

## ジュネーブ会議に現われた鉄鋼材料

— 第2回原子力平和利用国際会議報告より —

長谷川 正 義\*・伊 藤 伍 郎\*\*

Ferrous Materials from the 2nd United Nations International Conference  
on the Peaceful Uses of Atomic Energy —A Review—

Masayoshi Hasegawa Dr. Eng. and Gorō Itoh Dr. Eng.

昨年(1958)9月スイスのジュネーブで開催された第2回原子力平和利用国際会議においては、世界各国より約2500件にのぼる研究論文が提出されたが、そのうち金属材料に関係する報文は約300件の多きに達し、原子核工学において冶金学が依然として重要な部分を占めていることが推察される。

これら論文の原文はすでに日本原子力産業会議その他で適宜複写または集録され、関係方面で検討されているが、原子力工業に直接関係している研究者以外には、なお当分周知させることは難しく、またこれら報文のなかには一般の冶金技術者にとつても重要な問題が多く、また興味のあるテーマも少くない。

当協会原子力研究委員会においては、すでに1958年度より文献専門委員会を常設して、原子炉工業に関係する鉄鋼材料の文献、資料を集輯、検討して来た。それらの資料は、複写、翻訳または文献集として印刷され、広く一般会員にも配布する方法をとり、多くの成果を挙げているが、とくに昨年秋よりジュネーブ報告が公表されてから、直ちにこれら報文の調査を進め、最近漸く鉄鋼材料、ステンレス鋼、耐熱耐食合金、および原子炉工学に関係する報文の検討を終了したので、これらを要約して技術資料としてまとめ、会員一般に報告することとした。

本稿の第I部は主として今回発表された報文のうちの鉄鋼関係、耐熱耐食合金材料について解説したもので、第II部では炉工学の重要な問題の一つである腐食に関係した報告について集録した。なお第I部は長谷川が担当し、第II部は伊藤が執筆した。

## 第I部 鉄 鋼 材 料

## 1. 概 要

第2回ジュネーブ会議に発表された論文のうち、鉄鋼材料、ステンレス鋼あるいは耐熱合金をテーマとしたものは約30篇で、総数からみればその件数はとくに多くはないが、第1回の会議の報告に比較すれば、かなり増加していることがわかる。このことは前回の会議以降にとくに原子炉の技術的、工業的分野が進展したことを現わすものと考えてよいであろう。

また鉄鋼材料という冶金学的標題を示したものの以外にも、炉の構造、安全、経済などに関する炉工学部門、あるいは燃料エレメントの製造技術、燃料の再処理、廃棄物処理などの化学部門の報告などにも、鉄鋼材料、耐食耐熱材料の使用実例が報告されていて、参考になる事項が少くない。しかし本稿ではこれらのすべてに涉つて紹介する余裕がないので、とくに重要な約15篇の論文のみを解説した。

2.  $UO_2$ -ステンレス鋼燃料

動力用原子炉、とくに可動動力炉の燃料エレメントの

選択は炉工学の設計上重要な問題であるが、その一つの有望な燃料エレメントの型式として、ここに掲げたステンレス鋼中にウラン酸化物を分散させた管状のエレメントが報告されたり、この型式の燃料体は伝熱性、耐酸化性耐食性がすぐれ、高中性子束の照射に対しても安定であり、また高い燃焼率が得られるものと考えられている。

その形状は薄肉管で包まれた管状の燃料体で、長さは約23インチ、厚さ0.0175~0.0185インチで、内面クラッド材の厚さは0.005インチ、外面クラッド材は0.006インチである。薄肉管で包まれた細径管の製造に対して押出し法、粉末充填法、粉末圧延法などが試みられた。

この燃料体の製法はステンレス鋼の粉末中に、高濃縮ウランの酸化物  $UO_2$  粉末を適當の方法で分散させ、少量の可燃性毒物 (burnable poison) としてボロン化合物を添加した組成をもっている。

$UO_2$  粉末は6弗化ウラン  $UF_6$  より出発して、 $U_3O_8$  を還元して製造し、その大きさは44~88ミクロン

\* 早稲田大学教授、工博、本会原子力研究委員会幹事

\*\* 金属材料技術研究所、工博、本会原子力研究委員会幹事

( $<44\mu$  6%), 流動率  $15.54\sim 16.2$ , 見掛密度  $4.16\sim 4.31\text{ g/cm}^3$  である。ステンレス鋼粉末の原料には Si 含有量の高い 304 タイプを用いた。これは  $\delta$  フェライトを含有しているが、製造上とくに問題はない。粉末は流動率  $29.96\sim 28.18\text{ sec/50g}$ , 見掛密度  $2.61\sim 2.55\text{ g/cm}^3$  で、アトマイズ法により製造した。粒界腐食法による粉末は、原料スクラップの組成が工業的に一定していないので、採用しなかつたという。

管の外面および内面クラッド材としては、Nb で安定化したオーステナイト・ステンレス鋼を使用した。炉心に挿入される点を考慮して、Co および Ta をとくに低減したタイプを選択している。この材料は真空熔解によつて熔製し、要求される精度の薄肉管に加工したが、再結晶による寸法変化にもあらかじめ留意している。

燃料に加える可燃性毒物としてのボロン化合物には、炭化ボロン  $\text{B}_4\text{C}$  を選択した。これは燃料の燃焼に伴う反応度の時間的変化を減少させることを目的とすることは周知の通りである。技術的な面での問題点は微量の B 含有量をきわめて正確に決定することである。

燃料体は 25%  $\text{UO}_2$ , 75% ステンレス鋼に 0.1% B を添加した混合粉末よりなり、その程度、見掛密度、流動率を厳重に管理し、これを圧縮、焼結して管状に製造する。燃料体の管は、クラッド材と別々に洗滌した後潤滑剤を塗布し、20% 冷間加工度でダイスにより引抜成型され、ついで再結晶を与えるため焼鈍する。

この報告では、これら各製造工程中の検査、製品の非破壊検査、組織検査および成分分析の結果などについてのべてある。

この論文のほか、燃料エレメントの製法に関する報告<sup>2)</sup>などに鉄鋼材料、耐食合金の応用例が記されているものもある。例えば Enrico Fermi 動力炉<sup>2)</sup>の炉心エレメントでは、ビレット組立に 17% Ni-Cu 合金、軟鋼、18-4-1 高速度鋼、304 ステンレス鋼などが使用されているし、また反射体材料に “Globe iron” — C 0.03% — を  $620^\circ\text{C}$  水蒸気中で表面酸化被膜を生成させた材料、あるいは 304, 347 などのステンレス鋼の応用が報告されている。

### 3. ボロンを含む制御材料

熱中性子炉の制御材または遮蔽材としてボロン鋼または含 B・ステンレス鋼が広く利用されていることは周知の通りであるが、今回の会議で新たに報告されたものは 2 篇である<sup>3)</sup>。

英国の E. J. Bradbury 等<sup>3)</sup>は要求された形状に高精度で複合中性子吸収材料を製造するための新しい粉

末加工技術について報告している。この報告では制御材または遮蔽材として用いられる板またはストリップの製造に関する直接圧延法および管の製造についての引抜製管法をのべているが、とくに高温動力炉用としての制御棒には 20% B を含む Cu-B 粉末成型体をステンレス鋼でクラッドしたものが、Fe または Ni 基合金より、熱伝導度、高温安定性の点ですぐれているとのべている。

### 4. ボロン鋼の研究

多量の B を含む鋼およびステンレス鋼については、すでにかなりの報告が公にされているが、今回の資料でもフランスの J. Hochmann および A. Desestret<sup>4)</sup> が基礎的な実験結果を報告している。試料としては、

(A) C 0.20% Si 0.4%

(B) C 0.05% Si 0.4%

に B 1~2% を添加した B 鋼、および

(C) C  $<0.04$ , Si 1.0, Ni 15, Cr 17%

に B  $<4\%$  を添加した含 B 17/15 オーステナイト鋼を試作し、小型高周波炉による熔解および加工上の特性をしらべ、さらに各種の機械的性質を測定している。原料は Al 還元によるフェロ・ボロンを用い、添加前  $600\sim 800^\circ\text{C}$  に充分予熱する。(A) 試料の高炭素鋼は加工性がいいちじるしく不良で放棄した。鍛造可能温度は (B) 試料で  $1080\sim 900^\circ\text{C}$ , (C) 試料で  $1100\sim 900^\circ\text{C}$  である。鑄造にはとくに困難はない。機械加工は 2% B までは容易である。熔接には軟鋼または 20/10/3 鋼用熔接棒が使用されるが、板厚の大きくなるほど困難となる。また B を含む腐食生成物が炉内腐食の原因となることがあるので、無 B ステンレス鋼のクラッドが必要となる場合があるという。

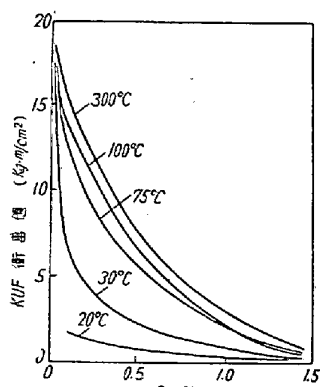
常温の引張試験成績を低 B の範囲で B 含有量について表わすと第 1 表のようになる。これら試片は (B) 試料群の B 鋼については  $950^\circ\text{C}$ , 30mn 空冷, (C) 試料群の B ステンレス鋼については  $1050^\circ\text{C}$ , 30mn 水冷である。

第 1 表 含 B 鋼および B ステンレス鋼の常温引張性質

鋼 種	B (%)	耐 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	絞 り (%)
含 B 鋼	0	34.5	37.8	79
	0.15	34.2	37.6	70
	0.31	39.6	34.5	62
	0.65	42.8	25.7	44
	1.50	65.6	5.0	6
含 B ステ ンレス鋼	0.68	64.8	34.0	50
	0.99	69.8	27.0	44
	1.47	71.8	23.0	32
	1.90	70.5	12.1	12

る。

またこれら試料について常温より 300°C にいたる KUF 衝撃値を測定した結果を第 1 図に示した。ステンレス鋼では 1.5% B 以下の合金は常温で 2 kg·m/cm<sup>2</sup>, 1% B 合金で 4 kg·m/cm<sup>2</sup> である。B の増加とともに衝撃値は減少するが、これは硼化物の析出量に関係する。しかし温度には影響されない。



第 1 図 含 B 炭素鋼の衝撃抵抗の温度による変化

さらにこの研究では、含 B 鋼の脆性を他元素の添加によつて改良し得るか否かを試験し、B 溶解度を増加する元素として Al, Ti, Mo, W, Nb が考えられるが、これらの 1% 添加では 100~300°C の脆性をやや改良する程度であつたが、Ti, Al の添加により伸び、絞りが増加した。

B 3.5~4.5% の高含有ステンレス鋼では鍛造がきわめて難しいが、 $\gamma$  相および  $\alpha$  相の領域を広げる目的でそれぞれ Ni 5% および Si 3% を添加した鋼種について研究した。その結果 5% Ni-3% B 鋼は鍛造不能であつたが、0.05% C-2.8/3% Si-3.5/4% B 鋼は完全に鍛造ができた。しかしこの 3% Si~4% B 鋼の機械的性質は常温で伸びおよび衝撃値がほとんど 0 に近くきわめて脆い。因みに英国ではすでに Al の添加によつて高 B 鋼の熱間加工性を改良することができることを報告している\*。

##### 5. 稀土類金属を含む制御材料

稀土類元素のガドリニウム (Gd) およびユーロピウム (Eu) は、熱中性子吸収断面積がそれぞれ 3,900 お

よび 4,400 バーンでいちじるしく大きい値をもつので、これらを Zr, Ti あるいはステンレス鋼と合金すれば制御材料として好適の材料となることが期待される。

この目的のために U.S. Bur. of Mines の Wright ら<sup>6)</sup> は、これらの合金を試作し、制御材としての可能性を検討した。彼らの研究は (1) まず酸化物または弗化物よりこれら稀土類金属を還元し、(2) それとステンレス鋼または Ti との合金を製造し、(3) それらについて加工性や諸性質を測定したものである。

原料の稀土類金属の還元法は、Gd については弗化物の Ca 還元を、Eu については酸化物の La 還元を用い、その後真空熔解により精製している。これらの金属の純度は、Gd については酸素含有量は 200~400ppm, Eu は純度 98~99%, Ca 0.1~1%, C 470~500 ppm である。これを市販の Ti または市販 304 ステンレス鋼とともに水冷銅るつばアーク炉中で、80% He-20% Ar ガス (10 inch Hg 圧) のもとで熔解した。

