

「酸化物の関与する鉄の腐食の調査」成果報告書

サマリー

1995年に発生した「もんじゅ」ナトリウム漏えい事故の原因究明の一環として旧動力炉・核燃料開発事業団で実施された ナトリウム漏えい燃焼実験 II においては、漏えいしたナトリウムの燃焼生成物で覆われた鋼製ライナーの一部に開口が生じた。これはナトリウム燃焼生成物の関与する鉄の腐食反応であるとされた。このようなナトリウム酸化物が関与する鉄および鋼の腐食についてはいくつかの研究が発表されている。そこで近年のこの分野の成果をまとめ、酸化物による鉄の腐食挙動を評価した。

本調査の主要な目的は、ナトリウム酸化物による鉄鋼の腐食について反応機構とその最大の反応速度を検討することである。検討材料を得るため文献調査も広く行ったが、サイクル機構による一連の研究および横浜国大における報告以外にナトリウム酸化物存在下での腐食を詳細に検討するのに有用な報告は見当たらなかった。そこで、本調査ではこれらの報告を中心に、検討を進めた。

横浜国大による溶融塩塗布試験では、純鉄板に NaOH (純度 96%) ないし Na_2O_2 (純度 95%) を塗布し、温度を 550 に保って、時間経過と酸化による試験片質量の増加の関係を調べた。主要な結果は以下の通りである。

- (1) $40\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下の少量の Na 化合物を塗布した場合には、腐食速度は放物線則に従う通常の高温腐食となる。その中でも、 Na_2O_2 が共存する場合および雰囲気中に酸素が存在する場合の方が腐食速度は大きくなった。
- (2) Na_2O_2 の塗布量の増加とともに腐食質量増加は大きくなる。転移点以前では腐食生成物が溶融塩に溶解するため鉄上に腐食層が形成されず直線則に従って反応が進行するが、転移点以降では溶解が終了して緻密な腐食層の成長が起こるために放物線則に従う。

鉄の試験片に Na_2O_2 を塗布する試験は、サイクル機構でも実施された。それによると、

- (1) 計測された質量変化挙動は、横浜国大の塗布試験結果とほぼ一致した。また、質量変化に基づき推定した腐食速度は浸漬試験に比較して極めて小さく、横浜国大の結果を良く再現した。

- (2) 試験後の試料および試験を中断して取り出した試料の元素分布の解析結果から、塗布試験においては、試料表面積に比べて Na_2O_2 の量が少ないために、実験のかなり初期段階において酸化剤である Na_2O_2 が腐食反応によって消費されてしまう可能性があることが明らかとなった。
- (3) 観察された質量変化は、初期の腐食生成物(NaFe 複合酸化物)が雰囲気酸素により Fe 酸化物に変質することで生じている可能性が高いことが示された。

溶融塩中への試験片を浸漬させた腐食試験がサイクル機構で実施された。そこでは、ナトリウムあるいは NaOH に Na_2O を加えた、もしくは NaOH に Na_2O_2 を加えた、500 から約 900 の溶融塩中に、炭素鋼試料を全てないし一部を浸漬し、試料質量や板厚の時間変化を計測した。主要な結果および得られた知見は以下のようにまとめられる。

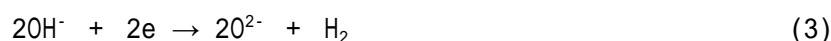
- (1) Na あるいは NaOH に Na_2O を加えた溶融塩中では腐食速度は放物線則に従い、 NaOH に Na_2O_2 を加えた溶融塩中は直線則に従った。
- (2) 後者について腐食速度の温度依存性をアレニウス型の記述式により表したところ見かけの活性化エネルギーは $9.61[\text{kcal/mol}]$ となった。
- (3) NaOH に Na_2O_2 を加えた溶融塩に半浸漬した実験では、気相 / 液相 / 固相の三相界面で激しい腐食が見られたが、溶融塩を攪拌すると浸漬された部分がほぼ均一に腐食した。
- (4) 板厚変化から推定された腐食速度は全浸漬試験に基づき示された腐食速度のばらつき(99%信頼幅)の中に含まれた。
- (5) 雰囲気条件(酸素分圧)を変えた実験では、界面近傍の腐食進行に気相の酸素濃度の影響はほとんど認められなかった。
- (6) 試験片が液面と接する三相界面の腐食進行に及ぼす効果を確認する目的で行った浸漬面積をパラメータとした半浸漬試験では、カソードになる浸漬部の面積が変わって三相界面での腐食量に顕著な差は見られなかった。

