



JAEA-Research

2006-024



JP0650370

低酸素濃度の液体鉛ビスマス中における 鋼材の腐食挙動

Corrosion Behavior of Steels in Liquid Lead-bismuth
with Low Oxygen Concentrations

倉田 有司 二川 正敏 斎藤 滋

Yuji KURATA, Masatoshi FUTAKAWA and Shigeru SAITO

原子力基礎工学研究部門

核変換工学技術開発グループ

Nuclear Transmutation Technology Group
Nuclear Science and Engineering Directorate

March 2006

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に刊行している研究開発報告書です。
本レポートの全部または一部を複写・複製・転載する場合は下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課

Tel.029-282-6387, Fax.029-282-5920

This report was issued subject to the copyright of Japan Atomic Energy Agency.
Inquiries about the copyright and reproduction should be addressed to :

Intellectual Resources Section,

Intellectual Resources Department

2-4, Shirakata-shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, JAPAN

Tel.029-282-6387, Fax.029-282-5920

©日本原子力研究開発機構, Japan Atomic Energy Agency, 2006

低酸素濃度の液体鉛ビスマス中における鋼材の腐食挙動

日本原子力研究開発機構

原子力基礎工学研究部門核工学・炉工学ユニット

倉田 有司、二川 正敏、斎藤 滋*

(2006年2月3日受理)

加速器駆動核変換システム及び高速炉での使用が期待される液体鉛ビスマス中における鋼材の腐食挙動を明らかにするために、低酸素濃度の液体鉛ビスマス中における種々の鋼材の容器中腐食試験を行った。鉛ビスマス中腐食試験は、450℃で酸素濃度 5×10^{-8} wt%、550℃で酸素濃度 3×10^{-9} wt% の条件で、それぞれ 3000h 実施した。450℃では、316SS の腐食速度は 0.23mm/y であったが、他の F82H、Mod.9Cr-1Mo 鋼、JPCA(14Cr-16Ni-2Mo)、410SS、430SS、2.25Cr-1Mo 鋼、純鉄及び SX (18Cr-19Ni-5Si) の腐食速度は、0.1mm/y 未満であった。316SS 及び JPCA では、Ni、Cr の溶解と鉛ビスマスの浸入が起こり、純鉄では溶解腐食、2.25Cr-1Mo 鋼では粒界腐食が観察された。550℃における腐食速度は、316SS で 1.02mm/y に達し、F82H、Mod.9Cr-1Mo 鋼、JPCA、410SS、2.25Cr-1Mo 鋼及び純鉄は 0.1~1mm/y の範囲、430SS 及び SX は 0.1mm/y 未満であった。純鉄では顕著な溶解が起こり、フェライト/マルテンサイト鋼では粒界腐食や脱粒が生じる。316SS 及び JPCA では広範囲にわたってフェライト化と鉛ビスマスの浸入が起こる。550℃の低酸素条件で形成する(Mn,Cr)-O や(Mn,Cr,Fe)-O などの酸化膜では、鉛ビスマス浸入型の粒界腐食や Ni、Cr の溶解を防ぐことは困難である。

Corrosion Behavior of Steels in Liquid Lead-bismuth with Low Oxygen Concentrations

Yuji KURATA, Masatoshi FUTAKAWA⁺ and Shigeru SAITO⁺

Division of Nuclear Data and Reactor Engineering
Nuclear Science and Engineering Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 3, 2006)

Corrosion tests in pots for various steels were conducted in liquid lead-bismuth with low oxygen concentrations to elucidate corrosion behavior of steels in liquid lead-bismuth that is expected to be used for accelerator driven systems and fast reactors. The corrosion tests were performed for 3000h under the condition of an oxygen concentration of 5×10^{-8} wt% at 450°C and an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt% at 550°C, respectively. At 450°C, the corrosion rate of 316SS was 0.23mm/y while it was below 0.1mm/y for F82H, Mod.9Cr-1Mo steel, JPCA(14Cr-16Ni-2Mo), 410SS, 430SS, 2.25Cr-1Mo steel, pure iron and SX(18Cr-19Ni-5Si). Dissolution of Ni and Cr, and penetration of Pb and Bi occurred in 316SS and JPCA. Dissolution of iron and grain boundary corrosion were observed in pure iron and 2.25Cr-1Mo steel, respectively. At 550°C, the corrosion rate of 316SS reaches 1.02mm/y and the corrosion rates of F82H, Mod.9Cr-1Mo steel, JPCA, 410SS, 2.25Cr-1Mo steel and pure iron were in the range between 0.1 and 1mm/y. It was lower than 0.1mm/y for 430SS and SX. Significant dissolution attack occurs for pure iron. Grain boundary corrosion and detachment of grains were observed in ferritic/martensitic steels. Ferritization and penetration of Pb and Bi occur over a wide range in 316SS and JPCA. It is difficult to prevent the grain boundary corrosion caused by Pb and Bi, and selective dissolution of Ni and Cr by using oxide films such as (Mn,Cr)-O and (Mn, Cr, Fe)-O formed under the condition of the low oxygen concentration at 550°C.

Keywords: Corrosion, Lead-bismuth, Accelerator Driven System, Oxygen Concentration, Dissolution Attack, Oxidation, Grain Boundary Corrosion, Ferritization, Liquid Metal Penetration

⁺ Proton Accelerator Facility Development Center, Quantum Beam Science Directorate

目次

1. 緒言	1
2. 実験方法	2
2.1 供試材及び試験片	2
2.2 腐食試験装置及び実験手順	2
2.3 液体鉛ビスマス中の酸素濃度	3
2.4 腐食試験後の鉛ビスマス中の Ni、Cr、Fe 濃度	4
3. 実験結果	5
3.1 質量変化	5
3.2 光学顕微鏡観察	5
3.3 エネルギー分散 X 線 (EDX) 分析	6
3.4 腐食深さ	7
4. 考察	8
4.1 低酸素濃度鉛ビスマス中での純鉄の腐食	8
4.2 鉛ビスマス中の Fe 濃度の検討	9
4.3 フェライト/マルテンサイト鋼の腐食	10
4.4 316SS 及び JPCA オーステナイト系ステンレス鋼の腐食	11
4.5 容器試験結果とループ試験結果の比較	11
5. 結言	12
謝辞	13
参考文献	14

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Materials and Specimens	2
2.2 Corrosion Test Apparatus and Procedure	2
2.3 Oxygen Concentration in Liquid Lead-bismuth	3
2.4 Concentrations of Ni, Cr and Fe in Lead-bismuth after Corrosion Test	4
3. Experimental Results	5
3.1 Mass Change	5
3.2 Microstructure Observation by an Optical Microscope	5
3.3 Analysis Using Energy Dispersion X-ray(EDX) Apparatus	6
3.4 Corrosion Depth	7
4. Discussion	8
4.1 Corrosion of Pure Iron in Liquid Lead-bismuth with Low Oxygen Concentrations	8
4.2 Consideration of Fe Concentration in Lead-bismuth	9
4.3 Corrosion of Ferritic/Martensitic Steels	10
4.4 Corrosion of 316SS and JPCA Austenitic Stainless Steels	11
4.5 Comparison of Experimental Results between Tests in Pots and Loop Tests	11
5. Conclusions	12
Acknowledgements	13
References	14

1.緒言

近年、鉛や鉛ビスマス合金は、加速器駆動核変換システム(ADS)[1-3]の核破砕ターゲット及び炉心冷却材、高速炉の冷却材等としての使用が検討されている。液体鉛ビスマスは鋼材を腐食しやすいため、これらのシステムを開発していく上で、鋼材の液体鉛ビスマス中の腐食が重要な研究課題のひとつである。ロシアでの先駆的な研究[4-6]により、液体鉛合金中で鋼材を用いる場合、液体鉛合金中の酸素濃度を制御することの重要性が指摘されるとともに、酸素濃度を制御した条件下で、耐食性を示す鋼材の開発が行われた。その過程で、液体鉛ビスマスによる腐食が、酸素濃度によって、主として、次の二つの現象、高酸素濃度下での酸化と低酸素濃度下での液体金属腐食（溶解）で特徴づけられることが提案された[4,5]。ロシアで開発された Si 添加の 12%Cr マルテンサイト鋼に対し、酸素濃度を Fe_3O_4 の形成する濃度以上に保つことにより、腐食は抑制されるということが示された[6]。

このような経験と知見を基に、自己補修保護膜を形成し、スラグ形成と流路部の閉塞を防ぐためのアクティブ酸素コントロールが液体鉛ビスマスの重要技術として提案されている[7]。このアクティブ酸素コントロール技術では、鉛ビスマス中の酸素濃度を、 Fe_3O_4 の形成と PbO 形成の間に保つことを基本としている。しかしながら、酸素濃度制限の下限値として Fe_3O_4 が形成する酸素濃度を設定した根拠、その温度限界については、不明確な点があり、使用を想定した各鋼材に対して、それを実験的に明らかにする必要がある。また、形成する酸化膜の保護性について、温度依存性、酸素濃度依存性も明らかではない。特に、 Fe_3O_4 形成の酸素濃度付近及びさらに低い酸素濃度条件下の実験データは不十分である。

ADS や高速炉に液体鉛ビスマスを使用することを背景に、液体鉛ビスマス中での腐食試験が活発に行われてきている[8-27]。Ni を含むオーステナイト系ステンレス鋼では、550℃以上で、比較的高い酸素濃度であっても、鉛ビスマスへの Ni の溶解によるフェライト化が報告された[11,13,17,25,26]。鉛ビスマス中で形成する酸化膜の保護性と安定性に注目して、温度と酸素濃度の影響が研究された[14,20,22]。その結果、保護的で安定な酸化膜が形成するしきい温度が存在し、それが材料や酸素濃度に依存する可能性があることが示唆された[20,22]。また、550℃の低酸素濃度の液体鉛ビスマスを用いたループ試験では、オーステナイト系ステンレス鋼やマルテンサイト鋼で、鉛ビスマスによる腐食が激しく、腐食によって劣化した層が脱離し、エロージョン・コロージョンが起こることが示された[27]。

実際のプラントシステムにおける各位置での腐食を予測することを目指して、比較的単純なループ腐食での腐食モデル作成が試みられている[28,29]。このような腐食モデルは、高温部における鋼材からの元素の溶解、液体鉛ビスマスの流れによる移行、低温部における溶解度を越えた元素の析出からなっている。この腐食モデルでは、高温部における元素の溶解がループ腐食の主要な原因であり、腐食を制御する上で高温部での溶解を抑えることが重要である。液体鉛ビスマス中での元素の溶解速度に関するデータがまだ得られていないため、腐食モデルを作成する上で、高温ガスや高温水の例を参考にして、金属表面からの元素の溶解あるいは形成した酸化膜表面からの元素の溶解を腐食メカニズムとしている[29]。しかしながら、このようなモデルを作成する上では、液体鉛ビスマス中の腐食で、起こっている現象を正しく解釈し、それをモデル化することが重要である。そ

のため、液体鉛ビスマス中腐食の温度、酸素濃度、流速依存性について、正確な実験データを得ることが必要である。

腐食試験として、液体鉛ビスマスを入れた容器中で実施する静的腐食試験と液体鉛ビスマスを強制循環させるループ腐食試験が多く用いられている。前者は、腐食挙動の解明や材料のスクリーニング試験に用いられ、後者は実際のシステムに近い条件での試験が可能であり、流速、温度差の影響を調べることができる。液体鉛ビスマス中での腐食は、温度、酸素濃度、材料の組成、流速、温度差などに依存すると考えられるが、それらの詳しい依存性は、まだ十分解明されていない。そのため、種々の材料の腐食について、温度や酸素濃度などの影響を明らかにする腐食マップを作成することが求められている。本報告は、容器中腐食試験により、鋼材中の元素濃度、試験温度と鉛ビスマス中酸素濃度の腐食に及ぼす影響を明らかにする試験のうち、低酸素濃度条件での腐食試験の結果をまとめたものである。なお、高酸素濃度における試験結果は、既に文献[25,26]に報告している。

本研究の目的は、低酸素濃度の液体鉛ビスマス中における種々の鋼材の腐食挙動を明らかにすることである。この研究により、低酸素濃度の鉛ビスマス中で、どのような腐食が起こり、腐食深さがどの程度になるか、形成する腐食膜が、元素溶解に対して、どの程度有効であるのかに関する知見が得られる。

2.実験方法

2.1 供試材及び試験片

本研究では、種々の鋼材の鉛ビスマス中における腐食挙動を明らかにするため、Table1 に示した鋼材を使用した。これらの材料は腐食に及ぼす Cr 量の影響を調べるための純鉄から 17.58%までの Cr を含む鋼材、Si を約 5%含むオーステナイト系ステンレス鋼材、Ni を 19.08%まで含む鋼材である。F82H、Mod.9Cr-1Mo 鋼、410SS、430SS 及び 2.25Cr-1Mo 鋼はフェライト/マルテンサイト鋼であり、14Cr-16Ni-2Mo 鋼(JPCA)、316SS 及び SX(Sandvik Corporation 商品名)はオーステナイト系ステンレス鋼である。SX は硫酸環境中での使用のために開発された耐食合金であり、約 5%の Si を含んでいる。腐食試験片の寸法は、15mm x 30mm x 2mm¹ で、試験片取り付けのため、上部に直径 7.2mm の穴が開けられている。腐食試験片表面は、600 番までのエメリー紙で研磨した。

2.2 腐食試験装置及び実験手順

Fig.1 に実験に用いた腐食試験装置及び試験片配置の模式図を示す。この装置では、液体鉛ビスマスと接触する部分は、試験片を除いて石英で作られている。7kg の共晶鉛ビスマス (45Pb-55Bi) が 1 回の試験に用いられる。試験温度は 450℃及び 550℃、試験時間は 3000h である。温度は腐食試験片の位置と同じ深さの鉛ビスマスの温度を熱電対により測定している。各温度での試験で、Table1 に示した材料の 9 個の試験片が、同時に、鉛ビスマスに浸漬される。鉛ビスマスの容量あた

りの試験片表面積は $100\text{cm}^2/\text{L}$ である。腐食試験前の鉛ビスマス中 Ni、Cr 及び Fe の化学分析結果を Table 2 に示す。化学分析には誘導結合プラズマ発光分析法を用いている。Ni、Cr、Fe ともこの分析法における検出限界以下である。鉛ビスマスは 99.9999%純度の Ar ガス雰囲気下で溶解する。液体鉛ビスマスが腐食試験温度に到達後、試験片を鉛ビスマス中に浸漬し、Ar-4% H_2 ガスを液体鉛ビスマス中にバブリングする。バブリング管は内径 2mm の石英を使用し、最初の 2 日間は $100\text{cm}^3/\text{min}$ 、その後、試験終了まで $25\text{cm}^3/\text{min}$ の Ar-4% H_2 ガスを流し続けた。Fig.1 には、試験片の配置を上から見た図も示す。各試験片の間には、厚さ 2mm の石英製のリングを上部に入れ、試験片同士が接触しないようにした。また、バブリングしているガスは試験片には当たらない配置となっている。試験片と同じ深さに石英製の鉛ビスマスサンプリング容器を設置し、腐食試験を行った鉛ビスマスを分析用に採取する。3000h 到達後、試験片を液体鉛ビスマスより、引き上げる。鉛ビスマスサンプリング容器は試験片の浸漬時に鉛ビスマスに入り、試験片引き上げ時に鉛ビスマスから取り出される。

腐食試験後、試験片表面に付着した鉛ビスマスを取り除くため、 170°C のシリコン油で試験片を洗浄した。しかしながら、この処理では試験片の一部に鉛ビスマスが残留した。試験片の質量を測定した後、試験片を切断し、断面の組織観察用の試料を作成した。研磨中の腐食膜を保護するため腐食膜表面に Cu をメッキした。観察には、光学顕微鏡、エネルギー分散 X 線 (EDX) 解析装置付き走査電子顕微鏡 (SEM)、レーザー顕微鏡を使用した。また、腐食生成物の解析のため、X 線回折を用いた。

2.3 液体鉛ビスマス中の酸素濃度

標準型の酸素センサー (外径 15mm、長さ 350mm) はサイズが大きく、腐食試験容器に酸素センサーを入れた状態で、腐食試験を行うことができない。そのため、腐食試験の前に、同じ形状の腐食試験装置を用いて、Ar-4% H_2 ガスを液体鉛ビスマス中にバブリングする条件で、酸素濃度を測定した。酸素センサーとして、イットリア安定化ジルコニアを固体電解質とし、空気/Pt を参照極としたセンサーを用いて、腐食試験条件の酸素濃度を測定した。

参照極側の酸素分圧を $P_{\text{O}_{2\text{ref}}}$ 、液体鉛ビスマス側の酸素分圧を P_{O_2} とすると、酸素センサーに発生する起電力 E は、Nernst の式より

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_{2\text{ref}}}}{P_{\text{O}_2}} \quad (1)$$

となる。ここで、 R はガス定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数である。参照極を空気/Pt、 C_0 を液体鉛ビスマス中の酸素濃度、液体鉛ビスマスで酸化が起こる場合、 PbO の形成が支配的であると、Courouau らの導出式[30]を用いると

$$E = 0.791 - 4.668 \times 10^{-4} T - 4.309 \times 10^{-5} T \ln C_0 \quad (2)$$

Fig.2 は Ar-4% H_2 ガスを液体鉛ビスマス中にバブリングする条件で、酸素センサーの起電力を測定した結果である。Ar-4% H_2 ガスの流量は、 $100\text{cm}^3/\text{min}$ とし、起電力がほぼ一定となってから、流量を約 $20\text{cm}^3/\text{min}$ と下げた条件でも測定を行った。起電力値はほぼ一定になっても、わずかながら周期的に変化したが、それは Ar-4% H_2 ガスの流量を変えたことに起因するものではなかった。

Ar-4% H_2 ガスのバブリングを行うと時間の経過とともに酸素センサーの起電力は上昇し、式(2)を用いて計算すると、酸素濃度は 450℃では 5×10^{-8} wt%、550℃では 3×10^{-9} wt%まで低下し、ほぼ一定の値となった。従って、本装置で Ar-4% H_2 ガスをバブリングした条件での酸素濃度は、450℃では 5×10^{-8} wt%、550℃では 3×10^{-9} wt%と評価される。なお、このような低い酸素濃度の鉛ビスマスに対して、腐食試験終了後の鉛ビスマスを化学分析し、酸素濃度を測定することは困難である。

Fig.3 に種々の元素について酸化物形成の酸素ポテンシャルと温度の関係を示す。この図には、鉛ビスマス中における酸素濃度、 10^{-6} wt%、 10^{-8} wt%、 10^{-10} wt%のライン及び今回の実験の酸素濃度条件を丸印で示してある。今回の条件は、450℃では Fe_3O_4 が形成する酸素ポテンシャルの少し上、550℃では Fe_3O_4 が形成する酸素ポテンシャルより下となっている。従って、450℃では Fe_3O_4 の酸化物が形成されるが、550℃では Fe_3O_4 は形成されないと考えられる。

2.4 腐食試験後の鉛ビスマス中の Ni、Cr、Fe 濃度

Table 3 に鉛ビスマス中の Ni、Cr、Fe 濃度について、腐食試験後のサンプリング容器中の鉛ビスマスを分析した結果を、各温度における元素の溶解度とともに示す。各温度における鉛ビスマス中の Ni、Cr、Fe の溶解度、 C_{Ni} 、 C_{Cr} 、 C_{Fe} は、文献[4]の次式を用いて計算した。

$$\log C_{Ni} = 1.53 - 843/T \quad (3)$$

$$\log C_{Cr} = 0.02 - 2280/T \quad (4)$$

$$\log C_{Fe} = 2.1 - 4380/T \quad (5)$$

Table 2 に示した腐食試験前の受入材の分析結果に比べ、Ni は 550℃の試験で、濃度が検出限界を超え、溶解が認められている。Table 3 に示したように、鉛ビスマス中の Ni の溶解度は非常に高い。今回の実験では、オーステナイト系ステンレス鋼から Ni の溶解が多く観察されているが、飽和溶解度に比べると、溶解した Ni の量は、まだわずかである。Cr に関しては、450℃及び 550℃の試験で、Cr の分析値は検出限界以下である。Fe については、大変興味ある結果が得られている。腐食試験後の鉛ビスマス中 Fe の濃度は、550℃及び 450℃でそれぞれ、溶解度の 5 倍から 30 倍という高い値を示した。

