炭素鋼の水溶液腐食

柴田 俊夫*

* 大阪大学名誉教授

Corrosion of Carbon Steel in Aqueous Solution

Toshio Shibata *

* Emeritus Professor, Osaka University

Corrosion process of carbon steel in aqueous solution under the atmospheric environment and the oxygen depleted environment has been reviewed by focusing the corrosion film formed on carbon steel in neutral pH. In the neutral solution under the atmospheric condition which contains oxygen, the critical pH to form the corrosion film and the precipitation ratio of dissolved iron ions depending on pH and the parabolic growth rate law were discussed. Under oxygen depleted environment, H_2O works as oxidizing agent to oxidize Fe to produce Fe_3O_4 film with production of H_2 gas. At high temperatures, the dissolution process of the Fe_3O_4 film controls the corrosion rate, whereas, at lower temperatures, the film growth process controls the corrosion rate and a steady dissolution rate of Fe_3O_4 film determines the corrosion rate after long exposure time.

Key words : Carbon steel, Corrosion film, Oxygen diffusion, H_2O diffusion through the film, Steady film dissolution.

1. はじめに

炭素鋼は工業用材料として最も重要であり、かつ大量に使用されていることから、炭素鋼の腐食は、身の周りのもっとも身近な腐食現象として多くのデータが蓄積されてきた。しかしながら、しばしば引用されるデータでも詳細に検討してみるとデータ間で整合していない場合も多い。

本稿では、自然環境として重要な大気環境下の中性水溶液中における炭素鋼腐食の基礎的理解にとって重要な腐食皮膜生成を中心に論点を整理し、さらに最近関心のもたれている酸素欠乏環境における炭素鋼腐食について、ボイラー水や原子炉水で使用する炭素鋼配管の高温水腐食や深部地下環境におけるオーバーパック炭素鋼の腐食についてふれる。

2. 大気環境下の炭素鋼腐食速度の pH 依存性

2.1 これまでの知見の整理

Fig. 1 は、大気環境下における炭素鋼の腐食速度の pH 依存性について、松島がまとめた図¹⁾に最近の知見を加えたものである。

図中の a の曲線は良く知られた Whitman ら²⁾のデータであって、酸性域においては水素発生を伴う大きな腐食速度を示すが、pH の増加と共に減少し、pH = 3 ~ 4 以上の中性域では一定の腐食速度を示している。この一定腐食速度は³⁾酸素拡散によって律速されていると説明されている。そして pH = 10 以上のアルカリ域において

は皮膜生成に伴う腐食速度低下が生じるとされている。Whitman らのデータは HCl/NaOH によって pH 調整された非緩衝性溶液中でえられたものであって、中性域では酸素還元によって生じた OH^- イオンによって炭素鋼方面はアルカリ性となって $Fe(OH)_2$ と平衡する pH ~ 9.5 になっていると考えられていた。

しかしながら、その後報告されたデータ (b³⁾, c³⁾, d⁴⁾, e⁵⁾) は、中性域の炭素鋼の腐食速度は一定ではなく、pH に依存して変化することを示している。

これらの b, c, d, e の曲線は、大気中の炭酸ガス溶解を考慮した CO_2/HCO_3^- 系の緩衝溶液中でのデータであって、炭素鋼表面の pH は溶液の pH と同じに保たれていると考えられている。この場合には Whitman らのデータと異なって、pH = 6, 7, 8 と pH 増大と共に腐食速度は増大している。これらの挙動は CO_2/HCO_3^- 系での HCO_3^- イオンの緩衝能の減少に起因して、炭素鋼腐食速度が加速されていると説明されている。また e のデータの増大は高 pH における微生物増殖によるとされ

Fig. 1 Corrosion rate of carbon steel as a function of pH

* 〒 560-0005 豊中市西緑丘 2-3-20 (2-3-20 Nishimidorigaoka, Toyonaka, 560-0005 Japan)

