



Title	使用済核燃料再処理装置用材料の耐食性に関する研究
Author(s)	梶村, 治彦
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3090007
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

使用済核燃料再処理装置用材料の 耐食性に関する研究

1992年3月

梶 村 治 彦

目 次

第1章 序 論	1
1.1 緒 言	1
1.2 使用済核燃料再処理環境	3
1.2.1 再処理工程	3
1.2.2 使用済核燃料溶解液中の化学物質の挙動	3
1.3 再処理装置用材料について	8
1.4 従来の研究	9
1.4.1 硝酸中におけるステンレス鋼の腐食の特徴と問題点	9
1.4.2 硝酸中におけるジルコニウムの耐食性と問題点	11
1.5 本研究の目的と概要	12
参考文献	13
第2章 硝酸中における酸化性イオンの生成機構とその腐食加速作用	18
2.1 緒 言	18
2.2 実験方法	18
2.2.1 供 試 材	18
2.2.2 腐食試験	19
2.2.3 Cr^{6+} 生成挙動調査	19
2.2.4 酸化還元電位の測定	20
2.2.5 Cr^{6+} の定量	20
2.3 実験結果	20
2.3.1 各種金属イオンのステンレス鋼の耐食性への影響	20
2.3.2 Cr^{6+} の生成	24
2.3.3 硝酸の酸化還元電位	28
2.4 考 察	29
2.4.1 硝酸溶液中でのステンレス鋼の腐食	29
2.4.2 Cr^{6+} の生成機構	32
2.4.3 ステンレス鋼の腐食に及ぼす各種酸化性イオン影響	35

2.5 結 言	3 7
参考文献	3 7
第3章 硝酸中におけるステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす材料因子の影響	3 9
3.1 結 言	3 9
3.2 実験方法	4 0
3.2.1 供 試 材	4 0
3.2.2 腐食試験	4 0
3.2.3 電気化学試験	4 0
3.2.4 皮膜及び析出物分析	4 1
3.3 実験結果	4 2
3.3.1 腐食試験	4 2
3.3.2 分極曲線及び腐食電位	5 0
3.3.3 定電位腐食試験	5 4
3.3.4 皮膜分析	5 4
3.4 考 察	5 6
3.4.1 腐食形態	5 6
3.4.2 C r 量の影響	5 7
3.4.3 C 及び N b の影響	6 0
3.4.4 P の影響	6 0
3.5 再処理装置用材料R-SUS310Nbの実機への適用	6 1
3.6 結 言	6 3
参考文献	6 4
第4章 硝酸中におけるステンレス鋼の加工フロー腐食機構とその対策	6 6
4.1 結 言	6 6
4.2 実験方法	6 6
4.2.1 実規模試験	6 6
4.2.2 加工フロー腐食の原因究明試験	6 8
4.3 実験結果	6 9

4.3.1	実規模試験	6 9
4.3.2	加工フロー腐食の原因究明試験	7 3
4.4	考 察	8 1
4.4.1	C r 負偏析部の腐食	8 1
4.4.2	C r 負偏析部の形成	8 2
4.4.3	加工フロー腐食機構	8 2
4.4.4	加工フロー腐食対策	8 4
4.5	結 言	8 4
	参考文献	8 5
第5章	高酸化性硝酸中における高耐食二相ステンレス鋼の開発	8 6
5.1	緒 言	8 6
5.2	オーステナイトステンレス鋼の耐食性	8 7
5.2.1	目 的	8 7
5.2.2	実験方法	8 7
5.2.3	実験結果	8 8
5.2.4	考 察	9 4
5.2.5	ま と め	9 5
5.3	二相ステンレス鋼の耐食性	9 6
5.3.1	目 的	9 6
5.3.2	実験方法	9 6
5.3.3	実験結果	9 8
5.3.4	考 察	1 0 5
5.3.5	ま と め	1 0 8
5.4	再処理装置用新二相ステンレス鋼の耐食性	1 0 9
5.5	結 言	1 1 2
	参考文献	1 1 2

第6章 硝酸中における純Zrの耐食性と耐SCC性Zr-Ti合金	114
6.1 緒 言	114
6.2 Zrの硝酸中における耐食性	115
6.2.1 目 的	115
6.2.2 実験方法	115
6.2.3 実験結果	117
6.2.4 考 察	127
6.2.5 ま と め	130
6.3 耐SCC性Zr合金の検討	131
6.3.1 目 的	131
6.3.2 実験方法	131
6.3.3 実験結果及び考察	132
6.3.4 ま と め	136
6.4 硝酸中における純ZrおよびZr-15Ti合金の歪電極挙動	137
6.4.1 目 的	137
6.4.2 実験方法	137
6.4.3 実験結果	138
6.4.4 考 察	142
6.4.5 ま と め	148
6.5 結 言	149
参考文献	149
第7章 総 括	151
本論文に関する発表論文	155
謝 辞	157

第 1 章 序 論

1.1 緒 言

近年 CO_2 による地球温暖化問題がクローズアップされ、 CO_2 を発生しない原子力発電がますます重要となろうとしている。原子力発電においては、図 1-1 に示す核燃料サイクルの完結が資源の有効利用の観点からも必要であり、かなめの使用済核燃料再処理技術の確立が重要な課題となっている¹⁾。

現在日本において稼働している再処理工場としては動力炉核燃料開発事業団の東海工場があるが、処理量も少なく日本で発生する軽水炉の使用済核燃料のほとんどをフランスやイギリスへ再処理委託をしているのが実状である^{2) 3)}。海外への再処理委託に関しては、処理後のプルトニウム (Pu) の輸送などで多くの問題もある。こうした事情から日本国内での再処理が必須となり、現在下北半島の六ヶ所村において日本初の商用再処理工場の建設が予定されている^{3) - 5)}。

日本における軽水炉使用済核燃料の再処理法としては、硝酸により燃料の溶解を行い、TBP (りん酸トリブチル) により抽出を行う湿式ピュレックス法を採用している^{4) 6)}。再処理の工程を図 1-2 に示す。機器材料の選定に当たっては、信頼性の点から使用環境が類似する分野における一般工業用材料の中から実績と使用経験により選定されることが多いが、再処理に関してはこれに加えて海外からの技術導入 (材料指定) という点も考慮する必要がある。再処理装置用材料としては、使用済核燃料を高温硝酸で溶解する関係上耐硝酸材料が選定されている。硝酸のような酸化性溶液中ではステンレス鋼が高耐食性を示すことはよく知られている。これは表面に安定な不働態皮膜を形成するためである。このためステンレス鋼は、従来硝酸製造プロセスあるいは硝酸を取り扱う工業装置材料として汎用されてきた^{7) 8)}。動力炉核燃料開発事業団の再処理工場はフランスからの技術導入で建設され、機器、配管を構成する主たる材料として SUS 304 L を中心にオーステナイトステンレス鋼が採用され、特に腐食環境が厳しい箇所では高 Cr Ni 系のステンレス (25Cr-20Ni) 鋼が用いられている⁹⁾。また、海外からの技術導入ということもあり当初材料も外国製であったが、再処理装置において何度か腐食による放射能漏れが発生した^{9) 10)}。一方、建設予定の商用再処理工場も海外からの技術導入で進められており、腐食環境の最も厳しい部位ではステンレス鋼に代わりジルコニウム (Zr) の使用が予定されている⁵⁾。

再処理工場では高レベルの放射能を有する使用済核燃料を扱うため、腐食事故は絶対に防止し

なければならない。このため、現在の再処理工場においては腐食環境にさらされる機器の耐食信頼性の向上、さらに建設予定の商用再処理工場においては使用予定材料の耐食性の確認と最適材料の選定が必要であり、再処理環境を考慮した溶液中における金属材料の腐食挙動を検討することが重要である。

本研究においては、使用済核燃料再処理装置用材料として硝酸溶液中で用いられるステンレス鋼及びZrの再処理環境中での腐食挙動を検討し、それぞれの腐食問題を解決する材料を開発することを目的としている。

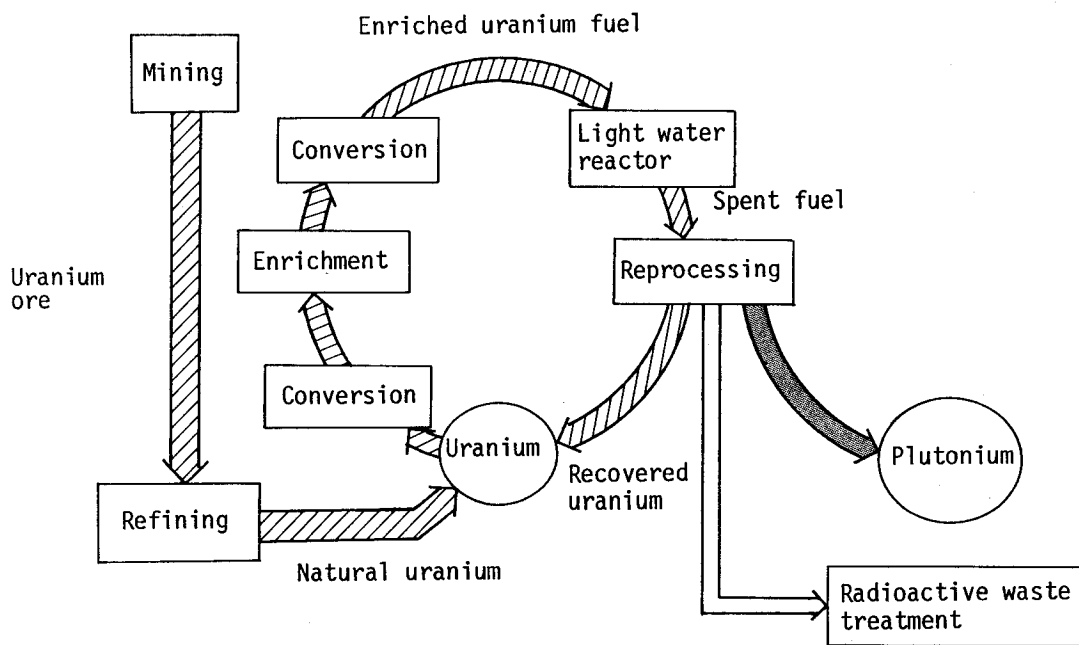


図1-1. 軽水炉核燃料サイクル

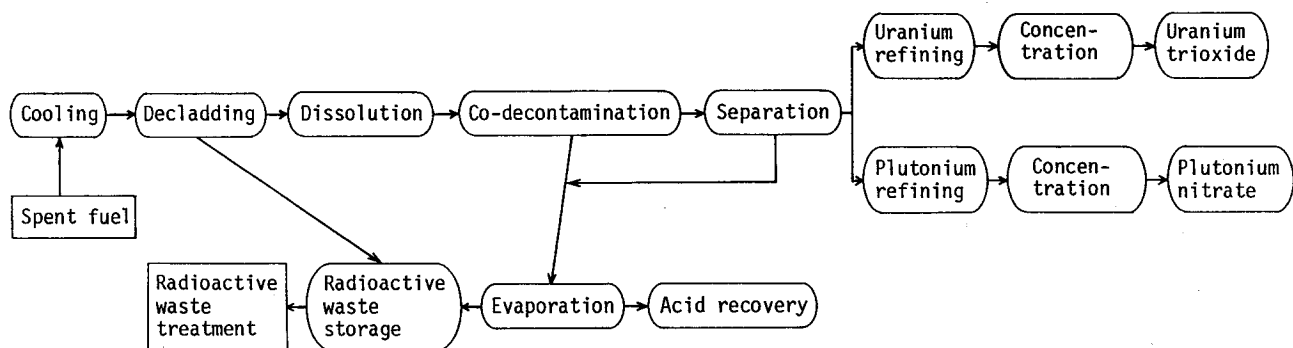


図1-2. 使用済核燃料再処理工程（ピュレックス法）

1.2 使用済核燃料再処理環境

1.2.1 再処理工程

使用済核燃料は図1-2に示すような工程に従って再処理される。この場合硝酸濃度が高く過去に日本において腐食事例がある工程は溶解工程，酸回収工程，プルトニウム濃縮工程である。これらの工程における溶液環境条件を表1-1に示す。いずれも沸騰高濃度硝酸を用いるが，再処理の特徴として使用済核燃料が溶解するため多量のU，Puや核分裂生成物（FP）などが含まれることである。

溶解槽にはバッチ式と連続式のものがある。現在運転中の動力炉核燃料事業団の東海再処理工場の場合はバッチ式であり¹¹⁾，下北半島に予定されている商用再処理工場では連続式である（仏のUP3と同型）^{12) 13)}。

表1-1. 再処理プロセスの溶液環境条件（抜粋）⁶⁾

Facility		Operating conditions				Remarks
		HNO ₃ concentration	Temperature	Dissolution process	Others	
Dissolver		2~12N (Normal pressure)	105~120°C (< 200°C) (Boiling point)	Batch (31h/48h/batch) Continuous [UP3 type (France)]	(Boiling, Condensation) O ₂ blow NO _x evolution (NO _x : 0.6mol % I ₂ : 0.0003mol %)	U: < 400g/l Pu: < 30g/l FP: < 0.16g/l nonsoluble residue
Acid recovery	Evaporator	7~8N (Normal pressure) 9~9.5N (Decompression)	105~125°C (< 180°C) 70~80°C (~ 105°C)	Continuous	(Boiling, Condensation) NO _x evolution	U: ~ 0.9g/l Pu: ~ 0.01g/l Ru: ~ 11ppm
	Distillator	7~12N (Normal pressure) (Decompression)	105~125°C (< 180°C) 70~80°C (< 120°C)	Continuous	—	Ru: ~ 0.4ppm
Pu evaporator		3~7N	110°C (~ 135°C)	Continuous	(Boiling, Condensation)	Pu: 50~250g/l U: ~ 0.2g/l

1.2.2 使用済核燃料溶解液中の化学種の挙動

使用済核燃料の組成はその燃焼度によって変化する。表1-2に初期の²³⁵U濃度4.5%，燃焼度45000MWD/T，比出力3825MW/T，冷却期間4年の使用済核燃料の組成のORIGENコードによる計算結果および硝酸中で考えられる酸化還元系を示す。使用済核燃料の主成分はUO₂が96%（内²³⁵Uが約1%），Uから転換したPuO₂が1%，残りがアクチノイド及びFPである。これらの元素が硝酸中に溶解したとき，ステンレス鋼の腐食を加速するのは酸化還元電位の高い元素である¹⁴⁾。再処理溶解液中の代表的な化学種及び腐食上問題となる元素について硝酸中での挙動を調査した。

表1-2 使用済燃料中に含まれる化学種 (g/TU)

Initial enrichment (%)		4.5	Redox system	Redox potential E ₀ (V, SHE)
Burnup (MWD/T)		45,000		
Specific output (MW/T)		38.25		
Cooling time (year)		4		
Elements				
Actinides	U	9.420×10^5	U^{4+}/UO_2^{2+}	0.333
	Np	6.774×10^2	NpO_2^+/NpO_2^{2+}	1.149
	Pu	1.038×10^4	Pu^{4+}/PuO_2^{2+}	1.042
	Am	4.547×10^2	Am^{3+}/AmO_2^+	1.721
	Cm	4.051×10^1	—	—
	Sum.	(9.536×10^5)		
Fission Products	Se	7.731×10^1	—	—
	Br	2.936×10^1	—	—
	Kr	5.052×10^2	Gas	—
	Rb	4.838×10^2	Rb/Rb^+	-2.925
	Sr	1.164×10^3	Sr/Sr^{2+}	-2.888
	Y	5.380×10^2	Y/Y^{3+}	-2.372
	Zr	4.920×10^3	Zr/Zr^{4+}	-1.539
	Nb	3.541×10^{-3}	—	—
	Mo	4.557×10^3	Mo^{3+}/MoO_2	0.311
	Tc	1.015×10^3	TcO_3/TcO_4^-	0.700
	Ru	2.976×10^3	Ru^{2+}/Ru_2O_3	1.304
	Rh	5.675×10^2	Rh^{2+}/Rh^{3+}	1.198
	Pd	1.821×10^3	Pd/Pd^{2+}	0.987
	Ag	9.243×10^1	—	—
	Cd	1.467×10^2	Cd/Cd^{2+}	-0.403
	Sn	1.150×10^2	Sn^{2+}/Sn^{4+}	0.151
	Sb	2.916×10^1	—	—
	Te	6.406×10^2	Te^{4+}/H_2TeO_4	0.813
	I	3.070×10^2	I_2/IO_3^-	1.195
	Xe	7.164×10^3	Gas	—
	Cs	3.499×10^3	Cs/Cs^+	-2.923
	Ba	2.193×10^3	Ba/Ba^{2+}	-2.905
	La	1.663×10^3	La/La^{3+}	-2.522
	Ce	3.429×10^3	$Ce^{3+}/Ce(OH)^{3+}$	1.715
	⋮	⋮	⋮	⋮

(1) HNO_3

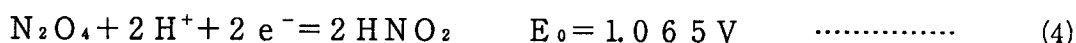
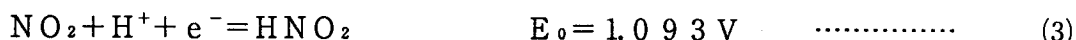
硝酸は核燃料を溶解するのに用いられる溶媒である。硝酸の酸化還元電位は次式によるものである¹⁵⁾。



$$E = E_0 + (RT/2F) \ln \{ [\text{H}^+]^3 [\text{NO}_3^-] / [\text{HNO}_2] \} \quad \text{.....} \quad (2)$$

$$E_0 = 0.934 \text{ V (SHE)}$$

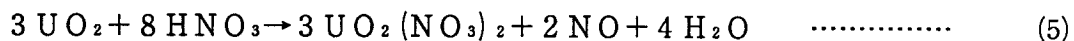
さらに硝酸の濃度が高くなると次式の反応も関与するようになる。



以下に述べる溶解イオンの電位 $E(\text{M}^{(m+n)+} / \text{M}^{m+}) = E_0 + (RT/nF) \ln \{ [\text{M}^{(m+n)+} / [\text{M}^{m+}] \}$ が硝酸の電位より高い場合にステンレス鋼の腐食加速の原因となる¹³⁾。

(2) U

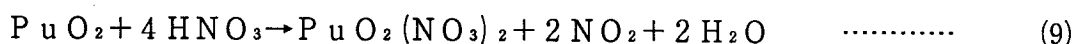
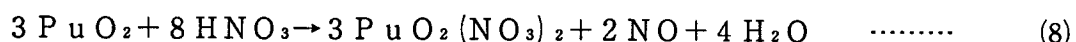
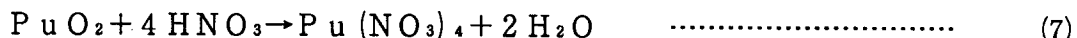
核燃料を硝酸で溶解する反応は次式で表される^{15) - 18)}。



通常この反応はいずれも同時に起こるが、硝酸濃度が10N以下では(5)式の反応が、そして酸濃度が10N以上と高い場合には(6)式の反応が支配的となる。このようにUは硝酸中では6価のウラニル ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) として溶解する。しかも $\text{UO}_2^{2+} / \text{U}^{4+}$ の酸化還元電位は0.333 V (SHE) と低く、装置材料の腐食に対しては影響を及ぼさないと思われる。

(3) Pu

Puの溶解反応は次式で表される^{15) 16) 18)}。



酸化物燃料中の PuO_2 はほとんどが(7)式に従って溶解し4価となり、一部(8)式、(9)式に従って6価となる。しかし、硝酸濃度や温度が高くなると Pu^{6+} が安定となる¹⁹⁾。腐食の増大に関与する可能性がある酸化還元系は $\text{Pu}^{4+} / \text{PuO}_2^{2+}$ ($E_0 = 1.042 \text{ V (SHE)}$) である。

(4) Np

Npは硝酸溶液中では5価が安定と考えられる¹⁵⁾。しかも、その酸化還元電位は $\text{NpO}_2^+ / \text{NpO}_2^{2+}$ ($E_0 = 1.149 \text{ V (SHE)}$)であり、硝酸より若干高い程度であり、Puと同様に硝酸濃度や温度が高くなると Np^{6+} が安定となると考えられる。

(5) Am

Amが関与する酸化還元電位は $\text{Am}^{4+} / \text{AmO}_2^+$ ($E_0 = 1.261 \text{ V (SHE)}$)、 $\text{Am}^{3+} / \text{AmO}_2^+$ ($E_0 = 1.721 \text{ V (SHE)}$)であり、硝酸の酸化還元電位よりも高電位にあり腐食の加速因子として働くことが考えられる。

(6) Ru

Ruは貴金属元素であるが高温高濃度硝酸中では HNO_3 の酸化力が強く溶解する¹⁵⁾。しかし、使用済核燃料中のRuは酸化Ruとして溶解度以上に存在し不溶解残渣として残る^{20) 21)}。不溶解残渣として残るRuの量は燃焼度によって異なるが約20～25%である²⁰⁾。一方、溶解したRuの溶液中の存在状態は明かではないが、3価のルテニウムニトロシル (RuNO^{3+})の種々のニトラト、ニトロ及びニトラトニトロ錯体として存在しているとされている^{22) - 24)}。

Ruでは $\text{Ru}^{2+} / \text{Ru}_2\text{O}_3$ ($E_0 = 1.304 \text{ V (SHE)}$)が腐食上問題と考えられる。

(7) Rh

Rhも核燃料の溶解過程では不溶解残渣として多く存在するものであり、溶解液中でのイオンの存在状態は明かではない。電位-pH図からは Rh^{2+} 、 Rh^{3+} が考えられる¹⁵⁾。

(8) Pd

Pdは硝酸溶液中で溶解する^{17) 25)}が、その溶解量は少なく大部分は不溶解残渣として残る。

(9) I

よう素については、硝酸溶液中では HIO_3 ($\text{I}_2 / \text{HIO}_3$: $E_0 = 1.169 \text{ V (SHE)}$)として存在する¹⁶⁾。しかし、含まれるよう素のうち約1%が被覆管の脱被覆の際に揮発し、溶解工程においても相当量のよう素が揮発するといわれている¹⁶⁾。Hot Cell試験では、

NO_xにより約98%のよう素が除去され、全体としては1%以下のよう素しか溶液中に存在しないだろうと報告されている²⁶⁾。このため、よう素による腐食への影響はないと考えられる。

(10) Ce

Ceはほとんど溶解し、イオンとして存在する。再処理溶解液中での存在形態は明かではないが酸化還元系として重要なのはCe³⁺/Ce(OH)³⁺系であり、その電位は1.715V (SHE)と高く、溶液の電位を上げる可能性がある。ただし、その酸化還元電位が硝酸の電位に比べ非常に高いので一旦還元されると硝酸によって再酸化されることはないと考えられる。また、連続溶解槽においては燃料の溶解により常にNO_xの発生が起こっていると考えられるので、溶解槽においてはかなりのCe⁴⁺はNO_xにより還元されCe³⁺になると思われ、さらに放射線によってもCe³⁺への還元が促進される²⁷⁾。しかし、Ce⁴⁺として存在する場合には腐食上問題となる。

(11) まとめ

再処理の工程においては酸化性の高いイオンが核燃料より溶出し、硝酸の酸化性を高めることが明かとなった。

実験室的な腐食試験においては放射性核種は容易に用いることはできないので、放射能を持たないイオンによってこうした酸化性の高い元素の影響を検討する必要がある。ステンレス鋼の酸化性イオンを含む硝酸中での腐食挙動は腐食電位により整理されると報告され¹⁴⁾、酸化還元電位の似たイオンでの代替が可能と思われる。表1-3に使用済核燃料を硝酸で溶解した場合にステンレス鋼の腐食を加速すると考えられる元素及び代替イオンを示す。これらの元素の内、特に考慮しなければならないのは、Ce, Am, Ru, Pu, Npであり、Rh, Pdは不溶解残渣として大部分残る。このため、代替イオン種としてはCe⁴⁺, Ru³⁺ (またはCr⁶⁺) およびV⁵⁺を用いることが適当であると思われる。

さらに、再処理の高腐食性の工程においてはステンレス鋼から溶出した金属イオン (Cr⁶⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Ni²⁺) の影響も検討する必要がある。

表 1-3. 溶解液中で酸化還元電位の高い元素及び代替元素

Elements in the solution		Substitution elements	
Elements	Potential E_0 (V)	Ions	Potential E_0 (V)
Ce	$Ce^{3+}/Ce(OH)^{3+}$ (1.715)	Ce^{4+}	$Ce^{3+}/Ce(OH)^{3+}$ (1.715)
Am	Am^{3+}/AmO_2^+ (1.721)	Ce^{4+}	$Ce^{3+}/Ce(OH)^{3+}$ (1.715)
Ru	Ru^{2+}/Ru_2O_3 (1.304)	Ru^{3+} or Cr^{6+}	Ru^{2+}/Ru_2O_3 (1.304) Cr^{3+}/Cr^{6+} (1.350)
Pu	Pu^{4+}/PuO_2^{2+} (1.042)	V^{5+}	VO^{2+}/VO_2^+ (1.004)
Np	NpO_2^+/NpO_2^{2+} (1.149)	V^{5+}	VO^{2+}/VO_2^+ (1.004)
Rh	Rh^{2+}/Rh^{3+} (1.198)	Rh^{3+}	Rh^{2+}/Rh^{3+} (1.198)
Pd	Pd^{2+}/PdO_2 (1.194)	Pd^{2+}	Pd^{2+}/PdO_2 (1.194)

1.3 再処理装置用材料について

表 1-4 に動力炉核燃料開発事業団東海工場における主要機器およびその材質を示す。表中 URANUS 65 はフランス CRUSOT-LOIRE 社製，CRONIFER 2520Nb は西独（当時）VDM 社製，NAR 310Nb は住友金属工業（株）製の 25Cr-20Ni 系オーステナイトステンレス鋼である。高腐食性環境で使用される材料としてはこのように 25Cr-20Ni 系オーステナイトステンレス鋼が使用され，一部 SUS 304L や Ti が使用されていた。しかし，初期の外国製材料では表 1-5 に示すように腐食による液の漏洩が発生した⁹⁾。

また，計画中の商用再処理工場では溶解槽やプルトニウム濃縮缶用材料としてジルコニウムの使用が予定されている^{5) 13)}。

表 1-4. 動力炉核燃料開発事業団東海再処理工場の主要機器⁹⁾

Facility	Materials	Remarks
Dissolver (R10)	URANUS65	
Dissolver (R11)	URANUS65	
Dissolver (R12)	NAR310Nb	Additional installation
U evaporator(No.1)	SUS304L	
U evaporator(No.2)	Ti	
Pu evaporator	Upper part : SUS304L Lower part : Ti	Upper part : Ti-5Ta (Next replacement)
Acid recovery evaporator	First : URANUS65	
	Second : CRONIFER2520Nb	
	Thrid(Replacement of heater) : NAR310Nb	Ti-5Ta (Next replacement)
Acid recovery distillator	Upper part : SUS304L Lower part : SUS310S(ULC)	
HAL evaporator	URANUS65	

表 1 - 5. 東海再処理工場で経験された腐食による異常⁹⁾

Facility	Time	Countermeasures	Remarks
Dissolver (R10, 11) R10 R11	Feb., 1983 Apr., 1982	Repair (Sep. - Nov., 1983)	• Additional installation (1984) (R12) • Additional repair (1986) (R10, 11)
Acid recovery evaporator First evaporator Second evaporator	Aug., 1978 Feb., 1983	Replacement (Jan. - Oct., 1979) Replacement (Jun. - Oct. 1983)	
Acid recovery distillator	Feb., 1981	Repair (Apr., 1981)	Replacement (1984) (Lower part)
Pu evaporator	Jul., 1982 Dec., 1982	Repair (Aug. - Sep., 1982) Repair (Jan., 1982)	Replacement (1984)

1.4 従来の研究

再処理環境においては各種の酸化性の高い元素が存在し、こうした高酸化性イオンの存在する硝酸中において耐食性を有する材料の研究が必要である。ここでは、ステンレス鋼とジルコニウムの硝酸環境下での腐食挙動を調査することにより、再処理材料としての問題点を明らかにする。

1.4.1 硝酸中におけるステンレス鋼の腐食の特徴と問題点

(1) 環境因子の影響

硝酸中でのステンレス鋼の腐食電位は不働態電位領域にあり高耐食性を示すが、硝酸濃度や温度が高くなった場合には過不働態電位に近くなる。これは、(1)(2)式に示したように硝酸の強い酸化力に由来するものである。この場合、さらに酸化性イオンが存在すると過不働態電位に移行し腐食が増加する^{28) 29)}。

硝酸中においてステンレス鋼の腐食を加速する代表的な酸化性イオンとして Cr^{6+} がある。ステンレス鋼の腐食速度が Cr^{6+} 量の増加と共に増大することが確かめられている^{30) - 34)}。硝酸中でのオーステナイトステンレス鋼の腐食に及ぼす金属イオンの影響は酸化還元電位で分類でき 1.2 N HNO_3 中では、標準酸化還元電位 E_0 が 1.3 ~ 1.6 V (SHE) にあるイオンがステンレス鋼の腐食を加速すると報告されている³⁵⁾。また、65% (14.6 N) HNO_3 中での腐食量がコンデンサーの種類によって異なることから Cr^{6+} の生成が NO_2 の除去量に依存している³⁶⁾ という報告もある。

このように酸化性イオンがステンレス鋼の腐食電位を過不働態にまで上昇させ腐食速度を増加させるが、これらイオンのカソード反応としての還元挙動あるいは硝酸による再酸化挙動は明かではない。さらに硝酸より酸化還元電位の高いイオンの生成機構についても解明されていない。

(2) 材料因子の影響

(a) 合金元素及び不純物元素

再処理環境においては、純硝酸中のみならず Cr^{6+} のような酸化性イオンを含む硝酸中においても耐食性を有するステンレス鋼が望まれる。一般にはオーステナイトステンレス鋼の耐食性は非晶質の水和オキシ水酸化クロム ($\text{CrO}_x(\text{OH})_{3-2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 主体の不働態皮膜により維持される^{37) - 39)}。そのためステンレス鋼の耐食性を向上させるためには、Cr量を増加させるか不働態領域を広くしたり不働態化を容易にする元素 (Ni, Mo, Cu, Si) の添加が一般に行われる^{40) - 41)}。硝酸中においてもステンレス鋼のCr含有量が増すにつれて耐食性が向上することが報告されている⁴²⁾。しかし、硝酸に Cr^{6+} のような酸化性イオンが含まれる場合にはステンレス鋼の腐食電位が不働態から過不働態になるため粒界腐食を伴う腐食となり、腐食速度は大きくなる^{29) 30) 32)}。また、こうした高酸化性硝酸環境に対しては2%以上のSi添加によりSiリッチの皮膜が形成され耐食性に有効であると報告されている^{31) 33) 43) 44)}。実際に硝酸プラントでは、98% HNO_3 のような硝酸の共沸濃度以上の極めて酸化性の高い濃硝酸用材料として4%以上のSiを含むステンレス鋼が使われている^{45) - 48)}。

しかし、耐食性に対するCr量の依存性については Cr^{6+} のような酸化性イオンを含む硝酸環境においては純硝酸中とは異なり、ステンレス鋼のCr含有量が高くなるほど腐食速度が大きくなるとの報告がなされ^{32) 49)}、 Cr^{6+} の添加により過不働態領域になるからであると説明されている。ところが、過不働態といっても電位的な観点からは腐食が増大する範囲は2領域あり、不働態電位より少しだけ貴な電位では依然Cr量の多いほど腐食速度は小さく、電位が高くなるにつれてその差は小さくなりある電位以上ではじめてCr量の多いほど腐食速度は大きくなる^{29) 50) 51)}。このように、 Cr^{6+} を含む場合と含まない場合でステンレス鋼の腐食挙動のCr含有量依存性が異なることが考えられるが、腐食挙動についての Cr^{6+} 濃度依存性や腐食機構については必ずしも明確になっているとは言い難い。

一方、合金成分以外では鋭敏化による耐食性劣化が検討されている^{52) - 55)}。一般的にはクロムカーバイド (Cr_{23}C_6) の析出によるCr欠乏層が粒界腐食の原因である⁵²⁾とされる

が、ヒューイ試験（65% HNO_3 ）のような硝酸中ではCr欠乏層とともにクロムカーバイドも溶解すると報告されている^{56) 57)}。また、クロムカーバイドの析出をNやMoの添加で遅らせることができるとの報告もある⁵⁸⁾。

しかし、酸化性イオンを含むような過不働態環境下ではクロムカーバイドの析出がなくCr欠乏層を有しない非鋭敏化鋼であっても粒界腐食を発生する。このような非鋭敏化鋼の粒界腐食の原因としてPやSiなどの不純物元素の偏析で説明され、鋭敏化熱処理によりさらにこれらの不純物元素の偏析が促進され粒界腐食が増加する^{31) 59) -65)}。Pの粒界偏析の測定については、オージェ電子分光法などによる時効処理材や固溶化処理材での測定^{64) -68)}が報告されている。このため、硝酸用としてはP量の低いステンレス鋼が使用される傾向にある⁶⁹⁾。従来は比較的P量が多い（ $P > 0.04\%$ ）材料で検討されることが多く^{65) 66)}、しかも酸化性イオンを含む硝酸中での検討は少ない。高P材の検討では粒界におけるP化合物の析出による粒界腐食機構も考えられている^{70) 71)}。

(b) 加工フロー腐食

高酸化性イオンを含む硝酸中においては、ステンレス鋼は粒界腐食を伴う腐食を示すことはすでに述べた。しかし、高酸化性硝酸環境下においてはこれらの腐食以外に加工フロー腐食、トンネル腐食あるいは端面腐食（Tunneling Corrosion, End-grain Attack）と呼ばれる選択的局部腐食が発生する場合がある。この腐食の特徴はメタルフロー方向（パイプであれば長手方向）に沿って進行する孔食状の腐食となることである^{69) 72) -75)}。特に鍛造材の場合は機械切削を施して用いられ、メタルフロー方向と直角の端面が液に接する 경우가多く、加工フロー腐食が大きな問題となる場合もある。加工フロー腐食は装置寿命あるいはプラントの健全性の点からも非常に重要であり、非金属介在物が主な原因とされているが^{69) 73) 74)}、これらの非金属介在物がないステンレス鋼においても加工フロー腐食は発生し、非金属介在物が原因ではなく成分の偏析が影響しているかもしれないとの報告もある⁷⁵⁾。加工フロー腐食機構は十分には明らかになっておらず、またその対策も確立していないのが現状である。

1.4.2 硝酸中におけるジルコニウムの耐食性と問題点

ジルコニウム（Zr）の耐食性は、高濃度の硫酸やリン酸などの少数の例外を除き種々の溶液中で良好な耐食性を示し^{76) -78)}、高腐食環境での化学工業用材料として使用されている^{79) 80)}。

特に、硝酸環境下ではほぼ完全な耐食性を示し^{76) - 78)}、使用済核燃料の溶解液中での腐食速度も小さいことが確かめられている⁸¹⁾。このため使用済核燃料再処理プラントにおいてZrは構造用材料として最も適する材料の一つと考えられ、フランスでは溶解槽用材料として使用され¹²⁾、日本においても使用が予定されている¹³⁾。

一方、Zrは硝酸の共沸点（69.8%）以上の濃度である発煙硝酸において応力腐食割れ（SCC）を発生する^{82) - 84)}が、使用済核燃料再処理で使用する共沸濃度以下の硝酸中でのSCC挙動はほとんど検討されておらず、SCC発生の限界条件などは明らかになっていない。

また、硝酸中での耐食性を高めるためにZrへのMo, Nb, Cu, Fe, Ni, Cr, Pt, Re, Si, W, Sn, Hfの影響が検討されたが大幅に腐食速度を低下させる合金は見られていない^{85) 86)}。Ti添加の影響も検討されているが純Zrに対して腐食速度の低下はなく耐食性の優位性はないと報告されている⁸⁷⁾。このように従来硝酸中における腐食速度の低下という観点からの研究が主であったが、硝酸中においては純ZrがSCCを発生する点から純Zrの耐SCC性を向上させる合金系の開発が望まれる。

1.5 本研究の目的と概要

前節までに述べたように、使用済核燃料再処理においては単なる硝酸とは異なり、高酸化性イオンが含まれる硝酸中という特異な環境となる。このため、従来の硝酸装置用材料で研究されてきたよりもさらに材料的に詳細な研究が必要であり、また再処理装置環境を踏まえた上での最適材料の開発及び耐食限界の把握が重要となる。

具体的な研究目的と概要について以下に述べる。

第1章では、使用済核燃料再処理環境についての調査を行うとともに、高酸化性硝酸溶液中におけるステンレス鋼およびジルコニウムの腐食挙動について調査することにより、これらの材料の腐食上の問題点を明らかにする。

第2章では、使用済核燃料再処理では硝酸中に高酸化性イオンが混在する環境となるため、使用済核燃料から溶出したイオン、あるいはステンレス鋼から溶出したイオンのステンレス鋼の腐食に対する加速性を評価する。さらに、腐食を加速させる高酸化性イオンの生成機構を沸騰硝酸の気液界面における溶液の局部濃縮及び電位上昇に焦点を当て検討する。

第3章では、ステンレス鋼の過不働態環境にあたる再処理環境中における腐食の特徴が粒界腐食優先型の腐食であることを述べるとともに、この腐食を軽減するための材料要因を明らかにし、再処理工場で使用されるステンレス鋼の最適成分の確立を図る。

第4章では、高酸化性硝酸中においてステンレス鋼は粒界腐食優先型の腐食を示すが、鍛造材等においてはさらにメタルフローに沿った選択的局部腐食（加工フロー腐食）が見られるため、25Cr-20Ni-Nb鋼の鍛造材の加工フロー腐食の特徴とその腐食機構を明らかにすることにより、加工フロー腐食対策を確立する。

第5章では、再処理環境のような不働態電位域から過不働態電位域の両方にわたる環境において従来鋼より格段に優れた耐食性を有する新しいステンレス鋼の開発についての検討を行い、開発過程における耐食性に及ぼす合金元素、組織などの検討結果を述べる。

第6章では、使用済核燃料再処理装置用材料として日本ではじめて使用されようとしている純Zrの硝酸環境での耐全面腐食性および耐SCC性について電位との関連で検討を行い、再処理環境における耐食安全性を評価する。また、純Zrの耐SCC性をさらに向上させた新しい高耐食合金の検討結果を述べるとともに、純Zrの皮膜破壊－修復過程に及ぼす電位の影響を明らかにすることにより、不働態－過不働態遷移域におけるSCC機構について考察する。

第7章では、本研究の成果を総括する。

参考文献

- 1) 辻野毅, 前田充: 日本原子力学会誌, 22 (1980), 512
- 2) 矢戸弓雄, 岸重雄, 安保勝夫, 兼井宏之, 塩田勝司: 火力原子力発電, 36 (1985), 405
- 3) 電気協会雑誌, No 5 (1990), 2
- 4) 大塔容弘: 火力原子力発電, 36 (1985), 965
- 5) M. Toyota: "Proceedings of The Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management", Atomic Energy Society of Japan, (1991), 38
- 6) 木内清: 日本原子力学会誌, 31 (1989), 229
- 7) 伊東直也, 大久保勝夫, 三木正義: 金属材料, 17 (1977), 50
- 8) 松田隆明: 日本ステンレス技報, 23 (1988), 73

- 9) 武田誠一朗, 林正太郎: 動燃技報, 67 (1988), 64
- 10) 槇彰: 動燃技報, 50 (1984), 71
- 11) 小山兼二, 石橋祐三, 大谷吉邦: 日本原子力学会誌, 28 (1986), 108
- 12) P. Auchapt, L. Patarin and M. Tarnero: "Proceedings of International Meeting Fuel Reprocessing and Waste Management", American Nuclear Society (1984), 2-15
- 13) F. J. Poncelet, D. Hugelmann, D. Audray, S. Mukohara and A. Cho: "Proceedings of The Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management", Atomic Energy Society of Japan, (1991), 95
- 14) 大久保勝夫, 徳永一弘, 永山正昭: 腐食防食 '85, Paper No. A-310 (1985) 129
- 15) M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", Pergamon Press (1966)
- 16) M. Benedict, T. H. Rigford and H. W. Levi 著 清瀬量平 訳: "核燃料再処理と放射性廃棄物の化学工学", 日刊工業新聞社, (1983)
- 17) B. Herrman, W. Bumiller, E. Henrich and R. V. Ammon: KfK-Nachrichten, 16 (1984), 87
- 18) H. D. Greiling and K. H. Lieser: Radiochem. Acta, 35 (1984), 79
- 19) J. E. Keane and J. D. Navratil: US DOE Rep. No. RFP-3719, (1980)
- 20) K. Gonda, K. Oka and T. Nemoto: Nucl. Technol., 57 (1983), 192
- 21) H. Kleykamp: Kernforschungszentrum Karlsruhe, No. KfK-2665 (1978)
- 22) A. A. Siczek and M. J. Steindler: Atomic Energy Rev., 164 (1978), 575
- 23) G. G. Boswell and S. Soentono: J. Inorg. Nucl. Chem., 43 (1981), 1625
- 24) E. Blasius, H. J. Luxenburger and W. Neumann: Fresenius Z. Anal. Chem., 319 (1984), 38
- 25) A. M. Szaplanczay: Anal. Chem., 55 (1983), 2202
- 26) D. O. Campbell and S. R. Buxton: Tran. Am. Nucl. Soc., 24 (1976), 232
- 27) A. B. McIntosh and T. E. Evans: 防食技術, 8 (1959), 519
- 28) A. Desertret, J. Ferriol and G. Vallier: Mater. Tech., 65 (1977), 621
- 29) 長野博夫: 防食技術, 37 (1988), 301
- 30) J. S. Armijo: Corrosion, 21 (1965), 235
- 31) J. S. Armijo: Corrosion, 24 (1968), 24

- 32) 木島茂：材料, 17 (1968), 729
- 33) H. Coriou, A. Desestret, L. Grall, J. Hochmann : Memoires Scientifiques Rev. Metallurg LXI, [3], (1964), 177
- 34) H. Coriou, M. D. Gay, L. Grall, Cl. Mahieu : Memoires Scientifiques Rev. Metallurg LXI, [10] (1964), 687
- 35) A. B. McIntosh and T. E. Evans : 防食技術, 8 (1959), 9
- 36) M. A. Streicher: Pap. Int. Corros. Forum No. 80-87 (1980)
- 37) 橋本功二：化学工学, 45 (1981), 493
- 38) 柴田俊夫：科学と工業, 60 (1986), 127
- 39) C. L. MacBee and J. Kruger : Electrochim. Acta, 17 (1972), 1337
- 40) 遅沢浩一郎：防食技術, 27 (1978), 256
- 41) A. J. Sedriks : Corrosion, 42 (1986), 376
- 42) C. P. Dillon : Corrosion, 16 (1960), 433t
- 43) 三木正義, 永山正昭, 大久保勝夫, 斉藤喜一, 吉田毅, 青木正紘：鉄と鋼, 68 (1982), S1478
- 44) J. S. Armijo and B. E. Wilde : Corros. Sci., 8 (1968), 649
- 45) 小林未子夫, 藤山昭三, 新谷与一郎, 和田征也, 砂山幸夫：日本ステンレス技報, 12 (1976), 1
- 46) 大久保勝夫, 三木正義：住友化学, 特集-1978-I, (1978), 17
- 47) 斉藤喜一, 吉田毅, 青木正紘, 大久保勝夫, 三木正義, 永山正昭：日本ステンレス技報, 17 (1982), 1
- 48) E. M. Horn, A. Kugler : Eur. Congr. Metallic Corros., 6 (1977), 61
- 49) 金子道郎, 阿部征三郎 : CAMP-ISIJ, 3 (1990), 811
- 50) C. L. Briant : Corrosion, 36 (1980), 497
- 51) G. Herbsleb and K. J. Westerfeld : Werkst. Korros. 27 (1976), 404
- 52) 遅沢浩一郎：防食技術, 22 (1973), 267
- 53) D. Blazejak, G. Herbsleb and K. J. Westerfeld : Werkst. Korros. 27 (1976), 398
- 54) G. Herbsleb and K. J. Westerfeld : Werkst. Korros. 27 (1976), 404
- 55) R. Pascali, A. Benvenuti and D. Wenger : Corrosion, 40 (1984), 21

- 56) J. H. Payer and R. W. Staehle : Corrosion, 31 (1975), 30
- 57) P. A. Aaltonen, I. Aho-Mantila and H. E. Hanninen : Metallic Corros., 1 (1981), 840
- 58) C. L. Briant, R. A. Mulford and E. L. Hall : Corrosion, 38 (1982), 468
- 59) A. R. Perrin and K. T. Aust : Mater. Sci. Eng., 51 (1981), 165
- 60) K. T. Aust : Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), 2117
- 61) A. Joshi and D. F. Stein : Corrosion, 28 (1972), 321
- 62) C. L. Briant : Corrosion, 36 (1980), 497
- 63) C. L. Briant : Corrosion, 38 (1982), 230
- 64) C. L. Briant and P. L. Andresen : Metall. Trans. A, 19A (1988), 495
- 65) 細井紀舟, 横須賀常信, 吉田寿美, 正岡功, 佐々田泰宏 : 鉄と鋼, 76, (1990), 948
- 66) W. Losch : Acta Metall., 27 (1979), 567
- 67) 石川雄一, 吉村俊彦, 小口優子, 高橋主人 : 防食技術, 38 (1989), 586
- 68) C. L. Briant : Metall. Trans. A, 18A (1987), 691
- 69) U. Blom and B. Kvarnback : Mater. Performance, 14 (1975), 43
- 70) 阿部征三朗, 金子道朗, 黒沢文夫, 小松肇 : CAMP-ISIJ, 2 (1989), 2003
- 71) 阿部征三朗, 金子道朗 : 腐食防食討論会予稿集, Vol. 37 (1990), 377
- 72) E. M. Horn and H. Kohl : Werkst. Korros., 37 (1986), 57
- 73) J. A. Beavers W. E. Berry J. C. Griess and R. R. White : US DOE Rep. ORNL-SUB 7327-13, (1982)
- 74) A. Desestret G. Gay and P. Soullignac : "Colloque de Metallurgie 25th." Pibl. by Inst. Natl. des Sciences et Techniques Nucleaires, (France) (1983), 121
- 75) R. D. Shaw and D. Elliott : "Stainless Steel '84", (1985), 395
- 76) C. R. Bishop : Corrosion, 19 (1963), 308t
- 77) D. R. Knittel and R. T. Webster : "Industrial Applications of Titanium and Zirconium" ASTM Special Technical Publication No. 728., (1916), 191
- 78) C. A. Hampel : Corrosion, 17 (1961), 9
- 79) R. T. Webster : Met. Prog., February (1978), 62
- 80) D. R. Knittel : Chem. Eng., Jun (1980), 95
- 81) M. Ozawa, S. Tasu, O. Yamamura and K. Gonda : J. Nucl. Sci. Technol., 22 (1985), 584

- 82) J. A. Beavers, J. C. Griess and W. K. Boyd : Corrosion , 36 (1981), 292
- 83) T. L. Yau : Corrosion, 39 (1983), 167
- 84) T. L. Yau : Corrosion '87 , Paper No. 170 (1987)
- 85) G. Jangg, E. F. Baroch, R. Kieffer and E. Prem : Werkst. Korros., 22 (1971), 869
- 86) G. Jangg, E. F. Baroch, R. Kieffer and A. Watti : Werkst. Korros., 24 (1973), 845
- 87) V. V. Andreeva and A. I. Glukhova : J. apply. Chem., 12 (1962), 457

第2章 硝酸中における酸化性イオンの生成機構と その腐食加速作用

2.1 緒 言

硝酸環境においては一般にステンレス鋼は表面に安定な不働態皮膜を形成するため耐食性が高く、構造用材料として汎用されている。しかし、このような耐食性の高いステンレス鋼においても、使用済核燃料から溶出した酸化性の高いイオンや、腐食によりステンレス鋼より溶出した各種の金属イオンが腐食を加速し、ステンレス鋼の耐食性を劣化させることがある。J. S. Armijo^{1) 2)}やH. Coriouら^{3) 4)}により報告されているようにステンレス鋼の腐食を加速する溶出したイオンとして代表的なものには、 Cr^{6+} があげられる。 Cr^{6+} が硝酸溶液中に存在すると溶液の酸化還元電位を高め、ステンレス鋼の腐食電位が過不働態領域に移行するからである。A. B. McIntoshら⁵⁾は、硝酸中でのこのような金属イオンのオーステナイトステンレス鋼の腐食に及ぼす影響を、12N HNO_3 (56%) という高濃度の硝酸を対象にイオンの酸化還元電位で分類し、標準酸化電位 E_0 が1.3～1.6V (SHE) にあるイオンがステンレス鋼の腐食を加速すると述べている。また、65% HNO_3 中での腐食量がコンデンサーの種類によって異なることから Cr^{6+} の生成が NO_2 の除去量に依存している⁶⁾ という報告もある。しかし、非常に酸化還元電位の高い Cr^{6+} が、その電位よりも酸化還元電位が低い硝酸中においてなぜ生成されるのかは明らかになっていない。また、使用済核燃料から溶出した硝酸より酸化性の高いイオンの影響についても明確ではない。

本章においては、硝酸中におけるステンレス鋼の耐食性に及ぼす各種の金属イオンの腐食加速性を明らかにすると共に、 Cr^{6+} 等の酸化性イオンの生成機構についての検討を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

供試材の化学成分を表2-1に示す。供試材は、25Cr-20Ni-Nb鋼については真空溶解後鍛造及び熱間圧延を行い、さらに中間焼鈍後30%の冷間圧延を実施し厚さ4.9mmの板材に仕上げたのち、所定の熱処理を施した材料を用いた。熱処理は1100℃WQの固溶化熱処理を施したが、 Cr^{6+} 生成挙動調査にはさらに700℃×30hACの鋭敏化熱処理を施した試験片を用いた。19Cr-10Ni鋼については市販の4mm厚みのSUS304ULC材を用いた。

腐食試験片は $3 \times 10 \times 40$ (mm) の寸法に機械加工により採取し、腐食試験前にはエメリー紙 320番で研磨し、アセトンで脱脂した。

表 2-1. 供試材の化学成分 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb
25Cr-20Ni-Nb	0.015	0.31	0.63	0.015	0.002	20.93	26.14	0.22
19Cr-10Ni	0.012	0.62	1.23	0.031	0.005	10.37	18.56	—

2.2.2 腐食試験

ステンレス鋼から溶出したイオンとして、 Cr^{6+} (0.02~2.0 g/l), Cr^{3+} (0.02~2.0 g/l), Fe^{3+} (0.05~0.5 g/l), Ni^{2+} (2.0 g/l) を検討した。また、使用済核燃料より溶出する酸化性イオンとして、第1章の表1-3で示した Am^{5+} , Ce^{4+} , Np^{6+} , Pu^{6+} を検討したが、放射能を有するAmおよび(Np, Pu)についてはそれぞれ同じ程度の酸化還元電位を有する Ce^{4+} (0.5 g/l), V^{5+} (0.5~10 g/l) で代替した。これらのイオンを8N HNO_3 (40%) あるいは3N HNO_3 (17%) に加えた溶液中において沸騰48hの浸漬試験を行った。一部の溶液については、腐食試験前後における酸化還元電位を白金黒電極により測定した。さらに、8N HNO_3 +1 g/l Cr^{6+} 及び8N HNO_3 +1 g/l V^{5+} 中における19Cr-10Ni鋼の腐食試験では連続浸漬試験時間(48h~240h)の腐食速度及び溶液中の Cr^{6+} 量及び V^{5+} 量に及ぼす影響も検討した。 Cr^{6+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ce^{4+} , V^{5+} の添加にはそれぞれ CrO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NiO , $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, NH_4VO_3 の特級試薬を用いた。

2.2.3 Cr^{6+} 生成挙動調査

3N (17%) ~15N (68%) HNO_3 中に Cr^{3+} を0.2~2.0 g/l添加し、電気ヒーターで沸騰状態に保ちながら Cr^{6+} の生成挙動を調査した。なお11N (53%) HNO_3 では同時に試験片を浸漬した場合についても実験を行った。さらに温度の影響を調査する場合にはフラスコ全体をオイルバス中に浸し実験を行った。

2.2.4 酸化還元電位の測定

硝酸中での酸化還元電位は白金黒を用いて測定した。特に沸騰の影響の調査に際しては $0.5\phi \times 5\text{ mm}$ だけ露出させた白金黒電極を用い、 8 N HNO_3 中で自然対流状態と白金黒電極の表面から気泡を発生させるようにした核沸騰状態での電位を測定した。

2.2.5 Cr^{6+} の定量

Cr^{6+} の定量には、吸光度測定法を用いた。 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ （ジフェニルカルバジド）による呈色を利用し、図2-1に示すように硝酸や Cr^{3+} の吸収ピークから分離し 540 nm の吸光度を測定することにより、 Cr^{6+} を 0.1 mg/l まで定量することができた。また、 V^{5+} の定量には酸化還元滴定法を用いた。

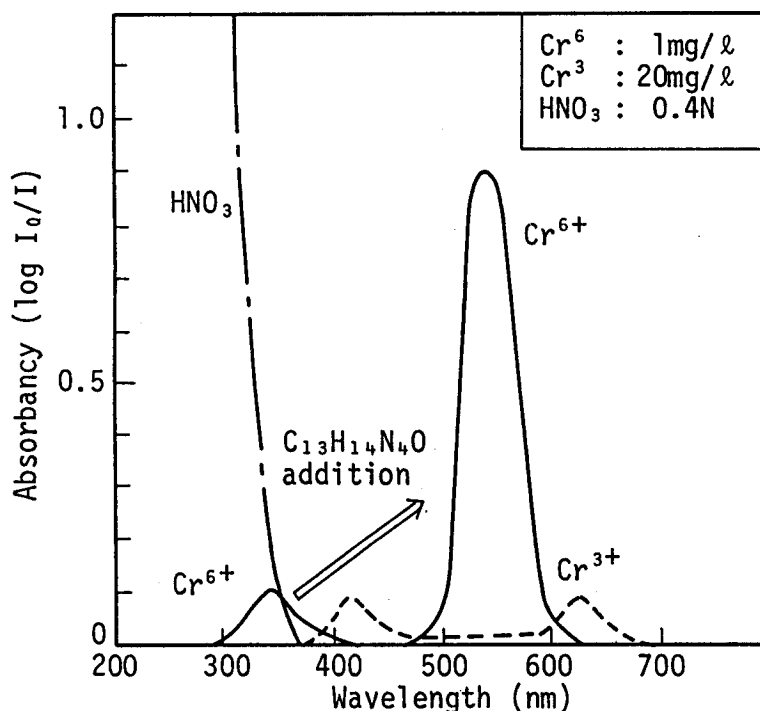


図2-1. Cr^{3+} 及び Cr^{6+} を含む硝酸の吸光度曲線
(I_0 :入射光の強さ、 I :透過光の強さ)

2.3 実験結果

2.3.1 各種金属イオンのステンレス鋼の耐食性への影響

8 N HNO_3 中での $25\text{ Cr}-20\text{ Ni}-\text{Nb}$ 鋼の耐食性に及ぼすステンレス鋼からの溶出金属イオンの影響を図2-2に示す。ステンレス鋼の主要合金元素のイオンである Cr^{6+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} のうち48 hの浸漬試験では Cr^{6+} のみ腐食を急激に加速させること

がわかる。使用済核燃料から溶出するNp, Puの代替イオンとしての V^{5+} の影響を図2-3に示す。3N HNO₃中の19Cr-10Ni鋼の腐食速度は V^{5+} の添加量と共に増加し、 V^{5+} も腐食加速イオンとしての作用がある。

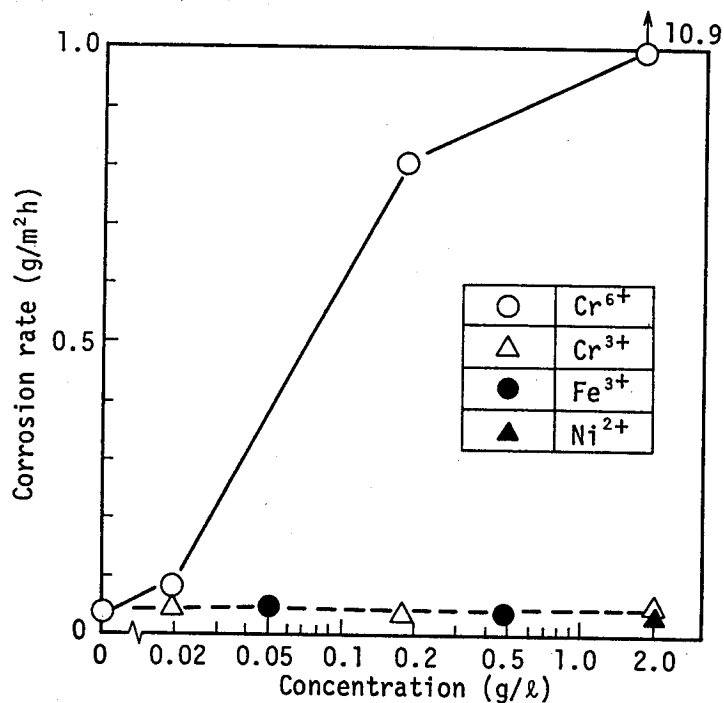


図2-2. 25Cr-20Ni-Nb鋼の腐食速度に及ぼす金属イオンの影響 (8N HNO₃, 沸騰, 48h)

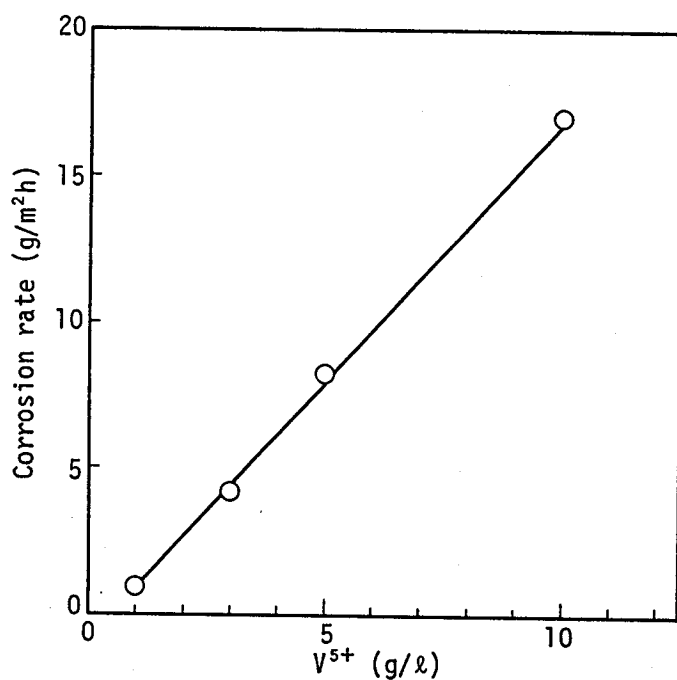


図2-3. 19Cr-10Ni鋼の腐食速度に及ぼす V^{5+} 添加量の影響 (3N HNO₃, 沸騰, 48h)

酸化性イオン Ce^{4+} , Cr^{6+} , V^{5+} (0.5 g/l 添加, モル濃度に換算するとそれぞれ 0.0035 , 0.0096 , 0.0098 mol/l) の腐食への影響を比較すると図 2-4 のようになり, $\text{Ce}^{4+} > \text{Cr}^{6+} > \text{V}^{5+}$ の順に腐食加速性が高い. また, 図 2-5 に示すように浸漬試験前の酸化還元電位は腐食速度の傾向と同様に, $\text{Ce}^{4+} > \text{Cr}^{6+} > \text{V}^{5+}$ の順である. しかし, 腐食試験後の酸化還元電位は Ce^{4+} の添加溶液では 0.2 V (SCE) も低下し, Ce^{4+} の添加溶液では試験時間の経過とともに腐食加速性が小さくなっている. Cr^{6+} 及び V^{5+} の酸化還元電位は浸漬試験前後でほとんど変化していない.

