

高温高压汽罐用鋼管の腐蝕に就て

(日本鐵鋼協會第 13 回講演大會講演)

絹川武良司*

目 次

I. 緒 言

II. 罐用各種鋼管腐蝕の條件と其形態

(イ) 節炭器管 (ロ) 罐管 (ハ) 過熱器管 (=) 蒸氣管

III. 腐蝕の理論

(イ) 赤錆の發生 (ロ) 赤錆の酸化第一鐵に變化する機構
(ハ) 腐蝕の理論 (=) 現象の説明 (ホ) 腐蝕の防止

IV. 結 論

I. 緒 言

現時我國で使用せられてゐる汽罐の大部分は壓力 30 kg/cm² 以下過熱蒸氣の溫度 370°C 以下の謂ゆる低溫低壓汽罐であるが、之等を使用せられる鋼管就中、節炭器管、爐壁管、罐管、過熱器管及蒸氣管等に頻發する故障を其原因によりて大別すれば大凡そ次の通りである。

1. 鋼管自身の疵による破裂、低溫低壓汽罐の鋼管は主として安價なるものを選択せられるが故に往々管自身の疵によりて破裂することがある。

2. 過熱の爲めの屈曲、膨出、破裂。低溫低壓汽罐では給水に注意せられることが少い結果節炭器管、爐壁管及罐管等の内面に往々厚い湯垢が沈澱し熱輸送が妨げられる結果鋼管は高溫度に加熱せられ屈曲、膨出、破裂等を起すことがある。又過熱器管に於ては蒸氣の流量が必ずしも個々の過熱器管毎に充分大でない場合がありこれ又上述と同様の故障を起す場合が少くない。これ等の場合に鋼管は外見的故障の外に脱炭、組織の變化等内部的にも變化を來す

3. 腐蝕、水質不良の爲めに節炭器管、爐壁管及罐管等に設計の不適當及使用上の不注意等の爲めに過熱器管及蒸氣管に腐蝕を起すことあれども一般には給水に硬水を使用すること多き關係上鋼管は寧ろ腐蝕を起さない場合が多いこれ等の故障による慘禍は汽罐が高温高压に進むに従ひ

益々大となるが故に汽罐は經驗深き技術者によりて設計せられ、鋼管は吟味せる素材を用ひ加工に注意して製造せられ嚴重なる検査を経て使用せられ給水には軟水を使用せられるが故に 30 kg/cm² 以上 370°C 以上の高温高压汽罐に於ては上記第 1 第 2 項の故障は比較的少いが第 3 項と類似の腐蝕は甚だ劇しく起る。

大氣中或は溶液中に於ける鐵鋼の發錆現象の如き一般腐蝕現象の原因に關しては Simple oxide theory, Hydrogen peroxide theory, Acid theory, Electrolytic theory, Electro chemical theory, Colloid theory, Biological theory 等及び之等を修正せる多數の理論が發表せられてゐるが腐蝕現象の全般を説明し得る理論は未だ無い様である。殊に汽罐用鋼管の如き特殊用途のものは又特殊の形態の腐蝕現象を呈する筈であるがそれ等の研究發表せられた文献は必ずしも多くない。

本研究に於ては特に有害なる缺點を認められない良質の鋼管を使用せる高温高压汽罐或は之と類似の汽罐に給水として蒸留水、水道水或は之と同一程度の特種侵蝕性を認められない良質の水を使用するときにも尚ほ且つ劇しく起ることある腐蝕の形態を述べ其原因は鋼管地質と鏽との間のガルヴァニツクアクションに依ることを認め、腐蝕進行の機構を研究した。

II. 罐用各種鋼管腐蝕の條件と其形態

(イ) 節炭器管—第 1 圖は第 1 表の如き Babcock & Wilcox 會社製 Superposed Economizer に使用せられた外徑 101.6 mm × 長さ 4.875 m × 厚 5.2 mm の加熱仕上繼目無鋼管内面の腐蝕の狀況を示すもので管は上方圓周の方向に侵されて溝狀を呈し溝は第 1 表の成分の黑色酸化鐵で填充せられてゐる。

第 1 表

加熱面積	セクション數	管列	管數							
517 m ²	56	6	336							
Fe	Ca	Al	Na	K	Mg	Cl	Si	S	Zn	Cu
70.05	0.142	0.095	0.363	痕跡	なし	1.60	0.469	0.411	痕跡	0.27

* 住友伸銅鋼管株式會社

節炭器管は次の如き成分及び機械的性質のもので

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%
0.10	0.009	0.36	0.016	0.040	0.162
抗張力 kg/mm^2	耐力 kg/mm^2		伸%		
39.0	28.2		31		

第 1 圖



第 2 圖

肉眼的組織、顯微鏡的組織共に何等の缺點を發見せられぬ。

水は第2表の如き性質のもので節炭器入口の温度 85°乃至 90°C 出口の温度 145°乃至 150°C で實際使用率 85~90% で約5ヶ年で圖に示す程度に腐蝕した。

第 2 表

臭	給	罐	節炭器入口
残	水	水	水
反	な	な	な
	微	少	極
	弱	量	中
	酸	強	量
	性	鹽	性
PH	5.7	8.6	7.2
永	5.1 / 100,000	2.7 / 100,000	2.6 / 100,000
久	7.0 / 100,000	10.11 / 100,000	3.0 / 100,000
時			
硬	5.67 / 100,000	6.85 / 100,000	2.29 / 100,000
度	微	微	微
一	量	量	量
時	4.12 / 100,000	4.04 / 100,000	1.78 / 100,000
硬			
度			
食			
鐵			
化			
酸			
化			
カルシウム			

第2圖はデマグ式餘熱汽罐の節炭器用煙管(外径 50.8 mm 肉厚 3.0 mm 長 4.051 m)の外面の腐蝕孔で節炭器の下部に位する管列の下側に多く、腐蝕孔には腐蝕成生物たる黑色酸化鐵が填充せられてゐる。

鋼管は良質の加熱仕上繼目無鋼管で其成分及機械的性質は次の通りである。

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%
0.10	0.005	0.47	0.016	0.028	0.080
抗張力 kg/mm^2	耐力 kg/mm^2		伸%		
35.1	22.0		25		

肉眼的組織には何等缺點なく顯微鏡的には幾分帶狀組織をなしてゐるが如き傾向あり。

給水は第3表の如き比較的良好的の尼ヶ崎市の水道水で節炭器の入口に於ける温度 70~85°C で煙管は水平に置かれ節炭器内の水の温度は下部 130~140°C 上部 160~170°C で實際使用日數 112 日で内面に貫通せる腐蝕孔を生じた。

