



材料分野におけるナトリウム技術報告

—高温ナトリウム環境中の材料腐食・強度特性等について—

Technical Report on Sodium Technology in the Field of Material Research
-On the Material Corrosion and the Mechanical Strength
in High Temperature Sodium-

吉田 英一

Eiichi YOSHIDA

大洗研究開発センター

技術開発部

Technology Development Department
Oarai Research and Development Center

December 2013

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人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
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2013

材料分野におけるナトリウム技術報告

—高温ナトリウム環境中の材料腐食・強度特性等について—

日本原子力研究開発機構
大洗研究開発センター 技術開発部
吉田 英一

(2013年6月27日受理)

高温ナトリウム環境下における材料腐食研究は、ナトリウム冷却型の高速炉開発を目的として1960年代ころから米国や欧州諸国、ロシア（旧ソ連）および日本において本格的に進められ、多くの研究成果を成し遂げてきた。これまでに、国内ではナトリウム中材料試験技術の確立やナトリウム環境効果評価法の開発に向けて、種々のナトリウム試験装置が設計・製作され、これらの試験装置を駆使したナトリウム環境下での研究開発試験が進められてきた。今日までに多くの経験と知見が得られ、これらの成果は、高速実験炉「常陽」、高速増殖原型炉「もんじゅ」、さらに高速炉の実用化研究開発等に反映されてきた。

本報告では、これまでに著者が携わった経験と知見に基づき、材料分野に係るナトリウム材料試験技術と、材料特性に及ぼすナトリウム環境の影響等についてレビューした。今後の研究開発や技術継承のために反映されれば幸甚である。

**Technical Report on Sodium Technology
in the Field of Material Research**
-On the Material Corrosion and the Mechanical Strength in High Temperature Sodium-

Eiichi YOSHIDA

Technology Development Department
Oarai Research and Development Center
Japan Atomic Energy Agency
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received June 27 ,2013)

Corrosion research of the materials in high temperature sodium was done since 1960's in the U.S., Europe, Russia and Japan for the development of sodium-cooled fast reactors, and the many excellent results were obtained. In Japan, various equipment was designed and manufactured to establish the material-testing technologies and to develop the sodium environmental effect methods. Up to present, the R&D examinations in sodium were performed using the equipment, and much experience and knowledge were obtained. The results were reflected to the experimental reactor "Joyo", the prototype nuclear reactor "Monju" and the R&D for commercial fast reactors.

In this report, the sodium technology in the field of material research and the effect of sodium on material properties were reviewed based on the author's experience and knowledge. Author hopes that the report is reflected to the future R&D and the technical succession for engineers.

Keywords: Sodium, Corrosion, Strength, Sodium Technology, FBR

目 次

1.	はじめに	1
	参考文献	3
2.	ナトリウム純度管理技術	4
2.1	ナトリウム中不純物の溶解度	4
2.2	ナトリウムの精製	8
2.3	ナトリウム純度の監視	11
2.4	ナトリウムの濡れ性	17
	参考文献	19
3.	ナトリウム中腐食特性	21
3.1	腐食試験技術	21
3.2	腐食挙動	30
3.3	表面変質層	37
3.4	影響因子	40
3.5	各種材料の共存性および表面腐食形態	47
3.6	腐食評価式	54
3.7	脱・浸炭挙動	59
3.8	窒素挙動	66
3.9	セラミックス材のナトリウム中腐食特性	68
	参考文献	75
4.	ナトリウム中強度特性	79
4.1	ナトリウム中強度試験技術	79
4.2	構造材料用オーステナイト・ステンレス鋼の強度特性	88
4.3	構造材料用フェライト系鋼の強度特性	95
4.4	燃料被覆管材料の強度特性	102
4.5	Ni 基合金の強度特性	109
4.6	高酸素濃度ナトリウム環境下における材料特性	112
	参考文献	116
5.	ナトリウム中トライボロジ特性	120
5.1	ナトリウム中トライボロジ試験技術	122
5.2	表面硬化材の性質等	127
5.3	自己融着特性	132
5.4	摩擦・摩耗特性	138
	参考文献	149
6.	おわりに	151
	謝 辞	151

Contents

1.	Introduction -----	1
	References -----	3
2.	Purification -----	4
2.1	Solubility of elements in sodium -----	4
2.2	Sodium purification -----	8
2.3	Impurity control -----	11
2.4	Wetting -----	17
	References -----	19
3.	Corrosion by sodium -----	21
3.1	Corrosion testing technology in sodium -----	21
3.2	Corrosion behavior -----	30
3.3	Surface altered layer -----	37
3.4	Influence of parameter -----	40
3.5	Compatibility and corrosion morphology of several materials -----	47
3.6	Corrosion estimation -----	54
3.7	Carburization and decarburization -----	59
3.8	Nitrogen behavior -----	66
3.9	Corrosion of ceramics in sodium -----	68
	References -----	75
4.	Mechanical properties in sodium -----	79
4.1	Mechanical testing technology in sodium -----	79
4.2	Mechanical properties of austenitic stainless steels in sodium -----	88
4.3	Mechanical properties of ferritic steels in sodium -----	95
4.4	Mechanical properties of fuel cladding tubes in sodium -----	102
4.5	Mechanical properties of nickel alloys in sodium -----	109
4.6	Mechanical properties in sodium contaminated by oxygen -----	112
	References -----	116
5.	Tribology in sodium -----	120
5.1	Tribology testing technology in sodium -----	122
5.2	Properties of hard-facing materials -----	127
5.3	Self-welding properties -----	132
5.4	Wear and friction properties -----	138
	References -----	149
6.	Conclusion -----	151
	Acknowledgement -----	151

1. はじめに

将来にわたる長期的なエネルギー源の確保を目的に、高速増殖炉(以下、FBR)サイクルの開発が進められてきた。中でも、国内でのエネルギー使用量に比較して資源が少ない日本、フランス、中国やインドなどで開発が推進されている。このFBRサイクル開発の手段としては、安全性、経済性、環境負荷低減性、資源有効利用性や核拡散抵抗性の観点から、ナトリウム(Na)を冷却材とするFBR(ナトリウム冷却型FBR)があり、これまでに高速実験炉「常陽」や高速原型炉「もんじゅ」、さらには実証炉JSFRの開発に係る多くの研究開発が実施されてきた。これらの研究開発の中で、ナトリウム技術に係る研究開発は大きなテーマのひとつであり、国内では1970年代から本格的なナトリウム環境の影響評価に関わる材料分野の研究開発が進められ、これまでに豊富な経験と知見が多く得られている。特に、機器・配管材料は数十年の供用期間中に常に高温ナトリウムに接液しているため、材料とナトリウムとの共存性を明らかにしておく必要がある。また、材料の共存性に対してはナトリウム中に含まれる不純物等に影響されるために、ナトリウムの純度管理技術も重要である。

ナトリウム技術開発に関わる研究成果は、専門研究者らが集う国際会議等を通じて報告[1.1-1.5]されており、当時のナトリウム技術開発の研究内容や成果を知ることができる。1970年代当時の大洗工学センター、ナトリウム技術開発試験施設におけるナトリウム試験装置の設置状況を図1-1および図1-2に示す。大実験室内に種々の試験装置が据付けられ、高い稼働率で実験が進められていた。当時の国内におけるナトリウム試験ループの建設状況は、厚母らの報告[1.6, 1.7]が手掛かりのひとつになるものと思われる。国内外におけるナトリウム技術に関する当時の知見は、現在でも参考になるものである。また、ナトリウム技術に関する知見は、ナトリウム技術読本[1.8]、基礎高速炉工学[1.9]、H. U. Borgstedtら[1.10, 1.11]および古川や著者ら[1.12, 1.13]によってまとめられた報告が参考になるものと思われる。近年には原子力安全基盤機構において、熔融ナトリウム中での金属材料の環境劣化挙動に関する調査[1.14]が行われており、これらも参考になる知見であると思われる。さらに、ナトリウム技術開発試験を進める中で必須とされるナトリウム洗浄処理技術についても過去の知見が整理され報告されている[1.15]。

本報告では、著者が携わってきた分野を中心に、今後の研究開発への反映およびナトリウム技術に係る技術伝承に資することを目的として、これまでに行われてきたナトリウム技術開発のうち、高温ナトリウム環境下における腐食特性、機械的特性およびトライボロジ特性などに関する材料分野における試験技術および研究開発の経験や知見をとりまとめた。

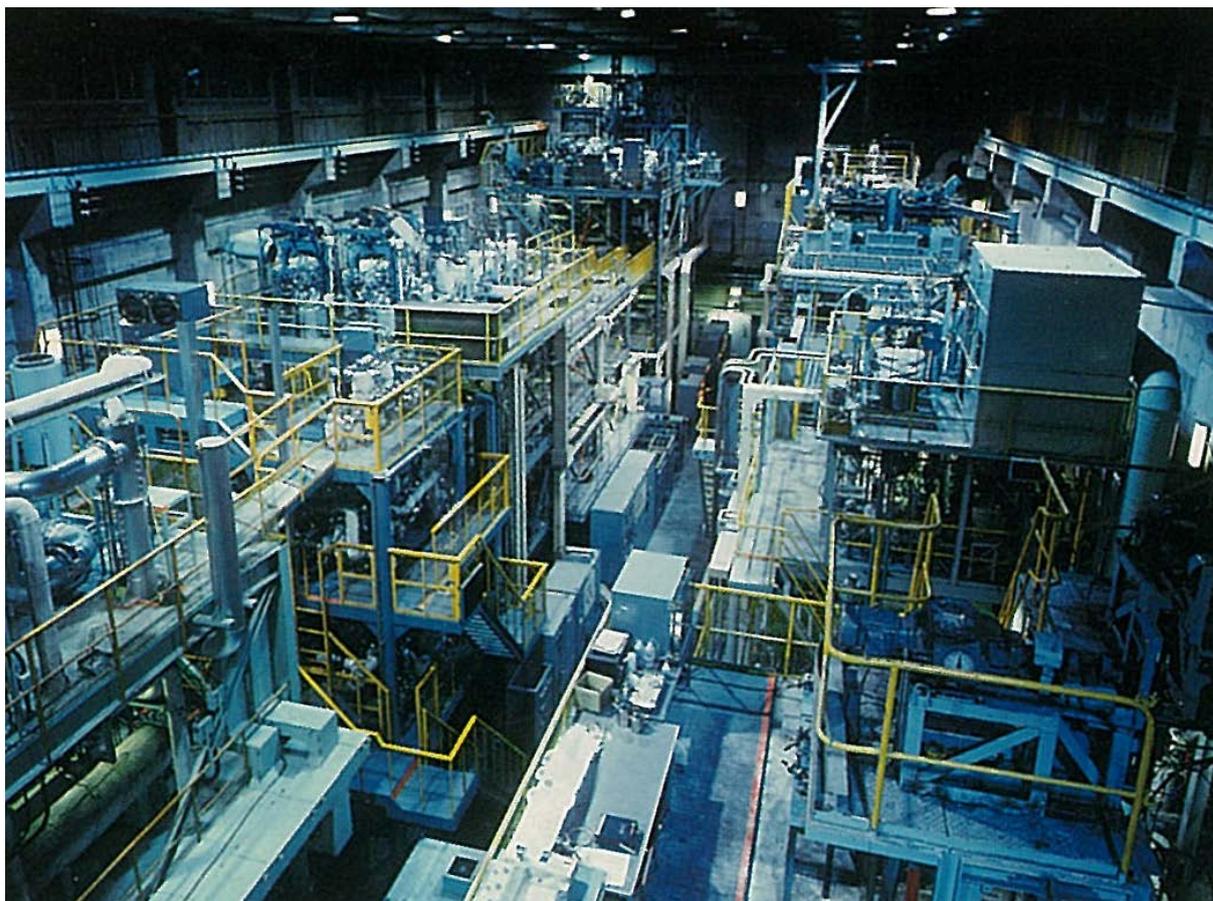


図 1-1 全盛期頃におけるナトリウム技術開発第一試験施設全景（1970 年代）

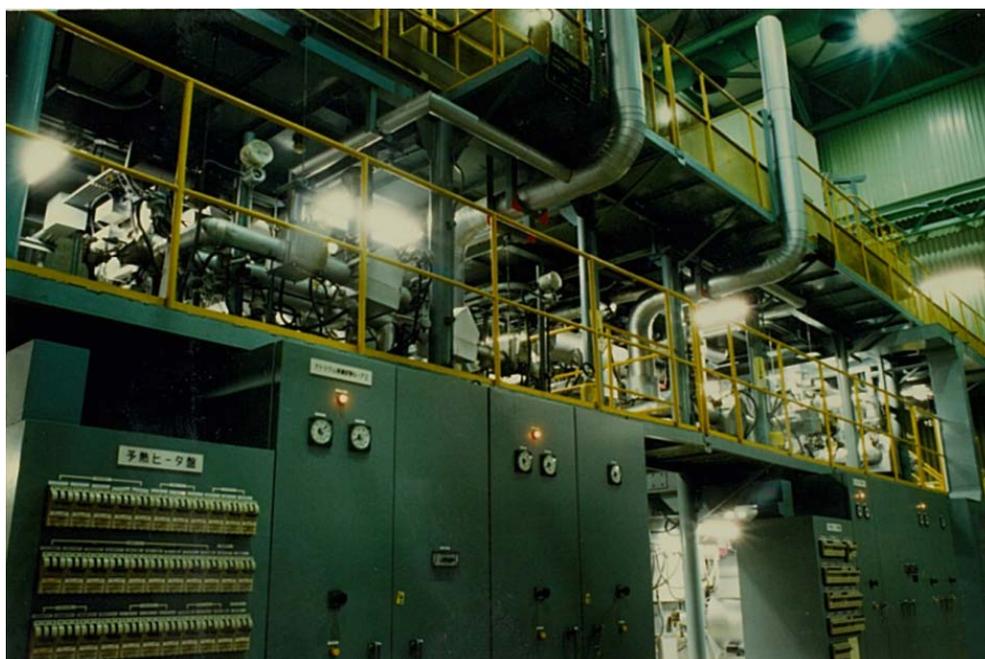


図 1-2 ナトリウム技術開発第二試験施設（1985 年頃）

参考文献

- [1.1] Liquid Alkali Metals, Proceeding of the International Conference organized by the British Nuclear Energy Society(BNES), London(1973).
- [1.2] Proceeding of the International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production, Champion, Pennsylvania, American Nuclear Society (1976).
- [1.3] Second International Conference on Liquid Metal Technology in Energy Production Proceedings, Vol.1 and Vol.2, Richland, Washington, American Nuclear Society (1980).
- [1.4] Liquid Metal Engineering and Technology, Vol.1, Vol.2 and Vol.3, Proceedings of the Third International Conference held in Oxford, London, The British Nuclear Energy Society(BNES) (1984).
- [1.5] Proceedings of the Fourth International Conference on Liquid Metal Engineering and Technology, Avignon, France, Societe Francaise d'energie Atomique, Vol.1 , Vol.2 and Vol.3 (1988).
- [1.6] 厚母 栄夫、高速炉冷却金属ナトリウム(II)、新金属工業、pp13-22, 1975年2月号。
- [1.7] 厚母 栄夫、ナトリウム技術開発室設備の概況および質量移行試験結果の一例、動力炉技報、No.4, pp.38-46 (1972) .
- [1.8] ナトリウム技術読本、JNC TN9410 2005-011 (2005).
- [1.9] 堀 雅夫監修、基礎高速炉工学、日刊工業新聞社 (1993).
- [1.10] H. U. Borgstedt and C. K. Mathews, Applied chemistry of the alkali metals, Plenum Press, New York and London (1987).
- [1.11] H. U. Borgstedt, Liquid metal systems, Material behavior and physical chemistry in liquid metal systems 2 , Plenum Press, New York and London (1995).
- [1.12] T. Furukawa and E. Yoshida, Chapter5.13, Material performance in sodium, Comprehensive Nuclear Materials, No.5.13, pp.327-341, ISBN978-0-08-056032-8 (2012).
- [1.13] E. Yoshida and T. Furukawa, Chapter21, Corrosion issues in sodium-cooled fast reactor (SFR) systems, Nuclear Corrosion Science and Engineering, No.22, pp.773-806, ISBN978-1-84569-765-5 (2012).
- [1.14] (独) 原子力安全基盤機構 委託調査研究報告書、熔融ナトリウム中での金属材料の環境劣化挙動に関する調査、K-000-2009-00032 (2010).
- [1.15] 吉田 英一、平川 康、谷田部 敏男、ナトリウム洗浄処理技術に関する経験・知見の整理、JAEA-Technology 2012-033 (2012).

2. ナトリウム純度管理技術

ナトリウム中における合金元素や不純物元素の溶解度および不純物の純度管理は、材料の腐食挙動に影響を及ぼすものであり、重要性が高い。ナトリウム純度管理やナトリウムの不純物分析等に関しては、ナトリウム教育委員会が監修したナトリウム技術読本や基礎高速炉工学などの報告[2.1-2.3]がある。また、基本となるナトリウムの物性については J. K. Fink らなどの報告[2.4-2.7]があり、詳細についてはこれらを参照されたい。ここでは、ナトリウム中の材料特性に関連する主なポイントについて述べる。

2.1 ナトリウム中不純物の溶解度

ナトリウム中溶解度は、材料の接液表面からナトリウム中への合金元素の溶け出し（溶出）現象を支配するひとつであり、大きな溶解度を示す合金元素は、ナトリウム環境下での共存性も一般的に良くないとされる。つまり、合金元素の溶出は、ナトリウム接液面における材料組成や組織変化、材料の減肉の作用に関与することになり、ナトリウム中における元素の溶解度は、材料を選択する上でもポイントになる。

Borgstedt らの著書[2.8]やナトリウム技術読本[2.1]には、多くの元素のナトリウム中溶解度の推奨式が掲載されており、大いに参考になる。ナトリウム中溶解度の推奨式の一例を表 2.1-1 および表 2.1-2 に示す。これらの推奨式[2.1-2.16]を用いて、酸素、炭素、水素及び窒素のナトリウム中溶解度を図 2.1-1 に、また主要な金属元素の溶解度を図 2.1-2 に示す。酸素、炭素及び水素については、研究者らの違いにより溶解度の差異は殆どない。また、窒素溶解度は極めて小さい。なお、酸素溶解度については、真空蒸留分析法に基づくデータにて評価された Eichelberger[2.9]や武田ら[2.10]の推奨式から導き出された値が国内では引用されている例が多い。武田らの研究実験データを含め、酸素溶解度を図 2.1-3 に、水素溶解度を図 2.1-4 にそれぞれ示す。多くの実験データから溶解度評価式が導き出されている。Thompson[2.11]は複数の実験結果を用いて炭素溶解度の推奨式を導いている。

表 2.1-1 ナトリウム中溶解度の主な推奨式(O, C, N, H)

元素	溶解度式	備考
O	$\log[\text{O}](\text{wppm}) = 6.239 - 2447/T(\text{K})$	Eichelberger[2.9]
	$\log[\text{O}](\text{wppm}) = 6.118 - 2383/T(\text{K})$	武田ら[2.10]
C	$\log[\text{C}](\text{wppm}) = 7.449 - 5858/T(\text{K})$	Thompson[2.11]
	$\log[\text{C}](\text{wppm}) = 7.20 - 5465/T(\text{K})$	Longson[2.12]
	$\log[\text{C}](\text{wppm}) = 8.12 - 6440/T(\text{K})$	舟田ら[2.13]
N	$\log[\text{N}](\text{wppm}) = -7.17 - 2780/T(\text{K})$	Veleckis[2.14]
H	$\log[\text{H}](\text{wppm}) = 6.175 - 2893/T(\text{K})$	武田ら[2.15]
	$\log[\text{H}](\text{wppm}) = 6.067 - 2880/T(\text{K})$	Vissers[2.16]

表 2.1-2 ナトリウム中溶解度の推奨式 (Metals) [2.8]

Element	Solubility equation	Temp. range (K)
Cu	$\log S_{\text{wppm}} = 5.45 - 3055/T(K)$	623-773
Ag	$\log S_{\text{wppm}} = 7.22 - 1479/T(K)$	377-806
Au	$S_{\text{wt}\%} = -11 + 0.52T - 6 \times 10^{-4}T^2$ (T in °C)	373-873
Mg	$S_{\text{wt}\%} = -0.1414 + 2.08 \times 10^{-6}T + 1.248 \times 10^{-3}T^2$ (T in °C)	
Zn	$\log S_{\text{wt}\%} = 3.452 - 2562/T(K)$	373-573
Cd	$\log S_{\text{wt}\%} = 3.67 - 1209/T(K)$	373-600
Al	$S_{\text{wppm}} = 1.4 + 0.057 \cdot T$ (°C)	423-773
Ga	$\log S_{\text{wt}\%} = 1.349 - 1010/T(K)$	375-573
In	$\log S_{\text{wt}\%} = 4.48 - 1552/T(K)$	373-573
U	$\log S_{\text{wppm}} = 4.36 - 6010.7/T(K)$	560-970
Pu	$\log S_{\text{wppm}} = 8.398 - 10,950/T(K)$	560-970
Sn	$\log S_{\text{wt}\%} = 5.113 - 2299/T(K)$	473-673
Pb	$\log S_{\text{wt}\%} = 6.1097 - 2636/T(K)$	393-523
Bi	$\log S_{\text{wt}\%} = 2.15 - 2103/T(K)$	398-563
	$\log S_{\text{wt}\%} = 5.67 - 4038/T(K)$	563-923
Cr	$\log S_{\text{wppm}} = 9.35 - 9010/T(K)$	948-1198
Mo	$\log S_{\text{wppm}} = 2.738 - 2200/T(K)$	500-720
Mn	$\log S_{\text{wppm}} = 3.640 - 2601/T(K)$	550-811
Fe	$\log S_{\text{wppm}} = 4.720 - 4116/T(K)$	658-973
Co	$\log S_{\text{wppm}} = 0.010 - 1493/T(K)$	673-973
Ni	$\log S_{\text{wppm}} = 2.07 - 1570/T(K)$	673-973

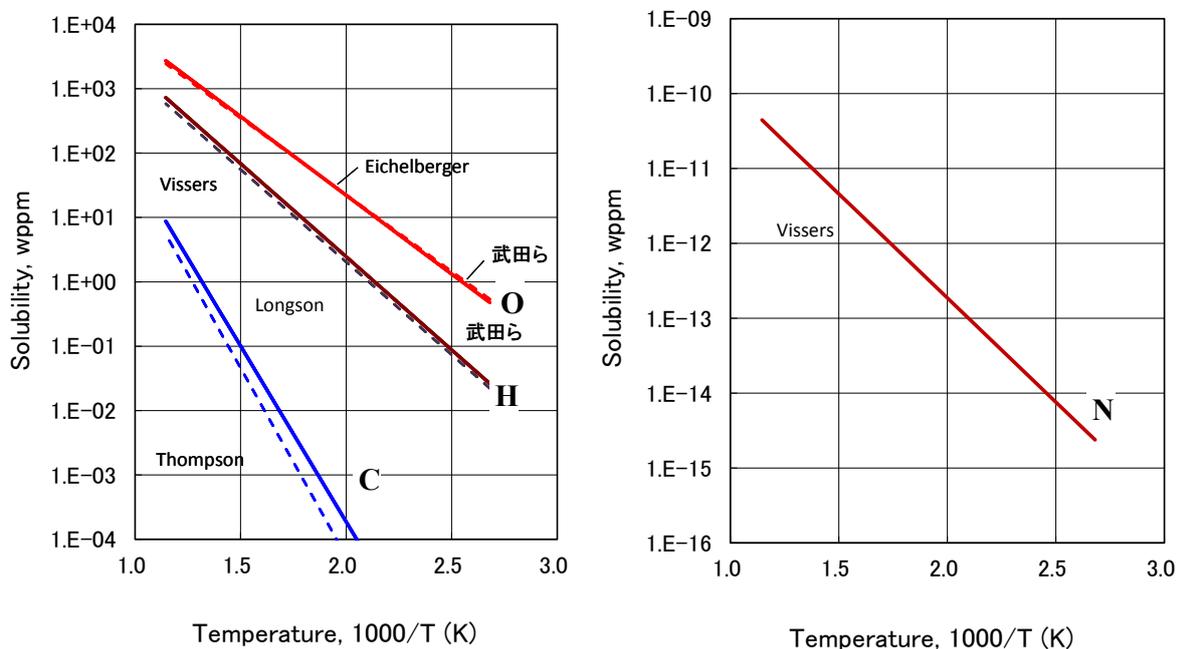


図 2.1-1 酸素、水素、炭素及び窒素のナトリウム中溶解度

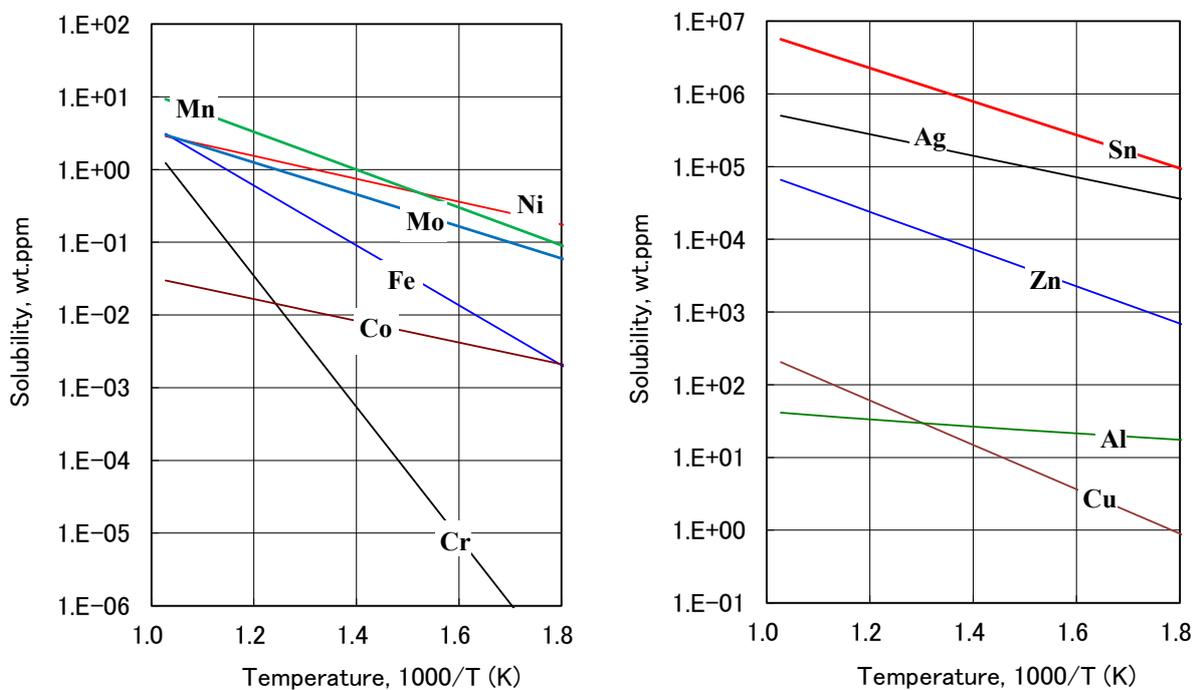


図 2.1-2 主な金属元素のナトリウム中溶解度

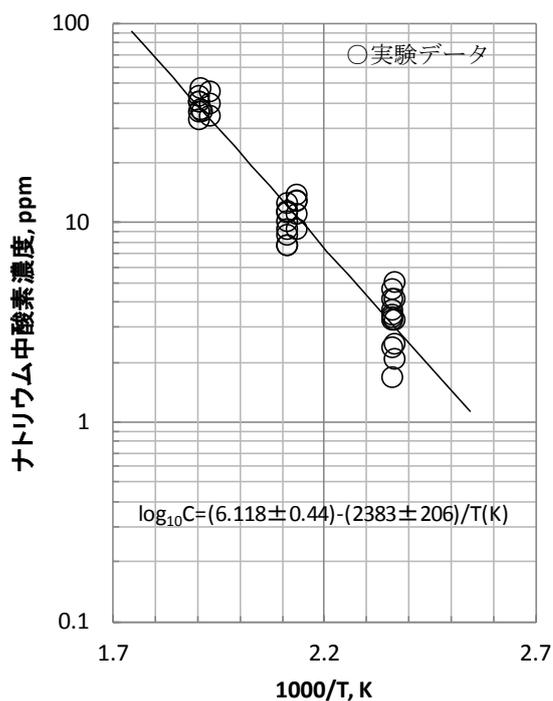


図 2.1-3 ナトリウム中における酸素溶解度 [2.10]

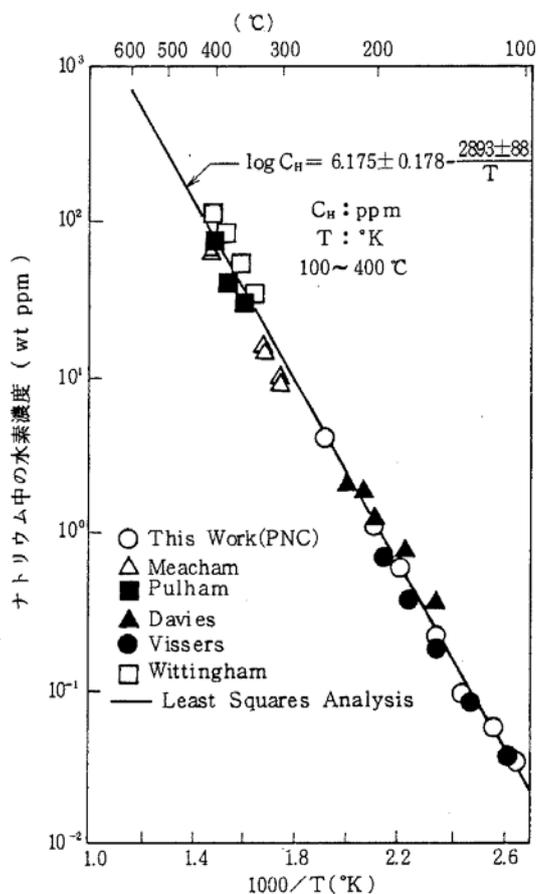


図 2.1-4 ナトリウム中における水素溶解度 [2.15]

2.2 ナトリウムの精製

高速炉の冷却材であるナトリウム中の不純物除去は、材料に対する腐食防止の観点から重要である。特に酸素や炭素は、材料の腐食特性や強度特性に影響を与えることになり、かつ高速炉の一次冷却系統内では放射性腐食生成物 (Radioactive Corrosion Products: CP) の増大を招き、メンテナンス等における被ばく増大につながることになる [2, 17]。水素は、蒸気発生器における水漏れ時のナトリウム中水素濃度の検出感度を高める上で、水素濃度をなるべく低く制御することが必要である。

ナトリウム中の不純物である酸素や水素を除去するための最も適用されている手法は、ナトリウム主循環系統のバイパス部にコールド・トラップを設置することである。コールド・トラップの構造図例を図 2.2-1 に示す。熱交換部 (エコノマイザ) は、コールド・トラップ内に有する構造と、コールド・トラップ外に有する構造がある。図 2.2-1 の構造例は、前者の一例を示したものである。

コールド・トラップは、酸素や水素のナトリウム中溶解度が温度に依存することを利用し、ナトリウム温度を飽和温度以下に下げ、過飽和となった不純物 (Na_2O 、 NaH 等) をメッシュ構造部に析出させて捕獲するものである。捕獲効率は、冷却された低温のナトリウムをメッシュ構造部へ流入させた方が高まる。また、メッシュ構造部における温度勾配を緩やかにすることで均一的に長時間安定して捕獲することができる。これまでの実績では、コールド・トラップの最低温度 120°C で安定した長時間の運転が行われている。コールド・トラップの流量は、設計あるいは精製運転の実績から、主循環系の流量に対して 10%以下を目安に決められている例が多い。また、水素の場合は水・蒸気系からの拡散透過量を考慮した捕獲設計が必要になる。コールド・トラップには、強制循環型と自然循環型 (拡散型) があるが、高速炉で適用されるのは、一般的に強制循環型がほとんどである。

ナトリウム中の不純物飽和温度は、理論的にはコールド・トラップ温度と一致するはずである。つまり、コールド・トラップの運転温度 (最低) が継続して制御できていれば、この温度と飽和溶解度との関係から、不純物濃度を求めることができる。ナトリウム中における酸素および水素の溶解度は 2.1 節の図 2.1-1 に示したとおりである。

また、コールド・トラップ温度とナトリウム試験ループに設置されたバイパス・フロー・スルー型のサンプリング装置によって実測された酸素濃度との関係を図 2.2-2 に示す。ナトリウム中の酸素濃度はコールド・トラップの温度に依存して、その温度が低くなるほど酸素濃度も低下している。例えば、コールド・トラップの温度を 120°C に保つことで、ナトリウム中の酸素濃度を約 1ppm に精製することができる。材料試験を行う上ではナトリウム中の酸素濃度は重要因子であり、十分な純度管理を行う必要がある。

コールド・トラップによる純化時間の決定には、以下の純化式が用いられる。

$$(C_{ti}-C_e)/(C_{to}-C_e) = \exp(-\eta \cdot \omega/V \cdot t) \dots (2.1)$$

- ここで、 C_{ti} : 時間 t_i における酸素（水素）濃度 (ppm)
- C_{to} : 初期 ($t_i=0$) における酸素（水素）濃度 (ppm)
- C_e : Cold-trap 温度における酸素（水素）飽和濃度 (ppm)
- η : 純化効率
- ω : 純化流量 (ℓ/min)
- V : 系内容積 (ℓ)
- t : 循環時間 (min)

純化効率をパラメータに、無次元酸素濃度 $[(C_{ti}-C_e)/(C_{to}-C_e)]$ とターンオーバー数 $[\omega/V \cdot t]$ との関係を図 2.2-3 に示す。純化効率 η が 60-80% の場合、ターンオーバー数がほぼ 5 回を超えると、概ね目的の純化が達成できることが分かる。純化効率は試験装置やコールド・トラップの構造などによって異なるが、これまでの運転実績では、酸素や水素の純化効率 η は 70~80% が得られている [2.18, 2.19]。また、酸素の純化効率が 100% 近い値が得られた例もある [2.20]。

材料試験を行う場合には、コールド・トラップの純化効率を把握し、ナトリウム循環系統内の酸素濃度が十分に管理・達成できている状態からスタートすることが望ましく、その精製時間の目安になるものである。精製時間はナトリウム循環系統内のナトリウム全容積とコールド・トラップへの純化流量にも関与する。

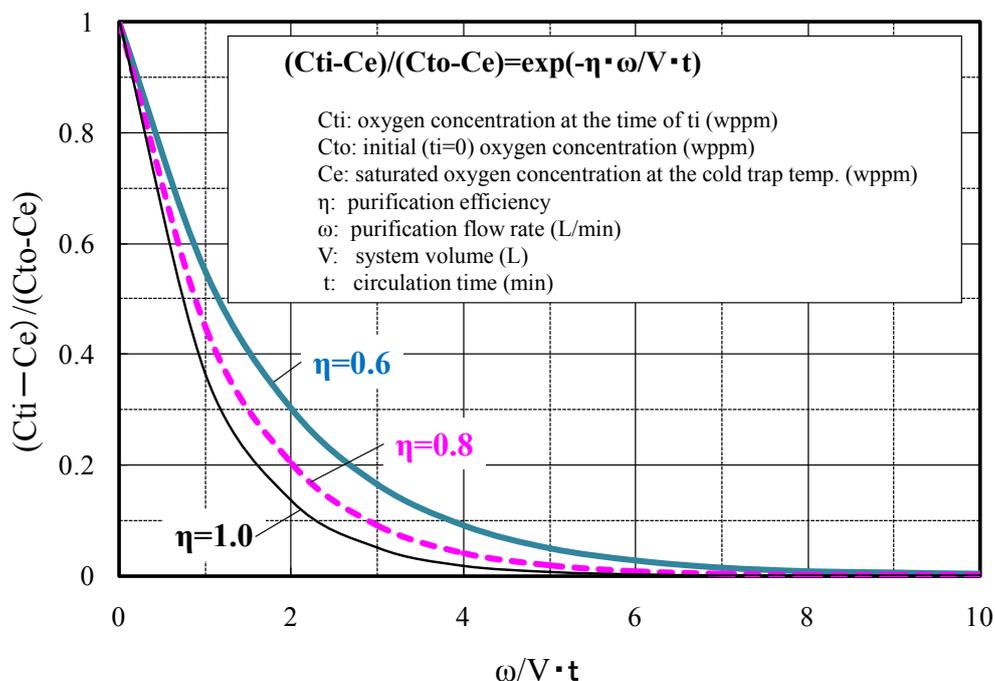


図 2.2-3 コールド・トラップの純化効率

原子力機構では約 13,600 時間の運転履歴を有するコールド・トラップの解体と捕獲された不純物の分析評価が行われている。メッシュ構造に捕獲された不純物（酸素）の分析結果の一例を図 2.2-4 に示す。コールド・トラップのメッシュ下部ほど、つまり低温ほど酸素濃度が高くなって捕獲されていることがわかる。コールド・トラップは、ナトリウム中の不純物酸素を捕獲する手法として有効であることが裏付けられる。酸素の他、水素化物(NaH)も捕獲されている。

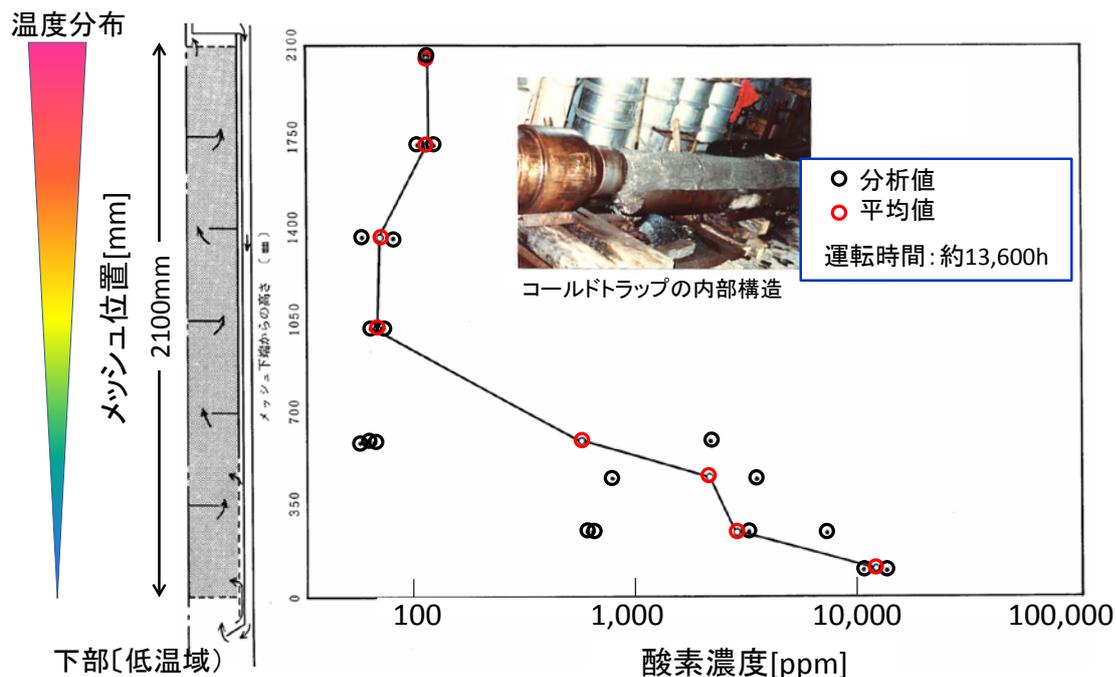


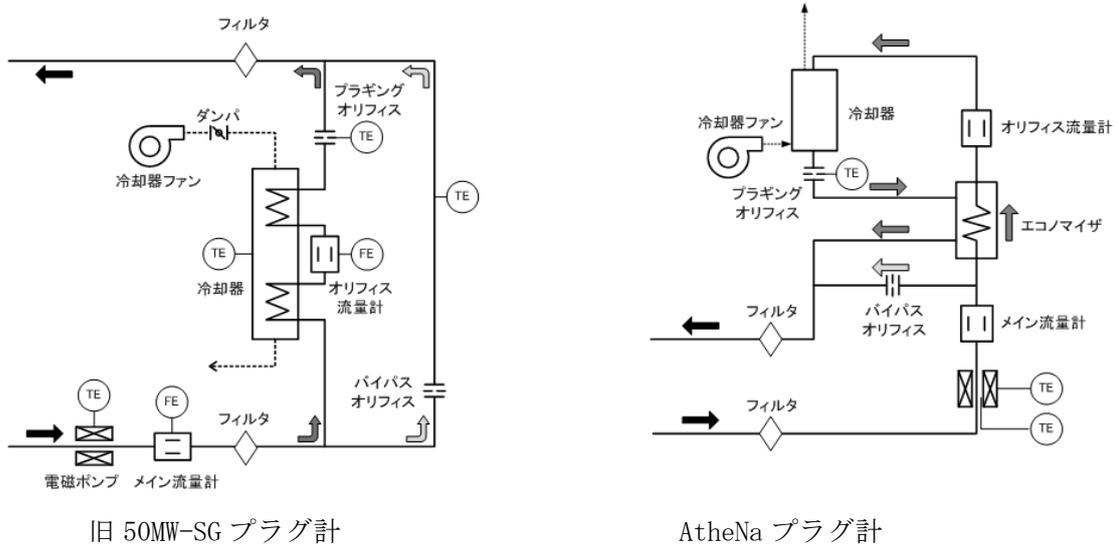
図 2.2-4 コールド・トラップの捕獲酸素濃度の分布例

2.3 ナトリウム純度の監視

ナトリウム中の不純物濃度を測定あるいは監視する手法には、プラグ計やナトリウム・サンプリングなどがある。プラグ計のシステム構成例を図 2.3-1 に、測定例を図 2.3-2 に示す。プラグ計は、不純物はその飽和温度以下の条件では析出する性質を利用することで飽和温度を測定し、不純物の飽和溶解度との対比から間接的に濃度を測定するものである。システム構成の中には外部冷却機能を有するオリフィス部が設けられ、そのオリフィス部の小さな孔 (φ1.0mm 程度、単数又は複数個) に不純物が析出して流量減少する温度又は流量回復する温度を測定する。プラグ計の測定には多くの時間を必要とせず、循環運転中においても連続的な監視 (オンライン) が可能である。このため、FBR においては、ナトリウム中の不純物濃度を示す指標監視として適用されている。プラグ計は、主に酸素と水素の濃度監視に有効とされている。プラグ計で測定されるプラグ温度 (析出による流量減少が生じる温度) とアンプラグ温度 (溶解による流量回復が生じる温度) は不純物の飽和温度と必ずしも一致するとは言えず、プラグ温度は飽和温度よりも低く

測定され、アンプラグ温度はそれらよりも高く測定されることが多い。一般的には、プラグ温度とアンプラグ温度との平均温度をプラグ温度として評価し、飽和溶解度から不純物濃度を求めている。プラグ温度とコールド・トラップ温度との関係を図 2.3-3 に示す。この関係図から、コールド・トラップが有効に作用していることが分かる。

プラグ計のオリフィス部における析出時または溶解時の流量減少や回復の速さにより析出物が何であるかを見分けることも可能である。今日まででは、不純物の酸素と水素の挙動が明らかにされており、析出、溶解による流量減少あるいは回復の挙動は、酸素よりも水素の方が明らかに速いことが確かめられている [2.21]。つまり、水素不純物のオリフィス部への析出時の物質移動係数は、酸素不純物よりも約 1 桁大きいとされており、両不純物のいずれかを識別することができる [2.22]。また、酸素、水素以外に、第三のプラグ不純物としてシリカ (Si) が常陽・二次系で認められており [2.23]、この流量減少や回復の速さは酸素よりもかなり遅いことが明らかにされている。第三のプラグ不純物はコールド・トラップ温度よりも高いプラグ温度を示す傾向にある。



旧 50MW-SG プラグ計

AtheNa プラグ計

↑ (a) システム構成例

(b) 測定模式図 →

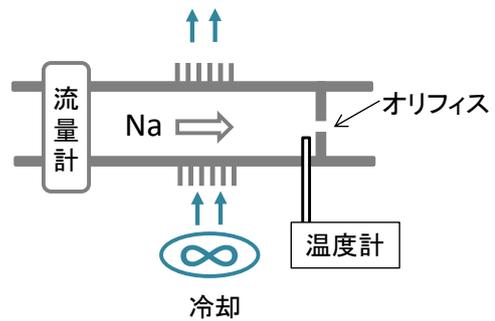


図 2.3-1 プラグ計のシステム構成例と模式図

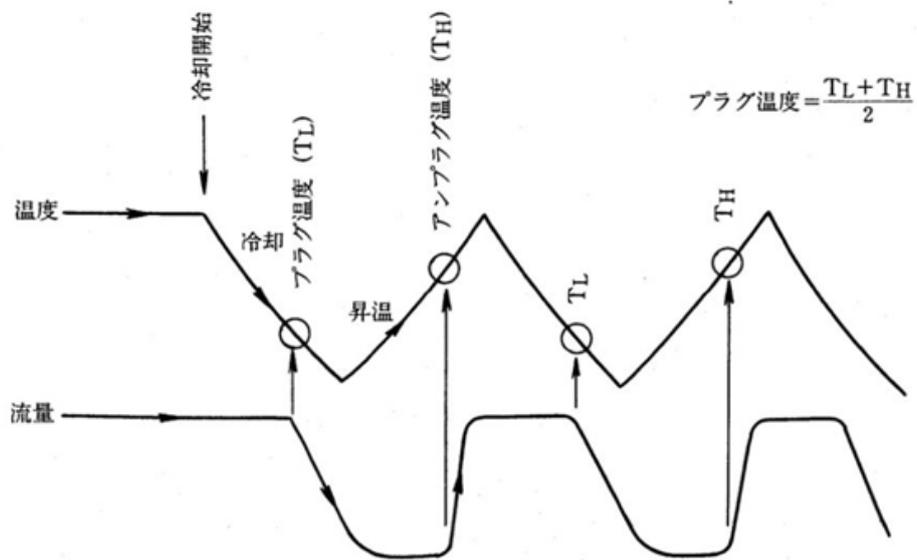


図 2.3-2 プラグ温度の測定例

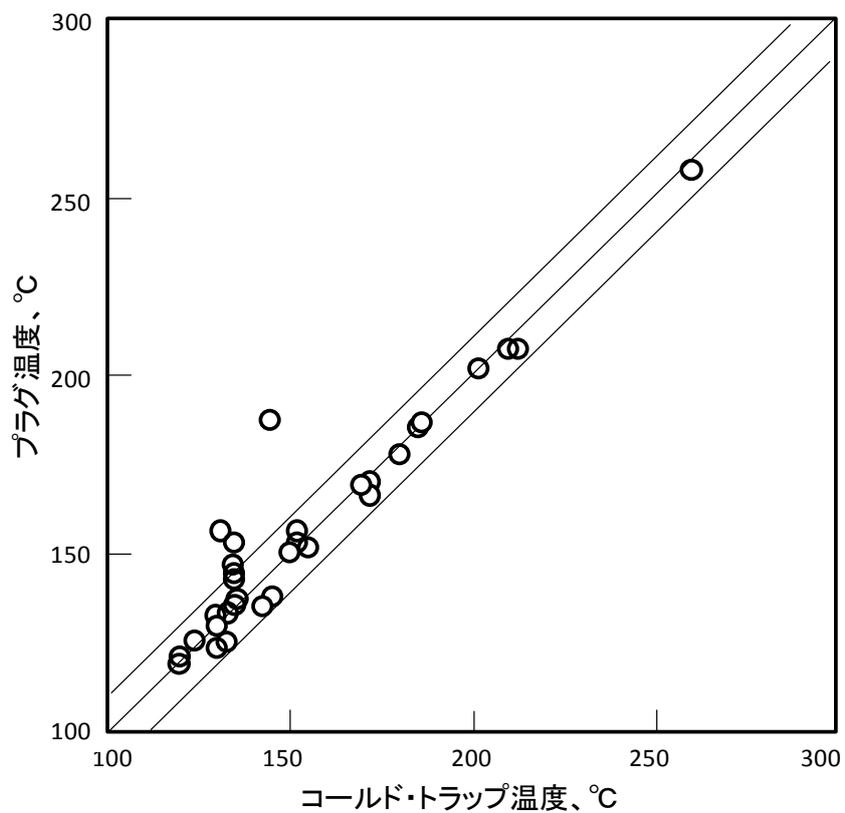


図 2.3-3 プラグ温度とコールド・トラップ温度との関係

一方、サンプリング手法は、系統からナトリウムをサンプリングし、オフラインにて化学分析を行うことによって直接的に不純物濃度を求めるものである。バイパス・フロー・スルーによるサンプリング手法の構成例を図 2.3-4 に示す。循環しているナトリウムをサンプリング管内に導き、ナトリウムを採取する。採取されたナトリウムは圧縮空気等によって急速冷却され、その後サンプリング管を取り外し、分析に供する。サンプリング管は、分析に必要なナトリウム量を採取できる形状とする。通常は SUS 製の薄肉管が適用され、形状には $\phi 12.7 \times 1.0 \text{ t} \times > 700 \text{ L}$, mm 程度のものが使われることが多い。サンプリング管の一例を図 2.3-5 に示す。この手法は、プラグ計で測定できない元素も含め、ナトリウム中に含まれる多くの元素（不純物）の濃度を定量的に分析測定できるのが特長である。また、前述のコールド・トラップの運転温度やプラグ計の監視温度との校正手段としても利用できる。ただし、系統からナトリウムを採取するために冷却材のバウンダリを一時的に解放した手法となり、サンプリング時の安全対策（継手部のリーク等）や分析結果を得るまでに時間を要することになる。また、サンプリング後の冷却温度分布によって偏析が生じて濃度のばらつきが生じることもあるので、冷却手法に配慮が必要となる。サンプリング時の冷却速度の影響を図 2.3-6 に示す。急速法で採取された酸素分析値は徐冷法のそれらよりも小さくなる傾向があり、かつ酸素溶解度曲線に近い値となっている。この結果は、ナトリウム採取時には冷却速度の影響を考慮し、サンプリング管の急冷法による冷却が適切なことを示唆している。参考データとして、過去に実施されたサンプリング管の冷却測定結果を図 2.3-7 に示す。冷却は圧縮空気を用いて、サンプリング管に沿って設置されている冷却パイプの小孔からの圧縮空気（常温）によって行われている。サンプリング管内のナトリウム温度（約 400°C）が 30～60 秒以内に凝固温度（98°C）以下に急冷されている。

また、サンプリング管内へのナトリウム流入時間（フラッシング時間）によって酸素濃度が変化する。フラッシング時間と酸素濃度との関係を図 2.3-8 に示す。フラッシング時間とともに徐々に酸素濃度が低下する傾向がみられる。これは、サンプリング管の内面酸化被膜などの汚れが一因と考えられる。サンプリング管へのフラッシング時間は、4 時間以上が目安となる。サンプリング管が室温程度まで冷却されたことを確認して取り外し、分析に供するまではサンプリング管に端栓（キャップ）を施し、ガス置換されたグローブボックス内で保管するのが望ましい。

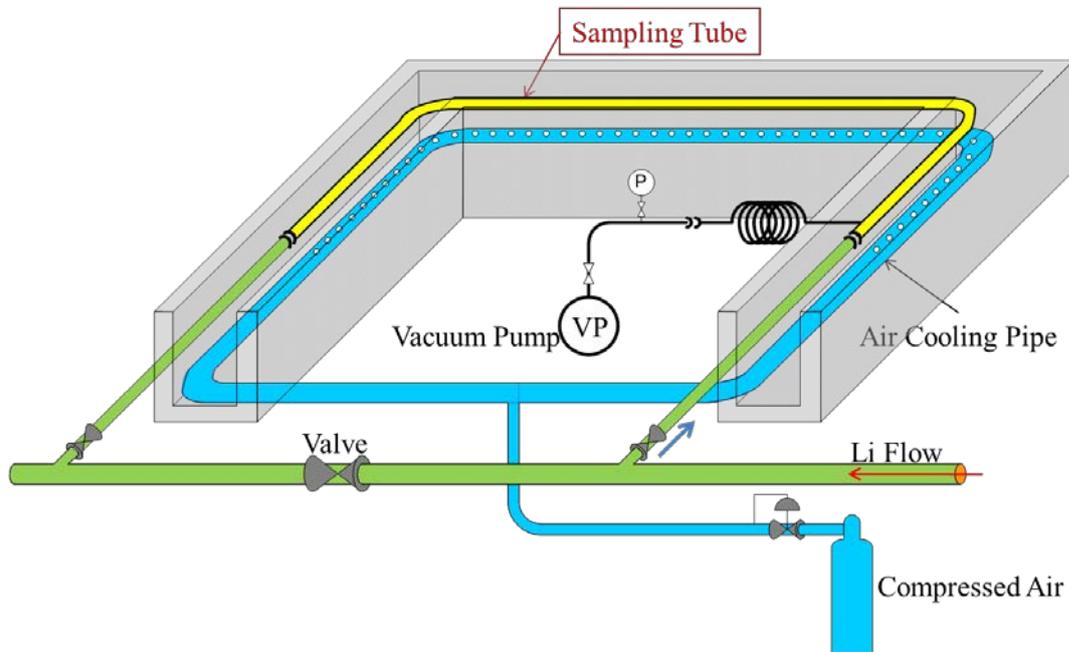


図 2.3-4 バイパス・フロー・スルー型のサンプリングシステム構成例

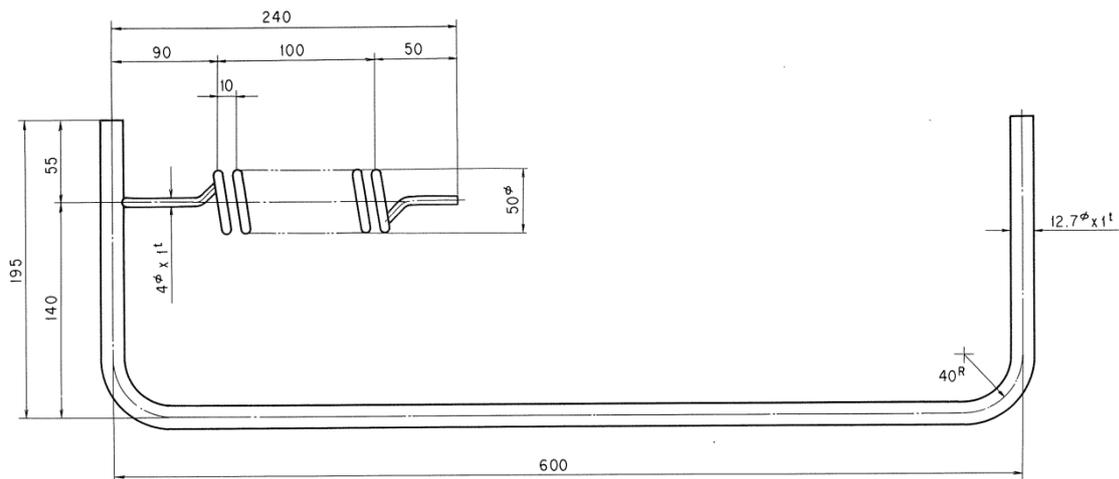


図 2.3-5 ナトリウム・サンプリング管の一例

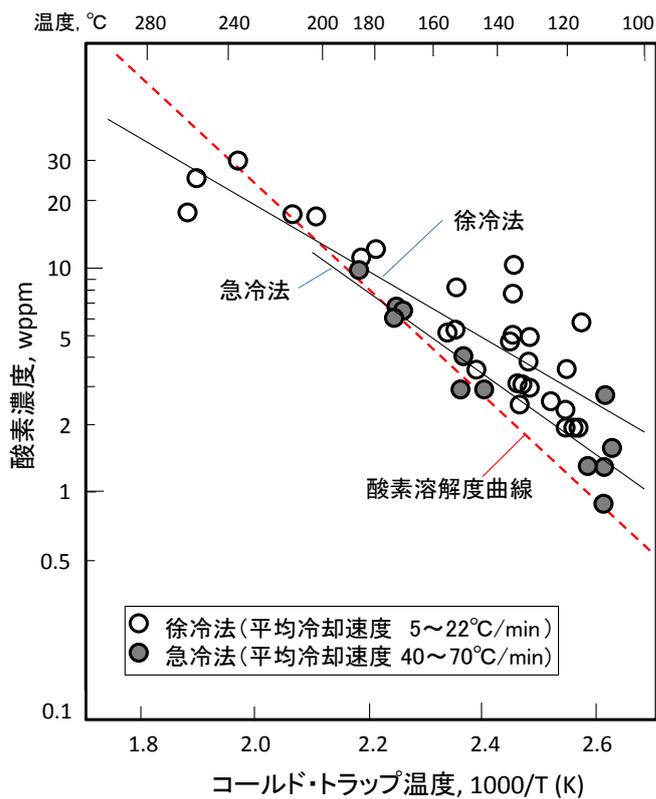


図 2.3-6 サンプルング時における冷却速度の影響

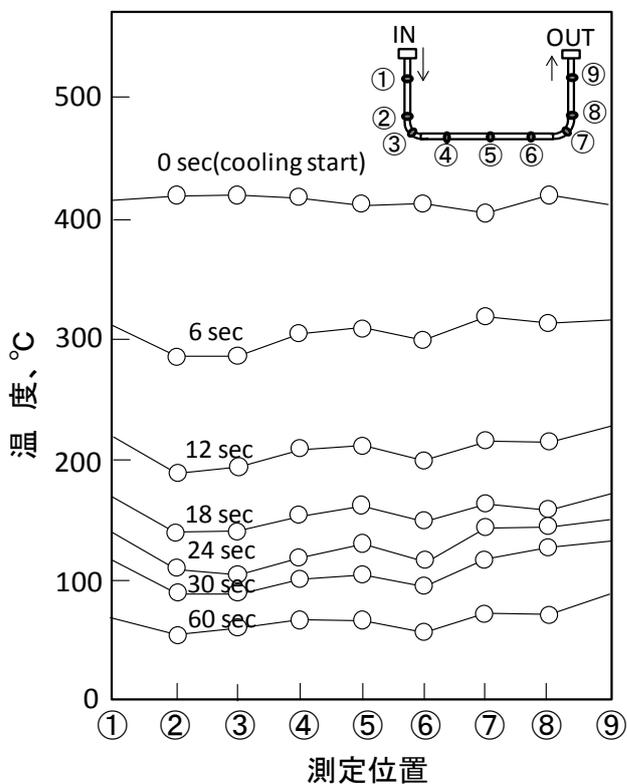


図 2.3-7 サンプルング管の冷却速度の例

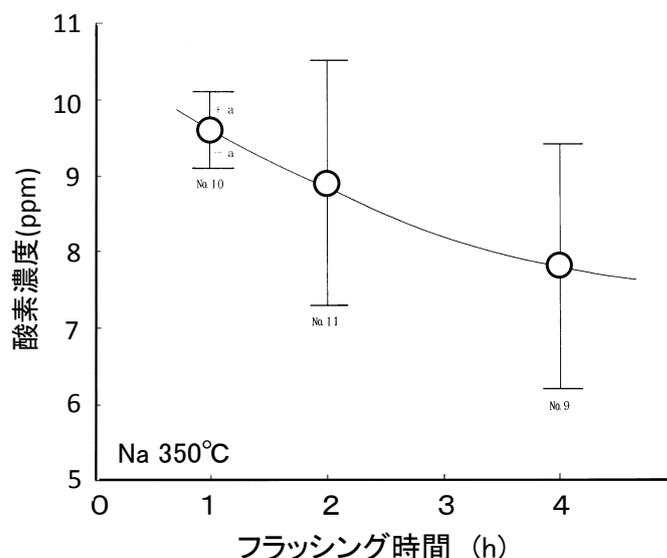


図 2.3-8 フラッシング時間と酸素濃度との関係

2.4 ナトリウムの濡れ性

液体ナトリウムが固体(金属材料)表面を濡らす現象、つまり濡れ性そのものは、材料と液体の界面における接触に係るものであり、ナトリウムを取扱う上で重要になるものと思われる。ナトリウムの表面張力に関する実験は多くの研究者らが実施しており、これらのデータは、J. H. Goldman ら[2. 24]によって統計的にまとめられた報告例がある。しかし、接触角に関する実験は、30 年以前に E. N. Hodkin ら[2. 25]や B. Longson ら[2. 26]による報告例がある程度と思われる。また、原子力安全基盤機構の調査研究[2. 27]では濡れ性の実験手法に関する試作・検討がなされている。

著者らは簡易的な実験手法を用いて、ナトリウム濡れ性の現象を視覚的に捉えてみた。その結果例を図 2. 4-1 に示す。初期は固形のナトリウムが約 98°C で融け出し、表面張力の影響で徐々に丸みをおび、約 200°C でほぼ球状を示している。さらに、温度を上げていくと、約 380°C ~ 400°C 前後で球状の形が崩れ始め、濡れが広がっていく現象が確認された。500°C 程度になると、平板試験材(SUS304)の上に薄く広がった様相となり、ほぼ完全に濡れた状態となっている。これらの状況は、平板試験材の表面状態を変化させても有意な差異が見られていない。

上記の映像写真から、平板試験材との界面における接触角を測定してみた。その結果を図 2. 4-2 に示す[2. 28]。図中には E. N. Hodkin らの結果(文献からの読み取り値)を併せて示す。400°C 以下の低温域で接触角の挙動に差異がみられるが、全体的にはほぼ類似した挙動を示している。完全に濡れ性を示さない場合の接触角は 180° であるが、結果では 130-140° の値となっており、これはナトリウム自重による変形などが測定値へ影響しているものと思われる。

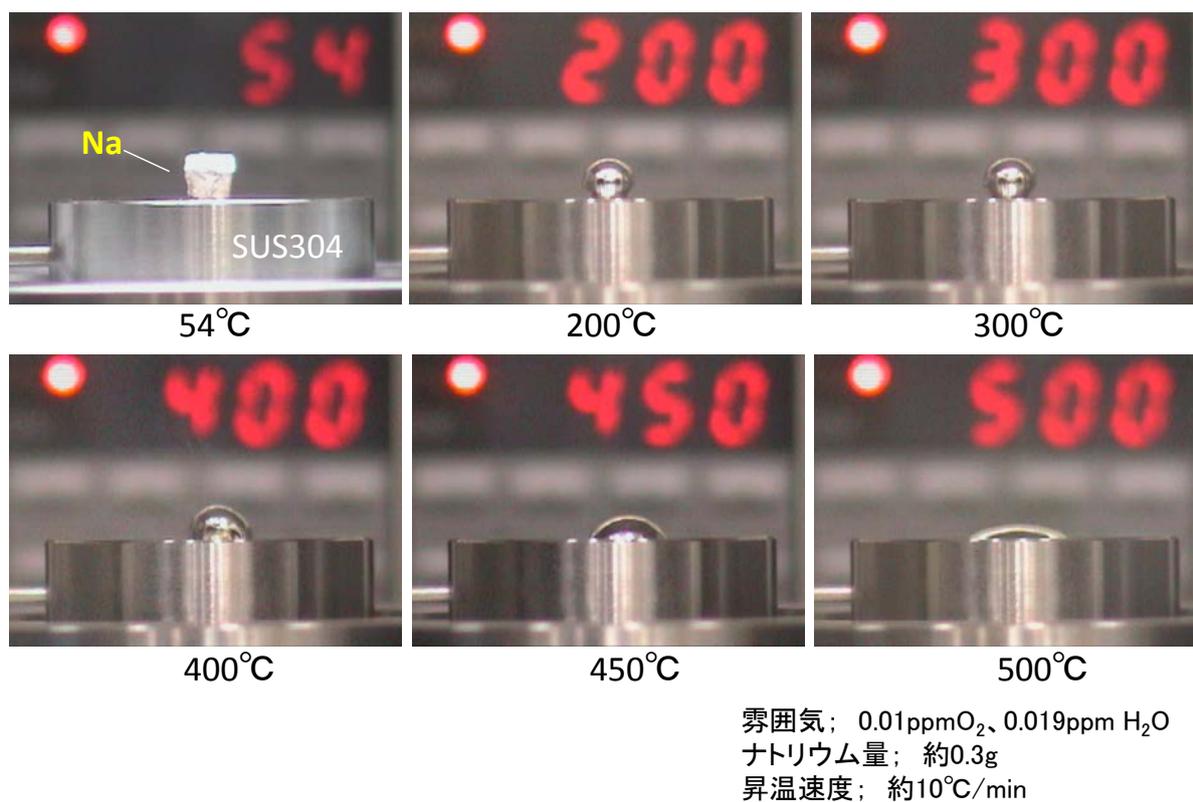


図 2.4-1 液体ナトリウム濡れ性の観察例

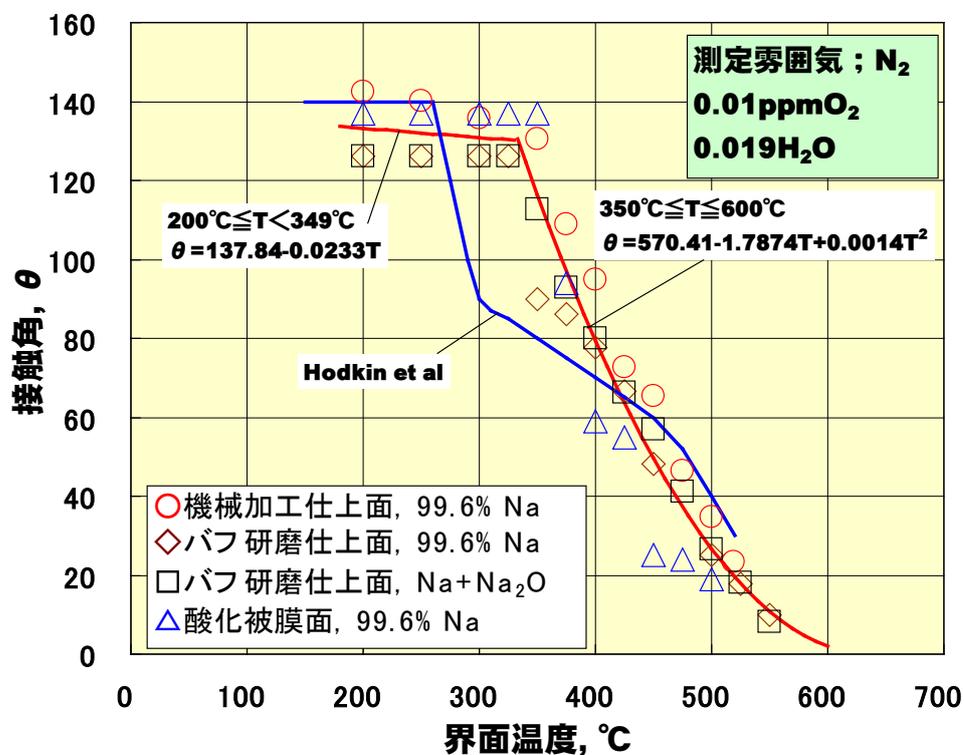


図 2.4-2 液体ナトリウムの接触角[2.28]

参考文献

- [2.1] ナトリウム技術読本 (6章)、pp.6.1-1~6.5-26, JNC TN9410 2005-011(2005).
- [2.2] 堀 雅夫監修、基礎高速炉工学、pp.55-70, 日刊工業新聞社(1993).
- [2.3] 技術課ナトリウム分析グループ、ナトリウム、アルゴンガス及び水に関する標準分析マニュアル、PNC TN9520 88-015 (1988).
- [2.4] J. K. Fink and L. Leibowiz, Thermodynamic and transport properties of sodium liquid and vapor, ANN/RE-95/2 (1995).
- [2.5] G. H. Golden and J. V. Tokar, Thermophysical properties of sodium, ANL-7323 (1967).
- [2.6] 高須 宏雄、磯崎 三喜男、姫野 嘉昭他、ナトリウム技術実用物性値表、PNC TN941 81-73 (1981).
- [2.7] 高須 宏雄、姫野 嘉昭他、ナトリウム物性値の実用計算式、PNC TN941 75-19 (1975).
- [2.8] H.U.Borgstedt and C.K.Mathews, Applied chemistry of the alkali metals, Plenum Press, New York and London (1987).
- [2.9] R. L. Eichelberger, The Solubility of Oxygen in Liquid Sodium: A recommended expression, AI-AEC-12685 (1968).
- [2.10] 武田 邦雄、伊藤 和元他、真空蒸留法による液体ナトリウム中の酸素溶解度の測定、日本原子力学会、昭和 50 年秋の分科会 D52, p.206 (1975).
- [2.11] R. Thompson, Carbon solubility and solute species in liquid sodium, IWGFR,33(1979).
- [2.12] B. Longson and A. W. Thorley, J. Appl. Chem.,20, 372-379 (1970).
- [2.13] 舟田 敏雄、柚原 俊一他、液体ナトリウム中の炭素溶解度、日本原子力学会、昭和 52 年秋の分科会 H43(1977).
- [2.14] E. Veleckis, K. E. Anderson, et al., Solubilities of nitrogen gas and sodium cyanide in liquid sodium, Intern. Conf. on Sodium Technology and Large Fast Reactor Design, Report ANL-7520, Part 1, pp.295-298 (1968).
- [2.15] 武田 邦雄、伊藤 和元他、液体ナトリウム中の水素挙動、日本原子力学会、昭和 55 年会 B34 , p.94 (1980).
- [2.16] D. R. Vissers, J. T. Holmes, et al., A hydrogen-activity meter for liquid sodium and its application to hydrogen solubility measurements, Nuclear Technology, Vol.21, pp.235-242 (1974).
- [2.17] 飯沢 克幸他、ナトリウム冷却材の不純物抑制と被ばく低減、原子力工業、第 33 巻、11 号(1987).
- [2.18] 甲高 義則、野口浩二他、高速実験炉「常陽」運転経験報告書、2次ナトリウム純化系運転試験、PNC TN9410 88-108 (1988) .
- [2.19] 金子 義久、錦見 正和他、50MW 蒸気発生器試験施設における水リーク検出システム評価試験—第 9 報—、PNC TN941 85-22(1985).
- [2.20] 望月 恵一、永瀬 紀生、コールドトラップの開発、動力炉技報、No.19 , pp.37-45(1976).

