

Na₂O₂による鉄基材料の高温腐食挙動観察試験

(研究報告)

2003年1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)
2003

Na₂O₂による鉄基材料の高温腐食挙動観察試験

古川 智弘*、青砥 紀身*

要 旨

高温大気中における過酸化ナトリウム(以下、Na₂O₂)による鉄基材料の腐食進行過程を明らかにするために、熱天秤を用いた挙動観察試験を実施した。

得られた知見は以下のとおり。

- (1) 550℃加熱保持試験では、ほとんど重量増加が観察されない初期段階を経た後に、時間の経過に従って重量が増加する挙動(第2段階)が観察された。この挙動は、近年報告された同様な実験結果と同じであった。
- (2) 試験後の材料分析結果から、加熱保持中における腐食の進行状況がわかった。
 - ① 初期段階に、すでにNa₂O₂によるNaFe複合酸化物の形成を伴う腐食が進行している。
 - ② 第2段階には、第一段階に形成された腐食相(NaFe複合酸化物)が気中の酸素を取り込んでFe-O相(鉄酸化物)に変化(変質)する。
- (3) これらの結果から、Na₂O₂が関与する主たる腐食は、著者らがこれまでに提案している熔融塩型腐食機構で説明できることが確認された。

* 大洗工学センター 要素技術開発部 新材料研究グループ

Corrosion Progress of Iron Base Material under Sodium Peroxide in High Temperature

Tomohiro FURUKAWA* and Kazumi AOTO*

Abstract

In order to clarify corrosion progress of iron base material under sodium peroxide in high temperature, corrosion test in air has been performed using the thermogravimetry.

The major results are as follows:

- (1) Two types of behavior were observed at 550°C tests: Weight gain was no observed at “first stage”, and then it increased with progress of the passage time (“second stage”). The behavior was the same as the research result reported in recent years.
- (2) Corrosion progress during high temperature holding was proven from metallurgical examinations after the tests.
 - (a) Corrosion by Na_2O_2 was occurred at the first stage with Na-Fe complex oxides formation.
 - (b) The oxides were change to the iron oxides (Fe_xO_y) with the oxygen absorption in the atmosphere during second stage.
- (3) It was confirmed that the corrosion of iron base materials under sodium peroxide can be explained by the mechanism called as “Molten Salt Type Corrosion”

* Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division, O-arai Engineering Center / JNC

目 次

| | ページ |
|---------------------|-----|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. 試験 | 2 |
| 3. 結果および考察 | 5 |
| 3.1 試験挙動 | 5 |
| 3.2 材料分析 | 8 |
| 3.3 加熱保持中における重量増加挙動 | 9 |
| 4. 結論 | 15 |
| 謝辞 | 15 |
| 参考文献 | 16 |

図表リスト

| | ページ |
|--|-----|
| 図 1 SS400 製坩堝型試験体 | 3 |
| 図 2 試験装置 | 3 |
| 図 3 550℃保持中における試験体の重量変化挙動 | 5 |
| 図 4 550℃-7 時間保持試験時の試料の変化挙動 | 6 |
| 図 5 700℃保持中における試験体の重量変化挙動 | 7 |
| 図 6 700℃-5 時間保持試験時の試料の変化挙動 | 8 |
| 図 7 550℃-2h 保持試験材の EPMA 分析結果 | 11 |
| 図 8 550℃-7h 保持試験材の EPMA 分析結果 | 11 |
| 図 9 550℃-20h 保持試験材の EPMA 分析結果 | 12 |
| 図 10 550℃-20h 保持試験材(側壁部)の EPMA 分析結果 | 12 |
| 図 11 Na-Fe-O 系化学ポテンシャル図(800K) | 14 |
| | |
| 表 1 Na ₂ O ₂ 試薬の化学組成 | 2 |
| 表 2 試験体素材の化学成分 | 2 |
| 表 3 試験条件 | 4 |
| 表 4 550℃-20h 保持試験材の X 線回折結果 | 13 |
| 表 5 試験材付着物の X 線回折結果 | 13 |

1. はじめに

過酸化ナトリウム(Na_2O_2)が関与する鉄基材料の高温腐食機構として、著者らはナトリウム漏えい燃焼実験後の材料分析や種々の漏えいナトリウム環境下における鉄基材料の腐食試験結果等を踏まえて、“熔融塩型腐食”と呼称する機構を提案した。¹⁾³⁾これは、 Na_2O_2 の熔融状態に存在する過酸化イオン(O_2^{2-})が酸化剤となり、鉄が腐食される機構である。

近年、太田ら^{4),5)}は Na_2O_2 による鉄の高温腐食挙動を熱天秤により連続的に測定した。試験では、短冊型の鉄試料に Na_2O_2 を塗布し、 550°C の窒素・酸素混合雰囲気下に保持した時の重量変化^(注)が測定された。この結果、“重量増加がほとんど観察されない初期過程(第1段階という)”を経た後、“時間に比例して重量増加(第2段階という)”が生じ、その後“重量増加がほぼ停止(第3段階という)”するという3段階の挙動を示すことがわかった。

著者らは高温 Na_2O_2 中における鉄基材料の腐食速度評価試験では、試験中の熔融体中の O_2^{2-} の消費(試薬の疲弊)を考慮して短時間(0.5~2時間)浸漬結果から腐食速度を算出した。しかしながら、太田らの報告の第2段階で腐食が進行すると考えると、著者らの浸漬試験は、第1段階の“腐食がほとんど生じない初期過程”で実施されたこととなり、最大腐食速度は著者らの報告より大きくなる恐れがある。

また、太田らの実験結果を著者らが提案している腐食機構で説明しきれないという課題もある。つまり、著者らが提案している“熔融塩型腐食”機構における酸化駆動力は、熔融体中の O_2^{2-} であることから、腐食が進行しても重量変化として現れることはない。

