

# 高温液体ナトリウムによる各種セラミックスの腐食特性

1993年4月

動力炉・核燃料開発事業団  
大洗工学センター

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-cho, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken, 311-13, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

## 高温液体ナトリウムによる各種セラミックスの腐食特性

館 義昭\*, 加納 茂機\*

吉田 英一\*\*, 平川 康\*\*

## 要旨

〔目的〕 セラミックスの優れた耐熱性、耐摩耗性などの特性を原子力プラントに活かし、その安全性、信頼性、経済性の飛躍的向上を達成するため、原子力極限環境（高温、高放射線量、液体金属ナトリウム等）において使用可能なエンジニアリングセラミックスの創製に関する研究をフロンティア材料研究として進めている。そして、その第一段階としてセラミックスとFBR冷却材の液体ナトリウムとの共存性評価およびナトリウムによるセラミックスの腐食機構の検討を行い、ナトリウムに対する耐食性向上のためのセラミックスの改良方策を検討・抽出することを目的として試験を行った。

〔試験方法〕 市販されている各種セラミックス（従来型セラミックス）と一部従来型セラミックスに改良を施した新型セラミックスについて、550℃および650℃、1000時間と4000時間のナトリウム中浸漬試験を実施した。

〔結果〕 ナトリウム中浸漬試験前後における各種セラミックスの重量変化量からセラミックスとナトリウムとの共存性についての知見を以下に記す。

- 1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に代表されるような酸化物系セラミックスはナトリウムに対する耐食性が良く、浸漬による重量変化量が少ないのに対して、Si を基質とする非酸化物系セラミックスは重量変化量が多く、その温度、時間依存性も大きい。
- 2) ほとんどすべてのセラミックスがナトリウム中浸漬によって重量減少を示したのに対して、ZrO<sub>2</sub> は重量増加となった。その原因としては、材料中へのナトリウムの侵入による内部気孔でのナトリウムの残留、ナトリウムとZrO<sub>2</sub>との反応生成物 (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>)の表面への付着が考えられる。
- 3) ナトリウムによるセラミックスの腐食は主に粒界から選択的に起こっており、その原因は、粒界部に存在する不純物 SiO<sub>2</sub> や粒界部の非結晶性である。
- 4) 従来型セラミックスに対して改良を施した新型セラミックスのナトリウム浸漬による重量変化は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> においては明らかに減少し耐食性が向上していることが確認できた。また、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Sialonについてはばらつきがなくなり、耐食性向上の傾向は認められたが、更なる改良の必要性があることが明らかとなった。

〔結論〕 ナトリウムによる各種セラミックスの腐食は、おもに粒界部の不純物、焼結助材およびそれらを含んだ粒界相の非晶質性が原因となり、粒界から選択的に起こっている。

そして、その粒界腐食抑制のためには、不純物除去、結晶化といった粒界部の組織・構造の制御が効果的であることが明らかとなった。

\* 大洗工学センター，技術開発部，先進技術開発室

\*\* 大洗工学センター，機器構造開発部，材料開発室

## COMPATIBILITY OF VARIOUS CERAMICS IN ELEVATED TEMPERATURE SODIUM

Yoshiaki TACHI\*, Shigeki KANO\*  
Eiichi YOSHIDA\*\*, Yasushi HIRAKAWA\*\*

### Abstract

#### [Purpose]

Research is carried out on the creation of advanced ceramics to be used under severe nuclear environment, as Frontier Materials Research, in order to attain an innovative improvement of fast reactor's performance by using their high heat-resisting, wear-resisting properties and so on.

#### [Experimental method]

As the first step of this research, the sodium exposure tests at 550°C and 650°C for 1000 hours and 4000 hours were carried out on various commercial ceramics to evaluate their sodium compatibility. And some advanced ceramics were trially manufactured based on the proposed considerations to improve sodium compatibility of ceramics and tested at 550°C and 650°C for 1000 hours, in order to evaluate their sodium compatibility and the effects of their improvements.

#### [Results]

Sodium compatibility of various ceramics, which has been evaluated by their weight change resulted from sodium exposure tests, are summarized as follows;

- 1) Oxide ceramics like Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed the relatively excellent corrosion resistance among sintered ceramics and small weight loss. On the other hand, Si based ceramics like Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC showed higher weight loss and significant time and sodium temperature dependency of sodium corrosion.
- 2) All ZrO<sub>2</sub> samples increased their weight in contrast that almost all the other ceramics lost their weight. It is due to the sodium penetration into the materials and the generation of Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> by the reaction between ZrO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O on the surface.
- 3) The dominant corrosion mode was a grain boundary attack by sodium on sintered ceramics. One of main causes of grain boundary attack is what they contain SiO<sub>2</sub> as impurities and their grain boundaries are grassy.
- 4) Advanced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed negligible weight change comparing with conventional ones and excellent corrosion resistance. Advanced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Sialon showed smaller fluctuation of weight change values and the trend of improvement on corrosion resistance comparing with conventional ones. However, further improvement has to be given to these ceramics.

#### [Conclusion]

Sodium corrosion of various ceramics are attributed to selective corrosion at grain boundary caused by impurities and additives in grain boundary and grassy structure of grain boundary including them. Therefore, it was clarified that the control of grain boundary structure such as removing impurities and crystallization was very effective for the improvement on corrosion resistance.

---

\* Frontier Technology Development Section, Technology development Division, OEC

\*\* Materials Development Section, System and Components Division, OEC

## 目次

1. 緒言	.....	1
2. 実験方法	.....	2
2-1. 供試材	.....	2
2-2. ナトリウム中浸漬試験	.....	2
2-3. 外観観察	.....	2
2-4. 重量変化測定	.....	3
3. 実験結果	.....	4
3-1. 従来材の実験結果	.....	4
3-2. 新型材の実験結果	.....	5
4. 考察	.....	6
4-1. ナトリウムによる腐食機構の検討	.....	6
4-2. 耐食性改善方策	.....	7
4-3. 新型材の耐食性改善効果	.....	8
5. 結言	.....	9
6. 謝辞	.....	10
参考文献	.....	10

## List of Table and Figures

Table 1	Tested ceramics	..... 12
Figure 1.	Test apparatus	..... 13
Figure 2.	Test Holder	..... 14
Figure 3.	Test apparatus of sodium exposure test section	..... 15
Figure 4.	Weight change of sintered polycrystal ceramics after sodium corrosion test	..... 16
Figure 5.	Weight change of single crystal and CVD ceramics after sodium corrosion test	..... 17
Figure 6.	Effect of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> purity on weight change	..... 18
Figure 7.	Comparison of weight change between existing and advanced Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	..... 19
Figure 8.	Comparison of weight change between existing and advanced Sialon	..... 20
Figure 9.	Impurity in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	..... 21
Figure 10.	Temperature - Gibbs free energy of oxide	..... 22
Figure 11.	Temperature - Gibbs free energy of carbide	..... 23
Figure 12.	Temperature - Gibbs free energy of nitride	..... 24

## 1. 緒言

一般的に、セラミックスはステンレスに代表されるような鉄系金属材料と比較して、優れた耐熱性、耐摩耗性および耐放射線性を有している。このセラミックスをFBRプラントならびに核燃料サイクル施設を構成する機器・構造物の一部に適用あるいは代用することにより、原子炉プラントおよび核燃料サイクル施設の信頼性、経済性を含めた性能の飛躍的向上の可能性がフロンティア材料研究において検討されている。

FBRに代表されるような原子力環境としては、高温、高放射線量、高温液体ナトリウム（以下、ナトリウムと記す）があげられ、そこで使用される構造材料および機能材料には、これらの極限環境に対して十分に耐え得るだけの耐食性、強度ならびに耐放射線性が要求される。そこで、FBR環境に適したセラミックスの創製の第一段階として、高温液体ナトリウムとの共存性評価試験を行っている。これは、各種セラミックスのナトリウムによる腐食形態を観察、分析し、ナトリウムによるセラミックスの腐食機構を解明することにより、耐食性に優れたセラミックスを創製するための方策を得ることを目的として行っている。

これまでに、各種セラミックスの市販材（以下、従来材と記す）を対象に、大型炉での適用を考慮した550℃および、より厳しい加速的な環境となる650℃の2温度において、1000時間と4000時間のナトリウム中浸漬試験を行った。さらに、これら各種従来型のセラミックス（従来材）のナトリウム中浸漬試験・解析の結果、およびナトリウムによる腐食機構の検討結果を踏まえ、改良を施した新型セラミックス（以下、新型材と記す）を試作し、同様な1000時間のナトリウム中浸漬試験を行った。

今回、従来型セラミックスのナトリウム中浸漬試験の結果からこれまでにわかってきたナトリウムによるセラミックスの腐食挙動および機構を述べるとともに、より優れた耐食性を目指して試作した新型セラミックスにおける改良の効果について浸漬試験前後の材料の重量変化量から考察した。

