

「腐食防食講座—海水ポンプの腐食と対策技術—」

第2報：海水腐食に及ぼす流れの影響

宮坂松甫*

Lecture on Corrosion and Corrosion Protection of Seawater Pumps - Part 2 Fluid Dynamic Effects on Seawater Corrosion -

by Matsuho MIYASAKA

The fluid dynamics of seawater cause the progress of corrosion in seawater pumps by causing an effect on the electro-chemical reaction between the pump material and fluid. Moreover, pump damage by erosion-corrosion or erosion results in high flow rate regions, due to mechanical effects on material surface oxide film or on the materials themselves. The following discusses such corrosion and erosion-corrosion, including a brief discussion on erosion. Also discussed is differential-flow-rate-cell-corrosion, a phenomenon which may occur due to the formation of a macro cell caused by non-uniform flow rates inside seawater pumps.

Keywords: Corrosion, Seawater, Pump, Fluid dynamics, Erosion-corrosion, Differential-flow-rate-cell-corrosion, Galvanic corrosion, Polarization curve, Potential

1. はじめに

本稿では、海水腐食に及ぼす流れの影響について述べる。流体機械の代表例であるポンプは、低流速から高流速まで幅広い流速の液体を扱うため、材料の損傷に及ぼす流れの影響を把握することは重要である。海水の流れは、材料・流体相互の電気化学的反応に影響を与えて材料の腐食（コロージョン）を促進すると共に、流速が高い領域では材料表面の酸化皮膜や材料自体に対して機械的な作用を及ぼし、エロージョン・コロージョンあるいはエロージョンによる損傷をもたらす。本稿では、腐食及びエロージョン・コロージョンを中心に解説し、エロージョンについては簡単な記述に留める。また、ポンプは一般配管と異なり、内部の流速は均一ではない。海水ポンプ内部では、流速の不均一が原因となってマクロな電池（マクロセル）を形成し「流速差腐食」を発生することがある。本稿では流速差腐食についても解説する。

2. 流れの影響に関する機構

海水腐食に及ぼす流れの影響について具体的な現象を述べる前に、まず機構を概説する。第1報で述べたよう

に、腐食は、金属の溶解反応（金属原子が結晶格子を離脱して金属イオンとして水中へ移行する過程）であるアノード反応と、水溶液中の酸化剤の還元反応であるカソード反応が対になって進行する。水の流れは、酸化剤や金属イオンの移動を促すことによって一般に腐食を助長する。

金属の腐食に及ぼす流れの影響を、図1（文献1を参考に作成）に模式的に示す。金属は、溶存酸素を含む中性水溶液中では、金属酸化物を中心とする皮膜で覆われている。酸化剤である溶存酸素は、水溶液及び皮膜中を拡散してきて金属表面で反応するので、腐食速度は、溶存酸素の、水溶液中の境界層を通じての拡散と表面酸化皮膜

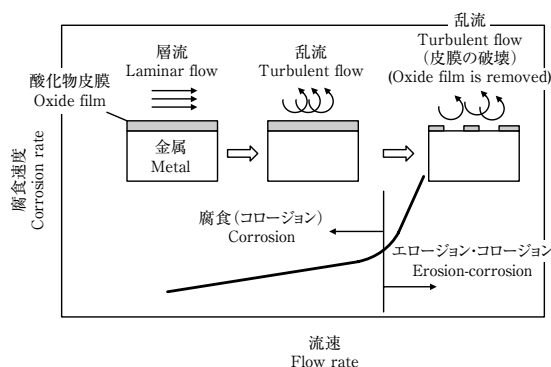


図1 金属の腐食に及ぼす流れの影響（模式図）
Fig. 1 Schematic drawing of flow effect on corrosion rate of metals

* (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

中の拡散が直列に結合した過程によって律速される²⁾。

これを物質移動速度式によって示せば、式(1)のようになる²⁾。

$$J = D \Delta C / (1/k_1 + 1/k_2) \dots\dots\dots (1)^*$$

ここで、 J は腐食速度であり、 D は拡散物質の拡散係数、 ΔC は拡散物質の水溶液内濃度と金属表面濃度の差、 k_1 及び k_2 は酸化皮膜層内及び溶液内境界層内の物質移動係数である。 k_1 の大きさは皮膜厚さに反比例するので、皮膜が薄くなれば k_1 の値が大きくなり腐食速度が上昇する。また、 k_2 の大きさは境界層厚さに反比例するので、流速が増せば境界層厚さが減少して k_2 の値が大きくなり、腐食速度が増大する。

流速が上昇して、表面近くの流れの状態が層流から乱流に変われば k_2 の値が更に大きくなり腐食がますます増大する。

流速が更に上昇して皮膜破壊臨界速度以上になると、皮膜が破壊してその保護作用を失って腐食は著しく増大する。このように、流れの機械的作用によって皮膜が破壊され腐食が加速される現象をエロージョン・コロージョンと呼ぶ。皮膜の破壊に対して、キャビテーションあるいは固体粒子(スラリー)のようなエロージョン因子が関与する場合には、材料の損傷形態を、エロージョン・コロージョンとは区別して、キャビテーション・エロージョン・コロージョンあるいはスラリー・エロージョン・コロージョンと呼ぶことが推奨されている。

ここまでの説明は、(キャビテーションあるいは固体粒子のようなエロージョン因子が存在する場合も含め

て) 流れの影響が、材料・流体相互の電気化学的反応や“皮膜の”破壊に影響を与える範囲に限ったものである。キャビテーションあるいは固体粒子が、“金属自体に”機械的に損傷を与える場合には、その現象をキャビテーション・エロージョンあるいはスラリー・エロージョンと呼び、エロージョン・コロージョンとは区別する。エロージョン・コロージョンは、腐食の要因を除いてやれば防ぐことができるので、カソード防食によって抑制することが可能であるが、エロージョンは、機械的な損傷であるのでカソード防食では防ぐことができない。

図2において、流れが材料・流体相互の電気化学的反応に影響を与える様子を、分極曲線(内部分極曲線)を用いて説明する(第1報 図1参照)。前述のように、流速が上昇すると境界層厚さが減少し材料表面への溶存酸素の拡散速度が増す。したがって、カソード分極曲線は高電流密度側へ移行する。鉄系材料の腐食に対する流速の影響を説明する場合、アノード分極曲線は流速によって変化しないと示される。しかし、松島らは鉄鋼・鋳鉄の通気差腐食機構の説明において、通気が良い(高流速条件と同義)ほどアノード分極曲線は貴側へ移行するとの仮説を提示し、著者も「流速差腐食」の機構を説明するためには、高流速(溶存酸素の拡散が活発)になるほどアノード分極曲線は貴側へ移行することが妥当と主張しており、アノード分極曲線を図2のように表示した(4.3節で詳しく述べる)。図2は、鉄鋼・鋳鉄が、流速の上昇によって、分極曲線の交点の位置が高電流密度側へ移行して腐食速度が増加すること、また、自然電位が貴側へ移行することを示している。実際に測

