

「腐食防食講座 —海水ポンプの腐食と対策技術—」

第1報：腐食の基礎と海水腐食の特徴

宮坂松甫*

Lecture on Corrosion and Corrosion Protection of Seawater Pumps - Part 1 Basics of Corrosion and Seawater Corrosion Characteristics -

by Matsuho MIYASAKA

This is the first of 5 parts of a lecture on corrosion and corrosion protection of seawater pumps. Seawater corrosion characteristics, the mechanism of various types of seawater pump corrosion will be discussed, including an introduction of Ebara's R&D on corrosion resistant materials and corrosion engineering. Part 1 will feature basics of corrosion and seawater corrosion characteristics, Part 2 fluid dynamic effects on seawater corrosion, Part 3 galvanic corrosion and cathodic protection, Part 4 a numerical corrosion analysis technology, and Part 5 corrosion and corrosion protection of stainless steel and Ni-Resist cast iron.

In the following Part 1, corrosion mechanism, seawater properties, and seawater corrosion characteristics are discussed. The relationship between seawater property characteristics and seawater corrosion will be explained, in which it is pointed out that seawater is a neutral aqueous solution which saturates dissolved oxygen, also that it includes a considerable amount of inorganic salt, mainly chlorides, and is therefore highly conductive.

Keywords: Corrosion, Seawater, Pump, Chloride ion, Dissolved oxygen, Potential, Crevice corrosion, Pitting corrosion, Galvanic corrosion, Cathodic protection

「腐食防食講座」の開始にあたって

「腐食 (Corrosion)」は、金属がそれを取り囲む環境によって、電気化学的あるいは化学的に侵食される現象を指す。腐食は、装置・機器の寿命を縮めるだけでなく、予期せぬ不具合・破壊とそれに伴う運転停止、爆発、有害物の飛散などにより甚大な経済的損失及び人的被害をもたらすことがある。1997年の基礎データに基づく調査¹⁾では、我が国の「腐食コスト」、つまり、腐食による直接的な損失と腐食対策費を積算したコストは、年間3.9～5.2兆円に上り(積算方式によって変わる)、GDP(約500兆円/1997年)の約1%に相当する膨大な額に達している。

「防食技術」はとかく「守り」のイメージがついて回るが、元来、腐食を未然に防ぎリスク・コストを抑える「攻め」の技術である。また、今、人類的課題となっているエネルギー・資源問題の解決にも大きな貢献を果たすことも特筆しておきたい。温暖化防止の鍵を握る装置・機器の省エネルギー化のため、新しい装置・機器の

開発においては、常に過酷な環境を克服する材料側の挑戦が必要とされる。例えば、耐高温腐食材料・コーティング技術の開発はエンジン・ガスタービン等の高効率化に寄与する。そもそも、金属材料は、金属の酸化状態にある鉱石を多大なエネルギーを消費して還元することによって得られ、腐食によって再び酸化状態に戻る。したがって、適切な防食技術によって機器の寿命を延ばすことができれば、金属素材・製品の生産・製造におけるエネルギー消費 (CO₂排出) の削減と、近年高騰の激しい金属資源の節約につながる。

荏原は長年ポンプを扱っており、1970・1980年代の火力・原子力発電、鉄鋼、化学など各種プラントの新設、中東地域での海水淡水化プラントの建設ラッシュ、また、近年のオイル&ガス及び電力分野での投資拡大、水需要の増加による海水淡水化設備の新設・増設などを受けて、数多くの海水ポンプを納入してきた。そして、海水ポンプの事前の防食対策や納入後のメンテナンスに関して多くの経験を蓄積した。

海水は、各種プラントの冷却水 (LNG発電ではLNGの気化用熱源として)、海水淡水化・製塩プラントの原料及び冷却水、油・ガス井におけるインジェクションシ

* (株)荏原総合研究所
工学博士、腐食防食専門士 (社)腐食防食協会認定)

システムなどに幅広く利用されており、各プロセスにおいてポンプを始め様々な機器が使用されている。海水ポンプの代表的な用途としては、各種プラントの海水取水ポンプ(写真1)、海水淡水化プラントのブライン循環ポンプ(写真2)・RO(Reverse Osmosis)高圧ポンプ(写真3)、油・ガス井で使用される海水インジェクションポンプなどがある。ポンプの他にも、架橋、港湾構造物、船舶、あるいは水族館で使用される装置・機器など、海水に触れる機器・構造物は多い。海水は、塩化物を中心とする無機塩類を多量に含んでいる、このため電気伝導度が高い、などの理由から腐食性が高く、これを扱う機器・構造物の防食面での保守管理は重要な課題である。

荏原グループの研究開発の中核を担う(株)荏原総合研究所においては、海水ポンプの腐食・防食に関して精力的に研究開発を行い、腐食機構の解明、防食対策の立案、耐食材料、防食技術の開発などによって海水ポンプの信頼性向上に貢献してきた。

今号から5回の予定で「腐食防食講座 - 海水ポンプの腐食と対策技術 -」を連載し、海水腐食の特徴及び海水腐食の事例・機構を解説すると共に、荏原で行った海水腐食の研究及び耐食材料・防食技術の開発の主だったものを紹介する。