次に、腐食速度の大きかった NaOH を含む Na_2O_2 溶融塩中での鉄鋼の腐食について、上記の実験結果を説明できる腐食機構の考察を行った。

溶融塩中での金属の腐食では、水溶液中での腐食と同様にアノード反応である金属の溶解・酸化物の形成過程と、カソード反応である酸化剤の還元過程とともに、金属表面に形成された酸化物(腐食生成物)の溶解反応が重要な過程となる。特に高温の溶融塩では、

一般に電気化学反応の速度は大きく、酸化物の溶解速度あるいは酸化物中や熔融塩中の拡散過程が反応速度を支配する場合が多く見られる。こうして腐食反応の速度を決める因子としては、アノード・カソード反応の速度とともに、酸化物の溶解速度が重要な因子となる。

まずカソード反応としては



がある。

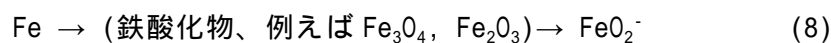
サイクル機構における実験では水素の発生は確認されていないことから、(3)の反応はほとんど起こっていないといえる。また、同実験で腐食速度はほとんど酸素分圧に依存しないことから、(1)の反応はあったとしても気相から溶解する酸素ガスの寄与は小さく、大量の Na_2O_2 が存在する限りその還元反応である(2)がカソード反応の主反応であると考えられる。さらに、 O_2^{2-} は O_2 および O^{2-} イオンとの間で次式による分解反応があり、高温では右辺の安定度が増す。



アノード反応については、熔融塩の高い塩基性から考えて、 FeO_2^- として溶解していると考えられるが、その律速段階については実験的な決め手はない。考えられるアノード反応を列挙すると、



で表される直接溶解反応と、



で表される酸化物経由の溶解反応とが考えられる。

一般に酸化物を経由する反応に比較して直接溶解反応の速度の方が大きいことから、漏えい燃焼実験 II で観察された極端に速い腐食速度を説明するには直接溶解反応は都合がよい。しかしながら、実験後の鉄試料表面に薄い鉄酸化物が確認されていること、熔融塩の塩基性が極めて高くオキシアニオンを形成する塩基性溶解のほうが起こりやすいと考えられることから、(8)による反応も推定される。

漏えい燃焼実験 II で観察された 2mm/h の腐食速度は約 $1.5A/cm^2$ の電流密度に相当し、水溶液では酸中での活性溶解、孔食内部での溶解や電解研磨等のやや過酷な溶解状態での速度

に匹敵するが、常温の水溶液でも全く考えられないほどの溶解速度ではない。

以上の検討結果から、以下のような腐食反応機構が推定される。

アノード反応は(7)または(8)で表され、カソード反応は(2)が主要な反応である。実験で三相界面の腐食速度はカソードとなる浸漬部の面積に依存しないことから、この反応はアノード反応が律速しているといえる。(7)の反応および(8)の酸化物の溶解が塩基性溶解型であれば溶融塩の塩基性が高まればこれらのアノード反応の速度は増加する。一方、(4)で示される O_2^{2-} の分解反応は高温ほど、また溶融塩/気相界面に近いほど起こりやすく、溶融塩の塩基性が増加しアノード反応を加速する。すなわち、三相界面付近では O_2^{2-} の分解反応により溶融塩の塩基性が増加しアノード反応を助長するが、溶液バルクでは対流による攪拌でその塩基性はほぼ均一な状態であったと考えられる。

サイクル機構で行われた浸漬腐食試験では、酸素分圧およびカソード部の面積にほとんど影響されず、温度の上昇によって腐食速度は増加した。このことは、腐食反応がアノード反応で支配され、ある温度におけるその最大の腐食速度は(7)または(8)の速度によって決められることを示している。ナトリウム酸化物による鉄の腐食がアノード反応で支配される場合には、サイクル機構で行われた高濃度の Na_2O_2 を含む溶融塩中での腐食試験で観察された腐食速度の温度依存性より最大の腐食速度を推定できる。

