

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.

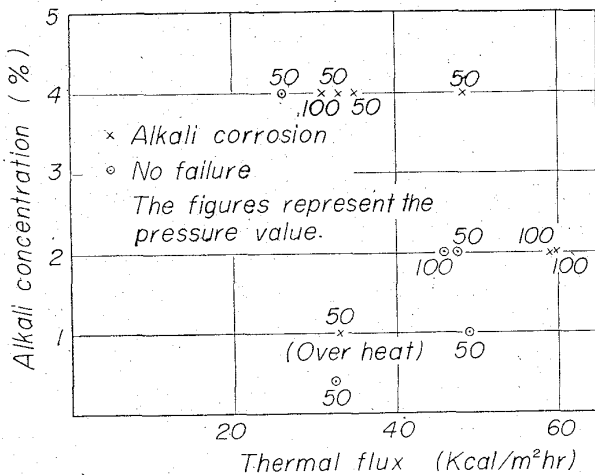


Fig. 3. Effect of thermal flux and alkali concentration on the alkali corrosion.

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. Tatsuaki 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。

Table 1. Employing environment of 18-8 Nb heat exchanger tubes for methanol synthesis instrument.

| | Outside of tube | Inside of tube |
|-----------------------|--|---------------------------------|
| Composition of gas | Gas | Steam |
| | { CO ₂ 13% CO 25 H ₂ 61 CH ₄ 0.6 N ₂ 0.4 Steam (Gas : Steam = 2 : 1) | |
| Operating temperature | Inlet : 690°C Outlet : 622°C | Inlet : 184°C Outlet : 550°C |
| Operating pressure | 6.5 kg/cm ² | 9.0 kg/cm ² |
| | Inlet : 10.5 m/sec Outlet : 9.3 m/sec | |

Table 2. Employing environment of LC 18-8 piping for high temperature service in methanol synthesis plant.

| | Outside of tube | Inside of tube |
|-----------------------|-----------------|------------------------|
| Composition of gas | Vermiculite* | CO ₂ 8~9% |
| | | CO 10~11 |
| | | H ₂ 44~46 |
| | | CH ₄ 0.5 |
| | | N ₂ 0.5 |
| | | H ₂ O 33~35 |
| Operating temperature | — | 850°C max. |
| Operating pressure | — | 7~8 kg/cm ² |

* Thermal insulator.

2. 対象装置および使用条件

CO および H₂ 含有高温ガスによる異常侵食の対象装置の一例としてメタノール合成装置の原料ガス—水蒸気の熱交換器 (熱交換器管: 18-8 Nb, 20φ × 2.5t × 5105 mm), および原料ガス高温配管 (Low Carbon 18-8板

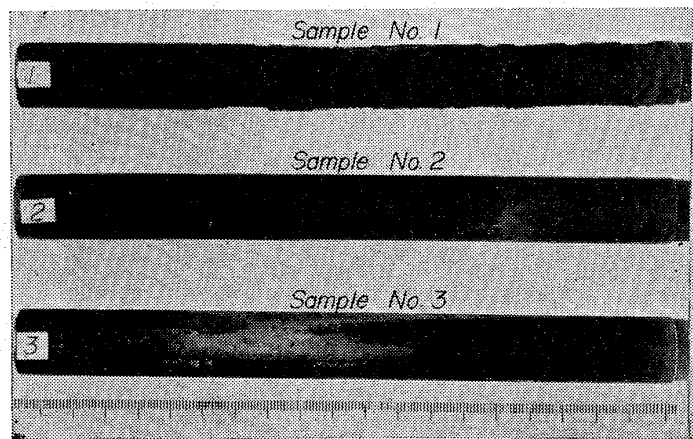


Photo. 1. Appearance of corroded and no-corroded 18-8Nb heat exchanger tubes.

