模擬冷却水中でのさびこぶ発生要因[†]

保 田 昌 樹* 鈴 木 衣 子* 日 根 文 男**

Main Cause of Tuberculation of Carbon Steels in Synthetic Cooling Water

by

Masaki YASUDA, Kinuko SUZUKI and Fumio HINE

(Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

The factors causing tuberculation of carbon steels in a variety of synthetic cooling water have been investigated. A standard solution containing normal amounts of inorganic compounds was prepared as a synthetic cooling water, and it was concentrated several times to simulate practical operation of heat exchangers in the process industries. Tubercles formed on the steel tube covered with the mill scale, and the chemical composition of the water was a small factor in this case. The acid-pickled carbon steel tube experienced general corrosion in the standard solution, but was attacked seriously by the concentrated solutions to form tubercles. An important factor was found to be the corrosion potential, and it is necessary for the potential to remain at the transition region between active dissolution and passivation of carbon steel when tuberculation takes place.

(Received Apr. 23, 1982)

キー・ワード：さびこぶ，冷却水，炭素鋼

1 緒 言

淡水や冷却水などの中性溶液中におけるさびこぶ発生^{1,2)}の原因は，分極曲線から推測できる不十分な不動態化環境中，腐食電位 E_c が活性／不動態遷移電位領域に留まることである (Fig. 1). pH の高い溶液や不動態化剤を多量に含む中性溶液中では炭素鋼は容易に不動態化するし，pH の低い溶液では全面腐食して全面

がさび層で覆われる。

開放循環冷却水を使用する炭素鋼製熱交換器を想定し，等温および伝熱した炭素鋼管（ミルスケール付きおよび酸洗試料）と模擬冷却水を用いてさびこぶ発生を研究した。主として模擬冷却水中の無機成分の影響を定性的に検討した結果，腐食防止剤を使用しない環境では，高濃縮冷却水になるほどさびこぶが発生しやすくなることが解った。

2 実験方法

2・1 模擬冷却水組成

Table I に濃縮率 1 (N1) の模擬冷却水成分濃度と使用した試薬を示す。濃縮率(N1～N5)に応じて pH を 7.8～8.7 の範囲で変えた (以下，N series)。主とし

Table I. Composition of the standard synthetic cooling water and the chemicals employed.

Composition (N1)	Concentration	Chemicals used
Ca ²⁺	50 ppm as CaCO ₃	Calcium chloride
Mg ²⁺	20 ppm as CaCO ₃	Magnesium sulfate
M-alkalinity	50 ppm as CaCO ₃	Sodium bicarbonate
Silica	25 ppm as SiO ₂	Sodium silicate
Cl ⁻	35 ppm	
SO ₄ ²⁻	20 ppm

Fig. 1. Anodic polarization curves of carbon steel in deaerated neutral solutions illustrating the potential regions for different types of corrosion (2).

[†] 原稿受理 昭和57年 4月23日

* 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町

** 正 会 員 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町

てさびこぶ生成に対する冷却水成分の影響について検討したので、この他に、 CaCl_2 と MgSO_4 を NaCl と Na_2SO_4 に置き換えた溶液（記号 N' 、陰イオン量を N series と一致させた）、 NaHCO_3 とケイ酸（ SiO_2 ）相当量を Na_2SO_4 で置き換えた溶液（ N'' 、 Na^+ 量を N series と一致させた）、および N series から特定の成分試薬を除いたもの（例えば N4-X は、4 倍濃縮水から X 試薬を除いたもの）を適宜調整して使用した。

2・2 さびこぶ発生実験

Fig. 2 に実験装置を示す。内径 5 cm、高さ 30 cm の透明アクリル樹脂管製セルの内部に 2 本の配管用炭素鋼管 SGP（外径 1 cm、長さ 40 cm）をセルの底部に固定した。片方の炭素鋼管の内部に 100 V、300 W のニクロム線を入れて伝熱管とし、他方を等温管とした。このようなセルを 2 組並べ、模擬冷却水タンクから電磁定量ポンプで冷却水（主として 4 倍濃縮水ベース）をセル 1 からセル 2 へ流した。セル内の液量が約 0.5 l であり、液流量が約 2.4 l/day なので、1 日当り約 5 回セル内の模擬冷却水が入れ替ることになる。セル

Fig. 2. Experimental setup.

