

14

助成番号 0014

## 製塩プラント濃厚塩水におけるチタンとの異種金属接触腐食の有害度試験と防止策の提案

助成研究者：竹本 幹男（青山学院大学 理工学部）

製塩装置では色々な材料が使用され、異種金属接触による非金属の腐食（ガルバニック腐食）が問題となっている。環境が極めて濃厚な塩化物溶液でかつ伝熱を伴っていることから、チタン、チタン・パラジウム合金、ハステロイ、モネル、キュプロニッケル、ステンレス鋼（オーステナイト、2相）およびそれらのクラッド材が使用されてるが、本邦のプラントでは、キュプロニッケルやモネルとチタン、およびチタン・パラジウム合金のガルバニック腐食が問題である。そこで、ガルバニック腐食の有害度を実験室試験で調べるとともに、その対策を提案することを目的とする。腐食試験は、実プラント第3効用缶から採取された苦汁溶液を用い、85℃、常圧および250mmHg減圧で行った。材料には、純チタン、チタン・パラジウム合金、スパーステンレス、2相ステンレス（Dp-3）、モネル、キュプロ・ニッケル、WEL308（SUS304鋼溶接棒）、ネーバルプラス、プラス、ニッケル、炭素鋼を用いた。これらの浸漬電位を測定した結果、チタンとチタン・パラジウム合金は極めてゆっくり+200mV vs.Ag/AgClより貴な電位にシフトした。モネル、キュプロニッケルは400mVより卑な電位を示し、チタンパラジウム合金とは700mV以上の電位差があることが判った。分極曲線を測定した結果、WEL308、モネル、キュプロニッケル、ネーバルプラスなどは浸漬状態で活性域にあり、極めて高速なアノード溶解を起こすが、Ni-Cu系材料では変色皮膜が生成し、その性状によって腐食速度はかなり変化する。また、浸漬電位の温度依存性（30から85℃）を測定した結果、貴金属（Ti, Ti-P）のそれは数mV貴方向にシフトする程度であるが、キュプロニッケルのそれは90mVmp卑方向にシフトし、ガルバニック腐食を加速させる。キュプロニッケルがチタンパラジウム合金と接触すると最大で30mV程度貴方向に分極され、カソード/アノード面積比が10の場合、600 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>（0.56mm/month）のガルバニック腐食をおこす。アノード側金属とカソード側金属の電極電位は極めて大きい、ガルバニック腐食は小さな分極電位でおこるので、低減・防止対策は極めて難しい。



## 14

助成番号 0014

## 製塩プラント濃厚塩水におけるチタンとの異種金属接触腐食の有害度試験と防止策の提案

助成研究者：竹本 幹男（青山学院大学 理工学部）

## 1. 目的

多重効用製塩装置では、色々な材料が使用されている。このため、異種金属接触によるガルバニック腐食、すなわち卑な電位を持つ金属が、チタンなどの貴な電位を示す材料と接触したとき、卑金属がアノード溶解するという問題が起こっている。アノード溶解は、装置材料の定常的な減肉を起こすとともに、製品としての塩中に含有されるという問題がある。固形塩を扱う製塩プラントでは、チタン (Ti) あるいはチタン・パラジウム (Ti・Pd) 合金が最終的な耐食材料と考えられているが、本邦の製塩プラントでは、ガルバニック腐食が問題である。また、多くのクラッド鋼を使用している製塩プラントでは、耐食ライニング材が損傷を受けた場合には、基材鋼とのガルバニック腐食を誘発するという危険性もある。そこで、実プラントの運転条件を再現できる腐食装置（減圧、高温、プロセス苦汁液）を用いて、チタンおよびチタン・パラジウム合金とその他の金属（ハステロイ C、モネル、キュプロニッケル、ネーバルプラス、オーステナイトステンレス、2相ステンレスなど）のガルバニック腐食の有害度に関する実験データを採取するとともに、ガルバニック腐食を低減あるいは防止するための対策を模索する。

