

## 論文の内容の要旨

論文題目 ナトリウム雰囲気中における炭素鋼の腐食挙動に関する研究

氏名 青砥紀身

### 1. 研究の背景と課題の設定

高速増殖原型炉もんじゅにおける2次系ナトリウム(Na)漏えい燃焼事故および事故原因究明のために行われた2度の実規模Na漏えい燃焼実験(以下燃焼実験および燃焼実験)では、Na漏えい流下部にあった炭素鋼製構造物に激しい腐食が発生した。ところが、燃焼終了後の堆積物状況や炭素鋼の損傷程度はもんじゅ事故と燃焼実験には多くの共通点が認められ、燃焼実験では異なる結果となった。そうした違いが起きる因子を含め、大気中でのNa燃焼によって形成されるNa-O-H系溶融環境(Na系溶融塩)中での炭素鋼(鉄)の腐食挙動を明らかにすることは、単にNa冷却型高速炉の実用化に枢要となるNa漏えい対策についてばかりではなく、広くNaを取扱う化学工業分野の装置や系統における腐食対策を適切に講じるうえで重要である。しかし、高速炉開発に先行する欧米露でも、類似の漏えい燃焼事故や燃焼実験は多く報告されているが、詳細に鉄鋼材料の腐食挙動を取扱った研究例は見当たらない。そこで、以下を研究課題とした。

- (a) Na-O-H系(Na系)溶融塩中における炭素鋼(鉄)の腐食機構を、その詳細な挙動、すなわち腐食速度や動的性質を含め明らかにする。
- (b) Na系溶融塩の主成分となる $\text{Na}_2\text{O}_2$  ( $\text{Na}_2\text{O}_2$  モル濃度 酸素ポテンシャル)および $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{O}$  モル濃度 塩基度)が炭素鋼の腐食進行に与える効果について明らかにする。

## 2. 損傷材料および腐食生成物の分析に基づく腐食機構の推定

燃焼実験 および の損傷材料に関し、化学的および冶金的分析を行い、得られた知見および既報のもんじゅ事故解析データとの比較に基づき、前章で推定した腐食環境の妥当性を評価した。結果を踏まえ、Na 溶融塩環境がその酸素ポテンシャルと塩基度( Na<sub>2</sub>O の活量)により少なくとも2つの異なる環境に区分できる可能性があることを示した。そのうえで、化学量論および化学平衡論に基づき各環境における腐食機構を示した。

- (1) Na 系溶融塩中の酸素ポテンシャルが極めて低く、かつ塩基度が高い環境では、腐食は典型的には以下に示す反応によって生じる。



生成した低融点の NaFe 複合酸化物が腐食環境の温度上昇によって流動するか、別の物理的/化学的な機構が働くことで材料表面から除去されれば腐食は進行する。この腐食を NaFe 複合酸化型腐食(複合酸化型腐食)と呼称する。

- (2) Na 系溶融塩中に酸化能力を持つ化学種が有意に存在する、酸素ポテンシャルが高く、塩基度が低い環境では、腐食は過酸化物イオン(O<sub>2</sub><sup>2-</sup>)が炭素鋼(鉄)を直接酸化する反応により腐食が生じる。



生成物はオキシ錯イオンとして溶融塩中に溶解するため、環境に O<sub>2</sub><sup>2-</sup> が存在する限り腐食は進行する。腐食機構の類似性から溶融塩型腐食と呼称する。

溶融塩型腐食では腐食進行を支配する O<sub>2</sub><sup>2-</sup> の供給・再生経路が重要となるが、それには気相中酸素の影響を明らかにすることが求められる。そこで、研究課題に以下の検討を追加した。

- (c) Na 系溶融塩に外接する気相中の酸素が、溶融塩中の炭素鋼の腐食に及ぼす効果を、特に、一般に最も大きな影響があるとされる液面近傍(気液界面)における腐食促進に与える効果について明らかにする。

