炭素鋼の気液 2 相流中エロージョン・コロージョン における電気化学的作用*

渡 辺 豊**, 庄子哲雄***, 高橋秀明***

** 東北大学大学院

*** 東北大学工学部附属材料強度研究施設

Electrochemical Aspect in Erosion-Corrosion Damage of Carbon Steel by Gas-Liquid Two Phase Flow*

Yutaka Watanabe**, Tetsuo Shōji*** and Hideaki Takahashi***

** Graduate School, Tohoku University

*** Research Institute for Strength and Fracture of Materials.
Faculty of Engineering, Tohoku University

Erosion-corrosion characteristics of a carbon steel commonly used as a piping material subjected to impinging gas-liquid two phase jet was investigated. Effects of impingement angle and atmospheric gas on erosion-corrosion behavior were examined in terms of time dependence of weight loss, depth of pits and corrosion potential. Significance of flow-induced potential distribution on a specimen was demonstrated by use of array of small test piece insulated electrically, and also this potential distribution caused by flow distribution on a specimen gave crucial effects on the location where erosion-corrosion damage occurred. Hence, based upon above experimental evidences, corrosion potential distribution on a surface can be concluded as a primary factor of damage mechanisms through both electrochemical processes and mechanical processes such as removal of corrosion product on a surface.

Key words: erosion-corrosion, carbon steel, gas-liquid two phase flow, impingement angle, flow-induced potential distribution, corrosion product

1. 緒 言

地熱開発等における熱水輸送用配管系, 空気掘りの掘削管あるいは原子炉蒸気発生器など様々の場所で, 高温高速の気液 2 相流あるいは固気液 3 相流による材料の損傷が問題となっており, 材料選定基準や効果的防食法の観点よりその機構解明が急務である。このような損傷は一般にエロージョン・コロージョンと呼ばれている。これまでエロージョン・コロージョンに関して種々の観点から検討がなされてきているが^{1)~5)}, 流体力学的, 材料工学的, 電気化学的過程が連成した複雑な現象であり, 材質, 環境, 流動条件等によってその挙動及び支配因子

が様々であるため, その損傷機構には未解明点が残されており, 特に気液 2 相流中でのエロージョン・コロージョンについて電気化学的検討を加えた報告は少なく, 未解明点が多く残されている。また, これまで一括してエロージョン・コロージョン損傷と解釈されてきた損傷事例の中には, 流体の機械的作用による皮膜破壊, 摩耗等の直接的な作用ではなく, 流動によって腐食が異常に加速された, あるいは腐食プロセスそのものが変わったために生じた損傷も含まれていると考えられる¹⁾。以上の観点より, 本報ではエロージョン・コロージョンを“液流動によって腐食が異常に加速される現象”として広義にとらえ, 気液 2 相流中での配管用炭素鋼のエロージョン・コロージョン損傷機構について検討した。気相中で高速の気液 2 相噴流を試験片に衝突させることにより気液 2 相流による炭素鋼のエロージョン・コロージョ

* 第 33 回腐食防食討論会 (那覇市パンフィックホテル沖縄) で発表

** 〒980 宮城県仙台市荒巻字青葉 (Aza-Aoba, Sendai-shi, 980 Japan)

ン挙動を模擬し、損傷挙動に及ぼす噴流衝突角度の影響について調べ、分割試験片を用いて試験片各部位の2相流動下の自然腐食電位の実測を試みた。それらの結果と生成錆の分析結果から、損傷の主要因が液流動の差異によって誘起される局部電池作用であることを明らかにし、エロージョン・コロージョンにおける流動誘起腐食電位分布の重要性を示した。

2. 実験方法

2.1 試験片及び試験装置

試験片は STPG 38 鋼管より製作した 24 mm×60 mm×5 mm の平板で、裏面にリード線を接続後試験面以外をエポキシ樹脂で絶縁した。試験面はエメリー紙 #1,500 まで研磨し、アセトン洗浄の後温風乾燥し、秤量後実験に供した。供試材の化学組成は Table 1 に示す通りである。腐食試験ループの概略と試験部の模式図を各々 Fig. 1 (a) と (b) に示す。毎分 5 l の溶液がノズル先端から 35 m/s の速度で空中に噴出し、ノズル先端より 40 mm

Table 1 Chemical composition of material (STPG38)

(wt %)					
C	Si	Mn	P	S	
0.14	0.24	0.44	0.014	0.012

Fig. 1 Schematic drawing of erosion-corrosion test apparatus. (a) Test loop (b) Test section