第 3 表

色	なし	濁度	なし
臭味	なし	反應	弱アルカリ性
クロール	6.1 mg/l	硫酸	痕跡
硝酸	痕跡	亞硝酸	検出せず
アムモニヤ	検出せず	カメレオン使用量	1.8516 mg/l

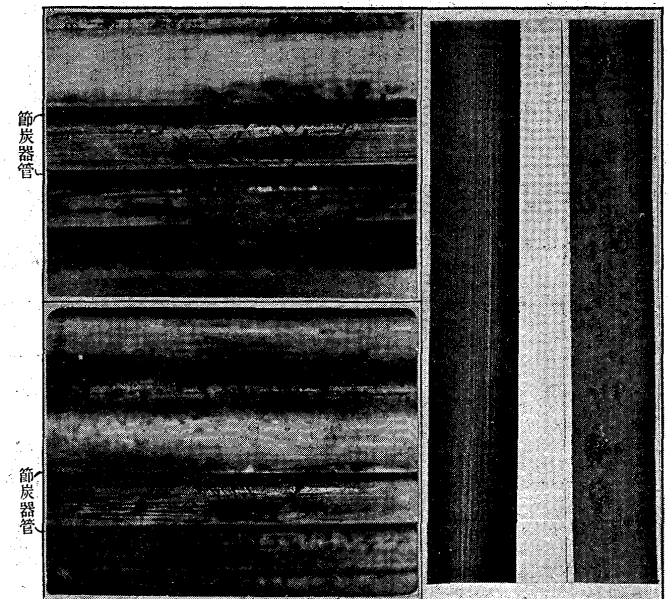
全く同様の腐蝕は製造者を異にせる加熱仕上繼目無鋼管を上と、加熱面積のみを異にせる類似の餘熱汽罐の節炭器用煙管に使用し給水は上の場合と全く同一にし温度は節炭器入口に於て 53°C 出口に於て 96°C とせる場合にも起ることを経験せり。

これ等節炭器管の腐蝕の原因を探究する目的を以て上記第2圖の腐蝕を生じたる餘熱汽罐用節炭器に次記成分の低碳素鋼常溫引拔鋼管を約 650°C に焼鈍後曲り直しの上嵌込み全く前同様に使用せるに第3~4圖に示す。如き管軸

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%
0.13~0.18	<0.01	0.3~0.5	<0.025	<0.025	<0.180

第 3 圖

第 5 圖



第 4 圖

反火焰側 火焰側

に 45° の角をなす 2 組の線にそひ實際使用日數 70 日弱で相當劇しく腐蝕が起つた。此際にも腐蝕孔は下記管列の

下側程深く腐蝕孔には腐蝕成生物たる黑色酸化鐵が填充してゐる外著しき特色は認められない。

(口) 罐管—第5圖は傾斜せる水管式罐管の火焰に面する側の内面に劇しく起れる腐蝕孔と其反對側の健全なる状態を示すものである。

罐管は良質の常溫引拔仕上繼目無低炭素鋼管で其成分は次の如く A₁ 直下に焼鈍後黒皮を除去し外面に亜鉛鍍を施したものである。

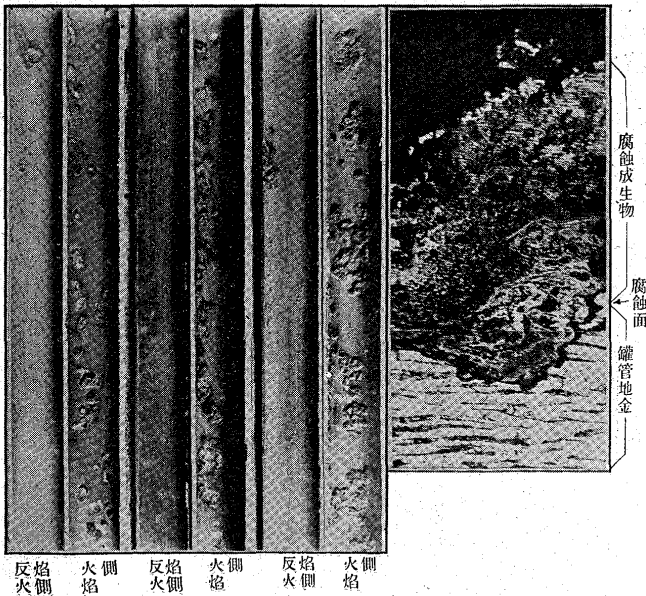
C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%
0.12	0.002	0.45	0.018	0.014	0.117

汽罐の傳熱面積約 8,000,000 cm², 水管の表面に於ける傳熱量約 1.5 Cal/sec cm² で常用壓力 18 kg/cm² である。給水は良質の水道水で溫度約 60°C で汽罐内に導かれる。

腐蝕孔内には腐蝕面に平行に縞状組織を有する黑色酸化物の腐蝕成生物(第6圖)が填充せられ腐蝕面及罐管の内面には黄褐色の鐵錆が處々に附着してゐる。

第 7 圖

第 6 圖



全く同様の腐蝕(第7圖)は Babcock & Wilcox 會社製 Marine 型汽罐の罐管にも發生した、外徑 81.0mm の傾斜せる水管式汽罐の傳熱面積 5,110,000 cm², 蒸發量 3,790 g/sec なるもの、火焰に面せる側に起れる腐蝕にして汽罐の構造上罐水の溫度の比較的高き位置に起る。

罐管は加熱仕上繼目無鋼管の黒皮の儘のもので其成分は略々次の如く肉眼的並に顯微鏡的組織には特に缺點と認めらるべきものなし。

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%
0.15	0.05	0.25	0.090	0.020	0.02
0.16	0.13	0.39	0.040	0.019	0.03

使用水其他の條件は次表の如くである。

第 4 表

組成 mg/l	給水(蒸餾水と水道水の混合)	補給用水道水	罐水(ブローオフ)
蒸發殘渣	153.6	74.33	2515.6
クロール	14.4	9.0	234.5
硫酸	19.8	9.94	175.8
珪酸	1.0	—	65.7
石灰	8.2	1.35	105.2
苦土	2.1	2.83	105.2
炭酸	44.4	—	83.2
遊離酸	—	13.2	—
重碳酸	—	—	1.6
アルカリ	7.5	—	—

腐蝕成生物は主として黑色酸化鐵よりなり其分析結果(黒皮の混入せるもの)は次の通りである。尙腐蝕成生物の表面及管の内面は黄褐色の錆で覆はれてゐる。

Fe%	Si%	Al%	S%	Ca%	Mg%
51.30	4.48	0.15	3.35	2.76	0.49
Cu%	Na%	Zn%	K%	Cl%	CO ₂ %
0.41	0.79	痕跡	0.10	1.60	nil

