液体ナトリウムの腐食質量移行現象と機械的性質に与える影響

（1976年10月～1976年12月）

動力炉・核燃料開発事業団

T N951 76-15
1976 年 11月

液体ナトリウムの腐食質量移行現象と機械的性質に与える影響

期 日　　1976 年 10月～ 1976 年 12月

要 旨

本資料は Atomic Energy Review (Vol 13. No 1. 1975) に掲載された A REVIEW OF CORROSION AND MASS TRANSPORT IN LIQUID SODIUM AND THE EFFECTS ON THE MECHANICAL PROPERTIES by R.S. FIDLER, M.J. COLLINS. の邦訳である。液体ナトリウムと材料の共存性に関する1973年までの研究結果が要約されており，ナトリウム環境効果研究の流れを知るために有益な参考資料となろう。

大洗工学センター　Na 技術部　Na 技開室

編集責任者	吉利 醇	厚母栄夫
編 集	中筋 孝	舟田敏雄
訳 者	関口信忠	山岡 隆
(訳順)	武田邦雄	森田明弘
	小橋一之	河井雅史
	八木茂二	飯沢克幸
	永田佐登司	山崎 均
	伊藤和元	舟田敏雄
	加納茂機	吉利 醇

目　　次

液体ナトリウムの腐食質量移行と機械的性質に与える効果

高速炉の候補にあげられている材料を液体ナトリウムに浸漬した場合の化学的および冶金学的効果について，液体ナトリウム中の腐食と，質量移行を引起こす熱力学的原理を簡単に議論し，またこれらのプロセスが動力学に影響を及ぼすように作用する因子について述べる。

さらに，腐食と質量移行の実験的観察を示し，機械的性質に与える効果と環境による冶金学上の変化を関連づける。侵入型の元素の移行が，液体ナトリウムに浸漬された材料の強度またはじん性に変化を生じさせる主原因である。液体ナトリウム中の質量移行は複雑な現象であり，そのメカニズムは充分には理解されていない。

したがって正確に定量的な評価を得るまでは設計上の安全係数を大きくとっておくことが必要であろう。

1. はじめに

世界中で多くの型の原子力プラントが商業的に稼動し，また，大型プラントが計画，建設の途上にある。これらの炉にはほとんどすべてに共通した一つの特徴がある。それは核分裂反応の有効エネルギーが主として熱中性子によって作り出され，ウラニウム量のわずか１％程がその燃料サイクルにおいて費されることに過ぎないということである〔1〕。

高速炉は原子エネルギー開発の歴史において初期に考案されたが，その発展が比較的ゆるやかであった要因の一つとして液体金属冷却の技術開発とその実証が必要だったことがあげられる。液体ナトリウムは伝熱，流動，核的性質，他の炉材料との共存性および価格のほとんどすべての要求に適合する好ましい冷却材である〔2〕。

冷却材としてナトリウムに代わるべき材料の主なものはヘリウムであるが，満足な伝熱特性を得ようとすれば，７０気圧程度の圧力で使用されなければならない。ガス冷却高速炉に採用されるための高温高圧ガスを格納する圧力容器はまだ開発途上にある。したがって液体金属高速炉に集中した努力が向けられて来た。

原子力を主要な（信頼できる）エネルギーとみなす気運が高まるにつれ，その燃料サイクルにおいて再利用可能な核分裂性物質をつくり出し，濃縮ウラニウム輸入の要求をおさえることが可能な高速増殖炉は，限られたウラニウム鉱床しか持たない国々にとっては益々魅力ある計画となりつつある。したがって次の１０年間には世界の産業国すべてに初代の商業用の液体金属冷却高速炉が導入されることになるであろう。

冷却材としてナトリウムを使用することは，材料全般について炉環境に特有な腐食と質量移行に関連した数多くの問題を提起した。冷却材と接触する材料の機械的性質は，全体腐食，浸食と沈着，および液体金属脆化はもちろん，材料の金属学的組織の局所的変化の影響を受けるであろう。

この調査は，多重成分の質量移行系における液体ナトリウムの構造材料に対する化学的共存性，およびナトリウム環境効果が材料の空気中での機械的性質に比べてどのような変化をもたらすかについて考察する。

まず最初に，腐食と質量移行を導入する理論的考え方について述べ，そのあとで，実験的観察結果を，理論で予言された挙動と比較する。

（関口）

2. 理　論　的　考　察

長期のナトリウム浸漬が材料の諸性質に及ぼす効果は，浸漬中に生じる進行性のミクロ組織変化と密接な関連がある。　多くの効果は動力学的考察（これは与えられたサーキット内の少なからぬ局所的変動を説明できる）によって支配されるので，熱力学的議論は長期の効果の一般的傾向を決める指針として用いられるに過ぎない。本節では，ミクロ組織変化を起させる速度プロセスを支配している熱力学的因子ならびに動力学的因子について概説する。

2.1　熱力学的考察

多成分系では，各成分の化学ポテンシャルが系の全体にわたって等しくなったとき，最終的に平衡が達成される。化学ポテンシャルの釣り合いに伴う自由エネルギーの減少が，拡散や液相質量移行による種（species）の移動の駆動力である。各成分の化学ポテンシャル μ_i は次式によって成分の活動度と関係付けられる。

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ell n a_i \tag{1}$$

ここで，μ_i^0 は適当に選ばれた標準状態の化学ポテシャルであり，相，組成および温度の関数として活動度の変化を知れば，析出や溶解プロセスも合わせて成分の移動の方向を予測することが可能になるはずである。

ある相のある成分の活動度は，モル分率X_i，ならびに活動度係数γ_iと次式の関係がある。

$$a_i = \gamma_i X_i \tag{2}$$

注目する系で活動度の測定データがない場合には，溶解度限界まで理想的な挙動を仮定して希薄溶液中の化学ポテシャルを評価するのが普通である。飽和溶液中の元素の活動度は1なので，活動度係数は，$[X_i\ (\text{飽和})]^{-1}$ に等しい。従って溶解度が温度の関数として知られれば，任意の温度で任意の希薄濃度に対して化学ポテンシャルを決定できる。

最近 Hobdell〔3〕によってナトリウム系の炭素移行に対する熱力学の実際的応用がよくまとめられ，観察された現象はほとんどが説明された。しかしながら，現時点で実際の問題に熱力学を定量的に適用するに当って主な制約は，信頼できる熱力学データが，とくに三元の相互作用の含まれる場合に，不足していることである。正確なデータが大量に利用できるようになるとともに，液体ナトリウム中の鋼材からの合金元素の質量移行の方向を予測するため熱力学の利用がますます増大し，また信頼度も向上するものと期待される。

ナトリウム中では，通常のミクロ組織の変化が表面層の変化によって，あるいはまた侵入型元素の溶解や質量移行によって複雑になっているらしく，他の環境ではみられない相変化のような二次的効果を生じており，従ってかかる（熱力学的）情報はナトリウム中の構造材料の長期間の

機械的性質の研究に密接に関連している。

2.1.1 ナトリウム中の質量移行

ナトリウムを媒介とし，化学ポテンシャルの勾配に従った質量移行は次の2種類の反応に大別できる。

(1) 溶解移行

(2) 化学反応移行

溶解質量移行は，しばしば次の型の式に従った溶解度の温度変化と関連づけられる。

$$\log_{10} S = A - BT^{-1} \tag{3}$$

ここでAとBは定数，Sは溶解度，Tは絶体温度である。質量移行は一般に温度勾配に沿って高温部で溶解，低温部で沈着を生じる。溶解質量移行の一例は合金鋼からのNiの選択的溶出で，これは系の他の成分とは独立した原子の溶解プロセスによると信じられている〔5〕。

静的系では，使用前に液体が飽和しているために溶解が防止され得るが，動的系では，有効な唯一の方法は不働態表面層の形成である。後者の方法は，TiをHg中に溶かしHgによる鋼材の腐食を防止することに利用されている。今のところ，不働態被覆法を利用して液体ナトリウムによる鋼材の腐食を防止する手段は報告されていない。

原子の溶解に加えて，各成分が化学反応（その平衡は系の各領域ごとに異なっている）を起すならば，液体を媒介とし化学ポテンシャルの勾配に従った各成分の移動は促進される。モノメタリックシステムでは，可逆反応の局所的平衡定数Kは，温度の関数でよく知られた次式に従う：

$$\left(\frac{\partial \ell n K}{\partial T} \right) = \frac{\triangle H}{R T^2} \tag{4}$$

従って，非等温系では次の型の任意の反応

$$mA + nB \rightleftarrows A_m B_n \tag{5}$$

の平衡の達成は，別の面からみるとこの反応が温度，圧力もしくは濃度の両極端条件のもとでは，どちらか一方向に進むことを意味する。全系を通じ，任意の成分に対して化学ポテンシャルに差があれば，高いポテンシャルの領域は反応物の供給源として作用し，低いポテンシャルの領域は溜り（sink）として作用するが，反応の生成物は単に移動する種のキャリヤーとして作用するに過ぎない。式(5)で表わされた逆反応に対しては，固体としての生成物の沈着や低温でもっと安定な他の化合物を形成する場合の過渡的な種としての挙動を含むような反応が可能である。ある決まった温度においては，式(5)で表わされる反応の平衡は活動度ならびに圧力を含む他の条件によって影響を受ける。他の不純物種が炭素の活動度に影響を及ぼすため，ナトリウムループ中の炭素移行の速度は不純物種によって影響を受ける〔4－7〕。従って，質量移行の機構と律速プロセスを理解するためには，関係のある種を同定することが必要である。

（山岡）

2.1.2 表面層の熱力学

オーステナイト鋼のクリープ速度や破断寿命を決める上で，表面層の重要性は多くの研究者によって指摘されている。（例えば〔8－10〕）浸炭層又は窒化物層の形成における環境の効率は，クリープ及び破断特性が表面層に析出物を分散させることにより向上することを示した。一方ある種の酸化物のようなもろい表面層の形成は，クリープ延性を減ずる。

一般に，液体ナトリウム中での金属の腐食に及ぼす酸素の影響は，Ellingham diagram に示されるようなその金属が取り得る可能な金属酸化物を酸化ナトリウムと比較した相対的安定性により，いくつかのグループに分割することができる。

これは次の様になる：

(1) 酸化物が Na_2O より熱力学的に不安定であるCuやNi 等の活動度が1である金属は，液体ナトリウム中で常時還元性雰囲気のように見える。酸化は起こらないので，Metal loss は溶解によるか又は液体ナトリウム中の酸素以外の不純物との相互反応によって起こる。

(2) もし金属酸化物が Na_2O，又はナトリウム中における酸素の不飽和溶液よりも安定ならば，金属は混合酸化物又は酸化物錯体を形成する。この挙動を示す元素は酸化物が Na_2O の生成自由エネルギーにほぼ等しい金属の酸化物である，例えばFeやCrであり，これは $(Na_2O)_2FeO$〔11，12〕や $NaCrO_2$〔13〕のような型の化合物を形成する。

(3) Na_2O よりも熱力学的に安定なZrやUのような金属は液体ナトリウムから酸素を除去する。酸化物が金属表面に付着（例えばZr）していれば，酸化物膜は腐食や質量移行を防止するのに使われ得ると考えられる。

原理的には雰囲気の成分活動度がガス性雰囲気に対するように〔13〕既知ならば，金属表面は雰囲気と急速に平衡に到達すると仮定して，種々の雰囲気により生成された表面層の性質をあらかじめ知ることが可能であろう。しかしながら多成分系においては，複合酸化物の生成データ又は溶解熱の熱力学データーが無いために，基本となるFe－Na－Oの三成分系においても，その挙動を予想するための正確な試みは非常にむつかしくなっている。

2.2 動力学的考察

ナトリウムを介した異った化学ポテンシャル間の成分元素の移行には一連の過程がある。これらの過程は系の物理的及び化学的特性に依存する。置換型元素の移行に関しては，溶出源，移行過程，沈着領域で起る過程を表面効果を考慮に入れて考察すると便利である。以上の点から質量移行と腐食に影響を与える因子をTable－1のようにまとめることができる。

これらの因子の相互作業によって，律速過程が変るので，質量移行と腐食は時間に依存する。例えば，ナトリウムに新しい材料を浸漬した場合，移行元素濃度は固液界面方向への拡散速度を最も遅くなるようなレベルに，変化する。長期間では，速度律速過程は低温拡散又は沈着にあるようだ。

Table 1　ナトリウム中の質量移行に影響を及ぼす因子

	物　理　的	化　学　的
供給源	Na 浸漬面積 温　度 冶金的条件 成分の拡散 熱流束	材料の組成 析出物溶解速度 表面層の形成
ナトリウム	流体力学：流量と乱流度 固体物又は／及び生成物の固体／液体境界層の拡散 微粒子の存在	相互作用に関する不純物種 溶解速度 各成分やそのキャリヤーの飽和溶解度 担体の分解の速度
溜　り	ナトリウム浸漬面積 温度分布 成分の拡散 熱流束	沈着物質の組成 析出物の発生 析出物の成長 表面層の形成

2.2.1　表面膜の効果

表面層の形成と，沈着物の核生成及び成長は，侵入型元素よりも，置換型元素の方がより重要である。ナトリウム酸化物は鉄又はクロム酸化物と混合酸化物の表面層を形成するので，腐食反応はナトリウム中の酸素濃度により影響されることが予想される。Thorley と Tyzack〔5〕は流動液体ナトリウム中の最高腐食速度は酸素含有量によって増加することを示した（Fig. 1)。

これらの観察は，Horsley〔11〕により提案されたメカニズム，即ち鉄とクロムの質量移行は混合酸化物錯体により生ずる〔15〕という説を裏付けている。

2種の混合酸化物の存在が液体ナトリウム中のクロム鋼で同定されたことがある。Horsley によれば，ナトリウム中に溶解した鉄は sodium ferrite $(Na_2O)_2 FeO$ を生成するとしている。Sodium chromite（$NaCrO_2$）が25～30ppm の酸素濃度〔17〕の液体ナトリウム中から取り出した鋼について黒色又は緑色の表面積として観察されたことがある〔16〕。

混合酸化物の存在による腐食速度の影響は Weeks〔18〕により述べられている。腐食過程は，鋼の表面の活性な腐食場所における混合酸化物の carrier species の形成を伴なうという仮定に基づいて，Weeks と Isaacs〔19〕は最近定常腐食に関するモデルを提案した。半経験的論拠を用いて，酸素濃度や down stream position のような変数の影響に関して，定量的によく一致するように腐食速度を導くことができる。鉄の腐食減量の速度は，ナトリウム流中の鉄を伴なう物質の存在により強い影響を受けるとすると，このモデルは，ループの実験で観察された腐食速

度や，溶質濃度と溶解度及び温度による腐食速度や溶質濃度との相違をも説明することができる。

質量移行の機構についての表面膜の影響を更に考察すると，基礎となる母金属への表面膜の固着が問題となる。ナトリウムのクロム化合物の膜は金属へ固着しにくいことが判った。砕け易いスケールは腐食と浸食の共同作用により液体ナトリウム中に容易に溶失し〔16〕，　その結果 metal loss　の速度が増加し，系中で閉塞を起す可能性も，たぶん増加する。

液体ナトリウム中に浸漬したオーステナイト鋼は，一般にフエライトに相変態した表面相を持つことが観察されている。これはオーステナイトの安定化元素，特に N，C，Ni，Mn，がナトリウムにより選択的に除去されたことによる。フエライト層を通しての合金成分の拡散（これは変態した表面層からの一般腐食の速度と均衡している）は，時には層の厚みに限度を生じさせることがある。このような表面層は，下部の相変態していない層と密着しているので，固着に関しては問題はない。しかしながら表面膜からの腐食と質量移行は親物質よりもむしろそれら変化した層の特性によって影響を受けるので，この層は重要である。それ故，もしいくつかの異なった初期組成を持つ金属を単一のナトリウムで浸漬したならば，各々の表面層は，ある程度は物質の組み合わせの特徴を示すが，主としてナトリウム不純物とナトリウム化学を支配するループのパラメーターによって決まる共通の組成になるであろう。このことは汎用性がある実験結果を得るための実験には，前もって充分注意を払わなければならないことを意味している。

（武田）

2.3　流れの影響

液体ナトリウム中の元素の腐食，質量移行に対する流れの状態の影響が，何人かの研究者達によって調べられている〔5，13，20，21〕それらの結果によれば，ナトリウム流速がレイノルズ数で 7×10^4 に相当するような，約 3.7 m/s（12 ft/s）の値となるまでは，ステンレス鋼の Fe と Cr の流出の速度は，固体／液体境界領域における物質の拡散によって支配される。Epstein は，熱伝導と質量移行の間の類似性を用いることにより，腐食を支配する拡散の速度を以下のように計算した。

$$R = 0.023\ \frac{D}{d}\ Re^{0.8}\ Sc^{0.4}\ \frac{dSo}{dT}\ \triangle T \qquad (6)$$

ここで，D＝境界層を通る被腐食物質の拡散係数，d＝管の直径，Re＝レイノルズ数，Sc＝シュミット数，So＝平衡溶解度＝f(T)，$\triangle T$＝最大温度変動範囲。

(6)式のレイノルズ数依存は，腐食速度が，流速に関して，V^n（但し $n=0.8$）という関係式によって表わされることを示している。大部分の実験結果は，$Re=7\times10^4$ という，これ以上ではもはや腐食速度が変化しなくなるような限界値になるまで良く一致している。Thorley と Tyzack〔22〕は，この値においては，層状境界層の厚さは，表面粗さの大きさよりも小さいと仮

定した。それ故層状境界層は不安定で，腐食速度を決定するものがもはや液体境界層の拡散ではなくなるような，乱流状態と変化する。

先に述べた腐食と質量移行の全体的な影響に加え，ナトリウム流中にさらされた材料の腐食特性は，ナトリウム回路中のある領域内での比較的短い距離上の位置によっても大きく異なることが見いだされた。この局部的な変化は，ナトリウムの流れの型と局部温度状態と化学ポテンシャルとのかね合いによるナトリウム化学的に得られた速度に応じて，全体的な質量移行状態に重ね合わせて考えられる。

2.4 下流効果

局部的な流れの状態が，ナトリウムの流れの方向に横向きの質量移行変化を導くことに対し，ナトリウム流路における大部分の変化は，流れの方向に生ずる〔23－25〕。ナトリウム中のどの場所における成分の化学ポテンシャルも， Table 1 に示されたパラメータに依存することから，これらの同じパラメータが，下流効果において観察される実際の成分分布を決定する。

下流域になるにつれて特定溶質の不飽和分が減少することに加え，等温腐食速度に対するより一層の影響は，ナトリウム中の他の溶質の影響である。Isaacs ら〔26〕は，ステンレス鋼表面の活性腐食部分から，主たる金属成分である鉄の溶失をもたらす腐食作用に関して一つのモデルを示した。このモデルは，クロムとニッケルによるナトリウムの飽和が，下流側において活性腐食部分を抑制することによって，鉄の溶出の速度を減少させると仮定している。

2.5 溶液からの沈着物の核形成と成長

高レイノルズ数の領域では，置換型元素の溶解速度は，ナトリウムループの高温部分における定常過程によって決まる。しかし，熱的活性化作用が小さい低温領域においては，ナトリウム中の元素の移動が遅く質量移行が制限されるため，ナトリウムは飽和するようになると思われる。一度，飽和状態に達すれば，新しい相の核形成と成長によって，物質の沈着が可能になるため，基質中への定常拡散が，質量移行を制限することはない。

Weeks 〔18〕は，質量移行に伴なう複合物質の解離が，熱的に活性であることを根拠に，ループシステムの低温部分における沈着作用は，高温部分の腐食速度を支配することを示唆した。また，Wazadlo と Spalaris 〔27〕は，沈着反応の重要性を強調し，それが，帯留時間，流速，流れの乱れによって影響されることを述べた。沈着を支配する類似のファクターが Leipunskiis 〔28〕によって示された。もし，沈着物の核形成や成長の速度が，高温での溶解作用に対する速度を間接的に決定するなら，質量移行の動力学を理解するためには，希薄溶液からの核形成と成長の研究から得られる知識のいくつかをより詳細に考えることが必要であろう。

