

9Cr-1Mo 鋼/熔融ナトリウム界面での反応

羽 木 秀 樹*, 笹 原 雅 哉**

Reactions in the Interface of 9Cr-1Mo Steel and Melted Sodium

Hideki HAGI and Masaya SASAHARA

In the next-generation fast breeder reactor, improved 9Cr-1Mo steel and molten sodium will be used as structure materials and a coolant, respectively, and operating temperature of the sodium will be at approximately 550°C. However, it does not become clear about reactions at the surface of 9Cr-1Mo steel, when the 9Cr-1Mo steel has been used for a long term in such a high temperature sodium environment. Therefore we have examined the sodium corrosion at the specimen surface of 9Cr-1Mo steel using by scanning electron microscope and analyzed the interface of the steel and melted sodium.

Key Words : Sodium Corrosion, Surface Analysis, High Chromium Steel, High Temperature, Grain Boundary

1. 緒 言

東北地方太平洋沖地震に起因した福島第一原子力発電所の事故以来, 多くの原子力発電所が運転停止に至るとともに, 原子力に対する風当たりが強くなっている. しかしながら, エネルギー資源に乏しい日本では, 早急に十分な安全対策がなされ, 原子力発電所の再稼働が望まれる.

ウランを利用する原子力発電では, ウラン資源の枯渇や産出国の政情不安など, 長期間にわたる安定的な資源確保の点で問題がある. この問題を解決するために, ウラン資源を長期間有効に活用できる高速増殖炉が注目されている. 我々の住む福井県には高速増殖原型炉「もんじゅ」が設置され, 実用炉開発のための研究開発が行われている. 次世代の高速増殖炉では, 構造用材料として改良 9Cr-1Mo 鋼 (以後, 簡単のために 9Cr-1Mo 鋼と呼ぶ) が, 冷却剤として熔融ナトリウムがそれぞれ候補とされ, 熔融ナトリウムの温度は約 550°C と想定されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾. しかしながら, このような高温の熔融ナトリウム環境で 9Cr-1Mo 鋼を長期間使用する際の材料表面での反応との詳細については明らかとなっていない⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾.

そこで本研究では, 9Cr-1Mo 鋼を高速増殖炉材料として用いることの妥当性を検討するために, 熔融ナトリウム環境に曝した 9Cr-1Mo 鋼表面でのナトリウム腐食⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾を走査電子顕微鏡で調べて, 9Cr-1Mo 鋼/熔融ナトリウム界面での化学的反応を検討することにした.

2. 実験方法

2. 1 試 料

試料には, 市販の 9Cr-1Mo 鋼を用いた. その化学成分表を Table 1 に示す. 空気中における 700°C での加熱, その後の空冷, 冷間圧延を繰り返して行い, 板厚約 3mm にした. それを, さらに空気中で 900°C, 100min 加熱した後, 炉冷した. 空気中での加熱によって形成された表面層の酸化物

*機械工学科, **機械工学専攻大学院生 (現: 日本郵政 (株))

Table 1 Chemical composition of the 9Cr-1Mo steel specimen.

C	Si	Mn	S	Cr	Mo	V
0.096	0.28	0.44	0.002	8.48	0.88	0.2

を機械研磨によって除去した後、板厚約 0.5mm にまで冷間圧延したものを試料とした。

2. 2 溶融ナトリウムと 9Cr-1Mo 鋼の反応の調査

溶融ナトリウム浴へ 9Cr-1Mo 鋼試料を浸漬する「浸漬試験」と、9Cr-1Mo 鋼板試料の凹み部でナトリウムを溶融させる「接触試験」を行い、9Cr-1Mo 鋼と溶融ナトリウムの界面での反応を調べた。ナトリウムには、灯油中に保存されている純ナトリウム（純度 99%, (株) 高純度化学研究所）（簡単のためにナトリウム①と呼ぶ）と、不活性ガスを充填したガラス製アンプルに封じた状態の高純度ナトリウム（純度 99.95%, ナカライテスク (株)）（ナトリウム②と呼ぶ）の 2 種類を用いた。ナトリウムは水分および酸素と激しく反応するので、浸漬試験と接触試験はガス循環精製機付き真空グローブボックス (Fig. 1, (株) 美和製作所製 1ADB-3K 型) 中で行った。

これら試験後の 9Cr-1Mo 鋼試料の表面と断面の観察・分析には蛍光 X 線分析装置付き高分解能走査電子顕微鏡（日本電子製 JSM-7001F 型）を用いた。

3. 実験結果及び考察

3. 1 9Cr-1Mo 鋼試料のナトリウム浸漬試験

本研究で用いたガス循環精製機付き真空グローブボックスにおける湿度（露点値）と酸素濃度に関する性能をまず調べた。内部を大気に晒した後、真空排気、N₂ ガスの精製を行うと、約 7 時間後には、装置性能である露点値 -70℃、酸素濃度 1.0ppm に達することが分かった。

このグローブボックス内に Fig. 2 に示す電気炉を設置した。この電気炉は、アルミナセラミックス製熱電対用 2 穴保護管にニクロム線を通し、それを石英ビーカーの周囲に設置したものを、ステンレス製ビーカーに入れ、耐熱ガラスウールで断熱する構造となっている。ニクロム線に通電し、電気炉を加熱すると、露点値、酸素濃度ともに上昇したが、長時間の放置によって上記の値にまで回復することを確認した。

