

9801 製塩装置におけるガルバニック腐食の調査と実験室試験に基づく有害度調査

助成研究者：竹本 幹男 (青山学院大学 理工学部)

製塩装置ではチタン、ハステロイ C(Hs-C)、オーステナイトあるいは2相ステンレスなど実に色々なクラッド鋼が使用されており、ガルバニック腐食(異種金属接触腐食)が問題となるケースがある。ガルバニック腐食は、カップルされた卑な金属の溶出をともない、装置の健全性や長期運転で大きな問題となる。平成10年度の研究助成では、製塩装置の現地調査をおこなって実体を把握すると共に、プラント操業条件を反映できる電気化学測定装置を開発してガルバニック腐食に関する基礎的情報をえ、有害度の評価を行った。実地調査の結果、ガルバニック腐食には1)加熱器の管板・管材異材金属によるガルバニック腐食のほか、2)溶接クラッド鋼に特有の鉄希釈溶着金属とクラッド鋼の接触腐食、クラッド Hs-C と炭素鋼の接触腐食があることが判明した。後者は、大型蒸発缶の健全性と寿命を著しく損なう危険性があるので、蒸発缶の運転条件を再現できる装置を作製した。すなわち、蒸発缶は、19-21wt.%Cl₂溶液が減圧沸騰状態にあるが、腐食を支配する溶存酸素濃度が測定されていない。そこで、運転中プロセスから採取した 85°C の苦汁溶液を 200mmHg まで減圧できる装置を作製し、Hs-C22、WEL308(SUS304 用溶接棒)、2相ステンレス DP-3、Ni、モネルなどの腐食電位、ガルバニック電流、分極曲線などを測定した。また、N₂-0.1Vol.%O₂ 混合ガスパージによる既報のデータとの比較を行った。

測定した金属の定常腐食電位は、溶接棒 Hs-C (+120mV vs.Ag/AgCl) と炭素鋼 (-630mV) の浸漬電位の範囲にあった。Hs-C の腐食電位は圧力が 350mmHg までは、減圧とともに約 200mV 卑になったが、沸騰(210mmHg)では+50-100mV になった。その他の合金の電位は圧力には依存せず一定であった。模擬溶接によって作製した 70wt.%Fe-Hs-C とクラッド Hs-C のガルバニック電流は 0.2-0.8mA/cm² にもなり、鮫肌状の高速腐食をうける。溶着金属中の鉄は、平均濃度が低くても、急速凝固に起因する層状濃度分布を示すため、鉄リッチ層が激しい選択腐食を受け極めて有害である。クラッド鋼の溶接においては、クラッド相の希釈を押しさえるための溶接施工法が守られるべきである。

9801 製塩装置におけるガルバニック腐食の調査と実験室試験に基づく有害度調査

助成研究者：竹本 幹男（青山学院大学 理工学部）

1. 研究目的

製塩装置では、多くのクラッド鋼が溶接されて使用されているが、実地調査を行った結果、ガルバニック腐食には2つの問題があることがわかった。すなわち、いわゆる異種金属接触によるガルバニック腐食と、クラッド鋼溶接によって発生する鉄希釈溶着金属とクラッド材（健全域）とのガルバニック腐食である。前者については、しかるべき絶縁がされれば大きな問題にはならないが、過熱器の管板・管材異種金属接触腐食に関する問題や、電位制御のための卑金属板の溶接による腐食が問題である。後者では、1) 鉄で希釈された溶着金属がガルバニック腐食で局部的に溶損されること、2) 局部腐食によって基材炭素鋼が露呈すると、基材鋼とクラッド材との2次ガルバニック腐食を誘発し、炭素鋼（通常6mm厚）がきわめて高速な腐食をうけ装置の運転を不可能にするという問題がある。本年度の研究としては、いくつかの異種金属接触腐食、希釈溶着金属と非希釈クラッド Hs-C とのガルバニック腐食に関する問題をとりあげた。

