

本資料は 年 2001. 6. - 6 日付けで登録区分、  
変更する。

[技術情報室]

## 燃料・被覆管両立性試験 - 2

500°C ~ 800°C における FBR 級 SUS316 の腐食試験

Examination of Compatibility Between Fuel and Cladding - 2

Experimental Studies on Intergranular Corrosion of FBR Grade  
SUS316 from 500°C to 800°C

1976年1月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001

## 燃料・被覆管両立性試験-2



### 500°C~800°CにおけるFBR級SUS316の粒界腐食

実施責任者 小 泉 益 通 (プルトニウム燃料部開発課)  
報告者 川 又 博 ( " )  
長 井 修一朗 ( " )  
酒 井 克 己 ( " )  
現在 再処理建設所工務部保守課  
古 屋 広 高 (プルトニウム燃料部開発課)

期 間 1973年4月1日 ~ 1974年11月30日

目 的 SUS316被覆材の粒界腐食層に関する機械的性質評価試験に先立ち、高速炉での被覆管内面温度でかつ被覆管内面で確認されている核分裂生成元素を基にし、炉外でFBR級SUS316の粒界腐食を得る。また、腐食温度、時間、および加工度などの粒界腐食におよぼす効果を調べる。

要 旨 SUS316ステンレススチール高速炉燃料被覆管の内面腐食について炉外模擬試験を行った。

腐食剤は燃料ペレットと被覆管の間隙で確認されている核分裂生成元素のうち、被覆管内面腐食に関与すると考えられているセレン、モリブデン、テルル、ヨウ素、セシウムをSe, MoO<sub>3</sub>, Te, I, I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CsO<sub>2</sub>, CsI, CsOHの化学状態でこれらのSU316に対する腐食性の検討を行った。腐食剤または腐食試験カプセルの取扱いおよび調製は全て、酸素濃度1ppm以下、水分濃度3ppm以下に維持することができる不活性ガスふん囲気のグローブボックス内で行った。

プセルの加熱は指示温度に対して±10°Cの均熱恒温加熱炉で500~800°C、20~100時間の範囲で行った。また腐食状態の観察は光学顕微鏡およびエレクトロンマイクロプローブX線アナライザー(EMX-SM)を用いて行った。

この結果、粒界腐食層の機械的評価試験に適した試料が得られる腐食剤はCsOHまたはCsOH-CsI系であった。すなわち、700°C、50時間の加熱条件で前者では150~200μ、後者では100μ程度の粒界腐食が得られた。温度に対する粒界腐食量は指数関数的な増加を示めし、また時間に対しては20~100時間の範囲で概ね直線的

SN841-76-01

な傾向を示めした。

加工度の効果は10%、20%の加工度で粒界腐食量が低下し、また加工度10%領域からほぼ直線的に粒内の欠陥部の腐食量が増加する傾向を示めした。

## 目 次

ま え が き .....	1
I 試 験 方 法 .....	2
1 試 料 .....	2
1-1 腐 食 剤 .....	2
1-2 被 覆 材 .....	3
2 試 料 調 製 .....	3
3 腐 食 試 験 .....	4
II 試 験 結 果 .....	10
1 FP元素およびその化合物の腐食に及ぼす効果 .....	10
2 温度依存性 .....	11
3 時間依存性 .....	11
4 加工度依存性 .....	11
5 同一腐食条件下における粒界腐食の再現性 .....	12
III 考 察 .....	27

## ま え が き

高速増殖炉に関して、照射中に発生する燃料被覆管の内面腐食は燃料ピンの安全評価の対象としてきわめて重要な要因のひとつとなっていることは既に国内外の豊富な照射試験で立証されている。

この内面腐食の形態には粒内腐食および粒界腐食があるが、実際の燃料ピンに観察される形態は主として粒界腐食である。被覆管内面腐食は核分裂生成元素（Se, Te, I, Cs, Mo等）と燃料中の余剰酸素が複雑に反応してできた生成物（例えば $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , CsI等）が温度の高い燃料部から低い温度の被覆管内面に移行し、ステンレススチール被覆管の脱クロムを主とする反応を起しそれゆえ粒界腐食が発生するものと考えられている。

実際の照射下における被覆管内面腐食におよぼす次に述べる因子が主として提示される。

- 1) 装荷燃料ペレットのO/M（被覆管内の酸素ポテンシャル）
- 2) 燃焼度（核分裂生成物の量，時間）
- 3) 被覆管内面温度

このことはこれらの値が上昇するに従って被覆管内面腐食量が増加することを意味する。これまでに報告されている炉外試験においても上述の核分裂生成元素またはその化合物による腐食試験結果の事例が多い。

本報告の腐食試験の目的は既述のとおり、粒界腐食層の機械的評価試験に先がけて、約200 $\mu$ の比較的厚い粒界腐食を700℃程度の高温でかつ短時間に再現性よく得られる腐食剤を求めることにある。一方、腐食ふん囲気は実際の照射中の燃料棒内のそれに近いことが望しいとし、核分裂生成物をベースとした化合物を腐食剤としたものである。この中には必ずしも粒界腐食の発生に関与しなくても照射後試験で確認されている特殊例の腐食状態と類似する腐食を確認された腐食剤も見出された。

最終的に粒界腐食量およびその再現性を満足する腐食剤はCsOHまたはCsOH-CsI系であった。本報告では上記の腐食剤による粒界腐食に及ぼす時間、温度、冷間加工度等の影響に関する内容について主に記述する。

# I 試 験 方 法

## 1 試 料

### 1-1 腐 食 剤

被覆管内面近傍で確認されている核分裂生成元素 (F, P 元素) のうち, SUS316 型ステンレススチール被覆管の内面腐食に関与すると考えられている F, P 元素はセレン (Se) モリブデン (Mo), テルル (Te) などである。

これらの F, P は燃焼度と共に蓄積し, 燃料中の余剰酸素と結合して内面腐食の因子となる。因みに計算による燃焼度と F, P 量を表-1 に示す。

表-1 の F, P 元素は単体 (Se, Te, I) もしくは, 複雑に反応してできた生成物 (例えば CsI, Cs<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub> または Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) の状態で温度の高い燃料内から低い温度の燃料と被覆管の間隙に移動する。

O/M 比が化学量論, またはこれに近い化学状態で考えられる燃料と被覆管の間隙に蓄積する F, P 元素の化学状態は Se, Te, I または CsI, Cs<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub> などが考えられる。さらに Cs<sub>2</sub>O と MoO<sub>3</sub> が結合して安定な Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (融点 925℃) となる。Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> - 45 Mol% MoO<sub>3</sub> の共融混合物では融点が 458℃ であり, 高速炉の被覆管内面温度より低い。

Cs<sub>2</sub>O - Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> - MoO<sub>3</sub> 系による JOHNSON 等の腐食試験<sup>2)</sup> では高い酸素ポテンシャルおよび液相の場合のみ粒界腐食が発生するとし, 液相として存在する F, P 元素の酸化物が電解質と作用して SUS316 被覆管内面に局部電池を形成し, 粒界腐食が促進されるという仮説を提言している。またこれに着目して電気防食によって粒界腐食の防止に成功したという報告もある。<sup>1)</sup>

このことから, 液体での Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> は粒界腐食を得るに充分と考えられる。従って第1段階として Cs<sub>2</sub>O - MoO<sub>3</sub> 系の混合比を変えて腐食剤とした。この系の状態図を図-1 に示す。次に第2段階として, Cs<sub>2</sub>O - MoO<sub>3</sub> と Te または I, および Te, I の混合物を用い, 第3段階は粒界腐食量の増加を意図して Cs<sub>2</sub>O - I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系に Te を加えた混合物, またはこれを加湿した状態および単体の Se を腐食剤とした。さらに第4段階として CsOH, および CsOH - CsI 系を腐食剤として用いた。

これらの F, P 元素を基にした腐食剤は全て市販品であるが, 特に Cs<sub>2</sub>O は吸湿性がきわめて強い, 取扱いのふん囲気が問題となる。後で述べる Cs<sub>2</sub>O - MoO<sub>3</sub> 系から Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> を得るために種々の検討を行なったが X線回析では Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> の反応物を確認することができなかった。このためまず, Cs<sub>2</sub>O の化学状態を確認することを目的として O/Cs の分析を試みた結果 Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub> であることが判明した。しかし化学反応は  $2\text{Cs}_2\text{O} + \text{MoO}_3 = \text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \frac{3}{2}\text{O}_2$  となり, Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 化合物が生成されると考えられる。従って Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> が得られなかった原因のひ

とつとして、吸湿性を有する  $Cs_2MoO_4$  のサンプリングの方法に問題があったと考えられる。以下の  $Cs_2O-MoO_3$  系で腐食試験は全て  $CsO_2-MoO_3$  の混合物として扱い、あえて化学状態を明記しない。

しかしながら  $CsO_2-MoO_3$  系による腐食状態は JOHNSON らの  $Cs_2MoO_4$  <sup>(2)</sup> によるそれと良好な一致がみられた。

O/M が 2.00 付近における酸素分圧、約  $-100 \text{ KCal}$  (約  $700^\circ\text{C}$ ) では  $I_2O_5$  の生成は起らない。

また  $CsOH$  つまり  $2Cs + 2H_2O = 2CsOH + H_2$  の反応も燃料内では起らない。なぜならば燃料中の水分 ( $H_2O$ ) はきわめて微量であり、ステンレススチール被覆管の温度が  $600^\circ\text{C}$  程度であれば水素分子は F, P としての Cs が蓄積する以前に拡散して被覆管外に放出されるに充分である。従ってこのふたつの化合物はステンレススチール燃料被覆管内に存在しないことになり、これは実際的な被覆管内面の腐食機構の研究に矛盾を与えるものであるが、先に述べた粒界腐食層の機械的評価に資する腐食状態を得ることが優先されることからあえて腐食剤に加えた。これら腐食剤の一覧を表-2に示す。

## 1-2 被覆材

試験材料はすべて、高速炉級とし若干、化学成分の異なる4種類の SUS316 型オーステナイトステンレス鋼(仮に A, B, C, D 材とする。)を用いた。これらの化学成分を表-3に示す。A, D 材は、B, C 材に比べリン(P)の含有量が高く、また銅(Cu)は含まれていない。加工度は A 材が約 10%, B 材が 0, 10, 20, 40%, C 材が 0, 20, 30%, D 材が 0% である。これらの加工度はマイクロピウカースにより、荷重 500 g, 加圧時間 30 秒の条件で硬さ測定を行ない文献値との比較で確認した。各材料の加工度を表-4に、また、硬さ測定の結果および文献値との比較を図-3に示す。形状は A, C 材が被覆管を輪切にした管状、また B, D 材は板状で引張試験片の形状を成している。後者を図-2に示す。

## 2 試料調製

腐食剤の取扱いで特に Cs および  $CsO_2$  は酸素や水分と結合しやすい。また腐食に未知なファクターとなり得る酸素、水分などの混入を避けるために、試料の調整は全て高純度アルゴンガスふん囲気型グローブボックス中で行なった。運転時のアルゴンガス中の不純物の濃度はガス循環精製装置で常時、酸素 1 ppm 以下、水分 3 ppm 以下に維持される。この装置を図-4に示す。 $CsO_2-MoO_3$  系による反応は白金ルツボの中で加熱しながら行なった。この反応を白金ルツボ内にさし込んである熱電対で反応熱の測定から確認した。しかし前述の如く、 $CsO_2-MoO_3$  の混合率を変えて試みたが、X線回析からは  $Cs_2MoO_4$  を確認することができなかった。



CsOH, または CsOH-CsI 系の調整はあらかじめ塊状の CsOH を約 600℃ の熔融状態で脱ガスし, これを粉碎してから用いた。脱ガス完了の確認はふん囲気型ボックスに付属している水分計で蒸発水分を測定することで行った。

その他の CsI, Te, I, I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> などは市販品をそのまま用いた。また CsO<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Te-H<sub>2</sub>O 系中の水分は室内において微量の水分を添加するか, または空気中の水分を吸収させる方法を探った。

高温腐食用のカプセルの作成は腐食剤の調製と同様の高純度ガスふん囲気型グローブボックスの中で行なった。

SUS316L 型カプセル (I. D10 mm × 長さ 100 mm) の中に腐食剤と試験材を装添し, ボックス内に備え付けのアーク溶接機で溶接密封した。この腐食試験カプセルを図-5 に示めす。

