技術

115. 高温ナトリウム中におけるオーステナイト・ステンレス鋼の腐食速度評価式

丸山[✓]昭*, 野村[✓]茂雄*, 河井[✓]雅史*,
高荷[✓]智*, 太田[✓]芳雄**, †, 厚母[✓]栄夫*

(1982年 11月15日 受理)

Recommended Equation for Corrosion Rate of Austenitic Stainless Steels in Liquid Sodium at Elevated Temperature

By Akira MARUYAMA, Shigeo NOMURA, Masashi KAWAI,
Satoru TAKANI, Yoshio OHTA and Hideo ATSUMO

For the design of the liquid metal fast breeder reactor, the corrosion behaviors of austenitic stainless steels SUS 304, 316 and 321 were investigated in high temperature flowing sodium.

Such factors as sodium exposure time, downstream factor, sodium temperature and oxygen content in sodium are considered as main factors of sodium environment which influence the corrosion behavior of structural materials. The empirical corrosion equation derived by statistical analysis of available corrosion data is

$$CR = 3.08 \times 10^5 \cdot O_2^{0.8} \cdot \exp(-22,000/RT - 0.0059(L/D))$$

where CR: Corrosion rate ($\mu\text{m}/\text{yr}$), O_2 : Oxygen content in sodium (ppm)

R: Gas constant (1.98 cal/mol·K), T: Sodium temperature (K)

L/D: Downstream factor in length/diameter ratio.

This equation is applicable to austenitic stainless steels at oxygen content of 1~10 ppm, temperature of 500~650°C, downstream factor below 200 and velocities of 2~4 m/s.

KEYWORDS: EBR type reactors, sodium, corrosion equation, austenitic stainless steel, SUS 304, SUS 316, SUS 321, sodium exposure time, downstream factor, oxygen content, sodium velocity, liquid metals, temperature dependence, very high temperature

I. 緒 言

オーステナイト・ステンレス鋼は、高速増殖炉(FBR)の1次、2次Na冷却系の機器、配管に使用される主要な構成材料である。FBRの稼働寿命20~30年を通し、その構成材料は高温Na環境下で長期間の健全性が要求され、しかも十分な信頼性が保たれるものでなければならない。そのため、オーステナイト・ステンレス鋼の高温Na中における腐食・質量移行挙動、機械的性質に関するNa環境効果試験が内外の研究機関で進められており⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾、主にNa側の環境因子(Na浸漬時間、下流位置、Na温度、Na中酸素濃度、Na流速等)と鋼材の腐食および機械的性質との関係が明らかにされつつある。

諸外国の研究機関から、Na試験装置による実験データを基に鋼材(主にオーステナイト・ステンレス鋼)の

腐食に及ぼすNa環境側因子の影響を解析・評価し、それぞれの腐食速度評価式が報告されている⁽⁷⁾⁻⁽¹²⁾。これらの腐食速度評価式は先に柚原⁽¹³⁾によって調査されているが、FBR用の国産材料については、腐食速度評価式が現在のところ報告されていない。

オーステナイト・ステンレス鋼構造材料SUS 304, 316, 321の国産材料に関しては、高速実験炉「常陽」および高速原型炉「もんじゅ」のNa条件を模擬したNa試験装置(以下Naループ)に長時間浸漬し、各材料の腐食・質

* 動燃事業団大洗工学センター (Oarai Eng. Center, Power Reactor & Nucl. Fuel Develop. Corp.)

** 動燃事業団高速増殖炉開発本部 (FBR Develop. Project, PNC)

† 現在、石川島播磨重工業(株)技術研究所 (Res. Inst., Ishikawajima-Harima Heavy Ind. Co., Ltd.)

量移行および機械的性質に関するデータの蓄積を行い、これらのデータを評価して実験炉の運転・保守ならびに原型炉の設計に反映させてきた。本報では、このうち Na 冷却系機器、配管材の設計くされ代決定の際に必要とされる、オーステナイト・ステンレス鋼構造材料の腐食速度評価式と、式を導くにあたって基礎となる各実験データの検討結果とについて述べる。

II. 供試材および試験方法

1. 供試材および試験片

高温流動 Na 中の腐食・質量移行試験に用いた供試材は、Table 1 に示す化学成分をもつオーステナイト・ステンレス鋼 SUS 304, 316, 321 である。供試材は、SUS 304 が 4 種類、SUS 316, 321 はそれぞれ 2 種類あり、いずれも JIS G 4304, G 4305 の成分規格を満足する固溶化熱処理材である。長さ 300 mm、幅 60 mm、厚さ 2.3~2.5 mm の板材から、切削加工によって長さ 20 mm、幅 10 mm、厚さ 2 mm の短冊型の腐食試験片に仕上げた。Na ループに腐食試験片を浸漬するに先立ち、エメリー紙またはバフ研磨による表面仕上げ、水洗浄、アセトンでの脱脂洗浄、アルコール超音波洗浄、温風乾燥の前処理を施して重量測定を行なった。その後 Fig. 1 に示す試験片をホルダーに固定して Na ループに装荷した。

