耐海水装置材料の進歩*

木 島 茂**

1. はじめに

海水は有用な工業用冷却水として、年ごとにその使用量が増している。一方において、淡水資源の不足から海水淡水化工業も実用期に入り、各国において大型淡水化工場の計画が進められている。たとえばロスアンゼルスでは、造水容量 57 万 m^3/day 、原子力発電容量 180 万 kW、水のコスト 20 円/ m^3 、発電コスト 0.97 円/kWh という計画のもとで、1973 年を目標に建設が進められている。さらに海洋開発に対する関心が増大し、大陸棚を越える半潜式石油掘削装置、深海調査を目的とする超深海 (6000~10000m) 潜水船、海洋作業基地などの建造が行なわれている。さらに加えて海洋発電所の建設にも意欲的であり、セバーン河口 (英国) では 4000 億円の巨費を投じ、112 億 kW/year の海洋発電所が建設されつつある。

このように海水の利用度が高まるにつれ、それぞれの目的に適応した材料の選択に対する基準の確立、あるいは新しい材料を開発しようとする努力が、これまでになくなっている。たとえば INCO 社の Tuthill と Schillmoller¹⁾ は、耐海水材料の選択に対する手引きを、要領よくまとめている。また淡水化装置の開発研究を重点的に行なっている米国内務省塩水局は、装置材料の研究を含めて、300 を越える報告 (OSR 報告) を刊行している。その概要は西野と佐々木²⁾ によって引用されている。さらに米国の銅需要開発協会 (CDA) は、蒸留型淡水化装置の設計と運転に際して、重要な高温海水とかん水中之での銅合金の耐食性について、多数のデータを集積している。その概要は Fink³⁾ によって報告されている。もともと耐海水材料の本命は銅合金であるが、その選定と使用法に関しては、このごろ田中⁴⁾ が概説している。

ここでは、二、三の基本的問題を含めて、耐海水装置材料の概要を述べることとする。

2. 海水の腐食性

2.1 組成

海水の腐食性はおもに組成中の Cl^- に起因している。それは不働態化を困難とするか、局部的にそれを破壊し、応力のもとで割れの原因となる。誘致と破壊のどちらがもたらされるかは、金属の不働態化能に依存している。他のハロゲンイオンの作用は省略できる。ほかにいくらか腐食作用に影響する因子は、 SO_4^{2-} と HCO_3^- とである。汚染海水の腐食作用は、おもに H_2S に負っている。工業用廃水を含む海水中では、それぞれの場合で違う腐食因子が存在する。

開放海水の塩度 (salinity) は 32~36 ppt、塩素度 (chlorinity) は 18~20 ppt であるが、天然海水の多くは約 34 の塩度と 19 の塩素度をもち、そのときの電導度は 0.052127 cm/ohm である。表面および深海で行なわれる自然過程は、大洋の連続的循環に基づくから、溶解塩類の比較的割合は、地表上どこでも本質的に同じであるが、塩度は地形によってある程度の変化を示す。海水の汚染を $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ などの比によって推定できるのは、このような理由による。いわゆる汚染海水として工業的に問題となる冷却水の場合も、その汚染度を HS^-/Cl^- 、 $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$ で表わすことができる。

2.2 バクテリアと汚染

海水の汚染は工業用廃水に直接起因するものと、廃水または海水中に存在する有機物が、バクテリアによって分解されることに起因するものとに大別される。天然海水より人工海水の腐食作用が、一般に強く認められるのは、おもに有機物とバクテリアの存在に帰せられる。したがって高温 (約 70°C 以上) になると、その差は認められなくなる。

海水中における微生物腐食と関連して最も問題となるのは、硫酸塩還元バクテリアである。これにエネルギーを生じる同化反応において、硫酸塩、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、テトラチオン酸塩などを利用する。このバクテリアは偏性けん気性であるが、細胞物質の合成に必要な C を、 CO_2 以外の有機化合物から受取り、海水濃度に近い塩度の水中で最もよく発育し、活性を得るために Fe^{2+} 、 Mg^{2+} を必要とし、さらに Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- などがその発

* 昭和 44 年 7 月 12 日 受理

** Shigeru Kishima 住友化学工業(株) 新居浜製造所研究部

育を助長する⁹⁾。発育に好適な pH は 6.5~8.0 であるが、45~60°C 以上の中水では死滅する。還元に際して H₂S を発生し、環境組成を変えることがおもな腐食の原因をなす。その他バクテリアによる有機物の分解は CO₂ および NH₃ を生じる。

腐食と関連する汚染度として、銅腐食指数というものがある⁶⁾。これは定表面積 (0.25cm²) の Cu を、22hr 海水にひたした後の減量 (mg) で示され、清浄海水中で 6~7、汚染海水中で 12 以上の値を示すといわれている。田中⁷⁾ は COD, DO, NH₄⁺ 濃度、S²⁻ 濃度を考慮に入れた汚染度を提案している。これによると 10 以下が清浄海水、10~20 が軽度の汚染海水、20 以上が汚染海水とされている。この汚染度と銅合金の侵食度との関係を求めた例を図 1⁸⁾ に示す。

2.3 pH

大気と平衡する天然海水の pH は 8.1~8.3 であるが、最も普通には 7.5~8.2 の範囲にある。しかし CO₂ を除くとさらに高まる。海水中に含まれる全炭酸の量は、67~107ppm、NH₃ は 0.005~0.05ppm である。汚染海水の pH が低いのは、おもに H₂S の溶解に負っているから、短期間の汚染、あるいは軽度の汚染に対しては、pH を高めることが効果的である。その例を図 2⁹⁾ に示す。

