動力用原子炉における腐食の諸問題*

Corrosion Problems in Nuclear Power Production

A. B. McIntosh**

Chemistry & Industry, 687~692 (1957) June 1.

緒 言

動力用原子炉においては、核燃料としてたとえばウラニウムのような重い原子の分裂によって熱が発生する。原子が分裂して、より小さな部分に分れる時に、同時に高いエネルギーを持った中性子（いわゆる高速中性子）が2個または3個生成する。この高速中性子は、中性子を余り吸収しない軽い元素すなわち減速剤の原子と衝突することによって、そのエネルギーが固体中の常態にある原子の熱エネルギーと同じ程度になるまで減速される。熱を連続的に発生させるには連鎖反応が必要である。天然ウラニウムの連鎖反応は、このように中性子の速度が減速された時にのみ可能になる。なぜならば、このような場合に限り、 U^{235} 原子核の分裂に対する感受性が他の核反応のそれと競争し得る程度に大きくなるからである。高速中性子炉では減速材を用いずに、濃縮ウラニウム燃料を使用している。

今日、動力用原子炉に使用される燃料は、核分裂性物質として、ウラニウムの同位元素 U^{235} 、 U^{233} またはプルトニウムの同位元素 Pu^{239} のいずれかを含んでいる。ここで Pu^{239} は U^{238} が中性子を捕獲し、 β 崩壊をして生成したものである。あらゆる型の原子炉において、基礎となる核燃料は天然ウラニウムである。これは U^{238} 99.28%、 U^{235} 0.72%、 U^{234} 0.0054%の主要同位元素からなる混合物であって、不純な酸化物として天然に産する。天然ウラニウムを燃料とする原子炉は、中性子吸収物質によって非常に影響されるから、原子炉材料はすべて高純度が必要である。また構造材料は、その腐食による汚染によって、核燃料がだめにならないように選択されねばならない。

鉱石からウラニウムを化学的に抽出する場合には、放射性および毒性に基づく危険は余り大きくないから、装置の直接保守が可能である。たとえば、溶接部に腐食が起った場合には容器を空にして腐食部分を削り落し、作

りなおすことができる。

しかし、ウラニウムが中性子照射を受けてプルトニウムを生成した場合には、プルトニウムをウラニウム残渣と強放射性の分裂生成物とから溶剤抽出によって分離するのであるが、この溶剤抽出操作は遠隔操縦によって行なわねばならない。すなわち、この場合には直接保守をなし得ないのである。このように、これら二つの物質すなわちウラニウムとプルトニウムとを抽出する際の化学装置の操業条件は全く異なったものである。

化学装置における腐食の問題

構造材料の選択

ウラニウムおよびプルトニウムの抽出には、いずれも硝酸を用いるので、当然装置材料としていずれの場合にもオーステナイト Cr-Ni 鋼を採用している。Springfield におけるウラニウム製造工場の建設に際し、チタンとタングステンとで安定化した 18-8 ステンレス鋼の使用に関して多くの経験をつんだが、タングステンをチタンと共に使用することは、供給が困難なので中止するに至ったのである。結局 Springfield の工場はオーステナイト系の 18-8-Ti 鋼で建設された。しかし、この鋼は“内張り材料”(duplex material)であるし、チタンが溶接行程において失われるから、この種の合金が Windscale のプルトニウム分離工場で要求する高度の耐食性を持たないのではないかという懸念を生じた。

プルトニウム分離工場の設計に当っては、われわれの知見と経験とがまだ十分ではないから、当然大きな安全度を見込むべきである。そのため、このプロセスで使用する薬品、特に硝酸に対して十分な耐食性を有する鋼を見出すことが先決問題と思われた。この種の耐食材料の供給に協力された英国不銹鋼工業界に対し、また、極力安全操業を確保するために、プラントの設計および製作、材料の選択、並びに組立方法に協力された機械工業界に対し、ここに謝辞を呈するのは当然といえよう。

