ボイラ酸洗における鋼の腐食と防食に関する実験*

坂 本 惇** 小 原 倫 徳**

Experiment on Corrosion and Corrosion Prevention of Steel in Acid Cleaning of Boilers

Jun Sakamoto and Michinori Ohara

In the cleaning of boilers using an acid solution added with an inhibitor, sometimes occurred considerable corrosion of pinhole-like pitting type. This is largely considered to be due to Fe^{3+} and Cu^{2+} , in the acid solution formed by the dissolution of scale and corrosion products during acid cleaning.

Laboratory test was carried on the corrosion rate and pitting formation of welded steel specimens immersed in 7% inhibited hydrochloric acid containing Fe^{3+} and Cu^{2+} at 70°C for 6 hrs, and also

on corrosion preventive effect of stannous chloride added in the same acid solution.

The results are summarized as follows:

(1) When inhibitor alone is used, corrosion rate increases in proportion to the concentration of Fe^{3+} and Cu^{2+} and pinhole-like pitting is caused at high concentration of Fe^{3+} and Cu^{2+} .

(2) Addition of stannous chloride in conjunction with the inhibitor is very effective to reduce the corrosion rate and to prevent the formation of pitting.

1. 結 言

ボイラの酸洗においてはボイラ材の酸による腐食を防止するために酸液にインヒビターを添加するのが通常である。

しかしインヒビターを添加した酸液を用いた場合でもボイラ材はピンホール状の孔食を伴う著しい腐食を起すことがある。このような腐食は、ボイラ内のスケールおよび腐食生成物が酸液に溶解して生じた Fe^{3+} および Cu^{2+} に基因するものと考えられ、普通のインヒビターを酸液に添加するだけでは、この腐食を十分抑制することはできない。

本試験では、まず酸液中の Fe^{3+} および Cu^{2+} の濃度が溶接部を有するボイラ鋼板試験片（以下試験片と略称する）の腐食減量および孔食の発生にいかなる影響を与えるかを調査し、次いでこの腐食を実用上支障のない程度まで減少させる目的で酸液にインヒビターの外に還元剤として塩化第一錫を添加した場合の効果を検査した。

試験結果を要約すると、酸液中に Fe^{3+} , Cu^{2+} が存在すると溶接試験片の腐食減量は、これらイオンの濃度に直線的に比例して増大し、これらイオン濃度の高い場合はピンホール状孔食が発生するが、酸液に塩化第一錫を添加することにより腐食減量を大巾に減少し、ピンホール状孔食は完全に防止することができた。

なお本試験は三菱三重工技術研究会ボイラ給水委員会においてボイラの清浄および保存法に関する基準¹⁾を作

成するための基礎実験の一環として行なわれたものである。

2. 腐 食 試 験

(1) 試験方法

第1表の A, B 系列の溶接板を作成し、これから試

第1図 試験片

験片を切り取り、表面をグラインダ研摩して第1図の寸法に仕上げた。

腐食試験は第2図の装置を用い、第2表の条件で行なった。

(2) 試験結果

試験結果を第3, 4図に試験後の試験片表面状態を写真1~3に示す。

全般的傾向としては、腐食条件が同一

第2図 腐食試験装置

* 昭和35年8月31日学振97委員会月例会において発表

** 三菱日本重工業(株)横浜造船所(横浜市西区緑町8)

第1表 溶接試験片系列と溶接方法

試験片系列	ボイラ材(母材)	溶接棒	溶接方法	溶接後の焼鈍
A系列	JIS G 3103 SB-46	BL-17	H型両面 手溶接	600~650°C, 1hr
B系列		BL-70		

第2表 腐食試験条件

共通条件	酸液組成 流量 試験片表面積 浸漬条件	HCl 7%, インヒビター 0.6% (wt%) 100 cc/min 5.5 cc/cm ² 70°C, 6hr
個別条件	酸液に添加した Cu ²⁺ , Fe ³⁺ 濃度	(1) Cu ²⁺ (単独) 0~20,000 ppm (2) Fe ³⁺ (単独) 0~20,000 ppm (3) Cu ²⁺ , Fe ³⁺ (共存) 500~20,000 ppm as Fe ³⁺ *