ている。しかしながら、多くのデータの示すように、溶液中のイオン種の影響に加えて、腐食速度は、炭素鋼表面に生成する腐食皮膜の影響によって大きく変化する。中性領域ではpH-電位図からも明らかに $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 などの水酸化物や酸化物、あるいは炭酸塩、 FeCO_3 、など固体皮膜が腐食生成物として表面に生成し、腐食速度を抑制することから、腐食皮膜の影響についての観点からの検討が必要である。

一方高崎⁶⁾によって報告された、長期循環冷却水中で使用された炭素鋼配管の長期使用データでは、Fig. 2に見られるように、最大極値で表わした腐食量を x として時間 t との間に、 $x = 0.471 xt^{0.36}$ で表されるべき乗則が認められている。これを腐食速度則で表すと、 $v = dx/dt = 1.31 \times t^{-0.64}$ となっており、腐食速度は $t^{-0.64}$ 則に従って時間と共に低下している。このデータから1年後および10年後の腐食速度を求めて、Fig. 1中のpH = 7の軸上にプロットすると、長時間後の腐食速度はWhitmanらの示すデータよりもはるかに低い値であることがわかる。このデータはインヒビターを用いた系のデータであるが、インヒビター無添加の場合には、Fig. 2に見られるように、インヒビター添加の場合に比べて、腐食量の絶対値は大きい、腐食量の時間的変化は類似の傾きを示して、腐食速度は時間的に減少している。

同様な長期腐食データは、中原⁷⁾によって化学プラントの冷却系で使用された炭素鋼配管について報告されている。中原は90%極値で表した孔食深さ値は $Y = 1.10 \times t^{0.267}$ に従って時間とともに増加することを報告している。腐食速度は $dY/dt = 4.12 \times t^{-0.765}$ となり、高崎の報告したデータよりも腐食速度の低下は大きい。この速度式から2.5年後及び25年後の腐食速度を求めて、Fig. 1にプロットした。図から明らかなように、この場合も腐食速度は時間とともに大きく低下する。中原は同様にして得られた孔食腐食速度のpH依存性についても解析している。Fig. 1中に、解析によって得られた孔食腐食速度90%極値をpH = 8, 8.5, 8.7, 8.8, の軸にプロットした。pHの上昇と共に、腐食速度が低下していることが明確に認められる。これらの挙動は、冷却水中の炭素鋼の腐食速度が、硬度の高い冷却水中では、 CaCO_3 の析出によって低下する事実とも一致する。

Fig. 1中には、腐食皮膜の生成しない浸漬初期におい

Fig. 2 Growth of the maximum pit depth of carbon steel as a function of time.

て、酸素拡散によって律速された場合の炭素鋼腐食速度を、pH軸に平行な直線で示した。腐食皮膜の生成しない場合の酸素拡散電流密度は、たとえばPt板状電極で観測される。酸素拡散電流密度は、

$$i_{O_2} = 4F \Delta C D / \delta \quad (1)$$

で表される。25℃における溶存酸素濃度8 ppmとして $\Delta C = 8 \text{ ppm} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ mole/cm}^3$ 、溶液内の酸素拡散定数 $D = 1.95 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、Nernst拡散層厚さを0.05 cmとして計算すると、 $i_{O_2} = 3.76 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2 = 37.6 \text{ uA/cm}^2$ となる。これを炭素鋼減肉速度(mm/y)に換算すると、 $i_{\text{corr}} = 0.489 \text{ mm/y}$ となる。Fig. 1から明らかなように、中性溶液中の炭素鋼の腐食速度は、腐食皮膜の生成しない初期には酸素拡散電流に相当する腐食速度を示すが、腐食皮膜生成に伴って、時間とともに減少し、加えてpHが上昇するとともに腐食速度はWhitmanらのデータと異なり低下することが明らかとなっている。