## 3. 各腐食機構における腐食速度および動的挙動に関する検討

前章で示した腐食が想定した環境で発生することを、それぞれの腐食環境を形成するとした Na 系溶融塩中の全浸漬試験により確かめた。すなわち、Na - Na<sub>2</sub>O および NaOH - Na<sub>2</sub>O 中では複合酸化型腐食が、NaOH - Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中では溶融塩型腐食が発生することを、試験後の試料観察および腐食生成物の分析結果に基づき確認した。腐食進行の時間依存性評価に基づき複合酸化型腐食は放物線則に従うこと、および溶融塩型腐食は直線則に従うことを明らかにした(図 1 参照)。そうした動的挙動を踏まえ、Na - Na<sub>2</sub>O および NaOH - Na<sub>2</sub>O 試験データに基づき複合酸化型腐食速度式([3]式)を、NaOH - Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 試験データに基づき溶融塩型腐食速度式([4]式)を提案した。また、それぞれの評価式が精度の良い予測性を有していることを定式化に用いなかったデータや他機関で取得されたデータに基づき確

認した。

$$[\text{Fe}]^{1.75} = kt \quad [\text{mol}/\text{cm}^2] \quad [3]$$

$$k = 2.01 \times 10^{-1} \exp(Q/RT), \quad Q = -17,100 \quad [\text{cal}/\text{mol}]$$

$$R = A \cdot \exp(-Q/RT) \quad [\text{mm}/\text{h}] \quad [4]$$

$$A = 1.48 \times 10^2, \quad Q = -9,610 \quad [\text{cal}/\text{mol}]$$

式中 R は気体定数、T は絶対温度、t は経過時間[h]である。

さらに、溶融塩型腐食については、気相の酸素ポテンシャルを変えた試験を実施し、結果に基づき気相酸素が少なくとも浴塩中の腐食進行に影響を与えないこと、すなわち気液界面での気相酸素の取込み機構が働かないか、あるいは働いても効果が非常に小さいこと指摘した。

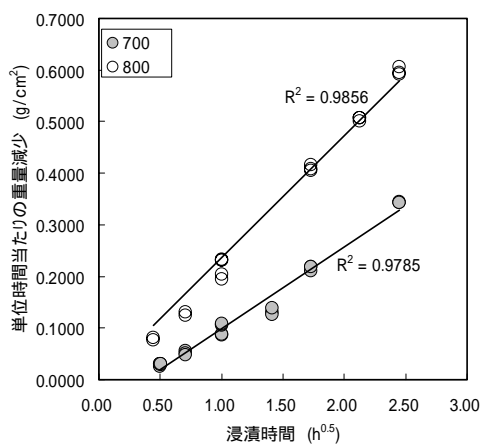


図 1 (a) NaFe 複合酸化型腐食の時間依存性

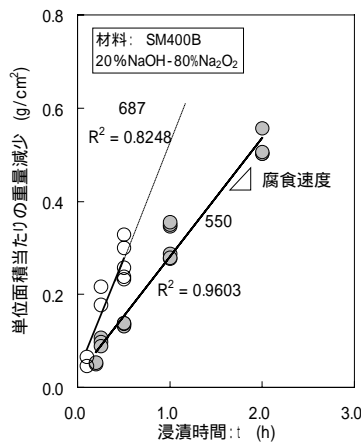


図 1 (b) 溶融塩型腐食の時間依存性

#### 4. 気液界面近傍の局所的腐食促進に関する検討

気液界面における腐食進行に及ぼす気相酸素の影響を半浸漬試験結果に基づき評価検討した。長尺の炭素鋼製試験片を用いて溶融塩型腐食環境中で気相の酸素ポテンシャルを変えた半浸漬試験を実施し、気液界面近傍の腐食の進行が気相酸素の存在有無に関係なく発生すること、減肉深さを含め腐食様相(プロファイル)にも影響しないことを明らかにした(図 2 参照)。浴塩攪拌の効果、浴塩中の酸素ポテンシャルを変えた試験および浸漬面積を変えた試験結果に基づき、気液界面の局所的腐食進行について以下の知見を得た。

