

6

助成番号 0006

高耐食性金属材料の製塩プラントにおける可使用条件の確定

助成研究者：兒島 洋一（東京大学大学院工学系研究科）

高温・高Cl⁻濃度環境の製塩プラント環境では、通常のスチンレス鋼は孔食を起こす。ニッケル基合金・チタン合金等の使用がその対策の一つとなるが、これらにもすきま腐食が懸念される。各高耐食性合金のすきま腐食の臨界条件を明示したデータベースを構築することは、設計段階においてプラント腐食事故の根絶を図れるという点において意義がある。この臨界条件の決定には腐食すきま再不動態化法が最も適している。そこで今回は、0.012～0.42 mass%のFeをそれぞれ含むTi-Fe合金について再不動態化測定を行い、温度・NaCl濃度・電極電位に関する耐すきま腐食可使用条件を確定し、これに及ばずFe量の影響を明らかにした。結果をすきま腐食マップとして図に示す。

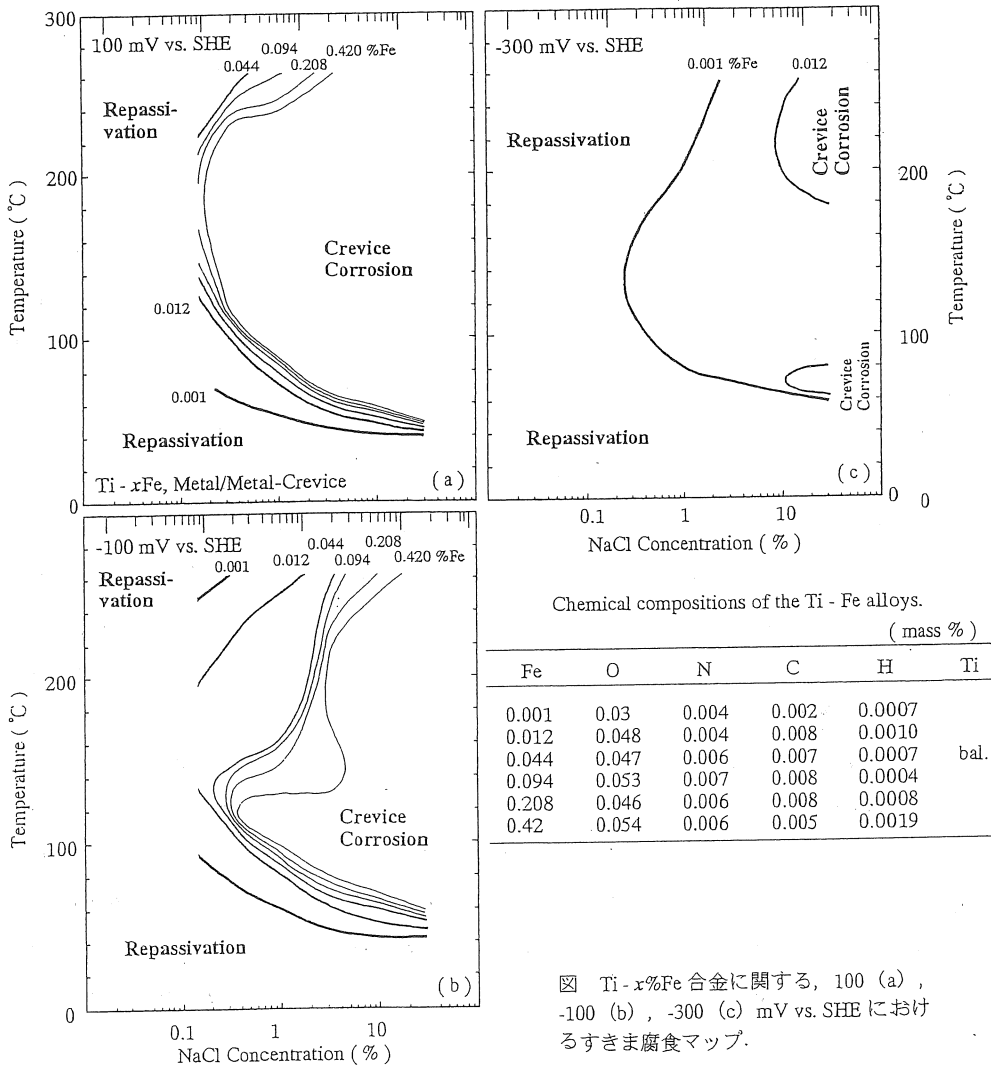


図 Ti-x%Fe合金に関する、100 (a), -100 (b), -300 (c) mV vs. SHEにおけるすきま腐食マップ。

6

助成番号 0006

高耐食性金属材料の製塩プラントにおける可使用条件の確定

助成研究者：兒島 洋一（東京大学大学院工学系研究科）

1. 研究目的

製塩プラントにおける高温・高塩化物イオン (Cl^-) 濃度環境では、通常のステンレス鋼は激しく孔食を起こす。ニッケル基合金・チタン合金等の使用がその対策の一つとなるが、これらにも使用環境条件によって、孔食よりマイルドな環境でも起こりうるすきま腐食が、フランジ面等で起こる場合がある。また、これら高耐食性合金の利用は高価格が難点である。すきま腐食の臨界条件は、電極電位・温度・ Cl^- 濃度に関して存在する。したがって、各耐食性合金のすきま腐食臨界条件を明示したデータベースを構築することは、それに基づいて、各種合金を使用環境に応じて必要十分に使いこなし、プラント設計段階において腐食事故の根絶・メンテナンスフリー化を図ることができる、という点において意義がある。しかしながら、これら高耐食性合金の臨界条件は、腐食研究において従来より行われてきたすきま腐食発生試験では求めにくいこともあり、明確な報告例は少ない。そこで、製塩プラントプロセス環境を模擬した高温・高 Cl^- 濃度液中で、各種高耐食性合金の温度・ Cl^- 濃度・電極電位に関する可使用条件を、これらを確定できる唯一の方法である腐食すきま再不動態化法¹⁾を用いて求め、データベース化することを念頭に本研究に着手した。

筆者らは既に、工業用純チタン (C.P. Ti) について、250℃までの塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液中において腐食すきま再不動態化法測定を行い、その臨界条件を Fig. 1, 2 および 3 に示すごとく報告している^{2, 3)}。一方、Ti の主な不純物金属元素は鉄 (Fe) である。JIS 規格では、2 および 3 種 C.P. Ti の Fe 含有量は <0.15, <0.20 および <0.30 mass% とそれぞれ定められており、Fe はこの規格範囲であっても Ti の耐食性に影響を与えるという報告がいくつかある⁴⁻⁸⁾。筆者らも 100℃・25% NaCl 水溶液中においてすきま再不動態化法測定を行い、0.1% までの Fe は Ti の耐すきま腐食性を向上させることを確認した^{9, 10)}。そこで今回は、0.012 ~ 0.42 mass% の Fe をそれぞれ含む Ti-Fe 合金について、250℃までの 0.3 ~ 25% NaCl 水溶液中ですきま再不動態化法測定を行い、温度・NaCl 濃度・電極電位に関する可使用条件を確定し、これに及ぼす Fe 量の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 研究方法