- [2.21] 伊藤 和元、武田 邦雄他、プラグ計特性試験（Ⅲ）、酸素、水素不純物に対する応答挙動、日本原子力学会、昭和 53 年春の年会 A61, p.62 (1978).
- [2.22] 伊藤 和元、武田 邦雄他、プラグ計特性試験（Ⅳ）、酸素および水素不純物の識別、日本原子力学会、昭和 55 年春の年会 B33, p.93 (1980).
- [2.23] 相川 幸司、道野 昌信他、高速実験炉「常陽」運転経験報告書 2次ナトリウム純化系運転経験（昭和 62 年 4 月～平成 2 年 3 月）、PNC TN9410 90-133（1990）.
- [2.24] J.H.Goldman, Surface tension of sodium, Journal of Nuclear Materials, 126, pp.86-88(1984).
- [2.25] E.N.Hodkin, D.A.Mortimer et al., The wetting of some ferrous materials by sodium, Liquid Alkali Metals, pp.167-170, BNES (1973).
- [2.26] B.Longson and J.Prescott, Some experiment on the wetting of stainless steel, nickel and iron in liquid sodium, Liquid Alkali Metals, pp.171-176, BNES (1973).
- [2.27] 原子力安全基盤機構、熔融ナトリウム中での金属材料の環境劣化挙動に関する調査、www.jnes.go.jp/content/000122054.pdf（2012）.
- [2.28] 吉田 英一、桜井 方、柴原 格、「もんじゅ」長寿命制御棒開発に関する基礎試験、ポーラスプラグのナトリウム中特性評価（研究報告）、JNC TN9400 2003-050 (2003).

3. ナトリウム中腐食特性

ナトリウム環境下では、材料表面に生成される酸化被膜が容易に還元されるため、液相金属（ナトリウム）と固相金属（材料）との金属同士の直接接触となる。この場合、ナトリウムの環境条件（温度や時間など）によっては、化学的ポテンシャル差に起因して、材料の接液表面からナトリウム中への合金元素の溶出現象やその逆の沈着現象が生じ、著しい場合には材料特性を変化させる誘因になる。溶出現象は材料の減肉作用や機械的特性への影響、沈着現象は伝熱特性や腐食生成物(CP)評価への影響などに結びついてくる。このため、ナトリウムと材料との共存性、つまり材料の腐食特性を十分に評価することが重要である。

ここでは、これまでに実施されてきた腐食試験技術と、腐食メカニズムや各種材料の腐食特性について述べる。

3.1 腐食試験技術

(1) 流動ナトリウム中の腐食・質量移行試験

① ナトリウム循環システムの温度分布

過去にナトリウム試験ループに設置されていた「腐食・質量移行試験部」の系統図と温度分布の一例を図 3.1-1 に示す。腐食・質量移行試験部は、原子炉一次冷却系または二次冷却系の温度分布体系を模擬している。この体系の中で重要な点は、高温部(Hot-leg)と低温部(Cold-leg)との温度差である。この温度差は、前述した溶出と沈着挙動への寄与するものである。つまり、低温部と高温部との温度差が小さくなるほど、過飽和となって沈着する物量が低下し、その分溶出の駆動力（ポテンシャル）も低下する。したがって、適正な腐食損失量を求めることが薄らぐことになりかねない。試験ループの場合、高温部は電気加熱ヒータによって、低温部は空気冷却器によって温度制御する設計例がほとんどである。これまでに、実機の温度分布を模擬した高温部(600～700℃)と低温部(400℃)の体系で、温度差(ΔT)は200～300℃で試験されている。

② ナトリウム循環システムへの試験片の配置

腐食試験には、試験片（短冊状又は管状）を目的温度のナトリウム流動中に配置するための工夫が必要である。腐食試験は温度の他、時間パラメータを設定するが、ナトリウム循環システムの配管を試験時間毎に切断、洗浄、組立て、溶接する工程は大変な労力と時間を必要とする。このため、「フリーズ・シール法」を用いて、切断や溶接無しで試験片が配備されたホルダー（試験片ホルダー）を試験時間毎に取出し、あるいは交換する工夫がなされている。これまでに試験された試験片ホルダーの概略構造図を図 3.1-2 に示す。フリーズ・シール法は、ナトリウムの融点が約 98℃である点を利用したもので、試験中は試験片ホルダーのナトリウム流動部以外の箇所をフィン等によって 98℃以下に冷却し、ナトリウムを固化させ、流路を閉塞させている。試験片の交換時には、フリーズ・シール部を 100℃以上（通常は 120℃

前後)に予熱して、カバーガスを流しながら試験片ホルダーをナトリウム系統から徐々に抜き出す。試験片ホルダーに付着したナトリウムを洗浄（通常はアルコール洗浄）し、ホルダー内部の試験片を取り出す。試験片ホルダーは次の試験に再利用することが出来る。

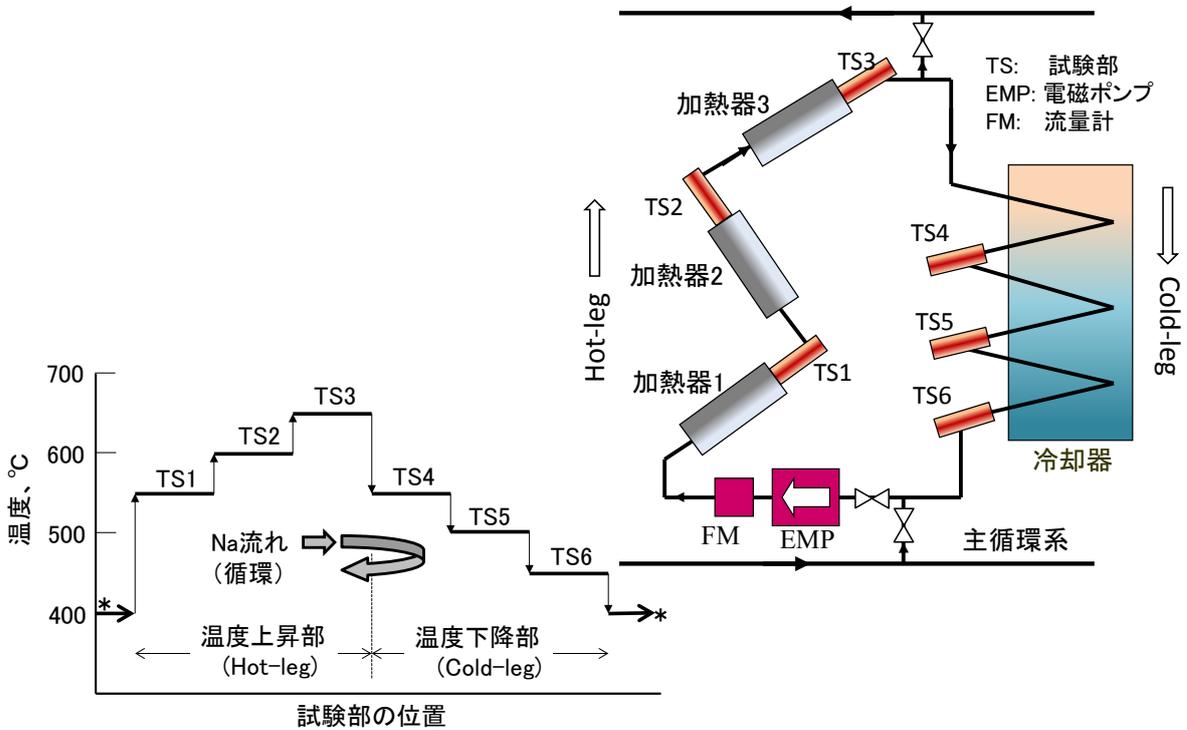
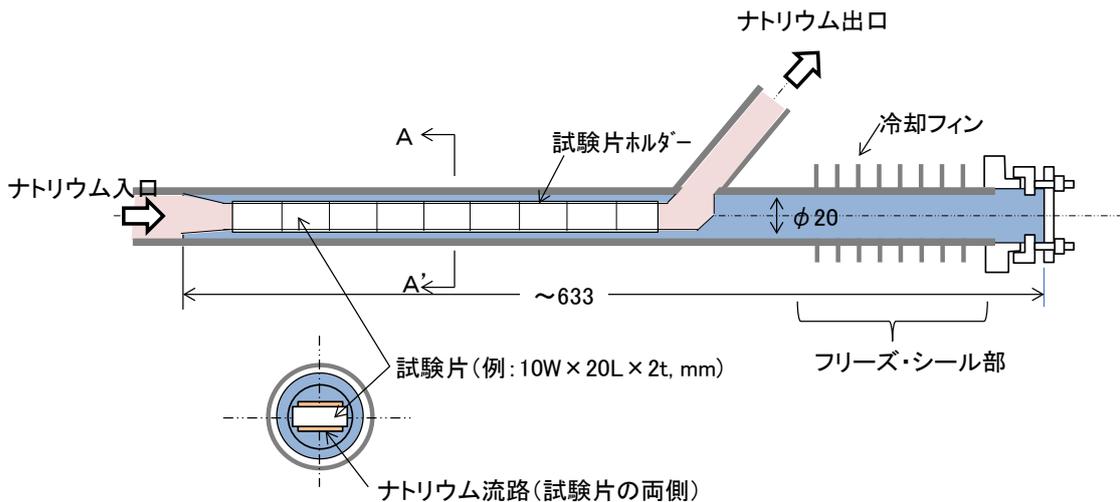


図 3.1-1 腐食・質量移行試験部の系統と温度分布の例



試験片ホルダーのA-A'断面(拡大図)

図 3.1-2 腐食試験片ホルダー例

③試験片表面のナトリウム流速

腐食試験では、質量移行の観点から試験片の表面を流れるナトリウム速度（流速）を実環境に合わせて与える必要がある。また、研究の目的から流速をパラメータとした試験も必要になる。流速は前記の試験片ホルダーのナトリウム流路部の面積を設定することによって変化させることが可能である。図 3.1-2 に示した試験片ホルダーは、ナトリウム流路の断面積を変化させることによって、1回の試験で複数のナトリウム流速を変化させることが可能である。過去の試験例では、実機の流速に合わせて2~6m/secのケースが多いが、最大12m/secで長時間の腐食試験を行った実績を有している。また、短冊状（板状：10W×20L×2t, mm など）のみならず、試験片ホルダーの形状を変えることで、燃料被覆管のような細管形状（φ6.5×20L, mm など）の試験を行えることができ、その実績例も多くある。

④流動下の強度試験片の腐食試験

ナトリウム流動中の強度試験は技術的に確立され、過去の実績例は多い[3.1, 3.2, 3.3]が、一定期間内に数多くの試験を実施してデータを取得することは、多くの試験機を必要とし経済性の面から得策とは言えない。また、板状または棒状の試験材料を腐食させた後に規定の試験片形状に機械加工することは、腐食の影響を受けた材料表面を削除することになり目的を外れることになる。このため、規定の試験片形状に機械加工した後に、流動ナトリウム中に任意条件で腐食試験を行い、その後に大気中あるいは不活性ガス中で強度試験を行い、効率的なデータを取得することが行われてきた。強度試験片の腐食試験部の構造概要の一例を図 3.1-3 に示す。試験片ホルダーのタイプAおよびタイプBの両者とも強度試験片の平行部に沿ってナトリウムが流動する形状となっている。また、タイプBは、ヘッドからナトリウムを分配し、ナトリウム流速の均等化を図った構造になっている。ナトリウム流速は、強度試験片の平行部表面で約数 m/sec を与えることが出来ている。強度試験片は、腐食試験時間を達成したら試験片ホルダーを分解・開放し、付着ナトリウムを洗浄除去した後にクリープや疲労などの強度試験に供される。ここで留意すべき点は、純粋なナトリウム環境の影響を評価するためには、腐食試験中の熱的な影響を排除する必要がある。このために、腐食試験条件と同じ熱的環境を与えた熱時効材を作製し、ナトリウム中の強度試験片との特性を比較する評価方法が用いられている。

(2) 停留ナトリウム下の腐食試験

ここで言う「停留ナトリウム」とはナトリウム流速の無い恒温状態のナトリウム中を指している。つまり、試験容器内の「ドブ漬け」状態である。試験中の継続的なナトリウム純度管理は出来ない環境になる。

停留ナトリウムの場合は、先に述べた合金元素の溶出は初期には生じるが、平衡状態になると溶出は停止される。不純物と材料との反応においても、不純物が疲弊（消費）すれば反応は停止され腐食の進行が停滞する。したがって、停留ナトリウム中で試験を行う場合にはこの点に留意するとともに、対象となる試験材の物量に対して、十分に大きな容量を有する

ナトリウム中で行う必要がある。試験の多くは、材料とナトリウムの共存性を見極めを目的とする内容で実施されることが多い。例えば、材料のスクリーニング試験などに適していると思われる。また、ナトリウム試験容器の大きさに左右されるが、試験片の形状を比較的自由に選択することができる。ナトリウム試験容器概念の例を図 3.1-4 に示す。試験容器の中に試験片ホルダーを吊るし、ナトリウム液中に浸漬させる構造である。試験温度は、試験容器の外部ヒータで保たれる。試験片ホルダー内にナトリウムが十分に入り込めるように、メッシュ構造となっている例が多い。また、試験片ホルダー内に不純物源、例えば炭素源などを一緒に挿入することで、腐食試験の環境条件を変化させることも可能である。

(3) 腐食損失量の求め方

試験後は付着ナトリウムをアルコール洗浄等によって除去を行い、その後に十分な真空乾燥を行う。腐食損失量（腐食速度）は、実際の板厚みをマイクロメータなどで測定して求める手法もあるが、単位面積当たりの反応量に基づいた評価とするために、以下の式が用いられている。均一的な全面腐食を前提としている。

$$C_R = \phi_{Fe} \lambda / S_0 / \rho / t \quad \dots \dots \dots (3.1)$$

ここで、 C_R : 腐食損失量(mm/h)

ϕ_{Fe} : Fe の反応モル数(mol)

λ : 分子量(g/mol)

S_0 : 試験片の接液表面積(mm²)

ρ : 密度(g/mm³)

t : 腐食時間(hr)

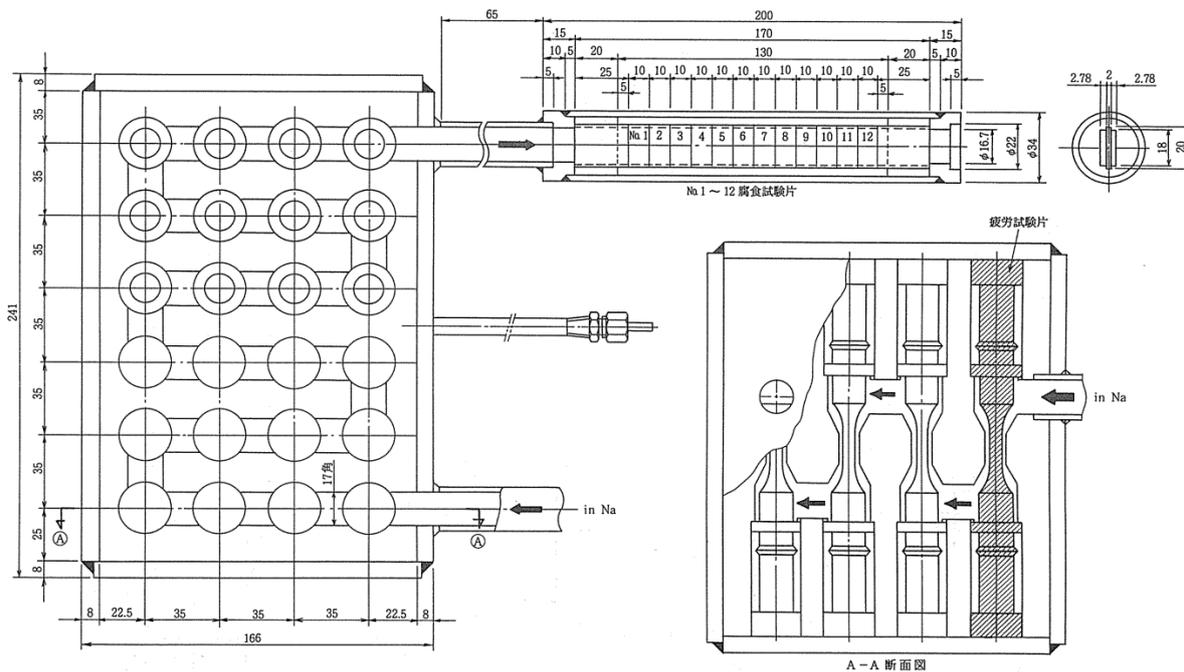
$\Delta W = \phi_{Fe} \cdot \lambda$ とすると、

$$C_R = \Delta W / S_0 / \rho / t \quad \dots \dots \dots (3.2)$$

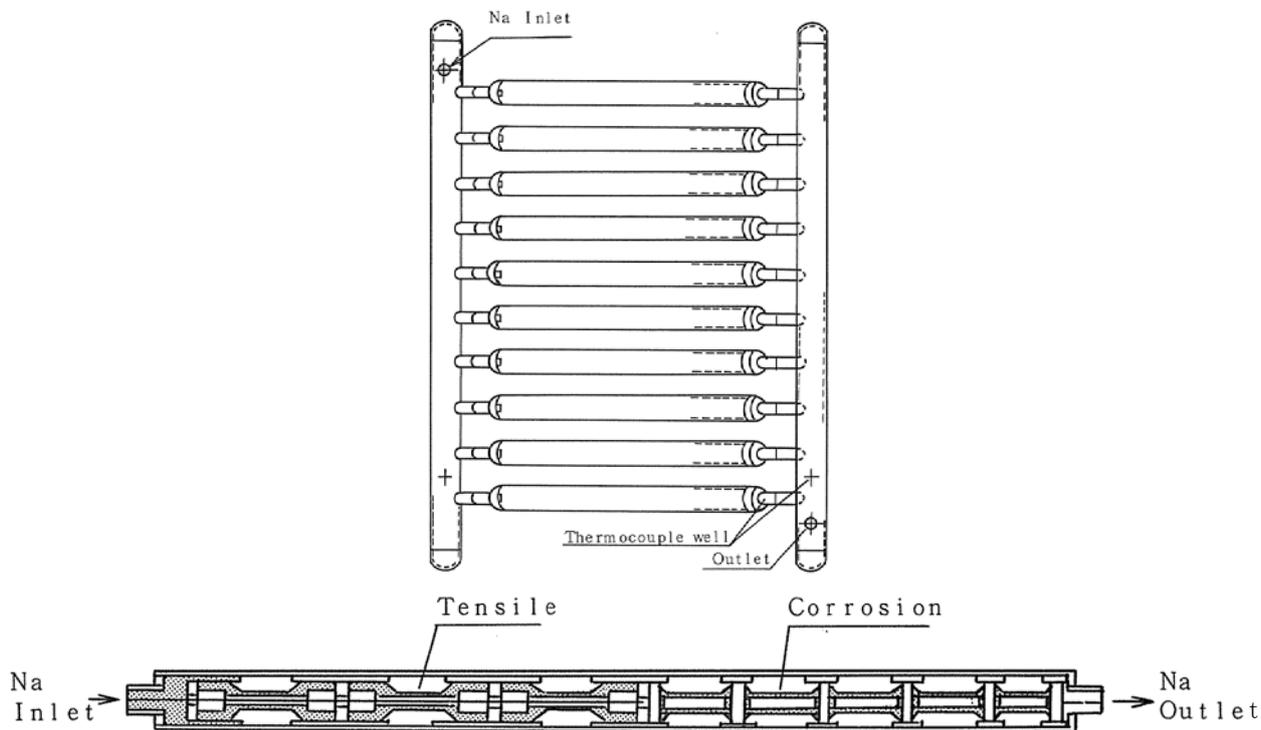
ΔW : 重量損失量(g)

ΔW は、試験前後の重量差から重量損失量を求める。この場合、試験前に正確な重量（ 10^{-5} ~ 10^{-6} g オーダーが望ましい）とナトリウムに接液する表面積を求めておく。重量測定は校正された機器を用いる。密度はそれぞれの材料（材質）に応じた値を用いる。

ナトリウム腐食の場合は均一的な全面腐食であり、上記(3.1), (3.2)式が適用できるが、高酸素濃度のナトリウム環境下になると、接液表面近傍の組織変化（粒界腐食など）が顕著になり、一概に重量損失量から腐食速度を求めることができないケースもある。正しい腐食速度を評価する場合には、試験後の腐食形態や組織変化を評価した上で行うことが望まれる。



(a) 試験ホルダー (タイプ A)



(b) 試験片ホルダー (タイプ B)

図 3.1-3 強度試験片のナトリウム腐食試験部

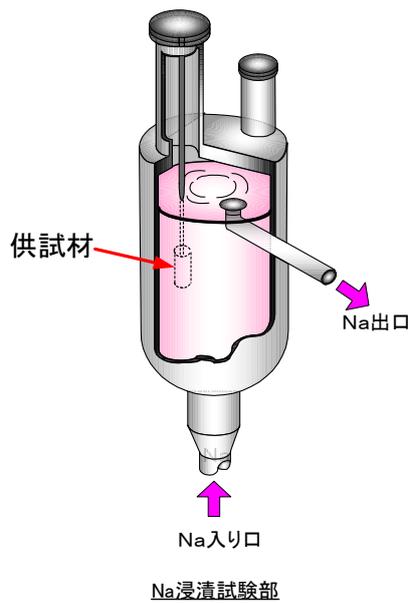


図 3. 1-4 ナトリウム腐食試験容器概念図の例

(4) 拡散係数

材料構成成分の鋼中における拡散係数は、ナトリウムを介した溶出挙動や脱・浸炭挙動を評価する上で重要である。例えば、オーステナイト系とフェライト系では組織構造が異なるために、同じ元素であっても鋼中の拡散速度は異なってくる。拡散係数に関する報告例 [3. 4, 3. 5] は多くあるが、ここでは報告されている拡散係数の一例を図 3. 1-5 および図 3. 1-6 に示す。例えば、フェライト系の炭素の拡散速度は、オーステナイト系のそれらに比較して概ね 2 桁程度大きな値を示している。また、オーステナイト系のニッケル(Ni)やクロム(Cr)の拡散係数は、研究報告によって 1 桁程度の差異がみられる。過去の研究されたバイメタリック構成における SUS304 の浸炭挙動には、Agawara ら [3. 6] の拡散係数が用いられて評価され、実験結果との良い一致がみられている。

一方、PNC316 燃料被覆管などの構成成分のうち、クリープ強度に寄与すると考えられるボロン(B)と、放射化腐食生成物として被ばく評価に寄与すると考えられているマンガン(Mn)について、ナトリウム中試験結果に基づき拡散速度を求めている [3. 7]。その結果を図 3. 1-7 および図 3. 1-8 に示す。これらの結果によれば、ボロン(B)の拡散係数は、クリープ変形によって促進される傾向がある。マンガン(Mn)の拡散係数に対する冷間加工度による有意な違いが認められていない。また、酸化分散強化型フェライト鋼(ODS)の Ni 拡散係数についても、図 3. 1-9 に示すように実験から求められている [3. 8]。

実験から得られた拡散係数は次式のとおりである。T は温度(K)、R は気体定数である。

- SUS316 腐食試験材 (B) ; $D(\text{m}^3/\text{s}) = 3.9013 \times 10^{-4} \exp(-164.0/RT)$
- SUS316 クリープ試験材 (B) ; $D(\text{m}^3/\text{s}) = 3.8112 \times 10^{-3} \exp(-167.9/RT)$
- ODS 鋼腐食材 (Ni) ; $D(\text{m}^3/\text{s}) = 9.371 \times 10^{-9} \exp(-145.784/RT)$

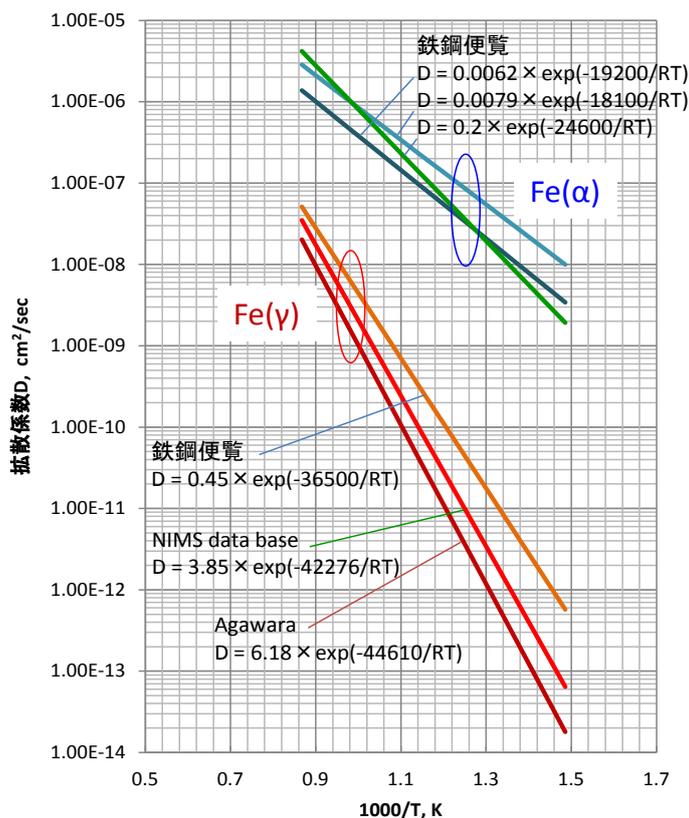


図 3.1-5 オーステナイト系及びフェライト系における炭素(C)の拡散速度

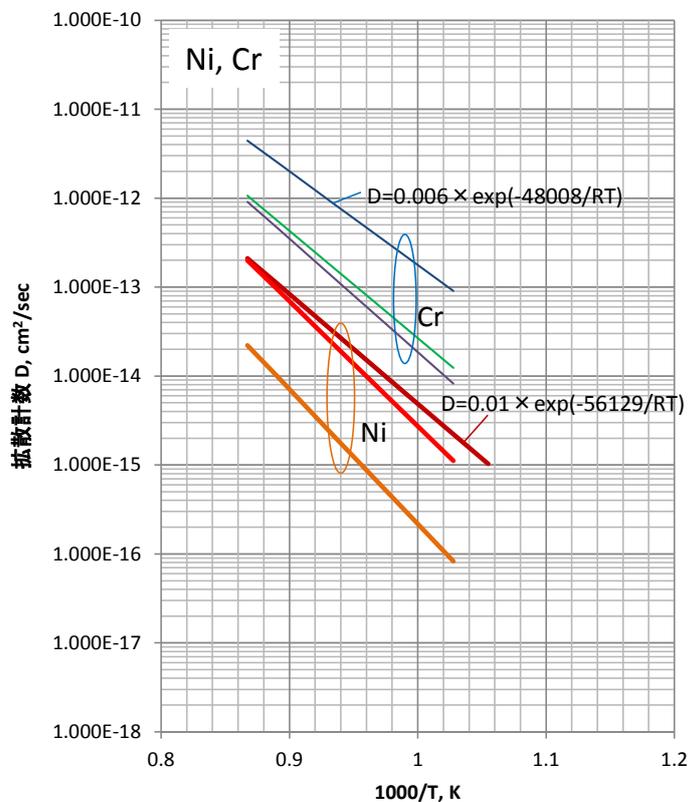


図 3.1-6 オーステナイト鋼中のニッケル(Ni)、クロム(Cr)の拡散係数

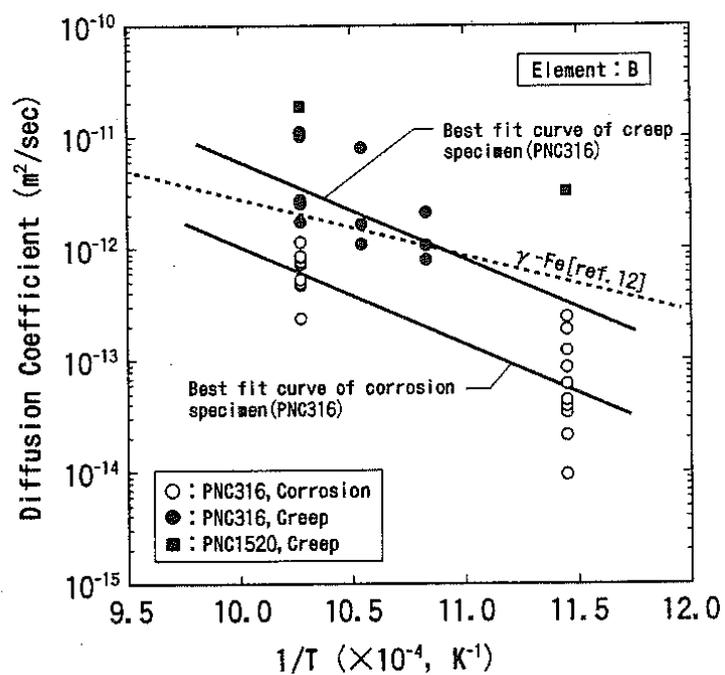


図 3.1-7 ボロン(B)の拡散係数 (PNC316, PNC1520) [3.7]

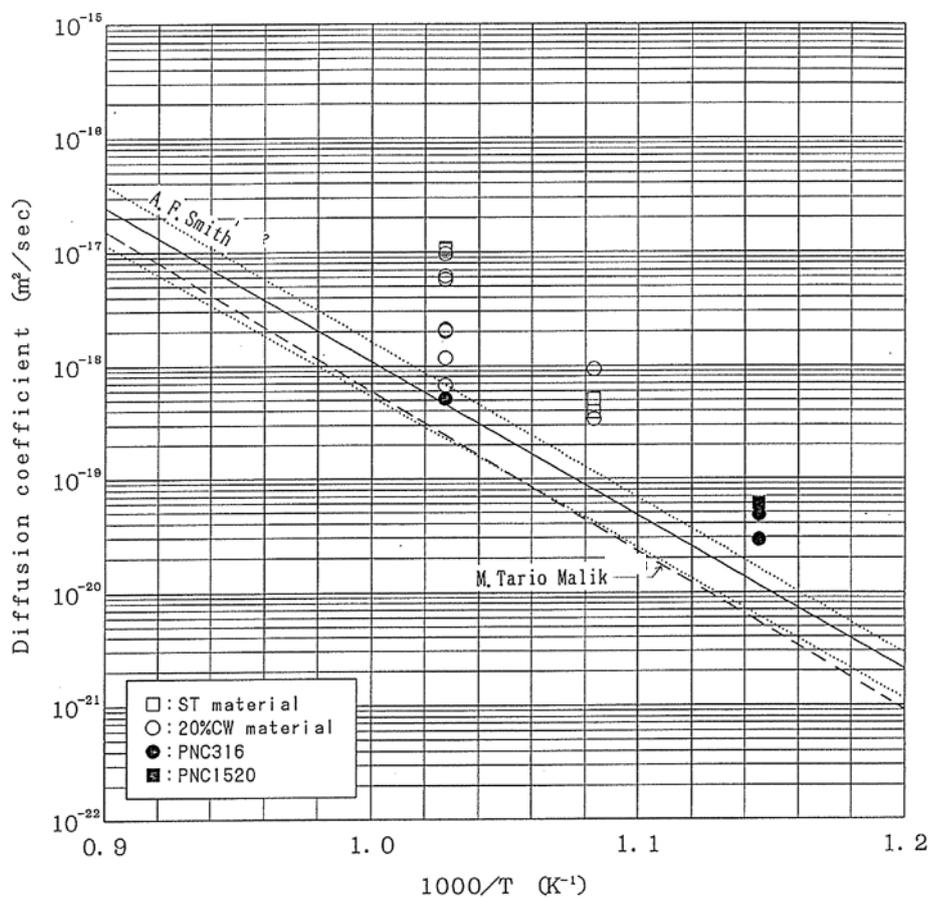


図 3.1-8 マンガン(Mn)の拡散係数 (PNC316、PNC1520)

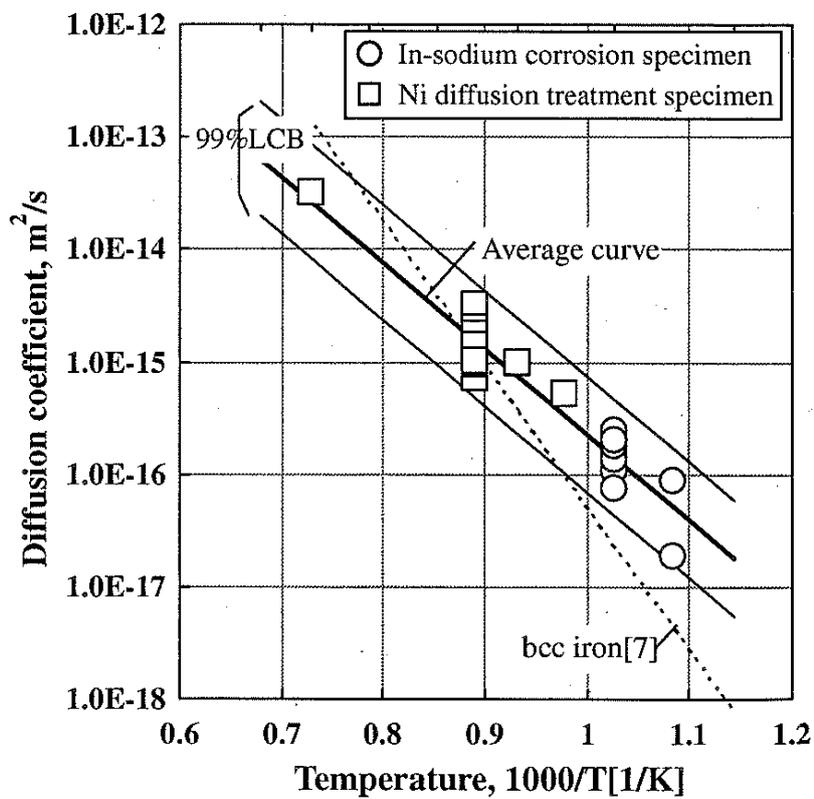


図 3.1-9 ODS 鋼のニッケル(Ni)拡散係数[3.8]

3.2 腐食挙動

ナトリウムの腐食過程は2つに大別され、そのひとつは材料を構成する合金元素の溶出であり、もうひとつはナトリウム中不純物の酸素との化学的な反応によって生じる。前者は、元素の溶解度に、後者は酸素濃度が支配的となって依存する。発熱部（高温部または温度上昇部）と熱交換部（低温部または降温部）をもち、温度分布が系統内に存在している場合は、高温領域で溶出した元素が低温領域で過飽和となって析出（沈着）するため、溶出と析出、いわゆる温度差による質量移行現象が時間とともに継続される。また、液相内に異なる組成の材料が共存すると材料間の構成成分のポテンシャルの勾配、すなわち活量の差が駆動力となり、物質の濃度勾配による拡散によって移動が起こる。ポイントは以下のようなものである。

○腐食過程は2つに大別される

- ・材料成分の溶出 ⇒ 材料の化学組成、合金元素のナトリウム中溶解度
- ・ナトリウム中不純物との反応 ⇒ 主に酸素

○腐食による影響

- ・材料の減肉 ⇒ 材料特性の変化（劣化）、放射性腐食生成物(CP)の発生源

○質量移行現象

- ・高温域での成分の溶出 ⇒ 主に Ni, Cr, Si, Mn など
- ・低温域での沈着（析出） ⇒ 高温域で溶出した成分の沈着（析出）
- ・温度分布を有するナトリウム循環系統内で「溶出—沈着」が継続される

温度分布を有する循環流動ナトリウム系内で長時間腐食試験された材料試験片の重量変化を図 3.2-1[3.9]に示す。温度上昇部では温度が高まるとともに重量損失量が増大し、一方温度下降部では重量増加が生じている。つまり、温度上昇部で溶出した合金元素が温度下降部で沈着している。この現象は、材料表面の腐食形態からも裏付けられる。その一例として、約 82,000 時間さらされた SUS304 配管の腐食表面形態を図 3.2-2[3.10]に、約 8,000 時間の質量移行試験を実施した温度上昇部(Hot-leg)と温度下降部(Cold-leg)の腐食表面形態を図 3.2-3 にそれぞれ示す。温度上昇部では材料中の合金元素の溶出による腐食様相が観察され、その下流側に位置する温度下降部では、数 μm 程度の微細な腐食生成物の沈着（析出）が観察される。各温度における腐食表面の主な元素濃度の変化を図 3.2-4 に示す。この図から、温度上昇部では Ni, Cr, Mn, Si の減少がみられ、温度下降部ではそれらの元素の増大が認められる。このように、温度上昇部での溶出現象は、材料構成元素のうち比較的溶解度の大きな Ni, Cr, Mn および Si 等が選択的に生じる。一方、温度下降部では Ni, Cr, Mn などの粒子状の沈着物が認められ、時間とともに増大する。沈着物はナトリウム中の酸素濃度が高くなると、熱力学的に安定な複合酸化物 (NaCrO_2 等) として存在する。

温度勾配を有する循環流動ナトリウム系内では、これらの現象が継続して生じるために、温度上昇部の高温に曝された材料は減肉し、時間とともにその量が増大する。ナトリウム中では電気

的な腐食が生じないため、材料の表面全体が均一的に腐食する全面腐食 (General Corrosion) が進行していく。質量移行現象を一次冷却系(燃料被覆管と構造材料)の例にとって模式的に表すと図 3. 2-5 のようになる。

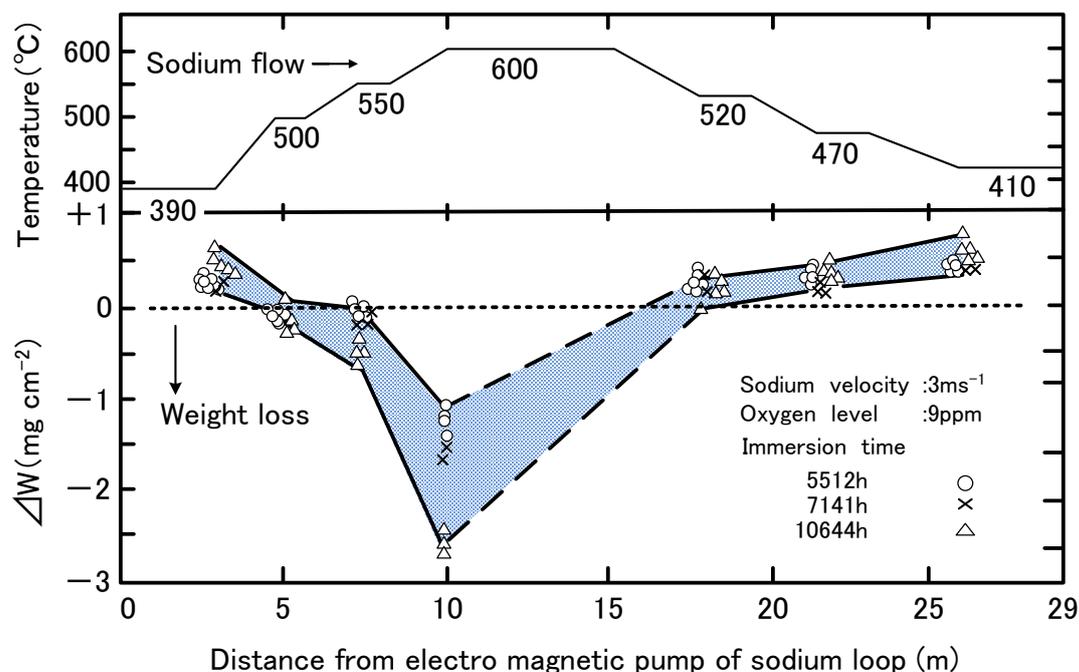


図 3. 2-1 ナトリウム循環系統内の各温度における重量変化[3. 9]

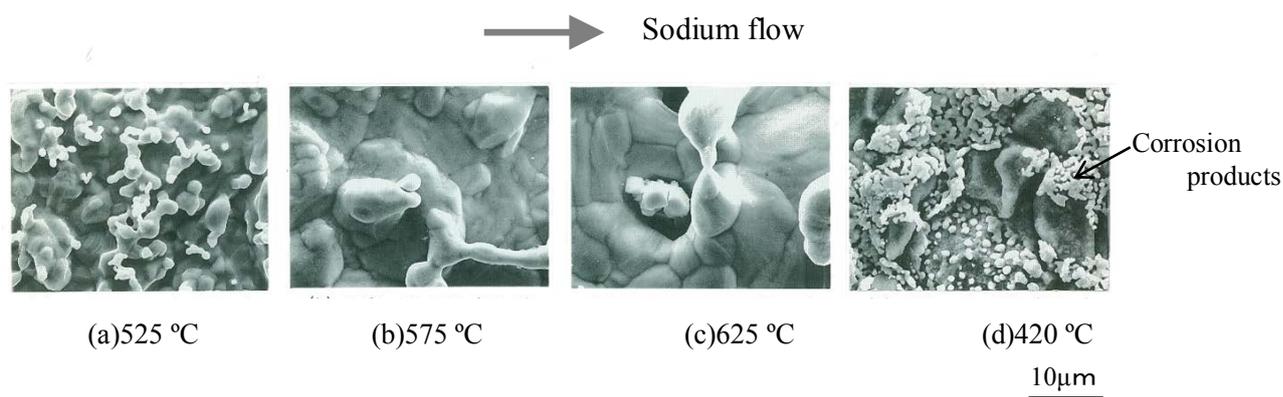


図 3. 2-2 約 82, 000 時間の流動ナトリウム中に曝された SUS304 配管材の腐食形態[3. 10]

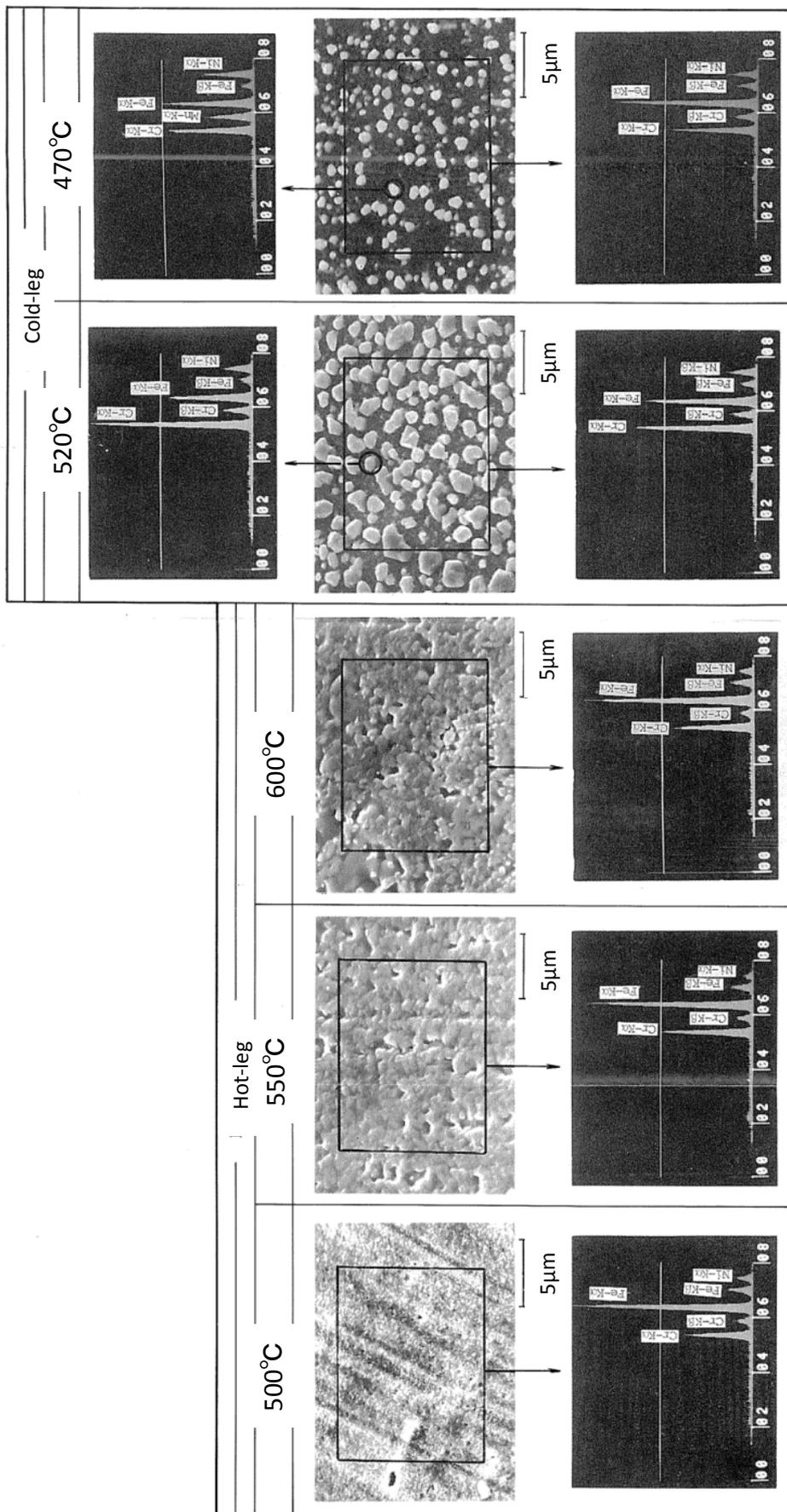


図 3.2-3 316 ステンレス鋼の腐食形態 (腐食時間 : 約 8,000 h)

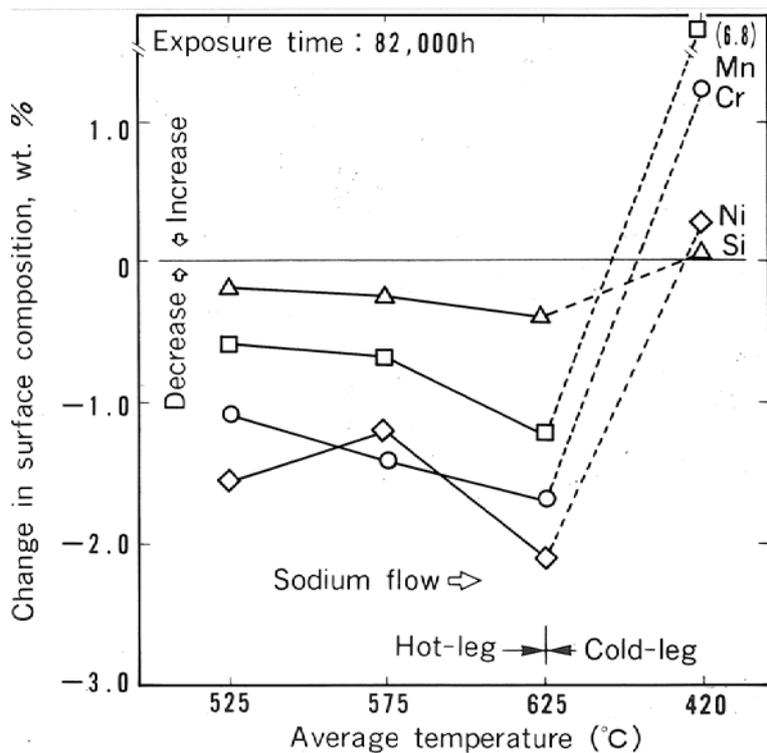


図 3.2-4 温度上昇部および下降部における主な元素の表面濃度

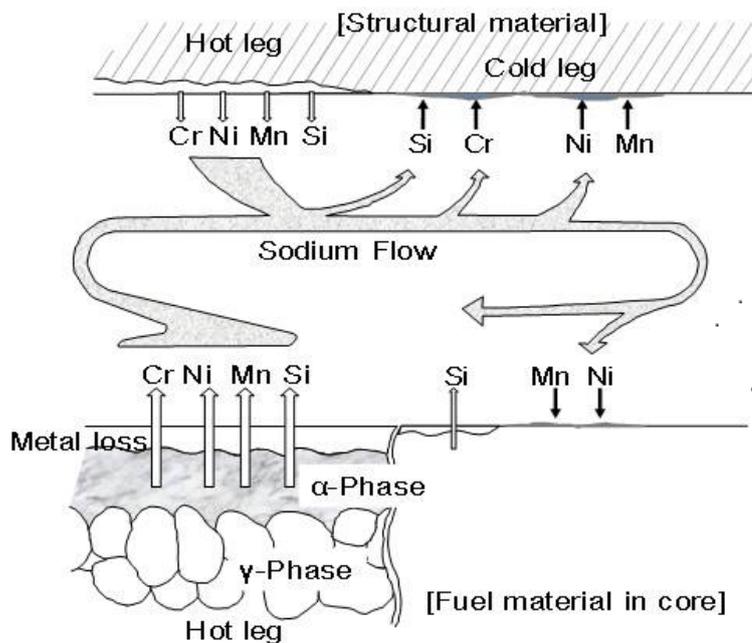
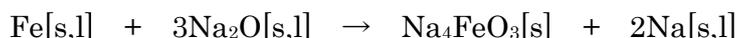


図 3.2-5 腐食質量移行現象の模式図

前述したもう一つの腐食機構は、より化学的な性格のもので、それは不純物との反応による腐食である。これは、水溶液中での腐食のように電気化学的性格は少ないと思われるが、化学反応を伴っている点で一般の腐食に類似していると言える。不純物による材料の腐食機構は、軽水炉と高速炉とは異なる。軽水炉などの水冷却原子炉における冷却材は高純度の水または蒸気である。冷却水中の酸素は給水の際に十分脱気しても放射線分解によって発生する。水中の酸素はステンレス鋼などに応力腐食割れ、すきま腐食や孔食を引き起こす可能性がある。

一方、ナトリウムによる材料腐食は、不純物としてナトリウム中に酸素が混入すると、それが材料中のFeと反応して、基本的に



となる。Na₂OはFeを単独に直接酸化させることはできないが、図3.2-6に示すように、エネルギー的により安定なNa-Fe-O系の複合酸化物を形成することでFeを酸化させることができる。また、複合酸化物の形成によって酸素濃度の増加とともにFeの見掛けの溶解度も増大する。このような反応機構によってナトリウム中の腐食現象が生じ、腐食はナトリウム中の酸素量が増えるとともに促進される傾向を示す。

不純物には酸素のほか、炭素や窒素などが考えられ、これらの元素については材料中への侵入・拡散あるいはナトリウム中に溶出すれば、材料特性の変化を招く要因となる。なかでも炭素は微量で材料の強度特性を大きく左右する元素であるから、材料の脱・浸炭挙動は注目すべき現象である。脱・浸炭挙動については、後項で述べる。また、316FR鋼は、長時間域のクリープ強度の改善を狙って、炭素の代わりに窒素を添加調整している材料であり、窒素の役割が重要になる。316FR鋼の窒素移行についても後項にて述べる。

ナトリウム中腐食試験において、材料表面(SUS304)に観察されたNaCrO₂の写真例を図3.2-7に示す。NaCrO₂は、酸素を含むナトリウムと材料表面のCrとの反応(Na+Cr+O₂→NaCrO₂)によって生成する深緑色の結晶であり、Na₂Oよりも生成自由エネルギーが低い。

Nicholasら[3.11]やShaiuら[3.12]はNaCrO₂の生成限界を熱力学的な手法から求めており、その提案を図示すると図3.2-8のようである。この図から判るように、一定以上の酸素濃度が存在すれば安定してNaCrO₂が存在することになる。NaCrO₂の表面生成による材料の強度特性への影響に関する報告例は無いが、ほとんど無視できるものと思われる。

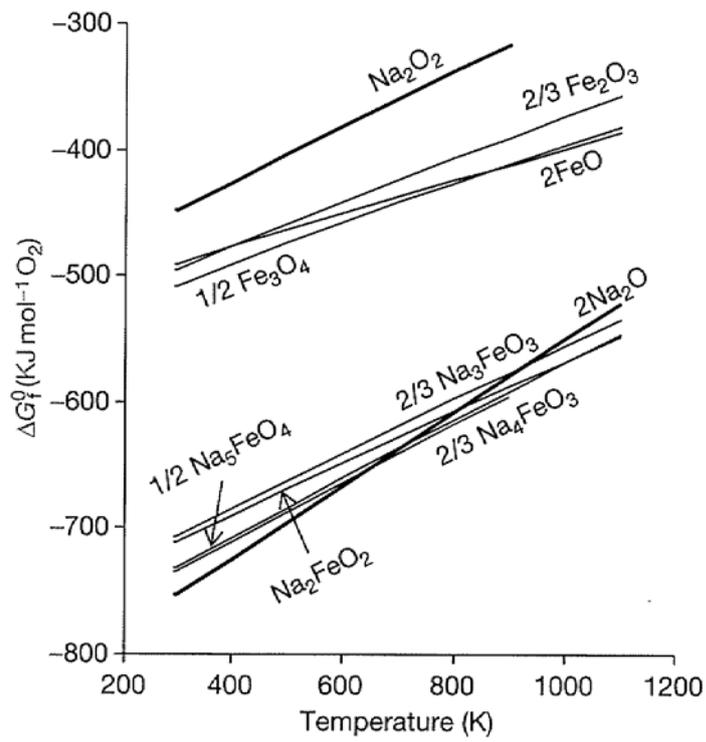


図 3.2-6 生成自由エネルギー

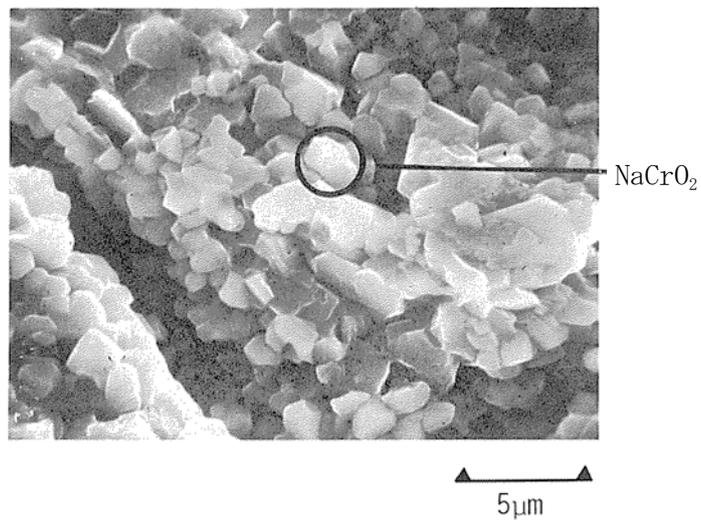


図 3.2-7 SUS304 材の表面に観察された NaCrO_2 の一例
(腐食条件 : 570°C 、31,800h、9 ppm O_2)

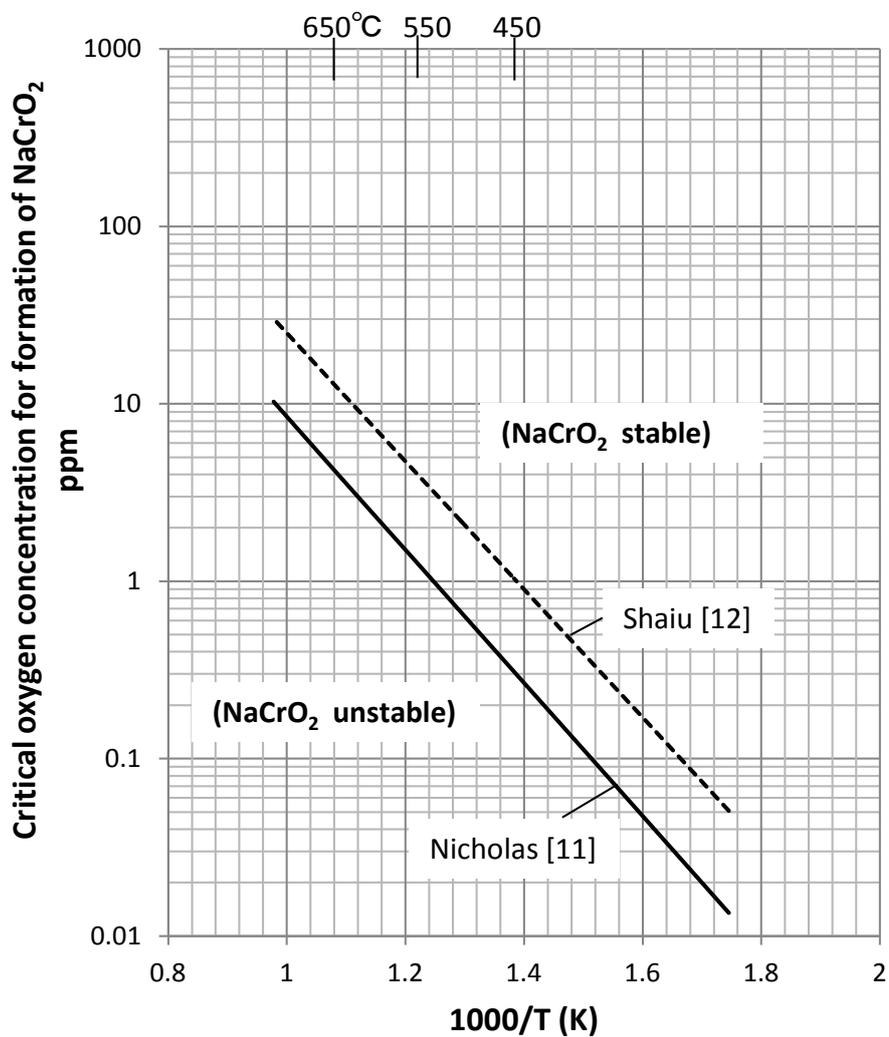


図 3.2-8 NaCrO_2 の生成域の検討

3.3 表面変質層

純度管理されたナトリウム環境下では、孔食や応力腐食割れで代表されるような局部腐食は観察されないが、ナトリウムとの接液表面で薄い変質層(表面変質層)が観察される[3.13, 3.14]。これは材料の構成成分元素のうち、Ni、Cr および Mn などがナトリウム中へ選択的に溶出するためである。ステンレス鋼について、ナトリウム中腐食試験後の断面組織を図 3.3-1 および断面組織とその組成変化を図 3.3-2 に示す。図 3.3-1 の右側の写真は坂東試薬[3.15]によって表面変質層を識別化したものである。表面変質層は、最表層部の一様変質層とその内側の粒界変質層とに分類でき、この層の厚みは時間、温度および純度の影響を主に受ける。また、この変質層部では、ステンレス鋼の場合には合金元素の溶出によって、本来のオーステナイト相 (γ 相) からフェライト相 (α 相) に相変態する。この表面変質層は初期の生成厚さに達した後、一般腐食としての溶出現象(材料減肉)との相殺による影響で進行が鈍っていくものと推定され、実験結果によれば表面変質層の厚みは数十 μm 程度で工学的には小さな値であると考えられる。これまでに得られているステンレス鋼における表面変質層の厚みとナトリウム腐食試験との関係を図 3.3-3 に示す。野村ら[3.16]は実験データに基づき、図中に示したように、表面変質層の生成厚みの予測式を導いている。その外挿性は、最長約 82,000 時間の運転経験で得られたデータ[3.10]とも概ねの一致がみられている。SUS304 のナトリウム接液面近傍のフェライト生成量を測定した結果を図 3.3-4 に示す。フェライト量の割合は、Ni, Cr などが溶出し易い高温域ほど高い値を示している。

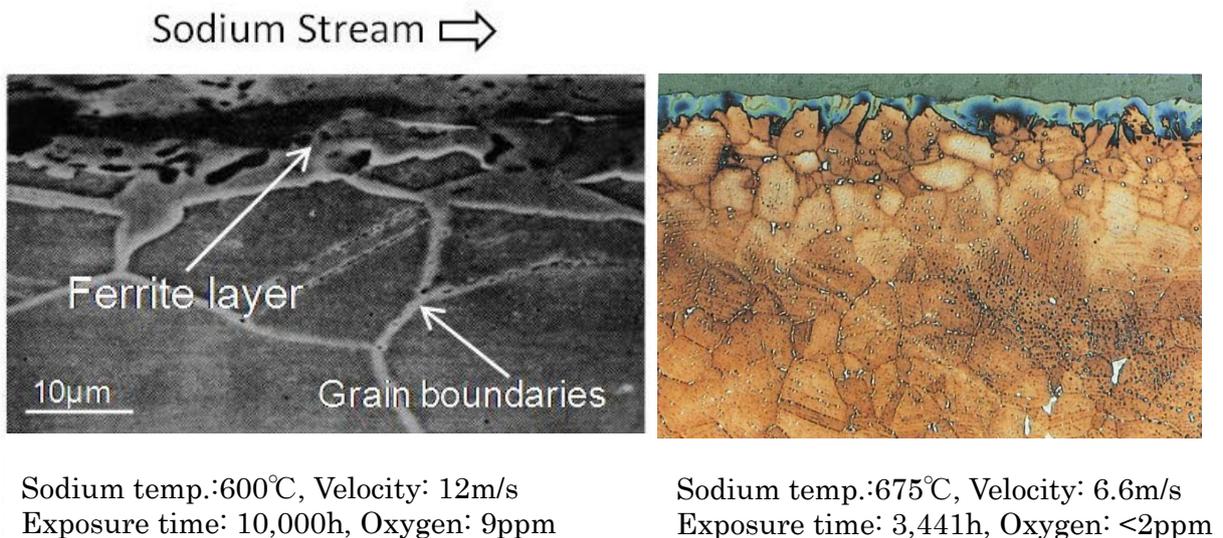


図 3.3-1 表面フェライト層の生成 (左 : SUS304, 右 : SUS316)

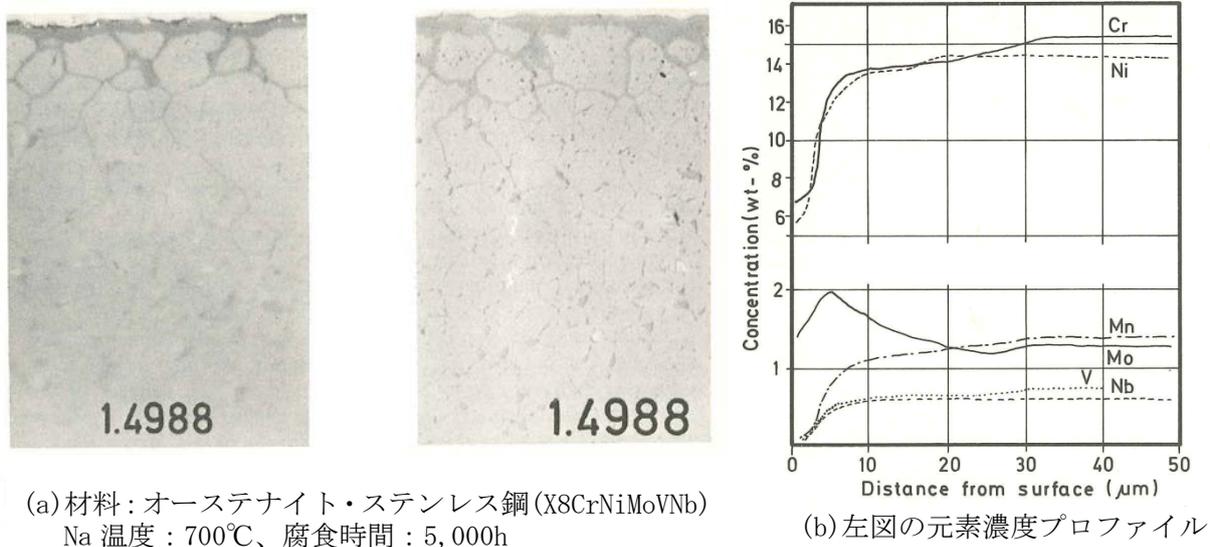


図 3.3-2 表面フェライト層とその断面の成分変化[3. 14]

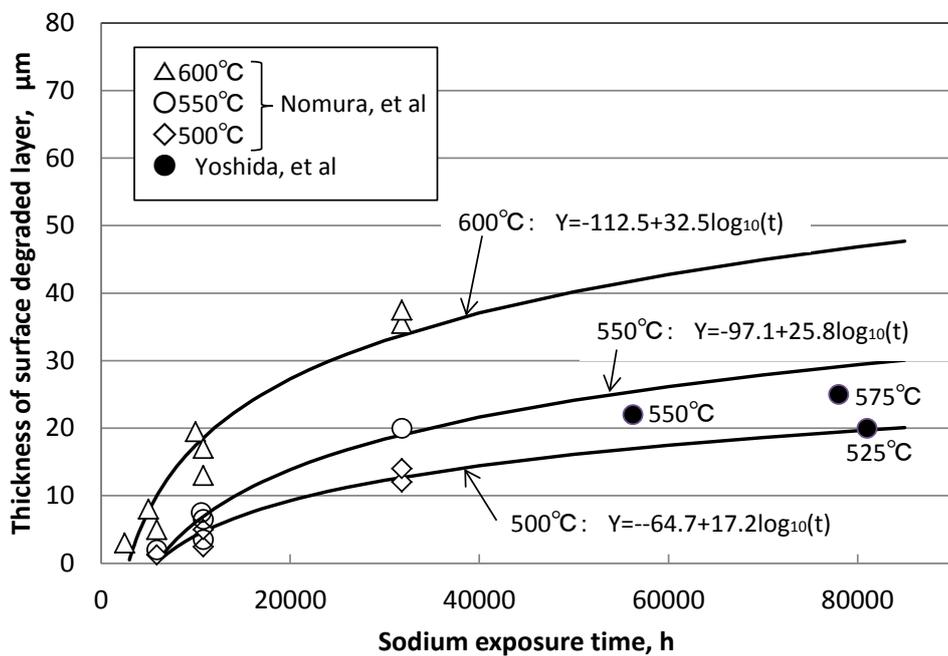


図 3.3-3 表面変質層の時間依存性[3. 10, 3. 16]

