

NaOH水溶液中におけるステンレス鋼[SUS304]
の腐食特性
(研究報告)

2004年5月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課
電話：029-282-1122（代表）
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2004

NaOH水溶液中におけるステンレス鋼[SUS304]の腐食特性

吉田 英一*1、矢口 勝己*2、青砥 紀身*3

要 旨

ナトリウム冷却型高速炉においては、ナトリウム系統の機器配管等から微細なクラックを通じて外部雰囲気へナトリウムが微量漏えいした場合や、機器配管の補修や改善作業に伴いナトリウム系統のバウンダリを開放した場合など、ナトリウムが外部雰囲気(空気)との化学的な反応に伴い腐食性の化合物(主に水酸化ナトリウム; NaOH)を生成し、機器配管に腐食損傷を与える可能性がある。このため、腐食性化合物による機器配管材料の腐食進行状態やこれらの損傷程度を定量的に把握しておくことが、プラントの設計や保守管理の面で重要である。本実験では、代表的な構成材料であるオーステナイト・ステンレス鋼 SUS304 を対象に、NaOH 濃度(100%NaOH を含む)及び NaOH 水溶液温度をパラメータにした腐食実験を実施し、SUS304 の腐食速度や腐食割れ感受性などについて検討した。

これらの結果、NaOH 水溶液中における SUS304 の腐食は、NaOH 濃度の影響よりも温度に依存して進行することがわかった。また、55~85%NaOH 水溶液中と 100%NaOH 中では異なった温度依存性に区分され、見掛けの活性化エネルギーは、前者で約 30kcal/mol(約 125.6kJ/mol)、後者で約 9kcal/mol(約 37.7kJ/mol)であった。本実験で得た腐食速度は、これまでに得られている NaOH 水溶液中の文献値と概ね一致していた。腐食実験における腐食形態は、いずれの条件下でも均一的な全面腐食であった。Uベンド試験片による腐食割れ実験においては、一般的な SUS304 腐食割れ境界線の範囲内であるが、孔食等を起点とし複数粒界以上の深さに及ぶ貫粒割れが一部の条件下で観察された。

*1 大洗工学センター、要素技術開発部、新技術開発試験グループ

*2 常陽産業株式会社(新技術開発試験グループ常駐)

*3 大洗工学センター、要素技術開発部、新材料研究グループ

本報告書の内容には、常陽産業(株)が核燃料サイクル開発機構(担当部課室:新技術開発試験 Gr)との契約により実施した業務成果に関するものを含み、核燃料サイクル開発機構がとりまとめたものである。

Corrosion Properties of Type 304 Stainless Steel in NaOH Solution

Eiichi YOSHIDA*¹, Katsumi YAGUCHI*² and Kazumi AOTO*³

Abstract

In sodium cooled fast reactors, when a very small-scale sodium leakage occurs to an air atmosphere through a fine crack of component or piping in the sodium systems, sodium may produce corrosive compounds by the chemical reactions with the air atmosphere, and corrosion damage of component materials may be induced. Therefore, evaluation of the corrosion behavior and the amount of damages of the component materials by the corrosive compound is important from the viewpoint of a design of a plant and maintenance management.

The corrosion tests were conducted with the parameters NaOH concentration [55-100mass.% NaOH] and NaOH solution temperature [348-1027K] for the SUS304 stainless steel which is a typical structure material. The corrosion rate and corrosion crack susceptibility were examined.

As the results, the corrosion rate of SUS304 was dependent on the temperature of NaOH solution, though the influence of NaOH concentration in solution was small. The different temperature dependency was shown in 55-85%NaOH solution and 100%NaOH. The activation energy was about 30kcal/mol in 55-85%NaOH solution and was about 9kcal/mol in 100%NaOH, respectively. The corrosion rate of this experiment was roughly in agreement with the reference values in NaOH solution obtained by the past experiments. The morphology of corrosion was general corrosion under all conditions. In the SCC experiment using the U-bend test specimen, TGSCC was observed under a part of condition. However, the observed region in this study was within the limits of the SCC boundary region of SUS304 in sodium-hydroxide solution.

*1 New Technology Development Group, Advanced Technology Division, OEC, NC

*2 Joyo Sangyo Co.

*3 Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division, OEC, NC

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	2
2.1 供試材料と試験片形状	2
2.2 実験条件の範囲	2
2.3 実験装置	3
2.4 実験手順	3
2.5 腐食速度の評価方法	4
2.6 腐食実験後の組織観察	5
3. 実験結果及び検討	12
3.1 腐食特性	12
3.2 腐食割れ性	14
3.3 実験後の外観及び組織観察結果	15
4. おわりに	40
参考文献	41

図表写真リスト

Table 2.1	供試材の化学成分（ミルシート値）	6
Table 2.2	供試材の機械的特性（ミルシート値）	6
Table 3.1	NaOH 環境中腐食実験結果(1)～(3)	16-18
Table 3.2	NaOH 環境中Uバンド実験結果	19
Fig. 2.1	試験片形状	7
Fig. 2.2	Uバンド試験片の曲げ加工要領	8
Fig. 2.3	実験条件の範囲	9
Fig. 2.4	腐食試験ポット概要図（その1）	10
Fig. 2.5	腐食試験ポット概要図（その2）	11
Fig. 3.1	重量損失量の時間依存性	20
Fig. 3.2	腐食速度の時間依存性	21
Fig. 3.3	重量損失量と NaOH 濃度との関係	22
Fig. 3.4	腐食速度の温度依存性	23
Fig. 3.5	腐食時間 120h における温度依存性	24
Fig. 3.6	SUS304 鋼の既存腐食速度データとの比較	25
Fig. 3.7	NaOH 水溶液中におけるステンレス鋼の等腐食速度図との比較	26
Fig. 3.8	腐食速度の比較	27
Fig. 3.9	腐食形態の観察結果	28
Photo. 3.1	NaOH 環境中腐食試験後の試験片外観(1)	29
Photo. 3.2	NaOH 環境中腐食試験後の試験片外観(2)	30
Photo. 3.3	NaOH 環境中腐食試験後のUバンド試験片外観(1)	31
Photo. 3.4	NaOH 環境中腐食試験後のUバンド試験片外観(2)	32

Photo. 3.5	NaOH 水溶液中腐食試験後の腐食試験片断面組織(1)	・ ・ ・ ・ ・	33
Photo. 3.6	NaOH 水溶液中腐食試験後の腐食試験片断面組織(2)	・ ・ ・ ・ ・	34
Photo. 3.7	NaOH 水溶液中腐食試験後の腐食試験片断面組織(3)	・ ・ ・ ・ ・	35
Photo. 3.8	NaOH 水溶液中腐食試験後のUバンド試験片断面組織(1)	・ ・ ・ ・ ・	36
Photo. 3.9	NaOH 水溶液中腐食試験後のUバンド試験片断面組織(2)	・ ・ ・ ・ ・	37
Photo. 3.10	NaOH 水溶液中腐食試験後のUバンド試験片断面組織(3)	・ ・ ・ ・ ・	38
Photo. 3.11	NaOH 水溶液中腐食試験後のUバンド試験片断面組織(4)	・ ・ ・ ・ ・	39

1. はじめに

ナトリウム冷却型高速炉においては、万が一の事象として、機器・配管等から微細なクラックなどを通じて外部雰囲気へナトリウム（以下、「Na」）が微量漏えいした場合（Na 燃焼を伴わない場合）、Na が外部雰囲気と反応して腐食性の化合物を生成し、機器・配管の外表面に損傷を与える可能性がある。また、プラント供用中における機器・配管の補修や改善作業に伴う Na 系バウンダリの開放に伴い、腐食性化合物を形成し、同様な腐食現象を招く可能性がある。このため、腐食性化合物による機器・配管材料の腐食進行状態やこれらの損傷程度を定量的に把握しておくことが、プラントの設計や保守管理の面で重要である。

ナトリウムが空気雰囲気に曝された場合を考えると、空気中の酸素(O_2)や水分(H_2O)及び二酸化炭素(CO_2)と化学的な反応を生じ、その結果、水酸化ナトリウム($NaOH$)、酸化ナトリウム(Na_2O)、過酸化ナトリウム(Na_2O_2)及び炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)などが生成される。中でも $NaOH$ ($NaOH$ 水溶液を含む) が主たる生成物となる。また、腐食に関与するのは主として $NaOH$ 、 Na_2O 及び Na_2O_2 である。特に、 Na_2O 及び Na_2O_2 の酸化物系は、鉄鋼材料などに対して高い腐食性を示す物質であり、最近の研究結果[1, 2]によって定量的な腐食速度や腐食機構が既に明らかにされている。 $NaOH$ 水溶液環境については、約 30 年前に N. E. Hammer [3] や R. K. Swandy [4] によって鉄鋼材料の腐食や腐食割れに関する報告例があり、ある程度の指標となる評価結果が示されている。 $NaOH$ は低温域では吸湿等により水溶液の形で存在すると考えられるが、曝される雰囲気によって水蒸気圧との関係から濃度が変化するものと思われる。このため、腐食に対する $NaOH$ 濃度の影響を評価しておくことが重要である。

本報告では代表的な構成材料であるオーステナイト・ステンレス鋼 SUS304 を対象に、 $NaOH$ 濃度 (100% $NaOH$ を含む) 及び時間をパラメータにした高温 $NaOH$ 水溶液中の腐食実験を実施し、SUS304 の腐食速度や腐食割れ感受性などについて検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材料と試験片形状

本実験には、JIS に規定されるオーステナイト系ステンレス鋼の SUS304（材料ヒート 3 種；記号 A1、A4 及び AA）を用いた。供試材料のミルシートに記載される化学成分及び機械的特性を **Table 2.1** 及び **Table 2.2** に示す。いずれも圧延鋼板であり、結晶粒度は ASTM No. 5. 0~5. 5 である。

試験片には、短冊板状の腐食試験片と、短冊板状を U 字形に曲げ加工した試験片（以下、「U ベンド試験片」）を用いた。**Fig.2.1** に試験片の寸法形状を示す。試験片の表面は、腐食試験片及び U ベンド試験片とも、機械加工を行った後、エメリー紙にて #600 まで研磨仕上げを施した。

U ベンド試験片の応力負荷は、JIS G0576「ステンレス鋼の応力腐食割れ試験方法」に規定する要領 [5] に準じて、U 字曲げ法で行った。**Fig.2.2** に使用した治具及びその方法を示す。試験片を U 字形状に曲げた後、スプリングバックで広くなった両脚をほぼ平行になるようにボルトナット（SUS304 製）で締め付けて固定した。U 字箇所には負荷される応力は測定していないが、供試材料のほぼ降伏点に近い値になっているものと推察される。

2.2 実験条件の範囲

実験条件の範囲を **Fig.2.3** に示す。微少漏えいなどで空気雰囲気中に曝された Na は空気中の酸素や湿分と反応し、Na 酸化物 (Na_2O , Na_2O_2) や NaOH が生成される。Na 酸化物はさらに湿分と反応するため、主に NaOH が生成されるが、NaOH が置かれた環境（水蒸気圧）によって吸湿等が生じて濃度も変化することが考えられる。プラントの運転温度となる 330-550℃ 程度の範囲では湿分の蒸発に伴い高い NaOH 濃度環境となり、低温域では比較的濃度の低い NaOH 水溶液になることが推定される。本実験ではこれらのことを想定しながら条件範囲を決定した。実験初期の NaOH 濃度は 55% から 100% とした。実験温度は、NaOH 水溶液環境では 150-200℃ 前後を主体に、100% NaOH 環境では 400℃ 以上とした。また腐食時間は 120h をベースとし、かつ時間的な影響を検討するために、時間をパラメータとした条件も設定した。本実験における腐食時間の範囲は、0. 5h ~

600h である。

実験には以下の試薬を用いて環境条件を設定した。NaOH 試薬は市販品である。また、NaOH 水溶液は、NaOH 試薬に蒸留水 (H₂O) を混合・溶解し、目標の NaOH 濃度に調整した。

- (1) 水酸化ナトリウム (NaOH); 純度 > 99mass. %, メルク社製・製品番号 6498-1M
- (2) 水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 水溶液) ; 55mass. % + H₂O, 75mass. % + H₂O, 85mass. % + H₂O

2.3 実験装置

実験には、**Fig.2.4** (Type A, Type B) 及び **Fig.2.5** (Type C) に示す腐食試験ポットを使用した。いずれも縦型円筒状の試験容器内に試薬と試験片を格納し、電気式ヒータにて所定温度まで加熱するタイプである。試験容器の内側容器部分は常に試薬と接液するため、アルカリ性の腐食に優れている純ニッケルを使用し、その他の構成材料にはステンレス鋼 (SUS304, 316) またはインコネル 718 を使用した。比較的 low・中温度域の腐食実験には Type A, B の実験装置を、高温域の腐食実験には Type C の実験装置を用いて実施した。Type A の装置は、試薬を入れる試験容器 (Ni 製内挿容器) とポット本体 (外容器及びヒータ等) が一体構造のものである。Type B の装置は、試薬を入れる Ni 容器部分を取り外し可能な二重構造とし、試薬取り出し時の作業性向上を図ったもので、Type A 装置の改良型に位置づけられる。また、試薬の温度上昇に伴う試験容器内の圧力上昇に備え、配管系に圧力計と安全弁を取り付け、安全対策の向上を図ったものである。Type C の装置は、より高温域の腐食実験を行うことを目的に製作された装置で、最高使用温度は最大 800℃ (試験片浸漬部) となっている。材質は外側容器がインコネル 718、内側容器が Ni200 の二重構造である。

2.4 実験手順

実験準備から実験、及び実験終了後の手順などに関する実験手順を以下に示す。

(1) 受入時の試験片計測

- ① 試験片は実験前にアルコール等で超音波洗浄・乾燥し、精密天秤で小数点以下 6 桁 (μg) まで 2 回測定し、その平均値を受入時の個々の試験片重量として記録した。
- ② 試薬に接液する試験片の表面積は、製作時の検査結果から加工精度が公差内であることを確認して、**Fig.2.1** に示す外寸を用いて算出した。

(2) 試薬調整および昇温、試験片の浸漬

- ①腐食試験片は、試験片の端部に孔加工し、その箇所 SUS304 製針金を取り付け、ポットフランジの下部に吊り下げた。この時、試験片の浸漬位置が試薬の液相中心になるよう長さを調整した。また、Uベント試験片は、曲げ加工後に固定したボルトに SUS304 製針金を縛り、同様にポットフランジの下部に吊り下げた。
- ②次に、実験条件の濃度（重量比）に計量・調整した NaOH あるいは NaOH 水溶液を腐食試験ポットに入れ、混合した。容積は約 1,000cm³とした。
- ③Type A および B 装置については、試薬が目的温度に到達した後に上部フランジを開放し、各試験片をフランジ・フックに取り付け、フランジを閉止ながら試薬液相中に浸漬した。雰囲気は大気中である。但し、沸騰曲線を越える条件（55%NaOH 水溶液、200℃）に関しては、試験片浸漬後に定格温度に昇温した。Type C 装置については、試験片をガス層空間に待機させ、試薬が目的温度に達した後に液相中に浸漬した。
- ④Type C 装置の場合は、上部フランジ閉止後に、試験容器および系統内の真空引きを行い、アルゴンガス雰囲気に置換した。
- ⑤目標の腐食時間に達したら、電気式ヒータの電源を切り、試薬を自然冷却した。その後、フランジを開放し、試験片を取り出した。但し、試薬濃度によっては試薬が固化する前にフランジを開放し、試験片を引き上げた。
- ⑥試験片に付着した NaOH 溶液等の除去・洗浄を行った。最終洗浄は超音波洗浄器を用いて、蒸留水およびアルコール中にて行った。その後、試験片を乾燥させ、重量測定を試験前と同様に実施した。

2.5 腐食速度の評価方法

試験前後の重量変化量から腐食速度を以下の式により求めた。

$$C_R = \Delta W / S_0 / \rho / t \quad (1)$$

ここで、 C_R ; 腐食速度, mm/h

ΔW ; 腐食量 (実験前後の重量差), g

S_0 ; 試験片の表面積, mm²

ρ ; 供試材料の密度, g/mm^3

t ; 腐食時間, h

年間当たりの腐食速度[mm/年]の場合は、上記の C_R に 8,760 h を乗じることによって算出される。各材料の密度は、SUS304 が $7.93\text{g}/\text{cm}^3$ 、SUS316 が $8.0\text{g}/\text{cm}^3$ の値[6]を用いた。