Ti 合金については省略するが、Gd-ステンレス鋼合金は 3~25wt-% までは均質に合金することができた。しかし Eu-ステンレス鋼の熔解では、Eu が揮散するため不活性ガス圧を高めても Eu の損失はかなり大であつたという。

Gd 含有量に応じて、顕微鏡組織は淡灰色のオーステナイト・マトリックス中に含まれる Gd 化合物の第 2 相が増加する。Gd 10% 以下の合金は 850°C で 10% の圧下率を与えることができるが、Gd 10% 以上の合金では 1000~1250°C の圧延温度を必要とする。これによつて 1/16" 厚まで熱間圧延ができる。Ed を含むステンレス鋼も熱間圧延は容易であり、かつ 1/16" まで冷間圧延も可能である。

第 2 表に Gd-ステンレス鋼の硬度その他の性質を示した。

第 2 表 Gd-ステンレス鋼の加工性および硬度

Gd, w/o (a)	圧延率, %	ロックウェル硬度 (鑄造のまま)	備	考
1.8	85	B98	ボタンより直ちに板に圧延(b)	
3.2	85	B87	〃	
10.0	85	C27	〃	
13.0	—	C36	圧延中破断	
19.0	—	C38	〃	
22.5	45	C37	圧延容易、たゞレシース破損のため酸化	
35.0	57.5	C48	圧延、たゞしきわめて脆い	
40	—	C56	圧延中破断	
43.0	(c)	(d)	シースに熔着	

(a) X線分析値, (b) 圧延温度は 1050°C, (c) 切断時破損, (d) 硬脆

\* T. H. Middleham et al., J.I.S.I., Sep.(1957), pp. j à I4

さらにこの合金について 680°F 高温水および 750°F 1500 psi 水蒸気中における耐食試験を行った。結果は第 3 表に示すごとく、Gd 含有量の増加とともに耐食性は遞減するが、Gd 25% 以下の合金では高温加圧水に十分耐えることが認められる。

第 3 表 Gd-ステンレス鋼の水中および水蒸気中の耐食試験

Gd w/o	680°F 水中 試験日数	重量増加 mg/dm <sup>2</sup>	750°F 水蒸 気中試験日 数	重量増加 mg/dm <sup>2</sup>
0.4	224	2	105	1
1.1	224	1	105	4
3.0	224	0	—	—
1.8	308	4	—	—
11.0	196	30	112	12
22.0	28	22	21	10
29.5	14	-262	7	82
34.0	28	17	21	6
42.5	28	0	28	0
43.0	14	226	226	102

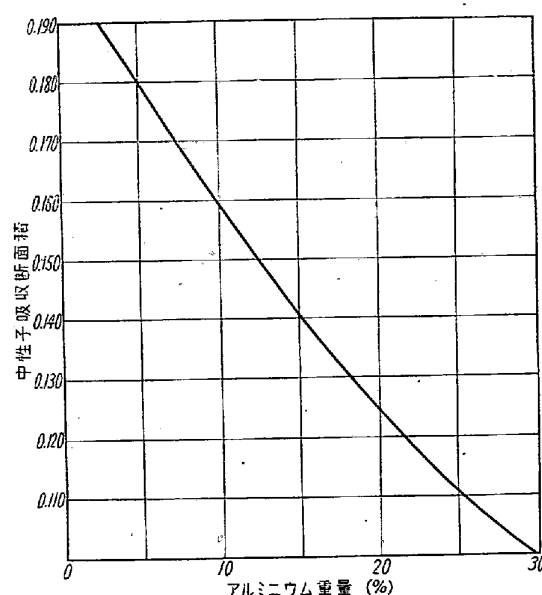
## 6. ガス冷却炉材料としての Fe-Al 系合金

600°C 以上の高温用動力炉の冷却方式としては、ガス冷却剤の使用が最も有望なものと考えられているが、その燃料被覆材、構造材料に対しては現在ほとんど研究されていない弱点があつた。これに対して米国の Martin Co. の W.A. Maxwell<sup>7)</sup> が Fe-Al 系合金使用の可能性を提唱した。

動力炉の経済性に関して重要な因子は、(1) 合金材料の価格、(2) 成形加工および再処理の費用、(3) クラッド材の中性子吸収断面積と燃料濃縮度との関係、および (4) 燃料の burn-up の程度などがあげられる。これらの問題に対して、従来 Al, Zr あるいはステンレス鋼が用途に応じて利用されてきたが、低-または中濃縮燃料の構成材料として、ガス冷却を考慮する場合にはさらに新しい合金の利用が考えられる理である。

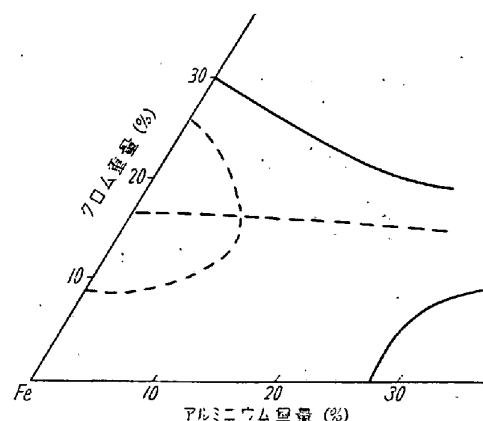
この研究は上述の意味で、コストの安い Fe と吸収断面積の低い Al とを用いた Fe-Al 系合金をとり上げて 600~1100°C の高温ガス冷却炉材料としての応用の可能性を検討したものである。Fe-Al 系合金についてはまず熱中性子吸収断面積がステンレス鋼よりも低いことが知られているし (第 2 図参照)、またすでに多くの冶金学上の基礎的データがあり、耐酸化性も大きい、脆性の増加が欠点とされていた。しかしこれは真空熔解技術の応用によつて改善される可能性がある。

Fe-Al 系合金の靱性は Al 含有量とともに急激に減少するが、とくに Al 13~21% 合金にはきわめて脆い Fe<sub>3</sub>Al 型の規則格子生成の範囲があるが、高温では脆



第 2 図 Fe-Al 2 元素の中性子吸収断面積

化が軽減される。この研究では結局、高温の耐酸化性、クリープ抵抗を増大する目的で Fe-Al 系に対して Cr を添加した Fe-Al-Cr 3 元系 (第 3 図参照) を基としこれに Zr, Cb, Mo, Tiなどを添加した種々の組成の合金を試作して、その耐酸化性、クリープ強度、機械的性質、原子核的性質などが検討された。



第 3 図 Fe-Al-Cr 3 元系組織図

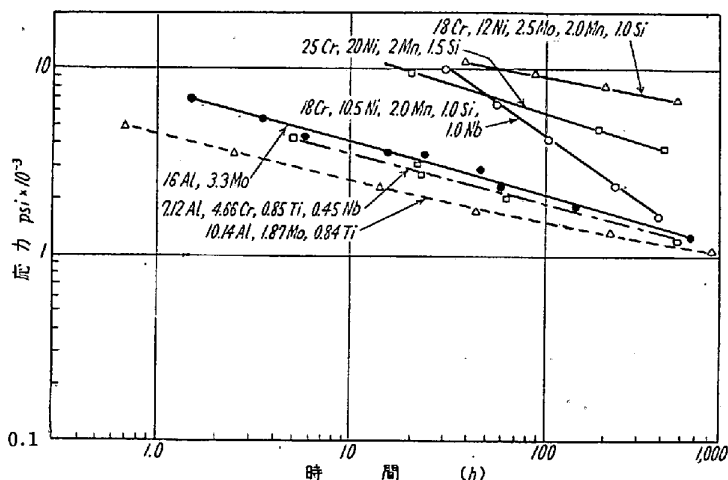
その結果、最終的な化学組成として、下記の標準組成が決定された。すなわち、

Al	75%
Cr	5%
Cb	1%
Ti	0.5%
Fe	86%

この合金の室温および常温の機械的性質は第 4 表に 446 タイプ・ステンレス鋼と比較して示してある。また

第4表 Fe-Al-Cr 合金の機械的性質

試料	温度 (°C)	降伏点 (psi)	抗張力 (psi)	伸び (%)
試作合金 Fe-Al-Cr	常温	60,000	87,500	24
	800	4,980	10,870	—
446 ステンレス鋼 (25% Cr)	常温	51,500	83,000	25
	800	3,500	8,000	—



第4図 Fe-Al-Cr 系合金の応力-ラプチャー図

第4図にこの合金の応力-ラプチャー図を示してあるがこれによればラプチャー強さは18-12または25-20オーステナイト鋼より低いことが認められる。しかしフェライト鋼より強く、900°C、500~1000 psiで10,000~100,000 hのクリープ速度が1~2%という目標は本系合金によつて達成されたという。

高温のCO<sub>2</sub>あるいはN<sub>2</sub>中における酸化および腐食のデータについては第Ⅱ部腐食の項に引用されている。なおこの合金の熱中性子吸収のマクロ断面積は0.169 barnで、これは347 ステンレス鋼の0.250、446 ステンレス鋼の0.226と比較して中性子経済上有利であり、また燃料再処理に際して、この合金は容易に酸に溶解することも利点の一つとして挙げられる。すなわち沸騰20% HNO<sub>3</sub>中で処理すると、8hで52.5% (重量)が溶解し、沸騰25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中では2hで完全に分解させることができる。

## 7. 弗化物燃料容器

液体燃料の一つの型式として、数年前から熔融弗化物燃料がOak Ridge National Lab.で提案されていた。この燃料はUF<sub>4</sub>またはThF<sub>4</sub>をアルカリ金属、BeまたはZrなどの弗化物と混合した組成をもっている。弗化物混合物は850~950°Fの熔融点を持ち、核的性質も良好で、将来の1300°F以下の高温用動力炉の燃料型式として有望なものと認められ、すでに1954年にAir-craft Reactor Experimentの実験用炉に採用されてい

る<sup>9)</sup>。

しかし弗化物熔融塩を使う上の問題点は、その容器材料の腐食で、完全に耐える材料でしかも十分な高温強度、原子核的性質をもつものを探すことはかなり困難で、したがって従来この目的に適する金属材料の探究が続けられていた<sup>9)</sup>。ORNLの冶金部門では多種の材料につい

て、550~900°Cにおいて静的カプセル試験、シーソー試験、熱対流試験、強制循環試験などの耐食性試験をおこなった。予備的な静的試験ではCu, MoおよびNbなども研究されたが、構造材料としての要求から、結局Ni基合金とステンレス鋼が選択の基準材料となり、これらの合金系が詳しく検討されることとなった。一方弗化物組成についても種々研究され、KF-NaF-LiF-UF<sub>4</sub>系に対しては一般にFe-Cr系に比してNi系合金がより適合することが判つたが、Cr量を増加すると耐食性の低下がある。その後熔融塩の純化技術が向上し、酸化物を減少させることができたので、腐食率はかなり減少したが、他方その組成にも検討を加えて、KF, LiFをZrF<sub>4</sub>で置換することに成功したので、塩の組成は最終的にNaF-ZrF<sub>4</sub>-UF<sub>4</sub> (50-46-4 mol%)が使用されることとなった。

この塩に対してはInconel (Cr 15, Fe 7, Ni 残)が最も良好であり、他の機械的性質も十分満足されたので、初期の研究用材料としてはこの合金が選択されたが、Crの選択的溶出が認められるにいたつたので、さらに新しい材料の研究がおこなわれたという。この系の合金の腐食機構や耐食試験については第Ⅱ部に詳しいので、ここでは省略するが、Inconel合金系のCr含有量を低下した合金、さらにMoを添加したHastelloy合金系へと進展し、結局“Incor-8”なる合金が求められ、それらの耐食性ととも機械的性質、高温強度が測定されているので、以下2, 3のデータを引用する。

第5表はNi-Mo系合金の高温酸化に関するデータで、ここに示すようにHastelloy BからMo含有量を増加したMo-Ni系合金、およびCr-Mo-Ni系合金が探究され、適量のCr添加が酸化膜のスポーリング (剝離)を防止するのに有効であることを認めた。なおこのほかAl, Be, Cb, C, Fe, Ti, VおよびWなどの影響も検討された。

耐食性、耐酸化性に対するこれら合金元素の影響が試験される一方、機械的性質も研究された。Ni-Mo系合金のクリープラプチャーはいずれも大差がなく、815°CではいずれもInconelより強い。Al, Be, Tiの添加

第5表 Ni-Mo 合金の酸化特性

合金組成 <sup>(1)</sup>	168 h の重量増加 (mg/cm <sup>2</sup> )	酸化皮膜の性質	条 件
ハステロイ B	1.8	冷却時 スポーリング	1 熱サイクル <sup>(2)</sup>
ハステロイ B	41.6	〃	6 熱サイクル <sup>(2)</sup>
ハステロイ B	77.5	〃	17 熱サイクル <sup>(2)</sup>
ハステロイ B	119.0	〃	29 熱サイクル <sup>(2)</sup>
ハステロイ B	0.32	スポーリング起きず	温度 650°C
ハステロイ B	1.0	冷却時 スポーリング	温度 760°C
ハステロイ B	2.7	〃	温度 870°C
ハステロイ B	9.6	〃	温度 980°C
15Mo-85Ni	3.3	スポーリング起きず	Mo 含有
20Mo-80Ni	11.0	冷却時 スポーリング	〃
24Mo-76Ni	3.3	〃	〃
32Mo-68Ni	2.6	〃	〃
3Cr-20Mo-77Ni	5.2	〃	Cr 含有
5Cr-20Mo-75Ni	1.5	〃	〃
7Cr-20Mo-73Ni	0.2	スポーリング起きず	〃
10Cr-20Mo-70Ni	0.1		〃

(1) とくに示したものの以外のすべての試料は 850°C, 組成重量%.

