高温高压の水および蒸気による銅-ニッケル 基合金の腐食について*

佐 藤 史 郎**

Shiro Sato: On the Corrosion of Copper-Nickel Base Alloys by Water and Steam at Elevated Temperature. (Corrosion of Copper Alloys in Hot Water and Steam. (5)). An investigation has been made to determine the corrosion resistance of binary and commercial copper-nickel base alloys in water and steam at elevated temperature. The tests were conducted by exposing the specimens to degassed or oxygen bearing water and steam at 200° to 350°C under saturated pressure for 250 hours. The results obtained were as follows: (1) In perfectly degassed condition, corrosion by water and steam increased with increasing of nickel content of alloys, but no severe corrosion was observed. (2) In oxygen bearing condition, severe corrosion of exfoliating, pitting, or intergranular type was observed on Cu-10~90 % Ni alloys except Monel metal by exposure to water and steam at 300° or 350°C. The exfoliating corrosion which was observed in above test was similar to that we have ever experienced in 70-30 cupronickel tubes used in feed water heater of power plant. (3) It is considered that severe corrosion by oxygen bearing water or steam at elevated temperature is due to the action of hydrogen gas which is evolved at the metal surface by selective oxidizing reaction of water and steam to exfoliate the oxide film. (4) Corrosion resistance of Monel metal containing 1.24% of iron to oxygen bearing water and steam is superior to that of binary alloys. This fact shows that iron is effective to form the protective films.

(Received December 18, 1962)

I. 緒 言

今日、大型ボイラの高压給水加熱器管には Cu-Ni を基とする合金管が多く使用されている。このことは Cu-Ni を基とする合金が高压給水加熱器管として必要な高温高压の給水、および蒸気に対する耐食性と、高温における強度(クリープ強度)を有していることによるものであり、使用条件に応じて 10% キュプロニッケル管 (JIS H-3632 継目無白銅管 1 種 CNTF-1)、20% キュプロニッケル管 (同 2 種 CNTF-2)、30% キュプロニッケル管 (同 3 種 CNTF-3) および ニッケル銅合金管 (JIS H-3661 NCuT、通称モネル合金、以下 Cu-Ni 合金との混同を避けるためにモネル合金と称する) が選択されて使用されている。

各種 2 元銅合金の単純な高温高压の水、および蒸気に対する耐食性について検討した結果⁽¹⁾によれば、銅合金の中で、Cu-Ni 2 元合金は比較的高い耐食性を有するものであることがわかっており、このことから Cu-Ni 基合金管に腐食による事故が発生することはほとんど予想されていなかった。しかし、今日までに主として 60~70 MW 級の火力発電プラントの高压給水加熱器に使用されていた 30% キュプロニッケル管の蒸気側において、運転開始後 1 ヶ年前後から予期しなかつた腐食事故を生ずるものがかかり発生している。この腐食事故は管外面側に剥離性の松傘状のス

ケールを生じ、ついに管壁を貫通するに至るもので exfoliation corrosion と称されている。exfoliation corrosion につき Gilbert⁽²⁾ および Wilkes⁽³⁾ によれば、その詳細な機構はわかっていないが起動および停止が頻繁に行なわれ、その都度系内に空気(酸素)が入り込むようなプラントに生じ易い傾向があること、30% キュプロニッケル管に生じ易く 10% キュプロニッケル管に生じ難い傾向があること、および生じたスケールは管の合金成分比にはほぼ等しい酸化物の混合物よりなることなどが明らかとされている。また浦田、川島、浅井⁽⁴⁾および中沢、栄、鬼村⁽⁵⁾は 10, 20, 30% 各キュプロニッケル合金およびモネル合金などについて、給水加熱器内における実地試験および給水加熱器管が遭遇すると考えられる種々の条件下における腐食試験などを行なつて、問題の腐食を再現するとともに、30% キュプロニッケル合金は酸素が供給されるような条件下において腐食されやすいことを明らかとし、またモネル合金が高压給水加熱器管として最も優れたものであるとの結論を下している。