* as Fe³⁺ の計算は第4表脚注の計算式による。

の場合は試験片の種別 (A, B 系列の別) による差は、ほとんど認められない。腐食促進イオン影響では Cu²⁺ (単独) は同一濃度の Fe³⁺ (単独) よりも大きい腐食減量を与えるが、ピンホール状孔食を発生させる作用は母材に対しては Cu²⁺ (単独) の方が大きく、溶着金属部に対しては Fe³⁺ (単独) の方が大きい。

(a) 腐食減量

第3, 4図の (1), (2) の Cu²⁺ (単独) あるいは Fe³⁺ (単独) の濃度対腐食減量は直線関係を示しており, Cu²⁺ (単独) は同濃度の Fe³⁺ (単独) の約2倍の腐食減量を示している。Cu²⁺ と Fe³⁺ 共存の場合の (3) ではその合計濃度を次の (1) 式により as Fe³⁺ 濃度と見なし, as Fe³⁺ (ppm) と腐食減量の関係をプロットした。

$$\text{Cu}^{2+}(\text{ppm}) \times 2 + \text{Fe}^{3+}(\text{ppm}) = \text{as Fe}^{3+}(\text{ppm}) \dots (1)$$

プロットした線は第3, 4図に示されるように (1), (2) ほど円滑にはなっていないが, (2) の Fe³⁺ (単独) の場合の腐食直線に比較的接近しているので (1) 式の as Fe³⁺ 濃度により腐食減量を推定しても差支えないものと考えられる。

(b) ピンホール状孔食

溶接試験片にピッチングを発生させる酸液中の腐食促進イオンの最低濃度は第3表の通りである。

第3表 ピンホール状孔食を発生させる腐食促進イオンの最低濃度 (第3, 4図参照)

腐食促進イオン	母 材 部		溶 着 金 属 部	
	A 系列	B 系列	A 系列	B 系列
Cu ²⁺ (単独)	1,500 ppm	1,500 ppm	14,000 ppm	1,800 ppm
Fe ³⁺ (単独)	10,000 ppm	10,000 ppm	7,000 ppm	7,000 ppm
Cu ²⁺ +Fe ³⁺ (共存)	8,000 ppm as Fe ³⁺	8,000 ppm as Fe ³⁺	7,000 ppm as Fe ³⁺	8,000 ppm as Fe ³⁺

3. 腐食抑制試験

Cu²⁺, Fe³⁺ が腐食促進イオンとして働くのは、これらイオンが鋼に対して、直接あるいは間接に酸化剤として作用するためと考え、酸液に還元剤を添加する方法で腐食抑制試験を行なった。

還元剤としては予備試験に用いた各種還元剤の内でも大きい効果を示した SnCl₂ を用いた。

(1) 試験方法

酸液に添加する SnCl₂ 添加量は (2), (3) 式によって理論計算される所要量の 1.0 倍, 1.5 倍および 2.0 倍とした。

SnCl₂ を添加したこと以外の試験条件は腐食試験の場合と同じである。

(2) 試験結果

試験結果は第4表に示す。

第4表 腐食抑制試験結果

Cu ²⁺ , Fe ³⁺ 共存濃度 (as Fe ³⁺)*	SnCl ₂ 添加量 (理論計算) 量に対する 倍率	A 系列		B 系列	
		腐食減量 (mg/cm ² ·hr)	ピッチ ング	腐食減量 (mg/cm ² ·hr)	ピッチ ング
8,000	1.0 倍	0.88	母材,	1.01	母材,
8,000	1.5 倍	0.96	溶着金	0.83	溶着金
8,000	2.0 倍	0.41	属のい	0.83	属のい
20,000	1.0 倍	1.54	ずれに	0.99	ずれに
20,000	1.5 倍	1.42	も発生	1.46	も発生
20,000	2.0 倍	1.06	せず	1.00	せず

* Fe³⁺(ppm)/Cu²⁺(ppm)=10,

$$\text{Cu}^{2+}(\text{ppm}) \times 2 + \text{Fe}^{3+}(\text{ppm}) = \text{as Fe}^{3+}(\text{ppm})$$