Cr^{6+} と V^{5+} の腐食加速性の試験時間依存性を検討した. 図 2-6 に $19\text{Cr}-10\text{Ni}$ 鋼の腐食速度に及ぼす浸漬時間の影響を示す. Cr^{6+} 添加の場合は試験時間の増加と共に腐食速度が減少するが, V^{5+} 添加の場合は逆に試験時間と共に腐食速度は増加し, 240 h 連続試験では Cr^{6+} 添加溶液中における腐食速度より大きくなる. この腐食試験後の溶液中に存在する Cr^{6+} 及び V^{5+} 量を分析すると, 図 2-7 に示すように Cr^{6+} 量は試験時間と共に急激に減少するが, V^{5+} 量は試験前と同じであった.

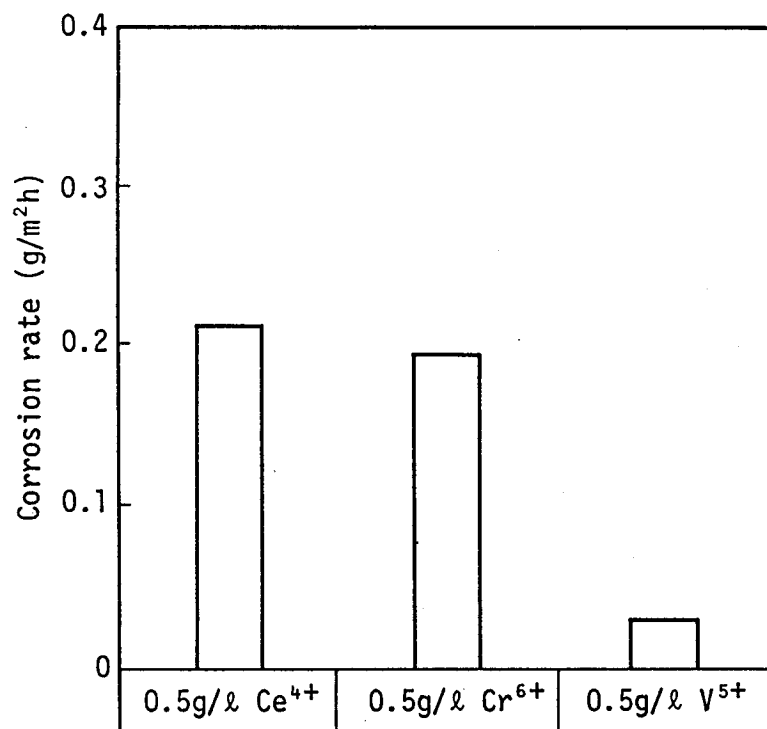


図 2-4. $25\text{Cr}-20\text{Ni}-\text{Nb}$ 鋼の腐食速度に及ぼす酸化性イオンの影響
(3N HNO_3 , 沸騰, 48 h)

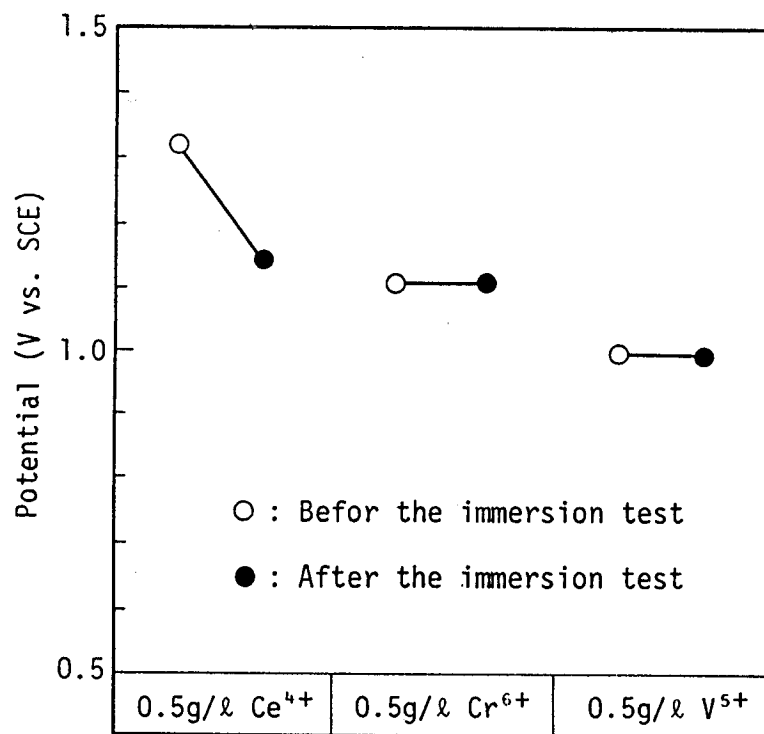


図2-5. 酸化性イオンを含む3N硝酸(100℃)の腐食試験前後の酸化還元電位変化
(腐食試験: 25Cr-20Ni-Nb, 沸騰, 48h)

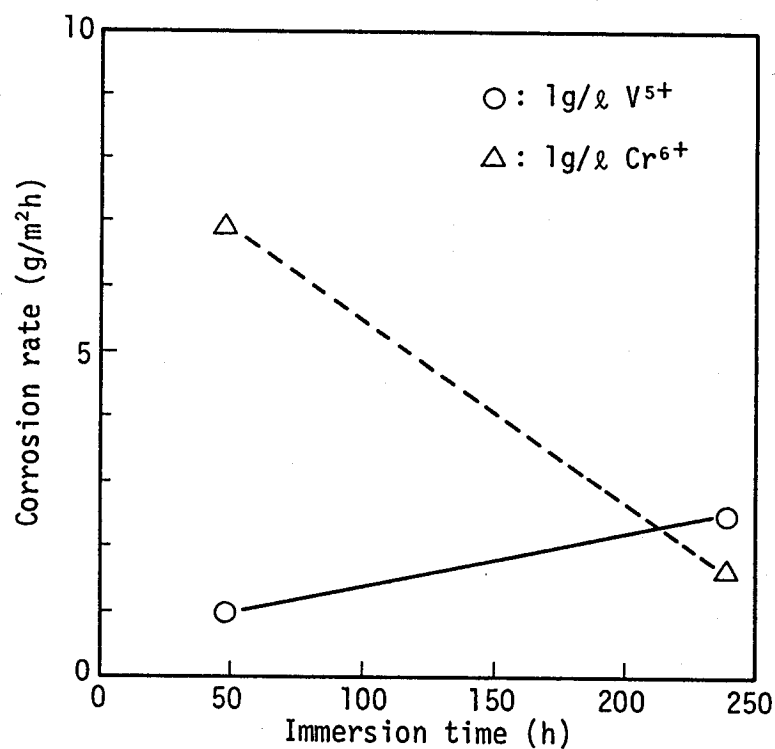


図2-6. Cr^{6+} 及び V^{5+} 添加溶液中における19Cr-10Ni鋼の腐食速度に及ぼす浸漬時間の影響(8N HNO_3 , 沸騰)

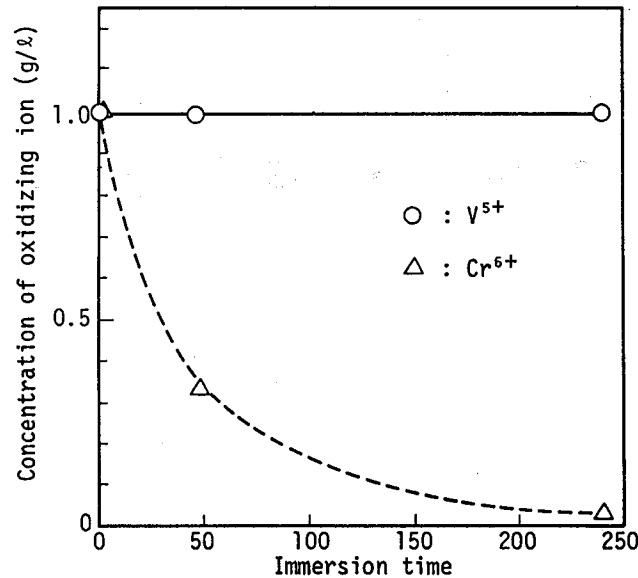


図 2-7. 19Cr-10Ni 鋼の腐食試験後の酸化性イオン濃度に及ぼす浸漬時間の影響 (8N HNO₃, 沸騰)

2.3.2 Cr^{6+} の生成

(1) Cr^{6+} 生成に及ぼす硝酸濃度の影響

図 2-8 に Cr^{3+} を添加した沸騰硝酸中での結果を示す。沸騰溶液中においては 5N (27%) 以上の硝酸で Cr^{6+} は生成され、しかも硝酸濃度が高い程その生成速度と生成量が多い。しかし、常温では 15N HNO₃ 中 264 h 後でも Cr^{6+} は生成されなかった。試験前後での硝酸濃度の変化は、3~11N HNO₃ では硝酸濃度は僅か (0.1~0.3N) に高くなったが、共沸組成の 15N HNO₃ では濃度に変化はなかった。

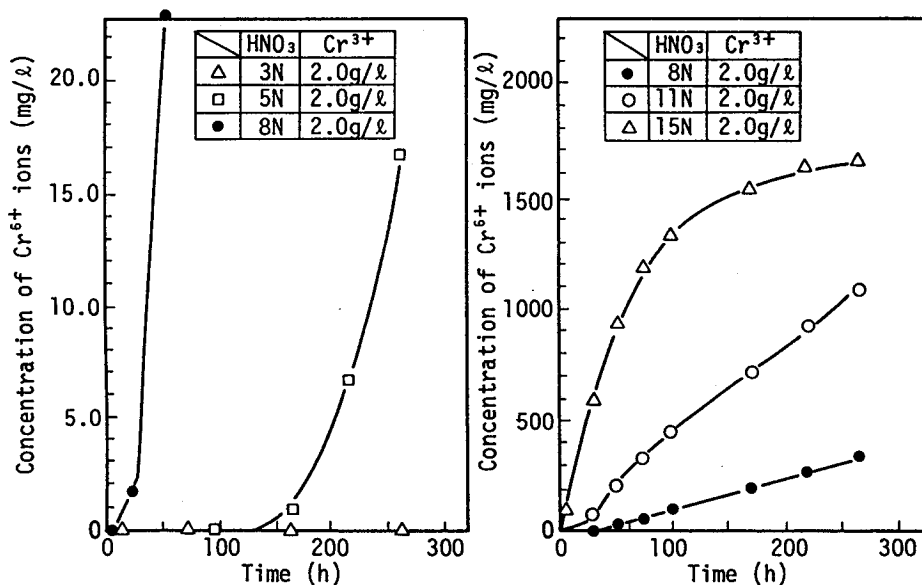


図 2-8. 沸騰下における Cr^{6+} 生成に及ぼす硝酸濃度の影響

(2) Cr^{6+} の生成に及ぼす温度の影響

常温では15Nの硝酸中においてさえも Cr^{6+} は生成されない事をすでに述べたが、更に詳しく Cr^{6+} の生成に及ぼす温度の影響を調べるため、オイルバス中において恒温に保ち Cr^{6+} の生成量を測定した。用いた溶液は8N HNO_3 と11N HNO_3 であり、これに Cr^{3+} を2.0 g/l添加して264 h恒温(105℃, 110℃)に保ち Cr^{6+} の生成量を調べた。その結果、表2-2に示すように105℃に保持したときは8N, 11Nともに Cr^{6+} は生成されなかった。一方、8N HNO_3 の沸点である110℃に保持したときも8N HNO_3 では Cr^{6+} は生成されず11N HNO_3 で僅か2 mg/l生成されただけであった。8N HNO_3 では同じ温度であっても沸騰状態では Cr^{6+} が生成され、沸騰がおこっていない状態では生成されなかった。

表2-2 264 h試験後に生成された Cr^{6+} 量 (mg/l)

Solution \ Temperature	Isothermal condition			Boiling condition	
	RT	105℃	110℃	110℃	115℃
8N HNO_3 + 2.0g/l Cr^{3+}	< 0.1	< 0.1	< 0.1	350	—
11N HNO_3 + 2.0g/l Cr^{3+}	< 0.1	< 0.1	2	—	1100

(3) Cr^{6+} の生成に及ぼす Cr^{3+} 量の影響

Cr^{6+} の生成に及ぼす Cr^{3+} 量の影響を調べるため、11N HNO_3 への Cr^{3+} 添加量を変えて Cr^{6+} 生成量を調査した。その結果、図2-9に示すように Cr^{3+} の量を増加させると Cr^{6+} の生成量も増加することが分かった。これを各時間毎の Cr^{3+} の量に対する Cr^{6+} の生成速度を示すと図2-10に示すようになり、11N HNO_3 中における Cr^{6+} の生成量は Cr^{3+} 量のほぼ1次関数となる。

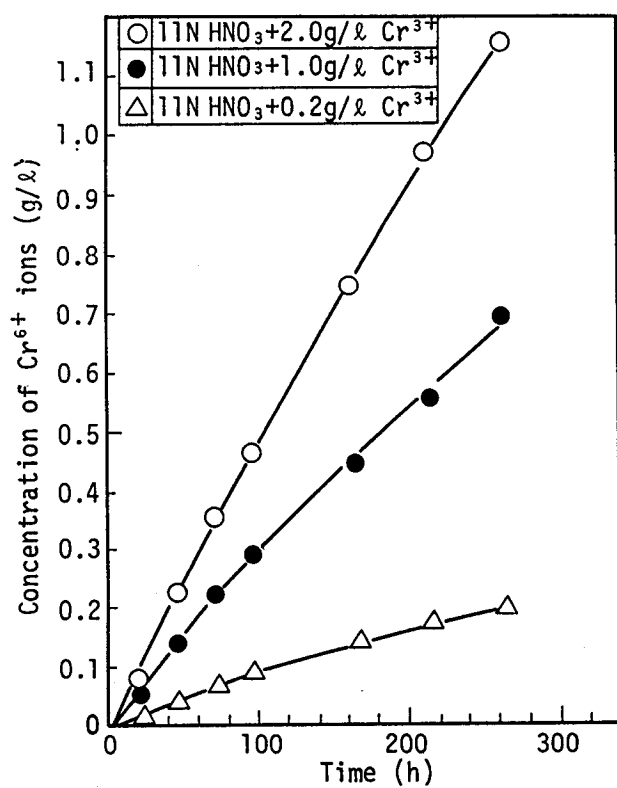


図 2-9. 沸騰 11 N HNO₃ 中における Cr⁶⁺ 生成に及ぼす Cr³⁺ 濃度の影響

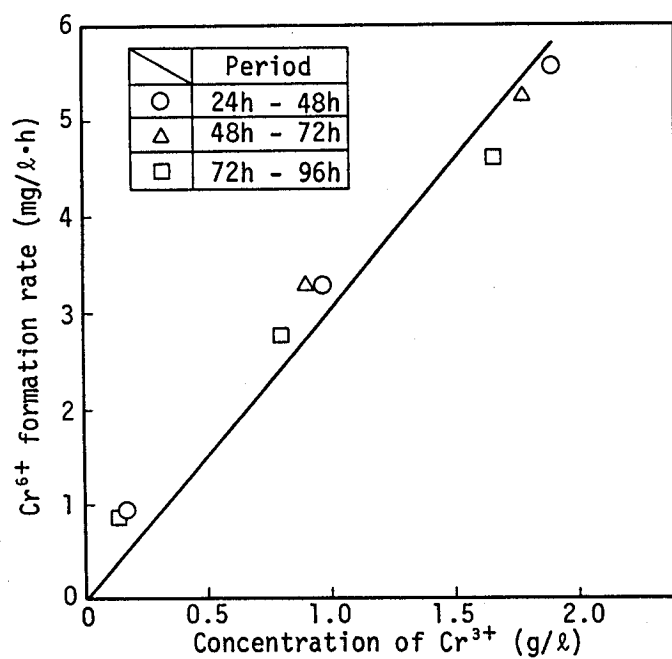


図 2-10. 沸騰 11 N HNO₃ 中における Cr⁶⁺ 生成速度と Cr³⁺ 濃度の関係

(4) 腐食試験片存在下での Cr^{6+} の生成挙動

25Cr-20Ni-Nb鋼の腐食試験片が存在するときは、 Cr^{3+} から Cr^{6+} の変換挙動がどの様になるかを調査した。その結果、図2-11に示すように試験片が存在しない場合とは異なり、 Cr^{6+} 量は浸漬初期には増加するがその後 2.0 g/l Cr^{3+} と 1.0 g/l Cr^{3+} の溶液では48 hで、 0.2 g/l Cr^{3+} の溶液では72 hでピークを示した後は減少し、長時間ではほぼ一定の Cr^{6+} 量となっている。しかし、浸漬した試験片の腐食減量は図2-12のように増え続けており、溶出したFe, Cr, Niイオンの分析によっても腐食が進んでいることが確かめられた。

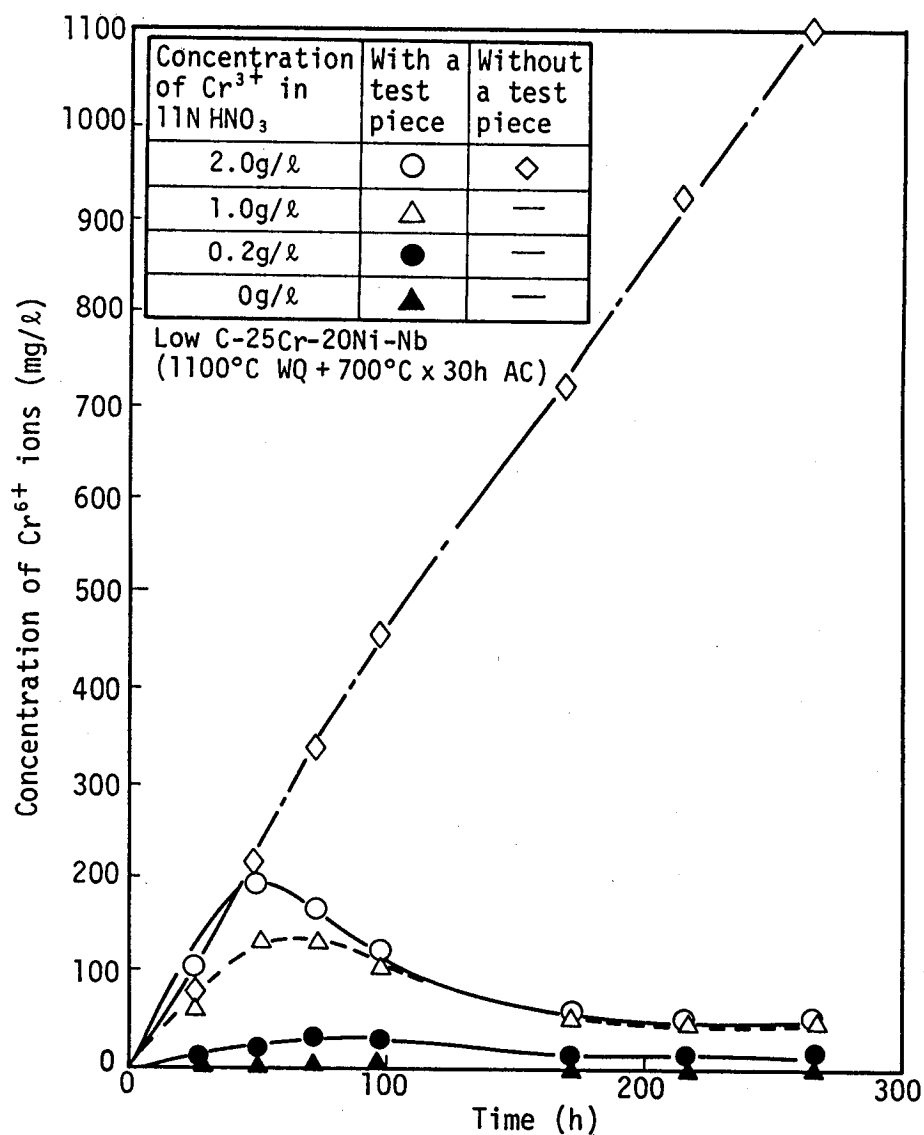


図2-11. 沸騰11N HNO_3 + Cr^{3+} における25Cr-20Ni-Nb鋼の腐食試験中に測定される Cr^{6+} 量の試験時間依存性

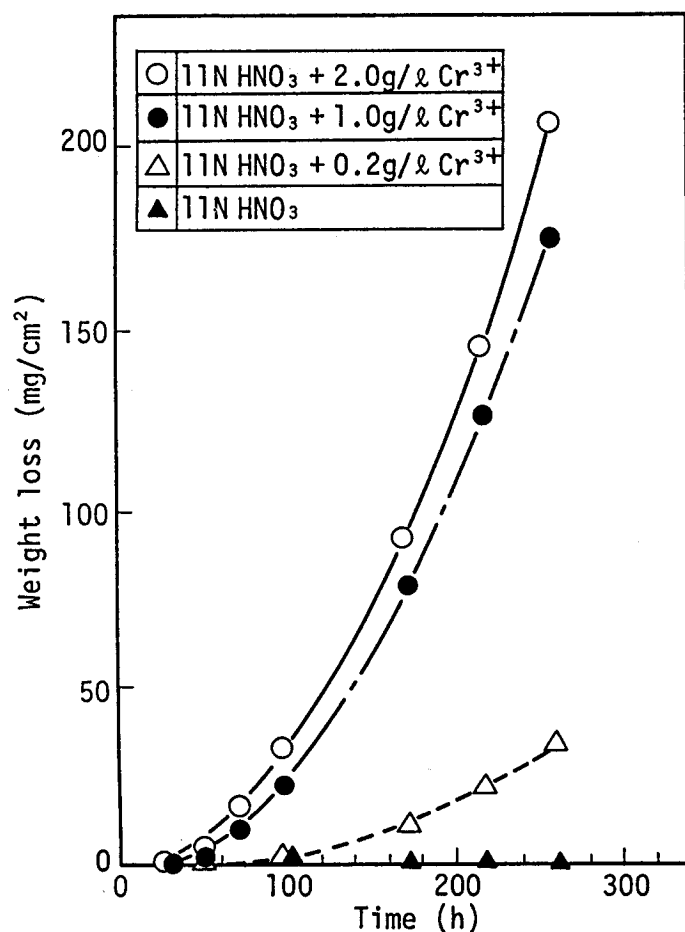


図 2-12 沸騰 11N HNO₃ + Cr³⁺ における 25Cr-20Ni-Nb 鋼の腐食減量の試験時間依存性

2.3.3 硝酸の酸化還元電位

(1) 硝酸の酸化還元電位の温度依存性

Cr³⁺よりCr⁶⁺が生成する機構解明の一環として硝酸中での白金黒電極電位の温度依存性を調べた。その結果、図 2-13 に示すように硝酸濃度が高くなるほど、又温度が高くなる程その電位は高くなった。

(2) 硝酸の酸化還元電位に及ぼす沸騰の影響

硝酸の酸化還元電位に及ぼす沸騰の影響を調査した。その結果、酸化還元電位は同温度であっても自然対流状態では 1042 mV (SHE) であるが核沸騰状態では 1069 mV (SHE) であり 27 mV の電位上昇があった。

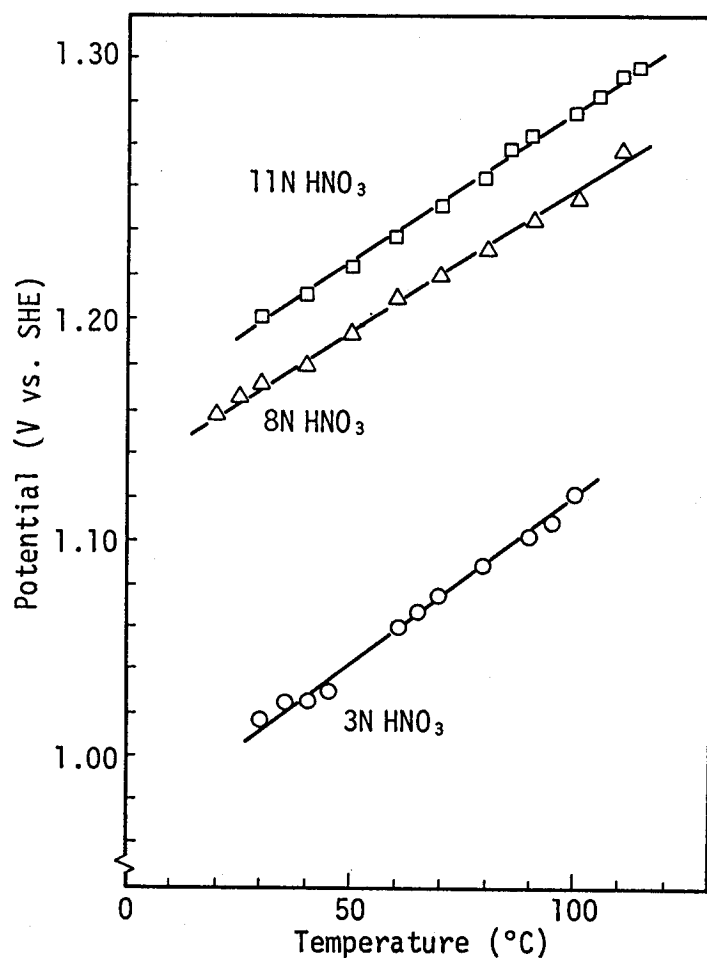


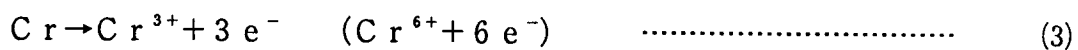
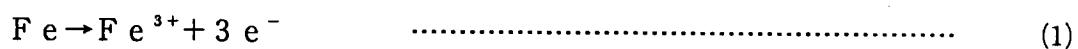
図 2-13. 硝酸の酸化還元電位の温度依存性

2.4 考 察

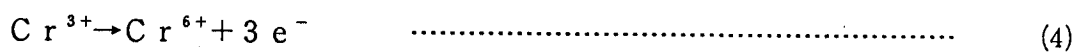
2.4.1 硝酸溶液中でのステンレス鋼の腐食

使用済核燃料からの酸化性イオンが存在しない硝酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食反応に関与する反応としては次のような反応が考えられる。

1) アノード反応



2) Cr⁶⁺の生成のアノード反応



3) カソード反応



Crの溶解反応は、Crが Cr^{6+} で溶解するのか Cr^{3+} で溶解するのかはその液の電位によるが、 Cr^{6+} で溶解しても(1)、(2)式に対するカソード反応としての(5)式の反応により結局 Cr^{3+} になると考えられる。カソード反応としては Cr^{6+} がある場合には(5)式の反応が起こっていると考えられるが、 Cr^{6+} が無い場合には亜硝酸の生成反応である(6)式の反応となる。しかし、(6)式の反応により生成した亜硝酸は不安定であり硝酸濃度が低い時にはNO、硝酸濃度が高い時には NO_2 、 N_2O_4 に分解する⁷⁾、これらのガスが系外に除かれると(6)式の反応がより起こり易くなる。総括すると、 Cr^{6+} の生成反応である(4)式の反応の対反応としては(6)式の反応が考えられ、結局(1)式から(6)式の反応が同時に硝酸溶液中で起こっていると考えられる。硝酸中のステンレス鋼の腐食の特徴として硝酸そのものの性質により溶液の電位を高電位に維持するとともにステンレス鋼より溶出してきた Cr^{3+} は Cr^{6+} に転換され、この Cr^{6+} のカソード還元作用の重畳によりステンレス鋼の腐食を加速するという自己加速的な腐食をする。このように Cr^{6+} の消費反応と生成反応が同じ溶液中にて同時に起こることにより、図2-11に示したように Cr^{6+} 濃度のピーク値ができたと考えられる。即ち、図2-14に示すように、初期には Cr^{6+} の生成が腐食反応による消費よりもまさっており Cr^{6+} の量が増加するが、次第に腐食が加速されその消費速度が生成速度を上回るようになると測定される Cr^{6+} の量は減少する。そして生成速度と消費速度が均衡する位置で Cr^{6+} の量が一定となる。腐食による Cr^{3+} の溶出量が少ない範囲すなわち試験時間が短い範囲では溶液内の Cr^{3+} の量はほとんど増加しないと仮定し、図2-8の11N HNO_3 で初期 Cr^{3+} 量が2g/lの時の Cr^{6+} の生成量と、試験片を浸漬した時の溶出イオンの分析結果から(1)式～(4)式の電子のやり取りに注目し(7)式に従って検出される Cr^{6+} の量を算出すると図2-15のようになり Cr^{6+} が最大になる時間は図2-11と一致し、 Cr^{6+} の生成と消費が同時に起こっていることがわかる。

すなわち [検出される Cr^{6+} の量(mol)] = [Cr^{6+} の生成量(mol)] -

[溶出した Cr^{3+} 量(mol)] - 2/3 [溶出した Ni^{2+} 量(mol)] -

[溶出した Fe^{3+} 量(mol)] (7)

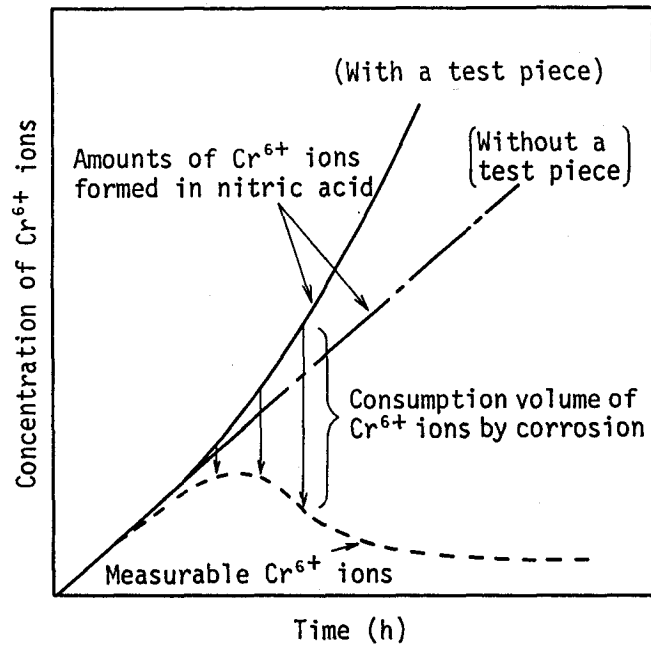


図 2 - 1 4. 腐食試験中における Cr^{6+} 生成量と消費量の関係

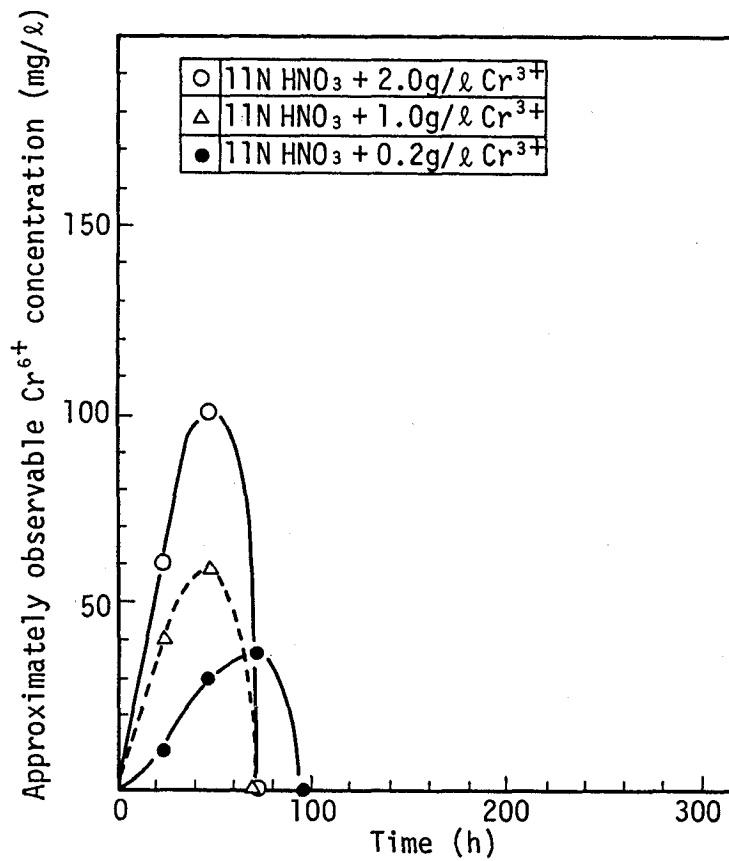


図 2 - 1 5. 腐食反応式から計算した Cr^{6+} 量

$$\left(\begin{array}{l} \text{[検出される } \text{Cr}^{6+} \text{ の量 (mol)]} = [\text{Cr}^{6+} \text{ の生成量 (mol)}] \\ - [\text{溶出した } \text{Cr}^{3+} \text{ 量 (mol)}] - 2/3 [\text{溶出した } \text{Ni}^{2+} \text{ 量} \\ \text{(mol)}] - [\text{溶出した } \text{Fe}^{3+} \text{ 量 (mol)}] \end{array} \right)$$

図2-15で Cr^{6+} が一定となる部分がない理由は、(7)式で $[\text{Cr}^{6+}\text{の生成量 (mol)}]$ に初期の Cr^{3+} 量を一定にした Cr^{6+} 生成曲線を用いている為であり、本来硝酸濃度一定では Cr^{6+} の生成量は Cr^{3+} 量(x)と時間(t)の関数($f(x, t)$)であるはずである。つまり、試験片を浸漬した状態では試験片からの溶出による Cr^{3+} 量の増加、すなわち生成される Cr^{6+} 量の増加があるはずでありこれによって生成される Cr^{6+} 量も試験片がないときに比べて図2-14に示すように増加するはずである。図2-15ではこの増加量を考慮していないため長時間側で実際の測定結果と一致していないと考えられる。

2.4.2 Cr^{6+} の生成機構

これまでの実験事実により硝酸中での Cr^{6+} の生成に関しては(1)硝酸および Cr^{6+} の酸化還元電位、(2)沸騰が関係してると考えられる。そこで硝酸の酸化還元電位及び Cr^{3+} と Cr^{6+} の酸化還元電位の温度依存性について計算を行う。一般に、酸化還元系の反応を次のように仮定し、系全体の自由エネルギー変化を $\Delta G^\circ(T)$ (温度 $T^\circ\text{K}$)とすると、酸化還元電位 E (水素電極基準)は次のようになる。ここでは、電極電位を同温度での水素電極に対する値とするため(9)式を考慮した。

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 + \dots = b_1 B_1 + b_2 B_2 + \dots + k H^+ + n e^- \quad \dots (8)$$

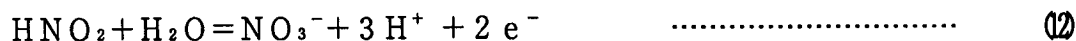
$$n H^+ + n e^- = n / 2 H_2 \quad \dots (9)$$

$$E = \frac{\Delta G^\circ(T)}{n F} + \frac{R T}{n F} \ln \frac{[B_1]^{b_1} [B_2]^{b_2} \dots [H^+]^k}{[A_1]^{a_1} [A_2]^{a_2} \dots} \quad \dots (10)$$

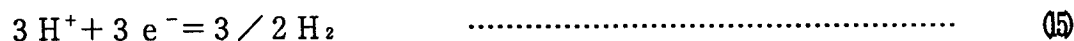
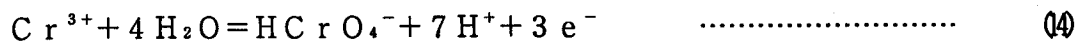
$$\Delta G^\circ(T) = \sum \Delta G^\circ_{(\text{product})T} - \sum \Delta G^\circ_{(\text{reactant})T} + n / 2 \Delta G^\circ_{(H_2)T} - n \Delta G^\circ_{(H^+)T} \quad \dots (11)$$

硝酸および Cr^{3+} と Cr^{6+} の酸化還元反応を次のように仮定する。

(1) 硝 酸



(2) Cr^{3+} , Cr^{6+} イオン



(11)式～(15)式の反応による酸化還元電位の温度依存性を調べるため、各温度での自由エネルギーについてC. M. Chen⁶⁾らの結果を用いて計算し、酸化還元電位の温度依存性を算出した。ここで、 HNO_3 は100%解離し、 $[\text{HNO}_2] = 10^{-4} \text{ mol/l}$ 、 $[\text{Cr}^{3+}] = 2.0 \text{ g/l}$ 、 $[\text{HCrO}_4^-] = 0.1 \text{ mg/l} \sim 1.0 \text{ g/l}$ と仮定する。 HNO_2 濃度は常温での酸化還元電位の実測値と計算値が一致するように設定した。これより硝酸及び Cr^{3+} と Cr^{6+} の酸化還元電位の温度依存性は図2-16のようになり、硝酸の酸化還元電位は温度とともに上昇する。なお、図2-16には実測定した8N HNO_3 と11N HNO_3 の酸化還元電位の温度依存性を同時に示した。計算値と実測値の差は亜硝酸濃度が温度によって変化するためであると考えられる。これとは逆に、 Cr^{3+} と Cr^{6+} の酸化還元電位は温度と共に低くなり、硝酸の沸騰温度近傍(100～120℃)で硝酸の酸化還元電位と逆転し硝酸の電位のほうが高くなり Cr^{3+} から Cr^{6+} への酸化が起こり得ることを示している。厳密には、酸化還元電位の活性化過電圧、抵抗過電圧があるので幾分の電位差が必要である。

2.3.2(2)で述べた8N HNO_3 において同じ温度であっても核沸騰状態では Cr^{6+} が生成されるが同じ温度に恒温的に保った自然対流状態では生成されないということについては、沸騰状態ということが非常に大きな意味を持っていると考えられる。つまり、沸騰状態では図2-17に示すように気液分離した状態で液相側がより高濃度の硝酸となっている。例えば、図2-17において8N HNO_3 中の温度P点で沸騰が起こった場合、気相と液相の割合が1対1で分離し液相側には11N HNO_3 が生成すると考えられる。観察によると発生する気泡の直径は0.5～1.0mm程度であるので、気泡に接する液相には0.1～2μmの幅で11N HNO_3 が生成されたことになる。これを模式的に示したのが図2-18であり沸騰によってできた気泡に接した溶液側の温度、濃度、電位は溶液全体のそれよりも高くなる。溶液中の電位が Cr^{6+} の酸化還元電位よりも低くても気泡に接した電位が Cr^{6+} の酸化還元電位よりも高ければ Cr^{6+} は生成されることになり、同じ温度でも沸騰状態で Cr^{6+} が生成されるということと一致する。また、これより Cr^{6+} の生成量は Cr^{3+} の量に比例することも明らかである。実験的にも8N HNO_3 で気泡を発生しない自然対流状態と白金黒電極から気泡を発生している核沸騰状態では同じ温度でも27mVの電位差がある。この値は計算上100℃における8N HNO_3 と11N HNO_3 の電位差(20mV)に近く、気泡発生による電位上昇を支持している。こうした沸騰による電位上昇は伝熱面では顕著に起こっており、伝熱面では非伝熱面よりも腐食量は大きくなると考えられる。

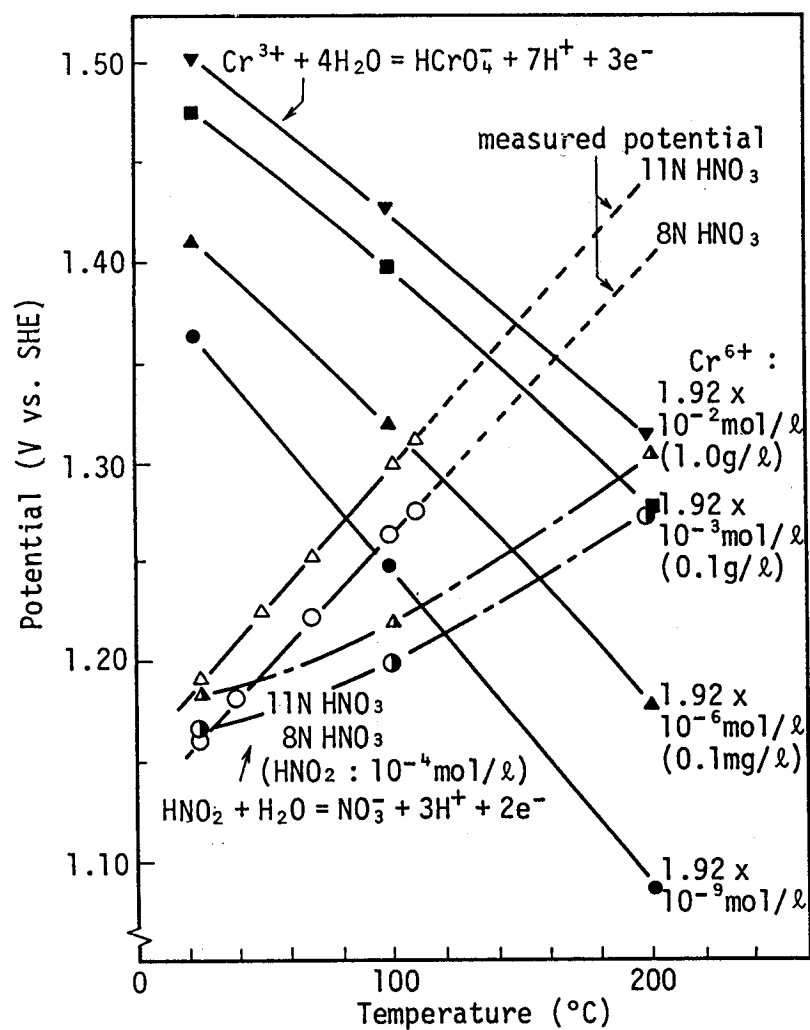


図 2-16. 硝酸及び Cr^{6+} の酸化還元電位の温度依存性

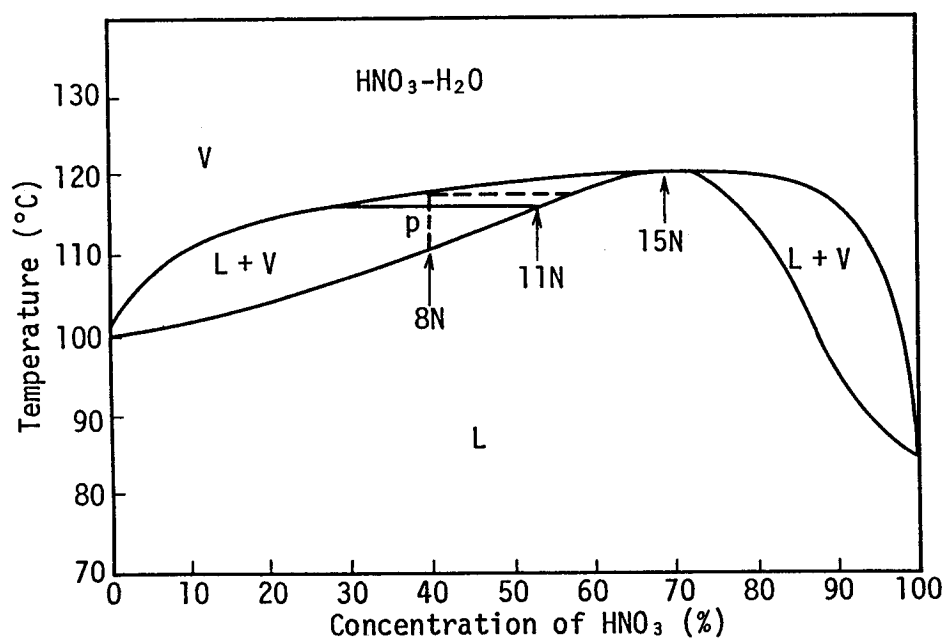


図 2-17. 硝酸の気液平衡図

	Interfacial zone	Liquid	Order
Concentration of nitric acid	C_I	C_L	$C_I > C_L$
Temperature	T_I	T_L	$T_I > T_L$
Potential	E_I	E_L	$E_I > E_L$

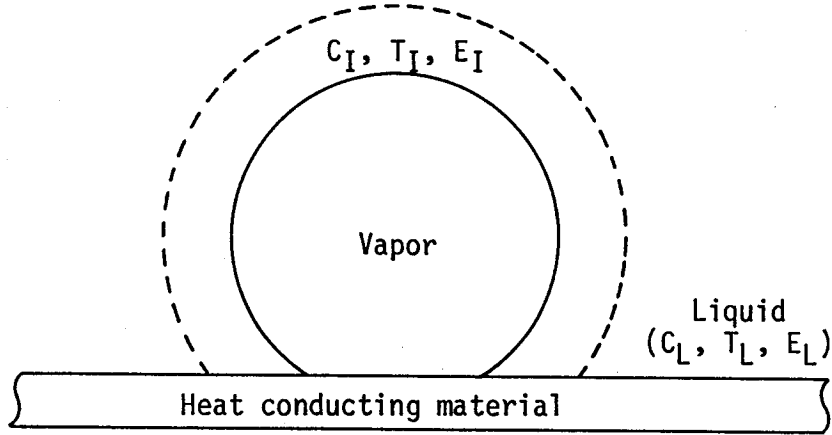
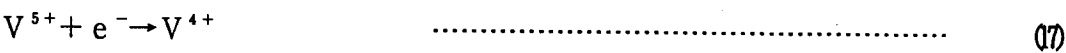
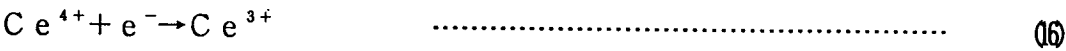


図2-18 沸騰硝酸の気液分離の模式図

2.4.3 ステンレス鋼の腐食に及ぼす各種酸化性イオン影響

硝酸中のステンレス鋼の腐食に対して、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} は影響を及ぼさず、 Cr^{6+} 、 V^{5+} 、 Ce^{4+} は腐食を加速することが分かった。しかも、その腐食加速性は $Ce^{4+} > Cr^{6+} > V^{5+}$ の順である。これは、図2-19に示す標準酸化還元電位 (E^0) で整理できる。つまり、硝酸の酸化還元電位よりも低い酸化還元電位をもつイオンは腐食加速性がない。 Cr^{3+} の場合は、 Cr^{6+} に酸化される場合の腐食加速は別として、 Cr^{3+} が還元される場合は Cr^{2+} であり Cr^{3+}/Cr^{2+} の電位 E^0 は -0.4 V (SHE) ⁷⁾のため、腐食加速作用はない。一方、硝酸より酸化還元電位の高いイオンは腐食加速作用があり、その加速性は酸化還元電位が高いほど大きい。これは、ステンレス鋼の腐食電位を上げ過不働態電位領域に腐食電位を移行させるためである⁹⁾。

酸化性イオン (Cr^{6+} 、 Ce^{4+} 、 V^{5+}) を含む硝酸中におけるステンレス鋼の腐食反応にともなうカソード反応としては、 Cr^{6+} が Cr^{3+} に還元される(5)式以外に、



がある。高濃度硝酸中のステンレス鋼の腐食の特徴として、ステンレス鋼より溶出してきた

Cr^{3+} が硝酸の酸化作用により Cr^{6+} に転換され、ステンレス鋼の腐食をさらに加速するという自己加速的な腐食をする。しかし、測定される Cr^{6+} 量は生成速度が著しく速ければ溶出 Cr 量と同一量になるはずであるが、実際には生成量と腐食による消費量のバランスされた量であり11N HNO_3 中でも図2-11に示したように測定される量は少ない。硝酸濃度の低い8N HNO_3 中ではさらに生成速度は遅くなると考えられ、図2-6のように試験時間とともに腐食速度が低下する原因は、 Cr^{6+} 生成速度が遅く結果的に図2-7に示すように初期に添加した Cr^{6+} 量を維持できず、 Cr^{6+} 量が少なくなるために腐食速度が低下したのと考えられる。

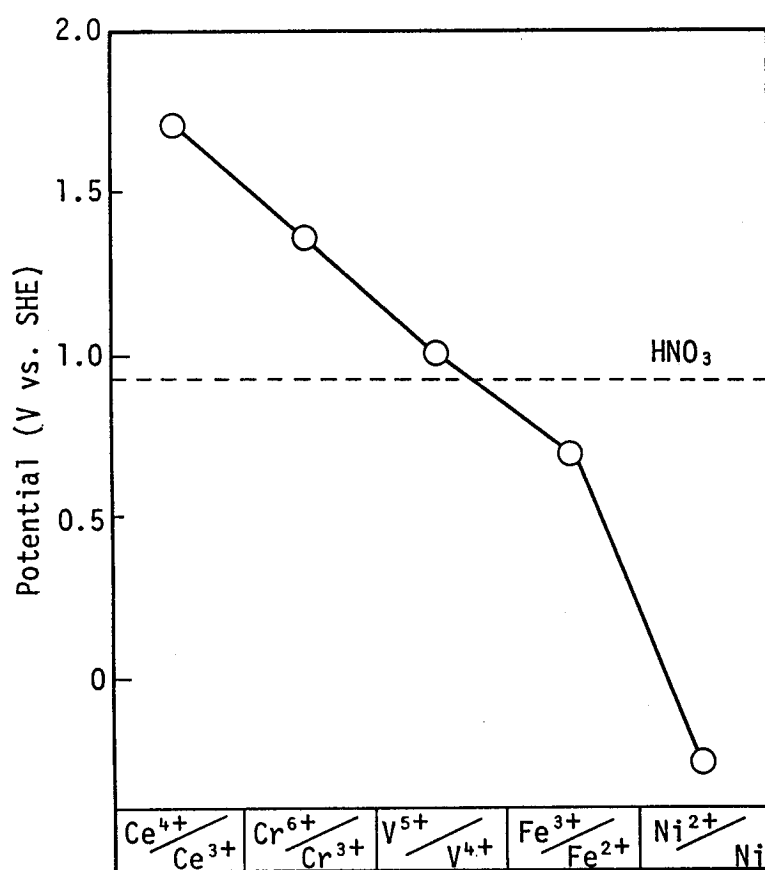


図2-19. 金属イオンの標準酸化還元電位 (E°) ⁷⁾

同様の現象は Ce^{4+} を添加した腐食試験においても観察され、図2-5のように酸化還元電位が腐食試験後大きく低下していることは Ce^{4+} が腐食により Ce^{3+} に還元されてしまっていることを意味していると考えられる。一方、 V^{5+} は腐食を加速するイオンであるが図2-7のように腐食試験中でも V^{5+} 濃度は初期濃度のままである。これは(17)式によるカソード反応は起こる

が、 Cr^{3+} から Cr^{6+} への再酸化機構と同じ生成機構により V^{4+} から V^{5+} の生成が起こりその生成速度が著しく速いため、カソード反応による V^{5+} の消費量が V^{5+} 測定結果には現れなかったためと考えられる。

このように、硝酸よりも酸化還元電位が高いイオンほどステンレス鋼の腐食加速性は大きい、再酸化される速度は酸化還元電位が高いほど小さくなる。 V^{5+} の場合は硝酸濃度が低くても液更新無しにその腐食加速性が長時間にわたり維持される。

2.5 結 言

硝酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食挙動と金属イオンの関係について検討した結果次の事項が明らかになった。

- (1) ステンレス鋼の溶出金属イオン (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+}) のうち腐食を加速するのは Cr^{6+} である。また、使用済核燃料から溶出する硝酸より高い酸化還元電位を有するイオン (Ce^{4+} , V^{5+}) も腐食を加速する。腐食加速の程度は酸化還元電位の大きさで整理でき、 $\text{Ce}^{4+} > \text{Cr}^{6+} > \text{V}^{5+}$ の順である。
- (2) 5 N以上の硝酸中において、 Cr^{6+} は Cr^{3+} の酸化により生成される。ステンレス鋼の腐食過程においては腐食によって生成した Cr^{3+} が硝酸の酸化作用により Cr^{6+} に転換され、ステンレス鋼の腐食をさらに加速するという自己加速的な腐食をする。
- (3) 硝酸濃度及び温度は高いほうが酸化還元電位は高く、 Cr^{6+} が生成され易い。沸騰現象により、気泡と溶液の界面部において硝酸濃度、温度が高くなり Cr^{6+} の生成条件を満足するようになる。
- (4) Cr^{3+} から Cr^{6+} のような再酸化は V^{4+} と V^{5+} の間でも起こり、その再酸化速度は Cr^{3+} からの再酸化速度に比べ著しく速く、硝酸濃度が低い場合でも液更新無しにその腐食加速性が長時間にわたり維持される。これは、酸化還元電位が硝酸により近い、 Cr^{6+} に比べ再酸化され易いからである。

参考文献

- 1) J. S. Armijo : Corrosion, 21 (1965), 235
- 2) J. S. Armijo : Corrosion, 24 (1968), 24
- 3) H. Coriou, A. Desestret, L. Grall, J. Hochmann : Memoires Scientifiques Rev.

