

高速炉燃料被覆管(AISI Type-316SS) の高温ナトリウム中での腐食挙動

(その1)

酸素濃度依存性試験

1973年7月

動力炉・核燃料開発事業団
大洗工学センター

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター

システム開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technology Management Section, O-arai Engineering Center, Power Reactor
and Nuclear Fuel Development Corporation 4002, Narita O-arai-machi Higashi-
Ibaraki-gun, Ibaraki, 311-14, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)

(1973年7月31日)

高速炉燃料被覆管 (AISI Type-316SS) の
高温ナトリウム中での腐食挙動
(その1)
酸素濃度依存性試験

報告者 柚原俊一
加納茂機
大和田哲郎
厚母栄夫

期間 1972年5月1日～1973年5月30日

目的 「JOYO」用国産燃料被覆管の高温ナトリウム中での腐食挙動を明らかにする。

要旨

高温流動Na中での腐食による高速炉燃料被覆管の肉厚減少量および生成される表面変質層の形態はNa純度等の腐食環境特有のパラメータに依存する。これらの実験的評価は薄肉細管を使用する燃料集合体の設計に際して、材料強度に及ぼす腐食の影響を考慮するという観点から重要であると考えられ、Na中での組織的試験研究の一環として国産燃料被覆管について実験的評価を行なうことが要請されている。

そこで、今回は、Na中酸素濃度が腐食におよぼす影響を明らかにするため、Na中酸素濃度を独立に選択しうる2式のデータ・ループ(低純度材料試験ループ付設のM-2データ・ループおよび中純度材料試験ループ付設のM-11データ・ループ)により、常陽用燃料被覆管について実用条件に近いところのNa温度65.0°CにおいてNa中酸素濃度条件を2条件設定し、最長2,062時間までの試験を行ない、被覆管の厚さ減少量を求め、さらに浸漬後試験片について、腐食挙動を明らかにするため、表面腐食変質層の形態、粒界腐食、機械的性質の変化等について2,3の実験的検討を行なった。

得られた結果を次に要約する。(1)一般腐食量のNa中酸素濃度依存性は著しい。(2)浸漬表面近傍では管内部方向粒界に沿って、NiとCrが減少して鉄が富化している層が約30μmの深さまで観察される。

31 Jul. 1973

Corrosion Behavior of the Cladding Tube (AISI Type-316SS)
for FBR in High Temperature Sodium

Experimental Studies on the Oxygen Concentration
Dependence of the Corrosion in Sodium

Shun-ichi Yuhara
Shigeki Kanoh
Tetsuro Ōwada
Hideo Atsumo

Abstract

Some experiments in order to investigate the oxygen concentration dependence of the corrosion in sodium were carried out on the domestic cladding tube (nominal dimension of 6.3 mm outside diameter at 0.35 mm wall thickness) of Type-316 stainless steel. The daughter loops, M-2 and M-11, were used for mass-transfer test of the tube specimen, in which the test condition was individually selected on the oxygen concentration; the cold trap temperature was controlled to keep its concentration at 200°C in M-2 and 150°C in M-11. Mass-transfer test was made up to about 2000 hours in flowing sodium and the maximum temperature of test sections was held at 650°C. After exposure in sodium, the following analyses were made on the specimens: weighing, surface roughness, SEM, X ray, X ray microscan, mechanical properties and others.

The results obtained after exposure at 650°C are summarized as follows:

- (1) General corrosion rate of the cladding tube specimen is remarkably dependent on the oxygen concentration. It shows distinguished increase as the cold-trap temperature increases.
- (2) The leaching layer of iron was observed, in which alloying elements were depleted in nickel and chromium. Elemental leaching and depletion in the surface layer was mainly observed inwards along the grain boundary

* Sodium Technology Development Laboratory, Sodium Technology Division,
Ō-arai Engineering Center.

in the neighbour of the surface exposed in sodium. Thickness of the leaching layer was about 30 μm .

(3) At the surface layer of the specimens exposed in sodium, the presence of ferrite was confirmed by X ray, and the surface roughness of the specimens after exposure in the higher oxygen concentration increased to about 1.8 times as large as those before exposure.

目 次

1. 緒 言	1
2. 供試被覆管, 試験装置および試験方法	2
2.1 供試被覆管および試験片形状	2
2.2 試験装置 (Na ループ)	2
2.3 Na 中試験の条件	3
2.4 浸漬後試験方法	3
3. 試験結果	7
3.1 650°C Na 中での金属溶出にともなう重量減少	7
3.2 表面腐食形態の走査型電顕観察	7
3.3 Na 浸漬による表面あらさの変化	8
3.4 腐食表面の組成変化	8
3.5 腐食表面のX線回折試験	9
3.6 浸漬表面近傍の断面における組成変化	10
3.7 浸漬材の金属組織	10
3.8 浸漬材の室温における機械的性質の変化	10
4. 考 察	12
4.1 表面腐食と管厚さ減少	12
4.1.1 組成元素の溶出について	12
4.1.2 管厚さ減少と表面あらさの変化が流動圧力損失におよぼす影響について	12
4.2 内部腐食	13
4.2.1 粒界腐食	13
4.2.2 内部素地における組成元素の移行	14
4.3 材料強度におよぼす腐食の影響	15
5. 結 論	18
あとがき	19
参考文献	19
付録 1 高温 Na 中における高速炉被覆管の設計, 使用限界および健全性の評価に関する試験研究フローチート	21
付録 2 Na 分析結果	23
付録 3 Type-316 高速炉燃料被覆管の重量変化データ	25

List of Figures

Fig. 1 Mass-transfer specimen figure of Type-316 stainless steel cladding tube.	27
Fig. 2 Flow sheet of daughter loops for mass-transfer test (Cladding tube specimen).	28
Fig. 3 Low-Purity Material Test Loop flow sheet.	29
Fig. 4 Medium-Purity Material Test Loop flow sheet.	30
Fig. 5 Schematic figure of the specimen for surface analysis due to X ray microprobe.	31
Fig. 6 Specimen for X ray microprobe analysis of inner section.	31
Fig. 7 Metal loss of Type-316 cladding tube specimen in 650°C sodium..	32
Fig. 8 Metal-loss rate of Type-316 cladding tube specimen versus cold trap temperature (in flowing sodium at 650°C).	33
Fig. 9 Surface-roughness change of Type-316 stainless steel cladding tube specimen exposed in flowing sodium at 650°C.	34
Fig.10 X ray microprobe analysis of Type-316 stainless steel cladding tube specimen exposed in flowing sodium at 650°C for 1000 hours.	35
Fig.11 Approximate shift (from fcc to bcc phase) obtained by alloy composition change after sodium exposure.	36
Fig.12 Phase shift observation from fcc to bcc by X ray diffraction...	37
Fig.13 Element depletion in the neighbour of sodium exposed surface of Type-316 stainless steel cladding tube specimen after 1000 hours in flowing sodium at 650°C (12 ppm O ₂).	38
Fig.14 Element depletion in the neighbour of sodium exposed surface of Type-316 stainless steel cladding tube specimen after 2000 hours in flowing sodium at 650°C (5 ppm O ₂).	39
Fig.15 Element depletion in the neighbour of grain boundary (Fe, Ni, Cr) and in the matrix (C). Type-316 cladding tube specimen after 1000 hours in flowing sodium at 650°C (12 ppm O ₂).	40
Fig.16 Element depletion in the neighbour of grain boundary (Fe, Ni, Cr) and in the matrix (C). Type-316 cladding tube section after 2000 hours in flowing sodium at 650°C (5 ppm O ₂).	41

Fig.17 Appearance of specimens after ring tensile test and stress-strain curve.	42
Fig.18 Change of mechanical properties due to ring tensile test of the stainless steel cladding tube specimen after exposure in 650°C sodium.	43
Fig.19 Metal-loss rate of Type-316 cladding tube specimen in 650°C sodium.	44
Fig.20 Relation between Re and $\sqrt{\lambda}$ (in M-2 loop).	45
Fig.21 Relation between Re and $\sqrt{\lambda}$ (in JOYO).	46
Fig.22 X ray microprobe analysis of nitrogen of Type-316 cladding tube specimen after 2000 hours in flowing sodium at 650°C (5 ppm O ₂).	47

List of Tables

Table-1 Material properties of Type-316 stainless steel cladding tube	2
Table-2 Test conditions in flowing sodium	3
Table-3 Conditions of characteristic X ray analysis	4
Table-4 Change of chemical composition due to sodium exposure	9

List of Photos

Photo 1. Appearance of M-11.	48
Photo 2. Scanning electron micrographs of Type-316 stainless steel cladding tube specimen before sodium exposure.	49
Photo 3. Scanning electron micrographs of Type-316 stainless steel cladding tube specimen surface after exposure in flowing sodium at 650°C.	51
Photo 4. X ray micrographs of the specimen surface after exposure in	

flowing sodium at 650°C for 2000 hours.	53
Photo 5. Photo-microstructure (Longitudinal section) of Type-316 stainless steel cladding tube specimen before and after sodium exposure.	54
Photo 6. Fractographs of Type-316 stainless steel cladding tube specimen after ring tensile test at room temperature.	55
Photo 7. Photomicrographs of tensile-rupture specimens (Type-316 stainless steel).	56
Photo 8. Scanning electron micrographs of the outer surface in the neighbour of fracture after ring tensile test of the specimen exposed in sodium.	57

1. 緒 言

高温流動Na中での腐食による高速炉燃料被覆管の肉厚減少量および生成される表面変質層の形態はNa純度等の腐食環境特有のパラメータに依存する。これらの実験的評価は薄肉細管を使用する燃料集合体の設計に際して、材料強度に及ぼす腐食の影響を考慮するという観点から、重要であると考えられ、Na中での組織的試験研究の一環(付録1参照)として国産燃料被覆管について実験的に評価を行なうことが要請されている。

そこで、今回は、Na中酸素濃度が腐食に及ぼす影響を明らかにするため、Na中酸素濃度を独立に選択しうる2式のデータ・ループ(低純度材料試験ループ付設のM-2データ・ループおよび中純度材料試験ループ付設のM-1.1データ・ループ)により、常陽用燃料被覆管そのものについて、Na最高試験温度650°C、Na中酸素濃度条件を2条件(コールド・トラップ温度200°Cおよび150°C)設定し、最長2062^{注-1}時間までの浸漬試験を行ない、被覆管の厚さ減少量を求め、厚さ減少が材料強度に及ぼす影響について概略的検討を試みた。さらに、腐食挙動を明らかにするため650°C浸漬後試験片(被覆管)について、表面腐食変質層の形態、粒界における合金元素のLeaching(浸出)およびDepletion(欠乏)、浸漬後の機械的性質の変化等について、2,3の実験的検討を行なったので、これらについて記述する。

ここで得られた高温流動Na中における被覆管の管厚さ減少率、Depletion層の深さに関するデータは、今後、クリープ強度等の減少等を厳密に評価するさい、有用な基礎資料になるものと考えられる。

注-1. その後1部の試験片については、浸漬試験時間をさらに延長して、最長3063時間までの試験を行なった。

2. 供試被覆管，試験装置および試験方法

2.1 供試被覆管および試験片形状

Na 中試験に使用した被覆管の材質は AISI - 316 タイプ・オーステナイト・ステンレス鋼（製作仕様では、さらに、B, N および Co の量を規制した）である。供試材の組成、結晶粒度および加工度を Table-1 に示す。供試被覆管の概略の製造工程および熱処理は以下の通りである。

製鋼→造塊→鍛造→ビレット加工→押出→圧延→抽伸→熱処理（光輝焼鈍、1000°C～1100°C）→最終冷間抽伸→ロール矯正→曲りとり→素管

Table-1 Material properties of Type-316 stainless steel cladding tube

Chemistry Analysis	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Co	B	N
Ladle analysis	0.06	0.58	1.52	0.003	0.017	0.23	13.14	16.60	2.52	0.02	0.0005	0.042
Check analysis	0.06	0.56	1.52	0.003	0.013	0.22	13.14	17.05	2.40	0.02	0.0002	0.0262
//	0.06	0.56	1.53	0.003	0.013	0.22	13.15	17.00	2.41	0.02	0.0002	0.0260

Grain size number ASTM #7.1～7.0, Cold work 10～12%

Cladding tube form 6.3φ(O.D)×5.6φ(I.D)

Fig. 1 に被覆管質量移行試験片の形状を示す。

試験片は A, B の 2 つからなり、A は溶接部の腐食を調べるために両端に溶接端栓を有するものであり、試験片 B は燃料被覆管素管の厚さ変化（質量移行）を主とする腐食挙動を明らかにするためのものであってループ挿入時には中子により固定された。試験片 A, B はそれぞれの試験部（T - 1 ～ T - 5, Fig. 3, 4 参照）に 1 組ずつ挿入される。

2.2 試験装置（Na ループ）

使用した試験装置は、2 基のマザーループ（低純度材料試験ループおよび中純度材料試験ループ）に付設した被覆管質量移行試験用の M - 2, M - 11 の各データ・ループである。M - 2, M - 11 の各データ・ループのフローシートを Fig. 2 に示す。低純度材料試験ループおよび中純度材料試験ループのフローシートを Fig. 3, 4 に示す。各ループはそれぞれ、純化系ライン・コールド・トラップ、プラグ系ライン、酸素系ライン、質量移行およびクリープ試験部などから構成されている。Fig. 2 に示すように被覆管質量移行試験用データ・ループは A, C ファラデータイプの電磁ポンプ、電磁流量計、内挿型加熱器、ファン冷却器およびフリ

ーズシールタイプの5個所の試料挿入部より構成される。データ・ループ(M-2, M-11)の最高試験温度は650°C, 最高ナトリウム流速は6m/secでNaが接触する機器配管類はすべてSUS-316材... AISI-316相当(マザーループの構成材はすべてSUS-304材... AISI-304相当)で構成されているモノメタリック・ループである。Photo-1に被覆管質量移行試験ループ(M-11)の1部外観写真を示す。

2.3 Na中試験の条件

Na中試験は、マザーループから精製したNaを、常時、各データ・ループに供給しつつ行なった。今回のNa中試験条件をTable-2に示す。ここに示すように、Na中酸素条件を2

Table-2 Test conditions in flowing sodium

Mother loop Test condition	Daughter loop	Max.sodium temperature	Sodium velocity	Cold trap temperature	O ₂ concentration (wppm)	Exposed time
Low Purity Material Test Loop	M-2	650°C (T-1)	2.6 m/sec (T-1)	200°C	12 (Chemical analysis value)	953 [hr]
Medium Purity Material Test Loop	M-11	650°C (T-1)	6.0 m/sec (T-1)	150°C	5 (Chemical analysis value)	904 2062 hr

条件(コールド・トラップ温度200°Cおよび150°C)を選択し、試験部最高温度(T-1)を650°C, 最高Na流速は6m/sec^{注-2}で行なった。以下の文中では、コールド・トラップ温度200°C(酸素濃度, 12ppm), 150°C(酸素濃度, 5ppm)に浸漬された試験材については、それぞれ高酸素浸漬材, 低酸素浸漬材と呼ぶことにする。

2.4 浸漬後試験方法

2種の酸素濃度Na中での浸漬材について、浸漬後、表面腐食形態を明らかにするための試験(I, II, III, IV, V), 内部腐食を調べるための試験(VI, VII), これらの腐食が機械的性質におよぼす影響を明らかにするための引張試験(VIII)を行なった。以下に、これらの試験項目および試験方法を記述する。

(I) ナトリウム浸漬前後の重量測定

試験片は最終的にはエチルアルコール中で、超音波洗浄を行なった後、熱風乾燥させ、

注-2. M-2の流速は、当初、6m/secで設定していたが、電磁ポンプの性能に制限され、今回は2.6m/secで行なった。これらの結果を考慮し、M-11では、ポンプ容量を大きくするため、M-2に据付けられたポンプとは同様な電磁ポンプが2台設置された。

重量測定に供した。試験片の重量測定には Mettler 社の H - 20 型直示天秤を使用した。

この直示天秤の測定しうる最大重量は 160 g, 最小読取値は 1/100 mg である。

(ii) 浸漬表面の走査型電顕観察

使用した走査型電子顕微鏡は分解能 200 Å の HSM-2 型である。観察は、すべて、浸漬後の状態もしくは、受け入れ時の状態で観察を行ない、金蒸着等は行なわなかった。撮影条件は、加速電圧 25 KV, 傾斜角度 45°~30°, 露光時間 100 sec, 撮影倍率 400 ×~20000 × である。リング引張試験後の破面観察も同様な方法および条件で行なった。

(iii) 表面あらさ試験

ナトリウム浸漬前後の表面あらさを求めるため、触針式の超あらさ検査機 - A B - 2 (三豊製作所)により、あらさ試験を行なった。このあらさ試験機は触針先端の上下方向の変位を歪みゲージにより検出するタイプである。触針先端はダイヤモンド製で、先端角度 70°, 半径 5 μm ある。従って、半径 5 μm 以下のくぼみに対しては、実際の深さよりも、やゝ浅い値を示すことになる。あらさ試験は、被覆管試験片の表面に沿って、管長手方向に、触針をトレースさせる方法で行なった。

(iv) 浸漬表面の X.M.A (X線マイクロアナライザ-) 試験

腐食表面層の構造と表面における組成元素の濃度変化を調べるために、X.M.A により表面の特性X線面分析像および線分析像を求めた。使用したX.M.A は XMA-5B 型(日立製作所製)で、同時に三元素を線分析できるように 3 個の検出器を有する。X線走査は、例えば、(Ni, Cr, C) 等の各組合せで行なった。分析は、Fe, Ni, Cr, Mo, Na, C, O, N について行なった。Fig. 5 に表面の X.M.A による線分析のさいのライン走査法を示す。内面と表面組成元素の濃度変化を比較するため、図に示すように試験部の一部表面を約 50 μm から 100 μm の深さに表面を研磨した領域と浸漬表面の両者について線分析を行なった。X.M.A による面分析および線分析時の測定条件を Table-3 に示す。

Table-3 Conditions of characteristic Xray analysis

Element	Characteristic Xray	Crystat	Accelerating Voltage	Specimen Absorbtion Current	Remarks
Fe	K _α	Li-F	20KV	0.05 μA	
Ni	K _α	Li-F	//	//	
Cr	K _α	Li-F	//	//	
Mo	L _α	*1 ADP	//	//	*1 NH ₄ H ₂ PO ₄
C	K _α	*2 STE	//	//	*2 Pb(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂
Na	K _α	*3 KAP	//	//	*3 C ₆ H ₄ (COOH)(COOK)
O	K _α	STE	//	//	
N	K _α	//	//	//	

(V) 浸漬表面のX線回折試験

腐食表面層の結晶構造の変化(相変化)を調べるために、X線回折試験を行なった。本試験には自記X線回折装置(理学電機製)を用いた。本装置は、X線発生装置4053A3、回折用ゴニオメータSG-8、計数記録装置5055AおよびNaIシンチレータで構成されるものである。回折試験は被覆管試験片を20mmの長さに輪切りにした後、インストロン引張試験機を使用し、圧縮して、平板状にした後、アルミ試料板に固定した。回折試験には、CuK α 線を使用し、(110)面等の各回折面からの回折図形を記録した。測定条件は以下の通りである。

Target X線	CuK α
印加電圧	30KV
Coarse Gain	2
Scanning Speed	1°/min~4°/min
Chart Speed	10mm/min~20mm/min
Full Scale	2×10 ³ c/sec
Time Constant	1 sec~0.5 sec

(vi) 断面のX.M.A. 試験

次に断面における腐食挙動(LeachingおよびDepletion現象)を明らかにするため、断面方向の成分元素の変化についてX.M.A.による分析を行なった。分析は浸漬表面の場合と同様な方法および装置で行なった。X線Scanningは試験片長手断面について行なつたが、試験片端部の“だれ”を少なくするため、Fig. 6に示すようなサンドイッチ方式をとり、樹脂に埋込み、0.05μmまでのバフ研磨を行なつた後、樹脂をはぎ取り、浸漬表面と平行に所定の深さの所でX線を走査した。この方法で深さ方向に順次繰り返して行くことによって、表面から内面にかけての合金元素の濃度分布を測定した。

(vii) 断面の金相試験

組織観察は(vi)の場合と同様に、サンドイッチ型にして樹脂に埋込み、エメリーペーパーによる機械研磨後、王水を使用してエッティングを行なつた。また、引張破断後の金相試験は、研磨時の試料端部の“だれ”を防ぐため、ニッケルメッキを行なつた後、樹脂に埋込み、以後は同様な方法で行なつた。

(viii) リング引張試験

インストロン引張試験機(モデルTT-CM-L)を使用し、20°Cの室温大気中で、引張速度0.5mm/min(クロスヘッドスピード)で試験を行なつた。リング引張試験片の製作は次のようにして行なつた。まず、精密カッター(0.5mm幅の薄刃)を使用して、約1.4mmの幅に被覆管を輪切りにし、その後、1000番の湿式エメリーペーパーにより、