以上のごとく、給水加熱器管としての Cu-Ni 基実用合金の耐食性については、すでに一応の検討がなされているものとみなされるが、その対象にされた合金は純粋な Cu-Ni 2 元合金でなく、復水器管材としての耐食性からの要求または製造工程上の由来などから Cu, Ni の他に約 1% の Fe

** 住友軽金属工業株式会社研究部 (Research Laboratory of the Sumitomo Light Metal Industry Ltd., Nagoya)

* 1960 年 10 月本会北海道大会に発表; 銅合金の高温高压水による腐食の研究 (第 5 報)

(1) 大津、佐藤: 本誌, 24 (1960), 40.

(2) P. T. Gilbert: Eng. Boiler House Review, 74 (1959), Jan. 1.

(3) J. F. Wilkes: Material Protection, 1 (1962), May 18.

(4) 浦田、川島、浅井: 日立評論, 別一 37 (1960), 80.

(5) 中沢、栄、鬼村: 新三菱重工技報, 4 (1962), 29.

と場合により、1% 以下の Mn を含有する合金である。

給水加熱器管材として、Cu-Ni 基合金を進展させてゆく上に、その根底となる全率の Cu-Ni 2 元合金と Cu-Ni 基実用合金の高温高圧の水および蒸気による腐食に関する基礎的なデータを得るため、以下のような実験を行なった。

II. 試料および実験方法

1. 試料の化学成分

Ni 含有量を 10 wt % (以下 wt は省略する) きざみで変えた全域の Cu-Ni 2 元合金を、高周波電気炉で不活性ガス雰囲気中で溶解し金型に鋳込んだ。また、実用合金として、JIS に規定されている 10, 20, 30 % 各キュプロニッケル合金およびモネル合金も試料に加えた。試料合金の化学成分を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of specimens. (wt%)
Binary alloys

Mark	Cu	Ni	Mark	Cu	Ni
0	99.98	none	60	39.63	60.27
10	89.85	10.14	70	30.71	69.27
20	80.68	19.26	80	19.63	R
30	69.77	30.16	90	9.67	R
40	59.58	40.38	100	Tr.	R
50	50.98	49.00			

Commercial alloys

Alloys	Mark*	Cu	Ni	Fe	Mn
90-10 cupronickel	CNTF-1	87.47	10.69	1.20	0.38
80-20 cupronickel	CNTF-2	78.82	19.39	0.98	0.05
70-30 cupronickel	CNTF-3	67.73	30.38	0.60	0.52
Monel metal	NCuT	31.72	R	1.24	0.84

* JIS

2. 試験片の作成

Table 1 に示した合金の鋳塊を熱間圧延および冷間圧延し、最終冷間圧延率 37.5 % で 0.50 mm の板とし、長さ 110 mm、巾 10 mm、平行部巾 5.0 mm の小型引張試験片状の試験片を成形し、焼鈍後試験片とした。試験片の表面はいずれもエメリー紙 AA 240 で仕上げた。

3. 実験装置

腐食試験用の容器として、容量 5 L、18-8 ステンレス鋼製のオートクレープを使用した。試験片は磁製管でカバーしたステンレス鋼製の枠の上段および下段に各 2 枚づつつけた。

4. 実験条件

飽和水および飽和蒸気中で腐食試験を行なうこととし、オートクレープ内に蒸溜水を 2 L 入れ、枠の上段の試験片は飽和蒸気中に、枠の下段の試験片は飽和水中に露出されるようにした。試験温度は 200°, 250°, 300° および 350°C に定め、それぞれ系内に酸素を含まない場合 (脱気した場合) と酸素を常温で 10 kg/cm² だけ封入した場合について、