2.2 腐食皮膜生成の臨界 pH

Fig. 1のaの曲線に見られるように、水素発生型の腐食から酸素還元支配型への変化は、pH = 3 ~ 4の近くで生じている。Whitmanらと同じ非緩衝性の Na_2SO_4 溶液中においてpHを変化させて、炭素鋼の腐食量の時間的変化を測定してみると、Fig. 3に示したように、pH = 2 ~ 3.5では腐食量は時間と共に直線的に増大するが、pH = 3.8やpH = 4.0では、腐食皮膜の生成によって腐食が抑制されることがわかる。すなわち腐食皮膜生成による腐食速度低下はpH = 3.5の臨界pHを超えると生じる。

炭素鋼表面のpHは、酸素還元によって生じた OH^- イオンの生成速度と、沖合からの H^+ イオン供給速度によって決定されと考えられる。

Fig. 4に、円板回転電極を用いて観測されたPt電極上の酸素拡散電流密度、 i_{O_2} 、と H^+ の拡散電流密度、 i_{H^+} 、およびFeの腐食電流密度 i_{corr} のpH依存性を示した。図に示したように、一定の回転角速度($\omega = 63.8 \text{ rpm}$)における i_{O_2} はpHに依存しない一定値を示すが、 i_{H^+} はpHに比例して減少する。両直線の交点のpH = 3.5において、 $i_{O_2} = i_{H^+}$ となって、この臨界pHを超えると、酸素還元によって生成する OH^- イオンの増加に、 H^+ イオンの供給が追い付かず炭素鋼表面では OH^- イオン過剰となる。

同じ図中に、Feの腐食電流密度は、pH = 3.5までは酸素拡散電流密度に等しい一定値をとり、pH = 3.5を超えると時間と共に減少することが示されている。すな

Fig. 3 Corrosion loss of carbon steel with time at various pHs.

Fig. 4 Change in i_{O_2} and i_{H^+} on Pt and i_{corr} of carbon steel as a function of pH.

わち、 $pH = 3.5$ までの酸性域では炭素鋼表面への H^+ イオンの供給速度が酸素還元によって生じる OH^- イオン供給速度を上回っているため、腐食皮膜は生成せず腐食速度は酸素拡散速度によって決定されている。しかしながら、 $pH = 3.5$ を超えると、 OH^- イオン過剰となって、腐食皮膜が生成し、この皮膜生成による腐食速度の抑制が生じることがわかる。

2.3 腐食皮膜生成の pH 依存性

大気環境下における炭素鋼の水溶液中腐食は、Fe のアノード反応

が溶存酸素のカソード還元反応

とカップルして進行する。(2)式で生成した Fe^{2+} イオンの一部は、(3)式によって生成した OH^- イオンと反応して、

沈殿して腐食皮膜を生成する。また Fe^{2+} は溶存酸素によって酸化されて、

Fe^{3+} を生成する。 Fe^{3+} は

に従って、沈殿して腐食皮膜を生成する。

Fig. 5⁸⁾ は、臨界 pH 以上の $pH = 6.70$ の重炭酸塩水溶液中において、炭素鋼の腐食量 q_T の時間的变化を、沈殿皮膜として表面に蓄積した腐食皮膜量 q_f と溶出した Fe 量 q_s とに分けて調べた結果である。重炭酸塩水溶液の pH は炭酸ガス分圧を制御して一定値に保っている。

Fig. 5 Time change of the total amount of corrosion which was obtained by the sum of iron in solution and precipitated iron as film.

図から明らかなように、全腐食量は蓄積皮膜量の増加に伴って増加する。Fig. 6⁸⁾ に示すように、腐食皮膜量は全腐食量に比例して増加している。その比

$$R = q_f/q_T = q_f/(q_s + q_f) \quad (7)$$

は pH に依存して一定の値を示す。重炭酸塩水溶液中では、Fig. 7 に示したように、 R は、近似的に

$$R = a + b \cdot pH \quad (8)$$

のように、pH の一次式で表すことができる。

なお、Fig. 8⁹⁾ に示すように、重炭酸塩水溶液だけでなく、 Na_2SO_4 水溶液や海水においても、 R は pH の増大とともに増大し、 $pH = 10$ でほぼ $R = 1$ となる関係が認められている。

2.4 腐食皮膜生成を伴う炭素鋼腐食モデル

腐食皮膜の生成した場合の炭素鋼の腐食速度は、Fig. 9 の腐食モデル^{10), 11)} に示すように、溶液内の Nernst 境界層と表面に生成した腐食皮膜層中を酸素が拡散する過程によって律速される。

Fig. 6 Precipitated iron as film increasing in proportion with total amount of corrosion.