これらの背景をもとに本研究では、 Na_2O_2 による鉄基材料の高温加熱保持中における腐食機構(重量増加挙動)を詳細に理解することを目的として、太田らと同様な試験およびその途中中断試験を実施し、当該試料の複数の材料分析結果から腐食の進行過程を明らかにすることとした。

(注) 気中酸素等を取り込んで腐食が進行すると考えられていることから、酸素等の取り込み量(腐食量)を重量変化で測定できると考えられている。

2. 試験

試験に供した Na_2O_2 試薬の化学成分を表 1 に示す。試薬は、MERCK 社製の純度 95%の Na_2O_2 で、市販状態では直径 0.5~1mm 程度の粒状である。試験には、高純度窒素ガスグローブボックス(露点: -80°C 以下、酸素濃度: 約 1ppm、以下 GB. という) 内でメノウ乳鉢により微粉砕したものを用いた。

鉄基材料試験体は、表 2 に示す化学成分からなる一般構造用圧延材 (JIS G 3101, SS400) から図 1 に示す坩堝型に加工したものである。試験体の底面中央部の突起物は、試験時の温度計測・制御用の熱電対挿入口である。あらかじめアセトンおよびエチルアルコールでそれぞれ 15 分間の超音波洗浄を行い、表面に付着している汚れや油分を除去した後、上述のグローブボックス内で試薬を充填した。

試験中の重量変化量の校正のために、グローブボックス内で充填試薬と試験体の重量を計量した。

表 1 Na_2O_2 試薬の化学組成

| Manufactory | Na_2O_2 | Cl | PO_4 | SO_4 | N | Al | (unit: wt.%) | |
|-------------|-------------------------|--------|---------------|---------------|--------|--------|--------------|--------|
| | | | | | | | Fe | Pb |
| MERCK | 95 | <0.002 | <0.0005 | <0.001 | <0.003 | <0.001 | <0.002 | <0.002 |

表 2 試験体素材の化学成分

| Manufactory | C | Si | Mn | P | S | (unit: wt.%) | |
|----------------|------|------|-----|-------|-------|--------------|--|
| | | | | | | Fe | |
| Kobe Steel,LTD | 0.16 | 0.14 | 0.7 | 0.012 | 0.006 | bal. | |

試験装置の構成図を図 2 に示す。試験体は、試験装置下部に設置された天秤から直立している Al_2O_3 製保護管により被覆された R 熱電対に設置し、赤外線ゴールドイメージ炉により加熱、保持した。試験中は、試験装置上部に設置された CCD カメラにより試験体内の試薬の様相を観察、記録した。試験装置のガス系ラインには油回転ポンプを接続しており、試験体設置後に系内を一旦真空排気した後に、試験ガスを連続供給した。試験ガスは、一般に販売されている圧縮空気 ($150\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$) であり、試験装置の上下部よりそれぞれ $100\text{ml}/\text{min}$ ずつ供給した。装置上部からのガス供給が試験部を通気し、下部からの供給は試験中に発生したナトリウムを含有するガスにより天秤が損傷するのを防止するためのパージガスの役割をしている。

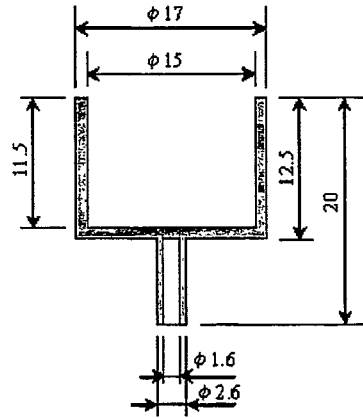


図 1 SS400 製坩堝型試験体

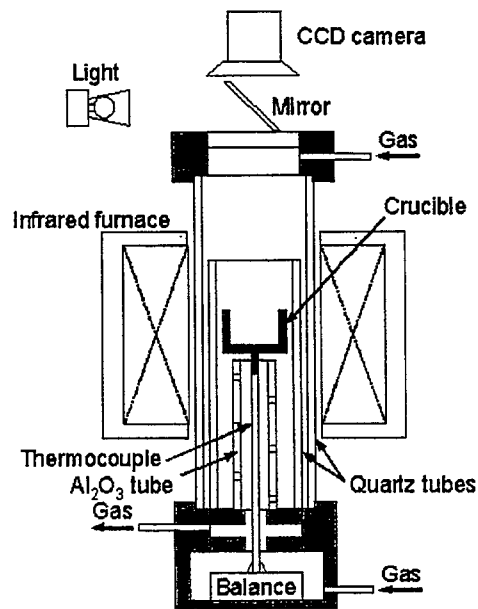


図 2 試験装置

試験条件を表 3 に示す。試験では、 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で試験体を所定の試験温度 (550°C または 700°C) まで加熱したのち、所定の試験時間温度保持を行い、この時の試薬が充填された試料容器の重量変化と CCD カメラによる試薬の様相を観察した。主たる試験パラメータである加熱保持時間は 2~20 時間の範囲に設定した。試験終了後、試験体をグローブ

ボックス内に移送し、重量変化量校正のための計量を行った後に、試験体内面に残存している反応生成物(付着物)を採取して窒素ガス中で X 線回折(X-ray diffraction analysis; XRD)を行った。また、試験体内表面と付着物との界面における反応状況を詳細に観察するために、試験体断面の電子線マイクロアナライザ(electron probe X-ray micro-analyzer; EPMA)による元素濃度分析を行った。

表 3 試験条件

| 試験容器 | 試薬 | 試薬充填率* | 昇温速度 | 試験温度 | 保持時間 | 雰囲気 |
|--------------------|--------------------------------|-----------------------|----------|-------|---------------------------|------------------|
| JIS-SS400 製 坩堝状 | Na ₂ O ₂ | 200mg/cm ² | 50°C/min | 550°C | 2h, 4.5h, 7h, 12h, 20h | 空気流 100ml/min |
| | | | | 700°C | 5h | |