(2) 熱サイクルは 850°C で 17 h 加熱後室温まで冷却.

第6表 15Mo-6Cr-4Fe-0.06C を含む Ni 合金の機械的性質

試験温度	条 件	降伏点, psi (0.2% 伸び)	抗張力 psi	伸 び %
室温	焼 鈍	45,800	114,400	51
700°C	700°C 時効	46,600	113,800	47
700°C	焼 鈍	31,300	63,600	14
700°C	700°C 時効	32,300	73,000	21

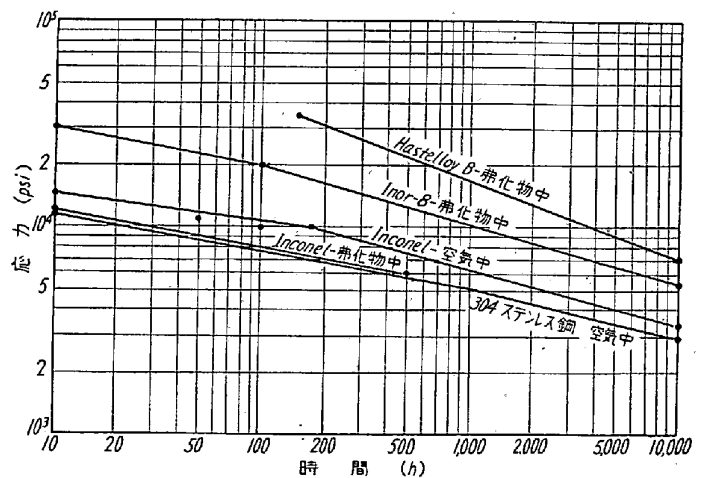
は析出硬化性を与えるのでクリープ強度の増加に役立つが、とくに 0.25% Be の添加は有効である。Al も同様の効果があるが、やや多量の添加が必要であり、Ti+Al が 3~1/2% 程度では期待されるほどの強化はえられなかった。900°C 以上の温度では Cr, Fe, Cb および W はいずれもクリープの増加に有効であり、とくに C の共存で炭化物を生成させることが望ましい。

引張り性質についての数例を第6表に掲げた。一般に本系合金の引張り強さの改良に対しては C, Ti, Al および Be などがもつとも有効であるが、靱性は低下する。700°C 時効の場合、いちじるしい脆化の生じる範囲は Mo 20% 以上, Al 2%+Ti 1~1/2% 以上, Be 0.5% 以上である。

以上の試験の結果から、弗化物燃料容器として最終的に求められた合金を “Inor-8” と名付け、核的性質などを考慮して下記の組成を与えた。

Mo 15-18, Cr 6-8, Fe 5max,  
C 0.04-0.08max, Si 0.35max, Mn 0.8max,  
Ti+Al 0.5max, B 0.01max, S 0.01max,  
P 0.01max, W 0.5, Cu, 0.35, Co 0.2max.

Inor-8 の 700°C における 1% クリープ時間を他の合金と比較すると第5図に示すように、Inconel や 304 ステンレス鋼よりクリープ強度はすぐれ、Hastelloy B



第5図 700°C における耐食合金の応力ラプチャー図

よりやや劣ることが認められる。とくに熔融弗化物中で Inconel がかなり低い値を示すことが判る。

Inor-8 はさらに原子炉内でのループ腐食試験や、熱交換器、ポンプなどの実用試験、あるいは熔解、加工、熔接などの製造技術の試験を経て、現在熔融弗化物動力炉の工学に重要な貢献をしている。

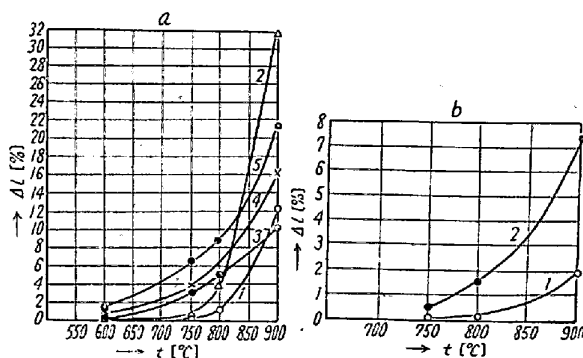
## 8. 鉄鋼材料の熱サイクル

異方性のウランやプルトニウムに加熱-冷却の熱サイクルを繰返し与えると、いちじるしい変形が生じ、顕微鏡組織的にも種々の効果を起こすことが知られていて、

すでに多くの研究結果が発表されている。しかしこの現象は従来等方的な結晶をもつ金属ではほとんど関心をもたれなかつた。もつとも耐熱鋼の熱疲労現象や炭素鋼、低合金鋼の  $A_{c1}$  点以下の熱サイクルに伴う寸法変化などが論議されてはいた。

ジュネーブ会議でソ連の A. A. Bochvar<sup>10)</sup> はこの問題について詳細な研究を発表した。著者らは多くの等方性の非鉄金属および合金とともに、アームコ鉄、低合金鋼および多数の耐熱鋼を試料として、これに変態点上下の加熱と常温への冷却を反復して、試片形状の影響、合金成分の作用、最高加熱温度および冷却速度の効果などを研究した。

試験装置については発表されていないが、耐熱合金に関するデータを引用すれば第7表および第8表のごとくである。すなわち第7表に示す組成の耐熱鋼および耐熱合金を、巾 30~50mm、長さ 50~150mm、厚さ 2mm の試験片として用い、第8表の熱サイクルを与えて、表のごとき結果を得た。一般に熱サイクル効果は試片の形状によつて大きく差異が現われ、また合金のわずかな成分の差によつてもいちじるしく変化する。またこの表でわかるように最高加熱温度をある温度以上に上昇しない



a. 200サイクル

b. 340サイクル

1. 合金 A  
2. " B  
3. " C

4. 合金 D  
5. " E

1. 合金 F  
2. " G

第6図 熱サイクルの上部温度の函数としての種々の耐クリープ合金板の長さの変化[Δl]

と寸法変化が大きく現われない。その結果は第6図 a, b に示すごとくである。また第7図は 18-8 系オーステナイト鋼に対する  $15^{\circ}\rightleftharpoons 800^{\circ}\text{C}$  のサイクル回数の影響を示したものであり、第8図は冷却速度の効果を Ni-Cr 系合金について表わしたものである。これらの結果から、熱サイクルに伴う永久伸びはサイクル回数の増加とともに増大し、かつ冷却速度が速いほどいちじるしいこと

第7表 耐熱合金試料の化学組成

合金 番号	元 素 含 有 量 (%) <sup>*</sup>								
	C	Cr	Ni	Fe	Cu	W	Nb	Ti	Al
A	0.1	19~22	残	10.0	—	2.8~3.5	1.6~2.1	—	2.3~3.0
B <sup>**</sup>	0.1	10.0~12.5	18.0~21.0	残	—	—	—	2.6~3.2	0.8
C	0.1	23.5~26.5	残	4.0	—	13.0~16.0	—	0.3~0.7	—
D	0.12	19.0~22.0	75	1.0	0.2	—	—	0.15~0.35	0.15
E	0.06~0.12	20.0~23.0	35.0~40.0	残	—	2.5~3.5	1.2~1.7	0.7~1.2	0.5
F <sup>***</sup>	0.12	13.0~16.0	残	5.0	—	5.0~7.0	—	1.7~2.2	2.4~2.9
G	0.06	19.0~22.0	残	1.0	0.07	—	—	2.3~2.7	0.55~0.95
X18H9T	—	18.0	9.0	残	—	—	—	0.4	—

註 \* すべての合金は Si と Mn を 0.4~1.0% 含むが S と P の含有量は 0.03% を超えない。

\*\* 0.02% B を含む合金。

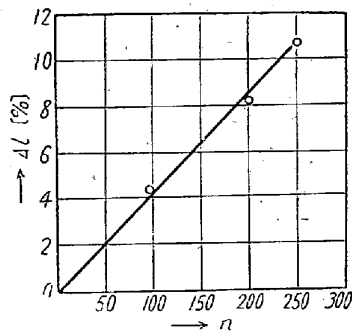
\*\*\* 1.0% U と 4.5% Mo を含む合金。

第8表 耐熱合金の熱サイクルに伴う長さの変化

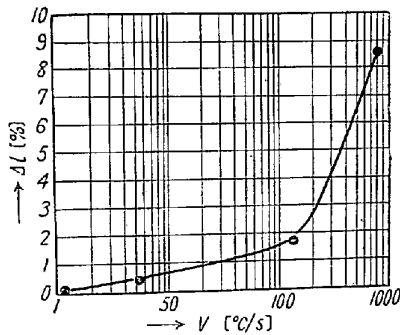
合 金  番 号	熱サイクル温度範囲 (°C)								註
	20°↔600°		20°↔750°		20°↔800°		20°↔900°		
	200	500	200	500	200	500	200	500	サイクル
A	0.05	0.09	0.09	0.35	0.82	1.59	12.28	—	長さの 変化 (Δl%)
B	0.06	0.09	0.14	1.39	2.96	7.23	32.20	—	
C	0.12	0.78	3.24	3.21	4.37	8.18	10.36	—	
D	0.29	1.01	3.44	4.01	3.03	9.96	16.26	—	
E	0.67	1.21	6.29	9.33	7.33	11.09	20.79	—	
F	—	—	0.07	0.08	0.06	0.08	—	2.61	
G	—	—	0.27	0.60	0.74	1.77	5.55	10.12	

が知られる。なおこのほか加熱温度の保持時間も影響することが示されている。

このほか顕微鏡組織の変化などにも言及しているが、結局これら伸びの現象は軟化過程（恢復，ポリゴンゼーション，再結晶など）と関連があり，かつ内部応力によつて生ずる金属組織の flow にも関係するものであることをのべている。この問題は今後金属学に新しい課題を提供するものとして興味がある。



第7図 15~800°C 間のサイクル数[n]の函数としてのX18 H9T ステンレス鋼板の長さの変化[Δl]



第8図 冷却速度[V]の函数としての20~800°C間500サイクル後のD合金板の長さの変化[Δl]

### 9. 構造材料の照射効果

原子炉の燃料はもちろん，構造材料にとつても放射線照射に基く性質の変化は，原子炉工学上最も重要な問題の一つであることは論をまたない。とくに出力密度の高い長期間運転される動力炉に対してこの問題は常に設計者にとつて未知のファクターとなつてゐる。したがつて動力試験炉および材料試験炉は今後ますますその必要性が高まるものと考えられている。

この意味で，今回の会議にも米，ソ，英およびカナダなどの先進国は競つてこれに関するデータを発表しているのも当然のことと考えられる。これら4カ国の報告はいずれも動力炉の構造材料として鉄鋼およびステンレス鋼を最重要視し，しかも今までに積算された長期間照射のデータに重点をおいていることは，実用期に入つた動力炉工業の進歩を裏書きするものといえよう。

#### 1) 英国のデータ

英国ではハーウェルで行つた最近までの業績を M. J.

