気液交番環境中の鋼の腐食速度に及ぼす海水成分の影響

大谷恭平*, 塚田 隆, 上野文義, 加藤千明

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

Effect of Seawater Components on Corrosion Rate of Steel in Air/solution Alternating Condition

Kyohei Otani*, Takashi Tsukada, Fumiyoshi Ueno and Chiaki Kato

Japan Atomic Energy Agency

*責任著者 (Corresponding Author) 〒 319-1195 那珂郡東海村大字白方 2-4 (2-4 Shirakata, Tokai-mura, 319-1195, Japan)
E-mail: otani.kyohei@jaea.go.jp

The purpose of this study was to investigate the effect of artificial seawater components on the corrosion rate of carbon steel under air/solution alternating condition, and to clarify the corrosion mechanism of carbon steel that changes with artificial seawater concentration. Mass measurements showed that the corrosion rate of carbon steel in the alternating condition accelerates with increasing concentration in the concentration region between deionized water to 200 times diluted artificial seawater (ASW), and the corrosion rate decreases with increasing concentration in the concentration region between 20 times diluted ASW to undiluted ASW. It can be considered that the reason why the carbon steel corrosion was suppressed in highly concentrated artificial seawater would be Mg ions and Ca ions in the artificial seawater precipitate and cover on the surface due to the increase in pH near the surface by oxygen reduction reaction.

Key words : Carbon steel, Iron rust, Corrosion, Water film, Metal cation, Seawater, SEM, Polarization curve

1. 緒 言

東京電力福島第一原子力発電所の原子炉格納容器 (PCV) 内には冷却水が循環注入されており, 円滑な廃炉作業を達成するために PCV 等の材料である炭素鋼の腐食速度を把握する必要がある。原子炉内部調査¹⁾より, 現在原子炉の鋼は気水界面環境に曝されていることが確認された。山本ら²⁾は鋼材が気水界面のような環境に曝されると, 濡れ乾き部ではなく常に液膜が存在して濡れている箇所腐食速度が最大になると報告している。更に, 鋼材は表面に薄い液膜が存在する条件下では, 水溶液中に比べて腐食速度が加速すると報告されている³⁾⁻⁶⁾。すなわち, PCV 内面の気水界面付近では鋼材の腐食は加速される可能性が高い。以上の理由から, 既報では気水界面を模擬した気中と液中に交互に曝される環境 (気液交番環境) における炭素鋼の腐食速度を回転型腐食試験装置により調査し⁷⁾, 気液交番環境では気中に晒されている間は鋼材表面に液膜が存在すること, 気液交番環境では常時水中にある場合に比べ腐食速度が 3-5 倍に増大することを示した。更に気液交番環境で鋼表面に形成した鉄さび層の断面観察および分析を実施した既報^{8), 9)}では, 気液交番環境では鋼が液膜環境下に暴露されると複雑な多層構造の鉄さび層が形成し, その鉄さび層の構造に起因して常に速いカソード反応速度が維持されて鋼の腐食速度が増大したと推定できることを示した。

実機環境では初期に海水が注入された後に淡水処理された冷却水が循環注入されたため PCV 内部の海水成分濃度は 10 ppm 程度の低い値まで低下していると報告されている¹⁰⁾。このことは PCV 内部の材料は多様な濃度

の海水に晒されたことを意味しているため, 異なる濃度の海水環境における PCV 構成材料の腐食速度を把握しておく必要がある。海水に含まれる多様な成分の中で, Mg^{2+} や Ca^{2+} については $CaCO_3$ や $Mg(OH)_2$ が鋼の表面に析出することで腐食量を減少させるという報告はあるが¹¹⁾, 腐食加速が懸念される気液交番環境における鋼の腐食挙動に及ぼす海水濃度やその成分の影響については明らかになっていない。

本研究では, 気液交番環境における炭素鋼の腐食速度に及ぼす海水成分の影響を調査し, 更に腐食試験後の炭素鋼表面に形成した鉄さび層の観察および分析や電気化学測定から海水成分による炭素鋼の腐食機構に及ぼす影響を見出すことを目的とする。