供試材の化学組成を Table に示す。No. 1 は 3N 以上の高純度 Ti である。No. 2 ~ 6 は高純度 Ti に 0.012 ~ 0.42 mass% の Fe がそれぞれ添加された高純度 Ti-Fe 合金である。この供試材からすきま試

片を組み立てた。すなわち、供試材をねじつき環状板に機械加工し、この2枚をC.P. Ti製ボルトに締め合わせ、内・外径がそれぞれ $10 \cdot 20 \text{ mm } \phi$ の環状面(すきま面)の相接する金属/金属-すきまをもつ試片とした。すきま面はSiC紙#1500まで湿式研磨し、試験液で濡らした後ボルトに指締めした。組み立て後は速やかに試験に供した。

試験液は脱イオン水と特級NaCl試薬とから調製したNaCl水溶液である。試験槽には、東伸工業(株)製のオートクレーブを用いた。容器材料はハステロイC-276、内容積は310 mLである。このオートクレーブに、170 mLの試験液を入れ、純度5N5の N_2 ガスで少なくとも30 min脱気した。試片を装着してから密閉し、 N_2 ガスにより容器内圧力を 10 kgf/cm^2 としてから昇温した。照合電極には、圧力平衡外部装着型の銀/塩化銀/0.1M塩化カリウム電極(Ext. Ag/AgCl/0.1M-KCl)を用いた。

再不動態化法測定は、以下の各段階を踏まえる。すなわち、発生段階で試片にすきま腐食を起こし、成長段階ですきま面の最大侵食が臨界深さ $h^*1)$ を超えるまで成長させ、再不動態化段階で保持条件を段階的に緩和してゆく。この最終段階では、各保持条件におけるすきま腐食の成長継続の有無を確認し、腐食すきまが再不動態化する時の条件—再不動態化条件—を決定する。本報では、おもに再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ を、また一部で再不動態化温度 $T_{R,CREV}$ を測定した。 $E_{R,CREV}$ を測定するときの基本操作は、以下のようである。槽への試片装着後、昇温中をも含め、保持条件がすきま腐食域からはずれないように、電位をすきま腐食電位域に保持する。試片電流 I が増加してその上限値 I_H に達した後は、この I_H を保つ電位操作を時間 T_1 続ける。その後電位を $10 \text{ mV}/10 \text{ min}$ の速度で段階的に下げてゆき、試片電流がしきい値 I_L をきった後は、下げる速度を $10 \text{ mV}/60 \text{ min}$ として、試片電流の増加傾向の無くなった最も貴な電位を $E_{R,CREV}$ とする。 I_H は、室温~250°Cの測定においてそれぞれ $500 \mu\text{A} \sim 10 \text{ mA}$ 、 T_1 は10 h程度とする。 $T_{R,CREV}$ 測定では、再不動態化段階において定電位に保持し、保持温度を $10^\circ\text{C}/24 \text{ h}$ で段階的に下げる。

