

9605 製塩プラント各種大型フランジ内に不溶性電極を挿入して行なうすきま腐食の防止

助成研究者：辻川 茂男(東京大学 大学院工学系研究科)
 共同研究者：篠原 正(東京大学 大学院工学系研究科)
 児島 洋一(東京大学 大学院工学系研究科)

1. はじめに

製塩プラントは海水濃度から飽和までの高濃度の塩化物水溶液を扱い、ステンレス鋼等には局部腐食が起きやすい環境条件をもち、フランジ等構造的すきま部での侵食がなお回避されてない。本研究では、大型設備機器のフランジ内に不溶性アノードを挿入し、ガスケットを経てフランジ金属へ通電し、その電位をすきま腐食臨界電位以下に下げることによって、すきま腐食の根治をはかった。

2. 実験方法

SUS304鋼の金属/アスベスト-すきまについて、これ以下が防食電位となる、すきま再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ を 20 ~ 100 °C の 25%NaCl 水溶液中で測定した。SUS304鋼を用いて作製した JIS10K-300 に準じたフランジ内に、照合電極/アスベストガスケット/白金電極/アスベストガスケットを Fig. -1 に示すようにはさみ込んでフランジセルを組み立て、セル内に 25%NaCl 水溶液を満たし、白金電極からフランジに通電したときのフランジ面の電極電位を測定した。ここでは4台の独立した外部電源に接続した4本の白金電極から通電した。この方法に先立ち、1台のガルバノスタットに接続した1本の白金ワイヤーをフランジ面と同心円状に挿入して通電したところ、フランジ面各部の電極電位は不規則に数百 mV ばらつき、円周方向において電源を分割する必要性が示された。このため、Fig. -1 では4台の電源を用いた。

3. 実験結果および考察

$E_{R,CREV}$ は、20 ~ 100 °C において -350 ± 20 mV vs. SCE に含まれる値が得られた。フランジ面の電位測定結果を、フランジ面の平均カソード電流密度と各測定場所における電極電位との関係として Fig. -2 に示す。白金電極からの距離のより大きい⑥⑧⑩⑫のほうが⑤⑦⑨⑪よりも電位はより下がりにくい、それぞれではほぼ同じ結果が得られた。さらに、同様に通電したときのフランジ面の直径方向の電位分布を、照合電極の挿入位置を変えて調べたところ、ばらつきはほとんど無かった。液温を 20 ~ 90 °C として測定したときの結果を、カソード電流密度が 0、10、30、100 および 300 $\mu A/cm^2$ のときの 20 ~ 90 °C における電極電位として、Fig. -3 にまとめて示した。なお、同図の作成には⑥における測定結果を用いた。いずれの温度においても、自然電位(カソード電流密度 0 $\mu A/cm^2$) は $E_{R,CREV}$ より貴で、10 $\mu A/cm^2$ のときも自然電位と大くちがわず $E_{R,CREV}$ より貴であるが、30 $\mu A/cm^2$ 以上では防食電位域に入った。

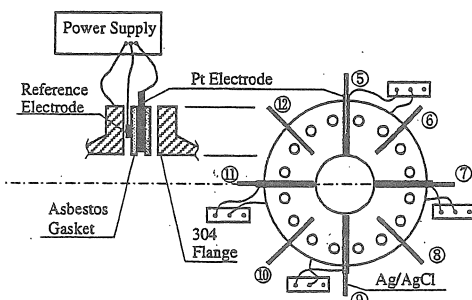


Fig. - 1 Schematic of the assembly of Flange/Reference Electrode/Gasket/Insoluble Anode/Gasket/Flange.

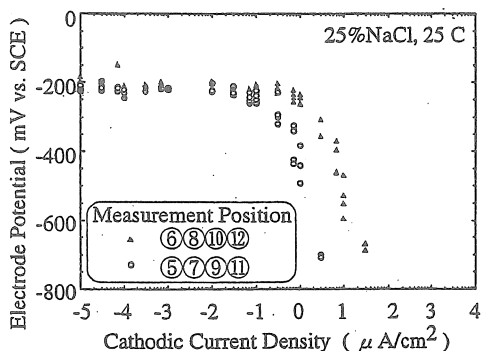


Fig. - 2 The relationships between the cathodic current density and the electrode potentials.

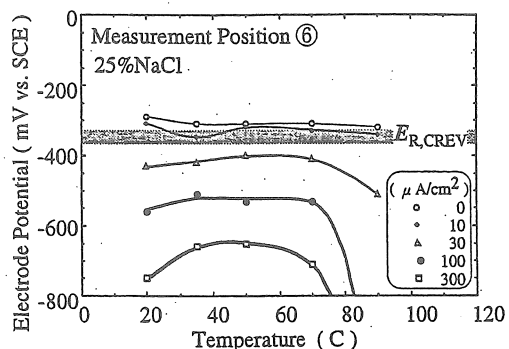


Fig. - 3 The electrode potentials with the cathodic current density of 0 ~ 300 $\mu A/cm^2$ at 20 ~ 90 °C .