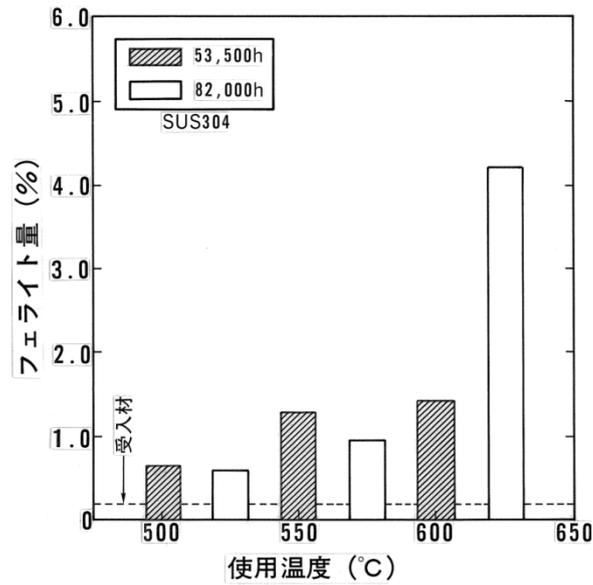


図 3.3-4 ナトリウム腐食に伴うフェライト生成量(SUS304)

表面変質層の形成はナトリウムを介した鋼表面における主要合金成分のやりとりであり、他の鋼種でも例外ではない。特に、合金成分が移動（拡散）し易い高温領域や化学的なポテンシャル差がある場合に生じる。Ni 基合金のインコネル 718 では、ナトリウム中では比較的大きな溶解度を有する Ni を多く含んでいるため、Ni のナトリウム中への溶出に伴う変質層を高温域で形成しやすい。反面、フェライト鋼の場合は Ni 含有量が少ないため、ナトリウム中の Ni 活量の方が高いと鋼表面より Ni が浸入・拡散し表面変質層を形成する。拡散は温度に依存するため、高温域ほど顕著になる。酸化物分散強化型フェライト鋼(ODS)のナトリウム中腐食試験結果の一例を図 3.3-5 に示す。ODS 鋼などの表面変質層の形成は、同一系統内に存在するオーステナイト系ステンレス鋼から溶出した Ni がナトリウムを介して鋼表面に浸入・拡散したものと考えられる。

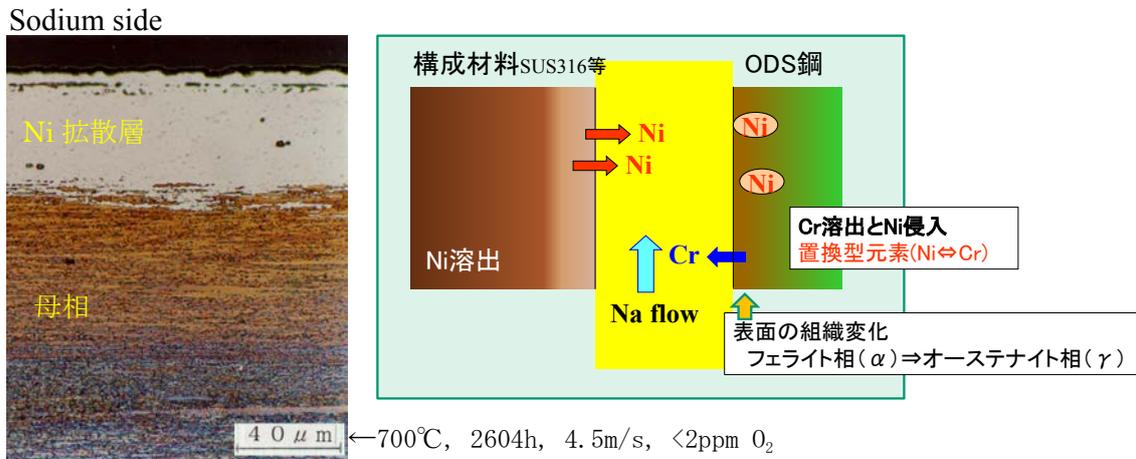


図 3.3-5 ODS 鋼の表面変質層の写真例と Ni 拡散の模式図

3.4 影響因子

腐食挙動に影響を及ぼすナトリウム側環境因子としては、①ナトリウム浸漬時間、②ナトリウム温度、③ナトリウム中酸素濃度、④ナトリウム流速などが挙げられる。また、材料側の因子としては、⑤材料の構成成分などがある。影響因子については、丸山ら[3.9]および著者ら[3.17, 3.18]によって報告されている。

(1) 時間の影響

ステンレス鋼のナトリウム腐食は、鋼中の Ni、Cr、Mn などの合金元素がナトリウム中に選択的に溶出することによって生じる初期腐食(Start-up Corrosion)とステンレス鋼の母元素である鉄の全面腐食反応が支配的になる定常腐食(Steady State Corrosion)の2段階がある。初期腐食は2,000時間から5,000時間まで続き、それ以降は定常腐食領域に入り腐食はほぼ一定の速度で進行する。国内外の時間依存性の一例を図3.4-1に示す。

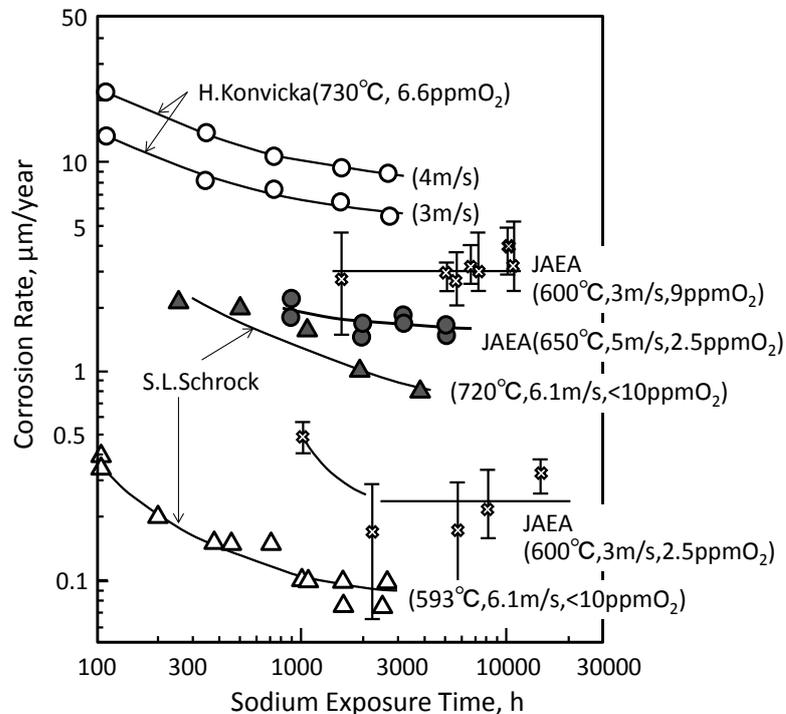


図 3.4-1 時間依存性

(2) 温度の影響

腐食速度(CR)は絶対温度(T)の逆数に依存することから、一般に Arrhenius 型の式で表すことができる。

$$CR \propto \exp(E/RT)$$

ここで、R はガス定数(1.987cal/mol・K)、E は見掛けの活性化エネルギー、T は温度である。この関係を用いて温度との関係を整理すると、図3.4-2に示すように腐食速度は温度の

上昇に伴って増大している。オーステナイト・ステンレス鋼の腐食反応を支配する見掛けの活性化エネルギーは、表 3.4-1 に示すように 20~35kcal/mol の範囲の報告が多い。

表 3.4-1 見掛けの活性化エネルギー[3.17]

Bibliography	Sodium Temp. °C	Activation Energy kcal/mol
Thorley	450-725	17.5
Weeks	538-705	26
Zebroski	500-700	26.4
Kolster	650-700	27.3
Bagnall	593-723	40
Maruyama	500-650	22-26

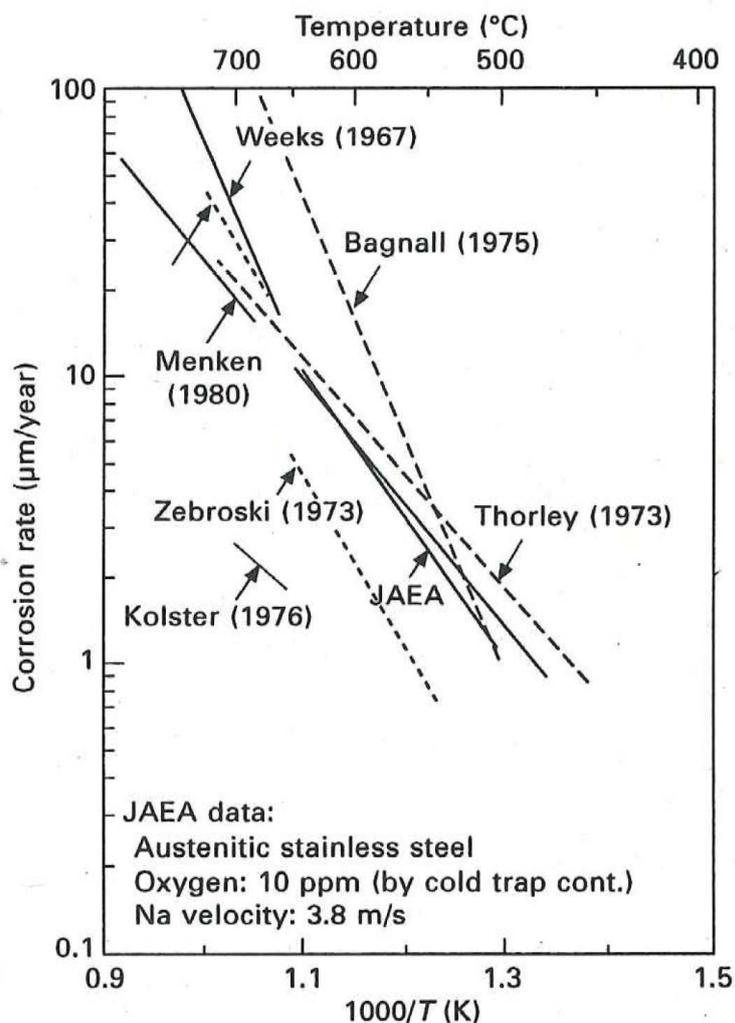


図 3.4-2 温度依存性[3.18]

(3) 酸素濃度の影響

腐食速度におよぼすナトリウム中酸素濃度の依存性としては、腐食過程が酸化物生成反応過程に支配されることから、次式の関係が成り立つ。

$$CR \propto (O_2)^n$$

ここで、CRは腐食速度、 O_2 は酸素濃度、nは定数である。

ステンレス鋼の腐食速度の酸素濃度依存性は、低温の場合や酸素濃度を多く含む場合に $NaCrO_2$ を主体とする腐食生成物の沈着の影響を受け、見掛けの腐食速度が小さく現れる傾向にあるが、表 3.4-2 に示すように、指数 n 値は 0.8~1.5 の範囲で 1.0 近傍の値が多く、腐食速度は酸素濃度におおむね比例するものとみてよい。A. W. Thorley ら [3. 19] の酸素濃度と腐食速度との関係例を図 3.4-3 に示す。

表 3.4-2 酸素濃度依存性に関する報告例[3. 17]

Bibliography	O ₂ content	Coefficient
	ppm	n
Thorley	5-100	1.5
Zebroski	12, 50	1, 1.56
Roy	5-30	1.2
Kolster	1-8	0.91
	8-40	>1
Maruyama	2.5-9	0.8

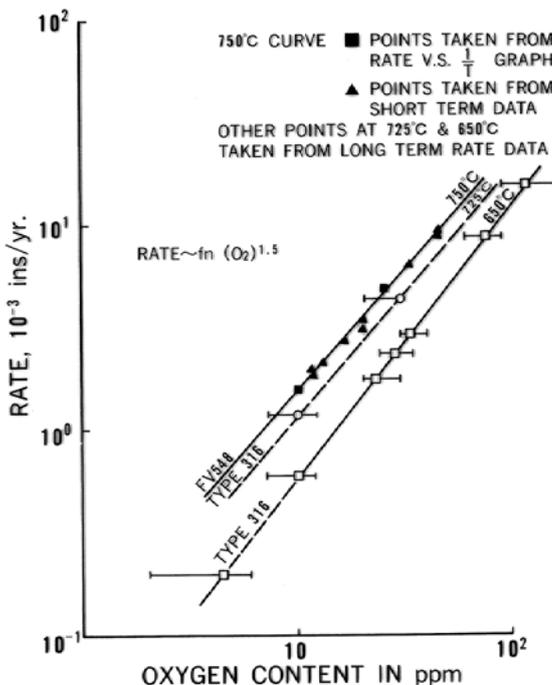


図 3.4-3 酸素濃度依存性[3. 19]

(4) 流速の影響

一般に腐食速度は流速依存性がなくなる、いわゆる「限界流速」まではナトリウム流速とともに増大するが、限界流速に達すると腐食速度は一定となるとする考え方が多い。例えば、Thorley[3. 19]の結果では 3. 8m/sec 以上、Roy ら[3. 20]の結果では 6~7m/sec が限界流速となっている。また、Kolster ら[3. 21]は約 3m/sec を限界流速としている。こうした限界流速は、酸素濃度、温度やループ構造などに依存するものと考えられている。また、ナトリウム流速の影響は、材料とその表面を流れるナトリウムとの間に生じる境界層の厚さによるものと考えられる。流速と腐食速度との関係例を図 3. 4-4 に示す。

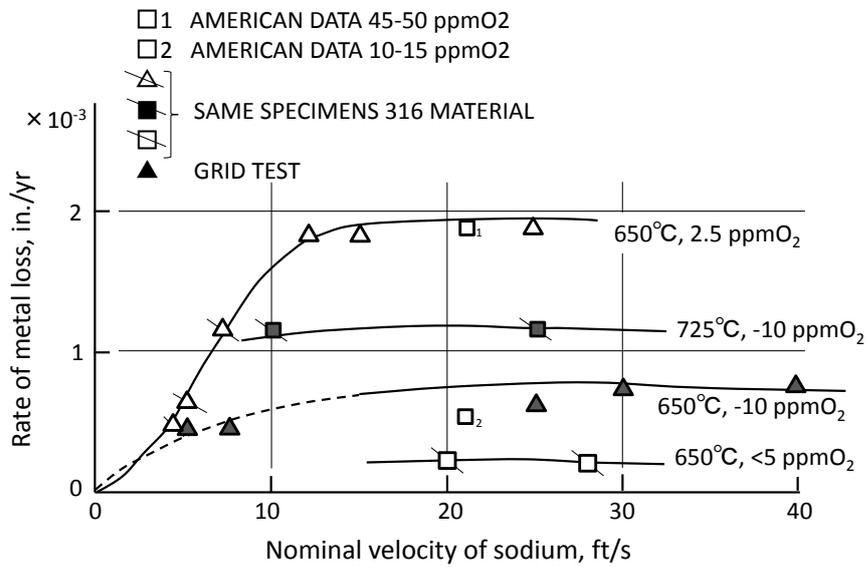


図 3. 4-4 流速依存性[3. 19]

(5) 構成成分の影響

一般にナトリウム腐食は材料中の合金元素、特にニッケルやクロムに影響され、これらの成分量を多く含む材料ほど腐食速度が増大する。これは、ナトリウム中では合金元素ごとに異なる溶解度を持っており、溶解度の大きな合金元素を多く含むほど材料とナトリウムとの化学ポテンシャルの差が大きくなり、ナトリウム中へ選択的に溶出するためである。ステンレス鋼中の Ni 含有量を変化させ、その影響を調べた実験結果例を図 3. 4-5 に示す。Ni 含有量の増大とともに腐食速度が増加している。同様な結果は鈴木らの報告[3. 22]でも得られている。しかし、ステンレス鋼でも、例えば Type304、316、321 のように合金成分や金属組織の差がわずかな場合には腐食速度に対して鈍感であって、明瞭な差が認められていない。加賀ら[3. 23]は、酸素濃度 1-2ppm の流動ナトリウム中(675°C)で SUS321、SUS304 および 2. 25Cr-1Mo 鋼の溶接部を対象とした実験を行い、母材部、熱影響部(HAZ)および溶接金属の違いによる腐食特性に差異がなく、溶接の影響は認められないと報告している。

Ni 基合金について、Ni 含有量と腐食速度との関係を図 3. 4-6 に示す。上記と同様に、各

試験温度においてNi含有量の高い合金ほど、腐食速度も大きくなっている。また、Ni含有量と活性化エネルギーとの関係を図3.4-7に示す。丸山ら[3.9]が求めた活性化エネルギーは、SUS304で約22kcal/molであるが、Ni基合金の場合にはNi含有量とともに活性化エネルギーが大きくなる傾向を示す。

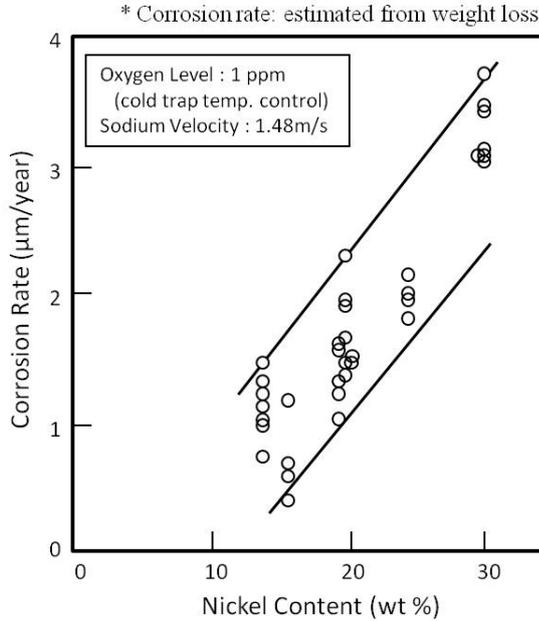


図 3.4-5 ニッケル含有量と腐食速度との関係(ステンレス鋼、650°C) [3.18]

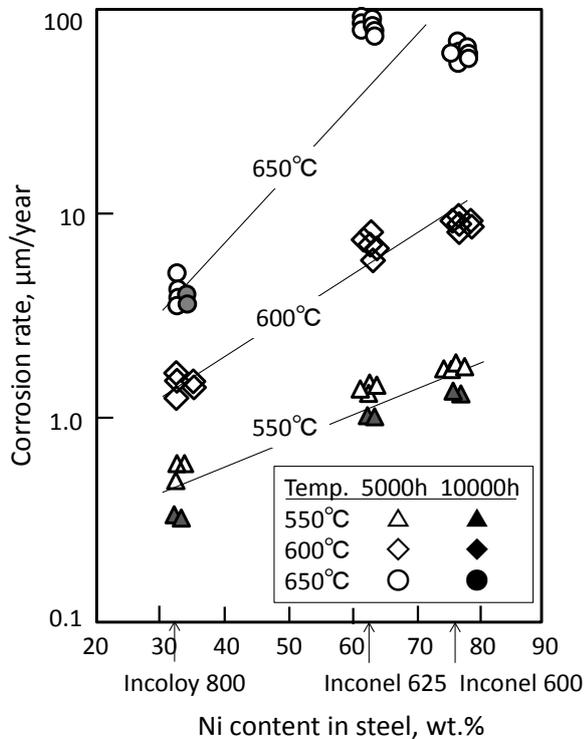


図 3.4-6 ニッケル含有量と腐食速度との関係 (Ni 基合金)
(流速 : 3.65m/s、酸素濃度 : 1ppm)

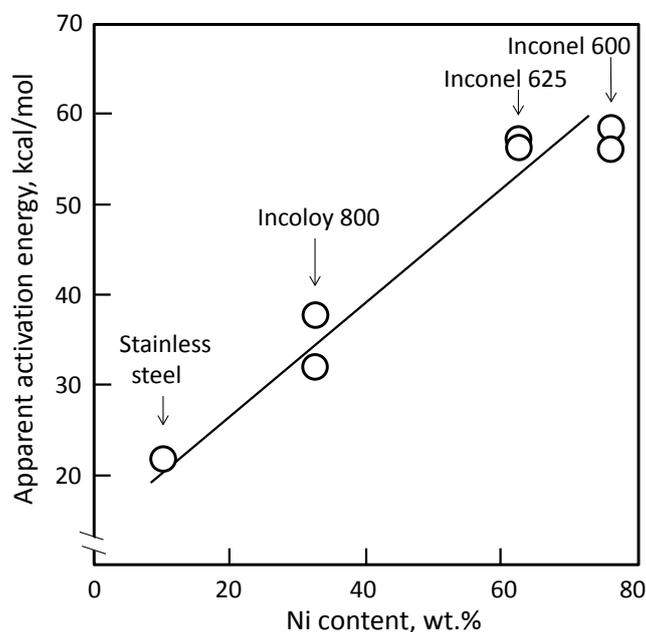


図 3.4-7 Ni 含有量と見掛けの活性化エネルギーとの関係

(6) 下流効果

下流位置と腐食速度との関係を図 3.4-8 に示す。下流位置 L/D は、等温領域の開始位置からの距離 (L) を等価直径 (D) で除した値で整理している。等温領域においては、腐食速度はナトリウムの上流から下流になるにつれて単調に低下する傾向にある。この現象は、ナトリウム中の酸素濃度が上流側で消費されることや、上流側で溶出した Ni, Cr などが下流側に移行又は沈着して腐食活性を低下させるなどが要因として考えられている。このため、等温領域における腐食速度は保守側の値を与える最上流位置で評価されることが多い。

(7) 熱流束

燃料被覆管は内部で発熱し、この熱をナトリウムに伝えることから熱流束が発生する。この場合にはナトリウム中への溶出量が増加し、腐食量が大きくなることが報告されている [3.24, 3.25]。内部発熱を伴っている場合 ($200\text{W}/\text{cm}^2$) と、これを伴わない場合 ($0\text{W}/\text{cm}^2$) の流動ナトリウム中の腐食試験後の PNC316 燃料被覆管の B 濃度変化を図 3.4-9 に示す [3.7]。ナトリウム接液面から B の濃度低下 (溶出) が認められるが、両者とも同様な濃度分布を示しており、この結果の範囲内では熱流束の影響は認められていない。

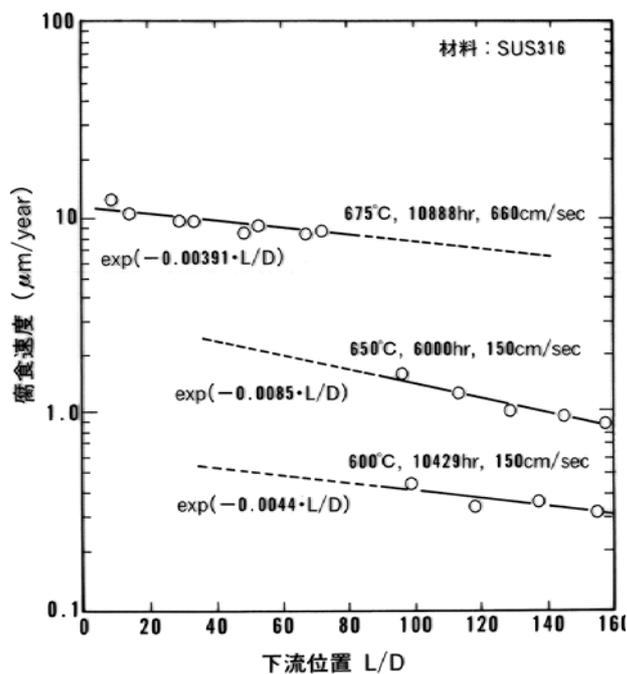


図 3.4-8 下流効果の影響

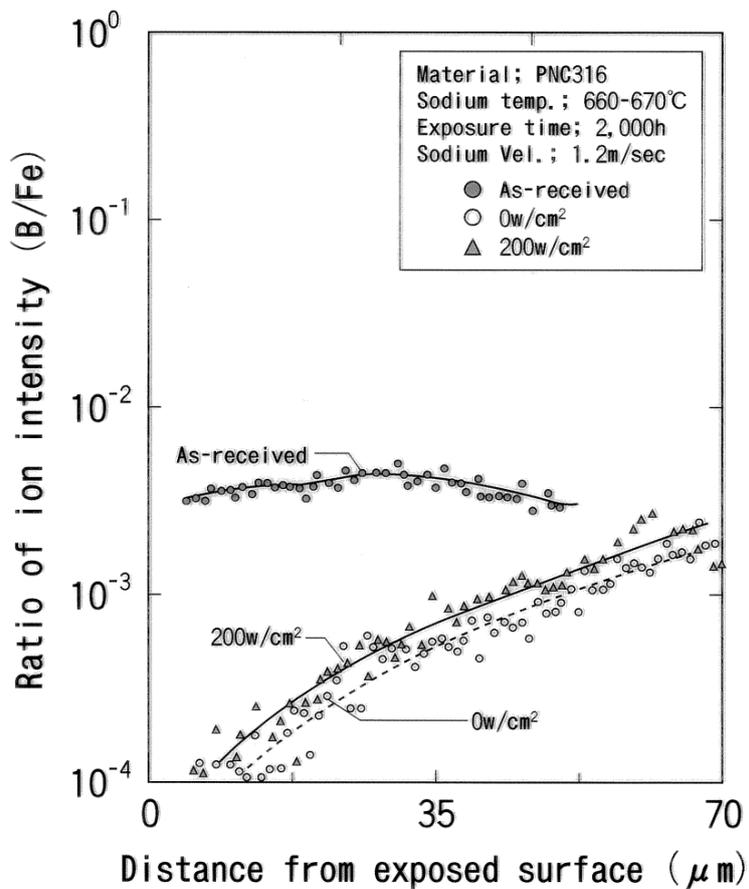


図 3.4-9 燃料被覆管中のボロン(B)溶出挙動に及ぼす熱流束の影響[3.7]

3.5 各種材料の共存性および表面腐食形態

これまでに得られている各種材料の年間当たりのナトリウム中腐食速度を図 3.5-1 に示す。腐食速度は、ステンレス鋼 (SUS304, 316) の方がフェライト系 (Mod. 9Cr-1Mo, 9Cr-2Mo 等) よりもやや大きな値を示すものの、両者間で有意な差異はない。通常使用温度 500°C 前後における腐食速度は年間で数ミクロンであり、かつ均一的な全面腐食様相を示し、工学的には問題となる値ではないと考えられる。これに比較して、Ni 基合金は上記の材料よりも大きな腐食速度を示す。これは、前述したように、ナトリウム中での溶解度が高い Ni を多く含有しているためである。Ni 基合金は、650°C を超えるような高温域になると、ナトリウム接液面近傍において粒界腐食が観察された報告例 [3. 26, 3. 27] がある。その一例として、インコネル 718 について、650°C で 10000 時間のナトリウム腐食試験後の観察写真を図 3.5-2 に示す。粒界から選択的な Ni 元素の溶出によって粒界腐食が接液面近傍で認められる。粒界腐食を考慮した腐食速度は、均一的な全面腐食による腐食速度よりも大きな値を示し、疲労損傷の起点にもなりうるため、十分な評価を行う必要がある。

各種材料のナトリウム腐食試験後の表面形態を図 3.5-3 および図 3.5-4 に示す。温度上昇部では温度が高くなるにつれて溶出形態が顕著になり、温度下降部では微細な沈着物が観察され、その沈着物は温度低下とともにより微細化しており、このような腐食挙動は鋼種間で類似している。また、フェライト鋼 (9Cr 系、12Cr 系、2.25Cr 系) は Cr 量による表面形態の差異はなく、ほぼ同様な腐食形態を示している。Alloy800 の場合は、温度上昇部位で選択的な腐食様相を示している。

常陽 MK-II 炉心燃料被覆管 (炉内) およびナトリウム試験ループ (炉外) における SUS316 燃料被覆管のナトリウム腐食形態を図 3.5-5 に示す。観察されたナトリウム温度が若干異なるものの、ほぼ類似した腐食傾向を示している。高温域になるにつれて合金元素の選択的な溶出様相が観られ、最低温度域では微細な腐食生成物の沈着様相が観察される。SUS316 燃料被覆管の炉内および炉外でのナトリウム腐食速度を図 3.5-6 に示す [3. 28]。炉内における腐食速度は、ほぼ炉外における腐食速度のデータバンド内にあり、有意な差異はみられない。つまり、ナトリウム腐食への照射の影響は無いものと思われる。

各種材料 (合金、セラミックスなど) とアルカリ液体金属 (Li, Na, K, Rb, Cs) との共存性に関して表 3.5-1 に示す [3. 14]。本表は材料とアルカリ液体金属との共存性 (相性) を判断する上で大いに参考になる。ナトリウム中溶解度の大きな元素で構成する合金は共存性が悪い。Mo 合金や W 合金はアルカリ液体金属との共存性に最も優れている。オーステナイト鋼、フェライト鋼や高クロム鋼もナトリウムとの共存性に優れている。

また、参考までにナトリウム腐食速度と、他の環境 (NaOH 水溶液、水等) の腐食速度を比較した結果を図 3.5-7 に示す。この図から、ナトリウム中の腐食速度は他の環境に比較して著しく小さいことがわかる。Na 酸化物 (Na_2O , Na_2O_2) の環境になると、NaOH 水溶液等の腐食速度よりもさらに高い腐食速度を示す。

表 3.5-1 各種材料（合金）とアルカリ液体金属との共存性[3.14]

Material	Compatible with alkali metal up to (°C)				Factors influencing compatibility
	Li	Na	K	Rb and Cs	
Mg alloys	n.c. ^a	n.c.	300	300	Metal solubility, oxygen exchange
Al alloys	n.c.	350	400	450	Metal solubility
Cu alloys	300	400	400	400	Metal solubility
Ag and its alloys	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	High metal solubility
Au and its alloys	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	High metal solubility
Zn coatings	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	High metal solubility
Pb and its alloys	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	Very high metal solubility
Sn and its alloys	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	Very high metal solubility
Fe	500	700	700	700	Nonmetallic impurities
Low-alloy steels	500	700	700	700	Nonmetallic impurities
Ferritic steels	500	700	700	700	Nonmetallic impurities
High-Cr steels	500	700	700	700	Nonmetallic impurities
Austenitic steels	450	750	750	750	Nonmetallic impurities
Ni alloys	400	600	600	600	Flow velocity
Mo alloys	1000	1000	1000	1000	Nonmetallic impurities
W alloys	1000	1000	1000	1000	Nonmetallic impurities
Ti alloys	700	700	700	700	Nonmetallic impurities
Zr alloys	700	700	700	700	Nonmetallic impurities
V alloys	700	700	700	700	Nonmetallic impurities
Nb alloys	700	700	700	700	Nonmetallic impurities
Ta alloys	700	700	700	700	Nonmetallic impurities
Sintered Al ₂ O ₃	350	500	500	500	Thermomechanical action
stab. ZrO ₂ /CaO	350	350	350	350	Intergranular corrosion
stab. ThO ₂ /Y ₂ O ₃	400	550	550	550	Intergranular corrosion
Glass	n.c.	250	250	250	Chemical reaction
UO ₂		750			Excess of oxygen
UC		750			Nonmetallic impurities

^a n.c. = not compatible.

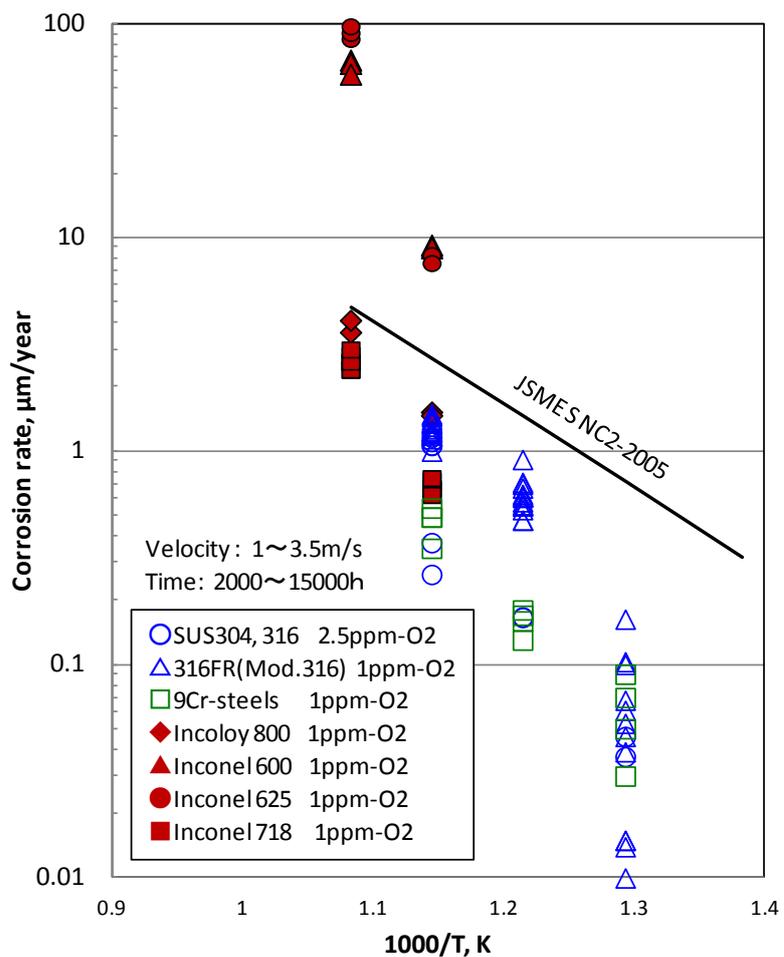


図 3.5-1 ステンレス鋼、フェライト鋼およびNi 基合金の腐食速度

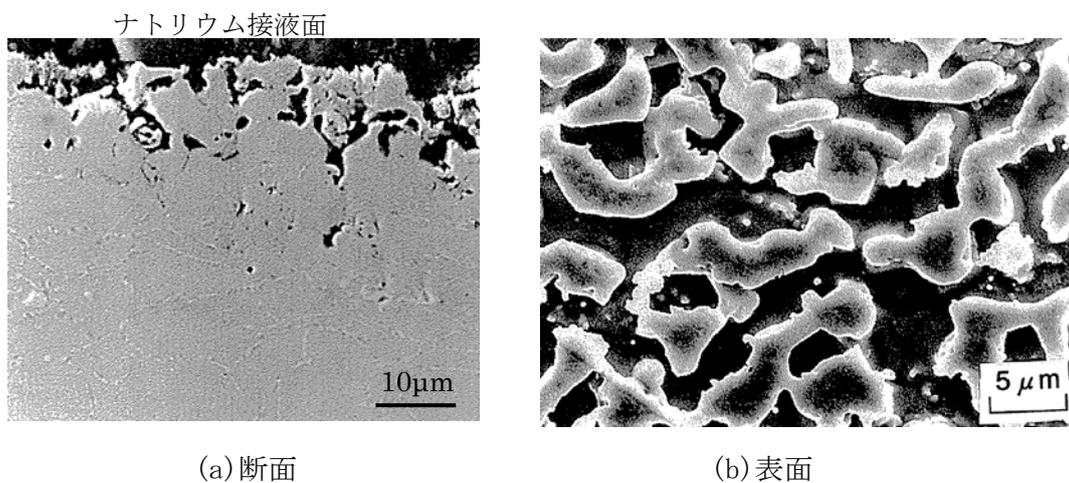


図 3.5-2 インコネル 718 のナトリウム腐食試験後の観察写真
(温度: 650°C、時間: 10000 h、流速: 1m/s、酸素濃度: 1 ppm)

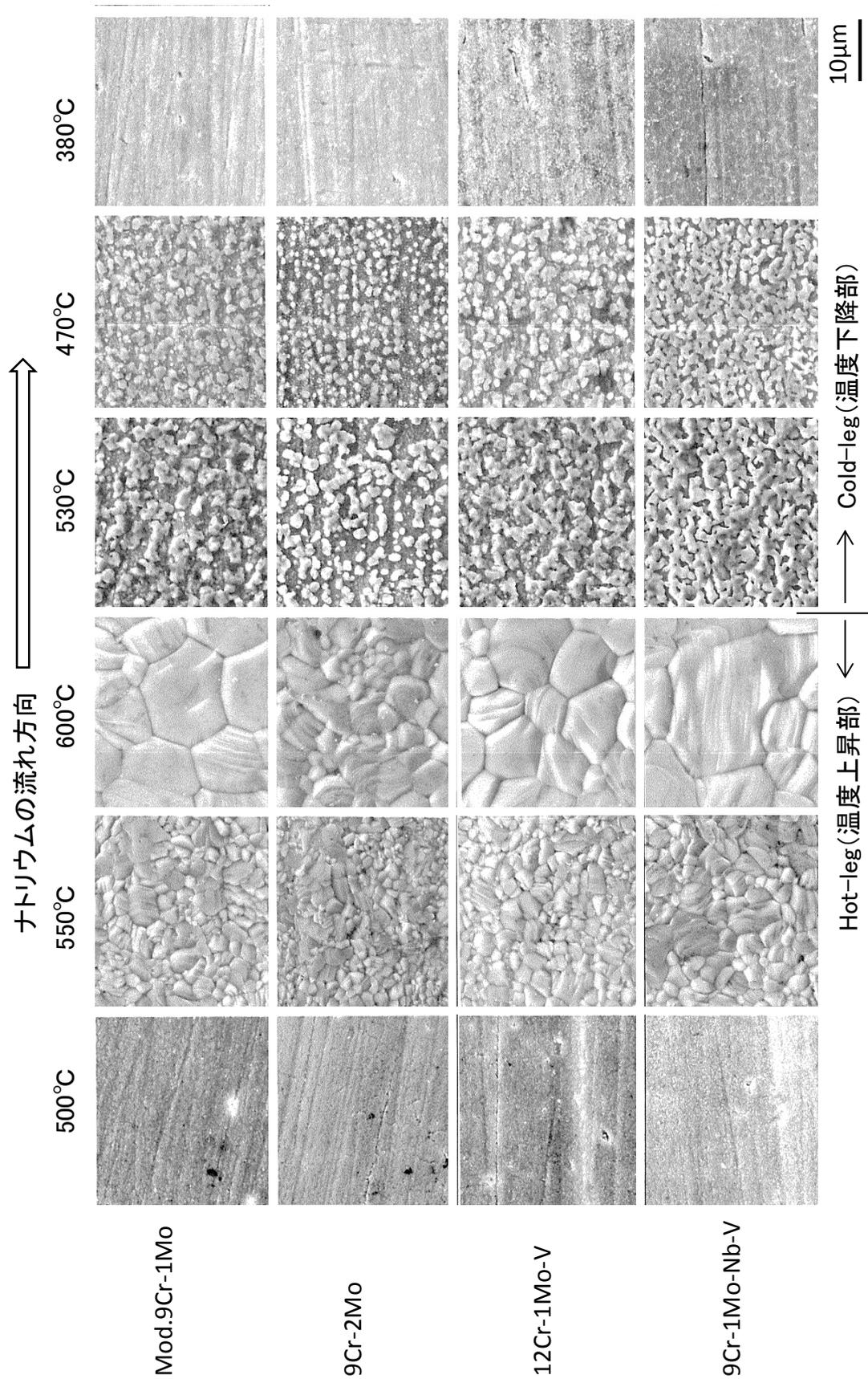


図 3.5-3 各種構造材料 (Mod.9Cr-1Mo, 9Cr-2Mo, 12Cr-1Mo-V, 9Cr-1Mo-Nb-V) の腐食表面形態 (腐食時間 : 5000 h、 $\sim 1\text{ppmO}_2$)

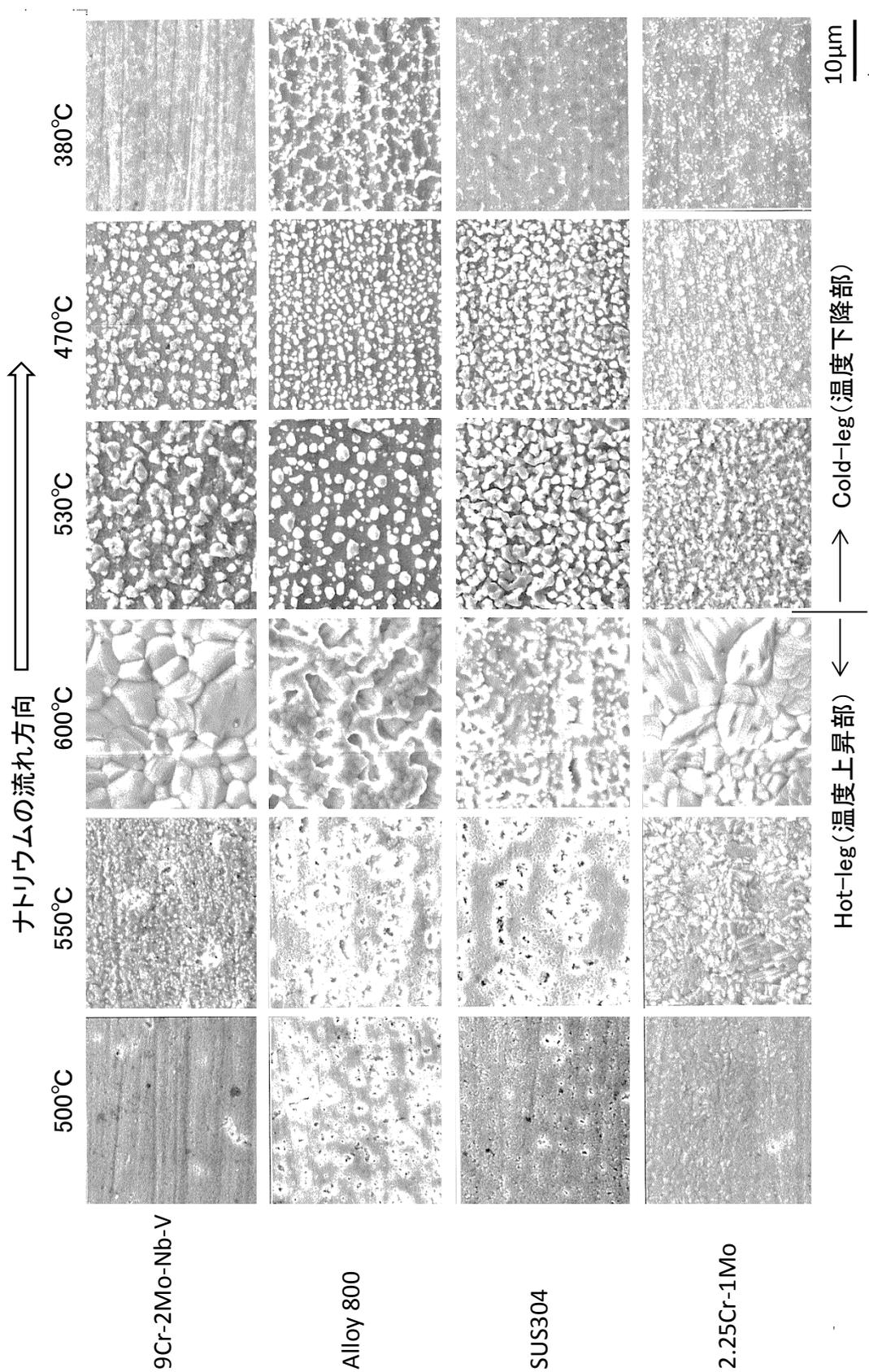
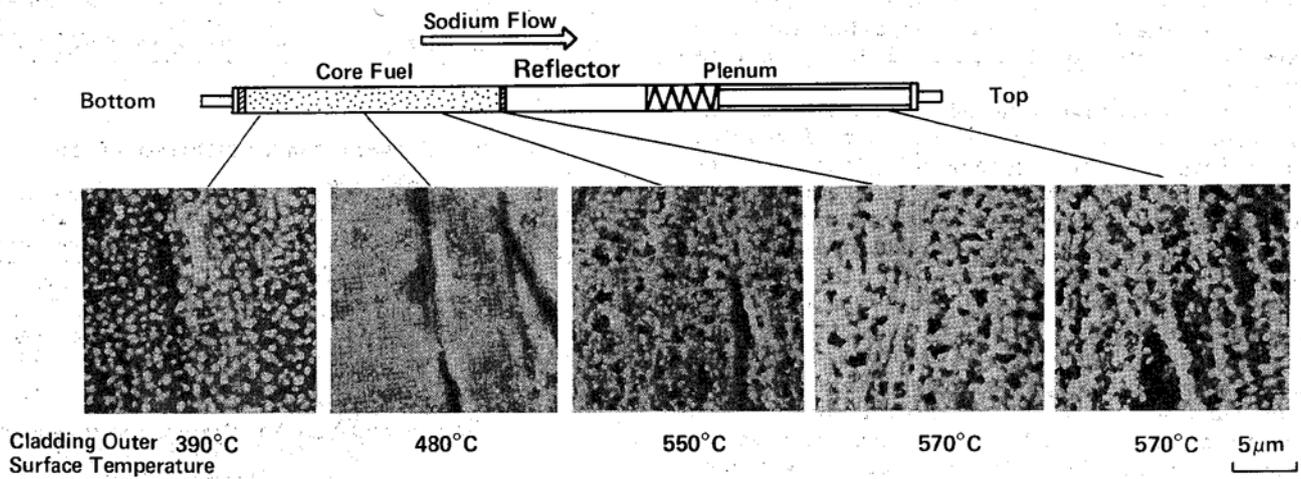
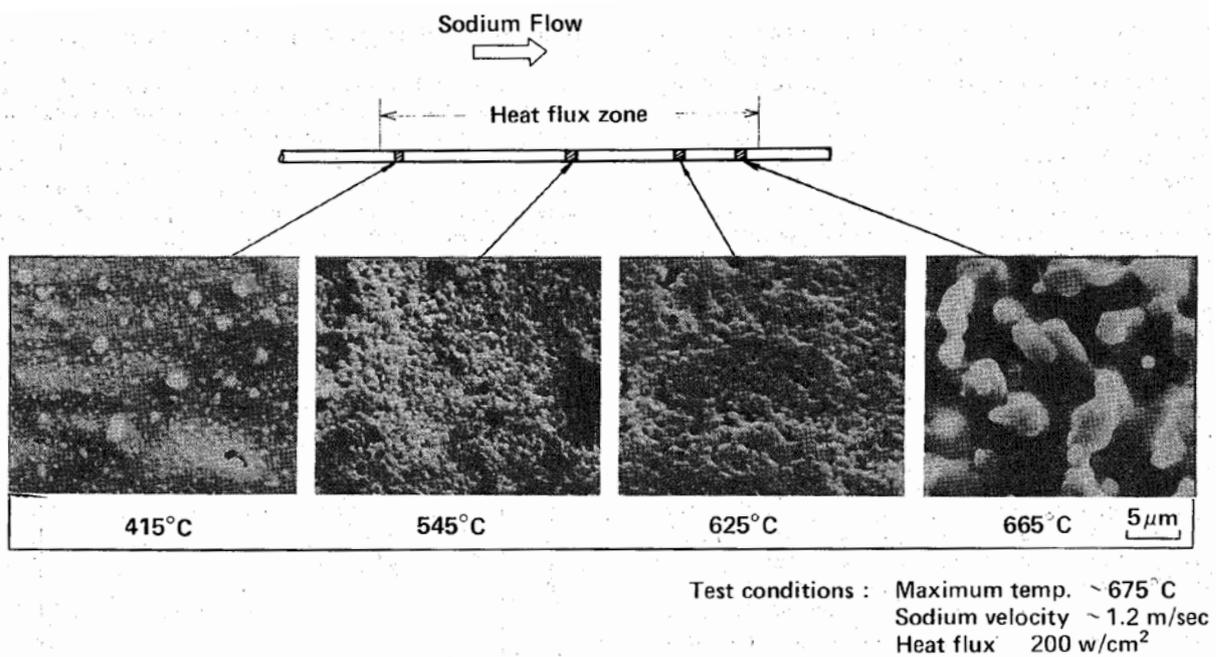


図 3.5-4 各種構造材料 (9Cr-2Mo-Nb-V, Alloy800, SUS304, 2.25Cr-1Mo) の腐食表面形態 (腐食時間: 5000h, ~1ppmO₂)



(a) 実験炉「常陽」MK-II 炉心用 SUS316 燃料被覆管の表面形態 (7, 100h)



(b) 炉外ナトリウム試験ループを用いた SUS316 燃料被覆管の表面形態 (2, 000h)

図 3.5-5 炉内および炉外におけるナトリウム腐食形態[3. 28]

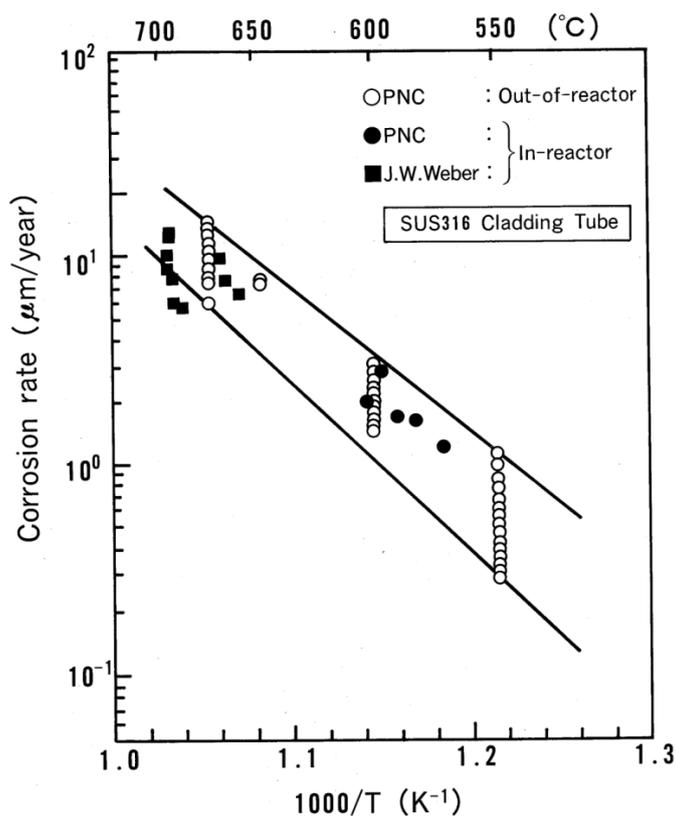


図 3.5-6 炉内と炉外における SUS316 燃料被覆管のナトリウム腐食速度[3.28]

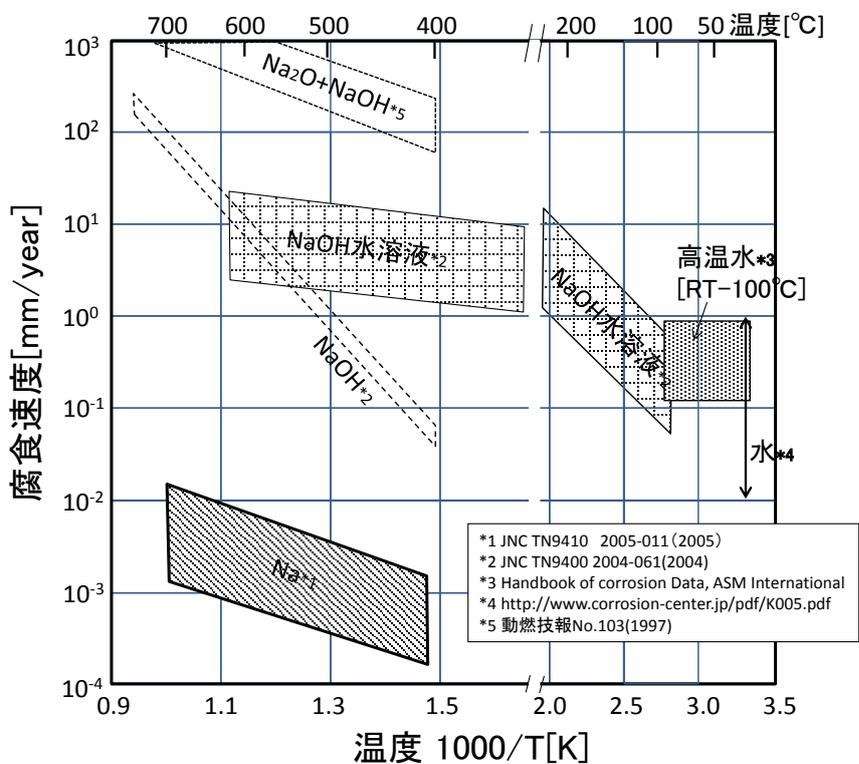


図 3.5-7 ナトリウム腐食速度と他環境の腐食速度との比較(目安図)

3.6 腐食評価式

これまでの知見をもとに、ナトリウム接液部における材料の腐食挙動に及ぼす影響因子を考慮し、構造材料および炉心材料に対するナトリウム腐食速度評価式（腐食代）が定められている。

(1) 構造材料

①SUS304, 316, 321 および 2.25Cr-1Mo 鋼の腐食速度評価式

構造材料に対する設計用腐食速度評価式は以下のとおりである。本式は A. W. Thorley ら [3. 29] および丸山ら [3. 9] の成果がベースとなり、日本機械学会の発電用原子力設備規格、設計・建設規格、第Ⅱ編高速炉規格 JSME S NC2-2009 [3. 30] として公開されている。

$$\log_{10} R = 0.85 + 1.5 \log_{10} C_o - 3.9 \times 10^3 / (T + 273)$$

ここで、R：腐食速度 (mm/年)

C_o ：酸素濃度 (ppm)

T：温度 (°C)

ただし、上記式の適用範囲および適用材料は次のとおりとなっている。

C_o ：5～25 ppm

T：400～650°C

適用材料：SUS304、SUS316、SUS321、2¹/₄Cr-1Mo 鋼

適用範囲の下限を下回る環境条件に対しては、下限値により腐食速度を算定することになっている。また、評価式には表れていないが、ナトリウム流速の影響についても考慮されている。上記の評価式と実験データとの関係例を図 3. 6-1 および図 3. 6-2 に示す。

②316FR および Mod. 9Cr-1Mo 鋼の腐食速度評価式

316FR 鋼および改良 9Cr-1Mo 鋼を対象とした腐食評価試験が実施され、これらの材料に対しても上記の式が保守側に適用できることが提案されている [3. 31]。

(2) 炉心材料

燃料被覆管やラップ管などの炉心構成要素に対しても実験データに基づく腐食速度評価式が提案されている。炉心構成要素の場合は、環境条件が構造材料に比較して厳しいことや交換可能な材料であることなどを考慮し、研究開発の積み重ねで開発された材料ごとに定められている。これらの評価式は実験データに対して適正值を与えていることが確認されている。

①PNC316 の腐食速度評価式

国産材の PNC316 燃料被覆管 (16Cr-14Ni-B-P-Ti-Nb) の約 10, 500 時間までの流動ナトリウム中腐食実験結果をベースに評価式を導いている。ここでは保守的に直線則として統計的処理の 95% 信頼上限を腐食代として評価している。ナトリウム中酸素濃度は、研究開発や常陽の運転実績等を加味して十分に純度管理できることで 5ppm 以下としている。

$$CNa = \sum ti/8760 \cdot Cri$$

$$Cri = 4.927 \times 10^8 \exp(-1.647 \times 10^4 / (Ti + 273)) \times Oxi$$

ここで、

CNa : ナトリウム腐食代 (μm)

Cri : 腐食速度 (μm /年)

Ti : ナトリウム接液表面温度 ($^{\circ}C$)

Oxi : ナトリウム中の酸素濃度 (ppm)

ただし、適用範囲は以下のとおりである。

Ti : 400~700 $^{\circ}C$

Oxi : <5ppm

②PNC1520 の腐食速度評価式

国産材のPNC1520燃料被覆管(15Cr-20Ni-B-P-Ti-Nb)の約10,000時間までの流動ナトリウム中腐食実験結果をベースに評価式(95%信頼上限)を導いている。ここでは、腐食過程が放物線則に従うことを評価し、「初期腐食速度」と「定常腐食速度」に分けて評価し、その総和として腐食代を求めることにしている。影響因子の依存性は式に導入されており、流速の影響については保守側に臨界流速が6-7m/secとして評価している。また、温度は材料表面のナトリウム温度とし、かつ燃焼に伴う温度変化を評価することとしている。腐食過程が放物線則に従うことを取り入れた点は従来の考えと異なり、腐食機構的に妥当であり、長時間域の腐食評価が過大にならない評価法手法と考えられる[3.32]。イメージ図を図3.6-3に示す。

$$CNa = \{ CR1 + CR2 \times ti \} \times Oxi$$

ここで、

CNa : ナトリウム腐食代 (μm)

CR1 : 接液面温度 Ti ($^{\circ}C$)、酸素濃度 Oxi (ppm) における初期腐食量 (μm)

CR2 : 接液面温度 Ti ($^{\circ}C$)、酸素濃度 Oxi (ppm) における定常腐食速度 ($\mu m/h$)

ti : 接液面温度 Ti ($^{\circ}C$)、酸素濃度 Oxi (ppm) における使用時間(h)

CR1 および CR2 は次式より定める。

$$\log_{10} CR1 = 7.6036 - 6.6021 \times 10^3 / (Ti + 273)$$

$$\log_{10} CR2 = 1.5172 \times 10^8 \cdot \exp\{-2.4275 \times 10^4 / (Ti + 273)\}$$

ただし、適用範囲は以下のとおりである。

Ti : 400~700 $^{\circ}C$

Oxi : <5ppm

③PNC-FMS の腐食速度評価式

PNC-FMS(フェライト・マルテンサイト鋼)は炉心構成要素のラップ管への適用を主眼に置いた材料であり、約10,000時間までの流動ナトリウム中腐食実験結果をベースに評価式

(95%信頼上限)を導いている。PNC1520 に準じて、腐食過程が放物線則に従うことを評価し、評価式は「初期腐食速度」と「定常腐食速度」に分けて評価し、その総和として腐食代を求めている。基本的な考え方は PNC1520 と同様である。

$$CNa = \{ CR1 + CR2 \times ti \} \times Oxi$$

ここで、

CNa : ナトリウム腐食代 (μm)

CR1 : 接液面温度 Ti ($^{\circ}C$)、酸素濃度 Oxi (ppm) における初期腐食量 (μm)

CR2 : 接液面温度 Ti ($^{\circ}C$)、酸素濃度 Oxi (ppm) における定常腐食速度 ($\mu m/h$)

ti : 接液面温度 Ti ($^{\circ}C$)、酸素濃度 Oxi (ppm) における使用時間(h)

CR1 および CR2 は次式より定める。

$$\log_{10} CR1 = 9.078 - 8.251 \times 10^3 / (Ti + 273)$$

$$\log_{10} CR2 = 4.1666 \times 10^4 \cdot \exp \{-1.7580 \times 10^4 / (Ti + 273)\}$$

ただし、適用範囲は以下のとおりである。

Ti : 400~650 $^{\circ}C$

Oxi : <5ppm

上記のそれぞれの腐食速度評価式から求めた構造材料および炉心材料の腐食量と時間との関係を図 3.6-4 に示す。ナトリウム酸素濃度は、構造材料は適用下限の 5ppm、炉心材料は 1ppm として図示している。

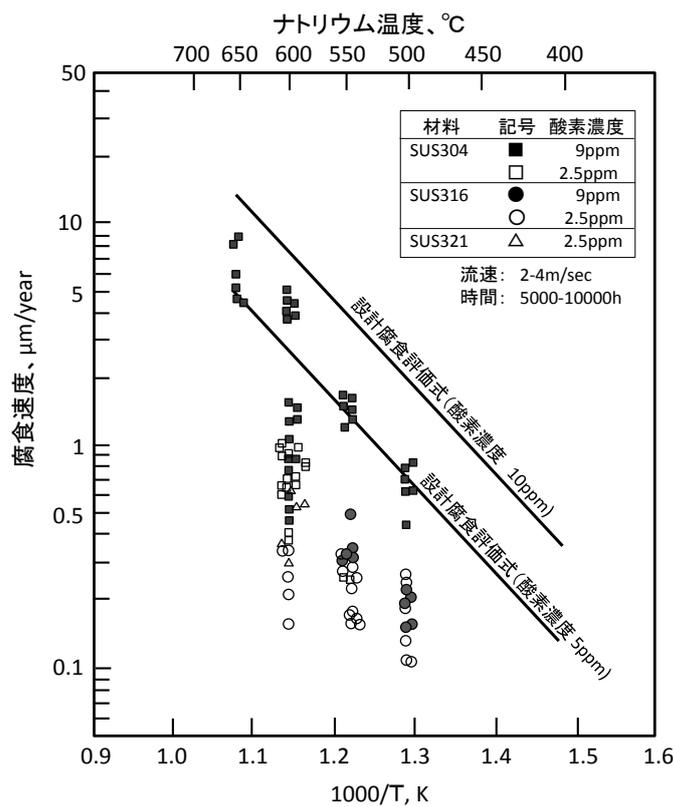


図 3.6-1 SUS304, SUS316 および SUS321 と設計腐食代との比較

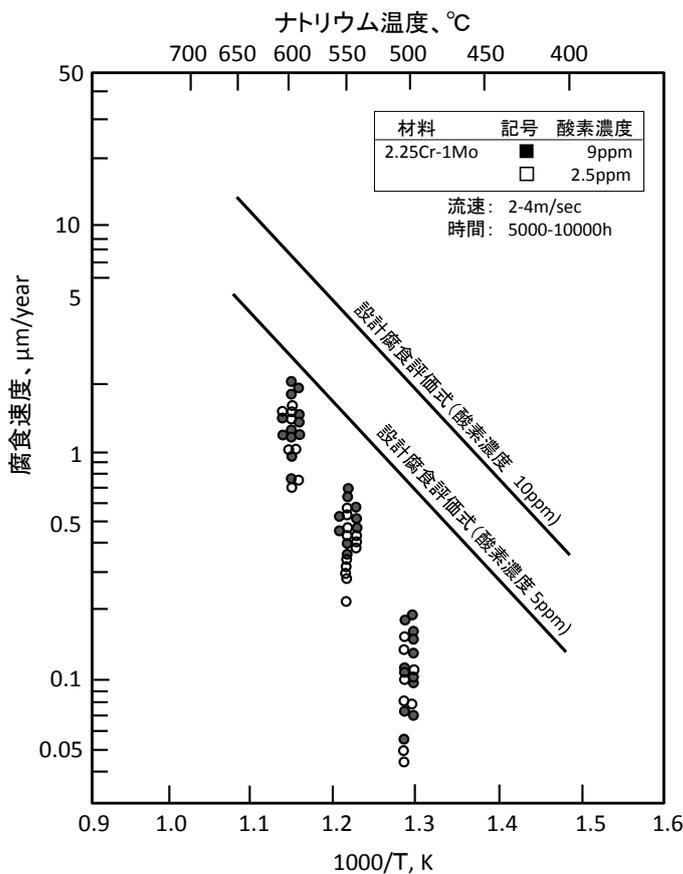


図 3.6-2 2.25Cr-1Mo 鋼の腐食データと設計腐食代との比較

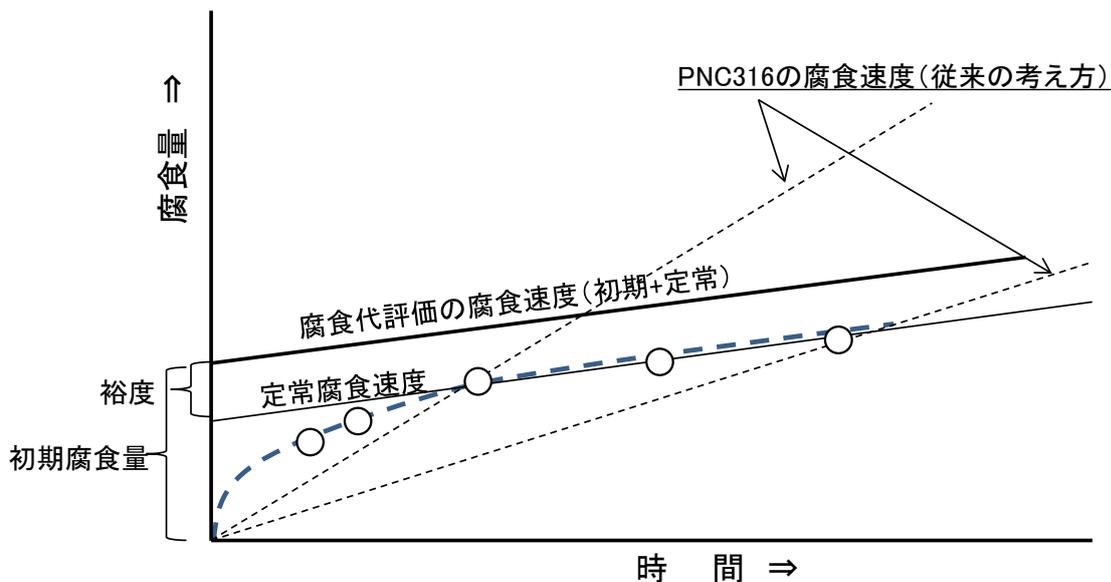


図 3.6-3 腐食速度評価のイメージ図[3.32]

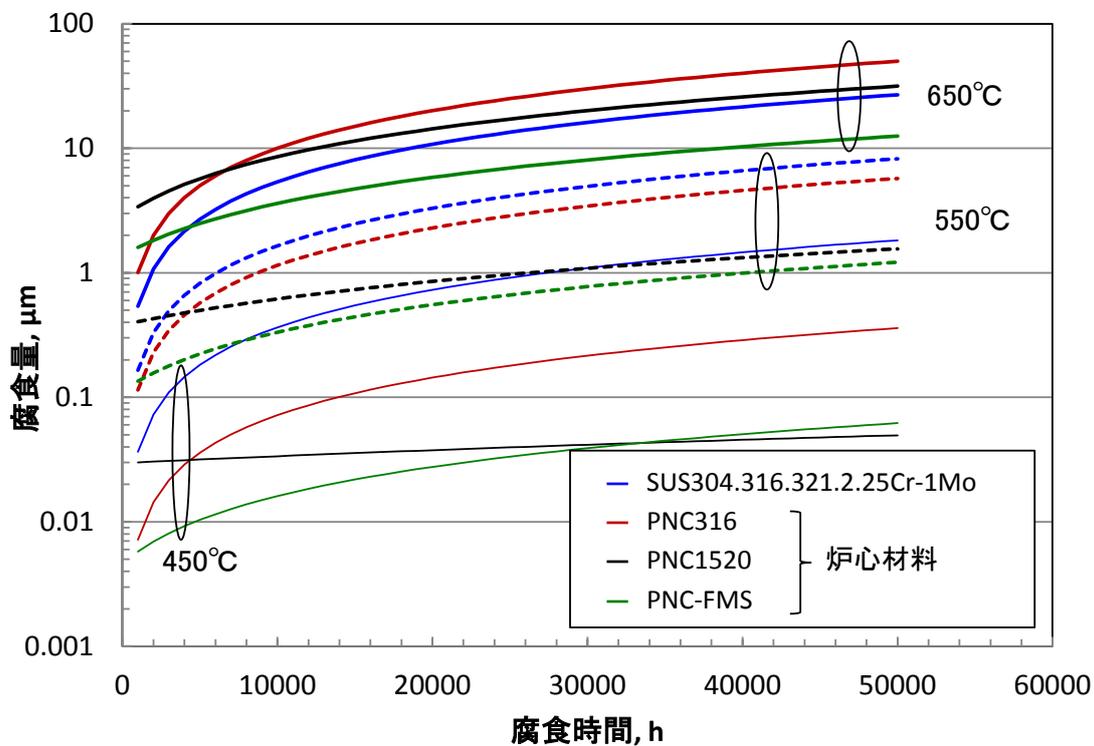


図 3.6-4 腐食評価式から求めた腐食量と時間の関係

3.7 脱・浸炭挙動

構造材料に同一鋼種を用いるモノメタリックなナトリウム循環系では、高温部と低温部の材料の炭素移行の駆動力としての炭素活量差は温度とともに大きくなり、高温部では脱炭が生じる。また、ステンレス鋼とフェライト鋼とで構成されるバイメタリックなナトリウム循環系では、異種材料間の炭素活量差から、炭素活量の高いフェライト鋼で脱炭が生じ、ステンレス鋼では浸炭が生じる。鋼中の炭素は、材料の強度特性を維持するうえで重要な役割をする元素であり、ナトリウムを介した材料の脱・浸炭現象は機械的性質に及ぼす影響があるために重視される。

