NaCl–H₃BO₃ 水溶液における原子炉压力容器材料の加速腐食試験

金 兎 紘 征 中 川 時 子 平 泉 浩 成*

秋田大学大学院工学資源学研究科材料工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 11 (2012), pp. 615–623
© 2012 The Japan Institute of Metals

Accelerated Corrosion Tests of Nuclear Reactor Pressure Vessel Materials in NaCl–H₃BO₃ Solutions

Hiroyuki Kaneko, Tokiko Nakagawa and Kousei Hiraizumi*

Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502

Following the accident during 2011 at the Fukushima Daiichi nuclear plant, sea water for cooling and boric acid for maintaining a non-critical condition, both corrosive liquids, were injected into nuclear pressure vessels. In order to estimate corrosive characteristics of the pressure vessels an experimental study was undertaken to provide an accelerated corrosion test on SA533B low alloy steel and Inconel 600, materials used in the construction of the pressure vessels. In a typical experiment, samples of these materials were immersed in saturated NaCl and concentrated H₃BO₃ aqueous solutions at a temperature of 423 K. SA533B suffered little or no corrosion in saturated NaCl solution, significant corrosion in concentrated H₃BO₃ and substantial corrosion in the binary saturated NaCl–concentrated H₃BO₃ solution. Galvanic corrosion of SA533B was examined when Inconel 600 was also immersed in the same solution and the two samples were electrically connected either externally by a wire lead or internally by a screw made of Inconel 600 or both. Corrosion rate in the initial stage was 0.07 mm/h. The corrosion product on SA533B was porous and easily detachable, indicating corrosion to be progressive without producing a stable protective corrosion layer. The validity of the extreme experimental condition for accelerated corrosion tests is discussed and experimental programs for further investigation are proposed.

(Received April 26, 2012; Accepted August 6, 2012; Published November 1, 2012)

Keywords: nuclear accident, boiling water reactor, galvanic corrosion, crevice corrosion, SA533B

1. 緒 言

2011 年 3 月 11 日に東京電力福島第一原子力発電所で国際原子力事象評価尺度 (INES: International Nuclear Event Scale) レベル 7 の原子炉事故が発生した。その結果、原子炉压力容器は冷却不能となり、東京電力の解析によれば¹⁾、核燃料溶融の過程で激しく損傷し、1 号炉では下部に穴が空いた可能性が高い。また、原子力安全・保安院の発表にあるように²⁾、緊急に対処すべき状況の下で高温下で冷却のための海水と再臨界防止のための‘ホウ酸’が注入された。ここで‘ホウ酸’と記したのは H₃BO₃ のことなのか、他のホウ酸化合物を含むものなのか、その性状が不明のためである。‘ホウ酸’はその後も断続的に注入された。正常な状況であれば压力容器内に本来ならば存在しないはずの高腐食性の海水や余分の‘ホウ酸’が存在することは、压力容器の耐食性面からは深刻な事態であった。その後、冷却水に淡水が用いられ冷温停止が図られているとはいえ、事故発生初期には過酷な

状況であったことを勘案すると、压力容器の腐食性はどのような状況であるかが懸念される。廃炉に至るまで安全に保持しうることについて、その腐食評価は緊急の課題である。

ところで、これまでこのような過酷事故下の压力容器腐食に対する知見はほとんどない。1979 年に起ったレベル 5 のスリーマイル島原子力発電所事故では、压力容器に海水は注入されなかったし、压力容器自体は破損しなかった。しかし、压力容器が H₃BO₃ によって激しく腐食することはよく知られている。2002 年にアメリカのデビスベッセ加圧水型原子炉で定期点検中に低合金鋼の压力容器の上蓋が激しく腐食しているのが発見され、それは中性子制御用に注入されたホウ酸が耐食性のインコネル内張りの裂け目から流出したための腐食であることがわかった³⁾。その後、ホウ酸腐食について徹底的に実験室的研究がなされたが⁴⁾、典型例では 370.5 K で大気開放下の濃厚ホウ酸水溶液中では、40 mm/y の激しい腐食速度であった。

事故を起こした福島第一原子力発電所の原子炉は沸騰水型で、压力容器の本体は低合金鋼製で、全体がステンレス鋼で内張りされ、下部の一部の内張りおよび制御棒被覆管との溶接部は耐食性のニッケル基超合金製である。したがって、圧

* 秋田大学学生 (Undergraduate Student, Akita University)

力容器が損傷して耐食性の内張りが破れた箇所があれば、低合金鋼の腐食が始まり、低合金鋼と内張りとの間にガルバニ対が形成されてガルバニ腐食の起る可能性もある。この可能性については、これまで検討されたことはなかった。

したがって、本研究では、想定外の環境に曝された圧力容器にどのような腐食が起りうるかを予測するため、次の手順で検討する。まず、現状をいかなる状態と想定するかについて考察し、迅速に腐食知見を得るための加速腐食試験条件の設定について検討し、その設定条件で得られた実験結果について考察する。そして、想定してないような激しい腐食が起る可能性がないかを調べ、圧力容器の腐食に対する保全性を検討する。

2. 現状を想定した圧力容器内のモデル化

事故を起こした原子炉は沸騰水型原子炉であるが、一般に知られている知見に基づいて考察する。事故を起こした1, 2, 3号炉圧力容器はそれぞれ製造時も異なることから、個別事情は無視して取り扱う。

