

JAERI-Research

95-031



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(II)
—金属Zrのフレッチング腐食に及ぼす硝酸温度の影響—
(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 [II]
—金属Zrのフレッチング腐食に及ぼす硝酸温度の影響—

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)

Zrは、酸化力の強い溶液中でも優れた耐食性を示すため、再処理硝酸溶液用として有望視されている材料である。しかし、摩耗腐食条件において保護性に優れた不働態皮膜の欠落が起こり、耐食性が低下しやすい性質を有している。本報告では、Zrの摩耗腐食の硝酸温度依存性について、回転摺動型及び往復摺動型の2つの試験手法を用いて、共材間の低負荷摩耗腐食試験を実施した。この結果、摺動方式に依らず、Zrは大きな損耗速度を示し、運動量と損耗速度の間には良い相関が得られた。往復摺動型の試験ではフレッチング腐食傾向が強いため、損耗速度が顕著な温度依存性を示し、沸点で最大となった。さらに、Zrの低い摩耗腐食抵抗性及びその温度依存性について、緻密6方晶特有の結晶学的異方性の強い機械的性質、硝酸への溶解速度及び再不働態化速度等の温度依存性の観点から解析・評価した。

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 (II)
- Effect of Nitric Acid Temperature on Fretting Corrosion Behavior of Zirconium -

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)

Zirconium (Zr) is considered to be one of the promising candidate material applied for commercial spent fuel reprocessing plants. Because, it shows high corrosion resistance in highly oxidizing nitric acid solutions. However, the corrosion resistance is weaken under wear condition. Both rotating (type I) and reciprocal (type II) abrasion type fretting corrosion tests were used to study the fretting corrosion resistance of Zr in 3N HNO₃ at various temperature. From both test results, Zr showed high thickness loss rate. The thickness loss rate is increased with increasing the applied momentum, which is estimated from the values of abrasion speed and load. In type II tests, the thickness loss rate was increased with increasing temperature. It shows maximum value at boiling point. A possible reason for the low fretting corrosion resistance of Zr may be interpreted with based on the mechanical break along the crystal habit plane and the slow repassivation rate in boiling 3N HNO₃.

Keywords: Fretting Corrosion, Nitric Acid Solution, Wear, 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 回転摺動型と往復摺動型の試験結果	2
3. 2 損耗に及ぼす温度の影響	3
3. 3 表面粗さに及ぼす温度の影響	3
3. 4 試験後の分析	3
4. 考 察	4
4. 1 温度による損耗速度の変化	4
4. 2 ピンの損耗要因について	5
4. 3 電気化学的性質	5
5. 結 言	6
謝 辞	6
参考文献	6

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 Influence of Scrub Mode	2
3. 2 Thickness Loss	3
3. 3 Surface Roughness	3
3. 4 Surface Morphology	3
4. Discussion	4
4. 1 Thickness Loss Rate at Different Temperature	4
4. 2 Fretting Mechanism	5
4. 3 Repassivation Rate	5
5. Conclusions	6
Acknowledgment	6
References	6

1. 緒 言

腐食性の強い硝酸溶液を扱う再処理プラント機器には、ステンレス鋼、チタン、ジルコニウム等の耐食材料が使用されている¹⁾。これらの材料の耐食性は、その表面に形成される不働態皮膜の安定性や破壊された場合の修復能力により維持されている。これら材料の硝酸溶液中における腐食について、ジルコニウムは全濃度硝酸に対して優れた耐食性を示すが、チタンは共沸点迄の新鮮な低中濃度の凝縮流動硝酸中における加速腐食が、ステンレス鋼は硝酸溶液環境における過不働態腐食が各々課題となっている²⁾。

複雑な構造と運転条件で使用される機器用材料においては、フレッチング、エロージョン・コロージョン等の機械的作用を受けた場合のメカノケミカルな動的腐食が問題となることが多く、数多くの報告がある³⁻⁸⁾。また、原子炉高温水中で使用するジルコニウム製の燃料要素部材等における摺動部や擦過部では、不働態皮膜の保護性の低下により摩耗腐食やフレッチング腐食を生じ易いことが数多く報告されている⁹⁻¹¹⁾。しかし、硝酸溶液中における再処理プラント用金属材料についてのフレッチング腐食等についての報告は少ない。硝酸溶液中におけるジルコニウム及びジルコニウム合金等において膜厚が厚くなるとその耐摩耗性が低下することをHaygarthらは報告している¹²⁾。また、ジルコニウムでは、硝酸濃度及び温度が増加するに従って皮膜の保護性が低下することも報告されている。硝酸中のフレッチング腐食に関しては、再処理施設ウラン溶解槽実証試験器内にFPの発熱を模擬するために設置していた電気ヒーターのジルコニウム製保護管に生じたものと¹³⁾、チタン合金材料を用いた再処理プラント酸回収蒸発缶模擬試験機のデミスター線重なり部に局部減肉が報告されている¹⁴⁾。

これまでに、装置や機器の構造に関連して生じるフレッチング腐食に対する抵抗性を明らかにする観点から、回転摺動型腐食試験装置を用い、これら材料間の溶液及び荷重負荷条件による摩耗腐食傾向の違いを報告した¹⁵⁻¹⁷⁾。本研究では、ジルコニウムについて硝酸溶液の温度を変えた低負荷フレッチング腐食試験を回転摺動型と往復摺動型の摩耗機構の異なる試験装置を用いて行い、フレッチング腐食傾向の温度依存性とこれの支配因子を検討した。

2. 試験方法

2.1 試験装置

前報で使用したピン・ディスク型の回転摺動型装置¹⁷⁾の他に、ディスクが往復に動く往復摺動型試験装置を作成し、使用した。写真1に今回作製した装置を示す。ディスク表面の状態が、前者では間欠摩耗に近い状態であったが、よりフレッチング腐食状態に近くなつたことが今回製作した装置の特徴である。さらに、本装置は蒸着膜ヒーターを使用し、小型化しており、これまでの装置に比べて温度コントロールが容易であり、常温から沸点までの試験が可能である。写真2に往復摺動形試験装置のピンとディスクの形状を示す。

2.2 試料及び溶液

1. 緒 言

腐食性の強い硝酸溶液を扱う再処理プラント機器には、ステンレス鋼、チタン、ジルコニウム等の耐食材料が使用されている¹⁾。これらの材料の耐食性は、その表面に形成される不働態皮膜の安定性や破壊された場合の修復能力により維持されている。これら材料の硝酸溶液中における腐食について、ジルコニウムは全濃度硝酸に対して優れた耐食性を示すが、チタンは共沸点迄の新鮮な低中濃度の凝縮流動硝酸中における加速腐食が、ステンレス鋼は硝酸溶液環境における過不働態腐食が各々課題となっている²⁾。

複雑な構造と運転条件で使用される機器用材料においては、フレッチング、エロージョン・コロージョン等の機械的作用を受けた場合のメカノケミカルな動的腐食が問題となることが多く、数多くの報告がある³⁻⁸⁾。また、原子炉高温水中で使用するジルコニウム製の燃料要素部材等における摺動部や擦過部では、不働態皮膜の保護性の低下により摩耗腐食やフレッチング腐食を生じ易いことが数多く報告されている⁹⁻¹¹⁾。しかし、硝酸溶液中における再処理プラント用金属材料についてのフレッチング腐食等についての報告は少ない。硝酸溶液中におけるジルコニウム及びジルコニウム合金等において膜厚が厚くなるとその耐摩耗性が低下することをHaygarthらは報告している¹²⁾。また、ジルコニウムでは、硝酸濃度及び温度が増加するに従って皮膜の保護性が低下することも報告されている。硝酸中のフレッチング腐食に関しては、再処理施設ウラン溶解槽実証試験器内にFPの発熱を模擬するために設置していた電気ヒーターのジルコニウム製保護管に生じたものと¹³⁾、チタン合金材料を用いた再処理プラント酸回収蒸発缶模擬試験機のデミスター線重なり部に局部減肉が報告されている¹⁴⁾。

これまでに、装置や機器の構造に関連して生じるフレッチング腐食に対する抵抗性を明らかにする観点から、回転摺動型腐食試験装置を用い、これら材料間の溶液及び荷重負荷条件による摩耗腐食傾向の違いを報告した¹⁵⁻¹⁷⁾。本研究では、ジルコニウムについて硝酸溶液の温度を変えた低負荷フレッチング腐食試験を回転摺動型と往復摺動型の摩耗機構の異なる試験装置を用いて行い、フレッチング腐食傾向の温度依存性とこれの支配因子を検討した。

2. 試験方法

2.1 試験装置

前報で使用したピン・ディスク型の回転摺動型装置¹⁷⁾の他に、ディスクが往復に動く往復摺動型試験装置を作成し、使用した。写真1に今回作製した装置を示す。ディスク表面の状態が、前者では間欠摩耗に近い状態であったが、よりフレッチング腐食状態に近くなつたことが今回製作した装置の特徴である。さらに、本装置は蒸着膜ヒーターを使用し、小型化しており、これまでの装置に比べて温度コントロールが容易であり、常温から沸点までの試験が可能である。写真2に往復摺動形試験装置のピンとディスクの形状を示す。

2.2 試料及び溶液

JIS 規格組成の純金属相当のジルコニウム (Zr) の α 焼鈍材を用いた。その組成を表1に示す。ピンとディスクは同一素材から切り出し、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、精製水中で超音波洗浄した。その後、エタノールで脱脂、乾燥、秤量して試験に供した。試験溶液としては、精製水及び3規定硝酸溶液を空気開放で使用した。液量は、回転摺動型で700mL、往復摺動型で200mLとした。試験温度は、常温 (25°C) から3規定硝酸溶液の沸点 (104°C) の間で数段階に変えて行った。

2.3 試験条件及び測定

回転摺動型装置では、ディスクの回転数を 0.25 s^{-1} 、損耗面の荷重を 26 kPa とした。往復摺動型装置では、前者の負荷条件に近くするためにディスクの往復回数（以後、回転数と記述）を 0.55 s^{-1} 、損耗面の荷重を 25 kPa とした。試験液の更新は48時間毎に行った。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。 $1\text{ }\mu\text{mR}$, 55° 円錐ダイヤモンド触針を触針としては使用した。フレッチング腐食抵抗性の比較は、損耗量（侵食深さ）=重量変化／(密度×損耗面積) により行った。

試験後、ピン、ディスクの摺動面及び損耗粉のSEM観察と溶液中に溶出した金属元素濃度を高周波誘導プラズマ (ICP) を用いて分析した。また、剥離片についてはラマン分光分析及びX線回折法を用いて状態分析を行った。

3. 実験結果

3.1 回転摺動型と往復摺動型の試験結果

本報告では、試験装置として回転摺動型と往復摺動型の2つの試験機を使用していることから、まず両試験機間での試験結果の異なりを述べる。

図1に、3N硝酸溶液、温度25°CにおけるZrのピン試験片について回転数、回転摺動型で 0.25 s^{-1} 、往復摺動型で 0.55 s^{-1} の損耗量と時間の関係を示す。往復摺動型試験機においても損耗量は経過時間に対してほぼ直線的に増加する傾向を示した。両方式とも荷重はほぼ同一であるが、25°Cにおける損耗量の値に数倍の差が見られた。Zrの摩耗腐食は摩耗が支配的であるため¹⁷⁾、単位時間の移動距離が損耗量に影響を与える。ここで、往復摺動型においてはピンとディスクの相対速度が 2.2 cm/s であるのに対し、回転摺動型では 5.5 cm/s であり、相対速度の比と損耗量の比はほぼ一致している。

3N硝酸溶液、温度25°CにおけるZrのディスク試験片について回転数、回転摺動型で 0.25 s^{-1} 、往復摺動型で 0.55 s^{-1} の損耗量と時間の関係を図2に示す。ピンと同様、双方の試験法とともに損耗量は経過時間に対してほぼ直線的に増加する傾向を示した。ディスクは周期的に損耗（摩耗）を受けるため、定常摩耗のピンとは異なり、周期を考慮した真の運動量で比較する必要がある。両方式におけるこの値ほぼ同じであり、25°Cでの損耗量に大きな差は得られなかったと考えられる。

図3に3N硝酸溶液、温度25°Cにおける各材料の表面粗さと時間の関係を示す。往復摺動型におけるZrの表面粗さは時間に対してほぼ一定である。しかし、回転摺動型のZrでは図のような経時変化

JIS 規格組成の純金属相当のジルコニウム (Zr) の α 焼鈍材を用いた。その組成を表1に示す。ピンとディスクは同一素材から切り出し、試験片対として使用した。試験片は、湿式エメリーペーパーで1200番まで研磨後、精製水中で超音波洗浄した。その後、エタノールで脱脂、乾燥、秤量して試験に供した。試験溶液としては、精製水及び3規定硝酸溶液を空気開放で使用した。液量は、回転摺動型で700mL、往復摺動型で200mLとした。試験温度は、常温 (25°C) から3規定硝酸溶液の沸点 (104°C) の間で数段階に変えて行った。

2.3 試験条件及び測定

回転摺動型装置では、ディスクの回転数を 0.25 s^{-1} 、損耗面の荷重を 26 kPa とした。往復摺動型装置では、前者の負荷条件に近くするためにディスクの往復回数（以後、回転数と記述）を 0.55 s^{-1} 、損耗面の荷重を 25 kPa とした。試験液の更新は48時間毎に行った。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。 $1 \mu\text{mR}$, 55° 円錐ダイヤモンド触針を触針としては使用した。フレッチング腐食抵抗性の比較は、損耗量（侵食深さ）=重量変化／(密度×損耗面積) により行った。

試験後、ピン、ディスクの摺動面及び損耗粉のSEM観察と溶液中に溶出した金属元素濃度を高周波誘導プラズマ (ICP) を用いて分析した。また、剥離片についてはラマン分光分析及びX線回折法を用いて状態分析を行った。

3. 実験結果

3.1 回転摺動型と往復摺動型の試験結果

本報告では、試験装置として回転摺動型と往復摺動型の2つの試験機を使用していることから、まず両試験機間での試験結果の異なりを述べる。

図1に、3N硝酸溶液、温度25°CにおけるZrのピン試験片について回転数、回転摺動型で 0.25 s^{-1} 、往復摺動型で 0.55 s^{-1} の損耗量と時間の関係を示す。往復摺動型試験機においても損耗量は経過時間に対してほぼ直線的に増加する傾向を示した。両方式とも荷重はほぼ同一であるが、25°Cにおける損耗量の値に数倍の差が見られた。Zrの摩耗腐食は摩耗が支配的であるため¹⁷⁾、単位時間の移動距離が損耗量に影響を与える。ここで、往復摺動型においてはピンとディスクの相対速度が 2.2 cm/s であるのに対し、回転摺動型では 5.5 cm/s であり、相対速度の比と損耗量の比はほぼ一致している。