(1) Na 系溶融塩における気液界面近傍の腐食促進

進は、浴塩中に過酸化物イオン(O<sub>2</sub><sup>2-</sup>)が有意存在する場合、すなわち溶融塩

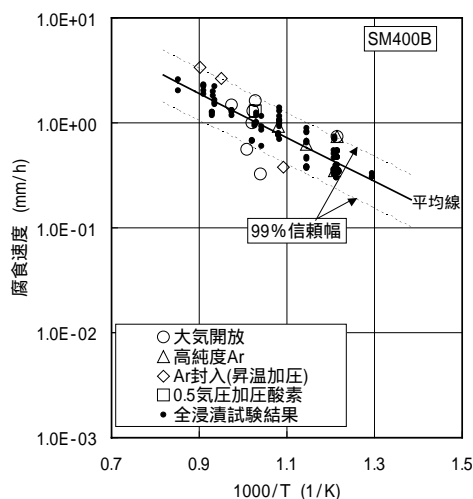


図 2 種々の酸素ポテンシャル条

型腐食環境でのみ顕著となる。

- (2) 気液界面近傍の腐食進行には、気相酸素はほとんど影響しない。この腐食促進は、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  の濃度勾配、濃度分布形成に因るものと推定した。
- (3) 気液界面近傍の腐食進行が溶融塩浸漬部の面積に依存しないことなどから、腐食のカソード部は気液界面において  $\text{Na}_2\text{O}_2$  が気相へ分解、放散することによって形成される狭い濃度低下部である可能性がある。

## 5. 腐食電位・分極特性の測定

提案した2つの腐食機構の特徴を電気化学的に把握する目的から、Na系溶融塩中で腐食電位および分極特性の測定を試みた。腐食が激しく試料電極が消失したり、参照電極に用いた金がNa発生環境では腐食するなど、課題も多く、これまでに研究例はない。ここでは計測部以外を被覆したり電位掃引速度を速めるなどの工夫によりNaFe複合酸化型環境および溶融塩型腐食環境での測定を達成した。その結果は以下にまとめられる。

- (1) NaFe複合酸化型腐食環境の腐食電位は、 $-1.8\sim-1.9\text{V}$  域にある。
- (2) 溶融塩型腐食環境の腐食電位は  $0.0\sim-0.3\text{V}$  域にある。
- (3) この腐食電位の貴卑は、各腐食機構における塩基度にほぼ相関する。
- (4) いずれの溶融塩においても  $0.1\text{A}/\text{cm}^2\sim 1\text{A}/\text{cm}^2$  という非常に高いアノードおよびカソード電流が流れる。
- (5) Linear Polarization法により求めた腐食電流に基づいた腐食進行速度は、NaFe複合酸化型腐食については、提案した腐食式の計算結果とほぼ一致した。溶融塩型腐食については、オーダ的には整合したが、腐食式の99%信頼下限の1/4~1/5程度の留まった。その原因は測定前の昇温過程における $\text{Na}_2\text{O}_2$ の消費にあるものと推定した。

## 6. ナトリウム系溶融塩中の炭素鋼の腐食挙動に関する総合的な考察と結論

これまでの章における、全および半浸漬試験結果、電気化学実験結果、および熱力学的な検討に基づき得られた結果や知見を整理し、それらが相互に矛盾しないことを明らかにするとともに、今後の同種の研究を行う研究者のために、提案腐食機構の遷移域や溶融塩中における酸素平衡についての理解など残された議論点や課題について示した。また、提案腐食速度式が現実の環境における炭素鋼の腐食を妥当に予測できることを確かめた。

最終的に、本研究の課題に対する検討内容は以下のようにまとめられる。

Na系溶融塩により構成される腐食環境は、浴塩中の酸素ポテンシャルと塩基度により区分でき、その主成分となる $\text{Na}_2\text{O}_2$ および $\text{Na}_2\text{O}$ の効果により腐食機構もNaFe複合酸化型腐食と溶融塩型腐食に分けられる。また、外接する気相中の酸素は、一般に最も大きな影響があるとされる液面近傍(気液界面)における腐食促進挙動も含め、Na系溶融塩中の炭素鋼の腐食にほとんど影響しない。