

# ナトリウム化合物溶融環境中における炭素鋼の腐食特性評価

溶融塩型腐食環境 ( $\text{NaOH-Na}_2\text{O}_2$ 系) の腐食速度評価式

(研究報告書)

1999年10月

核燃料サイクル開発機構  
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

1999

## ナトリウム化合物溶融環境中における炭素鋼の腐食特性評価

### 溶融塩型腐食環境(NaOH-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系)の腐食速度評価式 (研究報告書)

吉田 英一、青砥 紀身  
平川 康、田所 裕

#### 要 旨

大気環境中へのナトリウム漏えい燃焼時における炭素鋼 SM400B-JIS G3106(床ライナ材等)の腐食減肉評価の信頼性を高めることを目的に、腐食速度評価線の見直しを行った。見直しは、ナトリウム漏えい燃焼環境のひとつである溶融塩型腐食(NaOH-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系)について、現行腐食減肉速度評価線の策定後に追加・取得された実験データ(550~900°C)を用いて実施した。

実験結果に基づき、以下のような考え方で評価を行った。

- (1) NaOH-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系の環境中では、炭素鋼の腐食量は時間に比例して増大した。このため、直線則として評価した。
- (2) 腐食減肉速度への実験雰囲気(大気、不活性ガス)や試薬攪拌の明瞭な影響は、認められなかつたため、同等に取り扱い評価した。
- (3) 腐食減肉速度は一定Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度以下になると、低下する傾向がみられた。このため、実験中におけるNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は、Fe(炭素鋼試験片)とNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>との支配的な反応を維持するために必要な限界濃度以上であることとした。

評価の結果、追加されたデータ点数は67点となり、現行評価線に用いた評価データ38点を加えると、合計105点となった。105点を用いてArrhenius Typeで整理し、統計的な評価を行い、以下の腐食減肉速度評価式を得た。

$$C_R = C \cdot \exp(-Q/RT)$$

ここで、C<sub>R</sub> : 腐食減肉速度, mm/h

C : 定数

Q : 活性化エネルギー, cal/mol

R : 気体定数, 1.986cal/mol K

T : 絶対温度, K

$$Q = 9.61 \text{ kcal/mol}$$

$$C = 148.29 \text{ (平均)}, \quad 262.11 \text{ (99\% 信頼上限)}, \quad 83.90 \text{ (99\% 信頼下限)}$$

## CORROSION BEHAVIOR OF CARBON STEEL IN HIGH- TEMPERATURE SODIUM COMPOUNDS

Recommended Equation for Corrosion Rate of the Carbon Steel in Sodium Compounds (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NaOH System)

Eiichi YOSHIDA, Kazumi AOTO  
Yasushi HIRAKAWA and Yutaka TADOKORO

### Abstract

For the purpose of improving the reliability of evaluation, the corrosion rate equation of the carbon steel SM400B (JIS G3106) in the high-temperature sodium compounds (NaOH-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system) was revised. In this revision, the data acquired after 1997 was used.

Based on the experimental results, the evaluation was made to be an approach to the following;

- (1) Metal loss of carbon steel in NaOH-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system was evaluated as increases in exposure to the time, which is linear rate law.
- (2) There were no significant effects of the experiment atmosphere and mixing speed of the reagent on corrosion rate.
- (3) The concentration of Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in sodium compound is considered for the evaluation. The concentration under experiment is made to be the over concentration necessary for maintaining the dominant reaction between Fe and Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

As a result of the evaluation, the additional data are 67 points. The data for the revision of the evaluation equation became the total of 105 points, when existing data of 38 points were added. The statistical evaluation of 105 points was carried out, and following recommended equation was obtained.

$$C_R = C \cdot \exp(-Q/RT)$$

Where;  $C_R$ : Corrosion rate, mm/h

C : Material constant

Q : Apparent activation energy, cal/mol

R : Gas constant, 1.986cal/mol K

T ; Absolute temperature, K

$$Q = 9.61 \text{ kcal/mol}$$

$$C = 148.29 \text{ (average)}, \quad 262.11 \text{ (99\% UCL)}, \quad 83.90 \text{ (99\% LCL)}$$

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 実験方法 .....	2
2.1 供試材料 .....	2
2.2 実験条件 .....	2
2.3 実験装置と実験手順 .....	3
2.4 腐食減肉速度の計算 .....	3
3. NaOH-Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 系実験における影響因子とその評価の考え方 .....	5
3.1 溶融体中のNa <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度の影響と必要Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度の評価 .....	5
(1) Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度の影響 .....	
(2) 限界Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度の計算 .....	
3.2 腐食減肉速度と影響因子の関係 .....	8
(1)時間の影響 .....	
(2)実験雰囲気の影響 .....	
(3)試薬攪拌の影響 .....	
3.3 材料界面における反応生成物 .....	9
4. 炭素鋼の腐食減肉速度の評価 .....	10
4.1 評価データベース .....	10
4.2 腐食減肉速度評価線の検討 .....	10
5. 結 言 .....	13
6. 謝 辞 .....	14
参考文献 .....	15

## 図表リスト

Table 1	供試材の化学成分および機械的特性	17
Table 2	試薬の化学成分	17
Table 3	主要実験条件	18
Table 4	評価式から求められる腐食減肉速度	19
Fig.1	試験片形状	20
Fig.2	NaOH-Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 状態図	21
Fig.3	Na 化合物中腐食試験装置の概略構成図（代表例）	22
Fig.4	Na 化合物中腐食試験装置の外観写真（Nacort800）	23
Fig.5	試験前後における試験片の外観写真	24
Fig.6	試験片の洗浄及び重量測定の流れ	25
Fig.7	初期投入濃度と実験直後濃度との関係	26
Fig.8	炭素鋼の腐食速度に及ぼす Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度の影響	27
Fig.9	腐食速度を維持させるのに必要な限界 Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度の計算例	28
Fig.10	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -NaOH 系における時間依存性	29
Fig.11	腐食減肉速度に及ぼす雰囲気の影響	30
Fig.12	腐食減肉速度と攪拌速度の関係	31
Fig.13	腐食減肉速度に及ぼす攪拌の影響	32
Fig.14	Na-Fe-O 系化学ポテンシャル図	33
Fig.15	実験直後の Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度と限界 Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度の検討例	34
Fig.16	既報告の腐食減肉速度評価(38 点)	35
Fig.17	全データ 105 点による腐食減肉速度評価線	36
Fig.18	見直しに伴う腐食減肉速度評価線(95%信頼幅)の比較	37
Fig.19	見直しに伴う腐食減肉速度評価線(99%信頼幅)の比較	38
Fig.20	代表温度における腐食減肉量の計算値(99%信頼上限の例)	39
Fig.21	気液界面の最大減肉速度との比較	40
Appendix-I	腐食減肉速度の補正計算	41

## 1. 緒 言

高速原型炉「もんじゅ」のナトリウム漏えい事故[例えば、ref.1]および事故の原因究明のためにその後実施されたナトリウム漏えい燃焼実験ⅠおよびⅡ(以下、燃焼実験Ⅰおよび同Ⅱと略称)[例えば、ref.2]において、漏えい燃焼したナトリウム化合物などの影響により、床ライナやグレーチング(いずれも炭素鋼)の一部が腐食減肉あるいは欠損した事実が認められた。これらを受け、ナトリウム漏えい燃焼環境を模擬した炭素鋼の腐食減肉挙動およびその腐食機構解明に関する実験が行われ、2つの腐食機構が存在することが明らかにされた[ref.3-7]。ひとつは、主としてナトリウム燃焼によって生成された過酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}_2$ )から生じる過酸化物イオン( $\text{O}_2^{2-}$ )により腐食が進行する「溶融塩型腐食」、もうひとつは、主として酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}$ )と化学的な反応を伴って複合酸化物を形成しながら腐食が進行する「 $\text{Na}-\text{Fe}$ 複合酸化型腐食」である。前者は、燃焼実験Ⅱで、後者は「もんじゅ」および燃焼実験Ⅰの環境下でそれぞれ認められた腐食機構である。また、それまでに取得された評価データをベースに、腐食減肉速度評価線が提示[ref.4,5]され、これに基づき「もんじゅ」や燃焼実験Ⅱで生じた床ライナなどの損傷が裏付けできることが明らかにされた。

本報では、今後の床ライナなどの設計・安全対策に反映することを目的に、ナトリウム漏えい燃焼環境のうち、溶融塩型腐食の環境( $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{O}_2$ 系)下について、現行の腐食減肉速度評価線の見直し検討を行った。見直し検討は、現行の腐食減肉速度評価線の策定後に取得・追加された評価データに基づき行い、評価線の信頼性の向上を図った。

## 2. 実験方法

今回の見直し検討に当たっては、現行の腐食減肉速度評価線の策定の以降から平成11年3月末までに追加・取得した実験データを主対象とし、さらに委託試験により追加・取得された実験データ [ref. 8] を一部加えた。実験手法は、既に報告 [ref. 4, 5] されている内容と基本的に同じである。実験手法を以下に示す。

### 2.1 供試材料

供試材料は、圧延鋼板の炭素鋼 SM400B (JIS G3106) である。受け入れ時の化学組成（材料ミルシート値）を Table 1 に示す。試験片は圧延鋼板から機械加工によって直方体 (15 × 15 × 10mm<sup>t</sup>、一部 10 × 10 × 4mm<sup>t</sup> [ref. 8]) の形状に仕上げた。試験片の表面最終仕上げは、記号▽▽とした。15 × 15 × 10mm<sup>t</sup> 型試験片の形状図を Fig.1 に示す。

### 2.2 実験条件

溶融塩型腐食の環境として、既報 [ref. 4, 5] と同様に、NaOH-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系の試薬組成とした。実験には市販の試薬を購入し、これを用いた。実験に使用した試薬のミルシート値を Table 2 に示す。

実験における初期濃度は、主体が 70～80wt. % Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>—20～30wt. % NaOH である。実験の主要条件を Table 3 に示す。また、NaOH-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系状態図上に、実験に用いられた組成条件を Fig.2 に示す。実験雰囲気は、不活性ガス (99.9995% Ar) および大気雰囲気（開放）とした。実験温度は、550°C から 900°C で、試験片が溶融体中にさらされる実験時間は、試薬組成の疲弊化および実際に想定される漏えい時間などを考慮し、最長 2 時間以内とした。溶融体中の Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度は、実験中に試験片や試験容器 (Ni 製) と反応して低下することが予想される。このため、原則的に実験直後の高温溶融状態において試薬サンプリング（一部の実験においては実験直前の試薬サンプリングも実施）を実施し、主要元素の X 線回折 (XRD) および定量あるいは定量化分析を行い、腐食環境を把握した。腐食の

支配酸化物である  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の定量分析には、過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定法を用いた。

### 2.3 実験装置と実験手順

実験装置の概略構成図を Fig.3 に、実験装置の外観写真を Fig.4 にそれぞれ示す。試薬と接する部位、例えば試験容器、熱電対ウエルなどには、比較的耐食性に優れている Ni あるいは一部の実験ではアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を使用した。実験装置には、混合した試薬の密度差による分離防止や試験片表面の試薬溶液の流れを強制的に作るため、攪拌翼が組み込まれている。試験片は、昇温過程ではガス層に待機させ、定格温度に達した時点で試薬中に目標時間まで浸漬した。目標時間に達した時点で試験片を引き上げ、その後には、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  濃度を定量的に分析するため、試薬の採取を実験温度条件下で実施した。自然冷却後、試験片を取り出し、洗浄および重量測定等を行った。主な実験手順は次のとおりである。

- ①試験片の超音波洗浄・乾燥および実験前重量・寸法測定
- ②実験装置への試験片および攪拌機等のセッティング（ガス層部に待機状態）
- ③容器内へ試薬充填・容器内ガス置換
- ④試薬加熱（ $\text{NaOH}$  の融点を超えた時点で攪拌開始）
- ⑤目標温度達成後に試験片を溶融体試薬中に所定時間浸漬
- ⑥試験片引き上げおよび直後の溶融体試薬の採取（一部の条件では浸漬直前に溶融体試薬の採取）
- ⑦降温（自然冷却）・試験片取り出し・洗浄・重量測定

実験前後の試験片の寸法測定、重量測定および洗浄手法などの流れ、ならびに実験状況の代表的写真を Fig.5 および Fig.6 にそれぞれ示す。

### 2.4 腐食減肉速度の計算

腐食減肉速度は、実験前後の試験片の重量変化量から以下の式を用いて求めた。ただし、 $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{O}_2$  系の環境では、顕著な減肉により試験片の表面積が減少するため、初期

の表面積を用いた腐食減肉速度の評価は、実際よりも過小評価となりうる。このため、Appendix-I に示すような考え方へ従い、補正值を評価に用いた。この考え方は、これまでの考え方 [ref. 4, 5] と同じである。

### 腐食減肉速度の評価式

$$C_R = \phi_{Fe} \cdot \lambda / S_0 / \rho / t \quad (1)$$

$\Delta W = \phi_{Fe} \cdot \lambda$  と考えると、

$$C_R = \Delta W / S_0 / \rho / t \quad (2)$$

ここで、  $C_R$  : 腐食減肉速度, mm/h

$\phi_{Fe}$  : Fe の反応モル数, mol

$\lambda$  : Fe の分子量, g/mol

$S_0$  : 初期の試験片表面積, mm<sup>2</sup>

$\rho$  : 供試材料の密度, g/mm<sup>3</sup>

$t$  : 腐食時間, h

$\Delta W$  : 腐食量, g

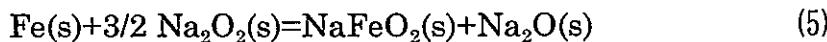
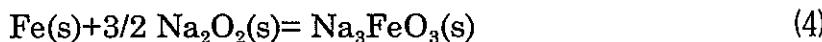
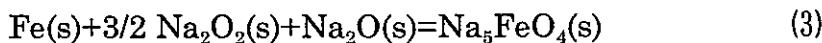
### 3. NaOH-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系実験における影響因子とその評価の考え方

#### 3.1 溶融体中の Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度の影響と必要 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度の評価

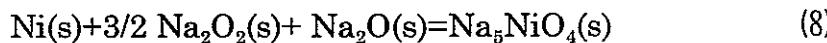
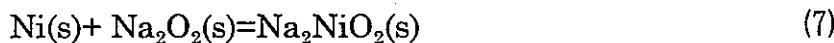
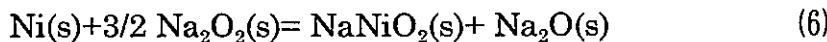
##### (1) Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度の影響