3N硝酸溶液、温度25°CにおけるZrのディスク試験片について回転数、回転摺動型で 0.25 s^{-1} 、往復摺動型で 0.55 s^{-1} の損耗量と時間の関係を図2に示す。ピンと同様、双方の試験法とともに損耗量は経過時間に対してほぼ直線的に増加する傾向を示した。ディスクは周期的に損耗（摩耗）を受けるため、定常摩耗のピンとは異なり、周期を考慮した真の運動量で比較する必要がある。両方式におけるこの値ほぼ同じであり、25°Cでの損耗量に大きな差は得られなかったと考えられる。

図3に3N硝酸溶液、温度25°Cにおける各材料の表面粗さと時間の関係を示す。往復摺動型におけるZrの表面粗さは時間に対してほぼ一定である。しかし、回転摺動型の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。往復摺動型と回転摺動型の表面粗さの比は2倍以上あり、回転数の比と反対である。往復摺動型では不働態皮膜の破壊されている時間も長く、移動距離も短い。そのため、ピンとディスク界面に存在する剥離片の量が多くなり、活性面への移着が多くなり、その結果、表面粗さが小さくなつたのではないかと考えられる。

3.2 損耗に及ぼす温度の影響

Zrのピンについて3N硝酸溶液において温度を変えた場合の損耗量と時間の関係を図4に示す。いずれの温度でも損耗量は、経過時間に対してほぼ直線的に増加する傾向を示した。回転摺動型試験機では100°Cの損耗量が最も小さいが、往復摺動型試験機のそれは温度に従って僅かに大きくなる結果となった。Zrのディスクについて3N硝酸溶液で温度を変えた場合の損耗量と時間の関係を図5に示す。いずれの温度でも損耗量は、経過時間に対してほぼ直線的に増加する傾向を示した。往復摺動型では温度に従って損耗量が増大する傾向を示し、沸点が最も大きな損耗量を示した。

3.3 表面粗さに及ぼす温度の影響

図6に3N硝酸溶液、各温度におけるZrについて表面粗の経時変化を示す。回転摺動型では各温度とともにディスク損耗面の表面粗さは時間に対してほぼ一定である。しかし、往復摺動型の沸点では100時間程度まで表面粗さが増大し、それ以後はほぼ一定値に収斂する。図7に3N硝酸溶液中におけるZrの表面粗さ（各バッチ毎の平均）を示す。a)に回転摺動型、b)に往復摺動型を各温度毎に示した。水平型の表面粗さは回転摺動型の約1/2であった。回転摺動型の表面粗さは、60°C < 100°C < 25°Cの順に粗くなる。60°Cと100°Cの差は、25°Cに比べると小さい。往復摺動型では、回転摺動型に比べると温度による表面粗さの変化は小さく、60°C < 25°C < 沸点の順に粗くなる。両方式とも60°Cで表面粗さが最小になる傾向を示した。

3.4 試験後の分析

3.4.1 表面形態観察結果

写真3に試験後のディスク試験片について外観を示す。ピンと接している部分が損耗している。Zrの沸点と100°Cにおいては、損耗部以外の試験片表面が黒色に変色していた。写真4に60°C、3N硝酸溶液における回転摺動型のZrピン試験片についてSEM写真を示す。ピンについてディスクの回転方向に対し3カ所でSEM観察を行った。ピン先端部は端部から中央部に向かって回転方向に沿った研磨傷のような傷痕が見られる。ピン中央部では剥離片が引き伸ばされて付着している様子が見られる。ピン後部ではその様子がより顕著になっている。写真5に回転摺動型のZrディスク試験片における60°C、3N硝酸溶液でのSEM写真を示す。局部的に大きく剥離している場所が多数存在している。研磨部と損耗部の境界では、塑性変形して盛り上がった部分が押しつけられ、引き伸ばされたような形態を示した。表面の損耗形態から、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。写真6に100°C、3N硝酸溶液での回転摺動型のZrにおけるSEM写真を示す。60°Cの場合と同様、ピンでは剥離片が引き伸ばされて付着している様子が、ディスクでは回転方向の傷痕に垂直な割れによると思われる剥離が見られる。写真7と8に、3N硝酸溶液での往復摺動型のZrにおける25°Cと沸点のSEM写真を各々示す。ピン側で剥離片が引き伸ばされて付着している様子見られる。ディ

スクではピンの移動方向に、剥離した微小片による傷痕が見られる。

3.4.2 溶存イオンの分析結果

各バッチ毎に硝酸中に溶出したZrイオンの濃度をI.C.P.を用いて分析した。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、その平均値を濃度とした。図8に絶対温度の逆数と濃度の関係を示した。Zrの濃度は、絶対温度の逆数に従って変化しており、金属の溶解速度がアレニウス依存性を持っていることが窺える。

3.4.3 摩耗剥離片の解析結果

液交換毎に溶液中に浮遊している剥離片を濾過し、X線回折による定性分析を行った。一例として図9に3N硝酸溶液の25°Cにおける荷重 26 kPa、回転数 0.25 s⁻¹の測定結果を示す。剥離片は金属状態であり、酸化物等のピークは測定できなかった。Zrの沸騰3N硝酸における剥離片についても同様の測定とラマン分光による測定を行ったが、酸化物等のピークは測定できなかった。沸騰と100°Cの3N硝酸溶液においては損耗部以外の試験片表面が黒色に変色していた。その部分をX線回折による定性分析を行った結果を図10に示す。測定されたピークはほぼ金属Zrのピークであり、酸化物等のピークは得られなかった。また、同材にラマン分光分析を行ったが、酸化物等のピークは得られなかった。

4. 考 察

4.1 温度による損耗速度の変化

3N硝酸溶液におけるZrピン試験片について、摺動方式と温度による損耗速度を図11に示す。回転摺動型では、温度が増加するに従って損耗速度が遅くなっている。対照的に往復摺動型では、25°Cに比較して沸点の損耗速度は速くなっている。ここで、浸漬試験による沸騰硝酸におけるZrの腐食速度は、約 $2 \times 10^3 \mu\text{m/h}$ であり、低温度では更に遅くなる。木内ら¹⁸⁾は、SUSについて腐食速度は温度に依存することを報告しており、一般的に腐食速度は温度の影響を受ける。今回得られたピンの損耗速度は、浸漬試験における腐食速度より3桁大きな値であり、温度による腐食速度の変化や表面が活性状態にあることを考慮しても、観測された損耗速度には機械的摩耗の効果がより大きいものと考えられる。往復摺動型において沸点の損耗速度は25°Cより $0.2 \mu\text{m/h}$ 速くなっている。沸点ではZr自体の変形能が高くなることから、機械的強度の低下も損耗速度の増大に影響したものと考えられる。

図12にZrディスクにおける3N硝酸溶液中の損耗速度を示す。ピンとは異なり、回転摺動型において温度により損耗速度が大きく変化していない。この条件では、ディスクが間欠摩耗状態にあるため、摩耗の影響がピンに比較して小さく、腐食の影響が相対的に大きくなるために温度上昇に伴う損耗速度の増加に大きな差が得られなかったと考えられる。しかし、フレッチング腐食効果の大きい往復摺動型では温度による損耗速度の増加傾向が明瞭である。溶液分析の結果と損耗速度の結果から、皮膜の破壊が起こりやすいZrのディスクでは、腐食による影響が大きく現れたものと考えられる。

スクではピンの移動方向に、剥離した微小片による傷痕が見られる。

3.4.2 溶存イオンの分析結果

各バッチ毎に硝酸中に溶出したZrイオンの濃度をI.C.P.を用いて分析した。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、その平均値を濃度とした。図8に絶対温度の逆数と濃度の関係を示した。Zrの濃度は、絶対温度の逆数に従って変化しており、金属の溶解速度がアレニウス依存性を持っていることが窺える。

3.4.3 摩耗剥離片の解析結果

液交換毎に溶液中に浮遊している剥離片を濾過し、X線回折による定性分析を行った。一例として図9に3N硝酸溶液の25°Cにおける荷重 26 kPa、回転数 0.25 s⁻¹の測定結果を示す。剥離片は金属状態であり、酸化物等のピークは測定できなかった。Zrの沸騰3N硝酸における剥離片についても同様の測定とラマン分光による測定を行ったが、酸化物等のピークは測定できなかった。沸騰と100°Cの3N硝酸溶液においては損耗部以外の試験片表面が黒色に変色していた。その部分をX線回折による定性分析を行った結果を図10に示す。測定されたピークはほぼ金属Zrのピークであり、酸化物等のピークは得られなかった。また、同材にラマン分光分析を行ったが、酸化物等のピークは得られなかった。

4. 考 察

4.1 温度による損耗速度の変化

3N硝酸溶液におけるZrピン試験片について、摺動方式と温度による損耗速度を図11に示す。回転摺動型では、温度が増加するに従って損耗速度が遅くなっている。対照的に往復摺動型では、25°Cに比較して沸点の損耗速度は速くなっている。ここで、浸漬試験による沸騰硝酸におけるZrの腐食速度は、約 $2 \times 10^3 \mu\text{m}/\text{h}$ であり、低温度では更に遅くなる。木内ら¹⁸⁾は、SUSについて腐食速度は温度に依存することを報告しており、一般的に腐食速度は温度の影響を受ける。今回得られたピンの損耗速度は、浸漬試験における腐食速度より3桁大きな値であり、温度による腐食速度の変化や表面が活性状態にあることを考慮しても、観測された損耗速度には機械的摩耗の効果がより大きいものと考えられる。往復摺動型において沸点の損耗速度は25°Cより $0.2 \mu\text{m}/\text{h}$ 速くなっている。沸点ではZr自体の変形能が高くなることから、機械的強度の低下も損耗速度の増大に影響したものと考えられる。

図12にZrディスクにおける3N硝酸溶液中の損耗速度を示す。ピンとは異なり、回転摺動型において温度により損耗速度が大きく変化していない。この条件では、ディスクが間欠摩耗状態にあるため、摩耗の影響がピンに比較して小さく、腐食の影響が相対的に大きくなるために温度上昇に伴う損耗速度の増加に大きな差が得られなかったと考えられる。しかし、フレッチング腐食効果の大きい往復摺動型では温度による損耗速度の増加傾向が明瞭である。溶液分析の結果と損耗速度の結果から、皮膜の破壊が起こりやすいZrのディスクでは、腐食による影響が大きく現れたものと考えられる。

4.2 ピンの損耗要因について

図13にZrのピンについて運動量と損耗速度の関係を示す。図から損耗速度に及ぼす温度の影響は、運動量に比べて小さいことから、ピンの損耗は機械的摩耗剥離が支配的であると考えられる。前報において¹⁷⁾、純水中におけるZrのピンの損耗速度と運動量の間には、比例関係が成り立つことを示した。3N硝酸中でも同様に損耗速度W_v (μm) と運動量P (kPa · m/s) には、

$$W_v = 2.56 \cdot P$$

の比例関係が成り立つことが分かった。

つぎに、回転摺動型のピンの温度と損耗量について検討する。図11から回転摺動型の25°Cと100°Cにおけるピンの損耗速度差は2 μm/hである。ここで、変化の全てがセル強度の低下により負荷が減少したことによる摩耗量の減少と仮定する。上記の式から荷重の変化を求めると、25°Cに比較して100°Cの荷重は14.2 kPa減少したことになる。つまり、本実験の荷重は26kPaであるが、見かけ上はその半分であったことになる。損耗速度変化の全てが装置の強度低下によるとは考えにくい。ここで、Zrの100°Cにおける引張り強さと0.2%耐力は、25°Cに比べ2割程度低下する。さらに、温度が上がると材料は伸び易くなる。つまり、高温域ではピンとディスク界面に巻き込まれた剥離片がピン表面に引き伸ばされて付着し易くなる。その結果、シビヤ摩耗からマイルド摩耗に摩耗形態が変化したと考えられる。回転摺動型の場合、温度が高くなるとピンの損耗速度が遅くなる理由としては、シビヤ摩耗からマイルド摩耗に変化することと、装置の強度低下による荷重の減少の相乗効果によるものと考えられる。

4.3 電気化学的性質

摩耗腐食条件では、不働態皮膜の破壊と再不働態化の動力学的过程が重要であるため、スクラッチ法により表面皮膜に傷を付けた場合の腐食電位の回復傾向を調べた。図14に各温度における3N硝酸溶液中（大気開放）のZrの結果を示す。図中の矢印の時点でスクラッチを導入している。25°Cにおいては電位の変化幅及び自然浸漬電位付近に戻るまでに要する時間とも他の温度に比較して大きい。温度に比例して、電位の変化幅及び回復するまでの時間が短くなっている、再不働態化速度が温度に比例して速くなる傾向が窺える。しかし、沸騰泡が多少発生する沸点（104°C）においては浸漬電位に回復してからも電位が変動している。また、高温の試験ではスクラッチ後電位が安定しない傾向を示した。これは、再不働態化によりできたスクラッチ部の不働態皮膜は、それまでに存在していた不働態皮膜に比べて不安定であるため電位が安定しにくいものと考えられる。ディスクは再不働態化を繰り返している状態であり、温度の高い沸点側になるほど損耗部の不働態皮膜の補修能力が低下するものと考えられる。

Zrは、結晶学的異方性の強い稠密6方晶であるため（1010）等の特定結晶面に沿って変形が生じやすく、沸騰硝酸中では特にその傾向が顕著になることが知られている。高温側でZrディスクの損耗速度が速かった原因として、損耗部における不働態皮膜の保護性の低下と機械的破壊が起こりやすいことが考えられる。

5. 結 言

Zrについて回転摺動型と往復摺動型の2つの試験法を用いて、低負荷条件における3規定硝酸中のフレッチング腐食の温度依存性を調べ、以下の結果を得た。

- 1) 低負荷条件でも高い損耗速度を示し、両試験法で得られた損耗速度と運動量の間には良い対応関係を示した。
- 2) 3N硝酸中の損耗速度に及ぼす温度の影響は、間欠摩耗型の回転摺方式よりもフレッチング腐食傾向の強い往復摺動方式で明瞭に現れ、沸点で摩耗腐食速度の最大値を示した。
- 3) この原因は、沸点において不働態皮膜の再不働態化速度が低くなることと、Zr自体の機械的強度の低下が関係しているもの推察された。