### 3 腐食試験

前述の腐食剤および腐食試験材を密封入したカプセルを恒温加熱炉により種々の温度および時間で腐食試験を行なった。

この恒温加熱炉の均熱部 (カプセルの加熱部) は ±10℃ に維持され, 最高温度 800℃ でカプセルを均一に連続的長時間加熱することができる。また炉内はちっ素ガスふん囲気で保持される。

腐食試験は粒界腐食を得るに最適な腐食剤の検討と粒界腐食に関与すると考えられるファクターを変数として種々の検討を行なった。

また粒界腐食領域の機械的性質の評価でデータのバラツキをできるだけおさえるために粒界腐食量および状態の再現性の検討も加えた。

これらの腐食の試験項目と腐食条件を以下に述べる。

#### (1) F, P 元素およびその化合物の腐食におよぼす効果

腐食剤は表-3 に示めす。加熱条件は 800℃ - 100 時間, 700℃ - 50, 100 時間で検討した。試験材は A, B, C, D 材を用いた。

#### (2) 温度依存性

腐食剤は CsOH, また温度は 500, 600, 700, 750℃ で加熱時間を 50 時間とし, 試験材は B 材の 20% 加工度を用いた。

#### (3) 時間依存性

腐食剤を CsOH, CsOH-CsI 系とし, 700℃ で 20, 50, 100 時間のそれぞれの条件で行なった。試験剤は B 材の 20% 加工度を用いた。

#### (4) 加工度依存性

腐食剤を CsOH-CsI 系とし 700℃ - 50 時間で加工度は 0, 10, 20, 40% (B 材) およ

び0, 10, 20, 30% (C材) でそれぞれ検討した。

これらの試験で得たSUS316腐食試験材の腐食状態は光学顕微鏡で組織変化の観察および腐食層の厚さの測定を行なった。金相面の腐食は10% 硝酸水の電解液による電解腐食で行なった。さらに必要に応じて腐食層周辺の添加元素および腐食剤の分布をEMX-SMで測定した。

表-1 燃焼度と核分裂生成量

燃 焼 度 (MWD/T)	50,000	80,000
F, P 元素	総生成量 mg/g (Pu+U)	総生成量 mg/g (Pu+U)
Se	$1.76 \times 10^{-2}$	$2.82 \times 10^{-2}$
Mo	4.80	7.90
Te	1.09	1.72
I	$5.74 \times 10^{-1}$	$9.06 \times 10^{-1}$
Cs	6.01	9.63

表-2 腐食剤の化学状態, 形状および混合率

ケース	化 学 状 態	形 状	混合率 g/o (モル比)
1	CsO <sub>2</sub> - MoO <sub>3</sub>	塊状 - 粉末	43-57 (1:1)
2	CsO <sub>2</sub> - MoO <sub>3</sub> - Cs(M)	〃 - 〃 - 液	40-53-7
3	CsO <sub>2</sub> - MoO <sub>3</sub>	〃 - 〃	83-17 (3:1)
4	CsO <sub>2</sub> - MoO <sub>3</sub> - Te - I	〃 - 〃 - 粒 - 結晶	21-55-21-3
5	CsO <sub>2</sub> - MoO <sub>3</sub> - I	〃 - 〃 - 結晶	42-56-2
6	CsO <sub>2</sub> - MoO <sub>3</sub> - Te	〃 - 〃 - 粒	41-55-4
7	CsO <sub>2</sub> - MoO <sub>3</sub> - I - Te	〃 - 〃 - 結晶 - 粒	41-54-2-3
8	CsO <sub>2</sub> - I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - Te	〃 - 〃 - 粒	84-10-6
9	CsO <sub>2</sub> - I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - Te - (H <sub>2</sub> O)	〃 - 〃 - 〃 (吸湿)	〃 - 〃 - 〃
10	Se	粒	100
11	CsO <sub>2</sub> - CsOH	塊状 - 塊状	50-50
12	CsOH	〃	100
13	CsOH - CsI	〃 - 〃	16-84 (1:3)
14	CsOH - CsI	〃 - 〃	36-64 (1:1)

表-4 各試験材料の加工度

材 料 成分	分 析 値 %			
	A 材	B 材	C 材	D 材
C	0.065	0.047	0.053	0.06
Si	0.59	0.52	0.47	0.53
Mn	1.32	1.72	1.78	1.54
P	0.014	0.022	0.021	0.017
S	0.012	0.006	0.008	0.010
Ni	12.18	12.82	12.85	12.92
Cr	17.58	16.78	17.00	16.36
Co	0.02	0.02	0.01	0.04
Mo	2.50	2.42	2.46	2.32
B	0.0003	0.0001	0.0001	0.0003
N	0.026	0.008		0.0224
Cu		0.10	1.13	

表-3 各試験材料の化学成分

材 料	加 工 度 (%)	肉厚(mm)	形 状
A 材	10	0.35	管
B 材	0, 10, 20, 40	1.00	板
C 材	0, 10, 20, 30	0.45	管
D 材	0	0.35	板