2. 実 験

2.1 試験溶液

本研究では Table 1 に組成を示す 3 種類の試験溶液を用いた。市販の人工海水 (Biz Science Ltd., Aquamarine) に加えて, 比較のために人工海水と塩化物イオン (Cl^-) 濃度が同一な NaCl 溶液および人工海水と Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} の濃度が同一な溶液も使用した。以降, 人工海水を ASW, NaCl 溶液を NaCl, 人工海水 (ASW) とカチオン濃度 (Mg^{2+} , Ca^{2+}) が同一な溶液を CCS (Cation Containing Solution) と呼称する。各試験溶液は 2000 倍希釈 (1/2000), 200 倍希釈 (1/200), 20 倍希釈 (1/20), 原液 (Undiluted) と濃度を変えて試験に使用し, 比較のために純水中でも試験を実施した。異なる濃度の試験溶液の Cl^- 濃度, 電気伝導度および溶存酸素 (DO) 濃度を Table 2 に示し, これらの値は 3 種類の ASW, NaCl, CCS 間でほとんど差はなかった。

2.2 回転型腐食試験^{7)~9)}

回転型腐食試験装置について説明する。炭素鋼試料は Fig. 1 のようにアクリル製の試料固定治具ごと試験溶液中で矢印の方向に定速で回転させた。試験槽内の液面の位置を(1)の位置にすることで試料が常時水中で回転する条件(常時浸漬回転)および静止する条件(常時浸漬静止)とし、液面の位置を(2)の位置にすることで気中と液中へ交互に曝される条件(気液交番)とした。試験水槽を恒温槽内に設置することにより希釈人工海水の温度を一定に保持した。空気バブリングにより試験溶液は常に酸素飽和に保持し、各種センサーにより液中および気中の温度、液中の DO 濃度を測定し、大きな変動が無いことを確認した。

Table 3 に組成を示す SGV480 の JIS 規格に準拠した PCV 構造材料相当の炭素鋼(サイズ: 40×10×2 mm, 固定ネジ孔径: 3 mm)の表面を SiC 研磨紙で #800 まで研磨後、エタノール中で 10 分間超音波洗浄を行い試料として用いた。濃度の異なる 3 種類の試験溶液中で 500 時間試験を実施した。試験槽内の気相部は大気開放とした。試験中の試験溶液の条件は以下の通りである: pH: 6±0.5, 温度: 30±1℃。試料固定治具は 60 秒に 1 回転の一定速度で連続回転させた(試料表面での相対流速は

約 0.003 m s⁻¹)。試験前後の質量変化を電子天秤によって測定した。質量測定用の試料は腐食試験終了後に 55℃ に保持した防錆剤(Asahi Chemical Ltd., イビット No.2S)を 0.3 mass% 含む 5.0 mass% 塩酸溶液中に 5 分間浸漬することで表面の鉄さび層のみを脱膜した。断面観察用の試料は、試験終了後にエタノールに浸漬してから十分に乾燥させた後、真空含浸装置を用いて鉄さび層ごと樹脂埋めした。樹脂埋め後の試料はファインカッターにより切断し、その断面を SiC 研磨紙およびコロイダルシリカを用いて平滑にしてから観察および分析を行った。観察はデジタルカメラ(Panasonic Inc., DMC-TZ40)、走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL Ltd., JSM-7000F)を用いて行い、鉄さびの定性分析は SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分光器(EDS)を用いて行った。

2.3 電気化学試験

異なる濃度の人工海水が炭素鋼の表面反応に及ぼす影響を調査するため、電気化学試験として動電位分極測定を実施した。炭素鋼(10×10×2 mm)に導線を接続した後に樹脂埋め後、表面を SiC 研磨紙で #800 まで研磨し、エタノール中で 10 分間超音波洗浄を行い試料極(1.0 cm²)として用いた。対局には白金板(6.0 cm²)、参照極には飽

Table 1 Chemical composition of test solutions(mM).

	NaCl	MgCl ₂ · 6H ₂ O	NaSO ₄	CaCl ₂ · 2H ₂ O	KCl	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	SrCl ₂ · 6H ₂ O
ASW	419.8	54.7	28.8	10.4	9.3	2.4	0.84	0.44	0.27
NaCl	559.8	-	-	-	-	-	-	-	-
CCS	429.6	54.7	-	10.4	-	-	-	-	-

Table 2 Chloride concentration, Electrical conductivity, and DO concentration of test solutions at each dilution ratio.