ナトリウム①を大気環境で取り出し、できるだけ手早くグローブボックスの試料交換室に入れて真空排気した。その後、電気炉の石英ビーカーに移した。この操作によって露点値、酸素濃度ともに上昇したので、しばらく放置した。その後、5mm×125mm の短冊状 9Cr-1Mo 試料も石英ビーカーに入れて、加熱を開始したところ、露点値、酸素濃度ともに大きく上昇した。加熱を続けるとナトリウムが溶融したので、ピンセットを用いて試料の一部が溶融浴に浸漬するようにした。このようにして、400℃の溶融ナトリウム浴に 20 分間試料を浸漬した。その後、溶融浴から試料を取り出し、グローブボックス中で冷却した。この試料の表面には部分的にナトリウムが付着していた。このような試料におけるナトリウム浴浸漬部分を切断し、樹脂に埋め込んだ後、切断面を研磨して、蛍光 X 線分析装置付き走査電子顕微鏡で断面観察、分析した。

Fig.3 に示すように、試料表面には厚さ約 $6\mu\text{m}$ の皮膜が認められ、その皮膜には Na, O, C, Al, Si が含まれ、Na は酸化物で存在するように見える。C は金属ナトリウムに付着していた灯油に由来し、Si と Al はナトリウムと石英ビーカーの反応に起因する可能性があるが、詳細は明らかではない。また、試料表面には僅かなナトリウム腐食も認められる。



Fig.1 Glovebox used for the immersion test and contact test.

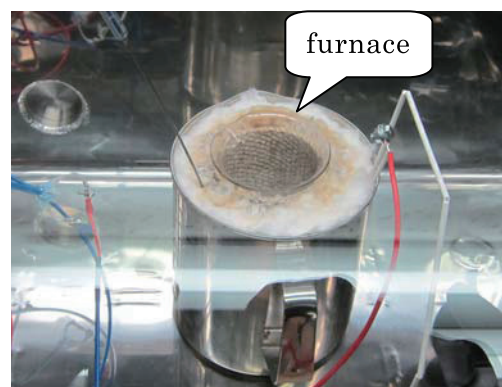


Fig.2 Electric furnace used for the immersion test in the glovebox.

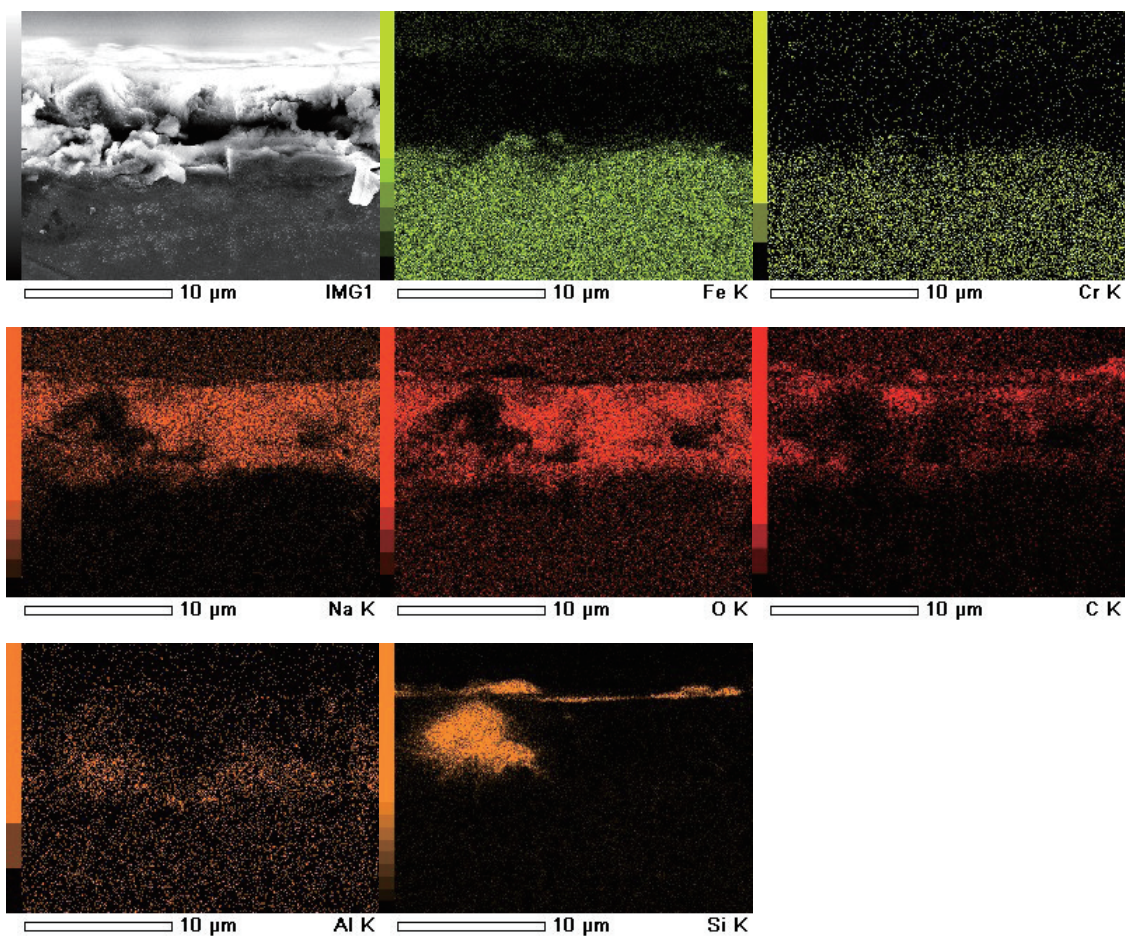


Fig.3 SEM photograph and EDX images of Fe, Cr, Na, O, C, Al and Si observed near the surface in cross-section of the 9Cr-1Mo specimen immersed for 20min in the sodium melted at 400°C .

