

発表番号 8 (0502)

純水浸透による製塩プラントフランジ部のすき間腐食防止に関する基礎的研究

井上 博之 (大阪府立大学大学院工学研究科)

中村 彰夫 (塩事業センター海水総合研究所)

各種製塩装置のフランジ面でのすき間腐食を防止する手法として、フランジ外側から純水を浸透させることにより、フランジ面近傍の塩化物イオン濃度をすき間腐食発生の臨界値以下に制御することを着想した。浸透用の純水には、製塩プロセスの副生成物である、ドレン水を利用できる。本研究では、規格化されている腐食すき間再不働態化試験法(JIS G 0592)を用いて、着想した手法によりすき間腐食が防止できる可能性があるか検討した。試験片には内径 20 mm、外径 40 mm の SUS316L 鋼製の円筒を使用した。円筒の底面に同寸法のろ紙を置き、スプリングを用いて試験片に締め付けた。本試験装置は、円筒試験片の底面がフランジ面を、ろ紙が浸潤性のガスケットをそれぞれ模擬している。試験液には、濃縮かん水模擬液(70℃)を使用した。純水は小型のケミカルポンプを用い、0.05 あるいは 0.1 MPa の圧力で試験片内部からろ紙を通じて試験液側へ浸透させた。純水を浸透させた状態において、JIS G 0592 に準じた方法を用い、すき間腐食の成長が停止する電位(腐食すき間再不働態化電位, $E_{R,CREV}$)を測定した。得られた結果と、純水を浸透させていない条件下で同様の方法を用いて測定した $E_{R,CREV}$ とを比較し、純水浸透によりすき間腐食の抑制効果を評価した。Fig. 1 に純水浸透の開始段階による $E_{R,CREV}$ の変化を示す。図の Stage (1)はすき間腐食測

定の開始時、同じく(2)はすき間腐食の発生時を意味する。Stage (3)は定電流下で2時間すき間腐食を成長させ、電位降下を開始する段階に相当する。Stage (1)ならびに(2)から純水の浸透を開始した場合には、 $E_{R,CREV}$ が上昇した。特に Stage (2)から開始した場合は、100 mV もの $E_{R,CREV}$ の改善が見られた。以上の結果から、浸潤性のガスケット材を用い、かつすき間腐食の発生ならびに進展段階から純水の浸透をおこなうことにより、すき間腐食感受性を軽減できる可能性があることが明らかとなった。

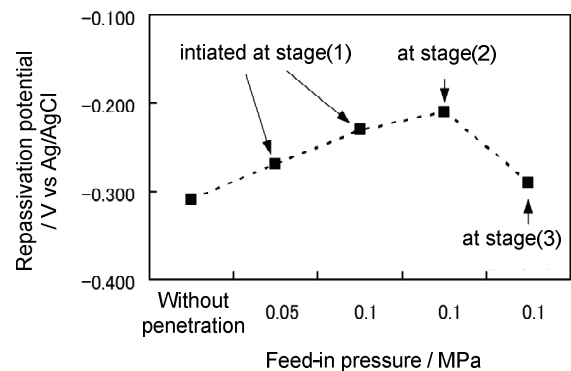


Fig. 1 $E_{R,CREV}$ measured under the various experimental conditions

助成番号 0502

純水浸透による製塩プラントフランジ部のすき間腐食防止に関する基礎的研究

井上 博之 (大阪府立大学大学院工学研究科)

中村 彰夫 (塩事業センター海水総合研究所)

1. 緒言

近年、蒸発缶や加熱缶の缶体に、スーパーステンレス鋼などの高耐食性ステンレス鋼が適用される事例が増えている。これら材料の適用により、缶体内面での孔食や応力腐食割れ(SCC)の発生は著しく低減された。しかし、フランジ内面でのすき間腐食については、これら高耐食性ステンレスを用いたとしても、完全には防止できていない。

金属のすき間腐食は、すき間の内外における溶液中の溶存酸素の濃度差を駆動力として(酸素濃淡電池によって)進行する。しかし、ステンレス鋼などの不働態化金属ですき間腐食が発生するためには、すき間内溶液中の溶存酸素濃度の低下に加え、同じくすき間内溶液の塩化物イオン濃度の増加ならびに加水分解反応によるpHの低下(水素イオン活量の増加)が生じる必要がある。すき間腐食は、すき間内溶液の塩化物イオン濃度ならびに水素イオン活量が、不働態皮膜の溶解(脱不働態化)が生じる臨界値を超えることによりはじめて発生する。逆に言えば、すき間内溶液の塩化物イオン濃度や水素イオン活量を、脱不働態化が生じる臨界値以下に抑制できれば、すき間腐食の発生は完全に防止できる。

