沸騰伝熱条件下におけるボイラ蒸発管のアルカリ腐食*

小 若 正 倫** 北 村 昌 章** 中 島 孝 司**

Corrosion of Boiler Tubes under Heat Transfer in Boiling
Alkaline Solutions

Masamichi Kowaka, Masaaki Kitamura and Takashi Nakajima

Some alkaline solutions were boiled in boiler tubes under heat transfer at 350°C, and corrosion characteristics of the tubes were observed. Local corrosion developed at the lower part of the tubes, and no corrosion was observed in the upper part, owing to the rinsing action of bubbles from the lower part. Sodium hydroxide was the most aggressive among the three reagents tested for the tube surface under the deposit. Corrosion characteristic changed from pitting corrosion to severe general corrosion with increasing thickness of the deposit. Sodium phosphate seemed to be least corrosive if it does not thickly precipitate on the wall.

The mill-scale and the rust had almost no influence on corrosion by themselves. It was, however, important for corrosion that they detached from the wall and deposited at the stagnant spots, where local corrosion occurred under the heat transfer. The surface scratch had no effect on corrosion in sodium phosphate solution and also in potassium phosphate solution. In case of sodium hydroxide solution, local corrosion occurred at the scratches under the heat transfer when their depths were more than 0.3 mm. The deposit formed by hide-out of sodium phosphate solution was also examined.

1. 緒 言

昭和 33 年ころを中心として、わが国の当時の新鋭火力発電ボイラが相ついで類似の腐食事故を起こした。その原因と対策が検討されアルカリ腐食であると断定された^{1~4)}。筆者らも静的試験を行なって高温高濃度アルカリによる軟鋼の腐食が激しいものであるという結果を得た⁵⁾。その他の研究例も大抵オートクレーブによる静的環境における浸漬試験が多く、その結果からアルカリ腐食が論ぜられたが、実際のボイラ蒸発管では伝熱、沸騰という環境下にあるため、アルカリ腐食を論ずるとき、できるだけ実際の条件に近い環境で実験を行なう必要があると考えて、伝熱、沸騰条件を設定できる実験装置を考案し、それによって各種のアルカリによる鋼管の腐食状況を考察した結果を報告する。

2. 実験装置と実験方法

図 1 に示したように 50.8φ×1,500 l(mm) の鋼管の上部に水冷ジャケットを取りつけたもので、蒸発した水蒸気を全量凝縮し得るようにし、これを 400 mm の加熱帯を有するエレマ炉に挿入して加熱した。加熱部でアルカリ水溶液の沸騰が起こるもので、実験後この部分を

図 1 ボイラ蒸発管腐食実験装置

* 昭和 39 年 10 月 13 日 第 11 回腐食防食討論会(仙台), 昭和 39 年 10 月 30 日学振第 97 委員会会議(京都), 昭和 40 年 11 月 11 日 第 12 回腐食防食討論会(名古屋)にて発表

** 住友金属工業(株) 中央技術研究所(兵庫県尼崎市西長洲本通)

縦割りして腐食状況を観察することができる。実験方法は、管の上部からアルカリを約 400 cc 注入してから(昇温時の液面が図 1 の A) 各部に熱電対を点溶接して炉内に挿入する。水冷ジャケットに冷却水を通してから Ar ガスで約 90 atm 加圧し昇温すると温度上昇とともに圧力が上昇するが管内液温(図中⑥)が試験温度になるように圧力を調節すると、その圧力を水蒸気圧とする液温でアルカリは沸騰状態を継続する。一定時間試験後図 1 の B 部より切断して管を縦割りし腐食状況を観察する。

3. アルカリの種類、濃度の影響

3.1 実験条件

- a) 濃度, 液温: 2%—350°C 10%—330°C
- b) 炉調節温度: 730°C
- c) アルカリの種類: Na_3PO_4 , NaOH , K_3PO_4
- d) 試験時間: 100 時間

3.2 実験結果

以上の条件で行なった結果を図 2, 図 3 に示す。いずれも腐食後酸洗により脱スケールしたもので、特徴的な腐食状態は炉の下部に現われるので管底部付近のみを拡大して示す。