3. 2 9Cr-1Mo 鋼試料のナトリウム接触試験

ナトリウム①を用いた浸漬試験では、ナトリウムに付着した油分と熔融ナトリウム容器とからの不純物汚染の影響が大きく、9Cr-1Mo 鋼／熔融ナトリウム界面での化学的反応の詳細を調べることができなかった。そこで、これらの影響を無視できる実験手法を開発して、その界面での反応を調べることを試みた。

石英ビーカーからの汚染が無視できるように、9Cr-1Mo 鋼板に凹み部を付け、つまり張り出し加工し、その凹み部でナトリウムを熔融するようにした。Fig. 4 に示すように、高クロム鋼板の凹み部にナトリウム片を入れて、それを電気加熱炉上に置き、200～500℃で 30min 加熱した。この実験は浸漬試験ではないが、高クロム鋼／熔融ナトリウム界面での反応を調べる点では同じである。そこで、実験方法をこれまでの“浸漬試験”と区別するために“接触試験”と名付けることにする。まずは、油分が付着した表面層をできるだけ切除したナトリウム①を用いて接触試験を行った。200～500℃での接触試験後におけるナトリウムの付着状況を示す写真を Fig. 5 に示す。熔融凝固した半球状のナトリウムの表面に黒色の物質が認められる場合がある。

これら試料を切断して、その断面における 9Cr-1Mo 鋼／熔融ナトリウム界面近傍を蛍光 X 線分析装置付き高分解能走査電子顕微鏡で観察・分析した。熔融ナトリウムの温度が 500℃の場合を Fig. 6 に、450℃の場合を Fig. 7 に示す。この試料表面には皮膜が存在するが、ナトリウム腐食は認められず、不純物汚染の問題をこのように具体的に改善した結果、9Cr-1Mo 鋼／熔融ナトリウム界面での大規模な反応は起こらなくなることが分かった。また、この実験の場合でも、その皮膜には Na, O, C, Al が含まれ、C は金属ナトリウムに付着していた灯油に由来し、Al は研磨剤に起因する可能性がある。

次に、ナトリウムに付着した油分の影響が無視できるように、灯油に浸漬したナトリウム①でなくて、不活性ガス充填ガラス製アンプル入りのナトリウム②を用いて、同様の接触試験を行った。250～500℃での接触試験後におけるナトリウムの付着状況を示す写真を Fig. 8 に示す。熔融凝固した半球状のナトリウムの表面は銀白色を呈している。このことから、Fig. 5 の写真に認められた黒色の物質は油分に由来することが分かり、このナトリウム②を用いることによって、不純物汚染の影響を抑制した条件で 9Cr-1Mo 鋼／熔融ナトリウム界面での反応を調べることができるようになった。

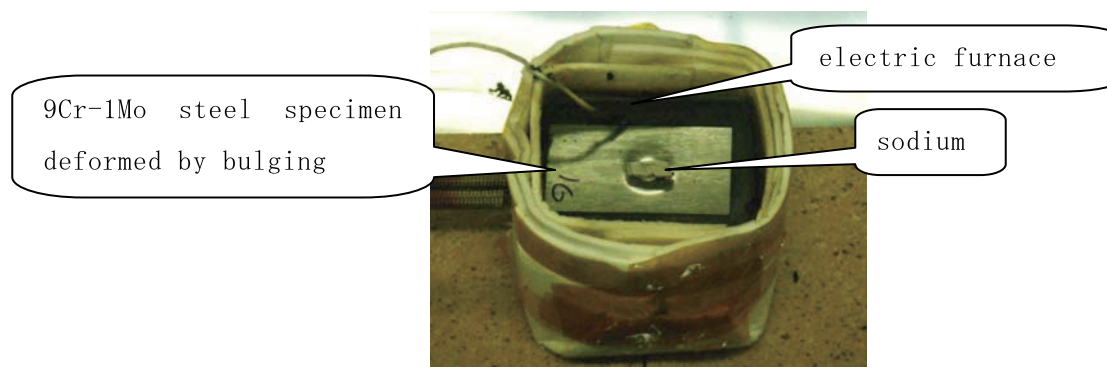


Fig. 4 9Cr-1Mo steel specimen on the electric furnace.

