室温での炭素鋼の腐食に及ぼす純水中の微量不純物の影響*

本 田 卓**, 檜 村 栄 二**, 湊 昭**

** 株式会社日立製作所日立研究所

Effect of Trace Impurities in Pure Water on Corrosion
of Carbon Steel at Room Temperature*

Takashi Honda**, Eiji Kashimura** and Akira Minato**

**Hitachi, Ltd., Hitachi Research Laboratory

Corrosion behavior of carbon steel, as affected by trace impurities in pure water (specific conductivity below $10 \mu\text{S}/\text{cm}$), was evaluated at room temperature. Impurities were added as sodium or magnesium compounds. Test water conditions were chosen to correspond to those of BWR primary coolant. The results indicated:

1) Corrosion was not promoted by addition of impurities in deaerated water containing oxygen below 5 ppb. 2) Carbon steel was passivated in pure water (specific conductivity = $0.06 \mu\text{S}/\text{cm}$) containing oxygen above 40 ppb, however this state was unstable and corrosion was promoted by trace amounts of anions, prohibiting the passivity of steel. 3) The addition of anionic HPO_4^{2-} and OH^- did not promote corrosion, since the solution pH became more basic and carbon steel was easily passivated. However, some anions in neutral pH water containing oxygen adsorbed easily on the metal surface and prohibited the passivity of steel, thus lowering the corrosion potential and promoting corrosion. The ability to prohibit passivity decreased in the order $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. 4) Dissolved oxygen, at concentrations not high enough to inhibit corrosion promoted by anions, was found to accelerate corrosion.

1. 結 言

BWR プラント構造材料の一つである炭素鋼の室温における腐食速度は、比電導度が $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の流動純水中では溶存酸素 (DO) 濃度の増加に伴い低下し、空気飽和で DO が 5~8 ppm の場合には 1~10 mdm ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{mo}$) 程度であることが見いだされた¹⁾。この結果はプラント保管法として応用され、復、給水系炭素鋼配管の防食のために酸素を溶存する純水を循環する方法が採用されている。純水中における腐食抑制は炭素鋼の不働態化によるものと考えられており、DO 及び流速の影響が主に調べられている^{1)~4)}。また、水の電導度により腐食挙動が異なることが明らかにされた^{1)~3)}。しかし、海水あるいは脱塩器再生薬品等のリークによって一次冷却水中に混入する微量な不純物の影響については不明な点

が多い。そこで、純水中に極く微量溶存する不純物の種類と濃度に着目し、室温での炭素鋼の不働態化挙動を調べた。

2. 実験方法

試験片浸漬による腐食減量並びに腐食電位の測定を行った。

実験に供した炭素鋼は Table 1 の化学組成をもつ SS 41 で、 $5 \times 50 \times 0.5 \text{ mm}$ の板状に加工したものをを用いた。試験片は表面を 600 番のエメリ紙で研磨したのちトリクレンで脱脂処理し、浸漬直前までデシケータ内に保存した。

Fig. 1 は実験に用いた装置で、純水供給部、薬液注入部、腐食減量測定用の試験片浸漬部及び腐食電位測定部より構成される。純水供給タンクは 50 l で、水はイオン交換樹脂塔を備えたバイパスラインを 50 l/h でたえず循環させ、比電導度を $0.06 \mu\text{S}/\text{cm}$ に保った。DO は所定の混合比の酸素-窒素ガスをタンクに吹き込んで

* 腐食防食協会 '84 春期学術講演大会で発表 (於東京・機械振興会館)

** 〒319-12 茨城県日立市久慈町 4026 (4026, Kuji-machi, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 319-12 Japan)

Table 1 Chemical compositions (%) of carbon steel.

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.14	0.20	0.62	0.017	0.006	bal.

Fig. 1 Schematic diagram of the recirculating corrosion test apparatus.

Table 2 List of impurities.

Impurity	Concentration (ppb)	Specific conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Na_2SO_4	50	0.15
	130	0.30
	230	0.50
	500	1.0
NaCl	440	0.5
	940	1.0
NaNO_3	660	1.0
Na_2HPO_4	850	1.0
NaOH	150	1.0
MgSO_4	850	1.0

< 5 ppb~40 ppm に調整し、CHEMets® により測定した。なお、測定値は混合ガスの酸素分圧から計算した値とよく一致した。薬液の注入には薬注ポンプを用い、注入量は試験片浸漬部入口に備えた電導度計の測定値を目安に調節した。

Table 2 は実験対象とした不純物の種類とその濃度範囲である。不純物は BWR プラントで問題とされる海水及び脱塩器再生薬品のリーク等を想定し、カチオンには Na^+ と Mg^{2+} を、アニオンには Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 OH^- を選定した。検討した比電導度の範囲は $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下で、とくに $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下について詳細に調べた。試験温度は $25 \pm 2^\circ\text{C}$ で、流速は 0.3 cm/s であった。