新しい固体相を形成する場合，新表面の形成に関連した初期エネルギーの壁に打ち勝つために，過飽和又は過冷却が必要である〔29〕。 混入した不純物粒子や汚れのような，液体中のいかな

る種類の固体の存在も，均一な核形成をほとんど生じさせないようにしてしまう。核形成に対する過冷却が，均一な核形成に必要とされるものよりもずっと少ないような不均一な基質においては，核形成が起りやすい。；不均一な核形成部を欠く場合，液体金属を核形成を起こさずに，それらの融点以下の温度にまで十分過冷却することができる〔30〕。基質の核形成部の形成に影響する因子は，まだ十分に明らかになってはいない。例えば，一般的に，凝固中に生成される結晶粒よりも，核形成部として作用し得る基質粒子の方がより多く存在することは良く知られている。これは，単に，粒子の大部分が高温ナトリウム中を循環しながら残っているためであるかも知れない。良い核形成基質となるためには，基質と沈着金属との間で格子パラメータが一致しなければならないことが一般に知られている。最近，重要と考えられている因子は，一つの基質物質が核形成し得る粒子の数である〔31〕。

一度，基質上に核形成が行われると，沈着は液体の飽和温度近くにおける成長の問題となる。金属沈着物に関しては成長のための過冷は小さく，非金属化合物の成長や希薄溶液からの成長に対してはより大きい過冷が必要であるが，微結晶が一度臨界サイズを越えれば，附近における核形成は一層助長されるものと思われる。溶解度の温度に関するアレニウス則依存性は，沈着物が容易に発生，成長する条件下では，非等温系中における沈着物形成時の温度が，最高温度に近ずいていくことを示唆している。この状態は，いわゆるニッケルの" plate - out " すなわち，原子溶解作用によるものと考えられる質量移行現象であって，他の溶質との遷移物質の形成は伴なわない。

溶液からの固状物質の成長には，溶液の潜熱の除去が必要であり，それ故，粒子が容器壁のようなheat sink に接触した時や，低温液体の領域にそれらが押し流された時に，そのような成長が生ずる。低温液体中における成長は，粒子の温度がその局部の液体と同じ温度に達するまで続く。溶融金属中の微結晶の熱容量は非常に小さく，その温度は急速に変化するため，heat sink と接触をしない場合の成長量は小さい。大きな粒子への成長は，(i)大きな熱容量，(ii)完全に溶解することなしに高温過渡状態を切り抜けられる長い寿命，(iii)低い所や曲り部で heat sink とよりひんぱんな接触をするための大きな慣性力，を与えることから必要となる。

ナトリウム熱交換器においては，物質の沈着に対する最適状態は，低温側表面であり，そこでは，沈着基質と熱吸収の両方の条件が満足されている。希薄溶液からの成長においては，乱流状態が成長速度を増加させるが〔32, 33〕，これらの状態の下では，壁内部から外側への物質の沈着の進行は，乱流状態下における沈着物の機械的安定性によって制限をうける。沈着物の表面付着や，その結果生じるナトリウムの流れの中の特定物質の濃縮は，沈着物表面における剪断力，沈着物質の物理的性質や結合強度のような因子に依存している〔34〕。

腐食と沈着作用の相互依存は，文献〔26, 35〕で十分に立証されている。ループによる実験において，粒子の存在する場合のAISI 316 の腐食速度と，別の同一運転条件下で，粒子が十分に取り除かれた場合の腐食速度とを比較し，下流域の腐食速度は，粒子が取り除かれた時に増

加することが，見い出された。Fig・2〔26, 36〕参照。

起点（Zero downstream）における腐食速度が変化しない事実は，粒子が取り除かれた時の下流域での腐食速度の増加がナトリウムの不飽和度の増加によってより多くの物質を移行することが可能であることを意味し，起点における腐食速度がその点での拡散によって律速されることを示唆している。

腐食との関連に加え，ナトリウム中の沈着は，高速炉の開発に関して，数多くの潜在的な実際上の問題を提示している。もし，熱交換面が，付着物質の沈着に対する基質となるなら，明らかに，熱交換特性は，運転中に変化するであろう。極端な場合，沈着物による管の閉塞が，設計や運転時の限界となり得る。

結局，一次冷却系のコア領域外における放射性元素の移行や沈着が，安全検査や保守点検に必要とされる放射線防護の水準を引き上げることになるだろう。

（森田）

3. 腐食と質量移行の観察結果

3.1 実験上の変数

この節では文献に報告されている実際に観察された現象の要約を述べる。ここにレビューされている多くの実験は機械的性質の研究に関連して行われている。ナトリウム中におけるフェライト鋼へのナトリウムの影響についての定量的な情報は，オーステナイト鋼についてなされた多方面にわたる研究に比較して，はるかに少ない。これはナトリウム加熱蒸気発生器材の情報を得ることを犠牲にして，高速炉の一次冷却系で要求される材料の研究がある点まで優先されていることを反映している。発表されているいくつかの研究にはフェライト鋼が含まれているが，腐食データを十分に対照することはできず，また全般的な比較においてもかなりのバラツキが見られる。

腐食や質量移行の研究結果として現われる多くの観察や結論の信頼性の評価のため，前節でレビューされた概念や理論に照して，用いられた実験技術や条件を注意深く考察することが必要である。たとえば，Fig. 3 に示されている静止及び流動ナトリウム中での質量移行実験結果間の相違は，実験上の変数の密接な相互依存によって説明されると信ずるべき理由がある〔37〕。

これまでの多くの研究は実験が行われたナトリウム化学に関して妥当且つ正確に関連づけられていない。 これは 1960 年代半ば以前の初期の研究についてとくに言える。現在ですら，ナトリウム中の不純物の溶解度や活量度を決定する問題は十分に解決されておらず，したがって，ナトリウム状態を正確に記述することに多少の困難を残している。さらに，ナトリウム容器の他，ナトリウム中に存在するすべての材料を包含した反応が生ずるので，ナトリウム化学反応は時間依存であろう。

ナトリウム熱交換系で使用される材料への切迫した要求が候補材にいくつかの論争の種を生じさせている。観察される影響は容器材の性質によってかなりことなり，またナトリウムループ実験は多数の実験装置を要するから，必ずしも特定の実験のために設計されたのではないループ中で行われた研究結果は，現実の状態から離れる場合がある。そのような認識から可能なかぎり，実験は両立するループ材料の選択がしいられている。したがって，米国でもっとも研究されている材料はオーステナイト鋼の代表として AISI Type 304, 316 であり，フェライト鋼の代表として $2\frac{1}{4}$ Cr－1Mo である。ヨーロッパやソ連の主要な候補材料は燃料被覆管や一次系構造材については AISI 321 のような安定化オーステナイト材であり，また，二次系の低温度範囲においては $2\frac{1}{4}$Cr－1Mo－Nb，Cr－1Mo－Nb のような安定化フェライト材であるように思われる。

3.2 腐食と置換型元素の移行

3.2.1 静止ナトリウム及びカプセル実験

液体ナトリウムを用いたもっとも簡単な実験は，カプセルまたは大きなポット中で静止または撹拌したナトリウムを用いて行われるものである。その目的はO，Cの濃度あるいは反応温度のような特別な変数の影響が観察できるように一定のナトリウム化学状態を与えることにある。しかしこのような方法では，前節での考察からナトリウムの化学状態を一定に保持できず，さらに条件が複雑な動的平衡状態にある原子炉で遭遇するのと同じ条件にすることは，不可能であることは明白である。

置換型元素の溶失が Lee〔38〕やBeufrere と Valibus〔39〕とによって静的実験について報告されている。Lee は923°k（650℃）のナトリウム中で 18Cr－18Ni－2Si ステンレス鋼を研究し，ナトリウムクロマイト表面層による粒界浸入を観察しており，鋼中の Si の存在がこの浸入を強みるという結果を得ている。Ni，Mu 元素の選択的溶失によって酸化物の下の表面層は，流動ナトリウム浸漬の結果としてしばしば認められるフェライトに変わる。
Beufrire および Valibus は316からの置換型元素の溶失を流動ナトリウム中と静止ナトリウム中とで比較している。静止ナトリウム中では，EPMA を用いた厳密な試験によって，2層に区別できるフェライト表面層が生じているのが認められた。すなわち2～3 μmの層でSi，Mo が増加し，Fe，Ni，Cr，Mu が減少していた。流動ナトリウム中ではこの外部の層の厚さは無視できるほどであり，その下の層は表面に非常に接近していた，第2の層は大体15～20μm の厚さであり，Fe が増加し，Cr，Mo，Si，Ni，Mu が減少していた。Ni，Mu がこの層から移行する傾向は，流動ナトリウム中よりも静止ナトリウム中の方が少なかった。BeufrereとValibus が用いたナトリウム流速は1 m／s であり，腐食速度が流速に依存しなくなる限界流速よりは小さな流速であった。

（小橋）

3.2.2 流動ナトリウムにおける腐食

腐食と質量移行の調査に流動ナトリウムを用いることは，Section 2 においてすでに述べたように，多くの実験的変数の増加をもたらす。静止ナトリウムにおいて報告した試験との比較で，流動ナトリウム中試験で流動条件の関数として観察した現象を理解する試みがなされた。そして，それらの結果は，ナトリウム冷却材の熱交換器と関係づけられた。

活動度勾配は，ナトリウムに接触する材料の組成の変化と，温度変化により決定される。実際，調査は温度勾配，流速，不純物濃度，熱流束の条件を調整して，同一材料ループと，2種以上の材料からなるループを用いて行われた。観察された効果は，質量移行と腐食速度，沈着状態及び下流効果である。

最近，流動ナトリウム中でのフェライト鋼の腐食における定量化が Sannir ら〔40〕によって報告されている。 18/10 ステンレス鋼で造られたオーステナイト系ループにおいて，流速 1.3 − 3 m/s，酸素濃度 5 − 10 ppm で，475℃と 650℃で試験が行われた。Fig.4 に 蒸気発生器に使われる $2\frac{1}{4}$ Cr − 1 Mo − Nb 安定化鋼及び 9 Cr − 1 Mo − Nb 安定化鋼の結果を示す。Sannir らの研究から，安定化フェライト鋼は腐食と脱炭抵抗性が優れており，それゆえ機械的性質が変化しないことが解かった。けれども，650℃で，試験した全ての鋼において優先的な粒界アタックが見られた点に注意する必要がある。

溶融ナトリウムにおける腐食の研究の大部分には，AISI 316 の試験が含まれる。Fig.5は，数人の研究者が示したものを引用したもので，文献〔5，7，21，22，27，41 − 44〕で示すように，酸素濃度別に分類されている。Fig.5 において，前に述べた条件で測定した腐食速度か，又は研究者によって計算された腐食速度を示す。AISI 316 の腐食速度を比較する為には十分なデータを集める事が出来たが，整理上それらの組成の違いは考慮されていない。

文献で報告された腐食速度を Fig.5 に示す。観察された腐食結果が異なっているのは，いろいろな研究者の酸素濃度決定の結果が同じであると仮定した所に原因があるのかも知れない〔34〕。同じことがいろいろの研究所で得た分析の "round robin" 調査で炭素についてもいえる〔45〕。

腐食結果から，次のような経験式を示す。それらを，解かり易く Fig.6 に示す。

R = 腐食速度（μm/a）
Co = 酸素濃度（ppm）
C_{sat} = 酸素溶解度（ppm）
T = 絶対温度（K）
X_{Fe} = 合金中の鉄濃度（原子率）
L = 下流位置（m）
D = 水力直径
V = 流速（m/s）
ϵ = 常数
t = 時間（月）

(1) Thorley and Tyzack〔5，22，46〕

$$\log_{10} R = 2.85 + 1.5 \log_{10} Co - 3.9 \times 10^3 T^{-1} \quad \cdots\cdots(7)$$

この式は 7×10^4 より大きいレイノルズ数で適用される。

(2) General Electric

$$\log_{10} R = 13.90 + 1.156 \log_{10} Co + 0.884 \log_{10} V - 1.32 \times 10^4 T^{-1} - 6.76 \times 10^{-3} (L/D) + 2.25 (t+1)^{-1} \quad \cdots\cdots(8)$$

この報告書では，腐食速度を μm/a と表わし，メタルロスを 1 mg/cm^2 ≡ 1.3 μm と仮定している。Fig.6 にプロットする為に GE の平衡腐食率は 時間 $t = \infty$，流速 = 12.5

ft/s として式(8)から導いた。 Thorly と Tyzack がこの位の流速では腐食に影響がない事を見い出しているので，この流速が選ばれた。

(3) Weeks and Isaacs

$$\log_{10} R = 13.31 + 2 \times_{Fe} \log_{10} (Co/Csat) + \log_{10} (T/X_{Fe}) - 1.10 \times 10^4 T^{-1} + \log_{10}\{1 - \epsilon (L/D)^2\} \quad \cdots\cdots (9)$$

タイプ 316はX $_{Fe}$ = 0.68　それゆえ

$$\log_{10} R = 13.48 + 1.36 \log_{10} (Co/Csat) + \log_{10} T - 1.10 \times 10^4 T^{-1} + \log\{1 - \epsilon (L/D)^2\} \quad \cdots\cdots (10)$$

式(10)におけるC sat は温度の関数としてナトリウム中の酸素の溶解度を表わす式から得たのであろう。 Fig.6 にプロットする為に Eichelberger の推奨する式を使用した〔47〕。

$$\log_{10} Csat = 6.239 - 2.447\ T^{-1} \quad \cdots\cdots (11)$$

Fig.6 は，報告された結果によってかなりの違いがあることを表わしている。特別な違いは，酸素濃度，活性化エネルギー，下流の距離，流速によるものであろう。それらのパラメーターで，活性化エネルギーは 75〜151 KJ/g mol の範囲で，式によっては，かなりの違いを示している。

ナトリウム流速による腐食速度の依存性は，多くの研究者によって確認されたものにもかかわらず，それらの式の中でたった一つだけ示されている。もし，流速依存性が V^n に比例するとすれば，R ay らの結果は $n = 0.3$ になると報告している〔48〕。この場合，n は他で報告された値と比較すると低い。式(8)で示すGE のn の値は 0.884 であり，これは，液体拡散層を通る拡散によって反応速度が律速される Epstein の式(6)から求めた 0.8の値と良く一致する。ナトリウムによるニッケルの腐食で Cheng と Ruther は $V^{0.76}$ の流速依存性で支配されると示している。

$$\log_{10} R = 8.18 + 0.76 \log_{10} V - 0.1 \log_{10} L - 6.28 \times 10^3 T^{-1} \quad \cdots\cdots (12)$$

ある流動条件の範囲でナトリウムに浸漬したいろいろな鋼における Thorly と Tyzack の結果を，Fig.7 に示す。 7×10^4 の値までは，腐食速度に対するレイノルズ数依存性がはっきりあらわれている。そして，境界層の拡散腐食機構は，ある一定の流速までは，成り立つことが支持される〔13〕。 けれども観察した腐食速度は，拡散支配過程の計算値よりも低い。これは，全ての時間において，ナトリウムが飽和状態であった為と考えられる。高流速（> 3.7 m/s ）において，固体/液体境界面における反応が，液体境界層を通る拡散によって律速されないのなら，腐食速度は溶液の動力学又は溶液以前の溶質の形成の種類によって，決定されると考えられる。

（河井）

位置の効果あるいは下流効果は，Thorley とTyzack〔5， 22〕, Reey と Gebhardt〔41〕を含む多くの研究者により報告されてきた。

最近まで，前章（2.4）で述べられた考察から予期される方法での下流位置を持つ腐食速度の変化についての定量的報告は殆んどなかった。

ステンレス鋼に対する一般腐食速度の9式を引き出すに当って，Weeks と Isaacs〔19, 50〕は，Brookhaven における Romano その他による未公開の研究を引用した。そこでは，等温テスト部における AISI 316 の腐食速度（1033 K, 760℃)は，下流位置になるに従い放物線的に減少する，即ち，関数f（L／D）^{2} の形で減少するという事を見い出した。 Week と Isaacs〔50〕は又，たぶん，研究されたすべての試料が大きな下流域に渡っている事に依るものとして，Roy と Gebhardt〔41〕による前述の方法で観察されたL／Dの線型的変化を説明した。しかし，この説明にもかかわらず，他の研究者により観察された下流効果の大きな変動巾がある事と，Weeks と Isaacs の一般モデルを採用するには，温度，流量，ナトリウム化学状態等の特定条件下での式(9), (10)の下流パラメータの決定が必要であるとの理由で，立場は不満足な状態のままで現在に到っている。

ナトリウム不純物濃度と流量の効果は広くDKAEA〔5, 7, 22, 46, 51〕で研究され，そこでは広範な材料が研究された。この研究の中で，酸素濃度5～70 ppm の分析法が，ループサンプリングの真空蒸留によって確立された。流量に依存しない状態で最高腐食速度の大きさは，ナトリウムの酸素濃度の増加と共に増加することが見い出された。

Type 300 ステンレス鋼とフエライト鋼との挙動に対比して，高 Ni 鋼の腐食速度は，ナトリウムの酸素濃度 25 ppm〔22〕迄においては顕著ではない。 この結果は Fig.8 に示され，Wozadlo と Spalaris〔27〕の最近の指数と全般的に一致している。彼等は，Ni 基合金の腐食速度と AISI 316 の腐食速度を比較して，乗数 2.2, 2.7, 3.4をそれぞれ Ni , Nimonic 80A, Inconel 600 に割り当てた。 このようにして，metal loss の割合は，与えられたナトリウム条件にさらされる時，高 Ni 鋼の方が，低合金鋼よりも一貫してより大きい。流量の強い影響と共に，酸素濃度に対する腐食速度の不感受性は，高 Ni 合金の腐食は複合酸化物を形成する事なく原子溶解プロセス（2.1.1で述べられたように）による Ni の損失に依存するという事を支持している。この事は又，通常，耐摩耗摩擦あるいは，ベアリング面に使用されるという重要性をもつ合金元素 Co の場合にも当てはまる。もし，Co が選択的にその表面から溶出するならば，それらの摩耗特性は時がたつにつれ低下するであろう。

前述の観察と Fig.8 から，酸素依存腐食は主に鋼からの Fe（あるいは Fe と Cr）の損失を意味すると結論したくなる。

しかしながら，Nilo 50（50％ Ni, 50％ Fe）の腐食速度が酸素に依存しないという事実は，酸素依存腐食はどれか一元素の損失あるいは何か簡単な元素の結合体の損失というふうに単純に関連づける事が出来ないという結論に導くに違いない。

ナトリウム中での腐食損失についての特定の合金元素の相関的寄与を決定する試みの中で，Baque その他〔52〕によって報告された最近の結果は，ステンレス鋼中の安定化元素 Ti ある

いはNbは，これらの元素を含まない同様の鋼に比較して，腐食速度を増加させる効果をもつという事を示唆している。

同様の研究から，Mo は腐食速度を低下させるらしい。

GE での 15000 h, 705 ℃，流動低酸素ナトリウム中にさらされた鋼の金属組織的観察は，より高い安定化ステンレス鋼（AISI 347, 321, Incoloy 800）は，亜表面ボイド（sub-sur-face voidage）と粒の剥離に敏感であるという事を示した〔53, 54〕。目下，このような挙動が生ずる条件の範囲や機構は決定されてはいない。明らかにこの現象は，構造用材料や燃料被覆管材としての安定化ステンレス鋼の使用の観点から，更に探究を必要とする。

GE の最近の研究における種々の鋼の腐食速度の次元は特定元素による全面腐食速度に寄与する最近のフランスの指数から予期されると同じであった。4種類のオーステナイトステンレス鋼の腐食速度が，平行に流れるチャンネル中のナトリウム中にさらす事によって比較された。AISI 304 で出来たループ中の，ナトリウム流速 3 m／s（10 ft/s），温度 978K（705℃），約 5000 h の腐食速度は，Fig. 9 にプロットされているように，

AISI 316 ＜AISI 304 ＜AISI 347 ＜Incoloy 800

のような順になった。Incoloy 800 は，Cr，Mn，Ni の選択的損失が生じた粒界で，優先的腐食を受けることが観察された。Fig. 10 に見られるように，粒界腐食浸透速度は 140 μm／a であった。

