

JAERI-Research

95-030



再処理プラント用耐食合金の硝酸溶液中における
摩耗腐食抵抗性に関する解析・研究(I)
—主要候補材料間の摩耗腐食傾向の相異—
(受託研究)

1995年3月

坂入正敏・木内 清

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

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1995

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷株

再処理プラント用耐食合金の硝酸溶液中における摩耗腐食抵抗性に関する解析・研究 [I]
—主要候補材料間の摩耗腐食傾向の相異—

日本原子力研究所東海研究所材料研究部
坂入 正敏・木内 清

(1995年3月10日受理)

ジルコニウム、チタン等の耐食材料は、優れた耐食性を示す一方、摺動や擦過を受ける条件においてフレッチング腐食を生じ易いことが知られている。そこで、再処理プラント用材料である当該金属材料とR-SUS304UCLステンレス鋼の摩耗腐食傾向の違いについて、回転摺動型試験機を用いて3規定硝酸及び純水中で低い負荷条件まで検討し、次の結果を得た。3N硝酸溶液における損耗速度は、連続磨耗状態のピン側でSUS<Ti<Zrの順に速くなり、間欠磨耗状態のディスク側でもSUS<Ti<Zrの順に速くなった。純水におけるZrピンのように摩耗が支配的である場合には、損耗速度と運動量に良い直線関係が得られた。Zrの摩耗腐食抵抗性が低い原因として、稠密6方晶特有の特定結晶面に沿った機械的強度が低いと考えられる。

科学技術庁からの電源開発特別会計受託研究として実施した「大型再処理施設環境安全試験研究（再処理プラント材料技術の開発）」の成果の一部である。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4

Research on Fretting Corrosion Behavior of Structural Materials Used
in Nitric Acid Environments for Spent Fuel Reprocessing (I)
- Difference in Fretting Corrosion Resistance Among
Austenitic Stainless Steel, Ti and Zr -

Masatoshi SAKAIRI and Kiyoshi KIUCHI

Department of Materials Science and Engineering
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received March 10, 1995)

The pin on disk type rotating wear apparatus was used to study the difference of fretting corrosion resistance among type 304ULC austenitic stainless steel (SUS) and refractory metals of zirconium (Zr) and titanium (Ti) immersed in 3N HNO₃ at room temperature. In this experiment, the weight loss of pin and disk increased with time. Comparing with the pin abraded constantly, the disk was repeatedly faced on the removal and the repassivation of the surface film. The thickness loss rate of Zr both pin and disk were larger than that of Ti and SUS. The controlling factors on the corrosion wear of Zr is considered to be mechanically scribing off the metal. A possible reason for corrosion wear difference between Ti and Zr may be dependent on following feature of Zr. Zr has a weak mechanical strength along the specific crystal planes due to hcp type structure and the slow repassivation rate in 3N HNO₃.

Keywords: Fretting Corrosion, Wear, Nitric Acid Solution, Austenitic Stainless Steel, Ti, Zr, Spent Fuel Reprocessing

This research is sponsored by the Science & Technology Agency under contract of the "Development of material technologies applied for reprocessing plant."

目 次

1. 緒 言	1
2. 試験方法	1
2. 1 試験装置	1
2. 2 試料及び溶液	1
2. 3 試験条件及び測定	2
3. 実験結果	2
3. 1 ディスクの損耗傾向	2
3. 2 ピンの損耗傾向	3
3. 3 ディスク損耗面の表面粗さ	3
3. 4 試験終了後の測定	4
4. 考 察	5
5. 結 言	6
謝 辞	7
参考文献	7

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2. 1 Testing Apparatus	1
2. 2 Sample Preparation	1
2. 3 Experimental Conditions	2
3. Results	2
3. 1 Thickness Loss of Desk	2
3. 2 Thickness Loss of Pin	3
3. 3 Surface Roughness	3
3. 4 Surface Morphology	4
4. Discussion	5
5. Conclusions	6
Acknowledgment	7
References	7

1. 緒 言

原子炉や再処理施設の実用機器に使用される金属材料には、浸漬試験で評価できる耐食性だけではなく、エロージョンやフレッチング腐食といった摩耗と組合わさったメカノケミカル的な腐食も考慮して、材料の種類、構造及び使用条件を選択することが必要である。摩耗腐食については、実際の材料の使用環境により各種の異なる因子が働き、機構も多様である。例えば、固体粒子によるエロージョン挙動では、流速、衝突角、粒子の寸法及び形状などの因子がある¹⁾。また、H. チコフ²⁾は摩耗機構を、表面疲れ摩耗、アブレッシブ摩耗、接着摩耗及びトライボ化学摩耗機構に分類している。このように因子や機構が多様であるため、実機における使用条件に近い各種の試験方法及び装置が検討されてきている^{3)~10)}。原子力環境においては、以上の点を考慮して、ステンレス鋼やジルコニウム合金等の耐食材料が使用されている¹¹⁾。しかし、原子炉水環境中の燃料要素材料等の僅かに摺動や擦過を受ける部分において、摩耗腐食疲労やフレッチング腐食を生じ易いことが知られている¹²⁾。Haygarthら¹³⁾はジルコニウムやジルコニウム合金等では、硝酸溶液中における表面皮膜の膜厚が厚くなると、皮膜がもろくなり、その耐摩耗性が低下することを報告している。

これまで、チタン、ジルコニウム等は、硝酸環境で使用する機器へ適用された例が比較的少なかつたため、硝酸環境中でのこのようなメカノケミカル腐食があまり問題にならなかった。しかし、機器の構造及び使用条件によっては、これまで問題にならなかった材料の耐摩耗性食性が鍵となる可能性がある。そこで、チタンやジルコニウム等の再処理プラント用材料の純水及び硝酸溶液中における損耗腐食傾向の材料及び負荷条件による違いを回転摺動型試験器を用いて検討し、ステンレス鋼のそれと比較した。その結果を報告する。

2. 試験方法

2.1 試験装置

一般に摩耗試験には、ピン・ディスク、シリンド・リング、ピン・リング、リング・リング等の対型の試験片が使用されている¹⁴⁾。これらの対型試験片の模式図を図1に示す。本報告では、回転するディスク表面に荷重を負荷したピンを押し当てる、ピン・ディスク型の回転摺動型装置を作成し、共材による摩耗腐食試験を実施した。図2に試験装置の模式図を、図3にピン、ディスクの形状を示す。硝酸溶液中の試験を行うため、装置の接液部にはすべてテフロンを使用した。

2.2 試料及び溶液

JIS 規格組成の純チタン及び純ジルコニウムの α 焼鈍材、比較材としてR-SUS304ULCステンレス鋼を用いた。表1に各材料の組成を示す。以後、それぞれ Ti, Zr 及び SUS と略称する。ピンとディスクは同一組成材から切り出し、試験片対として使用した。試験片は、湿式エメリー紙で1200番まで研磨後、精製水及びエタノール中で超音波洗浄した。その後、乾燥、秤量及び表面粗さを測定して試験に供した。試験溶液としては、精製水（以後、純水と記述）及び3N硝酸溶液を室温（約25°C）、空気開放下で使用した。液量は0.7 dm³とした。

1. 緒 言

原子炉や再処理施設の実用機器に使用される金属材料には、浸漬試験で評価できる耐食性だけではなく、エロージョンやフレッチング腐食といった摩耗と組合わさったメカノケミカル的な腐食も考慮して、材料の種類、構造及び使用条件を選択することが必要である。摩耗腐食については、実際の材料の使用環境により各種の異なる因子が働き、機構も多様である。例えば、固体粒子によるエロージョン挙動では、流速、衝突角、粒子の寸法及び形状などの因子がある¹⁾。また、H. チコフ²⁾は摩耗機構を、表面疲れ摩耗、アブレッシブ摩耗、接着摩耗及びトライボ化学摩耗機構に分類している。このように因子や機構が多様であるため、実機における使用条件に近い各種の試験方法及び装置が検討されてきている³⁻¹⁰⁾。原子力環境においては、以上の点を考慮して、ステンレス鋼やジルコニウム合金等の耐食材料が使用されている¹¹⁾。しかし、原子炉水環境中の燃料要素材料等の僅かに摺動や擦過を受ける部分において、摩耗腐食疲労やフレッチング腐食を生じ易いことが知られている¹²⁾。Haygarthら¹³⁾はジルコニウムやジルコニウム合金等では、硝酸溶液中における表面皮膜の膜厚が厚くなると、皮膜がもろくなり、その耐摩耗性が低下することを報告している。

これまで、チタン、ジルコニウム等は、硝酸環境で使用する機器へ適用された例が比較的少なかつたため、硝酸環境中でのこのようなメカノケミカル腐食があまり問題にならなかった。しかし、機器の構造及び使用条件によっては、これまで問題にならなかった材料の耐摩耗性食性が鍵となる可能性がある。そこで、チタンやジルコニウム等の再処理プラント用材料の純水及び硝酸溶液中における損耗腐食傾向の材料及び負荷条件による違いを回転摺動型試験器を用いて検討し、ステンレス鋼のそれと比較した。その結果を報告する。

2. 試験方法

2.1 試験装置

一般に摩耗試験には、ピン・ディスク、シリンド・リング、ピン・リング、リング・リング等の対型の試験片が使用されている¹⁴⁾。これらの対型試験片の模式図を図1に示す。本報告では、回転するディスク表面に荷重を負荷したピンを押し当てる、ピン・ディスク型の回転摺動型装置を作成し、共材による摩耗腐食試験を実施した。図2に試験装置の模式図を、図3にピン、ディスクの形状を示す。硝酸溶液中の試験を行うため、装置の接液部にはすべてテフロンを使用した。

2.2 試料及び溶液

JIS 規格組成の純チタン及び純ジルコニウムの α 焼鈍材、比較材としてR-SUS304ULCステンレス鋼を用いた。表1.に各材料の組成を示す。以後、それぞれ Ti, Zr 及び SUS と略称する。ピンとディスクは同一組成材から切り出し、試験片対として使用した。試験片は、湿式エメリー紙で1200番まで研磨後、精製水及びエタノール中で超音波洗浄した。その後、乾燥、秤量及び表面粗さを測定して試験に供した。試験溶液としては、精製水（以後、純水と記述）及び3N硝酸溶液を室温（約25°C）、空気開放下で使用した。液量は0.7 dm³とした。

2.3 試験条件及び測定

ディスクの回転数は $0.25 \sim 2 \text{ s}^{-1}$ の範囲で数段階に変えた。損耗面の荷重は、26及び61kPaとした。48時間毎に試験液を更新した。また、比較材であるSUSについては、損耗速度が一定になり易いため24時間毎に試験液を更新した。その際に、ピン及びディスクの秤量と、ディスク損耗面の中心線平均粗さを触針型の粗さ測定装置、(株)東京精密社製サーフコム110Bを用いて5ヶ所測定した。その平均値をディスク摺動面の表面粗さとした。触針には、 $1 \mu\text{mR}$, 55° 円錐ダイヤモンド触針を使用した。材料間の密度差が大きいことから、材料間の比較には、損耗量(侵食深さ) = 重量変化 / (密度 × 損耗面積) を用いた。

試験後、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてピン、ディスクの摺動面及び損耗粉の形態観察を行った。また、ピン、ディスク及び損耗粉についてはラマン分光分析及びX線回析も行い、組成及び構造を調べた。さらに、溶液中に溶出した金属元素濃度を高周波誘導プラズマ分析装置(ICP)を用いて定量分析した。

3. 実験結果

不働態皮膜の破壊と修復が起こる間欠摩耗状態のディスクと定常的な摩耗状態にあるピンでは、摩耗腐食条件が大きく異なることから、それぞれに分けて、材料間の摩耗腐食抵抗性の違いを述べる。

3.1 ディスクの損耗傾向

3.1.1 損耗量の経時変化

材料及び試験条件に依らず、損耗量は経過時間に対してほぼ直線的に増加した。一例として、図4に荷重 26 kPa、回転数 0.25 s^{-1} 、3N硝酸溶液中におけるTi、Zr及びSUSの損耗量と時間の関係を示す。各材料中でSUSの損耗量が一番少なく、耐摩耗性に優れていることがわかる。この図より、Zr及びTiといった稠密6方晶系の材料における損耗量は、SUSに比べ大きいことが分かる。さらに、ZrはTiに比べ3倍以上損耗しやすく、耐摩耗性は3つの材料の中で最も低い結果となった。

3.1.2 低負荷条件における損耗速度

損耗速度は損耗量の経時変化から求めた。図5に純水、荷重 26 (kPa)におけるZrディスク試験片の損耗速度と回転数の関係を示す。損耗速度は、 0.75 s^{-1} まで増加し、それ以上の回転数においてほぼ一定値を示した。図6に、低負荷条件(荷重 26 kPa、回転数 0.25 s^{-1})における損耗速度と材料及び溶液の関係を示す。Zrの損耗速度は、同一のTiやに比べて2倍以上であり、SUSは溶液によらず供試材料中で最小の損耗速度を示した。純水と3N硝酸の結果を比較すると、Tiは今回の負荷条件において溶液の影響を一番受けていることが分かる。また、いずれの材料も、純水中に比べ3N硝酸中の損耗速度は速くなっている。図から、3N硝酸溶液における損耗速度はSUS < Ti < Zrの順であり、純水中でも同様に、SUS < Ti < Zrの順である。

2.3 試験条件及び測定

ディスクの回転数は $0.25 \sim 2 \text{ s}^{-1}$ の範囲で数段階に変えた。損耗面の荷重は、26及び 61 kPa とした。48時間毎に試験液を更新した。また、比較材であるSUSについては、損耗速度が一定になり易いため24時間毎に試験液を更新した。その際に、ピン及びディスクの秤量と、ディスク損耗面の中心線平均粗さを触針型の粗さ測定装置、(株)東京精密社製サーフコム110Bを用いて5ヶ所測定した。その平均値をディスク摺動面の表面粗さとした。触針には、 $1 \mu\text{mR}$, 55° 円錐ダイヤモンド触針を使用した。材料間の密度差が大きいことから、材料間の比較には、損耗量(侵食深さ) = 重量変化 / (密度 × 損耗面積) を用いた。

試験後、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてピン、ディスクの摺動面及び損耗粉の形態観察を行った。また、ピン、ディスク及び損耗粉についてはラマン分光分析及びX線回析も行い、組成及び構造を調べた。さらに、溶液中に溶出した金属元素濃度を高周波誘導プラズマ分析装置(ICP)を用いて定量分析した。

3. 実験結果

不働態皮膜の破壊と修復が起こる間欠摩耗状態のディスクと定常的な摩耗状態にあるピンでは、摩耗腐食条件が大きく異なることから、それぞれに分けて、材料間の摩耗腐食抵抗性の違いを述べる。

3.1 ディスクの損耗傾向

3.1.1 損耗量の経時変化

材料及び試験条件に依らず、損耗量は経過時間に対してほぼ直線的に増加した。一例として、図4に荷重 26 kPa 、回転数 0.25 s^{-1} 、3N硝酸溶液中におけるTi、Zr及びSUSの損耗量と時間の関係を示す。各材料中でSUSの損耗量が一番少なく、耐摩耗性に優れていることがわかる。この図より、Zr及びTiといった稠密6方晶系の材料における損耗量は、SUSに比べ大きいことが分かる。さらに、ZrはTiに比べ3倍以上損耗しやすく、耐摩耗性は3つの材料の中で最も低い結果となった。