図 2 各種アルカリによる腐食状況

濃度: 2%, 液温: 350°C, 炉温: 730°C, 時間: 100 hr
a: Na_3PO_4 , b: NaOH , c: K_3PO_4

図 3 各種アルカリによる腐食状況

濃度: 10%, 液温: 330°C, 炉温: 730°C, 時間: 100 hr
a: Na_3PO_4 , b: NaOH , c: K_3PO_4

大して示す。図の右側のスケールは管底(炉底)からの高さを示す。

3.2.1 2% アルカリ

Na_3PO_4 による腐食は非常にきれいな表面で外見上腐食の跡は全く認められず最も軽微である。 NaOH では管底より 130 mm 付近に肌荒れがあり孔食の兆候を示している。 K_3PO_4 は肌荒れが激しく、細かい針状の孔食を起こす。この条件では、いずれも腐食生成物は非常に少ない。これらの状態を図 2 に示す。

3.2.2 10% アルカリ

Na_3PO_4 では実験開始直後から管壁温度は急激な上昇を示し、20 時間で 350°C から 440°C になった。これは Na_3PO_4 が高温で析出(ハイドアウト)したための熱伝達不良による過熱の結果で、そのため腐食が激しく 40 時間で亀裂膨出した。管径は 65 mm ϕ に膨出し、そこに多量の腐食生成物(Fe_3O_4)が付着しており、酸洗後の表面は均一な全面腐食である。 NaOH も実験開始後 50 時間より管壁の温度上昇が激しくなり 70 時間で亀裂が発生した。腐食は管底より 70~200 mm 及んでおり、いずれも腐食生成物の下に起こっている。その両端部は細かい孔食状の肌荒れを呈しているが中程は著しいあばた状の全面不均等凹凸腐食である⁶⁾。ここには特に黒色腐食生成物の堆積が多く、局部過熱と濃縮による腐食であるが、この凹凸および孔食が NaOH による腐食生成物下の腐食の特徴である。 K_3PO_4 は予想に反して非常に腐食は軽微であったが酸洗するとスケールの下は細かい針状の孔食で著しい肌荒れを起こしている。これは K_3PO_4 による腐食の特徴である。

4. 伝熱量の影響

次にエレマ炉の調節温度を変化させることにより、伝熱量を増大させ、2% アルカリによる腐食状況を観察し

表 1 伝熱量 (kcal/m²・hr)

温 度 (°C)		ア ル カ リ		
液 温	炉 温	Na ₃ PO ₄	NaOH	K ₃ PO ₄
350	730	29,700	29,900	28,400
	930	65,200	70,200	75,300
	1,030	98,200	111,500	92,000

図 4 炉温 1,030°C 調節の場合の腐食状況
濃度：2%，液温：350°C，時間：100 hr
a: Na₃PO₄, b: NaOH, c: K₃PO₄

た。各条件における伝熱量を表 1 に示し、特に炉温 1,030°C の場合の腐食状況を図 4 に示す。伝熱量は上部ジャケットの冷却水の熱含量変化より求めた。

4.1 Na₃PO₄

伝熱量を増大しても顕著な腐食は認められないが管底部付近に一種の模様が認められ、これが温度上昇とともに次第に管底へ移動する。これは Na₃PO₄ のハイドラウ

図 5 各種アルカリによる腐食状況 (×50)
アルカリ濃度：2%，炉温：930°C，位置：管底より 75 mm
a: Na₃PO₄, b: NaOH, c: K₃PO₄

トの下地に起こった軽い腐食の跡と考えられるが、断面の顕微鏡観察によっても異常は認められない。全般に Na₃PO₄ による腐食は NaOH、K₃PO₄ に比して最も僅少であり、軽い析出はむしろそれによって防食されるようである。

4.2 NaOH

730°C 調節では軽い孔食の兆候が認められたが、930°C では腐食スケールの下地に明瞭に孔食が認められ、1,030°C になると腐食はますますはげしくなり、腐食生成物の堆積が多くなり、過熱濃縮が繰り返されて腐食は加速され、管は亀裂膨出を起こし、下地は凹凸状腐食からさらに均一な全面腐食になっている。また、これらの特徴を示す腐食位置が、加熱温度の増大とともに、次第に管底部へ移動している。

4.3 K₃PO₄

腐食生成物の量が伝熱量の増大とともに多くなり、肌荒れの位置も次第に管底部に移動する。K₃PO₄ による腐食生成物は NaOH によるそれと異なって剝離落下しやすいため管底に落下堆積し、そのため管底では伝熱不良になって局部過熱を起こして腐食し、若干肉薄になっているのが観察される。各種アルカリの 930°C 調節における腐食状況を図 5 に示す。各アルカリによる腐食の特徴がよく現われている。

