

人工海水中における酸素濃淡電池腐食に関する研究

祖父江和治（化学技術部 新エネルギーグループ）

1. はじめに

酸素濃淡電池腐食（別名 通気差腐食）とは、鋼に発生する場合を例にとると、溶存酸素（DO）の濃度差が存在する水中に一体とみなせる鋼が浸っていた際、DO 濃度が低い水に接した部分の鋼の腐食が促進される現象を言う¹⁾。その際、DO 濃度が高い水に接した部分の鋼は防食傾向となる。酸素が少ないと腐食傾向、酸素が多いと防食傾向となるため、直感とは逆の現象が発生しているとも言える。水中において DO 濃度差が生じる実例としては、金属上の水滴の中心部と周辺部（図 1）、水深の深い部分と浅い部分、錆こぶの下と周辺の自由表面部、すきま部と周辺の自由表面部、水流の流速差が生じた金属機器などが挙げられる。鋼の場合、酸素濃淡電池腐食の発生メカニズムは明らかになりつつある^{2)~5)}。また環境側の要因としては、pH 緩衝性の低い中性環境中において生じやすいと言われている⁹⁾。一方、流速差を原因とする銅や銅合金の酸素濃淡電池腐食の挙動としては、鋼の場合とは異なり、DO 濃度が高い水に接した部分の腐食が促進されると言われている⁶⁾。その他の実用的な金属素材における酸素濃淡電池腐食の挙動については明確になっていない部分もある。そこで本研究では、静止系かつ海水環境下における各種金属材料の酸素濃淡電池腐食挙動について検討した。

2. 実験方法

試験片には $\phi 8\text{mm}$ 、長さ 100 mm 以上の鉄（Fe > 99.5wt%）、銅（C1100）、黄銅（C3604）の丸棒を用いた。側面を #320 の耐水研磨紙で研磨したのち、純水およびエタノールで洗浄後、丸棒先端の高さ 20mm の側面のみを暴露面として残し、他はふっ素樹脂テープで絶縁被覆した。

試験溶液には簡易的な人工海水を用いた。すなわち ASTM D1141-98 に規定される人工海水の調整法を参考とし、その調整の際に用いられる 10 種類以上の試薬の中から、濃度（ g L^{-1} ）の高い 4 試薬のみを用いて簡易な人工海水を作製した。具体的には、NaCl を 24.53g、 MgCl_2 六水和物を 11.1g、 Na_2SO_4 を 4.09g、 CaCl_2 二水和物を 1.53g はかりとり、純水に溶解させて 1L にメスアップして実験に供した。表 1 にその人工海水の成分を示す。

図 2 に、実験に用いたガス雰囲気差浸せき試験セルの概念図を示す。また図 3 にその実物（北斗電工製、HX-108）の外観を示す。このセルは濾紙（イオン・液は通過できる）を用いて酸素ガス雰囲気・窒素ガス雰囲気を分離させることができ、水の流れの無い静止状態における酸素濃淡電池腐食を実験室的に再現できる。実験の前準備として、まず試験片を装着せずに人工海水中にガス供給用のボールフィルターを沈め、酸素室・窒素室を 5A の濾紙で分離した。

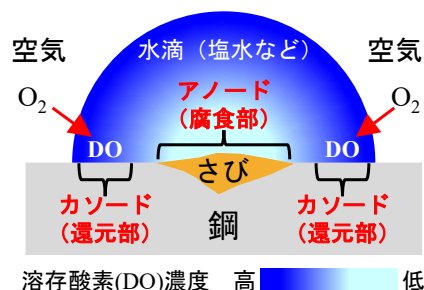


図 1 鋼に生じる酸素濃淡電池腐食の概念図

表 1 人工海水中の各イオンの濃度 / g L^{-1}

Na^+	Cl^-	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Ca^{2+}
11	19.5	1.3	2.8	0.42

