

なお、前記実験における供試鋼A、Bの焼戻後の硬度を測定したが、その値はAでは Rc 40~42、Bでは Rc 41~42 で焼入前加熱条件による硬度の変化は認められなかつた。

Fig. 6 は各試験条件についての 5 箇の測定値の平均によつて求めた遷移曲線の代表例であり、前項1と同様にして Tr_{15} を求め、これにおよぼす焼入前加熱温度の影響を示したものが Fig. 7 である。なお同図には参考のため常温における衝撃値の変化も併示した。

以上の実験結果を Fig. 1 と対比すればわかるように衝撃遷移特性がその粒度形態と密接な関係を有し、同等の混粒度で比較した場合平均粒度の粗大なる程衝撃値は低く遷移温度は高い。また同等の平均粒度で比較した場合混粒度の大なる程衝撃値は低く遷移温度は高い。特に注目されることは 850~1200°C の全加熱温度範囲にわたつて供試鋼Aは供試鋼Bに比しいちじるしく衝撃値が劣り且つ遷移温度が遙かに高いことおよび供試鋼Bでは 1050~1100°C の突然成長段階で“混在型の混粒”を呈すると共に衝撃値の低下と遷移温度の上昇を示すことである。先に前項1で滲炭粒度で“混在型の混粒”を呈す

るものは、例えば 850°C×1h で焼入をする場合この加熱条件下で混粒を呈さなければ強靱性は害されないと述べたが、以上の実験結果から明らかなごとく、さらに高温、長時間の、例えば 1100°C×6h のごとく供試鋼Bの突然成長段階に相当する加熱条件から焼入をすれば明らかに強靱性が害されている。すなわち“混在型の混粒”はそれが熱処理粒度に現われれば鋼の強靱性を害することが結論される。これに対し供試鋼Aに見るごとき“偏在型の混粒”は Fig. 1, Fig. 2 および Fig. 5 からわかるごとくほとんど全部の加熱条件下で混粒形態を呈するためいちじるしく強靱性を害することが結論される。

Fig. 8 は前項1および本項の衝撃試験に供した試料の中代表的なものゝ顕微鏡組織で、特に供試鋼Aは粗大かつ不均一な組織構成を有することが注目されるであろう。

なお前述来の衝撃遷移特性の変化は衝撃破面においても特徴的な様相で認められるところである。(続く)
(昭和32年5月寄稿)

ウラニル塩水溶液による 18-8 ステンレス鋼の腐食の研究†

黒柳 喬*・篠田 暲*・橋口隆吉**・伊藤伍郎***

STUDIES ON CORROSION OF 18-8 STAINLESS STEELS FOR URANYL SALT SOLUTIONS

*Takashi Kuroyanagi, Noboru Shinoda,
Ryukiti Hasiguti and Goro Ito*

Synopsis:

For installation of a solution-type reactor, the authors investigated on the selection of various types of home-made stainless steels for manufacture of tanks and pipings of the above mentioned reactor.

In consequence, most of corrosion conditions showed satisfactory results within the corrosion rate which is permissible for materials to be used for the ordinary reactor. The corrosion resistance of the parts in contact with the uranyl salt solution in the reactor was found to be more satisfactory if they were used, after they had been immersed in the solution for 1 to 3 days and washed away beforehand.

† 昭和 32 年 1 月第 1 回原子力シンポジウムにて発表

* 日本特殊鋼管株式会社 ** 東京大学教授工博 *** 株式会社 科学研究所

I. 結 言

原子炉を構成する材料は従来の機械構造物材料におけると同様な機械的性質の他に、僅かの腐食生成物も誘発放射能等の困難を起すので、耐食性のきわめて良いことが必要である。水溶液均質型原子炉では、その燃料であるウラニル塩水溶液に対する主構造物材料のステンレス鋼の耐食性が重要であるが、この条件の耐食性¹⁾についてはほとんど明らかにされておらず、特に高温での状況は判っていない。