溶融体中の Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度に関して、初期投入 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度と実験直後の Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度（試薬サンプリングによる分析値）との関係を Fig.7 に示す。実験直後の Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は、当然ながら初期投入濃度が高くなるほど増大しているが、実験温度が高くなるに従い、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度の絶対量は初期投入濃度に対して低下の割合が大きくなっている。これは、試薬が継続して供給されない場合、試験片(Fe)および試験容器(Ni)との以下の反応による Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の消費に起因しているものと考えられる。

Fe との支配的な反応については、



Ni との支配的な反応については、



である。上記式に示した反応生成物は、実験終了後の試験片表面あるいは溶融体試薬の X 線回折結果等によって確認されている。

次に、550°Cにおける実験直後の Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度と腐食減肉速度との関係を Fig.8 に示す。概ね 10%前後を超える Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度の場合は、腐食減肉速度に対する影響はみられないが、溶融体中の Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度がある濃度以下に低下すると、腐食減肉速度も低下し、実験データの母集団（前報 ref. 4 の 95%信頼下限）から外れる結果となっている。つまり、ある限界 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度以上を維持しないと、腐食減肉速度に対する Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度依存性が認められ、その結果過小評価となる可能性がある。従って、反応に必要な Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度を

確保する必要があると考えられる。

このような観点から、腐食減肉速度を維持させるために必要最低限の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  濃度（以下、「限界濃度」と言う）を支配的な化学反応を考慮して定め、実験終了直後においても、溶融体中の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  濃度が限界濃度を超えることとした。

## (2) 限界 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 濃度の計算

溶融塩型腐食環境中における支配的な反応から、炭素鋼 Fe の腐食減肉速度を維持するのに必要最低限の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  濃度を計算によって求めた。腐食減肉速度は、保守的に現行評価線の 95%信頼上限値を用いるものとした。さらに、溶融体試薬と接する試験容器 (Ni 製) との反応で消費する  $\text{Na}_2\text{O}_2$  量を加え、実験上で必要となる  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の限界濃度を求めた。なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、Ni よりも耐腐食性に優れている（言い換れば、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  の消費量が小さい）ことを実験によって確認しているが、ここでは、保守側に Ni 試験容器のケースから求まる限界濃度を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  容器についても適用した。

### ① 炭素鋼 Fe に対する限界 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 濃度

$\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{O}_2$  溶融体環境中における溶融塩型腐食で支配的と考えられる反応は、上記で示した (3) 式から (5) 式とした。Fe 1mol に対し  $\text{Na}_2\text{O}_2$  は 1.5mol 消費され、Fe の腐食に要する  $\text{Na}_2\text{O}_2$  消費量より試薬中の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  量の方が多い条件を求めた。

$$\frac{\gamma W}{100 \cdot M_{\text{Na}_2\text{O}_2}} > \frac{1.5 \cdot 0.1 \cdot C_R \rho S t}{M_{\text{Fe}}} \quad (9)$$

$\gamma$  の下限値は、

$$\gamma_{\text{Fe}} = \frac{15 \cdot C_R \rho S t}{W} \cdot \frac{M_{\text{Na}_2\text{O}_2}}{M_{\text{Fe}}} \quad (10)$$

ここで、

$C_R$  (mm/h) : 腐食速度  $C_R$  は保守的に現行評価線 [ref. 4] の 95%信頼上限とする。

$$C_R = 511.01 \times \exp \{ 10744.99 / (1.986 \times T) \}$$

$S(\text{cm}^2)$  : 試験片の表面積 12

$\rho (\text{g}/\text{cm}^3)$  : 試験片の密度 7.86

$M_{\text{Fe}}$ (g/mol) : Fe の原子量 55.845

$M_{\text{Na}_2\text{O}_2}$ (g/mol) :  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の分子量 77.978

t(h) : 試験時間 最長 550°Cで 2h, (825°Cで 0.5h)

W(g) : 全試薬量 NaOH :  $\text{Na}_2\text{O}_2$ =30% : 70%の場合 2100g $\gamma_{\text{Fe}}$ (wt.%) : Fe との反応維持に必要な試薬中の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  下限値② Ni 容器に対する限界  $\text{Na}_2\text{O}_2$  濃度

試験容器 Ni との反応によっても  $\text{Na}_2\text{O}_2$  が消費される。Ni との支配的な反応は、上記の(6)式から(8)式とした。Ni 1mol 消費に対し、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  1~1.5 mol 消費するが、ここでは 1.5 mol 消費するとして、同様に計算した。

$$\gamma_{\text{Ni}} = \frac{15 \cdot C_R \rho S t}{W} \cdot \frac{M_{\text{Na}_2\text{O}_2}}{M_{\text{Ni}}} \quad (11)$$

$C_R$  (mm/h) : 腐食速度  $C_R$  は 739°C の時 0.652mm/h (現状で得られている Ni の腐食速度の最大実験値) とする。

S(cm<sup>2</sup>) : 試験容器の表面積 329.87 (内径 150mm, 高さ 65mm) $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) : 試験容器の密度 8.85 $M_{\text{Ni}}$ (g/mol) : Ni の原子量 58.6934 $M_{\text{Na}_2\text{O}_2}$ (g/mol) :  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の分子量 77.978

t(h) : 試験時間 最長 739°Cで 0.5h

W(g) : 全試薬量 NaOH :  $\text{Na}_2\text{O}_2$ =30% : 70%の場合 2100g $\gamma_{\text{Ni}}$ (%) : 試薬中の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  下限値 (Ni との反応)

上記の計算結果から、同一条件を比較した場合、炭素鋼 Fe に対する限界  $\text{Na}_2\text{O}_2$  濃度 (約 1.15% at 739°C × 0.5h) は、Ni 製容器中での限界濃度の約 9 倍必要と計算される。

$$(\gamma_{\text{Fe}} + \gamma_{\text{Ni}}) / \gamma_{\text{Fe}} \approx 9$$

ここでは、保守的に炭素鋼 Fe の腐食速度を維持するために必要な限界濃度の 10 倍以上の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  濃度を実験中に確保するものとした。各温度における  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の限界濃度の計算例を Fig.9 に示す。また、Fig.8 には上記の計算から求めた  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の限界濃度 (550°C × 0.5h の計算例) を併せて示した。計算から求められた限界濃度は、腐食減肉速度が

低下傾向を示す濃度と概ね一致した結果が得られた。

### 3. 2 腐食減肉速度と影響因子の関係

上記の 3. 1 項の限界  $\text{Na}_2\text{O}_2$  濃度を満足する実験データを対象に、腐食減肉速度に影響を及ぼすと考えられる因子について検討した。また、影響因子を検討する上で、腐食減肉速度と温度の関係は、一般によく知られている指数関数的な関係を示す Arrhenius Type  $[C_R = C \cdot \exp(-Q/RT)]$  で整理した。ここで、Q は見掛けの活性化エネルギー、R はガス定数、T は絶対温度、C は定数を示す。

#### (1) 時間の影響

$\text{NaOH-Na}_2\text{O}_2$  環境下における炭素鋼の重量損失量と腐食時間との関係を Fig.10 に示す。実験温度は 550°C および 687°C である。重量損失量は、両温度とも時間に対してほぼ直線的に増大する実験結果が得られた。このことは、 $\text{NaOH-Na}_2\text{O}_2$  環境下では、試験片の界面には反応生成物の保護膜は形成されず、一定速度で腐食が進行するものと考えられる。一般的に、酸化被膜の成長形態により、直線則、放物線則および対数則などが考えられ [ref. 9]、腐食生成物（酸化物）が何らかの理由で保護性の被膜を形成しない場合や腐食生成物と金属との密着性が低い場合には、界面反応律速となる直線則が成立するとされている。R. N. Newman の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  等のナトリウム漏えい環境を模擬した腐食実験 [ref. 10] でも、サンプル表面の腐食生成物が観察されていないことを示唆している。これは溶液中に腐食生成物が溶解することが一因として考えられている。

従って、腐食時間に対する考え方としては、本実験結果に基づき、評価の対象時間が2時間以内と比較的短く、腐食媒の疲弊化がなければ、直線的に腐食が進行するものとして評価した。

#### (2) 実験雰囲気の影響

実験雰囲気の影響を Fig.11 に示す。実験は、試験容器内の雰囲気を大気中（開放、1気圧）および不活性ガス中（99.9995%アルゴン）の両者について実施した。本実験の結果からは、腐食減肉速度に対する明瞭な雰囲気の影響は認められなかった。大気中の場合は、気液界面から大気に存在する酸素 ( $\text{O}_2$ ) の溶融体中への取り込みの影響が

考えられた。しかし、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ の量が十分であれば、腐食減肉速度に対する気相の酸素はほとんど影響しないことが示唆された。このため、大気中および不活性ガス中の実験データは同等に取り扱い評価するものとした。

### (3) 試薬攪拌の影響

攪拌の影響としては、試験片表面の反応生成物の除去助長や機械的な腐食（エロージョン）が考えられる。試薬溶液の攪拌速度と腐食減肉速度との関係を Fig.12 に示す。腐食減肉速度は、攪拌速度を速めても攪拌なし（攪拌速度=0）のデータバンド内におさまっている。各温度領域における攪拌速度の影響を Fig.13 に示す。攪拌の明瞭な差異は認められていない。攪拌の有無によらず同等の腐食減肉速度が得られていることや、実験後の試験片観察でもエロージョンの様相が認められていないことから、エロージョンの影響はないものと考えられる。また、腐食減肉速度は時間に対して直線則であることから、反応生成物を介した反応律速とは考え難い。つまり、攪拌による反応生成物の除去助長の影響はほとんど受けていないものと考えられる。従って、試薬攪拌の影響はなく、評価上は同等に取り扱うものとした。

### 3.3 材料界面における反応生成物

燃焼実験Ⅱにおける床ライナの欠損は、溶融塩型腐食の機構によるものと考えられている [ref. 4]。燃焼実験Ⅱの床ライナの材料界面で検出された化合物と、本実験で検出された化合物の比較を Fig.14 に示す。燃焼実験Ⅱで検出された多くは、酸素ボテンシャルが高く、塩基度が比較的低い環境で生成する、3価の Fe 化合物である。これらの化合物は、本実験の試験片と溶融体との界面でも検出されており、良い整合性を示している。つまり、本実験の腐食環境は、燃焼実験Ⅱと同様な溶融塩型腐食の環境であると考えられる。

## 4. 炭素鋼の腐食減肉速度の評価

### 4.1 評価データベース

第3項の考え方に基づき、炭素鋼の腐食減肉速度の見直しに採用可能なデータベースを定めた。現行の腐食減肉速度評価線の策定以降に、新たに追加・取得されたすべてのデータは、計 104 点である。このうち、下記に当てはまる評価データ計 37 点は、今回のデータベースから削除した。

①実験の失敗	14 点
②実験中の $\text{Na}_2\text{O}_2$ 濃度不足	17 点
③実験中の $\text{Na}_2\text{O}_2$ 濃度不明	6 点
	計 37 点

上記①のケースは、試験片の溶融体中への落下および試験片全体が十分に溶融体中に浸漬できなかった場合を指している。②のケースは、実験直後の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  濃度が前述の第3.1項で必要とされる濃度よりも低下しているものを指している。特に、700°Cを超える高温域で多くなる結果となっている。③のケースは、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  濃度の分析未実施などを指している。

上記のデータ 37 点を除くと、今回追加された評価データは 67 点で、これまでの腐食減肉速度評価に使用されたデータ(38 点)を加えると、合計 105 点となった。上記②のケースについて、限界濃度と分析値との関係の一例を Fig.15 に示す。実験条件が高温側あるいは長時間側になるほど、限界濃度を下回る傾向がみられた。

### 4.2 腐食減肉速度評価線の検討

$\text{NaOH-Na}_2\text{O}_2$  系環境における腐食減肉速度は、実験結果から直線則に従うものとして取り扱い、Arrhenius Type で整理し、正規確率分布に従うものとして統計的な評価を行った。現行の腐食減肉速度評価線を Fig.16 に、今回の評価検討により見直された腐食減肉速度評価線（平均線、95%および 99%信頼上下限）を Fig.17 にそれぞれ示す。評価データがこれまでに比較して約 3 倍に増強された。現行の 38 点と比較すると、今回の評価

では 650°Cから 700°C近傍でデータが若干低めとなる傾向を示しているが、全体的にみるとばらつきの範囲内に入っているものと思われる。同一温度におけるデータのばらつき割合は、これまでのナトリウム中におけるステンレス鋼などとほぼ同等であった [ref. 11]。次に、現行評価線と今回の評価検討結果の比較に関して、95%信頼上下限との比較を Fig.18 に、99%信頼上下限との比較を Fig.19 に示す。見直された評価線の温度依存性を示す見掛けの活性化工エネルギーは、約 9.61kcal/mol であり、現行の約 10.74kcal/mol に比較すると若干小さくなっている。つまり、今回の評価見直しで高温域側の腐食減肉速度がやや低下傾向を示す結果となった。現行評価線(38 点)に用いた実験温度の考え方は、実際の温度上昇の変動分を考慮せず、ほとんどが初期の設定温度(実際の温度よりも低めとなる温度)としており、結果的に腐食減肉速度は保守側の評価が与えられている。これに対して、追加・取得データ(67 点)は、実際の温度変動幅の平均値を実験温度として採用している。これらの実験温度の整理手法による差異などが、見掛けの活性化工エネルギーの差に影響したものと推察される。今回の評価見直しにおいては、現行評価線に使用したデータが、評価上は保守側となっているため、そのままの腐食減肉速度の値を評価に採用した。また、確率変数の分散 ( $\sigma^2$ ) は、現行評価(38 点)で「0.0648」、今回の評価(105 点)で「0.0627」であった。今回の評価で得られた腐食減肉速度評価線の平均、95%および99%信頼上下限は、以下のとおりである。

$$C_R = C \cdot \exp(-Q/RT) \quad (12)$$

ここで、 $C_R$ ：腐食減肉速度, mm/h

C：定数

Q：活性化工エネルギー, cal/mol

R：気体定数, 1.986 cal/molK

T；絶対温度, K

(現行式)

$$Q = 10.74 \text{ kcal/mol}$$

$$C = 310.28 \text{ (平均)}, 511.01 \text{ (95% 信頼上限)}, 188.40 \text{ (95% 信頼下限)}$$

(改訂式)