※NaCl相当濃度 27.9 g L^{-1} 、他の塩類を約 7.1 g L^{-1} 含む

その際、中央に $\phi 11\text{mm}$ の穴を設けた PTFE 製絶縁板 2 枚で濾紙を挟んで重ねることにより濾紙の有効な通過直径を 11mm に制限した。次に酸素・窒素ガスを 30sccm の流量で十分な時間通気し、人工海水中の DO 濃度に差を設けた。そして、各ガスを流した状態を継続しながらボールフィルターを気相部に引き上げたのち、試験片 2 個一対を酸素室・窒素室にそれぞれ室温で浸せきし、実験を開始した。浸せきから 100s 後に、図 2 および図 3 のように試験片同士を無抵抗電流計（北斗電工製、HM-104）を介してリード線で短絡した。この際、窒素室側の金属材料が酸素濃淡電池腐食を受けると、図 2 の矢印の方向に正の腐食電流が流れるため、その値を無抵抗電流計で検出することができる。また試験セル内には Ag/AgCl 参照電極が 2 本挿入されている。これらを用いて 2 個の試験片の電極電位を、浸せき開始直後から浸せき終了まで測定した。浸せきの時間は、鉄は比較的腐食が速いため 2h と短めに、銅と黄銅の場合は 6h とした。別途比較のために、図 2 の濾紙を、穴の無い PTFE 製の絶縁遮蔽板に置き換えて酸素室・窒素室を独立させて、鉄、銅、黄銅それぞれ一対を人工海水に浸せきする試験（単独浸せき試験）も行った。その際には、原理的に酸素濃淡電池腐食は起こらず、腐食電流も測定できないため、電流の測定は行わなかった。全ての浸せき試験終了後に、人工海水中に含まれる試験片由来の金属イオン濃度を ICP 発光分光装置（AMETEK 製、SPECTRO ARCOS）で分析した。