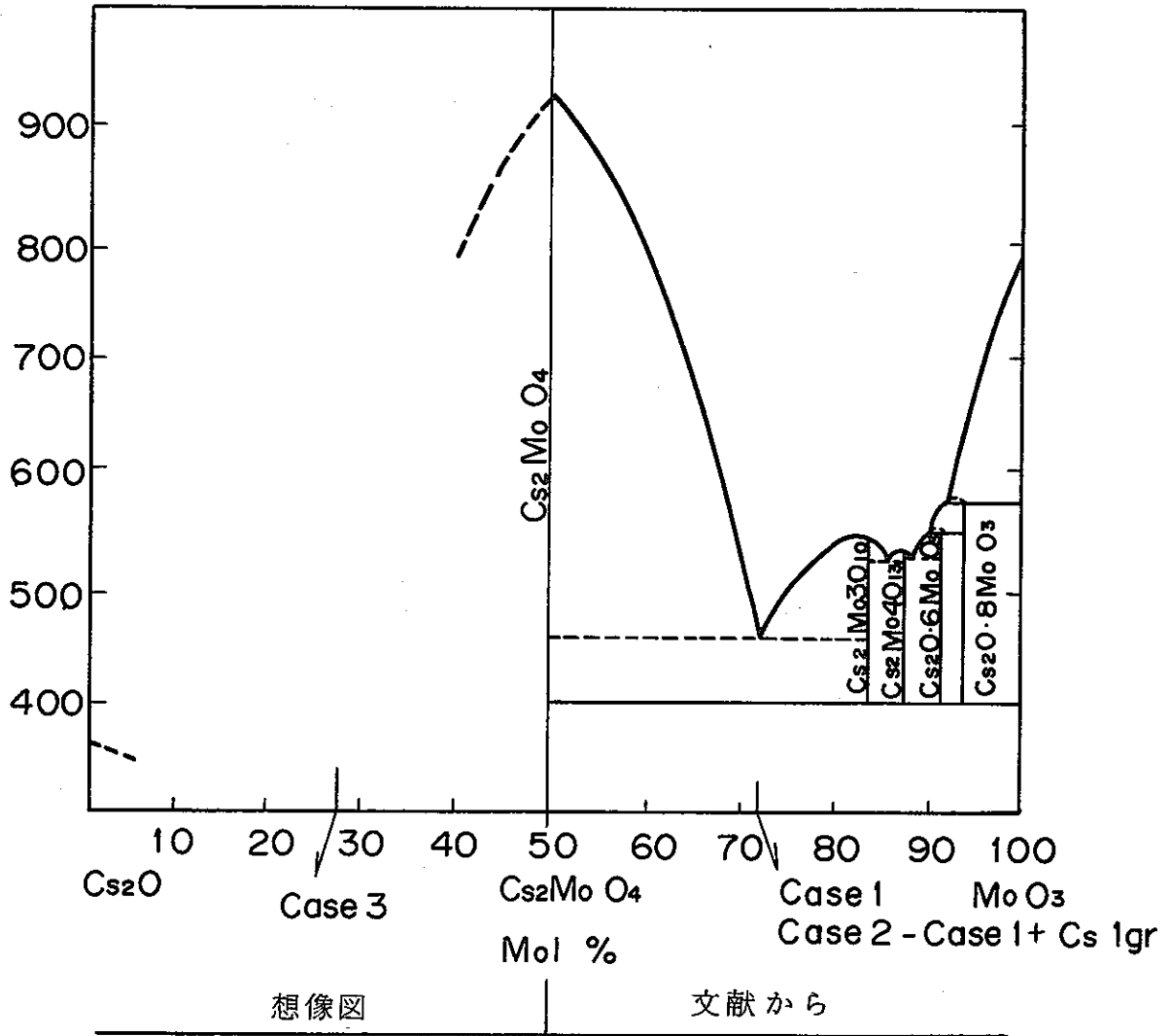


図-1  $\text{Cs}_2\text{O} - \text{MoO}_3$  系の状態図

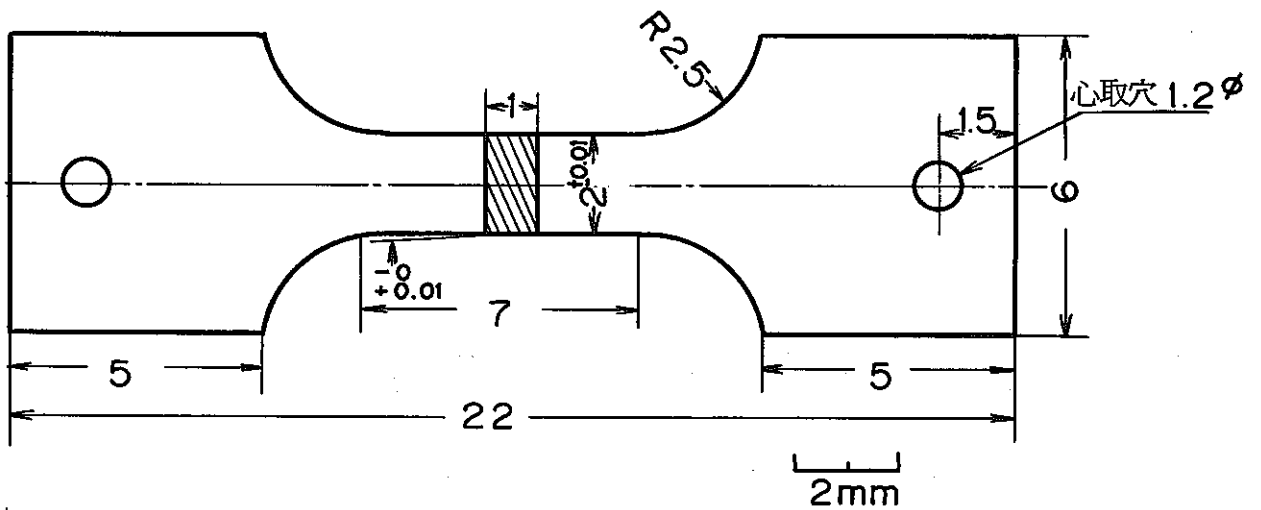


図-2 B材およびD材による引張試験弁

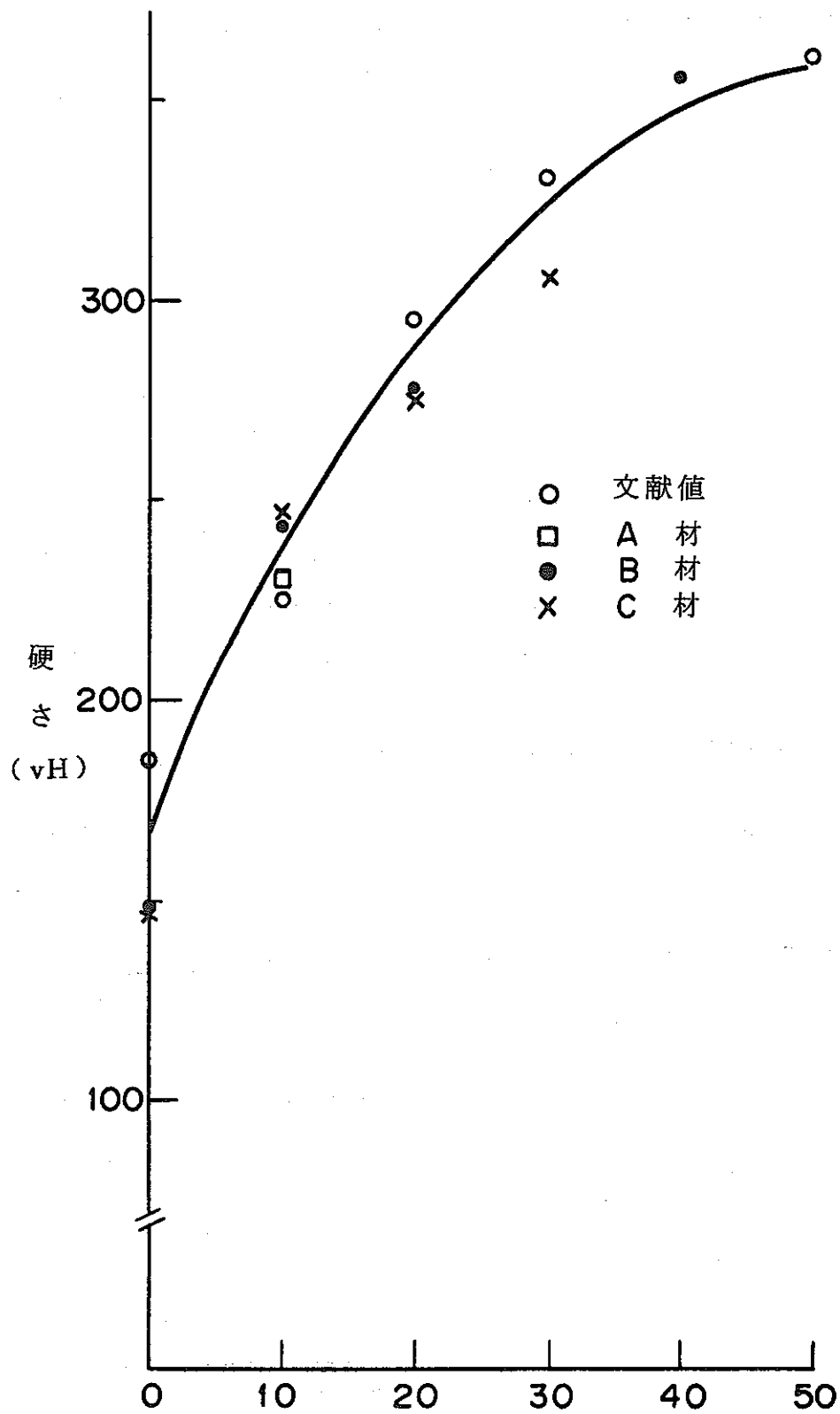


図-3 マイクロピッカースによる硬さと冷間加工度の相関 荷重500g, 30秒保持

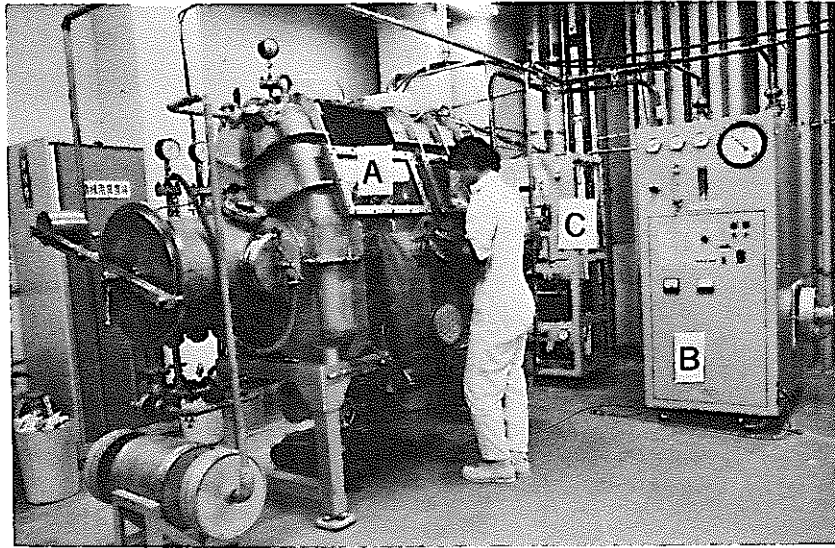


図-4 ふん囲気型グローブボックス

A : グローブボックス

B : ガス精製装置

C : 酸素, 水素分析装置

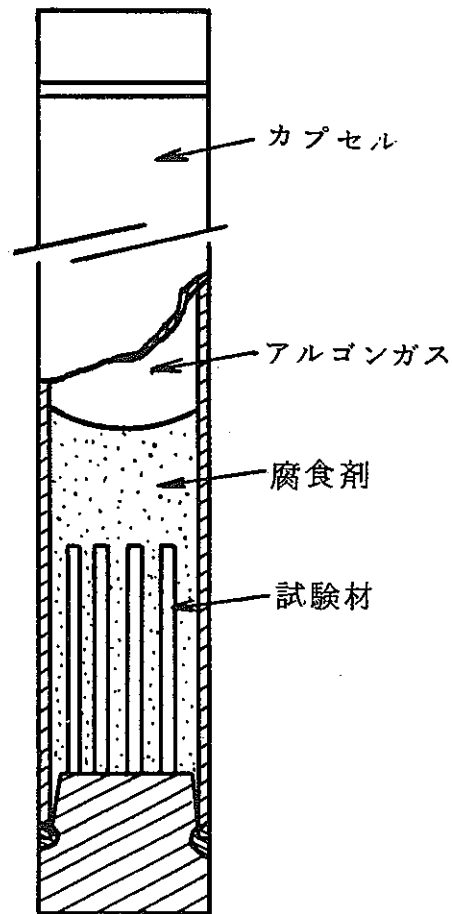


図-5 腐食試験カプセル

## II 試 験 結 果

### 1 F, P 元素およびその化合物の腐食におよぼす効果

F, P 元素を基にした種々の腐食剤で試みた腐食試験の結果を表-5および図-6の代表的な腐食状態を参照し以下に説明する。

これによると、実験 No C-0~C-9までのCsO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>系、またはCsO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>系にTe, Iを加えたことによる腐食結果については次のことが言える。

(1) CsO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>系ではMoO<sub>3</sub>の多い側でわずかな粒内腐食が発生し、700℃から800℃では浅い粒界腐食の発生に伴って、孔食、粒内腐食が顕著となる。

No C-3のようにCsO<sub>2</sub>が多いと著しい粒界腐食が発生し、また健全部近傍で腐食層が剝離している。

(2) CsO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>系にTe, Iを加えると35μの粒界腐食が得られた。これは液相、気相のいずれの腐食剤の領域でも起こる。しかしこれに加えて粒内腐食による肉厚減少が生じる。

Iのみを加えた場合には粒界腐食が少なくなる傾向にある。Teのみを加えた場合は63μとわずかではあるが、粒界腐食が増加する。また試験材によって幾分腐食状態に差異がみられるが、A材、C材で、Te系でのみに特異なケースとして図-6-1に示すような孔食と部分的な粒内腐食がみられ、特に部分的な粒内腐食の生じているA材の腐食界面に金属状の付着物が認められる。

(3) CsO<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Te系では20μ程度の粒界腐食が生じる。この系に水分を吸収させるとNo C-11の結果で明らかなように粒界腐食が著しく増加するが、粒内腐食も激増する。またこれらの量は試験材、加工度によって幾分異なる。

(4) Seの液相領域でA材については20μ程度の粒界腐食がみられるが、肉厚減少も含めた粒内腐食の方が著しい。また随所に孔食が認められた。

(5) CsOHではNo M-4、図-12に示すように142μの粒界腐食が認められた。粒界腐食量の割合に比較して肉厚減少は少ない。

CsOH-CsO<sub>2</sub>系では120μの粒界腐食が得られた。CsOH-CsI系でも同じ程度の粒界腐食が得られた。

図-7に示すようにCsOHとCsIの混合割合と粒界腐食量の関係は試験材によって幾分異なるがCsOHが増加するに従って直線的に増加する。図-7のCsOHとCsIの混合割合はモル比で表わした。またこの系は肉厚減少がほとんど認められなかった。この二つの腐食剤は気相でもわずかではあるが、いずれも粒界腐食が認められる。

CsOH, CsOH-CsIおよびCsO<sub>2</sub>系でほとんどの場合健全部の近傍の腐食層に剝離が生じている。粒界腐食および粒内腐食層の代表を電子顕微鏡X線アナライザー

(EMX-SM)でFe, Ni, Crおよび腐食剤としてのMo, Csについて定性分析を行なった。これらの結果を図-14, 15, 16に示す。これによると粒界腐食の場合(No. C-3) Ni, Feの減少している領域でCr濃度が地中のCrのそれより高い。また粒内腐食の場合(No. C-5)では材料の界面にCs, Moが付着しており、その直下の粒内腐食層は地中の濃度に比較してFeが低下し、Ni, Crが増加の傾向を示している。

## 2 温度依存性

粒界腐食におよぼす温度の効果をCsOH中、50時間で20%加工度のB材で検討した結果、図-8に示すように、粒界腐食量は温度に対して指数関数的な直線を示し、この時の活性化エネルギーは11 Kcal/Molであった。また各腐食温度での腐食状態を図-11に示す。これによると、750℃で健全部近傍の腐食層が剝離を起している。700℃では粒界から粒内へ向って腐食が進行している。この現象は600℃でもわずかに認められる。500℃の腐食状態は粒界が不明瞭であるが、わずかではあるが一部に粒内への腐食が認められる。

## 3 時間依存性

粒界腐食におよぼす腐食時間の効果は図-9に示す如く、3種類の腐食剤で20%加工度のB材に対して試みた。これによるとCsIが多くなるに従って腐食量が低下する傾向にある。時間のおよぼす効果はいずれも20時間から概ね直線を示し、それ以下の測定点が無いので原点から推定すると曲線で20時間に結ぶことができる。これらを代表する各時間の腐食状態を図-12に示すように50時間、100時間で健全部近傍の腐食層が剝離している。また前項と同様、粒界から粒内に向っている腐食が時間の上昇と共に増加している。

## 4 加工度依存性

粒界腐食におよぼす加工度の効果をCsOH 36 w/o - CsI, 700℃, 50 hr でB材とC材について検討した結果について図-10に示す。これによると、B材で10%, 20%加工度のところで粒界腐食量が減少する傾向が顕著にみられる。C材の測定点が不足でこれだけでは評価することができないが、B材の曲線に従うと、10%加工度から粒界腐食が低下し、20%で最少となり30%でわずかに増加する。加工度の影響による腐食状態を図-13に示す如く、加工度の上昇とともに腐食が粒内に発達する傾向が顕著にみられる。この現象は2.3項で述べてあるように同一材料、同一加工度で時間、温度の上昇とともに、同様の顕著な傾向で認められた。



## 5 同一腐食条件下における粒界腐食の再現性

既に述べた一連の実験の過程で常に粒界腐食の再現性を考慮に入れてきた。比較的良好な再現性を示した腐食剤はCsOHおよびCsOH-CsI系であった。この腐食量のバラツキを測定点で図-7~10に示す。図に述べる粒界腐食量のバラツキはほとんどの場合±20μの領域であった。しかしこれは腐食剤の調整が同条件下で行なわれた場合に限って云えるようである。新に調整された腐食剤による粒界腐食量は±20μを越える値がその後の腐食試験で幾度か認められた。