(改訂式)

$$Q = 9.61 \text{ kcal/mol}$$

$$C = 148.29 \text{ (平均), } 242.23 \text{ (95% 信頼上限), } 90.78 \text{ (95% 信頼下限)}$$

$$262.11 \text{ (99% 信頼上限), } 83.90 \text{ (99% 信頼下限)}$$

上記式を用いて、代表的な温度について時間当たりの腐食減肉量を計算した結果を Table 4 および Fig.20 に示す。また、上記の改訂式を用いて、気液界面における腐食減肉速度の確認を行った。結果を Fig.21 に示す。腐食減肉速度は、長尺試験片の半浸漬試験（気体/液体の境界を有する試験）により、ポイントマイクロメータによって気液界面の肉厚減少量（平均値）から求めたものである。実験結果は、今回改訂された評価式の 99% 信頼上限に包含されることが確認できた。このことから、大気雰囲気の場合においても、気液界面からの酸素の取り込みによる減肉量への影響はなく、むしろ溶融体内に存在する  $\text{Na}_2\text{O}_2$  に支配されることが確認できた。また、保守側な考え方としては、99% 信頼幅の腐食減肉速度評価式をもって、炭素鋼の腐食量を評価することが推奨される。

## 5. 結 言

腐食減肉速度評価線の信頼性を向上し、床ライナ等の設計・安全対策に反映することを目的に、溶融塩型腐食環境 ( $\text{NaOH-Na}_2\text{O}_2$  系) における炭素鋼 SM400B (JIS G3106) の腐食減肉速度について、新たに追加・取得された評価データを含めて、影響因子の検討を行うとともに、腐食減肉速度評価線の改訂を行った。

主要な評価結果の考え方は以下のとおりである。

- (1) 腐食減肉量は、実験時間が 2 時間程度と比較的短く、腐食媒の疲弊化がなければ直線的に増大する。
- (2) 腐食減肉速度に対する実験雰囲気および試薬攪拌の影響はほとんどない。
- (3) 腐食減肉速度は、低濃度側で濃度依存性がみられ、一定濃度以下になると母集団から外れる。このため、 $\text{NaOH-Na}_2\text{O}_2$  系で生じる支配的な反応から、試験片 Fe の腐食減肉速度を維持させるために必要な限界濃度を計算によって定めた。
- (4) 追加された評価データは、実験直後の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  濃度が計算によって求められる  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の限界濃度未満のもの、実験失敗のものなどを除くと 67 点であり、現行の評価線に用いたデータ 38 点を含めると、合計 105 点となった。105 点を用いて、統計的な評価から以下の腐食減肉速度評価式を得た。

$$C_R = C \cdot \exp(-Q/RT)$$

ここで、 $C_R$  : 腐食減肉速度, mm/h

$C$  : 定数

$Q$  : 活性化工エネルギー, cal/mol

$R$  : 気体定数, 1.986cal/molK

$T$  ; 絶対温度, K

$$Q = 9.61 \text{ kcal/mol}$$

$$C = 148.29 \text{ (平均)}, 262.11 \text{ (99% 信頼上限)}, 83.90 \text{ (99% 信頼下限)}$$

## 6. 謝 辞

本研究の腐食実験を進めるにあたり、元機器・構造安全工学グループの黒田哲宏氏（現住友金属工業株）および小山祐司氏（現新日本製鐵株）のご協力を頂いた。また、腐食実験、測定およびデータ整理など全般にわたり、常陽産業株の矢口勝己、桜井方、鴨川浩一氏、沢田真一氏および黒沢達也氏に多大なご尽力を頂いた。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

1. 例えば、菊池 三郎、特集「もんじゅ」事故の経過と現状、そして今後に向けて、原子力工業、Vol. 43, No. 3 (1997)
2. 例えば、内山尚基、高井俊秀、西村正弘、宮原信哉、三宅収、田辺裕美、「もんじゅ」ナトリウム漏えい事故の原因究明、ナトリウム燃焼実験 II、PNC TN9410 97-051 (1997)
3. 伊藤和元、山口彰、和田雄作、岩田耕司、森下正樹、三宅収、青砥紀身、岡林邦夫、柴公論、特集「もんじゅ」ナトリウム漏えい事故に関する技術報告、日本原子力学会誌 Vol. 39, No. 9, IV-2 (1997)
4. 青砥紀身、大気中ナトリウム漏えい流下部における鉄系材料の腐食機構、動燃技報 No. 103 (1997)
5. K. Aoto, Y. Hirakawa and T. Kuroda, Corrosion test of mild steel in high-temperature sodium compounds, Electrochemical Society, Proceedings of High-temperature corrosion and materials chemistry, Volume 98-9 (1998)
6. K. Aoto, Corrosion mechanism of mild steel in burning sodium and its compounds, ibid-5
7. T. Furukawa, E. Yoshida, Y. Nagae, K. Aoto, The high-temperature chemical reaction between sodium oxide and carbon steel, ibid-5
8. 高橋和雄、床井博美、Na漏えい燃焼環境における炭素鋼の腐食挙動(4)、日本原子力学会、1997秋の大会要旨集 H53 (1997)
9. 大谷南海男著、金属の塑性と腐食反応、産業図書発行 (1972)
10. R. N. Newman, The chemistry of corrosion at sodium-air leak sites, Science and technology of fast reactor safety, BNES, London (1986)
11. 丸山昭、野村茂雄、河井雅史、高荷智、厚母栄夫、高温ナトリウム中におけるオーステナイトステンレス鋼の腐食速度評価式、日本原子力学会誌 Vol. 26, No. 4 (1984)

Table 1 供試材の化学成分および機械的特性

ミルシート値

		化学組成 wt.%					引張特性, N/mm <sup>2</sup> or % (at RT)		
		C	Si	Mn	P	S	耐力	引張強さ	破断伸び
SM400B JIS G3106	spec.	≤0.22	≤0.35	0.60–1.40	≤0.035	≤0.035	≥215	400–510	≥24
	check	0.15	0.2	1.07	0.018	0.001	316	473	29

製造No.5296

Table 2 試薬の化学成分

	wt.%		wt.%		
NaOH			Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
NaOH	>99	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	>95		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<1.0	Cl	<0.002		
Cl	<0.0005	PO <sub>4</sub>	<0.0005		
PO <sub>4</sub>	<0.0005	SO <sub>4</sub>	<0.001		
SO <sub>4</sub>	<0.0005	N	<0.003		
SiO <sub>2</sub>	<0.001	Al	<0.001		
N	<0.0003	Fe	<0.002		
Al	<0.0005	Pb	<0.002		
Fe	<0.0005				
Pb	<0.0005				
Ca	<0.0005				
K	<0.05				
Ni	<0.0005				

ミルシート値

Table 3 主要実験条件

項目	追加データベース	現行ref.4のデータベース
供試材料	炭素鋼 SM400B (JIS G3106)	炭素鋼 SM400B (JIS G3106)
初期組成wt.%	15~80wt.%Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> —20~85wt.%NaOH	30~80wt.%Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> —20~70wt.%NaOH
	100wt.%Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100wt.%Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
実験温度, °C	550~900	500~900
腐食時間,h	0.1~2.0	0.168~1.0
実験雰囲気	大気、不活性ガス(Ar)	大気、不活性ガス(Ar)
試薬攪拌	有り(100, 150rpm), 無し	有り(50, 150rpm), 無し
データ点数	67点	38点

※今回の見直しデータベース 両者の計105点

Table 4 評価式から求められる腐食減肉速度

温度、°C	前報ref.4の腐食減肉速度			今回見直し案の腐食減肉速度					
	平均,mm/h	95%上限,mm/h	95%下限,mm/h	平均,mm/h	95%上限,mm/h	95%下限,mm/h	99%上限,mm/h	99%下限,mm/h	
450	0.175	0.288	0.106	0.184	0.301	0.113	0.325	0.104	
500	0.284	0.467	0.172	0.284	0.464	0.174	0.502	0.161	
550	0.434	0.714	0.263	0.415	0.678	0.254	0.734	0.235	
600	0.632	1.041	0.384	0.581	0.949	0.356	1.027	0.329	
650	0.884	1.456	0.537	0.785	1.282	0.480	1.387	0.444	
700	1.195	1.967	0.725	1.027	1.678	0.629	1.815	0.581	
750	1.568	2.582	0.952	1.310	2.139	0.802	2.315	0.741	
800	2.006	3.303	1.218	1.632	2.666	0.999	2.885	0.924	
850	2.510	4.134	1.524	1.995	3.259	1.221	3.527	1.129	
900	3.082	5.076	1.872	2.397	3.916	1.468	4.237	1.356	
950	3.722	6.129	2.260	2.838	4.635	1.737	5.016	1.606	

