

# 仙台湾の海水を用いたステンレス鋼の酸素発生陽極を用いた電気防食の検討

加藤 善大

東北工業大学工学部

## 概要

製塩工業において、イオン交換膜電気透析法により通常の海水の5-6倍の濃度に濃縮した海水を釜で煮詰める工程を煎ごうと言う。この煎ごう釜は高温高濃度という条件で稼働するため、鉄、ステンレスクラッド鋼、チタンクラッド鋼など腐食に耐えるために進化してきている。しかし、これらの材料でも腐食は避けられず、一定期間の使用後に交換が求められる。

被覆防食、電気防食および防食剤による防食がある。なかでも、電気防食は、水中や土壌中の金属に電流を流し、電位を操作することで腐食を防ぐ方法である。電気防食には、卑な金属を電氣的に接触させる犠牲陽極法と、外部電源を用いる外部電源法がある。鉄に-（マイナス）の電流を流すことで鉄の溶解を抑制できる可能性がある。

通常、外部電源法に用いる陽極は、アノード分極において安定なPtなどの不溶性酸化物電極が用いられる。外部電源法を煎ごう釜に用いることにより、使用される材料の腐食を抑制することが可能と考えられる。しかし、通常の不溶性電極を用いると、有害な塩素が生成してしまう。

これまで、私たちの研究室では多量に存在する海水の直接電解により水素製造し、それと二酸化炭素を反応させメタンとすることを提案してきた。海水の電気分解では、海水中に塩素イオンCl<sup>-</sup>が含まれるので、通常電極を用いると $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ の反応が起こり、猛毒の塩素を発生する。水素を供給するたびに、塩素を発生させるわけにはいかない。このため、塩素ではなく酸素のみ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ )を発生させる電極の創製を長年行ってきてきた。

本研究では、ステンレスおよび鉄を仙台湾で採取した実海水中に浸漬したさいの腐食状況を調べたのち、これらの材料に海水電解用酸素発生陽極を用いた電気防食を適用した際の腐食状況を調べた。仙台湾での製塩を想定したとき、Feは $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の電流を印加することにより腐食を抑制できる。しかしながら、過剰な電流の印加は海水中の金属を析出させるため、最適な電流値での電位制御が必要になる。

## 1. 研究目的

日本は鉱物岩塩の産出が少なく、古くから海水を原料とした製塩が行われてきた。その製法として、古くから天日塩田法が行われてきたが、これは天候に左右されるため、日本の高湿多雨な気象条件においては非常に生産性の低い手法であった。その後、1970年代初頭におけるイオン交換膜電気透析法の導入により、大規模工場での生産が始まり飛躍的に生産量が増大した<sup>1)</sup>。

図1に製塩工程の概略図を示す。現在、主流となっている工程は、通常海水を濃縮する「採かん」と煮詰めて塩の

結晶を採取する「煎ごう」からなる。採かんにはイオン交換膜電気透析法が用いられ、煎ごうには真空式蒸発缶が用いられる。

煎ごう釜は、高温高濃度塩水での過酷な使用条件に耐えるため、鉄、鋼板、ステンレスクラッド鋼、チタンクラッド鋼およびモネルクラッド鋼と進化してきている。しかしながら、これらの材料の腐食減耗は避けられず、一定期間の使用後に交換を要する。材料の腐食を抑制する防食技術には、被覆防食、電気防食および防食剤による防食がある。なかでも、電気防食は、水中や土壌中の金属に電流を流し、電

位を操作することで腐食を防ぐ方法である。電気防食には、卑な金属を電氣的に接触させる犠牲陽極法と、外部電源を用いる外部電源法がある。図 2 のように、通常、外部電源法に用いる陽極は、アノード分極において安定な Pt などの不溶性酸化電極が用いられる。この電気防食の外部電源法を煎ごう釜の鋼材に用いることにより、使用される材料の腐食を抑制することが可能と考えられる。すなわち、図 3 の鉄の電位 (vs. Ag/AgCl) -pH 図を見ると、本実験に用いた海水の pH 8.1 では -0.7 V 程度より小さい電位に保持することにより、鉄として安定な領域に保持することができるため腐食を抑制できる。しかし、Pt などの不溶性酸化電極を用いると、有害な塩素が生成してしまう。