Dilution ratio	Deionized water	1/2000	1/200	1/20	Undiluted
Chloride concentration (mM)	0	0.28	2.8	28.0	559.8
Electrical conductivity (mS/cm)	0.0004	0.04	0.38	3.4	55.4
DO concentration (ppm)	9.2	9.2	9.2	9.1	7.4

Fig. 1 A schematic image of the rotating corrosion equipment during the corrosion tests.

Table 3 Chemical composition of the carbon steel(mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Fe
SGV480	≤0.28	0.13-0.45	0.79-1.30	≤0.035	≤0.035	bal.

和 KCl-Ag/AgCl 電極 (SSE) を用いた。動電位分極測定は異なる濃度の試験溶液に 10 分間浸漬した後、ポテンシostat (Ivium Technologies Inc., pocket STAT) によって電位走査速度 0.5 mV s^{-1} で自然浸漬電位からカソード側に -1.0 V まで、アノード側に -0.3 V まで走査した。温度は 298 K に保持した。測定は 3 回以上行い、再現性のあるデータを結果として採用した。

3. 結果と考察

3.1 腐食速度

Fig. 2 に気液交番環境で純水中および濃度の異なる各試験溶液中で腐食試験を実施した際の炭素鋼の腐食速度を示す。気液交番環境における ASW 中の炭素鋼の腐食速度は $1/200$ ASW で極大となっており、それ以上の濃度では腐食速度が減少している。特に Undiluted ASW 中では $1/200$ ASW と比較して腐食速度が大幅に抑制されていることがわかる。CCS でも同様に $1/200$ CCS で炭素鋼の腐食速度は極大値をとっている。一方、NaCl では $1/20$ NaCl で腐食速度が極大となり、Undiluted NaCl でも腐食速度は極大値とほとんど変わらなく、ASW や CCS で見られたような濃度の増大に伴う大幅な腐食速度の減少は確認できない。

常時水中に浸漬された環境で純水中および濃度の異なる各試験溶液における炭素鋼の腐食速度を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) は常時浸漬回転、Fig. 3(b) は常時浸漬静止の条件における腐食速度を表している。Fig. 3(a) の常時浸漬回転の条件で、ASW の腐食速度は Fig. 2 の気液交番環境と同様に $1/200$ ASW で極大で、それ以上の濃度では腐食速度が減少している。CCS でも高濃度側では腐食速度が減少している傾向が確認できる。一方、NaCl では気液交番環境とは異なり濃度の増大に伴って腐食速度が増大していることがわかる。Fig. 3(b) の常時浸漬静止の条件では、Fig. 3(a) と同様に ASW と CCS では $1/200$ で極大で、それ以上の濃度で腐食速度が減少し、NaCl では濃度の増加に伴って腐食速度が増大しており、回転と静止で傾向に変化はない。NaCl 溶液で海水と同程度の塩化物イオン濃度になるまでは濃度の増大に伴って鋼の腐食速度が増大するのは既存の報告と一致し

Fig. 2 Corrosion rate of carbon steel in various test solutions with different concentrations under air/solution alternating condition.

Fig. 3 Corrosion rate of carbon steel in various test solutions with different concentrations under (a) rotating immersion condition and (b) stationary immersion condition.

ているため^{12)–14)}、本研究で使用した回転型腐食試験装置で妥当なデータが得られると考えられる。

Fig. 2 および Fig. 3 より、どの条件でも腐食速度は ASW および CCS では $1/200$ で極大値をとり、NaCl では無希釈や $1/20$ で極大値をとることがわかった。Table 2 に示すパラメータは試験溶液の種類ごとに差はないため、溶液ごとの相違点は Table 1 に示す化学組成の差のみである。NaCl と CCS では Mg^{2+} および Ca^{2+} の濃度のみが異なっていることが Table 1 より確認できたため、これらの金属カチオンにより腐食を抑制する効果を発揮したと推察できる。

3.2 断面 SEM 写真

既報⁹⁾で気液交番環境において鋼が液膜環境下に暴露されて複雑な多層構造の鉄さび層が形成し、その構造に起因してカソード反応速度は常時浸漬条件に比べて加速されて腐食が加速すると報告した。特に多層構造の鉄さびに存在する密な Fe_3O_4 の最外層 (クラスト層 (Rust crust layer) と呼称) が、腐食速度の維持に寄与していたと示唆する結果が得られている⁹⁾。すなわち、鋼の腐食速度を考える上で鉄さび中のクラスト層の有無を確認する必要がある。そこで、気液交番環境で鋼に形成する腐食生成物の構造に及ぼす人工海水濃度の影響を調査するため、腐食生成物の断面観察を実施した。Fig. 4 に気液交番環