この問題に対し各方面の協力の下に大きな努力が払われた結果、クロム18%、ニッケル13%を含み、ネオビウ

* 訳者 岡本 剛・石川達雄：北海道大学工学部

** U. K. Atomic Energy Authority, Culcheth Laboratories, Culcheth, Lancs.

ムで安定化した100% オーステナイト鋼が採用されるに至ったのである。溶接行程において、ネオビウムの損失は起らない。プルトニウムの分離行程を最初に検討した際、提案された試験液の一つは、定沸点の硝酸すなわち約70wt% 沸騰硝酸であった。沸騰条件およびこれに類似した条件のもとでは、18-13-Nb 鋼の腐食速度は18-8-Ti 鋼に比べて半分以下である。しかも、この腐食速度の差は熱処理が不適当であればますます大きくなる。なぜならば、不良熱処理によってフェライトの量が増大するにつれ、18-8-Ti 鋼の腐食量が急激に増すからである。

以上の研究の結果、Windscale の工場において、非常に活性の高い(強腐食性)物質を取扱う部位は18-13-Nb 鋼で建設し、活性が十分低下した部位では安価な18-8-Ti 鋼を使用することに決定したのである。

18-8-Ti 鋼溶接部の硝酸腐食に対する硫化物汚染の影響

ウラニウム鉱石から金属ウラニウムを抽出する最終行程においては、四弗化ウラニウムが金属カルシウムで還元される。この際に少量のウラニウムを含有する弗化カルシウム・スラグを生成する。このスラグは、いわば低品位の鉱石に相当するものであって、金属ウラニウム回収のために週期的に処理されるのである。この処理における最初の操作は、弗化カルシウム・スラグから硝酸でウラニウムを浸出することである。

スラグ処理のある特定“回分”(batch)において、温度約30°Cの低温にもかかわらず、18-8-Ti 鋼溶解槽の溶接部分に著しい腐食が発生し、一週間後には溶解槽の壁に孔が開いて取換えねばならなくなった。その際、溶接二番手の部分が特に著しく侵食されており、この腐食は浸出操作中の液の攪拌によって生ずるエロージョン効果とは無関係であることが判明した。実験室における研究では、弗化カルシウムの溶解の際に硫化水素が発生することが観察された。特に10vol%程度の希薄硝酸を使用した場合には、硫化水素の発生が長時間にわたって起り、しかも低温の溶解行程においては、溶液から完全に放出されないことが判明した。つまり、この著しい腐食の原因が硝酸溶液中に残存する S^{2-} イオンの作用によることは明らかである。

腐食原因がこのように確かめられて後、更に詳細な研究の結果、この種の腐食は硝酸濃度を40%以上に高めるか、あるいは、作業温度を50°Cまで上げれば防止し得ることがわかった。この際は、硫化水素が害のない硫酸にまで酸化されるか、または溶液から速やかに逸散するのである。

弗化カルシウム・スラグに含まれる硫化物は、四弗化ウラニウムの還元反応容器の鑄型ライニング(mould

lining)に結合剤として使用された硫酸アルミニウムによるものであることがつきとめられた。おそらく四弗化ウラニウムの還元の際に硫酸アルミニウムの一部も同時に還元されて、その結果生成した硫化物が弗化カルシウム・スラグを汚染したものであろう。

沸騰硝酸中における18-13-Nb 鋼の加速的な腐食

プルトニウム分離工場の建設をまず取り上げ、18-13-Nb 鋼の成分を指定した時には、この鋼種の耐食性に関して設計技術者の目安となるような資料はほとんど皆無に等しかった。そこで、この必要な資料を得るために、およそ六つの研究所が広大なプログラムのもとに共同研究を開始した。当時、短期間の腐食試験は余り信用できず、少なくとも800hr、または、それ以上の浸漬試験が必要であると考えられていた。

