

SUS304L 鋼の局部腐食発生条件および進展継続性評価

Evaluation of crevice corrosion initiation condition and repassivation condition of SUS304L

東北大院工	関口 智大	Tomohiro SEKIGUCHI	Student Member
東北大院工	岩金 弘樹	Hiroki IWAKANE	Student Member
東北大院工	阿部 博志	Hiroshi ABE	Member
東北大院工	渡邊 豊	Yutaka WATANABE	Member

Crevice corrosion has been concerned in the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, since seawater was injected to make up water level as part of the emergency action. To evaluate structural integrity, it is important to investigate whether crevice corrosion occurred. The purpose of this study is to investigate conditions of crevice corrosion initiation and repassivation of SUS304L. SUS304L specimens with acrylic crevice were held at constant electrochemical potentials in 1000ppm Cl⁻ solution. It was investigated the crevice corrosion initiation time as a function of the holding potential. Next, crevice-corroding specimens were held at constant electrochemical potentials in 1000ppm Cl⁻ solution. It was investigated the repassivation time against the holding potential. The initiation potential and repassivation potential are in good agreement with $E_{R,CREV}$ obtained according to the JIS standard.

Keywords: austenitic stainless steel, crevice corrosion, initiation condition, repassivation condition, chloride ion

1. 緒言

福島第一原子力発電所では炉内および使用済燃料プールへの海水注入が行われた。これらの構造物は高濃度のClを含む環境中での使用が想定されていないため、局部腐食の発生が懸念されている。加えて、構造物には金属の接触部などのすきま構造が多数存在しているため、局部腐食のなかでも特にすきま腐食が発生する可能性が高いと考えられる。

JIS[1]により測定法が規定されている腐食すきま再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ は、すきま腐食を一旦発生させた上で進展の比較的初期段階で進展停止(再不動態化)する電位として定められる。そのため、 $E_{R,CREV}$ は発生条件を保守側に与えるものと考えられ、すきま腐食の発生の臨界電位 $V_{C,CREV}$ に一致することが分かっている[2]。ただし、腐食すきまが大きく進展した場合にも JIS 法で測定される $E_{R,CREV}$ が腐食すきまの進展停止電位に一致するか否かは

不明である。

本研究では、定電位保持により SUS304L 鋼におけるすきま腐食の発生臨界条件と進展停止条件をもとめ、 $E_{R,CREV}$ と比較することで、 $E_{R,CREV}$ の局部腐食生起臨界条件と進展継続・停止の臨界条件への適用妥当性の評価を行なった。

2. 試料

供試材には SUS304L を用いた。供試材の組成を Table1 に示す。試験片の形状を Fig.1 に示す。試験片の表面は#600 まで湿式研磨を行なった。φ20 または φ40 のアクリル円板をチタン製の M4 ボルト、ナットおよびワッシャーで試験片に固定し、試験片とアクリルとの接触部をすきま部とした。試験溶液には Cl⁻濃度が 1000ppm (2.82×10^{-2} mol/L) の NaCl 水溶液を用いた。試験溶液の温度は 50°C とし、試験前に N₂ を通じることで脱気を行なった。

Table1 Chemical composition of sample (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
SUS304L	0.021	0.46	0.84	0.027	0.004	9.13	18.22	Bal.

連絡先：関口 智大、〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01-2 量子エネルギー工学専攻本館 320 号室、東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻
E-mail : tomohiro.sekiguchi@rbm.qse.tohoku.ac.jp