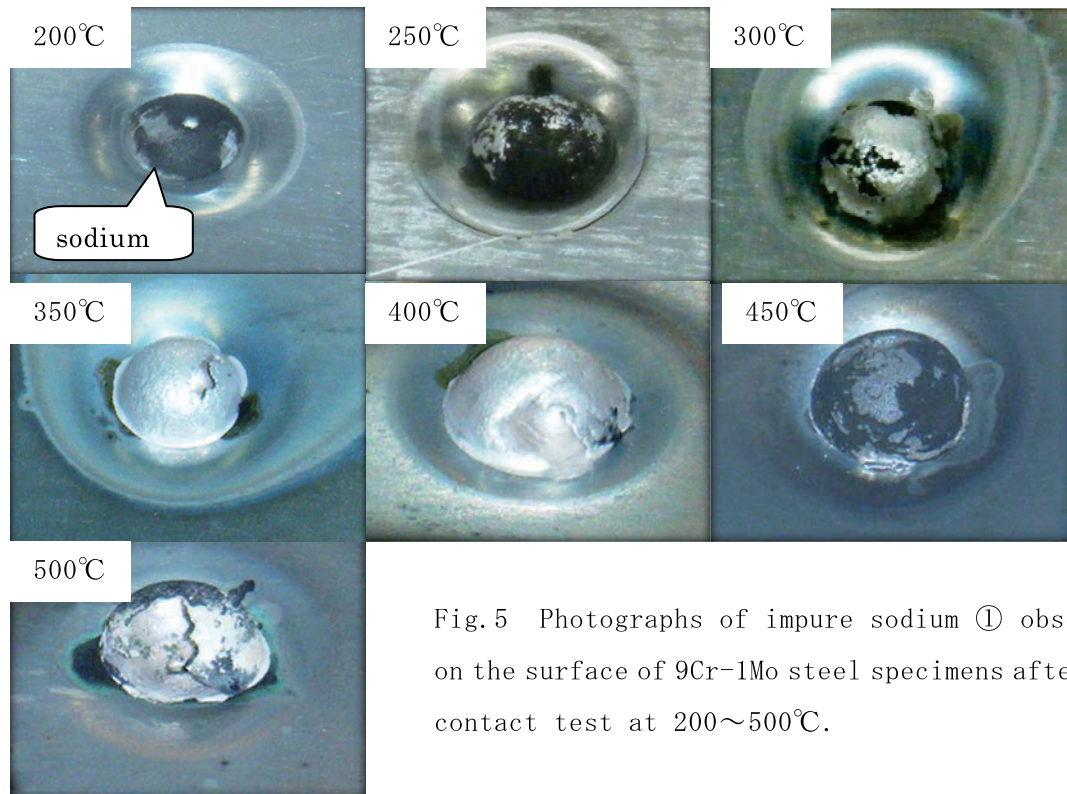


Fig.5 Photographs of impure sodium ① observed on the surface of 9Cr-1Mo steel specimens after the contact test at 200~500°C.