1,000 mm \pm 5 μm の精度まで試験片幅の調整を行なった。

3. 試験結果

3.1 650°C Na中での金属溶出にともなう重量減少

650°C, 低酸素濃度(コールド・トラップ保持温度150°C, 酸素濃度分析値5 ppm)の流動Na中での高速炉燃料被覆管の金属溶出にともなう重量減少量と浸漬時間との関係をFig. 7に示す。この条件下では、約1000時間以内での初期腐食は著しく大きいといふことはないようである。Fig. 8にコールド・トラップ温度(Na中酸素濃度に対応)と金属溶出率すなわち厚さ減少率「 $\mu\text{m/year}$ 」との関係を示す。この図から、明らかのように、コールド・トラップ温度が増加するにつれて、すなわち、酸素濃度が増加するにつれて、金属溶出率が増加する。これらの傾向は諸外国で得られている傾向^{(3), (4), (5)}と一致する。Fig. 7における低酸素濃度浸漬材の試験片のタイプによるデータのバラツキは誤差範囲内によるものと考えられる。Fig. 8の高酸素浸漬材のデータの差異の一つの原因としては、Bタイプ試験片では中子と被覆管内面に浸入したナトリウムによる腐食溶出は、低酸素浸漬材と比較して高酸素浸漬材の方が影響が大きく、認めうるほどの重量変化の差異をもたらしたとも考えられる。これらの原因については、さらに追求中であり、試験片形状についても誤差を少なくするための改造が考えられている。

3.2 表面腐食形態の走査型電顕観察

Photo-2に浸漬前の被覆管表面の走査型電顕写真を示す。Photo-2(a)にみるように被覆管表面には、最終仕上げ加工時の機械研磨時に生じたと考えられる微細なスリ傷状の痕跡が円周方向に断続的にみられるのみで、表面状態は健全である。Photo-2(b), (c)はこれをさらに拡大して観察したものである。これらの表面アラサの測定値は、最大高さ(JIS表示)で0.9 μm である。Photo-3はNa浸漬後の腐食表面である。Photo-3(A), (D), (E)は素管部表面、(B), (C)は端栓溶接部の熱影響部である。(C), (E)は(B), (D)と同一箇所を高倍率で撮影したものである。腐食表面形態の一般的特徴として、(i)結晶粒界が鮮明に表われており、素地に比較して粒界の方がやゝ凹んでいるが、著しい粒界腐食はみとめられず、金属溶出の主たる傾向は一般腐食(General Corrosion)と考えられる。(ii)素地表面に約0.2 μm から1 μm の大きさの物質がみとめられる。(iii)表面での個々の結晶粒の向きによって、腐食の度合がやゝ異なる。これは腐食による表面アラサの波形変化の傾向を示唆していると考えられる。(iv)溶着部、熱影響とも、素管部と比較して、表面腐食形態については著しい差はない(Photo-3, (A), (B), (C)参照)。(v)素管部についてその酸素依存性を観察すると高酸素浸漬材の腐食表面の方がよりCrystallineである。

3.3 Na 浸漬による表面あらさの変化

ナトリウム浸漬前後の表面あらさを Fig. 9 に示す。高酸素浸漬材 (1,000 hr) の方が低酸素浸漬材 (2,000 hr) より、アラサの変化が大きく、浸漬前のあらさ $0.9 \mu\text{m}$ (最大高さ表示による領域の平均値) より $1.6 \mu\text{m}$ (同) に増加している。低酸素浸漬材では表面あらさは僅かに増加し、 $1.1 \mu\text{m}$ (同) の値である。

3.4 腐食表面の組成変化

Na 浸漬後表面の代表的な面分析結果 (低酸素浸漬材) を Photo-4 に示す。各元素の面分析は同一の位置で行なわれた。

Photo-4 中の濃淡は各元素の濃度に比較する。すなわち、黒色が強ければ欠乏の度合が著しい。また、写真中の白い直線 (横方向) は線分析箇所であり、ジグザクの白い線は分析曲線を示す。写真中の濃淡と曲線の凹凸は相関性がある。これから次のことが分る。Ni と Cr の傾向は同一で、Fe は Ni, Cr の変化する傾向と相反する傾向を有する。すなわち、Ni, Cr の減少する箇所では、Fe が増加している。炭素とこれらの元素との相関関係は Photo-4 からは明瞭ではない。Ni, Cr の 2 元素の明瞭な減少、Fe 元素の増加の傾向を示す最大数 $10 \mu\text{m}$ 平方の大きさの領域と比較的組成変化の少ない領域とが表面に混在する。(O)は反射電子線像であるが、この像とここに示した元素の面分析像との相関関係は、この写真からは明らかでない。Fig.10 に高酸素浸漬材の線分析結果を示す。図中に示した数値は、研磨表面 (研磨で削った厚さ、約 $50 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$) の線分析レベルを浸漬前の組成量と近似的に同一の数値と考えて^{注-3}求めた浸漬前後の表面における組成値である。Photo-4 の面分析の場合と同様に、線分析結果の一般的な傾向として、表面では Fe の増加、Ni, Cr の減少^{注-4}がみられる。

高酸素濃度および低酸素濃度の浸漬材の表面について Fig.10 および Fig.14 (表面線分析曲線) などから求められた Na 浸漬前後の組成 (Fe, Ni, Cr) の平均値、Fe の最大値および Ni, Cr の最小値を Table 4 に示す。この表から、浸漬前の Fe, Cr, Ni の組成値に対する Ni, Cr の減少率は高酸素濃度の場合 (Case-A) はほど同程度であるが低酸素濃度の場合 (Case-B) では Cr の減少率に比して Ni の減少率がきわめて著しいことがわかる。

注-3. 考え方の根拠は、断面方向での特性 X 線分析結果によると、表面から約 $30 \mu\text{m}$ 以上の深さの内面では、浸漬前後で、ほとんど組成値の変化がみられないという 3.6 での実験事実による。

注-4. これらの元素同志の相関関係については、Fig.10 の各元素の線分析位置に、若干のずれがあるので、Fig.10 のみからは議論できないが、同一箇所の XMA 分析では Photo-4 と、ほぼ同様な結果が得られている。

Fig.11は650°CにおけるFe-Ni-Cr系平衡状態図⁽⁶⁾の上にTable-4の1000時間試験材(Case-A)の浸漬前後の組成値をプロットしたものである。

Table-4 Change of chemical composition due to sodium exposure

Material Condition Element	Check Analysis, Mean Value (As Received Material)	X-ray Microprobe Analysis (As Exposed Material in Sodium at 650°C)			
		Case-A		Case-B	
		Mean Value	Max.or Min. Value	Mean Value	Max.or Min Value
Fe	65.0	71.5	Max. 81.7	73	-
Cr	17.0	12.9	Min. 10.9	13	Min. 9.6
Ni	13.1	10.9	Min. 8.5	9	Min. 2.4

Case-A... 12 ppm O₂ in sodium for 1000hr

Case-B... 5 ppm O₂ in sodium for 2000hr

この図からNa浸漬表面の最大シフト位置はB.C.C(体心立方晶)およびF.C.C(面心立方晶)構造を示す領域に入っている。これから、高酸素濃度浸漬材(650°C, 1000hr)の表面結晶構造は、B.C.CおよびF.C.Cの2つの結晶構造状態の部分が混在している可能性が予測される。

3.5 腐食表面のX線回析試験

Fig.12に受け入れ材と高酸素濃度浸漬材(650°C, 1000hr)のX線回析強度を示す。受け入れ材では、F.C.C回析面(r鉄)からの回折パターンのみを示すが、3.4で予測されたように。Na浸漬材では、F.C.C回折パターンの他にα鉄の(110)面からの回析パターン、すなわち、B.C.C構造を示す回折パターンがみられる。これらのB.C.C回析パターンは浸漬表面を研磨により除去した後では、消滅することから、Na浸漬により生じた表面組成変化に起因する相変化(Fig.11参照)であると考えられる。低酸素濃度浸漬材の場合でも、α粒の存在を示すより大きいピーク値[α(110)]の回析パターン、より明瞭な回折パターン[αの(200), (211)]が観察された。これは、Table-4に示した結果から、Fig.11での平均のシフト位置、最大シフト位置とも、高酸素濃度浸漬材の結果よりも、左よりであることからもうなづけよう。

3.6 浸漬表面近傍の断面における組成変化

オーステナイト・ステンレス鋼の場合、試験温度 650°C 程度の領域では体積拡散係数に比較し、粒界拡散係数の方が大きいことから、浸漬表面に通ずる表面近傍の結晶粒界で合金元素の Leaching および Depletion 現象が予測される。そこで、浸漬表面と平行に種々の深さの断面について X 線マイクロ・プローブによる走査を行なった。Fig.13, 14 に X.M.A 走査結果の一部を示す。高、低酸素浸漬材の一般的な傾向として、局所的に Ni, Cr について減少し、Fe の増加が同一位置で起っている。これは、Photo-4 に示した表面における面分析像の傾向と一致している。さらに、このような局所的な変化幅と表われる変動の頻度は内面に進むにつれて減少し、表面からの深さが 30 μm 以上になると、ほとんど、組成量の変化はみられなくなる。また、これらの局所的な元素濃度の変化を示す所は、結晶粒界であることが、粒界を露出させた試片（軽いエッチングによる）の X.M.A 試験から確認された。Fig.15, 16 に断面の深さ方向における Fe, Cr, Ni 元素の粒界近傍における Depletion と Leaching、素地における炭素量分布を示す。これらの図から、浸漬表面近傍の断面の粒界における Depletion 層の幅は約 30 μm であることが分る。 Fig.15, 16 でプロットされている Fe, Ni, Cr の組成変化値は、表面からそれぞれの深さの所で観察される変動ピーク値（5 ~ 6 点）の平均値をプロットしたものである。炭素については、断面方向での粒界および素地での濃度差は、ほとんどみられなかったが、表面近傍では浸炭によると考えられる炭素量の増加がみられた。

ここでプロットした値は素地における X.M.A 分析値である。

3.7 浸漬材の金属組織

Photo-5 に Na 浸漬前後の被覆管の長手断面方向の金属組織を示す。断面の X 線マイクロプローブ解析で観察されるほど明瞭な金相変化を示す領域はみられないが、浸漬表面に近い粒界（Photo-5, 断面金相, 2000 hr 浸漬材）が、内面あるいは内部表面近傍でのそれと比較して、太く表われていることが観察される。さらに、受け入れ材と観察結果を比較すると、温度的な効果（650°C 保持効果）によると考えられる所の炭化物の析出が粒界およびすべり線上にみられること、管引抜き加工時に生じた長手方向の Strain marking が少なくなるかまたは消滅していることがわかる。

3.8 浸漬材の室温における機械的性質の変化

これまで観察された腐食現象が機械的性質に及ぼす影響を明らかにするため、注意深く寸法調整を行なった幅 1 mm のリング状試験片について、室温で引張試験を行なった結果を外観写真と共に Fig.17 に示す。この図に示した歪みは、試験前の試験片外周長さをゲージ長さにして、伸び値とゲージ長さの比をとっている。応力は公称応力である。破断後の外観写真からも明らかな

ように、浸漬材では降伏応力の減少、伸びの増加が著しい。Fig.17の応力-歪み曲線から求めた機械的性質を示す値をFig.18に示す。この図から、浸漬材では引張強さの僅かな減少、降伏応力、比例限の大幅な減少、伸びの増加がみられる。これらの機械的性質の変化は、ナトリウムによる浸漬効果と温度による効果（650°C温度保持による加工効果の減少、すなわち、回復および軟化）の両者による影響を示すものと考えられるが、両者の効果を分離するための試験は、現在、計画中である。

Photo-6にリング引張後の破面、Photo-7に同金属組織を示すが、腐食が破断挙動における影響は明瞭には表われていない。なお、写真の上側面がNa浸漬表面であるが、室温での断面金相写真のみからは粒界割れ等の徴候はみられない。

4. 考 察

考察の順序としては、初めに、表面腐食挙動について行ない、次に、内部腐食を粒界腐食および素地内部腐食に分けて検討し、最後に、腐食の機械的性質におよぼす影響について考察を試みる。

4.1 表面腐食と管厚さ減少

4.1.1 組成元素の溶出について

Fig.19に、得られた管厚さ減少率を A.W.Thorley⁽³⁾ のデータ（直線）と共に示すが、PNC データは各酸素濃度での厚さ減少率直線から大きく外れてはいないと考えられる。Fig.8, Fig.19 および E.L.Zebroski⁽⁴⁾ らのデータからも明らかなように酸素濃度によって、全体の重量変化として観察した金属溶出率（管厚さ減少率）が著しく影響を受けることは、金属溶出表面における酸素濃度が主要な溶出過程を律速しているものと考えられる。しかし、主要な組成元素のうち例えば、Ni について注目すると Table-4 に示すように Ni の溶出は低酸素濃度浸漬材の方が、高酸素濃度浸漬材に比較して相対的な濃度変化からみた場合、より大きいことが分る。この結果は、Table-4 に示した Ni の表面における平均濃度値から求められた平均濃度比、すなわち、 C_{Ni} （低酸素濃度浸漬材）/ C'_{Ni} （高酸素濃度浸漬材）の値は、全減量同一という実験条件下での比較では、さらに小になるであろう。組成元素によってはその溶出率は必ずしも Na 中酸素濃度に依存しない、すなわち、合金元素同志は同程度の酸素濃度依存性を有するものではないことを示すものと考えられる。これは、A.W.Thorley⁽³⁾ らの Ni 基合金の溶出率が酸素濃度に依存しないという実験結果と G.P. Wozadlo⁽⁷⁾ らがステンレス鋼中の主成分元素 Ni, Cr, Fe の溶出傾向の酸素濃度依存性について記述していることと類似するものである。彼等が Ni 基合金中での Ni の溶出について述べているように、Type-316SS からの Ni の溶出についても、酸化物形態からの溶出ではなくて、atomic dissolution であるとも考えられる。供試材 Type-316SS の主要組成元素 Fe, Cr, Ni のうち、Ni の溶出が酸素濃度に依存しないか、もしくは、依存性が少ないのであれば、重量変化として求められた全溶出量は酸素濃度依存性が顕著であるのだから、残りの Fe, Cr 元素、あるいは、どちらかの元素の溶出は顕著な酸素濃度依存性を示すであろうと推論される。この推論についての実験的な裏付けはここで得られたデータのみからは明らかでない。

4.1.2 管厚さ減少と表面あらさの変化が流動圧力損失におよぼす影響について

Na による腐食のため被覆管表面のあらさが変化する。表面あらさ変化は流体の抗力係数

および圧力損失に影響を与えると考えられるので、M-2ループの1000時間、
 650°C試験による表面あらさ変化に対する圧力損失量をColebrook & White の式^{注-5}により算出を試みた。この式に試験前後の e/d 値^{注-6}を代入しRe数と λ との関係をプロットするとFig.20となる。また、M-2ループのRe数は 1.39×10^4 となる。ここでRe数の計算には次の値を用いた。 $v = 2.6 \text{ m/sec}$, $d = 1.3 \text{ mm}$, $\nu = 2.43 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$ (650°C)。したがって、図より試験前後の λ は各々0.0292および0.0298となり、試験前後の圧力損失^{注-6}の増大は2%となる。

つぎに本試験よりえられた表面あらさ変化を「JOYO」条件に適用し圧力損失を計算する。「JOYO」条件の場合Colebrook & White の式はFig.21の如くプロットできる。同様にして、Re数($v = 5 \text{ m/sec}$, $d = 3.15 \text{ mm}$, $\nu = 2.85 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$... 510°C)を計算すると 5.53×10^4 となり、Fig.21より試験前後の λ は各々0.0216および0.0222となり、圧力損失の増大分は約3%となる。

本計算に使用した表面あらさデータはNa中1000時間浸漬のものでありあらさ変化が比較的小さい。しかし、より長時間の浸漬においては表面あらさ変化が増大し、これに伴ない圧力損失が試験進行とともに増大し、所定のNa流量がえられなくなる恐れがある。Fig.21には表面あらさが $5 \mu\text{m}$ の場合(考えられる表面あらさの変化についての計算のための代表例)のRe数と λ との関係をプロットした。この場合はRe数 5.526×10^4 の時、 λ は0.0252となり試験前後において17%の圧力損失増大が予測される。以上より実際の原子炉においては極端な場合ポンプのヘッド不足、Na流量低下および場合によっては燃料ピンの過熱→溶融等の可能性があり、試験中の圧力損失の変化を測定することが必要と考える。

4.2 内部腐食

4.2.1 粒界腐食

Fig.15, 16に示したように、Na浸漬表面からの深さ約 $30 \mu\text{m}$ 以内の所での粒界でNi, CrのDepletion, FeのLeachingが起こる。これまで、このDepletion layerにおいては、粒界結合は弱まる傾向が観察されている。例えば、Type-316SSの 650°C Na浸漬後の室温および 650°C 引張試験によって浸漬表面に浅い粒界割れが生じた例⁽⁸⁾,

注-5. Colebrook & White 式, $1/\sqrt{\lambda} = -2 \log \left(\frac{e/d}{3.17} + \frac{2.51}{Re \cdot \sqrt{\lambda}} \right)$

λ : 抗力係数 e : 表面あらさ d : 等価直徑

$Re = \frac{v \cdot d}{\nu}$; レイノルズ数 v : 流速 ν : 動粘性係数

注-6. 計算式に代入した表面あらさの値は計算のプロセス上、3桁の数値(3領域の平均値)を用いた。

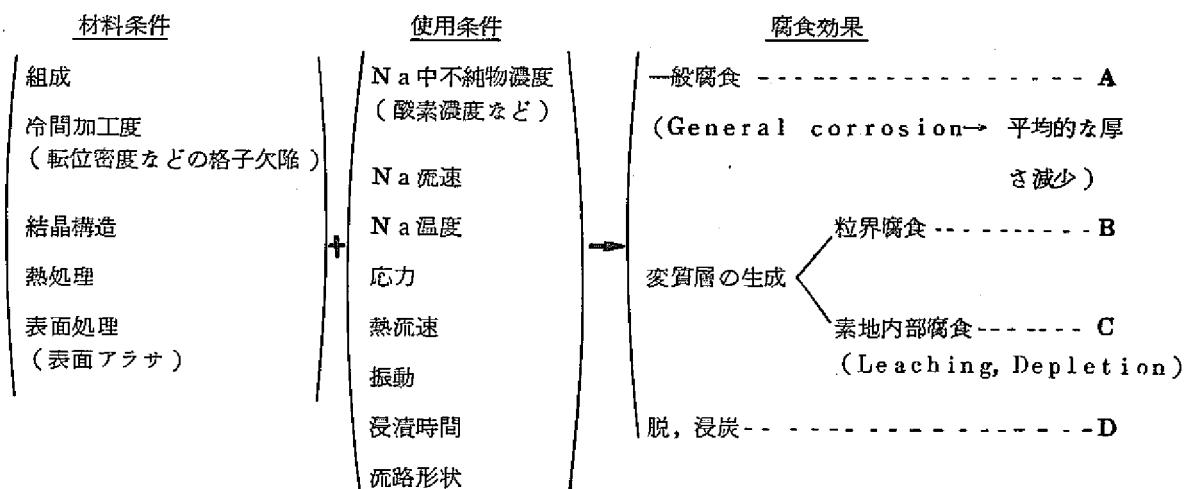
がみられる。

炭素元素の場合ほど明瞭ではないが、窒素元素の場合でも、Fig.22に示すように、表面近傍で若干の増加がみられる。窒素元素の増加は、カバーガスであるArガス中の不純物として混入していた窒素ガスが、Naを介して、浸入することも考えられるが、経路については明らかでない。窒素の傾向については、炉内使用時において、高速中性子によるN(n, α)反応によるHeの生成→高温強度の減少、かつ、窒化による材質劣化という観点からも、この問題は追求されなければならないであろう。

粒界近傍を除く素地内部での置換型元素、Fe, Ni, CrのDepletionあるいはLeaching現象は今回の試験では、約 $5\text{ }\mu\text{m}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 以内である。また、 $2/3T_m$ ^{注-7}以下の温度領域での試験では、 D_s (表面拡散係数) > D_g (粒界拡散係数) > D_L (格子拡散係数)であり、粒界拡散が全体の拡散に比して主要な割合を占めるといわれる⁽¹⁾。さらに、これらの置換型元素のLeachingおよびDepletion現象は、粒界近傍素地での拡散に依存することを考えれば、実使用温度が、700°C以下である高速炉用被覆管(Type-316SS)について内部変質層を問題にする場合は、粒界腐食層の評価で充分であると考えられる。

4.3 材料強度におよぼす腐食の影響

モノメタリック・ループ系における腐食効果は主として次に示すような材料条件と使用条件によってもたらされるものと考えられる。



Na中での腐食効果におよぼす影響因子

次にこれらの腐食効果のうち、一般腐食が被覆管の材料強度におよぼす影響の度合について、

注-7. T_m は絶対温度指示の融点、例えば、ここで問題としている316SSの場合の $2/3T_m$ は $1113\text{K}\sim 1096\text{K}$ ($840^{\circ}\text{C}\sim 823^{\circ}\text{C}$)である。

注-8.
酸素濃度の効果を比較するため、単純な試算を行なうと下記に示すような結果（Na中で一年使用後の材料強度の減少）が得られる。ここでは、A、Bの両ケースとも、付録-3に示した年当りの厚さ変化率の最大値から計算している。