一方、多重効用缶は減圧で運転され、応力腐食割れや孔食が発生しにくい電位域でうまく運転していると考えられるが、運転条件下における濃厚塩水中の溶存酸素濃度が判っていない。溶存酸素濃度は腐食を支配する極めて重要な環境因子であるが、これが正しく測定されていない、あるいは測定することが極めて難しいという問題がある。従って、実験室試験においては実装置の運転条件（塩濃度、温度、減圧）における腐食情報を収集すべきである。そのための装置を試作する必要がある。

今年度の研究では、減圧苦汁溶液での各種金属の電位やガルバニック電流が測定できる腐食装置を開発すると共に、電気化学データを採取し、ガルバニック腐食の危険性について考察した。

2. 実験結果

2.1. 試験装置および試験片

減圧苦汁溶液で腐食実験の出来る図1に示すような装置を作製した。装置は、蒸発缶の運転条件を再現で出来るものとして、85°C、200mmHg までの減圧が出来る様にした。

照合電極には Ag/AgCl ガラス電極を使用し、槽内圧力と電極開放口が圧力平衡を保つタイプにした。減圧は 150mmHg まで可能であるが、80°C の苦汁溶液は 250 mmHg では沸騰する。腐食槽は、リフラックス・コンデンサーを介してダイヤフラム式真空ポンプで減圧され、ニードル・バルブを用いて所定の圧力に制御される。

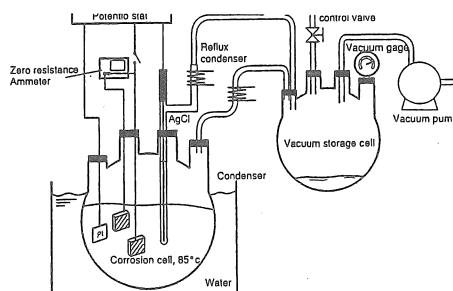


図1 減圧電気化学測定用腐食装置

また、減圧での溶存酸素濃度を近似するために三菱マテリアル(株)研究所が使用

した ($N_2+0.1Vol.\%O_2$) 混合ガスによるパージも行えるようにした。腐食電位の経時変化は電位差記録計で、ガルバニック電流は無抵抗検流計を用いて測定した。また、分極曲線はポテンシオスタットで測定した。試験溶液には、蒸発缶から採取された苦汁溶液を使用した。基本的な環境条件は、85C、210mmHg である。

表1 実験に用いた試験片種類と形状

板	Rod
クラッド Hs-C (基材炭素鋼)	C22 溶接棒
ハステロイ C22	DP3 溶接棒
モネル	SUS304 用溶接棒 WEL308
SUS304	純ニッケル
	純チタン

試験片には、表1のようにクラッド・ハステロイ C (Clad-HsC) 板 (現場装置よりの提供品)、Hs-C22 板、モネル板 (MMC 提供品)、TIG 溶接用 Hs-C22 棒(1.6mmφ)、2相ステンレス DP-3 棒(2mmφ)、WEL308 (SUS304 用溶接棒,16mmφ)、純チタン (1mmφ)、純ニッケル (1mmφ) を用いた。クラッド HsC、C22 板については、20mm□に切断後、側面に 1.8mmφのエンドミルで深さ 3mm まで穿孔したのち、1.78mmφの銅線を挿入してかしめしたのち、10x10mm□を残してシリコンシーラントで絶縁被覆した。棒状 (以後 rod という) 試験片では、先端部 (露出面積 2 cm²) を残してシリコン・シーラントで絶縁被覆して電極とした。また、炭素鋼上に Hs-C22 をビードオン TIG 溶接して作製した希釈溶着金属を用意し、それらと Hs-C22 のガルバニック腐食と分極曲線を調べた。いずれも#1000 エメリー研磨後使用した。