1次冷却系で最も注目すべきことは、炉心の高温領域で使用され、かつ薄肉材である燃料被覆管やラップ管などの炉心材料の脱炭現象である。脱炭により機械的性質が変化することが予想されるため、この変化量を正確に把握し設計に導入することが必要である。一例として、ナトリウム中浸漬（クリープ試験）後の SUS316 燃料被覆管の炭素濃度変化を図 3.7-1 に示す。この図は 700°C の結果である。鋼中の炭素濃度は時間が長くなるほど減少し、脱炭現象が認められる。この場合には脱炭によって引張強度やクリープ破断強度の低下が認められている [3.33]。しかし、クリープ強度と照射スエリング特性の改善のためにチタン (Ti) およびニオブ (Nb) などが適量添加された改良型の SUS316 燃料被覆管 (PNC316) では、安定した炭化物の形成により炭素活量が低下し、高温・長時間でも脱炭量はわずかとなっている [3.34]。ラップ管として適用予定の PNC-FMS (11Cr-0.5Mo-2W, V, Nb) は、SUS316 燃料被覆管に比較して明瞭な脱炭現象を示しており、これに伴う機械的強度特性の低下が生じている [3.35]。PNC-FMS のナトリウム中の脱炭速度を図 3.7-2 に示す。

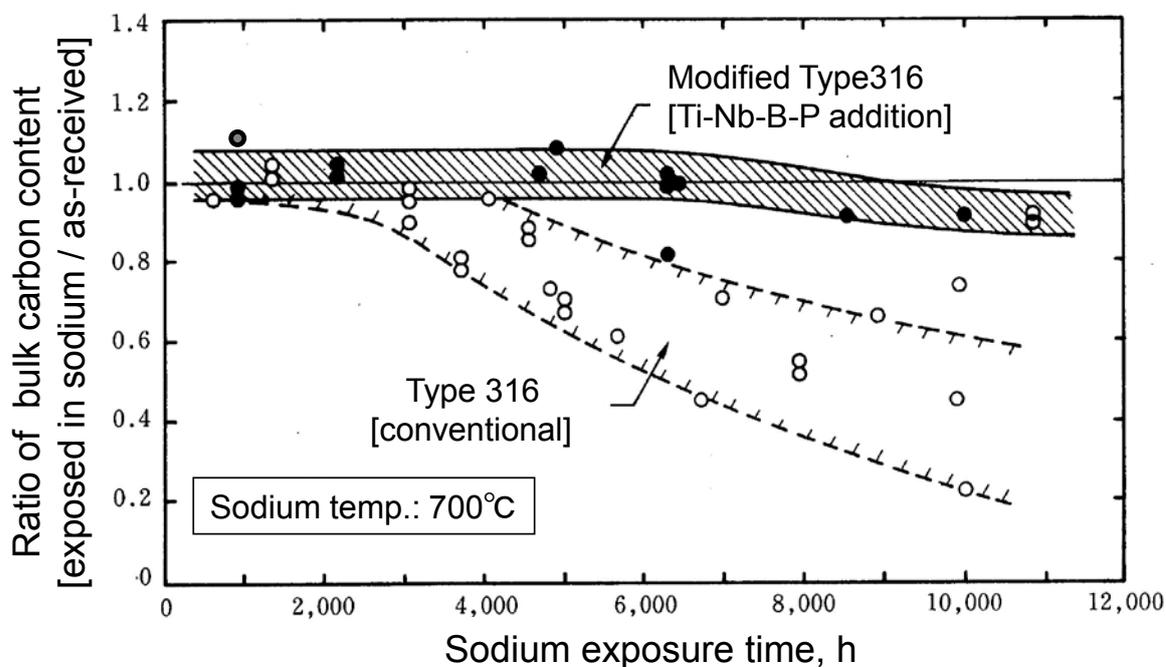


図 3.7-1 SUS316 燃料被覆管の炭素濃度の変化（ナトリウム中クリープ破断後） [3.34]

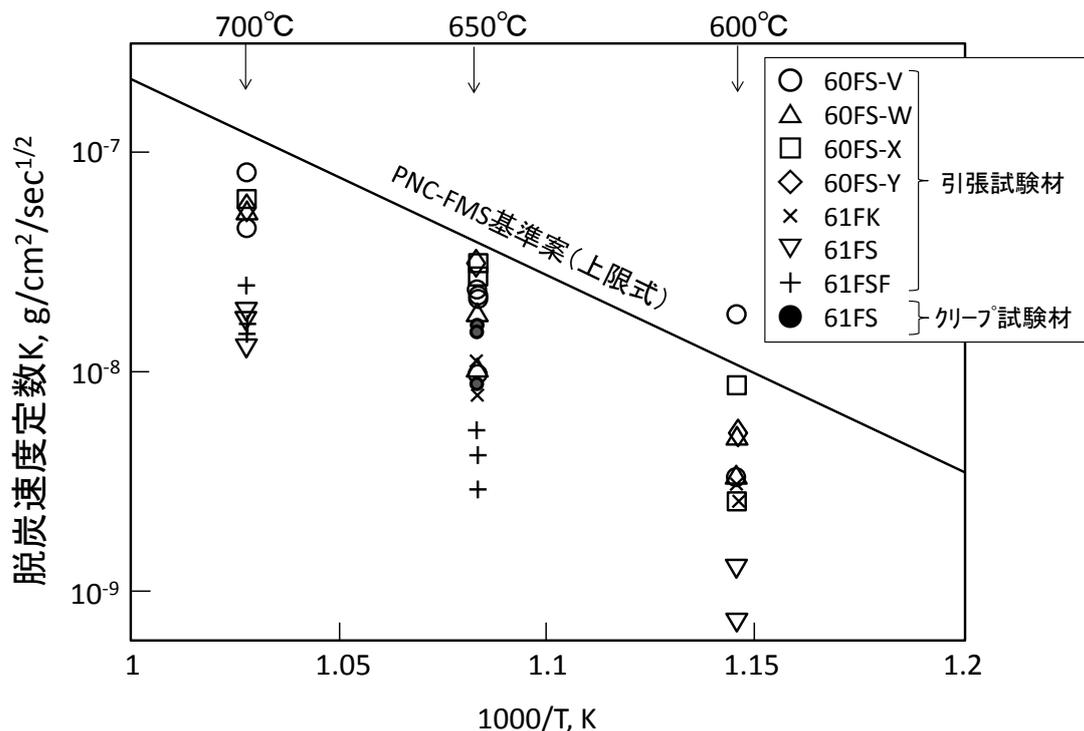


図 3.7-2 フェライト・マルテンサイト鋼 (PNC-FMS) の脱炭速度 [3.35]

ナトリウム中での脱・浸炭現象は、O. K. Chopra ら [3.36] によって報告されている。この結果によると脱・浸炭の境界温度は、図 3.7-3 に示すように、ナトリウム中炭素濃度が約 0.2ppm の場合で 650°C 前後となっている。つまり、650°C よりも高温では脱炭傾向となり、それ以下の温度では浸炭傾向を示す。この図からは SUS304 や SUS316 と 9Cr 系鋼との脱・浸炭挙動に対する大きな差異はないように見える。ただし、前述したように脱・浸炭現象は特にナトリウム中炭素濃度（炭素活量）に左右され、ナトリウム中の炭素活量が変化すると、脱・浸炭境界温度も移動する。低炭素含有量の高速炉構造用 SUS316 (316FR) や AISI type 316LN についても条件により浸炭現象が生じるが、SUS316 に比較すると耐浸炭性を示唆する報告がある [3.37]。また、Mod. 9Cr-1Mo 鋼の脱・浸炭挙動に関しては、伊藤らの報告 [3.38] がある。ナトリウム中炭素濃度と材料表面の炭素濃度との関係を図 3.7-4 に示す。SUS304 等と同様に、ナトリウム中の炭素濃度によって脱炭現象や浸炭現象が生じる。この結果によると、ナトリウム中炭素濃度が約 0.01% 以上になると、Mod. 9Cr-1Mo 鋼は浸炭現象が生じるようになる。

一方、二次冷却系における高速炉の主要機器は、主として SUS304 等のステンレス鋼で構成されるが、蒸気発生器伝熱管では応力腐食割れなどの対策からフェライト系の材料 (2¹/₄Cr-1Mo 鋼や改良 9Cr-1Mo 鋼など) が使用される。すなわち、二次冷却系はステンレス鋼とフェライト鋼とのバイメタリックなシステムとなる。金属ナトリウムが微量な炭素を溶解するため、バイメタリック系では炭素活量の高いフェライト鋼が脱炭され、ナトリウムを介してステンレス鋼が浸炭される [3.39]。ナトリウム中における SUS304 の浸炭組織の一例を図 3.7-5 に示す。

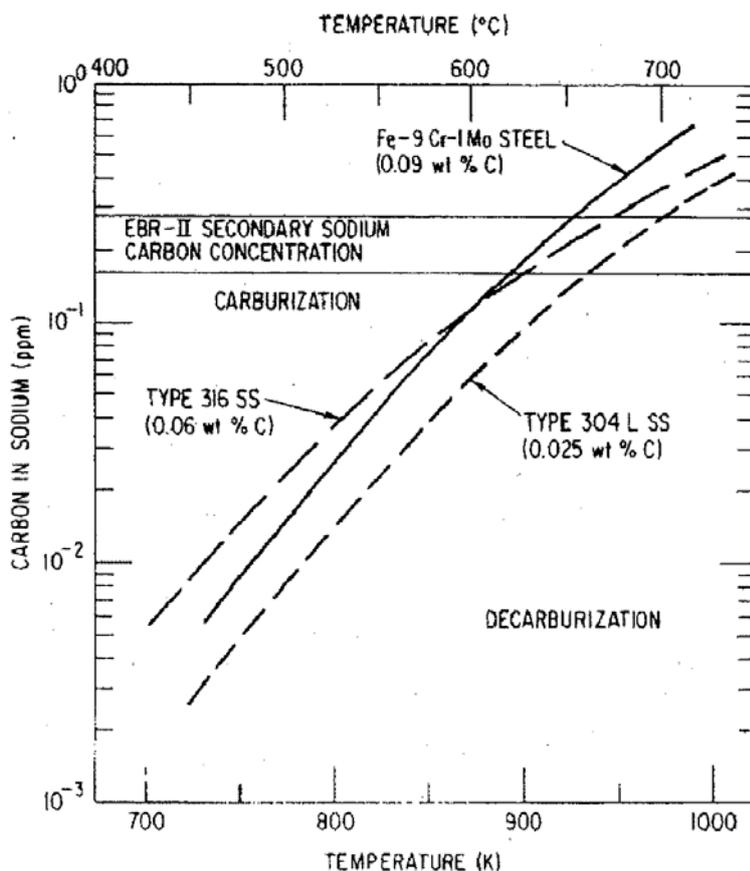


図 3.7-3 ナトリウム中脱・浸炭挙動 [3.36]

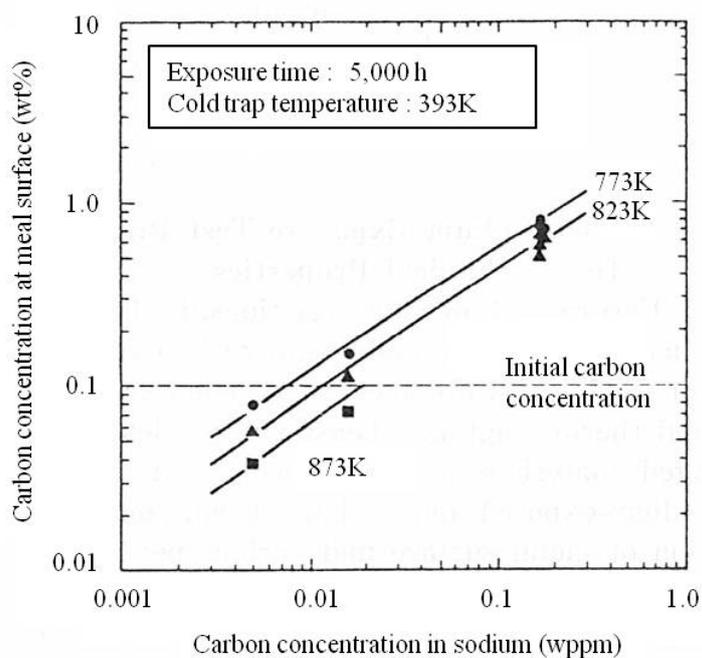


図 3.7-4 Mod. 9Cr-1Mo 鋼のナトリウム中脱・浸炭挙動 [3.38]

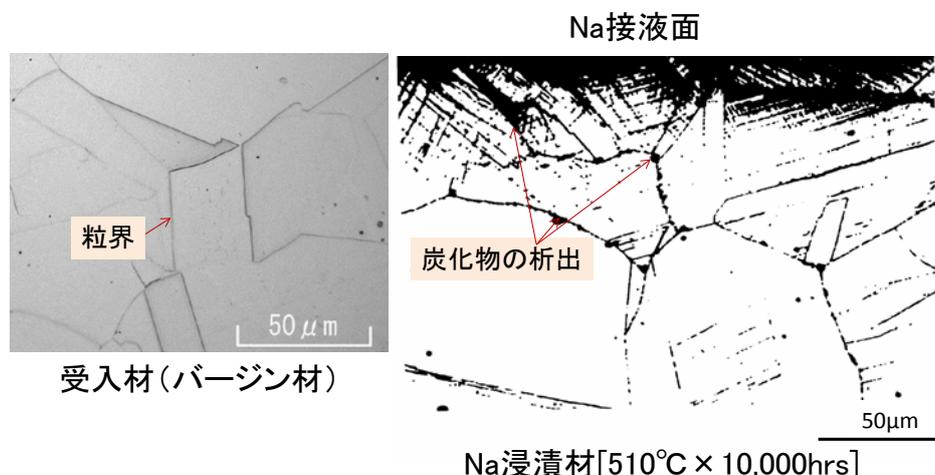


図 3.7-5 SUS304 の浸炭組織の一例

脱炭が生じると材料の短時間強度やクリープ強度特性を劣化させる方向に作用する。脱炭挙動に影響を与える因子としては、ナトリウム中の炭素活量と鋼中における炭素の存在形態（鋼中の炭素活量）である。前者の場合は冷却系を構成するステンレス鋼とフェライト鋼との表面積比に左右される。フェライト鋼に対するステンレス鋼の表面積比が大きくなると、その分炭素活量差が大きくなる（ナトリウム中炭素活量が低下する）ため、脱炭量が増加する。これは、図 3.7-3 や図 3.7-4 に示したように、ナトリウム中の炭素濃度による脱・浸炭挙動の影響である。後者の場合はフェライト鋼の熱処理方法や Cr 含有量に左右される。後者は、熱処理を適正に与えることによって安定な炭化物が多く析出され、鋼中の炭素が固定され、分解しにくく、材料中の炭素活量が低下するためと考えられている。つまり、鋼中の炭化物は、時間とともに分解→拡散→ナトリウム中への溶出の過程をとり、分解速度の遅い安定な炭化物が多く析出していると、活性炭素量が低くなり、脱炭速度も遅くなるためである。熱処理方法による影響を図 3.7-6 に示す。熱処理方法の差については、焼きなまし材は焼きならし、焼きもどし材に比較して脱炭が著しくなっているのがわかる。また、炭素と親和性の強い Cr 添加によって炭化物の形態で炭素が安定（炭素活量の低下）し、Cr 濃度が高いほど脱炭現象が抑制される。松本ら[3.40]はフェライト鋼中の Cr 濃度を変化させ、ナトリウム中における脱・浸炭挙動への影響を検討している。Cr 濃度と材料表面の炭素濃度との関係を図 3.7-7 に示す。この結果では、脱・浸炭挙動の境界となる Cr 濃度は約 4wt.%となっている。青木ら[3.41]は Cr 濃度の異なった各種フェライト鋼の脱・浸炭挙動を 450°C~550°C のナトリウム中試験で調査しており、松本らとほぼ同様な結果を得ている。この他、ナトリウム中におけるステンレス鋼や高 Cr 鋼の脱・浸炭挙動については、R. B. Snyder や A. Saltelli らの報告がある[3.42, 3.43]。

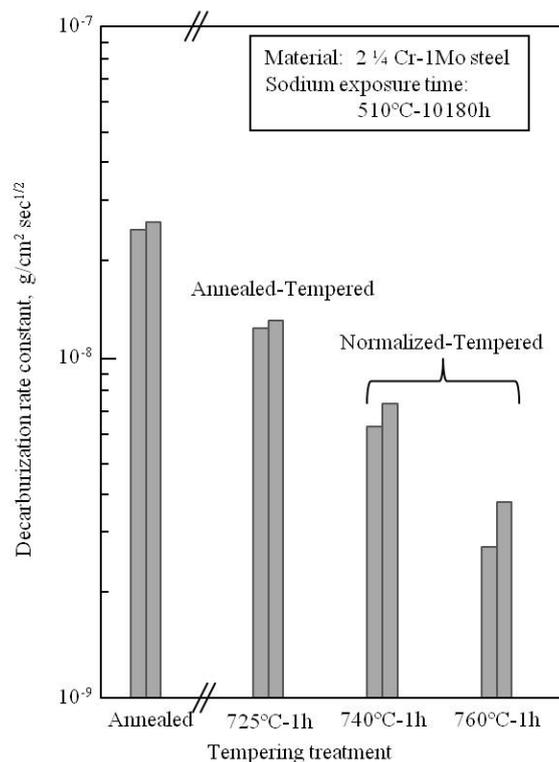


図 3.7-6 熱処理による脱炭挙動への影響[3.39]

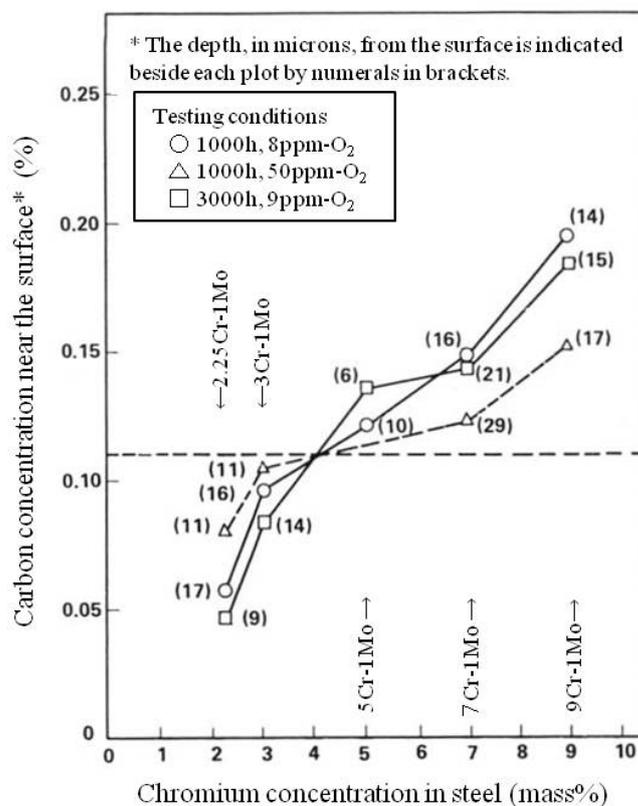


図 3.7-7 脱・浸炭挙動に及ぼす Cr 濃度の影響[3.40]

脱炭を評価する方法としては J. L. Krankota [3. 44]が提案している脱炭速度定数が用いられる。J. L. Krankota は、脱炭量 ΔW_D (mg/cm^2) が材料中での炭素の拡散に支配されるとの考え方から、ナトリウム浸漬時間 t (sec) との関係調べ、

$$\Delta W_D = K\sqrt{t}$$

により表せることを示し、 K ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{1/2}$) を脱炭速度定数である。ここで、 K は時間(t)に対して一定である。この関係は、K. Natesan ら [3. 45]によっても確認されている。2. 25Cr-1Mo 鋼に対する設計指標線 [3. 30]と J. L. Krankota らの推奨線 [3. 44]を図 3. 7-8 に示す。設計指標線は実験データ (JAEA) をほぼ包絡しており、保守側の評価を与えるようになっている。

一方、SUS304 の浸炭挙動については、三村らの報告 [3. 39]では Agawara ら [3. 6]の拡散係数を用いることで、実験値と良い一致がみられ、予測できると示唆されている。また、脱炭挙動についても拡散理論に基づいて解析すると実験値と良い一致を示す市原らの報告 [3. 46]もある。実験にて得られた SUS304 の炭素プロファイル実測値と計算値との比較を図 3. 7-9 に示す。両者で良い一致が見られている。

なお、炭素濃度のプロファイル (計算値) は次式を用いた。表面炭素濃度 C_s は一定とし、0. 135 mass%を用いた。

$$C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \cdot \text{erfc}(x/\sqrt{4Dt})$$

C : 炭素濃度 mass%

C_0 : 初期炭素濃度 mass%

C_s : 表面炭素濃度 mass%

D : 炭素の拡散係数 cm^2/sec

x : Na 接液面からの距離 cm

t : Na 浸漬時間 sec

$$D = 6.18 \times \exp(-44610/RT) \cdots \text{Agawara ら}$$

R : ガス定数 $\text{cal}/\text{mol} \cdot \text{K}$

T : 温度 K

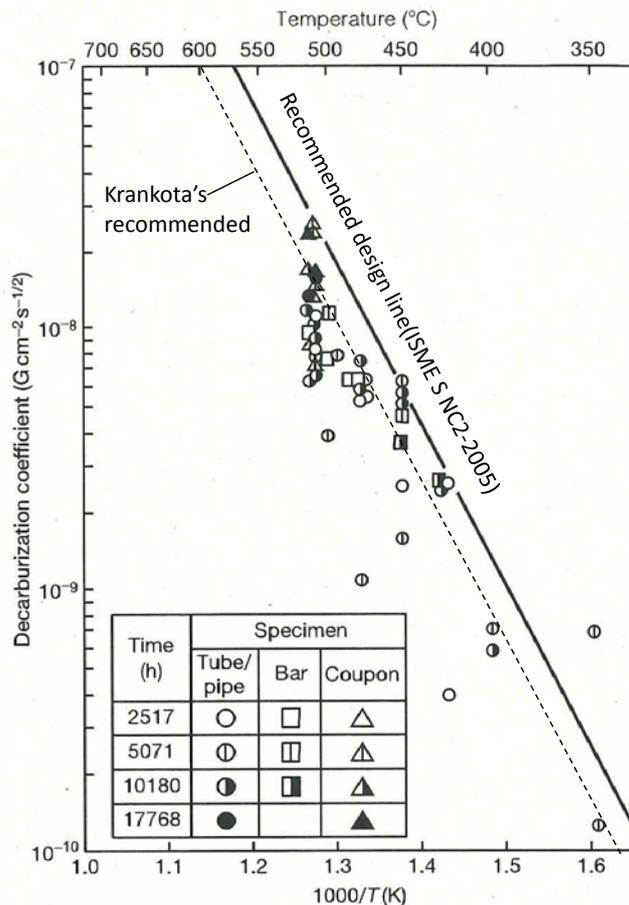


図 3.7-8 2.25Cr-1Mo 鋼の脱炭速度定数

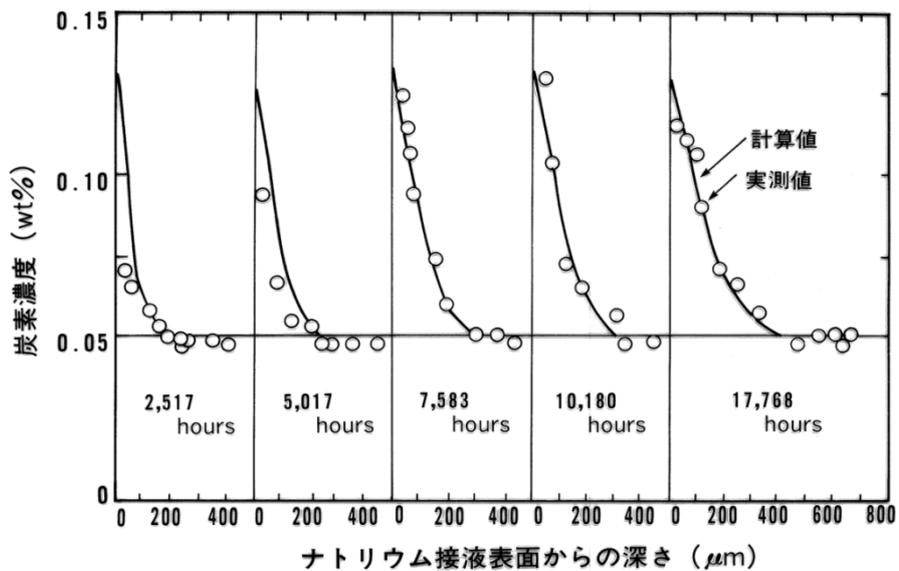


図 3.7-9 ナトリウム中における浸炭プロファイル (SUS304) [3.39]

3.8 窒素挙動

316FR 鋼は長時間側のクリープ強度の改善を図った材料であり、炭化物の析出を抑制するために、炭素を低く抑え(0.01%)、代わりに窒素を添加(0.08%)した材料である[3.47]。このため、高温ナトリウム中では脱窒素による強度への影響が懸念される。伊藤ら[3.48]の研究による断面深さ方向の窒素濃度の変化を図 3.8-1 に示す。初期窒素含有量の多いほど、脱窒素の深さが増大する傾向を示すが、概ね 0.06%以下では明瞭な脱窒素の現象は認められなくなる。脱窒素が認められた深さは、600℃、5,000 時間で約 0.04mm 程度と、材料の極表面近傍となっている。脱窒素速度定数とナトリウム温度との関係を図 3.8-2 に示す。脱窒素速度定数(K_{DN} , $g/cm^2 \cdot sec^{1/2}$)はアレニウスタイプで表され、次式が実験より導かれている。

$$K_{DN} = 5.57 \times 10^{-5} \cdot \exp(18212/RT)$$

ここで、R:ガス定数 (1.987cal/mol)、T:温度(K)である。同様に、ナトリウム中の窒素挙動については、Borgstedt らの報告[3.49]がある (図 3.8-3)。初期窒素量を 0.18wt%程度まで高めた SUS316N の試験例であるが、650℃、約 3,000 時間の流動ナトリウム中で表面から約 0.2mm 程度の深さで脱窒素が認められている。一方、浸炭速度は初期窒素量に反比例して抑制される傾向にあり、従来鋼 SUS304 に比較すると約 1 桁程度小さいことを示唆している。316FR 鋼については、これらの脱窒や浸炭が及ぼす強度特性への影響については研究試験が進められており、有意な影響が無いことが示されている[3.31, 3.50]。

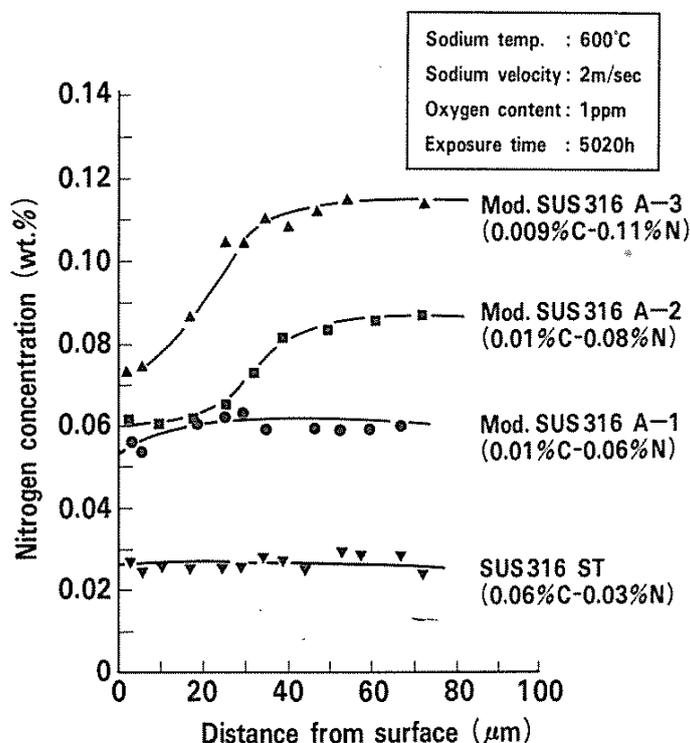


図 3.8-1 316FR 鋼の窒素濃度の変化[3.48]

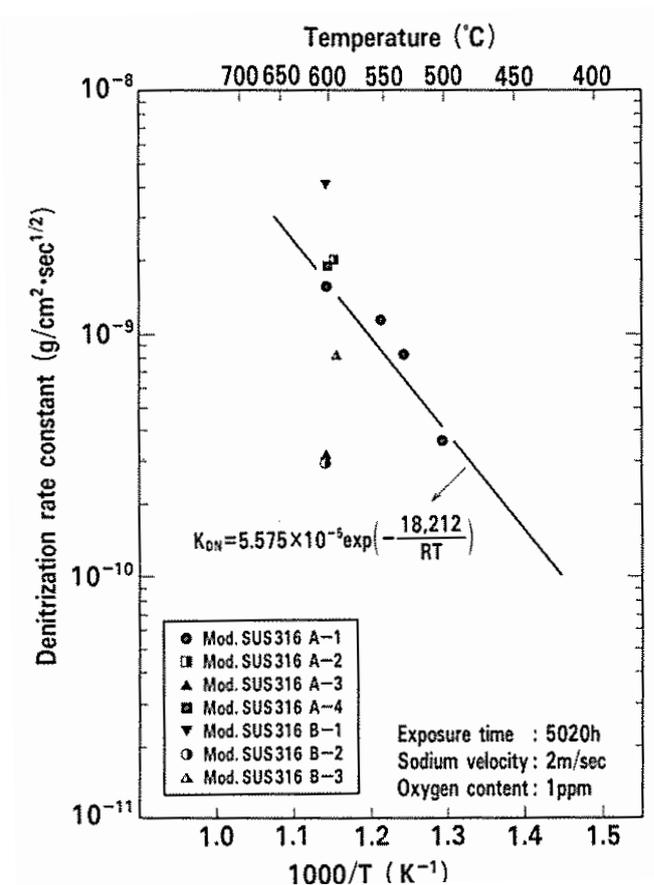


図 3.8-2 脱窒素速度定数とナトリウム温度との関係 [3. 48]

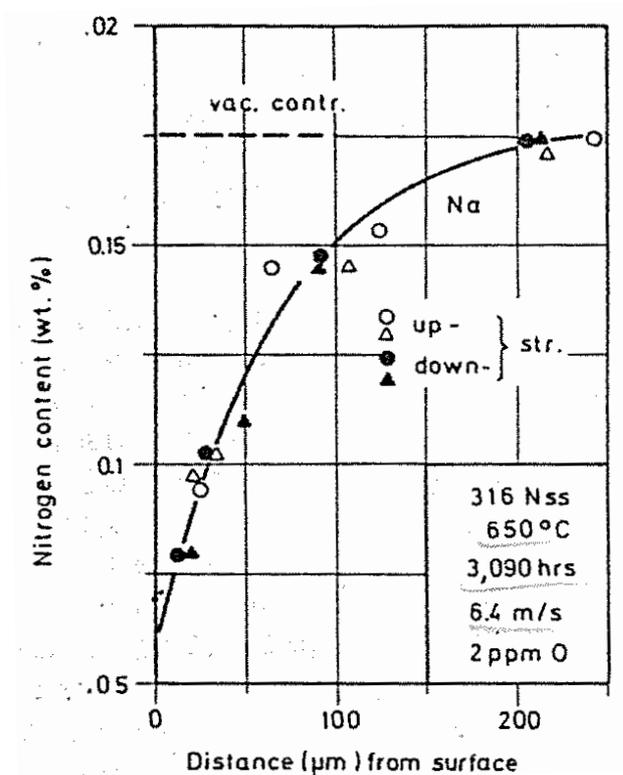


図 3.8-3 ナトリウム中試験後の窒素濃度プロファイル [3. 49]

3.9 セラミックス材のナトリウム中腐食特性

セラミックス材料は、金属材料に比べて耐熱性、耐摩耗性、耐食性などの優れた性質の他に、軽量性や低熱膨張性などの魅力的な性質を有しており、各分野で新しい工業材料として応用がなされてきている[3.51-3.53]。主なセラミックス材料の特性(参考値)を表3.9-1に示す。これらの特長を活かして、構造材料や機能材料として信頼性が向上し適用が可能となれば、高速炉をはじめとする原子力プラントの高性能化が期待できる [3.54-3.57]。高速炉に適用する場合には、特に、耐照射特性や耐ナトリウム腐食性がキーポイントとなる。ここでは、焼結法による代表的なセラミックスを主体に、高温ナトリウム環境下における腐食特性に関して述べる。

表 3.9-1 主なセラミックス材料の特性

材 質		ジルコニア	アルミナ	サイロン	窒化珪素	炭化珪素	ステンレス鋼
特 性		ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiAlON	Si ₃ N ₄	SiC	SUS316
密度,g/cm ³		5.9-6.1	3.90-3.95	3.24	3.24	3.10-3.15	8.03
気孔率,%		<0.5	<0.5	<0.2	<0.2	<0.5	
三点曲げ強度 kgf/mm ²	RT	100-130	40-50	90	90	50-60	59(引張)
	1000°C		35-40	75	75	50-60	
	1200°C		30-35	45	45	50-60	
	1400°C		25-30				
弾性率 ×10 ⁴ kgf/mm ²	RT	2.1	3.9	3	3	3.9	1.97
ビッカース硬度,Hv	RT	1250	1500	1480	1500	2000-2400	200
熱膨張係数 ×10 ⁻⁶ /°C	RT	7.0			3.0		16.0
	RT-500°C	7.8					18.5
	RT-1000°C		8.0			4.0	
	RT-1500°C	10.0		3.0			
比熱, cal/g°C	RT	0.18	0.28	0.15	0.15	0.15	0.12
電気抵抗,Ωcm	RT	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹²	>10 ¹²	>10 ¹²	7×10 ⁻⁵
備 考		Z100	A101	S110	SN355	C101	Fe-Cr-Ni
		Zr(Hf)-Y-O	99.9%			91%SiC	-Mo

著者らは、純度 92%~99.9%を有する市販の焼結アルミナ材 (Al_2O_3) について、高温ナトリウム環境下での耐食性に関する研究を進め、その報告を行っている [3.58-3.61]。550°C および 650°C で 1,000 時間のナトリウム中腐食試験を実施した後の試験片外観を図 3.9-1 に示す。外観はナトリウム腐食によって白色から灰黒色に変色し、650°C の方がより変色の度合いが強い。また、99% 純度以下では割れの発生が見られる。割れの発生有無と純度との関係を示すと、図 3.9-2 のようである。割れは純度が低いほど、長時間ほど発生しており、その多くは粒界の攻撃を伴って発生している。 Al_2O_3 純度と重量損失量との関係を図 3.9-3 に示す。ナトリウム腐食によって重量損失が認められ、低純度の Al_2O_3 になるほど増大している。ナトリウム腐食試験後の断面写真を図 3.9-4 に示す。割れが発生した 95% 純度の Al_2O_3 では粒の脱落が観察されるが、99.9% 純度のものは顕著な組織の変化が観察されていない。

割れの発生や腐食損失量の増大は、不純物として存在する SiO_2 がナトリウム (Na) と反応することにより、熱力学的に安定な複合酸化物 (Na_2SiO_3) を形成し、優先的に粒界の腐食が進行することが要因として考えられている。このことは金属酸化物の生成自由エネルギーからも裏付けられる。

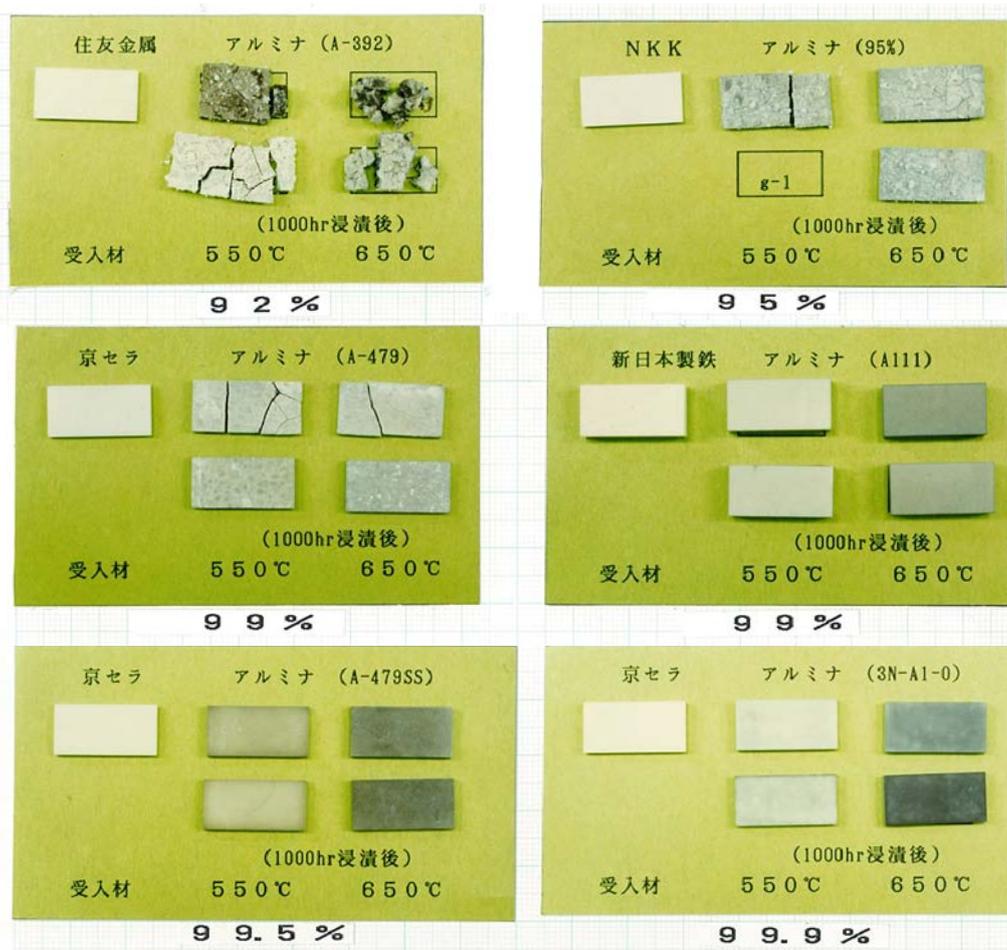


図 3.9-1 ナトリウム腐食試験後の外観写真 (市販の焼結アルミナ)

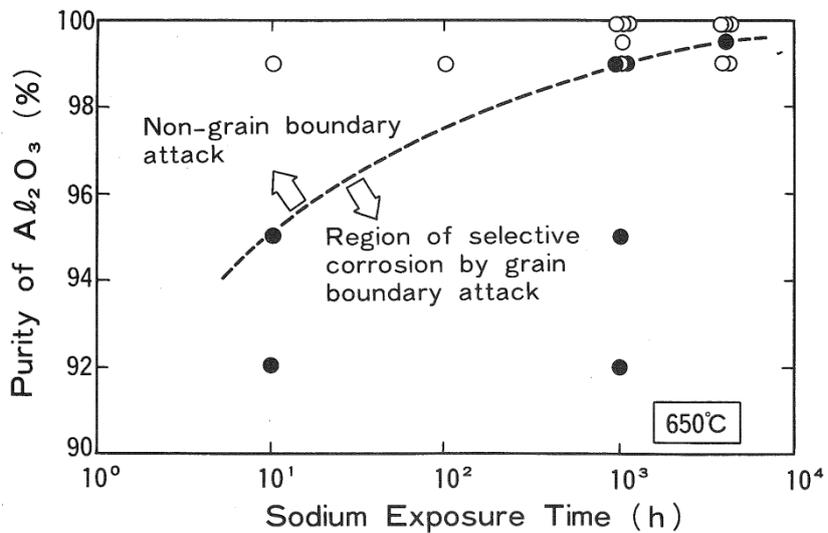


図 3.9-2 ナトリウム共存性と Al₂O₃ 純度の関係 [3.58]

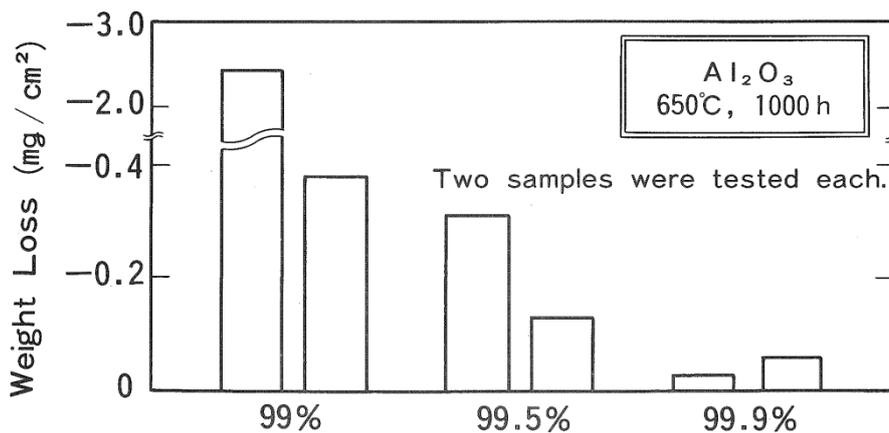


図 3.9-3 ナトリウム腐食による重量損失と Al₂O₃ 純度の関係 [3.58]

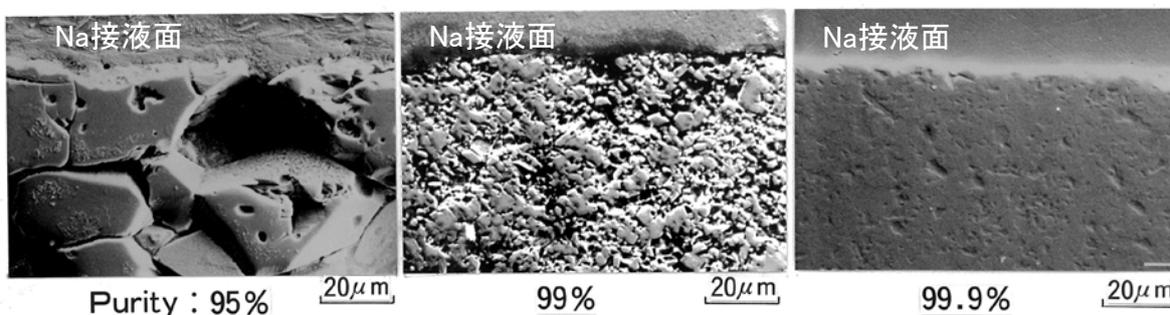


図 3.9-4 ナトリウム腐食試験後における Al₂O₃ の断面写真 [3.59]

99%純度の Al_2O_3 について、ナトリウム腐食試験後(650°C、4000時間)のEPMA分析結果[3.61]を図3.9-5に示す。粒界に沿ってNaが接液面から約0.2mmの深さまで検出されている。このような焼結セラミックス(多結晶材)の粒界アタックは、炭化珪素(SiC)や窒化珪素(Si_3N_4)等のSi系の焼結セラミックスにおいても同様に生じていることが明らかになっている[3.62]。 Al_2O_3 以外の他のセラミックス材のNa元素の浸入・拡散によって影響された接液表面からの深さを図3.9-6に示す。いずれも粒界に沿って0.05~0.4mmの深さでNaが検出されている[3.59]。このように、ナトリウム腐食の殆どは粒界で生じており、これは焼結助剤や不純物を成分として含んだ粒界非晶質相の存在に起因していることが考えられる[3.63]。J. Jungら[3.64]も、焼結セラミックス材料の主な腐食形態は、粒界部から選択的に浸食を受ける粒界腐食であることを報告している。

Si_3N_4 のナトリウム腐食試験材の粒界相におけるEDS分析結果の例を図3.9-7に示す。ナトリウム腐食によって侵入・拡散したNaは、非晶質の粒界相のみで検出され、結晶粒内や結晶化された粒界相では検出されていない[3.62]。このことは、羽田や三橋らによるナトリウムイオンの拡散特性の視点からも同様なことが示唆されている[3.65, 3.66]。また、岩田のナトリウム腐食実験においても、 Si_3N_4 やSiCで組織内へのナトリウムの浸入が観察されている[3.67]。

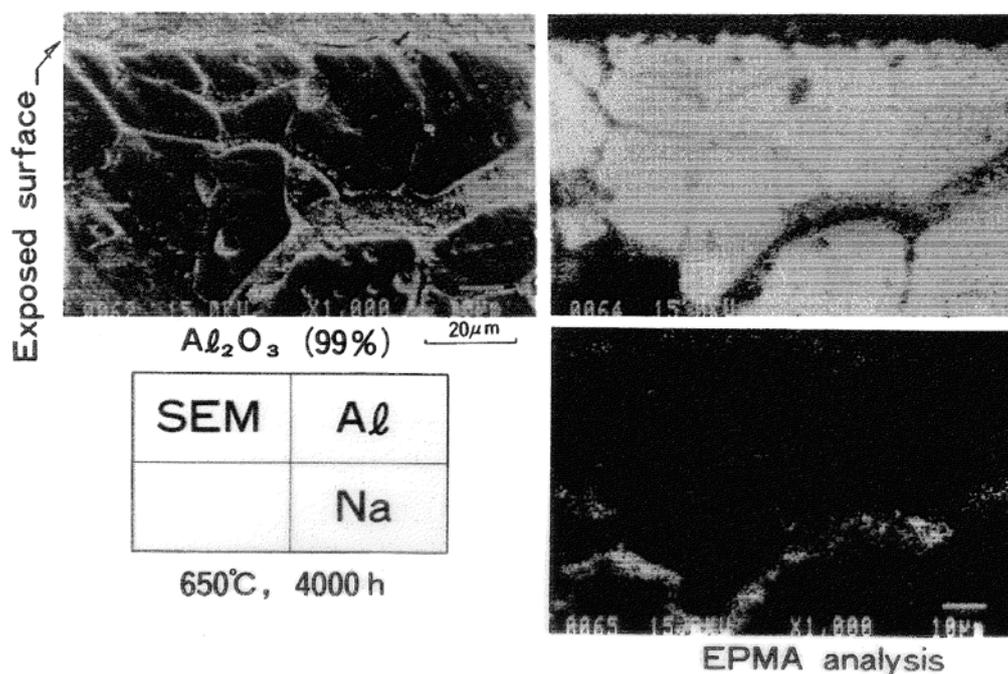


図 3.9-5 ナトリウム腐食後のアルミナ材のEPMA分析[3.61]

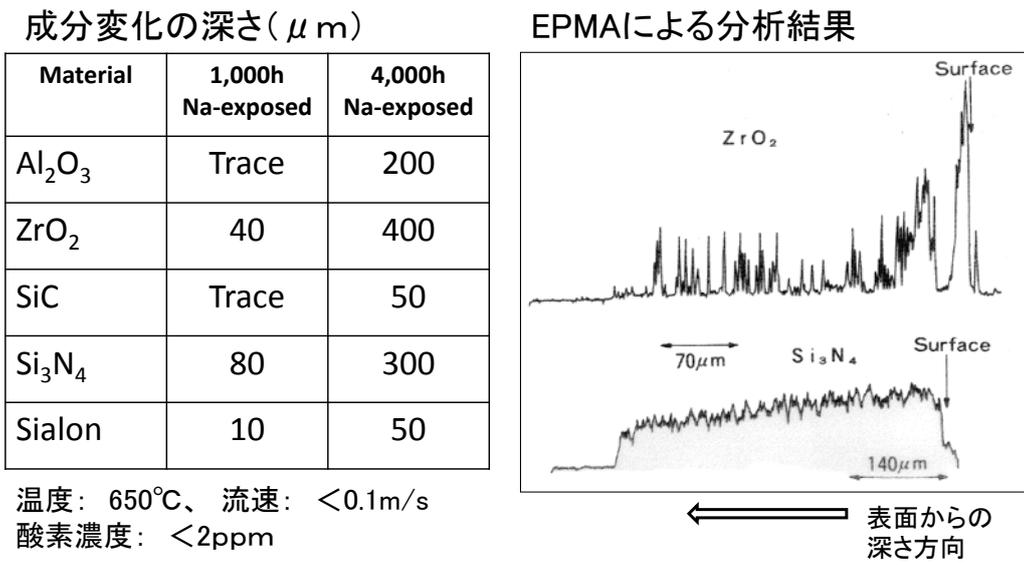


図 3.9-6 ナトリウム腐食による組織変化深さ [3. 59]

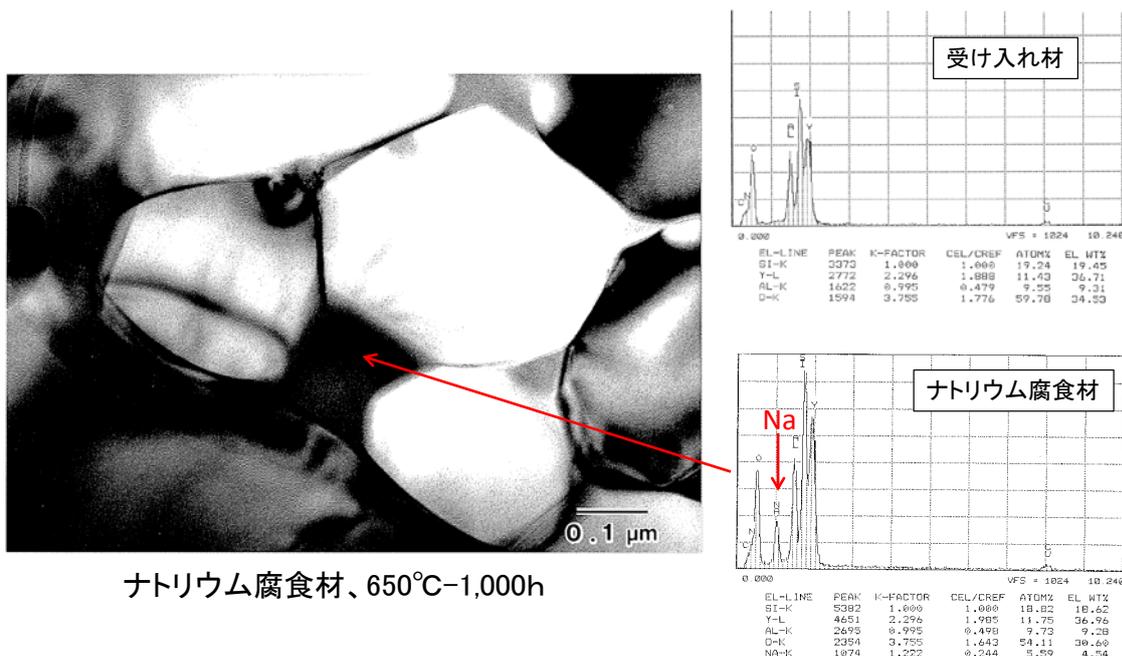


図 3.9-7 ナトリウム腐食後の窒化ケイ素の TEM 観察 [3. 62]

Al₂O₃ および Si₃N₄ のナトリウム腐食による重量損失速度(mg/cm²・h)とナトリウム中酸素濃度(ppm)との関係を図 3.9-8 に示す。ステンレス鋼などの Fe 基材料の場合には、重量損失速度はナトリウム中酸素濃度にほぼ比例して増大する [3. 19] が、Al₂O₃ および Si₃N₄ の場合は 1ppm と 50ppm における重量損失速度はほぼ同等であり、酸素濃度に依存しない結果が得られている [3. 62]。また、粒界相を有しない単結晶材よりも大きな腐食量を示している [3. 68]。

複合酸化物 Na_2SiO_3 の生成過程としては、

- ① $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$
- ② $4\text{Na} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Si}$

が考えられる。2つの生成過程の中で、ナトリウム中腐食量が酸素濃度に依存しないことから、ナトリウム中の不純物 Na_2O 等ではなく、Na と SiO_2 との反応が支配的になっているものと推察される。

焼結 Al_2O_3 について、Si 不純物量をパラメータにしたナトリウム中腐食特性の結果を図 3.9-9 に示す。Si 不純物量を概ね 50ppm 以下に低減することで、選択的な粒界の腐食を抑制でき、耐腐食性が大幅に改善できることが期待できる[3.69-3.71]。

このように、焼結法によるセラミックス材の腐食量は、粒界相や不純物の存在有無によって大きく依存するものと考えられる。腐食の機構は、酸化物系および非酸化物系とも同様であり、ナトリウム接液面から粒界相を介して侵入・拡散した Na と不純物又は焼結助剤との反応が支配的となる。つまり、原料中あるいは焼結助剤の添加によって粒界相に生成した非晶質 SiO_2 が Na と反応し、熱化学的に安定な複合酸化物を形成し、優先的に粒界の腐食が進行するものと考えられる。したがって、ナトリウム腐食特性の改善には、Si の排除および粒界の結晶化などの粒界組織制御がポイントであると思われる。

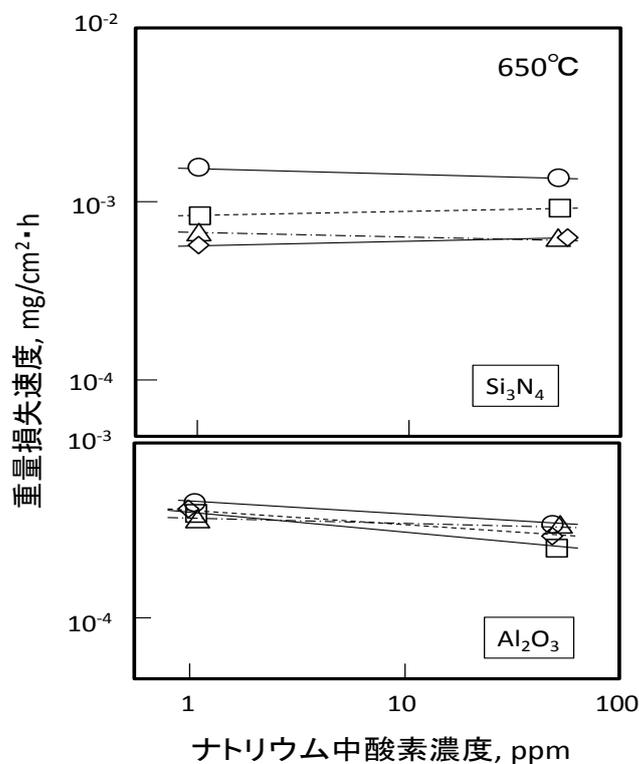


図 3.9-8 ナトリウム中酸素濃度の影響

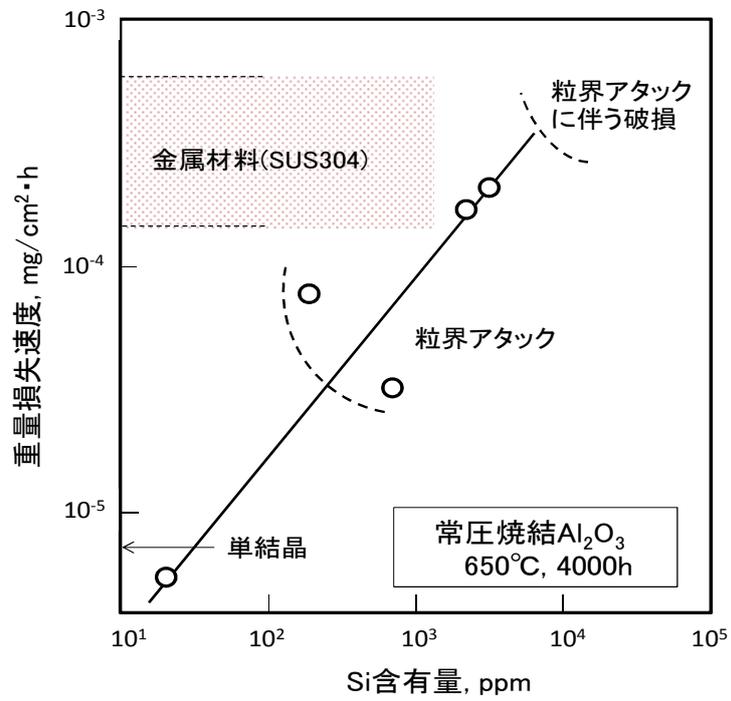


図 3.9-9 ナトリウム中における重量損失速度と Si 含有量との関係

参考文献

- [3.1] 加藤 章一、吉田 英一他、高クロム鋼の材料特性試験 (IV)、ナトリウム中における HCM12A(2001 年度材)のクリープ及びクリープ疲労特性[中間報告]、JNC TN9400 2003-108 (2004).
- [3.2] 加藤 章一、鬼澤 高志他、FBR 金属材料試験実施要領書 (改定版) マニュアル、JNC TN9520 2001-001(2001).
- [3.3] M.Hirano, K.Kitao et al, Effects of sodium on the low-cycle fatigue behavior of 2.25Cr-1Mo steel in flowing sodium at high temperature, *Liquid Metal Engineering and Technology*, Vol.2, No.201, BNES (1984).
- [3.4] 鉄鋼便覧第3版 I 基礎、日本機械学会編、丸善(株).
- [3.5] NIMS 物質・材料データベース、<http://diffusion.nims.go.jp>.
- [3.6] R. P. Agawara et al, Diffusion of carbon in stainless steels, *Journal of Nuclear Materials*, 36, pp.41-47 (1970).
- [3.7] 吉田 英一、燃料被覆管微量元素の Na 中溶出挙動に及ぼす流速とクリープの影響 日本材料学会、第33回高温強度シンポジウム、No.4, pp.16-20 (1995).
- [3.8] E. Yoshida and S. Kato, Sodium compatibility of ODS steel at elevated temperature, *Journal of Nuclear Materials* 329-333, pp.1393-1397 (2004).
- [3.9] 丸山 昭、野村 茂雄、河井 雅史他、高温ナトリウム中におけるオーステナイト・ステンレス鋼の腐食速度評価式、*日本原子力学会誌* Vol.26, No.4, pp.327-338(1984).
- [3.10] E. Yoshida, S. Kato and Y. Wada, Post-corrosion and metallurgical analyses of sodium piping materials operated for 100,000 hours, *Liquid Metal Systems*, Plenum press, pp.55-66 (1995).
- [3.11] M. G. Nicholas and I. W. Cavell, The formation of sodium chromite on AISI 316 and other chromium containing alloys, *Inter. Conf. of LMT in Energy Production*, pp.3-35~3-42 (1980).
- [3.12] B. J. Shaiu, P. C. S. Wu and P. Chiotti, Thermodynamics properties of the double oxides of Na₂O with the oxides of Cr, Ni and Fe, *Journal of Nuclear Materials*, 67, pp.13-23 (1977).
- [3.13] 柚原 俊一、高速増殖炉用鋼材の高温ナトリウム中における適合性、*日本原子力学会誌*、vol.23, No.5, pp.324-337 (1981).
- [3.14] H. U. Borgstedt and C. K. Mathews, *Applied Chemistry of the Alkali Metals*, ISBN 0-306-42326-X, Plenum Press, New York and London (1987).
- [3.15] 松村 理、坂東 誠志郎、着色腐食法による複合組織鋼の顕微鏡組織の分別とその応用、*熱処理* 32 巻 6 号、pp.321-326 (1992).
- [3.16] 野村 茂雄、丸山 昭、河井 雅史他、SUS304 母材及び溶接継手のナトリウム中腐食速度と表面変質層厚さ、*原子力学会、昭和 57 年秋の文科会 H22*, p.72 (1982) .
- [3.17] T. Furukawa and E. Yoshida, Material performance in sodium, *Comprehensive Nuclear Materials*, No.5.13, pp.327-341, Elsevier Ltd. (2012).
- [3.18] E. Yoshida and T. Furukawa, Corrosion issues in sodium-cooled fast reactor (SFR) systems, *Nuclear Corrosion Science and Engineering*, No.22, pp.773-806, Woodhead Publishing (2012).

- [3.19] A. W. Thorley and C. Tyzack, Corrosion and mass transport of steel and nickel alloys in sodium systems, *Liquid Alkali Metals*, BNES, pp.257-273 (1973).
- [3.20] P. Roy, *ASME Publ.*, 74-PWR-19 (1975).
- [3.21] B. H. Kolster and L. Bos, Corrosion transport and deposition of stainless steel in liquid sodium, *Proc. Int. Liquid Metal Technology in Energy Production*, Champion, American Nuclear Society, pp.368-377 (1976).
- [3.22] T. Suzuki, I. Muto et al, Sodium corrosion behavior of austenitic alloys and selective dissolution of chromium and nickel, *Journal of Nuclear Materials*,139, pp.97-105(1986).
- [3.23] 加賀 精一、藤井 克弘他、小型ナトリウムループを用いた SUS321, SUS304, 2.25Cr-1Mo 鋼溶接部のナトリウム腐食に関する研究、*溶接学会論文集*、Vol.7, No.1, pp.33-38 (1989).
- [3.24] J.Hopenfeld, Corrosion of Type316 stainless steel with surface heat flux in 1200F flowing sodium, *Nuclear Engineering and Design*, 12, pp.167-179 (1970).
- [3.25] S.A.Shields, C.Bagnall et al, The influence of LMFBR fuel pin temperature profiles on corrosion rate, *Int.Conf.on Liquid Metal Technology in Energy Production*, American Nuclear Society, pp.386-392(1976).
- [3.26] W.F.Brehm and R.P.Anantatmula, Corrosion considerations in alloy development, *Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production*, American Nuclear Society, pp.738-742 (1976).
- [3.27] E. Yoshida, R. Komine, F. Ueno and Y. Wada, High-cycle Fatigue Behavior of Alloy 718 in Liquid Sodium, *Liquid Metal Systems*, Plenum press, New York, pp.157-166 (1995).
- [3.28] S. Ukai, E. Yoshida et al, Quantitative characterization on dissolution and deposition behavior of SUS316 stainless steel cladding constituents under flowing sodium in fast reactor, *Material for nuclear reactor core applications*, Paper 64, pp.341-348, BNES, London(1987).
- [3.29] A. W. Thorley, *Corrosion and Mass Transfer Behavior of Steel Materials in Liquid Sodium, Liquid Metal Engineering and Technology*, BNES, Vol.3, pp.31-41 (1984)
- [3.30] 発電用原子力設備規格 第II編高速炉規格 JSME S NC2-2009, 日本機械学会(2009).
- [3.31] T. Asayama, T.Furukawa and E.Yoshida, Evaluation Procedure for Sodium Environmental Effects on 316FR and Modified 9Cr-1Mo Steel for the Structural Design of Japanese Fast Breeder Reactors, *PVP Vol.391*, pp.61-66, *Advances in Life Prediction Methodology*, ASME (1999)
- [3.32] 吉田 英一、伊藤 卓志他、高速炉用改良オーステナイト鋼炉心材料の特性、(3)ナトリウム環境効果評価、*日本原子力学会、秋の大会 D20*, p.200 (1992).
- [3.33] 柚原 俊一、舟田 敏雄他、高温ナトリウム中における高速炉用燃料被覆管のクリープ特性、*材料*、第24巻第258号、pp.240-246(1975).
- [3.34] 吉田 英一、和田 雄作、高温ナトリウム環境下におけるオーステナイト系ステンレス鋼のクリープ特性、*日本材料学会、高温強度部門委員会講演会資料*、pp.25-31(1992).
- [3.35] A. Uehira, S. Ukai et al, Tensile properties of 11Cr-0.5Mo-2W, V, Nb stainless steel in LMFBR environment, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 37, No.9, pp.780-786 (2001).
- [3.36] O. K. Chopra, K. Natesan et al., Carbon and nitrogen transfer in Fe-9Cr-Cr-Mo ferritic steels exposed to a sodium environment, *Journal of Nuclear Materials*, 96, pp.269-284 (1981).

- [3.37] N.Sivai Bharasi, K. Thyagarajan et al., Effect of flowing sodium on corrosion and tensile properties of AISI type316LN stainless steel at 823K, *Journal of Nuclear Materials*, 377, pp.378-384 (2008).
- [3.38] T. Ito, S. Kato, M. Aoki, E. Yoshida et al., Evaluation of carburization and decarburization behavior of Fe-9Cr-Mo ferritic steels in sodium environment, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol.29, No.4, pp.367-377 (1992).
- [3.39] H. Mimura, T. Ito, E. Yoshida et al, An assessment of carburization behavior of SUS304 stainless steel in FBR secondary system, *Proceeding of the Fourth International Conference on Liquid Metal Engineering and Technology*, Avignon, France, Societe Francaise d'Energie Atomique, pp.505-1~505-10 (1988).
- [3.40] K. Matsumoto, Y. Ohta and T. Kataoka, Carbon transfer behavior of materials for liquid-metal fast breeder reactor steam generators, *Nuclear Technology*, Vol.28, No.3 pp. 452-470 (1976).
- [3.41] 青木 法智嘉、吉田 英一、高温ナトリウム中における各種フェライト鋼の脱・浸炭挙動、熱処理、第40巻、第5号、pp.238-243(2000).
- [3.42] R.B.Snyder, K. Natesan et al, Kinetics of the carburization-decarburization process of austenitic stainless steels in sodium, *Journal of Nuclear Materials*, 50, pp.259-274 (1974).
- [3.43] A.Saltelli, O.K.Chopra et al, An assessment of carburization-decarburization behavior of Fe-9Cr-Mo steels in a sodium environment, *Journal of Nuclear Materials*, 110, pp.1-10 (1982).
- [3.44] J.L.Krancota et al, The kinetics of decarburization of 2.25Cr-1Mo steel in sodium, *Nuclear Technology*, Vol.24, pp.225-233 (1974).
- [3.45] K.Natesan, D.L.Smith et al, Influence of sodium environment on the tensile behavior of austenitic stainless steels, *Symposium on structural material for service at elevated temperature in nuclear power generation*, ASME Winter Annual Meeting, Houston, pp.302-315 (1975).
- [3.46] 市原 明恵他、加熱、圧延鋼材の脱炭現象の解析、Sanyo Technical Report, vol.8(2001).
- [3.47] 青砥 紀身、ナトリウム冷却型高速炉用材料開発、まてりあ、第47巻、第9号 (2008) .
- [3.48] 伊藤 卓志、萩 茂樹、和田 雄作、低炭素—窒素添加改良 SUS316 鋼のナトリウム中脱窒および浸炭挙動、日本材料学会、第28回高温強度シンポジウム前刷集、No.21, pp.101-105 (1990).
- [3.49] H. U. Borgstedt and E. D. Grosser, Interstitial element movement of austenitic stainless steels in sodium, *Liquid Alkali Metals*, BNES, pp.275-282 (1973).
- [3.50] 古川 智弘、吉田 英一他、高速炉構造用 SUS316 のクリープおよび疲労強度特性に及ぼすナトリウム環境の影響、材料、第48巻、第12号、pp.1373-1378 (1999).
- [3.51] 須山 章子、伊藤 義康、高強度反応焼結炭化ケイ素セラミックスの適用展開、東芝レビュー、vol.61, No.6, pp.72-75 (2006).
- [3.52] 秋宗 淑雄、岸 輝雄、構造用セラミックスの現状と将来、工業材料 Vol.37, No.17, pp.31-36 (1989)
- [3.53] 米屋 勝利、高温・高強度セラミックスの開発と応用、ニューセラミックス No.4, pp.37-44 (1989).