## 2. 実験方法

### 2-1. 供試材

これまでにナトリウム中浸漬試験を行ったセラミックスは、Table 1 に示すとおりである。従来型セラミックスは焼結体として、酸化物 5 種、スピネル 2 種、炭化物 2 種、窒化物 3 種、窒素酸化物 2 種の計 14 種類である。また、改良を施した新型セラミックスは酸化物、窒化物、窒素酸化物それぞれ 1 種ずつの計 3 種類である。また、焼結体との腐食形態の比較のため、CVD 法によりつくられたセラミックスを 3 種、単結晶を 6 種、ナトリウム中に浸漬した。

### 2-2. ナトリウム中浸漬試験

セラミックスとナトリウムとの共存性評価試験として、ナトリウム中浸漬試験を行った。この浸漬試験は、セラミックス試料を液体ナトリウム中に定格温度で、定格時間浸漬する試験であり、浸漬した試料を観察、分析することにより、その材料がナトリウムからどのような影響（腐食）を受けたのかを調べることを目的としている。これまでに 2-1. に示した供試材に対して行ったナトリウム中浸漬試験の概要は以下のとおりである。

短冊状（10×20×2t or 5t）に加工したセラミックス試験片をエタノールとアセトンで洗浄した後、専用の試験片ホルダーに格納し、材料試験用のナトリウムループの浸漬ポット内に設置した。その後、ループ内にナトリウムをチャージ（充填）し、定格温度に保持し、定格時間浸漬を行った。試験条件として、ナトリウム温度は大型炉への適用を想定した場合の 550℃とより厳しい環境の 650℃の 2 温度を選び、浸漬時間は 1000 時間と 4000 時間（従来材のみ）とした。さらにナトリウムの純度管理としてコールドトラップの連続運転により、ナトリウム中の酸素濃度を約 1 ppm に保った。

また、使用したナトリウムループのフロー図、試験片ホルダー、試験部の概略をそれぞれ Figure 1, Figure 2, Figure 3 に示す。

### 2-3. 外観観察

ナトリウム中への浸漬によるセラミックス試料の腐食状態の観察の中で一番簡便な方法として、浸漬前の受入材のセラミックス試料と浸漬後の試料との外観の比較観察を行った。



#### 2-4. 重量測定

ナトリウムによるセラミックスの腐食の評価方法の一つとして、浸漬試験前後におけるセラミックス試料の重量変化量の測定を行った。これは、浸漬前の受入時の試料の寸法と重量、浸漬後の試料の重量を測定し、それらからナトリウム中浸漬による単位面積あたりの重量変化量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) を算出した。

実際の測定は、寸法についてはマイクロメータを使用して  $10^{-3}$  (mm) のオーダーまで測定し、試料の表面積を算出した。これは受入材についてのみ行い、浸漬後の試料については、浸漬によってその寸法変化がほとんどないことを考慮して実施しなかった。一方、重量測定については直示型精密天秤\*を使用して  $10^{-6}$  (g) のオーダーまで測定した。これは、受入材、浸漬材ともにアルコール、アセトンにより十分洗浄、乾燥の後に測定に供した。

\*器差 ……  $\pm 0.013 \text{ mg}$

### 3. 実験結果

#### 3-1. 従来材の実験結果

##### 3-1.1 従来材の外観観察

各種従来型セラミックスのナトリウム中浸漬による外観の変化を受入材と比較した。その結果を以下に各材質ごとに記す。

##### ① 酸化物系セラミックス

酸化物系セラミックスの受入材は白色あるいは乳白色であるが、浸漬によりそのほとんどのものが灰色あるいは灰黒色に変色した。そして、変色の度合いもナトリウム温度が高いほど大きい傾向がある。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合、純度が低いものは割れや破損が大きかったが、99%以上の高純度のものには割れや破損、著しい変形はなかった。その他の酸化物についても外観上著しい割れ、破損および変形はなかった。

##### ② 非酸化物系セラミックス

非酸化物系セラミックスのうち受入材がもともと灰色や黒色、灰黒色である Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Sialon, SiCは浸漬により黒色、褐色になるが、AlNやBNのような受入材が白色のものは、浸漬により灰色がかる。そして、その度合いもナトリウム温度が高い方が大きい傾向がある。一方、AlONは浸漬による変色はあまりなかった。

また、ほとんどの試料に浸漬による割れ、破損および変形は観察されなかったが、BNにおいては浸漬後、縁の部分に歪みが生じていた。

これらの変色はセラミックス中へのナトリウムの侵入あるいはセラミックス成分のナトリウム中への溶出によるものと考えられるが、変色の度合いと重量変化量の大きさを比較すると、変化量の大きいものほど変色の度合いも大きいことがわかる。

#### 3-1.2 従来材の重量変化量

従来型および改良を施した新型セラミックスのナトリウム中浸漬試験による重量変化量の一覧を Figure 4 に、CVD法によるセラミックス、単結晶のナトリウム中浸漬試験による重量変化量の一覧を Figure 5 に示す。

ナトリウム浸漬によりほとんどの材質のセラミックスが重量減少を示しているのに対して、ZrO<sub>2</sub>は重量増加となった。成分系に注目すると、ZrO<sub>2</sub>, CaO を除いた酸化物、スピネルでは、重量変化量は少なく、0.1 mg/cm<sup>2</sup> のオーダーにとどまっており、温度依存性もそれほど顕著ではない。それに対して、炭化物では重量変化量に温度依存性が現れており、変化量自身も数mg/cm<sup>2</sup> のオーダーになっている。また、窒化物においても AlNを除いた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BNにおいて同様な温度依存性があり、その変化量も数~10数mg/cm<sup>2</sup> と非常に大きな値になっている。窒素酸化物では、AlONがほとんど重量変化を示していないのに対して、Sialonは温度依存性のある数mg/cm<sup>2</sup> のオーダーの重量変化を示している。

また、成分元素のうち Al と Si 成分について比較すると、Alを含む Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,

Y3Al5O12, AlN, AlONの重量変化量が少ないのに対して、Siを含む SiC, Si3N4, Sialonは重量変化量が大きい結果となっている。さらに、重量変化量の時間依存性、温度依存性も大きくなっている。

一方、CVD法により作製されたセラミックスは、BNを除いて全体的に焼結体より重量変化量は少なくなっており、0.1 mg/cm<sup>2</sup> のオーダーである。また、単結晶においても、650°C浸漬の TiC を除いてやはり重量変化量は 0.1 mg/cm<sup>2</sup> のオーダーと少ない値になっている。

### 3-2 新型材の実験結果

#### 3-2.1 新型材の外観観察

##### ①酸化物系セラミックス (Al2O3)

受入材時は白色であるが、浸漬により均一にやや灰色がかった。550°Cと650°Cでは650°Cの方が変色の度合いが大きかった。また、浸漬による割れや破損、変形はなかった。

##### ②非酸化物系セラミックス (Si3N4, Sialon)

受入材時は黒色および灰色であるが、浸漬によって白みがかかった。均一な変色ではなく部分的に濃淡のある変色となった。また、浸漬による割れや破損、変形はなかった。

#### 3-2.2 新型材の重量変化量

改良材の Al2O3, Si3N4, Sialon の3種に関して、その改良の効果を重量変化量から考察するため、従来材の重量変化量と対比させたグラフを Figure 6 ~ Figure 8 に示す。

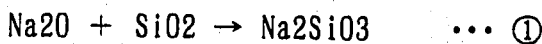
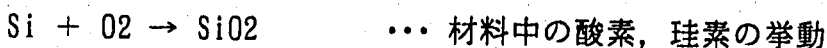
今回、改良を施して試作した新型セラミックス3種類について、ナトリウム中浸漬試験による重量変化量は従来材の重量変化量と比較して、Al2O3 においてはほとんど変化がなくなっているが、Si3N4, Sialon においては若干の変化量減少の傾向は現れているものの同程度という結果であった。また、従来材においては比較的試験片間のばらつきが大きかったが、新型材においてはばらつきは小さく再現性の良いデータが得られている。

## 4. 考察

### 4-1. ナトリウムによる腐食機構の検討

現在までのところ、ナトリウムによるセラミックスの腐食は主にセラミックスの粒界部から選択的に起こっていることが、ナトリウム中への浸漬材の電子顕微鏡観察や元素分析からわかっている(1)~(8)。そして、その原因としては、セラミックスの粒界部には、材料中の不純物が偏析していること、SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のような非酸化物系のセラミックスでは難焼結性のため焼結助剤を添加しており、それらが粒界部に偏在していること、さらに、それら不純物や焼結助剤を含んだ粒界部全体が非晶質であること、などが考えられている。そして、これらのことは粒界部に不純物や焼結助剤が偏在し、粒界部そのものが非晶質相である焼結セラミックスの重量変化量に比べ、基本的に粒界部が存在しない単結晶や粒界部があっても不純物が存在していないと考えられる CVDセラミックスの重量変化量が少なくなっている結果とも一致している。