私たちは将来の化石燃料の枯渇および二酸化炭素の増加による地球温暖化を防ぐため、グローバル二酸化炭素リサイクルを提案してきた。図 4 はこのシステムの概略を示している。このシステムは大きく分けて 2 つの行程がある。初めの工程では、広大な土地があり、豊富に太陽エネルギーを受ける事ができる砂漠地帯で太陽光発電を行い、その電力を豊富に存在する海水の電気分解に用いて水素を製造する。次に、地球温暖化を引き起こす温室効果ガスである二酸化炭素を、大規模な工場・発電所等から回収し、液化した後タンカーで砂漠沿岸へ輸送、初めの工程で製造した水素と反応させることでメタンとする。このメタンを再びタンカーへ積み込み、大規模消費地で消費、再び二酸化炭素を回収する。二酸化炭素は唯一の炭素源として貴重な原料なため、メタンの燃焼は、二酸化炭素が回収できる施設で行う。二酸化炭素の確実な回収と、再生可能エネルギーにより水素を継続して製造することで、二酸化炭素を資源としながらエネルギーを製造・供給することが可能となる。このシステムにおいて、水素製造のための海水電解用陽極の創製は重要である。すなわち、大量の水素を製造するたびに陽極のから猛毒の塩素を生成することは好ましくない。このため、海水電解の際に塩素を発生させず酸素のみを生成させる電極の創製を行ってきた。これまでの研究から、チタン基板上に  $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  複酸化物の中間層を形成し、その上に  $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$  複酸化物電極は、塩酸で pH 1 に調製した 25°C の 0.5 M NaCl 溶液中、電流密度  $1000 \text{ Am}^{-2}$  において、4300 時間程度 99 % 以上の酸素発生効率を維持し、高い耐久性を示している<sup>2)3)</sup>。

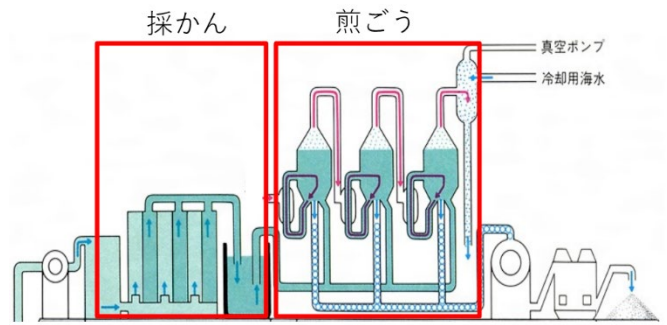


図 1. 製塩工程の概略図

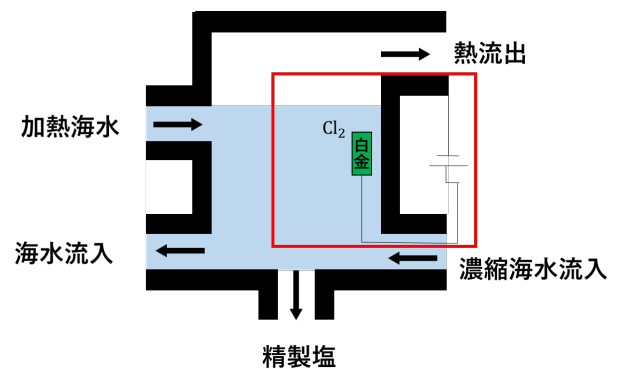


図 2. 電気防食(外部電源法)

