

JAERI-M

5 9 4 6

AISI316およびAISI304ステンレス鋼の
ヨウ素蒸気による腐食

1975年1月

福 田 健・大 森 俊 造

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

A I S I 3 1 6 および A I S I 3 0 4 ステンレス鋼のヨウ素蒸気による腐食

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

福田 健，大森俊造

(1 9 7 4 年 1 2 月 1 2 日受理)

ヨウ素蒸気による腐食に伴うステンレス鋼試料の重量減少を、温度 $500^{\circ} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、
ヨウ素蒸気圧 $0.05 \sim 0.5 \text{ mm Hg}$ の範囲で、熱天秤を用いて測定した。腐食初期の重量減少速度は、 700°C 以下の温度で、試料の溶体化処理や表面処理に大きく影響される。溶体化処理した試料の場合には誘導期間があるが、これは核分裂片照射、重イオン照射あるいは機械研磨により短縮または消失し、ある場合には腐食が加速された。腐食初期に統いて、定常的重量減少領域が現われる。この領域の重量減少速度は、試料の諸処理にあまり依存しないこと、 700°C 以上で、ほぼヨウ素蒸気圧に比例すること、AISI 316鋼では約 800°C で、AISI 304鋼では約 750°C で最大となること、また、 700°C 以下では AISI 304鋼の場合の方が AISI 316鋼の場合より大きいが、 800°C 以上では差がほとんどないことを見出した。 700°C 以下では試料表面に腐食生成物層が存在することを観察した。以上の結果に基づき、腐食過程について考察した。また、揮発した腐食生成物の、温度こう配管における析出挙動についても調べた。

Corrosion of AISI 316 and AISI 304 Stainless Steel
with Iodine Vapour

Takeshi FUKUDA and Shunzo OMORI

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai, JAERI

(Received December 12, 1974)

The weight loss of stainless steel in corrosion with iodine vapour has been studied in a temperature range of 500°~1000°C and a iodine vapour pressure range of 0.05~0.5 mmHg, using a thermobalance. In the initial stage of corrosion, the weight loss rate is largely influenced by solution treatment or surface treatment; the induction period, observed for solution-treated samples, is shortened or disappeared by fission-fragment irradiation, ion-bombardment or mechanical polishing, and in some cases corrosion is even accelerated by the surface treatments. A constant weight loss region follows the initial stage of corrosion. In this region, the weight loss rate is not dependent on treatment to the samples, and has a linear relationship with the vapour pressure of iodine. The rate is the largest at about 800°C and 750°C for AISI 316 s. s. and AISI 304 s. s. The rates in general are larger for AISI 304 s. s. than for AISI 316 s. s. below 700°C but almost the same above 800°C. Corrosion product layer is observed on the surface of the sample below 700°C. Based on these findings, the corrosion process is discussed. The deposition of corrosion product in a temperature gradient tube is also described.

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	2
2. 1 ステンレス鋼試料の調整	2
2. 1. 1 形状と組成	2
2. 1. 2 溶体化処理と表面処理	2
2. 2 ヨウ素結晶の精製	2
2. 3 腐食速度測定法	4
2. 4 腐食生成物の析出挙動実験法	4
3. 実験結果	7
3. 1 腐食速度	7
3. 1. 1 腐食速度の時間変化	7
3. 1. 2 腐食速度のヨウ素蒸気圧依存性	7
3. 1. 3 腐食速度の温度依存性	7
3. 1. 4 溶体化処理および表面処理の影響	7
3. 2 腐食生成物の析出挙動	15
4. 考 察	16
4. 1 腐食過程の推定	16
4. 1. 1 試料表面における腐食生成物層の形成とその性質	16
4. 1. 2 誘導期間の出現および消失の原因	18
4. 2 Removal probability	20
5. まとめ	22
付 記	23
謝 辞	23
参考文献	24

1. 緒 言

核燃料を高燃焼度まで燃焼させることを一つの特徴とする高速中性子炉の発展に伴い、蓄積する核分裂生成物（FP）の存在が燃料被覆管の健全性に及ぼす影響についての研究が精力的に行なわれるようになってきた。最近では、混合酸化物燃料のステンレス鋼被覆管の健全性に関する、FPのうち核分裂収率が高く、また腐食性の強いCs、あるいはMo等の、被覆管アタックへの寄与が注目され、報告も多い¹⁾。FPのうちの一つ、ヨウ素の、被覆管アタックへの寄与については、ジルカロイ被覆管の場合、被覆管破損の原因になり得ることが明確にされている^{2) 3) 4)}。ヨウ素の、ステンレス鋼被覆管アタックへの寄与の可能性や過程については、提案が多い^{5) 6) 7) 8)}が、実証的報告は少く^{9) 10) 11)}、不明な点が多い。燃料—FP—被覆管という複雑な系における解析は困難なことも多いと考えられるが、そもそもヨウ素については、単独のヨウ素とステンレス鋼との相互作用についても、温度が高い場合については報告が少ない。ヨウ素とステンレス鋼という系に関しては、むしろ、冷却材配管中における漏えいヨウ素の挙動を知るという立場からの、比較的低温におけるステンレス鋼配管表面へのヨウ素のプレートアウトに関する報告が多い。これらのこととは、FPのうちでヨウ素の核分裂片収率は0%などに比し小さいこと、ジルカロイなどの場合に比べればステンレス鋼とヨウ素との反応は遅いこと、一方、ヨウ素は揮発性であり、漏えいして環境を汚染する場合の問題が大きいことなどを反映したことと思われる。

しかし、ステンレス鋼被覆管の使用温度は700°Cに近いような高温である場合が多く、このような高温では、被覆管の表面条件によってはヨウ素との反応が迅速に起こることも考えられる。また、ヨウ素の核分裂収率は小さいにしても、ジルカロイ被覆管において見出されたように²⁾、ヨウ素の存在によって応力腐食割れの生ずる可能性が、ステンレス鋼についても全く考えられないわけではない。一方、ステンレス鋼は、高温ガス炉の場合のように、冷却材配管材料としても非常に高い温度で使用される場合もある。それゆえ、単独のヨウ素とステンレス鋼との高温における相互作用について知見を得ておくことは、実際の燃料—FP—被覆管の相互作用を解析するのに必要な一段階であるという見地からのみならず、配管の健全性への影響や、高温でのヨウ素の化学形や移動挙動を推測するという見地からも必要なることであると思われる。

高温ガス炉配管材としてのAISI 304ステンレス鋼とアルゴン気流中の希薄ヨウ素蒸気との反応については、西尾ら¹²⁾が、700°Cまでの温度範囲で調べ報告している。

本報告は、ヨウ素とステンレス鋼の高温での相互作用を調べるための基礎段階として、AISI 316およびAISI 304ステンレス鋼の単独ヨウ素蒸気による腐食を、温度500°～1000°C、ヨウ素蒸気圧0.05～0.5 mmHgの範囲で、ステンレス鋼の溶体化処理および種々の表面処理を腐食に及ぼす影響因子として、熱天秤によって調べたものである。腐食生成物は高温では大部分揮発するので、腐食量はステンレス鋼試料の重量減少量として測定した。被覆管としてのステンレス鋼の腐食を調べる立場から、ステンレス鋼表面に核分裂片照射損傷お

より重イオン照射損傷を与えた場合についても照射後試験法で調べた。

2. 実験方法

2.1 ステンレス鋼試料の調製

2.1.1 形状と組成

ステンレス鋼試料は、AISI 316鋼試料、AISI 304鋼試料共、約75%冷間圧延した厚さ約0.25 mm の薄板から切り出した10 mm × 5 mm の長方形薄片で、熱天秤の石英フックに吊り下げるための直径2 mm の孔があけてある。表面脱脂洗浄のため、アセトン中で超音波洗浄した。1試料の重量は約90 mg である。その化学組成をTable 1に示す。

2.1.2 溶体化処理と表面処理

試料の一部は溶体化処理した。以下、溶体化処理した試料を溶体化試料、しない試料を圧延試料と呼ぶ。これらの各々にはさらに表面処理を行なった。各処理の内容を以下に示す。

- ① 溶体化処理。一端を封じた透明石英管（内径6 mm^Φ）に試料を入れ、他端から排気（～10⁻⁵ mmHg 程度）しつつ、石英管を電気炉に入れ1050°Cで1時間加熱した。加熱終了時に精製ヘリウムを石英管内に導入すると同時に電気炉をとりはずして石英管を空冷した。
- ② 表面処理。
 1. 電解研磨。正磷酸（7容）-濃硫酸（3容）混合液に三酸化クロムを少量加えた液を使用し、温度約90°C、電流密度1～2 A/cm²で数分間行なった。
 2. 不働態化処理。70°Cの5.0 vol%硫酸に5分間浸漬した後、沸騰5.0 vol%硝酸に1時間浸漬した。
 3. 酸洗処理。60°Cの2.0%硝酸-2%弗酸液に20分間浸漬した。
 4. 機械研磨。800番エメリーペーパーを用いて表面研磨した。
 5. 核分裂片照射。試料を天然ウラン金属薄板にサンドイッチ状にはさみ、アルミ箔で包んで固定し、これを石英アンプルに真空密封して、JRR-2で照射した。照射量はJRR-2 VT孔の1 cycle 照射および気送管の2種（核分裂片束にして、5 × 10¹⁴ f.f./cm² および 1.5 × 10¹² f.f./cm²）とした。照射後、適当な時間冷却し、石英アンプルから取り出し実験に供した。
 6. 重イオン照射。2 MeVヴァンデグラフ・イオン加速器によって、1.8 MeVのAr⁺⁺イオンを真空中（～10⁻⁵ mmHg）で試料表面に照射した。照射量は、7 × 10¹³, 6 × 10¹⁴, 8 × 10¹⁵ および 5 × 10¹⁶ Ar⁺⁺/cm² の4種とした。

2.2 ヨウ素結晶の精製

ヨウ素蒸気を発生させる原料であるヨウ素結晶は、市販のもの（大気に触れ、空気や水分を内蔵あるいは吸着していると考えられる）を、Fig. 1に示す方法で蒸留・精製して用いた。蒸留方法は文献2)によった。その操作を以下に述べる。Fig. 1において、まず粗ヨウ素結

より重イオン照射損傷を与えた場合についても照射後試験法で調べた。

2. 実験方法

2.1 ステンレス鋼試料の調製

2.1.1 形状と組成

ステンレス鋼試料は、AISI 316鋼試料、AISI 304鋼試料共、約75%冷間圧延した厚さ約0.25mmの薄板から切り出した10mm×5mmの長方形薄片で、熱天秤の石英フックに吊り下げるための直径2mmの孔があけてある。表面脱脂洗浄のため、アセトン中で超音波洗浄した。1試料の重量は約90mgである。その化学組成をTable 1に示す。

2.1.2 溶体化処理と表面処理

試料の一部は溶体化処理した。以下、溶体化処理した試料を溶体化試料、しない試料を圧延試料と呼ぶ。これらの各々にはさらに表面処理を行なった。各処理の内容を以下に示す。

- ① 溶体化処理。一端を封じた透明石英管（内径6mm^Φ）に試料を入れ、他端から排気（～10⁻⁵mmHg程度）しつつ、石英管を電気炉に入れ1050°Cで1時間加熱した。加熱終了時に精製ヘリウムを石英管内に導入すると同時に電気炉をとりはずして石英管を空冷した。
- ② 表面処理。
 1. 電解研磨。正磷酸（7容）-濃硫酸（3容）混合液に三酸化クロムを少量加えた液を使用し、温度約90°C、電流密度1～2A/cm²で数分間行なった。
 2. 不働態化処理。70°Cの50vol%硫酸に5分間浸漬した後、沸騰50vol%硝酸に1時間浸漬した。
 3. 酸洗処理。60°Cの20%硝酸-2%弗酸液に20分間浸漬した。
 4. 機械研磨。800番エメリー紙を用いて表面研磨した。
 5. 核分裂片照射。試料を天然ウラン金属薄板にサンドイッチ状にはさみ、アルミ箔で包んで固定し、これを石英アンプルに真空密封して、JRR-2で照射した。照射量はJRR-2VT孔の1cycle照射および気送管の2種（核分裂片束にして、5×10¹⁴f.f./cm²および1.5×10¹²f.f./cm²）とした。照射後、適当な時間冷却し、石英アンプルから取り出し実験に供した。
 6. 重イオン照射。2MeVヴァンデグラフ・イオン加速器によって、1.8MeVのAr⁺⁺イオンを真空中（～10⁻⁵mmHg）で試料表面に照射した。照射量は、7×10¹³, 6×10¹⁴, 8×10¹⁵および5×10¹⁶Ar⁺⁺/cm²の4種とした。

2.2 ヨウ素結晶の精製

ヨウ素蒸気を発生させる原料であるヨウ素結晶は、市販のもの（大気に触れ、空気や水分を内蔵あるいは吸着していると考えられる）を、Fig. 1に示す方法で蒸留・精製して用いた。蒸留方法は文献2)によった。その操作を以下に述べる。Fig. 1において、まず粗ヨウ素結

Table 1. Chemical analysis of samples (%).