Fig. 2 Flow pattern of jet stream used. (exposure time 0.7 μs)

離れた試験片に衝突する。噴流の形状は Fig. 2 に示されるような開き角 25° の扇形で、気相と液相の混在した網目状となって試験片に衝突する。噴流衝突角度の影響を調査するため、試験片の取り付け角度 (Fig. 1 中の θ) を 30°, 45°, 60°, 90° の 4 種類とした。流動下の試験片腐食電位の測定は、テフロンチューブで保護された木綿糸の一端を試験片上端部のポリカーボネイト製ねじに固定し、これを経路として外部の塩橋まで溶液を導き、銀/塩化銀電極を照合電極として行った。

2.2 試験環境及び試験方法

イオン交換水に 230 ppm の NaCl を溶解させ NaOH によって pH を 6.5 に調整し、試験溶液とした。8 時間の試験によって pH が 7.5 付近まで上昇するため、8 時間おきに HCl によって pH を 6.5 に調整し、40 時間経過時に溶液をすべて交換した。液温は流路での損失によって 80°C+3°C の一定値となるため特に制御せず、試験中連続的に記録した。試験時間は 80 時間とし、40 時間経過時付近と 80 時間経過時に ENDOX 溶液中での陰極還元と超音波洗浄を併用して錆を取り除き、乾燥後秤量した。試験終了後に各試験片の 3 箇所を上下方向に切断し、局部的損傷深さを実測した。実験は主に大気雰囲気で行ったが、ガス掘り時の防食法の一つとして有効と考えられる不活性ガスによるガス掘りの有効性を調べ、又同時に電気化学的作用の効果を確認する目的で一部の試験を以下の要領で実施した。すなわち貯留槽内溶液中に毎分 20 l の窒素ガスを 2 時間吹き込んで予脱気した後、毎分 10 l の窒素ガスを雰囲気中に継続供給して試験を行った。この試験については噴流の衝突角度を 90°, 60°, 30° の 3 種類とした。

3. 実験結果

3.1 損傷挙動に及ぼす噴流衝突角度及び雰囲気ガスの影響

大気雰囲気中で 35 時間噴流にさらされた試験片の錆除去後の写真を Fig. 3 に示す。損傷の様子は $\theta=90^\circ$ のものと 45° のものに代表される。 90° のものには噴流衝突部近傍一帯に金属光沢を示す損傷の極めて軽微な部分が存在し、噴流衝突部には深い孔食が多数観察される。この損傷の最大侵食速度は 87 mm/year に相当するものである。一方噴流角度 45° のものは噴流衝突部とその下流側には著しい損傷が認められず、衝突部のすぐ上方、すなわちむしろ流速の遅いと考えられる部位に多くの深い孔食が生じている。 30° のものは 45° のものと同様な損傷形態を示し、 60° のものは 45° , 90° の混合型であった。窒素ガス雰囲気中で 38 時間噴流にさらされた試験片の錆除去後の表面の写真を Fig. 4 に示す。衝突角度によらず損傷の様子はほぼ同様で、各試験片ともほぼ全面に浅く小さな点食が観察されるのみで著しい損傷は受けていない。

Fig. 3 Top view of specimens surface exposed to jet stream in air for 35 h. Impingement angle (a) 90° (b) 45°

各試験片の重量減少量を試験時間に対して示したものを Fig. 5 に、また孔食深さに及ぼす衝突角度と窒素脱気の効果を図 6 に示す。大気雰囲気では衝突角度が大きい程孔食が深く重量減少も大きい。一方、窒素ガス雰囲気では衝突角度に依らず浅い点食が一樣に分布するのみで、重量減少量も衝突角度に無関係にはほぼ等しく大気雰囲気中に比べ約 $1/3$ である。これよりガス掘りにおいて不活性ガスを使用することは掘削管の損傷抑制に極めて有効であることがわかる。

噴流衝突角度と雰囲気ガスの影響は Fig. 7 に示され

Fig. 4 Top view of specimens surface exposed to jet stream in N_2 gas for 38 h. Impingement angle (a) 90° (b) 30°

Fig. 5 Total weight loss of specimens as a function of exposure time. Variables are impingement angle and atmosphere.

Fig. 6 Effects of impingement angle on depth of pits in two atmosphere; air and N_2 gas.

Fig. 7 Effects of impingement angle and deaeration on corrosion potential e_{corr} .

