水素放出法による高温高压流動水系中の腐食速度の測定*

M. Krulfeld**, M. C. Bloom** & R. E. Seebold**

緒 言

高温高压水系中の腐食速度を測定するための水素放出法については既に述べ、これを静止系における軟鋼の腐食に適用して得られたデータも発表した²⁾。この方法は密閉された金属容器内で、

なる腐食反応の結果発生した水素が、高温では比較的速度で容器の壁を通過するという事実に基づいている。それゆえ、密閉容器内の水とか水溶液によって腐食されつつある容器の壁を通過して出てくる水素の放出速度を測定して、腐食速度を計算することができる。

これを測定するために、試験する金属で作った密閉容器は容積既知の真空系内に置かれる。水素の放出速度は真空系内の圧力の上昇速度を測定して算出される。流動系においては管内や系を構成する金属のまわりの液の流速が、腐食の速度に相当の影響を与えることが知られている³⁻⁴⁾。それゆえ、高温高压の流動水系の腐食の測定にも水素放出法が適用し得るかどうかを調べることが望ましいと考えられた。本論文はこの点に関して得られた結果について述べる。この場合上述の静止系の密閉容器の場合のように流動系全体を真空系内に置くということをせず、流動系の一部分だけを真空系で囲み、この真空系内に水素がたまる速度を測定した。

実験装置と順序

各々の流動系は、系中を高温の水溶液が循環している鋼管からできており、その管をとりまくように、真空の缶が数個所溶接されている。この部分の鋼管の腐食によって発生した水素は、高温の管の壁を通して、管をとりまく真空の缶内に放出される。缶内の水素圧の上昇速度は、ピラニ・ゲージの回路によって記録され、これらのデータから、ガス捕集系の容積と温度を考慮して、水素の放出速度が算出される。缶によって囲まれた管の表面積を考慮した水素の放出速度と、

なる反応の化学量論から、水素の放出速度に相当する管壁の腐食速度が計算できる。

熱対流ループ

本実験に使用した流動系は、主として SAE-1010 1/2

in schedule-80 鋼管製の熱対流ループよりなり、その概略は第1図のごとくである。各々の熱対流ループは幅 31 in 高さ 53 in で、図のようにフランジのついた各部分からなり立っている。図に示されるごとく、そのうちの三つには高温で腐食している管の内面から、管を通して放出される水素ガスを捕集するために、鋼管の周囲に真空の缶が溶接されている。

各々の缶は、一つの真空バルブによって普通の多岐真空装置と排気系に接続され、もう一つの真空バルブによって、Schwartz と Lavender のものを改良したピラニ・ゲージに接続されている。このピラニ回路の出力が記録される。ループの底部に示されているヒーターは外部抵抗加熱器で、ループ内を循環する水が望む温度に保たれるように、Brown Pyrovane 制御器によって制御する。冷却器では、鋼管の周囲に銅管を巻きつけ、その中に冷却水を通した。

第1図 熱対流ループの概略図

サージタンクは、3 in schedule-80 低炭素鋼管で作った長さ 18 in のシリンダーで、外径 1/4 in、内径 1/8 in の低炭素鋼管によってループに接続せしめた。サージタンクの温度を一定に保つためには Pyrovane 制御の外部抵抗加熱器をもう一つ使った。実験中ループ内は完全に水で満たし、サージタンクには、一部分空間が残るように水を満たした。このことにより、ループ内の温度変化による液の膨脹を、サージタンクで吸収でき

* 訳者：大塚陸郎 理化学研究所

** Naval Research Laboratory, Washington, D.C.
(原文) Corrosion Rate Measurement by Hydrogen Effusion in Dynamic Aqueous Systems at Elevated Temperature and Pressure, *Corrosion*, Vol. 15, No. 4, 179t-182t (1959) Apr.

た。また、サージタンクの温度をループの温度以上に保つことによって、ループ内 (316°C) で水が沸騰するのを阻止できるレベル (200 psi) に、系の圧力を保つこともできた。系の圧力を記録して圧力が過大になったならば、ヒーターを切るように制御した。また、rupture disk も準備し、他の制御法が失敗した場合の安定装置とした。

ループ部品の調整と組立て

熱対流ループは、1/2 in SAE-1010 schedule-80 鋼管で作った。組立てに先立ち、鋼管の内面はすべて約 10 min 2.3% H_2SO_4 で洗浄し、次に硫酸を完全に取除く