一連のV合金のナトリウム共存性については，これら材料は放射線損傷に良好な抵抗を有するということが研究された〔57〕。故に，燃料被覆管としてこれら合金を使用する事は少なからぬ興味がある〔58～65〕。この合金の典型的なものは，10～20％ Ti，15％以下のCrの他 可能なNbあるいはZrを含有する。

公表データによれば，温度 800 ℃までの燃料被覆管としてこれらの材料を採用する事は，ステンレス鋼構造材からの侵入型元素の移行という点で困難をともなう。一般に，V合金の浸炭を起すカーボン源として作用し，あるいは感知出来る程には腐食しないステンレス鋼系で試験が行われた。同様にこの合金は，窒素と酸素を，ナトリウム中から取り去った。故に，観察された侵入型元素の移行は，AISI 321 のような安定化ステンレス鋼でできたループでは，低下するであろうことが示された〔65〕。

侵入型元素の質量移行を研究する為に設計された実験システムでは，ステンレス鋼は一般にV合金と同じ温度になっている。しかしながら，商用高速炉では，ステンレス鋼は 600 ℃を大巾に超える温度にさらされる事はありそうもないので，侵入型元素の移行は非常に低下し，特に安定化ステンレス鋼が使用されるならば尚の事である。従って，被覆管の特性は，多分2年間にすぎない炉中燃料の使用期間に対し適当なものであろう。

Karlsruhe での共存性の研究に使用された Cerberus ループ中のV質量移行と "plate-out" は，その後のループの状態に関するある種の永続的効果をもたらした。V合金のテストを終って

から3年以上経った後でも，Vはループ中に浸漬した材料上に析出する〔66〕。このような観察は，液体ナトリウム中に異なった組成の材料を浸漬する時，それら材料内の質量移行によって生ずる相互作用が重要なことを示すものである。

UKAEAで研究された構造材に加えて，Thorley と Tyzack〔5〕は，ろう材 Nichrobraz 30, 50とCoast NP-575 についての共存性の研究結果を報告した。これらの材料は，静止あるいは流動ナトリウム中でさらされている期間中，殆んど完全にP（りん）を失う事が見い出された。故に，ナトリウム系中においては，Pの存在はその質量移行の容易さから，好ましくないと思われる。

オーステナイト鋼の腐食研究を通じて，オーステナイト安定化元素の選択的溶解は，外表面が質量移行し，フェライトになるのが原因である事が観察された。最近，腐食された表面の走査電顕によって，これらの効果に伴って，粒界割れが生じ，フエライト層中の表面粒が成長する事が示された。

（八木）

3.2.3 流動ナトリウム中における沈着

液体ナトリウム回路中の固体の沈着物の形成は，化学ポテンシャル及び温度ポテンシャル勾配にもとづく質量移行に関連づけられてきた〔35, 41, 48, 67, 68〕。

この沈着物はループの沈着領域の温度に依存する組成上及び形態上の特徴を有することが見出されてきた。

ループの腐食領域においてすら，沈着が同時に起り，物質の表面組成が変化することが見出されている。このようにして，例えばループの高温腐食領域においては，純鉄試料の表面組成が沈着により変化し，ナトリウム中に存在するNi 及びCr のような他の元素に富んだ層を形成する〔67〕。

ループの等温沈着領域のある点において，沈着速度は流量あるいは渦乱流により増大する〔48, 56, 67, 68〕。 Westinghouse 社の質量移行ループにおいて，ループ運転初期には沈着速度が時とともに減少し，その後は比較的一定に落着くことが見出された。これはループ運転初期の2～3000 時間までには，ナトリウムと接液している全ての物質の表面は，全体としてシステムの他の部分との動的平衡状態に達する，という考えと一致している。

一般的な特徴に関する最新の観察が，種々の条件下における約20,000 時間運転された6基の試験ループを解体して行なわれた〔25〕。これ等の観察はループの高温及び低温域の間で過渡的に移行が起り沈着が生ずることを示唆している〔34, 35, 48〕。

沈着物の組成及び構造のより詳細な研究が引続き数人の研究者により行われてきた。これ等の結果の比較から，ループの他の場所で起っている腐食過程の差異を反映して，沈着特性がループの運転条件により変化していくことが解る。

Roy ら〔35, 67〕はステンレススチールループの高温（540 ～ 595 ℃）乱流条件のもとでは，主要沈着物組成はNi 含有オーステナイト相（～ 25 %Ni）であることを見出している。遷移金属のカーバイドもこれ等の沈着物の主要なものであり，$NaCrO_2$ も又存在していた。より低温部（150～380 ℃）では不規則な形の $\alpha-Fe$ の粒子が主要なものであった。Cr 及びNiは低温部になるに従って次第に減少していた。このことは，溶解度の温度依存性の高いこれ等の元素がまず沈着することを示唆している。又この研究から，Cr の沈着は $M_{23}C_6$，M_7C_3 及び $NaCrO_2$ を含む化合物の形成により促進されることが示唆される。

Westinghouse 社〔48〕の結果は一般には GE で研究された同範囲の温度における沈着のパターンと一致している。しかしながら，Cr の含有量はより高温部で（595 ～650℃）温度が上るにともなって 650 ℃ における沈着物中の含有量 95 %の程度まで増大することが見出されている。この温度範囲では，その沈着物は主として β-Mn 結晶構造（cubic β-Mn crystallography）から成ることが見出されている。

Roy ら〔48〕は又CFRにおける沈着により引起される熱伝達上の問題に対して注意をはらった。定常状態の沈着速度の典型的な値～ 0.2×10^{-3} mg・cm^{-2}・h^{-1} を用いると，熱伝達係数は1年間に～9 %まで減少するであろう。

沈着に関連した問題が時とともに連続的に増大するかどうかは未だ不明確である。ナトリウム流動中に移行した粒子状の物質の沈澱から生ずる沈着物は，沈着が起った段階ではルーズに付着した状態にある。Claxton とCollier〔34〕はナトリウム流動中で成長後沈澱した粒子の堆積物は多孔質で且つ海綿状であり，他方，固定された物体上に溶液中から成長して生ずる沈着物はより付着性があり，密で，多孔性はより少ないとした。沈着物の付着性及び侵食（errosion）又は剥離（spallation）に対する抗力を決定するための研究が更に必要である。沈着物の洗浄法に対する反応についての知識は，放射性沈着物により汚染された機器の保守が可能なよう除染の程度を決定するために価値がある。

比較的高級な分光学的手法を適用した沈着物の同定及び研究が多数発表されつつある。これ等の方法は他の金相学的方法と相互に結びつけて用いられる時，全ての元素の高感度の解析を可能ならしめるであろう〔70〕。しかしながら，沈着物のあらゆる研究は，沈着物を調査する前のナトリウムの除去のためにある程度の不確さをまぬがれることは出来ない。例えば，一つの方法としてナトリウムを真空中で飛ばす方法があるが，この真空蒸溜の過程の間に，全てのナトリウムが除去される前にナトリウムの酸素活性度が高レベルに増大する。かくして，この過程で沈着物が変化する可能性がある。

3.2.4 放射性物質の質量移行

高速炉1次冷却回路中のナトリウムからの沈着に関連する問題は，例えば中間熱交換器，1次系ナトリウムポンプ又はコールドトラップといった機器の使用期間中職員による保守点検を要す

る機器の表面上への放射性物質の蓄積である。沈着物による放射線障害により最も重要な放射性同位元素は炉心構造材の照射により生成する長半減期放射性同位元素 ^{54}Mn, ^{58}Co, ^{60}Co 及び ^{182}Ta である。

実験ループ〔32, 34〕における放射性物質の質量移行の研究は，その個々の元素の質量移行速度及び沈着速度は腐食及び沈着領域で測定された一般的な重量変化に直接には関連づけられないことを示している。従って，ループ沈着物による局所的な放射線レベルは，特定の放射性同位元素の質量移行特性に依存する。

1次回路中の放射能の蓄積は，炉心にある放射化された機器及び炉心近傍の構造材の腐食並びに不純物及び粒状物質を含んだナトリウムが炉心を循環する間に放射化される結果として起る。一般に，放射性同位元素の蓄積速度及びCFR の設計寿命時に到達すると予測される放射線レベルの計算には，著しい不確さが存在する。この不確さは，腐食及び沈着速度，中性子反応断面積及び沈着に影響を与えるファクターについての厳密性を欠いた知識に由来している。

しかしながら，Wozadlo 等〔71〕及び Merkel と Menken〔72〕による計算が示唆するところによれば，汚染機器による放射線レベルは1年後には保守時に遠隔操作を必要とするに充分なる高さにまで上昇するであろう。放射性物質の質量移行の問題は，もしも燃料被覆管の破損が起るなどして，液体ナトリウムが直接に炉の燃料と接触するようになれば，きわめて重大な問題となるであろう。

3.2.5 熱流束の影響

定常的な静的条件から最も大きくずれた領域であるので，伝熱表面が腐食又は沈着により最も影響をうけるであろう。ナトリウムの化学状態が新しい条件に最初に遭遇し，次いで動力学的に可能な最大の速度で物質を溶解又は沈着するのは，この領域又はその直下流においてである。同様の議論がバイメタリック・ループにおけるオーステナイト・ホット・レグからフェライト・コールド・レグへの移行にあてはまる。実際にはこの種の移行は熱流束領域においてよく起るであろうから，影響はおそらく重なり合ったものとなるであろう。

Rowland と Plumlee〔25〕は，種々の条件下で 20,000 時間運転後に調査のため，解体された6基のバイメタリック・ループの移行領域において，きわだったアタックを受けるということを見出した。ループは AISI 316, $2\frac{1}{4}$Cr－1Mo 及び 5Cr－$\frac{1}{2}$Mo－$\frac{1}{2}$Ti の組合せにより造られており，全ての場合，Cr，Ni，Mn がホットレグから選択的に溶出し，コールド・レグに沈着するのであるが，移行領域の 316 において粒界アタックを示した。これ等のループの運転歴の間の粒界アタックの深さは粒界浸透の深さにより与えられ，これは～ 20000 時間では 100 μのオーダであった。いくつかの粒界アタックがフェライト配管においても見出された。又，特に，表面下のアタックにより，表面層が移行領域において5％Cr からずれたものになることを見出した。Rowland と Plumlee は，AISI 316 の場合には同じ領域におけるバル

クのナトリウム流動中に浸漬された挿入試験片がこのようにはアタックされないことから，熱流束が粒界アタックにとり必要であることを示唆した。

熱流束領域における質量移行を研究するための実験において，Hopenfeld〔73〕はタイプ304ループから取り出された配管中の小さな加熱領域を調査した。ナトリウム温度 928 °K（655℃），ナトリウム流速6.1 m／s （20 f t／s）で 387 時間ナトリウムを流動させた2インチの長さの配管に流された熱流束は2.5 $MJ \cdot m^{-2} \cdot S^{-1}$ である。加熱領域の配管は，それより上流の部分が鈍い光沢を有するのに比べて光沢のある表面を有していることが見い出された。加熱領域では，Cr，Ni 及び Mn がより大きく減少しており，これに相応して，フェライト表面層の厚さが優先的な粒界アタックのために増大していた。タイプ 316 に対する同様の効果がごく最近報告された。これは Fig. 11 に示されている〔74〕。更にShivelyとMahoney の実験〔75〕は熱サイクルと結びついた高熱流束は材料の機械的性質に対し有害なる影響を与えることを示した。

（飯沢）

3.3 液体ナトリウムによる機械的性質の劣化

腐食による荷重保持部の肉厚の減少の他，液体金属中の原子炉材料の機械的性質を劣化させるものとしては，液体金属脆化，元素の選択的溶失（それらの他の部での活着），炭素，窒素，ボロンの侵入型元素の移行がある。これらの元素の析出，分散，溶解によって強度が大きく変化するので，侵入型元素の移行については後に詳しく述べる。

3.3.1 液体金属脆化

液体金属脆化について古くから知られている例として，固体金属が液体金属の浸透により脆化され，それが冷間加工によって著しく促進されるということがある。このような効果が，Atomic International〔76, 77〕において，AISI 304 およびAISI 316 の破断特性を静止状態の"原子炉級"ナトリウムならびにアルゴン中で試験した際に観察された。すなわち，適度の冷間加工は，焼鈍状態よりも，これらの材料のナトリウム中での破断寿命を増加させるが，しかし，38％の予変形を与えた材料では諸特性が著しく劣化することが明らかになった。Fig. 12 は AISI 304 に関する試験結果を示す。さらに，ナトリウム中に浸漬した両鋼の3次クリープ歪み量は，"不活性雰囲気"の高純度ヘリウム中よりも減少した。649℃，145 N／mm^2 における焼鈍状態の AISI 304 の3次クリープ歪みは，ナトリウム中で約 14％，ヘリウム中で 37％であった。これに対して，38％冷間加工材の同温度，同応力レベル下でのナトリウム中の3次クリープ歪みは，僅かに6％であった。

Bohm と Schneider〔78〕は，V 添加および Nb 添加オーステナイトステンレス鋼と Incoloy 800 について，有孔試験片によるナトリウム（組成不明）中の単軸破断試験を実施した。この

試験方法は，他の大方の実験で観察された質量移行を無視できる利点があるが，しかし，ナトリウムの組成が試験片の組成によって特徴づけられる組成へ急速に変化しやすいという欠点をもつ。破断試験中の歪み測定結果から，ナトリウムの主効果は3次クリープで大きく，亀裂伝幡が雰囲気により促進されることが判明した。破断時間が3000h以上の場合の，Incoloy 800の延性は，空気中よりもナトリウム中の方がはるかに低い（Fig. 13）。この実験から，一般的にナトリウムが3次クリープ期間を減少させると結論した。

Dykova〔79〕もまた長時間試験では，ソ連のある種のCFR用候補材料がナトリウムによって脆化されるらしいと述べている。この効果は，高ニッケル濃度材料に最も顕著にみられる。それゆえ，液体金属脆化よりもむしろ合金元素の優先的な溶出に関連があると思われる。

しかし，Kirsher と Andrew〔80〕は，AISI 304と316のナトリウム中の破断強度は低下したが，破断延性は依然として同一応力レベルの空気中と同様に30～40％なる値を得た。これらの試験片は，予め，回路内に温度こう配のある高酸素濃度ナトリウム中に浸漬したのち，ほぼ"原子炉級"冷却材に近い濃度のナトリウム中に浸漬させた。ナトリウム中試験材の炭素濃度は，空気中試験片のそれよりも低く，したがって試験片からの炭素移行がこれら異常な試験結果の原因になった可能性がある。けれども，その効果を充分に究明しないままに，試験は中断された。

同様の結果は，Borgestedt と Dietz〔81〕によって報告されている。彼らは，圧力管形状の3種類のオーステナイト材料を700℃，流速5m／s，酸素濃度＜10 ppm の流動ナトリウム中に浸漬し，5000 h に至る破断試験を行った。これらの試験では，クリープ強度は減少したが，しかし3次クリープが減少した証拠はみられなかった。クリープ強度の損失と表面の炭素，窒素およびボロンの減少との間に相関性があった。侵入型元素の移行に関する重大な効果については，4および5章で述べる。

本章で述べた限定された試験から，特定の条件下では脆化が起り得ると考えられる。しかし，侵入型元素の損失に結びついた別のプロセスによっても，延性損失を伴わずに強度低下がもたらされる。それゆえ，明らかに，高速炉材料の機械的性質に影響する別の機構の原因となり得る操業条件の範囲を定量化する必要がある。

3.3.2 ナトリウム中溶解に依存する効果

一般に，CFRへの使用が考えられている鉄鋼中の種々の合金元素は，ナトリウム中である範囲の溶解度をもち，その多くは鉄よりも溶解度が大きい〔82, 83〕。このことが合金添加元素の選択的な溶出や，ある範囲の機械的性質を有する表面変質層（Denuded Suvface Layer）を生じる原因となる。この層の厚さは，CFRコンポーネントで提案されている温度では，非常に薄い。しかし，き裂や切欠の先端に存在すると，き裂伝幡機構を広範囲に変化させることが予想される。高温領域から溶出した元素が熱交換機回路の低温部品材料に付着し，その結果，変形

モードの変化が考えられる。さらに熱移行変化から離れたところでは，付着金属がコンポーネントの表面と反応し，不働態化皮膜を作る可能性がある。

USA では，実験増殖炉 EBR II 中の冷却材が銅によって偶発的な汚染を受けたことを契機として，これが汚染された回路内のステンレス鋼の機械的性質に何んらかの変化をひき起したかどうかを判定することを目的とした試験計画が始められた。銅札を流動ナトリウム中に浸漬し，AISI 304 および 316 試験片をナトリウム回路内の析出領域に入れて試験した〔84, 85〕。非常に薄い銅皮膜が試験片表面に析出し，これがクリープ速度に僅かながら影響を与えているようであった。しかし，き裂内部に銅が侵透した形跡は認められなかった。これらの事実から，偶発的な汚染でナトリウム中に入ったか，あるいはロウ付金属から溶出した銅の析出は，機械的性質に重大な影響を及ぼすとは思われないが，しかし，銅皮膜が可動コンポーネントの動きを押える可能性があると結論された。

Beaufrére と Valibus〔39〕は，流速 0～10 m/s，700℃の"原子炉級"ナトリウム中で AISI 316 試験片の破断試験を行った。彼らは，静止状態よりも流動ナトリウム中の方が2次クリープ速度が大きく，破断時間が短かいことを見出した。著者らが採用した応力は，試験期間が短かく，最も長い破断時間で約 3000 h である。これらの条件下での雰囲気効果は，それ程顕著ではなく，機械的性質の変化は，流動ナトリウムによって作られたフエライト表面膜による可能性がある。

4. 炭素移行とその機械的性質に及ぼす効果

CFR 採用が考えられている大部分の鉄鋼は，その高温強度を炭化物あるいは固溶状態で存在する炭素に頼っている。これらの材料のナトリウムによる浸炭および脱炭は，機械的性質に非常に大きな変化を起させる。それゆえ炭素移行の現象やクリープおよび破断強度に及ぼす効果を研究するために非常な努力が捧げられてきた。

炭素はナトリウム内に不純物として生じ，"原子炉級"ナトリウムは炭酸塩，炭化物，微少分離炭素およびナトリウム中に溶解した状態で約3 ppm 程度を含んでいると考えられている。炭素は，製造工程や潤滑剤が洩れて入ったり，あるいは高い炭素活性度をもった鉄鋼から溶出したりする。結論として，一般的には低合金フエライト鋼に対して脱炭するものであるが，原子炉ナトリウムの場合は，温度やナトリウム中の炭素の形態に応じて，高合金フエライト鋼あるいはオーステナイト鋼を脱炭または浸炭する可能性がある。これについては，以下に詳述する。

(永田)

4.1 理論的取扱い

閉ループにおいて，ナトリウムが中間の炭素活動度をとる場合，浸炭過程と脱炭過程とは密接に関連している。非強制循環ナトリウム系での簡単なループあるいは強制循環いずれの場合においても，液体ナトリウム中での炭素移行は rate-determining でないことが示されている。飽和濃度以下では，実際の炭素レベルは，浸炭源からの炭素のピックアップの速度と消滅中心(sink)での析出速度との差に支配される。したがって，炭素レベルは，系内でのこれらの領域の大きさや温度に依存することになる。たとえば浸炭源からの炭素の供給が，その温度や組成により決定される一定値と仮定すると，浸炭源の面積が消滅中心の大きさより広いならば，ナトリウム中の炭素ポテンシャルは，浸炭源のそれとほぼ等しい値になる。

もしも浸炭源が炭素で過飽和になっていたり，準安定な炭化物を含むとすると，炭素活動度は，グラファイトの炭素活動度である1よりも実質的には大きくなり，ナトリウムの飽和度により浸炭ポテンシャルは制限される。浸炭材が脱炭を生じる時の rate-limiting 過程は，ナトリウム中で炭素活動度が低い材料を浸炭させるとともに，析出物として炭化物やグラファイトを核形成し成長させて，飽和ナトリウムから炭素を析出させることである。飽和状態では，ナトリウム中の炭素と相互作用し，活量係数を変化させて溶解度を増加あるいは減少させる不純物元素の存在により，全過程の反応速度は変化する。このような考えは，ナトリウム中での種々の炭素結合不純物の存在により生じる浸炭速度の差異（Fig. 14）をうまく説明する。換言すれば，炭素移行現象の動力学は，もとの不純物形態から他の形態に変化するときに要する異なった活性化過程に