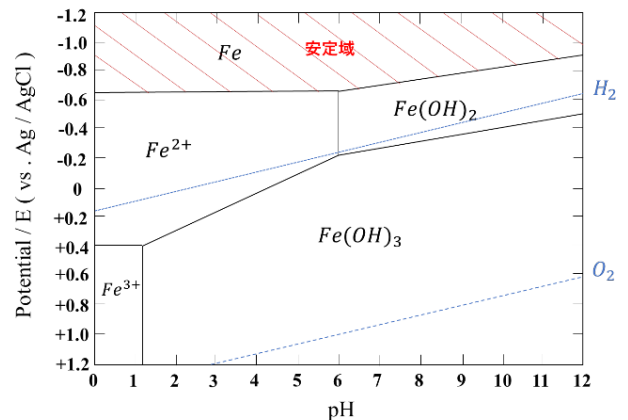


図 3. 25°Cにおける鉄の電位-pH 図

これまで、私たちは電解中に塩素を発生させず酸素のみを生成する酸素発生陽極を創製しており、この電極を図 2 の白金の代わりに電気防食の陽極として用いることにより、塩素を発生させず、ステンレス鋼および鉄の腐食を起こさず、2.5 M NaCl 模擬海水中で電気防食が可能であることを見出してきている<sup>4)</sup>。

## グローバル二酸化炭素リサイクル

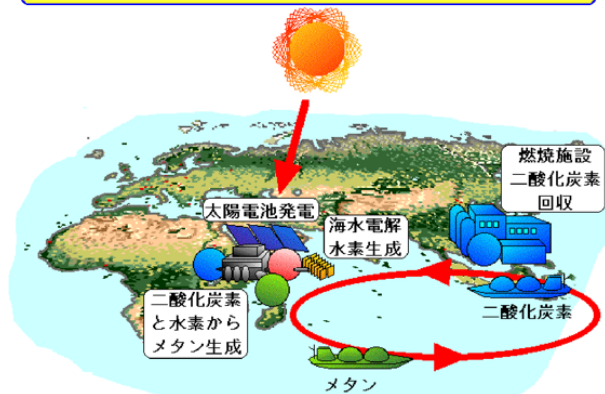


図4. グローバル二酸化炭素リサイクルの概略

本研究では、マグネシウムイオン、カルシウムイオンが含まれる採取した実海中での本方式の有効性を調べ、今後の実用化に向けての改善点を探ることを目的とする。

## 2. 研究方法

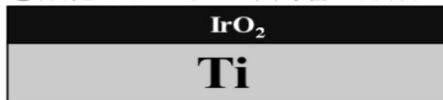
### 2.1 $Mn_{1-x-y}Mo_xSn_yO_{2+x}$ 複酸化物酸素発生電極の作製

図5に酸素発生電極の作製方法を示す。網目状(Expanded-Ti)の99.9%Tiを電極基板とした。電極の前処理として、0.5 M HF 溶液中で自然酸化物を除去したのち、90°C、11.5 M  $H_2SO_4$  中に20分間浸漬して化学エッチングを行った。そののち、蒸留水で20分間洗浄し、表面に生成した硫酸チタンを取り除いた。

#### ①エッチングチタン基板



#### ②酸化イリジウム中間層の形成



#### ③電極活物質の形成

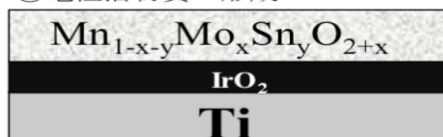


図5 海水電解用酸素発生陽極の作製手順

電解中に電極活物質と基板との界面で絶縁性の  $TiO_2$  酸化物皮膜が形成するため、酸化物被膜の形成を抑制するために Ti 基板に  $Ir_{1-x}Sn_xO_2$  中間層を熱分解によって形成した。塩化イリジウム酸および塩化すず(IV)を用い、 $[Ir^{4+}] = 0.13 \text{ M}$ ,  $[Sn^{4+}] = 0.13 \text{ M}$  となるブタノール溶液を調製した。その溶液を刷毛でチタン基板に均一塗布し、これを大気中 90°C で 10 分間乾燥後、大気中 450°C で 10 分間熱分解を行った。この塗布工程を 3 回繰り返し、最後の 1 回は 450°C で 1 時間熱処理を行った。これにより  $Ir_{1-x}Sn_xO_2$  複酸化物層を形成した。基板を 0.8 x 1.6 cm (網目構造のため見かけの表面積 1.8  $cm^2$ ) の大きさに切り出し、長さ 10 cm の 0.1 mmφ の 99.99% Ti 線をスポット溶接して電極とした。

