軟鋼のエロージョン・コロージョン*
(第2報, pH および塩素イオンの影響)南 條 弘^{*1}, 倉 田 良 明^{*2}
浅 野 修^{*2}, 真 田 徳 雄^{*1}Erosion-Corrosion of Mild Steel
(2nd Report, Effect of pH and Cl Ions)Hiroshi MANJO, Yoshiaki KURATA,
Osamu ASANO, and Norio SANADA

The effects of pH and Cl ion concentration on erosion-corrosion of mild steel in aqueous solutions were investigated using an impingement jet flow apparatus. It was found that the mass loss in ion-exchanged water decreased with jet velocity, and the mass loss in the water with 6.7 ppmCl reached a peak at 0.1 m/s. Such a peak appeared in the case of the other solutions, but the peak value depended on pH, and was absent when $\text{pH} > 6.5$, because the increase of pH suppressed the breakdown effect of the Cl ion. A large number of pits were generated on the mild steel subjected to the solutions with Cl ions, probably because the Cl ions caused breakdown of parts of the protective film.

Key Words: Fluid Mechanics, Erosion-Corrosion, Metallic Materials, pH, Cl ion, Velocity, Jet, Mild Steel

1. 緒 言

地熱利用⁽¹⁾, 石炭の液化⁽²⁾および原子力発電⁽³⁾などのプラントにおいて, 流体の流れ(機械的作用)が腐食を著しく加速するエロージョン・コロージョンがしばしば問題となっている。この問題の中から, 前報⁽⁴⁾(第1報とする)では, 流体の機械的な作用に着目し, 水中における軟鋼のエロージョン・コロージョンに及ぼす液体の流速および圧力変動の影響を明らかにした。

軟鋼が液体中で腐食されるとき, 代表的な腐食因子として pH と塩素イオン濃度が挙げられる。これまでに, pH が腐食に及ぼす影響については多数の論文が発表されており⁽⁵⁾, pH は軟鋼の使用限界を決定する際の第1指標であることが知られている。一方, 塩素イオンは不働態皮膜の形成を抑制する作用を有し⁽⁶⁾, 流体の漏れや機械的強度の低下をもたらす孔食の原因となることがある。しかしながら, 軟鋼のエロージョン・コロージョンに及ぼす塩素イオンの作用力が, pH または流速に依存する割合についてはまだ十分解明されていない⁽⁷⁾。

本報では, 空中噴流式の試験装置を用い, 流速をパラメータにして, 軟鋼のエロージョン・コロージョンに及ぼす pH と塩素イオンの影響を明らかにする。

2. 実験装置および方法

図1に空中噴流式エロージョン・コロージョン試験装置の概略を示す。1000×500×500 mm³のステンレス製水槽に温度 323±5 K の液体を 0.16 m³ 入れ, ポンプで循環させた。フロート形面積流量計で噴流出口の平均流速を設定した。試験液体としてはイオン交換水, 水道水, 塩化ナトリウム水溶液および塩酸酸性溶液を用いた。塩酸酸性溶液中で試験する際には, コントローラで塩酸を注入し, 設定 pH を維持するようにした。試験を開始する前に, 液体を十分循環させ, 添加した物質や溶存酸素などの液体の性状を均一にした。そのときの液体の性状を表1に示す。試片の材質は軟鋼(SS 41)⁽⁴⁾であり, その形状を図2に示す。試片中央部の 30×30 mm² を試験面とし, その他の部分を防せい塗料でおおった。特にことわらない限り, 試験面を1000番の耐水ペーパーで研磨して用いた。そのときの表面粗さを最大高さで表すと $R_{\text{max}}=0.3 \mu\text{m}$ であった。噴流出口と試片との距離は 1 mm とした。試験時間は 20 h とした。試験終了後, 質量測定, 損傷状態の観察およ

