高濃度かん水中の異種金属組合せによる腐食*

清水和雄** 宮内永和** 小野充夫**

Corrosion Phenomena on Galvanic Couple of Stainless Steel and Copper Alloy in Concentrated Brine

Kazuo Shimizu, Nagakazu Miyauchi and Mitsuo Ono

The corrosion factors of naval brass and copper metal coupled galvanically with stainless steel (SUS 32) in concentrated brine were investigated. The results were as follows:

1) The potential differences between stainless steel and naval brass or copper increased with the rise of temperature and with the decrease of dissolved oxygen in brine.

2) The corrosion rates of these metals were in-

creased with the rise of temperature under a definite oxygen content and always decreased with the decrease of dissolved oxygen in brine.

3) In the case of galvanic couple of copper or naval brass with stainless steel, more than 95% of the corrosion rates of the former metals were attributed to selfcorrosion, and only several percent of total corrosion were due to the galvanic current.

1. 緒 言

最近ステンレス鋼と銅および銅合金で造られている製塩用蒸発罐の管板部（ネーパル黄銅製）に、波状凹凸腐食を発生した例があったので、その腐食要因を究明するために行なった実験室的測定結果について報告する。

2. 単 極 電 位

2.1 試験装置および方法

a) 装 置

試験は図1に示すような装置を用い、25°C 飽和甘汞電極を基準として金属の電位を測定した。

図1 電位測定装置

b) 電位測定法

試験液は 500 ml ガラス製広口瓶に入れ恒温槽内で一定温度に保ち、飽和甘汞電極は別の恒温水槽に浸漬した飽和塩化カリウム溶液の入っているガラス製容器に入れ、試験液とこの容器の間は飽和塩化カリウム溶液寒天塩橋で継ぎ、金属試験片と飽和甘汞電極間の電位差を真

空管電圧計で測定した。測定は30分間ごとに行なったが、一定になった120分後の値を取り上げた。

c) 金属試験片

取り上げた試験片はステンレス鋼 (SUS 32)、ネーパル黄銅および銅の各板より切り出して使用した。試験片は浸漬部分の片面が 10 cm² (40×25 mm) になるように金属面を露出させ、他の部分は塗装被覆した。試験片の金属面は JIS 規格 240 番サンドペーパーで仕上げ、ガソリン、アルコールおよびエーテルの順に脱脂洗浄して供試したが、ステンレス鋼ではさらに 30% 硝酸および 10% 硫酸溶液中でそれぞれ 3 分間浸漬したのち、よく水洗いをして供試した。

d) 試験液

試験液には食塩(白塩)を淡水に溶解し、カセイソーダおよびソーダ灰で処理してマグネシウムおよびカルシウムを除去した精製かん水を供試した。その比重は 25.1°Bé (15°C), 1.20 α₄²⁰, および pH は 9.3 であった。なお液中の溶存酸素量は 1.1 ml/l および 0.1 ml/l のものを用い、その調整は窒素ガスの液中への吹込みによって行

なった。試験に際しては液中の酸素量を一定に保つため液面に流動パラフィンを張った。液中の溶存酸素量は主として Winkler 法で測定した値を用いたが、0.1 ml/l の場合ではこの方法は不正確なため、Van Slyke 法によって測定した。

2.2 結果ならびに考察

2.2.1 温度変化による影響

* 昭和38年10月17日 第10回腐食防食討論会(宝塚)において発表

** 日本専売公社小田原製塩試験場(小田原市酒匂)

図 2 温度変化による金属の電位

図 3 溶存酸素変化による金属の電位

傾向を示し、ステンレス鋼はほとんど影響されない。またこれらを温度別にみるに、各温度とも同じ傾向を示した。

測定値は図 2

に示す。ネーバル黄銅、銅ともに電位は脱気液 (0.1 ml/l) も未脱気液 (1.1 ml/l) もほぼ同じような傾向で、温度の上昇に伴って卑となるが、ネーバル黄銅の方が銅に比べ全体的に約 50 mV 卑な値を示した。ステンレス鋼はこれらに比べ温度上昇に伴う電位の卑になる傾向が小さい。従ってステンレス鋼とネーバル黄銅および銅との間の電位の差は温度が高くなるにつれて増加している。

