高温脱気塩水中における軟鋼と $2\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼の腐食 (第2報)

溶液組成の影響について

佐々木英次, 神田幸雄, 大里一夫, 中内博二, 梶野秀夫

東京工業試験所*

Corrosion Behavior of Mild Steel and $2\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo Steel in Deaerated Hot Salt Solutions (Part 2) Effect of Solution Composition

Hidetsugu Sasaki, Yukio Kanda, Kazuo Osato,
Hiroji Nakauchi and Hideo Togano

National Chemical Laboratory for Industry*

In the previous paper, the effects of pH and dissolved oxygen content (DO) on the corrosion rates of mild steel and $2\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo steel in 6% NaCl solution at 120°C were studied for the purpose of finding some suitable environmental conditions that might permit the use of ferrous materials for desalination plants. Sea water contains many constituents, and it has been reported that Mg^{2+} and SO_4^{2-} ions accelerated the corrosion of mild-steel in deaerated salt solutions. Therefore the steels were tested in 6% NaCl solutions containing $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 , in natural sea water and in synthetic sea water. The corrosion rate of mild steel depended on pH and DO, but it was not affected by the solution composition. The addition of $MgCl_2$ lowered the pH of NaCl solution, which however did not accelerate the corrosion of mild steel. On the other hand, the corrosion rate of $2\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo steel decreased significantly in Mg^{2+} ion-containing salt solutions such as sea water and a black film was formed on the steel surface especially at higher temperatures. The electron diffraction pattern revealed that the film was consisted of microcrystals of magnetite, and the transmission electron micrograph showed that the film was uniform and dense. This film seems to contribute to the improvement of the corrosion resistance of $2\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo steel, although the effect of Mg^{2+} ion on the formation of this protective film is not clear. Thus, it may be concluded that the corrosion rate of $2\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo steel remains at a lower value in extremely deaerated natural sea water over a wide temperature range (the maximum temperature: 120°C). In order to confirm the material performance in a desalination plant, however, low chromium steels including $2\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo steel should be tested in a practical environment for a long period.

1. 緒 言

前報¹⁾において、多段フラッシュ蒸発式海水淡水化装置の熱回収部における伝熱管材料としての軟鋼と $2\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼の適応性を基礎的に検討する目的で、120°C の 6% NaCl 溶液を試験液としてこれらの材料の耐食性に対する pH、溶存酸素濃度 (以下 DO と略記) の影響を調べた。その結果、pH 7.5 の中性域においては DO < 1~80 ppb の実験範囲内で、DO を下げるとその平方根に比例して腐食速度が減少はするが、最低値に下げたとしても、(水素イオン還元による腐食反応を抑えられないので) 約 0.3 mm/yr 以下に腐食速度を低下させるこ

とはできないこと、pH 9.5 では脱気条件下で不動態化して腐食速度は非常に小さくなるが、DO が 10 ppb 以上で局部腐食を起こす危険性があることなどを見出した。

しかし、海水中には NaCl 以外に各種イオンが存在し、例えば pH 8 以上ではスケールが析出するために NaCl 溶液の場合とは異なった腐食挙動を示すことも考えられる。また、湯川ら²⁾は Mg^{2+} イオンが軟鋼の腐食を促進すると報告している。したがって本研究では、海水中に存在する NaCl 以外のイオンに注目して、6% NaCl に $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 をそれぞれ添加した溶液、ならびに人工海水、天然海水などと比較検討して溶液組成の影響を明確にした。

* 〒153 東京都目黒区三田 2-19-19 (2-19-19, Mita, Meguro-ku, Tokyo 153, Japan)

2. 実験

実験装置、試験片、実験操作条件などは前報に示した通りである。試験溶液は脱イオン水と特級試薬で調整した。 MgCl_2 入り 6% NaCl 溶液では Mg^{2+} イオン濃度を 0.1 M としたが、これは NaCl 濃度と同様に伝熱管内を流れる循環ラインを想定した海水の 2 倍濃度に対応している。 CaCl_2 、 Na_2SO_4 については海水濃度に関係なく 0.1 M を添加し、 Mg^{2+} イオンと同一濃度で比較することを目的とした。一方人工海水の組成は ASTM 規格に準ずるが、重金属イオンは添加しなかった。また天然海水は茅ヶ崎の海水淡水化臨海研究施設*において採取したものである。上記 2 種の海水の場合はスケール析出の危険があるので、2 倍濃度とせずそのままの濃度で実験を行なった。