この耐食性は国産材料による水溶液均質型原子炉のタンク、配管等の製造の際のステンレス鋼選択の目安となるきわめて重要な問題であるので、18-8 系ステンレス鋼のウラニル塩水溶液に対する耐食性に関して、鋼種、ウラニル塩の種類、濃度、温度、遊離酸あるいは放射線の影響等について研究した結果を報告する。

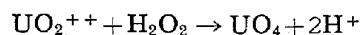
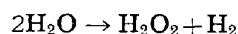
II. 試料および実験方法

試料は Table 1 に示すようなもので、現在普通の用途に実用されているものは大体この 3 種類が最も多い。原子炉用としてはこの他 Cb 安定化の AISI 347 型のものも多く用いられているが、わが国にては余り広く製造されていなかったので一応 Ti 安定化の AISI 321 型のもをを試料として採用した。試験片は 40×20×1.5~2mm の板状試片に sensitizing (650°C, 2h 加熱, 水冷) あるいは酸洗²⁾(10% H₂SO₄+2% NaCl, 50°C, 20 mn) 等の前処理を行ない、また溶接は合金のアルゴン溶接を両面より行ない溶接部を中心として同様の試片を製作した。18-8, 18-8 Mo および 18-8 Ti のいずれもオーステナイト組織で、またこの順に結晶粒は小さくなっている。

腐食液には、硝酸ウラニルの 0.1M/l (pH=2.0),

1M/l (pH=0.6) および 2M/l (pH=0.6) 並びに硫酸ウラニルの 3M/l (pH=0)²⁾ の水溶液を使用した。溶液の不純物は Table 2 に示す程度である。

また原子炉用燃料としては放射線の照射により次に様に水が分解して発生する H₂O₂ による UO₄ の沈澱を防ぐために遊離酸が添加されているので、この場合にもそれぞれ硝酸および硫酸を 4% 添加³⁾してその影響をも検討した。



前記試料を 30cc の腐食液と共に硬質ガラス管中に熔封⁴⁾し、常温、50°C および 80°C に保持し、また放射線の照射は同様の熔封試料に ⁶⁰Co よりの γ 線を常温で照射し、いずれもその減量から腐食量を測定した。ステンレス鋼としては全面腐食以外に粒界腐食や点食なども考えられるが、この研究に用いた試験条件では後でも述べるようにそのような選択的腐食は全く起きなかつたので、重量減少によつて腐食の傾向を比較しても差支えないものと考えられる。

III. 実験結果および考察

1. 非照射実験

硝酸ウラニルによる常温および 50°C の腐食は Fig. 1 および Fig. 2 に一例を示すように、何れの前処理のものについても浸漬初期に急激に腐食され、その後は時間の経過と共に腐食度はいちじるしく減少し受動態化の傾向が見られる。この初期の急激な腐食後の曲線の勾配が腐食度を表わすものとすれば、溶接以外の前処理をした試料については 18-8 Mo が最も腐食度が大きく sensitizing 処理は腐食度を増加するがこの差も僅かであるので、初期腐食量の相異によつて全腐食量には差があるが腐食度はすべての試験条件についてほぼ同様であ

Table 1. Chemical composition of samples.

Type	JIS	Chemical composition (%)									
		C	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	Al
18-8	SUS 7	0.04	0.48	0.83	0.028	0.16	8.41	18.33	0.13	—	—
18-8 Mo	SUS 13	0.03	0.41	1.25	0.025	0.06	14.11	16.78	2.29	—	—
18-8 Ti	SUS 9	0.05	0.54	1.41	0.029	—	10.22	17.98	—	0.28	0.07

Table 2. Impurities of the solutions.

Solution	Cl%	SO ₄ %	Fe%
Uranyl nitrate (2M/l)	0.006	0.55	0.026
Uranyl sulfate (3M/l)	0.003	—	0.028

ると考えられる。しかし 80°C になると Fig. 3 および Fig. 4 に示すように 0.1M/l 程度の溶液ではこれより低温の場合のような受動態化の傾向が見られるが、濃度が大になればこの傾向がやゝ不完全となつて受動態化後の腐食度も大きくなる。またこの場合には遊離酸を