容器腐食試験後に、鉛ビスマスの分析で、試験温度での溶解度をはるかに超える Fe が検出されたことには、注意深い検討が必要である。4.2 節の考察で詳しく述べるように、この原因はカバーガス温度が液体鉛ビスマス温度より低く、表面付近の液体鉛ビスマス温度が試験片温度より低いことにあると考えられる。Fig.4 に容器腐食試験での Ar カバーガスと液体鉛ビスマスの界面付近の温度の測定結果を示す。550℃の腐食試験時に液体表面付近の鉛ビスマス温度は 525℃であり、腐食試験片の温度 550℃より 25℃低い温度であった。550℃で飽和溶解度まで溶解した Fe は表面付近の温度低下部では過飽和となり、Fe 結晶のエンプリオ、微細粒の形成をもたらし、結果として溶解度を超える Fe の濃度が観察されたと考えられる。なお、分析用鉛ビスマスの採取に当たって、サンプリング容器は試験片位置に設置されていたが、引き上げ時に、表面付近の鉛ビスマスが混入した可能性がある。ここでの実験は完全な等温試験ではなく、カバーガス付近で鉛ビスマスの表面温度が低くなる非等温試験である。

3.実験結果

3.1 質量変化

Fig.5 に 550℃での腐食試験前後の試験片の質量変化を示す。シリコーン油での洗浄では腐食後の試験片に鉛ビスマスがかなり付着していたため、この図に示した値は、質量変化の正確な値ではないが、大きな減肉を示す試料に対しては、質量変化を検知することが可能である。Fig.5 では、他の材料が質量増加を示していたのに対し、純鉄試料は著しい質量減少を示している。このことは後に述べるように、純鉄試料では試験片表面に明らかな凹部が形成していることから、Fe の溶解及び試料の減肉が質量減少と関連づけられる。

3.2 光学顕微鏡観察

Fig.6 及び 7 にそれぞれ、450℃及び 550℃で腐食試験後の試験片断面の光学顕微鏡写真を示す。試験片の断面観察は、試験片の横断面及び縦断面について実施し、Fig. 6 及び 7 には代表的な顕微鏡写真を示している。Fig.6 では、多くの顕微鏡写真で、一番上から、黒い部分は埋め込み樹脂、その下の白い部分は腐食膜保護のため後で付けた Cu コーティング、その下に付着した鉛ビスマスと明瞭には判別できない灰色の腐食膜、白く見える金属部分が認められる。Fig.6(h)の 316SS では、腐食膜と白く見える金属マトリックスの間に、厚さ約 40 μm の灰色の層が形成している。これは、後で述べる Ni、Cr が溶出したフェライト相である。この相は Fig.6(c)の JPCA でも薄く表面に形成している（表面 X 線回折により、フェライト相の存在を示すピークを確認した）。

Fig.6 に示した 450℃、酸素濃度 $5 \times 10^{-8} \text{wt}\%$ での腐食試験片の断面観察の特徴は以下の通りである。Fig.6(a)、(b)、(d)、(e)、(i)の F82H、Mod.9Cr-1Mo 鋼、410SS、430SS 及び SX では顕著な腐食は認められない。Fig.6(c)の JPCA では、先に述べたように表面にフェライト化した相が形成している。Fig.6(f)、(g)の 2.25Cr-1Mo 鋼及び純鉄では、明らかに金属表面に凹み部ができ、腐食が進行している。Fig.6(h)の 316SS では、厚いフェライト化相が形成しているのに対し、オーステナイト系ステンレス鋼でも Si を多く含む SX(Fig.6(i))はこのようなフェライト化相は認められない。

Fig.7 は、550℃、酸素濃度 $3 \times 10^{-9} \text{wt}\%$ の条件での腐食試験片断面に対する光学顕微鏡写真であり、450℃の結果に比べ、さらに激しい腐食が観察される。Fig.7(a)、(b)、(d)の F82H、Mod.9Cr-1Mo 鋼及び 410SS では、表面から鉛ビスマスが浸入した組織が認められる。Fig.7(c)の JPCA では、全面にわたって約 20 μm のフェライト化相が形成している。フェライト/マルテンサイト鋼の中で最も Cr 量の多い (16%) 430SS (Fig.7(e)) は腐食が小さい。Fig.7(f)の 2.25Cr-1Mo 鋼では、粒界に沿った鉛ビスマスの浸入と脱粒による大きな穴が認められる。また、Fig.7(g)の純鉄では、表面に大きな凹み部ができ、著しい腐食が起こっている。Fig.7(h)の 316SS では、深さ 350 μm 近くのフェライト化相の形成が認められ、最も深い腐食が起こっている。Fig.7(i)の SX では、わずかではあるが、局所的なフェライト化相が認められる。

3.3 エネルギー分散X線 (EDX) 分析

(1) 450°C試験の結果

光学顕微鏡観察で顕著な腐食が認められなかった試料とフェライト化層が認められた試料について、EDX を用いた分析の結果を述べる。450°Cでは、F82H、Mod.9Cr-1Mo 鋼、410SS、430SS 及び SX では顕著な腐食は認められなかった。Fig.8 に Mod.9Cr-1Mo 鋼の EDX による面分析の結果を示す。Mod.9Cr-1Mo 鋼の表面には洗浄では除去されなかった鉛ビスマスが付着し、鉛ビスマスと金属マトリックスの間あるいは鉛ビスマス中に酸素が濃化した生成物（酸化物）が認められる。Mod.9Cr-1Mo 鋼の EDX による線分析によれば、この酸化物は Fe、Cr、O からなるスピネル酸化物のようである(Fig.9)。450°Cでも、316SS、JPCA、純鉄、2.25Cr-1Mo 鋼では、フェライト化、凹部の形成などの腐食が認められている。Fig.10 に 316SS の EDX による面分析の結果を示す。オーステナイト系ステンレス鋼の 316SS では Ni 及び Cr が溶出し、フェライト化した相が認められる。この相には鉛ビスマスが浸入している。この倍率の EDX による分析では、316SS の表面に酸化物が形成しているかどうかははっきりしない。これに対して、Si が約 5%添加されているオーステナイト系ステンレス鋼の SX の面分析の結果を Fig.11 に示す。SX では、金属マトリックス表面に薄く連続的な腐食膜が形成している様子が伺われ、Ni 及び Cr の溶出や、Pb、Bi の浸入した相の形成は認められず、腐食はわずかである。

(2) 550°C試験の結果

光学顕微鏡観察で典型的な腐食が観察された試料について、EDX を用いた分析の結果を詳述する。Fig.12 に、F82H の EDX による面分析の結果を示す。F82H の表面は、低酸素濃度の鉛ビスマスによる腐食のため微細な凹凸がみられる。このような凹凸はマルテンサイト化した組織が腐食されるときに形成されるものであり、もとのマルテンサイト組織と対応していたことから、鉛ビスマスは、粒界やマルテンサイトの境界に沿って浸入していることがわかった。オーステナイト系ステンレス鋼の JPCA についても、Fig.13 に示したように、粒界に沿って浸入した鉛ビスマスが認められる。さらに、JPCA ではこの鉛ビスマスが浸入した深さまで、Ni、Cr の溶出が起こっている。Fig.14 は、典型的な粒界腐食を示した 410SS の EDX による面分析の結果である。鉛ビスマスが粒界に沿って浸入している様子が観察され、鉛ビスマスの浸入深さは約 50 μm である。

Fig.15 に低倍率 (100 倍) の純鉄の EDX による面分析の結果を示す。光学顕微鏡観察の 3.2 節で述べたように、純鉄では、表面に大きな凹み部ができ、著しい腐食が起こったが、この様子は Fig.15 でも観察される。Fig.15 では、純鉄表面にはっきりした化合物の形成は認められない。わずかに鉛ビスマスが浸入している箇所も見られるが、最も注目されるのは、表面で広範囲にみられる凹みである。純鉄の腐食深さは約 100 μm である。550°Cでは、試験の初期を除いて、酸素濃度が $3 \times 10^{-9} \text{wt\%}$ と低く、酸素濃度は Fig.3 に示したように Fe_3O_4 が形成する酸素ポテンシャルを下回っていたことから、 Fe_3O_4 の形成は期待できない。そのため、酸素濃度が低い鉛ビスマス中では、Fe が直接液体鉛ビスマスに接触して、Fe の顕著な溶解が起こり、このような凹み部が形成され则认为られる。

Fig.16 に 316SS の EDX による面分析の結果を示す。316SS では、この図に示すように、Ni 及び Cr が溶出してフェライト相を形成し、そのフェライト相に鉛ビスマスが浸入する、オーステナイト系ステンレス鋼で典型的な腐食がみられる。フェライト化した層の深さは、 $350\mu\text{m}$ (1mm/y 以上) にも達している。316SS では、Ni 及び Cr の溶出が激しいことから、鉛ビスマスはフェライト化した粒内に、鉛ビスマス相として、ほぼ均一に分布している。この倍率の EDX 分析では、金属表面に酸化物層が形成しているかどうかは、判別できないが、後で述べるように、高倍率観察では薄い酸化物層が形成していることが確かめられた。

Fig.17 から 19 に SX の EDX による分析の結果を示す。Fig.17 は金属マトリックス表面には薄く均一な腐食膜が形成している箇所 SEM 写真及び EDX による線分析の結果であり、顕著な鉛ビスマスの浸入は認められていない。ここで形成している薄い酸化膜では、O、Si、Cr の濃度が高い。これに対して、Fig.18 では、一部に Ni が溶出し、鉛ビスマスが浸入した箇所が認められる。この鉛ビスマスの浸入深さは約 $25\mu\text{m}$ である。Fig.19 の EDX による線分析の結果をみると、この箇所の腐食膜はやや厚く O、Cr、Mn、Si の濃化がみられる。また、腐食膜中に鉛ビスマスも認められている。Mn は鉛ビスマスに溶解しやすい[31]ことから、Mn を含む複合酸化物は十分な保護性を持たず腐食膜への鉛ビスマスの浸入を起こしやすいことが推測される。

3.4 腐食深さ

光学顕微鏡及び SEM 観察より、腐食深さを測定した結果及び年間当たりの腐食速度を求めた結果を Table 4 及び Fig.20 に示す。低酸素濃度下の腐食では、高酸素濃度下での腐食のようにはっきりした多層酸化膜が形成する[9,14,18,25,26]わけではなく、鉛ビスマスの浸入や Ni、Cr などの溶解が起こり、それらの深さを区別して測定することが難しい。そのため、腐食膜の厚さ、粒界腐食の深さ、鉛ビスマスの浸入深さ、フェライト化した層の厚さを合算した腐食深さとして表わした。腐食深さは、腐食の激しい場所について、3～5 箇所を平均した値で示した。3000h の試験を終了した各試験片について、腐食深さを計測し、直線則が成り立つとして、1 年 (365 日) あたりの腐食速度を求めた。腐食速度による材料の耐食度の分類については、種々の基準が提案されているが、ここでは、一般的なプラントの設計および運転維持の観点から、次の基準で分類する。

A : 腐食深さ $< 0.1\text{mm/y}$ 、B : $0.1\text{mm/y} \leq$ 腐食深さ $< 1\text{mm/y}$ 、C : 腐食深さ $\geq 1\text{mm/y}$

C の腐食深さが 1mm/y 以上となる材料では、腐食の影響が深刻であり、工業的には使用は困難である。

450°C では 316SS の腐食速度は 0.23mm/y であり、腐食速度は、B の 0.1mm/y から 1mm/y の間に入る。他の鋼材の腐食速度は A の 0.1mm/y 未満であり、純鉄、2.25Cr-1Mo 鋼は $0.03 \sim 0.06\text{mm/y}$ 、F82H、Mod.9Cr-1Mo 鋼、JPCA、410SS は $0.01 \sim 0.02\text{mm/y}$ 、430SS、SX は $0.003 \sim 0.004\text{mm/y}$ の範囲である。しかしながら、腐食の形態の観点からも注意して見ておくことが必要である。 450°C でも、腐食速度は小さいものの、純鉄や 2.25Cr-1Mo 鋼では、 550°C と同様、明らかに金属表面に凹み部ができ、腐食が進行している (Fig.6(f)、(g) 及び Fig.7(f)、(g) の比較)。純鉄では鉛ビスマスへの Fe 元素の溶解が起こり、2.25Cr-1Mo 鋼では粒界腐食が起こっている。また、316SS や JPCA では、Ni、Cr の溶出、鉛ビスマスの浸入が進行している。

550℃では、316SS の腐食速度が 1mm/y を越え、C の分類に入る。550℃で、F82H、Mod.9Cr-1Mo 鋼、JPCA、410SS、2.25Cr-1Mo 鋼、純鉄は、腐食速度が B の 0.1mm/y から 1mm/y の間に入る。これらの材料の腐食速度は、純鉄は 0.3mm/y、2.25Cr-1Mo 鋼、F82H、Mod.9Cr-1Mo 鋼、JPCA、410SS は 0.1~0.15mm/y の範囲である。430SS 及び SX の腐食速度は、A の 0.1mm/y 未満の分類に入り、その値は 0.04~0.07mm/y の範囲である。腐食を均一腐食とみて、550℃で、腐食速度が A の 0.1mm/y 未満となるのは 430SS と SX である。ADS の炉心設計では、燃料被覆管などでは温度が 550℃を越える可能性がある。鉛ビスマス炉や ADS では、材料は液体鉛ビスマス中、照射環境下で使用される。照射データのある 316SS、F82H、Mod.9Cr-1Mo 鋼、JPCA に関しては、ここに示した低酸素濃度条件のデータでは、550℃の腐食速度は 316SS が C の 1mm/y 以上、その他は B の 0.1mm/y から 1mm/y の間にある。

4. 考察

4.1 低酸素濃度鉛ビスマス中での純鉄の腐食

低酸素濃度鉛ビスマス中における純鉄の腐食では、Fig.6(g)、Fig.7(g)及び Fig.13 に示されているように、表面に大きな段差が形成されている。これは 550℃の試験で顕著にみられるが、450℃の試験でも起こっている。550℃の試験では、酸素濃度が 3×10^{-9} wt% と低く、 Fe_3O_4 形成の酸素ポテンシャルより低いため、 Fe_3O_4 は形成できず、純鉄表面から鉛ビスマス中に Fe が溶解したと考えられる。Fig.21 に、450℃及び 550℃で腐食した純鉄試料表面のレーザー顕微鏡による 3-D 像を示す。この図より、低酸素濃度鉛ビスマス中における純鉄の溶解は次のように理解される。純鉄の溶解腐食は初期には結晶粒界や溶解しやすい面で溶解が起こり、引き続いて新たに現れた面でも溶解が起こると考えられる。450℃の結果は、純鉄の溶解の中期段階であり、550℃の結果は、純鉄の溶解がかなり進んだ段階を示している。溶解されにくい面が表面にある場合は、その面が腐食の進行した段階でも残り、粒界に沿って溶解が進行するとともに新たに現れた溶解しやすい面で溶解が進み、Fig.21 のような表面の段差が形成すると考えられる。

Fig.22 及び 23 に純鉄試料について、レーザー顕微鏡を用いて測定した像及び表面の深さプロファイルを示す。Fig.22 の 450℃の試験結果では、段差の縁の部分でノイズがあるものの腐食の大きい箇所では、約 $15 \mu\text{m}$ の段差が認められる。中央部の粒では腐食試験前の横方向の研磨痕がそのまま残っている。Fig.23 の 550℃の試験結果では、この箇所約 $45 \mu\text{m}$ の段差が観察される。

液体鉛ビスマス中での腐食は、高酸素濃度下での酸化と低酸素濃度下での溶解腐食（液体金属腐食）に区分され、酸素濃度をある程度高く保つ（Fe の酸化物が形成する以上に）ことにより、腐食は抑制されるとされてきた[4,5,7]。純鉄を用いたこの実験では、低酸素濃度鉛ビスマス中における腐食で、確かに純鉄は鉛ビスマス中に溶解腐食を起こすことが確かめられている。Fig.24 は、液体鉛ビスマス中における腐食障壁としての酸化膜の有効性に関する再評価のための模式図を示している。熱力学的な平衡状態図は、たとえば、ある温度、酸素濃度の条件下である酸化物が形成するか否かを示しているが、その条件で形成した酸化物が防食的であるかどうかを示しているわけで

はない。ある条件で形成した酸化物が防食作用を持っているかどうかは、原則的には、それぞれの条件で確認する必要がある。以下に、純鉄試料を用いてこの点を検討する。

550℃では、 Fe_3O_4 は形成しない条件であり、純鉄表面から鉛ビスマス中に Fe が溶解し、表面に減肉部ができる溶解腐食が顕著に起こっている。450℃の実験では、 Fe_3O_4 が形成する酸素ポテンシャルの少し上の条件で実験は行われた。Fig.25 に、450℃で腐食後の純鉄試料断面の SEM 写真及び EDX による線分析の結果を示す。純鉄表面では、溶解腐食による段差及び薄い腐食膜の存在が認められる。EDX による線分析からこの薄い腐食膜では、O 及び Fe が存在し、鉄の酸化物が形成していることがわかる。 Fe_3O_4 が形成する酸素ポテンシャルの少し上の酸素濃度条件で、実際に Fe の酸化物が形成していても、450℃で Fe の溶解腐食は起こっている。このことより、 Fe_3O_4 形成条件より酸素ポテンシャルが少し上の酸素濃度条件では、形成する Fe_3O_4 は十分な耐食性を持っていないといえることができる。より高温の 550℃の場合についても、同様のことがいえるであろう。

450℃の飽和酸素濃度の条件で実験を行った以前の結果[25,26]では、Cr を含むフェライト/マルテンサイト鋼で、外側に Fe_3O_4 、内側に Fe-Cr のスピネル酸化物が形成する 2 層酸化膜の例が多かった。外側の Fe_3O_4 は多孔質で剥離しやすく、鉛ビスマスが浸入していた。550℃ではこの傾向はさらに著しかった。このことから、液体鉛ビスマス中での腐食で、酸素濃度を PbO と Fe_3O_4 の間に保ち、酸化膜による耐食効果を期待する[4,5,7]としても、その防食作用は Fe_3O_4 によるものではないと考えた方がよいであろう。また、上の考察で述べたように、酸素濃度が低い状態で形成する薄い Fe_3O_4 は、450℃以上で、Fe の溶解腐食を防ぐことは難しい。このことは、酸素濃度が低い状態で形成する酸化膜は Zhang ら[29]がモデル計算に用いたように、カチオンの拡散速度が大きいという解釈もできる。また、膜厚が非常に薄いことも Fe_3O_4 が形成しても Fe の溶解が進んだ原因と考えられる。

Fig.24 に示すように、 Fe_3O_4 だけでなく、今後 Fe-Cr スピネル酸化物、 Cr_2O_3 、Si 及び Al の酸化物についても、液体鉛ビスマス中における腐食に対する保護酸化膜の有効性を検討していくことが必要である。Mn を含む Mn-Cr スピネル酸化物は、3.3 節に示した実験結果及び 4.3、4.4 節に示す検討結果より、保護酸化膜としての特性は十分ではない。Si や Al を含む酸化膜は、低酸素濃度でも形成し、より耐食性が優れている可能性が高い。