2.6 腐食実験後の組織観察

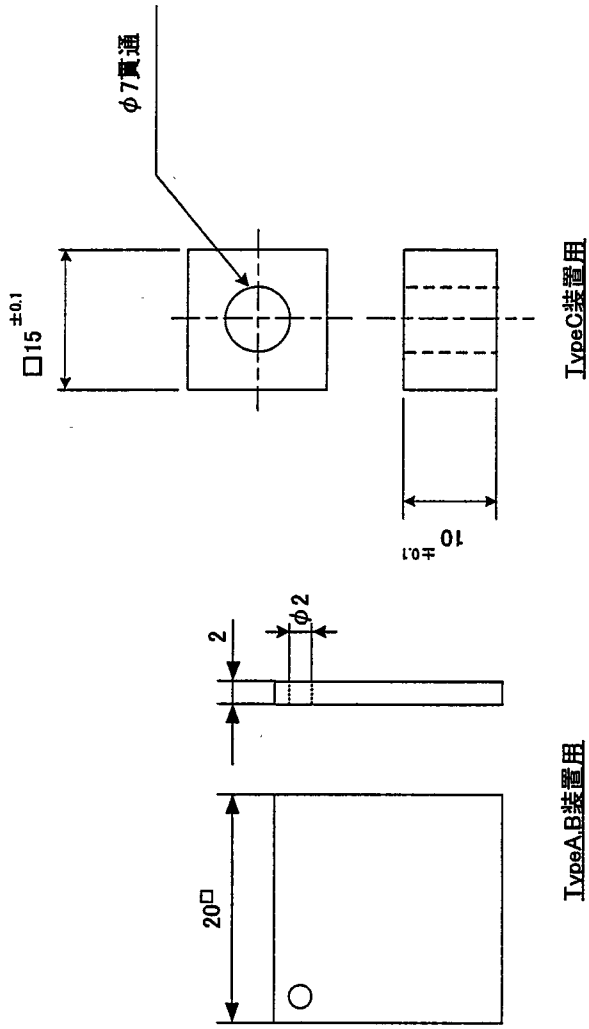
実験後における腐食様相や腐食割れ状況を確認するために、光学顕微鏡を用いて腐食試験片及びUベント試験片の断面を観察した。観察位置は、腐食試験片では代表的な断面、Uベント試験片では最大曲げ加工が施されている近傍箇所の断面とした。撮影倍率は、100倍と400倍である。

Table 2.1 供試材の化学成分(ミルシート値)

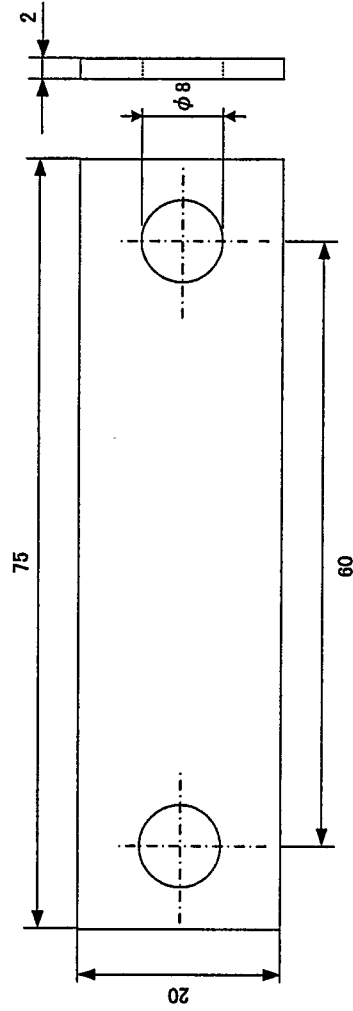
素材	材料 ヒート	化学成分 (mass. %)								結晶粒度 ASTM No.
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr		
SUS304	A1	0.057	0.56	1.04	0.022	0.007	9.27	18.32	5.0	
SUS304	A4	0.05	0.58	1.00	0.028	0.007	9.10	18.45	5.5	
SUS304	AA	0.058	0.61	1.64	0.03	0.003	8.31	18.12	-	

Table 2.2 供試材の機械的特性(ミルシート値)

素材	材料 ヒート	引張特性 (at RT)			硬さ (at RT) BRINELL H _B
		0.2%耐力 (N/mm ²)	引張強さ (N/mm ²)	破断伸び (%)	
SUS304	A1	284	608	62	138
SUS304	A4	226	608	61	139
SUS304	AA	287	623	56	167



(a) 腐食試験片形状



(b) Uベンド試験片形状

Unit=mm

Fig.2.1 試験片形状

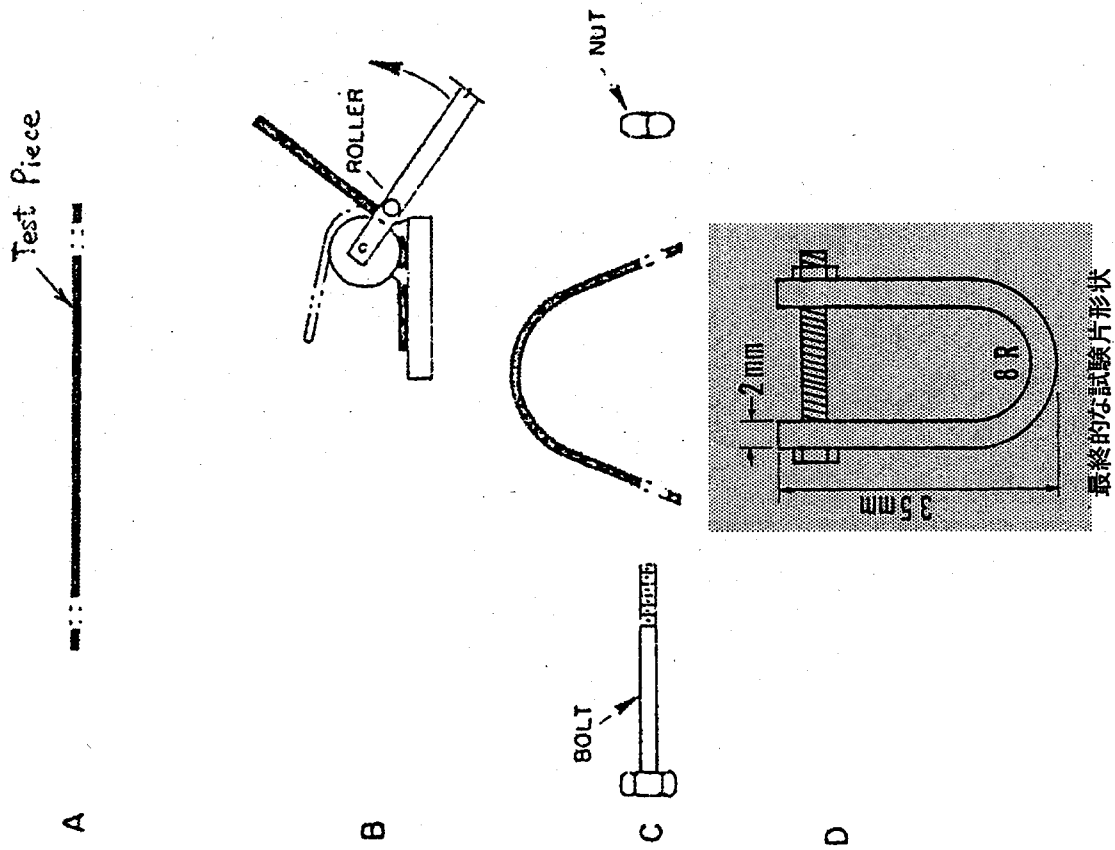


Fig.2.2 Uバンド試験片の曲げ加工要領

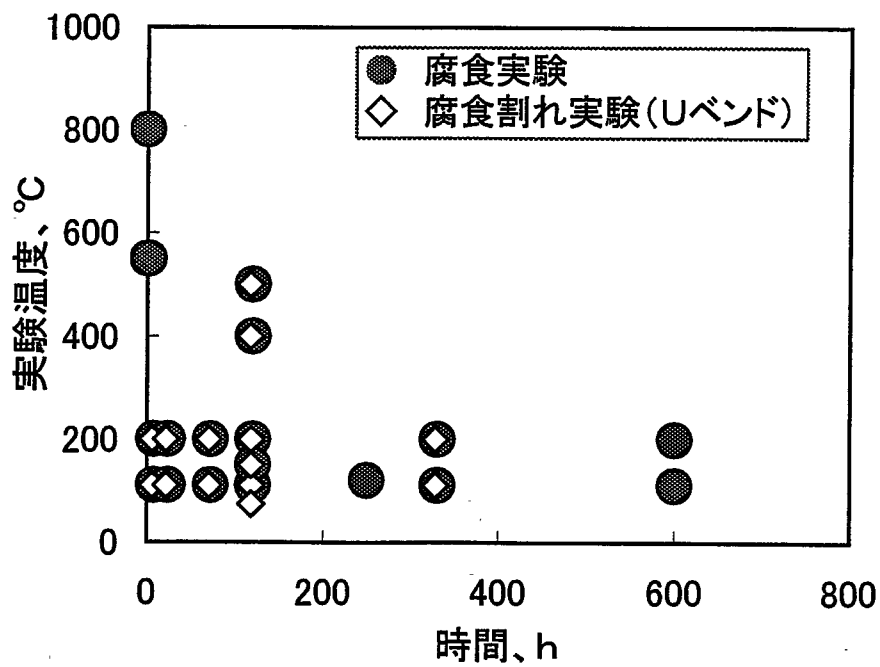
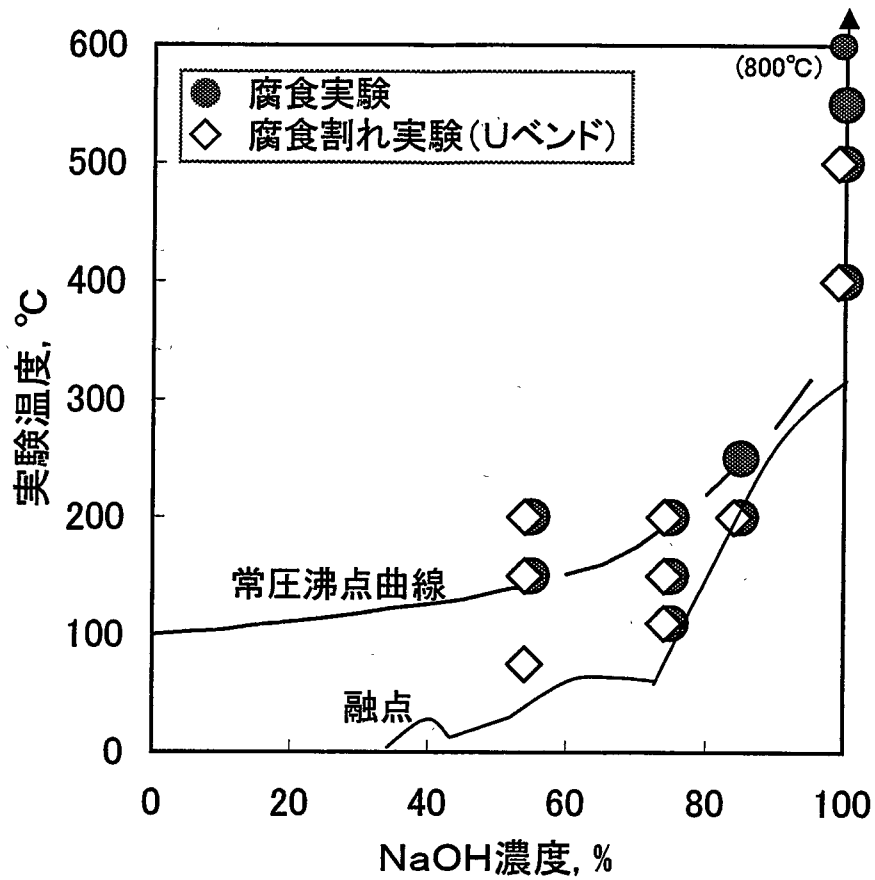
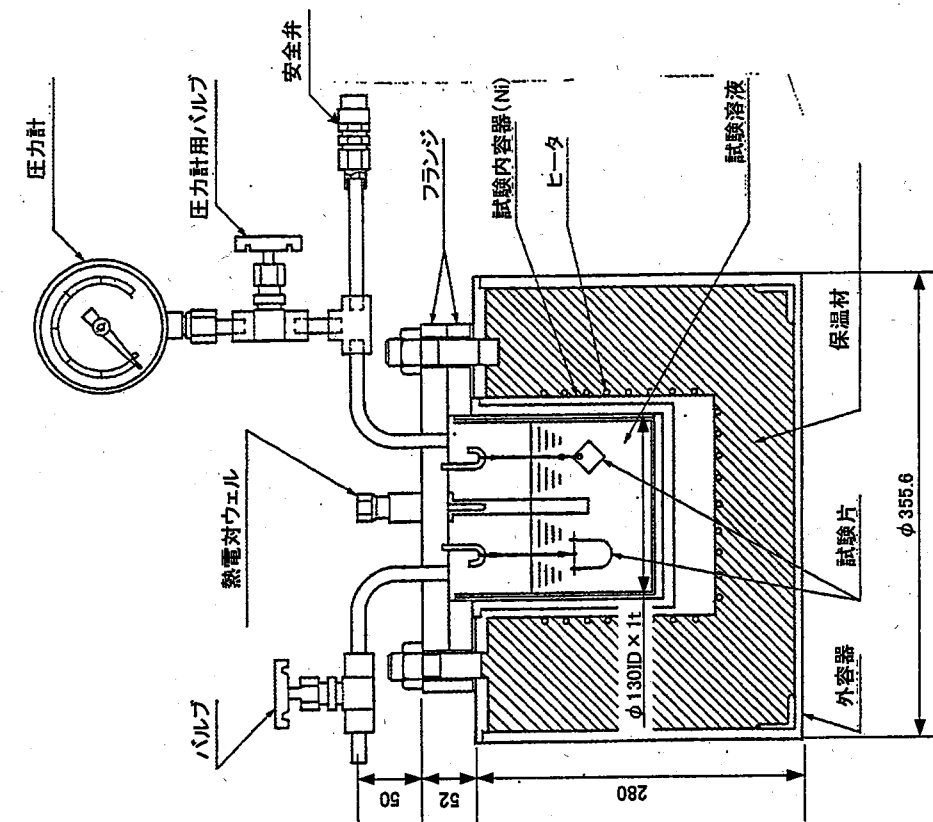
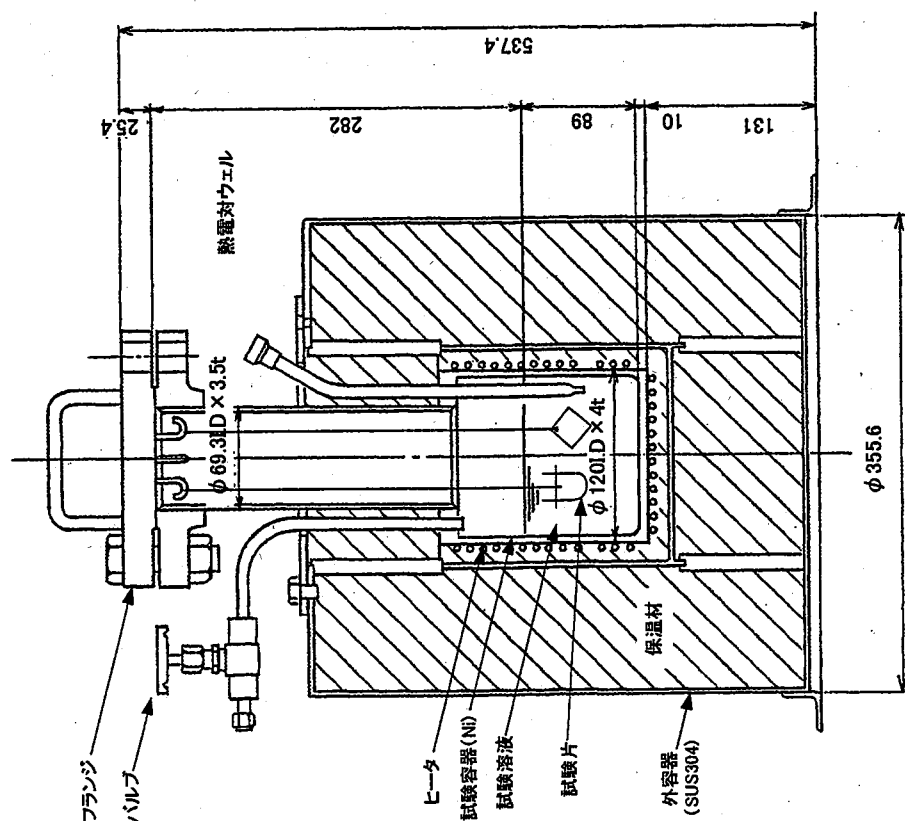


Fig.2.3 実験条件の範囲



(b) Type B



(a) Type A

Fig.2.4 腐食試験ポット概要図(その1)