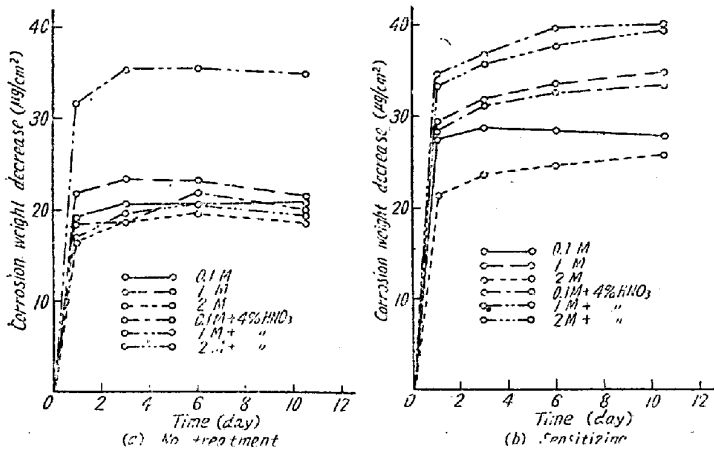


Fig. 1. Relation between time and corrosion weight decrease of 18-8 stainless steels corroded at room temperature in uranyl nitrate solution.

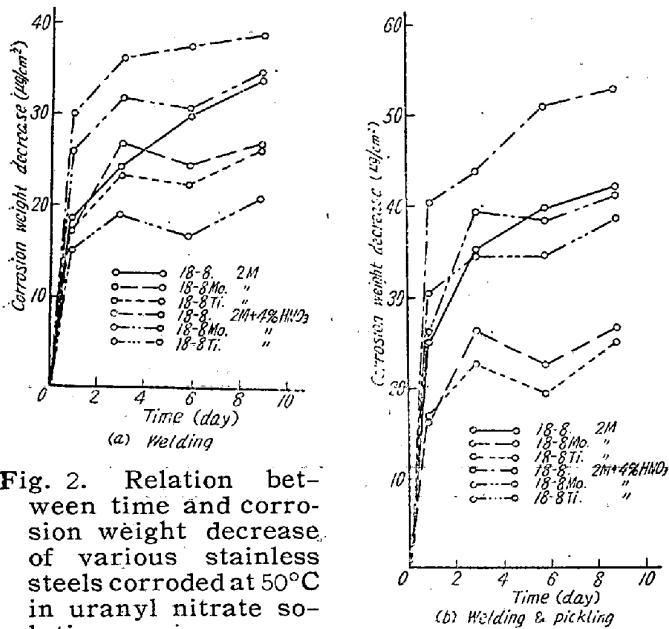


Fig. 2. Relation between time and corrosion weight decrease of various stainless steels corroded at 50°C in uranyl nitrate solution.

加えた溶液の方が腐食性が強く、濃度の異なる程腐食度は大きい。また酸洗の前処理をすれば受動態化が促進され腐食度は減少する結果となった。

硫酸ウラニルによる常温の腐食は低温の硝酸ウラニルの場合と同様な受動態化の傾向がありまた溶接試料では 18-8 の腐食度が最も大きい、50°C では Fig. 5 のようにこの傾向がやゝ不完全となり、溶接したものでは遊離酸の添加による腐食度の増加が認められる。さらに、80°C では Fig. 6 および Fig. 7 に示すようにほとんど受動態化せずに浸漬初期より連続的に腐食が進行し、また遊離酸の添加はこの場合にも腐食度を増加し、溶接以外の前処理をしたものでは 18-8 が最も腐食度が大きい。