第 8~9 圖は上下部に於て火焰側に凸出する如く曲り且つ傾斜せる船用水管式汽罐用鋼管の屈曲部、火焰に面する部分の内面に起れる腐蝕孔で第 8 圖に示すものは内面は薄い酸化鐵で覆はれ、此酸化鐵に處々に横割れあり此割目の部分に腐蝕孔があり第 9 圖に示すものは内面は厚い湯垢で覆はれ湯垢の割目に接して腐蝕孔は出来てゐる。

第 8 圖

第 9 圖



鋼管は第5表の如き成分の常溫引拔仕上繼目無鋼管で引拔の途中焼鈍及仕上焼鈍共に A₁ 直下に加熱し黒皮を除去し外面のみ亜鉛鍍を施せるもので使用前の組織はフェライトは丸味を帯びパーライトは引拔の方向に伸ばされた状態のものであるが腐蝕孔の發生してゐる部分は其組織の變化より見て使用中少くとも 750°~900°C 程度に加熱せられてゐる。

第 5 表

	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%
第 8 圖	0.16	0.042	0.44	0.031	0.032	0.152
〃	0.15	0.091	0.44	0.030	0.034	0.151
〃	0.13	0.056	0.36	0.027	0.029	0.159
第 9 圖	0.11	0.008	0.39	0.016	0.025	0.240

罐水は第 8 圖のものは蒸留水、第 9 圖のものは水道水を用いたもので腐蝕孔中には前同様腐蝕面に平行なる縞状をなせる黑色酸化鐵が填充せられ往々甚だ速かに外面まで貫通せられる。尙此腐蝕孔の初期のものは結晶粒境界に發生することが認められ罐管の不規則なる曲りを直す爲めに頻繁に修正機を使用するときは腐蝕の促進せられることが経験せられた。

(ハ) 過熱器管—常用壓力 10.5~17.5 kg/cm² 全溫度 (Total temperature) 185°C なる池田式汽罐に殆ど水平に置かれた Single pass 對流過熱器管に於て管寄せ (Header) の附近の屈曲部内面 Neutral plane の附近に第 3~4 圖と全く同様の腐蝕孔を生じたことがある。

過熱器管は黒皮の儘の外徑 31.75、肉厚 2.6 mm の常溫仕上繼目無炭素鋼管で成分及機械的性質は次の通りである尙肉眼的並びに顯微鏡的組織では有害なる缺點を認められ

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	抗張力 kg/mm ²	耐力 kg/mm ²
0.21	0.005	0.43	0.016	0.021	0.114	397	23.0

ぬ、給水は次の如き井戸水で

第 6 表

色	微白濁	臭 味	なし
反 應	微アルカリ性	遊離酸	なし
鐵 (酸化第一鐵として)	10.8	蒸發殘渣	36.0
クロール	42.6	有機物	9.54
亞硝酸	なし	硝 酸	なし
アムモニヤ	なし	硫化物	検出せず
硬 度	3.74		

これを鐵製の Oil condenser の冷却水として使用したる後砂にて濾過し 100°C に加熱後汽罐に導く。罐管内面に沈澱せる湯垢を参考の爲めに分析するに次の如き成績を得たり。

Cl%	S%	SiO ₂ %	CaO%	CO ₂ %	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	MgO%
2.90	0.508	10.22	38.94	31.75	4.80	8.946

汽罐は實際使用日數 4~5 ヶ月にして外面に貫通する腐蝕孔を生じ腐蝕孔の形狀は第 3 圖の管軸に 45° の傾きを有する 2 組のものが更に一層互に接近したる場合と同様の模様を呈する外著しき特色は認められない。

第 10 圖は常用壓力 26.4 kg/cm² 全溫度 382°C のバブコック、ボイラーに設置せられたる 2 pass, 對流過熱器の

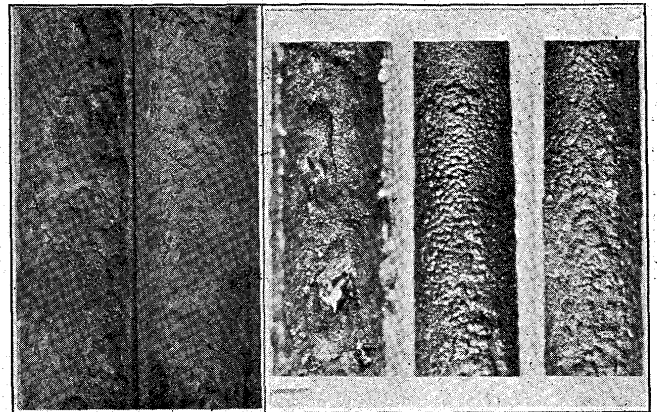
第一經路の管寄せに接する部分約 3 m の間に起る過熱器管内面の腐蝕の狀況を示すものである。

過熱器管は外徑 38.1 肉厚 3.97 mm の加熱仕上繼目無低炭素鋼管で其成分は次の如く肉眼的組織、顯微鏡組織共に何等有害なる缺點は認められない。

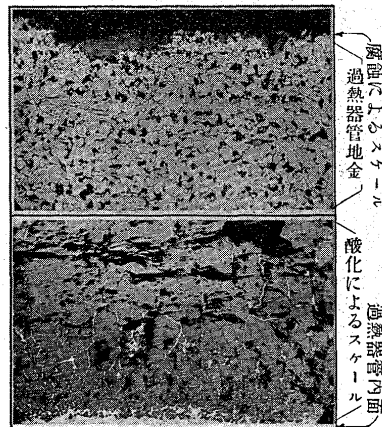
C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%
0.10	0.024	0.48	0.014	0.023	0.139

第 10 圖

第 11 圖



第 12 圖



第 13 圖

汽罐の給水は水道水と復水とで其含有する不純物は第 7 表の通りである。

腐蝕成生物の成分は (第 7 表) 主として酸化第一鐵と認められる黑色酸化鐵である。腐蝕成生物と地金との接觸状態は第 12 圖の通りでこ

第 7 表

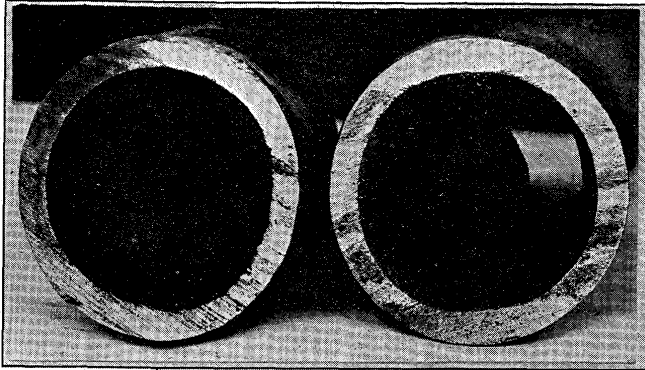
	全固形物	石灰	苦土	硫酸	鹽酸	遊離酸	反應
復 水	1.6	0.8	nil	0.3	0.8	なし	中性
水道水	104.8	39.3	3.9	3.6	10.5	なし	微アルカリ性
C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Fe%	
0.18	0.018	0.44	0.010	痕跡	0.77	75.29	