3. 研究結果

0.3~25%の各NaCl水溶液中で測定した $E_{R,CREV}$ および $T_{R,CREV}$ を、Fig. 4 (a)~(e)の各図中にそれぞれプロットした。 $E_{R,CREV}$ については、各NaCl濃度毎のFe含有量依存性としてFig. 5

(a)~(e)に、各温度毎のNaCl濃度依存性としてFig. 6 (a)~(f)の各図中にそれぞれプロットした。これらから、Fe量とともに耐すきま腐食性は向上し、 $E_{R,CREV} \cdot T_{R,CREV}$ ともに高くなり、

Table Chemical Compositions of the Ti - Fe Alloys. (mass %)

No.	Fe	O	N	C	H	Ti
1	0.001	0.03	0.004	0.002	0.0007	
2	0.012	0.048	0.004	0.008	0.0010	
3	0.044	0.047	0.006	0.007	0.0007	bal.
4	0.094	0.053	0.007	0.008	0.0004	
5	0.208	0.046	0.006	0.008	0.0008	
6	0.42	0.054	0.006	0.005	0.0019	

この傾向は希薄溶液ほど大きいことがわかる。

これら電極電位の測定値 (vs. Ext. Ag/AgCl/0.1M-KCl) を, Macdonaldらの式¹¹⁾を用いてより一般的な各温度 (T) における標準水素電極基準値 (vs. SHE at T) に換算し, 100, 0, -100, -200 および -300 mV vs. SHE における, NaCl濃度および温度に関するすきま腐食マップを作成した。これらを Fig. 7 (a) ~ (e) にそれぞれ示す。各電位におけるすきま腐食領域は, Fe量とともに小さくなり, この傾向は卑電位域ほど顕著である。

4. 考 察

0.001 ~ 0.42% の Fe を含む Ti - Fe 合金について, 250 °C までの 0.3 ~ 25 % NaCl 水溶液中において, 温度・NaCl 濃度・電極電位に関するすきま腐食臨界条件をすきま再動態化法を適用してもとめた。こうしてこれらの可使用条件を確定し, これに与える Fe の影響を明瞭に示した。Fe は調べた含有量の範囲において, その含有量の多いほど可使用域を拡大しており, この傾向は他の研究者の報告^{7, 8)}と合致している。Fe は Ti の耐食性に悪影響を与えるという報告もみられる⁴⁻⁶⁾が, これらはすべて酸性溶液中における活性溶解速度に関するものである。実機に C. P. Ti を採用する場合, その環境条件を Fe 含有量を考慮した可使用条件に照合しなければならない。

5. 今後の課題

その他の高耐食性合金のについても, 腐食すきま再動態化法測定を進め, 可使用条件のデータベース化を進めることが必要である。

6. 文 献

- 1) 辻川茂男: 第103回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, 東京, (1995), 1.
- 2) 児島洋一, 辻川茂男: 「第39回腐食防食討論会予稿集」, p. 19 (1992) .
- 3) S. Tsujikawa and Y. Kojima: Scientific Basis for Nuclear Waste Management, XVI, p. 311 (1993).
- 4) 武藤 泉, 他: CAMP ISIJ, 2, 1319 (1989).
- 5) 高村 昭, 他: 防食技術, 19, 232 (1970) .
- 6) 耐食性分科会: チタニウム・ジルコニウム, 34, 21 (1986) .
- 7) 耐食性分科会: チタニウム・ジルコニウム, 35, 223 (1987) .
- 8) L.C.Covington, R.W.Schutz: ASTM STP 728, p.163 (1979).
- 9) 児島洋一, 辻川茂男: 「第37回腐食防食討論会予稿集」, p. 423 (1990) .
- 10) S. Tsujikawa and Y. Kojima: Scientific Basis for Nuclear Waste Management, XIV, p. 261 (1991).
- 11) D. D. Macdonald: J. Electrochem. Soc., 126 (1979), 908.