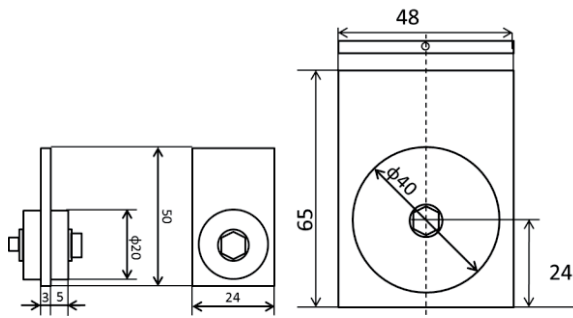


Fig.1 Schematic illustration of specimens

3. 試験方法

3.1 腐食すきま再不動態化電位測定

JIS[1]に従い、以下の手順で $E_{R,CREV}$ の測定を行なった。
 (1)試験片は、すきま部が完全に水没し、かつ導線接続部が完全に気相部にあるように、脱気した試験溶液に半浸漬した。(2)アノード方向への往路分極は、ポテンシostatによって自然電極電位から電位掃引速度 30mV/min の動電位法でアノード電流が 200 μ A に達するまで行う。(3)腐食すきま成長は、(2)の往路分極でアノード電流が 200 μ A に達した後、直ちに定電流保持に切り替え、200 μ A で 2 時間保持することによって行った。(4)カソード方向への復路分極は、(3)で 200 μ A で定電流保持した後、直ちにそのときの電極電位より 10 mV 卑な電極電位に定電位保持し、電流のアノード方向への増加傾向が認められたら、これよりもさらに 10 mV 卑な電位で再び定電位保持し、2 時間の定電位保持で電流のアノード方向への増加傾向が認められなくなるまで、この操作を繰り返した。(5)腐食すきま再不動態化電位は(4)の 2 時間の定電位保持で電流のアノード方向への増加傾向が認められなくなる最も貴な値で表した。また、進展過程の保持電流値や時間を変えて試験を行なった。参照電極には飽和カロメル電極を用い、対極にはカーボングラファイトを用いた。試験片にはすきま部の面積が ϕ 20 および ϕ 40 のものを用いた。

3.2 局部腐食生起臨界条件

以下の手順で試験を行なった。(1)試験片は、すきま部が完全に水没し、かつ導線接続部が完全に気相部にあるように、脱気した試験溶液に半浸漬した。(2)試験片を種々の電位で定電位保持し、電流の挙動を観察した。同様の試験を複数回行なった。参照電極には Ag/AgCl を用い、

対極にはカーボングラファイトを用いた。試験片にはすきま部の面積が ϕ 20 のものを用いた。

3.3 局部腐食進展停止条件

(1)定電位保持を行い、試験片にすきま腐食を発生させた。すきま部が ϕ 20 の試験片では 156mV_{SCE} (200mV_{Ag/AgCl})、すきま部が ϕ 40 の試験片では 204mV_{SCE} (250mV_{Ag/AgCl}) を保持電位とした。ただし、腐食すきま進展過程の保持電流値が指定した値に達しない場合は、適時、電位を引き上げた。(2)種々の保持電流値、保持時間ですきま腐食を進展させた。この条件を変えることで腐食すきまの進展度合いを調整した。(3)種々の電位で定電位保持を行い、電流の挙動を観察することで腐食すきまが再不動態化するか調べた。試験後に試験片の観察を行なった。参照電極には Ag/AgCl を用い、対極にはカーボングラファイトを用いた。試験片にはすきま部の面積が ϕ 20 および ϕ 40 のものを用いた。

4. 試験結果および考察

4.1 腐食すきま再不動態化電位測定

Table2 および Table3 にすきま部の面積が ϕ 20 および ϕ 40 での試験結果を示す。最大侵食深さが 40 μ m に満たない場合も確認された。JIS 法では最大侵食深さが 40 μ m に満たない場合での測定結果は不相当であると規定されているため、今後の考察からは規定を満たしていない測定結果を除いた。

Table2 から読み取れる結果のばらつきを踏まえて考えると、本試験結果ではすきま部分の面積および最大侵食深さによる $E_{R,CREV}$ 変化は見られないと考えられる。

Table2 the measurement results of $E_{R,CREV}$ (ϕ 20)

Cl ⁻ 濃度 [ppm]	腐食すきま進展条件		$E_{R,CREV}$ [mV _{SCE}]	最大侵食深さ [μ m]
	保持電流値 [μ A]	保持時間 [h]		
1000	200	2	-61.2	27
1000	300	3	-84.4	70
1000	200	2	-22.9	77

Table3 the measurement results of $E_{R,CREV}$ (ϕ 40)

Cl ⁻ 濃度 [ppm]	腐食すきま進展条件		$E_{R,CREV}$ [mV _{SCE}]	最大侵食深さ [μ m]
	保持電流値 [μ A]	保持時間 [h]		
1000	200	2	-81.2	76
1000	200	2	-60.6	85
1000	2000	20	-4.7	298