- Metallurg LXI, [3], (1964), 177
- 4) H. Coriou, M. D. Gay, L. Grall, Cl. Mahieu : Memoires Scientifiques Rev. Metallurg LXI, [10] (1964), 687
 - 5) A. B. McIntosh and T. E. Evans : 防食技術, 8 (1959), 9
 - 6) M. A. Streicher : Pap. Int. Corros. Forum, No. 80-87 (1980)
 - 7) M. Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", Pergamon Press, New York, (1966)
 - 8) C. M. Chen, K. Aral and G. J. Theus : EPRI NP-3137 Vol. 2 Project 1167-2, June, (1983)
 - 9) 大久保勝夫, 徳永一弘, 永山正昭 : 腐食防食'85, paper No. A-310 (1985)

第3章 硝酸中におけるステンレス鋼の腐食挙動に 及ぼす材料因子の影響

3.1 緒 言

再処理環境においては、純硝酸のみならず Cr^{6+} のような酸化性イオンを含む環境において耐食性を有するステンレス鋼の使用が望まれる。硝酸に Cr^{6+} のような酸化性イオンが含まれる場合には粒界腐食を伴う腐食となり、腐食速度は大きくなる。

ステンレス鋼の耐食性に対する合金元素の効果として、一般には Cr 含有量が多いほど良好となる^{1) 2)}。また、硝酸中においてもステンレス鋼の Cr 含有量が増すにつれて耐食性の向上することが報告されている³⁾。一方、 Cr^{6+} のような酸化性イオンを含む硝酸環境においては純硝酸中とは異なりステンレス鋼の Cr 含有量が高くなるほど腐食速度が大きくなるとの報告がなされ^{4) 5)}、 Cr^{6+} の添加により過不働態領域になるからであると説明されている。しかし、過不働態といっても電位的な観点からは腐食が増大する範囲は2種類あり、不働態電位域より少し貴な電位では依然 Cr 量が多いほど腐食量は小さく、ある電位以上ではじめて Cr 量が多いほど腐食量は多くなる^{6) - 9)}。この腐食に対する Cr 量依存性の逆転する電位をここでは逆転電位と呼ぶことにする。このように、逆転電位を境にしてステンレス鋼の腐食挙動の Cr 含有量依存性が異なることが考えられるが、腐食挙動についての Cr^{6+} 濃度依存性や腐食機構については必ずしも明確になっていない。

一方、粒界腐食については、一般には鋭敏化による粒界のクロムカーバイド析出がクロム欠乏層を生成させヒューイ試験などでの粒界腐食の原因となる¹⁰⁾。しかし、酸化性イオンを含むような過不働態環境下ではクロム欠乏層を有しない非鋭敏化鋼であっても粒界腐食を発生する。このような非鋭敏化鋼の粒界腐食の原因は P や Si などの不純物元素の偏析に起因すると報告され^{11) 12)}、時効処理材や固溶化処理材において P の偏析が測定されている^{13) - 16)}。このように、高酸化性硝酸中のステンレス鋼の耐食性に対してはクロムカーバイド析出による鋭敏化以外では不純物元素の偏析が影響すると考えられている。 Cr^{6+} 含有硝酸中の粒界腐食に対する不純物元素、特に P の影響については P 量が比較的多い($\text{P} > 0.04\%$)材料で検討されることが多い^{8) 13) 14)}が、硝酸用としては P の低いステンレス鋼が使用される傾向にある¹⁷⁾。

本研究では、再処理工場で使用されるステンレス鋼の最適成分の確立をはかるため、耐食性に及ぼす材料要因の検討を行った。具体的には、耐食性に関して重要な材料因子である Cr の影響

について、 Cr^{6+} 濃度との関連で電気化学的観点から系統的に検討した。また、有害不純物としてのCおよびP、有効元素としてのNbの検討をおこなった。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

供試材として、表3-1に示すようにCrの影響調査にはCr含有量を変えかつオーステナイト組織とするため、SUS304L系の合金のCr変化材(9~20%)では11Ni鋼とし、それ以上のCr含有量を有する鋼の場合はNi量を増やした。また、60NiとしてCr含有量を16~32%の広範囲に変化させた合金も試験に供した。Cの影響は25Cr系合金で行いNbは添加しなかった。また、Cの悪影響を軽減するためNb添加によるCの固定化を検討した。Pの影響の検討は19Cr系及び25Cr系の両方で行った。いずれの合金も真空溶解後、鍛造、熱間圧延、中間焼鈍、冷間圧延の後1100℃WQの固溶化処理を行った。C及びNbの検討にはさらに650℃×30hACの鋭敏化処理を行った。また、P変化材については固溶化処理後600℃~800℃において0.5h~8hの時効熱処理を施した材料も製作した。熱処理後、浸漬試験片として3t×10^w×40^l(mm)の形状に機械加工を行った。

3.2.2 腐食試験

腐食試験としては(1)8N HNO₃、(2)8N HNO₃+ (0.01~1.0 g/l) Cr^{6+} における48h沸騰浸漬試験を主として行った。25Cr-20Ni鋼の8N HNO₃+ 0.2 g/l Cr^{6+} 中における腐食速度の時間依存性を調べるために、48h毎に液を更新し全体で960hの腐食試験も行った。また、腐食速度の電位依存性を検討するため、(1)8N HNO₃及び(2)8N HNO₃+ 0.2 g/l Cr^{6+} 溶液中(110℃)における定電位腐食試験も行った。

3.2.3 電気化学試験

分極曲線は、(1)8N HNO₃、(2)8N HNO₃+ 0.2 g/l Cr^{6+} 溶液中(110℃)において測定し、電位挿引速度としては8N HNO₃中では100mV/minを8N HNO₃+ 0.2 g/l Cr^{6+} 中では10mV/minを用いた。さらに、腐食電位の経時変化を8N HNO₃と8N HNO₃+ 0.2 g/l Cr^{6+} 中において測定し腐食電位のCr量依存性を検討した。

3.2.4 皮膜及び析出物分析

(1) 8 N HNO₃ 及び (2) 8 N HNO₃ + 0.2 g/l Cr⁶⁺ 溶液中 (沸騰) において 48 h 浸漬した試験片の皮膜は SIMS により分析した。なお、皮膜分析用試料はいずれも鏡面研磨を行った後試験に供した。

鋭敏化熱処理後、粒界に析出した析出物は抽出レプリカを作成し電子顕微鏡により観察した。

表 3-1. 供試材の化学成分 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	Investigated elements
A1	0.003	0.49	1.51	0.002	0.004	11.22	8.20	—	Cr
A2	0.007	0.39	1.42	0.002	0.003	11.32	10.20	—	
A3	0.003	0.48	1.53	0.002	0.003	11.33	11.15	—	
A4	0.004	0.45	1.48	0.002	0.003	11.56	11.96	—	
A5	0.008	0.45	1.48	0.002	0.004	11.54	14.13	—	
A6	0.003	0.51	1.50	0.002	0.004	11.68	15.98	—	
A7	0.004	0.53	1.48	0.002	0.004	11.51	17.95	—	
A8	0.028	0.75	1.15	0.028	0.010	10.52	19.03	—	
A9	0.007	0.55	1.44	0.004	0.004	10.66	19.89	—	
A10	0.013	0.59	1.06	0.011	0.002	16.20	23.20	—	
A11	0.015	0.36	0.55	0.015	0.005	19.50	25.10	0.25	
A12	0.022	0.33	0.33	0.001	0.002	60.24	15.91	0.24*	
A13	0.026	0.33	0.33	0.002	0.002	60.52	19.34	0.24*	
A14	0.022	0.33	0.33	0.001	0.002	59.32	25.92	0.22*	
A15	0.025	0.33	0.32	0.001	0.003	60.06	29.49	0.23*	
A16	0.028	0.33	0.33	0.001	0.003	59.44	31.66	0.24*	
B1	0.011	0.33	0.52	0.015	0.004	19.69	24.19	—	C
B2	0.015	0.36	0.60	0.021	0.001	19.48	25.24	—	
B3	0.030	0.37	0.59	0.020	0.002	19.77	24.87	—	
B4	0.033	0.36	0.62	0.022	0.001	19.45	25.04	—	
C1	0.004	0.24	0.61	0.017	0.002	19.80	25.08	0.43	Nb/C
C2	0.004	0.43	0.60	0.018	0.003	19.72	25.16	0.42	
C3	0.006	0.60	0.60	0.017	0.002	19.57	25.06	0.42	
C4	0.014	0.34	0.52	0.006	0.002	19.61	25.05	0.29	
C5	0.013	0.34	0.52	0.009	0.002	19.79	24.91	0.29	
C6	0.009	0.35	0.53	0.019	0.001	19.06	25.35	0.28	
C7	0.006	0.28	0.55	0.004	0.002	19.16	25.23	0.27	
C8	0.015	0.30	0.58	0.003	0.002	19.52	25.02	0.28	
C9	0.003	0.59	0.57	0.004	0.002	19.80	25.60	0.22	
D1	0.007	0.28	0.61	0.0002	0.001	11.44	19.63	—	P
D2	0.013	0.61	1.13	0.005	0.009	10.47	18.90	—	
D3	0.017	0.60	1.12	0.015	0.009	10.43	18.94	—	
D4	0.015	0.61	1.15	0.027	0.010	10.67	18.88	—	
D5	0.013	0.61	1.14	0.034	0.008	10.52	18.98	—	
D6	0.008	0.27	0.57	0.0002	0.001	19.44	23.91	0.27	
D7	0.007	0.24	0.58	0.004	0.003	19.80	25.90	0.23	
D8	0.007	0.36	0.57	0.015	0.005	19.80	24.90	0.17	
D9	0.006	0.42	0.56	0.016	0.003	19.60	25.20	0.22	
D10	0.008	0.36	0.58	0.017	0.003	19.60	25.50	0.30	
D11	0.009	0.35	0.53	0.019	0.001	19.10	25.30	0.28	
D12	0.010	0.33	0.69	0.033	0.002	20.99	25.00	0.25	
D13	0.007	0.27	0.71	0.075	0.002	19.11	23.90	0.24	

* : Ti

3.3 実験結果

3.3.1 腐食試験

(1) Cr^{6+} 含有硝酸溶液中における腐食形態

Cr^{6+} を含む酸化性硝酸中においては純硝酸中よりも腐食速度は大きく、粒界腐食を伴う腐食形態になる。ここでは、25Cr系ステンレス鋼(D4鋼)の8N $\text{HNO}_3 + 0.2 \text{ g/l}$ Cr^{6+} 中における腐食挙動の経時変化を検討した。20 h以下の短時間の浸漬では、初期の研磨状態や皮膜の影響を除くため腐食減量-時間曲線の微分により腐食速度を算出した。

8~960 hまでの腐食速度及び粒界腐食深さの浸漬時間依存性を図3-1に示す。腐食速度は48 h浸漬まではほぼ一定であり、48 h以上の浸漬で増加する傾向にあるが、240 h以上でまた一定の腐食速度に近づくことが分かる。ここでは試験時間240 h以上での一定の腐食速度を定常腐食速度と呼ぶこととする。一方、腐食試験後の断面の光学顕微鏡観察によると10 h浸漬では粒界腐食は検出されないが、SEM観察では一部に粒界腐食を発生していた。粒界腐食深さは試験時間とともに増加し、浸漬時間が240 hを越えるとほぼ一定値になった。

写真3-1に腐食試験後の表面SEM写真を示す。48 hの浸漬では粒界腐食が観察されるが、脱粒するほどには粒界腐食は進行していない。48 h以上の浸漬で脱粒は顕著となり、浸漬240 hではほぼ全面脱粒した表面となっていた。

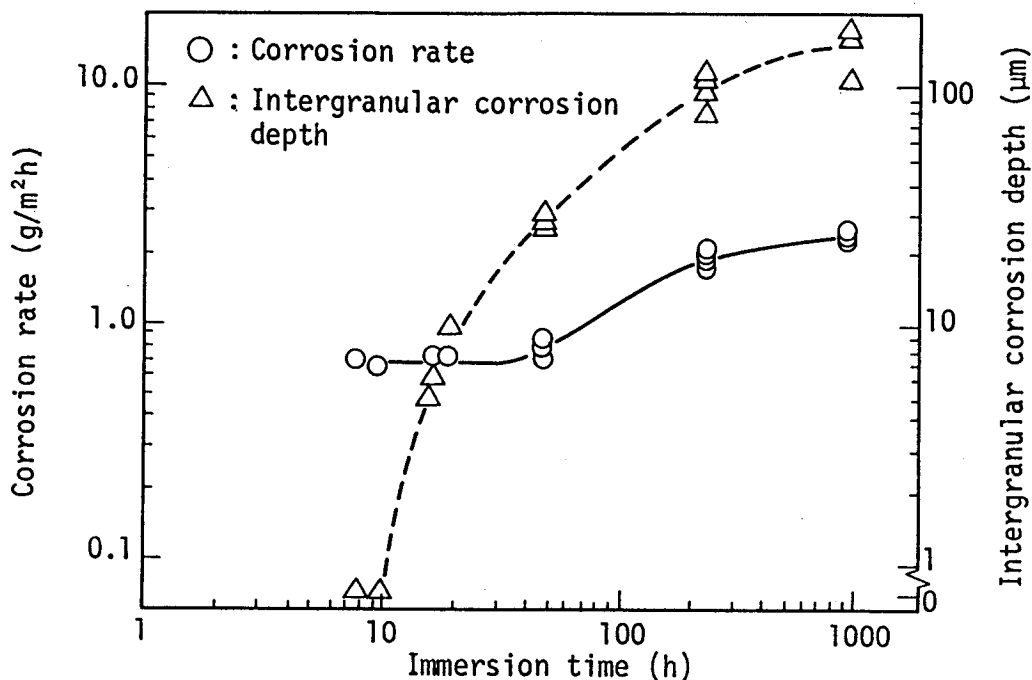


図3-1. 25Cr-20Ni鋼の腐食速度及び粒界腐食深さの浸漬時間依存性(8N $\text{HNO}_3 + 0.2 \text{ g/l}$ Cr^{6+} , 沸騰)

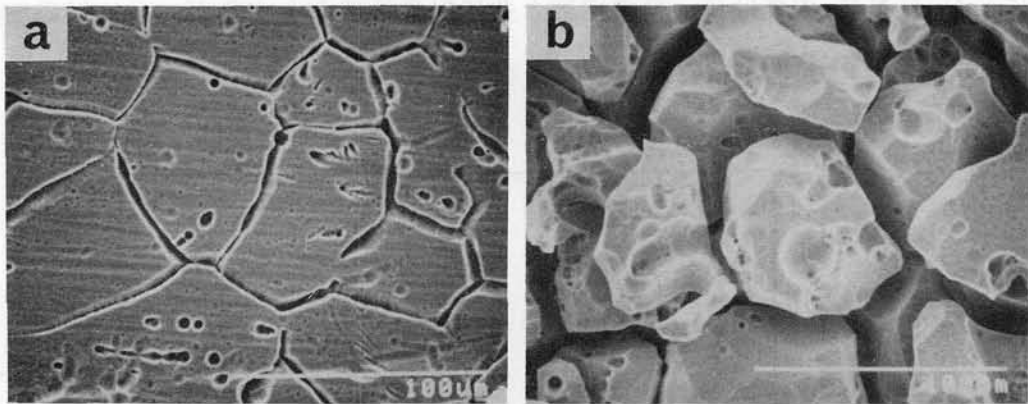


写真3-1. 25Cr-20Ni鋼の腐食試験後の表面SEM写真
(腐食試験: 8N HNO₃ + 0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰)
(a) 48 h, (b) 48 h × 5回 (240 h)

(2) Crの影響

8N HNO₃中における(8~18)Cr-11Niステンレス鋼の腐食速度に及ぼすCr⁶⁺濃度の影響を図3-2に示す。SUS304Lの成分系である18Cr含有のステンレス鋼は、Cr⁶⁺濃度が増加するに従い腐食速度は増加する。しかし、11Cr及び8Cr鋼においては0.01 g/lのCr⁶⁺濃度の場合は18Cr鋼に比べ著しく大きな腐食速度となっているが、0.05 g/lの濃度以上では逆に18Cr鋼よりも腐食速度は小さくなり、腐食速度のCr量依存性が逆転する。また、いずれの合金も0.05 g/lの濃度を越える濃度ではCr⁶⁺濃度の増加と共に腐食速度は増加する傾向にある。

Cr含有量と腐食速度との関係をさらに詳細に検討するために、Cr量を8~32%変化させたオーステナイトステンレス鋼の腐食試験を行った。図3-3に(1)8N HNO₃及び(2)8N HNO₃ + 0.2 g/l Cr⁶⁺中における腐食試験結果を示す。なお、8N HNO₃ + 0.2 g/l Cr⁶⁺溶液は図3-2に示したように腐食速度のCr依存性が逆転する溶液である。図3-3に示すように、純硝酸である8N HNO₃中においては腐食速度はCr含有量の増加と共に減少しCrが耐食性に有効である。しかし、0.2 g/l Cr⁶⁺を含む8N HNO₃中においては11Ni鋼では19Crまでの範囲で、逆にCr量の増加とともに腐食速度は増加している。一方、Cr量を20%以上にする(オーステナイト組織にするためNiも増加させる)と、11Ni鋼での腐食速度の傾向とは異なり、腐食速度は19Cr鋼よりも減少し耐食性にCrが有効であることがわかる。また、60Ni系では11Ni系鋼で腐食速度が小さい16Cr鋼が

最も腐食速度が大きく、純硝酸中と同じようにCr量の増加により耐食性は向上している。このように8N HNO₃中ではCr量の増加と共に耐食性は向上するが、Cr⁶⁺添加溶液中においてはNi (Fe) 量により腐食速度のCr量依存性が異なることが分かった。

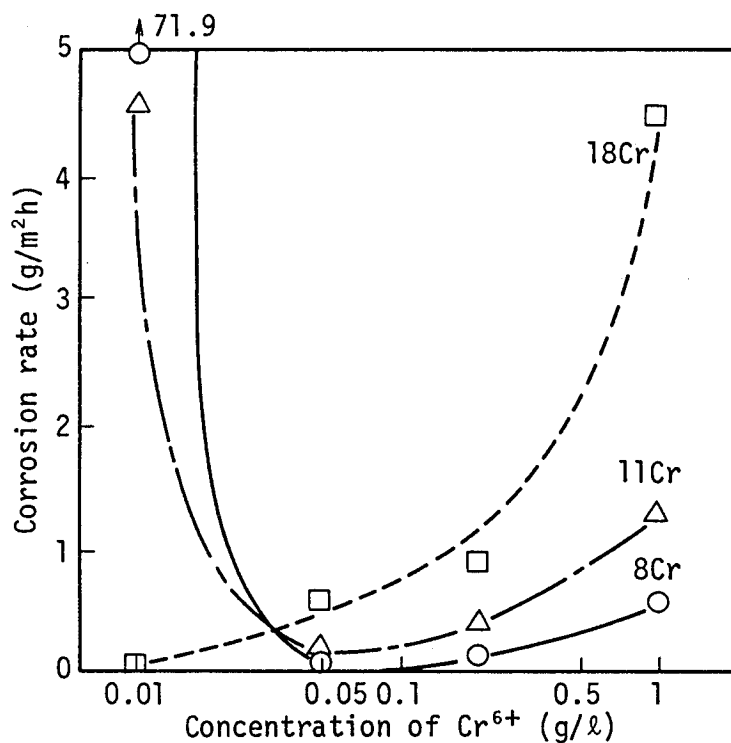


図3-2. (8~18) Cr-11Ni鋼の腐食速度に及ぼすCr⁶⁺濃度の影響 (8N HNO₃+Cr⁶⁺, 沸騰, 48h)

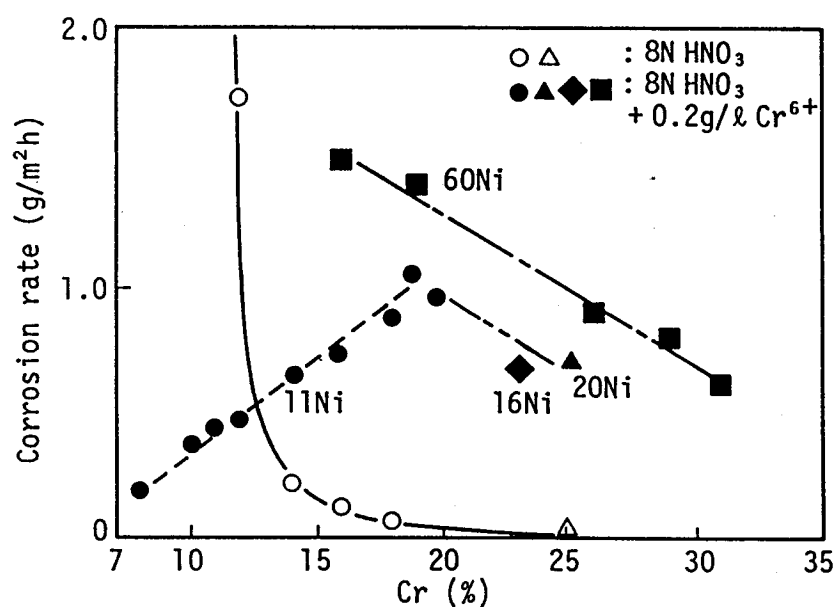


図3-3. 8N HNO₃及び8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺溶液中における腐食速度のCr量依存性 (沸騰, 48h)

(3) Cの影響

鋭敏化処理をした25Cr-20Ni鋼の8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺中における粒界腐食深さに及ぼすC量の影響を図3-4に示す。粒界腐食はC量とともに増加する傾向にある。写真3-2にC=0.033%材の抽出レプリカ写真及び短時間浸漬した場合の表面腐食状況のSEM写真を示す。粒界にM₂₃C₆の析出が認められ、鋭敏化しない試験片では粒界腐食が認められなかった6 hの短時間の浸漬でも粒界に沿った腐食が発生している。

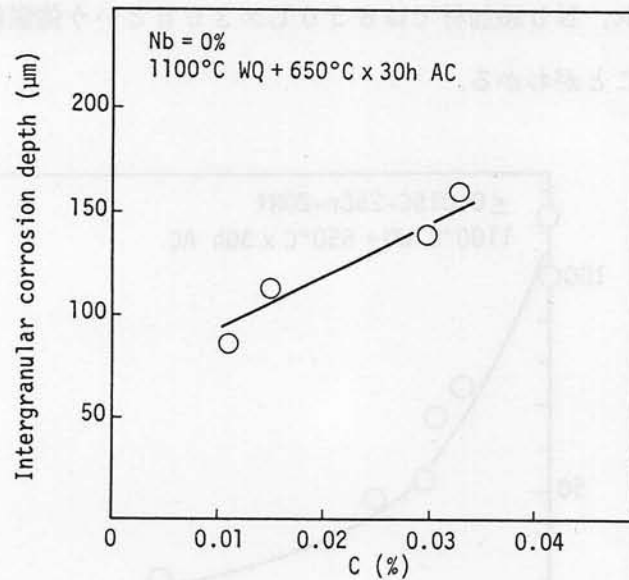


図3-4. 25Cr-20Ni鋼の粒界腐食深さに及ぼすCの影響
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48 h)

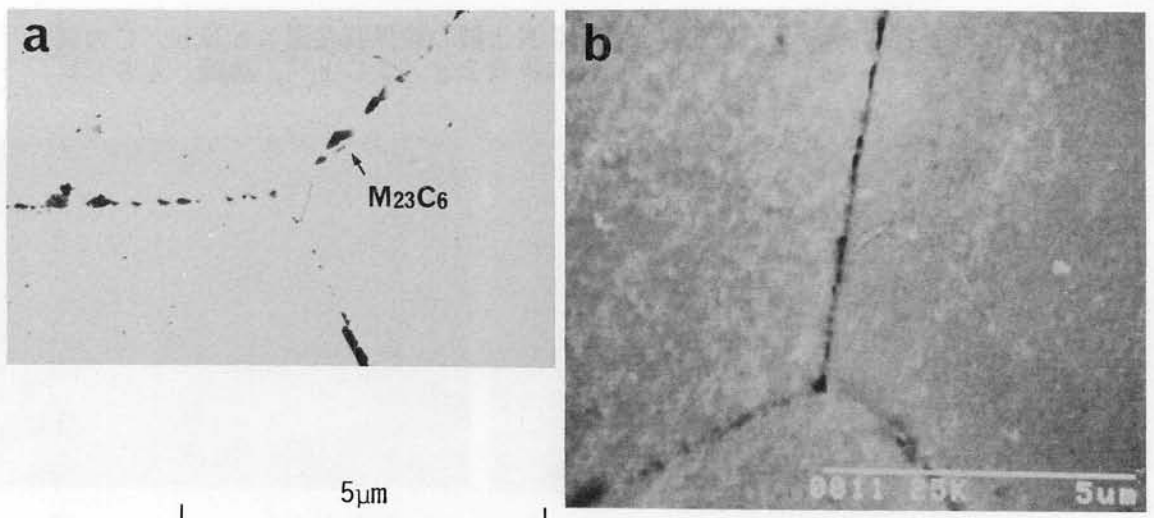


写真3-2. 0.033C-25Cr-20Ni鋼 (Nb=0) の(a)抽出レプリカ写真及び
(b)腐食試験後の表面SEM写真
(熱処理 : 1100°CWQ+650°C×30hAC
(腐食試験 : 8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 6 h)

(4) Nbの影響

粒界腐食に対する鋭敏化時の $M_{23}C_6$ 析出によるCの悪影響を改善するため、NbによるCの固定を検討した。図3-5に0.015%以下の低C材に対するNb添加の影響を示す。Nb=0%では低C材でも100 μm 以上の粒界腐食を発生するが、NbをC量の20倍以上添加すると粒界腐食発生量は $1/2$ 以下に低減される。写真3-3にNbを添加しない場合とNbを添加した場合の粒界の $M_{23}C_6$ 析出状況を示す。C=0.01%という低C材であってもNbによるCの固定効果は発揮され、Nb添加材では650℃×30hという強鋭敏化をしても粒界炭化物の析出はほとんどないことがわかる。

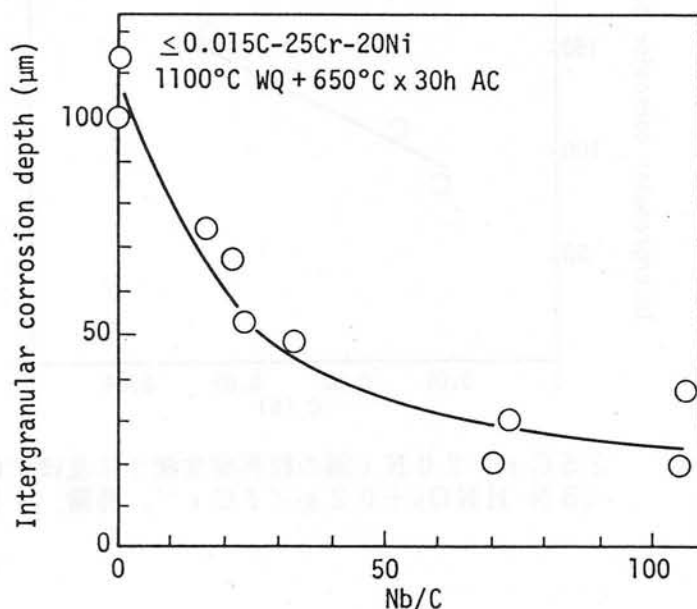


図3-5. 25Cr-20Ni鋼の粒界腐食深さとNb/Cの関係
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48 h)

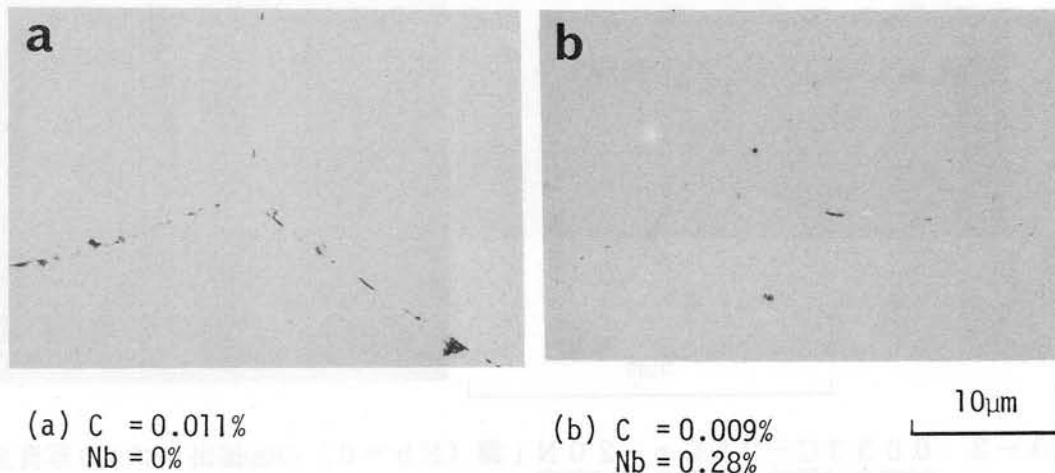


写真3-3. 25Cr-20Ni鋼の抽出レプリカによる炭化物析出状況
(熱処理: 1100℃WQ+650℃×30h AC)

(5) Pの影響

P量を変化させた19Cr-11Ni鋼の8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺溶液中における腐食試験を実施した。腐食速度については固溶化処理材では0.034%のP量まで影響がなく一定であった。また、650℃×2h ACの鋭敏化処理材でも0.027%まで腐食速度は一定でありP量の影響は検出されなかった。しかし、図3-6に示すように粒界腐食については0.01%以上のP量を有する材料の鋭敏化材でP量と共に増加することが観察された。ただし、固溶化処理材では粒界腐食深さのP依存性は検出されず、0.0002%の極低P鋼でも粒界腐食は発生していた。

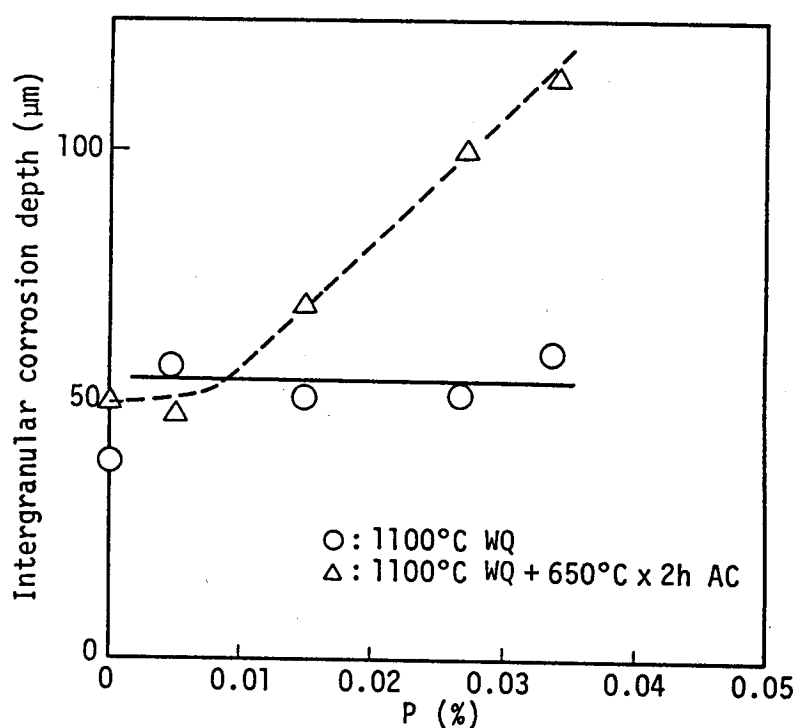


図3-6. 19Cr-11Ni鋼の粒界腐食深さに及ぼすPの影響
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48 h)

粒界腐食に対する650℃での時効時間の影響を図3-7に示す。Pの濃度の増加と共に粒界腐食が増加する時効時間が短くなる傾向が認められる。

図3-8には鋭敏化温度の粒界腐食深さに及ぼす影響を示す。2hの熱処理で最も粒界腐食が大きくなるのは650℃の熱処理を行った場合である。いずれの温度でもP量の多い方が粒界腐食深さが大きくなっていることが分かる。

25Cr-20Ni鋼の粒界腐食深さに及ぼすP量の影響を図3-9に示す。固溶化処理状態

では0.033%のP量でも粒界腐食深さは変わらずPの影響はない。しかし、P量が0.075%と多くなると固溶化処理状態であっても粒界腐食深さの増加が認められた。一方、650℃×30hの強鋭敏化を行うと0.01%以上のP量で粒界腐食の増加が認められた。0.01%以下のP量では鋭敏化を行っても粒界腐食深さは変化しなかった。

また、粒界腐食を伴う腐食の場合には図3-1に示したように長時間の腐食試験では一定の腐食速度（定常腐食速度）になる。固溶化処理材でP量を変化させた25Cr-20Ni鋼の定常腐食速度のP量依存性を図3-10に示す。図3-9の粒界腐食試験の結果と同様に定常腐食速度も0.033%までのP量では一定でありP量の影響はないが、P=0.075%になると定常腐食速度も大きくなる。

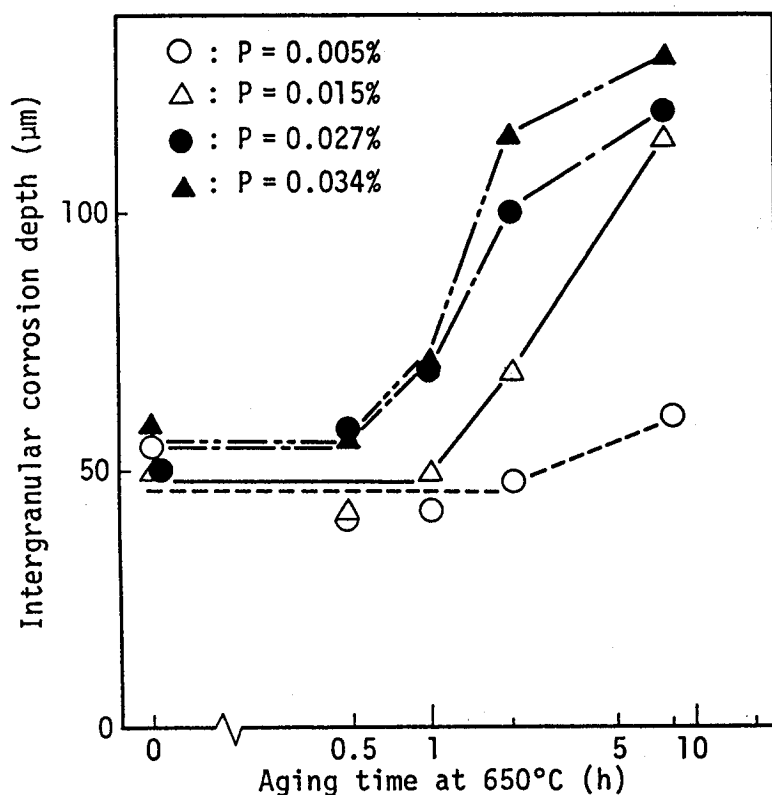


図3-7. 19Cr-11Ni鋼の粒界腐食深さに及ぼす時効時間の影響
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48h)

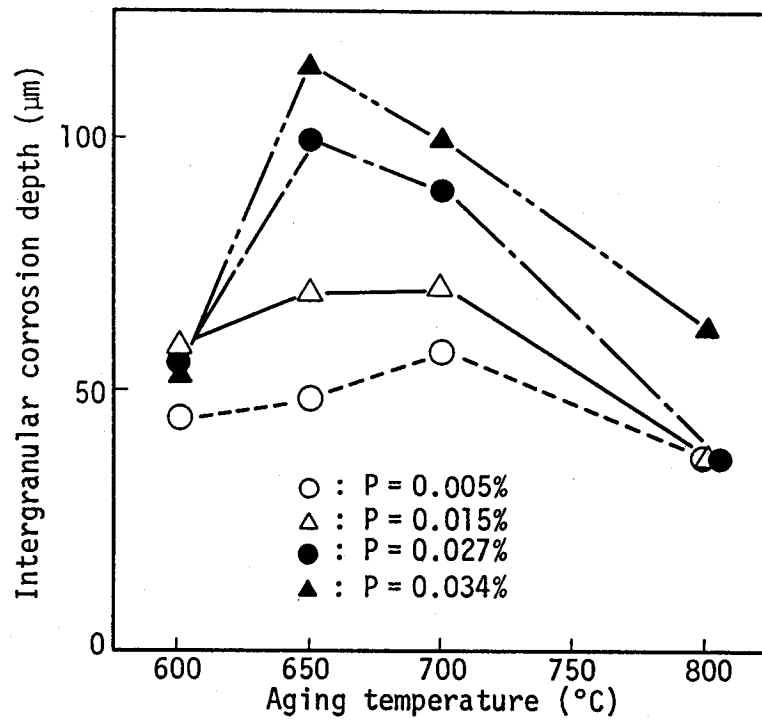


図3-8. 19Cr-11Ni鋼の粒界腐食深さに及ぼす時効温度の影響
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48 h, 時効時間=2 h)

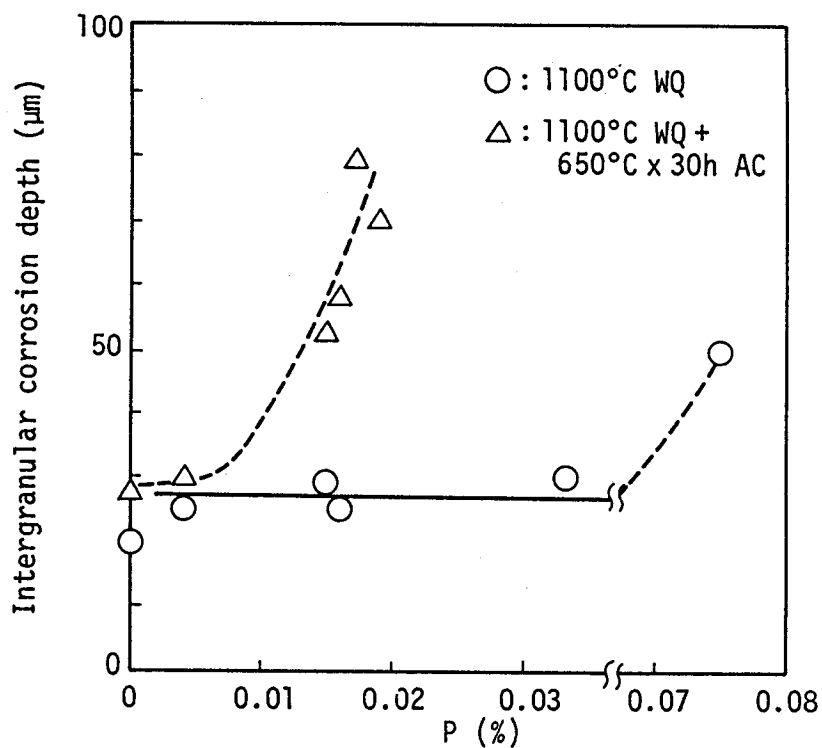


図3-9. 25Cr-20Ni鋼の粒界腐食深さに及ぼすPの影響
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48 h)

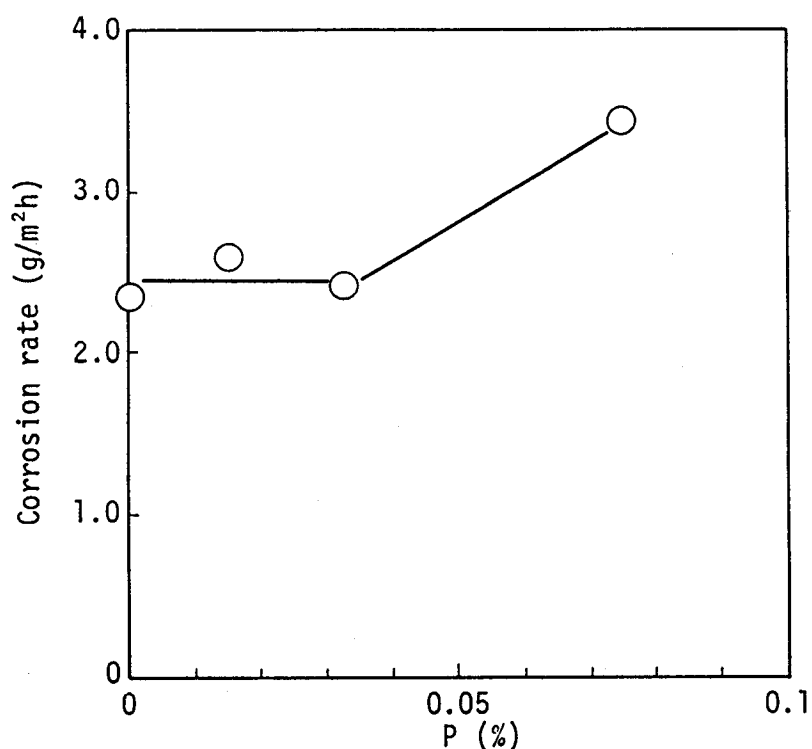


図3-10. 25Cr-20Ni鋼の脱粒を伴う定常腐食速度のP量依存性
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 960 h)

3.3.2 分極曲線及び腐食電位

図3-11に(8~18)Cr-11Ni合金の8N HNO₃溶液中におけるカソード及びアノード分極曲線を示す。8N HNO₃中では8Cr及び10Cr鋼の腐食電位は活性態電位領域にあり、12Cr及び18Cr鋼では不働態電位領域にある。また、不働態及び1.05 V (SCE) 以下の過不働態電位領域では電流密度は高Cr鋼の方が小さく耐食性が良いことを示している。Crの高い合金ほど電流密度が大きくなる電位領域は分極曲線では1.05 V (SCE) 以上である。一方、図3-12に示すように8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺溶液中においてはいずれの合金の腐食電位も0.9~1.0 V (SCE) の過不働態電位域にあり、Cr量が少ない方が電位が低く、図3-13に示すように腐食電位近傍でのカソード電流密度はCr量が少ない方が小さくなっている。

8N HNO₃中における腐食電位の2 hまでの経時変化の測定では10Cr鋼は初期では不働態電位域にあったが、浸漬時間が長くなると活性態電位領域に移行した。12Cr, 16Cr及び18Cr鋼は不働態電位領域にあり、かつ腐食電位はCr量が低い程低かった。

8 N $\text{HNO}_3 + 0.2 \text{ g/l Cr}^{6+}$ 中における腐食電位の経時変化は図3-14に示す。この溶液中では腐食電位は浸漬後約2 hで一定の電位となる。また、腐食電位は低Cr鋼ほど低いことが分かる。さらに広範囲なCr量変化による腐食電位変化を検討し、2 h浸漬における腐食電位のCr量依存性を図3-15に示す。20Niあるいは60Niで16~32Crの合金の腐食電位はCr量と共に僅かに高電位になる傾向があるが、ほぼ0.97 V (SCE) 近傍にある。一方、11Ni鋼ではCr量の低下と共に腐食電位が下がり、8Cr鋼と20Cr鋼では60 mVもの差がある。

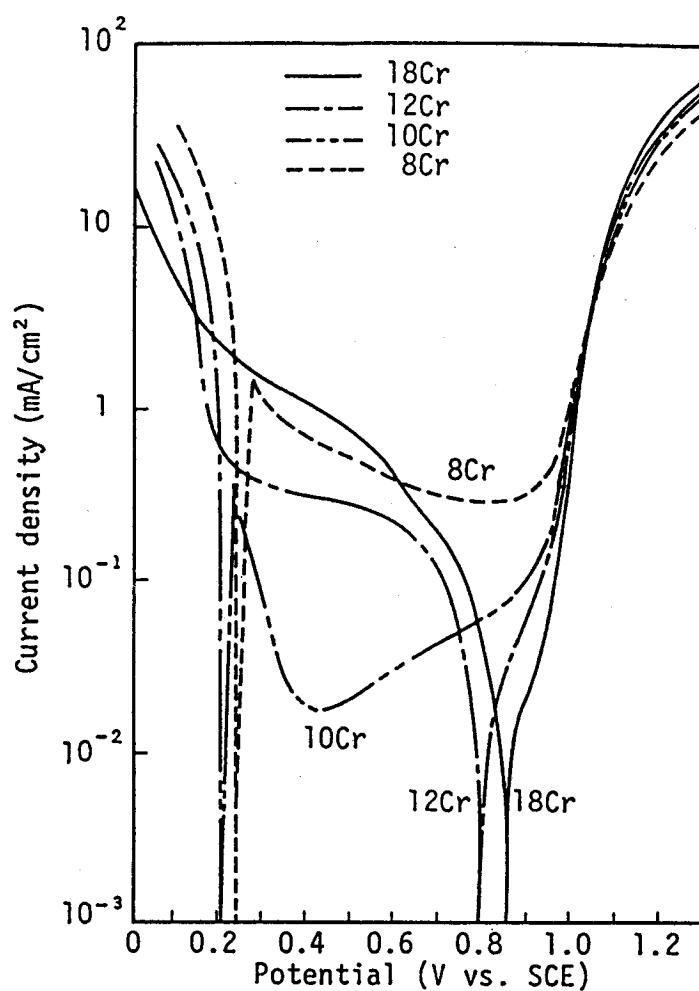


図3-11. 8 N HNO_3 中における (8~18) Cr-11Ni 鋼の分極曲線 (110℃, 100 mV/min)

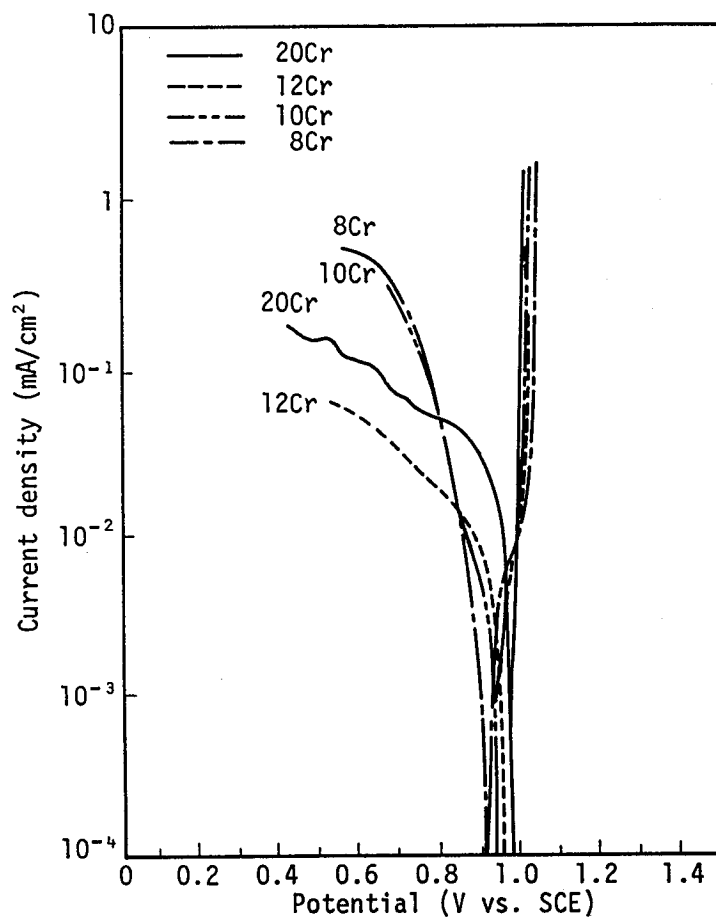


図3-12 8 N HNO₃ + 0.2 g/l Cr⁶⁺中における
(8~18) Cr-11Ni鋼の分極曲線
(110℃, 10 mV/min)

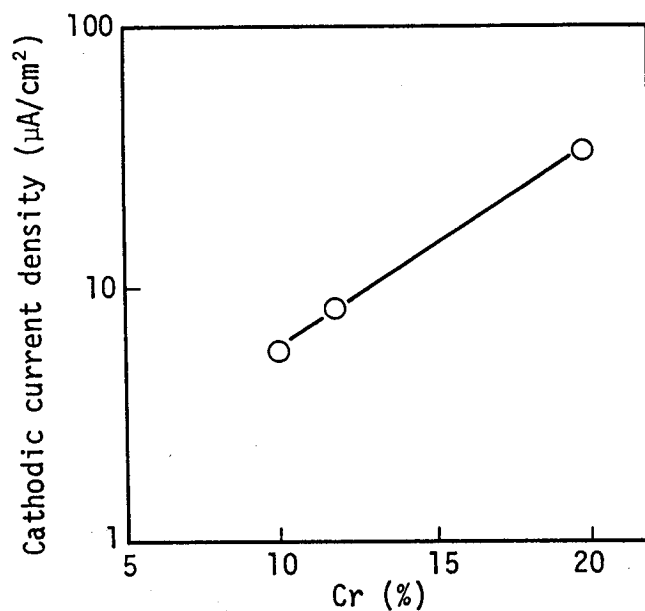


図3-13 8 N HNO₃ + 0.2 g/l Cr⁶⁺溶液中の分極曲線
におけるカソード電流密度のCr量依存性
(110℃, E = 0.9 V vs. SCE)

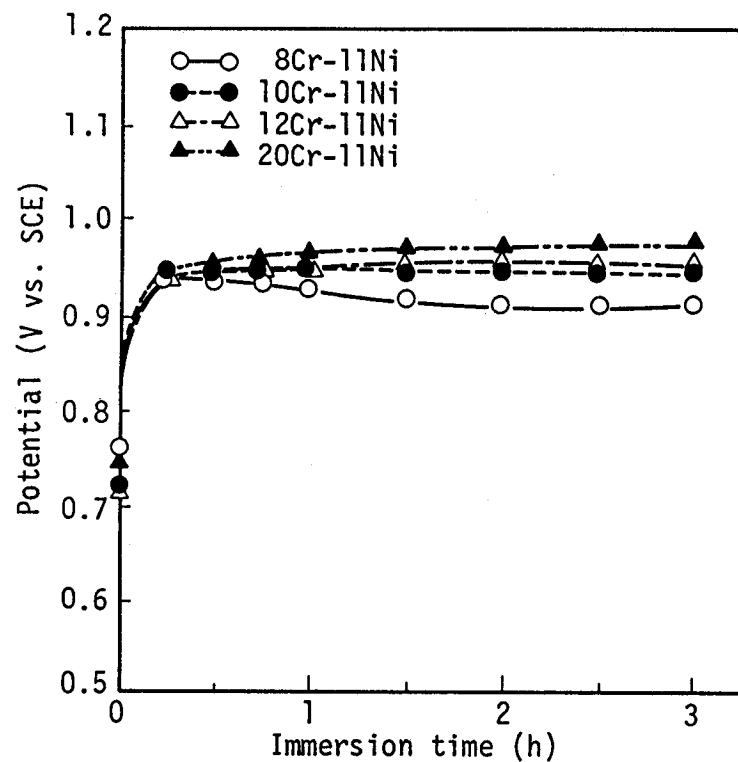


図3-14. 8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺溶液中における
(8~20) Cr-11Ni鋼の腐食電位の経時変化
(110℃)

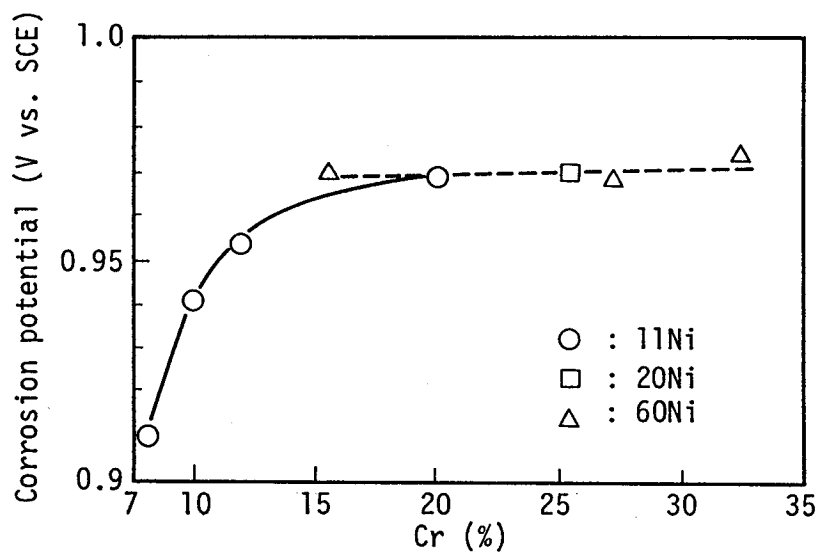


図3-15. 浸漬2h後の腐食電位のCr量依存性
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 110℃)

3.3.3 定電位腐食試験

8 N HNO₃中の定電位腐食試験における電流密度は、逆転電位以上の1.1 V (SCE)では高Cr材ほど電流密度は大きくなっている。しかし、0.95 V (SCE)以下の電位では図3-16に示すように電流密度はCr量の増加と共に減少し、Cr量が多い合金の方が耐食性が良い。また、8 N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺中定電位腐食試験においても図3-16と同様に、0.98 V以下の電位ではCr量と共に耐食性が向上し、0.98 V以下の電位はCrの逆転電位に至ってないことが明かとなった。

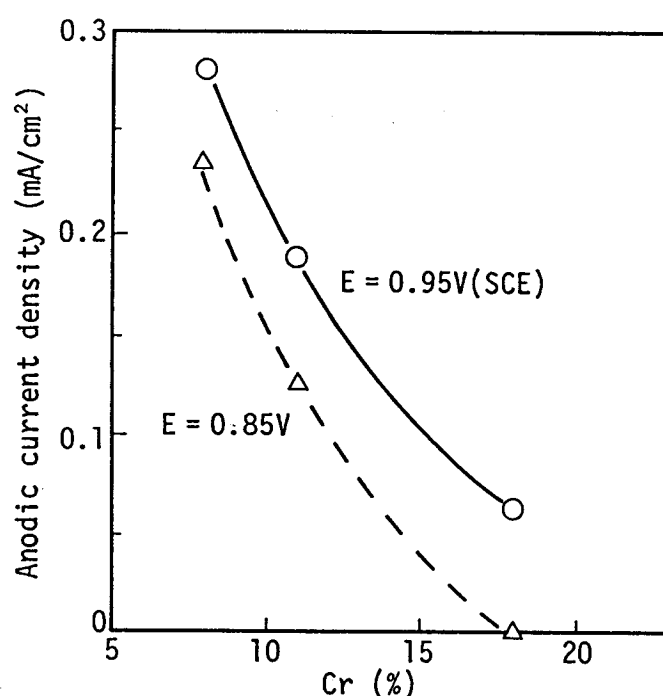


図3-16. 8 N HNO₃溶液中の定電位試験におけるアノード電流密度のCr量依存性 (110℃, 2h後)

3.3.4 皮膜分析

図3-17に示すように、8 N HNO₃中では12Crより18Cr鋼の方が皮膜中のCr量は多く、かつ皮膜厚みが12Crの5 nmに比べ18Crでは10 nmと少し厚くなっていた。腐食速度はこの環境では18Cr鋼の方が小さいので、耐食性がCrの不働態皮膜で維持されていると考えられる。

8 N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺において形成された皮膜のSIMSによる分析結果を304L系の11Ni鋼については図3-18に示し、60Ni鋼については図3-19に示

す。304L系の12Cr鋼と18Cr鋼でほとんど差はなくCrが表面近傍で濃縮された皮膜となっていた。皮膜中ではFeあるいはNi量は減少している。膜厚はCr量が少ない方が少し厚く約50nmとなっており硝酸中の皮膜に比べるとかなり厚い皮膜である。60Ni系でも皮膜最表面層のCr濃度は16Cr鋼と32Cr鋼ではほとんど変わらなかった。また、皮膜厚みは耐食性の劣る16Cr鋼の方が32Cr鋼よりも2倍程度厚い皮膜となっていた。

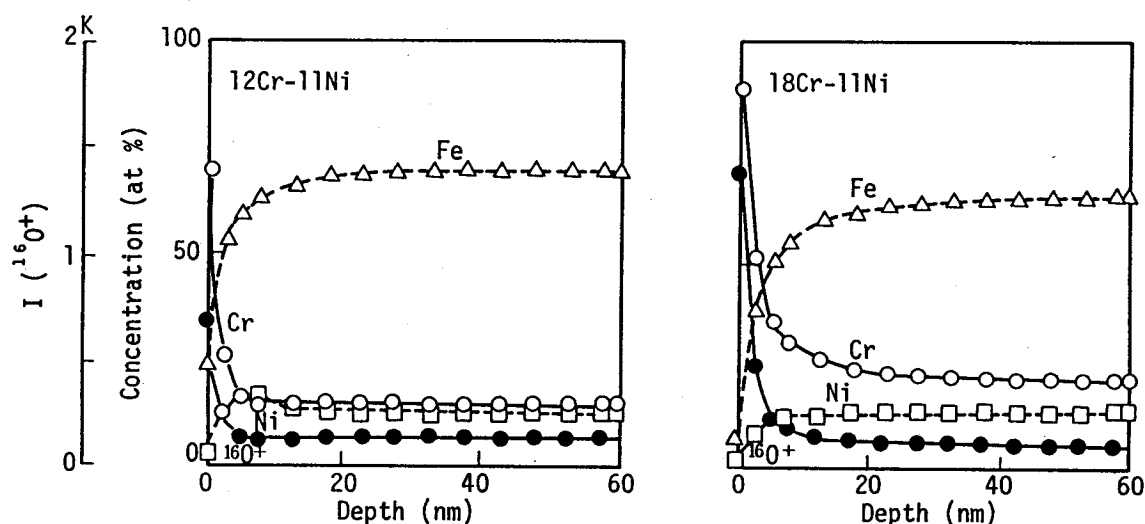


図3-17. 腐食試験後の表面皮膜のSIMS分析結果
(8N HNO₃, 沸騰, 48h)

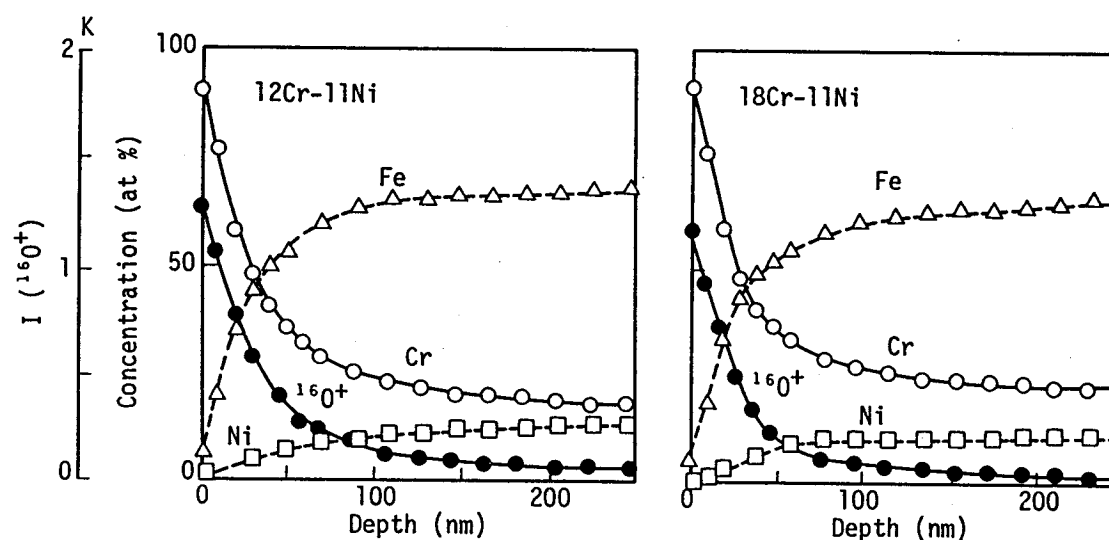


図3-18. 腐食試験後の表面皮膜のSIMS分析結果
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48h)

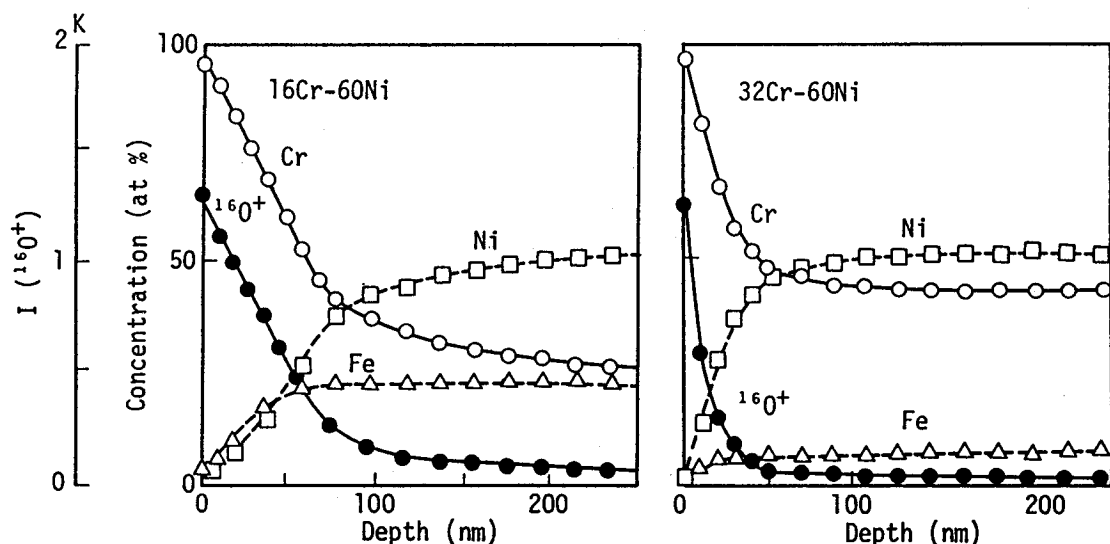


図3-19. 腐食試験後の表面皮膜のSIMS分析結果
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48 h)

3.4 考 察

3.4.1 腐食形態

Cr⁶⁺を含む硝酸中では粒界腐食が優先する腐食形態となる。しかし、腐食速度として測定されるのは全面腐食、粒界腐食及び脱粒を含んだ量である。ここではこれらの個々の腐食速度について見積もることを試みる。

SEMによる腐食表面の観察では、写真3-1に示すように48 hでは粒界腐食は観察されることが脱粒はなかった。そこで、48 h以下の浸漬における粒界腐食量の時間依存性をプロットすると図3-20に示すようになり、粒界腐食量は試験時間にはほぼ正比例して増加する事がわかる。10 h以下の初期の浸漬で粒界腐食が測定されないのは研磨による加工層の影響と考えられ、全面腐食により加工層が除去されない間は粒界腐食の発生がなかったと推察される。浸漬8 h～48 hにおける粒界腐食の増加量から粒界腐食速度を算出すると0.75 μm/hとなる。一方、全面腐食速度は図3-1において48 h以下の腐食速度が0.69 g/m²hと一定であるのでこれから算出すると0.087 μm/hとなる。図3-20に粒界腐食量と併せて全面腐食量の時間依存性も示すが、粒界腐食速度は全面腐食速度に対して約8.6倍の腐食速度となる。このように粒界腐食は全面腐食よりも速く腐食が進むので、試験時間が長くなると粒界腐食が1つの結晶粒の表面全体に進行し、結晶粒が試験片表面より抜け落ちる現象(脱粒)が発生する。脱粒が始まると腐食速度は著しく増加する。しかし、最大粒界腐食深さは脱粒が進行するため長時間では