本報告では、特に問題となっているチタン及びチタン・パラジウム合金とキュプロニッケルおよびモネルのガルバニック腐食の有害度を調べた。

## 2. 実験方法および試験片

1998年度の研究助成金で設置した減圧・高温苦汁溶液によるガルバニック腐食試験装置を長時間運転のできる装置に改善 (Fig.1) して使用した。すなわち、リフラックスコンデンサーを大型のものに取りかえると同時に、減圧予備タンクを設置し、腐食電位および無抵抗検流計によるガルバニック電流をデータロガーを介してデジタルデータとしてコンピュータに取込んだ。Table 1には使用した試験片を示すが、以後試験片は略語で記述する。Ti および Ti-Pd 合金とその他の非金属の実プラント運転条件下（第3多重効用缶における苦汁溶液、85℃）における腐食電位、ガルバニック腐食電流を測定した。試験片に

は棒、板、管状のものがあるので、絶縁性シリコンゴムで2cm<sup>2</sup>を露呈させて使用した。腐食電位は、Ag/AgCl 照合電極に対する電位をデジタルボルトメータを介してコンピュータに取り込んだ。また、ガルバニック腐食電流は、腐食電位がほぼ安定したのち、2種類の金属を腐食セル外で接触(導通)させ、無抵抗検流計

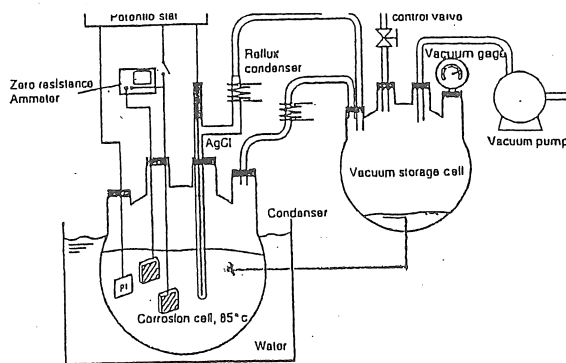


Fig.1 Equipment for galvanic corrosion test

で測定した。分極曲線は、ポテンシオスタットを用いる定電位法で計測した。MonelやCuNiでは、一種の脱成分腐食が起り腐食生成物皮膜が発生するので、#400 エメリー研磨紙で研磨した直後(研磨試験片)と、皮膜付き試験片について分極を測定した。

Table 1 Test specimens used for galvanic corrosion

No	Name	symbol	Chemical composition	Shape
	Titanium	Ti	Ti	Rod
	Titanium-palladium	Ti/Pd	Ti-0.25 Pd	Rod
	Monel	Monel	67Ni-28Cu-Fe,Mn	Rod
	Cupro-nickel	Cu/Ni	Cu-10Ni-1.5Fe	Rod
	Naval brass	Nav.Brass	62Cu-37Zn-1Sn	Tube
	Hasteloy-C	Hs-C	58Ni-17Mo-5W-14Cr-6Fe	Rod
	Super stainless	254N	25Ni-23Cr-5.5Mo-N	Plate
	Super stainless	354N	35Ni-23Cr-7.5Mo-N.	Plate
	Dual phase stainless	Dp-3	25Cr-6Ni-Fe	Rod
	Austenitic stainless	WEL308	19Cr-8Ni-Fe	Rod
	brass	Brass	70Cu-30Zn	Rod
	steel	Fe	0.35C-Fe	Rod
	Inconel 600	Inoco-600	76Ni-16Cr-Cu,Mn,C-Fe	Rod

### 3. 実験結果

#### 3. 1. 浸漬電位と分極曲線

最長 9000 分 (約 6 日) の浸漬電位 (Ag/AgCl 照合電極基準) を測定した。多くの卑金属は直ちに定常電位に達するが、Fig.2 に示すように、Ti や TiP は極めて長時間をかけて定常電位に達する。Fig.3 には、各金属の浸漬電位を貴から卑な順に示