Na中で1年使用後の材料強度の減少

（計算には、約1000時間試験のデータのうちの最大値を使用…付録3参照）

A B

- (イ) 引張破断荷重または降伏荷重 -----「0.7%減」，「8%減」
- (ロ) 短時間内圧強度 -----「0.5%減」，「5%減」
- (ハ) クリープ破断寿命 -----「6%減」，「30%減」

A：低酸素濃度（コールド・トラップ温度150°C, 5 ppm O₂）浸漬の場合

B：高酸素濃度（コールド・トラップ温度200°C, 12 ppm O₂）浸漬の場合

注-8. Na浸漬による材料強度減少の単純な評価

$$(イ) \text{引張荷重または降伏荷重の減少率 } K_1 = 1 - \frac{W_t}{W_o}$$

$$W_o = \frac{\pi}{4} (D_o^2 - D_i^2) \sigma_B (\text{or } \sigma_y) \quad \text{----- 浸漬前の引張荷重(降伏荷重)}$$

$$W_t = \frac{\pi}{4} (D_t^2 - D_i^2) \sigma_B (\text{or } \sigma_y) \quad \text{----- 浸漬後} \quad //$$

$$(ロ) \text{短時間内圧破壊強度の減少率 } K_2 = 1 - \frac{P_t}{P_o}$$

$$P_o = \frac{D_o^2 - D_i^2}{D_o^2 - D_i^2} \cdot \sigma_{Bh} \quad \text{----- 浸漬前の内圧破壊強度}$$

$$P_t = \frac{D_t^2 - D_i^2}{D_t^2 - D_i^2} \cdot \sigma_{Bh} \quad \text{----- 浸漬後} \quad //$$

$$(ハ) \text{クリープ破断寿命の減少率 } K_3 = 1 - \frac{t_{rt}}{t_{ro}}$$

$$t_{ro} = \left(\frac{C}{\sigma_o} \right)^n \quad \text{----- 浸漬前のクリープ破断寿命}$$

$$t_{rt} = \left(\frac{C}{\sigma_o \cdot \frac{D_t^2 - D_i^2}{D_o^2 - D_i^2}} \right)^n \quad \text{----- 浸漬後} \quad //$$

ここで、 $D_o = 6.3 \text{ mm}$ … 浸漬前外径、 $D_i = 5.6 \text{ mm}$ 浸漬前の内径、 $D_t = \begin{cases} (6.3 - 0.034) \text{ mm} \\ (6.3 - 0.004) \text{ mm} \end{cases} \dots \text{Na}$

浸漬後の外径、 σ_B =引張破断強さ、 σ_y =降伏強さ、 σ_{Bh} =短時間内圧破壊強さ（最大フープ応力）、 $C=4.1$ 、 $n=7$ …クリープ定数。ここで、用いた c 、 n の値には、同一ロット被覆管の650°C Na中クリープ破断（12 ppm O₂），試験によって得られたデータ⁽¹²⁾からの概算値を用いた。

この評価は、変質層、脱・浸炭の効果を考慮に入れない場合の単純な評価であるが、この結果から、0.35 mm程度の薄肉被覆管を対象とする場合、Na中酸素濃度は、10 ppm O₂程度には抑えることが必要であると考えられる。Na浸漬による実際の材料強度におよぼす影響の実験的評価は、ここでは、リング引張試験によって機械的性質を調べたに過ぎず、また、浸漬時間が短かいこともあって、Fig.18の結果と上記の材料強度変化値との対応は直接的につけられない。Fig.18の結果の解釈は、以下のように考えられる。浸漬材の表面層での若干の浸炭による効果（材料強度の増加、延性の低下がこの程度の浸炭では期待される）に対して、相反する結果、すなわち、材料強度の減少、延性の増加が観察されるのは、10%冷間加工効果が650°C温度保持によって減少し、浸炭の効果は打ち消されたものと考えられる。これらの腐食効果と温度保持効果を分離して定量的に評価することはここでの実験結果からでは不能であり、これについては今後の試験結果に待ちたい。

5. 結 論

以上の国産高速炉燃料被覆の流動Na中における浸漬試験結果から次のことが結論される。

- (1) 一般腐食量のNa中酸素濃度依存性 650°Cの使用条件では、Na中酸素濃度により、溶出の結果としての重量変化、すなわち、肉厚減少に明瞭な差異がみられ(Fig. 8)酸素濃度の増加により、肉厚減少が大きくなる。従って、AISI Type-316被覆管の実使用条件としては、少なくとも、Na中酸素濃度を10 ppm程度、もしくは、より高純度に保持することが望ましい。
- (2) 粒界腐食 重量変化に伴なうみかけの肉厚減少に加えて、管内部方向に粒界に沿ってのNi, CrのDepletion, FeのLeaching(Fig.13, 14)を起している層が約30 μmの深さ(Fig.15, 16)まで観察されたことから、これらの変質層の時間的な変化、変質層の生成が機械的性質におよぼす影響について、今後さらに明らかにして行く必要がある。内部素地の変質層(Depletion Layer)は粒界の変質層の深さに比較して薄いので、変質層の深さの評価は粒界の変質層について行なう必要がある。
- (3) フェライト粒(α相)の生成等 Na浸漬表面におけるフェライト(α相)粒の生成(Photo-4, Fig.12), 表面腐食形態(Photo-3), 表面アラサの増加(Fig.9)および室温における機械的性質の変化等(Fig.17, 18)について基礎的な知見が得られた。

あとがき

本試験研究は高速炉燃料被覆管のNa中における開発試験研究の一環として 実施されたものであるが、最終目標に対しては途中までの中間報告書であるため、充分に意を尽したものではない。しかし、ここでは、被覆管そのものについて試験を実施していることおよび一部については苛酷な使用条件で行なっていることなどから、その定性的な腐食挙動については、「JOYŌ」、「MONJU」ならびに将来炉の被覆管開発のための参考資料として有益なものと考えられる。今後、さらに長時間、より高温での試験を行なうことにより、データの蓄積とその信頼性向上をはかり、高速炉燃料集合体の設計および健全性評価のための資としたい。

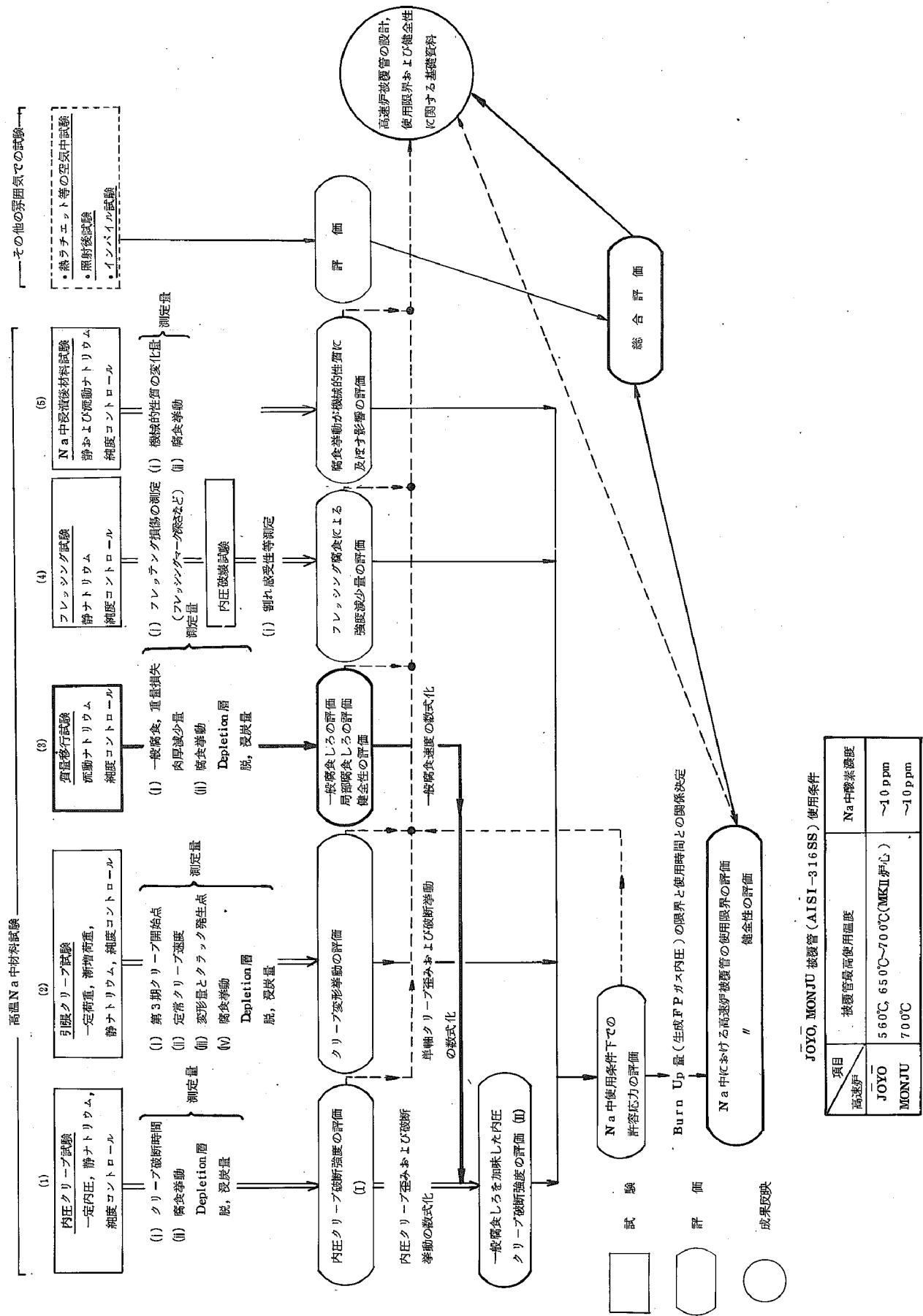
この試験研究を遂行するにあたり、推進を図っていただいた斎藤Na技術部長、望月Naグループリーダー、山本研主任研究員、植松燃料・材料グループリーダー、西川副主任研究員をはじめとする関係各位の方に感謝する。

最後にループ運転並びに1部の試験を分担されたNa技開室員各位に深く謝意を表する。

参考文献

- (1) 柚原他、ナトリウム中材料試験速報(2)高速炉用燃料被覆管の質量移行およびフレッシング腐食試験、動燃団内部報告(1972)。
- (2) V.J.Rutkauskas, LA-3876(1968)。
- (3) A.W.Thorley, et al., Alkali Metal Coolant, SM-85/18, IAEA, Vienna(1967)。
- (4) E.L.Zebroski, et al., Alkali Metal Coolant, SM-85/28, IAEA, Vienna(1967)。
- (5) H.U.Borgstedt, et al., KFK-991(1969)。
- (6) ASTM; Symposium on the Nature, Occurrence, and Effects of Sigma Phase (STP № 110), (1951)。
- (7) G.P.Wozadlo and C.N.Spalaris, GEAP-13544(1969)。
- (8) 柚原他、日本原子力学会要旨集 D-9(1969)。
- (9) 日本溶接協会、高速炉構造材料ナトリウム中試験にともなう試験研究(その1)報告書(動燃団委託研究, 1972)。
- (10) J.N.Anno and J.A.Walowit, Analysis of Cohesion of Stainless Steel in a Sodium and High Radiation Environment, Nuclear Technology Vol.10, January(1971)。
- (11) W.Hume-Rothery, The Structures of Alloys of Iron; An Elementary Introduction, Pergamon Press Ltd.(1966)。
- (12) 柚原他、ナトリウム中材料試験速報(1) 高速炉用被覆管のクリープ試験、動燃団内部報告(1971)。

高溫 Na 中における高沸点炉管の設計、使用限界および健全性の評価に関する試験研究 フローシート



付録 - 2 分析結果

(i) 高酸素濃度試験時の Na 分析

ここに記す分析値はナトリウム技開室の分析グループの高荷主任研究員他によってなされた結果である。M-2 ループ 1000 時間試験は低純度材料試験ループ 2500 時間試験の一環として行なわれた。

低純度材料試験ループ 2500 時間運転時のナトリウム中不純物分析値

第1回分析		コールドトラップ温度	185°C
第2回分析		"	258°C
単位 (ppm)			
元素	第1回試料	第2回資料	備考
Cr	0.54 0.65 } <1	0.39 0.62 } <1	吸光光度法
Fe	0.66 0.66 } <1	1.18 1.18 } ~1	"
Ni	0.20 0.37 } <1	0.24 0.32 } <1	"
Mo	0.71 1.78 } ~1	2.00 2.24 } 2	"
C	8.1, 5.6 } 平均値 3.9 } 5.9	9.6 } 平均値 11.3 } 10.5	湿式酸化マノメトリー法
O	10.8, 6.0 9.0 平均値 8.6	20.8, 22.0, 26.7 24.2, 26.8 平均値 24.1	水銀アマルガム法

今回の低純度材料試験ループの 2500 時間および 1000 時間試験時のコールド・トラップ温度は 200°C に設定して運転を行なったので、前記の表の試験結果から内挿により、ループ運転中の酸素濃度を単純な比例計算から求めると、12 ppm という値が得られる。

2500 時間連続試験中には、ループ付設のプラグ計によりプラグ温度が求められた。プラグ計の冷却速度 (3±1) °C/min で、サンプリング時のコールド・トラップ温度に近接した温度条件でのプラグ温度は次に示す通りである (4 回の実験値の平均値)。

コールド・トラップ温度	プラグ温度	備 考
256	226°C	測定温度のバラツキは
172	147°C	±3°C以下である。

これらのプラグ計試験結果とサンプリングによる化学分析結果との対応関係については、現在検討中である。

(ii) 低酸素濃度試験時のNa分析

中純度材料試験ループのナトリウム中酸素濃度分析値

コールド・トラップ温度	150°C
試料採取方法	金属真空管吸上法
分析方法	水銀アマルガム法
酸素分析値 (ppm)	5.0, 6.8, 3.9, 6.2 平均値 5.5

付録 - 3

高速炉燃料被覆管の重量変化データ

(j) M-2 ループ試験(高酸素濃度、約100時間試験)

試験片A 6.3φ(O.D)×100mm(L)...溶接端栓を含む

項目 試験部	浸漬前重量(g)	浸漬後重量(g)	重量変化(g)	年当りの厚さ変化率(ミクロン/年)	管記号
T-1 (~650°C)	13.50282	13.48362	-0.01920	-11.1	S
T-2 (~440°C)	12.46711	13.47212	+0.00501	+2.9	//
T-3 (~390°C)	13.50376	13.50480	+0.00104	+0.6	//
T-4 (~300°C)	13.50557	-	-	-	//
T-5 (~370°C)	13.45962	-	-	-	//

試験片B 6.3φ(O.D)×150mm(L)

項目 試験部	浸漬前重量(g)	浸漬後重量(g)	重量変化(g)	年当りの厚さ変化率(ミクロン/年)	管記号
T-1 (~650°C)	7.86755	7.77910	-0.08845	-34.1	S
T-2 (~440°C)	7.86748	7.87669	+0.00921	+3.6	//
T-3 (~390°C)	7.87015	7.87309	+0.00294	+1.1	//
T-4 (~300°C)	7.86571	-	-	-	//
T-5 (~370°C)	7.86795	7.86875	+0.00083	+0.3	//

注 T-4の試験片A, Bは、データ・ループ内の圧力損失が試験時間の経過と共に増加し、定格流動条件の維持が不能となったので、試験開始後、約100時間で抜き出し、以後は、ダミーホルダーを挿入して運転した。T-5の試験片Aは取出し、もしくは洗浄時に引きかき傷が発生したため、浸漬後の重量データは削除されている。

(ii) M-1ループ試験(低酸素濃度、約2000時間試験)

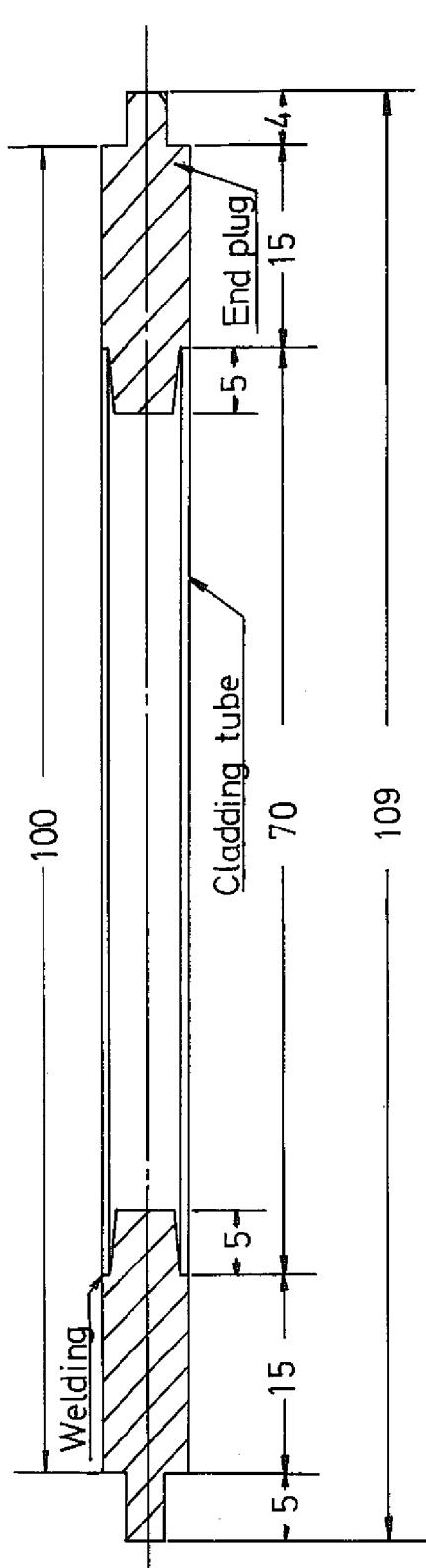
試験片A 6.3φ(O.D.)×100mm(L)...溶接端栓を含む

項目 試験部	浸漬前重量 (g)	浸漬後重量 (g)	重量変化 (g)	年当りの厚さ 変化率 (ミクロン/年)	浸漬時間	管記号	備考
T-1 (650°C)	10.61907	10.61302	-0.00605	-37.	904	S-1466	
T-4 (390°C)	10.62883	10.62919	+0.00036	+0.2	"	"	
T-1 (650°C)	10.61907	10.60877	-0.01030	-2.8	2062	"	
T-4 (390°C)	10.62883	10.62962	+0.00079	+0.2	"	"	

試験片B 6.3φ(O.D.)×150mm(L)

項目 試験部	浸漬前重量 (g)	浸漬後重量 (g)	重量変化 (g)	年当りの厚さ 変化率 (ミクロン/年)	浸漬時間	管記号	備考
T-1 (650°C)	7.85946	7.85198	-0.00748	-3.0	904	S-3718	
T-4 (390°C)	7.85872	7.85922	+0.00050	+0.2	"	"	
T-1 (650°C)	7.85946	784604	-0.01339	-2.4	2062	"	
T-4 (390°C)	7.85872	7.85976	+0.00104	+0.2	"	"	

注 高速炉燃料被覆管の実使用がホット・レグ部のみに限られることと最高温度試験部の重要性、また試験ループそのものの圧力損失等を考慮して、今回の試験では、T-1およびT-4のみに試験片を挿入した。



Specimen A

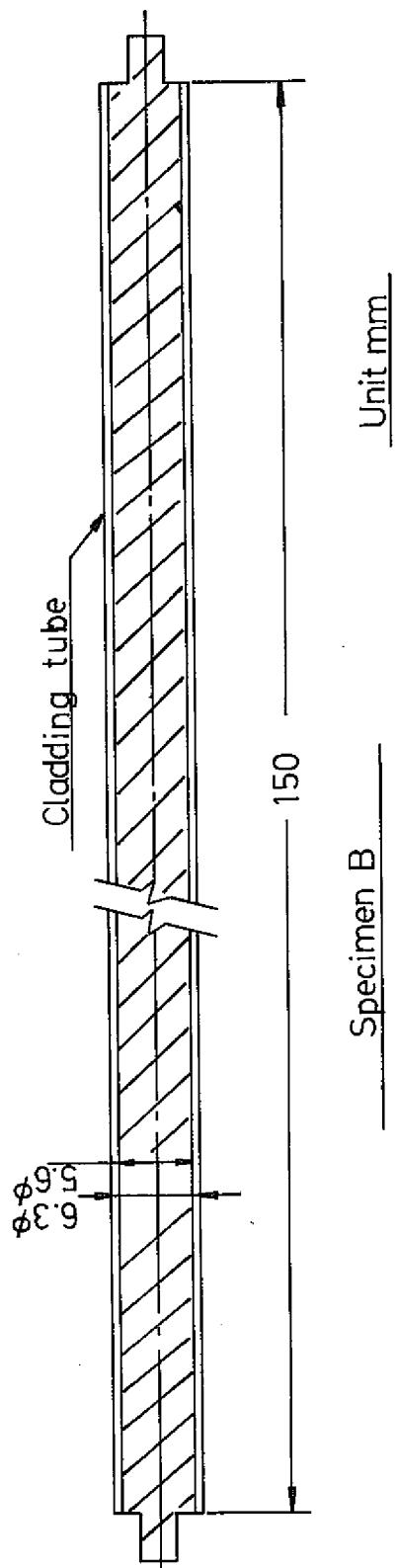


Fig. 1 Mass-transfer specimen figure of Type-316 stainless steel cladding tube.