	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	P	S	Cu
AISI 304	18.2	9.14	0.14	0.06	0.51	1.15	0.03	0.011	0.16
AISI 316	17.1	12.0	2.23	0.07	0.65	1.56	0.03	0.005	0.34

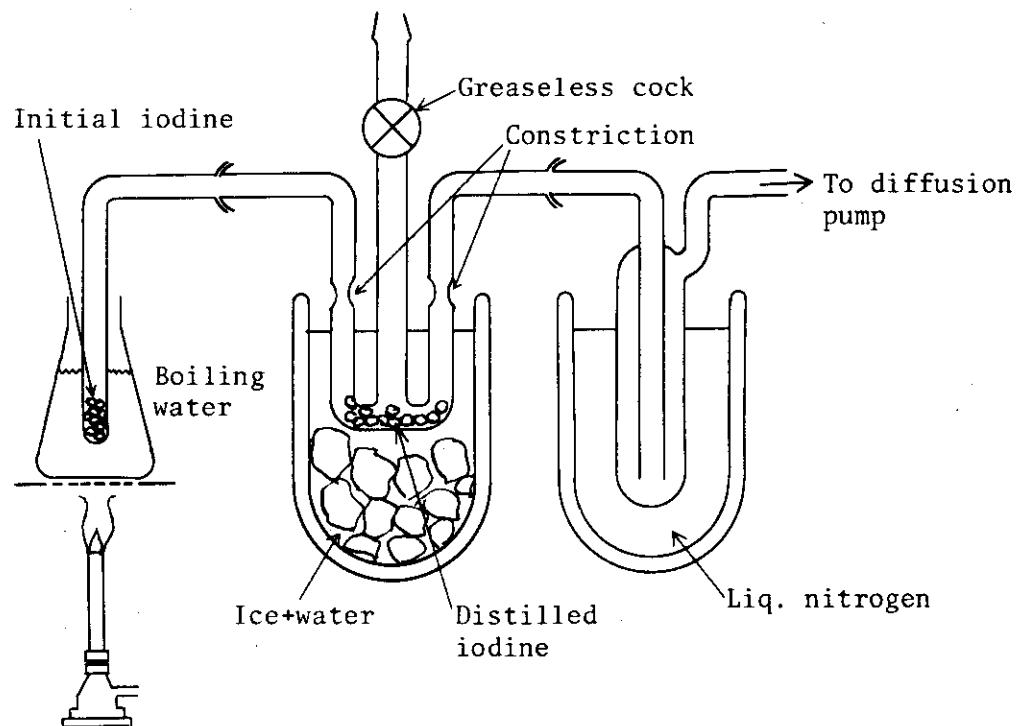


Fig. 1. Apparatus for distillation of iodine.

晶を負荷した後、負荷部を氷水中に浸漬・冷却しておいて系内を排気する。この時、将来、精製ヨウ素の析出すべき部分はバーナで加熱して脱ガスしておく。ついで、この析出部を氷水中に浸漬し、一方、負荷部を90～100°Cの湯中に浸してあたためると、負荷部からヨウ素が揮発し、析出部に析出する。0°Cにおけるヨウ素の飽和蒸気圧は約0.03 mmHgであるのに対し、水のそれは4.6 mmHgであるので上の操作により、ある程度の水分除去が可能である。また、内蔵空気も除去できる。析出部を通りすぎた水分またはヨウ素は、液体窒素トラップによって捕集する。適当量のヨウ素が析出したところで析出部の出入口を溶断し、後述する反応装置（熱天秤）に設置する。

2.3 腐食速度測定法

ステンレス鋼のヨウ素蒸気による腐食の生成物は、高温ではステンレス鋼表面から大部分揮発する。したがって、腐食量は、ステンレス鋼試料の重量減少量として測定できる。本実験ではFig. 2に示す熱天秤（感度20 μg）を用いてステンレス鋼試料の重量減少を追跡した。ヨウ素蒸気は通常の真空用グリス中に拡散するので、接觸部分のシール材としては真空用ワックスを用い、コックにはグリスレスコック（バイトンゴムパッキン使用）を用いた。

実験手段は以下の通りである。ステンレス鋼試料およびヨウ素結晶を設置した後、まず系内の排気を行なう。この場合、フックを有するニッケル板円環を外部コイル（電磁石）を使って上方に移動させ、試料を反応管外へ吊り上げる。ついで電気炉を加熱し、温度1100°Cで充分に反応管の脱ガスを行なう。また、ワックスシール部分やグリスレスコックを除いて系をバーナで加熱して脱ガスに努める。本実験ではヨウ素蒸気圧が低い（0.05～0.5 mmHg）ので、ヨウ素蒸気の純度を悪化せしめないために系内のアウトガスを努めて抑えることが肝要である。系内の真空中が 10^{-5} mmHg程度より良くなるまで排気・脱ガスする。ついで電気炉温度を所定の腐食実験温度に下げ、排気コックを閉じ、ニッケル板円環を下方におろし、試料を反応管中に吊るす。約2分後にヨウ素蒸気を系内に導入して腐食を開始させる。ヨウ素蒸気の圧力は、ヨウ素結晶の温度を制御することによって所定の値に保った。この場合、ヨウ素結晶温度と飽和蒸気圧の関係は、Sternら¹³⁾のデータに基づいた。

2.4 腐食生成物の析出挙動実験法

腐食速度測定実験中、腐食生成物は反応管上部の低温部分に析出する。この析出挙動をより詳しく調べ、腐食生成物の化学形などについて知見を得るために、Fig. 3に示す、温度が直線的になだらかに変化する析出管を有する反応装置を用いて実験した。この場合、試料には、JRR-2 気送管で中性子照射し、約10時間冷却した放射化 AISI-316 鋼試料（圧延試料）を用い、実験温度800°C、ヨウ素蒸気圧0.17 mmHgとして実験を行なった。

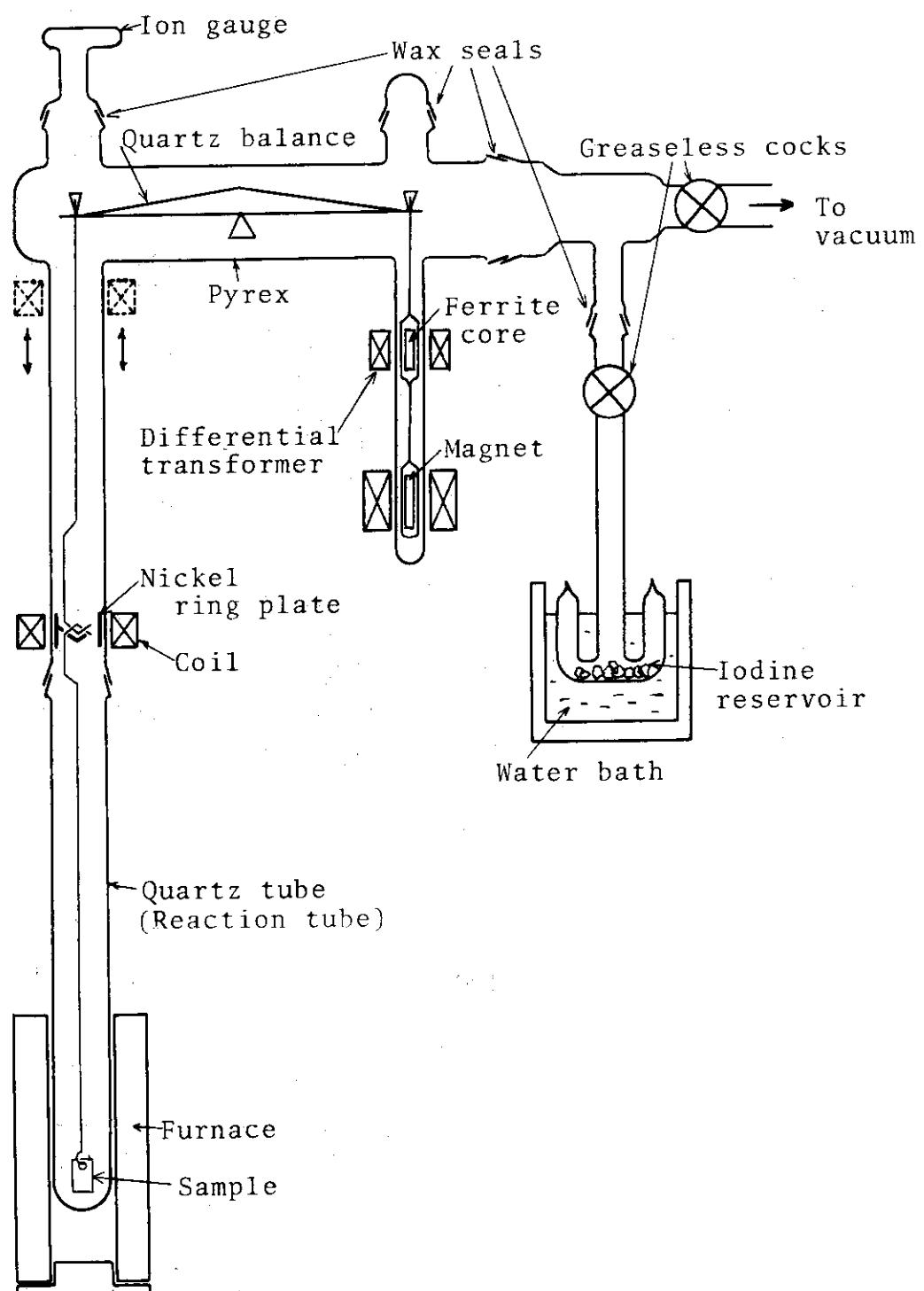


Fig. 2. Thermobalance for corrosion test with iodine vapour.