影響されることである。

液体ナトリウムの熱交換系における炭素挙動予想の一助となるものは，ナトリウムおよびそれと接している材料の炭素活動度を温度の関数として知ることである。温度の関数としての炭素溶解度〔86, 87〕から，炭素ポテンシャルがある範囲の炭素濃度を含むナトリウムに対し決定されている〔3〕。しかし，Henry の法則を仮定した計算に対しては，第3溶質元素の相互作用は考慮されていない。第3元素の存在は，溶解度とともに化学ポテンシャルも変える〔2〕。

市販鋼において鋼の炭素ポテンシャルを決定するのは合金溶質元素間の相互作用である。したがって，多くの鋼について，炭素ポテンシャルを決定する問題は，最近になって広範に研究が開始されている。合金中の炭素ポテンシャルにおよぼす合金元素の影響は，炭化物の相対的な安定性を予想しうる自由エネルギー温度の図から定量的に簡単に評価される。したがって，炭化物形成元素〔88〕は炭素活動度を非常に低い平衡レベルに低下させる。しかし，一般の市販鋼に関した非平衡状態では，熱力学的平衡条件にもとずく予想に対し，非常に大きな不確かさを与えることになる。このことは，鋼中に1つ以上の炭化物が存在する場合にはとくにいちじるしい。

より満足のいくアプローチとしては，適切な熱処理を施こした鋼について炭素活動度を実験的に求めることである。Bungardt ら〔89〕により，1000℃のオーステナイト中での炭素活動度におよぼす Cr の効果が，また725℃の SUS 304 鋼については Stawstrom 及び Hillert〔90〕により求められた。これらの実験をもとに，Natesan と Kassner〔91〕は，500°～800℃における18－8ステンレス鋼を含む Fe－Cr－Ni 合金中の炭素の熱力学的活動度と溶解度を求めた。さらに，最近になって，Tuma ら〔92, 93〕は，H_2/CH_4 混合気体の浸炭環境での平衡実験から，これらのパラメータを決定した。これらの結果から，18％ Cr で40％までの Ni，0.8％までの C を含む鋼についての相関係（phase relationship）が得られた。そして，Natesan と Kassner〔94〕により，SUS 316 や 321 といった市販鋼にまでこの研究が拡張されている。

（山崎）

4.1.1　オーステナイト鋼の浸炭

ナトリウム中に浸漬されたステンレス鋼中の炭素分布を知るために最初，Anderson と Sneesby〔14〕により均質拡散を仮定し炭素の析出を無視した浸炭のモデルが用いられた。その後実験で測定された Cr の活動度〔95, 96〕を用いて，Campbell と Tyzack〔97〕は，浸炭が進むにつれて，18／8 ステンレス鋼中に生じたカーバイドの組成が，その付近の固溶部での炭素および合金元素の含有量の変化とともに変わってゆくというモデルを提案した。即ち，もし炭素含有量が飽和（0.04％C）に近いステンレス鋼の場合，ナトリウムからの浸炭によりステンレス鋼中にカーバイドが容易に析出する。カーバイドとしては $Cr_{23}C_6$ の形のものがまず生じる。これによりこの部分の固溶部では Cr の活動度が低下し，炭素の活動度は母材全体の炭素活動度レベルよりも高くなる。よって炭素活動度に傾きが生じ，炭素は活動度の低い方へ拡

散し，浸炭層が母材内へと成長してゆく。浸炭層内では Cr は固溶部から抜け出てカーバイドを形成するため，固溶部の Cr の活動度はこの部分の炭素活動度に相当するまで低下する。固溶部の Cr の活動度が低下するにつれてカーバイドの化学形態が変化する。即ち $M_{23}C_6$ のうち，Fe に対する Cr の比率が低下する。浸炭が進むにつれてカーバイドは $M_{23}C_6$ から M_7C_3 さらには M_3C と変化してゆく。このとき母材およびカーバイド中の炭素，クロム，鉄の各々の活動度は相互に関連しており，Fig. 15〔46〕に示したような関係をもっている。各々の活動度の関連より，浸炭の最終段階では浸炭層中のカーバイドは，炭素の比率が低下し，M_7C_3 の形から M_3C になることが説明できる。この段階でカーバイドが M_3C の形になるのは Cr の活動度が非常に小さくカーバイドは Fe_3C になろうとするからである。

以上のモデルを使うことにより，Campbell と Tyzack〔97〕は，炭素の拡散数および拡散束密度が判明すれば，浸炭による炭素の分布を計算することができ，実際の炭素の分布と比較できるとしている。しかしこのモデルの問題点は実際の材料の平衡溶解度からのずれにある。さらに浸炭以前に存在していたカーバイドは，その付近の固溶部の Cr の活動度を低下させているため，浸炭によって生じたカーバイドが M_3C になるのを妨げる。結局，炭素の拡散定数は浸炭層中の局所的な組成が変化すれば変化すると予想される。

以上のような問題点があるにもかかわらず，Campbell と Tyzack のモデルは観測された浸炭速度を良く説明することができ，またこのモデルの有用性は Kolodney〔99, 100〕の実験により確かめられている。しかしながらいまだにこのモデルと比較できるような定量的な炭素分布の実測は行われていない。即ち〔14, 101〕で試みられた硬さ分布の測定は，材料中の炭素濃度の変化により析出物の結合，散逸が起るため，浸脱による炭素分布を測定する方法として問題があるとされている。

4.1.2　オーステナイト鋼およびフェライト鋼の脱炭

オーステナイト鋼のみで作られているループ中での炭素移行は，鉄中の炭素溶解度が温度が高くなると大きくなるという簡単な考え方に基づくと，低温部から高温部へ移行することが予想される。しかし実際には炭素移行は高温部から低温部へ生じ，この考え方に矛盾する。しかし Hofer〔103〕は，ステンレス鋼中の各合金元素の重要性を指摘し，厳密な炭素活動度の差の計算値は，実際の観察結果と矛盾しないことを示し，実際の観察結果を説明している。

二種金属でできたループでは，運転温度の範囲では炭素の移行は，低温部のフェライト材から高温部のオーステナイト材へと生じる。フェライト材とオーステナイト材との炭素活動度の勾配とループ中での温度勾配は逆になる。

以上 2 つの場合のいづれでも，脱炭により失なわれた炭素は鋼中から表面への拡散により補なわれる。脱炭による炭素分布は Fick の法則より計算することができ，次式で表わされる。

$$Cx - Co = (Cs - Co) \left[1 - \mathrm{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

Cx は表面からXの距離での時刻tでの炭素含有量で，Coは材料中の最初の含有量，Cs は表面での含有量で，D は拡散係数である。

観察された炭素分布と，上式より導出されたガウス分布との比較より，脱炭のときにはこの拡散理論が良く実験結果と一致することが確められている〔104〕。しかし厳密には，実測された炭素分布から求めた拡散定数と報告されているα鉄またはγ鉄中の拡散定数とは一致しない。しかしこの違いは鋼中での炭素の拡散が，析出し分散して存在するカーバイドの影響を受けることを考慮すれば，説明できるものである。

4.2 炭素移行の観察

4.2.1 カプセルでの実験

Anderson と Sneesby〔14〕は，カプセル技術を用いて，AISI Type 304 ステンレス鋼の浸炭実験を行なっている。静的ナトリウム中での温度 811～1089 °K (538～816 ℃)の範囲で，150時間の実験である。炭素として，粉末状の黒鉛をカプセル内に添加する。酸素不純物のレベルはZr ゲッターを添加して低く押えてある。後述の実験結果とは反対の結論であるが，彼らはナトリウム中の酸素レベルは浸炭速度に影響しないと結論している。浸炭後の試料の分析結果によると，固溶部で Cr の損失が観測され，$(Fe, Cr)_7C_3$が表面層に形成されていることが判った。

Borgstedt〔105〕の行った，最初の酸素濃度が10 ppm 以下の静的な等温ナトリウム中での1,000 時間の実験によると，973 °K (700 ℃)で炭素は安定化16 Cr／13 Ni／Mo／V／Nb鋼へ移行し，これを脆化させる。そして表面で Fe，Cr，Ni が減少する。ところが，非安定化18／9 鋼中の炭素には変化がなかった。非安定化鋼中から安定化鋼中へ炭素が移行することは，Litton と Morris〔106〕による同様の実験結果と一致する。彼らは炭素が，炭素を良く保持(carbon-bearing)材料へ移行し，この材料中で最も安定なカーバイドを形成することを観測した。

二種金属カプセル (2 ¼Cr－1 Mo と AISI 321)の実験が Longson と Thory〔104〕により，673～873 °K (400～600 ℃)の温度範囲の拡散定数を決めるために行われた。この実験より得られた拡散定数を用いた長時間浸炭が生じた場合の炭素分布の予測を Fig. 16に示す。この結果はナトリウム加熱蒸気発生器の寿命中にどの程度の炭素移行が生じるかを予測する上に重要である。Collins〔131〕も同様な実験を行っている。フェライト鋼のカプセルに Ti でゲッターされたナトリウムを充した実験で，Nbで安定化した 2 ¼ Cr－1 Mo は非安定化鋼

よりも脱炭速度が遅く，また 9 Cr − 1 Mo は脱炭され難いことを示した。

しかし実際の場合，炭素の拡散が他の付加的条件により影響を受けると，Fig. 16 に示してあるような炭素分布は必ずしも正確とは云えない。例えば，Bykov ら〔107〕の報告では，ゆっくり循環している 823 °K（550 ℃）のナトリウムに浸漬された $2\ ^{1}/_{4}$ Cr − 1 Mo 鋼の脱炭では，炭素分布は応力の影響を受けるとされている（Fig. 17参照）。しかし応力が再現性良く，拡散定数に影響を与えるか否かを知るためには，さらに実験が必要である。

（伊藤）

4.2.2　流動ナトリウムでの実験

Hayes と Shepard〔108〕は，AISI 304 ループで $1\frac{1}{4}$ ～ 9 % Cr の数種のフェライト鋼の腐食脱炭挙動を調べた。試験は等温ループで高流速（4.1 m/s　823 K，13.5 ft/s　550 ℃）と非等温ループ（～260K の温度差）で高流速（前記）及び低流速（0.23 m/s，0.76 ft/s）で行った。943 hr までは腐食量は，無視できるほど小さい。しかし炭素に関しては，Brush と Koeing〔109〕が言うように，Cr が増加すると脱炭が減少する傾向が認められた。

高流速の脱炭を生じている部分の色は金属光沢であったが，Cr を 5 %以上含むものでは，密着した黒色皮膜ができ下流のものほど色が濃くなる傾向がみられた。

Mines Safety Appliance Research Corporation（MSA Co.）では，$2\frac{1}{4}$ Cr − 1 Mo，316，304，の 10 年におよぶ機械的性質に対するナトリウムの影響を調べ，Kirschler らが〔110〕〔111〕1969 年 9 月に結果を要約している。MSA では 316 ループを用い，はじめ～0.3 m/s の低流速で，ついで 6.1 m/s（20 ft/s）で浸漬を行った〔112〕。高炭素および高酸素（30 と 300 ppm 酸素）の極端の条件でも，多くの浸漬を行っている〔113〕。浸漬が進行すると，316 の粒界に粗大な炭化物をともなってフェライト層が形成されるが 304 に較べるとその影響は小さい。長時間浸漬すると 304 のフェライト層は，M_7C_3 を含むパーライトを一部に形成して拡大する。Hiltz〔113〕は，応力が浸炭速度を増加させるといっており，そうするとフェライト量は増加することになる。これは他の研究者によって確められていないが，炭素の機械的性質に与える影響の大きさからより積極的な研究が必要である。

Andrews ら〔114〕は，低流速のナトリウム中で 304 の表面にクロマイト層が形成され炭素濃度 30 ないし 300 ppm のナトリウムから炭素を吸収することを示した。このようにして，内部にできたクロム炭化物あるいは表面変質層が，腐食メカニズムを変え，フェライト層の形成を促進し，クラックの伝播を速くする。炭化物形成にともなう粒界での Cr の減少は"鋭敏化"を起し，応力腐食挙動に影響を与える。

炭素源がかぎられているので，オーステナイト鋼の浸炭は大きな問題にはならないだろう。同一金属でできた熱交換器では，高温部から低温部〔23〕への炭素移行が生じるが，炭素活動度はオーステナイトとフェライトほどは違わないだろう。

経済的に，あるいは熱効率の点から，実証炉の熱交換器ではすべてフェライトとオーステナイトが使用される予定である。BN－350，BN－600，フェニックス，PER等皆そうである。英国やその他のCFRの設計要求もフェライト鋼，オーステナイト鋼の共用である。フェライトの炭素を何らかの方法で安定化しないかぎり，活動度が大きくてオーステナイト鋼に浸炭を生じさせる。このため，多くの実験が二種の金属構成ループを用いて行われており，炭素移行とその機械的性質に与える影響を明らかにし，適当な対応処置を考慮する試みがなされている。ANLでは化学工学部門の研究者〔115〕〔116〕が，流動ナトリウムによって，セメンタイトが粒界では解離し，ナトリウムアセチライドNa_2C_2を形成することを見出した。ナトリウムに溶けたオーステナイトのCrが，アセチライドと反応してクロム炭化物を形成すると考えた。クロム炭化物コールドラップ中で見つけられている。このような系では，フェライト合金中の炭素の拡散は，速度支配の過程と考えた。しかし，セメンタイトは市販の低合金鋼中ではほとんど存在しないから，もっと安定な炭化物〔103〕が存在する場合の炭素の活動度の決定に，多くの努力が払われている。

MSAの低流量ナトリウム中での試験では，Cr－Moを含むフェライト鋼からオーステナイトへの炭素移行が見い出されているが，移行種および律速過程については言及されていない〔114〕。現在のナトリウム技術では，ナトリウムの処理によって移行をコントロールすることはできないから，フェライト鋼中の炭素を安定化して，オーステナイト中炭素活動度と同じにする試みが主になされている。この点から，ナトリウム中と同程度の一定の活動度を有する合金系が考えられる。そうすれば，起きうる炭素移行は高温部から低温部のみとなるであろう。

フェライト合金はよく高速炉のボイラ循環系統の候補材となり，多くは$2\frac{1}{4}$ Cr－1Moであるから，この組成を中心としてNb，Ti，Vを添加して炭素安定化を目論んだ多くの合金が考えられている。Andersonら〔117〕はVとNb添加による効果を調べ，0.6％Vまたは0.6％V＋0.1％Nbの添加が，安定化しない$2\frac{1}{4}$Cr－1Mo鋼と600℃と室温の機械的性質がほぼ同じで，304鋼と共存しうることを見い出した。これらの合金は，従来の"buttering"法による溶接が容易である。SpaederとKemp〔118〕によって得られた結果は，Lorenzら〔119〕のNbとTiは$2\frac{1}{4}$Cr－1Moの脱炭を防止するが，V_4C_3は不安定で，はっきりりした効果はないという結果と矛盾するものであった。

Grosserら〔120〕は，Nb添加$2\frac{1}{4}$Cr－1Mo安定化鋼を調べている。カプセル内の試験で，$(Nb+Ta)/(C-N)=8.7$のとき，クロモリ鋼とオーステナイト鋼は炭素移行がないことを示した。残念なことに，機械的性質に関するデータは引張試験のみで，それによると，10％の抗張力の減少を示している。腐食速度は＜25ppmO_2のナトリウム中で，300シリーズのステンレスと同じと報告している。

現在の高速炉は$2\frac{1}{4}$Cr－1Mo鋼を1％のNbまたはNb＋Vで安定化することを考えているものが多い。ソビエトのBN－600の安定化鋼に関する研究を，Kapyrinら〔121〕が述べている。脱炭速度はC^{14}で測定し，"technical grade"のナトリウムを入れたステンレ

スカプセルの中で照射挙動も追求している。(Fig. 18) 長時間の機械的性質と溶接性は，550 ℃までの蒸気発生器に使用に耐える性能を示した。

Thorley と Bardsley〔122〕は，ナトリウム中の質量移行現象を調べ PFR に使用された Nb安定化 $2\frac{1}{4}$ Cr − 1 Mo 鋼から 321，316 への炭素移行速度を測定した。炭素の減少による強度の低下は，PFR の2次系の熱交換器では，大きな問題にならないことを示している。しかし，NbC の微粒子の分散が長時間の機械的性質をかなり変え，より構造敏感の性質になるかも知れない。安定化鋼の溶接とそれにともなう後熱処理は，熱影響部の高い硬度を避けるためには，安定化しない鋼よりも厳しいものである。このために，CFR ボイラーの厚肉部では，安定化しない $2\frac{1}{4}$ Cr − 1 Mo 鋼を使おうとする動きがある。

Atkins〔84〕は，Zr で炭素活動度を低く押えた静止ナトリウム中での304，316鋼管の内圧クリープラプチャ試験を報告している。Fig. 20にあげるカーブの傾きの変化すなわち強度低下は，脱炭によると考えられる。304 が 316 より低下しているのは，316 では炭素が安定化しており活動度が 304 より低いためと考えられる。CFR では，このような低い炭素活動度をナトリウムが持つことはないだろう。

異なる活動度をもつオーステナイト鋼間の炭素移行についても研究されており，これは炉心と中間熱交換器のような，温度が違い炭素活動度が異なる部分の炭素移行の情報を得るためのものである。Collins と Zebrowski〔123〕は，ナトリウムで試験したとき，304と 316 の機械的性質が空気中に比べると劣化すると言っている（Fig. 20)。これらの流動，非等温ナトリウム中での結果は，炭素をトラップした静止ナトリウム中でも同じであった（Fig. 19)。

このことは浸漬時間の増加にともなって，脱炭が増加することからも予測できる。700 ℃ の流動ナトリウムに 5000 hr 浸漬後，316 では0.038 %，304では0.062 から0.017 %に炭素が減少していることが確められた。同様な結果は，種々の炭素を含む合金に対して，一連のカーブが得られている。

全系が 316 で構成されているループで，10 ppmO_2・1.5.〜6.1 m/s の流速での結果によれば，炭素は高温部（705 ℃）から低温部（446 ℃）に移行したと Roy と Wozadlo〔23〕は報告している。 ループ内の Cr と炭素の分布は，Roy と Gebhardt〔41〕が予測したように，これらの元素が炭素移行に影響を与えていることを示していた。これは，ナトリウムが冷却されると，伝熱達が行われる部分の Cr と炭素の量がともに最大値を示すことからも支持される。

インコロイ 800 の場合は，流動ナトリウム浸漬によって，短時間強度がわずか増加した。これは，700 ℃ の時効効果と考えられる。炭素はループの容器および配管から材料に移行し，浸漬中の炭化物析出を起していることが明らかである。しかし，Wozadlo と Rohl〔55〕はインコロイ 800 の腐食速度が，表面に限られた厚さのフェライト層が形成されても一定にならないことを示した。300 シリーズのステンレスとは違って，インコロイ 800 では，著しい粒界の Ni 溶出がみられたが，これは結晶粒のはく離と関係あるようだ〔53〕。 このような効果は，

すべて破断特性の著しい劣化をもたらすであろう。

（舟田）

5. 窒素とボロン

今日まで液体ナトリウム系内での窒素の効果は，詳細な情報が少ないため不確かなままであった。液体ナトリウム系内の窒素は，比較的高濃度（～200 Vppm）含有されると考えられるアルゴンカバーガス中の不純物として存在する。したがって材料の窒化が起りやすいと考えられる場所はカバーガス空間である。しかし，MSA〔124〕でカバーガス域より下流のナトリウム中のステンレス鋼に窒化が観察された。Gill とBokros〔125〕により同様の結果が観察された。ただしこの場合カバーガスは窒素であった。よって，ナトリウムを介して窒素移行が起ることは明白であり，Cr，Ni のような置換型合金成分の選択的質量移行をうける材料の窒化が機械的性質に及ぼす影響を，特にナトリウム／カバーガス界面近くで見逃がしてはならない。