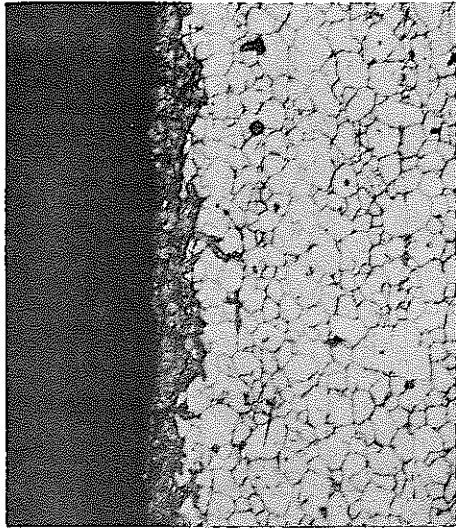
表-5 各腐食剤によるSUS316の腐食結果

実験 No	加熱 条件	試験材 SUS316	腐食剤および混合比 (gr)	結 果 (片面での評価)
C-0	700℃ 100hr	D材 plate約0%cw	CsO <sub>2</sub> :MoO <sub>3</sub> =6:8	約10μの粒内腐食
C-1	800℃ 100hr	"	"	浅い粒界腐食, 7μの肉厚減少, 孔食
C-2	"	"	CsO <sub>2</sub> :MoO <sub>3</sub> :Cs(M) =6:8:1	浅い粒界腐食, 35μの肉厚減少, 孔食
C-3	"	"	CsO <sub>2</sub> :MoO <sub>3</sub> =5:1	100μの粒界腐食, これに沿って剝離, 肉厚減少30μ
C-4	700℃ 50hr	A材 Cladding 10%cw	CsO <sub>2</sub> :MoO <sub>3</sub> :Te:I= 0.45:1.177:0.451	35μの粒界腐食(ガス相, 液相共) 30μの肉厚減少
C-5	700℃ 100hr	D材 Plate約0%cw	CsO <sub>2</sub> :MoO <sub>3</sub> :I= 4.24:5.65:0.19	8μ深さの孔食
C-6	700℃ 100hr	"	CsO <sub>2</sub> :MoO <sub>3</sub> :Te= 4.24:5.65:0.35	63μの粒界腐食, 18μ肉厚減少
C-7	700℃ 50hr	A材 Cladding 10%cw	CsO <sub>2</sub> :MoO <sub>3</sub> :I= 4.24:5.65:0.19	浅い粒界腐食20μ, 肉厚減少7μ
		B材 Plate 20%cw	CsO <sub>2</sub> :MoO <sub>3</sub> :Te= 4.24:5.65:0.35	浅い粒界腐食16μ, 肉厚減少22μ, 孔食
		D材 Plate 0%cw	"	浅い粒界腐食13μ, 肉厚減少16μ
C-8	700℃ 50hr	A材 Cladding 10%cw	CsO <sub>2</sub> :MoO <sub>3</sub> :Te= 4.24:5.65:0.347	部分的浅い粒界腐食20μ, 粒内腐食9 μ, 肉厚減少26μ
		B材 Plate 20%cw	"	肉厚減少33μ
		D材 Plate約0%cw	"	肉厚減少10μ
C-9	700℃ 50hr	A材 Cladding 10%cw	CsO <sub>2</sub> :MoO <sub>3</sub> :I:Te= 4.24:5.65:0.19:0.35	肉厚減少4μ
		B材 Plate 20%cw	"	粒内腐食16μ, 肉厚減少57μ
		D材 Plate約0%cw	"	肉厚減少15μ
C-10	700℃ 50hr	B材 Plate 20%cw	CsO <sub>2</sub> :I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Te= 1.64:0.19:0.13	浅い粒界腐食20μ, 肉厚減少59μ

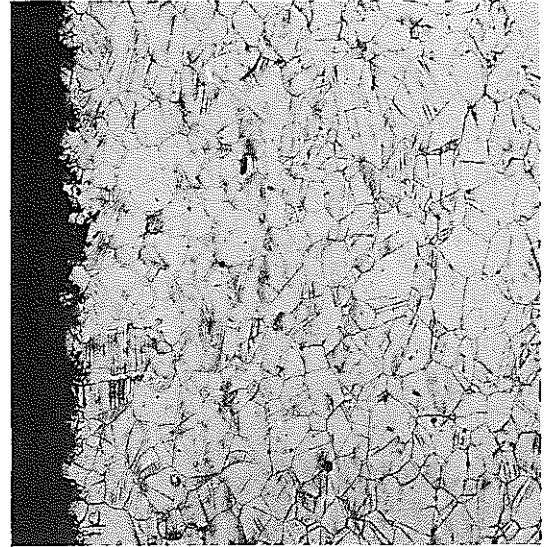
実験 No	加熱 条件	試験材 SUS 316	腐食剤および混合比 (gr)	結 果 (片面での評価)
C-10	700°C 50hr	D材 Plate 約0%cw	"	浅い粒界腐食 26 μ, 粒内腐食 30 μ, これに沿って剥離
C-11	700°C 50hr	A材 Cladding 10%cw	CsO <sub>2</sub> : I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Te : H <sub>2</sub> O = 0.17 : 0.02 : 0.014 : 吸湿	ガス相; 浅い粒界腐食 24 μ 液相; 粒界腐食全域, 粒間にTe析出, 肉厚減少 26 μ
		B材 Plate 0%cw	"	粒界腐食 80 μ, 肉厚減少 123 μ, 孔食
		" 10%cw	"	粒界腐食 58 μ, 肉厚減少 137 μ, 粒 内炭化物腐食
		" 20%cw	"	粒界腐食 50 μ, 肉厚減少 104 μ, 粒 内炭化物腐食
		" 40%cw	"	粒界腐食 37 μ, 粒内腐食 87 μ, 孔食
		D材 Plate 約0%cw	"	粒界腐食 80 μ, 肉厚減少 123 μ, 孔食
M-1	700°C 50hr	A材 Cladding 10%cw	Se only (ガス相) 2粒	ガス相; 腐食認められず 肉厚減少 40 μ
		B材 Plate 20%cw	"	ガス相; 表面にSe蒸着, 肉厚減少 40 μ 粒内腐食 12 μ, 孔食
M-2	700°C 50hr	A材 Cladding 10%cw	Be only (液相)	粒内腐食 20 μ, 肉厚減少 73 μ, Se 内面に付着
		B材 Plate 20%cw	"	孔食, 肉厚減少 148 μ
M-3	700°C 50hr	A材 Cladding 10%cw	CsOH : CsO <sub>2</sub> = 0.1 : 0.1 (ガス相)	浅い粒界腐食 12 μ, 肉厚減少 20 μ
		B材 Plate 20%cw	"	孔食, 肉厚減少 24 μ
M-4	700°C 50hr	A材 Cladding 10%cw	CsOH only = 1 (液相)	粒界腐食 289 μ, 腐食層から剥離
		B材 Plate 20%cw	CsOH only = 1 (液相)	粒界腐食 142 μ, 粒内析出炭化物の腐食, 腐食層から剥離, 肉厚減少 30 μ
M-5	700°C 50hr	A材 Cladding 10%cw	CsOH : CsO <sub>2</sub> = 0.5 : 0.5 (液相)	粒界腐食 198 μ, 腐食層から剥離
		B材 Plate 20%cw	"	粒界腐食 120 μ, 腐食層から剥離, 粒内 析出炭化物の腐食
M-6	700°C 50hr	A材 Plate 10%cw	CsOH : CsI = 0.5 : 0.88 (液相)	粒界腐食 172 μ
		B材 Plate 20%cw	"	粒界腐食 107 μ, 粒内析出炭化物の腐食 (特に内層)
M-7	700°C 50hr	A材 Cladding 10%cw	CsOH : CsI = 0.1 : 0.1 (液相)	浅い粒界腐食 11 μ
		B材 Plate 20%cw	"	浅い粒界腐食 18 μ
M-8	700°C 50hr	A材 Cladding 10%cw	CsOH : I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Te = 0.02 : 0.16 : 0.02 (気相)	粒界腐食 35 μ
		B材 Plate 23%cw	"	粒界腐食 78 μ, 内層で粒内析出炭化物 腐食

SN841-76-01

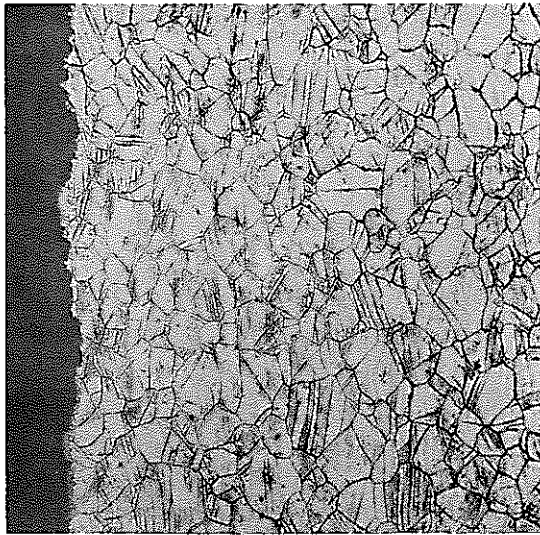
実験 No.	加熱 条件	試験材 SUS316	腐食剤および混合比 (gr)	結 果 (片面での評価)
M-9	500℃ 50hr	B材 Plate 20%	CsOH only	粒界腐食 70 μ
M-10	600℃ 50hr	"	"	粒界腐食 80 μ, 僅かに粒内析出炭化物 が腐食
M-11	700℃ 50hr	"	"	粒界腐食 152 μ, これの全域の粒内析出 炭化物が腐食
M-12	750℃ 50hr	"	"	粒界腐食 188 μ, これのほぼ全域の粒内 析出炭化物が腐食, 健全部近傍の腐食層 から著しい剝離



No C-0 CsO<sub>2</sub> - MoO<sub>3</sub> D材



No C-7 CsO<sub>2</sub> - MoO<sub>3</sub>: I B材

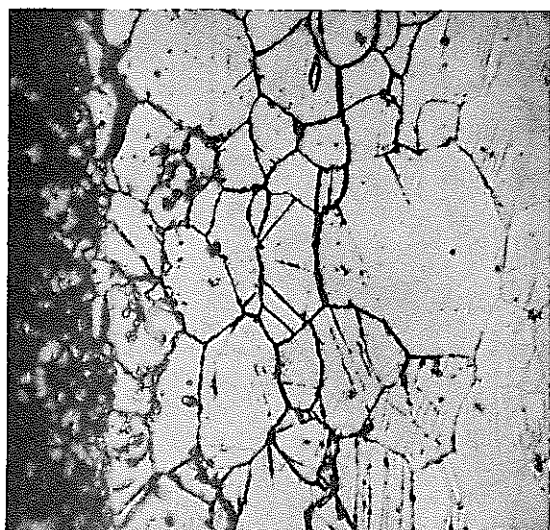


No C-8 CsO<sub>2</sub> - MoO<sub>3</sub> - Te B材



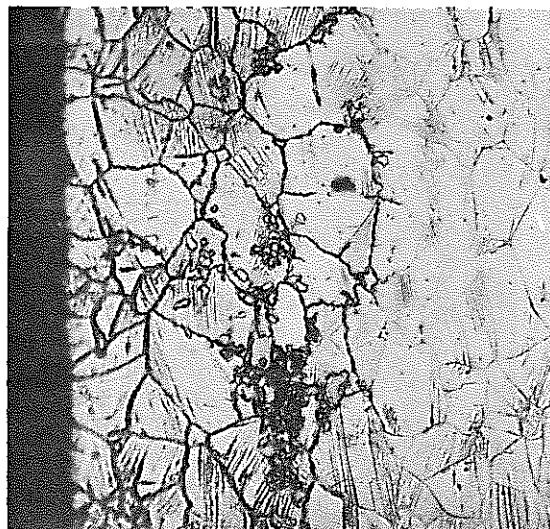
No C-9 CsO<sub>2</sub> - MoO<sub>3</sub> - I - Te B材

図-6 各腐食剤による組織変化(電解腐食)



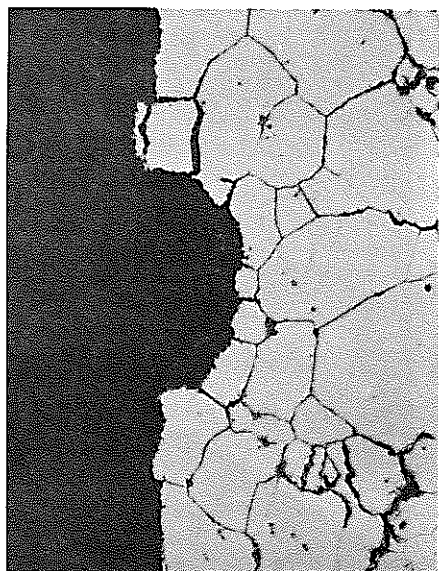
25  $\mu$

NoM-5 CsOH-CsO<sub>2</sub>, B材



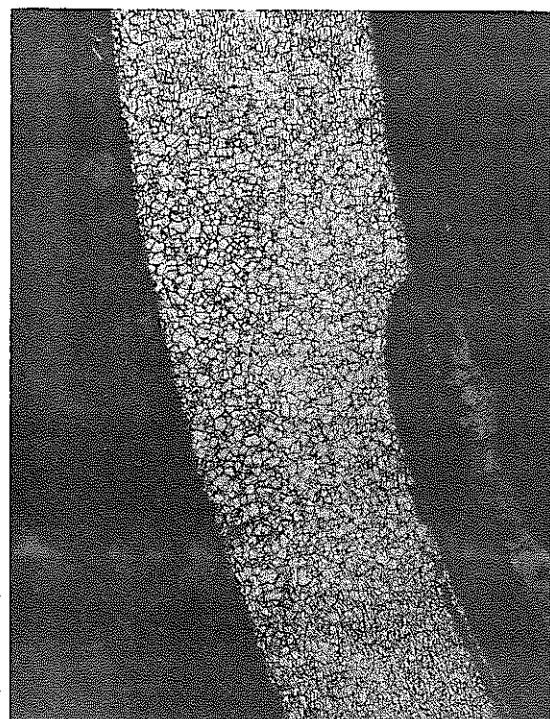
25  $\mu$

NoM-6 CsOH-CsI B材



25  $\mu$

NoC-11 孔食: I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CsO<sub>2</sub>-Te-H<sub>2</sub>O  
B材 (0%CW)