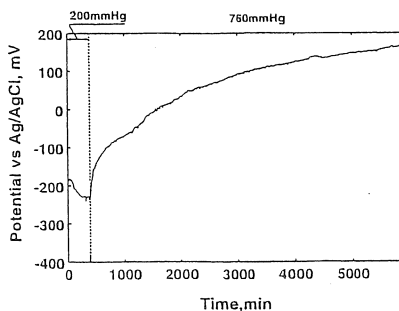


Fig.2 Potential change of Ti

すが、TiP と最も卑な鉄との間では、 $\Delta E = E_c - E_a = 900\text{mV}$  もの電位差が存在する。TiP と CuNi の  $\Delta E$  は  $800\text{mV}$  にも達する。アメリカ海軍の材料規格では、海水中のガルバニック腐食を発生しない金属の組合せが与えられているが、Ti や CuNi の電位は  $-150\text{mV}$  で接触可能金属とされている。電位値も含め、この規格には問題が多い。

いくつかの金属については分極曲線を測定した。一例を Fig.4 に示す。左は浸漬 2 時間後の CuNi、右は TiP と 5 時間ガルバニック腐食させたあとの Monel のアノード分極曲線である。CuNi の浸漬直後では、 $100,000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  もの活性アノード電流が流れるが、ガルバニック腐食を受けて密着力の高い白色皮膜が生成した Monel では、皮膜が拡散抵抗になるため  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  程度の

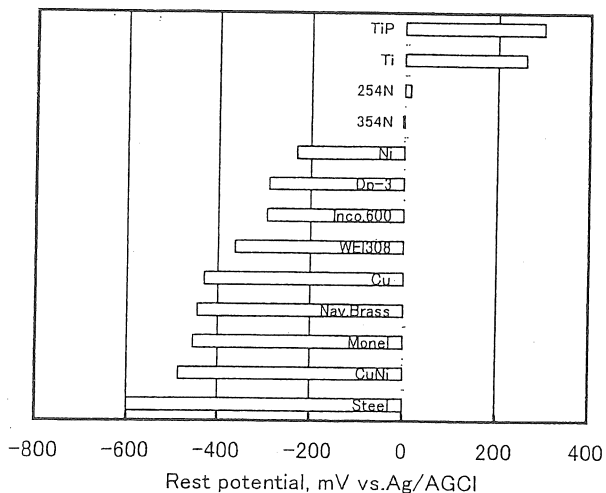


Fig.3 Rest potential of metals in concentrated chloride solution at 85C

低電流になる。WEL308、Monel、Naval Brass、Brass、炭素鋼の浸漬電位は活性域にあり、急速な活性アノード溶解する。Brass の表面は銅色 (Zn の選択腐食) に変色するが、Monel や CuNi では白濁食に変色する。Monel の変色皮膜は、カッターナイフでないと削除できないほど密着性に優れている。

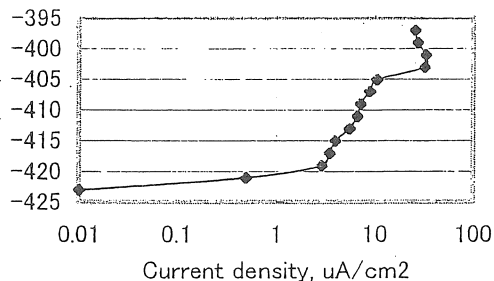
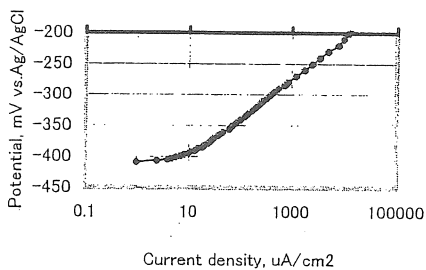


Fig.4 Polarization curves of CuNi at being polished (the left) and Monel after being galvanized with titanium (the right)