筆者らは、各種製塩装置のフランジ面のすき間腐食を防止する手法として、フランジ外面から純水を浸透させることにより、すき間内溶液部の塩化物イオンを臨界値以下に制御し、すき間腐食の発生を防止する手法を着想した。実製塩装置へ適用した際の概念を Fig. 1 に示す。製塩プロセスでは、副生成物として豊富に生産されるドレン水を浸透用の純水として利用できる利点がある。また、装置内部が減圧状態にあることから、比較的低い給水圧でも、有効に純水の浸透がおこなえることが期待できる。

本研究では、規格化されている腐食すき間再不働態化試験法(JIS G 0592)を用いて、模擬かん水中ですき間腐食再不働態化電位($E_{R,CREC}$, 試験環境中ですき間腐食が成長する下限電位)の違いを測定した。純水浸透の有無などによる $E_{R,CREC}$ の相違を評価し、着想した手法によりすき間腐食の発生・進展が軽減できる可能性があるか考察した。

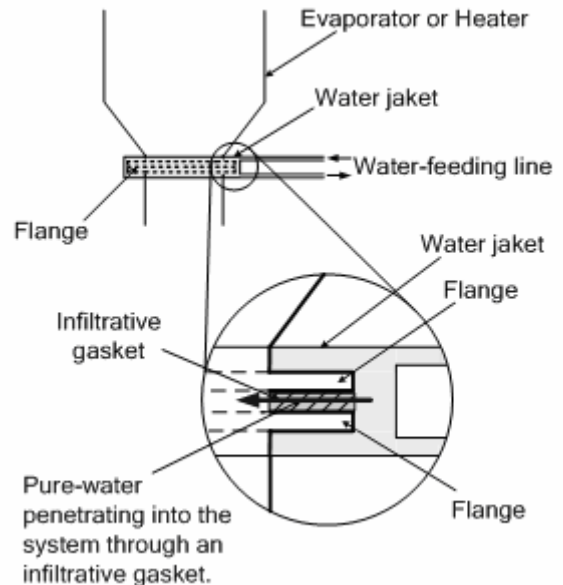


Fig. 1 Conceptual rendering of the pure-water penetration method for mitigating crevice-corrosion attacks on flanges.

2. 実験方法

試験装置の概要を Fig. 2 に示す。試験片には内径 20 mm、外径 40 mm、高さ 70 mm の SUS 316L 鋼製の円筒を使用した。円筒の底面に同寸法(内径:20 mm、外径:40 mm)のろ紙を置き、スプリングを用いて試験片に締め付けた。本試験装置は、円筒試験片の底面が実機のフランジ面を、ろ紙が同じく浸潤性ガスケットを模擬している。締め付けトルクは 10 N・m とした。この場合、ろ紙ガスケットにかかる面圧は約 21 N・mm⁻² となる。試験液には、次の組成の濃縮かん水模擬液を使用した(CaCl₂: 0.57%, MgCl₂・6H₂O: 2.51%, KCl: 0.93%, NaCl: 24.0%, NaBr: 0.11%, いずれも質量%)。試験液の液温は 70°C に制御した。試験槽を加熱するマントルヒータの出力は、温度調節器を用いてコントロールした。

試験片内の空間部への純水の注入には、小型のケミカルポンプを用いた。試験片内部での水圧が 0.05 あるいは 0.1 MPa となるよう、ポンプの押し出し圧力を調整した。試験片内部の圧力と大気圧との圧力差によって、ろ紙を通じて純水を試験液側へ浸透させた。試験片と試験液

の接液面積は 22 cm²とした。JIS G 0592 に準じた方法を用い、試験片底面とろ紙ガasketのすき間腐食感受性が、純水の浸透によってどのように変化するか測定した。