1 には脱脂酸洗した炭素鋼管を、またセル 2 には人工ミルスケール付き炭素鋼管（脱脂酸洗後、 $600^\circ\text{C} \times 30$ 分空气中で熱処理）を入れた。伝熱管内のニクロム線に加える電圧を調整してセル内溶液の温度を $40 \pm 2^\circ\text{C}$ に保った。このとき伝熱管内部の温度は $120 \sim 130^\circ\text{C}$ 程度である（表面温度は測定していない）。セル上方を開放した開放静止系と、空気ポンプで激しく空気を吹き込んだ通気系（Fig. 2 には空気吹き込み管を示していない）について検討した。開放静止系における溶存酸素量は飽和濃度の約 60% 程度である。1 回の試験期間は 20～60 日間であり、その間さびこぶの発生状況、任意の位置における腐食電位 E_c 、 pH および液温を間欠的に観測記録した。試験終了後に試料表面の腐食生成物を塩酸水溶液中で除去し、最大孔食深さを dial depth gauge で 0.01 mm の精度で測定した。

2・3 分極曲線の測定

精製水素ガスを吹き込んで脱酸素した模擬冷却水中（主として N5 ベース）の炭素鋼（ SS 41 ）の陽分極曲線を定電位定常法で測定した。試料炭素鋼は十分に脱脂酸洗処理をした。わずかに水素発生する陰分極電位から陽分極方向に電位を変え、電位を設定してから約 5 分後のほぼ定常状態になった電流を記録した。

ミルスケール付き炭素鋼表面で起る酸素還元反応速度を回転円板電極法で測定した。

ルギン管と電極間のオーム損を current interruption 法により補正した。測定温度は室温。

3 結 果

3・1 さびこぶ発生実験の結果

Table II に実験結果（冷却水成分、実験期間、 pH 、

Table II. Experimental conditions and results for tuberculation at $40 \pm 2^\circ\text{C}$.

#	Solution composition	Duration (days)	pH(i)	pH(1)	pH(2)	Acid-Pickled		Mill-Scale Covered	
						Heated	Isotherm.	Heated	Isotherm.
Open, Unstirred									
1	N1	40	7.8	7.5	7.6	GC	GC	T0.14	T0.07
2	N2	40	8.0	7.7	7.7	GC	GC	T0.05	T0.12
3	N4	57	8.5	8.1	8.2	T0.08	T0.11	T0.29	T0.28
4	N4	38	8.5	8.1	8.1	T0.16	T0.06	T0.09	T0.07
5	N'4	38	8.5	8.5	8.4	T0.10	T0.07	T0.11	T0.08
6	N''4	22	8.5	pH lowered	(7.0)	GC	GC	T0.08	T0.05
7	N4-NaHCO ₃	19	8.5	pH lowered	(7.2)	T0.09	T0.11	T0.14	T0.12
8	N4-SiO ₂	19	8.5	7.9	7.8	GC	GC	T0.04	T0.03
9	N4-CaCl ₂ & MgSO ₄	20	8.5	8.6	8.4	T0.16	T0.02	T0.07	?<0.01
Aerated									
10	N1	3	7.8	—	—	—	—	—	—
11	N4	20	8.5	8.4	8.5	T0.28	T0.18	T0.20	T0.35
12	N4-NaHCO ₃	6	8.5	7.5	7.1	T0.09	T0.06	T0.15	T0.17
13	N4-SiO ₂	20	8.5	8.4	8.3	T0.09	T0.08	T0.16	T0.18
14	N4-CaCl ₂ & MgSO ₄	20	8.5	8.7	8.7	T0.28	T0.21	T0.12	T0.22

pH accuracy = ± 0.2 . $\text{pH}(i)$ = pH in tank @ 25°C . $\text{pH}(1)$ = pH in Cell 1 cont'g acid-pickled specimen. $\text{pH}(2)$ = pH in Cell 2 cont'g mill-scale covered specimen. T = Tuberculation. GC = General corrosion. ? = Difficult to classify. The maximum penetration in mm is shown by a number just after T or GC.

Surface treatment=shown in the figure.
Closed points=isothermal.
Open points=heated.
Tuberculation occurred at the point indicated by the arrow.

Fig. 3. Variations of the corrosion potential of carbon steels in a synthetic cooling water (N4) under different conditions.