9605 製塩プラント各種大型フランジ内に不溶性電極を挿入して行なうすきま腐食の防止

助成研究者：辻川 茂男 (東京大学 大学院工学系研究科)

共同研究者：篠原 正 (東京大学 大学院工学系研究科)

児島 洋一 (東京大学 大学院工学系研究科)

1. 研究目的

製塩プラントは海水濃度から飽和までの高濃度の塩化物水溶液を扱い、ステンレス鋼¹⁾・チタン^{2)・5)}などがすきま腐食を起こし易い環境条件をもつ。これまで脱気処理等による状況の改善が図られてきたが、フランジ等での侵食がなお回避されていないことが7社のアンケート調査にも示されており、これはすきま腐食が最もやっかいという一般の認識にも一致している。本研究は、大型設備機器のフランジ内に不溶性電極（アノード）を挿入し、ガスケットを経てフランジ金属へ通電し、その電位をすきま腐食臨界電位以下に下げる⁶⁾ことによって、すきま腐食の根治をはかる。

2. 研究方法

2.1. 防食電位の測定

SUS304鋼板 (5 mm^t, C:0.05, Si:0.49, Mn:0.85, P:0.0300, S:0.006, Ni:8.53, Cr:18.25 / mass%) から Fig. - 1 (a) に示すナットを、アスベスト板 (3 mm^t, 日本バルカー工業(株)製) から Fig. - 1 (b) に示すワッシャをそれぞれ作製した。これらをチタンボルトに手締めして、内・外径がそれぞれ10・20 mm のSUS304鋼/アスベスト-すきまをもつすきま試片を組み立て、すきま再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ ^{7)・10)} を 20 ~ 100 °C の 25%NaCl水溶液中で測定した。ただし、20°Cにおける NaCl の溶解度は、35.9 g-NaCl / 100 g-H₂O (= 26.4 %) である。この $E_{R,CREV}$ 以下が防食電位となる。

2.2. フランジ金属への通電およびフランジ面の電位測定

SUS304鋼 (C:0.05, Si:0.47, Mn:0.84, P:0.026, S:0.002, Ni:8.60, Cr:18.16 / mass%) を用いて Fig. - 2 (a) に形状を示した JIS10K-300 に準じたフランジを、 $E_{R,CREV}$ 測定に用いたと同じアスベスト板を用いて Fig. - 2 (b) に形状を示したガスケットを、それ

ぞれ作製した。これらを用いて、フランジ内に照合電極/ガスケット/不溶性電極/ガスケットを、Fig. - 3に示すようにはさみ込んだフランジセルを組み立てた。このときガスケットは、あらかじめ25%NaCl水溶液に16 h以上浸漬し、溶液を飽和させた後に用いた。不溶性電極には白金電極を、照合電極には銀/塩化銀-電極をそれぞれ用いた。組み立て後のセルの写真をFig. - 4に示す。セル内に25%NaCl水溶液を満たし、白金電極からフランジに通電し、このときのフランジ面の電極電位を銀/塩化銀-電極に照合して測定した。試験温度は、セルの外側に巻きつけたリボンヒーターを用いて制御した。

用いた銀/塩化銀-電極の概略をFig. - 5に示す。これは、厚さ0.3 mmの銀板から、 $5 \times 70 \text{ mm}^2$ の板片を切り出し、端部5 mmを残して絶縁スコッチテープで被覆し、露出部分を0.2 MのNaCl水溶液中に浸漬して、 1 mA/cm^2 のアノード電流を24 h流して作製した。ただし、以降で示す電極電位は25°CのSCE照合値に換算した値である。

3. 研究結果および考察

3.1. すきま再不動態化電位、 $E_{R,CREV}$

$E_{R,CREV}$ の測定結果をFig. - 6に示す。温度依存性は小さく、20~100°Cの各温度において $-350 \pm 20 \text{ mV vs. SCE}$ に含まれる値が得られた。

3.2. 1台の外部電源からの通電

Fig. - 7に示す方法でフランジ面に通電した。すなわち、白金電極に1本の白金ワイヤー（0.3 mmφ）を用い、これをフランジ面と同心円状（340 mmφ、フランジ面の内側から20 mm）にして挿入し、一端を1台のガルバノスタットに接続した。ただし他端はガルバノスタットとの接続部には接していない。4本の銀/塩化銀-電極を、Fig. - 7中①~④に示すように円周方向に等間隔に、先端がフランジ面の内側から20 mmとなるように挿入し、通電時の電極電位をこれら4箇所測定した。試験温度は室温（25°C）である。測定結果を、フランジ面の平均カソード電流密度と各測定場所における電極電位との関係としてFig. - 8に示す。電極電位は、電流密度の増大にともなって卑化する傾向がある。しかし、卑化程度は測定場所毎にことなっている。カソード電流密度が $10 \mu\text{A/cm}^2$ のときの電極電位は、①では -800 mV 以下まで卑化しているのに対して、④では $E_{R,CREV}$ に近い -380 mV である。白金電極からア

スベストを介してフランジ金属に通電できるが、Fig. - 7 に示す白金電極の挿入方法では、フランジ面の電極電位は円周方向における不均一が大きいことがわかる。

3.3. 4台の外部電源からの通電

Fig. - 9 (a) および (b) に示す方法でフランジ面に通電した。すなわち、白金電極に4本の白金片 (5×70×0.3 mm) を用い、これらを円周方向において等間隔に、先端がフランジ面の内側から 2 mm となるように挿入し、それぞれを独立したガルバノスタット4台に接続した。通電する場合は、各ガルバノスタットの設定電流値を同じにした。こうして通電した時のフランジ面の電極電位を、Fig. - 9 (a) 中 ⑤ ~ ⑫ および (b) 中 ⑬ ~ ⑮ に示すようにして挿入した銀/塩化銀-電極に照合して測定し、円周および直径方向における分布を調べた。

⑤ ~ ⑫ で測定した結果を Fig. - 10 に示す。ここでは8本の銀/塩化銀-電極を、円周方向において等間隔 (⑤⑦⑨⑪は白金電極と同じ位置、⑥⑧⑩⑫はこれらの中間) に、先端がフランジ面の内側から 20 mm となるように挿入した。白金電極からの距離のより大きい⑥⑧⑩⑫のほうが⑤⑦⑨⑪よりも電位はより下がりにくい、それぞれの結果はほぼ等しい。複数の外部電源を用いることにより、円周方向の電位の不均一を小さくすることができることがわかる。