Fig. 1 に沸騰水型原子炉の圧力容器図を示す。事故原子炉の詳しい圧力容器構造図は政府報告書⁵⁾に示されている。圧力容器は15~16 cm 厚さの低合金鋼であり、ステンレス鋼と耐食性ニッケル基超合金で内張りされて耐食性を上げている。圧力容器材料の劣化は、同一材料で作製して圧力容器内に挿入した監視試験片で点検されている。最も懸念されているのは、中性子照射脆化と応力腐食割れで、耐食性の内張りが損傷しない限り、短期間における圧力容器自体の深刻な腐食はほとんど起らない。

それに対し、今回の事故で圧力容器は激しい損傷を受けたと思われるが、ほとんど知見は得られていない。東京電力の解析¹⁾では、1号炉の核燃料は圧力容器から格納容器に落下し、2, 3号炉の燃料は圧力容器内に留まっている状況を予想

している。圧力容器がすでに穴が空いている場合と空いていない場合では状況は異なるが、いずれの場合も、制御棒を溶接した箇所などが破壊した可能性が高い。そこで、Fig. 1 (b)にそれをモデル化した図を示した。圧力容器の耐食性ニッケル基超合金溶接部の一部が破壊し、低合金鋼が直接、溶液に曝され、また、貫通した部分があり、低合金鋼との間でガルバニ対になりうる状況を想定する。

溶融核燃料が圧力容器底部に溜まるとすれば、圧力容器材料がそこだけ局所的に高温、高放射線量に曝される。そして、事故対策として注入された海水、‘ホウ酸’は高温、高圧下で水の蒸発と共に高濃度化した恐れもある。その後は冷温停止が図られているが、圧力容器底部に溜まっていると思われる核燃料は高放射能の発熱体でしかも圧力容器と接しているため、その部分が特異な腐食環境であることも予想される。

3. 加速腐食実験の設定条件

先に現状を予測して簡単にモデル化したのが、現状は全くといってよいほどわかっていない。そこで、情報不足の状況下で、圧力容器の腐食の可能性をどのような実験条件で調べるべきかを考察する。想定してないような激しい腐食が起りうる可能性がないかを調べるために、加速腐食実験を行うための実験条件を考察する。想定される材料、想定される化学物質を使いながらも、極端な実験条件で加速腐食試験を行う。そして、それを起点として実験パラメータを変化させ、圧力容器の状況がわかり次第、順次、現実 に即した実験条件で調べていくという手順を取ることとする。

使用材料としては、実際の事故炉の圧力容器材料は入手できないため、改良された現行の圧力容器鋼 SA533B を使用する。また、今後、継続的に実験を続行していくためには、かえって汎用性のある材料を使用したほうがよいと判断した。

Fig. 1 Schematic diagrams of boiling water reactor pressure vessel: (a) a diagram of the usual vessel and (b) a model of the damaged vessel.

Table 1 Chemical compositions of materials.
Low alloy steel (SA533B):

Element	Fe	C	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr	Mo	S
Composition (mass%)	(Bal.)	0.19	0.23	1.41	0.003	0.01	0.65	0.16	0.57	0.00
Fukushima reactor	—	—	0.29	—	0.020	0.23	0.55	—	—	—
Ni-16Cr-7Fe alloy (Inconel 600):										
Element	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Fe	
Composition (mass%)	0.04	0.01	0.24	0.008	0.001	0.07	76.05	15.75	7.02	
Fe: Purity > 99.99%										

Table 1 にその分析値を示す。熱処理としては、1153 K で 0.6 ks 間保持後に焼き入れ、923 K で 1.8 ks/25 mm の割合で 55 mm 厚さの鋼板を焼き戻した。参考までに、事故を起こした福島原発 1 号炉の公表されている主要元素の組成⁶⁾も合わせて示す。压力容器鋼材の改善については、古平⁷⁾の解説がある。重要な変更は、1973 年度付近を境に銅、リン、イオウ濃度を下げて高純度化を図ったことであるが、1 号炉はそれ以前の古い型である。高純度化対策は、主として中性子照射脆化と応力腐食割れを防ぐためのもので、たとえば、中性子照射脆性については、Takeuchi ら⁸⁾により、その影響が調べられている。腐食性の観点からも、含有する銅は局部カソードになって低合金鋼内でガルバニ腐食を起しうるから⁹⁾、銅濃度の低下は腐食対策にもなっている。したがって、現行材料を用いると、事故圧力材料よりは耐食性がよいことは承知しておく必要があるが、後に実験結果で示すように、現行材料ですでに激しい腐食が起る。

腐食性の評価のための比較材料は純鉄とする。現行の SA 533B といえども特殊材料で簡単に入手できないため、鉄で実験すればどのような違いがあるかを調べることも重要と考えたためである。内張り材料はステンレス鋼、溶接材料は耐食性ニッケル基超合金であり、内張りのステンレス鋼部分が破損する可能性も無視できないが、本研究では制御棒の継ぎ目である耐食性ニッケル基超合金の箇所亀裂が生じて破断する可能性が最も高いと推測し、試験材料としては実際に使われて汎用性の高いインコネル 600 相当の材料を選んだ。Table 1 に示した主要元素の組成から本研究で使用了材料を Ni-16Cr-7Fe と表記する。原子炉材料として使用されたインコネル 600 の破損例は数々知られており、文献 10) ではその考察がなされている。