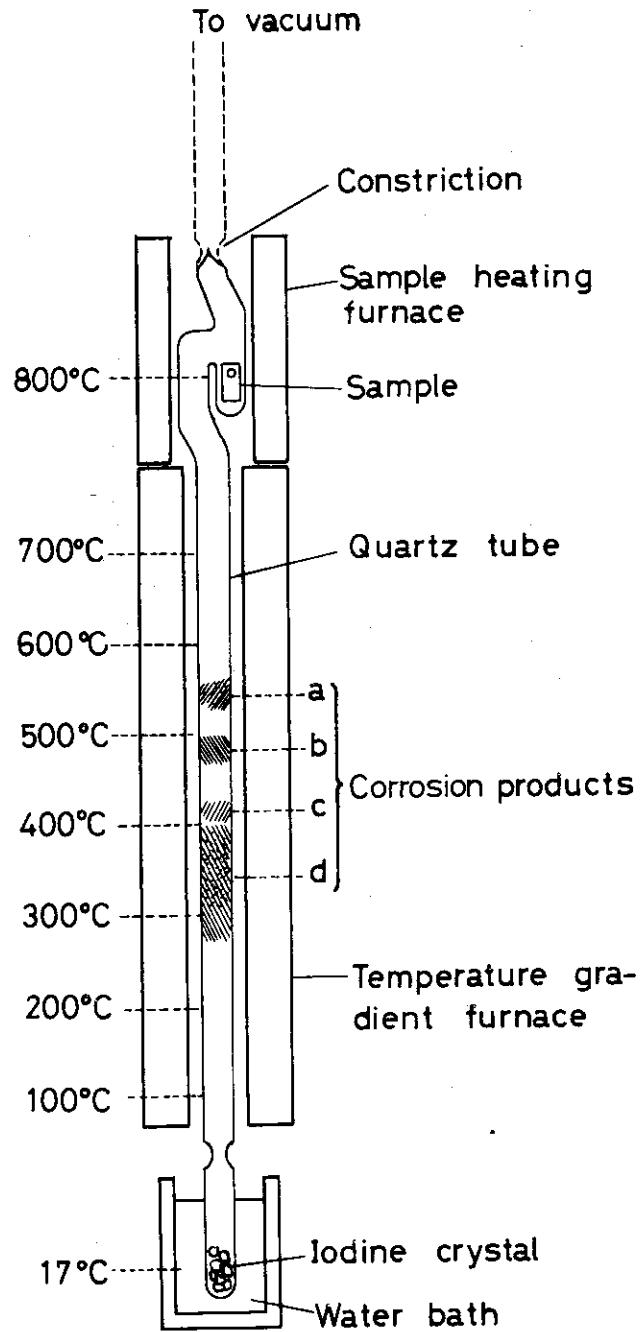


Fig. 3. Deposition of corrosion products
in thermal gradient tube

3. 実験結果

3.1 腐食速度測定結果

AISI 316鋼についての実験条件と実験結果をTable 2aに、AISI 304鋼についてはTable 2bに、それぞれまとめて示す。一部の実験結果をFig. 4a～6bに図示した。

3.1.1 腐食速度の時間依存性

実験開始初期の試料の重量減少速度は、試料の溶体化処理や種々の表面処理の影響が大きく、処理によって腐食が抑制されたり、逆に加速されたりする。この期間をすぎると、重量減少速度がほぼ一定の、定常的な腐食領域が現われる。この領域の重量減少速度は、試料の溶体化処理や表面処理にあまり依存しないで、温度とヨウ素蒸気圧が定まればほぼ一定となるようである。以下の文中では、表面処理などの影響を受ける実験開始初期を初期領域、それに続く定常的な腐食期間を比例領域と呼ぶ。Table 2aおよび2bの最右欄の重量減少速度は比例領域の値である。初期領域は温度が上ると短かくなり、900°C以上では、ほとんど実験開始時から比例領域となる。

比例領域は、しかしながら、長時間、実験を継続すると失われ、重量減少速度は次第に減少する。比例領域の持続時間は数時間の場合や1時間以内の場合もあり、必ずしも再現性がない。

3.1.2 腐食速度のヨウ素蒸気圧依存性

比例領域の重量減少速度をヨウ素蒸気圧の関数として示したのがFig. 7である。多少のばらつきはあるが、AISI 316鋼の700°Cおよび900°Cの場合、またAISI 304鋼の700°Cの場合共、こう配はほぼ1であり、見掛け上、腐食速度がヨウ素蒸気圧に比例する1次反応であることが観察される。

3.1.3 腐食速度の温度依存性

ヨウ素蒸気圧0.17mmHgの場合の、比例領域の重量減少速度を温度の関数として表わしたのがFig. 8である。AISI 316鋼の場合、約800°Cで、AISI 304鋼の場合約750°Cで重量減少速度が最大となる。700°C以下ではAISI 304鋼の方がAISI 316鋼よりも重量減少速度が大きい（約3倍）が、800°C以上では差はほとんどない。

3.1.4 溶体化処理および表面処理の影響

前述のごとく、溶体化処理や各種の表面処理の影響は700°C以下の温度の場合に顕著であり、種々の表面処理を施した試料についての実験のほとんどは、温度700°C、ヨウ素蒸気圧0.17mmHgの条件下で行なった。それゆえ、以下に述べる観察は、この条件下の実験についてのものである。

① 溶体化処理の影響

溶体化試料と圧延試料を、それぞれ電解研磨した場合について比較すると（Fig. 4a, b, c），AISI 304鋼およびAISI 316鋼共に、溶体化試料では初期領域において腐食が抑制され、いわゆる誘導期間があるのに対し、圧延試料では初期領域での重量減少速度が比例領域でのそれより大きい。この傾向は、溶体化試料を機械研磨したり、核分裂片照射や重イオン照射をあ

Table 2a. Experimental data for AISI 316 stainless steel.

Run No.	Corrosion temperature (°C)	Iodine crystal temperature (°C)	Heat treatment of sample	Surface treatment of sample	Mode of initial corrosion	Weight loss rate (mg/cm ² /min)
1	500	17	AR	nothing	LIN	5.21 x 10 ⁻⁴
2	600	17	AR	nothing	LIN	2.38 x 10 ⁻²
3	600	17	ST	nothing	IND	2.60 x 10 ⁻²
4	700	4	AR	nothing	ACC	2.73 x 10 ⁻²
5	700	17	AR	nothing	ACC	9.67 x 10 ⁻²
6	700	17	AR	EP	ACC	9.92 x 10 ⁻²
7	700	17	AR	PV	ACC	7.44 x 10 ⁻²
8	700	17	AR	MP	ACC	8.18 x 10 ⁻²
9	700	17	AR	EP+FF(5x10 ¹⁴ ff/cm ²)	ACC	1.08 x 10 ⁻¹
10	700	17	ST	nothing	IND	1.06 x 10 ⁻¹
11	700	17	ST	EP	IND	7.76 x 10 ⁻²
12	700	17	ST	EP	IND	1.02 x 10 ⁻¹
13	700	17	ST	EP	IND	8.18 x 10 ⁻²
14	700	17	ST	PV	IND	8.53 x 10 ⁻²
15	700	17	ST	EP+MP	ACC	1.02 x 10 ⁻¹
16	700	17	ST	EP+FF(1.5x10 ¹² ff/cm ²)	IND	1.08 x 10 ⁻¹
17	700	17	ST	EP+FF(1.5x10 ¹² ff/cm ²)	IND	8.65 x 10 ⁻²
18	700	17	ST	EP+FF(5x10 ¹⁴ ff/cm ²)	ACC	8.20 x 10 ⁻²
19	700	17	ST	EP+FF(5x10 ¹⁴ ff/cm ²)*	ACC	9.83 x 10 ⁻²
20	700	17	ST	EP+ION(7x10 ¹³ Ar/cm ²)	IND	7.98 x 10 ⁻²
21	700	17	ST	EP+ION(6x10 ¹⁴ Ar/cm ²)	IND	8.11 x 10 ⁻²
22	700	17	ST	EP+ION(8x10 ¹⁵ Ar/cm ²)	ACC	8.00 x 10 ⁻²
23	700	17	ST	EP+ION(5x10 ¹⁶ Ar/cm ²)	ACC	7.50 x 10 ⁻²
24	700	30	AR	nothing	ACC	2.48 x 10 ⁻¹
25	800	17	AR	EP	ACC	2.53 x 10 ⁻¹
26	800	17	ST	nothing	IND	2.78 x 10 ⁻¹
27	900	4	ST	EP	LIN	4.17 x 10 ⁻²
28	900	10	AR	EP	(ACC)	8.93 x 10 ⁻²
29	900	17	AR	nothing	LIN	1.69 x 10 ⁻¹
30	900	17	AR	EP	LIN	1.59 x 10 ⁻¹
31	900	17	ST	EP	(LIN)	1.39 x 10 ⁻¹
32	900	27	AR	nothing	LIN	3.35 x 10 ⁻¹
33	1000	17	AR	EP	LIN	6.35 x 10 ⁻²

For explanation of characters in this table, see annotations under Table 2b.

Table 2b. Experimental data for AISI 304 stainless steel.

Run No.	Corrosion temperature (°C)	Iodine crystal temperature (°C)	Heat treatment of sample	Surface treatment of sample	Mode of corrosion	Weight loss rate (mg/cm ² /min)
34	500	17	AR	EP	LIN	1.74×10^{-3}
35	600	17	AR	EP	LIN	7.19×10^{-2}
36	700	4	ST	nothing	IND	8.93×10^{-2}
37	700	17	AR	EP	LIN	3.72×10^{-1}
38	700	17	AR	PC	ACC	4.36×10^{-1}
39	700	17	ST	nothing	IND	3.28×10^{-1}
40	700	17	ST	EP	IND	2.78×10^{-1}
41	700	17	ST	EP+FF(1.5×10^{12} ff/cm ²)	IND	3.49×10^{-1}
42	700	17	ST	EP+FF(5×10^{14} ff/cm ²)	IND	3.65×10^{-1}
43	700	17	ST	EP+FF(5×10^{14} ff/cm ²)*	IND	3.26×10^{-1}
44	700	17	ST	EP+ION(7×10^{13} Ar/cm ²)	IND	3.04×10^{-1}
45	700	17	ST	EP+ION(6×10^{14} Ar/cm ²)	IND	2.96×10^{-1}
46	700	17	ST	EP+ION(8×10^{15} Ar/cm ²)	IND	2.93×10^{-1}
47	700	17	ST	EP+ION(5×10^{16} Ar/cm ²)	IND	2.70×10^{-1}
48	700	30	ST	nothing	IND	7.29×10^{-1}
49	800	17	AR	EP	LIN	3.42×10^{-1}
50	900	17	AR	EP	LIN	1.88×10^{-1}

AR : As cold-rolled.

ST : Solution treatment (1100°C, 1hr).

EP : Electro-polishing (H₃PO₄-H₂SO₄-CrO₃ sol.).PV : Passive state treatment [50%H₂SO₄(70°C,5min) and 50%HNO₃(in boiling,1hr)].

MP : Mechanical polishing (#800 emery-paper).

PC : Pickling (20%HNO₃-2%HF).

FF : Fission-fragment irradiation.

ION : Ion-bombardment (1.8 MeV-Ar⁺⁺).

ACC : Acceleration.

IND : Induction.

LIN : Linear corrosion

*(annealed at 700°C for 1hr in vacuum after irradiation).

