



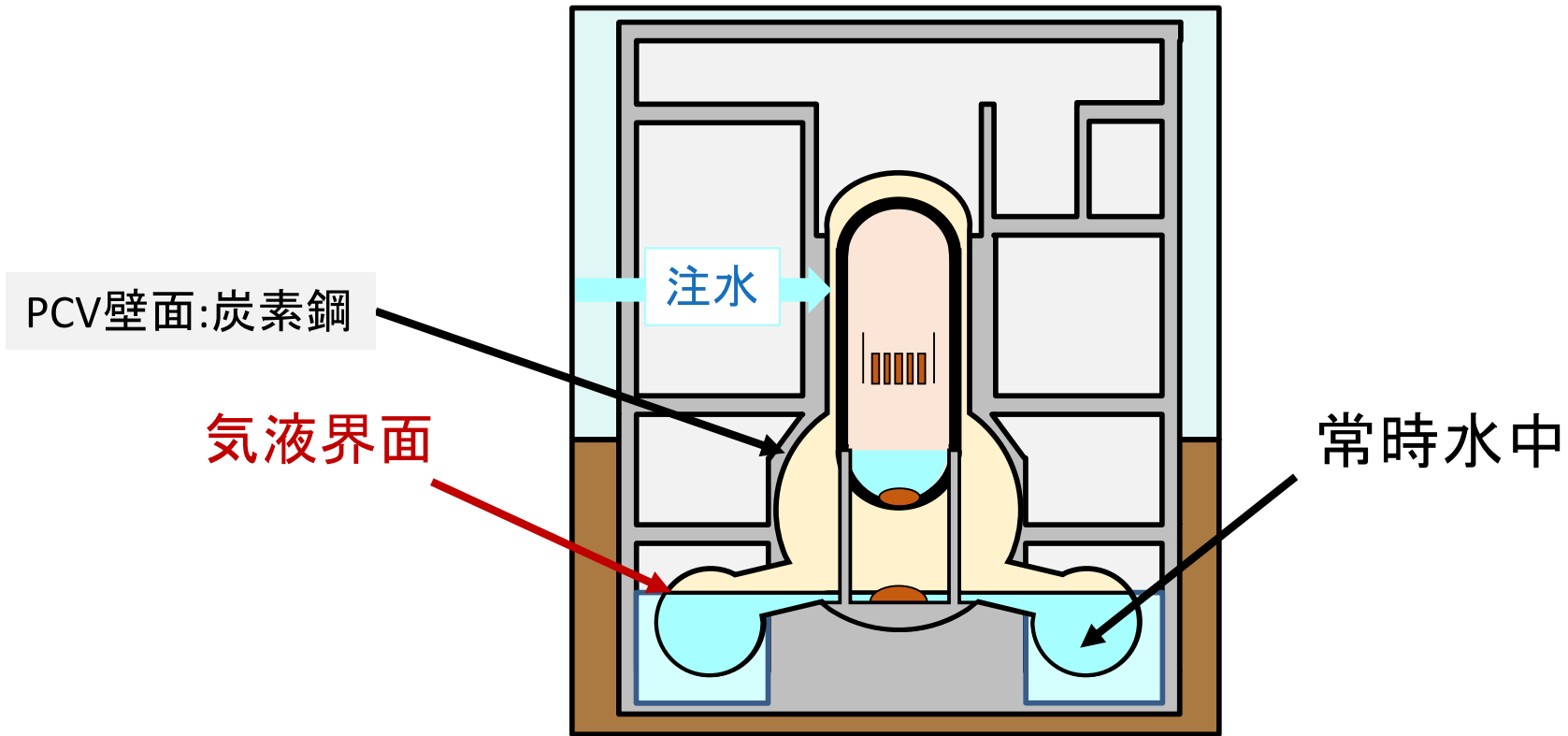
# 気液界面模擬環境における 炭素鋼の腐食メカニズム

2022年3月7日

JAEA

大谷恭平

1F PCV内部には燃料デブリ冷却のために淡水が循環注水されている



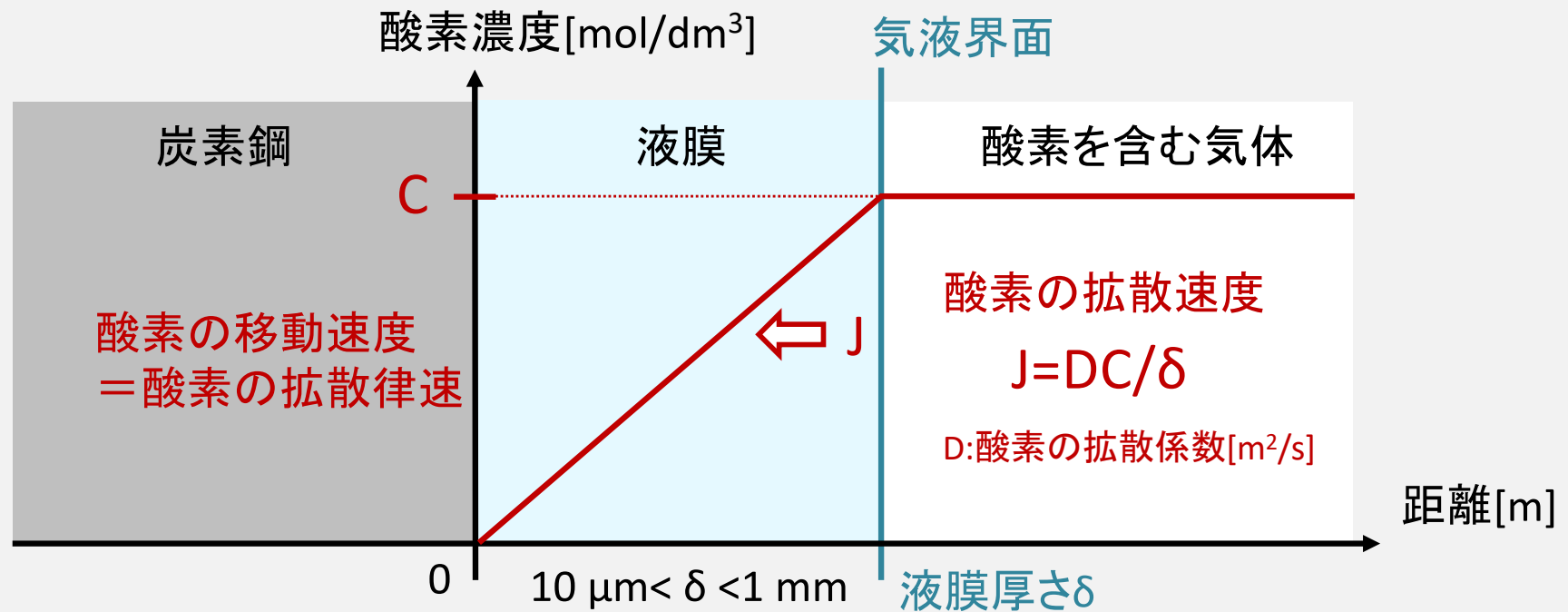
1F-1号機 断面模式図

1FのPCV壁面は気液界面や常時水中の環境に晒されている

# 気液界面における炭素鋼の腐食

気液界面における炭素鋼は薄い液膜で覆われて腐食速度が加速すると報告されている

Yamamoto et al., ISIJ international, 37, 7 (1997) p691



西方, 材料と環境, 65, 120.126(2016)