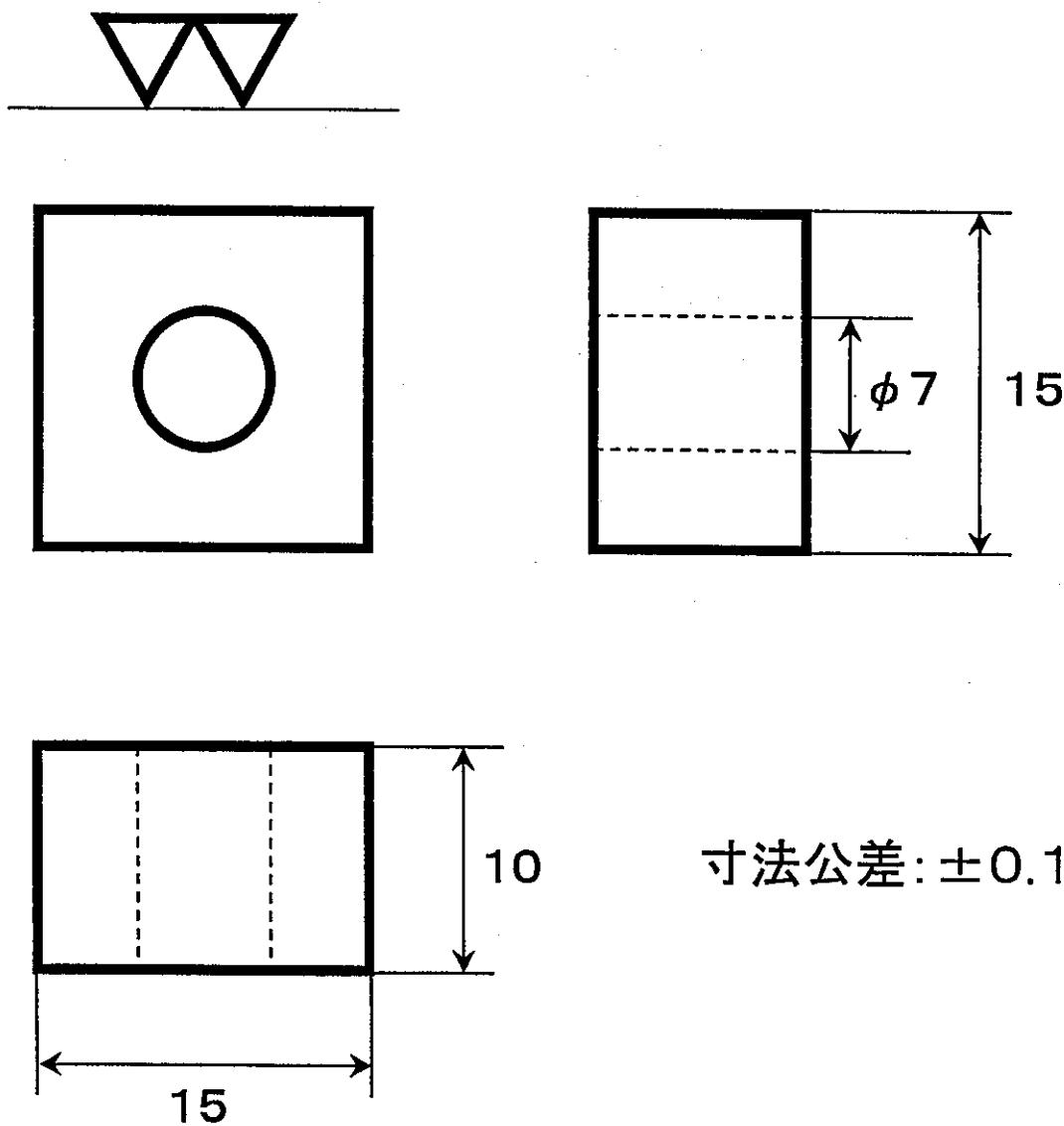


Fig.1 試験片形状

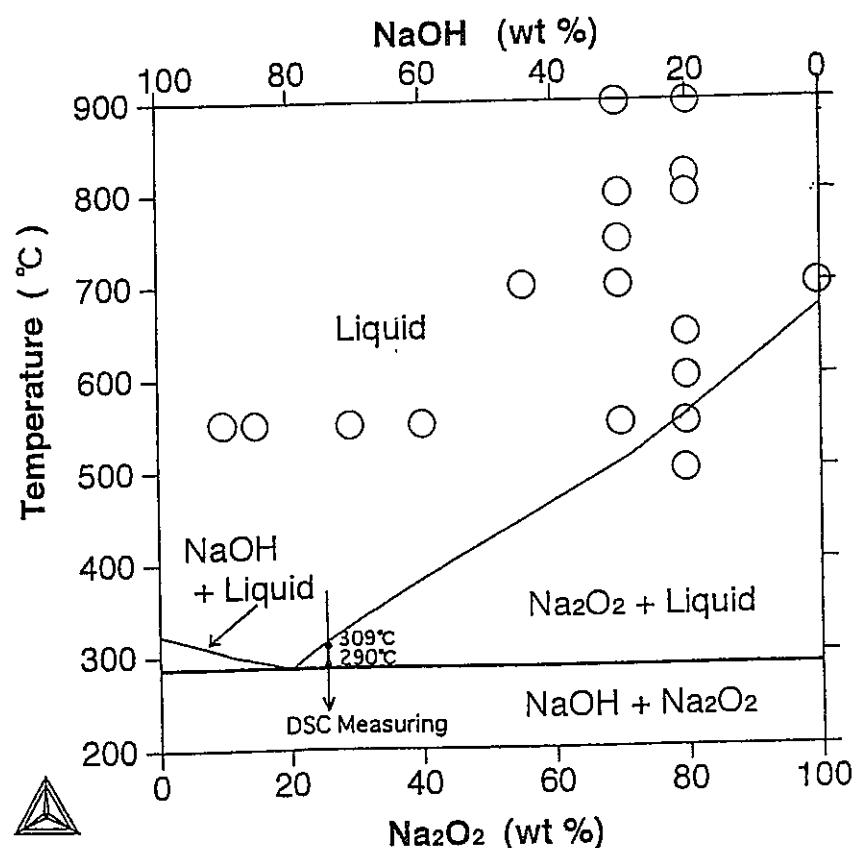


Fig.2  $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{O}_2$  状態図

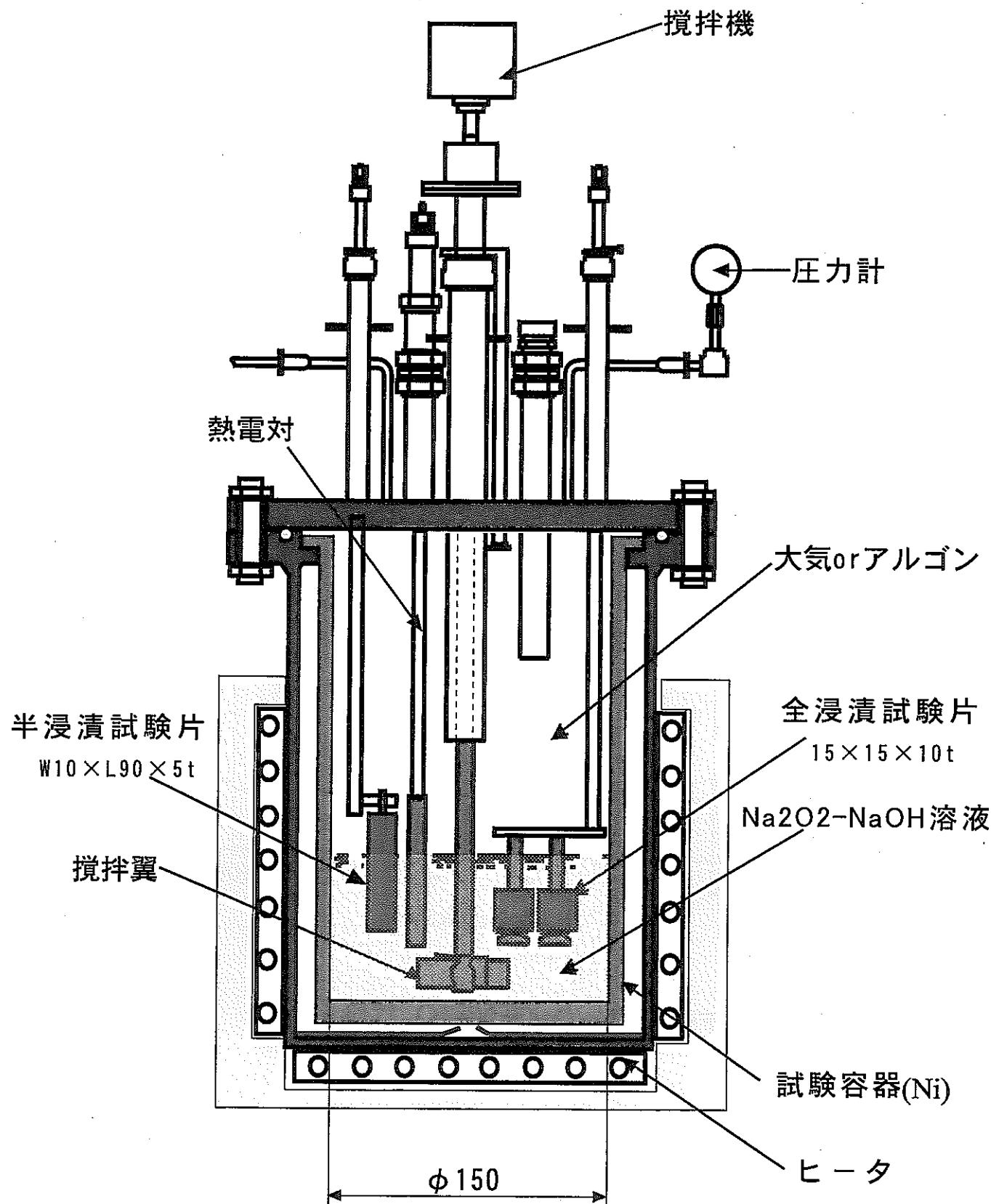


Fig. 3 Na 化合物中腐食試験装置の概略構成図（代表例）

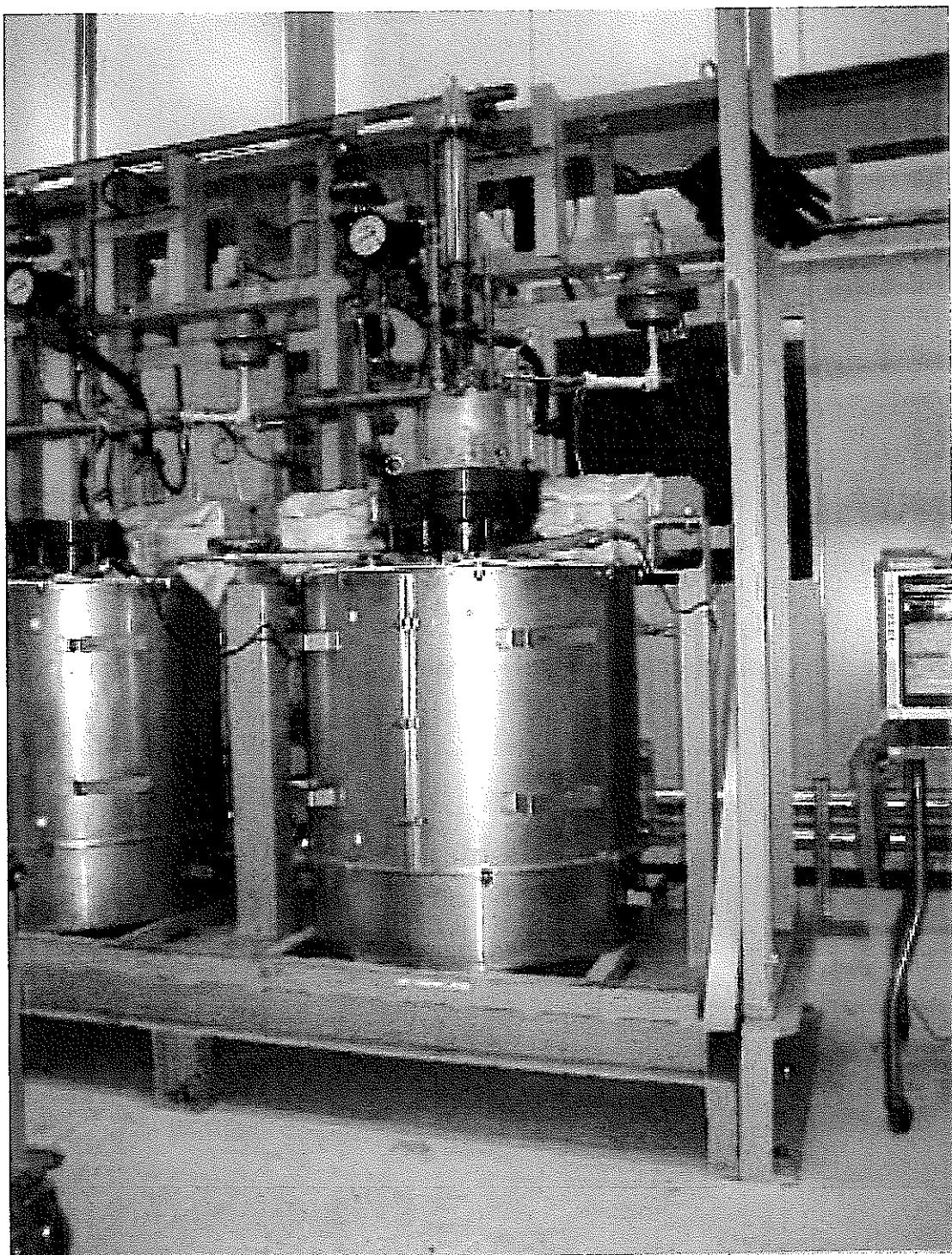
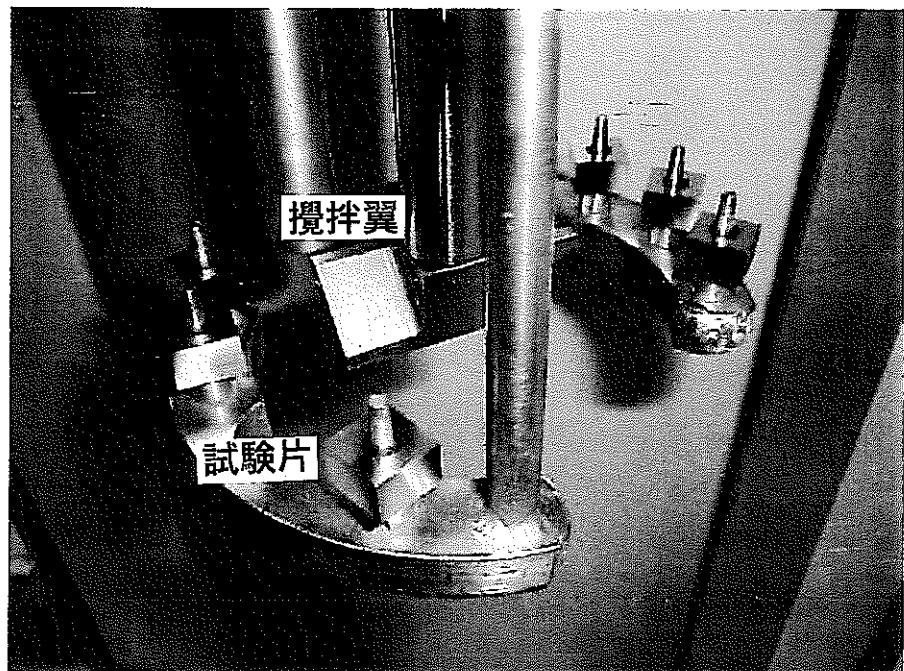
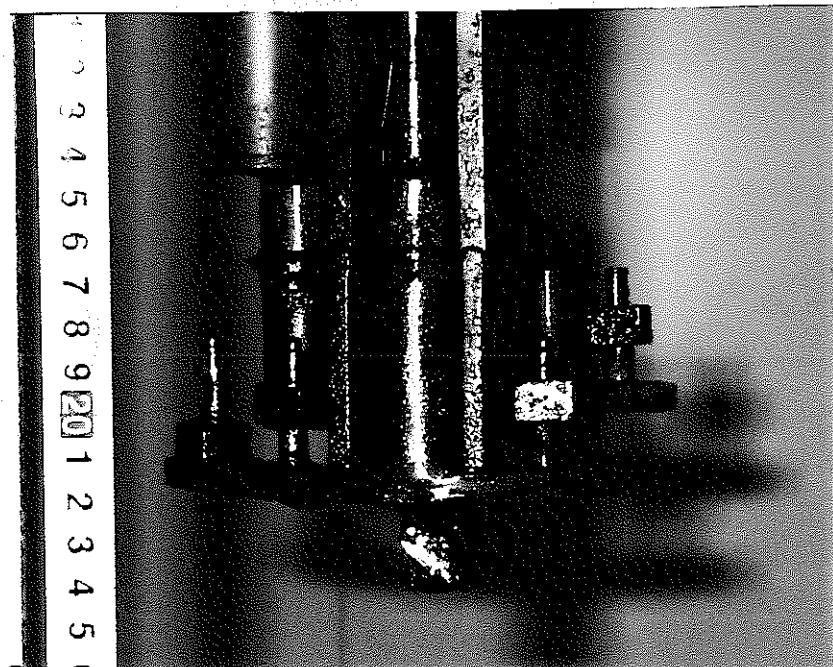


Fig. 4 Na 化合物中腐食試験装置の外観写真 (Nacort 800)