2 $\frac{1}{2}$ Cr-1 Mo 鋼の浸漬試験によって生成した表面被膜については、透過電子顕微鏡観察、電子線回折、X 線回折などを試みた。

3. 結果と考察

3.1 溶液組成の影響

120°C, pH 7.5 (スタート時), $\text{DO} < 1$ ppb, 1200 rpm, 4 日間の実験条件下で、各種溶液中における軟鋼と 2 $\frac{1}{2}$ Cr-1 Mo 鋼の平均腐食速度は Fig. 1 に示される。図から直ちにわかるように、6% NaCl + 0.1 M MgCl_2 溶液、人工海水、天然海水などの Mg^{2+} イオンを含む溶液中では 2 $\frac{1}{2}$ Cr-1 Mo 鋼が軟鋼に比して著しく小さい腐食速度を示す。

また、Fig. 2 は、120°C において pH, DO, 溶液組成、回転数、実験時間など試験条件の異なった種々の実験における 2 $\frac{1}{2}$ Cr-1 Mo 鋼の全腐食量と被膜量の関係をプロットしたものである。両者の間には比例関係が成立しているが、試験溶液に Mg^{2+} イオンを含む溶液と含

Fig. 1. Effect of solution composition on corrosion rates of mild steel and 2 $\frac{1}{2}$ Cr-1 Mo steel rotated at 1200 rpm in various solutions at 120°C, pH 7.5 and $\text{DO} < 1$ ppb (exposure period: 96 hr).

○ Mild steel, ● 2 $\frac{1}{2}$ Cr-1 Mo steel.

まない溶液では明らかに異なる直線を示し、前者においては相対的に被膜量が多くなることが認められる。また、 Mg^{2+} イオンが存在すると黒色被膜が一様に生成していることも観察され、この被膜が 2 $\frac{1}{2}$ Cr-1 Mo 鋼の耐食性を高めるのに重要な寄与をしているものと推測される。

一方、海水中の陽イオンとして Na^+ 、 Mg^{2+} に次いで多く、周期律表でも Mg に近い Ca^{2+} イオンを 0.1 M 入れた 6% NaCl 溶液についても試験したが、2 $\frac{1}{2}$ Cr-1 Mo 鋼に対して顕著な効果は認められなかった。

また、Konstantinova 等⁸⁾は SO_4^{2-} イオンが存在すると Cl^- イオンの吸着による防食効果が減少するため、軟鋼の腐食速度は NaCl 単独溶液よりも増大するとしているが、6% NaCl に 0.1 M Na_2SO_4 を加えた溶液における実験において、そのような現象は認められなかった。なおこの実験で pH がスタート時の 7.5 から終了時 8.0 へ上昇したため腐食速度は若干低下している。

以上、海水中に通常含まれるイオンの中で、特に軟鋼および低クロム鋼の腐食に影響を与えられられるものについて試験した結果、 Mg^{2+} イオンのみが 2 $\frac{1}{2}$ Cr-1 Mo 鋼に大きな影響を与え、腐食速度を減少させた。この場合の Mg^{2+} イオンの作用は 2 $\frac{1}{2}$ Cr-1 Mo 鋼表面における耐食性のよい密着被膜の生成と密接に関連している。

以後、この被膜の性質を中心に、2 $\frac{1}{2}$ Cr-1 Mo 鋼の耐食性に対する pH, DO, 温度などの影響を軟鋼と対比して論ずる。

3.2 pH の変化とその影響

我々のオートクレーブ試験における欠陥は、実験中は pH を制御できないことであり、実験前に液の pH を設定値に調整しているが、実験後は当然のことながら設定値からずれている。特に MgCl_2 を入れた場合には、

Fig. 2. Relation between the amount of film and the weight loss of 2 $\frac{1}{2}$ Cr-1 Mo steel at 120°C.