共同研究に参加した各研究所によって提出された全資料を最初に検討した際の非常に注目すべき特徴は、得られた結果に余りにも大きな差異があることであった。各々の研究所はいずれも有名な研究所であっただけに、このようなデータのバラツキは、非常に当事者を困惑させたのである。実験結果におけるこれらの差異は、各研究所の試験方法がそれぞれ異なっていたことによるものであった。更に詳細な探索を行なった結果、硝酸中のステンレス鋼の腐食速度を決定する最も重要な因子が判明した。

800hrの浸漬試験において、ある期間ごとに溶液を新しく取換えて行なった場合と、最初の溶液をそのまま全試験期間にわたって使用した場合とでは、異なった腐食速度が得られることが認められた。しかも予期に反して後者の場合の方がより大きな腐食速度を与えた。すなわち、ある期間ごとに新しい酸を供給すれば、より大きな腐食速度を与えるであろうと思われてきたのであるが、70wt% 沸騰硝酸の実験では、試験期間中溶液を取換えない場合の方が、より大きな腐食速度を与えることがわかった。また、試片の面積に対する溶液の体積が最少の時に、最も大きな腐食速度が得られることも認められた。上述の実験結果から、このような効果はステンレス鋼から硝酸中に溶出した物質の濃度に依存すべきことが明らかとなった。

しばらくたってから見出されたことであるが、70wt% 沸騰硝酸中でステンレス鋼から溶出したクロムは、その大部分が最も高い酸化状態、すなわち重クロム酸イオン Cr^{6+} として存在し、三価のクロムイオン Cr^{3+} があれば、これが沸騰硝酸によって酸化されてしまうことがわかった。またクロムを Cr^{3+} の形で硝酸中に添加した別個の実験では、 Cr^{6+} に酸化される暇のないほど濃縮に溶液を取り換えた場合に限り、腐食速度の増大は起らないことが見出された。これに対し、 Cr^{6+} の形で添加し

た場合には、腐食速度の促進効果が直ちに認められた。

腐食を促進する他のイオン種

研究の進展と共に、沸騰硝酸中における 18-13-Nb 鋼の腐食は Cr^{6+} 以外の種々のイオン、たとえば Ce^{4+} , Ru^{8+} , V^{5+} , Au^{3+} , $\text{I}^{7+}(\text{IO}_4^-)$ の存在によっても促進されることが判明した。 Pd^{4+} も程度はわずかであるが同様に促進効果を有する。ステンレス鋼の腐食を促進するこれらのイオンは、あらゆる場合において酸化—還元対の酸化型のものである。一般に、これらの酸化—還元対の酸化電位と硝酸中におけるステンレス鋼の腐食促進能力との間には、その意味の明らかな関係が存在する。

プルトニウム分離工場に関連した“腐食促進効果” (accelerated corrosion) の意義

以上の実験結果の重要性は直ちに認められた。すなわち、最も大きな腐食促進効果を有するいくつかの元素、たとえばセリウムおよびプルトニウムがウラン原子の分裂生成物として生じ、しかもこれらは長い半減期を持っているからである。これらの元素は照射の間にも、また、照射後においても次第に燃料元素中に蓄積されることになる。

未反応ウランおよび分裂生成物からプルトニウムを分離するための、照射ウランの化学的処理は、硝酸中に燃料元素を溶解する第一の行程と、得られた溶液を溶剤抽出によってプルトニウム、ウラン残渣および核分裂生成物のそれぞれを含む三つの層に分離する第二の行程とからなり立っている。核分裂生成物はきわめて活性が高く、抽出液をそのまま放流することはできないので、最終行程として貯蔵に便利のように濃縮される。燃料元素の溶解および分裂生成物の濃縮には、常に沸騰硝酸溶液の使用を伴うのである。オーステナイト・クロム—ニッケル鋼の腐食は、 Ce^{4+} および Ru^{8+} のようなイオンが存在すれば比較的低濃度においても、かなりの程度促進されるものと思われるから、これは当然装置の寿命に関係をもってくる。