海水中における CaCO₃、MgCO₃、および Mg(OH)₂ の溶解度は、淡水中のそれぞれ約 10 倍、30 倍、および 5 倍である。しかし CaCO₃、Ca(OH)₂、または高温で CaSO₄ の析出を伴わない海水の加熱は不可能である。Ca は約 pH 9.5 で最小溶解度を示し、それ以上では CaO₂H⁻ として溶解する。Mg は約 pH 10.5 で全く Mg(OH)₂ として析出する。硫酸処理した海水 (pH~4) はスケールを析出することなく、約 120°C (250°F) まで加熱することができるが、銅の腐食に対して有害であるから、酸を加えたのち脱気し、HCO₃⁻ を CO₂ として追い出し、さらに水酸化物を加えて pH をもどすことが行なわれている。120°C 付近で生じるスケールは種々の硫化物を含むが、150°C 付近ではおもに CaS を生じる。高温でかん水濃度が高くなると、CaSO₄ の析出が起こり始める。このスケールの除去はきわめて困難であるが、今日運転されている淡水化装置の多くは、約 95°C 以下の温度で操業されているから、硫酸塩スケールの問題は起っていない。

2.4 溶 存 酸 素

溶存酸素は一般の場合と同じく、腐食を促進するか腐食を抑制する。それは金属の性質と酸素量とに関係している。海水中的酸素量は海藻その他植物の光合成の結果として増加し、一方においてバクテリアの活動および魚類の生息は、その含有量を減少する。海水中的酸素量が大幅 (0~12ppm) に変化しているのは、このような理

図1 海水の汚染度と銅合金侵食度との関係⁸⁾

図2 3% NaCl 溶液によるアルミニウム黄銅の侵食度へ及ぼす H₂S と pH の影響⁹⁾

由による。

天然海水中的酸素量と腐食とを関連づける系統的研究は行なわれていない。Hache¹⁰⁾ は NaCl 濃度と酸素溶解度、および銅の腐食との関係を調査している。これによると水中への酸素溶解量は、濃度 10g/l まではほとんど一定 (9mg/l) であるが、そこを過ぎると次第に溶解度を減少し、NaCl 360g/l で O₂ が約 1ppm となっている。銅の腐食は 10g/l で約 2 倍となり、それ以後次第に減少し、360g/l で約 1/3 となる。Fink¹¹⁾ は脱気した海水とかん水の中での腐食データを多数かかげているが、溶存酸素を含むときの比較データは示されていない。表 1¹²⁾ は高温海水による腐食と酸素量との関係を示しているが、これによると高温の場合も、酸素量が増すと侵食も強くなることが示されている。ただし炭素鋼と鋳鉄は脱気下でもかなり腐食する。またステンレス鋼はスキマ腐食に弱いことが認められる。表 2¹³⁾ は pH 8 付近の脱気かん水による各種材料の腐食度を示す。銅の腐食がとくに大きいことが認められる。図 3¹³⁾ は 107°C の流動海水 (6ft/sec, CO₂ < 10ppm, pH 7.2~7.5) 中で、

図3 銅合金の侵食度に及ぼす溶存酸素の影響¹³⁾

表1 パイロットプラントの海水による腐食データ¹¹⁾

試 験 条 件			
温 度 [°F]	320 (100 psi)	180	290 (70 psi)
海水流速 [ft/sec]	5	5	5
pH	7.0	6.7	6.2
溶存酸素 [ppm]	0.0	トレース	15.0
材 料	侵 食 度 [in/year]		
モネル 400	0.001	0.0017	0.020
316 型ステンレス鋼	0.0002	0.0007	0.013
304 型ステンレス鋼	0.0001	0.009	0.012
炭 素 鋼	0.06	0.09	—
70/30 白銅	0.001	0.004	0.05
90/10 白銅	0.001	0.008	0.09
アルミニウム黄銅	0.001	0.005	0.06
アルミニウム青銅	0.001	0.004	0.045
アドミラルティ	0.002	0.006	0.28
銅 鉄	0.03	0.05	—

注 316 型と 304 型は絶縁スペーサー下に通電孔食

銅合金の侵食度と溶存酸素量との関係を求めた結果を示す。

2.4 温 度

寒季に取付けたコンデンサーチューブが、暖季に取付けたものにくらべて良い実績を示すのは、保護皮膜の形成に帰してよいだろう。昇温による腐食反応の促進と、酸素減少に基づく抑制効果とを、分離することは一般にむずかしい。とりわけ伝熱面腐食を考えると、かなり複雑な事態となる。表 3⁹⁾ は脱気海水中において、156 日間のスプールテストを行なった結果で、130°F (55°C) から 250°F (120°C) までの温度効果が示されている。なおかん水濃縮度が高まると、脱気下での腐食は減少する。

2.5 流 速

流速の影響を酸素拡散の立場から説明すると二様になる。一つは流速に比例して腐食度が増すときで、一つは途中で不働態化する場合である。ステンレス鋼が高流速

表2 脱気かん水中の腐食¹²⁾ [mm/year]

試 験 番 号	1	2	3	7	12
温 度 [°C]	118.3	110.0	104.4	85.0	48.9
濃 縮 率	1.0	1.2	1.4	2.0	3.0
モネルメタル	0.005	0.003	0.003	0.003	0.003
316 型ステンレス鋼	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
304 型ステンレス鋼	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
10% 白銅	0.008	0.005	0.003	0.005	0.005
アルミニウム黄銅	0.008	0.005	0.003	0.005	0.003
低合金鋼 (C)	0.221	0.193	0.234	0.279	0.226
" (Y)	0.224	0.191	0.224	0.236	0.226
炭 素 鋼	0.330	0.279	0.305	0.356	0.208