謝 辞

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) 日本原子力研究所；再処理プラント材料技術の開発、平成5年度成果報告書、P7 (1994)
- 2) 木内 清；日本原子力学会誌, 31, 229 (1989)
- 3) G. P. Tilly ; Wear, 14, 63 (1969).
- 4) G. P. Tilly and W. Sage; Wear, 16, 447 (1970).
- 5) 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)
- 6) 山脇正昭；ibid, 24, 15 (1985)
- 7) T. C. Zhang, X. X. Jiang, X. C. Lu, S.Z. Li and C. X. Shi ; Corrosion, 50, 339 (1994)
- 8) 星野明彦；材料と環境, 41, 399 (1992)
- 9) 近藤吉明；「第7回核燃料夏期セミナーテキスト」，日本原子力学会, (1992)
- 10) 市川達生；軽水炉燃料高度化の国際動向と事故時の燃料ふるまい研究の現状、
日本原子力情報センター、資料No. 8708345
- 11) 木内 清；金属, P.9 (1992)
- 12) J. C. Haygarth and T. Fenwick ; Thin Solid Films, 118, 3, 351 (1984)
- 13) 住友化学工業株式会社；再処理施設耐食安全性実証試験、昭和59年度成果報告書、90, (1985)
- 14) 住友化学工業株式会社；再処理施設耐食安全性実証試験、平成5年度成果報告書、28, (1994)
- 15) 坂入正敏、木内 清、菊地正彦；腐食防食討論会講演集, p. 343 (1992)
- 16) 坂入正敏、木内 清、菊地正彦；腐食防食討論会講演集, p. 577 (1993)
- 17) 坂入正敏、木内 清；JERI-Reseach 投稿中
- 18) 木内 清、林 政範、早川 均、菊地正彦；腐食防食討論会講演集, p. 339 (1992)

5. 結 言

Zrについて回転摺動型と往復摺動型の2つの試験法を用いて、低負荷条件における3規定硝酸中のフレッチング腐食の温度依存性を調べ、以下の結果を得た。

- 1) 低負荷条件でも高い損耗速度を示し、両試験法で得られた損耗速度と運動量の間には良い対応関係を示した。
- 2) 3N硝酸中の損耗速度に及ぼす温度の影響は、間欠摩耗型の回転摺方式よりもフレッチング腐食傾向の強い往復摺動方式で明瞭に現れ、沸点で摩耗腐食速度の最大値を示した。
- 3) この原因は、沸点において不働態皮膜の再不働態化速度が低くなることと、Zr自体の機械的強度の低下が関係しているもの推察された。

謝 辞

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) 日本原子力研究所；再処理プラント材料技術の開発、平成5年度成果報告書、P7 (1994)
- 2) 木内 清；日本原子力学会誌, 31, 229 (1989)
- 3) G. P. Tilly ; Wear, 14, 63 (1969).
- 4) G. P. Tilly and W. Sage; Wear, 16, 447 (1970).
- 5) 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)
- 6) 山脇正昭；ibid, 24, 15 (1985)
- 7) T. C. Zhang, X. X. Jiang, X. C. Lu, S.Z. Li and C. X. Shi ; Corrosion, 50, 339 (1994)
- 8) 星野明彦；材料と環境, 41, 399 (1992)
- 9) 近藤吉明；「第7回核燃料夏期セミナーテキスト」，日本原子力学会，(1992)
- 10) 市川達生；軽水炉燃料高度化の国際動向と事故時の燃料ふるまい研究の現状、
日本原子力情報センター、資料No. 8708345
- 11) 木内 清；金属, P.9 (1992)
- 12) J. C. Haygarth and T. Fenwick ; Thin Solid Films, 118, 3, 351 (1984)
- 13) 住友化学工業株式会社；再処理施設耐食安全性実証試験、昭和59年度成果報告書、90, (1985)
- 14) 住友化学工業株式会社；再処理施設耐食安全性実証試験、平成5年度成果報告書、28, (1994)
- 15) 坂入正敏、木内 清、菊地正彦；腐食防食討論会講演集, p. 343 (1992)
- 16) 坂入正敏、木内 清、菊地正彦；腐食防食討論会講演集, p. 577 (1993)
- 17) 坂入正敏、木内 清；JERI-Research 投稿中
- 18) 木内 清、林 政範、早川 均、菊地正彦；腐食防食討論会講演集, p. 339 (1992)

5. 結 言

Zrについて回転摺動型と往復摺動型の2つの試験法を用いて、低負荷条件における3規定硝酸中のフレッチング腐食の温度依存性を調べ、以下の結果を得た。

- 1) 低負荷条件でも高い損耗速度を示し、両試験法で得られた損耗速度と運動量の間には良い対応関係を示した。
- 2) 3N硝酸中の損耗速度に及ぼす温度の影響は、間欠摩耗型の回転摺方式よりもフレッチング腐食傾向の強い往復摺動方式で明瞭に現れ、沸点で摩耗腐食速度の最大値を示した。
- 3) この原因は、沸点において不働態皮膜の再不働態化速度が低くなることと、Zr自体の機械的強度の低下が関係しているもの推察された。

謝 辞

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) 日本原子力研究所；再処理プラント材料技術の開発、平成5年度成果報告書、P7 (1994)
- 2) 木内 清；日本原子力学会誌, 31, 229 (1989)
- 3) G. P. Tilly ; Wear, 14, 63 (1969).
- 4) G. P. Tilly and W. Sage; Wear, 16, 447 (1970).
- 5) 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)
- 6) 山脇正昭；ibid, 24, 15 (1985)
- 7) T. C. Zhang, X. X. Jiang, X. C. Lu, S.Z. Li and C. X. Shi ; Corrosion, 50, 339 (1994)
- 8) 星野明彦；材料と環境, 41, 399 (1992)
- 9) 近藤吉明；「第7回核燃料夏期セミナーテキスト」，日本原子力学会，(1992)
- 10) 市川達生；軽水炉燃料高度化の国際動向と事故時の燃料ふるまい研究の現状、
日本原子力情報センター、資料No. 8708345
- 11) 木内 清；金属, P.9 (1992)
- 12) J. C. Haygarth and T. Fenwick ; Thin Solid Films, 118, 3, 351 (1984)
- 13) 住友化学工業株式会社；再処理施設耐食安全性実証試験、昭和59年度成果報告書、90, (1985)
- 14) 住友化学工業株式会社；再処理施設耐食安全性実証試験、平成5年度成果報告書、28, (1994)
- 15) 坂入正敏、木内 清、菊地正彦；腐食防食討論会講演集, p. 343 (1992)
- 16) 坂入正敏、木内 清、菊地正彦；腐食防食討論会講演集, p. 577 (1993)
- 17) 坂入正敏、木内 清；JERI-Research 投稿中
- 18) 木内 清、林 政範、早川 均、菊地正彦；腐食防食討論会講演集, p. 339 (1992)

表1 試料の組成 (%)

元素名	Ti	Zr	Fe	Cr	Nb	Ta	Hf	C	N	O	H
Zr	0.006	99.82	0.046	0.006	0.006	0.046	-	0.003	0.001	0.068	1E-04