結晶粒径の2～3倍のほぼ一定値になったと考えられる。図3-1では約 $150\mu\text{m}$ の一定の侵食深さとなっていた。脱粒速度が一定となった時点で腐食速度も一定値（定常腐食速度）となったと考えられる。

このように、 Cr^{6+} を含む硝酸中では粒界腐食優先型の腐食を示し、長時間の試験では脱粒速度により腐食速度が決定される。このため、全面腐食とともに粒界腐食の低減が耐食性向上に対して重要となる。

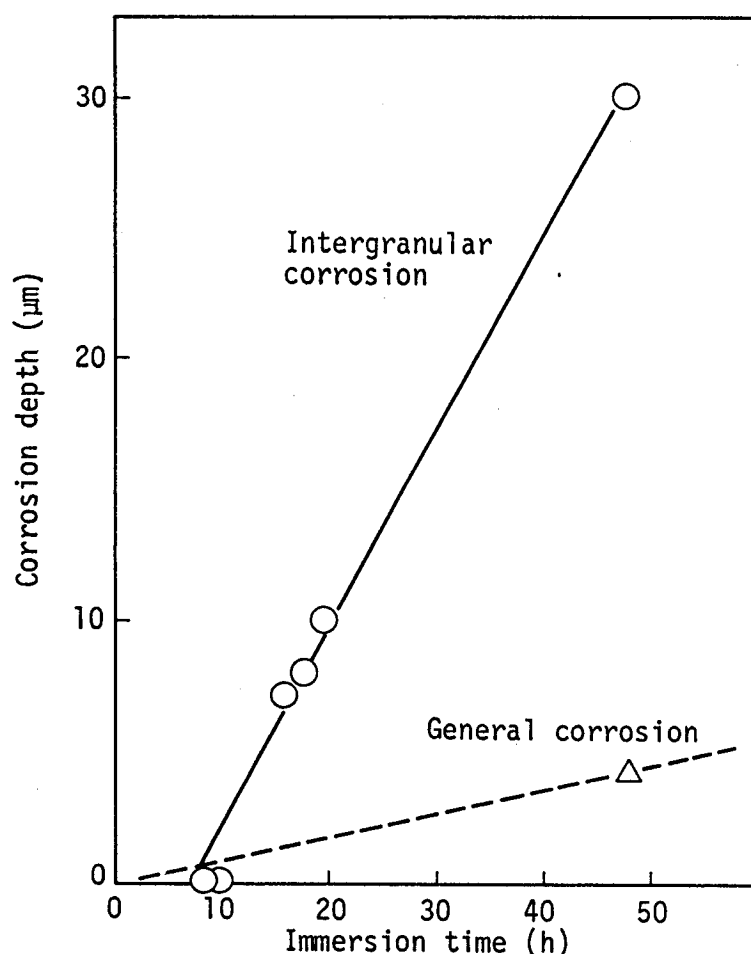


図3-20. 25Cr-20Ni鋼の腐食量の浸漬時間依存性
(8N HNO_3 + 0.2 g/l Cr^{6+} , 沸騰)

3.4.2 Cr量の影響

純硝酸中では耐食性はCr量に依存し、Cr量が多いほど耐食性は良好であった。しかし、 Cr^{6+} を含む硝酸中では11Ni系の合金ではCr量の増加とともに腐食速度は増加し、Ni量を増加させた高Crのオーステナイト合金ではCr量の増加により腐食速度は減少するという相反する結果となった。

純硝酸中では形成される皮膜中のCr量は母材のCr量に応じて多くなり、この皮膜が耐食性に寄与するためCr量が多い方が耐食性が良好となったと考えられる。しかし、 Cr^{6+} 含有硝酸中においては皮膜構造はCr量の差によって大きな差はない。過不働態電位領域においてCr量が多い方が腐食速度が大きくなる原因として、電流密度がCr量が多い方が大きくなる電位（逆転電位）領域に腐食電位が至るためと一般に説明されている⁴⁾。8N HNO_3 及び8N $\text{HNO}_3 + 0.2 \text{ g/l Cr}^{6+}$ の環境では腐食電位は0.97V (SCE) 以下である。しかも、8N HNO_3 及び8N $\text{HNO}_3 + 0.2 \text{ g/l Cr}^{6+}$ 中の定電位腐食試験の結果により、この電位域ではCr量とともに電流密度は小さくなり逆転電位以上の電位には至っていないことは明かである。逆転電位以上の電位に腐食電位が至っていないのに腐食速度のCr量依存性が純硝酸中とは異なる理由として次のことが考えられる。

(1) 11Ni系のステンレス鋼でCr量を8～20%と変化させた時

図3-21にこの系における腐食速度と分極曲線（腐食電位）の関係を模式的に示す。8N HNO_3 中では浸漬後2hの腐食電位は、12Cr以上のCr含有鋼では不働態電位領域にある。この条件下ではカソード反応がCr含有量が少ない合金で抑制され腐食電位が多少低くなっても、電流密度の電位依存性が小さくかつCr量が多いほど不働態保持電流密度が小さいため、Cr量が多いほど腐食速度は小さくなる。一方、8N $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$ 中では合金の腐食電位は過不働態電位領域にあり電流密度の電位依存性は極めて大きく、電位の小さな変化でも腐食速度は大きく変化する。この場合、Cr量が少ないほどカソード反応が抑制され腐食電位が低くなるため、腐食速度が小さくなったと考えられる。

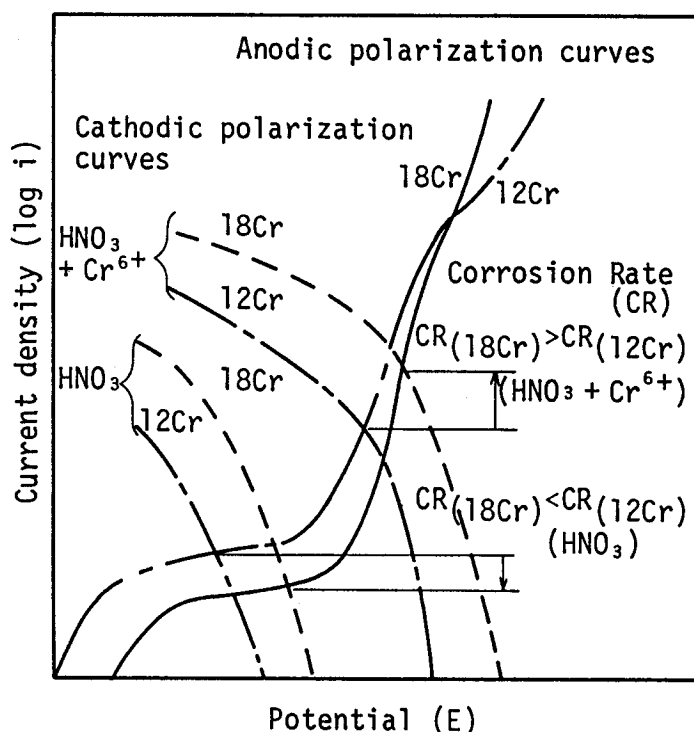


図3-21. 低Cr-11Ni系合金の腐食速度と分極曲線の関係

(2) 20Ni系ステンレス鋼及び60Ni系合金でCr量を変化させた時

図3-22にこの系における腐食速度と分極曲線の関係を模式的に示す。Cr及びNiが多い合金では11Ni系の合金とは腐食挙動が異なり8N HNO₃中の腐食挙動と同様に、8N HNO₃+Cr⁶⁺中においてもCr量が多いほど腐食速度は小さくなる。図3-13に示したようにCr量を変化させても腐食電位が0.97Vとほぼ一定であり、11Ni系とは異なりCr量の差によりカソード反応には差がないと考えられる。定電位腐食試験の結果から、Cr⁶⁺含有硝酸中であってもこれらの腐食電位は逆転電位には至っていないことが分かる。従って、これらの腐食電位域においては高Crほどアノード電流密度が低く、腐食速度が小さくなったと考えられる。

このように、再処理環境で使用される高Cr系ステンレス鋼ではCr量が多い方が耐食性が良好となる。また、M₂₃C₆などの析出によりCr欠乏層が発生した場合には、欠乏層部の腐食電位が高Cr母材の腐食電位に一致するため、低Cr材の母材試験のように腐食速度が小さくなるということはない。

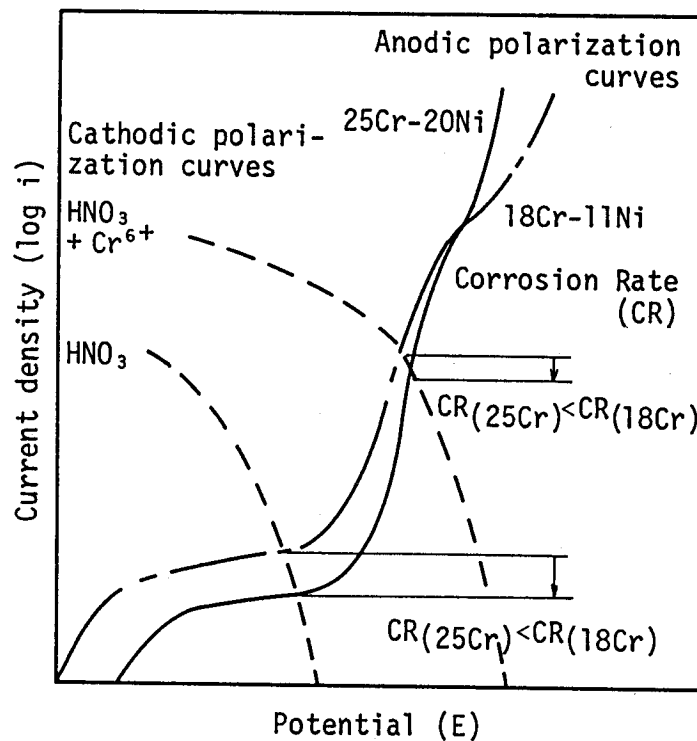


図3-22 高Cr系合金の腐食速度と分極曲線の関係

3.4.3 C及びNbの影響

Cは鋭敏化時に $M_{23}C_6$ を析出し粒界腐食を増加させる。 $M_{23}C_6$ が析出している場合には、粒界腐食は写真3-2に示すように粒界に沿って不連続的に発生し、 $M_{23}C_6$ の析出形態と良く一致する。このため、この腐食は $M_{23}C_6$ の析出によるCr欠乏層及び $M_{23}C_6$ 自身の溶解^{7) 18)}によるものと考えられる。C=0.01%の低C材でも強鋭敏化により粒界腐食を発生する。この $M_{23}C_6$ の析出が原因となる粒界腐食を低減するためNb添加によるCの固定化を行った。NbをC量の20倍以上添加することにより粒界の $M_{23}C_6$ の析出はほとんどなくなり、 $M_{23}C_6$ の析出が原因となる粒界腐食を阻止できた。

3.4.4 Pの影響

Crはすでに述べたように、18Cr以上のオーステナイト合金では純硝酸及びCr⁶⁺含有硝酸中の腐食速度を低減し耐食性に有効な元素である。一方、Pは粒界に偏析し、65% HNO_3 試験やCr⁶⁺含有硝酸試験で粒界腐食を加速する元素と言われている^{13) - 15)}。本試験でも19Cr-11Ni系合金の650℃~700℃の熱処理により粒界腐食深さが増加し、しかもP量の多い方が粒界腐食深さの増加も大きかった。オージェ電子分光法による粒界偏析の測定でも500℃~700℃でPが偏析することが確かめられており¹⁴⁾、この温度域での粒界腐食の増加はPの偏析に起因するものと考えられる。Pの偏析による腐食機構については、比較的P量が高い材料に対して Ni_3P_2 の析出が確かめられ¹⁹⁾、このP化合物が高酸化性硝酸中で溶解する機構が考えられている。しかし、アトムプローブによる検出では $M_{23}C_6$ が析出した粒界近傍ではP、Niの偏析が認められるものの、粒界ではPの偏析はあるがNiの偏析はないと報告されている¹⁶⁾。また、高Si材ではP偏析が認められなくなるが粒界腐食は大きいとの報告¹⁵⁾や、SやNがPの偏析を抑制するとの報告¹⁴⁾もあり粒界腐食の不純物偏析による腐食機構については今後の検討課題である。

一方、固溶化処理状態ではP量により粒界腐食深さは変わらず、さらに図3-6や図3-9に示すように0.0002%の極低P材においても粒界腐食が発生していることから、0.03%以下の材料では1100℃の固溶化処理状態でPの偏析はないものと判断される。P量が0.0002%の極低P材においても粒界腐食が発生する原因としては、Siの影響が考えられる。Siが0.1%以下であれば粒界腐食は発生しないと報告されており¹¹⁾、Siの粒界偏析が極低P材の粒界腐食の原因の一つと考えられる。また、25Cr-20Ni鋼のCr⁶⁺含有硝酸溶液中で

の粒界腐食深さが粒界方位により異なることも報告されており²⁰⁾、偏析がない場合には粒界構造に起因する粒界腐食も考慮する必要がある。

一方、P量を0.01%以下まで低めると19Cr-11Ni鋼および25Cr-20Ni鋼のいずれにおいても650℃の鋭敏化熱処理での粒界腐食の増加はなくP偏析が起因となる粒界腐食は認められない。また、P=0.015%でも650℃×1hの熱処理で粒界腐食の増加はなく、0.02%以下の低P材では偏析が起因となる粒界腐食に対する抵抗性は高いといえる。48h浸漬の粒界腐食量の差は長時間試験での定常腐食速度にも反映され、0.033%以下のP量では定常腐食速度は変わらないがP=0.075%では48hの試験での粒界腐食量の傾向と同様に定常腐食速度も大きくなった。これは長時間の腐食速度が脱粒支配であるため粒界腐食速度が全体の腐食速度を律速しているためであろう。

3.5 再処理装置用材料R-SUS310Nbの実機への適用

以上の検討により、純硝酸や酸化性イオンを含む硝酸環境のような特に腐食性の厳しい環境に曝される使用済核燃料再処理装置用材料としては、Crを25%まで高めCをできるだけ低めるとともにCの20倍以上のNbを添加することが必要である。さらに、粒界偏析元素のPを0.02%以下にまで低めるとともにSi、Sも低めることが必要であることが分かった。この方針のもとに表3-2に示す再処理用R-SUS310Nbを開発した。動力炉核燃料開発事業団の再処理工場においては、腐食発生による放射能漏れを起こした外国製材料に代わり、開発したR-SUS310Nbが使用されている²¹⁾。

開発したR-SUS310Nbを使用した溶解槽及び酸回収蒸発缶の耐食安全性を調査するため実規模大のモックアップ試験設備による実証試験が行われた²²⁾。この実証試験によりR-SUS310Nbの板、管、鍛造品から構成された実規模大の溶解槽及び酸回収蒸発缶の耐食安全性が長期運転により実証された。ここではモックアップ試験設備内におかれた実地試験片により外国製材料との耐食性の比較結果を述べる。

実地試験での供試材は表3-3に示す310Nb及び外国製材料(Cronifer, Uranas 65)であり、固溶化処理材の他に鋭敏化処理材及び溶接継手試験片も用いた。腐食試験片を酸回収蒸発缶実証模擬機中に挿入し、Cr⁶⁺により実機の腐食性の模擬を行い表3-4に示す運転条件により試験を行った。その結果、表3-5に示すように酸回収蒸発缶中の試験片の位置によらず開発したR-SUS310Nbは外国製材料よりも高耐食性を示す実績を得た。

表3-2 再処理装置用ステンレス鋼の化学成分

Material		Chemical composition (mass %)							
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Others
Conventional stainless steel	R-SUS304ULC	≤0.02	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	18.0 ~20.0	9.0 ~13.0	—
	R-SUS316ULC	≤0.02	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	16.0 ~18.0	12.0 ~15.0	Mo 2.0 ~3.0
	R-SUS310ULC	≤0.02	≤1.50	≤2.00	≤0.045	≤0.030	24.0 ~26.0	19.0 ~22.0	—
Newly developed stainless steel	R-SUS310Nb	≤0.02	≤0.30	≤1.00	≤0.020	≤0.020	24.0 ~26.0	19.0 ~22.0	Nb 0.15 ~0.30

表3-3 耐食安全性実証試験で用いた供試材の化学成分

Material	Chemical composition (mass %)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb
310Nb	0.007	0.24	0.67	0.019	0.001	25.35	20.45	0.26
Cronifer	0.018	0.24	0.71	0.016	0.002	25.03	20.75	0.21
Uranus 65	0.023	0.20	0.50	0.028	0.023	24.80	19.45	0.29

表3-4 酸回収蒸発缶実証模擬機の運転条件

Operational procedure	Continuous
HNO ₃ concentration	8N (40.2wt %) HNO ₃
Total Cr concentration	Cr ⁶⁺ 500mg/l
Boiling temperature	112°C
Feed acid	2.2N (12.7wt %) HNO ₃
Heat source	2.2atg, 135°C steam
Concentration ratio	50 times

表 3-5. 酸回収蒸発缶実証模擬機中における
25Cr-20Ni系材料の耐食性

Position of corrosion specimen	Material	Heat treatment or welding	Test duration (h)	General corrosion	
				Thickness loss (mm)	Penetration (mm/y)
Evaporation section	310Nb	As*	20754	0.728	0.307
		Sl*	"	0.796	0.336
		W	"	0.617	0.260
	Cronifer	As	20754	0.969	0.409
		Sl	"	0.964	0.406
		W	"	0.915	0.386
	Uranus 65	As	14359	1.146	0.699
		Sl	"	—	—
		W	"	0.999	0.605
Heating section	310Nb	As	20754	1.015	0.428
		Sl	"	1.182	0.498
		W	"	0.824	0.347
	Cronifer	As	20754	—	—
		Sl	"	—	—
		W	"	1.235	0.521
	Uranus 65	As	14359	1.557	0.949
		Sl	"	—	—
		W	"	1.264	0.771

* As : As received, Sl : Sensitized at 650°C for 2h,
W : Welded

3.6 結 言

純硝酸及びCr⁶⁺含有硝酸中におけるステンレス鋼の耐食性向上を検討した結果以下の結論が得られた。

- (1) Cr⁶⁺を含む硝酸中では、粒界腐食優先型の腐食が進行する。長時間の浸漬では腐食速度は粒界腐食による脱粒に支配され、脱粒速度が一定になると腐食速度も一定の定常腐食速度になる。従って、耐食性向上には全面腐食とともに粒界腐食を低減することが必要である。
- (2) 純硝酸中においてはCr含有量と共に耐食性は向上し、Crの酸化物からなる皮膜が耐食性向上に有効に寄与している。
- (3) 0.05 g/l以上のCr⁶⁺を含有する硝酸中においては、Cr量が18%以下の11Ni鋼の場合にCr量が多いほど腐食速度は大きくなった。この腐食速度のCr量の逆依存性は、腐食電位が逆転電位を越えることによるのではなくカソード反応が抑制された結果腐食電位が低くなることが原因である。

- (4) Cr 量が高い 20Ni 及び 60Ni 系合金では、Cr⁶⁺含有硝酸中でも腐食速度の Cr 量依存性は純硝酸中と同じように Cr 量が多い方が腐食速度は小さくなり、再処理装置用の高耐食ステンレス鋼としては Cr 量を高めることが必要である。
- (5) C は M₂₃C₆ の析出による粒界腐食を増加させるのでできるだけ低めることが必要である。さらに、Nb を C 量の 20 倍以上添加することにより M₂₃C₆ 析出をほとんど抑えることができる。
- (6) 0.035% 以下の P 量の 19Cr-11Ni 鋼や 25Cr-20Ni 鋼の固溶化処理材では P の粒界腐食への影響はない。また、短時間の鋭敏化処理では 0.02% 以下の P 量であれば粒界腐食への影響はない。
- (7) P の粒界腐食への影響は 650℃ でもっとも大きく P 量とともに腐食量が増加することから、P が熱処理により粒界に偏析したことが原因と考えられる。
- (8) Cr 及び微量元素をコントロールした R-SUS310Nb は従来の輸入材に比べ高耐食性を示した。

参考文献

- 1) 遅沢浩一郎：防食技術, 27 (1978), 256
- 2) A. J. Sedriks : Corrosion, 42 (1986), 376
- 3) C. P. Dillon : Corrosion, 16 (1960), 433t
- 4) 木島茂：材料 17 (1968), 729
- 5) 金子道郎, 阿部征三郎：CAMO-ISIJ, 3 (1990), 811
- 6) K. Osozawa and H. J. Engell : Corros. Sci., 6 (1966), 389
- 7) 長野博夫：防食技術, 37 (1988), 301
- 8) C. L. Briant : Corrosion, 36 (1980), 497
- 9) G. Herbsleb and K. J. Westerfeld : Werkst. Korros. 27 (1976), 404
- 10) 遅沢浩一郎：防食技術, 22 (1973), 267
- 11) J. S. Armijo : Corrosion, 24 (1968), 24
- 12) A. R. Perrin and K. T. Aust : Mater. Sci. Eng., 51 (1981), 165
- 13) W. Losch : Acta Metall., 27 (1979), 567
- 14) C. L. Briant and P. L. Andresen : Metall. Trans. A, 19A (1988), 495

- 15) 細井紀舟, 横須賀常信, 吉田寿美, 正岡功, 佐々田泰宏 : 鉄と鋼, 76, (1990), 948
- 16) 石川雄一, 吉村俊彦, 小口優子, 高橋主人 : 腐食技術, 38 (1989), 586
- 17) U. Blom and B. Kvarnback : Mater. Performance, 14 (1975), 43
- 18) J. H. Payer and R. W. Staehle : Corrosion, 31 (1975), 30
- 19) 阿部征三朗, 金子道朗 : 腐食防食討論会予稿集, Vol. 37 (1990), 377
- 20) S. Visitserngtrakul, S. Hashimoto, S. Miura and M. Okubo : Mem. Fac. Eng., Kyoto Univ., 52 (1990), 68
- 21) 武田誠一郎, 林正太郎 : 動燃技報, 67 (1988), 64
- 22) M. Okubo, M. Shintani, H. Ishimura, K. Tokunaga, M. Nagayama, A. Itoh : RECOD '87, Proceeding, 3 (Aug.), (1987), 1181

第4章 硝酸中におけるステンレス鋼の加工フロー 腐食機構とその対策

4.1 緒 言

第3章では Cr^{6+} イオンを含むような高酸化性硝酸環境においてはステンレス鋼も腐食され、その腐食形態は粒界腐食が優先的に起こるような全面腐食となることを示すと共に、腐食に対する材料要因を明らかにすることによりステンレス鋼の耐食性向上を達成した。

しかし、高酸化性硝酸環境下においては粒界腐食以外に加工フロー腐食、トンネル腐食あるいは端面腐食 (Tunneling Corrosion, End-grain Attack) と呼ばれる選択的局部腐食が発生する場合がある。この腐食の特徴はメタルフロー方向に沿って進行する孔食状の腐食となることである^{1) - 5)}。特に鍛造材の場合は機械切削を施して用いられ、メタルフロー方向と直角の端面が液に接する 경우가多く、加工フロー腐食が大きな問題となる場合もある。加工フロー腐食は装置寿命あるいはプラントの健全性の点からも非常に重要であり、非金属介在物が主な原因とされているが^{1) 3) 4)}、これらの非金属介在物がないステンレス鋼においても加工フロー腐食は発生し、非金属介在物が原因ではなく成分の偏析が影響しているかもしれないとの報告もある⁵⁾。

本章においては、加工フロー腐食事例により加工フロー腐食の特徴を述べると共に、腐食原因の解明及び腐食対策について検討を行った。

4.2 実験方法

4.2.1 実規模試験

(1) 供 試 材

化学プラント等で多用されるリボイラー付き蒸発缶 (蒸発缶: $1000\phi \times 5000\text{H (mm)}$, リボイラー: $1050\phi \times 6000\text{H (mm)}$) を実規模スケールで製作した。使用材料は25Cr-20Ni-Nb鋼であり、使用材料の代表的な成分例を表4-1のAに示す。鍛造材はノズルの取り付け部で隅肉溶接を避けるため使用され、いずれもAOD (Argon Oxygen Decarburization) 法で溶製し3tonから10tonのインゴットを鍛造した鍛造品より製作した。図4-1に示すように鍛造材から製作したノズルを本体へ突き合わせ溶接して装置を製作した。このため鍛造材のメタルフローに直角な面が接液面となり、加工フロー腐食が発生した。また、実験室的な加工フロー腐食の検討には、表4-1のB鋼を用いた。B鋼は鍛造比18.5、直

径150mmの鍛造材からメタルフローに直角な面が表面になるように5×35×35（mm）の大きさに採取した。

表4-1. 供試材の化学成分（mass%）

Product	Material	Melting* method	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb
Forging	A (310Nb)	AOD	0.013	0.29	0.63	0.015	0.001	20.29	25.51	0.24
	B (310Nb)	AOD	0.010	0.23	0.70	0.015	0.001	20.30	25.35	0.24
	C (310Nb)	AOD	0.009	0.22	0.71	0.016	0.001	20.40	25.65	0.24
	D (310Nb)	AOD	0.010	0.25	0.68	0.019	0.001	20.70	25.65	0.25
	E (310Nb)	AOD + ESR	0.008	0.21	0.68	0.007	0.001	20.80	24.90	0.28
	F (310Nb)	AOD + ESR	0.012	0.17	0.66	0.009	0.001	21.05	24.90	0.23
	G (310Nb)	AOD + ESR	0.009	0.18	0.65	0.008	<0.001	20.97	24.43	0.25
Plate	H (310Nb)	AOD	0.010	0.27	0.64	0.013	0.001	20.18	25.10	0.24
	I (304L)	AOD	0.028	0.75	1.15	0.028	0.010	10.52	19.03	—

* Melting method {AOD: Argon Oxygen Decarburization
ESR: Electro Slag Remelting

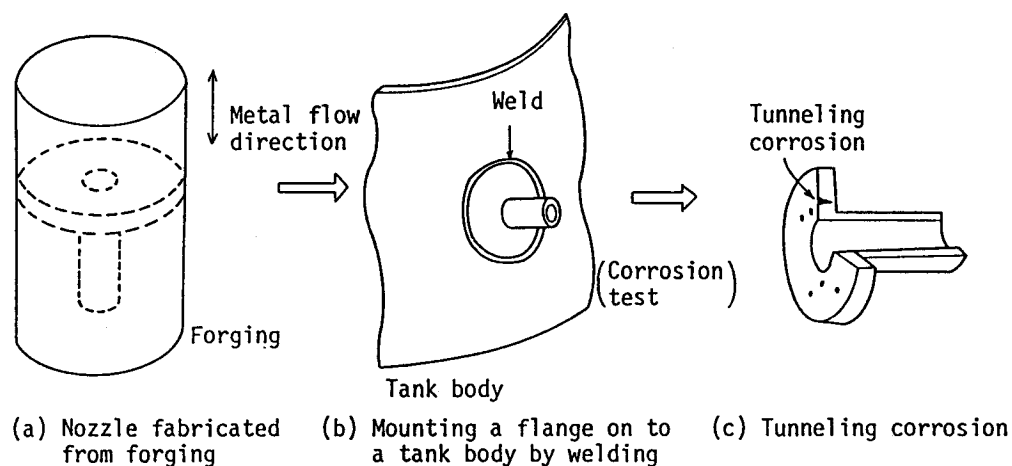


図4-1. 鍛造材より製作したノズルに発生した加工フロー腐食

(2) 実験方法

実規模スケールの装置を用い、硝酸を腐食環境として連続通液（硝酸濃縮）テストを実施した。試験は初期に8N HNO₃中で約1400hの試験を行ない、その後、腐食条件を加速するため8N HNO₃にCr⁶⁺を0.01g/lの濃度で添加して（缶内では50倍の液濃縮があり、クロムイオン濃度は0.5g/lとなる）、約11000hの腐食試験を行った。

また、実規模試験で発生した加工フロー腐食を再現し、加工フロー腐食の酸化性イオン濃度依存性を調べるため、ビーカー試験による実験室的な腐食試験を実施した。試験溶液は8 N HNO_3 に Cr^{6+} を0.5 g/l、1.0 g/l及び5 g/l添加し、沸騰温度で48 h毎に溶液を更新して試験を行った。

4.2.2 加工フロー腐食の原因究明試験

(1) 供試材

供試材は25Cr-20Ni-Nb (310Nb) 鋼であり、実規模試験で加工フロー腐食が発生した表4-1のA鋼の他にC～Gの鍛造材を用いた。C及びDはAOD法で溶製した。また、E～GはAOD法による溶製後さらにESR (Electro Slag Remelting) による2次溶解を行った。いずれの合金も3 tonあるいは3.5 tonのインゴットを作成後、18～60の鍛造比で熱間鍛造を行い1100℃で固溶化処理を行った。なお、インゴット及び鍛造材とした段階で温度1300℃で30 hの均質化熱処理を施した材料の腐食試験も行なった。腐食試験片は鍛造材のメタルフロー方向（長手方向）に直角な面を試験面とするように採取された。さらに、電気化学試験及び加工フロー腐食シミュレート試験のために表4-1に示したH及びIの310Nb及び304Lの板材も用いた。偏析部をシミュレートするため304Lを310Nbにはさんだ種々の面積比を持つクラッド材を製作した。クラッド材については310Nbと304Lをセットし、304Lと310Nbの界面が酸化されないようパッケージにおさめ内部を真空引きし密封したのち、1200℃加熱後圧下比70%の熱間圧延を行った。その後、さらに1100℃の固溶化処理を行い図4-2に示す試験片形状に加工した。

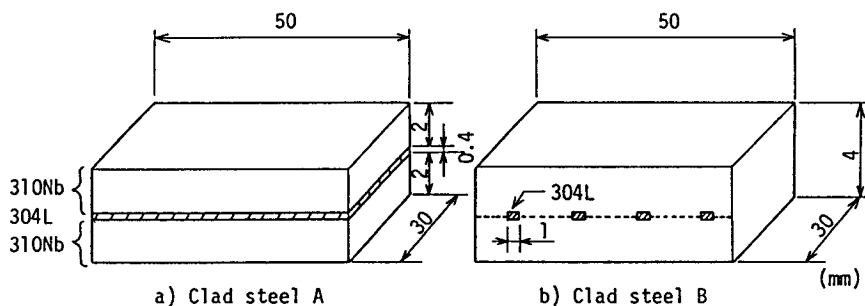


図4-2 310Nb-304Lクラッド材の形状

(2) 腐食試験

浸漬試験は主に $8\text{ N HNO}_3 + 0.1 \sim 10\text{ g/l Cr}^{6+}$ 溶液を用い沸騰温度で行った。試験溶液は 48 h 毎に更新した。実規模試験における加工フロー腐食発生部から採取した試験片の腐食試験は、沸騰 $8\text{ N HNO}_3 + 5\text{ g/l Cr}^{6+}$ 溶液を 24 h 毎液更新を行い実施した。

また、 3 N HNO_3 中での分極曲線測定、 Cr^{6+} 添加溶液中での腐食電位測定、 8 N HNO_3 中の定電位腐食試験及び種々の面積比を持つ 304 L と 310 Nb のカップリングによるガルバニック腐食試験も実施した。ガルバニック腐食試験では比液量を 40 ml/cm^2 一定として試験を行い、カップリングする 304 L と同面積のカップリングしない試験片を比較のため同じ溶液中に浸漬した。

(3) 偏析調査

鍛造材のセミミクロ偏析調査の為、マッピングアナライザー（セイコー電子（株）製 $\text{SMA}/850$ 、1 点の分析範囲： $10\text{ }\mu\text{m}$ 角）を用い、 Cr 、 P 、 S 、 Mn 、 Cu 、 Mo について $4 \times 8\text{ mm}$ の範囲で分析した。 Cr 濃度の定量は NBS 標準試料 C1151 ($23\text{ Cr}-8\text{ Ni}$) 及び C1152 ($17\text{ Cr}-11\text{ Ni}$) の X 線強度と比較することにより行った。また、偏析帯の判定は主に最大濃度（最大 X 線強度）近傍と最小濃度（最小 X 線強度）近傍の間を 5 等分し、成分変動が連続的に認められるかどうかにより判定した。

4.3 実験結果

4.3.1 実規模試験

実規模試験による腐食試験ではノズル部の溶接は隅肉溶接を避けるため、図 4-1 に示すように鍛造材から製作したノズルを本体へ突き合わせ溶接して製作した。このため鍛造材のメタルフローに直角な面が接液面となる。 8 N HNO_3 中 1400 h の腐食試験では加工フロー腐食は発生しなかったが、 Cr^{6+} を添加した場合 1100 h で板の肉厚を貫通する腐食が発生した。高酸化性硝酸においてはステンレス鋼でも粒界腐食優先型の全面腐食を示すが、加工フロー腐食は写真 4-1 に示すようにこれらの粒界あるいは全面腐食よりも著しく大きなメタルフローの方向に沿った局部腐食である。加工フロー腐食の発生形態は図 4-3 に模式的に示すように、径の大きな鍛造材に見られる試料全面に発生する場合と、比較的小さな径の鍛造材に見られるように一定のパターンに従う場合とがある。実規模試験において発生した加工フロー腐食を直径 0.2 mm

のデプスゲージにより測定した結果、加工フロー腐食の腐食径と腐食深さの関係は図4-4に示すように、穴の径としては0.5～2 mm、深さは6 mmに達するものもある。発生個数としては図4-5のように1 mm程度深さの腐食が多いが、鍛造材の径が小さな場合は加工フロー腐食個数は少ないが腐食深さが大きく、径が大きな鍛造材では発生個数は多いが深さは小さい傾向がある。

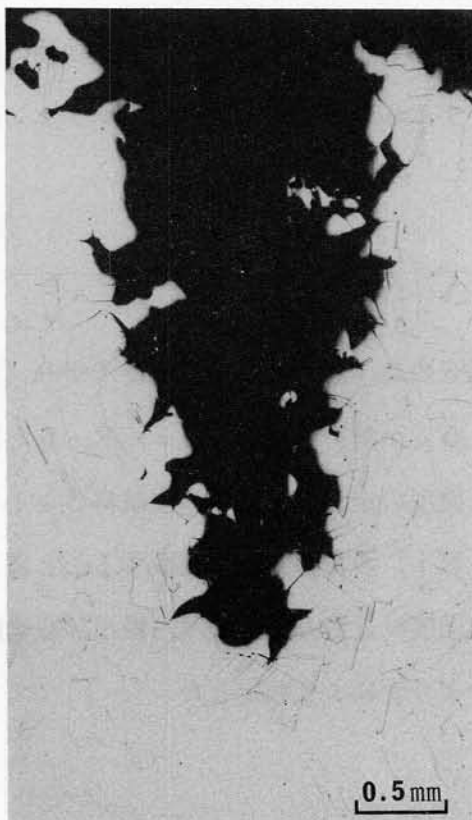
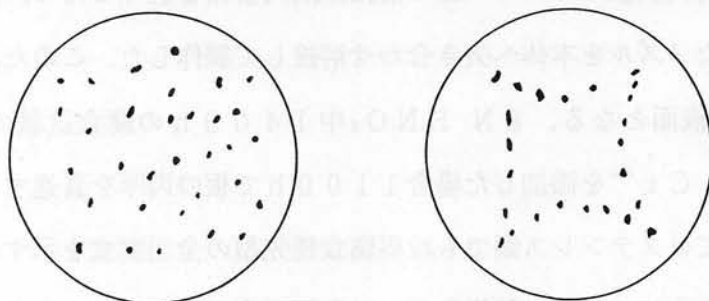


写真4-1. 加工フロー腐食のミクロ写真



(a) Uniform distribution of tunneling corrosion (Large diameter forging) (b) Localized distribution of tunneling corrosion (Small diameter forging)

図4-3. 鍛造材に発生した加工フロー腐食の分布状況

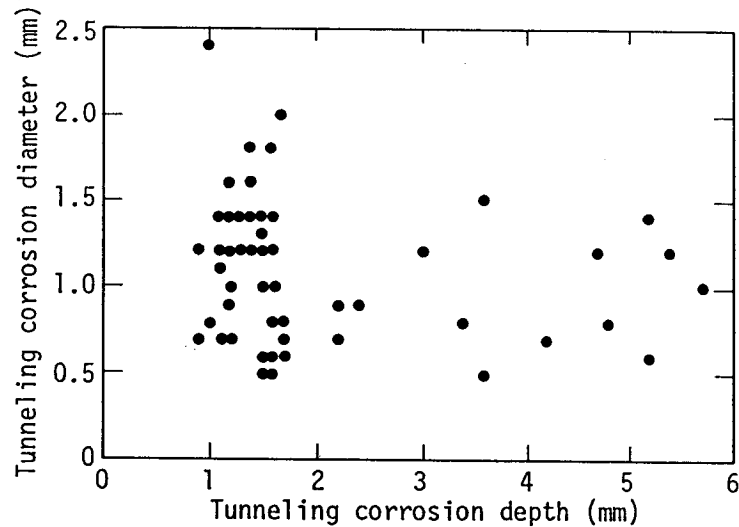


図4-4. 実規模腐食試験において発生した加工フロー腐食の深さと腐食径の関係

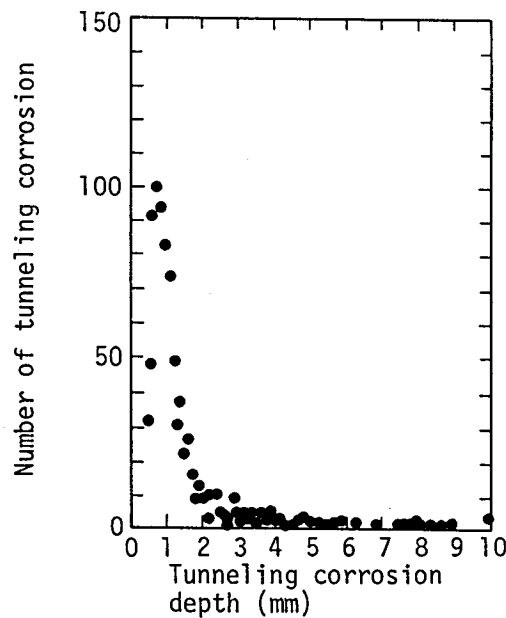


図4-5. 実規模腐食試験において発生した加工フロー腐食の深さと腐食個数の関係

さらに、鍛造材の浸漬試験を実験室的に実施した。8 N HNO_3 + 0.5 g/l Cr^{6+} 溶液中における加工フロー腐食量と試験時間の関係を図4-6に示す。加工フロー腐食は約400 hを越える試験で顕著となり、デプスゲージでも十分測定できる腐食深さとなる。加工フロー腐食による侵食深さは全面腐食による侵食深さの3～13倍となる。 Cr^{6+} の添加量に応じて図4-7に示すように全面腐食量と加工フロー腐食量との比は変化し、 Cr^{6+} の添加量が多くなるに従ってその比は低下する傾向がある。なお、これらの加工フロー腐食はいずれも鍛造材のメタルフロー方向に沿って発生しており、その直角方向には発生しなかった。

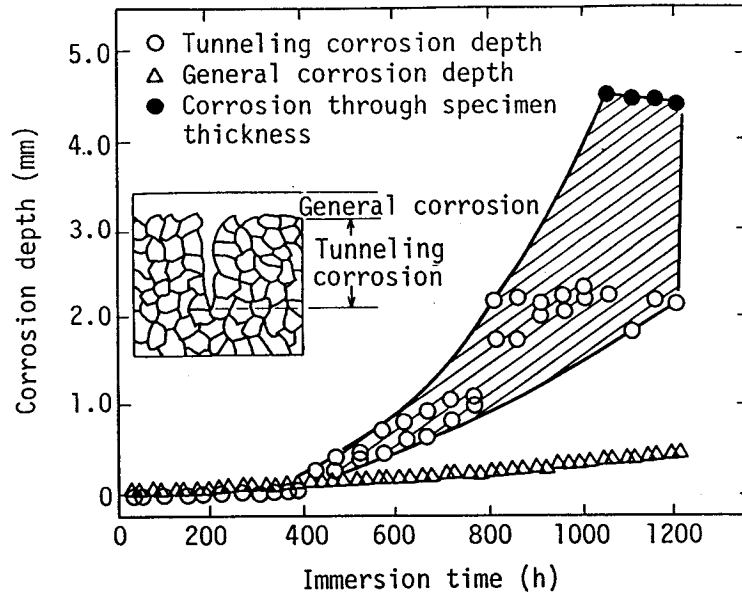


図4-6. 加工フロー腐食深さの試験時間依存性
(8N HNO₃ + 0.5 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48h × n回)

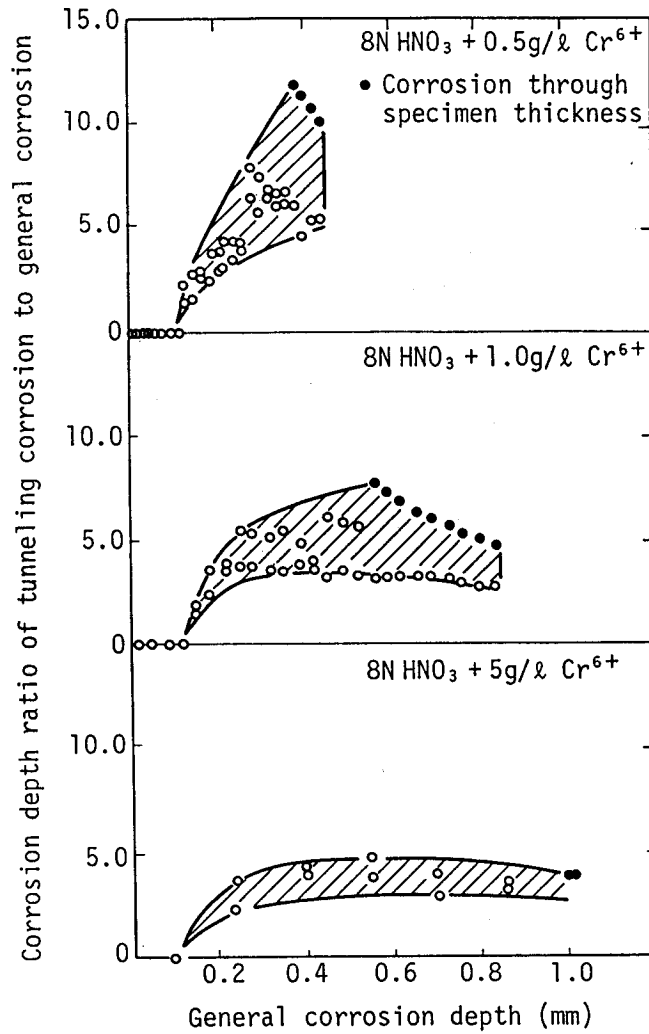


図4-7. 全面腐食に対する加工フロー腐食深さの比のCr⁶⁺量依存性

4.3.2 加工フロー腐食の原因究明試験

(1) 偏析調査

加工フロー腐食がメタルフロー方向に沿って発生することから材料側要因として合金元素の偏析が考えられる。このため、主にメタルフロー方向に平行な面におけるCr, Mn, P, S, Cu, Moの分析をマッピングアナライザーを用いて行った。実規模腐食試験において発生した加工フロー腐食部位からは図4-8のように試験片を採取し分析した。マッピングアナライザーを用いた分析から、この試験片では写真4-2に示すように加工フロー腐食の延長上に、しかもメタルフローの方向に平行にCr濃度の低い負偏析帯が分布していることがわかった。その分布は図4-9のように25%Crを中心に19%台まで存在した。表4-2に示すようにC及びDの試験片においてもCrの偏析が認められたが、Mn, P, S, Cu及びMoの偏析帯は認められなかった。なお、加工フロー腐食部位には介在物のストリンガーはなかった。

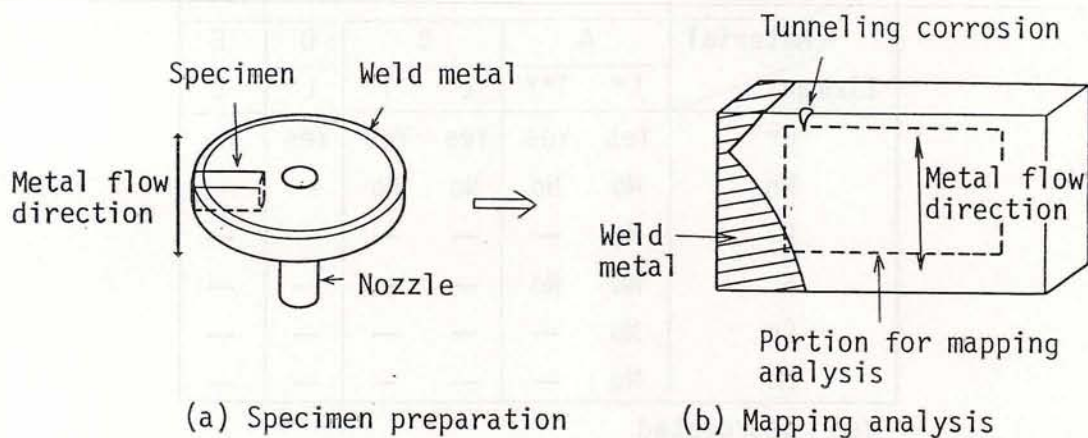


図4-8. 実規模腐食試験で発生した加工フロー腐食部のマッピングアナライザー分析箇所

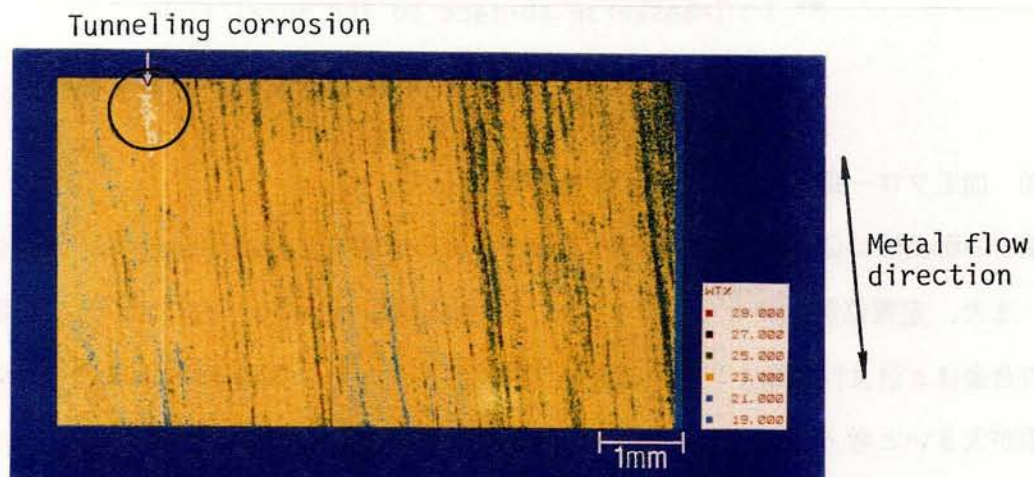


写真4-2. 実規模腐食試験で加工フロー腐食が発生したAOD溶製310Nb鍛造材の縦断面のマッピングアナライザーによるCr分析結果

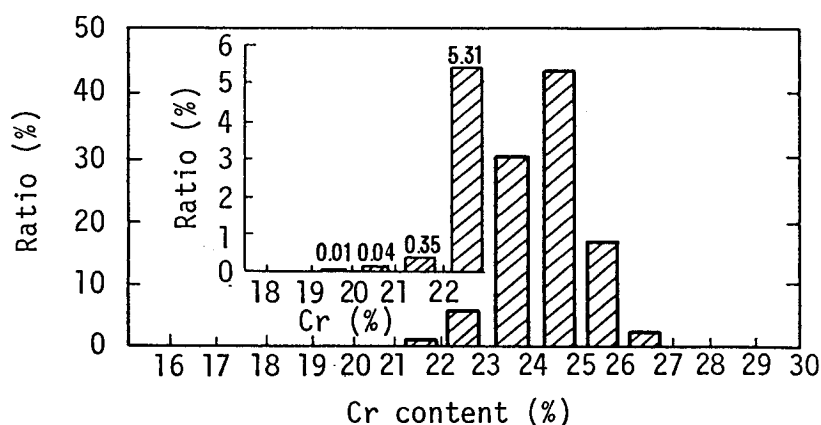


図4-9. 加工フロー腐食発生部のCr濃度分布

表4-2. 310Nb鍛造材のマッピングアナライザーによる分布結果

Melting method Material Element	AOD					AOD +ESR
	A		C		D	E
	L*	T**	L	T	L	L
Cr	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	No
Mn	No	No	No	No	—	—
P	No	—	—	—	—	—
S	No	No	—	—	—	—
Cu	No	—	—	—	—	—
Mo	No	—	—	—	—	—

Yes : Segregated

No : No segregating

— : No measurement

* L : Longitudinal surface to the metal flow

** T : Transverse surface to the metal flow

(2) 加工フロー腐食に及ぼすCr量の影響

硝酸中の耐食性はCr含有量によって影響され、Cr含有量の高い合金の耐食性が良好である²⁾。また、定電位試験でも1.4V (SHE, すなわち1.16V, SCE) 以下の電位では高Crの合金ほど耐食性が良く⁶⁾、純硝酸及び酸化性イオンを含む硝酸中では耐食性に対するCrの影響が大きいと考えられるため、Cr量に注目した腐食試験を行った。マッピングアナライザーによる偏析調査では25Cr-20Ni-Nb鋼において20%程度のCrの負偏析帯が認められたため、低Cr材として19Crの304Lを用いた。

a. 偏析調査材の腐食試験

マッピングアナライザーによる偏析調査を行った試験片の腐食試験を行いCrの負偏析部との対応を検討した。沸騰8N HNO₃ + 5 g/l Cr⁶⁺溶液中の24 h腐食試験後の腐食部分は写真4-3に示すように、全体的に粒界腐食が起こっているが、マッピングアナライザーによって明らかになった低Cr部が若干腐食が大きく、メタルフロー方向に腐食が進んでいることがわかる。

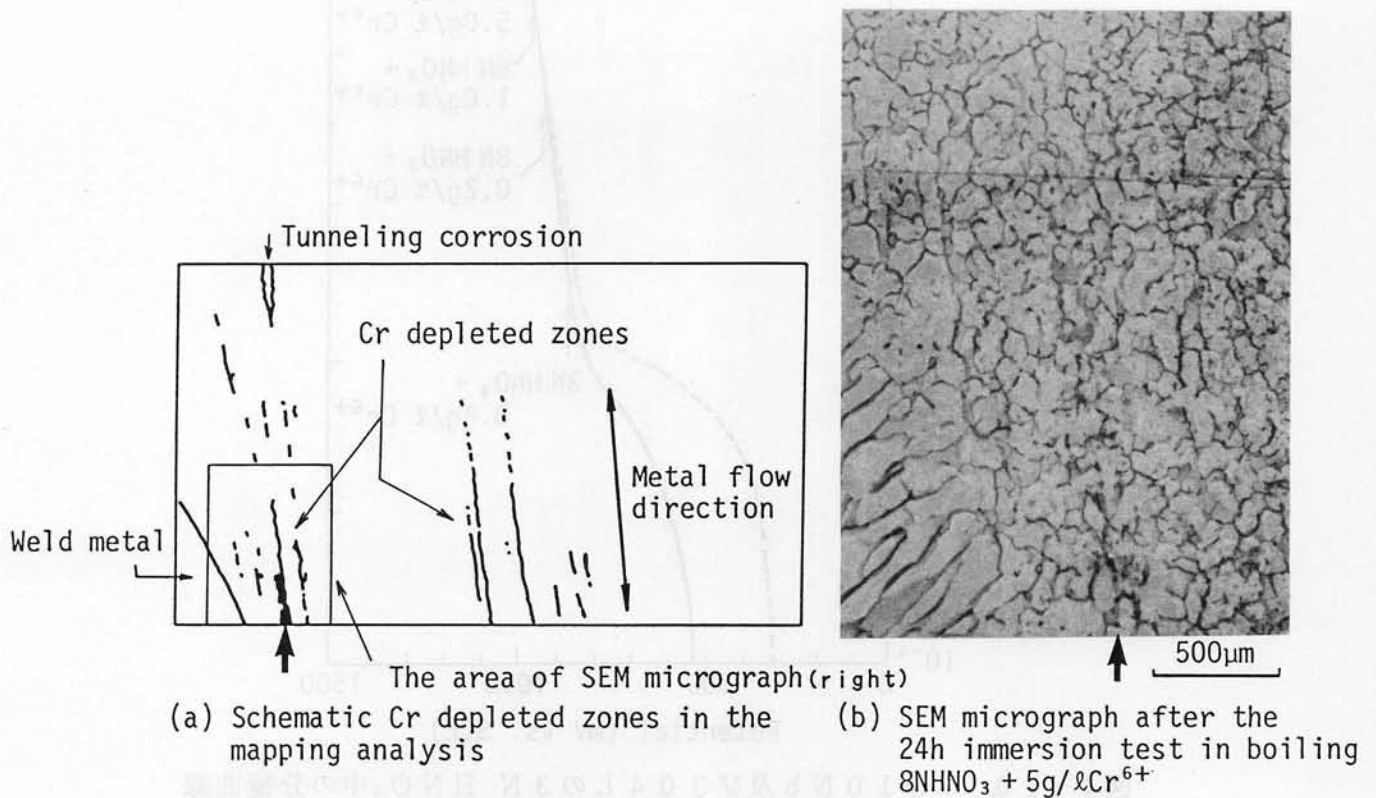


写真4-3. マッピングアナライザーにより判明したCr負偏析帯と腐食領域との対応

b. 分極曲線測定

図4-10に3N HNO₃中での310Nb (25Cr) 及び304L (19Cr) の分極曲線を示す。800mV (SCE) 近傍から過不働態電位領域に入るが、電流密度は304Lの方が310Nbより大きいことが分かる。また、Cr⁶⁺を添加した各種溶液中における腐食電位は逆転電位以下にあり、しかも304Lの方が310Nbよりも電流密度が大きい。

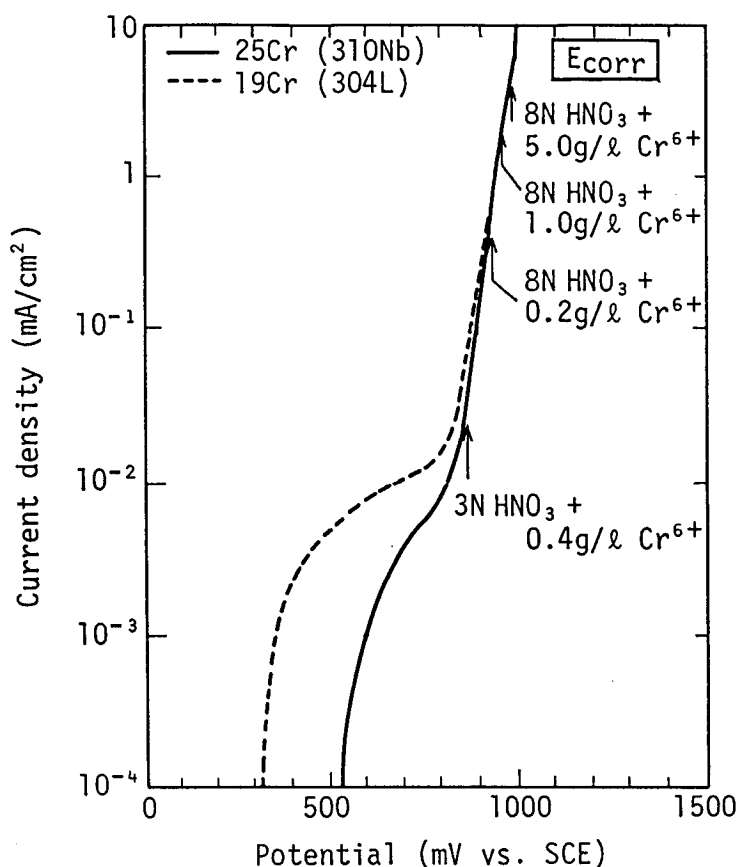


図4-10. 310Nb 及び304L の3N HNO₃ 中の分極曲線 (100℃) 及び各種Cr⁶⁺添加溶液中における腐食電位

c. 定電位試験

加工フロー腐食が発生する電位領域におけるCr含有量の差による腐食量の電位依存性をさらに詳しく調べるため、定電位試験を実施した。図4-11に電流密度の時間依存性を示し、図4-12に腐食速度の電位依存性を示す。1000mV (SCE) までの電位ではCr量の低い合金の方が電流密度及び腐食速度共に大きな値となっている。19%Cr鋼の腐食速度は25%Cr鋼に比べ920mVで3.4倍、1000mVで2.5倍の腐食速度となっている。以上の試験により、実験に用いたCr⁶⁺を添加した高酸化性硝酸中では低Cr材の方が腐食されやすいことが明かとなった。

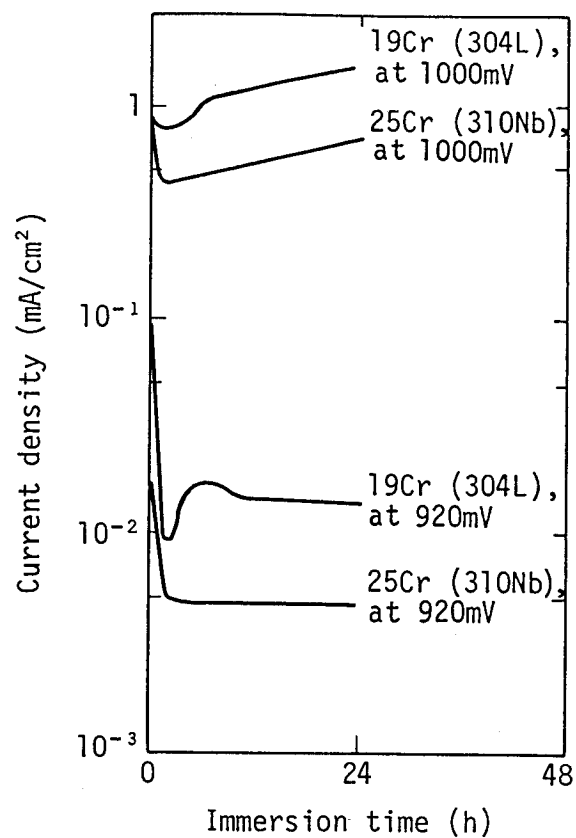


図4-1.1. 8 N HNO₃中の定電位腐食試験における電流密度 (100℃)