また何れの溶液でも高温程腐食度は大きい。

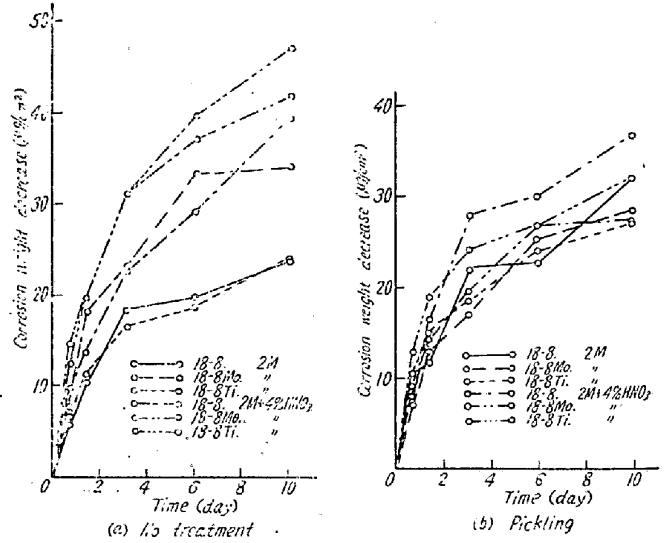


Fig. 3. Relation between time and corrosion weight decrease of various stainless steels corroded at 80°C in uranyl nitrate solution.

上述のように耐食性におよぼす遊離酸あるいは温度の影響が認められ、また溶接部は非溶接試料に比べ一般に腐食度が大きい。また試験条件によつては鋼種あるいは濃度の影響が認められるがそれは僅かであるので、これらの要因に分けて各場合の腐食曲線から統計的に平均腐食度を求めると Table 3 のようになる。従つて原子炉の許容腐食度を 0.2 mil/year とすればこれ以上の腐食度を示すものはすべての前処理試料に対する遊離酸を添加した硫酸ウラニルおよび溶接部に対する硫酸ウラニルの 80°C の場合である。

以上の各条件の腐食量と腐食時間との関係を曲線の型式によつて大別すれば、Fig. 8 に示す A, B, C の3種類になる。A型はほぼ完全に受動態化し、B型は受動態化がやゝ不完全となり、C型はほとんど受動態化しないといえる。耐食性についていえばA型が最も優れ、C

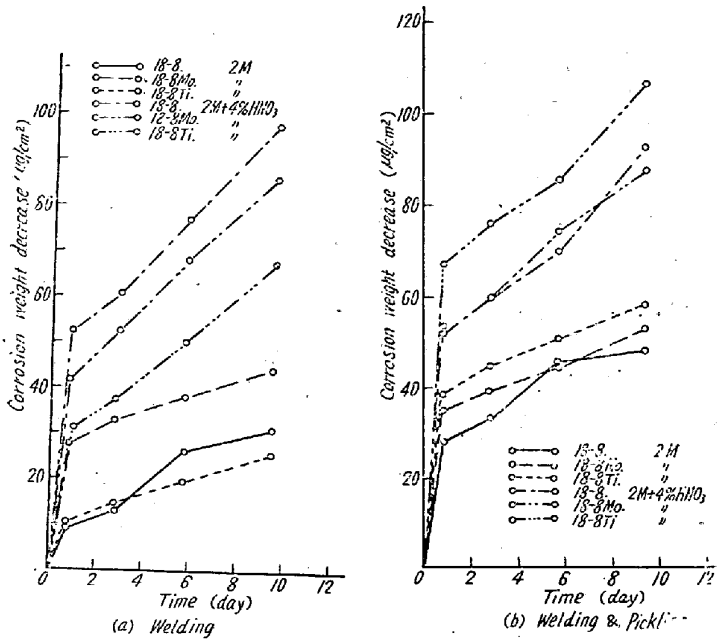


Fig. 4 Relation between time and corrosion weight decrease of various stainless steels corroded at 80°C in uranyl nitrate solution.

型が最も劣てついる。これによつて試験条件を各鋼種および前処理共通に分類すれば Table 4 のようになる。

元来ステンレス鋼は酸化性の酸には耐食性が十分であり、表面に形成される酸化被膜が保護的に作用するものであるから、この場合にも硝酸ウラニルの方がより酸化的に作用して硫酸ウラニルよりも高温迄受動態化作用が強く、腐食度も小さくなつていゝと考えられる。実際にステンレス鋼を硫酸ウラニル溶液中に浸漬後、その溶液中の Fe, Cr, Ni を分析すると試料の重量減少より求めた見掛けの腐食量よりも常に多い値が得られるといわれるが、これは酸化被膜の形成によつて重量減少が溶出金属の分より少く測定されるためである¹⁾。従つてより酸化作用の強い溶液すなわち硝酸塩を使用する方が腐食の点からは有利となるわけであるが、実際の原子炉には両者が使用されているのは硫酸ウラニルの方が中性子の吸収が少なく且つ照射に