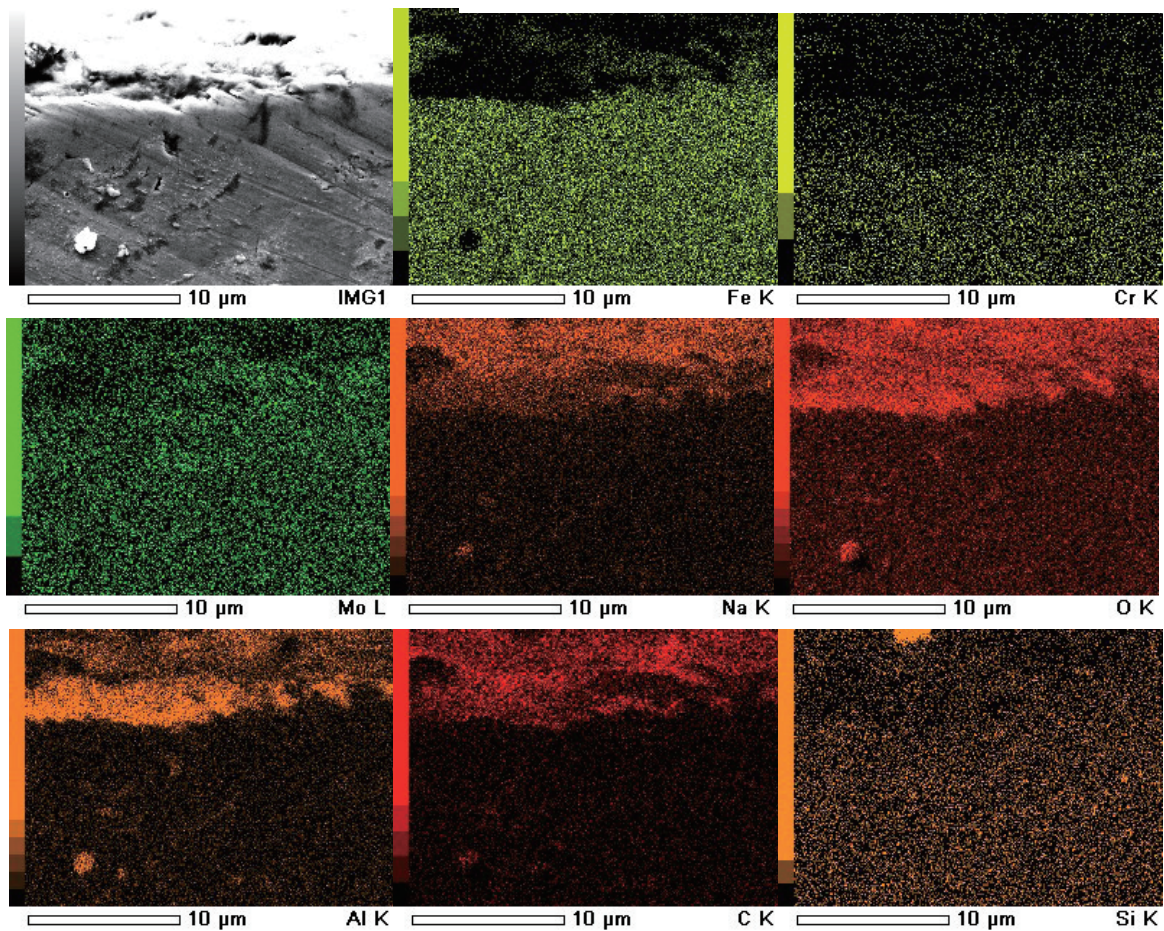


Fig.6 SEM photograph and EDX images of Fe, Cr, Mo, Na, O, Al, C and Si near the surface in cross-section of the specimen contacted with impure sodium ① at 500°C for 30min.

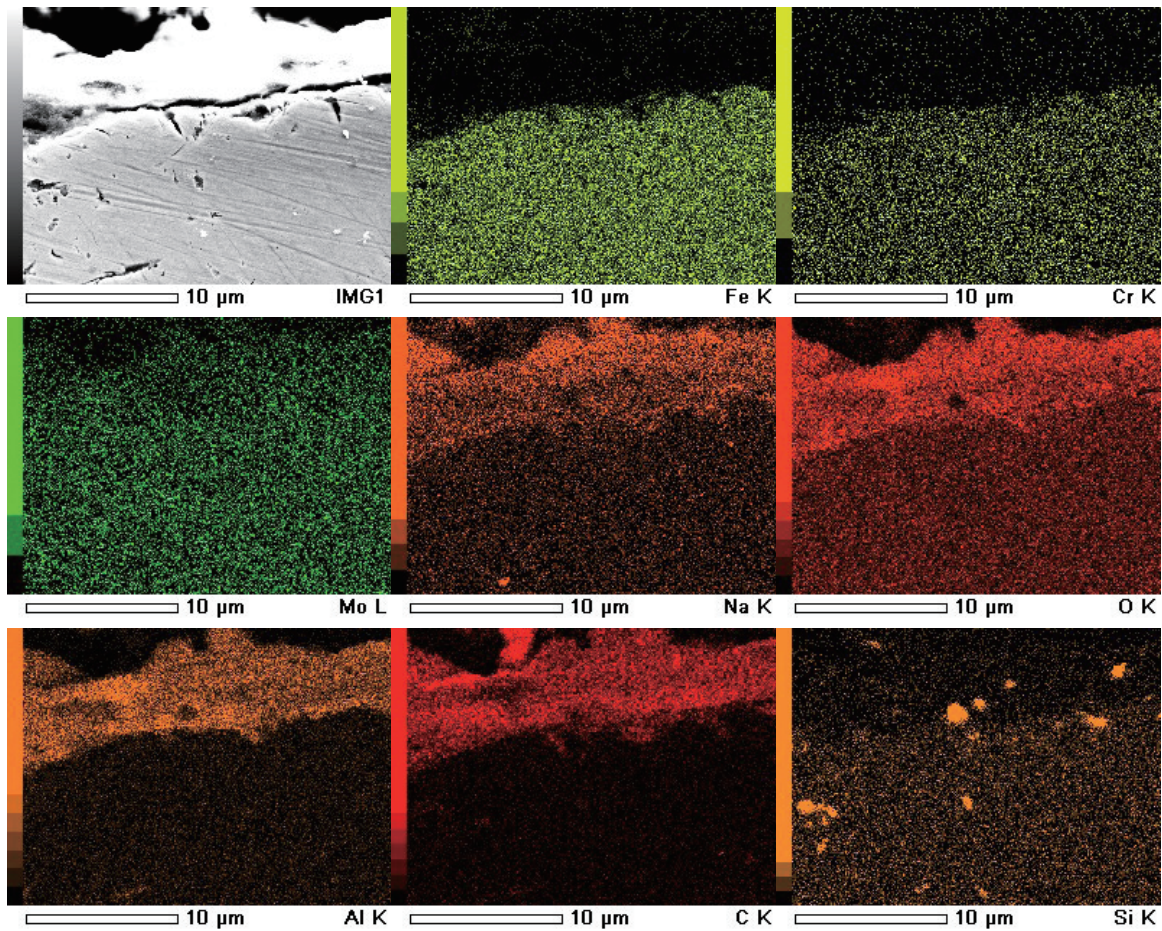


Fig.7 SEM photograph and EDX images of Fe, Cr, Mo, Na, O, Al, C and Si near the surface in cross-section of the specimen contacted with impure sodium ① at 450°C for 30min.

