

# 塩化物イオン混入環境におけるすきま腐食抑制技術としての非有害アニオンの効果

Effects of non-aggressive anions as a mitigation measure to crevice corrosion in a chloride containing environment

東北大院工  
東北大院工

関口 智大  
渡邊 豊

Tomohiro SEKIGUCHI Student Member  
Yutaka WATANABE Member

When crevice corrosion occurs in  $\text{Cl}^-$  containing solutions,  $\text{Cl}^-$  concentration in the crevice increases by a few orders of magnitude due to potential gradient. This is one of the reasons why localized corrosion takes place in a crevice. If there are non-aggressive anions (such as  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) coexist in the bulk with  $\text{Cl}^-$ , it is expected that the non-aggressive anions migrate into the crevice competitively with  $\text{Cl}^-$  and it helps to improve the crevice environment. The purpose of this study is to investigate the effectiveness of the  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  solution compared to pure water to passivate growing crevice corrosion.  $\text{Cl}^-$  concentration in the bulk to stop the crevice corrosion occurred on the type 316 stainless steel when diluting bulk  $\text{Cl}^-$  solution by adding pure water or  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  solution is examined. While crevice corrosion did not stop at 80 ppm  $\text{Cl}^-$  when diluted with pure water, The corroding crevice was passivated at 600 ppm  $\text{Cl}^-$  when diluted with  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  solution ( $1.92 \times 10^{-2}$  mol/l  $\text{MoO}_4^{2-}$ ). From these results, dilution with  $\text{MoO}_4^{2-}$  solution is effective to improve the crevice environment.

**Keywords:** crevice corrosion, repassivation, chloride ion, molybdate ion, critical chloride ion for crevice corrosion

## 1. 緒言

2011年5月14日16時30分頃、浜岡原子力発電所5号機にて原子炉一次冷却系内に海水が流入する事象が発生した。原子炉は冷温停止に向けて操作中(炉水温度:246°C)であった。復水器細管の損傷部から流入した海水は、給水管や制御棒駆動系を通じて原子炉压力容器内に到達した。事象後の原子炉水の最大 $\text{Cl}^-$ 濃度は444 ppmであった。その後、原子炉水は浄化が行われ、平成24年7月時点で、社内規程の運転基準濃度である0.5 ppmを大きく下回る0.003 ppmまで環境改善されていることが確認された[1]。しかし、原子炉压力容器内に構造上の理由から点検が困難なすきまが存在すれば、そのようなすきまの内部が浄化されているかを確認できない。

すきま構造をもつステンレス鋼が $\text{Cl}^-$ を含む水溶液に浸漬されていた場合、すきま腐食が発生する可能性がある。すきま腐食とは、すきまの外部が耐食性を保ったまますきまの内部が選択的に溶出するような腐食の形態である。

すきま腐食が発生すると、外部の $\text{Cl}^-$ がすきま内部に泳動し、内部の $\text{Cl}^-$ 濃度がすきま外部よりも高くなる。また、金属の溶出により発生した金属イオンが加水分解することで $\text{H}^+$ が発生するため、すきま内部のpHが外部よりも低くなる。このため、内部の腐食性は外部より増している。また、すきま内部を直接浄化することが困難なすきまに対してバルク水を浄化することで内部の環境を改善しようとした場合、電位勾配により $\text{Cl}^-$ にすきま内部へ向かう力が加わっているため、すきま腐食が発生していない場合に比べて内部の環境浄化が困難であると考えられる。

すきま腐食が発生した時、すきまの外部に局部腐食を加速させないアニオン(非有害アニオン)が存在すると、電位勾配により $\text{Cl}^-$ だけでなく非有害アニオンもすきま内に泳動する。そのため $\text{Cl}^-$ のみが存在する場合よりも、すきま内の $\text{Cl}^-$ 濃縮率が低下する。加えて、金属表面に非有害アニオンが吸着することで $\text{Cl}^-$ が金属表面に吸着するのを阻害し、金属の耐食性が向上する。ステンレス鋼の腐食すきま再不動化電位 $E_{R,CREV}$ を[2]、 $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{MoO}_4^{2-}$ を添加した $\text{Cl}^-$ 溶液中ですきま腐食を発生させた場合について調べた先行研究の結果をFig.1に示した[3]。どちらのアニオンを添加した場合でも添加しなかった場合よりも高い

$E_{R,CREV}$  が得られていて、 $MoO_4^{2-}$  が  $SO_4^{2-}$  と比べて少ない添加量で高い  $E_{R,CREV}$  となるという結果が得られている。

