水素放出法による高温水中の腐食の研究*

Corrosion Studies in High Temperature Water

By a Hydrogen Effusion Methods

M. C. Bloom** M. Krulfeld** W. A. Fraser** and P. N. Vlannes**

Corrosion, Vol. 13, No. 5, 297 t~302 t (1957) May

概 要

高温、高圧下の水あるいは水溶液中における静的な腐食の速度の新しい測定方法、およびこの方法を適用して得られた鉄の腐食に関する次のごときデータが述べられている。(1) 600°F (316°C) の蒸留水中の低炭素鋼の腐食速度。(2) そのような系中において pH を高めたときの影響。(3) 腐食速度に及ぼす熱衝撃および昇温の影響。(4) 腐食速度に及ぼす金属の熱処理の影響。低炭素鋼と不銹鋼の腐食速度の比較もされている。低炭素鋼試料の600°Fにおける腐食による水素放出の速度に及ぼす試料の壁厚の影響に関するデータも多少述べられている。

緒 論

約3年前、金属の高温高圧水との反応に関する有用な知識について調査を行った。この調査は原子力発電所の水溶液熱交換媒体中での使用に適した材料を判定評価する必要上行われた^{1,2,3)}。次式に示す単純な反応も、反応速度に関するデータは非常に少ないのを知って驚いた。

鉄合金の場合には、ボイラーや熱交換器の大部分の運転条件下で、スピネル構造を有する酸化被膜のマグネタイト (Fe_3O_4) が形成されることは明白であったが、腐食速度に関する定量的な信頼し得るデータは乏しかった。

データが少ない一つの大きな理由は、適切な測定方法が欠けていることにあるように思われた。それゆえ必要なデータを供給し得る測定技術を開発せしめることに多大の努力が払われた。その測定技術に関する詳細は他誌⁴⁾に報告、論議した。この論文では測定技術に関しては簡単にその概要を述べるにとどめ、この方法を用いて得られた鉄系に関する二、三のデータについて報告する。

測定方法は、高温の金属製密閉容器内で(1)に示した腐食反応の結果発生する水素が、比較的速い速度で容器の壁を透過通過するという事実に立脚している。この理由から、密閉容器がその中に入れられた水または水溶液によって腐食されつつあるときの腐食速度は、容器の

壁を通して出てくる水素の放出速度を測定することによって計算することができる。これらを測定するために、試験される金属製容器は容積既知の真空系内に置かれ、真空系内の圧力の上昇速度を測定して水素の放出速度が計算される。

容器の型は2種類用いられた。一つは両端の溶接された薄肉の管 (tubing) であり、他の一つは cone-in-seat 型の耐圧閉鎖をほどこした肉厚管 (tubing or pipe) である。ここで報告する大部分の実験に使用した第一の型の容器は、外径 0.25 in, 肉厚 0.020 in の焼鈍鋼管から作られた。管は平らに半分ほど潰され、腐食剤として使用し水溶液で一杯に満たされた後、管の切口が挟みつぶされ両端を点溶接して密閉カプセルを作った (第1図)。

使用にあたってカプセルは第2図に模式的に図示されている装置内に置かれ、外部の磁石によって操作されるカウンター・ウェイトによって炉の上部に吊される。一方装置内は真空ポンプによって真空にされ、しかる後に真空ロックが閉ざされ、試料が炉中におろされる。試料は急速に目的の温度にまで加熱され、平らにされた管は静水圧の増加に応じて膨脹する。この論文で考察されている鋼のカプセルの場合には、

第1図 腐食速度測定用密閉カプセル

* 訳者 大塚陸郎 科学研究所

** Naval Research Laboratory, Washington, D.C.

第2図 放出水素量測定用装置の模型図

の反応によって発生する水素が、試料である壁を通して拡散し、真空系内に集まりその圧力が高まる。圧力の上昇はピラニー・ゲージおよびその付属装置によって記録される。真空系全体からのわずかなガス放出や、同様な腐食による以外の非常に小さなガス源に起因する「ブランクの圧力上昇速度」によって測定値が補正できる。「ブランクの速度」はカプセルを一時炉の高温部から取り出し、それを室温に保持することにより測定される。測定終了後カプセルは再び高温部におろされ、腐食速度の測定が継続される。腐食速度はピラニー・ゲージの記録からブランクの速度を補正して計算される。