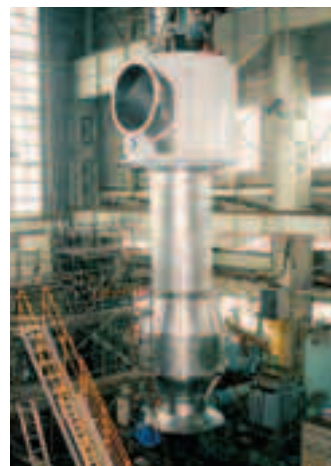
予定：

- 第1報：腐食の基礎と海水腐食の特徴
- 第2報：海水腐食に及ぼす流れの影響
- 第3報：異種金属接触腐食とカソード防食
- 第4報：腐食防食解析技術
- 第5報：ステンレス鋼及びニレジスト 鋳鉄の腐食と対策技術

第1報：腐食の基礎と海水腐食の特徴

1. はじめに

「腐食防食講座 - 海水ポンプの腐食と対策技術 -」の初回である本稿では、腐食の基礎と海水腐食の特徴について述べる。まず、腐食の基礎について解説する。腐食は、水溶液を電解質とする腐食(水溶液腐食。湿食ともいう)と、水溶液の存在しないドライ環境における腐食(高温腐食。乾食ともいう)に大別される。海水腐食はむしろ前者の範疇(ちゅう)であるため、ここでは水溶液腐食の基礎を説明する。次に、海水及び海水腐食の特徴について、海水ポンプに見られる各種腐食形態に触れながら述べる。腐食形態ごとの機構、事例及び対策技術については次号以降で詳しく述べる。



08-70 01/220

写真1 化学プラント用海水(冷却水)取水ポンプ(2相ステンレス鋼)
Photo 1 Cooling seawater pump for chemical plant (duplex stainless steel)



08-70 02/220

写真2 多段フラッシュ海水淡水化プラント用ブライン循環ポンプ(ニレジスト鋳鉄)
Photo 2 Brine recirculation pump for MSF (Multi-Stage Flash) desalination plant (Ni-Resist cast iron)



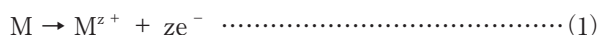
08-70 03/220

写真3 RO(逆浸透)海水淡水化プラント用高圧ポンプ(2相ステンレス鋼)
Photo 3 High-pressure pumps for RO (Reverse Osmosis) desalination plant (duplex stainless steel)

2. 腐食の基礎

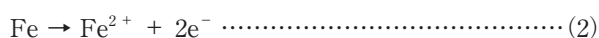
2-1 反応式

図1に示すように、溶存酸素を含む中性の水溶液中に、金属が置かれた場合の腐食について考える。金属の腐食は、金属原子が結晶格子を離脱して金属イオンとして水中に移行する過程である。この溶解反応は一般には次の化学式で表され、アノード反応と呼ばれる。



ここで、Mは金属原子、 M^{z+} は金属イオン、zは電荷の数、 e^{-} は電子を表す。

金属Mが鉄の場合には、式(1)は次式のように表される。

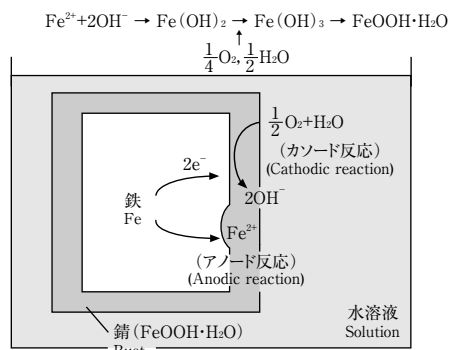


電子は溶液中の酸化剤によって受け取られる。この反応をカソード反応と呼び、常にアノード反応と対になって進行する。海水のような溶存酸素を含む中性水溶液中での酸化剤は溶液中に溶け込んだ酸素： O_2 （溶存酸素）であり、以下の反応によって還元されて水酸イオン OH^{-} が生成される。



水溶液中に溶け出した Fe^{2+} は OH^{-} と反応して、まず水酸化第一鉄 $Fe(OH)_2$ になる。これは溶存酸素によってすぐに酸化されて水酸化第二鉄 $Fe(OH)_3$ になり、最終的には $FeOOH$ 、 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ のような形の錆（赤錆）となって鉄表面に堆（たい）積する。表面に堆積する錆（腐食生成物）は、金属表面への溶存酸素の拡散の妨げになり、その後の腐食の進行を抑制する働きをもつ。

一方、酸性水溶液中では水素イオン H^{+} が酸化剤とな

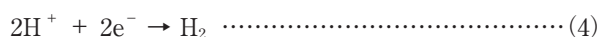


注：上図は模式的表現であって、特定の位置がアノードとなって局部的に腐食することは少なく、実際は、アノード・カソードの位置はミクロ的に分散し、全体が均一に腐食する場合が多い。