⑬ ~ ⑮ で測定した結果を Fig. - 11 に示す。ここでは3本の銀/塩化銀-電極を、円周方向において白金電極の中間に、先端がフランジ面の内側から2、25 および 55 mm となるようにした。⑬⑭⑮ で測定した結果はほぼ等しく、直径方向の電極電位の不均一は無いことがわかる。

3.4. 温度の影響

Fig. - 9 (a) に示した通電および電位測定方法で、液温を35、50、70 および 90℃として測定した。ただし、電極電位は⑤および⑥においてのみ測定した。各温度における測定結果を Fig. - 12 ~ 15 にそれぞれ示す。これらと、Fig. - 10 に示した結果を、カソード電流密度が0、10、30、100および300 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のときの20 ~ 90℃における電極電位として、Fig. - 16 にまとめて示した。なお、同図の作成には、より電位の下がりにくい⑥における結果を用いた。図中には、先に測定した $E_{R,CREV} = -350 \pm 20 \text{ mV}$ も示している。いずれの温度においても、自然電位 (カソード電流密度 0 μ

A/cm²) は $E_{R,CREV}$ より貴で、10 $\mu\text{A/cm}^2$ のときも自然電位と大くちがわず $E_{R,CREV}$ より貴で、30 $\mu\text{A/cm}^2$ 以上で防食電位域に入った。

4. まとめ

- 1) アスベストガスケットを用いたフランジ内に不溶性アノードを挿入し、フランジ金属に通電することによってフランジ面の電極電位を下げられる。大型フランジであっても、それぞれ独立した外部電源に接続した不溶性アノードを複数個挿入することにより、フランジ面内の電極電位の不均一を小さくできる。
- 2) SUS304鋼製のJIS10K-300フランジ面 (外径 445 mm ϕ) に外部電源4台を用いて、30 $\mu\text{A/cm}^2$ 以上のカソード電流を流すことで、フランジ面内の電極電位をSUS304鋼/アスベスト-すきまの $E_{R,CREV} = -350 \pm 20 \text{ mV vs. SCE}$ より卑に保つことができた。

5. 今後の課題

今回の測定では、ガスケット材料としてアスベストを用いたが、プラントではネオプレンやPTFEの用いられる場合もある。これら吸水性のないガスケット材料を用いた場合の通電方法について、今後検討する必要がある。

謝 辞

本研究で用いた大型フランジは、日揮(株)より御提供賜わった。深く感謝する。

文 献

- 1) 腐食防食協会編：「防食技術便覧」、p. 36、日刊工業新聞社(1986).
- 2) 老岐史章、辻川茂男：鉄と鋼、72、120(1986).
- 3) 貴堂高德、辻川茂男：鉄と鋼、75、1332(1989).
- 4) SHIGEO TSUJIKAWA AND YOICHI KOJIMA : Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV, p.261 (1991) MRS.
- 5) SHIGEO TSUJIKAWA AND YOICHI KOJIMA : Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI, p.311 (1993) MRS.
- 6) 腐食防食協会編：「防食技術便覧」、p. 43、日刊工業新聞社(1986).
- 7) 辻川茂男、久松敬弘：防食技術、29、37 (1980) .
- 8) 辻川茂男、柏瀬正晴、玉置克臣、久松敬弘：防食技術、30、62 (1981) .
- 9) 篠原 正、辻川茂男、久松敬弘、高野太刀雄、岡村弘之：防食技術、31、650 (1982) .
- 10) 辻川茂男：第103回腐食防食シンポジウム資料、p.1、腐食防食協会 (1995) .

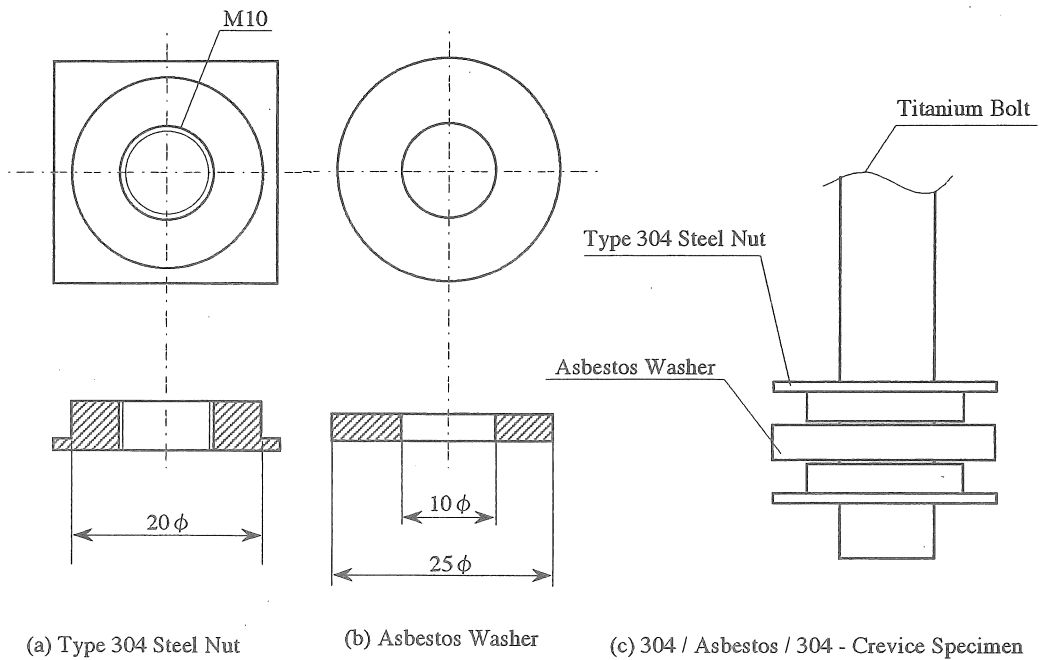
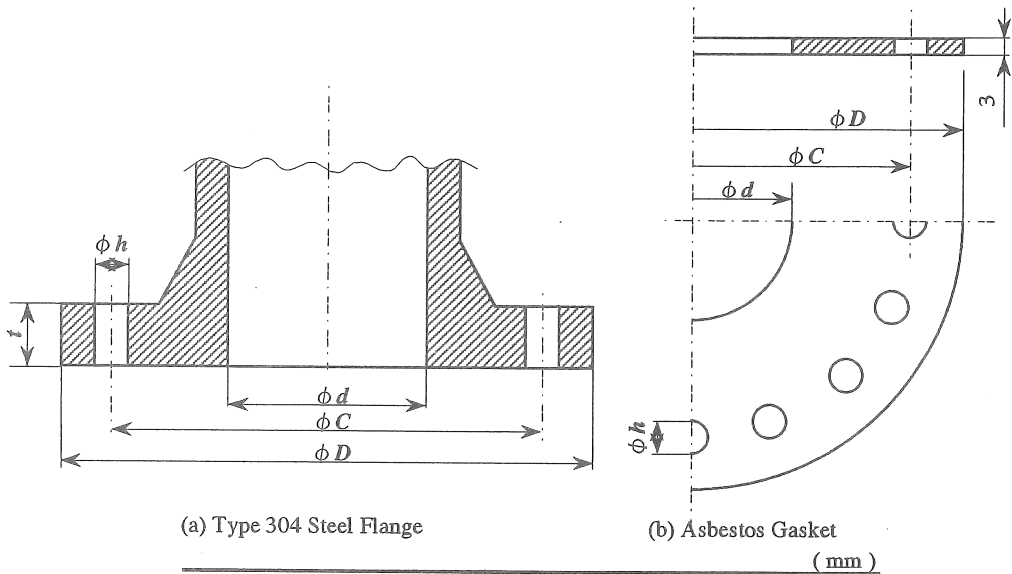


