

電気伝導度の低い水中でのマクロセル形成は可能か

松村 昌信
広島大学 名誉教授

1. はじめに

2004年8月に起きた、関電美浜原発3号機二次系熱水配管破裂事故の原因はFAC (Flow Accelerated Corrosion) ではなくマクロセル腐食であると主張したところ、次のような質問を受けた。「当該の炭素鋼鋼管に生じた減肉を電流密度に換算すると、 $3.25 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ となる。もし電流が、この電流密度で電気伝導度 $7.5 \mu \text{ S/cm}$ (150° C) の水中を距離 1 cm 流れると約 4.32 V の電圧降下が生じる。マクロセルの形成は難しいのではないか?」。この質問者は、マクロセルが形成されるか否かは電圧降下の大小に依存すると考えているようである。それでいて、どの程度の電圧降下までならマクロセルが形成され得るのか、すなわちマクロセルの形成可能な電圧降下の基準値 (電圧降下の閾値) は提示していない。

この質問に対する筆者の回答は次の通りである。「電気伝導度や電圧降下とマクロセル形成との間には直接的関係はない。マクロセルはマイクロセルが形成される条件下であれば困難なく形成される。強いて条件を加えるならば、そのマイクロセルのアノード反応速度を低下させるような要因が存在することがマクロセル形成のための充分条件である」。以下にこの回答の根拠を詳しく説明するが、それが正しく理解されるためには、マイクロセルとマクロセルとの違いはセルのスケール (大きさ) にあるのではなく、いわば「次元」にあることが理解される必要がある。

2. ミクロセル形成の可否

まず、マイクロセルの形成と電圧降下との関係について述べる。純水の電気伝導度は一般の電解質溶液に比べて低いが、イオンが皆無ではないので (最低でも水のイオン積に相当する 10^{-7} M のイオンは存在する) 電気伝導度の高い溶液に比較して大きな駆動力が消費されるにしても電気伝導は進行する。このとき消費される駆動力分が抵抗分極である。

一方、マイクロセルの駆動力は、アノード反応とカソード反応の平衡電位の差であり、これと腐食電池内の諸抵抗 (分極) との間には次の関係が成立している。

$$\text{平衡電位(開回路電位)の差} = \text{活性化分極} + \text{濃度分極} + \text{抵抗分極}$$

ネルンストの式から鉄金属および水素イオンの平衡電位は次式のように求まる。

$$E_{\text{H}^+} = 0 - 0.0591 \text{pH} \quad E_{\text{Fe}^{2+}} = -0.440 + 0.0295 \log[\text{Fe}^{2+}]$$

上式から、例えば pH 9 における水素イオンの平衡電位は -0.5 V 程度と算出され、この値は腐食の教科書に記載されているプルベ図の通りである。一方、鉄金属の平衡電位については、プルベ図ではおおよそ -0.6 V となっている。両者の差 (駆動力) は 0.1 V

程度となり、これでは大きな電圧降下を伴うマイクロセルは到底形成されないように見える。しかし、この平衡電位は鉄イオン濃度を 10^{-6} M としたときの値である。水中の鉄イオン濃度を 0 とした場合の平衡電位を上式によって求めてみると、マイナス無限大となる。すなわち、鉄イオン濃度が充分低い純水中では、鉄金属の平衡電位は充分低くなり、延いては駆動力であるカソード反応とアノード反応の平衡電位の差は充分大きくなって或る程度の腐食速度を伴うマイクロセルが形成され得る。

ところで、腐食電池回路を流れる電流の大きさを決めるのは回路の中で最大の分極であるが、濃度分極支配条件下で算出された美浜事例のマイクロセル腐食速度は $5.5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ であり¹⁾、到底 $3.25 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ には及ばない。つまりマイクロセルモデルではこの高い速度の腐食を説明できない。

3. 腐食モデルの次元

腐食モデルの次元は、そのモデルに關与するアノード反応の数で表す。例えば FAC モデル²⁾ (Fig. 1) では、鉄イオンのマグネタイトからの還元溶出しか考えていないから 0

次元である（下地鉄金属の溶出は付け足しである）。マイクロセルモデル (Fig. 2) では金属のアノード溶出を考慮に入れているので 1 次元である。マクロセルモデル (Fig. 3) では、隣接する二つのマイクロセルの間をマクロセル電流 ΔI が流れることによってそれらが結合され、マクロアノードとマクロカソードから成る一つのマクロセルが構成されている。つまり、Fig.3 の左右の電流ループは Fig.2 のマイクロセルのループに対応している。このようにマクロセルでは一つのマイクロセルのアノード反応に加えて、それより溶出速度の違い、二つ目のアノード反応が考えられているので 2 次元である。なお、それぞれのループの電流の大きさ (I は電流 [A], i は電流密度 [A/m^2]) は、電位-電流密度図 (Fig.4) のそれらに対応させてある。