表3 フリーポートにおける脱気海水の156日間腐食⁹⁾
(エバポレーターに入る前の熱交換サーキットにおいて)

ス プ ール	8		9		10		11		12		13	
試 験 場 所	熱 交 211 水 室 入 口		熱 交 309 水 室 入 口		熱 交 307 水 室 入 口		熱 交 305 水 室 入 口		熱 交 303 水 室 入 口		熱 交 201 水 室 出 口	
平均温度 [°F]	134		165		186		212		230		250	
侵 食 度 [mpy]	mils/		mils/		mils/		mils/		mils/		mils/	
最大孔食深さ [mil]	year		year		year		year		year		year	
炭 素 鋼	10	なし	12	なし	17	なし	23	なし	29	なし	19	貫通
304 型ステンレス鋼	0.2	20C	0.5	30C	0.5	貫通C	0.1	貫通C	0.3	19C	0.1	15P
316 型ステンレス鋼	<0.1	5C	0.1	14P	0.2	30P	0.2	27P	0.2	18C	0.1	21P
20 合 金	<0.1	4C	0.2	10C	0.4	52P	0.4	67P	0.2	15C	0.1	7C
モネル 400	3.4	なし	2.2	なし	1.3	なし	0.7	なし	0.8	なし	0.6	なし
70/30 白銅	4.1	なし	3.1	なし	1.7	なし	1.5	なし	1.0	なし	0.5	なし
90/10 白銅	3.7	なし	3.1	なし	1.8	なし	0.7	なし	1.1	なし	0.5	なし
アルミニウム黄銅	4.9	なし	3.8	なし	2.3	なし	1.5	なし	1.1	なし	0.6	なし
アドミラルティ	4.5	なし	3.6	なし	2.2	なし	1.9	なし	1.2	なし	0.8	なし
銅 鉄	8.3	なし	13	なし	20	なし	26	なし	31	なし	16	なし
ニレジスト1型	3.4	なし	5.5	なし	6.6	なし	8.0	なし	8.4	なし	3.2	なし
ニレジストD-2型	5.2	なし	6.9	なし	6.5	なし	7.7	なし	8.6	なし	3.6	なし

- 注 (1) 溶存酸素 40~600 ppb, かん水濃縮係数 0.8~1.1, pH 6.2~7.8, 13を除き中程度の流速
 (2) 試験期間 156 days, Pは孔食, Cはスキマ腐食
 (3) 304型と316型の侵食度はおもに孔食による
 (4) 試験片厚さ 0.039~0.040 in

(注) ・印は2300-5600ft深海でのデータ

図4 静かな海水 (2 ft/sec 以下) 中にひたした各種金属材料の代表的侵食度¹⁾

図5 パイプとチューブ範囲での海水流速¹⁾

海水 (汚染水を含め) 中で満足に用いられるのは、後者の場合の代表的例である。各種材料に対して流速を規定しているのは¹⁰⁾、過大流速に基づくエロージョンを予防するためである。静かな海水から流動海水による各種材料の侵食度 (mils/year, mpy) を図4¹⁾、図5¹⁾、および図6¹⁾に示す。田中⁴⁾はアルミニウム黄銅系の設計流速として1.8~2.0 m/sec を推せんしている。304型および316型ステンレス鋼は、1.5 m/sec の流速で使用しても、チューブ表面が清浄に保たれないかぎり、孔食の危険にさらされる。孔食に対する一般的傾向は図7¹⁾に示されている。図8⁴⁾は3% NaCl 溶液 (室温) による流動効果を、銅合金について求めた結果を示す。図9¹³⁾は107°Cの流動海水 (O₂ 75~100 ppb, pH 7.0~7.5, CO₂ < 10 ppm) による銅合金の腐食と流速との関係を示す。

2.6 電 導 度

海水は良好な電解質であるから、自然電位列腐食 (galvanic corrosion) を起こしやすい。ただしカソード

図6 ポンプと動水翼範囲での海水流速¹⁾

(注) (1) ・印は2300-5600ft深海でのデータ

(2) 炭素鋼は浅い丸底の孔食、ステンレス鋼は針のような孔食

図7 静かな海水 (2 ft/sec) 中での孔食¹⁾

図8 管内流速と銅合金の侵食度 (3% NaCl, 室温)⁴⁾

支配のもとにおかれた自然電位列腐食は、カソードの材質に影響されない。また面積比が効果的にアノードとな

図9 銅合金の侵食度に及ぼす流速の影響¹³⁾

表4 自然電位列腐食に対する抵抗¹⁾
(バルブとバルブトリム)

本体材料	トリム		
	黄銅または青銅	モネル 400	316 型ステンレス鋼
銅 鉄	保護される	保護される	保護される
オーステナイト系鋼鉄	保護される	保護される	保護される
マンガン青銅	条件により変わる	保護される	保護される
70/30 白銅			
モネル 400	不満足	作用なし	条件により変わる
20 合金	不満足	条件により変わる	条件により変わる

注 (a) 青銅トリムは本体の保護皮膜が安定に保たれる流速のもとでは本体に対してアノードとなる。

(b) 両者の自然電位列は近似しているから、孔食およびスキマ腐食の条件下では 316 型がそれを免れるような十分なカソード防食を受けない。

表5 静かな海水中にひたしたスキマに対する許容度¹⁾

不活性	有用な抵抗			抵抗なし (スキマから深い 孔食を発生する)
	最高	良	かなり良 より抵抗小	
Ni-Cr-Mo	90/10 白銅 (1.5 Fe)	オーステナイト系 Ni 鋼鉄	Ni-Fe-Cr	316 型ステンレス鋼
ハステロイ C	70/30 白銅 (0.5 Fe)	銅 鉄	825 合金	Ni-Cr 合金
チタニウム*	青銅	炭素鋼	20 合金	304 型ステンレス鋼
625 合金	黄銅		モネル 400 鋼	400 系列ステンレス鋼