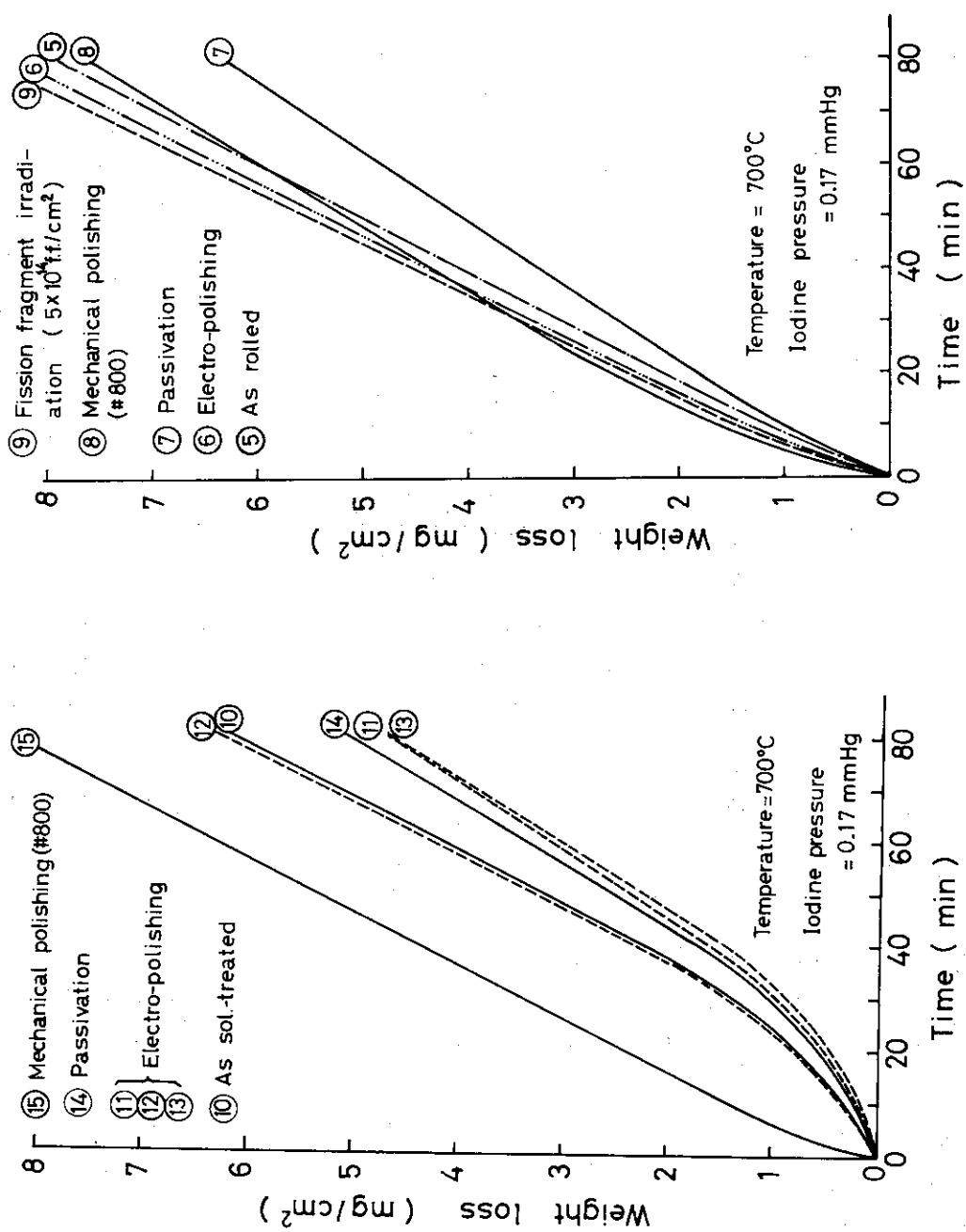


Fig. 4a. Effect of surface treatment on corrosion with iodine vapour for solution-treated AISI 316 stainless steel

Fig. 4b. Effect of surface treatment on corrosion with iodine vapour for cold-rolled AISI 316 stainless steel

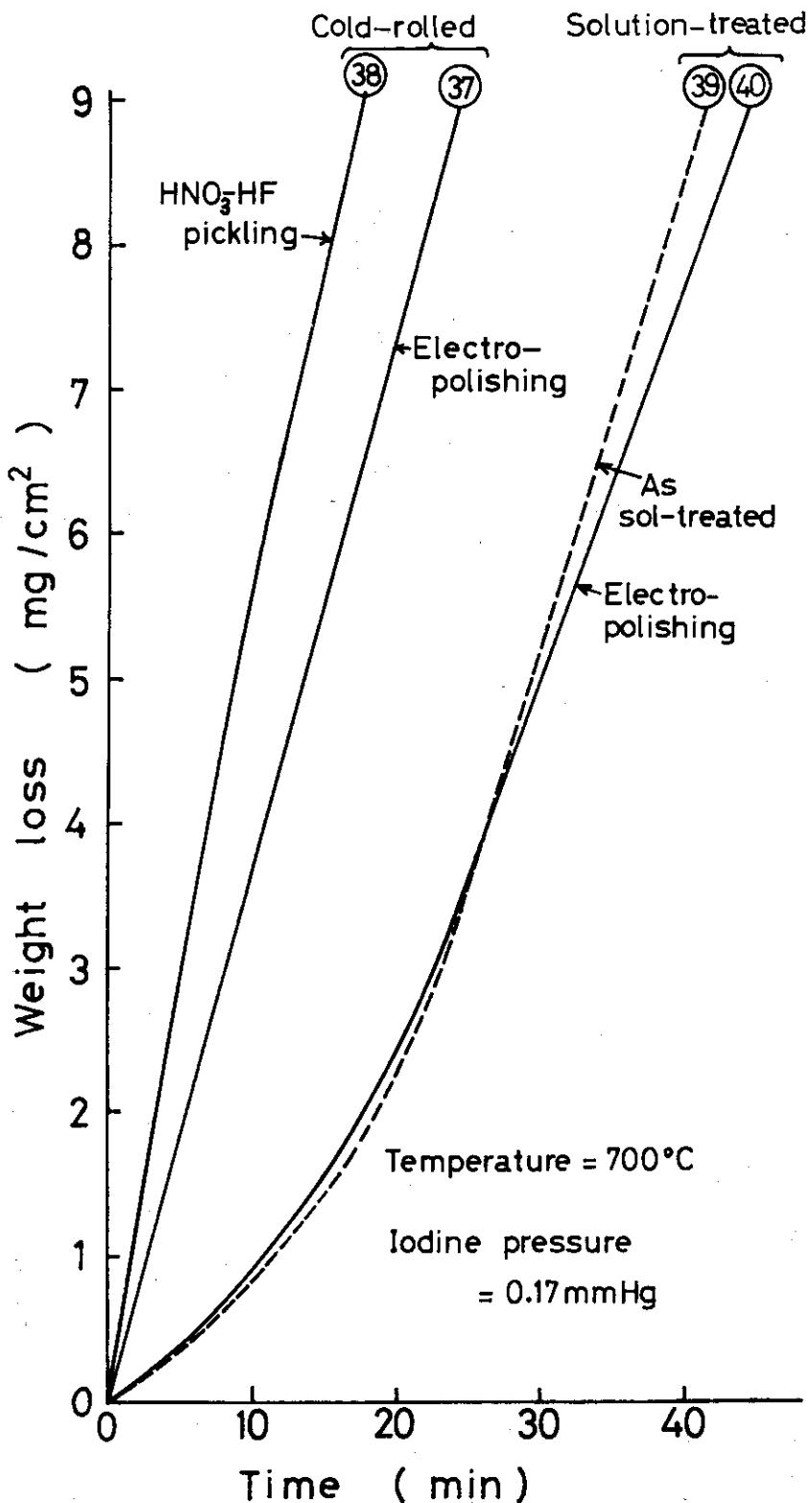


Fig. 4c. Effect of surface treatment on corrosion with iodine vapour for AISI 304 stainless steel

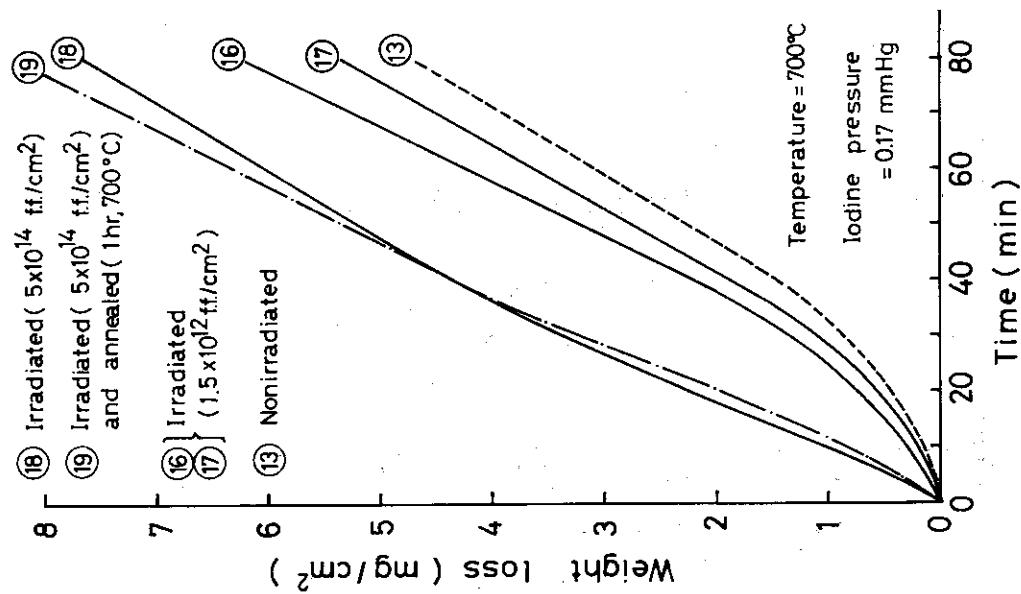


Fig. 5a. Effect of fission-fragment irradiation on corrosion with iodine vapour for solution-treated and electro-polished AISI 316 stainless steel

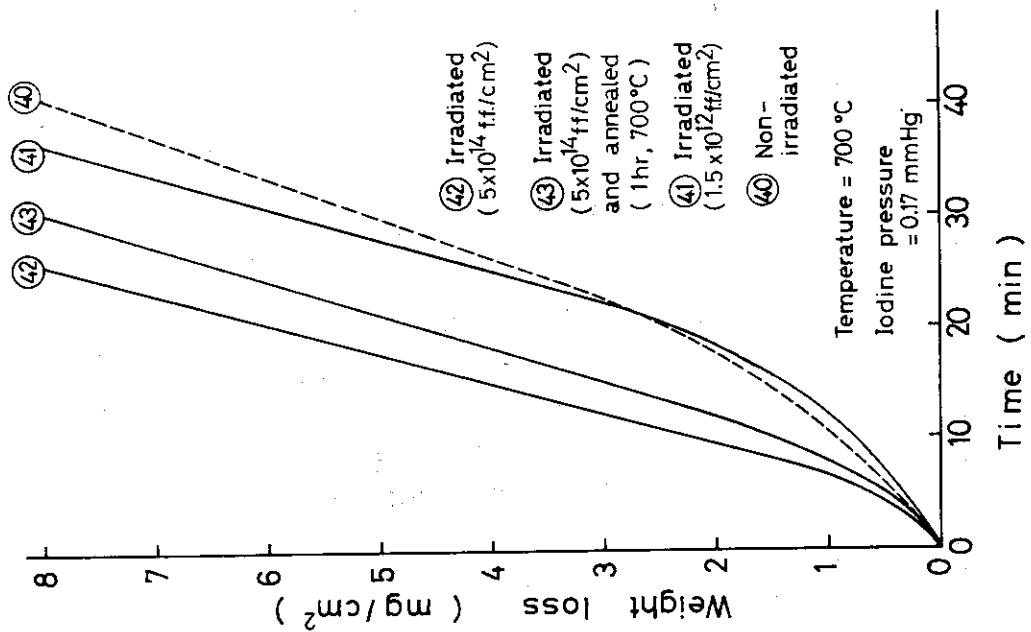


Fig. 5b. Effect of fission-fragment irradiation on corrosion with iodine vapour for solution-treated and electro-polished AISI 304 stainless steel

