

T-16-2 汚染海水腐食

1. 概要

海水に都市生活排水が流入して有機物濃度が増加すると、その分解のため溶存酸素が消費され、また、アンモニアなどの分解性生物も発生する。溶存酸素濃度が低下すると硫酸塩還元細菌が繁殖し、硫酸イオンが還元されて硫化物イオン (S^{2-}) が生じる。このような海水環境では様々な金属の腐食が加速される。

2. 損傷を受ける材料

炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼、銅、銅合金

3. 清浄海水と汚染海水

表 1. 海水の水質判定目安¹⁾

清浄海水と汚染海水の判定の目安を表 1 に示す。海水に都市生活排水が流入して、海水が汚染されると、pH が多少下がる。		清浄海水	汚染海水
pH		7.5～8.5	6.5～7.5
COD (mg/ℓ)		<4	>4
溶存 O ₂ (mg/ℓ)		>4 (通常 5～7)	<4
NH ₄ ⁺ (mg/ℓ)		<0.05	>2
S ²⁻ (mg/ℓ)		検出せず	検出される場合有

有機物が混入するため、COD (chemical oxygen demand; 化学的酸素消費量: 水中の有機物量を示す指標で、過マンガン酸カリウムなどの酸化剤で酸化するための必要量から求めた酸素消費量) が増加する。有機物が増加すると、その分解のために溶存酸素が消費され、また、アンモニアなどの分解性生物が発生する。そして、溶存酸素濃度が低下すると、硫酸塩還元細菌が繁殖し、硫酸イオンが還元されて硫化物イオン (S^{2-}) が生じる。

日本においては、1950 年代の終わりころから、工業排水や都市下水の混入により海水が著しく汚染され、汚染河海水を冷却水として使用していた火力発電プラントの銅合金製の復水器用伝熱管が激しく腐食した。また、各種海水機器に使用される炭素鋼、鋳鉄、ステンレス鋼の腐食も加速された。今日では、排水規制により、海水の清浄度は向上し、かつてのような海水の汚染は無くなった。しかし、降雨等の季節要因や河口に近いなどの地理的要因によっては、海水は汚染される。夏季は、河水の有機物の腐敗が盛んになるので、溶存酸素が消費される傾向となり、嫌気性の硫酸塩還元バクテリアの繁殖に都合のよい状

態が作られる。

汚染海水中では、銅合金の腐食が 10～100 倍に増加する場合がある。鉄鋼は銅合金ほど敏感でないが、それでも 2 倍程度に腐食が助長される¹⁾。ステンレス鋼も汚染の影響を受けることがある。ここでは、銅合金とステンレス鋼の腐食挙動について説明する。

4. 銅合金の損傷機構、事例と対策

銅合金が、汚染された海水にさらされると、図 1 に示すように、あばた状の凹凸状態の腐食、あるいは痘痕状の密集した孔食が発生する。孔食の底では、浅い粒界腐食を伴うことがある。

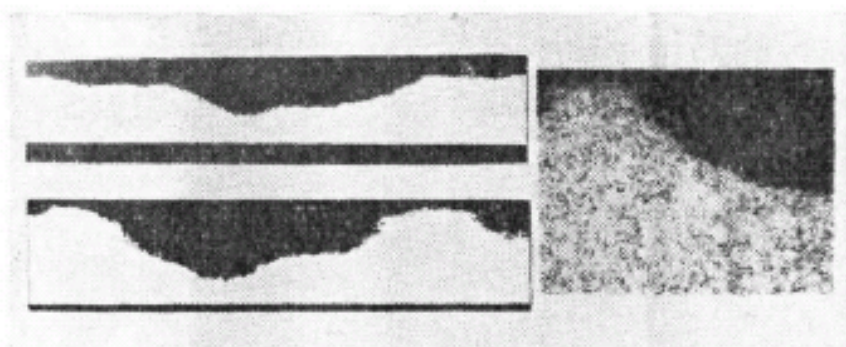


図 1. 銅合金管の腐食事例（一例）²⁾

図 2¹⁾ は、Cu-S-H₂O 系の電位・pH 図である。硫黄成分が存在しない時は、中性付近では、電位が低いほうから、金属が安定で存在できる不感態域 (Cu) から、Cu₂O 域、CuO 域となる。銅は、清浄海水中では、μm オーダーの酸化物、水酸化物からなる沈殿皮膜が形成され、これが保護皮膜として働くので、銅の腐食速度は極めて小さい。一方、酸素が欠乏し、かつ硫黄成分が存在すると、CuS や Cu₂S が形成される領域が存在する