※ J が直列の関係から

$$J = D_1 \frac{C_1 - C_0}{d_1} = D_2 \frac{C_2 - C_1}{d_2} \text{ となり,}$$

この場合、拡散物質の水溶液内濃度と金属表面濃度の差 ΔC は

$$\Delta C = C_2 - C_0 = (C_1 - C_0) + (C_2 - C_1)$$

$$= J \frac{d_1}{D_1} + J \frac{d_2}{D_2} = J \left(\frac{d_1}{D_1} + \frac{d_2}{D_2} \right)$$

と表記され、これをまとめると式(1)が得られる。

$$J = \frac{C_2 - C_0}{\frac{d_1}{D_1} + \frac{d_2}{D_2}} = D \frac{\Delta C}{\frac{D}{D_1} d_1 + \frac{D}{D_2} d_2} = D \frac{\Delta C}{1/k_1 + 1/k_2}$$

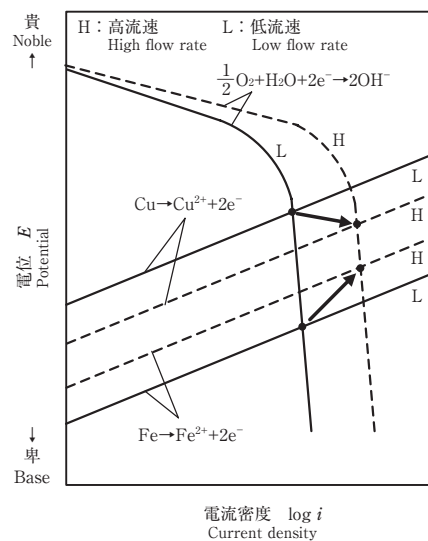
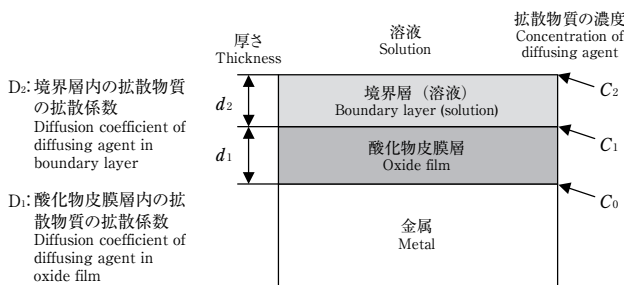


図2 分極曲線の流速依存性を示す模式図
Fig. 2 Schematic polarization diagram showing flow rate effect

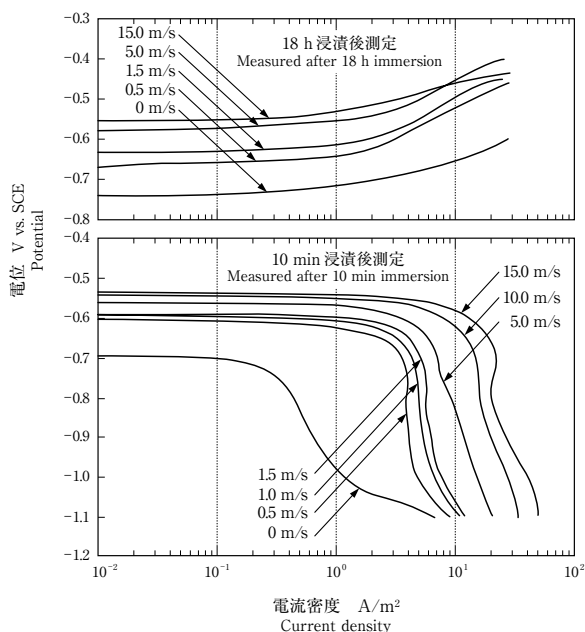


図3 鋳鉄 (FC200) の分極曲線に及ぼす流速の影響 (ばっ気海水, 25℃)³⁾

Fig. 3 Effect of flow rate on polarization curve of cast iron (aerated seawater, 25℃)

定した鋳鉄の分極曲線 (外部分極曲線：図3³⁾) で、流速が増すと共に、カソード電流密度が上昇し、また、自然電位が貴側に移行することが確かめられる。なお、図3において、同一流速のアノード及びカソード分極曲線で自然電位が一致していないのは、分極曲線測定前の浸漬時間が異なっているからである。

一方、銅合金の場合、流速がカソード分極曲線に与える影響については鉄鋼・鋳鉄の場合と同様であるが (流速の上昇と共にカソード分極曲線が高電流側へ移行する)、アノード分極曲線に関しては全く異なる流速依存性を示す。つまり、流速が上昇すると表面の銅イオン濃度が低下するため⁴⁾、ネルンストの式 [第1報式 (6)] でも分かるように銅の電極電位が卑側に移行し、アノード分極曲線も卑側へ移動する。したがって、流速が増加すると、アノード・カソード分極曲線の交点の電流密度が増大して腐食速度が増すことは鉄鋼・鋳鉄と同様であるが、自然電位は逆に卑側へ移行する。実際に測定した銅合金 (青銅鋳物：CAC406) の分極曲線 (外部分極曲線：図4^{3,5)}) でも、流速の上昇に伴って、カソード分極曲線が高電流密度側へ、また、自然電位が卑側へ移行することが分かる。

金属 (M) 表面に触れている水溶液中の金属イオン (M²⁺) 濃度が低くなると、銅合金のように、電極電位

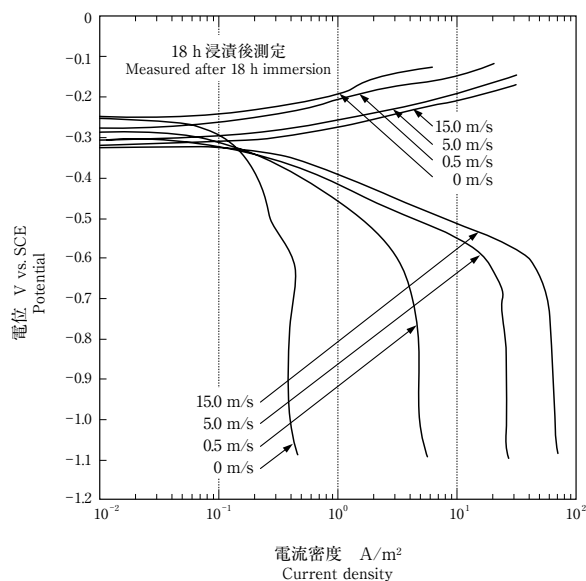


図4 銅合金 (青銅鋳物：CAC406) の分極曲線に及ぼす流速の影響^{3,5)} (ばっ気海水, 25℃)^{3,5)}

Fig. 4 Effect of flow rate on polarization curve of bronze (aerated seawater, 25℃)