れと第 13 圖酸化によりて成生したる酸化鐵と地金との接觸とを比較するも容易に腐蝕成生物なることを認めらる此腐蝕成生物を除去すれば過熱器管の内面は第 11 圖の如くにして此程度の腐蝕は過熱器と間歇的に使用して 1 ヶ年位で起る、尙本管腐蝕の初期にはタービンに多量の赤錆が送り込まれた。

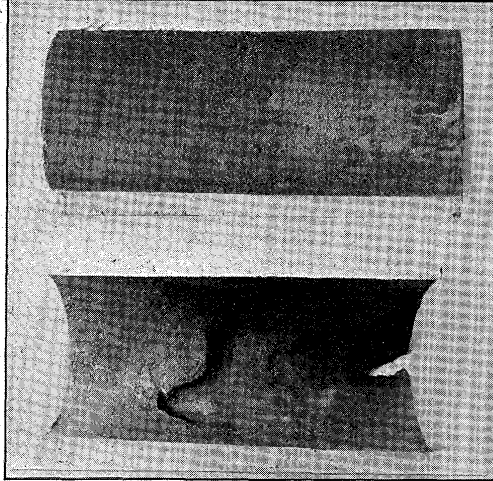
第15圖は壓力 42.2 kg/cm^2 全溫度 450°C (但し實際は約 370°C) の高温高壓 Bailey 型バブコック、ボイラーに設置せられたる 3 pass 半直射型過熱器の 2nd pass の管の屈曲部に起れる腐蝕管の内面を示すものである。

過熱器管は其の外徑 45 mm 肉厚 5 mm の加熱仕上繼

第 14 圖



目無低炭素鋼管で肉眼的組織には何等の缺點なく顯微鏡組織では各管結晶粒の大きさ揃ひで概して小であるが特に有害なる



第 15 圖

缺點は見出されない。

罐水は井戸水をゼオライトで處理して使用してゐる。過熱器管の腐蝕部即ち 2nd pass の屈曲部附近に第14圖に示す如く内面に黑色粉末状のものが固く集められてをり此ものと過熱器管との接觸の粗なる部分に腐蝕は劇しく、密なる部分は健全である。此黑色粉末状のものを分析するに其成分は次の通りで大部分鋼管内面のミル、スケール(黒皮)の剝離せるものと認められ使用開始後約 20 日で外面

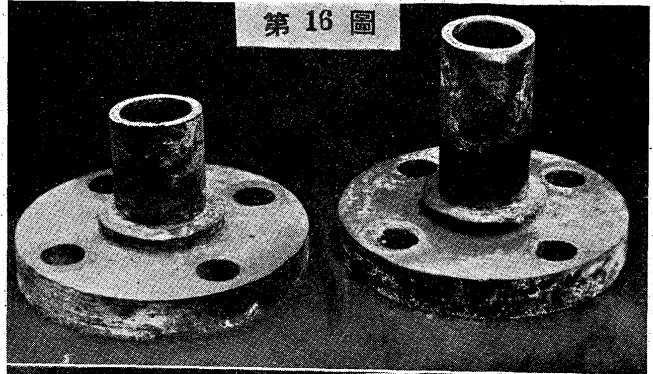
$\text{Fe}_2\text{O}_3\%$	$\text{CaO}\%$	$\text{MgO}\%$	$\text{SiO}_2\%$
97.83	0.20	0.13	0.77

に貫通する腐蝕孔を生じた。本汽罐は蒸氣より罐水の分離不充分であり且つ使用開始の初期に罐に海水が混入しプライミングを起したものである。

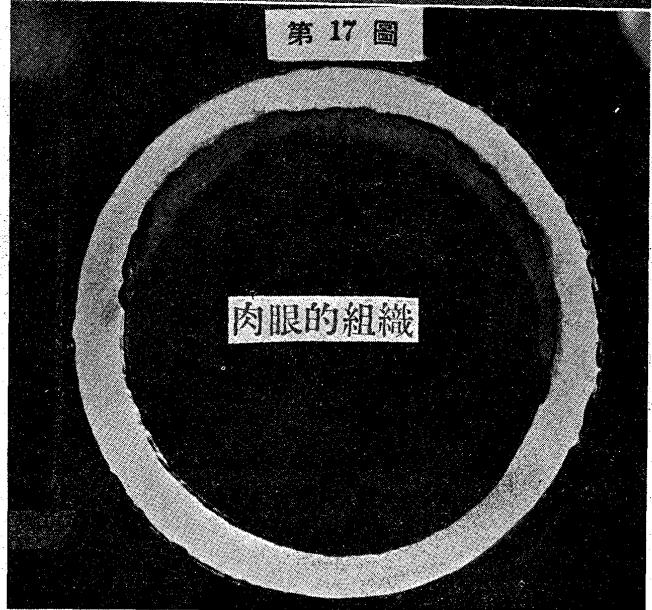
(二) 蒸氣管—第16圖は常用壓力 45.7 kg/cm^2 全溫度 398°C なる高温高壓 Bailey 型バブコック、ボイラーのス

チーム・コレクターの下部に取付けられてゐる外徑 47 mm 肉厚 4.5 mm のドレイン、パイプの銹附近の保温被覆なき

第 16 圖

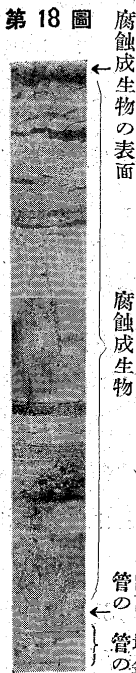


第 17 圖



部分の内面に起れる腐蝕で管の内部は間歇的に蒸氣を流通せしめる。

第 18 圖



鋼管は良質の加熱仕上繼目無鋼管で成分は次の通りである。鋼管の横断面に於ける肉眼的組織は第17圖の通りで有害成分の偏析は認められない。又顯微鏡組織に於ても有害なる缺點は発見せられない。