* 試薬充填率は、充填量を試験体内側底面積で除した値

3. 結果および考察

3.1 試験挙動

550°C加熱保持中の試験体の重量変化挙動を図3に示す。横軸は50°C/minで550°Cに加熱してからの経過時間(保持時間)である。縦軸は Na_2O_2 が充填された試験体の重量変化に対して、試験体外側(側面、底面および熱電対挿入突起表面)は試験温度により大気酸化が生じ、試験体内側(側面と底面)は Na_2O_2 に起因する腐食が進行するという仮定のもとに、試験体内側における単位面積あたりの重量変化を示したものである。図中の重量変化曲線の方端に●印が付加されているものは試験前後の上皿天秤による重量変化量を正として試験中の熱天秤のドリフトを補正したことを示している。

今回実施した重量変化挙動は、同図に併せてプロットした太田らの結果^{4),5)}とほぼ同様であるといえる。つまり、保持開始から約3~4時間の間はほとんど“重量増加が観察されない期間”が認められた後に重量増加が生じた。途中中断試験(保持時間、2時間、4.5時間、7時間および12時間)でも、この20時間試験をトレースするような挙動であった。

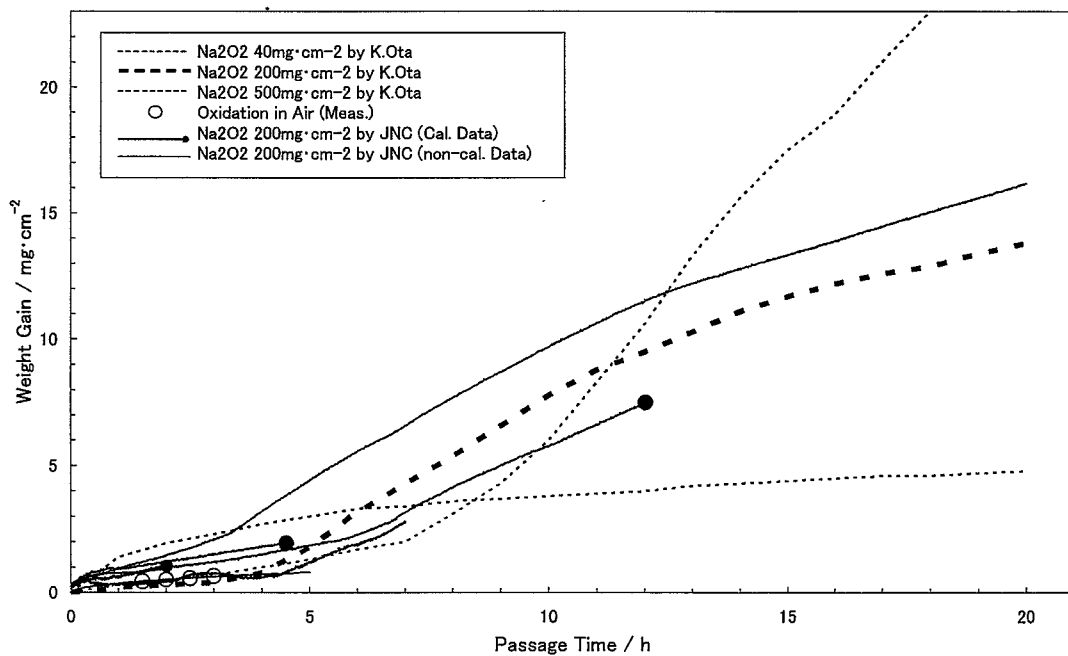


図3 550°C保持中における試験体の重量変化挙動

7時間保持試験時の CCD カメラによる試験中の試薬の観察結果を図4に示す。Na₂O₂の融点は約 650°Cであるため、550°C試験の場合には保持開始直後は試験前との変化が認められない。しかしながら、保持開始 10 分を経過したあたりから溶融体の形成が始まり、約 1 時間経過時には容器内は全て溶融体(反応生成物)に変化した。その後、時間が経つにつれて溶融体の量が徐々に減少しているように観察されたが、ガス成分が放出されたり、溶融体が変色したりするような視覚的な明らかな変化は観察されなかった。ただし、溶融体は時間の経過とともに、坩堝の側面を這い上がり外に出てくる現象が観察されている。