は卑になるはずであるが、前述のように、鉄鋼・鋳鉄の場合は逆に、溶存酸素を含む中性水溶液中では流速の上昇と共にアノード分極曲線が貴側へ移行する。この理由についてはこれまで十分な説明がなされていないが、流速の上昇によって溶存酸素の供給が増し、表面の鉄酸化物がアノードサイトをせばめ、アノード電流密度を低くするためと著者は理解している。

3. 海水腐食に及ぼす流速の影響

前章では、流れが材料の腐食に影響を与える機構について述べた。本章では、実際のデータを示しながら、海水腐食に及ぼす流速の影響について説明する。

まず、表1⁶⁾に、静止海水中における腐食試験結果を

表1 実海水中における腐食試験結果 (静止条件)⁶⁾

Table 1 Results of corrosion test in raw seawater (stagnant condition)

材料 Materials	浸漬期間 Duration	腐食速度 (mm/y) Corrosion rate	
		98～103日* Days	1年** Year
FC200		0.24	0.16
SS400		0.23	0.15
ASTM A436 Type2		0.13	0.070
CAC406		0.062	—
CAC703		0.047	—

* 全国9箇所 (北海道～九州) 平均
Average in 9 areas in Japan (Hokkaido～Kyushu)

** 全国4箇所 (北海道～中国) 平均
Average in 4 areas in Japan (Hokkaido～Chugoku)

示す。全国各地海域で行った約3箇月（98～103日）間の浸漬試験における腐食速度（mm/y）の平均値は、鑄鉄（FC200）が0.24，軟鋼（SS400）が0.23，ニレジスト鑄鉄（ASTM A436 Type2）が0.13，銅合金では，青銅鑄物（CAC406）が0.062，アルミニウム青銅鑄物（CAC703）が0.047であった。実験期間が1年間に伸びると腐食速度（mm/y）は小さくなり〔期間が長くなると酸化皮膜の厚さが増し，溶存酸素の拡散が妨げられる。式（1）参照〕，鑄鉄が0.16，軟鋼が0.15，ニレジスト鑄鉄が0.070となった。海水は腐食性が高い，とは言っても，静止条件ではいずれの材料も腐食速度は小さく実用的に使用可能である。

図5⁷⁾は，海水中における各種材料の腐食と流速の関係を示す。高流速域までを含む広範囲の流速において，多種類の実用材料の腐食速度を定量的に示す貴重な資料である。図5によると，鑄鉄，銅及び銅合金は，流速が上昇するに従って腐食速度が増加するが，各種銅合金及びニレジスト鑄鉄はいずれも約50 ft/s（約15 m/s）以下の流速では，10 mpy（約0.25 mm/y）と比較的低い値を示している。

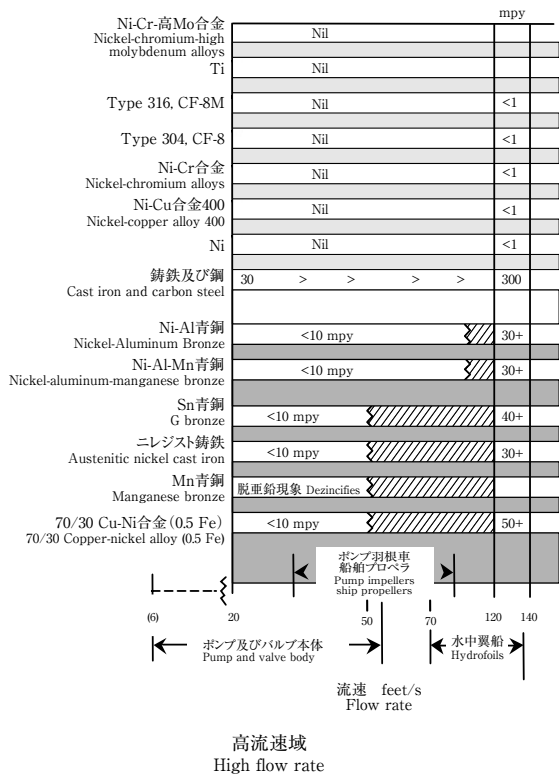


図5 海水中における各種材料の腐食と流速の関係⁷⁾
 Fig. 5 Effect of flow rate on corrosion rate of various materials in seawater

流速が更に増し，一定の流速を超えるとエロージョン・コロージョンによって腐食速度が急増する。エロージョン・コロージョンに移行する限界流速は流れの状態にもより一概に言えないが，鑄鉄の場合20 m/s前後である⁸⁾。銅合金は鉄系材料よりも低い流速でエロージョン・コロージョンが起こる。市川らは，常温の流動海水中で腐食実験を行い，各種青銅鑄物は流速約15 m/sを越すとエロージョン・コロージョンによって腐食速度が急上昇することを確かめている⁹⁾。図5も，Sn青銅，Mn青銅，Cu-Ni合金などの銅合金に関し，低い腐食速度が維持される最大流速が約50 ft/s（約15 m/s）であることを示している。しかし，同じ銅合金でも，アルミニウム青銅鑄物（Ni-Al青銅，Ni-Al-Mn青銅）は高流速条件にもよく耐えるので，海水ポンプのケーシング・羽根車にも使用実績がある。

各種ステンレス鋼，チタン，ニッケル合金などの不動態金属類は高流速に耐え，均一腐食（全面腐食）は一般の海水用機器では全く問題にならない。むしろ，低流速域（1～2 m/s以下）で孔食あるいは付着生物下等でのすきま腐食を発生しやすい。

海水中の鉄鋼・鑄鉄の腐食と流速の関係をもう少し詳しく見てみよう。図6（文献10のデータから作成）は，常温海水中での鋼の腐食速度と流速の関係を示している。鑄鉄の場合も，これと大きな差異は無いと見て良い。鑄鉄は，海水ポンプ材料としても多用されているが，コラムパイプや吐き出しケーシングのような比較的流速が低い部品への適用が多く，羽根車へは採用されない。ただし，コラムパイプ内の流速でも数m/sには達するので，海水ポンプに鑄鉄を使用する場合は通常塗装を施す。