Makin その他<sup>11)</sup>が要約して報告している。内容は理論的な照射効果の機構と，技術上の実際データの集録との2部に分れ，そのうち後者に対しては圧力容器用鋼，とくに厚板の熔接の問題に関連して研究されている。

鋼におよぼす照射効果を考察するに当つて，結晶粒度と降伏応力と破断応力との関係を求めた。すなわち

$$\sigma_F = \sigma_i + K_f \cdot d^{-1/2} \quad 2d = \text{結晶粒の直径}$$

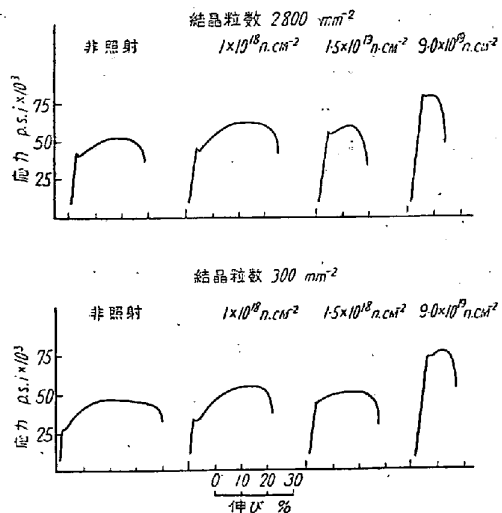
において応力  $\sigma_F$  により  $\sigma_i$  の一部は転位の摩擦応力を打消すために消費される。 $\sigma_i$  は Peierles-Nabarro force (P.N.) として知られる温度に關係する成分  $\sigma_i$ ，分散析出相による  $\sigma_2$  と temperature dislocation forest に分けられる。また脆性破壊に対する臨界条件は

$$\sigma_y = \sigma_i + K_y \cdot cl^{-1/2}$$

で表わされ，応力集中が隣りの結晶粒内で過度の滑りを生ずるか，または pile-up の頂点に亀裂を生ずるかは，dislocation locking  $K_y$  の大きさと，その温度關係によつてきまるから，降伏応力と照射函数としての結晶粒度との關係から，照射硬化の機構を推察することができるとを論じている。

一例として第9図に En2 鋼 (C 0.15, Mn 0.6, Si 0.12, N 0.012%) を照射した場合の応力-歪曲線を結晶粒度の大小について比較した結果を示した。降伏応力と破断応力の増加は，中性子束の立方根にほぼ比例し，粒度には無關係である。第10図に同じく En2 炭素鋼の遷移粒度におよぼす応力と温度の關係が示してある。

[ 圧力容器鋼の照射にもとづく遷移温度の上昇について

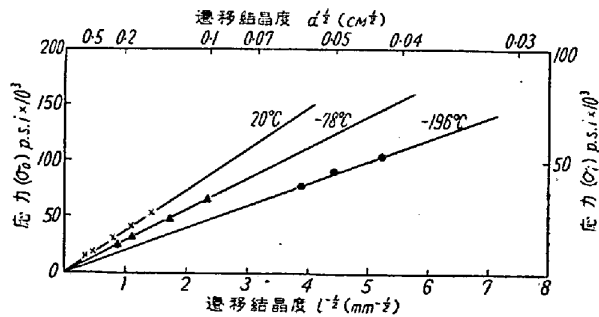


第9図 室温における照射 En2 鋼の応力-歪曲線

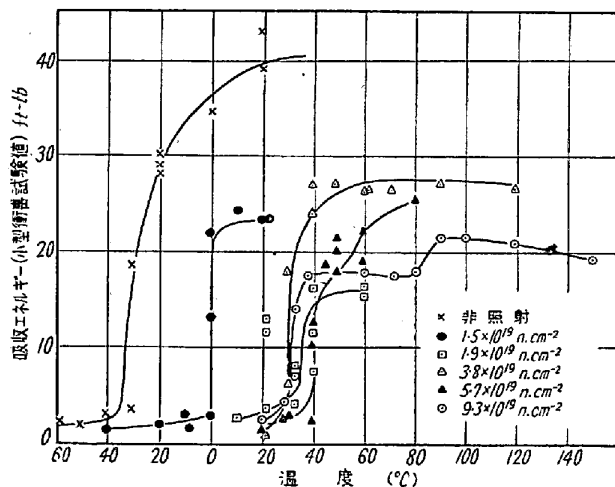
第9表 高張力鋼の化学組成 (%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	Al	N
En2	0.15	0.12	0.59	0.026	0.051	0.15	0.10	0.15	0.06	0.02	0.011
Ducol W 30	0.16	0.18	1.24	0.015	0.038	0.09	0.49	0.28	0.07	—	—
Lowtem	0.14	0.11	1.07	0.035	0.042	0.07	0.10	Cu 0.04	—	0.03	—





第 10 図 En2 鋼の遷移粒度におよぼす応力 ( $\sigma_0, \sigma_i$ ) と温度の影響



第 11 図 En2 鋼の照射による衝撃遷移温度の変化も実際上のデータが発表されているが、試料としては第 9 表の 3 種が採用されている。これらのうち En2 に関する衝撃抵抗の変化を第 11 図に引用したが、著者らはこれらの結果を Cottrell によつて提唱された遷移温度の上昇と照射線量  $\phi$  との関係、すなわち

$$T = 17.5 \phi^{1/3}$$

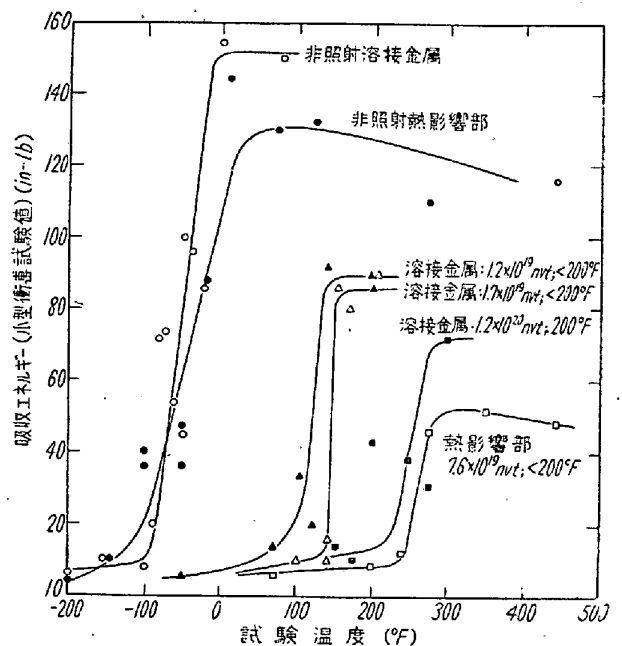
と比較検討している。

## 2) 米国のデータ

構造材料の照射効果に関する米国よりの報告は 2 篇あり、その 1 つは Oak Ridge 研究所の均質炉によつて得たデータを J. C. Wilson<sup>12)</sup>が総合している。この研究は主として圧力容器用鋼材に関し  $10^{20}$  nvt 以下の照射が機械的性質におよぼす影響を集録したものである。圧力容器材料としては、試料に ASTM 規格の下記鋼板および低合金高張力鋼が使用された。

- A-106 C 0.24% 細粒鋼
- A-106 C 0.24% 粗粒鋼
- A-212 C 0.20%
- A-301 C 0.1, Cr 1, Mo 0.5%
- Carilloy T-1
- Ni 鋼 C 0.1, Ni 8.5%

照射がこれら鋼の機械的性質におよぼす影響は第 10 表に示したごとくである。この結果から、一般に (1) 降伏応力は照射量が  $10^{19}$  のオーダーでは 2~3 倍に増加する、(2) 照射温度の高いほど増加は少ない、(3) 抗張力の増加率は降伏応力より少ない、(4) 伸びとくに一様伸びのいちじるしい減少が起る、(5) しかし絞りの減少率は伸びに比して少ないことなどが示されている。また A-106 の粗粒鋼と細粒鋼の比較では、同量の中性子照射によつて、細粒鋼の方が強度の増加率が大きく、とくにこの傾向は高温照射の場合にいちじるしい。



第 12 図 A-212 Grade B [厚さ 4"] の溶接金属および熱影響部に及ぼす照射の影響

第 12 図は小型試片による V ノッチ・アイゾット衝撃試験における照射効果を表わしている。一般的な傾向として、照射束の増加とともに遷移温度は高温側に移行しかつ脆性破壊を生ずるエネルギーが減少する。また A-106 鋼のデータより細粒鋼の方が粗粒鋼より遷移温度の上昇が少ないことが知られるが、高純度の鉄では必ずしも同様の効果が得られない。

高張力鋼の Carilloy T-1 や、低炭素  $\delta^{1/2}$  Ni 鋼では衝撃吸収エネルギーの減少がとくにいちじるしいことはすでに発表されているが、この報告でも両鋼種とも  $3 \times 10^{19}$  /cm<sup>2</sup> の高速中性子照射に対し、エネルギー吸収は非照射の場合の  $-320^\circ\text{F}$  以下のレベルまで低下している。

結局その他数種の試験結果を総合して、本論文では厚肉の原子炉用圧力容器材料に対し下記の結論を示している。(1) 炭素鋼の方が低合金鋼よりも照射による性質の

第10表 中性子照射を受けた鋼の引張特性

試料番号	鋼種	照射量 (高速中性子数 n/cm <sup>2</sup> )	照射温度 (°F)	降伏点	抗張力	一様伸び (%)
				(1000 psi)		
1	A106 細粒 (0.24% C)	0	—	40	76	18
2		2×10 <sup>19</sup>	580	81	102	8
3		2×10 <sup>19</sup>	680	55	87	11
4		2×10 <sup>19</sup>	760	48	82	12
5		8×10 <sup>19</sup>	580	79	106	6
6		8×10 <sup>19</sup>	780	47	79	11
7		1×10 <sup>20</sup>	175	97	102	4
8	A106 粗粒 (0.24% C)	0	—	46	80	14
9		2×10 <sup>19</sup>	580	93	115	8
10		2×10 <sup>19</sup>	630	67	98	9
11		2×10 <sup>19</sup>	760	43	84	14
12		7×10 <sup>19</sup>	580	87	103*	3
13		7×10 <sup>19</sup>	780	64	94	11
14		1×10 <sup>20</sup>	175	116	121	2
15	A212 (0.2% C)	0	—	40	75	25
16		2×10 <sup>19</sup>	175	92	98	6
17		2×10 <sup>19</sup>	560	76	102	9
18		2×10 <sup>19</sup>	680	61	90	12
19		2×10 <sup>19</sup>	760	56	84	14
20		6×10 <sup>19</sup>	700	82	105*	6
21		6×10 <sup>19</sup>	780	59	81	13
22		1×10 <sup>20</sup>	175	109	116	4
23	A301 (0.1% C, 1% Cr, 1/2% Mo)	0	—	41	66	23
24		5×10 <sup>18</sup>	150	55	69	23
25		5×10 <sup>18</sup>	575	47	71	26
26		0	—	44**	68	21
27		5×10 <sup>18</sup>	150	57**	71	23
28		5×10 <sup>18</sup>	575	52**	73	23
29		1.5×10 <sup>19</sup>	740	53	78	18
30		4.5×10 <sup>19</sup>	740	63	86	12
31		4.5×10 <sup>19</sup>	700	91	103	—
32	E7016 熔接金属	0	—	59	73	16
33		5×10 <sup>18</sup>	175	69	78	11
34		5×10 <sup>18</sup>	600	61	77	17
35		2×10 <sup>19</sup>	175	108	108	0
36		6×10 <sup>19</sup>	700	83	94	12
37		6×10 <sup>19</sup>	740	77*	85	12
38		6×10 <sup>19</sup>	780	69	77	15
39		1×10 <sup>20</sup>	175	115	115	0
40	8 1/2% Ni, 0.1% C	0	—	92	119	22
41		1.7×10 <sup>19</sup>	175	138	148	11
42		1×10 <sup>20</sup>	175	183	184	2
43	Carilloy T-1	0	0	120	129	8
44		1.7×10 <sup>19</sup>	175	170	171	0.5
45		1×10 <sup>20</sup>	175	186	187	0.5

\* くびれが生じないで破損: 加工硬化の割合は照射を受けない試料よりも大.

\*\* 試験速度 (荷重速度)  $2 \cdot 0/mn$ , 他はすべて  $0 \cdot 05/mn$ .