放射能が強いかかわらず、装置の点検はある程度可能であった。その結果、実験室の試験から予想される腐食効果は装置内では実際に起っていないことが判明した。

沸騰硝酸中の 18-13-Nb 鋼の腐食に対する核分裂生成物からの放射線の影響

工場内で得られた条件と実験室内で得られた条件との間の差異を研究しているうちに、上述の実験室での研究は、放射能がない状態で行なわれていたことがわかった。すなわち、両者の条件の差異は、核分裂生成物の β および γ 放射線が腐食抑制効果を有する点にあることが実験的に明らかにされたのである。これは核分裂生成物の放射能が都合よく働く場合の一例である。この腐食抑

制効果は、放射線による硝酸および水の分解に基づくものであって、この分解の際の生成物はおそらく多種多様であり系内で成立する化学平衡も複雑であろうが、照射の全体的効果は、溶液系の酸化電位を腐食促進に関与するイオン種の安定電位よりも低く保持することにある。

この効果は、硝酸溶液中に同位元素 Cs^{137} を含む放射性硝酸セシウムを添加して行なった。実験室での腐食試験によって証明された。すなわち、 Cr^{6+} イオンは、最初、18-13-Nb 鋼の腐食を促進するのに十分な濃度で存在していたが直ちに Cr^{3+} まで還元され、従って、腐食速度も硝酸のみ、あるいは、同量の Cr^{3+} を含む非活性条件下での腐食速度にまで急速に低下した。他方、同じ量の Cr^{6+} イオンを含む非放射性硝酸溶液では、予想通りに 18-13-Nb 鋼の腐食促進が起った。非放射性実験においては、常に非活性硝酸セシウムを放射性実験の場合と同じ濃度になるように添加しておく。この添加は腐食挙動に影響を及ぼさない。

還元剤による“腐食促進効果”の抑制作用

硝酸中におけるステンレス鋼の腐食を促進するイオン種の酸化状態は、溶液中に適当な還元剤を添加することによっても制御し得るであろう。沸騰硝酸中で分解によって連続的に生成した二酸化窒素 NO_2 は、還元剤として働き、腐食促進を抑制する。これは簡単な実験室での試験によって証明される。すなわち、もし沸騰硝酸という同一条件のもとで、一つの実験においては開放型還流冷却器を、他の実験においては、密閉型還流冷却器を用いてステンレス鋼の腐食速度を測定するならば、後者の条件下で得られる腐食速度は前者のその約 1/2 にすぎない。

われわれはこの差異が開放型還流冷却器からの二酸化窒素 NO_2 の逸散によるものと考えた。密閉型のコンデンサーにおいては、二酸化窒素が再び溶液内にもどって亜硝酸—硝酸混合物を生成し、腐食促進の原因となる重クロム酸 Cr^{6+} を還元するのであろう。

沸騰硝酸中におけるステンレス鋼の腐食機構

沸騰硝酸中におけるステンレス鋼の腐食の機構は分極曲線の研究から明らかになった。すなわち、ステンレス鋼の腐食の際に起っている局部カソードおよび局部アノード反応が推定されたのである。金属の腐食機構の中には、保護酸化被膜中の Cr_2O_3 が溶液中の $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ にまで酸化される過程が含まれている。沸騰硝酸のみの場合、あるいは、腐食速度に影響しないイオン種を添加した場合には、溶液の酸化電位は上記の酸化反応が大幅に進行するほどには貴とならない。従って、この際のアノード反応（酸化すなわち鋼の溶解反応）はかなり分極されている。またカソード反応（すなわち硝酸の還元反応）の方も分極された状態にある。

酸化力の大きなイオン種（腐食速度を増大させることが知れているもの）を添加すると、硝酸溶液の酸化電位は上昇する。その結果、アノード反応（ステンレス鋼の保護酸化被膜中の Cr_2O_3 の酸化反応を含む）は復極される。更に、溶液の酸化電位が高いために、硝酸の還元反応以外のカソード反応も起ってくる。すなわち、このカソード反応は、たとえば $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ などのように酸化電位の上昇に寄与したイオン種が溶液中還元される反応であって、この種の反応は通常余り分極されない。結局、このような酸化力の大きなイオン種の添加によって、硝酸溶液の酸化電位が上昇すると、アノード反応、カソード反応はいずれも分極されないから、ステンレス鋼の腐食はきわめて容易に進行するのである。