液膜厚さ $\delta$ が小さくなると酸素の移動速度が増大する

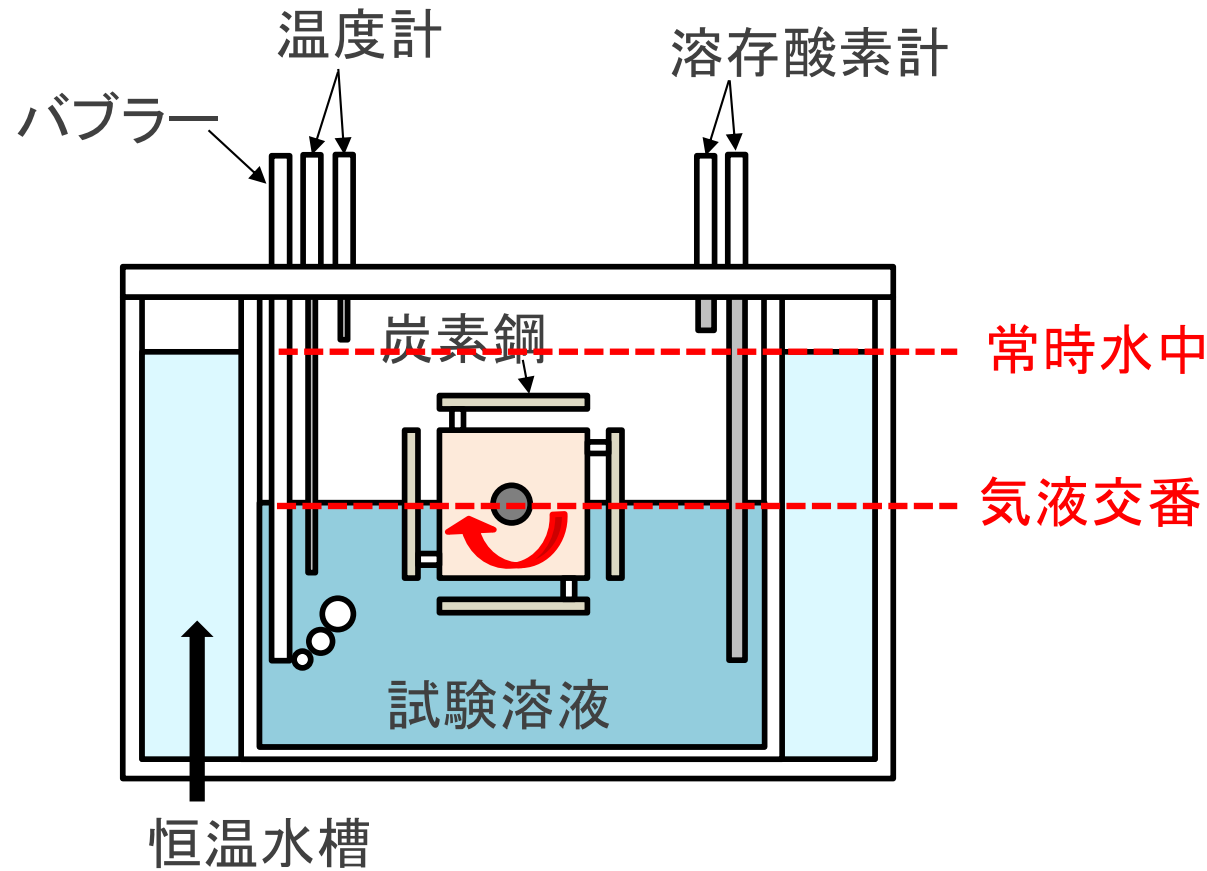
↓  
1F PCVの気液界面を模擬した環境における炭素鋼の腐食速度について調査した研究はない

- 本研究の目的①

気水界面模擬環境における炭素鋼の腐食メカニズムを解明する

# 気水界面を模擬した環境

## ● 回転型腐食試験装置



- ◆ 回転速度や溶液温度などを制御可能
- ◆ 気中に露出されている期間の試料表面に水膜が形成していた  
(気液交番条件で、試験中に試験片は完全に乾燥しない)

# 試験条件

## ● 試料

炭素鋼: SGV480 相当材

	C	Si	Mn	P	S	Fe
SGV480	0.18	0.23	1.15	0.007	0.003	Bal.

試験片寸法: 40 × 10 × 2 mm (固定用ネジ孔φ3mm)

前処理: 湿式研磨 (SiC耐水研磨紙 #800まで)

## ● 回転腐食試験

溶液: 200倍希釈人工海水 (Cl<sup>-</sup>: 約100ppm、pH: 6.5)

雰囲気: 大気、温度: 30°C ± 1°C、試験時間: 500 h

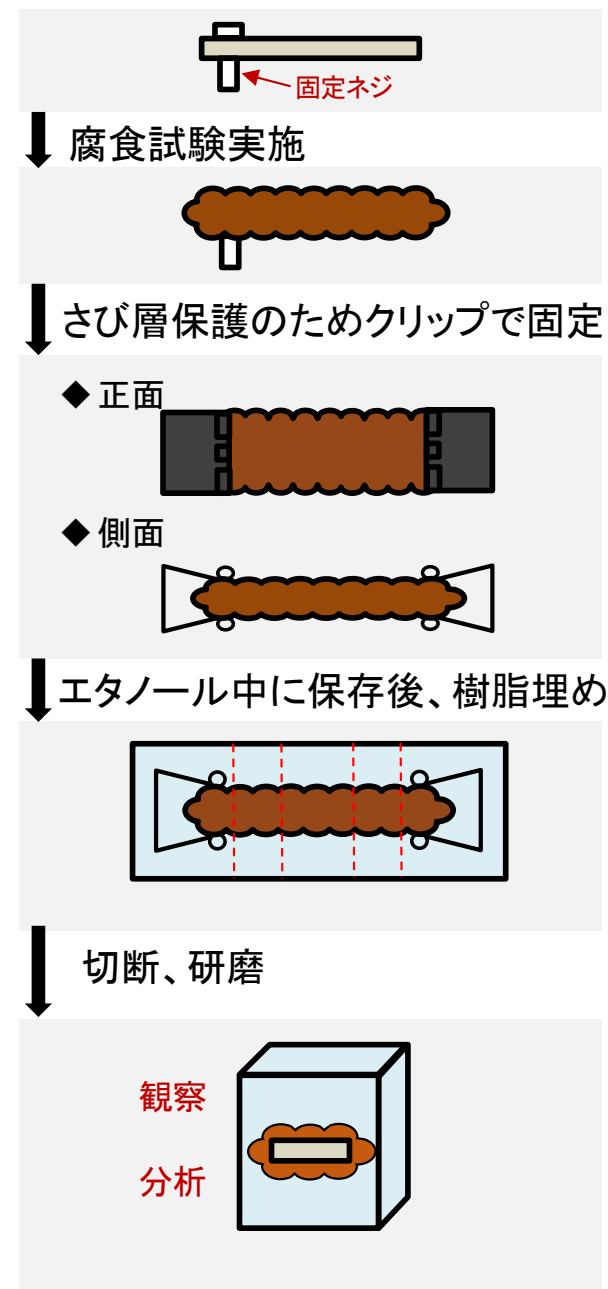
試験片回転速度: 1rpm (相対流速: 約0.003 m/s)