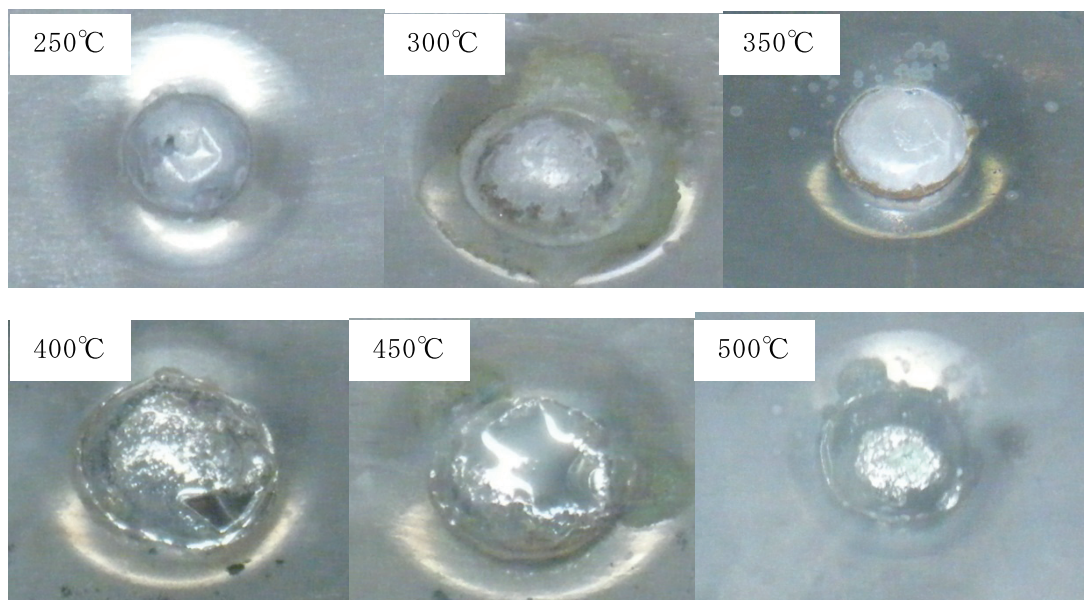


Fig.8 Photographs of pure sodium ② observed on the surface of 9Cr-1Mo steel specimens after the contact test at 250~500°C.

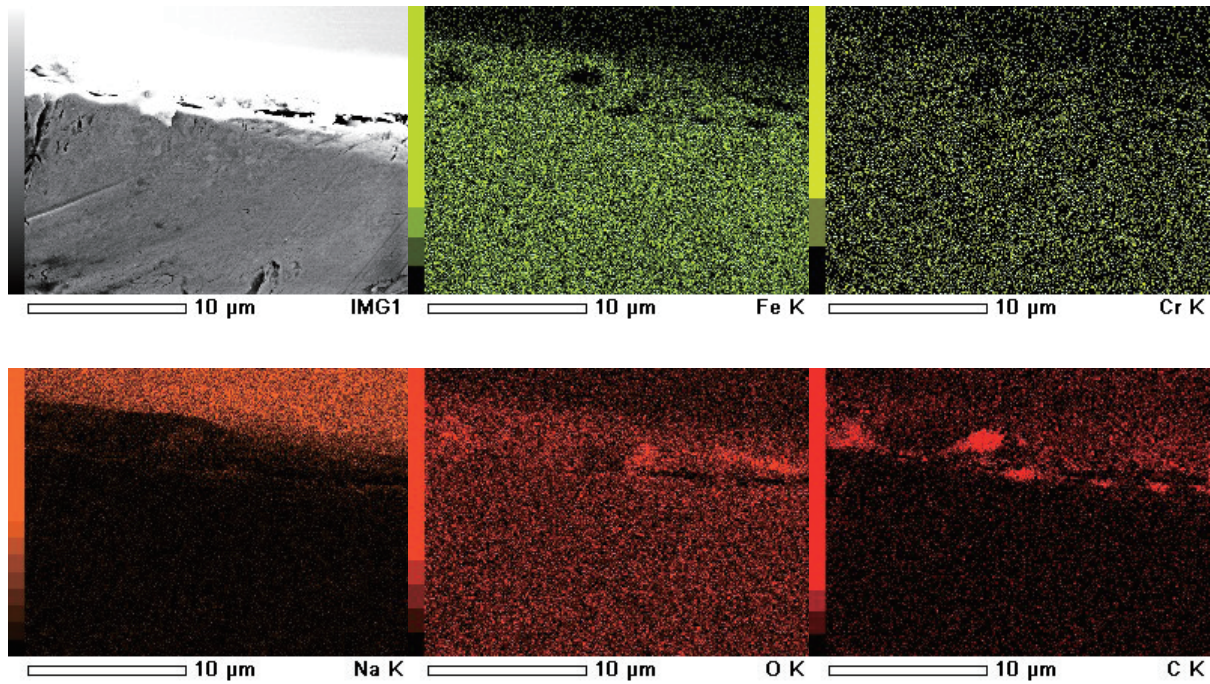


Fig. 9 SEM photograph and EDX images of Fe, Cr, Na, O and C near the surface in cross-section of the specimen contacted with pure sodium ② at 500°C.