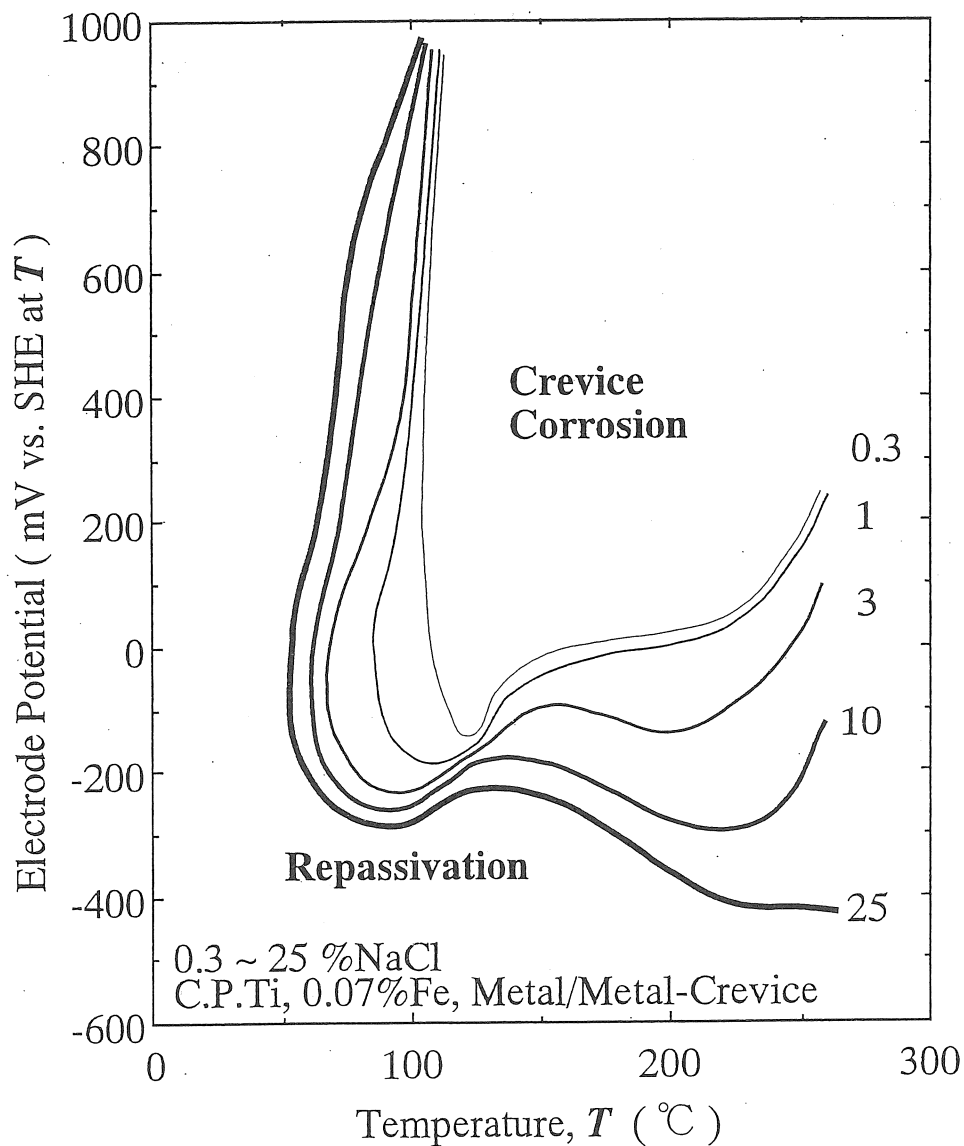


Fig. 1 Crevice corrosion map in terms of the electrode potential and the temperature for the metal/metal-crevice of C.P.Ti with the NaCl concentration of 0.1, 1, 3, 10 and 25%.