2.2 腐食電位

210mmHg までの減圧下における Hs-C rod の腐食電位の経時変化の一例を図2に示す。

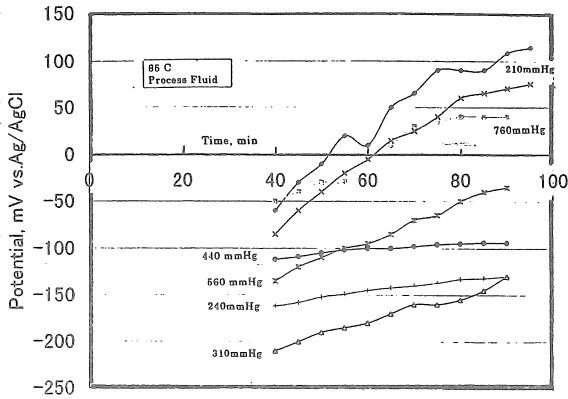


図2 85°C、減圧プロセス流体中における Hs-C rod の腐食電位

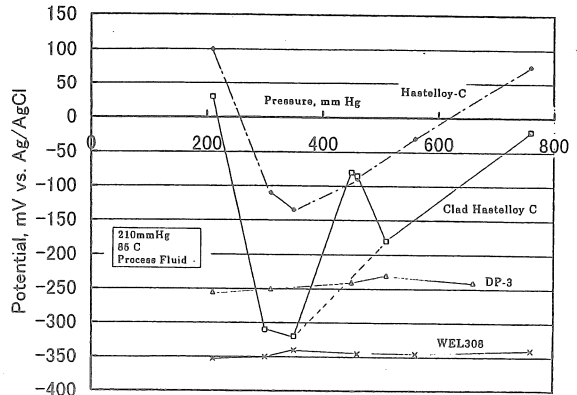


図3 各種金属の定常腐食電位と圧力の関係

初期の電位変動は極めて複雑であるが、ほぼ定常に達したときの電位を比較すると図3のようになる。図3には4種類の金属の定常電位を圧力の関数として示したが、鉄の腐食電位は-620から-650mVである。一方、Hs-Cでは、TiG用溶接棒(rod)を用いて測定した電位とクラッド Hs-C の電位には、100から200mVもの電位差がある。図3には、Hs-C rod の 210、430、760mmHg での電位のばらつきの範囲を示したが、定常電位には約30mV程度のバラツキが観察される。しかし、rod と clad Hs-C での100mV以上の電位差は腐食現象を考えるうえでは無視できない大きな問題で、その原因について今後詳細に検討する必要がある。

腐食電位は、300mmHgまではほぼ単調に卑方向にシフトするが、沸騰ではかなり貴な電位になり、隙間腐食や孔食を起こしやすくなる。クラッド Hs-C の電位は、rod Hs-C と同じような電位の圧力依存性を示すが、450と460mmHgで測定した電位は rod Hs-C と同じ電位を示している。鉄による表面汚染やコーティング法が原因とも考えられるが、200mVを超えるような電位のバラツキの原因については検討中である。

クラッド Hs-C は苦汁溶液で隙間腐食が発生するとされ、隙間腐食再不働体化電位が報告されているが、(N₂+0.1Vol.%O₂) 混合ガスパージを使用している。そこで、混合ガスパージと210mmHgでの腐食電位をしらべ、混合ガスで溶存酸素濃度がシミュレーション出

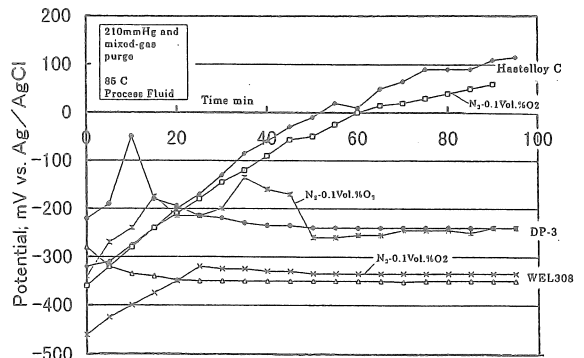


図4 減圧と(N₂+0.1Vol.%O₂)混合ガスパージによる腐食電位の比較

来ているか否かを調べた。Hs-C, DP-3, WEL308 rod についての結果を図 4 に示す。DP-3 と WEL308 の定常電位は数 mV の範囲で一致しているが、Hs-C のそれは 50mV 程度異なっている。しかし、Hs-C の腐食の電位がバラツキやすいこと (最大 35mV) を考えれば、(N₂+0.1Vol.%O₂) 混合ガスパージは蒸発缶の溶液条件を再現していると考えられる。85° C の (N₂+0.1Vol.%O₂) ガスパージした 22wt.%Cl 溶液での Hs-C22 の隙間腐食再不働体化電位は-100mV vs.S.C.E と報告されているので (Ag/AgCl 電位の S.C.E に対する電位は-4mV)、Hs-C は隙間腐食を起こす可能性がある。しかし、これはあくまで希釈されない Hs-C 合金について言えることで、鉄に希釈された Hs-C の腐食電位はかなり低であることを考えれば、隙間腐食よりも危険なガルバニック腐食に注意を払うべきであろう。