250 時間の腐食試験を行なった。脱気の際には、アルゴンガスでオートクレープ内の空気を置換してから、真空ポンプで十分に吸引することによりなるべく完全に脱気が行なわれるように努めた。

III. 実験結果

1. 脱気した水および蒸気中における腐食

200°C および 250°C で試験した各試験片はいずれも薄く変色していたが、それ以上の腐食は受けておらず、腐食による重量増加量はいずれも約 0.1 mg/cm²、またはそれ以下できわめて小さかった。300°C および 350°C で試験した各試験片はいずれもある程度の腐食を受けて腐食生成物によるスケールを生じており、そのスケールは合金の Ni 含有量の増大につれて、赤褐色から黒色または黒褐色に変化していた。ただ、銅のみは薄く変色しているのみで金属光沢を有しており、重量増加もほとんど示しておらず、Cu は酸素を含有しない高温高圧の水および蒸気によつて腐食を受けないことを示していた。300°C および 350°C で試

Temp. (°C)	Binary alloys		Commercial alloys	
	water	steam	water	steam
200	—	—	—	—
250	—	—	—	—
300	—	—	—	—
350	—	—	—	—

Fig.1 Effect of nickel content on the corrosion of various Cu-Ni alloys by exposure to degassed water and steam at 300°C or 350°C under saturated pressure for 250 hours.

験した各試験片の重量増加量と合金の Ni 含有量の関係を Fig. 1 に示す。重量増加量は合金の Ni 含有量の増大とと

もに増加する傾向にあることがわかる。また、実用合金の腐食状況および重量増加量は Ni 含有量の等しい 2 元合金

に示す。Photo.1 において、脱酸銅のスケールはほとんど完全に剥離しており、Ni を 10~50% 含有する合金には黒

Photo.1 Corrosion of various Cu-Ni base alloys exposed to oxygen bearing water at 350°C under saturated pressure for 250 hours.

のそれとほとんど同様であり、両者の間に根本的な差は見られなかった。

各試験片の表面に生じた腐食生成物について X 線分析を行なったところ、300°C および 350°C で試験した試験片のうち Ni 含有量が 30% 以上のものから NiO の回折像が得られたが、他の試験片からは、腐食生成物が少ないためあつて明瞭な回折像は得られなかった。

つぎに、試験片の両端部を除去後、全試験片について引張試験を行なったが、腐食による影響は認められなかった。また、各試験片の断面における腐食状況について、詳細に観察したが、腐食による変化はほとんど見受けられなかった。ただ、Ni を 30% 以上含有する試験片についてきわめて軽い粒界腐食が見られるものもあつたが、その侵入深さは 1 結晶粒界以下であつた。

2. 酸素を含む水および蒸気中における腐食

酸素を封入した場合における腐食状況は上記の脱気した場合の腐食状況とは著しく異なっており、全般的に腐食が激しくなっていた。各試験片には黒色のスケールが種々の状態で生じていたが、これらは比較的剥離しやすいものが多かった。とくに高温で試験した低ニッケル合金 (Ni 含有量が 40% 以下) の試験片のスケールは厚く、かつ、剥離しやすく、試験終了時においてすでにかなりのスケールが試験片より剥離していた。代表例として 350°C の酸素を含む水中で腐食を受けた各試験片の腐食状況を Photo. 1

色の層状の腐食層がみられた。Ni を 60~90% 含有する 2 元合金には局部的に腐食生成物が生じており、その部分は孔食を受けていた。その孔食の数は合金の Ni 含有量の増大とともに減少していた。実用合金の腐食状況は同一 Ni 含有量の 2 元合金の腐食状況よりも全般的に軽く、とくにモネル合金は局部的なスケールの発生部がなく、Cu-70% Ni 合金の腐食状況 (孔食をかなり激しく生じている) に比較して、耐食性ははるかに優れているものとみられた。

