

(186) アルカリ腐食に関する研究

(ボイラー用鋼管の腐食に関する研究—I)

日本鋼管, 技術研究所 耳野 亨・村瀬貞彦
橋田勝行・○遠藤 正・中沢利雄

A Study on the Alkali Attack.

(Study on the corrosion of boiler tube—I)

Tohru MIMINO, Sadahiko MURASE,
Katsuyuki HASHIDA, Tadashi ENDŌ
and Toshio NAKAZAWA.

1. 緒 言

最近の動力ボイラーは大容量化とともに蒸気温度、圧力が增大する傾向にあり、この種のボイラーにはかなり小径の鋼管が多数使用されている。近年アルカリ腐食と呼ばれる腐食現象が、ボイラーに発生し問題となった。管内面の腐食の原因については、ボイラー用鋼管のメーカーとしても十分検討を加えなければならない問題であり、またオートクレープ的な実験装置を用いての研究もいくつか報告されているが¹⁾、化学実験的なものでは、高温高圧でしかも流動のともなう高熱負荷の実験は困難である。それゆえ、われわれは実際のプラントにできるだけ近いボイラー鋼管研究用テストボイラーを試作し、アルカリ腐食などの管内の腐食の研究を計画した。

今回は、試作したテストボイラーの概要、およびこれによるアルカリ溶液での高熱負荷腐食実験とオートクレープによる実験から得られた結果について報告する。

2. テストボイラーの概要

腐食試験装置として、そのボイラーは取り扱いが容易で圧力および熱負荷が自由にえらべるように、加熱方法には、試験管自体を抵抗発熱体とする直接電気加熱方式を採用し、最高蒸気圧力 160kg/cm²、最高蒸気温度飽和温度、最高熱負荷 45×10⁴ kcal/m²hr と設計した。テストボイラーの管系を Fig. 1 に示す。

テスト用管は、外径/肉厚(mm)32/4.5 あるいは 32/3.5 の STB-42 ボイラー用鋼管を用い、管の両端をブスバでクランプして、試験管に直接交流電流(二次側最大電圧 12V、最大電流 6000A)を通し、加熱する。試験管で加熱された水は、その個所で蒸発を完了して上昇し、気水分離器に入り蒸気と飽和水分に分かれる。上に行なった蒸気は、冷却器で熱交換して凝縮し分離器にもどり、降水管を通つて、ふたたび試験管に入る。すなわち完全密閉回路の自然循環方式である。また試験管以外の回路に流れる電流損失を防止するため、試験管の抵抗に比べてはるかに大きい電気抵抗をループ中に設けた。

温度測定は、試験管入口流体温度、気水分離器内蒸気温度、試験管表面温度(外面)について行ない、圧力は気水分離器内圧力を測定する。熱負荷の調節は、レギュレータでの電流調節と冷却用送風機ダクトのベーンで行ない、熱負荷の値は、二次側電力計より算出する。試験管は各実験ごとにつけかえ、循環回路とはフランジ接続になっている。

3. 腐食実験

ボイラー用鋼管の内面腐食の要因として

1. 水質 (pH, 溶存イオン, 溶存ガスなど)
 2. 運転条件 (温度-圧力, 熱負荷, 時間など)
 3. 鋼管の性状 (材質, 表面状態, 応力分布状態など)
- などをとりあげることにした。

試験水は、蒸留後イオン交換処理を行なった純水と化学用試薬特級を用いて調整し、試験後水質分析を行なった。pH は硝子電極 pH メータで、溶存酸素は起動時に 120°C でエアブローによる脱気処理を行ない、試験後ポーラロ式の溶存酸素計で測定した。