100  $\mu$

NoC-8 局部粒内腐食:  
Te-CsO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> A材

图-6-1



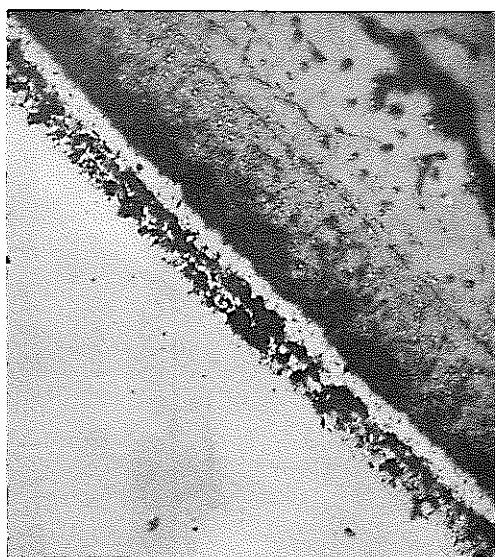
50  $\mu$

NoC-10  $\text{CsO}_2 - \text{I}_2\text{O}_5 - \text{Te}$ , B材



25  $\mu$

NoC-11  $\text{CsO}_2 - \text{I}_2\text{O}_5 - \text{Te} - \text{H}_2\text{O}$ ,  
B材 (10%CW)



25  $\mu$

NoM-2 Se, A材 (Aspolished)



25  $\mu$

NoM-4 CsOH B材

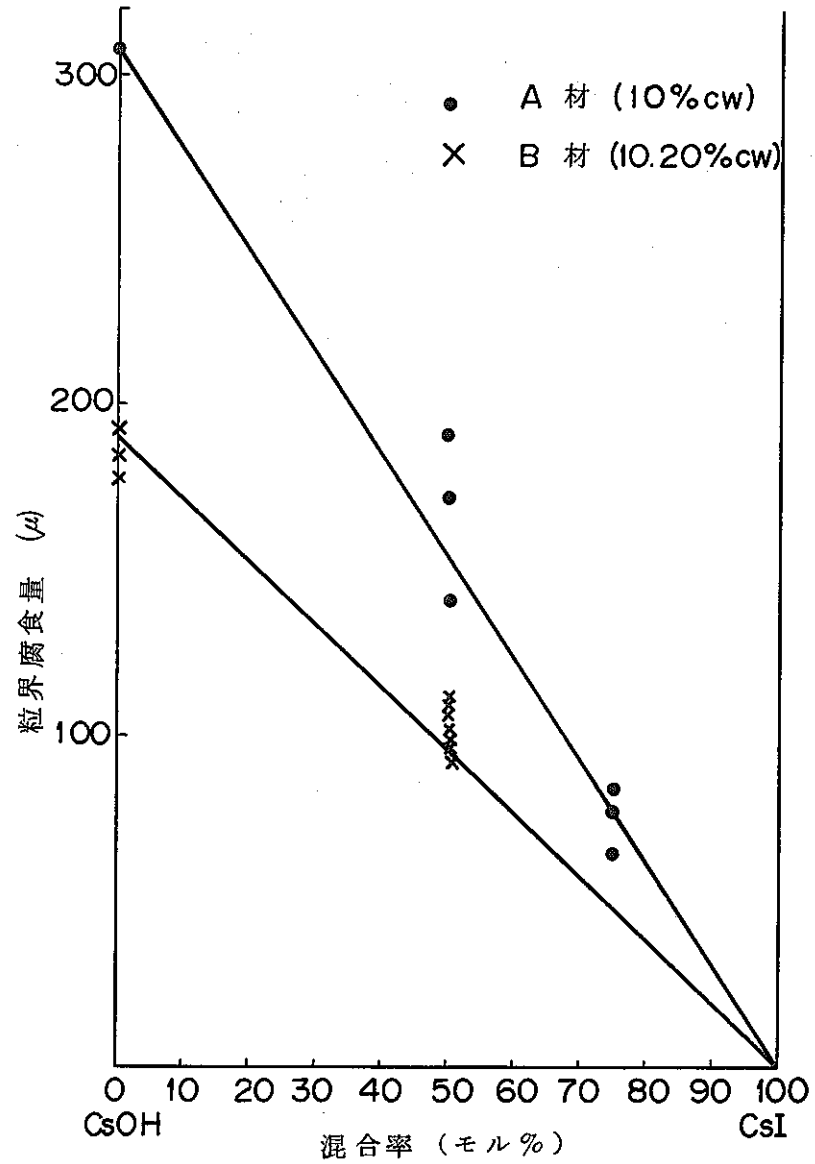


図-7 CsOH中のCsIの粒界腐食におよぼす効果  
(700°C, 50 hr)

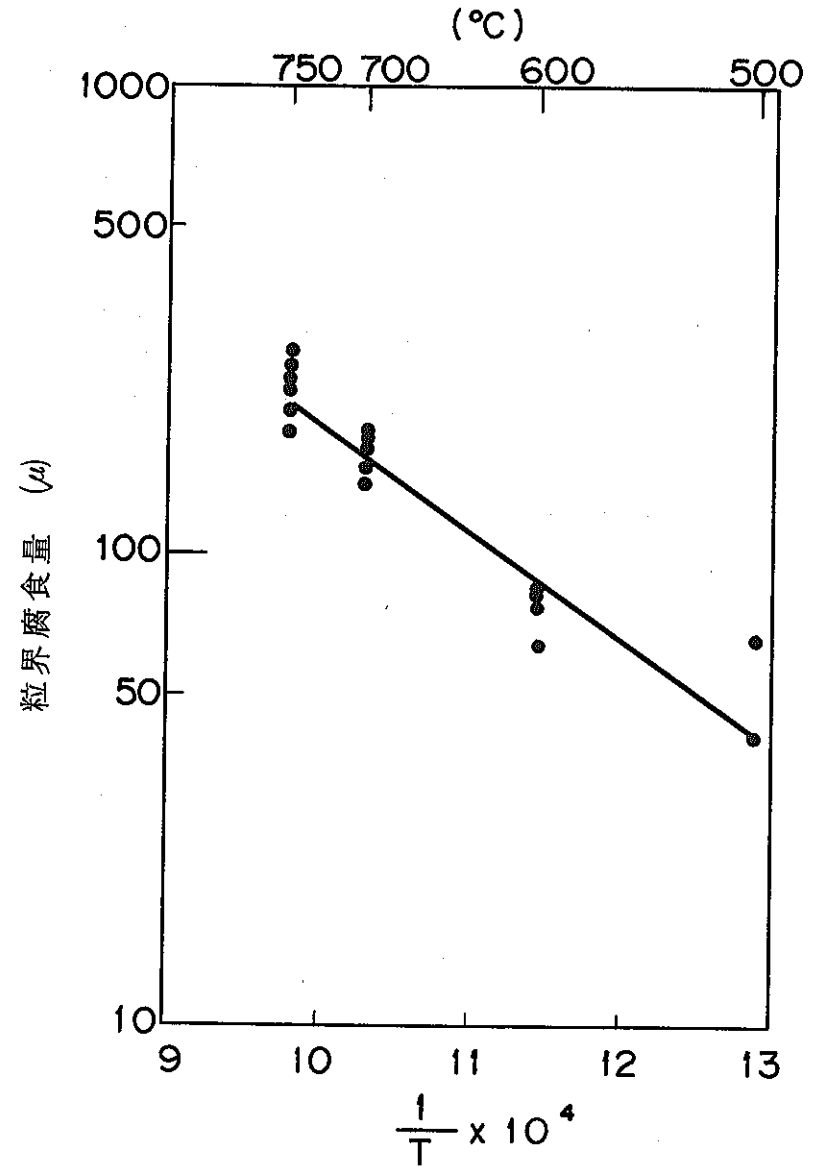


図-8 粒界腐食におよぼす温度の依存性  
CsOH, 50 hr, B材 (20% cw)

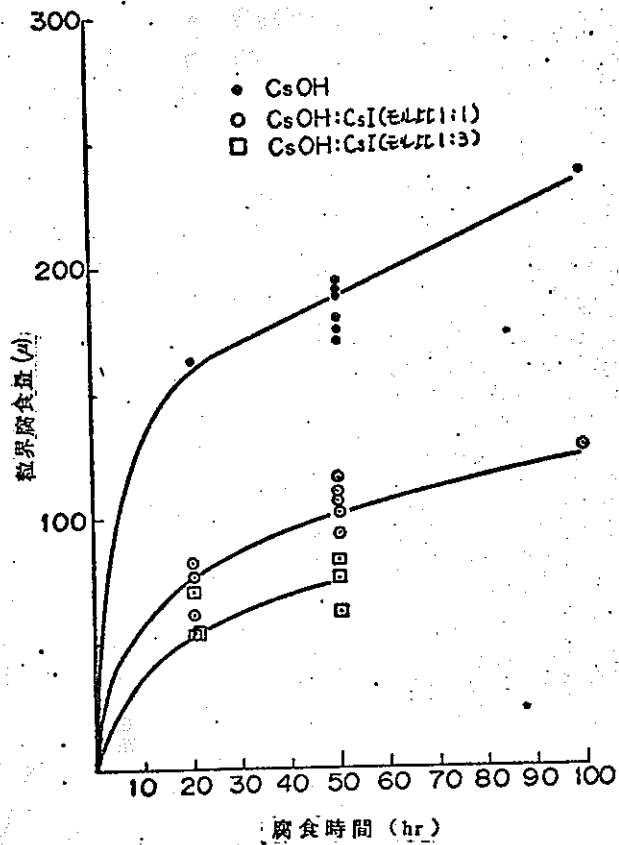


図-9 粒界腐食におよぼす時間の効果700°C, B材(20%CW)

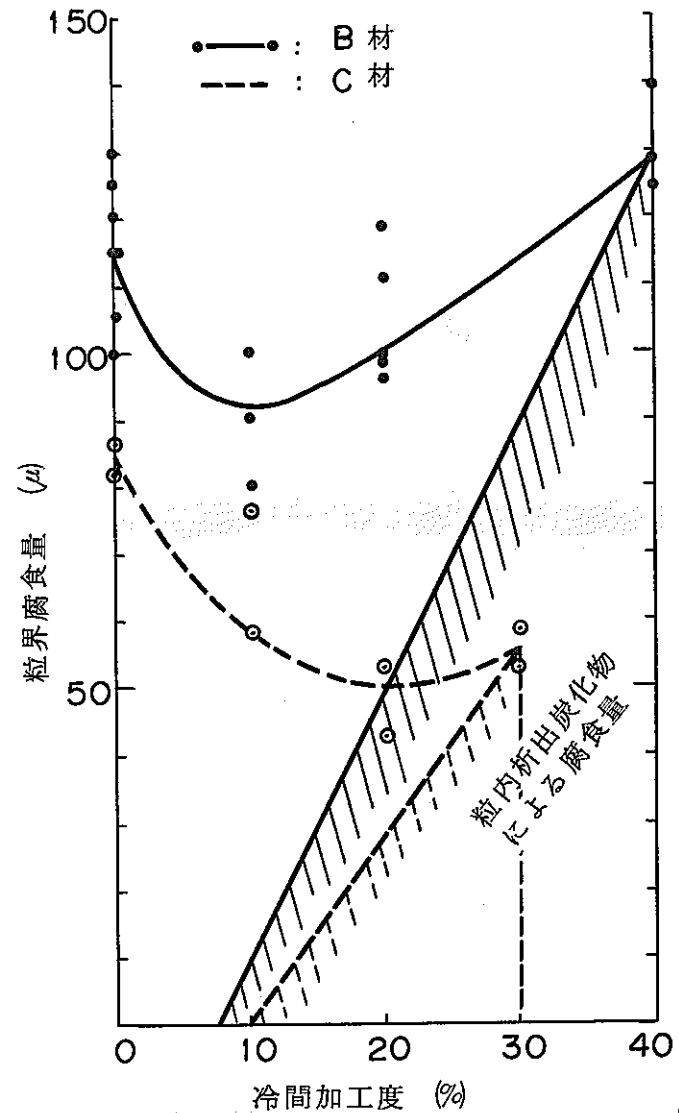
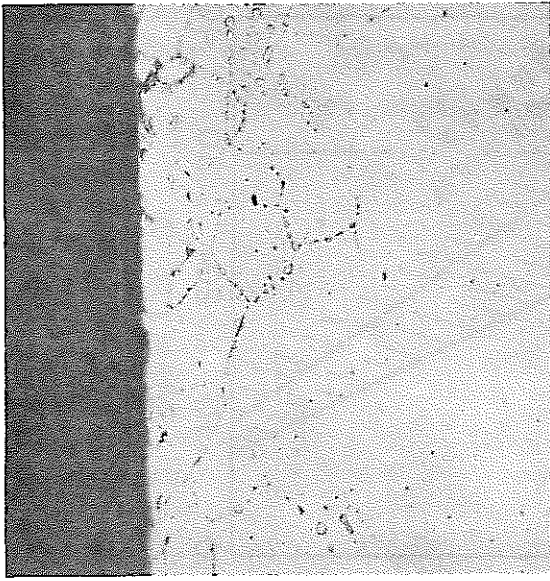