4.2 鉛ビスマス中の Fe 濃度の検討

2.4 節で述べたように、腐食試験後の鉛ビスマス中 Fe の濃度は、溶解度の 5 倍から 30 倍という高い値を示している (Table 3)。鉛ビスマス中の Fe を分析した誘導結合プラズマ発光分析法では、Fe を含む酸化物が分析にかかることも考えられる。しかしながら、これまでの飽和酸素濃度での実験[25,26]では、鉛ビスマス中の Fe 濃度は増加していなかったことから、Fe を含む酸化物が分析されたとしても、それらの量はわずかであり、高い Fe の濃度を説明することはできない。それに対し、今回の実験では、純鉄は、表面に大きな減肉部ができるほど、溶解が進行している。550℃の純鉄試料の質量減少 (Fig.5) から溶解した Fe の鉛ビスマス中の濃度を概算すると $5 \times 10^3 \text{ wt}\%$ 程度となり、ほぼ分析値に近い値となる。このことから、純鉄試料から鉛ビスマスに溶解した Fe が Fe 結晶のエンプリオのような形で存在し、分析値に含まれたと考えられる。

鉛ビスマス中で等温腐食試験を行っているつもりであっても、容器内の鉛ビスマス表面にカバーガスがある場合、ガス温度は液体鉛ビスマス温度より低いことが多い。そのとき、ガスに接する液体鉛ビスマスの表面付近は、試験片付近の液体鉛ビスマス温度より、若干低いと考えられる。実験に用いた容器型腐食試験装置で、温度を測定したところ、450℃の腐食試験時に、鉛ビスマスの表面付近の液温は420℃、550℃の腐食試験時に、鉛ビスマスの表面付近の液温は525℃であった(Fig.4)。この表面付近の液温が低いことが、溶解度以上に高いFeの濃度が観察された原因と考えられる。すなわち、たとえば、550℃で飽和溶解度まで溶解したFeが表面付近の温度低下部(525℃)では過飽和となり、Fe結晶のエンプリオ、微細粒の形成をもたらし、結果として溶解度を超えるFeの濃度が観察されたと考えられる。このような場合、550℃でFeの飽和溶解度に達しても、温度が低くなる液の表面付近で、Fe結晶のエンプリオ、微細粒が形成し、質量移行が継続して、腐食が進行すると考えられる。従って、カバーガス系を持つような装置では、液体の多くの部分が等温であっても、わずかな温度差を持った非等温の実験となる可能性がある。このような場合、完全な等温試験に比べ、腐食量は大きくなると考えられる。これは、静的腐食試験におけるばらつきの原因のひとつかもしれない。より積極的に温度差効果を調べる試験として、一つの金属製腐食容器で、高温部と低温部を作り、高温部での溶解量を調べる試験[32]やループで高温部と低温部を作り、熱対流によって腐食及び質量移行を調べる熱対流ループ試験[23,33]が知られている。熱対流ループを用いた実験結果は、材料のスクリーニング及び腐食に及ぼす鋼材中の元素効果を調べる試験結果として、最近の論文でも報告されている[23]。

4.3 フェライト/マルテンサイト鋼の腐食

フェライト/マルテンサイト鋼の腐食の特徴として、Fig.6(f)、Fig.7(a)、(b)、(d)、(f)、Fig.12及び14に見られるような結晶粒界腐食があげられる。この結晶粒界腐食は、550℃でより顕著になる。Fig.26は、2.25Cr-1Mo鋼で認められた結晶粒界腐食の典型的な例である。結晶粒界に沿って鉛ビスマスが浸入し、それが進行すると脱粒を起こす。金属表面や粒界に酸化物が見られるが、この酸化物は粒界に沿った鉛ビスマスの浸入を防いでいないと考えられる。純鉄以外の鋼では、低酸素濃度条件で、鉛ビスマスによる腐食が単純な金属表面からの元素の溶解ではなく、鉛ビスマスの粒界に沿った浸入といった粒界腐食が重要であることを示している。このような粒界腐食が起こるとき、表面には酸化膜が形成しているか調べる必要がある。Fig.27は550℃でのF82H及びMod.9Cr-1Mo鋼のEDXによる線分析の結果である。表面には(Mn,Cr)-Oあるいは(Mn,Cr,Fe)-Oの酸化膜が形成している。それにもかかわらず、結晶粒界腐食や鉛ビスマスの浸入が起こっている。550℃、酸素濃度 3×10^{-9} wt% の条件で形成する酸化膜はこのような結晶粒界腐食や鉛ビスマスの浸入を防ぐことは難しい。飽和酸素濃度あるいは 10^{-6} wt% 酸素濃度の条件で形成する2層酸化物のうち内側の(Fe,Cr)-Oのスピネル酸化物は緻密で保護的である可能性が指摘されている[18,21,24]。本実験の酸素濃度条件は(Fe,Cr)-Oのスピネル酸化物形成の可能性はあるが、実験結果は(Mn,Cr)-Oあるいは(Mn,Cr,Fe)-Oの形成を示し、上で述べたように、これらの酸化物の耐食性は劣っている。酸素濃度が低下すると形成する酸化物が、 Fe_3O_4 や(Fe,Cr)-Oから(Mn,Cr)-O、(Mn,Cr,Fe)-O等に変化し、耐食性が劣化する可能性を示している。なお、450℃では、先にFig.9に示したように、表面に(Fe,Cr)-O

のスピネル酸化物が形成し、温度が比較的低いことにより、元素溶解や酸化の速度も小さいため、Crの多い鋼材では腐食は小さい。

4.4 316SS 及び JPCA オーステナイト系ステンレス鋼の腐食

Ni を含むオーステナイト系ステンレス鋼の腐食の特徴は、Ni、Cr の溶解によるフェライト化と鉛ビスマスの浸入である[11,13,17,25,26]。本研究における低酸素濃度下の実験では、この現象は、316SS、JPCA に対し、550℃だけでなく 450℃でも起こっている。このフェライト化と酸化膜形成との関係を調べておくことが必要である。Fig.28 に 316SS の 450℃及び 550℃での腐食後の断面の EDX による線分析の結果を示す。450℃では Mn や Si などを含む酸化膜が、550℃では(Mn,Cr)-O の酸化膜が表面に形成している。450℃では熱力学的には、 Fe_3O_4 が形成する酸素ポテンシャルの領域にあるが、316SS 表面では Fe_3O_4 はなく、Mn や Si などを含む酸化膜が認められる。フェライト化はこれらの酸化膜の下で進行している。オーステナイト系ステンレス鋼では鉛ビスマス中の溶解度が高い Ni を含むため、Ni が溶解しやすい。そのため、Ni 溶解と酸化膜形成が同時に進行し、欠陥の多い酸化膜が形成し、保護性が劣ることも考えられる。その結果、さらに Ni 溶解が起こり、フェライト化の進行を防ぐことが困難になる。

本実験において、316SS や JPCA のようなオーステナイト系ステンレス鋼では、鉛ビスマスの浸入は結晶粒界だけでなく、粒内でも起こっている。これは粒内の Ni や Cr も鉛ビスマス中に溶解し、粒内に形成した空洞に鉛ビスマスが浸入したためであると考えられる。フェライト/マルテンサイト鋼において、粒界を通っての鉛ビスマスの浸入が顕著であり、オーステナイト系ステンレス鋼でも鉛ビスマスの浸入は粒界で速いと考えられることから、鉛ビスマス中における粒界腐食の重要性が指摘される。今回の実験結果より、316SS のような通常のオーステナイト系ステンレス鋼に関しては、450℃以上で Fe_3O_4 が形成する酸素ポテンシャルの少し上の酸素濃度条件でも、フェライト化を防ぐ酸化膜の形成は困難であった。そのため、より酸素と親和力があり緻密な膜を形成しやすい元素を添加することにより耐食性向上をはかることが必要であろう。

4.5 容器試験結果とループ試験結果の比較

流動鉛ビスマス中において、結晶粒界に鉛ビスマスが浸入し、結合力が低下した箇所が比重の大きな鉛ビスマスの流動によって脱落し、エロージョン・コロージョンを起こすことが報告されている[15,27]。316SS では高温部 450℃、低温部 400℃、流速 1m/s の強制循環ループ試験において、既に、この現象が観察されていた[15]。最近の報告[27]では、高温部 550℃、低温部 400℃、流速 2m/s 低酸素濃度の試験において、マルテンサイト鋼を含む多くの材料で、エロージョン・コロージョンが起こっていることが指摘された。また、316SS に対しても、1000h で深さ 208 μm の鉛ビスマスの浸入と Ni、Cr の溶解した層の形成が起こっている。本研究の容器試験では、熱対流やガスバブリングによるわずかな鉛ビスマスの流れはあるものの、強制循環によるループ試験のような鉛ビスマスの速い流れはない。それにもかかわらず、この容器試験で、フェライト/マルテンサイト鋼に

おける粒界への鉛ビスマスの浸入、結晶粒の脱落、316SS や JPCA における粒界や粒内への鉛ビスマスの浸入と Ni、Cr の溶解した層の形成が認められている。Kondo ら[27]の強制循環ループ試験における酸素濃度は、低温部の 400℃における $PH_2/PH_2O=2.14$ のガスバブリングによる計算から、 2×10^{-9} wt%と評価されている。この値は本実験における 550℃での酸素濃度 3×10^{-9} wt%に近い。このことより、低酸素濃度におけるループ試験結果と容器試験結果を比較することができる。強制循環ループ試験においては、鉛ビスマスの速い流れにより、鉛ビスマスが浸入して結合力が弱くなった箇所が表面から脱離していく、腐食を原因としたエロージョン・コロージョンが起これと報告されている[27]。フェライト/マルテンサイト鋼における粒界に沿った鉛ビスマスの浸入と結晶粒の脱落、316SS などのオーステナイト系ステンレス鋼における Ni、Cr 溶解と鉛ビスマスの浸入は、ループ試験だけでなく本実験の容器試験においても認められている。このことは、強制循環ループ試験で起こる粒界への鉛ビスマスの浸入やオーステナイト系ステンレス鋼からの Ni、Cr の溶解を容器試験によっても、ある程度予測できることを示している。

5.結言

450℃及び 550℃で酸素濃度の低い鉛ビスマスの条件で、容器中の腐食試験を実施し、以下のような結論を得た。

- 1) 450℃で 5×10^{-8} wt%、550℃で 3×10^{-9} wt%の低酸素条件では、鉛ビスマス中の腐食は激しく、次のような腐食形態がみられる。450℃では、純鉄は溶解、フェライト/マルテンサイト鋼のうち、2.25Cr-1Mo 鋼は粒界腐食が起こるが、他は酸化膜形成で腐食は小さい。316SS、JPCA オーステナイト系ステンレス鋼はフェライト化と鉛ビスマスの浸入が起こる。SX では薄い酸化膜が形成する。550℃では、純鉄は溶解、フェライト/マルテンサイト鋼は鉛ビスマスが浸入する粒界腐食が起こり、激しい場合、脱粒が生じる。316SS、JPCA ではフェライト化と鉛ビスマスの浸入が起こる。SX では局所的なフェライト化と鉛ビスマスの浸入が観察される。
- 2) 3000h の腐食データから直線外挿を行うと、腐食速度は316SS が最も大きく、450℃で 0.23mm/y、550℃で 1.02mm/y である。450℃では、316SS 以外の腐食速度は 0.1mm/y 未満であり、純鉄及び 2.25Cr-1Mo 鋼では 0.03～0.06mm/y、F82H、Mod.9Cr-1Mo 鋼、JPCA、410SS は 0.01～0.02mm/y、430SS、SX は 0.003～0.004mm/y である。550℃の腐食速度は、純鉄は 0.3mm/y、2.25Cr-1Mo 鋼、F82H、Mod.9Cr-1Mo 鋼、JPCA、410SS は 0.1～0.15mm/y、430SS 及び SX は 0.04～0.07mm/y である。
- 3) Fe_3O_4 が形成する条件に近い低酸素濃度で腐食試験を行った結果、 Fe_3O_4 が形成しない場合だけでなく、薄い Fe_3O_4 が形成しても、鉛ビスマス中で純鉄の腐食は溶解型となる。低酸素濃度で形成する薄い Fe_3O_4 は Fe の溶解を防ぐことは難しい。Cr をある程度含んだフェライト/マルテンサイト鋼に、450℃で形成する酸化膜及び SX 鋼に 450℃で形成している酸化膜は、耐食性を保持している。Cr や Mn を含む鋼材では、550℃では、低酸素濃度下で $(Mn,Cr)-O$ や $(Mn,Cr,Fe)-O$ などの酸化膜が形成するが、これらの酸化膜の下では、鉛ビスマス浸入型の粒界腐食やオーステナイト系ステンレス鋼の場合 Ni、Cr の選択的な溶解が起こる。低酸素濃度で形成する酸化膜は必ずしも十分な

保護性を持つわけではないことを示している。酸素濃度のアクティブ コントロールを行うことを考える場合、どのような酸化物がどの温度範囲、酸素濃度で、鉛ビスマス中の防食に寄与するのか明らかにしていくことが必要であろう。

4) カバーガスのある容器中の鉛ビスマス腐食では、液体鉛ビスマス表面の温度が、内部温度より低下することがある。本実験で、腐食試験後の鉛ビスマス中の Fe 濃度が試験温度における Fe の溶解度を超えていたのはこのためであると考えられる。このような条件では、試験部と温度の低下した液体表面部で質量移行が継続し、腐食が進行すると考えられる。また、容器中腐食の本実験結果は、低酸素濃度での強制循環ループ試験において観察される粒界腐食、鉛ビスマスの浸入、結晶粒の脱落といった現象を、定性的に予測している。

謝辞

本研究に対し、理解と支援をいただいた核変換工学技術開発グループ、大井川宏之グループリーダーに感謝の意を表する。

参考文献

- [1] C. Rubbia, J.A. Rubio, S. Buono, F. Carminati, Conceptual design of a fast neutron operated high power energy amplifier, CERN/AT/95-44(ET), September 29, 1995.
- [2] A Roadmap for Developing ATW Technology – A Report to Congress, US DOE/RW-0519(1999).
- [3] T. Mukaiyama, T. Takizuka, M. Mizumoto, Y. Ikeda, T. Ogawa, A. Hasegawa, H. Takada and H. Takano, Progress in Nuclear Energy, 38 (2001)107.
- [4] B. F. Gromov, Y. I. Orlov, P. N. Martynov and V. A. Gulevsky, Proceedings of Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology, HLMC'98, October 5-9, 1998, Obninsk, Russia, (1999) p.87.
- [5] I. V. Gorynin, G. P. Karzov, V. G. Markov, V. S. Lavrukihin and V. A. Yakovlev, Proceedings of Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology, HLMC'98, October 5-9, 1998, Obninsk, Russia, (1999) p.120.
- [6] G.S. Yachmenyov, A.Ye. Rusanov, B. F. Gromov, Yu. S. Belomytsev, N. S. Skvortsov, A. P. Demishonkov, Proceedings of Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology, HLMC'98, October 5-9, 1998, Obninsk, Russia, (1999) p.133.
- [7] N. Li, J. Nucl. Mater., 300(2002)73.
- [8] G.Mueller, G. Schumacher, F. Zimmermann, J. Nucl. Mater., 278(2000)85.
- [9] F.Barbier, G. Benamati, C. Fazio, A. Rusanov, J. Nucl. Mater., 295(2001)149.
- [10] F.Barbier, A. Rusanov, J. Nucl. Mater., 296(2001)231.
- [11] G. Benamati, C. Fazio, H. Piankova, A. Rusanov, J. Nucl. Mater., 301(2002)23.
- [12] Y. Kurata, M. Futakawa, K. Kikuchi, S. Saito, T. Osugi, J. Nucl. Mater., 301(2002)28.
- [13] G.Mueller, A.Heinzel, J.Konys, G. Schumacher, A.Weisenburger, F.Zimmermann, V.Engeliko, A.Rusanov, V.Markov, J. Nucl. Mater., 301(2002)40.
- [14] D. Gomez-Briceno, L. Soler, F. J. Martin, F. Hernandez, J. Nucl. Mater., 303(2002)137.
- [15] Y. Kurata, K. Kikuchi, M. Futakawa, S. Saito and M. Sasa, JAERI-Conf 2003-001, pp382-389 (2003).
- [16] K.Kikuchi, Y.Kurata, S.Saito, M.Futakawa, T.Sasa, H.Oigawa, E.Wakai, K.Miura, J. Nucl. Mater., 318(2003)348.
- [17] Y. Kurata, M. Futakawa, J. Nucl. Mater., 325(2004)217.
- [18] G.Mueller, A.Heinzel, J.Konys, G. Schumacher, A.Weisenburger, F.Zimmermann, V.Engeliko, A.Rusanov, V.Markov, J. Nucl. Mater., 335(2004)163.
- [19] A. Aiello, M. Azzati, G. Benamati, A. Gessi, B. Long, G. Scaddozzo, J. Nucl. Mater., 335(2004)169.
- [20] L. Soler, F. J. Martin, F. Hernandez, D. Gomez-Briceno, J. Nucl. Mater., 335(2004)174.
- [21] F. Gnecco, E. Ricci, C. Bottino, A. Passerone, J. Nucl. Mater., 335(2004)185.
- [22] F. J. Martin, L. Soler, F. Hernandez, D. Gomez-Briceno, J. Nucl. Mater., 335(2004)194.
- [23] G. Ilinev, D. Karnik, M. Paulobic, A. Doubkova, J. Nucl. Mater., 335(2004)210.
- [24] T. Furukawa, G.Mueller, G. Schumacher, A.Weisenburger, A.Heinzel, F. Zimmermann, K. Aoto, J. Nucl. Sci. Technol., 41(2004)265.
- [25] Y.Kurata, M.Futakawa, S. Saito, J. Nucl. Mater., 343(2005)333.

- [26] Y.Kurata, M.Futakawa, S. Saito, Japan Atomic Research Institute Report, JAERI-Research 2005-002 (2005).
- [27] M.Kondo, M.Takahashi, T.Suzuki, K.Ishikawa, K.Hata, S.Qiu, H.Sekimoto, J. Nucl. Mater., 343(2005)349.
- [28] B.X.He, N.Li, M. Mineev, J. Nucl. Mater., 297(2001)214.
- [29] J.Zhang, N. Li, Oxidation of Metals, Vol.63, Nos.5/6(2005)353.
- [30] J.L.Courouau, P.Trabuc, G.Laplanche, Ph.Deloffre, P.Taraud, M.Ollivier, R.Adriano, S.Trambaud, J. Nucl. Mater., 301(2002)53.
- [31] J.R.Weeks, Ncl. Eng. Design 15(1971)363.
- [32] J. W. Taylor and M. Vevers, AERE M/R 2323 (1957).
- [33] J. A. James and J. Trotman, J. Iron and Steel Institute, 194 (1960)319.