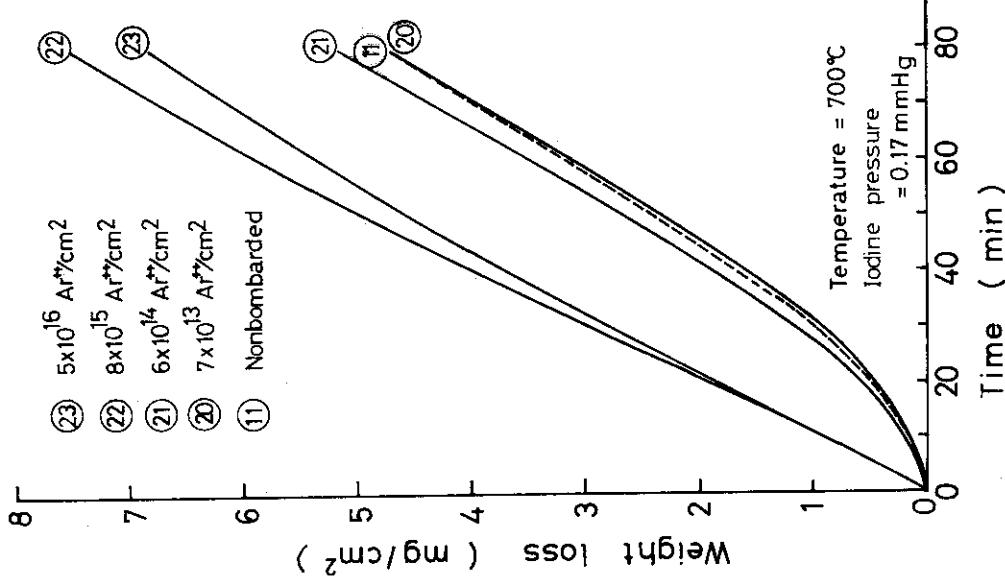


Fig. 6a. Effect of ion-bombardment on corrosion with iodine vapour for solution-treated and electro-polished AISI 316 stainless steel

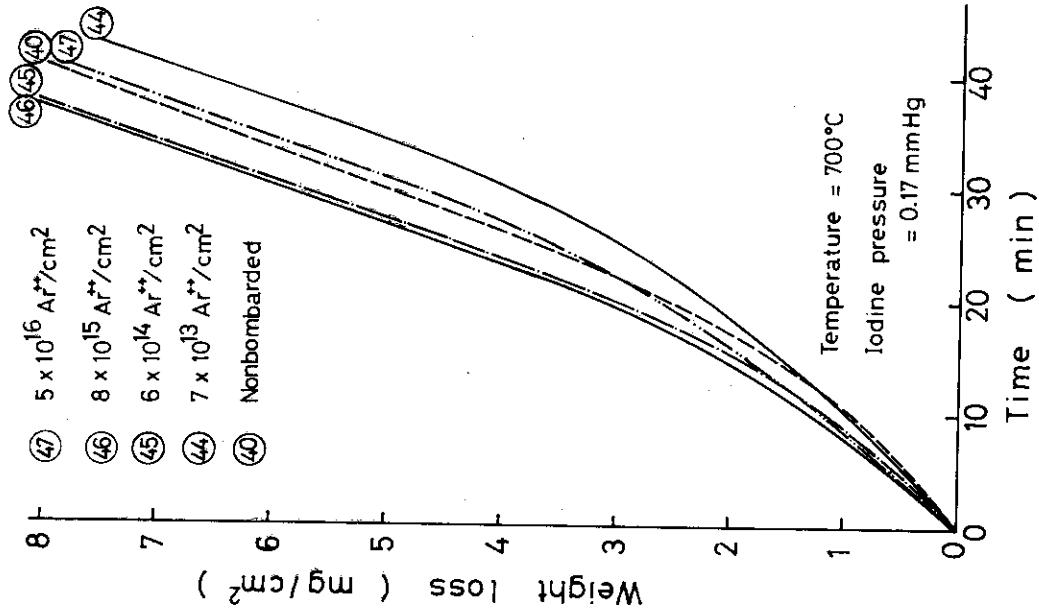


Fig. 6b. Effect of ion-bombardment on corrosion with iodine vapour for solution-treated and electro-polished AISI 304 stainless steel

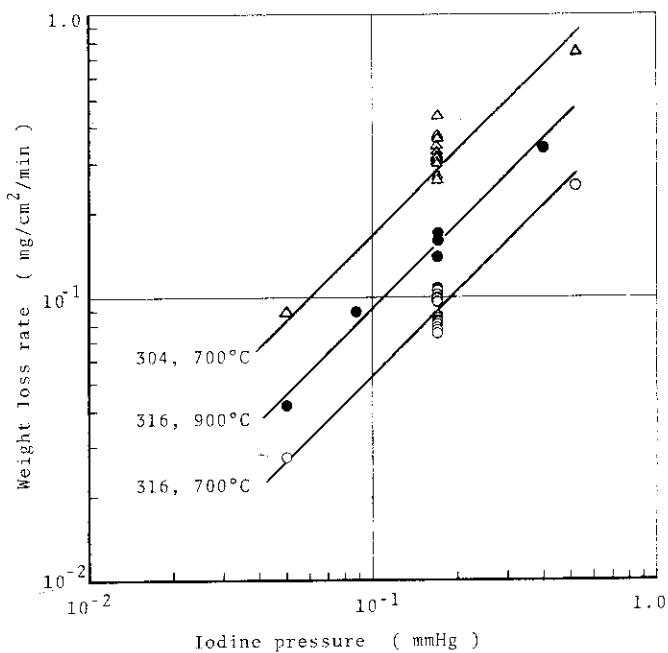


Fig. 7. Iodine vapour pressure dependence of corrosion rate for AISI 316 and AISI 304 stainless steel.

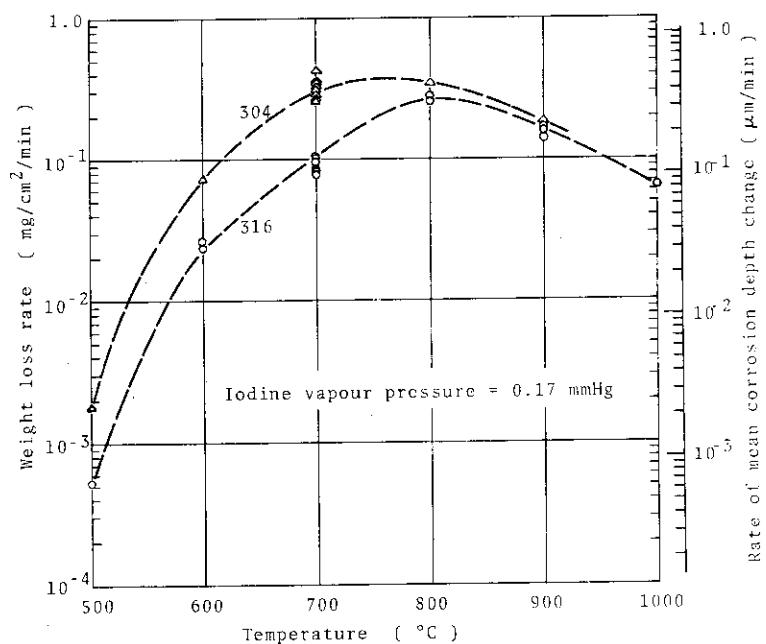


Fig. 8. Temperature dependence of corrosion rate with iodine vapour for AISI 316 and AISI 304 stainless steel.

る程度以上の量だけ行なった場合を除いて、他の表面処理を行なった場合についても、一般的に観察された。

② 表面処理の効果

電解研磨および不動態化処理については、今回の実験範囲では、その効果は明確には認められなかつた (Fig. 4a ~ c)。

機械研磨すると、AISI 316鋼溶体化試料の場合、誘導期間が消失するのみならず、初期領域の重量減少速度が比例領域のそれより大きくなつた (Fig. 4a ⑮)。圧延試料の場合は、電解研磨した試料においても初期領域において重量減少速度が大きく、機械研磨によってこの傾向がさらに助長されたかどうかの明確な判別はできなかつた (Fig. 4b ⑯)。

AISI 304鋼圧延試料を酸洗処理した場合、初期領域での重量減少速度が非常に大きくなつた (Fig. 4c ⑰)。

核分裂片照射を行なつた溶体化試料についての結果を Fig. 5a および 5b に示す。 AISI 316 鋼では、核分裂片束 5×10^{14} f.f./cm² の場合に初期領域の誘導期間は消失し、逆に、初期領域の重量減少速度は比例領域のそれより大きくなつた。この傾向は、同じ量の核分裂片を照射した後、700°Cで1時間焼鈍した試料についても同じであつた。核分裂片照射によつて、試料表面に約 8 μ の深さの照射損傷層が形成される (単位面積当たり重量、約 6.4 mg/cm²)。 Fig. 5a において、比例領域は約 5 mg/cm² の重量減の起る前に始まるので、見掛け上、照射損傷層が全て腐食除去される前に比例領域が始まるようである。核分裂片束が 1.5×10^{12} f.f./cm² の場合は非照射試料の場合との差異は判別できなかつた。 AISI 304 鋼では、 AISI 316 鋼の場合ほど照射効果は明確でないが、核分裂片束 5×10^{14} f.f./cm² の場合に誘導期間が短縮する傾向がみられた。圧延試料に核分裂片照射を行なつた実験はただ一つ (Fig. 3b ⑨) であるが、明確な効果は判別できなかつた。

重イオン照射を行なつた溶体化試料についての結果を Fig. 6a および 6b に示す。 1.8 MeV Ar⁺⁺ の浸入深さは約 0.7 μ と推定される (照射損傷層の単位面積当たり重量；約 0.6 mg/cm²)。 AISI 316 鋼の場合、 8×10^{15} Ar⁺⁺/cm² 以上の照射を行なつた場合、誘導期間が消失し、初期領域での重量減少速度は比例領域のそれより大きくなつた。しかし照射量を 5×10^{16} Ar⁺⁺/cm² に增量しても、 8×10^{15} Ar⁺⁺/cm² の場合との差異は認められなかつた。照射量が 6×10^{14} Ar⁺⁺/cm² 以下の場合は非照射試料との差異は判別できなかつた。 AISI 304 鋼の場合、今回の照射量の範囲では、その効果は明確でなかつた。

3.2 腐食生成物の析出挙動

Fig. 3 に示す装置を用いての実験の結果、腐食生成物が、析出管の温度 570°C ~ 280°C の間に、大体 4 つの帯状にわかつて析出した。各析出物の特色を Table 3 に示した。これらの析出物はいずれも非常に潮解性が強く、X 線回折によつて同定することは、X 線試料調製上の困難のため、今回はできなかつた。ただ、放射性核種の同定や色などの特徴¹⁴⁾ から推定される化学形を Table 3 の最右欄に示した。

Table 3. Deposition behavior of corrosion products in thermal gradient tube of quartz.