### 3. 2. 浸漬電位に及ぼす温度の影響

CuNi 合金と Ti-P 合金の浸漬電位に及ぼす温度の影響を、大気圧の苦汁溶液中で測定した結果を Fig.5 に示す。CuNi の自然電位は  $-313\text{mV}$  から  $-398\text{mV}$  に、 $75\text{mV}$  も卑になる。一

の電位変化が大きく、ガルバニックさせたときに分極 $\Delta\eta$ が大きくなり危険である。

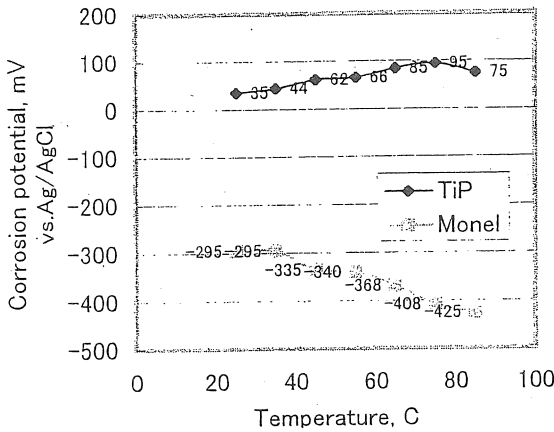


Fig. 5 Effect of temperature on the potential and galvanic current

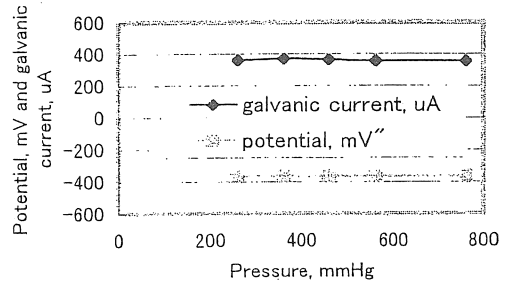


Fig. 6 Effect of pressure on the potential and galvanic current

### 3.3 ガルバニック電流に及ぼす減圧の影響

Fig. 6 には、TiP と CuNi のガルバニック電位  $E_g$  と電流に及ぼす圧力 (760 から 240mmHg) の影響を示す。ガルバニック腐食が進むと、CuNi の表面は、黄金色からやや白濁化するが 250mmHg 程度の減圧では、ガルバニック電流や  $E_g$  はほとんど変化しない。むしろ、アノード側金属表面に生成する皮膜が、金属イオンの拡散抵抗になるか否かが電流密度を左右する。

### 3.4. ガルバニック

#### 腐食試験結果

Table 2 には、85℃ 苦汁溶液中における各種金属のガルバニック腐食試験結果を示す。 $E_a$  はアノード金属の浸漬電位、 $E_c$  はカソード金属のそれ、 $\Delta E$  は ( $E_a - E_c$ )、 $\Delta\eta$  はガルバニック状態にあるときの電位  $E_g$  と  $E_a$  の差 ( $E_g - E_a$ )、 $Sc/Sa$  は、カソード金属面積

Table 2 Test result of galvanic test

Cathode	Anode	$E_c$	$E_a$	$E_a - E_c$	$E_g - E_a$	$Sc/Sa$
Ti	CuNi	-240	-518	278	6	1
Ti	WEL308		-366	360	6	1
TiP	CuNi					1
Ti	Monel	42	-440	482	10	1
TiP	CuNi	10	-428	438	8	1
Ti	CuNi	22	-436	443	16	1
Ti	Brass	-65	-440	375		1
TiP	Monel	8	-420	406	14	1
NAS254N	CuNi	13	-437	450	17	1
Monel	CuNi	-420	-432	12	3	1
NAS354N	CuNi	-4	-434	430	30	1
Dp3	CuNi	-276	-440	164	14	1
Hs-C	CuNi	23	-436	459	6	1
TiP	CuNi	14	-423	438	8	2
TiP	CuNi	12	-418	437	18	9.8
TiP	CuNi	8	-428	438	8	1
NAS254N	CuNi	10	-437	447	14	1
Ti	Steel	-12	-615	603	5	
TiP	Monel	0	-419	419	10	1
TiP	CuNi	19	-429	448	10	3.6
Ti	CuNi	35	-398	433		4.83
Ti	CuNi	5	-335	340	15	4.83
TiP	CuNi	10	-323	333	5	1.35
		mV	mV	mV	mV	