5. 表面疵の影響

ボイラ蒸発管は高い寸法精度が要求されるため、冷間仕上鋼管が使用され、その表面疵が鋼管の強度に影響するため嚴重に検査されるが、その腐食の影響はほとんど解明されていない。一般には隙間が存在することによる局部濃縮が考えられているが、いかなる表面でも粗らさを有しないものはない。どの程度の疵ならば許容できるかという問題になる。ここでは表面疵の影響を調べるため、約 300 mm 長さにわたって管周 4 ヲ所に断面 三角形状の溝を作ったものについて行なった。

5.1 実験条件

- a) アルカリ濃度：2%
- b) 疵の深さ：0.1, 0.3, 0.5 mm (V 溝状)
- c) 実験時間：100, 300 時間

5.2 実験結果

0.5 mm 疵の腐食状況を図 6, 7 に示し、疵の形状の変化を知るために各部の断面の顕微鏡写真を図 8, 9 に示す。0.1 mm 疵ではいずれも疵部が腐食に影響を与えたような状況は認められず、NaOH においても疵とは無関係に孔食が発生しており K₃PO₄ の場合も均一な肌荒れを起こしている。

図 6 面表疵の影響 (1)

疵の深さ: 0.5 mm, 時間: 100 hr
a: Na_3PO_4 , b: NaOH , c: K_3PO_4

図 7 表面疵の影響 (2)

疵の深さ: 0.5 mm, 時間: 300 hr
a: Na_3PO_4 , b: NaOH , c: K_3PO_4

0.5 mm 疵になると特に NaOH による腐食が激しく、疵部から腐食が発生し、その腐食生成物下で孔食が発生し、さらに腐食が進むと過熱濃縮のために腐食が加速され全面腐食的になっている。一方 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 は特に疵部から腐食が発達したような状況はなく、若干疵部の大きさが大きくなることもあるが、 NaOH と比較して、ほとんど影響がないものと考えられる。

6. 表面状態の影響

次に鋼管の表面状態すなわち、赤錆およびミルスケールの影響について調べた。発錆方法は 3% 食塩水を、少々傾斜して置いた鋼管の一部に、1 口 3 回、10 日間流して約 30 mm 幅で発錆させた。結果の図は省略したが、腐食後のものは、発錆させた位置がやっとわかる程度に跡形があるだけで、赤錆の下地、赤錆とミルスケールの境界線の所にはなんら異常腐食がないことが顕微鏡観察からも認められた。その他ミルスケールのまま、およびミルスケールの一部酸洗して脱スケールしたものも、なんら特異な現象は認められない。腐食後これらの赤錆は全く存在が認められず、静止オートクレープによる赤錆が昇温によって Fe_3O_4 に変質し、非常に剝離しやすい状態になった結果から考えて、沸騰条件下では変質した赤錆がすべて管壁から剝離したものと考えられる。

7. Na_3PO_4 のハイドアウト (析出) 物質

Na_3PO_4 は水に対する溶解度が 120°C を境として温度

アルカリの種類 採取位置	アルカリの種類		
	2% Na_3PO_4	2% NaOH	2% K_3PO_4
管底より 100 mm			
管底より 40 mm			

図 8 0.1 mm 疵部の腐食状況 ($350^\circ\text{C} \times 300 \text{ hr}$) ×20

アルカリの種類 採取位置	アルカリの種類		
	2% Na_3PO_4	2% NaOH	2% K_3PO_4
管底より 300 mm			
管底より 60 mm			

図 9 0.5 mm 疵部の腐食状況 ($350^\circ\text{C} \times 100 \text{ hr}$) ×20

とともに減少するので⁷⁾、ボイラの局部過熱部で析出する。この析出物質について、Schroeder らは 215°C 以上では無水の Na_3PO_4 と考え⁷⁾、F. G. Straub は $\text{Na}_3 \cdot$

表 2 10% Na_3PO_4 水溶液からの析出物質

Run No.	1	2	3	4
温度(°C)	300	300	350	350
採取液の pH	12.60	12.70	12.50	12.69
X線回折による同定	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{*1}$	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}^{*2}$ + $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	同左	同左
化学分析(%)				
Na	28.0	25.0	23.0	25.0
P	15.5	13.4	12.9	13.1
Na/P (原子比)	2.43	2.51	2.40	2.57

*1 ASTM カードに一致する

*2 原料の $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ に一致する

HPO_4 に近似できるとし, metaphosphate, あるいは pyro-, polyphosphate である可能性もあるとしている⁸⁾。また, M. I. Ravich らは Na_3PO_4 と Na_2HPO_4 の複塩であると結論している⁹⁾。筆者らはステンレス製オートクレーブに 10% Na_3PO_4 水溶液を入れ 300°C および 350°C に昇温後, 液体部分を抜き取り, 析出した結晶の化学分析ならびに X 線回折による同定を行なった。その結果を表 2 に示す。これによれば, 析出物質は Na と P の原子比はほぼ 2.5 であり Na_3PO_4 として析出していないことは明らかである。X 線回折の結果は複雑で完全に同定し得なかった。