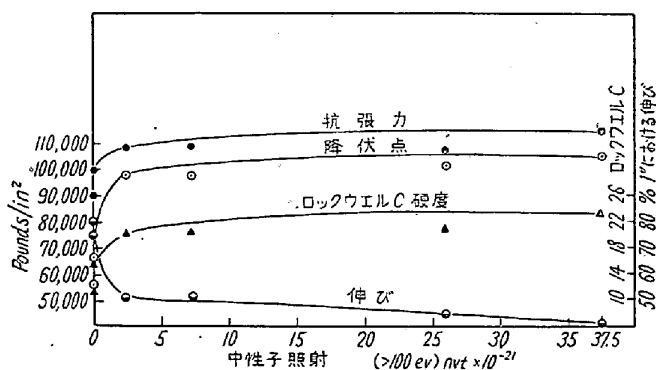
変化が少ない。(2) Al キルド鋼の方が Si キルド鋼より良好である。(3) たゞし結晶粒度および化学成分の影響は一定しない。(4) 一様伸びの値が設計上重要な意味をもつ場合には、0.2% 程度の炭素鋼が有利である。(5) 製鋼法、熱処理によつて最低の遷移温度を与えるこ

とが必要である。

なおこの論文にはオーステナイト・ステンレス鋼および Ni 基合金の照射効果についても若干の考察が行われている。

#### 6 カ年間の照射試験

米国より発表された他の論文は、材料試験炉 MTR の建設直後より現在までに得られた長期間照射試験のデータに関するもので、Phillips Petroleum Co. の M. H. Bartz<sup>13)</sup> によって報告された。MTR 炉では将来の動力炉で予想される諸条件を満足するように、多くの高温高压系が設備されているので、これら系の諸材料の照射効果、腐食などに関するデータは今後の動力炉の設計基準としてきわめて重要なものとなろうし、とくにこの報告では恐らく初めての  $10^{21} \sim 10^{22}$  nvt という長期間の照射のデータが得られたので、非常に価値のあるものである。



第 13 図 347 オーステナイトステンレス鋼の放射線照射に伴う引張性質の変化

この報告では燃料、燃料被覆材、制御材、構造材料、配管材料など広汎にわたって述べられているが、ここには鉄鋼材料に関する 2, 3 のデータのみを引用した。すなわち第 13 図は 347 型ステンレス鋼の長時間照射に伴う引張性質の変化を示したものであるが、照射に伴う材質の変化は、むしろその初期にいちじるしく、 $10^{20}$  nvt 以上では変化の速さはいちじるしく遅くなり、とくに強度はほとんど飽和値に達する。また炉心に近い部分の高压配管や压力容器について A-201B 炭素鋼、304、316 および 347 ステンレス鋼が試験された。このループには  $650^{\circ}\text{F}$ 、2050 psi の高温高压水が循環している。炉内高压配管の最大応力は第 11 表のごとくであつたが、いずれの場合も修理を必要とするほどの性質変化は現われなかつた。しかし炭素鋼では  $3 \times 10^{20}$ 、ステンレス鋼では  $3 \times 10^{21}$  nvt の照射後は運転を中止したが、その理由はこれ以上の照射による危険の有無について基礎データが知られていなかったことによる。なお 1 つのループの 304 ステンレス鋼がわずか 3 カ月で漏洩した事故が生じたが、その理由は照射で生じた  $\text{N}_2$  から生成された  $\text{HNO}_3$  と、誤つて系内に挿入されたモネルからの Cu イオンに原因することを確認した。

第 11 表 炉内高压配管の最大応力

ループ番号	構造材料	圧力による応力 (psi)	熱応力 (psi)	総応力 (psi)
4	A.I.S.I. 304 型	10000	33000	43000
5	A.I.S.I. 316 型	16500	9500	26000
6	ASTM A201 B 級	14000	7000	21000
7	A.I.S.I. 316 型	15000	27000	42000

第 12 表 炭素鋼 A-201B ループの照射前後の性質変化

	照射前	MTR で作動の後
降伏点 (psi)	43,000	46,500
抗張力 (psi)	72,800	76,000
伸び (長さ 2" の場合, %)	41.0	29.0
絞り (%)	53	50
破壊強さ (psi)	127,000	125,000
最大硬度 (HrB)	75	92

炭素鋼ループの照射による性質変化を第 12 表に示した。このデータは  $600^{\circ}\text{F}$ 、2050 psi、 $4 \times 10^{19}$  nvt (1 MeV 以上) の照射に基くものであるが、さらに他のデータよりこの材料の使用限界は  $2.7 \times 10^{20}$  nvt (1 MeV 以上) の照射までと決定された。

なおこの報告では各種の耐食合金についての照射効果が試験されているので、第 13 表にこれを引用した。

### 3) ソ連のデータ

構造材料の照射試験について、ソ連からも同様の総合報告が提出された。この報告は N. F. Pravdyuk<sup>14)</sup> によつて報告され、主として耐食耐熱鋼および合金に関して  $10^{20}$  nvt 以下、 $80^{\circ} \sim 600^{\circ}\text{C}$  の温度範囲の照射効果が記されている。試験法は上記の他の報告と近似した小型引張および衝撃試験を採用しているが、非照射材料については照射材料が受けたと同様の加熱条件を与えている。

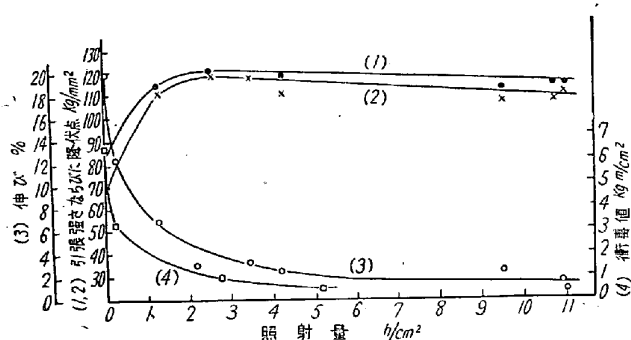
第 14 図にこれらデータのうちの低 Cr-Ni-Mo 鋼に対する機械的性質の変化を示し、また第 15 図に同種鋼の照射後の燃鈍による回復の模様を図示した。 $1 \times 10^{19}$  n/cm<sup>2</sup> の照射をうけた場合  $250 \sim 400^{\circ}\text{C}$  で機械的性質が急激に回復する現象は興味があるが、これは恐らく照射温度によつても変化するものと思われる。

### 4) カナダのデータ

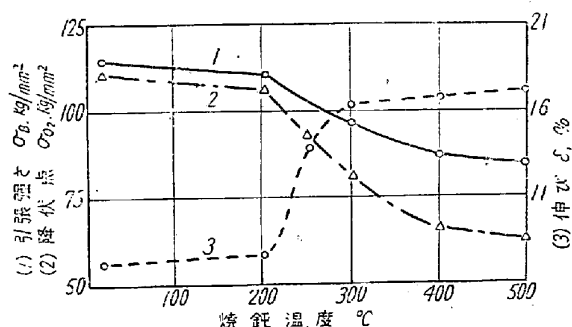
カナダからの報告は International Nickel Co. の L. P. Trudeau<sup>15)</sup> によるフェライト鋼の機械的性質に対する照射効果として発表された。試料としてはいずれも C 量の低い炭素鋼、Ni, Mn, Mo, および Cr 鋼な

第 13 表 MTR 炉内での各種耐食合金の照射効果

材 料	MTR 中での試験日数	nvt (>1MeV)	ロックウェル硬度	抗張力 (psi)	降伏点 (psi)	衝撃破断エネルギー (75°F, ft-lbs)	伸び (1" %)	絞り (%)
16-1 Croloy	0	0	B-83	76,500	57,800	4	36	71
	42	$4.9 \times 10^{19}$	B-96	116,600	116,600	—	—	63
	84	$7.8 \times 10^{19}$	B-95	103,600	108,600	2	14	60
Hastelloy-X	0	0	B-87	112,500	49,400	10	52	52
	42	$5.0 \times 10^{19}$	B-96	129,300	100,200	8	50	62
	84	$1.8 \times 10^{20}$	B-99	130,700	104,000	12	43	64
Inconel-702	168	$2.5 \times 10^{20}$	B-100	131,000	106,300	12	42	59
	0	0	B-82	94,900	42,600	13	67	68
	42	$5.0 \times 10^{19}$	B-96	113,100	101,100	12	50	63
Inconel-X	84	$1.8 \times 10^{20}$	B-100	121,500	120,300	—	41	64
	168	$2.9 \times 10^{20}$	B-101	130,000	128,800	—	36	63
	0	0	C-27	170,000	103,200	3	28	36
Inconel-X	42	$0.8 \times 10^{19}$	C-30	165,100	143,300	5	22	30
	84	$1.6 \times 10^{20}$	C-30	161,300	158,600	4	14	43
Inconel-X	0	0	C-32	184,300	120,300	3	23	29
	42	$0.8 \times 10^{19}$	C-34	172,600	154,500	6	18	32
	84	$1.6 \times 10^{20}$	C-34	174,000	170,800	7	13	41
K-Monel	0	0	C-28	163,400	132,400	5	22	45
	42	$4.9 \times 10^{19}$	C-29	168,700	167,600	—	12	42
	84	$7.6 \times 10^{19}$	C-26	167,600	166,500	4	11	43
410 ステンレス鋼	0	0	C-34	177,000	147,700	1	20	66
	42	$1.1 \times 10^{19}$	—	194,200	171,200	0.7	17	64
	84	$1.0 \times 10^{20}$	—	201,000	182,800	1.0	15	64
	126	$2.9 \times 10^{20}$	C-34	204,700	188,900	—	14	58
	126	$3.3 \times 10^{20}$	C-35	204,400	189,300	—	14	57



第 14 図 0.25% C-Cr-Ni-Mo 鋼の機械的性質  
におよぼす照射の影響



第 15 図  $3 \times 10^{19}$  nvt 照射後の Cr-Ni-Mo 鋼の  
焼鈍による機械的性質の恢復

第 14 表 マイクロ引張試験成績におよぼす照射の影響

試 料	中性子束 (nvt) >500ev	降 伏 点 (kg/mm²)	引 張 強 さ (kg/mm²)	伸 び (%)
ASTM A201 <sup>(1)</sup>	0	33.6	52.9	31
"	$4.4 \times 10^{19}$	54.6	58.5	15
"	$1.2 \times 10^{20}$	66.5	69.1	9.5
" , 260°C/6h 焼鈍	$6.2 \times 10^{19}$	62.0	65.2	15
" , 335°C/6h 焼鈍	"	45.5	58.1	18
US Navy HY-65, 焼準一焼戻 <sup>(2)</sup>	0	66.6	78.8	19.4
"	$1.02 \times 10^{20}$	100.3	100.3	9
" , オーステンパー焼戻	0	90.7	97.5	17
"	$1.02 \times 10^{20}$	116.3	117.1	7
" , 焼入一焼戻	0	102.9	105.9	16
"	$1.02 \times 10^{20}$	139.9	139.9	8

(1) 圧延材 C 0.17, Mn 0.55, Si 0.21%, Al キルド

(2) C 0.12, Mn 0.48, Si 0.21, Ni 2.16, Mo 0.39, V 0.11, Cu 0.70%

どの低合金鋼を用いてマイクロ引張および衝撃試験を行い、また別に数種の米国規格鋼—A201, US Navy HY-65など—についても試験している。データの一部はさきの米国の報告と重複しているのでここではとくに熱処理状態の影響を示す第 14 表のみを引用した。

### 10. 原子炉遮蔽容器

原子核工学に関する今回の発表の中には炉の設計、建設、付属設備および安全などに関するものが多いが、構造材料または施工に関係のあるものとして、動力炉の遮蔽容器のテーマが注目された。報告はいずれも米国の発表であるが、EBWR の遮蔽容器の設計、構造に関するもの<sup>16)</sup>、EBR-II の遮蔽容器に関するもの<sup>17)</sup>、がある。これら遮蔽容器は不測の事態に際して、完全に分裂生成物の漏出を保護しなければならない。原子炉が暴走し、急激なエネルギー放出が起る場合、核分裂反応のほかに冷却剤—とくにナトリウムの場合—の飛散も考えられるので、1次遮蔽系と建物遮蔽系に対して十分安全な設計、施工を行う必要がある。

使用材料は必要強度に応じて各種の鋼材が選択されるが、EBR-II に例をとれば、炉頂部には T-1 鋼を使用し、許容応力 45,000 psi、安全率 2.3 で設計している。建物遮蔽は内径 80ft、全長 139 ft の円筒形殻で、ASTM A-201 grade Bを使用した。

炉工学に関する論文<sup>18)~27)</sup>では、このほか加圧蒸気コンテナ、ナトリウム・ポンプ、キャンド・モーターなどの付属品の使用材料に関する事項も興味があり、また各種形式の動力炉の工学に関する報文にも冶金学上の参考データが少なくないが、これらについては省略した。