## ● 観察・分析用試料作製

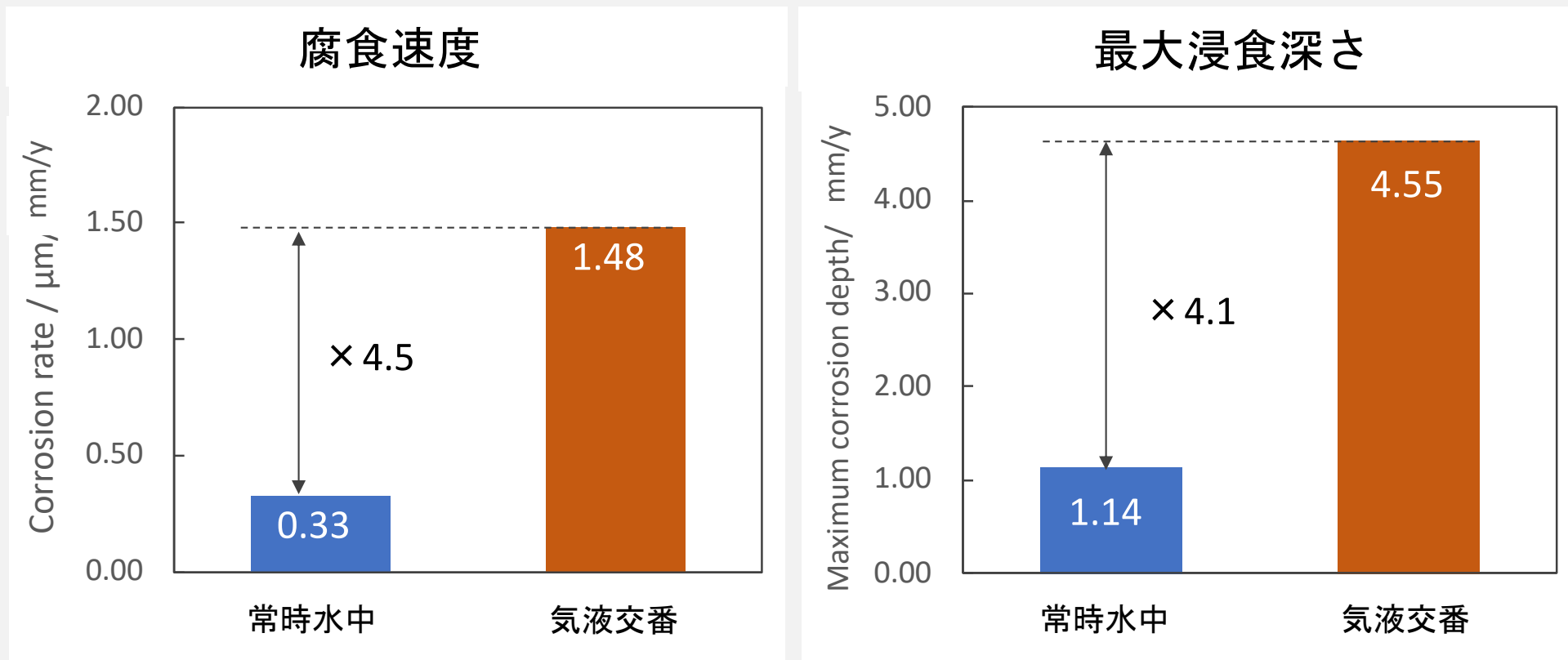
右図参照

## ● 測定・観察・分析

マイクロ天秤、3D形状測定機、光学顕微鏡、SEM、(EDS、AES、顕微ラマン分光分析装置)