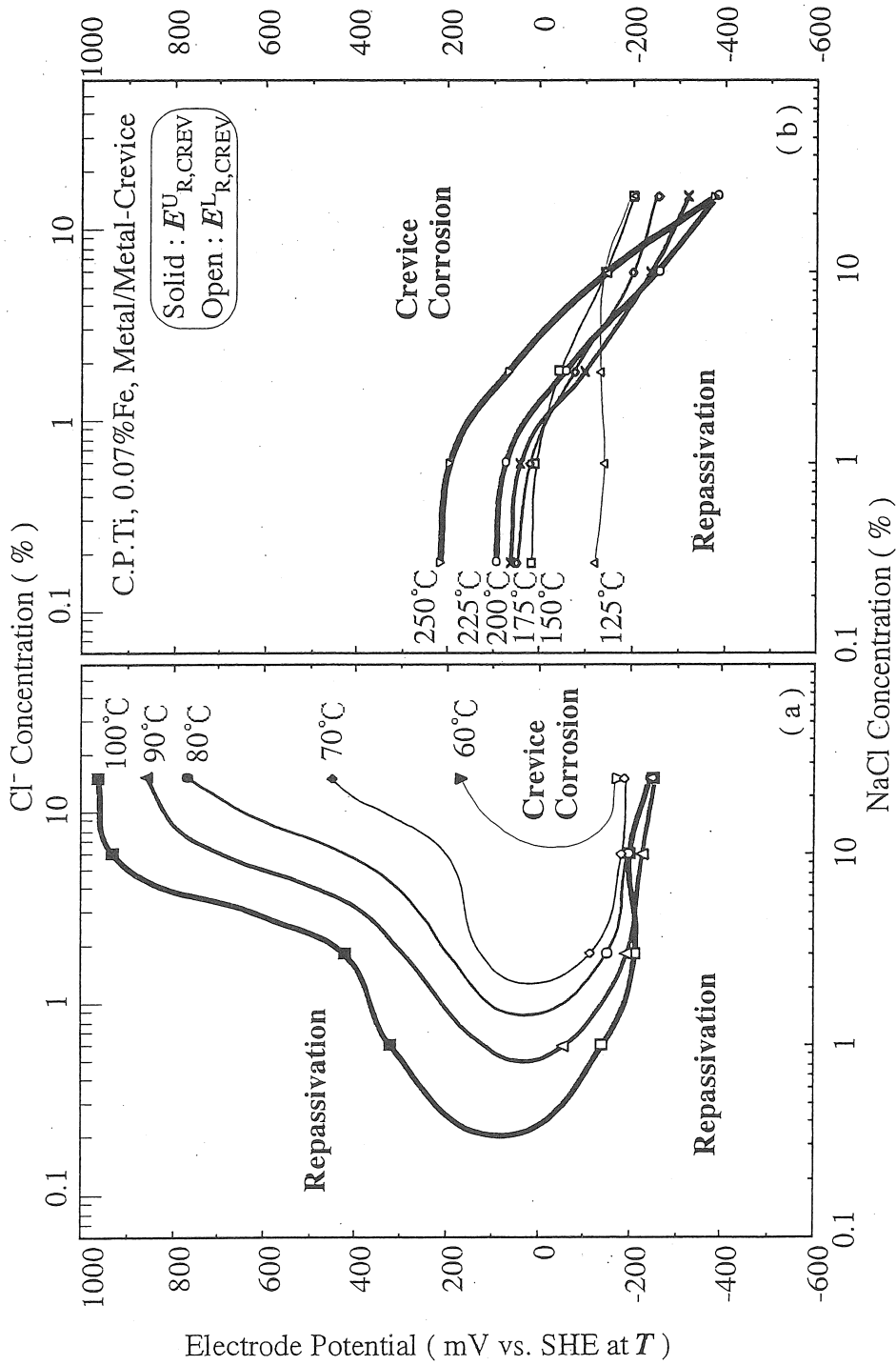


Fig. 2 Crevice corrosion map in terms of the electrode potential and the NaCl concentration for the metal/metal-crevice of C.P.Ti at the temperature ranges of 125 ~ 250 C (a) and 60 ~ 100 C (b).

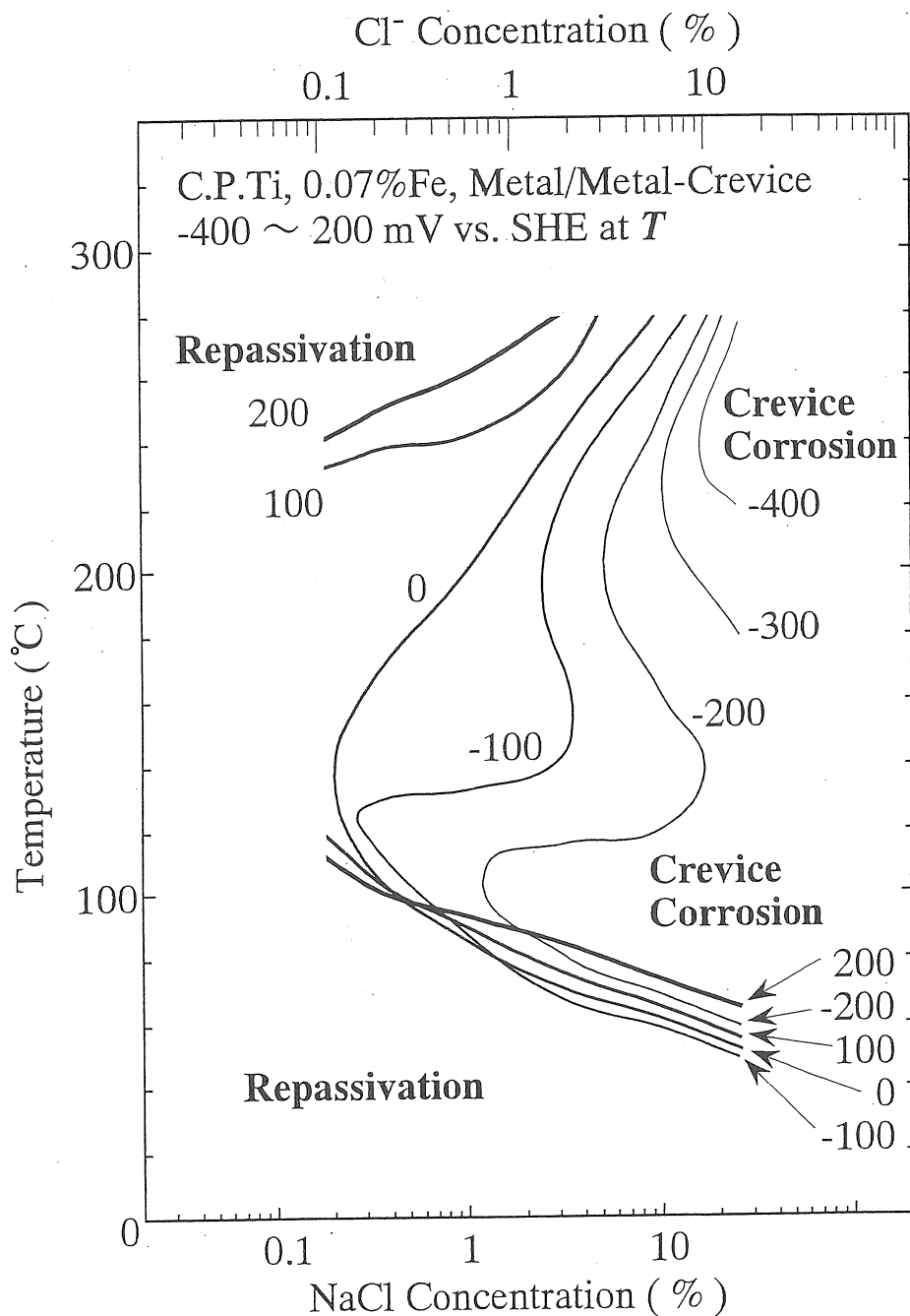


Fig. 3 Crevice corrosion map in terms of the NaCl concentration and the electrode potential for the metal/metal-crevice of C.P.Ti with the electrode potentials of -100 ~ 200 mV vs. SHE at each temperature.