3.1.2 低負荷条件における損耗速度

損耗速度は損耗量の経時変化から求めた。図5に純水、荷重 26 (kPa) におけるZrディスク試験片の損耗速度と回転数の関係を示す。損耗速度は、 0.75 s^{-1} まで増加し、それ以上の回転数においてほぼ一定値を示した。図6に、低負荷条件(荷重 26 kPa 、回転数 0.25 s^{-1})における損耗速度と材料及び溶液の関係を示す。Zrの損耗速度は、同一のTiやに比べて2倍以上であり、SUSは溶液によらず供試材料中で最小の損耗速度を示した。純水と3N硝酸の結果を比較すると、Tiは今回の負荷条件において溶液の影響を一番受けていることが分かる。また、いずれの材料も、純水中に比べ3N硝酸中の損耗速度は速くなっている。図から、3N硝酸溶液における損耗速度はSUS<Ti<Zrの順であり、純水中でも同様に、SUS<Ti<Zrの順である。

3.1.3 高負荷条件における損耗速度

負荷条件を高くし、より摩耗剥離に近い条件にした場合の損耗速度について次に示す。図7に、荷重61 kPa、回転数 2 s^{-1} の3N硝酸及び純水におけるZr、Ti及びSUSの結果を示す。高負荷では、各材料とも低負荷の場合と比較して1桁程度大きな損耗速度を示している。低負荷の場合と逆に、Zr及びSUSの損耗速度は3N硝酸中において純水に比べ速くなっている。しかし、Tiでは低負荷の場合と同様の傾向を示した。図から、高負荷条件における各材料の損耗速度も、低負荷の場合と同様SUS<Ti<Zrの順である。

以上の結果は、摺動状態にあるZrは溶液や負荷条件に依らずSUS等に比較して大きな損耗速度を示し、海水環境や摩耗性固体を含む機器材料による従来の報告と異なった結果となった。

3.2 ピンの損耗傾向

3.2.1 損耗量の経時変化

ピンでも各実験条件及び材料においてディスクと同様に損耗量は経過時間に対してほぼ直線的に増加し、比較的早い時期に定常的な損耗状態になった。一例として、図8に荷重26 kPa、回転数0.25 s^{-1} 、3N硝酸におけるTi、Zr及びSUSの損耗量と時間の関係を示す。図より、Zr及びTiといった6方晶系の材料における損耗量は、SUSに比べ1桁程度大きい。ディスクと同様、各材料中でSUSの損耗量が一番少なく、定常摩耗条件でも耐摩耗性に優れていることがわかる。さらに、ZrはTiに比べて2倍以上損耗量が多い結果となった。純水中の荷重26 kPaにおけるZrピン試験片の損耗速度と回転数の関係を図9に示す。ディスク試験片の結果とは異なり、損耗速度は回転数に比例して増加している。

3.2.2 低負荷条件における損耗速度

低負荷条件（荷重26 kPa、回転数0.25 s^{-1} ）における損耗速度と材料及び溶液の関係を図10に示す。ディスクと同様、すべての実験条件において、Zrの損耗速度が一番速い。全ての材料において3N硝酸の損耗速度の方が、純水に比較して速い。3N硝酸、純水とともに損耗速度は、SUS<Ti<Zrの順である。

3.2.3 高負荷条件における損耗速度

摩耗剥離に近い条件にした場合のピンの損耗速度について次に示す。図11に荷重61kPa、回転数 2 s^{-1} の3N硝酸と純水におけるZr、Ti及びSUSの損耗速度を比較して示す。ディスクと同様、高負荷では各材料とも低負荷の場合と比較して1桁程度大きな損耗速度を示している。図から、高負荷条件下における各材料の損耗速度は、溶液に関係なくTi<Zr<SUSの順に速くなっている。損耗速度は3N硝酸中で純水に比べ速くなっているが、その増加率は低負荷の場合より小さい。これは、損耗量に及ぼす腐食の影響が小さいためと考えられる。

3.3 ディスク損耗面の表面粗さ

3.3.1 表面粗さの経時変化

3N硝酸、荷重26 kPa、回転数0.25 s^{-1} におけるTi、Zr及びSUSの表面粗さの経時変化を図12に、示

す。Ti及びSUSの表面粗さは時間に対してほぼ一定であるが、Zrでは図のような経時変化を示し、表面粗さが収斂するまでに数百時間要した。

3.3.2 各材料の表面粗さ

Zrの各バッチの平均表面粗さと回転数の関係を図13に示す。表面粗さは回転数に依存せず、 $1.5 \mu m$ 程度の値であった。図14に低負荷（荷重 26 kPa 、回転数 0.25 s^{-1} ）条件における表面粗さと材料及び溶液の関係を示す。Ti及びSUSにおいては、純水中で3N硝酸中に比較して粗くなっているが、Zrは逆の傾向を示した。図15に高負荷（荷重 61 kPa 、回転数 2 s^{-1} ）条件における表面粗さと材料及び溶液の関係を示す。Zr及びTiとも3N硝酸中では、純水中に比べ表面粗さが小さくなっている。

3.4 試験終了後の測定

3.4.1 損耗部のSEM観察

ピン及びディスク試験片の3N硝酸溶液、荷重 26 kPa 、回転数 0.25 s^{-1} における損耗部のSEM写真を次に示す。損耗速度の速かったZr及びTiの結果を写真1及び写真2に各々示す。Zrの損耗抵抗性が低いことはSEM写真からも窺える。Zr及びTi共にピンの表面に、常時摺動状態にあるため剥離片が引き伸ばされて付着している様子が見られる。ディスク表面の損耗形態から、Tiに比較してZrは回転方向の傷痕に垂直な割れによる剥離傾向の強いことが予想される。Zrのディスクから小片を切り出し、断面をNiメッキ¹⁶⁾して、断面観察を行った。しかし、Zrは塑性変形しやすい材料であるため割れば観察できなかった。SUSの結果を写真3に示す。TiやZrに比較するとSUSでは損耗速度が遅いため、平滑度が高く、剥離物の付着も少ない表面形態である。しかし、TiやZrと同様ディスクでは回転方向の傷痕が見られ、ピンでは僅かに剥離片が引き伸ばされて付着している様子が見られる。

3.4.2 剥離片のSEM観察

液交換毎に溶液中に浮遊している剥離片を濾過し、SEMによる形態観察とX線回折による定性分析を行った。写真4～6に3N硝酸溶液、荷重 26 kPa 、回転数 0.25 s^{-1} におけるZr、Ti及びSUSの剥離した残渣の形態をそれぞれ示す。剥離片の形態は、溶液や負荷条件にはあまり影響を受けていない。しかし、負荷条件が厳しくなると剥離片の量が増加する傾向を示した。TiやSUSに比べZrでは、 $1 \mu m$ 以下の小さな剥離を生じている。Zrでは、個々の剥離片が押しつけられ、引き伸ばされ、圧着した様な形態を示している。写真4の剥離片を分離した結果を写真7に示す。 $1 \mu m$ 以下の小さな剥離片等が集まり大きな固まりに成長している様子が観察される。剥離片をX線回折により定性分析した結果、ほぼ金属状態であり、酸化物等のピークは検出されなかった。

3.4.3 溶出金属量

硝酸中の試験で溶出した各金属元素の濃度をICPを用いて分析した。荷重 26 kPa 、回転数 0.25 s^{-1} における各材料の結果を図16に示す。同一試験では、各元素ともバッチ毎でほぼ一定であったため、その平均値を用いた。また、SUSについては、主要構成金属元素の平均値の合計値で示した。溶出金属濃度は、耐食性の劣るTiやSUSでは15 ppm以上と高いが、Zrでは数ppm程度である。この結果は、各材料間の耐食性の違いと対応している。Zr及びTiで今回測定された濃度は、硝酸溶液中

における安定酸化物 (ZrO_2, TiO_2) の溶解度よりも1桁程度大きく、摩耗腐食により活性溶解が生じていることを裏付けている。

4. 考 察

今回用いた回転摺動型の摩耗腐食試験装置は、長時間の損耗傾向を迅速に評価する点で効率的である。しかし、トライボロジー²⁾の観点では、摩耗試験における荷重、摺動の繰り返し速度（または回転数）、試験時間等が評価対象と矛盾しないように設定する必要がある。例えば、加速試験を行う目的で荷重負荷条件を大きくしたことにより、損耗機構が変化するような場合には、その試験結果は有効でなくなる。今回の試験でも、SUSのピン試験片において高回転数になると片減りが発生しやすくなり、不安定な損耗を生じる場合が見られた。同一条件でも稠密6方晶系の材料であるTiやZrでは、回転数が増加しても片減りは発生せず、良好な摩耗状態を示した。今後の実験において異なる材料を用いて試験を行う場合、試験条件に十分に注意する必要があることが分かった。しかし、材料間の損耗傾向の違いは、実用条件に近い低負荷条件で比較評価した方が良いことから、その条件での表面粗さや運動量と損耗速度の関係を以下に検討する。

図17に荷重26kPa、回転数 0.25 s^{-1} におけるディスクの損耗速度と表面粗さの関係を示す。図より、損耗速度と表面粗さに良い相関関係が認められる。試験開始前の表面粗さは各材料とも $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 前後であり、損耗速度を0に外挿した場合の表面粗さとの交点にはほぼ一致している。純水では、硝酸の場合と異なり、Tiの損耗速度が表面粗さに比較して小さく、直線からはずれている。損耗速度を0に外挿した場合の表面粗さの交点は、硝酸と異なり試験開始前の表面粗さより大きな値となる。

ここで、ピンの損耗は摩耗剥離が主要因と考えられるので、摩耗の単純なモデルを示す。Holm¹⁷⁾は、摩耗を原子間の捕捉現象と考え

$$W = Z \cdot L \cdot P / H \quad (4-1)$$

W；摩耗体積、Z；遭遇した原子が他の原子に捕捉される確率

P；荷重、H；硬さ、L；移動距離

の関係を示した。また、実験的に乾燥すべり条件下の金属の摩耗については、表面の性質が変化しない場合には次の法則が提案されている²⁾。

1) 単位滑り距離Lあたりの除去体積V、摩耗率 ω は垂直荷重 F_N に比例する。

$$\omega = V / L \propto F_N$$

2) 摩耗率 ω は見かけの接触面積に無関係である。

この法則に関してArchard¹⁸⁾は、距離Lすべったときに生ずる摩耗体積Vが、ミクロ的な真の接触面積 S_r と関係づけられるという概念で示した。

一般的には、向かい合った表面凸部間の接触を摩耗の単位プロセスとする。理想的な単位プロセスは、接触部が半径 r の円形、面積 $\Delta S = \pi r^2$ に対応する。ある距離 $\Delta L = 2r$ すべることで半径 r の半球状粒子（体積 $\Delta V = 2/3 \pi r^3$ ）が生成すると仮定すると

$$\Delta V / \Delta L = \Delta S / 3$$

の関係が成り立つ。Archardは、すべての単位プロセスから粒子が生成するのではなく、ある確率K

における安定酸化物 (ZrO_2, TiO_2) の溶解度よりも1桁程度大きく、摩耗腐食により活性溶解が生じていることを裏付けている。

4. 考 察

今回用いた回転摺動型の摩耗腐食試験装置は、長時間の損耗傾向を迅速に評価する点で効率的である。しかし、トライボロジー²⁾の観点では、摩耗試験における荷重、摺動の繰り返し速度（または回転数）、試験時間等が評価対象と矛盾しないように設定する必要がある。例えば、加速試験を行う目的で荷重負荷条件を大きくしたことにより、損耗機構が変化するような場合には、その試験結果は有効でなくなる。今回の試験でも、SUSのピン試験片において高回転数になると片減りが発生しやすくなり、不安定な損耗を生じる場合が見られた。同一条件でも緻密6方晶系の材料であるTiやZrでは、回転数が増加しても片減りは発生せず、良好な摩耗状態を示した。今後の実験において異なる材料を用いて試験を行う場合、試験条件に十分に注意する必要があることが分かった。しかし、材料間の損耗傾向の違いは、実用条件に近い低負荷条件で比較評価した方が良いことから、その条件での表面粗さや運動量と損耗速度の関係を以下に検討する。

図17に荷重26kPa、回転数 0.25 s^{-1} におけるディスクの損耗速度と表面粗さの関係を示す。図より、損耗速度と表面粗さに良い相関関係が認められる。試験開始前の表面粗さは各材料とも $0.3\mu\text{m}$ 前後であり、損耗速度を0に外挿した場合の表面粗さとの交点にはほぼ一致している。純水では、硝酸の場合と異なり、Tiの損耗速度が表面粗さに比較して小さく、直線からはずれている。損耗速度を0に外挿した場合の表面粗さの交点は、硝酸と異なり試験開始前の表面粗さより大きな値となる。

ここで、ピンの損耗は摩耗剥離が主要因と考えられるので、摩耗の単純なモデルを示す。Holm¹⁷⁾は、摩耗を原子間の捕捉現象と考え

$$W = Z \cdot L \cdot P / H \quad (4-1)$$

W；摩耗体積、Z；遭遇した原子が他の原子に捕捉される確率

P；荷重、H；硬さ、L；移動距離

の関係を示した。また、実験的に乾燥すべり条件下の金属の摩耗については、表面の性質が変化しない場合には次の法則が提案されている²⁾。

1) 単位滑り距離Lあたりの除去体積V、摩耗率 ω は垂直荷重 F_N に比例する。

$$\omega = V / L \propto F_N$$

2) 摩耗率 ω は見かけの接触面積に無関係である。

この法則に関してArchard¹⁸⁾は、距離Lすべったときに生ずる摩耗体積Vが、ミクロ的な真の接触面積 S_r と関係づけられるという概念で示した。

一般的には、向かい合った表面凸部間の接触を摩耗の単位プロセスとする。理想的な単位プロセスは、接触部が半径 r の円形、面積 $\Delta S = \pi r^2$ に対応する。ある距離 $\Delta L = 2r$ すべることで半径 r の半球状粒子（体積 $\Delta V = 2/3 \pi r^3$ ）が生成すると仮定すると

$$\Delta V / \Delta L = \Delta S / 3$$

の関係が成り立つ。Archardは、すべての単位プロセスから粒子が生成するのではなく、ある確率K

で生成すると仮定した。全ての微小接触点について加算した全摩耗率は

$$V/L = K \cdot S_r / 3$$

で表される。変形の仕方により、真実接触面積 S_r と垂直荷重 F_N の間には次の関係がある。

弾性変形の場合 $S_r \propto F_N / E$ E ; 複合弾性指数

塑性変形の場合 $S_r \propto F_N / p_y$ p_y ; 降伏圧

これらの関係から定常状態にある摩耗については

$$V \propto K \cdot F_N \cdot L \quad (4-2)$$

の比例関係が得られる。

4-1及び4-2式から単位時間当たりの摩耗が支配的である場合には、単位移動距離×荷重（運動量）と損耗量速度の間には比例関係が成り立つことになる。図18に純水中におけるZrのピンについて運動量と損耗速度の関係を示す。図から損耗速度 W_v (μm) と運動量 P ($\text{kPa} \cdot \text{m}/\text{s}$) には、

$$W_v = 0.64 \cdot P$$

の関係が得られた。

以上の結果から、純水中においては機械的な摩耗が主要な因子といえる。

緻密6方晶系金属の機械的性質は、結晶方位に強く依存する。例えば、早川ら¹⁹はZrの応力腐食割れ感受性が結晶方位に依存することを報告している。また、本岡ら²⁰は、腐食疲労においてもZrは結晶方位に強く依存することを報告している。ピン及びディスクの損耗した表面のX線回折により得られた主要な結晶面について回折強度の相対比を図19に示した。試験前に比べると試験後のピン及びディスク表面は、共に最密面である $\{0001\}$ 及び $\{1011\}$ が優先的に配向しているのが分かる。Zrは最密面に垂直な面に沿って変形や破壊が起こり易いく、 $\{0001\}$ 及び $\{1011\}$ の最密面が応力腐食割れの成長方向となっている。このような結晶学的異方性が、高い静水圧下による剥離を一層促進したものと考えられる。特に、SCCを生じやすい面が剥離面に平行に配向していることから、Zrの摩耗剥離にSCCが寄与していることも示唆している。