事故対策初期には冷却用に海水が注入された。また、事故初期に再臨界防止のため、‘ホウ酸’が注入され、その後も時々注入されている。通常は、加圧水型原子炉では酸性のホウ酸 H₃BO₃、沸騰水型原子炉ではアルカリ性の五ホウ酸ナトリウム NaB₅O₈·5H₂O が注入されることになっているが、緊急事態でどのような組成のものが注入されたかは不明である。いずれにしろ、五ホウ酸ナトリウム NaB₅O₈·5H₂O がボラックス Na₂B₄O₇·10H₂O とホウ酸 H₃BO₃ の混合物であり、注入された海水の主成分が約 3 mass% 濃度の NaCl 水溶液であることを考慮すると、压力容器環境の主たる溶液組成は、NaCl-H₃BO₃-Na₂B₄O₇ 系と考えられる。5 ホウ酸ナト

Table 2 Chemical compositions of solutions.*1

	NaCl	H ₃ BO ₃	H ₂ O
Amount	20.00 g	20.00 g	25.00 g
Maximum concentration	13.7 mol/kg	12.9 mol/kg	
423 K	7.23 mol/kg (Saturated concentration)	12.9 mol/kg*2	
373 K	6.71 mol/kg (Saturated concentration)	6.15 mol/kg (Saturated concentration)	
298 K	6.14 mol/kg (Saturated concentration)	0.93 mol/kg (Saturated concentration)	

*1 Three solutions with the same amount of H₂O were prepared: 20.00 g NaCl and 20.00 g H₃BO₃ in 25.00 g H₂O (as a NaCl-H₃BO₃ solution); 20.00 g NaCl, in 25.00 g H₂O (as a NaCl solution); 20.00 g H₃BO₃ in 25.00 g H₂O (as a H₃BO₃ solution).

*2 At 423 K, the maximum concentration (12.9 mol/kg) of H₃BO₃ is lower than the saturated concentration (19.4 mol/kg).

リウムは濃度とともに pH が低下して 14 mass% では 6.8 であるから¹¹⁾、溶液が濃縮される状況では、ほぼ中性である。溶融したウラン燃料から生じた UO₂²⁺ イオンは UO₂²⁺ + H₂O = UO₃ + 2H⁺ で水素イオンを発生しうる。いずれにしても、事故压力容器内で安定な溶液組成を保持することは難しく、pH 変動は起りうるから、本研究では酸性側に極端に移行する場合を想定して溶液系を NaCl-H₃BO₃ 系に設定する。

温度は 423 K に設定する。この根拠は、次の 2 つの理由の兼ね合いによる。東京電力の報告書¹⁾によれば、格納容器内の压力容器外側に設置した温度計で計測すると、1, 2, 3 号炉はいずれも事故直後は 473 K 以上の高温が続き、事故後約 2 ヶ月経っても 373 K 以上の高温であった。ただし、文献 4) によれば、SA533B を用いて 298 K で飽和にした H₃BO₃ 水溶液でその腐食量を調べると、423 K を越えるとかえって腐食量が減少するという現象が観察された。そこで、423 K 以上で実験してもより加速腐食実験をしたことにならないと判断して、423 K に設定した。比較のため、298 K と 373 K における実験も行った。

試験溶液は、NaCl-H₃BO₃ 水溶液を基本とし、単独 NaCl 水溶液、単独 H₃BO₃ 水溶液を比較のために使用した。Table 2 に、具体的な溶液組成を質量モル濃度で示す。溶液調整は、混合、単独水溶液ともに表中に示した成分質量を秤量した。いずれの場合も使用水分量は 25.00 g に固定し、混合水溶液中の NaCl, H₃BO₃ 量は単独水溶液の時と同量にした。ここで示した飽和水溶液の溶解度は文献値から求めた NaCl¹²⁾ と H₃BO₃¹³⁾ の個々の溶解度であり、混合水溶液中の相互溶解度に関する知見は十分でないため、その影響は示していない。原子炉压力容器は高温下、冷却不十分であったことを想定し、NaCl 水溶液についてはいずれの温度についても飽和水溶液になるように過剰に添加した。H₃BO₃ については、373 K 以下では飽和水溶液にしたが、423 K では所定の濃厚水溶液になるようにした。H₃BO₃ の高温における溶解度は大きく、423 K の飽和水溶液では極端に溶媒水の少ない状態になるため、水溶液腐食を知るのかえって不適切であると考えてあえて飽和水溶液にはしなかった。また、文献 4) によれば、水がないとかえって腐食しにくくなると

いう知見が得られていることも考慮して判断した。この混合水溶液の pH は 298 K で 3.23 であった。Table 2 には、混合水溶液にした場合の相互溶解度の効果は考慮していないが、303~373 K で NaCl-H₃BO₃ 混合水溶液の相互溶解度を測定した結果によれば¹⁴⁾、373 K で NaCl 飽和濃度は 7.149 mol/kg、H₃BO₃ 飽和濃度は 6.797 mol/kg で、単独の場合よりも溶解度が増す。このため、423 K においても、NaCl の溶解度は単独溶液の場合より大きく腐食性も増すと予想される。

核燃料からの放射線の影響は当然、調べるべきことではあるが、通常の実験環境でそのような高放射性物質は扱えないために、材料の放射線損傷の効果は無視する。ただし、核燃料が圧力容器底部に溜まるとすれば、その部分での水の放射線分解による高濃度の水素、酸素、過酸化水素の発生が起りうる。酸素の発生については、その状態を酸素加圧で模擬する。