Table 1 Chemical composition of materials tested in the static corrosion experiment (wt%)

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe	V	N	W	Ti	Al	Cu
F82H	0.095	0.10	0.01	7.72	<0.02	<0.01	Balance	0.18	0.010	1.95	0.005	<0.001	-
Mod.9Cr-1Mo steel	0.10	0.30	0.40	8.41	0.06	0.88	Balance	0.20	0.047	<0.0005	<0.01	0.033	-
14Cr-16Ni-2Mo(JPCA)	0.058	0.50	1.54	14.14	15.87	2.29	Balance	0.03	0.003	0.010	0.22	0.012	-
410SS	0.067	0.31	0.80	12.21	0.12	0.02	Balance	0.07	0.013	-	<0.01	0.002	-
430SS	0.080	0.52	0.23	16.24	0.15	0.02	Balance	0.10	0.024	-	<0.01	0.007	-
2.25Cr-1Mo steel	0.10	0.34	0.44	2.18	0.02	0.92	Balance	0.01	0.009	-	<0.01	0.002	-
Pure iron	0.002	-	-	-	-	-	Balance	-	0.001	-	-	-	-
316SS	0.04	0.69	1.22	16.83	10.79	2.06	Balance	-	-	-	-	-	-
SX	0.010	4.80	0.60	17.58	19.08	0.356	Balance	-	-	-	-	-	2.14

Table 2 Concentration of Ni, Cr and Fe in Pb-Bi before corrosion test

	Concentration (wt%)
Ni	$<2 \times 10^{-4}$
Cr	$<2 \times 10^{-4}$
Fe	$<1 \times 10^{-4}$

Table 3 Concentration of Ni, Cr and Fe in Pb-Bi after corrosion test and solubility

	Temperature(° C)	Concentration (wt%)	Solubility (wt%)
Ni	450	$<2 \times 10^{-4}$	2.31
	550	3.0×10^{-4}	3.21
Cr	450	$<2 \times 10^{-4}$	6.72×10^{-4}
	550	$<2 \times 10^{-4}$	1.62×10^{-3}
Fe	450	3.0×10^{-3}	1.10×10^{-4}
	550	3.1×10^{-3}	6.01×10^{-4}

Table 4 Corrosion depth of various steels in liquid Pb-Bi with low oxygen concentrations

Temperature (°C)	Specimen	Corrosion depth for 3000h (μm)	Corrosion depth per year (mm/y)
450	F82H	5.7	0.02
	Mod.9Cr-1Mo	4.0	0.01
	JPCA	4.7	0.01
	410SS	3.0	0.01
	430SS	1.5	0.004
	2.25Cr-1Mo	11	0.03
	Pure iron	19	0.06
	316SS	80	0.23
	SX	1.1	0.003
550	F82H	35	0.10
	Mod.9Cr-1Mo	50	0.15
	JPCA	40	0.12
	410SS	50	0.15
	430SS	15	0.04
	2.25Cr-1Mo	40	0.12
	Pure iron	103	0.30
	316SS	350	1.02
	SX	25	0.07

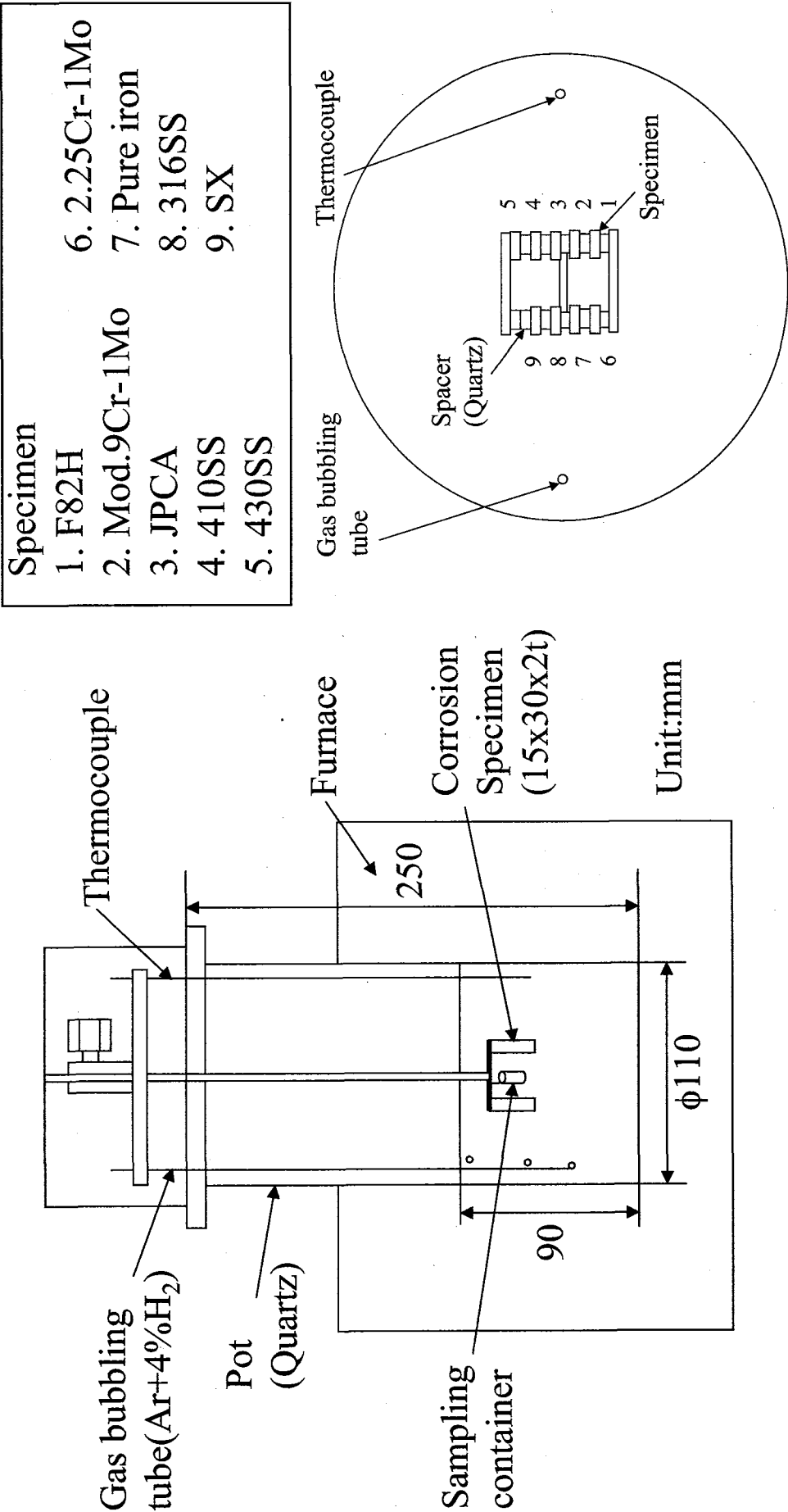


Fig.1 Schematic diagram of a corrosion test apparatus and specimen arrangement.

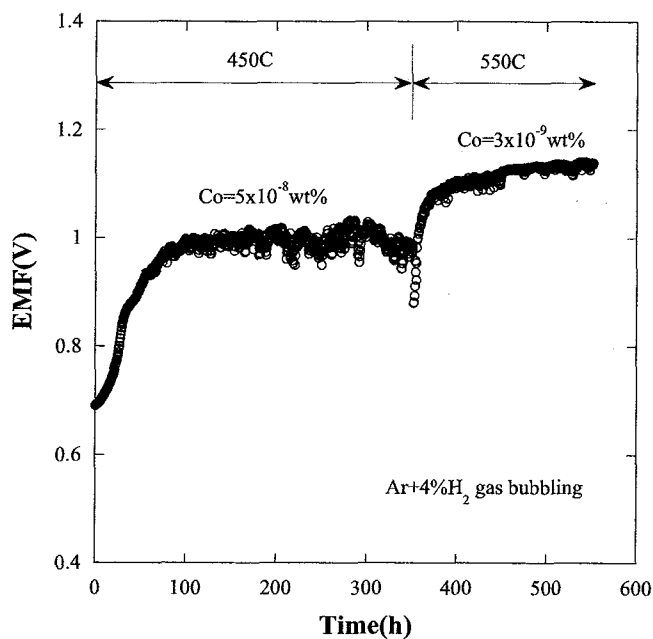


Fig.2 Electromotive force(EMF) of oxygen sensor and oxygen concentration in liquid Pb-Bi during gas bubbling of Ar-4% H_2 .

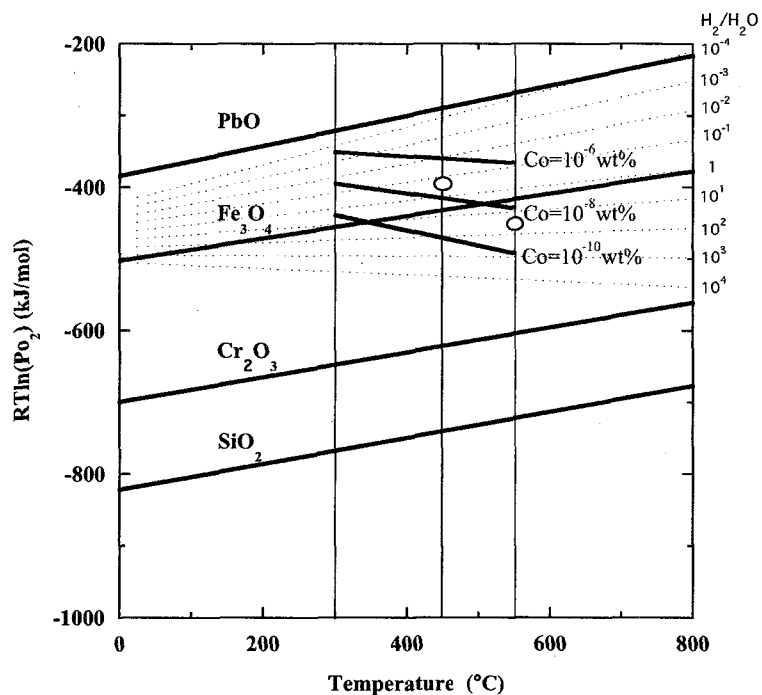


Fig.3 Oxygen potential diagram of PbO, Fe_3O_4 and other oxides, and oxygen concentrations in liquid Pb-Bi as a function of temperature. Experimental conditions are also indicated as circles.

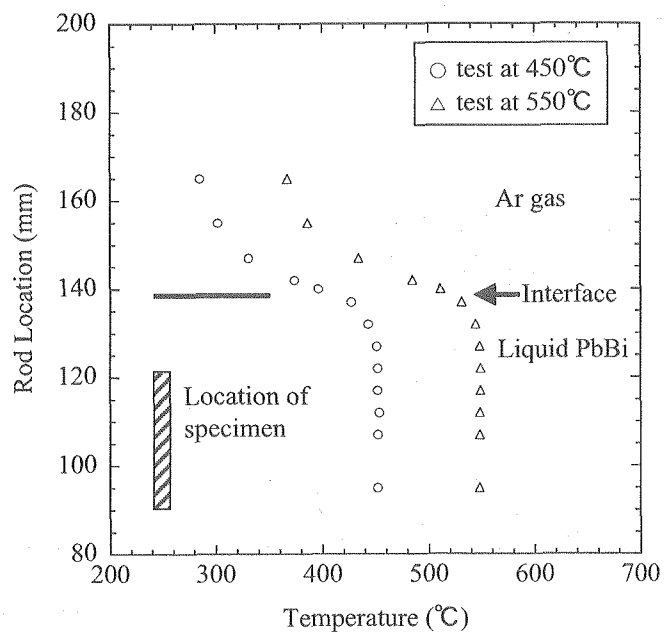


Fig.4 Temperature profile near the interface between Ar gas and liquid Pb-Bi in corrosion tests.

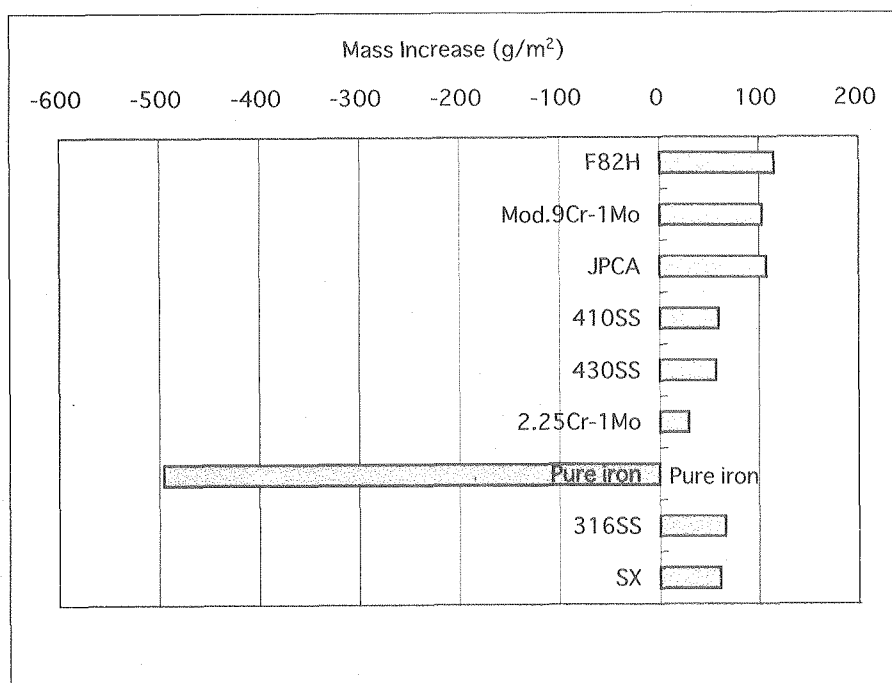


Fig.5 Mass increase after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt % at 550°C for 3000h.

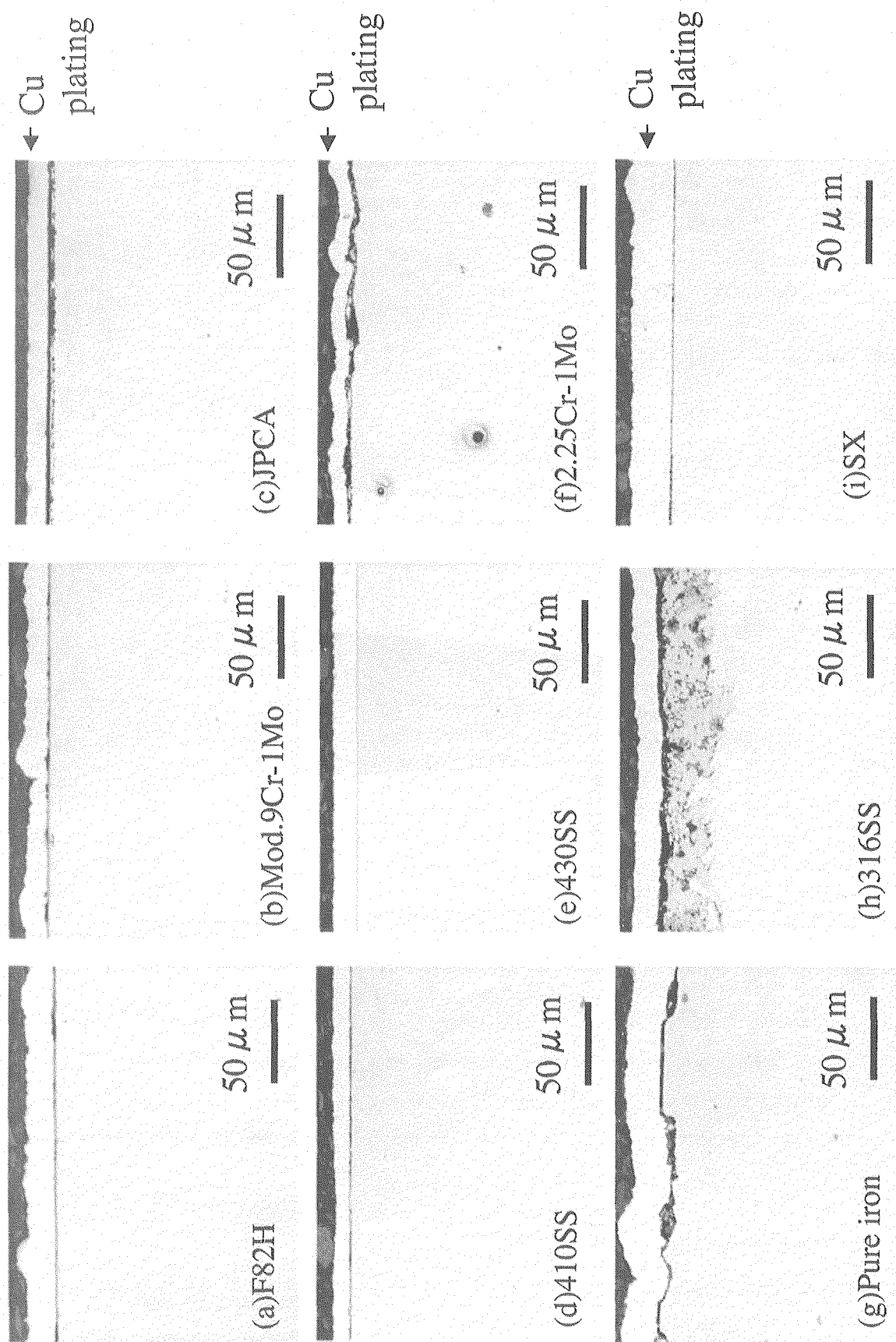


Fig.6 Optical micrographs of cross sections of specimens after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 5×10^{-8} wt % at 450°C for 3000h.

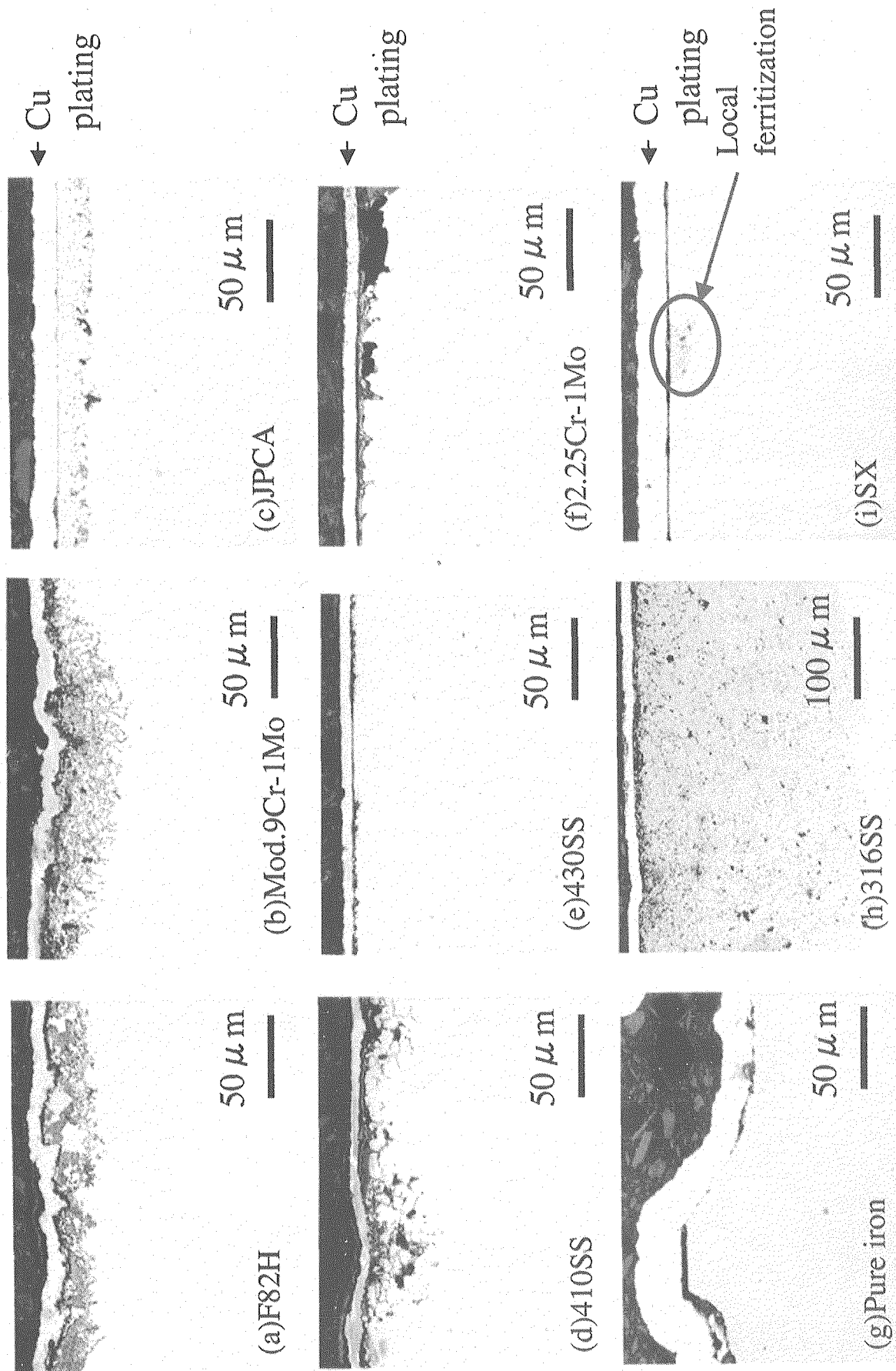


Fig.7 Optical micrographs of cross sections of specimens after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt % at 550°C for 3000h.