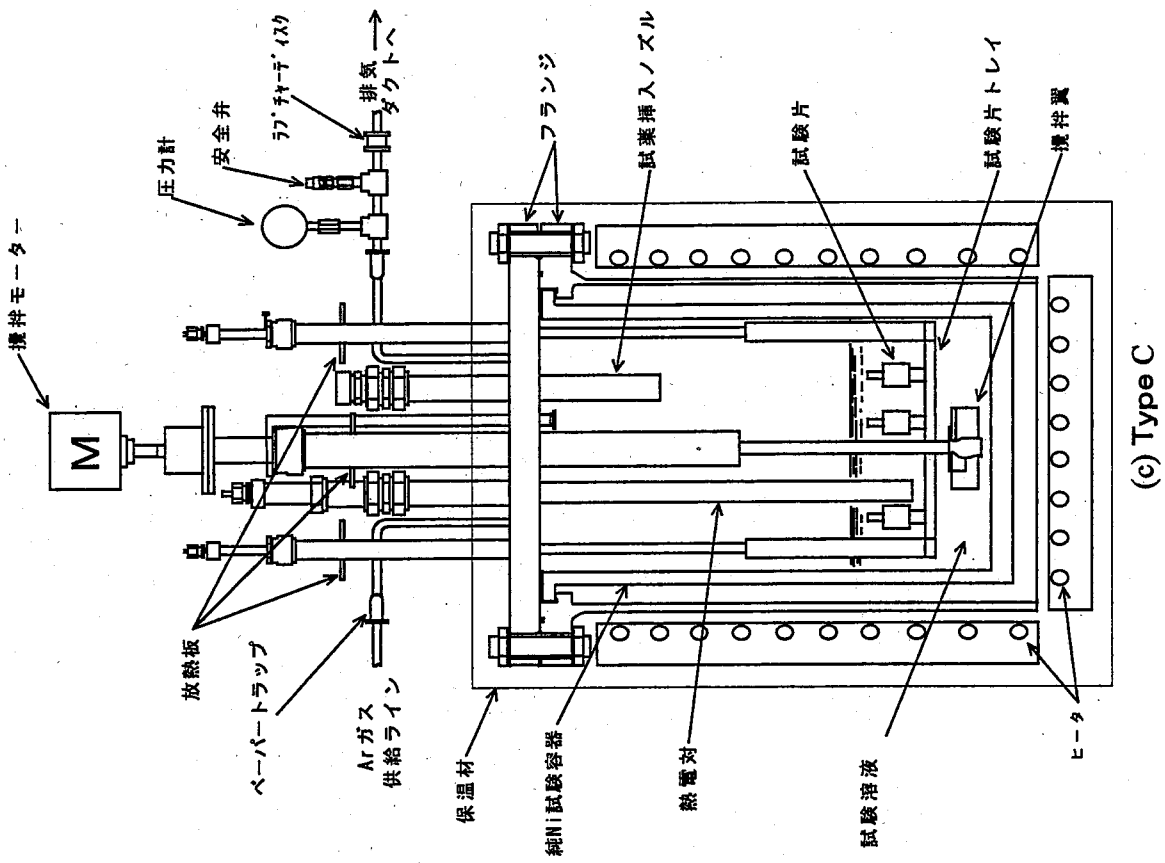


Fig.2.5 腐食試験ポット概要図(その2)

3. 実験結果及び検討

3.1 腐食特性

本実験において取得した NaOH 水溶液中 (NaOH 濃度 100%を含む) の腐食実験結果を Table 3.1(1)~(3)に示す。表中の腐食速度 (mm/year) は、2.5 項の (1) 式より求めた値であり、単純に試験片の単位面積当たりの重量損失量を実験時間で計算した平均的な値を示した。また、実験後の断面ミクロ組織観察の結果から、腐食実験の場合は、いずれの条件でも孔食やピittingなどの局所的な腐食の様相が認められていないため、均一的な全面腐食として取り扱った。得られたデータから、腐食速度に対する時間、NaOH 濃度及び腐食温度の影響について検討した。また、これまでに得られている NaOH 水溶液中の既存データとの比較を行った。

(1) 時間及び NaOH 濃度の影響

時間をパラメータとした 85%NaOH (200℃) と 75%NaOH (110℃) 水溶液中の実験条件について、重量損失量 (mg/mm²) と腐食時間 (h) の関係を Fig.3.1(a)(b)に示す。腐食による重量損失量は、本実験範囲である 600h までの領域で時間とともに増加を示した。腐食初期における時間依存性を判り易くするために、Fig.3.1(b)には 100h 以内での腐食時間に限定して示した。85%NaOH (200℃) 水溶液中のケースでは、腐食初期に大きな重量損失量を示し、その後一定の速度で増加する傾向が認められた。同じ実験条件について、腐食速度 (mm/year) と時間 (h) との関係を Fig.3.2 に示す。85%NaOH (200℃) と 75%NaOH (110℃) の両者とも腐食速度は腐食初期に大きな値を示し、その後の数百時間からは一定の腐食速度を示す傾向が認められた。この挙動は、重量損失量から腐食速度を導いているため、当然ながら Fig.3.1 から予測される挙動と同様である。

次に、NaOH 濃度の影響について検討する。重量損失量 (mg/mm²) と NaOH 濃度 (mass. %) との関係を Fig.3.3 に示す。ここでは、NaOH 濃度以外の影響因子を排除するために、腐食実験から得られたデータのうち、同一条件で比較できるデータ (NaOH 濃度; 55-85%、腐食時間; 120h、実験温度; 200℃) を選択して図にプロットした。データ数は限られ、85%NaOH 濃度でデータのばらつきが認められるが、重量損失量の有意な差異は認められず、55%~85%NaOH 濃度の範囲内では顕著な NaOH 濃度の影響はほとんどないものと考え

られる。山中ら[7]は本実験よりも低濃度の範囲までカバーした評価を行っているが、NaOH濃度の影響は小さいことを示唆しており、本結果と同様な評価となっている。

(2) 温度の影響

腐食速度(mm/year)と温度($1000/T$, K)との関係を Arrhenius Type で整理し、**Fig.3.4**に示す。腐食速度は温度が高くなるほど大きくなり、温度依存性が認められた。ただし、温度依存性は100%NaOHとそれ以外の55-85%NaOH水溶液中で異なっており、一本の直線では表せないようである。図中には、100%NaOH中とそれ以外のデータを区別し、それぞれ最小自乗法で整理した直線を示した。それぞれの見掛けの活性化エネルギーは、100%NaOH中で約30kcal/mol(約125.6kJ/mol)、55~85%NaOH水溶液中で約9kcal/mol(約37.7kJ/mol)であった。年間当たりの平均的な腐食量は、例えば100%NaOHの400℃では約0.05mm、55-85%NaOH水溶液中の200℃では約2mm前後であった。550℃以下の100%NaOH中の腐食速度は、55-85%NaOH水溶液中に比較して小さな値となっている。また、取得したデータの中から、時間の影響を排除するために、腐食時間を120hのデータ限定したケースのNaOH水溶液中の腐食速度(mm/year)と温度($1000/T$, K)との関係を**Fig.3.5**に示す。上記と同様な温度依存性が認められ、55-85%NaOH水溶液中の場合は見掛けの活性化エネルギー値に大きな変化はみられなかった。つまり、100%NaOHを除くと、本実験の範囲内におけるSUS304の腐食はNaOH濃度よりもNaOH水溶液の温度に依存して進行するものと考えられる。

(3) 既存データとの比較検討

比較的高濃度なNaOH水溶液中の腐食結果を対象に、これまでに他の研究機関で得られている腐食速度[8-15]と、本実験の結果を比較して**Fig.3.6**に示す。図中には、山中ら[7]が統計的な評価から求めた150℃以下を対象とした実験式および300℃以上を対象とした実験式を、併せてそれぞれ示す。データのばらつき幅が大きいですが、150℃以下の低温領域の腐食速度は、概ね類似した値を示しているものと思われる。また、山中らは200-300℃を境界温度とし、低温域と高温域に区別して実験式を提案しており、腐食速度を律速するメカニズムが高温域と低温域で異なっている可能性があることを示唆している。本実験結果で得られた各実験条件の平均腐食速度を等腐食速度図[4]にプ

ロットして Fig.3.7 に示す。等腐食速度図では、融点曲線以下の低温高濃度域での腐食速度は 0.0025mm/year 以下と小さく、低温低濃度域では 0.025mm/year 以下であるが温度とともに上昇し、150℃の 70-80%NaOH 水溶液中では 0.75mm/year 以上の腐食速度を示している。本実験結果においても、この等腐食速度図に概ね一致していると考えられる。また、これまでにサイクル機構が高温構造設計基準の中の材料強度基準等で推奨している Na 中腐食速度評価式から求めた値 [16] 及び Na 酸化物を混合する NaOH-Na₂O₂ 中の腐食速度評価式から単純に年間外挿して求めた値 [2] との比較結果を参考までに Fig.3.8 に示す。NaOH 水溶液中の腐食速度は、純度管理された Na 中よりも概ね 3~4 桁程度大きな値を示し、NaOH-Na₂O₂ 系環境中よりも相当小さな値を示している。これらの差は腐食機構の差異によるものと考えられる。

3.2 腐食割れ性

Uベンド試験片を用いた腐食割れ実験結果を Table 3.2 に示す。表中には、腐食実験後の断面ミクロ組織観察より判断した試験片表面の腐食形態を大まかに区分して示した。区分は、「全面腐食」は均一的（一様）な腐食による形態で、表面の凸凹や荒れが認められなかったもの、「局部腐食」は粒界や粒内を問わず孔食などの局部的な侵食が認められたもの、及び「腐食割れ」は複数粒界以上の深さにわたって貫粒割れが進展して認められたものの 3 種類とした。ただし、局部腐食の中でも微小なものと、表面近傍において孔食などが顕著に観察されたものが存在するために、これらを識別して示した。後者の場合は、見方によっては表面近傍における局所的な腐食割れに相当した扱いとなるかも知れない。これらのミクロ組織観察結果については、次項にて記述する。

NaOH 濃度と腐食温度の関係図から、上記に示した腐食形態のマップを Fig.3.9 に示す。100%NaOH 濃度の条件や 75℃の低温条件下では、局部腐食や腐食割れの発生は観察されず、それ以外の条件下では、孔食等の局部腐食やそれを起点とした腐食割れが生じる領域となっている。大久保ら [17, 18] は、苛性ソーダ環境下における応力腐食割れ事例を収集し、アルカリ腐食割れが生じる温度境界を求めている。この温度境界線を Fig.3.9 の図中に実線で大まかに示した。SUS304 などのステンレス鋼の場合は、50%前後の濃度において最もアルカリ腐食割れの感受性が高くなるとされている。また、SUS304 など

のオーステナイト系ステンレス鋼の場合は、高 Cr フェライト系ステンレス鋼や高 Ni 合金よりも高い腐食割れ感受性を示すことが示唆されている [6]。本実験で観察された一部条件下の腐食割れは、これまでの知見と大きな差異はないと考えられ、一般的に知られている腐食割れ境界線の範囲内で生じている。

3.3 実験後の外観及び組織観察結果

(1) 外観観察

腐食実験後試験片の代表的な外観写真を **Photo.3.1** と **Photo.3.2** に示す。また、Uベンド試験片の代表的な外観写真を **Photo.3.3** と **Photo.3.4** に示す。目視による観察結果では、試験片の外観は赤褐色に変色し、その程度は高温および高濃度条件ほど顕著に変化しているように見える。

(2) 断面ミクロ組織写真

腐食実験後の代表的な断面ミクロ組織写真を **Photo.3.5**～**Photo.3.7** に示す。ほとんど均一的な全面腐食の様相を示しており、無負荷状態での浸漬条件では腐食割れは観察されなかった。一部の条件下では、接液面近傍において粒界割れ様相の写真がみられているが、これは割れではなく組織観察時のエッチングによる影響と思われる。

Uベンド腐食試験片の断面ミクロ組織写真を **Photo.3.8**～**Photo.3.11** に示す。100%NaOH 濃度で 400℃と 500℃および 55%NaOH 濃度で 75℃の条件下では、局部腐食や腐食割れの発生は観察されなかった。これらの条件下では、腐食実験で観察された均一的な腐食様相と同様であった。それ以外の条件下では、局部腐食の様相が多くの試験片に観察された。孔食等が観察された局部腐食は、顕著なもので表面から深さ 50 μm 程度 (1-2 粒界深さ) まで生じていた。また、一部の条件下では腐食割れが試験片の内部まで観察された。腐食割れは局部的な腐食部位を起点として、これが成長して進んでいる様相となっている。腐食割れの形態は NaOH 濃度や温度によっても異なるが、SUS304 の場合は低濃度では粒界割れが、50%以上の高濃度では粒内割れが支配的となる報告例もある [19]。本実験の一部条件下で観察された組織 (75%NaOH, 200℃) は、粒内を支配的に進展した割れとなっており、上記の知見と同様である。

Table 3.1(1) NaOH環境中腐食実験結果

試験片素材	試験片番号	溶液組成 (mass.%)	温度 (°C)	浸漬時間 (h)	試験片重量(g)		重量減少 (g)	試験片 表面積 (mm ²)	重量変化量 (g/mm ²)	腐食速度 (mm/year)	使用装置	
					試験前	試験後						
SUS304 (A1E-1)	CCA041	NaOH100%	400	120	6.339690	6.334165	0.005525	966.28	0.0000057	0.0526	Type A	
	CCA042			120	6.349315	6.343605	0.005710	966.28	0.0000059	0.0544	Type A	
SUS304 (A4E-1)	8X1		500	120	6.172858	6.141416	0.031442	966.28	0.0000325	0.300	Type B	
	8X2			120	6.127237	6.101178	0.026059	966.28	0.0000270	0.248	Type B	
SUS304 (AAE-1)	SUB27		NaOH85% + H ₂ O 15%	550	1	14.70100	14.69708	0.003928	1196.9	0.0000033	3.625	Type C
	SUB26				1	14.63552	14.63171	0.003810	1198.3	0.0000032	3.512	Type C
	S3			2	3.53340	3.53136	0.002035	581.96	0.0000035	1.93	Type C	
	S4			2	3.56409	3.56168	0.002410	583.06	0.0000041	2.28	Type C	
	SUB36			0.5	14.79221	14.70551	0.086699	1198.5	0.0000723	159.8	Type C	
	SUB35			0.5	14.79579	14.70647	0.089322	1200.4	0.0000744	164.4	Type C	
SUS304 (A4E-1)	CCA110	NaOH85% + H ₂ O 15%	200	8	6.375655	6.359630	0.016025	966.28	0.0000166	2.29	Type B	
	CCA112			8	6.289485	6.272680	0.016805	966.28	0.0000174	2.40	Type B	
	CCA51			8	6.307795	6.266566	0.041229	966.28	0.0000427	5.89	Type B	
	CCA55			8	6.376125	6.340276	0.035849	966.28	0.0000371	5.12	Type B	
	CCA114			24	6.361794	6.295803	0.065991	966.28	0.0000683	3.14	Type B	
	CCA118			24	6.354613	6.293922	0.060691	966.28	0.0000628	2.89	Type B	
	CCA113			72	6.355701	6.256577	0.099124	966.28	0.0001026	1.57	Type B	
	CCA117			72	6.353377	6.235121	0.118256	966.28	0.0001224	1.88	Type B	
	CCA030			120	6.310285	6.184400	0.125885	966.28	0.0001303	1.20	Type A	
	CCA031			120	6.338565	6.263350	0.075215	966.28	0.0000778	0.717	Type A	

Table 3.1(2) NaOH環境中腐食実験結果

試験片素材	試験片番号	溶液組成 (mass.%)	温度 (°C)	浸漬時間 (h)	試験片重量(g)		重量減少 (g)	試験片 表面積 (mm ²)	重量変化量 (g/mm ²)	腐食速度 (mm/year)	使用装置
					試験前	試験後					
SUS304 (A4E-1)	CCA111	NaOH85% + H ₂ O 15%	200	120	6.370143	6.191273	0.178870	966.28	0.0001851	1.70	Type B
	CCA116			120	6.351870	6.133968	0.217902	966.28	0.0002255	2.08	Type B
	CCA53			120	6.297015	6.013873	0.283142	966.28	0.0002930	2.70	Type B
	CCA54			120	6.294900	6.016717	0.278183	966.28	0.0002879	2.65	Type B
	8X8			120	6.125828	5.888955	0.236873	966.28	0.0002451	2.26	Type B
	8X19			120	6.246751	6.046007	0.200744	966.28	0.0002077	1.91	Type B
	CCA106			330	6.344502	6.107062	0.237440	966.28	0.0002457	0.823	Type B
	CCA119			330	6.336607	6.176701	0.159906	966.28	0.0001655	0.554	Type B
	CCA50			331	6.340410	5.812615	0.527795	966.28	0.0005462	1.82	Type B
	CCA56			331	6.351496	5.852815	0.498681	966.28	0.0005161	1.72	Type B
SUS304 (A1E-1)	CCA57	NaOH75% + H ₂ O25%	110	600	6.359043	5.671708	0.687335	966.28	0.0007113	1.31	Type B
	CCA59			600	6.341411	5.406534	0.934877	966.28	0.0009675	1.78	Type B
	CCA024			120	6.363240	6.103915	0.259325	966.28	0.0002684	2.47	Type A
	CCA025			120	6.347315	6.126580	0.220735	966.28	0.0002284	2.10	Type A
	CCA100			8	6.377713	6.376171	0.001542	966.28	0.0000016	0.220	Type B
SUS304 (A4E-1)	CCA109	NaOH75% + H ₂ O25%	110	8	6.377739	6.376057	0.001682	966.28	0.0000017	0.240	Type B
	CCA62			8	6.346653	6.343429	0.003224	966.28	0.0000033	0.461	Type B
	CCA66			8	6.299502	6.294648	0.004854	966.28	0.0000050	0.694	Type B
	CCA102			24	6.369787	6.362852	0.006935	966.28	0.0000072	0.330	Type B
	CCA108			24	6.307984	6.303643	0.004341	966.28	0.0000045	0.207	Type B