実験結果

蒸留水中における低炭素鋼の腐食速度

この方法によってなされた実験の中に、水素焼鈍し、

平らにしたのち蒸留水(空気飽和)で満たした低炭素鋼の管 (ASTM-A-192) を 600°F (316°C) で腐食せしめたものがある。これらの結果が第1表に示されている。これらのデータは初期の速い腐食速度が、酸化被膜の形成によって急速に抑制され、約150日後には約6mg/dm²・moあるいは 0.000036 ipy という驚くほどおそい腐食速度に減少することを示している。

低炭素鋼の腐食速度に及ぼす pH を高めることの影響

第2表は腐食液の(室温における) pH値をNH₄OHまたはNaOHで10.6に高めたときの影響を示す。NH₄OHを含む試料が保護被膜の形成に多少長い時間を要することをその腐食速度は示しているが、pHの増加がどちらの場合にも腐食の挙動になんら重要な変化をもたらさないことが注目される。試料はすべて約150日以内に定常状態に達し、それ以後は約6mg/dm²・mo近辺の一定値に留まっている。

最近 Blaser および Owens⁵⁾ は炭素鋼試料 (ASTM-A-212) の 600°F における同じような試験条件下の腐食速度を報告している。彼らのデータは NH₄OH または LiOH で pH を 11 (室温) に高めた高純度の水中で静的および準静的(試片を横切る腐食液の流速 ≤ 1ft/min) に腐食せしめた多数の試片のスケール除去後の重量減少によって求められた。腐食速度は彼らの測定精度の範囲内では、塩基性にするために用いた材料には無関係のようであった。第3表には Blaser および Owens によ

第1表 低炭素鋼の 600°F における腐食速度

試料 実験番号	腐食液	補正した腐食速度 (mg/dm ² ・mo)									
		10 min	1 day	3 day	5 day	10 day	20 day	50 day	100 day	150 day	200 day
3-6	H ₂ O	19,200	516	157	73	41	27	11	5	6	5
3-7	H ₂ O	14,400	575	197	104	56	34	13	9	7	7

第2表 低炭素鋼の 600°F における腐食速度

*pH(室温)=10.6

試料 実験番号	腐食液	補正した腐食速度 (mg/dm ² ・mo)				
		20 day	50 day	100 day	150 day	200 day
3-6	H ₂ O	27	11	5	6	5
3-7	H ₂ O	34	13	9	7	7
2-28	NH ₄ OH*	41	23	10	7	7
2-29	NH ₄ OH*	45	24	9	7	7
2-24	NaOH*	32	19	11	—	—
2-26	NaOH*	21	13	5	7	5
2-27	NaOH*	28	17	7	6	7

第3表 pH 10.6—11.0 (室温) の水溶液中 600°F における炭素鋼の腐食速度

	補正した腐食速度 (mg/dm ² ・mo)						
	5 day	10 day	25 day	50 day	100 day	150 day	200 day
Blaser および Owens の実験結果	85	51	24	13	8	6	5
水素放出法による実験結果	94	58	28	19	8	7	7

て求められた平均の腐食速度が、前にかかげた水素放出法による NH_4OH および NaOH の実験結果の平均と比較されている。非常によく一致していることがわかる。

炭素鋼と不銹鋼の腐食速度の比較

数例であるが、このような条件下における低炭素鋼と不銹鋼 (347 型) の相対的耐食性の比較を行った。結果は第 3 図に示されている。不銹鋼でさえかなり速い初期腐食速度を示すことが注目される。1 hr 腐食された後にも約 $2,000 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{mo}$ という値が記録された。