Sc のアノード金属

面積  $S_a$  に対する比

である。ガルバニック電流は、アノードおよびカソード電位がほぼ定常電位になったあと、外部で接触させて測定し、定常電流密度をガルバニック電流密度  $i_g$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) とした。 Fig. 7

には、Ti と CuNi のガルバニック腐食前 (120 分前) と、両者を接触させた後の  $E_g$  とガルバニック

電流の経時変化である。 Ti の腐食電位  $E_c$  ( $-518\text{mV}$ ) は、CuNi の腐食電位 ( $-518\text{mV}$ ) に近い  $-510\text{mV}$  にシフトする。こ

のケースでは、 $\Delta\eta$  はわずか  $6\text{mV}$  程度であるが  $60\mu\text{A}$  に達する。原子量を  $56$  (Fe) としたときの溶出速度は、 $1\text{mA}/\text{cm}^2 = 0.94\text{mm}/\text{month}$  である。アノード種を Ni (原子量  $58$ ) としても Cu ( $63$ ) としても、計算損傷速度は鉄イオン換算速度と誤差  $12\%$  以内で一致する。

$\Delta\eta$  は数  $\text{mV}$  から数十  $\text{mV}$  で想像したものよりはるかに小さかった。

Fig. 8 には、色々な異種材料組合

せにおける  $\Delta E$  と  $\Delta\eta$  の関係を示すが、表面皮膜の有無によってデータはかなりばらつく。

$\Delta\eta$  は最大でも  $30\text{mV}$  程度であるが、皮膜の生長していない CuNi では、Fig. 4 に示したように  $100\mu\text{A}$  程度に達する。

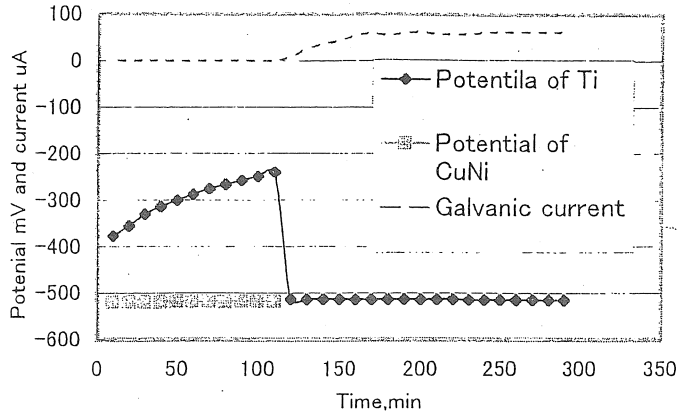


Fig. 7 Change of potential and galvanic current of CuNi at being galvanized with titanium