× 6% NaCl , ● 6% NaCl + 0.1 M MgCl_2 , ▲ 6% NaCl + 0.1 M Na_2SO_4 , + 6% NaCl + 0.1 M CaCl_2 , ○ Sea water.

* 神奈川県茅ヶ崎市汐見台

Fig. 3. pH variation and its effect on corrosion rates of the steels rotated at 1200 rpm in 6% NaCl+0.1 M MgCl₂ solution at 120°C and DO < 1 ppb (exposure period: 96 hr).
○ Mild steel, ● 2½ Cr-1 Mo steel.

Fig. 4. Effect of pH on corrosion rate of mild steel at 80°C (pH was controlled by pH-stat; exposure period: 96 hr).
○△ 6% NaCl, ●▲ 6% NaCl+0.1 M MgCl₂, ▼ 6% NaCl+0.1 M Na₂SO₄, △▲▼ Grounded, ○● Electropolished.

Butler 等⁴⁾も指摘しているように pH が低下する。Fig. 3 は 6% NaCl+0.1 M MgCl₂ 溶液, 120°C, DO < 1ppb, 4 日間の場合の試験前後における pH の変化と平均腐食速度を示す。pH は実験前後で矢印の示すように設定値から低下したので、各 pH に対する腐食速度は pH 変化幅の中間値に対応させて示してある。

軟鋼の腐食速度は pH に依存し、pH が低下すると急激に大きくなる。また別途実施されたガラスセルによる 80°C の脱気 6% NaCl 溶液中における軟鋼の腐食試験においては、pH を一定に保持するために pH スタット (東亜電波 HS-2A) を用いたが、その結果⁵⁾ (Fig. 4) に

Fig. 5. Effect of exposure period on pH variation of solution and on weight loss of the steels rotated at 1200 rpm in 6% NaCl +0.1 M MgCl₂ solution at 120°C and DO < 1 ppb (initial pH: 7.5).
○ Mild steel, ● 2½ Cr-1 Mo steel + natural sea water.

よると、軟鋼の腐食速度は Mg²⁺, SO₄²⁻ などの共存イオンや試片の表面仕上げによらず、ほとんど pH のみによって定まることが確認された。さらに、Fig. 5 では、同じく 120°C の脱気 6% NaCl+0.1 M MgCl₂ 溶液において、各 1, 2, 4, 6, 8 日間試験した際の腐食量と終了時 pH (スタート時の pH は 7.5) を示している。溶液の pH は前述のごとく低下するが、時間とともに一層低い値に移り定常値は得られない。これに対して軟鋼の腐食量は時間に比例して上昇するが、pH の低下にともない腐食速度が増加するため、長時間経過したものの腐食量は外挿した直線からずれてくる。したがって、NaCl 溶液への MgCl₂ の添加は溶液の pH を下げることでより軟鋼の腐食速度を幾分上昇させるが、Mg²⁺ イオンが直接的に軟鋼の腐食を促進させる効果はないとほぼ断定できる。

一方、2½ Cr-1 Mo 鋼の腐食速度は Mg²⁺ イオンの添加により黒色被膜を生じ、軟鋼に比して非常に良い耐食性を示すが、この傾向は pH が低い場合でも同様である。Fig. 3 において pH が低くなると平均腐食速度は大きくなるが、これが被膜形成前の腐食であるか、形成後の腐食であるか明らかでない。Fig. 5 について腐食量の経時変化をみると、1 日後においては被膜形成前の腐食も含まれるため軟鋼に近い腐食量を示すが、2 日、4 日後の腐食量は被膜形成後腐食が進行しないため 1 日とほぼ同じとなる。しかし、6, 8 日後 pH が低下してくると被膜形成後も腐食が進行し、いくぶん大きな腐食量を示す。+印を付したものは天然海水中で行なったデータであるが、天然海水は pH の緩衝作用が大きく、8 日

Fig. 6. Effect of exposure period on weight loss of the steels rotated at 1200 rpm in 6% NaCl +0.1 M MgCl₂ solution at 120 or 100°C, DO <1 or 10 ppb and pH 7.5.