第 3 図 NaOH または NH_4OH で pH 値 (室温) を 10.6 に高めた水中 600°F における低炭素鋼および不銹鋼の腐食速度

低炭素鋼の腐食速度に及ぼす熱処理の影響

水素焼鈍処理^{注1)}の結果として、もし試料内に感知し得る程度の水素が残されていたとすると、実験の初期に見られる急速な水素放出によって示された非常に速い腐食速度 (第 1 表参照) は誤認されたおそれがある。この水素は試料が炉中におろされたとき、急激に解放されて擬似的速い腐食速度として示されるであろう。この誤謬のおそれのある源を除くために、水素焼鈍の操作の次に真空焼鈍^{注2)}が行われ、それからカプセルが作られた。この処理によって初期の非常に速い腐食速度は (約 $18,000 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{mo}$ から約 $13,000 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{mo}$ へと) 多少の減少を見せはしたが、他のむしろ予期しない結果を生じた。この予期しない変化というのは、保護被膜の形成に要する時間の増加したことである (第 4 表参照)。

第 4 表 炭素鋼の 600°F における腐食速度

試験番号	試料	補正した腐食速度 ($\text{mg/dm}^2 \cdot \text{mo}$)					
			20day	40day	80day	120day	200day
3-1	H_2O 実施		60	29	18	15	6
3-2	H_2O 実施		64	33	16	11	9
3-6	H_2O 実施せず ^{a)}		27	16	7	7	5
3-7	H_2O 実施せず ^{a)}		34	18	10	7	7

(注 1) 水素気中 1600°F (871°C) に 1 hr 保持したのち、水冷室内の水素雰囲気中で約 195°F (90.6°C) まで冷却

(注 2) 10^{-5} mmHg 以下の圧力に保持した 1600°F の真空炉中に最低 1 hr、その後室温まで炉中冷却

類似の現象が Douglas および Zydes⁶⁾ によっても注目された。化学的組成あるいは組織の変化がこの現象に責任あるかどうかを決定するために、化学分析と顕微鏡検査が行われた。化学分析 (第 5 表) によっても顕微鏡検査

第 5 表 管 (tubing) の炭素分析

試料	% C	
	試料 A	試料 B
入荷のままの管	0.13	0.11
水素焼鈍された管	0.12	0.11
水素焼鈍および真空焼鈍された管	0.11	0.11

査によっても共に明瞭な脱炭現象は示されなかった。しかし第 4 図および第 5 図に示されるごとく、結晶粒子が成長し、炭化物が球状化したことが顕微鏡検査によって明らかにされた。炭化物の球状化が腐食を促進せしめる傾向を有する証拠が文献^{7,8)}にある。

第 4 図 1600°F に 1 hr 水素焼鈍したのち、水冷装置付の室の水素雰囲気中で 195°F まで冷却した低炭素鋼 (倍率 $620\times$)

第 5 図 1600°F に 1 hr 水素焼鈍して第 4 図と同様に冷却したのち、 1600°F で 1 hr 真空焼鈍して炉冷した低炭素鋼 (倍率 $620\times$)

第6図 蒸留水中 600°F における 低炭素鋼の腐食速度

第7図 NH_4OH で pH 値 (室温) を 10.6 に高めた水中、600°F における 低炭素鋼の腐食速度

第8図 NaOH で pH 値 (室温) を 10.6 に高めた水中 600°F における 低炭素鋼の腐食速度

腐食速度に及ぼす熱衝撃および昇温の影響

第6.7図および第8図は試料を炉から引き上げ、そのとき起る 600°F から室温 (75°F, 23.9°C) への急冷によって生ずる熱衝撃の影響を示す。そのような熱衝撃およびそれに付随して起る静水圧の大きな変化に起因する機械的衝撃は防食的酸化被膜を傷め、その結果腐食速度が変化をきたすであろうことが期待された。しかしながら得られた結果はこのようにして受けた損傷が速かに修繕されることを示している。 NH_4OH 溶液を入れた試料は