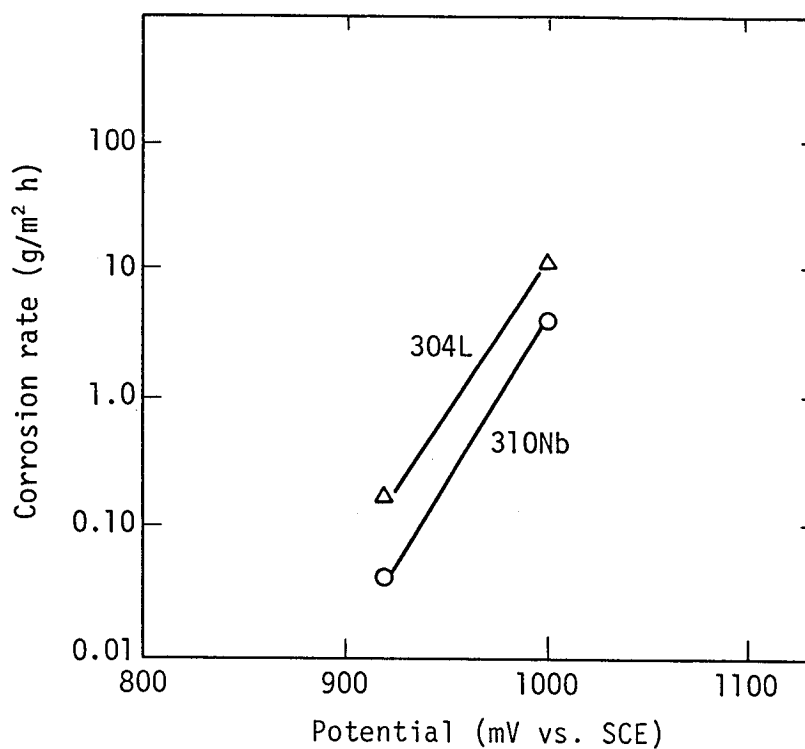


図4-1.2. 8 N HNO₃中の定電位腐食試験における310Nb及び304Lの腐食速度の電位依存性 (100℃, 24 h)

d. ガルバニック腐食試験

高酸化性硝酸中において小面積の低Crと大面積の高Crの局部電池による低Cr部の腐食の加速について検討した。3N HNO₃+0.4 g/l Cr⁶⁺中での304Lと310Nbの接触によるガルバニック腐食試験結果を図4-13に示す。304Lの面積が小さくなるに従ってその腐食速度は増大する。310Nbの腐食速度は大きな変化はないが304Lの面積が310Nbの面積に比べてかなり大きいときには304Lの影響を受け310Nbの腐食電位が下がり、逆に310Nbの腐食速度は小さくなる。一方、同時に浸漬したカップリングしない304Lの腐食速度は、カップリング材のように腐食速度の増加は認められなかった。

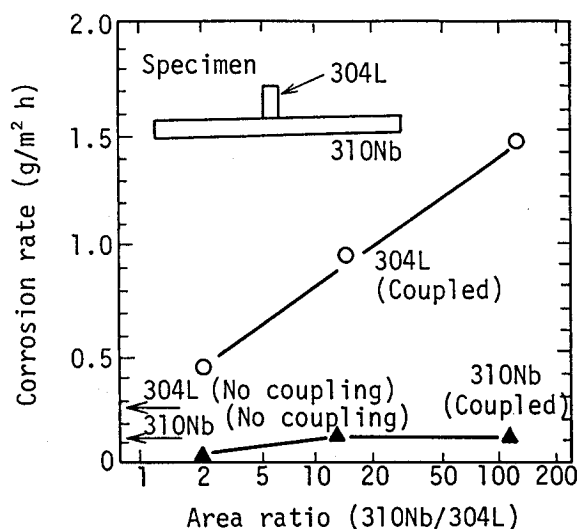


図4-13. 304Lの腐食速度に及ぼす310Nb鋼とのカップリング面積比の影響
(3N HNO₃+0.4 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48h)

(3) 加工フロー腐食の再現試験

Cr偏析部シミュレート材の腐食試験を8N HNO₃+5 g/l Cr⁶⁺溶液中にて実施した。写真4-4に示すように304Lの部分が310Nbよりも腐食が大きく、しかも304Lの面積比が小さくなるにつれて腐食が大きくなることがわかった。

表 4-3. 310Nb 鍛造材の加工フロー腐食試験結果

Melting method	Material	Forging ratio	Cr ⁶ concentration in 8N HNO ₃ (g/l)	Immersion time (h)					Corrosion rate (g/m ² h)
				48	96	144	192	240	
AOD	C	27	0.1	○	○	○	○	○	—
		27	0.5	○	○	○	○	○	—
		27	1.0	○	○	○	○	○	—
		27	5.0	○	○	○	(0.6) [*]	×	16
		27	10.0	○	(0.5) [*]	(0.8) [*]	(0.9) [*]	×	44
		60	10.0	—	—	—	(0.9) [*]	—	—
	D	4	1.0	—	—	—	—	△	—
		4	10.0	○	×	×	×	×	—
		7	10.0	△	×	×	×	×	46
		15	1.0	—	—	—	—	△	—
		15	10.0	△	×	×	×	×	—
AOD + ESR	E	6	10.0	○	○	○	○	○	—
		27	10.0	○	○	○	○	○	—
		60	10.0	○	○	○	○	○	—
	F	6	5.0	○	○	○	○	○	14
		6	10.0	○	○	○	○	○	—
		60	10.0	○	○	○	○	○	—
	G	6	5.0	○	○	○	○	○	16
		6	10.0	○	○	○	○	○	45
		60	10.0	○	○	○	○	○	—

Tunneling corrosion { ○: No occurrence
△: Slight occurrence
×: Occurred
*: Tunneling corrosion depth (mm)
—: No test

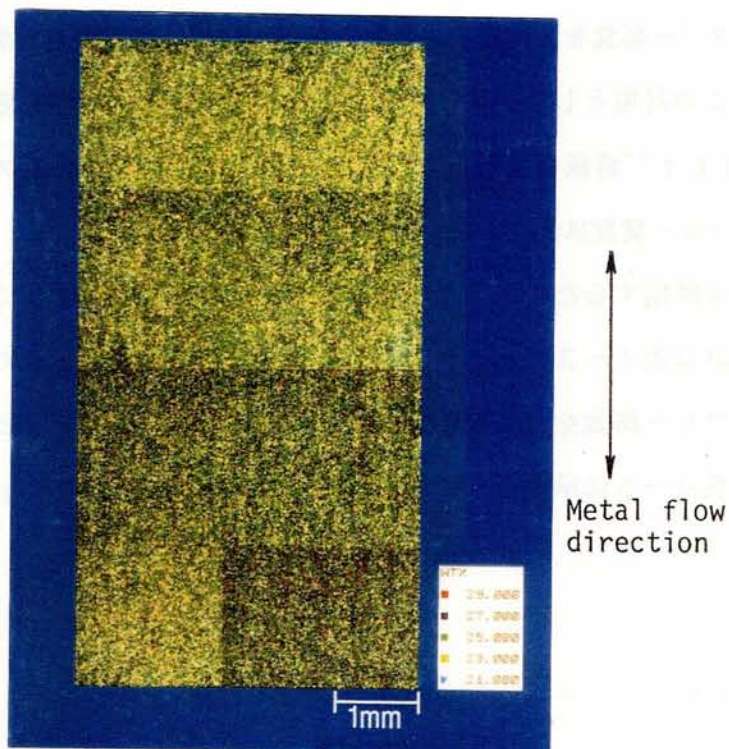


写真 4-5. AOD+ESR 溶製 310Nb 鍛造材の縦断面のマッピングアナライザーによる Cr 分析結果

4.4 考 察

4.4.1 Cr 負偏析部の腐食

マッピングアナライザーによる分析では、加工フロー腐食が発生した材料の腐食先端部では、いずれもメタルフロー方向に平行な面においてメタルフロー方向に連続したCrの負偏析帯が認められ、加工フロー腐食がCrの偏析により生じる腐食であると考えられた。

さらに、マッピング分析を行った試験片の腐食試験を行うと低Cr部が腐食傾向の大きいことが分かった。定電位腐食試験では電位を1000mV (SCE, Cr^{6+} 添加溶液中のほぼ最高の電位) まで高めても低Cr材の方が依然腐食が大きく、25%Cr材の310Nbと19%Cr材の304Lを比べると920mVでは304Lは310Nbの3.4倍、1000mVでは2.5倍の腐食速度となる。図4-14に示すように今回の実規模試験で用いた Cr^{6+} 添加量では逆転電位には達していない。なお、 Cr^{6+} の添加量が増すにつれて図4-14(b)に示す電流密度(腐食速度)は増えるが、低Cr部と高Cr部の腐食速度の比が小さくなる結果、全面腐食に対する加工フロー腐食の比は小さくなるものと考えられ、これは図4-7に示した実験結果と一致する。

鍛造材のマッピングアナライザーによる分析によると平均25%のCr濃度に対して21%程度の低いCr濃度の部分は0.3%程度と著しく少ない。この小面積の低Cr部と大面積の高Cr部の混在によるガルバニック腐食について検討した結果、図4-13に示したように小面積の低Cr部と大面積の高Cr部が混在すると小面積の低Cr部の腐食が加速されることが明かとなった。また、加工フロー腐食のシミュレート試験でも、低Cr部の面積が小さくなるにつれて大きくなり、Crの負偏析帯の異常腐食が確認できた。

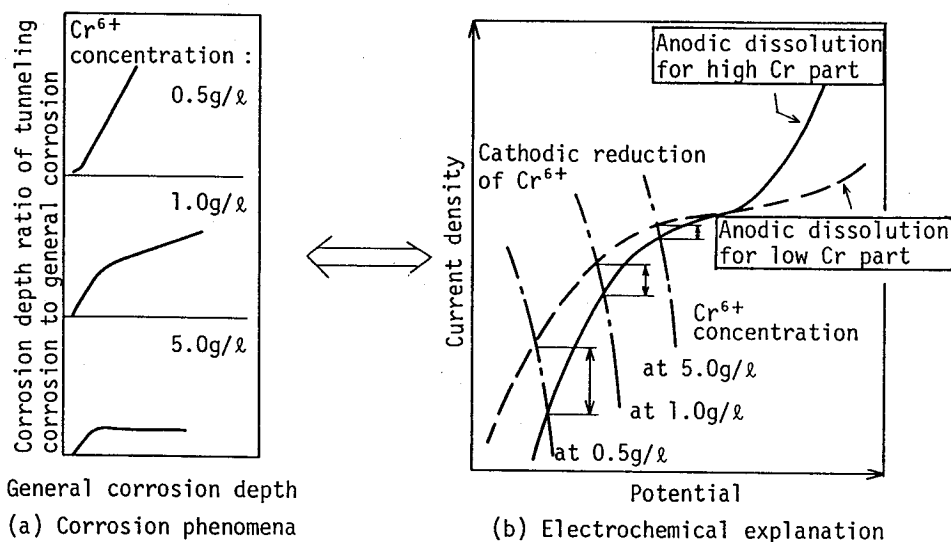


図4-14. Cr^{6+} 量が多くなるに従い全面腐食量に対する加工フロー腐食深さの比が小さくなる理由の電気化学的説明図

4.4.2 Cr 負偏析部の形成

溶鋼の凝固過程でCrの負偏析帯が生成する機構は明確には分かっていないが、凝固理論からいくつかの形成機構が考えられる。ステンレス鋼の溶鋼の凝固過程では状態図に従ってデンドライト凝固をすることが、まずマイクロ偏析の原因になっている。実験的には、25%Cr-20%Ni鋼の凝固過程でデンドライトの初期凝固部ではCr量が21%程度になることや⁷⁾、18Cr-8Ni鋼の初晶セル部でCr濃度が低くなるという報告⁸⁾などに見られるように融液からの初期凝固部分ではCr濃度の低い部分ができる。このように、ミクロ的にみて溶鋼からの凝固によりCrの負偏析帯が生じる。また、凝固が進行し柱状晶から等軸晶に凝固形態が変化しても、等軸晶自体はミクロ的な負偏析となる。これらの等軸粒は融液の中を沈降・堆積し、沈澱晶部の形成により負偏析帯が形成されたり、あるいは等軸粒の沈降と粒同士の合体によりチャンネル型の偏析帯が形成されたりすることが考えられる。さらには、凝固過程において攪拌等により融液の流動が生じた場合にはホワイトバンドと呼ばれる負偏析帯が生じる⁹⁾。これらの偏析帯ではCrの高い部分と低い部分の濃度比は30%にもなり、均質化熱処理などではこれらの偏析を解消できないとの報告¹⁰⁾がある。以上のようにCrの負偏析帯は数ton以上の大型のステンレス鋼インゴットで形成されるもので、これは程度の差はあっても避けがたい。

4.4.3 加工フロー腐食機構

図4-15に示すように加工フロー腐食機構は、インゴット凝固の過程で形成されたCrの負偏析帯が鍛造の過程でメタルフロー方向に延伸されはするが消滅せずにそのまま残った結果、高酸化性硝酸中でCr含有量の低い部分が優先的に腐食されるとともに、さらにCr量の高い他の部分とのガルバニック腐食が重畳されて加工フロー腐食に至ると考えられる。図4-16において、加工フロー腐食を電気化学の速度論で説明する。微小面積である低Cr部の電流密度($I_{corr, L}$)はもともと低Cr部を取り巻く大面積の高Cr部の電流密度($I_{corr, H}$)よりも高いのであるが、低Cr部と高Cr部の電氣的導通によるガルバニック効果により大きなガルバニック溶解電流密度(I_G)が低Cr部で生じる。なお、図中の縦軸は対数目盛りである。

加工フロー腐食が凝固時に形成されたCr偏析帯に関係するため、径が比較的大きな鍛造品では鍛造比が小さくCr偏析帯が分断されずにそのまま残り、加工フロー腐食の発生形態としては比較的均一に発生するが腐食深さは深くない。一方、径が小さい鍛造品では鍛造比が大きくなり偏析帯が延伸される結果、小さな偏析帯は分断消滅する場合が多く、比較的大きな偏析帯のみが鍛造方向に延伸されて残る。

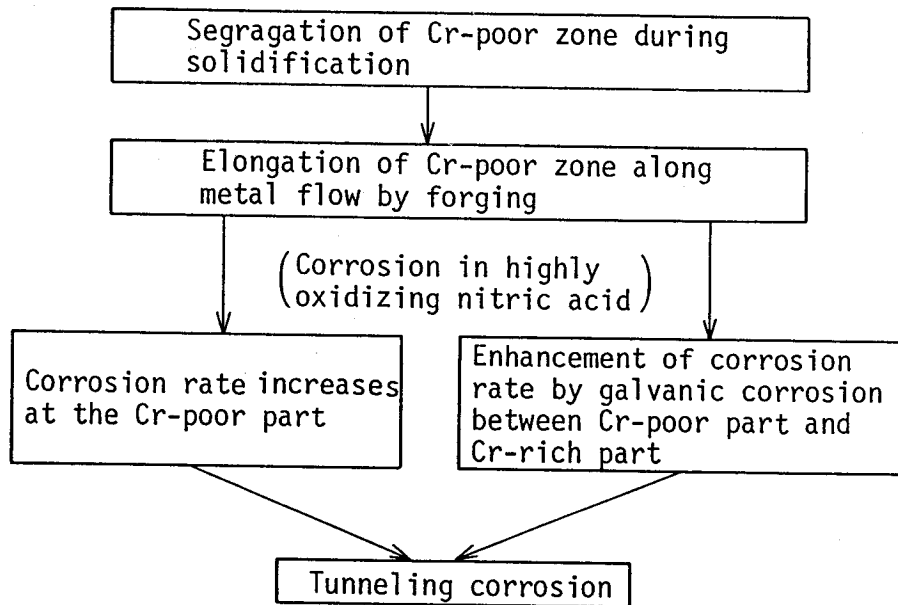


図4-15. 加工フロー腐食機構

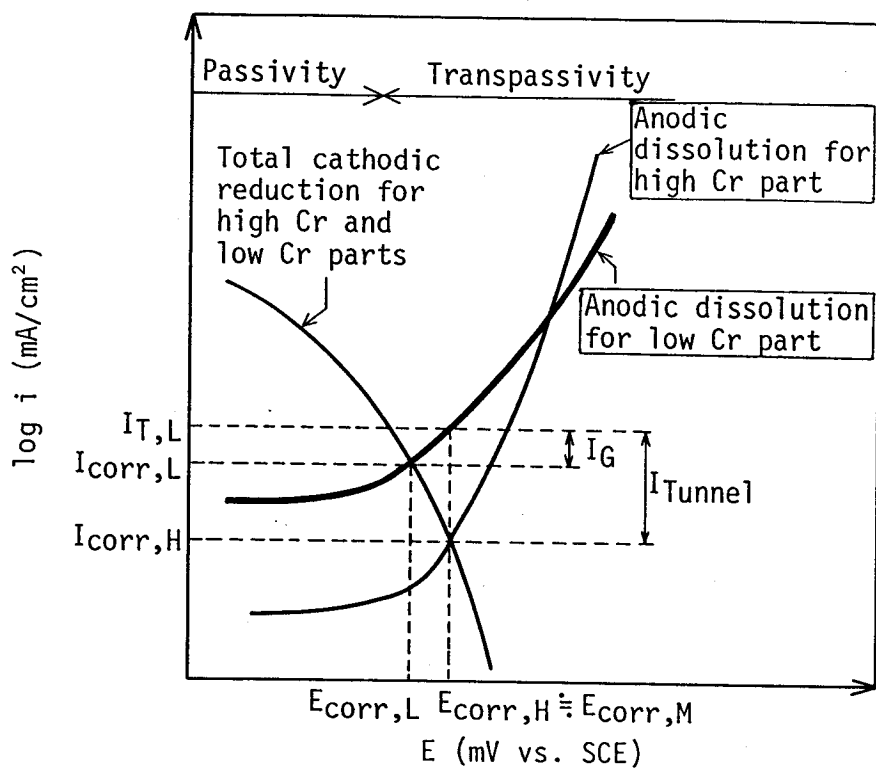


図4-16. 加工フロー腐食機構の電気化学的説明図

- $E_{corr,L}$: 小面積の低Cr部が単独で存在した場合の腐食電位
- $E_{corr,H}$: 大面積の高Cr部の腐食電位
- $E_{corr,M}$: 小面積の低Cr部と大面積の高Cr部共存した場合の腐食電位
- $I_{corr,L}$: 小面積の低Cr部が単独で存在した場合の腐食電流密度
- $I_{corr,H}$: 大面積の高Cr部の腐食電流密度
- I_G : 小面積の低Cr部と大面積の高Cr部に流れるガルバニック電流密度
- $I_{T,L}$: 小面積の低Cr部のトータル電流密度
- I_{Tunnel} : 加工フロー腐食の電流密度

4.4.4 加工フロー腐食対策

加工フロー腐食を解消するには、腐食機構から考えてCrの負偏析帯を解消する必要がある。インゴット製造後の熱処理として1300℃の高温の均質化焼鈍を行ったが、加工フロー腐食は解消されず、熱処理は加工フロー腐食の対策とはならない。加工フロー腐食の材質面からの対策としては、インゴットの造塊段階でCrの偏析をなくす必要がある。AOD溶製後さらにESRによる2次溶解を行うことにより加工フロー腐食は解消できた。これは、ESR溶解では水冷インゴットを用いるため凝固速度がはやく、しかも逐次溶解逐次凝固の状態となりCrの偏析帯が連続状に形成されなかったため加工フロー腐食が発生しなかったものと考えられる。マッピングアナライザーによる分析結果でもCrの連続状の負偏析帯は検出されなかった。

4.5 結 言

高酸化性硝酸中における25Cr-20Ni-Nb鋼の鍛造材の加工フロー腐食機構とその対策について検討した結果以下の結論を得た。

- (1) 加工フロー腐食はステンレス鋼の鍛造材が高酸化性の硝酸に浸漬されているとき、メタルフロー方向に直角な面に発生する孔食状の局部腐食である。その分布は、鍛造比が小さな時は均一に分布し、鍛造比が大きくなると一定のパターンに従って発生する。また、加工フロー腐食の形状は、穴の径としては0.5～2mm、深さは6mmに達するものもある。
- (2) 腐食は粒界腐食先行型の腐食が全面に生じるが、加工フロー腐食の侵食度はさらにその全面腐食による侵食度の3～13倍となる。
- (3) 加工フロー腐食の原因は、凝固の過程で形成されたCrの負偏析帯の高酸化性硝酸中での優先腐食と、Cr量の高い他の部分とのガルバニック腐食による加速作用の相乗効果によるものである。
- (4) 高温熱処理（1300℃）により加工フロー腐食を解消することはできない。凝固速度の速いESR溶解を施すことが連続したCrの負偏析帯をなくし、加工フロー腐食対策として有効であることが分かった。

参考文献

- 1) U. Blom and B. Kvarnback : Mater. Performance, 14 (1975), 43
- 2) E. M. Horn and H. Kohl : Werkst. Korros., 37 (1986), 57
- 3) J. A. Beavers, W. E. Berry, J. C. Griess and R. R. White : US DOE Rep. ORNL-SUB 7327-13, (1982)
- 4) A. Desestret, G. Gay and P. Soullignac : "Colloque de Metallurgie 25th." Publ. by Inst. Natl. des Sciences et Techniques Nucleaires (France), (1983), 121
- 5) R. D. Shaw and D. Elliott : "Stainless Steel '84", (1985), 395
- 6) G. Herbsleb, K. J. Westerfeld : Werkst. Korros., 27 (1976), 404
- 7) 相山正孝, 梅田高照, 松山隼也 : 鉄と鋼, 60 (1974), 32
- 8) 水上英夫, 永倉豊, 泉進, 草川隆次 : 鉄と鋼, 76 (1990), 722
- 9) 佐々木寛太郎, 杉谷泰夫, 小林純夫, 石村進 : 鉄と鋼, 65 (1979), 60
- 10) S. F. Pugh : "Defect and Fracture", Publ. by Martinus Ni Jhoff Publ (USA), (1982), 241

第5章 高酸化性硝酸中における高耐食二相ステンレス鋼の開発

5.1 緒 言

前章までにおいて、高酸化性硝酸環境下でのステンレス鋼の耐食性を向上させるため、合金元素としてのCrの添加および不純物元素の制御などの材質面からの改良や加工フロー腐食防止のための製造面からの改善を行った。これによりステンレス鋼の耐食性の向上を達成したが、依然として酸化性が高い硝酸環境においては粒界腐食が発生し腐食される。このため再処理の溶解槽環境のような不働態から過不働態の両方にわたるような環境においては、従来のステンレス鋼に代わる新しい高耐食ステンレス鋼の開発が必要となった。

オーステナイトステンレス鋼の耐食性に対して Cr^{6+} 、 Ce^{4+} 、 Ru^{3+} 、 V^{5+} 等が液の酸化性を高め腐食を促進する^{1) - 3)}。また、材料側要因に関する研究では、Ni添加の影響⁴⁾やSi添加の影響について検討されている^{5) 6)}が、不働態から過不働態の電位域における腐食についての材料面の検討は十分ではない。特に、金属組織が母材とは異なる溶接部の耐食性については重要であるがその研究はほとんどない。

一方、二相ステンレス鋼はオーステナイトステンレス鋼とフェライトステンレス鋼の性質を合せ持ち耐食性に優れ高強度かつ靱性も優れているので、近年化学工業を始め種々の分野で用いられ^{7) - 11)}、硝酸中においても優れた耐食性を示す¹²⁾。しかし、硝酸中に高酸化性イオンが共存するとオーステナイトステンレス鋼と同様に粒界腐食を伴う腐食を呈する。この場合でも、二相ステンレス鋼は微細結晶粒のためオーステナイトステンレス鋼よりも粒界腐食深さは小さくなる^{13) 14)}。

本章においては、再処理環境の特徴である純硝酸の不働態環境から酸化性イオンを含む硝酸の過不働態環境までの両方の環境に対して高耐食性を有する新しいステンレス鋼を開発する目的で、まずオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性に及ぼす合金元素の影響を検討すると共に、溶接部の腐食挙動について検討した。さらに、オーステナイトステンレス鋼の研究で得られた知見に基づいて二相ステンレス鋼の耐食性についても検討し、再処理環境で最も高耐食性を示す合金の成分設計を行った。

5.2 オーステナイトステンレス鋼の耐食性

5.2.1 目 的

高酸化性硝酸環境下においては一般のステンレス鋼は粒界腐食を発生する．ここでは，粒界腐食を発生せずかつ腐食速度の小さい合金を開発することを目的として，25Cr-20NiをベースにMo，Si及びCの安定化元素であるNb，Ti，Zrの効果を検討した．また，高Si材についてはCrの効果の検討も行った．

5.2.2 実験方法

(1) 供 試 材

供試材の化学成分を表5-1に示す．供試材には高周波真空溶解後，鍛造，熱間圧延の後，板厚7.6mmに冷間圧延し，1100℃WQの固溶化処理を施した．鋭敏化処理は，母材については650℃×2hACを施し，溶接材に対しては熱影響を一旦受けているため保持時間を1hとした．溶接材としてはティグ溶接により母材を再溶融させたものを用いた．腐食試験片は，板厚中央から採取した3×10×40mmの板状試験片である．溶接腐食試験片も同じ寸法であり，試験片中央に溶接金属を有している．

表5-1. 供試材の化学成分 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	Mo	Ti	Zr	Investigated elements
A1	0.007	0.27	0.61	0.014	0.002	20.02	24.81	—	—	—	—	Nb
A3	0.015	0.35	0.67	0.014	0.002	19.97	24.91	0.25	—	—	—	
A4	0.008	0.33	0.65	0.011	0.002	22.87	24.67	0.91	—	—	—	
A5	0.010	0.40	0.68	0.010	0.003	22.56	24.27	2.66	—	—	—	
B1	0.006	0.32	0.64	0.017	0.003	20.00	24.43	0.28	0.30	—	—	Mo
B2	0.008	0.34	0.66	0.006	0.004	34.76	24.72	—	3.24	0.26	—	
C1	0.003	0.24	0.63	0.015	0.002	19.82	25.05	—	—	0.32	—	Ti
C2	0.013	0.19	0.70	0.011	0.001	22.98	24.83	—	—	2.95	—	
D1	0.003	0.26	0.62	0.015	0.003	19.85	24.99	0.28	—	—	0.38	Zr
D2	0.018	0.35	0.68	0.015	0.002	23.90	24.44	0.25	—	—	1.89	
E1	0.013	0.17	0.66	0.014	0.002	19.74	24.79	0.28	—	—	—	Si
E2	0.010	1.90	0.76	0.012	0.001	23.96	25.26	0.23	—	—	—	
E3	0.024	3.23	0.72	0.010	0.001	22.00	24.79	0.25	—	—	—	
E4	0.012	3.67	0.76	0.012	0.001	27.89	25.48	0.24	—	—	—	
E5	0.018	5.18	0.71	0.011	0.002	24.54	24.60	0.24	—	—	—	
F1	0.009	3.94	0.69	0.013	0.001	16.17	16.86	0.24	—	—	—	Cr
F2	0.019	4.07	0.67	0.010	0.001	17.71	19.82	0.24	—	—	—	
F3	0.019	4.11	0.66	0.010	0.001	19.88	21.95	0.24	—	—	—	
F4	0.016	4.08	0.72	0.011	0.001	20.84	23.19	0.24	—	—	—	
F5	0.016	4.08	0.71	0.011	0.002	21.84	23.94	0.24	—	—	—	
F6	0.013	3.97	0.72	0.013	0.001	32.16	27.89	0.24	—	—	—	

(2) 腐食試験

腐食試験は主に $8\text{ N HNO}_3 + 0.2\text{ g/l Cr}^{6+}$ 中で 48 h 行った。一部の試験片については 8 N HNO_3 および $8\text{ N HNO}_3 + 0.2\text{ g/l Cr}^{6+}$ 中で 48 h で液を更新し 5 回繰り返す 240 h の腐食試験も行った。腐食試験はすべて沸騰温度で行い、腐食試験後必要に応じて表面の走査型電子顕微鏡観察、EPMAによる元素分析を行った。電気化学測定として、 $8\text{ N HNO}_3 + 0.2\text{ g/l Cr}^{6+}$ 、 100°C の条件においてアノード及びカソード分極曲線を 20 mV/min の電位挿引速度で測定した。

5.2.3 実験結果

(1) 合金元素の影響

$8\text{ N HNO}_3 + 0.2\text{ g/l Cr}^{6+}$ 沸騰溶液中における $25\%\text{Cr}$ オーステナイトステンレス鋼の耐食性に及ぼす合金元素の影響を図 5-1 に示す。Mo, Nb, Ti, Zr のいずれの元素も腐食速度の低下に効果がなかった。Si の腐食速度に及ぼす影響を図 5-2 に示し、粒界腐食深さへの影響を図 5-3 に示す。 $8\text{ N HNO}_3 + 0.2\text{ g/l Cr}^{6+}$ 溶液においては、 $\text{Si} \leq 2\%$ では腐食速度の減少はほとんどないが、 $\text{Si} > 2\%$ では腐食速度は減少し、 $3 \sim 4\%$ の Si 添加で腐食速度は $1/4$ 程度となる。しかし、 8 N HNO_3 溶液においては逆に Si 添加により腐食速度は増加しているが、その値は $5\%\text{Si}$ 鋼でも $0.2\text{ g/m}^2\text{h}$ 以下の小さな腐食速度である。粒界腐食深さについても、 2% の Si 添加で減少し 3% 以上で粒界腐食は認められなくなる。 $25\text{Cr}-20\text{Ni}-0.3\text{Si}$ 鋼と $25\text{Cr}-28\text{Ni}-4\text{Si}$ 鋼の $8\text{ N HNO}_3 + 0.2\text{ g/l Cr}^{6+}$ 沸騰溶液中 240 h 腐食試験後の試料表面の状況を SEM で観察した結果を写真 5-1 に示す。 $0.3\%\text{Si}$ 鋼は粒界腐食を生じかなり脱粒している。しかし、 $4\%\text{Si}$ 鋼は粒界腐食の傾向があるものの供試時の研磨目がそのまま残り、耐粒界腐食性と共に全面腐食に対しても抵抗性が高いことがわかる。

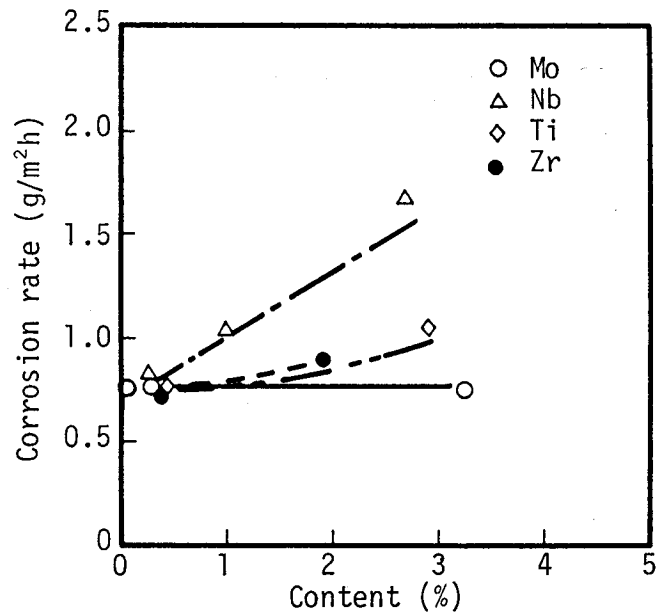


図5-1. 2.5Cr系オーステナイトステンレス鋼の腐食速度に及ぼすMo, Nb, TiおよびZrの影響 (8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48 h)

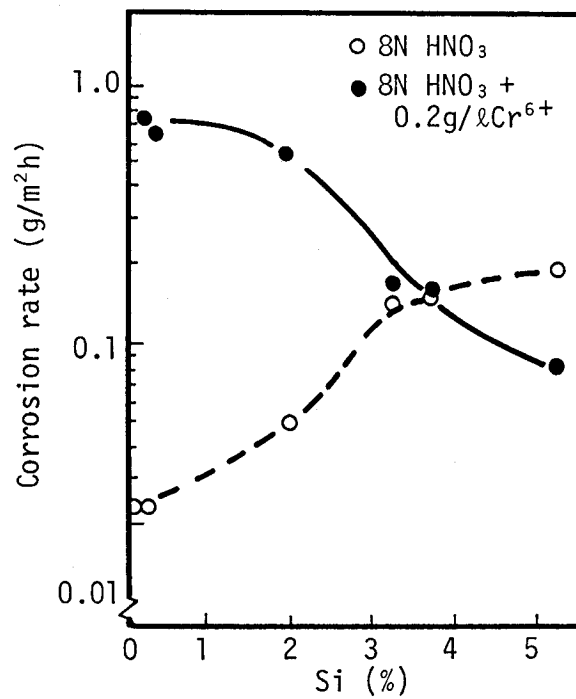


図5-2. 2.5Cr系オーステナイトステンレス鋼の8N HNO₃および8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺中の腐食速度に及ぼすSiの影響 (沸騰, 48 h)

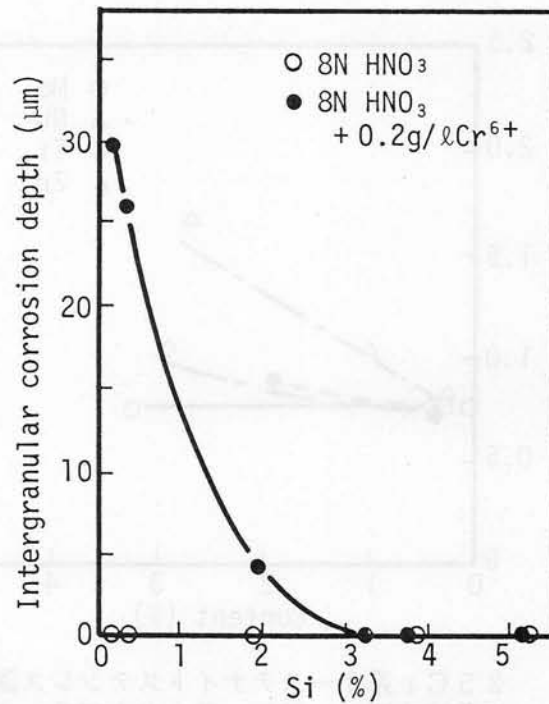
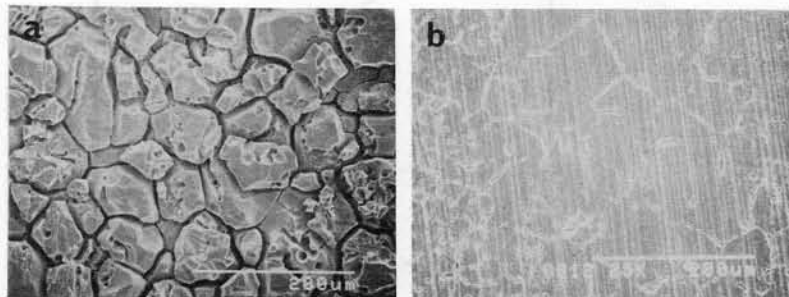


図5-3. 25Cr系オーステナイトステンレス鋼の8N HNO₃および8N HNO₃+0.2g/l Cr⁶⁺中の粒界腐食深さに及ぼすSiの影響 (沸騰, 48h)



a) 25Cr-20Ni-0.3Si

b) 25Cr-28Ni-4Si

写真5-1. 25Cr系オーステナイトステンレス鋼の8N HNO₃+0.2g/l Cr⁶⁺中の腐食試験後の表面のSEM写真 (沸騰, 48h×5回)

(2) Si添加鋼でのCr量の影響

Si添加鋼はSi無添加鋼に比べ8N HNO₃+0.2g/l Cr⁶⁺中では耐食性が向上するが, 8N HNO₃中では逆に腐食速度が大きくなることがわかった. 8N HNO₃に対してはCrの添加が有効と考えられるので, 4%Si添加鋼について腐食速度に及ぼすCr添加

量（17～28％）の影響を検討した．4％Si添加鋼の腐食試験の結果を図5-4に示す．8N HNO₃中においてはCr量の増加と共に腐食速度の減少が見られ，この環境でCrが耐食性に対し有効な元素であることがわかる．しかし，8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺中においてはCr量が17％から28％まで増加しても腐食速度はほとんど変わらなかった．

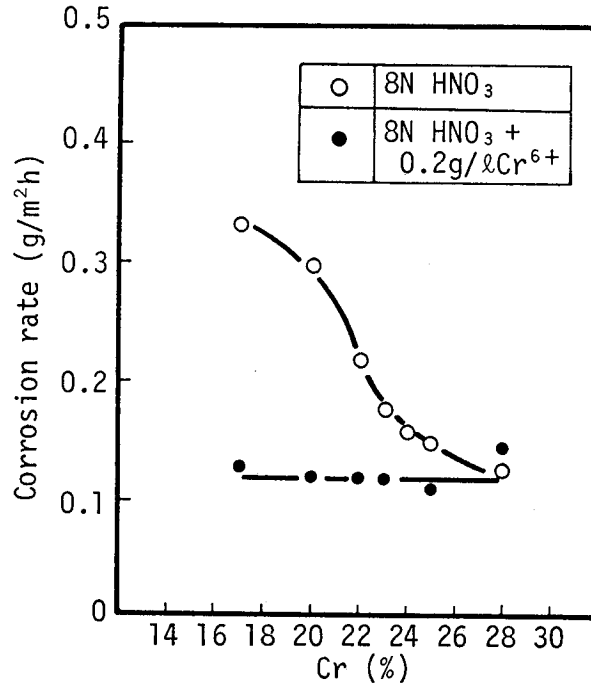


図5-4. 4％Si添加オーステナイトステンレス鋼の8N HNO₃および8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺中の腐食速度に及ぼすCrの影響（沸騰，48 h）

(3) Si添加鋼の溶接部の耐食性

Si添加鋼は酸化性イオンが添加された硝酸環境下において優れた耐食性を示す．そこで，25Cr-28Ni-4Si鋼の溶接部の耐食性について検討し，図5-5に240 h腐食試験の結果を示す．8N HNO₃及び8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺の両溶液において母材及びHAZの耐食性は良好であったが，溶接金属は両溶液において腐食が大きかった．写真5-2は8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺中240 h腐食試験後の溶接金属部の表面SEM観察結果及び切断面の光学顕微鏡観察結果であり，凝固デンドライトに沿って腐食が認められた．

ミクロ組織観察では凝固デンドライト部には金属間化合物と思われる析出物が存在した．この析出物と腐食との関連を検討するために，溶接金属部をバフ研磨にて鏡面状態とした後，8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺沸騰溶液中で3 h，さらに6 h浸漬し，同一部分の腐食状況の変

化をSEMで観察した。その結果は写真5-3に示すように、3 hの浸漬時は析出物の周辺が腐食し、9 h浸漬によって析出物はほとんど消失した。しかも析出物と析出物をつなぐデンドライト間も腐食し始めていることがわかった。写真5-4にこの析出物についてのEPMAライン分析結果を示す。すなわち析出物にはNi, Si, Nbの濃縮, Fe, Crの減少が認められた。

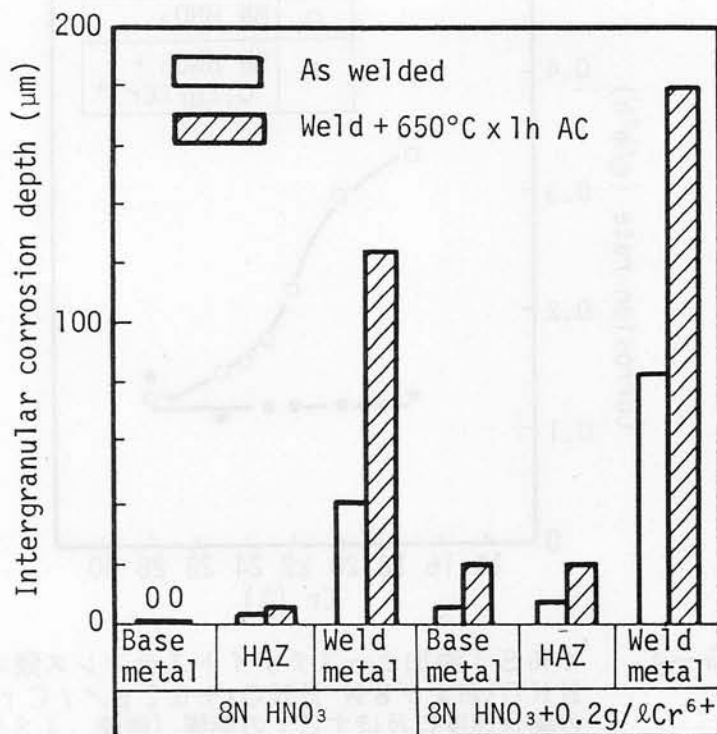
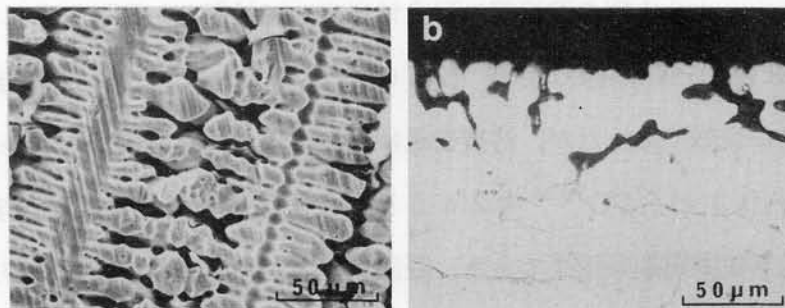


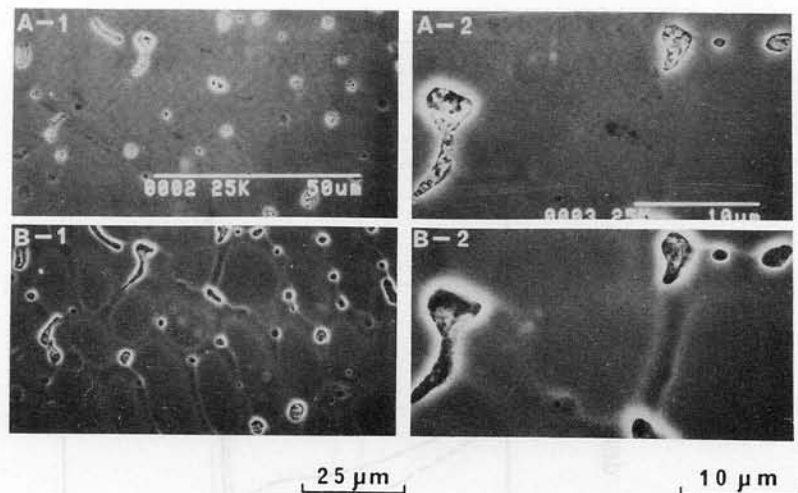
図5-5. 25Cr-28Ni-4Si鋼の溶接継手部の耐食性 (沸騰, 48h×5回)



a) Surface

b) Cross section

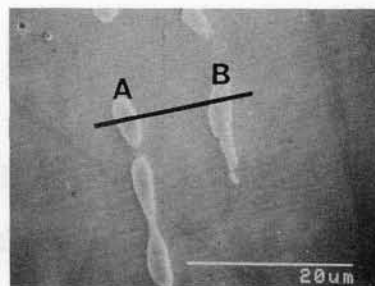
写真5-2. 25Cr-28Ni-4Si鋼の腐食試験後の表面SEM写真及び断面光学顕微鏡写真 (8N HNO₃ + 0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48h×5回)



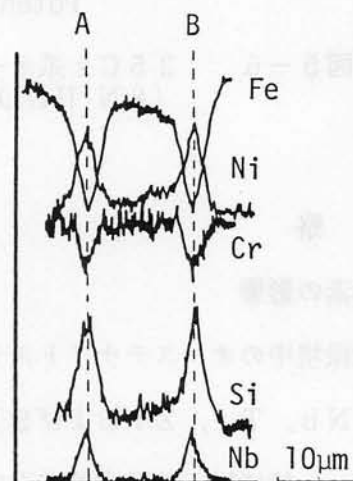
A : 3 hours immersion

B : 9 hours immersion

写真5-3. 25Cr-28Ni-4Si鋼の溶接金属の腐食
及ぼす試験時間の影響 (同一箇所のSEM写真,
腐食試験: 8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰)



a) SEM image



b) EPMA analysis

写真5-4. 25Cr-28Ni-4Si鋼の溶接金属中の金属間
化合物のEPMA線分析結果

(4) 分極曲線

図5-6に25Cr-20Ni-0.25Si鋼および25Cr-28Ni-4Si鋼の8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺溶液, 100℃における分極曲線を示す. 腐食電位は0.3%Si鋼では926mV (SCE), 4%Si鋼では880mV (SCE)であり, Si添加鋼の方が50mV程度低くなり, カソード電流密度も低くなっている.

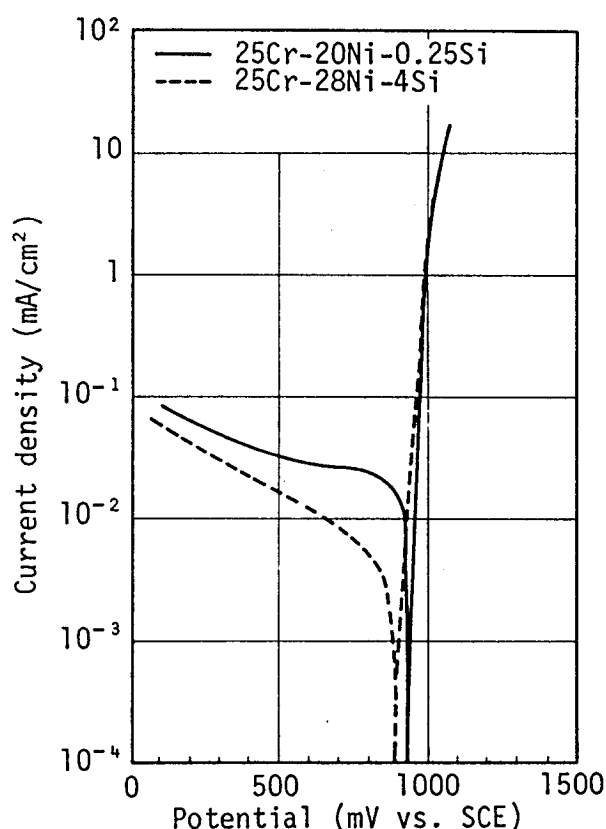


図5-6. 25Cr系オーステナイトステンレス鋼の分極曲線
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 100℃)

5.2.4 考 察

(1) 合金元素の影響

高酸化性硝酸環境中のオーステナイトステンレス鋼の耐食性に及ぼす合金元素の影響を検討した結果、Mo, Nb, Ti, ZrおよびSiのうちSiだけがこの環境中で耐食性を向上させることがわかった。一般にMoは耐食性向上に有効な元素であるが、18Cr系オーステナイトステンレス鋼の場合、ヒューイ試験(65% HNO₃)で逆に腐食が増大することが報告されている¹⁵⁾。Nb, TiおよびZrは、Cを安定化し耐粒界腐食性改善に有効な元素でありこれら金属単体は酸化性イオンを含む硝酸中において耐食的である^{16) 17)}が、添加元素としてはほとんど効果がなく腐食速度は増加した。

Si添加鋼の場合は、酸化性イオンを含む環境下で大幅な腐食速度の減少が見られ同時に粒界腐食深さも減少した。これは、分極曲線に示されるようにカソード反応が抑制されることによるものと考えられる。カソード反応の抑制については、J. S. Armijoら¹⁸⁾の5N

$\text{HNO}_3 + 0.46\text{N Cr}^{6+}$ 中の測定結果とも一致している。しかし、ステンレス鋼の不働態領域である 8N HNO_3 の環境下においては、 Si の添加量と共に腐食速度は若干増大する。

$1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 中における測定では Si 添加による不働態保持電流密度の変化は明確でない¹⁹⁾ が、硝酸環境においてはアノード反応が増加していると考えられる。 Si 添加鋼の不働態領域における耐食性改善に有効な元素は、図 5-4 の結果から Cr であり、 Si 添加による耐食性劣化を抑えることができる。従って、不働態及び過不働態の両条件下に置かれるような環境に対しては Si と Cr の添加量を適切に調節することが必要である。

(2) 溶接部の耐食性

Si を添加した場合、母材の耐食性は向上するが溶接金属は図 5-5 のように著しい腐食を受ける。この腐食は、 8N HNO_3 においては Cr^{6+} イオン添加の有無によらない。写真 5-3 に示したように、初期に金属間化合物あるいはその周囲が腐食し、デンドライト樹間の腐食へと進むようになる。また、写真 5-4 に示したように金属間化合物では Ni 、 Si 、 Nb が検出された。 Ni-Si 及び Ni-Nb の二元状態図によれば、 Ni と Ni_3Si 、 NbNi_3 と NbNi などの低融点の共晶が存在していることから、本鋼の場合には多元系の低融点共晶を形成しているものと考えられる。金属間化合物の形成にもとづくデンドライト間の腐食については、凝固時のデンドライトの成長にともなって、フェライト生成元素である Si 、 Nb がデンドライト間に濃縮し、金属間化合物を生成し、それ自体の腐食あるいはその周囲における有効元素の欠乏に基づく腐食が考えられる。しかし、この金属間化合物自体の耐食性については、さらに検討をする必要があろう。

5.2.5 ま と め

Cr^{6+} イオンを含む高酸化性硝酸中で 25Cr 系オーステナイトステンレス鋼の耐食性に及ぼす合金元素 (Mo 、 Nb 、 Ti 、 Zr 、 Si) の影響を検討し、次のことが明かとなった。

- (1) 高酸化性硝酸に対する 25Cr 系オーステナイトステンレス鋼の耐食性を改善する有効な元素は Si だけである。
- (2) Si は Cr^{6+} を含む高酸化性環境下でカソード反応を抑え耐食性を向上させる。
- (3) Si の添加は 8N HNO_3 に対する耐食性を低下させるが、 Cr の添加によりこれを改善することができる。

- (4) Si 添加オーステナイトステンレス鋼の溶接金属部には、Ni, Si, Nb の偏析による金属間化合物が認められ、これが硝酸環境における溶接金属部の腐食原因となっている。

5.3 二相ステンレス鋼の耐食性

5.3.1 目的

オーステナイトステンレス鋼において、高酸化性硝酸中におけるステンレス鋼の耐食性を高める元素として Si が有効であることが明らかになったが、金属間化合物析出による溶接金属の腐食が発生した。この腐食問題を解決するため 2 相ステンレス鋼について検討を行った。

ここでは、Si 添加及びオーステナイト相 (γ) とフェライト相 (α) の相比率の耐食性に対する影響を検討した。また、溶接部は組織が母材と異なるうえ、HAZ では析出物の影響も考えられるのであわせ検討した。

5.3.2 実験方法

(1) 供試材

供試材の化学組成を表 5-2 に示す。A1~A9 は N 無添加、B1~B6 および C1~C10 は N を約 0.1% 添加した鋼であり、A および C のグループにおいては Ni を変化させることにより γ 相の割合を変化させた。また、B グループでは N を 0.1% 添加し Si 量を 0.82%~3.90% と変化させ、 γ 量を 60% 前後に Ni 量で調整した。これらは、50~150 kg の高周波真空溶解後、鍛造、熱間圧延、冷間圧延の後 1100℃WQ の固溶化処理を施し、板厚 7.6 mm に仕上げた。さらに、この母材をティグ溶接で溶接電流 100 A、溶接電圧 13 V、溶接速度 13 cm/min の条件で再溶融させた。溶接腐食試験片は、溶接材の肉厚中央部より 3×10×40 mm の形状で採取した。採取に際しては試験片長手中央に溶接金属を含み、母材、溶接熱影響部 (HAZ) をも含むようにした。Ni 及び N を変化させた時の α 量 (γ 量) はフェライトインジケータを用いて磁気的に測定した。熱処理によって σ 相の析出状況を調べるために、 γ 量 44% 及び 75% の N 無添加鋼 (N=0.02%) と 50% の N 添加鋼 (N=0.1%) を用いた。熱処理条件は、ソルトバスを用い温度 800℃ で 60~3600 s 保持後水冷とした。

表 5 - 2. 供試材の化学成分 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Remarks
A1	0.007	3.99	0.69	0.002	0.001	5.94	25.01	0.019	Low N $\gamma = 2 \sim 100\%$
A2	0.013	3.78	0.69	0.013	0.001	8.34	23.94	0.017	
A3	0.002	3.51	0.67	0.003	0.001	9.08	23.27	0.020	
A4	0.003	3.49	0.67	0.004	0.001	9.27	23.08	0.015	
A5	0.015	3.81	0.71	0.001	0.001	12.62	24.86	0.015	
A6	0.005	3.83	0.68	0.002	0.001	14.53	24.81	0.015	
A7	0.012	3.83	0.70	0.002	0.001	16.87	25.28	0.019	
A8	0.017	3.79	0.73	0.002	0.001	20.10	25.24	0.016	
A9	0.012	3.67	0.76	0.012	0.001	27.89	25.48	0.023	
B1	0.014	0.82	0.66	0.003	0.002	7.10	23.35	0.079	N addition $\gamma = 60\%$ Si = 0.8 ~ 4%
B2	0.012	1.48	0.66	0.004	0.002	7.87	23.19	0.077	
B3	0.011	2.93	0.63	0.002	0.001	9.38	22.96	0.081	
B4	0.009	2.42	0.64	0.002	0.001	9.04	22.88	0.080	
B5	0.005	3.22	0.79	0.003	0.001	10.52	22.83	0.091	
B6	0.013	3.90	0.69	0.011	0.002	10.27	24.37	0.070	
C1	0.012	3.56	0.66	0.003	0.001	5.94	23.07	0.085	N addition $\gamma = 24 \sim 74\%$
C2	0.012	3.53	0.67	0.003	0.001	6.92	23.15	0.085	
C3	0.009	3.48	0.68	0.003	0.001	4.92	22.99	0.130	
C4	0.011	3.46	0.68	0.003	0.001	5.87	23.05	0.128	
C5	0.012	3.89	0.71	0.014	0.002	8.48	24.22	0.096	
C6	0.013	3.46	0.66	0.003	0.001	7.78	23.14	0.084	
C7	0.012	3.45	0.68	0.003	0.001	6.71	22.89	0.127	
C8	0.010	4.03	0.70	0.004	0.001	10.09	23.91	0.114	
C9	0.010	3.25	0.73	0.002	0.001	11.14	22.82	0.071	
C10	0.012	3.81	0.69	0.013	0.001	13.94	24.89	0.120	

(2) 腐食試験

8 N HNO₃溶液及び8 N HNO₃ + 0.2 g/l Cr⁶⁺溶液を用いた。試験は沸騰48 h浸漬を5回繰り返した。腐食試験後断面の光学顕微鏡観察を行い、母材、HAZ及び溶接金属の粒界腐食深さを測定した。なお、ここでいうHAZは溶接金属から約2~4 mm離れた部分を指す。

(3) 析出物調査

母材、HAZにおける析出物の生成を、抽出レプリカによる電子顕微鏡観察、X線回折により検討した。また、溶接金属から母材までマイクロビッカースによる硬度分布測定も行った。 α 相、 γ 相及び σ 相の区別はKOH電解エッチングによる着色の差により判別した²⁰⁾。

5.3.3 実験結果

(1) Siの影響

Cr量を23%及び γ 量を60%に保ち、Siの耐食性への影響を検討した。Si量のみを増加させると γ 量が減少するので、Niを増加させることにより γ 量を60%に保った。図5-7に示すように、8N HNO₃中ではSi量の増加に従い腐食速度はわずかに増加する傾向が見られる。また、Cr⁶⁺イオン添加硝酸中では0.82% Si材の腐食速度は1.95 g/m²hと高いが、Siの添加によって著しく減少し、Si > 3%で8N HNO₃中の場合と同等の0.2 g/m²h以下の腐食速度となる。

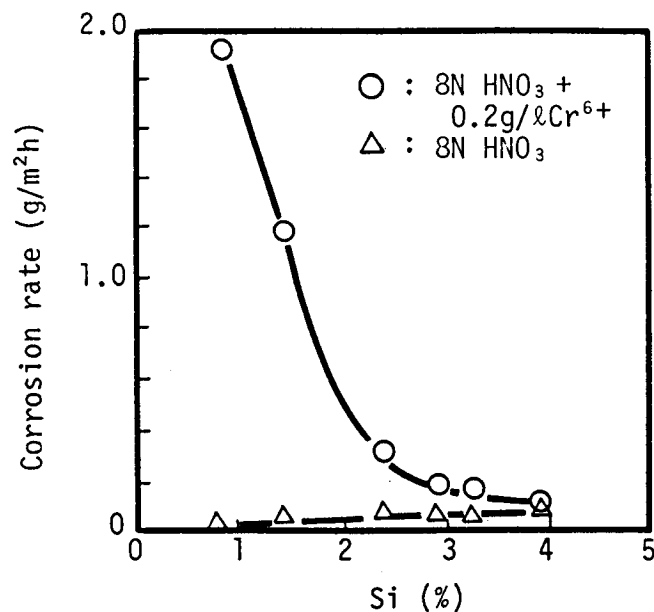


図5-7. 23Cr-(7~10)Ni-0.1N二相ステンレス鋼の腐食速度に及ぼすSiの影響 (沸騰, 48h×5回)

(2) γ 量の影響

沸騰8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺中の耐食性に及ぼす α/γ 比の影響を $\gamma = 2 \sim 100\%$ の範囲で検討した。N無添加鋼 (N=0.02%) の場合の γ 量の影響を図5-8及び図5-9に示す。腐食速度は、 $\gamma \geq 10\%$ では約0.12 g/m²hでほとんど変化がないが、 $\gamma = 2\%$ では0.22 g/m²hに増加する。しかし、粒界腐食深さについては複雑である。母材については腐食速度と同様に $\gamma = 2\%$ で65 μ mの侵食があるが、 $\gamma \geq 10\%$ では粒界腐食はほとんどない。HAZにおいては、 $\gamma > 40\%$ あるいは $\gamma < 10\%$ で粒界が侵食される。すなわち、60%~90%の γ 量では約30 μ mの粒界腐食深さとなっている。また、 $\gamma < 10\%$ ではHAZの

