

発表番号 22 (0311)

製塩プラントにおける異種金属接触腐食に及ぼす諸因子の影響解明

助成研究者：八代 仁 (岩手大学工学部応用化学科)

共同研究者：横田政晶 (岩手大学工学部応用化学科)

製塩プラントの蒸発缶は極めて厳しい腐食環境下にあることから、近年では、耐食性の良いチタンないしチタン合金が使用されるようになってきた。しかし配管等には旧来の材料が使用されている事が多いため、不完全な絶縁に帰因する異種金属接触腐食が問題となっている。異種金属接触腐食の有害性を予測し制御するためには、異種金属どうしの自然電位の差を知るだけでは十分でなく、相手材のアノード特性に加えて、チタンのカソード分極特性も把握する必要がある。しかし、脱気された高温濃厚塩化物水溶液という特殊な環境下におけるこれらの材料の分極特性については、ほとんど研究例が見あたらない。そこで本研究では、製塩プラントの蒸発缶環境下におけるチタンと各種金属、特にモネルとのガルバニック腐食を念頭において、チタンのカソード分極挙動と相手材のアノード分極挙動を調べ、短絡試験の結果とあわせてその電気化学的機構について考察した。

インコネル、ハステロイおよびモネルの自然電位を比較すると、モネルが最も卑であり、アノード分極抵抗も最も小さかった。このことは、これらの合金のなかで、モネルが最もガルバニ腐食の影響を受けやすいことを示している。また自然浸漬したモネル上に形成される被膜は、XPS 分析の結果、単純な酸化物層ではなく、塩化物やマグネシウムイオンが多く取り込まれていた。

チタンおよびチタン-パラジウム合金の自然電位は、浸漬当初非常に卑にあるが、2, 3時間のうちにモネルを上回り、最終的にはすべてのニッケル基合金より貴な電位を示した。チタンのカソード分極抵抗は、浸漬時間に伴って自然電位が貴になるほど大きくなった。

等面積のチタンとモネルを短絡させたところ、 10^{-6} A/cm² 程度の短絡電流が観察された。この場合、モネルのアノード分極抵抗は 10^3 Ω cm²、チタンのカソード分極抵抗は 10^5 Ω cm² のオーダーであり、腐食速度はカソード支配であった。このことは、カソード面積が増加するほど単調に短絡電流が増加することを示している。チタンと短絡されたモネル上のアノード電流密度 I_a は、形式的に次式で表される。

$$I_a = (E_c - E_a) / (R_{cont} + R_c + R_{sol} + R_a) A_a$$

ここで、 E_c および E_a はチタンおよびモネルの自然電位、 R_{cont} は接触(絶縁)抵抗、 R_{sol} は溶液抵抗、 R_c および R_a はそれぞれチタンのカソード分極抵抗およびモネルのアノード分極抵抗のみかけの値、 A_a はモネルの表面積である。本実験条件下で、モネルの腐食速度を 0.02mm/year 以下にするためには、 $A_a = 1\text{cm}^2$ の場合でも、 R_{cont} を 3.3×10^5 (Ω) 以上にすればよいことが示された。

製塩プラントにおける異種金属接触腐食に及ぼす諸因子の影響解明

八代 仁 (岩手大学工学部応用化学科)

横田政晶 (岩手大学工学部応用化学科)