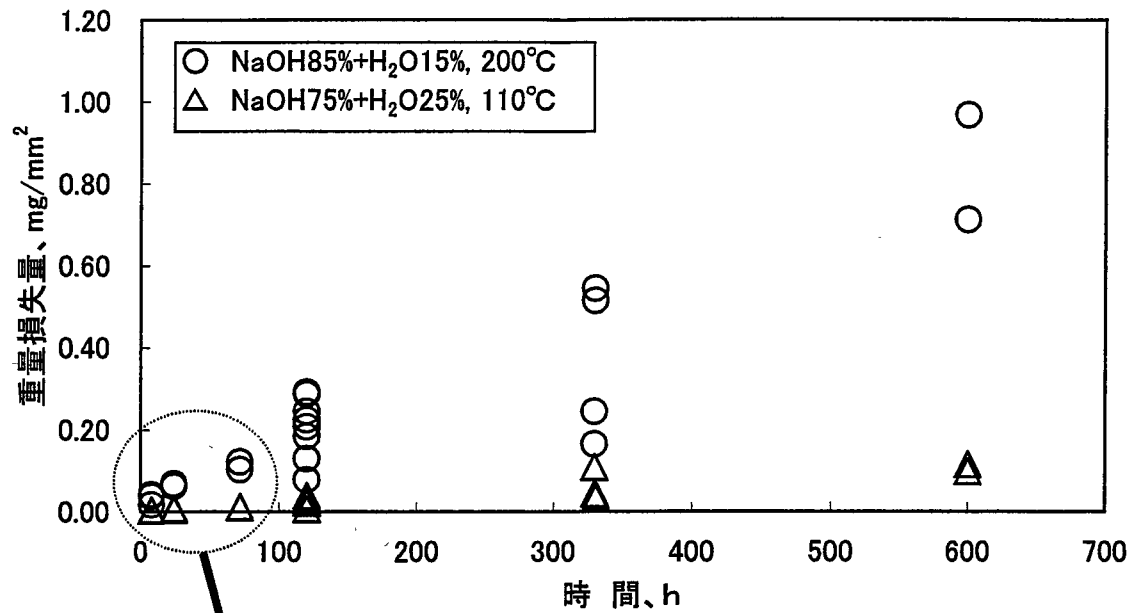
Table 3.1(3) NaOH環境中腐食実験結果

試験片素材	試験片番号	溶液組成 (mass.%)	温度 (°C)	浸漬時間 (h)	試験片重量(g)		重量減少 (g)	試験片 表面積 (mm ²)	重量変化量 (g/mm ²)	腐食速度 (mm/year)	使用装置
					試験前	試験後					
SUS304 (A4E-1)	CCA107	NaOH75% + H ₂ O25%	110	72	6.293512	6.283636	0.009876	966.28	0.0000102	0.157	Type B
	CCA115			72	6.367904	6.355886	0.012018	966.28	0.0000124	0.191	Type B
	CCA101			120	6.385626	6.360198	0.025429	966.28	0.0000263	0.242	Type B
	CCA104			120	6.335847	6.298671	0.037176	966.28	0.0000385	0.354	Type B
	CCA63			120	6.300513	6.280071	0.020442	966.28	0.0000212	0.195	Type B
	CCA65			120	6.353391	6.331853	0.021538	966.28	0.0000223	0.205	Type B
	8X11			120	6.172575	6.166912	0.0056630	966.28	0.0000059	0.0540	Type B
	8X12			120	6.105442	6.100075	0.005367	966.28	0.0000056	0.0511	Type B
	CCA103			330	6.379428	6.337813	0.041615	966.28	0.0000431	0.144	Type B
	CCA105			330	6.360780	6.254534	0.106246	966.28	0.0001100	0.368	Type B
	CCA60			331	6.298212	6.256936	0.041276	966.28	0.0000427	0.143	Type B
	CCA61			331	6.384270	6.350996	0.033274	966.28	0.0000344	0.115	Type B
CCA67	600	6.345739	6.250453	0.095286	966.28	0.0000986	0.182	Type B			
CCA69	600	6.352393	6.240253	0.112140	966.28	0.0001161	0.214	Type B			
SUS304 (A1E-1)	CCA028	NaOH 55% + H ₂ O 45%	150	120	6.379125	6.325080	0.054045	966.28	0.0000559	0.515	Type A
	CCA029			120	6.350740	6.294730	0.056010	966.28	0.0000580	0.534	Type A
	CCA022			120	6.370945	6.112820	0.258125	966.28	0.0002671	2.46	Type A
	CCA023			120	6.335370	6.042420	0.292950	966.28	0.0003032	2.79	Type A
	CCA020			120	6.375755	5.985967	0.389788	966.28	0.0004034	3.71	Type A
	CCA021			120	6.368020	6.157590	0.210430	966.28	0.0002178	2.00	Type A
	CCA026			120	6.356375	6.070470	0.285905	966.28	0.0002959	2.72	Type A
	CCA027			120	6.338575	6.051985	0.286590	966.28	0.0002966	2.73	Type A

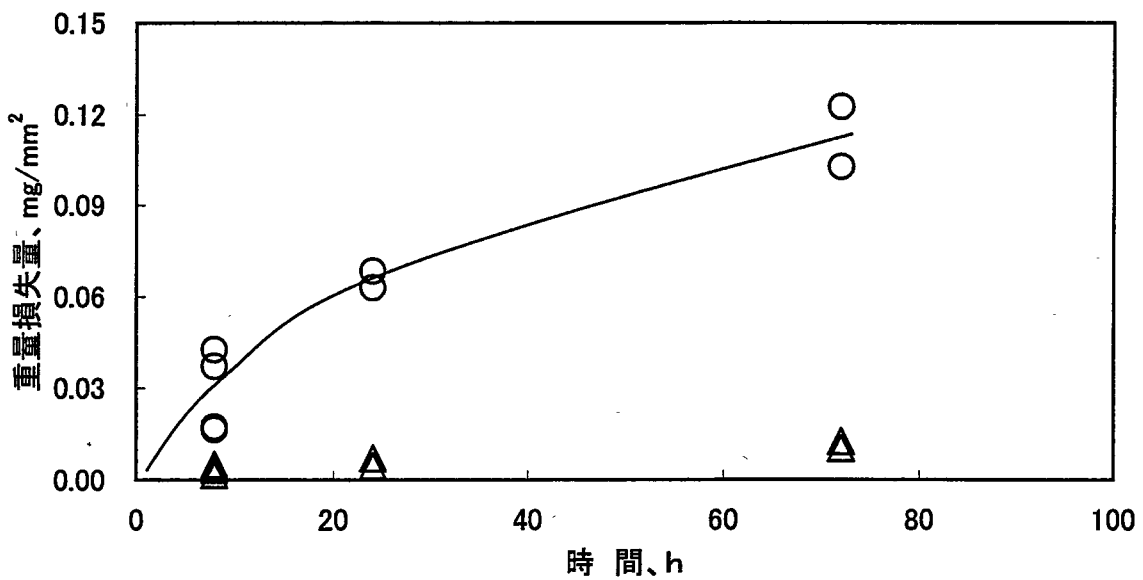
Table 3.2 NaOH環境中Uベンド実験結果

試験片素材	試験片番号	溶液組成 (mass.%)	温度 (°C)	浸漬時間 (h)	表面近傍の腐食状況	
SUS304(A1E-ト)	CSA041	NaOH100%	400	120	全面腐食	
	8Y1		500	120	全面腐食	
	8Y2			120	全面腐食	
SUS304(A1E-ト)	CSA118	NaOH85% + H ₂ O15%	200	8	局部腐食	
	CSA101			24	局部腐食(顕著)	
	CSA109			72	局部腐食	
	CSA029			120	局部腐食(顕著)	
	CSA102			120	局部腐食	
	8Y7			120	全面腐食	
SUS304(A4E-ト)	8Y8	NaOH75% + H ₂ O25%	110	120	局部腐食	
	CSA100			330	局部腐食(顕著)	
	CSA112			8	全面腐食	
SUS304(A1E-ト)	CSA111	NaOH55% + H ₂ O45%	75	24	全面腐食	
	CSA115			72	全面腐食	
	CSA106			120	全面腐食	
	8Y11			120	局部腐食	
	8Y12			120	局部腐食	
	CSA105			330	局部腐食	
	CSA027			150	局部腐食(顕著)	
	CSA024			200	120	局部腐食
	8Y9				120	腐食割れ
	SUS304(A4E-ト)			8Y10	NaOH55% + H ₂ O45%	75
8Y15		120	全面腐食			
SUS304(A1E-ト)	CSA022	NaOH55% + H ₂ O45%	150	120	腐食割れ	
	8Y13			120	局部腐食(顕著)	
SUS304(A1E-ト)	8Y14	NaOH55% + H ₂ O45%	150	120	局部腐食	
	CSA019			200	局部腐食	

註)腐食状況はミクロ組織観察による結果



(a) 重量損失量と腐食時間との関係(全データ)



(b) 重量損失量と時間との関係(100h以内データ)

