高温水による軟鋼の腐食*

熱貫流・沸騰条件下における腐食試験方法と初期腐食の状況

黒 沢 辰 雄** 谷 津 博 光** 織 田 健 一**

Corrosion of Mild Steel in High Temperature and High Pressure Water
Corrosion Testing Procedure and Result of Corrosion at Early
Stage under Heat Transfer and Boiling Conditions

Tatsuo Kurosawa, Hiromitsu Tanitsu and Ken-ichi Oda

A description is given of a newly designed corrosion testing apparatus to make clear the effect of heat transfer on the corrosion behavior of mild steel in high temperature and high pressure water. The specimen wire was placed in an autoclave and was heated by electric current through it. The heat produced in the specimen was removed by air cooling tube connected to the autoclave.

The corrosion experiment at early stage was carried out under the following conditions: heat

transfer was less than 5×10^5 kcal/m²·hr, temperature was 316°C and below, and demineralized water or sodium hydroxide solution at pH 11 was used.

Heat transfer slightly affected the forming of corrosion product and corrosion rate.

Pitting did not appear in all the experimental conditions.

The corrosion product in sodium hydroxide solution indicated better crystallization than that in demineralized water.

1. ま え が き

火力発電所において蒸発管の局部腐食による穿孔の問題は、170 kg/cm² 級のボイラが運転されてより数年になるが、なお未解決の点が多く解明が待たれている。

これに関して、これまでに多くの研究が内外で行なわれているが、静的試験によるものが多い。これらの結果は蒸発管の伝熱側におき発生する局部腐食の解明に適用するには十分な知見を与えるとは言えない。模型ボイラによる実験も行なわれているが、特定ボイラの設計と運転条件の検討が主であって、腐食因子の解明は困難である。

筆者らは熱貫流・沸騰条件を局部腐食の発生と進行に大きく関与する因子と考え、これらの条件が実験的に得られる装置を考案・試作し、これによって水質、温度および材料などの因子をいろいろに変えて腐食試験を行なうことにした。以下に試作した装置を用いる腐食試験方法と初期腐食の結果について述べる。

2. 現在までの腐食試験方法

高温水と軟鋼との反応性に関する研究は基礎的な分野から、火力あるいは原子力発電所における腐食現象を取り扱った応用分野にわたって数多くなされている。これ

らのうち、蒸発管の局部腐食の考察に関連をもつ腐食試験方法には次のようなものがある。

静的腐食試験としては E. Berl らの 316°C で水酸化ナトリウム溶液によるものなど多くのオートクレーブ試験^{1~4)}、小ポンベ中にアルカリ溶液を封入しポンベ内壁あるいはポンベ内の小試料を対象とした腐食試験^{5~7)}、あるいは高真空系内にカプセルを置き内壁腐食面よりの発生水素を腐食の尺度とする試験^{8~9)} などが行なわれている。このほかに動的系による腐食試験として模型ボイラによるもの、あるいは高温水の流動によるものなどがある^{10~14)}。これらの試験の中には熱貫流が加味されたものもあるが、いまだ熱貫流の腐食に及ぼす影響は明らかにされていない。

3. 腐食試験方法と実験条件

本腐食試験では、オートクレーブ内の試料鉄線に直接交流を流し、発生ジュール熱を熱源として高温水中で熱貫流・沸騰条件が得られる。実験可能な範囲は熱貫流として 5×10^5 kcal/m²·hr、温度として 350°C までの条件である。

3.1 装置の概要

装置の概要を図 1 に示す。水溶液と接する部分はすべてステンレス鋼 (SUS-27) よりなる。オートクレーブ (1) は内径 5 cm、長さ 70 cm で容量約 1.4 l である。

* 昭和 38 年 12 月 20 日 学術腐蝕防止第 97 委員会会議 (東京) で発表

** 電力中央研究所技術研究所 (東京都北多摩郡狛江町岩戸 1229)

(1) オートクレープ壁, (2) 空冷蛇管部, (3) バタフライ弁, (4)~(7) ターミナル,
(8) 電気炉, (9) 温度測定用保護管

図 1 熱貫流, 沸騰条件下の高温腐食試験装置

上部に内径 5 mm ϕ の冷却管が付属され, この空冷蛇管部 (2) は 5 m の長さである。蛇管部には外筒をかぶせ, 下部にバタフライ弁 (3) を取り付け冷却風量を調節した。熱貫流により発生した蒸気はここで冷却され, 下部より再びオートクレープに試験温度で自然循環するように調節された。熱貫流を与える電圧は 10 mm ϕ の銀導線ターミナル (4) とフランジ部のターミナル (7) に印加され, 内部ターミナル (5) と (6) との間の試料鉄線に接続されている。ターミナル (7) はアースとするので, 銀導線 (4) はオートクレープ壁と絶縁されている。この絶縁にはテフロンパッキングを用い, これを外部より水冷して保護した。温度制御は下部より挿入した白金抵抗測温体 (9) で行なった。