粒界腐食は600 μm 以上の大きな侵食となる。溶接金属は50%~60%の γ 量で最小の粒界腐食となる。

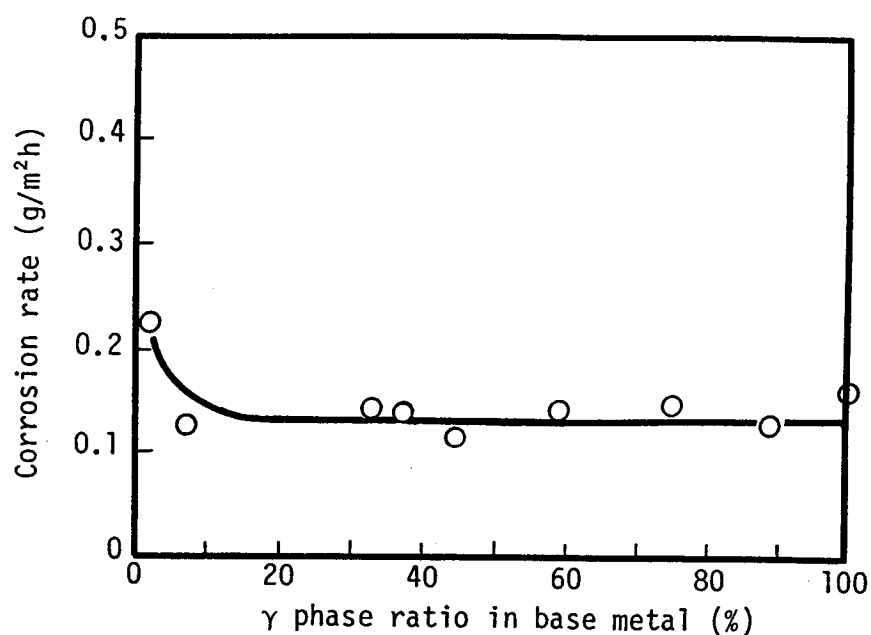


図5-8 25Cr-(6~28)Ni-4Si二相ステンレス鋼の腐食速度に及ぼす γ 量の影響
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48h×5回)

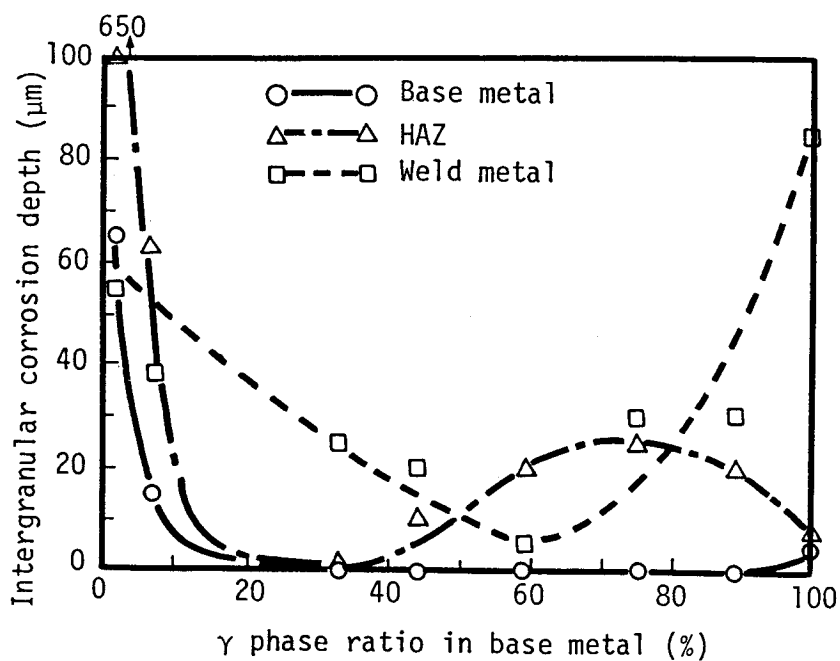


図5-9 25Cr-(6~28)Ni-4Si二相ステンレス鋼の粒界腐食深さに及ぼす γ 量の影響
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48h×5回)

N添加鋼 (N=0.1%) の耐食性に及ぼす γ 量の影響を図5-10及び図5-11に示す。Nを添加するとN無添加鋼の結果とは異なった腐食挙動を示す。N添加鋼の腐食速度は $\gamma < 50\%$ で $0.5 \text{ g/m}^2\text{h}$ と高い値であるが、 $\gamma \geq 50\%$ では γ 量依存性はなく $0.1 \text{ g/m}^2\text{h}$ 程度の腐食速度である。粒界腐食深さは腐食速度と同じ傾向を示し、 $\gamma < 50\%$ で大きくなり $\gamma \geq 50\%$ ではほとんど発生しない。 $\gamma < 50\%$ の場合、母材と溶接金属の粒界腐食深さはほとんど同じであるが、HAZではかなり大きくなる。

写真5-5に腐食試験後のHAZにおける粒界腐食状況を示す。写真5-5は王水グリセリンエッチングによる組織写真であるが、相の区別はKOH電解エッチングを重ね、 α 相を着色することにより確かめた。N無添加鋼の場合 $\gamma = 7\%$ では α/α 粒界及び α/γ 粒界が腐食され、 $\gamma = 44\%$ では γ/γ 粒界の腐食もみられる。さらに、 $\gamma = 75\%$ では α 粒内もかなり腐食されている。N添加鋼の場合は、 $\gamma = 36\%$ では特に α/α 粒界の腐食が大きく、 α/γ 粒界もかなり腐食されている。 $\gamma = 50\%$ では α/α 粒界の腐食だけとなり、粒界腐食深さは小さくなる。 $\gamma = 68\%$ では粒界腐食の発生はない。母材については、N無添加鋼あるいはN添加鋼のいずれの場合も γ 量が少ないときはフェライト粒界の腐食となり、 γ 量が多くなると腐食されなくなった。

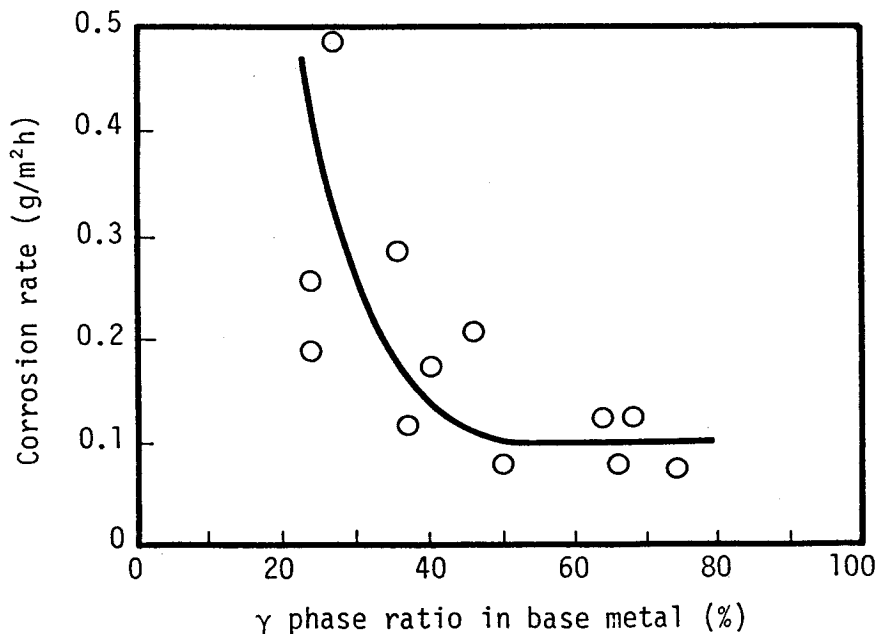


図5-10. 23Cr-(6~14)Ni-4Si-0.1N二相ステンレス鋼の腐食速度に及ぼす γ 量の影響
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48h×5回)

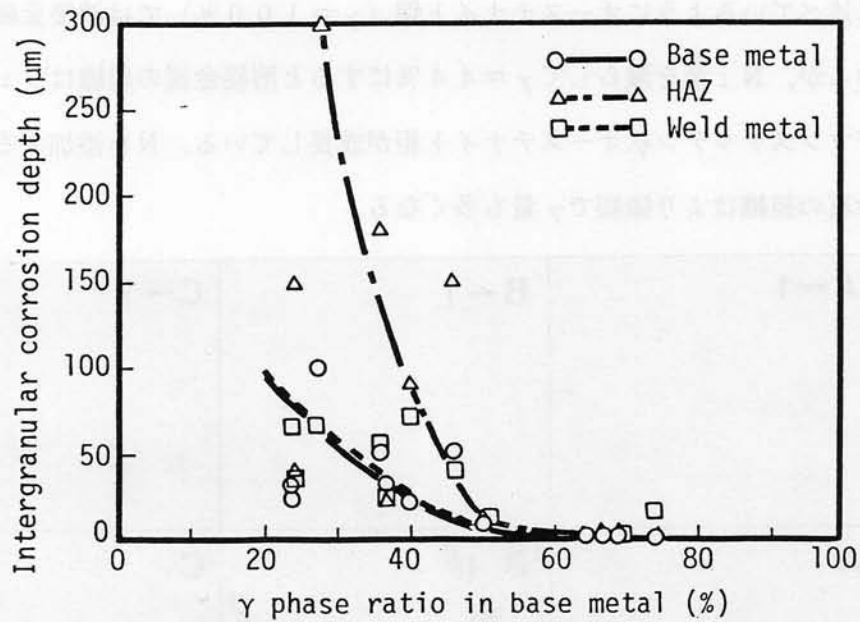
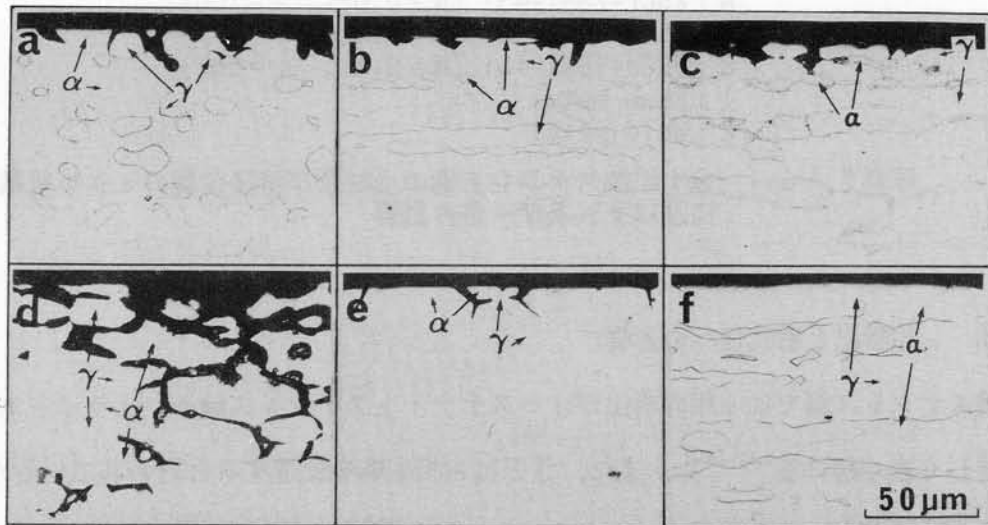


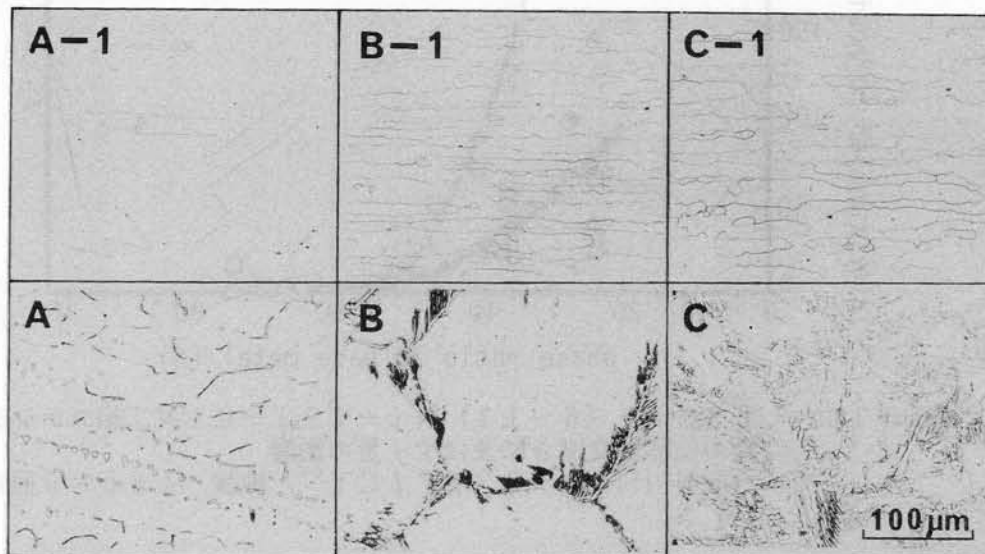
図5-11. 23Cr-(6~14)Ni-4Si-0.1N二相ステンレス鋼の粒界腐食深さに及ぼす γ 量の影響
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48h×5回)



Without N addition a)~c) : a) 25Cr-8Ni-4Si (N=0.02%, γ =7%)
b) 25Cr-13Ni-4Si (N=0.02%, γ =44%)
c) 25Cr-17Ni-4Si (N=0.02%, γ =75%)
With N addition d)~f) : d) 23Cr-6Ni-4Si (N=0.1% γ =36%)
e) 23Cr-10Ni-4Si (N=0.1%, γ =50%)
f) 23Cr-11Ni-4Si (N=0.1%, γ =68%)

写真5-5. Si添加二相ステンレス鋼の溶接HAZにおける腐食状況
(8N HNO₃+0.2 g/l Cr⁶⁺, 沸騰, 48h×5回)

写真5-6にはSi添加ステンレス鋼の母材と溶接金属の組織に及ぼすNと γ 量の影響を示した。すでに述べているようにオーステナイト鋼 ($\gamma = 100\%$) では溶接金属に金属間化合物が析出しているが、Ni量を減らして $\gamma = 44\%$ にすると溶接金属の組織はフェライトの結晶粒界からウィドマンステッテン状オーステナイト相が成長している。Nを添加すると同じ γ 量であっても溶接金属の組織はより微細で γ 量も多くなる。



A : 25Cr-28Ni-4Si ($N = 0.02\%$, $\gamma = 100\%$)
 B : 25Cr-13Ni-4Si ($N = 0.02\%$, $\gamma = 44\%$)
 C : 25Cr-10Ni-4Si ($N = 0.1\%$, $\gamma = 50\%$)
 1 : Base metal
 2 : Weld metal

写真5-6. Si添加ステンレス鋼の母材及び溶接金属のミクロ組織に及ぼすN及び γ 量の影響

(3) σ 相析出と耐食性への影響

二相ステンレス鋼では σ 相の析出がオーステナイトステンレス鋼やフェライトステンレス鋼に比べ著しく速く起こる^{21) - 24)}。また、Siは σ 相生成を促進されているため^{23) 25) 26)}、25Cr-(10~17)Ni-4Siについて σ 相析出に及ぼす γ 量及びN量の影響を800℃における熱処理で検討した。二相ステンレス鋼の場合、 σ 相の析出は一般に α/γ 粒界を起点とする α 粒内での共析反応 ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$) によるものとされている^{20) 27) - 29)}ので α 相内の硬度を測定した。熱処理での α 相の硬さ変化は図5-12示すように、N無添加鋼は $\gamma = 75\%$ の試料(25Cr-17Ni-4Si)が60sの時効で、 $\gamma = 44\%$ の試料(25Cr-13Ni-4Si)が120sの時効で硬度上昇を示し、 γ 量の多い方がビッカース硬度の上昇する時効時間が短くなっている。一方、 $\gamma = 50\%$ のN無添加鋼とはほぼ同じ γ 量であっても、Nを添加し

た試料 (25Cr-10Ni-4Si) の硬度上昇時間は長時間側に移行し、3600s以上の時効が必要となる。KOH中での電解エッチングによる組織は写真5-7に示すようにビッカース硬度の上昇に対応しており、黒色の部分すなわち σ 相²⁰⁾が α 相内に析出している。さらに、X線回折によってもこれが σ 相であることを確認している。

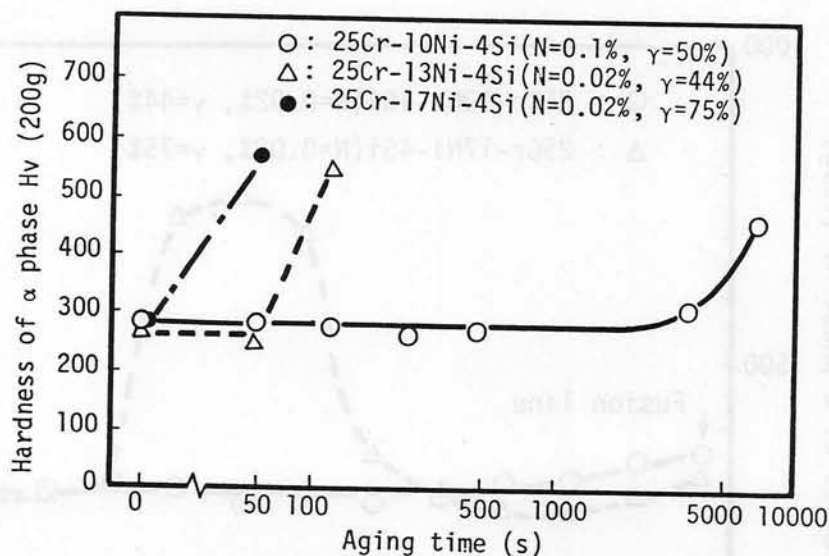
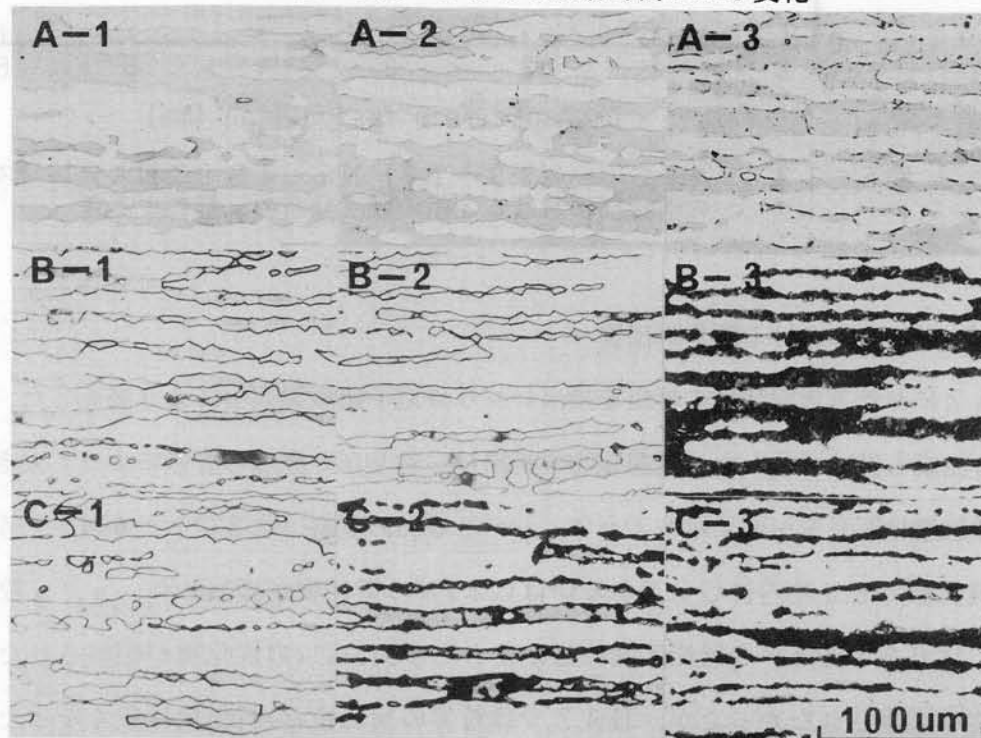


図5-12. 25Cr-(10~17)Ni-4Si二相ステンレス鋼の α 相の硬度の800℃時効時間による変化



A : 25Cr-10Ni-4Si (N=0.1%, γ=50%) 1 : SHT (1100℃, WQ)
 B : 25Cr-13Ni-4Si (N=0.02%, γ=44%) 2 : SHT +800℃ x 60s
 C : 25Cr-17Ni-4Si (N=0.02%, γ=75%) 3 : SHT +800℃ x 480s

写真5-7. 25Cr-(10~17)Ni-4Si二相ステンレス鋼の800℃時効処理によるミクロ組織変化

短時間の加熱で α 相が硬化したN無添加鋼 ($\gamma = 44\%$ 及び 75%) について、溶接金属から母材にかけての α 相のマイクロビッカース硬度分布を測定した。図5-13に示すように、 $\gamma = 44\%$ の試料には硬化は認められなかったが、 $\gamma = 75\%$ の試料はHAZにおいて硬度上昇があり、 800°C における時効処理による析出挙動と一致した。

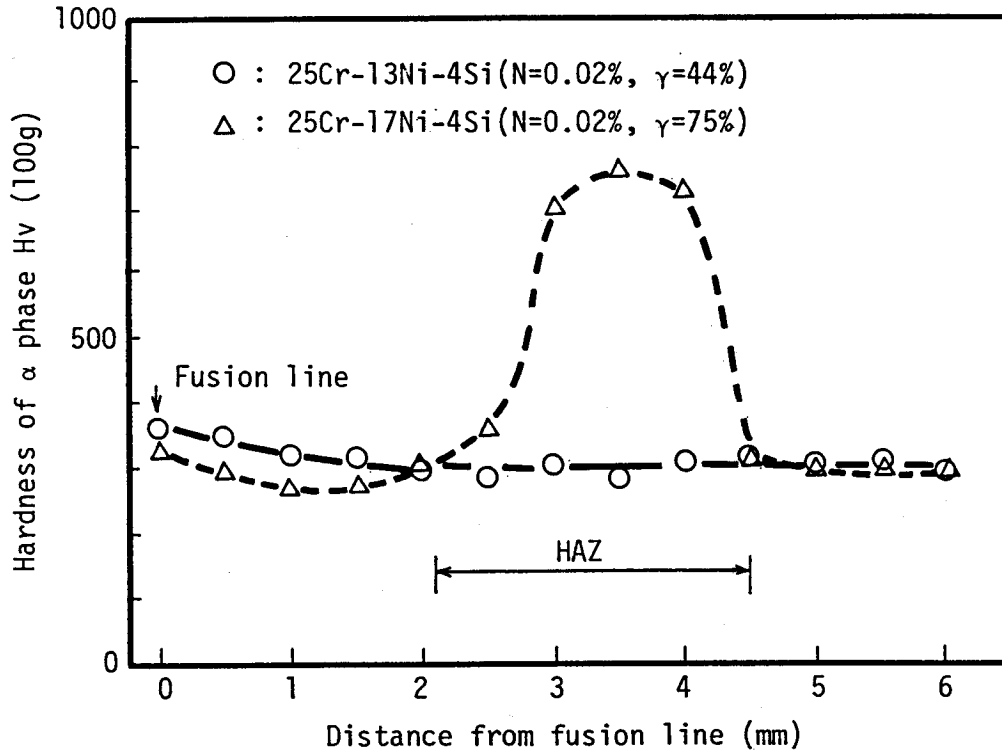


図5-13. 25Cr-(13~17)Ni-4Si二相ステンレス鋼の溶接部における α 相の硬度分布の γ 量による差

(4) HAZにおける粒界析出物

HAZにおける炭窒化物の析出を抽出レプリカ電子顕微鏡観察により調査した。表5-3には σ 相の生成も併せて示した。炭窒化物の析出は γ 量及びN添加の有無によって大きく異なる。

N添加鋼は写真5-8に示すように、 $\gamma = 36\%$ の試料(23Cr-6Ni-4Si)は固溶化処理状態でも α 粒内にCrNあるいは Cr_2N の窒化物が観察され、 α/α 粒界及び α/γ 粒界には 0.01% という低炭素鋼にもかかわらず M_{23}C_6 の炭化物が観察された。 γ 粒内には析出物は観察されなかったが、HAZでは粒界の M_{23}C_6 の析出量は多くなった。しかし、 $\gamma = 68\%$ の試料(23Cr-10Ni-4Si)は母材、HAZともに析出物は認められなかった。

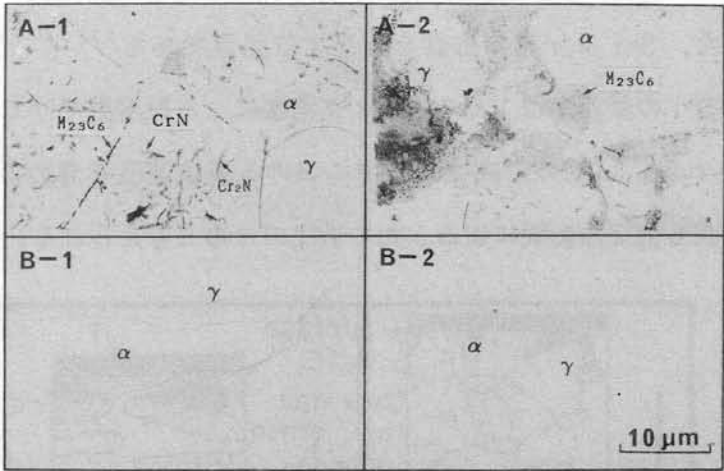
N無添加鋼のHAZでは窒化物の析出はなかったが、 α/α 粒界及び α/γ 粒界では M_{23}C_6

炭化物の析出が観察された。さらに、 $\gamma > 50\%$ の試料では γ/γ 粒界における炭化物の析出と、 α 相内において σ 相の析出があった。

表 5-3. (23~25)Cr-(6~28)Ni-4Si
二相ステンレス鋼のHAZにおける析出物

	Duplex stainless steels without N additon			Duplex stainless steels with N addition		
	≤ 10	40~50	> 50	≤ 40	40~50	> 50
γ -Phase ratio (%)	≤ 10	40~50	> 50	≤ 40	40~50	> 50
α/α grain boundary	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	—
α/γ grain boundary	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	—	—
γ/γ grain boundary	—	$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	—	—	—
α grain	—	—	σ	CrN Cr_2N	—	—
γ grain	—	—	—	—	—	—

— : No



A : 23Cr-6Ni-4Si (N=0.1%, γ =36%)
B : 23Cr-10Ni-4Si (N=0.1%, γ =68%)
1 : Base metal
2 : HAZ

写真 5-8. 23Cr-(6~11)Ni-4Si 二相ステンレス鋼の抽出レプリカによる析出物観察結果

5.3.4 考 察

二相ステンレス鋼への Si の添加は、 Cr^{6+} を含む硝酸中の耐食性に対して有効であった。しかし、その耐食性は α/γ 比と炭窒化物及び σ 相の析出挙動と関連して複雑な挙動をする。以下に、耐食性に及ぼす γ 量の影響を析出物との関係で考察する。

(1) N無添加鋼の粒界腐食形態と析出物の関係

腐食速度の γ 量依存性は $\gamma > 10\%$ ではほとんどないが、粒界腐食深さについては、部位によってかなり異なる挙動をする。これは図5-14に模式的に示すように粒界析出物と密接な関係があると考えられる。

母材 γ 量が10%以下の場合、低炭素含有鋼 ($C < 0.02\%$) でもCの固溶度が小さいため冷却過程で炭化物が α/α 粒界に析出し、鋭敏化され粒界腐食となったものと思われる。HAZにおける激しい腐食は、 α/α 粒界の炭化物析出とともに、 α/γ 粒界にも炭化物が析出することによるものと考えられる。

$\gamma \geq 10\%$ では、Cの固溶量が増すので母材での粒界腐食は起こらなくなる。しかし、HAZでは γ 量60~90%で粒界腐食深さが大きくなる。これは、 $\gamma = 75\%$ の試料 (25Cr-17Ni-4Si) の800℃における時効処理で σ 相の析出が著しく早いこととHAZの硬度の上昇から、 σ 相生成によるものと考えられる。一般に二相ステンレス鋼ではNi量の増加により α 相が少なくなり α 相中の σ 相生成元素が増加するため σ 相の析出を加速するといわれている^{24) 26) 30)}。また、Siは σ 相の生成を加速する元素である^{23) 25) 26)}。したがって25Cr-17Ni-4Siの試料では1パスのティグ溶接による再溶融だけでもHAZに σ 相が生成するものと推察される。 σ 相の生成は硝酸中における腐食速度を高めるので³¹⁾、 $\gamma > 40\%$ 以上のHAZの腐食も溶接熱影響による σ 相の析出のためと考えられる。

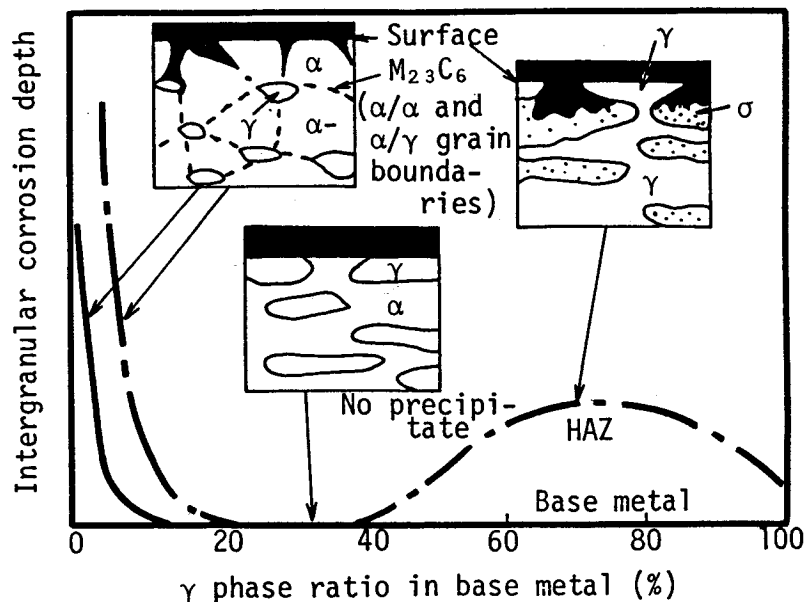


図5-14. 25Cr-(6~28)Ni-4Si二相ステンレス鋼の母材及びHAZにおける粒界腐食と析出物の関係

(2) N添加鋼の粒界腐食形態と析出物の関係

N添加鋼の腐食速度及び粒界腐食深さは、いずれも $\gamma < 50\%$ では大きい。この原因は、図5-15に示すように α 粒内での窒化物の析出及び α/α や α/γ 粒界での炭化物の析出に起因するものと考えられる。

N添加鋼の高温における α 相内のNの固溶量は高いが、冷却過程で炭窒化物として析出してしまふ。 α 粒内に CrN や Cr_2N が、また α/α 粒界や α/γ 粒界に M_{23}C_6 の析出が認められる。これらの炭窒化物の析出に伴い、硝酸溶液中でCr欠乏層あるいは析出物自体の溶解³²⁾により $23\text{Cr}-6\text{Ni}-4\text{Si}$ の試料の腐食量が増大したものと推察される。C及びNの固溶量を高めるため、Niを添加し γ 量を増加させると、母材、HAZ共に良好な耐食性を示すようになる。

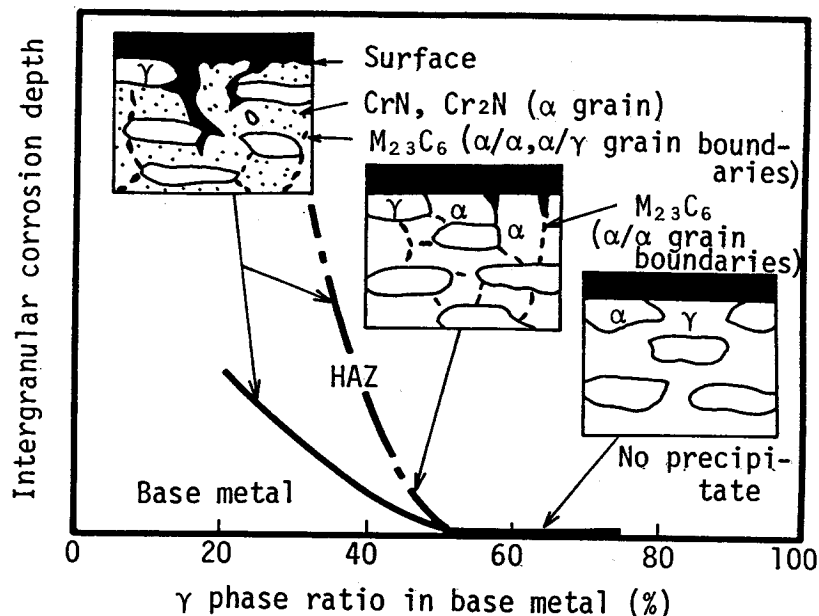


図5-15. $23\text{Cr}-(6\sim 14)\text{Ni}-4\text{Si}-0.1\text{N}$ 二相ステンレス鋼の母材及びHAZにおける粒界腐食と析出物の関係

(3) 溶接金属の耐食性と γ 量及びN量の関係

溶接金属の腐食挙動は図5-16で説明できる。Si含有オーステナイトステンレス鋼の場合、溶接金属はSi系金属間化合物の析出により粒界腐食感受性を有する。N無添加二相ステンレス鋼の場合は、Ni量を28%から14%に減らし母材の γ 量を50~60%程度にすることにより、凝固形態をオーステナイト単相凝固からフェライト単相凝固とし、Si系金属間化合物の生成要因であるSi, Ni, Nbの粒界への濃縮を防ぎ金属間化合物の生成を抑制することに

よって耐食性を改善できた。しかし、 $\gamma < 50\%$ では粒界への炭化物の析出のため粒界腐食が発生する。

N添加鋼では拡散の速いNが冷却過程で γ 相を生成するため、母材は同じ γ 量であっても溶接金属中の γ 量はN無添加鋼より多くなるとともに、微細組織となりN無添加鋼よりも粒界腐食は生じにくくなる。母材 $\gamma < 50\%$ では炭窒化物の析出が起こり耐食性は低下する。

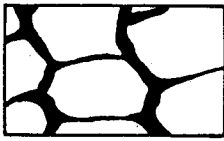
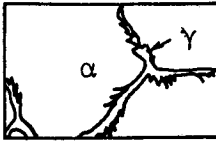
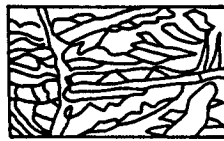
	Microstructure of weld metal	Corrosion of weld metal
A. Austenitic stainless steel (100% γ in base metal) ↓ reducing Ni	Full γ solidification  Intermetallic compound	Severe inter-granular corrosion 
B. Duplex stainless steel (50% γ in base metal) ↓ N addition	Full δ solidification  α γ	Small inter-granular corrosion 
C. Duplex stainless steel containing N (50% γ in base metal)	Full δ solidification  γ α	No inter-granular corrosion 

図5-16. $25Cr-(10\sim28)Ni-4Si$ 二相ステンレス鋼の溶接金属の腐食と γ 量及びNとの関係

5.3.5 まとめ

高酸化性硝酸中における二相ステンレス鋼の耐食性に及ぼすSi及び α/γ 比の影響を検討した。 α/γ 比の調査は $(23\sim25)Cr-4Si$ 鋼でNi及びNを変化させることによった。得られた結論を以下に示す。

- (1) Siは二相ステンレス鋼においても高酸化性硝酸中の耐食性を向上させるのに有効な元素であり、約3%以上の添加が特に有効である。

- (2) N無添加鋼は γ 量約10%以下でフェライト相の鋭敏化により耐食性が低下し、HAZでは γ 量40%以上で σ 相の析出により粒界腐食が発生した。 γ 量50%以下のN添加鋼では、CrNやCr₂Nの析出あるいはM₂₃C₆析出により耐食性が劣化するが、 γ 量を50%以上にすると粒界腐食の発生はなくなり、Si添加の二相合金中では最も良好な耐食性を示した。
- (3) N添加は凝固金属中の γ 量を増加させ、耐食性をさらに向上させる。

5.4 再処理装置用新二相ステンレス鋼の耐食性

検討の結果、Si、Crを高めNを添加し、しかもオーステナイト量を50%以上含む二相ステンレス鋼が高酸化性硝酸環境下で優れた耐食性を発揮することがわかった。このため、実規模の製造を行い、鋼板、鋼管の各種製品を製作し、性能を確かめた。

表5-4に成分規格および代表成分を示し、図5-17に製造工程を示す。また、製品の機械的性質を表5-5に示すが、0.2%耐力、引張強度ともにオーステナイトステンレス鋼であるSUS304LのJIS規格値18kgf/mm²(176MPa)、49kgf/mm²(480MPa)を大きく上回り、2相ステンレス鋼SUS329J1のJIS規格値40kgf/mm²(392MPa)、60kgf/mm²(588MPa)を満足している。さらに、溶接性も良好なことを確かめた³³⁾。写真5-9にミクロ組織を示し、図5-18に代表的な腐食試験結果を示すが、従来材よりも格段に優れた耐食性を有していることが確認できた。

表5-4. 高Si二相ステンレス鋼(DP9)の化学成分 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
Specification	<0.03	2.8/3.8	≤1.5	≤0.04	≤0.03	9.5/11.5	22.0/24.0	0.05/0.3
Example	0.010	3.21	0.91	0.027	0.001	10.25	22.80	0.087

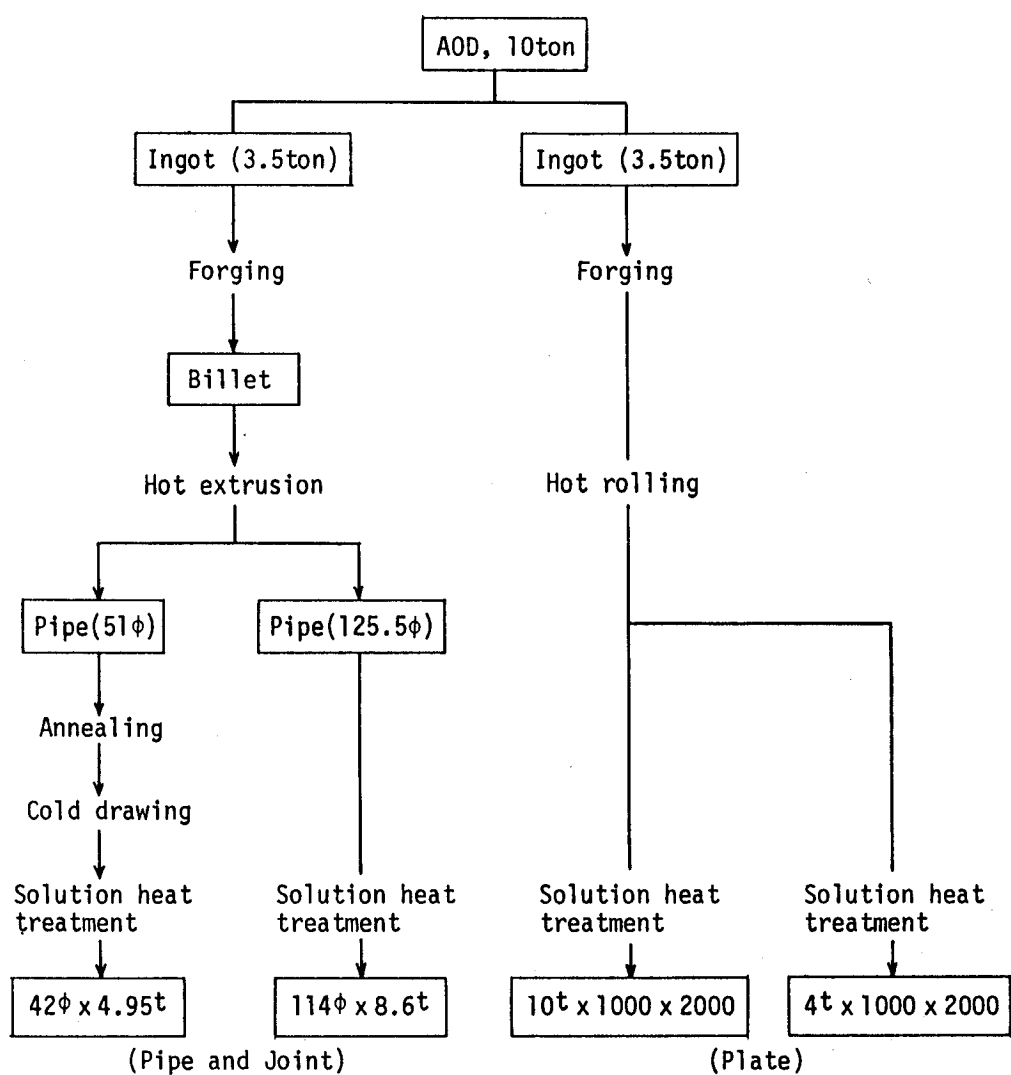


図 5 - 1 7. 高 S i 二相ステンレス鋼 (DP 9) の製造工程の一例

表 5 - 5. 高 S i 二相ステンレス鋼 (DP 9) の機械的性質

Products	Size (mm)	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
Pipe	42φ x 4.95t	518	791	41
	114φ x 8.6t	439	762	42
Plate	4t x 1000 x 2000	519	808	39
	10t x 1000 x 2000	446	755	46

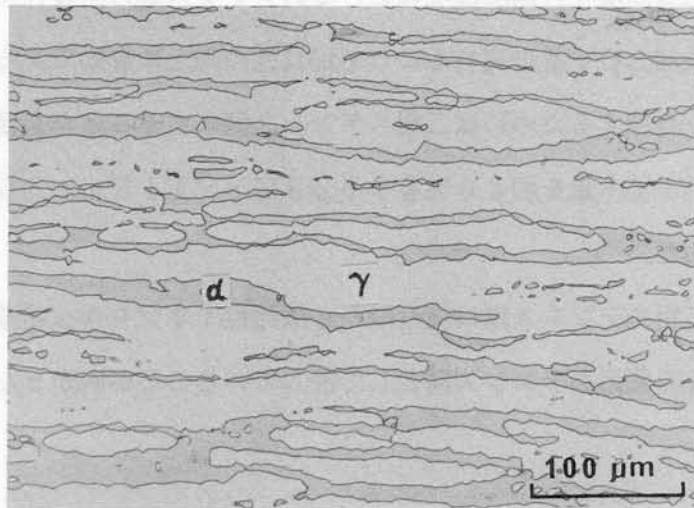


写真5-9. 高Si二相ステンレス鋼 (DP9) のマイクロ組織

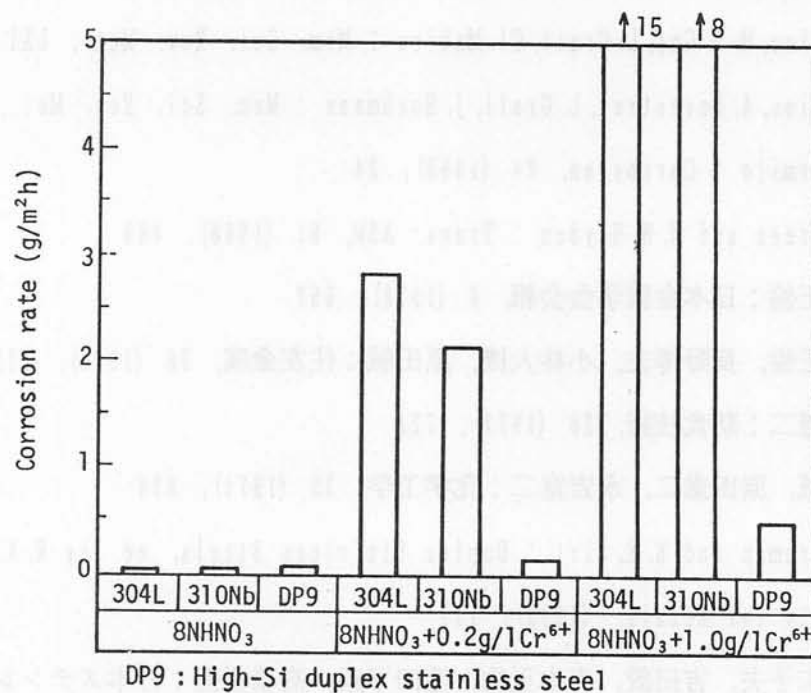


図5-18. 各種合金の酸化性硝酸中の腐食速度
(沸騰, 48h×5回)

5.5 結 言

再処理環境である高酸化性硝酸環境におけるステンレス鋼の耐食性に及ぼす合金成分の影響を検討し、Siを添加しCr量を高めることが耐食性の向上に有効であることがわかった。また、溶接部の耐食性を維持するためには二相ステンレス鋼にすることが必要であった。これらの検討の結果、オーステナイト量を約60%有する23Cr-11Ni-3.5Si-0.1Nの二相ステンレス鋼を開発した。

このSi添加二相ステンレス鋼は純硝酸から酸化性イオンを含む硝酸の両環境に対して高耐食性を示し、再処理装置用ステンレス鋼として適していることが明かとなった。

参考文献

- 1) J. S. Armijo : Corrosion, 21 (1965), 235
- 2) A. B. McIntosh and T. E. Evans (大塚陸郎訳) : 防食技術, 8 (1959), 9
- 3) 梶村治彦, 森川治巳, 長野博夫 : 防食技術, 36 (1987), 636
- 4) H. Coriou, M. D. Gay, L. Grall, Cl. Mahieu : Mem. Sci. Rev. Met., LXI (1964), 687
- 5) H. Coriou, A. Desestret, L. Grall, J. Hochmann : Mem. Sci. Rev. Met., LXI (1964), 177
- 6) J. S. Armijo : Corrosion, 24 (1968), 24
- 7) S. Folreen and H. W. Hayden : Trans. ASM, 61 (1968), 489
- 8) 小若正倫 : 日本金属学会会報, 8 (1978), 657
- 9) 小若正倫, 長野博夫, 小林大機, 原田誠 : 住友金属, 28 (1976), 423
- 10) 原田憲二 : 防食技術, 26 (1977), 721
- 11) 水野誠, 原田憲二, 永吉寛二 : 化学工学, 35 (1971), 834
- 12) J. E. Truman and K. R. Pirt : Duplex Stainless Steels, ed. by R. A. Lula, American Society for Metals, (1983), 113
- 13) 小林未子夫, 吉田毅, 青木正紘, 池田了康, 高橋正憲 : 日本ステンレス技報, 17 (1982), 1
- 14) 小林未子夫, 三木正義, 大久保勝夫 : 日本金属学会会報, 22 (1983), 320
- 15) C. P. Dillon : Corrosion, 16 (1960), 433t
- 16) C. R. Bishop : Corrosion, 19 (1963), 308t
- 17) V. V. Andreeva and A. I. Glukhova : J. Appl. Chem., 12 (1962), 457

- 18) J. S. Armijo and B. E. Wild : *Corr. Sci.*, 8 (1968), 225
- 19) A. R. Perrin and K. T. Aust : *Mater. Sci. Eng.*, 51 (1981), 165
- 20) 小畑英一, 伊藤一夫, 飯久保知人 : *電気製鋼*, 49 (1978), 242
- 21) B. Weiss and R. Stickler : *Metall. Trans.*, 3 (1972), 851
- 22) 熊田健三郎 : *日本金属学会誌*, 30 (1966), 579
- 23) 熊田健三郎 : *日本金属学会会報*, 2 (1963), 261
- 24) 熊田健三郎 : *日本金属学会誌*, 30 (1966), 719
- 25) E. O. Hall and S. H. Algie : *Metall. Rev.*, 11 (1966), 61
- 26) 川崎龍夫, 佐藤信二, 小野寛, 大橋伸夫 : *鉄と鋼*, 62 (1976), S318
- 27) F. R. Beckitt : *J. Iron Steel Inst.* 207 (1969), 632
- 28) 田村今男, 磯上勝行, 牧正志, 藤原正二 : *日本金属学会誌*, 40 (1976), 353
- 29) 前原泰裕, 小池正夫, 藤野允克, 邦武立朗 : *鉄と鋼*, 67 (1981), 577
- 30) Y. Maehara, Y. Ohmori, J. Murayama, N. Fujino and T. Kunitake : *Met. Sci.*, 17 (1983), 541
- 31) G. Herbsleb and P. Schwaab : *Duplex Stainless Steels*, ed. by R. A. Lula, American Society for Metals, (1983), 15
- 32) J. H. Payer and R. W. Staehle : *Corrosion*, 31 (1975), 30
- 33) 長野博夫, 三浦実, 小嶋正康, 梶村治彦, 小川和博 : *住友金属*, 40 (1988), 413

第6章 硝酸中における純Zrの耐食性と耐SCC性 Zr-Ti合金

6.1 緒言

ジルコニウム (Zr) は、高濃度の硫酸やリン酸などの少数の例外を除き種々の溶液中で良好な耐食性を示し^{1) - 3)}、高腐食環境での化学工業用材料として使用されている^{4) 5)}。特に、硝酸環境下ではほぼ完全な耐食性を示す^{1) - 3)}とともに、使用済核燃料の溶解液中での腐食速度も小さいことが確かめられている⁶⁾。このため使用済核燃料再処理プラントにおいてZrは構造用材料として最も適する材料の一つと考えられ、フランスでは溶解槽用材料として使用され⁷⁾、日本においてもその使用が予定されている⁸⁾。

一方、Zrは硝酸の共沸点 (69.8%) 以上の濃度である発煙硝酸において応力腐食割れ (SCC) を発生することが報告され^{9) - 11)}ているが、使用済核燃料再処理で使用する共沸濃度以下の硝酸中におけるSCC挙動はほとんど検討されておらず、SCC発生の限界条件などは明らかになっていない。さらに、Zrの硝酸中における電気化学的な腐食挙動についても十分な検討はなされていない。

Zrの耐食性に関する材料因子については、硝酸用途としては耐食性を高めるためMo, Nb, Cu, Fe, Ni, Cr, Pt, Re, Si, W, Sn, Hfの影響が検討されたが大幅に腐食速度を低下させる合金は見つけられていない^{12) 13)}。さらに、Ti添加の影響も検討されているが純Zrに対して腐食速度の低下はなく耐食性に対する優位性はないと報告されている¹⁴⁾。このように従来硝酸中における腐食速度の低下という観点からの研究が主体であったが、硝酸中においては純ZrがSCCが発生することからZrの耐SCC性を向上させる合金系の開発が望まれる。

本章においては、純Zrの硝酸環境における耐食性、特にSCC発生限界を電位との関連で明確にすることにより再処理環境における耐食安全性を明らかにするとともに、硝酸環境における純Zrの腐食挙動について電気化学的な観点から検討した。また、純Zrの耐SCC性を向上させるためのTi添加を検討した。純ZrのSCC発生機構については急速歪電極法^{15) 16)}を用いて皮膜破壊-修復の観点より考察した。

6.2 Zrの硝酸中における耐食性

6.2.1 目 的

再処理装置用材料として純Zrの適用に当たり、広い濃度範囲の硝酸環境下における耐全面腐食性および耐SCCを、主に電気化学的な観点より検討し耐食限界を明確にする。

6.2.2 実験方法

(1) 供試材

表6-1に示す化学成分を有する純Zrおよび純Ti, 310Nb (25Cr-20Ni-0.25Nb) 鋼の板材を供試材として用いた。純Tiおよび310Nb鋼は市販材を用いたが、純Zrは真空溶解、鍛造、圧延後、650℃で5h焼鈍を行い製作した。低歪速度引張(SSRT: Slow Strain Rate Technique)試験による応力腐食割れ試験には、圧延方向に直角に引張軸方向を有する試験材(T材)と、圧延方向に平行に引張軸方向を有する試験材(L材)の2種類の試験片を用いた。

表6-1. 供試材の化学成分 (mass%)

	Ti	Fe	Cr	N	O	H	C
Zr	—	0.090		0.0019	0.130	0.0006	0.003
Ti	bal.	0.066	—	0.0061	0.072	0.0019	0.015

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb
310Nb	0.011	0.25	0.67	0.019	0.001	20.47	24.85	0.24

(2) 腐食試験

Zrの腐食速度の硝酸濃度およびCr⁶⁺濃度依存性を検討した。硝酸濃度依存性は3N (17%) ~ 15.6N (70%) 中で検討し、Cr⁶⁺濃度依存性は8N (40%) HNO₃ + (0 ~ 2 g/l) Cr⁶⁺中で検討した。試験時間は48hである。

応力腐食割れ試験については、SSRT試験により行い破断歪量と破断後の破面のSEM観察によりSCC発生を判定した。SCC発生に及ぼす硝酸濃度の影響については、自然浸漬の状態で歪速度 $4.17 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ によりSSRT試験を行った。用いた溶液は8N (40%) HNO₃、硝酸の共沸濃度である15.6N (70%) HNO₃および22.2N (94%) の発

煙硝酸であり，試験は各濃度での沸騰温度で行った．破断歪量は温度により異なるので，各濃度での沸騰温度と同じ温度のシリコンオイル中でSSRT試験を実施し伸びの比を取ることでSCC感受性を判定した．また，硝酸濃度1 N（6 %），3 N（17 %），8 N（40 %），15.6 N（70 %）において図6-1に示す装置を用いて定電位のSSRT試験を実施し，SCCを発生する限界電位を求めた．なお，比較のため純Ti及び310Nb鋼の定電位SSRT試験を8NHNO₃（110℃）中で行った．

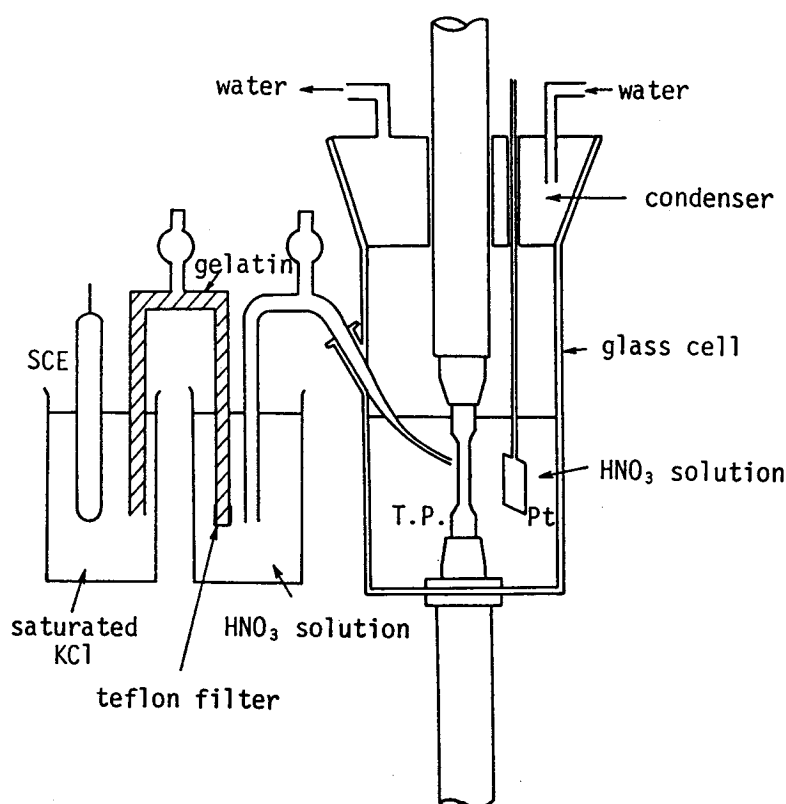


図6-1. 定電位SSRT試験装置

(3) 電気化学試験

1 N～22.2 N硝酸中の沸騰温度におけるZ_rの分極曲線を測定した．電位挿引速度は20 mV/minで行った．また，Z_rが使用される再処理溶解槽の硝酸濃度である3 N HNO₃中では，3.5 V（SCE）の高電位まで分極曲線を測定し，中性環境の3 M NaNO₃中の分極曲線と比較することにより，高電位領域での腐食挙動を検討した．これらの溶液中においては定電位腐食試験（試験時間：1800 s）も実施し，腐食試験後表面光学顕微鏡観察を行うと共に同じ溶液中における交流インピーダンス測定により，形成された皮膜の電荷移動抵抗を求めた．また，試験時間4 hの定電位腐食試験を実施し溶液分析によりZ_rの溶出量を測定した．定電位

腐食試験後の皮膜をXPSおよびX線回折により同定すると共に、初期の不働態皮膜破壊を2段階レプリカ電子顕微鏡法により観察した。

再処理溶解槽溶液中におけるZrの腐食電位を推定するため、溶解槽溶液中に存在する酸化性イオンおよびその量を考慮した模擬液を用いた。模擬液の組成は、 $3\text{ N HNO}_3 + 1.0\text{ g/l Ce}^{4+} + 0.8\text{ g/l Ru}^{3+} + 1.2\text{ g/l V}^{5+} + 0.15\text{ g/l Rh}^{3+} + 0.48\text{ g/l Pd}^{2+}$ である¹⁷⁾。この模擬液中の酸化性イオンの内 Ce^{4+} は $(\text{Am}^{5+} + \text{Ce}^{4+})$ の模擬イオン、 V^{5+} は $(\text{Pu}^{6+} + \text{Np}^{6+})$ の模擬イオンとして添加している。この模擬液の沸騰溶液中におけるZrの腐食電位の経時変化を240 hまで測定した。

6.2.3 実験結果

(1) 耐全面腐食性

腐食速度の硝酸濃度依存性を図6-2に示す。Zrは硝酸の共沸濃度である15.6 N (70%)までの濃度で腐食されないが、Tiは8 N (40%)で最も腐食速度が大きくなり、ステンレス鋼の310Nbよりも耐食性が劣る。8 N HNO_3 中でのZrの腐食速度に及ぼす Cr^{6+} 濃度の影響を図6-3に示す。Zrは2 g/lの Cr^{6+} を添加しても腐食速度は増加しない。Tiは Cr^{6+} を含まない溶液では腐食速度が大きい、0.2 g/l Cr^{6+} を添加すると腐食速度は著しく減少する。310Nbは酸化性イオンの添加により腐食速度は増大する。

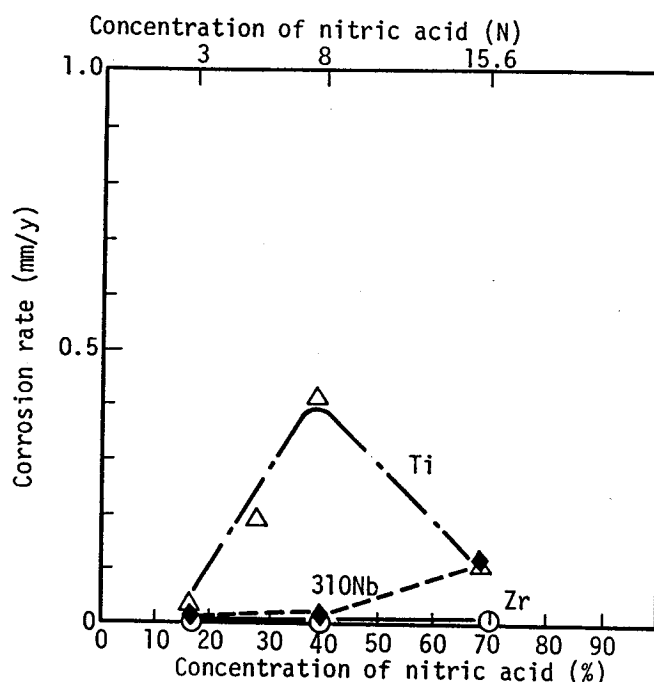


図6-2 Zr, Ti及び310Nbの腐食速度に及ぼす硝酸濃度の影響 (沸騰, 48 h)