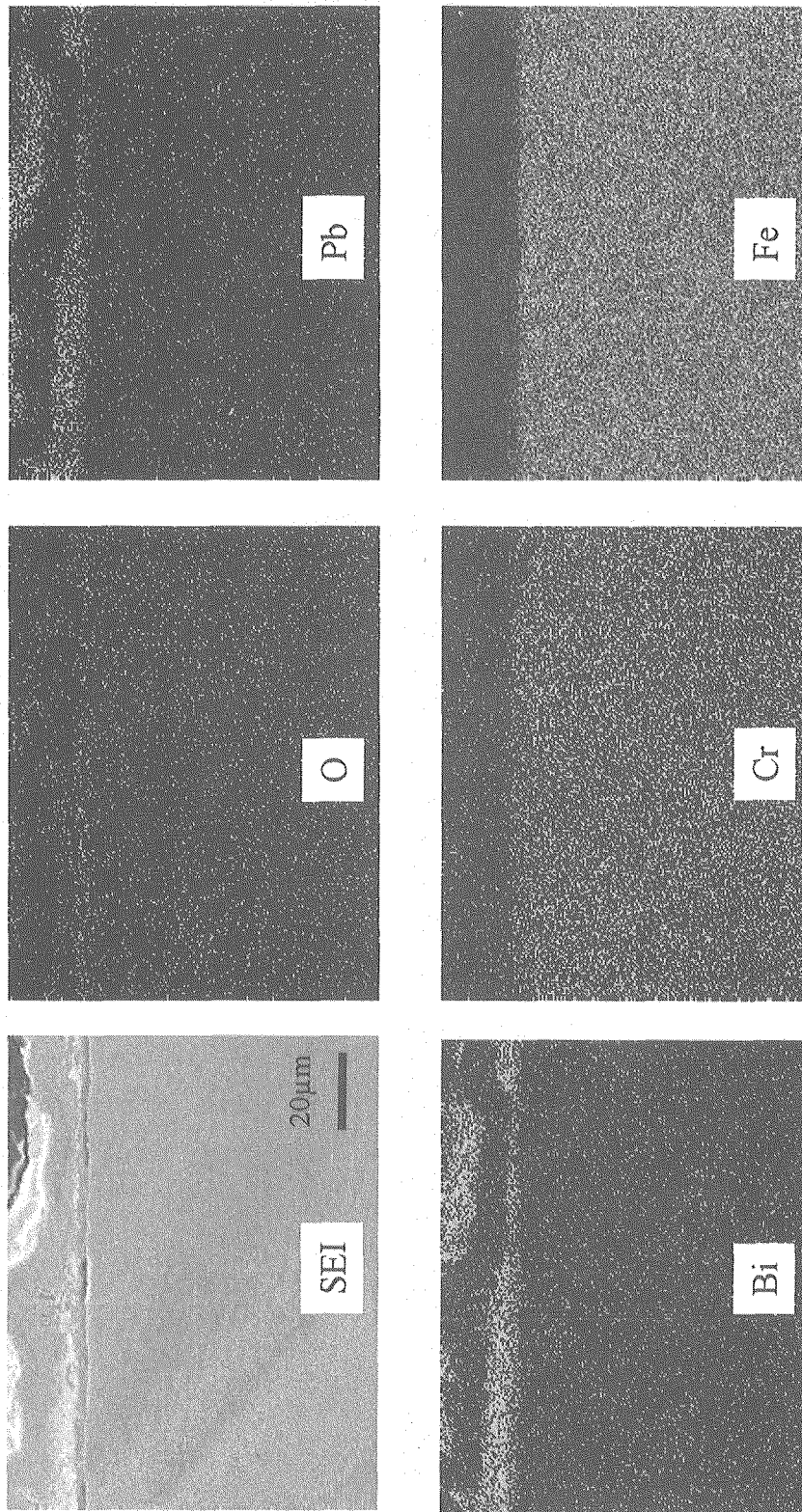


Fig.8 EDX analysis of the cross section of Mod.9Cr-1Mo steel after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 5×10^{-8} wt % at 450°C for 3000h.

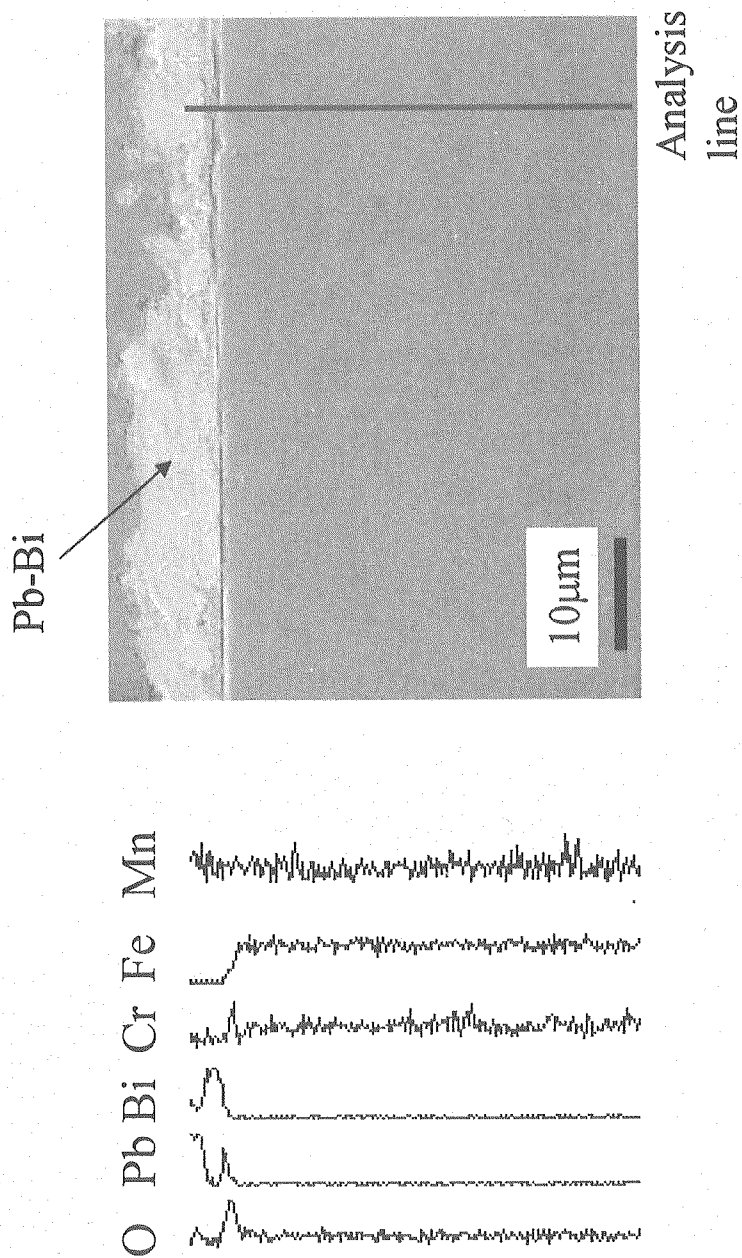


Fig.9 Line analysis of the cross section of Mod.9Cr-1Mo steel after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 5×10^{-8} wt% at 450°C for 3000h

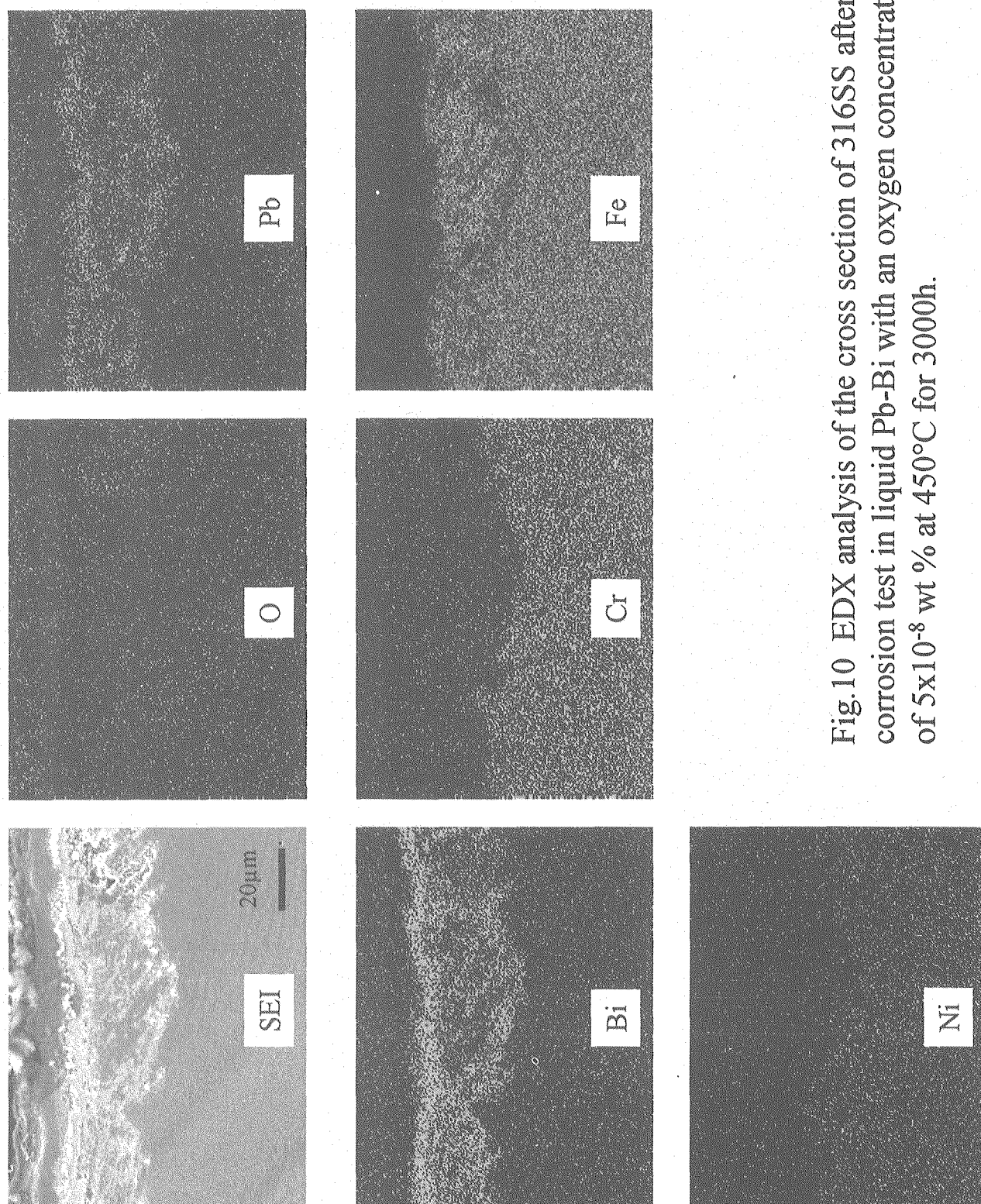


Fig.10 EDX analysis of the cross section of 316SS after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 5×10^{-8} wt % at 450°C for 3000h.

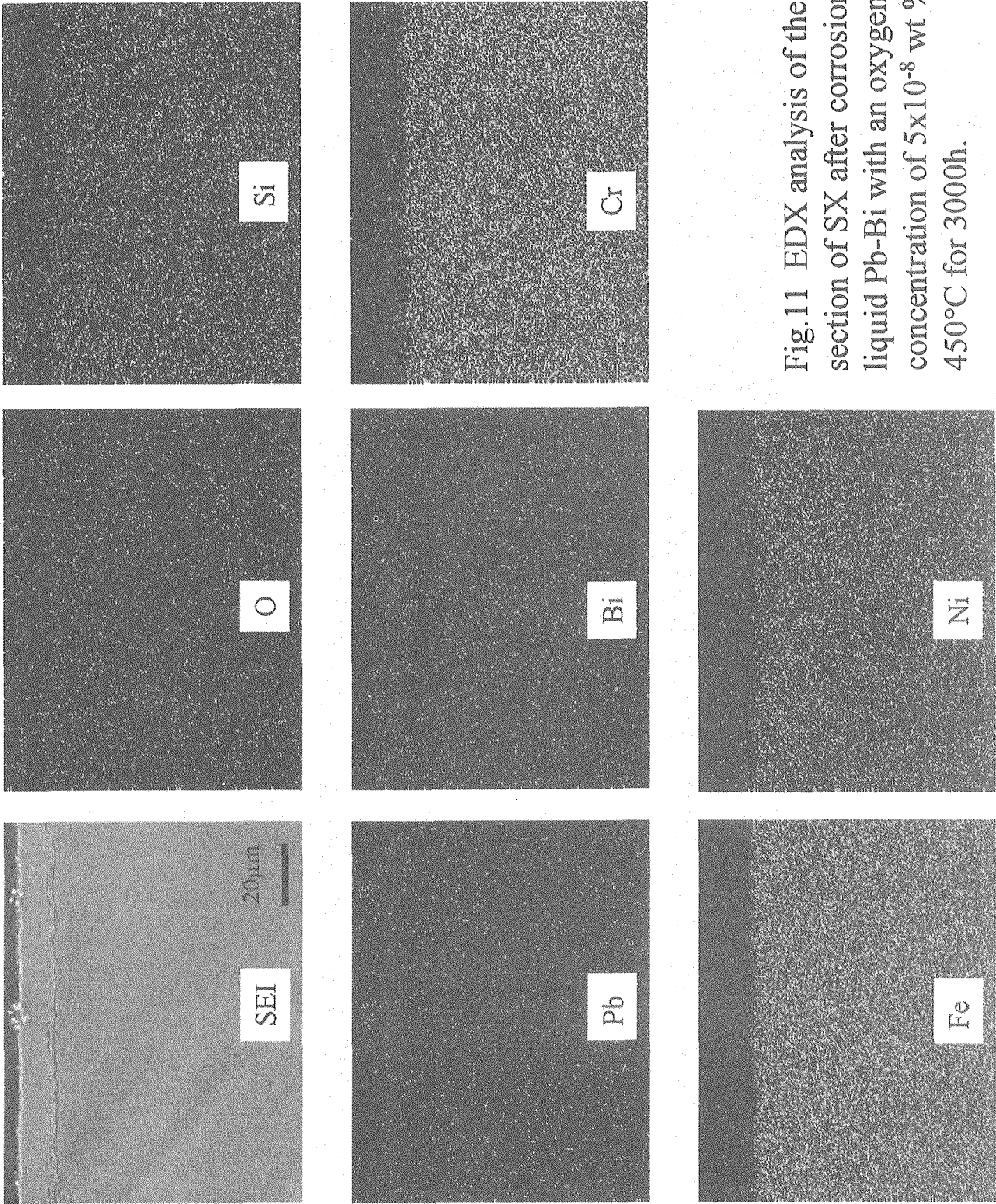


Fig.11 EDX analysis of the cross section of SX after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 5×10^{-8} wt % at 450°C for 3000h.

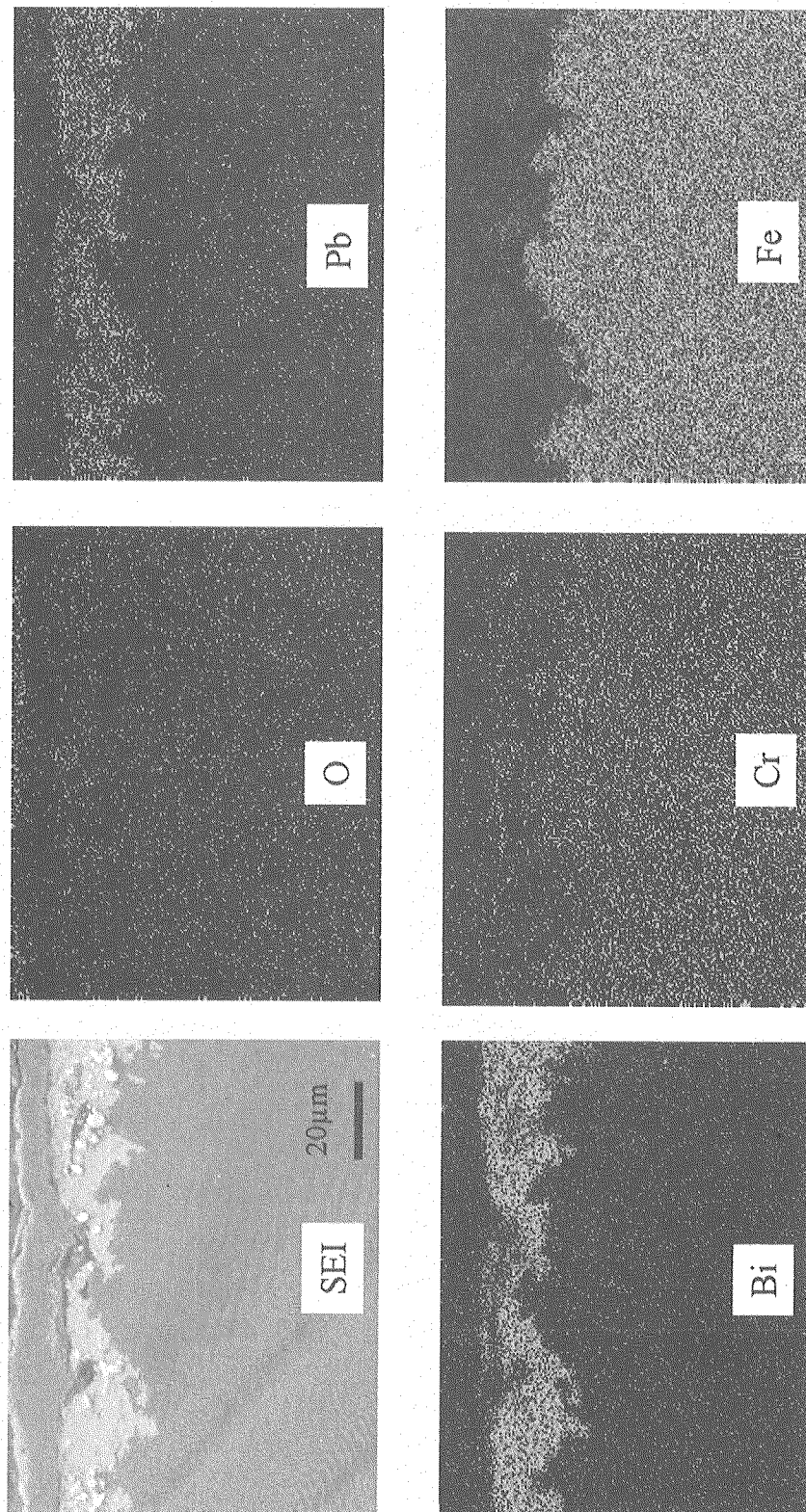


Fig.12 EDX analysis of the cross section of F82H after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt % at 550°C for 3000h.