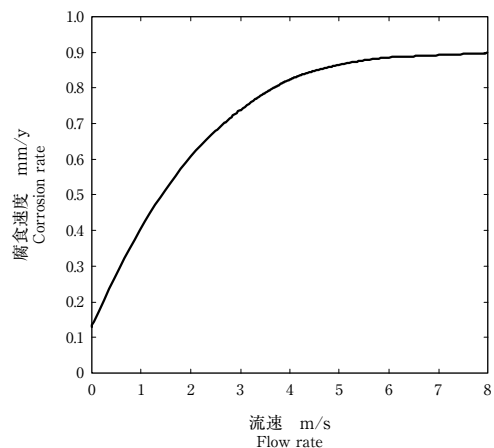


図6 海水中における鋼の腐食と流速の関係¹⁰⁾
 Fig. 6 Effect of flow rate on corrosion rate of steel in seawater

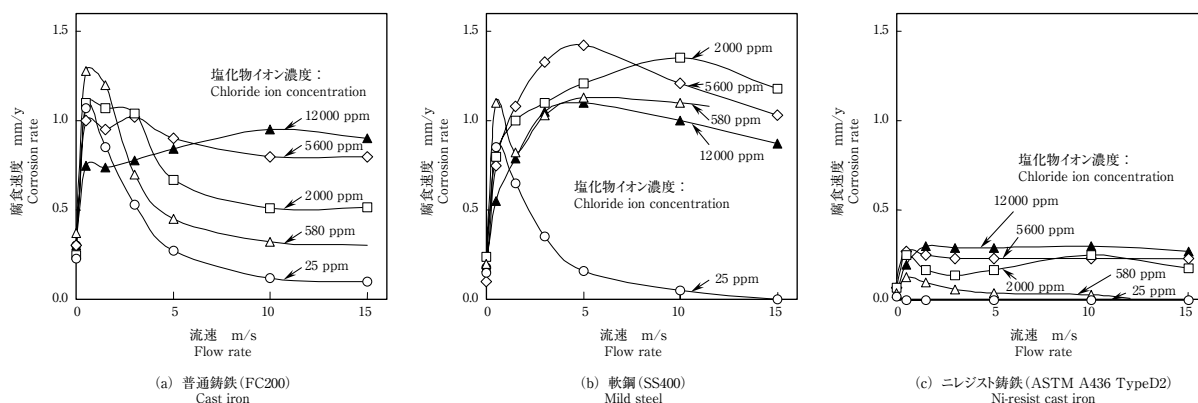


図7 鉄系材料の腐食と流速の関係 (ばっ気3%NaCl水溶液, 30℃)¹¹⁾

Fig. 7 Relationship between flow rate and corrosion rate of steel and cast irons in aerated 3% NaCl solution at 30℃

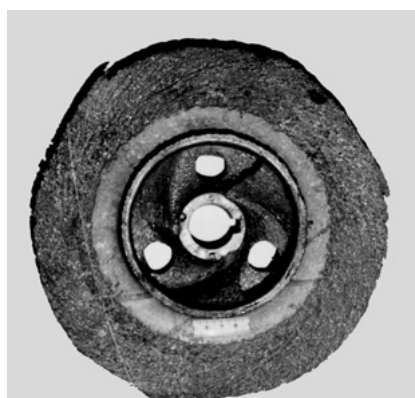
第1報でも述べたように、鉄鋼・鋳鉄の腐食の流速依存性は塩化物イオン (Cl⁻) 濃度によって大きく変わる。図7¹¹⁾に、ばっ気3%NaCl水溶液中における普通鋳鉄 (FC200)、軟鋼 (SS400) 及びニレジスト鋳鉄 (ASTM A436 Type2) の腐食速度と流速の関係を示す。Cl⁻濃度が低い場合、普通鋳鉄及び軟鋼の腐食速度は、流速0.5 m/s付近で最大に達した後高流速側で大きく低減する。一方、ニレジスト鋳鉄は広いCl⁻濃度範囲で腐食速度が小さい。ニレジスト鋳鉄は局部腐食にも耐性が高いため海水・ブラインポンプに用いられるが、応力腐食割れ (SCC) の問題があるので、耐SCC性が比較的高い球状黒鉛型 (ASTM A436 TypeD2) がもっぱら採用される (第5報で詳しく述べる)。

最後に、ポンプに発生したエロージョン・コロージョンの事例を紹介する。写真1は、製塩プロセスにおける濃縮海水 (母液, 35℃) 中で1年間運転した、青銅鋳物 (CAC403) 製ポンプ羽根車のエロージョン・コロージョン事例である。羽根車の元々の外径は300 mmであったが、外周側が損耗し外径が減少している。損耗の程度は外周側ほど大きく、およそ直径160 mm以上で特に著しい。

海水濃縮による製塩の過程では、海水濃度以上でNaClが析出する前までをかん水、NaClが析出し始めた液を母液と呼んでいる。つまり、このポンプが扱った液 (母液) は、析出したNaCl、つまり固形粒子を含んでおり、スラリー・エロージョン作用も関与して損耗を助長した可能性が大きい。したがって、本現象は、正しくは、スラリー・エロージョン・コロージョンと呼ぶべきであろう。なお、母液中の溶存酸素は低いと予測され、コロージョンとエロージョンの寄与割合について正確には把握できていない。

4. 流速差腐食

前章で、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、と述べた。しかし、ポンプやバルブなどの流体機器のように、同一の機器内部で流速の不均一が生じる場合には、流速と腐食速度の関係が逆転することがある。海水中で鋳鉄製円盤を回転させ、低流速部 (円盤内周側) の腐食が助長されることを示したLaQueの実験^{4, 12)}は有名である。これは、流速が高いほど材料表面への溶存酸素の供給が活発であるために、鉄鋼・鋳鉄では高流速部ほど電位が貴になり (図2, 3)、低流速部がアノード、高流速部がカソードとなるマクロセル



08-81 01/221

写真1 製塩装置用ポンプ羽根車 (CAC403) のエロージョン・コロージョン事例

Photo 1 Example of erosion-corrosion of bronze pump impeller used in salt manufacturing industry

