

Fig. 1. Schematic drawing of apparatus for the rapid straining electrode test in high temperature and high pressure aqueous solution.

実験には Fig. 1 に示す高温高圧水中急速ひずみ電極装置を用いた。定電位に保持した試料細線に微小な引張りひずみを急速に与えるとすべり変形により表面皮膜が破壊される。その結果出現した新生面の溶解および皮膜の修復すなわち再不働態化の過程をアノード電流の経時変化を測定することにより電気化学的に解析した。得られた主な結果を以下に述べる。

(1)鉄は硫酸ナトリウム水溶液中にて、230°C 以上では高温ほど安定な皮膜を形成するために腐食速度が低下する。一方、約 100~190°C に不働態を全く示さない温度域が存在することが明らかとなった。

(2)硫酸ナトリウム水溶液中にて、ニッケルはある臨界電位より貴な電位域にて不働態が破壊され局部腐食を生じた。このことより硫酸イオンがニッケル基合金の不働態を破壊する有害イオンであることが分かった。このことは、硫化物系鋼中介在物あるいはイオン交換樹脂等よりの硫黄化合物の放出が、高ニッケル合金の局部腐食の原因となり得ることを示唆している。クロムの合金化により硫酸イオンによるこのような不働態破壊を抑制できる。さらに、ほう酸イオンは硫酸イオンのこのような作用を抑制することが分かった。硫酸イオンによる不働態破壊が生じる範囲を温度-電位-硫酸イオン濃度-クロム量領域図にて示した。これにより、硫酸イオンを含む環境にて、ニッケル基合金の不働態は特に 120~180°C 付近にて不安定で破壊されやすいことを示した。

(3)硫酸イオンを含まない、ほう酸緩衝溶液中にて鉄とニッケルの皮膜成長過程を解析した。鉄の場合、皮膜内の欠陥に含まれる液相中でのイオンの拡散およびその欠陥構造の時間的変化が再不働態化速度を決定している。一方、ニッケルの皮膜成長は新生面が数原子層の皮膜で被われるまでに相当する初期の二次元的成長とその

後の厚み方向への成長との二つの過程からなり、それぞれ対数則、放物線則に従う。皮膜中の欠陥構造により物質移動速度が決定される皮膜成長モデルを提案した。

(4)種々の濃度の Cr を含む Fe-Cr, Ni-Cr 合金のひずみ電極挙動の解析より、鉄基合金とニッケル基合金に対する Cr の合金化の効果が異なることが明らかとなった。すなわち、Fe-Cr 合金では Cr の合金化により再不働態化は急速となるが、Ni-Cr 合金では Cr の添加は再不働態化電流を大きくするのみで再不働態化を加速しない。オージェ電子分光法による皮膜組成分析の結果、Fe-Cr 合金では皮膜中に Cr が濃縮するが Ni-Cr 合金では Cr は濃縮しないことが明らかとなった。従つて、皮膜中へ Cr が濃縮するためには Fe の選択的溶解が必要であると考えられる。また、皮膜中への Cr の濃縮により再不働態化が急速になることが分かった。

(5)Cr 量を一定とし Fe と Ni 量の比を変えた Fe-Cr-Ni 3 元合金の再不働態化過程の解析の結果、フェライト合金はオーステナイト合金と比較して新生面の溶解速度は著しく大きくかつ再不働態化速度が遅いことが分かった。一方、オーステナイト合金は Fe と Ni の比が大きく異なつても再不働態化挙動の差は小さい。これら合金の初期溶解および再不働態化過程を合金組成の相違による表面欠陥の変化を考慮して考察した。

## ステンレス鋼の重照射損傷過程の研究

幸野 豊 (東京大学工学部)

### 1. 研究の目的

ステンレス鋼の重照射下でのスウェリングに関しては種々の照射手段により、主として合金元素の効果を中心に研究が行われている。さらに進んで実際の使用環境により近い条件のもとでのスウェリング挙動を把握・理解しようとする場合、材料に負荷される種々の応力状態や照射と熱的組織変化の同時進行等の新たな要因についても考慮する必要がある。このうち応力下での照射によつてスウェリング挙動がどのような影響をうけるかについては、これまでのところわずかな研究例しかなく、今後基礎データの蓄積が計られなければならない領域である。本研究では、スウェリングに及ぼす負荷応力の効果について知見を得ることを目的として、超高圧電子顕微鏡を用いた電子線照射と“その場観察”手法によつて、応力を負荷した状態でのスウェリング挙動を 304 ステンレス鋼を対象として調べた。