4.2 局部腐食生起臨界条件

Fig.2 に時間経過と電位および電流値の関係の一例を示す。電位を操作した後、しばらくは電流値はほぼ一定であるが、ある時点で電流値が急激に増加したことがわかる。この時点ですきま腐食が発生したと考えられる。本試験では電流値が100 μA に達した時点ですきま腐食が発生した時点とした。Fig.2 の場合ではすきま腐食発生までにかかった時間は11703 sである。試験時間の最大を約30日とし、その間に電流値の増加が見られなかった場合は試験を打ちきった。試験後に試験片を観察したところ、電流増加が見られなかった試験片には、すきま腐食の痕跡は認められなかった。

Fig.3 に保持電位とすきま腐食発生にかかる時間の関係を示す。白抜きで示してある点は、その時間まで保持した場合でもすきま腐食の発生が確認されなかった試験結果である。4.1 で調べた $E_{R,CREV}$ も合わせて示した。Fig.3 では、 $E_{R,CREV}$ とくらべてある程度貴な電位に保持した場合、すきま腐食が発生し、その保持電位が卑なほど発生にかかる時間が長くなる傾向が確認できる。また、前節で得られた $E_{R,CREV}$ 以下の電位に保持した場合、今回の試験時間内には、すきま腐食はほぼ発生しないことがわかる。この試験の結果から、 $E_{R,CREV}$ がすきま腐食の発生の臨界電位に相当すると考えられ、 $E_{R,CREV}$ の生起臨界条件としての適用は妥当であると考えられる。

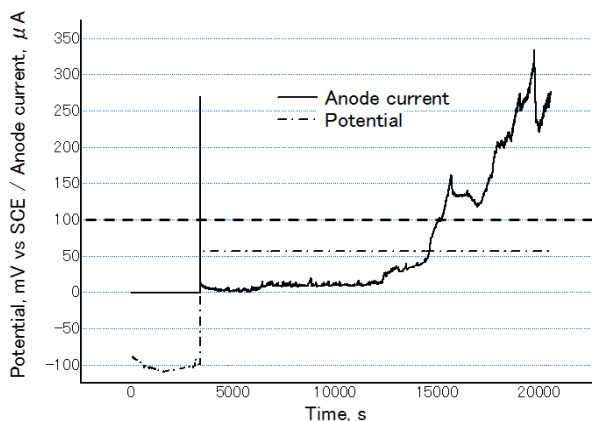


Fig.2 The change with time of the current and potential when crevice corrosion occurred

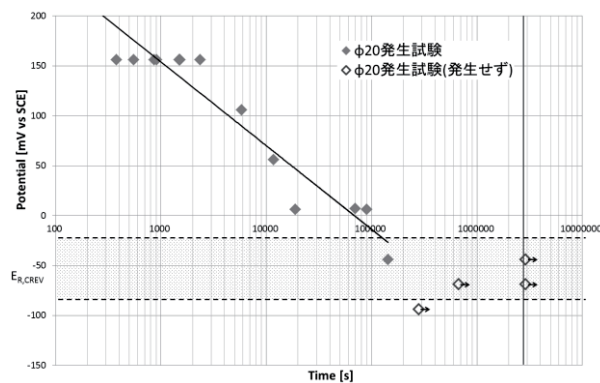


Fig.3 Effect of applied potential on the initiation of crevice corrosion

4.3 局部腐食進展停止条件

Fig.4 に試験結果の一例を示す。試験片のすきま部は $\phi 20$ であり、腐食すきま進展過程は200 μA 、2時間であり、その後の定電位保持は-94 mV_{SCE}で行なった。破線で示した時間で電流値の減少が見られたため、この時点で腐食すきまの再不動態化が始まったと判断した。定電位保持へ移行してから腐食すきまが再不動態化するまでにかかった時間は7214 sであった。試験時間の最大を約30日とし、その間に腐食すきまが再不動態化したと判断できなかった場合は試験を打ち切った。保持電位によっては、試験時間内に再不動態化が確認されない場合も見られた。