試験片は 25~75 h 浸漬し、腐食減量は試験片の浸漬前の重量と浸漬後に付着した腐食生成物を除去したものの重量の差で求めた。腐食生成物はナイロン製ブラシで研磨、除去した。腐食電位は塩橋を介して飽和甘汞電極を照合して測定した。なお、測定用セル出口部での電導度を測定することにより塩橋からの不純物の混入がないことを確認した。

Table 3 Effect of impurities (specific conductivity = $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$) in pure water on corrosion weight loss of carbon steel at 25°C , 8 ppm O_2 . *: specific conductivity = $0.06 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Impurity	Time (h)		
	25	50	75
No addition*	2.4	3.0	3.8
NaNO_3	1.9	2.6	3.0
Na_2HPO_4	1.1	3.3	4.5
NaOH	2.0	2.6	3.0
NaCl	5.2	19.2	28.0
Na_2SO_4	80.8	157.6	242.3
MgSO_4	91.4	161.3	231.3

(mg/dm²)

3. 結 果

3.1 不純物種の影響

Table 3 は DO 8 ppm の純水 (比電導度: $0.06 \mu\text{S}/\text{cm}$) に各種の不純物が微量に溶存した液中での炭素鋼の腐食減量変化である。比電導度はいずれも $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ で、75 h まで浸漬した場合を示した。なお、比較のために無添加の純水中での値も載せた。不純物の種類により腐食挙動が異なったが、この差はカチオンである Na^+ と Mg^{2+} の違いではみられず、アニオンの違いによるものであった。アニオンのうち、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 OH^- の存在は腐食を促進せず、いずれの場合も腐食速度が時間とともに低下する傾向がみられた。また、試験片表面は 75 h 後においても微小な食孔のほかは全体に金属光沢を保っていた。しかし、 Cl^- 、 SO_4^{2-} は腐食を促し、とくに SO_4^{2-} 存在下での腐食減量は 75 h 後で純水の場合に比べて約 60 倍であった。これらの場合は腐食減量が時間に比例して増しており、75 h 後には試験片表面は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (外層) と Fe_3O_4 (内層) よりなる厚い皮膜で覆われていた。

Fig. 2 には腐食電位の経時変化を比べた。いずれの場合も電位変化は浸漬開始後、約 20 h までが大きく、その後はほぼ一定の値を示した。純水中では 75 h 後に 30 mV (SCE) と貴な電位を示した。しかし、不純物が存在すると、電位はいずれも卑に移行する傾向がみられ、とくに Cl^- 及び SO_4^{2-} の存在下では Fe が不働態化される Flade 電位 (-77 mV (SCE)) よりも卑な値を示した。

3.2 不純物及び溶存酸素濃度の相互作用

前節の検討から、中性純水中の微量不純物としてはアニオンである SO_4^{2-} が炭素鋼の腐食を最も促進することが判明した。そこで、炭素鋼の不働態化挙動に及ぼす SO_4^{2-} と DO の相互作用について検討した。

Fig. 3 は DO 濃度の異なる純水中に不純物として Na_2SO_4 が存在する場合、 SO_4^{2-} 濃度が腐食減量に及ぼす影響を調べた結果である。DO が 5 ppb 以下の脱気

Fig. 2 Effect of impurities (specific conductivity = $1.0 \mu\text{S/cm}$) in pure water on corrosion potential of carbon steel at 25°C , 8 ppm O_2 ; *, specific conductivity = $0.06 \mu\text{S/cm}$.

Fig. 3 Effect of SO_4^{2-} as sodium sulfate on the corrosion of carbon steel in water containing various concentrations of oxygen at 25°C for 25 h.

Fig. 4 Effect of dissolved oxygen on the corrosion of carbon steel in water containing various concentrations of SO_4^{2-} as sodium sulfate at 25°C for 25 h.

水中では、 SO_4^{2-} 濃度の変化は腐食に影響を及ぼさなかった。しかし、DO が 40 ppb 以上では SO_4^{2-} の存在は腐食を促し、とくに DO 濃度が高い場合に SO_4^{2-} 濃度の増加が腐食に及ぼす影響が顕著であった。DO が 8 ppm の場合には SO_4^{2-} 濃度が 160 ppb ($0.5 \mu\text{S/cm}$)

以下の領域で、また DO が 40 ppm の場合には 3,600 ppb ($10 \mu\text{S/cm}$) までの領域で腐食減量と SO_4^{2-} 濃度の間に比例関係が成立した。