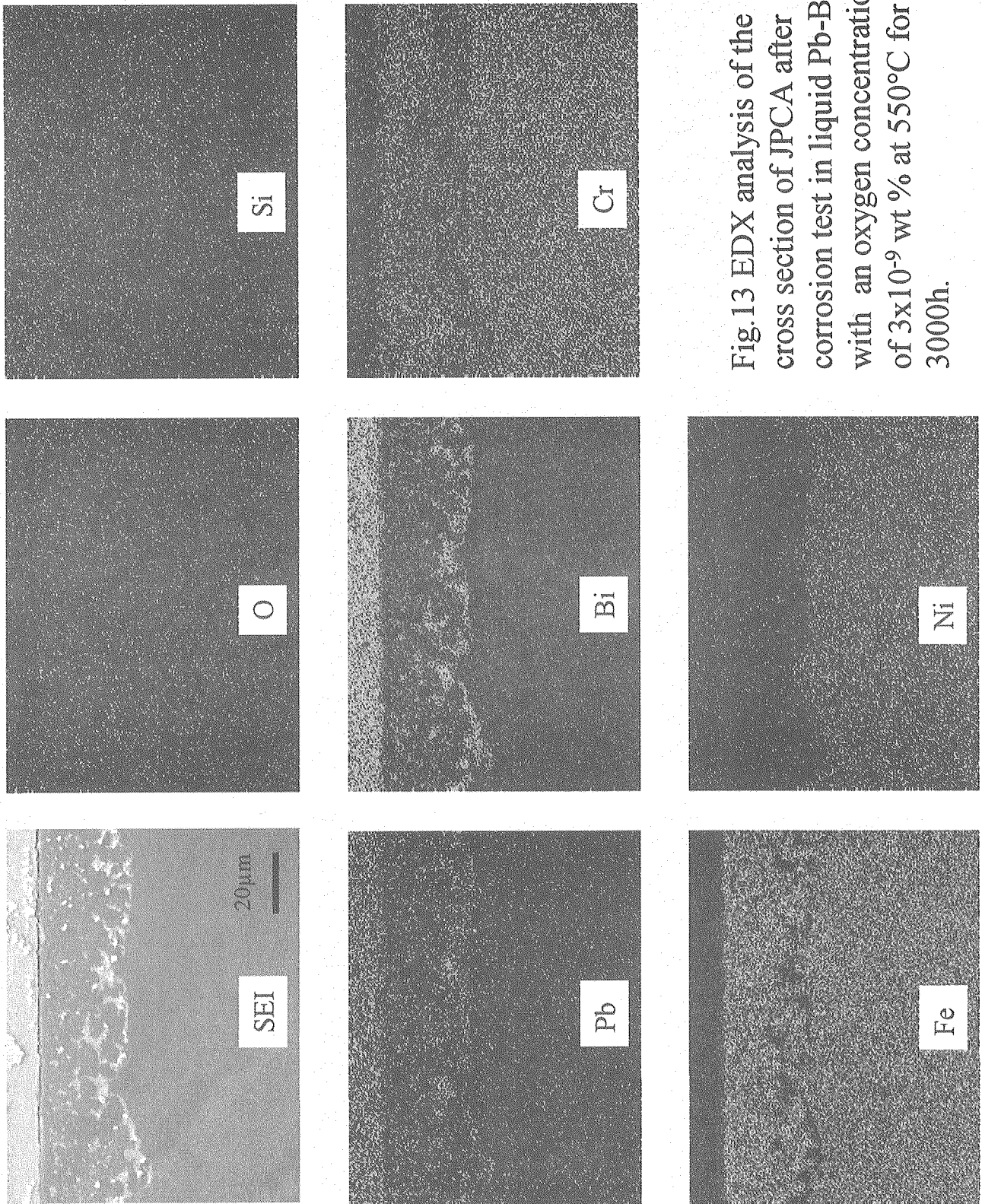


Fig.13 EDX analysis of the cross section of JPCA after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt % at 550°C for 3000h.

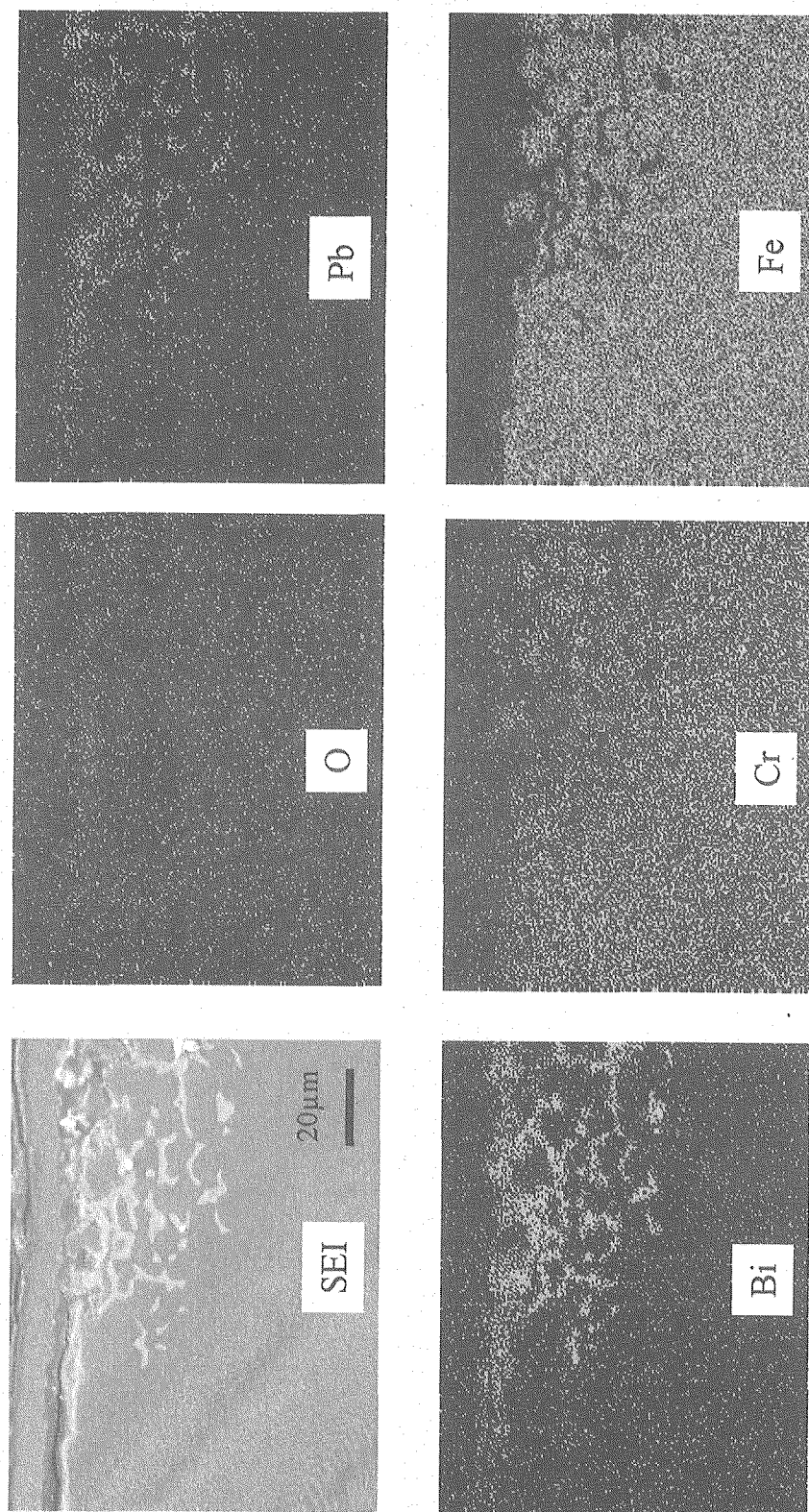


Fig.14 EDX analysis of the cross section of 410SS after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt % at 550°C for 3000h.

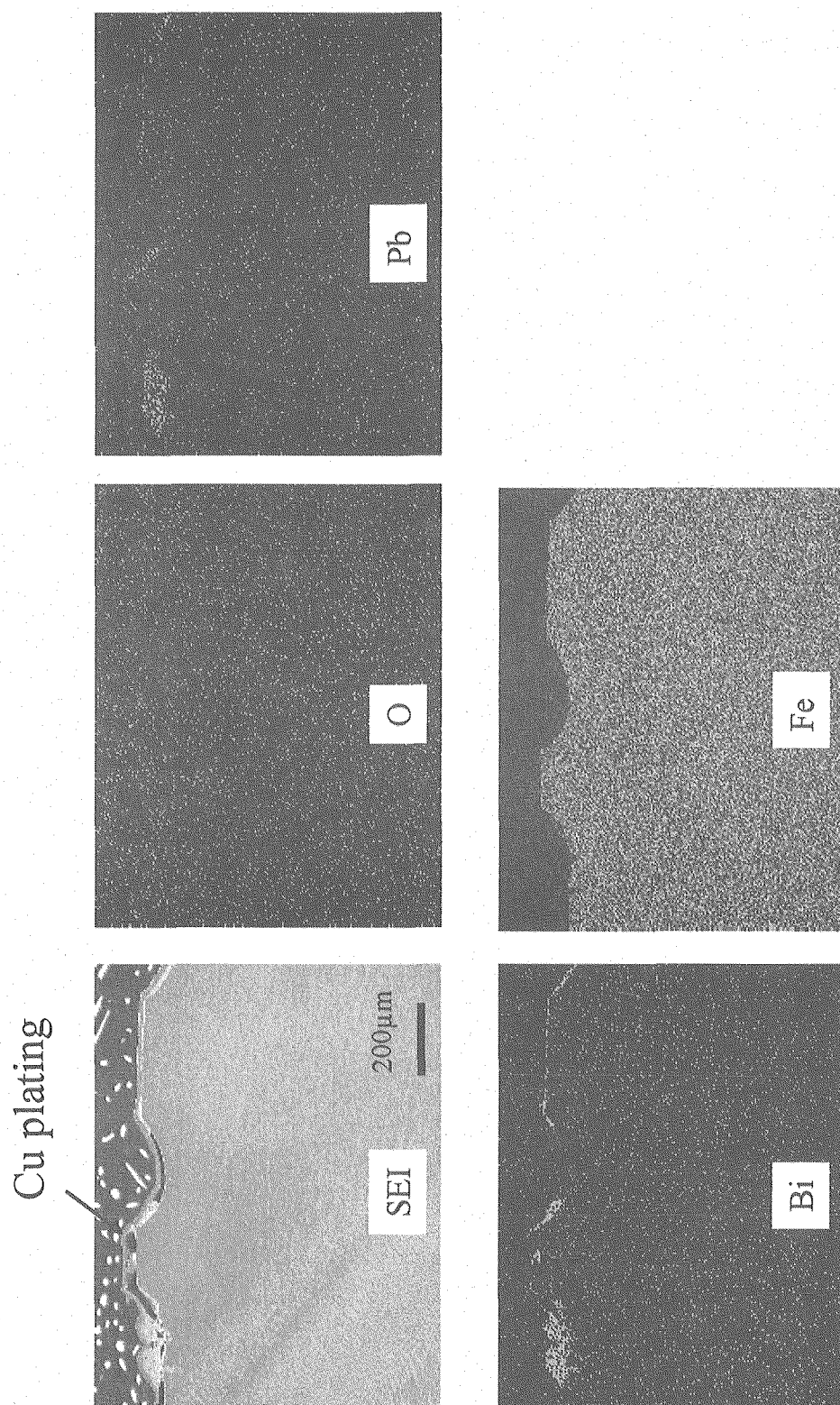


Fig.15 EDX analysis of the cross section of pure iron after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt % at 550°C for 3000h

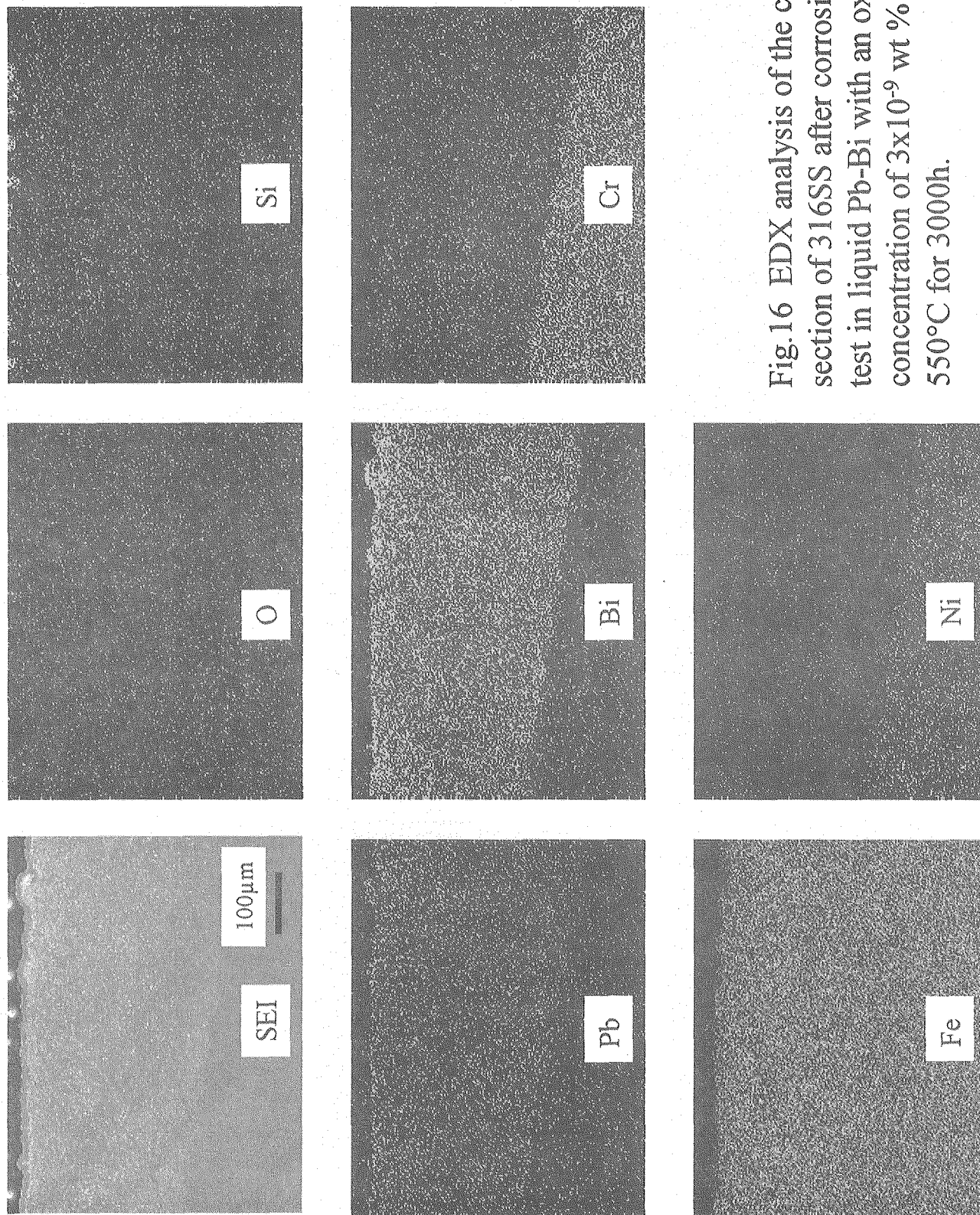


Fig.16 EDX analysis of the cross section of 316SS after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt % at 550°C for 3000h.

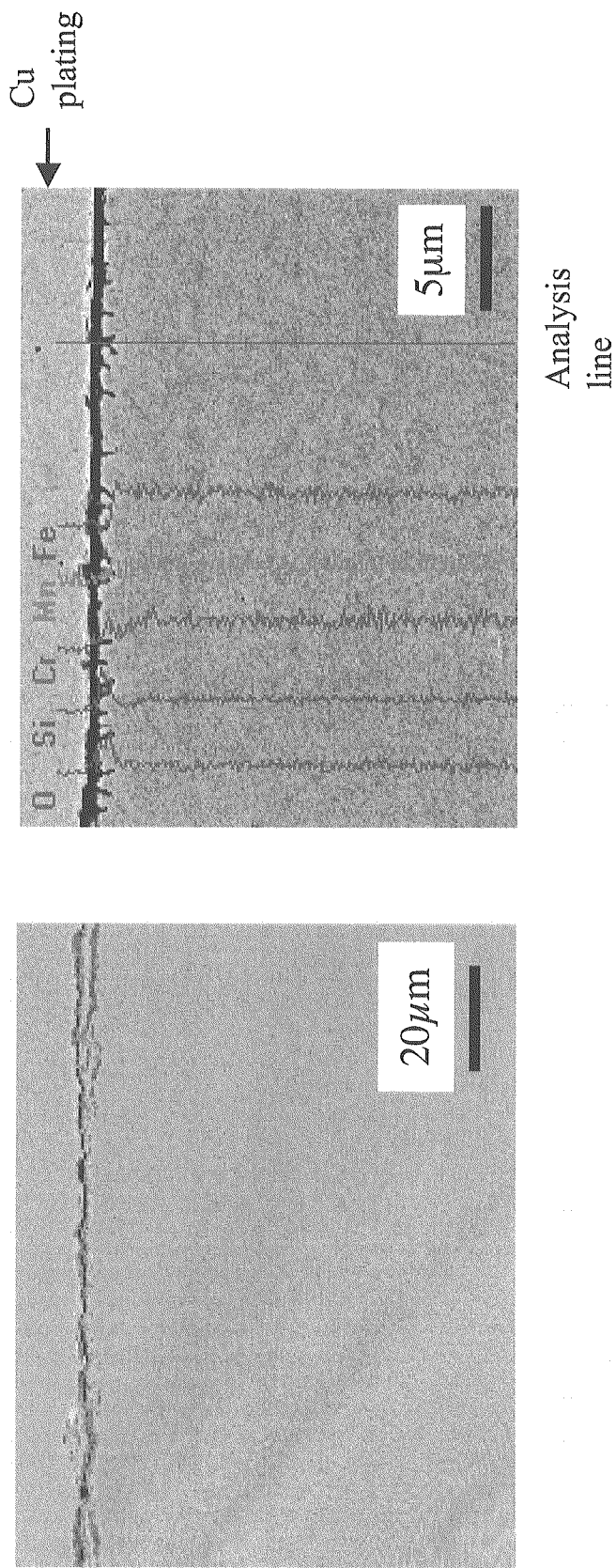


Fig.17 SEM image and line analysis of the thin film part of the cross section of SX after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt% at 550°C for 3000h.

This is a blank page.

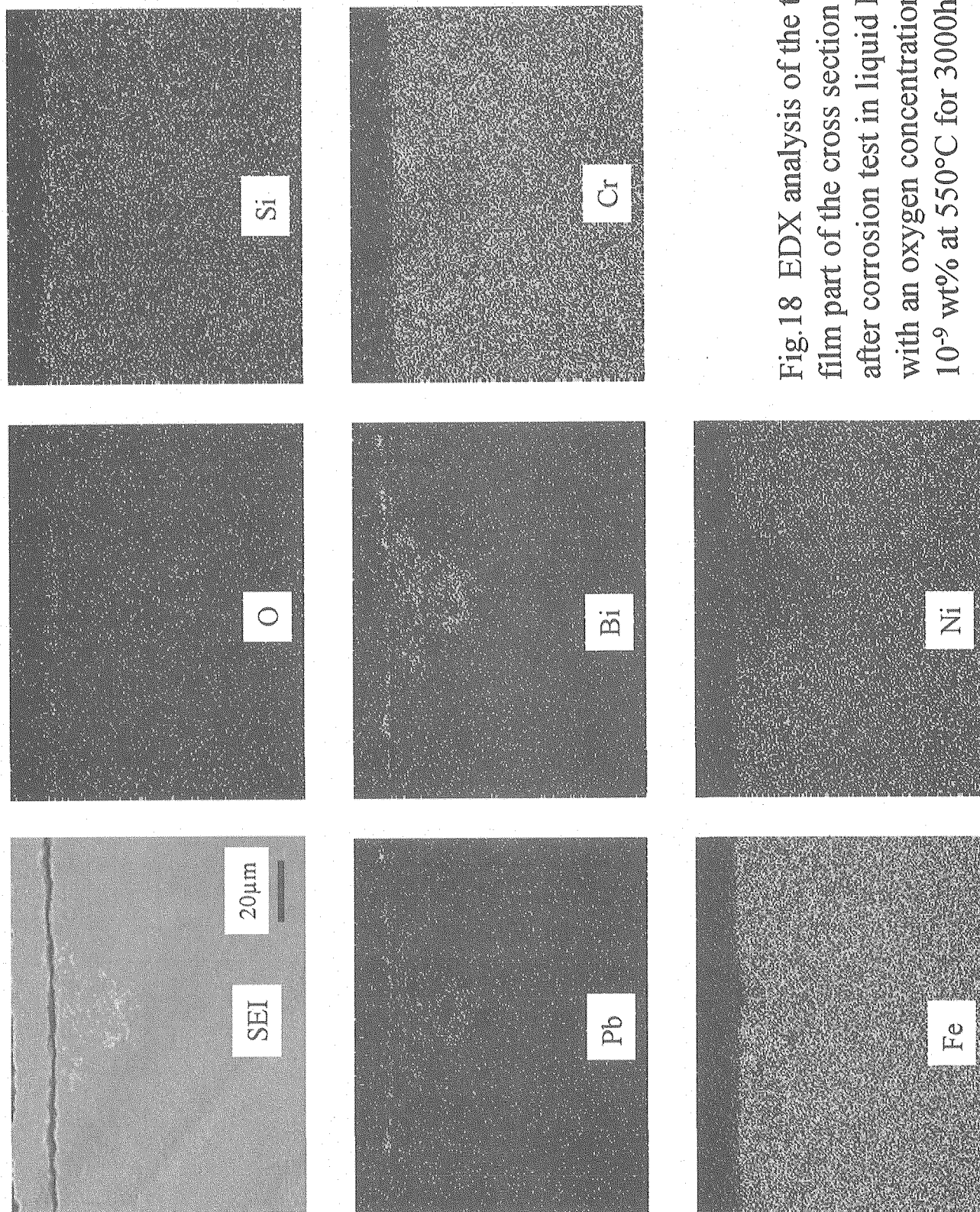


Fig.18 EDX analysis of the thick film part of the cross section of SX after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt% at 550°C for 3000h.

