

T-18 溶存酸素腐食  
酸素濃淡電池腐食（通気差腐食）  
酸素腐食

1. 概要

金属の腐食は、金属が溶解するアノード反応（酸化反応）と同量のカソード反応（アノード反応）が行われる。通常の中性水溶液（水道水、雨水、井水、河川水、海水等）中でのカソード反応は、溶存酸素の還元反応となる。したがって、このような環境での腐食はすべて、溶存酸素が関わっており、溶存酸素腐食と呼ぶ場合がある。一方、このような環境で、溶存酸素濃度が異なることによって、溶存酸素の少ない個所の腐食が加速されることがあり、このような腐食を酸素濃淡電池腐食、あるいは通気差腐食と呼んでいる。

2. 損傷を受ける材料

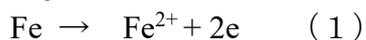
溶存酸素腐食：金を除くすべての金属

酸素濃淡電池腐食（通気差腐食）：主に炭素鋼

3. 損傷機構

大気にさらされている水は、酸素を溶存している。溶存酸素による腐食の一例として、鉄の腐食過程を、図1で説明する。

鉄の溶出過程はアノード反応式（1）で表すことができる。



鉄は2価のイオンとして、水溶液中に溶出するとともに、電子を放出する。この反応は酸化反応である。

一方、電気化学的中性の法則から、電子を消費する反応が、同量生じる必要となる。電子を消費する反応は、中性近傍の水溶液中では溶存酸素の還元反応であり、カソード反応式（2）となる。

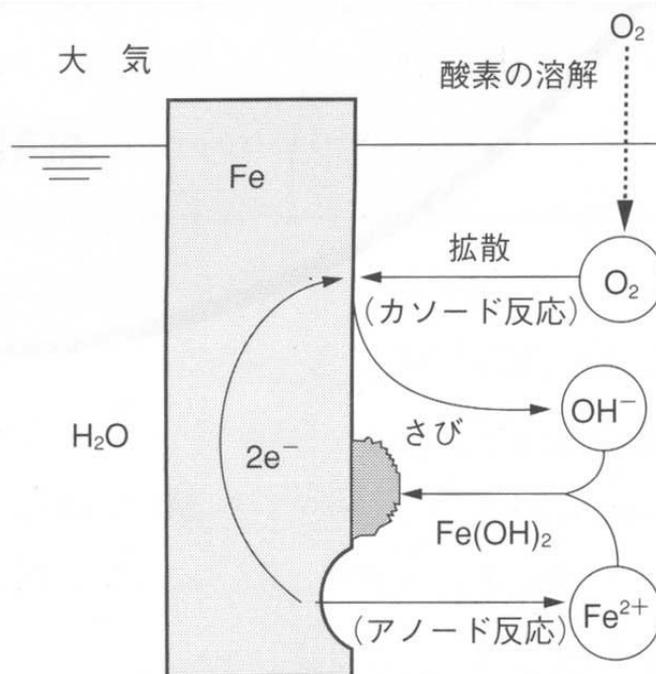
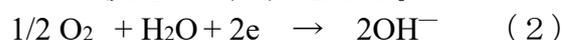


図1. 鉄のアノード反応と、溶存酸素のカソード反応による腐食過程

溶出し  $\text{Fe}^{2+}$  は  $\text{OH}^-$  と結合してさび ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) を形成する。

金属表面でアノード反応が起こる場所をアノード反応サイト、カソード反応が起こる場所をカソード反応サイトとよぶ。両反応サイトが微視的にみて、表面に均一に分布され、時間的に常時変動している場合には、腐食は比較的均一に進行する。これに対して、アノード反応サイトが巨視的にみて、表面の特定の位置に固定されると、局部腐食となる。

酸素濃淡電池腐食（通気差腐食）は、溶存酸素濃度が異なることによって、溶存酸素の少ない個所がアノード反応サイトとなり、酸素がある個所がカソード反応サイトとなり、電池が形成され、アノード反応サイトの腐食が加速される現象である。単に酸素腐食と呼ぶ場合もある。

さび瘤を伴う腐食は、さび瘤が拡散障壁となるので、さび瘤に覆われている個所の酸素は欠乏しアノード反応サイトとして継続する。一方、さび瘤の周囲は酸素の供給がありカソード反応サイトとして働き、アノード反応サイト（さび瘤下）の腐食を加速する。

酸素濃淡電池腐食の一例として炭素鋼に発生した、さび瘤を伴って腐食を図2に示す。図は、さび瘤を除去した後の断面である。さび瘤があった個所は、半球に似た形状で腐食が進行している。