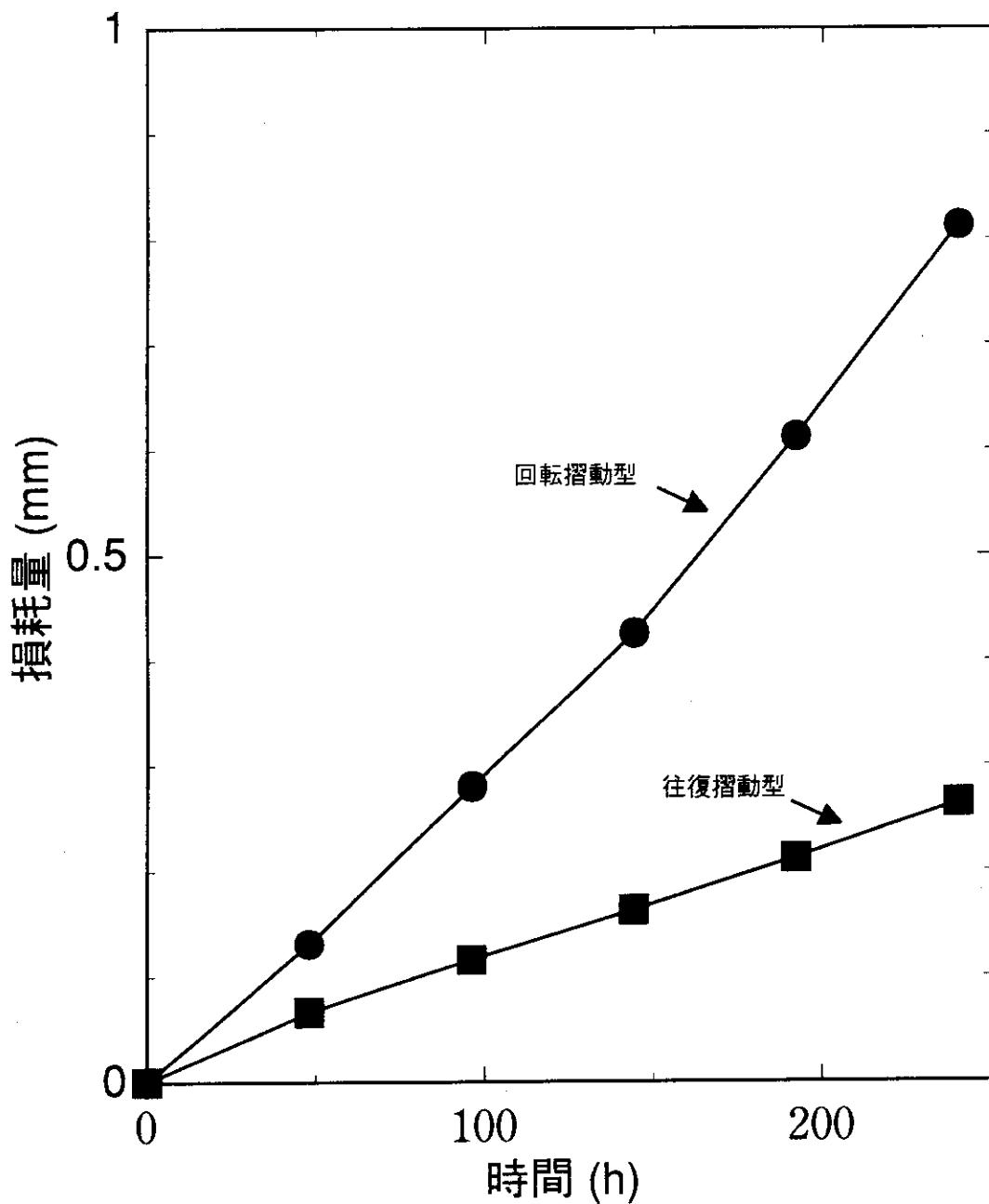


図1 ピン試験片における損耗量と時間の関係

温度；25°C、溶液；3N硝酸

回転摺動型；26kPa、 0.25 s^{-1}

往復摺動型；25kPa、 0.55 s^{-1}

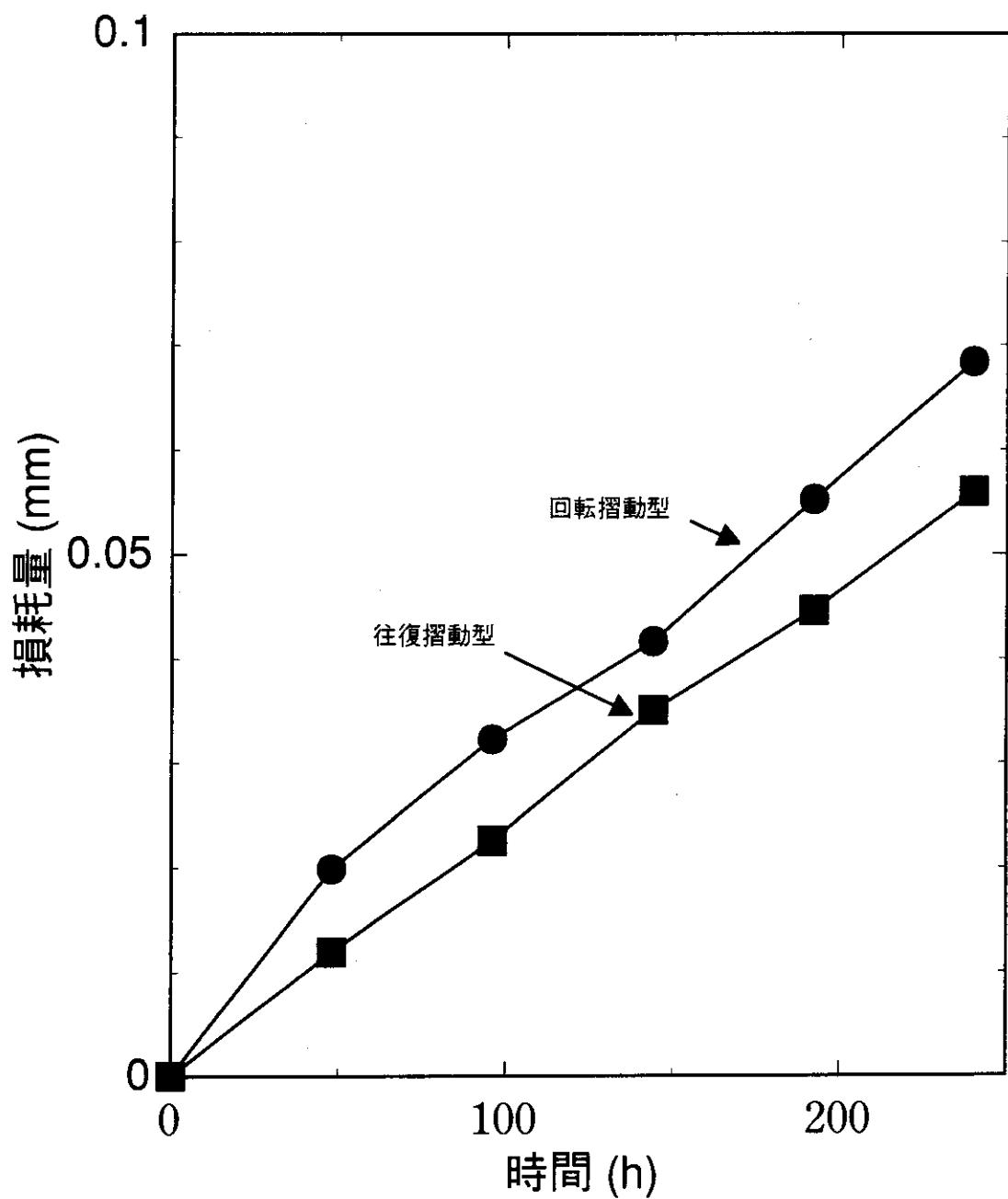


図2 ディスク試験片における損耗量と時間の関係

温度；25°C、溶液；3N硝酸

回転摺動型；26kPa、 0.25 s^{-1}

往復摺動型；25kPa、 0.55 s^{-1}

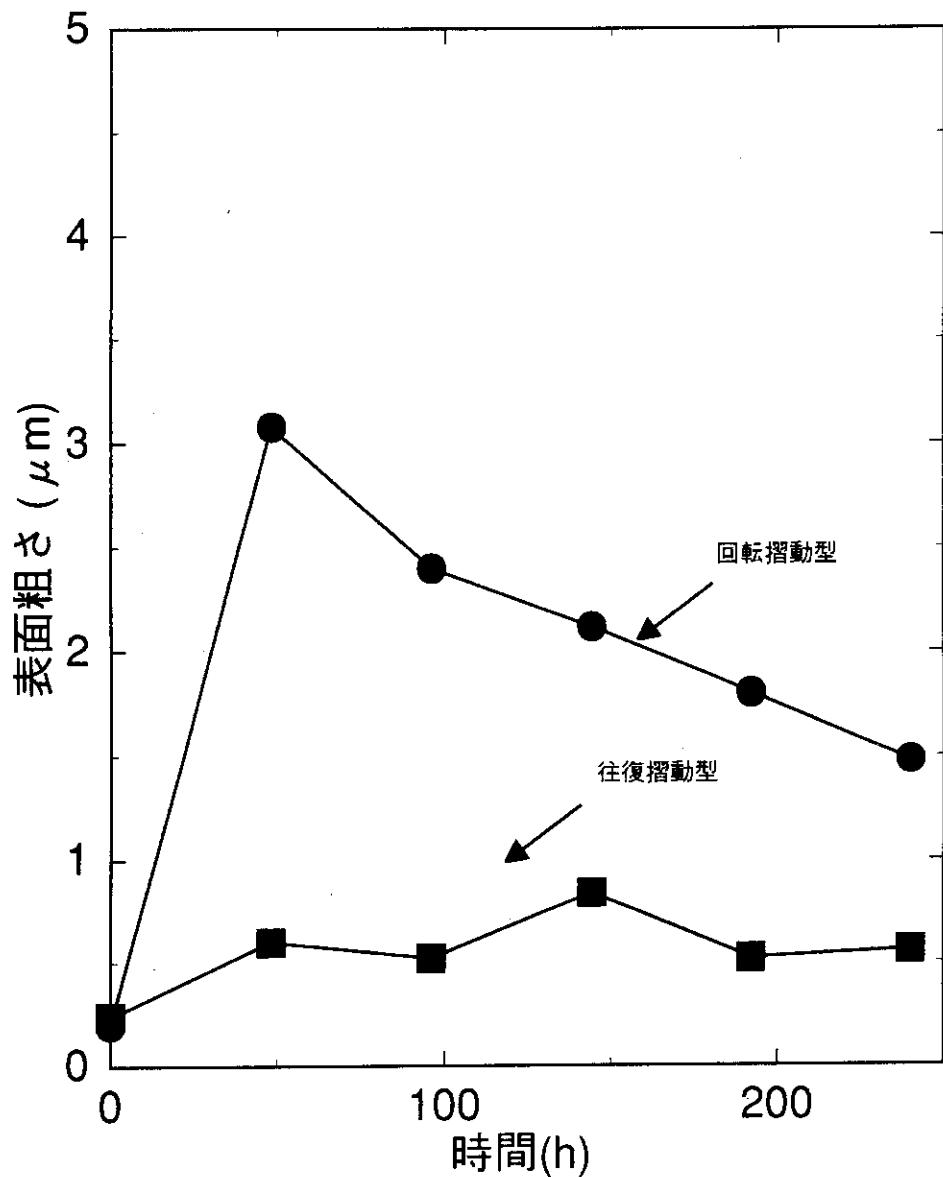


図3 3N硝酸溶液、25°Cにおけるディスク損耗面の表面粗さ

回転摺動型；26 kPa、 0.25 s^{-1}

往復摺動型；25 kPa、 0.55 s^{-1}

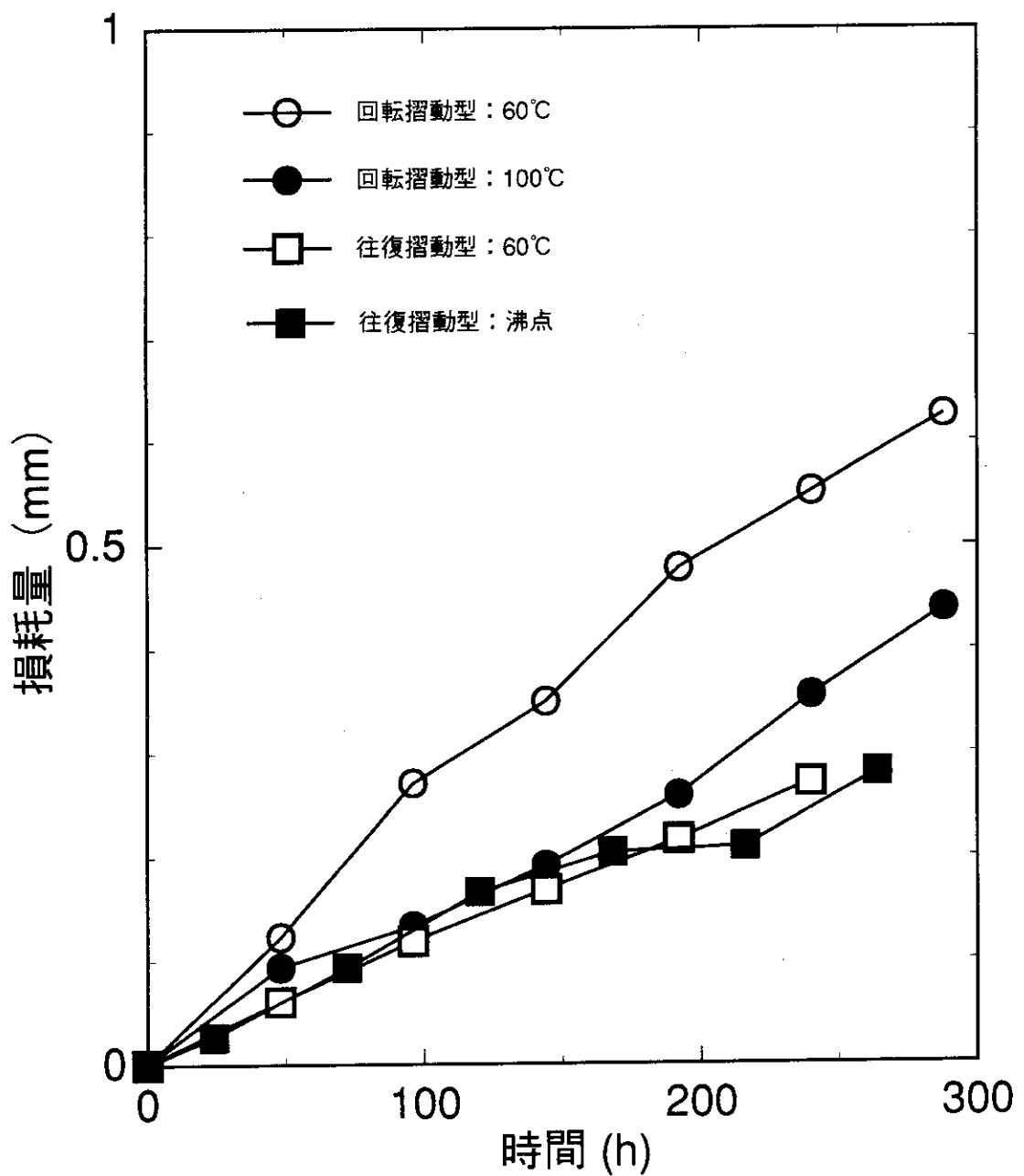


図4 3N硝酸溶液中のピンにおける損耗量と時間の関係