1. 研究目的

一般に三重効用で運転されている製塩プラントの蒸発缶は、温度～110 程度、塩化物濃度～35%になる厳しい腐食環境下にある。このため、蒸発缶は様々な腐食を経験し、装置材料の改良が図られてきた^{1,2)}。近年では、蒸発缶材料として耐食性の良いチタンないしチタン合金が使用されるようになってきている³⁾が、配管等には旧来の材料が使用されている事が多いため、隙間腐食⁴⁾などに加え、不完全な絶縁に帰因する異種金属接触腐食が問題となっている。チタンは熱力学的には非常に卑な金属であるが、酸化被膜の成長に伴って自然電位がかなり貴化することが知られている。ところで異種金属接触腐食の有害性を論ずるには異種金属どうしの自然電位の差を知るだけでは十分でなく、相手材のアノード特性に加えて、チタンのカソード分極特性も把握する必要がある。しかし、脱気された高温濃厚塩化物水溶液という特殊な環境下におけるチタンのカソード分極特性については、ほとんど研究例が見あたらない。そこで本研究では、製塩プラント環境下におけるチタンと各種金属、特にモネルとのガルバニック腐食を念頭において、チタンのカソード分極挙動と相手材のアノード分極挙動を調べ、短絡試験の結果とあわせてその電気化学的機構について考察した。

2. 実験方法

試験片 6mmのチタン(Ti)棒(ニラコ製 99.5%)、チタン-0.15%パラジウム(Ti-Pd)合金棒、インコネル 600 棒(Ni-Cr-Fe)、ハステロイ 276 棒(Ni-Mo-Cr-Fe-W-Co)、及び 13mmのモネル棒(Ni-Cu-Fe)をそれぞれ使用した。各金属をそれぞれエメリー紙 #6/0 番まで乾式研磨した後、アセトン中で 15 分間超音波洗浄した。その後、測定面を残してシリコンシーラントで被覆し試験片とした。

参照電極 試験溶液を内部液とした Ag/AgCl/試験溶液 内部型参照極を使用した。

試験溶液 三重効用で運転されている実プラントの第二効用缶から採取した苦汁液を使用した。溶液の分析値を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of the test solution

	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	CaSO ₄	Total-Cl
濃度(g/kg)	83.97	41.07	117.51	92.23	0.49	335.27

自然電位及び分極曲線の測定 試験溶液 300cm³ を入れたパイレークス製セルに、試験片、Pt 対極、参照極及び還流器をセットし、80 の恒温槽に浸した。直ちにセル内を減圧にし、真空コントローラを用いて 27±0.5kPa に制御した。沸騰が始まり、セル溶液温度がほぼ一定になる 15 分後を目安に自然電位または分極曲線の測定を開始した。分極速度は 100mV/min である。比較のために同様の測定を、大気圧下、または 76kPa の減圧下、静止水溶液中でも行った。

短絡試験 Ti または Ti-Pd 合金とモネルを試験溶液に浸漬し、脱気昇温後 3 時間経過してから無抵抗電流計を用いて短絡した。

XPS 分析 80 の試験溶液にモネルを浸漬し、27kPa 減圧下で 24 時間浸漬後取り出し、蒸留水で洗浄、乾燥後に XPS による深さ分析を行った。スパッタには 3kV の Ar⁺ を使用した。

3. 結果と考察

3.1 自然電位

Fig.1 に大気下での各金属の自然電位の経時変化を示す。浸漬直後は、Ti が最も卑な電位を示したが、時間の経過と共に自然電位は貴になっていき数時間後からはこれらの二金属が最も貴になった。本溶液中では、モネルと Ti との短絡が最も深刻であると予想される。

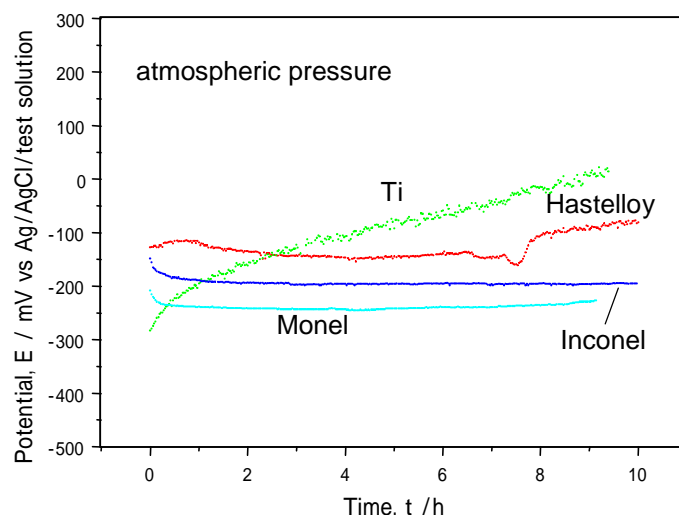


Fig. 1 Time variation of corrosion potential of several metals in a concentrated brine under atmospheric pressure at 80 .