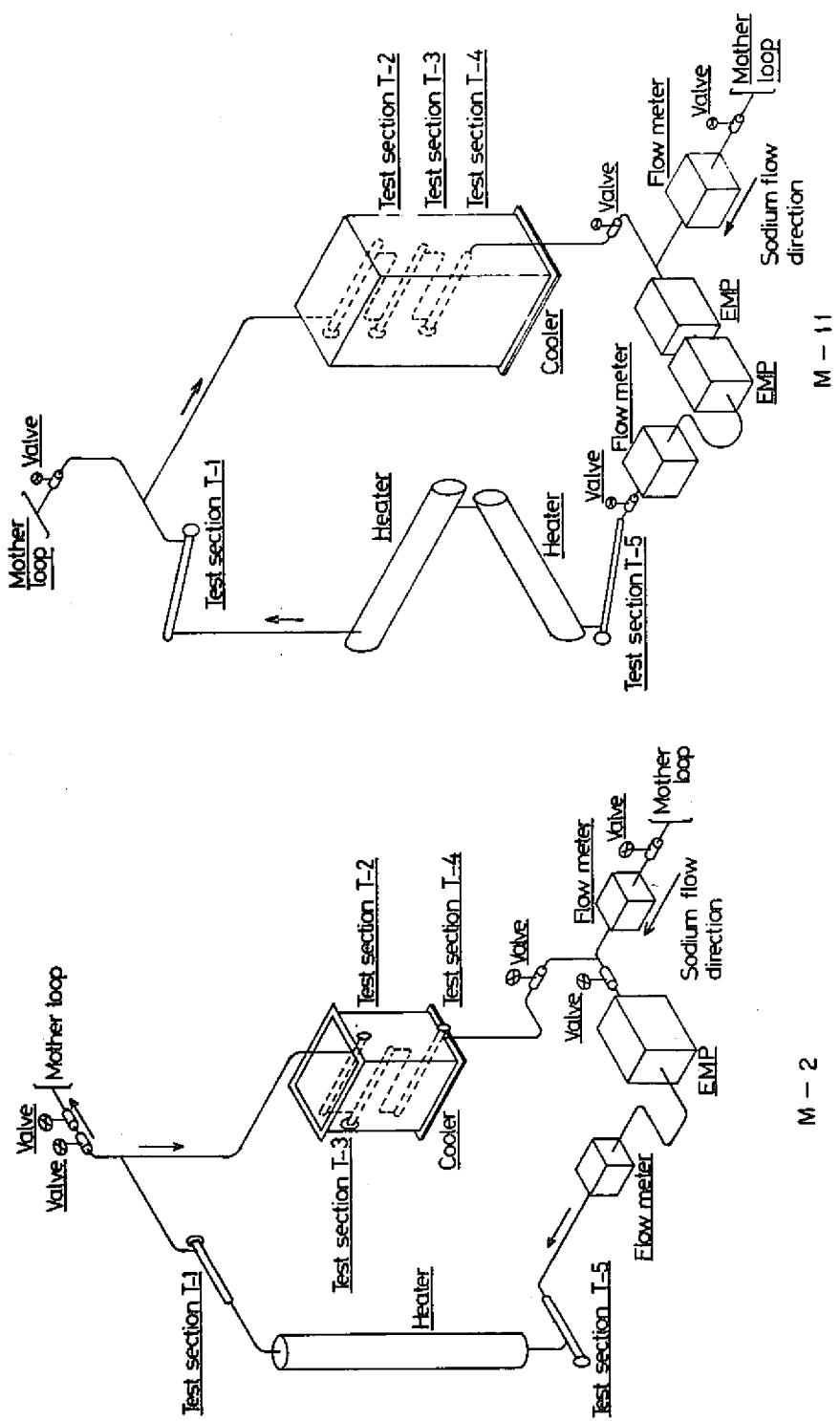


Fig. 2 Flow sheet of daughter loops for mass-transfer test (cladding tube specimen).

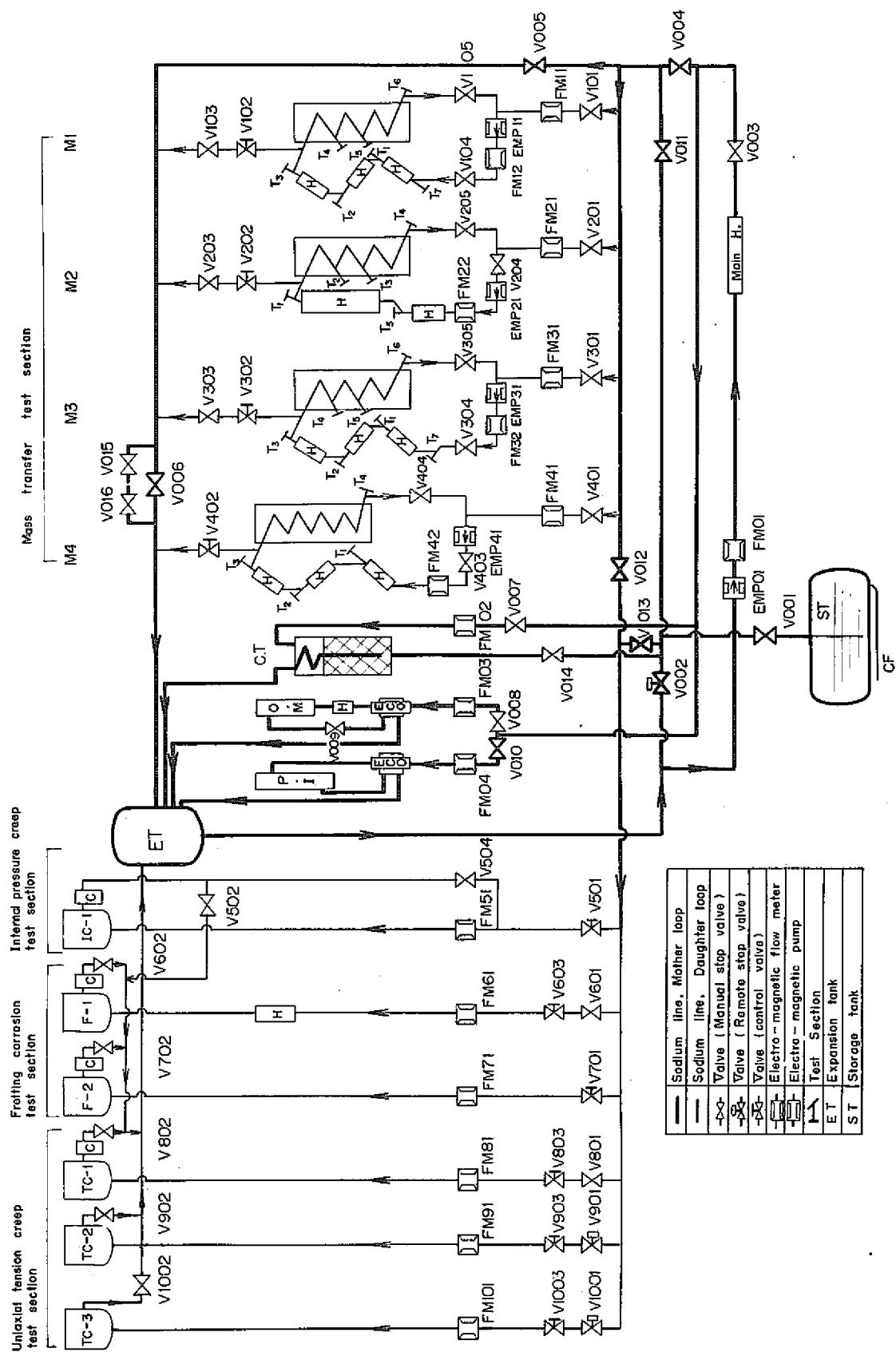


Fig. 3. Low-Purity Material Test Loop flow sheet.

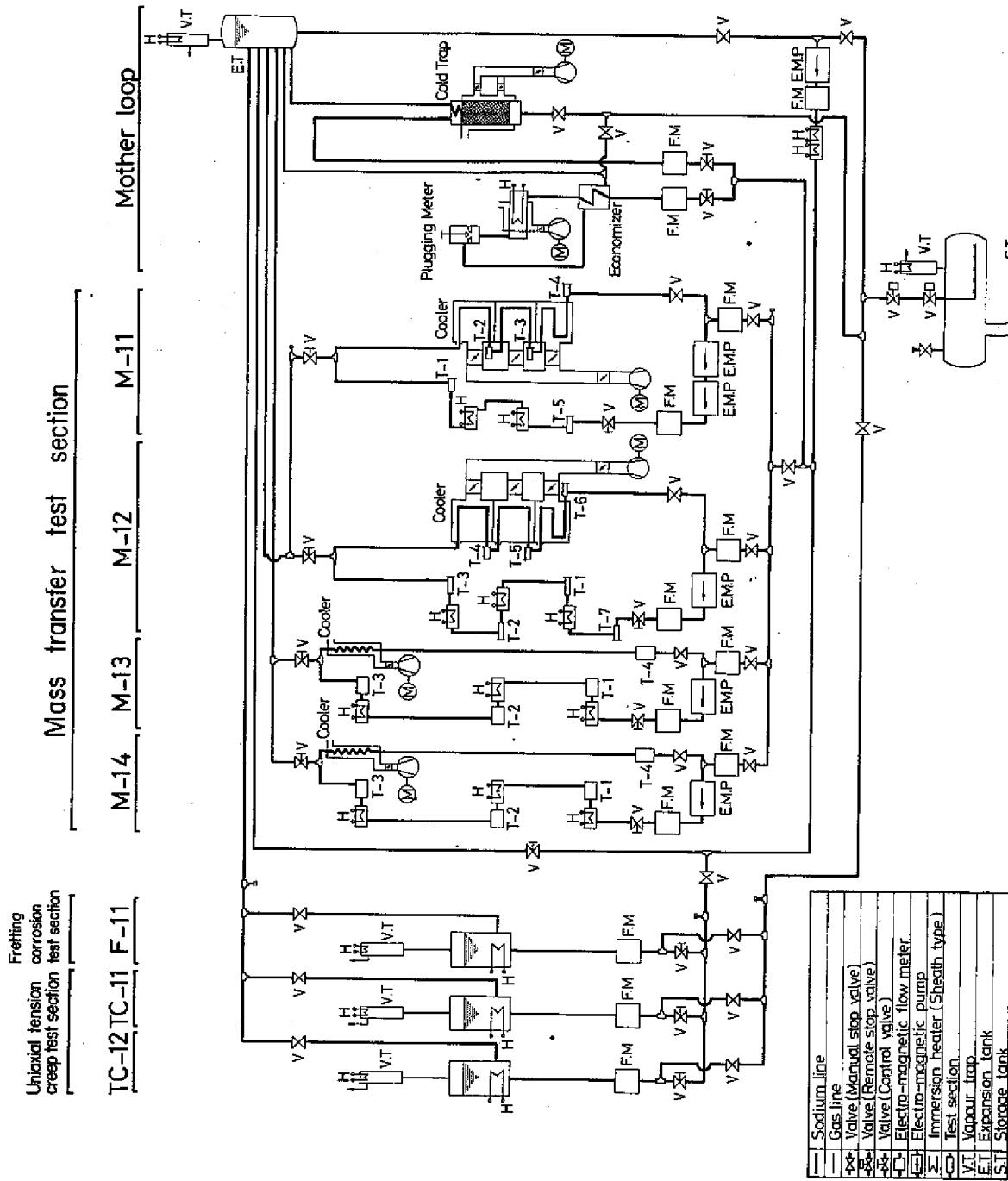


Fig. 4. Medium-Purity Material Test Loop flow sheet.

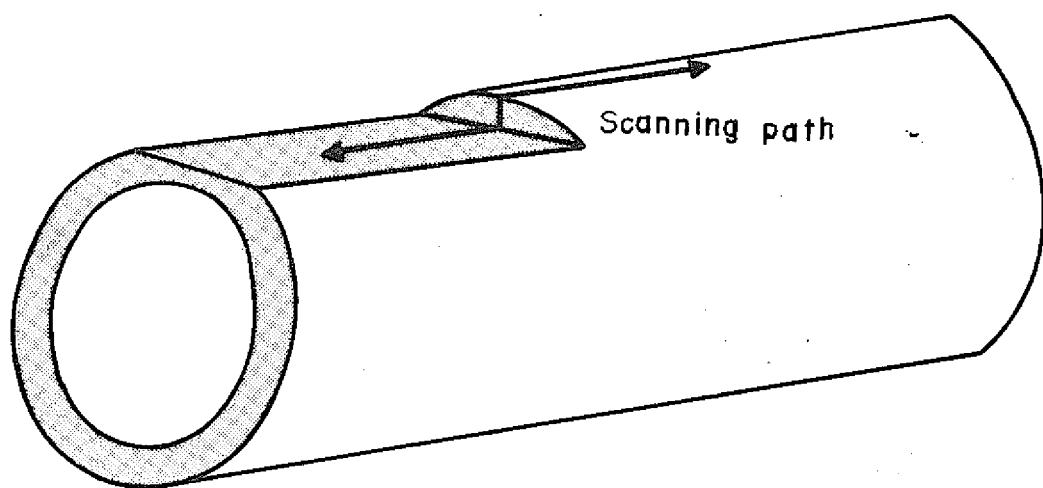


Fig.5. Schematic figure of the specimen for surface analysis due to Xray microprobe.

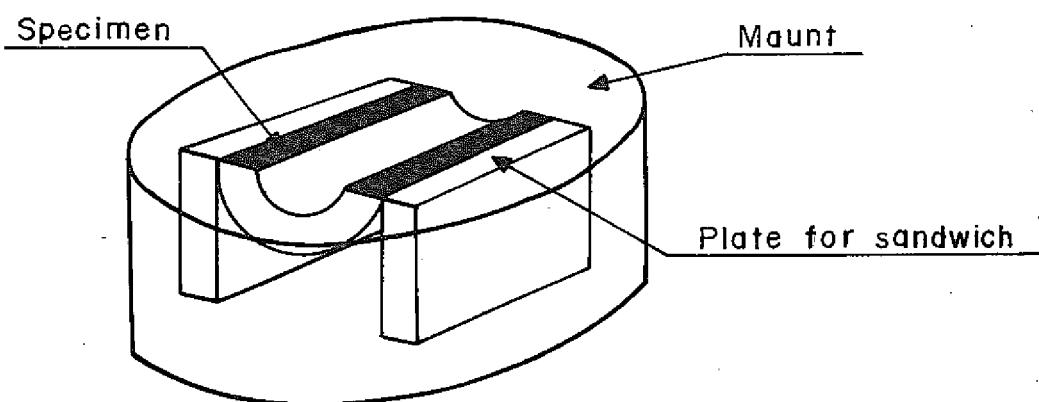


Fig.6. Specimen for Xray microprobe analysis of inner section.

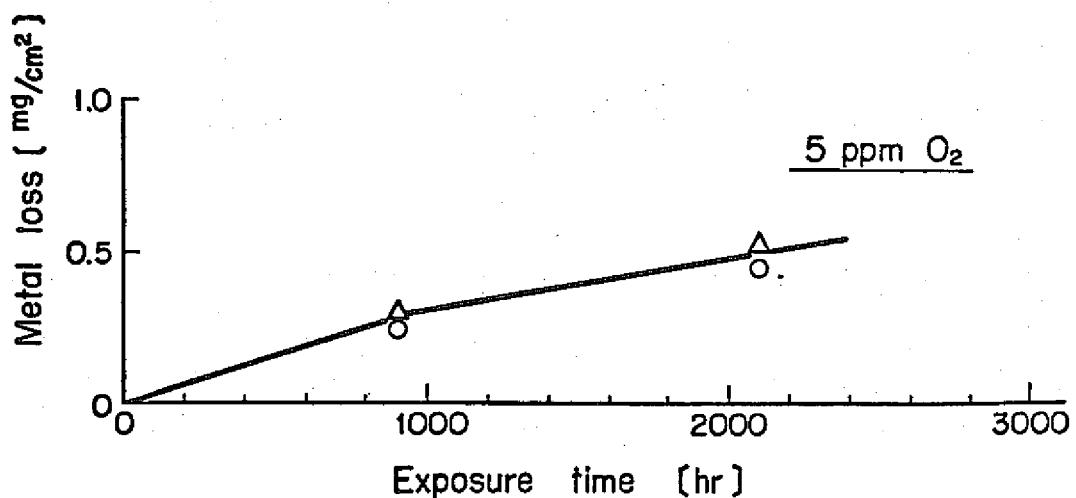


Fig.7. Metal loss of Type-316 cladding tube specimen in 650°C sodium.

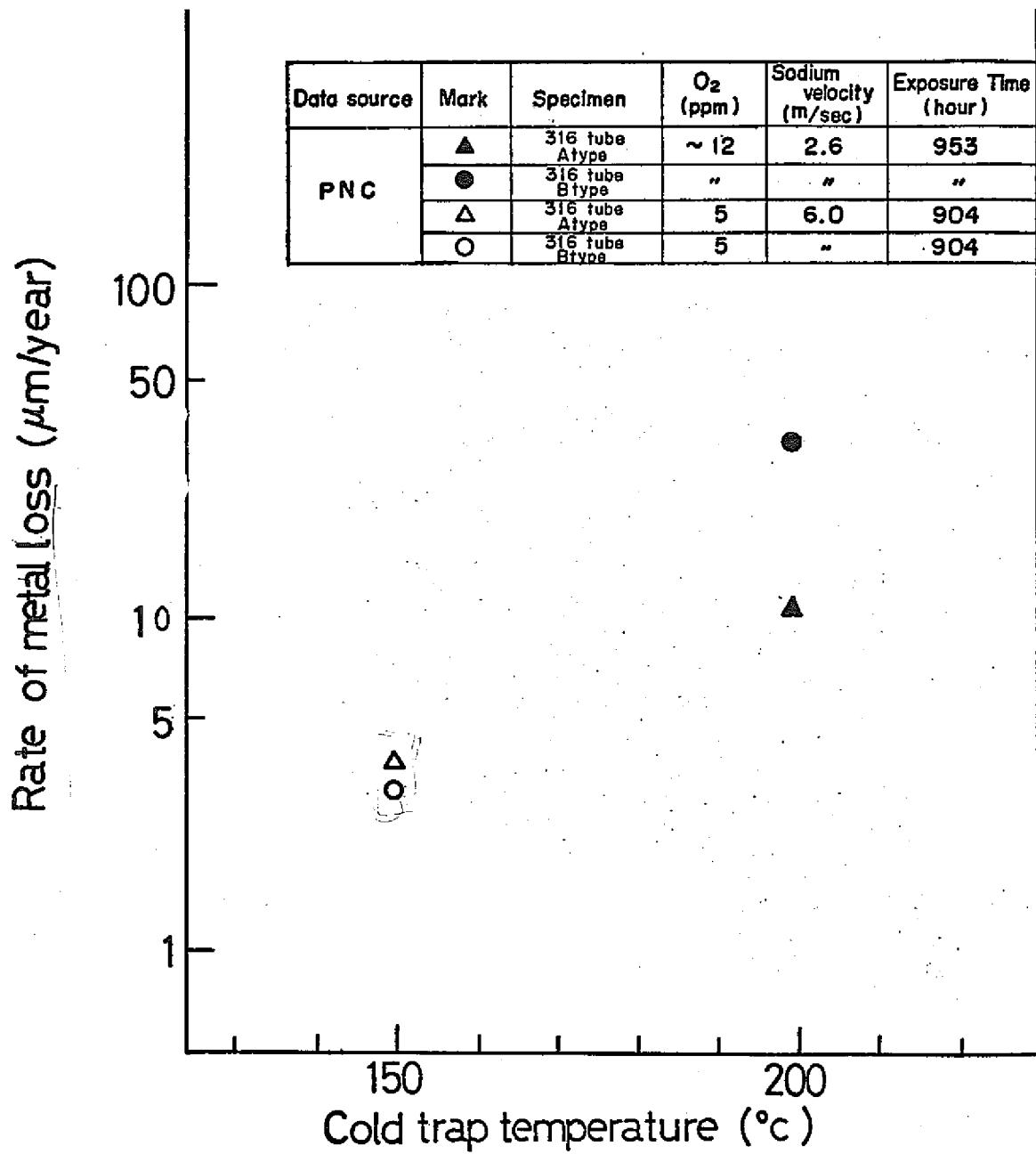


Fig. 8 Metal-loss rate of Type-316 cladding tube specimen versus cold trap temperature (in flowing sodium at 650°C).

