

(162) 蒸気温度および蒸気速度の腐食におよぼす影響

(地熱蒸気による主要材料の腐食について—II)

東京芝浦電気, タービン工場

工博 吉田 宏・帆足 純・〇宮崎松生

The Effects of Steam Temperature and Velocity on Corrosion

(Corrosion of main materials in geothermal steam—I)

Dr. Hiroshi YOSHIDA, Jun HOASHI and Matsuo MIYAZAKI

1. 緒 言

われわれは岩手県松川地区の地熱蒸気による諸材料の腐食状況について試験を行ない、蒸気中の水分や固形物がその腐食に大きな影響をおよぼすことを前報で報告した¹⁾。本報では腐食と密接な関係にあると思われる諸因子の中、地熱蒸気温度と蒸気速度をとりあげ、それらの腐食量におよぼす影響を確かめるとともに実地腐食試験結果と実験室的試験結果とを対比して、地熱蒸気腐食の主因子を検討した。あわせて地熱蒸気の凝縮水や冷却用河川水などの腐食環境における諸材料の腐食について実験した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

試験に供した材料は9種類でこのうち蒸気中の腐食量の試験には炭素鋼 (JIS-S 25 C), 1Cr-1Mo-0.25V 鋼, 脱酸銅 (JIS-DCuB 1-H) の3種材料, 凝縮水および河川水中のそれには上記材料以外に JIS-SUS 52, JIS-SUS 27, ネーパル黄銅 (JIS-NBsB 1), リン青銅 (JIS-PBC1), アルミニウム (Al₂O₃-O), モネルなどを含む合計9種の材料を選定し試験に供した。

2.2 試験装置

2.2.1 地熱蒸気による腐食試験装置

Fig. 1-(a) に本装置の略図を示した。本装置は試片を装着格納する LMH の試験片装箱3コを1組にした装置3グループより構成されている。各グループの装置の蒸気に温度差をつけるため、井戸元より抽気した噴気蒸気をそのまま試験片装箱のおおのに通気するのが第1グループの装置であり、やや長い配管を通過するうちに放熱して温度の低下した蒸気をセパレータを通して試験片装箱に導くものが第2グループの装置で、セパレータ中を2度通過せしめた蒸気を使用したのが第3グループの装置である。セパレータの分離効率は90%の効率をもち配管通過中に発生する水分の影響を取り除く

ことができる。各装置の前後のバルブの開口度を適宜に選定し試験片装箱中を流れる蒸気流速を変えることができるようにしてある。したがって本装置は井戸元より各装置までの配管長さ各装置の入口バルブの開口度により蒸気温度を変化せしめることができ、さらに試験片装箱出口部のバルブ開口度を選定することにより異なる蒸気流速を得ることができるのが特徴である。Fig. 1-(b) には試験片を LMH 装箱に装着する場合の支持法を示したもので、10φ長さ60mmの棒状試験片を使用した。支持端での異種金属の接触を避けるためテフロンテープ巻きつけ支持具で固定するようにした。計算に使用した試験片の表面積は支持部を除いた残りの表面積とし9.43cm²である。

2.2.2 凝縮水および河川水中の腐食試験装置

凝縮水中試験装置は噴気蒸気を貯水槽中に導き復水し、この凝縮水を長さ700×巾200×深さ250mmの木箱に導くようにしてある。この木箱の水槽はFig. 1-(c) に示すような5枚の垂直な隔壁を設け、水の流れることができるだけ均一に流れるように工夫した。試験片は25φ厚さ3mmの円板でFig. 1-(c) のように中心に4φの孔をあけエポキシコーティングした支持棒に上記円板試験片を串ざし状にとりつけ、円板試験片の間にはテフロンチューブスペーサをはさんである。河川水での腐食試験は河川水を凝縮水と同様の木箱中に通水し、試験片を浸漬するようにしてある。水流はその流速をほとんど無視できる程度に流水した。

2.3 実験方法

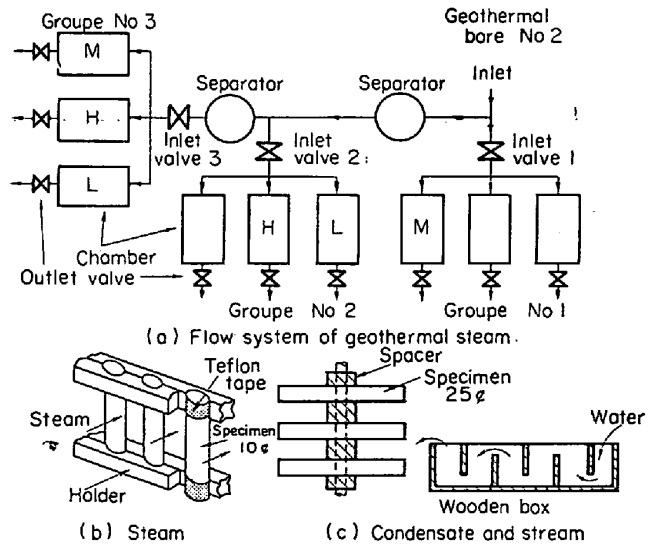


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. The initial conditions of steam.