4. 実験方法

実験装置は、著者ら¹⁵⁾が高温、高圧下で Fe-Zn ガルバニ腐食研究に用いたものを使い、実験方法も特に断らない限り同様とした。

試料は、長さ 3.5 cm、幅 1 cm で所定厚さに切断後、800 番までの耐水エメリーペーパーで研磨し、アセトンで洗浄した。試料と同一材料で作製したリード棒にアクリルねじで止めて装置に取り付けた。試料は両面の 1 cm×2 cm の面積だけを露出させて、その他の部分をテフロンテープで被覆した。実験後も、テフロンテープの部分は全く腐食しておらず、完全に溶液から絶縁されていることを確認した。

オートクレープ内で内容積 70 mL の耐熱ガラス容器に入れた調合試薬に試料を浸すようにオートクレープを組み立てた。試料を溶液に入れる時には、試料下部は NaCl と H₃BO₃ が沈殿しているところまで浸したが、取り出した試料の腐食にはその影響は見られなかった。チッ素で脱気しながら昇温し、363 K に達した時、一度ガスを止め、オートクレープのガスの出入り口を閉じた。373 K に達した時、再度ガスの出口を一時的に開放してチッ素を追い出し、水蒸気だけの雰囲気となるようにして密封した。373 K における実験はその温度に保持して行った。423 K の実験では、その後に 423 K まで加温したが、室温からの昇降温には約 1.2 ks 要した。また、423 K で 2 MPa 酸素加圧の実験を行ったが、断熱加圧による急激な温度上昇を避けるために、393 K に達した時に酸素ガスを 1.7 MPa 程度導入し、423 K に達した時に 2 MPa になるように調整して測定を開始した。

電気化学的測定としては、自然浸漬電位測定、分極曲線測定、ガルバニ電流、電位測定などを行い、取り出した試料については、光学顕微鏡で表面観察、EPMA で試料断面観察を行った。電位測定の照合電極には、KCl 飽和の Ag/AgCl 電極を用いた。

5. 実験結果

特に記載のないものは、3 で決定した基準となる実験条

件、すなわち、423 K、飽和 NaCl-濃厚 H₃BO₃ 混合水溶液で 14.4 ks (4 h) 測定して得られた実験結果である。

Fig. 2 に、使用した材料、Fe, SA533B, Ni-16Cr-7Fe 合金の自然浸漬電位を示す。10 ks 程度の時間までは測定電位は安定で、Ni-16Cr-7Fe 合金は約 -0.30 V、SA533B は約 -0.45 V、純 Fe は約 -0.55 V であった。したがって、電位は Ni-16Cr-7Fe 合金が最も高く、Fe が最も低いから、Fe と SA533B は Ni-16Cr-7Fe 合金に対しアノードとなり、対にするとガルバニ腐食が進行すると予想される。その電位差の大きさからは、Fe のほうが SA533B よりも激しいガルバニ腐食になると予想される。なお、時間が経過すると Ni-16Cr-7Fe 合金の電位は不安定になった。また、Fe の電位が上昇して、Ni-16Cr-7Fe 合金と電位逆転が起りうるようになった。本研究では、腐食初期の実験結果に着目しており、まだ腐食の長期時間依存性については詳しく検討していないが、約 14.4 ks を過ぎると、実際に Fe/Ni-16Cr-7Fe 合金、また、SA533B/Ni-16Cr-7Fe 合金でも電位逆転現象が起ることを確認した。

Fig. 3 には、SA533B と Ni-16Cr-7Fe 合金の分極曲線の例を示す。両試料、特に Ni-16Cr-7Fe 合金の実験の再現性は悪かった。この溶液は実験中には pH 3~4 の範囲の弱酸

Fig. 2 Open-circuit potentials for SA533B, Ni-16Cr-7Fe alloy and Fe.

Fig. 3 Polarization curves obtained at a sweep rate of 0.5 mV/s for SA533B and Ni-16Cr-7Fe alloy.

性溶液であった。したがって、SA533B のカソード反応は水素の発生と溶存酸素の還元、アノード反応は主成分の Fe の溶解と考えられる。反応機構については後に考察する。Ni-16Cr-7Fe 合金上のカソード反応も SA533B 上と同様の反応と考えられる。SA533B のアノード、カソード分極曲線を外挿して得られる腐食電流密度は約 500 A/m² で、換算した腐食速度は 0.07 mm/h である。またガルバニ対にした場合、SA533B と Ni-16Cr-7Fe 合金の電位差は 200 mV 以下であるから、Ni-16Cr-7Fe 合金上のカソード電流は無視できなく、SA533B のアノード電流が SA533B のカソード電流と Ni-16Cr-7Fe 合金のカソード電流の和であるとして補正すると、腐食電流密度は約 600 A/m² で、換算した腐食速度は 0.08 mm/h である。ガルバニ腐食の寄与は 100 A/m² である。すなわち、SA533B それ自体の腐食が激しいが、ガルバニ対になるとさらに加速される。ただし、SA533B と Ni-16Cr-7Fe 合金のいずれも分極曲線測定の再現性が悪く、また、アノード、カソード分極曲線の外挿の仕方にも任意性があるから、得られた値は概略値である。