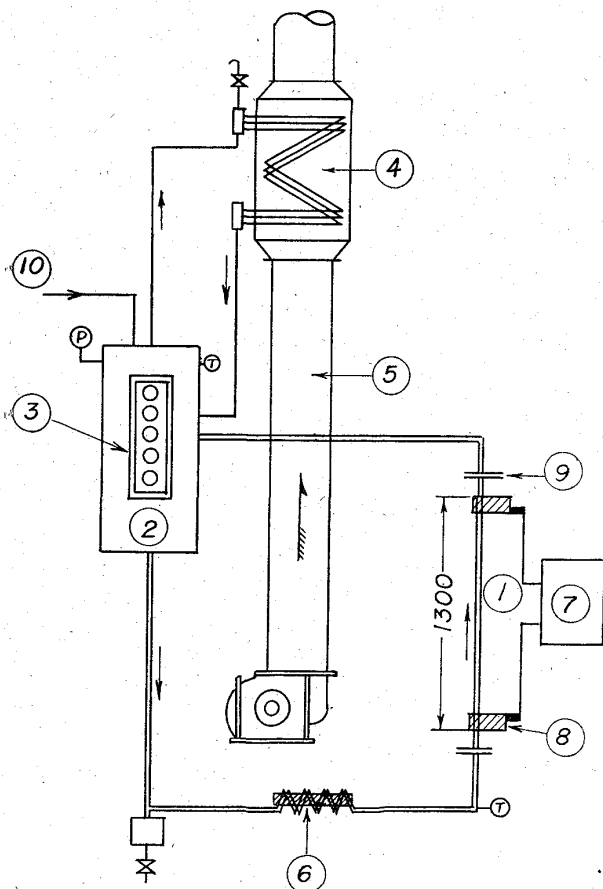
試験後、試験管を切断し、内面の状況、孔食、表面粗さ、腐食量、機械的性質、金属組織、腐食生成物などについて検討した。内面状況や腐食部については、さらに縦割りして観察写真記録とし、表面粗さは表面粗さ計で測定した。機械的性質は引張り、硬度、扁平の試験を行ない、腐食生成物や内面生成スケールは、表面よりはがしてX線回折を行なった。

このテストボイラーによる腐食実験に平行して、500°C 500kg/cm² 級のオートクレープを用いて、アルカリ腐食におけるアルカリ濃度と温度の影響について、ボイラー用鋼板 SB-42 を試験材として調べた。

4. 実験結果および考察

実験に使用した試験材の化学組成を Table 1 に示す。

オートクレープ実験の結果を Fig. 2 に示す。100°C の実験はピーカーを使用し、温度は沸騰状態を保つようにしたので 16~32% の高濃度になると沸点上昇のため



- ① Test tube ② Steam separator ③ Level meter
- ④ Heat exchanger ⑤ Cooling air duct ⑥ Core
- ⑦ Trans ⑧ Bus bar ⑨ Flange ⑩ Feeder
- ⑪ Pressure gage ⑫ Thermomter

Fig. 1. Schematic diagram of test boiler.

やや高温になつている。100~300°C までは、腐食量はあまり変わらず、それ以上になると急激に増加する。その傾向は指数函数的であり、アルカリ腐食における温度の効果は大きい。またアルカリ濃度の影響は、4~8%では350°Cあたりまではほとんど変わらず、それ以上の温度でやや顕著になる。一方 16%, 32% になると腐食量ははるかに大きく、かつ温度の上昇とともに急激に増加する。また腐食の形態は、低濃度域では 350°C まで全面腐食を示し、400°C でも軽く孔食を思わせる程度である。一方高濃度域では、32% では 300°C で明らかな、針でつついたような孔食が発生し、これが温度の上昇とともに深くまた大きくなつて、遂に互いに連なつて条痕となるような激しきである。

Table 1. Chemical analysis. (wt.%)

Material	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr
SB-42	0.18	0.30	0.67	0.011	0.012	—	0.02
STB-42	0.22	0.17	0.54	0.013	0.019	0.08	—

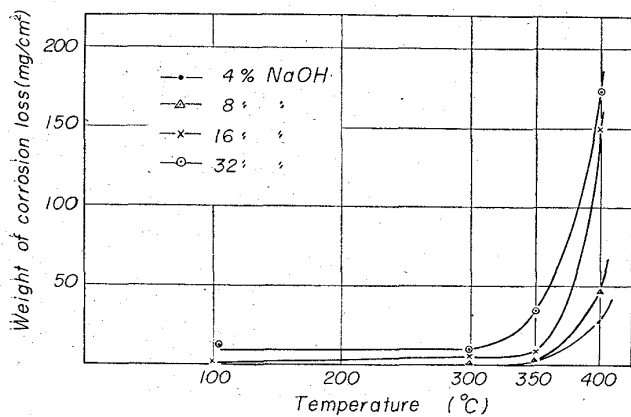


Fig. 2. Relation between corrosion loss and alkali concentration.

Table 2. Condition and results of experiments.