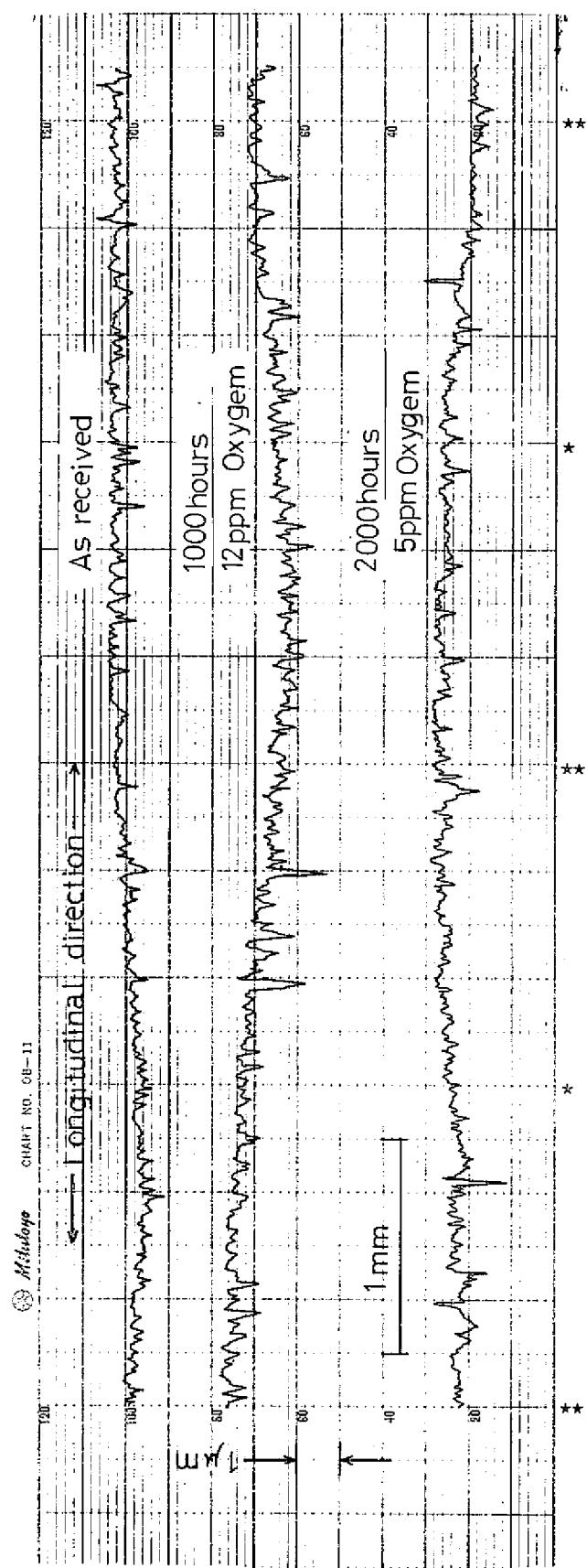


Fig. 9 Surface-roughness change of Type-316 stainless steel cladding tube specimen exposed in flowing sodium at 650°C.

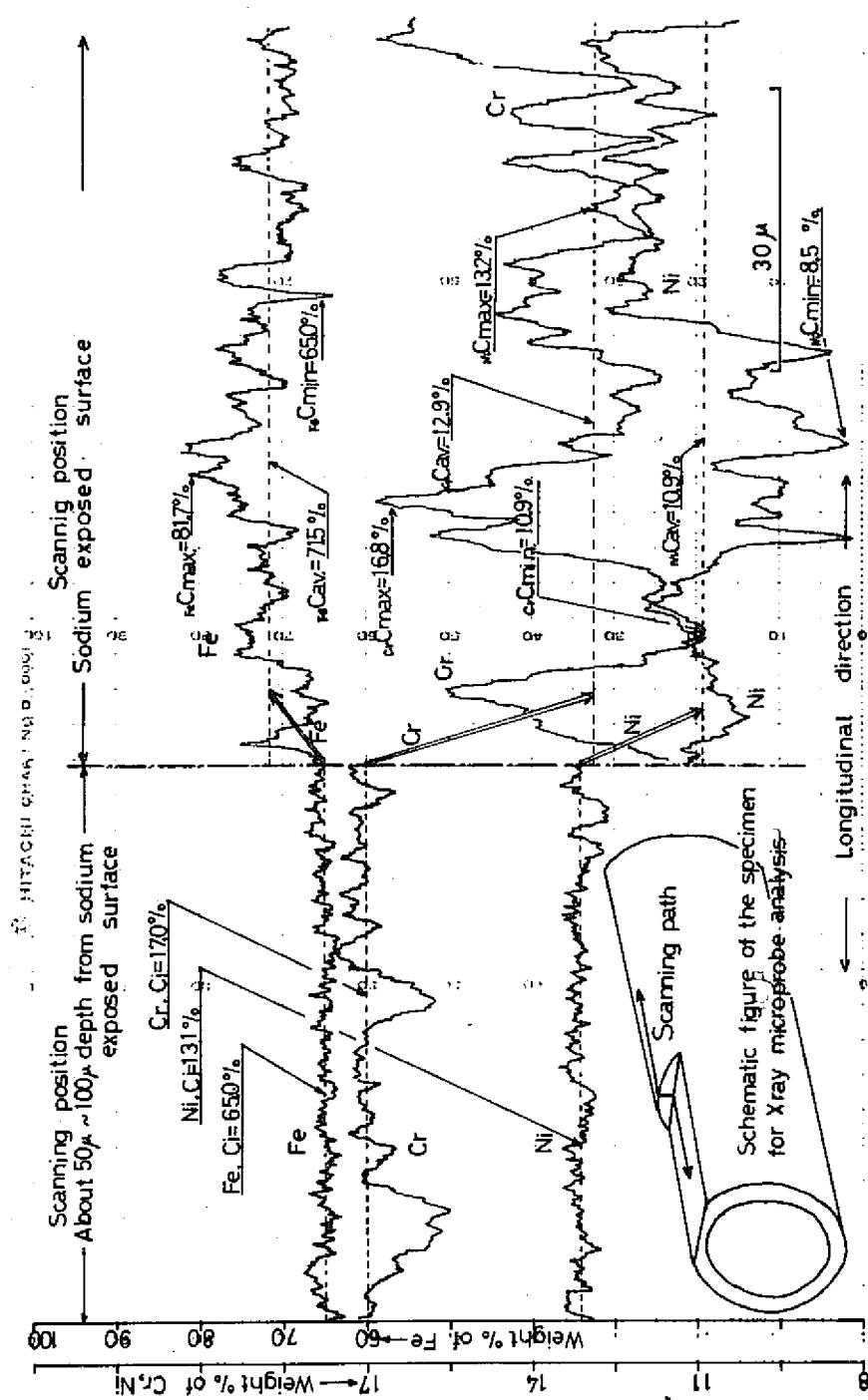


Fig. 10. X-ray microprobe analysis of Type-316 stainless steel cladding tube specimen exposed in flowing sodium at 650°C for 1000 hours.

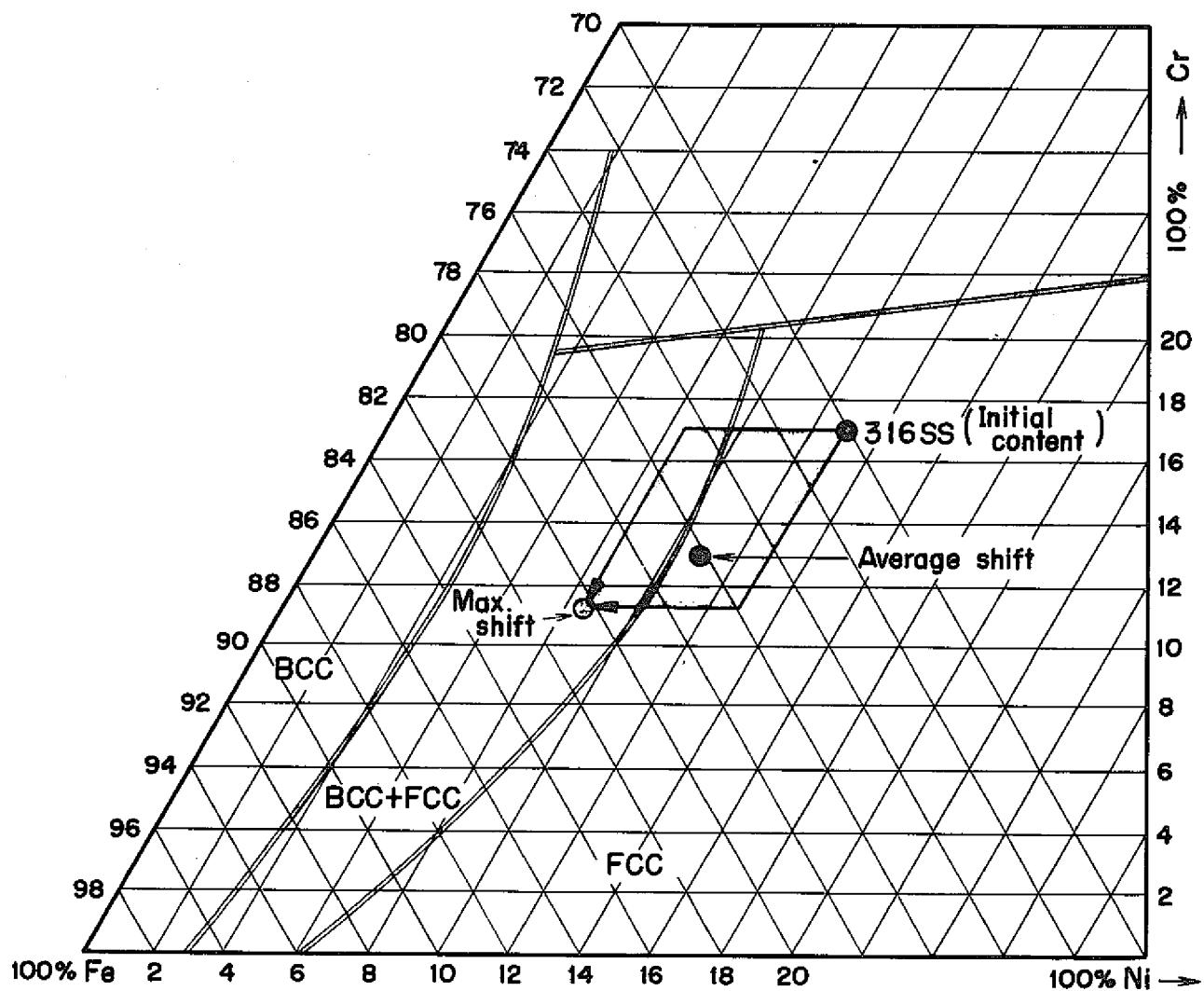


Fig.11. Approximate shift (from fcc to bcc phase) obtained by alloy composition change after sodium exposure.

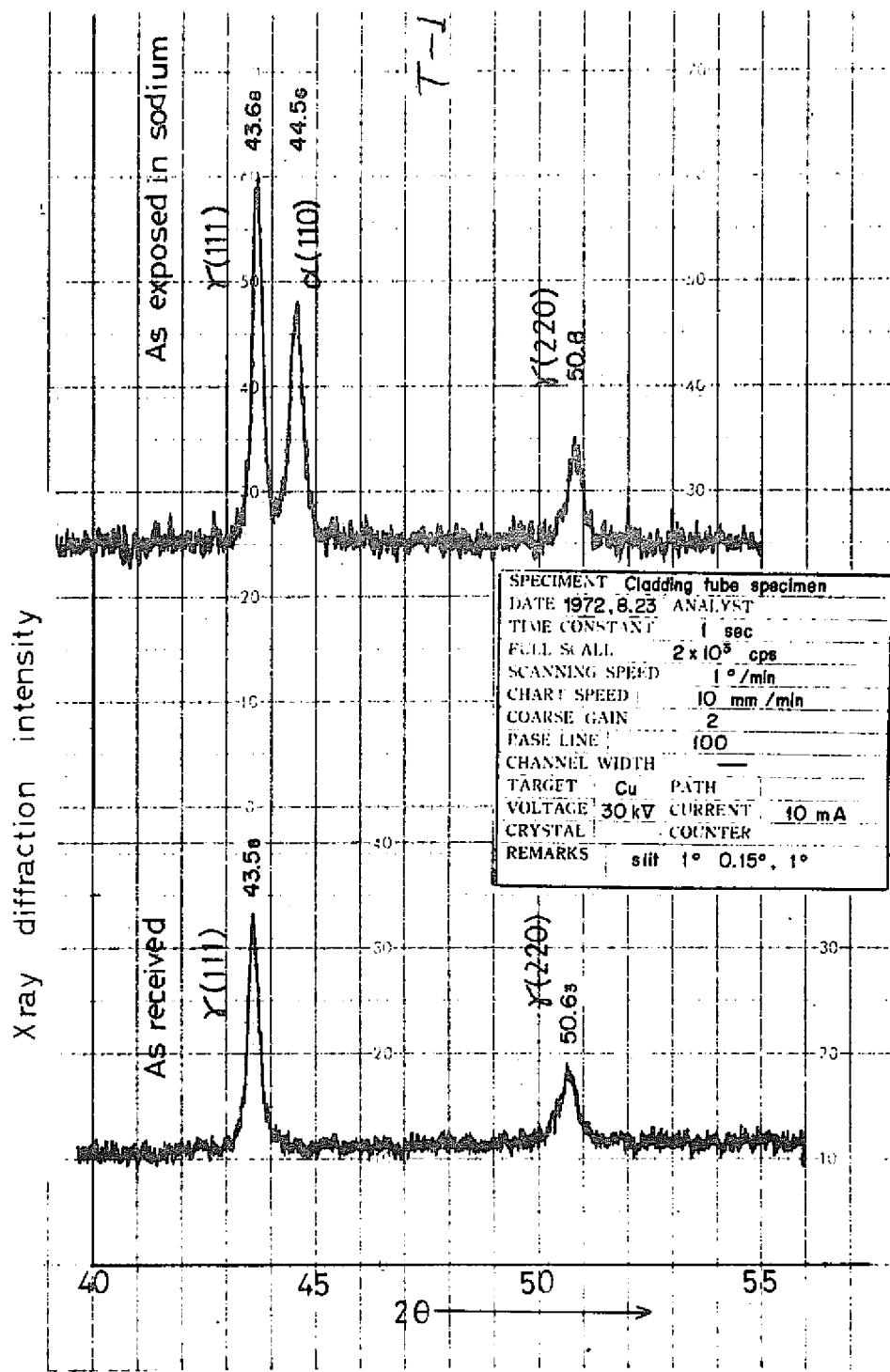


Fig.12. Phase shift observation from fcc to bcc by Xray diffraction.

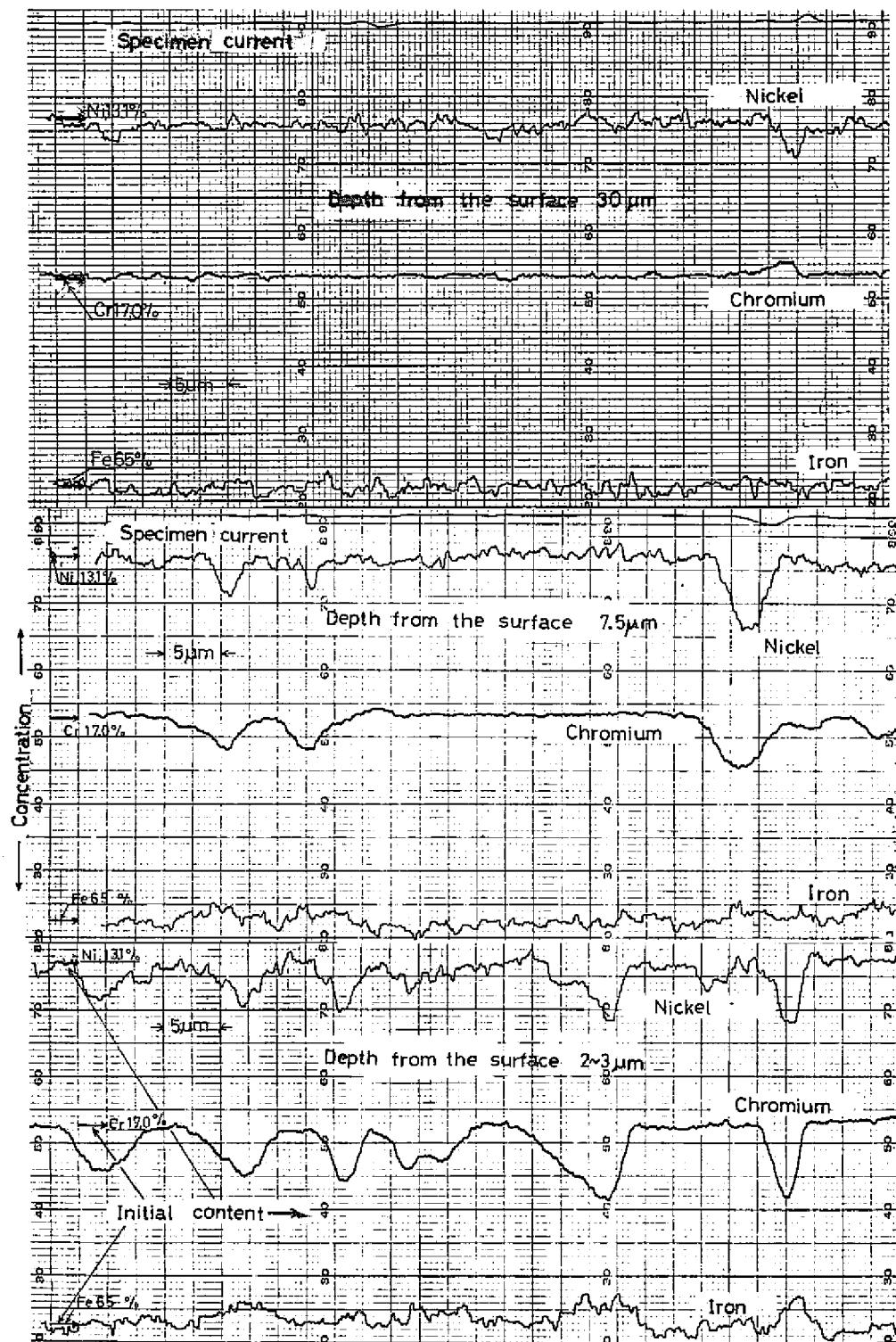


Fig. 13 Element depletion in the neighbour of sodium exposed surface of Type-316 stainless steel cladding tube specimen after 1000 hours in flowing sodium at 650°C (12 ppm O₂).

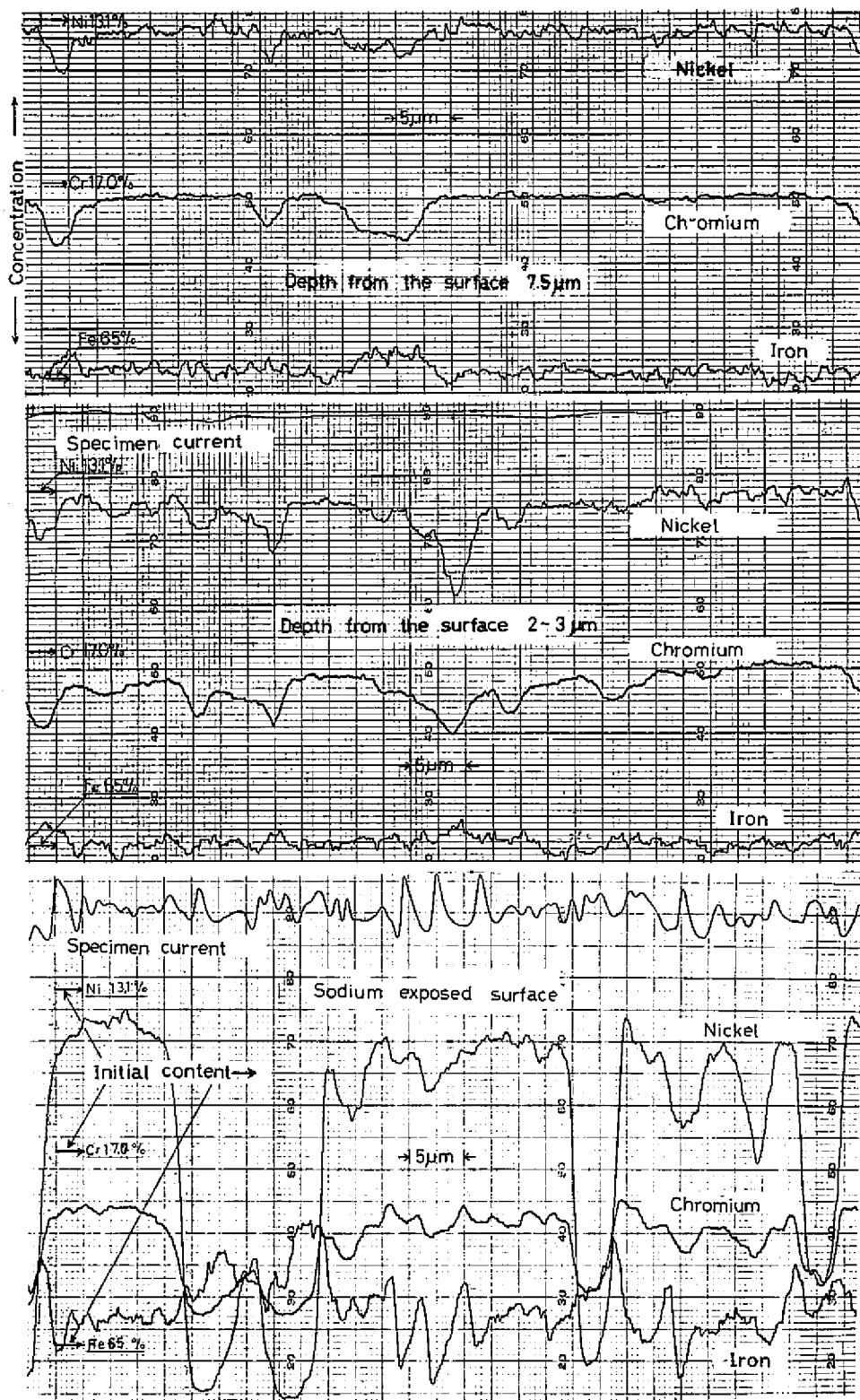


Fig. 14 Element depletion in the neighbour of sodium exposed surface of Type-316 stainless steel cladding tube specimen after 2000 hours in flowing sodium at 650°C (5 ppm O₂).