ため、蒸留水で長時間ゆすいだ。缶に囲まれた部分の鋼管は真空にする缶内を、特別に清潔に保つ必要から特別の処理を要した。これは水素ガスを捕集する際に系からガスが過度に発生するのを避けるために行なった。

第2図は缶に囲まれた鋼管部分の写真で、構造の詳細を示すために、半分に切断してある。缶を鋼管に溶接した後に、缶側面の2個の接手に真空バルブを順次溶接した。次に缶から出ている2本の側面接手が炉の外に突

第2図 放出水素捕集用の缶に囲まれた鋼管部の断面

き出せるようになっている特別の炉に、缶およびそれに取り囲まれた鋼管を入れた。DeOxo 水素精製器 (Baker & Company, Newark, N.J.) と液体窒素の低温トラップに通して還元・乾燥させた水素ガスを 30 min ガス捕集室内に通した。捕集室はそこに存在する大部分の酸化物や、その他の還元可能な不純物を極力還元するために 675°C の温度に保持した。次に高温のまま缶内を約 15 min 圧力 20 μ 以下の真空にし、真空のまま缶を炉冷した。それから 2.3% の温硫酸で鋼管の内面をループの他の部分と同様に洗浄した。

ループは各部のフランジを、間にはさんだ SAE-1010 鋼製のブロックに固定して組立て、ステンレス鋼製の Flexitallic ガasket (Flexitallic Gasket Company Camden, N.J.) でシールした。ブロックには、鋼管の

内径に等しい孔をあけ、またブロックにあけた別の小孔にパイプを溶接して、ループの内部との連絡に利用した。サージタンクとの接続や、液のサンプリングや注入のための圧力弁との接続は、このようにして行ない、熱電対挿入用の保護管も、ブロック側面にあけた小孔に溶接した。組立て後、各ループは不活性ガスで加圧して気密性を検査した。気密であれば、普通、系を真空にしてループよりガスを除去した。この後に実験に使用する水溶液を注入し、排気とループに液を満たすために用いた圧力弁を閉じ、ループならびにサージタンクのヒーターにスイッチを入れ、冷却コイルに水を流した。水素の放出は約 148°C の境界温度で認められ始めた。

腐食の測定

放出水素による腐食速度の測定は、一定の時間内に放出された水素の量を正確に測定することによってなされる。それゆえ、これには捕集された水素ガスの圧力、体積、平均温度を知ることが含まれている。

第1図に見られるごとく、各々のガス捕集系の容積には、缶自体の容積の外に、缶から二つの真空弁までと、一つの真空弁から真空計までの接続部の容積も含まれる。この後者は、外径 5/16 in の銅の細管で、バルブとピラニ球とにフランジでとめ、ネオプレン製 O リングでしっかり気密にした。銅細管の U 字型の部分は、低温トラップとして使用した。各系の容積は、その幾何学的形状より決定し、室温で系内へ入れた容積既知のガスの膨脹によって検査した。容積は $550 \pm 5 \text{ cm}^3$ であることが判明した。

系内の圧力はピラニ・ゲージの記録回路によって求めた。ピラニ・ゲージは実験に先立ち、乾燥水素ガスとマクロード・ゲージによって補正し正確を期した。測定の際、系から放出される凝結可能なガスは、すべてその圧力が測定にかからないよう低温トラップを液体窒素で冷却した。

系の温度が場所によって異なるため、集めた水素ガスの平均温度の決定には多少の困難を感じた。しかしながら、既知量の乾燥水素ガスを真空にした捕集系内へ流入膨脹せしめ、気体の法則を適用することによって、捕集系内の水素ガスの平均温度は約 105°C であると算出できた。流入膨脹の際は、実際に腐食による放出水素を測定する際に条件に正確に合わせるため、ループは 316°C に保持し、低温トラップは冷却した。上のデータより得られた水素の放出速度は $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ なる反応の化学量論と結びつけて、それに当量の鋼の腐食重量を計算した。長さ 6.5 in, 内径 1/2 in の腐食鋼管のガス捕集缶に囲まれている部分の表面積を知れば、単位面積当りの腐食速度が求められる。このようにしてガス捕集系内の水素の毎秒 1 μ の圧力上昇は、鋼管内

の $56 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{mo}$ の腐食速度に相当することが計算できた。