本研究では、すきま腐食が発生して  $Cl^-$  が濃縮しているすきま内の水質浄化に関して、非有害アニオンである  $Na_2MoO_4$  水溶液によるバルク水浄化が、純水のみを用いた場合と比較してどの程度効果的であるかを定量的に明らかにする事を目的とした。

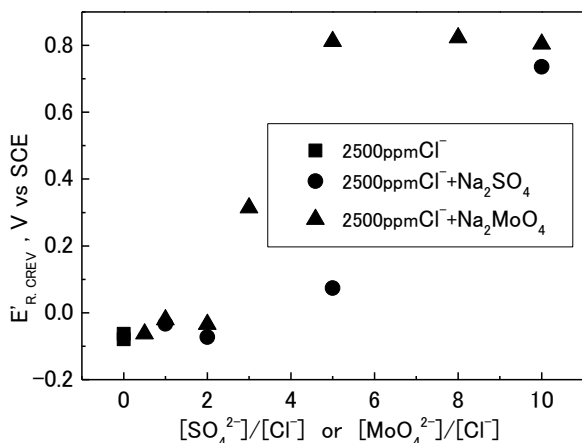


Fig.1 Concentration ratio of  $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$  or  $[MoO_4^{2-}]/[Cl^-]$  in 2500ppm  $Cl^-$  simulated seawater vs.  $E'_{R,CREV}$  [3]

## 2. 試験方法

### 2.1 試料

供試材には SUS316 を用いた。供試材の組成を Table1 に示す。試験片の形状を Fig.2 に示す。試験片表面は#1000 まで湿式研磨を行なった。装置と接続するために試験片上辺に導線をはんだづけし、はんだが液相と触れないように上辺をマスキング材で覆った。試験片の組み立てにはチタン製のボルト、ナットおよびワッシャーを用いた。試験溶液には  $Cl^-$  濃度が 1000ppm ( $2.82 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ) の  $NaCl$  水溶液を用いた。試験溶液の温度は  $60^\circ C$  とし、 $N_2$  を通じることで脱気を行なった。 $NaCl$  水溶液の希釈には純水と  $Na_2MoO_4$  水溶液を用いた。 $Na_2MoO_4$  水溶液は、添加後の  $MoO_4^{2-}$  と  $Cl^-$  のモル濃度比が、 $[MoO_4^{2-}]/[Cl^-] = 8$  となるように調製した。

Table1 Chemistry composition of sample (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
SUS316	0.05	0.45	0.87	0.025	0.001	10.08	16.13	2.10	Bal

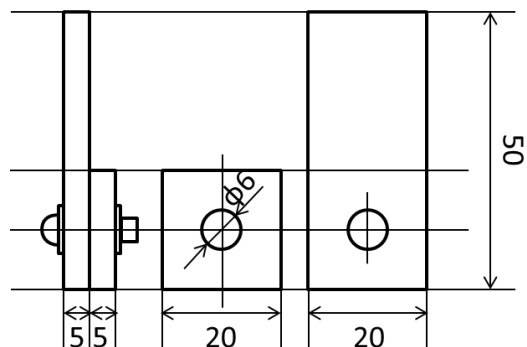


Fig.2 Schematic illustration of specimen

### 2.2 方法

手順の模式図を Fig.3 に示す。以下の手順で試験を行なった。(1)試験片の電流値が  $200 \mu A$  になるまで試験片の電位を  $30 \text{ mV/min}$  で掃引した。(2) $200 \mu A$  で 5 時間定電流保持し、すきま腐食を成長させた。(3)試験片の電位が  $-50 \text{ mV}_{SCE}$  になるまで  $10 \text{ mV/min}$  で電位を掃引し、 $-50 \text{ mV}_{SCE}$  で定電位保持を行なった。(3)定電位保持を行いながら試験溶液に純水を注入し  $Cl^-$  濃度を下げた。(4)20 時間の間に電流値の上昇が見られるようならば更に純水を注入して  $Cl^-$  濃度を下げた。(5)20 時間の間に電流値の上昇が見られなくなったとき、すきま内部が再不動態化したと判断した。この時の  $Cl^-$  濃度を再不動態化臨界  $Cl^-$  濃度 ( $C_{R,CREV}$ ) とし、これを求めた[4]。純水の代わりに  $Na_2MoO_4$  水溶液を注入する場合でも同様な試験を行ない、 $C_{R,CREV}$  を調べた。