Fig. 4 に、実際に SA533B 試料片の先端にねじを切って Ni-16Cr-7Fe 合金試料片にねじ込んで内部ガルバニ対にした試料を溶液に浸漬した場合の 14.4 ks 後の観察結果を示す。SA533B は著しく腐食し、腐食生成物の密着性は悪い。SA533B/Ni-16Cr-7Fe 合金境界部分を拡大観察すると、界面が凸凹しており、SA533B のみならず、Ni-16Cr-7Fe 合金も腐食してかみ合っているように見える。左右の断面の減肉量から腐食速度を求めると、0.066 mm/h であった。この断面観察結果からはガルバニ腐食の有無は不明である。ただし、実用のインコネル 600 は耐食性がよいが、隙間腐食を起こすことがよく知られている¹⁰⁾。このガルバニ対でより長時間観察すれば、隙間腐食の有無を明らかにすることができると思われる。

各種実験パラメータを変化させた場合のガルバニ腐食への影響を調べたが、その結果を Fig. 5 から Fig. 8 に示す。

Fig. 5 に、ガルバニ対の組み合わせによる比較を示す。Fe/Ni-16Cr-7Fe 合金と SA533B/Ni-16Cr-7Fe 合金でガル

バニ電流を比較すると、Fe/Ni-16Cr-7Fe 合金のほうが著しく大きい。これは、Fig. 2 で示した自然浸漬電位測定から得られたガルバニ対の電位差の大きさの違いに対応している。SA533B/Ni-16Cr-7Fe 合金では時間が経過するとガルバニ電流がほとんど流れなくなるが、結線直後は 40 A/m² 程度で、14.4 ks の平均は 5 A/m² 程度で、換算すると 0.0007 mm/h である。これに対し、Fe/Ni-16Cr-7Fe 合金では結線直後は 200 A/m² 程度で、時間を経過しても 30 A/m² 程度の一定のガルバニ電流が持続した。この場合、30 A/m² は換算すると、0.004 mm/h (3.4 cm/y) の腐食速度になるから、ガルバニ腐食の寄与も大きい。

Fig. 6 に、SA533B/Ni-16Cr-7Fe 合金対のガルバニ電流、電位の溶液依存性を示す。NaCl 水溶液、H₃BO₃ 水溶液、NaCl-H₃BO₃ 混合水溶液の結果を比較すると、NaCl 水溶液中では 0.04 A/m² 程度の微弱な電流しか流れず、H₃BO₃ 水溶液中では平均すると 1 A/m² 程度のガルバニ電流が流れ、混合水溶液中では 5 A/m² で約 5 倍である。この理由については、後に検討する。なお、測定時間内では、電位はいずれの溶液でもほぼ定常であった。NaCl-H₃BO₃ 混合水溶液中の

Fig. 5 Ggalvanic current densities for SA533B/Ni-16Cr-7Fe alloy and Fe/Ni-16Cr-7Fe alloy couples.

Fig. 4 Surface morphology of an internal galvanic couple.

Fig. 6 Dependence of galvanic current density and galvanic potential on chemical composition of solutions for a SA533B/Ni-16Cr-7Fe alloy couple.

Fig. 7 Dependence of galvanic current density on temperature for a SA533B/Ni-16Cr-7Fe alloy couple.

場合、ガルバニ対にしても SA533B の自然電位からせいぜい 20 mV 程度しかアノード分極しないから、カソード支配型の腐食になる。なお、Fig. 3 において点線で示した SA533B のアノード分極曲線から自然電極電位から 20 mV アノード分極した電流密度を読み取ると 30 A/m² となり、結線直後の実測値とよく対応した。

Fig. 7 には、腐食電流の温度依存性を示す。373 K でもかなりの電流が流れてガルバニ腐食が持続する。したがって、423 K から 373 K に温度低下すると腐食性は低下するが、腐食が著しいわけではない。文献 4) によると、H₃BO₃ 水溶液中の自然浸漬実験では、373 K から 423 K の範囲で腐食性はあまり変わらない。298 K では、0.01 A/m² 程度の微弱な電流しか流れず、ガルバニ腐食はほとんど起らない。

Fig. 8 に、酸素加圧の影響を示す。2 MPa に酸素加圧す

Fig. 8 Dependence of galvanic current density on atmospheric gas composition for a SA533B/Ni-16Cr-7Fe alloy couple.

Fig. 9 Surface morphologies of SA533B in NaCl and H₃BO₃ solutions after 14.4 ks immersion.

ると、ガルバニ電流は増加するが、脱気の場合と比べて結線直後にせいぜい 2 倍程度である。したがって、この場合、水素発生の寄与と比べ、酸化剤としての酸素の寄与はあまり大きくない。

Fig. 9 に、NaCl 水溶液と H₃BO₃ 水溶液に自然浸漬した場合の実験後の試料観察結果を示す。NaCl 水溶液では試料断面は平滑でほとんど腐食していない。H₃BO₃ 水溶液では表面に腐食生成物が見られ、断面観察からは界面がささくれ立ったように層状にはがれていて凹凸になっていた。界面付近を拡大観察すると、母金属の表面から 10 μm 程度内側に層状に筋が見られ、内部酸化が起っていると思われる。減肉量から得られる腐食速度は、0.040 mm/h (35 cm/y) の激しい腐食である。文献 4) によれば、濃度は示されていないが、高濃度 H₃BO₃ 水溶液中、423 K、162 ks の腐食試験では、14.463 cm/y の腐食速度である。本研究の結果より腐食速度が小さいのはより長時間の平均値であるためと思われる。