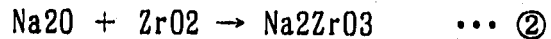
ナトリウムによる粒界腐食の機構としては、以下のことが考えられる。例えば代表的な酸化物系セラミックスである Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合、その粒界部には主に原料粉末時から不純物として混入していた Si, Ca, Mg といった元素が酸化物の状態に偏在しているものと考えられる。そして、これら不純物のなかでも特に Si の存在量が多く、純度99.9%の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>においても数100ppm~数1000ppm のオーダーで存在している (Figure 9)。すなわち、粒界相のほとんどは SiO<sub>2</sub> で占められており、また、この SiO<sub>2</sub> は非晶質の状態にあることも、電子線回折の結果などから明らかになっている。このような Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒界部に対して、ナトリウムはナトリウム中の不純物酸素と結びついた Na<sub>2</sub>O の状態で、粒界拡散を経て材料中に侵入し、SiO<sub>2</sub>と①式のような反応を起こし、複合酸化物 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>をつくるのがそれぞれの酸化物の生成自由エネルギーの大きさから考えられる。各種酸化物の標準生成自由エネルギーを Figure 10に示す。



この Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>生成にともなうセラミックス材料と液体金属ナトリウムとの間における各元素の交換反応によって腐食が進行しているものと考えられる。そして、この反応は結晶質よりもエネルギー的に不安定な非晶質 SiO<sub>2</sub> においては比較的容易に起こると考えられ、粒界腐食の大きな原因になっていると思われる。

また、すべての供試材のなかで唯一ナトリウム中浸漬により重量の増加を示した ZrO<sub>2</sub>においては、浸漬材のSEM 観察、元素分析、電子線回折の結果から、浸漬材表面に反応生成物が付着しており、これが Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>であること、浸漬材内部の気孔にナトリウムが存在していること、などが明らかになっている。したがって、ZrO<sub>2</sub>の腐食の場合、試料表面においてナトリウム中の Na<sub>2</sub>O と成分元素である ZrO<sub>2</sub> とが②式のような反応を起こし、その

反応生成物が表面に付着することと、ナトリウムが単独で、主に粒界拡散を通じて試料内部に侵入して気孔に溜まること、の2つにより全体的な重量増加を示すものと考えられる。



一方、代表的な非酸化物系セラミックスとして  $\text{Si}_3\text{N}_4$  や  $\text{SiC}$  の場合、浸漬材の電子顕微鏡観察、元素分析等から、主に粒界腐食が選択的に起こっていることが確認されている。これらの粒界には不純物や焼結助剤が偏在しており、その構造も  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の場合と同様に非晶質となっている。この非晶質粒界相の構成成分としては、焼結助剤としての  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の他に、もともと原料粉末時から混入していた  $\text{SiO}_2$  に加え、製造過程で生成される  $\text{SiO}_2$  が考えられる。もともと  $\text{Si}$  は母相の成分元素であるが、粒界相に酸素が存在すると母相中の  $\text{Si}$  がその酸素と結びついて  $\text{SiO}_2$  を生成する可能性が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$  および  $\text{SiO}_2$  それぞれの生成自由エネルギーの大きさから考えられる。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  や  $\text{SiC}$  のナトリウムによる腐食もまた、主にナトリウム中の  $\text{Na}_2\text{O}$  が粒界部の  $\text{SiO}_2$  と結びついて  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  を生成することによって起こっているものであると考えられる。各種窒化物、炭化物の標準生成自由エネルギーを Figure 11 および Figure 12 に示す。

## 4-2. 耐食性改善方策

4-1. に前述したように、ナトリウムによるセラミックスの腐食は主にその粒界部から選択的に起こり、それは粒界部に含まれる  $\text{SiO}_2$  とナトリウム中の  $\text{Na}_2\text{O}$  との交換反応に起因しているものと考えられる。したがって、このナトリウムによる粒界腐食を抑えるためには、材料側の改善項目として、

- ① 粒界部に偏在する  $\text{SiO}_2$  の量を減らす、
- ② 粒界相全体の体積を減らす、
- ③  $\text{SiO}_2$  が中心となった非晶質粒界相を結晶化させる、

ことなどがあげられる。

これらのことを踏まえて、今回  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、Sialon の3種類についてナトリウムによる粒界腐食を抑制するため、以下にあげるような改良を施した。

### 1) $\text{Al}_2\text{O}_3$

粒界相の  $\text{SiO}_2$  をはじめとする不純物をなくし、さらに緻密化するため、高純度 (4N) の微細粒の原料粉末を使用し、常圧焼結した。焼結体の純度も 4N 程度と考えられ、焼結密度も相対密度で 99.5 % 程度である。

### 2) $\text{Si}_3\text{N}_4$

粒界相における  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{SiO}_2$  との交換反応を抑制するため、焼結後に熱処理を行い、粒界相を結晶化させた。

### 3) Sialon

粒界相を低減するため、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiO}_2$  の粉末を混合、仮焼することにより、粉末

の段階で $\beta$ -Sialonを得た。その後、わずかの焼結助剤 (Y2O<sub>3</sub> < 1 wt%) を添加し、常圧焼結により焼結体を作製した。この結果、通常の Sialon と比べ、粒界相の体積は 1/10 程度となった。

#### 4-3. 新型材の耐食性改善効果

新型材 3 種類 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Sialon) の 650°C, 1000時間のナトリウム中浸漬試験による重量変化量をそれぞれ従来材の 650°C, 1000時間の浸漬試験による重量変化量と比較・検討し、改良の効果を考える。

##### 1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合

650°C, 1000時間のナトリウム浸漬による重量変化量を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の純度別に対比させたグラフを Figure 6 に示す。図からも明らかなように、改良材の重量変化量は従来材の重量変化量にくらべかなり減少している。今回 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の改良材は浸漬により重量増加を示しているが、これは一般的なナトリウムによるセラミックスの腐食はセラミックス成分のナトリウム中への溶出による重量減少で表されると考えると、今回重量変化量がプラスになったこと、その値も 0.001mg/cm<sup>2</sup> のオーダーと測定誤差の範囲内であることから、改良材は腐食を受けていないものと考えられる。いずれにしても Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合、高純度で微細な原料粉末を使用することで、粒界の不純物が軽減され、緻密化された焼結体が得られたため、Na<sub>2</sub>Oによる粒界腐食が抑制されたものと考えられる。

##### 2) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の場合

650 °C, 1000時間のナトリウム浸漬による Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の従来材と改良材の重量変化量を Figure 7に示す。改良材の重量変化量は従来材の変化量に比べ減少傾向にあること、また、改良材のデータのばらつきが従来材と比較して小さくなっていることから、改良により何らかの耐食性向上の効果があったものと考えられる。さらに SEM観察の結果、従来材で観察された粒界腐食の痕跡は全く認められなかった。

##### 3) Sialon の場合

650°C, 1000時間のナトリウム浸漬による Sialon の重量変化量を Figure 8に示す。改良材の重量変化量は従来材の変化量に比べ、傾向としては減少している。また、改良材はデータのばらつきも小さくなった。

さらに SEM観察の結果、従来材で観察された粒界腐食の痕跡は全く認められなかった。

以上のように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については改良の効果が重量変化量に明らかに現れた。また、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Sialonについても、その傾向が認められたが、更なる改良が必要である。

## 5. 結言

FBR 環境の一つである高温液体ナトリウムとセラミックスとの共存性を評価し、原子炉プラントへの適用可能なセラミックスを創製するため、各種セラミックスおよび単結晶のナトリウム中浸漬試験を行った。その結果、単結晶やCVD セラミックスは焼結セラミックスに比べ耐食性が良いこと、 $ZrO_2$ を除いた酸化物系セラミックス（含スピネル： $MgAl_2O_4$ ， $Y_3Al_5O_{12}$ ）および  $AlN$ ， $AlON$ は優れた耐食性を示したこと、 $Si$ を基質とした非酸化物系セラミックス（ex.  $SiC$ ， $Si_3N_4$ ，Sialon）は重量変化量が多く、その温度依存性，時間依存性も大きいこと，さらに  $BN$  はCVD 法によるものでも焼結体でも腐食量は多いこと，などが明らかになった。また、全体的にセラミックスのナトリウムによる腐食は主に粒界から選択的に起こることがわかり、その主な原因は粒界部に偏在している不純物，焼結助剤およびそれらを含んだ粒界相の非結晶性であることも明らかとなった。これらのことをふまえ、ナトリウムに対する耐食性を向上させるためには、すなわちナトリウムによるセラミックスの粒界腐食を抑制するためには、不純物の除去や結晶化といった粒界相の制御が重要な点であるといえる。

従来材に対して粒界相の制御という改良を施した新型セラミックスを3種類（ $Al_2O_3$ ：高純度・微細粒， $Si_3N_4$ ：粒界相の結晶化，Sialon：粒界相の体積低減）試作し、ナトリウム中浸漬試験を行った。その浸漬材の重量変化量からは、 $Al_2O_3$ については重量変化量は大きく減少し、改良の効果が明らかに現れた。一方、 $Si_3N_4$ ，Sialonについてもその傾向はみとめられたが、大きな改善は認められず、更なる改良の必要性がある。

ナトリウム浸漬による重量変化はあくまでもナトリウムによる材料の腐食のマクロ的な面からの見方の一つであり、必ずしも腐食のミクロ的な機構をすべて反映しているとは限らない。このことは今後に残された課題であるとともに、ミクロ的な解析を実施していく予定である。