- [3.54] 加納 茂機他、高速炉における新素材、原子力工業、第 34 巻第 10 号, pp.19-29 (1988) .
- [3.55] Y. Himeno, S. Morikawa and K. Kawata, Development of ceramic liner for FBR building, PNC TN9410 91-092 (1991).
- [3.56] FBR へのセラミックス適用性に関する研究、三菱原子力技報、No.59, pp.22-25 (1991).
- [3.57] 奥田 博、ファインセラミックスの開発現状と原子力分野への応用、日本原子力学会誌、Vol.29, No.3, pp.184-188 (1987).
- [3.58] E. Yoshida, S. Kano, Y. Hirakawa et al., Research on creation of new materials for innovative improvement of FBR performance, (1)Sodium compatibility of new ceramics, Proceeding of the International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment, pp.305-316 (1992).
- [3.59] S. Kano, E. Yoshida, Y. Hirakawa et al., Sodium compatibility of ceramics, Liquid Metal Systems, Plenum Press, New York, pp.85-94 (1995).
- [3.60] S. Kano, E. Yoshida, Y. Hirakawa et al., Research on creation of new materials for innovative improvement of FBR performance, Proceeding of the International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment, pp.195-206 (1992).
- [3.61] 平川 康、吉田 英一、加納 茂機、 Al_2O_3 の高温液体ナトリウム中における腐食特性、日本セラミックス協会、第 5 回秋季シンポジウム 1-2B11, p.143 (1992) .
- [3.62] 平川 康、吉田 英一、館 義昭他、高温ナトリウム中における Si_3N_4 の腐食挙動の検討、日本セラミックス協会、年会講演予稿集 3C04, p.579 (1994) .
- [3.63] 館 義昭、吉田 英一、平川 康他、高温ナトリウム中における SiC の腐食挙動の検討、多結晶材と CVD 材および単結晶材との比較、日本セラミックス協会、年会講演予稿集 3C03, p.578 (1994).
- [3.64] J. Jung, A. Reck and R. Ziegler, The compatibility of alumina ceramics with liquid sodium, Journal of Nuclear Materials, 119, pp.339-350 (1983).
- [3.65] 羽田 肇、三橋 武文他、原子力極限環境材料の開発に関する研究、セラミックス材料の Na 腐食とイオン拡散、日本原子力学会、春の年会 E27, p.259 (1993).
- [3.66] H. Haneda, S. Otani, T. Mitsuhashi et al., Sodium ion diffusion in some ceramics under molten sodium condition, Proceeding of the International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment, pp.295-304 (1992).
- [3.67] 岩田 宇一、ナトリウム浸漬によるセラミックスの耐食性・強度特性の実験的検討、電力中央研究所報告 T89008 (1989).
- [3.68] 館 義昭、吉田 英一、平川 康他、各種セラミックスの高温ナトリウムによる腐食特性の評価、日本セラミックス協会、第 6 回秋期シンポジウム 講演予稿集 2-3C01 (1993) .
- [3.69] Y. Tachi, Y. Hirakawa, E. Yoshida and S. Kano, Research on creation of advanced ceramics, Proceeding of the International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment (MC'96), National Research Institute for Metals, Tsukuba (1996).
- [3.70] 館 義昭、平川 康、加納 茂機、吉田 英一、高温ナトリウムによるセラミックスの腐食特性—燃結助剤成分の耐 Na 腐食特性—、PNC TN9410 98-054 (1998).
- [3.71] 平川 康、吉田 英一、館 義昭、加納 茂機、高純度化による Al_2O_3 の耐ナトリウム腐食性の改善、日本セラミックス協会講演予稿集 2-2C27, p.203 (1993).

4. ナトリウム中強度特性

燃料被覆管やラップ管などは核燃料や核分裂生成物を閉じ込める隔壁となること、また炉容器や機器配管などにおいては数十年にわたる原子炉の供用期間中、種々の荷重、環境に耐えることなど、原子炉の構成材料は一般の工業材料に比較して信頼性に対する要求が一段と厳しくなる。従って、高温ナトリウム環境下での材料特性のふるまいについても十分に把握しておくことが重要である。また、高速炉では軽水炉よりも高い温度、すなわちクリープ現象が生じる温度域で使用されるため、引張および疲労特性のほか、クリープ強度特性を把握することが必要である。また、熱応力の繰返し負荷に対し、クリープと疲労が重畳するクリープ疲労による損傷が支配的になるため、クリープ疲労強度特性についても把握することが重要である。材料強度特性に及ぼすナトリウム環境の影響には、これまでに述べてきたように高温・長時間側で顕在化してくる腐食・質量移行や脱・浸炭によるもの、ナトリウム中の酸素分圧が極めて低いことによる真空雰囲気類似した効果などがある。時間、温度に依存するクリープ強度特性では、強度を担う炭素や微量成分元素のナトリウム中での挙動が重視される。腐食による減肉の影響は、特に燃料被覆管のような薄肉材で考慮する必要がある。ナトリウム中での酸素分圧が大気中の場合と比較して極めて低いことによる影響は、疲労強度特性に対して良い方向に作用する。

このように、材料特性に及ぼすナトリウムの影響は、主として腐食、表面の材質変化や脱・浸炭の総合的な結果として現れてくる。また、これらのナトリウム中における高温強度特性は、適用される材料の種類によってもナトリウム環境の影響度が異なってくるため、それぞれの材料に対する適切な強度評価を行う必要がある。

4.1 ナトリウム中強度試験技術

高速炉における材料の破損モードは、引張、クリープ、疲労のほか、クリープと疲労が重畳したクリープ疲労があり、中でも主にクリープ疲労破損について考慮する必要がある[4.1]。これらの機械的な強度特性を試験によって求める場合、日本工業規格(JIS)や日本鉄鋼協会[4.2]などに試験手法が取り決められている。ナトリウム環境影響の評価は、これらの手法を用いて大気中等で得られた強度特性との比較評価によって行われている。しかし、ナトリウム中の場合には特殊な環境下での試験であり JIS 規格などに定まっていないが、JIS 規格に準じつつ、安全対策や計測制御技術などの改善工夫を行うなど、FBR 金属材料試験実施要領書[4.3]や加藤らの報告[4.4]にまとめられている。ここでは、ナトリウム中強度試験技術の特徴を述べる。

(1) 単軸クリープ試験

ナトリウム中における単軸クリープ試験は、これまでに2通りの手法を用いて行われてきた。一つは図4.1-1に示すように従来の大気中クリープ試験機をベースに、ナトリウム試験容器の中にセットされた剛性の高いプルロッドを介して、テコの原理でクリープ試験片に負荷を与える構造の試験機である。精製・管理されたナトリウムが試験容器の下部から流入し、クリープ試験片

表面を1~2m/secでナトリウムが流れる構造になっている。試験後は試験用のフランジを外し、クリープ試験片が付いたプルロッドを引き上げる。クリープ破断した試験片が容器内に落下しない構造となっている。クリープ伸び量は、プルロッドのベローズにて吸収される。また、クリープ伸び（変形量）はプルロッドを介した測定（プルロッドの移動量をダイヤルゲージにて計測）になるため、クリープ試験片の平行部を直接的に計測する手法に比較して、若干の誤差が生じることになる。クリープ破断時間の計測は、大気中クリープ試験機と同様に、レバーの変化量を捉えてタイマーが停止することで行われる。

もう一つの手法は図4.1-2に示すように、純度の明らかなナトリウムをベローズ構造の中に封入するタイプである。このタイプは、ナトリウム漏えい対策を講じた上で、一般の大気中クリープ試験機を利用して試験を行うことが可能である。また、クリープ伸び量は、図4.1-1に示した試験機に比べてクリープ試験片の平行部に近い箇所での測定が可能であり、精度は高まる方向にある。さらに、例えばナトリウムと一緒に炭素源を封入することで、浸炭雰囲気中のナトリウム環境を作り出すことも可能となる。ただし、ベローズ構造のクリープ試験体の再利用が不可であること、試験中におけるナトリウム純度の管理が行えないこと（初期管理のみ）などの欠点がある。しかし、上記の試験容器タイプに比べてナトリウムの取扱量が少量（ $<200\text{cm}^3$ ）であり、かつ大きなナトリウム試験装置を運転することなく試験が可能であり、安全面や経済面（試験コスト）では大きなメリットを有している。

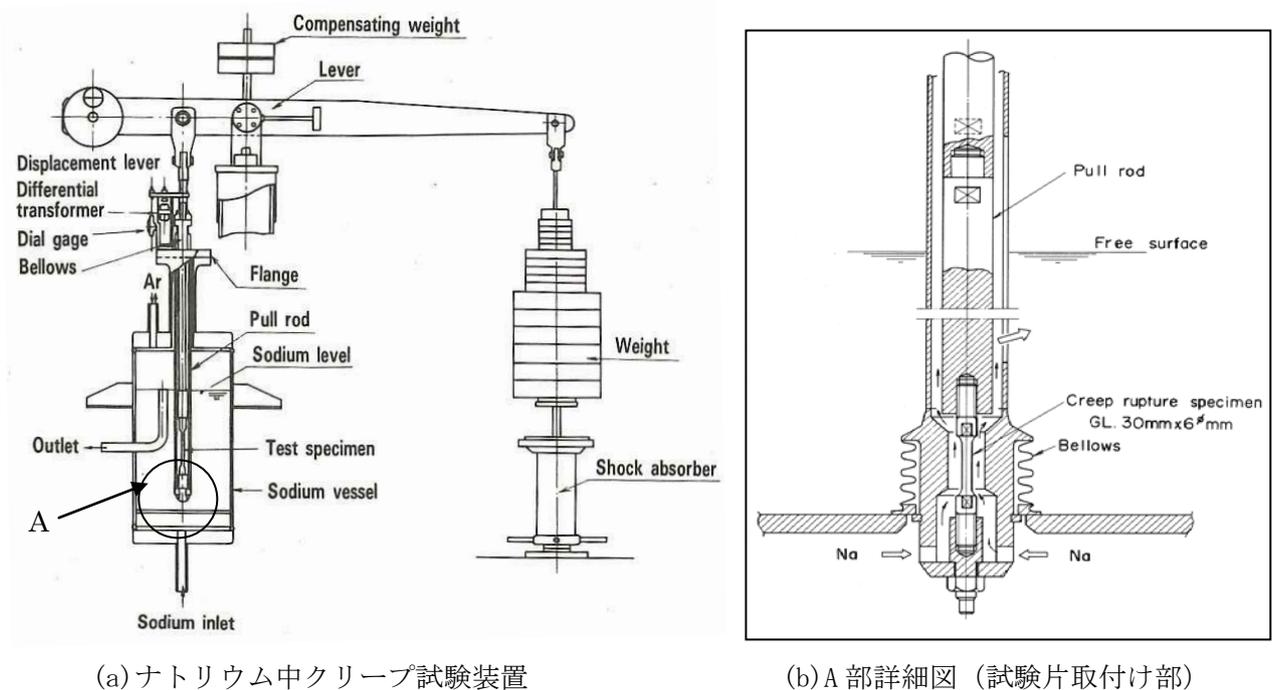


図4.1-1 ナトリウム中クリープ試験装置（試験ベッセルタイプ）

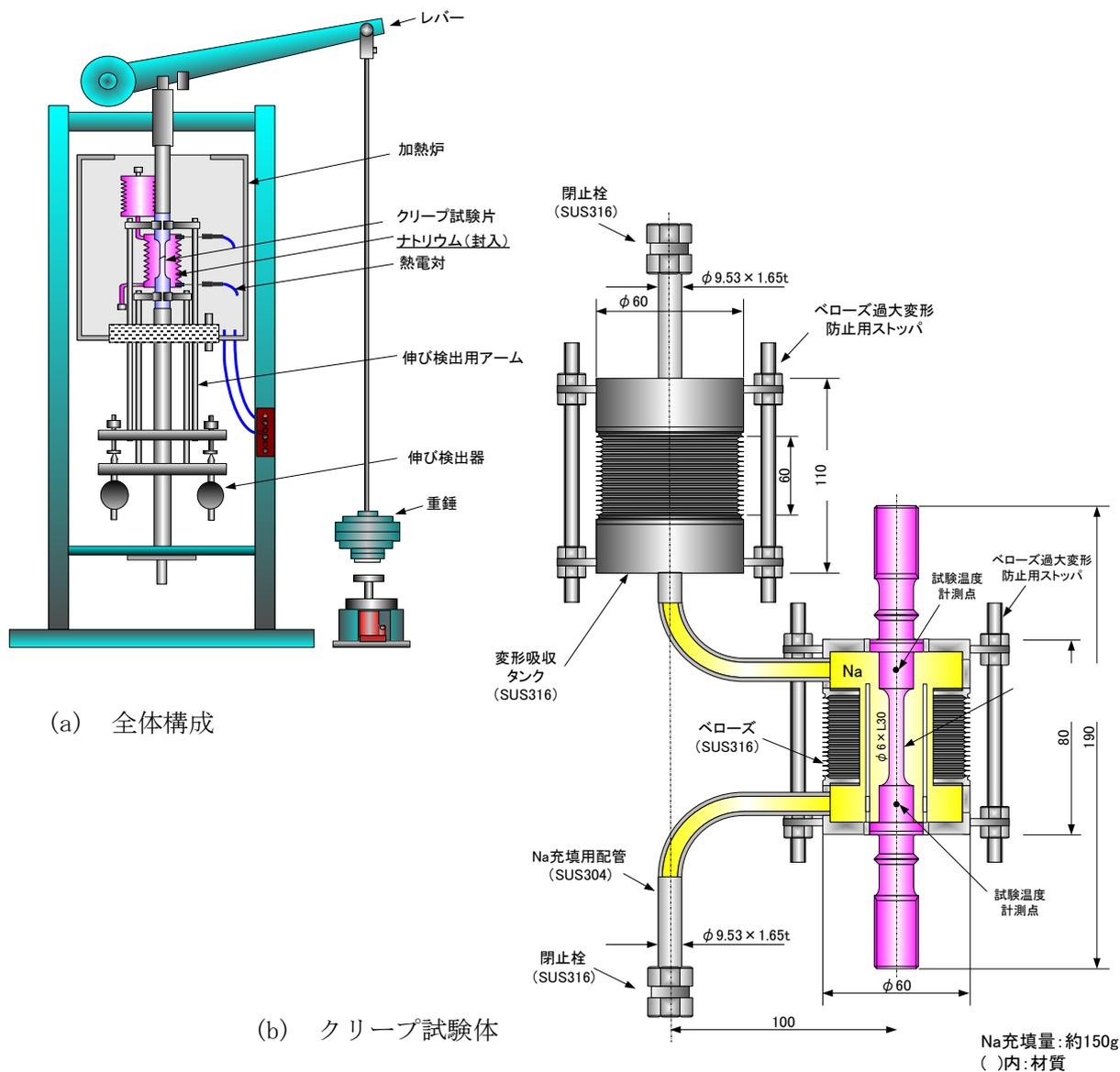


図 4.1-2 ナトリウム充填型クリープ試験機 (Na 封入タイプ)

(2) 疲労試験

ナトリウム中疲労試験ループの系統図を図 4.1-3 に示す。ナトリウム純度管理として、コールド・トラップを有する精製系と、ナトリウムの採取・分析を行うことができるサンプリング系がループに備わっている。ナトリウム中疲労試験機の構成図を図 4.1-4 に示す。ナトリウム中疲労試験機は、図 4.1-3 に示す試験部に設置され、純度管理されたナトリウムが試験部に常に供給され、任意のナトリウム試験温度で疲労試験が行えるようになっている。

高速炉の負荷モードは「荷重制御」ではなく「ひずみ制御」となり、試験片のひずみ計測を高温ナトリウム中で行うことが重要である。このため、より試験片の平行部近傍でひずみ計測・制御が行えるベローズタイプに改善工夫された。このベローズタイプによるナトリウム中疲労試験

手法は、H. Huthmann ら[4.5]でも取り入れられて実施されている。

疲労特性に及ぼすナトリウム環境影響の評価は、大気中あるいは真空中で得られた疲労特性との比較評価によって行われるため、ナトリウム中疲労データの精度を確保する必要がある。大気中疲労試験の場合は試験片平行部の変位量で制御しているのに対し、ナトリウム中疲労試験の場合は構造面で試験片のつば間で変位量を制御している。このため、同一試験機を用いた試験から両者のひずみ校正曲線を求め、精度の確保を図っている。その一例を図 4.1-5 に示す。ナトリウム中と大気中の応力-ひずみ挙動は同一であることとし、大気中試験での試験片の「つば間変位量」と「平行部変位量」との関係性を求め、ナトリウム中でのツバ間変位量を代入することで平行部の全ひずみ範囲 ($\Delta \epsilon t, \%$) および塑性ひずみ ($\Delta \epsilon p, \%$) を算出している。また、破損繰返し数 (N_f) の算出は、日本鉄鋼協会の VAMAS テイサイクル疲労部会の Method IV 手法[4.2]を用いて、繰返し硬化材 (ステンレス鋼等) については引張側応力のピーク値から 25%低下した時点、繰返し軟化材 (フェライト鋼等) については引張荷重が定常状態 ($N_f/2$) における荷重の 25%低下した時点をそれぞれ破損繰返し数 (N_f) としている。

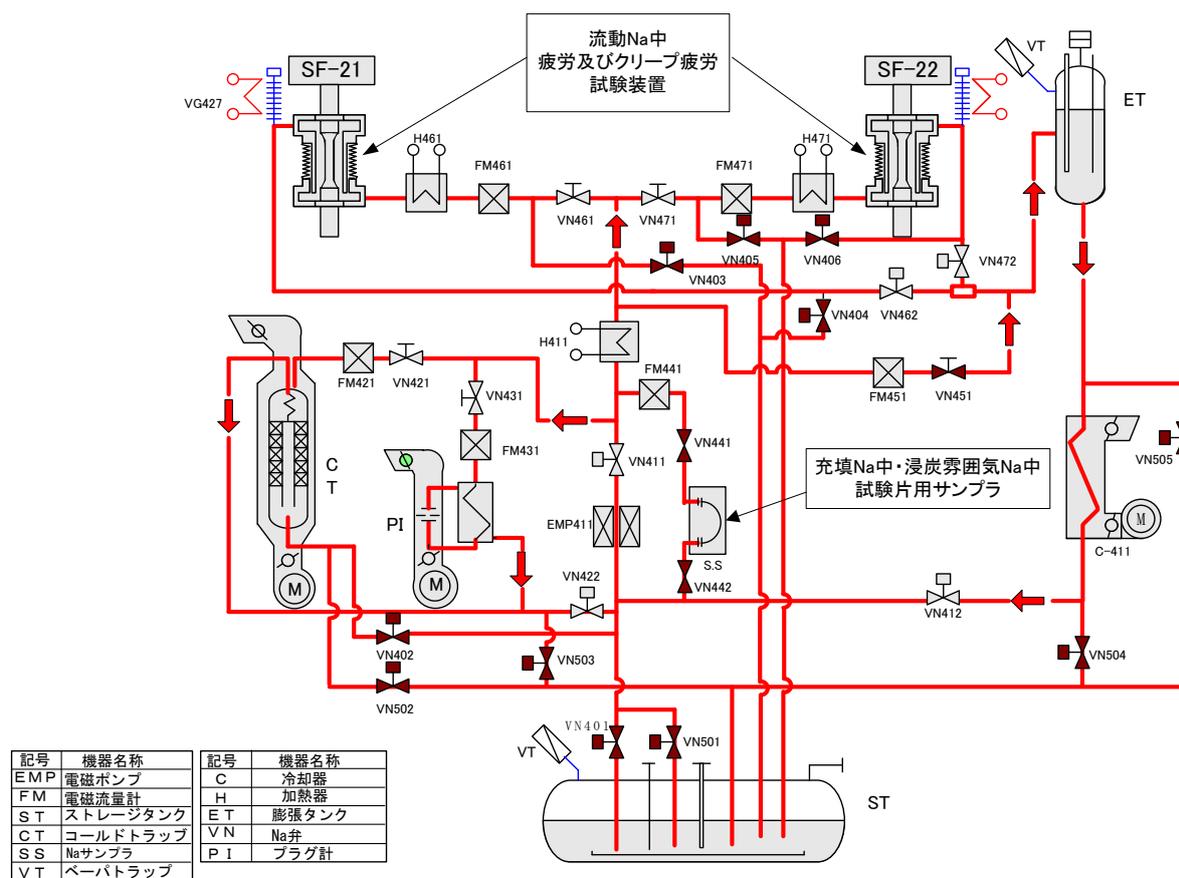
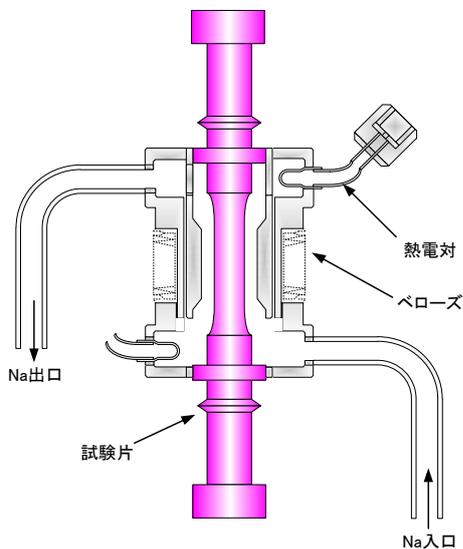


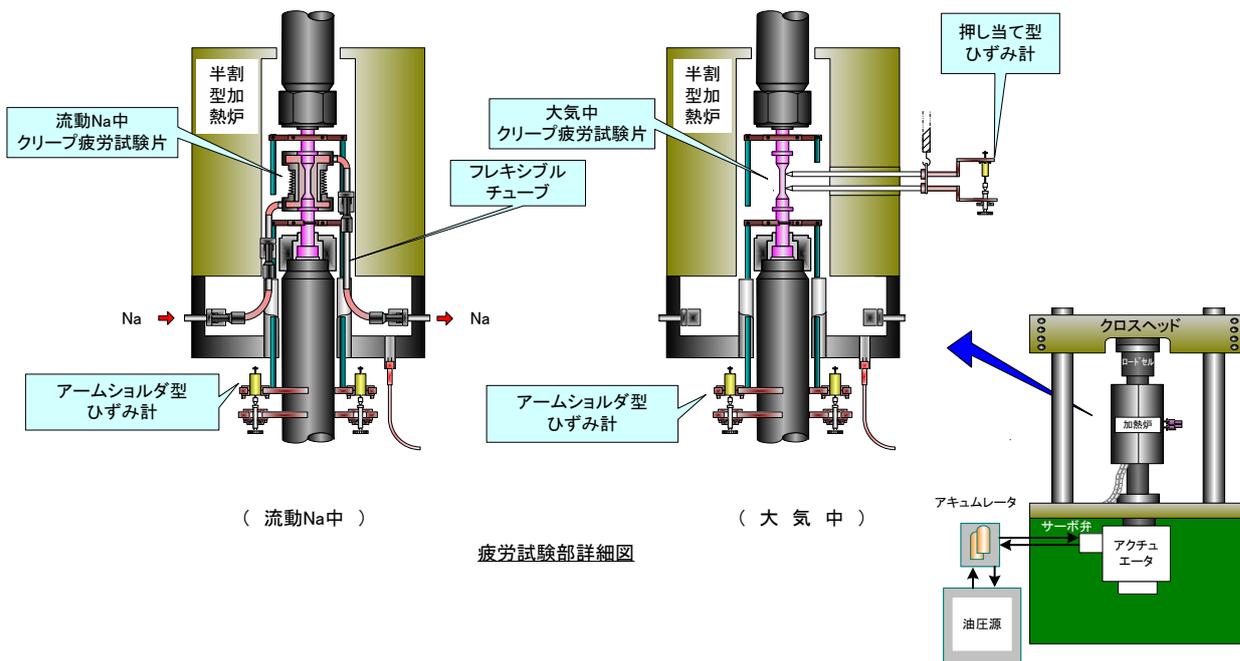
図 4.1-3 ナトリウム中疲労試験ループの系統図



(a) ナトリウム中疲労試験体



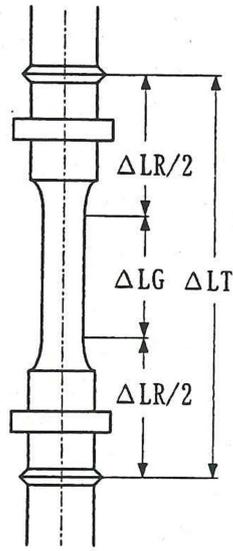
(b) ナトリウム中疲労試験機の外観



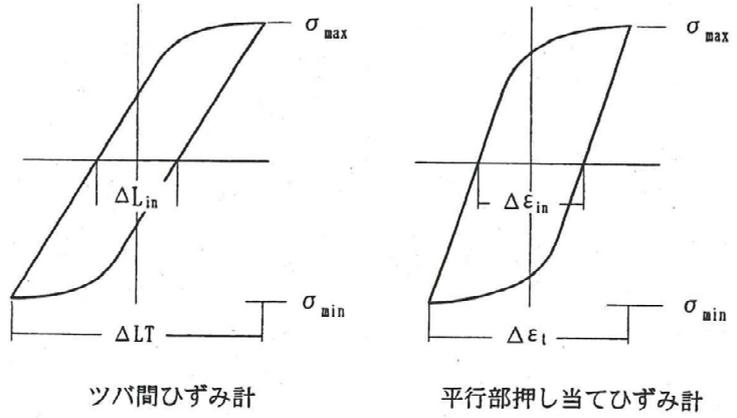
疲労試験部詳細図

(c) ナトリウム中と大気中疲労試験機の構成図

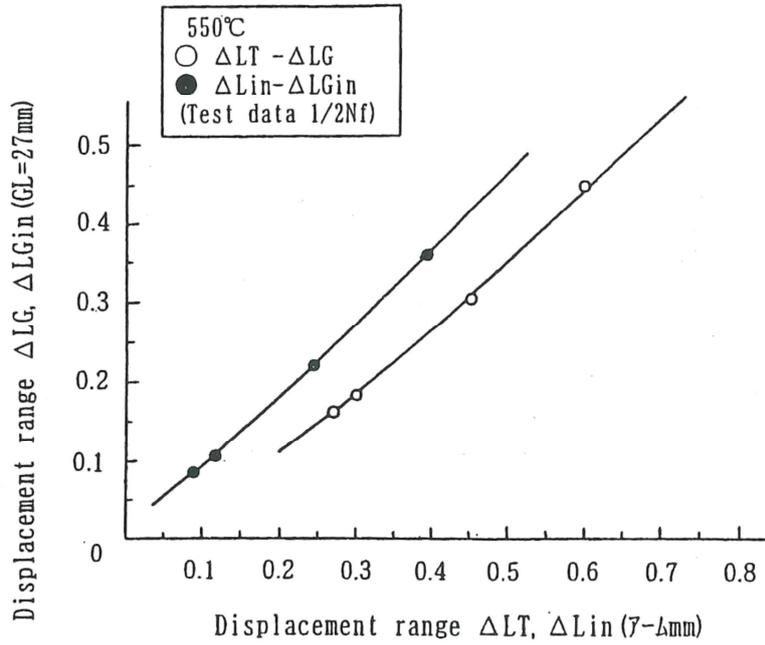
図 4.1-4 ナトリウム中疲労試験機 (ベローズタイプ)



(a) 試験片



(b) 応力ひずみ波形図



(c) ひずみ校正曲線の一例

図 4.1-5 ナトリウム中疲労試験におけるひずみ校正 [4. 3]

加藤らは、ベローズ構造を取り入れてナトリウム封入型の疲労試験体を考案し、ナトリウム環境を評価する一手法として試験を実施している。疲労試験体の構造図を図 4.1-6 に示す。この封入型試験体のメリットは、前述したクリープ試験体と同様に、ナトリウム漏えい対策を講じた上で、一般の大気中疲労試験機を利用して試験を行うことやナトリウムと一緒に炭素源を封入することで浸炭雰囲気中のナトリウム環境を作り出すことが可能である。また、ひずみ制御は試験片の平行部に近い箇所で行うことができること、ナトリウムの取扱量が少量 (<200cm³) であり、安全面や経済面 (試験コスト) で大きなメリットを有している。ただし、試験中におけるナトリウム純度の管理が行えないこと (初期管理のみ) やこの管理が出来ないために長時間試験には不向きである点がデメリットである。

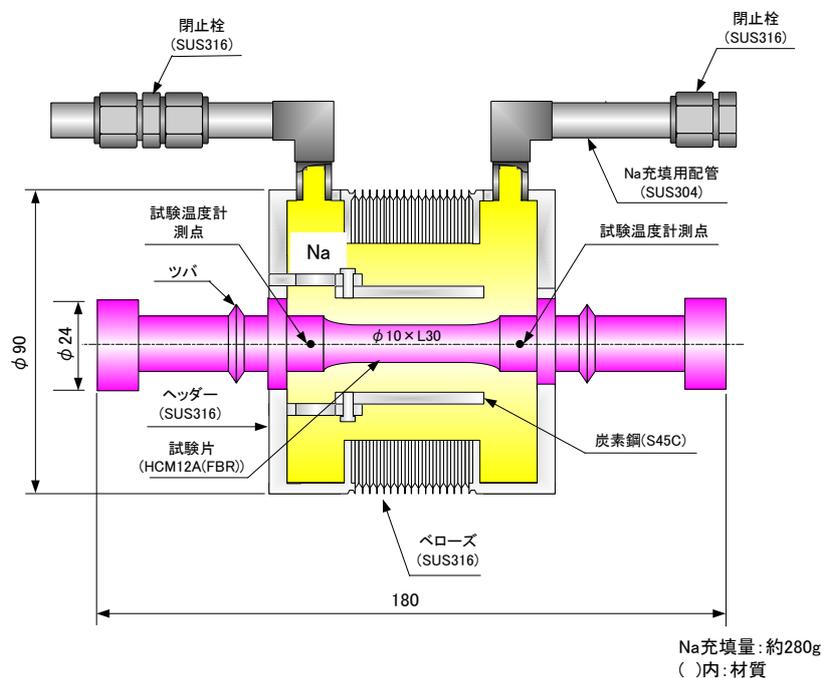


図 4.1-6 ナトリウム中疲労試験体 (Na 封入タイプ)

(3) 内圧クリープ試験

高速炉の燃料被覆管は、燃焼に伴う核分裂生成ガス (FP) の漸増的な圧力上昇によって内部に圧力が蓄積される構造となっており、その圧力によるクリープ破損が燃料被覆管の寿命を決める重要因子となっている。原型炉「もんじゅ」のケースでは、寿命末期における内圧は概ね 7MPa 程度と評価されている。内圧クリープ (破断) 試験は、これらの負荷モードを模擬した条件で行われる。

燃料被覆管材を対象としたナトリウム中内圧クリープ試験装置を図 4.1-7 に、ナトリウム中およびアルゴンガス中内圧クリープ試験装置の外観写真を図 4.1-8 に示す。内圧クリープ試験は、

試験温度に到達時点で設定内圧条件になるように、試験片(図 4.1-7(a))の内部に常温にてヘリウム(He)ガスを封入して、破損まで行う。内圧は圧力封入装置に試験片をセットし、内圧を負荷し、レーザービームにより端栓部を溶封する。試験片の長さ(L)は、基本的に外径(D)の5倍以上($>5D$)であれば形状効果は無いことが報告[4.6]されている。ナトリウム中の場合には、試験片をホルダー(図 4.1-7(b))にセットしてナトリウム容器(図 4.1-7(c))に浸漬し、ナトリウム試験容器のカバーガスのHe濃度を定時的にモニタリングし、破損によって放出されたHeガスをHeリーク検知器で検出する。ナトリウムは試験容器下部から純度管理されたナトリウムが流入(概ね0.5ℓ/分)される。アルゴンガス中内圧クリープ試験の方法も基本的にはナトリウム中試験と同様である。ナトリウム中試験容器の代わりに電気加熱炉が使用され、目標温度に設定されて実施される。両者とも、同時に試験片20本以上の試験が可能である。

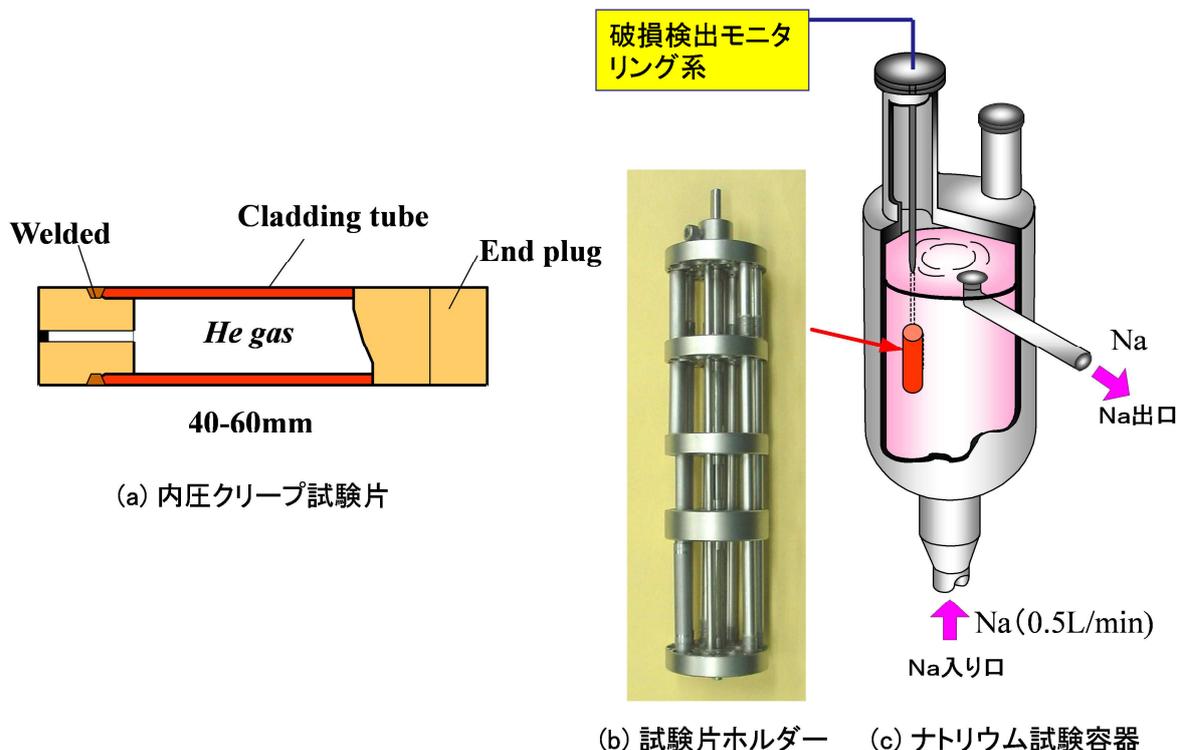
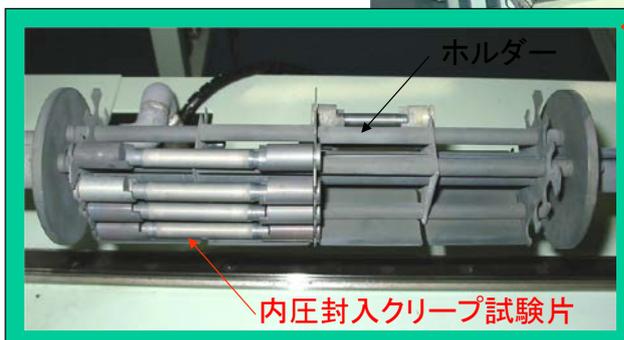


図 4.1-7 ナトリウム中内圧クリープ試験装置



(a) ナトリウム中内圧クリープ試験装置の外観

雰囲気; Ar
(99.9995%ガス使用)
最高温度; 800°C
最大装荷本数; 約20本/炉
He放出による破損検出



試験装置の全景

(b) アルゴンガス中内圧クリープ試験装置

図 4.1-8 ナトリウム中およびアルゴンガス中内圧クリープ試験装置

4.2 構造材料用オーステナイト・ステンレス鋼の強度特性

SUS304 のナトリウム環境中におけるクリープ破断強度特性を大気中の特性と比較して、図 4.2-1 に示す。ナトリウム中クリープ破断強度は大気中のそれらと同等であり、ナトリウム環境の影響は認められていない[4.7]。最小クリープ速度についても影響は認められていない。これは、予め最長約 100,000 時間のナトリウム中に供用履歴を有する場合[4.8]や、材料表面への浸炭を伴った場合のクリープ破断試験結果でも破断強度への影響がないことが確認されている[4.9]。ただし、クリープ破断強度への影響はないものの、クリープ変形の最終的な過程となる第 3 次クリープ域が短く、結果的に破断延性が僅かに低下する傾向を示すことが認められている[4.10]。表面のき裂発生の様相写真を図 4.2-2 に示す。写真(a)は著者らの結果、写真(b)は H. Huthmann らの結果を示している。ナトリウム中における表面き裂の発生は、大気中に比較して数多く観察され、図 4.2-3 に示すように、単位長さ当たりのクラック発生長さは 550°C を超える高温域で促進される傾向がある。このことは、H. Huthmann らの研究[4.11]でも同様なことを示唆している。ナトリウム中における表面き裂が粒界に沿ってシャープに深く発生している。この一因としては、表面近傍での浸炭による粒界やその近傍での炭化物（主に $M_{23}C_6$ ）の凝集・粗大化の促進、および粒界部の選択的な溶出（フェライト化）に伴う粒界の弱化によって微細なクラックが発生し易い傾向にあると考えられる。その機構イメージを和田ら[4.12]は図 4.2-4 の様に示している。

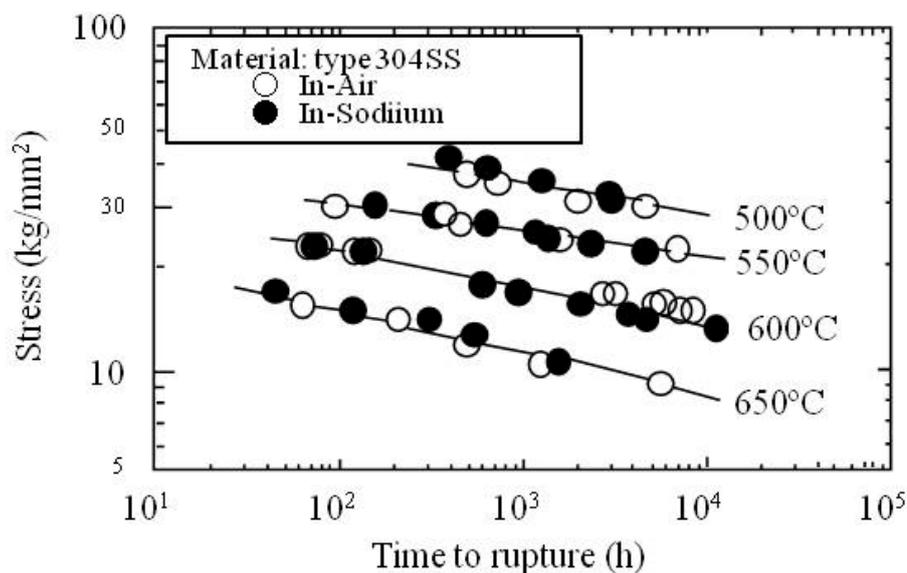


図 4.2-1 ナトリウム中と大気中における SUS304 のクリープ破断強度[4.7]

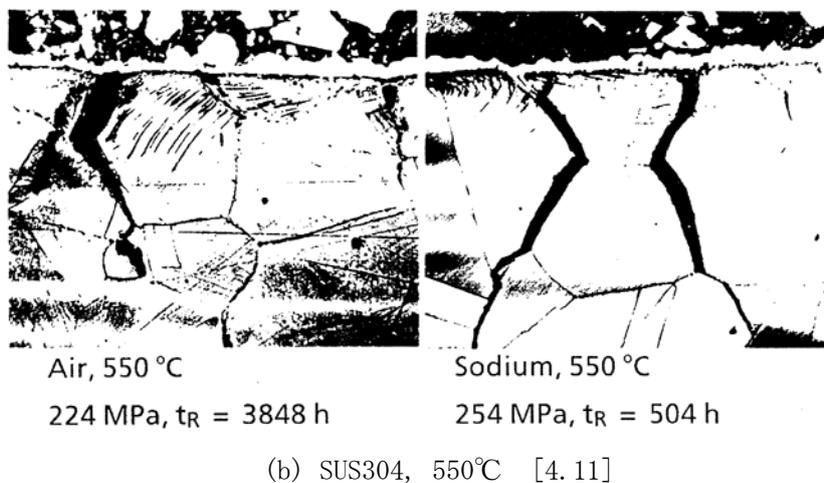
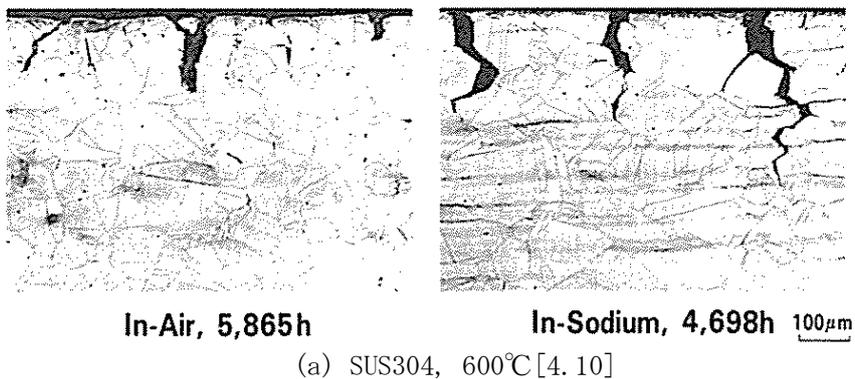


図 4. 2-2 ナトリウム中と大気中のクリープ破断後のき裂発生状況

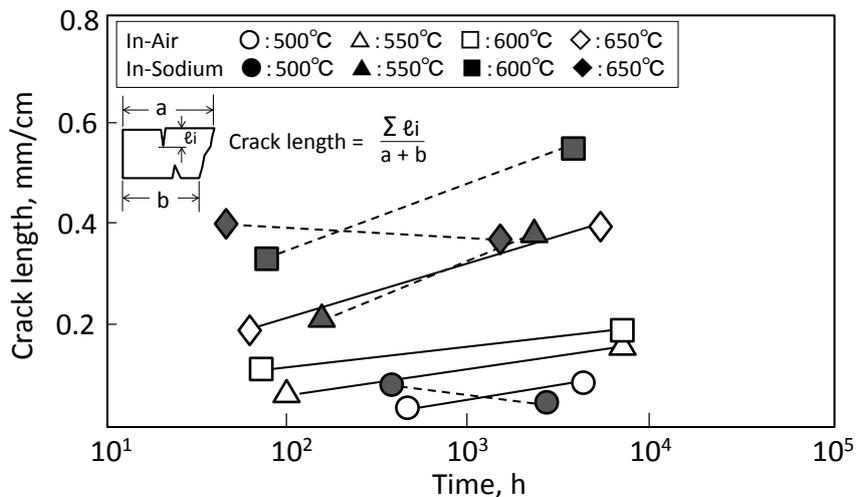


図 4. 2-3 クリープ破断試験後の表面き裂長さ [4. 10]

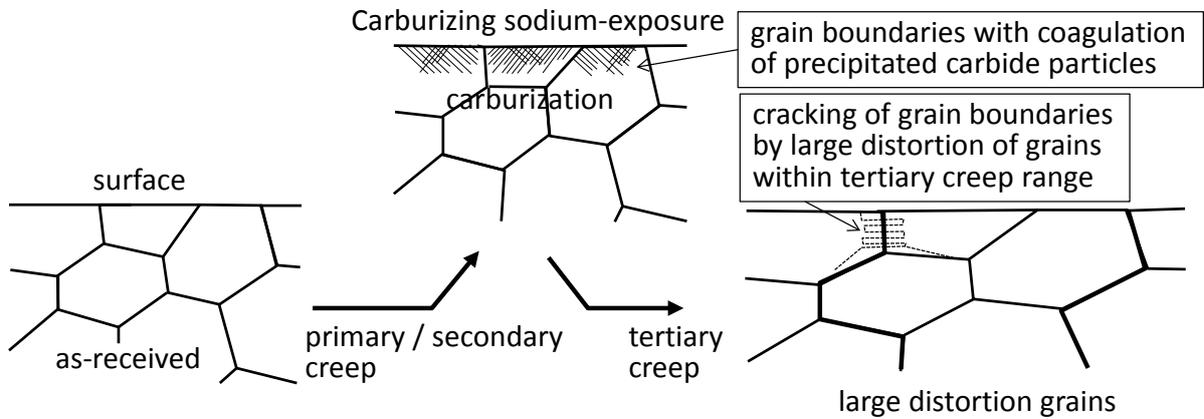


図 4.2-4 表面き裂発生概念図[4.12]

高速炉構造用 SUS316 (316FR) のナトリウム中クリープ破断強度特性を図 4.2-5 に示す。ナトリウム中のクリープ破断強度は、大気中のそれらよりも数千時間の領域で若干低下する傾向を示すが、1 万時間を超える領域では大気中の強度と同等であり、ナトリウム環境の影響は殆ど無いと考えられる。1 万時間以上でナトリウム中クリープ破断強度が回復する現象は、破損の主要因が接液面に生成した σ 相による粒界の弱化よりも、内部に発生したき裂が支配的になると考えられている[4.13、4-14]。316FR と同種鋼である Type316L(N) について、M. P. Mishra らや H. U. Borgstedt らによってもナトリウム中クリープ特性に関する報告[4.15、4.16]がなされており、ナトリウム環境の影響がないことが示唆されている。また、SUS304 で観察されたような三次クリープ域の脆化は無いことも報告されている。

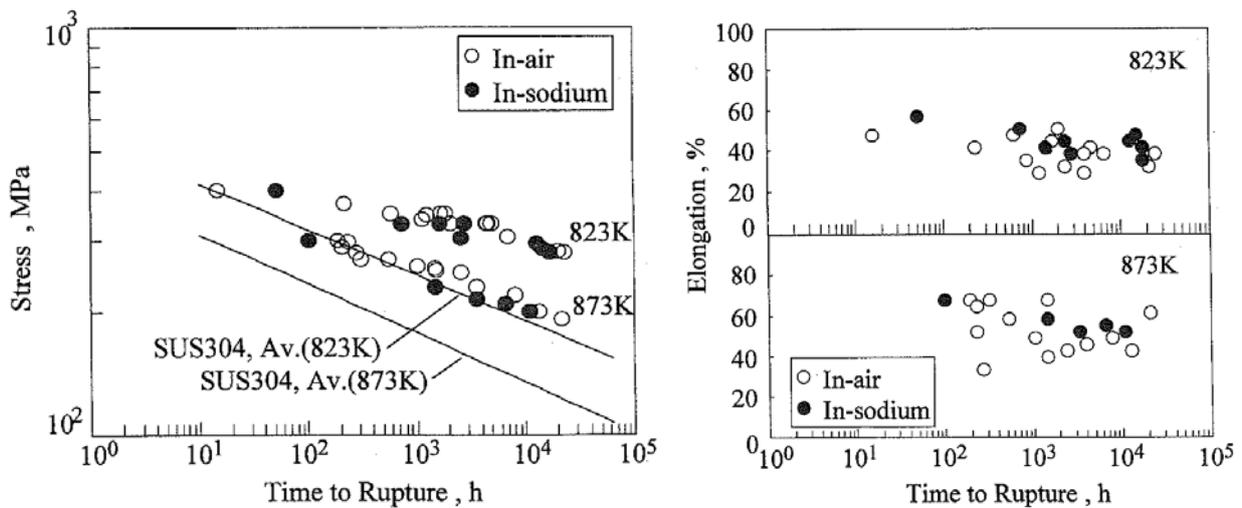


図 4.2-5 316FR のナトリウム中クリープ破断特性[4.14]

SUS304 の大気中とナトリウム中の疲労特性の比較例を図 4.2-6 に示す。構造材料が使用される温度域（400～550℃）では、疲労特性に対してナトリウム環境は良い方向に作用する [4.17-4.19]。大気中の場合は表面の酸化スケール形成とその割れがき裂発生を誘起し、表面に多数のき裂が観察される。ナトリウム中に比較して大気中の疲労寿命が低下するのは、酸化によりき裂発生寿命が短くなるためである。一方、ナトリウム環境の場合は還元雰囲気であり、高真空雰囲気に類似した特性を示す。このため大気中のような酸化スケールが生成されず、表面き裂が少なく、き裂発生の要因とはなり難い。また、き裂発生後の疲労き裂進展速度に対するナトリウム環境の影響は有意では無く [4.20, 4.21]、き裂の発生寿命が疲労寿命の支配因子と考えられている。ただし、650℃といった高温域になると、SUS304 の例ではき裂の発生起点が粒内から粒界となり、大気中との寿命差が小さくなっていく。これは、高温長時間になると粒界からの合金元素の選択的な溶出などに起因する粒界の弱化が生じ、粒界のき裂発生寿命が低下するためと考えられている [4.22]。

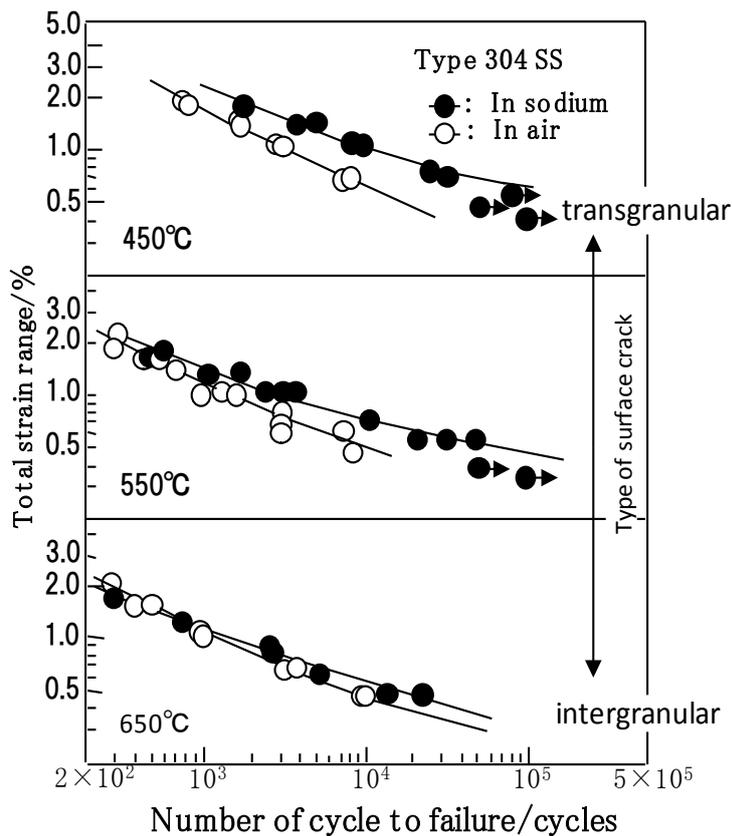
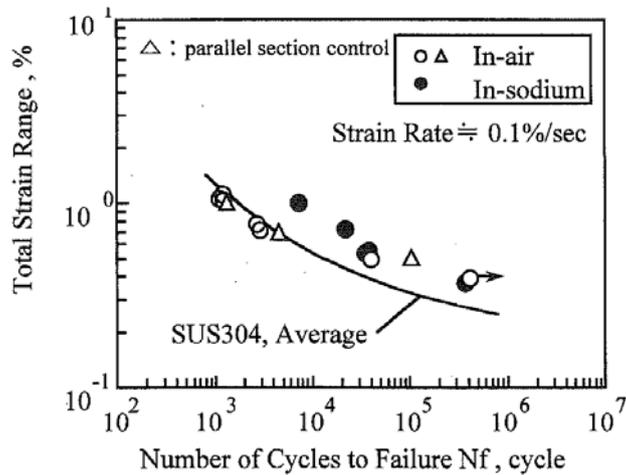


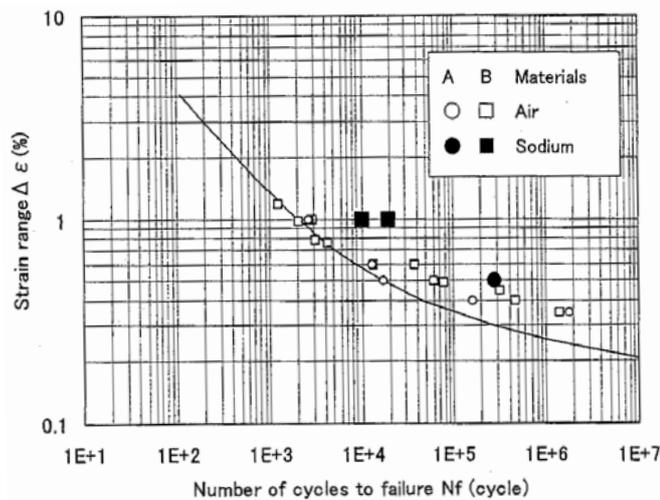
図 4.2-6 SUS304 のナトリウム中疲労特性 [4.22]

316FRのナトリウム中疲労特性を図4.2-7に示す。疲労特性に対するナトリウムの影響は316FRでも同様であり、ナトリウム中における疲労強度は大気中と同等か、それらより優れている[4.23]。応力挙動では繰返し軟化現象が認められ、ナトリウム中と大気中の有意な差は観察されていない。同様な結果は、安倍らの報告[4.24]でも得られており、ナトリウム環境中では大気中と比較して、き裂が発生・進展し難いが、一旦発生すると停留し難い特徴がある点を示唆している。安倍らが提案している模式図を図4.2-8に示す。

高速炉で主要な破損モードとなるクリープ疲労では、長時間・低ひずみ域ほどクリープ損傷が支配的になるため、粒界でのキャビティ形成・成長が破損の主要因になる。このため、酸化という表面効果よりも内部のキャビティ形成という体積効果が支配的となり、表面効果として作用するナトリウム環境の有意な影響はない。クリープ疲労特性に及ぼすナトリウム環境の影響は、316FRにおいても有意でないことが確認されている[4.23]。



(a) 316FR のナトリウム中疲労特性 (600°C, 約 1ppmO₂) [4.23]



(b) 316FR のナトリウム中疲労特性 (550°C, <6ppmO₂, 0.1%/sec.) [4.24]

図 4.2-7 316FR のナトリウム中と大気中の疲労特性の比較

	Air	Sodium
Life of crack generation (Nc)	Crack brittle layer by oxidation 	Loading direction
	$N_{c, Air} <$	$N_{c, Na}$
Crack growth rate (da/dN)		Combination
	$(da/dN)_{Air} >$	$(da/dN)_{Na}$
Crack non-propagating stress (ΔK_{th})		 (Small θ_{Na} \rightarrow large compression \rightarrow large effective stress amp.)
	$\Delta K_{th, Air} >$	$\Delta K_{th, Na}$

図 4.2-8 ナトリウム中と大気中の疲労き裂発生の様式図[4.24]

前項で少し触れたが、SUS304 の機械的強度特性に及ぼす浸炭の影響は評価しておくべき点のひとつである。三村らは寿命末期の SUS304 の浸炭量を予測評価するとともに、予測浸炭量を上回る浸炭材の短時間強度およびクリープ強度特性の検討を行っている[4.9]。21 万時間後の浸炭量の予測結果を図 4.2-9 に、浸炭材(表面濃度 : 0.13%-10, 800h、0.28%-4, 903h)のクリープ強度特性を図 4.2-10 にそれぞれ示す。この結果によれば、浸炭の影響はほとんど有意でないことが確認されている。

また、供用末期を想定した加速的な浸炭雰囲気下(表面の最大浸炭量 0.46wt.%) で最長 6,000 時間に及ぶ SUS304 のクリープ疲労試験において、低ひずみ域のき裂発生は内部で生じており、大気中のクリープ疲労強度と同等であることが実験的にも確認されている。その浸炭雰囲気下におけるナトリウム中疲労寿命の実験値と予測値との関係を図 4.2-11 に示す。実測値はすべて Factor of

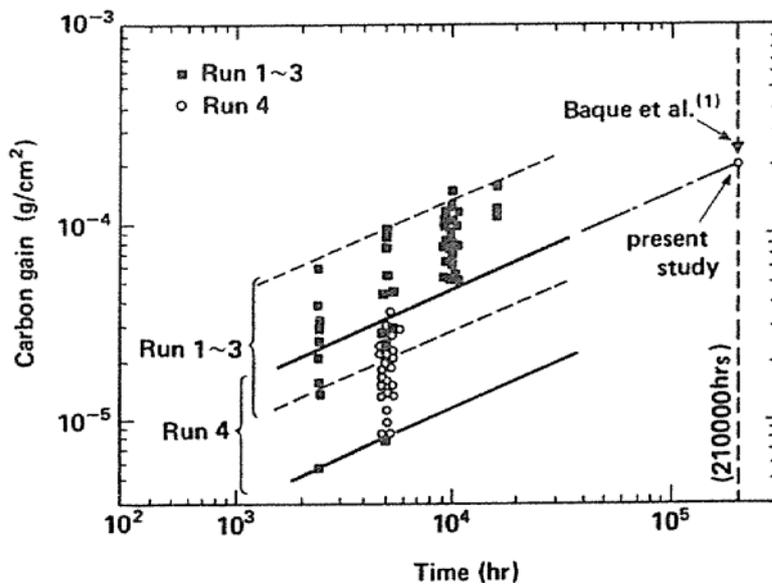


図 4.2-9 210000 時間後の浸炭量予測[4.9]

2 の範囲内であり、大気中の材料挙動・強度の平均傾向に基づいて構築されたクリープ疲労評価法により浸炭雰囲気ナトリウム中クリープ疲労強度を評価することが妥当であることが確認されている[4.25]。しかしながら、K. Natesan らは薄肉構造部材に対する脱/浸炭の影響を考慮しておく必要があると示唆している[4.26]。

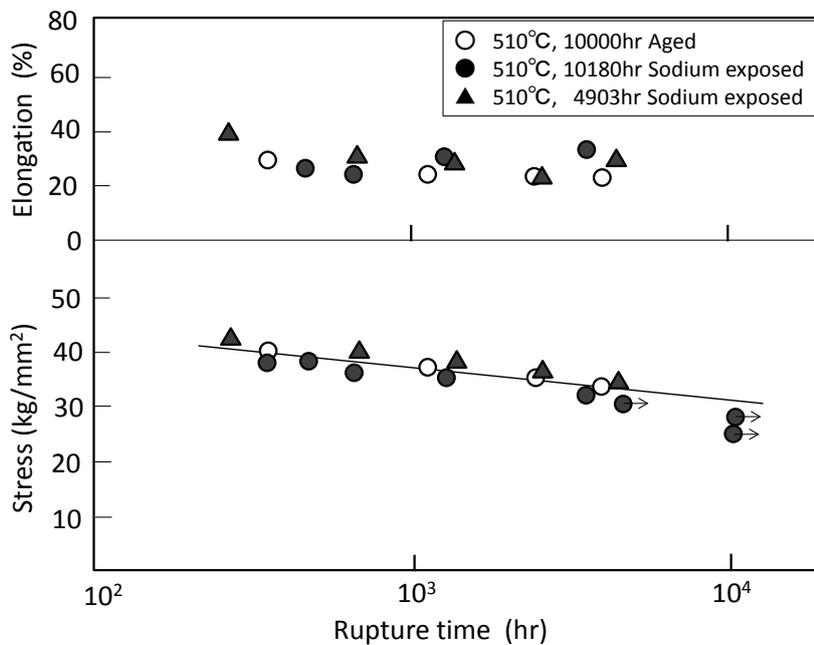


図 4.2-10 浸炭材のクリープ特性(SUS304) [4.9]

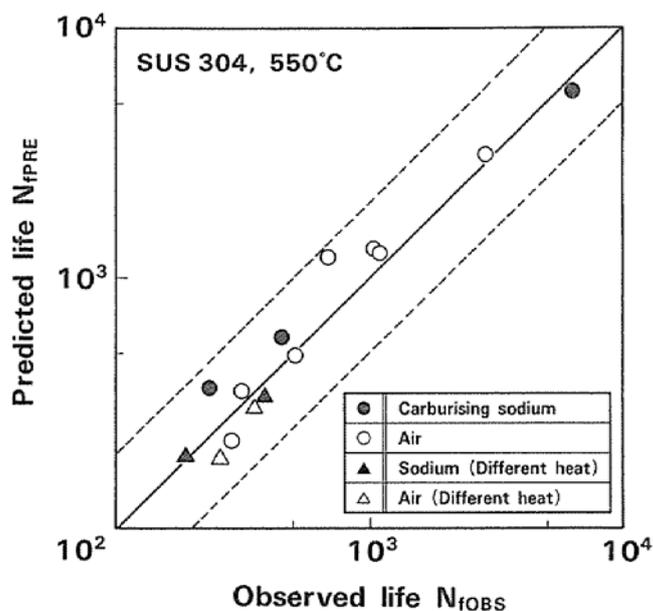


図 4.2-11 浸炭雰囲気ナトリウム中における疲労特性(SUS304) [4.25]

4.3 構造材料用フェライト系鋼の強度特性

(1) 2.25Cr-1Mo 鋼

ナトリウム中での脱炭・浸炭挙動はCr含有量に依存し、Cr量を多く含む改良9Cr-1Mo鋼や12Cr鋼になると脱炭現象は抑制される傾向にある。Cr含有量の比較的少ない2.25Cr-1Mo鋼の場合は脱炭現象が生じ、引張強度やクリープ破断強度の低下が認められる。

流動ナトリウム中(550°C)に約10,000万時間浸漬された2.25Cr-1Mo鋼の引張特性を図4.3-1に示す。ナトリウム浸漬後の引張強さおよび0.2%耐力は、受入れ材のそれらに比較して低下している。550°Cで約10,000万時間後の低下率は最大で約25%程度となっている。ナトリウム中におけるクリープ破断特性を図4.3-2に示す。600°Cの高温域になると、ナトリウム中のクリープ破断強度は大気中よりも低下し、最小クリープ速度は大気中よりも増加し、長時間側(低応力側)ほど差異が大きく現れる傾向を示す。これらの強度低下の主因は脱炭であり、0.01%当たりの脱炭量に対する強度低下率は概ね5%程度と示唆されている[4.27, 4.27]。

2.25Cr-1Mo鋼の引張およびクリープ破断特性は、鋼中に含まれる平均炭素濃度と関連付けることができる。大気中データを基準として、1,000時間のクリープ破断強度と炭素濃度(Bulk値)との関係を図4.3-3に示す。クリープ破断強度は脱炭量にほぼ比例して低下する。設計では脱炭速度から求まる炭素量と強度低下率の関係から「強度低減係数」として導入し、保守的にナトリウム環境による強度低下分が評価されている。

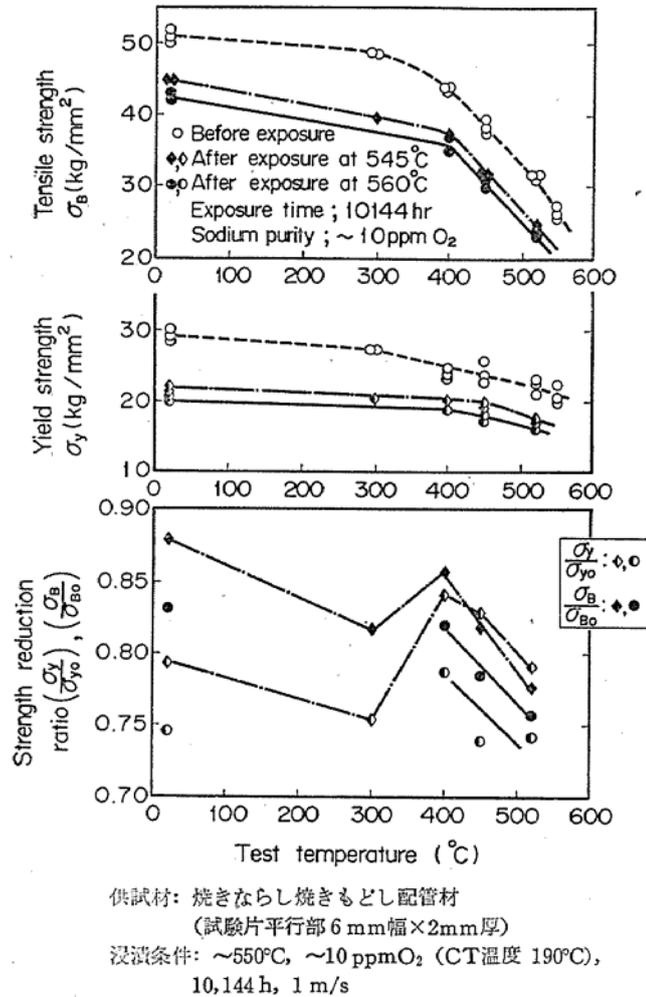


図 4.3-1 2.25Cr-1Mo 鋼 (NT) の長時間ナトリウム浸漬後の引張特性[4.27]

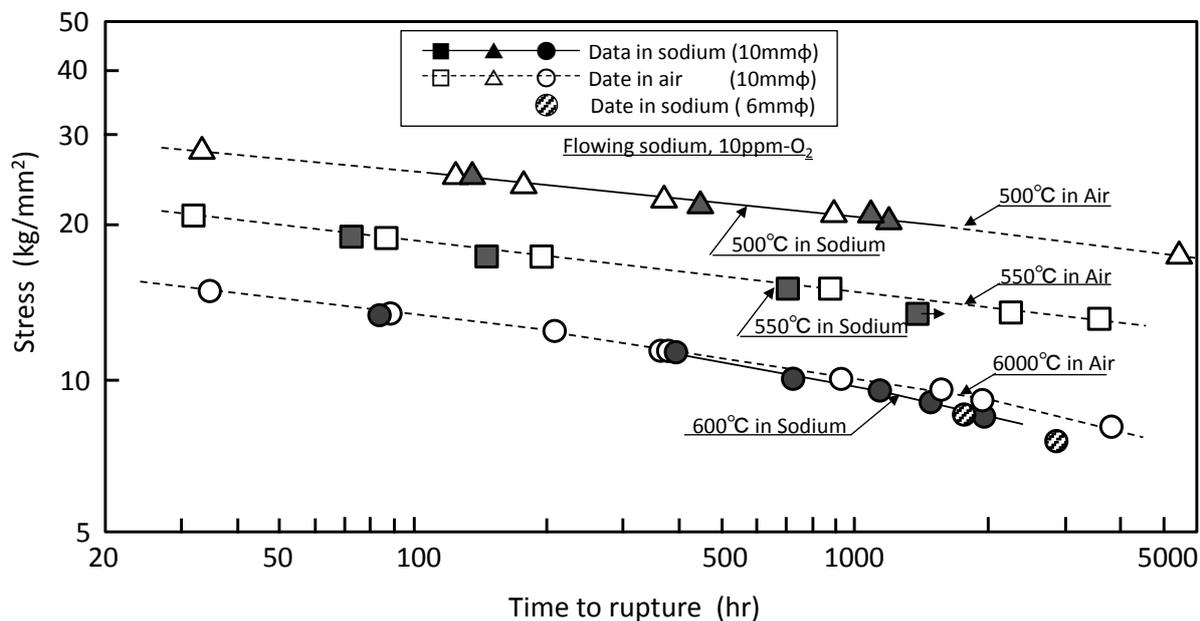


図 4. 3-2 2. 25Cr-1Mo 鋼(NT) のナトリウム中クリープ破断特性[4. 28]