図1 鉄の腐食機構を示す模式図

Fig. 1 Schematic drawing of Fe corrosion mechanism

り、以下のカソード反応によって水素ガスが発生する。



2-2 均一腐食と局部腐食

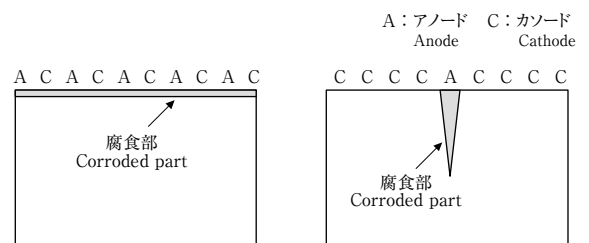
金属表面で、アノード反応が起こっている箇所をアノード、カソード反応が起こっている箇所をカソードと呼ぶ。海水中や、酸性水溶液中の鉄や銅合金の腐食などでは、通常アノードとカソードは非常に微小で互いに混在しており、その位置も経時的に変化する。したがって腐食はほぼ均一に進行する〔図2(a)〕。ところが表面状態、環境、材料などが均一でない場合にはアノードとカソードが偏在し、特定の箇所（アノード）に腐食が集中するようになる〔図2(b)〕。前者はマイクロセル（セル＝電池）腐食と呼ばれ、腐食形態としては均一腐食（全面腐食）が相当する。後者はマクロセル腐食と呼ばれ、局部腐食の形態をとる。単一材料で起こるマクロセル腐食の形態としては通気差腐食（酸素濃淡電池腐食）がまず挙げられる。流速差に起因する通気差腐食としては流速差腐食^{2~4)}がある。ステンレス鋼で問題となるすきま腐食、孔食、応力腐食割れなどの局部腐食も、アノードとカソードが明確に区別される意味でマクロセル腐食の範疇に入れることができる。2種類以上の異種金属が接触して起こす異種金属接触腐食もマクロセル腐食の典型例である。

2-3 分極曲線と腐食速度

ここでは、中性水溶液中での腐食を例に、金属の腐食速度がどう決まるかを、分極曲線の概念を導入して説明する。

鉄の腐食におけるアノード及びカソード反応は、式(2)（鉄の溶解反応）及び(3)（溶存酸素の還元反応）となるが、両反応は対になって進行するので、両式の進行に伴う電流は必ず釣り合っていないなければならない。その釣り合いがどう決まるかを以下に説明する。

図3に、式(2)及び(3)の反応に伴う電流と電位の



(a) 均一腐食(マイクロセル腐食) Uniform corrosion (Micro-cell corrosion) (b) 局部腐食(マクロセル腐食) Localized corrosion (Macro-cell corrosion)

図2 均一腐食（マイクロセル腐食）と局部腐食（マクロセル腐食）

Fig. 2 Uniform corrosion (micro-cell corrosion) and localized corrosion (macro-cell corrosion)

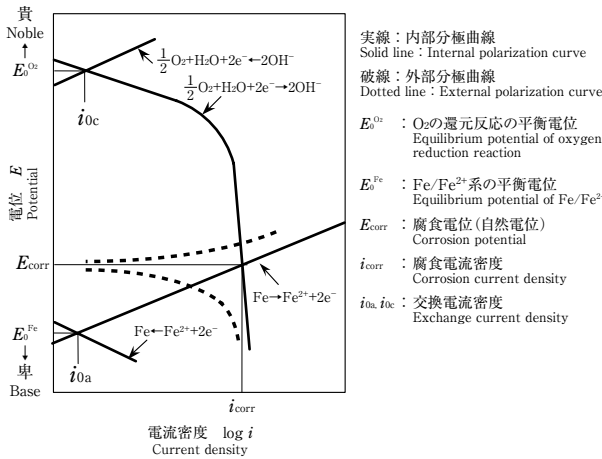


図3 中性水溶液中における鉄の腐食を示す分極図

Fig. 3 Polarization diagram showing Fe corrosion mechanism in a neutral aqueous solution

関係を示す。通常分極曲線は電流密度の絶対値の対数と電位の関係として描かれる。両式において、ある電位では右側への反応と左側への反応の速度（電流量に相当）が釣り合った状態にあり、この電位を平衡電位 E_0 と呼ぶ。ここで、 Fe/Fe^{2+} の平衡電位を E_0^{Fe} 、溶存酸素の還元反応の平衡電位を $E_0^{O_2}$ とする。式 (2) の右側への反応（アノード反応）が進む方向での電流（正の電流）が大きくなると電位は貴の方向に、逆に左側への反応（カソード反応）が進む方向での電流（負の電流）が大きくなると電位は卑の方向にずれる。このように電流の変化によって電位が平衡からずれることを分極と呼び、このときの電流密度と電位の関係を分極曲線と呼ぶ。そして、アノード反応を示すものをアノード分極曲線（図3で右上がりの曲線2本）、カソード反応を示すものをカソード分極曲線（図3で右下がりの曲線2本）という。

溶存酸素の還元反応の平衡電位 $E_0^{O_2}$ は、 Fe/Fe^{2+} の平衡電位 E_0^{Fe} よりも貴であるため、式 (2) 及び式 (3) の反応が対となる鉄の腐食反応が起こり得るのである。これらの反応が釣り合う電位と電流密度は両反応の分極曲線の交点の座標値であり、それぞれを鉄の腐食電位 E_{corr} （自然電位とも呼ぶ）及び腐食電流密度 i_{corr} と呼ぶ。鉄の腐食速度は、 i_{corr} の値を用いファラデーの法則から計算することができる。

