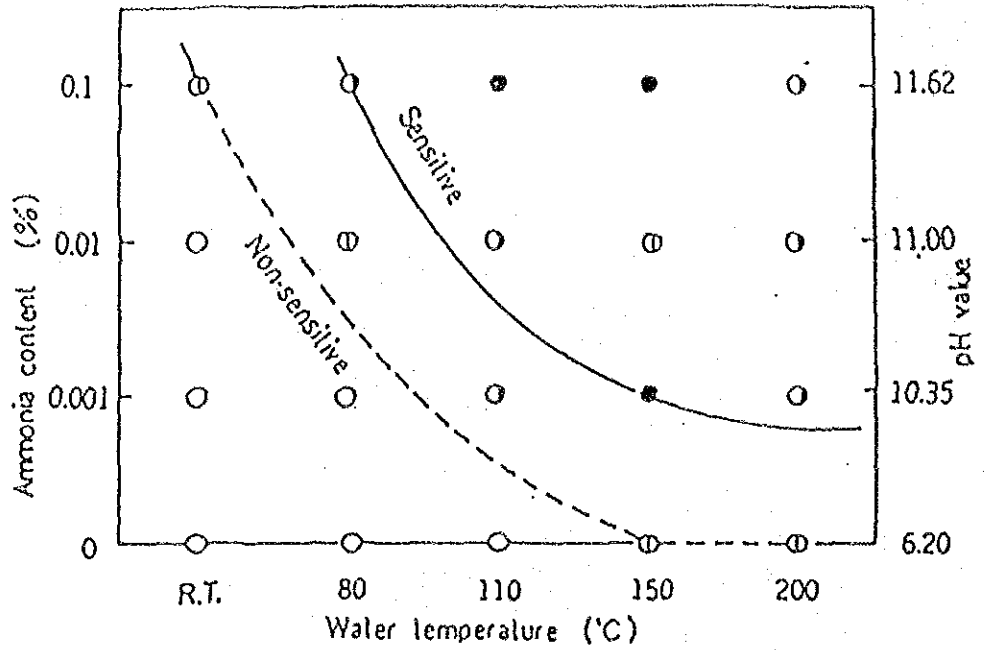
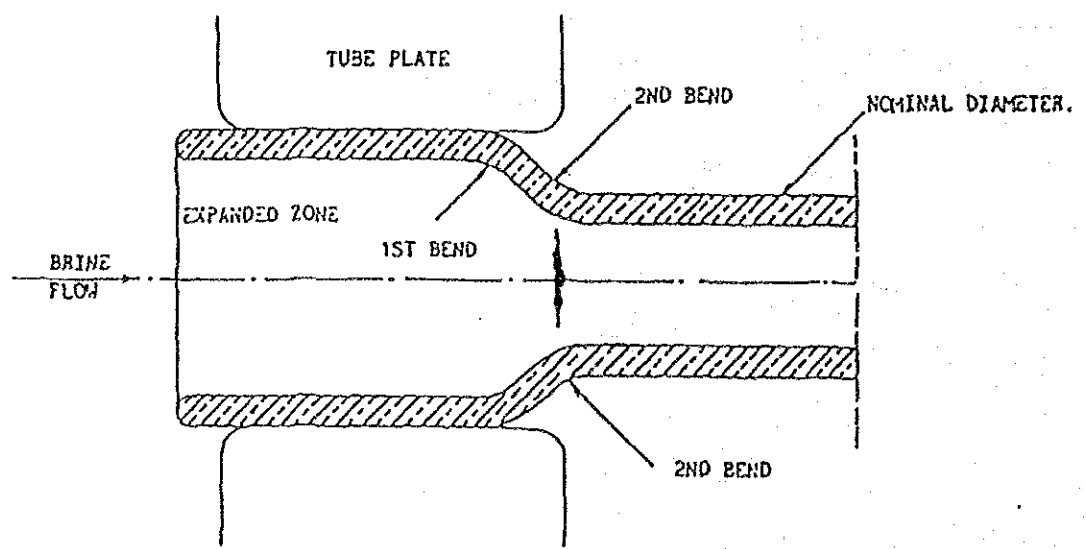