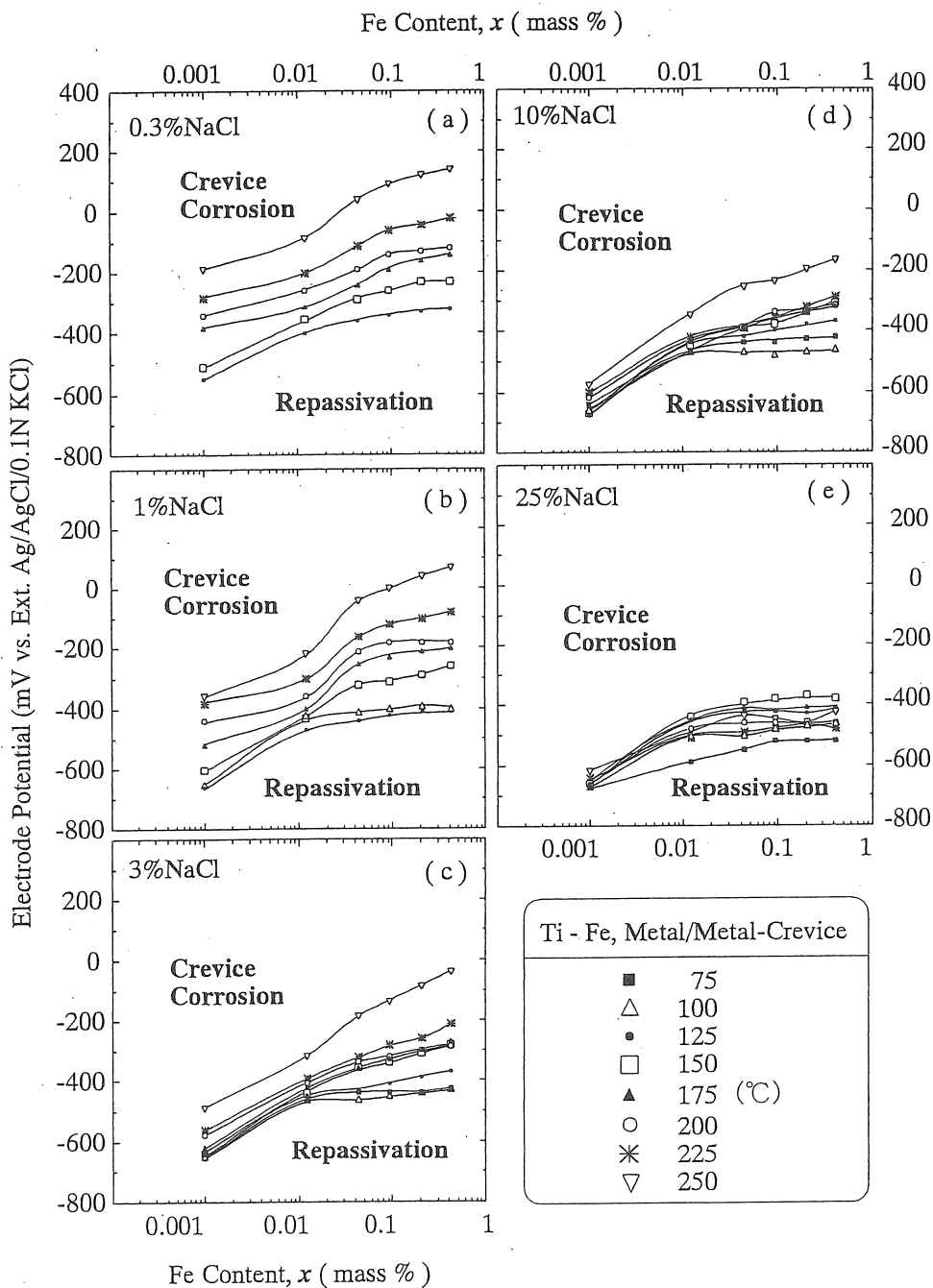


Fig. 5 Effects of the Fe content on $E_{R,CREV}$ for the metal/metal-crevice of the Ti - Fe alloys with the NaCl concentrations of 0.3 (a), 1 (b), 3 (c), 10 (d) and 25 (e)%.