回転摺動型 ; 26kPa, 0.25 s⁻¹往復摺動型 ; 25kPa, 0.55 s⁻¹

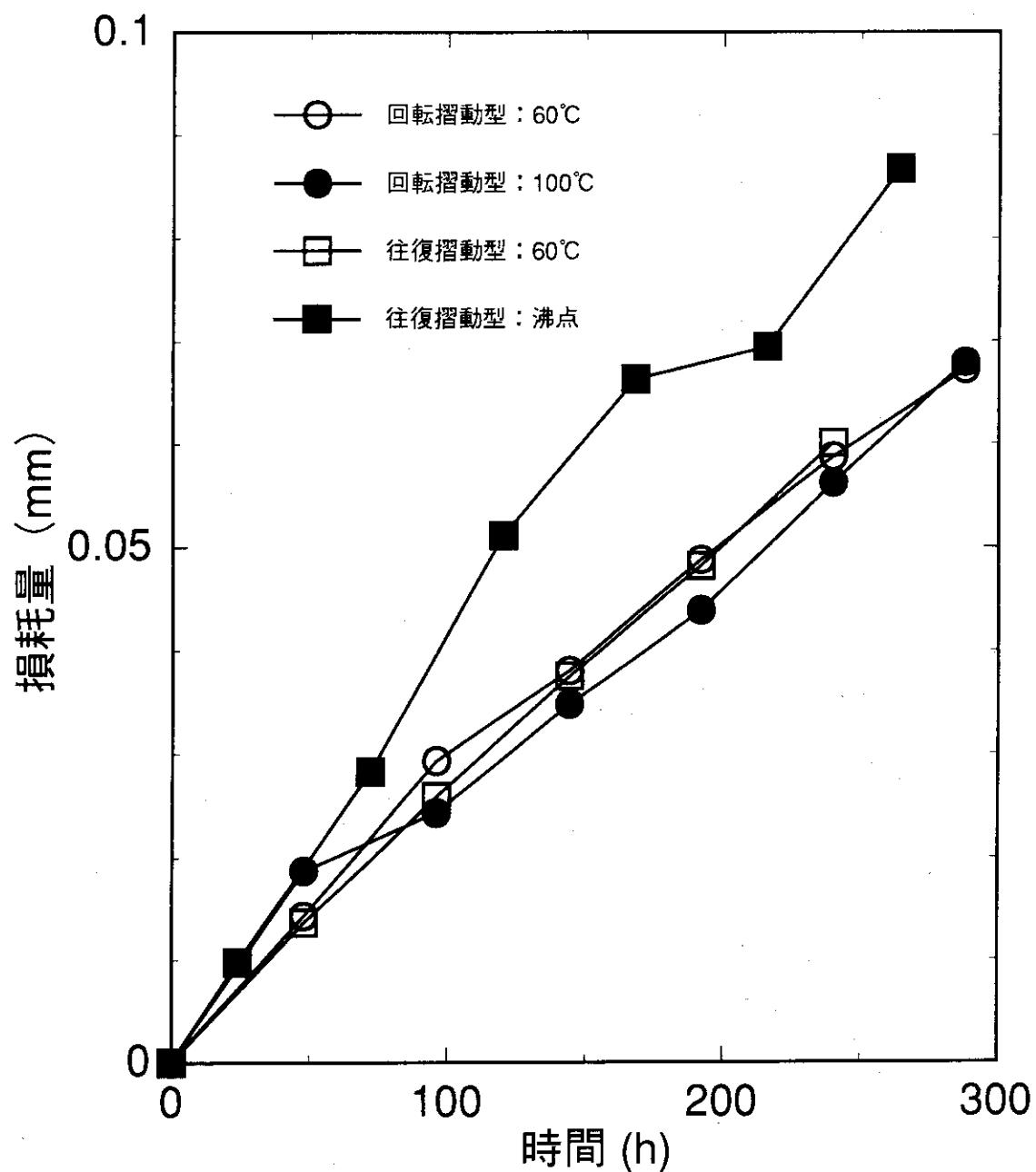


図5 3N硝酸溶液中のディスクにおける損耗量と時間の関係

回転摺動型 ; 26kPa, 0.25 s⁻¹往復摺動型 ; 25kPa, 0.55 s⁻¹

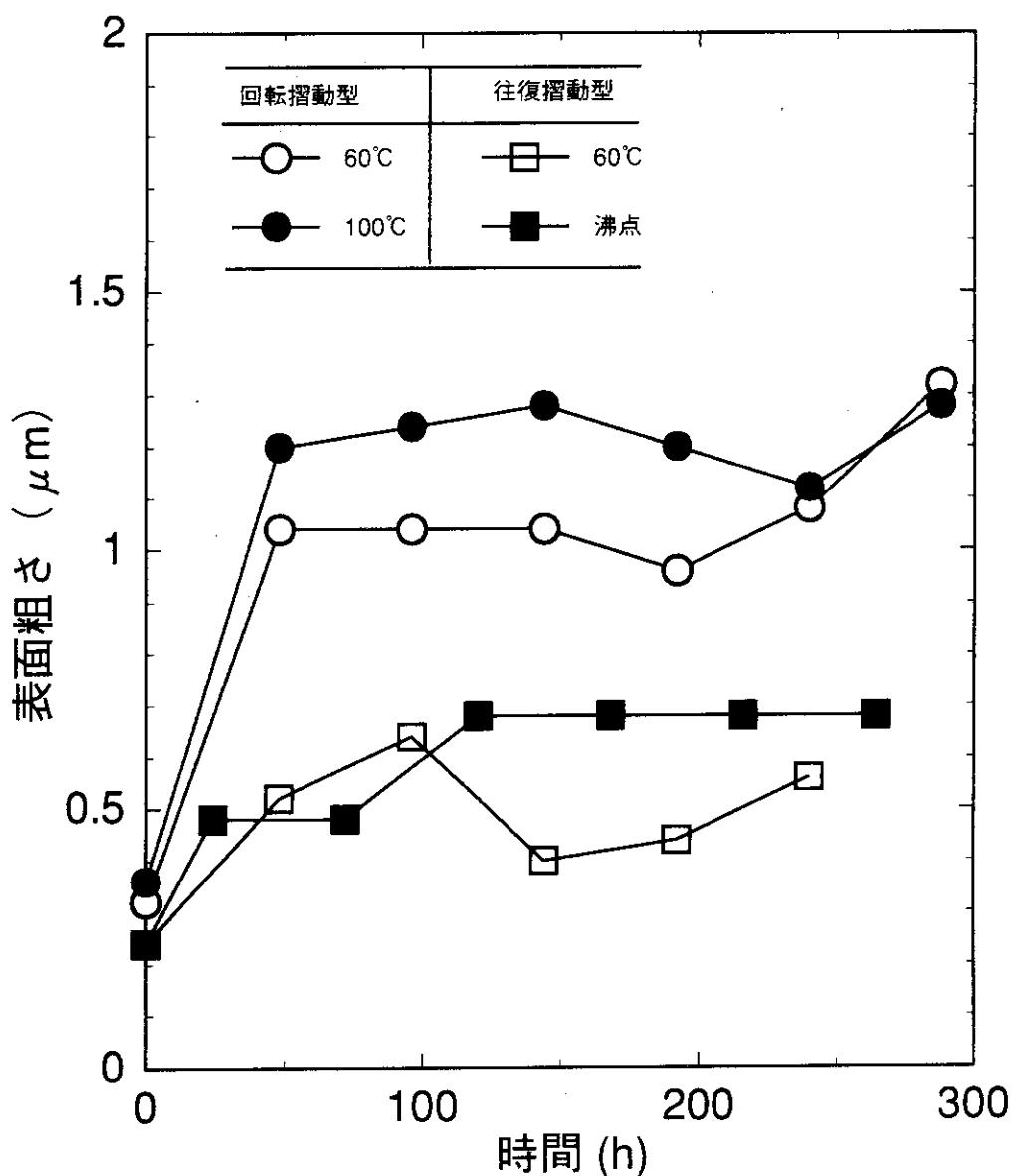


図6 3N硝酸溶液におけるディスク損耗面の表面粗さと時間の関係

回転摺動型 ; 26kPa, 0.25 s^{-1} 往復摺動型 ; 25kPa, 0.55 s^{-1}

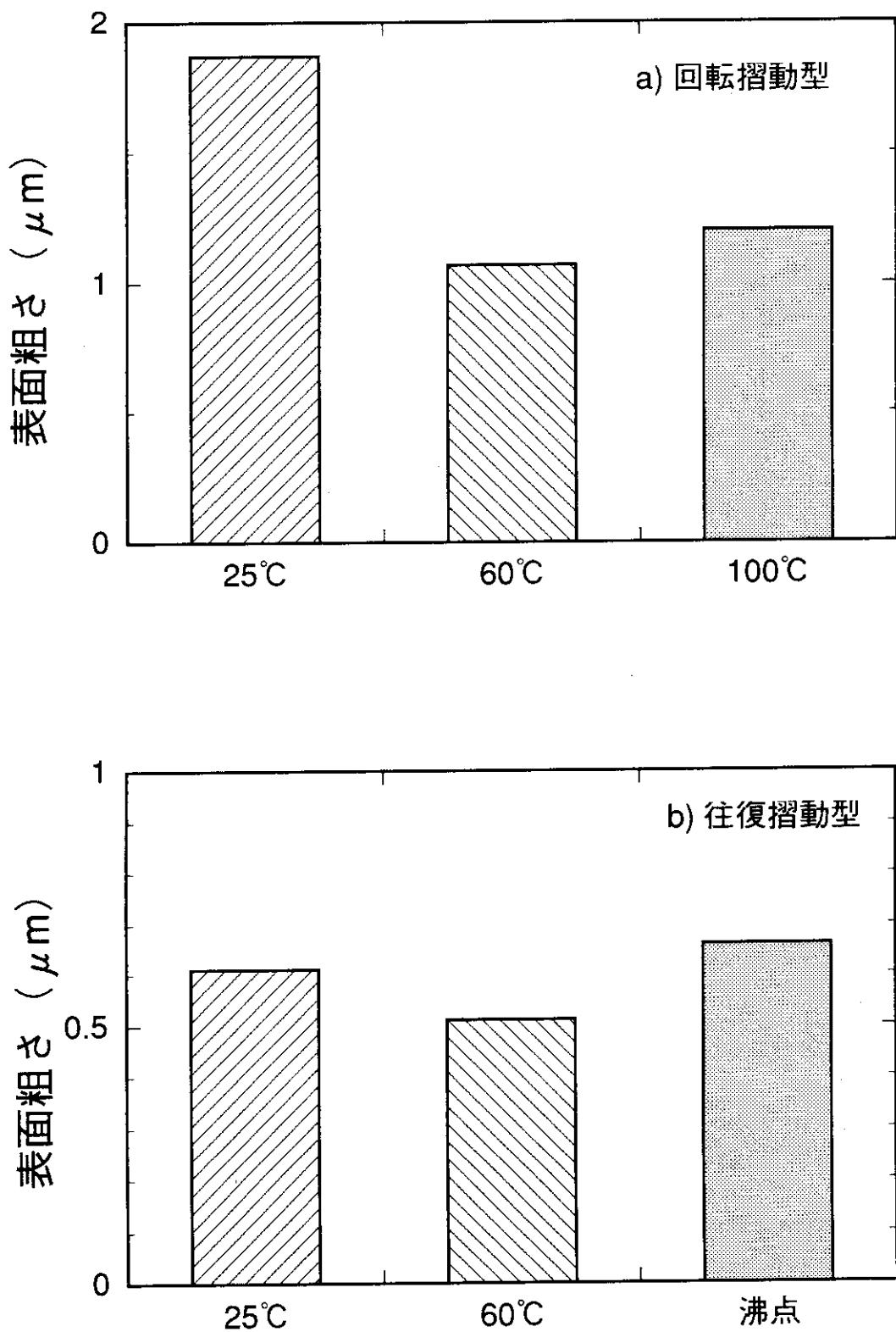


図7 3N硝酸溶液におけるZrのディスク表面粗さ

回転摺動型； 26 kPa、 0.25 s^{-1} 往復摺動型； 25 kPa、 0.55 s^{-1}

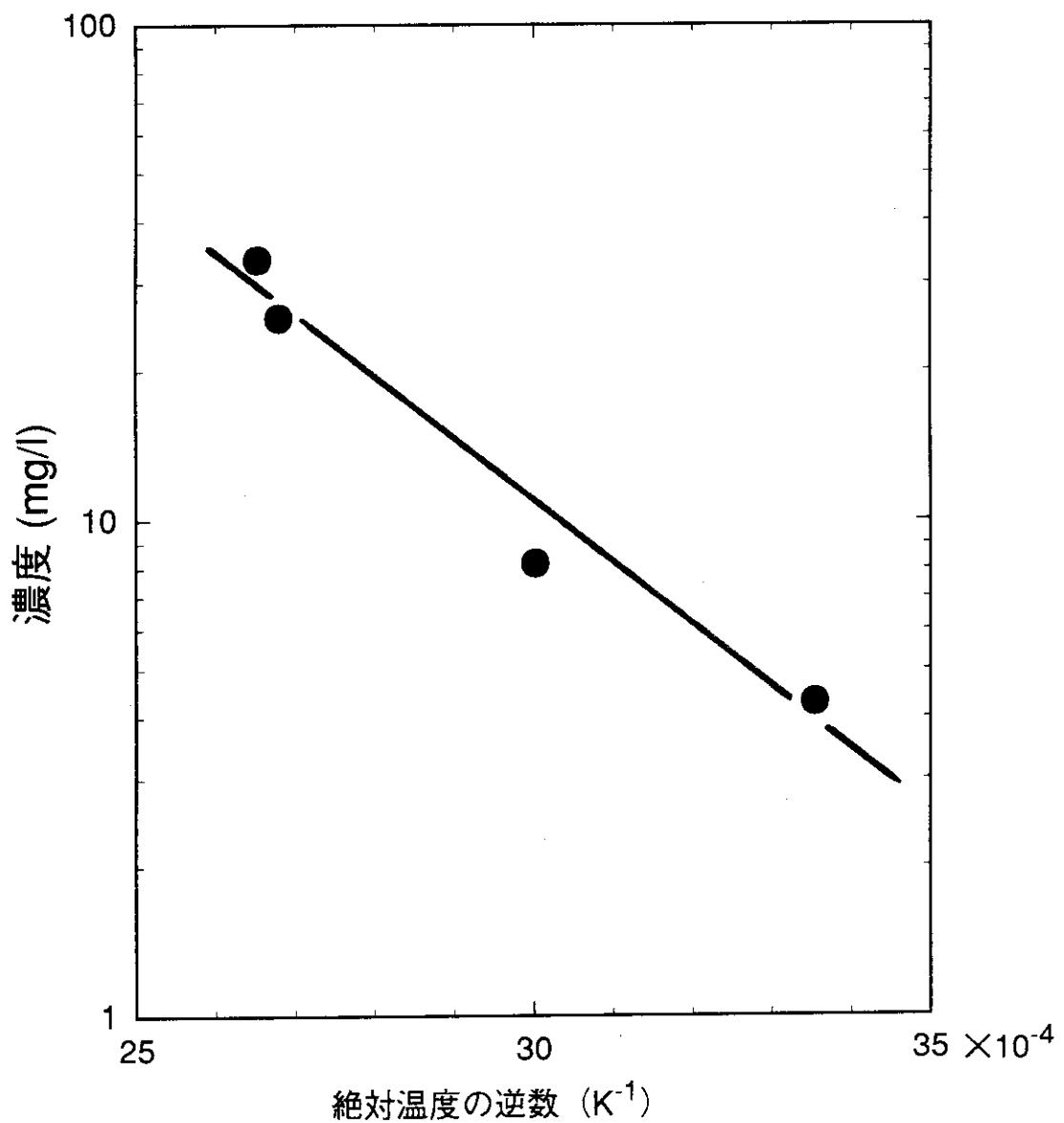