Fig. - 1 Crevice specimen for $E_{R,CREV}$ measurement.



Flange			Bolt			
D	d	t	C	number	h	name
445	318.5	24	400	16	25	M22

Fig. - 2 Schematic of the Type 304 steel flange, JIS10K-300, and the asbestos gasket.

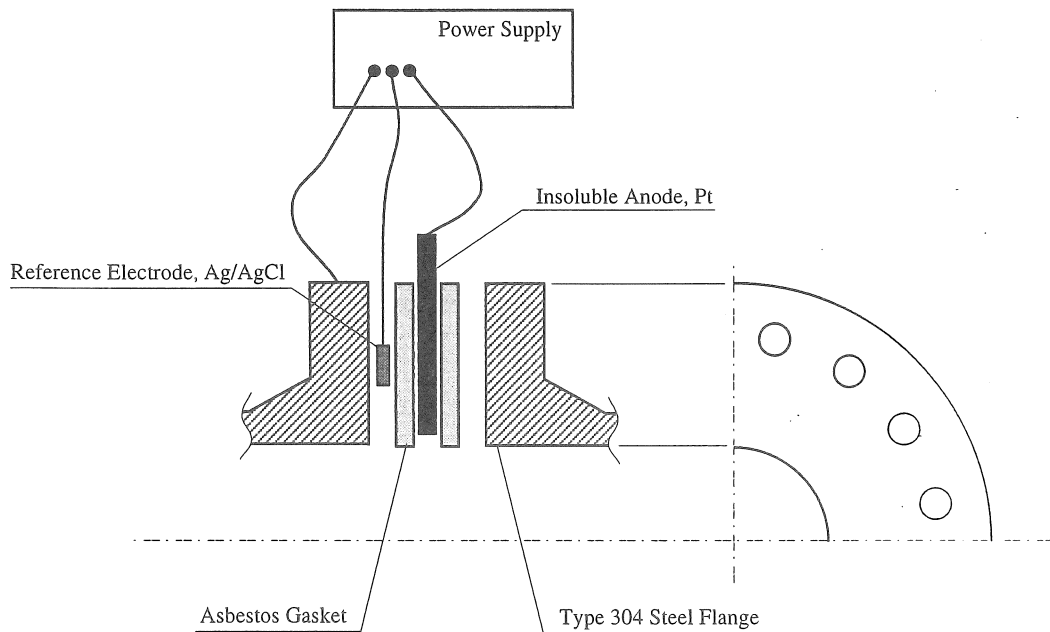


Fig. - 3 Schematic of the assembly of Flange / Reference Electrode / Gasket / Insoluble Anode / Gasket / Flange.

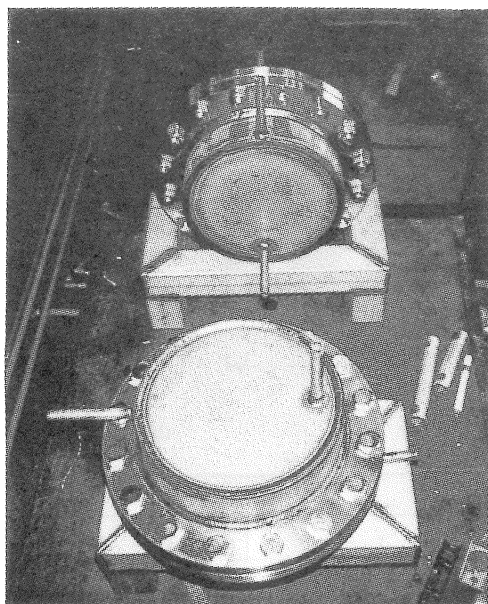


Fig. - 4 Assembly of the flange.