100°C 120°C DO
 ---●--- ---○--- < 1 ppb
 ---▲--- ---△--- 10 ppb

後も pH は 0.1~0.3 程度低下するにすぎないため腐食量の上昇はない。以上から Fig. 3 に示した平均腐食速度は被膜形成前の大きな腐食量を含むため、被膜形成後の定常速度ではないが、被膜形成後も pH が低くなれば腐食速度は多少上昇すると思われる。

3.3 DO と温度の影響

Fig. 6 に pH 7.5 の 6% NaCl+0.1 M MgCl₂ 溶液において温度を 100, 120°C, DO を <1, 10 ppb と変化させた場合の腐食量の経時変化を示してある。軟鋼の腐食量は時間に比例し、温度が高い程、DO が高い程その量は大きく、とくに温度が高くなると著しい値となる。これに対して 2 1/4 Cr-1 Mo 鋼の腐食量の経時変化はいずれも飽和傾向にある。しかし 120°C においては 1 日ですでに 4 日と同じ腐食量であり、被膜が 1 日以内に完成することを示すが、100°C においては 1 日より 2 日の方が腐食量が多く、温度が低くなると耐食性被膜の形成に時間のかかることを示している。また温度による腐食量の差は 4 日後にはほとんどないが、被膜形成後の腐食速度には大きな温度依存性はないと思われる。

一方、2 1/4 Cr-Mo 鋼の腐食量が DO 10 ppb でも一応飽和傾向を示したので、被膜生成後は酸素還元による腐食も阻止できるのではないかと考え、120°C で次のような実験を行なった。すなわち、最初の 1 日を DO <1 ppb に保ち、十分保護被膜を作ったのちに通気ガスを 30ppb 用の実験ガスに切り換えてさらに 3 日間実験を継続した。その際の腐食量は 15.3 mg/10 cm² に達し、これは 120°C, DO <1 ppb, 4 日間の場合 (4.0 mg/10 cm²) の約 4 倍に相当し、保護被膜形成後も酸素による腐食が進行

することを示している。しかし、耐食性被膜を生成しない軟鋼のように、120°C, 10 ppb, 4 日間で 70 mg/10 cm² というような大きな値になることはない。

また、Mg²⁺ イオンを含む溶液では水酸化マグネシウムスケールの生成をさけるため pH 8 以上の試験は行なわなかったが、pH 8 以下では DO を 30 ppb 程度まで増加しても不動態化はしなかった。酸素が入ることにより同時に試験した 2 個の試験片の間で腐食量の一致が幾分悪くなる現象はみられたが、6% NaCl 溶液, pH 8.5 以上, DO 10 ppb 以上で観察されたようなひどい局部腐食は見られなかった。したがって、2 1/4 Cr-1 Mo 鋼は中性領域において、酸素が多少浸入したとしても極端な局部腐食にはならず、その DO に応じて腐食速度は増加するが、保護被膜があるため軟鋼に比較すると小さい値にとどまるので、実用上非常に有利である。

Fig. 7 に、DO <1 ppb における両鋼の腐食速度の温度依存性を示した。この実験は pH 変化の少ない天然海水中において、定常値に近い値を求める意味で 8 日間にわたり継続したものである。

軟鋼の腐食は全温度範囲 (60~120°C) にわたり全面腐食であり、その腐食速度は絶対温度の逆数に比例し、この直線から求められる見かけの活性化エネルギーは 12.2 kcal/mol である。ところで、前報¹⁾で述べたように 6% NaCl 溶液 (DO <1 ppb, pH 7.5, 120°C 中の軟鋼の腐食速度は試片回転数の平方根に比例するので、腐食機構を一応拡散支配と考えた。見かけの活性化エネルギーのみから腐食機構を論ずることは困難であるが⁶⁾、得られたエネルギー値は一般の活性化支配の場合と比べると

Fig. 7. Effect of temperature on corrosion rate of the steels rotated at 1200 rpm in natural sea water at DO < 1 ppb and pH 7.5 (exposure period: 8 days).

○ Mild steel, ● 2 1/4 Cr-1 Mo steel.