This is a blank page.

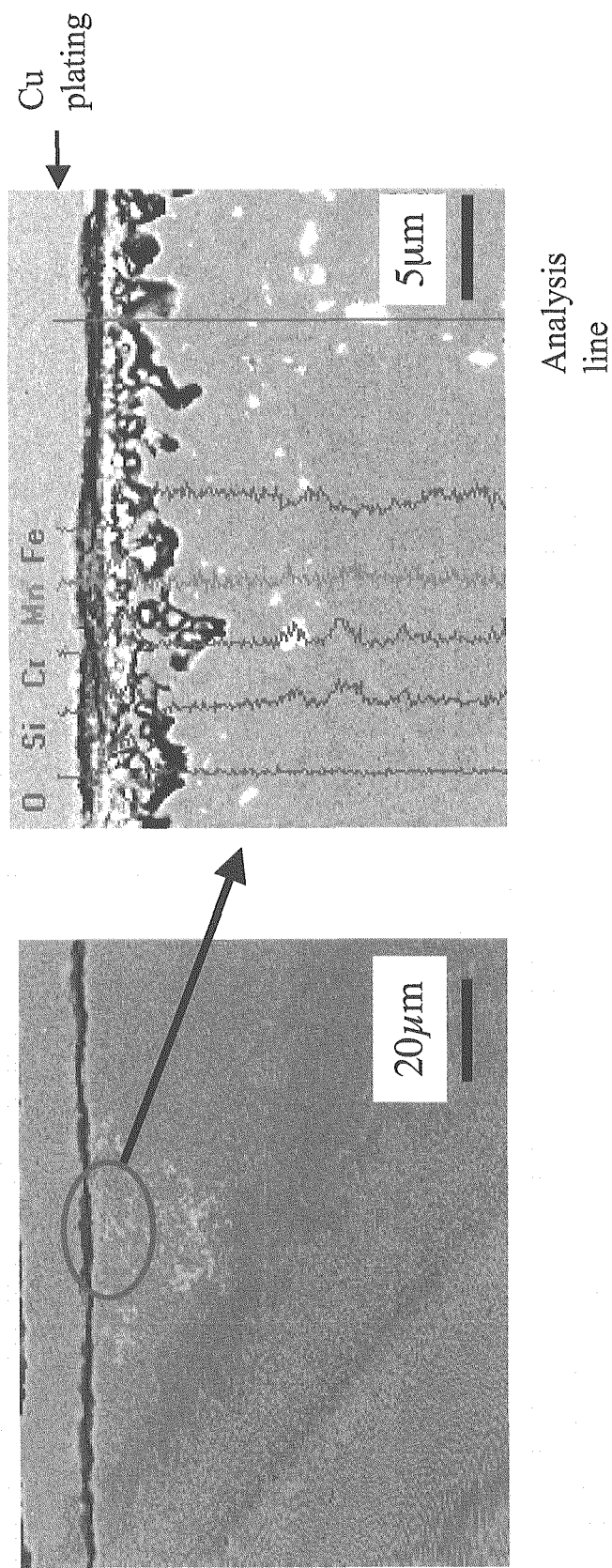


Fig.19 SEM image and line analysis of the thick film part of the cross section of SX after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt% at 550°C for 3000h.

This is a blank page.

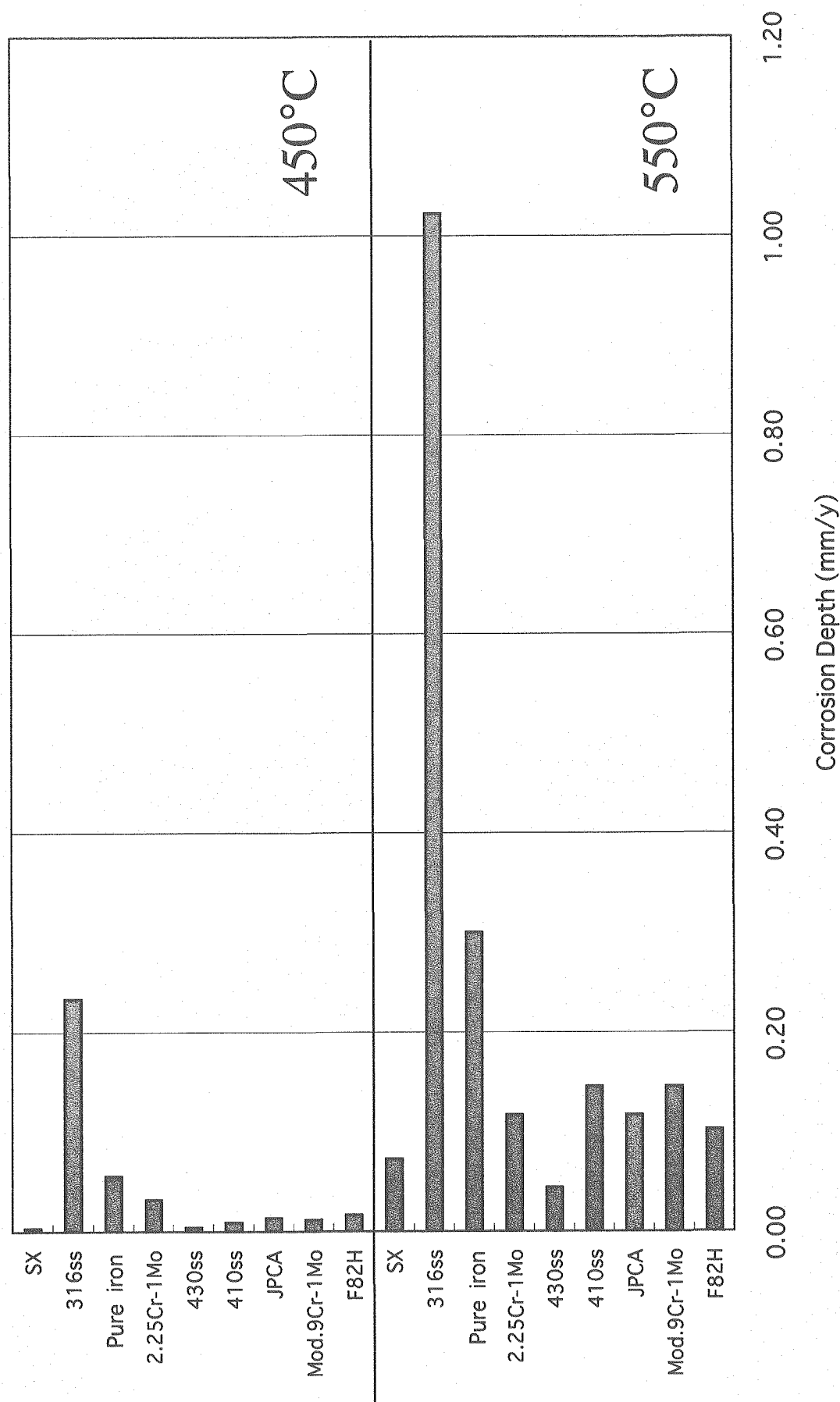


Fig.20 Estimated corrosion depth per year of various steels in Pb-Bi with low oxygen concentrations.

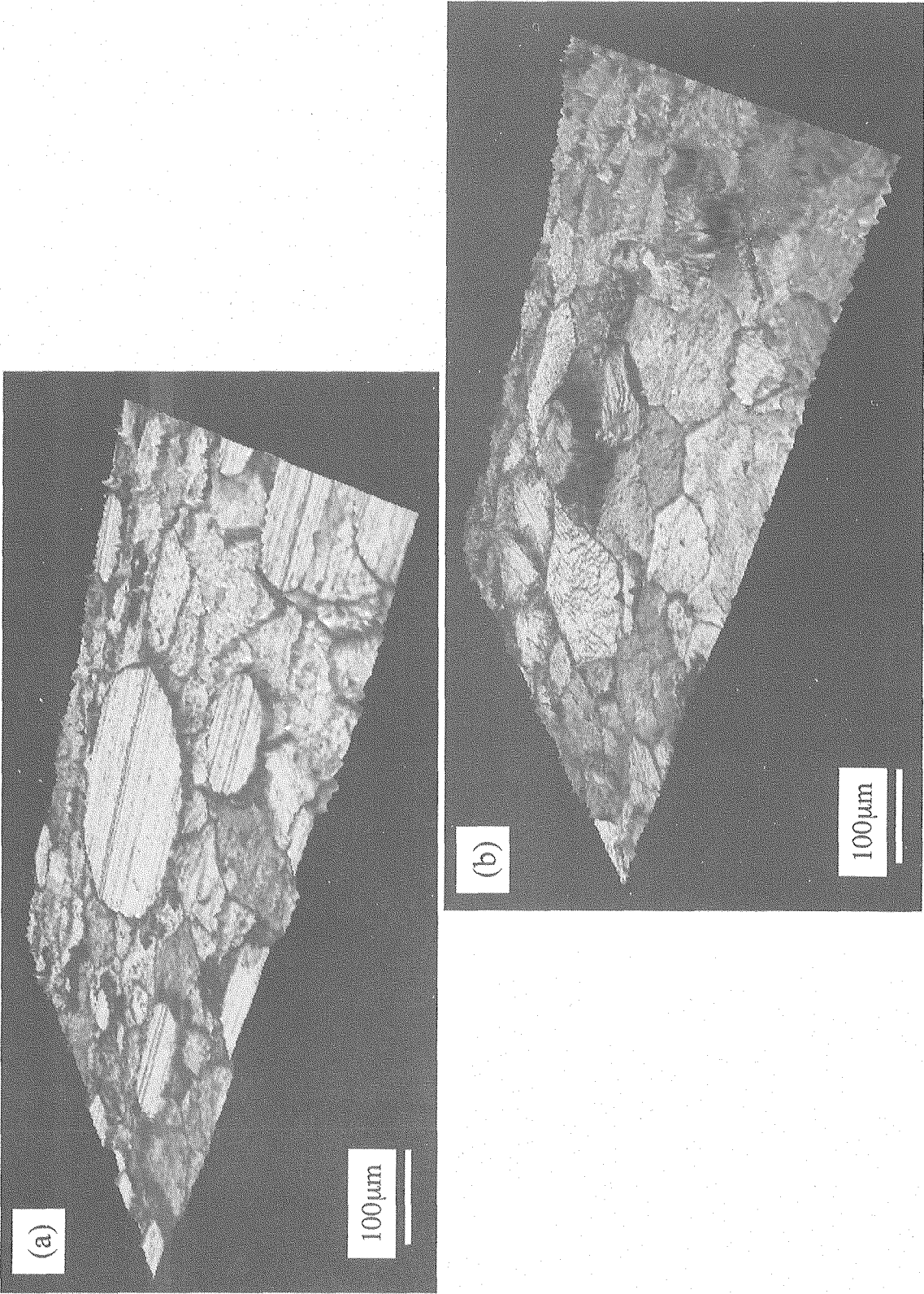


Fig.21 3-dimension images taken by the laser microscope for the surfaces of pure iron specimens after (a) corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 5×10^{-8} wt % at 450°C for 3000h and (b) corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt % at 550°C for 3000h.

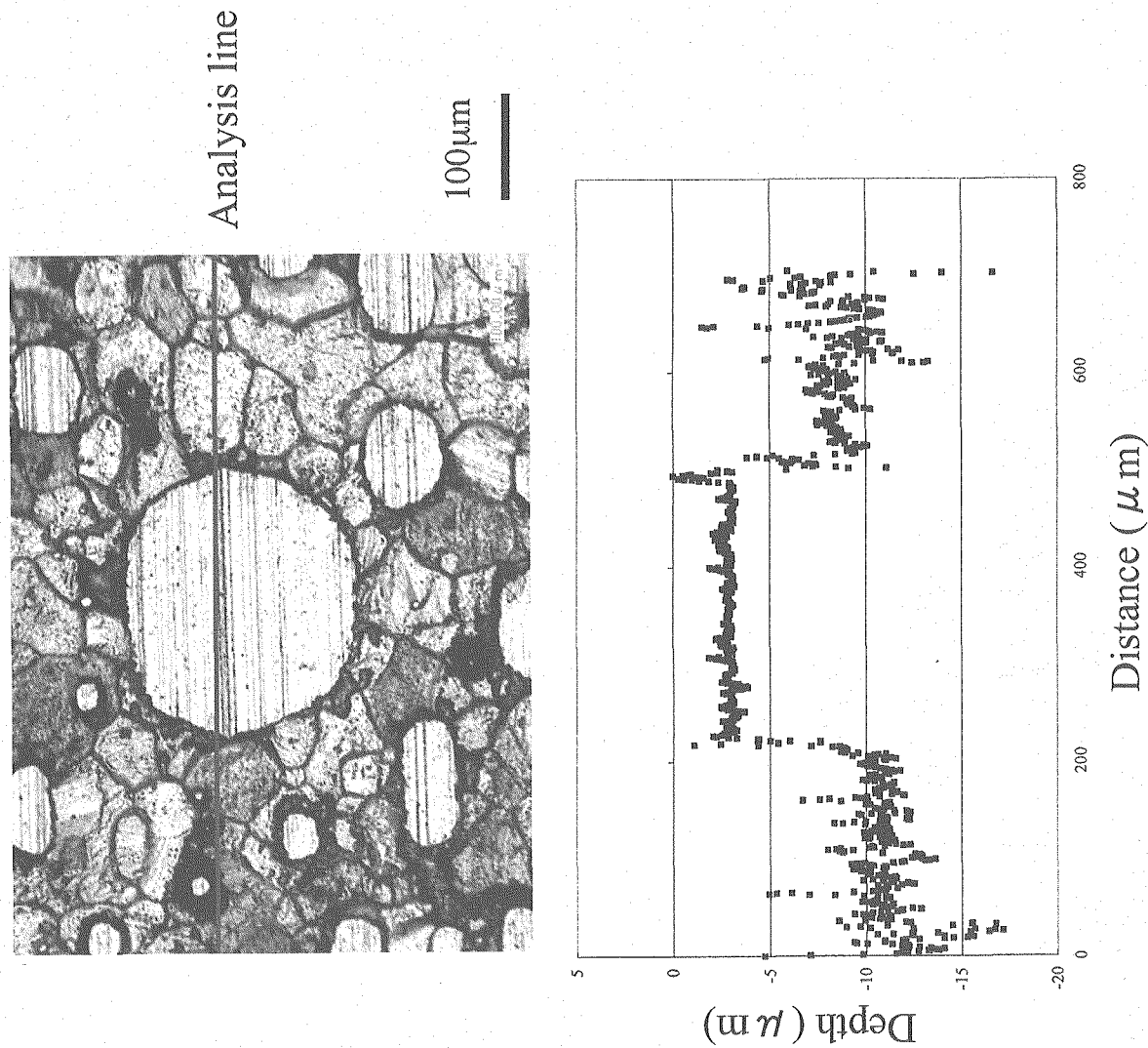


Fig.22 The image and depth profile measured by the laser microscope for pure iron specimen after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 5×10^{-8} wt % at 450°C for 3000h.

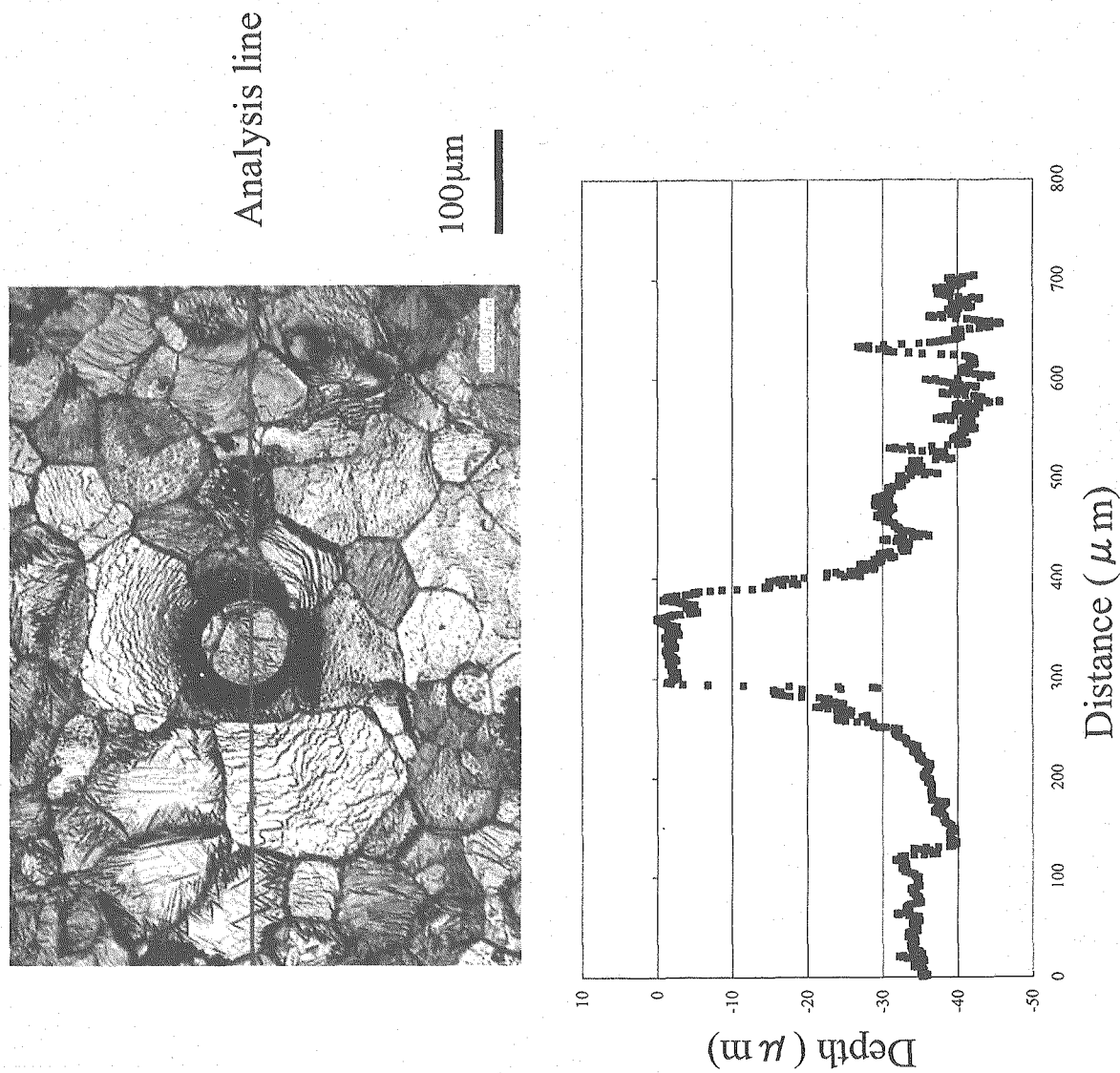


Fig.23 The image and depth profile measured by the laser microscope for pure iron specimen after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt % at 550°C for 3000h.

