2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼表面に発生した錆の高温ナトリウムによる還元

横 田 憲 克* 下屋敷 重 広*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 7 (1984), pp. 699-704

Reduction of Rust on 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo Steel Surface in High Temperature Sodium

Norikatsu Yokota* and Shigehiro Shimoyashiki*

Specimens of 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo steel, previously rusted in the air, were immersed in stagnant sodium at temperatures from 423 to 673 K for 3.6×10^3 to 3.6×10^6 s. The reduction of rust in liquid sodium was investigated as a function of the immersion temperature and immersion time. The rust studied contained γ -FeOOH and Fe₃O₄.

In the temperature range of 423 to 573 K, wetting of rust with sodium required 3.6×10^5 s and this process was the rate-determining step for reduction in sodium. At temperatures above 573 K, wetting occurred within 3.6×10^3 s, followed by reaction with sodium. Rust was reduced in sodium by the processes in which γ -FeOOH was converted into Fe₂O₃ by dehydration, and Fe₂O₃ was changed into Fe₃O₄ and finally Fe. These were surface reactions, controlled by diffusion of oxygen through sodium. The activation energy of diffusion of oxygen was measured as 8.8 kJ/mol.

(Received December 19, 1983)

Keywords : liquid sodium, rust, reduction, dehydration, diffusion, surface reaction, chromium-molybdenum steel

I. 結 言

高速増殖炉の蒸気発生器伝熱管材料には、クロム・モリブデン鋼を用いている例が多い⁽¹⁾。しかしながら、クロム・モリブデン鋼は、大気中に放置しておくと、空気中の水分がその表面に結露して錆が発生する。蒸気発生器の組み立てには、数年の製作期間を要すること、輸送が容易にできるように海岸や河川の近くで製作されることが多い、という理由から錆の進行は速い。この錆は、蒸気発生器を

運転する際にナトリウムによって還元されて、鉄や酸素の元素が不純物としてナトリウム中に溶解する。この結果、冷却系配管の閉塞やナトリウム精製装置の負荷を増大させる可能性がある。そこで、クロム・モリブデン鋼で製作した蒸気発生器の初期純化運転法とナトリウム精製装置の設計に反映するデータを得ることを目的に、大気中で錆の発生したクロム・モリブデン鋼を高温ナトリウムに浸漬し、還元速度および性状の変化を調べた。

* (株)日立製作所エネルギー研究所 (Energy Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Hitachi)

II. 実験方法

1. 試験片

市販されている $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼の伝熱管を実験室内に約 1 年間 (32 Ms) 放置し、伝熱管の表面に錆を発生させた。 $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼の成分を Table 1 に示す。直径 25.4 mm、肉厚 2.5 mm の伝熱管を長さ 20 mm に切断し、これをさらに円周方向に 4 分割し試験片とした。錆は伝熱管の内外表面に発生していたが内面のみ紙やすりで除去し、外表面を残した。これらの試験片は、ナトリウムに浸漬する前に予めアセトン中で超音波洗浄し、表面に付着する油や塵を除去した。その後、試験片の質量を測定した。

Table 1 Chemical composition of $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ steel specimen.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe
0.11	0.37	0.46	0.015	0.007	2.15	0.93	bal

(mass %)

2. ナトリウム浸漬手順

ナトリウム精製装置を温度 423 K (150°C) で運転し、精製したナトリウム約 50 l を試験槽に封入した。試験槽の上部から試験片をステンレス鋼線でつり下げ、温度 423 K (150°C) ~ 673 K (400°C) のナトリウム中に、所定の時間 (3.6 ks ~ 3.6 Ms) 浸漬したのち、試験槽のカバーガス空間に引き上げた。試験片表面に付着するナトリウムを凍結してから、試験片を大気中に取り出した。これらの試験片を付着するナトリウムを溶解するためエチルアルコールで洗浄し、さらにアセトン中で超音波洗浄した。その後、質量を測定し浸漬前後の質量変化を調べた。