これらの視覚的な変化は、いずれも重量変化(図3)には現れていなかった。

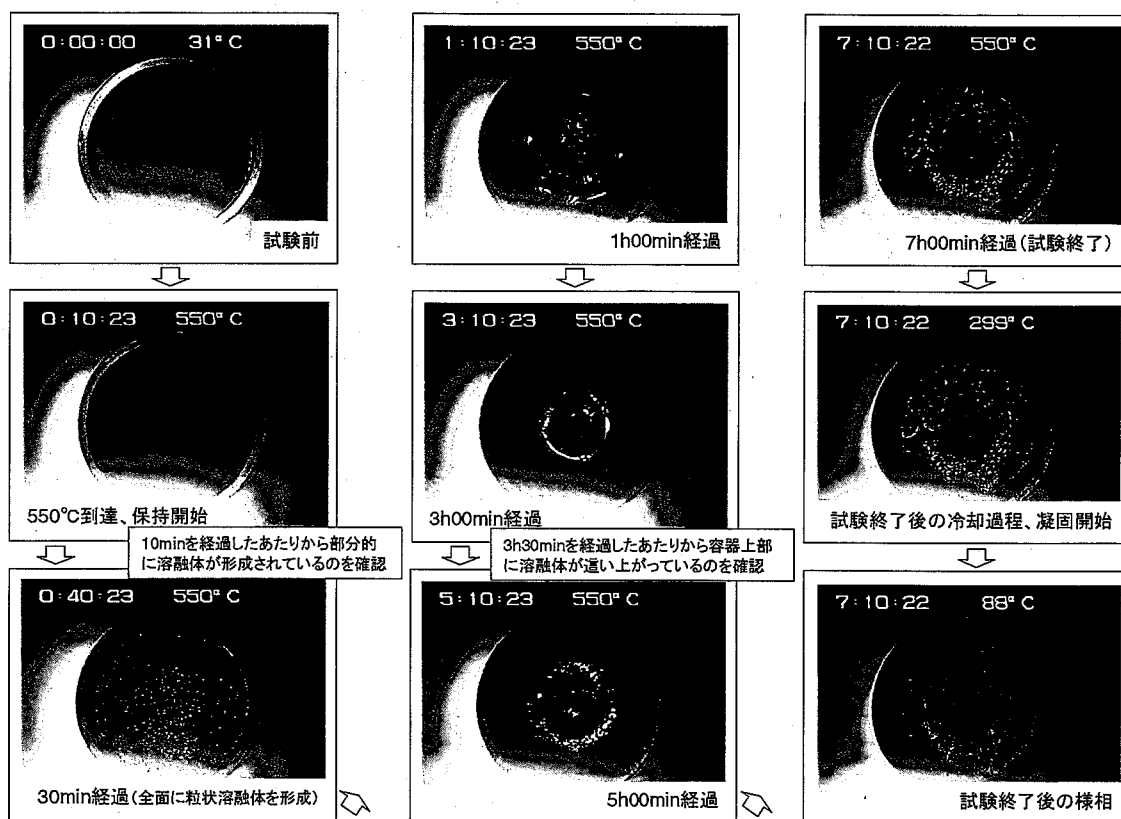


図4 550°C-7時間保持試験時の試料の変化状況

700°C保持試験時の重量変化挙動を図5に、CCDカメラによる観察結果の一例を図6に示す。

CCDカメラによる観察結果からわかるように昇温途中の約630°Cより試薬の溶解が始まり、試験温度である700°Cにおいては試料が完全に溶融していることが観察された。この試料の溶解が始まるとともに、 Na_2O_2 溶融体の蒸発による負の重量変化も観察された。その後の試薬の変化は視覚的にはほとんど観察されなかった。この負の重量変化の後には、全体的には放物線型と思われる重量変化挙動を示した。途中4箇所重量変化に“ずれ”が認められるが、これは試料溶解時に試料容器中心軸がずれ、試料容器を囲むように配置されている石英ガラス製反応管と接触したためである。