ナトリウム中のリチウムとアルカリ土類元素（Ca，Sr，Ba）の溶解と窒素の相互作用に関するHubbertsley〔126〕の研究結果によると，純粋のナトリウムはわずかしか窒素を溶解しないが，それはナトリウム中の他の溶質元素に比例して増加する。以前 Salsano と Newm〔127〕は，液体ナトリウム中で窒素と炭素は関連があると提案している。したがって，ナトリウム中の窒素化合物の性質がよくわかるまでは，炭素および他の溶解不純物との相互作用が，カバーガスからナトリウムと接触する鋼中への窒素移行をひき起こすと仮定しなければならない。液体ナトリウム中に浸漬された鋼中への，または鋼からの窒素の質量移行は，鋼表面での沈着物の分散に影響を与える（特に沈着物に窒化物または炭窒化物が含まれる場合）かもしれない。鋼の窒化は一般に延性の低下と関係し，原子炉コンポーネント表面では有害である。

ボロンは粒界結合を改善するので，強度および延性を増す有益な効果があるが，鋼の高温機械的性質についてのボロンの役割は，充分には理解されていない。液体ナトリウムによるボロンの質量移行に関するこれまでの研究によると，ボロンは鋼表面より溶出する〔53, 128〕。
Borgstedt と Grosser〔128〕はまたボロンと窒素の損失を材料のクリープ破断強度低下と関係づけた。

6. 総　　括

(1) 液体ナトリウムと接触する材料間の温度勾配および組成変化は，成分元素の質量移行を生ずる活動度変化をもたらす。

(2) 質量移行の動力学は多くの物理的および化学的効果により支配され，その効果の相互作用は特定の系の挙動を特長づける。材料あるいは試験条件の変化についての影響を区別しようとする場合，この相互作用を注意して考慮する必要がある。

(3) 質量移行の証拠は，オーステナイト鋼表面からのCr，NiおよびMn の初期の選択溶出と，冷却部での沈着により示される。

(4) オーステナイト鋼からの安定化元素の溶出は表面層をフェライトに変える。粒界からのより急激な溶出は，粒界浸食と表面の結晶粒成長を生ずる。

(5) 元素の表面濃度は，はじめ局部条件により決まる濃度で安定し，その後は材料中のはじめの原子分率に比例して溶出して，定常状態の腐食が生ずる。全体の腐食量はナトリウム化学と流動条件により支配される。

(6) ナトリウム中にフェライト鋼および炭素が含まれる不純物のような炭素源があると，炭素移行の活動度変化によってオーステナイト鋼は浸炭し，同時にフェライト鋼は脱炭する。

(7) 一般のステンレス鋼およびNi 基合金の腐食は保護表面層により防止できない。これら材料表面の酸化物層は減少するかまたは複合酸化物を形成し，容易にはがれる。

(8) ナトリウム中の溶質の相互作用は，腐食および質量移行の動力学を決定する上で重要な働きをする。これは，一定の炭素濃度であっても，炭素の化学形が違うとナトリウムの浸炭ポテンシャルが変わることにより示される。腐食および質量移行量は，酸素濃度の関数であることも示された。ステンレス鋼およびNi 基合金の重要元素であるNi は例外である。Ni の溶解は酸素濃度の影響をうけず，原子状で溶解すると考えられる。

(9) オーステナイト鋼の腐食に関する定量的情報が多くあるのにくらべ，フェライト鋼についてはほんの少ししか情報がない。

(10) 入手できるかぎられた情報によると，フェライト鋼の耐全面腐食性はすぐれているようであるが，選択的粒界アタックの可能性をSGの運転温度で調べる必要がある。

選択的粒界アタックは特に923°K(650℃)以上でオーステナイト鋼でも生ずるかもしれない。

(11) ナトリウムと接触するステンレス鋼マトリックス中のカーバイド相のFe，Cr，およびC の活動度の相互関係が示され，ナトリウムの浸炭ポテンシャルと関連づけられた。$M_{23}C_6$，およびM_7C_3 のM_3C への組成変化を説明するモデルがある。これらの元素の相関関係は，炭素

移行と置換型元素の移行が相互依存現象であるという結果によりナトリウム／鋼系全体が説明づけられるようである。

(12) 流動ナトリウム中では，流速が増加すると，約7×10^4のレイノルズ数まではステンレス鋼の腐食が増加する。

(13) 流動ナトリウム中でのダウンストリーム効果は，等温部の流れ方向での腐食量の減少として明かである。他の位置の効果としてレイノズル数の変化およびナトリウムとその容器との間に進行する平衡がある。

(14) 核生成あるいは成長の動力学が支配的でないならば低温領域での元素の沈着は高温腐食過程の律速因子であるかもしれない。腐食の動力学が移行した粒子の存在により支配されるという仮定が実験的に確認されねばならない。

(15) 粒子の核生成，成長および溶解の動力学は系内の熱伝達条件に依存する。熱伝達そのものが腐食および沈着効果と関係があるかどうかについては議論があった。しかし，熱伝達域で増加した粒界アタックにより機械的性質が有害な影響をうけるので一層の研究が必要である。

(16) 材料の機械的性質に対する液体ナトリウムの効果は，合金元素の表面からの選択溶出および炭素，窒素，ボロンの侵入型質量移行と関係があると考えられる。そのうえ，液体ナトリウムはクラック進展のメカニズムをかえうる。これは液体金属脆性としてあらわれるだろう。

(17) ナトリウム中の破断試験における3次クリープ歪は，空気中またはヘリウム中の同様な試験とくらべ著しく減少する。これはナトリウム中におけるクラック進展の増加のためであった。このような効果は疲れ挙動および原子炉材の長時間機械的性質に著しい影響を与えるだろう。これはまた高速炉の長時間の安全性と直接関係がある。

(18) 液体ナトリウム中の機械的性質に関する数少ない研究結果は，そのような試験で重要となるナトリウム化学に注意して再検討されなければならない。報告された試験の多くではナトリウム化学がうまく制御されていないか，または運転中の高速炉で予期される条件と一致していなかった。

（加納）

7. 結　　論

流動ナトリウムによる原子炉用鋼材の腐食は，ナトリウム純度，温度，流速及び流路中の他の材料等に支配される複雑な現象である。腐食過程の機構及び制御段階ともに十分には理解されていない。鉄鋼中の合金構成成分のほとんどの溶解度，及び，多分，炭素活動度の両方は，ナトリウムの酸素濃度に全て依存する〔129，130〕。全ての時間依存性の腐食及び質量移行過程は，高速炉材料の長期間の機械的性質に影響する。この様な考えは設計安全係数の修正を要求するが，現在，定量的予言をすることは極端にむずかしい。

Fig. 20 の実験から，ナトリウム中の有用なデーターを100,000時間に単純に直線で外挿すれば，ナトリウム環境に依る機械的性質の損失を調節するのに，AISI 316，304 に対してそれぞれ 18と24 の臨時安全率を必要とすることがわかる。しかしながら，炉心に関連した条件（高温）のもとで観察されて，脱炭に起因するものと信じられている機械的性質の低下は，単により長時間に外挿したり，より苛酷な部分に外挿出来ると仮定したり，或は材料の性質変化を制御する同じ機構が，熱交換器の低温部で関係があると仮定したりすることには，何れも正当性はない。

さらに，比較的純粋なナトリウムによる液体金属脆化は，過渡条件又は損傷条件を除けば，三次クリープのみに影響する様にみえ，無視することができる一方，構造部材から溶け出した合金元素によって汚されたナトリウムは，異った挙動をする。クラックに浸透したナトリウムによる，オーステナイト鋼からニッケルの連続的溶出は，クラックの先端に脆化フェライト帯を形成し，その結果，その構造部のクラック伝播特性を修正してしまう。

ナトリウム冷却 FBRの安全性と効率が十分に保証される前に，信頼性のある設計データがなければならない。ナトリウム中の100,000 時間のデータが得られるまでに，経済的理由と生態学的理由とからCFR の導入を遅らせるのは実際的ではない。故に現在入手できるデータを使って長時間の外挿を行わなければならない。機械的性質を低下させている現象を制御する機構を決定するそれ相当の研究がないので外挿は正当化することが出来ず，安全な熱交換器を保証する為に，多額のパナルティが熱効率の見地と，製作とコストの容易さの面で支払わられなければならないだろう。しかし，有用なデータを安全に外挿する制限内で発電所より短寿命のコンポーネントを交換して用いるべきである。この思想上の基本的変化のコストは，増殖炉燃料サイクルの利益より，より価値があるにちがいない。従って，ナトリウム環境下で，諸性質を修正出来る様な方法を確立する目的でCFR に関する条件下で，流動ナトリウム中の候補材の変形や腐食のメカニズムを調べる研究の大計画が必要である。

（吉利）

REFERENCES

[1] MARSHAM, T.N., British Nuclear Power Plant, British Engineering Exhibition, Copenhagen (1968).

[2] TYZACK, C., The Alkali Metals, The Chemical Society, London (1967) 263.

[3] HOBDELL, M.R., CEGB Rep. Part 1: RD/B/N 1930, Part 2: RD/B/N 1931 (1971).

[4] WEEKS, J.R., KLAMUT, C.J., Corrosion of Reactor Materials (Proc. Conf. Salzburg. 1962) 1, IAEA. Vienna (1962) 105.

[5] THORLEY, A.W., TYZACK, C., Alkali Metal Coolants (Proc. Symp. Vienna, 1966), IAEA, Vienna (1967) 97.

[6] DAVIS, M., DRAYCOTT, A., Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy (Proc. Conf. Geneva, 1958) 7, UN, New York (1958) 94.

[7] ZEBROWSKI, E.L., YOUNG, R.S., COMPRELLI, F.A., DUTINA, D., Alkali Metal Coolants (Proc. Symp. Vienna, 1966), IAEA, Vienna (1967) 195.

[8] McCOY, H.E., Corrosion of Reactor Materials (Proc. Conf. Salzburg, 1962) 1, IAEA, Vienna (1967) 263.

[9] SHAHINIAN, P., Trans. Am. Soc. Metals 49 (1957) 862.

[10] SHEPARD, R.G., DONACHIE, M.J., Trans. Am. Soc. Metals 55 (1962) 45.

[11] HORSLEY, G.W., J. Iron Steel Inst. 182 (1956) 43.

[12] HORSLEY, G.W., J. Nucl. Energy, Part B 1 (1959) 84.

[13] EPSTEIN, L.F., Liquid Metals Technology, Part 1, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 20 (1957) 67.

[14] ANDERSON, W.J., SNEESBY, G.V., Rep. NAA-SR-5182 (1960).

[15] BLAIR, R.C., MUNIR, Z.A., Corrosion 26 (1970) 15.

[16] MINES SAFETY APPLIANCE RESEARCH CORPORATION, Rep. MSAR-67-103 (1967).

[17] NETTLEY, P.T., BELL, I.P., BAGLEY, K.Q., HARRIES, D.R., THORLEY, A.W., TYZACK, C., Fast Breeder Reactors, Pergamon Press, Oxford (1967).

[18] WEEKS, J.R., Rep. BNL 12482 (1963).

[19] WEEKS, J.R., ISAACS, H.S., Rep. BNL 15731R (1971).

[20] ROWLAND, M.C., PLUMLEE, D.E., POHL, L.E., LOCKHART, R.W., Rep. GEAP 4835 (1965).

[21] HOPENFELD, J., DARLEY, D., Rep. NAA-SR-12447 (1967).

[22] THORLEY, A.W., TYZACK, C., Liquid Alkali Metals, BNES, London (1973) 257.

[23] ROY, P., WOZADLO, G.P., Rep. GEAP 13569 (1970).

[24] ROY, P., WOZADLO, G.P., Nucl. Technology 10 (1971) 307.

[25] ROWLAND, M.C., PLUMLEE, D.E., Rep. GEAP 4838 (1965).

[26] ISAACS, H.S., ROMANO, A.J., KLAMUT, C.J., WEEKS, J.R., Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium, Am. Inst. Min. Eng., New York (1973) 223.

[27] WOZADLO, G.P., SPALARIS, C.N., Rep. GEAP 13544 (1969).

[28] LEIPUNSKII, A.I., SUBBOTIN, V.I., IVANOVSKII, M.N., Rep. ORNL-TR-1608 (1966).

[29] CHALMERS, B., Principles of Solidification, Wiley, New York (1964).

[30] TURNBULL, D., J. Chem. Phys. 18 (1959) 768.

[31] CISSE, J., BOLLING, F., KERR, H.W., J. Crystal Growth 13, 14 (1972) 777.

[32] BREHM, W.F., KOEHMSTEDT, P.K., KOVACEVICH, E.A., SHANNON, D.W., Corrosion by Liquid Metals, Plenum Press, New York (1970) 97.

[33] SCHEEL, H.J., J. Crystal Growth 13, 14 (1971) 560.

[34] CLAXTON, K.T., COLLIER, J.G., Liquid Alkali Metals, BNES, London (1973) 289.

[35] ROY, P., DUTINA, D., COMPRELLI, F., Corrosion by Liquid Metals, Plenum Press, New York (1970) 1.

[36] WACHTEL, S.J., ROMANO, A.J., KLAMUT, C.J., WEEKS, J.R., Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium, Am. Inst. Min. Eng., New York (1973) 232.

[37] ATKINS, D.F., SHIVELY, J.H., Rep. AI-AEC-12993 (1971) 28.

[38] LEE, W.T., Rep. LMEC-69-11 (1969).

[39] BEAUFRERE, J., VALIBUS, L., Mem. Sci. Rev. Metall. 66 (1969) 8.

[40] SANNIER, J., KONOVALTSCHIKOFF, O., LECLERCQ, D., DARRAS, R., Effects of Environment on Material Properties in Nuclear Systems, BNES, London (1971) 137.

[41] ROY, P., GEBHARDT, M.F., Rep. GEAP 13548 (1969).

[42] SCHWARZ, N., RAJAKOVICS, G., Liquid Alkali Metals, BNES, London (1973) 233.

[43] WHITLOW, G.A., CWYNAR, J.C., MILLER, R.L., SCHROCK, S.L., Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium, Am. Inst. Min. Eng. (1973) 1.

[44] FEVERY, M.J., WIELING, N., CASTEELS, F., LIBOTTE, P., Effects of Environment on Material Properties in Nuclear Systems, BNES, London (1971) 149.

[45] LOCKHART, R.W., BLAIR, R.C., DUTINA, D., JAECH, J.L., SABOL, W.W., Rep. GEAP 4602 (1964).

[46] THORLEY, A.W., TYZACK, C., Effects of Environment on Material Properties in Nuclear Systems, BNES, London (1971) 125.

[47] EICHELBERGER, R.L., Rep. AI-AEC-12685 (1968).

[48] RAY, W.E., SCHROCK, S.L., SHIELS, S.A., THOMAS, K.C., Nucl. Technol. 11 (1971) 222.

[49] CHENG, C.F., RUTHER, W.E., Corrosion 28 (1972) 20.

[50] WEEKS, J.R., ISAACS, H.S., Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium, Am. Inst. Min. Eng., New York (1973) 207.

[51] THORLEY, A.W., LONGSON, B., PRESCOTT, J., TRG Rep. 1909 (C) (1970).

[52] BAQUE, P.A., CHAMPEIX, L.J., LAFON, A., SERMET, E., Liquid Alkali Metals, BNES, London (1973) 223.

[53] GENERAL ELECTRIC, Summary Rep., GEAP 10394 (1971).

[54] SANDUSKY, D.W., ARMIJO, J.S., WAGNER, W.J., J. Nucl. Mater. 46 (1973) 225.

[55] WOZADLO, G.P., POHL, L.E., Rep. GEAP 13559 (1969).

[56] ROY, P., WOZADLO, G.P., COMPRELLI, F.A., Rep. ANL 7520, Part 1 (1968) 131.

[57] BOHM, H., DIENST, W., HAUCK, H., LAUE, H.J., ASTM-STP No. 426 (1966) Paper 175.

[58] BORGSTEDT, H.U., FREES, G., Corrosion 24 (1968) 209.

[59] BORGSTEDT, H.U., FREES, G., 4th Int. Cong. Metallic Corrosion, Amsterdam, 1969.

[60] CHAMPEIX, L., DARRAS, R., SANNIER, J., Alkali Metal Coolants (Proc. Symp. Vienna, 1966). IAEA, Vienna (1967) 47.

[61] GREENBERG, S., RUTHER, W.E., LEVIN, H.A., Alkali Metal Coolants (Proc. Symp. Vienna, 1966), IAEA, Vienna (1967) 66.

[62] RUTHER, W.E., Rep. ANL 7520 Part 1 (1968) 182.

[63] WEEKS, J.R., Rep. BNL 50123 (T-501) (1968).

[64] THOMAS, K.C., BISHOP, E.C., WHITLOW, G.A., Nucl. Appl. Technol. 7 (1969) 144.

[65] WHITLOW, G.A., HORNAK, R.J., SCHROCK, S.L., BISHOP, E.C., Corrosion by Liquid Metals, Plenum Press, New York (1970) 97.

[66] BORGSTEDT, H.U., FREES, G., SCHNEIDER, H., Liquid Alkali Metals, BNES, London (1973) 239.

[67] ROY, P., DUTINA, D., Rep. GEAP 10394 (1971).

[68] BERKEY, E., WHITLOW, G.A., Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium, Am. Inst. Min. Eng., New York (1973) 65.

[69] BERKEY, E., WHITLOW, G.A., Liquid Alkali Metals, BNES, London (1973) 283.

[70] HOOPER, A.J., Liquid Alkali Metals, BNES, London (1973) 201.

[71] WOZADLO, G.P., BOARDMAN, C.P., WEISS, M.L., Rep. GEAP 13671 (1971).

[72] MERKEL, A., MENKEN, G., Liquid Alkali Metals, BNES, London (1973) 301.

[73] HOPENFELD, J., Rep. ANL 7520, Part 1 (1968) 163.

[74] HOPENFELD, J., Corrosion by Liquid Metals, Plenum Press, New York (1970) 33.

[75] SHIVELY, J.W., MAHONEY, M.W., Rep. AI-AEC-12896 (1970).

[76] ATKINS, D.F., Rep. AI-AEC-12976 (1970).

[77] ATKINS, D.F., SHIVELY, J.H., Rep. AI-AEC-13000 (1972).

[78] BÖHM, H., SCHNEIDER, H., J. Nucl. Mater. 24 (1967) 188.

[79] DYKOVA, G.P.D., et al., Rep. FTD. TT. 64 1210 (AD 611422) (1964).

[80] KIRSCHLER, L.H., ANDREWS, E.C., Rep. ANL 7520, Part 1 (1968) 41.

[81] BORGSTEDT, H.U., DIETZ, W., Rep. KFK 1932 (1973).

[82] STRAUSS, S.W., Acta Metall. 10 (1962) 171.

[83] CLAAR, T.D., React. Technol. 13 (1970) 124.

[84] ATKINS, D.F., Trans. Am. Nucl. Soc. 11 (1968) 141.

[85] ATKINS, D.F., Rep. AI-AEC-12788 (1969).

[86] GEHRI, D.C., Rep. AI-AEC-12826 (1970).

[87] LONGSON, B., THORLEY, A.W., J. Appl. Chem. 20 (1968) 372.

[88] BODSWORTH, C., DAVIDSON, I.M., ATKINSON, D., Trans. Am. Inst. Min. Eng. 242 (1968) 1135.

[89] BUNGARDT, K., PREISENDANG, H., LEHNERT, G., Arch. Eisenhüttenwes 35 (1964) 999.

[90] STAWSTROM, C., HILLERT, M., J. Iron Steel Inst. 207 (1969) 77.

[91] NATESAN, K., KASSNER, T.F., Rep. ANL 7646 (1969).

[92] TUMA, H., GRÖLNER, P., LÖBL, K., Arch. Eisenhuttenwes. 40 (1969) 727.

[93] TUMA, H., VYKLICKY, M., LÖBL, K., Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970) 983.

[94] NATESAN, K., KASSNER, T.F., Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium, Am. Inst. Metall Eng., New York (1973) 130.