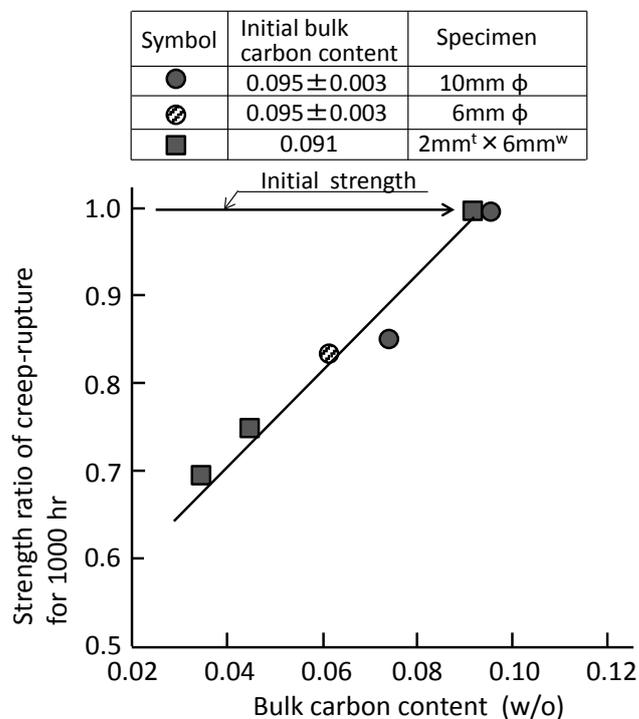


図 4. 3-3 炭素量とクリープ破断強度比との関係[4. 28]

これまでに得られている 2.25Cr-1Mo 鋼のナトリウム中疲労特性の実験データ [4.29] を整理して図 4.3-4 に示す。ナトリウム中における疲労寿命は大気中のそれらよりも破損寿命が長くなり、ナトリウム環境の影響が良い方向に作用することが確認 [4.30] されており、そのメカニズムはオーステナイト・ステンレス鋼と同様と考えられている。図中には、予めナトリウム中に 20000 時間浸漬された後の大気中疲労試験結果を示す。これらについても大気中疲労寿命よりも下回ることはなく、有意なナトリウム環境の影響は認められない。

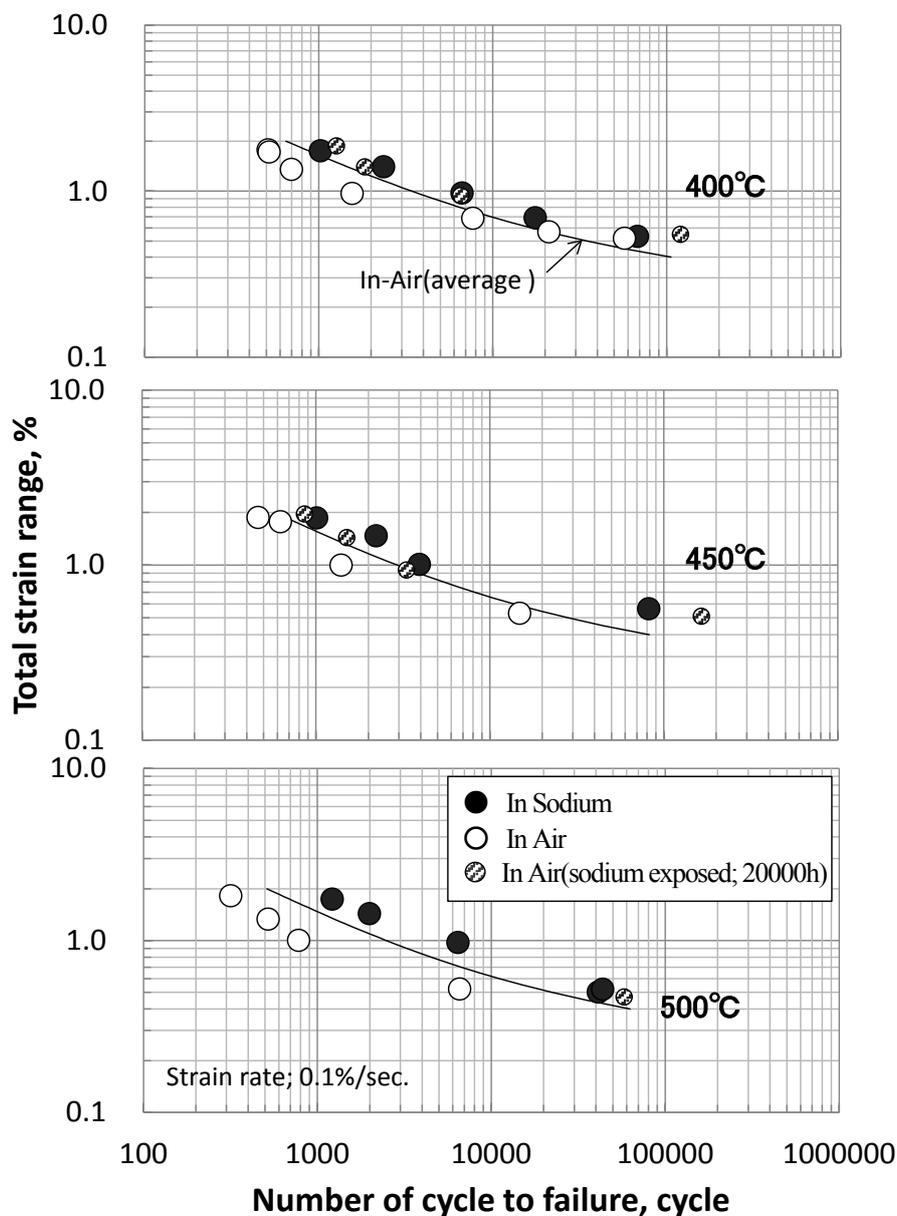


図 4.3-4 2.25Cr-1Mo 鋼のナトリウム中疲労特性

(2) 高クロム鋼

これまでに得られている実験データ[4. 31]を整理して、改良 9Cr-1Mo 鋼のナトリウム中における疲労特性を図 4. 3-5 および図 4. 3-6 に示す。フェライト系鋼のナトリウム中における疲労やクリープ疲労特性は、前述したオーステナイト系ステンレス鋼と同様な損傷機構を示し、ナトリウム環境の影響はほとんどないことが報告されている[4. 32]。また、大気中の場合は引張保持よりも圧縮保持のクリープ疲労寿命が、圧縮保持中に形成される酸化皮膜中のき裂成長の加速効果の影響などで低下することが示唆されているが、ナトリウム環境の場合は還元雰囲気となるために、この影響は現れていない[4. 33]。改良 9Cr-1Mo 鋼の主破損とその近傍の断面組織写真を図 4. 3-7 に、また各試験温度におけるサブき裂の発生数の比較を図 4. 3-8 に示す。ナトリウム中疲労破損試験材に比較して、大気中疲労破損試験材には多数のサブき裂が観察され、オーステナイト系ステンレス鋼と同様に、き裂発生寿命の差が疲労寿命の差となっているものと考えられる。

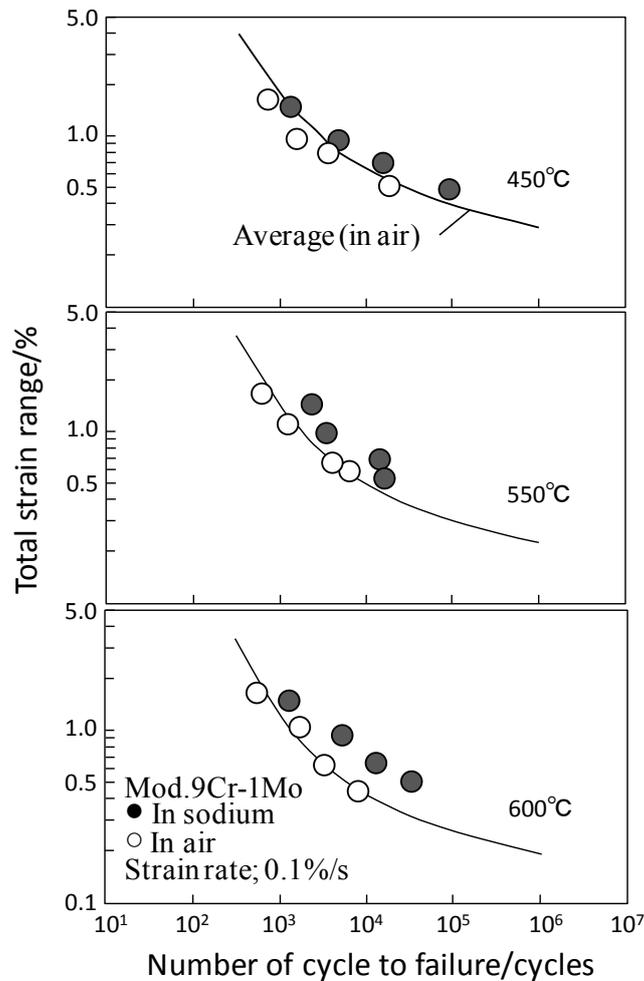


図 4. 3-5 改良 9Cr-1Mo 鋼のナトリウム中における疲労特性

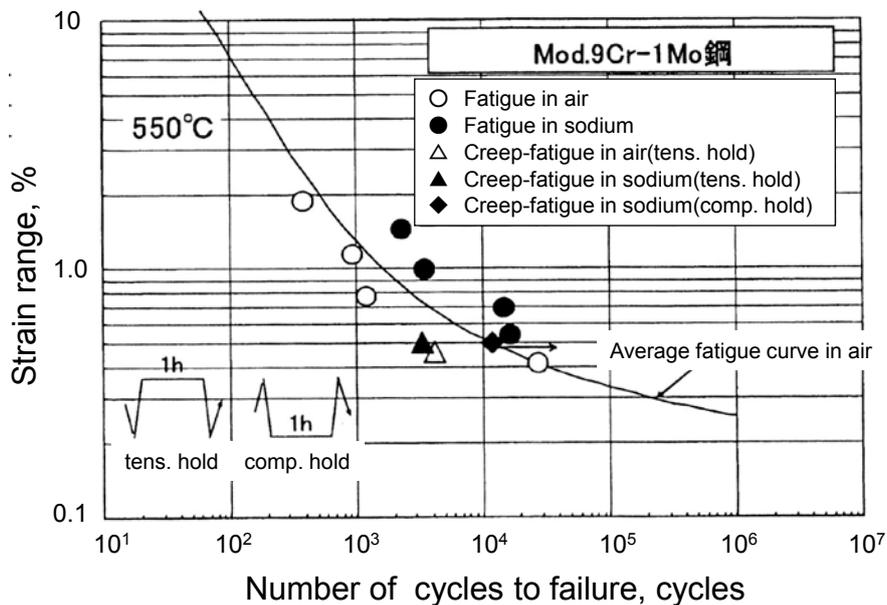


図 4.3-6 ナトリウム中におけるクリープ疲労特性（保持位置の影響）

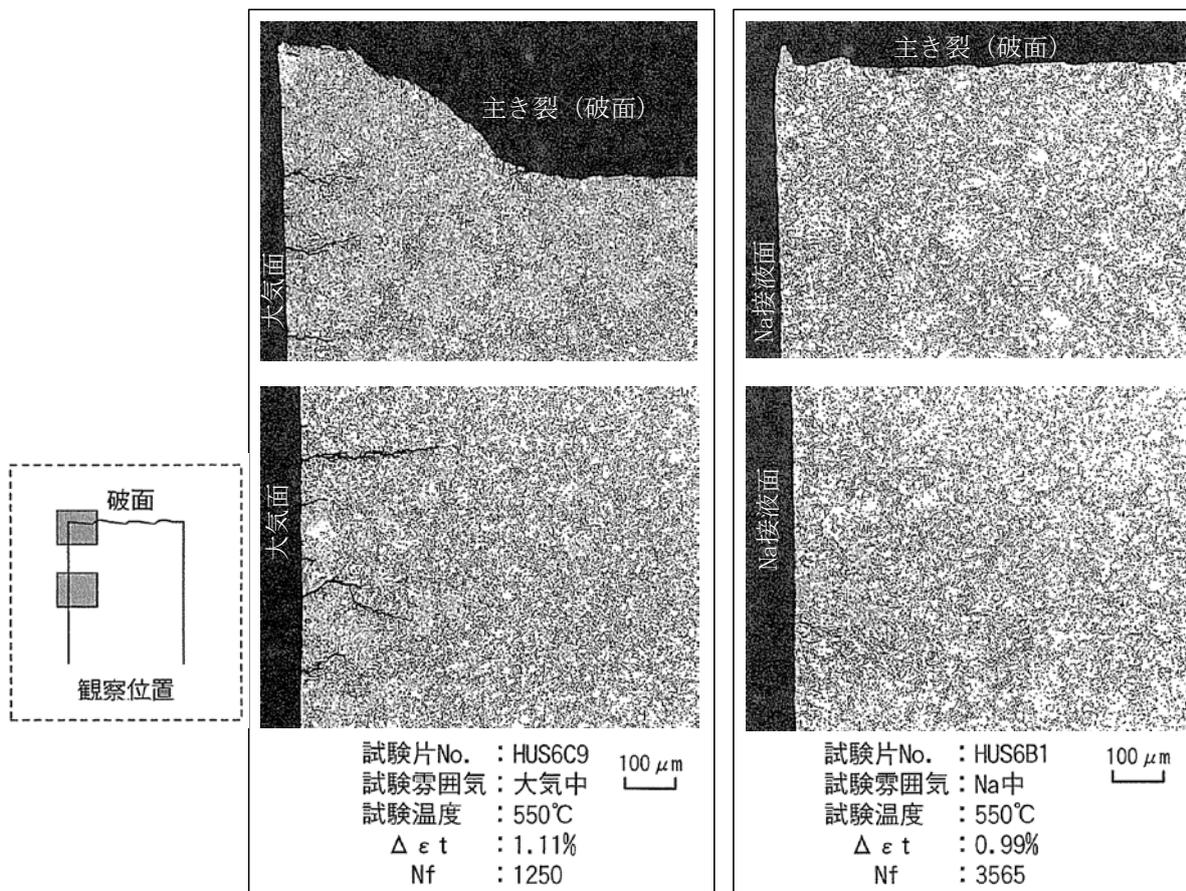


図 4.3-7 主き裂近傍における表面き裂の発生様相

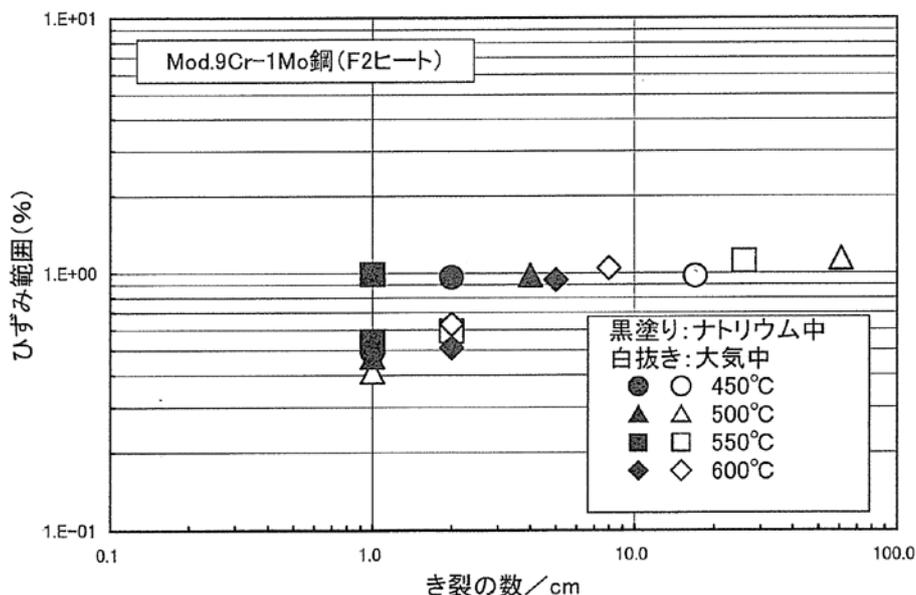


図 4.3-8 表面き裂の発生数

一方、これまでに得られた多くの改良 9Cr-1Mo 鋼のナトリウム中クリープ破断特性に係る実験データ[4.31]を整理し、その結果を図 4.3-9 に示す。最長約 2 万時間に及ぶナトリウム中クリープ破断試験の結果では、ナトリウム中のクリープ破断強度が大気中のそれらよりも低下する傾向は見受けられていない。これは、予めナトリウム中に 5,000 時間浸漬された試験材についても同様である。また、最小クリープ速度および破断延性においても、ナトリウム環境の影響は認められていない。

12Cr 鋼について、ナトリウム中(550°C)におけるクリープ破断特性および疲労特性を図 4.3-10 に示す。これまで得られた実験内では両者の強度特性に及ぼすナトリウム環境の影響は認められていない[4.34]。G. Menken らは最長 9,000 時間までのナトリウム中クリープ強度試験を行っている。この結果によれば、クリープ破断強度および最小クリープ速度に対するナトリウムの影響は認められないと報告している[4.35]。また、加速浸炭雰囲気(浸炭深さ:接液面より約 0.2mm、接液面の炭素濃度:約 0.7mass%) のナトリウム中においてもクリープ破断強度およびクリープ疲労強度とも、ナトリウム環境の影響は認められていない。これは、改良 9Cr-1Mo 鋼と同様に、ナトリウム接液表面よりも試験材料の内部からの損傷が支配的であり、ナトリウム環境の影響を受けなかったものと考えられている[4.36]。また、K. Natesan らは、Type304, 316 のステンレス鋼、2.25Cr-1Mo 鋼、改良 9Cr-1Mo 鋼及び Alloy800 について、強度特性に及ぼすナトリウム環境の影響をまとめて報告している[4.37]。ナトリウム環境による影響は小さいものの、薄肉構造部材に対しては脱浸炭の影響に配慮する必要がある点を示唆している。

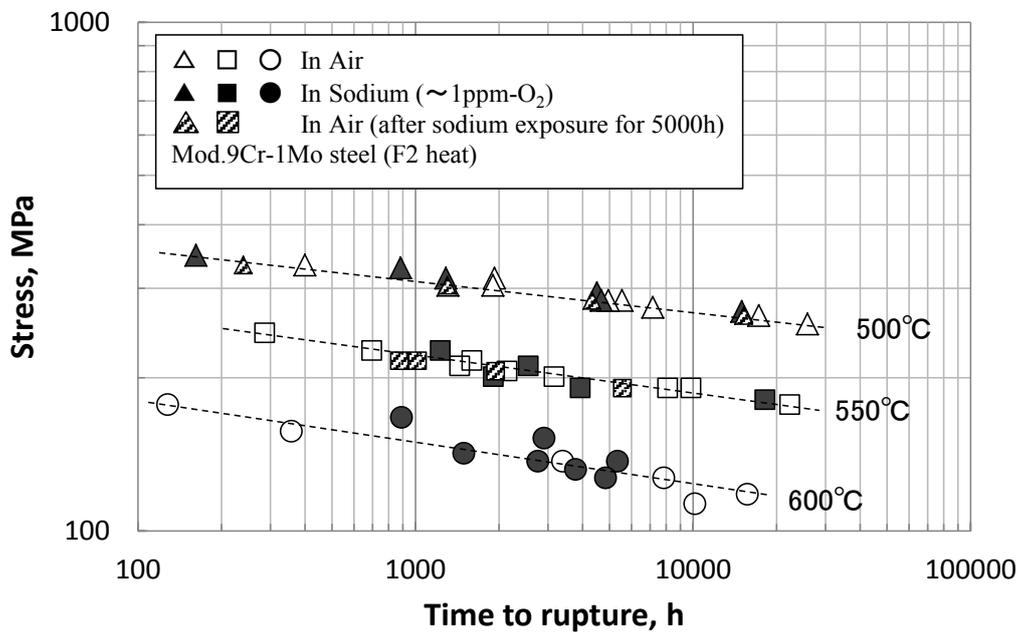
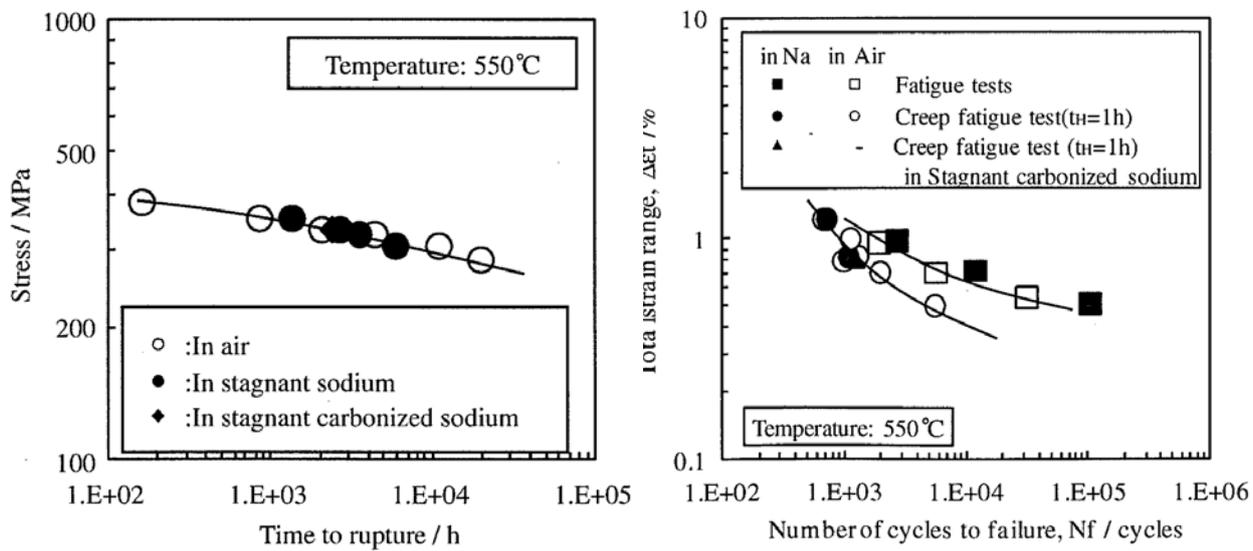


図 4.3-9 改良 9Cr-1Mo 鋼のナトリウム中クリープ破断特性



(a) クリープ破断特性

(b) 疲労、クリープ疲労特性

図 4.3-10 12Cr 鋼のナトリウム中強度特性[4.34]

4.4 燃料被覆管材料の強度特性

(1) オーステナイト系ステンレス鋼燃料被覆管

燃料被覆管の場合は、薄肉 (<0.5mm) であり、高温 (650°C前後) のために、ナトリウム環境の影響が現れ易い。一方、交換可能な材料であるため、クリープ強度や照射特性の改善を目的に材料開発が進められてきている。SUS316 をベースとした燃料被覆管の開発過程における短時間強度およびクリープ破断強度の推移を図 4.4-1 に示す。スタンダードな SUS316 に比較して、ボロン(B)とリン(P)の添加調整によって改善効果がみられ、さらにチタン(Ti)とニオブ(Nb)を添加調整することによって一層の改善効果が確認されている。これらの微量元素の添加調整によって耐照射スエリング性も改善されている [4.38]。

B, P, Ti, Nb の添加調整が図られた SUS316 燃料被覆管(PNC316)のナトリウム中内圧クリープ破断特性を図 4.4-2 に示す。ナトリウム中においても微量元素の添加調整によってクリープ破断強度の向上が認められているが、700°Cになると、ナトリウム中の内圧クリープ破断強度は、大気中の強度に比較して長時間側で低下しているのがわかる。この一因は、添加調整されたボロン(B)、リン(P)のナトリウム中への溶出や長時間域での脱炭による影響と考えられる [4.10]。B、P は $M_{23}C_6$ の微細分散析出効果などの析出形態に対する寄与効果が大きく、この

良好な析出形態がクリープ破断強度の向上に大きな役割を果たすが、高温のナトリウム環境中では比較的容易にナトリウム中へ溶出する [4.39, 4.40]。ナトリウム中への B の溶出は Brogstdetら [4.41] の研究によっても認められている。ナトリウム中における B, P, Ti, Nb の濃度変化 (bulk 値) を図 4.4-3 に、ナトリウム接液面近傍と中心部における B および P の SMIS 分析結果を図 4.4-4 にそれぞれ示す。B および P は 700°C の高温域では、ナトリウム流速に依存せず、ナトリウム接液面から比較的容易にナトリウム中に溶出している。透過型電子顕微鏡 (TEM) によるナトリウム接液面近傍のマイクロ組織を図 4.4-5 に示す。粒界に沿って微細な析出物が消失しており、特に粒界の弱化的要因となっていることが考えられる。しかし、Ti や Nb は第 3 章の図 3.7-1 に示したとおりナトリウム中で安定であり、熱力学的に安定な TiC や NbC が析出し脱炭現象を抑制させる効果もあり [4.10]、かつ強度の改善効果も見込まれ、Ti や Nb の添加はナトリウム環境下でも有効であると考えられる。実験から得られたナトリウム中における B の拡散係数は第 3 章に示した

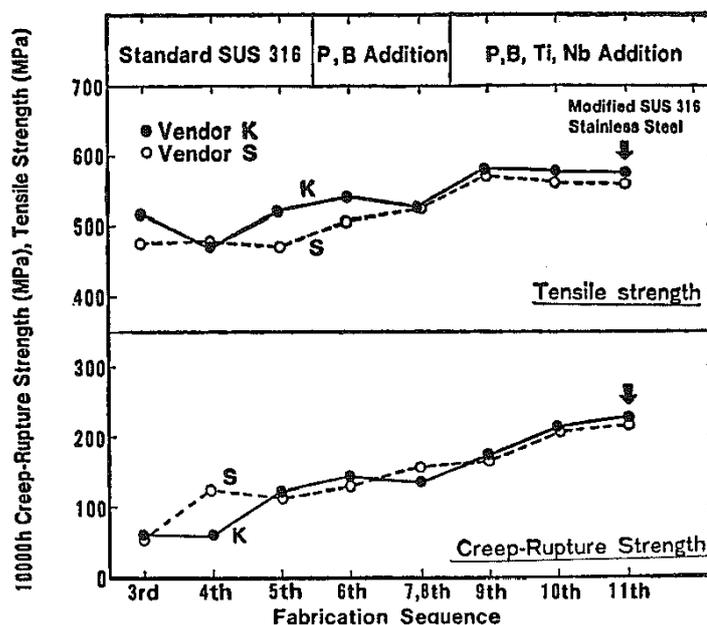


図 4.4-1 SUS316 燃料被覆管の強度特性改善 [4.38]

とおりであり、クリープ現象に伴って拡散が促進される傾向にある。

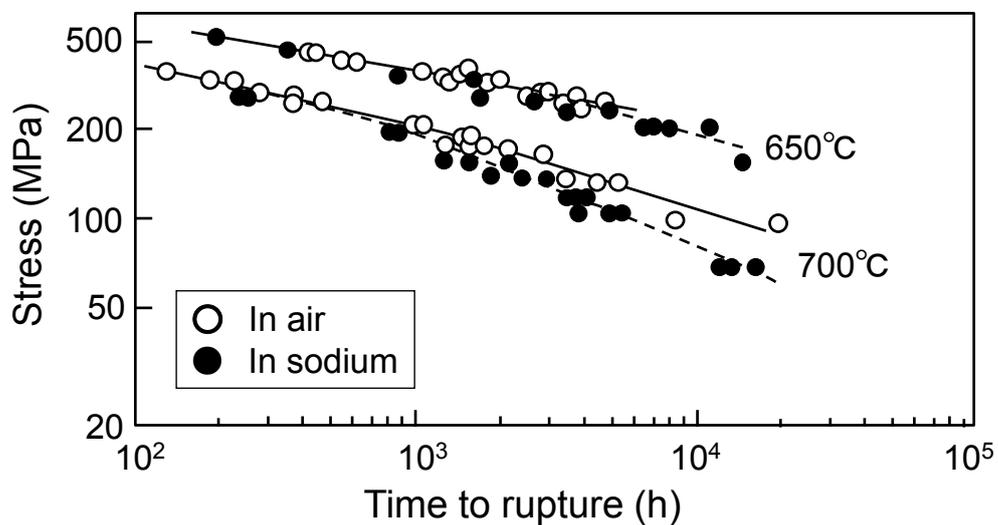


図 4. 4-2 SUS316 燃料被覆管 (PNC316) のナトリウム中内圧クリープ破断特性[4. 10]

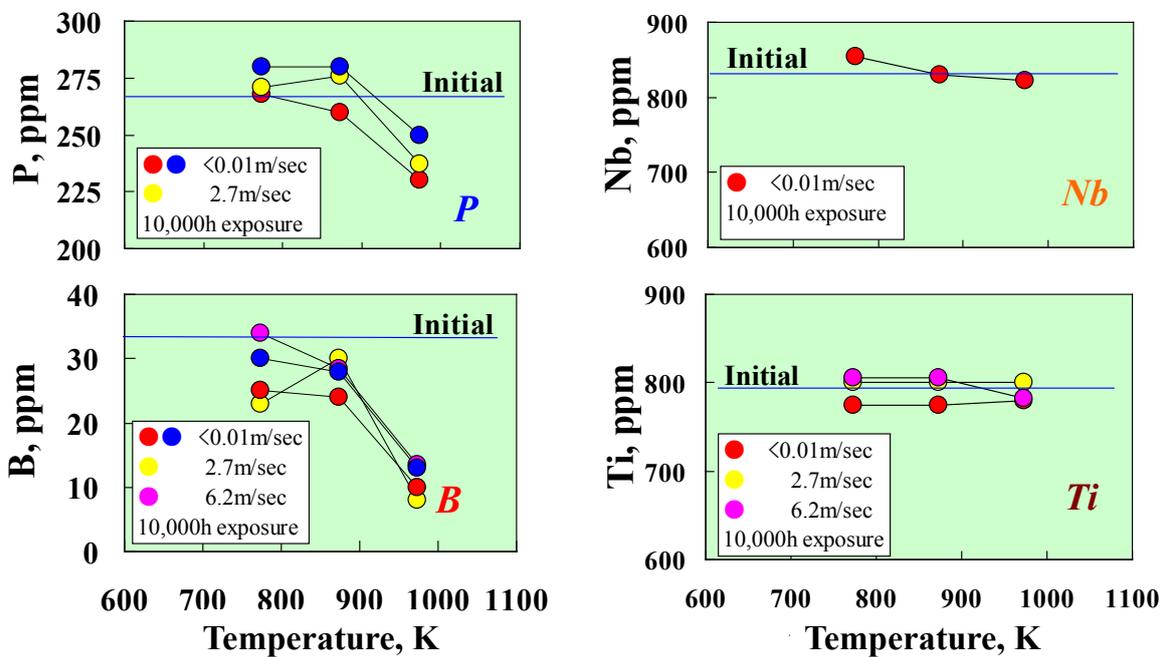


図 4. 4-3 ナトリウム中試験後の P, B, Nb および Ti の濃度変化 (PNC316)

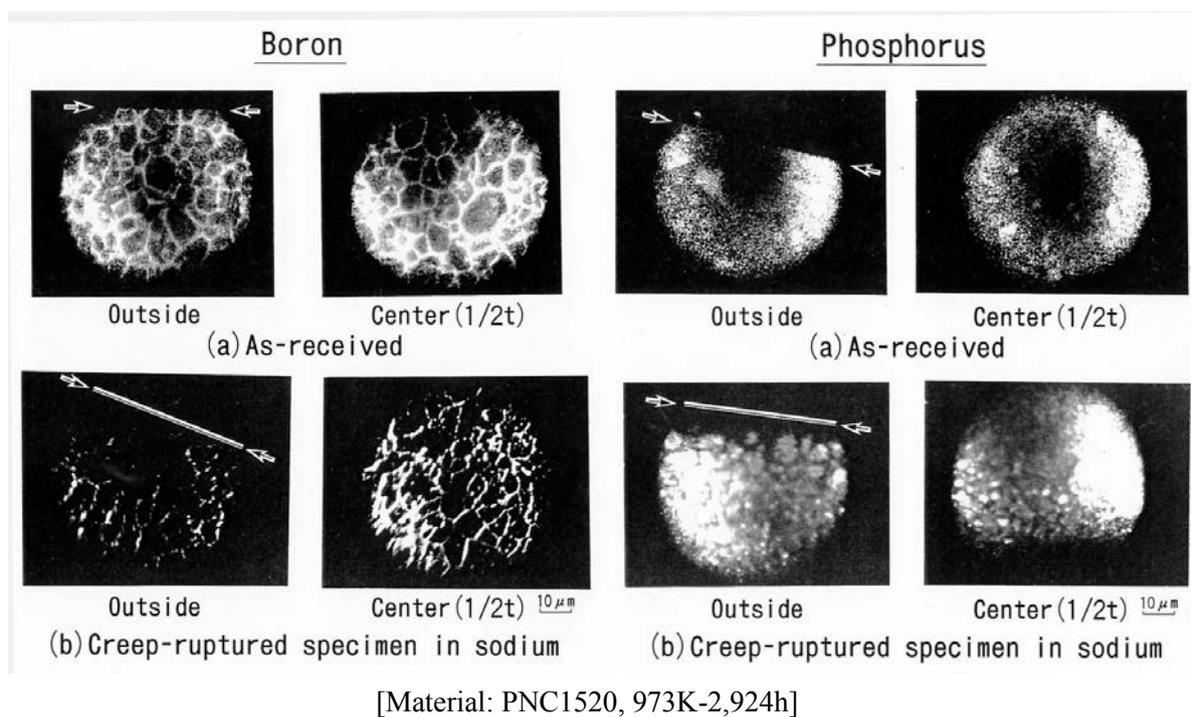


図 4. 4-4 SMIS 分析による B, P の濃度変化 (PNC316) [4. 40]

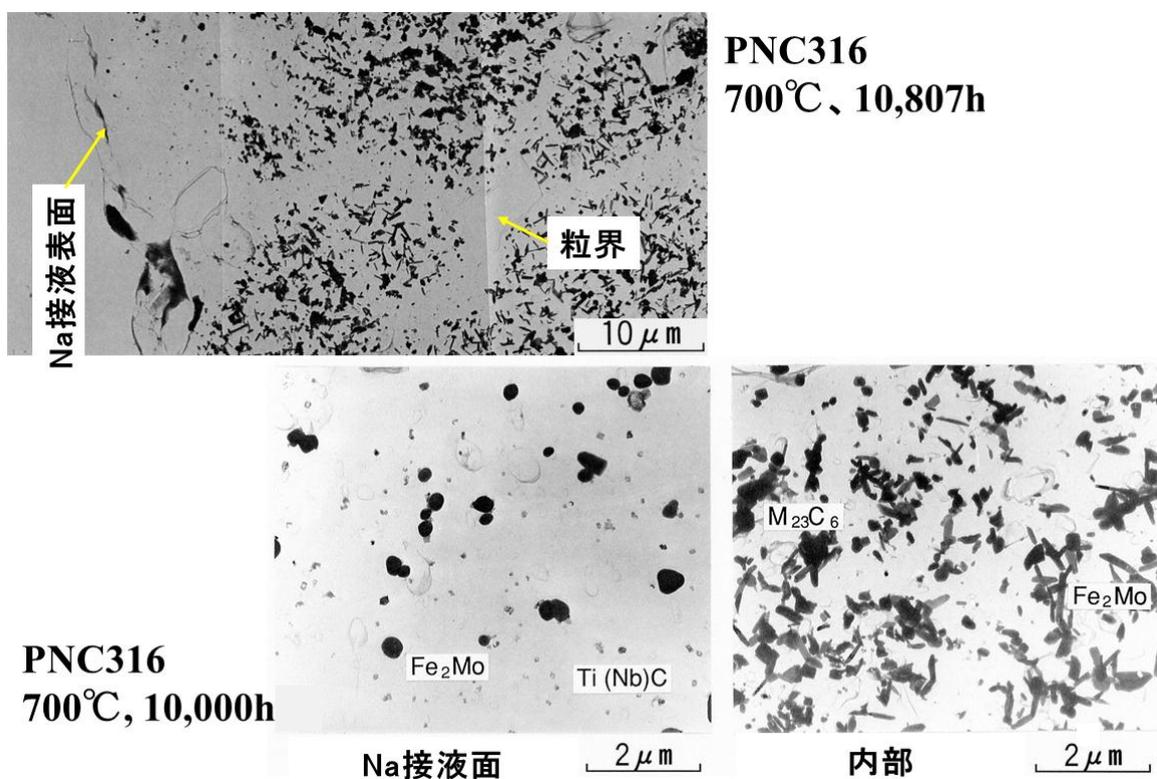


図 4. 4-5 ナトリウム接液近傍における組織変化 (PNC316)

(2) フェライト/マルテンサイト鋼燃料被覆管

高速中性子に対する耐スエリング性能に優れたフェライト/マルテンサイト鋼を高速炉炉心材料に適用するため、照射下の組織安定性、高温強度の改善を中心とした材料設計、試作、評価試験を実施されてきた。その結果、Fe-0.012C-11Cr-0.5Mo-2W-0.4Ni-0.2V-0.5Nb-0.05Nの基本成分が選定され、焼きならし、焼きもどし温度として被覆管には1100°C/780°C、ラップ管には1050°C/700°Cを採用することにより高強度フェライト/マルテンサイト鋼(PNC-FMS)が開発されている[4.42]。PNC-FMSは諸外国のフェライト/マルテンサイト鋼と比較して最高レベルの高温強度を有するとともに、中性子照射下においても優れた性能を維持することが確認されている。

PNC-FMSのナトリウム中内圧クリープ破断特性を図4.4-6に示す。600°Cにおいてはナトリウム環境の影響は認められないが、650°Cの高温域になると、ナトリウム中クリープ破断強度は大気中のそれらよりも低下する。この要因は、ナトリウム環境に起因する脱炭現象が生じるためと考えられる。脱炭現象の影響は、短時間強度特性の低下としても認められている[4.43]。ナトリウム中試験後の平均炭素濃度と強度比（ナトリウム浸漬材の強度/熱時効材の強度）を図4.4-7に示す。ナトリウム中では脱炭現象が生じ、その脱炭量とともに強度比も低下している。初期炭素濃度(0.12mass%)が脱炭現象によって半減すれば、強度も概ね50%ほど低下している。したがって、高温域のナトリウム環境で適用する場合には、これらの強度に対する脱炭の影響を十分に評価する必要があり、強度補正係数を導入した設計評価の検討が行われている[4.44, 4.45]。

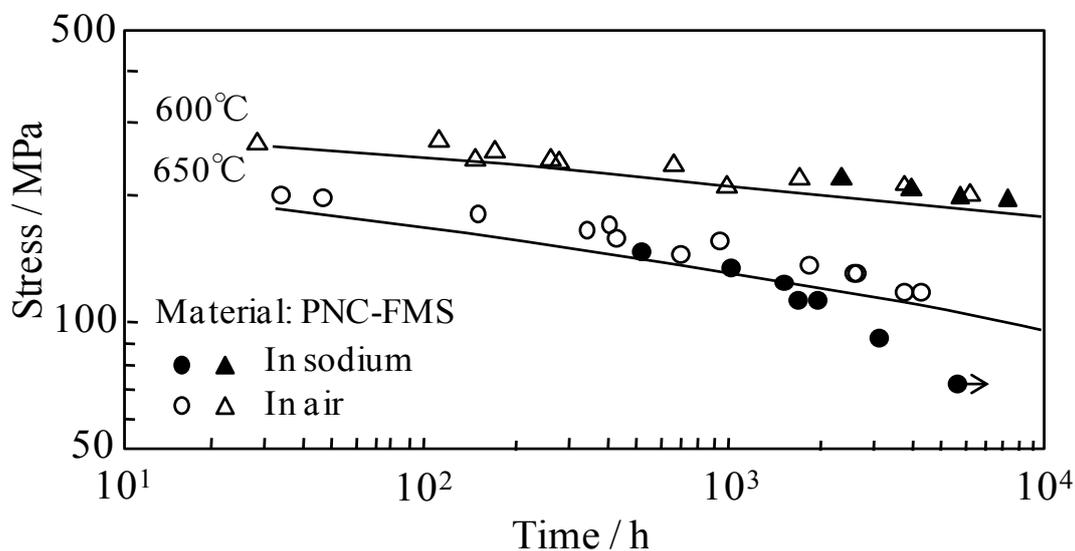


図 4.4-6 フェライト/マルテンサイト鋼燃料被覆管のナトリウム中内圧クリープ破断特性

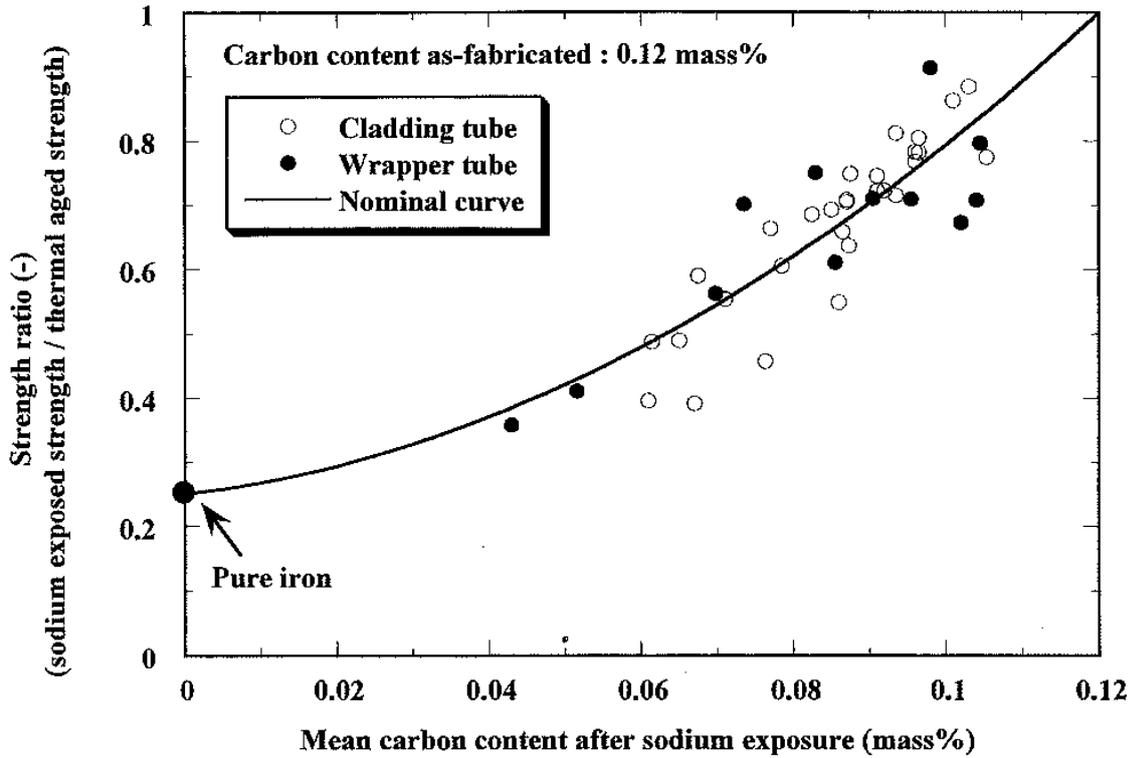
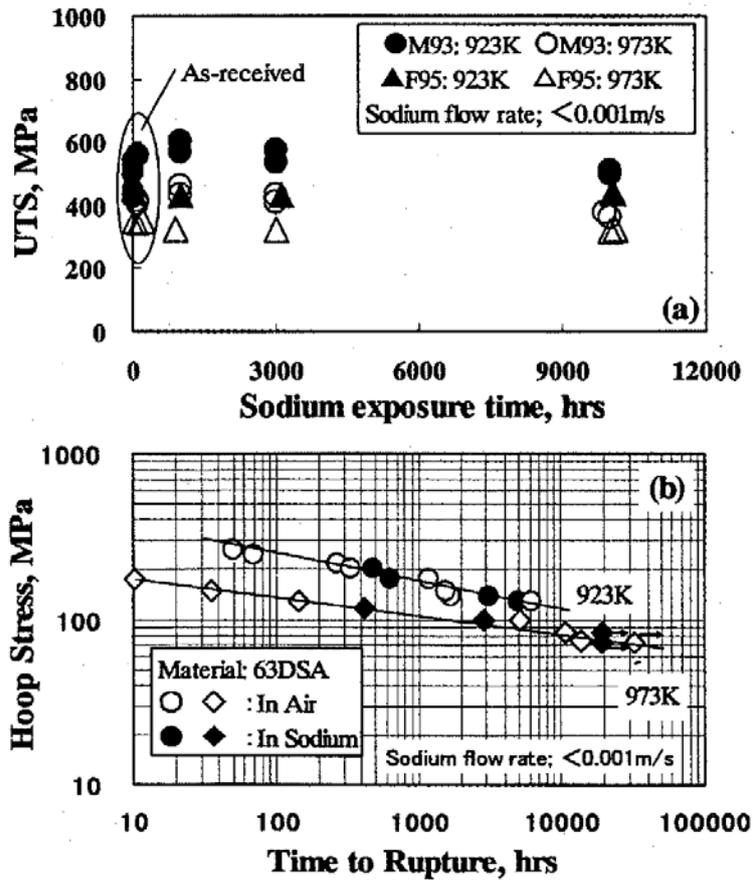


図 4.4-7 ナトリウム試験後の平均炭素量と強度比との関係[4.43]

(3) 酸化物分散強化型フェライト鋼(ODS 鋼)

ODS 鋼は照射スエリング特性と高温強度特性を兼ね備えた材料であり、高速炉燃料構成要素の高燃焼度化および冷却材温度の高温化を達成する上での重要な高性能燃料被覆管として適用が検討されている[4.46, 4.47]。これまでに得られている国産 ODS 鋼のナトリウム中クリープ強度特性の例を図 4.4-8 に示す。これは低流速条件 (0.001m/s) での試験結果を示したものであるが、10,000 時間のナトリウム浸漬後の引張強度およびナトリウム中クリープ強度は大気中と同等であり、ナトリウム環境による影響が認められていない[4.48, 4.49]。ただし、高流速条件下の場合は同一ナトリウム冷却系統内に Ni 含有量の異なるオーステナイト系ステンレス鋼が共存すると、第 3 章に示したとおり、系統内に存在するオーステナイト・ステンレス鋼の構成成分である Ni が溶出し、ナトリウムを介して ODS 鋼表面から侵入・拡散し、表面近傍の組織変化を招く。ナトリウム腐食試験後の透過型電子顕微鏡(TEM)による組織観察例を図 4.4-9 に示す。ナトリウムの影響を受け難い内部では微細な酸化物の分散・析出が維持されているのが観られるが、Ni 侵入・拡散されたナトリウム接液表面近傍においては、微細な酸化物の析出が消失している。このため、表面近傍の Ni 拡散に伴う強度特性への影響を明らかにしておく必要がある。強度に影響を与えない熱処理条件によって Ni を ODS 鋼表面より模擬拡散させた Ni 拡散厚みと引張強度特性との関係を図 4.4-10 に示す。燃料被覆管全厚みの概ね 1/4 の深さまで Ni 拡散が生じて引張

強度や破断延性の明瞭な低下は認められていない。これは、表面近傍の Ni 拡散領域においても内部の母相と同様に複合酸化物の微細析出の効果が維持されているためであると考えられる [4. 48]。同様に、Ni 拡散模擬材の Ar ガス中内圧クリープ破断特性を図 4. 4-11 に示す。中間的な評価ではあるが、Ni 拡散模擬材の内圧クリープ破断強度は、Ni 拡散を伴わない同一条件の熱時効材に比較して低下する傾向が認められる [4. 50]。これらの Ni 拡散の影響については、今後の研究開発において、より詳細な解明が待たれるところである。



(a)ナトリウム浸漬後引張特性、 (b)ナトリウム中内圧クリープ破断特性

図 4. 4-8 ODS 鋼の引張特性と内圧クリープ破断特性 [4. 48]

Material; ODS steel

Sodium temp.; 973K, Exposure time; 2,604h

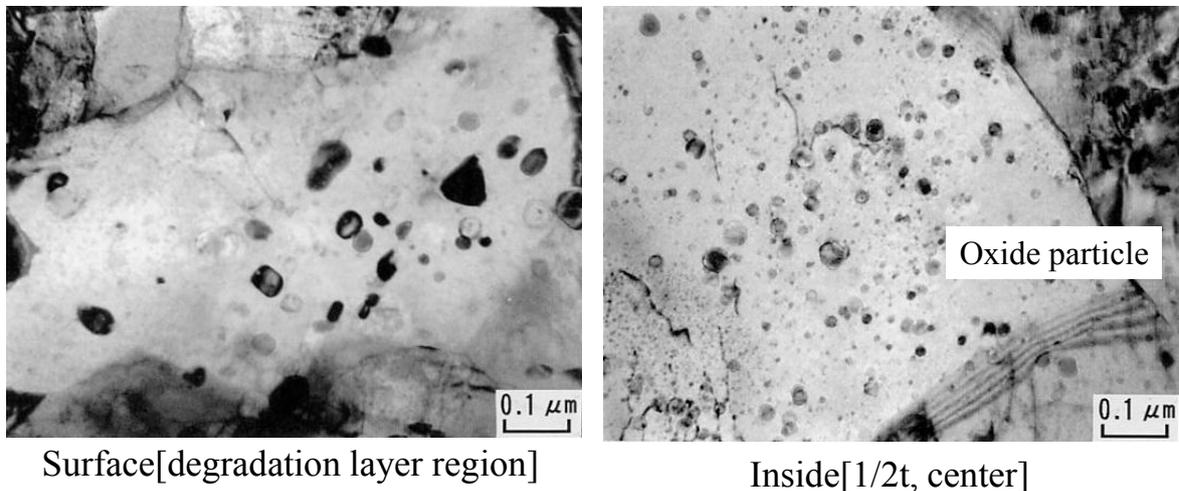


図 4. 4-9 ナトリウム腐食試験後の透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察

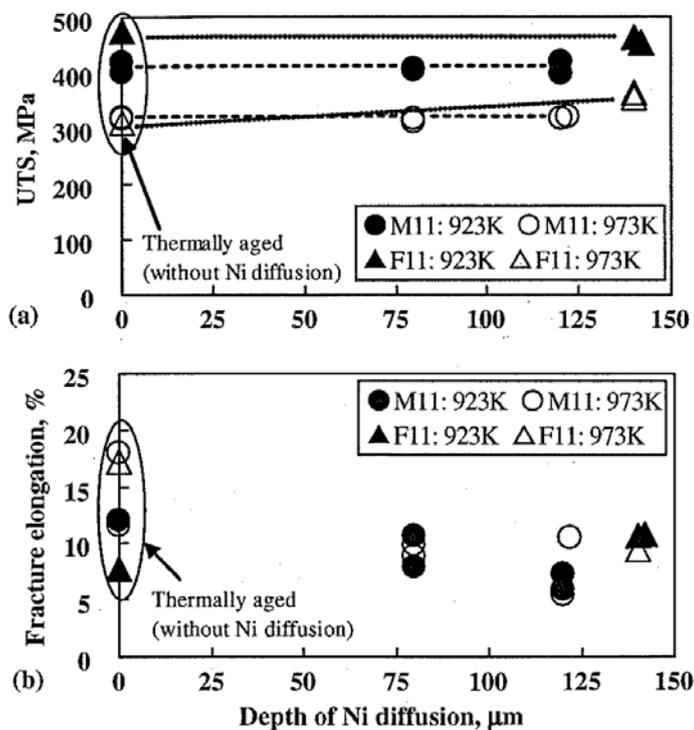


図 4. 4-10 引張特性に及ぼす Ni 拡散厚みの影響 [4. 48]

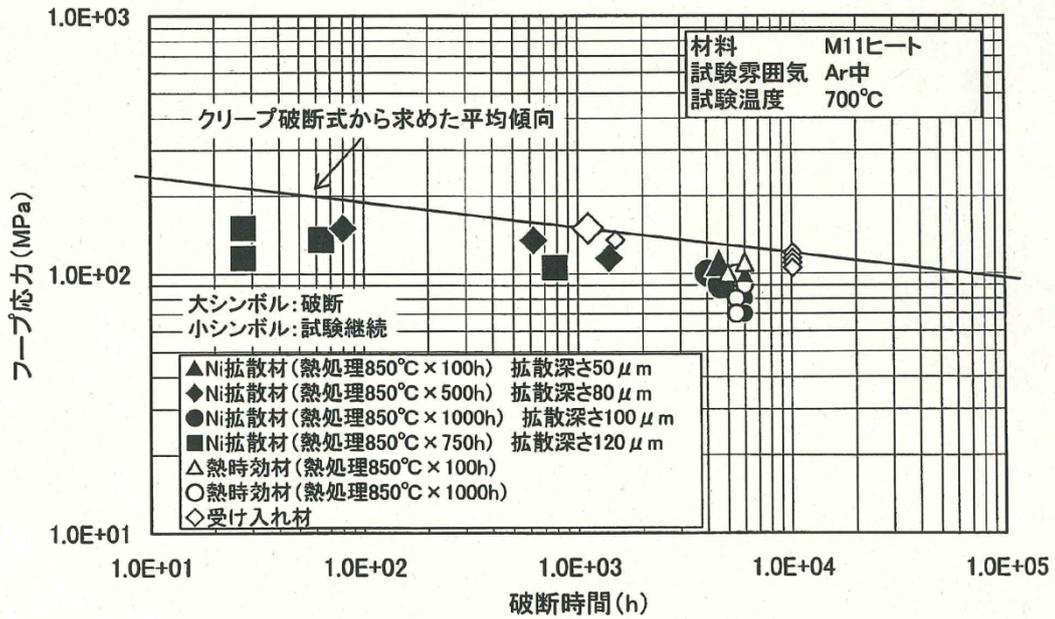


図 4.4-11 Ar ガス中における Ni 模擬 ODS 鋼の内圧クリーブ破断特性[4.50]

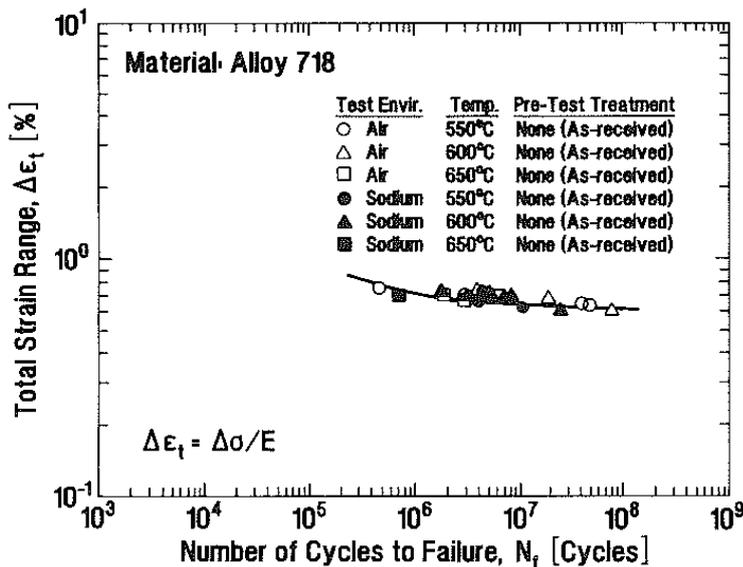
4.5 Ni 基合金の強度特性

構造材料にはサーマルストライピング現象（温度の揺らぎ）に伴う疲労損傷を防止するためにインコネル 718 が使用されるケースがある。インコネル 718 はニッケル(Ni)基合金であり、ナトリウム中で高い溶解度を示す Ni が構成成分に多く含まれるため、ナトリウム環境の影響を十分に評価しておく必要がある。Ni 基合金のナトリウム腐食特性については、第 3 章にて述べたとおりであり、Ni 含有量の増加とともに腐食量も増大する傾向にある。

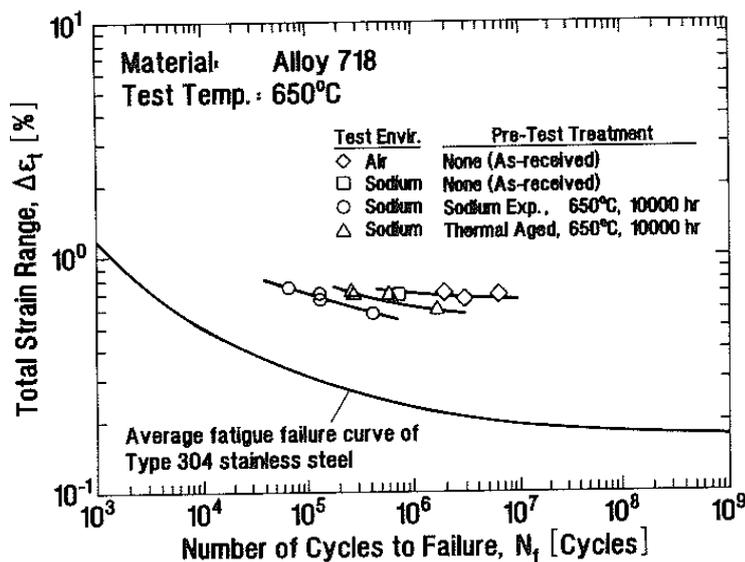
インコネル 718 のナトリウム中における疲労特性例を図 4.5-1 (a. 受入まま材, b. 予浸漬材) に示す。受入まま材のナトリウム中疲労寿命は、大気中のそれらと同等の寿命を示し、ナトリウム環境による影響が見受けられない。しかし、650°Cにおいてナトリウム中に 1 万時間予浸漬させた後の疲労寿命は、大気中および同じ熱処理を施した熱時効材よりも低下する傾向が認められる[4.51]。ただ、SUS304 の平均疲労強度に比較すると、インコネル 718 の疲労強度は、ナトリウム中でも高いレベルにある。

高サイクル疲労試験後のき裂起点部の写真例を図 4.5-2 に示す。寿命低下の要因としては表面き裂の発生起点による差が考えられる。すなわち、600°C以下の疲労き裂は主に粒内を起点として発生・進展しているのに対し、650°Cでは粒界を起点として発生しており、これらのき裂の発生寿命に差があると推測される。650°Cの高温域になると、図 3.5-2（第 3 章参照）に示すような長時間のナトリウム浸漬中において選択的な Ni 溶出による粒界部の腐食が進行し、粒界からのき裂発生を誘起しているものと考えられ [4.52]、600°Cを超えるような高温域では疲労強度

に対するナトリウムの影響を十分に考慮する必要があると考えられる。インコネル718について高温ナトリウム中の疲労特性を整理すると、表4.5-1のようである。



(a) 受入まま材のナトリウム中疲労特性



(b) 1万時間浸漬材のナトリウム中疲労特性

図4.5-1 インコネル718のナトリウム中疲労特性[4.51]

Sodium exposed surface

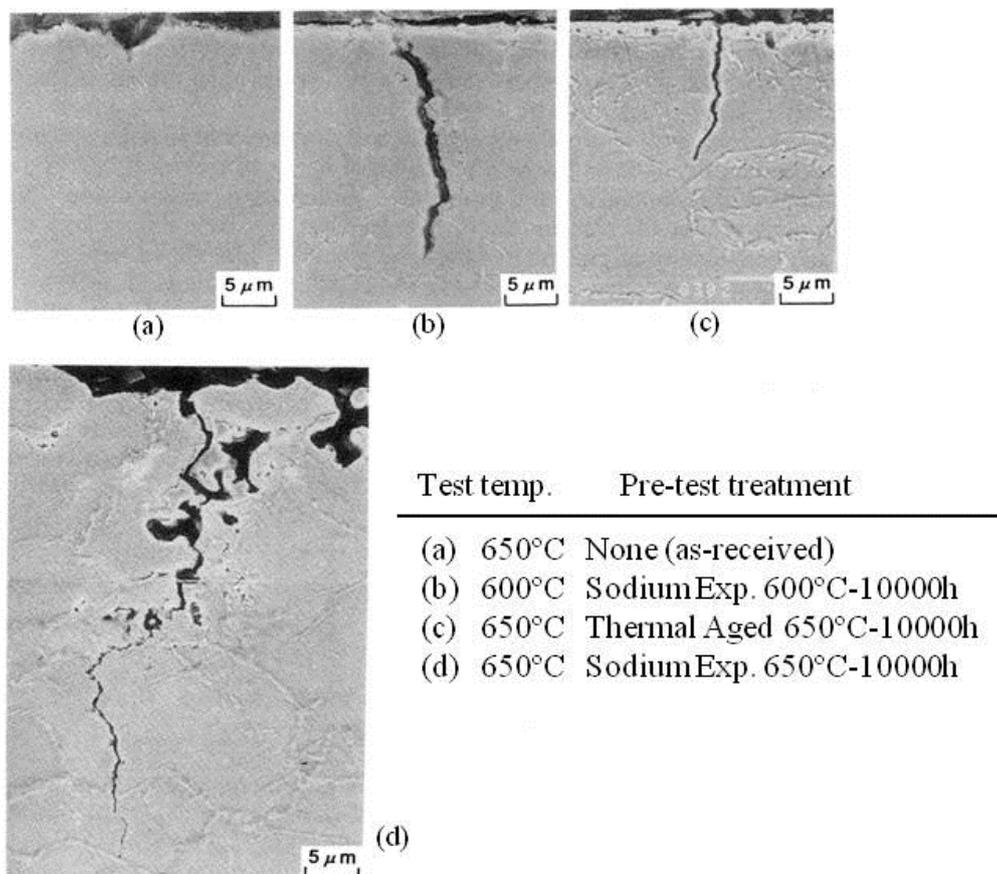


図 4.5-2 ナトリウム中疲労試験後の表面き裂[4.51]

表 4.5-1 インコネル 718 のナトリウム中疲労特性

Material	600°C	650°C
As-received material [AR]	Fatigue life; In-air \doteq In-sodium Crack initiation; Transgranular	Fatigue life; In-air \doteq In-sodium Crack initiation; Transgranular
Thermal aged material [Aged] 10000h	Fatigue life; Aged < AR (In-sodium) Crack initiation; Transgranular	Fatigue life; Aged < AR (In-sodium) Crack initiation; Almost Transgranular Remarkable precipitants
Sodium exposed material [Na] 10000h, 1m/s, 1ppmO ₂	Fatigue life; Na < AR [In-sodium] Na \doteq Aged (In-sodium) Crack initiation; Transgranular No effective corrosion	Fatigue life; Na < AR [In-sodium] Na < Aged (In-sodium) Crack initiation; Intergranular Remarkable precipitants Weakened grain boundary

4.6 高酸素濃度ナトリウム環境下における材料特性

通常運転の場合、構造材料に対するナトリウム腐食の支配因子である酸素は常に管理されており、この環境下における腐食は工学的に問題となる量ではなく、また機械的強度特性への影響も小さなものである。しかし、供用期間中においては、保守・補修時等において、万が一にナトリウム冷却系統内への空気混入する可能性も懸念される。このため、系統内へ過渡的な高酸素濃度環境下での材料の腐食ふるまいや、その機械的特性への影響を把握しておく必要がある。これまでの研究の多くは、ナトリウム中酸素濃度が管理された条件下 (<10ppm) での報告例がほとんどであり、高酸素濃度ナトリウム環境下の研究報告は限られている。

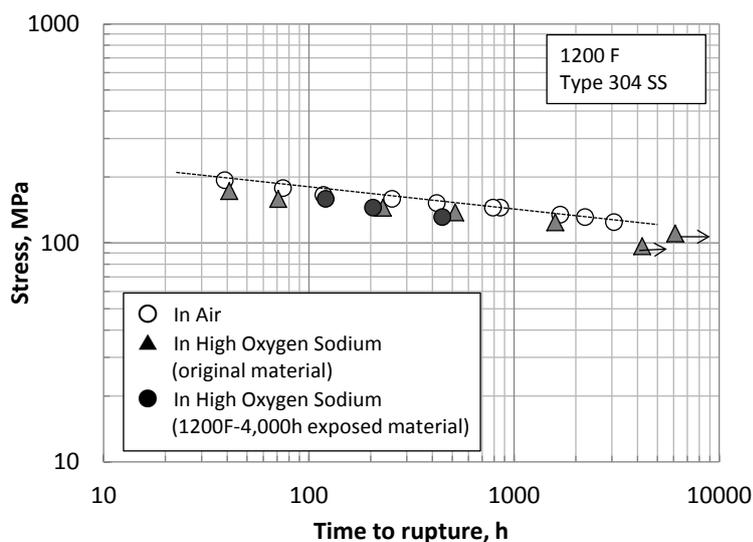
高酸素濃度ナトリウム環境下における研究としては、Andrews らの報告[4. 53, 4. 54]がある。Andrews らの報告に記載されている実験データを整理し、ナトリウム環境下(1200 F ≒ 約 650°C)における SUS304 のクリープ特性を図 4. 6-1 (a:クリープ破断強度、b:クリープ破断伸び) に示す。酸素濃度は 300ppm である。高酸素濃度ナトリウム環境下のクリープ破断強度は、大気中に比較して低下する傾向を示すが、大きな差異ではなく、かつ長時間域においても低下傾向が顕著とはなっていない。この傾向は、あらかじめ高酸素濃度中に 4000 時間浸漬された試験材もほぼ同様である。また、最小クリープ速度への影響も同様である。ただ、クリープ破断伸びは、大気中よりと同等か、やや低下傾向がみられる。同様に、SUS316 のクリープ破断特性を図 4. 6-2 に示す。この結果によれば、300ppm 酸素濃度のクリープ破断特性は、大気中や 30ppm 酸素濃度のナトリウム中のそれらと同等であり、高酸素濃度の明瞭な影響はみられていない[4. 55]。

高酸素濃度ナトリウム環境下の疲労特性を図 4. 6-3 に示す。疲労特性については、高ひずみ域(1~2%)では高酸素濃度環境の影響は認められないが、低ひずみ域(〜0.5%)になると、高酸素濃度ナトリウム環境下では疲労寿命の低下傾向が認められている。酸素濃度 30ppm と 300ppm のナトリウム中における疲労特性の比較を行っているが、高酸素濃度環境下になると、低ひずみ域で疲労寿命の低下傾向がみられる[4. 53]。Andrews ら[4. 54]が疲労特性について整理した結果を図 4. 6-4 に示す。