Apparatus	Groupe No. 1				Groupe No. 2				Groupe No. 3			
	Inlet	L Outlet	H Outlet	M Outlet	Inlet	L Outlet	H Outlet	M Outlet	Inlet	L Outlet	H Outlet	M Outlet
Pressure (kg/cm ²)	4.5	4.5	4.3	4.4	2.0	2.0	1.8	1.9	1.0	0.9	0.8	0.9
Temperature(°C)	158.5	149.0	154.0	151.5	147.0	130.0	142.0	137.0	140.0	116.0	133.0	132.0
Velocity* (m/sec)	—	8.3	248	134	—	7.9	259	130	—	7.7	259	127

* Velocity at the position of specimens

蒸気中での試験では試験片を装入箱にセットし各装置のバルブ開口度を適宜に設定し Table 1 に示す蒸気条件に調整した。すなわちグループ 1, 2, 3 の装置入口蒸気温

Table 2. Chemical composition.

(a) Geothermal steam from bore No. 2 (vol %)

H ₂ O	H ₂ S	CO ₂	Rest (H ₂ , N ₂ , Ar, NH ₃ , CH ₄)
99.5	0.08	0.40	0.02

(b) Condensate of geothermal steam (mg/l)

pH	Na	K	Mg	Ca	H ₂ SiO ₃	Cl
4.50	5.0	3.0	—	—	11.0	5.0

pH	H ₂ S	SO ₄	S	SO ₂	Total-CO ₂
4.50	33.0	16.4	—	—	—

(c) The water of the Matsukawa river (ppm)

pH	Na	Ca	Mg	SiO ₂	Cl	H ₂ S
6.9	3.63	8.31	1.67	40.56	3.07	0.34

pH	SO ₄	Total-Fe	Al	NH ₄	HBO ₂
6.9	28.56	0.02	0.45	0.01	0.01

度はそれぞれ 158.5, 147.0, 140.0°C で約 10°C の温度差が得られるようにした。また試験片装入箱 LMH 中を流れる蒸気流の速度はそれぞれ約 8m/sec, 約 130m/sec, 約 255m/sec である。本試験に使用した蒸気の組成, 凝縮水ならびに河川水中の化学成分を Table 2 に示す。

3. 実験結果と考察

3.1 地熱蒸気による腐食

3.1.1 蒸気温度の影響

Fig. 2 に S 25 C, Cr-Mo-V 鋼, 脱酸銅の試験結果を示す。温度 140~158.5°C という約 19°C の小さい温度範囲でも温度と腐食量には密接な関係が認められる。この温度範囲で 10°C の温度上昇により侵食度は S 25 C : 0.038 mm/yr, Cr-Mo-V 鋼 : 0.027 mm/yr, 脱酸銅 : 1.9 mm/yr 増加する。これらの数値を増加率で表わすと, S25C : 3.3%/°C, Cr-Mo-V 鋼 : 2.5%/°C, 脱酸銅 : 8.8%/°C となり, 腐食量の大きい材料ほど増加率も大きくなっている。

3.1.2 蒸気速度の影響

地殻中の固形物や蒸着物が蒸気通路に付着したため, 設定した蒸気速度は試験中多少の変動をまぬがれなかったが, 各試験片装入箱中での蒸気流速の差は保つことができた。しかし実験結果 (Fig. 2) では, 速度の影響はほとんど現われていない。この原因の 1 つとしてつぎのように考えられる。すなわち試験片の蒸気に直接当たる面は, セパレータを通して固形物などを分離した蒸気が流れるはずであるが, それでもなお地殻からの噴出物を完全に除去できず約 4 カ月の試験で厚さ 2~3 mm の FeS FeS₂ を主成分とする付着物の層でおおわれる。このため試験片は蒸気流速の直接的影響を受けず, 付着物の保護層の中で間接的な流速の影響を受ける結果になったので, その影響が顕著に現れなかったものと思われる。