図1はサイクル機構で実施された試料全体を溶融塩に浸漬した状態で計測された腐食速度の全データを温度の逆数に対してプロットしたもので、全ての測定点は99%信頼線の枠内に入っている。また、図中の印は横浜国大で実施された溶融塩の塗布試験の結果であり、浸漬試験とは異なる反応機構であることを示唆している。

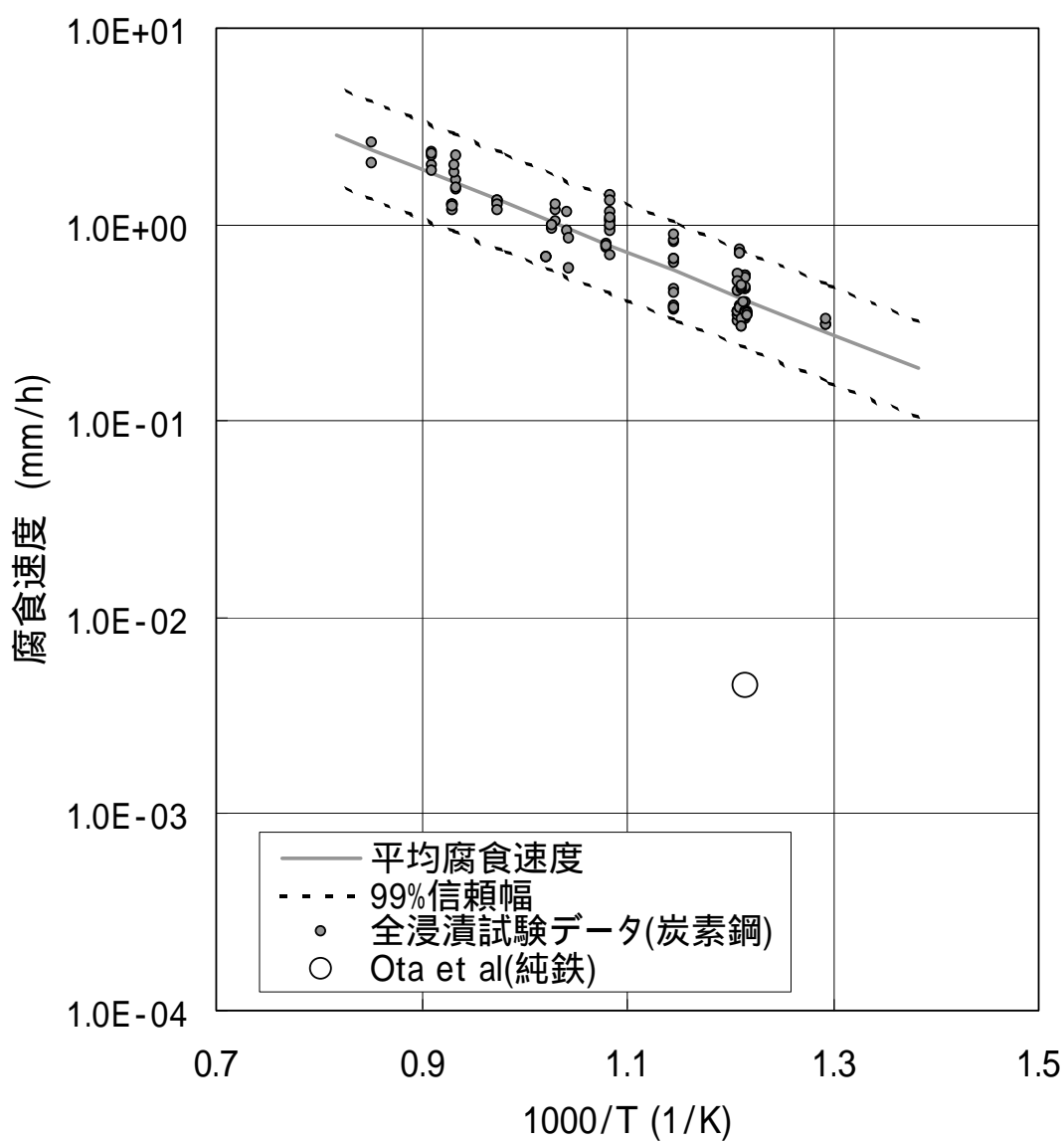


図 1 溶融塩に試料全体を浸漬した腐食試験による腐食速度
 (○ は横浜国大の塗布試験のデータ)