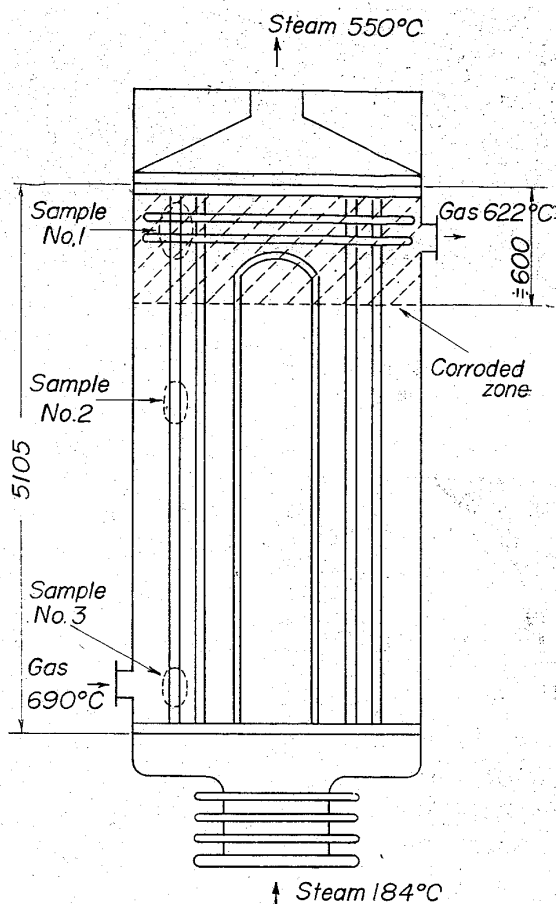


Fig. 1. Scheme of heat exchanger for methanol synthesis instrument.

曲げ管) について, その使用条件を Table 1 および Table 2 にそれぞれ示す.

また熱交換器の概略図を Fig. 1 に示す.

3. 侵食状況

3.1 熱交換器管

熱交換器の高温部に相当する位置 (Fig. 1 に侵食発生位置を示す) で原料ガスと接する管外面に侵食が生じている. 侵食は Photo.1 にその外観状況を示すように, 侵食部と侵食を受けていない部分とが管外面の一定位置を境として明瞭に区分されている. すなわち高温側に侵食は限定され, 低温側は侵食されていない. 侵食面は全面的に凹凸状を成し, 腐食生成物の堆積残留は認められない. またガスの流れに対して背面に当たる管外面では侵食が比較的軽くなっている. 同様にパツルプレートとの接触部でも侵食は軽い.

3.2 高温配管

保温材のバーミキュライトと接触する管外面からいちじるしい脆化を生じて

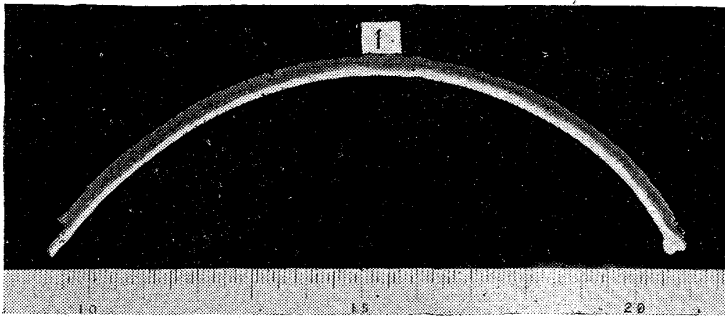
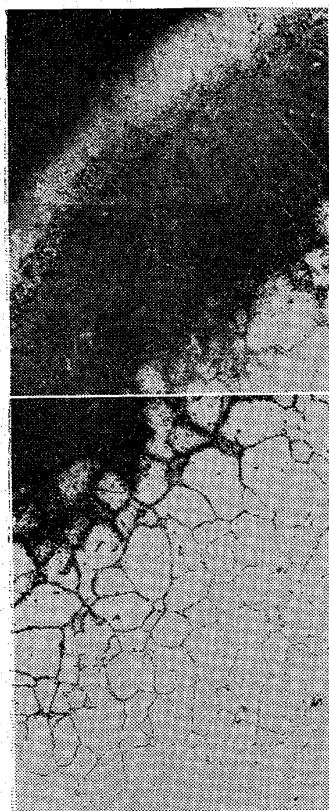


Photo. 2. Appearance of oxidized LC 18-8 stainless steel pipe for high temperature service. (Cross section)



Outer surface

×400 (4/5)

Photo. 3. Microstructure of corroded portion on 18-8Nb heat exchanger tube.

いる。断面についての外觀状況は Photo. 2 に示すように、crackが生じている脆い外面層、中間層およびわずかに金属光沢を有する内面層のほぼ三層を形成している。内面層は一応金属光沢を有するがその色調は鈍く非常に脆くなっている。

4. 調査結果
および考察

4.1 熱交換器管
侵食部について顕微鏡観察を行なった結果、侵食部の最表面層には no etch のままで観察した場合、鼠色の薄い層の存在が認められ、その下に Photo. 3 の顕微鏡組織写真にみられるような黒色の滲炭層が形成され、さらに内層部では滲炭が粒界