Fig. 7 Precipitation ratio, R , for carbon steels as a function of pH.

Fig. 8 Precipitation ratio as a function of pH in various solutions.

Fig. 9 Concentration profile of oxygen concentration in the corrosion film and solution.

皮膜の生成しない場合の(1)式に、腐食皮膜厚さ、 δ_f と皮膜内酸素拡散定数、 D_f を考慮して、腐食電流密度 i_{corr} は

$$i_{\text{corr}} = \Delta C / (\delta / 4FD + \delta_f / 4FD_f) \quad (9)$$

と表すことができる。

人工海水中において、炭素鋼円筒電極を用いて流速を制御して、分極曲線を測定し酸素拡散限界電流密度 i_{lim} を測定すると、Fig. 10¹¹⁾に示したように、 i_{lim} は時間と共に減少する。腐食電位における i_{lim} から i_{corr} を求め、 i_{corr} の逆数、

$$1/i_{\text{corr}} = (\delta / 4FD + \delta_f / 4FD_f) / \Delta C \quad (10)$$

を時間の平方根でプロットすると、Fig. 11 のように直線が得られる。直線の切片は $\delta / 4FD \Delta C$ であって、時間的に変化する直線部は $\delta_f / 4FD_f \Delta C$ である。すなわち腐食皮膜厚さ、 δ_f は放物線則に従って成長していることがわかる。Fig. 4 の腐食皮膜量の時間的な変化も放物線則に

Fig. 10 Cathodic polarization curves on carbon steel changing with time.

Fig. 11 Change in $1/i_{\text{corr}}$ plotted as a function of square root of time.

従うことが確かめられている⁸⁾。

3. 酸素欠乏環境下の炭素鋼腐食

酸素の存在しない酸素欠乏環境では、(3)式の酸素の還元反応に代わって、 H_2O の還元反応

が電子を受けとるカソード反応を担う。

酸素欠乏環境下の炭素鋼腐食の例として、最近関心のもたれているボイラー水や原子炉水環境での炭素鋼配管の高温水腐食、ならびに深部地下還元環境下における炭素鋼オーバパックの腐食がある。酸素欠乏環境という共通の条件では、高温と室温の温度域の違いはあるが、いずれの炭素鋼腐食も H_2O の酸化作用によって水素を発生し Fe_3O_4 皮膜を生成して進行する。

3.1 酸素欠乏環境下の炭素鋼腐食の pH 依存性

高温水腐食については、古くからボイラー水中の腐食として多くのデータが報告されている。また炭素鋼オーバパックの腐食速度については、寿命予測に関連して、脱酸素条件での長期環境試験結果が報告されている。

両者のデータの測定例を Fig. 12¹²⁾に示した。酸素欠乏高温水中における炭素鋼腐食速度の pH 依存性は◎印¹³⁾で示してある。それ以外は 30°C 近傍の温度で測定された炭素鋼腐食速度である。両者とも、炭素鋼腐食速度は、酸性およびアルカリ性領域では大きい、pH = 7 ~ 10 近くで最低値を示すなべ底型の特徴ある曲線を示している。表面には Fe_3O_4 皮膜が生成し、 Fe_3O_4 の溶解度がもっとも小さい pH = 10 近くで最低腐食速度を示すことから、腐食速度は Fe_3O_4 皮膜の溶解速度によって支配されていると考えられている。