## 6. 謝辞

今回の試験実施にあたり、いろいろとご指導やご助言、お世話いただいた多くの方々に深く感謝いたします。

### [参考文献]

- 1) 坂, 「セラミックスの高温液体ナトリウムによる腐食機構の解明に関する研究」  
PNC SJ9603 90-002
- 2) 山口ら, 「セラミックス系新素材の創製と評価 (委託研究報告書)」  
PNC ZJ9601 91-001
- 3) 平川ら, 「高温ナトリウム環境下におけるエンジニアリングセラミックスの腐食特性 (第1報)」  
PNC ZN9410 91-392
- 4) 坂, 「セラミックスの高温液体ナトリウムによる腐食機構の解明に関する研究 (II)」  
PNC ZJ9603 92-001
- 5) 山口ら, 「セラミックス系新素材の創製と評価 (共同研究報告書)」  
PNC ZY9601 92-001
- 6) S.Kano, et. al. : Research on Creation of New Materials for Innovative Improvement of FBR Performance, FR' 91 International Conference, Oct. 28-31, Kyoto
- 7) S.Kano, et. al. : Research on Creation of New Materials for Innovative Improvement of FBR Performance, Material Chemistry' 92 International Symposium, March 12-13, Tsukuba
- 8) E.Yoshida, et. al. : Research on Creation of New Materials for Innovative Improvement of FBR Performance, (I) Sodium Compatibility of New Ceramics, Material Chemistry' 92 International Symposium, March 12-13, Tsukuba



Table 1 Tested ceramics

Sintered		CVD	Single Crystal
Existing	Advanced		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> MgO Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> SiC TiC Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> AlN BN SiAlON AlON	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>   SiAlON	       SiC TiC   BN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> MgO   MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>  TiC

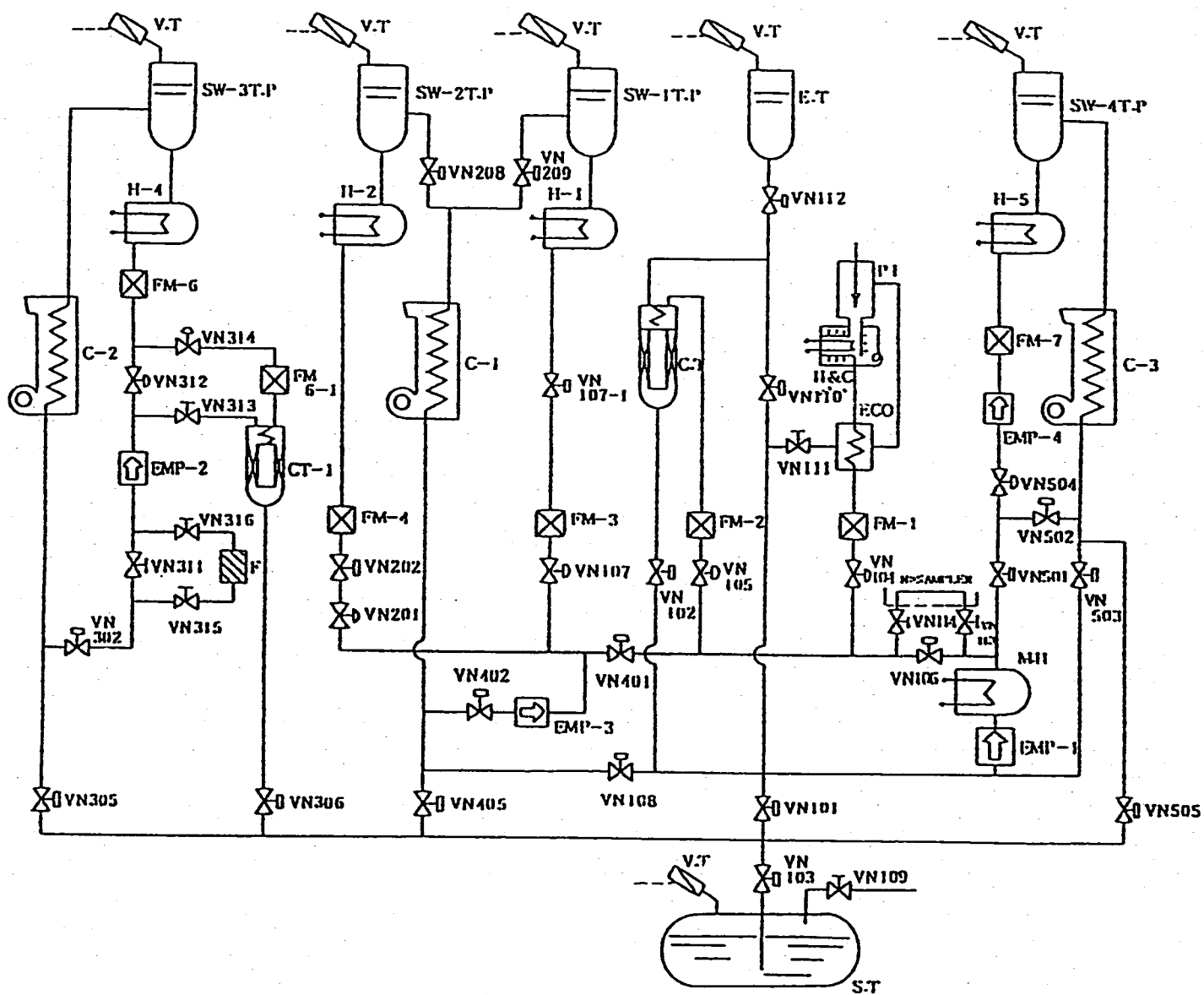


Figure 1. Test apparatus

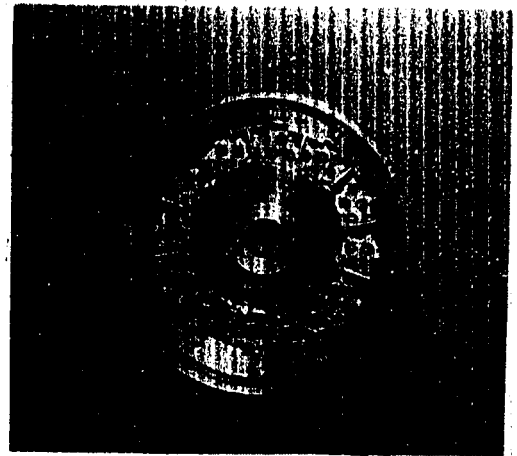
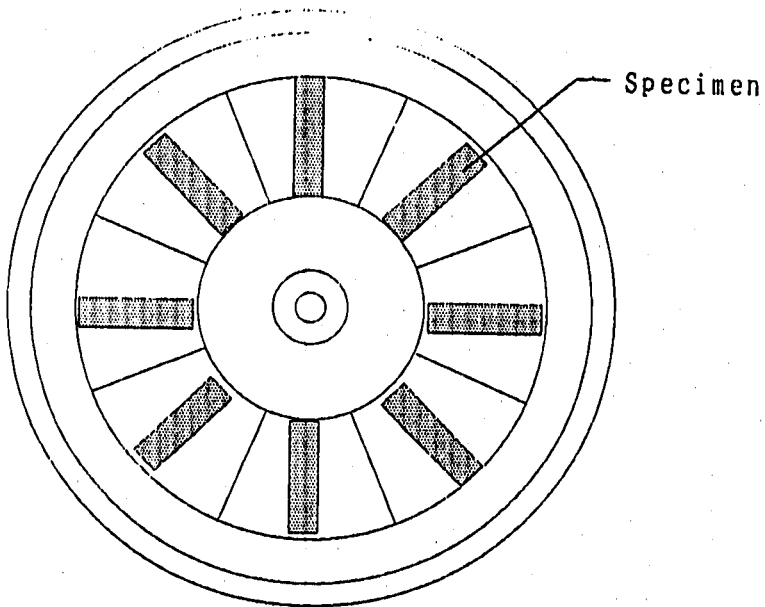
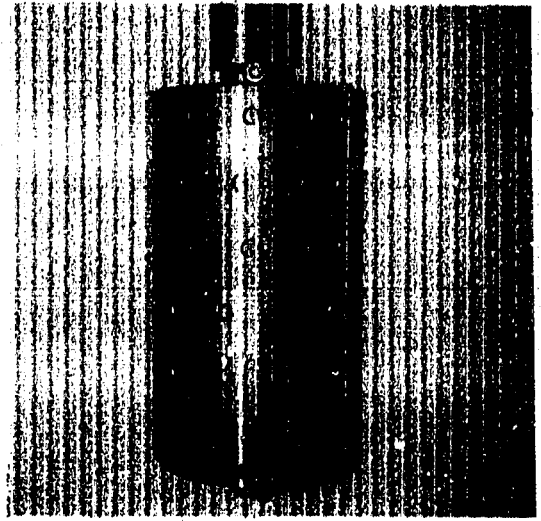
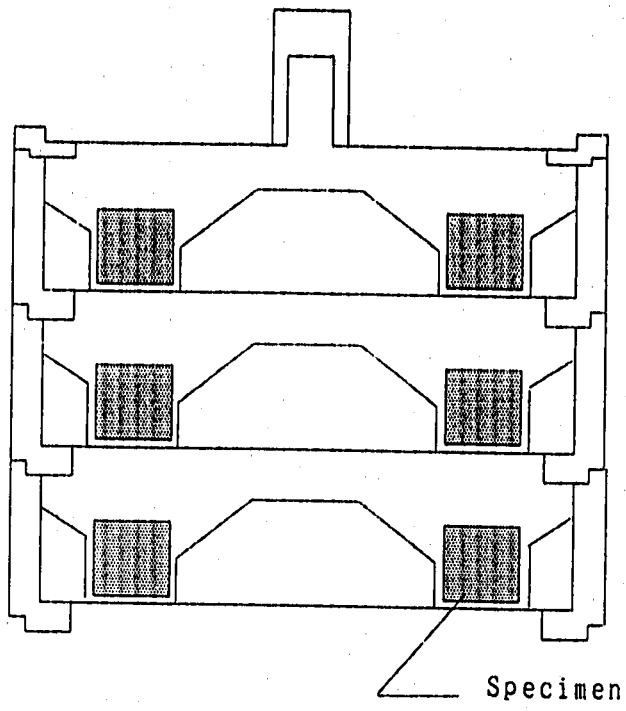


