

の電気抵抗増加を示しただけで他の4種は72h後全く変化は見られなかった。以上の結果  $C > 0.03\%$  鋼は銅添加5h試験で正規の72h試験の結果にほぼ相当し8hではより苛酷になるといえる。

iii) 電位測定: (a) (b) 両硫酸—硫酸銅溶液で不銹鋼を沸騰腐蝕する場合の溶液の酸化還元電位の変化, および銅を添加した場合の諸電位の変化を1N甘汞電極を照合極として測定した。(b)液による結果, 溶液電位は72h後, type 316L鋼  $650^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$  加熱試験の場合は, 750mVから650mVまで低下  $C = 0.06\%$  type 316鋼  $650^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$  加熱試験料では初めの750mVから450mVまで降下した。比液量はいずれも15ml, 値は水素電位基準である。後者の場合, 試験開始後40h附近からの溶液電位の降下がいちじるしく, これは並行して行った腐蝕量測定の結果とも比較的対応した。Fig. 1は(b)液に銅を添加した場合の溶液電位および不銹鋼な

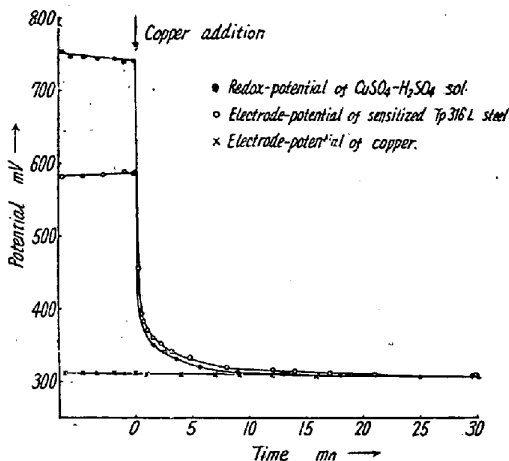


Fig. 1. Effect of copper on the redox-and electrode-potential.

らびに銅の自然電極電位の変化を示したもので, 銅投入で瞬時的に電位は低下し20分後には平衡電位約320mVに達している。また電位降下におよぼす添加銅表面積の影響は比較的小さく, 溶液300mlに対し添加量を5, 10, 20cm<sup>2</sup>とした場合投入後5分で初期電位750mVはそれぞれ350, 335, 330mVに降下し1h後には三者とも320mVに達し連続8h後も同電位を示した。

#### IV. 結果の検討

硫酸—硫酸銅沸騰溶液の酸化還元電位は700~800mVでこれにより不銹鋼は不働化されるが組織に鋭敏化部分があつて, その活性化電位が溶液電位よりも高ければ鋭敏化局部において侵蝕がはじまり,  $\text{Cu}^{++}$ の還元を伴うから溶液電位は  $\ln a_{\text{Cu}^{++}}/a_{\text{Cu}^{+}}$  にしたがつて降下し, さらに鋭敏化の弱い部分まで侵蝕に曝されると考え

られる。低炭素鋼の鋭敏化試料は銅添加しない時は72h後でも電位降下はわずかであり,  $C = 0.06\%$  鋼の鋭敏化試料でもいちじるしい電位降下は沸騰40h後はじめて起つていることから, 硫酸—硫酸銅溶液試験が長時間を要するのは溶液電位が低下し粒界反応のはじまるまでの時間がこのように長いことによるものといえる。低炭素鋼では72h後も溶液電位高く粒界反応は起り難いと思われる。

銅添加でえられる溶液電位310mVは正規の試験法では到底えられない低い値であつて鋭敏化部の侵蝕が迅速かつ広範囲に起るのもこのためである。したがつて銅添加によれば正規の試験に見られる初期不反応時間は全く存在せず, また条件細部の影響は非常に小さいものになる。

#### V. 結 論

オーステナイト不銹鋼の粒間腐蝕に対する抵抗性の試験として用いられる硫酸—硫酸銅試験法は銅添加によれば正規の72hは8hに短縮できることを知つた。超低炭素鋼の場合は銅添加8h試験でもほとんど屈曲による亀裂を起さないが粒間腐蝕に対する実用的な免疫性を考慮する場合はこれで充分と考える。したがつて製品の品質決定のために, 銅添加8hの試験で充分代用できまた完全免疫性の鋼を研究する場合でも非常に有用であると思われる。(文献省略)

### (70) 露点凝縮型腐食について (I)

On the Bellow-Dew-Point Type Corrosion (I)

S. Jo.

日本特殊鋼管, 研究部 理博 条 朔 朗

#### I. 緒 言

石油精製における熱交換器を実例としてこの型の腐食を化学工学的に検討したので報告する。腐食は露点凝縮現象でその化学的主因子は原油中に含まれる塩化物の加水分解によつて生じた塩酸と, 有機硫黄化合物の分解によつて生じた硫化水素などである。