マグネシウム合金製容器の腐食

Calder Hall 型の空気冷却—動力用熱中性子炉においては原子炉内で中性子の吸収が少ないという理由から、マグネシウム合金を缶詰容器の材料として使用している。マグネシウム合金を用いると、燃料を原子炉から取出した後に起る副次的な腐食が問題になってくる。照射を受けた燃料を炉外に取出した後、これを処理するためには、あらかじめ幾月もの間放置して、核分裂生成物の強力な放射能を化学処理を行ないうる程度にまで十分減衰させねばならない。この“冷却期間”の間、燃料元素はマグネシウム合金容器の中に入れたまま水槽内の水深約 15ft の所に放置される。この冷却用貯水槽の水は、特定の水源から汲み上げて週期的に取換えねばならない。貯水槽からの排水は工場内の他の排水と共に放流されるが、その際この放流水は放射性核分裂生成物によって汚染されていないことが必要である。そのためには、点食によるマグネシウム合金容器の穿孔が絶対に起らないように、貯水槽の水を処理することが必要になってくる。

現在建設中の一つの原子炉敷地内において、種々な方法で処理した水を25ガロンタンクに入れ、これにマグネシウム合金を浸漬して給水に対する腐食試験を行なった。点食の発生は、アルカリを添加して水の pH を11以上に保った時のみ抑制される。消石灰を使用すると炭酸カルシウムの析出と共に急激に pH が低下するので、この場合の添加用アルカリとして最も適当なものは苛性ソーダである。

アルカリを添加しない場合には、マグネシウム合金に点食の起る傾向は水を取換える頻度によって大きく左右される。タンク内の水を1日当り10%取換えるといった緩やかな流動条件下でも、また完全な静止条件下においても、やはり点食は発生する。前者すなわち緩慢な流動条件下においては、水の流れは明らかに保護性の腐食析

出物が金属表面上に生成するのを妨げるし、後者の完全な静止条件の場合には、溶存固体物質の濃度が蒸発および“吹きさらし損失”(Windage loss)によって次第に増大し、遂には水がマグネシウム合金を腐食するようになる。上述の両者の条件のもとで点食の進行する速度はかなり大きいので、核燃料容器には貯水槽内での冷却期間終了の以前に穿孔が起るであろう。この種の点食を抑制するための水処理—完全には抑制し得ないけれども—は水を静止状態に保ち、しかもかなり頻繁に水を取換えることである。この方法を用いれば、水中に溶解した物質の濃度が安全限界を越さないようにしうる。

水が空気中の炭酸ガスを吸収して、溶液内の重炭酸イオンの濃度が約600ppm 以上になると、金属面に形成された腐食析出物に亀裂が入り、内部の金属はこの亀裂部分から侵食され始める。これがマグネシウムの亀裂効果(crazing effect)の原因である。腐食析出物を除去した後、金属をエッチしてみると、亀裂が金属の結晶粒界と一致しないことがわかる。数本の亀裂の出発点が点食の進行する点に相当している。

粒内で起る通常の点食に加えて、マグネシウム合金は他にいろいろな形態の腐食を受ける。金属表面が冷間加工された状態にある時には、結晶粒が全体として腐食脱落するようであり、その際双晶が著るしくエッチされている。

また、マグネシウム合金が引張り変形—原子炉内では核燃料の変形と共に起る—を受けた場合には別の型の点食が発生する。この場合には、点食は粒界に起り、その特徴として孔の先端が鋭く尖っている。これは普通の粒内点食で見られるような丸型の孔とは異なったものである。変形された材料に見られる粒界腐食が粒界の弱化に由来するという考えはほとんど疑う余地がなからう。