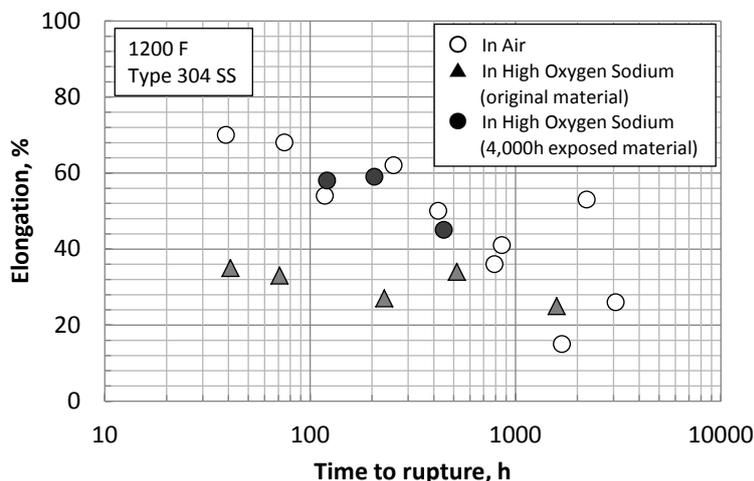
一方、著者らは初期酸素濃度を 10^3 ppm および 10^4 ppm (試験中の酸素濃度制御は実施なし) の停留ナトリウム環境中に 500 時間浸漬し、その大気中にて疲労試験を行っている[4. 56]。その結果を図 4. 6-5 に示す。高酸素濃度 10^3 ppm と 10^4 ppm の疲労寿命は、同一ひずみ条件における受入れ材や酸素濃度 1ppm の試験材に比較して、高ひずみ域では短寿命側に、低ひずみ域では長寿命側になる傾向が認められている。これらの疲労寿命を支配する要因には、き裂発生寿命がひとつにあげられる。主き裂近傍において、サブき裂の発生数は低酸素濃度条件下よりも高酸素濃度条件下の疲労試験片で多く認められている。この傾向はひずみ範囲によらず、高ひずみ範囲域から低ひずみ範囲域まで有意な差異が認められている。主き裂は断面マイクロ組織や破面のストライエーション模様から主に粒内を進展していることが考えられる。表面近傍に生成された酸化層は、繰返し応力挙動時の応力増加や表面き裂の発生量から、母相部よりも硬くて脆いことが推察できる。低ひずみ範囲域で疲労寿命が長くなった理由としては、高ひずみ範囲域と同様に多数のき裂発生が生じるが、そのき裂は表面の酸化物の範囲内で留まっていることや、複数のき裂の干渉効

果によるき裂発生の緩和[4.57]などが一因として推定されるが、疲労寿命に有利に作用した要因は明らかではない。おそらく、接液面近傍で認められた Cr 酸化物層とき裂発生に関連性があると考えられる。

舟田らは、SUS316 燃料被覆管材を用いて 700°C の約 70ppm 酸素濃度ナトリウム中に最長 9,000 時間まで浸漬し、材料強度への影響を調べている。その結果によれば、浸漬に時間による破断強度への差異は認められなかったと報告[4.58]されている。これは、選択的な粒界への腐食と浸炭・浸窒との効果が相殺されたものと推察されている。



(a) クリープ破断強度



(b) クリープ破断伸び

図 4.6-1 高酸素濃度ナトリウム中における SUS304 のクリープ特性
(文献[4.53]に記載されている実験データをプロット、酸素濃度：300ppm)

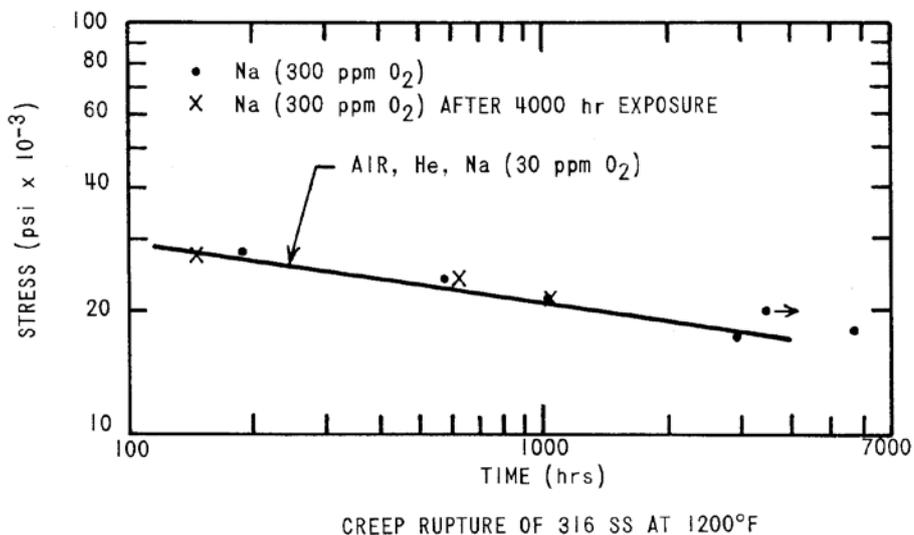


図 4.6-2 高酸素濃度ナトリウム中における SUS316 のクリープ破断特性[4. 55]

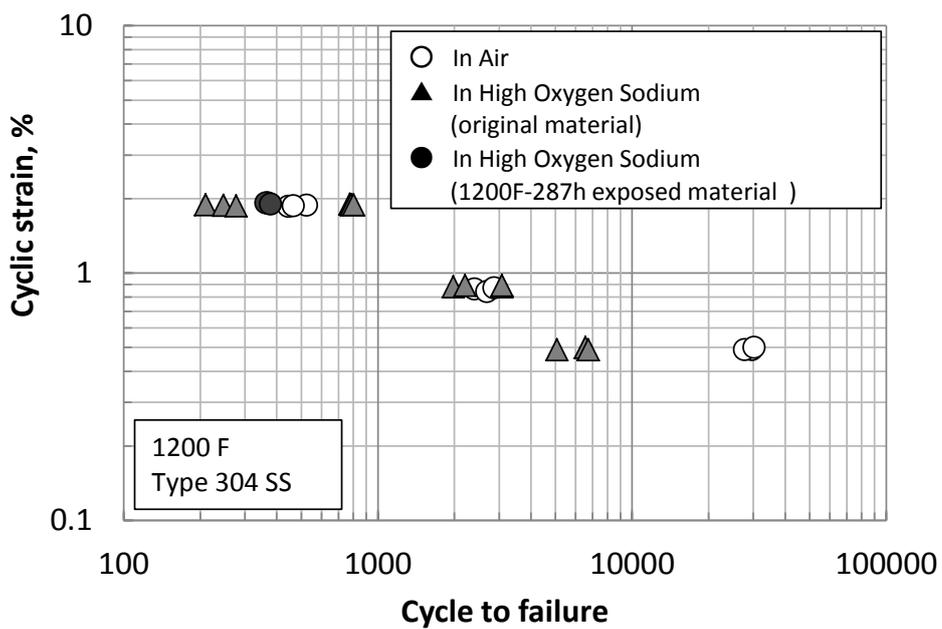


図 4.6-3 高酸素濃度ナトリウム中における SUS304 の疲労特性
 (文献[4. 53]に記載されている実験データをプロット、酸素濃度：300ppm)

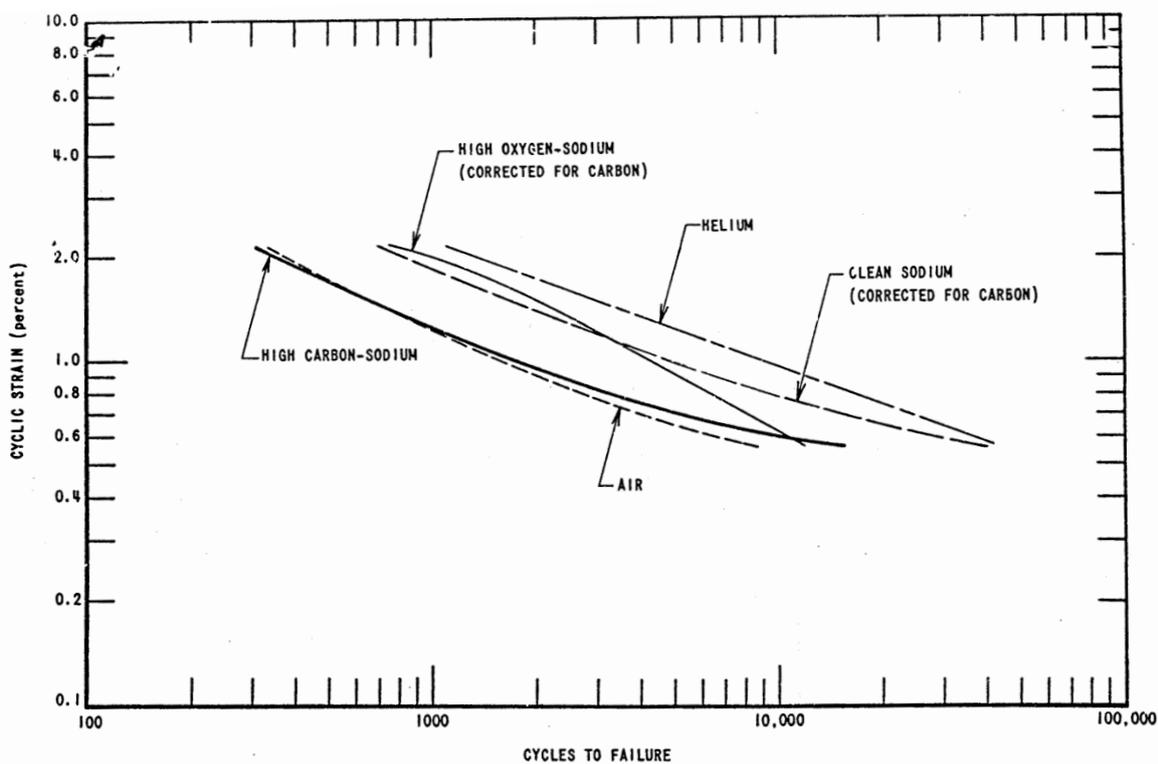


図 4.6-4 高酸素濃度ナトリウム中と他環境中との疲労特性の比較[4.54]

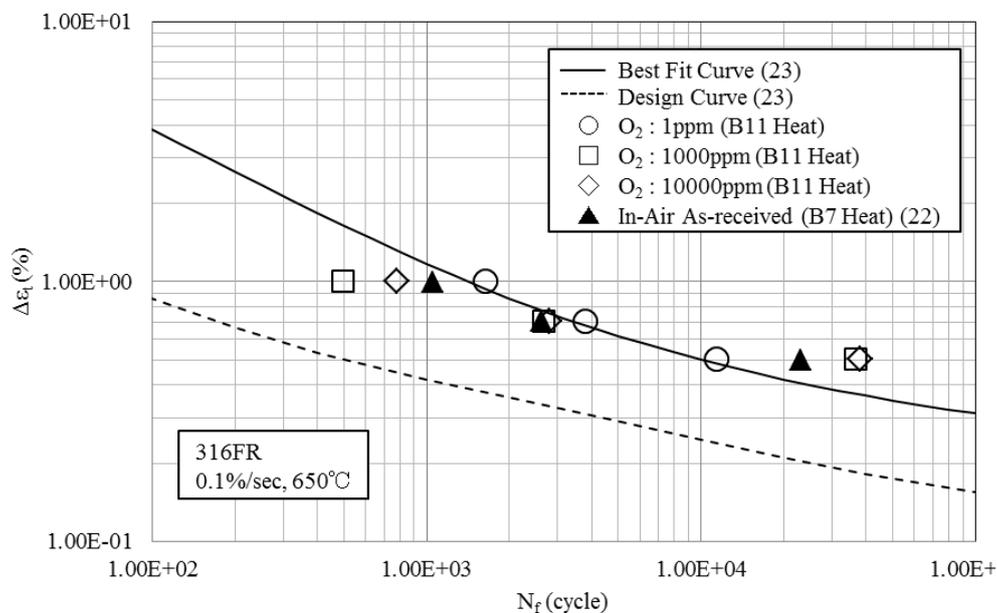


図 4.6-5 高酸素濃度ナトリウム予浸漬材の大気中疲労特性[4.56]
(316FR 鋼、予浸漬時間：500h、初期酸素濃度：1、1000、10000ppm)

参考文献

- [4.1] 和田 雄作、高速増殖炉工学基礎講座、材料工学、原子力工業, 36, 3, pp.69-79 (1990)
- [4.2] 高温低サイクル疲労試験法標準、日本材料学会、JSMS-SD-7-03 (2003)
- [4.3] 加藤 章一、鬼澤 高志、吉田 英一、青砥 紀身、FBR 金属材料試験実施要領書 (改定版) マニュアル、JNC TN9520 2001-001 (2001)
- [4.4] 加藤 章一、吉田 英一他、高クロム鋼の材料特性試験 (IV)、ナトリウム中における HCM12A(2001 年度材)のクリープ及びクリープ疲労特性[中間報告] (研究報告)、JNC TN9400 2003-108 (2004)
- [4.5] H. Huthmann and G. Jenner, Influence of sodium on the low- and high-cycle fatigue behavior of type 304 stainless steel, *Liquid Metal Engineering and Technology*, vol.2, pp.473-477, The British Nuclear Energy Society(BNES), London (1984)
- [4.6] 谷 賢、蟹川 昌也他、高速炉燃料被覆管の内圧封入型クリープ試験片の検討、PNC TN941 82-19 (1982)
- [4.7] 吉田 英一、青木 昌典、加藤 章一他、SUS304 のクリープ特性に及ぼすナトリウム環境の影響、日本材料学会、第 28 回高温強度シンポジウム、pp.106-110 (1990)
- [4.8] E. Yoshida, S. Kato and Y. Wada, Post-corrosion and metallurgical analyses of sodium piping materials operated for 100,000 hours, *Liquid Metal Systems*, Plenum press, New York (1995)
- [4.9] H. Mimura, T. Ito, E. Yoshida et al., An assessment of carburization behavior of SUS304 stainless steel in FBR secondary system, *Int. conf. on Liquid Metal Engineering and Technology*, Vol.2, pp.505-1~505-10, Societe Francaise d'Energie Atomique, Avignon, France (1988)
- [4.10] 吉田 英一、和田 雄作、高温ナトリウム環境下におけるオーステナイト系ステンレス鋼のクリープ特性、日本材料学会、第 41 期第 2 回高温強度部門委員会講演会資料、pp.25-31 (1992)
- [4.11] H. Huthmann, H. U. Borgstedt, Influence of sodium on the creep-rupture behavior of Type304 stainless steel, *Int. conf. on Liquid Metal Engineering and Technology*, vol.2, 510-1~510-11, Societe Francaise d'Energie Atomique, Avignon, France (1988)
- [4.12] Y. Wada, E. Yoshida et al., Influence of sodium exposure on creep rupture strength of Type 304 and 316steels, IAEA-IWGFR-84 (1991)
- [4.13] 吉田 英一、古川 智弘、小峰 龍司、316FR 鋼のクリープおよび疲労特性に及ぼすナトリウム環境の影響、日本材料学会、第 35 回高温強度シンポジウム、pp.179-183 (1997)
- [4.14] T. Furukawa, E. Yoshida, S. Kato, R. Komine, Effect of sodium on mechanical strength of FBR grade Type 316 stainless steel, *ASME PVP*, Vol.373 (1998)
- [4.15] M. P. Mishra, H. U. Borgstedt et al., Microstructural aspects of creep-rupture life of Type316L(N) stainless steel in liquid sodium environment, *J. Nucl. Mater.*, 200, pp.244-255 (1993)

- [4.16] H.U.Borgstedt, M. Debergt et al., The influence of liquid sodium on the creep-rupture behavior of SS AISI316L(N), Int.Conf. Fast Reactor and Related Fuel Cycles (FR'91), Kyoto, Japan, Proceedings Vol.IV, pp.P4.10-1~P4.10-7, Atomic Energy Society of Japan (1991)
- [4.17] 加藤 信一郎、小峰 龍司、平野 正敦、和田 雄作、SUS304 の高温流動ナトリウム中における低サイクル疲労特性、材料、vol.37, No.414, pp.323-333 (1988)
- [4.18] H.Huthmann and G.Jenner, Influence of sodium on the low- and high-cycle fatigue behavior of type 304 stainless steel, Liquid metal engineering and technology, vol.2. pp.473-477, The British Nuclear Energy Society(BNES), London (1984)
- [4.19] H.U.Borgstedt and H.Huthmann, Low- and high-cycle fatigue behavior of type 304 SS in liquid sodium, Int. conf. on Liquid Metal Engineering and Technology, vol.2, pp.509-1~509-7, Societe Francaise d'Energie Atomique, Avignon, France (1988)
- [4.20] L. A. James and R. L. Knecht, Fatigue-crack propagation behavior of Type 304 stainless steel in a liquid sodium environment, Met. Tras., vol.6A, p.109-116 (1975)
- [4.21] M. P. Mishra, C. C. Packiaraj et al., Influence of sodium environment and load ratio(R) on fatigue crack growth behavior of a Type 316LN stainless steel at 813K, Int. J. Pres. & Piping, 70, pp.77-82 (1997)
- [4.22] 和田 雄作、基礎高速炉工学、第7章材料、堀 雅夫監修、日刊工業新聞、pp.119-133 (1993)
- [4.23] 古川 智弘、吉田 英一、小峰 龍司、加藤 章一、高速炉構造用 SUS316 のクリープおよび疲労特性に及ぼすナトリウム環境の影響、材料、vol.48, No.12, pp.1373-1378 (1999)
- [4.24] 安倍 英昭、高橋 和夫他、疲労き裂挙動特性に及ぼす高温ナトリウム環境効果、材料、vol.53, No.5, pp.493-499 (2004)
- [4.25] 浅山 泰、和田 雄作他、SUS304 の浸炭雰囲気ナトリウム中におけるクリープ疲労強度に関する研究、日本材料学会、第28回高温強度シンポジウム、pp.111-115 (1990)
- [4.26] K.Natesan, Meimei Li et al., Sodium effects on mechanical performance and consideration in high temperature structural desing for advanced reactors, Journal of Nuclear Materials, 392, pp.243-248 (2009)
- [4.27] 柚原 俊一、高速増殖炉用鋼材の高温ナトリウム中における適合性、原子力学会誌、vol.23, No.5, pp.324-337 (1981)
- [4.28] 柚原 俊一、厚母 栄夫、高温ナトリウム中における高速炉用 2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ特性、材料、vol.25, No.270, pp.263-270 (1976)
- [4.29] 鬼澤 高志、加藤 章一、2.25Cr-1Mo 鋼の材料試験データ集 (データ集)、JNC TN9450 2001-003 (2001)
- [4.30] M. Hirano, K. Kitao et al., Effects of sodium on the low-cycle fatigue behavior of 2.25Cr-1Mo steel in flowing sodium at high temperature, Liquid Metal Engineering and Technology, Vol.2, No.201, pp.479-481, The British Nuclear Energy Society(BNES), London (1984)

- [4.31] 加藤 章一、古川 智弘、吉田 英一、改良 9Cr-1Mo 鋼の材料試験データ集(1)、JAEA-Data/Code 2008-030 (2009)
- [4.32] T. Asayama, T. Furukawa and E. Yoshida, Evaluation procedure for sodium environmental effects on 316FR and Modified 9Cr-1Mo steel for the structural design of Japanese Fast Reactors, ASME PVP, Vol.391, pp.61-66 (1999)
- [4.33] 加藤 章一、鬼澤 高志、吉田 英一、高クロム系鋼のクリープ疲労特性に及ぼすナトリウム環境の影響、日本原子力学会、2002 年秋の大会 E27, p.561 (2002)
- [4.34] T. Furukawa, S. Kato and E. Yoshida, Compatibility of FBR materials with sodium, Journal of Nuclear Materials, 392, pp.249-254 (2009)
- [4.35] G. Menken, E. D. Grosser, et al., Corrosion and creep behavior of ferritic Cr-alloyed steels in sodium, BNES, London, pp.264-270 (1978)
- [4.36] 加藤 章一、吉田 英一他、高クロム鋼の材料特性試験 (IV)、ナトリウム中における HCM12A(2001 年度材)のクリープ及びクリープ疲労特性[中間報告] (研究報告)、JNC TN9400 2003-108 (2004)
- [4.37] K.Natesan, Meimei Li et al., Sodium effects on mechanical performance and consideration in high temperature structural design for advanced reactors, Journal of Nuclear Materials, 392, pp.243-248 (2009)
- [4.38] 立石 嘉徳、柚原 俊一、柴原 格他、高速炉炉心材料用改良 SUS316 ステンレス鋼の開発、日本原子力学会誌、Vol.30, No.11, pp.1005-1019 (1988)
- [4.39] E. Yoshida, T. Funada et al., Creep-rupture properties of the nuclear fuel cladding tube for the fast breeder reactor in high temperature sodium, Liquid metal engineering and technology, BNES, London, pp.463-466 (1984)
- [4.40] 吉田 英一、燃料被覆管微量元素の Na 中溶出挙動に及ぼす流速とクリープの影響、日本材料学会、第 33 回高温強度シンポジウム、pp.16-20 (1995)
- [4.41] H. U. Borgstedt and E. D. Grosser, Interstitial element movement of austenitic stainless steel in sodium, Liquid Alkali Metals,42, pp.275-282(1973)
- [4.42] 鹿倉 栄、野村 茂雄、 鶴飼 重治他、高速炉炉心材料としての高強度フェライト/マルテンサイト鋼の開発、日本原子力学会誌、Vol.33, No.12, pp.1157-1170 (1990)
- [4.43] A. Uehira, S. Ukai, T. Mizuno et al., Tensile properties of 11Cr-0.5Mo-2W-V, Nb stainless steel in LMFBR environment, J. Nucl. Sci. Tech., vol.37, No.9, pp.780-786 (2000)
- [4.44] 上平 明弘、水野 朋保、鶴飼 重治他、高強度フライト/マルテンサイト鋼(PNC-FMS 鋼)の短時間強度特性の評価 (研究報告)、JNC TN9400 99-024 (1999)
- [4.45] 上平 明弘、水野 朋保、鶴飼 重治他、高強度フライト/マルテンサイト鋼(PNC-FMS)のクリープ強度特性の評価 (研究報告)、JNC TN9400 99-045 (1999)
- [4.46] S. Ukai, Oxide Dispersion Strengthened Steels, Comprehensive Nuclear Materials, Vol.4, pp.241-271, Elsevier Ltd. (2012)

- [4.47] S. Ukai, S. Mizuta, T. Yoshitake et al., Tube manufacturing and characterization of oxide dispersion strengthened ferritic steels, *Journal of Nuclear Materials*, 283-287, pp.702-706 (2000)
- [4.48] E. Yoshida and S. Kato, Sodium compatibility of ODS steel at elevated temperature, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333, pp.1393-1397 (2004)
- [4.49] 加藤 章一、吉田 英一、高速炉炉心用酸化物分散強化型フェライト鋼の材料特性、第4報ナトリウム浸漬材及びニッケル拡散模擬材の引張特性（研究報告）、JNC TN9400 2002-080 (2002)
- [4.50] 加藤 章一、櫻井 方、吉田 英一、高速炉炉心用酸化物分散強化型フェライト鋼の材料特性、第5報ナトリウム浸漬材及びニッケル拡散模擬材の機械的強度特性[中間報告]（研究報告）、JNC TN9400 2003-107 (2004)
- [4.51] E. Yoshida, R. Komine et al., High-cycle fatigue behavior of alloy 718 in liquid sodium, *Liquid Metal Systems 2*, Plenum Press, pp.157-166 (1995)
- [4.52] 小峰 龍司、上野 文義、吉田 英一他、インコネル 817 の高サイクル疲労特性に及ぼすナトリウム環境の影響、日本原子力学会、秋の大会 D22 , p.202(1992)
- [4.53] R. C. Andrews, R. H. Hiltz et al., Effect of high temperature sodium on austenitic and ferritic steels mechanical properties of materials, *MSAR67-103* (1967)
- [4.54] R. C. Andrews , L. H. Kirschler et al., Design properties of one heat of 2.25Cr-1Mo steel and 316 stainless steel in high temperature air, helium and sodium environments, Topical report No.7, MSA research corporation (1966)
- [4.55] R. C. Andrews and F. Tepper, Mechanical properties of materials in sodium, CONF-650620
- [4.56] 吉田 英一、加藤 章一、古川 智弘、高酸素濃度ナトリウム環境下における FBR 構造材料の腐食及び疲労特性、JAEA-Research 2012-034 (2012)
- [4.57] 村上 敬宣、高橋 宏治他、疲労強度に及ぼす表面粗さの影響の定量的評価、日本機械学会論文集（A編）、63 巻 612 号, pp.12-19（1997）
- [4.58] 舟田 敏雄、柚原 俊一他、高酸素ナトリウムに浸せきした 316 タイプ燃料被覆管の腐食挙動、日本原子力学会、昭和 51 年秋 E66, p.66 (1976)

5. ナトリウム中トライボロジ特性

トライボロジ (tribology) とは、2つの物体が互いに滑り合うような相対運動を行った場合の相互作用を及ぼしあう接触面およびそれに関連する実際問題についての応用力学の一分野であり、ギリシア語で摩擦を意味する「tribos」を語源とし、1965年にイギリスでまとめられた摩擦や摩耗による損害を推定した報告書（ジョスト報告）で初めて用いられた造語と言われている。国内では、日本潤滑学会が1992年9月1日をもって「日本トライボロジ学会」と改称されている。

ナトリウムは酸素との親和性が強いため、材料表面の酸化被膜が容易に還元される。このため、機器や部品の表面で材料同士が直に接触する部位では、摩耗量の増大、かじりおよび自己融着などが生じ易くなる。摩擦・摩耗現象は大気中においても観察されるものである[5.1, 5.2]が、自己融着現象はナトリウム環境下の特徴のひとつである。高速炉における主な部位としては、図5-1に示すような燃料集合体パッド部同士、燃料被覆管とワイヤ、機械式ナトリウムポンプの静圧軸受部、制御棒駆動機構および伝熱管の支持部などが挙げられる[5.3]。これらの部位では、定常運転時やそれ以外の状態で常にナトリウム中で材料同士が直に接触し、摩擦・摩耗などを繰り返し受けている。このような現象が厳しくなる部位においては、これらを緩和するために表面硬化材 (Hard-Facing Material) が施工される。例えば、上記のような接触あるいは摩擦・摩耗 (摺動) が生じ易い箇所には、燃焼炎や電気エネルギーを用いて表面硬化を成す材料を溶融し、それを素材 (機器や部品の材料) 表面に付着させて被膜を形成させることにより、様々な機器・装置の部材表面に優れた機能を付加させる表面被覆技術が適用される。ただし、溶射施工や溶接肉盛施工は素材に与える熱影響が大きく、素材特性や熱伝達特性に影響を与えるような部位、例えば燃料集合体や伝熱管表面には、表面被覆技術が適用できない部位も存在する。また、表面硬化材には、保守補修時の被ばく低減の観点からコバルトフリー材を適用する必要がある。高速炉における主要な放射性腐食生成物 (CP) は、 ^{54}Mn と ^{60}Co であり [5.4, 5.5]、そのうち ^{60}Co は Co 基合金からの摩耗が発生源となっている (図5-2)。このため、これまで多く適用されている Co 基合金 (ステライト) の代替材の開発が行われてきている [5.6]。コバルトフリー材は、軽水炉の制御棒駆動機構などへの適用が進められており、炉内機器から炉水中へ溶出する Co 量の約 20% 低減が期待されている [5.7, 5.8]。高速炉プラントにおいて表面硬化材に要求される性能は以下のとおりである。

- ・高温、長時間の圧縮荷重条件下において融着しないこと
- ・使用中の摺動により摩耗しないこと、摩擦係数が低いこと
- ・ナトリウムにより腐食し難いこと
- ・温度サイクル、熱衝撃により寸法変化、割れ、剥離が生じないこと
- ・中性子照射により ^{60}Co のような有害放射性元素を生じないこと
- ・中性子照射により割れや剥離が生じなく、かつトライボロジ特性を劣化させないこと

ここでは、主に原子力機構の研究開発において、これまでに得られた高温ナトリウム環境下での自己融着特性や摩擦・摩耗特性について述べる。

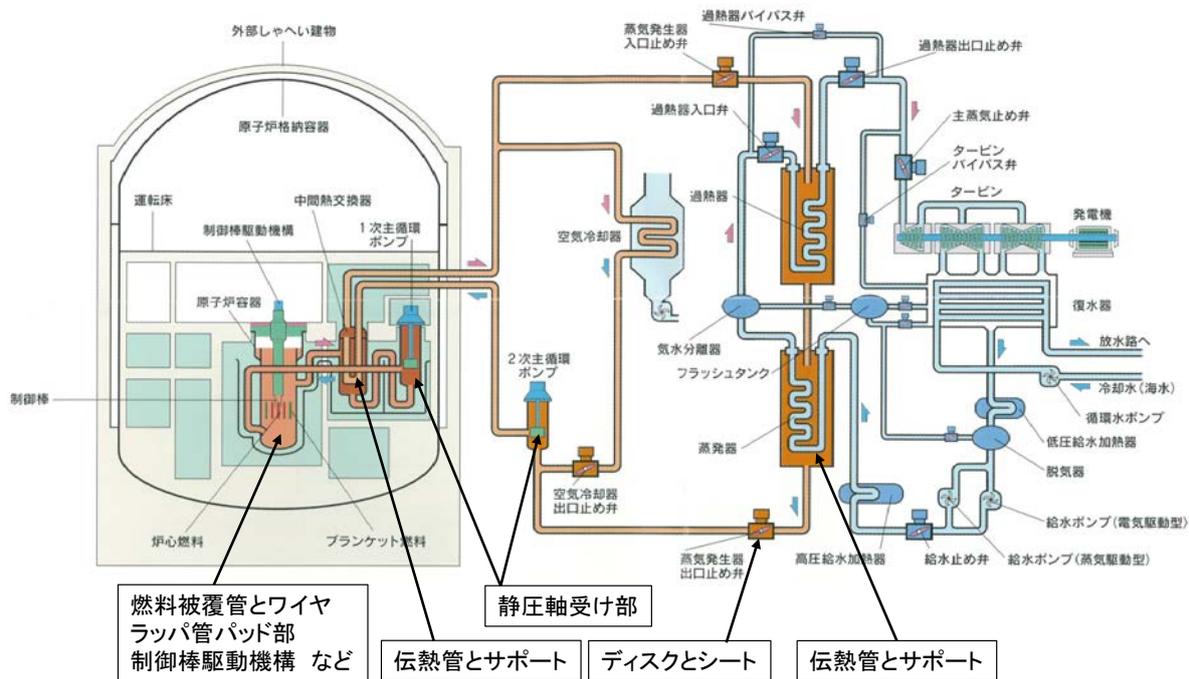


図 5-1 トライボロジ現象が懸念される主な部位

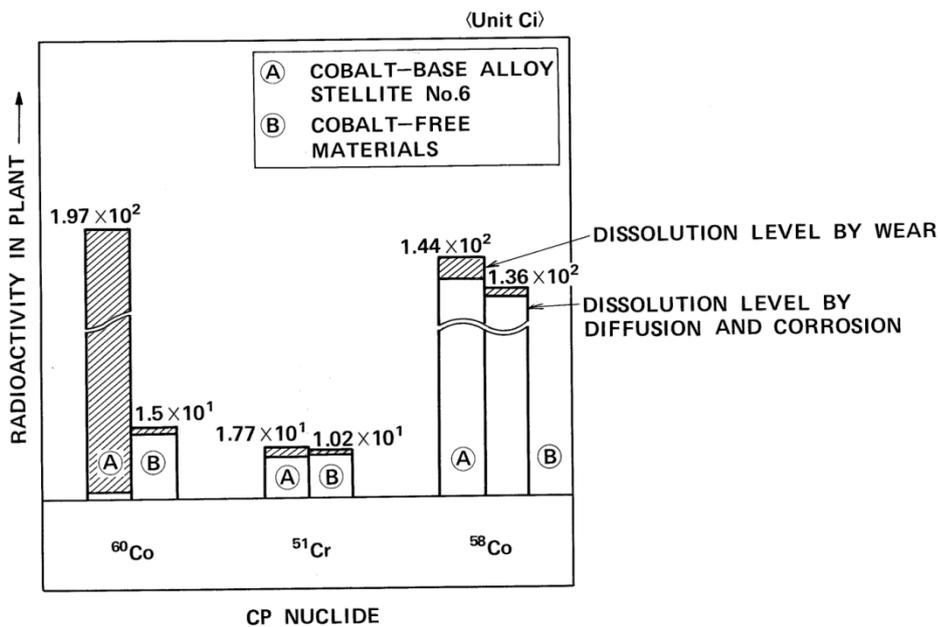


図 5-2 コバルトフリー表面効果材の適用による CP 発生の検討[5. 4]

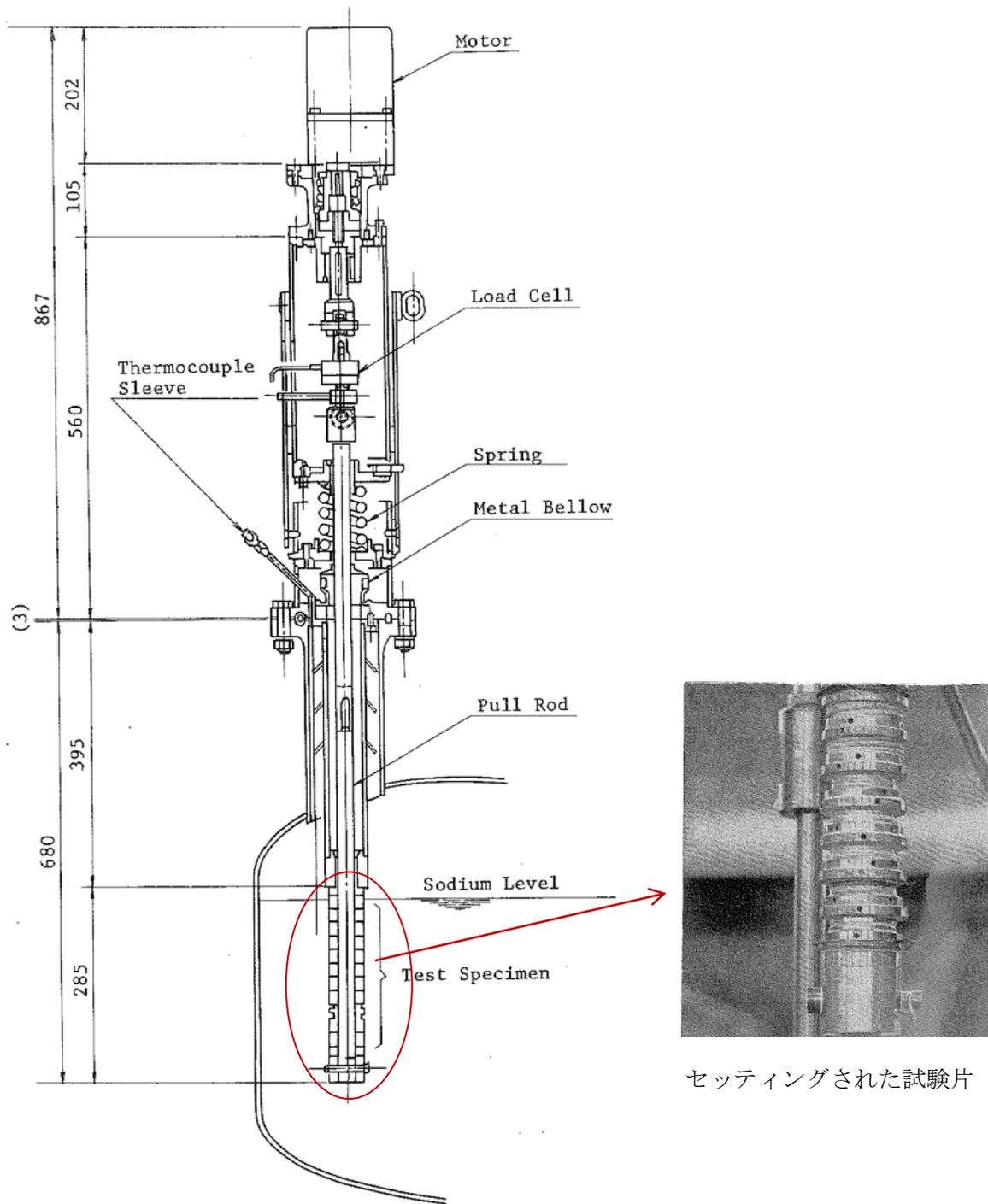


図 5.1-2 ナトリウム中自己融着試験機の構成例

(2) ナトリウム中摩擦・摩耗試験

ナトリウム中摩擦・摩耗試験片の形状例を図 5.1-3 に示す。ピン型試験片とプレート型試験片の2つの試験片の組合せによって上下方向の摩擦・摩耗試験が行われる [5.9]。あるいは図 5.1-4 のようなドーナツ状試験片の組合せで回転方向による摩擦・摩耗試験が行われる [5.10]。それぞれの試験片の接触面には任意の表面硬化材が溶射や肉盛等で覆われている。摩耗量は試験後における摩耗痕の状態を測定することで求める。

ナトリウム中摩擦・摩耗試験機の構成例を図 5.1-5 に示す。試験機には負荷部と駆動部が設けられている。試験片への負荷は左右の重錘からテコの原理を利用した負荷レバーを介して行われる。この負荷は試験容器内に取付けられた左右のピン型試験片の先端にかかり、プレート型試験片の両面に当たる。負荷はロードセルによって連続的に測定される。プレート型試験片は、無段変速モータ、偏心装置、ロードセルおよび駆動シャフトを介して、上下運度のストロークを繰り返すことができる。上下ストローク量および摩擦力の測定は、駆動シャフトに取付けた作動トランスとロードセルにて連続的に測定される。ナトリウムは、純度管理され試験容器の下部から流入され、そのナトリウムは図 5.1-5 (a) に示すように、ベローズとガイドにより試験片の表面を流れる構造となっている。

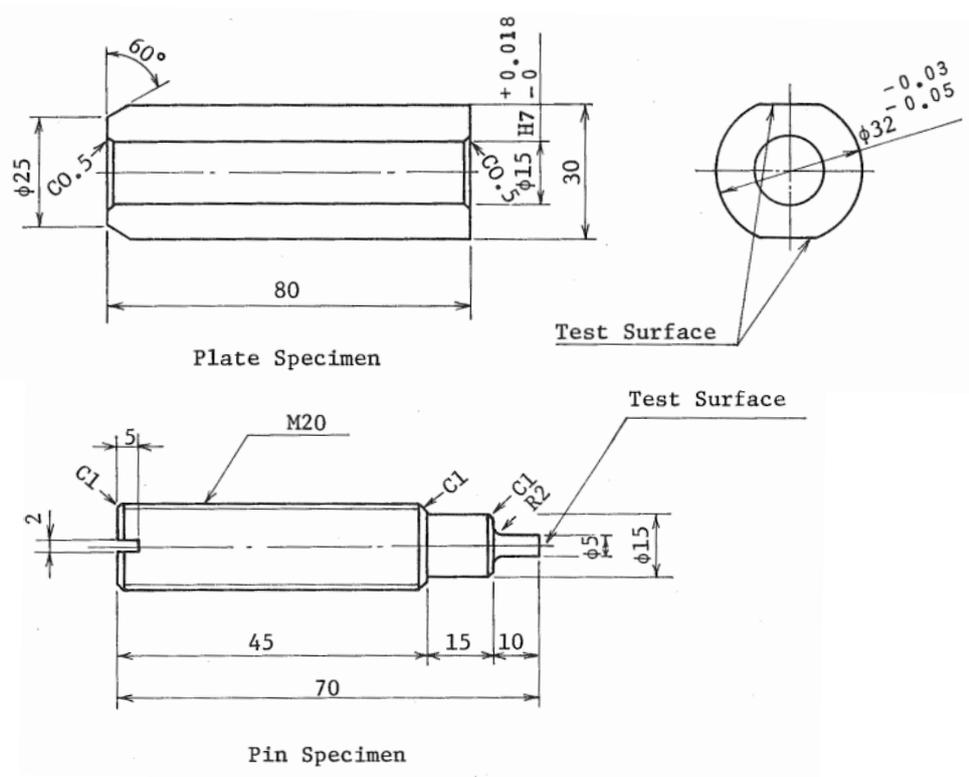


図 5.1-3 摩擦・摩耗試験片の形状例（上下摺動タイプ） [5.9]

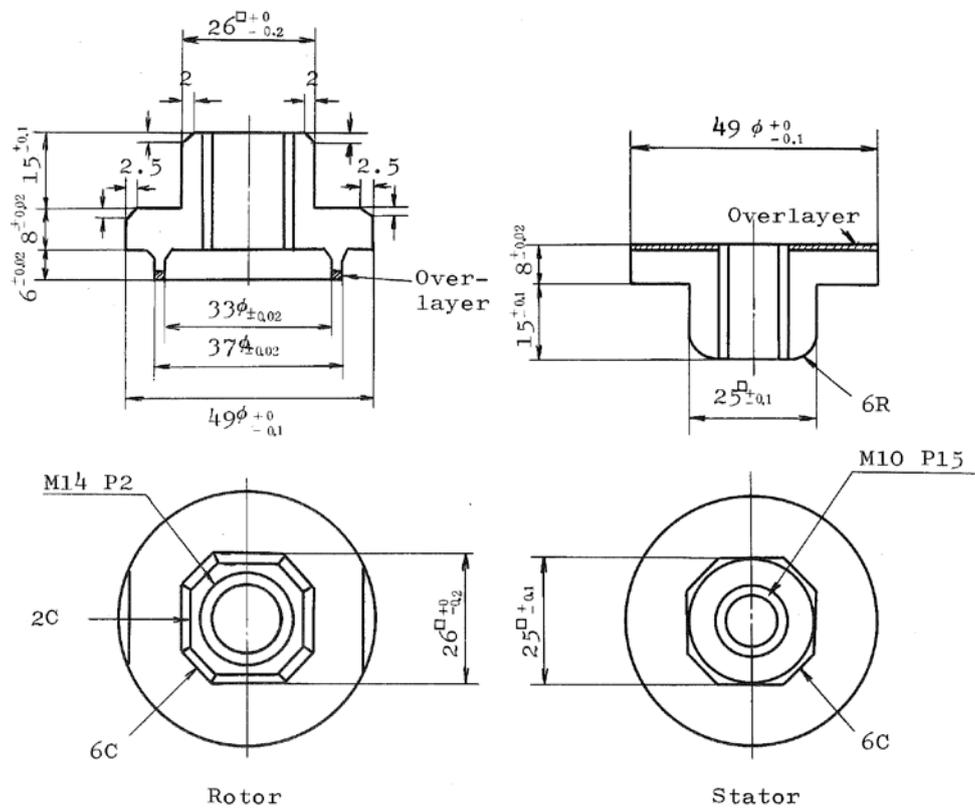


図 5.1-4 摩擦・摩耗試験片の形状例（回転摺動タイプ） [5.10]

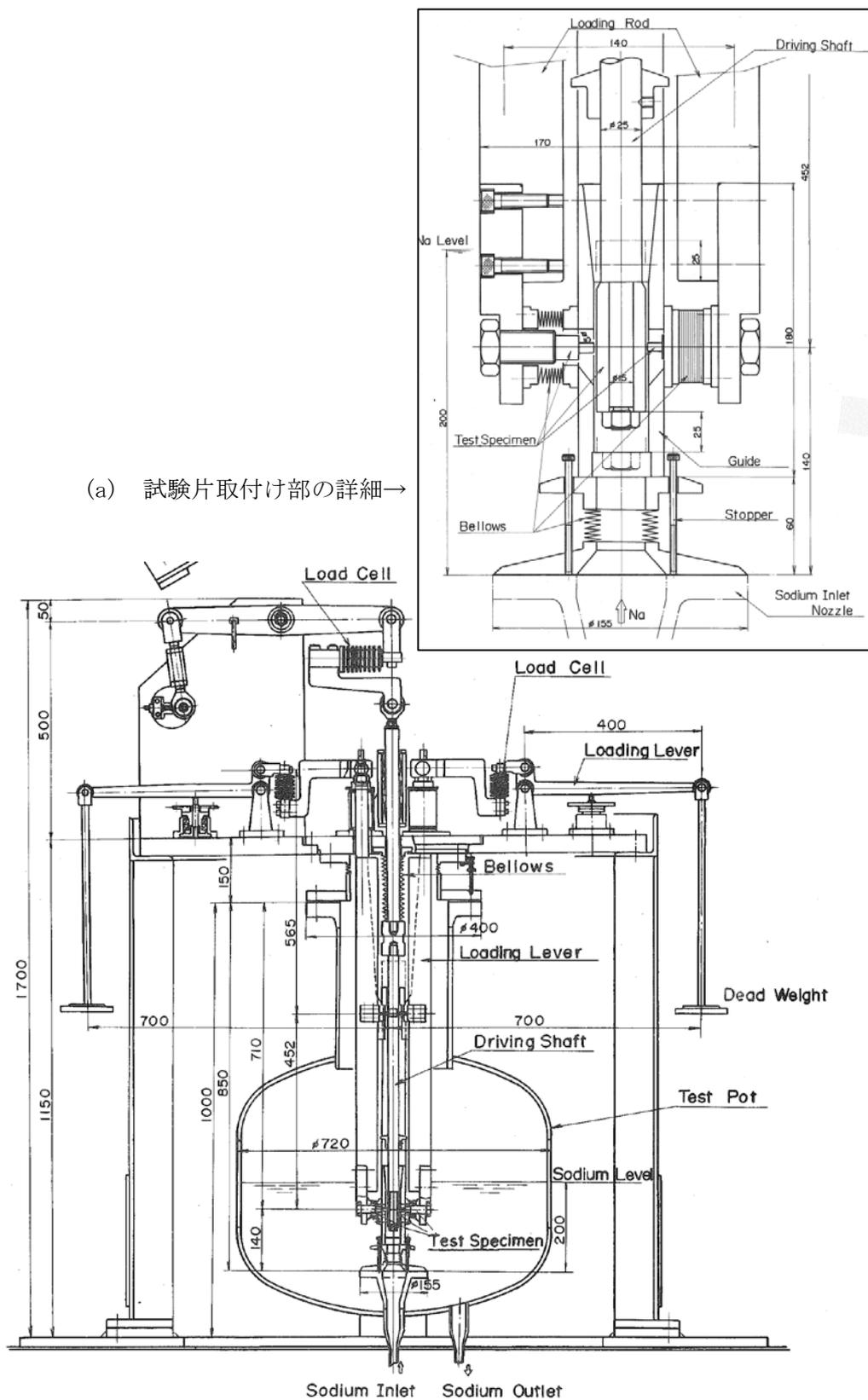


図 5.1-5 ナトリウム中摩擦・摩耗試験機の構成例 [5.10]

5.2 表面硬化材の性質等

(1) 化学成分と物性値

主な表面硬化材について、化学成分を表 5.2-1 に、物理的性質を表 5.2-2 に示す。ステライト No. 6 はコバルト (Co) をベースに炭素 (C) やタングステン (W) を数% 添加し、複炭化物の析出硬化によって高温強度と硬さを高めた Co-Cr-W-C 系合金である。フクダロイ 453、コルモノイ No. 5, 6 およびメテコ 15E は、コバルトの代わりにニッケル (Ni) に置き換えた Ni 基合金であり、珪素 (Si) やホウ素 (B) などを添加し、Cr 複炭化物や Ni_3B , Ni_3Si 等によって強度と硬さを高めた Ni-Cr-Si-B 系合金が主である。これらのマイクロ組織写真を図 5.2-1 に示す。インコネル 718 は上記の表面硬化材と異なるが、SUS304 等と比較して非常に強度や硬さが高いために、構造部材と耐摩擦・摩耗性を兼ねた部位に適用されている。

ステライト No. 6 はプラントへの実績例が多いが、Co 基合金のためにナトリウム腐食生成物や摩擦・摩耗粉の沈着による被ばくへの影響を招く。このために、それに代わる表面硬化材として Ni 基合金の適用が進められている。原型炉「もんじゅ」では、ポンプ静圧軸受部や制御棒駆動機構などに適用されている。

一方、上記と施工法が異なる硬質クロムメッキ (工業用 Cr メッキ) は一般産業界への適用例が多く、また実験炉「常陽」のラップ管パッド部の表面硬化材として適用されている。クロムカーバイト (LC-1H) は比較的低温で溶射でき、かつ表面硬化材としての機能性に優れていることから、原型炉「もんじゅ」のラップ管パッド部の表面硬化材として適用されている。

(2) 高温強度と高温硬さ

主な表面硬化材の高温引張強さと破断伸びを図 5.2-2 に示す。図中には一般構造材料の SUS304 を比較のために示した。試験は JIS Z2241 および JIS G0567 に準じて行ったものである。高温 (400 ~ 700°C) の引張強さは、SUS304 のそれらよりも 2 倍以上高く、逆に破断伸びは数% と小さな値を示す。Ni 基合金の引張強さ値は、Co 基合金ステライト No. 6 の上下に位置している。ただし、インコネル 718 は 10% 以上の破断伸びを示し、高温強度と延性を備えた特性を示している。

室温から 700°C におけるビッカース硬さを図 5.2-3 に示す。測定は JIS Z2424 に準じて行い、測定雰囲気はアルゴンガス、荷重 5kgf である。図中には 3 点測定した平均値を示している。表面硬化材の硬さ値は、SUS304 等の 2~3 倍の高い硬さ特性を有している。

(3) 表面硬化材の施工

摩耗等による素材の損失・損傷を防止し、表面を保護するために表面硬化材が施工させる。施工法の例としては、溶射や溶接肉盛等がある。溶射法の場合には、フレーム溶射、爆発溶射 (D ガン) および電気式溶射などがあり、溶射材と呼ばれる材料を加熱して素材 (被施工物) に吹き付け、素材表面に皮膜を形成させる。熱源には燃焼炎やプラズマなどが用いられ、材料 (溶射材) は液滴化されて、高速ガス流などによって素材表面に吹き付けられる。素材への熱的影響は、溶射粒子が運ぶ熱量は小さいため比較的少ないが、密着強度が溶接などと比べて弱く、通常はサン

ドブラストなどの前処理によって密着強度の向上を図っている。爆発溶射（Dガン）の施工法の一例およびDガン法を用いて燃料集合体パッド部に施工されたクロムカーバイドの断面組織写真を図5.2-4に示す。図中に示す施工条件は、原型炉「もんじゅ」用燃料集合体のケースを参考までに示している。

表 5.2-1 主な表面硬化材の化学成分例

材料	化学成分, mass%									
	Cr	B	Si	Fe	C	Mo	W	Ni	Co	other
ステライト No. 6	28.0				1.0		4.0		Bal.	
フクダロイ 453	10.0	0.5	5.5	5.0	1.0		2.0	Bal.		
コルモノイ No. 5	11.5	2.3	3.7	2.5	0.5			Bal.		
コルモノイ No. 6	14.5	3.0	4.3	3.0	0.7			Bal.		
メテコ 14E	14.0	2.75	3.5	4.0	0.6			Bal.		
メテコ 15E	17.0	3.5	4.0	4.0	1.0			Bal.		
トリバロイ 700	15.5		3.4		0.06	32.5		Bal.		
インコネル 718(*1)	17-21		<0.35	Bal.	<0.08	2.8-3.3		50-55	<1	Nb Ti
硬質Crメッキ	~100									
クロムカーバイド LC-1H	Chromium carbide [Cr ₃ C ₂ ; 80mass% + NiCr; 20mass%]									

(*1) www.speclametals.com data

表 5.2-2 主な表面硬化材の物性値例

材料	密度 g/cm ³	溶融点*1 ℃	熱膨張係数*2 ×10 ⁻⁶ /℃	引張強さ Kg/mm ² (RT)	硬さ Hv (RT)
ステライト No. 6	8.12-8.14	1282(固相) 1366(液相)	13.21	95.3-101.9	~430
フクダロイ 453	8.10	986(固相) 1241(液相)	12.86	96.8-98.3	~480
コルモノイ No. 5	8.0-8.14	982(固相) 1113(液相)	12.69	90.4-93.6	~535
コルモノイ No. 6	8.12-8.42	986(固相) 1248(液相)	12.14	82.4-90.4	~710
メテコ 14E		982(固相) 1170(液相)	12.77	83.9-88.1	~655
メテコ 15E		976(固相) 1304(液相)	11.94	76.9-78.0	~730
トリバロイ 700	8.72	1268(固相) 1379(液相)	10.69	41.0-50.9	~510
インコネル 718	8.13-8.19	1260(固相) 1336(液相)	14.03	138-138.7	~380
硬質 Cr メッキ	6.0-6.6				>750
クロムカー バイド LC-1H					750-850

*1: (固相) 固相線温度、(液相) 液相線温度

*2: RT~600℃の平均熱膨張係数

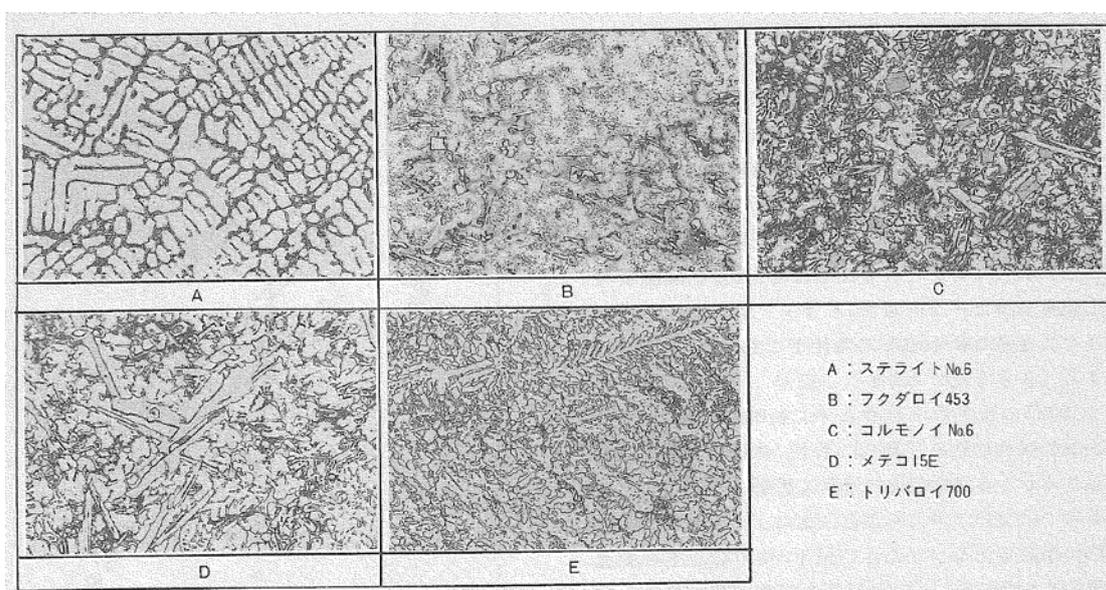


図 5.2-1 主な表面硬化材のマイクロ組織写真例[5.6]

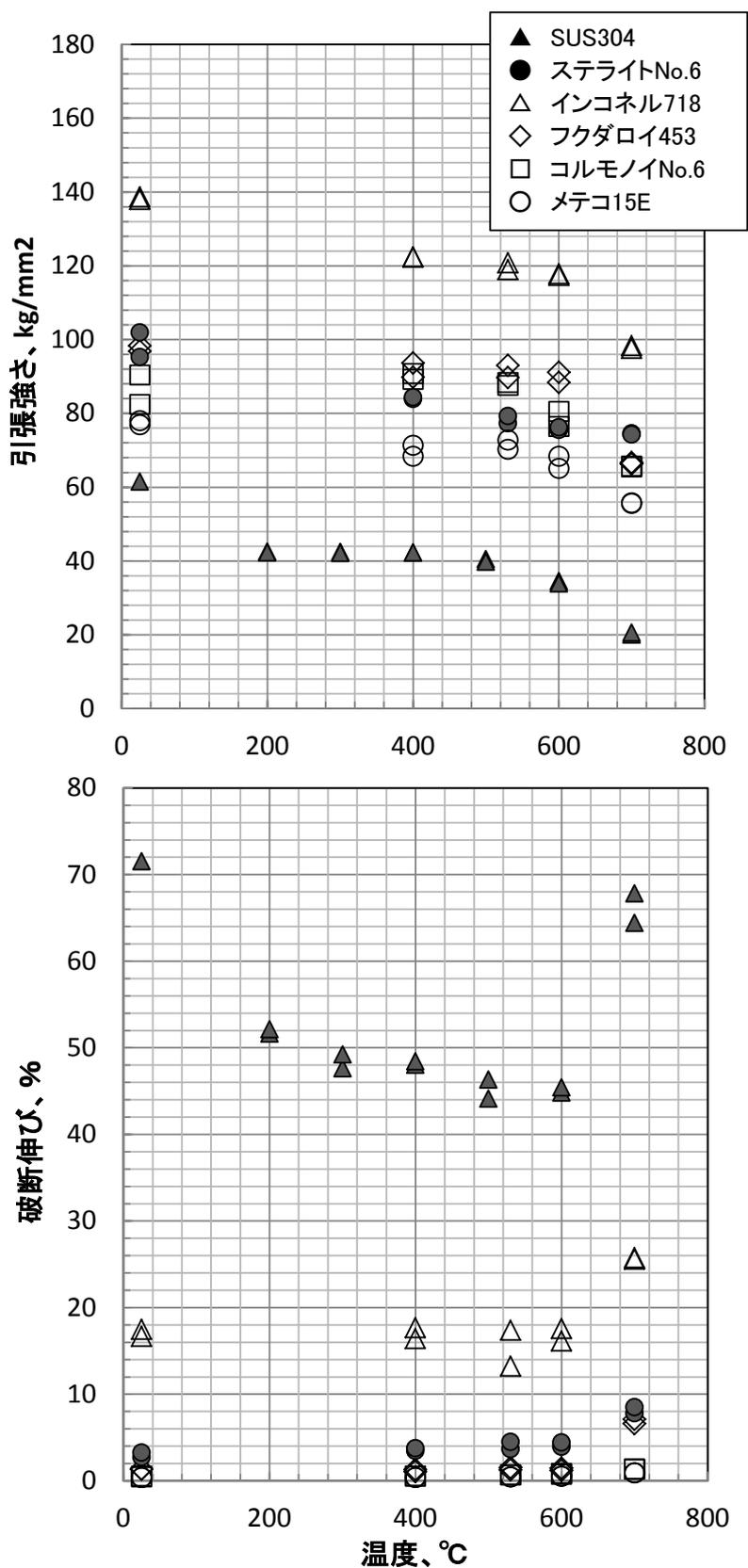


図 5.2-2 主な表面硬化材の高温引張特性

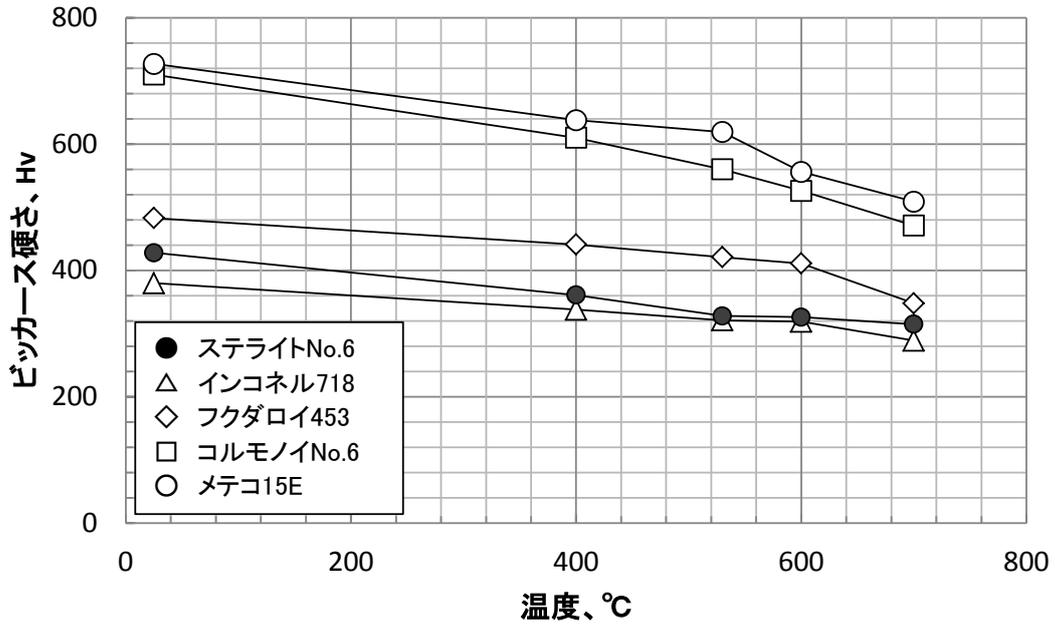
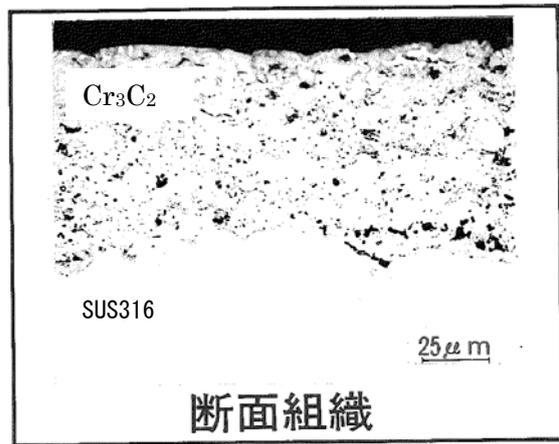
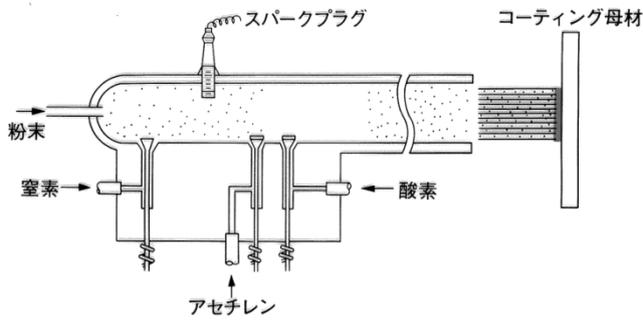


図 5.2-3 主な表面硬化材の高温硬さ特性

クロムカーバイドの化学成分及び施工条件

溶射材料 : 80%Cr₃C₂+20%NiCr wt %
 溶射方法 : 爆発溶射法
 被膜厚み : 75^{±25} μm (基準)
 硬度 : Hv. ≥ 650
 気孔率 : ≤ 1.5% (目標<1%)
 アルミナ残留率 : ≤ 22% (目標<10%)



(a) 爆発溶射法の概念図と施工条件等

(b) クロムカーバイド(LC-1H)の断面組織写真例

図 5.2-4 爆発溶射法(D-ガン)と断面組織

5.3 自己融着特性

(1) 自己融着現象

自己融着現象は、材料の接触面間で生じる真実接触面（金属面の凹凸を考慮した接触面積）を介した金属元素の拡散によるものであり、真実接触面積および拡散速度を増加させる因子は自己融着力を増すことになる。

因子としては以下のものがある。

- ・温度：高温ほど材料の強度が低下し、接触部の変形が起こるために真実接触面積が増加する。また、高温ほど拡散係数が大きくなる。
- ・応力：高応力ほど接触部が変形しやすく、真実接触面積が増加する。
- ・時間：長時間ほど拡散量が増加する。また、高温領域では長時間ほど接触部のクリープ変形により真実接触面積が増加する。

この他にはナトリウム腐食による表面形態の変化、特にナトリウムとの複合酸化物の生成や表面粗さなどがある。これらの影響因子を試験パラメータとした実験データがこれまでに多く蓄積されている。自己融着力は拡散が大きくなる高温ほど高くなり、温度の影響を大きく受ける。また、材料特性によっても差異がみられる。

溝渕ら[5.11]による SUS316 と Ni との組み合わせで自己融着現象が生じた界面の断面組織と元素変化を図 5.3-1 に、SUS316 同士における自己融着界面の写真例を図 5.3-2 にそれぞれ示す。表面にはクレータ状の模様が多数みられる。これら自己融着現象を生じた表面近傍では互いにクロムやニッケルなどの相互に拡散層が生成している。また、Borgstedt らの報告[5.12]による自己融着現象の写真例を図 5.3-3 に示す。これは、700℃で 550kgf の圧力を 300 時間負荷した後のステンレス鋼同士の界面を示しており自己融着現象が明瞭にわかる。

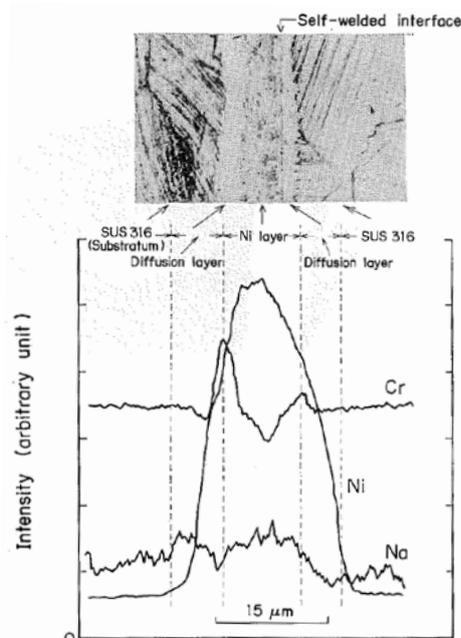


図 5.3-1 Ni/SUS316 組合せの自己融着断面の元素分布[5.11]

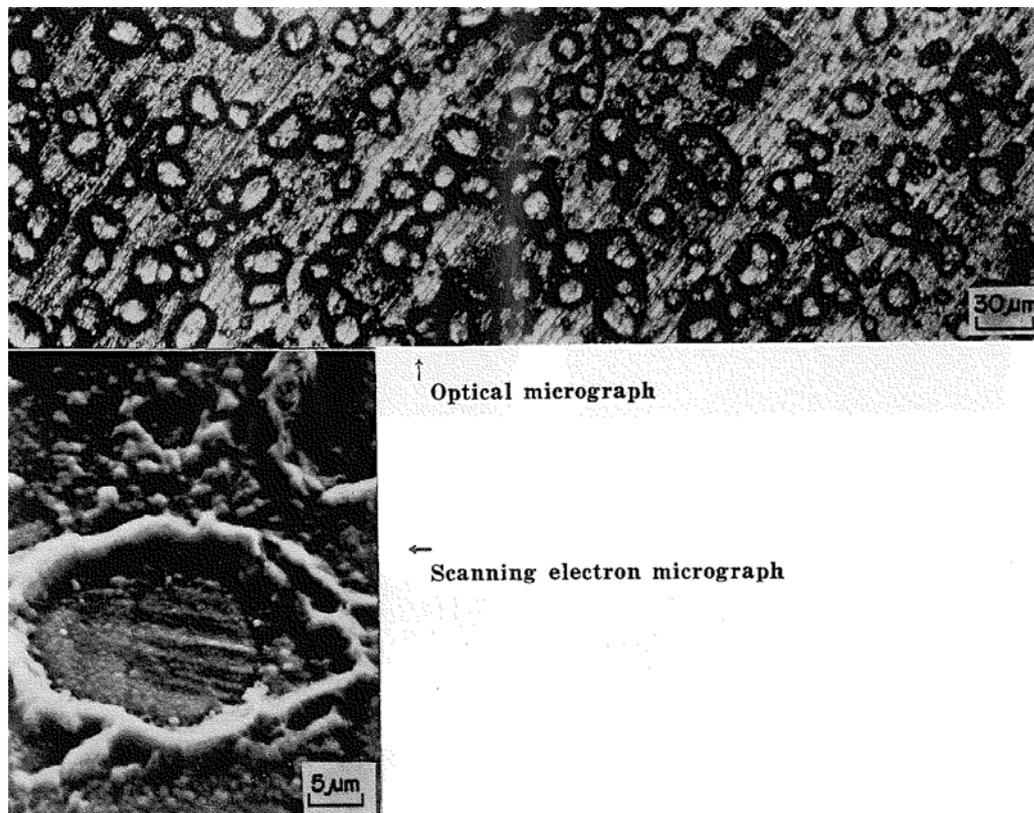


図 5. 3-2 SUS316 同士組合せによる自己融着表面 (試験温度 : 650°C) [5. 11]

