ボイラー給水による炭素鋼管の 流れ誘起局部腐食

松 村 昌 信*

Q: ボイラー給水 (160°C, 140 kg/cm² G) を輸送する炭素鋼管 (STPT) の多数の箇所、かなりの減肉が生じていることが見い出された。そのうち直管の溶接部に生じた一例を図1に示した。使用期間は約 20 年で、確かに永いことは認めるが、この間ボイラー給水の水質は、

図1 ボイラー給水輸送鋼管壁の減肉

A: エロージョン・コロージョンという用語は色々な意味を持っている。この事例がその内の一つに当ることは間違いないが、それを説明する前に、まず環境液中の DO 濃度を零にすれば腐食が生じない理由を、腐食の基礎的な法則に基づいて説明する。

1. 腐食の機構

腐食している金属の表面では一般に次式で表されるようなアノードにおける金属（ここでは鉄）の酸化反応 (1) と、カソードにおける還元反応 (2) あるいは (3) が同時に進行している。

腐食速度に関する最も重要な法則はアノード反応速度 (1) とカソード反応速度 (2)+(3) が等しいことである。従って、環境液中の溶存酸素や水素イオンの量を零にすれば、まず反応 (2), (3) が停止し、それと同時に (1) の反応も停止して、腐食による金属の減肉は生じなくなる。

さて、事例のボイラー給水の DO 濃度は 5 ppb (10 億分の 5, すなわち水 1 ton に酸素 5 mg) で、確かに低い。カソード部ではこのような低濃度でも反応 (2) が速やかに進行して直ちに酸素は消費されてし

溶存酸素 (DO) 濃度や pH 値が基準内にとどまるよう充分に注意して管理してきたので (DO, 5 ppb; pH, 8.9), このような減肉が生じたことは真に意外であった。検査会社に調査を依頼したところ原因はエロージョン・コロージョンであると診断された。しかし、管内流速は 2 m/sec 以下でキャビテーションは絶対に発生していないし、水中に固形物は一切含まれていない。また、DO 濃度は零に近いので腐食も起こり得ないと考えていた。このような条件下で、しかも直管部にエロージョン・コロージョンが起きるのか。もしそうなら対策はどうすれば良いのか、分かりやすく説明してもらいたい。

まう。それではやはり金属表面上の DO 濃度は零になって (2) の反応が停止するのではないかと思うかも知れないが、そうすると表面とそこから離れた沖合との間に DO 濃度差が生じ、これが駆動力となって沖合から金属表面に向かって酸素が次々と供給されてくるので反応 (2) は継続し、その反応速度は酸素の供給速度と等しくなる。

沖合からの酸素供給の邪魔をするのが濃度境界層と酸化皮膜である。沖合の流れが乱流であれば流体はよく混合されているので、流れに直角な方向の DO 濃度分布は均一である。ところが物体表面に近い場所では流れがなくなり、流れは層流で酸素はこの中を拡散によってゆっくり移動するので濃度分布が生じ、いわゆる濃度境界層が形成される。さらに物体表面に近づくと酸化皮膜がある。炭素鋼や銅合金の酸化皮膜はステンレス鋼の不動態皮膜よりも厚いものの、多孔質であるので酸素はこの中を拡散によって移動することができる。金属表面に達した酸素は式 (2) に示したように直ちに還元されて OH⁻ になる。

沖合の DO 濃度を c_b 、酸化皮膜表面および金属表面におけるそれらをそれぞれ c_a , c_w とすると、濃度境界層内および酸化皮膜内の酸素の移動速度 (例えば mol/m² sec) n_c , n_d はそれぞれ

$$n_c = k_c(c_b - c_a) \quad (4)$$

* 広島大学工学部 (〒724 東広島市鏡山 1-4-1)