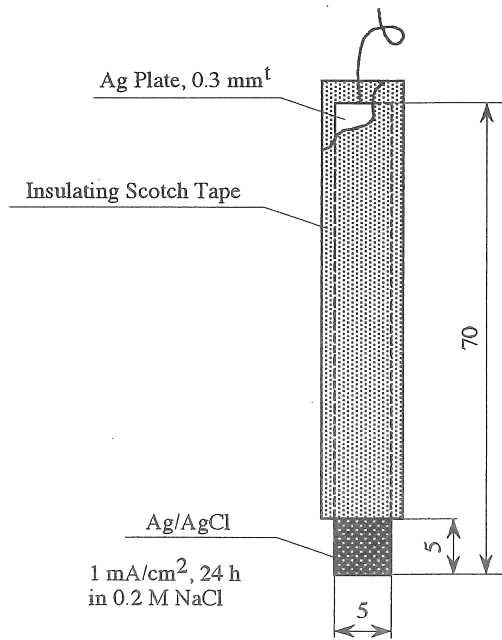


Fig. - 5 Schematic of the Ag/AgCl - electrode.

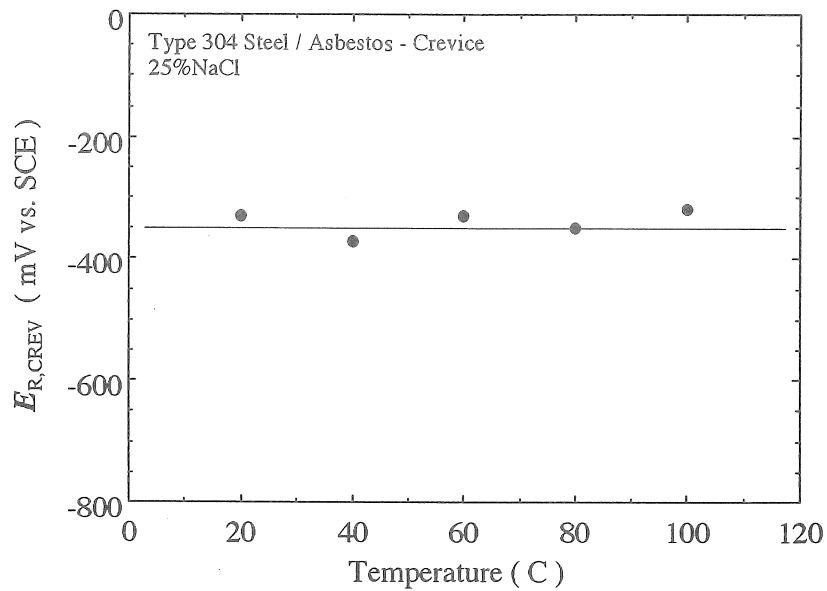


Fig. - 6 $E_{R,CREV}$ for Type 304 steel / Asbestos - Crevice in 25% NaCl solution at temperatures of 20 ~ 100 C.

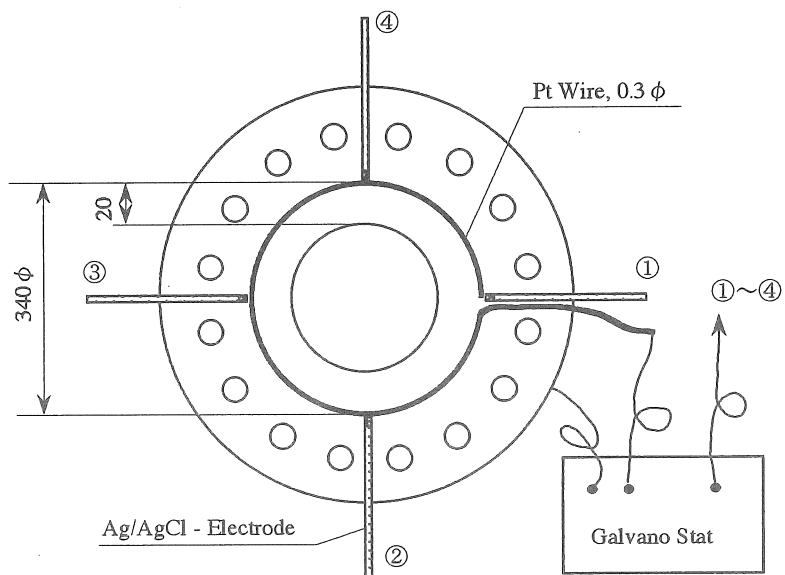


Fig. - 7 The positions of the Pt electrodes and the Ag/AgCl electrodes.

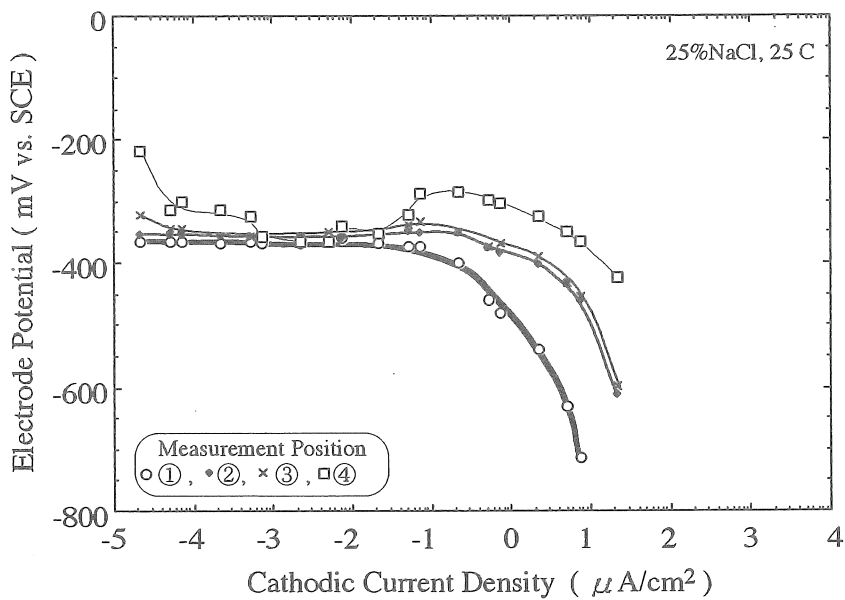


Fig. - 8 The relationships between the cathodic current density and the electrode potentials measured at the positions of ①, ②, ③ and ④.