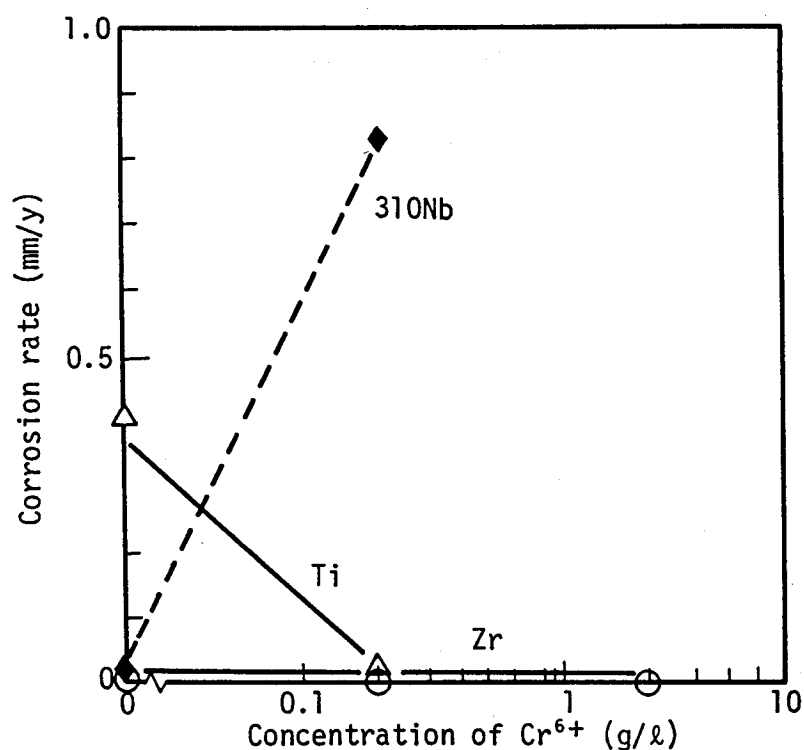


図6-3. Zr, Ti及び310Nbの腐食に及ぼす Cr^{6+} 濃度の影響 (8N $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$, 沸騰, 48h)

(2) 耐SCC性

沸騰溶液中におけるZrの耐SCC性に及ぼす硝酸濃度の影響を図6-4に示す。Zrは15.6N (70%)以下の硝酸中において自然浸漬状態ではSCCを発生しない。22.2N (94%)の発煙硝酸中では伸びがオイル中に比べ著しく低下すると共に、写真6-1に示すように擬へき開型の割れ形態を示しSCCを発生した。SSRT試験結果はT材とL材で変わらず、圧延方向に対する引張軸方位によるSCCへの影響はなかった。

沸騰温度の8N HNO_3 中におけるSCC発生に及ぼす電位の影響を図6-5に示す。Zrの8N HNO_3 中の腐食電位である0.85V (SCE)よりカソード側では破断歪量は変化がなく、また破面も延性を示すディンプル状でありSCCの発生はなかった。腐食電位よりアノード側では1.2V (SCE)を越える電位領域で破断歪が減少した。また、SSRT試験後の破面も写真6-2に示すように1.2V (SCE)ではディンプル状の延性破面を示すが、1.3V (SCE)では擬へき開状のSCC破面である。これより、沸騰温度の8N HNO_3 中のZrのSCC発生限界電位は1.3V (SCE)であることがわかる。この定電位SSRT試験においてもT材とL材のSCC発生電位に差はなかった。

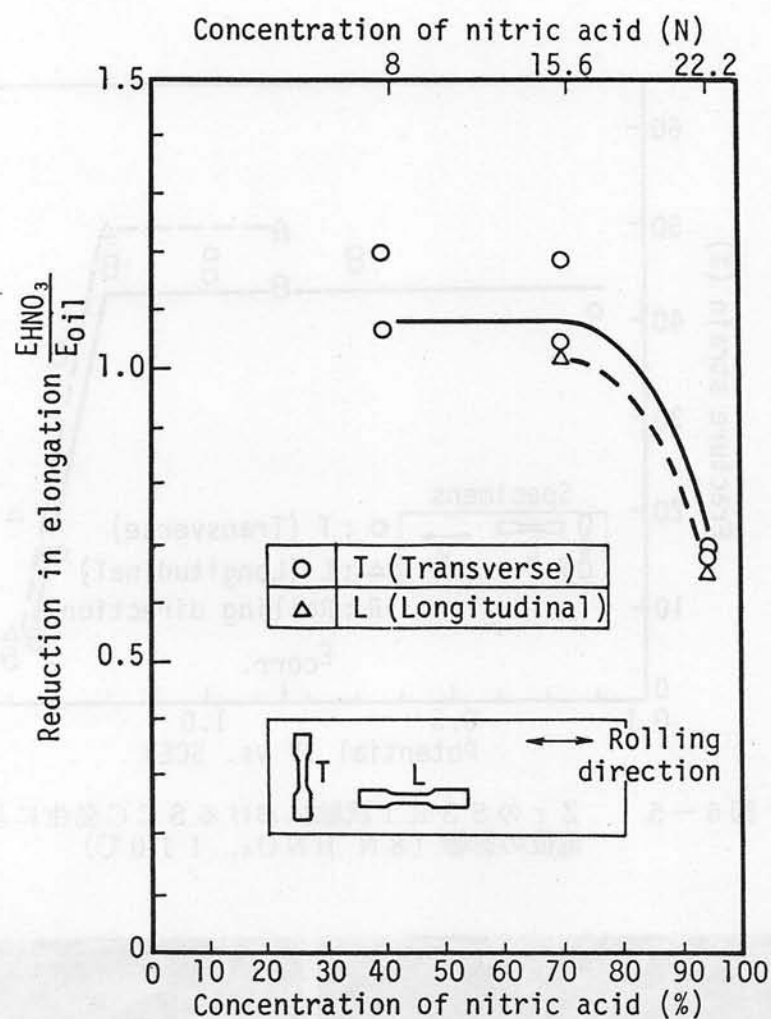


図6-4. ZrのSSRT試験におけるSCC感受性の硝酸濃度依存性
 $\left(\begin{array}{l} E_{HNO_3} : \text{沸騰硝酸中における破断歪量} \\ E_{oil} : \text{硝酸沸騰温度のオイル中における破断歪量} \end{array} \right)$

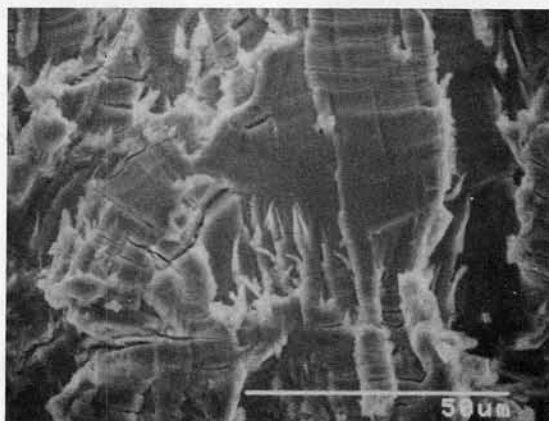


写真6-1. 22.2N (9.4%) 沸騰HNO₃中でのSSRT試験後のZrの破面

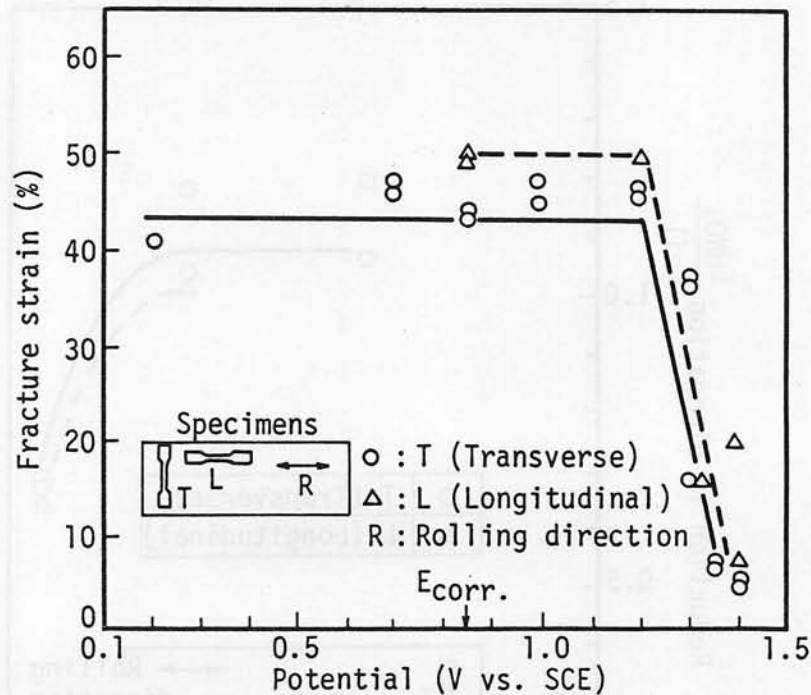
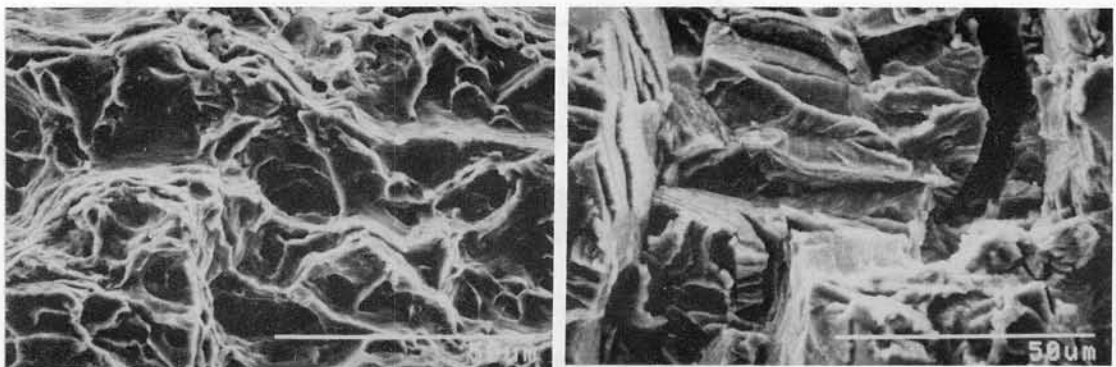


図6-5. ZrのSSRT試験におけるSCC発生に及ぼす電位の影響 (8N HNO₃, 110°C)



(a) E = 1.2V (SCE)

(b) E = 1.3V (SCE)

写真6-2. 8N HNO₃中における定電位SSRT試験後のZrの破面 (試験温度: 110°C)

この定電位SSRT試験を1~2.2.2N (6~94%) 硝酸中で実施し, ZrのSCC発生に及ぼす硝酸濃度と電位の関係を求めた. 図6-6にSSRT試験結果を示す. SCC発生限界電位は1N (6%) HNO₃中では1.5V (SCE)であり, 腐食電位より0.8Vも高い電位にあるが, 硝酸濃度が高くなるにしたがいSCC発生限界電位は低下する. 15.6N (70%)

HNO₃中ではSCC発生限界電位は腐食電位よりわずか0.1 V高いだけであり、22.2 N (94%) HNO₃中では電位をかけない自然浸漬状態でもSCCを発生する。

8 N HNO₃中におけるTiのSSRT試験では2.0 V (SCE) までSCCを発生しなかった。また、310 Nbは腐食電位 (0.82 V (SCE) : 不動態電位域) から過不動態の1.1 V (SCE) まで試験を行ったが、この電位域ではSCCを発生しなかった。しかし、310 Nbの1.1 V (SCE) の試験では腐食速度が大きく試験片の減肉が著しかった。

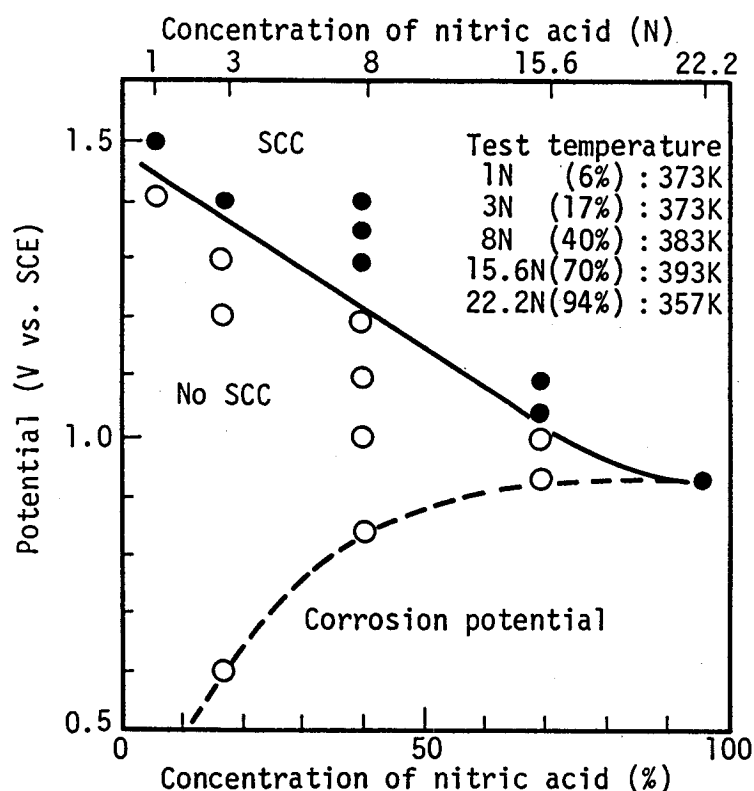


図6-6. ZrのSCC発生に及ぼす硝酸濃度と電位の関係 (SSRT試験)

(3) 電気化学試験

Zrの(1~22.2 N) HNO₃中における分極曲線を図6-7に示す。Zrの電流密度が急激に増加する過不動態電位域が存在する。不動態から過不動態になる電位は硝酸濃度が高くなるに従い低くなる。例えば、8 N HNO₃中では1.3 V (SCE) であるが、15.6 N HNO₃中では1.05 V (SCE) となり、22.2 N HNO₃中では不動態はなくなる。また、不動態電位域における不動態保持電流も硝酸濃度が高くなるに従い増加する傾向がある。

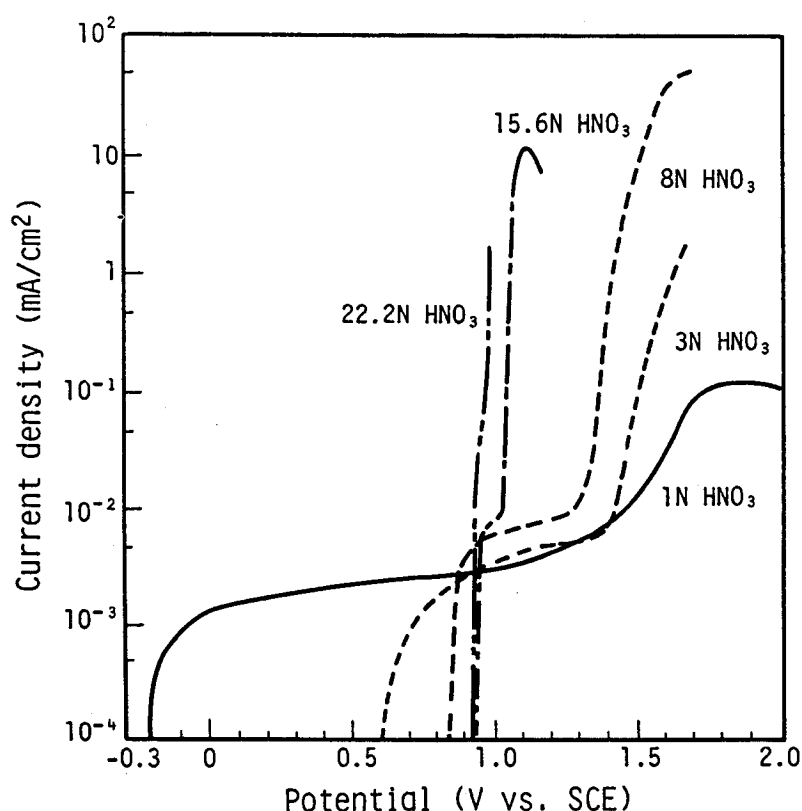


図6-7. Zr のアノード分極曲線
(1~22.2N HNO_3 , 沸騰)

再処理溶解槽での硝酸濃度である3N HNO_3 中での高電位領域での腐食挙動を検討するため100℃の溶液中で3.5V (SCE) までの分極曲線を測定した。図6-8に Zr の3N HNO_3 中における分極曲線を示し、 NO_3^- イオン濃度が同じであるが中性溶液である3M $NaNO_3$ 中での Zr の分極曲線も同時に示す。 Zr の分極曲線の特徴は、約1.3V (SCE) を越える電位から電流密度が増加し2.0V (SCE) から一旦電流密度の増加は止まるが、2.8V (SCE) を越えると再び増加し始める。これより、電流密度の増加の点から3N HNO_3 中での Zr の分極曲線は3領域に分けることができる。つまり、不働態電位領域である第Ⅰ電位領域、過不働態電位領域では2.8V (SCE) までの第Ⅱ電位領域と2.8V (SCE) 以上の第Ⅲ電位領域に分けることができる。一方、3M $NaNO_3$ 中における Zr の分極曲線は1.2V (SCE) から増加するが1.5V (SCE) でピーク値を有し、それ以上の電位では電流密度は減少するため第Ⅲ電位領域は存在しない。

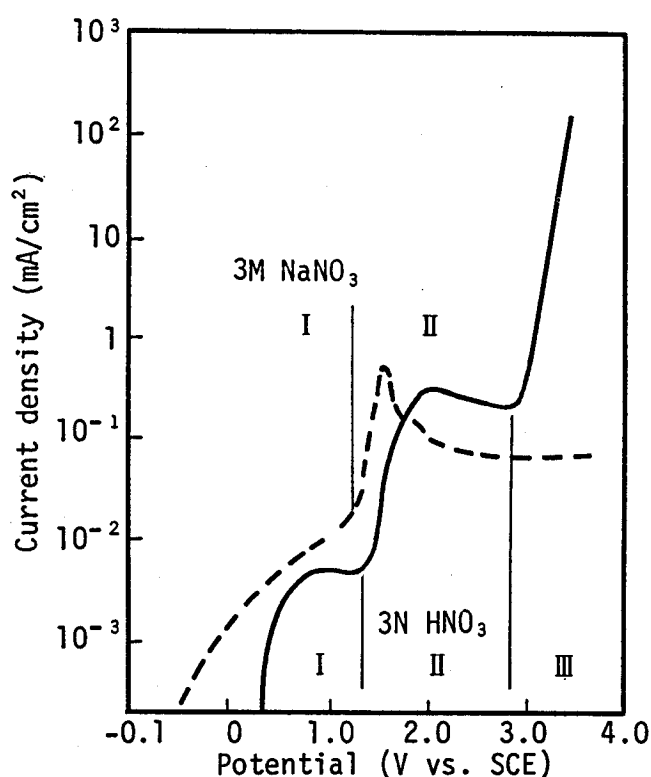


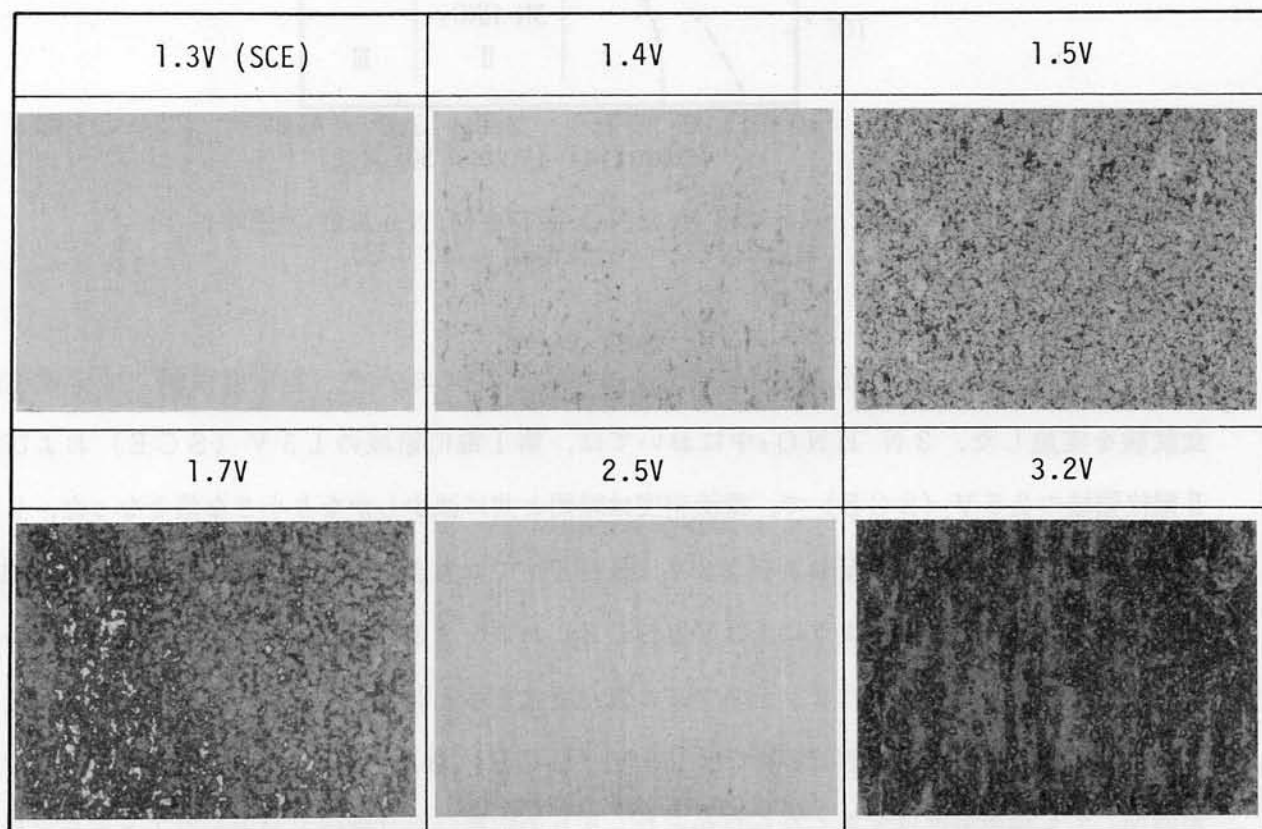
図6-8 Zrの3N HNO₃及び3M NaNO₃溶液中におけるアノード分極曲線(100℃)

3N HNO₃および3M NaNO₃(100℃)中において、各電位領域での定電位腐食試験を実施した。3N HNO₃中においては、第I電位領域の1.3V(SCE)および第II電位領域の2.5V(SCE)で、電流密度は時間と共に減少しかなり小さな値となった。しかし、1.4V、1.5V、1.7Vおよび3.2V(SCE)では大きな電流密度を示した。腐食試験後の表面も写真6-3に示すように1.3V(SCE)および2.5V(SCE)では腐食されなかったが、1.4V(SCE)ではピittingに似た腐食を示し電位が高くなるに従い腐食は大きくなった。一方、3M NaNO₃中では1.5V(SCE)および2.5V(SCE)ともに時間が増加しても電流密度は大きくならなかった。4hの定電位腐食試験で溶出したZr量を分析した結果を表6-2に示す。3N HNO₃中においては1.4V(SCE)および1.5V(SCE)でZrは腐食され電位が高い方が溶出量は多かったが、3M NaNO₃中では分極曲線で電流密度が最も大きい1.5V(SCE)でもZrの腐食による溶出は検出されなかった。

写真6-3に示した試料の皮膜の電荷移動抵抗を交流インピーダンス測定により求めた。図6-9に示すように3N HNO₃中では電流密度が増加する1.5V、1.7Vおよび3.2V

(SCE)の各電位における電荷移動抵抗は小さく、不働態に近い1.3 V (SCE) および第II電位領域の2.5 V (SCE) では電荷移動抵抗は大きくなる。3 M NaNO₃中では電荷移動抵抗は大きい。

3 N HNO₃中における不働態皮膜破壊初期の状態を検討するため、定電位試験後2段階リカ法により電子顕微鏡観察を行った結果を写真6-4に示す。1.4 V (SCE) および1.5 V (SCE) のいずれにおいても小さな腐食跡が認められ、電位が高い方が腐食跡の大きさが大きいことがわかった。各電位における不働態皮膜および腐食生成物のXPSおよびX線回折による同定を行ったが、図6-10および図6-11に示すように硝酸濃度、電位に関わらずいずれもZrO₂であった。



5mm

写真6-3. 3 N HNO₃中での定電位腐食試験後のZr表面の光学顕微鏡写真 (100℃, 1800 s)

表6-2 定電位腐食試験により溶液中に溶出したZr濃度 (100℃, 4h)

Solution	Dissolution (mg/l)		
	1.4V	1.5V	2.5V
3N HNO ₃	41.9	142	—
3M NaOH ₃	—	< 0.01	< 0.01

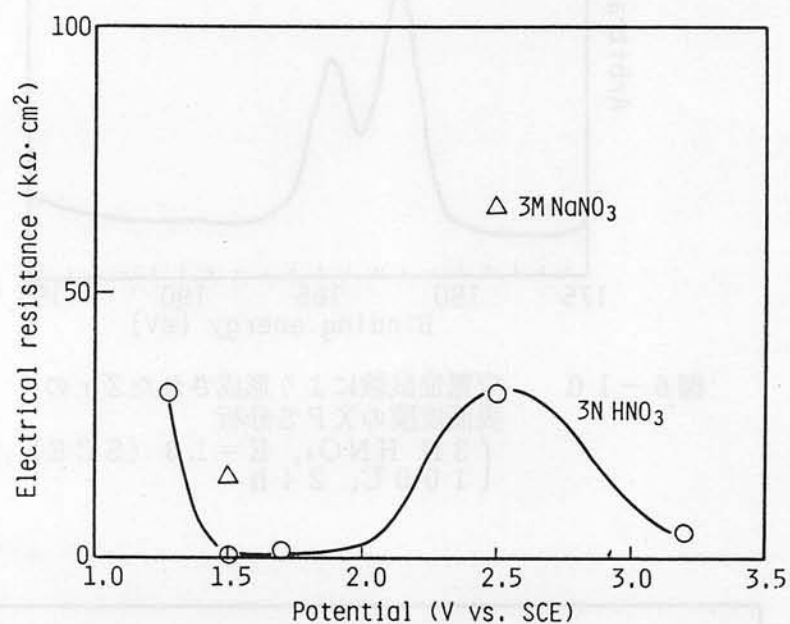
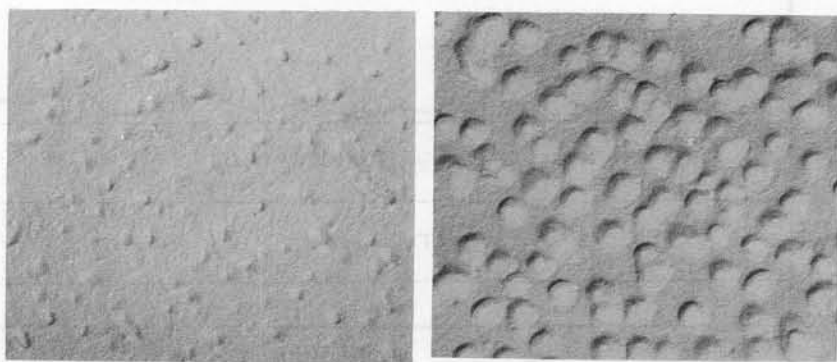


図6-9 定電位腐食試験により形成されたZrの表面皮膜の電荷移動抵抗 (100℃)



(a) E = 1.4V (SCE)

(b) E = 1.5V (SCE) 0.2μm

写真6-4 3N HNO₃中の定電位腐食試験後のZr表面の2段階レプリカ法による電子顕微鏡写真 (100℃, 1200s)

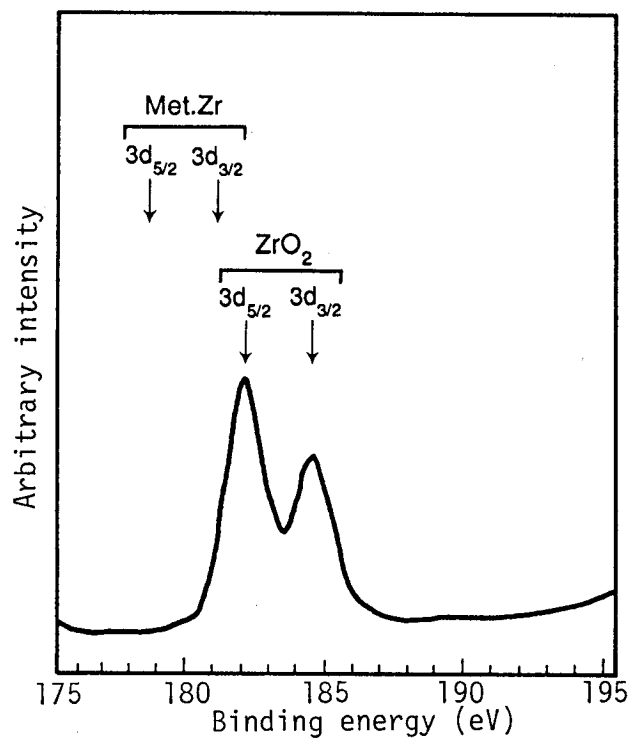


図 6-10. 定電位試験により形成された Zr の
表面皮膜の XPS 分析
(3 N HNO₃, E = 1.3 (SCE),
100℃, 24 h)

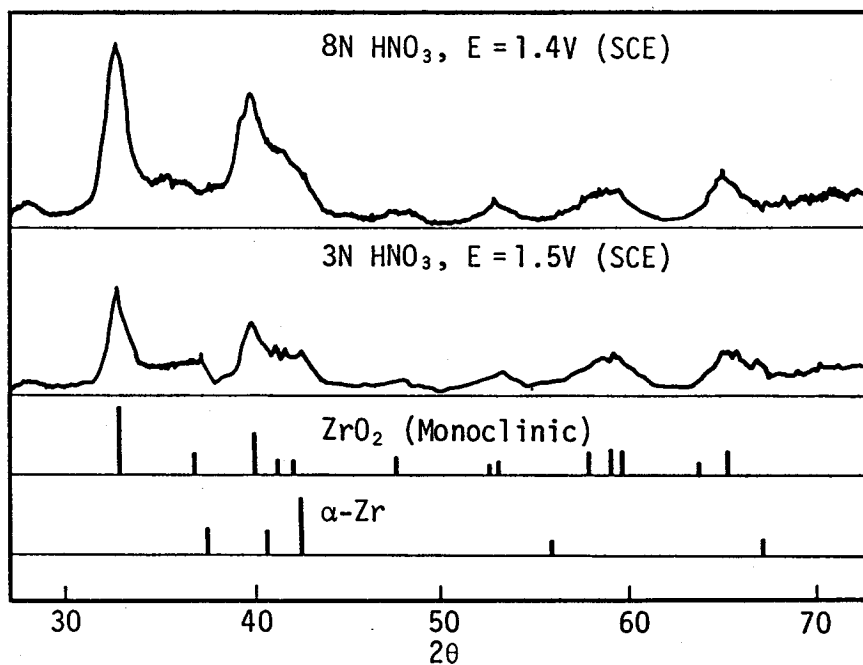


図 6-11. 定電位試験により形成された Zr の皮膜の X 線回折結果
(沸点, 1 h)

(4) 再処理環境におけるZrの腐食電位

再処理溶解槽溶液中でのZrの腐食電位を推定するため、溶解槽溶液中に存在する酸化性イオンおよびその量を考慮した模擬液 ($3\text{ N HNO}_3 + 1.0\text{ g/l Ce}^{4+} + 0.8\text{ g/l Ru}^{3+} + 1.2\text{ g/l V}^{5+} + 0.15\text{ g/l Rh}^{3+} + 0.48\text{ g/l Pd}^{2+}$) を用い、Zrの腐食電位を測定した。この沸騰溶液中におけるZrの腐食電位の経時変化を240 hまで測定した結果を、図6-12に示す。Zrの腐食電位は約1.05 V (SCE) でほぼ一定となる。

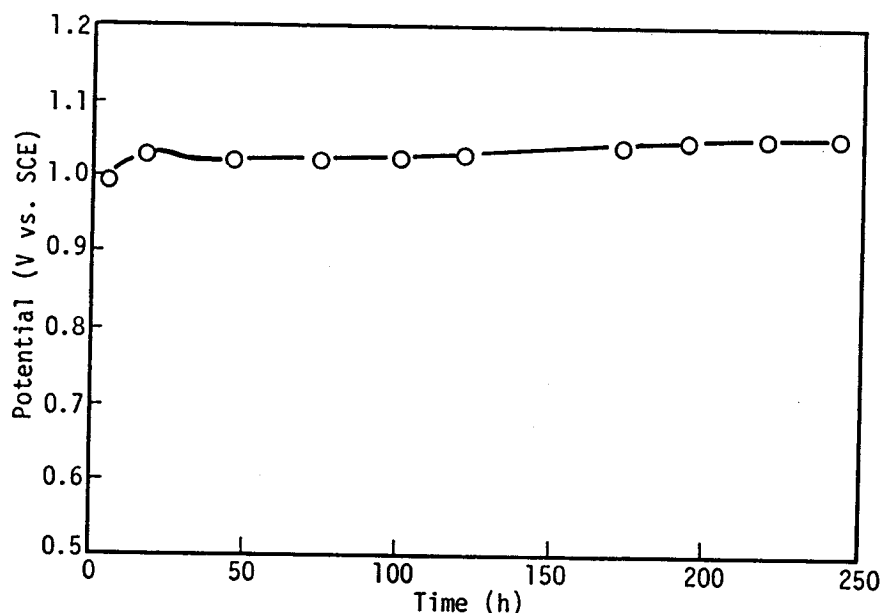


図6-12 $3\text{ N HNO}_3 + 1.0\text{ g/l Ce}^{4+} + 0.8\text{ g/l Ru}^{3+} + 1.2\text{ g/l V}^{5+} + 0.15\text{ g/l Rh}^{3+} + 0.48\text{ g/l Pd}^{2+}$
沸騰溶液中のZrの腐食電位の経時変化

6.2.4 考 察

硝酸中においては図6-2に示すようにTiはかなり腐食されるがZrは硝酸濃度15.6 N (70%)まで腐食されず、Zrの耐全面腐食性は非常に優れていることが分かった。また、実際の再処理環境では酸化性イオンが硝酸に含有されるが、 Cr^{6+} イオンを2 g/l含む8 N HNO_3 中でもZrは腐食されず、酸化性イオンを含む硝酸環境下においてもZrはステンレス鋼に比べ格段に耐食性に優れることが明かとなった。

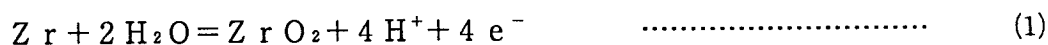
このようにZrは硝酸環境においては非常に優れた耐全面腐食性を示すが、SSRT試験で硝酸濃度20%以上でSCC感受性を示し⁹⁾、Uベンド試験で80~90% HNO_3 中でSCCを発生する^{10) 11)}と報告されている。本研究では硝酸中におけるZrのSCC発生と硝酸濃度の関係を明確にした。自然浸漬状態では、図6-4に示したように15.6 N (70%)以下の硝酸

中ではSCC発生はないが22.2N(94%)の沸騰硝酸中では容易にSCCを発生する。この結果は、Uバンド試験による結果¹⁰⁾と一致する。自然浸漬状態よりさらに電位が付加されると15.6N(70%)以下の硝酸濃度であってもSCCを発生するようになる。SCCの発生限界電位は分極曲線と密接な関係がある。例えば3Nと8N硝酸中ではSCC発生限界電位はそれぞれ1.4V(SCE)と1.3V(SCE)であり、分極曲線上の不働態から過不働態の遷移電位も1.4V(SCE)と1.3V(SCE)である。このように、SCC発生限界電位は分極曲線上の不働態－過不働態の遷移電位に相当している。一方、図6-5に示したようにカソード側ではSCCは発生しない。

SCC発生限界電位は図6-6に示したように、硝酸濃度が高くなるに従い低下する。22.2N(94%)HNO₃中では自然浸漬電位でもSCCを発生するが、これは分極曲線上で不働態電位領域がないからである。また、不働態電位領域であっても硝酸濃度が高くなるに従い不働態保持電流密度は大きくなり、不働態皮膜自体が硝酸濃度の増加により弱くなっていることが分かる。しかし、再処理の環境である酸化性イオンを含んだ溶解槽模擬環境におけるZrの腐食電位は240hの試験で1.05V(SCE)とほぼ一定の腐食電位を示した。この電位は同じ3NHNO₃中の腐食電位0.6V(SCE)に比べ0.45V高いが、SCC発生電位1.4V(SCE)より約0.35Vも低い。溶解槽環境ではZrの腐食電位をさらに0.35V上げる酸化性イオンは存在しないので、ZrにSCC発生はないと考えられる。

硝酸中の高電位領域におけるZrの腐食挙動を3.5V(SCE)までの分極曲線測定および定電位試験により詳細に検討した。比較のために中性溶液であるNaNO₃中でも測定を行った。図6-8では3NHNO₃の分極曲線は3領域からなるが3MNaNO₃では2領域に分けることができる。これらの電位領域での皮膜の形成と破壊を考察する。図6-13には各電位領域で形成される皮膜の模式図を示す。

1.3V(SCE)までの第I電位領域ではZrの不働態は維持されている。また、図6-10に示したようにXPS分析によると、不働態皮膜はZrO₂の3d_{5/2}と3d_{3/2}のピーク位置に一致しZrO₂と同定される。3NHNO₃および3MNaNO₃のいずれの溶液中においても次の反応により酸化皮膜の形成が起こるものと考えられる。



電位－pH図によると、硝酸中のこの電位領域ではZrは溶解する領域に当たる¹⁸⁾が、実際には良好な耐食性を示している。これは皮膜に欠陥がなく、皮膜の溶解も起こらないために

不働態が維持されていると考えられる。酸性環境における不働態皮膜による高耐食性維持はステンレス鋼でも見られ、電位－pH図上はCrの溶解領域¹⁸⁾であっても実際の溶液中ではCrの酸化皮膜により不働態が維持されている¹⁹⁾。

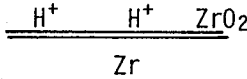
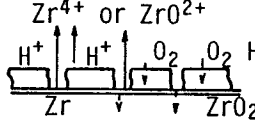
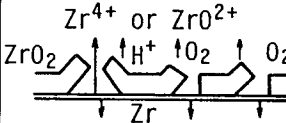
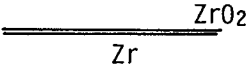
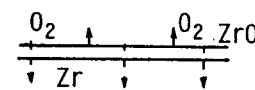
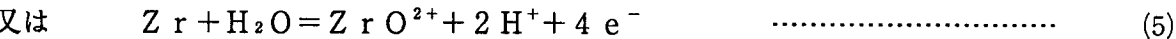
Potential Solution	I (primary)	II (secondary)	III (tertiary)
3N HNO ₃		 breakdown of oxide film	 flaking off of oxide film
3M NaNO ₃		 growth of oxide film	

図6－13. Zrの3N HNO₃中及び3M NaNO₃中での分極曲線の各電位領域において形成される皮膜の模式図

第Ⅱ電位領域においては、3N HNO₃と3M NaNO₃ではZrの腐食挙動は全く異なる。定電位腐食試験の結果からも3M NaNO₃中ではZrは腐食しないが、3N HNO₃中では腐食発生が起こることが分かった。硝酸中ではZrの皮膜は次の反応により溶出するものと考えられる¹⁸⁾。

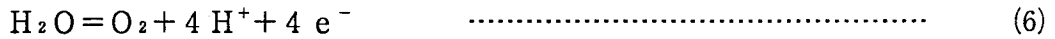


このようにZrO₂皮膜の安定性はH⁺により弱められ、写真6－4に示すように孔食状に腐食されたため、さらにその腐食部を通じてZrの溶解も起こるようになったと考えられる。



また、この電位域では酸素発生も起こる。NaNO₃中ではZrの溶解は測定されなかったもので、分極曲線での電流密度の増加は酸素発生によるものと考えられ、酸素発生によって一旦は電流密度が増加するが、酸化皮膜の成長により皮膜中の電子伝導性が失われたため高電位領域で再び電流密度が減少したと考えられる。NaNO₃溶液中では第Ⅰ電位領域と同様に不働態は維持されている。

100℃の水溶液における酸素発生の酸化還元電位は次の式により計算できる¹⁸⁾。



$$E_o = 1.167 - 0.074 \text{pH} + 0.0185 \log (\text{P}_{\text{O}_2}) \quad \text{-----} \quad (7)$$

E_o は溶液のpHが増加するに従い小さくなる。中性溶液である NaNO_3 中での酸素発生電位は分極曲線からは1.2V (SCE)である。 NH_4NO_3 中でもZrの酸素発生電位は1.2V (SCE)と報告され²⁰⁾、本結果と一致する。また、(7)式によれば3N HNO_3 中では酸素発生の平衡電位は NaNO_3 中よりも約0.5Vさらに貴側に移行する。このため、3N HNO_3 中での1.2V (SCE)からの分極曲線の電流密度の立ち上がりはZrの溶解によるものと考えられ、酸素発生領域においては皮膜成長が促進されるため約2.0V (SCE)以上で一旦電流密度が減少したものと思われる。定電位試験において2.5V (SCE)でZrが腐食されなかったのは、Zrが腐食される電位領域であっても酸素発生により皮膜が安定化されたためと考えられる。交流インピーダンス測定でも皮膜中の電荷移動抵抗は2.5V (SCE)で大きくなり、皮膜が安定化していることが分かる。

2.8V (SCE)以上の第Ⅲ電位領域ではZrの電流密度は再び増加する。これは ZrO_2 皮膜厚さが大きくなり内部応力によりメカニカルに皮膜が破壊されるとともに、これらの破壊された部分においてZrの溶解が促進されたためと考えられる。

6.2.5 ま と め

純Zrの硝酸環境における耐全面腐食性および耐SCC性を検討し以下のことが明かとなった。

- (1) Zrの硝酸中の耐全面腐食性は、硝酸濃度の増加や酸化性イオンの混入によって影響されず再処理装置用材料として優れている。
- (2) ZrのSCC発生限界電位は不働態から過不働態の遷移電位に一致し、硝酸濃度の増加と共にSCC発生電位は低くなる傾向がある。しかし、再処理溶解槽の模擬液中での腐食電位はSCC発生限界電位より0.35Vも低い電位であり、SCC発生の可能性がないことが明かとなった。
- (3) Zrの分極曲線は3領域に分けることができる。第Ⅰ電位領域は不働態電位領域であり、 ZrO_2 の皮膜により耐食性が維持されている。第Ⅱ電位領域は過不働態電位領域であり、 ZrO_2 皮膜の局部溶解が起こりZrは腐食されるとともに応力があるとSCCが発生す

る。酸素発生が起こると皮膜厚さが増し皮膜が安定化されるが、さらに電位が高くなると第Ⅲ電位領域となり内部応力によりメカニカルに皮膜が破壊され、これらの破壊された部分においてZrの溶解が促進される。

6.3 耐SCC性Zr合金の検討

6.3.1 目的

再処理環境では純Zrの耐全面腐食性は優れておりSCCも発生しないことが明かとなったが、硝酸濃度が増加するとSCCの発生が起こり易くなる。純ZrのこのようなSCC挙動を考慮した場合、さらに耐SCC性の優れた合金が望ましい。純Zrの耐食安全性を向上させるため、純Zrの耐全面腐食性は維持したまま耐SCC性を向上させることを検討した。

6.3.2 実験方法

表6-3に示す成分の純Zr及びZr-Ti合金を真空溶解炉で溶解し、熱間圧延を行った後750℃で1h真空焼鈍した板材から試験片を作成した。

機械的性質は常温引張試験、曲げ試験、ビッカース硬度測定を行なった。曲げ試験には2t×10^w×60^l (mm)の形状の試験片を用い、曲げ半径2t (4mm)及び3t (6mm)で試験を行った。

再処理プロセスに応じ種々の環境があるが、腐食環境の厳しい溶解槽及び酸回収蒸発缶では各々3N、8Nの高濃度の沸騰硝酸が用いられている。溶解槽の模擬液を溶出イオンの酸化還元電位を考慮して作成した。腐食試験は、3N HNO₃、8N HNO₃及び酸化性イオンを添加して溶解槽溶液を模擬した3N HNO₃+1.0g/l Ce⁴⁺+0.8g/l Ru³⁺+1.2g/l V⁵⁺+0.14g/l Rh³⁺+0.48g/l Pd²⁺中における沸騰240hの浸漬試験で行なった。

強酸化性硝酸中のSCC試験は、SSRT試験により行ない、沸騰3N、8N及び15.6N HNO₃中において試験片を定電位に保持した。その保持電位を上げるとにより環境の腐食性を厳しくし、各Zr-Ti合金のSCC発生に至る限界電位を測定した。また試験を行った溶液中で最も腐食性が高い15.6N HNO₃中における分極曲線を測定した。分極曲線測定は118℃の溶液中で電位挿引速度は20mV/minで行った。

また、3N HNO₃中においてZr-15Ti合金の定電位腐食試験を実施し、24h試験後の皮膜をXPSにより分析した。

表 6 - 3. 供試材の化学成分 (mass %)

	Ti	C	Fe	Cr
Zr	<0.01	0.004	0.130	0.021
Zr-2.5Ti	2.44	0.003	0.077	0.017
Zr- 5Ti	4.94	0.005	0.069	0.015
Zr-10Ti	9.94	0.003	0.079	0.018
Zr-15Ti	14.88	0.002	0.059	0.015
Zr-20Ti	19.78	0.003	0.096	0.017
Zr-25Ti	24.82	0.004	0.080	0.013

6.3.3 実験結果及び考察

常温引張試験の結果を図 6 - 1 4 に示す。引張強度及び 0.2 % 耐力ともに Ti の添加量に従い増加する。伸びは低下傾向にあるがその低下量は大きくない。引張強さ、耐力が 5 % ~ 10 % の Ti 添加量で急激に変わっているが、これは焼鈍時に一旦 β 相領域まで加熱され変態組織となっているためと考えられる。硬度は引張試験結果と同様の傾向を示し Ti 添加量と共に増加する。曲げ試験結果は半径 2 t (4 mm) あるいは 3 t (6 mm) 曲げのいずれも 25 % Ti までの添加量で割れをおこさず良好な加工性を有することが分かった。なお Zr と Ti は全率固溶であり金属間化合物の生成はない。

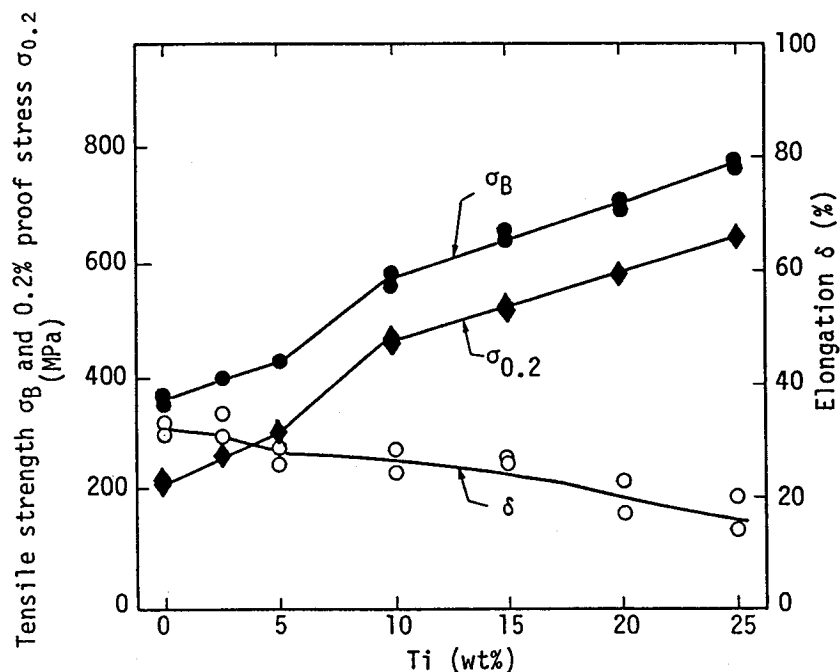


図 6 - 1 4. Zr - Ti 合金の引張性質に及ぼす Ti 量の影響

再処理の種々の環境での腐食試験を実施した．図 6 - 1 5 に 3 N HNO_3 中， 8 N HNO_3 中及び酸化性イオンを添加した 3 N HNO_3 中の浸漬試験の結果を示す．純 Zr はいずれの溶液においても腐食されていない． Zr - Ti 合金は純 Ti の腐食速度が大きい 8 N HNO_3 中では， Ti の添加量が 1 5 % までは腐食速度は小さな値であるが 1 5 % を越えると急激に増加する傾向がある． 3 N HNO_3 あるいは酸化性イオンを含む硝酸環境ではいずれの Zr - Ti 合金も腐食速度は小さいが， Zr の優れた耐食性を維持するために 8 N HNO_3 中の腐食速度を考慮して Ti の添加量を 1 5 % 以下にすることが必要と考えられる．

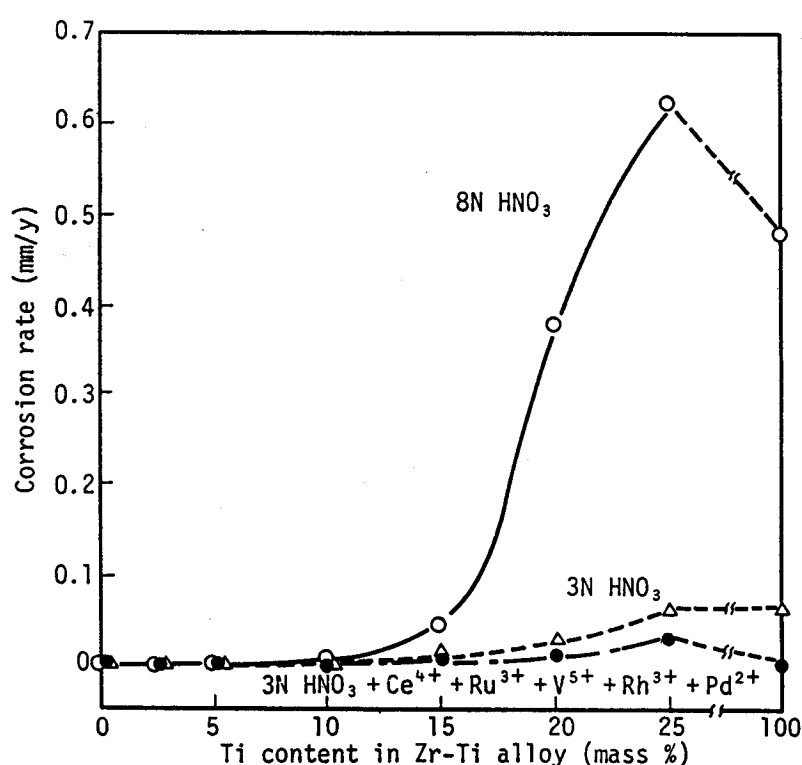


図 6 - 1 5. Zr - Ti 合金の腐食速度に及ぼす Ti 量の影響
(沸騰， 2 4 0 h)

図 6 - 1 6 に 3 N HNO_3 中における定電位 S S R T 試験による S C C 試験の結果を示し，写真 6 - 5 に代表的な破面を示す． S C C の判定は破断伸びの急激な低下と破断後の破面の S E M による観察により行った．その結果，純 Zr では 1.4 V (S C E) 以上， 2.5 % Ti では 1.7 V (S C E) 以上で S C C を発生するが， 5 % 以上の Ti を添加することにより 2.0 V (S C E) の高電位域まで S C C を発生しないことが分かり， Ti の添加が Zr の S C C 感受性を低下させることが明かとなった．さらに， 8 N HNO_3 及び 1 5.6 N HNO_3 中での定

電位 S S R T 試験を実施し, S C C 発生限界電位に及ぼす T i 添加量の影響を求めた. その結果, 図 6 - 1 7 に示すようにいずれの硝酸濃度においても T i を添加することにより S C C 発生限界電位を上げることができ, T i 添加量を 1 5 % にすると 1 5. 6 N H N O₃ 中の 2. 0 V (S C E) の電位でも S C C は発生しなかった.