Fig.3.1 重量損失量の時間依存性

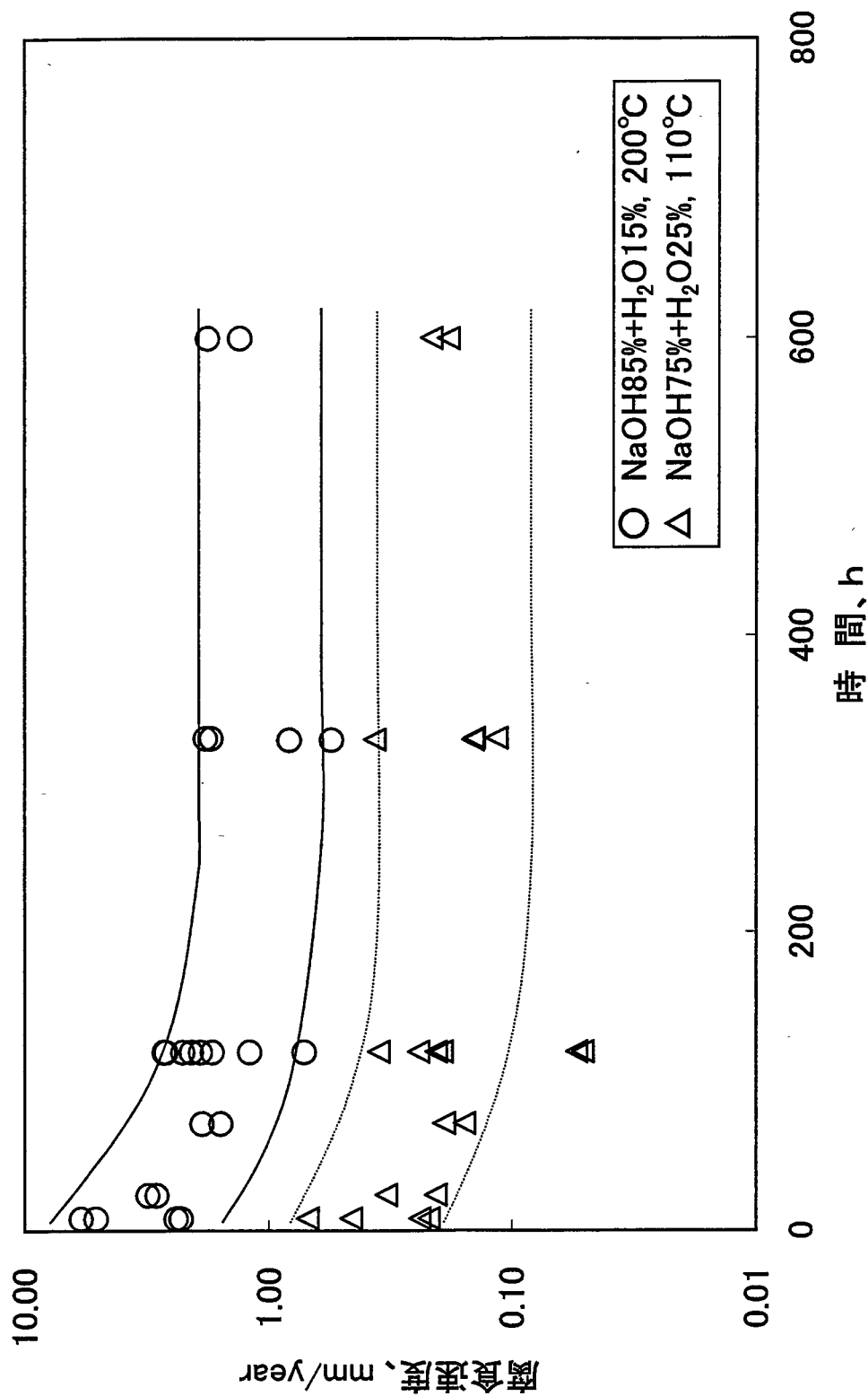


Fig.3.2 腐食速度の時間依存性

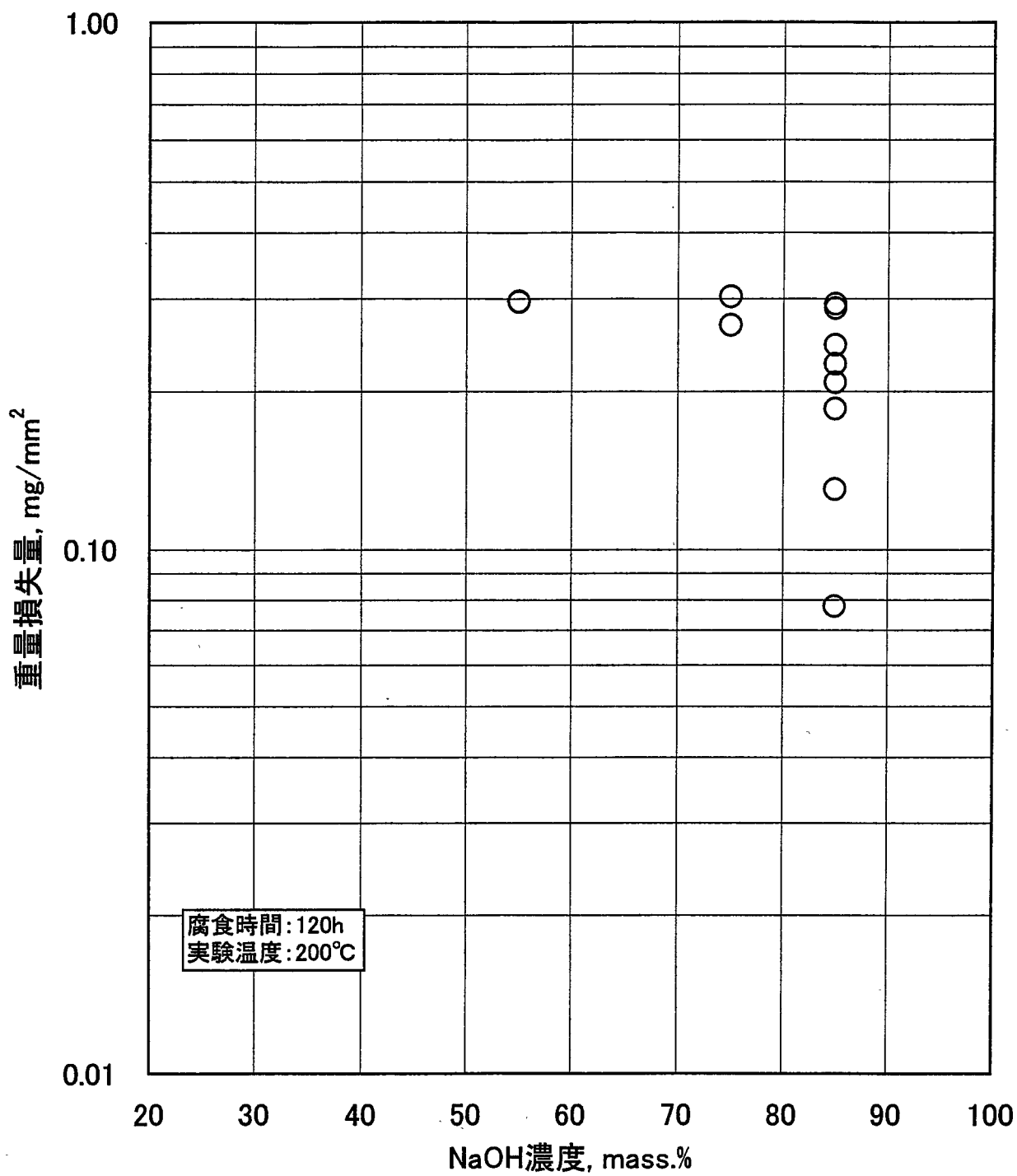


Fig.3.3 重量損失量とNaOH濃度との関係

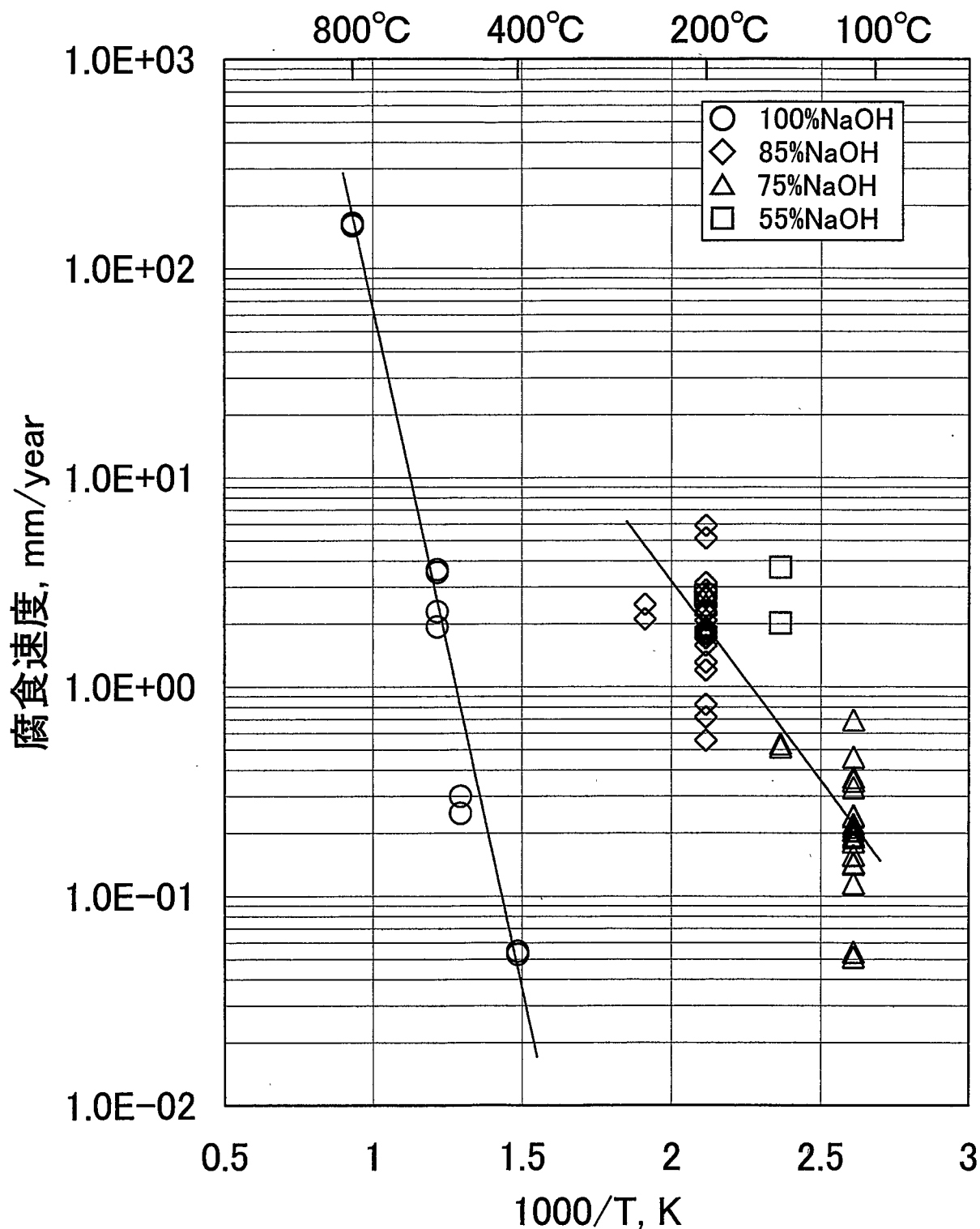


Fig.3.4 腐食速度の温度依存性

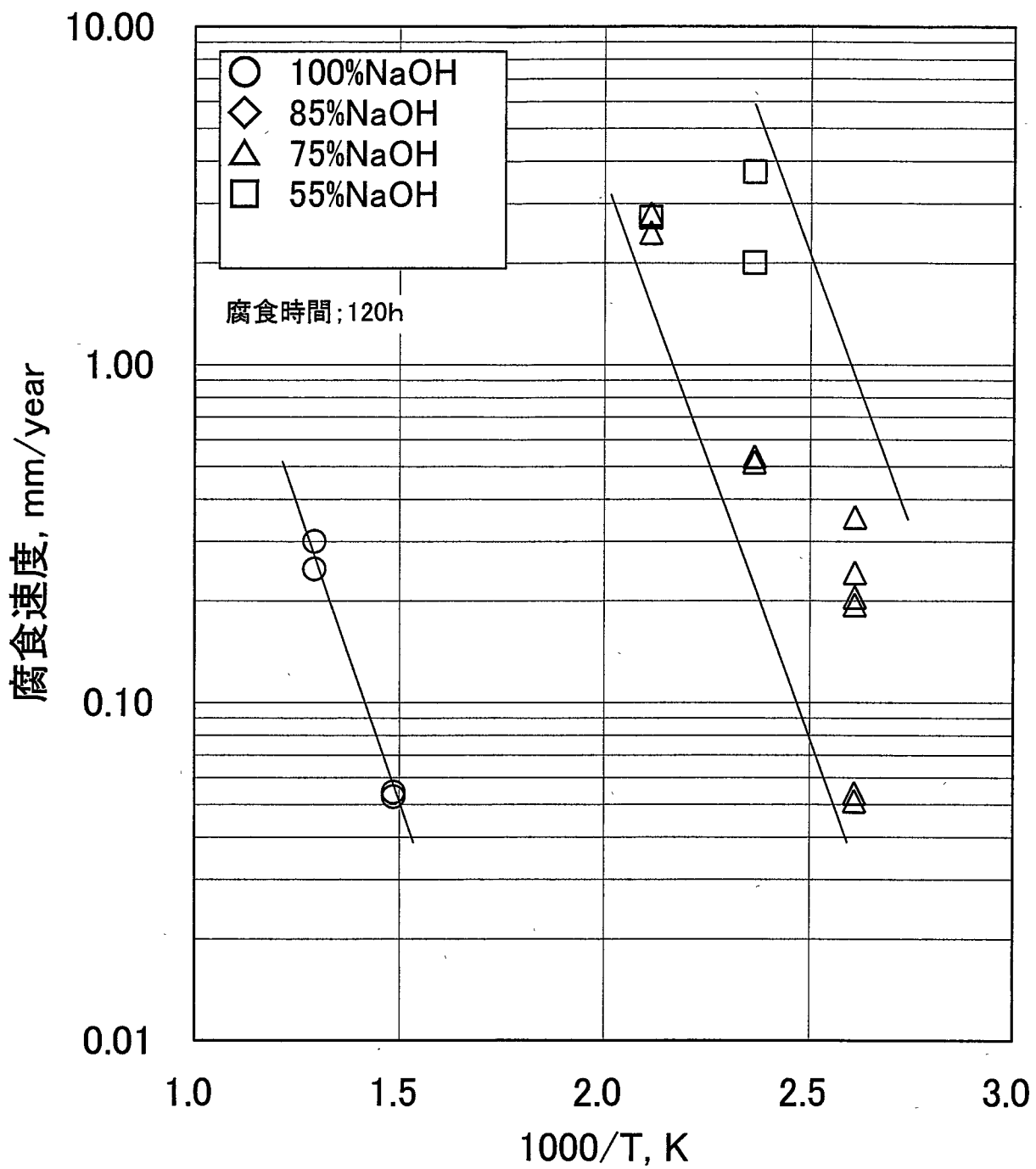


Fig.3.5 腐食時間120hにおける温度依存性

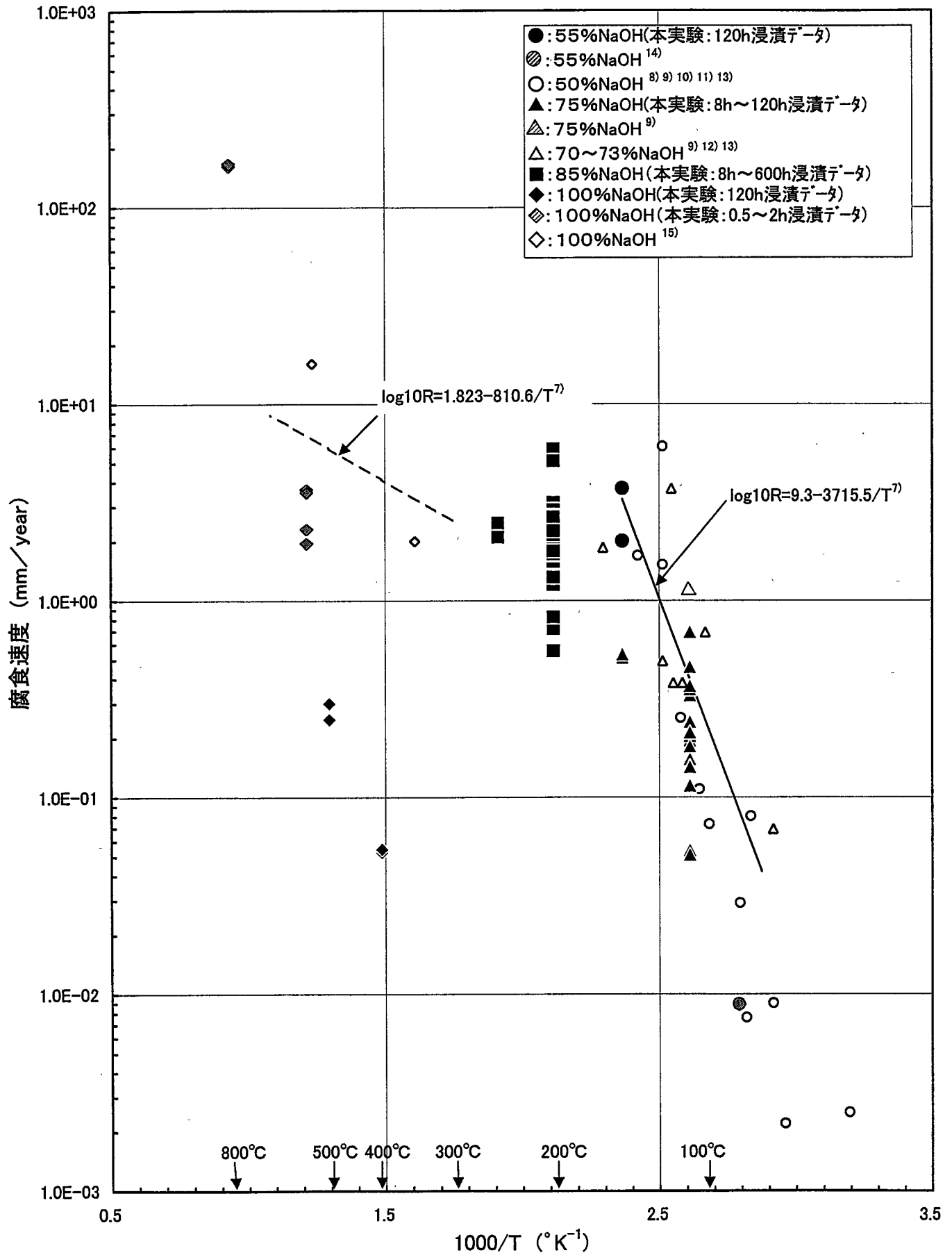


Fig3.6 SUS304鋼の既存腐食速度データとの比較

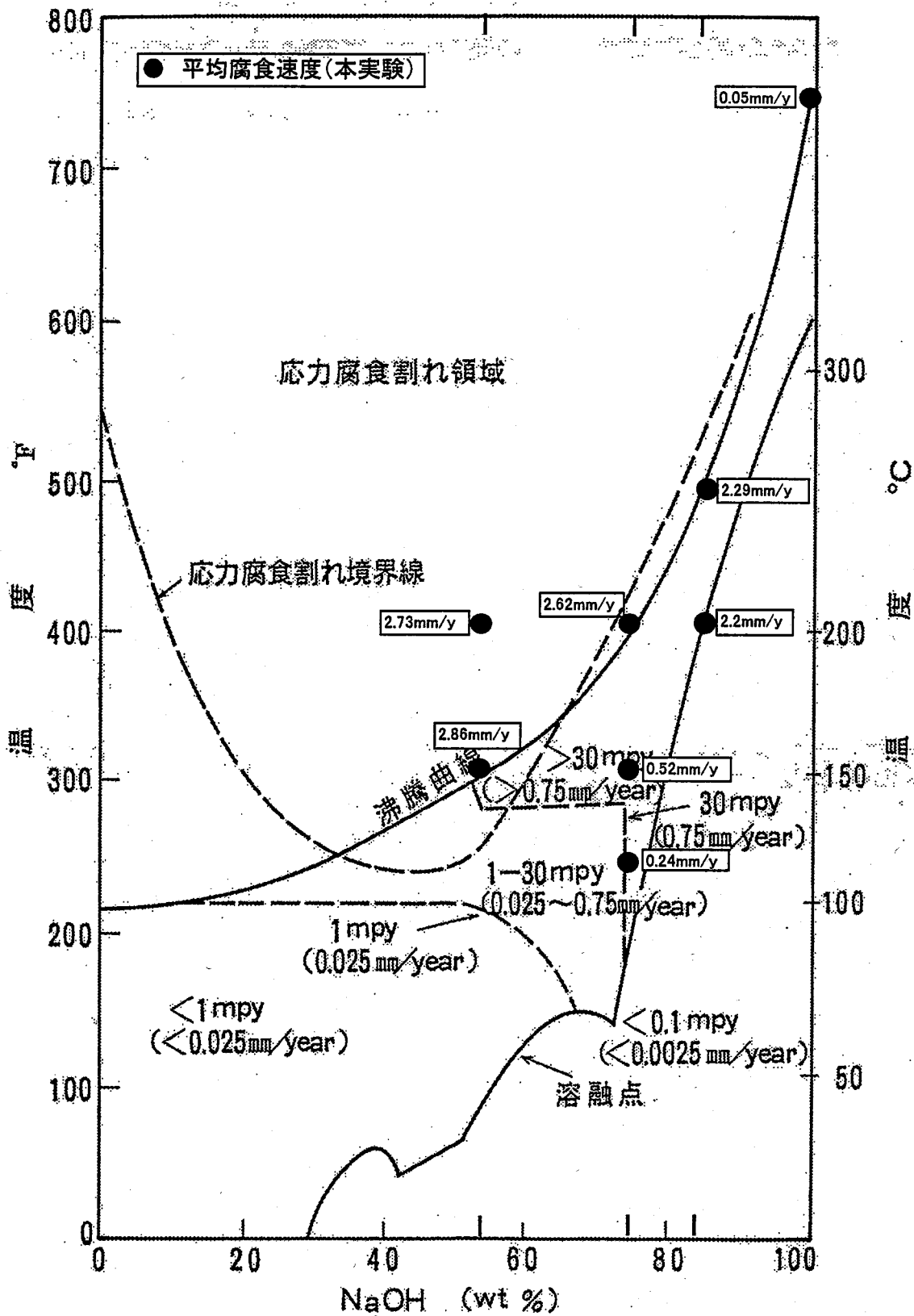


Fig.3.7 NaOH水溶液中におけるステンレス鋼の等腐食速度図⁴⁾との比較

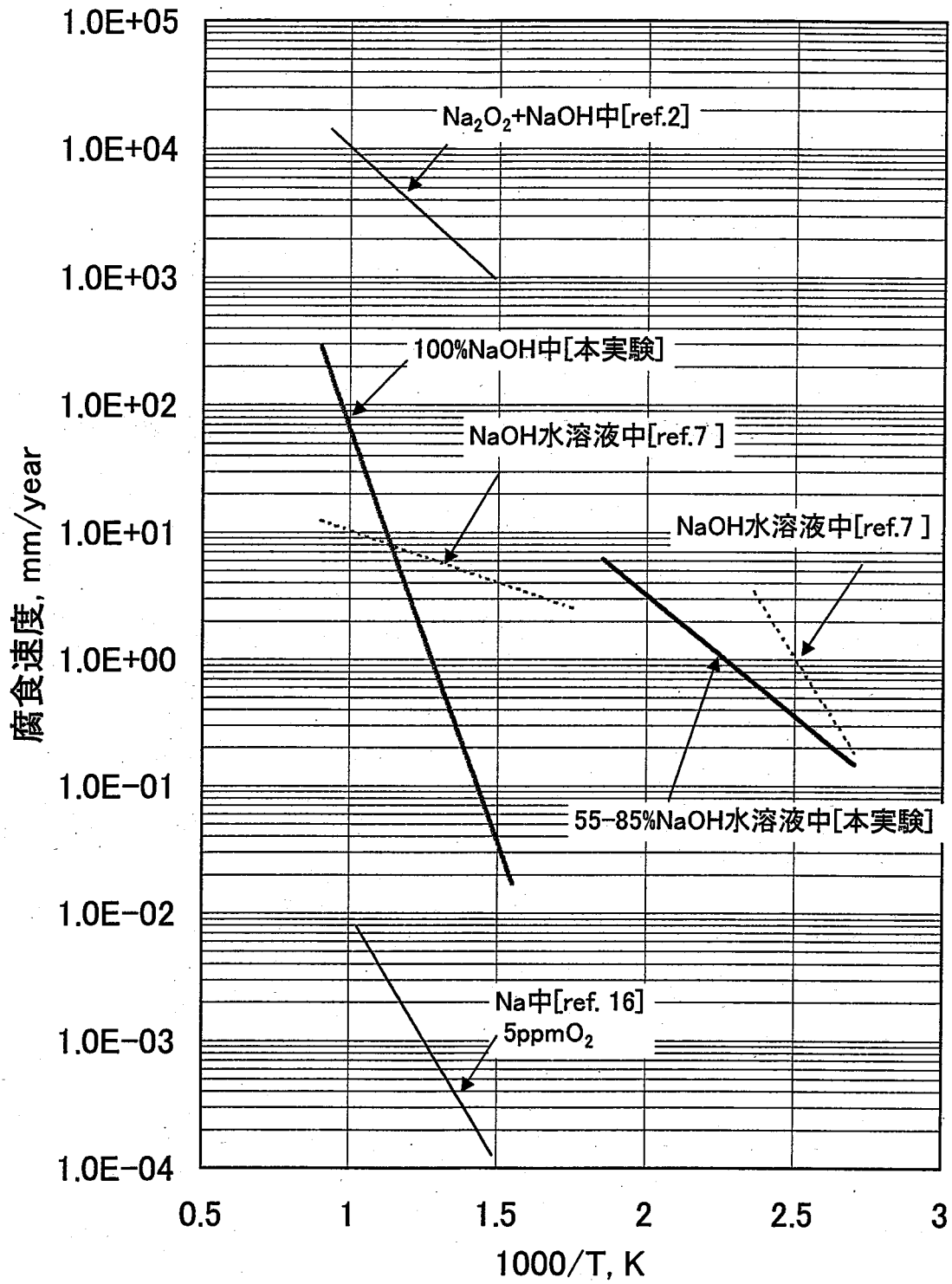


Fig.3.8 腐食速度の比較

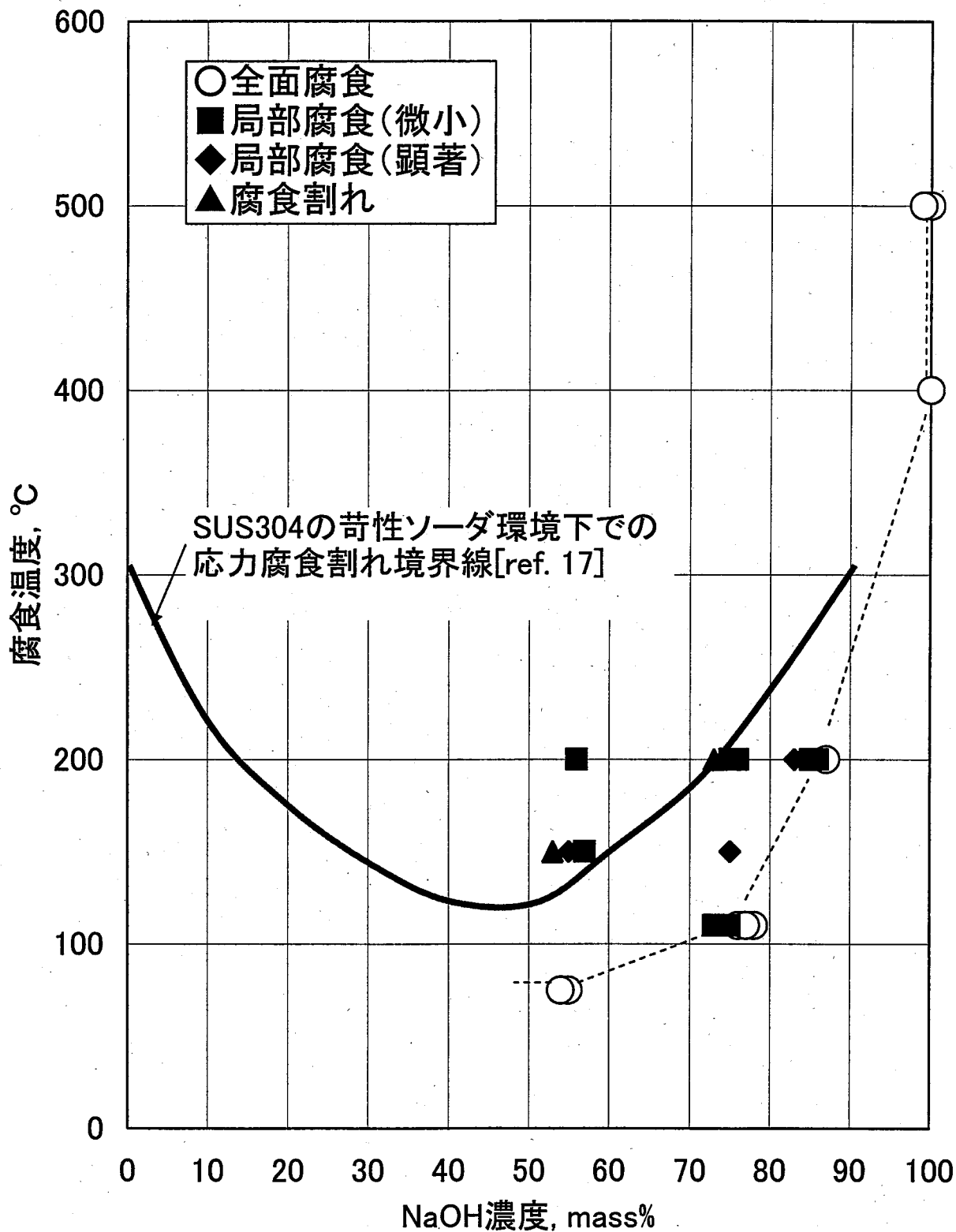


Fig.3.9 腐食形態の観察結果

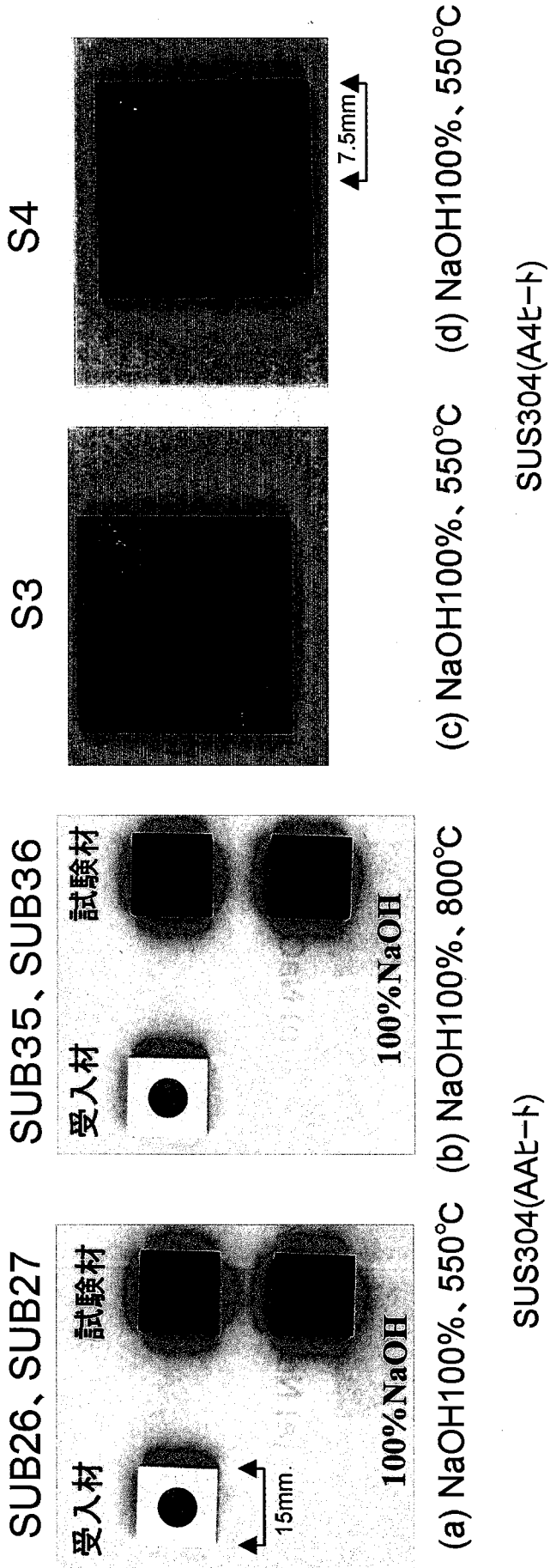


Photo.3.1 NaOH環境中腐食試験後の試験片外観(1)

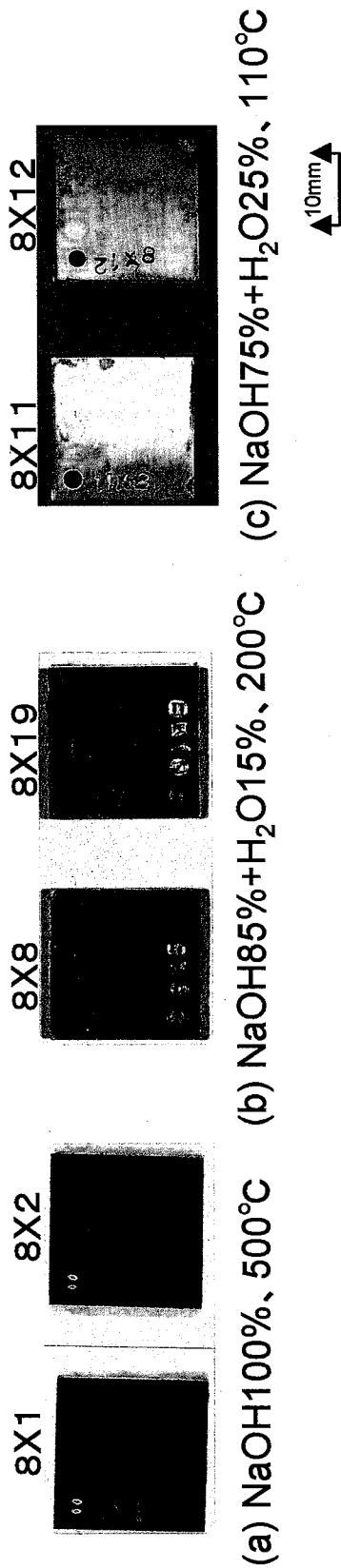
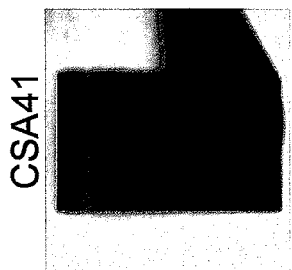