2. Na ループの概要

オーステナイト・ステンレス鋼の一連の Na 中腐食試験は、材料試験 Na ループ 1 と 2 に設置されている 3 基の腐食試験部(M-1, -2, -12)を用いて行なった。

材料試験 Na ループ 1 は、Fig. 2 に示すように、主循環ポンプ、流量計、主加熱器等から成る主循環系ライン(以下マザーループ)、コールドトラップを有する純度管理ラインおよび各腐食試験部(以下ドータループ)

Fig. 1 Specimen holder for corrosion test in flowing sodium

から構成されている。2 基の材料試験 Na ループはいずれも同様な構成である。Na 保有量は、材料試験 Na

Fig. 2 Flow sheet of Material Test Sodium Loop-1

Table 1 Chemical compositions of austenitic stainless steels used for sodium exposure

Material	Solution heat treatment	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	Cu	Fe
SUS304 plate (a)	1,050°C, 30 min, water quenching	0.04	0.60	0.99	0.023	0.007	9.60	18.64	0.011	—	—	Bal
" (b)	1,080°C, 30 min, water quenching	0.04	0.56	1.43	0.022	0.007	9.90	18.90	0.03	—	—	"
" (c)	1,050°C, 30 min, water quenching	0.05	0.48	1.81	0.030	0.024	9.69	19.15	0.12	—	0.11	"
" (d)	1,100°C, 30 min, water quenching	0.05	0.36	1.82	0.031	0.012	8.96	18.23	—	—	—	"
SUS316 plate (a)	1,100°C, 30 min, water quenching	0.06	0.44	1.60	0.022	0.014	11.98	16.69	2.41	—	0.17	Bal
" (b)	"	0.059	0.46	1.78	0.031	0.010	11.47	16.83	2.26	—	—	"
SUS321 plate (a)	1,050°C, 30 min, water quenching	0.04	0.50	1.71	0.025	0.008	10.36	17.65	—	0.38	0.17	Bal
" (b)	1,100°C, 30 min, water quenching	0.045	0.37	1.74	0.034	0.009	10.50	16.92	—	0.32	—	"

Table 2 Conditions of sodium exposure compared with "MONJU" primary and secondary coolant systems

Mother loop	Daughter loop	Temp. of test section(°C)		Na vel. (m/s)	Cold trap temp. (°C)	Oxygen content (ppm)	Exposure time (h)	Material for exposure
		Hot leg	Cold leg					
Material test loop 1	M-1	500, 550, 600	530, 470, 410, 390	2.0~4.0	190	9.0	1,500 ~10,500	SUS 304 SUS 316 SUS 321
	M-2	650	400 (Min. temp.)	2.6	//	//	3,800	SUS 304
Material test loop 2	M-12	500, 550, 600	520, 470, 430, 380	2.0~4.0	145	2.5	1,500 ~32,000	SUS 304 SUS 316 SUS 321

Reactor		Max. Na temp. (°C)	Min. Na temp. (°C)	Na vel.† (m/s)	Cold trap temp. (°C)	Oxygen content (ppm)	Material
MONJU primary coolant	Design	550	420	—	—	10	SUS 304 SUS 316
	Operation	529	397	3.5	120	~1	//
MONJU secondary coolant	Design	525	345	—	—	10	SUS 304 SUS 321
	Operation	505	325	5	120	~1	//

† Hot leg

ループ1が約1 t, Na ループ2は約1.8 tである。

腐食試験を実施したドータループ(M-1, -2, -12)はいずれも同様な構成であり, その1例をFig. 3に示す(M-1ドータループ)。これらのドータループは, 加熱器を有する温度上昇側試験部(以下ホットレグ)と冷却器を有する温度下降側試験部(以下コールドレグ)から成っており, ホットレグに3箇所(T-1~3), コール

ドレグに4箇所(T-4~7)の試験部が設けられている。ドータループ内のNaは電磁ポンプにより3.5~7 l/minの定格流量で循環されるが, この流量のうち0.5 l/minのNaは温度下降部からバイパスしてマザーループの純度管理系へ戻される。純度管理系のコールドトラップで精製されたNaはマザーループを循環して再びドータループに供給される。

ドータループの構成材料は, M-1, -12がSUS 304, M-2がSUS 316であり, いわゆるオーステナイト・ステンレス鋼の単一金属で構成されたモノメタリックループである。ドータループ内の1循環の長さは, M-1, -2がそれぞれ約30m, M-12が約33mである。

3. 試験方法

Table 2に, Na中試験条件を「もんじゅ」の設計および運転条件と比較して示す。2基の材料試験Naループのコールドトラップ温度は, 「常陽」, 「もんじゅ」の1次冷却系の設計温度および「常陽」MK-1の1次冷却系の初期運転温度とを目標としてそれぞれ190と145°Cに設定した。