に沿って進行しているのが認められる。

侵食の形態を局部的に観察した場合、ピット状の進行であり、通常滲炭性のガスにより全表面が一様に滲炭される場合とは様相が異なっている。このような異常な滲炭侵食の形態を生じるのは、温度条件およびガス組成が大きな因子として作用することは当然であるが、今回の対象条件は通常滲炭が生ずる温度に比較して低い温度であるにもかかわらず滲炭を生じていることから考えて、金属表面に $2CO \rightarrow CO_2 + C$ の反応を接触的に促進する酸化物あるいは金属の存在により、局部的に激しい滲炭を生じ、また滲炭部がガス流により物理的に剝離されることにより生じた現象と推測される。ガス流の背面に当

る管表面で侵食が軽いのは物理的剝離作用が弱いことに基因するものであろう。

侵食を生じていない低温部の管外面においてはわずかに滲炭を思わせるような点も認められるが極く軽微である。

4.2 高温配管

管内面の金属光沢を有する層についての化学成分分析結果は Table 3 に示すごとく、炭素含有量が異常に高くなつており、管内高温ガスによる滲炭を生じていることが認められる。

保温材側管外面層についての化学成分分析結果は Table 4 に示すとおりであり、またX線回折による同定の結果から外面層の組成の大部分が Fe_3O_4 であり、その他 FeO およびオーステナイトの存在が認められた。

顕微鏡による観察からも外面層は Fe_3O_4 , FeO およびオーステナイトが混在する状況がうかがえる。すなわちオーステナイトの周囲に FeO が生成し、さらにその外周に Fe_3O_4 が存在する形態となっている。内面の金属光沢層では粒界および粒内に多量の析出物がみられる。外面層と金属光沢層との境界部の顕微鏡組織状況は Photo. 4 に示すごとく、外面側からの酸化が粒界を優

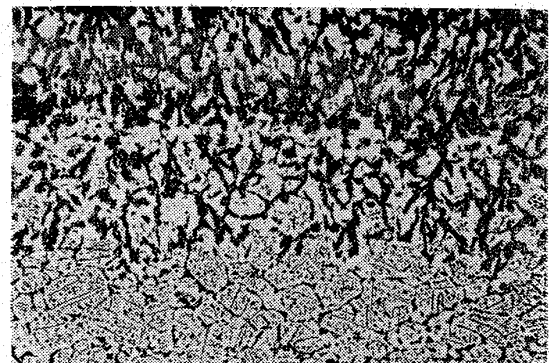
Table 3. Chemical composition of pipe. (Inner surface)

| | C | Si | Mn | Cu | Ni | Cr | Mo |
|--------------|-------|-------|-------|------|------------|-------------|------|
| | 1.57 | 0.47 | 0.98 | 0.12 | 11.10 | 20.40 | 0.23 |
| SUS 28 Spec. | ≤0.03 | ≤1.00 | ≤2.00 | — | 9.00~13.00 | 18.00~20.00 | — |

Table 4. Chemical composition of scaling layer. (Outer surface)

| CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe | Ni | Cr | Mn | C |
|------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------|------|------|
| 0.22 | 0.24 | 0.34 | 2.14 | 53.96 | 9.65 | 15.55 | 0.45 | 0.06 |

Outer surface side



×100 (3/5)

Photo. 4. Microstructure of intergranular oxidation of LC 18-8 stainless steel pipe for high temperature service.

先して進行しているのが認められる。

高温配管における侵食の形態は、前記の熱交換器管の場合とは異なつて、ガス温度もはるかに高いため、ガスの滲炭性も強いと考えられ、ガスと接する管内面から滲炭を生じ、炭素とCrとの結合によつて特に粒界部の耐酸化性が劣化して保温材側からの粒界酸化が進行したものと考えられる。

5. 結 言

以上、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鋼管の異常侵食事例の調査結果について述べたが、侵食はいずれも滲炭基因するものと結論される。すなわち、

熱交換器管の事例については、接触的の反応が関与して滲炭を促進せしめ、さらにガス流による物理的剝離作用が侵食を早めたと考えられる。

高温配管の事例については、滲炭により耐酸化性の劣化をきたし、特に弱い粒界部が選択的に酸化されたものと考えられる。

文 献

- 1) W. B. HOYT & R. H. CAUGHEY: CORROSION, 15 (1959) Dec., p. 627
- 2) P. A. LEFRANCOIS & W. B. HOGT: CORROSION 19 (1963) Oct., p. 360
- 3) Wolfgang LAUPRECHT & Wilhelm RADEKER: Archiv fur das Eisenhüttenwesen. 33 (1962) 6, p. 371