小さい値であるとしても、活性化支配の範囲に属するであろう。したがって前報¹⁾の考察と一致しないが、この矛盾点の解明にはさらに基礎的な実験が必要となる。ただし、Fig. 6 から明らかなように DO < 1 ppb の場合だけでなく、DO 10 ppb の場合にも大きな温度依存性があり、酸素が少量はいり、酸素の拡散が関係する場合でも活性化エネルギーはこの程度の値に落ち着きそうである。

2 1/4 Cr-1 Mo 鋼の腐食速度は、100°C 以上の高温域においては黒色の光沢ある耐食被膜が速やかに生成するため軟鋼に比べて著しく低いが、被膜成長速度の遅い 80°C 以下では軟鋼に類似した温度依存性を示す。しかし、60°C においても軟鋼に比して黒くなっており、さらに長時間にわたって実験を行えば、高温域と同じ性質の被膜を生成する可能性は高い。8 日間の実験では被膜生成後の定常速度を求めるには至らなかったが、Fig. 6 の経時変化などから見て、被膜生成後は温度依存性が小さく、見かけの活性化エネルギーの値は小さくなることが予測され、被膜内の物質の拡散が律速になっていると思われる。しかも、被膜生成後の定常速度は Fig. 7 の値よりも小さくなることは確実であり、少なくとも DO < 1 ppb の場合、2 1/4 Cr-1 Mo 鋼は全測定温度範囲において実用可能と思われる優れた耐食性を示している。

3.4 回転速度の影響

Fig. 8 で、120°C, pH 7.5, DO < 1 ppb における 6% NaCl 溶液と 6% NaCl + 0.1 M MgCl₂ 溶液中での 2 1/4 Cr-1 Mo 鋼の腐食速度に対する回転数の影響を図示している。6% NaCl 溶液中における腐食速度は、200 rpm までの低速回転では被膜により腐食は抑制されるが、600

Fig. 8. Effect of rotating speed on corrosion rate of 2 1/4 Cr-1 Mo steel in 6% NaCl solution (○) and 6% NaCl + 0.1 M MgCl₂ solution (●) at 120°C, pH 7.5 and DO < 1 ppb (exposure period: 96 hr).

rpm 以上では軟鋼と同程度の腐食を示すことは前報¹⁾で報告した。

これに対して Mg²⁺ イオンを添加した塩水中においては、1200 rpm において安定した耐食被膜が存在し、腐食速度の回転数依存性は観察されなかった。被膜生成前の腐食を含んだ 4 日間の平均腐食速度が回転数に依存せず、その全腐食量は Fig. 6, 7 より明らかなように 1 日後にすでに到達し、その後の変化はほとんどないということから、被膜生成前の腐食も回転数依存性がないとしなければならない。したがって、Fig. 2 のごとく全腐食量と被膜量に比例関係のあることから次のように推論した。すなわち、全腐食量が pH, DO によって定まるある一定値に達したとき、被膜が試片全面を被い、以後は被膜内のイオンまたは電子の伝導が律速になるため回転数には依存せず、速度も遅い。しかし、この機構は仮説にすぎず、さらに基礎的な研究が必要であろう。

3.5 被膜の分析

Mg²⁺ イオンの有無によって 2 1/4 Cr-1 Mo 鋼の被膜にどのような違いを生ずるかを確かめるために被膜の透過電子顕微鏡観察、電子線回折、X線回折などを試みた。Fig. 9 に示した電子顕微鏡写真と電子線回折像は (a) 6% NaCl 溶液と (b) 6% NaCl + 0.1 M MgCl₂ 溶液により標準条件 (120°C, pH 7.5, DO < 1 ppb, 96 hr) で試験した板状試片表面に生成した被膜をブロムメタノール溶液ではく離し、撮影したものである。

電子線回折の結果、両溶液による生成被膜はいずれもマグネタイトと同定されたが、その回折像には明瞭な差違があり、6% NaCl 溶液によるものはスポット状を呈

Fig. 9. Electron diffraction pattern and transmission electron micrographs ($\times 10000$) of the film formed on $2\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo steel in (a) 6% NaCl solution and (b) 6% NaCl+0.1 M $MgCl_2$ solution at $120^\circ C$, pH 7.5 and DO < 1 ppb (exposure period: 96 hr).