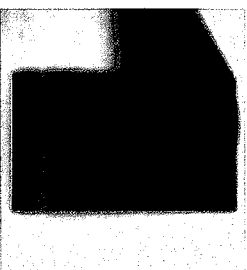


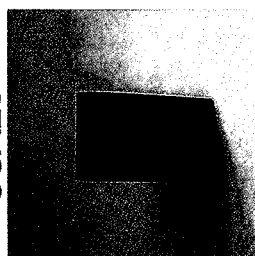
Photo.3.2 NaOH環境中腐食試験後の試験片外観(2)



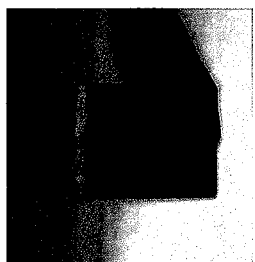
CSA41



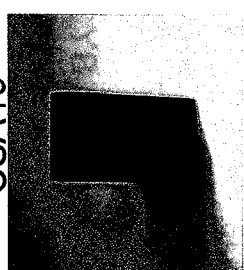
CSA29



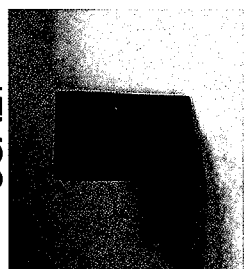
CSA24



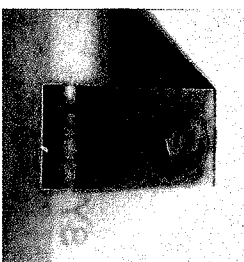
CSA19



CSA27

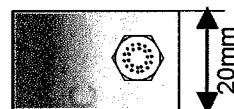


CSA22



(a) NaOH100%、400°C (b) NaOH85% + H₂O15%、200°C (c) NaOH75% + H₂O25%、200°C

(d) NaOH55% + H₂O45%、200°C (e) NaOH75% + H₂O25%、150°C (f) NaOH75% + H₂O25%、150°C



試験片素材：SUS304(A17-t)

Photo3.3 NaOH環境中腐食試験後のUベンド試験片外観(1)

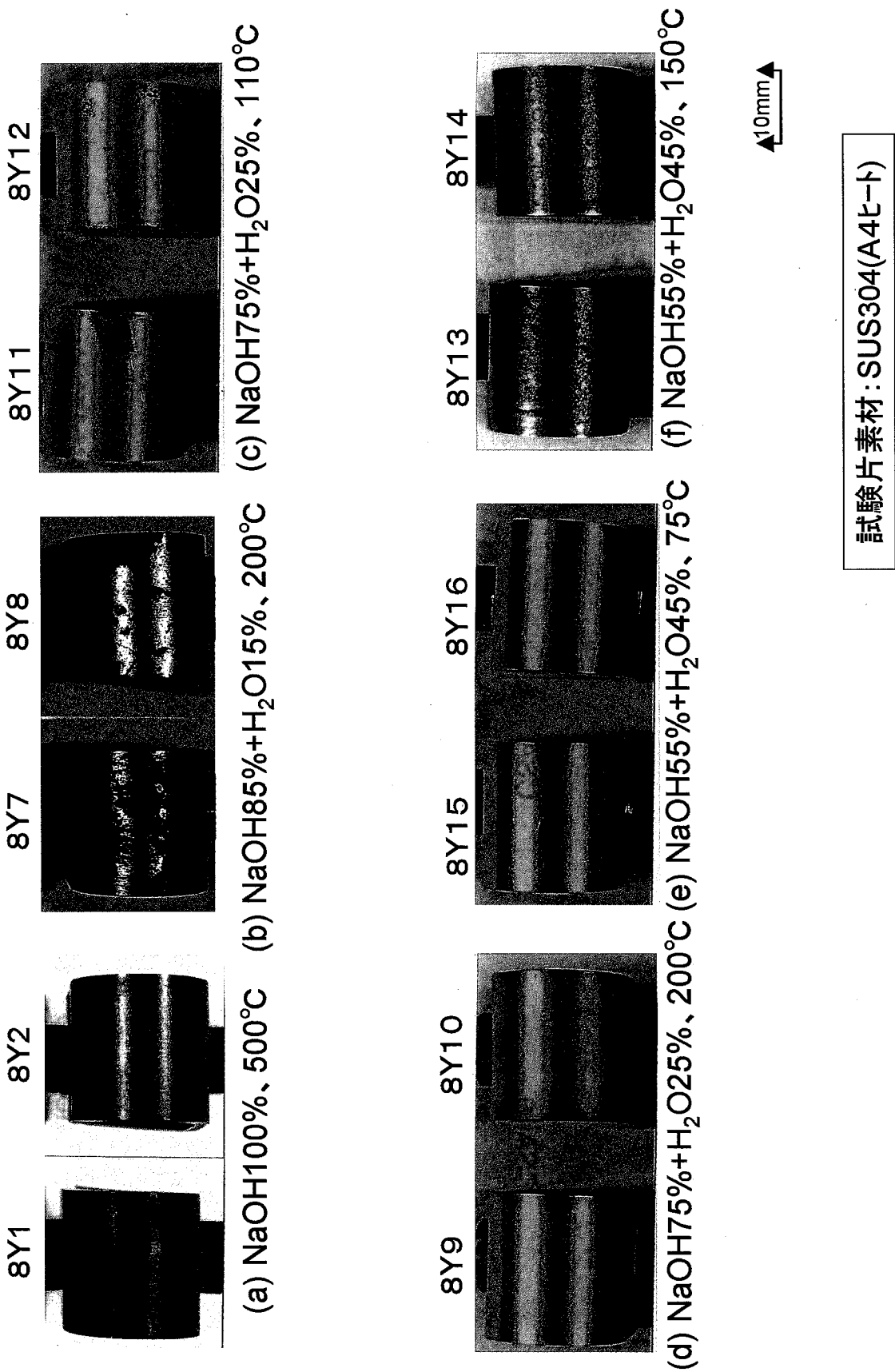
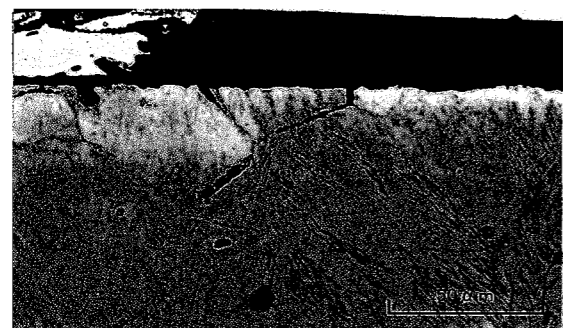
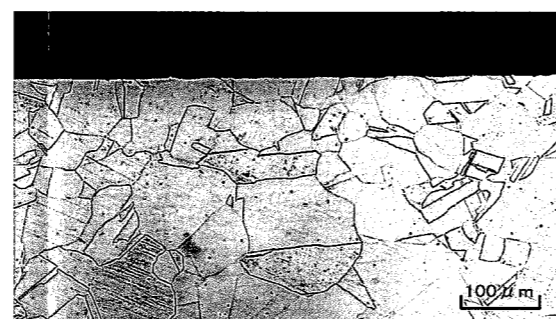