図8 3N硝酸溶液中のZrイオン濃度と温度の関係

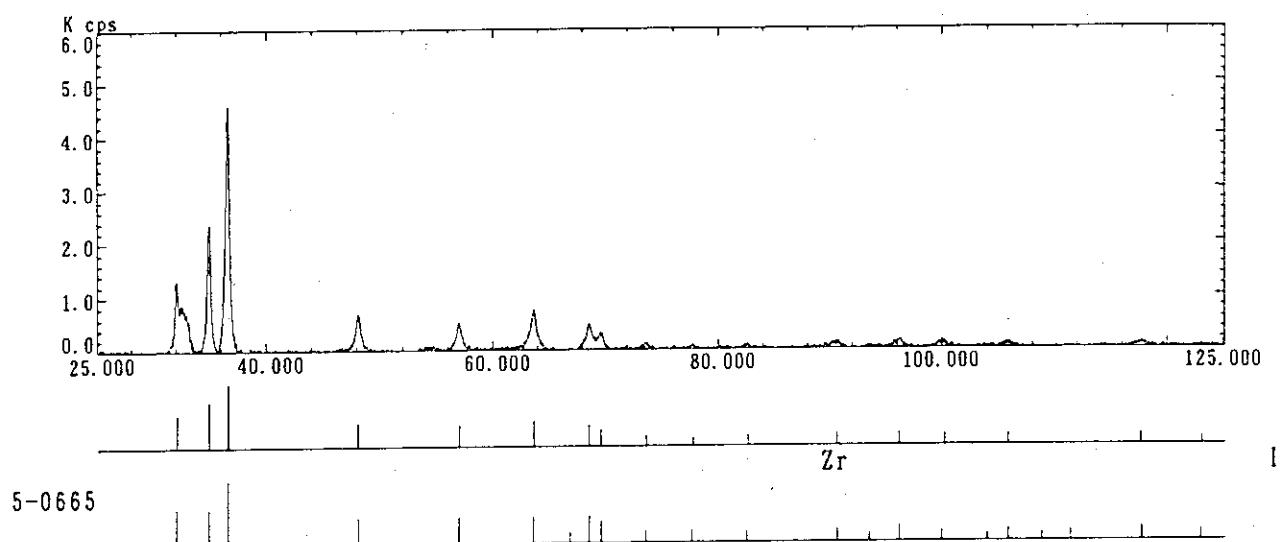


図9 3N硝酸溶液中における剥離片のX線回折結果
温度；100°C、荷重；26 kPa、回転数； 0.25s^{-1}

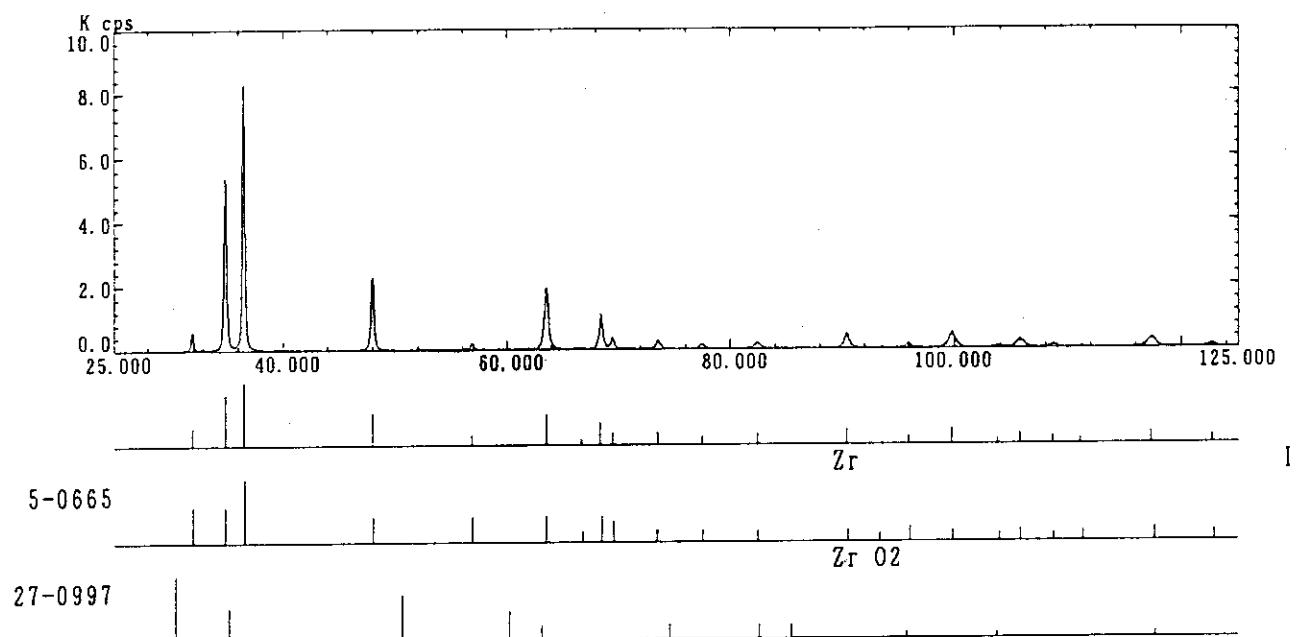


図10 3N硝酸溶液中におけるZr腐食表面X線回折結果
温度；沸点、荷重；25 kPa、回転数； 0.55s^{-1}

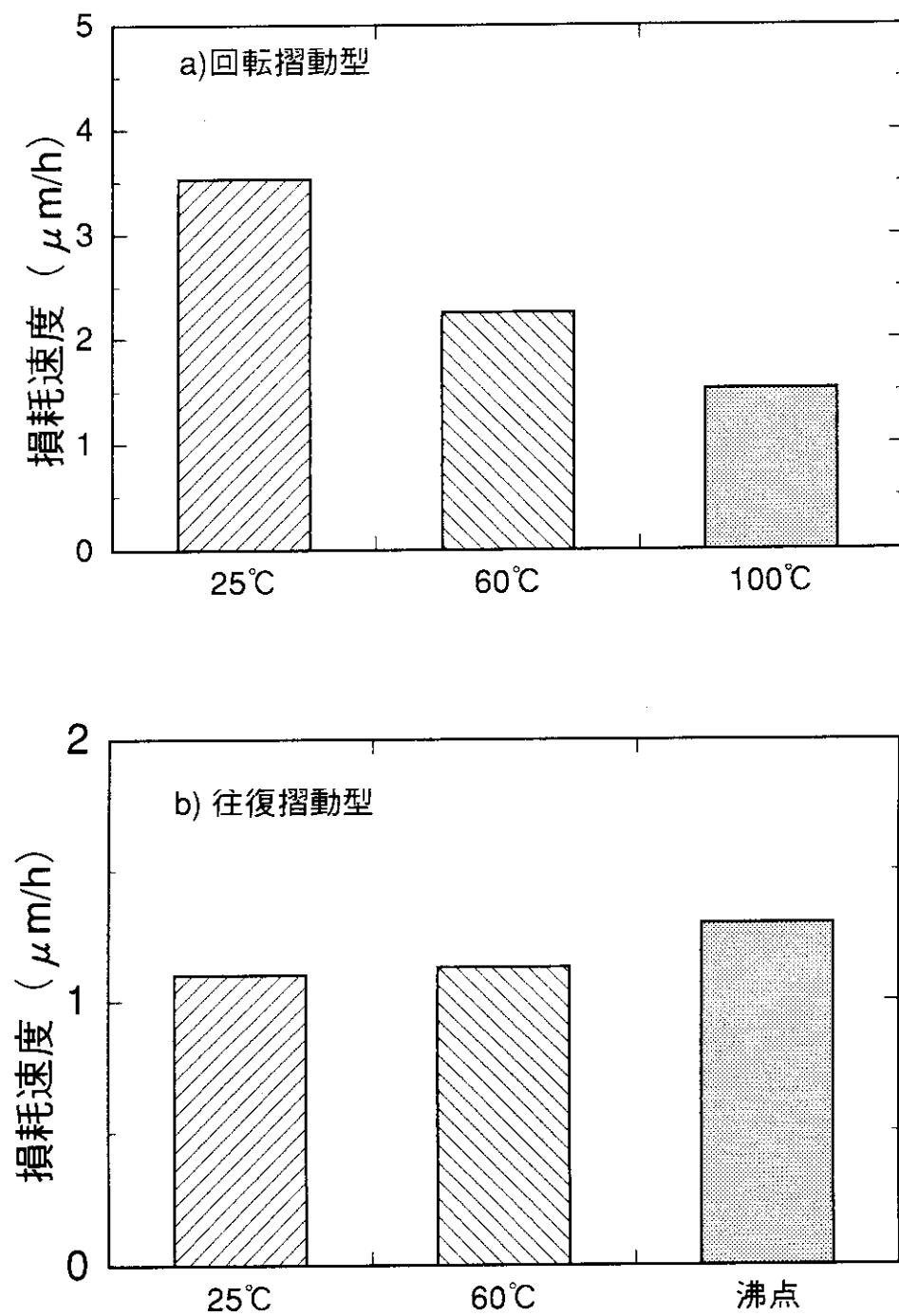


図11 3N硝酸溶液中の各温度におけるZrピンの損耗速度
回転摺動型； 26 kPa、 0.25s^{-1}
往復摺動型； 25 kPa、 0.55s^{-1}

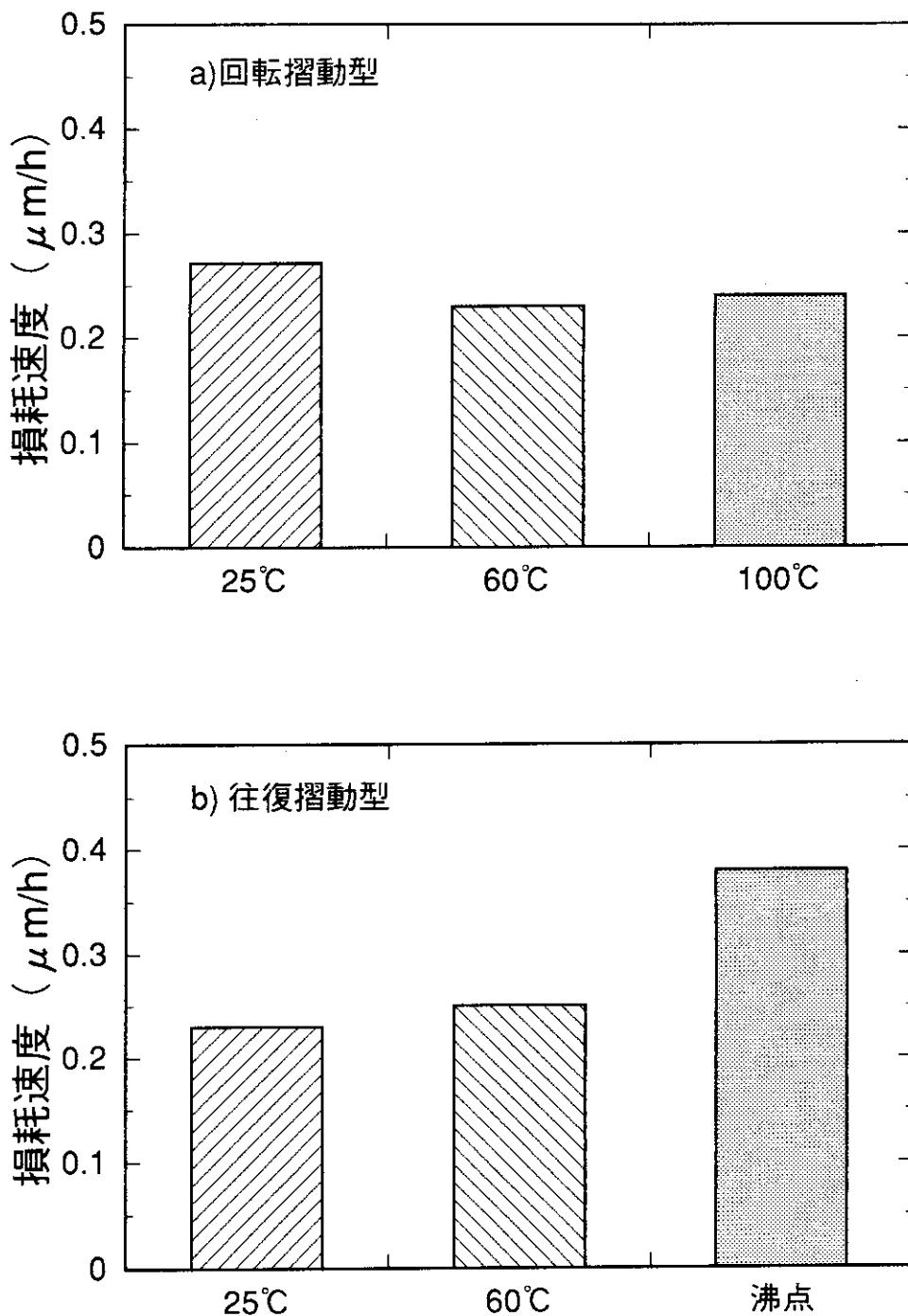


図12 3N硝酸溶液中の各温度におけるZrディスクの損耗速度
回転摺動型；26 kPa、 0.25s^{-1}