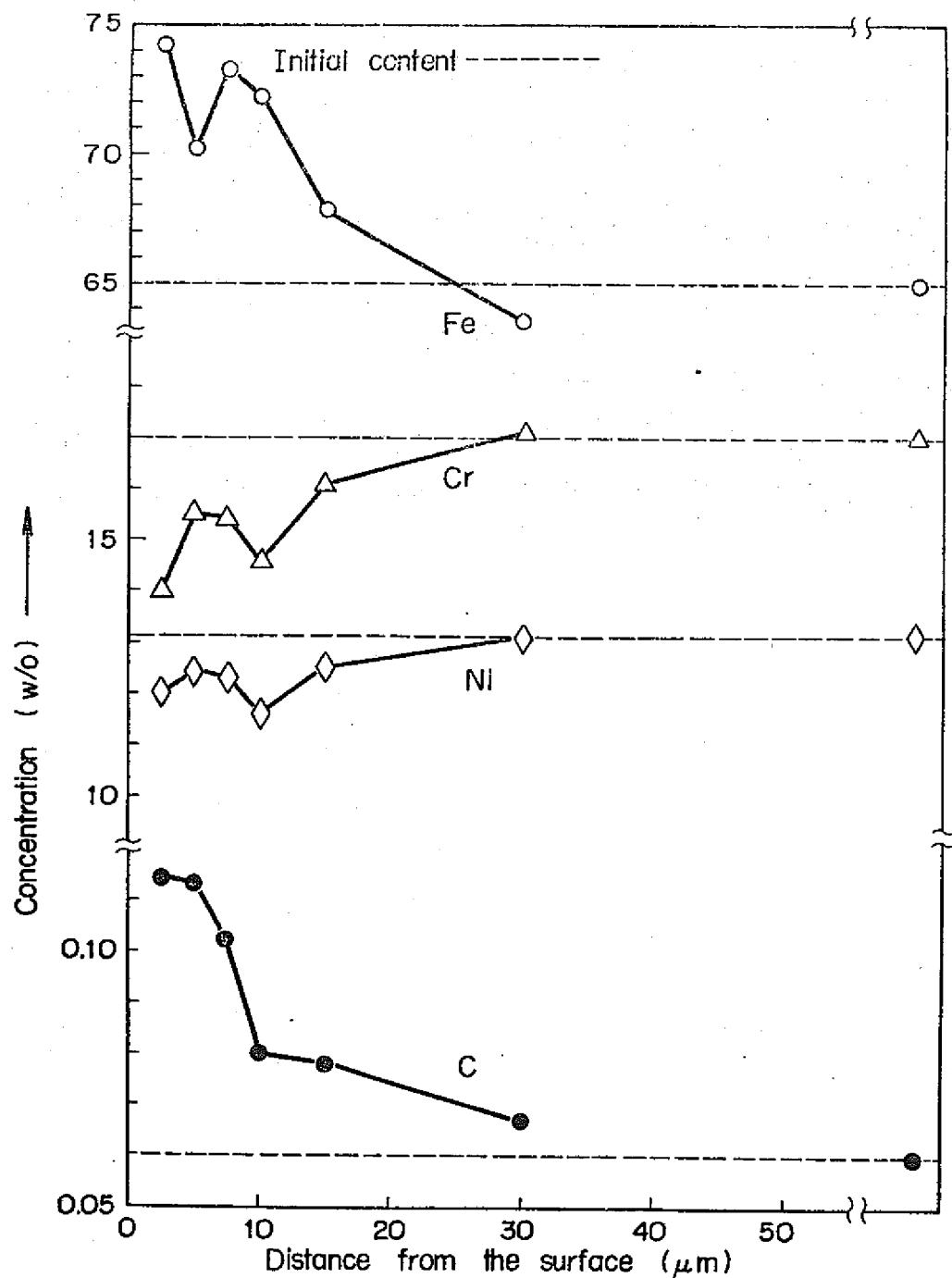


Fig.15. Element depletion in the neighbour of grain boundary (Fe, Ni, Cr) and in the matrix (C).
Type-316 stainless steel cladding tube specimen after 1000 hours in flowing sodium at 650°C (12 ppm O₂).

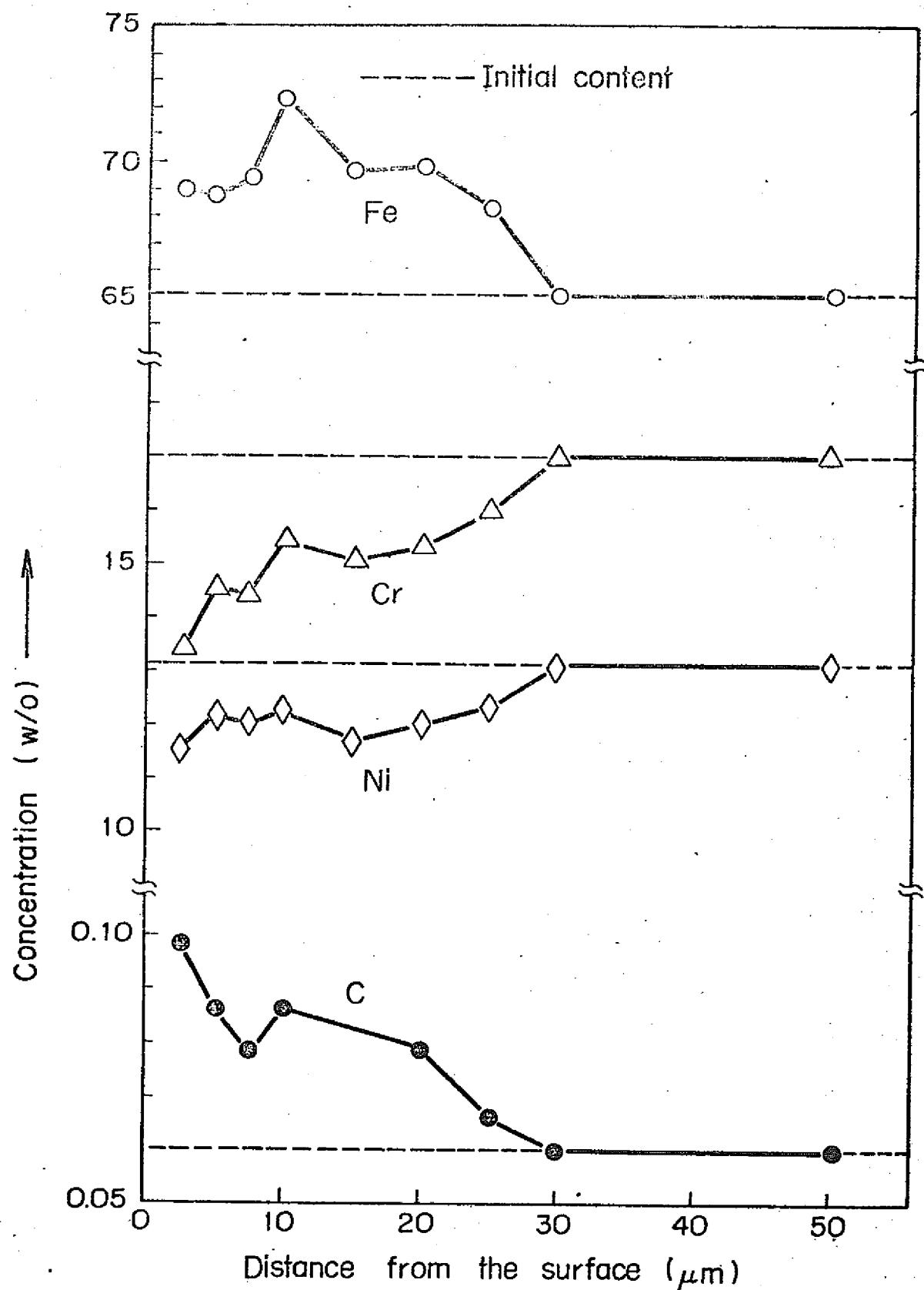


Fig.16. Element depletion in the neighbour of grain boundary (Fe, Ni, Cr) and in the matrix (C).
Type 316 cladding tube specimen after 2000 hours in flowing sodium at 650°C (5 ppm O_2).

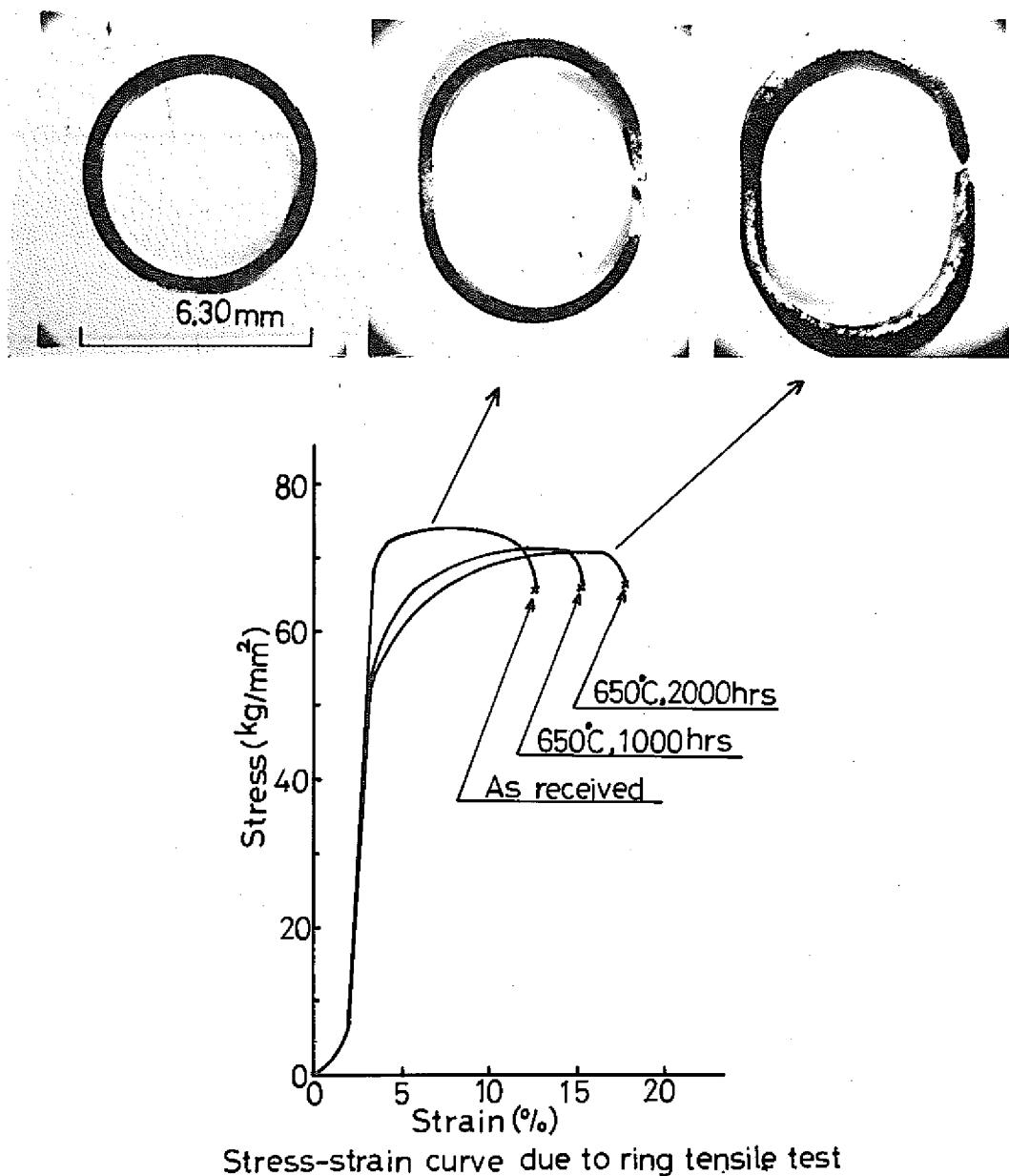


Fig. 17 Appearance of specimens after ring tensile test and stress-strain curve.

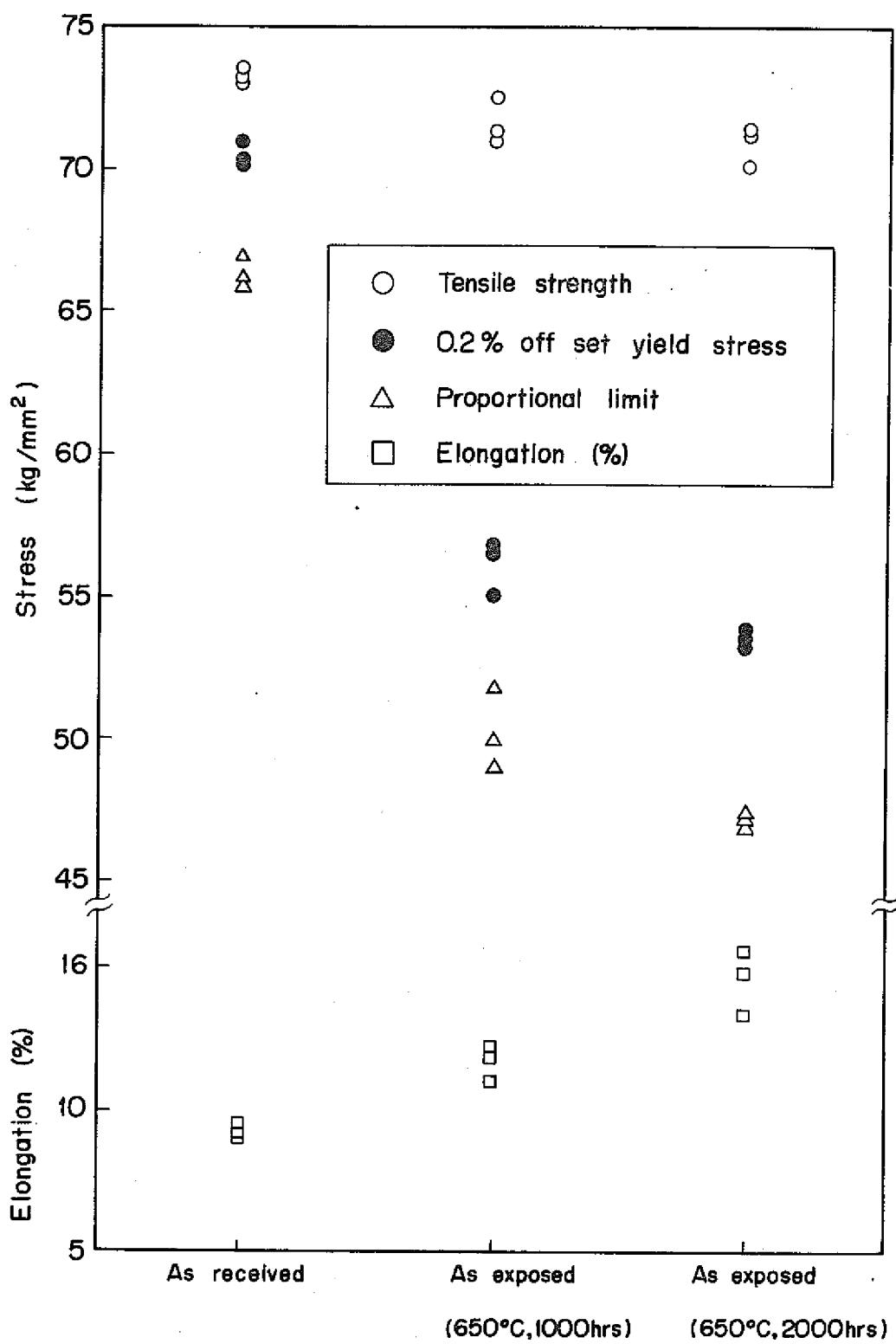


Fig.18. Change of mechanical properties due to ring tensile test of the stainless steel cladding tube specimen after exposure in 650°C sodium.