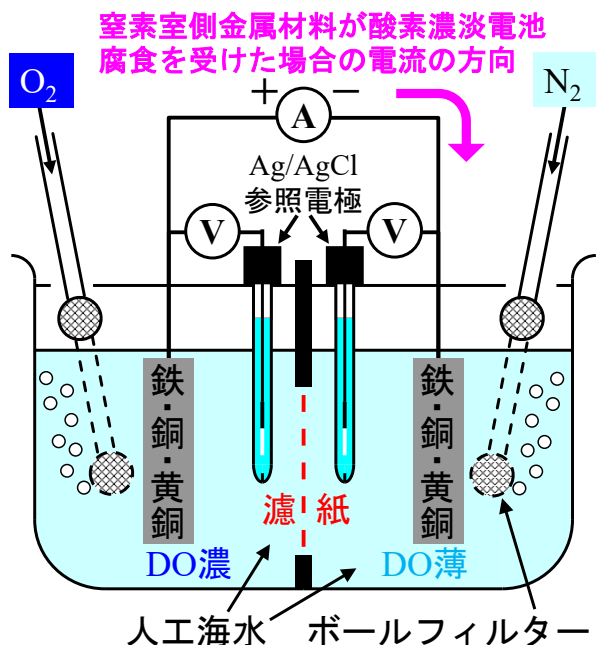


図 2 ガス雰囲気気差浸せき試験セルの概念図

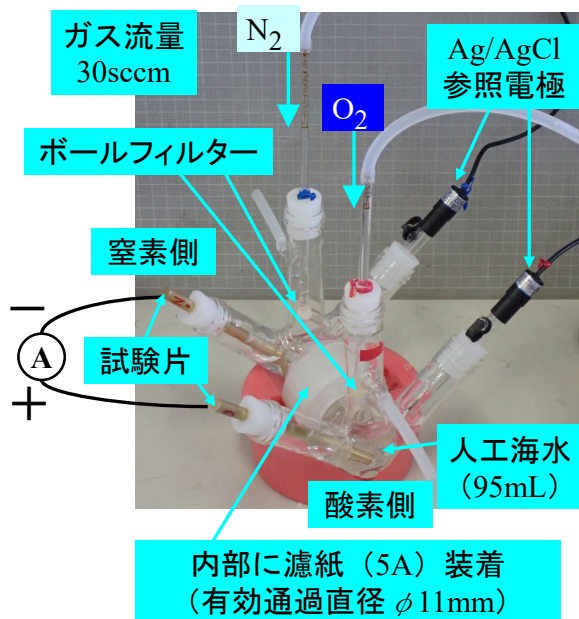


図 3 ガス雰囲気気差浸せき試験セルの外観

3. 実験結果および考察

図 4 にガス雰囲気気差浸せき試験における酸素濃淡電池による腐食電流および電極電位の推移を示す。右軸の腐食電流に着目すると、いずれの金属材料においても窒素側において、常に正の腐食電流が検出されたことから、窒素室側の金属材料が酸素濃淡電池腐食を受けていたことが分かった。厳密に言えば、窒素室側から正の電流が検出されただけでは、必ずしも酸素室側よりも窒素室側の金属材料の腐食が優位に進んでいたとは言えないが、この点については後述する。図 5 に、図 4 の 0～10min 間の電極電位の推移を拡大したものを示す。いずれの金属材料においても、

短絡されるまでの 0～100s（1min 40s）の間は、酸素側の方が電極電位が貴であった。これは酸素側で DO の還元反応が起こっていることが理由であると言える。短絡後は酸素側が窒素側よりごく僅かに電極電位が貴であったが、ほぼ同じ値となった。短絡後の両者の電位差は、理論的には酸素側および窒素側の 2 電極の間の人工海水の溶液抵抗 R と腐食電流 I の積による IR ドロップに対応すると考えられる。短絡後の 100s～10min の電極電位に着目すると、いずれの金属材料においても短絡前の酸素側と窒素側の電極電位の間の値を推移していた。図 6 に単独浸せき試験における電極電位の推移を示す。図 4 に示した短絡後の酸素側と窒素側の電極電位は、それぞれプロットがほぼ重なって見えるが、これらと図 6 を比較すると、図 4 のほぼ重なったプロットは、図 6 の窒素側の電極電位よりも、酸素側の電極電位に近い値を推移しており、とくに銅と黄銅の場合にその傾向が顕著であった。すなわち図 6 の窒素側の電極電位は、図 4 において短絡により比較的大きく貴に（酸化方向に）シフトされ、これにより正の値の酸素濃淡電池腐食電流が検出されたものと考えられる。

表 2 に、ガス雰囲気気差浸せき試験後および単独浸せき試験後の人工海水中の金属イオン濃度を示す。鉄、銅の場合はそれぞれ主成分の Fe イオンと Cu イオンのみ、黄銅の場合は主要二成分の Cu イオンと Zn イオンの濃度が示されている。溶出した金属イオンが腐食生成物を形成し、それが沈殿したり試験片上に堆積した場合は、ICP 発行分光分析の対象外となるため、表 2 中の濃度の値に反映されない。そのため、金属イオン濃度とその金属の全腐食量は必ずしも対応しない。しかし一般に、金属イオン溶出が起これなければ腐食生成物も生じないため、金属イオン溶出量とその金属の全腐食量には一定の相関があると考えられる。それをふまえてガス雰囲気気差浸せき試験後の各金属イオン濃度に着目すると、鉄と黄銅の場合は、窒素側の方が各金属イオン濃度が著しく高かった。また銅の場合は、著しい差は無かったものの、窒素側の方が Cu イオンの濃度が優位に高かった。これらの結果から、程度の差こそあるものの、窒素側の金属材料が酸素濃淡電池腐食を受けていたことが分かった。表 2 において単独浸せき試験結果に着目すると、酸素側の各金属イオン濃度が窒素側よりも高かった。この場合は原理的に酸素濃淡電池腐食は発生しないため、酸素側では、単純に DO の存在により、優位に腐食が進んだものと言える。

表 2 浸せき試験後の人工海水中の金属イオン濃度

試験片対	金属イオン濃度 / mg L ⁻¹					試験時間
	測定イオン	ガス雰囲気差浸せき試験		単独浸せき試験		
		酸素側	窒素側	酸素側	窒素側	
鉄	Fe	0.3	8.7	8.8	0.5	2h
銅	Cu	3.8	4.9	4.0	0.8	6h
黄銅	Cu	<0.1	1.5	0.2	<0.1	6h
	Zn	<0.1	1.2	0.2	0.1	