Fig.5 に試験結果をまとめたものを示す。Fig.5 には4.2の試験結果も合わせて記載している。 $E_{R,CREV}$ は4.1 で調べた結果である。すきま腐食発生試験において、 $E_{R,CREV}$ のデータバンドおよびそれ以下の電位では、一例を除いてすきま腐食の発生が認められない。一方、ある程度まで成長した腐食すきまの再不動態化試験においては、 $E_{R,CREV}$ のデータバンドより低い電位に保持された場合には一例を除いて約5h以下の比較的早期に再不動態化しているが、 $E_{R,CREV}$ のデータバンド内で定電位保持された試験片は今回の試験時間の範囲においては再不動態化していない。すなわち、今回の試験結果からは、『 $E_{R,CREV}$ データ幅の下限電位が、成長した腐食すきまの進展停止電位にほぼ一致する』と読み取れる。さらなるデータ蓄積による検証が望まれる。今回の試験では、最大深さ183 μm 、最大奥行き16.7mmまでの範囲で成長させた腐食すきまに対して再不動態化電位と再不動態化時間を調査したが、より小さなサイズの腐食すきまの場合と同じデータ群の中に含まれているように見えることから、少なくとも今回の試験条件の範囲においては、腐食すきまの成長度合

いが再不動態化に与える影響については読み取れなかった。

果となった。ただし、すきま腐食がさらに大きく進展した後の再不動態化を適切に評価する指標ともなるか否かについては、今後さらに検討が必要である。

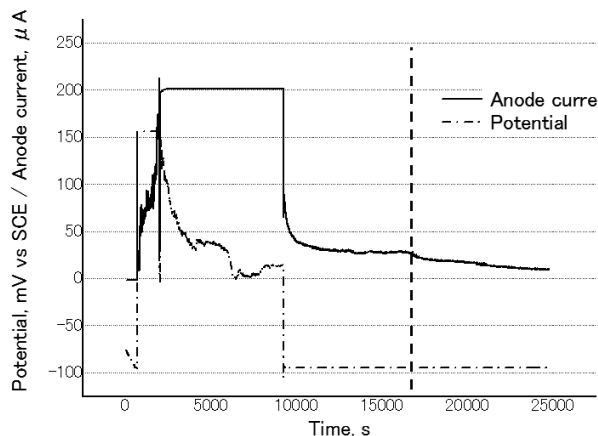


Fig.4 The change with time of the current and potential when crevice corrosion repassivated

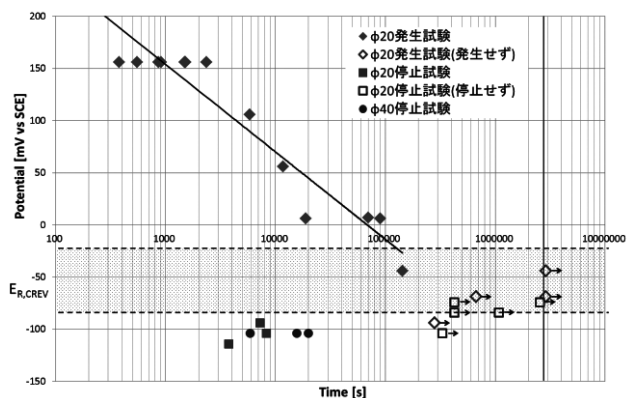


Fig.5 Effect of applied potential on the repassivation of crevice corrosion

5. 結言

SUS304L を供試材として、すきま付き試験片の定電位保持試験によりすきま腐食発生時間の電位依存性を調査し、 $E_{R,CREV}$ との関係調べた結果、すきま腐食生起臨界条件としての $E_{R,CREV}$ 適用の妥当性が確認された。

腐食すきまの成長度合いを変えた上で、ポテンシostatによる電位制御下でのすきま腐食停止試験を実施し、腐食すきま再不動態化電位 ($E_{R,CREV}$) との比較を行なった。最大深さ 183 μ m、最大奥行き 16.7mm までの範囲では「 $E_{R,CREV}$ データ幅の下限電位が、成長した腐食すきまの進展停止電位にほぼ一致する」ことを示唆する結

謝辞

本研究は、原子力安全基盤機構(現：原子力規制庁) の委託業務「25 年度原子力設備への海水混入によるステンレス合金の局部腐食の発生と進展継続性評価に係る研究」の成果の一部である。ここに謝意を表す。

参考文献

- [1] “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
- [2] 辻川茂男、久松敬弘、“すきま腐食における再不動態化電位について”、防食技術、Vol.29、1980、pp.37-40.