3. 錆の性状観察

ナトリウム浸漬実験に先き立ち、クロム・モリブデン鋼表面から錆を削りとり、熱天秤を用いて錆の脱水挙動を調べた。ナトリウムに浸漬前および浸漬後の試験片表面の形状を走査型電子顕微鏡を用い観察した。錆の組成を調べるため、浸漬前後の試験片表面から錆を削りとり、これを X 線回折により分析した。さらに、超音波洗浄したときに試験片表面から離脱した粒子の粒径分布を測定した。

III. 実験結果

1. 大気中で発生した錆

試験片表面は、赤褐色を主体に部分的に黒色からなる錆で覆われていた。Fig. 1 に、走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果を示す。この結果、表面ははちの巣状に、しかも板状に結晶成長したものが認められた。Fig. 2 に、断面の金属組織を観察した結果を示す。この断面は、錆の厚さが非常に薄いので、試料を斜めに研磨し観察したものである。Fig. 2 から、試験片の結晶粒は約 10 μm 程度の大き

Fig. 1 Scanning electron micrograph of $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ steel surface before immersing in liquid sodium.

Fig. 2 Cross-sectional view of $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ steel specimen before immersing in liquid sodium.

さであり、表面に近い粒界がエッチングされやすく、表面から母材側に向かって腐食が進行していた。

2. 加熱による錆の質量変化

クロム・モリブデン鋼表面から錆を削りとり、この脱水曲線を熱天秤を用い測定した。この結果の一例を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。Fig. 3 は、アルゴンガス雰囲気中で、0.17 K/s (10°C/min) の昇温速度で、室温から 773 K (500°C) まで上昇させ錆の質量変化を調べた結果である。錆の温度が上昇するのに伴って、質量は次第に減少し 523 K (250°C) 近傍で質量変化が大きくなるのが認められた。加熱温度が 673 K (400°C) 前後になると、質量変化がほとんどみられなくなった。

Fig. 4 は、錆を 423 K (150°C) から 50 K ごとステップ状に 723 K (450°C) まで昇温し、質量減少を測定した結果である。各設定温度では、錆の質量変化が認められなくなるまで加熱し続けた。この例では、使用した錆の粉末は 26.2 mg で、加熱によって粉末の質量が 3.5 mg 減少した。この結果、水分として蒸発した割合は、約 13% であった。このうち加熱温度 373 K (100°C) では全水分量の約 7% が、523 K (250°C) では約 90% が蒸発した。

一方、錆が発生した試験片を直接アルゴンガス中で 723 K (450°C) に加熱し、質量変化を調べた。この結果、約 6.3

Fig.3 Change in mass of rust powder measured with thermobalance.

Fig.4 Dehydration curve of rust.

g/m² の質量減少がみられた。これをもとに試験片表面に発生した錆の量を推定すると約 47 g/m² であった。

3. 高温ナトリウムに浸漬した試験片の質量変化

試験片を温度 423 K (150°C) から 673 K (400°C) のナトリウム中に浸漬し、質量変化を調べた。この結果を Fig.5 に示す。この図の縦軸は、前節で述べたようにナトリウムに浸漬する前に試験片表面に発生していた錆の量 47 g/m² (水分量も含めた値) に対して、ナトリウムに浸漬したことによって単位表面積当たり減少した錆の量との比を示す。したがって離脱割合 100% は試料表面に発生していた錆のすべてが離脱した状態を示す。離脱割合は、各実験条件における試験片 4~5 個の質量変化を平均して算出した。なお、試験片をアセトン中で洗浄する際、表面から粒状物が離脱した。そこで、洗浄時間に対して試験片の質量変化を求めた結果の一例を Fig.6 に示す。質量減少は、洗浄時間約 600 s (10 min) ではほぼ一定となり、その後変化が認められなかった。このため、各試験片の洗浄時間は約 0.9 ks (15 min) と決めた。洗浄に際して表面から離脱した量は、ナトリウム中で離脱したものと考え、錆の離脱割合に含めた。

Fig.5 から、ナトリウム温度 423 K (150°C) と 473 K (200

Fig.5 Mass loss of rusted specimen after immersing in liquid sodium.