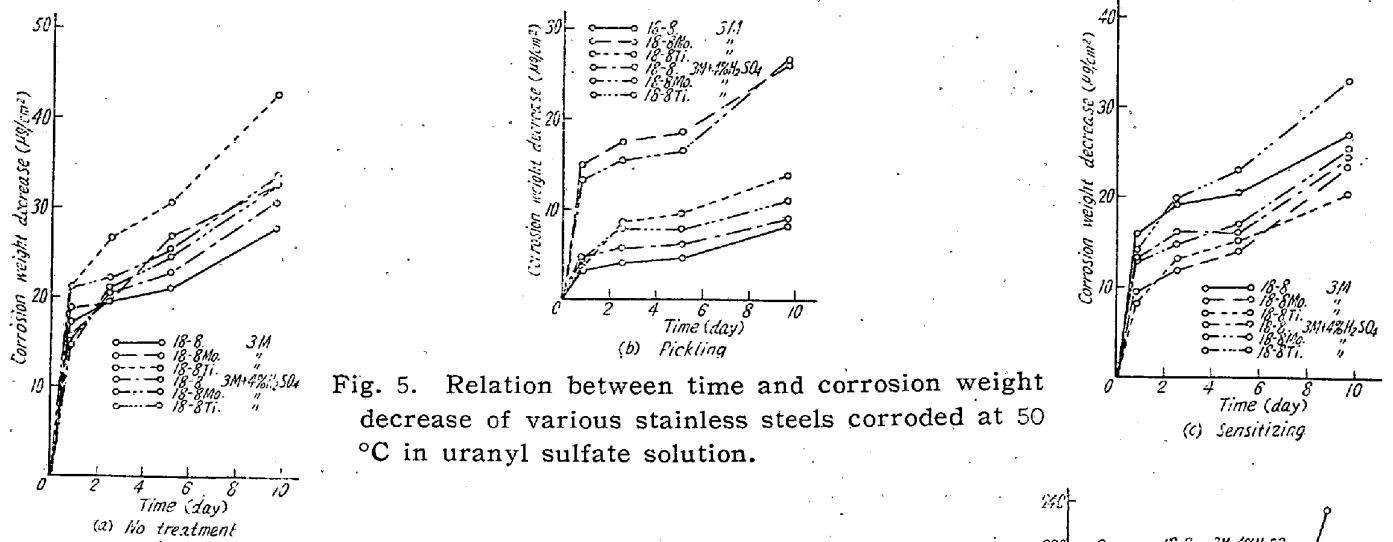


Fig. 5. Relation between time and corrosion weight decrease of various stainless steels corroded at 50°C in uranyl sulfate solution.