* 熱海水では敏感となる。

る金属の腐食を促進するのは、カソードの水素過電圧が小さいときである。表 4¹⁾ に海水ポンプとバルブトリムにおける自然電位列腐食の傾向を示す。

海水の電導度は温度に純感であるが、希薄塩水の電導度はきわめて敏感である。たとえば塩度 1.84ppt の塩水の電導度は、0°C から 25°C まで昇温すると約 2 倍とな

図10 深海の溶存酸素量、塩度および温度変化¹⁵⁾

る。河口水を利用する場合などで、注意しなくてはならない点である。海水が良好な電解質であることは、一方においてスキマ腐食を起こしやすい基盤を与えている。表 5¹⁾ はスキマ腐食に対する金属材料の性向を示す。

2.7 深 度

鋼ぐいの腐食が酸素供給度の高いしぶき帯 (sprash zone) で著しいことは、昔からよく知られている。図 10¹⁵⁾ は深海にわたる塩度、溶存酸素、および温度の変化を示す。塩度は約 1000m まで次第に減少するが、それ以上の深度では大差がない。溶存酸素は約 800m を谷として次第に減少し、それを過ぎると再び増加する。温度は深度とともに減少するが、1100m 以下での減少はゆるやかである。

Reinhart¹⁵⁾ は 1430m 深海での腐食試験を行なっている。それによるとアルミニウム合金、マグネシウム合金の腐食 (孔食とも) が表海より多く、銅合金が均一に腐食し、400 系列ステンレス鋼が通常のように侵食され、300 系列ステンレス鋼が侵食されなかったことが報告されている。

3. 耐海水装置材料の進歩

3.1 耐 海 水 鋼

鋼材は最も安い材料として、広く海水を使用する装置に用いられている。港湾施設、船舶、臨界工業地帯の構造物、海中作業基地、海中石油掘削装置などの主要部分が、鋼材によって建造されている。海水による鋼の腐食は海洋帯によって違いがあるが、一般に腐食が著しい帯はしぶき帯であり、ついで浸漬帯 (submerged zone) および潮せき帯 (tidal zone) である。図 11¹⁶⁾ は海中へ打ち込んだ鋼ぐいの腐食例を示す。なお海水による鋼の腐食は、季節的要因に敏感であり、腐食生成物中の硫化物含有量、ならびにフジッポ付着量と比例することが示

表6 耐海水鋼の種類

種 類	メーカ	化 学 成 分 %									降 伏 点 [kg/mm ²]	引張り強さ [kg/mm ²]	伸 び [%]
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Al			
マリナーズ チール	八幡、富士、 川鉄	≤0.22	≤0.10	0.60~ 0.90	0.08~ 0.15	≤0.04	≥0.50		0.40~ 0.65		≥36	≥50	≥18
N.K.K. マリン	日本鋼管	≤0.20	≤0.50	≤0.90	0.07~ 0.15	≤0.04	0.20~ 0.60	0.20~ 0.80			"	"	"
CR 4	住友金属	≤0.15	≤0.55	≤1.20	0.07~ 0.15	≤0.04	≥0.20	0.30~ 0.80			"	"	"
NEP- TEN-50	三菱製鋼	≤0.13	≤0.50	≤0.60	0.08~ 0.15	≤0.03	0.60~ 1.5	0.50~ 3.0		0.5~1.5	"	50~60	≥25
" 60	"	≤0.18	"	"	"	"	"	"		"	240	60~70	≥20

されている¹⁷⁾。

現在国内で市販されている耐海水鋼の成分、および機械的性質を表6に示す。耐海水性改良の目的で添加されている元素は、P, Cu, Cr, Ni, および Al である。Brauns と Schwenk¹⁸⁾ によると、しぶき帯では P-Cu-Cr-Ni 鋼が、普通鋼にくらべて腐食しにくい、潮せき帯および浸漬帯では、必ずしもまさっていないことおよび、Si+Mn 量の多い鋼がよい耐海水性を示したことが報告されている。合金元素の影響は Larrabee¹⁹⁾, Eisenstecken¹⁹⁾, および Forgeson²⁰⁾ によっても報告されているが、必ずしも見解が一致していない。

耐海水鋼は最近開発された材料であるが、十分な耐食材料でなく、しぶき帯にくらべて浸漬帯での耐食性改良が劣り、P を含むためねばさに欠き、厚板の溶接性が劣るなどの問題点を含んでいる。

3.2 銅 合 金

純銅(脱酸銅)は清浄海水に対し、流速 1m/sec 以下で使用できるが、汚染海水に対しては使用できない。As および Be の添加は、耐海水性向上になんら寄与しない。高ニッケル合金およびステンレス鋼と接触すると、自然電位列的に腐食され、アルミニウム合金と接触すると、反対にそれを侵食する。