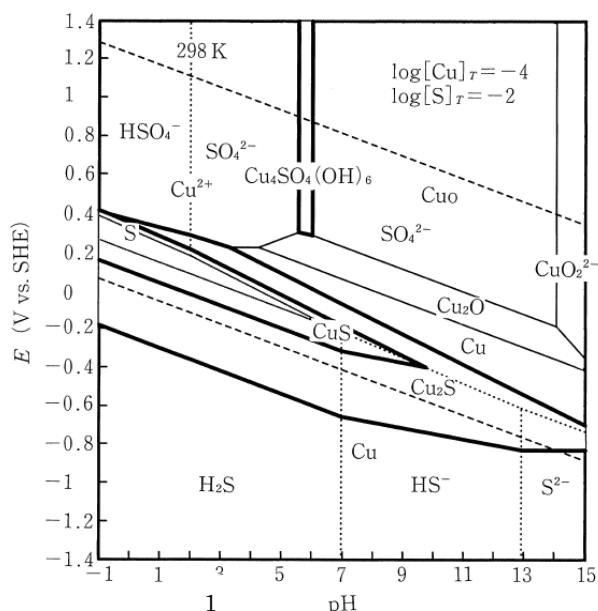


図 2. Cu-S-H₂O 系の電位・pH 図¹⁾

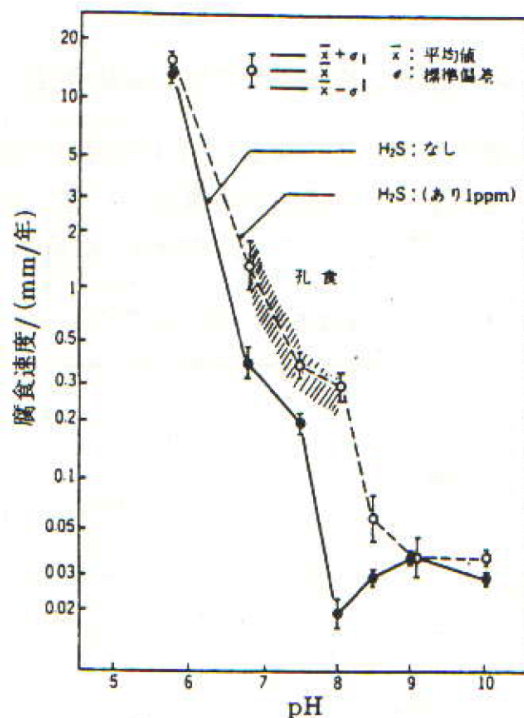
ようになる。CuS や Cu₂S 皮膜が部分的に破れたところでは、局部腐食となる。酸素が欠乏し、微量でも硫化物イオン (S²⁻) を含む汚染海水中では、銅合金の腐食が助長され、孔食の発生・成長が加速される。汚染海水中には NH₄⁺ も含ま

れており、硫化物イオンとともに銅合金の腐食促進要因となっている。

図3は、汚染海水を特徴づけている硫化水素がアルミニウム黄銅の腐食に影響を及ぼす影響を pH 値の関係において示した。このデータは、汚染海水の腐食の要因が硫化物であるとともに、海水の汚染につれて低下した pH も、腐食促進の要因であることを示している。

海水中の硫化物は、多くの場合、工場排水や都市廃水などの汚染源に直接含まれているものではない。海水中に流入した浄化能力以上の有機物が溶存酸素を消費し、嫌気性の硫酸塩還元菌の繁殖を可能にさせた結果、海水中の SO_4^{4-} が還元されて生じたものである。

海水が清浄で、工場排水や都市廃水などの汚染源と無関係とみられる場所においても、海底の汚泥には硫黄分が含まれていることがある。清浄海水を使用している場所においても、海底の汚泥が巻き上げられる場合には、予期しない腐食が生じることがある。



試験方法：回転腐食試験
 回転速度：試片先端速度 2m/s
 液：3% NaCl 溶液
 (HCl および NaOH により pH 調節)

図3. アルミニウム黄銅間管の腐食速度に及ぼす pH と硫化水素 (H_2S) の影響³⁾

対策としては

- ①海水を冷却水として使用する復水器用伝熱管としては、アルミニウム黄銅管が最も多く使用されているが、汚染海水に対しては、有機樹脂を管内面にコーティングした人工保護皮膜付アルミニウム黄銅管、チタン管、AP ブロンズ管 (Cu-8Sn-1Al-0.1Si) 等が有効である。キュプロニッケル管は、汚染海水に対して敏感であり、使用することは出来ない。
- ②アルミニウム黄銅の耐海水腐食性を向上させるために、海水に鉄イオンを注入する方法が一般的に行われているが、鉄イオン注入は汚染海水対策としても有効である。鉄イオン注入は、黄銅管内表面を水酸化鉄皮膜で被覆し、黄