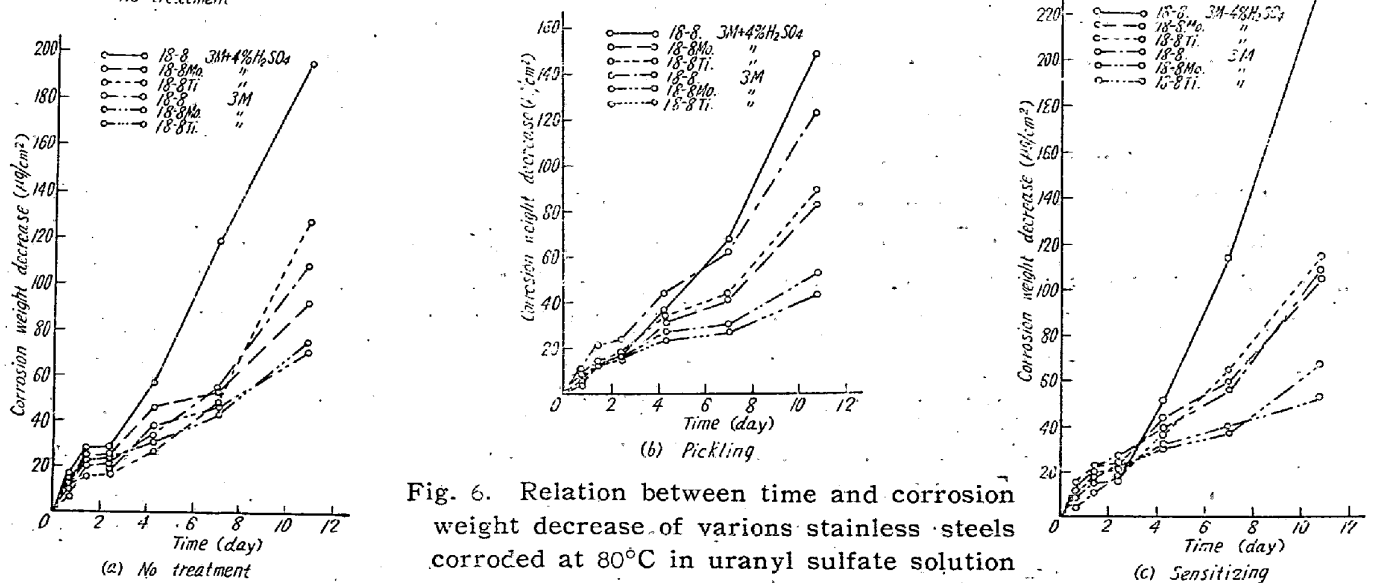


Fig. 6. Relation between time and corrosion weight decrease of various stainless steels corroded at 80°C in uranyl sulfate solution

Table 3. Average corrosion rate ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$, mil/year in parentheses)

	No treatment, pickling sensitizing			Welding, Welding and pickling		
	Room temp.	50°C	80°C	Room temp.	50°C	80°C
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	0.19~0.39 (0.003~0.007)	0.26~0.43 (0.005~0.008)	2.24~2.93 (0.04~0.05)	0.63~1.2 (0.01~0.02)	1.0~1.7 (0.02~0.03)	1.88~2.42 (0.03~0.04)
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ +4% HNO_3	0.35~0.60 (0.006~0.01)	0.50~0.68 (0.009~0.01)	2.79~3.51 (0.05~0.06)			4.14~5.25 (0.07~0.09)
UO_2SO_4	1.51~2.18 (0.03~0.04)	0.94~1.45 (0.02~0.03)	3.7~6.4 (0.07~0.11)	0.42~1.49 (0.008~0.03)	1.5~2.9 (0.03~0.05)	7.2~13.3 (0.13~0.24)
UO_2SO_4 +4% H_2SO_4			7.6~12.0 (0.14~0.22)		2.6~4.1 (0.05~0.07)	9.5~19.3 (0.17~0.35)

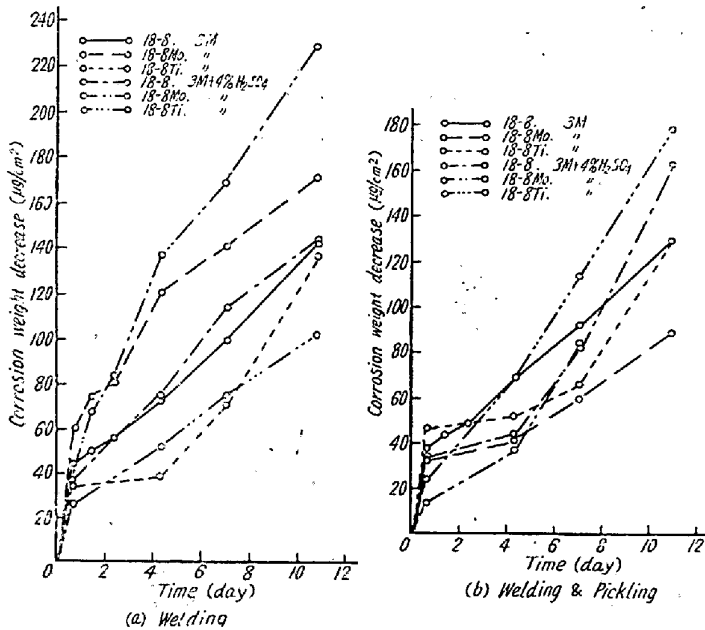


Fig. 7. Relation between time and corrosion weight decrease of various stainless steels corroded at 80°C in uranyl sulfate solution.