熱衝撃による影響を感知し得ないことが注目される (実験 2-28 および 2-29)。 H_2O および NaOH 溶液を入れた試料では高温高压に戻した直後、腐食速度の明瞭な上昇が観察される。しかしその速度は間もなく事実上試料が炉から取り出される以前の値に戻る (実験2-24, 2-26 および 2-27)。水のみを入れた試料の腐食速度の復帰が NaOH の場合と比較しておそいことは、二つの場合に形成される被膜の安定度が異なることを示している (実験 3-6 および 3-7)。しかし NaOH 溶液の場合には被膜の形成に長期間を要したことも一因子であったことを注意すべきである。

第7図および第8図には温度を 600°F (316°C) から 650°F (343°C) に上げたときの影響も示されている。腐食速度は予期されるように温度の昇と同時に上昇するが、しかしそれから低温における場合よりははるかに速い速度で降下する。600°F に戻した際、腐食速度はほぼ前に 600°F にあったときの速度、あるいはそれよりわずかに低い値に戻る。650°F において腐食速度が突然上昇した後に急速に減少することは、650°F における腐食速度を結局 600°F のときの値にまで減らすような方向に保護被膜が変えられつつあることを示しているように思われる。

動的装置

上に述べた密閉カプセルを使用して得られる結果は、腐食金属の表面に腐食液の流れのない状態における腐食に関するデータを与える。動的装置においては管内またはそのような装置の腐食する構成金属のまわりの流体の流速が、腐食速度にかなりの影響を及ぼし得ることが知られている^{5,9)}。それゆえ高温の水溶液が中を循環できる鋼の管 (piping) のまわりに真空気密の缶を溶接した動的装置が計画された。高温部の管の壁を通して真空の缶内に放出される水素を集め、その水素の圧力をカプセルを用いて行ったのと同様の方法で腐食時間の関数として測定、記録する設備がなされた。

水素放出法をこのように管 (piping) 内の腐食の測定に適用した関係上、壁の厚さによって水素の放出速度がいかに影響されるかという疑問が生じた。この点は壁の厚さだけ変え、それ以外はあらゆる点で全く等しいカプセルを作ることによって調べられた。1本の低炭素鋼の棒から全部のカプセルが機械加工で作られた。カプセルの内側の寸法は全部同じに作られたが、一組のカプセルは壁の厚みが 0.028 in であり、他の一組は 0.153 in で上に述べた動的装置のあるものに使用した管と同じ厚さであった。

カプセルの密閉はそれにあいた60°の円錐形の孔に59°の円錐をつめることによって目的が達せられた。カプセルの材料を水素焼鈍並びに真空焼鈍した後に、蒸留し空

気で飽和した脱イオン水が、600°F で膨脹したとき器壁に静水圧がかからないだけの十分な余裕を残してカプセルにつめられた。

第9図 蒸留、脱イオン水中、600°F における低炭素鋼の腐食速度の測定値に及ぼす壁厚の影響

得られた結果が第9図に示されている。これらの結果は薄肉壁の溶接カプセルで得られた結果ほど試料間の再現性が良くない。しかしこの再現性は、低炭素鋼の場合壁厚が 0.153 in でも 0.028 in のものと比較して、高温における水素放出法による腐食速度の測定に大きな影響を及ぼさないことを示すには十分である。

水素放出法を適用した動的装置から、水素放出の予備的な実験結果が多少得られた。今後この装置によって重要な実験結果が報告されることを望んでやまない。

装置の操作を助け、また一部の測定を行って下さった G. N. Newport, I. M. Patterson および F. O. Westfall の諸氏に感謝する。

(23頁より)

(6) アルミニウム被覆

ステンレス鋼に代る経済的な材料を見つけようとして多くの製油業者はアルミニウム被覆に期待をかけている。この被覆様式にはデッピング、スプレー法、拡散(カロライジング)の3種がある。アルミニウム層は地金を高温水素の攻撃から守れないので、普通は低合金鋼の上につける。経験によれば、アルミが連続してしっかりついていれば、防護性は優秀である。Std. Oil Co. of Indiana²⁾ の経験は最も長く、1954 年以来デップドコーティングがまだ何も痛んでいない。その外にも有力な報告があるから、将来もっと広範囲に用いられよう。