Fig. 4 は腐食減量を DO との関係で整理しなおしたものである。純水中では DO 40 ppb 以上で腐食が抑制された。 SO_4^{2-} 濃度が 3,600 ppb ($10 \mu\text{S/cm}$) と最も高い場合には腐食減量は DO 濃度とともに単調に増加した。 SO_4^{2-} 濃度が 88~340 ppb ($0.3 \sim 1.0 \mu\text{S/cm}$) の中間領域では、腐食減量は DO 8 ppm に極大値をとり、40 ppm では腐食が抑制される傾向がみられた。

次に、腐食電位と SO_4^{2-} 濃度との関係を調べた。Fig. 5 は DO <5 ppb~40 ppm における腐食電位の経時変化である。脱気水中では SO_4^{2-} 濃度の違いによる差は

Fig. 5 Effect of SO_4^{2-} as sodium sulfate on the corrosion potential of carbon steel in water containing various concentrations of oxygen at 25°C .

1. No addition 2. 88 ppb SO_4^{2-}
3. 160 ppb SO_4^{2-} 4. 340 ppb SO_4^{2-}
5. 3,600 ppb SO_4^{2-}

みられず、5 h 以降 $-640 \sim -750 \text{ mV (SCE)}$ と、Fe の不活性域に近い値をとった。しかし、DO 40 ppb 以上では、 SO_4^{2-} 濃度の増加が腐食電位を低下させた。DO 8 ppm の場合をみると、純水中では腐食電位は時間とともに貴方向に移行し、25 h 後には Flade 電位より貴な 20 mV (SCE) を示した。 SO_4^{2-} 濃度が 88 ppb ($0.3 \mu\text{S/cm}$) の場合には純水中と同様な電位変化を示したが、25 h 後に -100 mV (SCE) と純水中より卑な値をとった。 SO_4^{2-} 濃度が 160 ppb 及び 340 ppb ($0.5 \mu\text{S/cm}$ 及び $1.0 \mu\text{S/cm}$) の場合を比べると、浸漬後、約 10 h まではいずれも電位が低下した。しかし、160 ppb ($0.5 \mu\text{S/cm}$) の場合はその後貴な電位に回復し、25 h 後には -200 mV (SCE) を示した。一方、340 ppb ($1.0 \mu\text{S/cm}$) の場合には 10 h 後にほぼ一定の -280 mV (SCE) をとり、貴方向への回復はみられなかった。最

Fig. 6 Dependence of corrosion behavior on water purity at 25°C, 8 ppm O₂ (sodium sulfate as trace impurity).

Fig. 7 Effect of dissolved oxygen on corrosion potential in water containing various concentrations of SO₄²⁻ as sodium sulfate at 25°C for 25 h.

も濃度の高い 3,600 ppb (10 μ S/cm) では、5 h 以降 -580 mV (SCE) で最も卑な電位にとどまった。

Fig. 6 は DO 8 ppm での SO₄²⁻ 濃度の変動と腐食電位との関係である。SO₄²⁻ 濃度が当初高く、電位が低い場合であっても水の純度が上がると電位は貴に移行した。また、50 h 浸漬したのちも電位はわずかな濃度の増加に敏感に応答した。

Fig. 7 は 25 h 浸漬後の腐食電位に及ぼす DO と SO₄²⁻ 濃度の影響をまとめたものである。DO の増加は SO₄²⁻ 濃度にかかわらず電位を高めた。純水中では 40 ppb 以上の DO で腐食域から酸化皮膜の安定域に移り約 1 ppm 以上で Flade 電位より貴な値をとった。SO₄²⁻ 濃度が 88~340 ppb (0.3~1.0 μ S/cm) の領域では DO 40 ppm で Flade 電位近傍の値をとった。しかし、3,600 ppb (10 μ S/cm) では DO 40 ppm においても -480 mV (SCE) でなお腐食域にあり、DO の増加に伴う電位上昇は最も小さかった。

4. 考 察

室温、純水中において炭素鋼は DO により不働態化され腐食が抑制される。しかし、Fig. 6 で示したように、不働態化後においても水の純度が低下すると直ちに電位が卑に移行したことから考えても、この状態は不安定であり、外部環境のわずかな変化で破られるものと考

えられる。これは水の流動を停止した場合に、直ちに電位が低下し⁴⁾、腐食量が増す¹⁾ 現象とも符合する。

ところで、脱気水中では SO₄²⁻ が存在しても炭素鋼の腐食挙動に変化がないことから、水の電導度が上がると腐食が促進される現象は、主にイオンの吸着が不働態皮膜の形成を妨げることに起因するものと考えられる。