5. 結 言

Ti、Zr等の再処理プラント用材料について回転摺動型試験器を用いて各材料における損耗腐食傾向の溶液及び負荷条件による違いを比較検討し、以下の結果を得た。

- 1) 3N硝酸中における損耗速度は、連続的に摩耗を受けるピン側でSUS<Ti<Zrの順に、間欠的に摩耗を受けるディスク側でSUS<Ti<Zrの順に速くなった。
- 2) 連続的に摩耗を受けるピンの損耗速度は、運動量に比例して増大した。
- 3) 低負荷条件においてもZrが大きな損耗速度を示した原因としては、特定結晶面に沿って機械的に破壊し易いことが考えられる。

で生成すると仮定した。全ての微小接触点について加算した全摩耗率は

$$V/L = K \cdot S_r / 3$$

で表される。変形の仕方により、真実接触面積 S_r と垂直荷重 F_N の間には次の関係がある。

弾性変形の場合 $S_r \propto F_N / E$ E ; 複合弾性指数

塑性変形の場合 $S_r \propto F_N / p_y$ p_y ; 降伏圧

これらの関係から定常状態にある摩耗については

$$V \propto K \cdot F_N \cdot L \quad (4-2)$$

の比例関係が得られる。

4-1及び4-2式から単位時間当たりの摩耗が支配的である場合には、単位移動距離×荷重（運動量）と損耗量速度の間には比例関係が成り立つことになる。図18に純水中におけるZrのピンについて運動量と損耗速度の関係を示す。図から損耗速度 W_v (μm) と運動量 P ($\text{kPa} \cdot \text{m}/\text{s}$) には、

$$W_v = 0.64 \cdot P$$

の関係が得られた。

以上の結果から、純水中においては機械的な摩耗が主要な因子といえる。

緻密6方晶系金属の機械的性質は、結晶方位に強く依存する。例えば、早川ら¹⁹⁾はZrの応力腐食割れ感受性が結晶方位に依存することを報告している。また、本岡ら²⁰⁾は、腐食疲労においてもZrは結晶方位に強く依存することを報告している。ピン及びディスクの損耗した表面のX線回折により得られた主要な結晶面について回折強度の相対比を図19に示した。試験前に比べると試験後のピン及びディスク表面は、共に最密面である $\{0001\}$ 及び $\{1011\}$ が優先的に配向しているのが分かる。Zrは最密面に垂直な面に沿って変形や破壊が起こり易いく、 $\{0001\}$ 及び $\{1011\}$ の最密面が応力腐食割れの成長方向となっている。このような結晶学的異方性が、高い静水圧下による剥離を一層促進したものと考えられる。特に、SCCを生じやすい面が剥離面に平行に配向していることから、Zrの摩耗剥離にSCCが寄与していることも示唆している。

5. 結 言

Ti、Zr等の再処理プラント用材料について回転摺動型試験器を用いて各材料における損耗腐食傾向の溶液及び負荷条件による違いを比較検討し、以下の結果を得た。

- 1) 3N硝酸中における損耗速度は、連続的に摩耗を受けるピン側でSUS<Ti<Zrの順に、間欠的に摩耗を受けるディスク側でSUS<Ti<Zrの順に速くなった。
- 2) 連続的に摩耗を受けるピンの損耗速度は、運動量に比例して増大した。
- 3) 低負荷条件においてもZrが大きな損耗速度を示した原因としては、特定結晶面に沿って機械的に破壊し易いことが考えられる。

謝　　辞

Niメッキについて御指導、御協力を頂いた照射解析研究室浜田省三副主任研究員に感謝致します。
また、実験の遂行と写真撮影にあたり御助言、御協力頂いた界面研究室菊地正彦氏に感謝致します。

参　考　文　献

- 1) G. P. Tilly ; Treatise Mater. Sci. Technol., 13, 287 (1979)
- 2) H. チコス ; 「トライボロジー」講談社サイエンティフィク (1980)
- 3) 富士川尚男 ; 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, 24, 1 (1985)
- 4) 山脇正昭 ; ibid, 24, 15 (1985)
- 5) 松村昌信、岡 良則、畠中宏計、山脇正昭 ; 防食技術、29, 13 (1980)
- 6) 関根 功、大野俊明 ; 防食技術、32, 695 (1983)
- 7) 松村昌信、岡 良則、畠中宏計、山脇正昭 ; 防食技術、29, 65 (1980)
- 8) J. Postlethwaite, E. B. Tinker and M. W. Hawrylak; Corrosion, 30, 285 (1974)
- 9) T. C. Zhang, X. X. Jiang, X. C. Lu, S.Z. Li and C. X. Shi ; Corrosion, 50, 339 (1994)
- 10) 星野明彦 ; 材料と環境, 41, 399 (1992)
- 11) 木内 清 ; 日本原子力学会誌, 31, 229 (1989)
- 12) 木内 清 ; 金属, P.9 (1992)
- 13) J. C. Haygarth and T. Fenwick ; Thin Solid Films, 118, 3, 351 (1984)
- 14) 日本金属学会編 ; 「金属便覧」丸善、p429 (1990)
- 15) W. O' Dell ; Chem. Process, 40, 7, 112 (1977)
- 16) 浜田省三 ; 日本原子力学会誌、28, 1165 (1986)
- 17) R. Holm ; " Electric Contact ", Almqvist & Wiksell, p.214 (1946)
- 18) J. F. Archard ; J. Applide Physics, 24, 981 (1953)
- 19) 早川 均、木内 清、菊地正彦 ; 腐食防食討論会講演集、C-206 (1992)
- 20) 本岡隆文、高木愛夫、木内 清 ; 腐食防食討論会講演集、B-107 (1994)

謝　　辞

Niメッキについて御指導、御協力を頂いた照射解析研究室浜田省三副主任研究員に感謝致します。
また、実験の遂行と写真撮影にあたり御助言、御協力頂いた界面研究室菊地正彦氏に感謝致します。

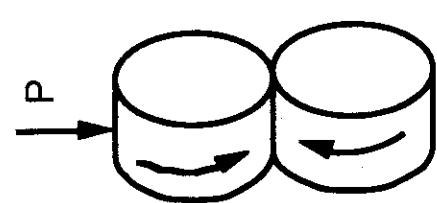
参　考　文　献

- 1) G. P. Tilly ; Treatise Mater. Sci. Technol., 13, 287 (1979)
- 2) H. チコス ; 「トライボロジー」講談社サイエンティフィク (1980)
- 3) 富士川尚男 ; 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, 24, 1 (1985)
- 4) 山脇正昭 ; ibid, 24, 15 (1985)
- 5) 松村昌信、岡 良則、畠中宏計、山脇正昭 ; 防食技術、29, 13 (1980)
- 6) 関根 功、大野俊明 ; 防食技術、32, 695 (1983)
- 7) 松村昌信、岡 良則、畠中宏計、山脇正昭 ; 防食技術、29, 65 (1980)
- 8) J. Postlethwaite, E. B. Tinker and M. W. Hawrylak; Corrosion, 30, 285 (1974)
- 9) T. C. Zhang, X. X. Jiang, X. C. Lu, S.Z. Li and C. X. Shi ; Corrosion, 50, 339 (1994)
- 10) 星野明彦 ; 材料と環境, 41, 399 (1992)
- 11) 木内 清 ; 日本原子力学会誌, 31, 229 (1989)
- 12) 木内 清 ; 金属, P.9 (1992)
- 13) J. C. Haygarth and T. Fenwick ; Thin Solid Films, 118, 3, 351 (1984)
- 14) 日本金属学会編 ; 「金属便覧」丸善、p429 (1990)
- 15) W. O' Dell ; Chem. Process, 40, 7, 112 (1977)
- 16) 浜田省三 ; 日本原子力学会誌、28, 1165 (1986)
- 17) R. Holm ; " Electric Contact ", Almqvist & Wiksell, p.214 (1946)
- 18) J. F. Archard ; J. Applide Physics, 24, 981 (1953)
- 19) 早川 均、木内 清、菊地正彦 ; 腐食防食討論会講演集、C-206 (1992)
- 20) 本岡隆文、高木愛夫、木内 清 ; 腐食防食討論会講演集、B-107 (1994)

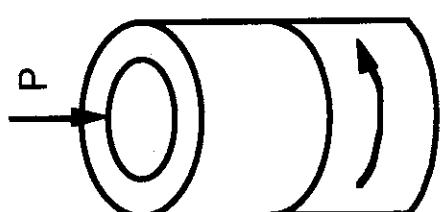
表1 試料の組成 (%)

元素名	Fe	Ni	Cr	C	Si	Mn	P	S	Hf
SUS	71.02	8.57	18.26	0.07	0.56	1.47	0.040	0.0110	0.001

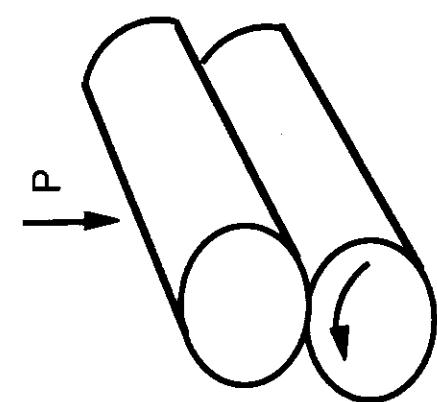
元素名	Ti	Zr	Fe	Cr	Nb	Ta	Hf	C	N	O	H
Ti	99.91	-	0.017	0.014	-	-	0.006	0.005	0.005	0.044	3E-04
Zr	0.006	99.82	0.046	0.006	0.006	0.046	-	0.003	0.001	0.068	1E-04