[95] KUBACHEWSKI, O., HEYMER, G., Acta Metall. 8 (1960) 416.

[96] JEANNIN, Y., MANNERSKANTZ, H.C.E., RICHARDSON, F.D., Trans. Am. Inst. Min. Eng. 227 (1963) 300.

[97] CAMPBELL, C.S., TYZACK, C., Alkali Metal Coolants (Proc. Symp. Vienna, 1966), IAEA, Vienna (1967) 159.

[98] BLANTER, M.E., Dokl. Akad. Nauk SSSR (1949) 67.

[99] KOLODNEY, M., Rep. ANL 7520, Part 1 (1968) 104.

[100] KOLODNEY, M., Nucl. Eng. Design 7 (1968) 481.

[101] HOLCOMB, W.F., Nucl. Eng. Design 6 (1967) 264.

[102] FEDUSKA, A., ORBON, S., SCHROCK, S.L., SHIELS, S.A., Effects of Environment on Material Properties in Nuclear Systems, BNES, London (1971) 149.

[103] HOFER, G., Trans. Am. Nucl. Soc. 13 (1970) 167.

[104] LONGSON, B., THORLEY, A.W., private communication, 1972.

[105] BORGSTEDT, H.U., ANL Trans. 718 (1968).

[106] LITTON, F.B., MORRIS, A.E., J. Less-Common Met. 22 (1970) 71.

[107] BYKOV, V.N., ZOTOV, V.V., KROYEV, N.D., NEVZAROV, B.A., UMNYASHKIN, Ye.V., FILIPPOV, I.T., Cema Symp. Atomic Power Stations with Fast Reactors (Transl. 1969) JPRS 48, 330 (1967) 426.

[108] HAYES, W.C., SHEPARD, O.C., Rep. NAA-SR-2973 (1958).

[109] BRUSH, E.G., KOENIG, R.F., Liquid Metals Technology, Part 1, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 20 (1957) 59.

[110] KIRSCHLER, L.H., HILTZ, R.H., ANDREWS, R.C., Rep. MSAR-70-38 (1970).

[111] KIRSCHLER, L.H., HILTZ, R.H., RODGERS, S.J., MSAR-70-76 (1970).

[112] ANDREWS, R.C., BARKER, K.R., Rep. MSAR-63-161 (1963).

[113] HILTZ, R.H., Rep. MSAR-66-119 (1966).

[114] ANDREWS, R.C., et al., Rep. MSAR-67-103 (1967).

[115] ARGONNE NATIONAL LABORATORIES, Chem. Eng. Div. Rep. ANL-7450 (1967) 70.

[116] ARGONNE NATIONAL LABORATORIES, Chem. Eng. Div. Rep. ANL-7550 (1968) 66.

[117] ANDERSON, W.J., SHEFFLELD, C.S., BIRKLE, A.J., Rep. NAA-SR-5182 (1963).

[118] SPAEDER, C.E., KEMP, M.E., USS. Bulletin, 40-002-100, 40-001-021.

[119] LORENZ, K., KRANS, E., FABRITIUS, H., Klepzig Fachber, 78 (1970) 565.

[120] GROSSER, D., et al., Trans. Am. Nucl. Soc. (1970) 109.

[121] KAPYRIN, G.I., et al., Rep. JPRW-53069 (1971) 188.

[122] THORLEY, A.W., BARDSLEY, J.A., J.R. Microscop. Soc. 88 (1968) 431.

[123] COLLINS, G.D., ZEBROWSKI, E.L., Rep. GEAP-13539-15 (1970).

[124] WERNER, J., private communication (1972).

[125] GILL, J.J., BOKROS, J.C., Rep. NAA-SR-6162 (1961).

[126] HUBBERTSLEY, P., Liquid Alkali Metals, BNES, London (1973) 15.

[127] SALZANO, F.J., NEWMAN, L., Nucl. Technol. 13 (1972) 289.

[128] BORGSTEDT, H.U., GROSSER, E.D., Liquid Alkali Metals, BNES, London (1973) 275.

[129] SIMONS, E.M., React. Mater. 12 (1969) 95.

[130] NEVZAROV, B.A., Corrosion of Structural Materials in Sodium, Atomizdat, Moscow (1968).

[131] COLLINS, M.J., CEGB Rep. RD/L/N 67/74 (1974).

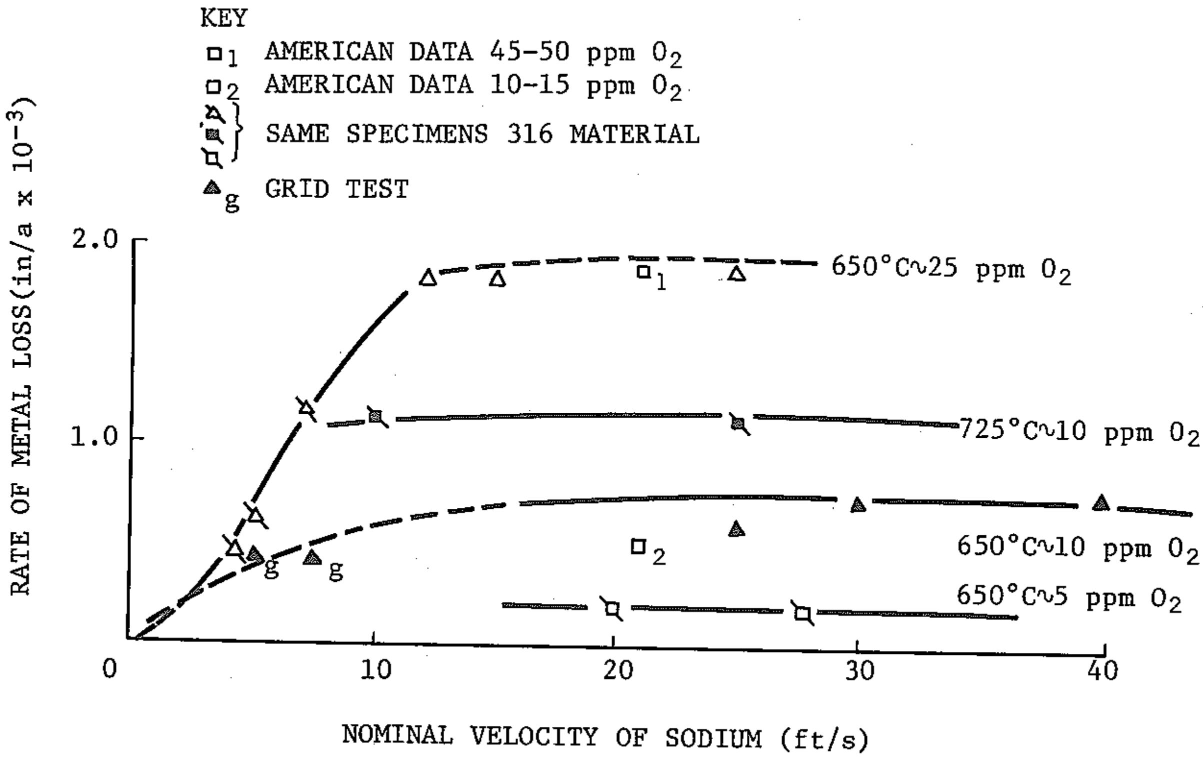


FIG.1. Observed variation of corrosion rate of AISI 316 with sodium flow rate and oxygen concentration (after Ref.[5]).

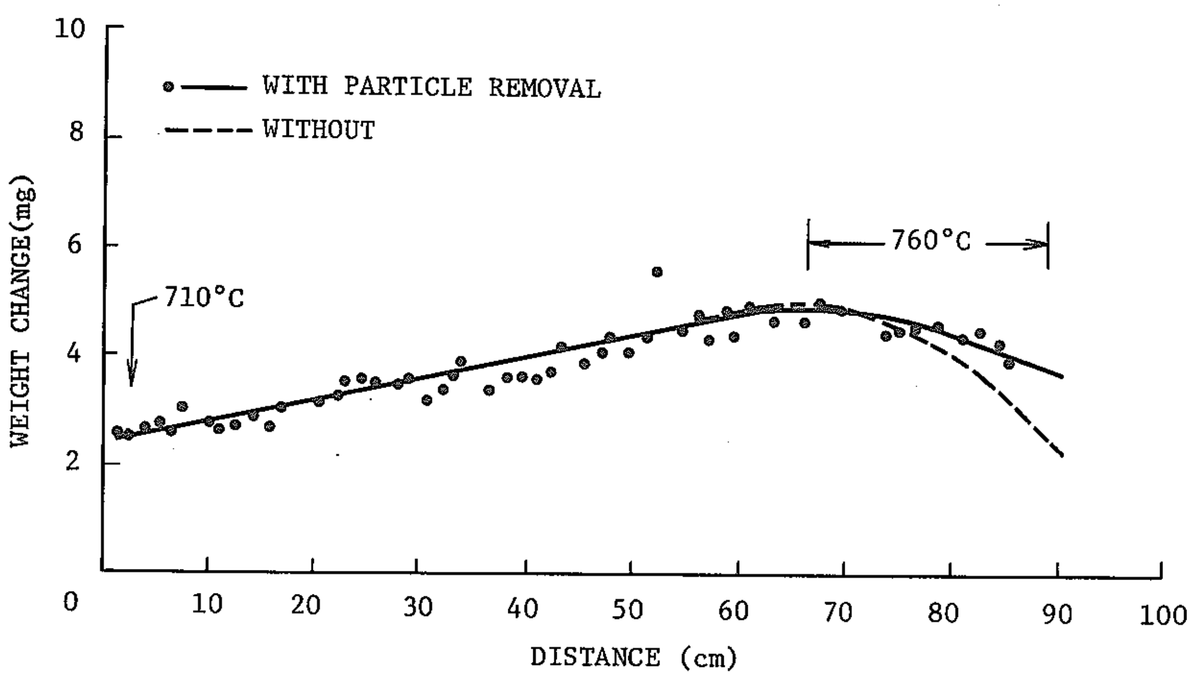


FIG.2. The effect of particle removal on the corrosion rate of AISI 316 in flowing sodium (after Ref.[19]).

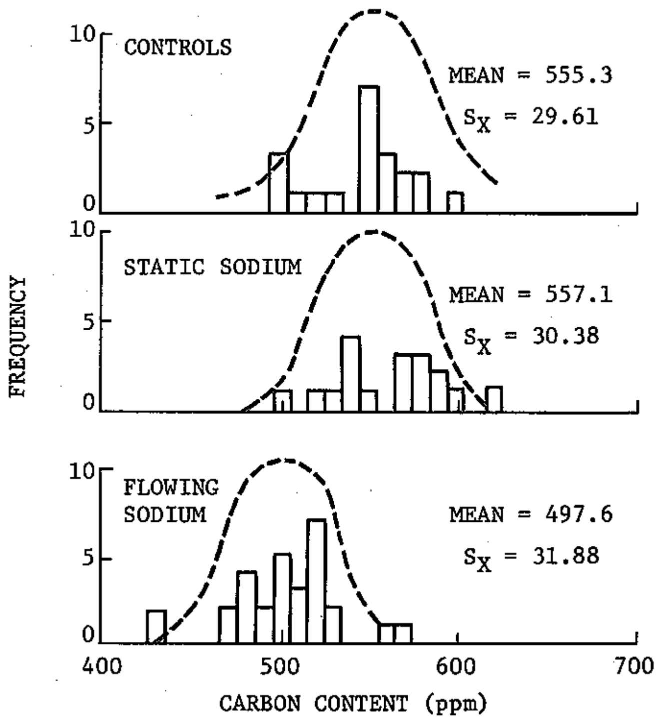


FIG.3. Comparison of bulk carbon measurements on AISI 316 specimens after carburization in static and flowing sodium, and a control experiment (after Ref.[37]).

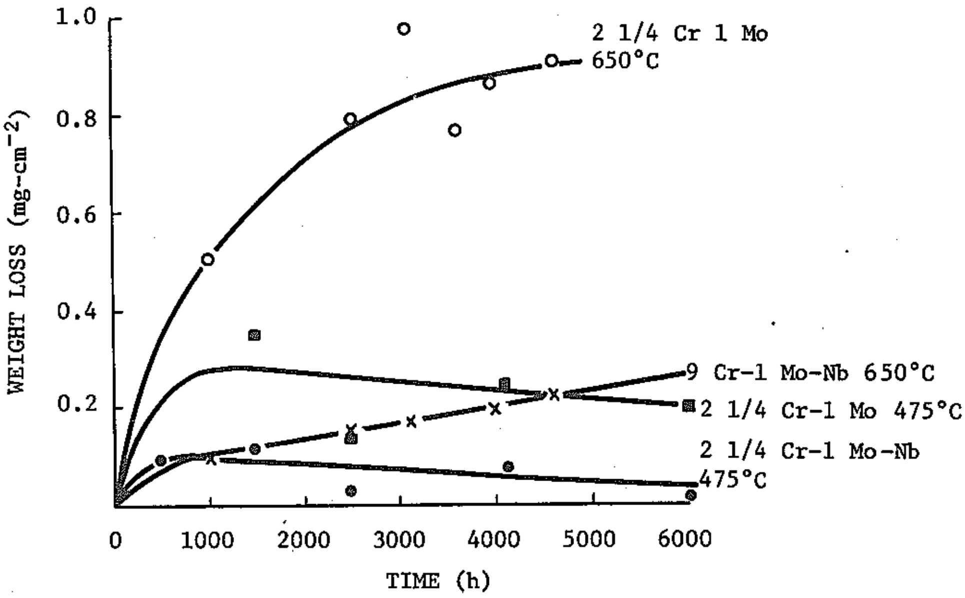
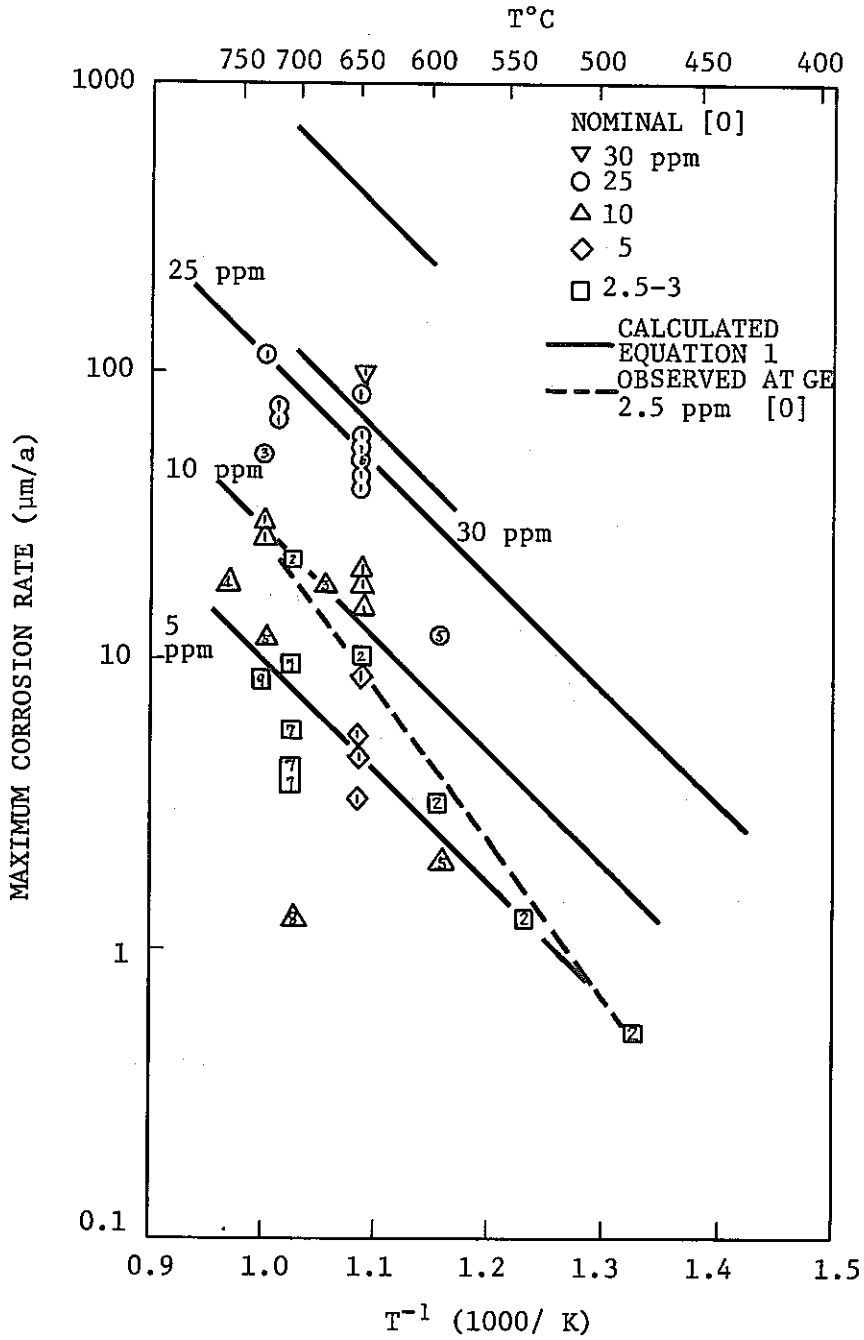


FIG.4. Observed corrosion losses from unstabilized and stabilized $2\frac{1}{4}$Cr-1Mo and from 9Cr-1Mo-Nb in flowing sodium (after Ref.[40]).



NUMERICAL REFERNCE KEY:

1. THORLEY & TYZACK
2. WOZADLO & SPALARIS
3. HOPENFELD & DARLEY
4. ROY & GEBHARDT
5. WHITLOW ET AL.
6. CROUCH & PASCOE
7. ZEBROWSKI ET AL.
8. FEVERY ET AL.
9. SCHWARZ & RAJAKOVICS

FIG.5. Corrosion rates of Type 316 in flowing liquid sodium.

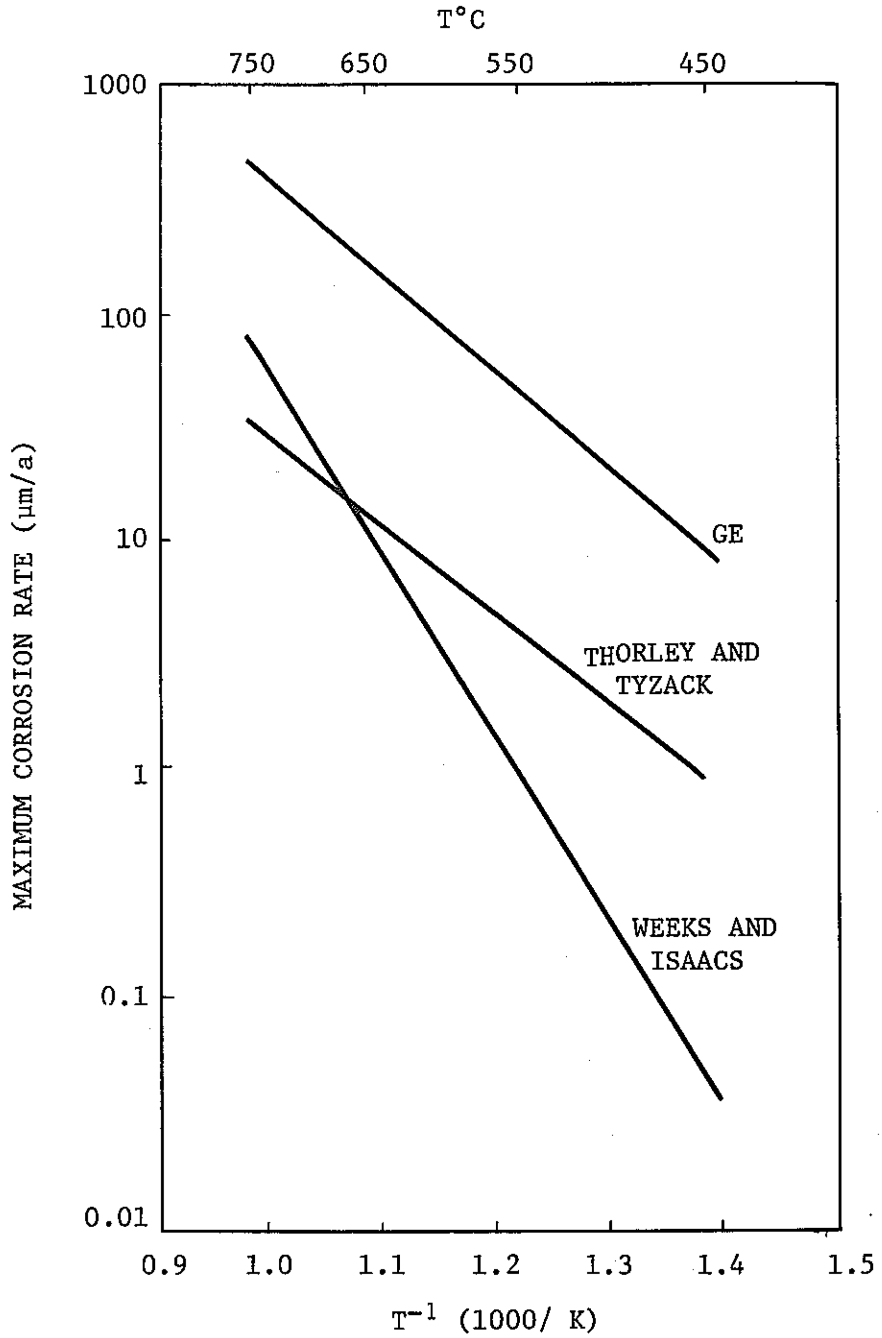


FIG.6. Corrosion equations plotted for conditions of oxygen content = 10 ppm, downstream distance (L/D) = 0 and flow velocity = 12.5 ft/s.

