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

梶村 治彦*, 小玉 強*, 長野 博夫*

(1988年 7月28日 受理)

New Zirconium Alloy with High SCC Resistance to Highly Oxidizing Nitric Acid

By Haruhiko KAJIMURA,
Tsuyoshi KODAMA and Hiroo NAGANO

KEYWORDS: zirconium, zirconium alloys, titanium, mechanical tests, mechanical properties, corrosion resistance, corrosion, general corrosion, stress corrosion cracking, nitric acid, oxidizing ions, reprocessing

ジルコニウム(Zr)は、塩酸や硫酸のような還元性の酸から硝酸のような酸化性の酸まで、幅広い領域にわたり良好な耐食性を示すことが知られている。特に、硝酸環境下ではほぼ完全な耐食性を示し、ほとんど腐食されないことが報告されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。このため使用済核燃料再処理プラントのように硝酸を用いるプラントにおいて、Zrは構造物材料として最も適する材料の1つと考えられる。

一方、Zrの化学工業用途への適用に当たり、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)を発生したり、共沸点以下の濃度であっても高電位になるとSCCを起こすことが報告されている⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。

このような強酸化性硝酸環境でZrを使用する場合にはSCCに対する配慮が必要である。また、HCl環境ではZrは耐孔食性が劣り、耐孔食性に優れたTiを添加することにより耐孔食性の改善が図られている例がある⁽⁸⁾。Tiは硝酸中ではZrより耐食性が劣る⁽⁹⁾。また、TiおよびTi合金は強酸化性硝酸中においては6%以上のNO₂を含み、含水量が1.34%以下の発煙硝酸という限定された環境下での発火、爆発性⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾およびSCCの発生例⁽¹²⁾⁽¹³⁾が報告されているが、一般に耐SCC性は高いと考えられる。

本報では、Zrが不動態化傾向が強く硝酸中の耐全面

腐食性が優れ、またTiは耐SCC性が優れるという両者の利点を生かすことにより、強酸化性硝酸中のSCCに対して抵抗性の高い新しい合金を開発したので報告する。

1. 実験方法

Table 1に示す成分の純ZrおよびZr-Ti合金を真空溶解炉で溶解し、熱間圧延の後750℃で真空焼鈍したものから試験片を作製した。機械的性質は常温引張試験、曲げ試験、硬度測定を行った。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および酸回収蒸

発缶では各々17%(3N)HNO₃、40%(8N)HNO₃の高濃度の沸騰硝酸が用いられている。溶解槽においては使用済核燃料から放射性の重金属イオンが硝酸中に溶出するため、硝酸の腐食性はより厳しくなる。溶解槽の溶液を溶出イオンの酸化還元電位を考慮して作製した。

Table 1 Chemical compositions
of Zr-Ti alloys (%)

	Ti	C
Zr	<0.01	0.004
Zr-2.5Ti	2.44	0.003
Zr-5Ti	4.94	0.005
Zr-10Ti	9.94	0.003
Zr-15Ti	14.88	0.002
Zr-20Ti	19.78	0.003
Zr-25Ti	24.82	0.004

腐食試験は、17%HNO₃中、40%HNO₃中、酸化性イオンを添加し溶解槽を模擬した17%HNO₃+1.0 g/l Ce⁴⁺+0.8 g/l Ru³⁺+1.2 g/l V³⁺+0.14 g/l Rh³⁺+0.48 g/l Pd²⁺中における沸騰240 hの浸漬試験で行なった。強酸化性硝酸中のSCC試験は、SSRT(Slow Strain Rate Technique)試験により行い、沸騰17%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こ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。

* 住友金属工業(株) 研究開発本部 (Res. & Develop. Div., Sumitomo Metal Ind., Ltd.)

2. 実験結果と考察

(1) 機械的性質

常温引張試験の結果をFig. 1に示す。引張強度および0.2%耐力ともにTiの添加量に従って増加する。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、これは焼鈍時に一たん β 相領域まで加熱されて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添加量とともに増加する。曲げ試験結果は半径2tあるいは3t曲げのいずれも25% Tiまでの添加量で割れを起こさず良好な加工性を有することがわかった。なお、ZrとTiは全率固溶である。

Fig. 1 Tensile properties for Zr-Ti alloys

(2) 耐食性

再処理の種々の環境での腐食試験を実施した。

Fig. 2に、17% HNO_3 中、40% HNO_3 中、酸化性イオンを添加した17% 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40% HNO_3 中では、Tiの添加量が15%までは腐食速度は小さな値であるが、15%を越えると急激に増加する傾向にある。Zr-25% Tiでは純Tiより耐食性が劣化する。17% 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は40% HNO_3 中の腐食速度を考慮してTiの添加量を15%以下にすることが必要と考えられる。