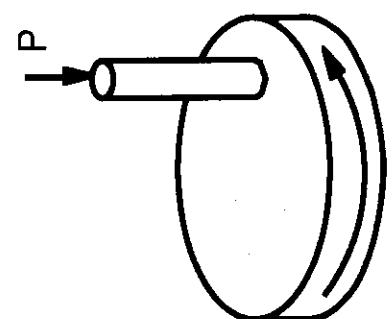
ビン・リング



シリコン・シリコンダ



リング・リング



ビン・ティスク

図1 代表的な試験片対の形状

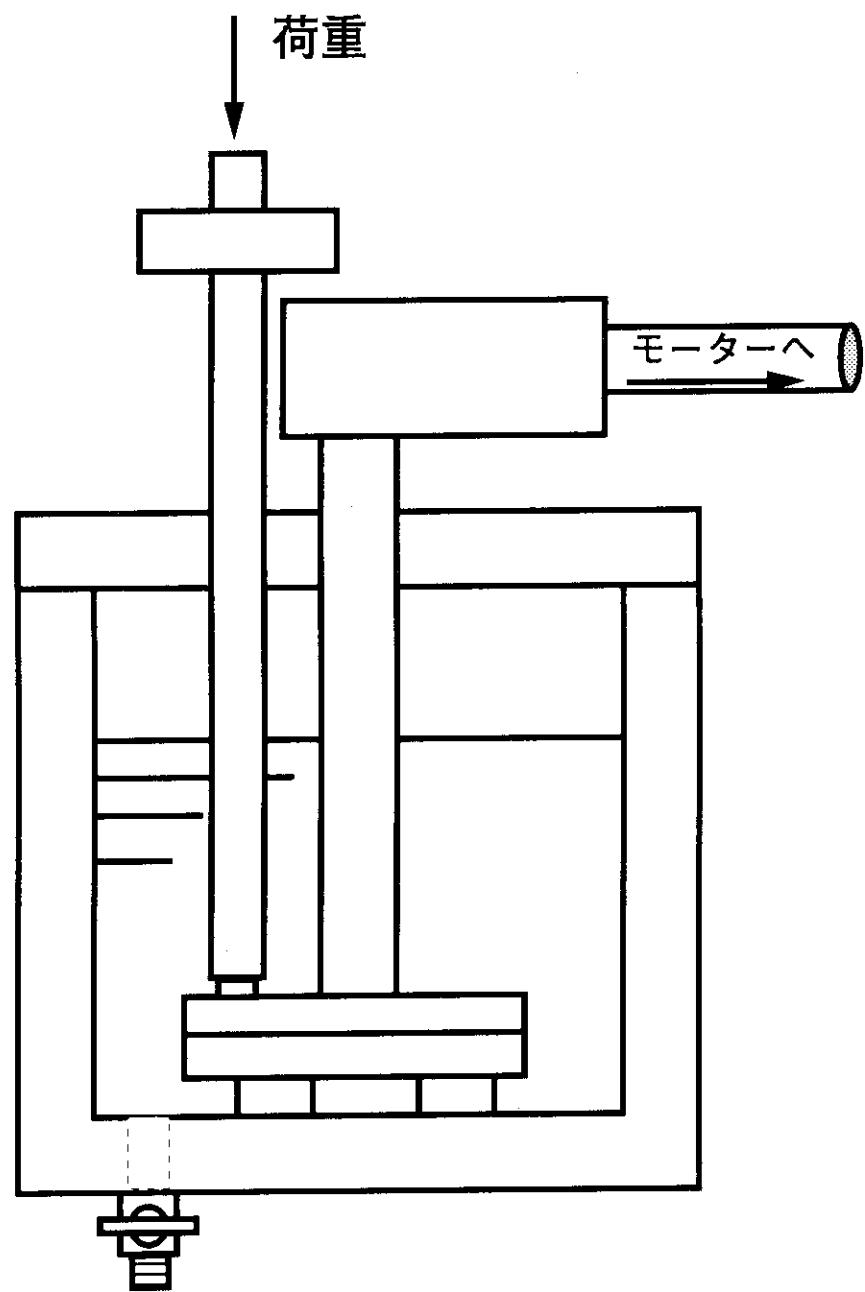


図2 回転摺動型試験装置の模式図

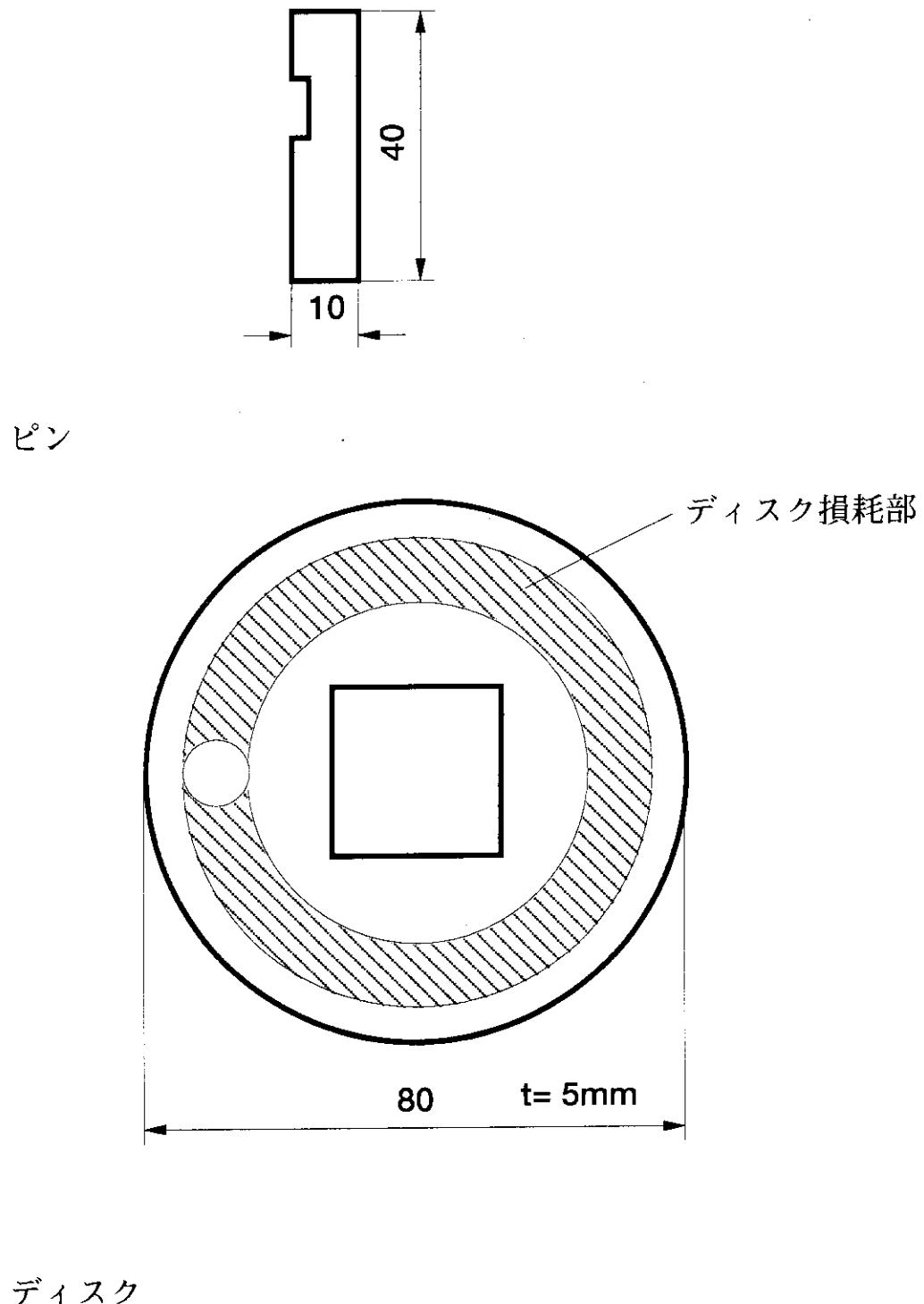


図3 試験片の形状

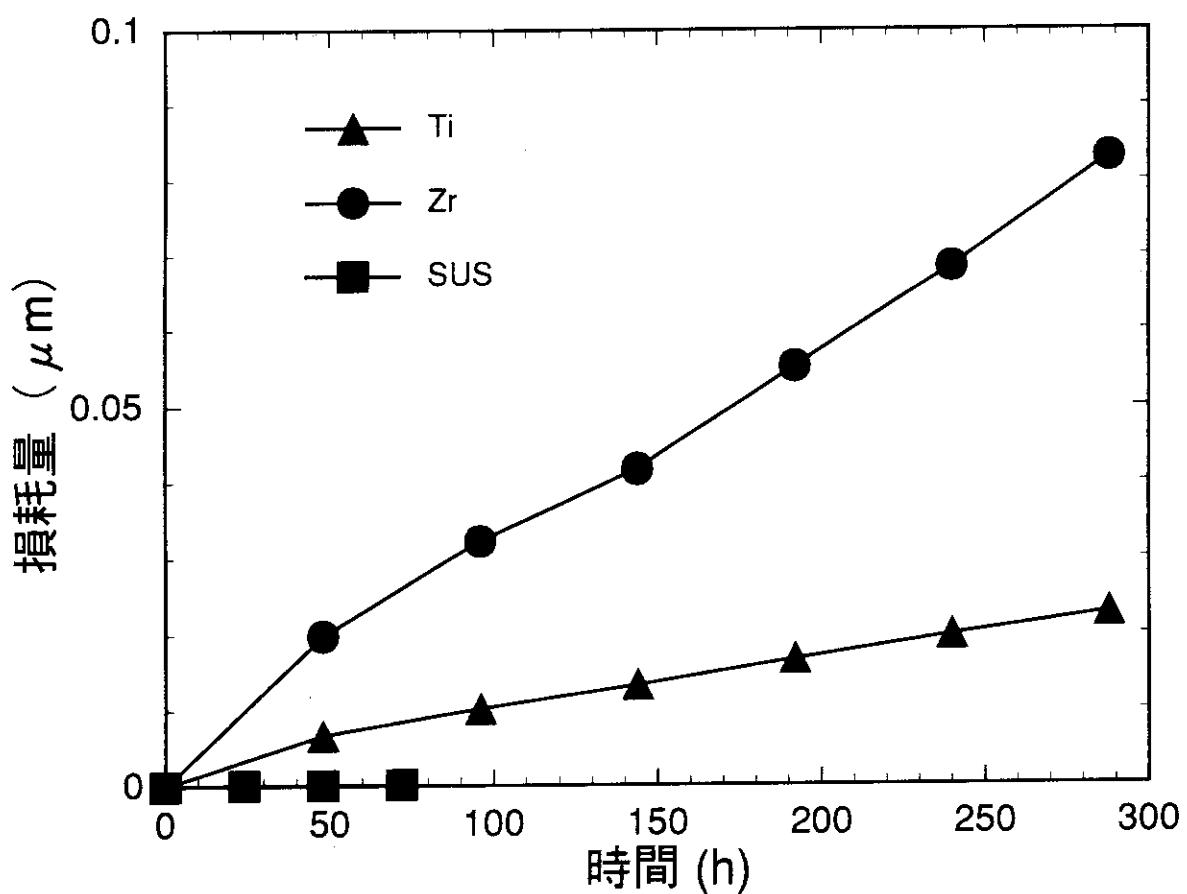


図4 Ti、Zr及びSUSディスクの硝酸中における損耗量の経時変化
荷重；26 kPa、回転数； 0.25 s^{-1}

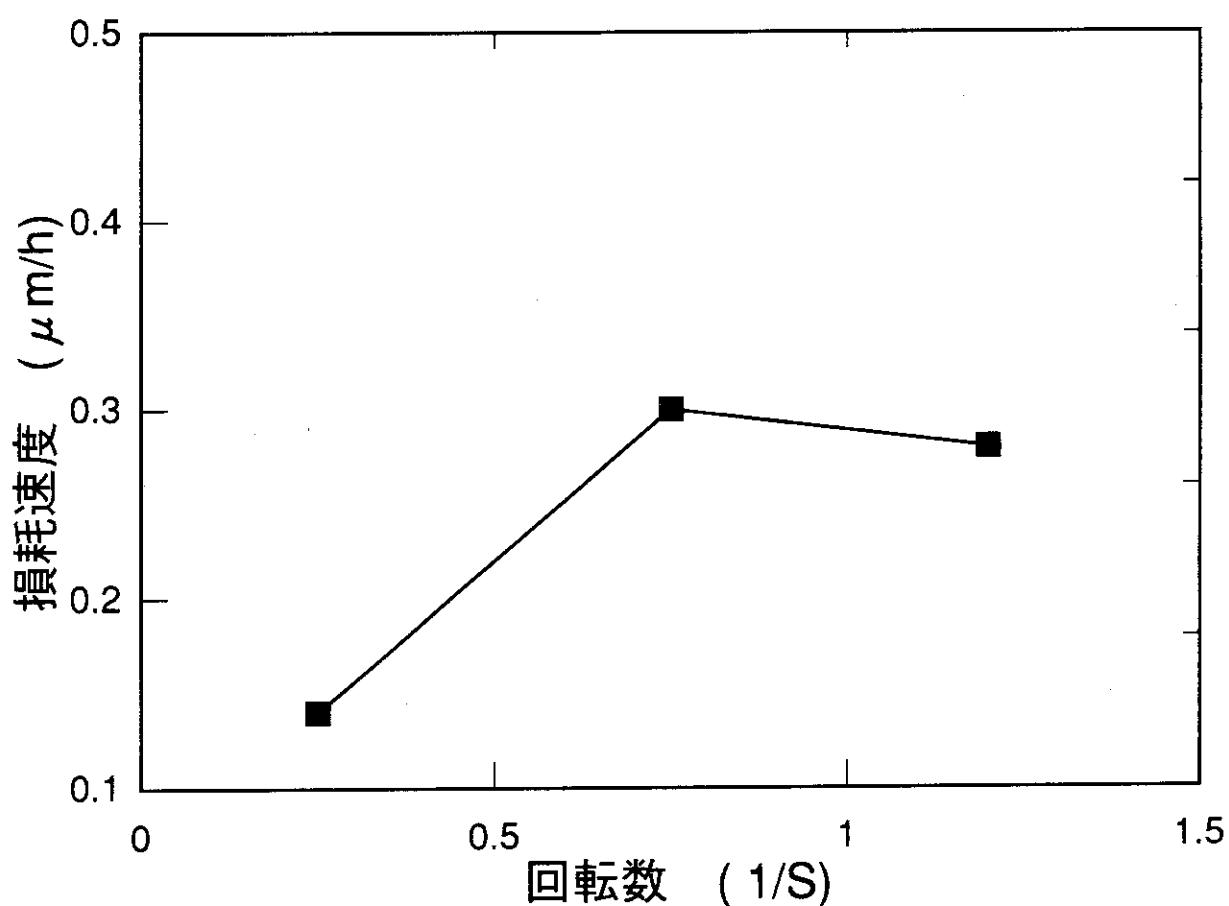


図5 純水中におけるZrディスクの損耗速度と回転数の関係
荷重; 26kPa

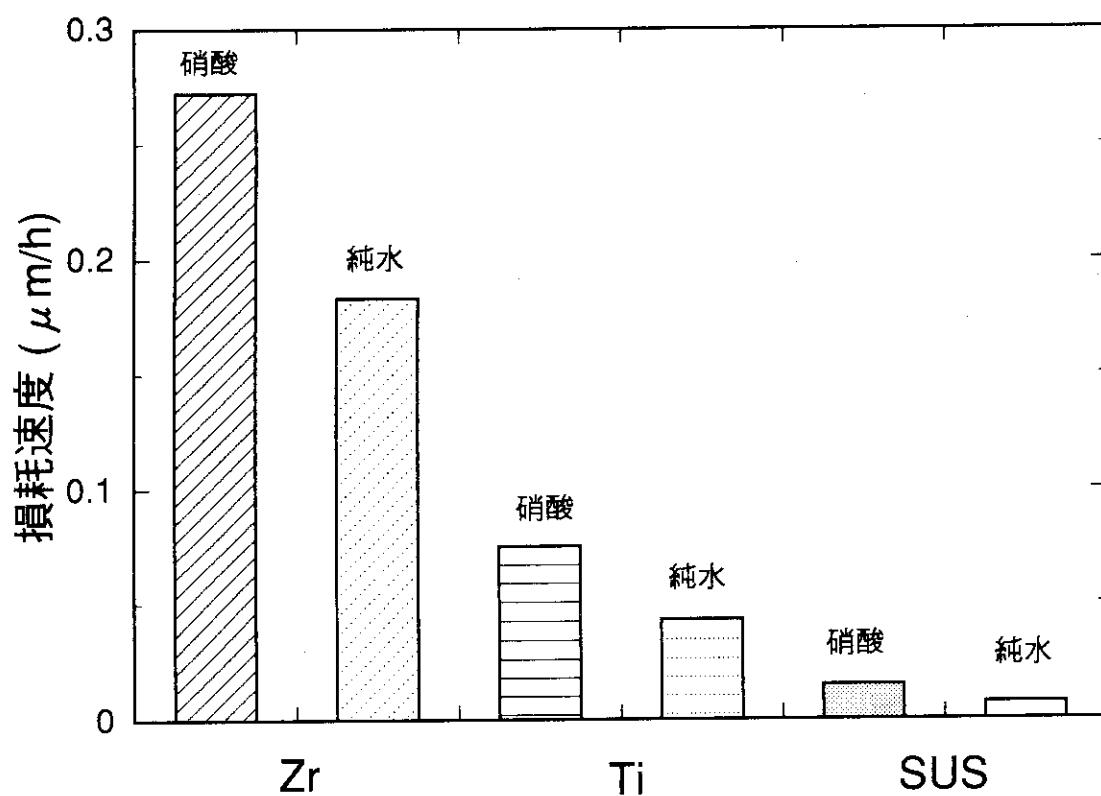