# 気液交番環境の腐食速度と最大浸食深さ



気液交番環境では大幅に腐食が加速される



腐食加速メカニズムを解明するために観察、分析が必要

# 試料表面 外観写真 | 試験直後

常時水中



気液交番



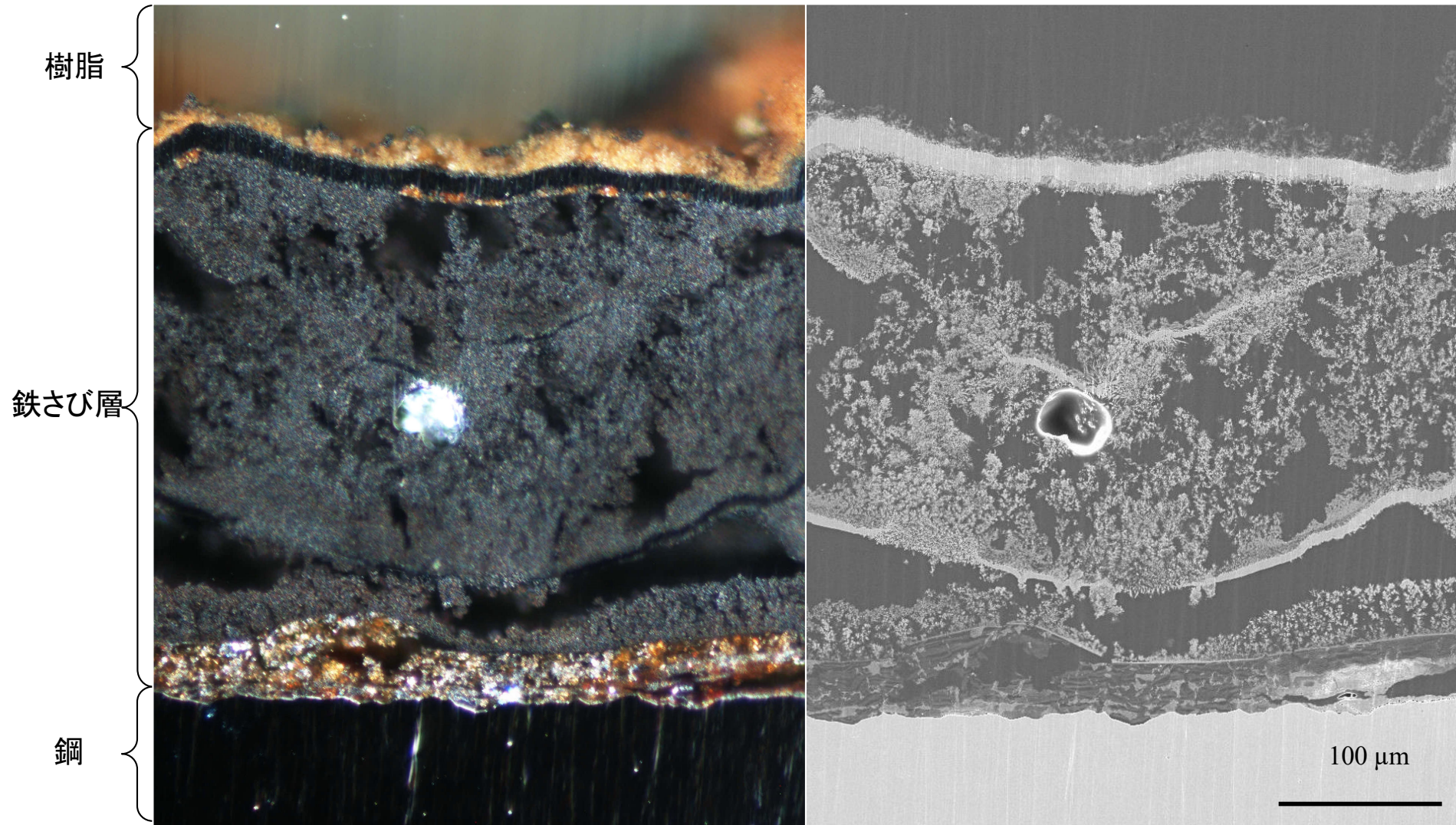
気液交番環境の試料表面には激しい凹凸がある



# 試料断面 金属顕微鏡・SEM写真

● 金属顕微鏡写真

● SEM写真

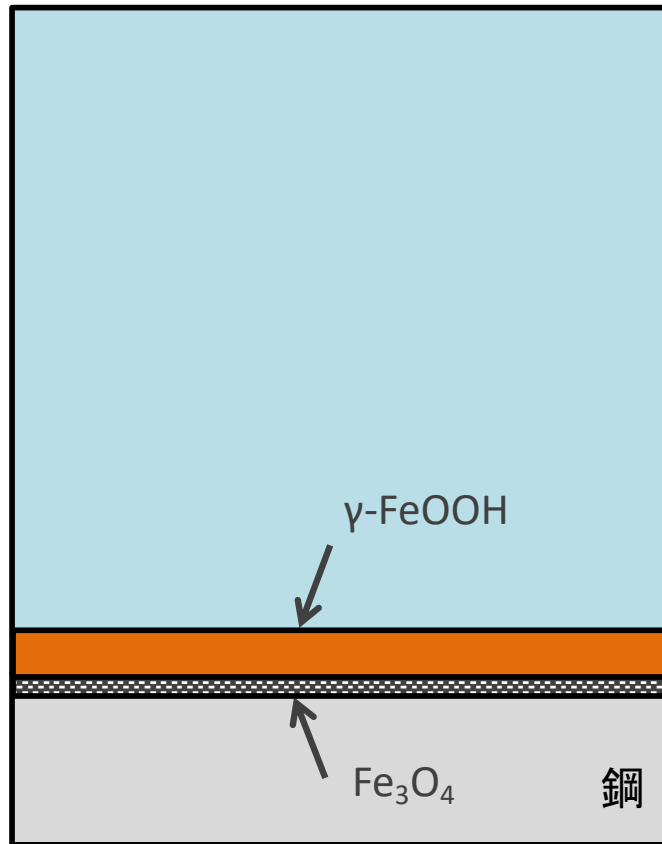


鉄さび層は多層構造である

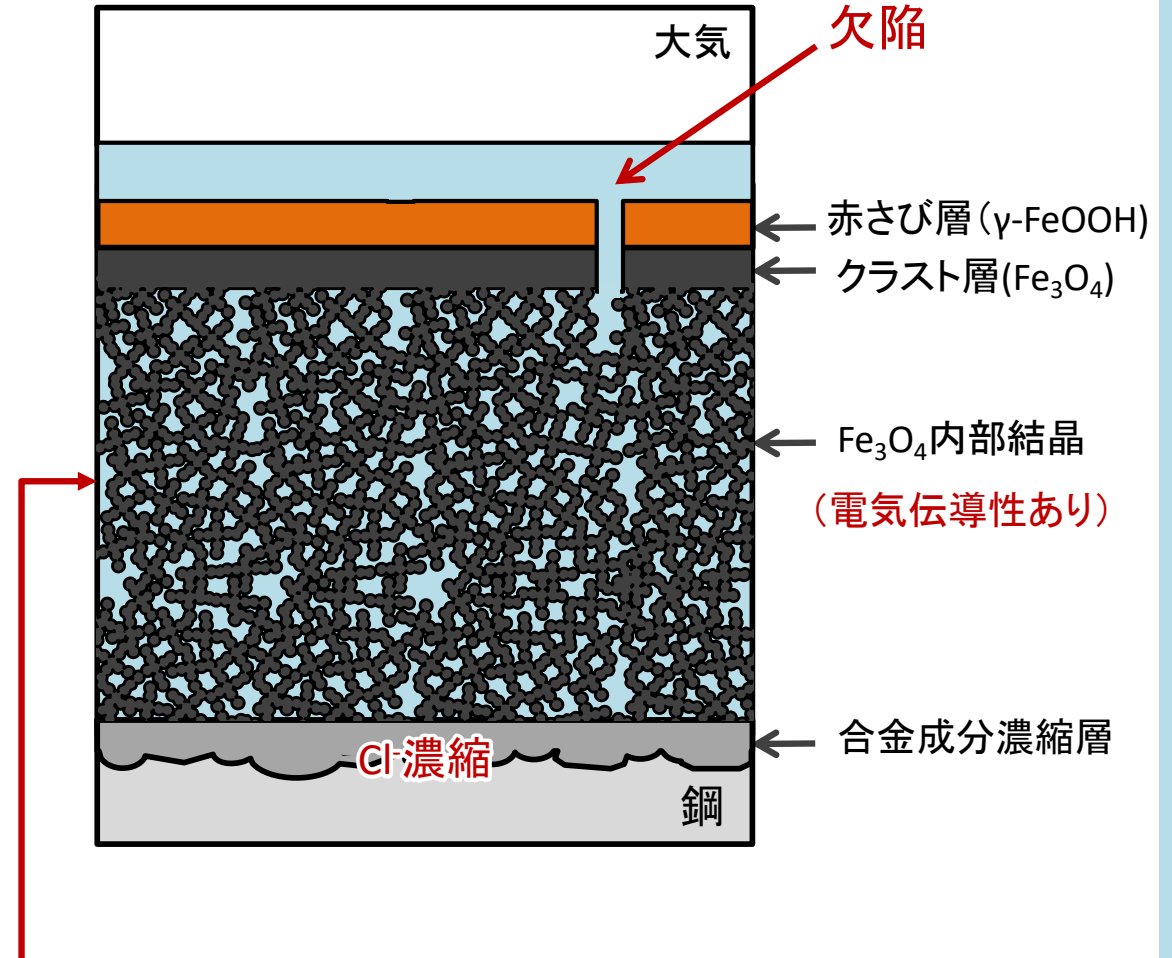
# 鉄さび層のまとめ

## ● 鉄さび層の断面模式図

### ■ 常時水中



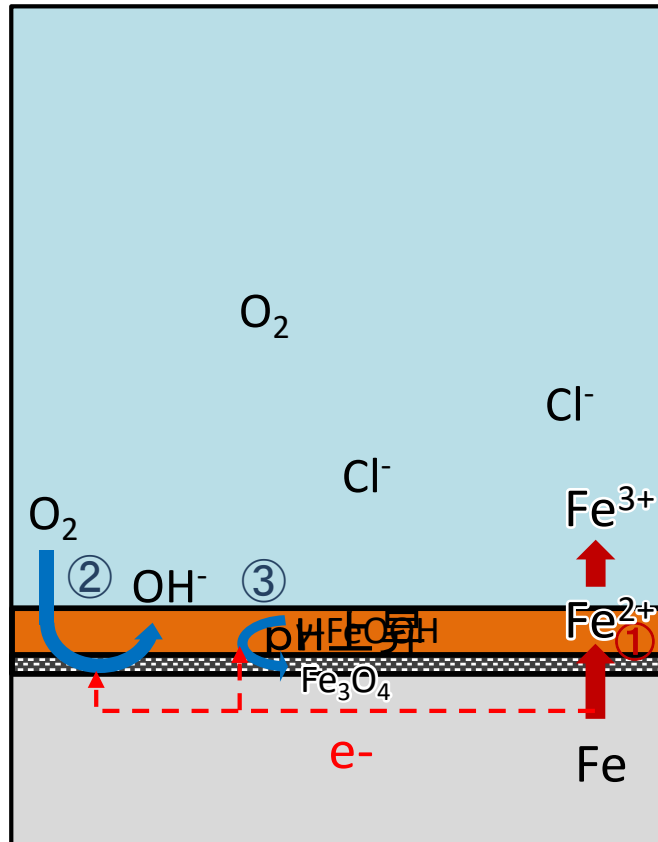
### ■ 気液交番



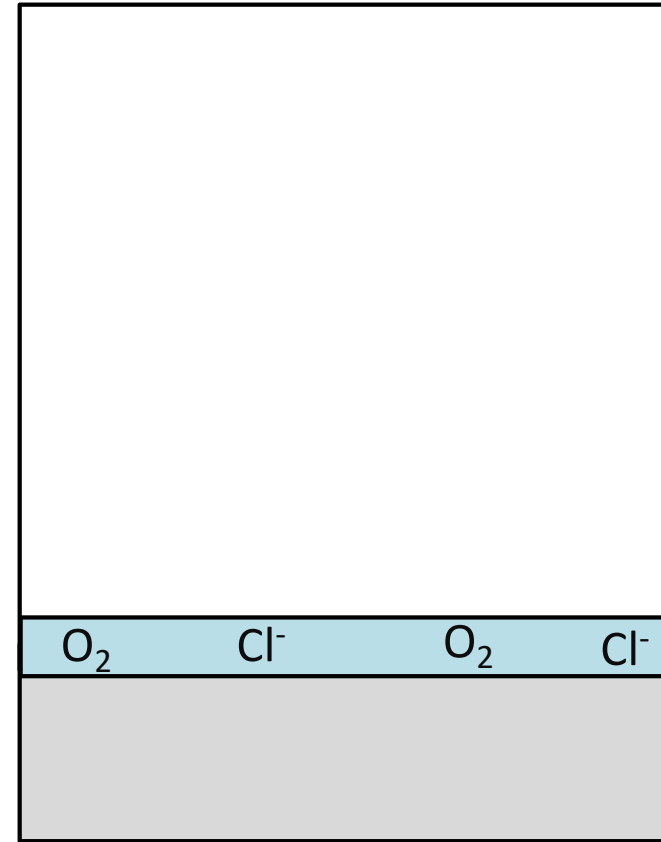
時間の経過にともなって内部結晶の層だけ厚くなる