境において各濃度の ASW で腐食試験を実施した後の試料断面 SEM 写真を示す。Fig. 4 中に矢印で示す層が気液交番環境で鋼の腐食速度を増大するクラスト層である。Fig. 4(b)より、1/200 ASW で形成した鉄さび層は最外層にクラスト層が存在していることわかる。既報⁹⁾より、クラスト層と鉄素地は電気伝導性の高い多孔質の Fe_3O_4 層を通じて電氣的に接続していることが確認されている。そのため、最も溶存酸素濃度の高い最外層にあるクラスト層はカソード反応界面になると考えられる。Fig. 2 より、1/2000 ASW 中の鋼の腐食速度は 1/200 ASW に比べて遅かったが、Fig. 4(a)から 1/2000 ASW で形成した腐食生成物にもクラスト層が形成していることがわかる。Fig. 4(c)より、1/20 ASW で炭素鋼に形成した鉄さび層は 1/200 ASW に比べてクラスト層は確認しにくくなっていた。Fig. 4(d)より、Undiluted ASW 中で形成した鉄さび層にはクラスト層自体確認できないことがわかる。

3.3 断面 EDS 分析

Fig. 1 および Fig. 2 の結果より、高濃度の ASW や CCS で腐食が減少するのは溶液に含まれる Mg や Ca イオンの影響が示唆された。そこで、これらの金属カチオンの表面への析出を確認するため、1/20 ASW および Undiluted ASW 中での試料断面の EDS 分析を実施した。Fig. 5 に気液交番環境で形成した鉄さび層の断面 EDS

マッピング分析結果を同一箇所の SEM 写真に重ねた画像を示す。分析箇所は Fig. 4(c)および(d)と同じ領域である。Fig. 5(a)は 1/20 ASW 中で形成した鉄さび層の断面 EDS 分析結果で、枠外に示す範囲が鉄さび層全体の範囲、白い破線で囲む領域がクラスト層を表す。画像中でオレンジ色の領域が Mg を含んでいることを意味する。EDS マッピングより、1/20 ASW で形成した鉄さび層には外側に Mg を含む領域が存在している。また、図中に示す十字点は EDS 点分析の位置を示し、その結果を Table 4(a)に示す。クラスト層より外側の領域である点 1 および点 2 は、点分析結果より Mg および Fe から成る腐食生成物であり、どちらの点も Fe よりも Mg の割合が高いことがわかる。クラスト層より内側の領域である点 3 は Fe を主成分とする腐食生成物で、Mg や Ca を含まないことがわかる。また、マッピング画像よりクラスト層の外側近傍で Mg の濃縮が確認できる。Mg の電位-pH 図¹⁵⁾より Mg イオンは塩基性環境では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が安定で、更に高 pH 環境では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として析出すると報告されているため¹⁶⁾、クラスト層の外側近傍は高 pH 環境であったことが示唆される。このことは、既報⁹⁾で報告したクラスト層の外側が(1)式に示す酸素還元反応の反応界面になっているという推察を裏付ける結果である。

Fig. 5(b)は Undiluted ASW 中で形成した鉄さび層の断

Fig. 4 Cross-sectional SEM images of the specimen after the corrosion tests under air/solution alternating condition in (a) 1/2000 ASW, (b) 1/200 ASW, (c) 1/20 ASW, and (d) Undiluted ASW.

Fig. 5 Cross-sectional EDS mapping images of the specimen after the corrosion tests under air/solution alternating condition in (a) 1/20 ASW and (b) Undiluted ASW.

Table 4 Cross-sectional EDS point analysis of the specimen after the corrosion test under air/solution alternating condition in (a) 1/20 ASW and (b) Undiluted ASW (at%).