図6 ディスクの損耗速度と材料及び溶液の関係

荷重；26 kPa、回転数； 0.25s^{-1}

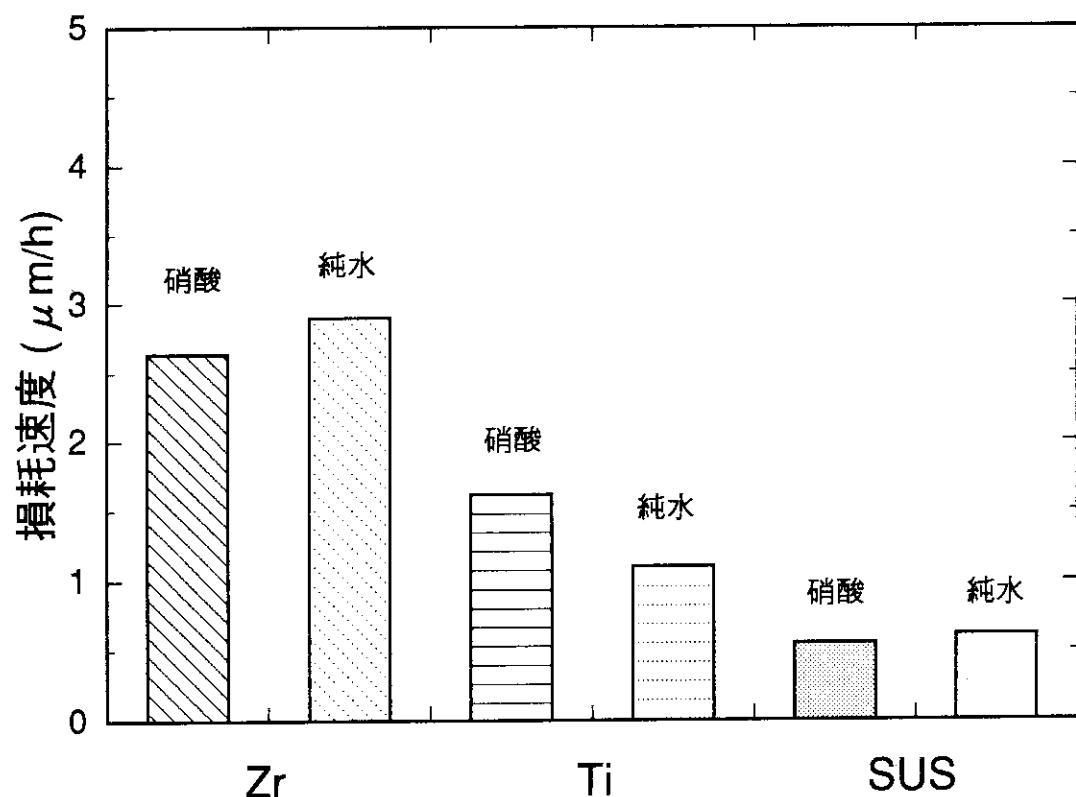


図7 ディスクの損耗速度と材料及び溶液の関係
荷重；6 1kPa、回転数； 2 s^{-1}

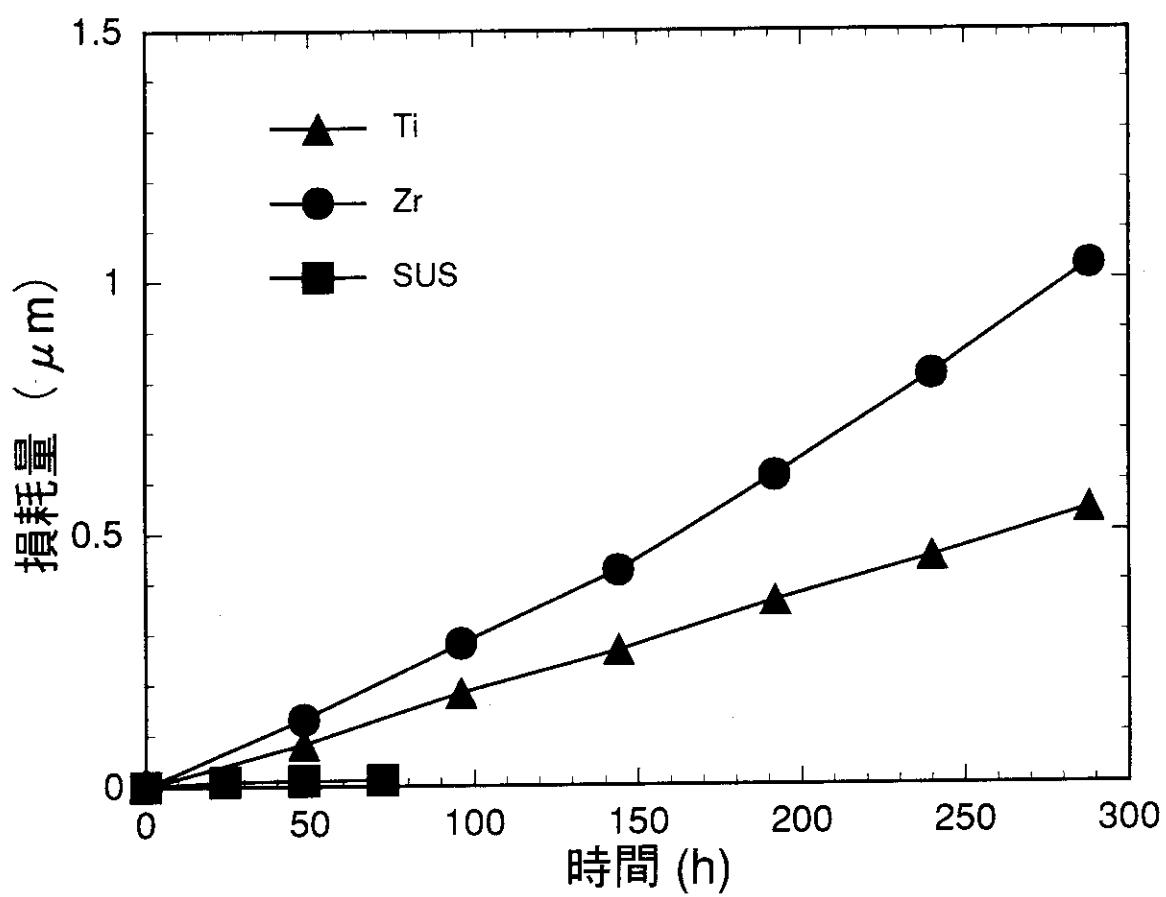


図8 Ti、Zr及びSUSピンの硝酸中における損耗量の経時変化
荷重；26 kPa、回転数； 0.25 s^{-1}

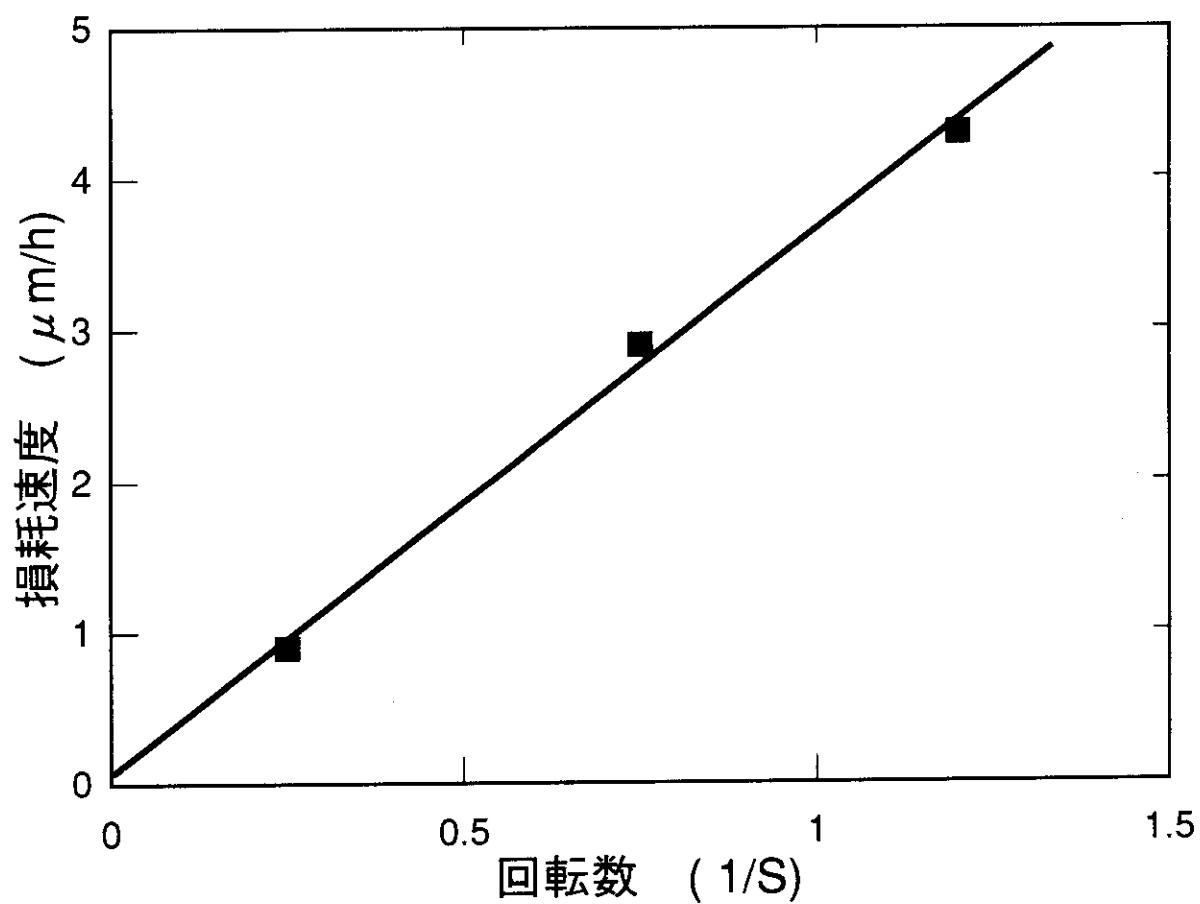


図9 純水中におけるZrピンの損耗速度と回転数の関係
荷重；26kPa

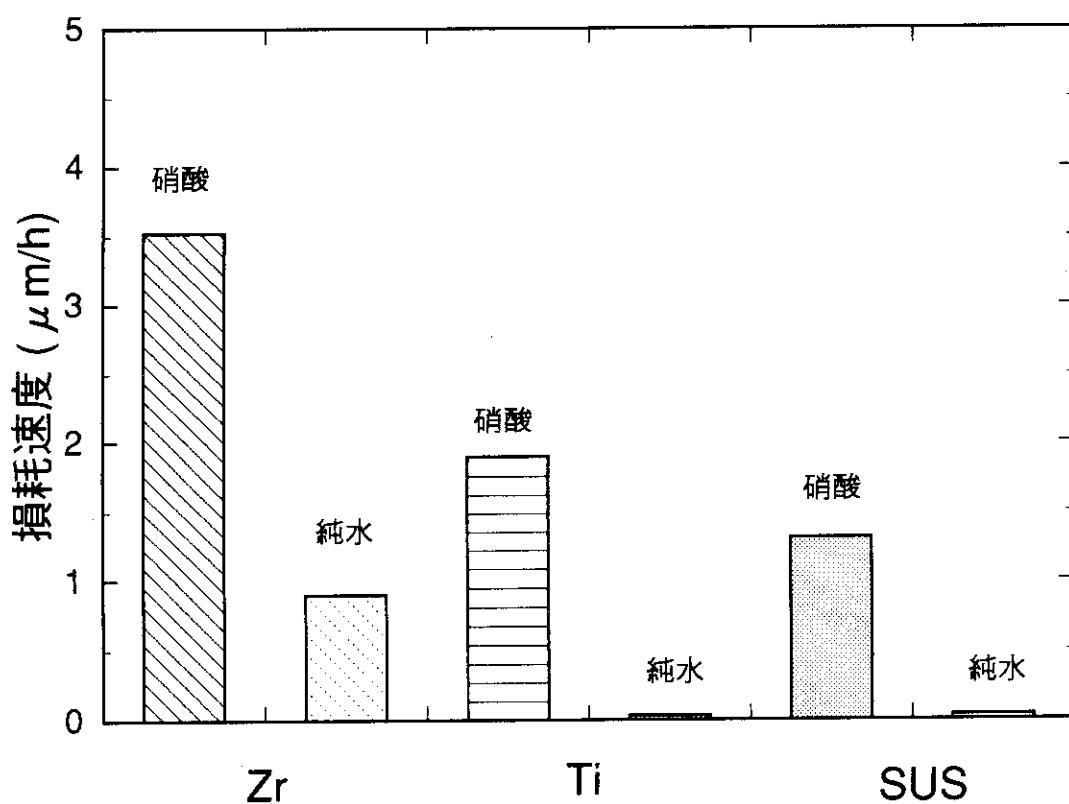


図10 ピンの損耗速度と材料及び溶液の関係

荷重; 26 kPa、回転数; 0.25 s^{-1}