# 気液交番環境における腐食加速メカニズムの考察

## ■ 常時水中



## ■ 気液交番

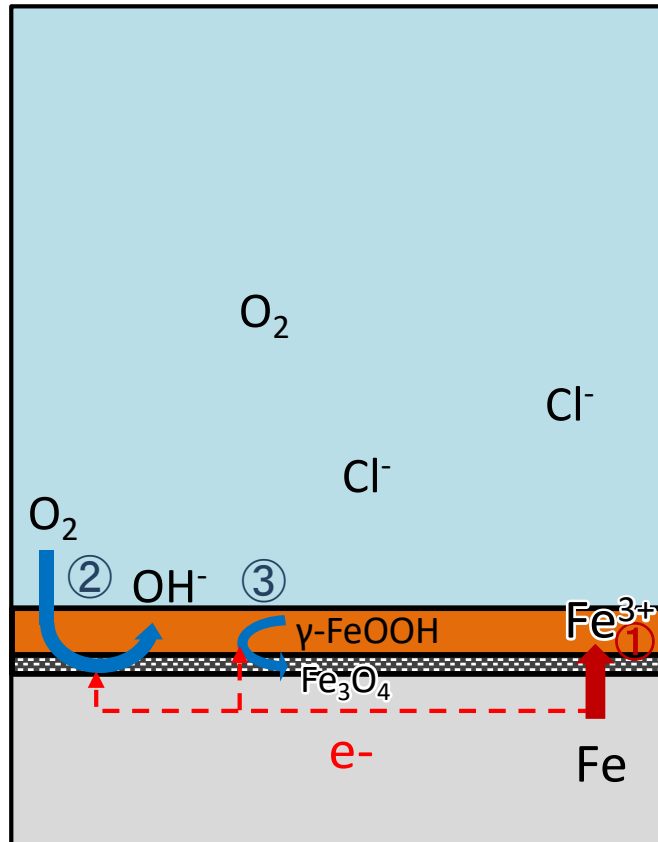


U.R. Evans, Corrosion Science, 9, 813 (1969)

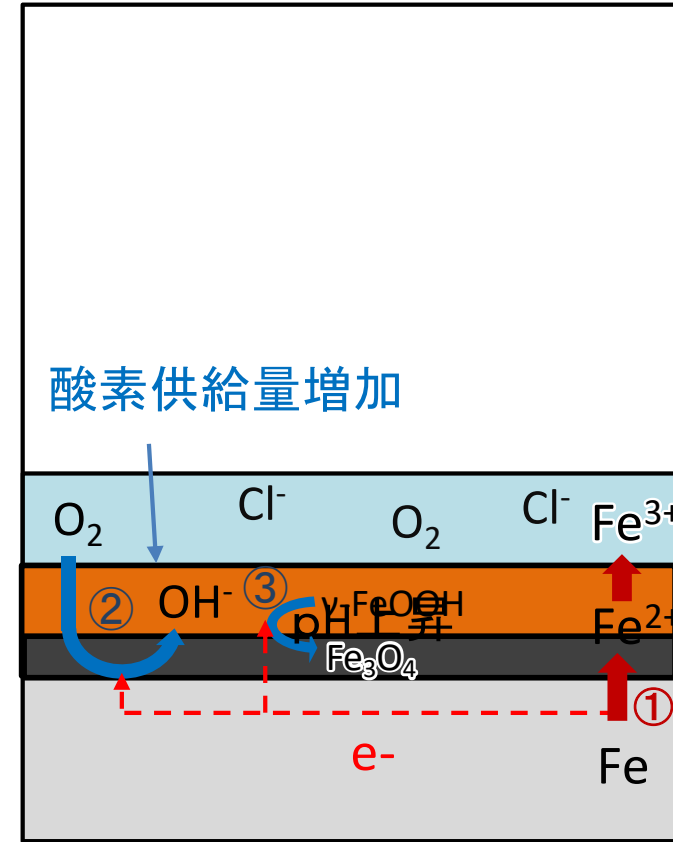


# 気液交番環境における腐食加速メカニズムの考察

## ■ 常時水中



## ■ 気液交番

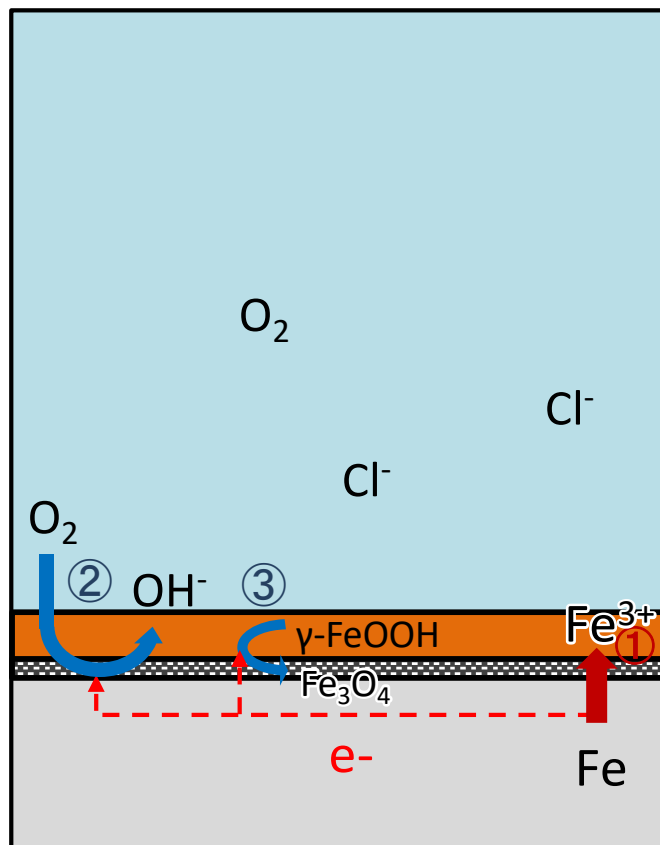


U.R. Evans, Corrosion Science, 9, 813 (1969)

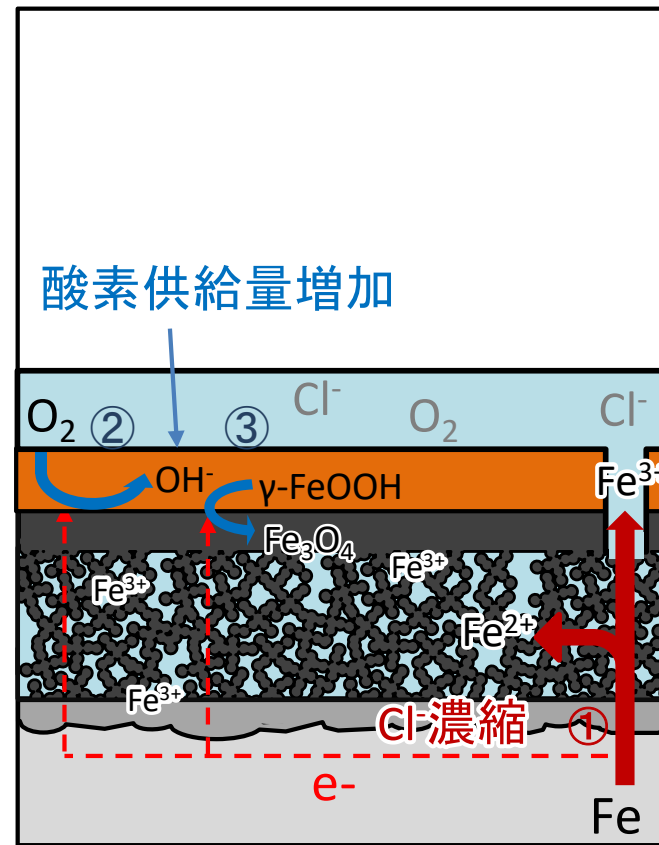


# 気液交番環境における腐食加速メカニズムの考察

## ■ 常時水中



## ■ 気液交番



U.R. Evans, Corrosion Science, 9, 813 (1969)