高温水中における腐食

水冷却—水減速型原子炉における腐食問題

大出力原子炉においては、重水の代りに普通の軽水をも使用しうる。この場合、軽水は冷却材あるいは減速材として用いられるのである。原子炉の一次冷却回路系の設計に当っては、水が沸騰しないように温度を水の臨界温度 374°C 以下に限定しなければならない。また、この系は高い水圧に耐えるように設計しなければならない。実際に、この型の原子炉において達成し得る最高の操業条件は 315°C , 2400psi (163 atm) である。

構造材料として、あるいは燃料元素の容器として使用し得る材料を選択する際に最も考慮すべき重要な性質は材料の耐食性である。この型の原子炉においては、許容腐食量は、次のいくつかの理由からみてきわめて小さいことが必要である。

1) ほとんど検査が不可能な条件のもとで長期にわたる

無事故操業が保証されていなければならない。

- 2) 鉄および鉄合金の腐食生成物は高温において、特に原子炉の炉心における伝熱面に付着性の硬い析出物を生成する。析出物は燃料元素の上に生成して燃料元素の熱伝導性を不良にし、また、冷却水の循環をも中断して容易ならぬ事態を引き起す。つまり、この現象の当然の結果として危険な過熱状態が生じてくる。
- 3) 炉心における核反応 (nuclear transformation) によって腐食生成物そのものが著しく放射性をおびるであろうから、腐食生成物による水の汚染は最少にとどめなければならない。もし腐食生成物が水中に蓄積することを許すならば、第一次熱交換器においても炉心の周囲と同様に徹底的な遮へいが必要になる。結局、操業および管理が一段と困難になり、汚染除去というやっかいな問題が生じてくる。
- 4) 水の放射化学的分解は腐食生成物の共存によって著しく促進される。高温における分解生成物は水素ならびに酸素である。この酸素の一部は系内で腐食促進の役割を果し、また、過剰水素を冷却回路から除去するためには、特別な手段を必要とする。

冷却材、減速材として用いる水をイオン交換樹脂の mixed bed を通過させて極力純水状態に保持し得るならば、上述の困難な問題は最小限に止めることができる。従って、高温—水冷却—水減速型原子炉の安全操業のためには、第一次循環回路における水の連続的な精製が必須の行程となる。

水冷却—水減速型原子炉用材料の試験

ある材料がこの型の原子炉系での使用に適するか否かを完全に評価するためには長期にわたる試験を必要とする。それにはかなりの時間や努力が要るし、またその際の温度、圧力の苛酷な条件に耐えうるような特殊な試験装置の工夫が必要となってくる。ある材料を評価する際に行なわれる主な試験段階は次のように要約されよう。

- 1) まず、高温高圧水中における腐食試験をステンレス鋼のオートクレープ中で静止条件の下に行なう。
- 2) 更に、最も有望な材料について、水が一定の調節された流速で循環している“ループ”内において流動条件下の試験を行なう。これらのループには、この系に関する変数をできるだけ多く制御し得るように設備を施す。
- 3) 最後に、これら諸材料は試験部分を、手近にある適当な原子炉炉心部に挿入して、パイル内ループにおける試験を行なう。パイル内条件での材料試験の結果は、類似した条件下のパイル外試験の結果と異なることがしばしばある。これは照射によって生ずる複雑な二次的効果に基づくものである。

高温水中における材料の腐食挙動

現在、高温水冷却型原子炉の材料として最も問題となっているものを次にあげる。

- 1) 構造材料：ステンレス鋼，軟鋼
- 2) 被覆材料：ジルコニウムおよびその合金，アルミニウムおよびその合金
- 3) 核燃料：ウラニウムおよびその合金，あるいはそのある種の化合物