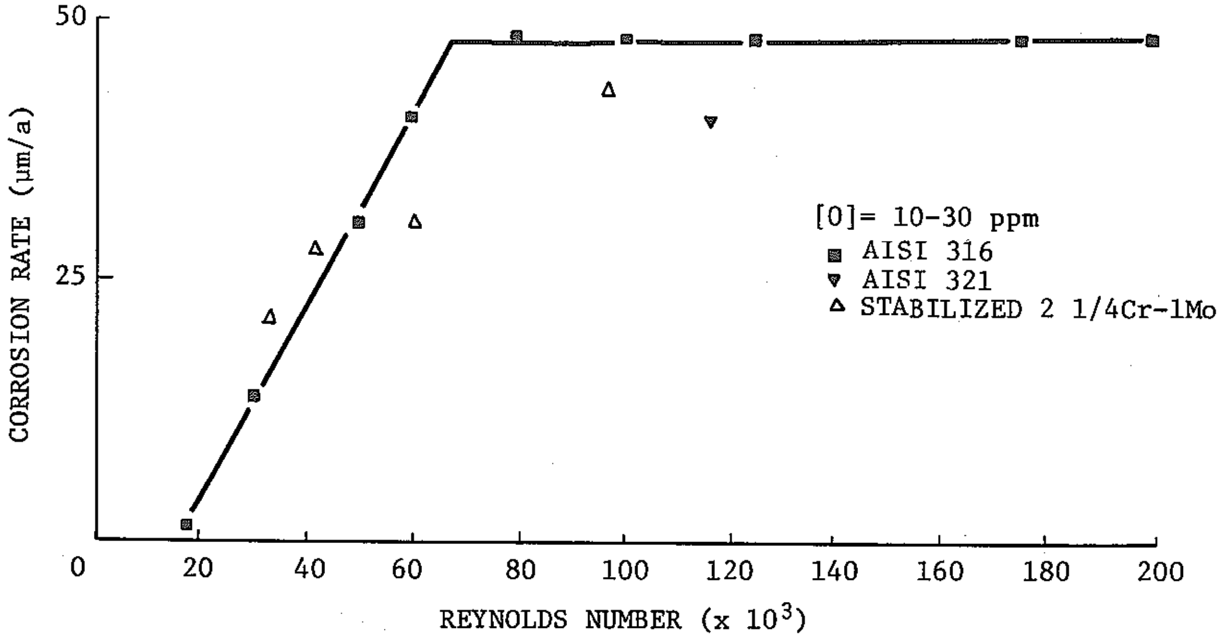


FIG.7. Observed rates of corrosion loss as a function of Reynolds Number for a variety of steels in sodium at 923 K (650°C), [0] = 20-30 ppm (after Ref.[46]).

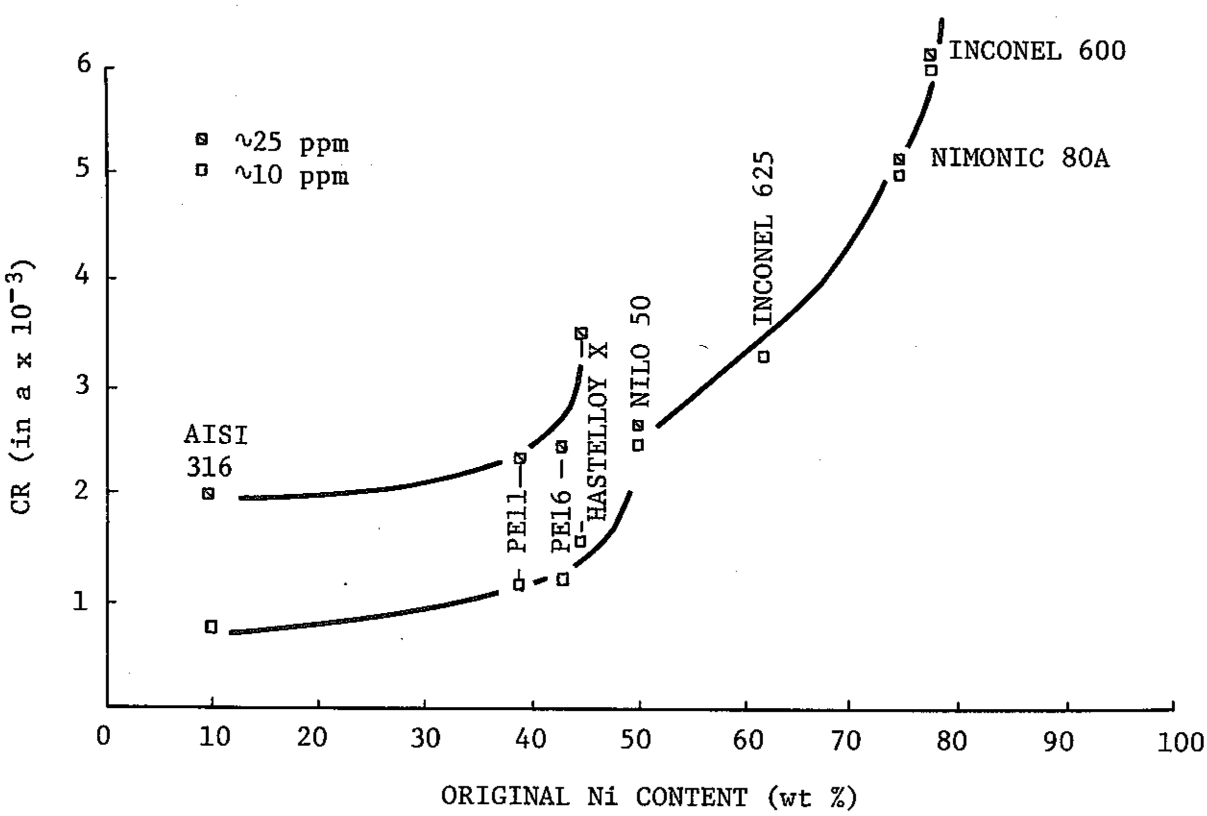


FIG.8. Variation of corrosion rate of steels with different initial Ni content at 923 K (650°C) (after Ref.[22]).

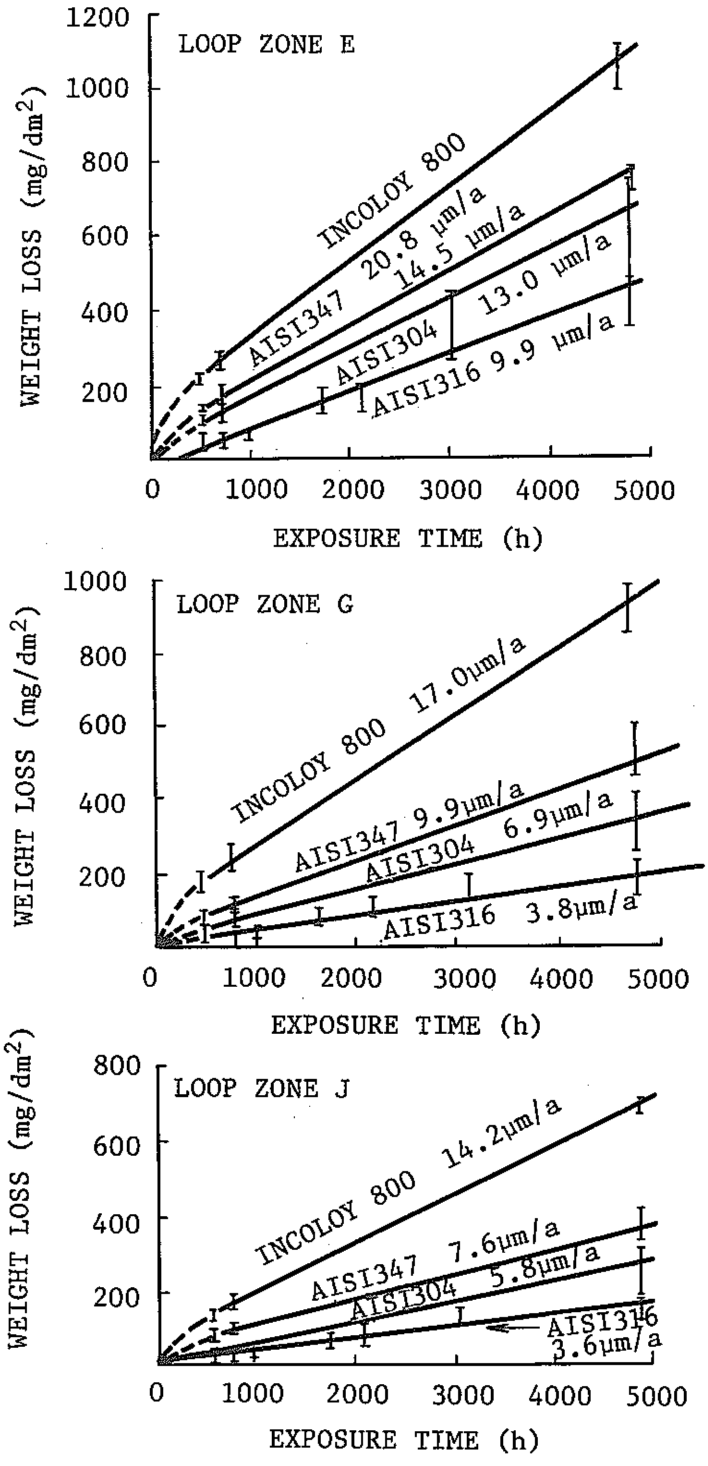


FIG.9. Observed corrosion losses from stainless steels in flowing sodium at 978 K (705°C)Na, velocity 3 m/s, oxygen content 2.5 ppm (after Ref.[55]).

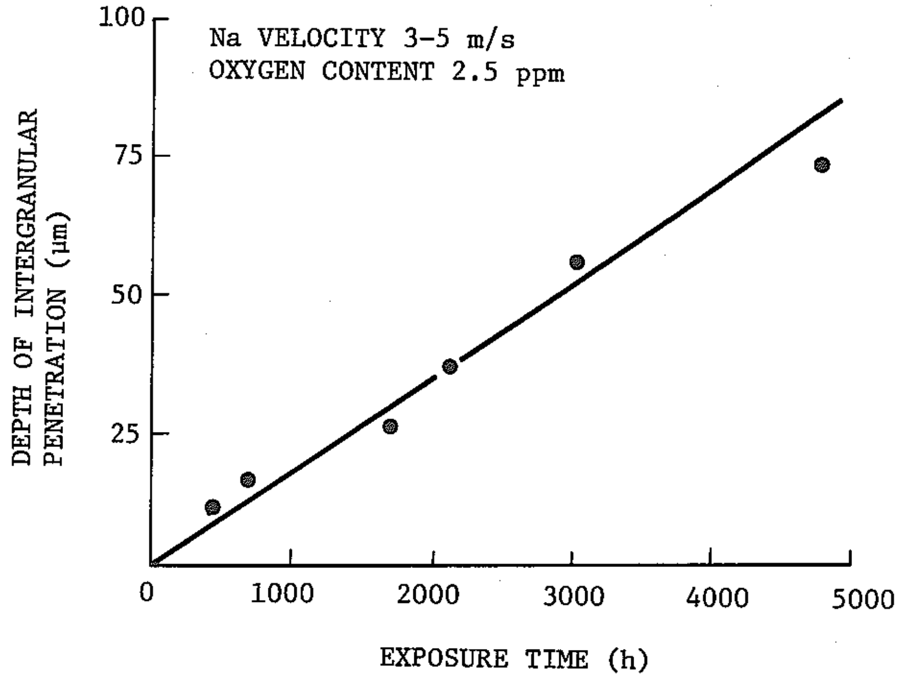


FIG.10. Observed depths of grain boundary penetration into Incoloy 800 in flowing sodium at 978 K (705°C) after Ref.[55]).

N951 76-15

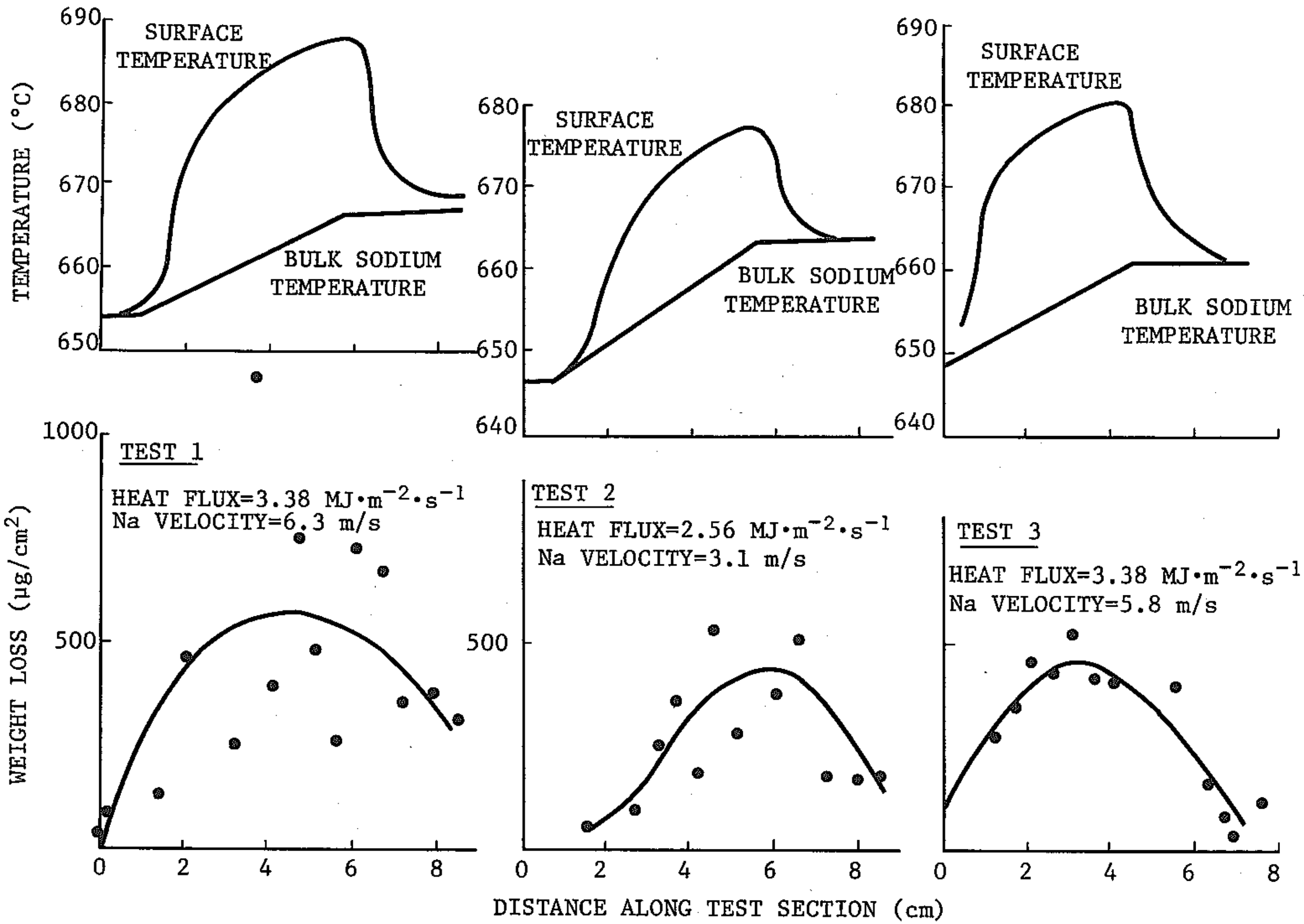


FIG.11. Corrosion measurements on AISI 316 specimens exposed to flowing sodium under positive heat flux conditions (after Ref.[74]).

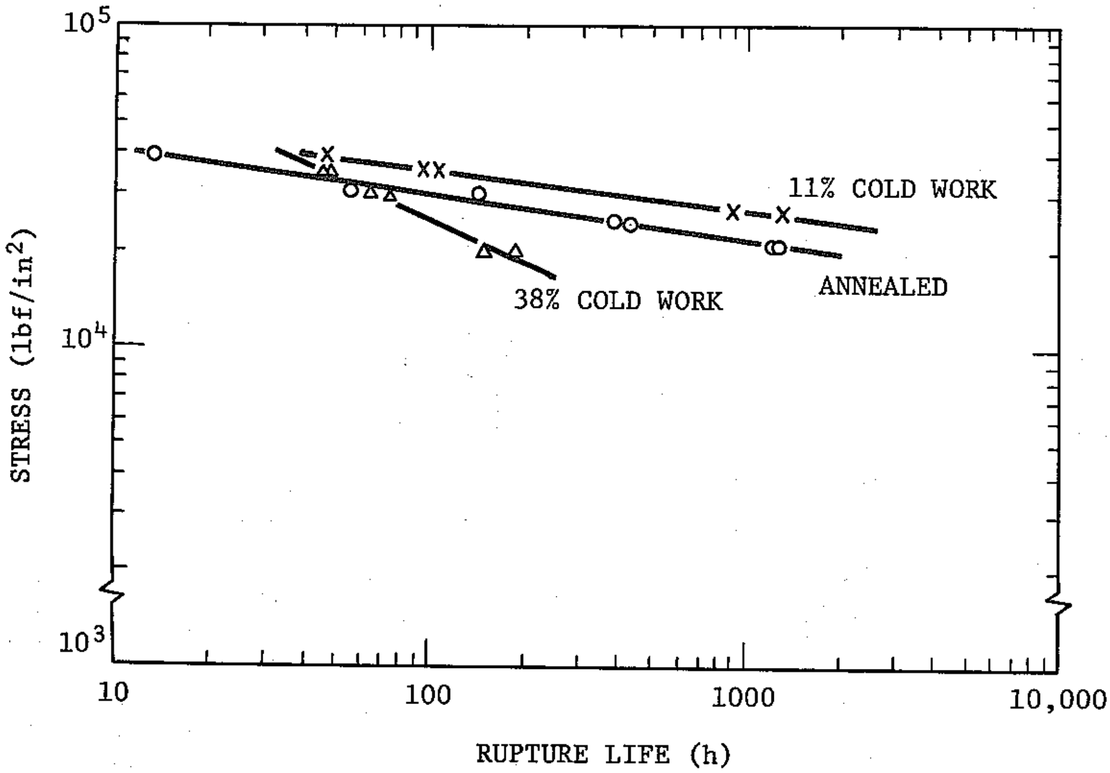


FIG.12. Uniaxial stress rupture behaviour of AISI 304 stainless steel in 1200°F (649°C) sodium (after Ref.[76]).