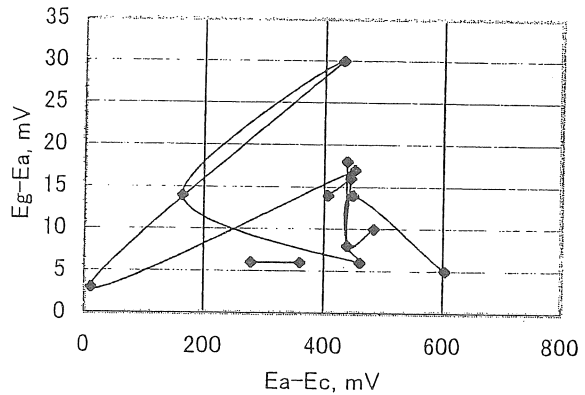


Fig. 8 Relation between  $\Delta E (=E_c - E_a)$  and  $\Delta\eta$

### 3.5 ガルバニック電流密度に及ぼすカソード・アノード面積比 ( $S_c/S_a$ ) の影響

Fig. 9 には、CuNi と Monel が Ti-P 合金と接触した時のガルバニック電流密度に及ぼすカソードとアノード面積比 ( $S_c/S_a$ ) の影響を示す。  $S_c/S_a = 1$  の時の電流密度は、CuNi, Monel とも  $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$  程度で、 $0.094\text{mm}/\text{month}$  の減肉速度である。しかし、 $S_c/S_a$  が大きくなると、CuNi では  $5\sim 6$  倍になる。一方、Monel では、密着性のよい表面皮膜が生成するので、CuNi の約  $1/3$  程度の減肉速度になる。 Fig. 10 には、海水中における Cu, CuNi, Inco625 と Ti とのガルバニック腐食速度に及ぼす損傷速度 (日本材料学会、材料

CuNi, Inco625 と Ti とのガルバニック腐食速度に及ぼす損傷速度 (日本材料学会、材料強度学 1986 年) を示すが、Sc/Sa=10 での CuNi のそれは 0.4 mm/month に達する。この速度は、 $240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の電流密度に相当する。一方、 $85^\circ\text{C}$  苦汁溶液のそれは、 $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $0.56\text{mm}/\text{month}$ ) になるので、室温・海水中の約 3 倍に達する減肉速度になる。

#### 4. ガルバニック腐食の防止と製塩プラントの材料選定

CuNi のガルバニック腐食を防止する方法の提案は極めて難しい。すなわち、分極電位は、数十 mV 程度であるので中間金属を入れて電位を制御することはほとんど不可能に近い。チタンなど貴金属の近傍に、CuNi よりも卑な金属を挿入することになるが、極めて高速なアノード溶解が発生するので現実的ではない。貴金属表面に Cu のような卑金属を溶射やピーニング処理によって附着させる対策も、面積比の問題と食品汚染 (食塩中の Cu 限界濃度は 1ppm) から現実的な方策になりえない。外部電極陰極防止法が可能であろうが、基本的には建設の時から異種金属を接触を避けるか、単一金属にすること以外に方法はない。

また、一部の文献データは誤った情報を与えているので注意が必要である。

試験した材料の中では、スーパーステンレスが 0 Volt 近傍の電極電位を示し、高耐食性が期待できる。

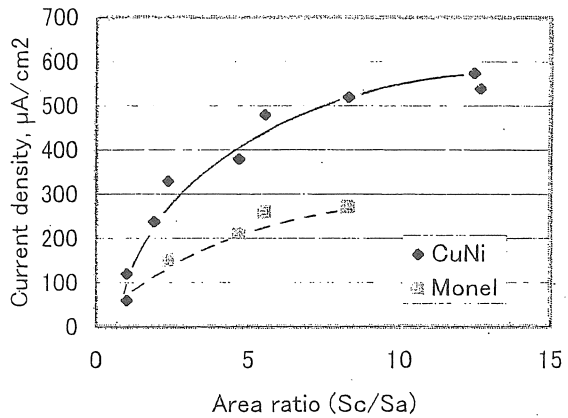


Fig.9 Effect of Sc/Sa on the galvanic current of CuNi and Monel galvanized with Ti