図-10 CsOH-CsI系700°C, 50hrによるSUS316の粒界腐食におよぼす加工度の依存性

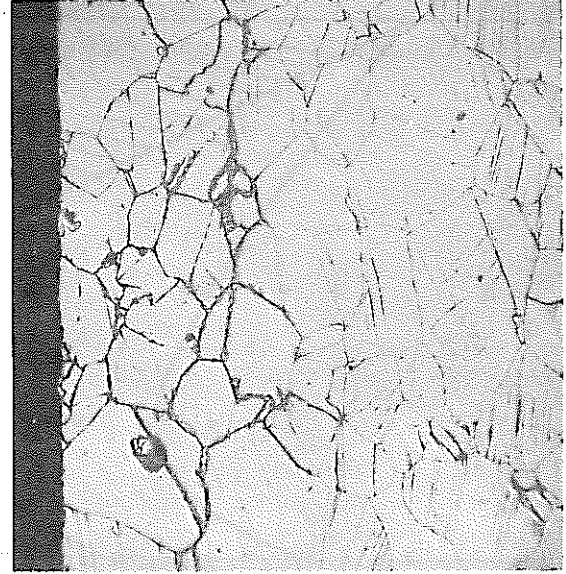


SN841-76-01



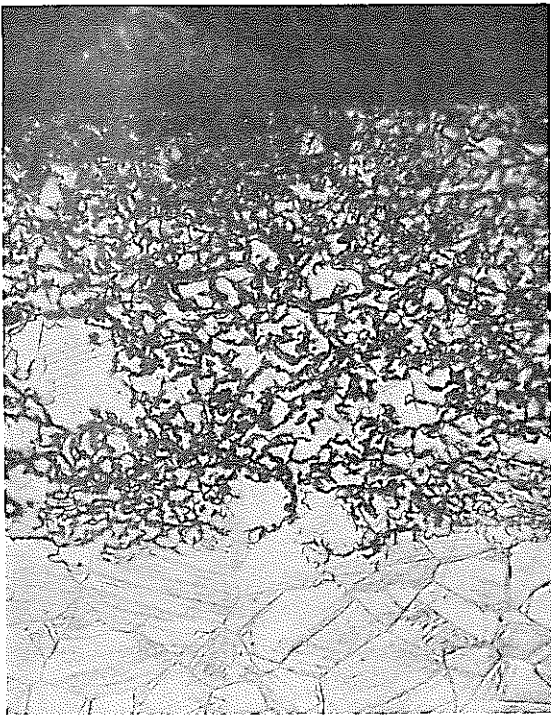
500°C

25 μ



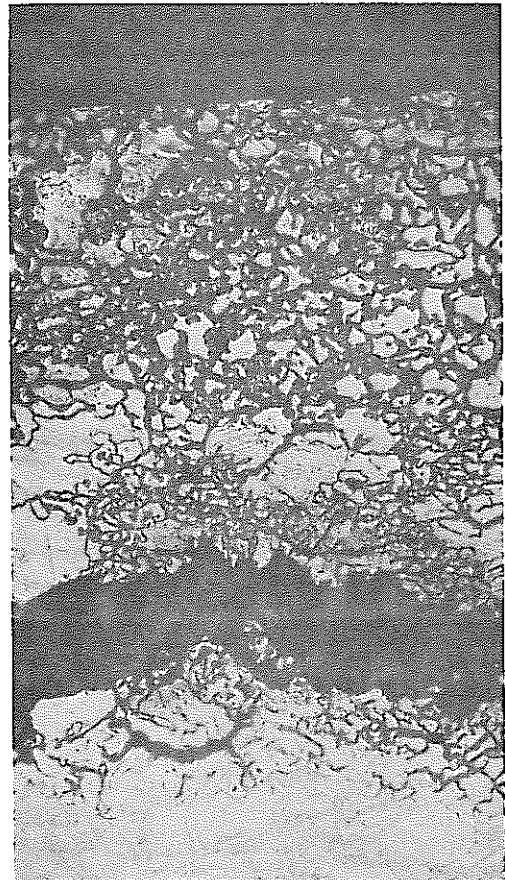
600°C

25 μ



700°C

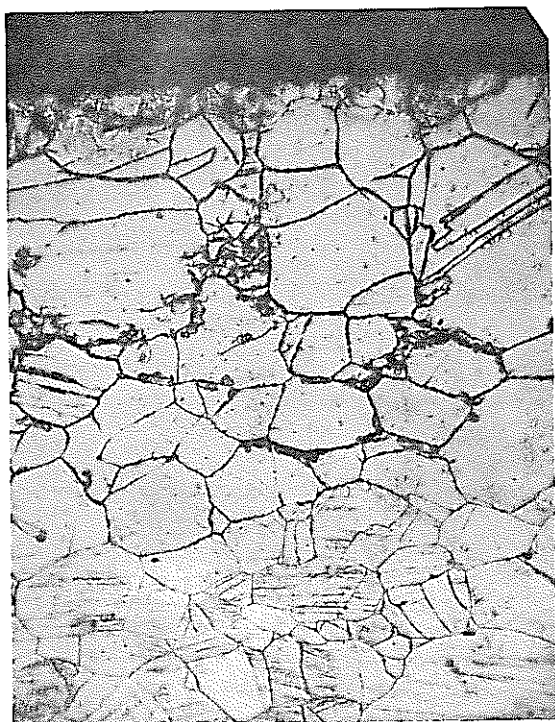
25 μ



750°C

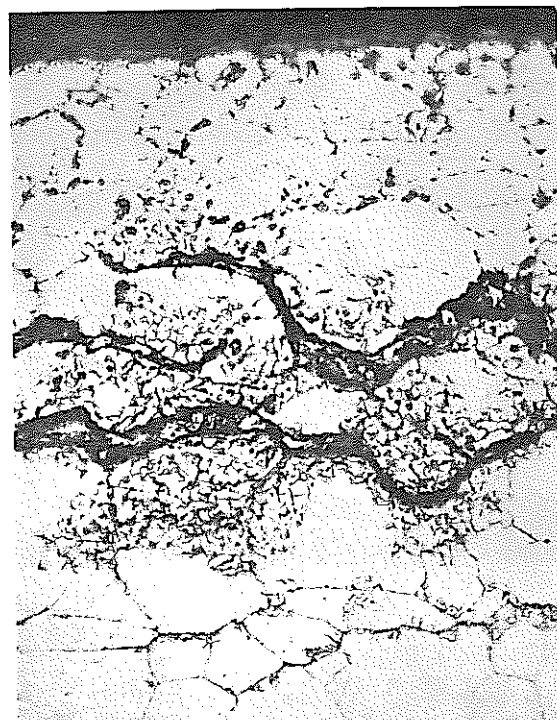
25 μ

図-11 CsOH 50 hr によるB材(20%CW)の温度への依存性



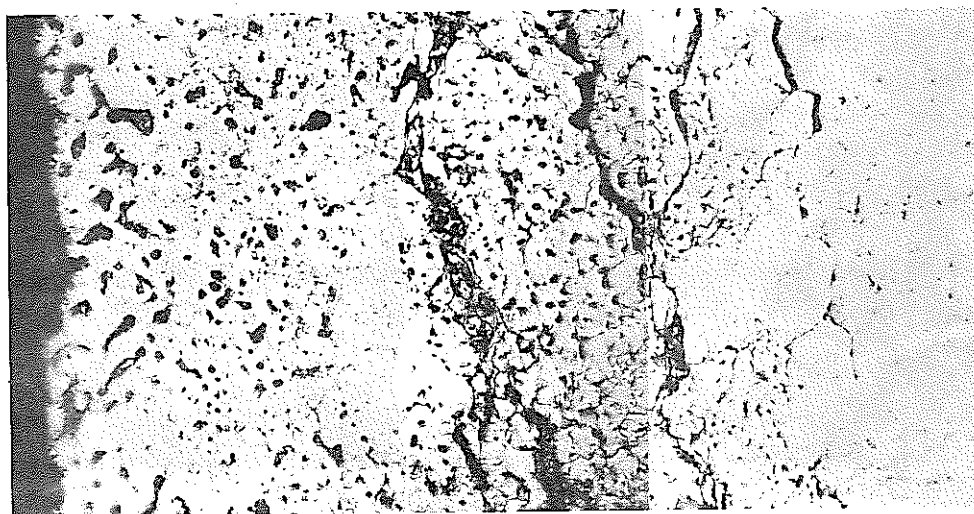
20 hr

25  $\mu$



50 hr

25  $\mu$

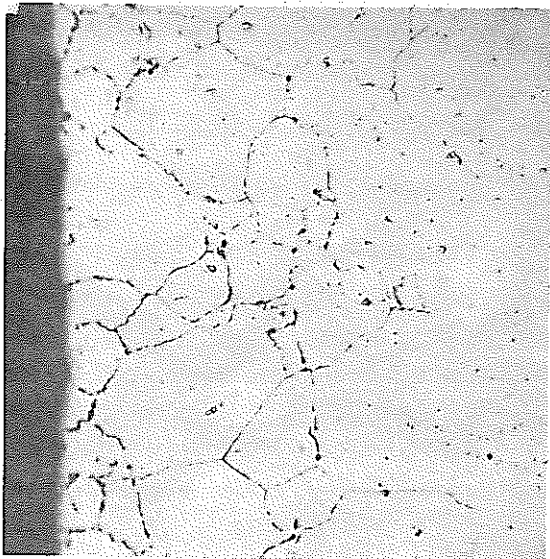


100 hr

25  $\mu$

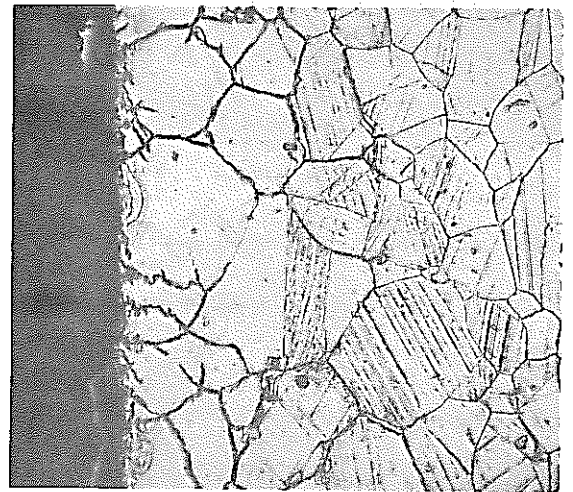
図-12 CsOH, 700°CによるB材(20%CW)の時間への依存性

SN841-76-01



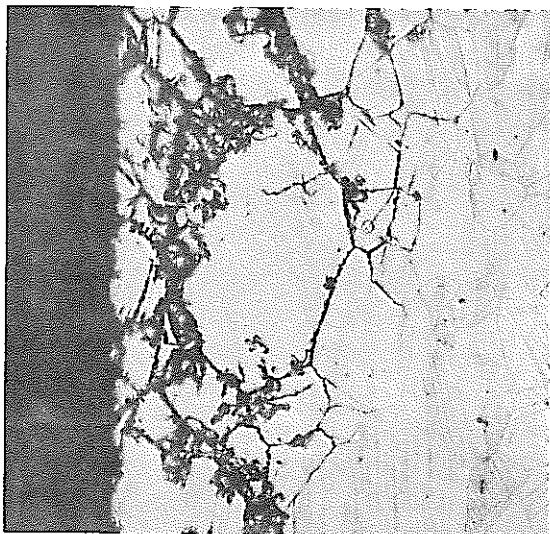
25 μ

加工度 0%(As Polished)