Fig. 10 には NaCl-H₃BO₃ 混合水溶液で、自然浸漬あるいはガルバニ対実験後の試料を取り出して観察した結果を示す。NaCl-H₃BO₃ 混合水溶液では、H₃BO₃ 水溶液中よりもさらに激しく腐食し、腐食生成物は多孔質で、密着性は悪く、手で触ると簡単に取れてしまった。外見からは、ガルバニ試料のほうがより多孔質であった。断面観察結果から、激しく腐食し、界面が凸凹になっていたが、ガルバニ試料のほうが凹凸が激しかった。断面観察結果から求めた腐食速度は、自然浸漬試料で 0.065 mm/h、ガルバニ実験試料で 0.075 mm/h であった。ただし、このように凸凹のある試料では破損速度を知るという観点からは最も凹んだ厚さが問題となるから、その時の腐食速度を測定すると、ガルバニ実験試料で 0.082

mm/h であった。

Table 3 に、Fig. 4、Fig. 9、Fig. 10 の断面観察から得られた腐食速度を比較して示す。また、NaCl-H₃BO₃ 混合水溶液については、Fig. 3 の分極測定から得られた値も示す。分極測定から算出された値と試料観察結果から得られた値はよく合っている。ただし、分極測定結果は算出法にも依存し、概略値である。断面測定した結果は直接の実測値であるから信頼性が高いが、測定誤差を考慮すれば、減肉量におよぼすガルバニ腐食の効果はまだ明確ではない。Fig. 5 で示したように、実測のガルバニ電流密度の平均値は 5 A/m² で、0.0006 mm/h にしかないから測定誤差範囲であるが、結線直後は約 40 A/m² で 0.005 mm/h の寄与となる。測定誤差を考慮して得られる NaCl-H₃BO₃ 混合水溶液中の腐食速度は、自然浸漬、ガルバニ対を含めて 0.07～0.08 mm/h (60～70 cm/y) である。

Table 3 Calculated corrosion rates of SA533B at 423 K.			
NaCl	H ₃ BO ₃	NaCl-H ₃ BO ₃	
Not coupled	Not coupled	Not coupled	Coupled with nickel based superalloy
Not detected	0.040 mm/h (35 cm/y)	0.065 mm/h (57 cm/y)	0.075 mm/h (External) (66 cm/y) 0.066 mm/h (Internal) (58 cm/y) 0.07 mm/h* (60 cm/y) 0.08 mm/h* (70 cm/y)

* From the polarization analyses (see Fig. 3)

Fig. 10 Surface morphologies of SA533B in NaCl-H₃BO₃ solution after 14.4 ks immersion.

6. 考 察

最初に実験結果を考慮して反応機構を検討する。

SA533B の主成分は Fe であり、含有する他の金属成分はすべて Fe より耐食性があるから、主なアノード反応は、

である。H₃BO₃ は不完全解離して弱酸性であるから、溶液内で

の反応が進む。カソード反応は、

である。したがって、主反応は、

である。すなわち、水素発生型の腐食である。423 K の高温であるから、水素過電圧は低いと思われる。実際、4 h の実験前後に溶液の pH を 298 K で測定すると、pH は 3.23 から 3.83 に変化したから、腐食の進行に対応した水素イオンの消費になっている。溶液内で、Fe²⁺ は加水分解し、

の反応で部分的に水素イオンが発生するから、反応はその分だけさらに促進される。実験後の溶液は青みがかり、SA533B の表面も黒色であるから、脱気雰囲気では Fe₂O₃ の生成までは腐食は進まない。したがって、腐食初期の腐食生成物はこの反応による Fe₃O₄ の生成と思われる。酸素加圧、また脱気せずに溶存酸素が残存する場合には、カソード反応として、酸性溶液中では、

が進行する。この反応による寄与は Fig. 8 の酸素加圧の実験で確認できた。

本研究は、NaCl-H₃BO₃ 混合水溶液であるので、塩化物イオンの影響が加算される。

の反応で、溶液内に FeCl⁺ イオンが形成される。これは溶液中の Fe²⁺ イオン濃度を低下させるために、それだけ腐食生成物が形成されにくく、Fe²⁺ が溶出しやすくなって腐食が促進される。

Fe 表面の初期腐食生成物は Fe₃O₄ と考えられるが、溶液中のホウ酸イオンとの反応が起る。Fe-B-O 系における複合酸化物は多種類あるが¹⁶⁾、H₃BO₃ 水溶液中で実験した場合、腐食生成物として FeB₂O₄ の形成が同定されている⁴⁾。FeB₂O₄ が生成したとすれば、Fe²⁺ イオンと B(OH)₄⁻ イオンが反応し、脱水して

の反応が進行すると考えられる。本実験系でも Fe-B-O 系の複合酸化物の生成は確認しているが、まだ組成の同定には至っていない。

次に、SA533B と Ni-16Cr-7Fe 合金をガルバニ対にした場合のガルバニ腐食の反応機構を考察する。溶液内では両方の試料を離して、外部で結線した外部ガルバニ腐食と、溶液内で直接、両金属を接続する内部ガルバニ腐食がある。まず、外部ガルバニ腐食を考える。自然浸漬電位が接近してい