(流速差に起因する酸素濃淡電池)が形成され、低流速部の腐食が高流速部の腐食を上回ったものである。この腐食現象を流速差腐食と呼ぶ^{13~15)}。

一方、海水中における銅合金の場合、流速の上昇に伴ってカソード反応が促進されるのは鉄鋼・鋳鉄と同様であるが、溶出銅イオンの移動を促す力が勝り(アノード反応が電位を支配し)、自然電位は流速の上昇と共に卑側へ移行する(図2, 4)。したがって、同一機器に流速分布が生じる場合には、高流速側がアノードとなるマクロセルが形成し、高流速側の腐食が一層助長されることになる。LaQueによる銅合金(アドミラルティ黄銅)製回転円盤を用いた実験^{4, 12)}及び木下らによる純銅を用いた矩形流路での実験¹⁶⁾が、このような、鉄鋼・鋳鉄とは異なる銅合金の流速差腐食現象を示している。LaQueは、銅合金に生じる流速差電池を、金属イオン濃度差電池であるとしている⁴⁾。

流速差腐食自体がポンプの大きなトラブルの原因になることは少ないが、海水腐食の挙動及び機構を理解する上で重要な現象である。本章では、鉄系材料である鋳鉄の流速差腐食を中心に事例と機構を述べる。

4-1 事例

写真2¹³⁾に流速差腐食の事例を示す。海水中で4600 h運転した鋳鉄(FC200, 無塗装)製片ライナ型遠心ポンプ(口径125 mm, 羽根車外径198 mm, 回転速度1450 min⁻¹, 流量1.5 m³/min, 図8)のケーシング内面及び断面を示したものである。腐食は不均一に進行し、流速が最も低い軸穴近傍の腐食が最も進んでおり、腐食層

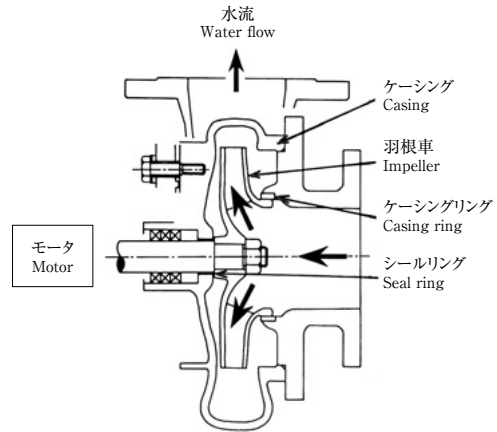
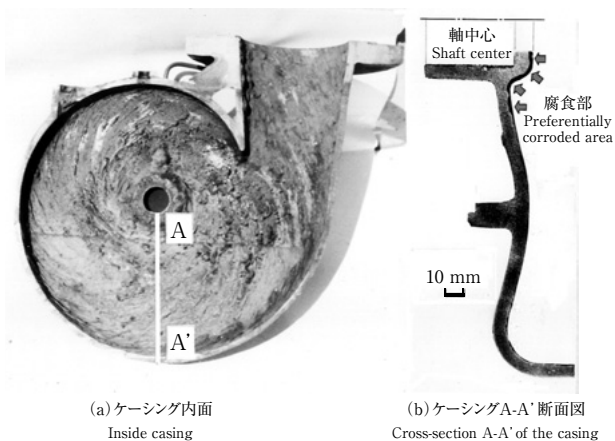


図8 遠心ポンプ断面図
Fig. 8 Cross-section of centrifugal pump

(黒鉛化層)の厚さは2 mmで、腐食速度3.8 mm/yに相当する。軸近傍の流速を約1 m/sと見積もると、図6から海中での通常の腐食速度は約0.4 mm/yと予測され、写真2の腐食速度はこの値のおよそ10倍となっている。

4-2 実証実験

鋳鉄の流速差腐食を、まずモデル試験によって再現することを試みた。モデル試験の概要を図9¹³⁾に示す。断面が階段状に変化するアクリル製矩形流路の側面に、合計8個の鋳鉄(FC200)製試験片を取り付け、流路にばっ気3%NaCl水溶液(25℃, 溶存酸素飽和)を流した。試験片取り付け部の流速(管内平均値)を、上流側から0.5, 1.5, 2.5, 及び5.0 m/sとした。図9に示すように、同一流速部にそれぞれ2個ずつ取り付けた試験片のうち一方は互いに導通し、他方は互いに絶縁のままとした。また、同一の流路を用い、各流速で鋳鉄(FC200)の自



08-81 02/221

写真2 鋳鉄(FC200)製海水ポンプに見られた流速差腐食事例, 4600 h運転¹³⁾

Photo 2 Example of differential-flow-rate-cell-corrosion of cast iron seawater pump, after 4600 h operation

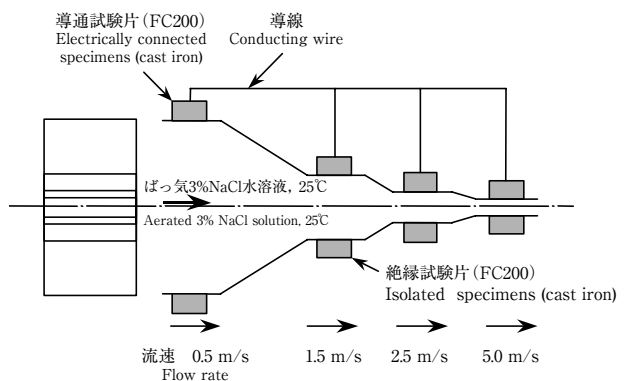


図9 鋳鉄(FC200)の流速差腐食モデル実験¹³⁾
Fig. 9 Schematic diagram of model test apparatus for differential-flow-rate-cell-corrosion of cast iron

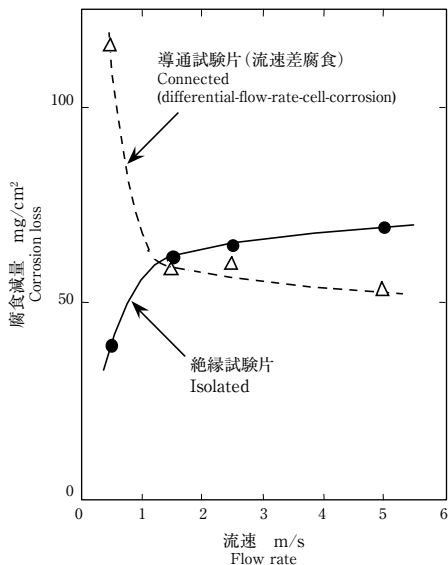


図10 鋳鉄 (FC200) の腐食に及ぼす流速の影響 (ばっ気3%NaCl水溶液, 25℃, 336 h)¹³⁾

Fig. 10 Effect of flow rate on corrosion rate of isolated and electrically connected cast iron specimens (aerated 3% NaCl solution, 25℃, after 336 h)