カソード反応あるいはアノード反応の速度が増して分極曲線がより高電流密度側にシフトすると、腐食電流密度 i_{corr} が増加し腐食速度が大きくなる。分極曲線は金属の種類によって異なり、環境条件によっても大きく変化する。例えば、海水中における鉄の腐食の場合、流速が上昇すると溶存酸素が鉄表面に拡散しやすくなるため

式 (3) の反応が活発になり、カソード分極曲線が高電流側へシフトする。したがって、アノード分極曲線との交点は高電流側へ移り、腐食速度が増加する。

ところで、図3に実線で描かれた分極曲線は、それぞれを区別して直接測定することはできない。しかし、対極を用いて外部から鉄の電極に対して電流を流し、その時の電位の変化を測定することはできる。これが図3に破線で示す曲線であり、これらは実線で示す分極曲線が合成されたものである。実線を内部分極曲線、破線を外部分極曲線と呼んで区別するが、通常実験で測定されるものは外部分極曲線である。実際に海水中で測定された各種材料の分極曲線（外部分極曲線）の事例を図4⁵⁾に示す。

海水中における実用金属材料の腐食電位は図5⁶⁾のようにまとめられている（自然電位列と呼ばれている）。材料によって、アノード分極曲線の種類が異なると同時に、カソード反応である溶存酸素の還元反応速度も変わるため、材料毎に腐食電位が異なるのである。この電位列中で右側に位置するほど電位が卑、左側に位置するほど電位が貴である。電位が異なる材料が導通して使用されると、海水を介してマクロセルが形成され、卑側の材料がアノードとなって腐食が助長され、貴側の材料はカソードとなって腐食が抑制される。アノード側で助長される腐食現象を異種金属接触腐食と呼ぶ。カソード側の腐食抑制現象を利用した防食法がカソード防食である。

最後に、酸化還元反応における標準電極電位について説明しておく。物質 Ox （酸化体）の1モルが電子 n モルと反応して、物質 Red （還元体）が1モル生成する反応

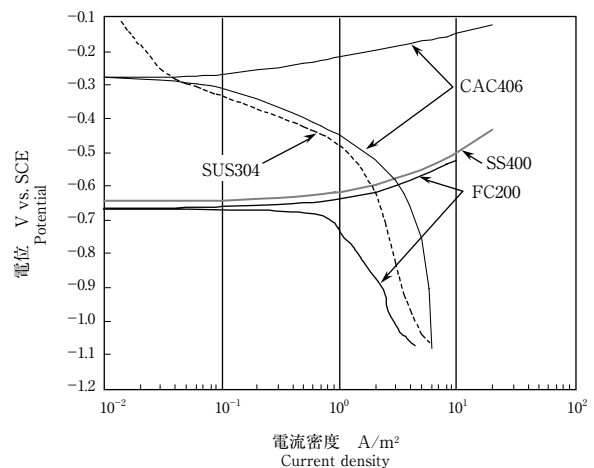
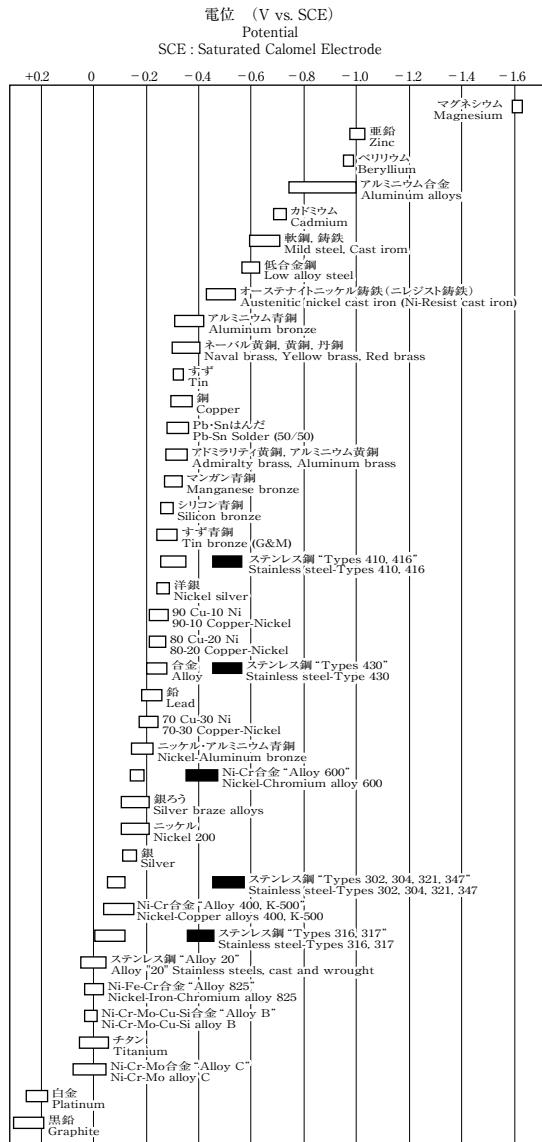


図4 各種材料の分極曲線（海水、25℃、溶存酸素飽和、0.5 m/s、18 h 浸漬後測定）⁵⁾

Fig. 4 Polarization curves of various materials in seawater with saturated dissolved oxygen at 25°C, 0.5 m/s, measured after 18 h immersion



測定条件：流速2.4~4.0 m/s, 温度11~27℃
 ■：活性態の電位
 Alloys are listed in the order of the potential they exhibit in flowing sea water. Certain alloys indicated by the symbol ■ in low-velocity or poorly aerated water, and at shielded areas, may become active and exhibit a potential near -0.5 volts.