なお、図に示した金属間で最も電位差の大きい Hs-C と SUS308 の定常ガルバニック電流は、430mmHg で 0.3 μA/cm²、550mmHg では 0.6 μA/cm² であった。従って、蒸発缶 (210mmHg) では、アノード (SUS304)/カソード (Hs-C) 面積比が 1 なら、1 μA/cm² 以上 (一ヶ月あたり 0.1mm) の腐食をうける。

図 5 には、蒸発缶運転条件における各種金属の定常腐食電位を示す。このうち、上から 2 番目の Fe-Hs-C は、鉄に希釈された Hs-C の腐食電位であるが、この電位は鉄含有率に依存し、実験範囲では-430 から-450 mV の範囲にあり、モネルよりも卑で孔食を起こすことはない。ガルバニック腐食による加速的局部溶解の方が問題である。

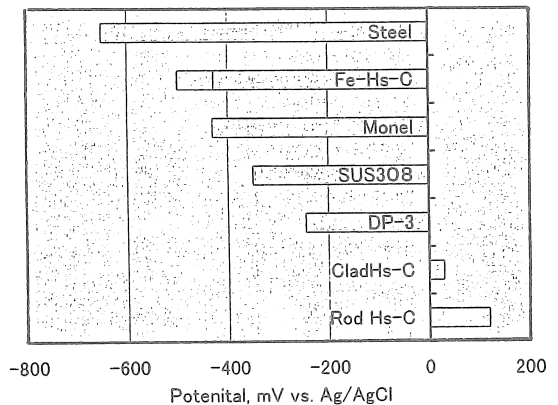


図 5 各種金属の蒸発缶 (85°C、200mmHg) における定常腐食電位

2.3 ガルバニック腐食

現地調査で明らかにされたガルバニック腐食は、98 年度のクラッドステンレス鋼の SCC による基材炭素鋼 SUS 316 のガルバニック腐食、99 年度におけるクラッド Hs-C と溶着金属 (鉄希釈 Hs-C) および希釈部の局部腐食によるクラッド Hs-C と鉄のガルバニック腐食である。

1) SUS 304 と炭素鋼のガルバニック腐食

露出面積を 1cm² とした時の定常ガルバニック電流と圧力の関係を図 6 に示す。210 mmHg では、0.06mA-

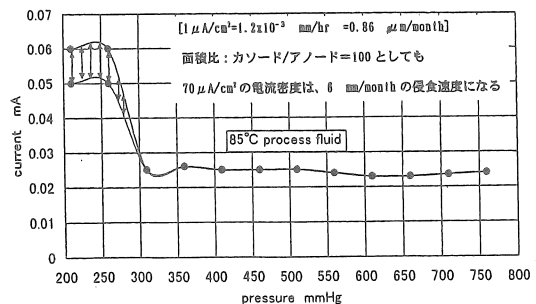


図 6 SUS304 と炭素鋼のガルバニック電流

0.05mA もの大きなガルバニック電流を示す。電流密度 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ は、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mm/hr} = 0.86 \mu\text{m/month}$ に該当するので、カソード面積/アノード面積を 100 としても $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ は一ヶ月あたり 6mm の腐食速度になる。実際の循環配管での面積比はさらに大きいであろうから、クラッド 304 層の SCC が基材炭素鋼まで到達すると、1ヶ月以内に基材鋼を貫通するほどの速度である。