α 黄銅に属する葉きょう黄銅 (70Cu/30Zn), アドミラルティ (70Cu/29Zn/1Sn), アルミニウム黄銅 (76Cu/22Zn/2Al) は、脱亜鉛防止の目的で 0.02~0.06% の As を添加して用いられている。最も広くコンデンサーチューブとしての実績が多いものは、アルミニウム黄銅である。表7は火力発電所での実績を示す。アドミラルティの限界流速は 1.0m/sec で、アルミニウム黄銅にくらべてかなり低い。α+β 黄銅に属するマンツメタル (60Cu/40Zn) とネーバル黄銅 (60Cu/39Zn/1Sn) は、脱亜鉛の見地から海水に対して好ましくない。ただし肉厚のチューブプレートなどに用いられることもある。Sn は脱亜鉛抑制剤であるが、1% 程度ではそれほど効果がない。Mn を加えた高張力黄銅は、しばしばマンガング銅と呼ばれている。一般には Mn のほか適量の Al, Ni, および Si を含んでいる。かつて船舶用スクリュウとして用いられたが、ここ数年前から Ni か Mn を

図11 海中へ打込んだ鋼ぐいの腐食と深さとの関係¹⁹⁾

含むアルミニウム青銅に置き換えられつつある。H/T 黄銅 (50~60Cu/1Sn/1.5Al/Zn) も、耐海水用として用いられている。

青銅とは原則として Cu-Sn 合金である。リン青銅 (P<0.4%) は 7~8% までの Sn を含んでいるが、その耐海水性は純銅と大差がない。ただし Sn 含有量が高いものほど耐食的である。鑄造用としては最大 18% Sn までを含んでいる。住友軽金属工業(株)が開発した AP ブロンズ²¹⁾ は、5.5~7.0% Sn, 0.1~0.3% Si, 0.7~1.3% Al, Pb<0.07% を含み、とくに汚染海水に対して強く、最近その実績を重ねつつある。

アルミニウム青銅は 4~7% Al を含む α 合金と、9% Al 以上を含む α+β 合金とに分けられる。ともにすぐれた耐海水性を示し、ポンプケーシング、スターンチューブ、チェーンその他浸漬帯部品として、広く新しい用途を開拓している。二相合金は 565°C で β 相が分解し、海水に侵食されやすい γ 相を生じるから、600°C 以上から急冷する必要がある。9~10Al/5Ni/5Fe, またはこれに 2.5% までの Mn を加えたもの、および Mn 含有量を 12% まで高めたアルミニウム青銅は、海水中で

表7 日本事業用火力発電所に設備されたコンデンサーチューブ統計⁴⁾

管 材	大正 元～10年	大正 11～15年	昭和 元～5年	昭和 6～10年	昭和 11～15年	昭和 16～20年	昭和 21～25年	昭和 26～30年	昭和 31～35年	昭和 36～40年	総 計
アドミラルティ黄銅 (BsTF-1)	32,438 (100.0)	75,186 (83.5)	128,505 (94.3)	59,205 (42.2)	144,483 (49.3)			9,612 (5.0)			449,429 (18.3)
マンツメタル		11,962 (13.2)	2,680 (2.0)								14,642 (0.6)
ネーバル黄銅		3,043 (3.3)	5,000 (3.7)	10,300 (7.4)							18,343 (0.7)
アルブラック(BsTF-2)		[5,720]	[20,926]	64,080 (45.7)	147,893 (50.7)	53,610 (100.0)	26,392 (100.0)	147,744 (77.8)	406,002 (80.9)	656,548 (66.2)	1,502,219 (61.2)
アルミニウム黄銅(輸入)								12,707 (6.7)	40,482 (8.1)	67,440 (6.8)	120,629 (4.9)
アルミニウム黄銅(国産)				6,570 (4.7)				20,091 (10.5)	55,416 (11.0)	198,562 (20.1)	280,639 (11.5)
30% 白銅 (CNTF 2)										4,792 (0.5)	4,792 (0.2)
AP ブロンズ										57,820 (5.8)	57,820 (2.3)
Ni メッキ管										6,282 (0.6)	6,282 (0.3)
合 計	32,438 (100.0)	90,191 (100.0)	136,185 (100.0)	140,105 (100.0)	292,376 (100.0)	53,610 (100.0)	26,392 (100.0)	190,154 (100.0)	501,900 (100.0)	991,444 (100.0)	2,454,795 (100.0)

注: () 内は百分比

「 [] 」内は昭和6～10年の間にアドミラルティ黄銅、マンツメタル、ネーバル黄銅の換装に用いられたアルブラック

表8 砲 金 組 成²²⁾

型	Cu	Sn	Zn	Pb	Ni	BS 規 格	水 密 性**
アドミラルティ砲金 (G 青銅)	88	10	2	—	(1~2)*	1400-G 1	劣
オンスメタル	85	5	5	5	—	1400-LG 2	良
—	86	7	5	2	—	1400-LG 3	中 間
B.N.F. 砲金	87	7	3	3	—	1400-LG 4	良
INCO 改良 Ni/Pb	85	6.5	3	3.5	2	—	良
INCO 改良 Ni/Vee	残	6~7	1.5~2.5	0.1~0.5	5~5.5	—	良

* Ni を含むことあり ** 高温錆込み

の腐食疲労、キャビテーションなどに強く、プロペラ材としての用途を広めつつある²²⁾。

砲金は本質的に Sn, Zn, Pb を含み、ときにはさらに Ni を添加した銅合金鋳物である。表 8²²⁾ にその組成を示す。これらのうち上列の 2 つは古典的砲金である。下列の 3 つは高温での水密性を改良したものである。いずれも良好な耐海水性と機械加工性をもっている。