図5 海水中における電位列⁶⁾
 Fig. 5 Galvanic series in seawater

が平衡にあるとすると〔式(5)：慣例で、酸化体を左辺、還元体を右辺に書く〕、

$$\text{Ox} + ne^- = \text{Red} \dots \dots \dots (5)$$

式(5)の反応の平衡電位は式(6) (ネルンストの式)となる。

$$E_0 = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 $[\text{Ox}]$ 及び $[\text{Red}]$ はOx及びRedのモル濃度(mol/L)である。 E^0 は、標準状態、つまり、 $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 1$ における電位であり、標準電極電位と呼ぶ。表1⁷⁾に各

表1 各種反応の標準電極電位 (25℃, V vs. SHE)⁷⁾

Table 1 Standard electrode potentials at 25℃

$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	+ 1.2
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	+ 0.401
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+ 0.34
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	- 0.23
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	- 0.44
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	- 0.763
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	- 1.66
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	- 1.75

種反応の標準電極電位を示す。標準電極電位の序列は、読者になじみの深いイオン化傾向を表すものであり、電位が低いほどイオン化傾向が高いという。

$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$ の標準電極電位は-0.44 V (水素電極基準)であるので、平衡電位は式(7)で示すことができる($[\text{Fe}] = 1$)。

$$E_0 = -0.44 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Fe}^{2+}] \dots \dots \dots (7)$$

ここで、表1の標準電極電位と図5に示す自然電位 (=腐食電位)とは序列が異なることに注意する必要がある。例えばTiは、標準電極電位はFeよりも大幅に低いにもかかわらず、海水中の自然電位はFeよりも高い値になっている。Tiは本来イオン化傾向は高いものの、溶存酸素を含む中性溶液中では強固な不動態皮膜を表面に形成してアノード反応を抑制し、自然電位を貴側へ大きく移行させるからである。

3. 海水の性状

海水の特徴として第一に挙げられるのは、塩化物、硫酸塩などの塩類を多量に含んでいることである。表2⁸⁾は海水の主要成分を示す。アニオン成分では、 Cl^- 濃度が約19000 ppmで最も高く、 SO_4^{2-} がそれに続く。カチオン成分としては Na^+ が最も多く、以下、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ の順である。総塩類濃度の海域による差異は少なく、

表2 海水の分析例⁸⁾

Table 2 Chemical constituents of seawater

主なアニオン Anion	濃度 (ppm) Concentration	主なカチオン Cation	濃度 (ppm) Concentration
塩化物 (Cl^-)	18 980	ナトリウム (Na^+)	10 556
硫酸塩 (SO_4^{2-})	2 649	マグネシウム (Mg^{2+})	1 272
重炭酸塩 (HCO_3^-)	140	カルシウム (Ca^{2+})	400
臭化物 (Br^-)	65	カリウム (K^+)	380
フッ化物 (F^-)	1.3	ストロンチウム (Sr^{2+})	13

表3 海水の電気伝導度 (Cl⁻濃度 = 1.9%の場合)⁸⁾

Table 3 Conductivity of seawater (Cl⁻ = 1.9%)

温度 (°C) Temperature	10	15	20	25
電気伝導度 (S/m) Conductivity I	3.74	4.22	4.71	5.21

およそ3.2～3.6%の範囲に分布している。特殊な事例として、湾の入り口が狭く水深が浅いアラビア湾内では、塩類濃度が極めて高く約5%という分析事例もある。電気伝導度は溶け込んでいる塩類濃度の高さを反映して高い値を示す(表3⁸⁾)。pHはやや高く8.1～8.3である。また、海面近くでは通常空気を飽和しており、溶存酸素濃度は温度に依存して0～30℃の間でおよそ11～5 ppmの値を示す(温度が低いほど飽和濃度が高い)。温度は地域と季節によって変化し、例えば、およそ、北海道(苫東)で1～20℃、東京湾で10～25℃、沖縄(本島西)で20～30℃のようである。中東(アラビア湾内)では水温が高く、およそ20～35℃といわれているが40℃前後の測定例もある。

4. 海水腐食の特徴

海水性状の特徴を整理すると以下のようであり、それぞれの特徴は互いに作用しながら腐食に影響を及ぼす。

- (1) 溶存酸素を含むほぼ中性の水溶液である。
- (2) 塩化物など塩類を多量に含む。
- (3) 電気伝導度が高い。
- (4) その他(生物、塩素注入、海水汚染など)

4-1 溶存酸素を含む中性水溶液中での腐食

海水は溶存酸素を含むほぼ中性の水溶液であり、溶存酸素が腐食を促進する酸化剤として作用する〔式(3)〕。鉄の腐食速度は溶存酸素が表面に拡散・到達する速さに支配される。流速ゼロの場合では、鉄の腐食速度はせいぜい0.1 mm/y程度であり淡水中と大きな違いはない。また、中性水溶液中では、酸性水溶液中と違って腐食反応によって生じる生成物(皮膜・錆)が溶解せず安定であるので、鉄鋼・銅合金などを含め多くの金属が低流速の海水中では実用的に使用可能である。中性水溶液は、本来ステンレス鋼、チタン、ニッケル合金などの金属を不動態状態に維持する環境であるが、多量のCl⁻が不動態皮膜を破壊し、様々な腐食問題を引き起こす。