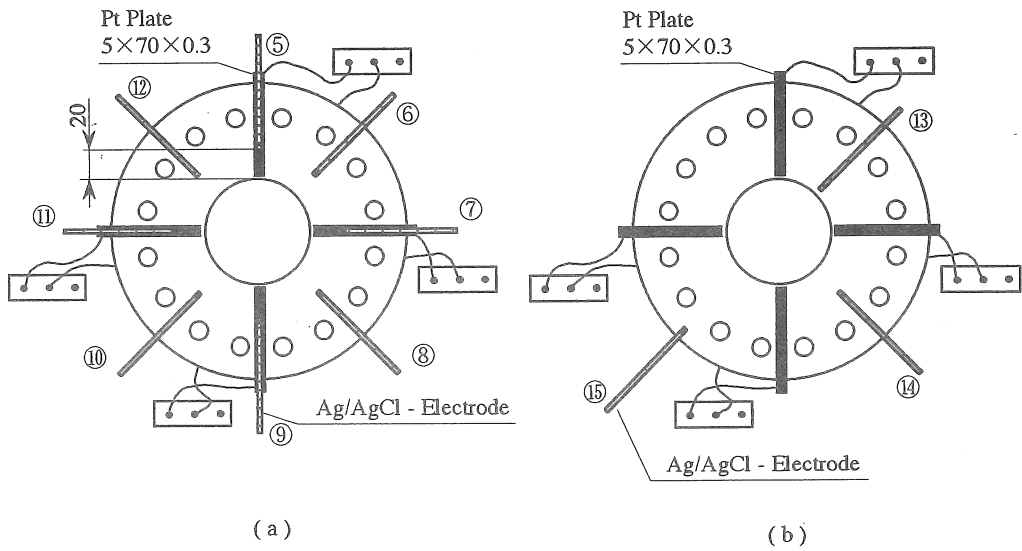


Fig. - 9 The positions of the Pt electrode and the Ag/AgCl electrodes.

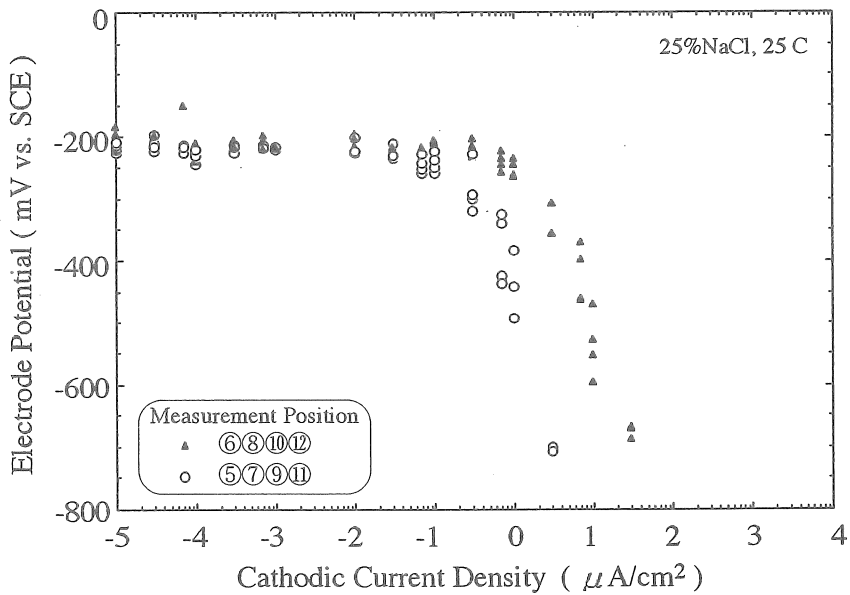


Fig. - 10 The relationships between the cathodic current density and the electrode potentials measured at the positions of 6, 8, 10, 12 and 5, 7, 9, 11.

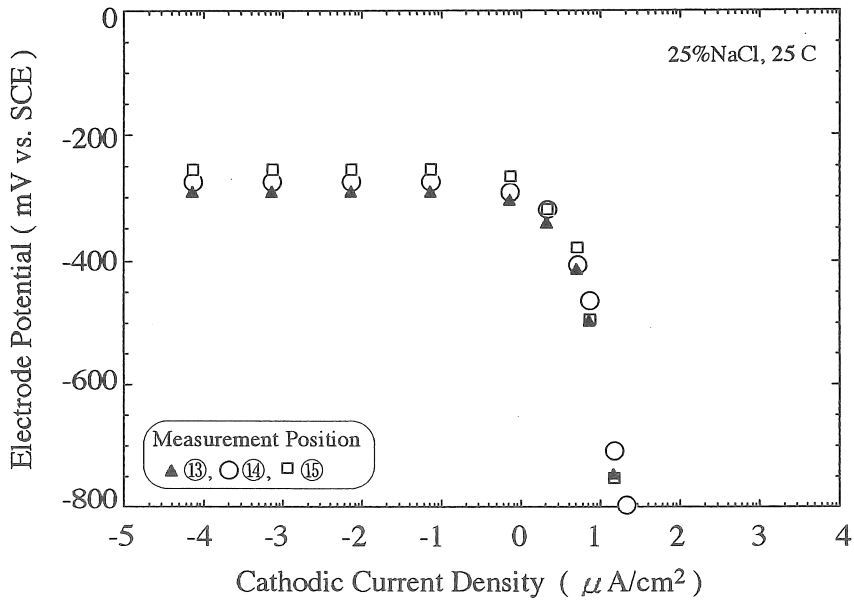


Fig. - 11 The relationships between the cathodic current density and the electrode potentials measured at the positions of ⑬, ⑭ and ⑮ .