流 速

熱対流ループ内の流速は、Sprague 高圧ポンプによってループ内へ注入した $5 \sim 10 \text{ cm}^3$ の冷水がループ内を流れるのを、流れの中の熱電対で追うことによって求めた。冷水の高温水中への拡散と、少量の冷水の急速な温度上昇のために、得られた精度は高くない。しかしながら、高温脚の温度約 316°C 、低温脚の温度約 305°C 、圧力 $2,000 \text{ psi}$ のループによる一連の実験では、これらの条件下における流速は 1 ft/sec のオーダーであることが示された。

実 験 結 果

熱対流ループによる初期の実験結果は一定せず、また 316°C の同一ループ上にある3個の水素放出系によって測定した腐食速度間の再現性も乏しい傾向があった。むずかしい点の大部分は、真空缶と放出水素量の測定に使用した付属装置にある小さな漏れによることが判明した。漏れがなくなったとき、同一ループ上の3ヵ所の缶で測定された腐食速度には、かなりの再現性が得られた。漏れのない真空系で得られた中で、最も再現性の悪い実験結果が第3図に示されている。三つの測定系で得られた値の算術平均が、個々の測定値とともに図に示されている。この実験では平均値からの最大偏差は $\pm 26\%$ であった。 316°C で真空漏れの試験をした系を用いた実験では、いかなる場合も、これより大きな平均値からの偏差は認められなかった。

第3図 同一熱対流ループ上の異なる真空系による腐食速度の再現性

腐食速度を算出するために放出速度を測定する方法は圧力を測定したガスが純水素であるという仮定に基づいている。これを検査するために、二つの測定系から不凝結性のガスだけをガス分析装置に取り出し、そこで水素を 325°C の酸化第二銅と反応せしめて水にし、その量

を決定した。このガスは、圧力 270μ の中 260μ が水素によるものであり、 96.3% の水素を含有していることが示された。ガスは、分析装置へ移したり分析操作中に、どうしても多少汚染するので、測定系中で低温トラップされたガスの中の実際の水素濃度は、ほとんど 100% に近いことを示している。

溶接した真空缶中への水素の放出速度は、缶を溶接した部分の鋼管壁の腐食によってきまるのか、それとも、ループ内を循環している水中の水素濃度のごとき他の因子によってきまるのかを検査するために次の二つの実験を行なった。真空缶を取り付けた3個の鋼管部のうちの二つには、蒸留、脱イオン、脱ガスした水を用い 316°C のループであらかじめ 27 day 処理して腐食速度がほぼ $30 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{mo}$ に達したものを使用して、一つのループを組立てた。また第3の缶部には、鋼管の内面をループの組立てにあたって新たに洗浄したものを使用した。このループに新たに蒸留・脱イオン・脱ガスした水を装入して 316°C で実験したとき、前処理した部分の鋼管の腐食速度は、前処理のときの続きの低い値を示した (1 day 後には $21 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{mo}$ 、 27 day 後には $9 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{mo}$)。新たに洗浄した部分の鋼管の腐食速度は初めは非常に高く ($410 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{mo}$)、その後は、全部洗浄した鋼管で組立てた新しいループに観察される典型的な速度の減少曲線に従って減少し (第3, 4図参照)、 27 day 後には $29 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{mo}$ に達した。水素の放出速度は、主として局部の鋼管壁の腐食作用によることが示された。

もう一つの実験では、標準温度・圧力で 50 cm^3 の水素ガスを、高圧弁を備えたボンベから、実験中にループ内へ注入した。これらの実験条件下において腐食の結果ループ内に普通に存在する水素ガスの濃度に関しては役に立つデータはないが、それに関連した条件⁶⁾下での結果から、水素ガスの大体の濃度は $10 \text{ cm}^3/\text{l}$ であることが示されている。ループとサージタンク 合せて $2,900 \text{ cm}^3$ の水中へ 50 cm^3 の水素を注入したので、水素ガスの濃度は $17 \text{ cm}^3/\text{l}$ 増加した。しかし、ループの水に水素を添加しても、得られた腐食速度にはなんらの変化も観察されず、水素ガスの放出速度が、循環している高压水中の水素濃度よりも、むしろ局部の鋼管壁の腐食によることが再び示された。

純水を用いて 316°C で行なった一連の五つの実験から計算された腐食速度が第4図に示されている。そのうち三つの実験は、蒸留後さらに残留しているイオン性不純物をイオン交換樹脂 (Amberlite MB-1) で除去した蒸留水を用いて行なった。蒸留水は、その中の空気を取り除くためにステンレス鋼製の逆流装置で煮沸し、ループへ移すまでの間、ヘリウムガス下でポリエチレン製容器にたくわえた。