Fig.2 には 27kPa に減圧された沸騰溶液中でのモネルとチタンおよびチタン - パラジ

ウム合金の自然電位の経時変化を示す。大気下に比べて溶存酸素濃度が低下する最初の2時間程度までは、自然電位が急激に卑にシフトする。しかし、浸漬時間が長くなるに従って、自然電位は貴にシフトしていった。一方、モネルの自然電位はほとんど変動せずほぼ一定の値を示した。

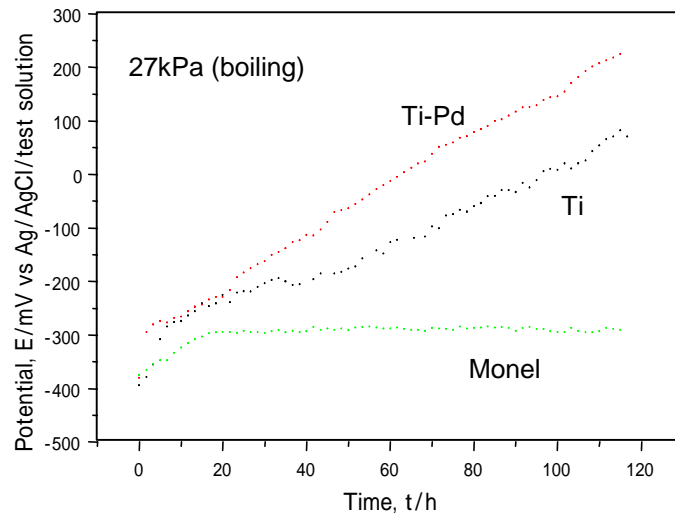


Fig. 2 Time variation of corrosion potential of several metals in a boiling concentrated brine at 27 kPa at 80 °C .

3.2 分極挙動

自然電位の経時変化から、TiないしTi-Pd合金は浸漬当初かなり卑な電位を示すものの、時間の経過とともに貴化するため、モネルやインコネルおよびハステロイなどに対してカソードとして作用するようになることが予想される。そこで、チタンに対してはカソード分極挙動を、その他の合金に対してはそれらのアノード分極挙動を調べた。

3.2.1 各種合金のアノード分極挙動

Fig.3 に27kPaで沸騰している試験溶液中に浸漬したインコネル、ハステロイおよびモネルのアノード分極曲線を示す。ハステロイは比較的広範な電位範囲にわたって不動態域を示しており、仮にチタンあるいはチタン-パラジウム合金の自然電位にまで分極されたとしても、不動態が維持されるがその電流密度は比較的大きい。一方インコネルは、-100~0mVから電流の急激な立ち上がりがみられ、チタンとの接触による腐食促進の可能性はある。モネルには不動態域がなく、局部腐食の懸念が小さいといえるが、アノード分極によって単調に電流密度が増加していることから、チタンなどとの接触によるガルバニック効果を最も受けやすいといえる。モネルについては浸漬時間を長くして分極挙動への影響を調べたが、浸漬時間によってアノード分極挙動はほとんど変化しなかった。また、アノード分極挙動に及ぼすセル内の圧力の影響は、ほとんどみられなかった。これは後述する

ように、自然浸漬によってモネル上には耐食性に富んだ被膜層が形成されないからである。インコネルとモネルのようにアノード分極が小さい場合、その腐食速度はカソード支配になりやすい。したがって、ガルバニック腐食が問題となる場合も、その腐食速度はカソード側の特性に大きく依存するといえる。