白銅 (キューブロニッケル) はおもに高級船舶とか、艦艇のコンデンサーチューブとして用いられている。95/5 白銅は上記の目的に対して満足でない。90/10 白銅は最も広く用いられているが、海水に対する耐食性と耐エロージョン性を向上するため、1.4% Fe+0.4% Mn (ふつう 1.5% Fe と呼ぶ) を添加して用いる²³⁾。さらに高級な 80/20 白銅および 70/30 白銅も、広く海水を扱う装置に用いられているが、やはり Fe と Mn (0.5~1.0%) を加える必要がある。白銅中の Ni が多いほど耐海水性と耐エロージョン性がよくなる。たとえば限界流速は、80/20 白銅で 3m/sec、70/30 白銅で 4m/sec となる。しかし汚食とはく離腐食 (exfoliation) に対する抵抗は、Ni の増加とともに減少する。70/30 白銅は給水処理剤の分解アンモニアに耐える材料として、空気抽出部に使用

されてきたが、最近では管外面に Ni をメッキした銅合金管²⁴⁾ も広く採用されている。

海水が NH₃ で汚染されるにつれ、銅合金の応力腐食割れに対する考慮が必要となったが、最も感受性の強い黄銅系においても、その事例はまれである。たとえばアルミニウム黄銅の場合でも、淡水を用いた熱交換器での割れ事例が多い。

3・3 ステンレス鋼

海水中でステンレス鋼が満足に使用されたとしたら、それは次のいずれかの場合である。すなわち (1) 故意に偶然にカソードの電気防食を受けていたとき。(2) 流速が大きく海水中に含まれている固形不純物の付着が起こらなかったとき。(3) 浸漬の期間が短かったときである。

ステンレス鋼が局部的侵食に弱いのは、海水中におけるその自己不働態化能と、それを局部的に破壊しようとする Cl⁻ の活性化能との競争的作用に起因している。その結果は孔 (点) 食という欠陥として現われる。したがってまたスキマ腐食、滞積物腐食、付着物腐食、汚食に対しても弱い。ステンレス鋼の海水中での孔食は、むしろ点食というにふさわしく、針でさしたような孔があ

く。実装置で点食が発生する局部は、鋼表面に現われている欠陥部（粒界とか介在物など）より、外来的に付着した異物の底である場合が多い。

高張力ステンレス鋼は海水中で、水素脆化に基づくおくれ破壊（応力腐食割れともいう）を起こしやすい。とくに 400 系列ステンレス鋼中のマルテンサイト系、析出硬化型ステンレス鋼は、この種の割れに敏感である。オーステナイト系ステンレス鋼でも強加工を与えると、海水中で割れるようになる。この系のステンレス鋼の使用に際しては、とくに伝熱面での応力腐食割れに対する考慮が必要である。

近年、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼へ N を添加し、降伏強さを高めることが行なわれている。これにつれて N が全面腐食、粒界腐食、スキマ腐食、応力腐食割れ、および腐食疲労へ及ぼす影響も研究されている²⁵⁻²⁸⁾。しかし N の添加が孔点抵抗を高めるかどうかについては、かなり意見がくい違っている²⁹⁾。N の効果を認める例として、表 9²⁸⁾ に示す実験結果をかかげる。

もしそれが汚食と微細固体の付着を妨げるなら、ステンレス鋼は流動海水中で満足に使用できる。したがって海水を扱うポンプとして 304 型が、またバルブとして 20 合金が広く用いられている。とくに汚染海水を処理するポンプとしては、銅合金よりすぐれた実績をもっている。流速 2m/sec のもとで、316 型が孔食に耐えたという報告³⁰⁾もあるが、一方において 3m/sec の流速下で、長時間にわたって実施したモデルコンデンサー試験の結果、現用ステンレス鋼の実用性を否定した報告もある^{31,32)}。316 型チューブの実績によると、週 1 回の掃除その他保守上、かなりの手数がかかることが報告されている³³⁾。

ステンレス鋼の耐海水孔食性を改良するゆき方として、 $\alpha+\gamma$ 合金の開発が着目されている。たとえば NTK-R4 あるいはこれに類するステンレス鋼が、国内で開発されている。これらの合金は 25~27% Cr, 2~5% Ni, 2~4% Mo を含み、細粒化の目的で Cr の 1/100 までの N を加えている。表 10³⁴⁾ は NTK-R4 のモデルコンデンサーによる試験結果を示す。また Sandvik 社の 3RE60 (0.03C/1.6Si/18.5Cr/4.7Ni/2.7Mo) のような低 Cr 系二相合金も市販されているが、海水に対する実績は疑わしい。

3.4 その他の材料

チタニウムとその合金は耐海水材料として、現在のところ最も信頼性の高い材料であるが、全面的採用に対しては価格の点から難色がある。限界流速も 10m/sec を越え、耐エロージョン性もきわめて良好であるが、チタニウムの不動態特性（ステンレス鋼と違って機械的である）からいって、重金属イオンによる侵食に鈍感である反面、高温の海水とかん水中でのスキマ腐食に敏感であ

表 9 酸素を導入した 5% NaCl 溶液 (40°C と 80°C) 中で測定 (10 μ A/cm² で決定) した 316L 型鋼の孔食電位と N 含有量との関係²⁸⁾

N 含有量 [%]		
	40°C	80°C
0.057	350~360	190~140
0.14	810~820	250~310
0.25	1000~960	325~350
0.29	1000	460~405
0.35	960~963	380
0.20*	740~720	

* B 0.006% を含む
表中 960 mV 以上は破壊電位（孔食なし）

表 10 K 火力発電所内模型復水器管試験結果³⁴⁾

材 料	孔 食 数*	あらさの最大値 [μ]
NTK-R4	0	4
304 型ステンレス鋼	28	6
317 型ステンレス鋼	5	10
カーボンター 20	14	4
アルミニウム黄銅	0.14**	56

