318 硫酸ナトリウム溶液中におけるジルコニウム合金の腐食摩耗機構

The Study of Corrosive Wear Mechanism of Zirconium Alloy in Na_2SO_4 Solution

正 ○中村 朝裕 (岩手大学大学院)

正 岩 渕 明 (岩手大学)

正 清水友治 (岩手大学)

Tomohiro NAKAMURA, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate

Akira IWABUCHI, Iwate University

Tomoharu SHIMIZU, Iwate University

1. 緒言

ジルコニウム合金 (Zr 合金) は原子炉燃料棒材料として用いられている。これは、熱中性子の吸収性が低く、耐食性が高い事による。しかし、その腐食摩耗機構については十分に研究が行われていない。よって本研究では、硫酸ナトリウム溶液を用いて、Zr 合金の腐食摩耗機構について研究を行う。

2. 実験

2.1. 実験装置

本実験で使用した試験装置の概略図を Fig.1 に示す。すべり形態は往復すべりである。参照電極として、飽和カロメル電極 (SCE)、対極には白金電極を用いた。作用電極の電位はポテンショスタットにより制御・測定された。

腐食溶液は、0.1mol/l Na_2SO_4 溶液で pH7.0 に調整し使用した。この腐食溶液を 100cc 試験容器に入れ、循環なしの大気解放下で摩擦実験を行った。

2.2. 試験片

上部試験片には、直径 6.4mm の Al_2O_3 ボールを使用した。下部試験片には Zr 合金として Zircaloy-4 を使用した。Zircaloy-4 の化学組成を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of Zircaloy-4

Chemical element (wt%)					
Sn	Fe	Cr	C	O	Zr
1.25	0.21	0.11	0.0153	0.134	Balance

2.3. 実験条件

実験は、すべり振幅 10mm、すべり距離 200m(10000cycle)、荷重 10N、繰り返し速度 10Hz で行った。実験電位は、1200mV、800mV、-200mV、-800mV、-1200mV、-2500mV(vs.SCE)で行った。

2.4. 実験方法

上下試験片とも実験前にアセトン中で 10 分間、超音波洗浄し、電位 -2500mV で 10 分間カソード処理を行い、荷重を加えずに 20 分間空運転の後、実験を開始した。

実験後の下部試験片の摩耗量は、三次元表面あらさ計によ

て測定した摩耗度の断面積から求めた。

2.5. 分極曲線

Zr 合金の電気化学的特性を調べるために 2 種類の分極曲線を求めた。

1 つは一般的な分極曲線の求め方による分極曲線で、通常の表面膜を有する面での分極曲線である。カソード処理の後、静止電位から掃引速度 5mV/min で -2500mV までカソード分極させ、そこから +2500mV まで分極させ測定した。

次に電位急変法 (Potential Pulse Method, PP 法) による分極曲線を以下の方法で求めた。これは、摩擦により露出した新生面での分極特性を示す。

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

3. 実験結果及び考察

3.1. 分極特性

Fig.2 に Zr 合金の通常分極曲線と電位急変法による分極曲線と以前の研究¹⁾において求めた SUS304 鋼のそれぞれの分極曲線を示す。Zr 合金の通常面のアノード電位範囲において、SUS304 鋼と同様に不動態酸化皮膜に覆われ電流密度は低く ($10^{-5} \sim 10^{-6} \text{A/cm}^2$)、耐食性を示している。新生面における電流密度 (10^2A/cm^2) には共に 3 オーダーの差があり、さらに Zr 合金は SUS304 鋼よりも大きく、溶出はより大きいものとなる。

通常面においてカソード領域である電位の範囲でも新生面ではアノード領域であるため、摩擦により新生面が露出すると溶出が起きる範囲が存在する (Fig.2 a の範囲)。

Fig. 2 Polarization curves

3.2. 摩耗特性

Fig.3 に電位に対する、腐食摩耗量(Wear), PP 法により求めた腐食量(Corrosion)の変化を示す。

ここで求めるアノード溶解による腐食量(V_c)はファラデーの法則より以下の式で与えられる²⁾。

$$V_c = k \cdot I_a \cdot A_a \cdot t / \rho \quad (1)$$

ここで、 V_c は腐食量(mm³), I_a は新生面での電流密度(A/cm²), A_a は摩耗痕の断面積(cm²), ρ は密度(g/mm³), k は電気化学当量(g/As), t は実験時間(1200sec)である。

また摩耗量から機械的摩耗のみと考えられるカソード電位 (-2500mV) での腐食摩耗量を引いた値を電気化学的摩耗量(EC loss)として図中に示す。

腐食摩耗量は電位と共に増加しており、電気化学的作用が腐食摩耗に大きな影響を及ぼしていることがわかる。しかし、機械的摩耗量は以前の研究¹⁾における SUS304 鋼 (10^2 mm³ オーダー) よりも大きい。機械的摩耗量の割合は-1200mV では、90%であり、次第に腐食の影響が増加し+1200mV では、40%まで低下する。

電気化学的摩耗量と PP 法から求めた腐食量を比較すると、あまり良い一致が見られなかった。そこで、実験中摩擦によって増加する電流量から電流密度を算出した結果 (FCD) を分極曲線にあわせて Fig.4 に示す。その結果、PP 法で求めた電流密度よりもさらに小さいものとなった。これは、電流密度を求める際に代表面積として実験後の摩耗痕の表面積を用いたために電流密度としては減少したためと考えられる。そこで、真実接触面積は常に一定と考えて Hertz 接触として求められた真実接触面積を代表面積として用いてみる。この結果、摩擦電流密度は PP 法により測定された電流密度より 1 オーダー程度大きくなる。

Fig. 3 Wear volume vs. Potential

Fig. 4 Polarization curves with friction current density

4. 結言

1. Zr 合金の腐食摩耗において電気化学的作用は大きな影響を及ぼす。その大きさは電位が高くなるほど増加し +1200mV では、60%まで大きくなる。
2. PP 法での摩擦による腐食量の評価は実際よりも小さくなる。これは、新生面での腐食速度の評価が十分ではないことを示す。実験中の電流値から概算すると電流密度は 10 倍程度大きくなる。

参考文献

- 1) 中村ら, (社)日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集 (名古屋 1998-11) 548-549
- 2) A.Iwabuchi, et. al., Wear, 156(1992)301