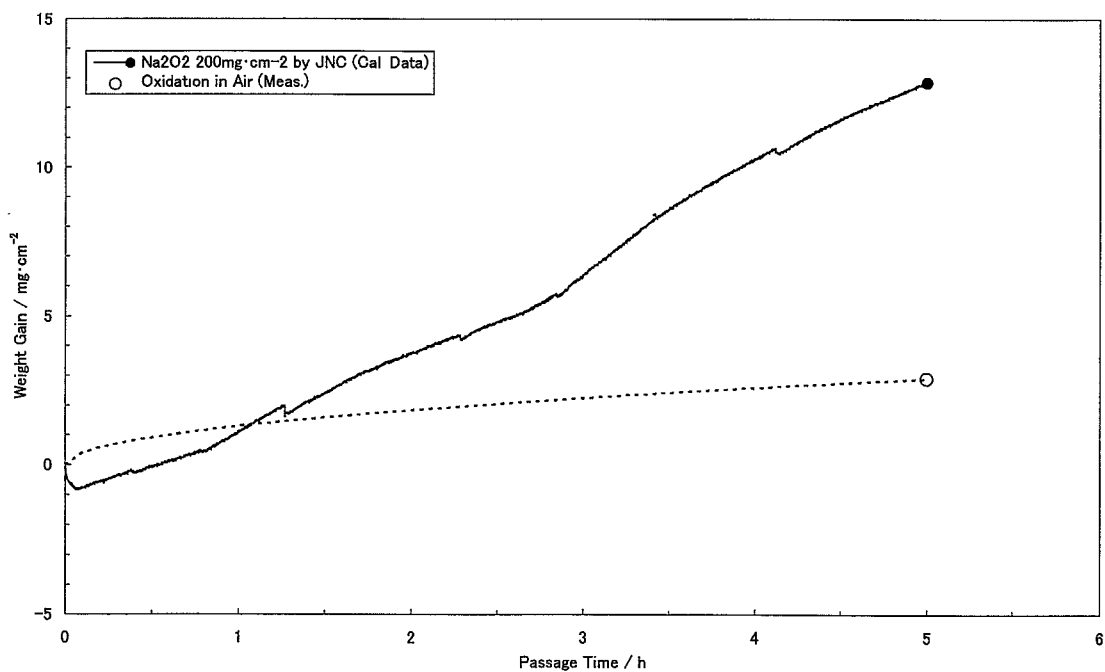


図5 700°C保持中における試験体の重量変化挙動

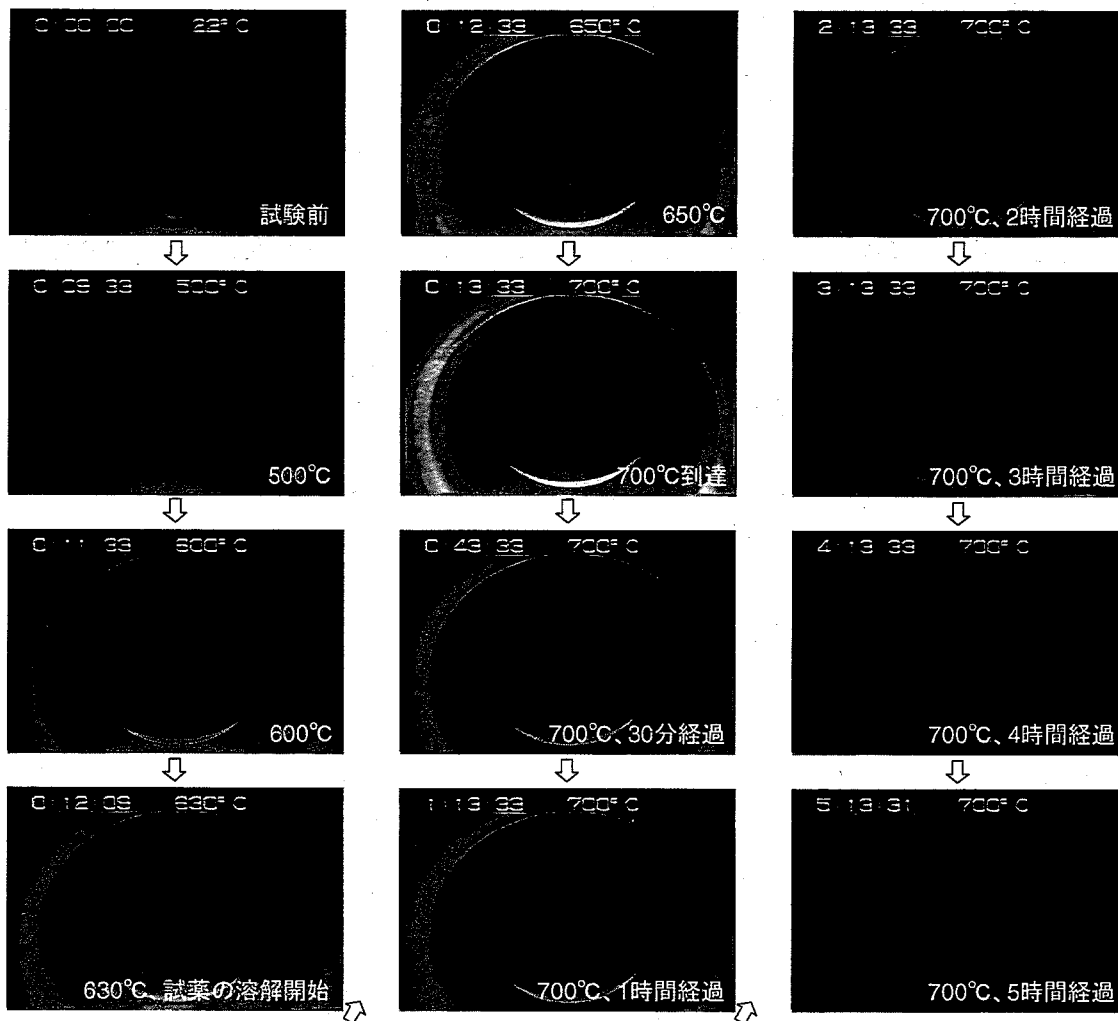


図 6 700°C-5 時間保持試験時の試料の変化状況

3.2 材料分析

550°C-2 時間保持、7 時間保持および 20 時間保持試験材容器底面部における試験体-附着物界面部の EPMA 分析結果を図 7~図 9 に示す。

試験体-附着物界面に着目して各保持時間におけるナトリウム、鉄および酸素の濃度分布を比較してみると、試験中に熱天秤の変化がほとんど観察されていない 550°C-2 時間保持試験材ですでに母相上に 15 μ m 程度の Na-Fe-O 層が形成されていた。その後、保持時間が長くなるにつれてこの母相上の化合物は Na-Fe-O 相から Fe-O 相に変化していき、550°C-20 時間保持試験材では母相上に約 20 μ m の Fe-O 相(図 9 中に△印で挟んだ範囲)が形成され、その上に Na-Fe-O 相が形成されていることが確認された。

550°C-20 時間試験材の試験体底面部の附着物について、上層部と下層(附着物-容器界面)部の 2 つに分けて採取した試料の XRD 結果を表 4 に示す。上層部からは、NaOH、

Na₂CO₃とともに NaFe 複合酸化物、NaFeO₂ が同定され、下層部(界面)からは、NaFe 複合酸化物が同定されず、Fe 酸化物(Fe₃O₄ および Fe₂O₃) が同定された。これにより、坩堝直上の界面部には Fe 酸化物が形成され、その上部に NaFe 複合酸化物が形成されていることが確認された。この結果は、上述の底面部の EPMA 結果と一致している。

これらの結果をまとめると、熱天秤による重量変化がほとんど観察されない領域(保持開始から約 4 時間の範囲)で、すでに Na₂O₂ による NaFe 複合酸化物の形成を伴う腐食が進行しており、その後の重量変化が観察される領域ではその腐食相が気中酸素の取り込みにより Fe-O 相に変化していくことが確認された。つまり、Na₂O₂ が関与する主たる腐食には、気中酸素は影響しないことが確認された。

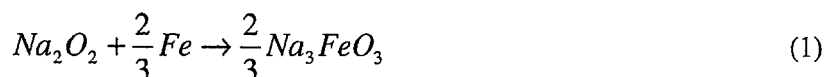
図 4 に記載したように、加熱保持中に溶融体が容器壁面を這い上がってくる状況が観察された。この溶融体による容器側壁部の腐食の有無を確認するために、550°C-20 時間保持試験材の側壁部について EPMA 分析を行った。分析結果を図 10 に示す。

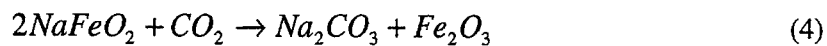
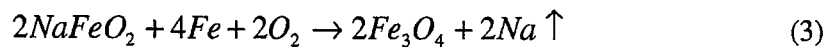
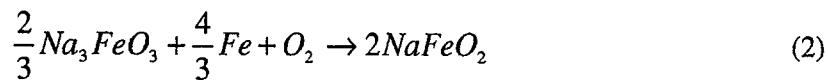
母相上には約 10μm の Fe-O 相(図中に△印で挟んだ範囲)が形成され、その上には底面部で観察された Na-Fe-O 相はほとんど観察されず、NaOH とと思われる相が観察されていた。上述の底面部の観察結果から、腐食は Na-Fe-O 相の形成を伴うことが確認されていることから、側壁部は大気酸化による Fe-O 相の形成が主であって、加熱保持中に側壁部に這い上がってきた溶融体による腐食はほとんど生じていないと考えられる。