No.	Alkali concentration	Pressure (kg/mm ²)	Temperature (°C)	Thermal flux (×10 ⁴ kcal/m ² hr)	Time (hr)	Result
1	0.5% Na ₃ PO ₄	20	216	19.6	88	No failure
2	4% NaOH	50	267	26.4	56	No failure
3	4% NaOH	50	267	33.2	15	No failure*
4	4% NaOH	50	267	35.1	50	Alkali corrosion
5	4% NaOH	50	267	33.2	100	Alkali corrosion
6	Pure water	50	267	32.7	100	No failure
7	0.4% NaOH	50	267	32.7	100	No failure
8	0.5% Na ₃ PO ₄	50	267	33.2	100	No failure
9	1% NaOH	50	267	33.2	8	Alkali corrosion**
10	1% NaOH	50	267	48.7	100	No failure
11	2% NaOH	50	267	47.3	100	Slightly pitting
12	4% NaOH	50	267	48.6	46	Alkali corrosion
13	4% NaOH	100	315	31.3	15	Alkali corrosion
14	2% NaOH	100	315	45.8	50	Pitting
15	2% NaOH	100	315	59.8	4	Alkali corrosion
16	2% NaOH	100	315	35.6	100	No failure
17	2% NaOH	100	315	35.6	100	No failure
18	2% NaOH	100	315	59.0	8	Alkali corrosion

* This experiment not accomplished.

** The test tube was overheated as it started to work.

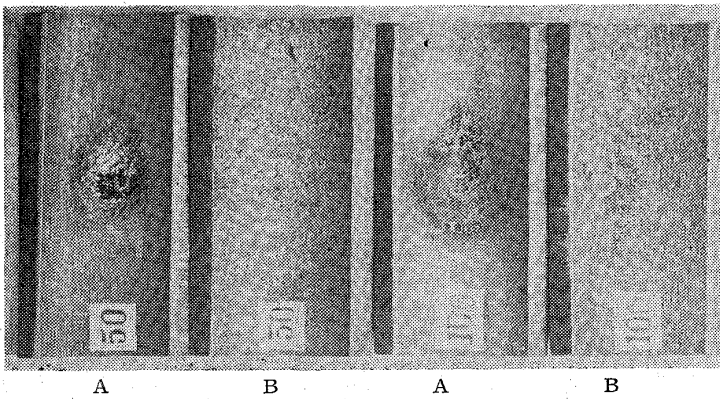
テストボイラーの実験結果を Table 2 に、また発生した腐食の状況を Photo. 1 に示す。装置の熱負荷の設計値は、最大 45万 kcal/m²hr であるが、試験管の形状を工夫することにより 60万 kcal/m² 以上の高熱負荷が可能となり、熱負荷の影響を追求することができた。

圧力 50kg/cm² (温度276°C) NaOH 濃度 4% の場合、熱負荷 30万 kcal/m²hr 以上では、すべて典型的なアルカリ腐食の発生をみた。NaOH 濃度が 2% 以下になると試験時間 100hr 以内には、50万 kcal/m²hr までアルカリ腐食の発生はなく、針先で突いたようなピッチングを認めるのみである。しかし起動時に赤熱させた試験管は、1% NaOH で赤熱した部分にアルカリ腐食が発生した。

運転圧力を 100kg/cm² (温度 315°C) にすると 4% NaOH では 32万 kcal/m²hr で、15hr でアルカリ腐食による割れが発生した。2% NaOH の場合、46万 kcal/m²hr では、50hr で肌荒れを示していたが、さらに熱負荷が 60万 kcal/m²hr になると、わずか 4~8hr で割れを生ずるほどの激しいアルカリ腐食を起した。

これらの結果から、アルカリ腐食の発生に、アルカリ濃度と温度が大きく影響することはオートクレーブの実験からも明らかであるが、熱負荷も大きく影響する。アルカリ濃度と熱負荷を因子として結果を整理したものを Fig. 3 に示す。すなわち、4% NaOH では 30万 kcal/m²hr 以上では必ず腐食が発生しており、2% NaOH では熱負荷が約 60万 kcal/m²hr になると短時間で激しい腐食を発生しているが、46万 kcal/m²hr では、そのような腐食は発生していない。この場合条件の違いは熱負荷のみであり、熱負荷が大きな要因であるといえる。また管内面に生成したスケールが腐食発生の一因となることは、同じ条件で、他の実験では腐食が発生しなかつたにもかかわらず、起動時に赤熱させた管ではわずか 8hr で腐食破裂に至つたことから十分うかがえる。

この腐食発生の因となるものは何かは重要な問題であるが熱負荷に差のある場合必ず最高熱負荷部に発生す



A: Typical alkali corrosion
 B: Pitting corrosion
 The figures represent the time for experiment.
 4% NaOH, $33 \times 10^4 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr}$

Photo. 1. Appearance of descaled specimen.