4-2 塩化物イオン(Cl⁻)の役割

海水中に含まれる多量のCl⁻は、腐食生成物の保護性及び安定性に影響を与え腐食挙動に大きな影響を及ぼす。まず、腐食生成物の性状の差異は、海水中と淡水中

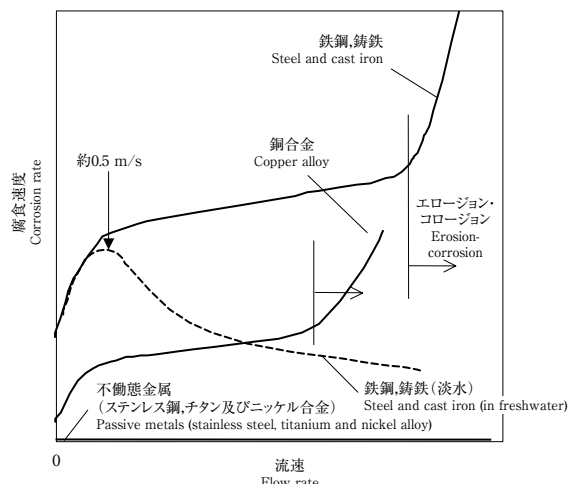


図6 海水中における腐食の流速依存性(模式図)⁹⁾

Fig. 6 Schematic diagram of corrosion-rate dependency on flow-rate in seawater

での鉄の腐食の流速依存性に違いをもたらす。図6⁹⁾は、海水中における鉄鋼・鋳鉄、銅合金及び不動態金属類(ステンレス鋼など)の腐食と流速の関係(実線)を定性的に示している。

鉄鋼・鋳鉄は海水中では流速の増加に伴って腐食速度が増す。これは前項で述べた、流速の増加による溶存酸素の拡散促進作用によるものである。更に、一定の流速を超えると流れの機械的作用で腐食生成物が破壊され腐食が促進される。この現象はエロージョン・コロージョンと呼ばれる。一方、Cl⁻濃度の低い水溶液(淡水)中では全く異なる流速依存性を示し(図6, 破線)、流速約0.5 m/s以内では海水中と同様流速の増加に従って腐食が増すが、それ以上の流速では逆に腐食が低減する¹⁰⁾。Cl⁻濃度の低い水溶液中では、流速の増加によって、金属表面への溶存酸素の供給が増し保護的な酸化膜を形成するためである。

銅は表面にCu₂O, CuOなどの腐食生成物を形成し、これらが保護膜として作用する。これらの保護膜も海水中では比較的低い流速ではく離し、エロージョン・コロージョンを起こす。淡水中では全体的に腐食速度は小さくなるが、鉄鋼・鋳鉄のように高流速側で腐食が低減する現象は無い。

また、Cl⁻はステンレス鋼などの不動態金属に様々な形態の局部腐食をもたらす。ステンレス鋼などの表面にできる皮膜は、腐食生成物と呼ぶにはふさわしくない非常に保護性の高いものであり不動態皮膜と呼ばれている。ステンレス鋼の不動態皮膜は厚さ数nm程度の薄い

ものである¹¹⁾。不動態皮膜は高い流速にも耐え、均一腐食（全面腐食）は一般の海水用機器では問題とはならない。チタン、ニッケル合金なども不動態皮膜を形成し、ステンレス鋼と同様高い流速にもよく耐える。しかし、海水中ではCl⁻によって不動態皮膜が破壊され、ステンレス鋼及び一部のニッケル合金は孔食及びすきま腐食を発生することがある。チタンは常温では耐食性は極めて高いが、高温の海水中ではすきま腐食を発生することがある。また、ステンレス鋼は高温の海水中では応力腐食割れを起こす危険性がある。

4-3 電気伝導度の役割

多量の無機塩類を含む海水は結果として電気伝導度が高い。アノードとカソードの距離が大きいマクロセル（異種金属接触腐食、酸素濃淡電池腐食、電気防食などの電池系）では、電気伝導度が高いと腐食電池の回路抵抗（溶液抵抗）が低下し、アノード側では腐食速度が大きくなり、カソード側では防食効果が高まる。一方、均一腐食のようなマイクロセルではアノードとカソードが混在し互いの距離が近いので溶液の電気伝導度は腐食速度に大きな影響を及ぼさない。

図7¹²⁾はその例で、静止水溶液中における鋳鉄（FC200）-ステンレス鋼（SUS316）対の、鋳鉄の腐食に及ぼすNaCl濃度（電気伝導度）の影響を示している。NaCl濃度の増加（電気伝導度の上昇）と共に鋳鉄の異種金属接触腐食が増加している。一方、鋳鉄単独の腐食の場合はマイクロセル腐食であるため溶液抵抗の影響は小さく、NaCl濃度（電気伝導度）が増しても腐食速度はほとんど変わらない（ただし、流速が高い場合には図6のようにCl⁻濃度の影響が出てくるが）。図7において、