* 昭和63年9月30日 北陸信越支部信越地方講演会において講演, 原稿受付 平成元年1月30日。

^{*1} 正員, 東北工業技術試験所(〒983 仙台市苦竹4-2-1)。

^{*2} 東北工業技術試験所。

び試片の粗さ測定を行った。なお、流速 $V=0$ m/s の試験は、水槽内の流れが影響しない程度の小さい穴を設けた箱に試片を設置して実験した。

また、他の試験結果と比較する際の参考資料として、

表 1 液体の性状

Liquid	pH	Dissolved oxygen: 5.6mg/L	
		Electrical Conductivity (kS/m)	Cl (mg/L)
HCl Solution	3.0	69.6	59.7
HCl Solution	4.0	6.0	6.0
Ion Exchanged Water	6.1	0.1	0.0
NaCl Solution	6.0	2.4	6.7
NaCl + NaOH Solution	6.3	2.4	6.7
NaCl + NaOH Solution	6.4	2.4	6.7
NaCl + NaOH Solution	6.5	2.5	6.7
NaCl + NaOH Solution	7.3	2.5	6.7
Tap Water	7.5	9.9	6.7
NaCl + NaOH Solution	9.4	3.0	6.7

図 1 空中噴流式エロージョン・コロージョン試験装置の概略

図 2 試片の形状

試験条件の中から試片の表面粗さと噴流出口からの衝突距離の影響について実験した。これらの試験には水道水を用いた。図 3 に、平面研削盤で仕上げた試片 ($R_{\max}=3.0 \mu\text{m}$) と耐水ペーパー 1000 番で仕上げた試片 ($R_{\max}=0.3 \mu\text{m}$) における損傷量 ML と流速 V の関係を示す。損傷量が最大となる流速はともに $V=0.1$ m/s であり、表面粗さに依存しなかった。静止液体中における損傷量は等しいが、流れがある場合には、表面が粗い試片の損傷量がより大きくなった。これは粗さが大きい場合、安定な皮膜が形成されにくいと考えられる。

図 4 に損傷量と流速の関数に及ぼす噴流出口と試片との距離の影響を示す。図 4 からわかるように、 $V \geq 1.5$ m/s ではこの距離に依存しないことがわかった。しかし、衝突距離が小さい場合、損傷量が最大となる平均流速が小さくなり、最大値も小さくなった。これは、距離が小さいほど試片上の各位置における流速が

図 3 $ML-V$ 曲線に及ぼす表面荒さの影響

図 4 $ML-V$ 曲線に及ぼす噴流出口からの衝突距離の影響

全体的に大きくなり、それだけ溶存酸素の供給量が多くなって安定した保護皮膜が形成されやすくなったためと考えられる。

3. 実験結果および考察

3.1 イオン交換水中のエロージョン・コロージョン

図5に、溶媒として用いたイオン交換水中における損傷量と流速の関係を示す。また、そのときの試片表面の損傷状態を図6に示す。試験した流速の範囲では、損傷量が静止液体中において最大となり、流速の増加とともに減少した。静止液体中では全面腐食されるが、流れがある場合は孔食状となった。 $V=0.1$ m/sでは衝突噴流の中心部にだけピットが見られ、その他の部分はほとんど損傷されなかった。さらに、 $V \geq 1.5$ m/sでは、ピットはほとんど見られなかった。

流速の増加とともに損傷量が減少した理由は、流速の増加により試片表面に供給される溶存酸素量が増加し、材料表面の大部分に不動態皮膜が形成されたためと考えられる。ただし、 $V=0.1$ m/sにおいてピットが

図5 イオン交換水(pH=6.1)中における損傷量と流速の関係

図6 イオン交換水における試片表面の損傷状態

形成された理由は、衝突噴流の中心がよどみ点となるため、溶存酸素の供給が十分に行われず、安定した皮膜が形成されなかったためと考えられる。

3.2 塩酸性溶液中のエロージョン・コロージョン

図7に pH=3, 4の塩酸性溶液中における損傷量と流速の関係を示す。塩酸性溶液中では、pHが小さいほど、かつ、流速が大きいほど損傷量が増加した。この傾向は既存の結果⁽⁸⁾と同様であった。図8に pH=3の塩酸性溶液中における試片表面の損傷状態を示す。イオン交換水の場合とは異なり、流速に関係なく、全面腐食となった。ただし、試験面は、静止液体中ではほぼ均一に損傷されるのに対して、流れがある場合にはノ

図7 pH=3, 4の塩酸性溶液中における損傷量と流速の関係

図8 pH=3の塩酸性溶液中における試片表面の損傷状態

ズルの形状に対応して円形状に損傷された。この円の半径は流速の増加とともに小さくなった。これらの試片の断面曲線は図9に示したように、ノズルの縁に対応する部位の損傷深さが最大となっている。これは、ノズルの先端断面積よりも試片とノズルの間の流出面積のほうが小さく、ノズルの縁における局所流速が最も大きいために生じたものである。なお、 $\text{pH}=4$ の場合も図8および図9と同様の傾向が見られた。