2.2.2 溶存酸素による影響

試験液中の溶存酸素量を 1.1 ml/l から 0.1 ml/l に変えた場合の測定値を図 3 に示す。

金属電位に対する溶存酸素の影響は、ネーバル黄銅が最も大きく、銅はこれよりやや小さく、溶存酸素量の増加に伴って

電位は貴となる

3. 異種金属組合せによる腐食

3.1 液の種類および pH による影響

3.1.1 試験装置および方法

a) 装置

試験液は 500 ml 広口瓶に入れ、恒温油槽内で一定温度に保ち、異種金属はミリアンメーターで短絡して試験を行なった。

b) 金属試験片

試験片としてはステンレス鋼、銅およびネーバル黄銅を用いた。各試験片は各タフライス盤で $40 \times 30 \times 3$ mm の形状に切り出した後、サンドペーパーで研摩し、最後に JIS 規格 240 番サンドペーパーで仕上げ、脱脂洗浄を行なったものを供試した。

c) 試験液

試験液には 2.1 の d) と同様のもののほかに、食塩溶液をカセイソーダのみでマグネシウムを除去したかん水 [比重 25.3°Bé (15°C), pH 8.9] ならびに試薬特級食塩を純水で溶解して調整した食塩水 [比重 24.5°Bé (15°C), pH 6.7] の 3 種類を供試した。

d) 試験条件

試験は次のような条件で行なった。

- (1) 液表面は大気に開放した。
- (2) ステンレス鋼と銅またはネーバル黄銅の面積比は 1:1 に組合せた。
- (3) 試験期間は 4 日間とし、液に試験片を浸漬させたときをもって起算時とした。

3.1.2 結果ならびに考察

液の種類および pH 変化が腐食に及ぼす影響を見るため、実測腐食量を腐食度 ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{day}$) に換算して表わすと図 4 のようになる。ステンレス鋼と組合せたネーバル黄銅の腐食度は、各温度とも pH 6 から 10 の範囲では pH 変化による腐食度への影響はほとんど見られないが、銅の場合は 40°C では pH 上昇に伴い腐食度の減少を見た。なお温度変化による影響があまり見られないのは、大気開放下で行なったため、高温になるほど溶存ガスの量が減少し、それに伴って腐食が減少したこと、高温化に伴う腐食増加とが相殺されて、あまり差が現われなかったものと考えられる。

3.2 溶存酸素および温度の影響

3.2.1 試験方法

ステンレス鋼と銅またはネーバル黄銅を組合せた場合、試験液の溶存酸素量を 1.1 ml/l から 0 ml/l の範囲で変え、温度変化による腐食度を調べた。試験期間中環境条件をできるだけ一定にするため、試験液量を一定 (2.8 l) にし試験液の状態の均一化を図るため攪拌を行なった。装置は図 5 に示すものを用いた。

試験時間は 8 時間とし、攪拌機回転数はストロボ式回

図 4 pH および温度変化ならびに精製方法による腐食度

図 5 腐食量測定装置

転計により 400 rpm に調整した。試験中液へのガスの流入および流出を防ぐため、流動パラフィンを厚さ 5mm 以上浮かべ、試験を行なった。試験液は 2・1 (d) に述べたカセイソーダおよびソーダ灰併用処理したかん水を用いた。

3.2.2 結果ならびに考察

試験結果を表 1、表 2 および図 7、図 8 に示す。なお、表中に掲げた計算腐食量は電流時間曲線より求めようとしたが、電流は時間とともに減少し一定値を得ることができなかったため、時間軸と電流軸とに囲まれた面積より試験中に流れた総電流量を求め、Faraday の式 $W = itk$ から求めた。式中 i は電流 (A)、 t は時間 (hr) および k は電気化学当量 (g/A·hr) である。表 1 中の試験番号 55, 56, 57 および表 2 中の 66, 67, 68 の溶存酸素

表 1 ネーバル黄銅の腐食量ならびに流電腐食量の割合

No.	溶存酸素量 (ml/l)	温度 (°C)	計算腐食量 (mg)	実測腐食量 (mg)	計算値×100 実測値 (%)	(ステンレス 鋼の腐食量 (mg))
55	1.1	40	0.12	8.6	1.42	0.2
56	1.1	65	0.20	12.2	1.63	0.4
57	1.1	90	0.35	15.2	2.34	0.8
58	0.6	40	0.21	5.0	4.21	0.0
59	0.6	65	0.31	8.2	3.82	0.2
60	0.6	90	0.40	11.6	3.44	3.5
61	0.1	40	0.14	3.9	3.56	0.6
62	0.1	65	0.21	4.9	4.28	0.3
63	0.1	90	0.19	5.6	3.33	0.3
64	0.0	40	0.08	0.1	77.00	0.1
65	0.0	90	0.09	1.5	6.12	0.1