Na中酸素濃度は, 動燃事業団の酸素溶解度式^{(14)*}に従い, コールドトラップ温度190°Cに相当する9.0 ppmと145°Cに相当する2.5 ppmでそれぞれ制御されてい

Fig. 3 Flow sheet of corrosion test daughter loop

* 動燃事業団の酸素溶解度式は真空蒸留法による分析値から決定している。

$$\log_{10} S = 6,118 - 2,383/T$$

ここで, S : Na中の酸素濃度 (wppm O)

T : 絶対温度 (K)

る。これらの酸素濃度値は、ループ運転中定期的にNaを採取して真空蒸留法によって分析し確認した。Fig. 4に液体Na中の酸素溶解度と温度の関係を示す。

Fig. 4 Solubility of oxygen in liquid sodium

供試材の浸漬温度はドータループ(M-1, -2, -12)によって若干異なるが、ホットレグでは500~650°C、コールドレグで530~380°Cである。これらの試験温度範囲は、「もんじゅ」の主冷却系ホットレグ、コールドレグ領域における構造材料の設計および運転温度を十分カバーしている。本試験の最大Na流速4.0 m/sは、「もんじゅ」の1次主冷却系ホットレグ配管の流速4 m/sと同等である。Na浸漬時間は1,500~28,000 hの範囲で実施した。

Na浸漬後の腐食試験片は付着Naを除去するため、まず試験片ホルダーごとアルコール中で8~10 hの粗洗浄を行い、その後ホルダーから試験片を取り出し、さらに1~2 hのアルコール超音波洗浄、温風乾燥等の処理をした後、重量測定を行なった。

試験片の腐食速度 CR ($\mu\text{m}/\text{yr}$)は、全面腐食を前提としてNa浸漬前後の重量減少がすべて肉厚減少に相当するものとして、次の換算式により求めた。

$$CR = \Delta W_c \cdot \frac{8,760}{t} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

ここで、 ΔW_c : Na接液単位表面積当りの重量減少量(mg/cm^2)

t : 浸漬時間(h)

ρ : 鋼の比重(SUS 304, 321は8.03, SUS 316は8.06を用いた)

III. 試験結果および検討

オーステナイト・ステンレス鋼SUS 304, 316, 321をホットレグ、コールドレグの各試験部で最長28,000 h Na浸漬し、浸漬前後の試験片重量を測定した。Fig. 5には、Na中酸素濃度2.5と9 ppmにおけるSUS 316の単位表面積当りの重量変化量と、ホットレグ、コールドレグを含めたNaループ全系の温度分布の例をドータループ内の電磁ポンプ(Na入口)からの距離で示す。

Na温度上昇側のホットレグでは、温度上昇に伴い試験片の重量減少、すなわち腐食が顕著になる。600°Cでは明らかに重量減少を示すが、550, 500°Cでは重量増加を示すデータが一部にあることと、温度降下側のコールドレグではすべての温度領域で重量増加、つまり腐食生成物の沈着を示していることから、流動Naによる腐食が問題になるのはNa温度上昇側のホットレグ領域で、温度範囲は諸外国の例を含め^{(16)~(21)}約500°C以上の高温側に限定してよいものと判断される。

走査電子顕微鏡のエネルギー分散X線分析器による元素分析および透過電子顕微鏡による制限視野電子線回折によって、ステンレス鋼のNa接液面およびその近傍の解析を行なった結果、ホットレグで重量減少(腐食)を示した試験片では、Ni, Cr, Mn等の合金元素の選択溶出により、SUS 304, 321ではFeリッチ、またSUS 316では Fe_2Mo_2 金属間化合物の生成が支配的であるのに対し、コールドレグで重量増加を示した試験片表面では、 NaCrO_2 , Na_2SiO_3 , Cr_2O_3 , $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 等の複合酸化物の生成・沈着が主であった。

一般に、腐食挙動に大きな影響を及ぼすNa側環境因子としては、① Na浸漬時間、② 下流位置(L/D 依存性)、③ Na温度、④ Na中酸素濃度、⑤ Na流速の5項目が挙げられる。ただし、 L は等温領域開始点から当該位置への距離(cm)、 D はNa流路の水力直径(cm)。

Fig. 4に示した各試験部での重量変化データが大きくばらついているのは、このうち①、②の因子を補正していないためである。

以上①~⑤項目について、これまでに得られた腐食データを整理し、検討を加えることにする。

1. 腐食速度とNa浸漬時間との関係

本試験によって得られたオーステナイト・ステンレ

Fig. 5 Weight change of SUS 316 after exposure to flowing sodium at 380~600°C

ス鋼 SUS 304, 316, 321 の腐食データのうち、有意な腐食挙動を示す 600°C の重量減少データおよび重量減少量を腐食速度に換算したデータを、Na 浸漬時間に対してプロットしたのが Fig. 6 である。ここに示すように、浸漬初期の数 1,000 h を除いて、重量減少量は浸漬時間に比例して増大する。