以上のようにスケールは剥離しやすいものが多く、したがって各試験片の腐食による重量増加量を求めることは困難であつたので、生じていたスケールを水洗および酸洗滌することにより、なるべく完全に除去し、腐食による重量減少量より腐食量を求めた。なお、酸洗滌は塩酸 3% 水溶液に腐食抑制剤としてイビット井 1 を 0.5 vol% 添加したものをを用いて行なった。その結果得られた腐食量と合金の Ni 含有量の関係を Fig.2 に一括して示す。各試験片の 200°C の水中および蒸気中、ならびに 250°C の蒸気中における腐食量はともにきわめて小さく、実用上問題になる大きさではなかった。250°C の水中ならびに 300°C の水中および蒸気中における腐食量は Ni 含有量の少ない合金 (40% 以下) において 0.1 mm/year に相当する程度の腐食量を示すものがみられたが、Ni 含有量が多い合金の腐食量は小さかった。350°C の水中および蒸気中における腐食量は、ともに 300°C またはそれ以下の温度における腐食量に比して著しく増大していたが、とくに Ni 含有量が

40%以下の合金に大きく、桁違いの腐食量が得られた。しかし、Ni含有量が50%以上の2元合金の腐食量はNi

Fig. 2 Effect of nickel content on the corrosion of various Cu-Ni base alloys by exposure to oxygen bearing water and steam at 200°~350°C under saturated pressure for 250 hours.

Fig. 3 Effect of nickel content on the degree of loss in tensile strength and elongation of various Cu-Ni base alloys by exposure to oxygen bearing water and steam at 300° or 350°C under saturated pressure for 250 hours.

含有量の増大につれて減少していた。2元合金と実用合金の腐食量を比較すれば、モネル合金についてのみ両者の間に大きな差が存在することが認められた。すなわち、10, 20および30%各キューブロニッケル合金の腐食量は各試験条件のものにつき2元合金の腐食量と同程度であり、大差を認めなかったが、モネル合金の350°Cの水中および蒸気中における腐食量はほぼ同一Ni含有量の2元合金(Cu-70% Ni合金)のそれに比してはるかに小さく、モネル合金の酸素を含む高温高圧の水および蒸気中における耐食性は、同一Ni含有量の2元合金の耐食性よりもかなり優れたものであることが明らかとなった。

各試験片の腐食生成物についてX線分析を行なつたところ、腐食生成物はいずれも銅およびニッケルの酸化物(Cu_2O , CuO , NiO)のいずれか、または混合物よりなるものであることがわかつた。

各試験片について引張試験を行ない、引張強さおよび伸びを求め、腐食による変化量を求めてみた。その結果200°Cまたは250°Cで試験した各試験片について腐食の影響を引張強さおよび伸びにみることはできなかった。300°Cおよび350°Cで試験した各試験片の引張強さ、および伸びの減少率を一括してFig. 3に示す。300°Cで試験したCu-20~80% Ni合金の試験片は腐食によるとみなされる伸びの低下を生じていたが、引張強さはCu-30% Ni合金を除き明瞭な低下を示していなかった。350°Cで試験した試験片には大部分のものに引張強さと伸びの低下がみられた。

とくに、Cu-30~60% Ni合金は減少率が著しく大であり、これらの合金はきわめて激しく腐食を受けていることがわかつた。Cu-60~90% Ni合金の中には引張強さの減少率が比較的小さいにもかかわらず、大きな伸びの減少率を示すものが多くみられるが、これらは孔食部より破断したことによるものである。モネル合金は引張強さ、伸びともに変化なく、ほとんど腐食を受けていないものとみなされた。また、10, 20および30%各キューブロニッケル合金の引張強さおよび伸びの減少率は、Ni含有量がほぼ等しい各2元合金の減少率よりも小さく、各キューブロニッケル合金の耐食性は2元合金の耐食性よりも優れているようであった。