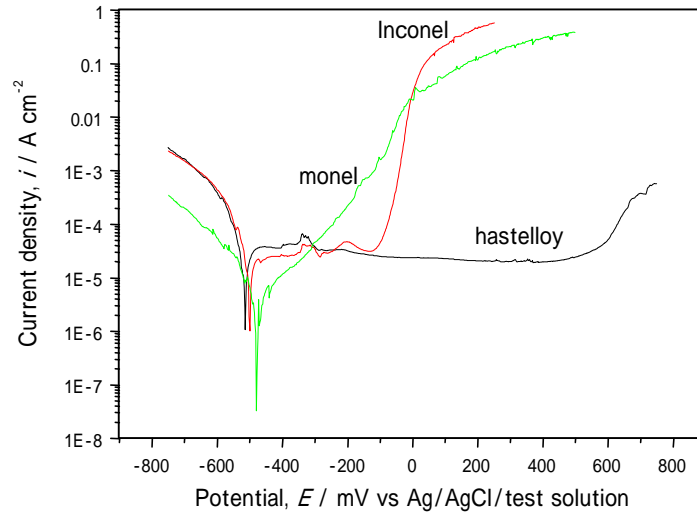


Fig. 3 Anodic polarization curves of hastelloy, inconel and monel in a boiling concentrated brine. (T : 80 °C, P : 27 kPa)

3.2.2 チタンのカソード分極挙動

Fig.4 に種々のセル内圧力条件で測定したチタンのカソード分極曲線を示す。大気圧下および76kPaの減圧下におけるカソード分極曲線は、沸騰していない静止水溶液中で得られたものでほぼ同様の挙動を示した。一方、27kPaに減圧した沸騰溶液中でのカソード分極曲線は電流密度がやや大きくなる結果となった。これは、減圧による溶存酸素濃度の減少効果より、沸騰による物質移動の促進効果が高いためと思われる。しかし、Fig. 4 で得

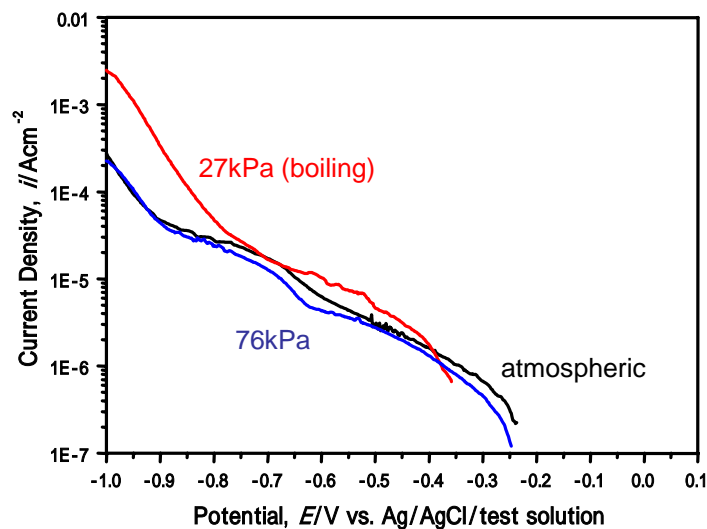


Fig. 4 Effect of pressure on the cathodic polarization curve of titanium measured after 15 min immersion. (T: 80 °C)

られたカソード分極曲線では、特に 27kPa の場合、モネルの自然電位である-300mV より卑な電位域での情報が得られていないので、これからモネルとのガルバニ腐食電流を予測することはできない。Fig.2 に示したように、長時間溶液に浸漬することによってチタンの電位は貴化するので、長時間浸漬後にチタンのカソード分極挙動を評価した。Fig. 5 には 27kPa で 5 日間浸漬した後の Ti のカソード分極曲線を示す。比較のために浸漬約 15 分後のカソード分極曲線もあわせて示す。長時間浸漬された Ti では、不働態化が進行してアノード電流密度が減少するため、カソード電流の現れる電位域が 0.1V 位にまで広がっている事が分かる。またカソード電流密度は、脱気開始 15 分後より小さくなった。これは不動態皮膜の成長と溶存酸素濃度の低下のためと考えられる。