Figure 2. Test Holder

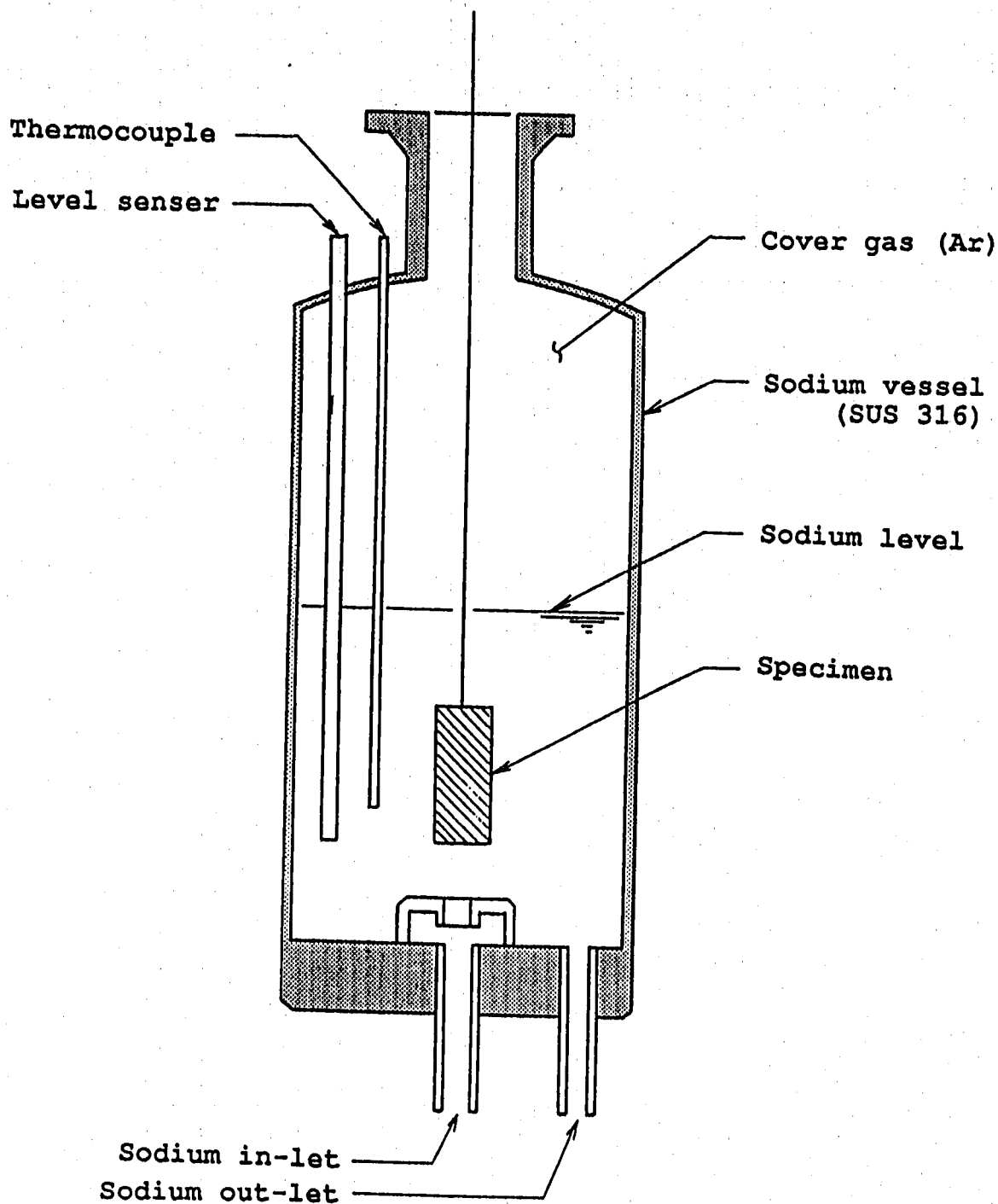
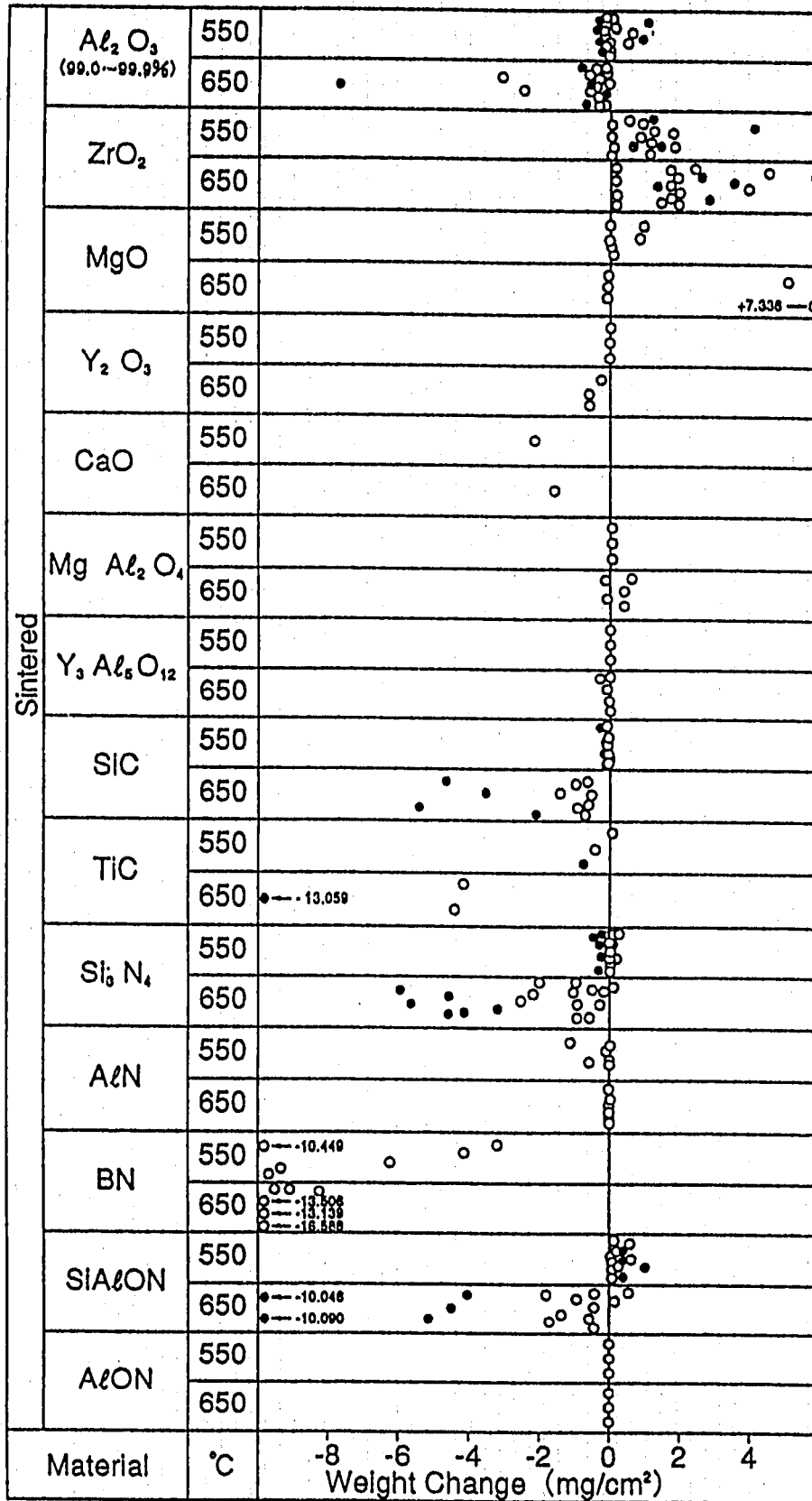
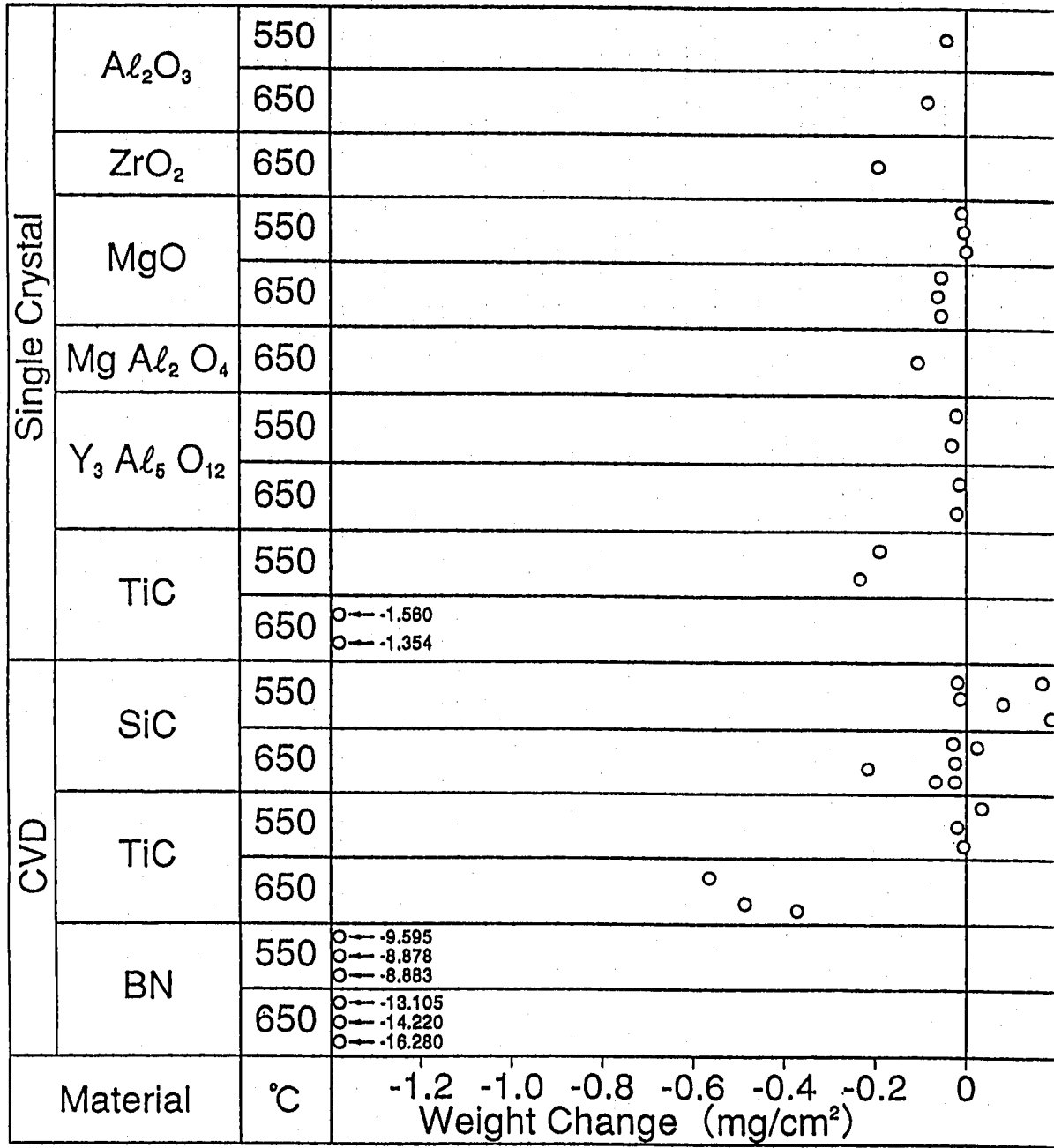