銅管の腐食を抑制する。鉄イオン注入方法としては、(1)硫酸第一鉄を注入する方法と、(2)鉄電極に直流電流を流し、鉄イオンを発生させる方法がある。前者では、硫酸鉄を微量連続的に、あるいは間欠的に注入する。後者は、鉄電極に直流電流を流し、2価の鉄イオンを発生 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$) させる方法であり、電解鉄注入と呼んでいる。いずれも、通水初期に効果的な水酸化鉄皮膜を形成させる必要がある。汚染海水にさらされ、腐食が生じた後に鉄イオンを注入しても、その効果は望めない。

4. 汚染海水中的ステンレス鋼の腐食挙動⁴⁾

図4に平均腐食速度に及ぼす硫化水素濃度の影響を示す。現実には、図4に示すような高濃度の硫化水素は存在しないが、海水が汚染され、硫化水素が発生すると、腐食が加速される可能性が推測出来る。

図5は、浮遊物が全く無い濾過した清浄海水と3%食塩水と汚染海水中に浸漬したステンレス鋼の腐食試験結果である。清浄海水の場合は、腐食の進行が無いが、汚染海水では腐食が生じた。この理由として、汚染海水中に浸漬した場合は、単に海水の化学的性状ばかりではなく、海水中的浮遊物が試料表面に付着し、その下方で、短期間で、すき間腐食が発生したためとされている。また、食塩水中の腐食挙動が清浄海水中的腐食挙動と異なる。「T-16(1) 海水腐食」で説明したように、海水中には色々な成分が含まれているため、海水は単なる食塩水と異なる腐食挙動を示す。

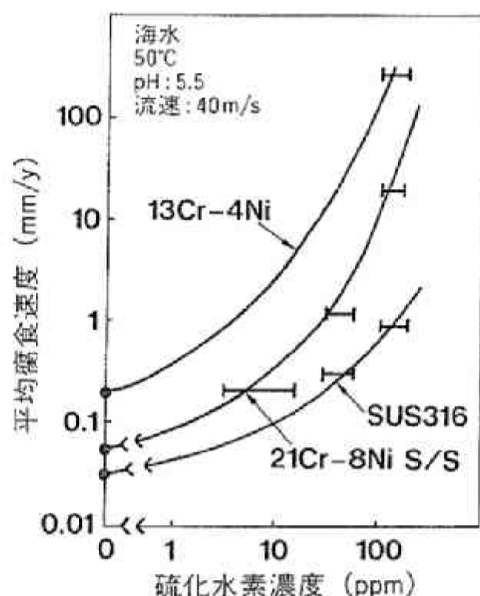


図4. 硫化水素濃度と平均腐食速度の関係⁴⁾

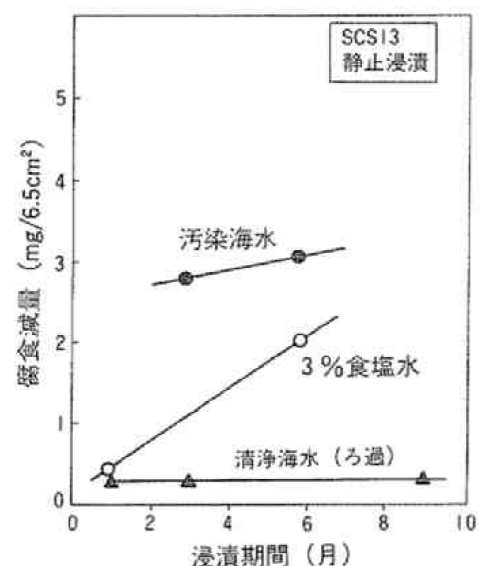


図5. 実海水中に浸漬したステンレスの腐食挙動⁴⁾

5. 参考文献

- 1) 腐食・防食ハンドブック 腐食防食協会編集、丸善株式会社発行（平成 12 年 2 月）
- 2) 大津武通、他：防蝕技術、Vol.11,No.6,p265～
- 3) 藤井哲、川辺充志：復水器—理論と実際— 愛智出版
- 4) 火力原子力発電「発電プラントの腐食とその防止：海水系機器および配管の腐食と対策」 p 1443～（1996 年）