給水は良質の水道水で特殊侵蝕性雰圍氣を發生するものとは認め難いが約1ヶ年の使用によりて圖の如き程度に腐蝕は起る。腐蝕成生物の組成は第18圖の通りで主として酸化第一鐵で腐蝕面に平行なる縞状組織を有す。

以上節炭器管、罐管、過熱器管及び蒸

氣管等罐用各種鋼管に起れる腐蝕現象を通覽するに腐蝕の形態は互に異なる點あるやにも見られるが何れの場合にも

(1) 罐用鋼管は良質の加熱仕上又は常溫引拔仕上低炭鋼繼目無管で成分、肉眼的組織、顯微鏡的組織に何等有害なる缺點を發見せられざること

(2) 腐蝕の媒體たる給水は蒸溜水、水道水或はこれ等と同様の程度の井戸水で特殊侵蝕性は認められないこと

(3) 腐蝕孔附近には鋼管が供給状態に於て有する筈の黒皮 (Fe_2O_3) か又は腐蝕成生物たる黑色酸化鐵 (FeO) が存在すること

等は共通に認められる。

III. 腐蝕の理論

(イ) 赤錆の發生—一般に鐵鋼の腐蝕せられる經過を見るに先づ其表面に班點狀に赤錆 $Fe(OH)_2$ を發生して然る後これが大きくなり次第に腐蝕が進行する。従つて罐用鋼管の場合にも一見赤錆は何等重要な役割を演じてゐない様にも見えるが必ずや腐蝕の初期には先づ赤錆が出來てそれから腐蝕が進行するものと考えねばならぬ。それで先づ蒸溜水或は水道水の如き良質の水の中で赤錆の班點が如何にして發生するかを研究して見た。

歪の影響。鋼片の一部に歪を與へて蒸溜水中に放置するときは歪ある部分に先づ赤錆が生ずる。又鋼片の一面をよく磨き一面を荒削りの儘にして蒸溜水中に放置すれば荒削りせる面に早く發錆する。罐管の場合には往々擴管せる部が早く腐蝕せられるがこれ等は皆歪の影響である。

黒皮の影響。鋼片の一部分に黒皮 Fe_2O_3 を附着せしめてをくか又は黒皮にて覆はれたる表面の一部に地金を露出せしめて蒸溜水中に浸漬するとき 表面をよく磨きたるものよりも早く黒皮と地金の接觸部に赤錆を發生する。

夾雜物の影響。不鏽鋼の場合に最も明瞭に知られる如く夾雜物ある鋼片を蒸溜水中に放置すれば 夾雜物の附近に早く赤錆を發生する。

偏析の影響。不純物の偏析著しき鋼片を蒸溜水中に放置すれば偏析部に先づ赤錆を生ず。

瓦斯の影響。表面をよく磨きたる鋼片の表面に水蒸氣其他の瓦斯の氣泡を附着せしめた儘で放置するときは氣泡の周圍に先づ赤錆を發生す。

温度の影響。上述の如き諸原因による發錆は鋼片に部分によりて温度を異にする如く加熱すれば一層速かとなる。

鋼の成分の影響。上記發錆の遲速は合金鋼の種類によりて大いに異なる (住友伸銅鋼管株式会社研究報告第6號及び8號参照)。

水質の影響。上記の發錆は又水質によりて影響せられ例へば水道水は蒸溜水よりも早く發錆し、赤錆を浮遊せしむれば發錆遅くなり各種の酸、食鹽等を含ましむれば早くなり各種のアルカリは遅くする。

これを要するに鋼片中に局部的に電位差を生ずる如き原因のあるときは局部電流によりて陽 (Electro positive) の方が侵されて赤錆を生じ、電位差を大ならしむる如き條件のときは發錆が促進せられ電位差を小ならしむる如き條件のときは發錆が阻止せられるものと考えれば上記諸現象は統一的によく説明せられる。

(ロ) 赤錆の酸化第一鐵に變化する機構、— 上に鋼片に赤錆の發生する原因を明かにしたが前述の様に罐用鋼管の腐蝕孔附近には多く始めより鋼管表面に存在せる黒鉄か又は腐蝕成生物たる黑色酸化鐵が存在してをり、赤錆は存在しない。事實鋼片の表面に赤錆を生ぜしめて常溫の蒸溜水中に放置するも、又全面に赤錆を生ぜしめたる煙管を第2~4圖の腐蝕を生じたる汽罐中に嵌込むも殆んど工業的に見て故障を生ずる程度の腐蝕を起すことは稀である。此腐蝕を促進すると考へられる腐蝕成生物は何故赤錆ではなくして黑色酸化第一鐵であるか換言すれば赤錆から黑色酸化第一鐵に變化する機構及び黑色酸化第一鐵と鋼地金との接觸腐蝕を明かにすることは罐用鋼管の腐蝕問題の解決上重要なものと考へられる。

鐵の赤錆は水蒸氣の作用によりて黑色酸化鐵に變化すると云ふ簡單な文献があるから先づ此點から試験して見ることにした。次の成分の外徑 29.2mm 肉厚 2.5mm の低炭素

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%
0.14	0.006	0.45	0.016	0.022	0.060

鋼常溫引拔仕上管の表面に赤錆を生ぜしめたものを長さ約 30mm に切り硝子管に入れて水蒸氣を通すと約 10 分間位で赤錆は黑色酸化鐵に變化した。

此赤錆から黑色酸化鐵への變化に當りて考ふべき條件は

- a. 赤錆が加熱せられたこと、
- b. 赤錆が水分を含むこと
- c. 赤錆が鐵と接觸してゐたこと

等であるが之等の條件は必須にして充分なるものなりや否やを次に實驗した。

上記と同様の試験片を水中に入れ 50°, 75°, 及び 100°C

に 20 分間加熱すると常温では變化が起らないが 50°C になると鐵に接觸する部分は黒色に變化し表面に赤錆が残り不完全に變化が起るが 75 及 100°C に至れば全部黒色に變化する。即ち赤錆が黒色に變化するには加熱することが必要であり、温度の高き程變化は促進せられる。

次に同一試料を空氣中で 50~450°C の各温度に 20 分間加熱するも赤錆に何等の變化を認められない。即ち赤錆から黒色に變化するには水分が必要である事が知られる。

次に赤錆のみを集めて磁製ポットに入れ蒸留水中に入れて 100°C 以下に加熱するも或はこれに 100°C の水蒸氣を通ずるも全く變化は認められない。然るに赤錆をよく磨きたる鐵片上に置き 100°C の水蒸氣を通ずれば鐵片に接觸せる部分の赤錆は黒色に變化する。又鐵片の表面に黒色酸化鐵を生ぜしめたるもの、上に赤錆を置き同様に處理するも赤錆は黒錆に變化する。即ち鐵の赤錆が黒色に變化するには赤錆は鐵と直接接觸するか又は黒錆と接觸することが必要條件である。

