18-8 不銹鋼とその熔接部のウラニル塩 による腐蝕について*

篠田 軍治** 佐野 忠雄** 川 崎 正***

Gunji Shinoda, Tadao Sano and Tadashi Kawasaki: Study on Corrosion of Austenitic Stainless Steel by Uranyl Salt Solution. Applying surface radioactivity measurement, auto-radiographic method and weightloss method, the corrosion resistance of some austenitic Cr-Ni steels against uranyl salt solution has been investigated. It was concluded that the count number and the auto-radiographic method are useful to study the initial stage of corrosion mechanism. An X-ray diffractometer study was also made on welded specimens to examine the carbide precipitation and the ferrite formation, and the Nb-carbide precipitated in the matrix was easily detected by an X-ray diffractometer study. The relative abundance of Nb-carbide is less in the welded portion than in the other portion of base metal, and in the welded specimens, there is no ferrite phase. Niobium-stabilized steels always show good corrosion resistance against uranyl salt solution. Some of the specimens were neutron-irradiated ($10^{12}\text{cm}^2/\text{sec}$, 8 MeV) at about room temperature, and the irradiated specimens showed no change in the structure and the corrosion characteristics.

(Received May 21, 1958)

I. 緒 言

不銹鋼のウラニル塩溶液による腐蝕についてはほとんどわかっていないようであるが、著者らはさきに 0.05~0.10 モルのウラニル塩溶液による不銹鋼その他の腐蝕について研究を行った⁽¹⁾。硫酸ウラニルでも硝酸ウラニルでも腐蝕機構は同一で硝酸 65% 以上の濃度のものによる腐蝕と類似し、いわゆる over-passive state の腐蝕を示すようである。実験方法としては重量減測定とともに、篠田⁽²⁾ らによって見いだされた表面放射能の測定とオートラジオグラフ法によった。この方法によると従来の方法では見いだされない初期の状態がよくわかり、同時に腐蝕機構をより深く追究してゆくことができる。放射能測定は GM 131-1 CM を使用し、1 min 間のカウント数を測定した。本報では熔接を施した不銹鋼の腐蝕の研究と X 線解析を行った結果を述

べるが、熔接を施した試料の腐蝕を調べるために炭化物の析出、あるいは熔接部における α 相の生成などを X 線によって調べ、腐蝕実験の結果と比較検討した。

II. 実 験 方 法

用いた試料は Table 1 に示した成分のオーステナイト系不銹鋼で、Fig. 1 に示すように厚さ約 3 mm、幅 50 mm、長さ約 30 cm の板の中央にビード熔接したものである。熔接はアルゴン気流中でタングステン電弧によって one pass で盛金熔接した。ビードの幅は約 10 mm で熔着金属は Table 1 に示してある。素材は圧

Fig. 1 Welded specimen.

延後 1050° で焼鈍、水冷後酸洗し、熔接後には熱処理を行っていない。Fig. 1 に示したように熔接材を 50×50 mm に切断し腐蝕および X 線実験に供した。

腐蝕用の試料は軽く研磨してから 0.05 モル UO_2

** 大阪大学工学部 *** 姫路工業大学

* 1957 年 10 月本会戸畑大会に発表

(1) 篠田, 佐野: 大阪大学工学部報告, 7 (1957), 365.

(2) 篠田, 戸村, 梅田: 大阪大学工学部報告, 7 (1957) 117.

Table 1 Chemical analysis of the specimens.

Specimen mark	Grade	Analysis (%)									Hardness, DPN	
		C	Cr	Ni	Mn	Nb	Mo	Cu	Ti	Filler	Base Metal	Bead
30A	—	0.05	20.62	28.63	1.72	0.70	2.23	3.38	—	30A	194	199
8AS3	316L	0.03	17.52	14.72	1.51	—	2.63	—	—	8AS3	175	210
8C	347Nb	0.05	18.26	10.94	1.44	0.77	—	—	—	8S3	187	240
8B	347Ti	0.04	18.33	10.68	1.54	—	—	—	0.26	8S3	186	216
8S3	304L	0.03	18.75	11.37	1.40	—	—	—	—	8S3	168	189
8S	304	0.07	18.48	8.47	1.00	—	—	—	—	8S3	187	240

(NO_3)₂·6H₂O 水溶液 (pH≒3) に各時間浸し、とり出してよく乾燥した後、前報と同じ方法⁽¹⁾で腐蝕減量とカウント測定を行った。またオートラジオグラフをとるものはビードを母材面まで削りおとして熔接部を平らにし、感光材をはりつけ 10 日間放置してから現像した。感光材としては X 線フィルムを用いた。X 線解析はディフラクトメータによって行い、CoK α 線を用い、X 線束のスリットの幅約 3mm、カウンター入口のスリットの幅は 0.2mm、時定数 10 sec で、約 0.08°/min の送りで回折線をフルスケールトラベル 0.6 sec のレコーダーで画かせた。