電位-電流密度図は、腐食モデルを定量的に表すばかりでなく、腐食モデルを相互に比較するためにも有効である。FAC モデルはアノード反応が無いのでこの図には表せない。マイクロセルモデルはアノード分極曲線 A_1 とカソード分極曲線 C から構成される。マクロセルモデルでは、更に別のマイクロセルのアノード分極曲線 A_2 が加えられる。ポイントは、この分極曲線 A_2 が一本目の A_1 より貴電位側に位置すること、すなわち分極抵抗が大きいことである。この条件が満足されれば、二つのマイクロセルの短絡によってマクロセルが形成される。すなわち電位が、それぞれの E_1, E_2 から

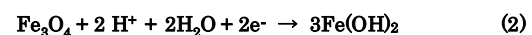
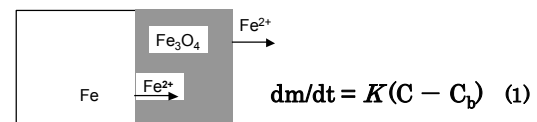


Fig.1 FAC の機構説明

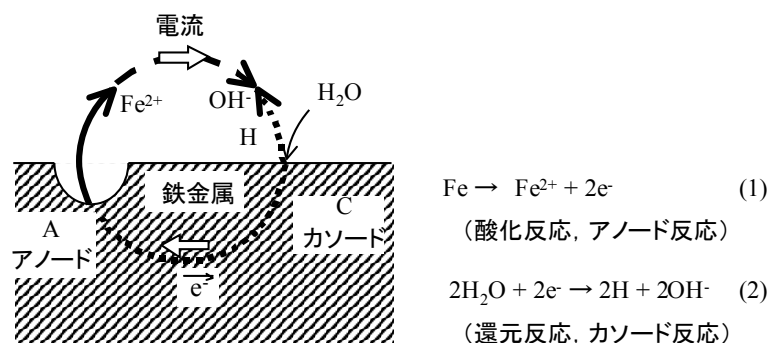


Fig.2 ミクロセル腐食の機構説明

この図には表せない。マイクロセルモデルはアノード分極曲線 A_1 とカソード分極曲線 C から構成される。マクロセルモデルでは、更に別のマイクロセルのアノード分極曲線 A_2 が加えられる。ポイントは、この分極曲線 A_2 が一本目の A_1 より貴電位側に位置すること、すなわち分極抵抗が大きいことである。この条件が満足されれば、二つのマイクロセルの短絡によってマクロセルが形成される。すなわち電位が、それぞれの E_1, E_2 から

共通の E_3 へ移ることによってマクロセル電流 ΔI [A] が流れ、その結果マクロアノードではアノード電流が増大し、マクロカソードではそれが減少する。

この図の i_l はアノード反応 A_1 とカソード反応 C からなるマイクロセルが単独で存在するときの腐食電流密度である。このマイクロセルにアノード反応 A_2 とカソード反応 C とからなる別のマイクロセルが隣接してマクロセルが形成されると、最初のマイクロセルはマクロアノードとなり、 i_l は i_l' へ上昇する。冒頭の質問にあった電流密度の $3.25 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ はこの i_l' に対応する。つまりマクロセルが形成されたから、この、より高い電流密度で腐食が進行したのである。冒頭の質問は本末転倒であると言わざるを得ない。

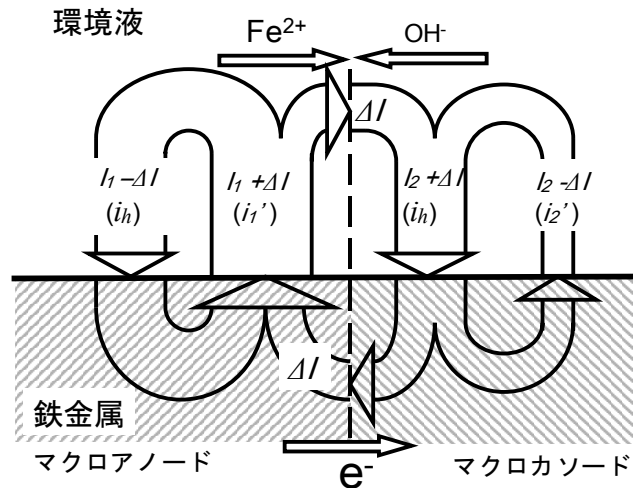


Fig.3 マクロセル腐食の機構説明

4. マクロセル電流によって生じる電圧降下

先に述べたように、Fig.4 の A_1 と A_2 との電位方向の隔たりが、マクロセルの駆動力であり、この駆動力によってマクロセル電流 ΔI が環境液中を流れる。従って、そのとき生じる電圧降下とこの駆動力とがバランスしていれば、その環境中でマクロセルが形成され得ると判断される。

いまマクロアノードとマクロカソードの面積が等しいと仮定すると、Fig.4 のマクロセル電流の単位を同図の横軸の電流密度に読み替えることができる。その条件で i_l' と ΔI とを比較してみると、横軸が対数スケールであることを考慮に入れば ΔI は少なくとも 1 桁程度は小さい。