* 深さ 0.1mm 以上のもの

** 局部腐食の最大値 (mm)

る。価格の点についてはたとえば、Westinghouse に建設 (1965) された多段フラッシュ型蒸発器のように、薄肉管の利用が推せんされる³⁵⁾。

Fink³⁶⁾によると、120°C 以上のかん水に対しては、チタニウムが最も有利な材料であるという。ただしスキマ腐食を起こす懸念のある部分には、Ti-Pd 合金を使用する必要がある。米国での実績³⁷⁾によると、脱気した高温 (120°C) 海水中で、約 5 か月間使用したチタニウム管にも、なんら侵食が認められていない。

アルミニウムは重金属イオン（とくに Cu^{2+} ）を含まない海水、脱気した高温かん水を扱う場合に用いられる。とくにフラッシュ型淡水化装置材料として、最近注目をあびている。昨年運転を開始した Wrightsville Beach のデモンストレーションプラントには、多量のアルミニウム伝熱管、バッフルプレート、チューブシートが採用されている³⁷⁾。ただしアルミニウムの寿命は、白銅の約 1/4 を目標としているようである。Alcoa³⁸⁾の実験によると、3.5% NaCl (120°C) を 3.3m/sec の流速で流しても、エロージョンを起こさなかったことが認められている。

3.5 淡水化装置材料

淡水化装置の方法はいろいろあるが、現在各国で運転されている大型 (950m³/day) 淡水化装置 (約 50 基) の大部分は蒸発法、とくに多段フラッシュ法によっている。この場合、伝熱管のコストは建設費の約 40% を占めている。表 11³⁹⁾ は多段フラッシュ蒸発装置に用いられる材料の例を示す。伝熱管材料としておもに白銅とア

表 11 多段フラッシュ型淡水化装置各部の材質³⁹⁾

配管		径 8 in 以下		径 8 in 以上
		炭素鋼 ポリエステル ポリオキシン ファイバードラス		炭素鋼 ライニングした炭素鋼
管	循環かん水 { 250°F 以下 250°F 以上 }	10% 白銅 高ニッケル合金		10% 白銅または高ニッケル合金をクラッドした炭素鋼
	未脱気海水	Transit. PVC ネーパル黄銅 低 pH の場合は ポリエステル エポキシ ファイバードラス		Transit. コンタリット セメントまたはコール タール被覆を行なった鋼
	生産水	炭素鋼等		
熱交換 チューブ	脱気海水 { 250°F 以下 250°F 以上 }	アルミニウム黄銅		10% 白銅
	未脱気海水 { 250°F 以下 250°F 以上 }	アルミニウム黄銅		NA
	脱気かん水 { 250°F 以下 250°F 以上 }	アルミニウム黄銅		10% 白銅
チューブシート		チューブと同じような材質またはそれをクラッドした鋼		
水 室	未脱気海水	コールタール、ゴムまたはセメントで被覆した炭素鋼		
	脱気かん水 { 250°F 以下 250°F 以上 }	炭素鋼、ライニングした炭素鋼 10% 白銅または高ニッケル合金でクラッドした炭素鋼		
ポン プ 類	海水 {	インベラ部 316 型ステンレス鋼	ケーシング部 316 型ステンレス鋼	シャフト 316 型ステンレス鋼
	かん水再循環	モネル	高ニッケル鋼	モネルまたは 316 型ステンレス鋼
	生産水	青銅	青銅	
ベ配 ント 管	ステージベント { 250°F 以下 250°F 以上 }	ブラстックス、ブラック鉄 青銅		
エエ ジ フ タ ー	蒸気ゼット、細管、ディフュー ザー	316 型ステンレス鋼		
	インターコンデンサー シェル 部、チューブシート、パッフル	316 型ステンレス鋼		
	水 室	陽極装備炭素鋼 316 型ステンレス鋼またはエポキシ補強ガラスファイバー		

ルミニウム黄銅が用いられているが、これらの耐食性は必ずしも十分でなく、造水費の低減を困難にしている。桐野⁴⁰⁾は最近淡水化装置材料の概要をまとめているが、その結語において、(1) 低温フラッシュ法によるアルミニウム合金管の使用、(2) 十分な脱気、脱炭酸を前提とする鋼管の使用、(3) 補修費不要を前提とした薄肉チタニウム管の使用、(4) クリーニング法を前提としたステンレス鋼管の使用、(5) 新材料の開発を、対策としてあげている。もっともなことである。

お わ り に

海水およびかん水に耐える金属材料として、スキマ腐

食へ対する欠点を除くと、現在最も信頼できるものはチタニウムとその合金である。そのほかのもので、安価な耐海水材料として画期的な材料が、開発される見込みは少ない。したがってそれぞれの適性を把握し、電気防食、コーティング、ライニング、インヒビターの利用などの防食手段の併用が、適材の選択とともに重要である。またプロセスの変更、防食設計、製作、保守の各面からも、装置材料の寿命を長くするような考慮が払われなくてはならない。いずれの場合も、材料だけに負荷をかけることは安易な考え方であるといえる。本文を通じて、なんらかの問題点が見出されれば幸である。

文 献

- 1) Tuthill, A.H. and Schillmoller, C.M.: Guidelings for Selection of Marine Materials, INCO Tech. Bull. A-404, (1966)
- 2) 西野知良・佐々木利夫: ケミカルエンジニアリング, 13, 985, 1043, 1150 (1968)
- 3) Fink, F.W.: Alloy Selection for Heat Exchanger Service