次に斯の如くして變化せる黒錆又赤錆の化學組成を見るに分析結果によれば赤錆は大部分 $Fe(OH)_2$ と考へられ黒錆は FeO と考へられる。

此赤錆 [$Fe(OH)_2$] より黒錆 [FeO] に變化する機構を明かにする目的で表面に赤錆を附着せしめたる試験片を沸騰せる蒸留水中に入れ時間の経過と共に起る

- (イ) 試料の色の變化、
 - (ロ) 蒸留水中の鐵分の變化
 - (ハ) 試料全體の重量の變化、
- を見た。

試験片の表面の色は 2.5 分の加熱では赤錆より黒錆への變化少く、5 分では大部分黒錆に變化するも表面には赤錆が變化せずに残り、10 分以上に至れば殆ど全部が黒色に變化する。

試験片を入れたる蒸留水中には加熱時間の永くなるに従ひ次第に多量の赤錆が浮游するに至る此赤錆は試験片の表面に始めより存在せるもの、剝落せるものではなくして加熱中に鐵片地金より變化せるものなることは表面の赤錆が全部黒錆に變化し了るまでの時間即ち 10 分以内では赤錆の浮游量寧ろ少く、黒錆に變化したる後に赤錆の浮游量著しく増加することによりて知られる。此蒸留水中の鐵分を時間と共に定量し全部 $Fe(OH)_2$ なりとすれば其量は第 19 圖曲線 1 と 2 の間の量で示される。

此蒸留水中の鐵分は表面をよく研磨せる同一成分の試料

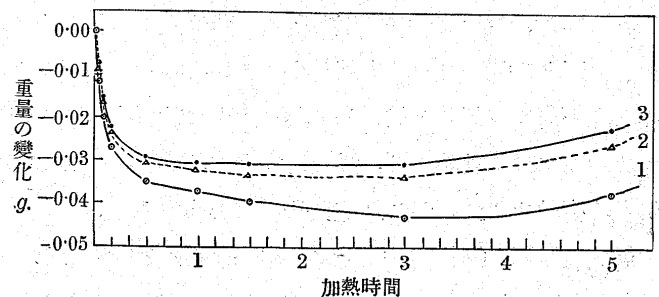
を沸騰せる蒸留水中に入れたるとき發生する赤錆の量に比して著しく大であるから試験片の表面に赤錆より變化せる黒錆(酸化第一鐵)の存在は鐵片を赤錆に變化せしむる作用を促進するものと認められる。

次に試験片自身の重量の加熱時間と共に變化する有様を見るに第 19 圖曲線 1 の通りである。加熱後 10 分位までは急に重量が減少し 3 時間位までは徐々に減少し其後は却つて幾分増加する。此重量變化の初期の模様と試験片表面の色の變化とはよく對應し $2Fe(OH)_2 \rightarrow 2FeO + H_2O$ なる變化によるものと考ふればよく説明し得られる。

上の試験片の重量減は表面の赤錆又は黒錆の剝落によるものでないことは蒸留水中の鐵分を $Fe(OH)_2$ なりとして加算せる曲線 2, FeO なりとして加算せる曲線 3 に於ても加熱時間と共に著しく重量を示すことによりても證明せられる。

加熱時間 3 時間後に幾分試験片の重量の増加するは鐵片より加熱中に變化せる赤錆の一部は試験片に附着した儘 FeO に變化せる爲めの重量増加が赤錆となりて水中に浮游せる鐵分よりも多くなれる結果と考ふれば容易に説明し得られる。

第 19 圖



次に鐵片、赤錆、黒錆、黒皮相互間の蒸留水中に於ける常温の電位差を測定するに次の順序となり。

赤錆 → 黒錆 → 黒皮 → 鐵片

蒸留水中に多量の赤錆を含む場合には電位差は小となり且つ次の順となる。

黒錆 → 赤錆 → 黒皮 → 鐵片

之等相互間の電位差は温度の上昇と共に大となることは一般に知られたる處であるが表面に赤錆ある試験片と表面をよく磨きたる試料とを蒸留水中に入れ加熱しながら電位差を測定するに次の通りである。即ち温度 50°C 附近までは温度の上昇と共に電位差次第に大となり 50~70°C の間に於ては赤錆の黒變と共に急に電位差小となり 70°C 以上

に至れば再び温度の上昇と共に大となる。

之等の諸現象を綜合して赤錆より黒錆に變化する機構は次の如く説明し得られる。

表面に赤錆ある鋼管を蒸溜水中にて加熱するときは赤錆と鋼管地金とは相接して水に洒されるが故に局部電流が流れる。此際赤錆は鋼管に對して陰 (Electro. negative) であるから水中に於ては赤錆から鋼管の方へ電流が流れ赤錆が先づ水に溶け次に鋼管の表面に沈澱する此際 $Fe(OH)_2$ は H_2O を失ひ FeO となる。赤錆と鋼管との接觸は甚だ粗であり局部電流の流れることは阻止せられるも黒錆は電解によりて附着せるものであるから附着は密である。鋼管の表面に黑色酸化鐵が出来るときは電位差は前記の通り赤錆→黒錆→鋼管の順となり赤錆→黒錆、黒錆→鋼管なる2組のガルヴァニック、アクションが起る、前者に於て關係は全く前同様に於て赤錆は黒錆に變化して黒錆の上に沈澱す順次鋼管に接する面の方より黒錆に變化し初め遂ひに全部變化し終りて止む。後者に於ては鋼管自身水中に溶解せられ此溶解せられた鐵は水中の酸素の作用によりて赤錆に變化し更に一部分は前記同様黒錆に變化し一部分は赤錆のまま水中に浮遊する。即ち斯の如くして鋼管の表面の赤錆は黒錆に變化し最後に接觸不完全なる表面の微粒のみ變化せず赤錆として残る。

(ハ) 腐蝕の理論—上記諸實驗結果及び之等の説明に用ひたる理論により良質の鋼管を使用し特殊侵蝕性なき良質の給水を使用せる際の罐用各種鋼管に比較的劇しく起る腐蝕は次の如き原因によりて起るものと主張する。

(i) 初期の微蝕。罐用各種鋼管腐蝕の初期は前記赤錆發生の項に述べたるが如く歪、黒皮、夾雜物、偏析、瓦斯の附着等局部的電位差を生ずる如き種々の原因によりガルヴァニック・アクションが起り鋼管の地金が侵されて赤錆を生ずる。然しながら之等の原因の多くは腐蝕孔が貫通するまで續くことは殆んど有り得ない、又其電位差も大きくないのが普通である、従つて腐蝕孔を生ずるに最も大なる役目をなすものは腐蝕成生物である。