8. 考 察

各種アルカリによる局部腐食の特徴は随時に報告したが, これらの腐食はエレマ炉中で底部に現われ, それは伝熱量を増大するとますます管底部へ移動し, それより上部は外見上なんらの腐食も起こしていない。これは管底部は液の流動が少ないために常に決まった場所からのみ沸騰が起こり, 気泡発生部に濃縮層を生じ孔食などを生じやすいが, 上部は管底部から上昇してくる気泡によって液の攪乱が盛んであるので沸騰によって気泡を生じ濃縮層を生じても常に攪乱され希釈される。いわゆる rinsing action によって腐食が少ないのであると考えられる。このことから液の流動の激しい部分では腐食は僅少であるが, 液の停滞があると, そこに異物質が堆積したような場合, 伝熱下で液の濃縮によって特に激しい腐食が起こるものと考えられる。この局部腐食は NaOH によるものが最も激しく, そのスケールが容易に管壁から剝離しないのでその下に孔食から全面不均等凹凸腐食ないし全面連続孔食腐食さらに進んで激しい全面腐食を起こし管を穿孔する。 K_3PO_4 は同一条件では NaOH よりも腐食性が大であるが, 腐食生成物はある程度の厚さ以上になると容易に管壁から剝離落下するので, 付着スケールによる伝熱不良, またそれによる過熱濃縮の度合は NaOH よりも軽く, 結果的には NaOH よりも腐食は軽微である。 Na_3PO_4 は著しいハイドアウト(析出)を起こすと, 伝熱不良による過熱のため, 沸騰部分などの粗い結晶の割目などからアルカリが浸透し過熱された管壁と反応して Fe_3O_4 を生じ, その蓄積によっ

て, ますます加速されることになる。ところが Na_3PO_4 水溶液の高温における析出は Na と P との比が約 2.5 であるから水側の水酸イオンは過剰となる。そのときの腐食は NaOH と類似の状態をとるものと考えられる。しかし軽い析出はむしろ腐食を抑制し, 実験を行なったアルカリの中では最も腐食性が小さい。3% NaCl 水で発錆させたもの, および製管時のミルスケールも腐食に悪い影響を示さない。赤錆は高温で鉄との接触下で変質して剝離しやすくなるので, その他の固型物も含めて流動の悪い部分に堆積して, その下に起こる濃縮に基づく局部腐食の方が重要である。ミルスケールも実際のボイラで剝離して局部的に堆積しそこに局部腐食を起こすという報告もある¹⁰⁾。

三角形の疵は Na_3PO_4 , K_3PO_4 によっては, そこが腐食の起点とならないが, 0.3 mm 以上の深さでは, NaOH によっては局部腐食の起点となる。しかし疵の形状によっては, より浅い疵でも NaOH によって腐食の起点となることが考えられる。もっと細かい製管疵に対しても, Na_3PO_4 に対しては全く影響しないことが認められている¹¹⁾。

9. 結 論

伝熱沸騰条件が設定できる装置を考案し, 各種のアルカリ水溶液による鋼管の腐食状態の特徴を観察した。

1) Na_3PO_4 , NaOH, K_3PO_4 のうち最も腐食性の激しいのは NaOH であり, 極端なハイドアウトによる伝熱不良がなければ Na_3PO_4 による腐食が最も軽微であり, 軽い析出によってむしろ鋼管は保護される。

2) 水の流動条件の悪い部分では, そこから局部腐食が発生しやすく, そのとき NaOH による腐食は, その腐食生成物が容易に管壁から剝離しないのでその下地に孔食から全面腐食へ進む激しい局部腐食をもたらす。

3) 表面疵は Na_3PO_4 , K_3PO_4 による腐食に対しては悪い影響はないが, NaOH に対しては 0.3 mm 以上深さの V 型溝があるとき, そこが局部腐食の起点になる。しかし疵の形状によって疵の許容深さは変わるであろう。

4) 赤錆, ミルスケールはそれ自体が腐食の起点になることはないが, それらが水の流動下で剝離して流れ, 水の流動の悪い所に堆積すると, そこに伝熱下で局部腐食をもたらすものと考察した。