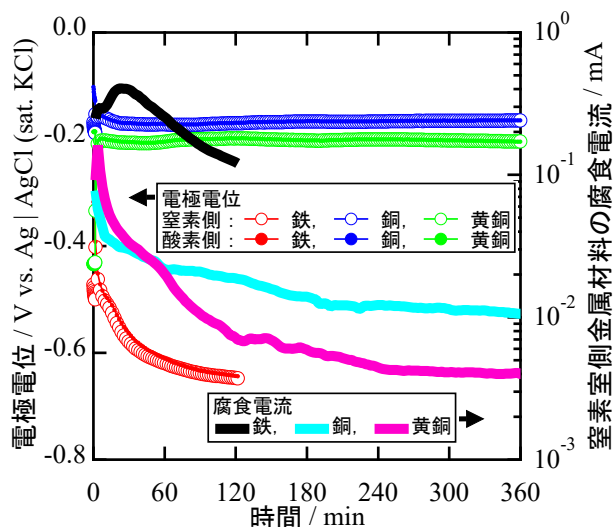


図4 ガス雰囲気差浸せき試験における酸素濃淡電池
腐食電流および電極電位の推移

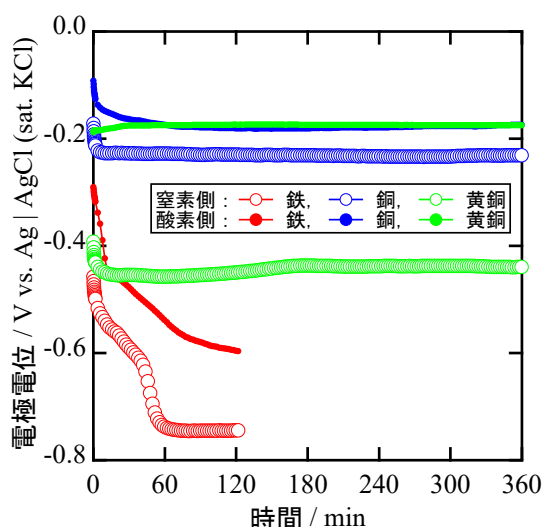


図6 単独浸せき試験における電極電位の推移

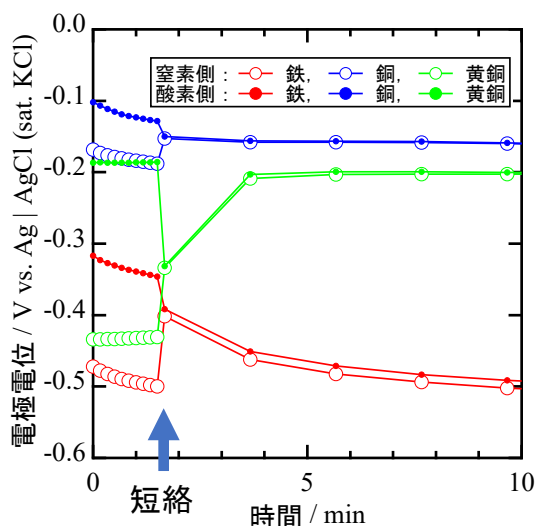


図5 ガス雰囲気差浸せき試験における
電極電位の推移 (開始後10min間)

4. 静止系における酸素濃淡電池腐食の機構

図7は、宮坂らによる流速差腐食機構の説明図を参考にし、本研究向けに静止系の酸素濃淡電池腐食を説明するために作成した図である^{3),4)}。その際、水中のDO濃度の高低を流速差ではなく、水流の無い静止系を想定して酸素側・室素側と表現した。横軸の単位については、便宜上、酸素側と室素側の金属の面積を同一と見なして電流密度の絶対値で示した。また、酸素側と室素側を接続する導体の抵抗および溶液抵抗は無視して作図した。図7中には酸素側・室素側それぞれについて、内部アノード分極曲線・内部カソード分極曲線が描かれているが、簡単のため一部を除いて直線で示した。

図7(a)は酸素側と室素側で内部アノード分極曲線が同じで、内部カソード分極曲線が異なるモデルである。酸素側の内部カソード分極曲線(O_2C)の電流密度の絶対値が、