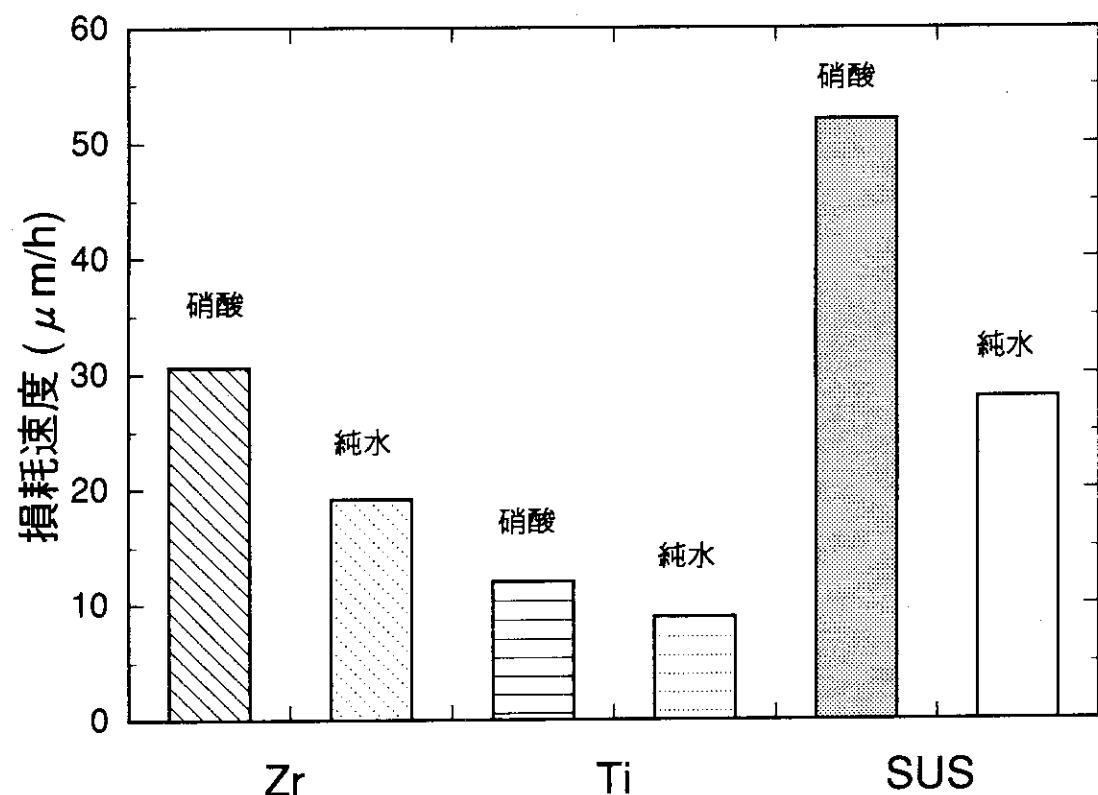


図11 ピンの損耗速度と材料及び溶液の関係

荷重；61 kPa、回転数； 2s^{-1}

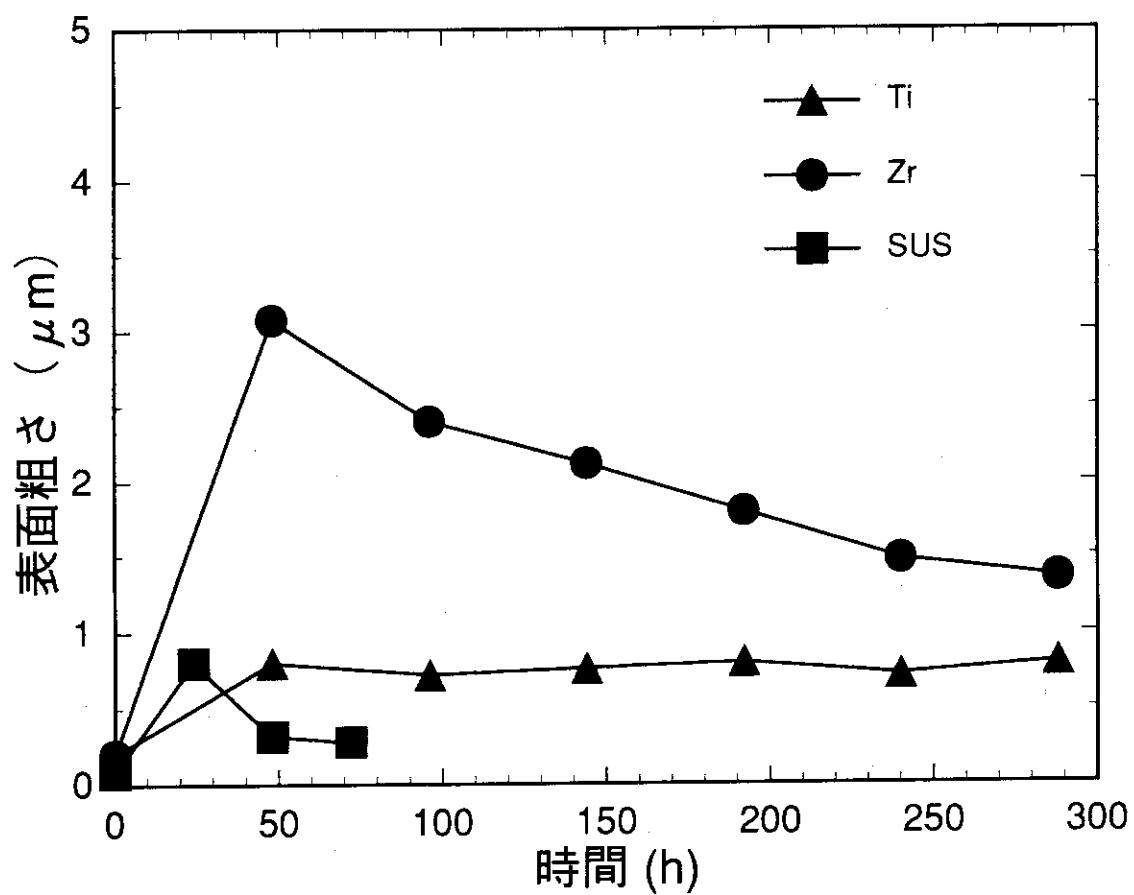


図12 Ti、Zr及びSUSの硝酸中におけるディスクの表面粗さの経時変化
荷重；26 kPa、回転数； 0.25 s^{-1}

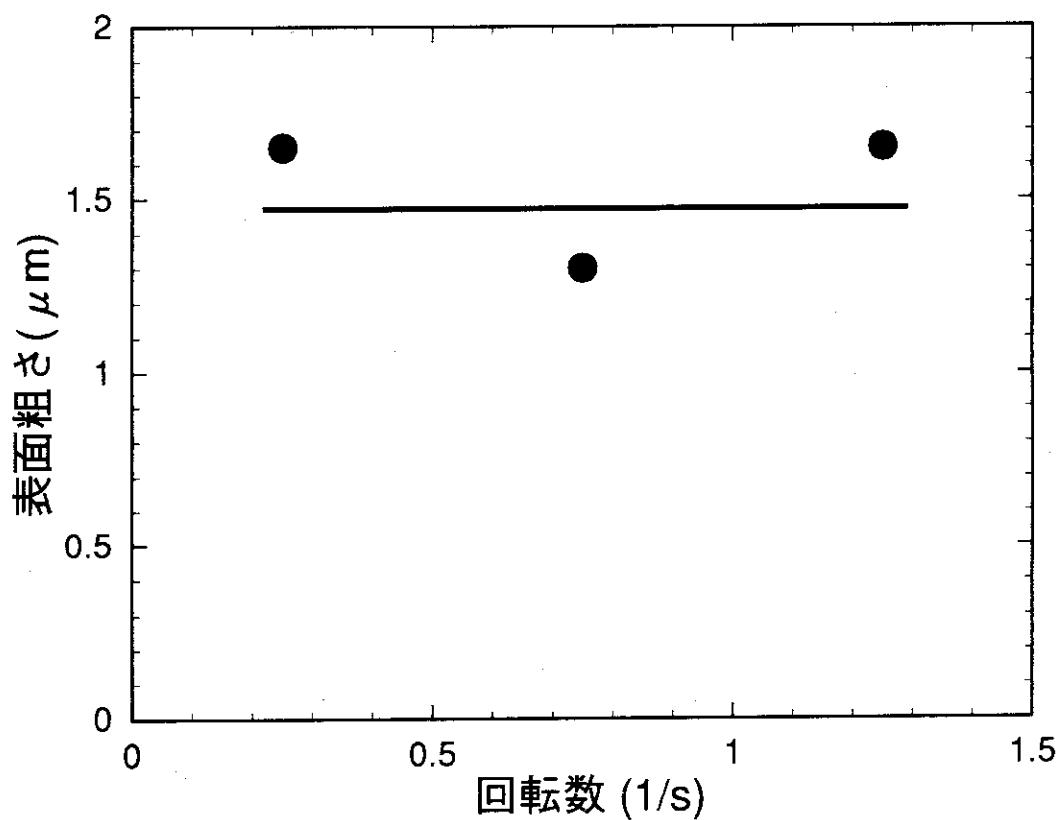


図13 純水中におけるZrのディスクの表面粗さと回転数の関係
荷重 ; 26kPa

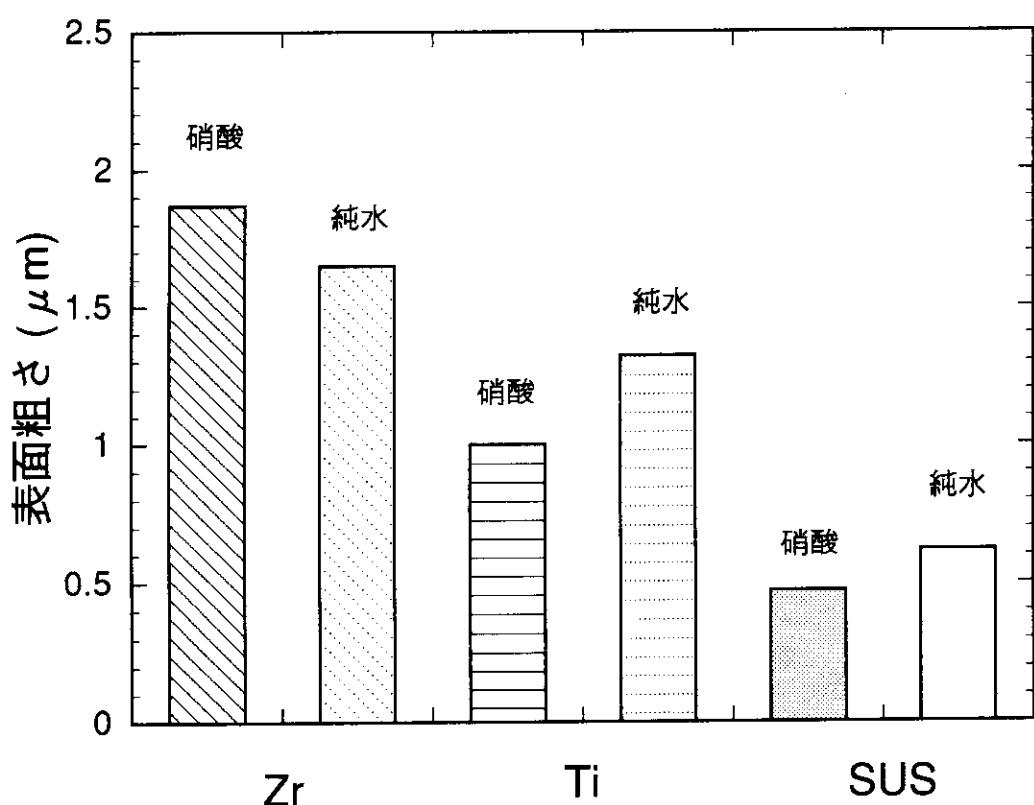


図14 各材料のディスクの表面粗さと溶液条件の関係
荷重；26 kPa、回転数； 0.25 s^{-1}

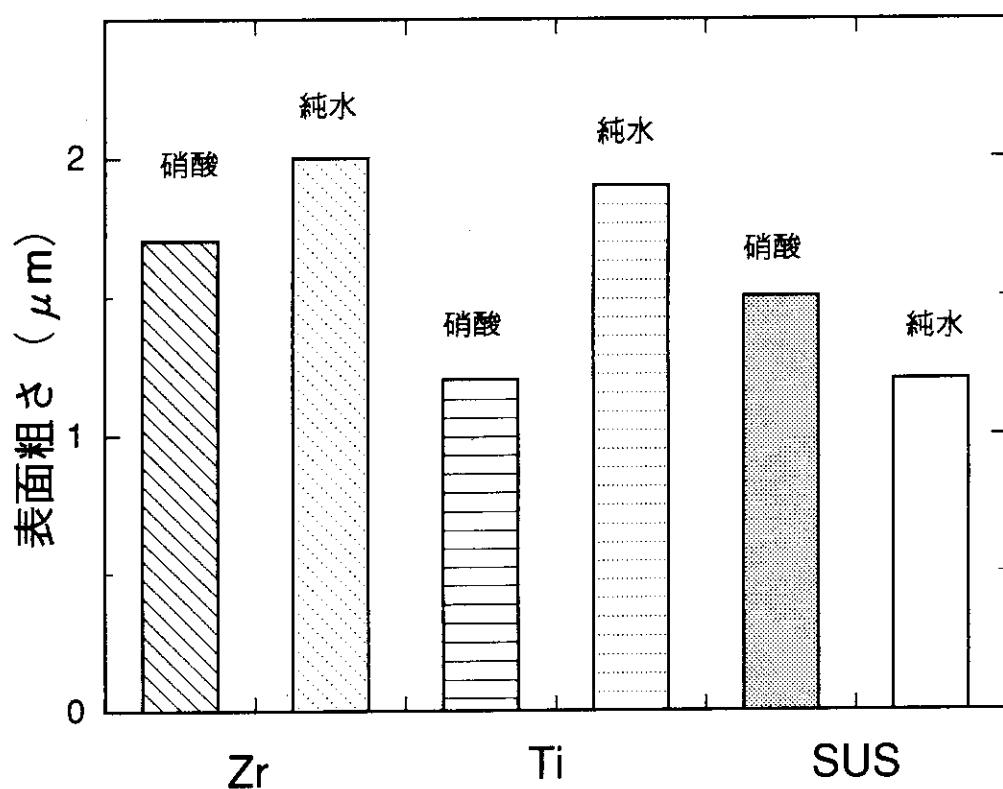


図15 各材料のディスクの表面粗さと溶液条件の関係