図2 管路の縮小および拡大部における流れの構造 (定性的)¹⁾ (許諾をえて転載)

$$n_d = k_d(c_d - c_w) \quad (5)$$

で与えられる。ただし k_e , k_d は酸素の濃度境界層および酸化皮膜内の物質移動係数である。前述のように酸素は金属表面に達すると直ちに還元されるので $c_w = 0$ であり、また定常状態を考えると $n_e = n_d$ であるので腐食速度 R_e は結局次式で与えられる¹⁾。

$$R_e = \frac{Kc_b}{\frac{1}{k_e} + \frac{1}{k_d}} \quad (6)$$

ただし、 K は物質移動速度を任意の次元の腐食速度 (例えば mm/y, kg/m²s) に変換する換算係数である。式(6)を見ると腐食速度を零にするには、やはり c_b すなわち沖合の DO 濃度を 0 にすればよいことには変りはない。しかしそれに加えて物質移動抵抗、すなわち $1/k_e + 1/k_d$ を大きくすれば腐食速度を低く抑えることができることが分かる。上記の理論は式(3)についても同様であるが、ボイラー給水中では(3)の反応は(2)に比べてはるかに起きにくいのでここでは無視して良い。

2. 流れ誘起局部腐食の機構

冒頭で述べたようにエロージョン・コロージョンは色々な現象を意味するが、その中に「いわゆるエロージョン・コロージョン」²⁾ あるいは「流れ誘起局部腐食」⁸⁾ と呼ばれるものがある。この腐食現象の発生について三つの機構が提案されている。その第一¹⁾ は濃度境界層内の物質移動係数 k_e の変化に基づいている。 k_e は一般にレイノルズ数 (Du/μ) の 0.8 乗に比例する。ここで D は管内径など物体の代表長さ、 u は流速、 ρ と μ は流体の密度と粘度である。すなわち流速が高くなれば k_e が大きくなり、式(6)の物質移動抵抗は小さくなって腐食速度は高くなる。管内流速が上昇して管内壁面全体で均一に腐食速度が上昇するような場合は「流動腐食」と呼ばれるが、管溶接部の裏波の頂点など、周囲に比べて局部的に流速が高い場所ではそこに局部腐食が生ずる。また管路が急激に収縮したり拡大する箇所の下流の境界層の再付着点 (図2の矢印2, 3) では、そこに沖合から DO 濃度の高い流体が金属表面に向かって侵入してくるので k_e が高くなる。そのため c_b , k_d が一定であっても、これらの場所の R_e は高くなりそこに局部腐食が発生す

図3 3% 食塩水による 6/4 黄銅の浸食。
自由噴流法試片(左) とすきま噴流法試片(右)

る。また、図2の矢印1に示す流れの障害物の前面においても、渦が生じて k_e が大きくなる。

第二の機構は酸化皮膜 (あるいは k_d) の変化に基づいている。すなわち流速が高くなると流れのせん断力によって金属表面を覆う酸化皮膜が破壊されて、その場所の下地金属が直接環境液にさらされる。そのため k_d が著しく大きくなって抵抗が下がり、腐食速度が上昇する⁴⁾。皮膜が破壊される臨界の流速は剥離速度 (breakaway velocity) と呼ばれ、皮膜が強固であるほど高くなる。例えばそれが弱い炭素鋼で 1 m/sec、強い 30% キュプロニックルでは 3.6 m/sec と報告されている。ただし、この機構説明は想像の産物であって実際に皮膜が流れのせん断力によって破壊される過程が観察されたわけではない。

第三の説明では、局部腐食が発生する場所は流速や剪断力が極大になる箇所ではなく、その少し下流側の、むしろ流れが減速される場所であり、物体表面の極く近くで発生する激しい乱れが酸化皮膜を破壊する主因であるとしている。この機構説明は図3^{5), 6)}に示す乱れの無い自由噴流法および強い乱れの発生するすきま噴流法 (ノズル口径 1.6 mm, ノズル-試片間距離 0.8 mm, 試片直径 16 mm, 流量 0.4 l/min, ノズル出口における液流速 3.3