室素側のそれ(N_2C)よりも大きくなるように描くことにより、DO濃度の高低の違いを表している。このモデルにおいて酸素側と室素側の各内部曲線を組み合わせることは、本実験の酸素側と室素側の試験片をリード線で短絡することに対応する。その場合に系が達する電極電位 E^* においては、酸素側・室素側の内部アノード電流密度の合計の絶対値と、酸素側・室素側の内部カソード電流密度の合計の絶対値が等しくなる(換言すれば、全ての内部アノード電流密度の合計を正に、全ての内部カソード電流密度の合計を負とした場合の、正負の合計が0になる)。この法則に基づいて求められた電極電位 E^* における酸素側と室素側の内部アノード電流密度、すなわち $|i_{A,O_2}|$ と $|i_{A,N_2}|$ を絶対値で比較すると、図7(a)においては両者が等しくなり、このモデルでは「室素側の金属の腐食速度の方が大きくなる」という酸素濃淡電池腐食の挙動を説明できない。これは高橋による主張を改めて説明したものである⁷⁾。

図7(b)は、高橋によるもう一つの主張を説明したものである⁷⁾。短絡直後が図7(a)の状態であったとしても、酸素側においてDOの還元反応が進んで、徐々に OH^- が濃縮されて金属表面が不働態化すると、これに対応する内部アノード分極曲線(O_2A)へと変化するというものである。電極電位 E^* において $|i_{A,O_2}|$ と $|i_{A,N_2}|$ を比較すると、 $|i_{A,N_2}|$ の方が大きくなり、室素側が酸素濃淡電池腐食を受けることが説明できる。図7(c)は、室素側におけるpH低下が酸素濃淡電池腐食に及ぼす影響を説明したものである^{5),8)}。室素側で溶出した金属イオンが水と反応し、酸化物や水酸化物などの腐食生成物を生成すると、同時に生じた水素イオンによりpHが低下する。そうすると酸性化により金属が活性溶解しやすくなる。その状況を図7(c)において、室素側の内部アノード分極曲線(N_2A)を大きく傾斜させることにより反映させた。その結果、電極電位 E^* において $|i_{A,N_2}|$ の方が $|i_{A,O_2}|$ よりもかなり大きくなり、室素側の酸素濃淡電池腐食を説明できた。なお、不働態化およびpH低下の影響については、必ずしもどちらか一方に限られる