酸液中の Fe³⁺(単独), Cu²⁺(単独), あるいは
(Fe³⁺+Cu²⁺) as Fe³⁺ 濃度 (ppm)

第3図 酸液中の Fe³⁺, Cu²⁺ 濃度と試験片 (A 系列) の腐食減量の関係

酸液中の Fe³⁺(単独), Cu²⁺(単独), あるいは
(Fe³⁺+Cu²⁺) as Fe³⁺ 濃度 (ppm)

第4図 酸液中の Fe³⁺, Cu²⁺ 濃度と試験片 (B 系列) の腐食減量の関係

Cu²⁺ 濃度 (ppm) 写真1 酸液中の Cu²⁺ (単独) 濃度変化による試験片腐食状況Fe³⁺ 濃度 (ppm) 写真2 酸液中の Fe³⁺ (単独) 濃度変化による試験片腐食状況as Fe³⁺ 濃度 (ppm) 写真3 酸液中の as Fe³⁺ (Cu²⁺, Fe³⁺ 共存) 濃度変化による試験片腐食状況

腐食は SnCl₂ を添加しない場合に比して著しく防止されている。すなわちピンホール状孔食は完全に防止され、腐食減量は 8,000 ppm as Fe³⁺ において SnCl₂ を添加しないときの 1/6~1/13 (A 系列), 1/4~1/5 (B 系列) に減少し、減量絶対量は最高 1 mg/cm²・hr 程度である。また 20,000 ppm as Fe³⁺ においては 1/6~1/8 (A 系列), 1/7~1/10 (B 系列) に減少し、減量絶対量は最高 1.5 mg/cm²・hr 程度である。

SnCl₂ 添加量は多いほど防食効果は大きい傾向を示しているが、添加量に比例した効果は表われていない。

4. ま と め

溶接部を有するボイラ用鋼板試験片に対する 7% 抑

制塩酸中の Cu²⁺, Fe³⁺ イオンの腐食促進の程度と腐食防止方法を試験した結果、

(1) 試験片の腐食減量は Cu²⁺ (単独), Fe³⁺ (単独) イオンの濃度に直線的に比例して増大する。

(2) Cu²⁺ (単独) は同一濃度の Fe³⁺ (単独) の場合の約 2 倍の試験片腐食減量を示し、両イオンが共存する場合の腐食減量は

$$\text{Cu}^{2+} (\text{ppm}) \times 2 + \text{Fe}^{3+} (\text{ppm}) = \text{as Fe}^{3+} (\text{ppm})$$

により計算される as Fe³⁺ と同濃度の Fe³⁺ (単独) を含む酸液による腐食減量と等しいものとして差支えないものと考えられる。

(3) ピンホール状孔食を発生させる傾向は、母材部に対しては Cu²⁺ (単独) の方が Fe³⁺ (単独) より強く、溶着金属部に対しては、反対に Fe³⁺ (単独) の方が、Cu²⁺ (単独) よりも強い。Cu²⁺, Fe³⁺ 共存の場合は母材部および溶着金属部に対して、Cu²⁺ (単独) と Fe³⁺ (単独) の場合の中間の強さを示している。

(4) Cu²⁺ および Fe³⁺ をそれぞれ Cu⁺ および Fe²⁺ に還元するために必要な理論計算量の SnCl₂ を酸液に添加することにより、試験片の腐食減量は SnCl₂ を添加しない場合の 1/4~1/13 に減少し、母材部、溶着金属部ともにピンホール状孔食は完全に防止される。

SnCl₂ 添加量を計算量より多くしても、添加量に比例した防食効果は得られない。(昭和 35 年 5 月 23 日受理)

引用文献

- 1) 火力発電, 10, No. 2, 39 (1959)

技術トピック

高圧高温水循環系統のポンプ、バルブの腐食

カナダの Shannon Park で民家に熱および熱湯を供給するのに 125 psi のボイラーを使用している。循環水ポンプの圧力は 160 psi、温度は 345°F である。管路は鋼管で 3 台の青銅製ポンプおよび約 1,000 個の黄銅製バルブを装備している。ボイラ給水には薬品処理も機械的脱気方法も論じていないし予熱器も装備していない。