るから、ガルバニ対になった場合、SA533B 上ではアノード反応もカソード反応も起こるが、先に示したようにカソード支配型腐食で Ni-16Cr-7Fe 合金上ではアノード反応は無視できる。全体としては、pH は上昇するが、Ni-16Cr-7Fe 合金上ではカソード反応だけだから、その方が SA533B よりも pH は高くなるはずである。しかし、離れているから、相手の試料上の反応との相互作用の影響を受けにくい。これに対し、溶液内で両試料を接続した Fig. 4 の内部ガルバニ腐食では、基本の反応は外部ガルバニ腐食と同一であるが、両試料が接する試料面上で pH 分布が不均一になる。特に、両試料の境界で著しく変化する。Fig. 4 で内部ガルバニ試料の接触界面で激しく反応したように見えるのはこの現象の反映と思われる。実験系は異なるが、著者ら¹⁷⁾が Fe 表面の一部に Zn をめっきして中性の NaCl 水溶液中で pH 分布を測定した結果によれば、Zn²⁺ イオンの溶出と加水分解に伴い、Zn 部の pH は低下し、Fe/Zn 界面よりも Fe 側まで酸性域が広がった。したがって、本研究の Fig. 4 の場合も SA533B/Ni-16Cr-7Fe 合金界面の Ni-16Cr-7Fe 合金側までも酸性域が広がって腐食が進行する可能性がある。

SA533B を溶液に浸漬すると、Fig. 9 に示すように、NaCl 水溶液ではほとんど腐食せず、H₃BO₃ 水溶液中では腐食し、混合水溶液中では激しく腐食した。Fig. 6 のガルバニ腐食実験で、腐食電流は、NaCl 水溶液中ではほとんど流れず、そのため腐食せず、H₃BO₃ 水溶液中では流れ、混合水溶液中では増大した。実験手法は異なるが、よく対応している。文献 7) では、H₃BO₃ 水溶液中の実験で SA533B それ自体の激しい腐食と比べると、インコネル 600 とのガルバニ腐食の寄与はそれほど重要でないと述べている。ただし、ここで示したように、H₃BO₃ と NaCl を混合すると、ガルバニ電流も増大する。本研究で得られた平均的なガルバニ電流は 5 A/m² 程度で大きいわけではないが、ガルバニ腐食の寄与についてはアノードとカソードの面積比の効果について注意する必要がある。本研究では、アノードとなる SA533B とカソードの Ni-16Cr-7Fe 合金を同一面積の試料で実験した。もし、圧力容器のステンレス鋼、ニッケル基超合金の内張りが破れたとすると、濃厚溶液になっていれば導電性がよいから、広い面積(S_c)のカソードと破れたわずかな面積(S_a)の SA533B アノードの組み合わせとなる。近似的には、S_c/S_a 比だけアノード電流が増加し、この比が 100 から 1000 になることも十分ありうるから、同一面積試料で測定したガルバニ電流が小さくとも著しいガルバニ腐食になりうる。すなわち、一度耐食性の内張り部分が少しでも破れて SA533B が水溶液と接すれば、集中的にアノード電流が流れて、局部的により酸性となり、ドリル孔のような穴があく可能性もある。そして、一度貫通すると、流動加速腐食が起りうる。このことを立証するためには、SA533B の表面積に対し広い表面積のニッケル基超合金を組み合わせ Fig. 4 に示したような内部ガルバニ対試料で実験するのが有効と思われる。

本研究では行っていないが、今後の検討事項を述べる。

本研究では高温、高圧実験ということもあり、小さい容積で実験を行った。腐食が激しくなければ問題は少ないが、本

研究のような激しい腐食が起る場合には、容器サイズの影響を受けやすい。溶出 Fe²⁺ イオン濃度が高ければそれだけ腐食生成物は形成されやすく、Fe²⁺ イオンの溶出が短時間で抑制される。Table 3 で解析した自然浸漬の腐食量の場合、表面積 4 cm² で 0.07 mm/h であれば、実験した容器では 0.4 mol/h の高濃度で Fe²⁺ イオンが溶出する。したがって、腐食時間が短い間は容器サイズの影響を受けにくいので、本研究結果は腐食初期の値の信頼性が高いが、この小さい容器で長期腐食実験を行えば、かえって腐食を過小評価する恐れがある。しかし、大きい容器で実験をした方がよいと一概には言えない。溶液が攪拌されにくくて濃縮する可能性がある状況を模擬しようとするれば、小さい容器のほうが妥当な場合もある。原子炉压力容器を模擬した大きいサイズの容器で実験するのは容易でないから、容器サイズを変えた実験をして容器サイズの影響を調べて外挿するのが望ましい。

水溶液が流動している時には保護性の皮膜が形成されにくく、流動加速腐食が進行する。原子炉の通常操業時にもこの流動加速腐食が問題となりうるが¹⁸⁾、压力容器の底に穴があけば、漏水が高速で流れて流動加速腐食は深刻になると予想される。仮に、423 K で压力容器内外の差圧が 0.4 MPa で、水を 5 m の高さまで貯えたとすると、トリチェリーの公式で得られた流速 $\sqrt{2gh}$ は、約 30 m/s の高速になる。ただし、高速で水溶液が流出するという事は、それだけ溶液が濃縮される可能性が低くなるから、両方の相反する効果のどちらが優先するかは不明である。