3.3 水道水中のエロージョン・コロージョン 図10に水道水($\text{pH}=7.5$)中における損傷量と流速の関係($ML-V$ 曲線)を示す。 $ML-V$ 曲線にはイオン交換水および塩酸性溶液の両方の特徴が現れた。すなわち、 $V=0.1 \text{ m/s}$ における損傷量は塩酸性溶液の場合と類似して $V=0 \text{ m/s}$ のときよりも大きくなるが、 $V>0.1 \text{ m/s}$ ではイオン交換水の場合と同様に流速の増加とともに小さくなった。図11に水道水における試片表面の損傷状態を示す。静止液体中では全面腐食されるが、流れがある場合はイオン交換水のとおり孔食状となっている。しかし、ピットの数はいオン交換水の場合に比べて多かった。

図9 $\text{pH}=3$ の塩酸性溶液における試片の断面曲線

図10 水道水($\text{pH}=7.5$)中における損傷量と流速の関係

3.4 塩化ナトリウム水溶液中のエロージョン・コロージョン 3.3節の結果に考察を加えるために、水道水と塩酸性溶液中に共通して含まれている塩素イオンに着目し、水道水と同じ塩素濃度を有する塩化ナトリウム水溶液(溶媒はイオン交換水)を作り実験した。図12に塩化ナトリウム水溶液($\text{pH}=6.0$)中における損傷量と流速の関係を示す。 $V=0 \text{ m/s}$ における損傷量は水道水の場合とほぼ等しい値(約5 mg)になった。 $0<V\leq 0.5 \text{ m/s}$ では水道水と同様に $V=0.1 \text{ m/s}$ で損傷量が極大値をとるが、その値は水道水の場合よりも大きくなった。また、 $V>0.5 \text{ m/s}$ では流速の増加とともに損傷量が増加した。図13に塩化ナトリウム水溶液における試片表面の損傷状態を示す。 $V=0.1 \text{ m/s}$

図11 水道水における試片表面の損傷状態

図12 塩化ナトリウム水溶液($\text{pH}=6.0$)中における損傷量と流速の関係

では孔食状となったが、 $V > 1.5 \text{ m/s}$ の高流速域では水道水の場合と異なり、小さいピットを伴った全面腐食となった。

静止液体中の試験結果から、塩素イオンは安定な不働態皮膜の形成を抑制する作用を持つことが知られている。したがって、流速の違いにより腐食形態が異なったのは次のような理由による。 $V \leq 0.5 \text{ m/s}$ では、金属表面に供給される塩素イオンの量が少ないため、局部的に損傷され、孔食が形成された。一方、 $V > 0.5 \text{ m/s}$ では塩素イオンの供給量が十分大きくなるため、安定な皮膜がほとんど形成されなくなり、全面腐食となった。その結果、損傷量が増加したと考えられる。

上述のように、塩素イオンの濃度が等しくても、 $ML-V$ 曲線の傾向は一致しないことがわかった。

3・5 塩化ナトリウム水溶液中のエロージョン・コローションに及ぼす pH の影響 水道水と塩化ナトリウム水溶液の大きな違いが pH であることから、水道水と同じ塩素濃度を有する塩化ナトリウム水溶液に水酸化ナトリウムを添加し、pH を変えて実験した。このときに着目した流速は低流速域で損傷量の最大値が現れる $V = 0.1 \text{ m/s}$ と損傷量が増大する高流速の $V = 4.0 \text{ m/s}$ であった。結果を図 14 に示す。pH < 6.3 における損傷量は、 $V = 4.0 \text{ m/s}$ の場合のほうが $V = 0.1 \text{ m/s}$ のときよりも大きい。pH > 6.3 では、 $V = 4.0 \text{ m/s}$ のほうが逆に小さくなった。このうち、pH > 6.5 では、 $V = 0.1 \text{ m/s}$ における損傷量が、別に測定しておいた $V = 0 \text{ m/s}$ における損傷量(約 5 mg)よりも小さくなった。このように塩素イオンの作用は pH の増加とともに小さくなることがわかった。