し、かなり結晶が成長していることを示している。

このことは電子顕微鏡写真についても言えることで、6% NaCl 溶液によるものは薄い被膜上に針状結晶が多数存在するのにに対し、 Mg^{2+} イオンを含む溶液によるものは厚い均一な被膜に被われている。

また、被膜の X 線回折も行なったが、被膜の厚さが薄いため十分な解析は出来なかった。ただし、 Mg^{2+} を含有する溶液による被膜には $7.95 \text{ \AA}$ 付近に大きなピークが見出されたが、同定するに至らなかった。

以上から、 $2\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼は、 Mg^{2+} を含む高温の脱気した塩水（あるいは海水）中で微細結晶の（緻密な）厚いマグネタイト被膜を形成し、これが腐食反応を抑制するものと考えた。この被膜がどのような機構で生成するか明らかでないが、茅ヶ崎の臨海研究施設における実際の海水を用いた受託研究の結果⁷⁾においても、2~3%の Cr を含む低クロム鋼が軟鋼に比して良い耐食性を示しており、Cr と Mg^{2+} イオンの何らかの相互作用により被膜が緻密で密着性の良いものになるのであらうと考えられる。

4. 結 び

多段フラッシュ蒸発式海水淡水化装置の伝熱管材料としての軟鋼と $2\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼の適用性を検討する目的で海水中の各種成分の腐食速度に対する影響を調べた。その結果、軟鋼の腐食速度が溶液組成の影響は受けず、pH、DO、温度など溶液の環境条件によって支配されるのにに対し、 $2\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo 鋼の腐食速度は海水のように

Mg^{2+} イオンを含む溶液中では耐食性被膜を形成するため Mg^{2+} イオンのない場合にくらべて非常に低下する。この被膜は密着性がよく、高速回転時も静止時と同様の腐食速度を示すが、いわゆる不動態被膜ではなく、黒色の厚い被膜である。被膜の電子線回折によると、 Mg^{2+} イオンの有無にかかわらずマグネタイトと同定されたが、 Mg^{2+} イオンのある場合の方は結晶が微細であり、このことが被膜の密着性、耐食性の向上に役立っているものと思われる。この耐食性被膜の形成は温度による影響を強く受け、 $80^\circ C$ 以下では 8 日後も十分形成されなかったが、腐食速度の点からみると、 $80^\circ C$ 以下では被膜がない場合でも十分実用可能な耐食性を示す。

茅ヶ崎の臨海研究施設における受託研究⁷⁾（日本揮発油、三菱重工業）では実海水を使用する長期腐食試験（1,000~5,000 hr）が行なわれ、低合金鋼については 17 種が試験されたが、その中ではやはり 2~3 Cr 系の低合金鋼が最も良好であった。ただし、管を使用するフィールドテストによる腐食速度は上記のオートクレーブ実験および板状試片を用いるループテストにおける値よりかなり大きかった。その主因としては、缶体の腐食による鉄分を多量に含むスラッジの管内面沈着が考えられたので、この種の低合金鋼の実用化を図るためには、運転中における管内スラッジ除去法（スポンジボール法等）の効果の確認を含め、さらに長期にわたる実地試験が必要であらう。

〔付記〕 試験材料を提供していただいた（株）神戸製

鋼所中央研究所，ならびに被膜の電子顕微鏡写真，電子線回折，X線回折についてお世話になった金属材料技術研究所の藤井哲雄技官に深く感謝する。

(Received March 7, 1975)

文 献

- 1) 佐々木英次，神田幸雄，大里一夫，中内博二，桐野秀夫：防食技術，**24**, 351 (1975).
- 2) 岡田秀弥，湯川憲一，田村秀夫：日本金属学会講演概要（昭和46年春期大会），p. 115 (1971).
- 3) E. V. Konstatinova & L. S. Semenova: *Zashchita Metallov*, **5**, 130 (1969).
- 4) G. Butler & J. G. Beynon: *Corrosion Sci.*, **7**, 385 (1967).
- 5) 高崎新一，中内博二，桐野秀夫：第20回腐食防食討論会講演予稿集，p. 197 (1973).
- 6) S. Bernhardsson: *Corrosion Sci.*, **14**, 611 (1974).
- 7) 大型工業技術研究開発「海水淡水化と副産物利用」伝熱管材料総合報告書，1974年10月（未公開）.