この電極を 10 M NaOH, 1 M  $H_2SO_4$  で 5 分間ずつ電解洗浄した後、濃硫酸を用いて pH 0.45 に調製した 0.2 M  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ , 0.003 M  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ , 0.006 M  $SnCl_4 \cdot 2H_2O$  溶液を用い、液温 90°C、電流密度 600  $Am^2$  で 30 分のアノード電着を 3 回行い、電極活物質である  $Mn_{1-x-y}Mo_xSn_yO_{2+x}$  複酸化物層を形成した。

### 2.2 仙台湾での模擬海水

表1は、仙台湾深沼海水浴場で採取した海水の成分結果を示している。海水中には、 $Cl^-$ ,  $Na^+$  を主成分として、 $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  の順の成分となっている。分析は、一般財団法人宮城県公衆衛生協会に依頼した。

表1. 仙台湾深沼海水浴場で採取した海水の成分結果

海水中のイオン	モル濃度 (mol/L)	海水中の割合
$Cl^-$	$5.08 \times 10^{-1}$	50.8%
$Na^+$	$4.04 \times 10^{-1}$	40.4%
$Mg^{2+}$	$4.94 \times 10^{-2}$	4.94%
$SO_4^{2-}$	$2.87 \times 10^{-2}$	2.87%
$Ca^{2+}$	$9.73 \times 10^{-3}$	0.97%
$K^+$	$8.70 \times 10^{-3}$	0.87%
$B(OH)_4^-$	$3.89 \times 10^{-4}$	0.04%
$Si^{2+}$	$8.33 \times 10^{-5}$	0.008%
$NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+$	$1.53 \times 10^{-5}$	0.0015%
$Si^{4+}$	$1.03 \times 10^{-5}$	0.0010%
$HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, H_2PO_4^-$	$8.72 \times 10^{-7}$	0.000087%
$MoO_4^{2-}$	$1.04 \times 10^{-7}$	0.000010%
$HAso_4^{2-}$	$6.67 \times 10^{-8}$	0.0000067%
$Ba^{2+}$	$5.83 \times 10^{-8}$	0.0000058%
$Zn^{2+}$	$3.06 \times 10^{-8}$	0.0000031%
$UO_2(CO_3)_2^{4-}$	$1.34 \times 10^{-8}$	0.0000013%

一般財団法人 宮城県公衆衛生協会

## 2. 3 仙台湾の海水中に浸漬したステンレスおよび鉄の腐食状況

試料は、厚さ 0.2 mm, 99.5%鉄および厚さ 0.2 mm, SUS304 ステンレス鋼を表面積 3 cm<sup>2</sup> になるように切り出したものを用いた。これらの試料を30°Cとした海水中に浸漬して重量変化を調べた。

## 2. 4 定電流分極曲線の測定

図 6 は、定電流分極装置図を示している。上記の鉄およびステンレス鋼試料にそれぞれ 1 mmφ の 99.5%鉄線および 1 mmφ の SUS304 ステンレス線をスポット溶接して電極とした。これをカソード、Mn<sub>1-x-y</sub>Mo<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>O<sub>2+x</sub> 複酸化物酸素発生陽極をアノードとして実海水中における定電流分極曲線を作成した。なお、参照電極には、Ag/AgCl 電極を用いた。この分極曲線から電気防食に用いる外部電流を決定した。

## 2. 5 鉄および SUS304 の電気防食中の電位測定

電気防食に用いる陽極は、Ir<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>/Ti 電極上にアノード電着した Mn<sub>1-x-y</sub>Mo<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>O<sub>2+x</sub> 電極であり、これを 30°Cとした実海水中に浸漬し、99.5%鉄および SUS304 ステンレスをカソードとして電流密度 20 および 20 μA/cm<sup>2</sup> を印加してそのさいの重量変化を調べた。なお、24 時間ごとに重量測定をし、電気防食中の陰極電位は Ag/AgCl (KCl 飽和) を参照電極として調べ、データロガーで 10 分毎に 7 日間測定した。