アノード反応 ①  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$  ← Cl<sup>-</sup>の濃縮により加速される

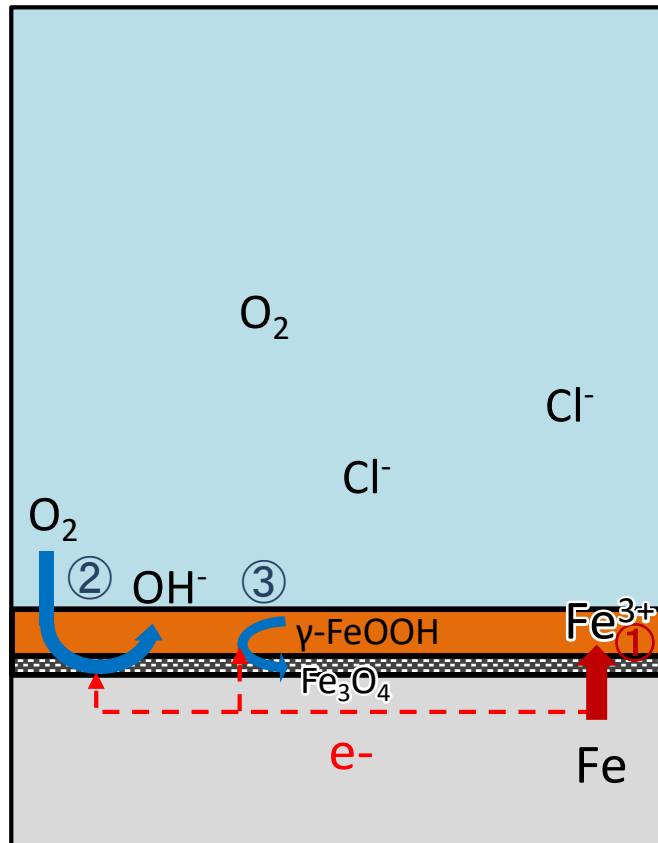
カソード反応 ②  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$  ← 酸素供給量の増加により加速される

③  $6\text{FeOOH} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$

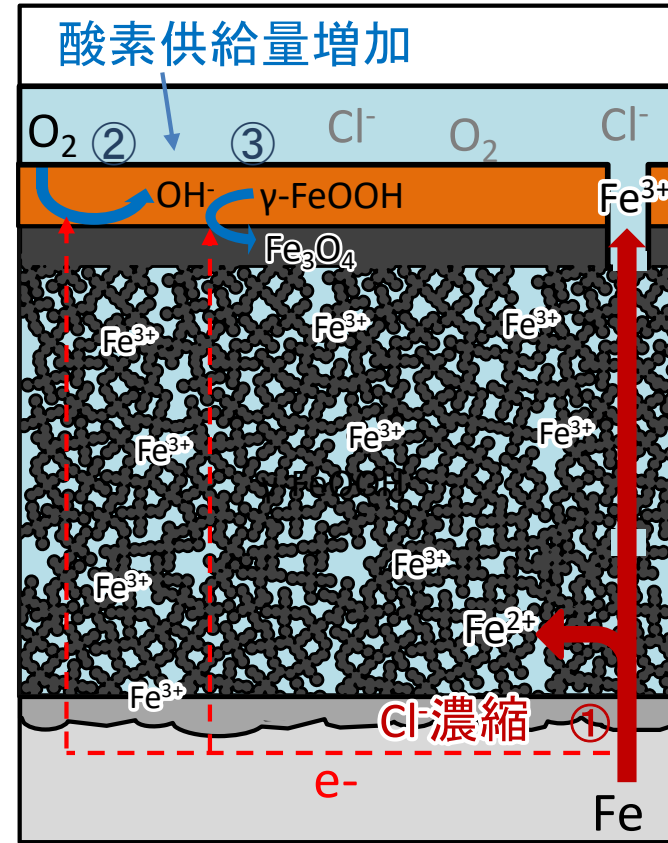


# 気液交番環境における腐食加速メカニズムの考察

## ■ 常時水中



## ■ 気液交番



さび層が厚くなっても酸素供給量の多い場所でカソード反応が生じていた



気液交番環境で腐食速度が速かった理由

# 炉内の溶液環境の影響

PCVには事故直後に炉心冷却のため海水が注入された



淡水の循環注水によりPCV内部の塩化物イオン濃度は低下している

Table 1-1 Water qualities of the accumulated water in the PCVs [1].

Unit	Date of sampling	pH	Conductivity (mS/m)	[Cl <sup>-</sup> ] (ppm)	[Cs-134] (Bq/cm <sup>3</sup> )	[Cs-137] (Bq/cm <sup>3</sup> )
1	Oct. 12, 2012	7.2	8.8	19	$1.9 \times 10^4$	$3.5 \times 10^4$
2	Aug. 7, 2013	7.4	2.5	2.9	$2.1 \times 10^3$	$4.4 \times 10^3$
3	Oct. 22, 2015	6.8	1.4	< 1	$4.0 \times 10^2$	$1.6 \times 10^3$

深谷祐一, 過酷事故後の原子力発電所における炭素鋼製機器の腐食評価ならびに対策に関する研究  
東北大学学位論文 (2019)

PCVの構造材料は多様な濃度の海水に晒された



気液交番環境における炭素鋼の腐食速度に及ぼす海水濃度に関する知見はない

- 本研究の目的 ②

気液交番環境における炭素鋼の腐食に及ぼす人工海水濃度の影響を解明する



# 試験条件



## ● 腐食試験

溶液： 各種人工海水 (①人工海水[アクアマリン]、②NaCl、③NaCl+MgCl<sub>2</sub>+CaCl<sub>2</sub>)

溶液	NaCl	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	NaSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	KCl	NaHCO <sub>3</sub>	KBr	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	NaF
人工海水	419.8	54.7	28.8	10.4	9.3	2.4	0.84	0.44	0.27	0.07
Na+Mg+Ca	429.6	54.7	-	10.4	-	-	-	-	-	-

炭素鋼： SGV480 相当材

雰囲気：大気、温度：30°C±1°C、試験片回転速度：1rpm

試験時間：500 h (約21日)