荷重; 61 kPa、回転数: 2 s^{-1}

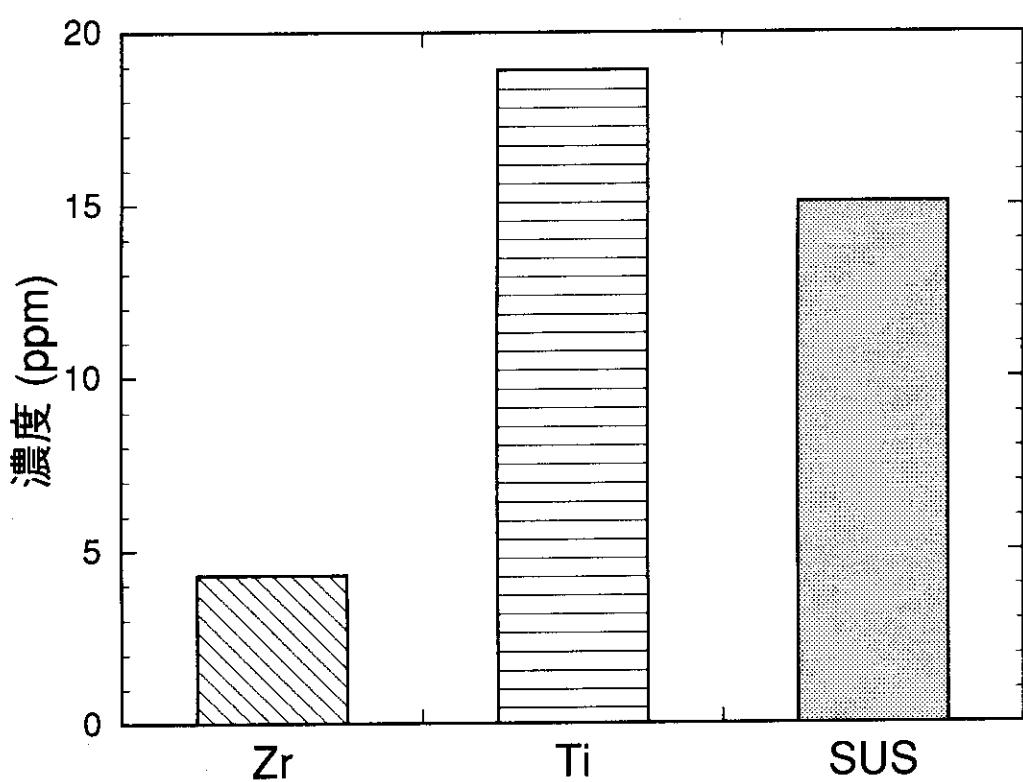


図16 摩耗腐食試験中に硝酸中に溶出した金属イオン濃度

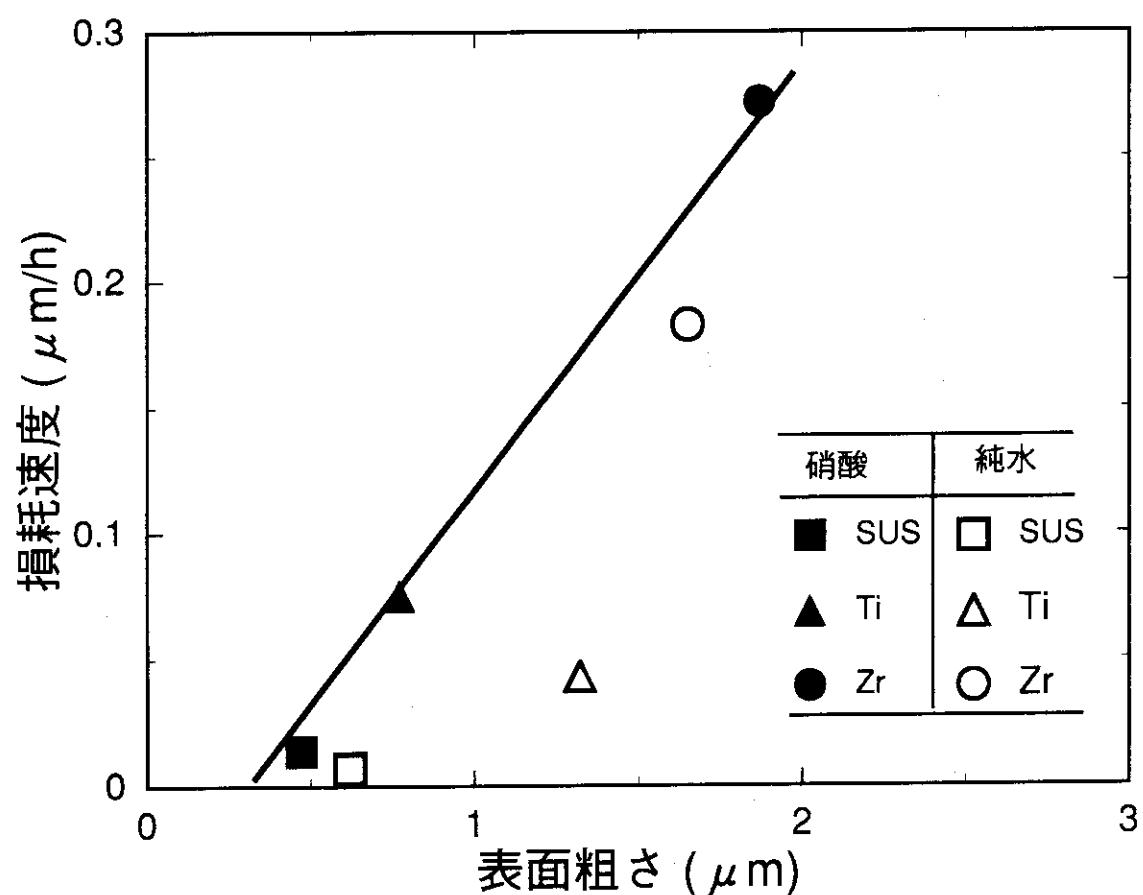


図17 ディスクの損耗速度と表面粗さの関係

荷重; 26 kPa、回転数; 0.25 s^{-1}

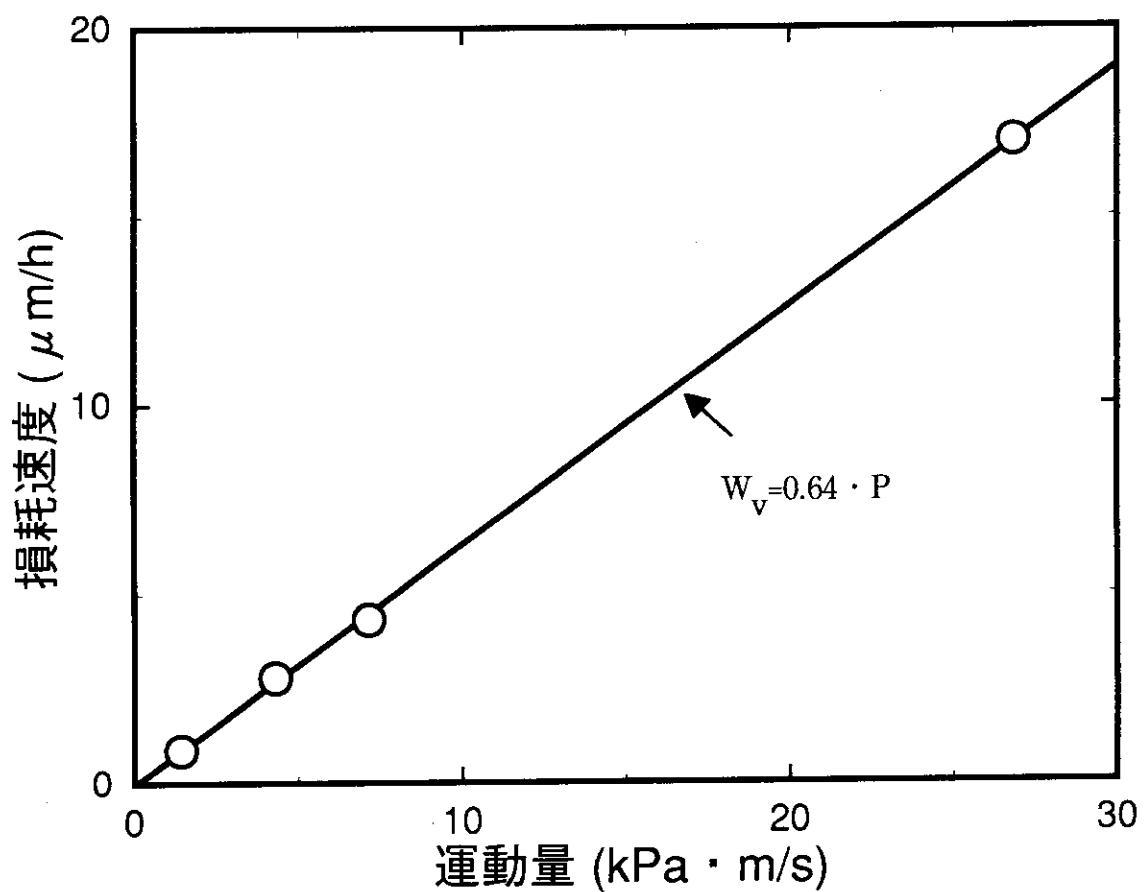


図18 Zrピンの純水中における損耗速度と摩耗条件（運動量）の関係

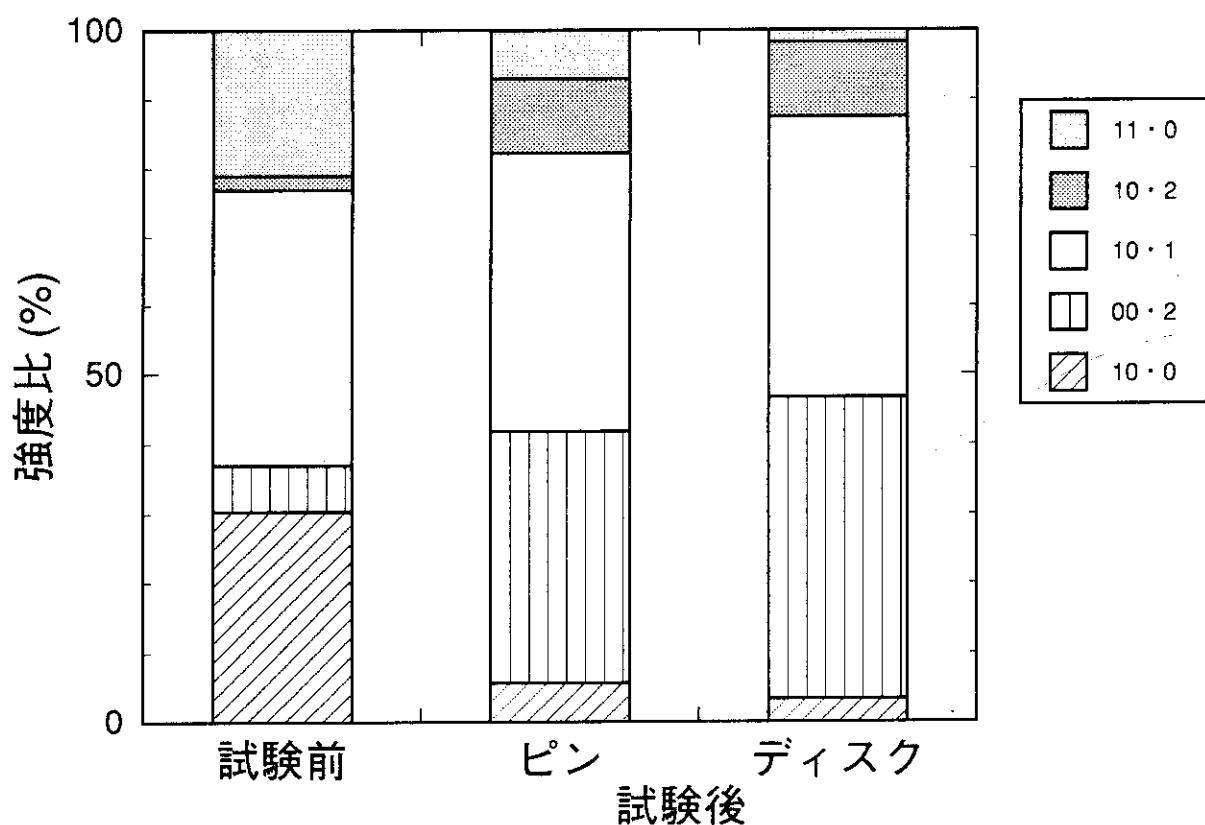


図19 Zrの硝酸中における試験後のX線回折結果

荷重；26 kPa、回転数； 0.25 s^{-1}

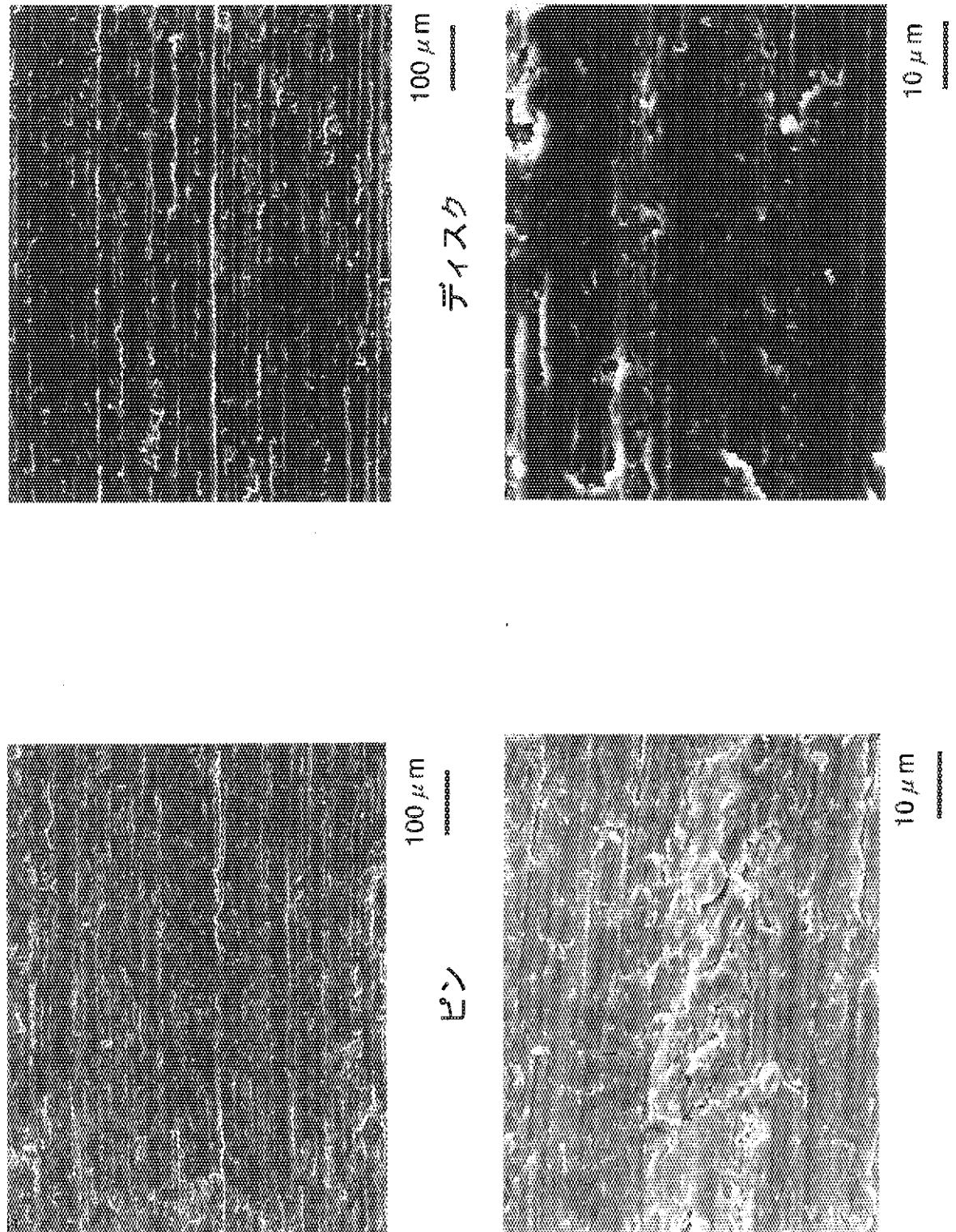
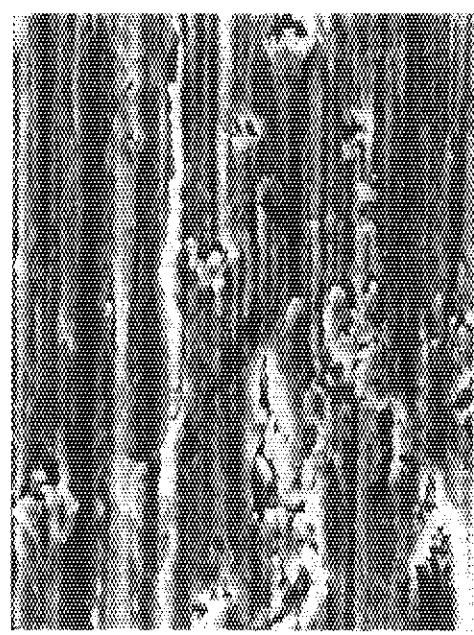