図 13 塩化ナトリウム水溶液中における試片表面の損傷状態

次に、得られた $ML-V$ 曲線の中から、損傷量と流速の関係が最も水道水の場合に近かった pH = 6.4 の塩化ナトリウム水溶液中の結果を図 15 に示す。図 15 には対比のために水道水の場合の結果を点線で示している。 $V < 0.5 \text{ m/s}$ における両曲線はほぼ一致しているが、 $V > 0.5 \text{ m/s}$ では、塩化ナトリウム水溶液の場合のほうが水道水の場合よりも大きくなった。一方、pH を増加させて水道水のそれと一致させれば、 $V = 0.1 \text{ m/s}$ における損傷量は $V = 0 \text{ m/s}$ の場合と同程度になり、極大となる流速は不明確となった。

3・6 $ML-V$ 曲線を表す実験式 本実験で得られた損傷量と流速の関係をすべて図 16 に示す。両者の関係を $ML = aV^b$ (a, b : 定数) の式で表すと、どの液体でも流速が $0.5 \sim 5.0 \text{ m/s}$ の間でよく一致した。よって、この実験式が高流速域の損傷量の予測に役立つことがわかった。なお、 a, b の定数を参考のため表 2 に示す。直線は実験値より最小二乗法により求めたものである。

図 14 塩化ナトリウム水溶液の pH と損傷量の関係

図 15 $ML-V$ 曲線における pH = 6.4 の塩化ナトリウム水溶液と水道水の対比

図 16 実験値と $ML=aV^b$ 曲線の対比

4. 結 言

空中噴流式の損傷試験装置を用いて実験し、軟鋼のエロージョン・コロージョンに及ぼす pH および塩素イオンの影響について、次のことがらを明らかにした。

- (1) イオン交換水中では流速の増加とともに損傷量が減少し、損傷形態は孔食状であった。
- (2) pH=3, 4 の塩酸酸性溶液中では、試験面が全面腐食され、流速が大きい部分ほど損傷量および損傷深さが増加した。
- (3) 水道水中では低流速域(流速 $V < 1$ m/s)に損傷量が最大となる流速が存在した。その流速は試片の表面粗さには依存しないが、噴流の出口からの衝突距離が大きいほうが大きかった。また、損傷量の最大値

表 2 $ML=aV^b$ における定数 a, b

Liquid	pH	a	b
HCl Solution	3.0	2.94	0.81
HCl Solution	4.0	2.39	1.22
NaCl Solution	6.0	1.12	0.46
NaCl + NaOH Solution	6.4	0.54	0.0004
Tap Water	7.5	0.43	-0.60
Ion Exchanged Water	6.1	-0.06	-0.43
NaCl + NaOH Solution	9.4	-0.10	-0.58

は表面が粗いほうが大きくなった。

(4) 塩化ナトリウム水溶液中においては低流速域に極大値が存在し、高流速域では塩素イオンが安定な皮膜の形成を抑制するため、全面腐食され、流速の増加とともに損傷量が増大した。

(5) 上記塩素イオンの抑制作用は pH の上昇とともに低下し、pH>6.5 では非常に小さくなった。

(6) $0.5 \text{ m/s} \leq V \leq 5.0 \text{ m/s}$ における損傷量 ML は $ML=aV^b$ (a, b : 定数) の関係を満足した。

文 献

- (1) Ikeuchi, J., ほか 5 名, *Proc. Int. Conf. Geothermal Energy*, (1982-5), 383.
- (2) Hoey, G. R. and Bendnar, J. S., *Mater. Perform.*, 22-4(1983), 9.
- (3) Cragnolino, G., *Proc. Corrosion/87*, Paper No. 86, NACE, Houston, (1987-3), 1/86.
- (4) 南條・ほか 4 名, 機論, 54-507, B(1988), 3082.
- (5) 例えば, Stranics, M., A., *Corrosion*, 40-6(1984), 296.
- (6) Mitrovic-Scepanovic, V., Macdougall, B. and Graham, M. J., *Corro. Sci.*, 27-3(1987), 239.
- (7) 渡辺・ほか 2 名, 機講論, No880-2(1988), 193.
- (8) 梅村・ほか 2 名, 防食技術, 36(1987), 627.