3.2 試料およびその処理方法

試料は製造したままの 2 in 径の管材 (STB-35) から切り出して調製した。試料は 2.5 $\times$ 3.0 $\times$ 330 mm のリボン状で, これをエメリー紙 240 番で研磨しアセトンで脱脂後, 過塩素酸・氷酢酸浴で電解研磨を行なった。その後 31.5 cm の長さに切断し, 両端約 2 cm を銅メッキしその上に銀メッキを行ない, その部分を銀ターミ

ナルに水素気流中で銀ロウ付を行なった。付着したフラックスは沸騰水中で水洗後, 仕上げの電解研磨を行ない, 秤量し, 抵抗計測後脱脂してターミナル (5) と (6) にネジ締めした。これとともに熱貫流を与えない対照用試料をアース側の銀導線に吊り下げた。

実験後の試料は外部観察後取りはずし秤量した。その後, 外観の検査, 断面のマイクロ検査, 付着物量の測定および付着物の X 線回折などを行なった。

3.3 加 熱

電気炉の加熱は温度変動幅を少なくさせるため, 電気炉電熱線の一部のみ On-Off 操作を行なった。装置はあらかじめ空冷蛇管部を取りはずして運転を行ない, 加熱電力量-温度の関係を求めた。次に冷却部を設置して同様の関係を求める運転を行なった。同一温度における両者の加熱電力量の差は冷却部で取り去られる熱量となるので, この関係から熱貫流量が電力換算で 750~2,000 W $\cdot$ hr の実験が行なえることがわかった。それゆえ, 実験にあたっては装置は電気炉よりの加熱により一定温度に保持されるようにし, 熱貫流による発生蒸気の熱量は冷却部によ

って除去されるようにバタフライ弁の開閉, 冷却部の保温の加減などを行なった。実験温度は $\pm 3^{\circ}\text{C}$ に調節したが, 電源電圧の変動の激しいときには $\pm 6^{\circ}\text{C}$ の温度変動があった。316 $^{\circ}\text{C}$ と 350 $^{\circ}\text{C}$ の実験温度では, 圧力計の読みが温度に対する飽和水蒸気圧よりも 5~10 kg/cm 2 高かったが, 実験は温度を基準として行なった。実験開始時の加熱は徐々に行ない, 開始約 3 時間後熱貫流条件を与えた。終了時ははじめに熱貫流分を徐々に下げ, 次いで外部加熱を減少させ, 冷却速度は 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以内にとどめた。

3.4 水

実験に用いた水は水道水を蒸留し, 混床式イオン交換樹脂による脱塩を 1 回行なった後ポリエチレン瓶に貯蔵し, 窒素ガス (O_2 : 0.06% 以下) で約 2 時間脱炭酸, 脱酸素を行なったものである。この脱塩水は pH 6.8~7.2, 電気伝導度 0.5~0.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ である。水酸化ナトリウム, 第三リン酸ナトリウムなどの添加薬品は特級試薬をそのまま用いた。試験水の注入は装置内を窒素ガスで置換後, 下部より窒素ガスで圧入し, 注入後さらに窒素ガスを約 10 分間水中に泡出させ, その後真空ポンプにて窒

素ガスの大部分を除去したのち運転に入った。装置内の残留酸素量は 0.1 mg 以下の計算になる。注入量は実験温度において充填割合が約 80% になるように調節した。

実験後の試験水は外観、pH および電気伝導度を直ちに測定し、残部をポリエチレン瓶に保存するとともに水量を測定した。保存したものについては鉄、アルカリ度および磷酸量などを測定した。

3.5 熱貫流量

熱貫流量は電圧と電流との積より電力量を求め、試料面 1 cm^2 当り 11.6 W を $10^5\text{ kcal/m}^2\cdot\text{hr}$ として所定の量を与えた。この熱源とする電流は交流であるので、電圧と電流との積より電力量を計算することについての信頼性の検討を行ない、この結果から 100 A 以上であれば電力量と皮相電力との差が 1% 以下となることが実験的に確かめられたので電力量は電圧と電流との積により求めた¹⁵⁾。電力量は自動調節を行っていないので、電源電圧変動(約 $\pm 2\%$)の影響を受けた。