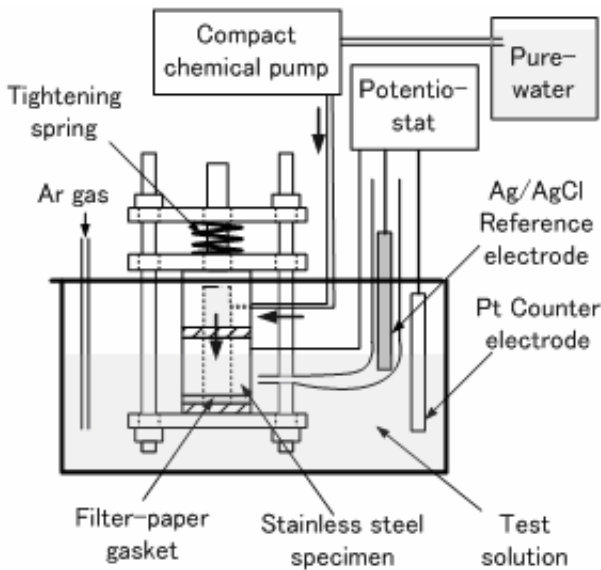


Fig. 2 Schematic representation of the experimental setup

3. 結果と考察

すき間腐食などの局部腐食は、材料の自然電位が、材料と環境の組み合わせによって定まるある臨界電位よりも貴となった場合にのみ発生あるいは進展する。したがって、脱気などにより溶液中の溶存酸素分圧を低下させ、材料の電位を上記の臨界値を越えないように制御すると、材料がすき間構造を有していたとしても、すき間腐食が生じることはない。ある材料と環境の組み合わせにおいて腐食すき間の進展が停止する臨界電位を、腐食すき間再不働態化電位 $E_{R,CREV}$ と呼ぶ。材料が同じ場合、 $E_{R,CREV}$ が高いすき間ほど、使用した試験環境においてすき間腐食感受性が低い構造になっていると判断できる。本実験では JIS G 0592 に準じた以下の手順で $E_{R,CREV}$ を求めた¹⁾。

- (1) 腐食電位から 30 mV/min の電位掃引速度でアノード電流密度が 2.2 mA を超えるまでアノード分極をおこなう。
- (2) 電位掃引を停止し、2.2 mA の定電流条件ですき間腐食を進展させる。
- (3) 2 時間後、電極電位を 10 mV 卑側に移行し、アノード電流変化を監視する。
- (4) 2 時間以内に電流が増加した(すき間腐食が進展した)場合は、さらに電位を 10 mV 卑側に移行する。
- (5) (4)の操作を 2 時間以内の電流増加が認められなくな

る(すき間腐食の進展が停止する)、あるいはカソード電流となるまで繰り返す。

- (6) (5)の操作で 2 時間以内に電流増加が認められない最低電位を $E_{R,CREV}$ とする。

Fig. 3 に腐食すき間再不働態化電位の測定結果の模式図を示す。図中の Stage 1 は測定開始時を、Stage 2 は電位が最も高くなった段階を示す。また、Stage 3 は、定電流下・2 時間のすき間腐食成長を終了させた時点を示す。つまり、試験片に発生したすき間腐食は、Stage 2 の直前より成長を開始し、Stage 3 では十分に侵食が進んでいることになる。

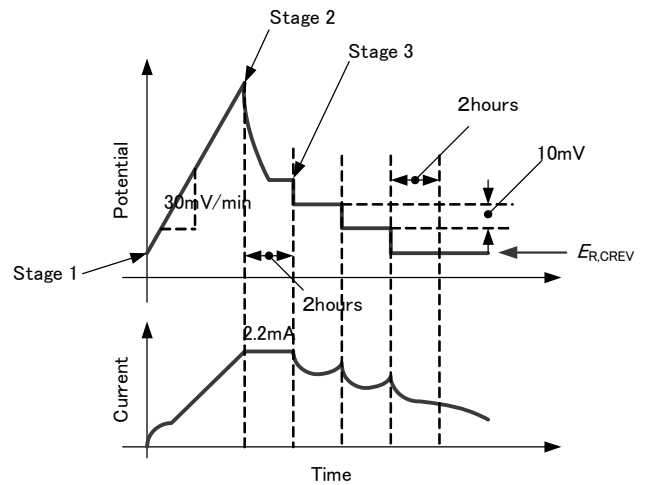


Fig. 3 Schematic representation of the result of $E_{R,CREV}$ measurement, and the stages at which the water penetration was initiated.

浸透開始時期による効果の違いを検討するため、純水浸透を Stage 1, 2 ならびに 3 の各段階より開始する測定をそれぞれおこない、得られた $E_{R,CREV}$ を比較した。Stage 1 から純水浸透をおこなう場合については、2 水準の給水圧下 (0.05 MPa と 0.1 MPa) で測定をおこない、その影響を検討した。また、比較のため、純水浸透をおこなわない条件下での $E_{R,CREV}$ 測定も実施した。

Fig. 4 に各条件で測定された $E_{R,CREV}$ を示す。Fig. 4 の横軸は純水浸透の有無ならびに給水圧を、縦軸は $E_{R,CREV}$ の測定値をそれぞれ示す。図に示したとおり、Stage 1 ならびに 2 から純水を浸透させて測定した $E_{R,CREV}$ は、同じく純水浸透をおこなわずに測定した場合よりも高い。すなわち、純水浸透により、すき間腐食感受性が低下することが確認できた。特に Stage 2 から浸透を開始した場合には、100 mV も $E_{R,CREV}$ が低下している。給水圧の水準を変えた測定でも、圧力が高い(すなわちガasket部での水の浸透速度の大きい) 0.1 MPa の方が $E_{R,CREV}$

