汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の 腐食におよぼす諸因子について*

佐 藤 史 郎**

Shiro Sato: Some Factors Affecting the Corrosion of Aluminium Brass Condenser Tubes by Polluted Sea Water. Recently, the power stations situated in large cities often encountered with the troubles of severe corrosion of condenser tubes of aluminium brass by polluted cooling water. This paper reports the results of experiments on the individual effect of some factors which are characterizing the polluted water on the corrosion of aluminium brass tubes. The experiments were performed by following two method; (1) the corrosion test on tube specimens in which 3% NaCl solution containing hydrogen sulfide or ammonium ion is circulated through the tubes (2) the corrosion test on sheet specimens using rotating disc corrosion testing apparatus in 3% NaCl solution of various pH containing hydrogen sulfide and in polluted brackish water in which the pH is controlled to be kept in weak alkaline value. Results obtained were as follows; (1) Hydrogen sulfide in order of 1ppm is very active to the corrosion in neutral solution, causing the pitting, but is less active in alkaline solution. (2) Action of ammonium ion in order of 10 ppm or more is also effective to cause pitting, but is not so prominent as that of hydrogen sulfide. (3) Decreasing of pH value from that of clean sea water to that of polluted water with increasing degree of pollution promotes the corrosion without the action of sulfide. (4) Controlling of pH of polluted water in weak alkaline value is effective to inhibit the corrosion but in practice the difficulty by depositing of insoluble calcium carbonate in tubes which will impede the performance of condenser tubes is expected.

(Received September 30, 1963)

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

Ltd., Nagoya)

* 1963年4月本会東京大会に発表

I. 緒 言

アルミニウム黄銅が復水器管として使用されるようになってから、30 年以上を経過しているが、その間の使用実績によれば、清浄な海水を冷却水に使用している限り、復水器管の腐食の問題はほとんど見られなくなっていた。

しかし、近年になって、都市周辺の港湾や河口の海水、または河海水の汚染が激しくなってきたのと並行して、汚染した海水または河海水を冷却水に使用している火力発電所の復水器管には極めて苛烈な腐食が発生するようになった。この腐食はわが国のみならず、英米両国においても等しく発生しているもののようである⁽¹⁾⁽²⁾。

汚染海水による腐食をうけたアルミニウム黄銅復水器管の調査結果によれば、各管に共通する特徴としてつぎのようなことが見受けられている⁽³⁾。(1) 腐食は孔食状のものを主とし、孔食の進行速度は 0.2~0.5 mm/yr に達する。(2) スライム状のスケールが厚く管内面を覆っている。(3) スケールは銅、有機物を多量に含み、イオウを 0.3~10% 含有する。(4) 腐食部の断面をみれば粒界腐食がみられる。しかし、各事例の詳細な状況は互に大きく異なっている点も多く、汚染海水による腐食の要因が画一的なものではないことを示しているようにも思える。

汚染海水腐食を生ぜしめた海水の分析結果によれば^{(3)~(6)}、共通する特徴として、(1) pH が清浄海水よりも低いこと (pH: 6.8~7.5)、(2) アンモニウムイオンが含まれていること (1~30 ppm)、(3) 溶存酸素が少ないこと (0~4 ppm)、(4) 有機物質が多く含有されていることなどがあり、イオウイオンとその化合物 (いわゆる硫化物) は常に検出されているとは限らず、場所および時期により検出されたり、検出されなかつたりしている。ただし、冷却水の取入れ口の河底や海底の堆積物の中には多くの場合かなり多量のイオウ分が検出されている。

イオウを含む化合物の腐食作用につき、Rogers⁽⁶⁾ は蛋白質の腐敗および分解過程で生ずる有機イオウ化合物 (たとえばシスチン) の復極剤としての作用を明らかにしているが、その作用は硫化水素などのいわゆる硫化物の作用に比較すればかなり小さいようである。Evans⁽⁷⁾ は詳細なデータを示していないが、苛烈な腐食が硫化水素を含む海水によつて生ずることを述べており、このことは池村、中村、平松、松本⁽⁸⁾ によるジェット腐食試験の結果、下平、菅原、佐藤⁽⁹⁾ による分極測定の結果、Todhunter⁽²⁾ による