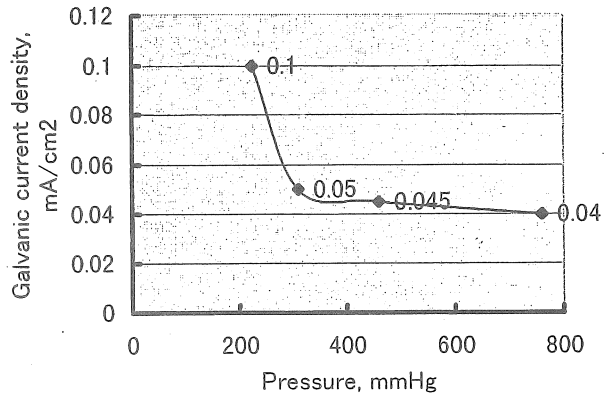


図7 Hs-C と炭素鋼のガルバニック電流

2) Hs-C と炭素鋼のガルバニック腐食

1) よりも大きな電位差があるため、図7に示すように 210 mmHg、80°C では、0.1mA ものガルバニック電流が見られる。すなわち、クラッド Hs-C 相がガルバニック腐食でなくなって、基材鉄が露出されると 7mm 厚さの基材は1ヶ月もたない。約2時間のガルバニック腐食後には、Hs-C 表面に簡単には除去しにくい鉄(やや薄い赤)が析出するが、鉄錆をもつ Hs-C の腐食電位は -560mV になる。

3) 鉄希釈 Hs-C と Hs-C のガルバニック腐食

3-A) 炭素鋼上にビードオン TIG 溶接した鉄希釈 Hs-C と健全 Hs-C

色々な溶込み率のビードオン溶着金属を作製したが、図8には最も希釈の高い溶着金属の EPMA 分析結果を示す。断面のナイターエッチングでは、周囲の鉄はエッチングされるが溶着金属はエッチングされていない。実体顕微鏡写真では、反射光の関係で周囲が光

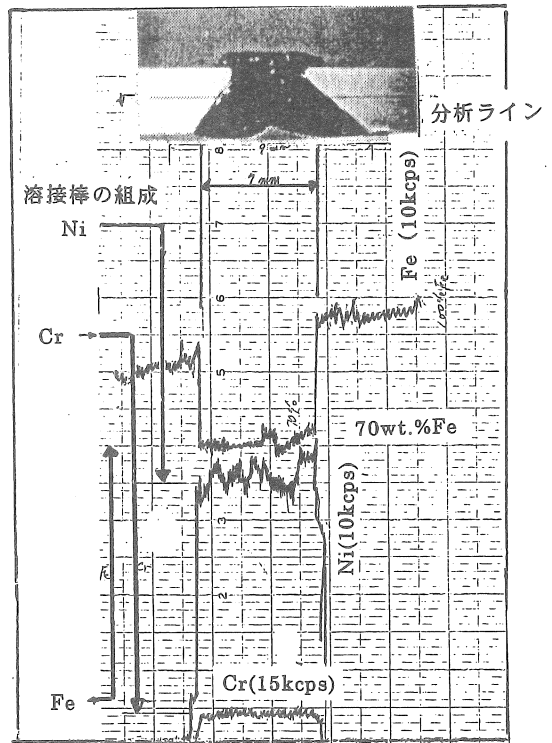


図8 70wt.%鉄希釈 Hs-C 溶着金属の元素分布

っているが、この部分がエッチングされている。溶着金属の鉄濃度は70%程度でナイトールではエッチングされないが、Hs-C とカップリングすると苦汁溶液中では図9に示すような高い電流密度を示す。電流密度を $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ としても、厚さ2mmクラッド層は1ヶ月以内に貫通されることになる。一般に Hs-C 合金中の Fe 濃度は10%までは、耐食性に大きな影響を与えないと言われている。図8,9のケースは極端な場合であるが、クラッド鋼の溶接では、すべてのパスを Hs-C 溶接棒で行うことはもちろん、製塩プラントでは塩付着防止のため余盛りを除去するため、必要に応じてダミー層をおく溶接も必要である。また、溶接止端部はダブル入熱となり、希釈率を大きくする傾向があるので、特に注意が必要である。