- in Seawater Conversion Plants, BMI Rep., June, 1966
- 4) 田中礼次: 配管材料, 10, 152 (1968)
- 5) 木島 茂: 材料, 13, 490 (1964)
- 6) Rogers, T.H.: J. Inst. Metals, 76, 597 (1950)
- 7) 田中礼次: 用水と廃水, 6, 239 (1964)
- 8) 田中礼次: 住友軽金属技報, 6, 71 (1965)

- 9) 佐藤史郎：住友軽金属技報，6，42 (1965)
- 10) Hache, A.: *Rev. Metall.*, 62, 76 (1965)
- 11) May, T.P., et al.: Sea Water Corrosion and Elevated Temperature, Dechema-Monographien Bank 47, 253 (1962)
- 12) 火力発電技術協会海水淡水化委員会報告，1966
- 13) Schrelber, C.F., et al.: *Mat. Prot.*, 7, No.10, 20 (1968)
- 14) Tracy, A.W., et al.: *Trans. ASME, J. Eng. Power*, 87, 11 (1967)
- 15) Reinhart, F.M.: U.S. Dep. of the Navy, Naval Civil Eng. Lab. Tech. Note N-605, June, 1964
- 16) Larrabee, C.P.: *Corrosion*, 14, 21 (1958); 15, 526 t (1959)
- 17) 島田春夫ほか：防蝕技術，18，148 (1969)
- 18) Brauns, E. and Schwenk, W.: *Stahl u. Eisen*, 87, 713 (1967)
- 19) Eisenstechen, F. and Stinnes, W.: *Arch. Eisenhüttw.*, 27, 469 (1956)
- 20) Forgeson, B.W., et al.: *Corrosion*, 16, 105 t (1960)
- 21) 深井誠吉ほか：住友軽金属技報，5，317 (1964)
- 22) Maritimer: *Anti-Corrosion*, 14, No.8, 17 (1967)
- 23) Hunt, J.R. and Bellware, M.D.: Ocean Eng. Hardware Requires, Copper-Nickel Alloys, presented in Third Annual MTS Conference, June, 1967
- 24) 田中礼次：住友軽金属技報，5，266 (1964)
- 25) Jesper, H. and Wassling, W.: *Werk. u. Korros.*, 18, 453 (1965)
- 27) Spähn, H., et al.: *Chemie-Ing. Tech.*, 38, 407 (1966)
- 28) Steesland, C.: *Anti-Corrosion*, 15, No.5, 8 (1968)
- 29) 木島 茂：第15回腐食防食討論会予稿集，20 (1968)
- 30) Peterson, M.H. and LEnnox, T.J.: NRL Memorandum Rep. 1795, June, 1967
- 31) Sutton, F.: Res. Devel. Rep. 910027, NS 643-078, Jan., 1959
- 32) Niederberger, R.B.: *Trans. ASME, J. Eng. Power*, 88, 410 (1966)
- 33) Hoskinson, D.W., Kuester, C.K.: *Trans. ASME, J. Eng. Power*, 87, 401 (1965)
- 34) 日本金属工業(株)技術資料，1968
- 35) Ivins, V.S.: *Power Eng.*, Chicago, 69, No.7, 52 (1965)
- 36) Fink, F.W.: PB Rep. 171344, 1960
- 37) OSW Res. Devel. Rep. No.225, 1966
- 38) Wei, M.W. and Wanderer, E.T.: presented in 1966 National Metal Congress, 1966
- 39) Second Annual Rep. Saline Water Conversion Demonstration Plant, Point Loma 1, San Diego, California, PB Rep. 166247,
- 40) 柳野秀夫：防蝕技術，18，2 (1969)

金 属 ラ イ ニ ン グ 技 術 の 進 歩*

吉 本 淳 巳**

1. 結 言

最近化学工業特に石油化学工業の発展にともない従来の代表的耐食金属材料であるステンレス鋼に代って、銅、アルミニウム、ニッケル合金、チタン、ジルコニウム、タンタルなどの高級耐食材料が多量に使用されるようになった。

ここではこれらの高級耐食材料による新しいライニング技術、特に爆圧接法に重点を置いて、ライニングの設計法、加工法、実施例について記述する。

2. ライニングの方法

ライニングの目的は高価な材料を使用して、強度を持たせる安価な材料の内面にできるだけ薄く内張りすることであり、(1) ルーズライニングと (2) 爆圧接によるライニングに分けられる。

ルーズライニングは部分的な機械的拘束を含み、母材とライニング材が冶金学的に接合しないでただ密着して

いる構造であり、爆圧接によるライニングは爆薬による高エネルギーにより冶金学的に接合しているものである。

2・1 ルーズライニング

異種金属との接合が困難な金属をライニングする場合には母材およびライニング材の種々の特性、使用条件などを十分考慮して設計、加工、検査を行なう必要がある。以下それらの要点について記述する。

(1) 耐食材料は価格が高いため耐食性を要求される接ガス部、接液部分のみに特殊金属材料を使用し、強度は母材で持たせる構造とする。この場合、普通ライニング材は強度に入れないで設計計算をするが、クラッド材を使用する場合は溶接継手の形式によりライニング材を強度の一部として計算して差支えない。母材の選定はふんい気、使用温度、使用圧力、大きさ、電食、熱膨張係数などを考慮して決めることが必要であるが、一般には炭素鋼を使用する。

(2) 異種金属との溶接が困難な材料をライニングする場合には従来のストリップライニングに対して広い板によるライニング方法を採用する。母材で予め構造物を製作しておいて、その内面にライニング材をライニングするが、ライニング以前に本体内面はキズや欠陥がない

* 昭和44年6月2日 受理

** Atsumi Yoshimoto 株式会社神戸製鋼所 化工機本部プロジェクト部