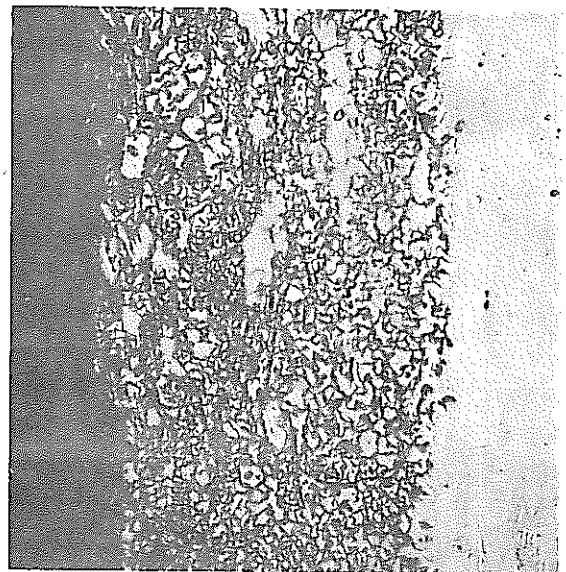
25 μ

10%



25 μ

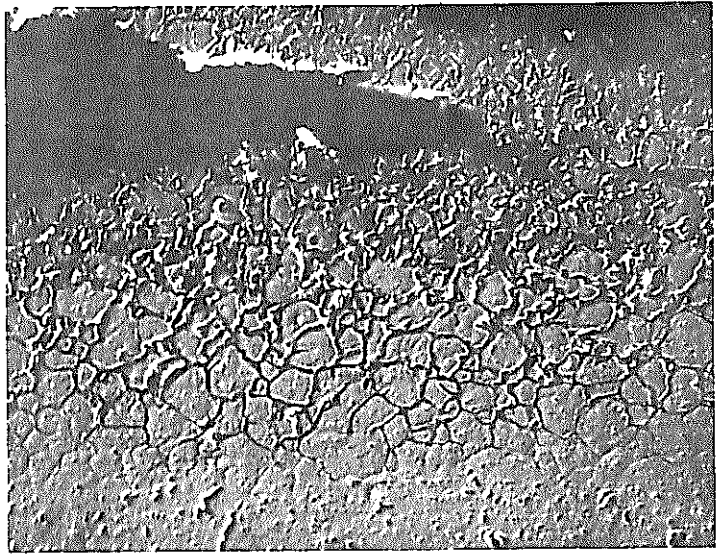
20%



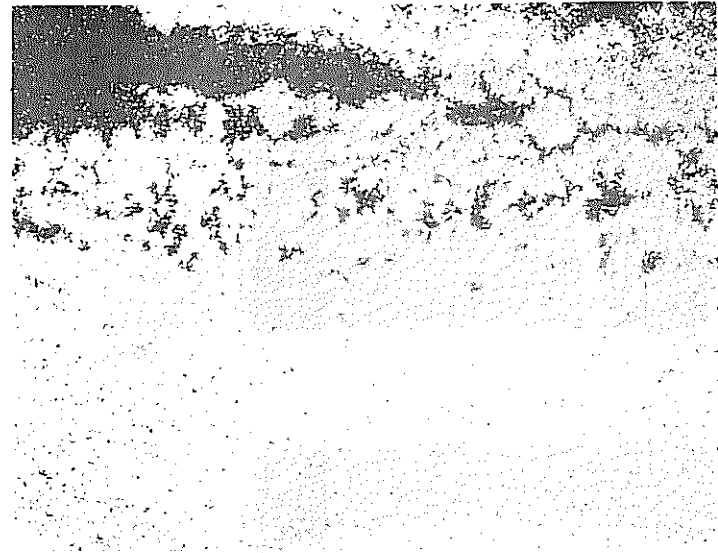
25 μ

40%

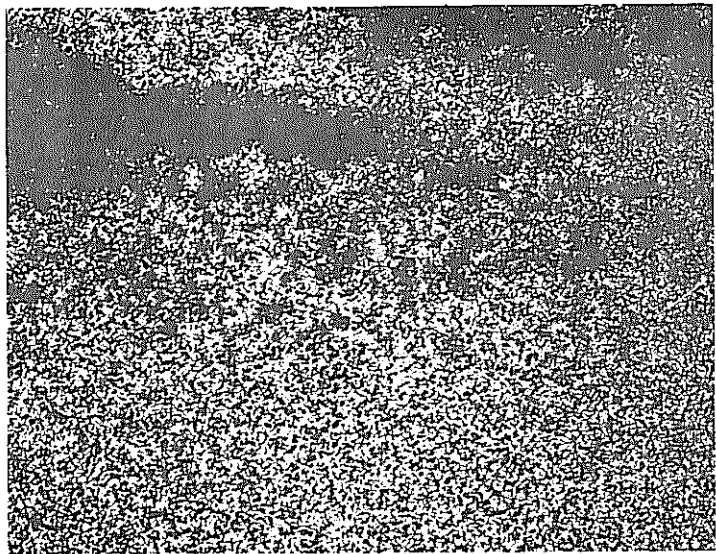
図-13 CsOH-CsI 700°C 50 hrによるC材の加工度と腐食状態



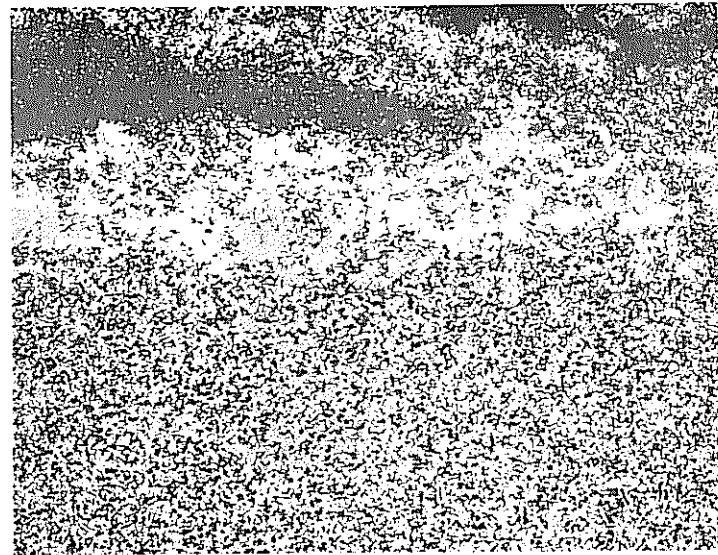
20  $\mu$



Fe



Ni



Cr

図-14 NoC-3 D材の粒界腐食層のEMX-SMによる化学成分変化

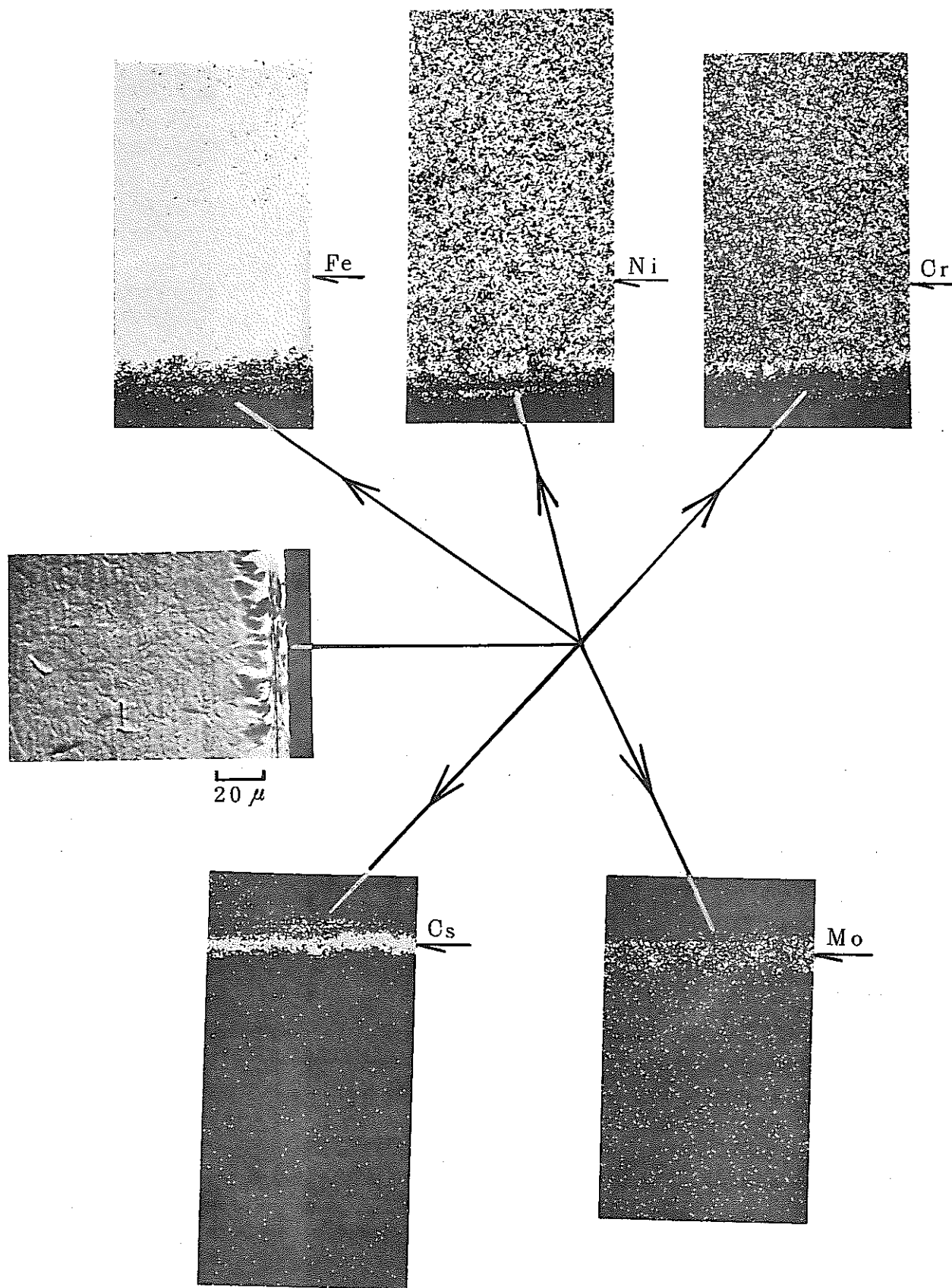


図-15 No C-5 EMX-SMによるD材の粒内腐食層の化学成分変化

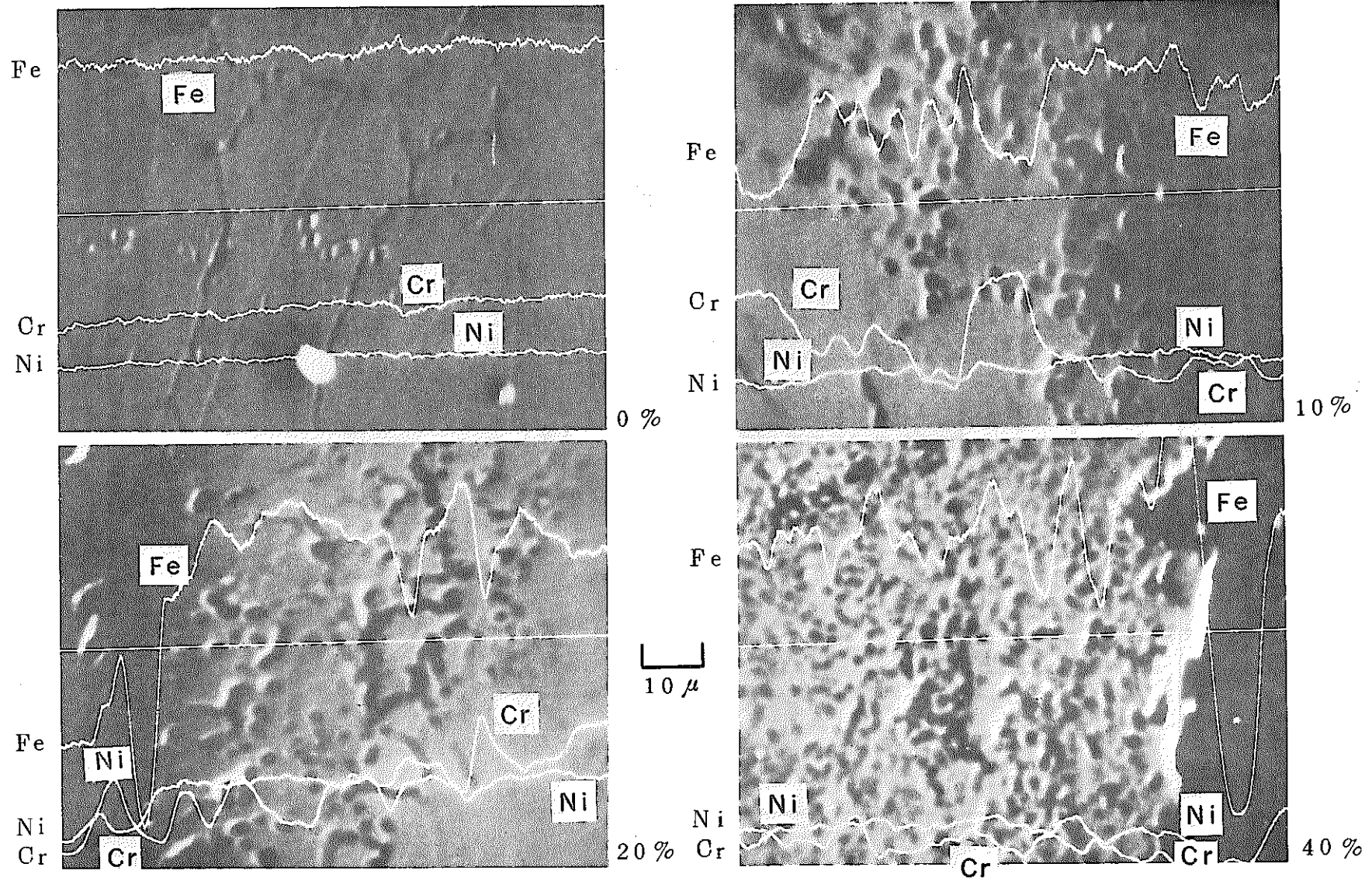


図-16 C材の加工度の異なる粒界腐食層のEMX-SMによる化学成分変化  
CsOH-CsI (モル比1:1) 700°C, 50hr

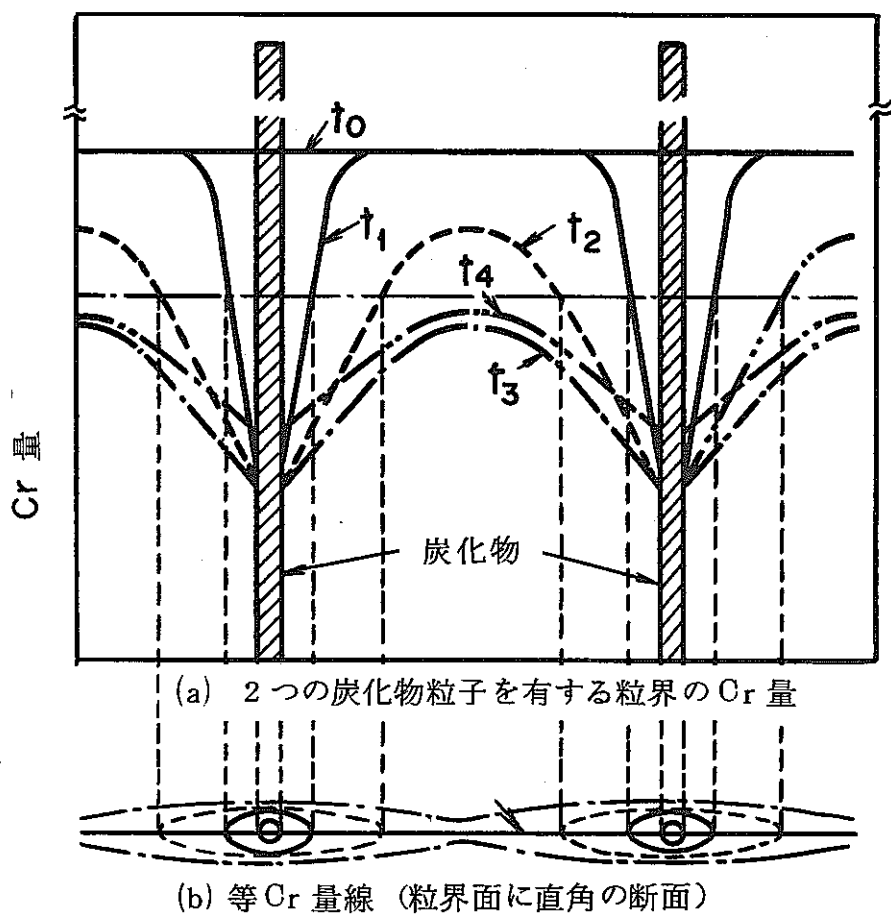


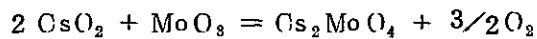
図-17 鋭敏化時間 ( $t_0 \sim t_4$ ) による粒界Cr量の変化

### Ⅲ 考 察

腐食剤の検討および粒界腐食に影響をおよぼす種々の変数について検討を加え、一定の傾向を把握することができた。これらの結果から可能な限りの考察を加えてみる。

1.  $\text{CsO}_2 - \text{MoO}_3$ 系の化学状態はついに確認できなかつたが、次の事実から  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ の生成は十分に推察することができる。

第一に JOHNSON 等が試みた  $\text{Cs}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ 系による腐食試験の結果と良く一致した腐食状態を得ている。第二に既に述べてある如く、次の反応が十分に考えられる。



最も著しい粒界腐食は  $\text{CsOH}$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の存在する腐食剤であつた。すなわち不純物としての水分の存在が粒界腐食におよぼす影響がきわめて大きいと考えられる。また  $\text{CsOH}$  または  $\text{CsOH} - \text{CsI}$ 系に限つての傾向ではあるが、選択的な結晶粒内の腐食が促進される。これは長い腐食時間または高温で顕著である。また高い加工度で同様の現象が認められる。

これらの原因については後の考察で述べる。

図-6-1, 6C-8に示すような局部的な粒内腐食は  $\text{Te}$  を加えた腐食剤にのみ発生する。6C-8の局部的粒内腐食領域界面に金属状を呈した付着物がみられる。 $\text{CsO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Te}$ 系で金属として存在するのは  $\text{Te}$ のみである。 $\text{Te}$ は<sup>3)</sup>東研報で著者らが述べているように SUS 316被覆材中の  $\text{Cr}$ と反応して  $\text{CrTe}$ を生成する。つまり  $\text{CrTe}$ により  $\text{Cr}$ 濃度の低くなった領域は耐食性が低下する。従つて、 $\text{Fe}$ は酸化物となつて腐食剤中に溶け込む。 $\text{Te}$ の付着している領域はこのような腐食機構の繰り返して、局部的な粒内腐食が起こるものと考えられる。これに類似した腐食現象が DFR-332/5の Pin-1の照射後試験で確認されている。

主として  $\text{CsOH}$  または  $\text{CsOH} - \text{CsI}$ 系腐食剤で確認された健全部近傍粒界腐食層の結晶粒界から剝離する原因は結晶粒界で起こる酸化物などの反応物により粒界腐食側の体積が膨張するためであろう。