III. 実験結果

1. 腐蝕実験

50°における熔接部の腐蝕実験の結果を Fig. 2 に示した。カウント数は時間と共に上昇し、あるものは最大値をとった後減少している。すなわち始めにカウントのない試料をウラニル塩溶液に浸すことによって放射能を帯びるのは、ウラニルイオンが金属と反応し、反応初期に U の化合物が生ずるためである。この U 化合物の γ 線がカウンターに感ずるもので、化合物の

Fig. 2 The corrosion of the welded specimens by 0.05 mole uranyl salt solution at 50°.

Fig. 3 The corrosion of the base metals by 0.05 mole uranyl salt solution at 50°.

Fig. 4 The same as Fig. 2 except the temperature of solution.

生成と共にカウント数は増加するが、それに引つづき U 化合物は溶解し始め重量減がおり、溶解に伴ってカウント数は減少する。この図で 8C と 30A 試料が熔接を行っても腐蝕に対して強く Nb を含む鋼は耐蝕性がよいことがわかる。

Fig. 3 は同じ試料の熔接の熱影響がない母材に対する結果で、Fig. 2 と比較すると熔接部の方が腐蝕量は相当大である。Fig. 4 は Fig. 1 と同じ熔接

Photo. 1 Auto-radiograph of the corroded specimens by 0.05 uranyl salt solution at 70° for 50 hr.

Photo. 2 Auto-radiograph of the corroded specimens by 0.05 mole uranyl salt solution at 50° for 50 hr.

Photo. 3. Base metal of 8S3 specimen. Electrolytically etched in aquatic solution of 10% oxalic acid.

部を 70° で実験した場合で、50° の場合よりも腐蝕量は少ない⁽¹⁾。

腐蝕した試料のオートラジオグラフの一二の例を **Photo. 1** および **Photo. 2** に示す。Photo. 1 は 70° の硝酸ウラニル中に 50 hr 浸したもので、Photo. 2 は 50° の溶液に 50 hr 浸したもので、いずれも熔接部附近の腐蝕の状況が明らかに見られる。

このように原子炉用材料の腐蝕を研究するには、できるだけ放射線を利用することが極めて有効と思われる。

硫酸ウラニルについても実験を行ったが同じ傾向の結果が得られた。

2. X 線 実 験

(1) Nb 炭 化 物

Nb を含む試料は他の試料よりも耐蝕性がよいことを上に述べたが、その一つの原因は Nb が炭素を固定しているためと思われる⁽³⁾。試料の表面をエメリーペーパーで磨いてから 10% 硝酸溶液中で電解研磨して顕微鏡で調べると、いずれの試料も同様なオーステナイト組織を示している。**Photo. 3** はその一例で 8S3 の母材である。しかし Nb を含む 30A および 8C では電解研磨をしないで **Photo. 4** に示すように粒状の析出物がみられる。この写真は一例として 8C に対するものであるが、Nb を含まない試料や 8C のビード（ビードは 8S3）ではこのような析出物はみられなかった。従ってこの析出物は Nb の炭化物と関係のあるものと思われるので、X 線によって調べてみた。**Fig. 5** はその結果であって、図に示したような位置に X 線を照射した場合の回折線で、面心立方格子の NbC の線が明瞭に現われている。図には参考のために粉末法で実験した ASTM のデータ⁽⁴⁾ による回折線の位置を 2θ で示しておいた。すなわち Nb を含む試料では最初から NbC が母材中に析出し、炭素が固定されてい

る⁽⁵⁾。

Fig. 5 は熔接の熱影響をほとんど受けていないと考えられる部分と、熱影響部とにおける NbC の回折線を示したものであるが、図のように NbC の回折線強度はビード近傍では弱く、また半価幅が広がっている。

NbC の (111) 面からの回折線積分強度および半価幅とビード端からの距離との関係を調べてみると **Fig. 6**

Fig. 5 Reproductions of X-ray diffractometer pattern of NbC.

(3) R. O. Sleiner and P. S. Trozzo : Met. Progr., 72 (1957), July, 108

(4) X-ray Powder Data File : Spec. Tech. Publ. No. 48, Amer. Soc. Test. Materials, (1953).

(5) T. V. Simpkinson : Metallurgia 47 (1953), 18.