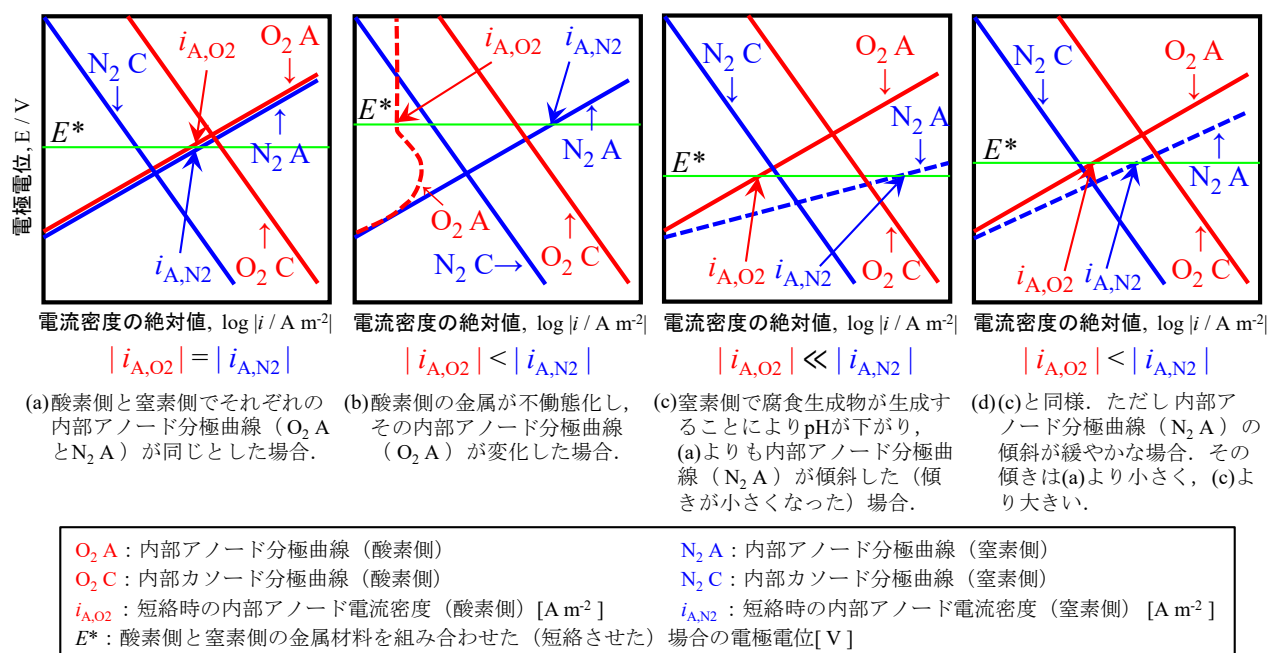


図 7 酸素濃淡電池腐食の機構を説明するための分極曲線図

ことはなく、両方の影響によって酸素濃淡電池腐食が進む場合も有ると考えられる。また図 7(d)においては、同じく pH 低下の影響を説明するにあたって、窒素側の内部アノード分極曲線 ($N_2 A$) の傾斜を、図 7(c)よりも緩やかにした場合を示した。その結果、電極電位 E^* において $|i_{A,N_2}|$ の方が $|i_{A,O_2}|$ より大きいものの、図 7(c)ほどは差が大きくない状況を説明することができた。この考えを本実験の結果と対応させると、窒素側の方が優先して腐食していた鉄や黄銅が図 7(c)に、窒素側の方が腐食していたものの大きな差がなかった銅が図 7(d)に対応すると考えることもできる。さらに一般に鉄はアルカリ不働態化しやすい金属であるため、本実験の鉄の場合は、図 7(b)の不働態化と図 7(c)の pH 低下の両方の影響を受けていた可能性が考えられる。

なお木下らによれば、流速差を原因とする銅や銅合金の酸素濃淡電池腐食の挙動としては、DO 濃度が高い高流速側の水に接した部分の腐食が促進されると報告されているが⁹、これに対しては、高流速側の銅の内部アノード反応が助長されるという機構が提案されており、それが主原因であると報告されている^{3),4)}。本研究で行われた銅や銅合金の実験は静止系で行われており、その機構は流れの有る系とは異なるため、結果や考察において矛盾しないと考えられる。

5. まとめ

本研究では、静止系の人工海水中において、各種金属材料の酸素濃淡電池腐食の挙動について実験室的に検討した。その結果、鉄の場合は流動系における先行研究例と同様に、DO 濃度が低い水の側の鉄の腐食が促進されることが確認され、その機構についても従来の説で説明できることが分かった。一方、銅・銅合金の場合も、DO 濃度が

低い水の側の銅・銅合金の腐食が促進されることが確認された。その結果は、流動系における先行研究例と傾向が異なっていたが、静止系と流動系では異なる機構で説明ができるため矛盾はしないと考えられる。また銅の場合は、DO 濃度の高低による腐食量に、それほど大きな差が認められなかった。その結果は、pH 低下による内部アノード分極曲線の傾斜の程度により説明できることが分かった。

【参考文献】

- 岡本剛, 永山政一, 防食技術, 37, 633-636(1988)
- 宮坂松甫, エバラ時報, No.137, 1-7(1987)
- 宮坂松甫, エバラ時報, No.221, 32-41(2008)
- 宮坂松甫, 材料と環境, 67, 127-131(2018)
- 増子昇, 高橋正雄, 改訂 電気化学—問題とその解き方—, アグネ, 116-119(1994)
- 木下和夫, 宮坂松甫, 北嶋宣光, 腐食防食協会 '84 春季学術講演大会講演予稿集, A-309, 111-114(1984)
- 高橋正雄, 電気化学, 37, 162-163(1969)
- 石川達雄, 防食技術, 27, 139-148(1978)