Deposition temperature	Order in abundance	Colour	Solubility in water	Active nuclide	Probable iodide
a 570~510°C	2	Brown	readily	⁵¹ Cr	NiI ₂ , CrI ₂
b 500~460°C	3	Brown	readily	⁵⁶ Mn	MnI ₂
c 440~410°C	4	Dark green	readily	(⁵⁶ Mn)	?
d 400~280°C	1	Reddish purple	readily	-	FeI ₂

Sample : AISI 316 irradiated in a thermal reactor ($nvt = 6 \times 10^{16} n/cm^2$) and cooled for 10 hr.

Temperature : 800°C

Iodine vapour pressure : 0.17 mmHg

4. 考 察

4.1 腐食過程の推定

4.1.1 試料表面における腐食生成物層の形成とその性質

実験温度 700°Cにおいて、電解研磨した溶体化試料についての実験中、誘導期間の終らないうちに反応管外に取り出して試料表面を観察したところ、表面の一部が腐食して黒色となり、一部には電解研磨の光沢が残っているのがみとめられた。また比例領域での試料表面を観察すると表面全面が暗黒色であり、大気中に取り出して手で触れてみるとややべとつく感じの附着物が表面からとれてくるのが分った。一方、圧延試料については、腐食は、最初から試料表面全面で起こり、比例領域ではやはり表面に暗黒色の層があることを観察した。

試料表面で全面的に腐食が起こる場合、腐食生成物の生成速度が揮発速度よりも大きい結果として、腐食生成物層が試料表面に形成され、成長するものと考えられる。この場合、腐食生成物層を通してヨウ素がステンレス鋼素地表面へ供給される（あるいは金属元素の方がこの層を通って移動する）ことになるから、腐食生成物の生成速度は、層の成長と共に層を通ってのヨウ素（あるいは金属元素）の供給速度に律速されるようになり、したがって層の成長と共に小さくなる。一方、腐食生成物の揮発は常に腐食生成物層の表面で起こり、層の成長にあまり関係しないとすれば、腐食生成物層の成長は、生成速度と揮発速度のつり合った時点で止ると考えられる。腐食生成物層の成長自体は試料重量を増加させる方向に働く。したがって、もし、腐食生成物層の成長が反応開始後比較的短時間のうちに止るとすれば、このような場合に観測される試料の重量減少曲線は、比較的短い誘導期間の後、比例領域が続くという形のものになるであろう。

Table 3. Deposition behavior of corrosion products in thermal gradient tube of quartz.

Deposition temperature	Order in abundance	Colour	Solubility in water	Active nuclide	Probable iodide
a 570~510°C	2	Brown	readily	⁵¹ Cr	NiI ₂ , CrI ₂
b 500~460°C	3	Brown	readily	⁵⁶ Mn	MnI ₂
c 440~410°C	4	Dark green	readily	(⁵⁶ Mn)	?
d 400~280°C	1	Reddish purple	readily	-	FeI ₂

Sample : AISI 316 irradiated in a thermal reactor ($nvt = 6 \times 10^{16} n/cm^2$) and cooled for 10 hr.

Temperature : 800°C

Iodine vapour pressure : 0.17 mmHg

4. 考察

4.1 腐食過程の推定

4.1.1 試料表面における腐食生成物層の形成とその性質

実験温度 700°Cにおいて、電解研磨した溶体化試料についての実験中、誘導期間の終らないうちに反応管外に取り出して試料表面を観察したところ、表面の一部が腐食して黒色となり、一部には電解研磨の光沢が残っているのがみとめられた。また比例領域での試料表面を観察すると表面全面が暗黒色であり、大気中に取り出して手で触れてみるとややべとつく感じの附着物が表面からとれてくるのが分った。一方、圧延試料については、腐食は、最初から試料表面全面で起り、比例領域ではやはり表面に暗黒色の層があることを観察した。

試料表面で全面的に腐食が起る場合、腐食生成物の生成速度が揮発速度よりも大きい結果として、腐食生成物層が試料表面に形成され、成長するものと考えられる。この場合、腐食生成物層を通してヨウ素がステンレス鋼素地表面へ供給される（あるいは金属元素の方がこの層を通って移動する）ことになるから、腐食生成物の生成速度は、層の成長と共に層を通ってのヨウ素（あるいは金属元素）の供給速度に律速されるようになり、したがって層の成長と共に小さくなる。一方、腐食生成物の揮発は常に腐食生成物層の表面で起り、層の成長にあまり関係しないとすれば、腐食生成物層の成長は、生成速度と揮発速度のつり合った時点で止ると考えられる。腐食生成物層の成長自体は試料重量を増加させる方向に働く。したがって、もし、腐食生成物層の成長が反応開始後比較的短時間のうちに止るとすれば、このような場合に観測される試料の重量減少曲線は、比較的短い誘導期間の後、比例領域が続くという形のものになるであろう。

ステンレス鋼のヨウ素による腐食の生成物は、Fe, Cr, Ni, Mnなどのヨウ化物であるが、腐食生成物が表面に滞在している場合の化学形は、これら金属の複合ヨウ化物であることも考えられる。しかし、揮発する時の化学形は、本実験の場合のような条件（高温、低ヨウ素蒸気圧）下では、たとえば FeI_2 のような单一金属ヨウ化物である可能性が大きい。各金属元素がヨウ化物として揮発する場合の揮発のしやすさには差異がある。それゆえ、試料表面全面において腐食が起こると同時にヨウ化物として揮発しやすい金属から先に揮発され、揮発していくものは試料表面に残存しがちになる。すなわち、試料表面に形成されていく腐食生成物層中の金属元素の組成は、しだいに揮発しにくい金属の割合が多いものになって行くと考えられる。腐食生成物の揮発は腐食生成物層の表面で起こるので、全体としての揮発速度は減少していく。腐食生成物層表面の組成が、各金属元素のそれについて腐食速度と揮発速度がつり合うよう組成になって定常状態となるであろう。^{註)} 圧延試料や大きい表面損傷を受けた溶体化試料の重量減少曲線において、初期領域で重量減少速度が大きく、つづいて比例領域が現われるのは、腐食初期の腐食生成物の、全体としての揮発速度の変動が大きい（腐食生成物層の成長に伴う重量増を補償してあまりあるほど）と解釈することによって、定性的ではあるが説明できる。

一方、通常の溶体化試料の場合に観察される誘導期間は、実験開始時の腐食が試料全面ではなく局所的に起こることに対応していると考えられる（腐食が局所的に起こる原因については後述したい）。しかし、この場合においても、腐食領域が全面に拡大すれば、以後の腐食過程は圧延試料などの場合と同じであり、表面には定常的な腐食生成物層が形成されると考えられる。比例領域での重量減少速度が試料の溶体化処理や種々の表面処理にあまり依存しないのは、このような定常的な腐食生成物層が存在し、重量減少速度は腐食生成物層表面からの揮発速度に律速されると考えることによって説明できる。

Fig. 8 にみられる通り、AISI 316鋼と AISI 304鋼の比例領域の重量減少速度は $700^{\circ}C$ 以下において差が生じる。AISI 316 鋼に約 2 % 含まれる Mo は、温度 $700^{\circ}C$ 前後、ヨウ素蒸気圧 0.1 mmHg 程度の場合、ヨウ化物として揮発しにくい¹⁴⁾。それゆえ、AISI 316 鋼の場合、このような条件下で試料表面に形成される定常的な腐食生成物層表面での Mo の含有率は 2 % よりもずっと大きくなると考えられる。これがために、AISI 316 鋼の腐食生成物層表面からの、全体としての揮発速度は AISI 304 鋼に比し、大きく低下すると考えるのが一つの説明である。

熱天秤の反応管の低温部分に析出する主要な析出物の化学形は、析出挙動実験の結果から推測して、Table 3 に示すような MI_2 の形をしているものと思われる。M は金属元素である。もし、試料表面の腐食生成物層の表面から揮発するヨウ化物の化学形も MI_2 であるとすれば、その場合、腐食生成物層の表面の化学形は MI_2 でないと思われる。その根拠は次の通りである。

註) 以上の議論から、定常状態での試料重量減少速度はステンレス鋼素地自体の重量減少速度（腐食速度）に等しいが、それにいたる以前においては、厳密には、両者は異なることが分る。しかし、腐食生成物層の重量は、本実験の場合、試料重量の変化量に比べて小さく（誘導期間の原因にはなり得ない），試料重量減少速度は実質的に腐食速度と変わらない。

もし腐食生成物層の表面の化学形が Mn_2 であるならば、揮発速度はヨウ素蒸気圧に關係なく一定であるはずである。しかし、Fig. 7 に明らかのように、 700°C における比例領域の重量減少速度（および、これに比例する揮発速度）はヨウ素蒸気圧に比例する。したがつて、腐食生成物層表面の化学形は Mn_2 ではなく、おそらく、 Mn_2 よりも低次のヨウ化物であろう。

腐食温度が 700°C よりも高くなると、前述のように初期領域はしだいに短くなり、 900°C 以上の場合は、いずれの試料においても実験開始時から比例領域となる。この現象は、このような高温では腐食生成物の揮発速度が大きくなり、腐食生成物層は實質的には形成されなくなるか、あるいは形成されても短い時間のうちに定常的な層（非常に薄い層）となるためであり、また、通常の溶体化試料においても実験開始と同時に試料表面全面で腐食が起こるためと解釈できる。実際、 900°C の場合の比例領域の AISI 304 鋼試料の表面を観察すると、 700°C の場合と異なって灰色であり、腐食生成物層とおぼしきものは外観上みとめられなかった。しかし、AISI 316 鋼試料の場合、表面に黒色の粉末状物質が付着していることを見出した。この黒色粉末は、この温度においてはヨウ化物となりにくい Mo などが金属粉末として取り残されたものと推測される。 800°C 以上の温度において、AISI 316 鋼と AISI 304 鋼の、比例領域における重量減少速度にはほとんど差がないことから、この黒色粉末は、ヨウ素と試料素地との反応に対して、また腐食生成物の揮発に対して妨げとなりにくい形態で存在しているものと考えられる。

一般に長時間実験を続けると比例領域が失われ、重量減少速度が低下する原因としては、ヨウ化物として揮発しにくい金属元素や非金属元素が表面に残留し蓄積してくることが考えられるが、他に、熱天秤系内のアウトガスが蓄積し、ヨウ素蒸気の純度が低下し、腐食生成物層が変質することも考えられる。

4.1.2 誘導期間の出現と消失の原因

前述の通り、溶体化試料に特徴的に現われる誘導期間は、実験開始時の局所的腐食が原因と考えられるが、なぜ腐食が局所的に起こるか、また、なぜ表面に大きい損傷を与えると腐食が全面的に起こるかについては、二つの説明が考えられる。