3.1.2 高温水中の炭素鋼腐食モデル

美浜原子力発電所の炭素鋼配管で FAC による腐食減肉による噴破事故が生じたことを契機に、高温水中の炭素鋼腐食について関心が高まり、現象の解明と対策のための研究が行われた。他の解説¹⁴⁾に述べたように、種々の高温腐食モデルが提案されているが、炭素鋼表面に生成する Fe_3O_4 皮膜の拡散支配溶解が炭素鋼腐食速度を支配していると考えられている。

高温水炭素鋼腐食においては、流速、pH、合金元素量依存性などとともに 130°C 近くでピークを示す特異な温度依存性などを合理的に説明することが求められる。ここでは、上記諸因子を説明できる EDF のモデル¹⁵⁾に

Fig. 12 Corrosion rate of carbon steel as a function of pH at high and low temperature condition.

ついて述べる。EDFのモデルでは、炭素鋼表面に生成する Fe_3O_4 皮膜が表面から溶液中へ溶解し、その溶解を補うように炭素鋼表面で Fe_3O_4 皮膜が生成すると考えている。 Fe_3O_4 皮膜中にはポアが存在し、このポア中を炭素鋼表面で生成した Fe^{2+} イオンが溶液側へ拡散し、さらに境界層中を拡散して溶解すると考えている。

このEDFの高温水中炭素鋼腐食モデルでは、Fig. 13に示したように、炭素鋼腐食は溶液中から皮膜ポア中を炭素鋼表面へ拡散してきた H_2O によって炭素鋼が酸化され

あるいは

の反応によって、 H_2 を発生するとともに $\text{Fe}(\text{OH})_2$ あるいは Fe_3O_4 皮膜を生成する。

生成した Fe_3O_4 皮膜は、溶液界面において(14)式の還元溶解によって溶解すると考えている。

ただし、 b は Fe^{2+} に配位する OH^- の数であって、 $b = 0, 1, 2, 3$ である。 $b = 0$ は Fe^{2+} 、 $b = 1$ は FeOH^+ 、 $b = 2$ は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $b = 3$ は $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ である。

炭素鋼腐食速度 CR は、炭素鋼表面に生成した Fe_3O_4 と平衡する $\text{Fe}(\text{OH})_b^{(2-b)+}$ が皮膜ポア中を拡散する速度に等しく、皮膜/溶液界面における皮膜溶解速度は流速に依存する物質移動係数を k として、ポアの密度(皮膜porosity) θ を導入し、バルク溶液内の濃度を零と仮定すると、 CR は

$$\text{CR} = \theta C_{\text{eq}} / (1/2K + 1/k) \quad (15)$$

と表される。

M. Bouchacourtらは、この(15)式に基づいて、 CR の①流速依存性(k がレイノルズ数の0.8乗に比例する)、②pH依存性(C_{eq} はpH=9からpH=10になると低下する)、③温度依存性(θ は150℃で最大値を示す)、④溶存水素濃度依存性(C_{eq} は水素濃度の増加とともに増大する)⑤合金元素効果(炭素鋼にCrやMoを添加すると C_{eq} は抑制される)を説明できることを示した。

3.2 深部地下環境下の炭素鋼腐食

原子力発電の使用済み燃料から排出される高レベル放射性廃棄物(HLW)を長期間にわたって隔離するために、深部地下環境に安全に埋設することが提案されている。HLWを固定したガラス固化体をステンレス製容器

(キャニスター)に封入し、これをさらに金属製容器(オーバーパック)に封入する。このオーバーパックは、さらにベントナイトなどの安定な粘土中に埋設することが計画されている。地下埋設環境は埋設初期を除いて、酸素の欠乏した還元性環境下にあるので、オーバーパック金属容器候補材料として炭素鋼の使用が提案されている。各国において深部地下環境を模した環境条件における長期間寿命実験が行われ、炭素鋼腐食速度は時間の経過とともに減少することが示されている。谷口らのまとめによると、炭素鋼腐食速度は1~10年後には $0.055 \sim 1.4 \mu\text{m/y}$ 以下となることが報告されている。しかしながら長期間にわたる腐食寿命予測を行うためには実測データの蓄積とともに、腐食機構の検討が必要とされている。