往復摺動型；25 kPa、 0.55s^{-1}

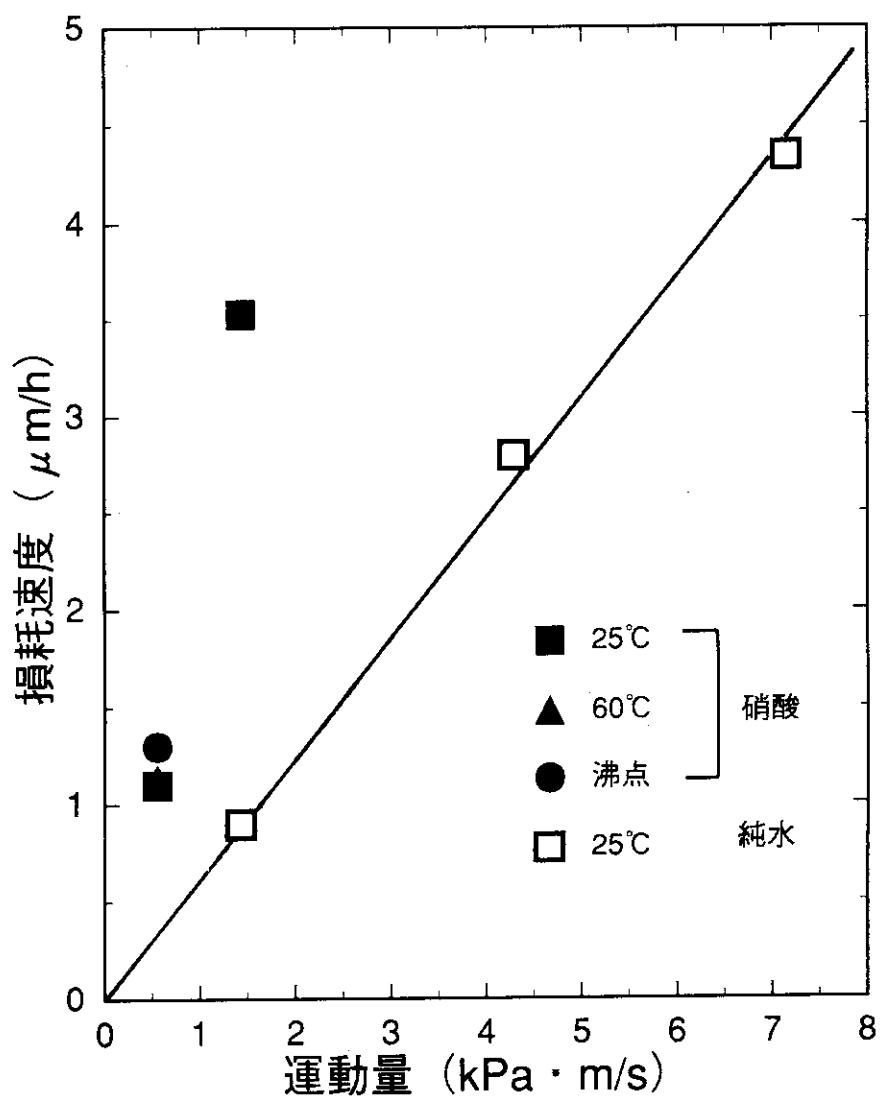


図13 Zrピンの損耗速度と運動量の関係

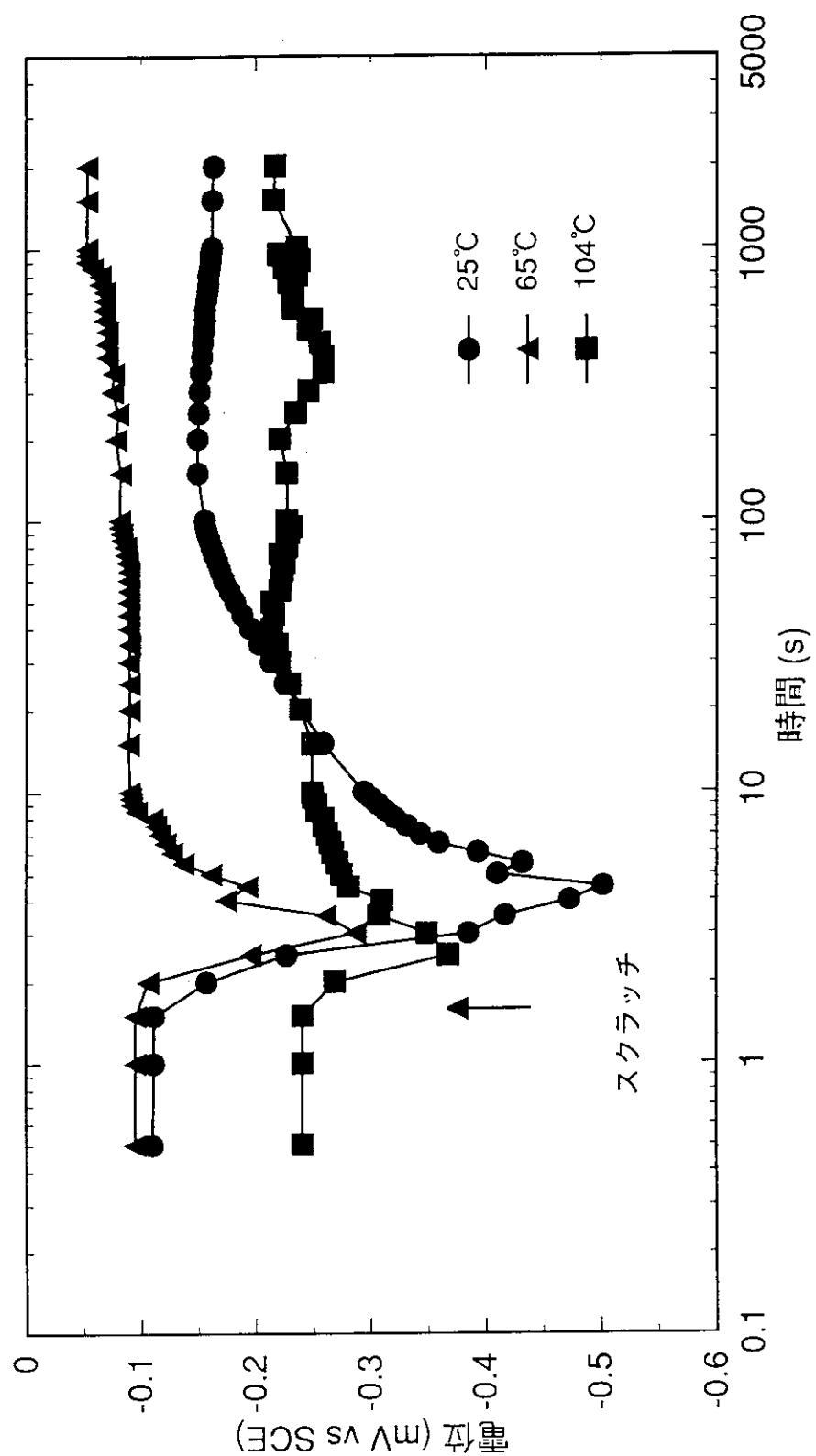


図14 3N硝酸中におけるスクランチ後の腐食電位変化

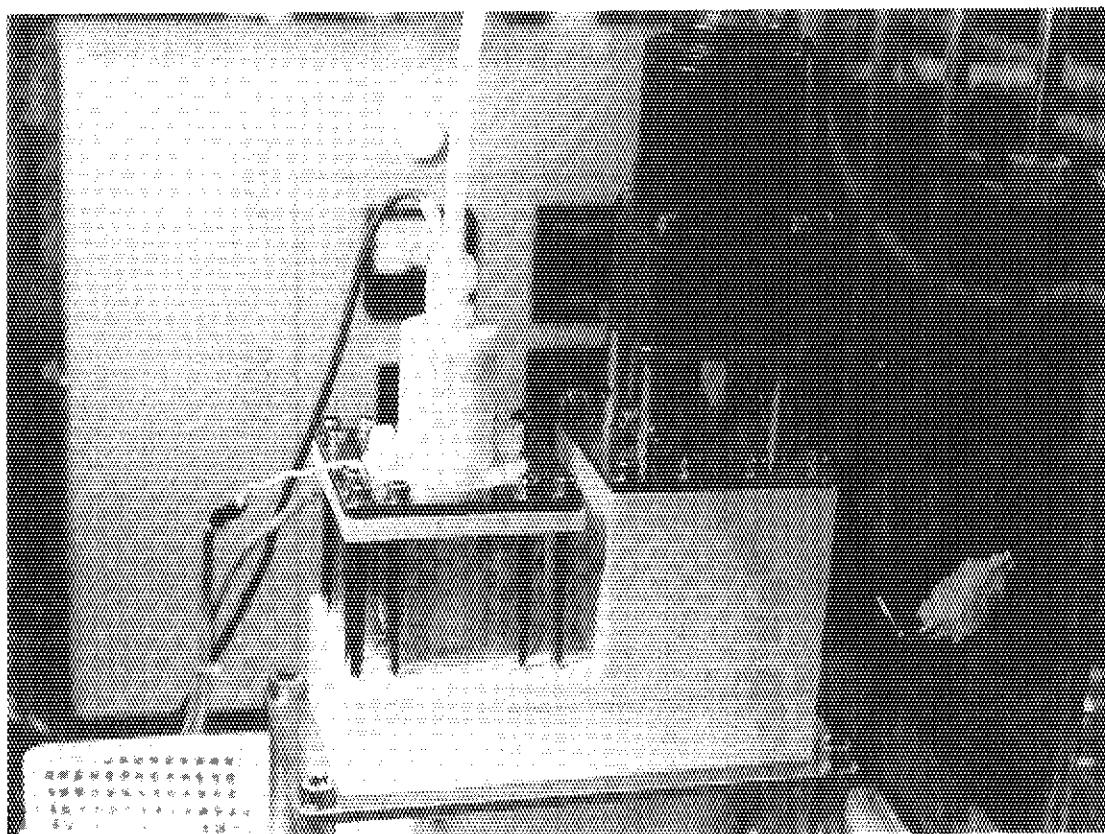


写真1 往復型摺動試験装置の外観

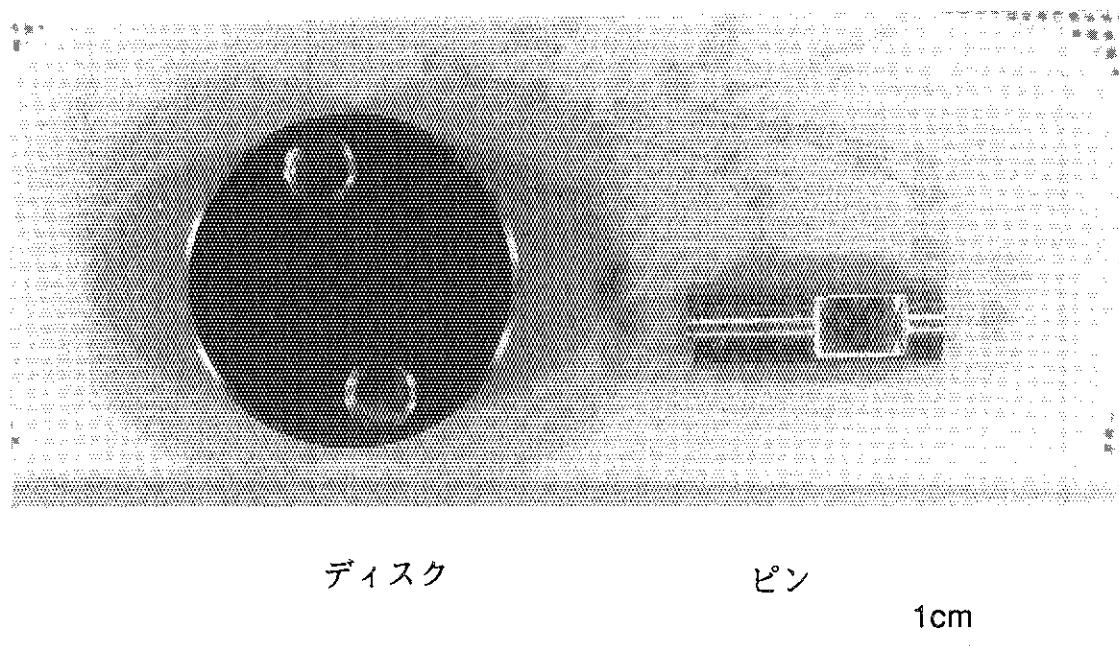


写真2 試験片のマクロ写真

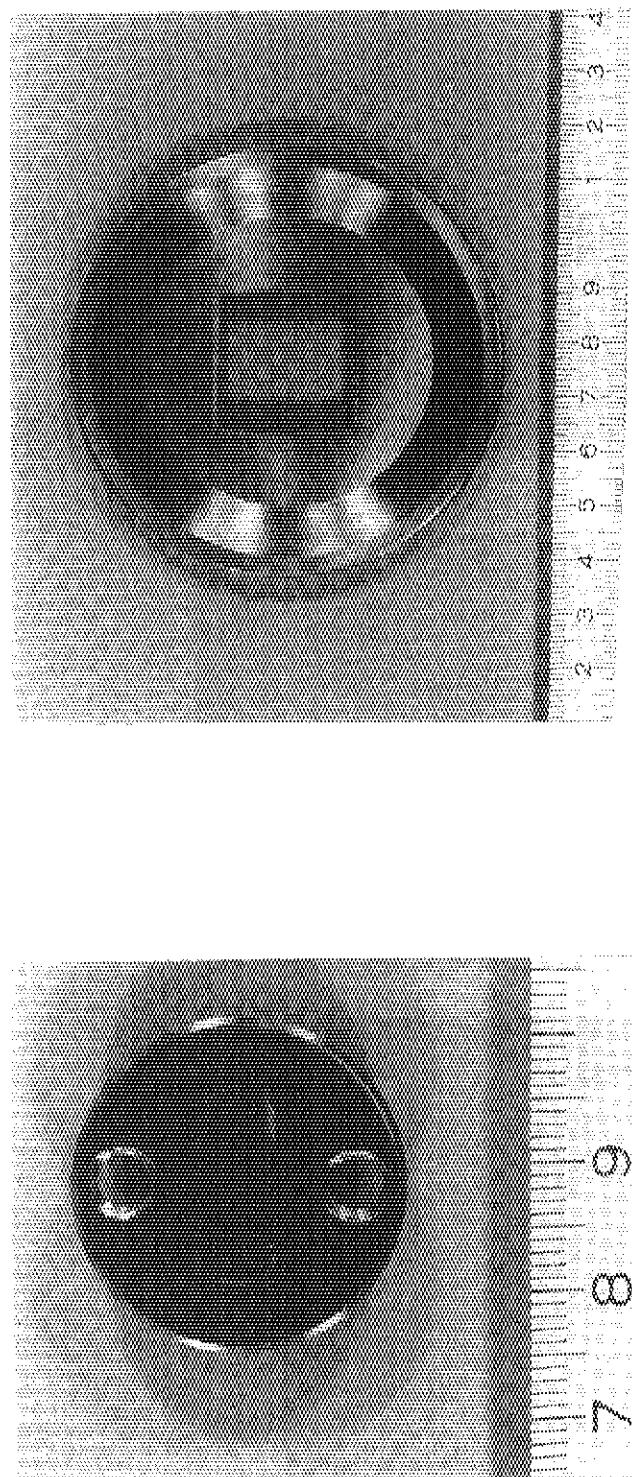


写真3 水平摺動型と回転摺動型のディスク試験片の外観
左：往復摺動型
右：回転摺動型

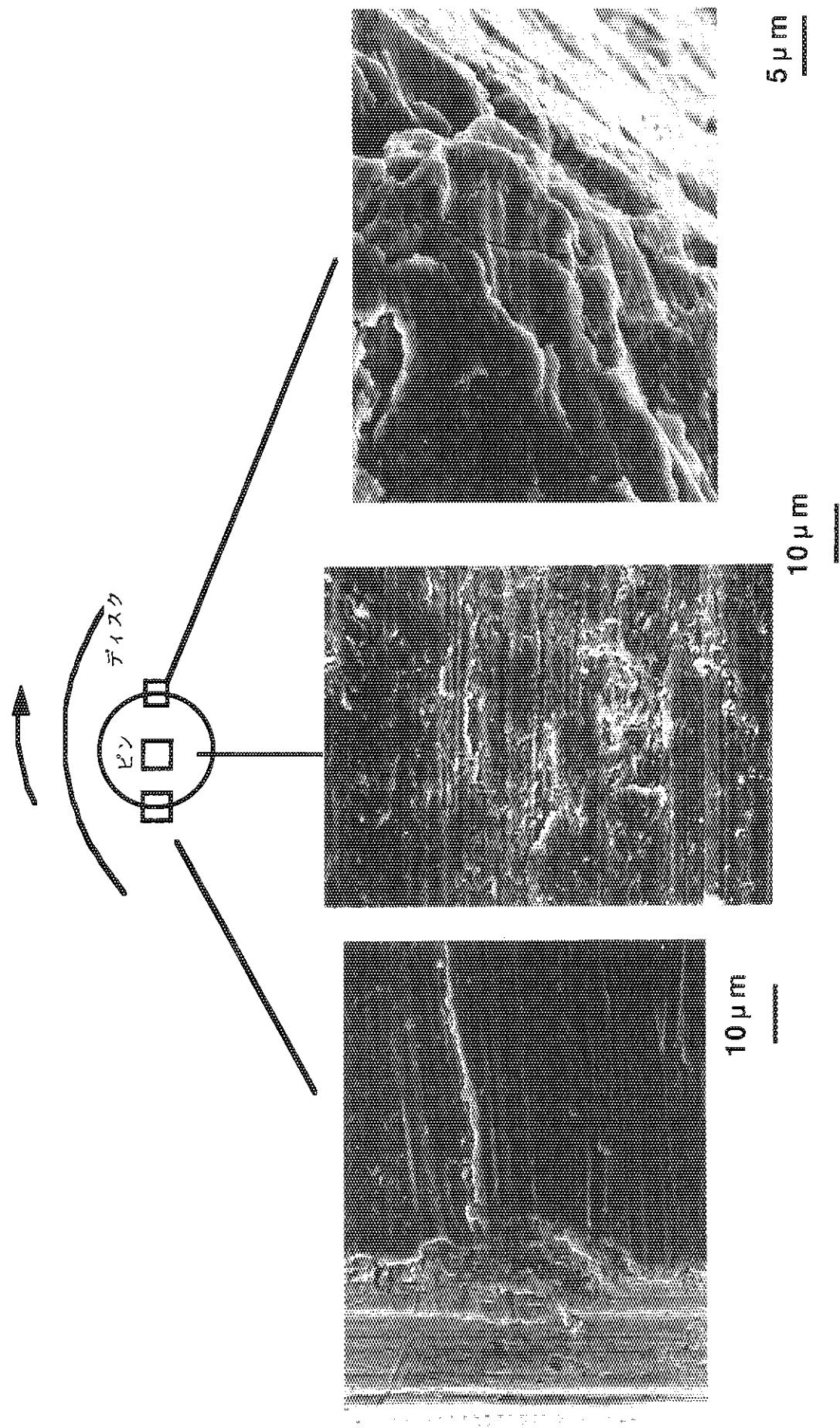
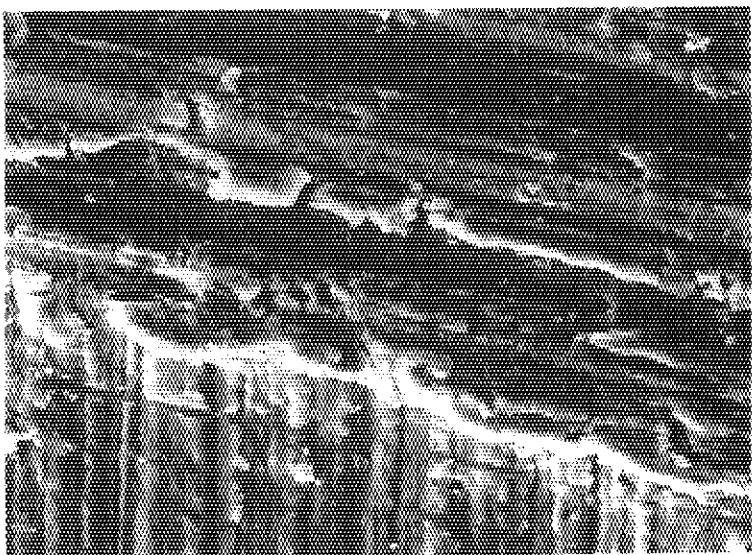