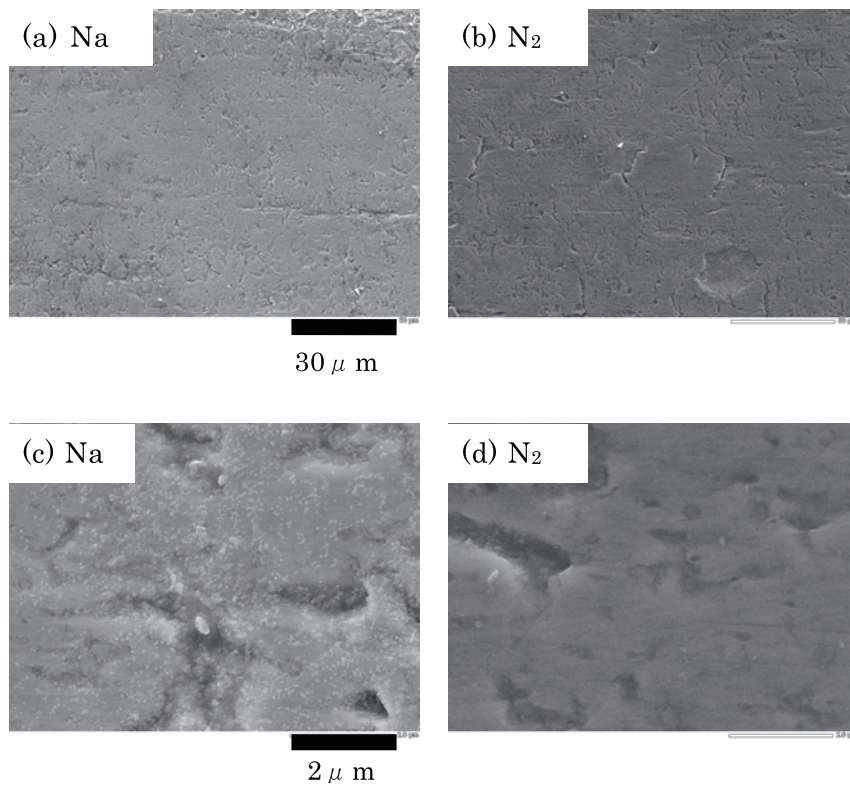


Fig. 10 SEM photographs of the surface contacted with pure sodium ② (a) (c) and N₂ gas (b) (d) of the 9Cr-1Mo steel specimen after the contact test and water-washing.

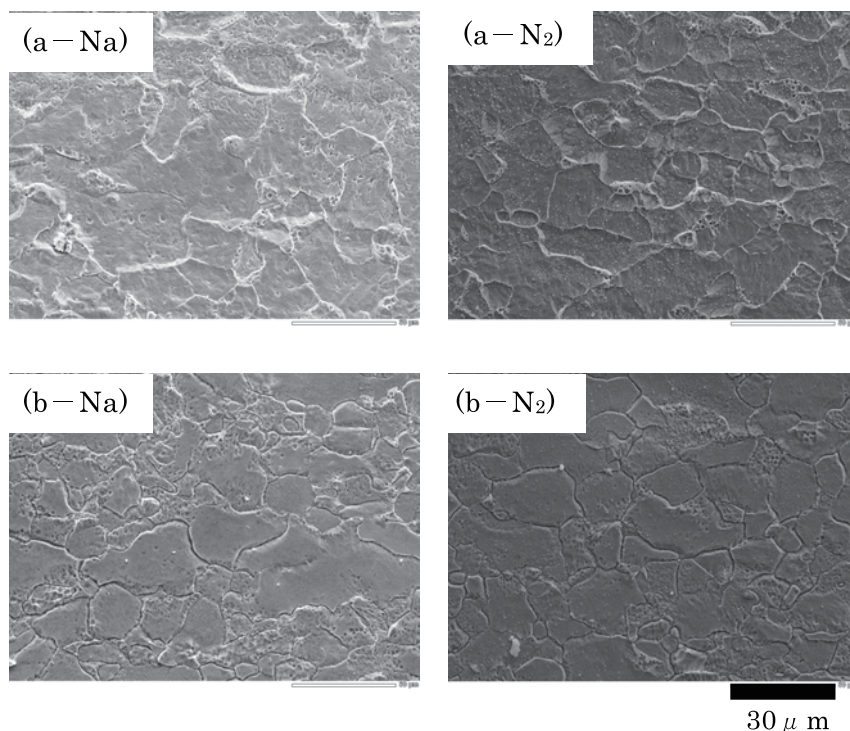


Fig. 11 SEM photographs of the surface contacted with pure sodium ② (a-Na) (b-Na) and N_2 gas (a- N_2) (b- N_2) of the 9Cr-1Mo steel specimens after the contact test and water-washing. In the specimen (a), grain boundaries were etched, and in the specimen (b), grains were etched.

500℃での接触試験後の 9Cr-1Mo 鋼試料における断面観察、分析結果を Fig. 9 に示す。この試料表面にはナトリウムの付着が認められるがナトリウム腐食は認められない。つまり、不純物による汚染が顕著な場合には 9Cr-1Mo 鋼／熔融ナトリウム界面で大規模な腐食反応が起こったが、不純物汚染の問題をこのように具体的に改善した結果、9Cr-1Mo 鋼／熔融ナトリウム界面での大規模な腐食反応は起こらなくなることが分かる。

このような接触試験後の試料における断面観察・分析では、試料作製が困難であるとともに、観察できる領域が極めて限られるので、広い領域での観察が容易に可能となる方法を考えた。接触試験後の試料を流水で洗浄し、付着したナトリウムを除去して、その表面を観察した。500℃の熔融ナトリウム（ナトリウム②）に 20 分間接触した後、流水洗浄した試料において、ナトリウムと接触した部分と、ナトリウムと接触していない部分の表面観察を行った。Fig. 10 に示すように、冷間圧延したままの試料の表面は圧延に伴う表面の凹凸が認められるが、熔融ナトリウムに接触した部分と接触していない部分の相違は認められない。