#### II. 腐食領域の推定

##### II-1 水蒸気凝縮点の推定

ガソリンには吹込水蒸気が蒸気の状態に含まれている。この水蒸気は油と水蒸気の分圧の関係から, ある温度において急に凝縮するものと考えられる。一方ガソリンは多成分系であるため, 熱交換器を通過する間には逐時高沸点成分より凝縮する。したがつて熱交換器の各部

分における油、水蒸気の分圧は個々に変化する。すなわち油蒸気のマール数が場所によつて違つてくる。それで水蒸気の凝縮点を推定するには積分する必要がある。

しかしながら熱交換器内の温度分布がないために積分できないので、Trial and Error 法によつて水蒸気の凝縮点を求める。この結果を Fig. 1 上に示すと Ts 曲線は (I), Po 曲線は (II) となる。したがつて曲線 (I) (II) の交点において水蒸気は凝縮する。

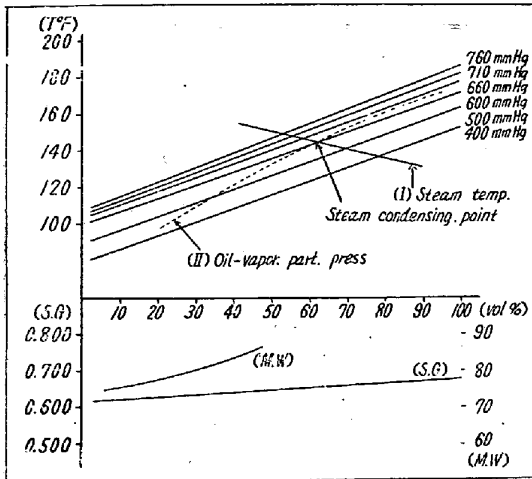


Fig. 1. Light naphtha, flash vaporization curve and M. W., S.G.-Vol % relation.

II-2 管表面温度の推定

各管群について代表点を定め、各点における管の表面温度を求める。温度差と距離を直線の関係とみなし、計算より各点の原油温度を求める。つぎに各点の表面温度を求めるのに、まず管内を流れる原油の状態を知らねばならない。

したがつて Reynolds-Number [Re] を各管群について求め、層流、乱流の過渡条件を 3000~4000 として管群の流れが層流であることを確める。その上で計算により  $[W \cdot Cp / \lambda_0 H_L]$  を求め、 $[W \cdot Cp / \lambda_0 H_L] > 30$  の条件を満足することを確めたのち、Mc Adams の式  $[h \cdot d / \lambda_0 = 6 \cdot 2 (W \cdot Cp / \lambda_0 H_L)^{0.2}]$  よりそれぞれの管群の film-transfer-rate [h] を求め、各点の熱貫流係数 [k] を算出すれば各点の表面温度 [Tg] が求まる。同様の計算を各管群の諸点について行い、この点を連ねると原油温度勾配とほぼ平行な表面温度勾配がえられる。

$$Re = (\rho \cdot v \cdot d) / \mu$$

- ρ : 代表点における原油の密度.
- μ : 管群における原油の速度.
- μ : 代表点における原油の粘度.
- W : 管群を流れる原油の質量.

- Cp : 代表点における原油の比熱.
- λ<sub>0</sub> : 代表点における原油の熱伝達率.
- H<sub>L</sub> : 管の長さ.
- h : Film-transfer-rate.
- d : 管の内径.
- K :  $1 / (1/h + l/\lambda_s)$  : 熱貫流係数
- l : 管の肉厚.
- λ<sub>s</sub> : 代表点における軟鋼の熱伝達率.
- T<sub>g</sub> = T<sub>c</sub> + Q / (K · A<sub>av</sub> · N) : 管表面温度.
- T<sub>c</sub> : 原油の温度.
- Q : 管群における原油の受熱量.
- A<sub>av</sub> : 管の平均表面積.
- N : 管群の構成本数.

III. 腐食因子

熱交換器の腐食は Roberts によれば原油中の MgCl<sub>2</sub> が加水分解して HCl を生ずるため、CaCl<sub>2</sub> は MgCl<sub>2</sub> の 1/2 であるという。この反応はまず  $2MgCl_2 + H_2O \rightarrow Mg_2O \cdot Cl + 2HCl$  となる。

Mg<sub>2</sub>O · Cl は安定であるが原油中に弱酸性物質 HX が含まれるときには、 $Mg_2O \cdot Cl + 4HX \rightarrow 2MgX_2 + H_2O + 2HCl$  により分解はさらに進む。また原油は S を含み、分解性 S は熱分解を受けて H<sub>2</sub>S その他となり腐食因子となる。また蒸気中の水および酸素も腐食反応に重要な役割をはたしている。原油の蒸溜操作においてこの HCl の侵食を防止するために NH<sub>3</sub> の吹込が行われている。この NH<sub>3</sub> が如何に腐食防止に働いているか、また同時に腐食を支配している凝縮水の性状は如何に変化するかを知るためにつぎの実験を試みた。アラビヤ系原油を用い、NH<sub>3</sub> の吹込の有無の各場合に対して凝縮水の S および Cl の変化を定量した。その結果を Table 1 に示す。