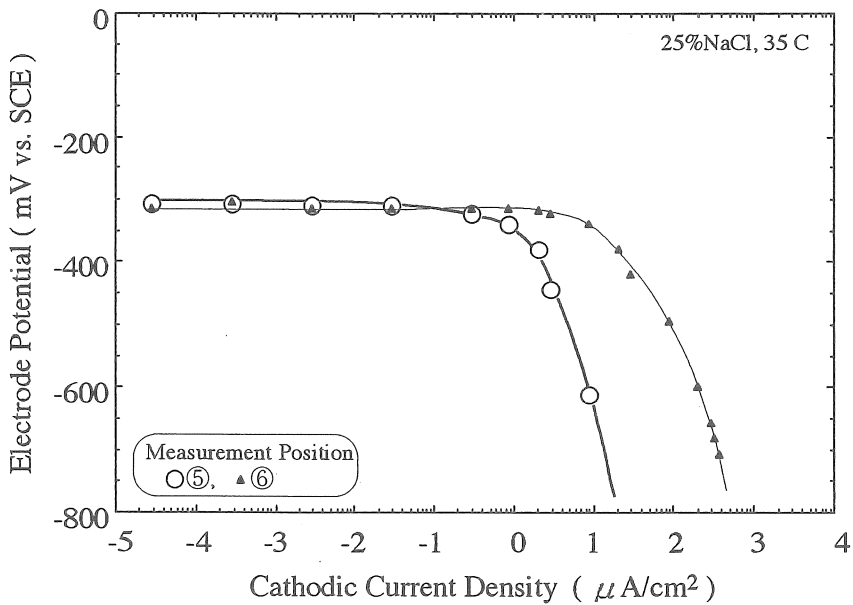


Fig. - 12 The relationships between the cathodic current density and the electrode potentials measured at the positions of ⑤ and ⑥ at 35 C .

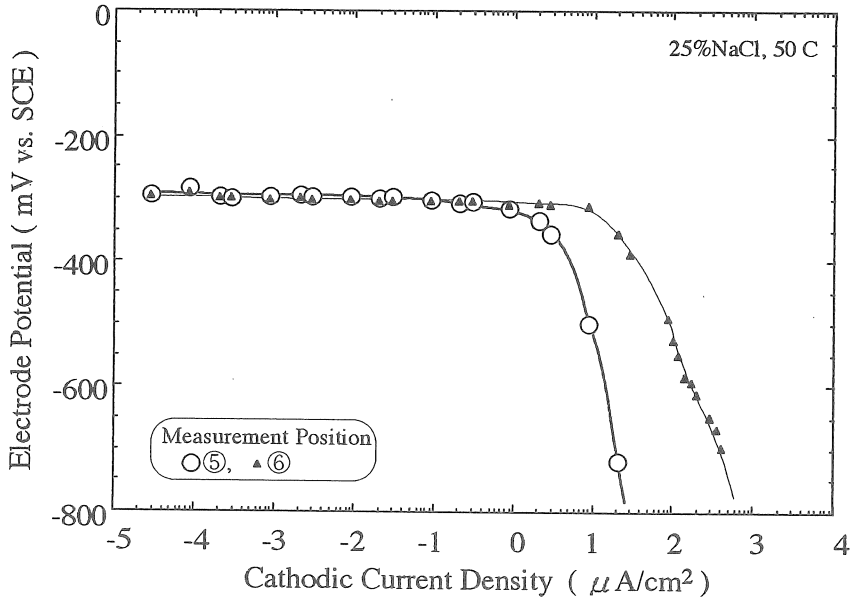


Fig. - 13 The relationships between the cathodic current density and the electrode potentials measured at the positions of ⑤ and ⑥ at 50 C .

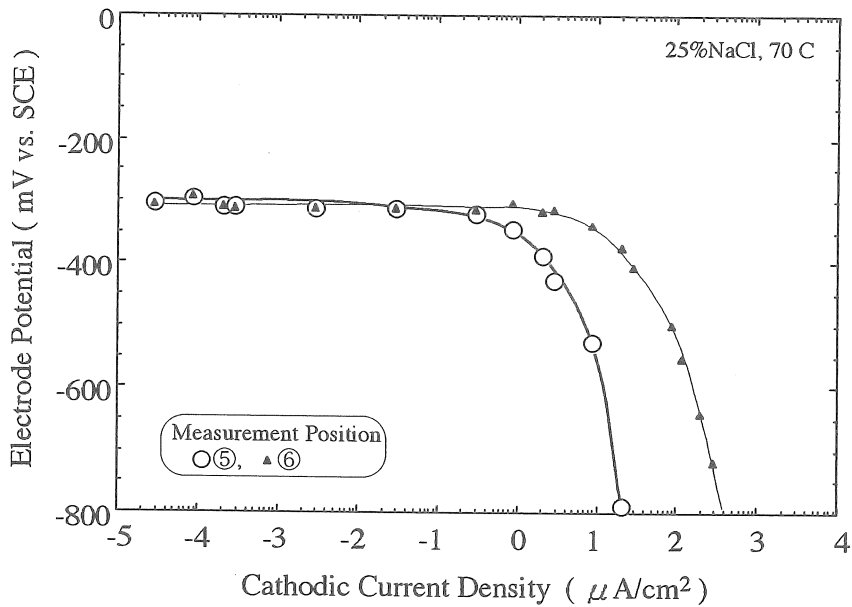


Fig. - 14 The relationships between the cathodic current density and the electrode potentials measured at the positions of ⑤ and ⑥ at 70 C .