9Cr-1Mo 鋼の結晶粒界近傍でのナトリウムとの反応を調べるために、9Cr-1Mo 鋼試料を完全焼き鈍しした後、10%硫酸で酸洗い、フッ化水素酸（5%HF + 15% H_2O + 80% H_2O_2 ）で化学研磨した試料を用いてナトリウム（ナトリウム②）接触試験を行った。酸洗いと化学研磨の条件を変えることによって、試料表面の状態が変化し、結晶粒界が僅かに凸となる場合と凹になる場合とがあるが、Fig. 11

に示すように、どちらの場合の試料表面であっても溶融ナトリウムに接触した部分と接触していない部分の相違は認められない。

4. 結 論

次世代の高速増殖炉用構造材料として有望視されている 9Cr-1Mo 鋼でのナトリウム腐食による組織変化を調べるために、ガス循環精製機付き真空グローブボックスと市販の 2 種類の金属ナトリウムを用いて、ナトリウム浸漬試験と接触試験を行い、ナトリウムに浸漬、接触した 9Cr-1Mo 鋼試料の表面と断面を高分解能走査電子顕微鏡で観察、分析し、次の結果を得た。

(1) 9Cr-1Mo 鋼と溶融ナトリウムの反応を調べるためのナトリウム浴浸漬試験では、ナトリウムに付着した油分や溶融ナトリウム容器からの不純物による汚染が大きな影響を持つ。

(2) 不純物による汚染を十分に減らす実験方法として、9Cr-1Mo 鋼板を張り出し加工し、その凹み部でナトリウムを溶融させて、9Cr-1Mo 鋼 / 溶融ナトリウム界面近傍の試料断面と溶融ナトリウム接触表面を走査電子顕微鏡で観察・分析することが有効である。

(3) 不純物汚染の影響を十分に抑制できれば、200～500℃の溶融ナトリウムに 30 分間接触させても 9Cr-1Mo 鋼 / 溶融ナトリウム界面での大規模な反応は起こらず、顕著な結晶粒界劣化損傷は起こらない。

謝 辞

本研究は、特別会計に関する法律（エネルギー対策特別会計）に基づく文部科学省からの受託事業として、福井工業大学が福井大学から再委託されて実施した平成 22～24 年度「「もんじゅ」における高速増殖炉の実用化のための中核的研究開発」の成果です。また、福井大学附属国際原子力工学研究所福元謙一教授には多くの指導と貴重なご意見を賜り、深く謝意を表する。

参考文献

- (1) 若井隆純, 井上賢紀, 浅山泰高, “Cr フェライト系耐熱鋼の開発-高速増殖炉の実用化に向けて-”, 金属, Vol.78, No.12, (2008), pp.1160-1167.
- (2) 本郷宏通, 田淵正明, 李永奎, “Mod.9Cr - 1Mo 鋼溶接継手のクリープ損傷挙動材料”, Vol.58, No.2, (2009), pp.101-107.
- (3) 高橋由起夫, “改良 9Cr - 1Mo 鋼の多軸応力下でのクリープ破壊挙動とそのモデル化”, 材料, Vol.58, No.2, (2009), pp.115-121.
- (4) Raj B., Choudhary B. K., “A perspective on creep and fatigue issues in sodium cooled fast reactors”, Trans. Indian Inst. Met., Vol.63, No.2/3, (2010), pp.75-84.
- (5) Granamoorthy J. B., “Electrochemical investigations for understanding and controlling corrosion in nuclear reactor materials”, Trans. Indian Inst. Met., Vol.51, No.5, (1998), pp.241-247.
- (6) Furukawa T., Yoshida E., “Compatibility of FBR Materials with Sodium”, Trans. Am. Nucl. Soc., Vol. 98, (2008), pp.1172-1173.

- (7) Sivai Bharasi N., Thyagarajan K., Shaikh H., Dayal R. K., Radhika M., Balamurugan A. K., Kalavathy S., Tyagi A. K., Venugopal S., Moitra A., Chandramouli S., Rajan K. K., Dayal R. K., “Evaluation of Microstructural, Mechanical Properties and Corrosion Behavior of AISI Type 316LN Stainless Steel and Modified 9Cr-1Mo Steel Exposed in a Dynamic Bimetallic Sodium Loop at 798 K (525 °C) for 16,000 Hours”, *Metall. Mater. Trans. A.*, Vol.43, No.2, (2012), pp.561-571.
- (8) 加賀精一, 藤井克弘, 田村年広, 山本義秋, 小川恒一, “小型ナトリウムループを用いた SUS321 鋼, SUS304 鋼, 2・1/4Cr - 1Mo 鋼溶接部のナトリウム腐食に関する研究”, *溶接学会論文集*, Vol.7, No.1, (1989), pp.33-38.
- (9) Suzuki T., Mutoh I., “Rate determining step in sodium corrosion of type 316 stainless steel”, *Mater. Trans., JIM*, Vol.31, No.9, (1990), pp.786-788.
- (10) 舘 義昭, “セラミックスの腐食 高温ナトリウム中での腐食”, *セラミックス*, Vol.30, No.11, (1995), pp.989-991.

(平成 25 年 3 月 31 日受理)