Fig.6 Decrease in mass with cleaning time.

°C) では、浸漬時間とともに離脱割合が増加した。さらに、573 K (300°C) と 673 K (400°C) では、3.6 ks (1 h) の浸漬時間内に離脱割合が急激に上昇した。573 K (300°C) の場合、離脱割合は約 60% になった。その後は、浸漬時間を変化させても大きな変化が認められなかった。浸漬時間に対する離脱割合の勾配は、ナトリウムの温度が高くなる程ゆるやかになった。

ナトリウムに浸漬した試験片表面の目視観察の結果、423 K (150°C)、3.6 ks (1 h) の浸漬条件では浸漬前の赤褐色がみられ、浸漬による外観上の変化は認められなかった。423 K (150°C)、36 ks (10 h) 以上の浸漬時間では、浸漬前の赤褐色が消失し、表面が一様に黒色に変化した。特に、ナトリウム温度が 573 K (300°C) 以上では、黒色も一部消失し銀白色の金属光沢を示した。

浸漬した試験片表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果の一例を Fig.7 に示す。423 K (150°C)、3.6 ks (1 h) の浸漬条件では、浸漬前の板状のものは消失し、しかもはちの巣状の起伏が小さくなった。473 K (200°C) では、はちの巣状の起伏は殆んどみられなくなった。573 K (300°C) および 673 K (400°C) と高温になるにつれて、表面の微細な起伏

が消失し、これにかわり比較的大きな起伏がみられた。

ナトリウムに浸漬した試験片表面から錆を削りとり、この粉末をX線回折した。この結果を **Table 2** に示す。Table 2 をもとにナトリウム温度 423 K (150°C) ~ 673 K (400°C)、浸漬時間 3.6 Ms (1000 h) における錆の組成割合の変化を **Fig. 8** に示す。なお、673 K (400°C) のデータは、浸漬時間 36 ks (10 h) の結果を示す。浸漬前に存在していた γ -FeOOH は、423 K (150°C)、 3.6×10^2 ks (100 h) まではその存在が認められたが、423 K (150°C)、3.6 Ms (1000 h) および 473 K (200°C) 以上の温度では認められなかった。 γ -FeOOH が減少あるいは消失するにつれて、 α -Fe₂O₃ が検出されはじめた。また、473 K (200°C)、3.6 Ms (1000 h) お

Table 2 Composition of rust before and after immersing in liquid sodium (mass%).

Condition		α -Fe	γ -FeOOH	Fe ₃ O ₄	α -Fe ₂ O ₃
(K)	(s)				
Atmosphere		18.0	32.5	49.5	0
423	3.6×10^4	37.3	14.8	35.4	12.5
	3.6×10^5	32.9	23.7	30.0	13.4
	3.6×10^6	61.0	0	28.4	10.5
473	3.6×10^4	31.7	0	53.8	14.5
	3.6×10^6	57.0	0	43.0	0
573	3.6×10^6	65.2	0	34.8	0
673	3.6×10^4	72.6	0	27.4	0

よび 573 K (300°C) 以上の温度では α -Fe₂O₃ も消失し、錆の成分が α -Fe と Fe₃O₄ の 2 成分からなっていた。ナトリウムの温度が高く、しかも浸漬時間が長くなるにつれて Fe₃O₄ の組成割合が次第に減少し、これに対して α -Fe の割合が増加した。

ナトリウムに浸漬した試験片をアセトン中で洗浄した際、Fig. 6 に示した様に表面から粒状物が離脱したが、この粒状物を集め、粒度分布を求めた。この結果を **Table 3**

Fig. 8 Change in composition of rust before and after immersing in liquid sodium for 3.6×10^3 ks (the data at 673 K were taken for 3.6×10 ks).

Fig. 7 Scanning electron micrographs of 21/4Cr-1Mo steel surface before and after immersing in liquid sodium.