腐食速度でみると、Na 中酸素濃度の違いによって定常の腐食速度に到着く時間は異なっており、酸素濃度 9.0 ppm では約 5,000 h、酸素濃度 2.5 ppm では約 2,500 h となっている。Konvika ら⁽²²⁾ の SUS 316 の腐食データでは、約 2,000 h で初期腐食の効果はなくなり、これ以上の長時間側では腐食速度は一定になる傾向を示している。また、Schrock ら⁽²³⁾ が SUS 316 を用いて行なった Na 浸漬試験の結果では、およそ 1,500~2,000 h で初期腐食の効果はなくなり、以後腐食速度は一定になる。本結果は、これら諸外国のデータとはほぼ一致する挙動を示している。

ステンレス鋼の Na 中腐食挙動で特徴的なことは、Cr, Ni, Mn 等の合金元素が表面から Na 中に選択的に溶出する結果(次報で報告予定)、Na 浸漬表面にはフェライト相が形成されることである。この選択溶出過程は鋼内部の元素の固体拡散によるものであり、拡散方程式(Fick の第 2 方程式)によって記述できる。このとき Na 中に溶出する拡散量 M は、次の(2)式(Fick の第 1 方程式)を積分することによって与えられ、(3)式のように近似できる⁽²⁴⁾。

$$\frac{dM}{dt} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

$$M(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} (C_0 - C_s) \quad (3)$$

ここで、 D : 拡散係数、 C_0 : 初期濃度
 C_s : 時間 t における表面濃度

(3)式から選択溶出過程は $\sqrt{t}$ に依存することがわかる。

Fig. 6 Effect of sodium exposure time on weight loss and corrosion rate of austenitic stainless steels at 600°C

さらに、腐食減量を評価する上で、Na 中では鋼中の Cr, Ni, Mn 等が選択的に溶出する過程のほかに、母元素の Fe の腐食過程を考える必要がある。Fe はステンレス鋼の約 70% を占める母元素であり、その腐食過程は全面(均一)腐食反応が考えられる。全面腐食は時間 t の 1 次関数とみなされる。したがって、全腐食減量は、Fig. 7 (a) に模式的に示すように、選択腐食 ($B\sqrt{t}$) と全面腐食 (At) の合成曲線で表わされる。この図には全腐食減量の微分曲線、つまり腐食速度も併記してある。なお、重回帰分析により係数 A, B を求め、その最適曲線を Fig. 7 (b) に示す。Fig. 7 の合成曲線は、Fig. 6 の腐食データの浸漬時間依存性を説明できることから、初期腐食は Cr, Ni, Mn 等の選択腐食過程が支配的な領域と考えることができる。

以上のことから、ステンレス鋼の Na 腐食は、鋼中の Cr, Ni, Mn 等の合金元素が Na 中に選択的に溶出することによって生じる初期腐食(Startup corrosion)と、ステンレス鋼の母元素である Fe の全面腐食反応が支配的になる定常腐食(Steady state corrosion)の 2 段階があることがわかる。そして、初期腐食は 2,500~5,000 h までで効果はなくなり、以後定常腐食領域に入り腐食速度はほぼ一定になるとみなされる。一定とな

る時間は、ループ規模(主に Na 容量)および Na 条件(Na 温度、流速、Na 中の酸素濃度等)の違いによって多少異なってくるものと考えられ、これらは諸外国の幾つかの研究データ⁽²²⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾からも裏付けされる。

2. 腐食速度と下流効果との関係

本試験で得られた腐食速度データを下流因子 (L/D) の関数としてプロットしたのが Fig. 8 である。それぞれの条件における腐食速度は、Na の流れが上流側から下流側になるほど、すなわち L/D が大きくなるにつれて単調に低下する傾向を示し、いわゆる下流効果(Downstream effect)が明瞭に認められる。

単純な円管流路における物質移動の理論によると、下流効果による腐食速度 CR は、位置 L/D と流速 V の関数として(4)式のように記述できる⁽¹⁰⁾。

$$CR = R_0 \exp\left(-\frac{4K}{V} \cdot \frac{L}{D}\right) \quad (4)$$

ここで、 R_0 : $L/D=0$ における腐食速度

K : 質量移行係数

したがって、腐食速度と L/D との関係は片対数グラフ上で直線関係を示すことになる。また、 L/D 依存性の勾配は $-4K/V$ によって決定される。すなわち、質量移行係数 K が一定の条件下では、流速 V が速くな

Fig. 7 Schematic representation and multiregression analysis of sodium corrosion data for austenitic stainless steels

Fig. 8 Downstream effect on corrosion rate of austenitic stainless steels in flowing sodium at 600°C