3.3 加熱保持中における重量増加挙動

本節では、試験後の反応生成物の XRD 分析結果を参考に、試験中に生じた反応を推測してその時の気中酸素等の取り込みによる重量変化量を理論的に算出し、実際の重量変化量と比較することにより、その反応の進行の妥当性を確認する。

全試験ケースにおける試験体内の付着物の X 線回折結果を表 5 に、800K における Na-Fe-O 系化学ポテンシャル図⁶⁾を図 11 に示す。この結果を参考に、Na₂O₂ により高次配位複合酸化物(Na₃FeO₃)がはじめに形成され、重量変化を伴う高次配位複合酸化物(Na₃FeO₃)から低次配位複合酸化物(NaFeO₂)への変化がその後に生じ、さらには鉄酸化物やナトリウム炭酸化物へと変化していくものし、その時の重量増加量について算出する。具体的には、以下に示す(1)および(2)のパスで NaFeO₂ が形成され、それが(3)および(4)の反応により鉄酸化物およびナトリウム炭酸化物が形成されるものとする。





試験に供した Na_2O_2 量は 352mg (4.51mmol) であり、これが Na_3FeO_3 生成に全て消費されると、(1)式より 3.01mmol の Na_3FeO_3 が形成される。これに容器主成分の Fe および気中酸素が取り込まれる(2)式が進行した場合、消費される気中酸素量は 72.2mg(4.52mmol)となる。

550°C-20 時間保持試験では、 NaFeO_2 とともに Fe_3O_4 や Na_2CO_3 が検出されていることから、一部は(3)式および(4)式の反応が進む。ここでは酸素の最大取り込み量を算出することとし、(3)式により酸素が取り込まれると考えると、その量は 144.2mg となる。単位面積あたりの重量増加量に換算すると $82\text{mg}/\text{cm}^2$ となって、550°C-20 時間保持試験で認められた実測値、約 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ とほぼ同じ結果となった。

一方、気中の酸素を図 3 より簡易的に $1\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ で取り込んで直接 NaFeO_2 を形成する腐食反応、もしくは鉄酸化物 Fe_3O_4 を形成し、それが直接 Na_2O_2 に溶解することを想定した腐食(酸化)反応が生じると仮定した場合、両者ともにそのときの鉄の腐食速度はおおよそ $10^{-3}\text{mm}/\text{h}$ となる。この値は吉田ら⁷⁾が実施した熔融塩型腐食における 550°C の腐食速度の 99%信頼下限値 $0.2\text{mm}/\text{h}$ よりも 2 桁小さな値となり、これらの腐食反応では熔融塩型腐食と称している腐食量を再現できていないこととなる。

これら化学量論的検討結果は、3.2 節で述べた、①熱天秤による重量変化がほとんど観察されない保持開始初期に NaFe 複合酸化物の形成を伴う腐食が進行すること、②その後の重量変化が観察される領域では腐食相が気中酸素の取り込みにより Fe-O 相に変化していくこと、という材料分析結果に基づく結果と一致した。

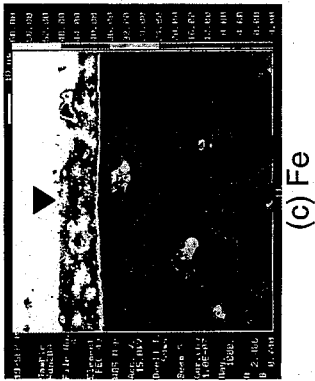
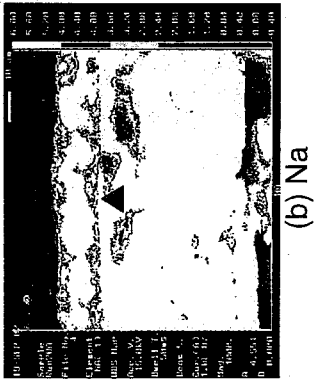
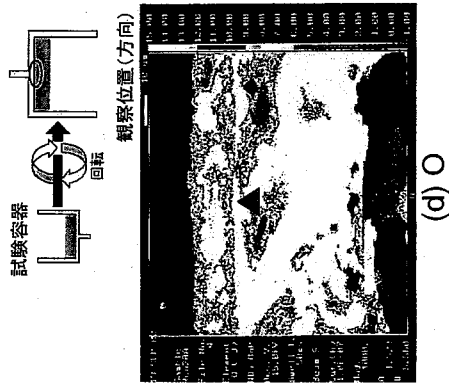


図7 550°C-2h 保持試験材の EPMA 分析結果

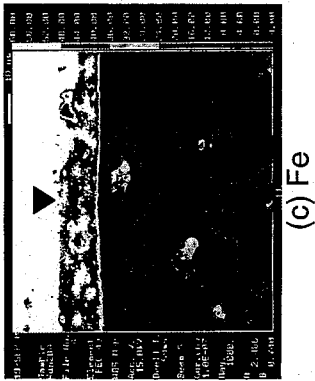
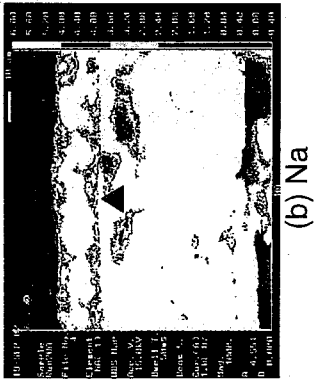
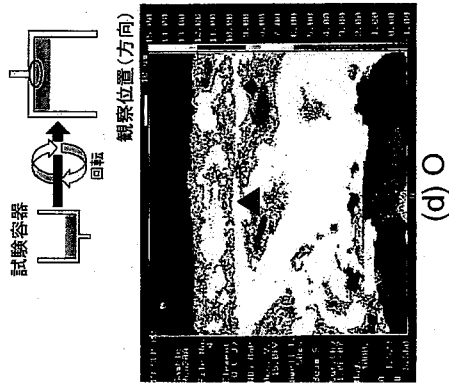