る腐食電位にも現れている。大気雰囲気の場合静止した試験溶液中での本供試材の腐食電位は -680 mV (vs. Ag/AgCl 以下同じ) であり、その値に比べ噴流衝突試験 $\theta=90^\circ$ の場合の腐食電位は $-350 \text{ mV} \sim -200 \text{ mV}$ とかなり貴である。これまで知られているように噴流衝突試験では気相を含む噴流により金属表面への酸素の供給速度が充分なため腐食電位が貴となったと考えられる。又、衝突角度が小さい程腐食電位は相対的に卑であり、衝突角度により酸素の供給速度ならびに表面の擦過効果に差が現れているようである。一方、窒素ガス雰囲気では各試験片とも大気雰囲気に比べかなり卑な電位を示し、衝突角度による電位の差も少ない。

これらの結果から、本研究の条件下でのエロージョン・コロージョン損傷は溶存酸素が関与する電気化学的機構によるものであること、また孔食の集中的発生を伴うこの種の損傷に対しては脱気によって著しい防食効果が期待できることが明らかである。

3.2 電池作用による局部腐食

試験片面積が大であることと、塩橋としての木綿糸が試験片上端部に取り付けてあることから、測定された電位は試験片全体の平均的腐食電位ではなく試験片上端部近傍の腐食電位であることが予想され、実際 $\theta=30^\circ$ の場合について木綿糸を試験片下端部から導いて測定された腐食電位は上端部で測定された電位より 150 mV 貴であった。また、試験面上の液体流動を $1 \mu\text{s}$ の瞬間写真で観察した結果、 $\theta=30^\circ$ と 45° では噴流衝突部より上方への流れは極めて少量かつ遅いことが観察されたことから、流速の速い部分の電位は貴、遅い部分は卑であることが容易に予想される。さらに孔食の集中した部位が電位が卑であると予想される場所に相当することから、孔食を伴うこの著しい損傷は流動の差異によって誘起される局部電池作用腐食によるものであることが示唆され

る。そこで、試験片上の腐食電位分布を把握し局部電池作用腐食の寄与をより明らかにする目的で以下の実験を実施した。

供試材を $5.5 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$ の小片に分割した後各々にリード線を接続し、それらを互いに電気的絶縁を保った状態でエポキシ樹脂に埋めこみ、試験片とした。この試験片の外観は Fig. 8 に示される通りで、その形状及び寸法は前述の試験片と同一である。大気雰囲気中 $\theta=90^\circ$ と 45° の場合について分割試験片各々の自然腐食電位を測定することにより試験片上の電位分布の傾向を調べた。結果は第 3 列と第 4 列の腐食電位の平均値として Table 2 に示した。 $\theta=45^\circ$ では試験開始当初から上段と下段に電位の差がみられ、試験時間とともに下段部の電位はさらに貴となった。 $\theta=90^\circ$ では試験開始当初は場所による腐食電位の差はないが、およそ 4 時間後から噴流衝突部以外の部分の腐食電位が貴となり始め、40 時間後には噴流衝突部と周辺部の電位の差はおよそ 60 mV となった。 $\theta=90^\circ, 45^\circ$ とも前述の試験で孔食による著しい損傷を受けた部位は分割試験片による電位測定で相対的に卑な電位を示した部分と一致する。

さらに $\theta=90^\circ, 45^\circ$ とも分割試験片は著しい損傷は受けておらず、 $\theta=90^\circ$ では前述の試験で激しい孔食を生

Fig. 8 Schematic drawing of segmented specimen.

Table 2 Local corrosion potential.

Impingement Angle	Y	Potential (mV) (V. S. Ag/AgCl)	
		after 0 h	after 39 h
90°	1	-351	-259 noble
	2	-334	-304
	3	-359	-309 basic
	4	-366	-284
	5	-361	-241 noble
45°	1	-393 basic	-400 basic
	2	-375	-300
	3	-358	-293
	4	-335	-283
	5	-340 noble	-253 noble

じた噴流衝突部が分割試験片では全く損傷を受けていない。よって、前述の一体の試験片において生じた損傷は液流動に起因する電池作用腐食によるものが支配的であると結論することができる。液流動の場所的差異に起因して電位分布を生じる要因としては、次のように推察される。 $\theta=45^\circ$ については、流速の速い噴流衝突部及びその下流側は試験片上部に比べ酸素の供給速度が速くカソード反応が活発であること、これは、北嶋ら⁶⁾が鋳鉄製ポンプケーシングにおいて、また Lotz ら¹⁾が鋳鉄において腐食電流を実測した結果から報告した流速差による腐食と同様の現象である。また、 $\theta=90^\circ$ については、錆除去前の試験片において噴流衝突部以外の部位には錆の厚い付着が観察されるのに対し、衝突部では噴流の衝突によって錆が付着し得ないあるいは付着した錆が即座に除去されるため錆の付着層が形成されていないことと、分割試験片の電位測定結果で衝突部以外の部位の電位が衝突部に対して貴になり始めた時期が錆の付着の観察され始める時期と一致することから、酸素供給速度の場所的差異よりもむしろ錆の付着状況の場所的差異が電位分布を生じさせた一因となっていたと考えられる。試験片に