5) Na_3PO_4 水溶液の高温における析出物質はその原子比 Na/P が約 2.5 であり, それによって水側にはフリーアルカリが過剰になると考察した。

(昭和 40 年 11 月 29 日受理)

引 用 文 献

- 1) 電力中研技研報 (No. 化学 59009) (1960)
- 2) 黒沢辰雄: 用水と腐水, 3, 653~62 (1962)
- 3) 新三菱重工技報, 3, No. 1, 28~35 (1961)

- 4) 福井三郎, 厚川麻須美: 三菱造船技報 No. 5 (1962)
- 5) 小若正倫, 北村昌章: 第53回日本金属学会(名古屋)にて発表
- 6) 日本石油学会: 腐食形態写真集 (1962)
- 7) W.C. Schroeder, A.A. Berk & A. Gabriel: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1783 (1937)
- 8) F.G. Straub: *Trans. ASME*, 479~89 (1950)
- 9) M.I. Ravich, et al.: *Izvest. Sektora Fiz.-Khim. Anal. Inst. Obshches i Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR*, **26**, 248~58 (1955)
- 10) R. Vincotte: *Werks. Korrr.*, **13** 535~38 (1962)
- 11) 小若正倫, 北村昌章, 中島孝司: 昭和40年11月11日 第12回腐食防食討論会(名古屋)で発表

学振腐蝕防止第97委員会会議(昭和40年9月28日)講演概要

(1) 腐食性その他の環境中での疲れ(第2回)

東京大学生産技術研究所 北川英夫氏

前回(7月28日)の報告に引きつづき, 今回は腐食疲れを中心とした環境疲れ機構に関する諸研究結果を次のごとく分類して説明した。

(1) 腐食疲れ機構の研究における共通事項, (2) 腐食欠陥の切欠き作用, (3) き裂材としての扱い, (4) 腐食効果 k の導入, (5) 保護膜の電気化学的挙動, (6) その他の解釈。以上各研究方法につき, それぞれ, 実験方法の特徴, 新しく提案された諸概念, 導かれた法則の一部, 提案された方法により解析が可能な諸特性を説明した。特に(3)項については, (a) 平均応力の影響の解析, (b) 腐食中断の影響の解析を例にとって最近の研究結果をスライドを用いて報告した。

(2) ハイナック新製品“HINAC COAT T”について

日本鋼管技術研究所 滝口周一郎氏

米国の Pennsalt Chemicals Corp. と技術提携をした従来のハイナックの種類, 用途などを説明した後, 日本鋼管KKが独自で開発した罐材用ハイナック新製品, “HINAC COAT T”について, その2年間にわたる研究経過, 特性, 用途などを述べ, 次に発明品“HINAC COAT T”と国内の主要な競合品2種, ブリキ2種および従来のハイナックIとの性能比較試験として, 加工性試験, 塗装および印刷性試験, 耐食性試験, 耐薬品性試験, 耐洗剤性実罐試験, および耐油性実罐試験の結果を紹介し, その優秀性を強調した。Tinless 罐時代の製罐材料として, 近い将来に市場を席卷することは確実で, 国内はもちろん, 海外への輸出も相当伸長するであろう。

(3) Studies on Atmospheric Corrosion in National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India.

K. P. Mukherji 氏

Enormous losses occurring through the corrosion of metals are great concern of the world today.

The loss through the ravages of corrosion in India has been estimated by the corrosion technologists to be in the order of 150 crores of rupees per year. The National Metallurgical Laboratory has taken determined approach for understanding the mechanism of corrosion by performing both laboratory and field tests. The studies on atmospheric corrosion of metals is one such objective. Our findings based on exposure tests and laboratory studies can be summerised as follows:

1) Atmospheric pollution, relative humidity, state of exposure, composition of the material have been shown to have great influence on corrosion.

2) Comparative corrosion rates of different metals showed the order of mild steel, low alloy steel, zinc, copper, brass, nickel, and monel, the rate being maximum for mild steel and least for monel.

3) Detailed studies on chemical, electrochemical and physical analysis showed that the characteristics of the rust change considerably with the period of exposure.

4) On atmospheric galvanic corrosion studies the result obtained with different couples did not show expected result as per galvanic series. Of all the metals tested zinc and aluminum showed protection to mild steel.

5) Reasons for withstanding corrosion of ancient Delhi Iron Pillar and Iron Beam of Konarak Temple are attributed to the existance of outer mixer of slag, oxides, etc., and their envelope within and around the metal which afford considerable resistance by drastically reducing the number of breakdown areas where corrosion attack could be initiated.