るほど勾配はゆるやかになること、 V が一定の場合には K が大きくなるほど勾配は急になることがわかる。なお、 K は(5)式によって定義される。

$$K = CR / (X_B - X_B) \rho \quad (5)$$

ここで、 X_B : 合金元素の Na 中平衡濃度

X_B : 鋼中合金元素の濃度、 ρ : 密度

Fig. 9 には、最小自乗法により L/D 依存性の勾配から求めた質量移行係数 K と Na 流速との関係を、諸外国のデータ (18) (19) (22) と比較して示す。

Fig. 9 Mass transfer coefficient of austenitic stainless steels

Shielsら⁽¹⁹⁾のデータでは、流速約 300 cm/s までは流速とともに K 値は増大するが、その後一定値になっている。しかし本試験結果では、 K 値の流速依存性は認められなく、Shiels らの高流速側の一定値とはほぼ同程度の値となっている。

また、本試験で得られた K 値には、Na 温度依存性、Na 中酸素濃度依存性はほとんど認められなかった。下流因子 L/D 、質量移行係数 K と Na 中の諸因子との関係についての報告は少なく、今後さらにデータの蓄積と理論的な解析が必要である。

下流効果は、(5)式の X_B に支配されるため Na が上流側から下流側に移行するに従い選択溶出した合金元素を多量に含むようになり、溶解の駆動力がそれだけ下流側で減少するために生ずるとする説と、Na 中の酸素が上流側で消費されて下流になるほど欠乏するため生ずるとする説の 2 つ⁽²³⁾がある。しかし、どちらが支配的になるかは本実験では明らかではなかった。

設計上、下流効果を考慮する必要がある場合は、保守的な配慮から下流側においても高い腐食速度を与えるようにすべきであり、 K 値は本実験で得られた下限値、すなわち 0.3 cm/s を採用した。

3. 腐食速度と Na 温度との関係

これまでに Na 中酸素濃度 2.5 および 9 ppm で、ホットレグの 500, 550, 600, 650°C の各試験部に浸漬して得られたステンレス鋼の腐食速度データを、絶対温度の逆数 $1/T$ で整理したのが Fig. 10 である。このデータはいずれも $L/D=0$ への外挿値で、外挿には Fig. 8 に示した質量移行係数 K を用いた。

Fig. 10 Corrosion rate ($L/D=0$) of austenitic stainless steels in flowing sodium

腐食速度実測値を $L/D=0$ に外挿することによって、試験片浸漬位置に起因する下流効果を補正し、最大腐食速度を与える等温領域開始点での値を求めることができる。この補正によって、対象になる温度領域における最大の腐食速度が得られるため、設計上は保守的な評価を与えることになる。

酸素濃度 2.5 および 9 ppm ともに 500~650°C の範囲で、腐食速度 CR は絶対温度 T の逆数に依存していることから、一般によく知られている指数関数的な関係を示す(6)式のアレニウスタイプで表わされる。

$$CR \propto \exp(-E/RT) \quad (6)$$

ここで、 R : ガス定数 1.98 cal/mol·K

腐食反応を支配する見掛けの活性化エネルギー E を最小自乗法によって求めると、Na 中酸素濃度 9 および 2.5 ppm に対し 22~26 kcal/mol の値が得られた。

オーステナイト・ステンレス鋼の腐食速度の温度依存性を検討したこれまでの結果では、研究者によって、Table 3 に示すような活性化エネルギーの値が報告されている。

Table 3 Comparison of activation energy

Bibliography	Sodium temp. (°C)	Activation energy (kcal/mol)
Konvicka ⁽²²⁾	650~750	24.4~25.5
Thorley ⁽⁷⁾⁽²⁷⁾	450~725	17.5
Weeks ⁽²⁸⁾	538~705	26
Zebroski ⁽⁸⁾	500~700	26.4
Shiels ⁽¹⁹⁾	—	36
Kolster ⁽²⁹⁾	650~700	27.3
Bagnall ⁽⁹⁾	593~723	40

20~30 kcal/mol の値が多く、本試験結果とはほぼ一致する。この値はステンレス鋼中の Fe, Cr, Ni 各元素の拡散の活性化エネルギー⁽³⁰⁾ 60~68, 58~62, 67~78 kcal/mol と比較すると約 1/2 であり、腐食過程は鋼中での元素の拡散過程には支配されていない。

一方、Fe, Cr, Ni の Na 中溶解度の温度依存性から、それぞれの見掛けの活性化エネルギーは、Fe: 19.7 kcal/mol, Cr: 24.8 kcal/mol, Ni: 7.2 kcal/mol と報告⁽³¹⁾されている。Fe, Cr の活性化エネルギーはステンレス鋼の腐食過程の活性化エネルギーとはほぼ一致する。したがって、ステンレス鋼の腐食反応は、以上の考察から、Na 中酸素と、Ni を除く主要合金元素 Fe, Cr の表面での溶解と化学反応(酸化物生成反応)に支配されるものと推定される。

活性化エネルギーは、材料の主要合金元素含有量に依存するものと考えられるが、現状では同一材質でも、実験条件によって異なった値が得られることが多い点を考慮し、腐食速度評価式に採用する活性化エネルギーは、FBR 実機の Na 中酸素濃度条件約 1 ppm に近い 2.5 ppm で得られた 22 kcal/mol とした。