アニオンのうち、HPO₄²⁻、OH⁻ はいずれも pH をアルカリ側に移すことにより不働態化を容易にする。比電導度 1.0 μ S/cm での pH はそれぞれ 7.5 及び 8.4 となり、DO 8 ppm では腐食電位は Flade 電位より貴になることから、これらのアニオンが微量に存在しても不働態化は妨げられない。しかし、中性水中においては不純物アニオンの存在により不働態化が妨げられ、その妨害能力は比電導度が 1.0 μ S/cm 以下の範囲では SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ となった。一般に、不働態妨害能力は Cl⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻ であるといわれている⁵⁾ が、本実験では順位が逆転している。これは金属面への吸着のしやすさは Cl⁻ > SO₄²⁻ だが⁶⁾、吸着したイオンが占めるサイトの面積が SO₄²⁻ の方が大きく、低濃度ではこの差の影響が大きく現われたのではないかとと思われる。

不働態化を促進する DO と妨害するアニオンの相互作用は次のように考えられる。

炭素鋼の腐食反応は、DO が無視できる場合、次式で表すことができる。

DO 5 ppb 以下の脱気水中では腐食電位が SO₄²⁻ 濃度によらず -640~-750 mV (SCE) であることから、主なるカソード反応は (2) 式である。この場合には酸化皮膜は形成されないために不働態妨害アニオン (以下、妨害アニオンと略す) の吸着は腐食反応に影響を及ぼさないであろう。

一方、DO が存在する場合のカソード反応は (3) 式である。

この場合、DO はカソード反応の復極剤として働くとともに、3 価の鉄酸化物を形成して不働態化を促進する。DO のこの両面の働きは妨害アニオンの濃度に依存している。妨害アニオン濃度が高くなると不働態皮膜の形成が妨げられるために、低濃度での DO の増加はカソード反応を促し、腐食を促進する。しかし、DO が妨害アニオン濃度に比べて十分に高くなると、酸化皮膜の形成が促される結果、腐食が抑制される。この場合、妨害アニオンの金属面への吸着量がそのまま腐食につながると考えられる。したがって、腐食減量は妨害アニオンの濃度に比例するであろう。事実、DO 8 ppm では SO₄²⁻ 濃度が 160 ppb 以下で、また DO 40 ppm では

3,600 ppb までの範囲でこの現象がみられた。一方、この領域ではまた DO 濃度の増加が妨害アニオンの吸着量を減らすために腐食減量は DO 濃度に反比例して低下すると考えられる。 SO_4^{2-} 濃度が 88 及び 160 ppb の場合に、DO が 8 ppm から 40 ppm と 5 倍になることにより腐食減量が 5 分の 1 になったことはこの例であらう。

このように、純水中の炭素鋼の腐食は微量に溶存する不純物アニオンの優先的吸着が酸素の吸着による不働態化を妨げる場合に促されると考えられ、その度合はアニオンの種類と濃度、そして DO 濃度との釣り合いに依存している。

5. 結 言

室温での炭素鋼の腐食に及ぼす純水中の微量不純物（ナトリウム及びマグネシウム化合物）の影響を比電導度が $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の範囲で検討した結果、次の結論を得た。

a) DO 5 ppb 以下の脱気水中では不純物は腐食を促進しない。

b) 酸素を 40 ppb 以上溶存する純水（比電導度 $0.06 \mu\text{S}/\text{cm}$ ）中では炭素鋼は不働態化により腐食が抑制されるが、この状態は不安定で、微量な不働態妨害アニ

オンの存在により腐食が促進される。

c) アニオンのうち、 HPO_4^{2-} 、 OH^- は pH をアルカリ側に移行し、不働態化を容易にするために腐食を促進しない。しかし、酸素を溶存する中性水中では金属面へのアニオンの優先的な吸着が不働態を妨げるため、腐食電位が低下し、腐食が促進される。なお、不働態妨害能力は $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ の順に小さくなる。

d) DO は、その濃度が不働態妨害アニオンによる腐食を抑制するに十分でない場合には腐食をより促進する働きを示す。

(Received June 12, 1984)

文 献

- 1) 酒井公雄, 森下修次郎, 本田 卓, 湊 昭, 泉谷雅清, 大角克己, 三木 実: 防食技術, **30**, 450 (1981).
- 2) E. G. Brush & W. L. Pearl: *Corrosion*, **28**, 129 (1972).
- 3) 松平光男, 鈴木雅行, 佐藤祐一, 橋元昌幸, 奥村 実, 宮崎松生: 防食技術, **28**, 32 (1979).
- 4) 岩堀 徹, 加藤俊二, 河合 登, 水野孝之, 黒沢辰雄: 防食技術, **32**, 435 (1983).
- 5) 伊藤伍郎: 腐食科学と防食技術, p. 182, コロナ社 (1977).
- 6) P. Sürý: *Corros. Sci.*, **16**, 879 (1976).