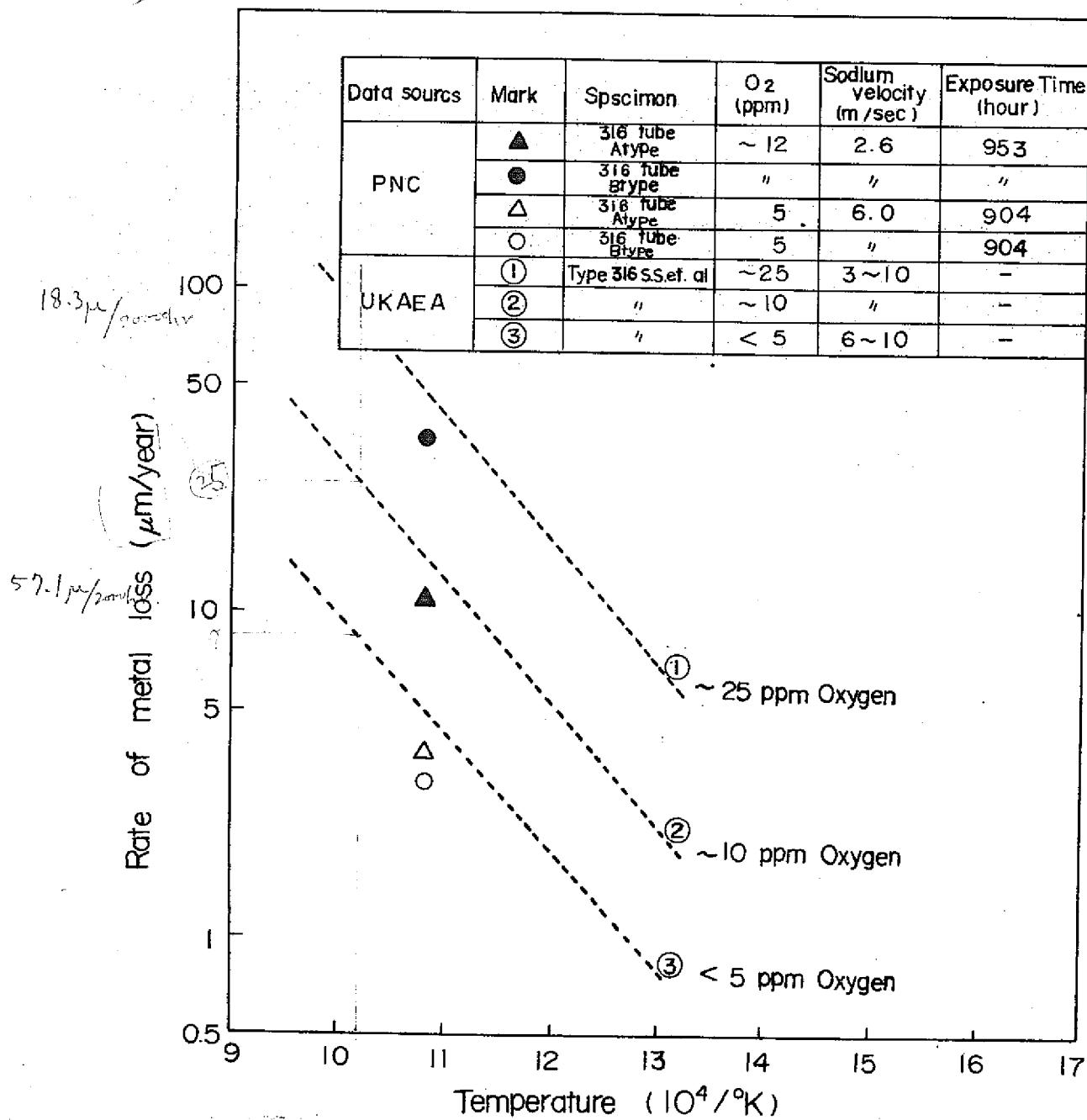
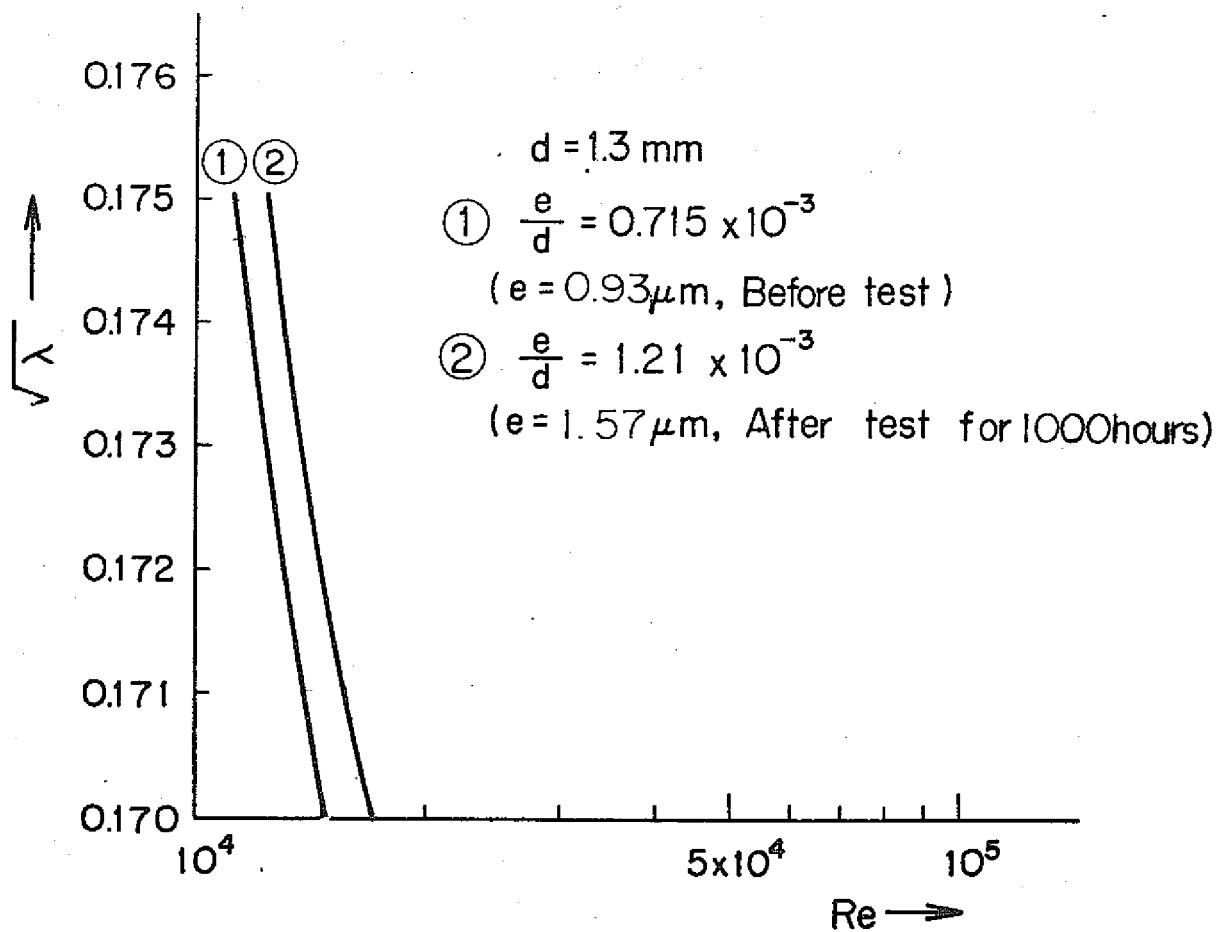
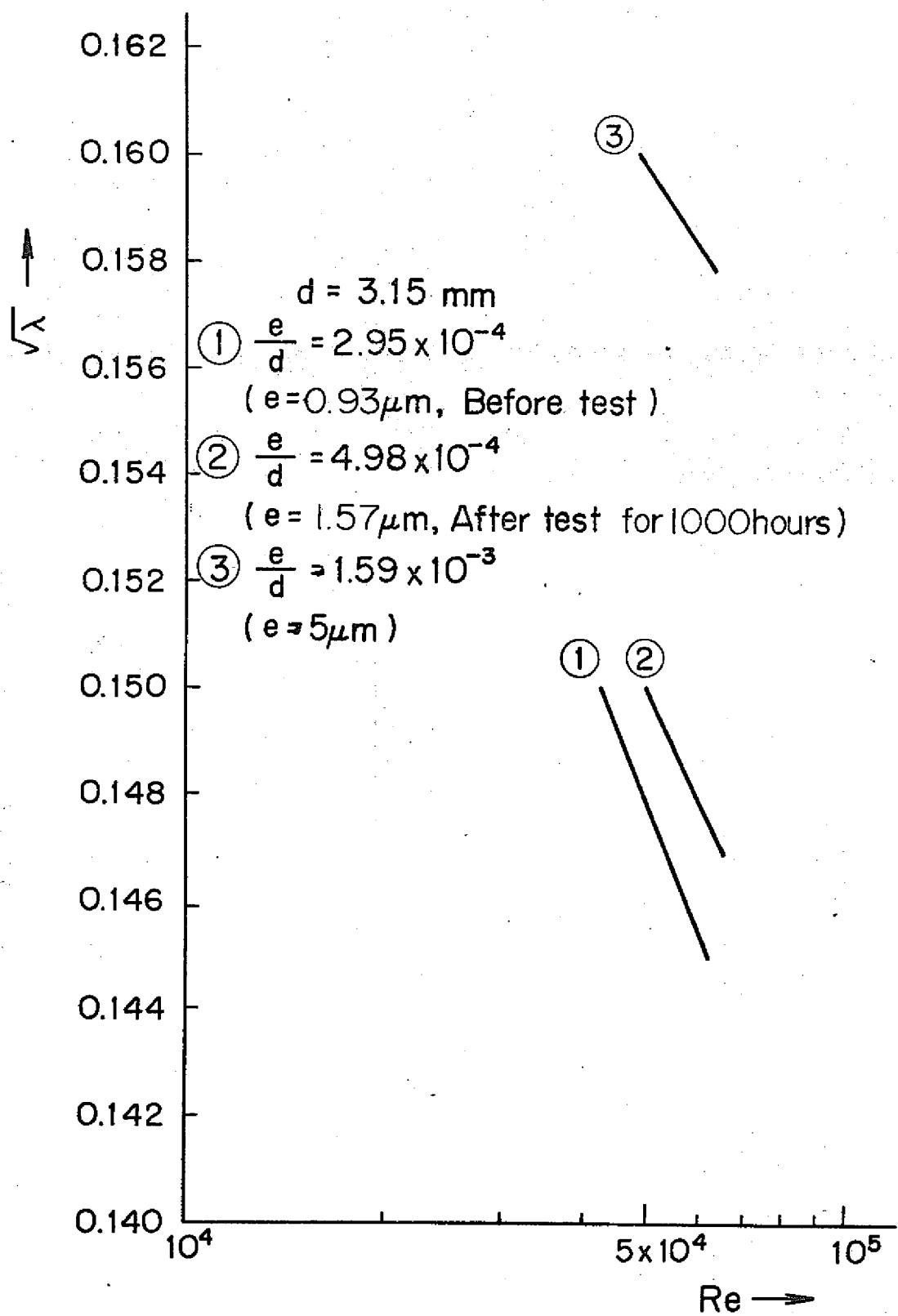


Fig.19. Metal-loss rate of Type-316 cladding tube specimen in 650°C sodium.

Fig. 20. Relation between Re and $\sqrt{\lambda}$ (in M-2 loop).

Fig. 21. Relation between Re and $\sqrt{\lambda}$ (in JOYO).

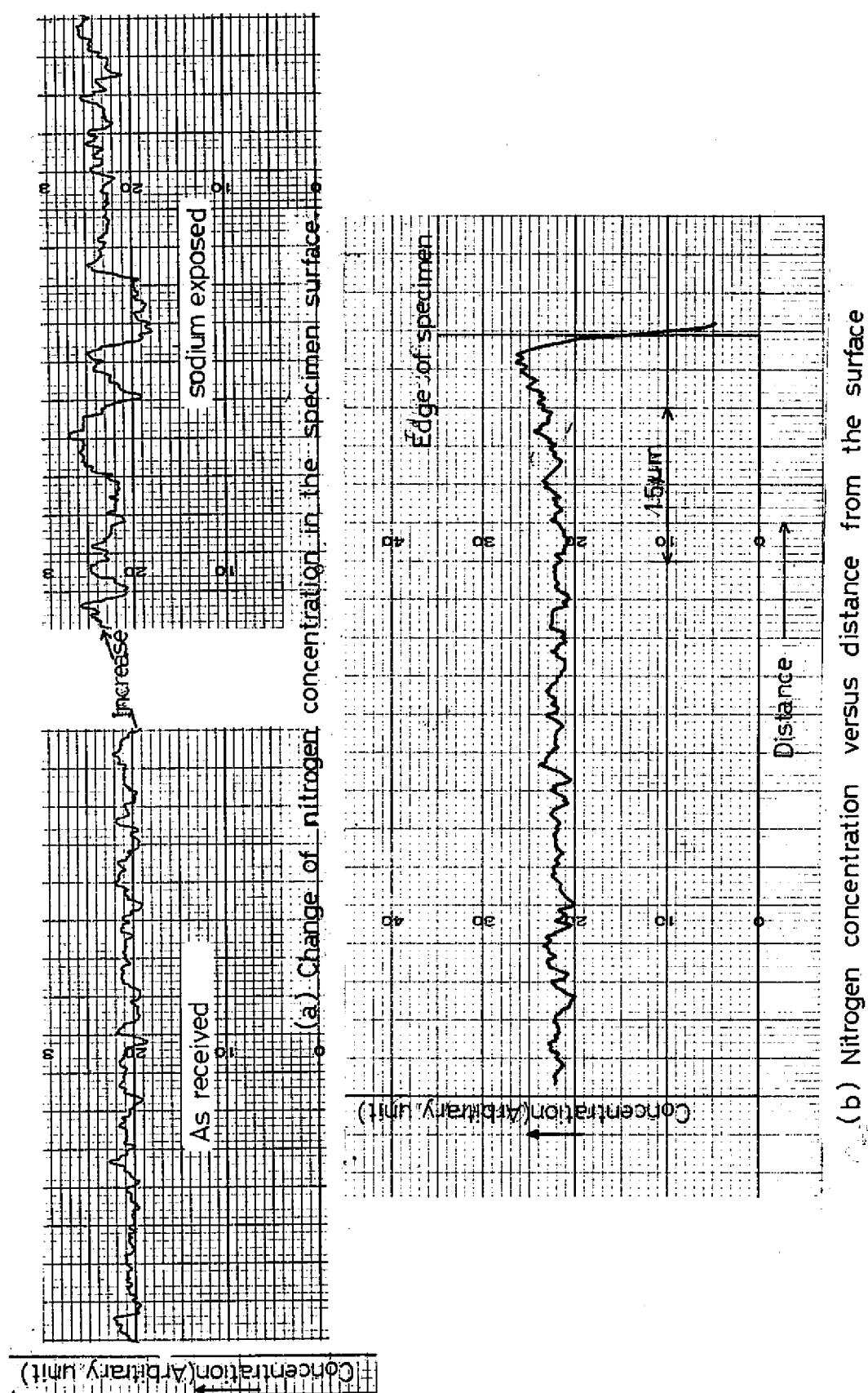


Fig. 22 X-ray microprobe analysis of nitrogen of Type-316 cladding tube specimen after 2000 hours in flowing sodium at 650°C (5 ppm O₂).

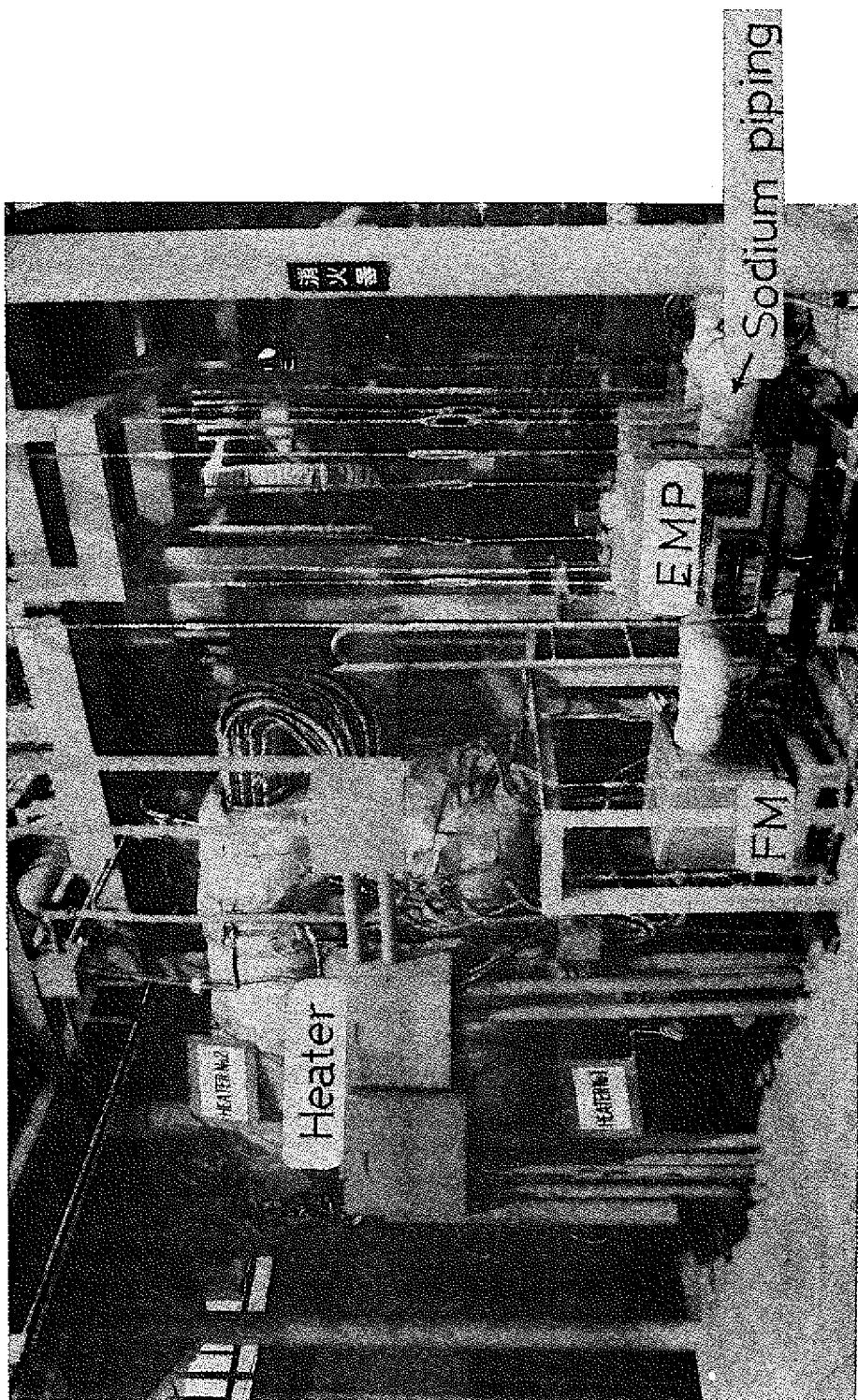


Photo-1. Appearance of M-11.

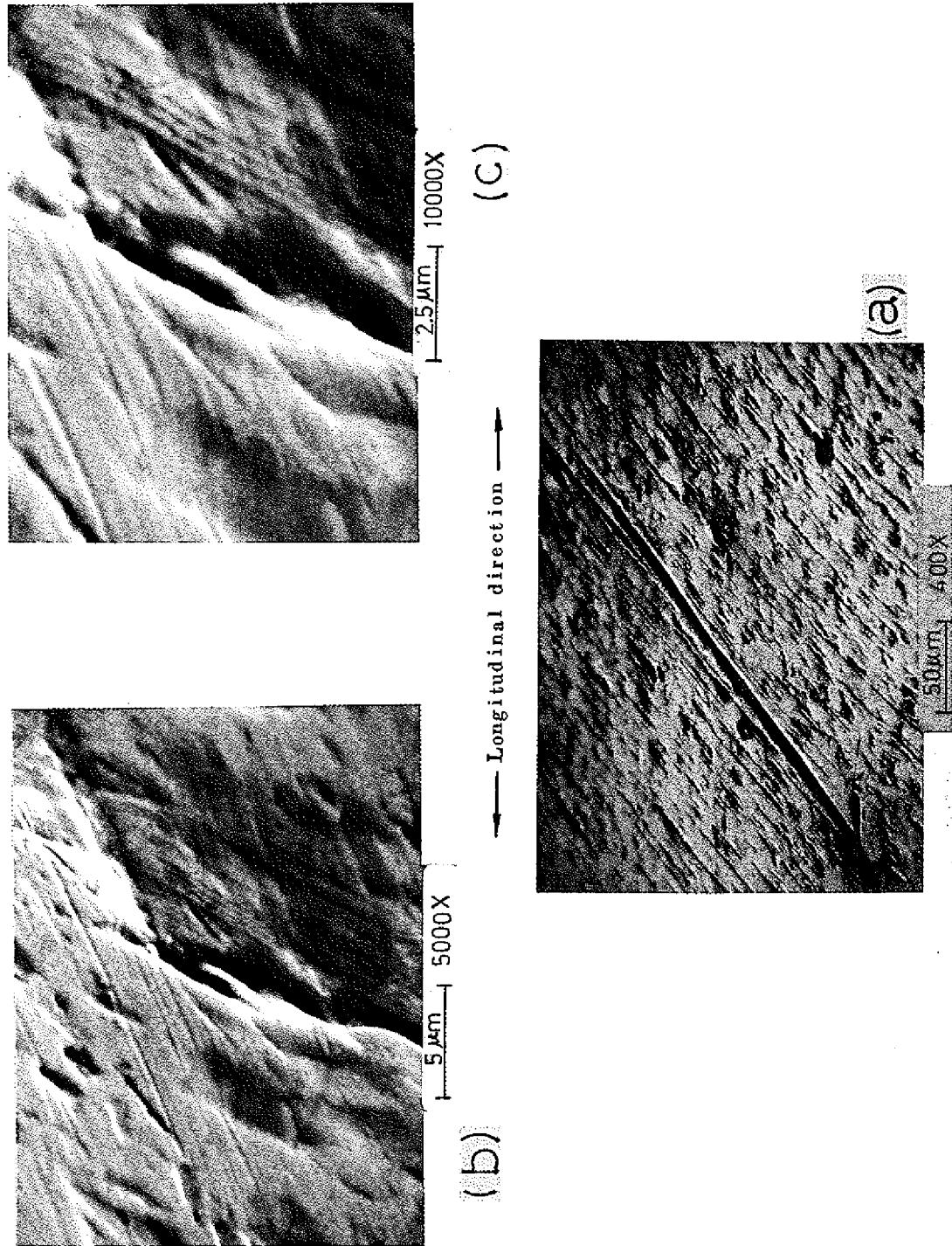


Photo-2. Scanning electron micrographs of Type 316 stainless steel cladding tube specimen before sodium exposure.

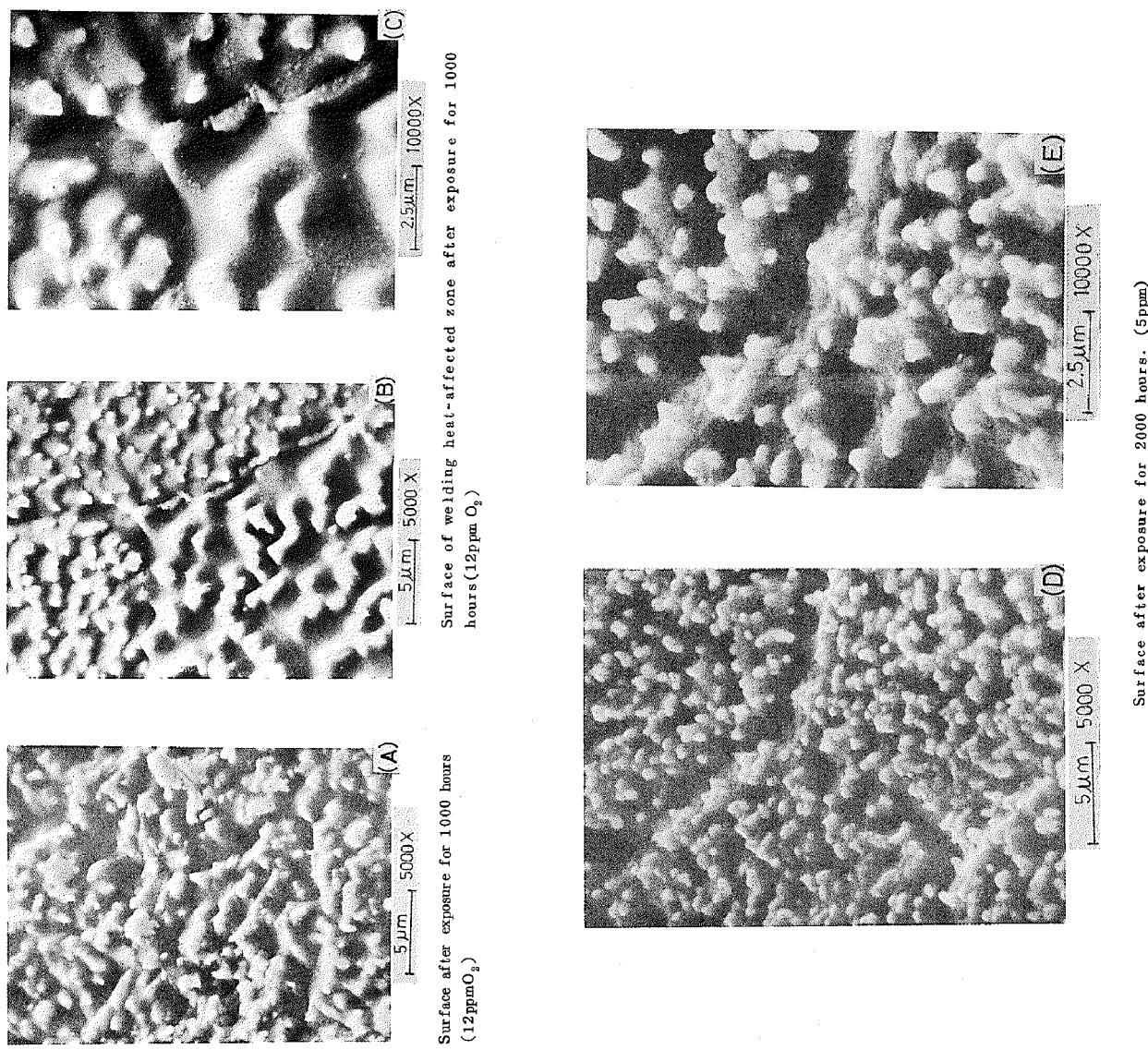


Photo-3. Scanning electron micrographs of Type 316 stainless steel cladding tube specimen surface after exposure in flowing sodium at 650°C.