4. 腐食速度と Na 中酸素濃度との関係

ホットレグの 500, 550, 600°C の腐食速度を $L/D=0$ に補正し、Na 中酸素濃度を関数として整理した結果を Fig. 11 に示す。諸外国の研究者らによって報告されている腐食速度に及ぼす Na 中酸素濃度依存性は、腐食過程が酸化物生成反応過程に支配されることから(7) 式的関係が成り立つ。

$$CR \propto (O_2)^n \quad (7)$$

ここで、 CR : 腐食速度, O_2 : Na 中酸素濃度
 n : 定数

Fig. 11 Effect of oxygen content on corrosion rate of austenitic stainless steels in flowing sodium

本試験結果における 550, 600°C での n 値は約 0.8 となった。500°C の場合には、酸素濃度 9 ppm の腐食データに $NaCrO_2$ を主体とする腐食生成物の沈着の影響があり、見掛け上腐食速度が小さく現れる傾向にあるため、高温側の n 値を採用して示した。

ステンレス鋼における腐食速度の酸素濃度依存性を示す勾配 n 値は、材料の化学組成のみに依存し、温度、 L/D 位置、流速等には依存しないと考えられるが、研究者によって Table 4 に示すような異なった値が報告されている。諸外国の研究者らによって報告されている n 値は、0.9~1.5 の範囲で 1.0 近くのデータがほとんどである。

Table 4 Comparison of coefficient n

Bibliography	Oxygen content in sodium (ppm)	Coefficient n
Thorley ⁽⁷⁾⁽²⁷⁾	5~100	1.5
Zebroski ⁽⁸⁾	12, 50	1, 156
Roy ⁽³²⁾	5~30	1.2
Kolster ⁽²⁹⁾	1~8	0.91
	8~40	$n > 1$
Shiels ⁽¹⁹⁾	—	1

本試験で得られた結果は、こうした報告例と比較すると低目の値を示しているが、 $n=0.8$ で腐食挙動を評価することにした。低目の n 値を採用することによって、非常に酸素濃度の低い条件下、例えば「もんじゅ」運転条件約1 ppm(コールドトラップ温度120°C)の腐食速度を外挿する場合、安全側の評価を与えることになる。

5. 腐食速度とNa流速との関係

本報で述べた一連の腐食試験では、Na流速を2~4 m/sに設定した。したがって、流速効果に関するデータもこの範囲のものに限定される。この範囲のデータを検討した結果では、例えばFig. 10に示したように、腐食速度に及ぼす効果はデータのバラツキの範囲内にあった。

これまでに流速効果を検討した報告によると、一般に腐食速度は、流速依存性がなくなる、いわゆる“限界流速”まではNa流速とともに増大するが、限界流速に達すると一定値となるとする結論が多い。例えば、Thorley⁽²⁷⁾のデータでは3.8 m/s(Re 数換算で 7×10^4)以上、Roy⁽³³⁾のデータでは6~7 m/s(20~25 ft/s)が限界流速となっている。また、Kolsterら⁽²⁹⁾は約3 m/s(Re 数換算で 5×10^4)が限界流速になると報告している。さらにShieldsら⁽¹⁰⁾(WARD)によると、流速0~3 m/sまでは流速 V の1次関数に依存するが、3~12 m/sまでは流速依存性がないとして、別々の腐食速度評価式を提案している。

こうした限界流速は、温度、酸素濃度、ループ構造などに依存するものと考えており⁽²⁸⁾、Thorley⁽⁷⁾によると、低酸素濃度になるほど限界値は大きくなると推定している。研究者によって腐食速度の流速依存性を示さなくなる限界値はかなり異なっており、今後それらの影響因子を明確にする必要がある。

6. ステンレス鋼種の比較

SUS 304, 316, 321の腐食速度の差異は、Fig. 5, 8, 9から検討することができる。これらの図から、本試験におけるNa条件の範囲内では、上記3鋼種の腐食速度に特に有意差は認められず、工学的に判断すれば腐食速度は同程度とみなして差し支えない。ただし、合金元素の選択溶出に起因する表面フェライト層の生成傾向は、各鋼種のオーステナイト安定度に依存して、それぞれ異なってくることがわかっている。

また、FBR用燃料被覆管には微量元素Ti, B, P等を添加した316相当ステンレス鋼およびSUS 316のNi, Cr規格値を超えた改良ステンレス鋼10~20%冷間加工材の適用が検討されているが、本報で述べたオース

テナイト・ステンレス鋼構造材料とは材質、製造条件およびNa環境条件(最高温度675°C, Na流速6.6 m/s)が異なる。このため、FBR用燃料被覆管に対する腐食速度の評価は別途行う必要がある。