文 献

- 1) E. B. Backensto (Soc. Mobil), 22nd API Mtg. 1957
- 2) A. Dravnick et al (Std. Oil Ind.), 1957
- 3) Minutes of Mtg. of NACE Task Group T-5, B-2 1956

参 考 文 献

- 1) C. R. Breden, S. Greenberg, R. M. Robinson, A. H. Roebuck, V. F. Saitta and C. C. Scott: Water Corrosion of Structural Materials. Argonne National Laboratory Report ANL-4519, July 15, 1951
- 2) H. L. Solberg, G. A. Hawkins, A. A. Potter and J. T. Agnew: *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, **59**, 725~732 (1937); **64**, 303~316 (1942); **65**, 47~52, 301~308 (1943); **66**, 291~295 (1944)
- 3) I. A. Rohrig, R. M. Van Duzer, Jr. and C. H. Fellows: *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, **66**, 277~290 (1944)
- 4) M. C. Bloom and M. Krulfeld: *J. Electrochem. Soc.*, **104**, (1957) May
- 5) R. U. Blaser and J. J. Owens: Symposium on High-Purity Water Corrosion, ASTM Special Technical Publication No. 179, 1956
- 6) D. L. Douglas and F. C. Zyzyes: Knolls Atomic Power Laboratory Report KAPL 1376, November 1, 1955
- 7) D. S. Kemsley: *Nature*, **175**, 80 (1955)
- 8) R. W. Manuel: *Corrosion*, **3**, 415 (1947)
- 9) H. R. Copson: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1745~1752 (1952)

質 議 応 答

J. E. Draley 氏 (Argonne National Laboratories, Lemont, Illinois) の質問

カプセルの外側の被膜(腐食生成物、その他)が水素放出の速度に影響するかどうかに関して、何か観測しましたか?

W. A. Fraser 氏の回答

その可能性を調べる目的の実験は全く行わなかった。しかし一部のカプセルは実験中にその外側の表面に青い酸化被膜を生じた。これはおそらく真空系内に漏入する少量の空気によるものと考ええる。外表面にこのような被膜のできたカプセルとそれのない同種のカプセルの腐食速度には、なんら重要な相違が認められなかった。これは被膜が水素の放出速度に影響のないことを示している。

- 4) F. J. Bruns (Sinclair): *Corrosion* **13**, No. 1, 27t, 1957
- 5) E. B. Backensto: *ibid.*, **12**, No. 1, 6t, 1956
- 6) C. Phillips (Humble Oil): *ibid.*, **13**, No. 1, 37t, 1957
- 7) J. J. Hur (Atlantic): ASME Conf. 1956
- 8) D. J. Bergman (Univ. Oil P.): 22nd API Mtg. 1957
- 9) A. R. Ciuffreda et al: 22nd API Mtg. 1957
- 10) G. A. Nelson (Shell Dev.): *Trans ASME*, **73**, 205, 1951
- 11) E. L. Hildebrand (Humble): *Corrosion*, **12**, No. 10, 75, 1956
- 12) G. Sorell et al (M. W. Kellogg): *ibid.*, No. 5, 213t 1956
- 13) Canadian Petrofina Ltd.: priv. commn. 1956
- 14) Major U. S. Refg. Co.: *ibid*
- 15) Major West Coast Refg. Co.: *ibid*
- 16) B. W. Neumaier et al: *Proceedings API*, **36** (III) 1956
- 17) Shell Oil Co.: priv. commn. 1957
- 18) E. B. Backensto et al: *Corrosion*, **12**, No. 5, 235t, 1956
- 19) *ibid*: 21st API Mtg. 1956
- 20) Sun Oil Co.: priv. commn. 1957
- 21) Texas Co.: *ibid*
- 22) A. Dravnieks et al (Std. Oil Ind.): 110th Mtg. Electrochem. Soc. 1956