このようにチタンは、脱気溶液中に浸漬した直後は自然電位が非常に卑にあり、モネルに対してカソードとしては働かないが、2～3 時間経過後にはモネルの電位を上回り、カソードとして作用するようになる。カソード電流を示す電位域は時間とともにより貴方向に広がっていくが、分極も大きくなっていくので、ガルバニック腐食が特に加速されていくわけではない。

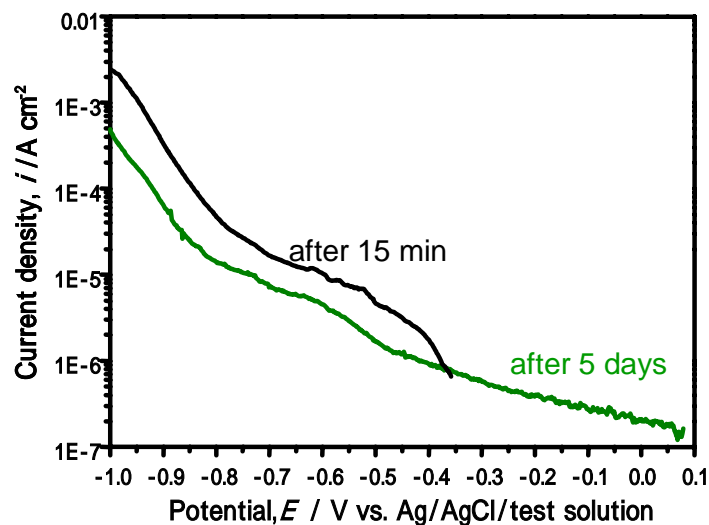


Fig. 5 Effect of immersion time on the cathodic polarization curve of titanium.
(T: 80 °C, P : 27 kPa)

3.3 短絡試験 (Ti - モネル)

チタンとモネルの短絡試験は、各試験片を浸漬し、チタンの自然電位がモネルの自然電位より貴になる時間を経過した後、すなわち、27kPa で脱気を開始してから 3 時間後に開始した。Fig. 6 にチタンとモネル間の短絡電流及び腐食電位の経時変化を示す。なお、電極面積比は、Ti:モネル=1:1 として試験を行っている。短絡後の腐食電位は、短絡していない場合のモネルの電位より約 20mV 貴にシフトした。チタン対モネルの面積比が 1:1 で

はモネルの分極は小さく、短絡によるモネル上のアノード電流密度は $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{A/cm}^2$ であった。チタンの分極は非常に大きい、カソード電流は電極面積に比例するので、チタン対モネルの面積比が大きくなるほどアノード電流密度は増加することになる。