(a) 1/20 AWS					
	O	Mg	Ca	Cr	Fe
1	75.4	18.2	0.28	0.25	5.90
2	53.5	36.3	0.01	0.00	10.2
3	35.4	0.00	0.00	0.17	64.5
(b) Undiluted AWS					
	O	Mg	Ca	Cr	Fe
1	63.8	0.05	35.7	0.00	0.38
2	41.5	1.16	0.32	0.01	57.0
3	41.2	0.10	0.06	0.02	58.7

面 EDS 分析結果で、枠外に示す範囲が鉄さび層の範囲を表す。画像中でオレンジ色の領域が Mg を含み、緑色の領域が Ca を含んでいることを意味する。EDS マッピング結果より、Undiluted ASW で形成した鉄さび層には最外部に Ca や Mg が存在していることがわかる。図中に示す十字点は EDS 点分析の位置を示し、その結果を Table 4(b) に示す。鉄さび層には析出物(点 1)が観察されており、EDS 分析より Ca の析出物だとわかる。大気開放下において高 pH 環境で Ca イオンは CaCO_3 として析出していると複数の研究から報告されているため^{11), 17)}、析出物は CaCO_3 だと考えられる。最外層より内側の領域である点 2 は Fe が主成分の Mg を含む腐食生成物であると考えられ、内部の点 3 は Undiluted ASW 中の金属カチオン成分をほとんど含まない Fe の腐食生成物であると考えられる。以上の結果から、気液交番環境において 1/20 ASW 中の鋼に形成する鉄さび層の外側に Mg が析出し、Undiluted ASW 中では Mg および Ca が析出することが明らかになった。また、1/200 ASW および 1/2000 ASW 中で形成した鉄さび層にはこれらの Mg や Ca の析出は確認できなかった。

3.4 濃度の異なる人工海水中における動電位分極曲線

これまでの結果から 1/20 ASW や Undiluted ASW で腐食速度が減少する理由として、ASW に含まれる Mg や Ca の影響が示唆された。一方、Table 2 に示すように、無希釈の人工海水では DO 濃度がその他の希釈倍率より約 1.8 ppm 低いいため、Undiluted ASW では DO 濃度が低下した影響で 1/200 ASW に比べてカソード反応速度が減少して腐食速度が減少した可能性がある。そこで、炭素鋼上におけるカソード反応速度に及ぼす溶液濃度の影響を調査するため、濃度の異なる ASW および NaCl 中で動電位分極測定を実施し、酸素拡散限界電流密度の差を比較した。Fig. 6 は各濃度の (a) ASW および (b) NaCl 中の動電位分極曲線を示す。動電位分極曲線は縦軸の電流密度が対数表記になっているため酸素拡散限界電流密度の差を比較しにくい。(2)式に関する Nernst の式より、

中性環境中の水素発生電位は -0.8 V 付近であることがわかっているため、本研究では -0.8 V 以上でカソード分極曲線の $d|i|/dE$ の値が最小となる点における電流密度を酸素拡散限界電流密度とした。Fig. 7 に各溶液、各濃度における酸素拡散限界電流密度を実数で比較したグラフを示し、酸素拡散限界電流密度の値は ASW 濃度が濃いほど小さいことがわかる。これは、Fig. 2 および Fig. 3 の 1/200 ASW から Undiluted ASW の濃度範囲では腐食速度が溶液濃度の増大に伴って減少する結果とよく一致している。一方、Fig. 6(b) の各濃度の NaCl における動電位分極曲線より、カソード分極曲線は溶液濃度に変化しても電流密度は ASW に比べて変化が小さいことを示唆しており、Fig. 7 の酸素拡散限界電流密度の値は濃度の増大に伴って減少しているものの、ASW と比較するとその変化量は極めて小さいといえる。また、Fig. 6 中のアノード分極曲線より、1/200 から Undiluted

Fig. 6 Polarization curves of carbon steel in test solutions with different concentrations. (a) ASW and (b) NaCl.

Fig. 7 Diffusion-limited current density of oxygen reduction of carbon steel in test solutions with different concentrations.