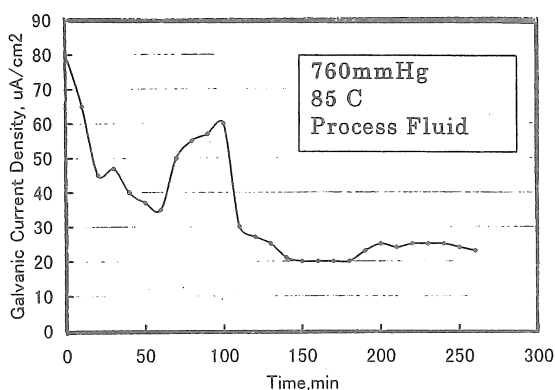


図9 70%鉄希釈 Hs-C と健全 Hs-C の 760mmHg 苦汁溶液におけるガルバニック電流

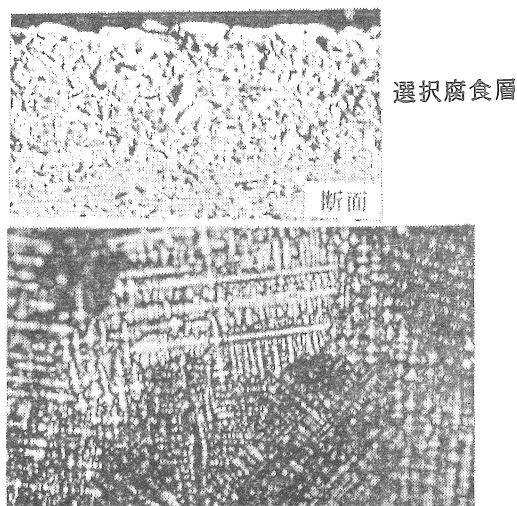


図10 70%鉄希釈 Hs-C の苦汁溶液による鮫肌状腐食

溶着金属中の鉄濃度は均一ではないため、図9の高い電流を示した100分近傍でスポット状の赤錆発生が見られた。カップル電位は、-560 から -580 mV でモネル (-430mV) と炭素鋼 (-650mV) の間にある。アノード分極後のこの試験片は、図10に示すように鮫肌状になっており、表面は黒錆で覆われていた。鮫肌状アタックの断面組織はポーラスになっているが、鉄が選択溶解したことを示唆している。現場装置でも鮫肌状アタックが見られることがあると言われており、Hs-C が鉄に希釈されていることを示唆している。

3-B) 鉄希釈 Hs-C とクラッド Hs-C のガルバニック腐食

クラッド Hs-C に深さをかえた 60° 開先加工 (開先深さ: 3 および 2.5mm) を行ったのち、Hs-C 溶接棒でメルトラン TIG 溶接を行なうことによって、平均鉄濃度が約 25wt.% と 10% の溶着金属を作製した。図11,12 は鉄希釈溶着金属 (Fe-HsC) と健全 Hs-C とのガルバニック電流で、25wt.% 溶着金属では $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ になる。希釈溶着金属表面積とクラッド (健全)

Hs-C の面積比を考えれば、許容できない電流密度である。ガルバニック腐食試験後には縞状の黒錆びが見られるが、急速溶融・凝固（模擬溶接）によって局所的に鉄濃度の高い部分が縞状に発生するため、一様濃度を示す固溶体で観察されるよりもはるかに危険である。すなわち、鉄濃度の高い相が高速選択溶解をするので、溶接による鉄の希釈を避ける溶接施工が確立されるべきである。