なお燃料再処理、廃棄物処理などの化学工学に関係する文献中にも耐食機器材料、構成材料に調査すべき事項が散見される。

## 第 II 部 腐 食

### 1. 概 要

今回の会議の発表論文中、鋼鋼材料および耐食合金の腐食に関してのべているものは 17 篇になるが、それらを分類すると液体金属に関係したものがもつとも多く、9 篇<sup>1)~9)</sup>にのぼり、そのうち 5 篇<sup>5)~9)</sup>は液体金属燃料に関するもの、他は液体金属冷却材に関するもので<sup>1)~4)</sup>、これからみても液体金属燃料による腐食の問題は未解決の点の多いことを示している。水均質炉の関係は 3 篇<sup>10)~12)</sup>、また新しいものとして非化物燃料に関するものか 2 篇<sup>13)~14)</sup>あるが、ガス冷却材による腐食に関して鉄鋼材料を扱ったものは 1 つもない。

### 2. 液体金属冷却材による腐食

液体金属冷却材として本会議でとりあげられたのは Na がほとんどであつて、一部に Li に関するものがあるが、前回の場合のように液体金属全般について論じたものは見当らなかつた。これは Na 冷却炉が現実の問題となり、他の冷却材を求める必要性が少なくなつたためと考えられ、同時に Na については技術的な詳細に関して報告されているので、これらについては新味がみられる。

#### (1) Na による材料の腐食

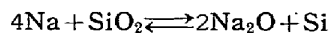
Na にふれる材料としては 18-8 系のステンレス鋼を用いれば実用上差支えないことについては前回の会議の頃からわかつていたことであるが、今回は腐食に対する影響因子についてさらに詳細に論じられていることが特長である。腐食に影響するもつとも大きな因子は Na 中の不純物、すなわち酸素と炭素であるが、特に酸素の影響は大きく、Na による腐食の問題は酸素による加速をいかにして防ぐかにつきるといつても過言でない。酸素の少ない時の腐食としては放射能移行以外には問題にならない。

#### 1) 酸素が Na 腐食におよぼす影響

酸素が Na 中に混入するのは雰囲気などから Na 中に入るのと、鋼中の酸化物が Na により還元されて入るのとの 2 つが考えられる<sup>1)</sup>。

酸素は Na 中では酸化物の陰イオンの形として存在し、その量が 50 ppm 以上になると、ステンレス鋼成分と反応がおこる<sup>2)</sup>。反応は主として ferrite 型の酸化物の形成であつて、これが分解してふたたび  $\text{Na}_2\text{O}$  がつくられるので、鋼の侵食はあくまで進行する。酸素量がさらに多く、200ppm 程度になるとステンレス鋼は  $600^\circ\text{C} \times 400 \text{ h}$  で完全に脆化する<sup>3)</sup>。

酸素は鋼中の酸化物、すなわち  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などが Na により還元されることによつて Na 中に混入する。たとえば



のような反応は熱力学的にも可能で、またこれらの結果  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  あるいはこれと  $\text{SiO}_2$  との共晶というような低融点の化合物を生ずるために、鋼の粒界が侵食されることになる<sup>3)</sup>。

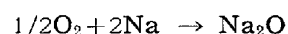
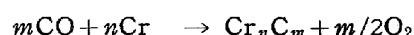
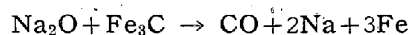
Na 中の酸素を除去するために低温トラップを用いることについてはすでに知られているが、この方法によつても酸素を 10ppm 以下にすることはむづかしい。しかし今度新らしく報告された高温トラップを用いれば酸素を 10ppm 以下の、ほとんど測定できない位の含量にす

ることができる。高温トラップとは Na 回路の一部を他の部分より 100~200°C 高温とし、そこに Na<sub>2</sub>O と反応し易い Zr<sup>2)</sup>, U あるいは Th<sup>4)</sup>などの細片をおいたものである。

酸素を調節する他の方法としては Na 中にとけ込んでかつ Na<sub>2</sub>O を還元するような金属、すなわち Ba, Mg などを添加することである。この場合注意すべきことはそれらの添加成分の量を常に一定に保つこと、生じた不溶解生成物(MgO, BaO)を濾過して除いてやること、および Mg, Ba などと他の材料、ことにカバーガスとの反応を注意すること(例えば窒素は Mg と反応して Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> となる)などである。

## 2) その他の不純物の影響

酸素以外の不純物として問題になりそうなのは炭素と水素である。炭素は黒鉛や油脂などの含炭物質から入るので、Na をこれらの物質に触れさせないようにすることが大切である。炭素は鋼に滲炭層を生じて脆くするが、ことに炭化物を形成しやすい成分を含む鋼はよくない。したがって Ni 合金は鋼よりも滲炭し難い<sup>3)</sup>。また炭素鋼とステンレス鋼とが同時に Na に触れていると、それらの間で炭素の移行がおこるが、これはつぎの式によつて説明される<sup>3)</sup>。



第 15 表 ナトリウム装置各部の汚染と除染 (P/25)

装 置	初めの放射能 (μ-C)	除 染 後 の 残 留 放 射 能 (%)			
		メタノール	水	10% HNO <sub>3</sub>	50% HNO <sub>3</sub>
熱 交 換 器	9.161	101.0	95.9	50.9	31.3
コールドトラップ	3.05	63.7	37.9	27.0	14.5
配管 (525°C)	2.97	101.0	102.0	25.9	11.2
〃 (250°C)	0.23	101.0	99.9	63.7	44.2
〃 (473°C)	0.455	87.1	80.6	39.8	23.7

Na 中に炭素が混入した時には回路の一部の高温トラップに鋼を用いるとよい<sup>2)</sup>。

Na 中の水素は鋼に対してあまり悪影響はないが、低温トラップで NaH として除くことができるし、また高温トラップに Zr を用いればさらに完全に除去できる。

## 3) Na 中の放射能移行<sup>1)</sup>

前述の不純物を少量に抑制できれば Na によるステンレス鋼の腐食は問題にならない程度に抑えることができるが、炉中で活性化された鋼中の成分の移行の問題は依然として残る。移行のもつとも多いのは Fe<sup>59</sup> で、Cr<sup>51</sup> がこれにつぎ、Co<sup>60</sup> や Mn<sup>54</sup> はずつと少くなる。これ

らによる活性化のもつとも大きいのは熱交換器で、ついで低温トラップであるが、温度変化のない場合にも移行はおこる。そこでこれら移行の機構は、熱交換器では各成分の溶解度の温度による差により、等温部では活性のない同じ成分との間の交換反応により、また低温トラップでは流速が遅いので沈析により生ずるものと考えられている。移行率と温度や酸素濃度などの影響因子との間の関係は明らかでないが、それらの因子を高めると移行率のますことだけはわかっている。

放射能移行によつて汚染した装置の除染は第 15 表<sup>1)</sup>に示すように、単なる洗滌によつては不十分で、50% HNO<sub>3</sub> の酸洗ですら完全ではないが、これは活性成分の拡散浸入のおこつたことを示している。

## 4) フェライト系鋼の使用

Na 装置の材料は現在ではほとんど 18-8 系のオーステナイトステンレス鋼が用いられているが、フェライト系鋼も価格の安いこと熱衝撃および熱疲労に強いことなどから注目されている<sup>1)~3)</sup>。フェライト鋼としては加工熔接性、クリープ、応力ラプチャー強さおよび脱炭防止などの観点から、Hitem (0.5% Cu), Lowtem (1% Mn), 1Cr-0.5Mo, 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Cr-1Mo および 0.5Mo-1/4V などが選ばれて試験された。その結果は第 16 表のようで、低温トラップ使用のもとで 400°C ではすべて実用可能であるが、500°C になると 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Cr-1Mo だけがよくなる。しかし 560°C 以上ではそれも耐酸化性と強さ

第 16 表 ナトリウム中でのフェライト系鋼の腐食 (P/25)

鋼 種	流 速 (ft/s)	重 量 変 化 (g/cm <sup>2</sup> /month)	
		400°C	550°C
Hitem: 1/2 Cu Steel	5.5	-0.01302	-0.0826
C-1% Mn Steel	5.5	-0.0124	-0.1068
C 1% Mn Steel (normalised)	2.0	-0.0093	-0.0988
1% Cr-1/2% Mo Steel	5.5	-0.0149	-0.047
1/2% Mo-1/4 V 〃	5.5	-0.00558	-0.0498
2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> Cr-1/2 Mo 〃	5.5	-0.00532	-0.03974
〃 〃 (annealed)	2.2	—	-0.0418



よび W などの Fe よりも安定な窒化物を作るものが含まれていると N 量が多くともその活量は小さく, Zr が有効に作用しないことになる。例えば Al キルド鋼では N の Al に対する比が 1 以上でなければ Zr の効果はない。ZrN は下地との熱膨張の差により剝落することもあるが, 普通の低 Cr 鋼であれば N 量は 80~100ppm 程度あるので, ZrN を 20 年間保つに十分である<sup>9)</sup>。

Mg は Zr を活性に保つ役目をするのであつて, Mg だけでは Fe や Cr の酸化物を還元するために反つて腐食を激しくするので, 必ず Zr と併用しなくてはならない<sup>9)</sup>。

Bi-Pu 系の場合には PuN の方が ZrN より安定なため, ZrN の保護性には期待できない。しかし ZrC は PuC より安定で, このために Zr+Mg の抑制作用は Bi-Pu 系に対しても発揮される<sup>9)</sup>。

### (3) Cr-Mo 鋼の問題点

以上のべたように Bi に対しては Cr-Mo 鋼がもつとも有望であることはすでにわかつていたことであるが, この鋼を使う上にも 2~3 の問題のあることがはじめて明らかにされた

その 1 つは応力腐食で, Bi 中ではラプチャーにいたる時間が同一応力で約 10% ほど下り, 腐食は粒界に沿って進行する。さらに繰返し応力をあたえた場合であると, 割れにいたる寿命は例えば 12 t/in<sup>2</sup> に対して 75% 短くなり, また応力-寿命線図は直線的で疲労限があらわれず, 応力零に外挿すると寿命は 10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup> 時間となる。これらの点では Cr を含まない, 例えば Mo (0.7)-V (0.25) 鋼などの方がはるかに強い<sup>9)</sup>。

第 2 の問題は Bi 中で Cr 鋼に点食のおこることである。点食は常におこるとは限らないが, おこる時には高温部の, 特に熔接部にあらわれる。この点食の原因については現在のところ明らかでないが, Cr 量が 2.25% 以上の場合にのみおこり, 0.5~1.25% 位の Cr 量のものにはおこらず, また炭素鋼にもおこらないとされている<sup>9)</sup>。

また 2.25% Cr-1 Mo 鋼で作った Bi ループのピンホールまわりの激しい酸化をおこすとの報告もある<sup>9)</sup>。これはその部分からしみ出た Bi が酸化して Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となり, それが触媒のような作用をして鋼を激しく侵食するものである。したがって Bi の漏洩に対しては特に注意せねばならない<sup>9)</sup>。

### (4) 炭素鋼使用の可能性

低 Cr 鋼は Bi に対する耐食性もよく, 使用温度での強さも十分であるが, これに炭素鋼を代用することがで

きるかどうかについては多くの検討がされている。これを要約すると, 耐食性については炭素鋼でも実用上差支ないのであるが<sup>9)</sup>, 高温強度のやゝ劣ることが問題で, それには外部を高温に強い材料で補強してクラッド材とすればよいともいわれるが<sup>9)</sup>, また一方結晶粒成長や黒鉛化などの組織的不安定のために使用し難いので, Ti を含む中炭素鋼がよいとの報告<sup>9)</sup>もある。

### (5) 鋼以外の材料

Bi 以外の液体金属に対しては鋼以外の金属が重要で, Mo, Ta, Nb, W, Be<sup>5,7,9)</sup>, あるいは Y<sup>11)</sup> のようなものまでの使用が考慮されている。例えば U-Cr (95~5%) の液体燃料の容器には Y が用いられるが, Y は酸化しやすいので被覆を要し, その材料として Ni を含むものは Y と反応するので使用できず, 25~30 Cr ステンレス鋼 (Ni<0.2%) が使われる。

### 4. 水溶液燃料による腐食

水溶液燃料として冷却材をも兼ねるもので研究の対象となつているのは硫酸ウラニールを用いる HRE と, 磷酸ウラニールを用いる LAPRE の 2 つである。いずれも腐食性のきわめて強いことが問題で, この点さえ解決されれば炉の型式としてはきわめて有望なものである。しかしこの型の炉に関する報告を出しているのは現在のところ米国だけである。

#### (1) HRE 燃料溶液による腐食問題

HRE-2 の主要項目は第 18 表<sup>10)</sup>に示すようで, 燃料は濃縮 UO<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub> の重水溶液で, その温度は最高 300°C, ガス発生を抑えるための CuSO<sub>4</sub> と, UO<sub>2</sub> の沈析を防ぐための H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> とが添加してある。使用材料は 347 ステンレス鋼と Zr 合金とであるが, こゝでは前者のみについてのべる。