Fig. 3に、17% HNO_3 中における定電位SSRT試験によるSCC試験の結果を示し、Photo. 1に代表的な破面を示す。SCCの判定は破断伸びの急激な低下と破断後の破面のSEMによる観察により行なった。その結果、純Zrでは1,400 mV (SCE)以上で、2.5% Tiで

Fig. 2 Relationship between Ti contents and corrosion rates in boiling solution of nitric acid for 240 h

は1,700 mV (SCE)以上でSCCを発生するが、5%以上のTiを添加することにより2,000 mV (SCE)の高電位域までSCCを発生しないことがわかり、Tiの添加がZrのSCC感受性を低下させることが明らかとなった。

Fig. 3 SSRT test results for Zr-Ti alloys in 17% nitric acid under constant potential conditions

3. 結 言

硝酸単味およ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性およ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らかとなり、硝酸を取り扱う装置用材料の高耐食新合金として有望である。

(a) Zr-2.5Ti alloy (SCC at 1,700 mV vs. SCE) (b) Zr-15Ti alloy (No SCC at 2,000 mV vs. SCE)

Photo. 1 SEM photographs of fracture surface after SSRT test in 17% nitric acid under constant potential conditions

—参考文献—

- (1) BISHOP, C.R.: *Corrosion*, **19**, 308 t (1963).
- (2) GEGNER, P.J., WILSON, W.L.: *ibid.*, **15**, 341 t (1959).
- (3) KNITTEL, D.R., WEBSTER, R.T.: "Industrial Applications of Titanium and Zirconium", ASTM Special Tech. Publ. No. 728, p. 191 (1979).
- (4) BEAVERS, J.A., GRIESS, J.C., BOYD, W.K.: *Corrosion*, **36**, 292 (1981).
- (5) YAU, T.L.: *ibid.*, **39**, 167 (1983).
- (6) *idem*: *Corrosion* '87, Paper No. 170, (1987).
- (7) 梶村治彦, 森川治巳, 長野博夫: 原子力学会「昭60分科会」予稿集, J 12, (1985).
- (8) JANGG, V.G., WEBSTER, R.T., SIMON, M.: *Werkst. Korros.*, **29**, 16 (1978).
- (9) 佐藤広士, 上窪文生, 下郡一利, 福塚敏夫: 防食技術, **31**, 769 (1982).
- (10) 大塚隆朗: 同上, **6**, 31 (1957).
- (11) GILBERT, L.L., FUNK, C.W.: *Met. Prog.*, [Nov.], 93 (1956).
- (12) KIFFER, G.C., HARPLE, W.W.: *ibid.*, **63**, 74 (1953).
- (13) KING, E.J., *et al.*: NACE Conf. and 1966 Corrosion Show 資料.

○高分子の放射線化学国際シンポジウム○

東京大学, 日本原子力産業会議 共催

会期 1989年3月29日(水)～31日(金)

会場 東京大学山上会館 (東京都文京区本郷)

本シンポジウムは、高分子材料の照射効果の解明と新たな放射線利用の可能性について、国内外の専門家による最新の研究開発成果の発表と討論を通じて、この分野における放射線利用技術の飛躍的な発展に資することを目的とする。

開催に当っては、①高分子材料、特にポリエチレンを中心とした関連化合物への電子線、γ線の照射効果の基礎研究、②新たな放射線源としてのイオンビームの照射効果を中心テーマとしている。

○参加費 民間企業関係者 50,000円

国公立研究機関・大学関係者 20,000円

○申込締切 1989年2月17日(金)

問合せ先 (〒113) 東京都文京区弥生2-11-16

東京大学工学部原子力工学科 勝村庸介 (03-812-2111)

(〒105) 東京都港区新橋1-1-13 東新ビル

日本原子力産業会議開発部 足立, 西村 (03-508-2411)

第2回原子力分野における分析化学国際会議

2nd Karlsruhe Int. Conf. on Analytical Chemistry in Nuclear Technology

1989年6月5～9日(西独カールスルーエ研)

Session

1. New Developments in Analytical Methods
2. Automated Analysis
3. In-Line and Non-Destructive Analysis
4. Uranium and Plutonium Analysis
5. Specifications, Quality Control and Standards and Safeguards
6. Surface Analysis
7. Trace Analysis of Radionuclides in the Environment
8. Analysis of Conventional Impurities and Organic Degradation Compounds
9. General Session

アブストラクト締切 1989年2月15日

問合せ先 原研東海研・化学部 立川國造 (0292-82-5915)

動燃東海事業所・技術開発部 小松純治

(0292-82-1111, 内線2301)

なお, "2nd Circular" と "Call for Papers" は上記へ問合せ下さい。