各試験片につき、断面の腐食状況を顕微鏡で観察したところ、300°Cおよび350°Cで試験した試験片の中に粒界腐食がみられるものが存在した。すなわち、300°Cで試験した試験片のうち、Niを10~40%含有する合金、とくにCu-30% Ni合金に顕著に、粒界腐食が層状に生じていた。350°Cで試験した試験片のうち、Ni含有量が10~50%の合金には全域に均等に分布するかなり深い粒界腐食層がみられた。Ni含有量が60~90%の合金には、孔食部の近傍に限り、粒界腐食が見受けられその侵入深さは合金のNi含有量の増大とともに減少していた。しかし、純銅、純ニッケルおよびモネル合金には粒界腐食はみられなかった。300°Cおよび350°Cにおける各試験片の粒界腐食の侵入

深さを顕微鏡観察より測定し、その最大侵入深さと合金の Ni 含有量の関係を Fig. 4 に示した。各実用合金の試験片

Fig. 4 Effect of nickel content on the maximum penetration depth of intergranular corrosion of various Cu-Ni base alloys by exposure to oxygen bearing water and steam at 300° or 350°C under saturated pressure for 250 hours.

Cu-30% Ni alloy Cu-70% Ni alloy

Photo. 2 Cross sections of various Cu-Ni base alloys exposed to oxygen bearing water at 350°C for 250 hours under saturated pressure, showing that the specimen of each alloy except Monel metal suffered from severe intergranular corrosion. ($\times 400$)

の粒界腐食の侵入深さは、各 2 元合金の粒界腐食の侵入深さよりも浅く、実用合金は 2 元合金よりも粒界腐食に対し優れた耐食性を有するものと考えられる。とくにモネル合金は 2 元合金 (Cu-70% Ni 合金) に比して粒界腐食に対する耐食性ははるかに優れているものと見受けられた。粒界腐食の発生状況 (代表例) を Photo. 2 に示す。

IV. 考 察

以上の実験結果から、高温高压の水および蒸気による Cu-Ni 2 元合金、および実用合金の腐食に対する温度ならびに酸素の影響が明らかとなった。そして、給水加熱器管に使用された 30% キュプロニッケル管の剥離腐食による事故はプラントの起動、停止時に系内に入った空気(酸素)と、高温高压の水または蒸気の腐食作用によるものと考えてほぼ間違いのないことが、上記の腐食試験における腐食形態および腐食量などから明らかとされた。

Cu-Ni 合金の酸素ガスによる酸化反応についてはすでに多数のデータが提出されているが⁽⁶⁾、温度、圧力の点で不都合な点もあったので、オートクレープ内に酸素ガスを 10 kg/cm² 封入し、250 時間の酸化試験を 200°~400°C において実施し、酸化反応が粒界腐食を伴わず、合金の Ni 含有量の増大につれて単調に減少する傾向のあることを確認した。そしてこの結果も加えて、上記実験結果に考察を加えた。

実験結果によれば Cu-Ni 合金に関する三つの腐食反応、すなわち、酸素を含まない高温高压の水および蒸気による腐食反応、酸素を含む高温高压の水および蒸気による腐食反応、ならびに酸素ガスによる単純な酸化反応はそれぞれ生ずるスケールの状態、Ni 量と腐食の関係、粒界腐食の有無、などの点でまったく異なっており、互いに別な腐食機構が存在するものと考えられる。

一般に銅合金の高温高压の水および蒸気による腐食は、高温の H₂O による合金元素の選択酸化を基本反応とするものと考えられ⁽⁷⁾、Cu-Ni 合金についても例外ではないと

70-30 Cupronickel Monel metal

思われる。また、酸素ガスによる酸化反応は、すでによく知られているごとく、形成される酸化被膜の性質によつて反応が律速されるものである。

(6) たとえば、N.B. Pilling and R.E. Bedworth: Ind. Eng. Chem., 17 (1925), 372.