m/sec は共通)を用いて行われた 3% NaCl 溶液による 6/4 黄銅の浸食試験において証明された。すなわち、自由噴流法試験では流速およびせん断力が最大になる箇所で局部腐食が生じたが(図 3 の左 a 環)、すきま噴流法の試片では、それに加えてより大きな局部腐食が、最大流速となる場所の下流側の乱れの強さが最大となる場所で生じた(図 3 の右 b, c 環)。この実験では具体的に試片表面上のせん断力分布および乱れの強さの分布が測定され、それぞれが最大になるのは a および b, c 環の位置と対応していること、また顕微鏡と高速ビデオカメラとを組み合わせ、金属表面の酸化皮膜が実際に乱れによって破壊されている過程が観察された。なお、この機構説明は、第一、第二のそれを否定しているのではない。乱れが主役を演ずる b, c 環の発生にも流れのせん断力が必要であることを認めている⁹⁾。

以上の三様の機構説明に共通していることは、腐食速度が式 (6) に示される駆動力の c_b ばかりでなく、物質移動抵抗によっても支配される条件下で局部腐食が発生するということである。また第二、第三の機構説明でも機械的に破壊されるのは酸化皮膜だけであるので、すべての機構説明で下地金属はまったく無傷であることも共通である。一般にエロージョンとは固体粒子や液滴の衝突、あるいはキャビテーション衝撃圧によって金属自体が機械的力によって変形したり脱離する現象であると定義されている。この定義に基づくと上記の機構説明のいずれでもエロージョンは起きていない。それを無視してこの現象をエロージョン・コロージョンと呼ぶのは不合理であり、誤解を受けやすいので最近では先に述べたように流れ誘起局部腐食 (flow induced localized corrosion) と呼ぶようになったわけである。

3. 対 策

火力発電所で炭素鋼が使用できるのは酸化皮膜が生成するためであることが以前から一般に認められている⁷⁾。それゆえにこのような流れ誘起局部腐食が発生する可能性がある。事例(図 1)では、流速が極大になる溶接裏波の頂点よりも下流側での減肉が大きいことか

ら、先に述べた第三の機構によって流れ誘起局部腐食が生じたと推断される。対策として次の事項が考えられる。

(1) 既設の炭素鋼配管の保全については、まず流速の高い場所と、さらにその下流で乱れが発生すると思われる場所で重点的に肉厚測定を行う。例えば T 字管ではよどみ点の周辺、溶接裏波では頂点とその下流側などである。

(2) 同一材で取り替えを行うなら、管径を大きくして流速を下げる。また溶接開先を裏波が小さくなるようなものに変える。

(3) 材質変更を行うならクロムを含むものとする (Cr は酸化皮膜の強化に有効との報告がある)。ただし、ステンレス鋼管などの高級材を特定の場所に局部的に使用すると、ガルバニック効果によってその周辺の炭素鋼管にかえて流れ誘起局部腐食が起きた事例があるので注意を要する。

(4) ボイラー給水中の DO 濃度を 100 ppb 程度に上昇させることも酸化皮膜の強化に有効な対策と思われるが⁸⁾、この方法はヨーロッパでは実績があるものの本邦では無いので他に弊害が生じないか確認した後に採用すべき策であると思われる。

文 献

- 1) U. Lotz & J. Postlethwaite: *Corros. Sci.*, **30**, 95 (1990).
- 2) 松村昌信: 防食技術, **30**, 128 (1981).
- 3) 松村昌信: 材料と環境, **40**, 365 (1991).
- 4) B. C. Syrett, *Corrosion*, **32**, 242 (1976).
- 5) M. Matsumura, Y. Oka, S. Okumoto & H. Huruya: Laboratory Corrosion Tests and Standards, ASTM STP 866, G. S. Haynes and R. Baboian, Eds., ASTM, Philadelphia, p. 358, (1985).
- 6) 松村昌信, 岡 良則, 横畑英明: 防食技術, **35**, 706(1986).
- 7) H. G. Heitman und F. Kelp, *VGB Kraftwerkstechnik*, **53**, 1 (1971).
- 8) 松村昌信, 大熊宏和, 石本裕保: 腐食防食 '92 講演集, 163 (1992).

(編集委員会)