HRE に用いられる鉄鋼材料の主なものは第 18 表に示したように 347 型ステンレス鋼である。304, 304L, 309 SCb, 321 などとも 347 と耐食性はほとんど変わらないが, 現場熔接のためには 347 が好ましいとされている<sup>11)</sup>。

ステンレス鋼の腐食によつてその成分がウラニール溶液中に混入するとき, Fe は不溶性の水和物として, Cr は酸化されてクロム酸となり, また Ni は溶解性の化合物となる。しかし放射線照射の影響のあるときには Cr は還元されて沈析する。ウラニール塩溶液は溶存酸素を含むことが必要とされ, しからざればウラニールが還元されて, UO<sub>2</sub> が沈澱し, 遊離の硫酸を生じて, 高温での激しい腐食をおこすことになる<sup>11)</sup>。

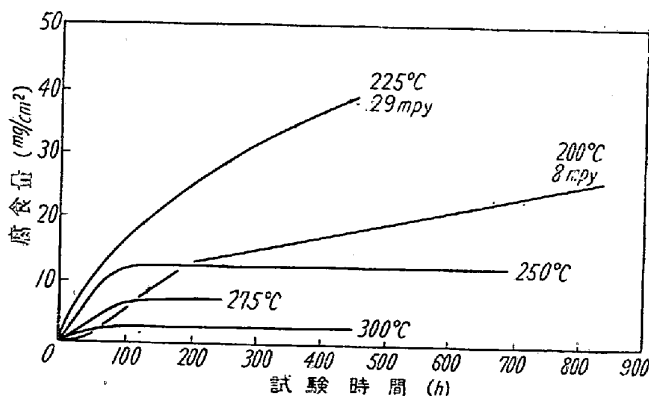
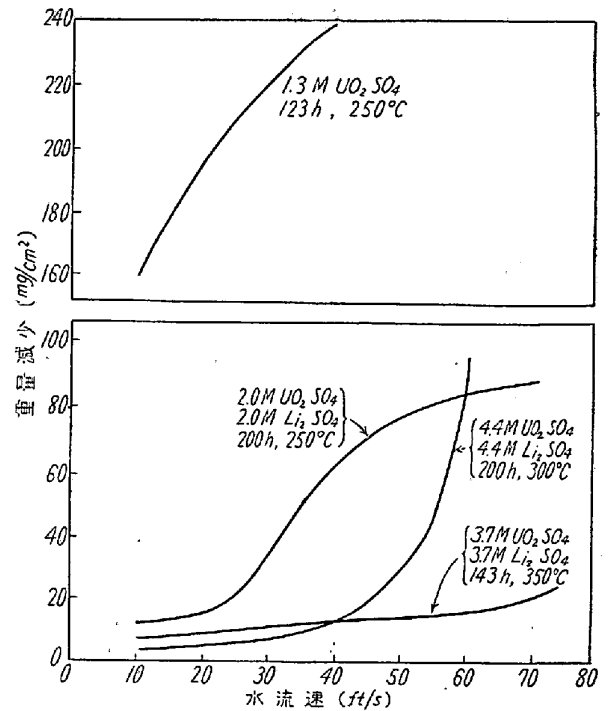
347 ステンレス鋼の酸素を溶存する硫酸ウラニール溶



第 18 表 HRE-2 主要項目 (P/449)

全出力	500kW
運転圧力	1500~2000 psig
温度 入口 出口	250°C (最低) 300°C (最高)
溶液流量 燃料 ブランケット	(流速20 ft/s 最大) 400gpm 240gpm
蒸気 温度 圧力 流量	243°C 520psia 17,000lb/h
燃料組成 $\text{UO}_2\text{SO}_4$ $\text{CuSO}_4$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{O}_2$ 材料 配管その他 炉心タンク 圧力容器 弁 高流速部 再処理装置	10 g U/kg $\text{D}_2\text{O}$ (>90% U-235) 1.5 g Ca/kg $\text{D}_2\text{O}$ 3.0 g $\text{H}_2\text{SO}_4$ /kg $\text{D}_2\text{O}$ >500ppm 347 ステンレス鋼 ジルカロイ-2 ステンレスクラッド炭素鋼 ステライト-6, 17-4pH Ti Ta 内張

液中での腐食率は、温度、濃度、流速およびその他の因子の影響を受ける。温度についていうと、150°C 以下ではステンレス鋼の保護被膜は安定で、腐食率はひくく1ミル/年以下であるが、150~225°Cの間では腐食は温度とともに増加し(第16図<sup>11)</sup>)、表面には水和した酸化鉄および酸化クロムの厚い膜に覆われるようになる。この場合の腐食率は塩の濃度により異なるが、HRE-2 で用いられる0.02~0.04mの硫酸ウラニル中では約1ミル/年である。250°C~335°Cになると初期の腐食率は10~50ミル/年と大きいが、100時間後には $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を固溶する $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の被膜が発達し、その保護性のために腐食率は1ミル/年以下になる。

第 16 図 低流速(10~20 ft/s)  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  溶液 (40g U/l) による 347 ステンレス鋼の腐食 (p/2341)第 17 図  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  および  $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4$  水溶液中での 347 ステンレス鋼の腐食 (p/2391)

水流速の影響は第17図<sup>11)</sup>に示すようで、流速の低い間は保護的に作用した被膜も流速がある臨界値をこすと不安定となり腐食率は急増する。250°C以上における腐食率は50~2500ミル/年で、温度、塩濃度および酸性度とともに増加する。この腐食の急増する臨界速度は温度や塩濃度により異なり、塩濃度が0.02mから1.34mに増加すると、250°Cでの臨界速度は105呎/秒以上から10呎/秒に下る。硫酸を添加することも同様に臨界速度を下げる。しかし温度が上がると臨界速度に逆に上昇し、0.17モルの水溶液では250°Cの15呎/秒から、300°Cの35呎/秒と変る。 $\text{Cr}^{+6}$ が添加されたり、あるいはステンレス鋼の腐食のために液中混入してくることも臨界速度を増すが、臨界速度以上での腐食は増加する。またその他の影響としては系内に乱流をはなはだしく生じないようにすることも大切で、しからざればひどい局部的腐食を生ずることがある<sup>11)</sup>。

ウラニル塩によるステンレス鋼の腐食に対してLi, MgおよびBeなどの硫酸塩をUとほぼ同濃度だけ加えると腐食抑制の効果のあることは前から報告されていた。この効果は250°C以上で特に顕著であるが175~250°Cでも同様に効果があり、MgやBeよりもLiの方が良い。Liを加えると腐食率をへらし、また臨界速度を上げることが第17図に示した通りである。しかしU塩濃度が0.04~0.17mのように低い場合には塩の分解を抑えるためにLiよりはBeの方がよい。

ステンレス鋼の腐食に関してい上述のような全面腐食の腐食率のほかに、間隙腐食や応力腐食割れのような特殊の問題がある。間隙のような酸素不足となる部分においてはウランが還元されて沈着をおこし、遊離の硫酸を生じて、ひどい腐食をおこすのであるが、溶液中の溶存酸素を 500 ppm 以上に保てば間隙腐食をさけられる。しかしこのように溶存酸素のある場合にはもし液中に塩素イオンが混入してくると応力腐食割れをおこすおそれが生じてくるので、塩素イオンを 5 ppm 以下、もしできれば 2 ppm 以下に調節することが大切となる<sup>11)</sup>。

ステンレス鋼は一般に炉心にごく近いところには使われないが、配管なども遅発性中性子や漏洩してくる中性子などを受けるし、また燃料は炉心外でも放射線照射により化学変化をおこしている。このような放射線照射がステンレス鋼の耐食性にいかなる影響をおよぼすかについて知ことは重要である。従来の報告によると純水中あるいは液体金属中での腐食は照射によりほとんど影響されないのであるが、ウラニール塩水溶液のような場合には明らかに影響が認められている。燃料液中で核分裂がおこっているような状態の時にはそれに触れるステンレス鋼の腐食は増加し、分裂による出力密度がますます腐食は激しい。例えば 0.04~0.17m  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  中において出力密度が 0 から 5kW/l になると腐食率は 0.1 から 180ミル/年以上にも増すが、出力密度が 2kW/l であると 2ミル/年以下である。しかし分裂のおこつていない燃料液にふれた状態では腐食の増加は認められていない<sup>11)</sup>。これらの点に関しては炉の設計ともあわせ考えながらさらに検討すべきであろう。

## (2) スラリーによる腐食<sup>12)</sup>

HRE-2 のブランケットは  $\text{ThO}_2$  250g/kg  $\text{H}_2\text{O}$  を含むスラリーである。スラリーによる腐食は摩耗と高温水腐食とが同時に作用すると考えられる。影響因子としては、 $\text{ThO}_2$  粒子の大きさや形および流速と流れ方がもつとも重要であるが、温度、雰囲気、スラリー濃度および添加物なども 2 次的な影響をもっている。照射の影響に関してまだ明らかでない。

スラリー装置の構造用材としては 347 ステンレス鋼が主として用いられているが、その他のオーステナイト系ステンレス鋼でも差は認められない。一般に腐食率は流速 20 呎/秒位でも 1 ミル/年以下であるが、ポンプのインペラーやハウジング、流量調節弁などの流速の速い部分には局部的な腐食が激しくおこる。この場合、溶存酸素が多い方が腐食が少く、250 ppm の酸素があればステンレス鋼は十分保護されるが、水素を含むスラリーで

は腐食は約 3 倍にもなる。ニッケル合金ならば水素のある場合によいが、酸素のある時にはステンレス鋼に劣る。流速の大きい部分には Ti が適する。そのほか Au や Pt などについて 1500g  $\text{Th/kg H}_2\text{O}$ , 280°C のスラリーについての腐食試験結果は第 19 表<sup>13)</sup>のようで、40 呎/秒のような高速でも摩耗よりは腐食の影響の方が大きいことは注目される。

第 19 表 871°C で焼結した  $\text{ThO}_2$  スラリー中での腐食 (p/2391)

材 料	侵 食 度 (ミル/年)	
	流速 20ft/s	流速 40ft/s
オーステナイト ステンレス鋼	2	25
チタン合金	2	6
ジルカロイ-2	0.1	1
金	0.2	4
白金	1	12

しかし  $\text{ThO}_2$  の粒子に大きいものがまざっていると、摩耗の影響が顕著となり、例えば第 20 表<sup>14)</sup>のように Au, Pt のような軟いものはもちろん、ステンレス鋼についても腐食率がいちじるしく増加する。この場合、粒子の形もまた問題で、丸型のものは 10~30 $\mu$  の大きさのものでも腐食は少ない。

溶液中に混入してくるもの、すなわち腐食生成物、核分裂生成物、生成されるウランおよび炭酸塩や硫酸塩のような不純物はいずれも影響がないが、不純物でも塩素や弗素はステンレス鋼の応力腐食割れをおこし、また酸性度をますための硫酸や硫酸トリウムは溶存酸素の少ない時に腐食を増加するが酸素が適度にあれば悪影響は少ない。また水の分解ガスを再結合させるための触媒の働をする酸化モリブデンは弱い腐食抑制作用を持っている。

一般にスラリー腐食におよぼす温度の影響は水による腐食に関連するもので、水腐食の多い材料、例えば含酸素水中のステライトなどは温度による影響が大きい。多くの材料に対して温度が 30~60°C 上るごとに腐食率は倍加される。

## (3) LAPRE における腐食問題<sup>12)</sup>

水溶液燃料の使用温度における蒸気圧を低くするために 85% またはそれ以上の濃度の  $\text{UO}_2$  を溶かしたものが用いられることがある。その 1 例として LAPRE (Los Alamos Power Reactor Experiment) — II においては 10~17 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  に 0.3~0.5M の U をとかけたものが燃料となる。この燃料中での 347 ステンレス鋼の腐食率は温度が 100°C までで、かつ空気雰囲気

第 20 表 粒の大きさをコントロールすることによるスラリー腐食の減少 (p/2391)