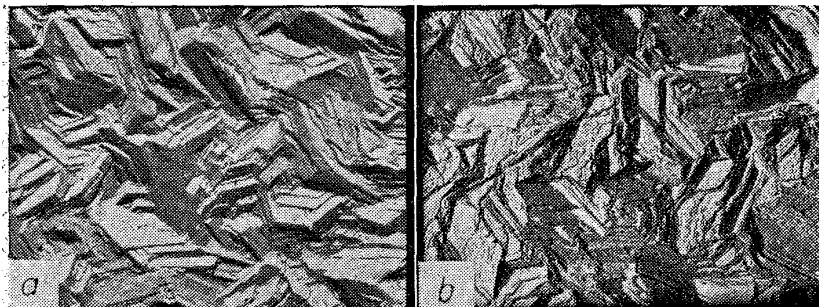
(188) 電気亜鉛鍍金鋼板表面の経時変化について

富士製鉄、広畑製鉄所研究所 ○西村 健
On the Aging of Electrolytic Galvanized Steel Sheet Surface.

Takeshi NISHIMURA.

1. 結 言

電気亜鉛鍍金鋼板の有用性は、その優れた耐食性、塗装性、加工性にあるがその諸性質を具備する表面状態すなわちクロメート処理された亜鉛層は他の金属あるいは化合物同様当然経時変化し諸性質の変化が考えられるの



a: As produced, b: Aged by accelerating in humidity box. (5 weeks)

Photo. 1. Surface structure of electrolytic galvanized steel.

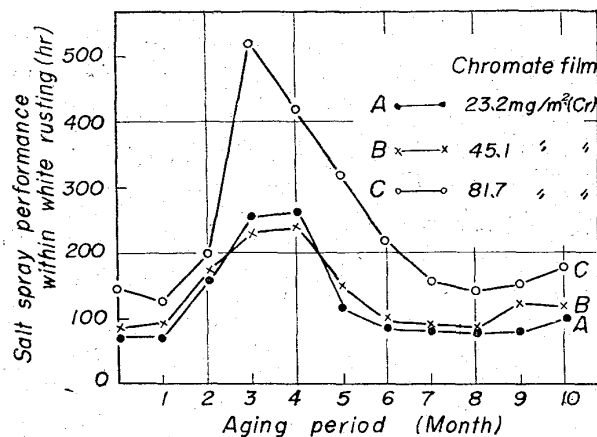


Fig. 1. Influences of aging at room exposure to the corrosion resistance.

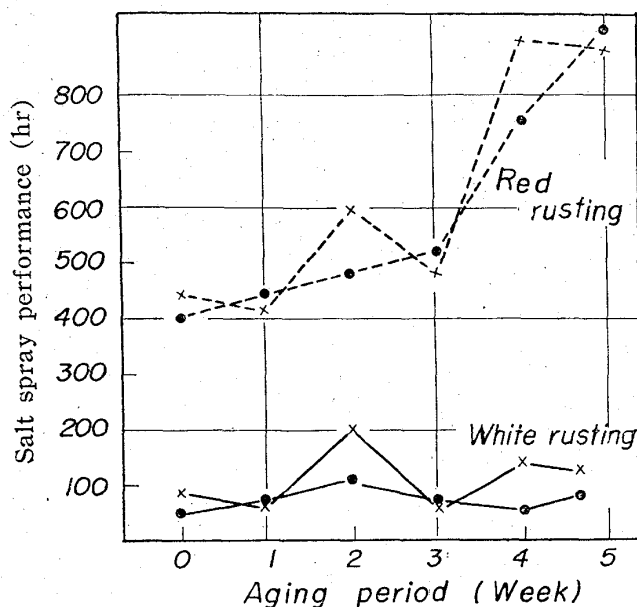


Fig. 2. Influences of aging at humidity box to the corrosion resistance.

で、経時変化による電気亜鉛鍍金鋼板の外観、耐食性、塗料の密着性、深絞り性の変化を調査した。

その結果、外観の黒変にかかわらず耐食性、塗装性はむしろ向上し深絞り性にはほとんど変化なく、半田付性のみ劣化がみられた。

2. 実験方法および実験結果

2.1 外観の変化

製造直後の電気亜鉛鍍金鋼板はわずかに黄緑色を帯びた白色で、極度に経時変化したものは青鼠色になる。その色相を光電色沢計で測定した一例では製造直後はCIE表色系で $x=0.311$, $y=0.313$, $V=7.80$ すなわち無彩軸に非常に接近した白色であるが、極度に経時変化したものは $x=0.305$, $y=0.302$ と青味がかった暗い鼠色になる。恒湿恒温槽(湿度95%, 温度38°C)中で経時変化を促進させたものについての明度