条件：気液交番

## ● 観察・分析・測定

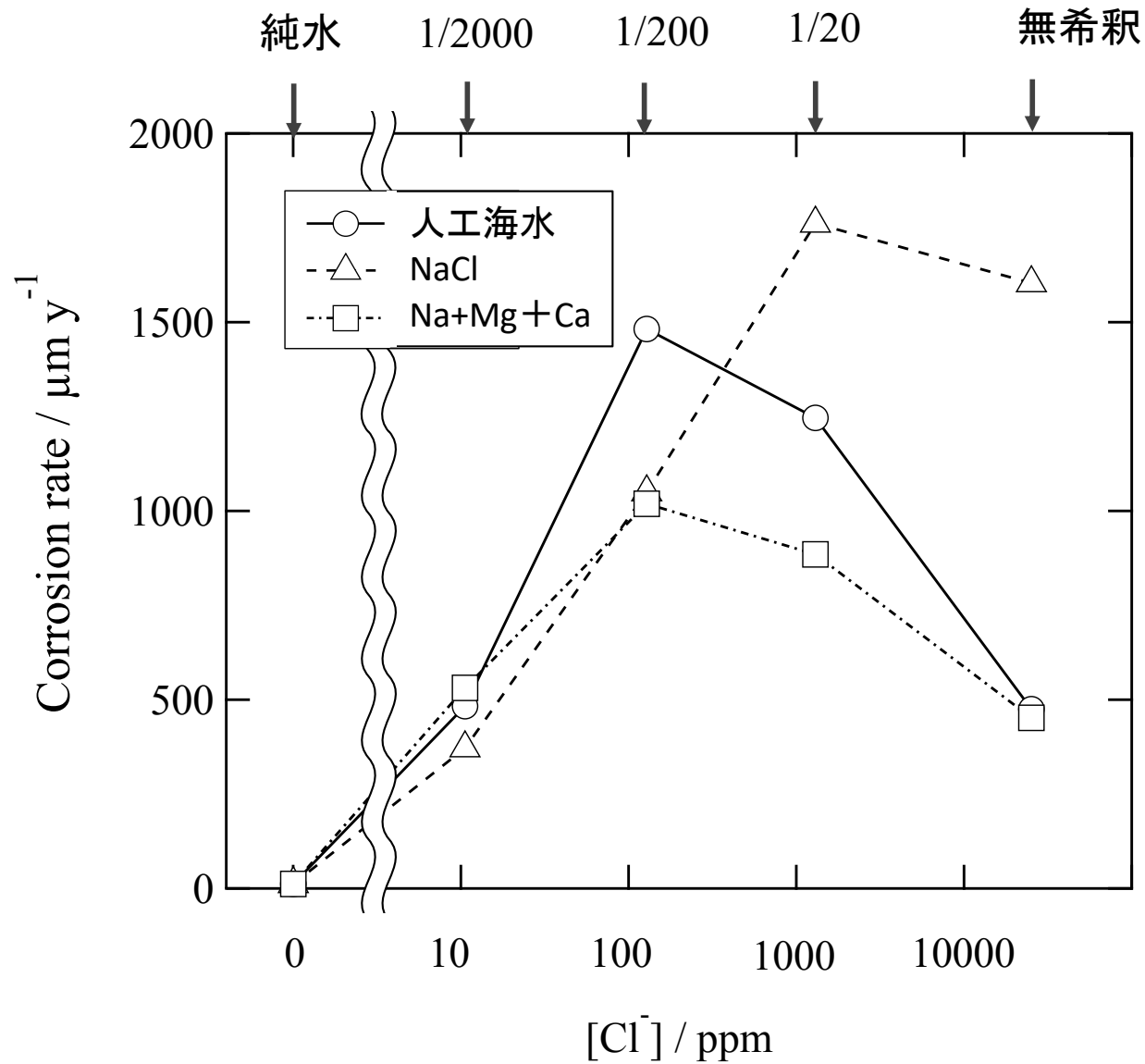
SEM、EDS、マイクロ天秤

- 溶液濃度とpH、DO濃度、電気伝導度の関係

希釈倍率	純水	2000倍	200倍	20倍	無希釈
[Cl <sup>-</sup> ](ppm)	0	12	120	1200	24000
pH <sup>*1</sup>	6.2	6.5	6.5	7.2	8.1
DO濃度(ppm)	9.1	9.1	9.1	8.7	7.5
電気伝導度 (mS/cm)	0.0004	0.04	0.37	3.4	52.1

\*<sup>1</sup> pHは人工海水の値。pHが増加するのはNaOHで調整されているため。  
NaClやNa+Mg+CaはpH一定。

# 腐食速度と溶液濃度の関係 | 気液交番環境



人工海水中で炭素鋼の腐食速度は200倍希釈で最大となる

# 腐食を抑制する人工海水成分

人工海水中の成分によって高濃度側で腐食速度が減少したと考えられる

人工海水(アクアマリン)の組成 (mM)

NaCl	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	NaSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	KCl	NaHCO <sub>3</sub>	KBr	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	NaF
419.8	54.7	28.8	10.4	9.3	2.4	0.84	0.44	0.27	0.07

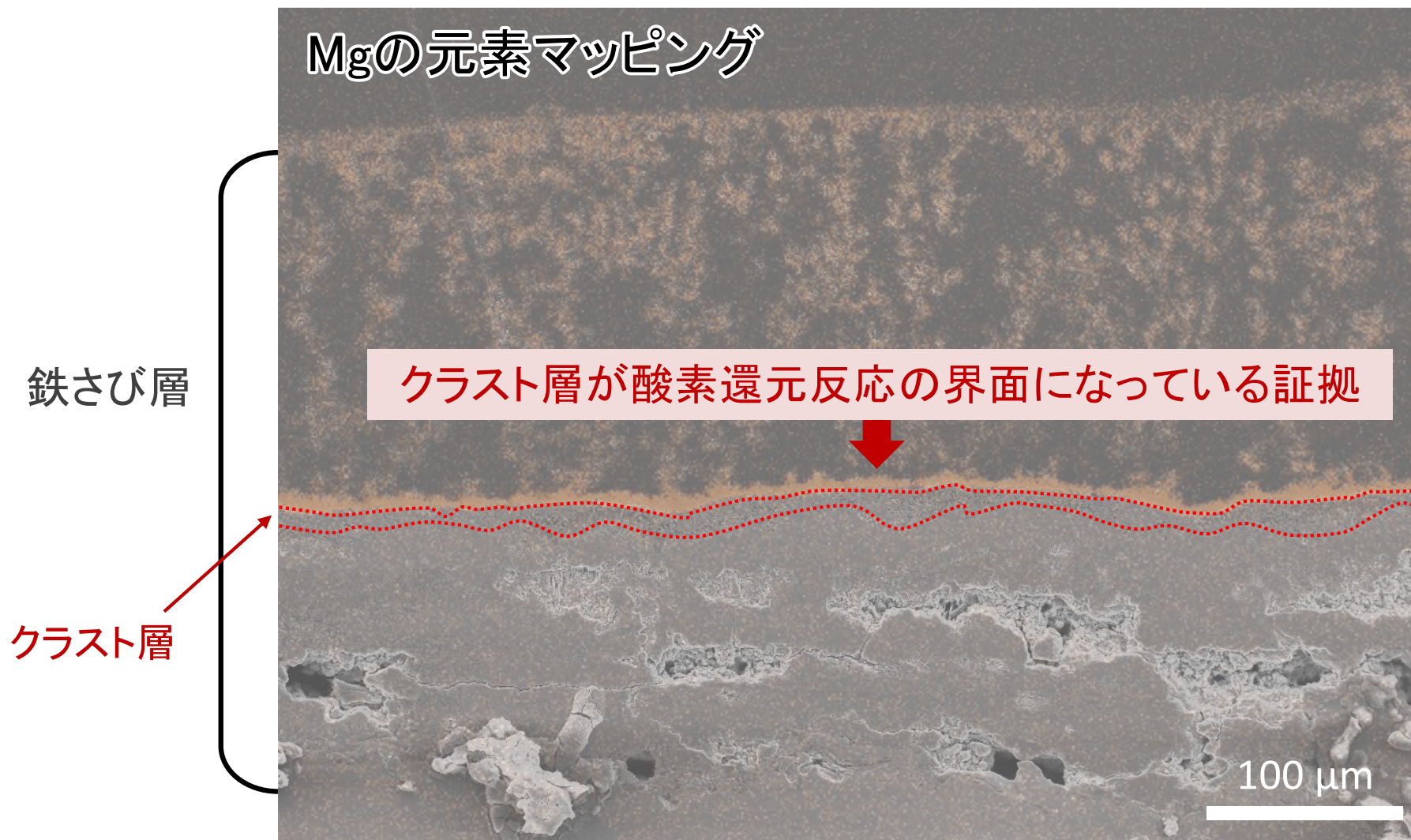
NaClと人工海水の間で異なる要素: Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、pH

腐食を抑制する報告が多い要素

腐食を促進する報告が多い要素

腐食が抑制されたのは金属カチオンの影響?