写真4 3N硝酸溶液におけるZrピンの試験後表面SEM写真
温度；60°C、荷重；26 kPa、回転数； 0.25 s^{-1}

研磨部 損耗部



10 μ m

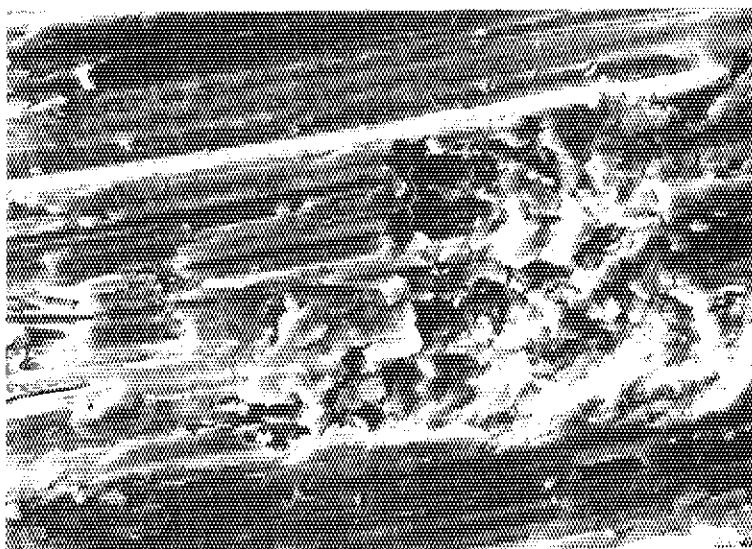
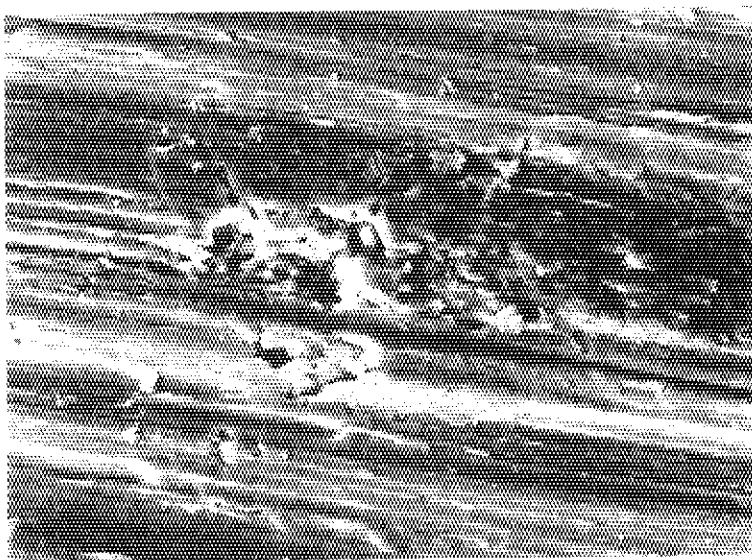


写真5 3N硝酸溶液中におけるZrTiイスクのSEM写真
温度；60°C、荷重；26 kPa、回転数； 0.25 s^{-1}



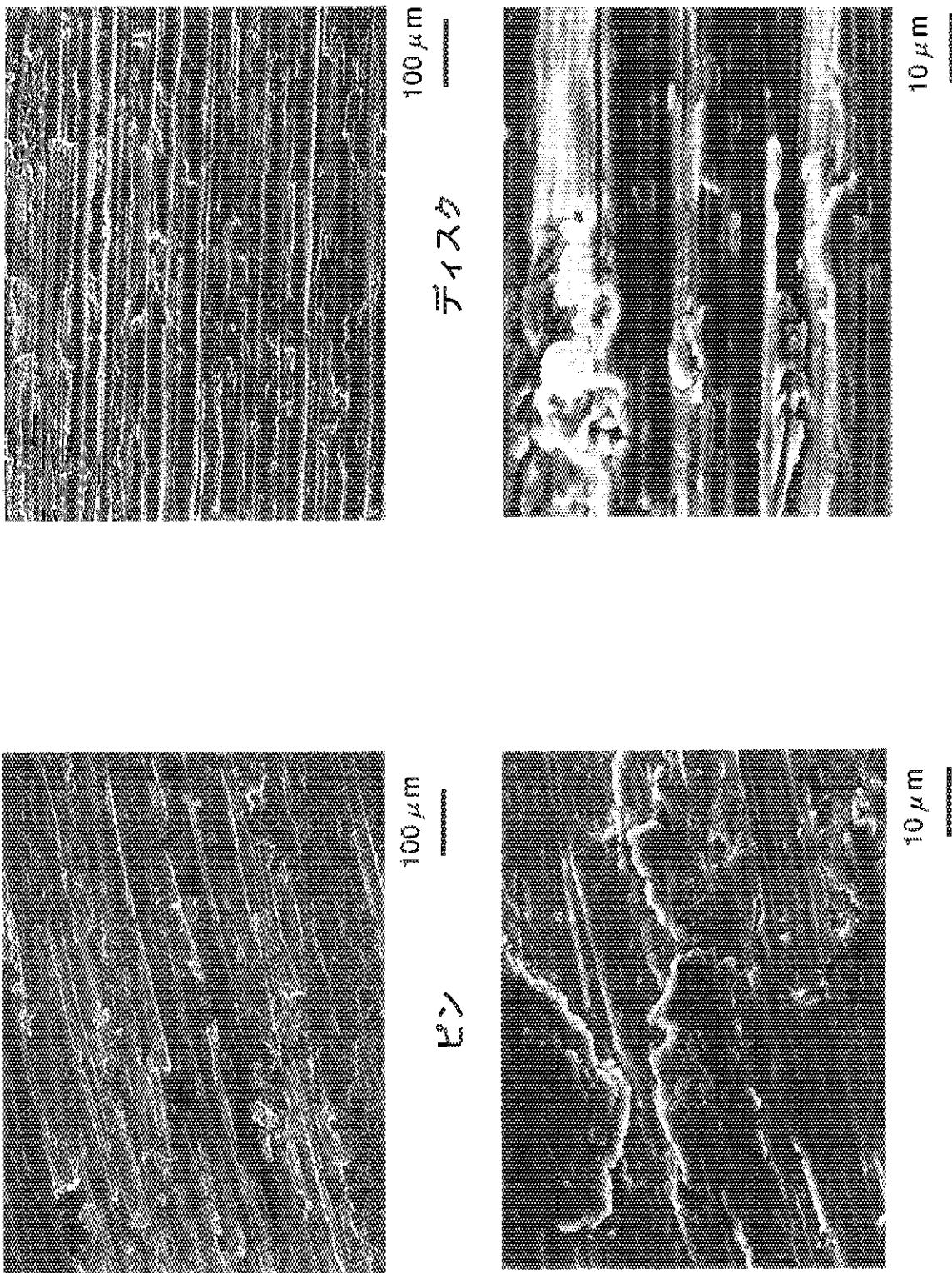


写真6 3N硝酸溶液中におけるZrの試験後表面SEM写真
温度; 100°C、荷重; 26 kPa、回転数; 0.25 s⁻¹

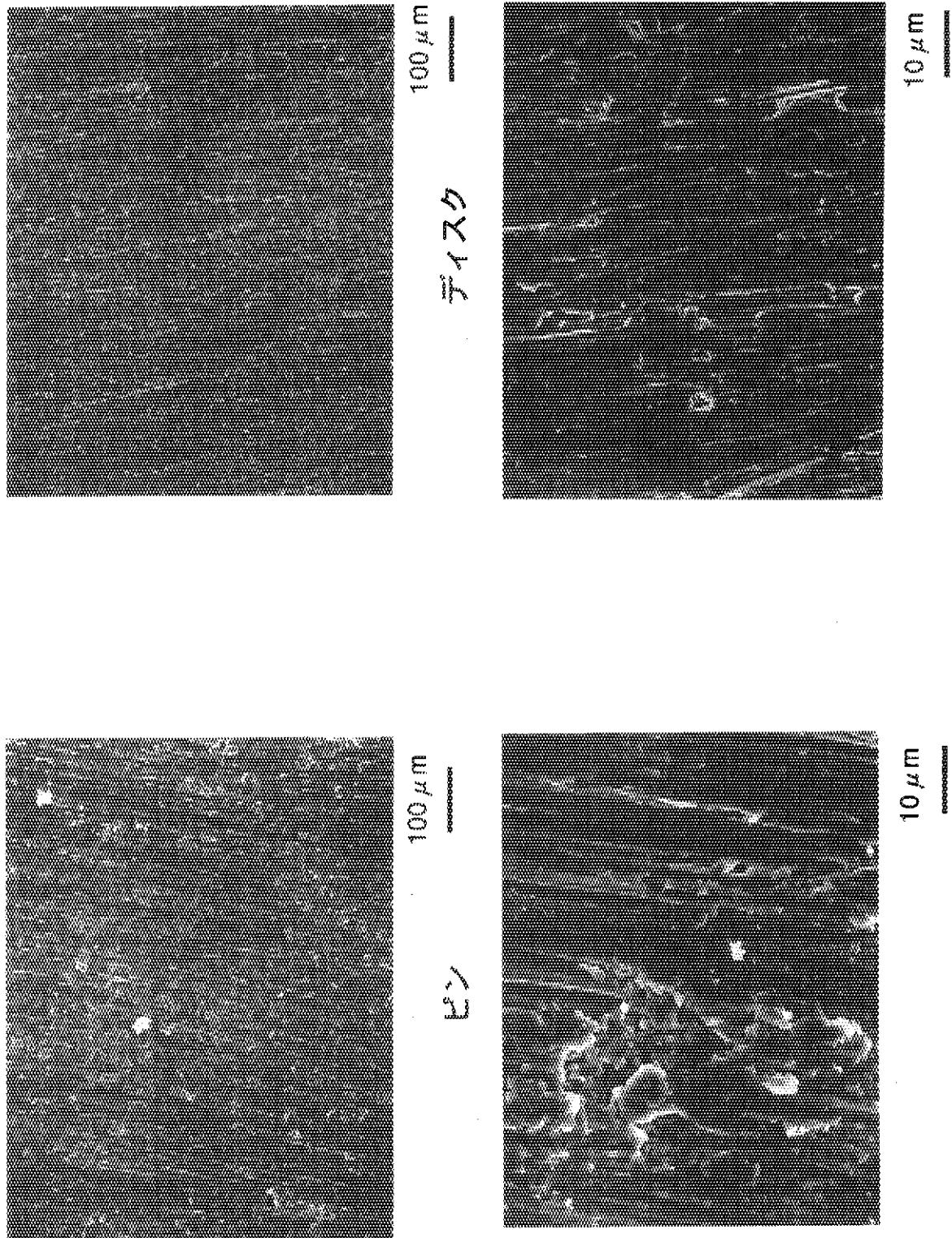


写真7 3N硝酸溶液中ににおけるZrの試験後表面SEM写真
温度；25°C、荷重；25 kPa、回転数； 0.55 s^{-1}

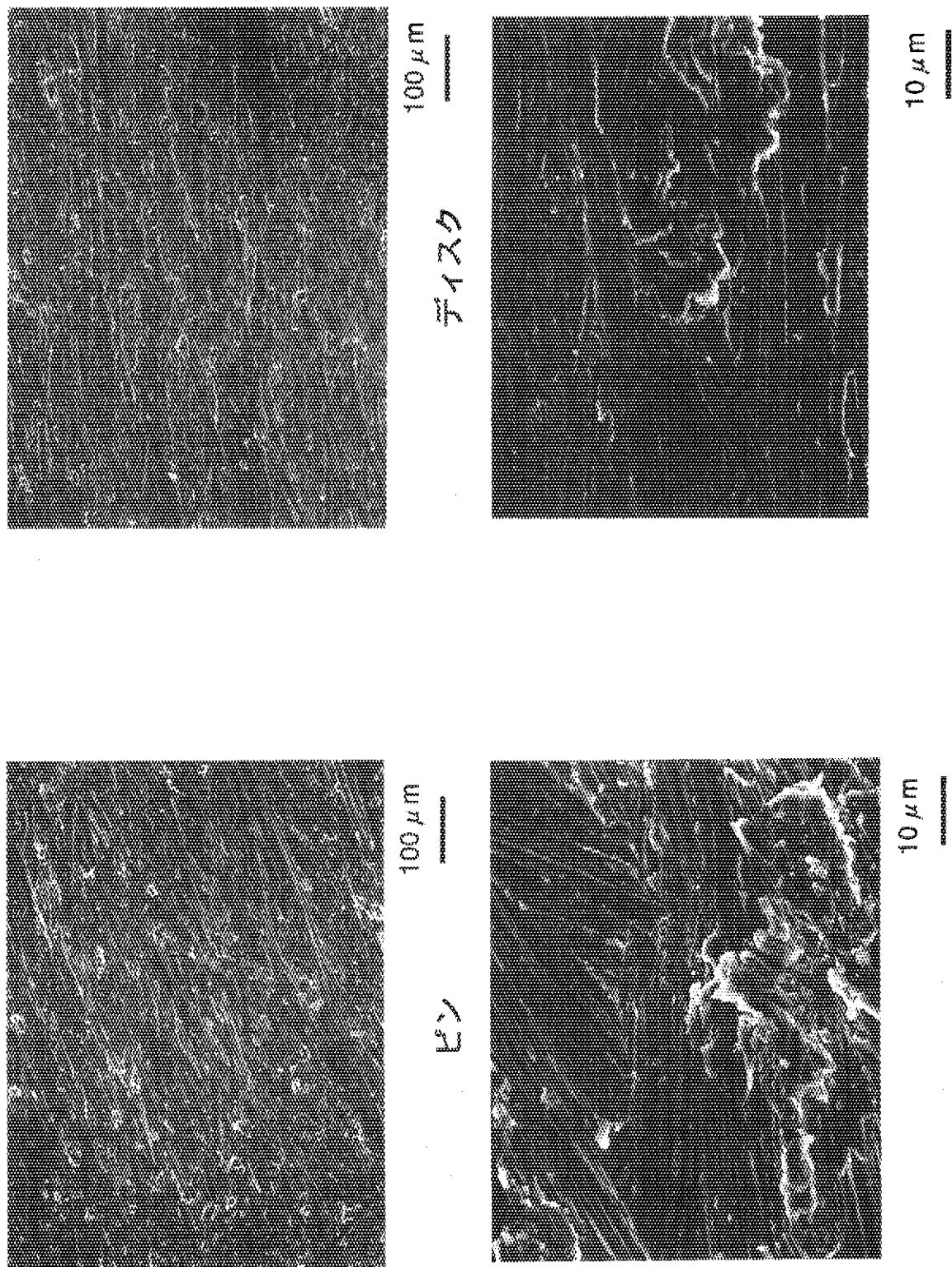


写真8 3N硝酸溶液中におけるZrの試験後表面SEM写真
温度；沸点、荷重；25kPa、回転数； 0.55 s^{-1}