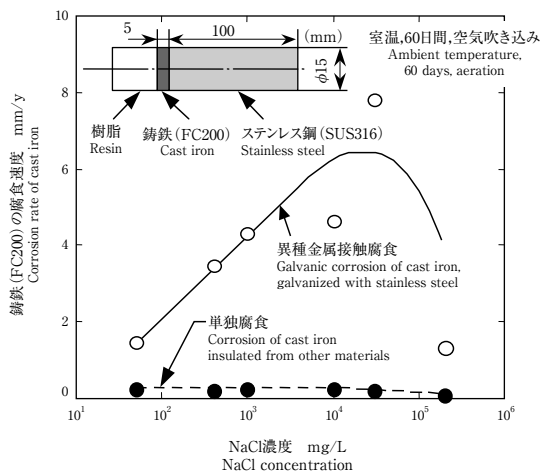


図7 異種金属接触腐食速度に及ぼすNaCl濃度(電気伝導度)の影響¹²⁾
 Fig. 7 Effects of NaCl concentration (conductivity) on corrosion of cast iron

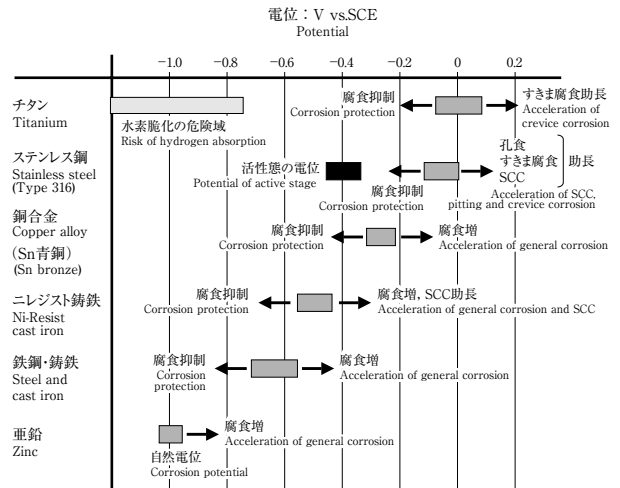


図8 各種材料の腐食挙動に及ぼす電位の影響
 Fig. 8 Effects of potential on corrosion behavior of various materials

NaCl濃度20万ppmで異種金属接触腐食、単独腐食共に減少するのは高塩濃度のため酸素の溶解量が減少するからである。

ポンプのような機器では複数の材料が同時に使われることが多いため、海水のような電気伝導度の高い環境で使用する場合は、材料相互の電気化学的影響を常に考慮することが必要である。各材料は海水中で固有の自然電位（図5）を示すが、図8（文献6のデータを使用）のように、一般に、アノード側で腐食が加速されカソード側で腐食が抑制される（チタンのようにカソード分極すると水素吸収を起こし脆化する場合もあるので注意が必要である）。複数の材料が同時に使用されると材料相互間に電流が流れて電位が変化し、腐食の助長・抑制が起こる。例えば、鋳鉄、ニレジスト鋳鉄及びステンレス鋼が同時に使用されたポンプでは、鋳鉄は異種金属接触腐食を起こし、ステンレス鋼は腐食（孔食、すきま腐食、応力腐食割れなど）が抑制される。ニレジスト鋳鉄は3者の中では中間の自然電位をもつため、アノードになるかカソードになるかは、各部品的位置・面積比などに依存する。アノード側に分極されれば腐食及び応力腐食割れが助長され、カソード側であれば腐食が抑制される。このように、電気伝導度の高い海水中では、ポンプ自体を巨大な電池と見なして腐食問題を考察すべきである。筆者らは、異種金属接触腐食、カソード防食などマクロな電池系の問題を数値解析で解く技術を開発しており、これについては、第4報で詳しく述べる^{13, 14)}。

4-4 その他の影響（生物、塩素注入、汚染海水など）

自然海水中では多種類の生物が棲息しており、これら

の存在は腐食に少なからぬ影響を与える^{15, 16)}。ステンレス鋼表面に微生物が附着すると自然電位が上昇する(電位が貴化するという)現象は良く知られている^{17, 18)}。微生物の存在は局部腐食臨界電位を下げる作用もあり¹⁹⁾、自然電位の貴化現象とあいまってステンレス鋼の局部腐食を助長する。また、フジツボ、イガイなどが附着すると管の閉塞などを引き起こし、また、ステンレス鋼に附着するとそれらの直下ですきま腐食を誘発する。これら大型生物は、流速を0.5 m/s以上に上げると附着しにくくなる²⁰⁾。

生物附着を防止するために、海水に塩素や次亜塩素酸を注入することがある(0.1 ppm程度の微量残留塩素の存在で微生物の活動を抑制すると言われる²¹⁾)。しかし、これらは強い酸化剤であり、銅合金²²⁾や鉄鋼²³⁾の腐食を助長する。また、塩素注入はステンレス鋼の電位を貴側に移行させる効果と微生物の殺菌によって微生物による電位上昇を抑える効果があるので、ステンレス鋼の局部腐食に対する功罪は一概には言えない(第5報で述べる)。