Fig. 6 Intensity and half width of NbC (111) line are plotted as function of the distance from the edge of the bead. Broken line shows the changes of the half width of matrix.

の実線のようになる。熔接の熱影響部からビード端にかけて NbC の量が少く (回折線強度が弱い)、また半価幅が広がっている。この図の破線は母材 (γ 固溶体) の (111) 面からの回折線の半価幅を示したもので、熔接中の加熱によって母材の方は半価幅の変化は極くわずかである。このように熔接部では NbC の半価幅が母材に比して著しく広がっており、また回折線強度も弱いことから、熔接部では NbC の一部は熔接中の加熱のために分解して再熔解したと考えられ、また熔解せずに残留している NbC は極めて不安定な状態にあると考えられる。

母材の (311) 回折線 (なるべく高角の回折線をとった、 $\theta=55.7^\circ$) から格子常数 a を計算した値を Table 2

Table 2 Lattice constant of austenitic matrix.

Distance from the edge of bead (mm)	Lattice constant a (Å)
2	3.575
15	3.577
32	3.582
Annealed plate	3.586

に示したが、熔接部では母材の格子常数がわずかではあるが小さくなっている。このような結果から熔接部では熔接中の加熱によって母材にも多少の歪が残って

Fig. 7. Reproductions of the X-ray diffractometer pattern at the bead.

いるのみならず、析出物も極めて不安定な状態になっているように思われ、Fig. 2 および 3 に示したように熔接部の方が腐蝕されやすい原因の一部はこのためであろう。

30A 試料についても同様の結果が得られた。

(2) フェライトの生成

18-8 不銹鋼のオーステナイトは準安定な組織で、加工⁽⁶⁾⁽⁷⁾あるいは加熱⁽⁸⁾によって $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態がおこることはよく知られている。

用いた試料のうち 8S はわずかの冷間加工によっても α 相が生成することを X 線ディフラクトメーターによって容易に確かめることができた。各試料の熔接部を注意深く X 線で調べてみたが、いずれの試料も α 相の存在を認めることはできなかった。Fig. 7 は一例として 8AS3 試料のビードからの回折線を示したもので、面心立方格子の α 相の線は全然みられない。熱影響部までの母材においても α 相はでていないようであった。

Fig. 7 において、ビード各部では回折線の強度が著しく異っており、ビードの表面やビードの端では (111)

Phot. 5. The edge of the bead of 8AS3 specimen. Electrolytic etched in aquatic solution of 10% oxalic acid.

線が強く (200) 線が弱い。逆にビードの中心部では Fig. 7 の右端に示したように、(200) 線が著しく強く、(111) 線はほとんど現われない。これはビードではかなり著しい選取方位をとっているためで、ビードが腐蝕されやすい原因の一つと

- (6) H.C. Fiedler B. L. Averbach and M. Cohen Trans ASM, **47** (1955), 267
- (7) G.H. Eickelmann: Trans. ASM, **45** (1953), 77.
- (8) B. Cina. J. Iron and Steel Inst., **179**(1955), 230.

も考えられる。またビードでは **Photo. 5** にその一例を示すように著しい樹枝状組織がみられ、硬度も Table 1 に示したように母材よりも相当高くなっている。

3. 中性子線照射の影響

金属材料の諸性質が中性子線照射によって著しく変化することが知られているので⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、熔接試料に京都大学のサイクロトロンよりでる中性子線 (10^{12} cm²/sec, 8 Mev) を照射してその影響を調べてみた。しかし線束密度が弱いためか、腐蝕はもとより、ディフラクトメーターで注意して記録をとってみても結果には全く変化がみられなかった。

(9) Proc. International Conf., 7 (1955), 496 (Geneva).

(10) H. H. Hansner and M. C. Kells: Mech. Eng., 77 (1955), 665.

IV. 結 言

熔接を行った不銹鋼のウラニル塩溶液による腐蝕と、その結果を追究するために炭化物や α 相の析出について X 線実験を行った。ウラニル塩による腐蝕作用は、組織の安定性、歪のみならずウラニル塩と反応する成分元素をも考慮する必要がある、Nb を含むものは強く、Mo を含むものはとくに耐蝕性の悪いことはこの腐蝕の特徴である。

一方表面放射能測定 および オートラジオグラフは腐蝕の初期機構を明らかにする上に極めて有効な方法であることがわかった。

実験試料を提供下された 日本金属工業株式会社 に厚くお礼の意を表します。またディフラクトメーターの調整、取扱いについて 御援助下された 大阪大学工学部 戸村光一氏に感謝の意を表します。