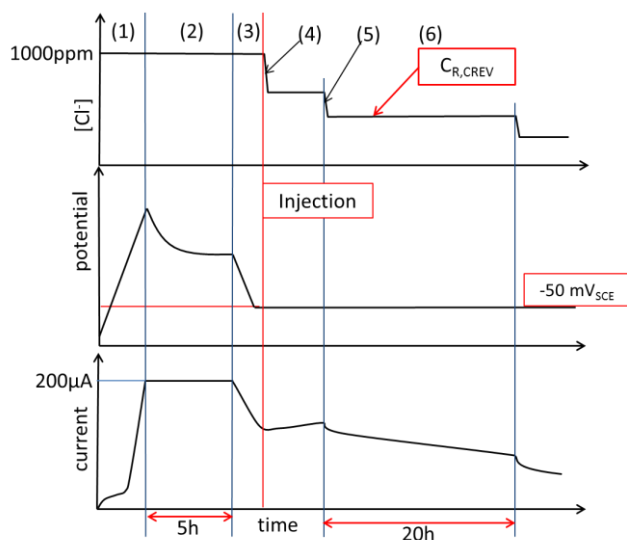


Fig.3 Schematic of controlling the electrode potential and the current,  $Cl^-$  concentration

### 3. 試験結果および考察

純水で希釈した試験の結果を Fig.4 に示す。Cl濃度を 80ppm まで下げた時でも電流値の上昇が確認されたため、80ppm では再不動態化していないと考えられる。Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 水溶液で希釈した試験の結果を Fig.5 に示す。Cl濃度を  $1.69 \times 10^{-2}$  mol / l (600ppm)まで希釈した時には再不動態化していたと考えられる。Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 水溶液で希釈した場合、純水での希釈と比べて高いCl濃度で再不動態化することがわかる。これらの結果より、純水での浄化に比べてNa<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>水溶液でバルク水を浄化することはすきま内の環境改善効果が高いと考えられる。

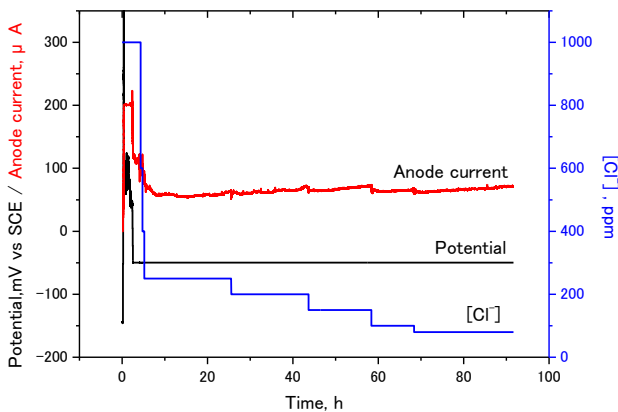


Fig.4 The change with time of the current and potential when purified with pure water

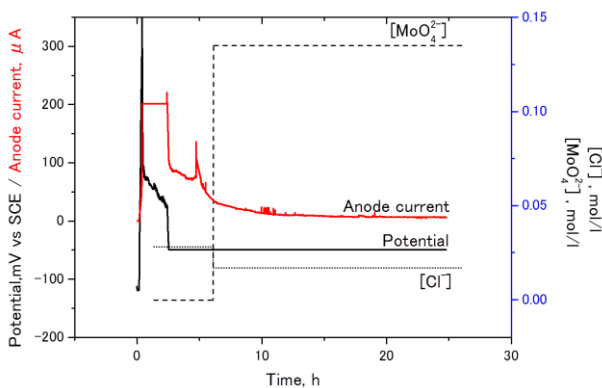


Fig.5 The change with time of the current and potential when purified with Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

### 4. 結言

Clを含む水溶液中で予めすきま腐食を発生させた SUS316 を一定の電位で保持し、すきま外部の水溶液を純水で希釈した場合と Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>水溶液で希釈した場合のすきま腐食が成長を停止する Cl濃度を調べた結果、Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>水溶液で希釈した場合のほうが高いCl濃度ですきま腐食が停止することがわかった。このことから、バルク水を浄化するとき、MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を含む水溶液により浄化した場合のほうが純水で浄化した場合よりもすきま内の環境改善効果が高いと考えられる。

### 参考文献

- [1] 中部電力株式会社、“浜岡原子力発電所5号機復水器細管損傷事象に伴う原子炉施設への影響について”、<http://www.nsr.go.jp/archive/nisa/shingikai/800/38/001/1-2-1.pdf>、2012
- [2] “JIS G 0592 ステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位測定方法”、2002
- [3] 渡邊豊、帆加利翔太、“未発表資料”、2011
- [4] 中津美智代、野村光司、深谷祐一、篠原正、“13Cr ステンレス鋼製部品ヘルドの腐食すきま再不動態化臨界塩化物イオン濃度測定”、材料と環境、Vol.56、No.7、2007、pp.309-313.

(平成25年6月21日)