Mgの元素マッピング



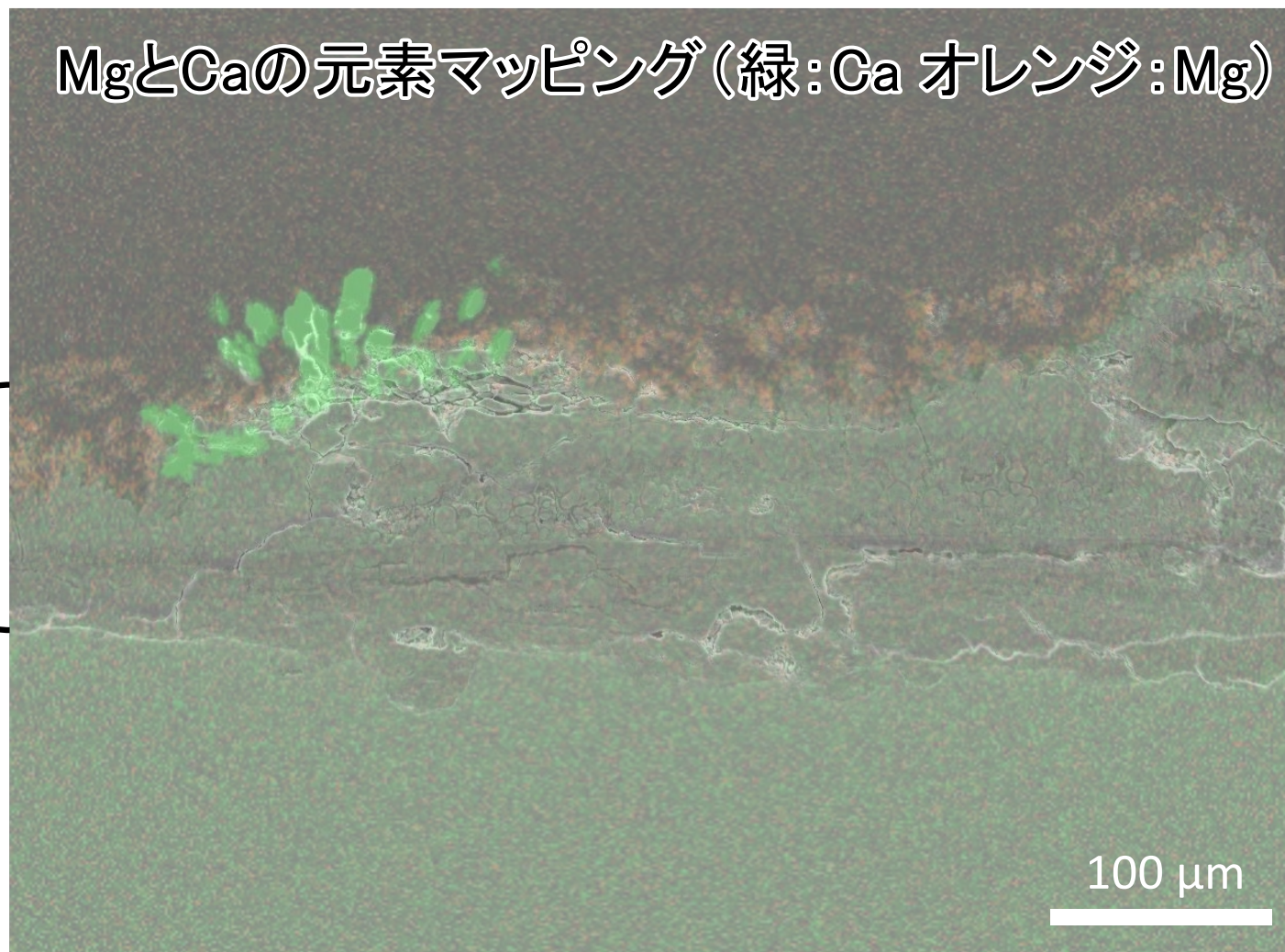
クラスト層が酸素還元反応の界面になっている証拠

皮膜外層にMgが存在し、特にクラスト層の外層で濃縮している



MgとCaの元素マッピング (緑:Ca オレンジ:Mg)

鉄さび層  
(クラスト層なし)



鉄さびの外層にCaやMgが濃化している場所が存在する

金属カチオンは外層に析出し、カソード反応を抑制していると予想できる

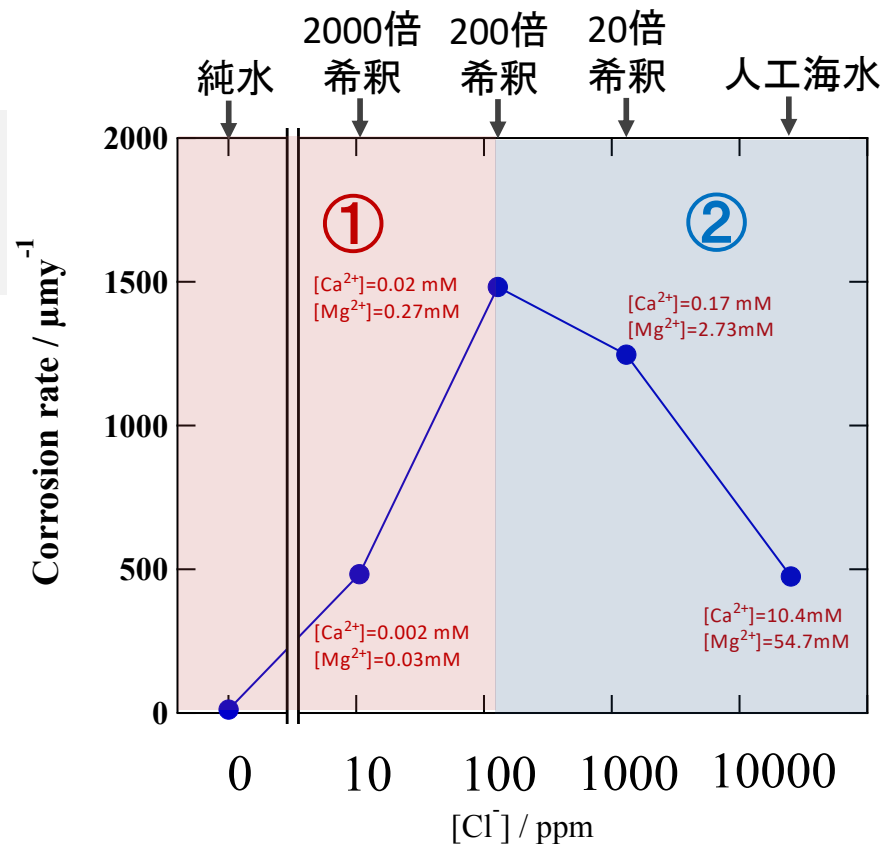
# 200倍希釈海水濃度付近の塩化物イオン濃度で腐食速度が最大となる理由の考察

## ① 低塩化物イオン濃度側

溶液の濃度増加とともに電導度が上昇し、Cl<sup>-</sup>濃度が増加するため腐食が加速される領域

## ② 高塩化物イオン濃度側

Mg, Caイオン(金属カチオン)が表面に析出し腐食速度を低下させる領域



200倍希釈で、溶液濃度の増大によるアノード反応の促進と金属カチオン濃度の増大によるカソード反応の抑制がバランスしたため

回転型腐食試験装置により気液交番環境における炭素鋼の腐食メカニズムの解明を試みたところ、以下のような知見を得た。

- 鉄さび層は、 $\gamma$ -FeOOH層、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (クラスト層、内部結晶)、合金成分濃縮層によって構成される。
- クラスト層や内部結晶の形成によってカソード反応は常に酸素供給量の多い場所で生じるため、鋼の腐食は加速される。
- 人工海水における鋼の腐食速度は 200倍希釈の濃度で最大となる。
- 200倍希釈で腐食速度が最大となる理由として、溶液濃度の増大によるアノード反応の促進と金属カチオン濃度の増大によるカソード反応の抑制がこの濃度でバランスしたためであると考えられる。