3.1.3 蒸気中腐食試験の補足的実験とその考察

噴気蒸気試験とほぼ等しい 150°C, 5 kg/cm² の蒸気条件でかつ不純物を全く含まない蒸気中での腐食試験をオートクレーブを利用して行なった。この場合の侵食度は S 25 C : 0.0035 mm/yr, Cr-Mo-V 鋼, 0.0031 mm/yr, 脱酸銅 : 0.0090 mm/yr で, これを地熱蒸気による侵食度とくらべると, 流速の小さなところでは地熱蒸気によるときはおおむね, S 25 C : 0.1~0.7 mm/yr, Cr-Mo-V 鋼 : 0.1~0.6 mm/yr, 脱酸銅 : 0.4~1.2 mm/yr と 10²~10³ 倍も侵食度が大きい。今回および前回の試験で腐食生成物の中には FeS, FeS₂, CuS など硫化物が検出されている。また硫化物の生成熱はそれぞれの金属の酸化物の生成熱より大きく Cu (CuS として ΔH_{298°} = -11.6 kcal/mol°C), Fe (FeS として ΔH_{298°} = -21.35 kcal/mol°C) Ni (NiS として ΔH_{298°} = -22.2 kcal/mol°C) となつている。その生成熱の大きさに対応して上記元素を含む材料の腐食量が大きい。さらに種々の合金の侵食度の順序が H₂S ガス中における侵食度の順序とほぼ一致すること²⁾などを勘案すると, 地熱蒸気による腐食はその中に約 0.08 vol% 含まれる H₂S の存在がきわめて大きい因子であると考えられる。

3.2 凝縮水と河川水による腐食

蒸気中の腐食量にくらべると凝縮水や河川水中での腐

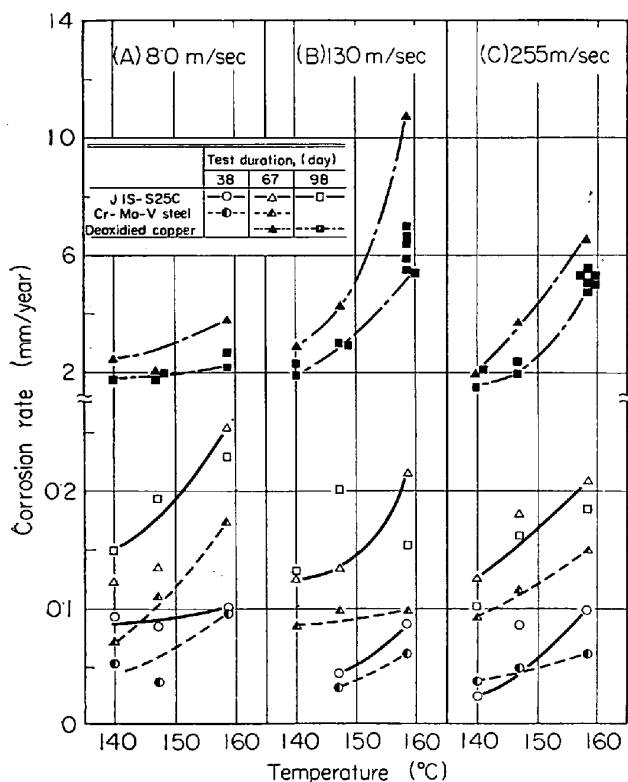


Fig. 2. The corrosion rate vs steam temperature and velocity, JIS-S25C, Cr-Mo-V steel, deoxidized copper.

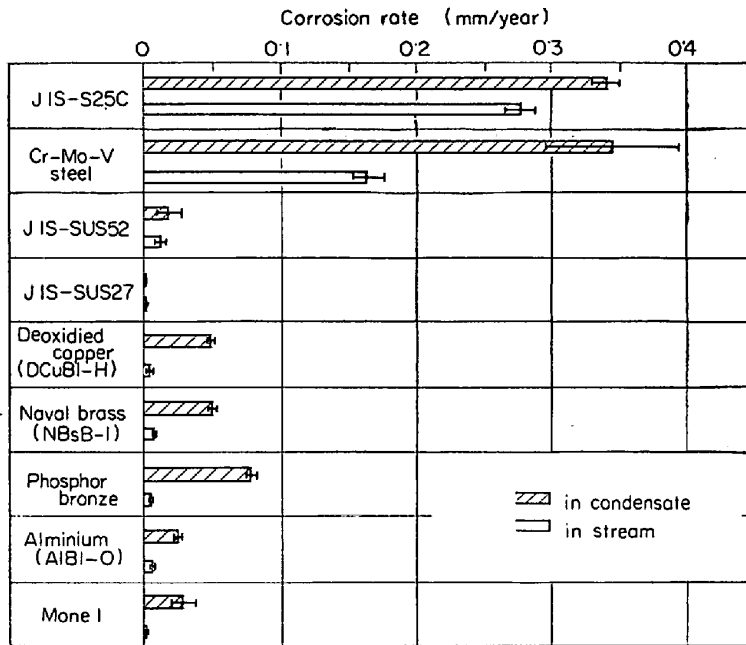


Fig. 3. The corrosion rate of various metals in condensate and stream.