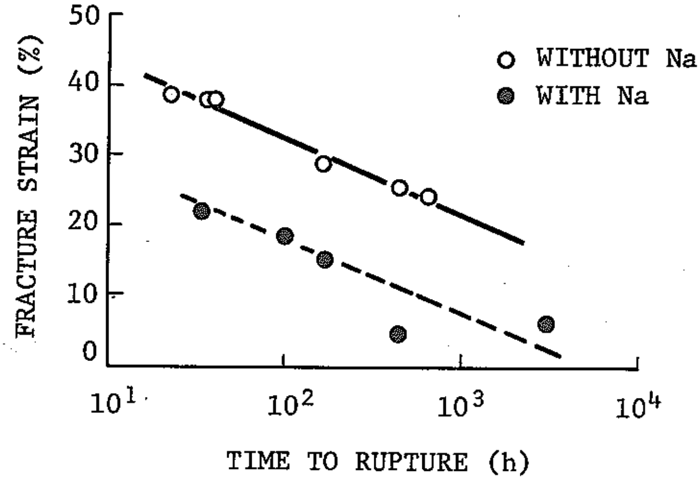


FIG.13. Rupture ductility in Incoloy 800 tubes at 700°C (after Ref.[78]).

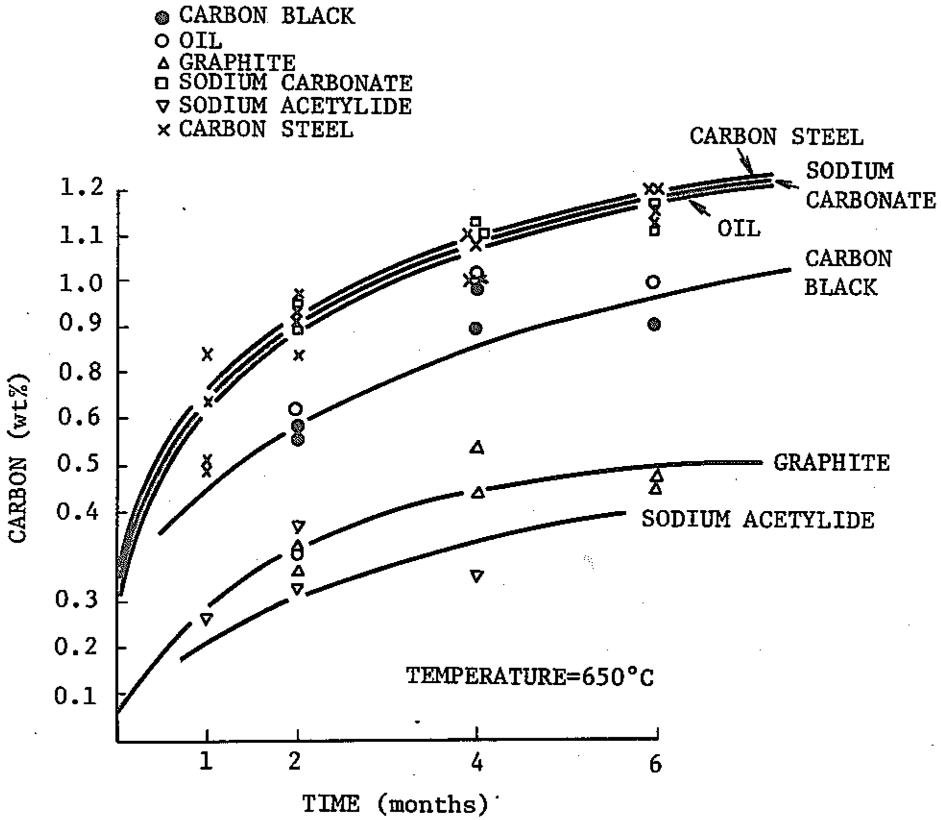


FIG.14. The variation of carburization rate of AISI 316L with different carbon sources in static and flowing sodium (after Ref.[46]).

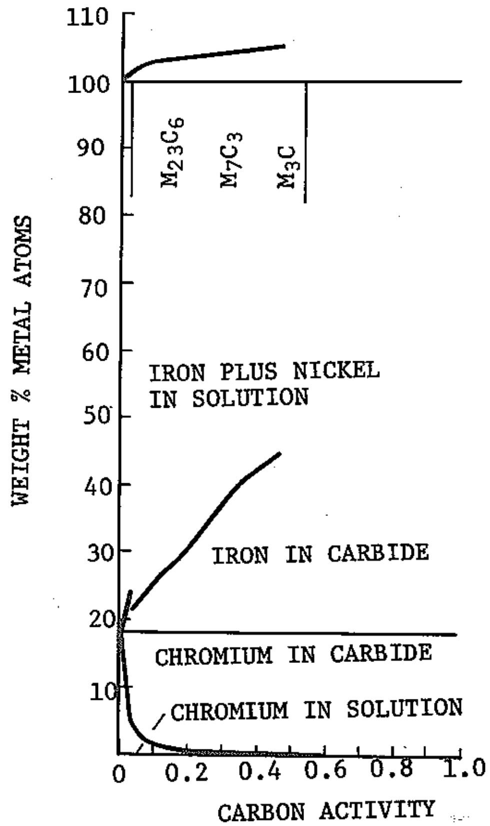


FIG.15. Relationship of metal atoms distributed between the matrix and carbide phases at a function of carbon activity. The total amount of carbon as carbide is expressed as a wt% of the total metal atoms in the carbide (after Ref.[46]).

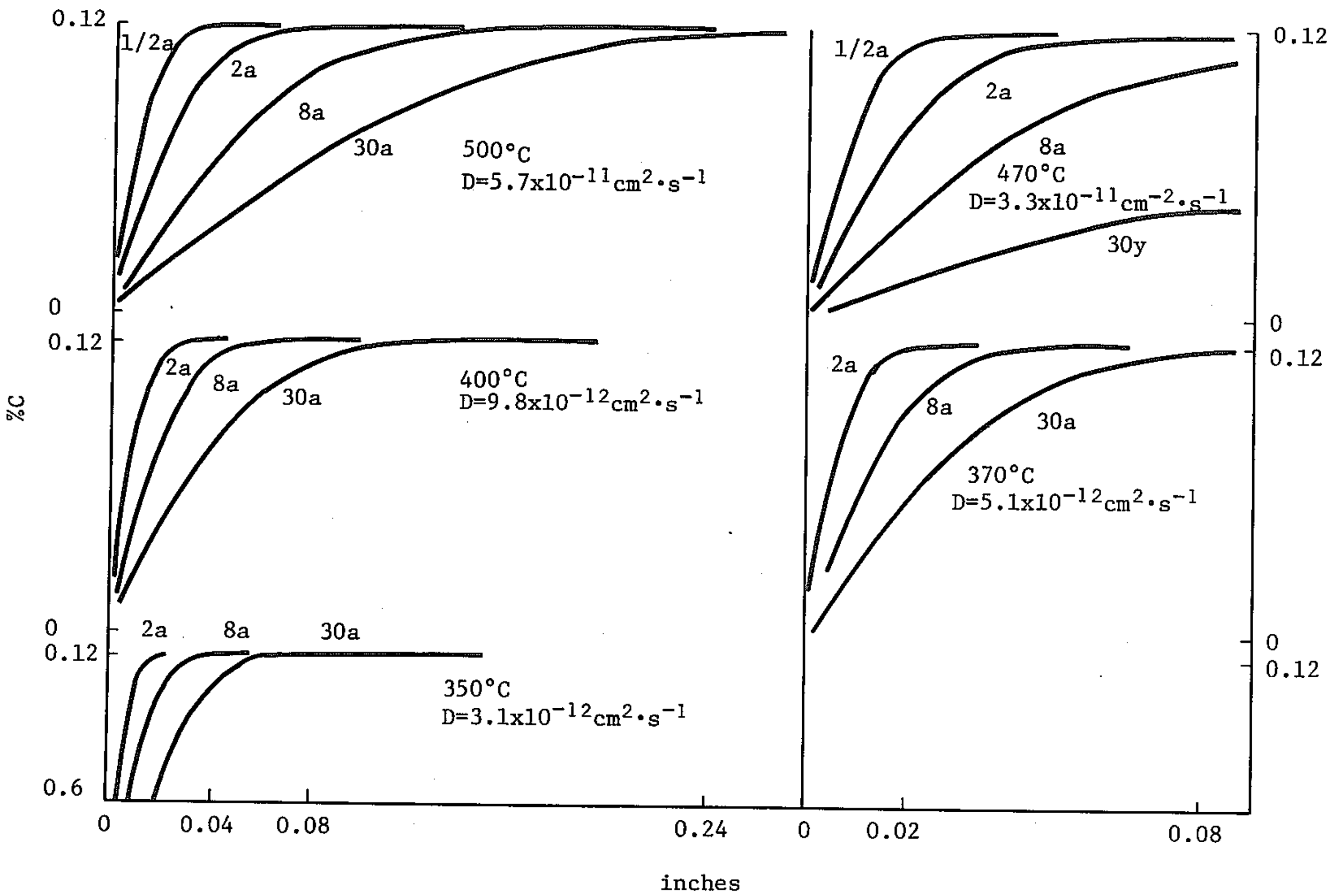


FIG.16. Expected long-term decarburization profiles following diffusion limited carbon loss from $2\frac{1}{4}$Cr-1Mo (after Ref.[104]).

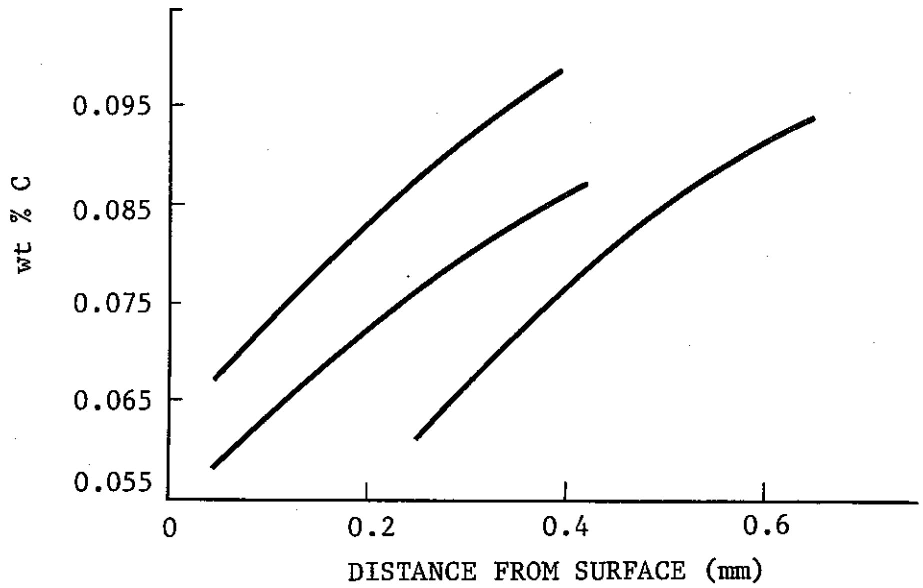


FIG.17. Observed decarburization profiles of $2\frac{1}{4}$Cr–1Mo exposed at stresses of 0, 49 and 69 N/mm^2 to stirred sodium at 823 K for 500 h (after Ref.[107]).

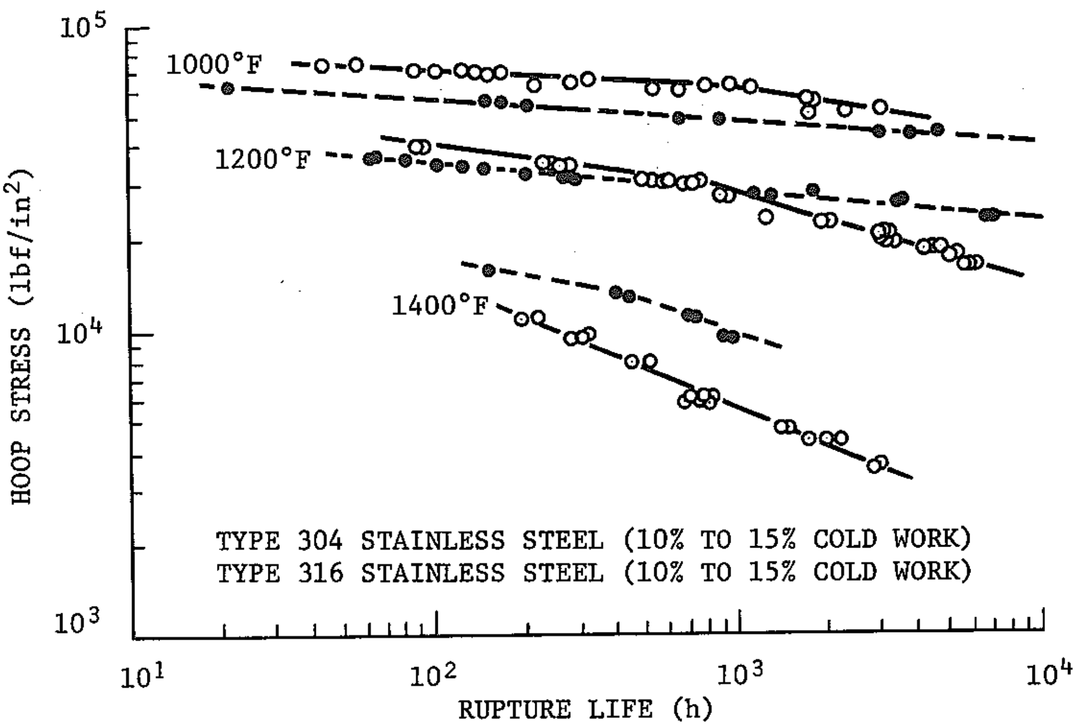


FIG.18. Bi-axial stress rupture behaviour of AISI 304 and 316 tubes in static low carbon activity sodium (after Ref.[84]).

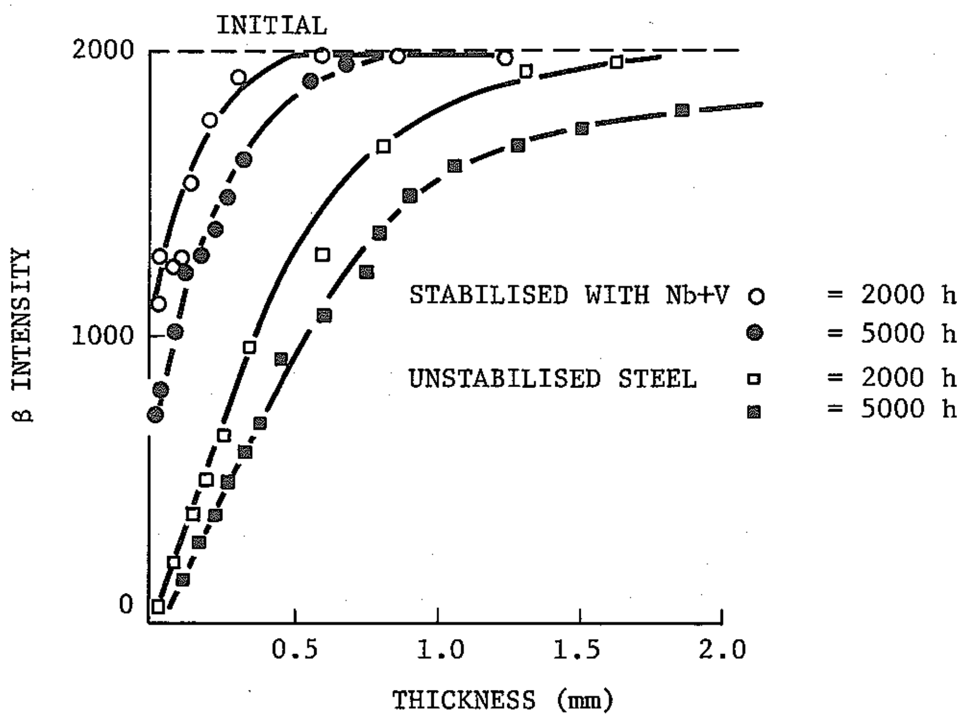


FIG.19. Decarburization of $2\frac{1}{4}$Cr-1Mo in sodium at 600°C (after Ref.[121]).

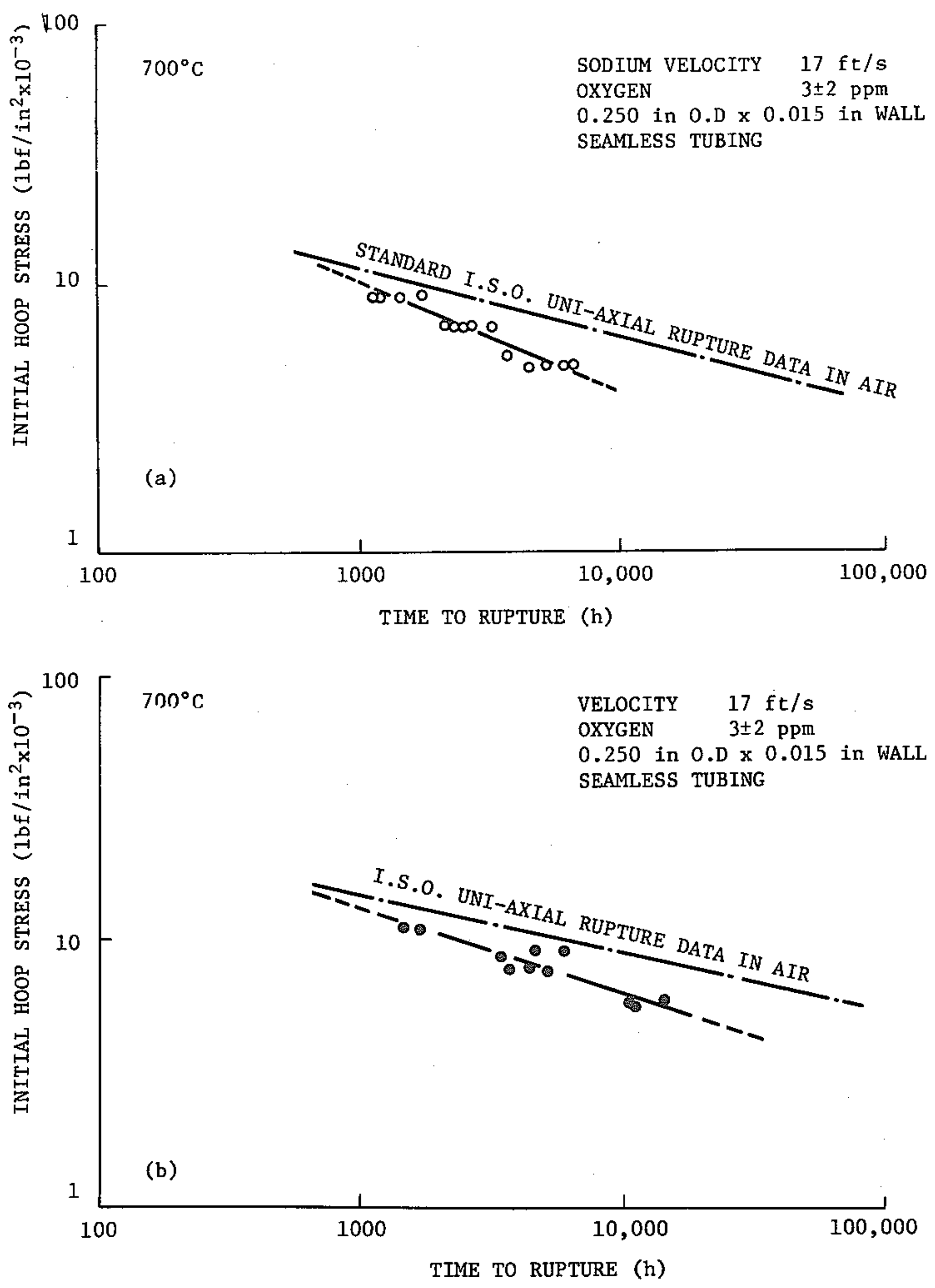


FIG.20. Bi-axial stress rupture properties of stainless steel in sodium at 700°C: (a) AISI 304; (b) AISI 316 (after Ref.[123]).