実例の検討結果、ならびに著者が経験した硫化水素を含む海水による異常腐食の発生例⁽¹⁰⁾ などからも肯定しうることである。しかし、腐食、とくにいわゆる硫化物による腐食を考えた場合 pH の変動は腐食に対して当然支配的な影響を有しているとみられるが、この点についてはほとんど検討がなされておらず、また汚染海水中には常に検出されるアンモニウムイオンの腐食に対する作用についても十分なデータをみない。

以上のような情勢から、著者は汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の腐食反応において、主要な因子をなしていると思われる、いわゆる硫化物の作用とそれにおよぼす pH の変動の影響を調査した。同時に腐食におよぼすアンモニウムイオンの作用も検討した。そして、これらの因子がいずれも汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の腐食の主要因子を構成しているものと考えられることを明らかにした。

なお、本研究の結果、pH を微アルカリ性に保つことにより硫化物による腐食をかなり抑制しうる可能性のあることがわかつたので、汚染河海水を用いて実験し、一防食法としての実用性についても検討した。

II. 通 水 腐 食 試 験

1. 実験方法

外径 25.0 mm、肉厚 1.0 mm または外径 19.0 mm、肉厚 1.0 mm の復水器用継目無黄銅管 2 種 (JIS H-3632. Bs TF-2. 通称アルブラック管) の軟質材を試料に用い、管の内面に流速 2 mm/sec で腐食媒としてつぎの溶液を 740 時間通した。(1) 3% NaCl 溶液、pH: 6.8~7.0、(2) 硫化水素 1 ppm を含む 3% NaCl 溶液、pH: 6.8~7.0、(3) アンモニウムイオンを 13 および 80 ppm 含む 3% NaCl 溶液、pH: 7.3。

上記 (2) の溶液の試験において、硫化水素は試験中に消耗する傾向にあつたので、消耗する量 (0.01 ppm/min) に見合う量の硫化水素を濃厚液 (H₂S: 1,000 ppm) の滴下により常時補給した。上記 (3) の溶液のアンモニウムイオンは NH₄Cl として加えた。溶液中の硫化水素およびアンモニウムイオンの濃度は工業用水分析方法 (JIS K-0101-1960) によつて確めながら試験をおこなつた。

2. 実験結果

(1) 3% NaCl 溶液による通水腐食試験結果
ほとんど腐食が生じなかつた。

(2) 硫化水素 1 ppm を含む 3% NaCl 溶液による通水腐食試験結果

同一条件のテストが 2 度おこなわれたがほとんど同一の結果が得られた。管は Photo. 1 上にみるような付着物を生じ、その下層には Photo. 1 中にみるような腐食が生じていた。この腐食部を詳細にみれば、小さな孔食が群をな

(10) 佐藤：住友軽金属技報，4 (1963)，48。

- (1) P. T. Gilbert: Chemistry and Industry, (1959), July 11.
- (2) H. A. Todhunter: Power, 100 (1956), March 85.
- (3) たとえば、大津、佐藤：住友軽金属技報，1 (1960)，260；同 2 (1961)，127.
- (4) 清浦：化学と工業，11 (1958)，977.
- (5) 田中：住友軽金属技報，3 (1962)，225；242.
- (6) T. H. Rogers: J. Inst. Metals, 75 (1948~49)，19.
- (7) U. R. Evans: Corrosion and Oxydation of Metals, (1960)，478.
- (8) 池村、中村、平松、松本：防食技術，10 (1961)，203.
- (9) 下平、菅原、佐藤：住友軽金属技報，4 (1963)，31.

して全域に分布しており、汚染海水による腐食を受けた復水器管の内面状況と類似の形態を示していたが、その個々の孔食の大きさは直径 1 mm 未満で小さかった。孔食部の断面の状況は Photo. 1 下のようにあり、腐食は結晶粒界に優先的に生じている傾向がみられた。管内面付着物を分析したところ Table 1 のようであり、約 1% の SO_4^{--} 以外の S を含むことをはじめとして、汚染海水による腐食を受

Photo. 1 Aluminium brass tube corroded by circulating 3% NaCl solution containing 1ppm of hydrogen sulfide, showing the formation of slimy scale and severe pitting corrosion.