	粒度コントロールせず		粒度コントロール	
温 度 (°C)	200		280	
試験時間 (h)	5		309	
濃度 (gTh/kg H <sub>2</sub> O)	443		323	
雰囲気	O <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>	
pH (スラリー, 25°C)	7.5		5.5	
トリヤ煅焼温度 (°C)	1600		1600	
粒度 (μ) 平均	1.3		1.7	
最大	28% > 10 μ		2% > 5 μ	
平均結晶粒度 (X線)	> 0.25 μ		> 0.25 μ	
比表面積 (N <sub>2</sub> 吸収, m <sup>2</sup> /g)	1.2		1.7	
ループ配管平均腐食度 (ミル/年)	63		1.5	
ポンプインペラー (7.8吋dia) 重量減 (g)	11		1.5	
ピン型試片腐食度 (ミル/年)				
水流速 (ft/s)	25	40	22	44
オーステナイトステンレス鋼	27~57	150~320	0.8	8
フェライトステンレス鋼	34~110	120~180	1	4
チタン合金	63	240	0.5	4
ジルコニウム合金	8~97	310~700	0	1
金	120	630	0	2
白金	69	650	0.5	7

のもとでは1ミル/年であるが、水素雰囲気では腐食率は2~3倍にも増加する。この炉の運転温度である400°C付近ではステンレス鋼の腐食は激しくなるが、金や白金であれば測定誤差 ( $3 \times 10^{-5}$  吋/年) 以下の腐食しかおこさない。これは空気または水素雰囲気でも同様であり、塩素イオンが0.2~50 ppm あつても変わらない。

このためこの炉ではステンレス鋼に金の被覆が用いられるが、中性子照射によつて金は水銀に変化する。しかし400°Cにおいて水銀は金のなかから蒸発して分離されるからあまり影響はなく、このために金の表面があらされることもない。水銀は金の最大厚さ0.015吋のところも拡散通過して金のうしろ側の溝からポンプで吸引してとりさられる。

LAPRE-Iの圧力容器および配管はそれぞれ316および347ステンレス鋼製で、肉厚は5/8吋および1/32吋であり、また各々に0.015吋および0.006吋の金の被覆がしてある。容器と被覆との間の溝は前述のように水銀の除去に役立つばかりでなく、被覆の漏洩の検査にも有用である。

##### 5. 熔融塩による腐食

熔融塩を冷却材あるいは燃料担体として用いる提案は以前からあつたが、今回は非化物燃料を熔融状態で用いることに関して新しい報告があつた。

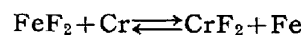
非化物としてはKF, NaF, LiF および ZrF<sub>4</sub> などにUF<sub>4</sub>を混合したもので、これらは高温でも蒸気圧低くかつ自己減速性が大きく照射に対しても安定であることなどが特長で、KF-NaF-LiF-UF<sub>4</sub> (41.0-11.2-45.3-2.5 モル%) あるいは NaF-ZrF<sub>4</sub>-UF<sub>4</sub> (50-46-4モル%)

などが考えられているが、腐食の点では後者の方がはるかに少ない<sup>13)</sup>。

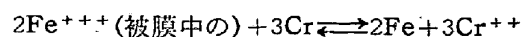
非化物系に用いる材料に要求される性質としては、耐食性、空気に対する耐酸化性、高温強度、熔接をふくむ成形加工性、使用温度での金属組織的安定性などである。これらの要求に応ずるための材料としてはインコネル、Aニッケルおよび18-8ステンレス鋼などが考えられるが、これらのうちまずインコネルが選ばれて試験された。

非化物による腐食は主としてCrの選択的溶出による表面下の空孔の発生に基くもので、その反応はつぎの3つに分類される。

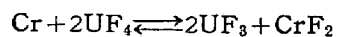
1. 融体中の不純物によるもの、例えば



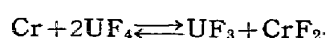
2. 金属表面の酸化被膜の溶解



3. 燃料との反応

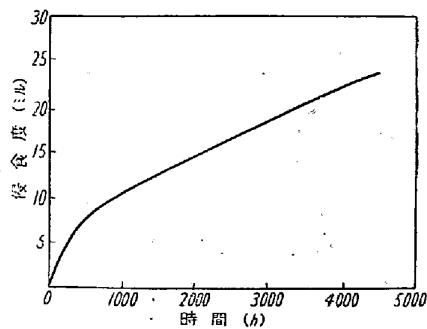


腐食速さの時間的变化は例えば第18図<sup>14)</sup>に示すように、浸漬の初期には速いがこれは平衡に達するまでの反応によるものであり、その後の直線的な腐食の進行はCrの質量移行によるものである。Crの質量移行の駆動力は



の反応の平衡定数の温度変化によるもので、NaF+LiF+KFの温度係数よりもNaF+ZrF<sub>4</sub>の場合の方が小さいために腐食も少ない。

インコネルはCrの含量が高いために、その質量移行



第 18 図 インコネルの弗化物中のループ試験結果 (P/1990)

による腐食を受ける欠点がある。耐食性からいうと Ni-Mo 合金がもつともよいのであるが、この合金系に属するハステロイ B は加工性が悪く、650~815°C の使用温度で時効による脆化をおこし、そのうえ耐酸化性が不良であるために適当な合金とはいえない。Ni 基合金に対して Mo は強度をますために是非必要であるが、高温でも固溶体が安定である量にとどめ、また耐酸化性をますためには Cr を 6% 以上添加することが必要である (第 21 表)。Cr 10% 以下なれば質量移行による腐食はすくない。

このような Ni-Mo-Cr 合金に少量の Fe, Al, Ti および W を添加するとクリープや応力ラプチャーなどの性質はインコネルにまさるものが得られる。ハステロイ B でおこる 700°C における脆化は Mo が 20% 以上の合金、2% Al+1.5% Ti を含む合金および 0.5% Be を含む合金の時だけにおこる。

この合金の鉄付は Ti+Al>0.5% および Be は少い

第 21 表  
Ni-17% Mo-Cr 合金の酸化におよぼす影響  
(980°C) (P/1990)

Cr%	重量増加 (mg/cm²/68 h)
0.00	10.44
2.83	16.46
4.61	12.45
5.43	17.83
6.19	0.44
6.86	0.60 (INOR-8)
7.97	0.31

第 22 表 INOR-8 規格 (P/1990)

成 分	組成範囲 (%)	成 分	組成範囲 (%)
Mo	15~18	B	<0.01
Cr	6~8	S	<0.01
Fe	<5	P	<0.01
C	<0.04~0.08	W	0.5
Si	<0.35	Cu	0.35
Mn	<0.8	Co	<0.2
Ti+Al	<0.5		

るが諸論でのべたように今回は鉄鋼材料のガス腐食についてのべたものは見当らなかつたのであるが、唯一つ Fe-Al 合金についてのべた論文<sup>15)</sup> 中にこの合金とステンレス鋼とのガス腐食を比較したものがあるので、これを第 23 表<sup>15)</sup>に掲げた。また原子炉と直接関係はないが、湿った空気中での鋼の腐食におよぼす  $\alpha$  線照射の影響をしらべた論文<sup>16)</sup>もある。その結果は第 24 表<sup>16)</sup>に示すようで、照射により空気中の窒素から硝酸が合成されて腐食が加速されたことを示しており、腐食生成物が

第 23 表 Fe-Al 合金の CO<sub>2</sub> に対する耐食性 (P/707)

材 料	環 境	重量変化 (mg/cm²/week)	侵食度 (ミル)
Fe-Al-Cr 合金* 347 ステンレス鋼	CO <sub>2</sub> , 980°C (240 h) "	+0.20 +4.8	0.0 1.0
Fe-Al-Cr 合金* 347 ステンレス鋼	N <sub>2</sub> , 815°C (816 h) "	+0.017 +0.047	0.0 0.0

\* 7.5% Al, 5% Cr, 1% Nb, 0.5% Ti, 残 Fe

ほど容易になり、熔接も S, P および B などが各 0.01% 以下ならば不活性ガス電弧熔接が適用できる。

以上のような研究の結果、弗化物にふれる材料として推奨されるものは第 22 表<sup>14)</sup>に示すような INOR-8 とよばれる新合金で、この合金の弗化物中での強さはハステロイには劣るが、インコネルにはまさり、高温で脆化することもない。

## 6. その他の腐食問題

以上のべた以外にガス冷却炉における腐食の問題もあ

第 24 表

Steel-3 の腐食におよぼす  $\alpha$  線照射の影響 (P/2042)

相対温度 (%)	腐食率 (g/m²/h)	$\alpha$ 線強度 (C)	腐食率 (g/m²/h)
$\alpha$ 線強度 (15 C)		相対温度 (73%)	
100	0.170	1.5	0.18
73	0.114	0.75	0.12
44	0.097	0.15	0.05
9	0.006		

$\text{FeONO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ,  $\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2$  および  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  などであることをのべている。

最後に Pu 分離工場における沸騰硝酸処理過程におけるステンレス鋼の腐食についての論文<sup>17)</sup>によると、 $\text{Cr}^{+6}$  の存在により 18-13(Nb) ステンレス鋼の腐食がいちじるしく加速されるが Cs-137 の存在によつて抑制されること、またこのような加速腐食をさけるためには Ti, Nb あるいは Ta の内張りを使用すべきことをのべている。(昭和 34 年 5 月寄稿)

#### 第 I 部 引用論文

- 1) S. Shapiro, p. 784 (U.S.A.)
- 2) McDaniel, et al., p. 792 (U.S.A.)
- 3) H. F. Turnbull, et al., p. 787 (U.S.A.)
- 4) E. J. Bradbury, et al., p. 1457 (U.K.)
- 5) J. Hochmann & A. Deserstret, p. 1272 (France)
- 6) M. L. Wright, et al., p. 696 (U.S.A.)
- 7) W. A. Maxwell, p. 707 (U.S.A.)
- 8) H. G. McPherson, et al., p. 605 (U.S.A.)
- 9) W. D. Manly, et al., p. 1990 (U.S.A.)
- 10) A. A. Bochvar, et al., p. 2190 (U.S.S.R.)
- 11) M. J. Makin, et al., p. 80 (U.K.)
- 12) J. C. Wilson, p. 1978 (U.S.A.)
- 13) M. H. Bartz, p. 1878 (U.S.A.)
- 14) N. F. Pravdyuk, et al., p. 2052 (U.S.S.R.)
- 15) L. P. Trudeau, p. 190 (Canada)
- 16) A. H. Heineman & L. W. Fromm, p. 1891 (U.S.A.)
- 17) H. O. Monson & M. M. Sluyter, p. 1892 (U.S.A.)
- 18) C. T. Chave & O. P. Balestracci, p. 1879 (U.S.A.)
- 19) C. J. Klamut, et al., p. 2406 (U.S.A.)
- 20) J. Briola, p. 1161 (France)
- 21) K. Kasschau, p. 1926 (U.S.A.)

- 22) R. A. Jaross & A. H. Barnes, p. 2157 (U.S.A.)
- 23) M. Lamiral et M. Lancer, p. 1199 (France)
- 24) S. A. Skvortsov, p. 2184 (U.S.S.R.)
- 25) H. Cartwright, et al., p. 274 (U.K.)
- 26) R. M. Campbell & P. J. Collins, p. 185 (Canada)
- 27) J. Barnard, et al., p. 414 (U.S.A.)

#### 第 II 部 引用論文\*

- 1) M. Davis & A. Draycott, p. 25 (U.K.)
- 2) R. L. Carter, R. L. Eichelberger and S. Siegel, p. 705 (U.S.A.)
- 3) V. S. Lyashenko, et al., p. 2194 (U.S.S.R.)
- 4) F. A. Smith, p. 2291 (U.S.A.)
- 5) B. R. T. Frost, et al., p. 270 (U.K.)
- 6) F. T. Miles, et al., p. 461 (U.S.A.)
- 7) W. Fisher & C. B. Fnlhart, p. 1032 (U.S.A.)
- 8) C. Williams & R. T. Schomer, p. 2355 (U.S.A.)
- 9) C. J. Klamut, et al., p. 2406 (U.S.A.)
- 10) Oak Ridge National Laboratory, p. 449 (U.S.A.)
- 11) Oak Ridge National Laboratory, p. 2391 (U.S.A.)
- 12) B. J. Thamer, p. 925 (U.S.A.)
- 13) W. R. Grimes, et al., p. 448 (U.S.A.)
- 14) W. D. Manly, et al., p. 1990 (U.S.A.)
- 15) W. A. Maxwell, p. 707 (U.S.A.)
- 16) I. V. Shatalov & V. A. Nikitina, p. 2042 (U.S.S.R.)
- 17) A. B. McIntosh & T. E. Evans, p. 30 (U.K.)

\* 引用論文の番号は第 II 部では改めて 1 番よりつけた。

#### 「鉄と鋼」5月号記載もれについて

技術資料「コークス炉の加熱作業について」556 ページの文献中 9) の記載もれは日本特許 No.217,135 (1955) 富士製鉄 となります。