写真1 硝酸中におけるZrの試験後表面SEM写真
荷重; 26 kPa、回転数; 0.25 s¹

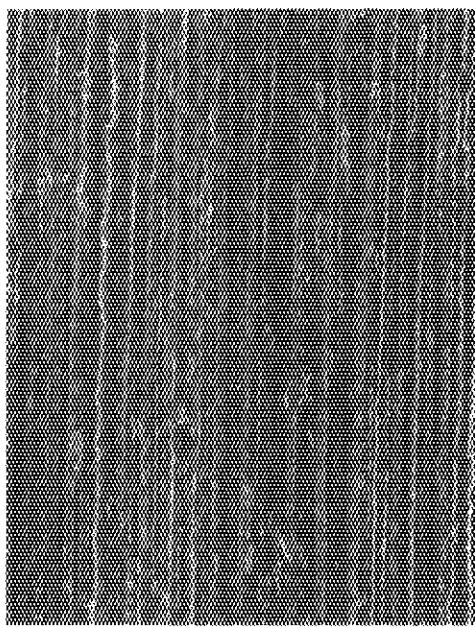


100 μm

ディスク

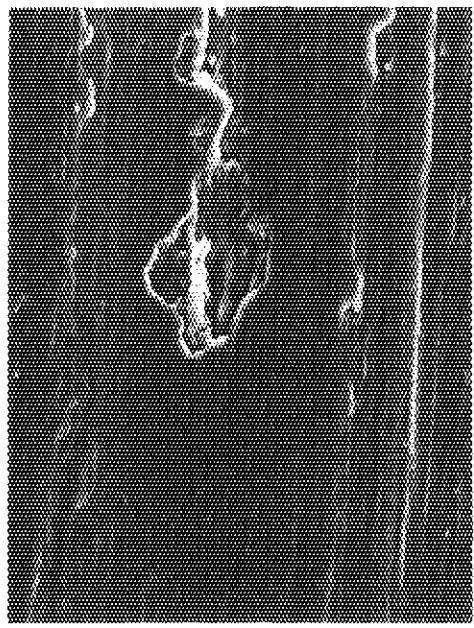


10 μm



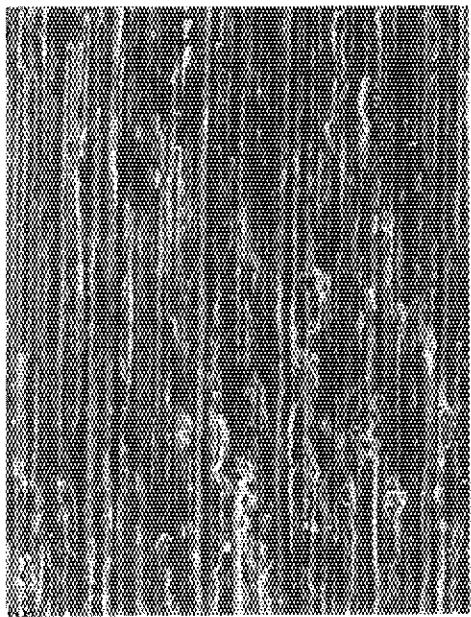
100 μm

ピン



10 μm

写真2 硝酸中におけるTiの試験後表面SEM写真
荷重; 26 kPa、回転数; 0.25 s^{-1}



100 μm

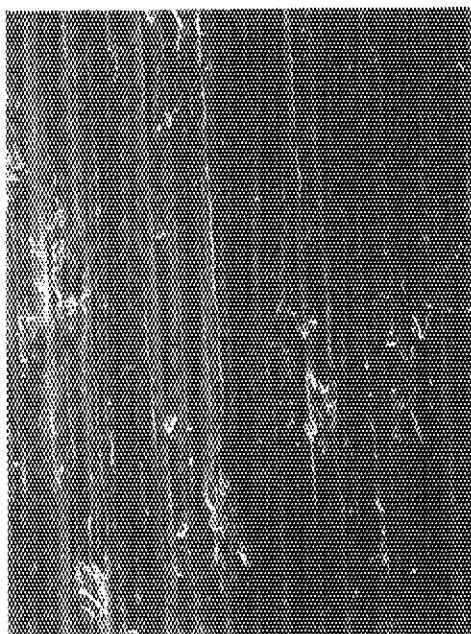
ディスク



100 μm

写真3 硝酸中におけるSUSの試験後表面SEM写真

荷重; 26 kPa、回転数; 0.25 s^{-1}

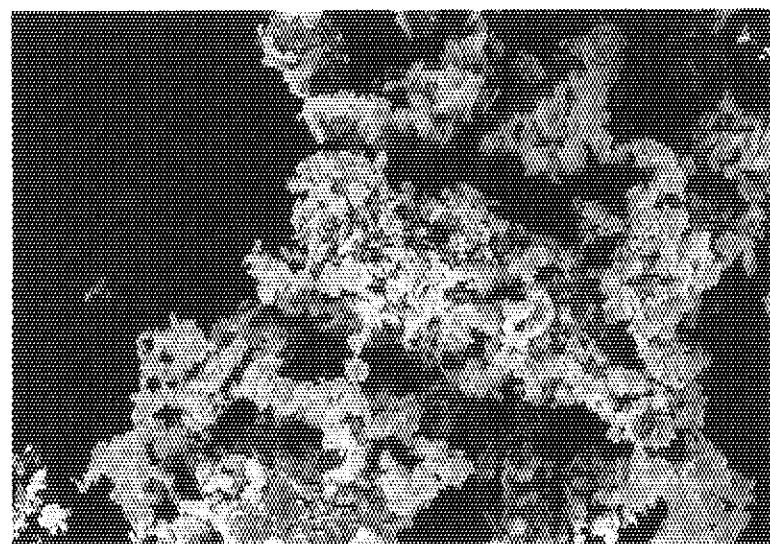


100 μm

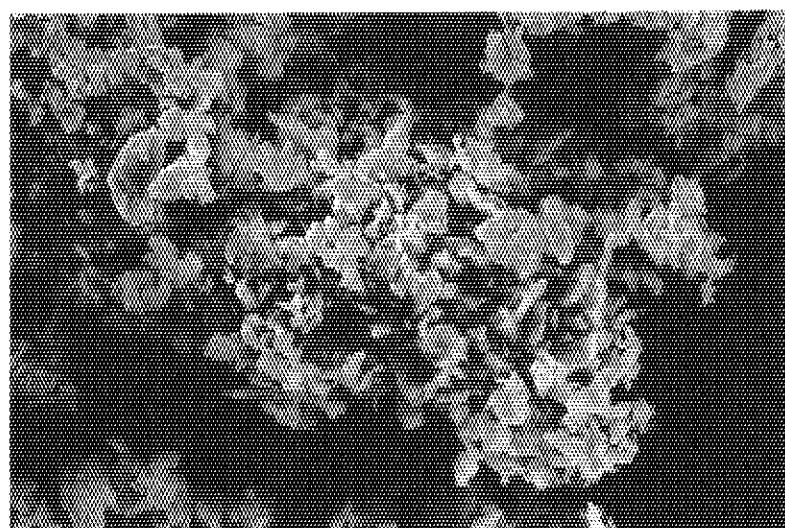
ピン



10 μm

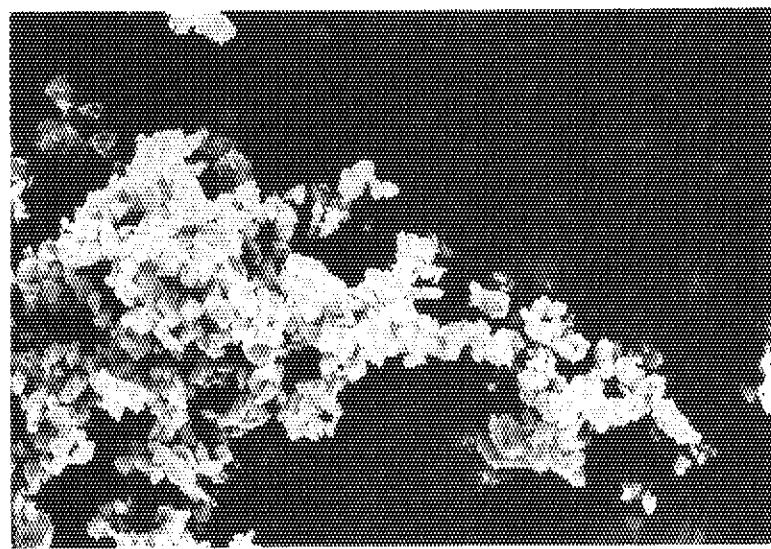


10 μm

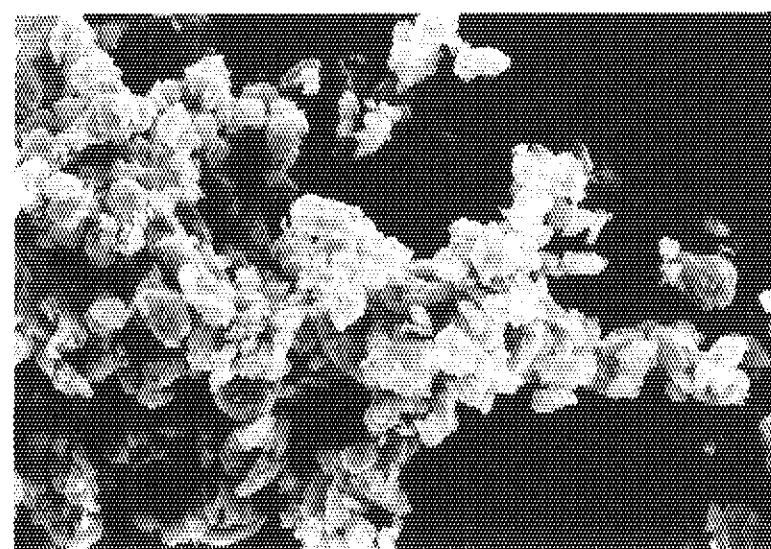


5 μm

写真4 硝酸中におけるZr剥離片のSEM写真
荷重；26 kPa、回転数； 0.25 s^{-1}



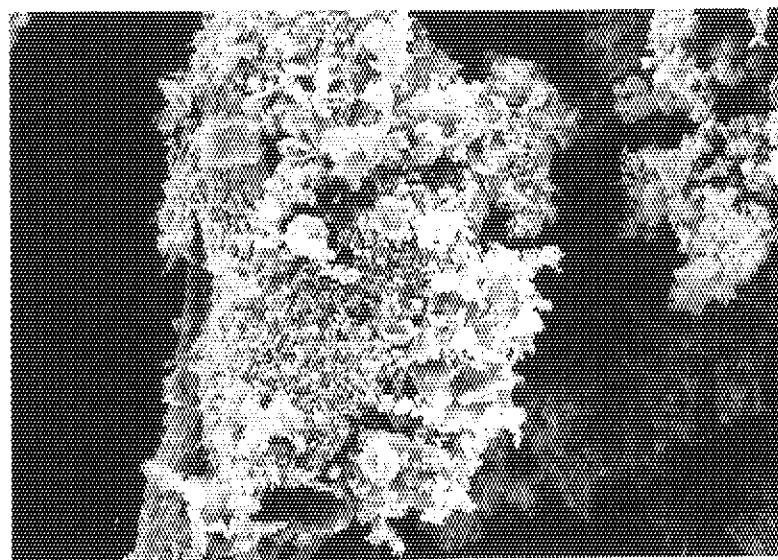
$10 \mu\text{m}$



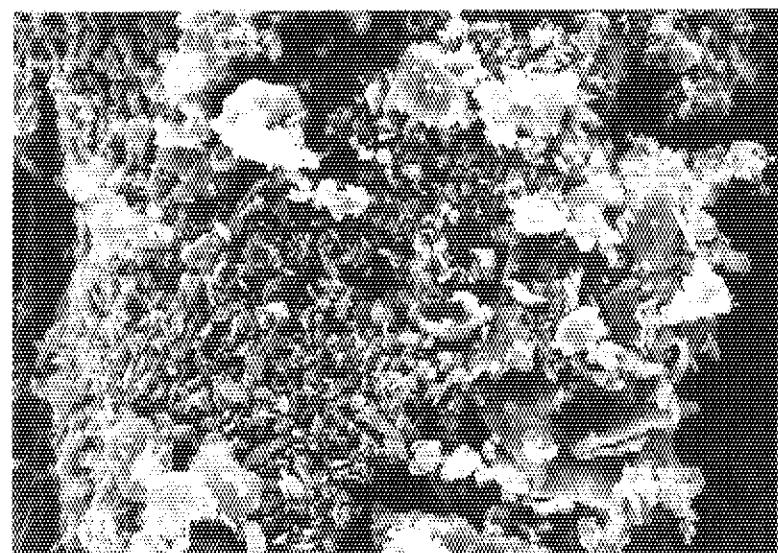
$5 \mu\text{m}$

写真5 硝酸中におけるTi剥離片のSEM写真

荷重；26 kPa、回転数； 0.25 s^{-1}



10 μm



5 μm

写真6 硝酸中におけるSUS剥離片のSEM写真

荷重；26 kPa、回転数； 0.25 s^{-1}

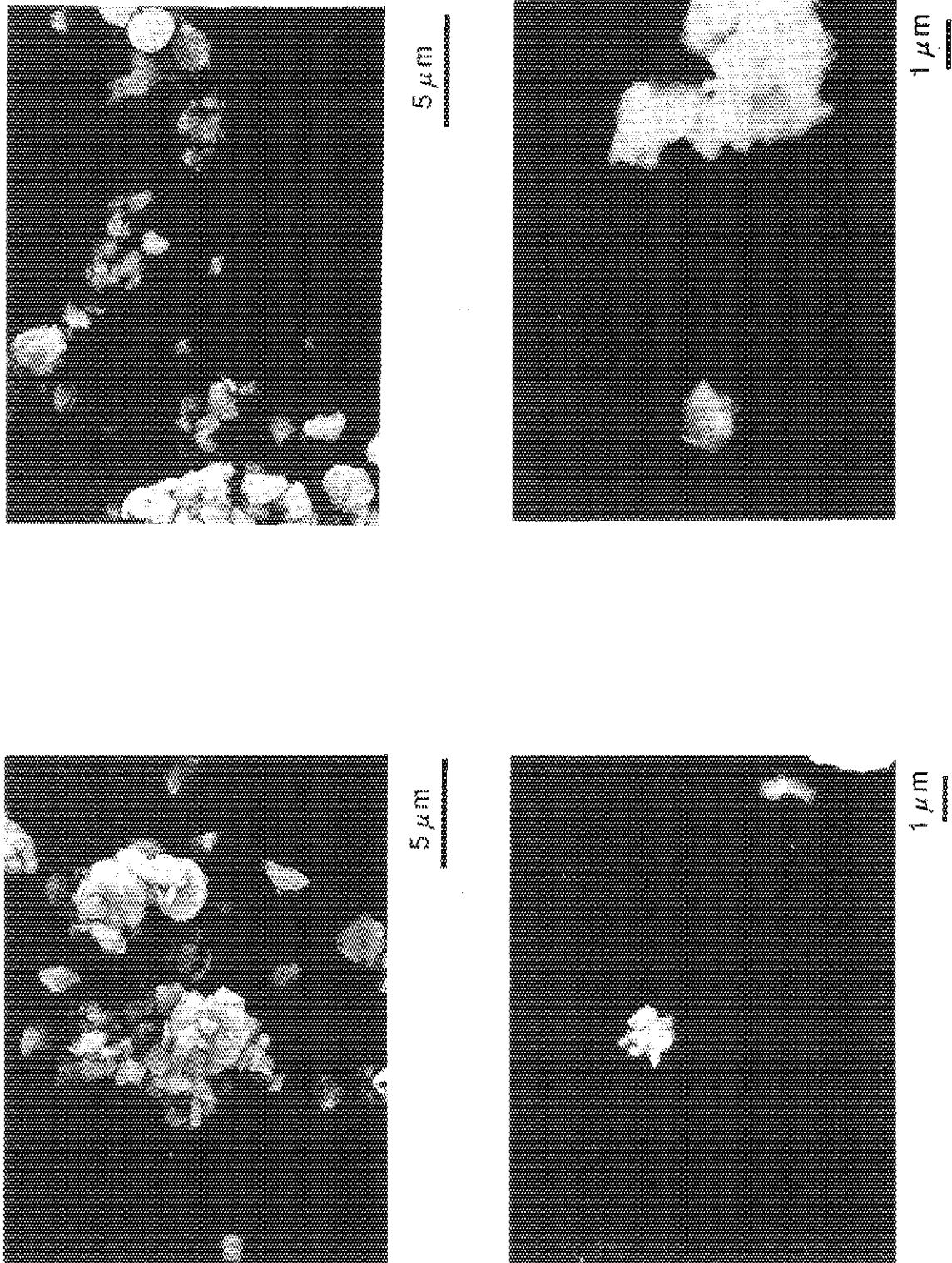


写真7 硝酸中におけるZr剥離片個々のSEM写真
荷重; 26 kPa、回転数; 0.25 s^{-1}