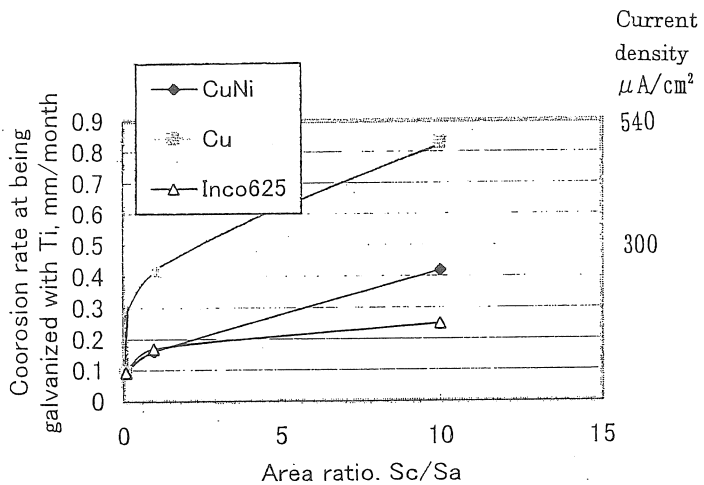


Fig.10 Effect of Sc/Sa on the galvanic corrosion rate of Cu, CuNi and Inconel 625 galvanized with titanium in sea water (cited data)



## 5. 結論

Ti-P や Ti と CuNi あるいはモネルの 85℃ 苦汁溶液中のガルバニック腐食は、卑金属の比較的小さな電位シフト ( $\Delta \eta = E_g - E_a$ ) で起こるが、表面皮膜のない CuNi のカソード/アノード面積比 ( $S_c/S_a$ ) = 10 でのガルバニック電流は  $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  にも達する。この速度は 0.56mm/month に達し、海水中でのガルバニック速度の 3 倍にもなる。異種金属接触時のアノード側金属の分極（電位シフト）は数十 mV と際めて小さく、カソード/アノード面積比が大きい場合のガルバニック腐食を、卑金属の挿入（設置）などによって低減することは難しい。Cu-Ni 系金属では、選択的腐食によって表面に密着性保護皮膜が生成され、アノード溶解を抑制する効果があるが、固形食塩によって除去されるような場合には、モネルでも活性アノード溶解をするので、ガルバニック腐食には十二分な注意が必要である。

## 謝辞

本研究は、平成12年度ソルトサイエンス研究財団の研究助成金でなされた。また、材料を提供された 住友重機械工業（株）、三菱マテリアル（株）、日本冶金（株）（アドバンテック）、住友金属（株）（千葉金属）、苦汁溶液を提供された鳴門塩業に感謝する。

Galvanic Corrosion of Active Metals at Being Galvanized with Titanium in  
Concentrated Chloride Solution of Salt Producing Plant

Mikio Takemoto, Aoyama Gakuin University

Galvanic corrosion of cupro-nickel (CuNi) and Monel at being contacted with titanium (Ti) and titanium-palladium (Ti-P) alloy is problems in Japanese salt producing plants. Study aims to evaluate the corrosion damage of cupro-nickel and Monel at being galvanized with pure titanium and Ti-P alloys.

Polarization curves and galvanic current density of alloys, i.e, Ti-P, Ti, Inconel 600, dual phase stainless steel (Dp-3), super stainless steels, Monel, Cupro nickel, naval brass, brass, nickel and steel, were measured as a function of temperature and pressure (evacuation) of brine. Galvanic current densities were less affected by evacuation but affected by increasing temperature. Corrosion potential of Ti and TiP alloys gradually shifted to noble direction with time, while another active alloys showed stable potential after short immersion time. Ti, Ti-P, super stainless steels showed nobler potential than 0 Volt vs. Ag/AgCl electrode, while Monel and cupro-nickel showed steady potential at around -400 mV. Polarization measurement showed that WEL308, Monel, Cupro-nickel, naval brass and brass at being immersed condition are in the active region and showed rapid anodic dissolution.

CuNi and Monel showed potential shift less than 60mV at being contacted with Ti and Ti-P alloy, but large galvanic current density of about  $60 \mu A/cm^2$ . Corrosion rate of these alloys at galvanized with Ti-P alloy increased with the area ratio (Sc/Sa) of cathode to anode to a great extent. At Sc/Sa of 10, corrosion rate of CuNi reached 0.4mm/month while Monel showed three times smaller than that of CuNi. Galvanic corrosion rate in concentrated chloride solution at 85 C reached three times that in sea water at 25C. Due to quite small potential shift at being galvanized, effective countermeasure for mitigating the galvanic corrosion appears to be difficult except the cathodic protection using external electrode.