さびこぶ発生状況、最大孔食深さなど)をまとめた。#1~9は開放静止系であり、#10~14は通気系である。ただし、#10のN1(通気系)は腐食速度が大きく溶液が赤茶色になり、実環境との差異が著しいので以下の考察から除外した。Fig. 3と4にさびこぶ発生実験中の E_c の経時変化の測定例を示す。Fig. 3は高濃縮冷却水(N4, 開放静止系と通気系)の結果であるが、全面腐食した例として、開放静止系の低濃縮冷却水(N1)/酸洗試料系の E_c の経時変化を点線で併記した。Fig. 4は酸洗試料(通気系, Table IIの#11~14)の E_c の測定結果である。この実験によって得られたさびこぶ発生の下限の E_c の値を冷却水のpHに対してまとめた(Fig. 5)。Fig. 6は、さびこぶが発生した場合の実験開始後2~3日目の E_c と、Table IIのT記号で示した最大孔食深さを図示したものである(図中の数字はTable IIの実験番号)。ただし開放静止系におけるN4溶液中の酸洗試料のように全面腐食域から徐々にさびこぶ発生電位域へ移行する場合には(Fig. 3参照)、さびこぶの発生を認めた時期の E_c を用いた。この図から実験条件の差異にかかわらず、 E_c が貴になるほど最大孔食深さが大きくなる傾向を認めることができる。

模倣冷却水を用いたさびこぶ発生実験の結果を要約すれば次のようになる：

(1) 冷却水流量が2.4l/dayと小さいので、腐食反応のためにセル内のpHがタンク内pHよりもやや低くなる傾向がある。pH緩衝能力を有する HCO_3^- を含まない冷却水(N'4およびN4- NaHCO_3)では特にその傾向が著しい(#6, 7および12)。

Closed points=isothermal.
Open points=heated.
Tuberculation occurred at the point indicated by the arrow.

Fig. 4. Variations of the corrosion potential of a carbon steel in various solutions.

Fig. 5. An estimated boundary of tuberculation on the corrosion potential vs. pH diagram.

Fig. 6. Initial corrosion potential of tuberculation vs. maximum penetration. Labels indicate the experimental numbers (see Table II).

(2) 伝熱の有無による E_c および腐食状況の差異は、この実験の場合小さいと考えられる。伝熱管の E_c は等温管と比べてやや貴であり、最大孔食深さも大きく

なる場合が多いけれども、必然的ではない。

(3) 人工ミルスケール付き炭素鋼の E_c は一般に酸洗した炭素鋼よりも貴であり、Fig. 5 に示すさびこぶ発生の下限電位よりも上方に位置する。後述するようにミルスケール表面での酸素還元反応は酸洗した炭素鋼表面の場合と同じ程度の速さで進むので、実験開始後 1～2 日以内に例外なくさびこぶが発生した。

(4) 酸洗した炭素鋼の場合開放静止系において低濃縮冷却水 (N1, N2), N'4 および N4-SiO₂ (＃1, 2, 6, 8) を使用したときのみ E_c が低くなって全面腐食し、その他は程度の差はあってもさびこぶが発生した。低濃縮水が全面腐食しやすいのは pH がやや低いためであり、N' の場合は HCO₃⁻ と SiO₂ 成分を腐食性イオンである SO₄²⁻ と置換したためか、あるいは HCO₃⁻ を含まないのでセル内 pH が実験中に低下したためであろう。

N'4(＃5) を用いてもさびこぶが発生したので、Ca²⁺ や Mg²⁺ などの陽イオンの存在はさびこぶ発生の重要な因子ではない。

N4-NaHCO₃ (＃7, 12) では pH 緩衝能力が小さく実験中 pH が低下したにもかかわらず、開放静止系、通気系ともにさびこぶが発生した。ケイ酸 (SiO₂) の E_c を貴方向に上げる効果が大きいためと思われる。

N4-SiO₂ (＃8, 13) は、溶存酸素量の低い開放静止系で全面腐食したが、通気系ではさびこぶが発生した。

腐食性イオンである Cl⁻ と SO₄²⁻ を除いた N4-CaCl₂ & MgSO₄ 溶液では、開放静止系における等温試料 (酸洗およびミルスケール付きともに) の E_c が -0.65 V 付近に落ち着き最大孔食深さは小さかったが、その他はいずれも $E_c > -0.5$ V になりさびこぶが発生した。

3・2 分極曲線の測定結果

Fig. 7～9 に水素ガスを吹き込んで脱酸素した模擬

冷却水中での炭素鋼 (酸洗試料) の陽分極曲線を示す。ここでは主として冷却水成分の種類と濃度の影響について検討した。

Fig. 7 は濃縮率の異なる模擬冷却水 (N3とN5) および N'5 溶液中の炭素鋼の陽分極曲線を比較したものであるが、測定誤差内でよく一致した。これより、炭素鋼の陽分極曲線に及ぼす陽イオン種の影響は小さいと判断できる。腐食性陰イオンである Cl⁻ や SO₄²⁻ を含まない溶液では、Fig. 8 に示すように活性溶解領域 (Tafel 線) が低電流密度域に留まる。図には示していないが N5 溶液に NaCl や Na₂SO₄ を過剰に加え

Fig. 7. Anodic polarization curves of a carbon steel in various kinds of deaerated solutions.