海水と‘ホウ酸’が注入された溶液系は、一般には NaCl-H₃BO₃-Na₂B₄O₇ 系である。本研究では、極端に酸性化する可能性を考慮して NaCl-H₃BO₃ 系を選んで実験を行った。その結果、SA533B の腐食は激しく、Fig. 4 で示したように、SA533B と Ni-16Cr-7Fe 合金が直接接し、その間に隙間が生じれば、そこがより酸性化して、その部分の腐食が加速する可能性を明らかにした。実際の压力容器で広い面積のカソードとなるステンレス鋼やニッケル基超合金にわずかに亀裂が入り、SA533B が現れれば、その腐食性は一気に加速する。今後は NaCl-H₃BO₃-Na₂B₄O₇ 系の幅広い組成でこの腐食性を調べる必要がある。

本研究では、原発事故が起こり 373 K までの冷温停止が図られるまでの状況を模擬した腐食実験を行った。現状では、冷却水は淡水であり、水の蒸発も少なくなっているから、溶液が濃縮される可能性も低くなっている。しかし、事故発生から少なくとも 2 ヶ月間は压力容器は激しい腐食環境に曝され、その履歴は残り、その後に腐食環境が緩和されたとしても、それまでの履歴の影響が残ると思われる。本研究で示したように、密着性の悪い腐食生成物ができれば、その間に NaCl、ホウ酸塩などが混じり、より腐食性の低い溶液環境に改善されたとしても簡単には安定な皮膜は生成しないと思われる。事故压力容器に関する腐食の研究では、压力容器が受けた履歴を考慮した研究が必要と考える。

7. 結 言

これまでの結果をまとめると、次のようになる。

福島原発事故炉には、緊急事態として、压力容器に海水、‘ホウ酸’が注入されたので、その混合水溶液系の基本は、NaCl-H₃BO₃-Na₂B₄O₇ 系である。压力容器に用いられる材料である SA533B とインコネル 600 の組成の Ni-16Cr-7Fe 合金について、加速腐食実験をするための適切な実験条件を考察し、423 K、NaCl(飽和)-H₃BO₃(濃厚)水溶液で自然浸漬腐食とガルバニ腐食の程度を調べることにした。

その実験結果から、SA533B の腐食について、

(1) NaCl 水溶液中ではあまり腐食せず、H₃BO₃ 水溶液中では激しく腐食し、NaCl-H₃BO₃ 混合水溶液中になるとさらに腐食は激しかった。

(2) インコネル 600 組成の Ni-16Cr-7Fe 合金とガルバニ対になると腐食はさらに加速した。

(3) 今回得られた初期腐食速度は 0.07~0.08 mm/h で、そのまま腐食が進むと仮定すると 60~70 cm/y となる。

(4) 保護皮膜は生成されにくく、腐食が持続しやすい。などの知見が得られた。

そして、より現実的な実験条件で検証していく必要があるが、激しく腐食する可能性があることを明らかにし、今後に進めるべき実験についても若干の考察をした。

文 献

- 1) The evaluation status of reactor core damage at Fukushima Daiichi nuclear power station units 1 to 3, (Tokyo Electric Power Company, Nov. 30, 2011): http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/images/handouts_111130_07-j.pdf
- 2) Seismic damage information in the period Mar. 11-Jul. 31, (Nuclear and Industrial Safety Agency, Sep.1, 2011): <http://www.meti.go.jp/press/2011/09/20110901006/20110901006-6.pdf>
- 3) NRC information notice 2002-11 (US Nuclear Regulatory Commission, Washington, 2002): <http://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/gen-comm/info-notices/2002/in02011.html>
- 4) NUREG/CR-6875 (US Nuclear Regulatory Commission, Washington, 2005) pp. 1-48.
- 5) Interim report of the Investigation Committee on the accident at the Fukushima nuclear power stations of Tokyo Electric Power Company, (Dec.26, 2011) pp. II-13.
- 6) Technical assessment of aging: On unit 1 at the Fukushima nuclear power stations of Tokyo Electric Power Company (Japan Nuclear Energy Safety Organization, Feb. 3, 2011): http://plec.jnes.go.jp/vlr_index.html
- 7) T. Kodaira: Tetsu-to-Hagane **73**(1987) 1656-1667.
- 8) T. Takeuchi, A. Kuramoto, J. Kameda, T. Toyama, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Ohkubo, T. Yoshiie, Y. Nishiyama and K. Onizawa: J. Nucl. Mater. **402**(2010) 93-101.
- 9) NUREG/CR-6988, (US Nuclear Regulatory Commission, Washington, 2009) pp. 33-35.
- 10) NUREG-1823, (US Nuclear Regulatory Commission, Washington, 2005) pp. 3-19.
- 11) Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 4, (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1978) p. 85.
- 12) W. F. Linke: *Solubilities: Inorganic and Metal-Organic Compounds*, Vol. II, (Van Nostrand, New York, 1958) p. 959.
- 13) W. F. Linke: *Solubilities: Inorganic and Metal-Organic Compounds*, Vol. I, (Van Nostrand, New York, 1958) p. 262.
- 14) G. D. Giacomo, P. Brandani, V. Brandani and G. D. Re: Desalination **91**(1993) 21-33.
- 15) T. Nakagawa: J. Japan Inst. Metals **68**(2004) 14-20.
- 16) J. S. Knyrim and H. Huppertz: J. Solid State Chem. **181**(2008) 2092-2098.
- 17) E. Tada, K. Sugawara and H. Kaneko: Electrochim. Acta **49**(2004) 1019-1026.
- 18) NRC information notice 97-84, (US Nuclear Regulatory Commission, Washington, 1997): <http://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/gen-comm/info-notices/1997/in97084.html>