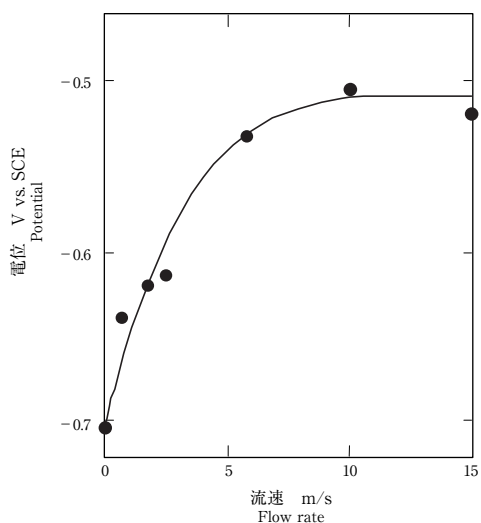


図11 鋳鉄 (FC200) の自然電位と流速の関係¹³⁾ (ばっ気3%NaCl水溶液, 25℃)¹³⁾

Fig. 11 Effect of flow rate on potential of cast iron (aerated 3% NaCl solution, 25℃)

然電位の測定を行った。

336 h連続して実験を行った後、試験片を取り出し腐食減量を測定した結果を図10¹³⁾に、流速と電位の関係を図11¹³⁾にそれぞれ示す。図10を見ると、絶縁試験片では流速の上昇に伴って腐食が増加しているが、導通試験片ではマクロセルの形成によって低流速部の腐食が助長、高流速部の腐食が抑制され、腐食速度と流速の関

係が絶縁試験片の場合と逆転している。実際のポンプでは、ポンプ内部で流速分布が存在し、流速が異なる部分がケーシングという導体で電氣的に導通していると見ることができる。したがって、本試験の導通試験片でみられる低流速側の腐食助長現象は、ポンプの流速差腐食を再現したものと言える。図11は、流速の上昇と共に鋳鉄の電位が次第に貴側に移行することを示しており、低流速部では電位が卑であるためアノードとなって腐食が助長され、高流速部では電位が貴であるためカソードとなって腐食が抑制されることを裏付けている。

次に、実機ポンプを用いて流速差腐食現象の確認実験を行った。実験環境は、ばっ気3%NaCl水溶液である。供試ポンプは、図8と同型の鋳鉄 (FC200) 製ポンプ (口径80 mm, 羽根車外径178 mm, 回転速度1450 min⁻¹, 流量0.8 m³/min)である。流速差電池の形成によってポンプ各部に流れるマクロ電流を測定するため、ポンプケーシングを小片に切断・分割した後、各小片をそれぞれ絶縁した状態で再び組み立てて試験用のポンプとした。接着、兼絶縁用材料にはエポキシ樹脂を使用し、補強用助材としてガラスクロスを用いた。それぞれの小片にはあらかじめ導線を軟ろう付けしておき、無抵抗電流計を用いて各小片表面に流れる電流を測定した。

図12^{13, 17)}に運転開始720 h後のポンプケーシング内面の電流密度分布を示す。流速が最も低くなる軸穴近傍のアノード電流密度が際立って高いことが注目される。逆に外周側ではカソード電流が流れている。写真3^{13, 17)}に、2280 h試験を行った後のケーシング内面及び断面を示す。腐食は軸穴近傍に集中し、最大腐食深さは約1 mmに達している (腐食速度3.8 mm/yに相当)。腐食は軸側から離れるに従って次第に減少している。試験中

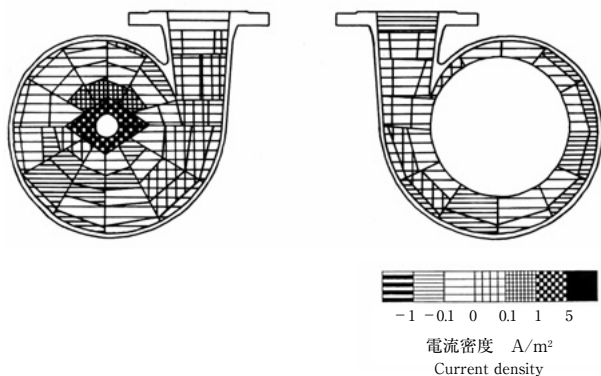


図12 鋳鉄製ポンプケーシング内面の電流密度分布^{13, 17)} (ばっ気3%NaCl水溶液, 25℃, 720 h)

Fig. 12 Current density distribution inside cast iron pump casing (after a 720 h operation in aerated 3% NaCl solution at 25℃)

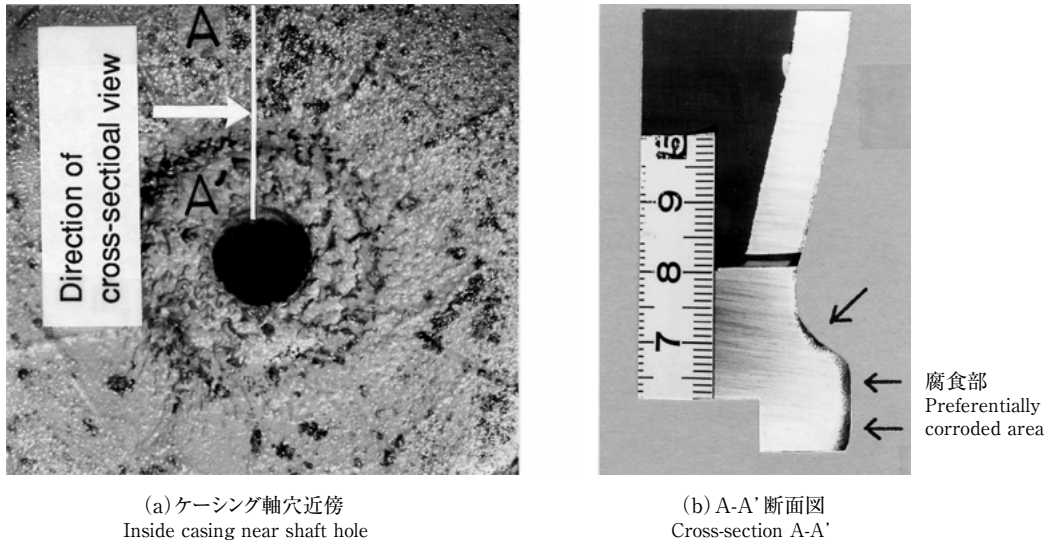


写真3 鋳鉄製ポンプケーシング軸穴近傍の腐食状況 (2280 h)^{13, 17)}
Photo 3 Corrosion near the shaft hole of cast iron pump casing (after a 2280 h operation)