(a) 試験前の状況（試験片取り付け時）



(b) 試験後の状況

Fig. 5 実験前後における試験片の外観写真

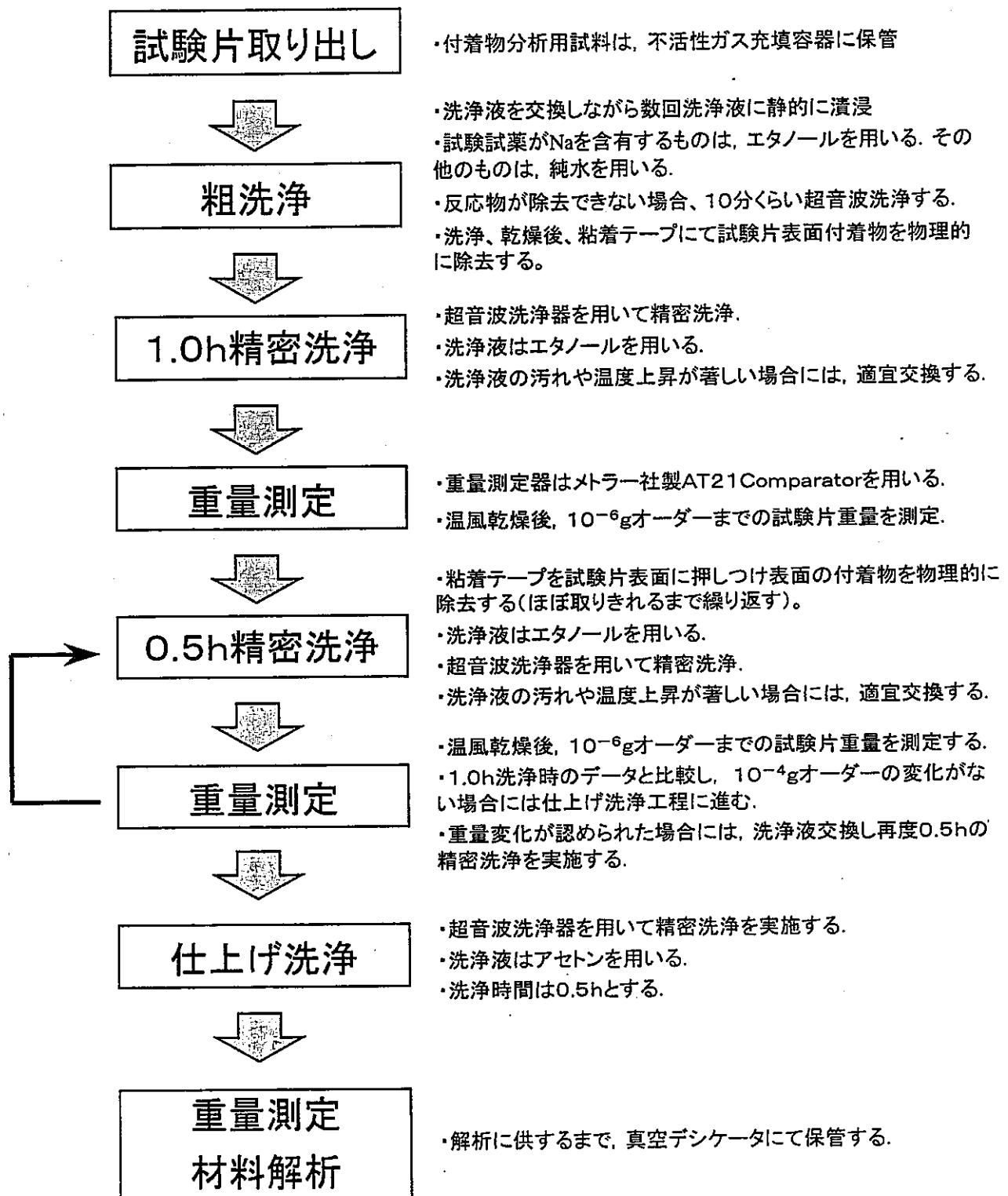


Fig.6 試験片の洗浄及び重量測定の流れ

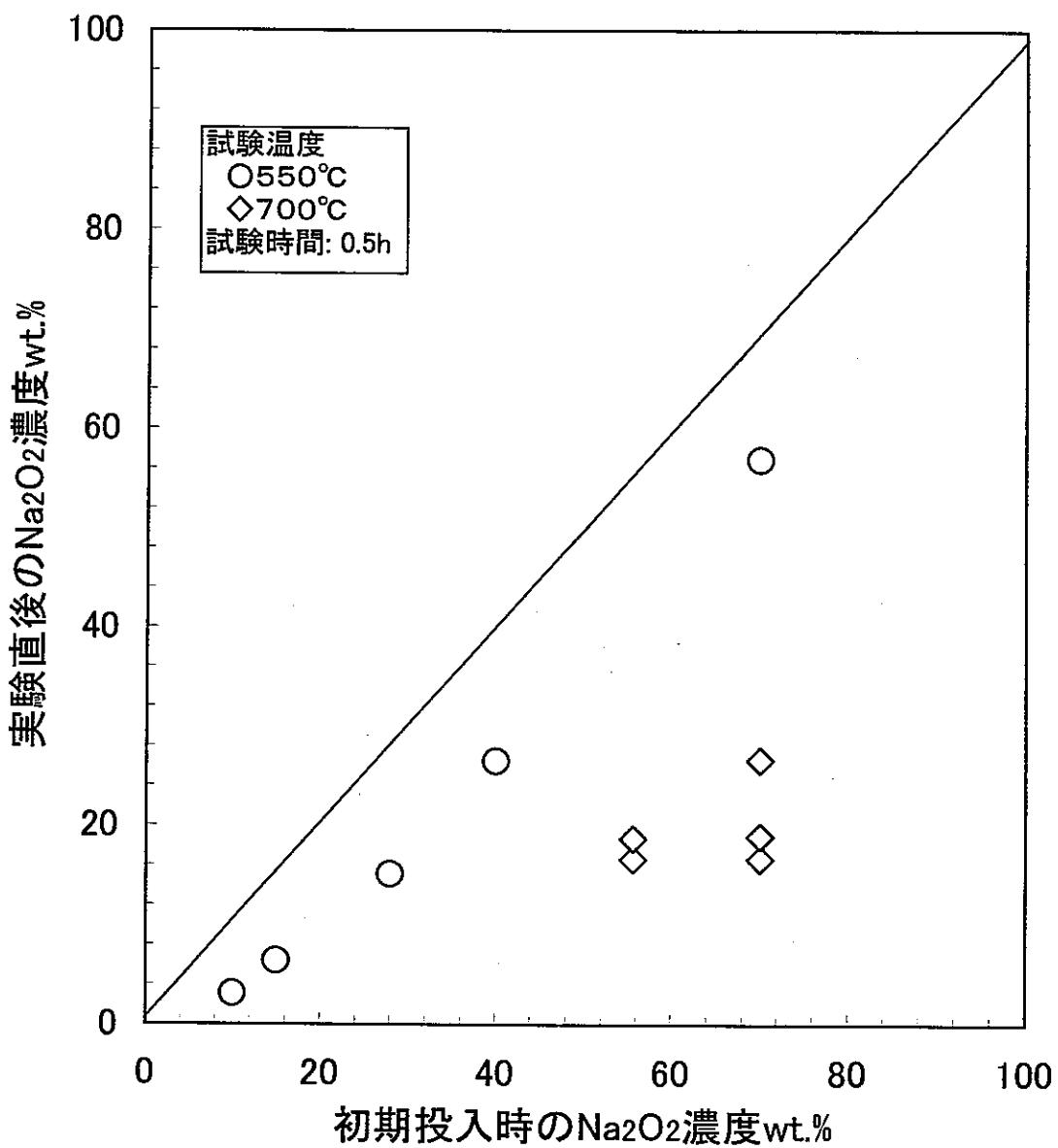


Fig.7 初期投入濃度と実験直後濃度との関係

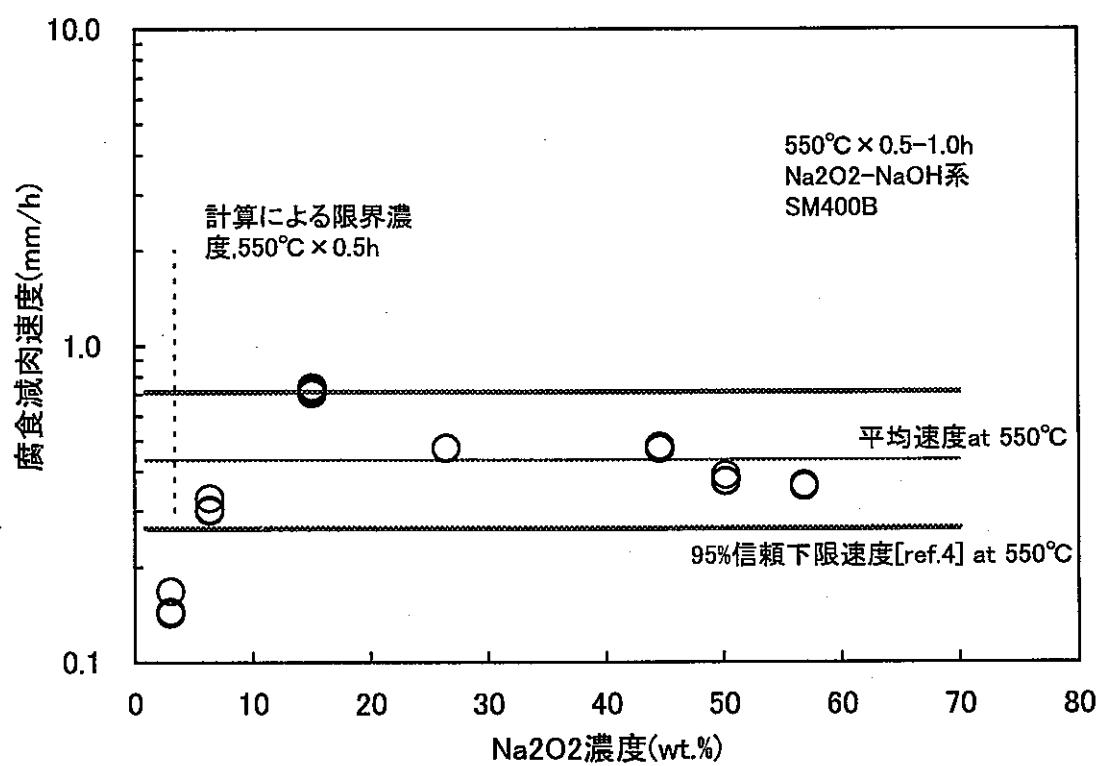


Fig.8 炭素鋼の腐食速度に及ぼす $\text{Na}_2\text{O}_2$ 濃度の影響

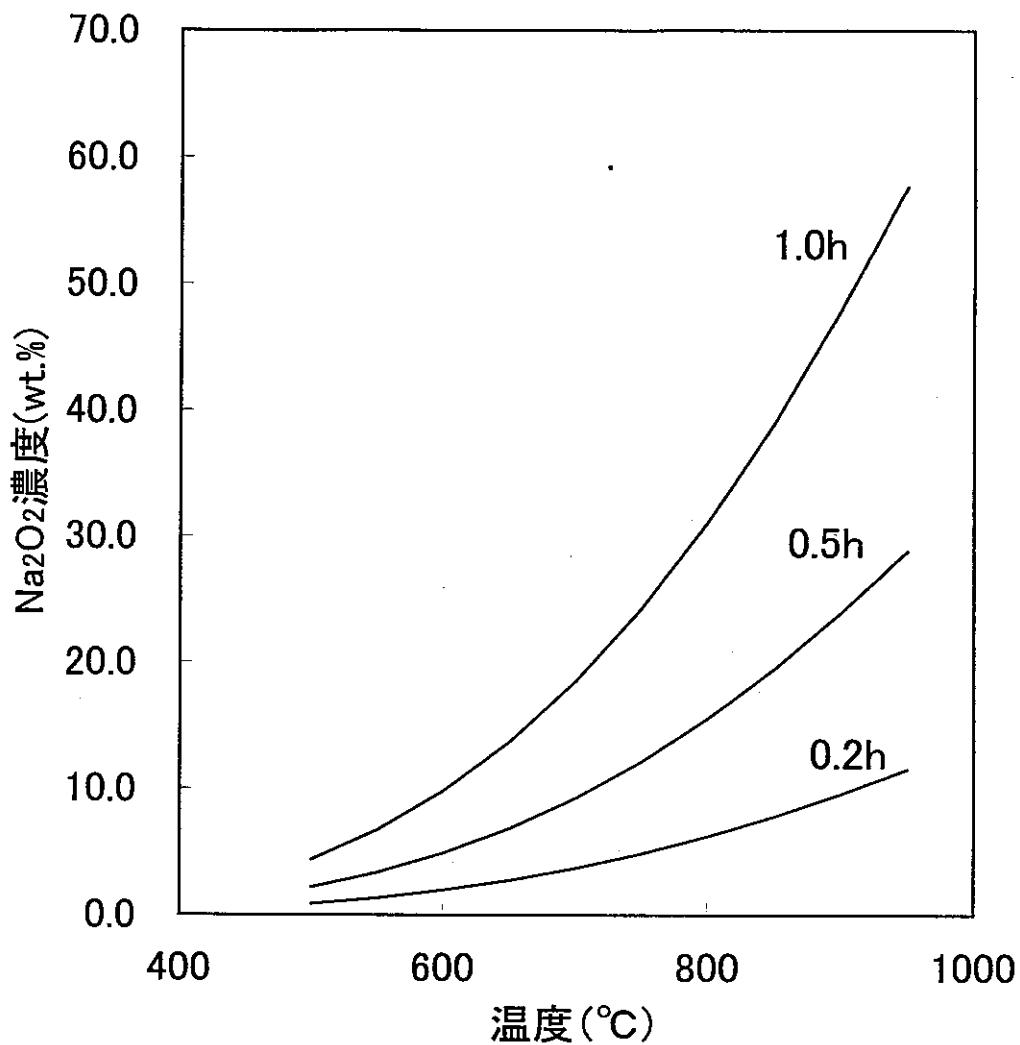


Fig.9 腐食速度を維持させるのに必要な限界 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 濃度の計算例