(ii) 腐蝕孔の進行。上の如くして赤錆が發生するときは赤錆→鋼管地金の間の電位差は蒸溜水を用ひ常溫附近では黒錆→鋼管或は黒皮→鋼管の間の電位差よりも大であるが赤錆と鋼地金との間の接觸は粗なることの爲めに局部電流が阻止せられること。赤錆と鋼地金との間のガルヴァニック、アクションによりて鋼が侵されるときは赤錆と鋼と

の接觸する附近の水中には赤錆を多量に含むに至るが故に赤錆→鋼の間の電位差は黒錆→鋼の間の電位差よりも小となり其絶對値も小となること。電位差は高溫度程大となるが赤錆が赤錆として残るは $50^{\circ}C$ 以下の低溫度であること等の理由で赤錆で覆はれたる鋼管の表面必ずしも速かに腐蝕が進行するものではない。

尤も節炭器管に於て水の溫度 $70^{\circ}C$ 附近の場合よりはこれを更に今少しく高くして腐蝕成生物を赤錆から黒錆に變化せしめた方が電位差が小となりて腐蝕を阻止し得る場合があり得る筈である。

之に反し初期の微蝕によりて生じたる腐蝕成生物の赤錆が前記の如き機構によりて黒錆に變化するときは鋼管地金との接觸密となり、接觸部の水中に赤錆を含むときは其電位差は赤錆→鋼、黒皮→鋼の電位差よりも大であり、且つ高溫度程電位大となる結果ガルヴァニック、アクション劇しく起り遂ひに腐蝕孔を生ずるに至るものである。

上の如き機構による腐蝕は勿論蒸溜水を用ひても起り又水質が前記の電位差を大ならしむる如きものを含む場合には促進せられ電位差を小ならしむる如きものを含む場合には阻止せられるのが當然である。第II節に述べたる罐用各種鋼管の腐蝕は皆此理論によりて都合よく説明せられ。

(ニ) 現象の説明—節炭器管の腐蝕。第2圖の腐蝕は加熱仕上管の表面の黒皮の局部的剝離によりて初期の微蝕の起れるものである。其證明は加熱仕上管の代りに常溫引拔仕上管を用ひたる第3~4圖の腐蝕孔の形狀によりて明かである。第3~4圖は次の如くして出来た腐蝕孔である。管は常溫引拔仕上のもを焼鈍せる、黒皮の儘のものであるが焼鈍の際管が曲ることがあるので汽罐に挿入する爲めに豫め反對の方向に屈曲せしめて曲り直しをする。此際に Neutral plane の附近に管軸に對して 45° の方向に黒皮に細き割目が出来る此割目にそひて初期微蝕の起れるものである。

此種の腐蝕孔は實驗室的にも發生せしめることは容易である、即ち黒皮に細き疵を付け此上に常溫に於て水道水を流すときは1週間位で相當深き腐蝕孔を生ぜしめられる。

斯の如くして初期微蝕を生じたる後は腐蝕成生物たる赤錆が前記の機構によりて黒錆に變化し管地金との間のガルヴァニック、アクションで腐蝕孔が出来る従つて若し初期微蝕の生ずる原因を除けば腐蝕を防止し得る筈である、事實豫め表面の黒皮を除去せる Scale free tube, 表面に亞

鉛鍍せる管及黒皮に剝離の全く無き管を挿入せるに上述の如き腐蝕は生ぜざりき。

第1圖の腐蝕も亦全く同様の原因によるものである。

罐管の腐蝕。第5圖に示す腐蝕は次の如くして起れるものと考へられる。良質の水を用ひても黒皮を剝離せる罐管には使用開始後間もなく夾雜物其他の原因によりて赤錆を發生する、此際赤錆は先づ火焰側に發生しこれから黒錆に變化して腐蝕孔が出来る。此際よく掃除して腐蝕成生物を罐管より剝離すれば其部の腐蝕は終ることになる第5圖火焰反對側は掃除が行き届く關係上腐蝕孔の起らないことが明かに觀取せられる。尙此種の腐蝕は間歇的に使用せられる製糖會社用罐管に劇しく起る。又間歇的に使用する罐に於て罐管の壽命が比較的長くないものかゝる腐蝕による。

第7圖の腐蝕は黒皮の局部的に剝離せる部分に初期微蝕を起しこれより黒錆を生じて促進せられたる腐蝕孔である

第8~9圖の腐蝕孔は次の如くして生じたものである。罐管の内面に附着せる酸化鐵又は湯垢は熱輸送を妨ぐるが故に罐管自身高温度に加熱せられる。火焰の温度は常に一定でないから罐管自身の温度も斷えず變化してゐる。罐管内面の酸化鐵又は湯垢と鋼管自身とは熱膨脹係數を異にする關係上、上の罐管自身の温度の變化に伴ひ内面の酸化鐵又は湯垢に割れ目が出る。此割目は罐管が火焰側に突出する如く屈曲せられてゐるから、此屈曲部では管軸に直角に出来る。此内面の附着物の割目から罐水の少量が浸入して高温度に加熱せられてゐる罐管の表面に達すると直ちに氣化し水蒸氣は分解せられて酸素と水素となる。此水素は結晶境界から高温度の罐管の地金の内部に滲透し脱炭を起す。酸素は罐管の表面の炭素の少き部分から罐管の地金を酸化するから結晶境界に酸化鐵を生ずる。即ち斯の如くして先づ罐管の内面附着物の割目にそひ結晶境界に酸化鐵が出来る。然るとき次には假へ罐管内面の附着物は掃除によりて除去せられ罐管内自身高温度になることが無くとも結晶境界に深く喰ひ込める酸化鐵の除去せられざる限り此酸化鐵と罐管地金との間にガルヴァニック、アクションが起りて初期微蝕が始まり其腐蝕成生物たる赤錆が黒錆に變化し、次に此黒錆と罐管の間のガルヴァニック、アクションによりて始めの内面の附着物の割目のありし位置に横に腐蝕孔が出来る。

第20圖は罐用鋼管を750°Cの水蒸氣中に1時間加熱せる際に結晶境界に酸化の起りたる状を示せるもので、實

験室的に發生せしめたものであるが、過熱器管或は罐管内の蒸發量を極端に多く設計せる汽罐の罐管に此種の結晶境界よりの酸化が見られる。

斯の如き機構による結晶境界の酸化はクロム・モリブデン其他の合金鋼を用ふるときは更に一層高温度に加熱せられるまで起らない従つて合金鋼管を罐管として使用するとき第8~9圖の如き横切れ腐蝕孔を防止し得ることがある。