Table 3 Size distribution of rust separated from the specimen before and after immersing in liquid sodium.

Condition (K)	(s)	Mean radius a_g (μm)	$\sigma_{84.15\%}$ (μm)	Standard deviation σ_g (μm)
Atmosphere		189	106	178
423	3.6×10^3	180	101	179
	3.6×10^4	27.5	15.0	183
	3.6×10^6	19.1	11.0	174
473	3.6×10^3	17.6	10.0	176
	3.6×10^4	30.8	16.9	182
	3.6×10^6	23.5	12.6	187
573	3.6×10^3	23.0	13.0	177
	3.6×10^4	21.3	13.0	164
	3.6×10^6	18.0	18.0	194
673	3.6×10^3	20.5	13.4	153
	3.6×10^4	27.5	14.2	194

に示す。粒状物の平均粒径は $18 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ であり、その分散は $1.6 \mu\text{m} \sim 1.9 \mu\text{m}$ であった。なお、これら採取した粒状物は微量であったため、X線回折法による錆の組成割合を分析することができなかった。

IV. 考 察

1. 錆からの水分の蒸発

大気中で生成する錆の組成は、 FeOOH 、 Fe_3O_4 および Fe_2O_3 などから構成され、これらの組成割合は環境条件に左右され必ずしも一定ではない⁽²⁾⁽³⁾。今回用いた試験片表面の錆は Fe_3O_4 が約 60%、 $\gamma\text{-FeOOH}$ が 40% であった。これ以外に、試験片表面から削り取った錆中には $\alpha\text{-Fe}$ も検出された。これは、試験片表面が Fig.2 に示すように腐食が母材側に向って進んでおり、表面が非常にもろい状態になっていることから、錆を削り取る際に、錆とともにクロム・モリブデン鋼が母材から離脱したものと考えられる。

錆の成分には、 FeOOH などのように結晶構造に含まれる水分子や錆の表面に吸着している水分がある⁽⁴⁾。錆を水熱処理した実験によれば、423 K (150°C) ~ 523 K (250°C) の温度範囲で FeOOH 中の水分子が脱水して Fe_2O_3 あるいは Fe_3O_4 に変化することが知られている⁽³⁾。また、Bernal らは、 $\gamma\text{-FeOOH}$ を加熱すると、

の経緯で相変化する報告している⁽⁵⁾。錆に吸着している水分子は、373 K (100°C) 以下の加熱温度で容易に蒸発するものと考えられる⁽⁴⁾。以上のことから、373 K (100°C) 以下の低い加熱温度における錆の質量変化約 7% は、錆に吸着した水分子が蒸発したものであり、373 K (100°C) 以上の場合は、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 中の水分子が主に脱水縮合したものと考えられる。この脱水縮合反応は、523 K (250°C) で水分の 90% 以上が蒸発していることから、この温度でほぼ完了することがわかる。

2. ナトリウムによる錆の還元反応

ナトリウムに浸漬した試験片を超音波洗浄すると Fig.6 に示したように試験片表面から粒状物が離脱した。試験片は浸漬前に同様の超音波洗浄をしているので、ナトリウムに浸漬した後試験片表面から離脱した粒状物は、ナトリウムと錆とが反応し、その生成物の一部がナトリウム中に移行することなく試験片表面に残留し、超音波洗浄の機械的振動によって離脱したものと考えられる。すなわち、浸漬後の洗浄の際の質量減少は、ナトリウムによる還元反応とみなしてもよいといえる。