3.6 伝熱時における試料面と水との温度差

熱貫流および沸騰のある伝熱条件下では、試料表面と環境の水との間に温度差 (ΔT) が発生する。この温度差を次のような方法で計測した。熱源の交流を約 1 秒間所定の少量の直流に切り換え、その際の電圧減少の経時変化をブラウン管面で追跡し、その減少曲線から切換時の試料間の電圧を補外により求めた。所定の直流電流であるので、抵抗値変化が計算により求められ、あらかじめ測定した試料の温度—抵抗の関係から温度差を図上で求めた。なお、この ΔT 計測法は現在さらに検討中であるが、これまで 284°C の実験温度で $4.6 \times 10^5\text{ kcal/m}^2\cdot\text{hr}$ の熱貫流で約 3°C の結果が得られた。詳細は他の機会にゆずる。

4. 腐食試験結果

本腐食試験は現在継続中であり、実験の結論を出すのは尚早であるので、これまでに脱塩水および水酸化ナトリウム添加水により得られた初期腐食の状況について述べる。

4.1 腐食量

これまでに約 350 時間以内の実験を行なった。腐食抑制剤を含む 10% 硫酸溶液中で試料を陰極として通電しながら酸洗して腐食生成物を除去し、減量を腐食量とした。その結果は表 1 に示される。

実験点が少ないが、以上の結果には次のような傾向が見られる。

水酸化ナトリウム処理の際の腐食量は時間の約 1/3 乗に比例する直線上に集まるが、脱塩水の場合には 1/3 乗の傾斜より大きくなる。この点さらに実験的に確かめたい。これらの腐食量は D. L. Douglas ら⁴⁾がオートクレーブ中でアームコ鉄によって得た値の約 2 倍である。

表 1 水酸化ナトリウムおよび脱塩水による腐食量

実験番号	実験温度 ($^\circ\text{C}$)	熱貫流量 ($10^5\text{ kcal/m}^2\cdot\text{hr}$)	時間 (hr)	腐食量 (Fe mg/ 10 cm^2)	開始時の水質
14	284	22.5	47	1.4	H ₂ O pH 7
18	284	45	45	2.3	H ₂ O pH 7
17	316	22.5	43	2.3	H ₂ O pH 7
11	316	45	48	2.2	H ₂ O pH 7
13	316	45	351	8.2	H ₂ O pH 7
23	284	22.5	70	1.6	NaOH pH 11
21	284	45	62	1.4	NaOH pH 11
24	316	22.5	41	1.8	NaOH pH 11
22	316	45	48	2.5	NaOH pH 11
25	316	45	216	4.3	NaOH pH 11
21-0	284	0	62	1.3	NaOH pH 11
23-0	284	0	70	1.2	NaOH pH 11
24-0	316	0	41	1.7	NaOH pH 11
22-0	316	0	48	1.8	NaOH pH 11
25-0	316	0	216	3.7	NaOH pH 11

$284, 316^\circ\text{C}$ の各温度とも熱貫流のある場合の方がわずかに腐食量が大きくなっている。試料面温度の上昇は約 3°C と得られているが、腐食初期のように腐食生成物の付着が少ないうちは熱貫流の腐食への影響は少ないのであろう。なお、これまでの実験では孔食の発生は見られなかった。

4.2 腐食生成物の状況

腐食生成物の状況は図 2～4 および図 5 に示されるように特異性がある。脱塩水による実験ではランダムな結晶の生成が見られる。水酸化ナトリウムにおいては、結晶性を増し、配向性をもつ。試料の研磨によって現われた組織の面にしたがって結晶配列の相違が見られ、低倍率では境界も明瞭である。200 時間も経過するとこの境

図 2 脱塩水 (pH 7) による腐食面
熱貫流なし, 316°C , 43 hr ($\times 1,000$)

図 3 水酸化ナトリウム溶液 (pH 11) による腐食面
熱貫流なし, 316°C , 48 hr ($\times 1,000$)

図 4 水酸化ナトリウム溶液 (pH 11) による腐食面
熱貫流なし, 316°C, 216 hr ($\times 400$)

図 5 水酸化ナトリウム溶液 (pH 11) による腐食面
 4.5×10^4 kcal/m²-hr, 316°C, 216 hr ($\times 400$)

界は熱貫流のない場合にわずかに認められる程度となる。また結晶は熱貫流があると粗大となる。

4.3 腐食生成物の X 線および電子線回折

X 線回折では水酸化ナトリウム処理のものにマグネタイトとして $d: 2.52 \sim 2.53 \text{ \AA}$ の所にわずかにピークが認められた。一部試料に $d: 2.21 \text{ \AA}$ の付近にもピークがあるがこのものについては現在のところ解析できていない。次に電子線回折では、水酸化ナトリウム処理のものにマグネタイトの生成が確認されたが脱塩水処理のものについてはマグネタイトの生成が確認されなかった¹⁵⁾。今後長時間のものについて検討を行なう必要があろう。