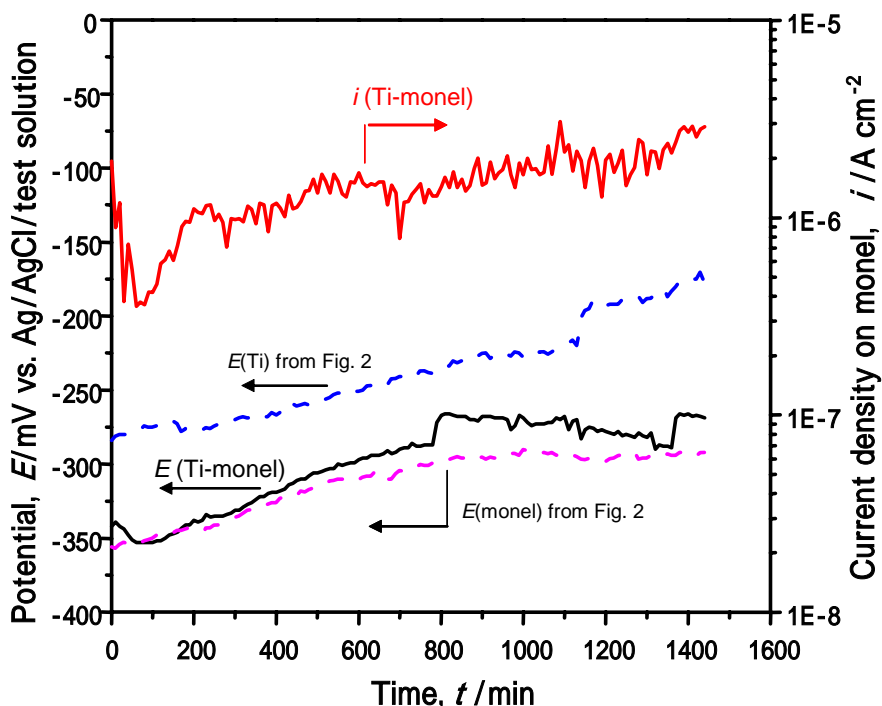


Fig. 6 Time variation of potential and coupling current of monel galvanized with titanium. (T: 80 , P: 27 kPa , Area ratio of monel to titanium : 1:1)

3.4 表面分析

27kPaの減圧下で試験溶液中に24時間浸漬したモネル上に生成する表面被膜をXPSで分析した。その分析結果をFig.7に示す。地金に由来するNi、Cu及びFeの他にMgが、酸化物を示す0の他にClが全被膜層にわたって検出されている事が分かる。イオン半径の小さいマグネシウムイオンは溶液中で表面被膜が形成される際に、金属イオンサイトに対し比較的容易に置換的に挿入される可能性がある。また塩化物イオンも被膜に多く取り込まれていることから、本実験条件で生成する被膜が緻密な酸化被膜ではないことを示している。

3.5 ガルバニ腐食速度の推定と対策

Fig. 8に一般的なガルバニ腐食の等価回路を示す。定常的な腐食電流 I_g は直流なので、

$$I_g = (E_c - E_a) / (R_{cont} + R_c + R_{sol} + R_a) \quad (1)$$

ここで、 E_c および E_a はカソードおよびアノードの開回路電位、 R_{cont} は異種金属間の接触抵抗、 R_{sol} は溶液抵抗、 R_c および R_a はカソードおよびアノードのみかけの分極抵抗で、カソードとアノードの面積をそれぞれ A_c および A_a とすると、

$$R_c = R_c^0 / A_c \quad (2)$$

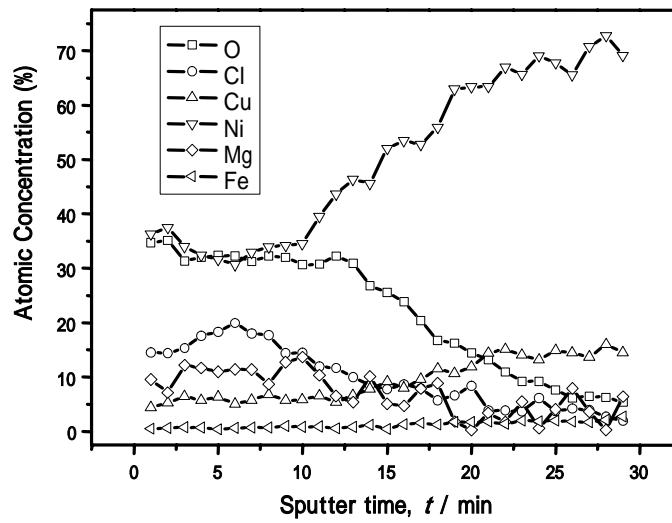


Fig. 7 XPS depth profile of films formed on monel.
(Immersion time: 24h, T: 80 , P: 27 kPa)