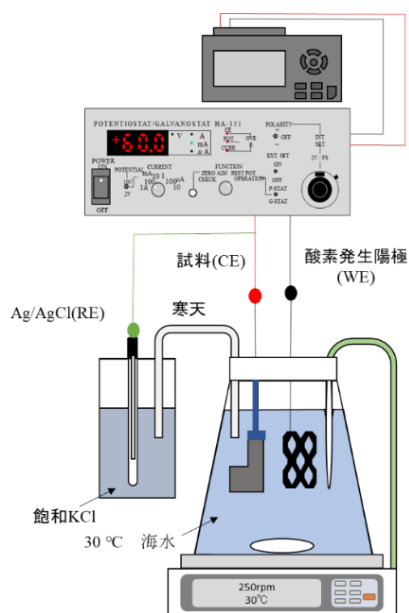


図 6. 定電流分極装置の模式図

## 3. 結果と考察

### 3. 1 鉄、ステンレスの浸漬時間と重量変化の関係

図 7 は、Fe および SUS304 を 30°C の採取した海水中に浸漬した際の浸漬時間と重量変化の関係を示している。Fe の場合、時間とともに直線的に重量減少した。168 時間程度で、6.87%の重量減少が見られる。SUS304 の場合、グラフでは重量にほとんど変化は見られないが、168 時間程度で 0.0035%の重量増加が見られた。この結果から、SUS304 は 30°C 程度では腐食が生じないことがわかる。

### 3. 2 鉄の電気防食

図 8 は、30°C の採取した海水中において、Mn<sub>1-x-y</sub>Mo<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>O<sub>2+x</sub> 複酸化物電極を用い、Fe に 20, 100 および 200 μA/cm<sup>2</sup> を印加した際の電解時間と重量変化の関係を示している。なお、24 時間毎に Fe の重量変化を調べた浸漬試験の結果を重ねて示している。20 μA/cm<sup>2</sup> で電気防食を行うと、168 時間で 1.24%の重量減少となり、浸漬結果と比較すると、電気防食の効果が現れることがわかる。さらに電流密度を調整した 100 μA/cm<sup>2</sup> では、168 時間で 0.92%の重量増加となる。しかしながら、200 μA/cm<sup>2</sup> では 168 時間で 6.58%の重量増加が見られ、過剰な電流値では腐食を抑制できるが、鉄表面に海水中の成分がカソード析出することがわかる。