08-81 03/221

(2280 h) 軸穴近傍の小片表面に流れた平均電気量は $1.32 \times 10^7 \text{C/m}^2$ であり、これを鋳鉄の侵食深さ換算すると 0.55 mm に相当する。軸穴近傍の最大腐食深さは約 1 mm であったが、電流測定を行った小片全体での平均腐食深さは最大深さの半分程度であり、マクロ腐食電流による腐食助長分にほぼ一致している。

4-3 機構の考察

鉄鋼・鋳鉄の流速差腐食は通気差腐食の一形態である

ので、ここでは、通気差腐食の説明によって流速差腐食の機構を考察する。通気差腐食における通気の良し・悪しは、流速差腐食における流速の高・低と同義である。

通気差腐食の機構については以前から種々の議論がある。通気差腐食は錆こぶ下腐食、水線腐食、土壌腐食など、鉄鋼に生じる局部腐食の原因として古くから関心が持たれ、多くの研究がなされている。そして、通気差腐食は、分極図によればどのようにモデル化されるかとい

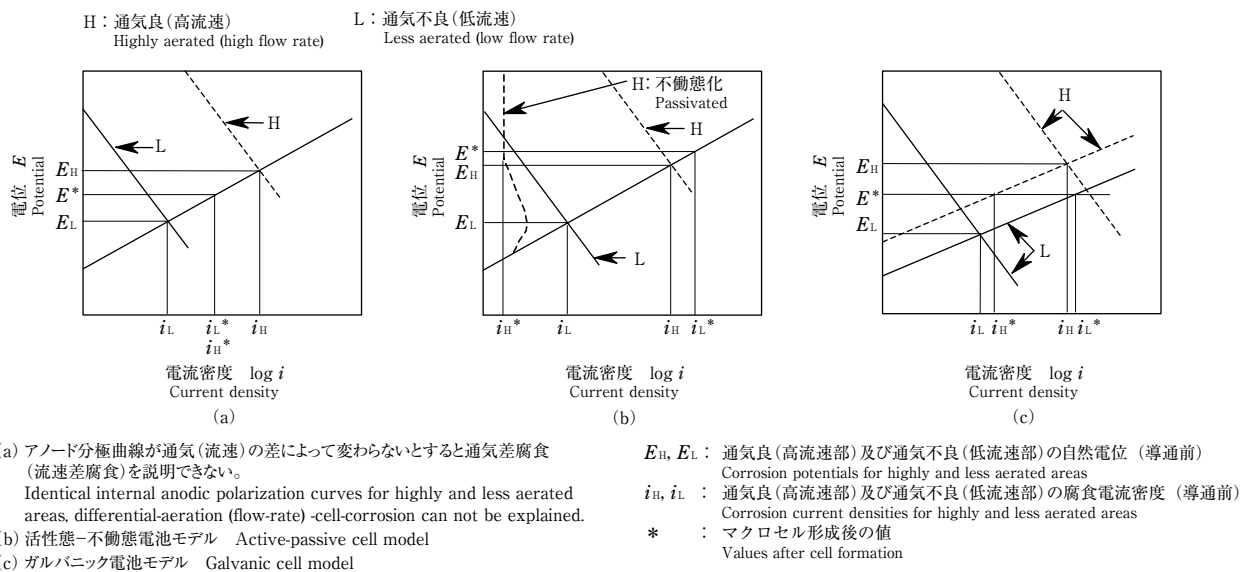


図13 鉄鋼・鋳鉄の通気差腐食(流速差腐食)の機構を説明する分極図^{15, 17, 18, 23)}

Fig. 13 Schematic polarization diagrams showing the mechanism of differential-aeration (flow-rate)-cell-corrosion of steel and cast iron

う機構に関する議論が続けられてきた^{14, 18, 19)}。その議論は、1969年に高橋が行った問題提起に端を達している¹⁸⁾。

高橋は、**図13** (a) のように、アノード反応が同じ鉄の溶出である理由から、通気の良し悪しにかかわらず内部アノード分極曲線を同一とすると、マクロセル形成によって系全体が等電位 (E^*) になると通気良部と通気不良部の腐食電流密度 (腐食速度と等価) は等しくなり ($i_H^* = i_L^*$)、通気差腐食を説明できない (i_L^* が i_H^* を上まわることにはない) と指摘している¹⁸⁾。この矛盾を解決するために高橋が提案したのは、活性態－不動態電池の形成による説明である¹⁸⁾。つまり、マクロセル形成前は通気の良い箇所と悪い箇所では内部アノード分極曲線は元々は同一であるが、マクロセルが形成されると前者はカソード、後者はアノードとなって電流が流れる。この結果、カソード部ではカソード反応によって OH^- イオンの濃縮が起こって表面が不動態化し、アノード部ではアノード反応によって生成した Fe^{2+} イオンの加水分解によってpHが低下することにより活性状態が維持され、活性態－不動態電池が形成される。つまり、通気の良い側では、通気差腐食形成後不動態化によって内部アノード分極曲線が**図13** (b) の破線のように変化して腐食電流が i_H から i_H^* へと減少し、通気が悪い側では腐食電流が i_L から i_L^* へと増加し、通気差腐食を説明できる。従来、通気差腐食は活性態－不動態電池モデルによって説明されることが多かった^{18, 20, 21)}。

一方、松島ら²²⁾及び正村ら²³⁾は、通気の差によって内部アノード分極曲線がほぼ平行移動することを主張し、通気差腐食の発生にカソードの不動態化は必ずしも必要でないことを示唆している。つまり、通気の良い部分と悪い部分の内部アノード分極曲線は**図13** (c) に示すように、通気差電池形成前から元々異なっており (通気が良いほど貴側)、通気差腐食を異種金属接触腐食 (ガルバニック腐食) と同様のモデルで説明できるとした考えである。つまり、通気差電池形成によって全体の系が等電位 (E^*) になると、通気が悪い側では腐食電流が i_L から i_L^* へと増加し、通気が悪い側では腐食電流が i_H から i_H^* へと減少し、 i_L^* が i_H^* を上まわることの説明している。この前提に立って正村ら²³⁾は、ガルバニックセルと同一の扱い [図7 (c)] をして通気差腐食の侵食度を理論計算し、実測値との一致を見ている。

著者らは、断面積を階段状に変えた流路壁に鋳鉄製試験片を取り付け、流路に海水を流すことによって、0.5 m/s : 5.0 m/sの流速対で流速差腐食モデル実験を行うと共に、同モデルの境界要素法数値解析を行った^{15, 17)}。