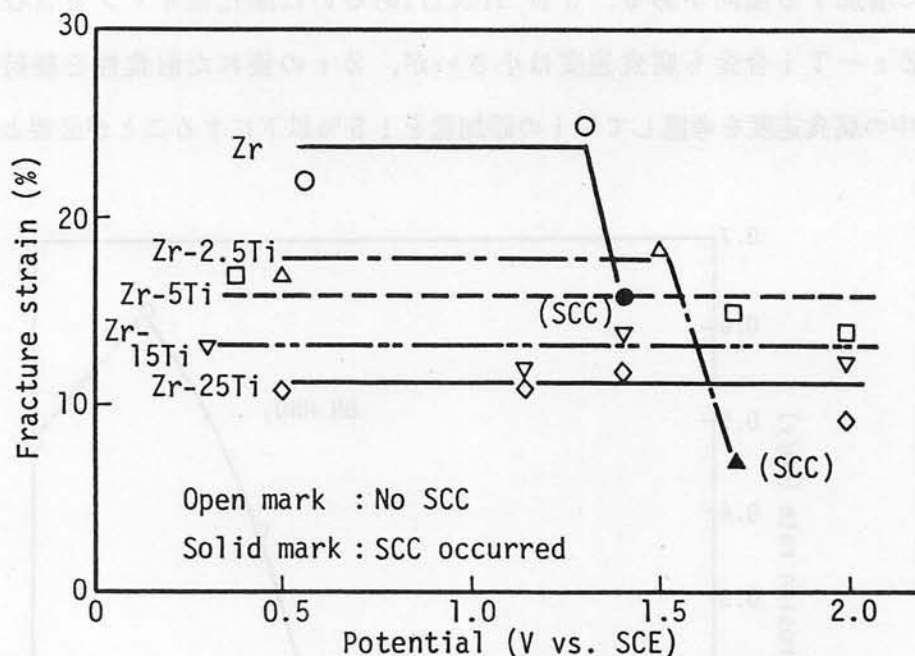
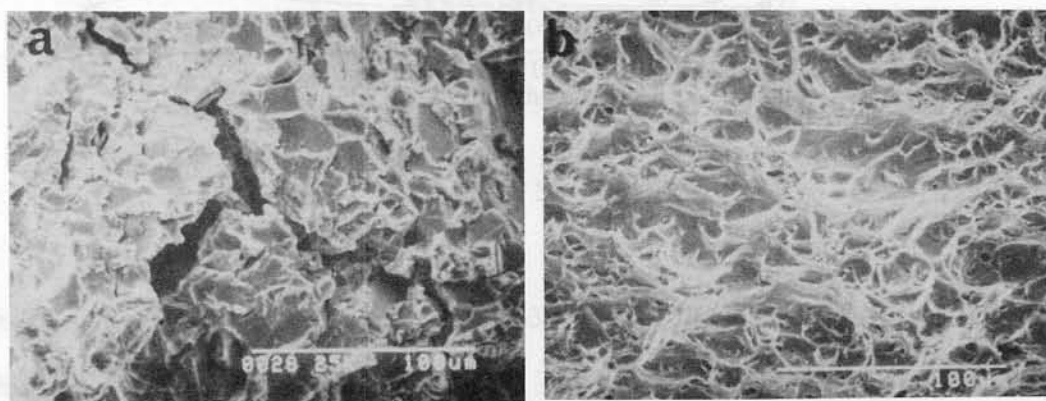


図 6 - 1 6. Z r - T i 合金の 3 N H N O₃ 中の定電位 S S R T 試験結果 (1 0 0 °C)



(a) Zr-2.5Ti
(SCC, E = 1.7V (SCE))

(b) Zr-15Ti
(No. SCC, E = 2.0V (SCE))

写真 6 - 5. Z r - T i 合金の 3 N H N O₃ (1 0 0 °C) における定電位 S S R T 試験後の破面

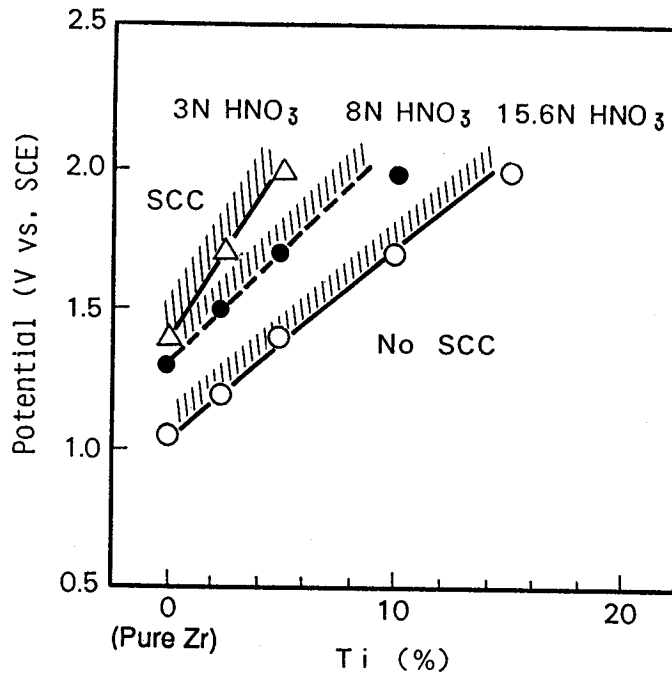


図6-17. Zr-Ti合金のSCC発生限界電位に及ぼすTi量の影響 (SSRT試験)

この15.6N HNO₃中における分極曲線を図6-18に示す。Zr-Ti合金の過不働態開始電位はTiの添加量とともに高電位側に移行し、15%のTi添加により2.0V (SCE)まで過不働態とはならない。純Zrと同様にZr-Ti合金においてもSCC発生限界電位は不働態-過不働態の遷移領域にあることが分かった。また、不働態保持電流はTiの添加量と共に増加し、不働態電位域で腐食速度がTiの添加と共に大きくなることが分極曲線からもわかる。しかも、Ti添加量が15%を越えると不働態保持電流の増加量は15%以下のTi添加に比べ大きくなり、耐全面腐食性の劣化が大きくなることがわかる。

Zr-15Ti合金の3N HNO₃中の定電位試験後の皮膜をXPSで分析した結果、皮膜中にはZrO₂とTiO₂が存在し、皮膜中のTiの割合は電位によってほとんど変わらず母材組成と同じであった。皮膜中にTiが含有されることにより過不働態電位が貴側になったものと考えられる。

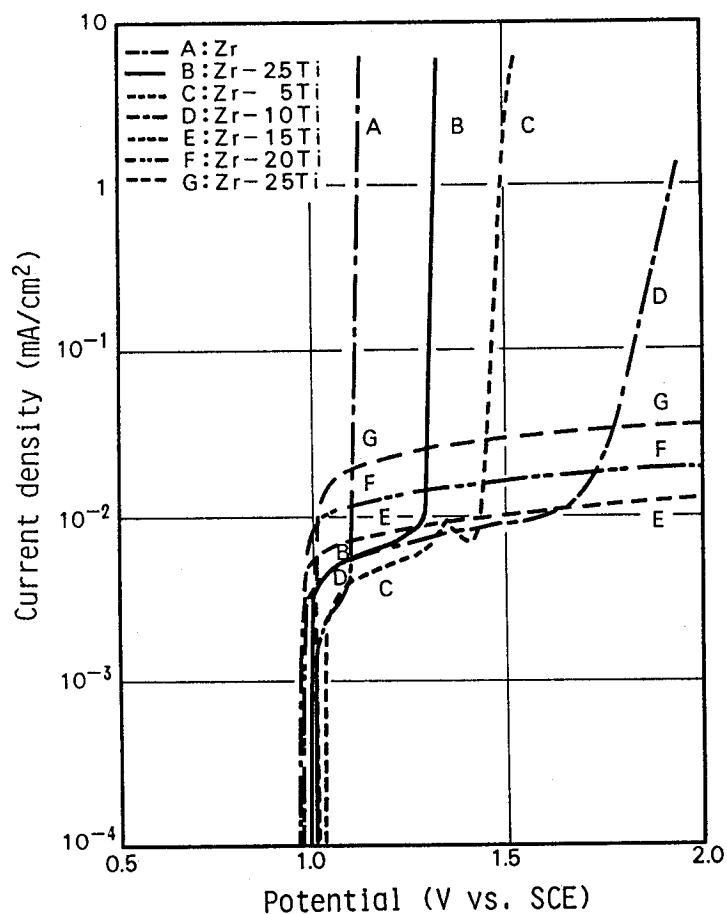


図6-18. Zr-Ti合金の15.6N HNO₃中の分極曲線
(118℃, 20mV/min)

6.3.4 まとめ

硝酸単味及び強酸化性硝酸中の腐食速度が純Zrと同等で、かつ高濃度高酸化性硝酸中の耐SCC性も優れた合金の開発を検討した結果、Zrに5%～15%のTiを添加した合金が、強酸化性硝酸中での耐SCC性及び耐食性とも良好な合金であることが判明した。しかも、この合金は機械的性質も純Zrと同様に優れていることが明かとなり、硝酸を取扱う装置用材料の高耐食新合金として有望である。

6.4 硝酸中における純ZrおよびZr-15Ti合金の歪電極挙動

6.4.1 目 的

一般にSCCは皮膜が不安定な電位域で発生するとされ、電気化学的には活性態、活性態-不働態遷移領域、不働態-過不働態遷移領域あるいは孔食が発生する場合には不働態-孔食発生電位などの電位域でSCC発生が起これと言われている²¹⁾。硝酸中では同じ不働態-過不働態の遷移領域であっても純Zrの場合にはSCCが発生するがステンレス鋼ではSCCは発生しない。また、純TiやZr-15Ti合金では6.3項で検討した電位域では過不働態はなくSCCは発生しない。SCC発生には応力による皮膜破壊並びに破壊箇所における溶解と皮膜修復の競合が重要であり、SCC挙動を把握するためにはこうした皮膜の破壊-修復過程を電位との関係で解明することが必要となる。ここでは硝酸中における純ZrのSCC発生機構を皮膜破壊-修復過程により考察する。

6.4.2 実験方法

(1) 供試材

供試材として表6-1に示した純Zr、純Ti、310Nb (25Cr-20Ni-0.25Nb) 鋼に加えてZr-15Ti合金 (Ti: 14.19%, Fe: 0.083%, Cr: 0.015%, O: 0.092%) を用いた。歪電極試験片は平行部1mm ϕ $\times$ 10mmの引張試験片である。これらの試験片をエメリー紙で600番まで研磨後アセトンで脱脂して試験に供した。

(2) 歪電極試験

本研究で用いた歪電極装置を図6-19に示す。本体は690合金 (30Cr-60Ni-10Fe) 製のオートクレーブであり、内容積は約1.8 dm³である。試験片保持治具はジルカロイ製であり、試験片とオートクレーブとの絶縁のため表面を酸化処理した。さらに絶縁性を期するため試験片と治具の間をシールテープで保護した。この試験片に、ガス加圧方式によって3%の歪を付加した。付加した歪量をピストン上部に取り付けた歪検出器により測定した。試験溶液は3N HNO₃を用い、試験温度は100℃で行った。照合電極は飽和カロメル電極 (SCE) を用い、外部照合方式によって電位を制御した。

歪電極試験における歪速度は、3%の歪を付与するのに約8msを要したので3.8 s⁻¹である。また、引張変形量 (ΔL) に対応する微小表面積の増加 (ΔS) は体積一定と仮定すると

$$\Delta S / S = \Delta L / 2 / L_0 \quad \dots\dots\dots (8)$$

と与えられる。ここでは $L_0 = 10 \text{ mm}$, $S = 3.14 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, $\Delta L = 0.30 \text{ mm}$ であり $\Delta S = 4.71 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ となる。この ΔS の面積に相当する新生面が歪を付与することによって生成し、皮膜修復過程におけるアノード電流が測定される。

歪電極の試験に当たっては、事前に同じ 3 N HNO_3 中において分極曲線測定を行い、不働態と過不働態電位域を区別した。

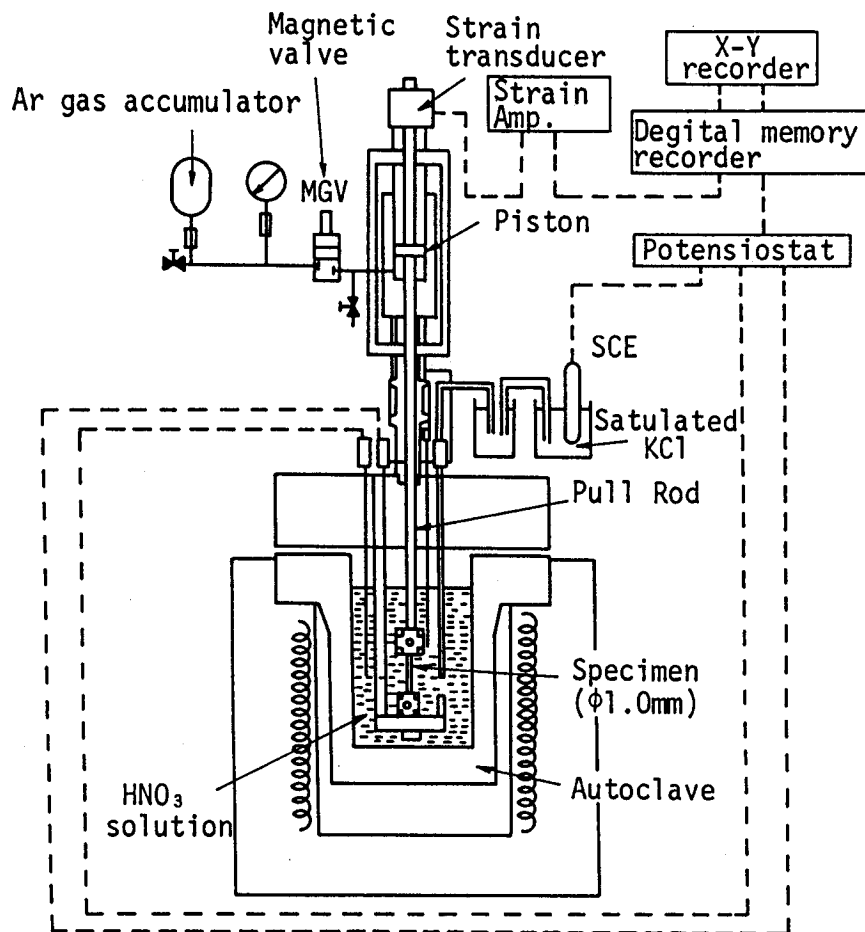


図6-19. 歪電極試験装置

6.4.3 実験結果

(1) アノード分極測定

用いた試験片の 3 N HNO_3 中 (100°C) における分極曲線を図6-20に示す。純 Zr は約 1.4 V (SCE) から電流密度が急増し過不働態領域となり、 310 Nb 鋼では 0.85 V (SCE) 以上で過不働態となる。また $\text{Zr}-15 \text{ Ti}$ 合金および純 Ti は 2.0 V (SCE)

までこのような電流密度の増加はなかった。

歪電極試験は、図6-20中に矢印で示した各電位で行った。特に純Zrおよび310Nb鋼は不働態領域と過不働態領域の両方の電位領域での試験を行った。

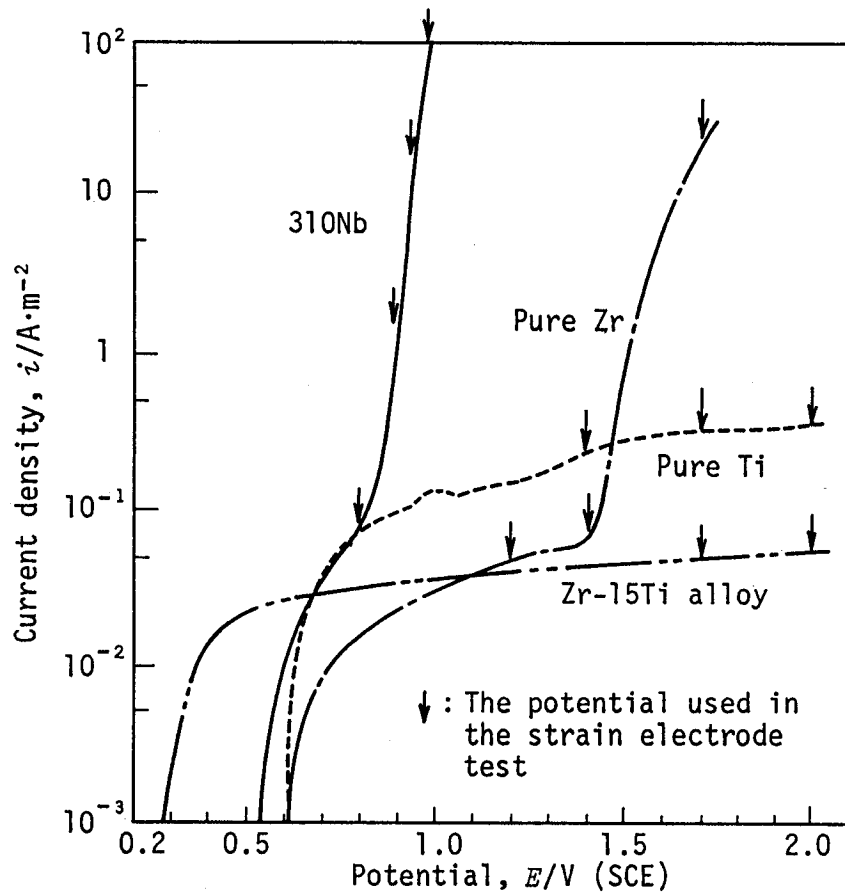


図6-20. 純Zr, Zr-15Ti合金, 純Ti及び310Nb鋼の3N HNO₃中におけるアノード分極曲線と歪電極試験を行った電位 (100℃)

(2) 歪電極試験

高速歪付加の結果, 新生面が露出し新生面上での溶解反応によるアノード電流が測定される。歪付加開始後, 弾性変形から塑性変形に移行すると新生面が生成されアノード溶解電流が流れ始め, 以後急速に電流密度が増加する。歪付加を停止すると露出した新生面上に溶解反応生成物により皮膜が形成され始め, 電流密度は急激に減衰する。本研究では, 電流が流れ始めた時間を0 sとして実験結果を整理した。

純Zrの電流減衰曲線を図6-21に示す。電流密度は歪付加停止直後から急激に減少し, 約5 msからは減衰速度が遅くなり電流密度-時間の両対数グラフ上で直線的に減衰するようにな

る。また、電位が高くなるに従って電流密度は増加する。Zr-15Ti合金及び純Tiの電流密度変化を図6-22及び図6-23に示す。いずれも、純Zrの場合と同様に2段階から成っているが、電流密度は電位にはほとんど依存しない。310Nb鋼の電流減衰曲線も2段階からなり、電位が高い方が電流密度は大きかったが、歪付加停止時の310Nb鋼の電流密度は純Zr、Zr-15Ti合金および純Tiに比べて小さかった。

これらの結果から、一定時間経過後の電流密度と電位の関係をプロットした。図6-24にその結果を示す。測定した電流密度は、歪付加停止時に測定される最大電流密度 $i_{\max}$ 、電流減衰曲線の形が変化する5ms後の電流密度 $i_{5\text{ms}}$ 、および100ms後の電流密度 $i_{100\text{ms}}$ である。純TiおよびZr-15Ti合金はどの電流密度も電位の増加により若干増加傾向にあるものの大きな変化はない。一方、純Zrおよび310Nb鋼は電位の増加により電流密度は増加する。310Nbでは $i_{\max}$ の値は純Zrや純Tiに比べて小さいが、 $i_{100\text{ms}}$ の値は1.0V (SCE) では他の金属よりも大きくなる。特に310Nb鋼の $i_{100\text{ms}}$ の値の電位変化による増加が著しい。

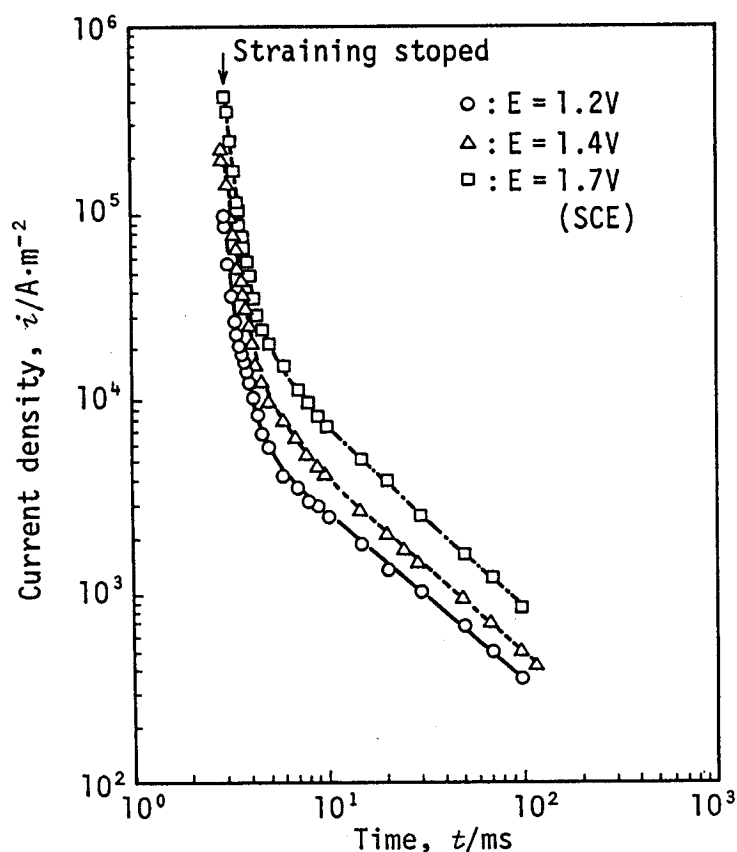


図6-21. 純Zrの3N HNO₃中における電流密度減衰曲線 (100°C)

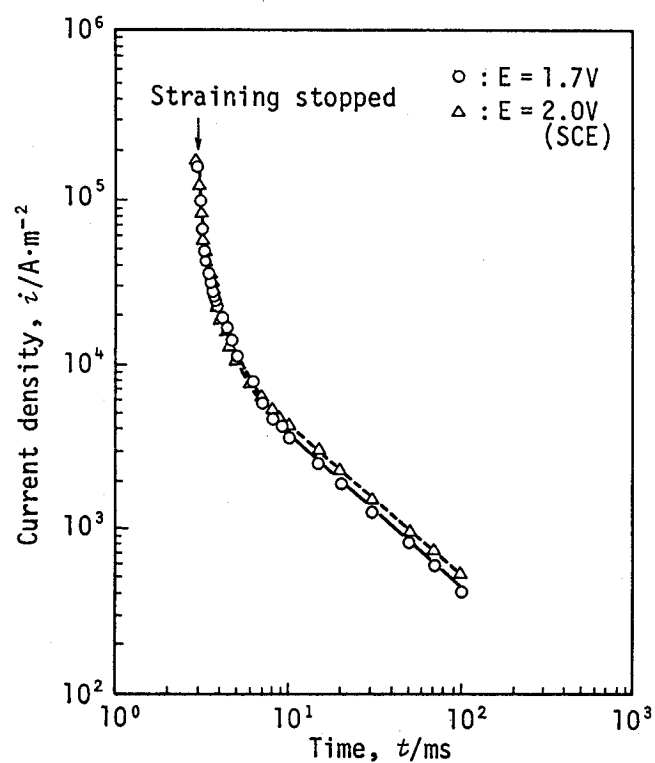


図 6-22. Zr-15Ti 合金の 3N HNO₃ 中における電流密度減衰曲線 (100℃)

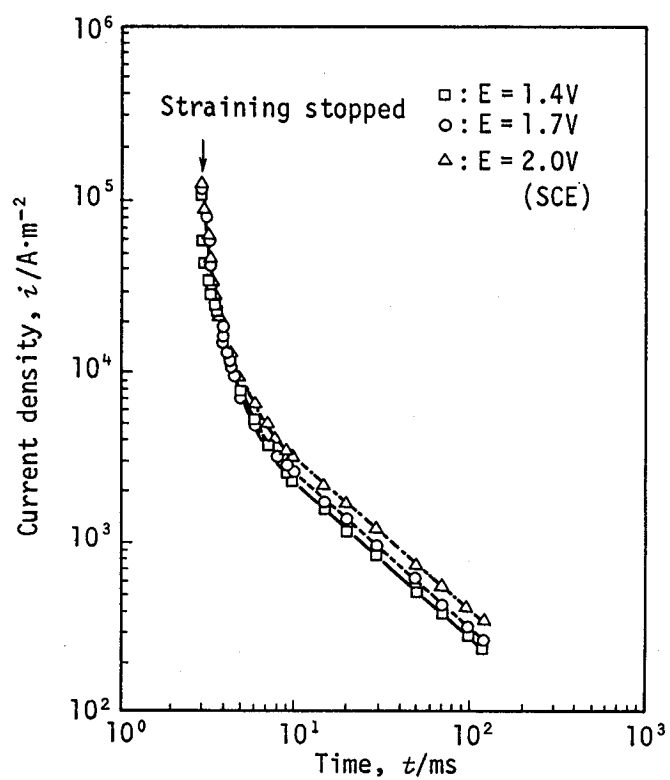


図 6-23. 純Ti の 3N HNO₃ 中における電流密度減衰曲線 (100℃)

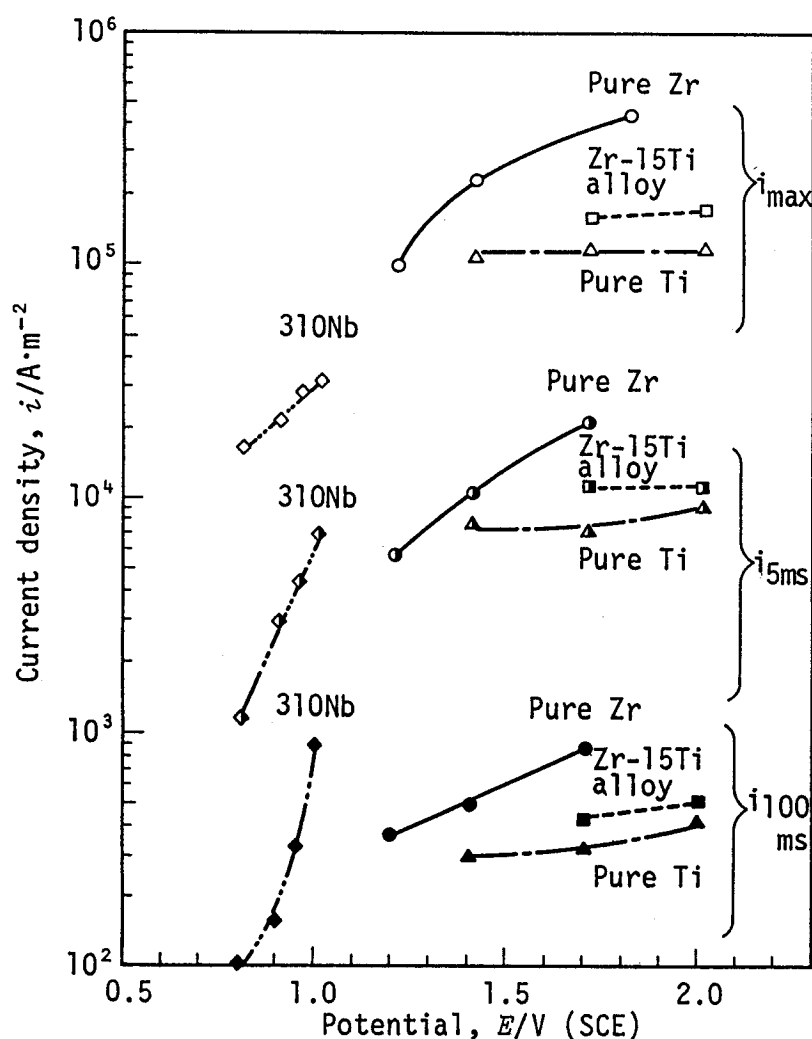


図6-24. 電流密度減衰曲線上の $i_{\max}$, $i_{5\text{ms}}$, $i_{100\text{ms}}$ の電位依存性

6.4.4 考 察

歪電極試験によって得られた電流減衰曲線は新生面上における皮膜修復挙動を表している。純Zr, Zr-15Ti合金, および310Nb鋼のいずれの電流減衰曲線もその形状は図6-25に模式的に示すように2段階(stage)に分けることができる。すなわち, 歪付加停止直後から急激に電流密度が減少する領域(stage I)と, 両対数グラフ上で直線的に電流が減少する領域(stage II)に分けることができる。これら2領域の減衰曲線が交わる点は正確には求めにくい, おおよそ5ms (t_1) の位置である。また, 歪付加停止時間 t_0 は, 電流が増加し始めてから3msであるのでstage Iが主である領域は約2msという非常に短い時間である。このように, 電流減衰曲線が2つの段階に分かれることは, 溶液, 材料が異なっても同様に

報告されており, stage I では新生面上に酸化皮膜の単分子層が生成される領域, stage II ではこの酸化皮膜が厚さ方向に成長する領域であると報告されている^{22) - 24)}。しかし, 正確には図 6-25 に示すように時間 $t_0 \sim t_2$ でも皮膜単分子層の生成と同時に皮膜成長も起こっていると考えられるが, 電流密度の大きさの点から皮膜単分子層の生成が主体であると思われる。本実験結果においてもこれら報告と同様, stage I における電流密度は $\exp(-t^n)$ (ただし, t は時間, n は定数) によって減衰し, stage II における電流密度は t^{-n} に従って減衰する結果を得た。すなわち, stage I および stage II における電流減衰曲線は次式のように表される。

$$\text{Stage I : } i_1 = i_0 \exp \{-A(t - t_0)^{n_1}\} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\text{Stage II : } i_2 = B t^{-n_2} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ただし, A, B, n_1, n_2 : 定数

i_0 : 歪付加停止時の電流密度

t_0 : 歪付加停止時の時間

新生面上での酸化皮膜の生成および酸化皮膜の成長は極めて短時間に起こっているが stage I では(9)式に従う単分子層の皮膜の生成が主であり, stage II では(10)式で示した皮膜の成長が主であるので(9)式および(10)式のパラメータ i_0, A, B, n_1, n_2 を図より最小自乗法で求めた。得られた結果を表 6-4 に示す。

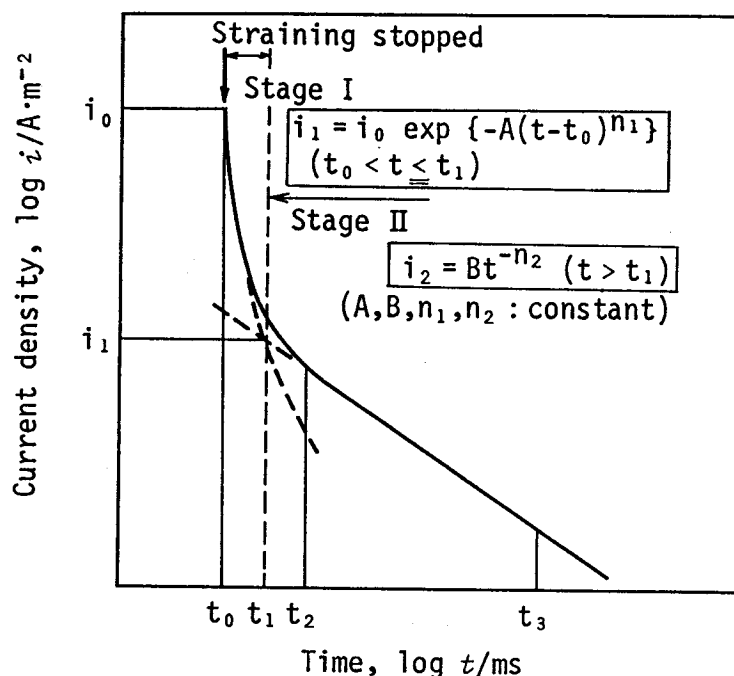


図 6-25. 歪電極試験における電流密度減衰曲線の模式図
- 143 -

表 6-4. 電流密度減衰曲線式のパラメータ

Materials	Potential (V vs. SCE)	Stage I			Stage II	
		i_0	A	n_1	B	n_2
Zr	1.2	1.0×10^5	94.0	0.546	43.7	0.904
	1.4	2.3×10^5	414	0.757	59.9	0.921
	1.7	4.3×10^5	391	0.752	99.0	0.939
Zr-15Ti	1.7	1.5×10^5	96.3	0.562	53.2	0.927
	2.0	1.6×10^5	74.2	0.520	61.9	0.924
Ti	1.4	1.1×10^5	42.0	0.446	34.9	0.904
	1.7	1.2×10^5	59.3	0.485	38.7	0.917
	2.0	1.2×10^5	45.8	0.461	50.5	0.899
310Nb	0.8	1.7×10^4	34725	1.41	30.6	0.516
	0.9	2.2×10^4	30943	1.43	27.4	0.752
	0.95	2.9×10^4	24173	1.44	59.0	0.748
	1.0	3.2×10^4	54889	1.62	187	0.673

Stage I : $i_1 = i_0 \exp\{-A(t - t_0)^{n_1}\}$ ($t_0 = 0.003$)

Stage II : $i_2 = Bt^{-n_2}$

($A \cdot m^{-2}$)

非鉄金属においては不働態電位領域である純Zrの1.2 V (SCE) およびZr-15Ti合金、純Tiのstage IのパラメータAおよび n_1 はそれぞれ似た値を取るが、純Zrの1.4 V (SCE) と1.7 V (SCE) におけるパラメータは不働態電位でのパラメータ値とかなり異なっている。分極曲線と同様にこのような皮膜修復挙動の差からも1.4 V (SCE) 以上では過不働態電位領域であることがわかる。一方、310Nb鋼のstage Iにおける電流密度の減衰速度を決めるパラメータ n_1 の値は非鉄金属の純Zr、Zr-15Ti合金、純Tiのそれよりも2～3倍大きく、310Nb鋼のCr酸化物主体の単分子皮膜の形成による皮膜修復速度が非鉄金属の皮膜修復速度よりも速いと考えられる。しかし、stage IIにおける電流密度一時間の両対数グラフ上での傾きを意味するパラメータ n_2 の値は310Nb鋼の方が非鉄金属より小さな値となり、生成したCr酸化物主体の単分子皮膜は不安定で再溶解しているものと思われる。

次に、1回の急速歪付加で生成された新生面の単分子層の皮膜生成に必要な電気量 Q_1 および皮膜成長に使われる電気量 Q_2 を表6-4のパラメータ値を用いて算出する。単分子層の皮膜生成に必要な電気量はstage Iでの電流減衰曲線が(9)式によって与えられるので

$$Q_1 = \int_0^{(t_2-t_0)} i_1 dt = \int_0^{(t_2-t_0)} i_0 \exp(-A t^{n_1}) dt \quad \dots\dots\dots (11)$$

となる。 t_2 では厚み方向への皮膜成長が主となり単分子層の皮膜成長による電流密度への寄与がなくなる時刻であり、硝酸中においては図6-21～図6-23よりいずれも8msとなる。

(11)式の積分は解析的に解くことができないので、数値積分によって行った。

厚み方向への皮膜成長に使われる電気量 Q_2 はstage IIにおける電流減衰曲線が(10)式によって与えられるので

$$Q_2 = \int_{t_0}^{t_3} i_2 dt = \int_{t_0}^{t_3} B t^{-n_2} dt \quad \dots\dots\dots (12)$$

となる。ここでは、 $t_0 = 3 \text{ ms}$ 、 $t_3 = 1000 \text{ ms}$ として計算した。

Q_1 の電位依存性を図6-26に示し、 Q_2 の電位依存性を図6-27に示す。単分子層の皮膜生成のための新生面におけるアノード溶解は310Nb鋼では非常に小さいが、純Zrでは大きくしかも電位依存性が高い。一方、厚み方向への皮膜成長に使われる電気量 (Q_2) は310Nb鋼、純Zr両金属共電位上昇とともに急激に増加しアノード溶解速度が大きいことがわかる。これに対して純TiおよびZr-15Ti合金では単分子層の皮膜生成および厚み方向への皮膜成長の両方の電気量とも電位依存性は小さい。

一般にSCCは局部皮膜破壊が起こり溶解が局在化する場合に発生するものと考えられている。溶解の局在化を判定するため、単分子層の皮膜生成時のアノード溶解量を示す Q_1 と皮膜成長時のアノード溶解量を示す Q_2 の比 (Q_2/Q_1) を計算し、 Q_2/Q_1 の各材料ごとの電位依存性を図6-28に示す。このグラフによると310Nb鋼では電位上昇とともに Q_2/Q_1 の比は急激に増加し電位上昇とともに皮膜破壊領域(新生面)での溶解より皮膜の成長に関する溶解が主体となってくることが分かるが、純Zrでは逆に Q_2/Q_1 が電位上昇により減少し皮膜破壊直後の溶解が皮膜の成長に比べ大きくなる。不動態電位にある純TiおよびZr-15Ti合金では緩やかな増加傾向だけである。一方SCC感受性については、不動態から過不動態の電位域で310Nb鋼ではSCCは発生しないが純Zrでは発生する結果となっていた。

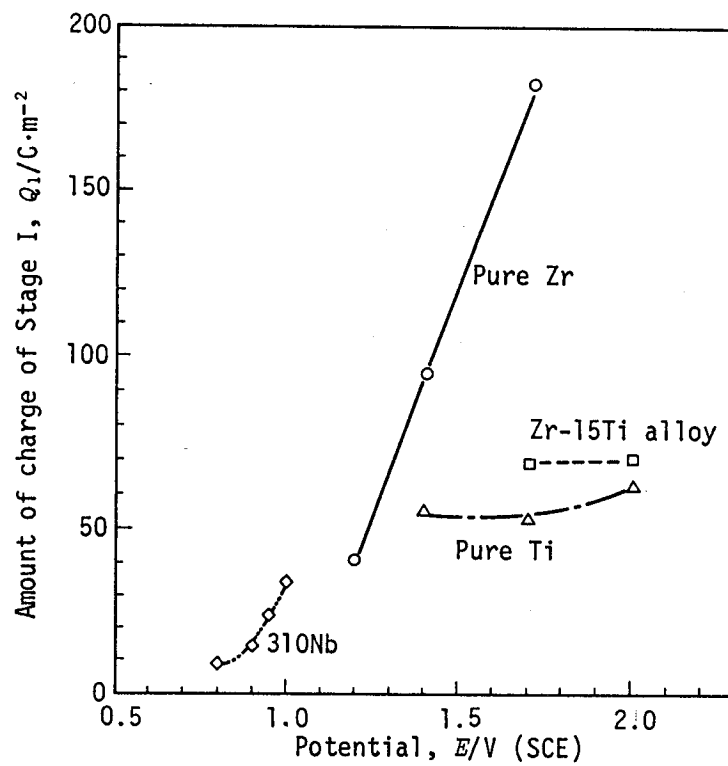


図 6-26. 電流密度減衰曲線のstage Iにおける新生面上の皮膜単分子層形成に要する電気量 (Q_1) の電位依存性

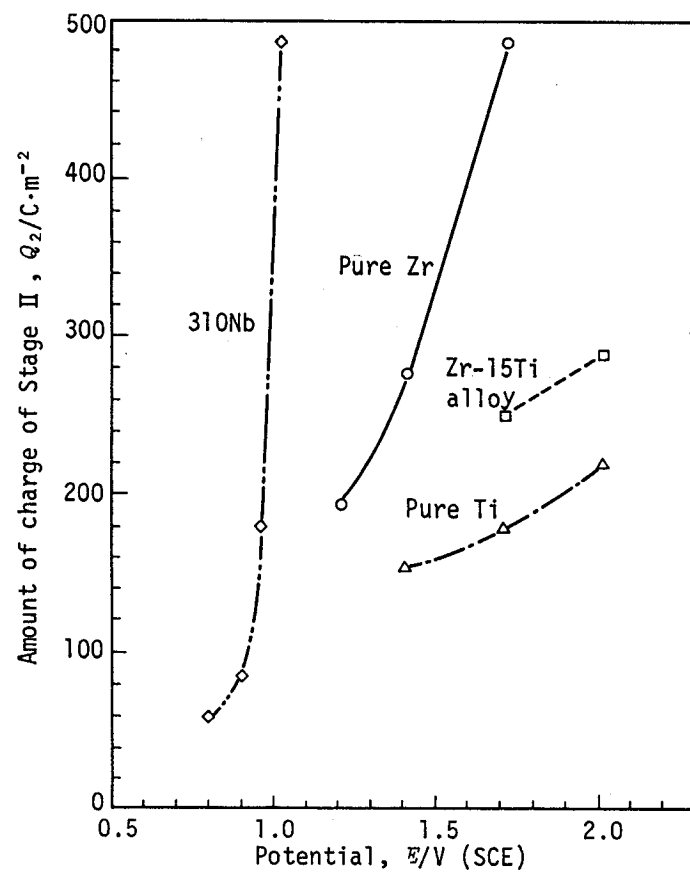


図 6-27. 電流密度減衰曲線のstage IIにおける皮膜成長に要する電気量 (Q_2) の電位依存性

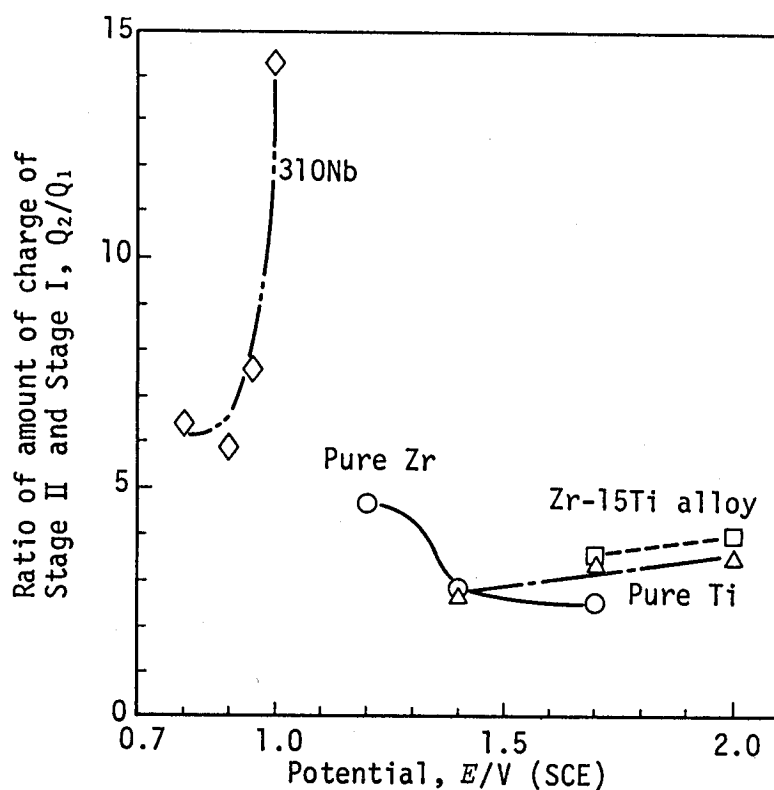


図6-28 電流密度減衰曲線のstage Iとstage IIで要する電気量の比 (Q_2/Q_1) の電位依存性

これらの結果より、不働態-過不働態の遷移領域においては Q_1 の絶対値と Q_2/Q_1 比が皮膜破壊時の溶解の局在化を示す一つの指標となるものと考えられる。すなわち、定性的には図6-29に示すように、純Zrのように Q_1 が大きく Q_2/Q_1 が電位上昇とともに小さくなる傾向の場合には局部溶解が起こりSCCが発生するが、310Nb鋼のように Q_1 が小さく Q_2/Q_1 が大きくなる場合には全面腐食が優先しSCCは発生しないと考えられる。また、不働態電位域にある純TiやZr-15Ti合金の場合には Q_1 も Q_2/Q_1 比も電位依存性はほとんどなく全面腐食も局部溶解も発生しない。

純Zr及びZr-15Ti合金のこのような皮膜破壊-修復挙動の電位依存性から明らかなように、Tiを添加することによって皮膜中にTiを含有させ皮膜破壊が起こった場合の溶解の局在化を防止できる。これによって純Zrの過不働態電位でのSCC発生を起こさせなくできるものと考えられる。

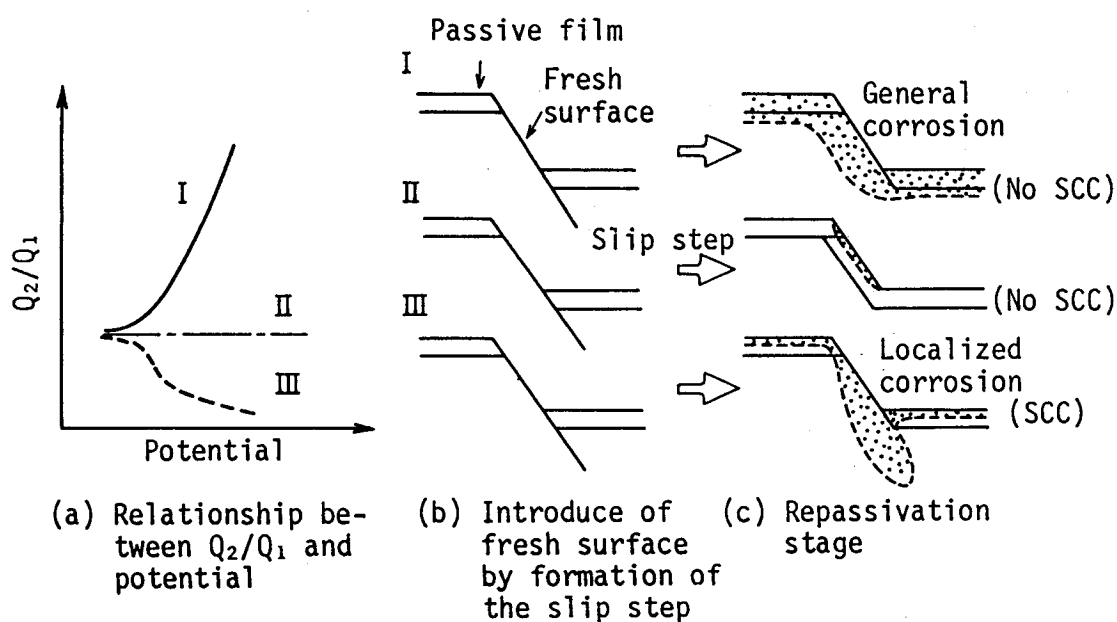


図 6-29. 歪電極試験における再不働態化過程の模式図

6.4.5 まとめ

歪電極装置を用いて、硝酸中における純Zr, Zr-15Ti合金, 純Tiおよび310Nb鋼の皮膜破壊-修復挙動とSCCの関連を検討することにより以下の結論を得た。

- (1) 急速歪付加後の電流減衰曲線は, $\exp(-t^n)$ に従って減衰するstage Iと t^{-n} に従って減衰するstage IIの2段階から成る。
- (2) stage Iにおいて使われる電気量 Q_1 とstage IIにおいて使われる電気量 Q_2 の比 Q_2/Q_1 の電位依存性と Q_1 の絶対値は, 皮膜破壊時の溶解の局在化を示す一つの指標となる。純Zrでは電位上昇により Q_1 が増加し Q_2/Q_1 が減少して溶解の局在化が起こりSCCを発生するが, 310Nb鋼では逆に Q_2/Q_1 は増加し全面腐食が優先するためSCCを発生しない。同じ不働態-過不働態の電位領域においても純Zrと310Nb鋼ではSCC挙動は異なる。
- (3) 純ZrにTiを添加することによりTiを含有する皮膜が形成され, 純Zrの高電位におけるSCC発生を防止できる。

6.5 結 言

純Zrの硝酸中の耐全面腐食性は、硝酸濃度の増加や酸化性イオンの混入によって影響されず再処理装置用材料として優れるが、SCCは硝酸濃度の増加と共に発生し易くなる。純ZrのSCC発生限界電位は不働態から過不働態の遷移電位に一致し、再処理溶解槽の模擬液中では純Zrの腐食電位がSCC発生限界電位より0.35Vも低い電位にあるためSCC発生の可能性はないことが明かとなった。

しかし、純Zrの硝酸濃度増加に対するSCC挙動を考慮して、純Zrの耐全面腐食性は維持したまま耐SCC性を向上させることを検討した結果、純Zrに5%~15%のTiを添加するとTiを含有する皮膜が形成され、純Zrの高電位におけるSCC発生を防止できることが判明した。

純Zrの硝酸中のSCC機構については皮膜破壊直後の皮膜修復挙動によって説明が可能である。すなわち、純Zr、Zr-15Ti合金、純Ti、310Nb鋼のいずれの金属も皮膜修復挙動を示す電流減衰曲線が、 $\exp(-t^n)$ に従って減衰するstage Iと t^{-n} に従って減衰するstage IIの2段階から成るが、純Zrでは電位上昇とともにstage Iで使われる電気量 Q_1 が増加し、stage IIで使われる電気量 Q_2 との比 Q_2/Q_1 が減少することによる溶解の局在化が起こるためSCCが発生することが分かった。

参考文献

- 1) C. R. Bishop : Corrosion, 19 (1963), 308t
- 2) D. R. Knittel and R. T. Webster : "Industrial Applications of Titanium and Zirconium" ASTM Special Technical Publication No. 728., (1916), 191
- 3) C. A. Hampel : Corrosion, 17 (1961), 9
- 4) R. T. Webster : Met. Prog., February (1978), 62
- 5) D. R. Knittel : Chem. Eng., Jun (1980), 95
- 6) M. Ozawa, S. Tasu, O. Yamamura and K. Gonda : J. Nucl. Sci. Technol., 22 (1985), 584
- 7) P. Auchapt, L. Patarin and M. Tarnero : "Proceedings of The International Meeting Fuel Reprocessing and Waste Management", American Nuclear Society (1984), 2-15
- 8) F. J. Poncelet, D. Hugelmann, D. Audray, S. Mukohara and A. Cho : "Proceedings of The Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste

- Management", Atomic Energy Society of Japan, (1991), 95
- 9) J. A. Beavers, J. C. Griess and W. K. Boyd : Corrosion, 36 (1981), 292
 - 10) T. L. Yau : Corrosion, 39 (1983), 167
 - 11) T. L. Yau : Corrosion '87 , Paper No. 170 (1987)
 - 12) G. Jangg, E. F. Baroch, R. Kieffer and E. Prem : Werkst. Korros., 22 (1971), 869
 - 13) G. Jangg, E. F. Baroch, R. Kieffer and A. Watti : Werkst. Korros., 24 (1973), 845
 - 14) V. V. Andreeva and A. I. Glukhova : J. apply. Chem., 12 (1962), 457
 - 15) T. Shibata and R. W. Staehle : Proc. 5th Int. Congr. on Metallic Corrosion, NACE, USA (1975), 487
 - 16) 藤本慎司, 柴田俊夫 : 日本金属学会報, 29 (1990), 132
 - 17) 島田一夫, 奈良康夫, 小川達夫, 阿部堅司, 篠原正朝, 長野博夫, 梶村治彦 : 日本原子力学会「昭63秋の大会」予稿集, L38 (1988), 306
 - 18) M. Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", Pergamon Press (1966)
 - 19) G. Okamoto : Corros. Sci., 13 (1973), 471
 - 20) 諸住高, 森谷誠 : 防食技術, 28 (1979), 205
 - 21) R. W. Staehle: The Theory of Stress Corrosion Cracking, NATO, Brussel, (1971), 223
 - 22) R. B. Diegle and D. A. Vermiltea : J. Electrochemical Soc., 122 (1975), 180
 - 23) F. P. Ford : EPRI NP-2589, Final Report. September (1982)
 - 24) 山中和夫, 長野博夫 : 日本金属学会誌, 52 (1988), 50

第7章 総 括

本論文では使用済核燃料再処理環境の特徴が酸化性イオンを含む硝酸環境であることを示すとともに、装置用材料としてのステンレス鋼への酸化性イオンの腐食加速性を検討した。また、この環境中におけるステンレス鋼の種々の腐食問題を解決するための材料開発を行った。さらに、再処理装置用材料として新しく使用が予定されているジルコニウムの硝酸環境でのSCC発生限界とSCC機構について研究するとともに、SCC抵抗性の高いジルコニウム合金についての検討を行った。

各章において得られた結果を以下に要約する。

1. 第1章では、使用済核燃料再処理環境についての調査を行うとともに、高酸化性硝酸溶液中におけるステンレス鋼およびジルコニウムの腐食挙動について調査し、腐食上の問題点と本研究の目的を明らかにした。
2. 第2章では、使用済核燃料から溶出したイオンあるいはステンレス鋼から溶出したイオンについて、それらに対する硝酸による酸化ならびに腐食加速機構を検討した。その結果、ステンレス鋼の溶出金属イオン (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+}) のうち腐食を加速するのは Cr^{6+} であり、使用済核燃料から溶出した硝酸より高い酸化還元電位を有するイオン (Ce^{4+} , V^{5+} : ただし、放射性元素の模擬イオン) も腐食を加速することが明かとなった。また、腐食加速の程度は酸化還元電位の大きさに整理でき、 $\text{Ce}^{4+} > \text{Cr}^{6+} > \text{V}^{5+}$ の順であることも分かった。

これらの酸化性イオンはステンレス鋼の腐食過程においてカソード反応として消費され一旦還元されるが、沸騰硝酸中においては再び酸化される。例えば Cr^{3+} は5 N以上の硝酸中において Cr^{6+} に再酸化される。再酸化は硝酸濃度及び温度が高いほうが起こり易くなる。また、酸化性イオンの酸化還元電位が硝酸の酸化還元電位に近いほど再酸化され易く、 Cr^{6+} より V^{5+} の方が酸化され易い。この再酸化機構は、沸騰現象により気泡と溶液の界面部において硝酸濃度、温度が高くなり生成条件を満足するようになるためであると考察した。

3. 第3章では、ステンレス鋼の過不働態環境における腐食の特徴を検討するとともに、これらの腐食を軽減するための材料要因を明らかにし、再処理工場で使用されるステンレス鋼の最適組成の確立を図った。その結果、 Cr^{6+} を含む硝酸中では粒界腐食優先型の腐食が進行することが

分かった。長時間の浸漬では腐食速度は粒界腐食による脱粒に支配され、脱粒速度が一定になると腐食速度も一定の定常腐食速度になることを明らかにした。耐食性向上には全面腐食とともに粒界腐食を低減することが必要であることを示した。

耐食性に対するCrの効果は酸化性イオンの含有量およびステンレス鋼の組成で異なった。純硝酸中においてはCr含有量と共に耐食性は向上し、Cr酸化物からなる皮膜が耐食性向上に有効に寄与しているが、0.05 g/l以上のCr⁶⁺を含有する硝酸中においては、Cr量が18%以下の11Ni鋼の場合にCr量が多いほど腐食速度は大きくなった。この腐食速度のCr量逆依存性は、腐食電位が逆転電位を越えることによるのではなく、カソード反応が抑制された結果腐食電位が低くなることが原因であると結論づけられた。Cr量が高い20Ni及び60Ni系合金では、Cr⁶⁺含有硝酸中でも腐食速度のCr量依存性は純硝酸中と同じようにCr量が多い方が腐食速度は小さくなり、再処理装置用の高耐食ステンレス鋼としてはCr量を高めることが必要であることが判明した。

Cr以外では、CはM₂₃C₆の析出による粒界腐食を増加させるのでできるだけ低めることが必要であり、NbをC量の20倍以上添加することによりM₂₃C₆析出をほとんど抑えることができた。Pについては、0.035%以下であれば固溶化処理材では粒界腐食への影響はなく、さらに0.02%以下であれば650℃1h程度の短時間の鋭敏化処理をしても粒界腐食への影響はないことが分かった。Pによる粒界腐食は650℃の熱処理でもっとも大きくなり、Pの粒界偏析が粒界腐食加速の原因と推察した。

以上の知見をもとに、Cr及び微量元素をコントロールして製造したR-SUS310Nb(25Cr-20Ni-Nb)鋼は従来の輸入材に比べ高耐食性を示した。

4. 第4章では、高酸化性硝酸中におけるR-SUS310Nb鋼の鍛造材の加工フロー腐食機構とその対策について検討した。その結果、加工フロー腐食はステンレス鋼の鍛造材が高酸化性の硝酸に浸漬されたとき、メタルフロー方向に直角な面に発生する孔食状の局部腐食であることが分かった。また、加工フロー腐食の形状は、穴の径としては0.5～2mm、深さは6mmに達する場合もあることが明かとなった。高酸化性硝酸中においては、粒界腐食先行型の腐食が全面に生じるが、加工フロー腐食の侵食度はその全面腐食による侵食度のさらに3～13倍となった。

次に、加工フロー腐食の原因究明を行い、加工フロー腐食がインゴットの凝固過程で形成されたCrの負偏析帯の高酸化性硝酸中での優先腐食と、Cr量の高い他の部分とのガルバニック腐

食による加速作用の相乗効果によるものであることを解明した。しかし、加工フロー腐食対策として高温均質化焼鈍（1300℃）では加工フロー腐食を解消することはできず、凝固速度の速いESR溶解を施すことが連続したCrの負偏析帯をなくし、加工フロー腐食対策として有効であることを示した。

5. 第5章では、再処理環境において従来鋼より格段に優れた耐食性を有する新しいステンレス鋼の開発を行った。

まず、 Cr^{6+} イオンを含む高酸化性硝酸中で25Cr系オーステナイトステンレス鋼の耐食性に及ぼす合金元素（Mo, Nb, Ti, Zr, Si）の影響を検討した。その結果、高酸化性硝酸に対する25Cr系オーステナイトステンレス鋼の耐食性を改善する有効な元素はSiであり、高酸化性環境下でカソード反応を抑える作用があることが分かった。Siの添加は8N HNO₃に対する耐食性を若干低下させるが、Crの添加によりこれを改善することができる。しかし、Si添加鋼の溶接金属部には、Ni, Si, Nbの偏析による金属間化合物が認められ、これが硝酸環境における高Siオーステナイトステンレス鋼の溶接金属部の腐食原因となっていることを明らかにした。

次に、Si添加オーステナイトステンレス鋼の腐食を解決する目的で、二相ステンレス鋼の耐食性についてSi及びN添加の影響と α/γ の相バランスの影響を検討した。その結果、Siは二相ステンレス鋼においても高酸化性硝酸中の耐食性を向上させるのに有効な元素であり、約3%以上の添加が特に有効であることが分かった。N無添加鋼においては γ 量約10%以下でフェライト相の鋭敏化により耐食性が低下し、さらにHAZでは γ 量40%以上でも σ 相の析出により粒界腐食が発生した。N添加鋼の場合は、 γ 量50%以下ではCrNやCr₂Nの析出あるいはM₂₃C₆析出により耐食性が劣化するが、 γ 量を50%以上にすると粒界腐食の発生はなくなりSi添加二相合金中では最も良好な耐食性を示した。N添加は溶接金属中の γ 量を増加させ耐食性をさらに向上させた。以上より、再処理環境である高酸化性硝酸環境においては、約60%の γ 量を有する23Cr-11Ni-3.5Si-0.1Nの二相ステンレス鋼が最も耐食性良好な成分系であることを示した。この新合金の実規模の製造を行い、鋼板、鋼管等の各種製品を製作し、これらの製品の耐食性、機械的性質が良好なことを確かめた。

6. 第6章では、開発した新ステンレス鋼よりもさらに耐食性を有する材料である純Zrの耐全面腐食性および耐SCC性について電位との関連で検討するとともに、純Zrの耐SCC性を向

上させた耐食安全性の高い合金を得るためTi添加を検討した。また、純ZrのSCC発生機構について急速歪電極法により皮膜破壊—修復の観点より考察した。

その結果、純Zrの硝酸中の耐全面腐食性は、硝酸濃度の増加や酸化性イオンによって影響されず再処理装置用材料として優れるが、硝酸の酸化性が高くなるとSCCを発生する事を示した。純ZrのSCC発生限界電位は不働態から過不働態の遷移電位に一致し、硝酸濃度の増加と共にSCC発生電位は低くなる傾向がある。しかし、再処理溶解槽の模擬液中での腐食電位はSCC発生限界電位より0.35Vも低い電位であり、SCC発生の可能性はないことが結論づけられた。

しかし、純Zrの硝酸濃度増加に対するSCC挙動を考慮して、純Zrの耐全面腐食性は維持したまま耐SCC性を向上させることを検討した結果、Zrに5%～15%のTiを添加するとTiを含有する皮膜が形成され、純Zrの高電位におけるSCC発生を防止できることが判明した。

純Zrの硝酸中のSCC機構については皮膜破壊直後の皮膜修復挙動によって説明が可能である。すなわち、純Zr、Zr—15Ti合金、純Ti、310Nb鋼のいずれの金属も皮膜修復挙動を示す電流減衰曲線が、 $\exp(-t^n)$ に従って減衰するstage Iと t^{-n} に従って減衰するstage IIの2段階から成るが、純Zrでは電位上昇とともにstage Iで使われる電気量 Q_1 が増加し、stage IIで使われる電気量 Q_2 との比 Q_2/Q_1 が減少することによる溶解の局在化が起こるためSCCを発生することが分かった。

本論文に関する発表論文

- (1) 梶村治彦, 森川治巳, 長野博夫:

”高温, 高酸化性硝酸中におけるステンレス鋼の溶解に伴う Cr^{6+} イオンの生成機構とその腐食加速作用”,

防食技術, 36 (1987), 636

- (2) 梶村治彦, 長野博夫:

”酸化性イオンを含む硝酸中におけるステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす Cr 及び P の影響”,

材料と環境, 41 (1992), 10

- (3) 長野博夫, 梶村治彦, 井上 守, 中田 毅, 岡田隆保, 大久保勝夫, 大石秀俊:

”使用済核燃料再処理装置用高耐食ステンレス鋼 $25\text{Cr}-20\text{Ni}-\text{Nb}$ 鋼の開発”,

日本原子力学会誌 (投稿中)

- (4) 梶村治彦, 長野博夫:

”オーステナイト系ステンレス鋼の高酸化性イオンを含む硝酸中の耐食性に及ぼす合金元素の影響”,

鉄と鋼, 75 (1989), 306

- (5) 梶村治彦, 長野博夫:

” Si 添加二相ステンレス鋼の高酸化性硝酸中の耐食性に及ぼす α/γ 比及び N の影響”,

鉄と鋼, 75 (1989), 2106

- (6) H. Kajimura, K. Ogawa and H. Nagano:

”Effects of α/γ Phase Ratio and N Addition on the Corrosion Resistance of Si-bearing Duplex Stainless Steel in Nitric Acid”,

ISIJ International, 31 (1991), 216

- (7) H. Kajimura and H. Nagano:

”Stress Corrosion Cracking of Zirconium in Hot Nitric Acid”,

Corrosion, 48 (1992), (掲載決定)

- (8) H. Kajimura and H. Nagano:

”Passivity and Its Breakdown on Zirconium in High Temperature Nitric Acid”,

Corrosion Science, 31 (1990), 261

(9) 梶村治彦, 小玉強, 長野博夫:

” 強酸化性硝酸に対して耐応力腐食割れ性に優れた新ジルコニウム合金” ,
日本原子力学会誌, 30 (1988), 1107

(10) 梶村治彦, 山中和夫:

” 高温硝酸中における純ZrおよびZr-15Ti合金の歪電極挙動と耐SCC性” ,
日本金属学会誌, 55 (1991), 1115

(11) 長野博夫, 三浦実, 小嶋正康, 梶村治彦, 小川和博:

” 再処理装置用耐食性高Si二相ステンレス鋼DP9の開発” ,
住友金属, 40 (1988), 413

謝

辞

本論文を作成するにあたり、終始適切なお指導とご鞭撻を賜りました大阪大学工学部教授 柴田俊夫博士、同教授 山根壽己博士、同教授 三宅千枝博士に深甚なる謝意を表します。

本研究は、住友金属工業株式会社において行いました。本研究の遂行および論文の発表に対して、ご理解とご承認を賜りました住友金属工業株式会社常務取締役 倉重輝明研究開発本部長、同取締役 京極哲朗研究開発本部副本部長、同鉄鋼技術研究所副所長 大谷泰夫博士他、関係各位に対し心から感謝いたします。

また、本研究の実施にあたり終始有益なお指導とご鞭撻を賜りました研究開発本部上席研究主幹 長野博夫博士に深く感謝いたします。さらに、実験の遂行にあたり御助力いただいた森川治巳氏に対し心よりお礼申し上げます。

最後に、本研究に関して有益なお指導をいただいた防食研究室長 山中和夫博士、研究遂行に対しご支援とご協力をいただきました鋼管鋼材研究部の上司および本社原子力材料技術室の関係各位に厚くお礼申し上げます。