第一は、表面での酸化物膜の形成とその破損である。試料を溶体化処理したままの状態、あるいは表面を不働態化処理した状態では表面に酸化物膜が存在し、また、電解研磨した場合にも薄い（数 10 \AA ）酸化物膜が形成されることが知られている¹⁵⁾。これらの酸化物膜がヨウ素に対する保護膜となり、腐食は保護膜の弱い（破損した）部分から局部的に起り拡大すると解釈する。この場合、機械研磨や核分裂片あるいは重イオンの照射により誘導期間が消失または短縮するのは、これらの処理により酸化物膜が除去されたり破損するためであり、また、温度を 900°C 位に上げると保護膜としての効果はほとんど失われ、誘導期間は消失すると解釈される。核分裂片や重イオンの照射の効果が、AISI 316 鋼と AISI 304 鋼とで大きな差異がある。（Fig. 5a, 5b, 6a および 6b）のは、両者の酸化物膜の性質に差異があり、AISI 304 鋼の酸化物膜の方が照射によって破損しにくいためと考えねばならない。

しかし、圧延試料の場合は電解研磨あるいは不働態化処理しても誘導期間は現われない。これに対しては、実験開始に当つて、試料温度が常温から実験温度（たとえば 700°C ）に上昇する時、加工歪の焼鈍のため表面形状が安定でなくなり、電解研磨時あるいは不働態化処理時

に生成した酸化物膜の緊密性が失われるためであるという説明も考えられる。そこで、700°Cでの腐食実験（約2時間）を終了した圧延試料（つまり、この試料では700°Cで焼鈍されるべき加工歪は、一応、焼鈍されたとして）をもう一度電解研磨し、腐食実験を繰り返したところ、やはり誘導期間は観測されなかつた。したがつて、もし溶体化試料表面の酸化物膜が、正しく誘導期間の原因であるならば、一方の圧延試料の酸化物膜は、溶体化試料のそれと異なつて、酸化物膜自身があまり緊密でないか、あるいは熱的履歴に耐えにくいくものであるとせねばならない。（しかし、補足実験として、圧延試料について腐食実験を開始する時、熱天秤系内にヨウ素蒸気を導入する以前に、1気圧の空気を数分間系内に入れ、700°Cの反応管中で試料表面に酸化物膜（推定厚さ約1μ）を形成させ、以後、通常の操作で700°Cで実験を行なつたところ、腐食はほとんど起らなかつた（実験時間2時間以内）。それゆゑ、圧延試料においてもある条件で生成する酸化物膜は保護膜として非常に有効な場合もあることは確かである。）

誘導期間の出現と消失に対する第二の説明は、腐食は、試料素地表面の、結晶構造上の欠陥のある部分から始まるとする解釈である。すなわち、欠陥部分をヨウ素蒸気による腐食に対する活性点と考え、腐食は活性点を核として開始し進展するとする。欠陥部分とは、結晶粒界や転位、不純物原子、析出物などの存在する部分である。圧延試料と溶体化試料とでは、結晶粒界はじめ欠陥部分の表面密度には大きい差異があり、圧延試料では見掛け上全面腐食が起るほど大きいのに対し、溶体化試料では局部的腐食になつてしまふほどに小さいと解釈する。また溶体化試料を機械研磨したり、核分裂片や重イオンを照射すると誘導期間が短縮または消失するのは、もちろん、これらの処理によって、表面に多数の結晶欠陥が生成され、活性点密度が増すためと考える。また、照射の効果がAISI 316鋼とAISI 304鋼とで異なるのは、照射損傷のできやすさ、あるいは焼鈍（腐食温度での）のされやすさに差があるためと解釈する。さらに、通常の溶体化試料で温度が高くなると誘導期間が短くなつたり消失するのは、熱的励起のため、欠陥のない部分からも腐食が起り、そのため全面的に腐食が起るようになると解釈できる。

以上の二つの説明のどちらが正しいか、あるいはどちらも正しくないか否かを決める、確たる推定根拠を今回の実験では見出せなかつた。しかし、溶体化試料の酸化物膜が誘導期間の原因ならば、溶体化処理時、電解研磨時、または不動態化処理時に生成する酸化物膜は、それぞれ厚みや性質に差異がある可能性があり、それぞれの処理を受けた試料の誘導期間の現われ方にも差異があつてしかるべきである。しかし、Fig. 4aにみられるように、誘導期間の現われ方にはあまり差異がないように見られ、この点で、第二の解釈の方が比較的有力であるように思われる。

圧延試料などの場合のように、誘導期間がなくて、試料の表面で見掛け上全面的に腐食が起る場合にも、試料の処理によつては腐食開始点密度に差異が生じると考えられる。表面処理によつて初期領域の重量減少の様相（初期領域の期間、重量減少速度など）に差異がみられるのは、このことに対応しているとするのが一解釈であるが、他に、処理によつては試料表面に凹凸が生じ、表面積が大きくなることも影響する場合もあると思われ、個々の場合について詳しい検討が必要であろう。

4.2 Removal probability

Rosner¹⁶⁾らは、金属に対する塩素ガスや弗素ガスの、高温における反応性の尺度として、 Removal probability, Q , を定義した。 Q は次式で表わされる。

$$Q \equiv E/Z$$

ここで、 Z は弗素などのハロゲン原子の金属表面への衝突速度 (atoms/sec/cm²) で、 E は金属元素の揮発速度 (atoms/sec/cm²) である。すなわち、 Q は、1個のハロゲン原子が金属表面に衝突し、1個の金属元素をハロゲン化物として揮発させる確率である。 Q が既知であれば、たとえば不活性ガス中のハロゲンと金属との反応についても、ハロゲンの濃度、気相の圧力、温度などから Z を計算すれば、 E 、すなわち金属が腐食・除去される速度を計算できる（ただし、揮発した腐食生成物が気相中で解離して金属元素が金属表面へ逆戻りするような条件の場合を除いて）。

さて、気体運動論に従えば、 Z は一般に次式によって計算できる。

$$Z = 3.51 \times 10^{22} \cdot P / \sqrt{M \cdot T} \quad (\text{atoms/sec/cm}^2)$$

ここで、 P は圧力 (mmHg)、 M は気体分子の分子量、 T は温度 (°K) である。上式に基づいて、Fig. 8 に示した実験結果を Q で表現したのが Fig. 9 である。本実験条件下ではヨウ素蒸気は必ずしも全てが I の形でなく I_2 として存在する場合もある。そこで文献 14) にもとづいて I および I_2 の Mole fraction (Fig. 10) を計算し、これによつて Z を計算した。また、 E の計算にあたつては、金属元素の等価分子量として、Fe, Ni, Cr, Mo, および Mn について重量平均した値を用いた。 Q は、重量減少速度と同様、AISI 316鋼では約 800°C で、AISI 304鋼では約 750°C で最大となる。温度の上昇と共に反応生成物生成のために必要な活性化エネルギーを持つ気体ヨウ素原子の割合は増えるが、一方、さらに高温になると反応生成物の解離率が大きくなり、反応生成物がその化学形で揮発しないで解離してヨウ素を放出する率も大きくなる¹⁴⁾。そのため反応生成物の揮発速度が最大となる温度ができる。すなわち、 Q においても、これが最大となる温度ができる。

Fig. 9 の Q の値はヨウ素蒸気圧 0.17 mmHg の場合であるが、温度 700°C 以上ではヨウ素蒸気はほとんど I の形で存在すること、また、Fig. 7 にみられるとおり腐食速度はヨウ素蒸気圧にほぼ比例することから考えて、温度が 700°C 以上では、ヨウ素蒸気圧が 0.17 mmHg よりも低い場合にも Fig. 9 の Q の値はそのまま適用できると考えられる。

しかし、Fig. 9 に示す結果は比例領域における Q についてのものであり、700°C 以下では既述のように初期領域の重量減少速度は比例領域の場合とはかなり違うことに留意せねばならない。圧延試料や表面に大きい損傷を与えられた溶体化試料の場合には、腐食初期においては、 Q は Fig. 9 に示すものよりはるかに大きくなり、 Q の最大となる温度も、もっと低温側にずれる。また、実際の被覆管の内側のように核分裂片照射と腐食が同時に起こる場合には、今回の照射後実験の場合よりもさらにこの傾向が大きくなることも考えられ、この意味で、照射下実験の必要性は大きいと考えられる。

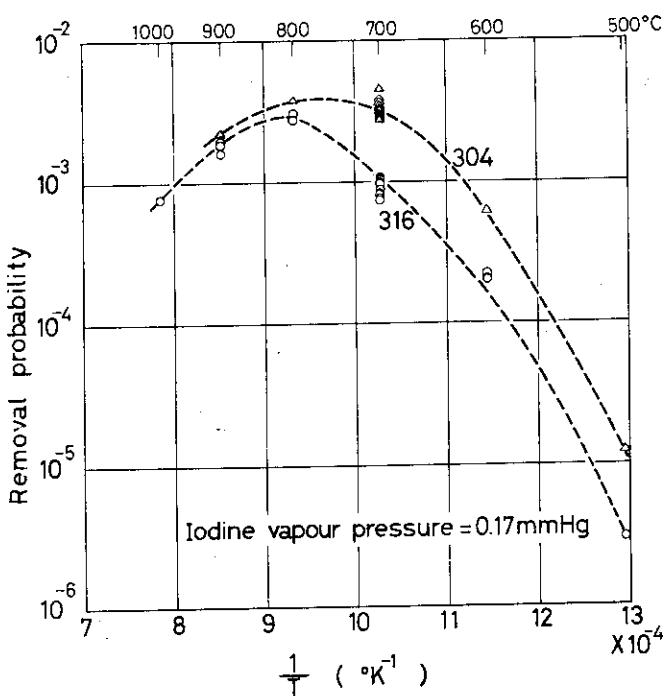
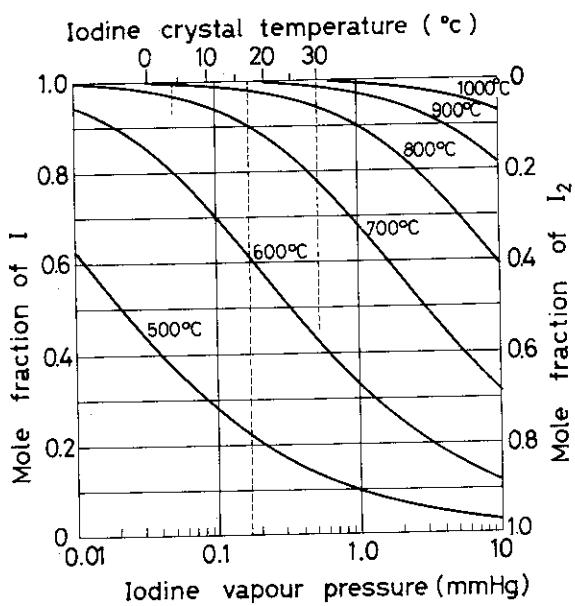


Fig. 9. Removal probability* vs. temperature

$$* \equiv \frac{\text{Evaporation rate of metal (atoms/cm}^2/\text{sec})}{\text{Collision rate of iodine (atoms/cm}^2/\text{sec})}$$

Fig. 10. Mole fraction of I or I_2 in iodine vapour as a function of pressure and temperature (calculated from the data by reference-14))