第8圖の腐蝕孔は結晶境界に酸化が起らないで、單に内面の酸化鐵と罐管地金との間の局部電流により初期微蝕が起りても進行することがあり得るかゝる場合には勿論腐蝕孔は結晶境界には起らない。

第20圖



倍率 200×%

過熱器管の腐蝕。第10圖の過熱器管は内面に赤錆の發生せるものを其儘汽罐へ挿入使

用せられた爲めに使用開始と同時に過熱器管内面の赤錆は黒錆に變化し第一經路の管寄せ附近に於ては汽罐の水準の高き關係上 Drain が水蒸氣中に多量に含まれ黒錆→過熱器管地金の間にガルヴァニック・アクションを起させ腐蝕を促進せるものである。

第15圖の過熱器管内面の腐蝕は加熱仕上管内面の黒皮が粉末状に剝離せられ此のものが水蒸氣と共に其流水の方向に移動し流れの方向が急に變化する第二經路の屈曲部に集る。本汽罐に於ては第二經路に於ては未だ蒸氣の乾燥度は充分でないから局部電流によりて初期微蝕が起り腐蝕成生物たる赤錆は黒錆に變化して一層腐蝕を促進し罐水より來れる鹽分の作用によりて電位差は大となるが故に甚だ速かに腐蝕孔を生ずる。第一經路の屈曲部に於ては蒸氣の流れの方向の變化は黒皮の移動を阻止せざる様な形状となつてゐるので第一經路には腐蝕は起らない。又第三經路では蒸氣は充分乾燥せられてゐるので腐蝕は起らない。

蒸氣管の腐蝕。第16~17圖ドレイン・パイプの腐蝕も前同様鋼管の内面が蒸氣の凝固によりて發錆し間歇的に蒸氣を通す爲めに赤錆が黒錆に變化し、次に此部に蒸氣が凝固するところは鋼管と黒錆との間にガルヴァニック・アクシ

オンが起り其結果鋼管が浸されて赤錆を生じ次に蒸氣を流出する際に此腐蝕成生物は黒錆に變化し順次斯の如くして腐蝕が進行せられたものと認められる。

(ホ) 腐蝕の防止—良質の罐水を用ひたる場合にも良質の罐管に劇しく起ることある腐蝕の原因は前記の通りであるからこれを防止するには次の如き方法が考へられる。

(i) 罐用各種鋼管の表面の局部電位差を生ずる原因を除去し初期の微蝕を防止すること、例へば局部的に黒皮の附着せるもの又は黒皮の一部に地金の露出するものは腐蝕孔を生ぜしめるから黒皮にて覆はる、管は此の黒皮に割目を付け又は局部的剝離を生ぜしめぬこと、Scale free tube を作り始めより黒皮を除去して使用すること。亜鉛鍍を施して使用すること等。

(ii) 鋼管の材質を改良すること。例へば夾雜物、偏析等發錆の原因となり赤錆の附着し易き條件を除去すること

(iii) 合金鋼管の採用。合金鋼の種類によりて發錆は遲速あるが故に發錆の遅きものを用ふること及結晶境界に水蒸氣の作用によりて酸化物を生ずること少き材質を選むこと等。

(iv) 罐水處理により發錆を防止し且つ局部的電位差を小ならしむること。例へば淨罐劑として次の成分のものを罐水中に加ふるときは發錆が阻止せられるのみならず局部的電位差が小となり又赤錆の黒錆への變化も阻止せられ防蝕効果が大きい。

(罐水 1,000 kg に付 g)

磷酸ソーダ	アルミン酸ソーダ	亞硝酸ソーダ	苛性ソーダ
500	100	75	50

尤も此配合は絶對的のものでなく其量は變更しても差問なく又之等の成分は全部が必要のものでもなく更に又之等と全然異なるものを組合せても相當よいものが得られる。

(v) 腐蝕成生物を除去すること。赤錆の發生せる鋼管は使用前よく掃除して赤錆を除去すること。赤錆より黒錆に變化せるものも機械的に掃除して剝離すること。

(vi) 節炭器管の水温が 50~70°C のものは寧ろ今小しく高温度にして導いた方が腐蝕を少くし得る場合がある。

是等の腐蝕防止方法は何れも皆實地應用して見て効果著しきを認められたものである。

IV. 結 論

(1) 蒸溜水又は良質の水道水を給水として使用し、且管材質も良好なる低炭素鋼なるにも拘はらず、節炭器管、罐管過熱器管及蒸氣管等に往々にして起る激しき腐蝕の各種形態を實例に就て述べた。

(2) 上述の腐蝕原因を説明する爲めに先づ初期の微蝕によりて赤錆の發生する状態を實驗的に明にした。

(3) 上述腐蝕孔附近に實在するものは黒錆即ち酸化第一鐵なる關係上赤錆が黒錆に變化する機構を實驗並びに理論によりて明かにした。

(4) 上記諸研究結果より次の腐蝕理論を提唱する。即ち鋼管表面の局部的電位差の爲めに鋼管自身侵されて赤錆を生ず、此赤錆は鋼と接觸して水分の存在に於て 75°C 以上に加熱せられるときはガルヴァニック、アクションにより鋼に接せる面に於て黒錆となり次に黒錆→赤錆の間のガルヴァニック、アクションによりて赤錆は黒錆に變化し、他方黒錆→鋼の間のガルヴァニック、アクションによりて鋼が侵されて赤錆を生じ此赤錆は又赤錆→鋼、黒錆→赤錆の間のガルヴァニック、アクションによりて黒錆に變化し順次斯の如きことが繰返されて腐蝕孔深まり行くものと考へられる。此際黒錆→鋼の電位差を大ならしむるが如き罐水を用ふれば腐蝕は促進せられ電位差を小ならしむる條件は腐蝕を阻止す。

(5) 上記の理論より推知せられる數種の腐蝕防止方法を述べこれを實地に應用して効果の大なることを認めた。

猶ほ從來の低温低壓汽罐に於ては罐水に多く硬水を使用してゐるが故に淨罐劑を使用した場合と同様發錆が阻止せられ、赤錆より黒錆への變化が阻止せられ且つ黒錆→鋼の間の電位差を小ならしめて防蝕効果大であるが、高温高壓汽罐に於ては湯垢の沈澱を恐れる關係上蒸溜水又は良質の水道水を使用するが故に特に淨罐劑を使用せざるときは却つて從來の低温低壓汽罐の場合よりも腐蝕甚だしくなる即ち一見良質の水を用ひて却つて腐蝕は甚だしくなるが如き觀を呈す。