までの範囲の濃度では(3)式のアノード反応の電流密度はカソード反応の電流密度に比べると非常に大きく、一般に知られている通り本研究の炭素鋼でも腐食反応の律速過程は酸素拡散限界電流密度に律速するカソード反応だとわかる。

ASW および NaCl 中での炭素鋼の動電位分極測定より、NaCl における酸素拡散限界電流密度は NaCl 濃度の増加による溶液中の DO 濃度の低下によって減少していないことから、1/20 ASW や Undiluted ASW 中における腐食速度が 1/200 ASW より遅い理由は溶液濃度の増加に伴う DO 濃度の減少ではないことが明らかになった。このことから、本研究で ASW の濃度が濃いほど腐食速度が減少した理由は溶液中の Mg^{2+} および Ca^{2+} の金属カチオンの影響であると考えられる。

3.5 金属カチオンによる腐食抑制機構の考察

本研究の実験結果から、20 倍希釈以上の濃度の ASW や CCS では鋼表面に析出した金属カチオン層によりカソード反応速度が減少し、腐食速度が減少したと推察できる。そこで、鋼上に形成する金属カチオン層の腐食抑制効果に関する研究に基づいて、鋼表面に析出した金属カチオンが鋼の腐食速度を抑制する機構を考察する。

まず金属カチオン層による鋼の腐食抑制に関する研究のうち、武田ら¹⁸⁾は亜鉛めっき(EG)鋼板の表面に絶縁性の高い $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が形成すると半導体的性質を持つ ZnO の場合より EG 鋼板の腐食速度は減少すると報告している。理由として、カソード反応サイト上に析出した絶縁体である $\text{Zn}(\text{OH})_2$ がアノード反応サイトからの電荷移動を抑制し、電荷移動過程が律速となり全体の腐食速度が減少するためと考察している。本研究の大気開放した気液交番環境で鋼に形成した金属カチオンの層は Mg および Ca の電位-pH 図^{15), 19)}や既往研究^{11), 16)–17)}より、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 であると考えられる。藤田ら²⁰⁾は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の電気抵抗率は $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ 、橋本らは²¹⁾ CaCO_3 の電気抵抗率は $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ と報告しており、定義の上では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は絶縁体に近い電気抵抗率であり、 CaCO_3 は絶縁体と見なすことができる。気液交番環境で鋼に形成する鉄さび層のクラスト層や内部結晶を構成する Fe_3O_4 の電気抵抗率はおおよそ $4.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ であるため²²⁾、海水中から析出する Mg や Ca の金属カチオン析出物の電気抵抗率は Fe_3O_4 に比べて極めて高い値であることがわかる。

以上の既往研究を踏まえて、本研究で鋼表面に析出した金属カチオンが鋼の腐食速度を抑制する機構を考察する。まず比較のために金属カチオンを含まない NaCl に炭素鋼を浸漬した場合の腐食機構を Fig. 8(a) に示す。ここで、炭素鋼に形成した Fig. 4 のようにクラスト層を含む複雑な鉄さび層は図中に Iron rust layer として簡略化して示した。NaCl に浸漬した炭素鋼は Fig. 8(a) のように式(1)および式(2)のカソード反応により鉄さび層を形成すると考えられる。NaCl 中では pH の増大によって析出する金属カチオンが存在せず金属カチオンの析出物が生じないため、カソード反応界面は鉄さび層の最外部であると考えられる。そのため、腐食速度を決定するカソード反応速度は酸素拡散速度に律速される。次に金属

Fig. 8 Schematic diagrams of corrosion mechanism of carbon steel in (a) NaCl and (b) ASW.

カチオンを含む ASW に炭素鋼を浸漬した場合の腐食機構を Fig. 8(b) に示す。ASW に炭素鋼を浸漬した場合は、金属カチオンはクラスト層等の反応界面の外側近傍に濃縮するため、Fig 8(b) のように反応界面に金属カチオン層が存在する。これらの金属カチオン層は上述したように電気抵抗率が高いため、電荷移動を妨げる効果があり、全体の腐食速度は金属カチオン層の電荷移動速度に律速されると推察する。すなわち、本研究で濃度の高い ASW や CCS 中で炭素鋼の腐食が抑制された理由は、溶液中の金属カチオンが反応界面に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ や CaCO_3 として析出して反応界面上に存在していたことで、アノード反応サイトからカソード反応サイトへの電荷移動が抑制され、酸素還元反応が抑制されたことに起因していると推察する。

4. 結 論

気液交番環境における炭素鋼の腐食速度に及ぼす海水成分の影響を調査し、更に腐食試験後の炭素鋼表面に形成した鉄さび層の観察および分析や電気化学測定から人工海水濃度により異なる炭素鋼の腐食機構を考察した結論を下記に記す。