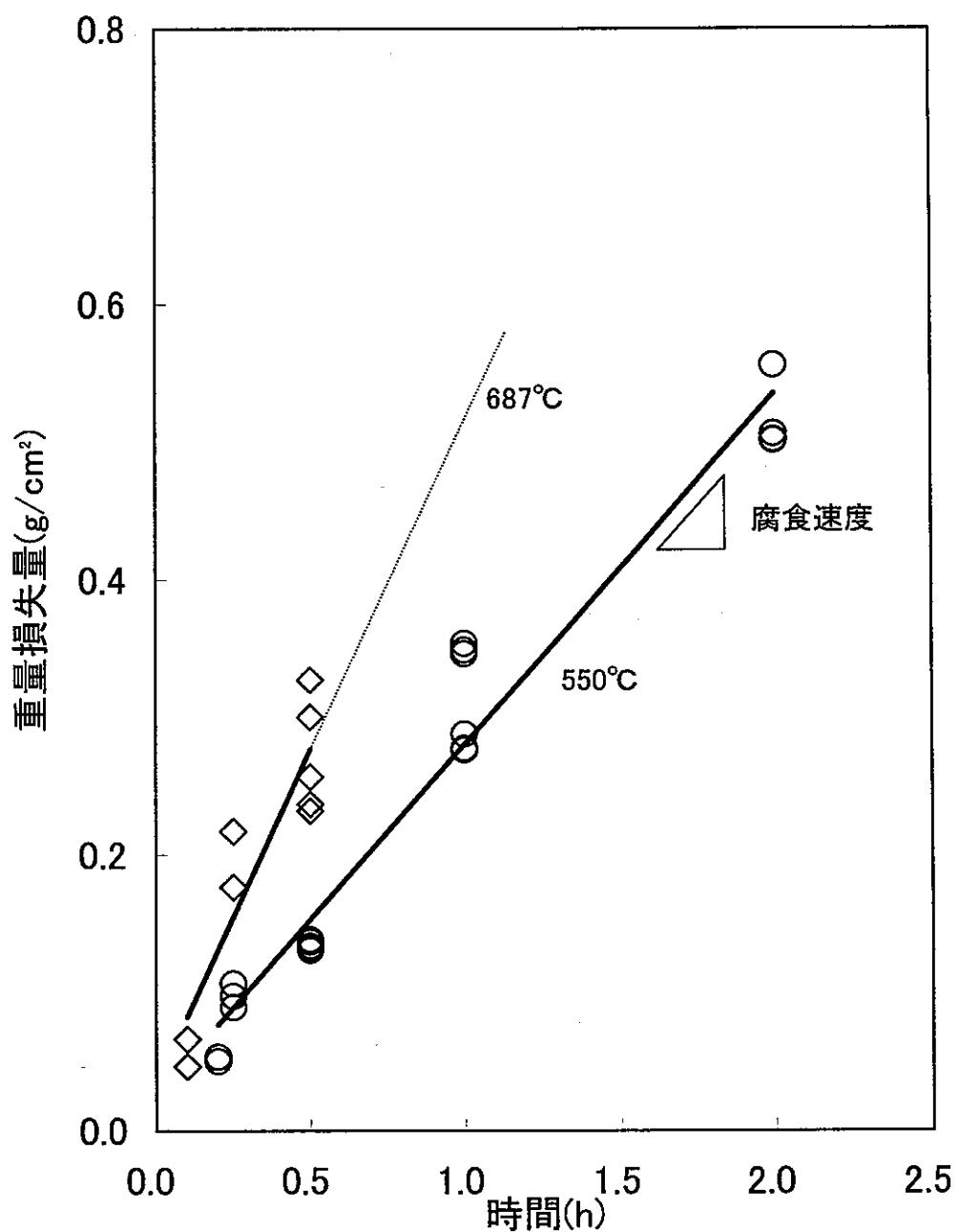


Fig.10 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NaOH系における時間依存性

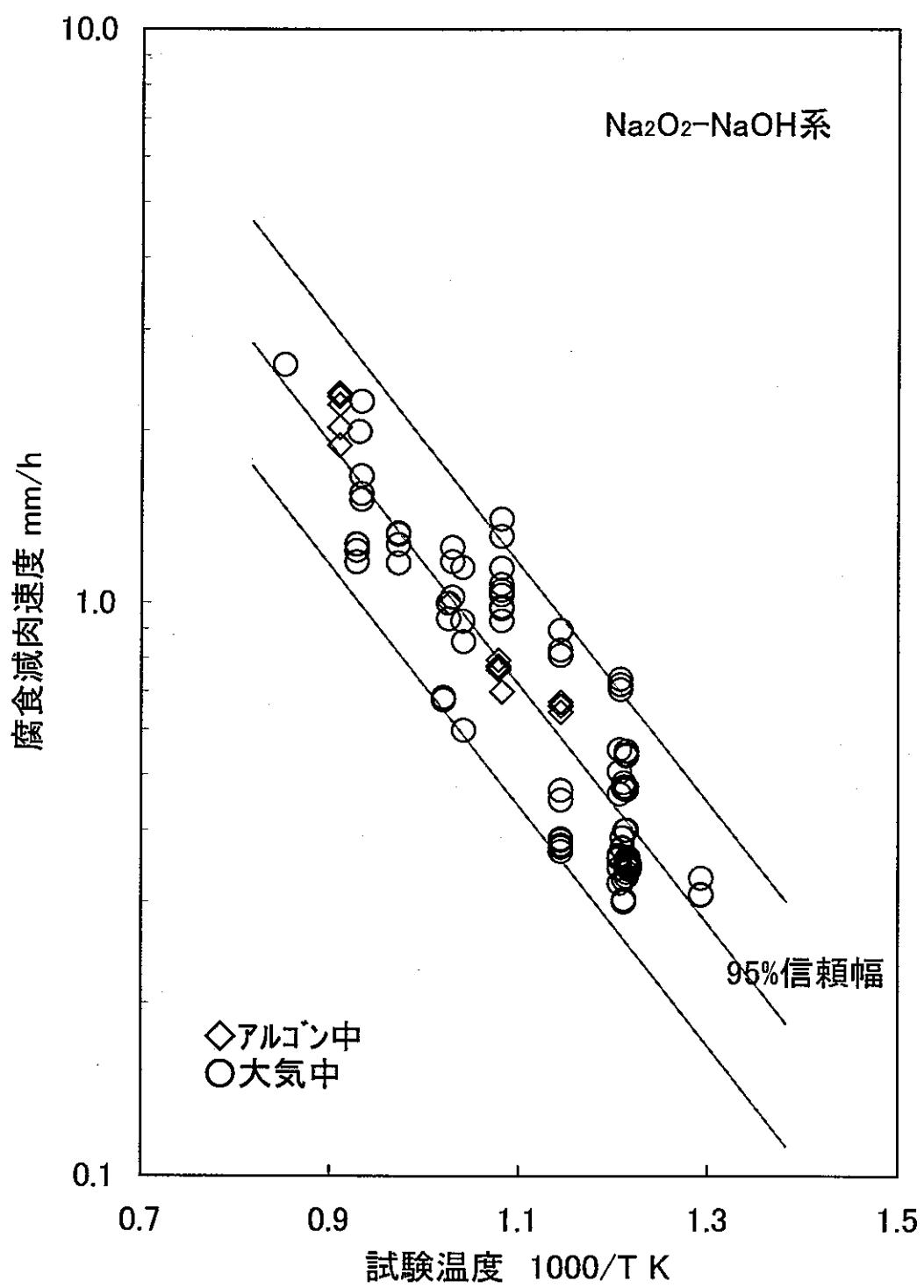


Fig.11 腐食減肉速度に及ぼす雰囲気の影響

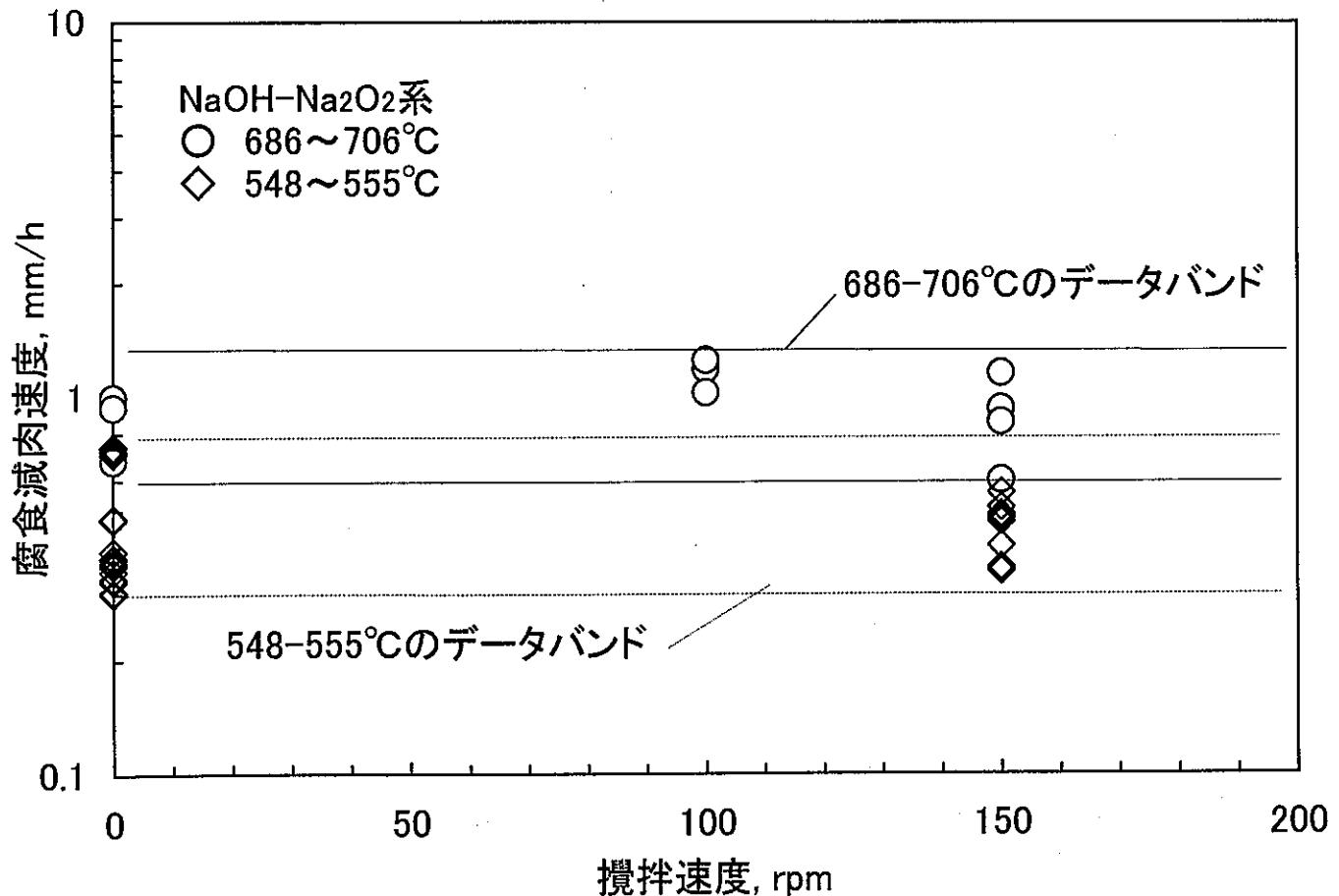


Fig.12 腐食減肉速度と搅拌速度の関係

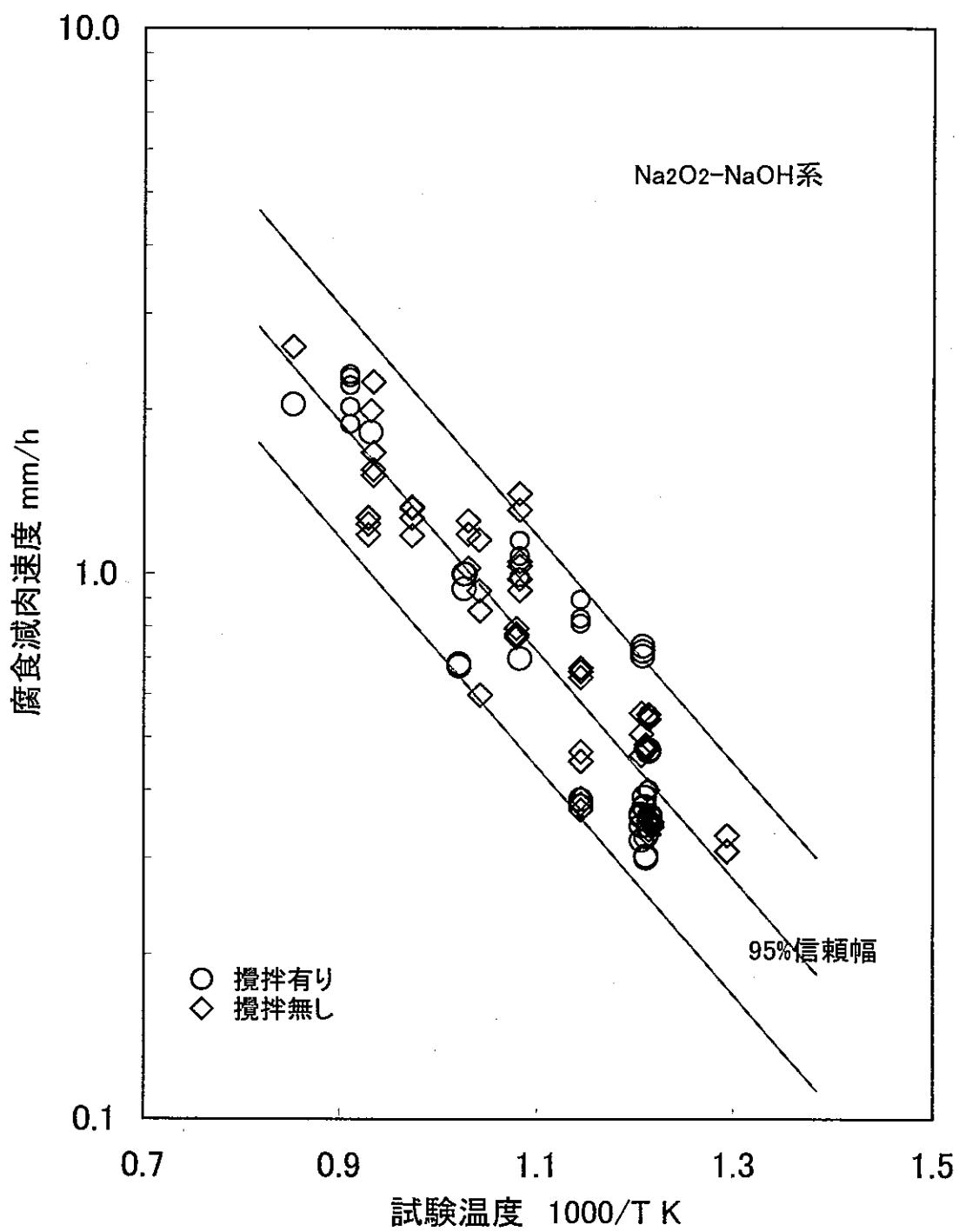