3.2.1 炭素鋼腐食速度の時間的变化

Fig. 14¹²⁾に電気化学的水素透過電流法および水素ガス測定法によって測定された炭素鋼腐食電流密度の時間的变化を示した。酸素欠乏中性環境において炭素鋼腐食速度は、近似的に1/2乗則に従う時間的变化、すなわち放物線則に従う。放物線則は腐食に伴って生成する腐食皮膜中を反応種が拡散するモデルによって説明される。

3.2.2 深部地下環境下の炭素鋼腐食モデル¹⁶⁾

高温水環境下の炭素鋼腐食モデルを参考にして描いた、深部地下環境下の炭素鋼腐食モデルをFig. 15¹⁶⁾に示した。

酸素の欠乏した還元環境下における炭素鋼の腐食反応は、(2)式のFeのアノード反応と(3)式の H_2O の還元反応とがカップルして進行する。アノード溶解反応によって炭素鋼表面で生成した Fe^{2+} イオンは皮膜内あるいは皮膜ポア内を拡散し、その一部は内層表面や外層表面で $\text{Fe}(\text{OH})_2$ として沈殿し、他の Fe^{2+} イオンは溶液中へ移行する。さらに沈殿した $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は内層内あるいは外層表面でSchikorr反応(16)によって

H_2 を発生して Fe_3O_4 に変化する。

したがって、中性およびアルカリ性環境の腐食プロセスは、腐食皮膜を通して炭素鋼表面へ拡散してくる H_2O や、炭素鋼表面や内層表面で H_2O の解離によって生じる O^{2-} や H^+ イオン、または炭素鋼表面から皮膜表面への Fe^{2+} の拡散のいずれかによって決定されると考えられる。Fig. 15に示したように、拡散は皮膜内の固相拡散と皮膜ポア中の液相拡散の二つの可能性が考えられる。な

Fig. 13 Corrosion model of carbon steel in high temperature water.

Fig. 14 Corrosion current density of carbon steel in various solutions under oxygen depleted environment

Fig. 15 Corrosion model of carbon steel in the oxygen depleted environment.

お地下水に含まれる CO_3^{2-} や HCO_3^- などは Fe^{2+} と反応して FeCO_3 を形成して $\text{Fe}(\text{OH})_2$ や Fe_3O_4 とともに表面皮膜となる。

Fig. 15 の炭素鋼腐食モデルでは、腐食速度は腐食皮膜中および溶液中の境界層中を拡散する拡散種の拡散速度によって決定される。物質移動論モデル¹⁴⁾による腐食速度 i_{corr} は、

$$i_{\text{corr}} = nFD\Delta C / (1/k_1 + 1/k_2) \quad (17)$$

で表される。ここで k_1 は溶液内境界層内の物質移動係数、 k_2 は皮膜内の物質移動係数である。前者は、Re 数に依存し、後者は時間とともに増大する皮膜厚さによって決定される。

3.2.3 炭素鋼腐食モデルシミュレーション¹⁶⁾

シミュレーションには Excel を用いて、炭素鋼腐食速度を腐食生成物量の関数として計算し、これをグラフに出力し、pH や拡散定数等のパラメータについての感度分析を行った。

腐食速度式(17)を、デジタルシミュレーションによって計算するために、(18)式のように、腐食速度を Flux J (t) で表す。

$$J(t) = fnFD\Delta C / (G + H \times Q(t-1)M / \rho nF) = f(nF)^2 D \Delta C \rho / M (G' + HQ(t-1)) \quad (18)$$

Q は通過電気量であり、そのうちの H (皮膜沈殿比) が皮膜として表面に蓄積する。さらに電気量は皮膜物質のモル量 M および密度 ρ から皮膜厚さ δ に換算される。 f は皮膜中のポア分率である。

H は、大気環境下で、Fig. 7 や Fig. 8 に示したように、pH に依存することが知られている⁷⁾ので、酸素欠乏条件下でも同様な pH 依存性をとると仮定すると、pH = 3.5 から pH = 10 までは、

$$H = (\text{pH} - 3.5) / 6.5 \quad (19)$$

で与えられる。

またアルカリ域の H の pH 依存性は、水素ガス測定法によって測定された炭素鋼の腐食速度³⁾の pH 依存性の解析から、pH = 10 から pH = 14 までは、

$$H = (14 - \text{pH}) / 4 \quad (20)$$

である。

腐食皮膜中の拡散種として、皮膜ポア内を液相拡散す

Fig. 16 Simulation based on the proposed model assuming that the diffusion of H_2O in the corrosion film controls the corrosion rate process.