図8 550°C-7h 保持試験材の EPMA 分析結果

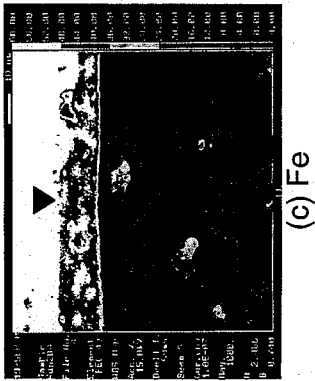
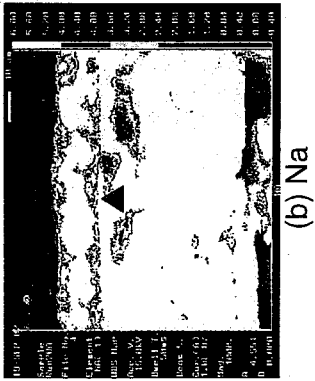
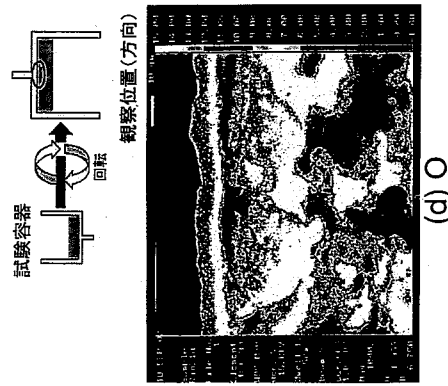


図7 550°C-2h 保持試験材の EPMA 分析結果

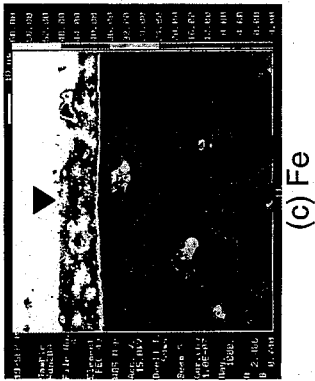
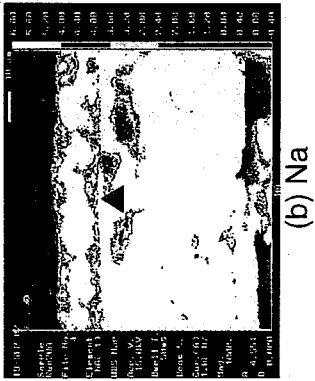
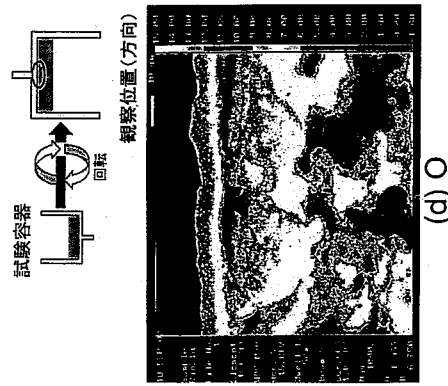
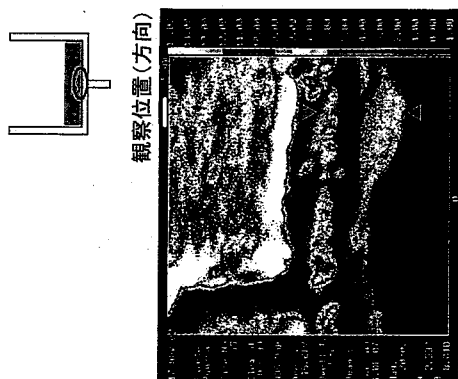


図8 550°C-7h 保持試験材の EPMA 分析結果



(d) O

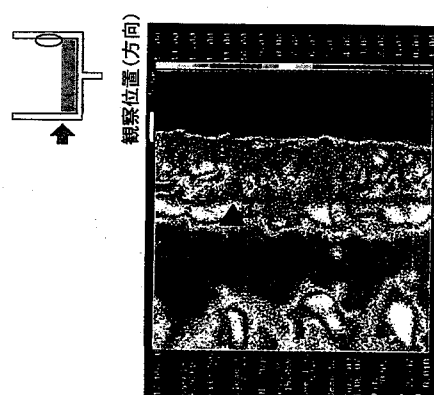


(b) Na

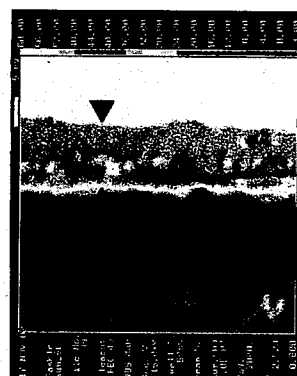
図9 550°C-20h 保持試験材のEPMA 分析結果



(a) BSE

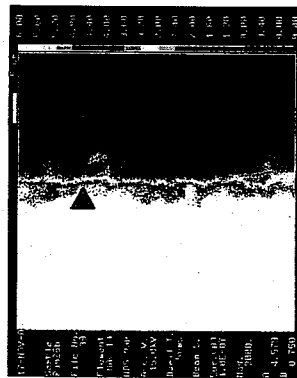


(d) O



(b) Na

図10 550°C-20h 保持試験材(側壁部)のEPMA 分析結果



(a) BSE

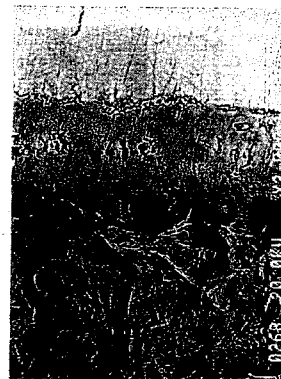


表 4 550°C-20h 保持試験材の X 線回折結果

| 温度 | 保持時間 | XRD結果 |
|-------|------|---|
| 550°C | 20h | 付着物(上層): NaOH, Na ₂ CO ₃ , NaFeO ₂ |
| | | 界面: NaOH, Na ₂ CO ₃ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ |