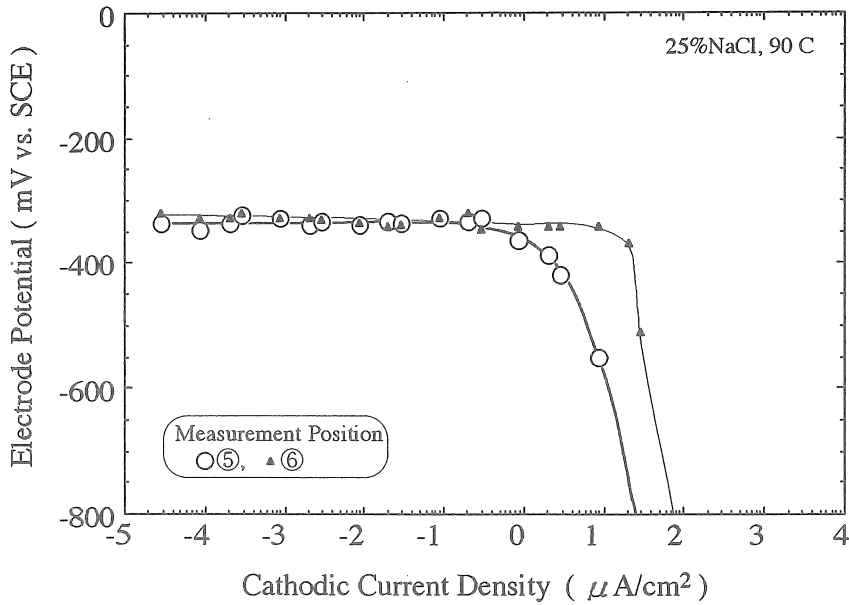


Fig. - 15 The relationships between the cathodic current density and the electrode potentials measured at the positions of ⑤ and ⑥ at 90 C .

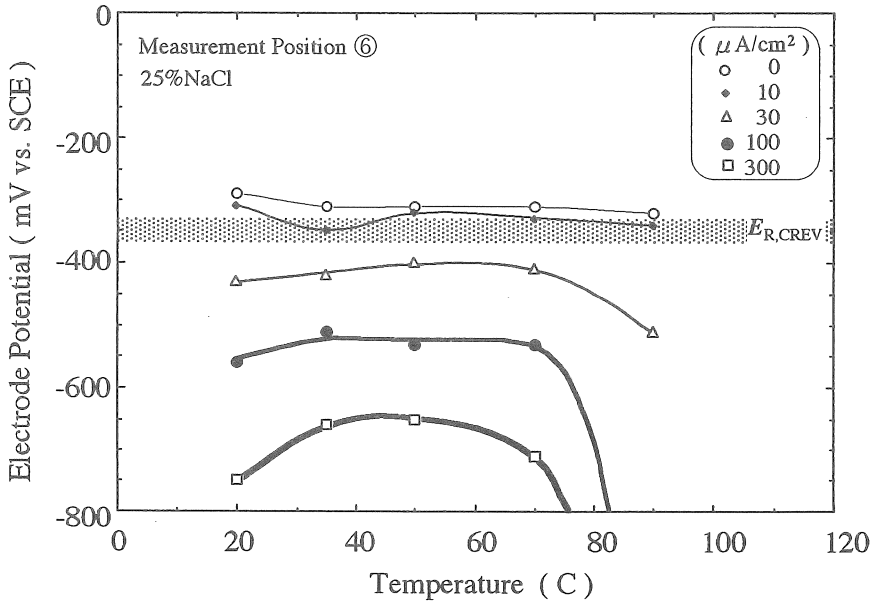


Fig. - 16 The electrode potentials measured at the position of ⑥ with the cathodic current density of 0 ~ 300 $\mu A/cm^2$ at temperatures of 20 ~ 90 C .

No.9605

Prevention of the Crevice Corrosion for the Large Flange of the Salt Manufacturing Plant by Inserting an Insoluble Anode

Shigeo TSUJIKAWA, Tadashi SHINOHARA, Yoichi KOJIMA
Dept. of Metallurgy, School of Engineering, The University of Tokyo

Summary

Stainless steels are commonly used in salt manufacturing plants. However, in the concentrated salt solution environment, the stainless steels inside the large flanges tend to suffer the crevice corrosion. The purpose of this study is to develop the technique to prevent the crevice corrosion completely by inserting an insoluble anode into the flange.

The crevice repassivation potentials, $E_{R,CREV}$, for the Type 304 steel / Asbestos - crevice were measured to be the values within -350 ± 20 mV vs. SCE in 25%NaCl solutions at temperatures from 20 to 100 C. The electrode potential for the Type 304 flange surface should be kept below the $E_{R,CREV}$ to avoid the crevice corrosion.

A flange cell was assembled and filled with 25% NaCl solution. The flange was JIS10K-300 made of Type 304 stainless steel, and asbestos gasket was sandwiched between it. With no applied external current, the electrode potentials for the Type 304 stainless steel measured with respect to the reference electrode inserted between the flange surface and the gasket were the values from -300 to -200 mV which were more noble than the $E_{R,CREV}$. By inserting a Pt electrode into the gasket and applying cathodic current on the flange surface, the electrode potential was found to decrease. However, when the current was applied from one long Pt wire electrode connected to one power supply, the electrode potential varies widely from position to position on the large flange surface. This fact suggested that, the Pt electrode and the power supply should be divided. When four Pt electrodes which were connected to four separated power supplies respectively were used, the potential variation range became small. With the average cathodic current density of $30 \mu A/cm^2$, the electrode potentials for all over the flange surface decreased below the $E_{R,CREV}$.