- (1) 炭素鋼の腐食速度は ASW および CCS では 200 倍希釈で極大値をとり、NaCl では無希釈や 20 倍希釈で極大値をとる。
- (2) 無希釈を除いた全濃度の ASW で鉄さび層中にクラスト層が形成する。
- (3) 1/20 ASW 中では Mg 主体の腐食生成物が鉄さびの最外部に析出し、Undiluted ASW 中では Mg および Ca を含んだ腐食生成物が析出する。
- (4) 常時水中静止条件の炭素鋼の動電位分極測定より、高濃度の人工海水中でカソード反応速度が減少する理由は DO 濃度ではなく金属カチオンの影響であることが示唆された。
- (5) 本研究で濃度の高い ASW や CCS 中で炭素鋼の腐食が抑制された理由は、溶液中の金属カチオンが反応

界面上に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ や CaCO_3 として析出したことで、アノード反応サイトからカソード反応サイトへの電荷移動が抑制され、酸素還元反応が抑制されたことに起因している推察する。

参 考 文 献

- 1) Tokyo Electric Power Company Holdings, <<http://www.tepco.co.jp/en/index-e.html>> [Accessed March 1, 2020].
- 2) M. Yamamoto, A. Nogami, J. Torii and A. Matsuoka, *ISIJ International*, **37**, pp.691-696 (1997).
- 3) Y. Hosoya, T. Shinohara, W. Oshikawa and S. Motoda, *Zairyo-to-Kankyo*, **54**, p.391 (2005).
- 4) M. Yamamoto, H. Katayama and T. Kodama, *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **65**, pp.465-469 (2001).
- 5) T. Shinohara, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **36**, pp.4-11 (2015).
- 6) A. Nishikata, *Zairyo-to-Kankyo*, **65**, p.120 (2016).
- 7) T. Tsukada and F. Ueno, Proc. 64th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.475-478 (2017).
- 8) K. Otani, T. Tsukada and F. Ueno, Proc. 65th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.131-134 (2018).
- 9) K. Otani, T. Tsukada and F. Ueno, *Zairyo-to-Kankyo*, **68**, p.205 (2019).
- 10) Y. Fukaya, *Corrosion Evaluation and Control of Carbon Steel Facilities in Nuclear Power Plants after a Severe Accident*, Tohoku University, Doctoral thesis (2018).
- 11) T. Kodama and T. Fujii, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **26**, p.641 (1977).
- 12) U.R. Evans and T.P. Hoar, *Proc. Roy. Soc.*, **A137**, pp.343-65 (1932).
- 13) C.W. Bengough, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, pp.814-821 (1937).
- 14) G.E. Best and G.W. McGrew, *Corrosion*, **12**, pp.286t-292t (1956).
- 15) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, p.141 (1996).
- 16) H. Tsuge, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **51**, pp.348-357 (1997).
- 17) M. Kato, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **29**, p.89 (1980).
- 18) Y. Takeda, A. Ooi, E. Tada and A. Nishikata, Proc. 66th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.47-48 (2019).
- 19) S. Asaoka, T. Okuda, S. Nakai and W. Nishijima, *ISIJ International*, **53**, pp.1888-1893 (2013).
- 20) K. Fujita, T. Katsura, T. Matsuzaki and M. Ichiki, *Earth Planets Space*, **59**, pp.645-648 (2007).
- 21) E. Hashimoto, *J. Soc. Chem. Ind. Jpn.*, **64**, pp.250-255 (1961).
- 22) K. Kaneko, *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **37**, pp.46-54 (1986).

(Manuscript received April 16, 2020 ;
in final form July 28, 2020)

要 旨

本研究では、気液交番環境における炭素鋼の腐食速度に及ぼす海水成分の影響を調査し、更に人工海水濃度により異なる炭素鋼の腐食機構を明らかにすることを目的とした。その結果より、純水から 200 倍希釈人工海水までの薄い濃度領域では濃度の増大に伴って腐食速度は加速し、20 倍希釈から無希釈人工海水までの濃い濃度領域では濃度の増大に伴って腐食速度は減少することを見出した。濃度の高い人工海水中で炭素鋼の腐食が抑制された理由は、腐食による表面近傍の pH 増大に伴い人工海水中の Mg や Ca イオンが反応界面に析出して表面を覆うことで、酸素還元反応が抑制されたためであると考えられる。

キーワード 人工海水, 海水濃度, 金属カチオン, 炭素鋼, 鉄さび, 腐食, 液膜, 動電位分極, SEM