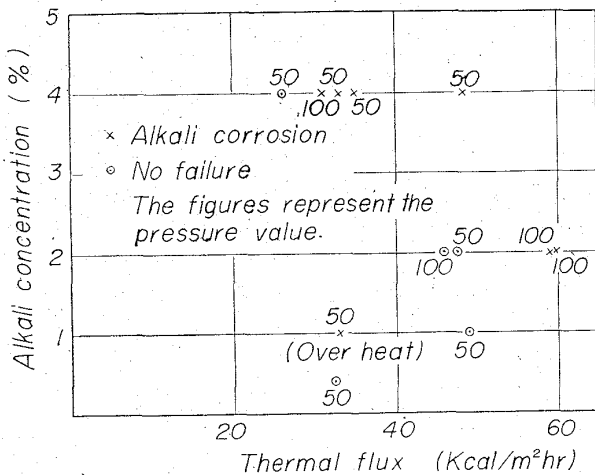


Fig. 3. Effect of thermal flux and alkali concentration on the alkali corrosion.

ること、またアルカリ濃度の高い場合には、より低い熱負荷から発生することから、アルカリ腐食発生の一因は高熱負荷によるボイラー保有水中のアルカリの濃縮によると思われる。

5. 結 言

ボイラーチューブの内面腐食を研究するためにテストボイラーを試作し、これを用いて腐食実験を行なった。テストボイラーの実験では、オートクレープ実験よりはるかに低い温度、アルカリ濃度から激しい腐食が発生しアルカリ腐食の発生およびその進行に、温度、濃度とともに、熱負荷が極めて大きな効果をもつことが認められた。

また、まだアルカリ腐食が発生しないような、やや温和な条件下でもスケールの存在する場合にはアルカリ腐食が発生することがわかった。

今後さらにボイラチューブの性状と腐食との関係について検討を進めたい。

文 献

1) 福井, 厚川: Mitsubishi-Zosen Technical Bulletin, 1 (1962) 5; 黒沢ら: 防食技術: 13, (1964), p. 347; 池島, 小若: 火力発電: 16(1965), p. 141 など

(187) 実装置における CO および H₂ を含有する高温ガスによるステンレス鋼管の腐食について

住友金属工業, 鋼管製造所

工博 森島達明・堤 和夫・酒井寿彦

On the Corrosion of Stainless Steel Tubes in Practical Instruments by High Temperature Gases Containing CO and H₂.

Dr. Tatsuki MORISHIMA, Kazuo TSUTSUMI and Toshihiko SAKAI.

1. 緒 言

近年メタノール合成工業およびアンモニア合成工業など合成化学工業をはじめとして、石油精製工業においてもまた今後ますます水素処理のプロセスがふえる傾向にあることから、これら工業における原料としての水素または一酸化炭素を天然ガスあるいはナフサなど炭化水素の分解により得る方法が広く採用されてきている。

炭化水素の分解反応は高温下において行なわれ、合成反応自身も高温高圧下の条件で行なわれる関係から、これら一連の装置材料および配管材料としては通常ステンレス鋼が実用されている。しかるに一酸化炭素および水素が共存するガス環境下でステンレス材料がある程度の高温にさらされた場合、一般的にみてステンレス鋼の耐用上特に問題としてとりあげないような温度範囲で、往々にして予期しない激しい異常侵食を生ずることがある。

このような一酸化炭素および水素が共存する高温ガス環境下におけるステンレス鋼の異常侵食に関しては W. B. HOYT & R. H. CAUGHEY¹⁾の報告および P. A. LEFRANCOIS & W. B. HOYT²⁾, Wolfgaang LAUPRECHT & Wilhelm RADEKER³⁾の研究がなされているが、本報文はメタノール合成工業の実装置において経験したオーステナイトステンレス鋼管の異常侵食事例についての調査結果である。なおこの高温ガスによる異常侵食の問題に関しては研究を進め、その侵食機構を明らかにし、耐用材料についてもさらに検討を進めるべきであるが、今回は 2, 3 の事例についての調査を紹介する。