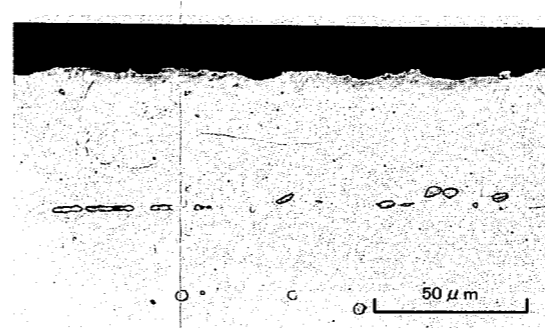
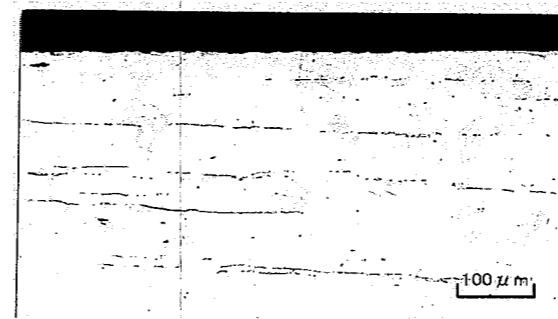
Photo3.4 NaOH環境中腐食試験後のUバンド試験片外観(2)



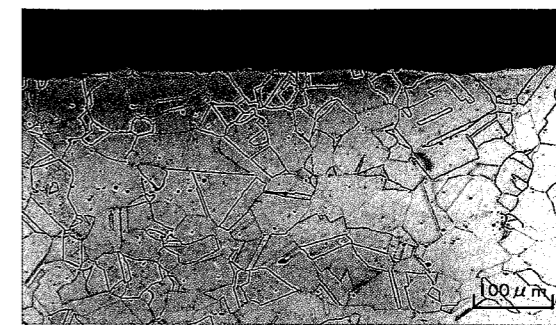
(a) NaOH100%,500°C,120h(8X1)



(b) NaOH100%,550°C,1h(SUB27)



(c) NaOH100%,550°C,2h(S3)

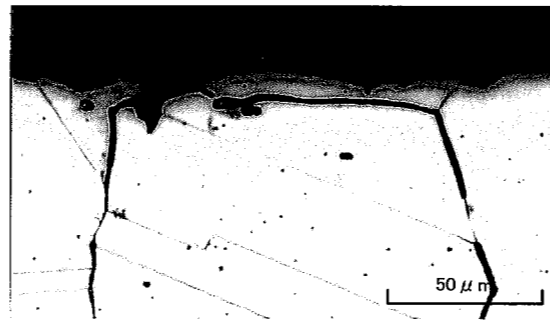


(d) NaOH100%,800°C,0.5h(SUB36)

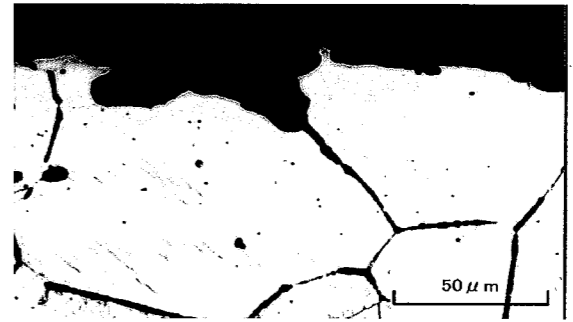
Photo.3.5 NaOH水溶液中腐食試験後の腐食試験片断面組織(1)



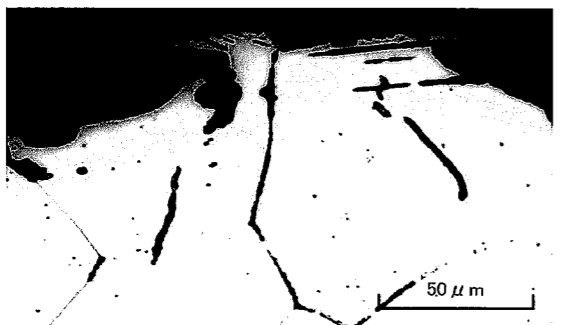
(a) NaOH85%+H₂O15%,200°C,8h(CCA110)



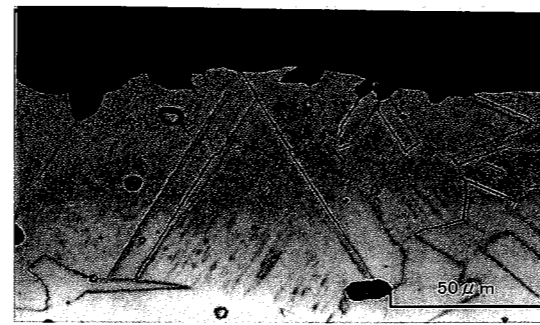
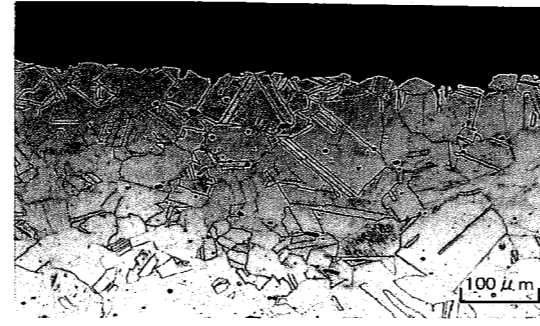
(b) NaOH85%+H₂O15%,200°C,24h(CCA114)



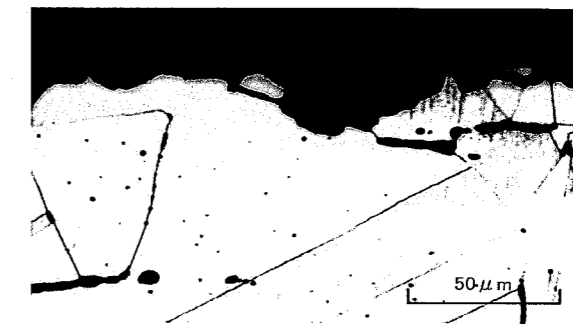
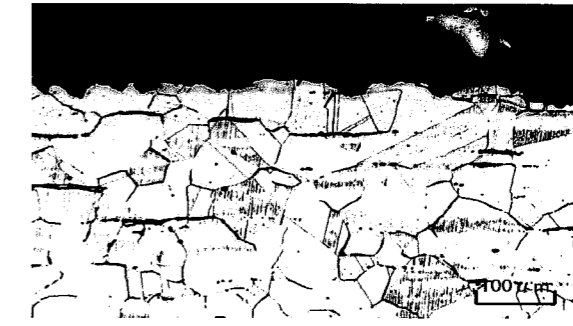
(c) NaOH85%+H₂O15%,200°C,72h(CCA113)



(d) NaOH85%+H₂O15%,200°C,120h(CCA111)



(e) NaOH85%+H₂O15%,200°C,120h(8X8)



(f) NaOH85%+H₂O15%,200°C,330h(CCA106)

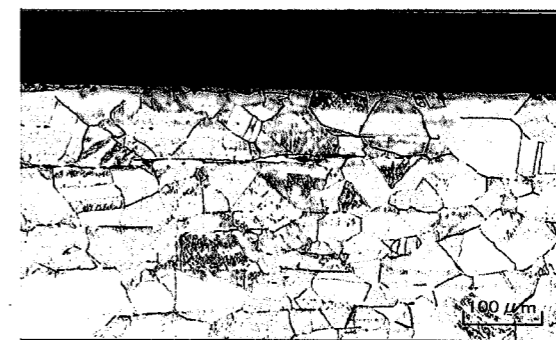
Photo.3.6 NaOH水溶液中腐食試験後の腐食試験片断面組織(2)



(a) NaOH75%+H₂O25%,110°C,8h(CCA100)



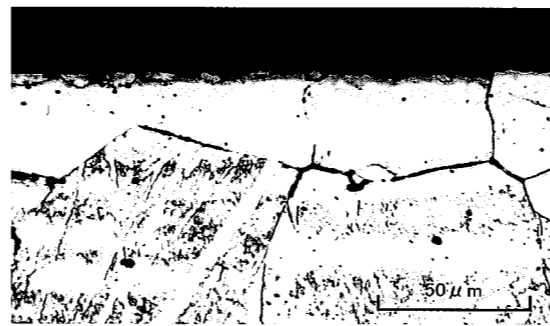
(b) NaOH75%+H₂O25%,110°C,24h(CCA102)



(c) NaOH75%+H₂O25%,110°C,72h(CCA107)



(d) NaOH75%+H₂O25%,110°C,120h(CCA101)

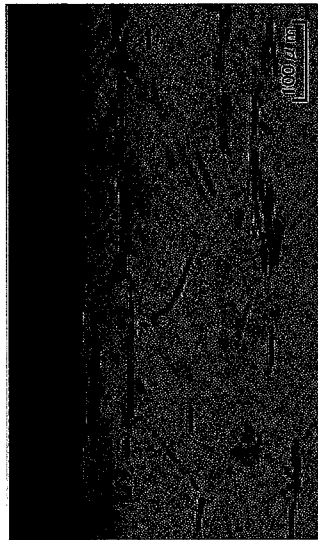


(e) NaOH75%+H₂O25%,110°C,120h(8X11)

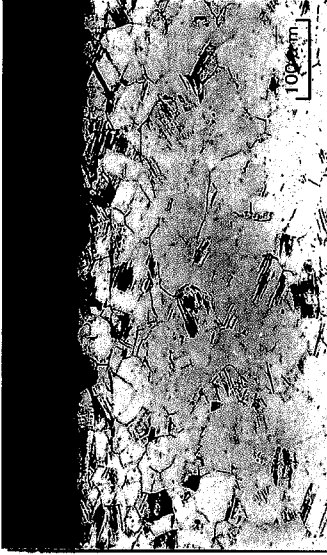


(f) NaOH75%+H₂O25%,110°C,330h(CCA103)

Photo.3.7 NaOH水溶液中腐食試験後の腐食試験片断面組織(3)

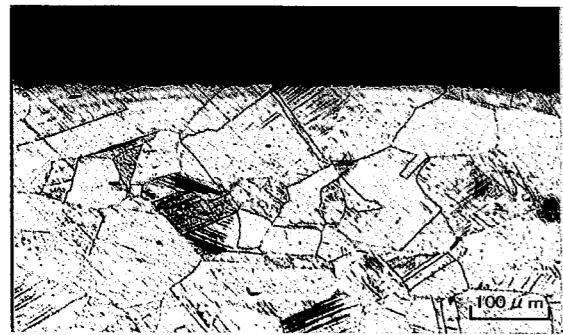


(a) NaOH100%,400°C,120h(CSA041)



(b) NaOH100%,500°C,120h(8Y1)

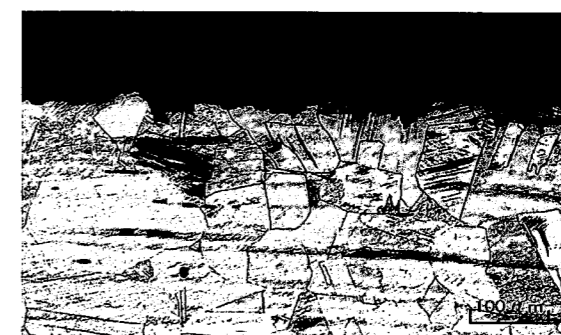
Photo.3.8 NaOH水溶液中腐食試験後のUベンド試験片断面組織(1)



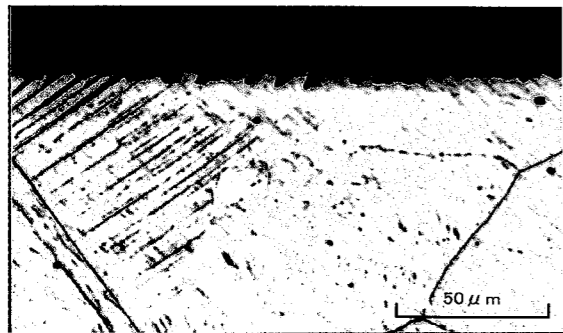
(a) NaOH85%+H₂O15%,200°C,8h(CSA118)



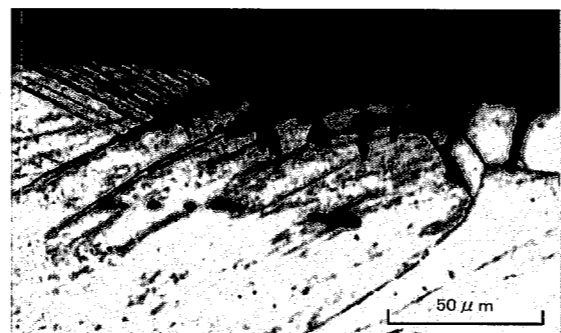
(b) NaOH85%+H₂O15%,200°C,24h(CSA101)



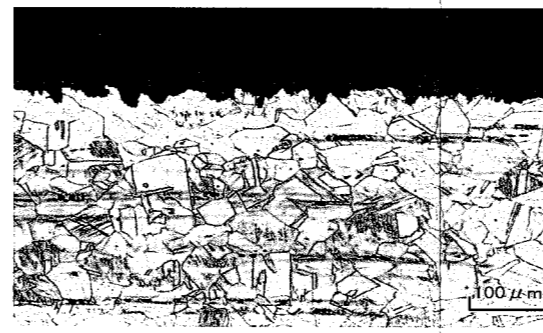
(c) NaOH85%+H₂O15%,200°C,72h(CSA109)



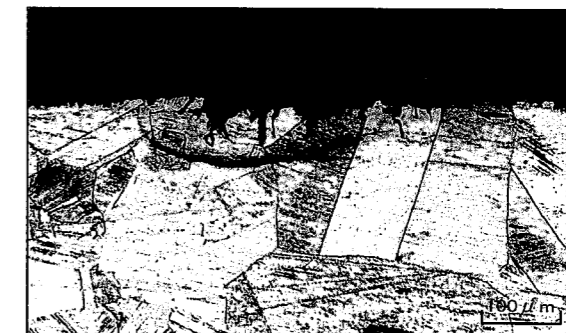
(d) NaOH85%+H₂O15%,200°C,120h(CSA029)



(e) NaOH85%+H₂O15%,200°C,120h(CSA102)



(f) NaOH85%+H₂O15%,200°C,120h(8Y7)



(g) NaOH85%+H₂O15%,200°C,330h(CSA100)