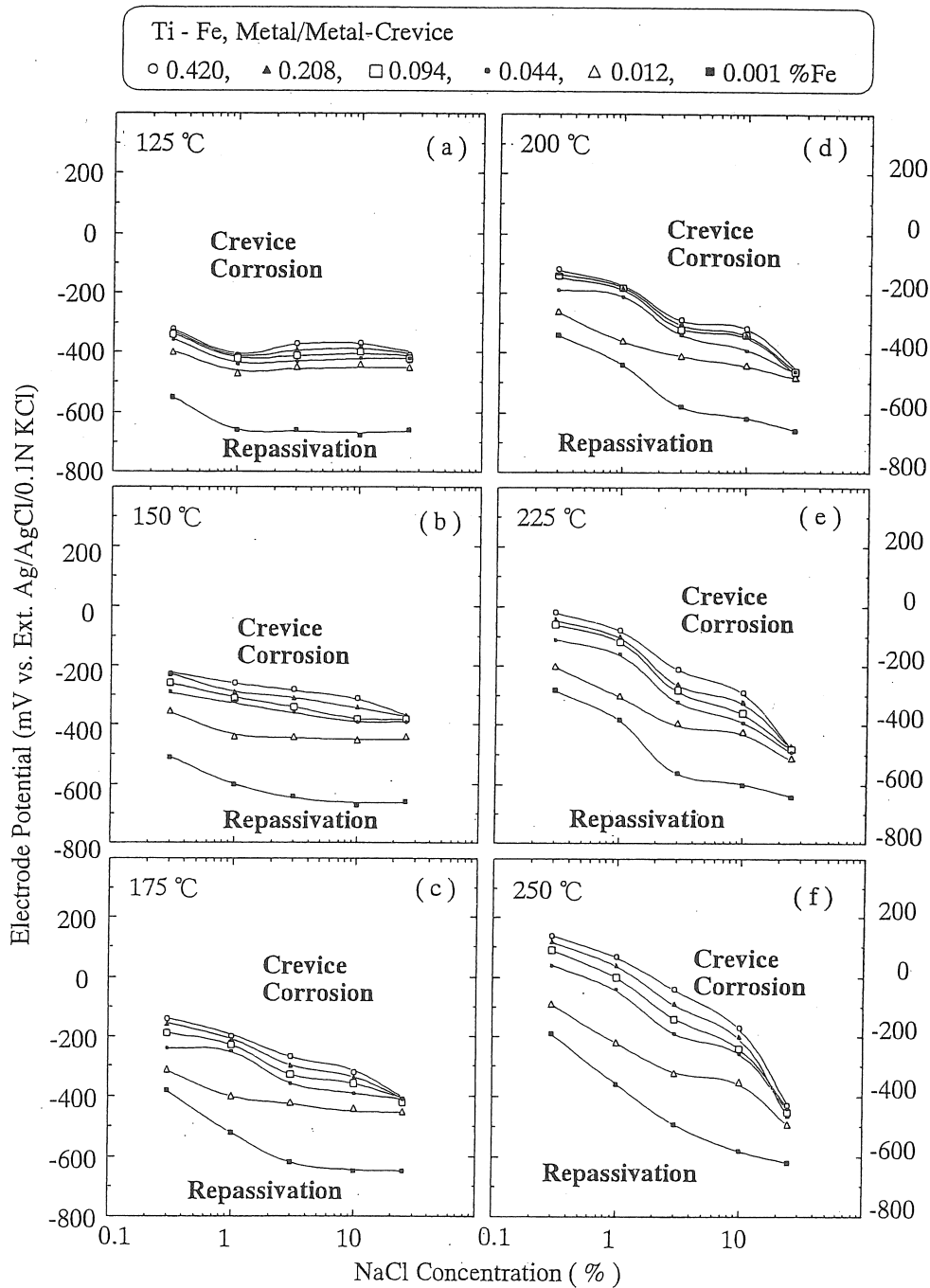


Fig. 6 Effects of the NaCl concentration on $E_{R,CREV}$ for the metal/metal-crevice of the Ti - Fe alloys with the temperatures of 125 (a), 150 (b), 175 (c), 200 (d), 225 (e) and 250 (f) °C.