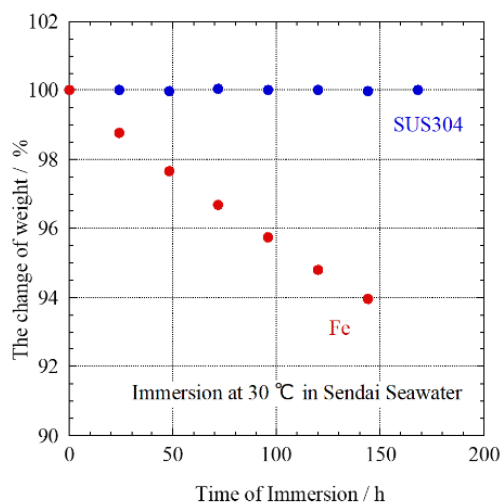


図 7. 鉄およびステンレスを 30°C の実海水中に浸漬した際の浸漬時間と重量変化の関係

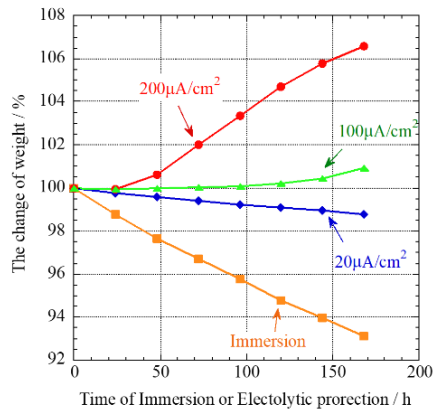


図 8. 鉄を 30°Cの実海水中で電気防食した際の浸漬時間と重量変化の関係

### 3. 3 鉄の電位変化

図 9 は、Fe に 20, 100 および 200  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  を印加して電気防食した際の電位変化である。なお、電位の急激な増大は、重量測定のために測定を休止したことによる。20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  では、測定開始から 24 時間後まで徐々に電位が低下し、-0.68 V 程度で安定することがわかる。これは、電流値が低かったため、図 3 に見られる -0.7 V より小さい鉄の安定域に電位とならないため腐食が進んだと考えられる。100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  は、15 時間程度で電位が急激に低下して -0.9 V 程度となったのち、168 時間程度まで徐々に低下していき -1.1 V 程度となる。このため、電気防食した大部分の時間 -0.7 V を超える鉄の安定域にあるため、20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  より腐食が抑制できたものと考えられる。200  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  は、電流印加後すぐに -0.7 V 以下の安定域に入るため、腐食は見られないが、-1.0 V を超える電位により白い析出物が生成した。

### 3. 4 鉄の電気防食後の表面形状

図 10 の(a)浸漬後、(b)20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、(c) 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、(d) 200  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  は、Fe の実体顕微鏡写真を示している。

(a)は、ただ海水に浸漬したため腐食が進行し  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の黒錆が見られる。(b)は、鉄の溶解による  $\text{FeOOH}$  の赤錆が生成している。(c)は、電位が -0.7 V より低い時間に溶けた鉄が水酸化物となり、淡緑色の  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  が析出したと考えられる。(d)は、白い析出物が生成していることから、海水中の  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  などが水の水素発生によって生じる  $\text{OH}^-$  と反応して水酸化物となったものが析出したと考えられる。

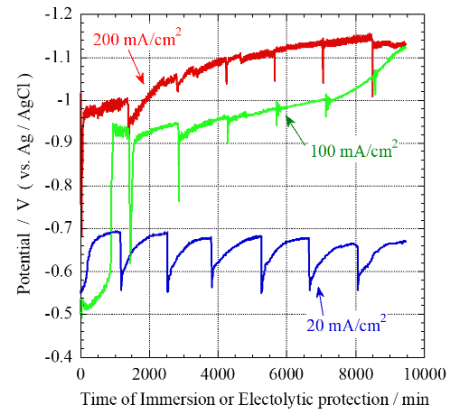


図 9. 鉄を 30°Cの実海水中で電気防食した際の浸漬時間と電位変化の関係

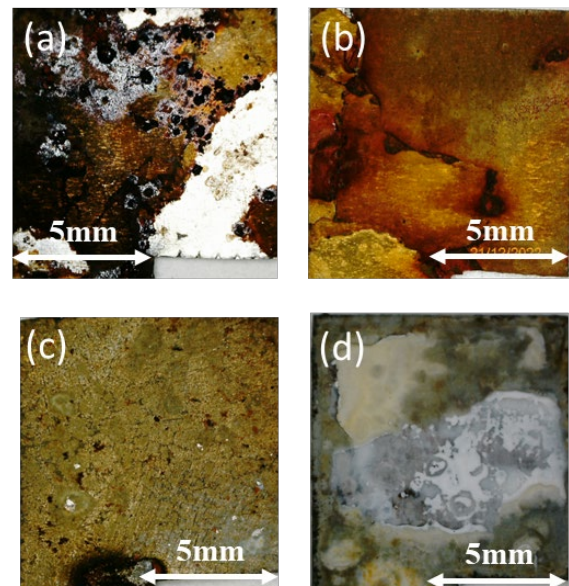


図 10. 鉄を(a) 浸漬のみ、(b) 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、(c) 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  および(d) 200  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  の電流密度で 7 日間電気防食した際の実体顕微鏡写真