5. まとめ

1. AISI 316およびAISI 304ステンレス鋼の、ヨウ素蒸気による腐食を、温度500°～1000°C, ヨウ素蒸気圧0.05～0.5 mmHg の範囲で、熱天秤を用いて調べた。腐食に及ぼす、ステンレス鋼試料の溶体化処理の影響、および、電解研磨、不動態化処理、酸洗処理、機械研磨、核分裂片照射、重イオン照射などの表面処理の影響についても調べた。また、腐食生成物の揮発・析出挙動についても観察した。
2. 腐食初期の試料重量減少速度は、試料の溶体化処理や表面処理の影響を受け、処理によって誘導期間が現われたり、逆に腐食が加速されたりするが、この期間をすぎると、重量減少速度がほぼ一定となる定常的腐食領域が現われる。この領域の重量減少速度は試料の処理の影響をあまり受けない。定常的腐食領域は、さらに反応を継続させると失われ、重量減少速度はしだいに減少する。腐食初期の、諸処理の影響は、温度が上ると顕著でなくなり、900°C以上では、ほとんど実験開始時から定常的腐食領域となる。
3. 定常的腐食領域の試料重量減少速度は、AISI 316およびAISI 304鋼共、700°C以上でほぼヨウ素蒸気圧に比例し、見掛け上、一次反応である。
4. 定常的腐食領域の試料重量減少速度は、AISI 316鋼では約800°Cにおいて、AISI 304 鋼では約750°Cで最大となり、700°C以下では AISI 304鋼の場合の方が AISI 316 鋼の場合より約3倍大きいが、800°C以上では両者について差はほとんどない。
5. 700°Cにおいて、溶体化処理した試料の場合、腐食初期に誘導期間が顕著に現われる。表面を電解研磨および不動態化処理した場合も同様である。しかし、表面を機械研磨したり、核分裂照射や重イオン照射をある程度以上行なうと、誘導期間は消失して逆に腐食初期に腐食が加速されたり、あるいは誘導期間が短縮したりする。核分裂片や重イオンの照射の効果は、AISI 316鋼の場合の方が AISI 304鋼の場合より顕著である。圧延したままの試料の場合は、誘導期間は現われず、むしろ、腐食初期に重量減少速度が大きい。また、本実験の範囲の表面処理によってもこの傾向は変わらない。
6. 700°C以下においては試料表面に腐食生成物層が存在しているのを観察した。腐食生成物の揮発はこの層の表面から起こると考えられる。腐食生成物の生成速度と揮発速度が等しくなり、定常的な腐食生成物層が形成されている状態が定常的反応領域に対応していると考えられる。定常的な腐食生成物層中の、金属元素についての組成は、ステンレス鋼中の組成に比較して、揮発しにくいヨウ化物を生成する金属の割合が多いものと考えられる。
7. 圧延したままの試料などにおいて、腐食初期の重量減少速度が大きいのは、実験開始時に試料表面全面で腐食が起り、また、定常的な腐食生成物層が形成されるまでの過程として、ヨウ化物として揮発しやすい金属元素が優先的に揮発することが原因と考えられる。
8. 溶体化処理した試料に現われる誘導期間は、実験開始時に試料表面で局部的に腐食が起こることに対応していると考えられる。局部的に腐食が起こる原因としては、1)、表面に酸化物層が存在し、この酸化物層の、ヨウ素に対する保護膜としての効果が溶体化処理した試料の場

合に大きいこと、および、2), 腐食は結晶粒界、加工歪あるいは照射損傷など、試料表面の結晶欠陥のある部分を核としてはじまり、溶体化処理した試料の場合にはこのような腐食開始点の表面密度が小さいこと、の二つの解釈が考えられる。

9. 腐食生成物は、反応管の低温部分（ほぼ、 5.7°C ~ 28.0°C の範囲）に析出し、その化学形は、 NiI_2 , CrI_2 , FeI_2 および MnI_2 などであろうと推定される。

付 記

今回の実験では、腐食速度に及ぼす影響因子として、種々の表面処理をとりあげたが、いさか多岐にわたりすぎ、各々の表面処理の効果の観察は部分的なものになり、また、腐食機構の推定についても定性的なものにならざるを得なかつた。今後、各表面処理の効果とその原因、あるいは腐食の機構、特に、表面処理の影響の著しい腐食初期の腐食機構について定量的に調べるためににはステンレス鋼試料素地表面の組織や組成の変化などについて、XMAや顕微鏡を使用しての観察が不可欠であり、個々の表面処理試料毎により詳しい研究が必要である。 700°C 前後の温度では炭化物の析出に伴う敏感化現象の起こることは良く知られており、長時間実験を行なう場合には、この意味でも組織観察は不可欠であろう。ただ、ステンレス鋼表面に生成する腐食生成物層（おそらく、低級のヨウ化物）は大気中で必ずしも安定でなく（多分に潮解性）、顕微鏡試料などの作成については、この層の固定、あるいは除去に関して若干の技術が必要になると思われる。

今回の実験から、腐食速度が照射損傷に大きく影響される場合があることが観察され、このことから、結晶構造上、なんらかの歪、あるいは応力を与えられた試料では腐食速度が変る場合があることが分る。この意味で、実際の原子炉被覆管のように機械的に大きい応力のかかっている場合の腐食についても研究する必要が大いにあり、また、これに関連して、応力腐食割れについても着目して研究する必要があると考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、有益な助言と討論をしていただいた日本原子力研究所F.P.研究室の柴是行、半田宗男および山岸滋の各氏、常に支援をいただいた同研究室長木谷進氏および同研究室員各位、ならびに、重イオン照射にあたってお世話をいただいた同研究所核物理第一研究室の小林千明および神田将の両氏に深く謝意を表します。

合に大きいこと、および、2), 腐食は結晶粒界、加工歪あるいは照射損傷など、試料表面の結晶欠陥のある部分を核としてはじまり、溶体化処理した試料の場合にはこのような腐食開始点の表面密度が小さいこと、の二つの解釈が考えられる。

9. 腐生成物は、反応管の低温部分（ほぼ、 $5.7^{\circ}\text{C} \sim 28.0^{\circ}\text{C}$ の範囲）に析出し、その化学形は、 NiI_2 , CrI_2 , FeI_2 および MnI_2 などであろうと推定される。

付 記

今回の実験では、腐食速度に及ぼす影響因子として、種々の表面処理をとりあげたが、いさか多岐にわたりすぎ、各々の表面処理の効果の観察は部分的なものになり、また、腐食機構の推定についても定性的なものにならざるを得なかつた。今後、各表面処理の効果とその原因、あるいは腐食の機構、特に、表面処理の影響の著しい腐食初期の腐食機構について定量的に調べるためににはステンレス鋼試料素地表面の組織や組成の変化などについて、XMAや顕微鏡を使用しての観察が不可欠であり、個々の表面処理試料毎により詳しい研究が必要である。 700°C 前後の温度では炭化物の析出に伴う敏感化現象の起こることは良く知られており、長時間実験を行なう場合には、この意味でも組織観察は不可欠であろう。ただ、ステンレス鋼表面に生成する腐生成物層（おそらく、低級のヨウ化物）は大気中で必ずしも安定でなく（多分に潮解性）、顕微鏡試料などの作成については、この層の固定、あるいは除去に関して若干の技術が必要になると思われる。

今回の実験から、腐食速度が照射損傷に大きく影響される場合があることが観察され、このことから、結晶構造上、なんらかの歪、あるいは応力を与えられた試料では腐食速度が変る場合があることが分る。この意味で、実際の原子炉被覆管のように機械的に大きい応力のかかっている場合の腐食についても研究する必要が大いにあり、また、これに関連して、応力腐食割れについても着目して研究する必要があると考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、有益な助言と討論をしていただいた日本原子力研究所F.P.研究室の柴是行、半田宗男および山岸滋の各氏、常に支援をいただいた同研究室長木谷進氏および同研究室員各位、ならびに、重イオン照射にあたってお世話をいただいた同研究所核物理第一研究室の小林千明および神田将の両氏に深く謝意を表します。

合に大きいこと、および、2), 腐食は結晶粒界、加工歪あるいは照射損傷など、試料表面の結晶欠陥のある部分を核としてはじまり、溶体化処理した試料の場合にはこのような腐食開始点の表面密度が小さいこと、の二つの解釈が考えられる。

9. 腐生成物は、反応管の低温部分（ほぼ、 $570^{\circ}\sim 280^{\circ}\text{C}$ の範囲）に析出し、その化学形は、 NiI_2 , CrI_2 , FeI_2 および MnI_2 などであろうと推定される。

付 記

今回の実験では、腐食速度に及ぼす影響因子として、種々の表面処理をとりあげたが、いさか多岐にわたりすぎ、各々の表面処理の効果の観察は部分的なものになり、また、腐食機構の推定についても定性的なものにならざるを得なかつた。今後、各表面処理の効果とその原因、あるいは腐食の機構、特に、表面処理の影響の著しい腐食初期の腐食機構について定量的に調べるためににはステンレス鋼試料素地表面の組織や組成の変化などについて、XMAや顕微鏡を使用しての観察が不可欠であり、個々の表面処理試料毎により詳しい研究が必要である。 700°C 前後の温度では炭化物の析出に伴う敏感化現象の起こることは良く知られており、長時間実験を行なう場合には、この意味でも組織観察は不可欠であろう。ただ、ステンレス鋼表面に生成する腐生成物層（おそらく、低級のヨウ化物）は大気中で必ずしも安定でなく（多分に潮解性）、顕微鏡試料などの作成については、この層の固定、あるいは除去に関して若干の技術が必要になると思われる。

今回の実験から、腐食速度が照射損傷に大きく影響される場合があることが観察され、このことから、結晶構造上、なんらかの歪、あるいは応力を与えられた試料では腐食速度が変る場合があることが分る。この意味で、実際の原子炉被覆管のように機械的に大きい応力のかかっている場合の腐食についても研究する必要が大いにあり、また、これに関連して、応力腐食割れについても着目して研究する必要があると考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、有益な助言と討論をしていただいた日本原子力研究所F.P.研究室の柴是行、半田宗男および山岸滋の各氏、常に支援をいただいた同研究室長木谷進氏および同研究室員各位、ならびに、重イオン照射にあたってお世話をいただいた同研究所核物理第一研究室の小林千明および神田将の両氏に深く謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 半田宗男. 「化学と工業」 26, 638 (1973).
- 2) Rosenbaum H. S., Davies J. H. and Pon J. Q.: GEAP-5100-5, (1966).
- 3) Garlick A. and Wolfenden P. D.: J. Nucl. Mater., 41, 274 (1971).
- 4) Wood J. C.: ibid., 45, 105 (1972).
- 5) Johnson C. E., Crouthamel C. E., Chen H. and Blackburn P.: Trans. Am. Nucl. Soc., 12, 565 (1969).
- 6) Johnson C. E. and Crouthamel C. E.: J. Nucl. Mater., 34, 101 (1970).
- 7) Jenson E. D.: BNWL-1279, 3.15 (1970).
- 8) Fitts R. B., Long Jr. E. L. and Leithaker J. M.: "Fast Reactor Fuel Element Technology", Am. Nucl. Soc., New Orleans, 431 (1971).
- 9) Keroulas F. de, Benze R. Le, Calais D. and Marcon J. P.: ANL-trans-904, (1971).
- 10) Aitken E. A., Evans S. K., Rubin B. F. and Ludlow T. E.: GEAP-12268, (1972).
- 11) Rubin B. F., Aitken E. A. and Evans S. K.: Trans. Am. Nucl. Soc., 15, 218 (1972).
- 12) Nishio G., Kitani S. and Ito Y.: J. Nucl. Sci. Technol., 11, 339 (1974).
- 13) Stern I. and Gregory N.: J. Phys. Chem., 61, 1226 (1957).
- 14) Rolsten R. F. "Iodide metals and metal iodides", John Wiley & Sons, INC., New York London, (1961).
- 15) 長谷川正義編 "ステンレス鋼便覧" 日刊工業新聞社, 209p (1973).
- 16) Rosner D. E. and Allendorf H. D.: J. Phys. Chem., 75, 308 (1971).