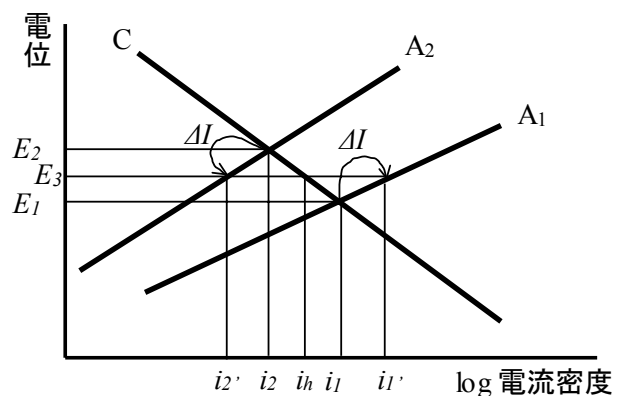


Fig.4 電位—電流密度図

次に、電圧降下を算出するためにこのマクロセル電流が流れる距離を考える。美浜 3 号 2 次系配管では、口径約 540 mm の鋼管に設置されていたオリフィスの下流に生じる停滞流域全体がマクロアノード、この停滞流域以外の管内壁表面がマクロカソードであると考えられるので、それぞれの面積は少なくとも数平方メートルとなる。そこで二つの、一辺 1 m の正方形が互いに接しているようなマクロセルのモデルで現場を近似する (Fig.5)。このモデルのマクロアノードからマクロカソードにむかって環境液中をマク

ロセル電流が流れる。このとき、次のような二つのモードが考えられる。その内の一つでは、図中の大きな矢印で象徴的に示されるように、マクロアノードの全域からマクロカソード全域に向かって流れる。この場合、電流の流れる距離はメートルのスケールになる。他の一つでは、図中の小さな矢印で示されるように、境界線近くの限られた距離だけ流れる。この場合、電流の流れる距離は1 cm の1/10～1/100のスケールである。

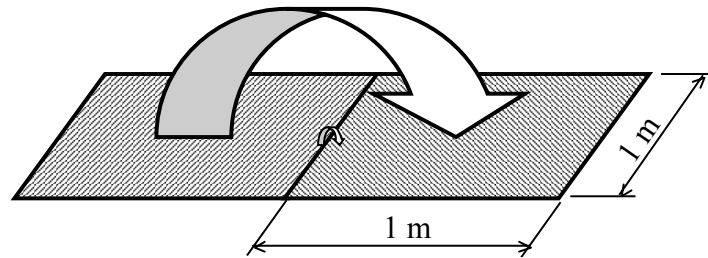


Fig.5 マクロセル電流のスケール

多田ら³⁾が行った実験の結果は、抵抗分極支配下でマクロセル電流がどちらのモードで流れるかを判断する上で重要な示唆を与えてくれる。多田らは、Fig.6 (省略) に示す Zn-Fe 異種金属接触マクロセル模型を用いて pH 分布を測定し、Fig.7 (省略) のような結果を得た。二つの金属の接触境界線から離れた箇所における pH は変わらず、マクロセル電流は境界線近くの限られた距離を流れることが分かる。

以上の考察から、マクロセル電流の電流密度は $3.25 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ の1/10程度、流れる距離は1 cm の1/10程度であるので、電圧降下は4.32 V の1/100程度となり、この電圧降下は駆動力(二つの分極曲線の隔たり)と充分バランスすると判断できる。従って、電気伝導度の低い純水中でもマクロセルは形成されると判断できる。

5. おわりに

結局、マクロセルが形成されたと考えないと、美浜事故の高い腐食電流密度は説明できない。種々の分極のせいでミクロセル電流が制限されていても、マクロセルが形成されるとミクロセルに対するそれらの障害を乗り越えてそれより大きな腐食電流が流れる。

マクロセル腐食の機構を理解する上で、2本のアノード分極曲線を扱う電位-電流密度図 (Fig.4) は極めて有効である。この、いわばマクロセル腐食の図解法は最近提案されたものではなく Uhlig のテキスト⁴⁾ や腐食・防食ハンドブック⁵⁾ に引用されてから既に久しい。それにも関わらずマクロセル腐食を酸素濃淡電池腐食と取り違えるなど、一般にマクロセルに関しての理解が充分には進んでいないのは残念である。

引用文献

- 1) 腐食防食協会、腐食センターニュース、No. 032 (2004年12月1日)
- 2) P. Cohen Ed., The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems, The American Society of Mechanical Engineers, 1989
- 3) E. Tada, K. Sugawara, H. Kaneko, *Electrochimica Acta*, 49, (2004) 1019-1026
- 4) H.H.Uhlig, Corrosion and Corrosion Control 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., 1963
- 5) 腐食防食協会編、腐食・防食ハンドブック、丸善、2000

連絡先: 松村昌信、広島県 東広島市 西条町 237-101、Tel/Fax: 082-420-2075, E-mail: mmatsu@rapid.ocn.ne.jp