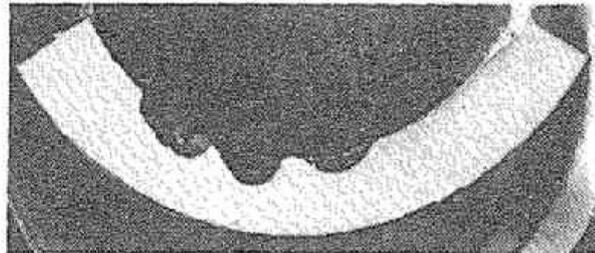


図2. 炭素鋼のさび瘤を伴う腐食  
（さび瘤を除去した後の断面）

すなわち、さび瘤の下では、アノード反応 ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) が継続し、さび瘤の周囲では、カソード反応 ( $1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ ) が継続し、さび瘤部でさび瘤が成長し続ける。

酸素濃淡電池によって腐食が進行するモデルとしては2つの考え方がある<sup>2)</sup>。その1つは活性態—不動態電池の形成による説明である。図3(a)に活性態—不動態電池モデルの電流—電位曲線を示す。酸素濃淡電池形成前は通気の良い個所と悪い個所では内部アノード分極線は当初同一であったが、酸素濃淡電池が形成されると、前者はカソード、後者はアノードとなって両者間で電流が流れる。この結果、カソード表面ではカソード反応によって  $\text{OH}^-$  イオンが形成され、pHが上昇し、表面が不動態化する。アノード部ではアノード反応によって生成した  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの加水分解によって pH が低下する。ことにより活性状態が維持され、活性態—不動態電池が継続する。つまり、通気の良い側では、酸素濃淡電池が形成されると不動態化によって内部アノード分極曲線が図3(a)の破線のように変化して腐食電流が  $i_H$  から  $i_H^*$  へと減少し、通気の悪い側

では腐食電流が  $i_L$  から  $i_L^*$  へと増加する。

一方、不動態化の必要はなく、通気差によって内部アノード曲線が通気の悪い部分は卑側に、通気の良い部分の貴側に分離する (図3 (b))。その結果、全体の系が等電位 ( $E^*$ ) になると、通気の悪い側では腐食電流が  $i_L$  から  $i_L^*$  へと増加し、通気の良い側では、腐食電流が  $i_H$  から  $i_H^*$  へと減少し、 $i_L^*$  が  $i_H^*$  を上回る。

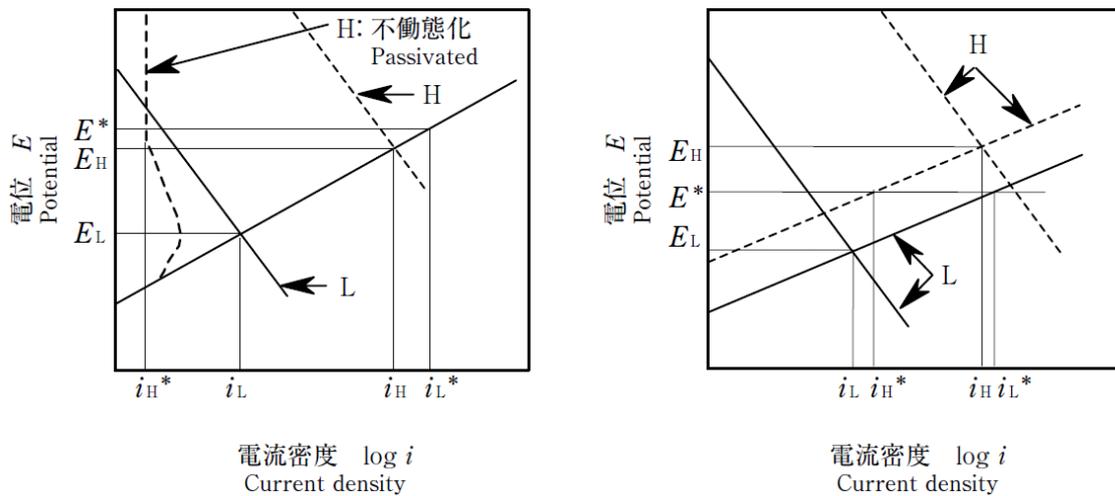


図3<sup>2)</sup> (a : 左) (b : 右) 酸素濃淡電池のモデル

H : 通気がよく酸素濃度が高い個所の分極曲線

L : 通気が悪く酸素が欠乏している個所の分極曲線

$i_H$ 、 $E_H$  : 酸素濃淡電池形成前の通気の良い側の電流値 ( $i_H$ ) と自然電位 ( $E_H$ )、

$i_L$ 、 $E_L$  : 酸素濃淡電池形成後の通気の悪い側の電流値 ( $i_L$ ) と自然電位 ( $E_L$ )