Fig.13 腐食減肉速度に及ぼす攪拌の影響

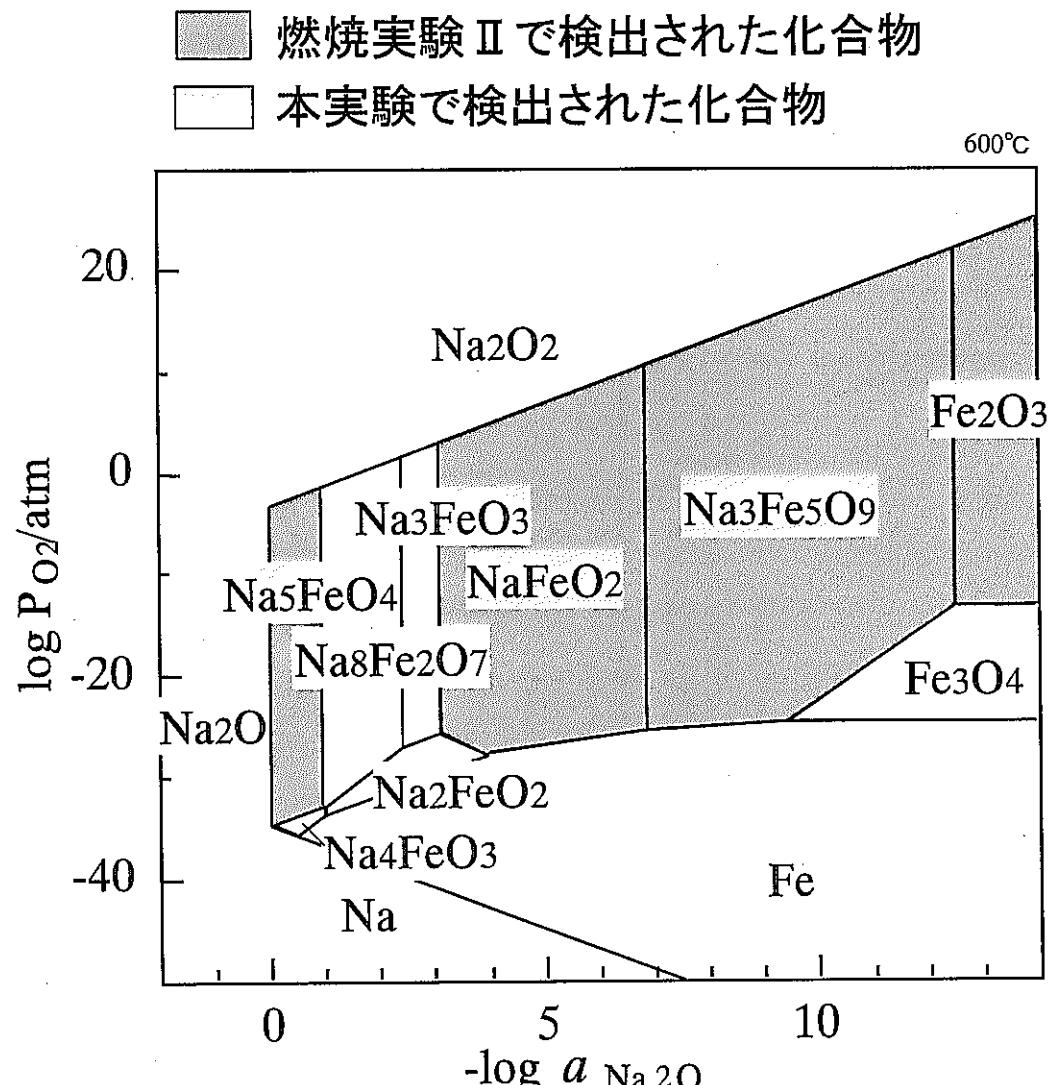


Fig.14 Na-Fe-O系化学ポテンシャル図

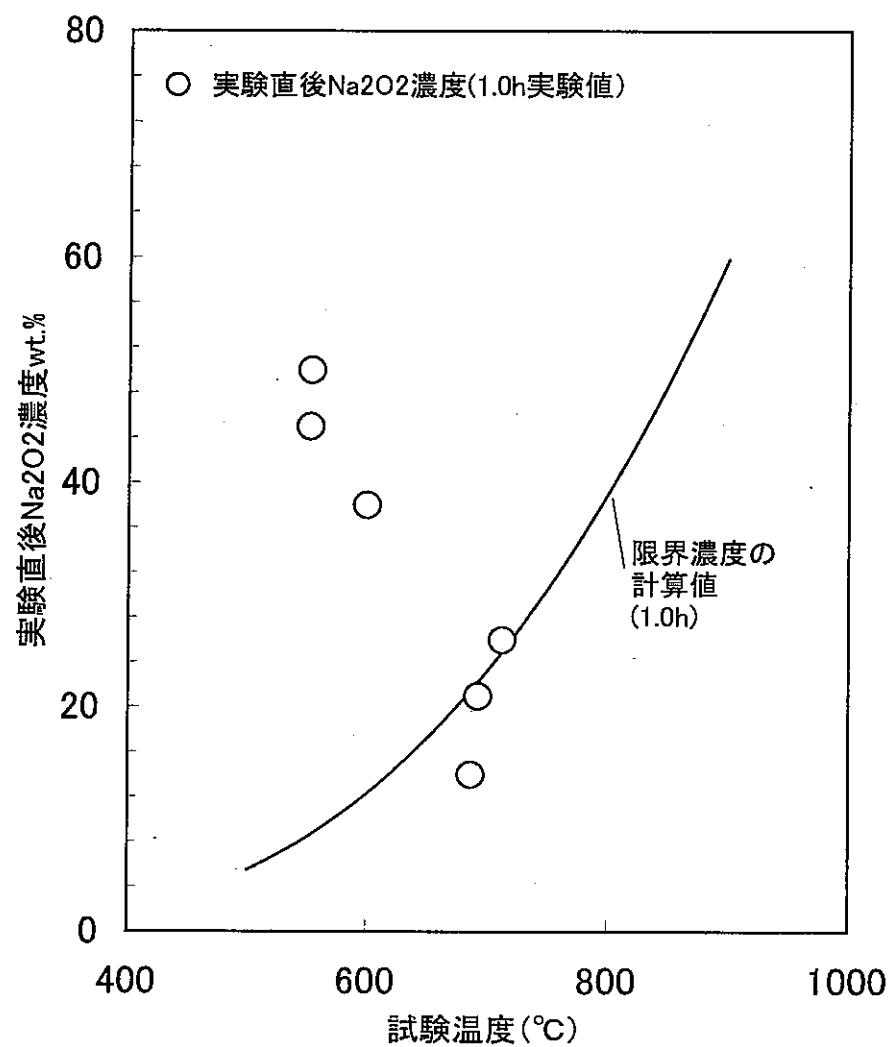


Fig.15 実験直後の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  濃度と限界  $\text{Na}_2\text{O}_2$  濃度の検討例

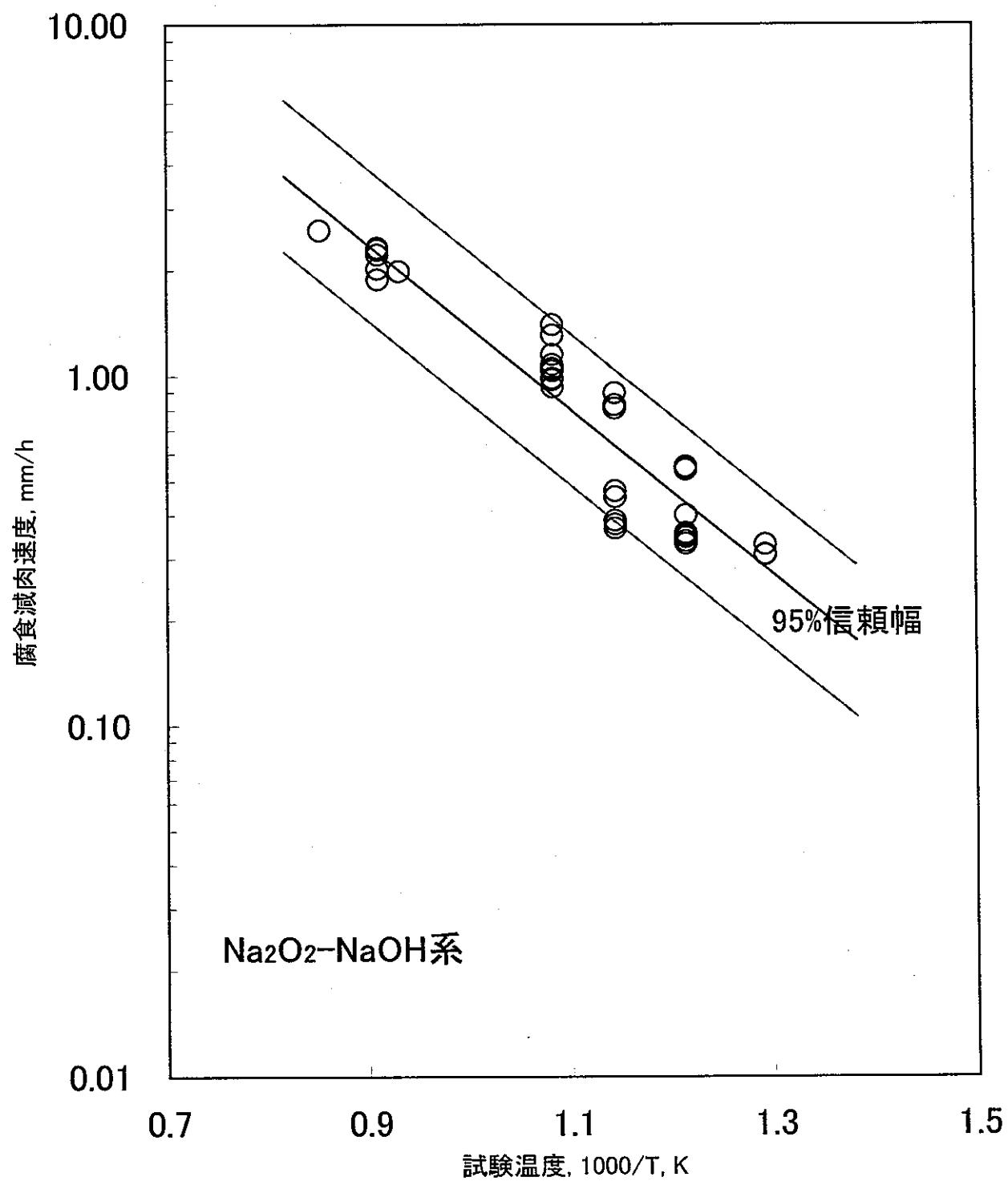


Fig.16 既報告(ref.4)の腐食減肉速度評価(38点)