この系統で鋼、ステンレス鋼、銅の部品はほとんど侵されないが、青銅および黄銅製部品の水速の早い乱流の多い部分に激しい侵食を生じたので、海軍工廠実験所に原因の調査と対策の樹立が委嘱された。循環水の O₂ および NH₃ 含量を調査したところ検出されなかった。水の pH はカセイソーダの添加によって 10.5~11 で保たれた。このような高温水では O₂ の溶解度はきわめて小さいが、脱気がうまく行なわれないと気泡が水と一諸に循環して衝撃腐食を起すおそれがある。腐食した扇車とバルブの顕微鏡検査では脱亜鉛現象は見られないがエッチされたようになっていて結晶粒がはっきり見られた。扇車用ナットには気泡の衝撃腐食によると思われる孔食が沢山認められた。衝撃腐食は気泡の衝撃によって金属の耐食膜が破壊され気泡中の O₂ による復極作用のため腐食を生ずる現象で、丸味をおびた食孔を生ずる。蒸気泡の破壊衝撃によるキャビテーションはギザギザの多い潰食となるので衝撃腐食と区別することができる。海軍

工廠実験所で循環水の pH を 9~10 として黄銅と鋼の試験片の腐食試験を行なったが、約 30 日間の試験で腐食度はいずれも 0.003 ipy で余り大きくない。鑄鋼の扇車およびバルブの実地試験を行なった結果、扇車は 15 ヶ月後ほとんど異状がなかったが、本体の一部にわずかにキャビテーションによる潰食が見られた。バルブは 6 ヶ月経過後全く異状がなかった。青銅製扇車を使用して pH を 9~9.5 に低下して実用試験を行なった結果、5 ヶ月後には循環水に接触する面には相当の侵食があったが、エッチされたような外観は少なくなり結晶も明らかには見られなかった。侵食は機械的作用によるものと思われた。近路バルブから冷水を混入して温度を 20°F に低下した場合青銅製扇車は 4 ヶ月経過後以前のようにはなはだしく侵されていなかったが、羽根の内面には軽微な気泡衝撃腐食が見られた。青銅製および黄銅製部品の高速水による侵食の原因は気泡による衝撃腐食およびキャビテーションによる潰食である。対策としては、循環水系統中の空気の排除を十分に行なうこと、近路バルブを使用して冷水を混入して循環水の温度を低下しキャビテーションによる潰食を少なくすること、青銅扇車や黄銅バルブの使用をやめ鑄鋼製の扇車やバルブを使用すること等がある。

(E. F.)

J. C. Spurr: *Corrosion*, 16, No. 5, 9~12 (1960) May

新刊紹介

J. H. Morgan: “Cathodic Protection”

6"×10", 340 ページ, 1959, £ 2-17-6 (¥3,450)

発行所 Leonard Hill, London 1959

本書は陰極防食法に関し基本的問題から実地の応用までの広範囲にわたり最近の進歩を包含して取りまとめたもので、現在においてこの方面の専門書として最も詳細なものといえよう。次の 11 章よりなっている。

(1) 電気化学並びに腐食と陰極防食 (2) 陰極防食の基準 (3) 電気抵抗と接地抵抗 (4) 犠牲陽極 (5) 外部電流による防食 (6) 埋設施設の陰極防食 (7) 海水中の陰極防食 (8) 電解質使用設備の陰極防食 (9) 迷

走電流および干渉による腐食 (10) 陰極防食用計器

(11) 陰極防食の経済性

N. P. Fedot'ev & S. Ya. Grilikhes: “Electropolishing, Anodizing and Electrolytic Pickling of Metals”

5 1/4"×8 1/4", 285 ページ, 1960 年 2 月, \$ 8.40

発行所 Robert Draper Ltd., 85 Udney Park Rd., Teddington, Middlesex, England.

本書はソ連図書(原著者 A. Behr)を翻訳したもので欧米の業者間で従来秘密にされていた各種の技術の詳細を公表している。

(H. S.)