Figure 3. Test apparatus of sodium exposure test section



○ 1,000 hrs  
● 4,000 hrs

Figure 4. Weight change of sintered polycrystal ceramics after sodium corrosion test



○ 1,000 hrs  
● 4,000 hrs

Figure 5. Weight change of single crystals and CVD ceramics after sodium corrosion test

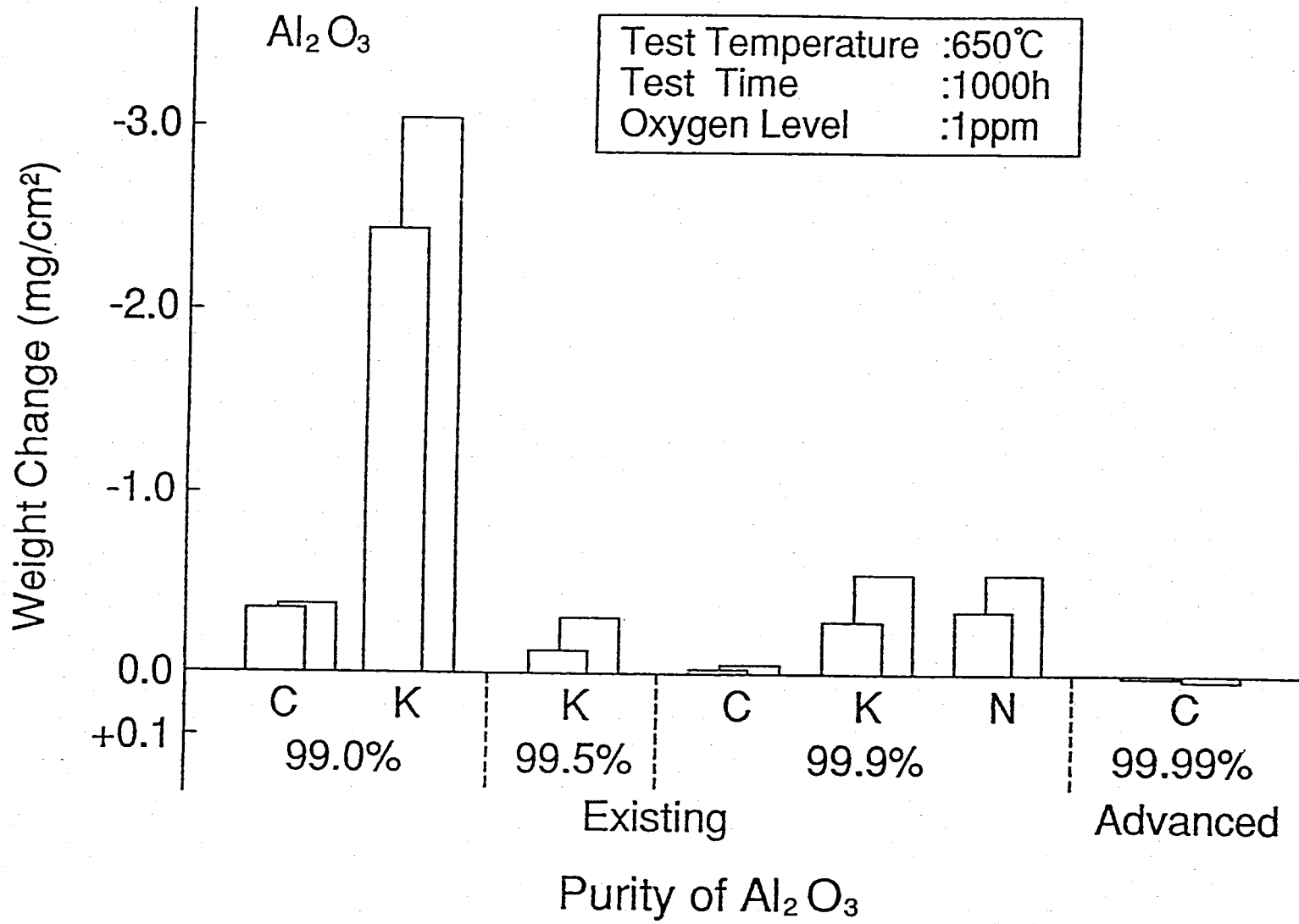


Figure 6. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> purity on weight change