ステンレス鋼——一般にオーステナイト系クロム・ニッケル不銹鋼は十分使用に耐え、しかも、余り耐食性を減ずることなしに溶接することが可能である。

少量の水素の存在は有利であって、このような条件のもとでは、オーステナイト系ステンレス鋼は光沢面を保ち、酸化物スケールをほとんど生成しない¹⁾。従って水素を一種の腐食抑制剤としてわざわざ添加することがよくある。水素が共在していない場合には、付着性の酸化物被膜が生成され、酸素が 0.5ml/l 以上溶存している場合には厚い黒色の酸化物被膜が形成され、これが剥離し、粒状となって水を汚染する結果となる。

オーステナイト系不銹鋼では、表面の状態が耐食性に大きく影響する。酸洗いたした表面は、研磨表面、機械加工表面、あるいはロールした条件で試験する場合よりも大きな耐食性を示す。

マルテンサイト系、フェライト系不銹鋼は、一般にオーステナイト系のものよりも耐食性が少なく、通常厚い黒色の酸化物の被膜を生成する。また、これらの不銹鋼は、静止条件下で点食も生じやすいが、一般に流動系における方が大きな耐食性を示す¹⁾。

オーステナイト系クロム—ニッケル鋼の使用に当たって問題となる一つの懸念は、“応力腐食割れ”の可能性である。苛酷な条件のもとで、この亀裂が発生する確率を求めることはむずかしいことであるが、実験室での試験において水の電導度が $1 \times \text{メガ} \cdot \text{モオ}$ 以下になるようにイオン交換樹脂によって十分精製した時でさえ、明らかな応力腐食割れを生じさせることができる。水の純度がこのように高い場合、亀裂を生じさせるためには非常に大きな応力を加えねばならぬし、また、同時に酸素の存在も必要のようである。明らかに応力腐食割れを生ずる条件は、鋼の状態および環境の両者によって左右されるのである。実験室試験において鋼表面に非常に大きな引張り応力を与え、しかも水による湿潤と乾燥とを繰返えし行なったような場合には明らかに亀裂を生ずるのであるが、水冷却型原子炉において通常見られるように鋼が完全浸漬の状態に保持される場合には、この種の応力腐食割れの危険性はおそらく非常に小さいであろう。

軟鋼——軟鋼の腐食速度は常温の水中におけるのと同じように系内の溶存酸素量に左右される。腐食生成物は密着性の保護スケールを形成しない。系内から酸素を除去

する場合には軟鋼の腐食速度がかなり大幅に低下するけれども、しかし十分に低下したとしてもオーステナイト系不銹鋼のその 10 倍程度である²⁾。しかしながら、系を汚染する腐食生成物の適当な処理方法さえ見出しうれば²⁾、軟鋼で高圧装置を製作する際の容易さと安価さは、その低い耐食性を補って余りあるであろう。

ジルコニウムおよびその合金——ジルコニウムは中性子捕獲断面積が小さいために最も良好な燃料被覆材の一つとして使用されている。耐酸化性、耐腐食性は不純物の性質と量および合金元素によって非常に影響を受ける。ジルコニウムおよびその合金の腐食挙動は“break away”という現象、すなわち、ある誘導期間を経過した後に腐食速度の著しい増大を示す現象にその特徴がある。この現象が起る以前には腐食速度は小さく、起ってからは非常に大きくなる。この腐食速度の増大は、腐食によって生ずる酸化物被膜の外観および構造の変化と一致する。すなわち、break away 以前の被膜は一般に黒色であり、付着性でしかも耐食性を有している。被膜の厚さがある臨界値に達した後では金属に隣接した層は相変わらず黒色で付着性を有しているが、被膜の表面がまず灰色になり、次いで白色になって付着性を失う。この break away が起るまでに要する時間は合金の組成によって左右され、非常に広い範囲にわたって変化する。