けた復水器管の内面付着物と似たものであった。内面付着物量は 25 mg/cm^2 であった。

Table 1 Chemical analysis of scale formed in the aluminium brass tube corroded by 3% NaCl solution containing 1ppm of hydrogen sulfide. (wt%)

Cu	Zn	Fe	Total S	SO_4^{--}	S*	Ignition loss
23.3	2.6	0.18	1.1	0.82	0.83	26.1

* (total S) - (S as SO_4^{--})

(3) アンモニウムイオンを含む 3% NaCl 溶液による通水腐食試験結果

管は薄い褐色のスケールに覆われており、ところどころに緑色の斑点がみられた。緑色の斑点が存在した部分は軽い孔食を受けていた。孔食はアンモニウムイオンが少ない溶液 (13 ppm) によつて腐食された管よりも多い溶液 (80 ppm) によつて腐食された管に多く生じていた。管の内面状況を Photo. 2 に示す。

以上の通水試験よりつぎのことがわかった。

(1) 硫化物 (H_2S) の存在は汚染海水による復水器管の腐食の典型例と類似の特徴を有する腐食を生ぜしめる。すなわち、硫化物は汚染海水による復水器管の腐食の主要因子と考えられる。

(2) アンモニウムイオンの存在は孔食を発生させる。その状況は汚染海水による腐食を受けた復水器管の典型的な例とはかなり異なっているが、腐食例の中にはよく似てい

Photo. 2 Aluminium brass tube corroded by circulating 3% NaCl solution containing 13 and 80 ppm of ammonium ion, showing the pitting corrosion.

るものもある。したがってアンモニウムイオンも汚染海水腐食の要因として無視しうるものではない。

III. 回 転 腐 食 試 験 (その 1)

1. 実験方法

2 台の回転式模型腐食試験機 (水車式潰食試験装置ともいわれる⁽¹¹⁾) を一対にして用い、つぎの各条件で腐食試験をおこなった。

(1) 試験片: 同一条件で同時に 12 枚のアルミニウム黄銅板 ($20 \times 50 \times 1.2 \text{ mm}$) を試験片として用いた。

(2) 回転速度: 試験片の先端の速度が 2.0 m/sec になるように回転速度を定めた。

(3) 温度: $40 \pm 2^\circ\text{C}$ に調節した。

(4) 液: 3% NaCl 溶液の pH を HCl および NaOH により、5.6, 6.8, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0 および 10.0 に調節した。この液を 2 台の腐食試験機内に入れ、一方の試験機にのみ硫化水素を 1 ppm になるように加えつつ試験をおこなった。

(5) 時間: 1 回の試験の継続時間は 360 時間とした。た

(11) 日本金属学会編: 新制金属講座, 測定検査篇, 化学冶金測定法, (1958), 91.

だし、pH が 5.6 の場合、腐食が激しく 360 時間の試験を継続することができなかつたので 120 時間で試験を中止した。

2. 実験結果

(1) 腐食状況

同一試験条件で試験した試験片 12 枚の間には大きな差

り、粒界腐食もみられた (Photo.4)。しかし、硫化物を含まない pH が 6.8, 7.5 および 8.0 の液によつて腐食された試験片にはスケールの付着がなく試験片は平滑であつた。ただ、pH が 6.8 の液によつて腐食された試験片にのみ、一見して潰食状の、浅い凹み部がみられた。(3) pH 9 および 10 で試験した試験片は硫化物の有無にかかわらず、は

Photo. 3 Corrosion of aluminium brass specimens fixed on the rotating discs and exposed to 3% NaCl solution of various pH value containing 1 ppm or none of hydrogen sulfide. (velocity: 2.0 m/sec)

はみられず、バラツキは小さいようであつたが、試験条件の異なる各試験片の腐食状況は、試験条件により明瞭な差を示していた。各試験片の腐食状況を Photo. 3 に示す。Photo. 3 をもとにつぎのことがいえる。(1) pH が 5.6 の場合、硫化水素の有無にかかわらず、試験片は全面的に均一に腐食され不溶性の付着物はみられなかつた。このことから、溶解を主とする反応が生じたものとみられる。(2) pH が 6.8, 7.5 および 8.0 の硫化物を含む液によつて腐食された試験片は、いずれも黒色の厚いスケールを生じてかなり激しく孔食状に腐食されており、その深さは Table 2