以上の実験からつぎのことが明らかになる。

- (i) NH<sub>3</sub> の吹込により酸性物質が捕捉される。
- (ii) NH<sub>3</sub> の吹込により S の一部が捕捉される。
- (iii) NH<sub>3</sub> の吹込は H<sub>2</sub>S による腐食を加速する HCl の侵食を軽減するために有効であるが、H<sub>2</sub>S の侵食から逃れることはできない。

IV. 腐食スケールの組成

熱交換器の乾ガス腐食領域、露点凝縮腐食領域、および中間領域よりそれぞれ腐食スケールを採取し、化学分析、および X線分析を試みた。その結果、つぎの諸点が明らかとなった。

- (i) 熱交換器の頂部より底部に向い、Fe は減少し、S, Cl, C は逆に増加する。

Table 1. Chemical analysis of condensed water.

Components Samples	Cl	S as sulphate		S as sulphide		T. S	Ph
		S	as SO <sub>3</sub>	S	as H <sub>2</sub> S		
Topping tower NH <sub>3</sub> injection	0.201	0.068	0.170	0.114	0.121	0.182	6.8
Topping tower NH <sub>3</sub> No.	0.323	0.052	0.130	0.108	0.114	0.160	3.4
Vacuum tower NH <sub>3</sub> injection	0.454	0.022	0.055	0.033	0.035	0.055	6.8
Vacuum tower NH <sub>3</sub> No.	1.494	0.030	0.075	0.010	0.011	0.040	5.8

(ロ) 乾ガス腐食領域におけるスケールの主体は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> である。

(イ) 露点凝縮腐食領域におけるスケールの主体は、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> であるが、さらに FeSO<sub>4</sub> および FeCl<sub>3</sub> を含む。

### V. 結 論

(イ) 多くの実装置に対して行つた腐食領域の推定は、実際の腐食領域と極めてよく一致する。

(ロ) III, IV よりえられた結果は I の結果を裏付ける。

(イ) 防食対策として優秀な耐食材質を使用することが先決であるが、上述の事柄より装置の化学工学的検討を加えることも必要である。すなわち、乾ガス腐食および露点凝縮腐食を同時に伴う熱交換器において、優秀な耐食材質を使用できない場合には管群を前記二領域にわけ別々の熱交換器として直列に配し、さらに他の一組をそれと並列に使用することがのぞましい。

## (71) 原子炉用鉄鋼材料に関する研究 (I)

(ウラニール塩溶液における各種材料の  
静的および応力腐蝕)

Studies on Ferrous Materials for  
Nuclear Reactors (I)

—Static and Stress Corrosion in Uranyl  
Solutions—

M. Hasegawa, Dr. Eng.

早大助教授 工博 長谷川 正義

### I. 結 論

鉄鋼材料はいうまでもなく原子炉、とくに今後の動力用原子炉の主要な構造材料である。しかし周知のように現在なお動力炉の種類、型式自体が研究中のものであるから、構造材料に対する要求も極めて広い範囲に涉り、燃料の形態、冷却方式、運転条件などの変化に伴つて、当然材料に課される責任も異なる理である。

鉄鋼材料は原子炉の各種の構造要素、一たとえば原子炉コーアー、原子炉容器、燃料、制御材などの被覆または容器、冷却剤導管または容器などの炉心部の構造；あるいは支持材、遮蔽材、構築材などの附属構造；さらに出力系統の導管、熱交換機、ポンプ、バルブなどの機器材料、計装材料等に多くの需要があり、また燃料の化学処理系統の主要な構造材料でもある。

この意味で著者はとくに原子炉用の鉄鋼材料に関する一連の研究を企図したが、本報告はその第 1 報としてウラニール塩水溶液における静的腐蝕および応力腐蝕についての実験室的データを報告する。

もちろん欧米先進諸国における原子炉用の鉄鋼材料に関する研究はすでに多数報告されているが、これらのデータをトレースする意味と、かつ耐蝕試験についての結果が必ずしも一致していない点を確認して、われわれ自身のデータを求める意味で、比較的实验の容易な範囲から研究に着手した。

### II. ウラニール塩溶液による腐食

いわゆるウォーター・ボイラー型の原子炉は重要な基礎的な原子炉の一型式であるが、この種のタイプでは周知のごとく硝酸塩または硫酸塩などのウラニール塩溶液(軽水または重水溶液)が使用され、この燃料の容器には従来オーステナイト系ステンレス鋼が主として実用されている。最近は動力炉にもこの種の型式の原子炉が応用されるようになって、これを加圧する方式も考慮されるにいたつた。なおそのほか燃料のタイプとして原子核的要求から磷酸塩の使用なども提唱されている。

また、さきにも触れた原子炉プラントの重要な付属設備である、いわゆる燃料の化学処理ループでも、取扱われる溶液は主としてこの種のウラニール塩であり、ここにも容器材料の腐蝕の問題がある。

### III. 実験の方法および結果

この種の実験はすでにわが国でも日本特殊鋼管および協同研究者による実験が行われている(黒柳、橋口、伊