7. 腐食挙動の総合評価

前節までに述べてきたNa側因子および材料側因子を考慮し、FBR用オーステナイト・ステンレス鋼構造材料のNa腐食による環境効果を総合的に評価するとFig. 12になる。Na腐食は、ホットレグ部材でNa中環境条件が、温度:約500°C以上、流速:流動Na、酸素濃度:約1 ppm以上で問題になると考えられる。静止Naの状態では、全面腐食のように時間 t に比例するような全面腐食現象は顕著ではなく、Na中合金元素の溶解度に基づく選択的溶出が支配的になっていると推定されるため、Fig. 12の評価体系は静止Na中でのオーステナイト・ステンレス鋼の腐食評価には適用できない。また、酸素濃度が1 ppm以下の高純度領域での腐食挙動は、諸外国を含めていまだ実験データが極めて少ないため、当面Fig. 11に示すNa腐食速度評価式の適用範囲は、データの存在する酸素濃度1 ppm以上に限定した。

なお、粒界腐食、孔食、すきま腐食等の局部腐食は、これまで約10年間実施したNa中腐食試験では認められなかった。

8. 腐食速度評価式の検討

Na環境側因子として、流速、酸素濃度、温度および下流効果を考慮した腐食式の一般形は、前節までに述べてきた腐食速度と各因子の関係がそれぞれ独立に評価できることから、各因子を掛け合わせた次式になると考えられる。

$$CR = aV^b O_2^n \exp\left(-\frac{E}{RT} - \frac{4K}{V} \cdot \frac{L}{D}\right) \quad (8)$$

ここで、CR: 腐食速度($\mu\text{m}/\text{yr}$)

V: Na流速(cm/s)

O_2 : Na中酸素濃度(ppm)

E: 活性化エネルギー(cal/mol)

R: 気体定数(≈ 1.98 cal/mol·K)

T: 絶対温度(K)

K: 質量移行係数(cm/s)

L/D : 下流因子, a, b, n : 定数

質量移行係数K, 定数 n , 活性化エネルギーEは前述の検討結果から $n=0.8$, $E=22,000$, $K=0.3$ の値が得られる。また、Na流速Vについては、引用データの流速範囲2~4 m/sでは、腐食速度に及ぼす効果がデータのバラツキの範囲内にあると判断されたため、

E : Activation energy, R : Gas constant, K : Mass transfer coefficient

L/D : Down stream factor, Re : Reynolds number

Fig. 12 Sodium corrosion of austenitic stainless steel as FBR structural material

式中から流速の項を除外する。さらに定数 a は、上記 K, E, n 値と従来得られた実験データを(8)式に代入して求められる平均値であり、 3.06×10^5 となる。

以上の結果、FBR 用構造材料オーステナイト・ステンレス鋼に適用できる腐食速度評価式として、次式が得られた。

$$CR = 3.06 \times 10^5 O_2^{0.8} \exp\left(-\frac{22,000}{RT} - 0.0059 \frac{L}{D}\right) \quad (9)$$

この腐食速度評価式は、設計上保守的評価が与えられる初期腐食を含め、それ以降の定常腐食領域の腐食速度も表わすものであり、その適用範囲は前節までに述べてきた Na 中試験条件内に限定される。すなわち V : 2~4 m/s, O_2 : 1~10 ppm, T : 500~650°C, L/D : 最大 200 である。ただし、酸素濃度に対しては諸外国の腐食データを参考にして適用範囲を広げた。

本報で求めた腐食速度評価式および諸外国から報告されている式を用い、1 例として、「もんじゅ」構造材料の設計条件、Na 中酸素濃度: 10 ppm における腐食速度を求めると Fig. 13 になる。ただし、Na 流速は 1 次主冷却系ホットレグ配管の流速および流速依存性のなくなる限界値を考慮して、3.8 m/s (12.5 ft/s), 下流因子 $L/D=0$ として計算した。それぞれの腐食速度評価式で計算された腐食速度にはかなりの相違が見られる。これは、各腐食速度評価式中の酸素濃度決定方法

Fig. 13 Various corrosion curves for conditions of oxygen content=10 ppm, downstream factor (L/D)=0 and sodium velocity=3.8 m/s

および下流因子の補正の有無が主に影響しているものと考えられる。

Ⅳ. 結 言

FBR用機器、配管等の高温構造設計のくされ代評価に反映する目的から、オーステナイト・ステンレス鋼構造材料 SUS 304, 316, 321 を長時間高温の流動 Na 中に浸漬して腐食挙動を観測した結果、次の知見を得た。