(7) T. Otsu and S. Sato: Trans. JIM, 2 (1961), 153.

給水加熱器管材としての Cu-Ni 基合金の腐食問題とつて、最も重大な問題は酸素を含む高温高压の水および蒸気による腐食の問題である。この腐食はすでに述べたごとく、合金によつては剥離性のスケールを生じたり、孔食や粒界腐食を発生したりするものであり、その機構は現段階ではまだ必ずしも明らかでないが、一つの考えとしてつぎのようなことが考えられる。この反応が一種の酸化反応であることは腐食生成物として酸化物を生じていることからみても確実であるが、問題点は生じたスケールが単純な酸化反応時のように均一で密着性があり、したがって腐食に対する抑制作用を有するものでなく、剥離性のものであったり、不均一なものであったりする点にあるものと思われる。この場合、腐食系内に高温の O_2 と H_2O が共存し、 O_2 による酸化反応とともに H_2O による腐食反応として合金元素 (Ni) の選択酸化反応が粒面または粒界で同時に起り、その結果として選択酸化量と当量の H_2 ガスが発生するものと思われる。このガスの圧力によつて生じた酸化スケールは剥離されやすくなつたり、または局部的に破壊されたりして、そのために酸化に対するいわゆる保護被膜が形成されなくなり、剥離腐食や孔食が生ずることがあり得るのではなからうか。

このように考えてくれば、Cu-Ni 合金に主として Fe を添加したことによつて得られている実用合金 (10, 20, 30% 各キューブロニッケル および モネル合金)、とくにモネル合金の耐食性が酸素を含む高温高压の水および蒸気中において類似の Ni 含有量の Cu-Ni 2 元合金の耐食性よりも優れていることの理由として、合金の中の Fe が保護作用の強い安定な酸化被膜の形成に役立つのでないかと考えられてくる。Fe を含む Cu-Ni 合金の酸化被膜について電子廻折により調査した結果によれば⁽⁸⁾、Fe の有効な作用として、安定な酸化被膜と考えられるスピネル構造の NiO ・

Fe_2O_3 が形成されることが判明しており、以上の推察は無理でないように思われる。

今日、ボイラの給水加熱器管材材料としてモネル合金は最も重要な材料であるが、その Fe 含有量は JIS⁽⁹⁾ および ASTM⁽¹⁰⁾ によれば、いずれも不純物としての観点から 2.5% 以下に規定されているのみであり、必ずしも性能上有効な成分とは見られていないようである。本実験の結果、今回試験に用いたモネル合金 (Fe: 1.24%) は給水加熱器管材として優れた耐食性を示すことが明らかとなつたが、これは含有されていた Fe の作用に負うところが少なくない。給水加熱器管材としてのモネル合金に対する必要かつ有効な Fe 量について、検討することが必要であると痛感される。

V. 総 括

Cu-Ni 2 元合金 および Cu-Ni 基実用合金 (10, 20, 30% 各キューブロニッケルおよびモネル合金) の 200°~350°C の高温高压の水 および 蒸気中における腐食について検討した。その結果つぎのことがわかつた。

(1) 酸素を含まない水および蒸気中における腐食は全般的に軽く、その重量増加量は合金の Ni 含有量の増大とともに増大する。

(2) 酸素を含む水または蒸気による腐食は 300° または 350°C で激しく生じ、剥離腐食、孔食および粒界腐食が生ずる。これは高温の水および蒸気による腐食作用と酸素による酸化作用が共存するため、安定な酸化被膜 (保護被膜) が形成されないためであろう。

(3) Fe を 1.24% 含むモネル合金の耐食性は Fe を含まない 2 元合金の耐食性よりはるかに優れており、Fe は耐性を向上せしめているものと考えられる。

(9) JIS.H-3661 (1962)。

(10) ASTM,B-165-61 (1962)。

(8) 大津, 佐藤: 住友金属, 10 (1958), 167。