$i_H^*$ 、 $i_L^*$  : 酸素濃淡電池形成後のそれぞれの電流値、

$E^*$  : 酸素濃淡電池形成後の合成電位

#### 4. 損傷事例

図2のさび瘤を伴う腐食事例で示したように、酸素濃淡電池は水溶液中で形成されることが多いが、土壌中でも生じることがある。図4<sup>3)</sup>と図5<sup>3)</sup>は埋設パイプラインの通気差腐食の例である。舗装された区間と舗装されていない区間が存在すると、埋設パイプラインに酸素濃度差が生じ通気差腐食が起こり、酸素濃度の低い塗装下のパイプラインが腐食する。また、図5に示すように、埋設パイプラインが酸素濃度が低い粘土と酸素濃度の高い砂に跨って埋設されていると酸素濃淡電池 (通気差腐食セル) が形成され、粘土パイプラインが腐食することになる。

海水中の浸漬されている鋼に生じる水線腐食 (L-07) も酸素濃淡電池水腐食

の一種である。液面は酸素量が多いのでカソードとなりそのすぐ下がアノードとなって腐食が起こる。

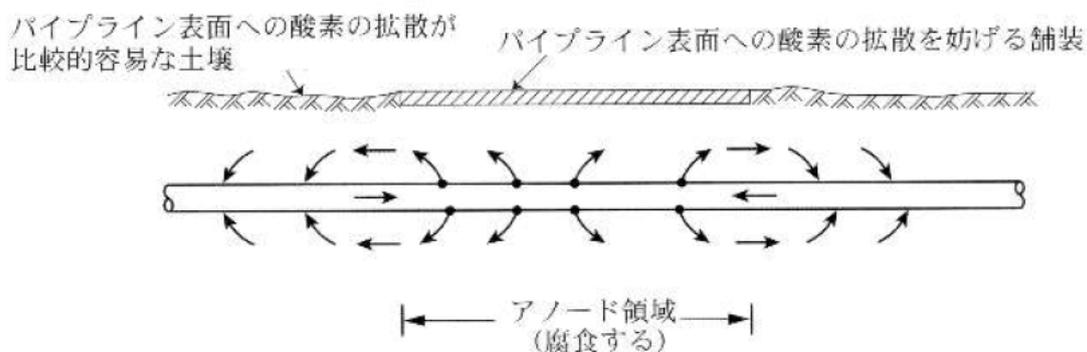


図4<sup>3)</sup>．塗装の有無に起因する埋設パイプラインの通気差腐食 (矢印は腐食電流の流れを表す)

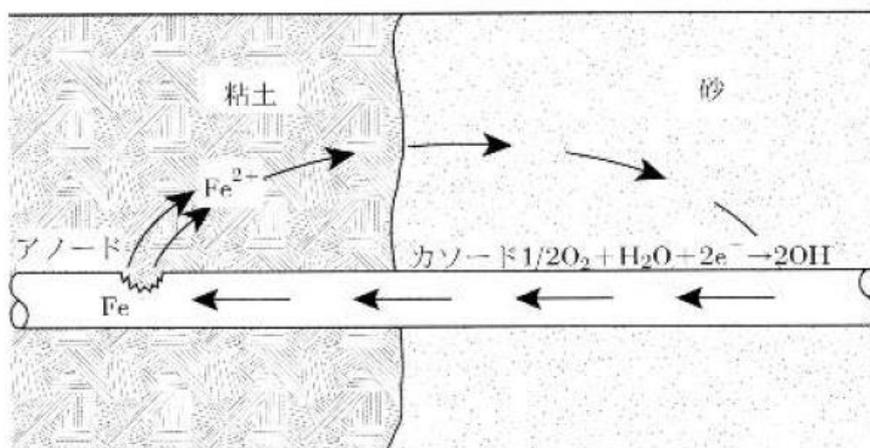


図5<sup>3)</sup>．粘土と砂に跨って埋設されたパイプラインの通気差腐食 (矢印は腐食電流の流れを表す)

## 5. 対策

地上に酸素がある以上、溶存酸素腐食、酸素濃淡電池腐食は避けられない事が多い。耐食性のある材料の使用や、塗装や電気防食等の各種防食方法を講じる必要があるが、酸素による腐食で重大な損傷を招くような場合は、酸素を取り除く処理（脱気処理）が行われる。たとえばボイラでは、ボイラ水中の酸素を機械的あるいは薬品処理により酸素を取り除いている。機械的な脱気処理としては、膜脱きや減圧脱気などが行われている。薬品処理としては、亜硫酸ソ

ーダやヒドラジンが使用されている。

#### 5. 参考文献

- 1) 火力原子力発電「発電プラントの腐食とその防止、IV. ボイラの水側腐食と対策」、p783～、Vol.47、No.7 (1996)
- 2) 宮坂：エバラ時報、講座「腐食防食講座」 No. 221 (2008-10)
- 3) 最新腐食事例解析と腐食診断法 (株)テクノシステム (2008年8月)