5. 試験方法に伴う問題点

本腐食研究の目的は蒸発管の伝熱側の局部腐食現象の解明にあるが、この腐食試験では熱貫流条件は交流電流を直接試料に与えることによって得ている。それゆえ、実験条件と実際の蒸発管使用条件との適合については常に検討を加えなければならない。ここでは実験上今後検討を要する問題点について述べる。

導線およびターミナルとして使用している銀が脱塩水による実験に際して溶出し、水を汚す問題がある。これには銀ターミナルの金メッキおよび銀導線にステンレス管を被覆させることなどで解決に向かっている。

次に交流電流を熱源とすることにより予想される問題がある。第一は腐食生成物の交流による影響である。腐食生成物は磁性を有するマグネタイトが主成分であるの

で、通電によって生成条件に影響を受けると考えられる。このことは前節の実験例に見られるように、これまでの結果からでは支障になるとは考えられないが、今後の検討は必要であろう。第二は漏洩電流の影響についてである。漏洩電流として最大数十 mA が予想され、試料面で 0.1 A/dm^2 程度となるが、 50 c/sec の交流がこの程度流れて腐食量に影響を及ぼすかどうか明らかにされなければならない。この程度の低電流密度では腐食量に影響を与えないとの結果もある¹⁶⁾。

腐食量は酸洗による脱スケール量より求めたので、試験中に溶出したものは把握できない。これは試料を銀ターミナルにロウ付けしたためによることなので、今後試料と銀ターミナルとの圧接を試み、これによって試験前後の試料の重量変化を測定し、腐食した鉄の溶出量と残留量の割合を求めることを考えている。

6. ま と め

蒸発管の局部腐食現象解明のために、高温水中で熱貫流・沸騰条件が得られる実験室の腐食試験方法を考案し腐食試験を行なった。

初期段階における腐食においては腐食量に与える熱貫流の影響は少なく、 284°C と 316°C の実験では温度の影響が大であった。腐食生成物の状況は水質により相違し、水酸化ナトリウムは脱塩水の場合より結晶性を増し、その結晶配列は金属面の影響を受けた。

本研究には電気設備および計測の面で宮川実氏、X 線回折は下田修氏、電子線回折は東京工業試験所員瀬正紘氏より適切なご指導とご協力を得たので感謝申し上げる。また本試験の鋼試料は住友金属工業株式会社より提供を受けたので感謝する次第である。

(昭和 39 年 4 月 13 日受理)

引用文献

- 1) E. Berl & F. van Taack: *Archiv. für Wärmewirtschaft u. Dampfkesselwesen*, **9**, Ht. 6, 165 (1928)
- 2) H. Tietz & M. Werner: *Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer*, Ht. 45, 409 (1956)
- 3) E. Sauer: *ibid.*, Ht. 74/75, 269 (1939)
- 4) D. L. Douglas & F. C. Zyzes: *Corrosion*, **13**, 361 t (1957)
- 5) C. E. Kaufman, W. H. Trautman & W. R. Schnarrenberger: *Trans. Am. Soc. Mech. Engr.*, **77**, May, 423 (1955)
- 6) 福井三郎, 厚川麻須美: *Mitsubishi-Zosen Technical Bulletin*, No. 5, 1 (1962)
- 7) E. C. Potter & G. M. Mann: *1st International Congress on Metallic Corrosion*, 417 (1962)
- 8) M. C. Bloom, M. Krulfeld, W. A. Fraser & P. N. Vlannes: *Corrosion*, **13**, 297 t (1957)
- 9) 川島夏樹, 浅井治: 日本化学会第 16 年会講演要旨集, 141 (1963)
- 10) E. M. Powell: *Combustion*, **28**, No. 6, 43 (1956)
- 11) E. C. Potter: *Chem. & Ind.*, Mar. 7, 308 (1959)
- 12) R. U. Blaser & J. J. Owens: *Am. Stat. Testing Mater. Spec. Tech. Pub.*, No. 179, 37 (1956)
- 13) D. E. Tackett, P. E. Brown & R. T. Esper: *WAPD LSR(C)-134*, U. S. AEC. (1955)
- 14) W. E. Berry & F. W. Fink: *BMI-1626*, Battelle Memorial Institute (1963)
- 15) 黒沢辰雄, 谷津博光, 織田健一: 電力中研技研報告, 化学 63003, 電力中研 (1963)
- 16) 鳥越泰: 防蝕技術, **6**, 249 (1957)