る Fe^{2+} イオンあるいは H_2O 分子、および腐食皮膜中を固体拡散する H_2O を想定してモデルシミュレーションを行った結果、Fig. 16 に示したように、 H_2O 固体拡散モデルによって、実測の腐食速度の時間的変化をシミュレーションすることができた。

3.2.4 腐食皮膜溶解速度の導入¹⁷⁾

実際の腐食プロセスでは、腐食皮膜の腐食抑制効果による腐食速度の低下とともに、高温水中の炭素鋼腐食と同様に、腐食皮膜の溶解が同時に生じていると想定される。腐食皮膜である Fe_3O_4 が溶液に接する界面から溶解する反応を H_2O 固体拡散モデルに導入することとした。

本モデルでは腐食皮膜 Fe_3O_4 / 溶液界面の $\text{Fe}(\text{OH})_b$ 濃度が Fe_3O_4 と平衡すると仮定して、この $\text{Fe}(\text{OH})_b$ が境界層内を拡散する速度によって、律速されると仮定した。このとき腐食皮膜溶解速度 i_d は、

$$i_d = nFD(C_{\text{eq}} - C_0) / \delta \quad (21)$$

となる。ここで C_{eq} および C_0 は、それぞれ腐食皮膜 (Fe_3O_4) 表面の $\text{Fe}(\text{OH})_b$ 濃度およびバルク溶液中濃度であって、 δ は Nernst 拡散層厚さである。

Fe_3O_4 と平衡する $\text{Fe}(\text{OH})_b$ (Fe^{2+} , FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$) の濃度は、(14)式の平衡式から求められる。(14)式の平衡定数を K_{b1} ¹⁸⁾すると、 Fe_3O_4 と平衡する $\text{Fe}(\text{OH})_b$ の全濃度 (C_{eq}) は、水素分圧 p_{H_2} および K_b の関数として

$$C_{\text{eq}} = (p_{\text{H}_2})^{1/3} (K_0[\text{H}^+]^{2+} + K_1[\text{H}^+] + K_2 + K_3/[\text{H}^+]) \quad (22)$$

によって与えられる。

皮膜溶解は Fe^{2+} イオンとして溶解するので、 $n = 2$ であり、 $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$, $D = 7.19 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C_0 = 0 \text{ mol/cm}^3$, $\delta = 0.05 \text{ cm}$ を(21)式に代入すると、

$$i_d = (2)(96500)(7.19 \times 10^{-6}) / (0.05) C_{\text{eq}} = 27.8 C_T [\text{A cm}^{-2}] \quad (23)$$

が得られる。

炭素鋼腐食 H_2O 固体拡散モデルに基づく、炭素鋼腐食速度式(17)に、(23)の腐食皮膜溶解速度 i_d を加えることによって、炭素鋼腐食速度は、

$$i_{\text{corr}} = 2FD\Delta C / (1/k_1 + 1/k_2) + i_d \quad (24)$$

と表すことができる。

(24)式に基づいて行った腐食皮膜溶解を考慮した炭素鋼腐食速度の長期的変化をシミュレーションした結果、pH = 8 あるいは pH = 10 などでは、 $10^{10} \text{ s} \approx 200$ 年後に定常腐食速度を示すが、pH = 9 では Fe_3O_4 が最低の溶