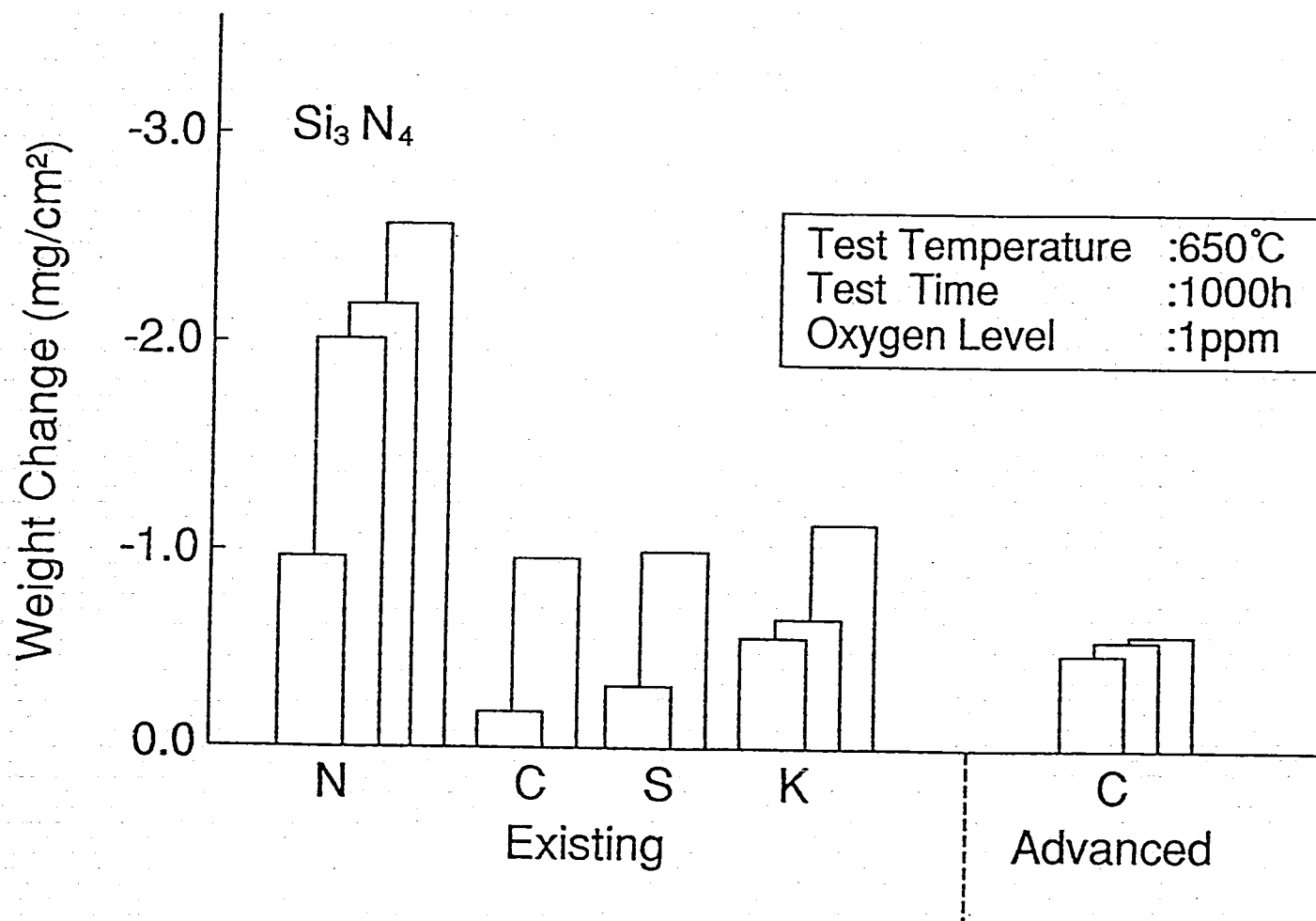
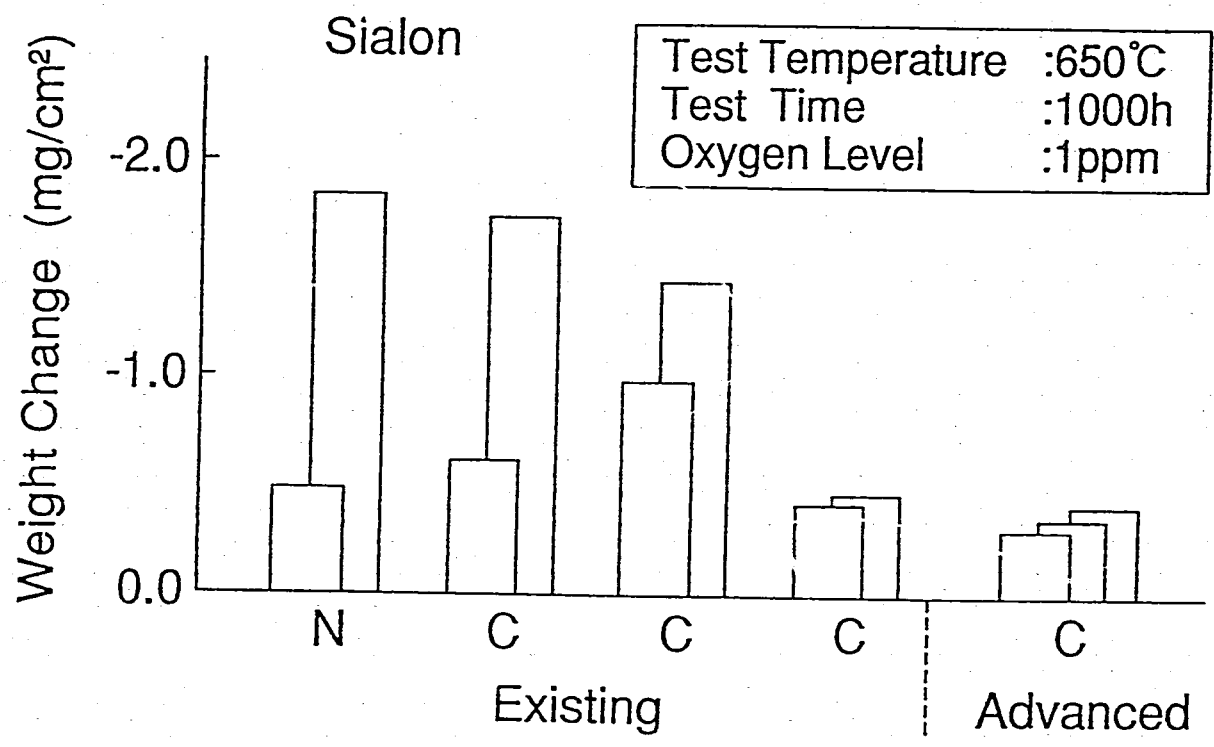


Figure 7. Comparison of weight change between existing and advanced  $Si_3N_4$





-19-

Figure 8. Comparison of weight change between existing and advanced Sialon.