表 5 試験材付着物の X 線回折結果

| 試薬 | 試料充填量 | 温度 | 保持時間 | 雰囲気 | 残留物のXRD結果 |
|--------------------------------|--------------------|-----|------|------------------|--|
| | mg/cm ² | °C | h | | |
| Na ₂ O ₂ | 199 | 550 | 2 | 空気流 100ml/min | Na ₂ O ₂ , NaOH |
| Na ₂ O ₂ | 200 | 550 | 4.5 | 空気流 100ml/min | Na ₂ O ₂ , NaOH, Fe ₂ O ₃ <同定不可能ピーク有> |
| Na ₂ O ₂ | 200 | 550 | 7 | 空気流 100ml/min | NaOH, Na ₂ CO ₃ , NaFeO ₂ , Na ₂ O ₂ (?) <同定不能ピーク有り> |
| Na ₂ O ₂ | 200 | 550 | 12 | 空気流 100ml/min | Na ₁₄ Fe ₆ O ₁₆ , NaOH, NaFeO ₂ |
| Na ₂ O ₂ | 200 | 550 | 20 | 空気流 100ml/min | NaFeO ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaOH |
| | | | | | T/C付着物: Na ₂ CO ₃ |
| Na ₂ O ₂ | 200 | 700 | 5 | 空気流 100ml/min | Na ₃ FeO ₃ , NaOH, NaFeO ₂ , Na ₂ CO ₃ |

※ 表 4 のように坩堝型試験体内付着物について細かく試料採取していない。

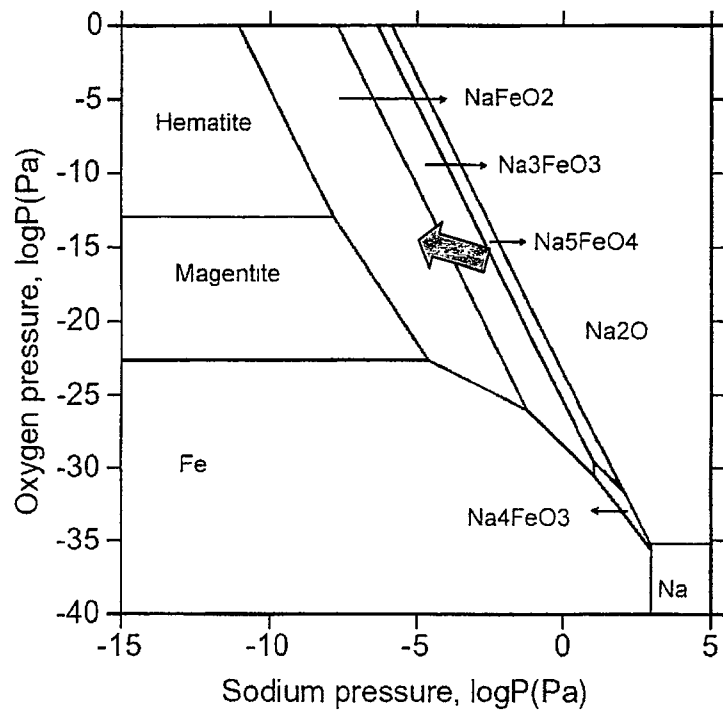


図 11 Na-Fe-O 系化学ポテンシャル図 (800K)⁶⁾

4. 結論

高温大気中における Na_2O_2 による鉄の腐食の進行過程を詳細に調べた。その結果、太田ら⁴⁾⁵⁾ が報告したように、 550°C 試験初期には重量増加がほとんど観察されない挙動を示した後に、時間の経過に伴って重量増加する挙動が観察された。

途中中断試験材の反応生成物の X 線回折および反応生成物-Fe 母材界面の EPMA 分析により、腐食の進行状況を調べたところ、①試験初期の重量増加が観察されないときに、すでに Na_2O_2 による NaFe 複合酸化物の形成を伴う腐食が進行していること、②その後の重量変化が認められる状態には、その腐食相 (NaFe 複合酸化物) が気中酸素の取り込みにより Fe-O 相に変化していくことが確認された。つまり、 Na_2O_2 が関与する主たる腐食は、著者らがこれまでに提案している熔融塩型腐食機構で説明できることを示した。

謝 辞

熱天秤を用いた腐食挙動観察試験および試験後の反応生成物の X 線回折には、新材料グループ常駐の常陽産業(株)大久保和行氏の協力を得た。

参考文献

- 1) 伊藤和元他, 日本原子力学会誌, Vol.39, p.704 (1997)
- 2) Aoto K, Proceedings of the Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry, PV 98-9, p.287 (1998)
- 3) Aoto K, Hirakawa Y, Kuroda T, Proceedings of the Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry, PV 98-9, p.275 (1998)
- 4) K. Ota, S. Mitsushima, N. Hattori and N. Kamiya, Bull. Chem. Soc. Jpn., 75, p.1855 (2002)
- 5) 服部尚隆, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, 第 8 回日中熔融塩化学と技術に関する国際会議並びに第 32 回熔融塩化学討論会講演要旨集, J2B07, p.75 (2000)
- 6) J. Huang, T. Furukawa and K. Aoto, 核燃料サイクル開発機構研究成果報告書, JNC TN9400 2002-006 (2002)
- 7) 吉田英一, 青砥紀身, 平川康, 田所裕, 核燃料サイクル開発機構研究成果報告書, JNC TN9400 2000-024 (1999)