### 3. 5 SUS304 の電気防食

図 11 は、30°Cの採取した海水中において、 $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$  複酸化物電極を用いて、SUS304 に 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  を印加した際の電解時間と重量変化の関係を示している。なお、24 時間毎に SUS304 の重量測定を調べた浸漬実験の結果を重ねて示している。20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で電気防食を行うと、168 時間の電気防食により重量減少は見られず 0.05%の重量増加となる。

同様に行なった、 $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ では168時間で7.45%の重量増加が見られた。Feと同様、腐食は抑制できたものの過剰な電流密度のため、SUS304表面で生成した水酸化物イオンとカルシウムイオンおよびマグネシウムイオンが反応して水酸化物を形成したものと考えられる

### 3.6 SUS304の電位変化

図12は、SUS304に20および $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を印加して電気防食した際の電位変化を示している。 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ では、鉄の安定域である $-0.8 \text{ V}$ 程度となり腐食は見られなかった。 $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ では、 $-1.1 \text{ V}$ 程度となり、重量減少による腐食は見られなかったが、過剰な電流値のため析出物が観察された。この結果から、 $30^\circ\text{C}$ で $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ が最適な電流値となることがわかる。今後高温高濃度条件下におけるSUS304の腐食状況を調べる必要がある。

### 3.7 SUS304の電気防食後の表面形状

図13は(a)浸漬後、(b) $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、(c) $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ におけるSUS304の実体顕微鏡写真を示している。

(a)および(b)は、金属光沢が保たれており腐食が観察されない。これに対して、(c)ではFe同様、海水中の $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ などが水の水素発生によって生じるOH<sup>-</sup>と反応して水酸化物となったものが析出したと考えられる。