解速度を示すために、 $10^{11}\text{s} \approx 3000$ 年後に定常速度を示すと予測された。

モデルによるシミュレーションは、腐食速度変化の大概の傾向を明らかにするとともに、関係する温度や pH の影響を評価することができて有用である。

4. お わ り に

中性水溶液における炭素鋼腐食は、もっとも身近でみられ、多くの知見が蓄積されてきた。大気環境下では酸素によって炭素鋼が酸化されて腐食が生じることは広く認識されているが、詳細にみると腐食皮膜や溶液中のアニオン種の影響など複雑な影響が認められ現象の理解が困難な場合も多い。ここでは、腐食プロセスの理解にとって重要な腐食皮膜の生成とその役割を中心にした解析について述べた。

酸素欠乏環境下の炭素鋼腐食は H_2O の酸化によって腐食が進行し、高温では腐食皮膜の溶解プロセスが支配的であるが、低温では腐食皮膜成長プロセスが重要であって、腐食皮膜溶解プロセスは長時間後の定常溶解状態で重要となる。

参 考 文 献

- 1) I. Matsushima, Corrosion Engineer's Handbook, p.175, JSCE, (1986).

- I. Matsushima, Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd Ed. R. Winston Revie, p.536, John Wiley & Sons, INC. (2000).
- 2) W. Whitman, R. Russell and V. Altieri, *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 665 (1924).
- 3) R. V. Skold and T. E. Larson, *Corrosion*, **13**, 139t (1957).
- 4) R. A. Pisigan and J. E. Singley, *J. Am. Water Works Assoc.*, **79** [2] 62 (1987).
- 5) T. Fujii, T. Kodama and H. Baba, *Boshoku Gijutsu* (Presently *Zairyo-to-Kankyo*), **31**, 637 (1982).
- 6) S. Takasaki and T. Kontani, *J. The Society of Material Science, Japan*, **36**, 72 (1987).
- 7) M. Nakahara, Document of JIPM Committee for Plant Aging, (2013).
- 8) T. Shibata and Y. Shimizu, *Zairyo-to-Kankyo*, **58**, 274 (2009).
- 9) T. Shibata, unpublished
- 10) G. Okamoto, T. Shibata and N. Sato, *The Asahi Glass Foundation for Industrial Technology Annual Report*, **15**, 207 (1969).
- 11) T. Shibata, G. Okamoto, A. Murao and T. Tsuchida, *Trans. ISIJ*, **9**, 239 (1969).
- 12) T. Shibata, *Zairyo-to-Kankyo*, **60**, 374 (2011).
- 13) ASME, The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power System, p.774 (1959).
- 14) T. Shibata, *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, 9 (2008).
- 15) M. Bouchacourt and Francois-Noel Remy, "Life Prediction of Corrodible Structures", Ed. R. N. Parkins, Vol.II, pp.864, NACE (1994).
- 16) T. Shibata, M. Watanabe, N. Taniguchi and A. Shimizu, *Zairyo-to-Kankyo*, **62**, 70 (2013).
- 17) T. Shibata, M. Watanabe, N. Taniguchi and A. Shimizu, Long Term Corrosion, 2013-07, (2013). To be published in Corrosion Engineering Science and Technology
- 18) F. H. Sweeton and C. F. Base, Jr, *J. Chem. Thermodynamics*, **2**, 479, (1970).

(2014 年 1 月 3 日受理)

要 旨

大気環境および酸素欠乏環境における水溶液中における炭素鋼腐食について、中性溶液中の腐食皮膜生成を中心に述べた。酸素の存在する大気環境下の中性溶液中における腐食皮膜生成の臨界 pH、腐食皮膜沈殿比の pH 依存性、および皮膜成長の放物線速度則について述べた。酸素欠乏環境下の炭素鋼腐食は H_2O の酸化によって進行し、高温では腐食皮膜の溶解プロセスが支配的であるが、低温では腐食皮膜成長プロセスが支配し、腐食皮膜溶解プロセスは長時間後の定常溶解状態で重要となる。

キーワード 炭素鋼、腐食皮膜、酸素拡散、皮膜中 H_2O 拡散、皮膜定常溶解