第4図 種々の熱対流ループ実験にて測定された腐食速度の比較

他の二つの実験は、ループに使用する前ポリエチレン製容器にたくわえておいた空気飽和した蒸留水で行なった。得られた結果には、使用した2種の水の違いによる相互関係が明確に示されていない。腐食速度の最初数日間の測定値（各々の実験における三つの測定系の算術平均）は、各実験間で大きな相違を示している。すべての場合、各実験の腐食速度は2週間後には互いに接近し、5実験中の三つはほとんど完全に一致する。実験を続けるに従い腐食速度は一層等しくなり、すべての実験を35 day後に外挿すると、五つのループがすべて本質的には等しい腐食速度を示すように思える。

初期の数日間の測定値に再現性がないのは、次の(1)(2)のどちらかによるものと思う。(1) 実際の腐食速度の変化（初期の腐食速度は鋼管の表面のちょっとした相違によって強く影響される。この因子は、初期の鋼管表面が腐食生成物被膜でおおわれるに従い、重要でなくなる）。(2) ループ実験の初期段階における水素放出法の不確実性。しかし、腐食時間を長くするに従い各実験間の不一致は改善され、1ヵ月後にはこの種のデータも十分一致することは明らかである。

上に述べた五つの実験のうちの一つの実験21Eを、同一の水と同種の組成の低炭素鋼を用いて同時に行なった静止カプセル系¹⁾の実験と、特に比較した。カプセルとループの水には同一のポリエチレン製容器中へ蒸留し実験まで7 dayそこに貯蔵したものを使用した。また、水を同一の蒸留器から白金の容器中へも蒸留し、そこで貯蔵したものをもう一つのカプセル実験に使用した。

ループ実験21Eと2系列のカプセル実験の結果が第5図に示されている。一列のカプセル実験には、ループ実験と同一の水が用いられ、もう一列のカプセル実験に用いた水は、ポリエチレンではなく、白金製の容器中に保存した点だけが異なった。前記のカプセル系実験のうちの一つが80 day後に示したちょっと低い腐食速

第5図 水素放出法により静止系中と流動系中にて測定された腐食速度の比較

度は、他のカプセル実験の経験に照すると不規則であり、普通は、ループ実験やもう一つのカプセル実験によって示された値に、もっと接近することが期待される。

高流速ループについての観察

上に述べた熱対流ループの実験の外に、それより大きなループを用いて、30 ft/secの流速で二、三の実験を行なった。このループでは、熱対流によらず、モーターを備えたステンレス鋼製ポンプ (Westinghouse 150 C ポンプ) によって水を循環せしめた点異なる以外は、熱対流ループと同一構造のものを使用した。ループの高さは40 in、長さは72 inで、全部に1½ in schedule-80のSAE-1010鋼管を使用した。測定用真空系の容積や缶を取り付けた鋼管部の表面積も、熱対流ループのものとは異なっていた。それゆえ、水素圧力の上昇速度から腐食速度を算出する際のfactorも、異なったものを使用した(1 μ/min 圧力上昇は、熱対流ループでは56 mg/dm²·moの腐食に相当するのに対し、ポンプ循環ループでは25 mg/dm²·mo)。このループには、缶で囲んだ鋼管部の一つに腐食試験片を挿入できる設備を施した。

この装置で行なった実験の数は少なく、また、得られた結果はあまり再現性がないので、流速30 ft/secのときの腐食速度に関して、信頼できる定量的結論を保証することはできない。しかし、得られた結果のうちのあるものは興味あるように思える。

高流速ループでは、測定された腐食速度はすべて、実験を始めてから同一時間経過した後の熱対流ループにおける腐食速度に比べてずっと大きかった。たとえば、ポンプ循環ループによる数種の実験で観察された14 day後の腐食速度は、熱対流ループにおける平均値の2.5~9倍であった。これにより、圧力2,000 psi、温度316 °C、流速30 ft/secの水中における炭素鋼の腐食速度は、

流速 1 ft/sec の同種の水による腐食速度よりも、かなり高いことが判明した。

一つの実験では、三つの缶部のうちの一つに、腐食試験片（ループを作ったものと同じパイプの縦切片、長さ $4\frac{1}{2}$ in, 幅 $\frac{3}{4}$ in, 厚み $\frac{3}{16}$ in）を取りつけたホルダーを挿入し、他の二つには試料を入れなかった。試料を挿入した場合、この鋼管部で侵される金属の全表面積は、試料を挿入しない場合の 2.3 倍であった。試料を挿入した場合鋼管部からの水素の放出速度は試料を挿入していない場合の 2~3 倍であることがわかった。この比率は、実験が進むに従って腐食速度が大幅に変化しても、実験の全期間中終始一貫していた（試料を挿入しない鋼管部 95~305 mg/dm²・mo, 試料を挿入した鋼管部 280~690 mg/dm²・mo）。