Table 4. Classification of test conditions.

Type	Solution	Concentration M/l	Temp. °C
A	Uranyl nitrate	0.1, 1, 2,	room temp
		0.1	50
B	Uranyl sulfate	3	room temp
		1, 2	80
C	Uranyl sulfate	3	50
			80

よる分解に対して安定なためであろう。

この受動態被膜の生成程度を電極電位の測定より求めてみた。すなわち各鋼種の各前処理の状態について、ステンレス鋼/ウラニル塩水溶液/飽和硝酸カリあるいは硫酸カリ溶液/飽和甘汞電極の電池を作り、常温において電極電位の時間的変化を測定した。それは Fig. 9 に図示したような変化を示し、いずれの場合も最初貴の方に向い或時間後に受動態化して一定の電位を保持してい

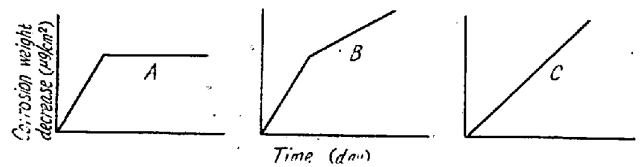


Fig. 8. Types of rate for weight decrease by corrosion.

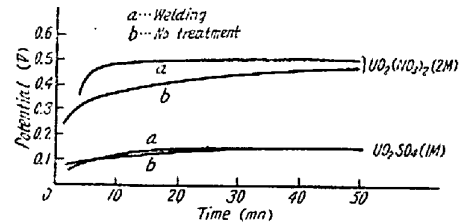
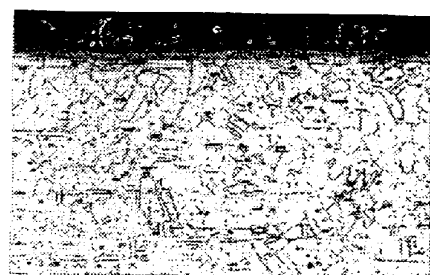


Fig. 9. Changes of potential of 18-8 stainless steel for uranyl salt solution at room temperature.

る。一定の電位は試片の前処理、塩の種類により違っていて例えばその時の飽和甘汞電極に対する電極電位の一例として、(a) 溶接、(b) 未前処理の2種類の18-8の場合を示せば、硝酸ウラニル(2M/l)に対しては(a) 0.50V, (b) 0.47V, 硫酸ウラニル(1M/l)に対しては(a) (b) いずれも 0.15V である。従つて Table 3 から判るように一般に溶接材料の方が腐食度が大きいのは溶接部、母材部の電位差による局部電池腐食も考えられる。また測定電位と耐食性との間には定量的な関係はないが電位の貴なる程一般に腐食度が小さいといわれるから、腐食度が大きい硫酸ウラニルの方が受動態化電位がより卑であるのもその一例であろう。文献¹⁾によれば硫酸ウラニルの不純物としての 0.001M/l Cl^- あるいは 0.001M/l NO_3^- は僅かであるが腐食を増加するが、この研究における不純物はこの程度含有されているから硫酸ウラニルに対しての腐食度として示されている 0.3~0.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ より多い腐食度を示したことにある程度影響しているであろう。

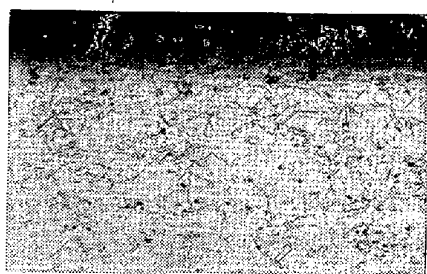
腐食後の試料の表面状況は、硫酸ウラニルの 80°C の場合に黒褐色の被膜の附着したものもあるが、その他の大部分は研磨による金属光沢が失くなった程度の変化を示したに過ぎず点食の傾向は認められない。また溶接の熱影響による粒間腐食も認められないのは Photo. 1 にその一例を示すごとくである。Photo. 1 は遊離酸を添加した硫酸ウラニルによる 80°C の腐食後の溶接試料の熱影響部の断面組織を示す。