Table 2 Maximum depth of corrosion pits of aluminium brass specimens corroded by 3% NaCl solution of pH 6.8~8.0 containing hydrogen sulfide. (mm)

pH	6.8	7.5	8.0
mean	0.25	0.23	0.08
range	0.10~0.35	0.10~0.32	0.06~0.10

に示したようであつた。この状況は汚染海水によつて腐食を受けたアルミニウム黄銅復水器管の状況によく似てお

とんど腐食を生じておらず、アルカリ性では硫化物が含まれていても硫化物はほとんど腐食に関与しないことがわかつた。

Photo. 4 Cross sections of aluminium brass specimens shown in Photo.3.

(2) 重量減少量の測定結果

各試験片の重量減少量を測定した。同一試験条件下における各測定値(12コ)の間のバラツキは概して小さく、変動係数は 0.1~0.2 程度であつた。この値(12コの平均値)か

ら腐食速度 (腐食量より換算, mm/yr) におよぼす pH ならびに硫化物の有無の影響を求めた (Fig. 1). Fig. 1 より

Fig. 1 Effect of pH and hydrogen sulfide on the corrosion rate of aluminium brass by 3% NaCl solution. (velocity: 2.0 m/sec)

つぎのことがいえる。(1) 硫化物が存在しない場合, pH が 8 より減少すれば腐食速度はそれにつれて単調に増大する。その割合は水素イオン濃度とはほぼ比例的な関係にある。しかし, pH が 8 以上に増大しても腐食量はあまり変化しない。(2) 硫化物が存在する場合, pH が 9 より減少すれば水素イオン濃度の増大に比例して腐食速度は増大する。(3) 1 ppm の硫化水素は pH が 6.8~8.5 すなわち, 中性から微アルカリ性の範囲にあるときに合金面に黒色のスケールを生ぜしめ, その下層に孔食状の腐食を発生させ, 腐食速度を著しく増大させる。しかし, 酸性またはアルカリ性のとき硫化物の影響は顕著でない。

以上の実験の結果から, 汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の腐食は硫化物の作用を大きく受けているものであることがわかったが, 同時に汚染海水の pH が清浄海水の pH よりも 0.5~1 程度小さいことも腐食に対して著しい影響を与えているものであることがわかった。

IV. 回転腐食試験 (その 2)

前章の実験から, 中性ないし微アルカリ性の硫化水素 1 ppm を含む 3% NaCl 溶液により, 汚染海水による復水器管の腐食例とほとんど完全に一致する腐食を生ぜしめることがわかった。このような腐食の進行過程を知るために腐食量と経過時間の関係をつぎのような簡単な実験から求めてみた。

1. 装置および実験方法

Ⅲと同じ回転式横型腐食試験装置を用い, 同様の回転速度, 温度および試験片によって下記条件で腐食試験をおこなった。

(1) 液: pH 8 の 3% NaCl 溶液とそれに 1 ppm の H₂S を添加したものをを用いた。

(2) 試験時間: 30, 60, 120, 240 時間毎に各 4 枚の試験片を取外し, 前章に記した 360 時間の試験結果と合せた。

2. 実験結果

試験時間と腐食量の関係を Fig. 2 に示す。硫化水素が存在しない場合, 腐食の進行速度は一般によく知られているごとく, 抛物線的に減少するものとみられるが, 硫化水素が存在した場合, 腐食速度は一度減少してから (30~120 時間) 再び増大するようになる。この現象はよくいわれているごとく, まず均一な被膜が生じてから, その被膜が硫化物の作用を受けて部分的に剥離されることによつて生ずるものではないかと思われる。

Fig. 2 Variation of corrosion rate of aluminium brass with duration of test in 3% NaCl solution containing 1 ppm or none of hydrogen sulfide. (pH: 8.0, velocity: 2.0 m/sec)