ナトリウム温度 423 K (150°C)、3.6 ks (1 h) 浸漬した試験片表面は、目視観察の結果浸漬前に比べて顕著な変化が認められなかったが、錆の離脱割合は 10% であった。この変化は、ナトリウムによる還元反応というよりは、錆に吸着した水分の 7% および $\gamma\text{-FeOOH}$ 中に含まれる水分子の一部が脱水したことによると考えられる。423 K (150°C)、3.6 Ms (1000 h) および 473 K (200°C) 以上の温度条件では、試験片表面が黒色に変化し、錆の組成も $\gamma\text{-FeOOH}$ が消失し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が出現した。これは、 $\gamma\text{-FeOOH}$ が脱水し Fe_3O_4 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化したものである。さらに、473 K (200°C)、3.6 Ms (1000 h) 以上の浸漬条件では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が消失し、 $\alpha\text{-Fe}$ と Fe_3O_4 の 2 成分のみが検出され、温度が高い程 $\alpha\text{-Fe}$ の割合が多くなっている。このことから、錆はナトリウム中で以下の過程を経て還元されるものと考えられる。

また、浸漬温度が高い程表面の黒色がとれて、金属光沢を示した。さらに表面の起伏の大きさが母材の結晶粒 $10 \mu\text{m}$ にほぼ等しいことから、Fig.7 に示した 673 K (400°C)、3.6 ks (1 h) 浸漬した試験片表面の起伏は、錆が表面から離脱して母材の結晶粒が露出したものと考えられる。

錆のナトリウムとの反応が温度にどのように依存しているかを検討するために、Fig.5 の結果をもとに、錆の成分から蒸発する全水分量を除き、離脱割合を 1/K に対して表してみる。この結果を Fig.9 に示す。この図の縦軸は、各浸漬時間に対する離脱割合を示しており、みかけの離脱速度を意味している。錆の離脱割合は、573 K (300°C) を境にして異なった温度依存性を示している。573 K (300°C) 以上の温度では、浸漬時間を変化させても勾配に差は認められない。これは、単位時間当りの離脱割合の温度勾配が等しく、この温度範囲では同一の現象が生じているものと考えられる。さらに、浸漬時間を $3.6 \text{ ks} \sim 3.6 \times 10^2 \text{ ks}$ と変化させても離脱割合が殆んど変化しないということは、ナトリウムと錆との反応が、浸漬と同時に生じ、浸漬時間の影響を殆んど受けていないことがわかる。一方、573 K (300°C) 以下では、浸漬時間が短い程勾配が急になっている。これは、高温側に比べて、反応がゆるやかに進行していることを意味している。とくに、錆とナトリウムとのぬ

Fig.9 Temperature dependence of ratio of mass loss.

れが重要な因子になっているものと考えられる。つまり、鉛とナトリウムとが反応するためには、まずぬれることによって固体と液体とが接触する必要がある。Fig.1 に示したように、鉛の表面は起伏の激しい凹凸があり、しかもポーラス状になっているため、ぬれにくい表面状態になっていることがわかる。Baden らは、種々の酸化物に対してナトリウムとのぬれに関する実験を行なった⁽⁶⁾。このなかで、ぬれの角度はナトリウムと酸化物との接触時間が長くなるにつれて小さな値に変化していくと述べている。このことから、温度が 573 K (300°C) 以下における勾配が浸漬時間とともに緩やかになっていく現象は、鉛とナトリウムとのぬれが徐々に進行していくことを示している。一方、573 K (300°C) 以上では、試験片をナトリウムに浸漬すると同時にぬれ、鉛が還元される浸漬時間の依存が小さいものと考えられる。573 K (300°C) 以下では、浸漬時間を長くしていくと勾配が 573 K (300°C) 以上で得られた勾配に次第に漸近し、 3.6×10^2 ks (100 h) 浸漬するとほぼぬれた状態になるものと推定できる。このときの活性化エネルギーを求めると約 8.8 kJ/mol である。ナトリウム中の自己拡散の活性化エネルギーは数十 kJ/mol であり⁽⁷⁾、酸素に対しては約 13 kJ/mol である⁽⁸⁾。今回求めた活性化エネルギーは、これらの値に近い。また、固体酸化物中を酸素が拡散するときの活性化エネルギーは約 330 kJ/mol である⁽⁹⁾。この値は、ナトリウム中の酸素の活性化エネルギーに比べて大きい。このことから、ナトリウムと鉛との反応は、酸化物中よりもナトリウム中の酸素の拡散が律速となっていると言える。つまり、鉛とナトリウムとが反応する界面では、 Fe_2O_3 や Fe_3O_4 が還元され、酸素濃度がバルクのナトリウム中よりも高くなり、界面からバルクのナトリウムとの間に酸素の濃度差が生じ、界面からバルクのナトリウムに向かって酸素が拡散し、この拡散過程が還元反応の律速過程