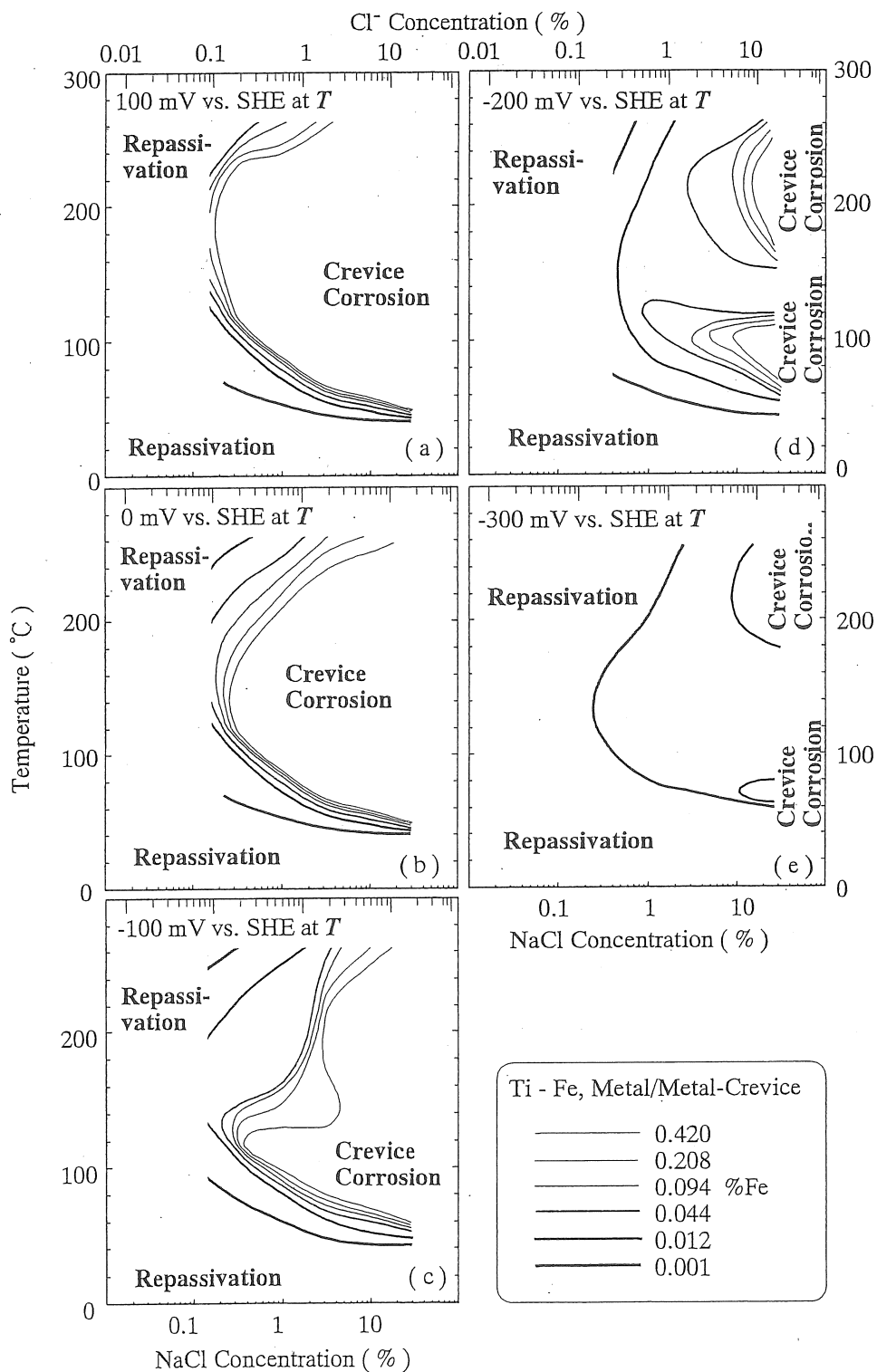


Fig. 7 Crevice corrosion map in terms of the NaCl concentration and the electrode potential for the metal/metal-crevice of the Ti - Fe alloys with the electrode potentials of 100 (a), 0 (b), -100 (c), -200 (d), -300 (e) mV vs. SHE at each temperature.

Determination of the Critical Conditions for the Use of the High Corrosion-resistant Metals in the Saline Plants Environment

Yoichi KOJIMA

School of Engineering, The University of TOKYO

Summary

Stainless steels tend to suffer pitting corrosion under the saline plant environments, because of their elevated temperatures and the concentrated Cl^- conditions. The use of the Ni base alloys or the Ti alloys should be one of the solutions for the problem. However, even those high corrosion-resistant metals have possibilities for the crevice corrosion which can occur under the milder conditions as compared with the pitting corrosion. Moreover the costs of these alloys are the another problem. The critical conditions for the crevice corrosion can be determined in terms of the electrode potential, the temperature and the Cl^- concentration. Therefore if these critical conditions for the candidate corrosion-resistant metals were summarized, that would be very useful for the plant designers to avoid the corrosion accident before the construction. However the critical conditions for the high corrosion-resistant metals could not be determined with the simple immersion tests. Upon these circumstances, this study was started aiming to construct the data base of the above critical conditions by using the repassivation method, the concept of which has been developed by the authors. The Fe is one of the main impurity elements for the Ti. And the JIS Grade 1, 2 and 3 C. P. Ti is allowed to contain < 0.15 , < 0.20 and < 0.30 mass% of Fe respectively. Thus far, it was reported that although the Fe accelerate the active dissolution rate of the Ti in acid solutions, it has the effect to inhibit the crevice corrosion. However this effect has not yet evaluated quantitatively. In this work, the critical conditions of the crevice corrosion for the Ti - Fe alloys with the Fe contents of $0.012 \sim 0.42$ mass% was determined and successfully summarized in the Electrode Potential - Temperature - Cl^- Concentration Map. From the map, it was concluded that the small amount of the Fe content improve the the crevice corrosion resistance of the Ti significantly, and the C.P.Ti users have to pay attentions to the Fe content and refer the completed Map.