は高くなっている。すなわち、この結果からも純水浸透による効果が確認できる。ただし、Stage 3 から純水浸透を開始した際の $E_{R,CREV}$ は、純水浸透をおこなわなかった場合よりは高いものの、その差は 10 mV 程度に過ぎない。つまり、すき間腐食の成長が開始した直後にあたる Stage 2 より純水注入を開始すると、大きなすき間腐食抑止効果が期待されるのに対し、すき間腐食が十分に進展した後で純水浸透を開始しても、少なくとも今回の実験条件の範囲では、顕著な効果は期待できないと結論される。

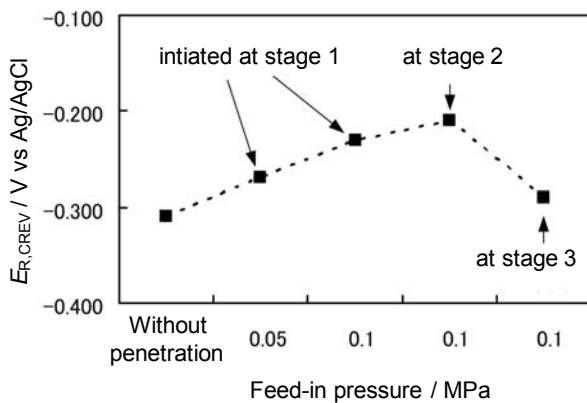


Fig. 4 $E_{R,CREV}$ measured under the various experimental conditions

4. 結論

純水浸透によるすき間腐食防止法を創案し、その有効性の有無を、JIS に規格された腐食すき間再不働態化試験法で検討した。その結果、試験片へのすき間腐食の発生直後 (Stage 2) より純水の浸透を開始すると、浸透をおこなわない場合と比較し、腐食すき間再不働態化電位が 100 mV も高くなった。つまり、すき間腐食の発生前あるいは直後より純水の浸透を開始すれば、それにより、すき間腐食の感受性は大幅に低減できることが確認された。しかしながら、すき間腐食が十分に成長した後 (Stage 3) より浸透を開始した場合には、その改善効果は微小なレベルに留まった。

参考文献

- 1) JIS G-0592:2002, “ステンレス鋼の腐食すき間再不働態化電位測定法”, 日本規格協会 (2002)

0502

Fundamental study on preventing crevice corrosion in the flanges of salt manufacturing plants by using pure water penetration

Hiroyuki Inoue*, Akio Nakamura**

*Osaka Prefecture University

**Res. Inst. of Salt and Sea Water Sci.

Summary

Crevice corrosion occurs when the chloride-ion concentration of the solution existing inside the crevice exceeds a critical level and the material's surface inside the crack is depassivated. Thus, if pure-water is made to penetrate into the crevice and the chloride-ion concentration is kept below the critical levels, the occurrence of crevice corrosion might be prevented or, at least its activity would be mitigated. In this study, it was examined whether this pure-water penetration technique is applicable to preventing crevice corrosion in the flange of salt manufacturing plants.

SUS 316L stainless steel was used for the material of the crevice specimen. A paper-filter gasket was sandwiched between the specimen and a Teflon plate, and they were tightened by 10 Nm torque. A simulated brine-water in salt manufacturing process was used for test solution. The solution temperature was controlled at 70°C. The degree of crevice corrosion susceptibility was evaluated by comparing the repassivation potential of corrosion crevice, which were measured following the method standardized as JIS G-0592.

Fig. 1 shows changes in $E_{R,CREV}$ with stages at which the water penetrations were started. The change with feed-in pressure of water and the $E_{R,CREV}$ when the water penetrations was not applied were also measured. As shown in the figure, the $E_{R,CREV}$ rose when the water penetration began from Stage (1) or (2). The stage (1) was a moment that the $E_{R,CREV}$ measurement was started. The stage (2) was that the growth of crevice corrosion was initiated. Especially, the improvement of $E_{R,CREV}$ of 100 mV was seen when it began from Stage (2). This result shows that there is a possibility that the crevice corrosion is mitigated by applying the pure water penetration technique.

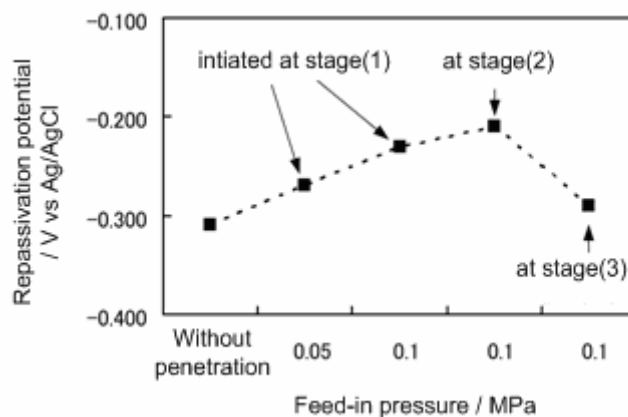


Fig. 1 $E_{R,CREV}$ measured under the various experimental conditions