付着した錆は、その色により明確に内外 2 層に区別される。内層錆は黒色で X 線回折によりマグネタイトと同定され、外層錆は赤外分光法により γ -オキシ水酸化鉄を含むことがわかった。 γ -オキシ水酸化鉄はその触媒的作用によりカソード反応に寄与することが既に知られており^{7)~8)}、噴流衝突試験において厚い錆の付着が観察された大気雰囲気中での試験片はその腐食電位が試験時間の経過と共に貴になること、一方、錆の付着がほとんど無い窒素雰囲気中の試験片には電位が貴になる傾向が無いことから、流動による γ -オキシ水酸化鉄の付着状況の場所的差異が電位分布を生じさせる要因となっていることが支持される。

さらに、前述の一体型試験片で $\theta=90^\circ$ において $\theta=45^\circ$ に比べ損傷深さが大であったが、これは $\theta=90^\circ$ において腐食電位がより貴であったことと、損傷箇所がより限定されていたことによると考えられる。

これまでに報告されているエロージョン・コロージョンに関する研究成果に本報での結果を加え、その損傷要因を Fig. 9 に簡略に示した。本研究においては、金属鉄に対して触媒的酸化作用を持つ錆の付着状況及び酸素供給速度が液流動の場所的差異によって分布し、電位分布に起因して特定部位に激しい損傷が生じたものと結論される。

4. 結 言

高温高速の気液 2 相流を模擬した気液 2 相噴流衝突によるエロージョン・コロージョン試験を実施し、同時に電気化学的電位測定を行うことによって以下の知見を得た。

- (1) 機械的な不動態皮膜の破壊がおこらない場合でも液流動による不均一な電位分布が存在すると、電池作用に起因して局部的損傷が生じる。特に、気液 2 相流動下では、活発なカソード反応により損傷程度が著しいものとなる。
- (2) 液流動の場所的不均一は、酸素供給速度及び錆の付着状況に場所的差異を生じさせ、不均一な電位分布の原因となる。

Fig. 9 Mechanical and electrochemical aspects of erosion-corrosion damage.

(3) 本試験条件下で生成・付着した錆はその触媒的作用によりカソード反応に寄与し、電位分布の原因となると共に損傷速度の加速の一因となっている。

(4) 分割試験片により流動誘起電位分布の把握が可能であり、電池形成を知る上で有効である。

(5) 窒素ガス雰囲気による脱気は腐食電位を低下させ孔食を抑制することから、ガス掘りにおける不活性ガスの使用は、掘削管の防食及び耐エロージョン・コロージョン対策上有効と思われる。

〔謝 辞〕

本研究の遂行において、噴流の観察にあたっては東北大学工学部機械工学第二学科小林陵二教授ならびに新井隆景氏に御教示を頂いた。又、錆の分析にあたっては東北大学工学部応用化学科山田宗慶助教授ならびに室蘭工業大学金属工学科三沢俊平助教授に御助力頂いた。ここ

に衷心より謝意を表す。 (Received June 15, 1987)

文 献

- 1) U. Lotz, M. Schollmaier & E. Heitz: *Werkst. Korros.* **36**, 163 (1985).
- 2) P. A. Lush *et al.*: *Corrosion Marina*, 200 (1980).
- 3) J. Postlethwaite, E. B. Tinker & M. W. Hawrylack: *Corrosion*, **30**, 285 (1974).
- 4) C. Loss & E. Heitz: *Werkst. Korros.*, **24**, 38 (1973).
- 5) 松村昌信, 岡 良則: 防食技術, **31**, 247 (1982).
- 6) 北嶋宣光, 市川克弘, 木下和夫, 宮坂松甫: 防食技術, **35**, 633 (1986).
- 7) U. R. Evans: *Corros. Sci.*, **9**, 813 (1969).
- 8) 三沢俊平: 防食技術, **32**, 657 (1983).
- 9) B. McEnaney & D. C. Smith: *Corros. Sci.*, **18**, 591 (1978); **19**, 379 (1979); **20**, 873 (1980).