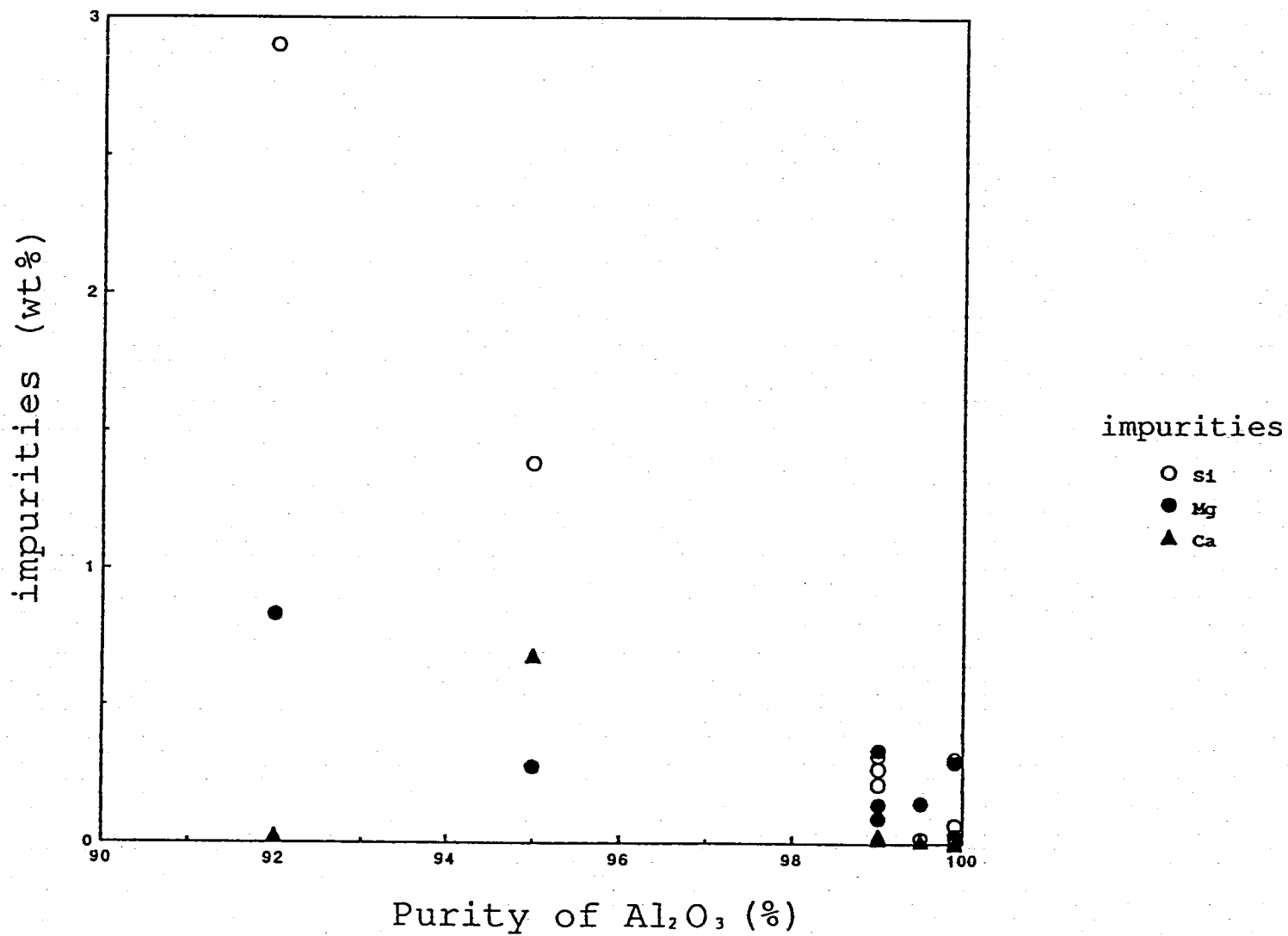
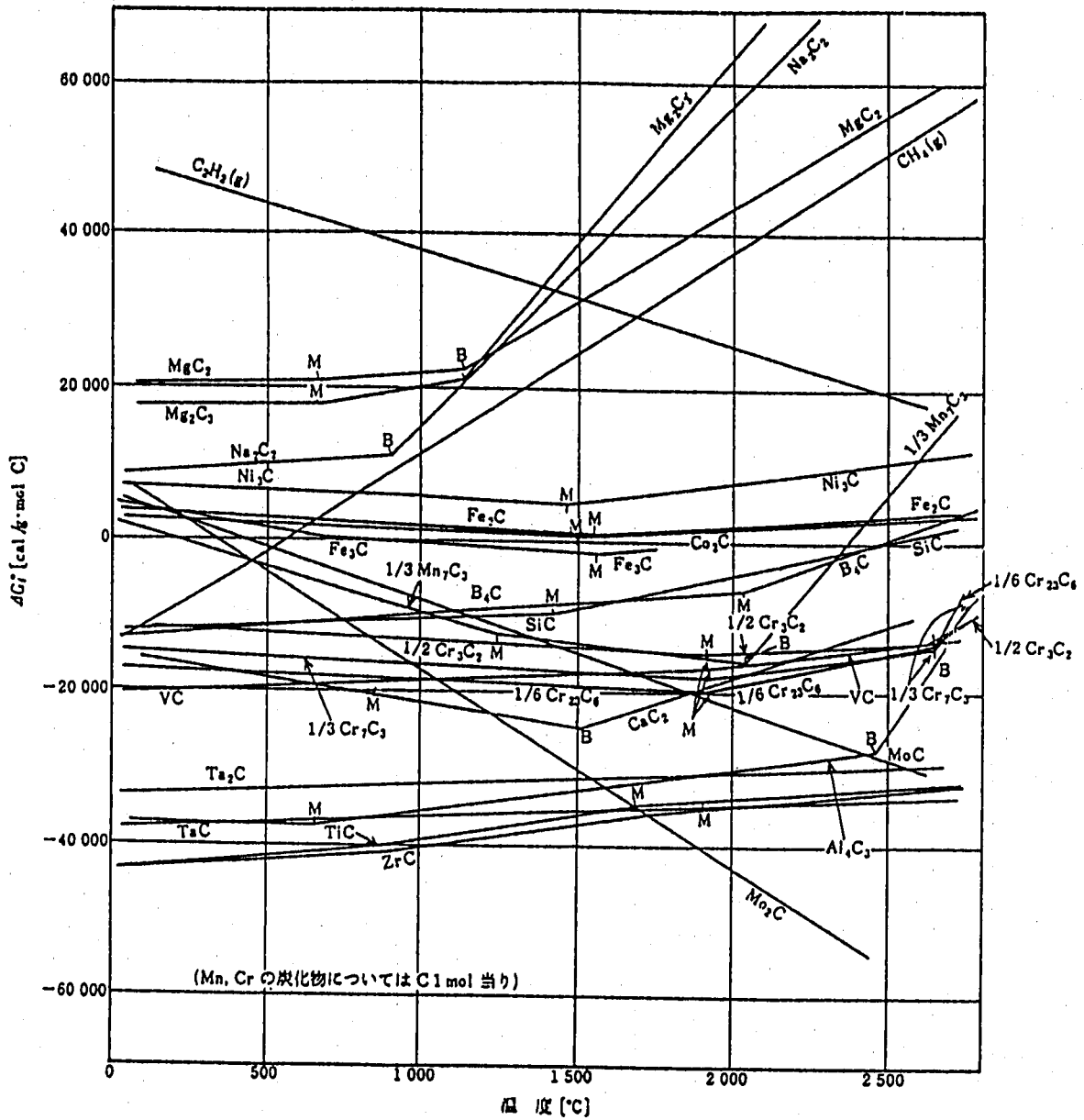


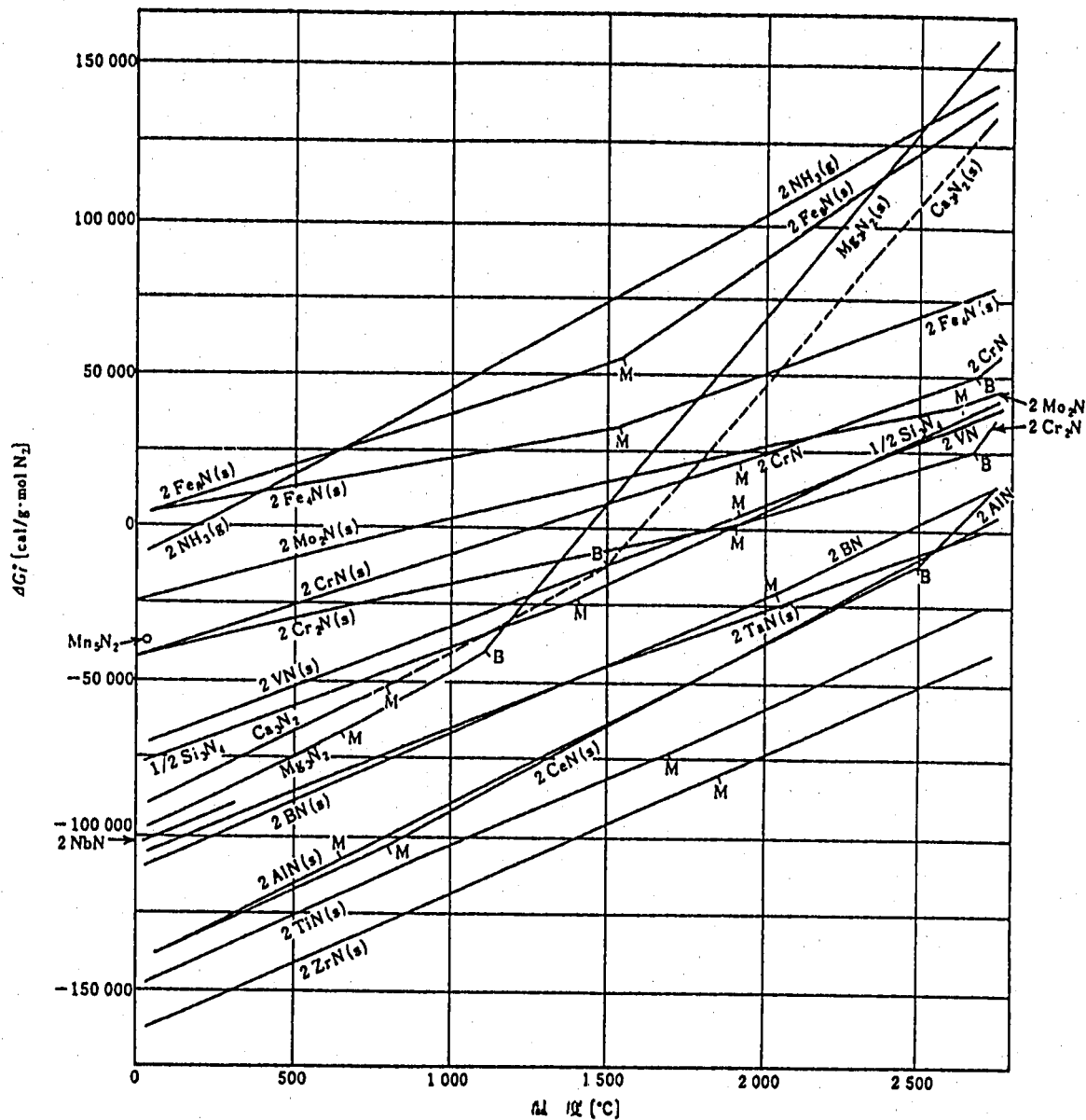
Figure 9. Impurity in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>





S, T, M, B: おおのこの金属の昇華・変態・融解・蒸発温度  
 J. F. Elliott, M. Gleiser: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I (1960), Addison-Wesley.

Figure 11. Temperature - Gibbs free energy of carbide



S, T, M, B : おのおのの金属の昇華・変態・融解・蒸発温度  
 J. F. Elliott, M. Gleiser : Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I (1960), Addison-Wesley.

Figure 12. Temperature - Gibbs free energy of nitride