試料を挿入した鋼管部の水素放出速度が高いのは、うたがいなく、鋼管壁で起る普通の腐食の外に、中に入れた試料とそのホルダーの腐食が加わることによるものであった。これらの結果は、水素放出法が局所的腐食にきわめて敏感であることを示している。この方法は、それを通して測定が行なわれている鋼管壁自身の腐食と同時に、その鋼管壁の近くで起る腐食によっても影響されるように思える。

高流速ループ中の腐食の視的観察に関しては、別の論文に述べる⁷⁾。

考 察

静止系実験において得られた結果と、流速約 1 ft/sec での流動系実験の結果が非常によく一致し、また鋼管壁の局所的な条件の変化に対してきわめて敏感であることから、水素放出法は流動系へ適用して有用なデータが得られるという確信を深めた。しかしながら、静止系実験に用いた装置に比較して、流動系実験の装置では、水素がよそから腐食領域中へ入り込む危険のあることを指摘

しなければならない。そのような水素は、腐食を測定したい局部以外の他の水素発生源から、流動液によって運びこまれるであろう。それと同様に、この流動系に用いた装置では、腐食領域での腐食反応によって発生した水素のうちのいくぶんかは、逆にそこから除去されてしまうにちがいない。これらは果して互に打ち消し合って測定の信頼性には影響しないかどうか、これは十分に調査されていない。

高流速ループ内に挿入された腐食試料が、試料のすぐ近くの鋼管壁からの水素放出速度を増加させることが認められた。このことから次の疑問が生じた。すなわち、この水素は、試料ホルダーと鋼管壁の間の金属接触を通して鋼管壁中へ直接放出されたのか、あるいははじめ水素分子として発生し、水素分子の局部濃度が増加し、従って観測されたような放出量の増加を起したものであるか。定量的な目的にも本法の信頼性を真に確立するためには、おそらく鋼管壁から隔離した腐食試料を用い、重量減少による試料の腐食速度を、水素放出による鋼管壁の腐食速度との相互関係において検査した更に詳しいデータを得ることが必要である。

参 考 文 献

- 1) M.C. Bloom & M. Krulfeld: *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 264~269 (1957)
- 2) M.C. Bloom, M. Krulfeld, W.A. Fraser & P.N. Vlannes: *Corrosion*, **13**, 297t~302t (1957) May
- 3) R.U. Blaser & J. J. Owens: Symposium on High-Purity Water Corrosion, ASTM Special Technical Publication No. 179, (1956)
- 4) H.R. Copson: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1745~1752 (1952)
- 5) C.M. Schwartz & R. Lavender: *Rev. Sci. Instr.*, **19**, 814~815 (1948)
- 6) I. H. Welinsky, P. Cohen & J. M. Seamon: *Chem. Eng. Progress*, **52**, 388~393 (1956)
- 7) R.E. Seebold: Visual Observations On The Water Stream In An Elevated Temperature High Velocity Loop, *Corrosion*, **15**, 183t (1959) Apr.

質疑応答

質問 重油（または石炭）燃焼時に発生する SO₃ が露点（140~150°C 濃度により多少相違）に達したとき、H₂SO₄ を生ずると考えられる環境において鉄がはなはだしく腐食されている。この防食法に良いものはないか。

出題者 徳山ソーダ（株）波多野 雅

解答 被害の起る構造部の形や範囲などのことがわからないので下記のどれが採用できるかわからないが、防食法として次の方法が考えられます。

- (1) ガスを清浄にする SO₃ の除去、H₂O 蒸気の除去）。

- (2) 露点にまで温度が下らないようにする。
- (3) 構造上の改良により凝結液が局所にたまらないように流出させるようにする（たまっていると次第に酸性が増す）。
- (4) 凝結液のたまるところが一定しているならば、そこに NaOH または Na₂CO₃ 溶液を加えて中和する。
- (5) 構成材料を耐硫酸性のものにする。すなわち Pb あるいはプラスチックのライニングを施す。また高珪素鉄鋳あるいは高価でも差支えない装置部分ならば高Ni-Cr-Mo 鋼にする。

解答者 森岡 進（東北大学工学部）