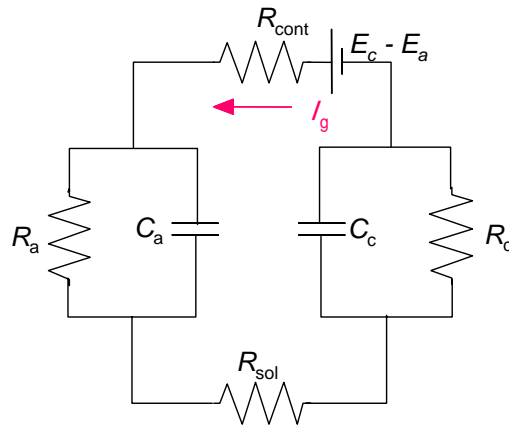


Fig. 8 The equivalent circuit for galvanic corrosion.

$$R_a = R_a^0 / A_a \tag{3}$$

である。 R_c^0 および R_a^0 は電位の関数であるが、モネルとチタンとの短絡時の電位 (約 -300mV) における値を、それぞれ Fig. 3 および Fig.5 から見積もると、 $R_c^0 = 10^5$ (cm^2)、 $R_a^0 = 10^3$ (cm^2) である。モネルに対する R_a^0 は浸漬時間によって大きく変化しないが、 R_c^0 は時間が経過してチタンの電位が貴になるほど大きくなる。また溶液の比抵抗を R_{sol}^0 (cm) とすると、

$$R_{sol} = R_{sol}^0 d / A \tag{4}$$

ここで d は電極間距離(cm)、 A は平均電極面積(cm^2)である。なお本試験溶液の 80 にお

ける R_{sol}^0 の測定値は 13(cm)であった。さて、3.3で述べた短絡試験のような場合、 $R_{cont}=0$ 、 $R_c \gg R_a \gg R_{sol}$ であるので、

$$I_g = (E_c - E_a) / R_c \\ = A_c (E_c - E_a) / R_c^0 \quad (5)$$

とおける。すなわち、カソード支配である。アノード電流密度 i_a は、

$$i_a = I_g / A_a \\ = (E_c - E_a) A_c / A_a R_c^0 \quad (6)$$

浸漬当初 $E_c - E_a$ は 0.1V 程度、 $A_c = A_a$ 、 $R_c^0 = 10^5$ (cm²)より $i_a = 10^{-6}$ (A)となり、Fig.6で観測した短絡電流と矛盾しない。なおチタンの電位 E_c が貴になって $E_c - E_a$ が大きくなっても、分母である R_c^0 も大きくなるので、 i_a はあまり変化しないことになる。このような状況でガルバニック腐食が進行する場合、 i_a は A_c/A_a が大きいほど単調に大きくなる。

アノード電流密度 i_a

$$i_a = (E_c - E_a) / (R_{cont} + R_c + R_{sol} + R_a) A_a \quad (7)$$

を小さくするためには、

- 1) $(E_c - E_a)$ を小さくする (材料の組み合わせ)
- 2) R_{cont} を大きくする (絶縁)
- 3) $R_c^0 A_a / A_c$ を大きくする (カソード分極を大きくする、カソード面積を小さくするなど)
- 4) $R_{sol}^0 d A_a / A$ を大きくする (電極間距離を大きくする、カソード面積を小さくするなど)
- 5) $R_a^0 A_a$ を大きくする (アノード分極を大きくする、アノード面積を小さくするのは無意味)

どのような場合でも最も有効な方法は2)の絶縁になる。(7)式の分母において R_{cont} が支配的である場合、

$$i_a = (E_c - E_a) / R_{cont} A_a \quad (8)$$

モネルとチタンの電位差は最大 0.6V にも達する可能性がある。モネルに対して許容する腐食速度を 0.02(mm/year)とすると、 i_a は 1.8×10^{-6} (A/cm²)になるので、

$$R_{cont} = (E_c - E_a) / i_a A_a \quad (9)$$

より、必要な絶縁抵抗 R_{cont} は $3.3 \times 10^5 / A_a$ () である。絶縁抵抗の推奨値はカソード面積には無関係で、アノード面積が小さいほど大きな値を必要とする。ただし、アノードが大きくても、短絡電流はアノード全体に均一に流れ込むという保証はないので、 A_a の評価は過大にするべきではない。例えば $A_a = 1$ cm² とすると、 R_{cont} の推奨値は 3.3×10^5 () になる。