海水に生活排水などが流入して有機物が増加すると、その分解のために溶存酸素が消費され、また、アンモニアなどの分解生成物が発生する。溶存酸素濃度が低下すると硫酸塩還元細菌が繁殖し、硫酸イオンが還元されて硫化物イオン(S²⁻)が生じる。汚染海水と清浄海水の区別の目安は表4²⁴⁾のように示されている。硫化物イオンやアンモニウムイオンを含む汚染海水中では銅合金の腐食が10～100倍に増加する場合がある^{24, 25)}。鉄鋼は銅合金ほど汚染海水に敏感でないが、それでも2倍程度に腐食が助長される²⁶⁾。

海水はCa及びMgを多く含んでおり、カソード防食などによって金属表面で還元反応が優先的に起こると、OH⁻の蓄積によってpHが上昇しCa及びMgの炭酸塩あるいは水酸化物のスケールが堆積する^{27, 28)}。堆積したスケールはカソード反応を抑制するので、カソード防食

においては犠牲陽極の消耗を減らし、防食範囲を広げる効果がある。

5. あとがき

「腐食防食講座－海水ポンプの腐食と対策技術－」の連載の第1回目にあたり、水溶液腐食と海水腐食の基礎について解説した。海水中では、中性水溶液中で起こる腐食現象が典型的に現われ、海水機器・構造物に様々な障害をもたらす。海水腐食の特徴は、塩化物イオンを多く含むこと、及び電気伝導度が高いことが原因であることを述べた。次号からは、海水中で起こる代表的な腐食現象に関し、発生機構、事例及び対策について詳しく解説していきたい。

参考文献

- 1) 腐食防食協会・日本防錆技術協会：腐食コスト調査委員会報告書(2001.5)。
- 2) 宮坂松甫：エバラ時報, No.137, 1 (1987)。
- 3) 岡本剛, 永山政一：防食技術, 37, 633 (1988)。
- 4) 宮坂松甫, 岸本喜久雄, 青木 繁：材料と環境, 40, 401 (1991)。
- 5) 宮坂松甫：腐食防食協会第35回技術セミナー資料, p.13 (2004)。
- 6) F. L. LaQue : Marine Corrosion, John Wiley & Sons Inc, p.179 (1975)。
- 7) 田島栄：電気化学通論, 共立出版株式会社, p.120 (1969)。
- 8) 日本学術振興会編：金属防食技術便覧, 日本工業新聞社, p.177 (1972)。
- 9) 宮坂松甫：材料と環境, 47, 164 (1998)。
- 10) 木下和夫, 市川克弘, 北嶋宣光：防食技術, 32, 31 (1983)。
- 11) 松田史朗, 原信義, 杉本克久：腐食防食講演集, 腐食防食協会, p.25 (1998)。
- 12) 宮坂松甫：腐食防食協会 第68回腐食防食シンポジウム資料, p.11 (1986)。
- 13) 宮坂松甫, 高山博和, 天谷賢治, 青木繁：材料と環境, 47, 156 (1998)。
- 14) 青木繁, 天谷賢治, 宮坂松甫：境界要素法による腐食防食問題の解析, 裳華房 (1998)。
- 15) 腐食防食協会第100回腐食防食シンポジウム資料 (1994)。
- 16) 腐食防食協会第114回腐食防食シンポジウム資料 (1994)。
- 17) M. Akashi, Y. Imamura, T. Kawamoto, Y. Shimozaki : 防食技術, 24, 31 (1975)。
- 18) 石原靖子, 元田慎一, 鈴木揚之助, 辻川茂男：材料と環境, 44, 355 (1995)。
- 19) 明石正恒, 鎌田久美子, 中山元, 福田敬則：腐食防食講演集, 腐食防食協会, p.453 (1996)。
- 20) 岸川浩史, 天谷尚, 幸英昭：材料と環境'97講演集, 腐食防食協会 : p.371 (1997)。
- 21) R. Gundersen, B. Johansen, P. O. Gartland, L. Fiksdal, I. Vintermyr, R. Tunold, G. Hagen : Corrosion, 47, 800 (1991)。
- 22) 佐藤史郎：住友軽金属技報, 4, 48 (1968)。
- 23) 中内博二, 大内義一, 大里一夫, 梅野秀夫：防食技術, 26, 629 (1977)。
- 24) 佃俊雄, 川辺允志：火力原子力発電, 25, 985 (1974)。
- 25) 佐藤史郎：火力発電, 21, 295 (1969)。
- 26) 重野隼太, 海野武人：橋梁, 12月号, 16 (1973)。
- 27) M. M. Kunjapur, W. H. Hartt, S. W. Smith : Corrosion, 43, 674 (1987)。
- 28) S. L. Wolfson, W. H. Hartt : Corrosion, 37, 70 (1981)。

表4 清浄海水と汚染海水の区別の目安²⁴⁾

Table 4 Difference between clean and polluted seawater

	清浄海水 Clean seawater	汚染海水 Polluted seawater
pH	7.5～8.5	6.5～7.5
COD (mg/L)	< 4	> 4
溶存酸素 (mg/L) Dissolved oxygen	> 4 (通常5～7) Ordinary	< 4
アンモニウムイオン (mg/L) NH ⁺	< 0.05	> 2
硫化物イオン (mg/L) S ²⁻	検出されず Not detected	検出される場合有り Occasionally detected