Fig. 8. Anodic polarization curves of a carbon steel in various kinds of deaerated solutions.

Fig. 9. Anodic polarization curves of a carbon steel in various kinds of deaerated solutions.

Fig. 10. Cathodic polarization curves of a carbon steel and a Pt rotating disk electrode in an aerated solution, N5, at 23°C.

ると, Tafel 線が高電流密度域に伸びる傾向があり, その効果は SO_4^{2-} よりも Cl^- の方が大きい.

Fig. 9 に pH と M アルカリ度 ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) およびケイ酸イオン濃度の影響を比較した. N5 溶液の pH を例えば 10 に上げると沈殿が生成するので, ここでは N5 溶液をベースにした. Fig. 9 より, pH が高いか, あるいは NaHCO_3 や SiO_2 成分を含む溶液では炭素鋼がより不働態化しやすくなり, Cl^- や SO_4^{2-} の場合とは逆の傾向を示すことがわかる.

重要な事実, Fig. 5 に示すさびこぶ発生電位域の下限値と, 分極曲線の Tafel 線からずれ始める電位域がよく一致していることである. すなわち前報¹⁾²⁾で提案したさびこぶ生成機構が模倣冷却水中でもよく適用できる.

Fig. 10 に ミルスケール付き炭素鋼表面における酸素還元反応速度を回転円板電極法で測定した結果を示す. 比較のために酸洗した炭素鋼と白金電極についても測定した. 試料溶液として空気を吹き込んだ N5 溶液を用いた. 一定電位で比較した酸素還元反応の電流密度は白金と比べて小さいけれども, ミルスケール付き表面と酸洗した炭素鋼表面とが, ほぼ同じ程度の酸素還元反応速度を示すことがわかった.

4 考 察

酸素を含む模倣冷却水中の炭素鋼表面に生成するさびこぶの発生要因を, 腐食防止剤を使用しない環境で検討した. さびこぶが発生しやすくなる環境側の要因として, 溶存酸素量, OH^- , M アルカリ度およびケイ酸成分などの濃度が高くなることが挙げられるが, 高濃縮開放循環冷却水はこの条件をすべて満足している. このような冷却水環境では, 炭素鋼の E_c が脱酸素した溶液中で測定した分極曲線の Tafel 線からずれ始める電位域より貴な位置 (活性/不働態遷移電位領域, Fig. 1 参照) に留まりやすく, 常にさびこぶが発生する. Cl^- や SO_4^{2-} などの腐食性陰イオンの効果はさびこぶ発生の動機と成長の両方に関与するものと思われ

る. Cl^- や SO_4^{2-} を含まない溶液では炭素鋼の E_c がさびこぶ発生電位域に留まりやすいけれども, 一方このような腐食性イオンが存在すると, これらがさびこぶ内部で濃縮してさびこぶ内の炭素鋼の活性溶解を促進する.

ミルスケール付き炭素鋼のさびこぶ発生実験開始初期の E_c の位置は酸洗試料の E_c よりも貴であり, 低濃縮模倣冷却水を含むほとんどすべての場合にさびこぶが発生した. ミルスケール表面の酸素還元反応速度は十分速いと判断できるので, 当然のことながらミルスケールの欠陥部からさびこぶが発生する.

一般に開放静止系で生成するさびこぶよりも通気系で生成するさびこぶの方が固く目立ちやすい. 活性/不働態遷移電位領域で生成する炭素鋼の酸化皮膜の強弱が冷却水中に含まれる成分と CaCO_3 などのスケールの存在によって影響されるので, 孔食の深さや広さに影響する要因の定量的検討は非常にむづかしいが, 定性的には, E_c が Fig. 5 のさびこぶ発生下限電位域に近づくほど孔食は広く浅くなり, $E_c \cong -0.5 \text{ V}$ 付近に近づくほど深く, しかも個々の孔食が孤立して発生する傾向が認められる (Fig. 6 参照).

Fig. 5 に示すさびこぶ発生電位領域は, その上限値については現在不明であるけれども, Pourbaix 図に示されている Fe_3O_4 あるいは $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の熱力学的安定領域とよい対応関係があることを指摘しておきたい.

栗田工業(株)総合研究所鈴木隆氏の有益な討論に感謝する. 卒研学生島田康史と玉村秀樹が協力した. 研究費の一部は昭和56年度文部省科学研究補助金(一般研究C)課題番号56550512によった.

参 考 文 献

- 1) 保田昌樹, 日根文男, 材料, **31**, 22 (1982).
- 2) 保田昌樹, 鈴木衣子, 日根文男, 腐食防食部門委員会研究集会資料, No. 22, 1 (1982).