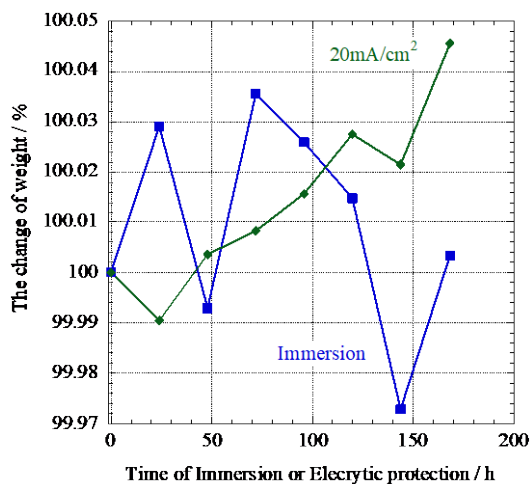


図11. SUS304を $30^\circ\text{C}$ の実海水中で電気防食した際の浸漬時間と重量変化の関係

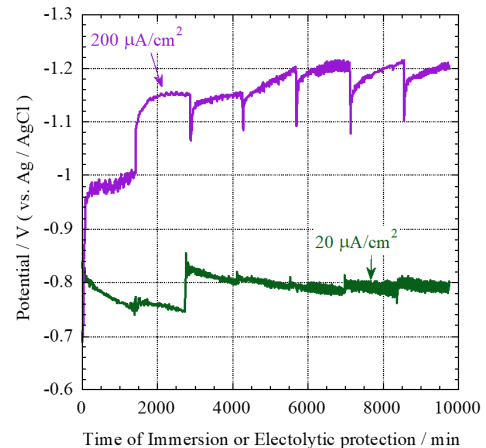


図12. SUS304を $30^\circ\text{C}$ の実海水中で電気防食した際の浸漬時間と電位変化の関係

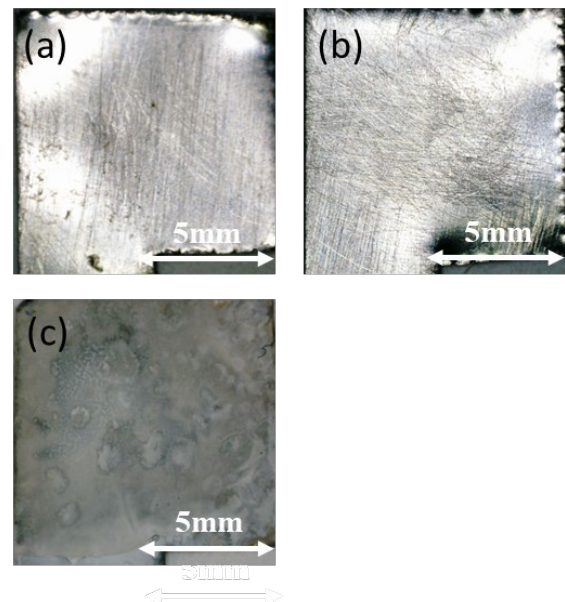


図13. SUS304を(a)浸漬のみ、(b) $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、および(c) $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で7日間電気防食した際の実体顕微鏡写真

## 4. まとめ

仙台湾での製塩を想定したとき、Feは $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の電流を印加したさい腐食を抑制できる。しかしながら、過剰な電流の印加は海水中的の金属を析出させるため、電位を $-0.7 \text{ V}$ となるように最適な電流値での電位制御が必要になる。また、SUS304では、腐食が見られなかったが、今後SUS304での高温高濃度実海水における影響を調べる必要がある。

## 5. 今後の課題

近年、煎ごう釜につながるバルブ部分に使用されるモネル 400 の腐食減耗が激しいことが問題となっている。このことから、モネル 400 をターゲットとして研究を進めていく予定である。

## 6. 文献

- 1) M. Nakayama, Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan 33 (1972) p93-101
- 2) 橋本功二, 熊谷直和, 加藤善大, 泉屋宏一, Zairyo-to-Kankyo, 58, 250-259 (2009).
- 3) Z. Kato, Study on the Development of Oxygen Evolution Anodes for Seawater Electrolysis, Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., 72, 225-231 (2018)
- 4) Z. Kato, J. Bhattarai, K. Izumiya, N. Kumagai and K. Hashimoto, Durability enhancement and degradation of oxygen evolution anodes in seawater electrolysis for hydrogen production, Appl. Surf. Sci., 257, 8230-8236 (2011)
- 5) 加藤善大, 2022 年度 ソルト・サイエンス研究財団研究報告書(助成番号2202)

## Study of Cathodic Protection of Stainless Steel Using Oxygen Evolving Anode in Seawater of Sendai Bay

Zenta Kato

Tohoku Institute of Technology

### Summary

In the salt production, the process of boiling down seawater that has been concentrated to 5-6 times the concentration of normal seawater using an ion exchange membrane method is called decoction. Since this pot operates under conditions of high temperature and high concentration, Iron, Stainless-clad steel, and Titanium-clad steel have evolved to suppress corrosion. However, even these materials are subject to corrosion and require replacement after a certain period of use.

There are coating corrosion protection, cathodic protection, and corrosion protection with corrosion inhibitor. Among them, cathodic protection is a method of preventing corrosion by applying an electric current to metals in water or soil and manipulating the potential. Cathodic protection includes the sacrificial anode method, in which base metals are electrically contacted, and the external power source method, in which an external power source is used.

A platinum metal such as Pt, which is stable in anodic polarization, is usually used for the anode used in the external power supply method for cathodic protection. It is considered possible to suppress the corrosion of the materials used by applying this external power supply method for cathodic protection to the boiling pot. However, if ordinary Pt or the like is used, harmful chlorine will be generated.

We have previously created an oxygen evolution anode that generates only oxygen without chlorine during electrolysis. It found that by using this electrode as an anode for cathodic protection in place of platinum, cathodic protection is possible in 2.5 M NaCl simulated seawater without generating chlorine or causing corrosion of stainless steel or iron.

In this study, we investigated the effectiveness of this method in actual seawater containing magnesium ions and calcium ions, and aimed to explore improvements for future practical use. As a result, Fe can be suppressed from corrosion when a current of 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  or more is applied. However, since excessive current density causes metals to precipitate as hydroxides, it found that potential control at a current value that keeps the potential (vs. Ag / AgCl) at -0.7 V is necessary. Similarly, it found that corrosion can be suppressed in SUS304 when a current density of 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  or more is applied.