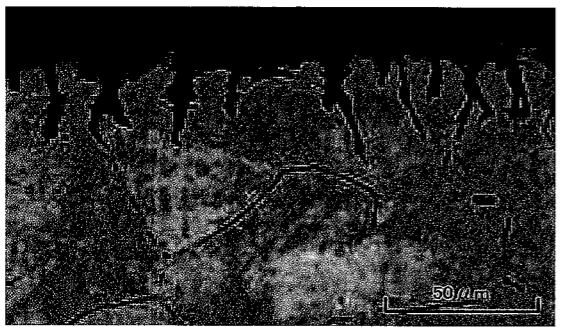
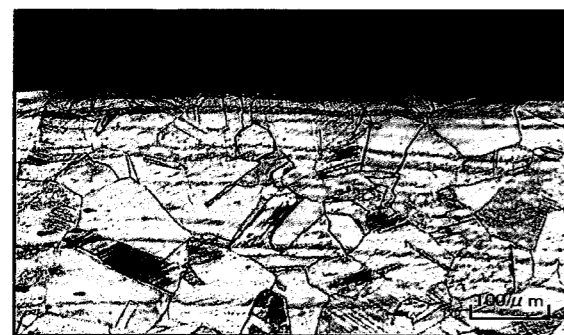
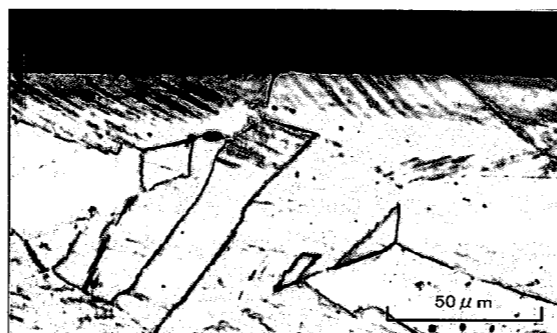
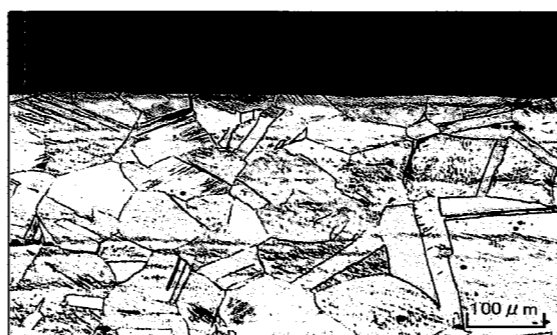


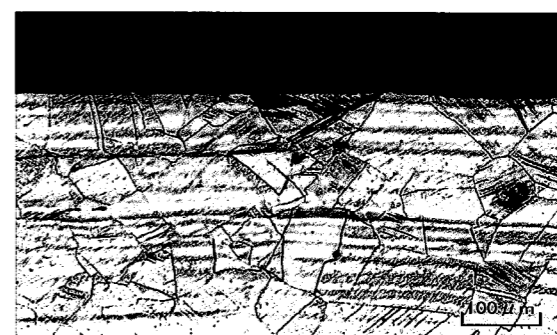
Photo.3.9 NaOH水溶液中腐食試験後のUバンド試験片断面組織(2)



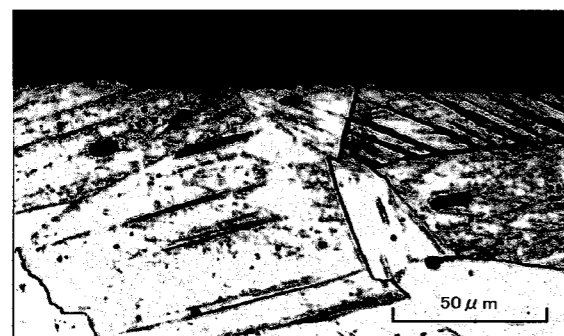
(a) NaOH75%+H₂O25%,110°C,8h(CSA112)



(b) NaOH75%+H₂O25%,110°C,24h(CSA111)



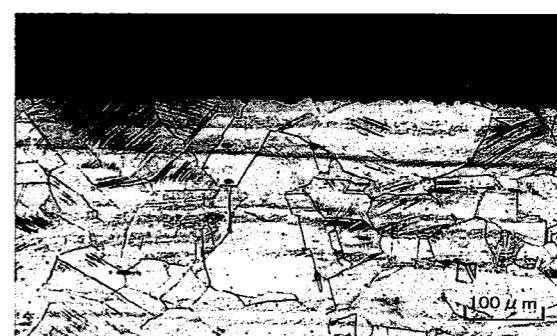
(c) NaOH75%+H₂O25%,110°C,72h(CSA115)



(d) NaOH75%+H₂O25%,110°C,120h(CSA106)

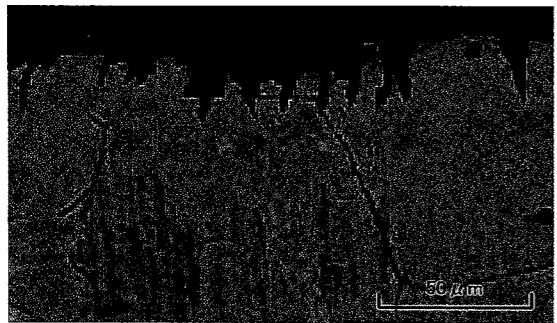
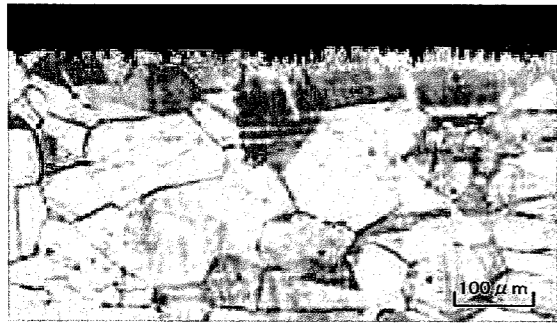


(e) NaOH75%+H₂O25%,110°C,120h(8Y11)

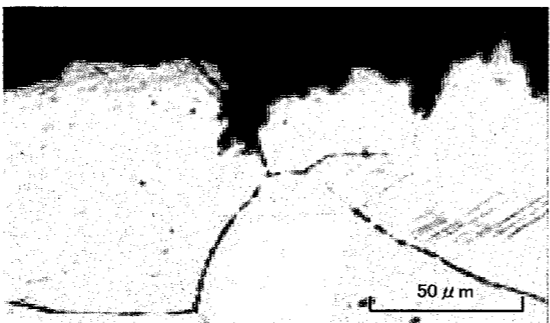
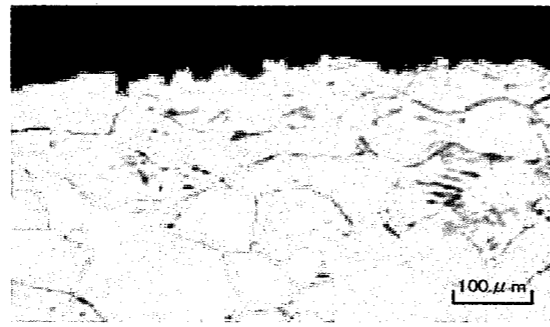


(f) NaOH75%+H₂O25%,110°C,330h(CSA105)

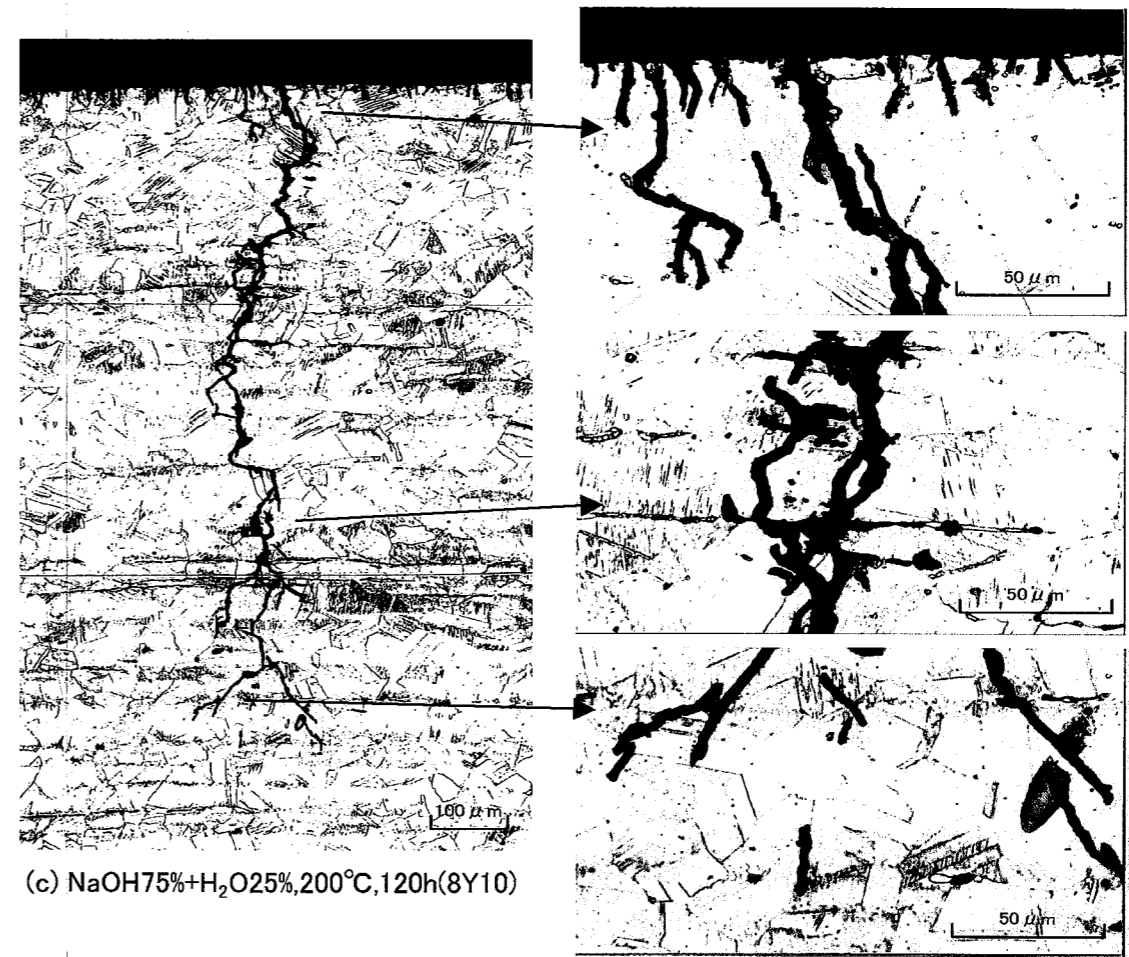
Photo.3.10 NaOH水溶液中腐食試験後のUバンド試験片断面組織(3)



(a) NaOH75%+H₂O25%,150°C,120h(GSA027)



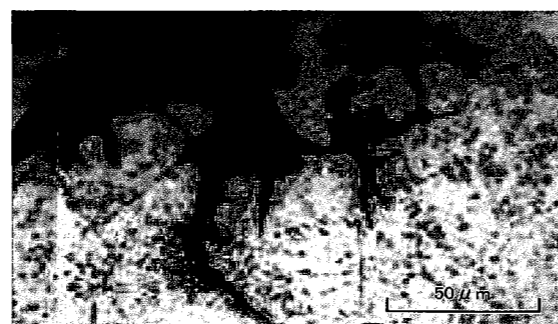
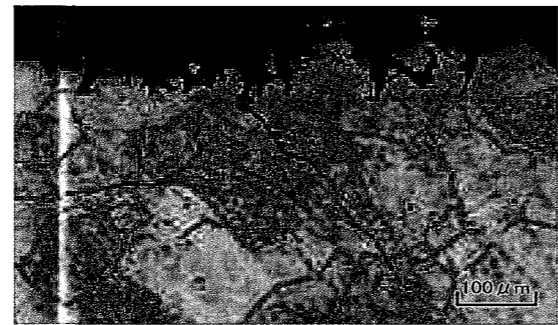
(b) NaOH75%+H₂O25%,200°C,120h(GSA024)



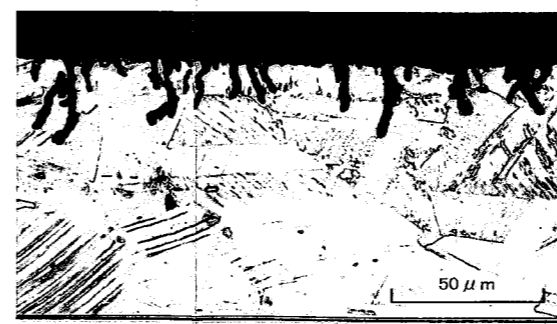
(c) NaOH75%+H₂O25%,200°C,120h(8Y10)



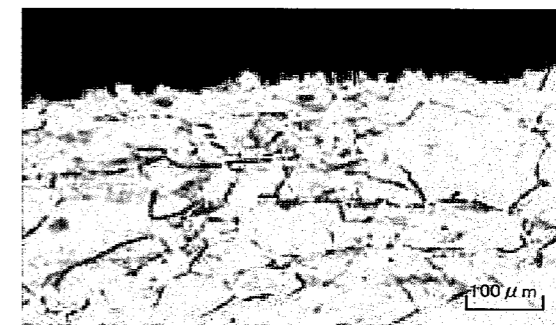
(d) NaOH55%+H₂O45%,75°C,120h(8Y15)



(e) NaOH55%+H₂O45%,150°C,120h(GSA022)



(f) NaOH55%+H₂O45%,150°C,120h(8Y13)



(g) NaOH55%+H₂O45%,200°C,120h(GSA019)

Photo.3.11 NaOH水溶液中腐食試験後のUバンド試験片断面組織(4)

4. おわりに

オーステナイト・ステンレス鋼 SUS304 について、100%NaOH を含む NaOH 水溶液中で腐食及び腐食割れ実験を行い、以下のようなことが明らかになった。

- (1) NaOH 水溶液環境下における SUS304 の腐食は、NaOH 濃度による影響よりも温度に依存して進行することがわかった。また、55～85%NaOH 水溶液中と 100%NaOH 中では異なった温度依存性に区分され、見掛けの活性化エネルギーは、前者で約 30kcal/mol (約 125.6kJ/mol)、後者で約 9kcal/mol (約 37.7kJ/mol) であった。
- (2) 重量損失量から求められた年間当たりの腐食速度は、例えば 55-85%NaOH 水溶液中の 200℃では約 2mm 前後、100%NaOH の 400℃では約 0.05mm であった。NaOH 水溶液中の腐食速度は、他の研究機関で得られている値と概ね一致していた。また、これらの値は、純度管理された Na 環境下の腐食速度よりも 3-4 桁程度大きく、酸化物系 Na_2O_2 環境下よりも相当に小さな値である。
- (3) 腐食実験における腐食形態は、いずれの条件下でも均一的な全面腐食であった。Uバンド試験片による腐食割れ実験においては、100%NaOH 及び 55%NaOH の 75℃条件を除き、孔食等を伴う局所的な腐食様相が観察された。これまでに報告されている一般的な SUS304 の腐食割れ境界線の範囲内であるが、孔食等を起点とし、複数粒界以上の深さに及ぶ貫粒割れが一部の条件下で観察された。

終わりに、本実験を進めるに当たり、実験及び実験後のデータ整理などにご協力を頂いた常陽産業株式会社の鈴木高一氏を始めとする関係各位に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 青砥 紀身、大気中ナトリウム漏洩流下部における鉄系材料の腐食機構、動燃技報 No. 103 (1997)
- [2] 吉田 英一、青砥 紀身、平川 康、田所 裕、熔融塩型腐食環境における炭素鋼の腐食速度評価、日本原子力学会 2000 年春の年会、N30 (2000)
- [3] N. E. Hammer, Corrosion Data Survey, NACE, 5th edition, P168 (1974)
- [4] R. K. Swandy, Corrosion Charts: Guides to Materials Selection, Chem. Eng., P197 (1962)
- [5] 日本工業規格、JIS G0576 「ステンレス鋼の応力腐食割れ試験方法」
- [6] ステンレス協会編、ステンレス鋼便覧第3版、日刊工業新聞社 (1995)
- [7] 山中 和夫、オーステナイト系ステンレス鋼のアルカリ腐食に関する調査、PNC ZJ221 82-01 (1982)
- [8] R. C. Scaberry et al, Alloying for Corrosion Control - Properties and Benefits of Alloy Materials- : Mat. Protection Vol. 6, No. 6, P54 (1967)
- [9] INCO 社, Corrosion Resistance to Nickel and Nickel Containing Alloys in Caustic Soda and Other Alkalies : INCO, Corrosion Engineering Bulletin-2, (1973)
- [10] 大橋, 梶山, 隔膜法苛性ソーダの腐食性と耐食材の選定 : ソーダと塩素, Vol. 26. p. 307 (1975)
- [11] 武川, ソーダ工場での腐食 : 日本材料学会, 第18回腐食防色部門委員会資料 (1966)
- [12] G. T. Paul and J. J Moran, Stainless Steel : '' Corrosion Resistance of Materials and Alloys'' , INCO, New York, p. 375~446 (1963)
- [13] NACE Task Group T-5A-9C, Comparison of the Corrosivity of Diaphragm Cell Caustic Soda vs. Mercury Cell Caustic Soda : Mat. Protection and Perform. , July, p. 39 (1971)
- [14] 日本冶金, 隔膜法苛性ソーダ製造装置用ステンレス鋼・高ニッケル耐食合

金 : NAS 鋼技術資料, No. III-421-1, p. 20 (1974)

- [15] W.E.Berry, Steels in Sodium Hydroxide: ''Corrosion in Nuclear Applications'', John Wiley and Sons, New York, p.477 (1971)
- [16] 高速原型炉高温構造設計方針、材料強度基準等、PNC TN241 84-08(1984)
- [17] 大久保 勝夫、徳永 一弘、化学工学、Vol.40, P.577(1976)
- [18] 腐食防食協会編、腐食防食データブック、丸善株式会社 (1995)
- [19] I.L.W.Wilson, et al, Corrosion, Vol.30, No.4, P139 (1974)