3) のカソード分極を大きくする方法は、 R_c^0 の値より、 A_a / A_c によって支配されることが多い。本実験条件下で、チタン上のカソード分極抵抗は非常に大きいことがわかったが、それでもガルバニ効果が無視できるのは A_c / A_a が 1 以下程度の場合に限られる。カソード

を被覆することは、カソードになる材料自体の腐食ではなく、周辺の卑な材料のガルバニ腐食を抑制するために極めて有効である。この場合、被覆が不完全であっても、大きな問題とはならない。

逆に5)のアノード分極を大きくする目的で、アノードを被覆した場合、その被覆が不完全であると極端に A_a が小さくなって、(8)式に基づいて i_a が極めて大きくなる部分が出現するので、絶対に避けなければならない。

4．今後の課題

製塩プラントにおけるガルバニ腐食問題に関し、特にチタンとモネルとのカップリングを例にとって基礎的な電気化学的データを取得した。また、ガルバニ腐食の機構について一般的な考察を行い、その対策について考察した。今後、さらに広範な材料と環境の組み合わせに対して電気化学的な考察を加えていくとともに、得られた知見を、製塩装置材料ワークショップでの活動⁵⁾等を通して現場に還元していく予定である。

5．謝辞

試験溶液をご提供くださいました鳴門塩業(株)に御礼申し上げます。また、実験に協力いただいた、岩手大学大学院生の川岸拓也君に感謝いたします。

参考文献

- 1) 藤田武士, 日本海水学会誌, **42**, 33(1988).
- 2) 藤田武士, 日本海水学会誌, **48**, 257(1994).
- 3) 杉崎康昭, 泊里治夫, 日本海水学会誌, **48**, 273(1994).
- 4) 菅原克生, 滝沢与司夫, 日本海水学会誌, **54**, 372(2000).
- 5) 梅野秀夫, 日本海水学会誌, **57**, 277(2003).

Analysis of Influencing Factors on the Galvanic Corrosion in a Salt Making Plant

Hitoshi Yashiro and Masaki Yokota

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University

Summary

Salt making environment is counted as one of the most corrosive media. Highly corrosion resistant materials such as titanium and titanium-palladium alloy are being adopted in a modern salt making plant especially for an evaporator. However, some parts of the plant are still composed of conventional materials such as stainless steels and nickel based alloys. Therefore some of those conventional materials are suffering from galvanic attack due to insufficient insulation. Several factors should be taken into account to predict and control the galvanic effect, e.g. anodic polarization, cathodic polarization, area ratio, isolation resistance, solution resistance etc. But almost no data is available as to the electrochemical behavior of those materials in a concentrated brine at elevated temperatures. The goal of this study is to provide the salt making plant with electrochemical data under evaporating condition so that an adequate control of galvanic corrosion could be achieved.

Corrosion potentials and anodic polarization behavior of Inconel, Hastelloy and Monel were evaluated. Among those metals, Monel showed the most negative corrosion potential and smallest anodic polarization resistance. This means that Monel is most sensitive to galvanic effect with titanium. The corrosion potential of titanium and titanium-palladium alloy, which started from rather negative region, shifted to nobler values with immersion time. The cathodic polarization resistance became larger with the shift of corrosion potential to nobler direction. When Monel was coupled to titanium with identical surface area, the galvanic current density was of the order of 10^{-6} A/cm². The coupling current was controlled by the large polarization resistance of titanium of the order of 10^5 cm². But the apparent polarization resistance could be reduced by the increase of cathodic area ratio to that of anode, resulting in a large coupling current. The pore anodic polarization resistance of Monel was accounted for by the XPS depth profile of surface films which showed incorporation of chloride and magnesium ions to a significant level.