表 2 銅の腐食量ならびに流電腐食量の割合

No.	溶存酸素量 (ml/l)	温度 (°C)	計算腐食量 (mg)	実測腐食量 (mg)	計算値×100 実測値 (%)	(ステンレス 鋼の腐食量 (mg))
66	1.1	40	0.17	7.6	2.22	0.0
67	1.1	65	0.24	13.2	1.83	0.1
68	1.1	90	0.27	18.1	1.51	0.2
69	0.6	40	0.18	6.9	2.63	0.1
70	0.6	65	0.21	10.4	2.04	0.2
71	0.6	90	0.26	14.4	1.82	0.4
72	0.1	40	0.09	4.7	2.01	0.0
73	0.1	65	0.13	5.6	2.34	0.1
74	0.1	90	0.13	6.7	1.95	0.4
75	0.0	40	0.05	0.1	49.01	0.1
76	0.0	90	0.10	1.5	6.33	0.1

量 1.1 ml/l と示したものは、供試した液の常温における溶存酸素量であり、また表 1 中の試験番号 64, 65 同様に表 2 中の 75 および 76 の溶存酸素量 0 と示したものは、試験液中に溶存酸素量の 10 倍に相当する水和ヒドrazinを添加した場合である。なお参考のためこれらの表にステンレス鋼の腐食量を掲げた。

表 1 および表 2 の実測値に対する計算値の割合を見ると、ステンレス鋼との間に流れた電流によるネーバル黄銅および銅の腐食量は全腐食量の 2~3% に過ぎず、大部分の腐食は腐食電流以外の腐食によっている。また液中溶存酸素量が変わった場合の腐食電流による腐食量の計算値と実測腐食量との比を見ると、かなりのばらつきはあるが溶存酸素量の少ない液ほど腐食電流による腐食が増加する傾向を示した。これはその大部分が銅およびネーバル黄銅がステンレ

図 6 ネーバル黄銅の流電腐食を差引いた腐食量と単独腐食量

図 7 ステンレス鋼と組合せたネーバル黄銅の腐食度

図 8 ステンレス鋼と組合せた銅の腐食度

40°C および 90°C とともに組合せた場合の全腐食量から腐食電流による腐食を差引いた値と単独に浸漬した場合の

腐食量とはほとんど一致するので、ステンレス鋼と組合せた場合も表 1 および表 2 の結果のように、大部分の腐食はネーバル黄銅および銅の単独的なものであるということが出来る。

次に表 1 および表 2 について、溶存酸素量と液温度との関係を見やすくするため、腐食量 (mg) を腐食度 (mg/dm²·day) に換算して示すと 図 7 および 図 8 のようになる。

ネーバル黄銅は図 7 の通り一定溶存酸素量においては液温度の高いほど腐食度が増加し、溶存酸素量の減少に伴って各温度とも腐食度は減少を示した。次に銅の腐食度を図 8 で見ると、ネーバル黄銅の腐食度と同じく一定溶存酸素量においては温度の上昇に伴って腐食度は増加した。またネーバル黄銅と銅の腐食度を比較すると、溶存酸素量 1.1 ml/l および 0.6 ml/l においては銅の腐食度の方がやや大きい値を示した。

4. 結 言

以上の結果をまとめると次のことがいえる。

- 1) ステンレス鋼とネーバル黄銅および銅との間の電位差は温度上昇ならびに溶存酸素量減少に伴って増加する。
- 2) ステンレス鋼の電位は環境の変化による影響を受けることが少ない。
- 3) 一定の溶存酸素量においては温度の高いほど腐食度は大きい。溶存酸素量の減少により、腐食度は各温度ともに減少した。
- 4) ステンレス鋼とネーバル黄銅および銅との間に流れる腐食電流より計算された腐食量は、全体の腐食量の数% に過ぎず、95% 以上の腐食はネーバル黄銅および銅の自己腐食によっている。

(昭和 38 年 12 月 20 日受理)