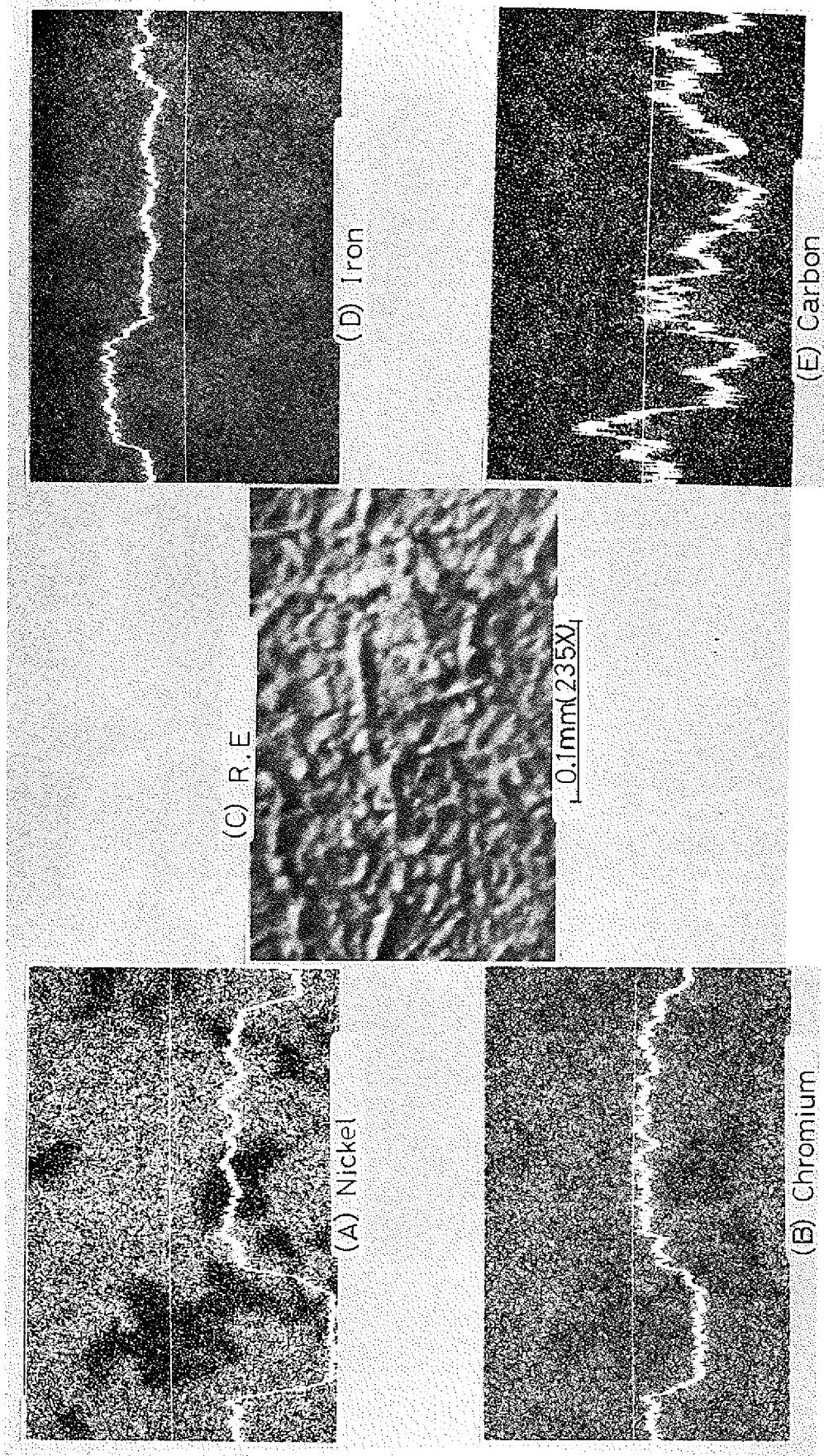


Photo-4. Xray micrographs of the specimen surface after exposure in following sodium at 650°C for 2000 hours.

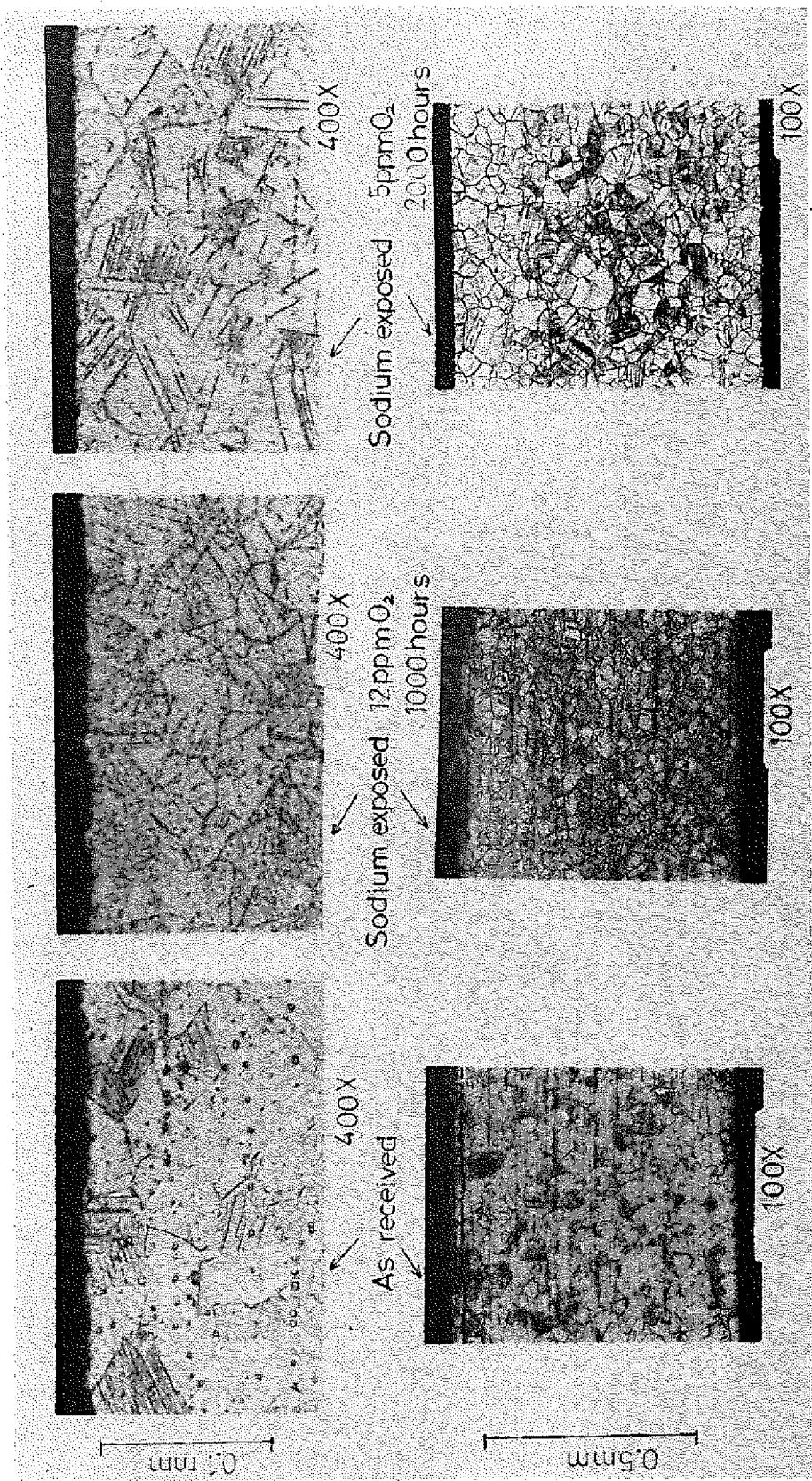
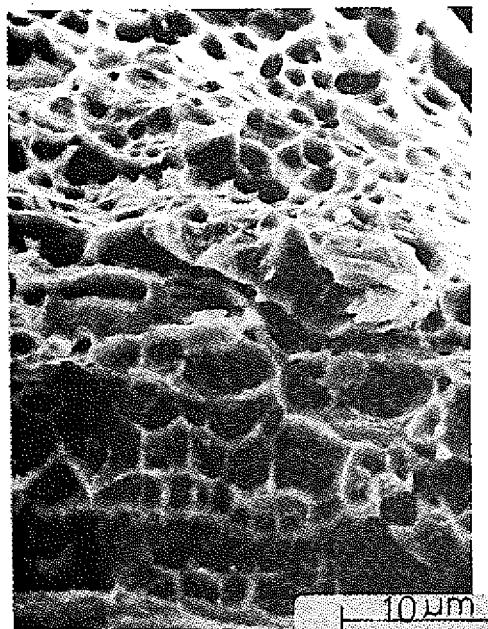
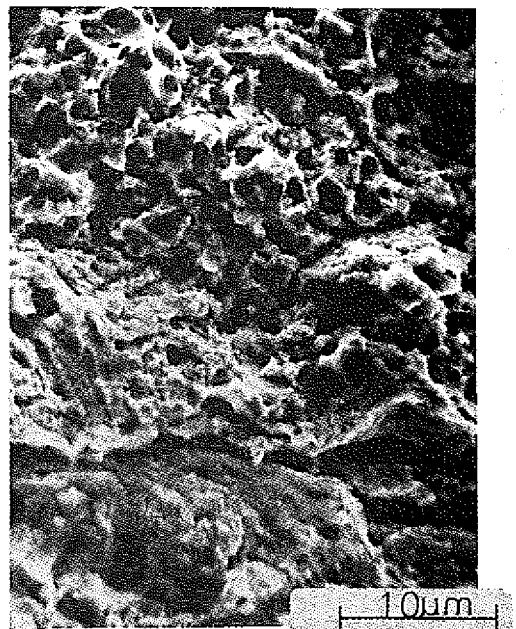


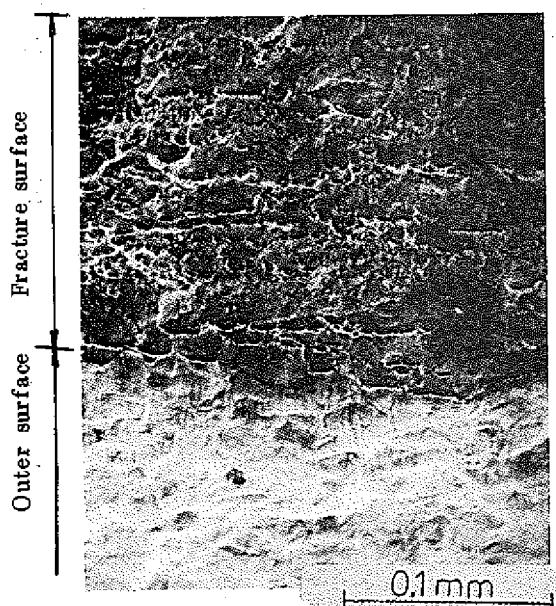
Photo-5. Photo-microstructure (Longitudinal section) of Type-316 stainless steel cladding tube specimen before and after sodium exposure.



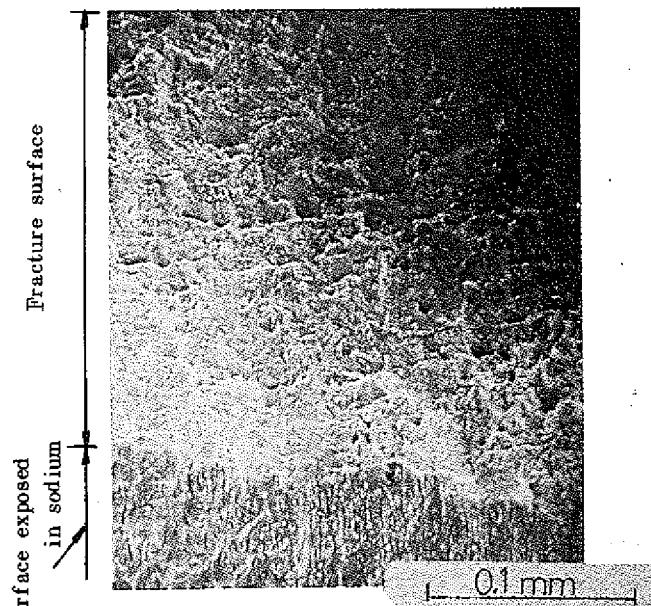
(A) Fractograph of the specimen as received. 3000 \times



(B) Fractograph of the specimen as exposed in sodium. 3000 \times
(1000 hr, 12 ppm O₂)



(C) Appearance of fracture surface of the specimen as received. 400 \times



(D) Appearance of fracture surface of the specimen as exposed in sodium. 400 \times (1000 hr, 12 ppm O₂)

Photo-6. Fractographs of Type-316 stainless steel cladding tube specimen after ring tensile test at room temperature.

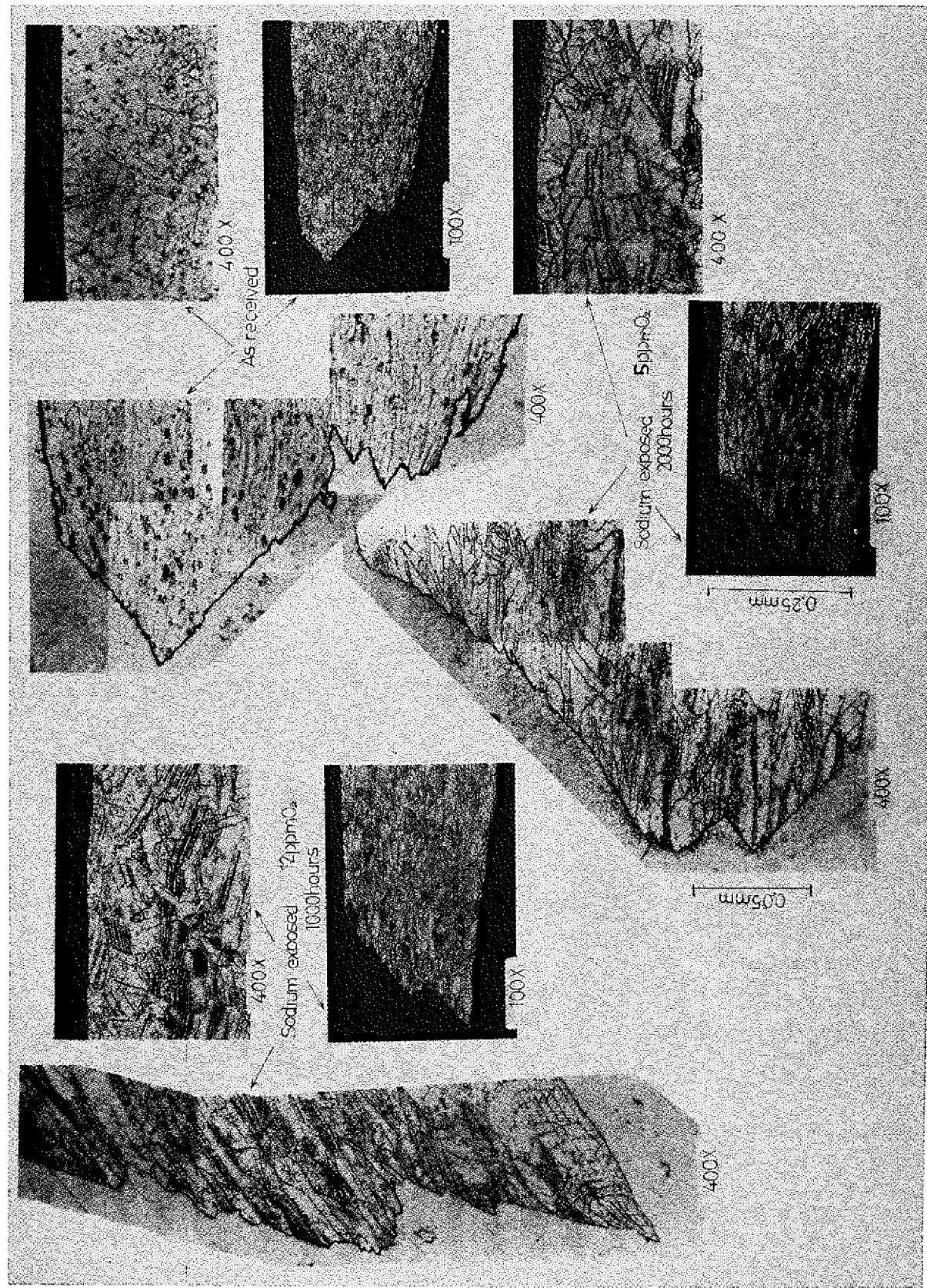
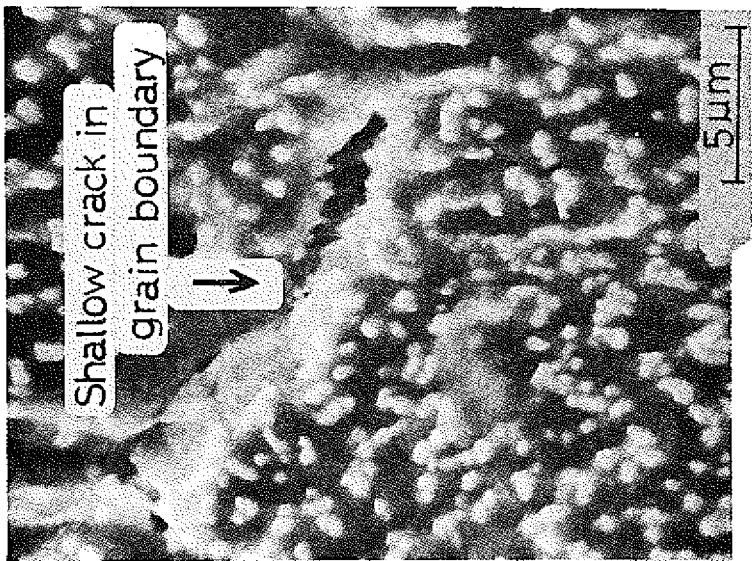
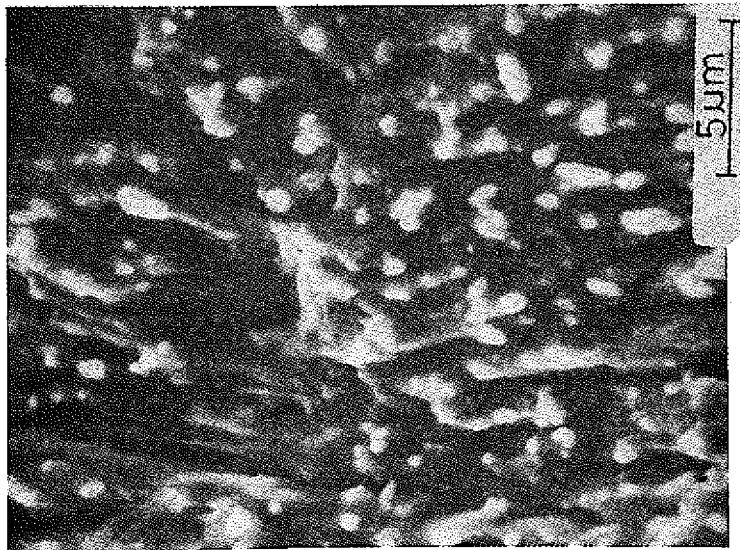


Photo-7. Photomicrographs of tensile-rupture specimens (Type-316 stainless steel).



← Direction of tension load →



(A) 100 hr, 12 ppm O₂, 5000 \times

(B) 2000 hr, 5 ppm O₂, 5000 \times

Photo-8. Scanning electron micrographs of the outer surface in the neighbour of fracture after ring tensile test of the specimen exposed in sodium.