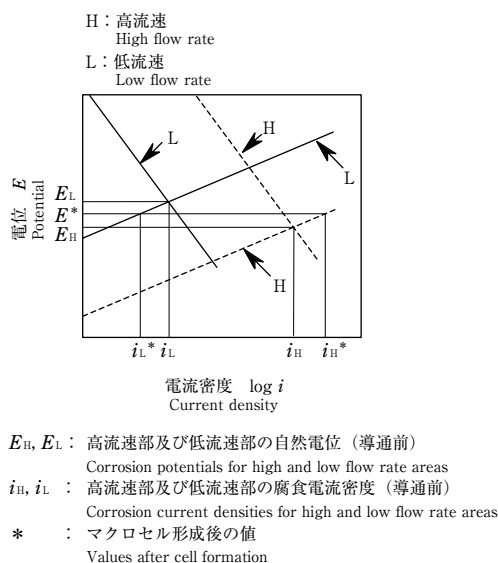


図14 銅合金の流速差腐食の機構を説明する分極図

Fig. 14 Schematic polarization diagram showing the mechanism of differential-flow-rate-cell-corrosion of copper alloy

これらによって、流速の上昇と共に内部アノード分極曲線が貴側に移動するというモデル [図13 (c)] で流速差腐食を説明できることを確かめている。また、高流速側 (カソード) で鋳鉄が不動態化しないことも確認している。

なお、以上の分極図を用いた機構の説明においては、液間抵抗が十分に小さいとして通気差電池あるいは流速差電池形成によって系全体が等電位になると仮定したが、実際の系でアノード・カソード間の距離が離れている場合には液間抵抗によって電位こう配が生じる。マクロセルを一般的に論じる場合、分極図では“電流密度”ではなく“全電流”で表示するのが本来の方法であるが (アノード及びカソードの面積が異なる場合や液間抵抗を考慮するためには、全電流表示が必要である)、ここではアノード・カソードの腐食速度を比較し易くするため、それぞれを同一面積として、また、液間抵抗を十分小さいと仮定した上で、“電流密度”表示で説明した。

次に、銅合金の流速差腐食の機構を簡単に説明する (図14)。図2でも説明したように、銅合金では、流速が高いほど、内部アノード分極曲線は卑側へ、内部カソード分極曲線は高電流側へそれぞれ移行する。したがって、流速差電池が形成すると低流速部の腐食電流は i_L から i_L^* へと減少し、高流速部の腐食電流は i_H から i_H^* へと増加する。前記で述べた鉄鋼・鋳鉄の場合とは異なる銅合金の流速差腐食挙動が説明できる。

5. あとがき

「腐食防食講座－海水ポンプの腐食と対策技術－」の第2報として、海水腐食に及ぼす流れの影響について解説した。海水中においては、鉄鋼・鋳鉄及び銅合金は、流速の上昇と共に腐食速度が増大し、一定の流速を越すとエロージョン・コロージョンを発生して激しい損傷を起こす。一方、ステンレス鋼、チタン、ニッケル合金など不働態金属は、スラリー、キャビテーションなどの要因さえなければ、高流速条件にもよく耐える。海水ポンプでは流動条件に応じた適切な材料選定が必要である。

鉄鋼・鋳鉄及び銅合金は、流速によって電位が大きく変化するため、ポンプのような流速分布をもつ機器が、海水のような高い電気伝導度の液を扱う場合、流速差によってマクロ的な電池が形成し、流速差腐食という興味深い現象を起こす。流速差腐食自体がポンプの大きなトラブルの原因になった事例は少ないが、海水ポンプの腐食を理解する上でその機構の把握は重要である。つまり、第1報で、「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」と述べたが、「巨大な電池」とは、異種金属接触腐食やカソード防食（第3報で述べる）のような材料の不均一による電池と、流速差腐食のように環境の不均一によって生じる電池が複合して形成するものである。第4報で述べる腐食防食解析においても、材料の電気化学的挙動に及ぼす流れの影響が重要な因子となる。

参考文献

- 1) B.C.Syrett: Corrosion, 32, 242 (1976).
- 2) 柴田俊夫：材料と環境, 57, 9 (2008).
- 3) 宮坂松甫：腐食防食協会第35回技術セミナー資料, p.13 (2004).
- 4) F.L.LaQue: Marine Corrosion, John Wiley & Sons, Inc., pp.35-39 (1975).
- 5) 宮坂松甫：腐食防食協会腐食防食'94講演集, B-309, p.227 (1994).
- 6) 木下和夫他：荏原製作所社内資料 (1978, 1982).
- 7) A.H.Tuthil, C.M.Schilmoller: Guidelines for Selection of Marine Materials, INCO International, p.14 (1971).
- 8) 木下和夫, 市川克弘, 小林莊樹, 北嶋宣光：エバラ時報, No.89, 2 (1974).
- 9) 市川克弘, 永野和夫, 小林莊樹, 北嶋宣光：エバラ時報, No.86, 2 (1973).
- 10) H.H.Uhlig: "Corrosion Handbook", John Willey and Sons, Inc., p.391 (1953).
- 11) 木下和夫, 市川克弘, 北嶋宣光：防食技術, 32, 31 (1983).
- 12) F.L.LaQue, Industrial and Engineering Chemistry, 44, 1745 (1952).
- 13) 宮坂松甫：エバラ時報, No.137, 1 (1987).
- 14) 岡本剛, 永山政一：防食技術, 37, 633 (1988).
- 15) 宮坂松甫, 岸本喜久雄, 青木繁：材料と環境, 40, 401 (1991).
- 16) 木下和夫, 宮坂松甫, 北嶋宣光：'84腐食防食協会春期講演大会予稿集, pp.111-114 (1984).
- 17) M.Miyasaka, K.Kishimoto and S.Aoki: NACE-CORROSION 95, Paper No.287 (1995).
- 18) 高橋正雄：電気化学, 37, 162 (1969).
- 19) 電気化学協会第13回腐食防食セミナー「腐食系における酸素の役割」テキスト (1975).
- 20) 佐藤教男：腐食防食協会編「防食技術便覧」, 日刊工業新聞社, p.11 (1986).
- 21) 石川達雄：防食技術, 27, 139 (1978).
- 22) 松島巖, 上野忠之：防食技術, 19, 126 (1970).
- 23) 正村克身, 松島巖：第23回腐食防食討論会, p.47 (1976).

「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
(08年7月発行済み, 第220号)

第2報：海水腐食に及ぼす流れの影響 (本号)

第3報：異種金属接触腐食とカソード防食
(09年1月発行予定)

第4報：防食解析技術 (09年4月発行予定)

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
(09年7月発行予定)