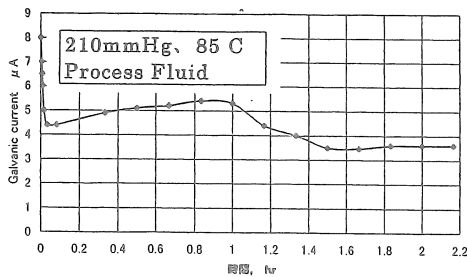


図 11 平均鉄濃度 20wt.%の希釈 Hs-C (Fe-Hs-C) と健全 Hs-C のガルバニック電流

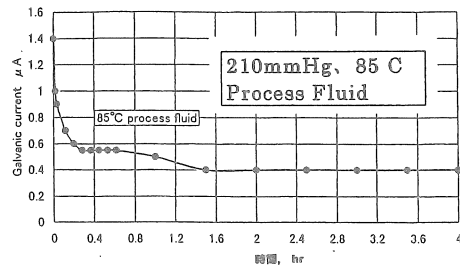


図 12 平均鉄濃度 10wt.%の希釈 Hs-C (Fe-Hs-C) と健全 Hs-C のガルバニック電流

3. 結言

製塩装置で問題となるいくつかのガルバニック腐食について実地調査を行うと共に、蒸発缶運転条件が再現できる装置を試作し、電気化学データを得た。

得られた結果は以下のように要約される

- 1) ガルバニック腐食には、電氣的絶縁の出来ない異種金属接触によるものと、クラッド鋼の溶接に伴う鉄希釈溶着金属とクラッド材との接触腐食とがある。本研究では、ハステロイ C、2相ステンレス DP-3、SUS304 (WEL308)、モネルなど製塩装置で使用されている電気化学データを、減圧の出来る腐食セルを試作し、運転条件に近い条件 (プロセス流体、85°C、200-250mmHg) で測定した。
- 2) 各金属の定常腐食電位は、Hs-C の +160mV から炭素鋼の -650mV の範囲にあり、最も大きな電位差をしめす炭素鋼と Hs-C のガルバニック腐食では 0.1mA/cm² ものガルバニック電流が観察される。WEL308 と鉄のガルバニック電流は 0.08mA/cm² に達する。
- 3) クラッド鋼の不適切な溶接によって生成する鉄希釈溶着金属では、急速凝固によって鉄濃度の高い相が生成し、選択的高速溶解を起こす。Hs-C では、平均的鉄濃度が

20wt.%以上になると許容できないガルバニック腐食を健全クラッド材との間で発生する危険性が高い。希釈を押さえるための溶接施工が不可欠である。

謝辞

本研究は財団法人ソルトサイエンス研究財団の平成10年度研究助成金と塩事業センターからの助成金によってなされた。試験片を提供された三菱マテリアル技術研究所金属材料研究部に謝意を表す。また、製塩装置実地調査の機会を与えられ、かつ試験片および苦汁溶液をはじめ、貴重な情報を提供された鳴門塩業株式会社に深甚の謝意を表す。

引用文献

- 1) 菅原ら、腐食防食協会 材料と環境 98, 講演予講集 98 'A-202
- 2) 竹本ら、日本海水学会誌、52(2)(1998)98

Harmfulness of Galvanic Corrosion in Salt Producing Plant
-On-site Inspection and Laboratory Test Simulating the Process Condition-

Mikio Takemoto, Aoyama Gakuin University

Summary

Galvanic corrosion is important problem in salt producing plant made of clad-steel with such various alloys as Hastelloy-C, Monel, austenitic and dual-phase stainless steels. The author first studied the galvanic corrosions in salt producing plants. Two types of galvanic corrosion were revealed, i.e., 1) most typical galvanic corrosion between the tube sheet and tube made of different alloys, and 2) accelerated preferential attack of weld-metal (or bead) diluted with substrate iron at being coupled with clad Hastelloy and further the catastrophic dissolution of substrate steel coupled with clad Hastelloy. Any types of galvanic corrosion occur in evacuated highly concentrated chloride solution whose dissolved oxygen concentration, particularly important factor controlling the corrosion behavior, is unknown. This year's laboratory research aimed to study the latter one by developing an electrochemical apparatus which simulates the process fluid chemistry in evaporator. The author obtained the fundamental electrochemical data such as corrosion potential, galvanic current density as a function of pressure (760-200mmHg) by using a 20 wt.% Cl⁻ solution sampled from actual evaporating vessel. The steady state corrosion potential of Hs-C22, DP3, Monel, Type 304 (WEL308) and carbon steel were measured at 85 C. Galvanic current density of Hs-C/carbon steel, SUS304/carbon steel and Hs-C diluted with iron/Hs-C22 were also measured. The weld metal diluted with iron, induced during welding of Hs-C clad steel, showed extremely high anodic dissolution of lamella shaped iron-rich phase produced by rapid solidification, and lead to catastrophic failure of welded clad-steel evaporator. Welding specification to minimize the dilution of weld metal by iron should be taken for clad steel.