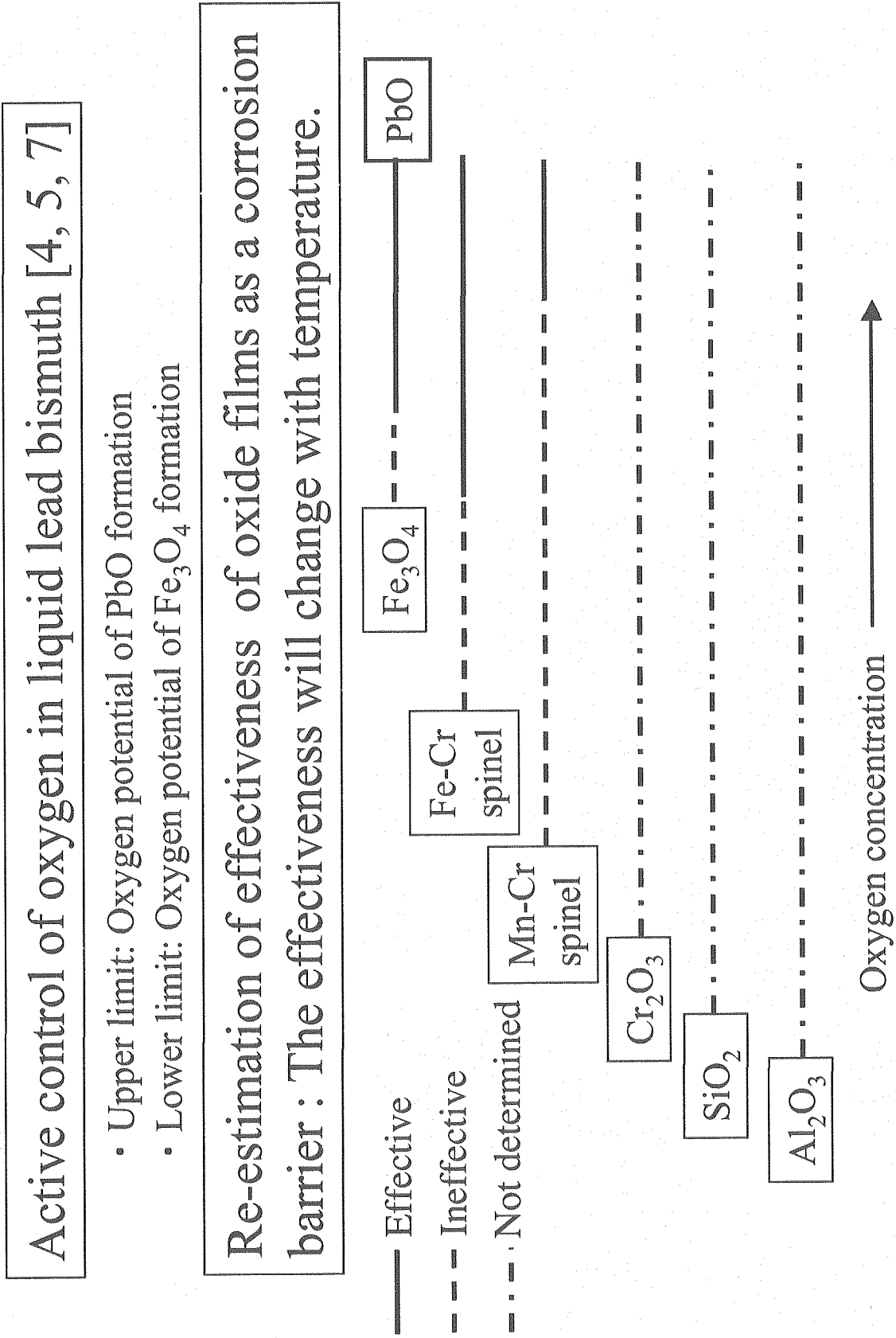


Fig.24 Schematic diagram for re-estimation of effectiveness of oxide films as a corrosion barrier in liquid lead-bismuth. Lower limit of active control of oxygen is set to mitigate corrosion.

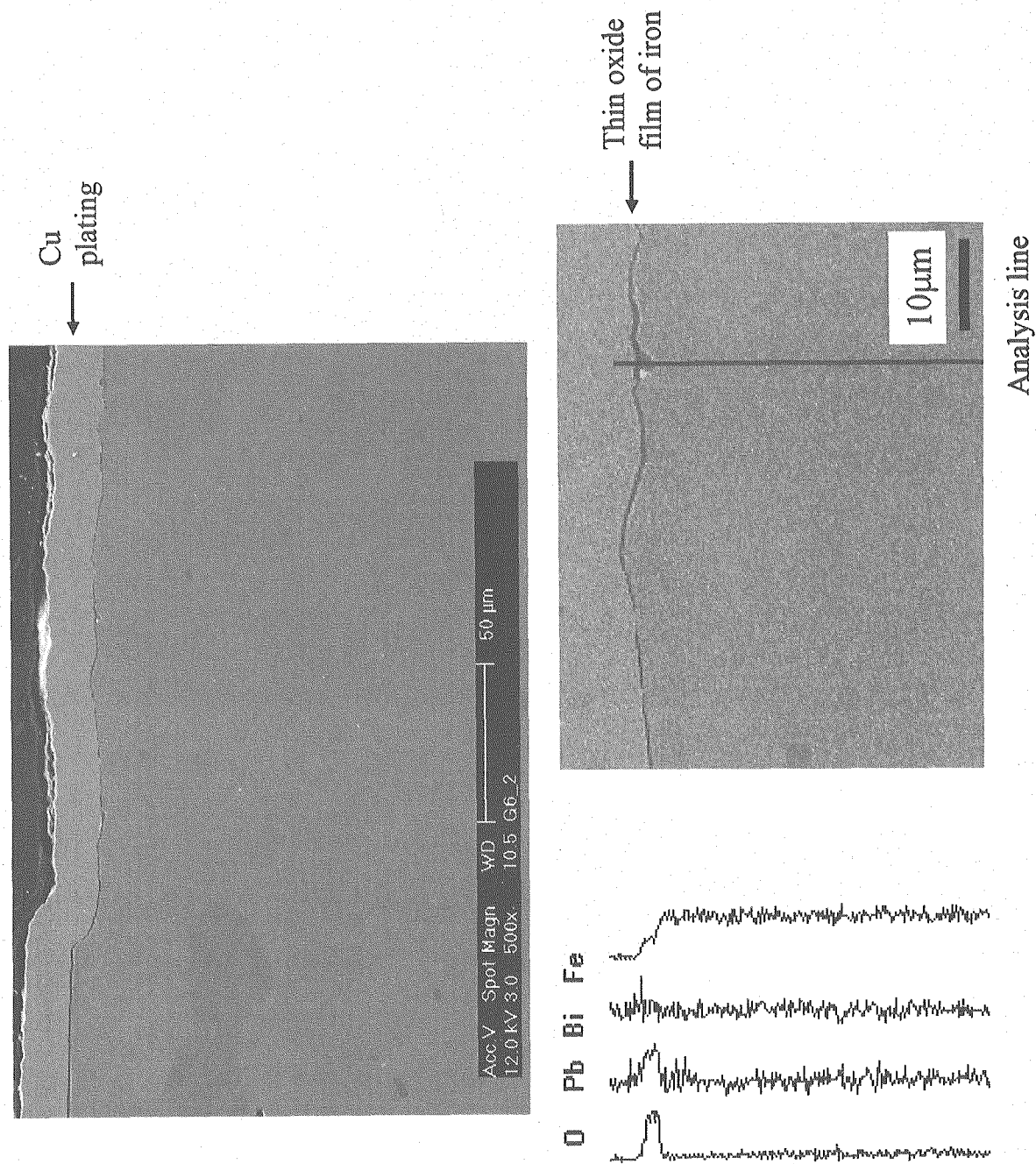


Fig.25 SEM image and line analysis of the cross section of pure iron after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 5×10^{-8} wt % at 450°C for 3000h.

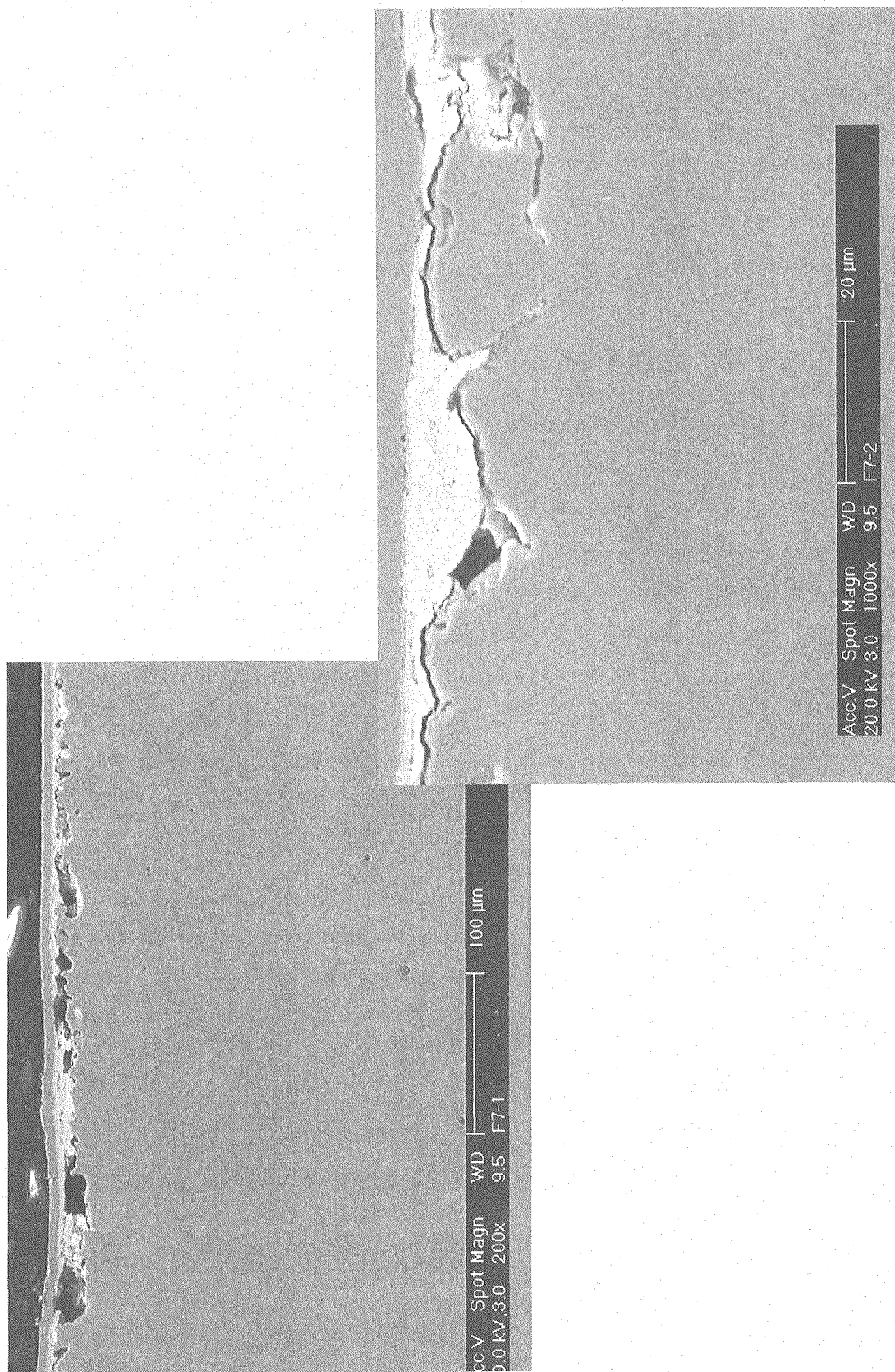


Fig.26 SEM images of the cross section of 2.25Cr-1Mo steel after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt % at 550°C for 3000h.

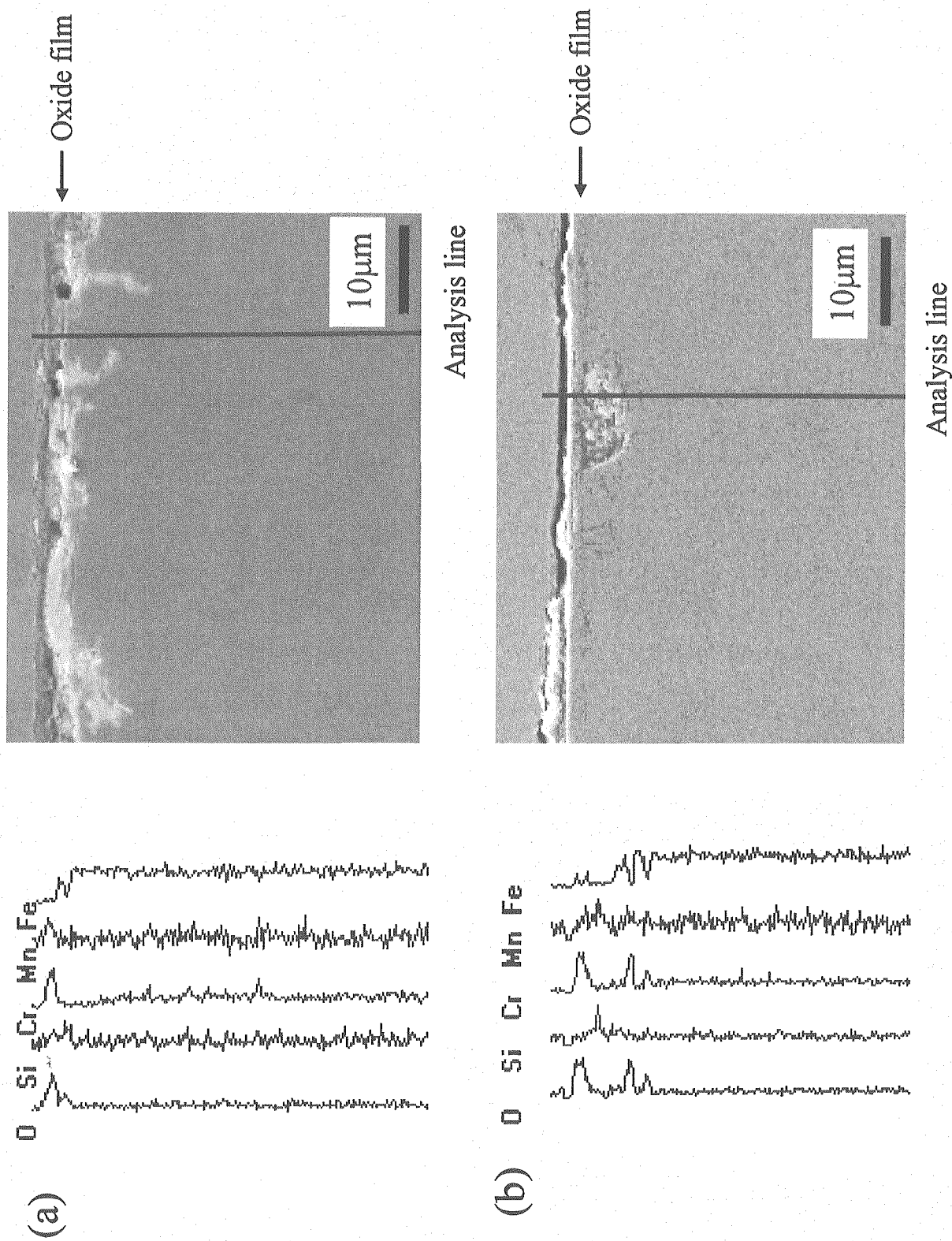


Fig.27 Line analyses of cross sections of (a)F82H and (b)Mod.9Cr-1Mo steel after corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt % at 550°C for 3000h.

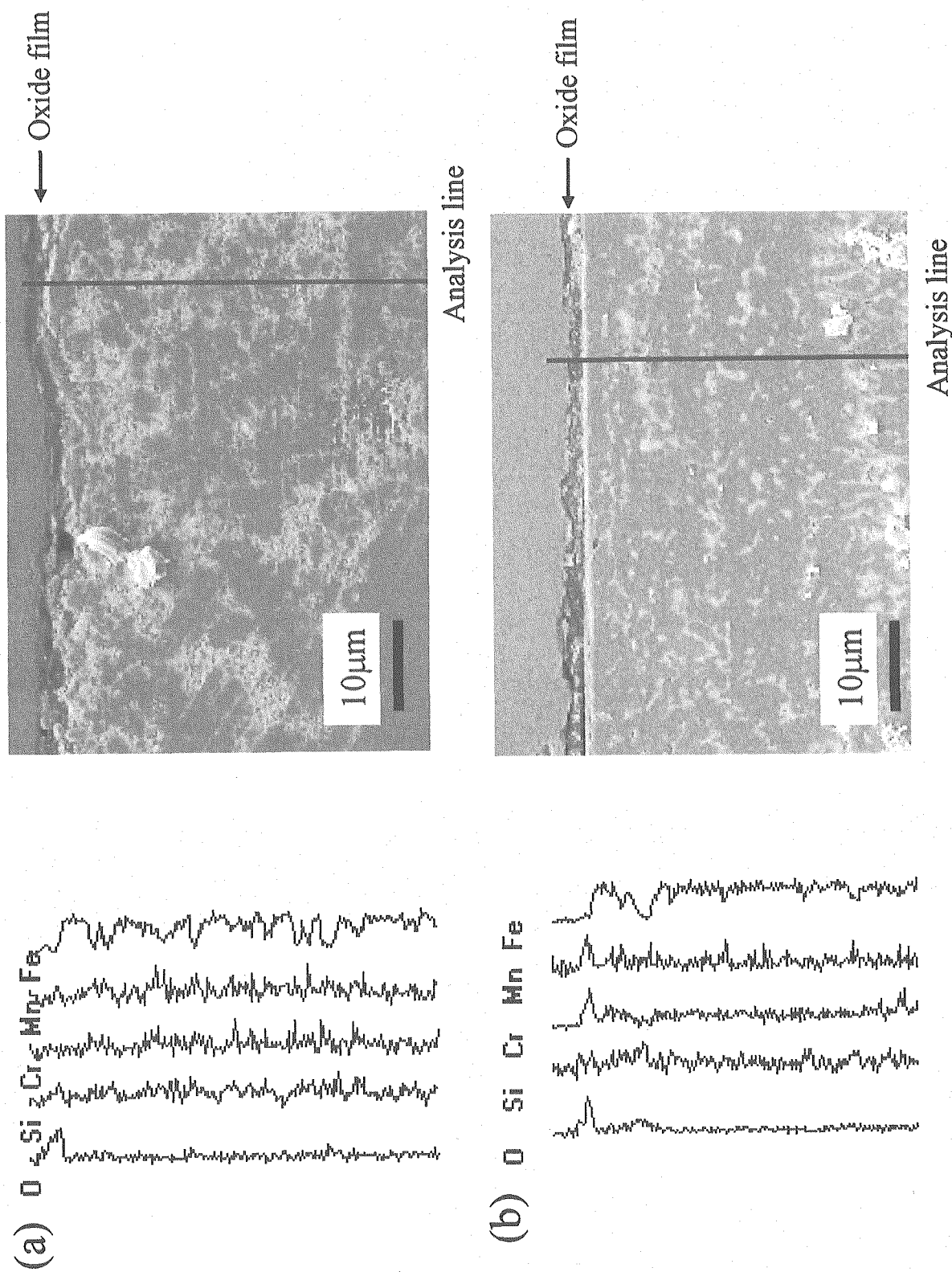


Fig.28 Line analyses of cross sections of 316SS after (a) corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 5×10^{-8} wt % at 450°C for 3000h and (b) corrosion test in liquid Pb-Bi with an oxygen concentration of 3×10^{-9} wt % at 550°C for 3000h.