- (1) 初期腐食効果は、初期の約 5,000 h まででなくなり、以後浸漬時間に対し腐食速度が一定になる定常腐食となった。設計寿命 20~30 年の FBR 用構造材料の設計に用いる腐食速度は、初期腐食および定常腐食領域の値を用いて十分検討することができる。
- (2) 等温領域では、Na の流れの上流側から下流側になるに従い腐食速度は小さくなり、いわゆる下流効果が認められた。質量移行係数 K の流速依存性は見られず、Shiels の高流速側の値と同程度であった。腐食速度評価式には、本試験で得られた設計を考慮した保守的な値 ($K=0.3$) を採用した。その時の L/D 依存式は $\exp(-0.0059 L/D)$ となった。
- (3) Na 中酸素濃度 2.5 および 9 ppm ともに、500~650°C の範囲で、腐食速度は絶対温度 T の逆数に依存し、アレニウスタイプで示された。
活性化エネルギーは 22~26 kcal/mol が得られた。腐食速度評価式では、FBR 実機の Na 中酸素濃度に近い条件で得られた 22 kcal/mol を用いた。
- (4) 腐食速度に及ぼす Na 中酸素濃度との関係は、550 および 600°C の試験結果から $O_2^{0.8}$ を得た。
- (5) Na 流速 2~4 m/s の範囲では、腐食速度に及ぼす流速依存性は認められず、データのバラツキ範囲内にあった。
- (6) オーステナイト・ステンレス鋼 SUS 304, 316, 321 の腐食速度には、本試験の Na 条件の範囲内で特に有意差は認められず同程度であった。
- (7) 本試験では、粒界腐食、孔食などの局部腐食は認められなかった。
- (8) 腐食速度に及ぼす影響因子(時間、下流因子、温度、酸素濃度、流速、鋼種等)を評価した結果、次のオーステナイト・ステンレス鋼構造材料の腐食速度評価式を得た。

$$CR = 3.08 \times 10^5 O_2^{0.8} \exp\left(-\frac{22,000}{RT} - 0.0059 \frac{L}{D}\right)$$

終りに、本研究を総括された動力炉・核燃料開発事業団 三本保秀前ナトリウム技術部長、研究の推進と助言を頂いた同大洗工学センター ナトリウム材料開発室吉利 醇室長および照射材料試験室 柚原 俊一室長に感謝の意を表します。

— 参 考 文 献 —

- (1) IAEA: *Proc. Symp. on Alkali Metal Coolant*, Vienna, (1966).
- (2) DRALEY, J.E., et al.: *Proc. Corrosion by Liquid Metals*, (1969).
- (3) AIME Mtg. *Proc. Symp. Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium*, (1971).
- (4) MONRO, M.: "Liquid Alkali Metals", (1973), BNES.
- (5) COOPER, M.H.: *Proc. Int. Liquid Metal Technology in Energy Production*, Champion, (1976).
- (6) DAHLKE, J.M.: *2nd Int. Conf. Liquid Metal Technology in Energy Production*, Richland, (1980).
- (7) THORLEY, A.W., et al.: 文 献(4), p 257~273.
- (8) ZEBROSKI, E.L., et al.: 文 献(4), p 195~211.
- (9) BAGNALL, C., et al.: *WARD-NA-3045-23*, (1975).
- (10) WEEKS, J.R., et al.: 文 献(3), p 207~222.
- (11) ROY, P., et al.: *IEEE-ASME Joint Power Generation Conf., Miami Beach, Florida*, (1974).
- (12) KOLSTER, B.H.: *7th Int. Congress on Metallic Corrosion, Rio de Janeiro, Brazil*, (1978).
- (13) 柚原俊一: 原子力誌, 23(5), 324 (1981).
- (14) 武田邦雄, 他: 原子力学会昭50分科会予稿集, D52, (1975).
- (15) EICHELBERGER, R.L.: *AI-AEC-12685*, (1968).
- (16) THORLEY, A.W., et al.: 文 献(5), VII B-1.
- (17) MENKEN, G., et al.: 文 献(6), XII-2-3.
- (18) ROY, P.: *GEAP-10394*, (1971).
- (19) SHIELS, S.A., et al.: *WARD-NA-3045-34*, (1976).
- (20) YOUNG, R.S., et al.: *GEAP-13539-14*, (1970).
- (21) ROWLAND, M.C., et al.: *GEAP-4835*, (1965).
- (22) KONVICKA, H.: *BNWL-TR-327*, (1978).
- (23) EICHELBERGER, R.L., et al.: *Corrosion/78*, Paper No. 106, D794A, NACE Conf., (1978), USA.
- (24) CRANK, J.: "The Mathematics of Diffusion", (1975), Clarendon Press.
- (25) SCHROK, S.L., et al.: 文 献(2), S-1-4.
- (26) FONTANA, M.G.: "Advance in Corrosion Science and Technology", Vol. 3, p 1~64 (1973).
- (27) THORLEY, A.W., et al.: 文 献(1), p 97~118.
- (28) WEEKS, J.R., et al.: 文 献(1), p 3~24.
- (29) KOLSTER, B.H., et al.: 文 献(5), p 368~377.
- (30) 例えば、平野賢一訳: "鉄鋼物性工学入門: 鉄とその合金の構造", (1968), 共立出版.
- (31) 動燃事業団: *PNC N951 75-02*, (1974).
- (32) ROY, P., et al.: *ASME Publ.*, 74-PWR-19, (1975).