V. 考 察

主として通水腐食試験の結果から, いわゆる硫化物の存在が汚染海水腐食の主要な因子であることが確認されたが, アンモニウムイオンの作用もそれが孔食を発生させることから, 無視しえないものであることがわかった。汚染海水の分析結果によれば, 硫化物は常に検出されているとは限らず, 場所的および季節的に限られた範囲内でのみ検出されていることが多い。一方, アンモニウムイオンは 1~30 ppm の範囲で常時検出されている。したがって, 汚染海水腐食の主要因子として硫化物とアンモニアのうちいずれを重視すべきであるかはその分析結果をみて判断すべきであり, 一概に断定しうるものではないと考えられる。汚染海水による復水器管の腐食例をみれば, 全域に厚い黒色のスケールを生じ, 均等に分布する激しい孔食を多数生ずる型の腐食例 (いわゆる典型例) とスケールの付着状況は清浄海水を冷却水とする復水器管の状況と大差がないに

もかわらず、限られた部分にのみ少数の孔食を有している型の腐食例とをみることができる。硫化物とアンモニア

(31 mg/cm²) が激しく生じていたが、pH を 8.5 に調節した河海水によつて生じた腐食は極めて僅少 (0.11 mg/cm²)

Photo.5 Effect of pH control by NaOH addition on the corrosion of aluminium brass by polluted brackish water. Alternate specimens have had deposits removed.

の腐食特性からみて、前者の例が硫化物を主とするものであり、後者の例はアンモニアの腐食作用を主とするものであると考えることもできないことはない。この点については十分な水質分析のデータを得て腐食の状況と照合することにより確認されるものと思われる。

Fig.1によれば、pH の 8 より 7 への変化は腐食量を 1 桁増大させることになる。一般に 清浄な 海水の pH は 8.1 前後の値を示すものを常とするが、汚染海水の pH は 7.0 前後にまで低下していることも稀でない。したがって、汚染海水の pH が清浄海水の pH より低いことは腐食促進因子として重要な働きをなしているものと考えられ、無視しうるものではない。

Fig.1において、硫化物による腐食促進作用は pH が 6.8 ~ 8.0 の範囲にある時に顕著で、pH が 8.5 以上の時は軽微なものであることがわかった。このことから、汚染海水によるアルミニウム黄銅復水器管の腐食を抑制するための一手段として pH を上昇させる方法が考えられるので、つぎのような実験をおこなってみた。すなわち、Ⅲと同様に 2 台の回転式腐食試験機に試験片をとりつけ、その槽内に名古屋市堀川運河の河口の汚染河海水を 2 L/min で注入し、うち一つの槽内のみ濃厚 NaOH 水溶液を滴下して pH がつねに 8.5 前後を示すようにした。なお、堀川運河の河海水は、その期間 pH が 7.0~7.4 であり、イオウイオンも検出されており極めて汚染度の大きいものであつた。360 時間の試験後、二つの槽における試験片はそれぞれ Photo.5 のようであり、pH を調節しなかつた河海水によつて腐食された試験片には典型的な汚染河海水による腐食

であつた。このことから、pH を上昇させることが汚染海水による腐食を抑制するものであることがわかつたが、防食法としては、Photo. 5 にも示されているごとく、pH が上昇したことにより、炭酸カルシウムを主とする不溶性の沈澱が金属面に析出付着し、この付着物が復水器管の本来の使命である伝熱性能を著しく阻害するものと考えられるので、pH の上昇により防食をおこなうことは問題があるものと思われる。

VI. 総 括

汚染海水によりアルミニウム黄銅復水器管の腐食におよぼす要因について検討するため、硫化物(硫化水素)またはアンモニウムイオン(塩化アンモニウム)を添加した 3 % NaCl 溶液およびそれに pH を変えた液を用いて、管を試験片とする通水腐食試験、および板を試験片とする回転式腐食試験を行ないつぎの結果を得た。

(1) 微量の硫化物は孔食を発生させ、汚染海水腐食の主要因子をなしているものとみられる。

(2) アンモニウムイオンの存在は部分的な孔食を発生させるので、その作用も汚染海水腐食の一要因と考えられる。

(3) pH の低下はそれ自身で腐食速度を増大させるので汚染海水腐食の一要因として重視すべきである。

(4) 硫化物による腐食促進作用はアルカリ性(pH 8.5 以上)では極めて少ない。したがって、pH を上昇させることによる腐食の抑制も防食法として考えられるが、難溶性の炭酸塩の付着があるために実用化は困難に思われる。