耐食性に悪影響を及ぼすジルコニウム中の不純物は窒素である。窒素の悪影響は合金添加物として錫を加えることにより除去し得る。しかしながら、窒素を含んでいない場合には、錫単独では特に有効な合金添加物になり得ない³⁾。最大の耐食性を示すジルコニウム合金は 1.5~2% の錫、および少量 (約 0.1%) の鉄、クロム、ニッケルを含むものである。鉄、クロム、ニッケルを増量してもそれ以上の耐食性向上を期待することはできない。実用のジルコニウム合金のうちで、Zircaloy 2 (1.5 % Sn, 0.12 % Fe, 0.10 % Cr, 0.05 % Ni, 600 ppm max. N) が高温水に対して最も大きな耐食性を有している。この合金で break away が起るまでの誘導期間は他の型のジルコニウム合金に比べて非常に長く、これがこの合金の大きな利点である。しかしながら、あらゆるジルコニウム合金と同じように、Zircaloy 2 の腐食も窒素含量によって若干影響される。

アルミニウムおよびその合金——水中におけるアルミニウムおよびその合金の腐食は、主に合金の組成と水の温度とによって左右される。アルミニウムでは、純度が高くなればなるほど高温水に対する耐食性が減少する。すなわち、高純度アルミニウム (全不純物 100ppm 以下) は 125°C ですでに激しく侵食される。99.5% アルミニウムは純粋な水に対して 175°C までは耐食性を示し、175°C 以上になると、その耐食性は急速に低下す

る。99.0% アルミニウムは 200°C まで耐えることができる。以上のように純度の低下と共にアルミニウムの耐食性が向上することは鉄、またはシリコンの効果に基づくものである⁴⁾。高温における耐食性の低下は粒間腐食⁴⁾、あるいは、発泡の際の保護被膜の破壊⁵⁾ のいずれかによって起る。後者は水素の効果によるものであって、この水素はカソード反応によって発生し、金属内に拡散して破壊的な圧力を形成する。粒間腐食は、不連続な粒界相が主体を占める粒状組織に対してカソード面になるような合金において特に起りやすい。

適当な合金元素を添加すれば水素に基づく効果を最少にすることができ、結局、耐食性が改善される。合金元素として望ましい性質を列記すると次のようになる。

- 1) 作業温度において固溶度の低いもの。
- 2) 水素過電圧の低い相を形成するもの。

すなわち、発生水素は金属内に吸収されにくい。

- 3) 水素発生の起るカソード相が小粒子として合金中に均一に分散し、大きな偏析、または粒間析出物を作らぬもの。

実際に、上記の要求をみたす合金元素はニッケルのみであって、事実、アルミニウムへニッケルを添加すれば耐食性が著しく向上し、アルミニウム被覆材料が満足に使用できる温度域も広くなる⁶⁾。

ウラニウム、ウラニウム合金、およびその化合物——ウラニウムは高温水に対して余り耐食性を持たず急速に腐食される⁷⁾。動力発生用として高温高圧水型原子炉の安全な運転を確実に行なうために、解決すべき主要問題がいくつかあるが、その一つとして被覆材の腐食破壊の際に問題となる燃料元素の腐食があげられる。純粋な金属ウラニウムを使用すると、その腐食速度が著しいから、冷却水中に流出した放射性核分裂生成物によって原子炉一次回路のひどい汚染が起ってくる。

この問題の解決策は、ウラニウム酸化物、炭化物のような反応性に乏しい燃料を実用化するか、または、ウラニウムに適当な合金元素を添加して耐食性の十分大きなものをつくるか、そのいずれかにあると考える。半融状二酸化ウラニウムの圧縮物は、製造法が適当であれば高温水に対してすぐれた耐食性を示し、特に有望である。

文 献

- 1) A. H. Reobuck: Reactor Handbook, Engineering, U. S. A.E.C., 193 (New York, McGraw-Hill Book Co., Inc.)
- 2) T. Rockwell & P. Cohen: Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, August 1955, 9, 423 (United Nations)
- 3) D. E. Thomas: *ibid.*, 9, 407
- 4) R. A. U. Huddle et al: A. E. R. E. M/R 1669, 1955
- 5) J. E. Draley & W. E. Ruther: Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, August 1955, 9, 391 (United Nations)
- 6) R. A. U. Huddle & N. J. M. Wilkins: Unpublished work.