(a) 18-8



(b) 18-8 Mo



(c) 18-8 Ti

Photo. 1. Microstructures for section of the affected zone by welding of stainless steels corroded at 80°C in uranyl sulfate solution added 4% sulfuric acid for 11 days

×100 (1/2 縮写)

Table 5 で、前処理をしない 18-8Mo の遊離酸を添加した硝酸ウラニル (0.1M/l および 2M/l) による腐食は、 γ 線の全放射線量は $10^3 \sim 10^8$ r の間で非照射の場合と比較すると幾分減少の傾向が見られる。これは水の分解によつて発生した酸素のために溶液が酸化性になるのでステンレス鋼のように酸化性媒体中では酸素との反応によつて保護被膜を形成し受動態化するものには保護的に作用するからである。しかしこれに対して腐食度が大きく陰極分極が腐食

を支配するような時には、照射による生成物のために復極が増加して腐食は大になるであろう。

Table 5. Effect of γ -ray radiation on corrosion rate ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$)

Total dose (γ)	Concentration of uranyl nitrate	
	0.1M/l	2M/l
$10^3 \sim 10^4$	0.75	0.82
10^5	0.42	0.51
10^8	0.30	0.40

2. 照射実験

水溶液均質型原子炉では燃料水溶液による腐食が強い放射線照射のもとで行われることが特有なことである。大抵の化学反応は放射線に対しては全く無関係に進行するが、放射線照射が腐食反応に直接影響するか否かは確かでない。しかし水が照射によつて分解して種々な化合物や基を生ずるので、このため腐食が影響されることは充分考えられることで、ウラニル塩水溶液を用いるものでも同様に水の分解が起る。

このような照射の影響を常温で求めた結果の一例は

Table 5 で、前処

IV. 結 言

水溶液均質型原子炉の主構造材料であるステンレス鋼選択の基礎資料を得るため、硝酸ウラニルおよび硫酸ウラニル水溶液に対して 18-8, 18-8 Mo および 18-8 Ti ステンレス鋼の常温, 50°C, および 80°C の腐食試験を行い検討を加えた。その結果は次の通りである。

- (1) 腐食傾向は 3 型式に大別され硝酸ウラニルの方が受動態化作用が大きい。
- (2) 遊離酸の添加は腐食性を強め、また濃度の異なる程しかも高温程腐食度は大きい。
- (3) 何れの腐食条件でも点食の傾向はなく、溶接の熱影響による粒間腐食も認められない。
- (4) 溶接部は一般に腐食度が大きい、耐食性におよぼす鋼種の影響はほとんどなく、大部分は原子炉材料に対する許容腐食量以下の十分な耐食性を示すが、硫酸ウラニル 80°C の場合はこれ以上の腐食度を示す。
- (5) 常温における γ 線の照射はステンレス鋼の腐食に対し保護的に作用する。
- (6) 原子炉内でウラニル塩水溶液に接触する部分は使用前にその溶液中に 1~3 日間浸漬洗浄してから使用すれば、さらに完全なものとなること腐食曲線から判る。

本研究は昭和 30 年度科学技術庁研究委託費を受けたものであり関係各位に謝意を表す。また実験に対し中島勝久君、吉永日出男君および白石健介君の御協力を得た。こゝに深く謝意を表する次第である。

(昭和 32 年 8 月寄稿)

文 献

- 1) C. P. Baker et al., U. S. Atomic Energy Commission Rep., AEC-3063 (1944)
- 2) L. Helmholtz et al., MDDC-808
- 3) R. Livingston, MDDC-493
- 4) R. F. Miller et al., Corrosion 10 (1954) 1. 7-12
- 5) E. Maurer, Korrosion u. Metallschutz 15 (1939) 225, 285
- 6) 原子力発電資料調査会, 原発資料 2113 (1955)
- 7) R. Hurst et al., I. C. P. U. A. E. p. 1903 (1955)