### 2. 実験方法

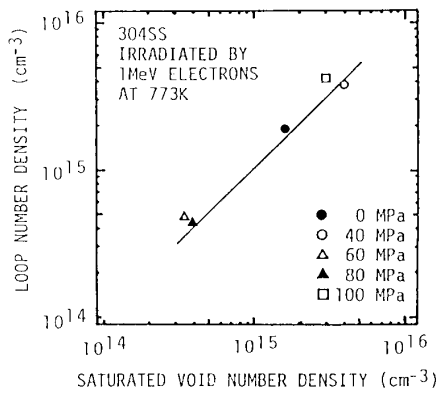


図 1 飽和キャビティー数密度と照射初期転位ループ数密度との関係

供試材としては 304 ステンレス鋼を用いた。素材を真空封入し溶体化処理した後、電解研磨により引張試験片形状に近い形に成形研磨し照射試料とした。電子線照射及び組織変化の“その場観察”は、JEM-1250 HVEM 及び引張加熱試料ステージを用い加速電圧 1000 kV、電子線束  $4.7 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{s}$ 、照射温度 773 K で行った。応力の評価は照射後試験片の被照射部断面積を光顕測定し負荷荷重をこれで除した値をもつて負荷応力とした。

### 3. 実験結果

負荷応力の直接的な効果ではないがキャビティー生成に関する新たな知見として、図 1 に示すように照射初期に形成される転位ループの数密度と飽和後のキャビティー数密度との間に良い相関のあることが見出された。この関係は、同じ材料を用いた他の、応力を負荷しない電子線照射実験でも見出されており、また転位ループ・キャビティー相互の位置的な対応も確認されている。この結果は生成されるキャビティーが、少なくとも溶体化処理された 304 ステンレス鋼の電子線照射の場合、照射初期の転位ループを媒体として起こっている可能性を示唆しているものと考えられた。

図 2 は、スウェリングの照射量依存性及び応力依存性についての結果である。スウェリングは、従来の他の電子線照射実験の場合と同様に、照射初期のスウェリングがほとんど現れない潜伏期間と、それに続いて照射量に対してスウェリングが直線的に増加する領域とからなりつつある。スウェリング潜伏期間の応力依存性は大きく、数 dpa から十数 dpa の範囲で変動する。その挙動は無負荷状態からいつたん減少し、60 MPa 前後で急激に増大した後、その後の応力増加で再び減少していくと

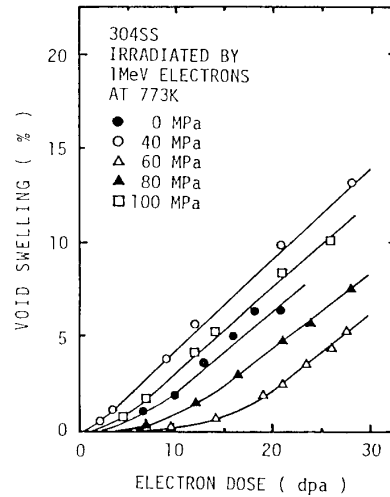


図 2 スウェリングの照射量依存性及び負荷応力依存性

いう複雑なものとなつた。一方、潜伏期間後のスウェリング速度（直線の傾き）については、応力レベルの違いによって顕著な差は存在していなかった。このことから、負荷応力はキャビティーの成長過程には大きな影響を及ぼさないものと考えられた。キャビティー数密度の照射量依存性及び応力依存性についてみると、数密度が飽和値に達するまでの照射量は、スウェリング潜伏期間の大きさと良く一致するものであることが各応力レベルで認められ、また飽和キャビティー数密度はスウェリング潜伏期間の応力依存性とは逆の応力依存性を示した。この飽和キャビティー数密度への負荷応力の影響は、キャビティー生成が転位ループを媒介として起こっている可能性を考えると、本質的には転位ループ形成過程への負荷応力の影響に起因しているものと考えられる。照射過程での転位密度の測定結果についてみると、照射量の増大にともない転位密度は、照射初期に生成した転位ループの成長及び他のループとのネットワークの形成により上昇し、対消滅等による減少とつりあつて飽和値に至る経過を示した。この場合、飽和転位密度は負荷応力による影響をほとんど受けていなかった。一方、転位密度が飽和値に達するまでの照射量は負荷応力による影響を大きく受けており、その照射量はスウェリングの潜伏期間と、またキャビティー数密度が飽和値に達するまでの照射量と良く対応するものとなつた。スウェリング潜伏期間の複雑な応力依存性は、照射下組織変化への負荷応力の影響の効果的な現れとして、転位密度の飽和過程に及ぼす負荷応力の影響を通じて理解されると考えられた。