2. 温度の上昇に伴つて粒界腐食は指数関数的に増加するが、照射試験で認められた内面腐食では単に直線的に増加するか、またはある敷居温度を起えると急激に増するなどの報告がなされている。
3. 腐食時間の依存性は20時間を越えるとゆるやかな直線の傾向を示めすが、20時間未満ではゼロから曲線で結ぶことができると考えられる。それは照射下における腐食条件と異なることでもあるが初期の段階から一定量の腐食剤の中に浸つた状態で腐食が起こるため、短時間で急激に腐食が増加すると考えられる。またその後ゆるやかになるのは腐食剤中の反応成分の濃度が低下する一方腐食が促進するにつれ、表面近傍と内部の腐食剤に濃度勾配が生じるためであろう。



## 4. 粒界腐食が加工度に依存する原因については概ね次のことが云える。

加工度 0%，つまり溶体化処理されたオーステナイトは本試験の温度では十分に鋭敏化仕易い条件にあり、<sup>4)</sup>粒内析出炭化物をもつ加工材よりも粒界腐食が起り易い、一方加工度が増加すると、マルテンサイト変態を起す。このマルテンサイトはオーステナイトに比較して耐食性が劣るとされている。しかし実際は 10～20%の加工度では腐食量が 0%，40%に比較して減少している。これは一定の腐食条件の中では粒内析出炭化物近傍の低 Cr 領域へ腐食が優先的に伝播してこの段階では腐食剤の輸送路巾はまだ溶体化処理材（加工度 0%）のそれと変りない。このため単に粒界腐食厚という評価の仕方では減少していることになる。さらに加工度が増加すると、それに伴い粒内析出炭化物も多くなる。このため低 Cr 領域が増加する。この領域が選択的に腐食されることは前述の現象と同様であるがこの場合低 Cr 領域が増加することから腐食巾、すなわち腐食剤の輸送路巾が広くなり、外部と腐食の存在する内部の腐食剤の交換移動が容易になるため、腐食量は再び増加の傾向をたどると考えられる。このことから図-10に示す粒界腐食量と粒内析出炭化物による腐食量を加えた量は加工度に対してほぼ直線になると予想される。

5. 時間の経過に伴いまた温度（700℃，750℃），加工度が高くなるにつれて選択的に粒内への腐食が促進する。この考察については前述で明らかにしており多分に重複することになるが、ここでは温度，時間，加工度の 3つの条件が単独かまたは相互に作用して発生すると考えられるのでこの条件を考慮した考察を<sup>4)</sup>図-17を参照しながら以下に述べる。

700℃，750℃のようにきわめて鋭敏化仕易い温度では Cr の粒界拡散速度が速いため比較的短時間で二つの炭化物粒子間が Cr 欠乏を起す。加工度の増加に伴って粒内に析出炭化物（炭化物粒子）が多くなり、この粒子間の距離が短縮される。さらに時間が経過すると、結晶粒内から Cr 欠乏部へ拡散によって Cr の補給が始まる。腐食ふん囲気下では Cr 欠乏の始まった領域から選択的に腐食される。Cr の拡散を支配する値は温度と時間であり、結晶粒内に腐食を導く作用は間接的に炭化物粒子が行なうことになる。従って、加工度の増加に伴って、結晶粒内への腐食が一層促進される。逆に溶体化処理材ではこのような現象はない。

図-17で示すように Cr 欠乏部へ Cr が再補給されて、再び耐食性が回復することも考えられるが、腐食ふん囲気下では Cr 欠乏部へ移動してきた Cr は酸化物、もしくは他の腐食元素と結合して、いわゆる脱クロム現象の方が優先すると考えられる。このため腐食は緩和されることなく、結晶粒内に進展していく。これらの代表例は図-11の加工度が 20%でも 700℃以上の高温になった場合、すなわち Cr 拡散速度の効果、また図-13の加工度、すなわち粒内析出炭化物の効果は顕著に現われている。

参 考 文 献

- 1) 学振第122委員会資料 S49 3月19日  
高速炉用混合酸化物燃料-核分裂生成物-ステンレス鋼被覆材の化学作用  
半 田 宗 男 -原研-
- 2) IAEA-PL-463/1  
Stoichiometric Effects in Irradiated Uranium-Plutonium Oxide  
Fuel G.E JOHNSON etc -ANL-
- 3) N841-73-26  
燃料, 被覆管両立性試験 - 1  
川 又 博 -動燃団-
- 4) ステンレス鋼便覧  
長谷川 正 義 寛修