になっているものと考えられる。なお、バルクのナトリウム中酸素濃度は、ナトリウム精製装置の運転温度を 423 K (150°C) としており、Eichelberger の溶解度式によれば約 2.9 ppm に相当する⁽¹⁰⁾。

ナトリウムに浸漬した試験片を洗浄する際に、表面から鉛の一部が離脱した。この粒径分布は、Table 3 に示したように、浸漬温度や浸漬時間を変化させても顕著な変化がみられなかった。これは、種々の浸漬条件下で特に粒子の生長あるいは崩壊という現象が生じなかったものと考えられる。したがって、鉛がナトリウム中で還元される場合、必ずしも鉛が酸素と鉄の元素単体に分解し、ナトリウム中に溶出するという過程をたどるものばかりでなく、試験片表面から直接粒状物として離脱する過程も存在することがわかる。

V. 結 論

大気中で、 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼表面に鉛を発生させ、これを 423 K (150°C) ~ 673 K (400°C) のナトリウム中に 3.6 ks (1 h) ~ 3.6 Ms (1000 h) 浸漬し、鉛が還元される過程を調べた。この結果を要約すると次の通りである。

(1) 実験に用いた鉛の成分は、 $\gamma\text{-FeOOH}$ が 40%、 Fe_3O_4 が 60% である。鉛中には、表面に吸着する水分と $\gamma\text{-FeOOH}$ の結晶構造中に水分子として含む水分とがあり、これらの水分量は発生した鉛の約 13% に当る。この鉛をアルゴンガス雰囲気中で加熱すると、約 673 K (400°C) で水分が殆んど蒸発した。

(2) 鉛を 573 K (300°C) 以下のナトリウム中に浸漬した場合には、鉛とナトリウムとがぬれるまでの時間が還元反応の律速過程となる。573 K (300°C) 以上のナトリウム温度では、ぬれに要する時間は 3.6 ks (1 h) 以内と短くなる。

(3) ナトリウムによる鉛の還元過程は、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 中の水分が脱水縮合し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および Fe_3O_4 となり、さらに Fe_2O_3 は Fe_3O_4 となり、 Fe_3O_4 が $\alpha\text{-Fe}$ に変化するという段階をたどる。

(4) 温度 573 K (300°C) 以上における鉛とナトリウムとの反応は、固液界面反応であり、この反応の律速過程はナトリウム中の酸素の拡散である。鉛の還元反応の活性化エネルギーは約 8.8 kJ/mol であった。

終りに、本研究を進めるに当り御指導いただいた当研究所の谷口 薫所長、山田周治副所長ならびに山本 寿部長に厚く謝意を表します。

文 献

- (1) 江端 誠：日本金属学会会報，21 (1982)，597。
- (2) 久松敬弘：防食技術，17 (1968)，28。
- (3) 河西正隆：丹野和夫，浅井 治，谷谷保正，川島夏樹：日立評論，52 (1970)，1028。
- (4) 信岡聰一郎，阿部和明，高橋 輝：大阪工業技術試験季報，19 (1968)，314。
- (5) J.B. Bernal：Clay Mineral Bulletin，3 (1959)，15。
- (6) M. Baden and C.A. Busse：J. Nucl. Materials，67 (1972)，295。
- (7) 日本金属学会編：液体金属の構造と物性，(1971)。
- (8) C.C. McPheeters：LA-3936，(1968)。
- (9) 小川清成：固体物理，4 (1963)，127。
- (10) R.L. Eichelberger：AI-AEC-12685，(1968)。