食量はかなり少ない。たとえば蒸気中では S 25 C : 0.64 mm/yr, 脱酸銅 : 0.44 mm/yr, アルミニウム : 0.022 mm/yr なる侵食度を示すのに対し, Fig. 3 から凝縮水中で S 25 C : 0.34 mm/yr, 脱酸銅 : 0.05 mm/yr, アルミニウム : 0.025 mm/yr となり S 25 C で侵食度は蒸気中の約 1/2, 脱酸銅では約 1/8, アルミニウムはほとんど変化がない。凝縮水中の腐食量が蒸気中よりも少ないのは, 凝縮水中の腐食におよぼす溶存ガスやイオン濃度が Table 2 に示すようにかなり低いためであると考えられる。

河川水による腐食量は凝縮水によるそれにくらべてさらに小さい。たとえば Fig. 3 で S 25 C の侵食度は凝縮水中の 4/5, 銅合金では 1/5 に減少している。この理由は凝縮水の pH が 4.50, 河川水は 6.9 で pH 値にかなりの相違があることに起因するものと思われる。すなわち, pH-電位図³⁾ (Pourbaix Diagram) を参考にすると, 溶存酸素のない水溶液中の Cu の不動態域は pH 6.4~12.3 であり, 凝縮水のような低い pH の溶液では定性的に腐食の進行する領域に相当し, 河川水は不動態域に相当する pH である。一方 Fe の場合は不動態域が pH 8~13 付近にあるので, 凝縮水中の腐食と河川水中における腐食はいずれも腐食進行領域にあるのでこの腐食量の差異の説明を電位図に求めることはできない。しかしながら H₂S 飽和水溶液の pH と電位との関係は pH が増加すると純鉄のアノード電位が減少することが知られており⁴⁾, これに対応して pH 増加とともに侵食度も低下し pH 4.5 で約 0.2 mm/yr, pH 6.9 では約 0.1 mm/yr なる侵食度を示すことが報告されている⁵⁾。今回の凝縮水および河川水中における S 25C の腐食傾向はこの報告のそれとほぼ一致している。

4. 総 括

1) 140°~158.5°C の温度範囲で地熱蒸気温度の腐食におよぼす影響はきわめて大きく温度が 10°C 上昇する

と各種材料の侵食度はつぎのように増加する。
S 25 C : 0.038 mm/yr, 脱酸銅 : 1.9 mm/yr, Cr-Mo-V 鋼 : 0.027 mm/yr である。

2) 蒸気速度の影響については付着物などのためその傾向をつかむことができなかつた。

3) 地熱蒸気による侵食度は不純物を含まない蒸気による腐食に比べてきわめて大きいとその主原因は蒸気中の H₂S が金属と反応するためと考えられる。

4) 蒸気による侵食度にくらべ凝縮水による侵食度は一般に小さい。特に銅合金ではその差が大きいなど蒸気と凝縮水とは別個の環境として考える必要がある。

5) 河川水では凝縮水中にくらべさらに侵食度が小さい。特に銅合金の場合には 1/5 程度に減少する。

6) 河川水中では脱酸銅の侵食度が 0.01 mm/yr 程度になるので, 蒸気中や凝縮水中での腐食環境下では別として条件によつては河川水環境下での地熱発電用構造材として使用する見通しを得ることができた。

7) 河川水中の銅合金や S 25 C の侵食度が凝縮水中にくらべ小さいのは凝縮水中に H₂S や腐食性イオンが少なく, pH が高いためである。

文 献

- 1) 吉田, 金沢, 宮崎: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p.164
- 2) B. W. NEUMAIER, et al.: (Richfield Oil Corp.). Corrosion Techn, 3, No. 11, 357 (1956)
- 3) M. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution (1966), [Pergamon Press].
- 4) Scott P. EWING: Corrosion, 11 (1955) Nov., p. 497
- 5) J. B. SARDISCO and R. E. PITTS: Corrosion, 21 (1965) Nov., p. 350

(165) 表面あらしの影響

(ステンレス鋼の孔食に関する研究—IV)

防衛庁, 技術研究所 安達 豊
Effect of Surface Roughness

(Study on pitting corrosion of stainless steel—IV)

Yutaka ADACHI

1. 緒 言

海水によるステンレス鋼の腐食は局部腐食ないし孔食によつて特徴づけられる。ステンレス鋼に種々の添加元素を加え孔食感受性を減少させることができることは多くの研究者により報告されている。LA OUE³⁾によると流速の大きなほど孔食の発生は少なく, 筆者⁴⁾が前報で報告したように不動態化処理も孔食感受性を減少させる傾向を示す。しかし表面仕上の影響については報告が非常に少ない。

BINDER⁵⁾ は海洋有機物が付着したり, 沈澱物が堆積