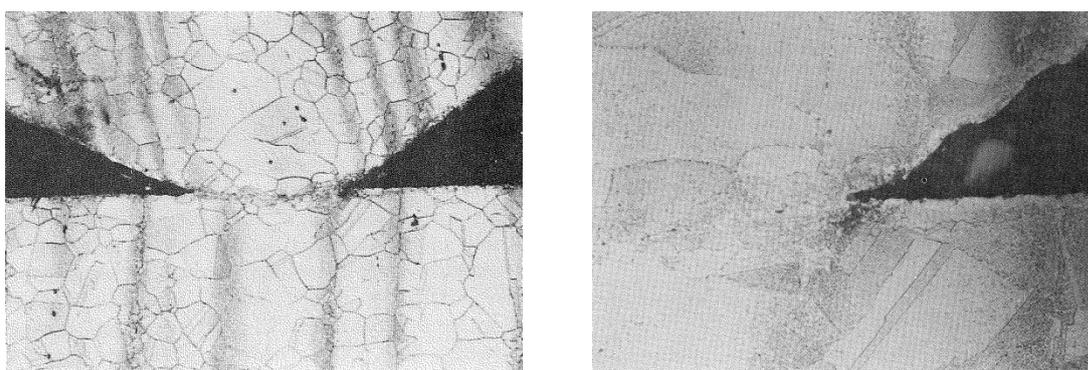


図 5. 3-3 自己融着界面(700°C、550kgf-300h 保持) [5. 12]

(2) 種々材料の自己融着性

同種組合せによる自己融着性と温度との関係を図 5.3-4 に示す。縦軸の自己融着率 (self-welding ratio) は自己融着現象を示した割合 (= 自己融着を示した試験片数 ÷ 全試験片数 × 100) を示している。つまり、比率の値が高いほど自己融着し易い材料となり、自己融着性を判断する目安となる。SUS316 同士の組合せによる自己融着率は高温ほど高く、600°C になると 100% が自己融着性を示している。Co 基合金のステライト No. 6 は 600°C まで自己融着性を示さず、650°C では約 20% の割合で自己融着性を示している。Ni 基合金は、インコネル 718 を除けば、コルモノイ No. 5、トリバロイ 700 及びメテコ 15E の自己融着性は、ステライト No. 6 と同等な特性を示している [5. 13]。燃料集合体パッドで適用されている硬質 Cr メッキは 600°C で 50% を示し、650°C になると 100% の割合で自己融着現象が認められている。これに対し、クロムカーバイド (LC-1H) は上記のステライト No. 6 並みの優れた自己融着性を示す。

同種組合せによる自己融着係数 (self-welding coefficient) と温度との関係を図 5.3-5 に示す。自己融着係数は自己融着力 (= 破断力 ÷ 負荷力) を表す値であり、係数が高いほど自己融着している力が大きいことになる。この図における自己融着係数 = 1 は、融着された試験片を引き離すのに必要な力が「880kgf (8.63kN)」となる。全体的に自己融着係数は高温ほど大きな値を示す。SUS316 同士の場合は融着力も強固になり、自己融着係数が 1 を超える場合がほとんどである (実験結果では最大約 7 程度)。Ni 基合金の自己融着係数は、Co 基合金ステライト No. 6 と同等か、それよりも小さな値であり、優れた自己融着性を示す。インコネル 718 と硬質 Cr メッキは、温度に対してほぼ同様な自己融着係数を示す。

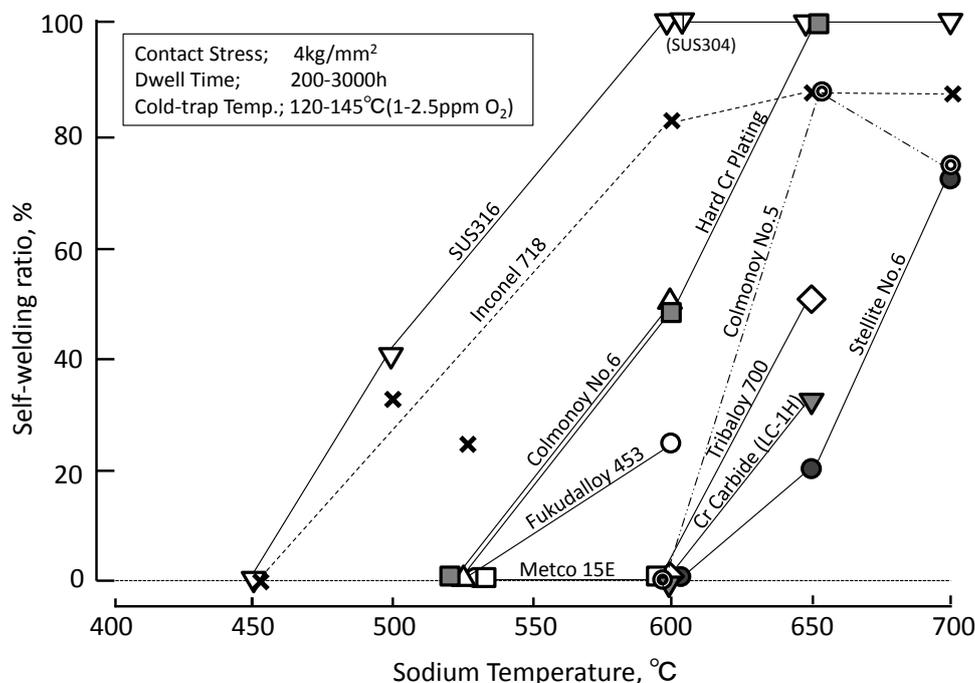


図 5.3-4 ナトリウム中における各種材料 (同種組合せ) の自己融着性

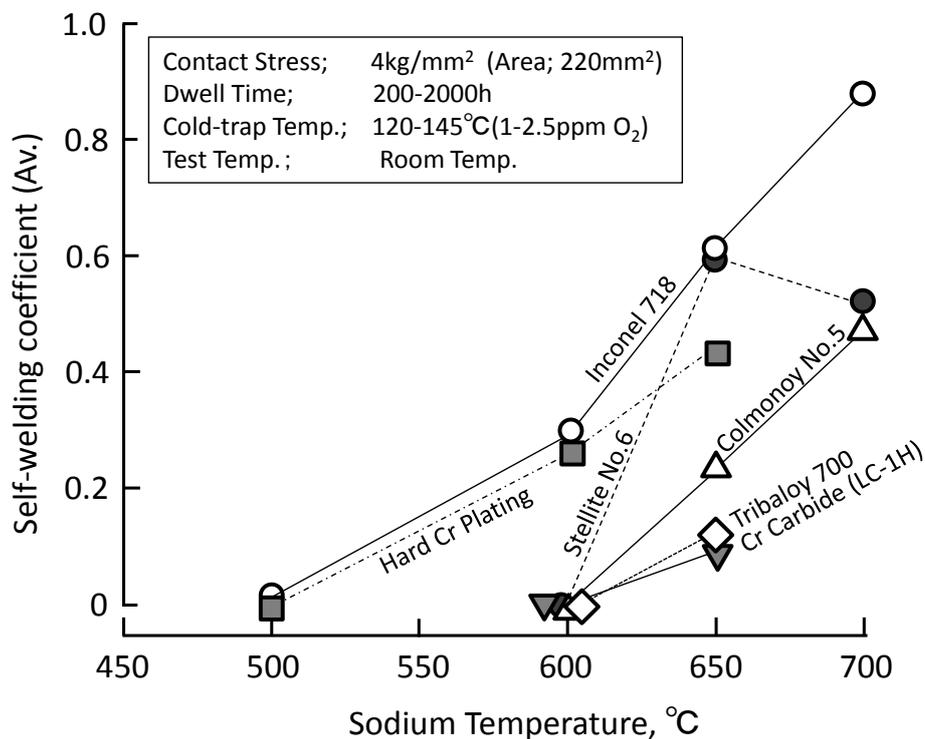
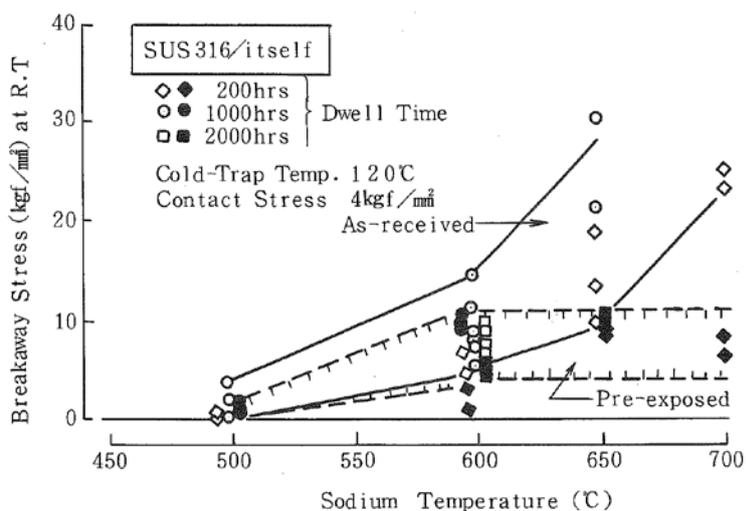


図 5.3-5 ナトリウム温度と自己融着力との関係 (同種組合せ)

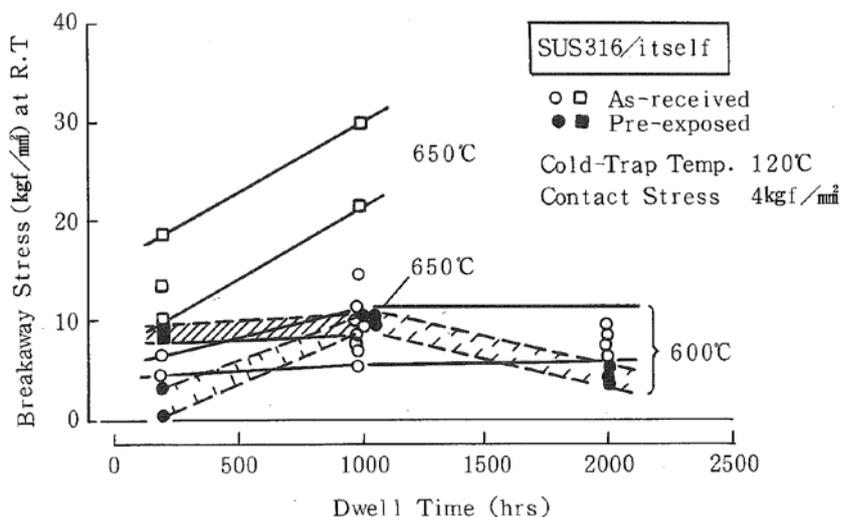
(3) 自己融着の影響因子

自己融着現象は、真実接触面における材料成分の拡散に支配されることから、特に温度及び時間の影響を受ける。また、接触面に対する負荷応力（接触圧力）、接触面の状態（ナトリウム腐食による接触面の荒れや成分変化等）や材料特性の影響を受けるものと考えられている。温度の影響については、図 5.3-4 及び図 5.3-5 に示したように、ナトリウム温度が高くなるほど自己融着性が高まる傾向にある。

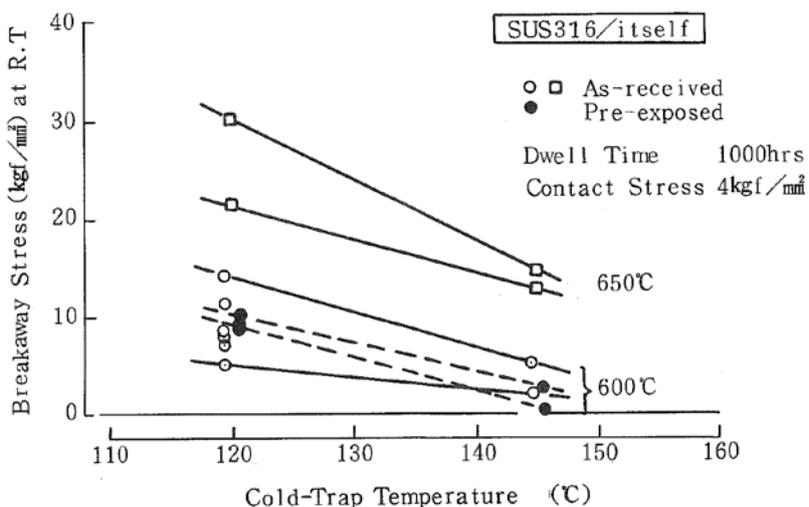
自己融着現象が顕著に認められた SUS316 同士について、自己融着力（引離し力）に対する温度、時間及びナトリウム予浸漬の影響を図 5.3-6 に示す。受入まま材の SUS316 同士組合せにおける自己融着力は、ナトリウム温度とともに増大し、650-700°Cでは 20kg/mm² の値を示している。ただし、ナトリウム予浸漬材については、受入まま材に比較して温度の影響は小さい。また、自己融着力は負荷時間が長くなるほど、コールド・トラップ温度が低くなるほど増大する傾向がみられるが、それほど顕著ではない。負荷応力による影響については Huber らによる報告[5.14]があり、負荷応力の増大とともに自己融着力も高くなっている。また、自己融着力は「Separation Force=constant×(time)^{1/2}」との報告[5.15]がある。これらの影響は、材料組合せによって多少の変化がみられるが、自己融着力は高温、長時間及び高接触応力ほど増大する傾向があるものと考えられる。



(a) ナトリウム温度の影響



(b) 負荷時間の影響



(c) コールド・トラップ温度の影響

図 5.3-6 ナトリウム中における自己融着力への影響(SUS316 同士の例)

(4) 自己融着力の検討

溝渌らは、真実接触部の破断応力が母材の抗張力に近い値を示すことから、高温時における真実接触面積を計算することによって、この時の最大自己融着力を推定することが可能であることを示唆している[5.11]。自己融着力の予測計算は次式を提案している。

$$FB = A_{tr} \times \sigma_B$$

$$A_{tr} = W / H_m$$

$$H_m = 2.8 \sigma_c$$

$$FB = (1/2.8) \times (\sigma_B / \sigma_c) W = kW$$

ここで、FB: 自己融着力(N)

A_{tr} : 真実接触面積(m²)

σ_B : 融着破断時の温度における材料の引張強度(N/m²)

W=試験荷重(N)

H_m : 試験温度における高温硬さ(N/m²)

σ_c : 自己融着試験温度及び試験時間におけるクリープ破断強さ(N/m²)

k: $0.36 \sigma_B / \sigma_c$

上記の計算式を用いて得られた結果を図5.3-7に示す。計算値は実測値と良く一致しており、ナトリウム中の自己融着現象が見掛け上の接触面積には影響されず、真実接触面積における融着力で決定され、この融着力はクリープ破断強さと関係があることを示唆している。

また、中山らはSUS316同士組合せ(受入まま材)の自己融着力について、以下の実験経験式を導いている[5.16]。コールド・トラップ温度は145°Cのケースである。

$$\sigma_B = -24.51 + 0.05(T - 273)$$

ここで、 σ_B : 自己融着力(kg/mm²)

T: ナトリウム温度(K)

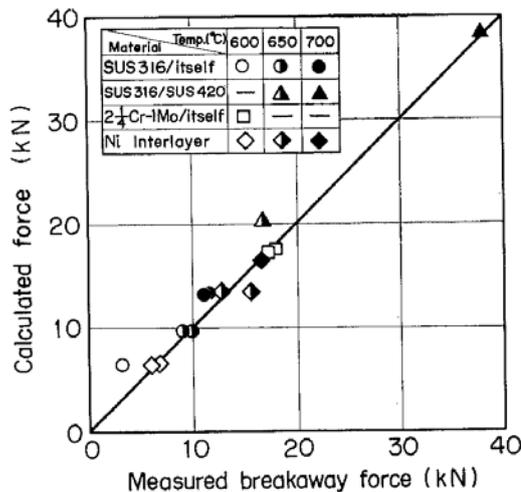


図 5.3-7 自己融着力の測定値と計算値との関係[5.11]

5.4 摩擦・摩耗特性

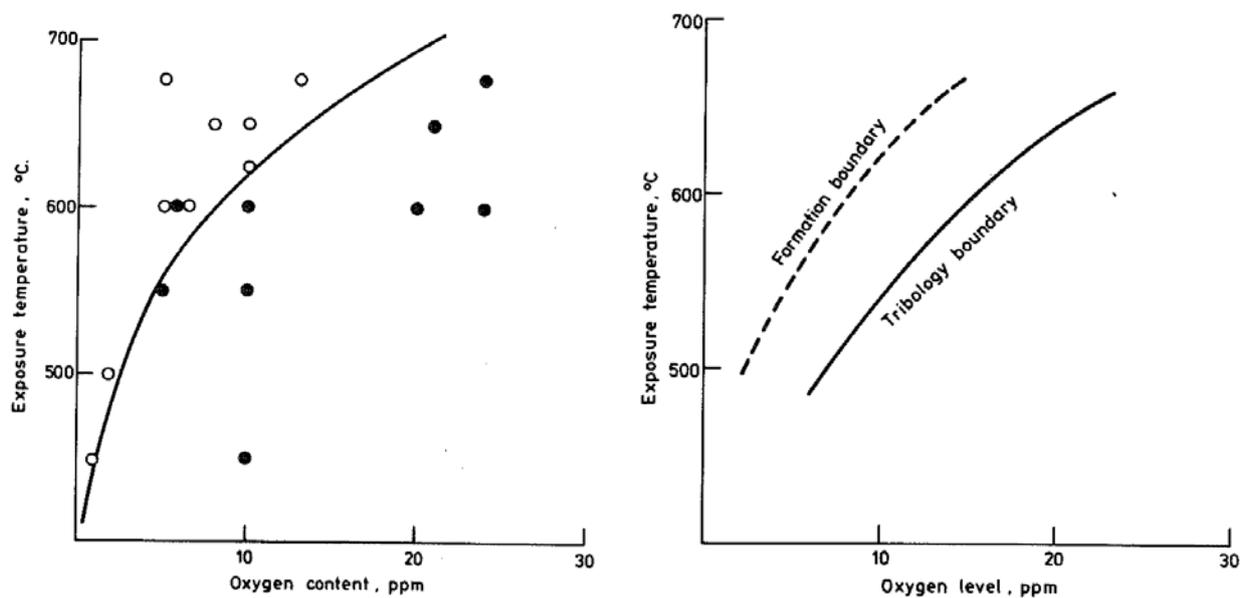
(1) ナトリウム中酸素濃度の影響

ナトリウムを高純度に管理することは材料の腐食を抑制するには好都合であるが、反面、表面に生成された酸化被膜が不安定となる、あるいは還元されるため、摩擦・摩耗を促進させる方向に作用する。ナトリウム中の酸素濃度がある程度高い場合には、表面にナトリウム複合酸化物(NaCrO_2)などが形成されるため、これが潤滑の役目をして、摩擦・摩耗を緩和すると考えられている。Nicholas らの研究[5. 17]における NaCrO_2 生成の酸素濃度とナトリウム温度との関係およびトライボロジ特性との関係を図 5. 4-1 に示す。この図をベースとして、 NaCrO_2 生成の条件として、次式を提案している。

$$\log_{10} C_o = -3450/T + 4.87$$

ここで、 C_o はナトリウム中酸素濃度(ppm)、 T はナトリウム温度(K)である。

ナトリウム中の酸素濃度と摩擦特性との関係を図 5. 4-2 に示す[5. 18]。SUS304 同士および Cr カーバイド同士(LC-1H)の組合せにおいて、ナトリウム中の酸素濃度が高くなるほど摩擦係数が低くなるのがわかる。600°Cにおいて NaCrO_2 が熱力学的に安定に存在できるのは概ね 10ppm 以上と検討されており[5. 17]、図 5. 4-2 の摩擦係数の挙動とも符合する。E. Wild らの報告[5. 19]においても、図 5. 4-3 に示すように酸素濃度の増加とともに、インコネル 718 およびステライトの摩擦係数が低下する傾向がみられる。インコネル 718 およびステライトは構成成分に Cr を含有する材料であり、表面の複合酸化物(NaCrO_2)などの生成が影響されていると推測される。複合酸化物(NaCrO_2)などの生成影響による考えは、溝渕らの報告[5. 20]でも示唆されている。溝渕らの研究結果を図 5. 4-4 に示す。摩擦試験の過程で、コールド・トラップ温度を 200°C (11.6ppm) から 120°C (1ppm) にすることにより摩擦係数の増大が認められている。長谷川らの報告[5. 21]によるステライト No. 6 同士の組合せによるナトリウム中の摩擦係数例を図 5. 4-5 に示す。図中にはコールド・トラップ温度 140°C と 120°C の摩擦係数の比較を示しているが、両者の有意な差異は認められていない。コールド・トラップ温度 140°C と 120°C におけるナトリウム中の酸素溶解度は 2-3ppm(140°C) と 1ppm (120°C) であり、この程度の酸素濃度の変化による摩擦特性への影響は無視できると考えられる。つまり、熱力学的に複合酸化物(NaCrO_2)が生成できない領域内での酸素濃度の変化であったためと思われる。



(a) NaCrO₂の観察域

(b) NaCrO₂生成域とトライボロジ特性

(●NaCrO₂生成有、○NaCrO₂生成無, SUS316)

図 5.4-1 NaCrO₂の生成域およびトライボロジ特性との関係[5.17]

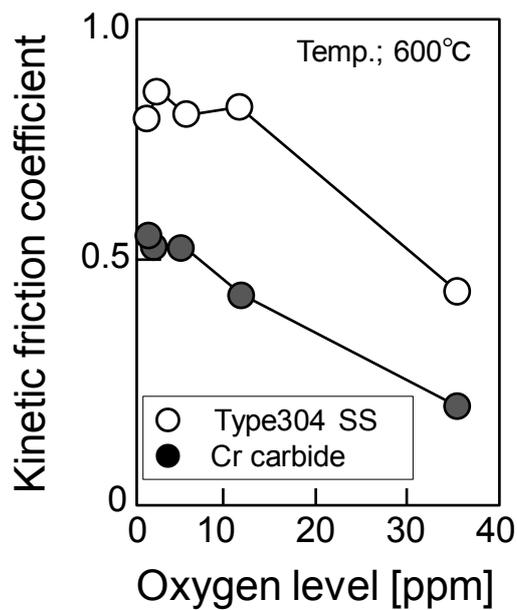


図 5.4-2 SUS316 及び Cr カーバイドの摩擦係数とナトリウム中酸素濃度の関係[5.18]

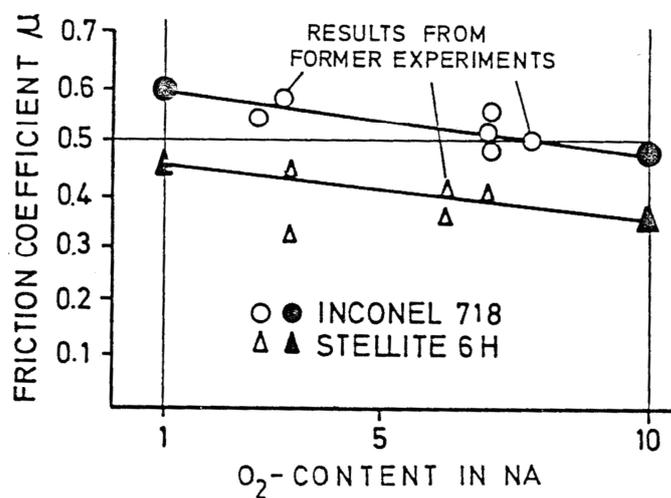


図 5.4-3 インコネル 718 及びステライトの摩擦係数とナトリウム中酸素濃度の関係 [5. 19]

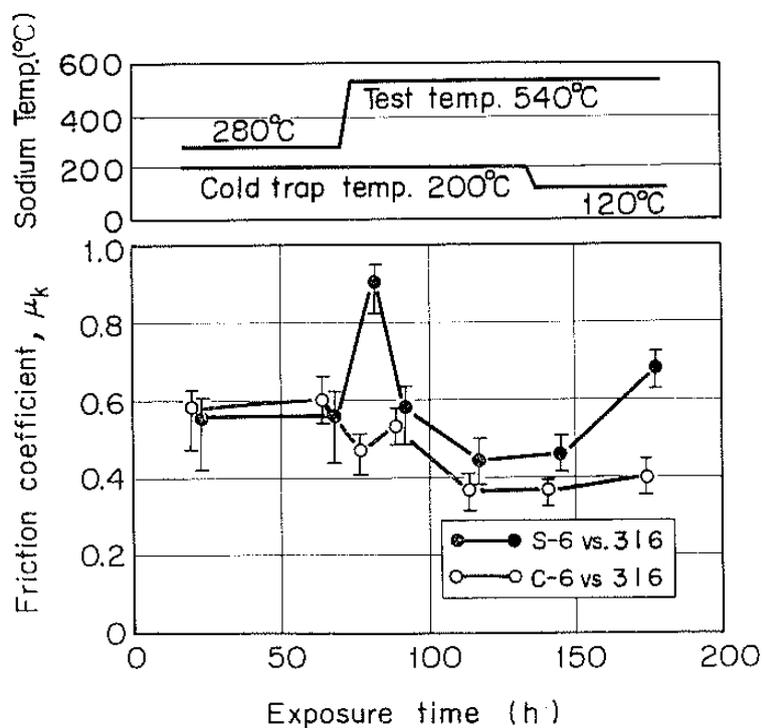


図 5.4-4 異種材料組合せの摩擦係数とナトリウム中酸素濃度の関係 [5. 20]
(S-6:ステライト No.6 C-6:コルモノイ No.6 , 316: SUS316)

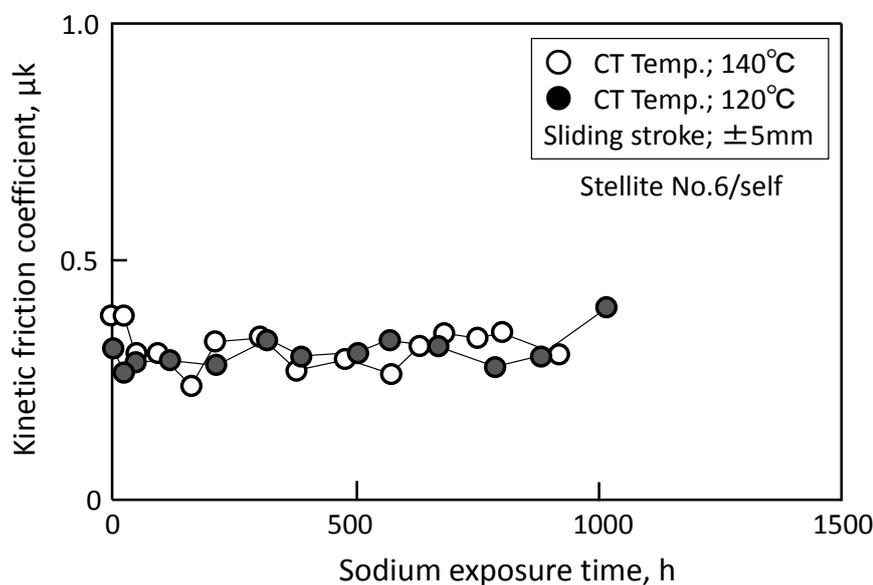


図 5.4-5 ナトリウム中酸素濃度の違いによる摩擦係数 [5.21]

(2) 表面硬化材のナトリウム腐食と摩擦・摩耗特性への影響

摩擦・摩耗特性と材料の硬さには密接な関係があり、同一条件であれば硬い材料ほど摩耗量が減少する傾向がある。また、高温ナトリウム中で使用される場合は、表面硬化材中の合金元素がナトリウム中へ溶出し、材料の硬さの低下を招き、摩耗量の増大やかじりなどの原因になる可能性がある。従って、ナトリウム中で長時間使用しても腐食や材料の性質が変化しにくい表面硬化材の施工が要求される。また、プラントの運転保守などにおける被ばく低減の目的から、Co含有量を極力排除したNi基合金が従来のCo基合金ステライトに代わる材料としての適用が期待される。Ni基合金は、Niなどの溶出に伴うナトリウム接液部の材質変化や硬さ低下等を招き易い。

ナトリウム中における主な表面硬化材の腐食特性を図 5.4-6 に示す[5.6]。Ni基合金の腐食速度は、Co基合金ステライト No.6 よりも大きな値を示している。この要因は、ナトリウム中に溶出しやすいNi含有量の差によるものと考えられる。ナトリウム中では比較的安定なモリブデンを30重量%以上含有するトリバロイ 700 の場合はステライト No.6 並の耐食性が得られている。しかし、表面硬化材の使用温度域(400~550°C)における腐食速度は、いずれの材料も2μm/年以下で工学的に小さな値である。530°Cの流動ナトリウム(1m/s)に4,000時間腐食試験後の表面観察写真を図 5.4-7 に示す。トリバロイ 700 の場合は、表面に試験片加工時の痕跡が残存しており、腐食の程度が小さいことがわかる。その他の表面硬化材では溶出された形態や粒状の腐食生成物が観察されるが、局所的な腐食様相は観察されておらず、全面腐食の様相を示している。

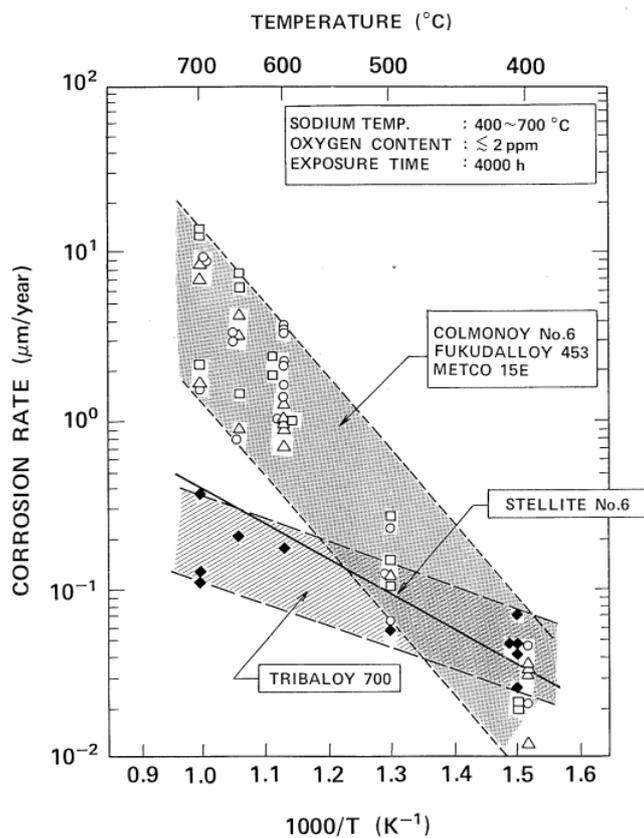


図 5.4-6 ナトリウム中における主な表面硬化材の腐食特性[5. 22]

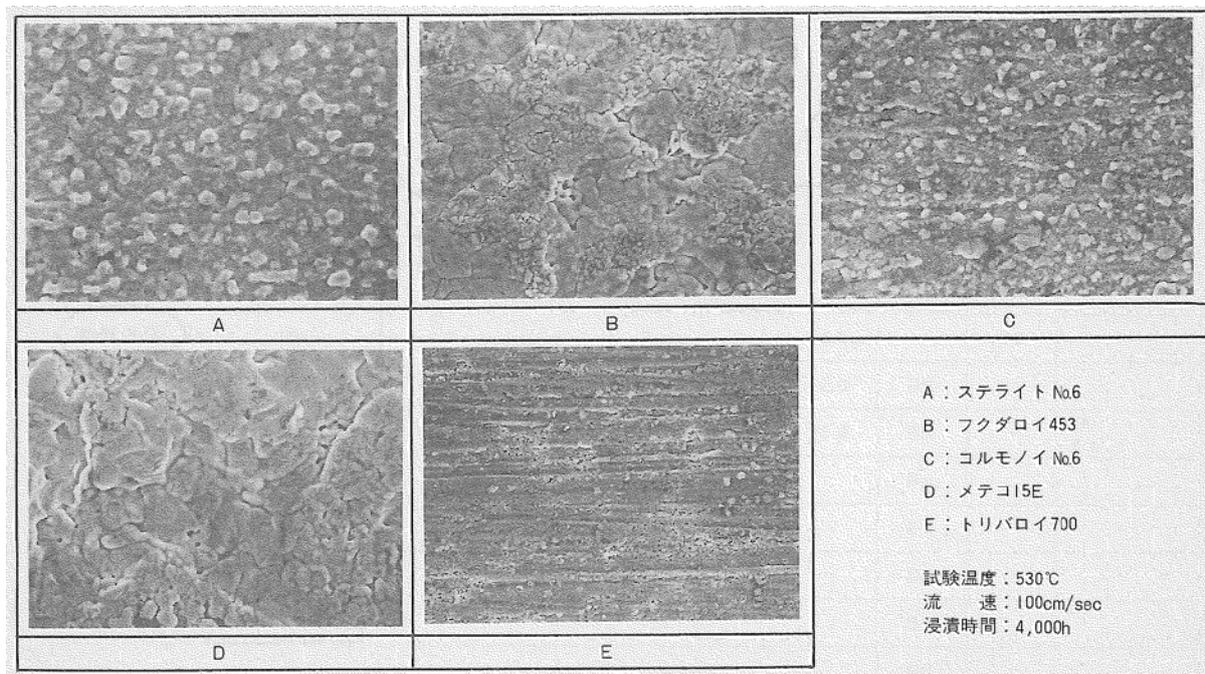


図 5.4-7 ナトリウム中における主な表面硬化材の腐食表面[5. 6]

Ni 基合金のフクダロイ 453 について、ナトリウム腐食試験後の断面硬さの変化例を図 5.4-8 に示す。370°C及び 530°Cでは、受入まま材と比較しても硬さの変化はみられないが、600°Cになるとナトリウム接液表面近傍（約 50 μm 以下）で明らかな硬さの低下が認められている[5.22]。この硬さの低下が生じた領域では、内部組織と異なった表面変質層の生成が観察される。これらの Ni 基合金の表面硬化材について、ナトリウム中の摩擦挙動を図 5.4-9 に示す。硬さの低下を示さなかった 530°Cのナトリウム予浸漬材では、受入まま材の摩擦係数より若干低下する傾向がみられるが有意な差異とは言い難い。硬さの低下が認められた 600°Cでは、摩擦初期に摩擦係数の増加が認められている。しかし、摩擦初期の段階のみであり、ある一定の摩擦距離になると両者の有意差は認められなくなっている。おそらく、摩擦による表面硬化や表面層の摩耗によって次第に硬さの低下による影響が薄らいでいったものと推定される。ナトリウム予浸漬による影響については、溝渕らの研究[5.20]があり、ナトリウム予浸漬によって Ni 基合金(コルモノイ)の摩擦係数が若干低下することを報告している。この一因として、表面に潤滑性の高い腐食変質層の生成を示唆している。また、長谷川らの研究[5.21]では、600°Cで 2,000 時間までのナトリウム中摩擦試験を行い、ナトリウム腐食による材料表面変質の摩擦係数への影響は殆どないと報告されている。このように、Ni 基合金の表面硬化材で生成される表面変質層の影響についてはいくつかの報告がなされているが、その影響は摩擦特性を大きく左右するようなものではないと思われる。

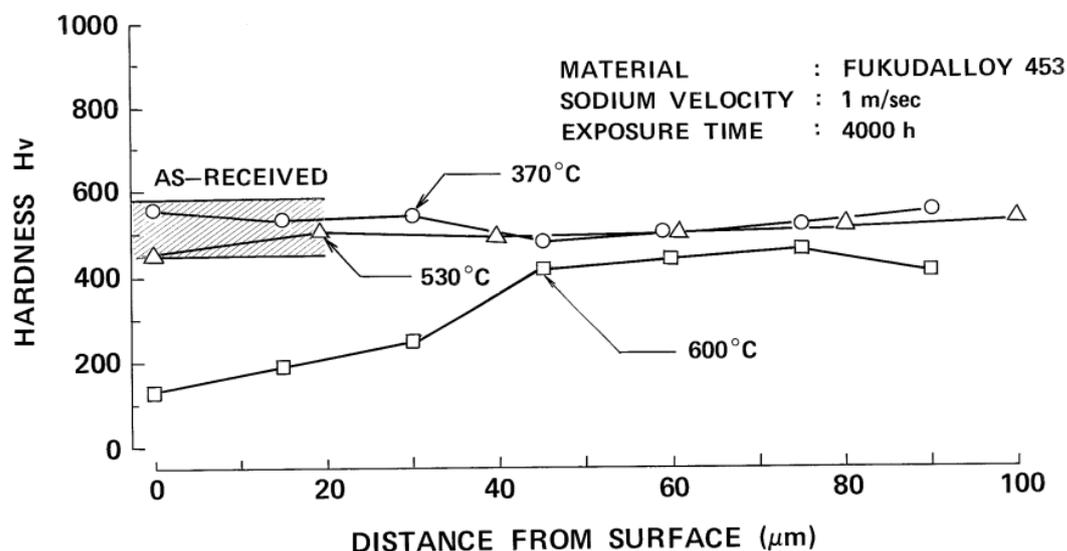


図 5.4-8 ナトリウム腐食試験後の硬さ変化[5.22]

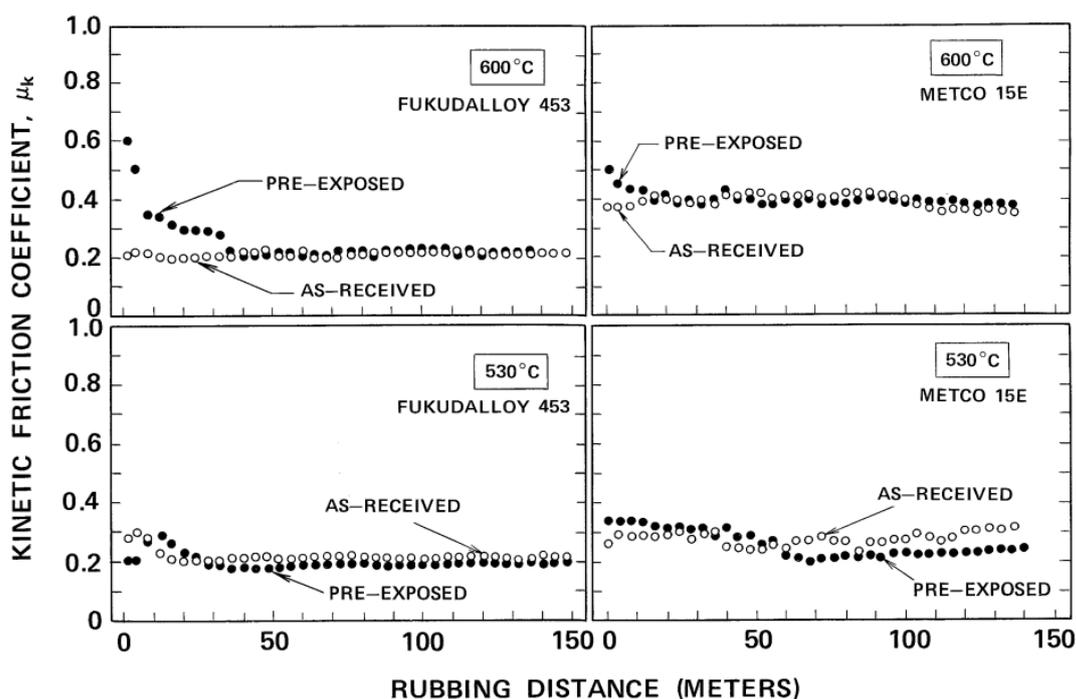


図 5.4-9 ナトリウム腐食試験材の摩擦挙動[5.22]

(3) ナトリウム中摩擦・摩耗挙動

機器の機能や健全性を維持するためには、長時間の摺動に対して安定した低い摩擦特性や耐摩耗量を示すことが必要である。主な表面硬化材について、ナトリウム中における同種組合せによる摩擦距離と摩擦係数との関係を図 5.4-10 に示す[5.22]。摩擦係数は表面硬化材によって若干異なった値を示すが、摩擦距離に対して安定であり、かつ低い摩擦係数を示し、著しい摩擦係数の変動や増大は認められていない。試験された Ni 基合金のすべては、Co 基合金のステライトと同等か、低い摩擦係数を示している。また、摩耗量も施工肉盛り厚さ（通常 1~3mm 程度）に比較して数 10 μm と無視できる値となっている。

Wildら[5.19]の研究例として、ナトリウム温度を変化させながら摩擦距離と摩擦係数の関係を図 5.4-11 に示す。LC-1H(クロム・カーバイド)は若干変動が見られるが、トリバロイ 700 およびインコネル 718A(aluminized)は安定した摩擦挙動を示している。

ナトリウム温度 600°Cにおける試験時間と摩擦係数との関係を図 5.4-12 に示す。クロム・カーバイドの例を示しているが、約 2,000 時間までは浸漬時間の影響を受けずに安定した摩擦挙動がみられている[5.9, 5.23]。クロム・カーバイドは燃料集合体パッド部のような冷間加工を損なわないで施工可能であり、摩擦係数としても低く安定した挙動を示すことが示されている[5.18, 5.24]。同様な試験はインコネル 718 やステライトなどについても実施されているが、摩擦挙動に対するナトリウム浸漬時間の顕著な影響は見受けられていない。

280°Cおよび 540°Cのナトリウム中における負荷量と摩擦係数との関係例を図 5.4-13[5.25]に

示す。この結果の範囲内では、摩擦係数への負荷量の影響は明瞭ではない。また、同一条件の不活性ガス(Ar)中に比較すると、ナトリウム中の方が低い摩擦係数を示している。摩擦試験後の表面観察例を図 5. 1-14 に示す[5. 20]。ナトリウム中と不活性ガス(Ar)中とで摩擦面の違いが認められるが、材料間による摩擦面の有意な違いはみられていない。

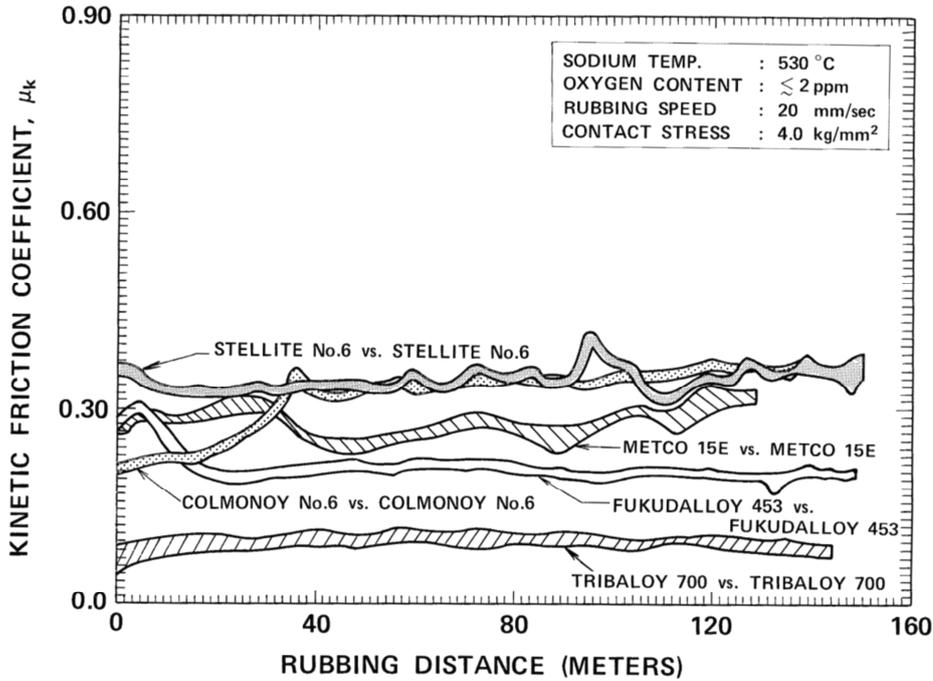


図 5. 4-10 ナトリウム中における摩擦係数と摩擦距離との関係 [5. 22]

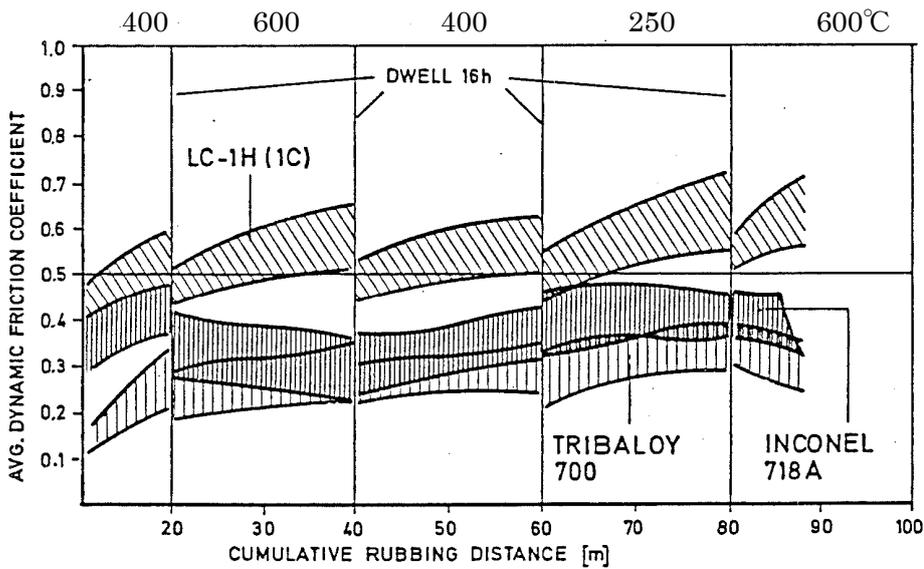


図 5. 4-11 コバルトフリー材のナトリウム中における摩擦係数 [5. 19]

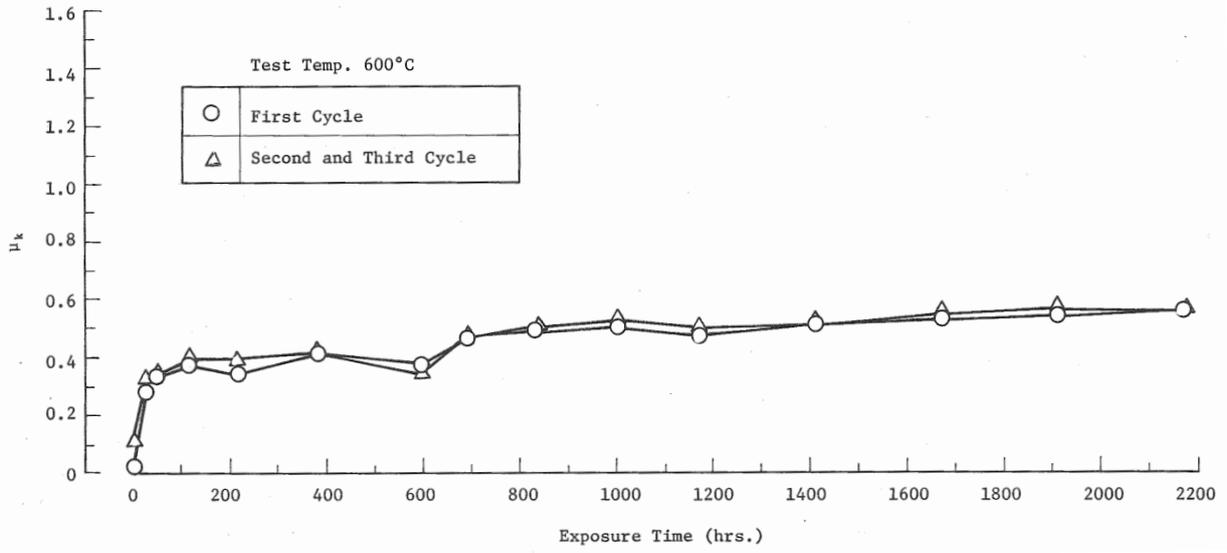


図 5.4-12 ナトリウム浸漬時間と摩擦係数との関係 [5.9]

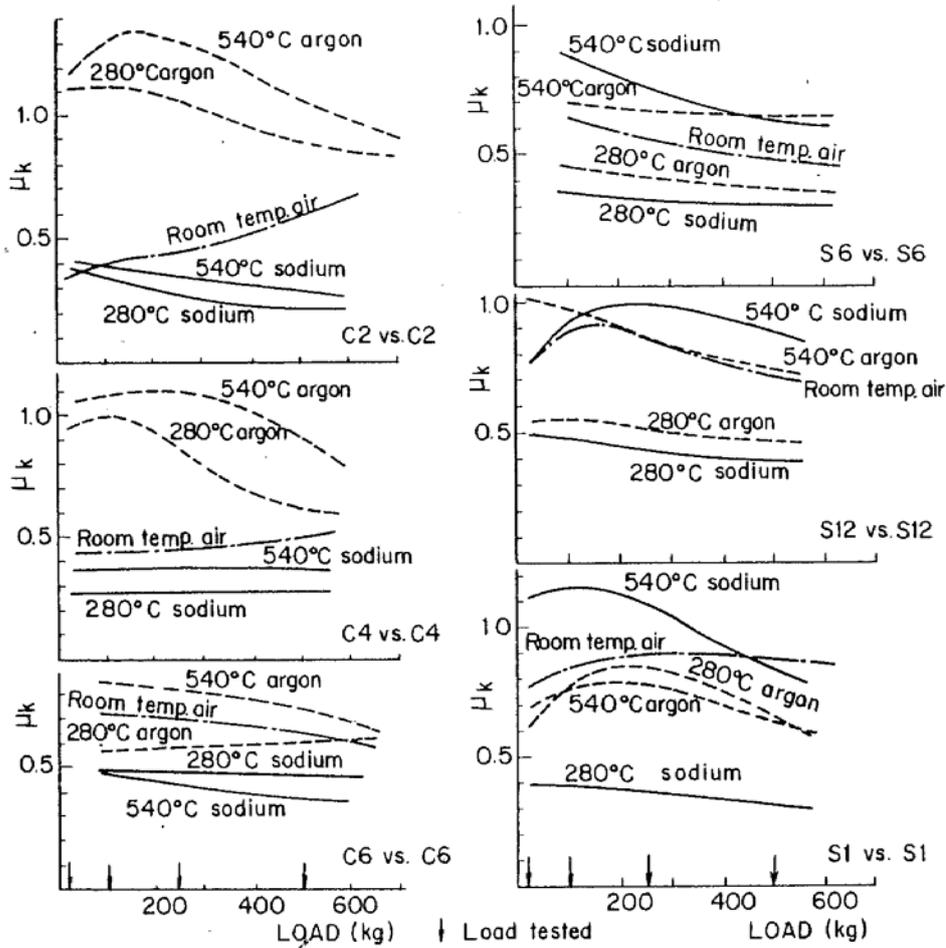


図 5.4-13 負荷荷重と摩擦係数との関係 [5.25]

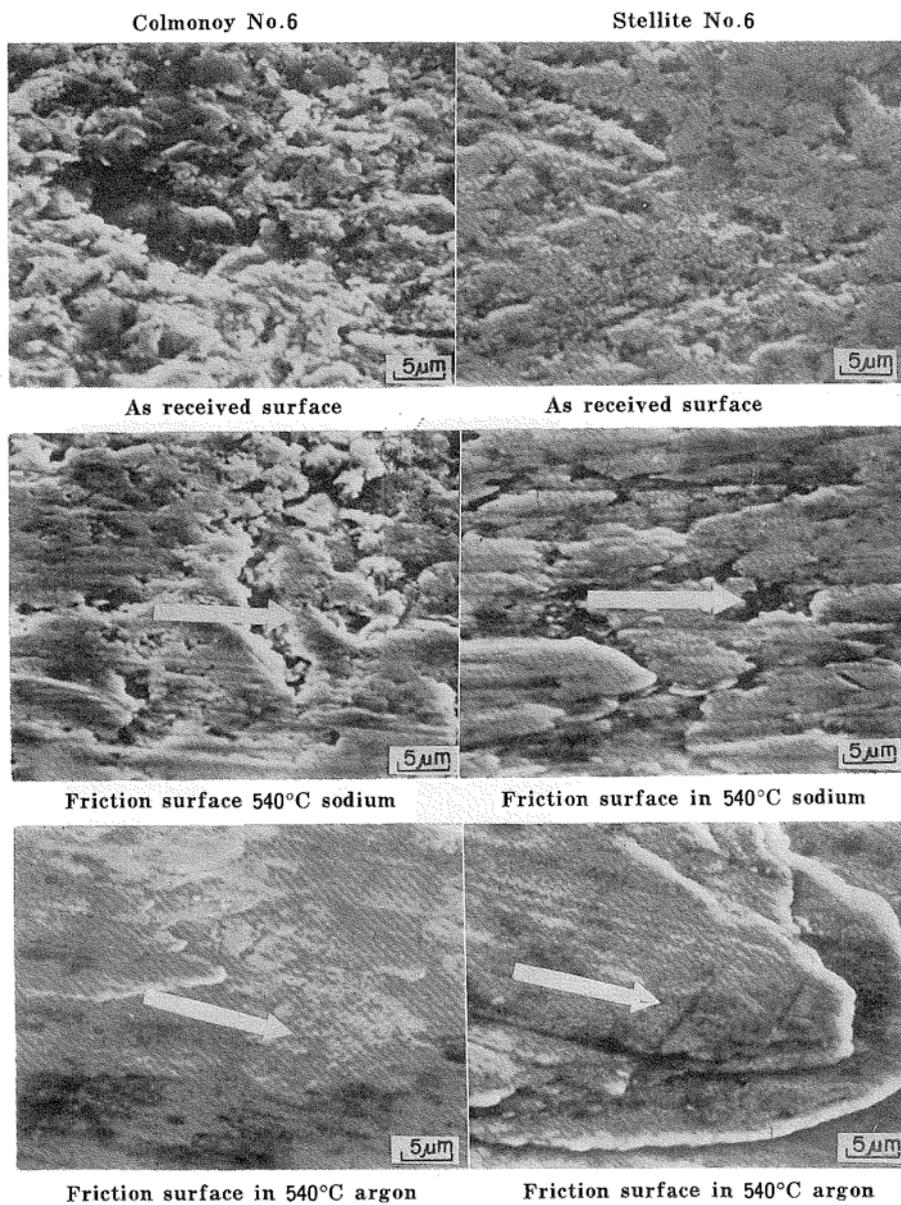


図 5.4-14 摩擦試験後の表面観察 [5.20]

(4) 伝熱管支持部の摩擦・摩耗

蒸気発生器伝熱管とその支持部の場合は、伝熱管壁を介してナトリウムの熱を水に効率的に伝える観点から、伝熱管表面に表面硬化材を施せないケースもある。このため、使用条件を考慮した上で適切な材料の組み合わせを決定する必要がある。また、プラントの起動・停止や負荷変動、流体力による伝熱管の振動および核沸騰限界(DNB: Departure from Nucleate Boiling)の振動による温度変動などによって摩擦条件も変化する。改良 9Cr-1Mo 鋼伝熱管の最大摩耗深さに及ぼす支持金具材と温度の影響例を図 5.4-15 に示す。温度変動に伴う摩擦現象を想定し、10 万回の繰返し摩擦試験を行った結果例である。伝熱管の摩耗深さは、高温域および摩擦距離の長い領域では、相手の支持金具材の違いによって明らかに異なっており、インコネル 718 の方が SUS304 よりも支持金具材質として優れている。これは図 5.4-16 に示す摩擦面の観察結果からもインコネル 718 支持金具材との組み合わせの方が伝熱管の摩耗量を抑えることができていることがわかる [5.26, 5.27]。この理由のひとつには、硬さの異なる材料を組み合わせることによって、凝着現象に伴う摩耗を低減したものと考えられる。このように、使用条件などを十分に考慮し、実験的に摩擦摩耗特性を把握しておくことが重要である。

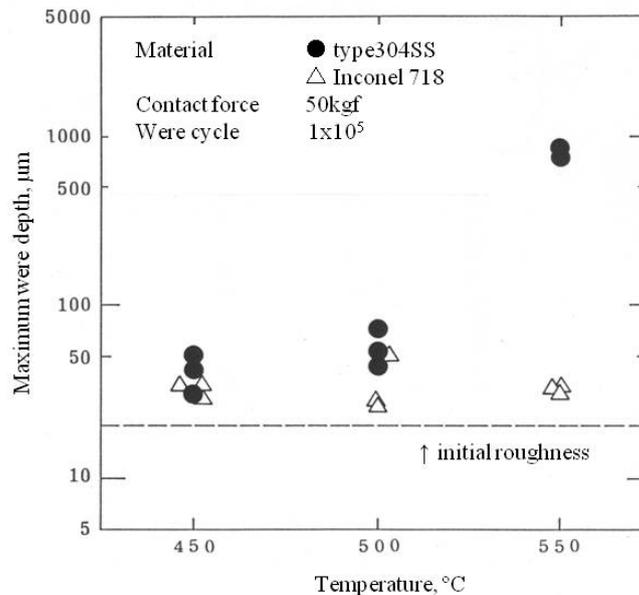
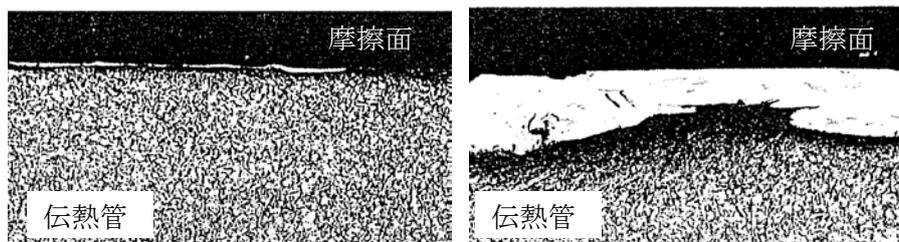


図 5.4-15 改良 9Cr-1Mo 鋼伝熱管の摩耗量に及ぼす支持材質の影響 [5.27]



(a) 改良 9Cr-1Mo 鋼/インコネル 718 (b) 改良 9Cr-1Mo 鋼/SUS304

図 5.4-16 改良 9Cr-1Mo 鋼伝熱管の摩擦面

参考文献

- [5.1] 葉山 房夫、摩耗機構、金属表面技術、 Vol.14, No.7, pp.20-29 (1963).
- [5.2] 木村 好次、トライボロジと材料、鉄と鋼、第 72 年、第 9 号, pp.1231-1248 (1986).
- [5.3] 加納 茂機、原子力エネルギー技術開発におけるトライボロジ、PNC TN9420 91-004 (1991).
- [5.4] K. Iizawa, K. Chatani et al., Transport of radioactive corrosion products in primary systems of a sodium cooled fast reactor, Liquid Metal Systems 2, Plenum Press/ New York and London, pp.9-26 (1995).
- [5.5] 田村 政昭他、FBR における放射性腐食生成物(CP)の抑制と除去、(1)CP 抑制と除去に係る研究開発の全体概況、日本原子力学会、昭 61 年会、D57、p.289 (1986).
- [5.6] 吉田 英一、平川 康他、FBR プラントの機器接触・摺動部用コバルトフリー表面硬化材の開発、動燃技報 No.62 (1987).
- [5.7] 宮崎 邦夫、国谷 治郎他、コバルトフリー材の耐摩耗性に及ぼす炭化物の分散効果、日本原子力学会誌、Vol.38, No.11, pp.923-929 (1996).
- [5.8] 多田 薫、石井 新一、コバルトフリー材料の耐摩耗性、耐食性および耐衝撃性、日本原子力学会誌、Vol.35, No.7, pp.923-929 (1993).
- [5.9] 小坪 亨、加納 茂機他、表面硬化材のナトリウム中試験(IV)、摩擦係数に対するナトリウム浸漬時間の影響、PNC TN941 79-105 (1979).
- [5.10] 長谷川 成生、加納 茂機他、高速炉材料のナトリウム中摩耗試験(VI)、長時間摺動の試験結果、PNC TN941 78-100 (1978).
- [5.11] 溝渕 庄太郎、加納 茂機、中山 紘一、厚母 栄夫、高温ナトリウム中における各種材料の自己融着性、日本金属学会誌、Vol.44, No.5, pp.486-493 (1980).
- [5.12] H. U. Borgstedt and C. K. Mathews, Applied chemistry of the alkali metals, Plenum Press(1987)
- [5.13] 吉田 英一、平川 康他、FBR における放射性腐食生成物(CP)の抑制と除去、(3)コバルトフリー表面硬化材のナトリウム自己融着及び摩擦特性、日本原子力学会、昭和 61 年会、D59, p.291 (1986).
- [5.14] F. Huber and K. Mattes, Investigations into the self-welding behavior of metallic materials exposed to sodium, Int. Conf. on liquid metal technology in energy production, American Nuclear Society, pp.177-183 (1976).
- [5.15] Ji Young Chang and S. A. Shiels, Self-welding evaluation of Co-Cr-W(stellite) alloys in flowing sodium, Second Inter. Conf. of Liquid Metal Technology in Energy Production, American Nuclear Society, pp.3-19~3-26, (1980).
- [5.16] K. Nakayama, S. Kano et al., Self-welding investigations of hard facing materials in sodium, Int. Coll. on Hard-Facing Materials in Nuclear Power Plants, Avignon, pp.131-138 (1980).

- [5.17] M. G. Nicholas and I. W. Cavell, The formation of sodium chromite on AISI 316 and other chromium containing alloys, Second Inter. Conf. of Liquid Metal Technology in Energy Production, American Nuclear Society , pp.3-35~3-41 (1980).
- [5.18] 平川 康、吉田 英一他、FBR 燃料集合体パッド部用表面硬化材（クロムカーバイド）のナトリウム中特性評価、日本原子力学会、昭和 63 年会、E23, p.209 (1988).
- [5.19] E. Wild, K. J. Mack et al., Liquid metal tribology in Fast Breeder Reactors, KfK3738 (1984).
- [5.20] 溝渕 庄太郎、加納 茂機他、Co 基、Ni 基硬質材料の高温ナトリウム中における摩擦挙動について、日本金属学会誌、Vol.44, No.1, pp.76-84 (1980).
- [5.21] 長谷川 成生、加納 茂機他、表面硬化材のナトリウム中試験(VII), PNC TN941 80-127 (1980).
- [5.22] E. Yoshida, Y. Hirakawa, et al., In-sodium tribological study on cobalt-free hard facing materials for contact and sliding parts of FBR components, Int. Conf. on liquid metal technology in energy production, Avignon, France , Societe Francaise d'Energie Atomique , Vol.2, pp.502-1~502-10 (1988).
- [5.23] 小坪 亨、加納 茂機他、表面硬化材のナトリウム中試験、摩擦係数に対するナトリウム浸漬時間の影響、日本原子力学会、秋の大会 J10 , p.162(1980).
- [5.24] 溝渕 庄太郎、加納 茂機他、高温ナトリウム中における表面硬化材の摩擦特性、日本金属学会誌、Vol.44, No.5, pp.479-486 (1980).
- [5.25] S. Kano, S. Mizobuchi et al., Friction and wear behavior of colmonoy and stellite alloys in sodium environment, Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, American Nuclear Society , pp.153-159(1976).
- [5.26] N. Motooka, T. Nishida, K. Mori et al., Evaluation study on Mod.9Cr-1Mo steel tube integrities of once-through type steam generator, Int.Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles (FR'91), Kyoto, Japan, Atomic Energy Society of Japan, pp.P4.6-1~P4.6-10(1991).
- [5.27] 吉田 英一、平川 康、岸本 鉄夫他、Mod.9Cr-1Mo 鋼を使用した一体貫流型 SG 伝熱管の健全性評価(その6)、伝熱管支持部摺動摩耗試験結果、日本原子力学会、秋の大会, H3, p.443(1990).

6. おわりに

本報告では、著者が携わってきた限られた範囲の中で、主に高温ナトリウム環境下における材料腐食研究の知見をレビューするとともに、関連するナトリウム中材料試験技術等についてとりまとめた。

水が蒸気機関の熱媒体として使用され始めたのは1770年代の頃であるから、水技術には約240年以上の歴史がある。これに対してナトリウム技術は、高速実験炉 EBR-II(1951年臨界)に原子炉の冷却材として最初に使用されてからであり、その経験は約60年程度であり、水技術に比べるとかなり歴史は浅い。しかし、高速炉(FBR)の歩みとともに研究開発を積み重ねることで急速な進展を遂げ、現在ではナトリウム技術はほぼ確立されたものとなっている。

材料分野の視点からみると、ナトリウム環境下では一般の大気環境下の腐食とは異なり、還元雰囲気のために材料表面に酸化被膜が生成されず、液体の金属ナトリウムと固体の金属材料の金属同士が直接接液することになるのが特徴のひとつである。このため、材料が流動ナトリウムに接液されている温度や時間、さらにナトリウム中の不純物濃度(主に酸素、炭素)などによって影響を受け、その影響度が著しい場合には材料の特性を変化させる一因になる。しかし、これまでにナトリウム中試験技術の確立・経験とともに多くの研究成果が得られ、純度管理がなされたナトリウム環境下における材料特性への影響は、工学的に大きな問題にならないことが明らかにされている。ただし、極薄肉材や不純物混入時に対してはナトリウム環境による影響を考慮する必要があると思われる。

ナトリウム環境による材料への影響評価は、既に高速炉の設計に用いられる材料強度基準等に反映されている。今後、更なるナトリウム技術の向上を図るとすれば、基準の範囲を超えるようなナトリウム環境下における異常高温時(750℃以上)や酸素・炭素等不純物の異常混入時などのシビアアクシデント時に関わる評価研究、および将来の廃止措置に向けた放射性ナトリウムの安全かつ合理的な処理技術などが必要と思われる。最後に、今後の研究開発や技術継承に、本報告が役立てれば幸甚である。

謝 辞

今回報告するナトリウム技術の経験や知見は、これまでに多くの関係者が熱心な研究向上心を持って積上げてきたものであり、ナトリウム技術開発に携わった諸先輩や同僚に深く感謝を致します。また、本報告を作成するにあたり、貴重な研究情報等の提供を頂くとともに、現在も材料分野で液体金属技術の向上に貢献されている大洗研究開発センター・液体金属試験技術課の古川智弘氏、加藤章一氏および平川康氏に感謝します。

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表1. SI基本単位

基本量	SI基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立法メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の)	1
比透磁率 ^(b)	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V	m ² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光照射度	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
放射線量	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酸素活性化	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g) 単位シーベルト (PV.2002.70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI組立単位		
	名称	記号	SI基本単位による表し方
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ = s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² = s ⁻²
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
電界の強さ	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電荷密度	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電表面電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
誘電率	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
透磁率	ファラド毎メートル	F/m	m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
モルエネルギー	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
吸収線量率	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
放射線強度	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射輝度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ m ⁻² kg s ⁻³ = m ² kg s ⁻³
酵素活性濃度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ⁻² kg s ⁻³ = kg s ⁻³
	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ³ s ⁻¹ mol

表5. SI接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 dm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852 m
バイン	b	1 b=100 fm ² =(10 ¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600) m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的関係は、 対数量の定義に依存。
ベレル	B	
デジベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI単位で表される数値
エル	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²
フオト	ph	1 ph=1 cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe _e =(10 ³ /4π) A m ⁻¹

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「△」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット=200 mg=2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15°C」カロリ), 4.1868 J (「IT」カロリ), 4.184 J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1 μm=10 ⁻⁶ m