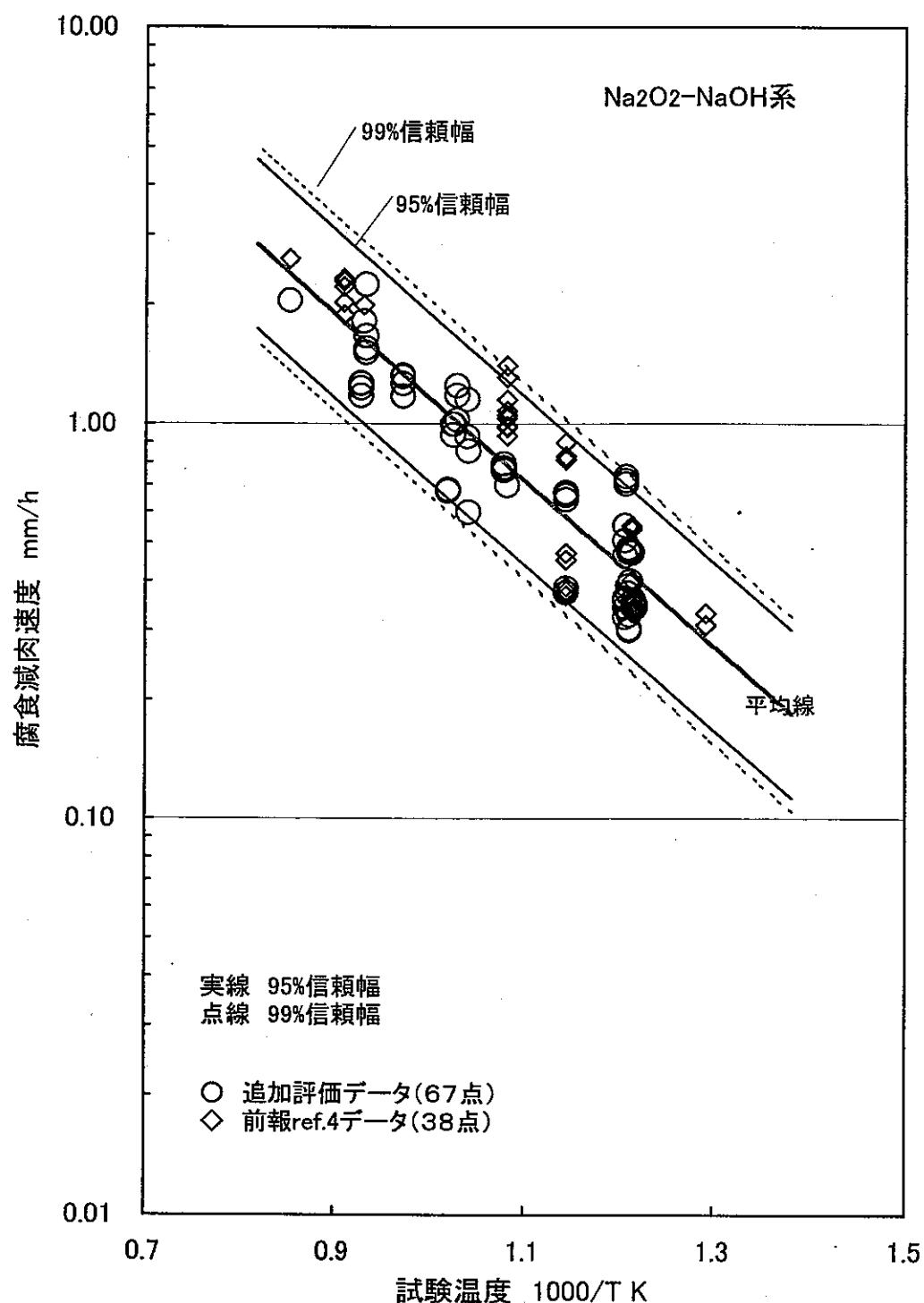


Fig.17 全データ105点による腐食減肉速度評価線

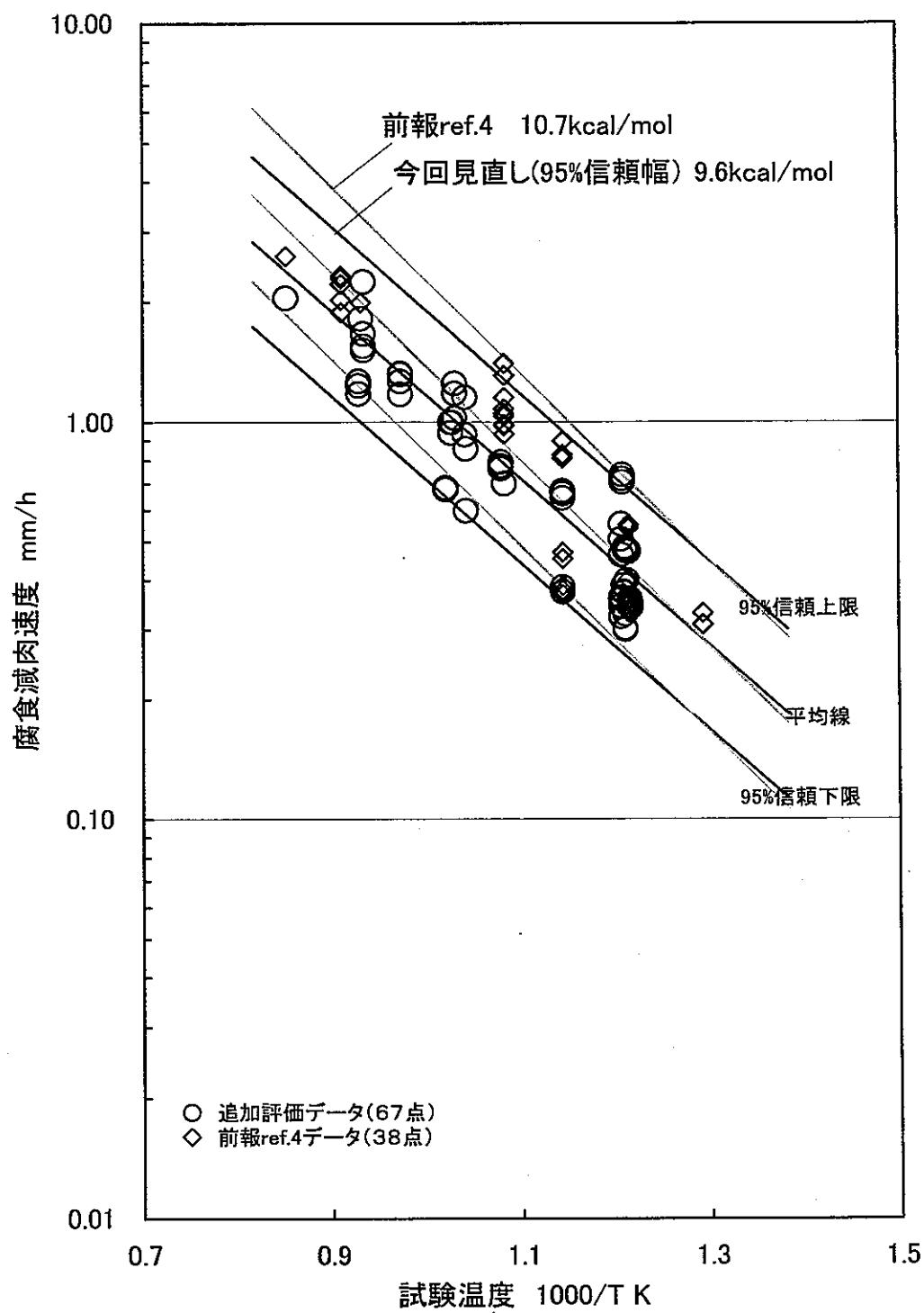


Fig.18 見直しに伴う腐食減肉速度評価線(95%信頼幅)の比較

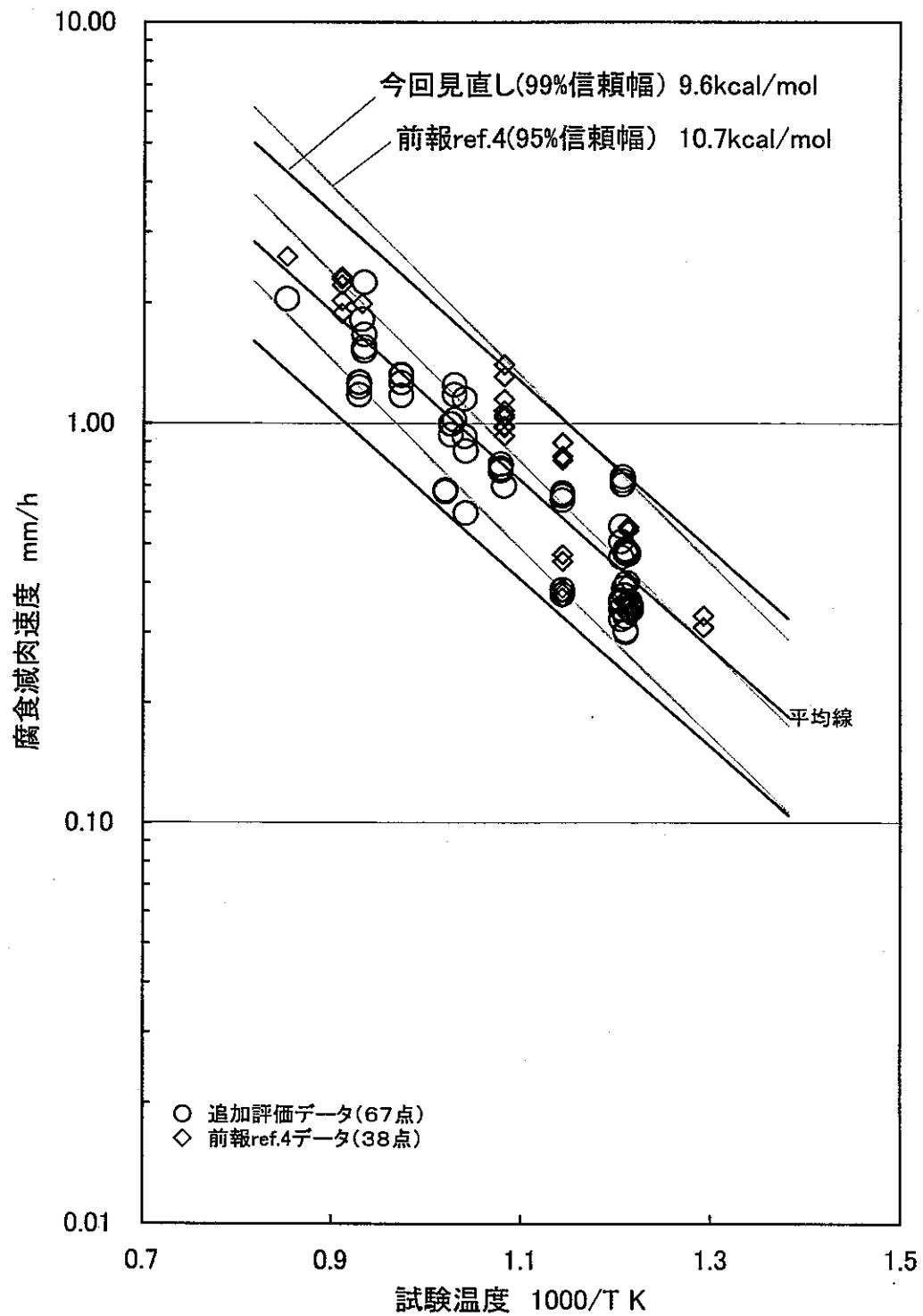


Fig.19 見直しに伴う腐食減肉速度評価線(99%信頼幅)の比較

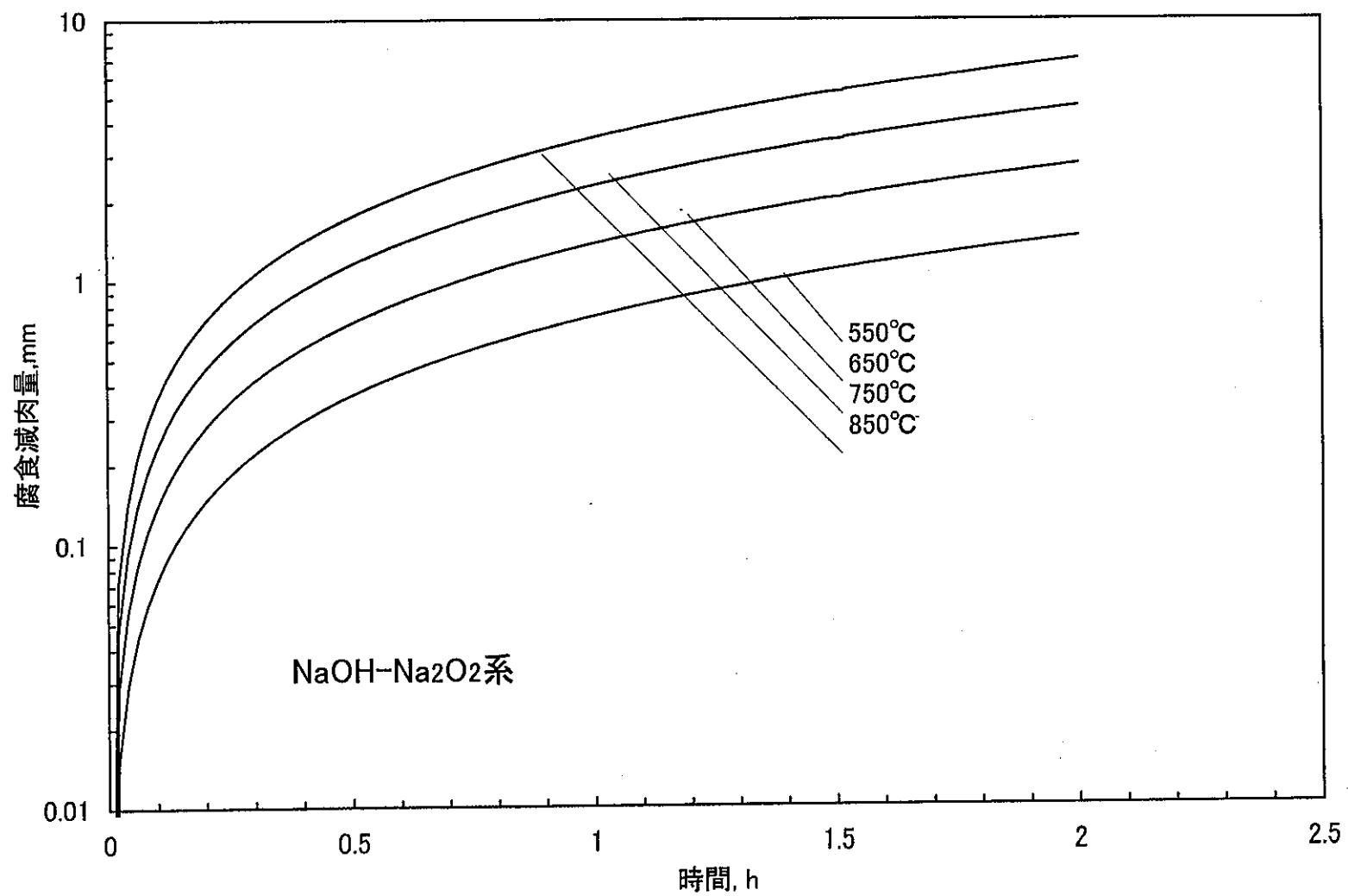


Fig.20 代表温度における腐食減肉量の計算値(99%信頼上限の例)

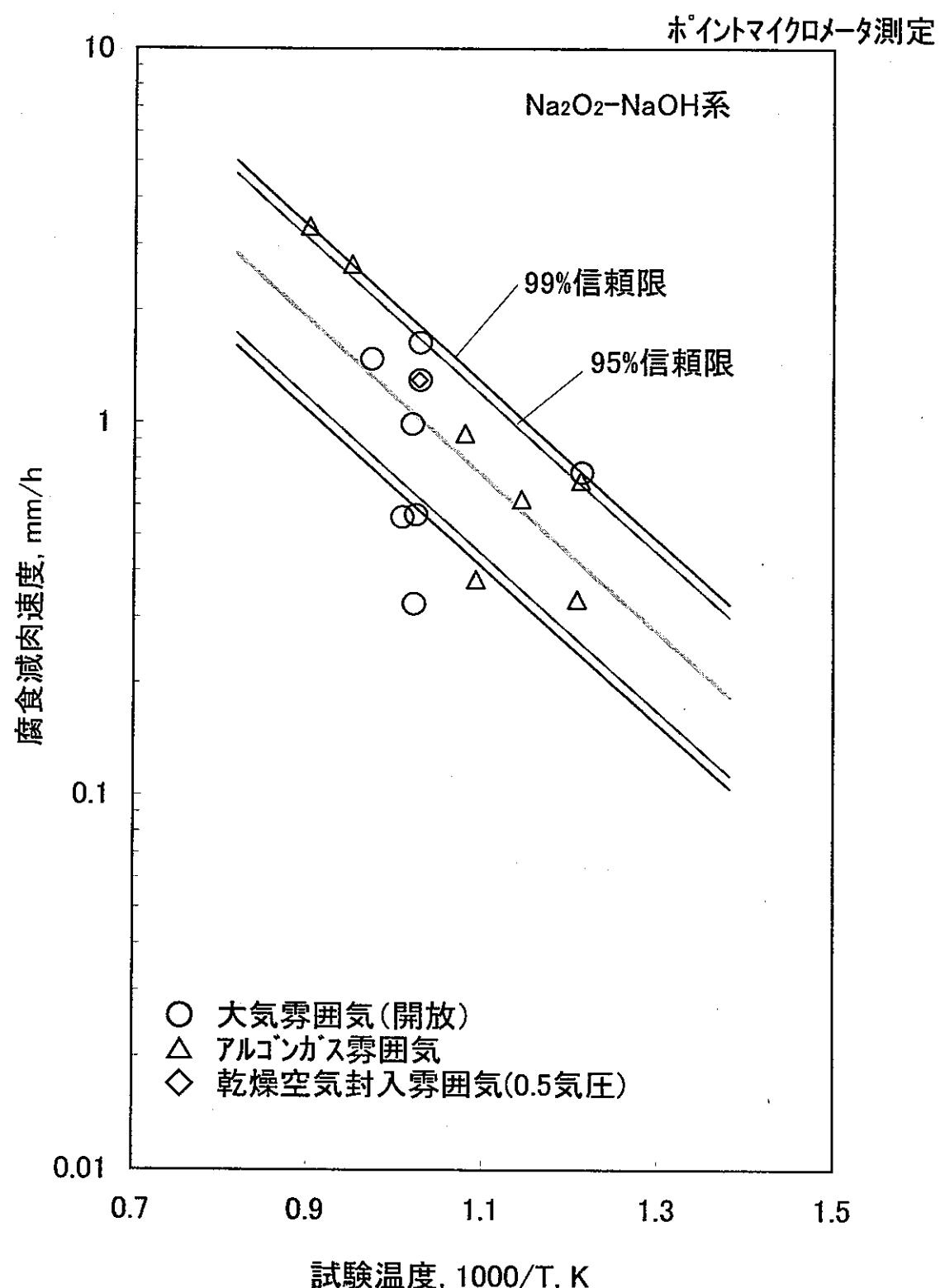
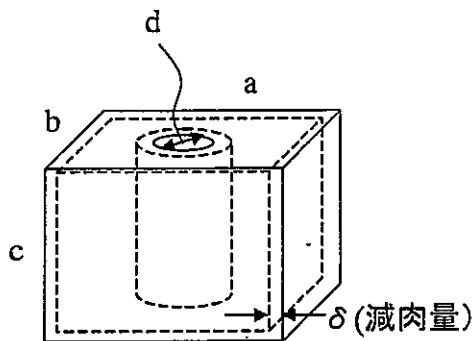


Fig.21 気液界面の最大減肉速度との比較

## Appendix-I 腐食減肉速度の補正計算



## 1. 初期値

試験前表面積 :  $S_0$ 試験前重量 :  $W_0$ 試験後重量 :  $W_{END}$  (以上実測値)重量変化量 :  $\Delta W = W_0 - W_{END}$ 減肉速度 :  $\phi(i)$  (補正前)

## 2. 補正值

減肉量 :  $\delta = \phi(i) \cdot t_H$ 

$$\begin{aligned} \text{試験後表面積} : S(i) &= 2\{(a-2\delta)(b-2\delta) - \pi(d/2+\delta)^2\} \\ &\quad + 2\{(a-2\delta)(c-2\delta) + (b-2\delta)(c-2\delta)\} \\ &\quad + 2\pi(d/2+\delta)(c-2\delta) \end{aligned}$$
減肉速度 :  $\phi(i+1) = \Delta W / (S(i) \cdot \rho \cdot t_H)$ ここで、 $\rho$  = 密度(7.85 g/cm<sup>3</sup>) $t_H$  : 試験時間(hr)

## &lt;フローチャート&gt;