图 3.1.16 Effect of applied tensile stress and steam temperature on stress corrosion cracking of aluminum brass, as compared with 90/10 cupronickel.⁹³



☒ 3.1.17 Effect of an ammonia content on stress corrosion cracking of aluminum brass tube in water at elevated temperature. Hoop stress: 25.0 kg/mm², Test duration: 300h.⁹⁷

Marks	○	⊙	◐	●
Depth of SCC (μ)	<20	20~50	50~200	>200



☒ 3.1.18 Schematic presentation of failure in an Al-brass tube. Drawing not to scale.¹⁸⁷

アンモニア量の増加と共に SCC に対する鋭敏性が増している。その他、Abudabi 市における MSF プラントの熱回収部伝熱管 (Al-Brass) の入口から約 3cm の部分で円周状の SCC を生じた (図 3.1.18)。その原因は拡管応力と何らかの腐食媒質によると主張されている。その後、水室に取り付けた犠牲鉄陽極を用いたカソード防食により SCC の発生を防止できた。

腐食疲労に対する強さは、通常、平均応力零で 10^8 サイクルに対して破断しない力の限界で示されるが、これは真の耐久限ではない。表 3.1.36 は二三の銅合金の腐食疲労強度を比較したものである。

(2) チタン及びチタン合金

チタン系材料で MSF プラントに主として使用されるのは純チタンで、特にすま腐食が問題となる場所には Ti-0.5Pd が用いられている。純チタン (これ以後はチタンとよぶ) は常温の海水に対し不動態による耐蝕性が安定しているが (図 3.1.19)、特に耐孔食性に優れており (図 3.1.20 R504: チタン G2, R564: Ti-6Al-4V)、高流速やサンド・エロージョンにも強く (表 3.1.37, 図 3.1.21)、さらに汚染海水中での耐蝕性に優れている (表 3.1.38)。このようにチタンは塩素イオンを含む環境で卓越した耐蝕性を示すが、他方で高温の海水、ブライン中では隙間腐食を発生し易い (例えばチタン管をチタン管板に拡管した場合の隙間で) という欠点を有し、その外高温の塩水環境で水素を吸収することがあり、その量によってはハイドライドを形成し、さらに脆化するという問題点もある。また海水中でチタンの自然電位はかなりノーブルで、これよりレスノーブルな金属例えば銅合金と接触すると、銅合金はアノードとなってガルバニック腐食を受ける。

a) チタン及びチタン合金の隙間腐食

塩水中における金属の隙間腐食の発生と成長には、隙間内塩水の PH 低下が大きな役割を演ずるが、95 °C 6%NaCl 溶液中のチタンについての実験結果を図 3.1.22 に示す。チタンが隙間腐食を発生する限界条件については種々のデータがあるが、ここでは隙間条件の相違するものについて紹介する。図 3.1.23 はチタ

表 3.1.37

Design flow rate.²⁰⁾

Material	Design velocity that should not be exceeded (ft/sec)
Copper	3 ^a
Silicon bronze	3 ^a
Admiralty brass	5 ^a
Aluminum brass	8 ^a
90-10 copper nickel	10 ^a
70-30 copper nickel	12 ^a
Monel alloy 400	No maximum velocity limit ^b
Type 316 stainless steel	No maximum velocity limit ^b
Incoloy 825 and Carpenter 20 cb	No maximum velocity limit ^b
Inconel 625 and Hastelloy C	No velocity limits
Titanium	No velocity limits

^aIn deaerated brines encountered in the heat recovery heat exchangers in desalination plants the critical velocities can be increased from 1 to 2 ft/sec.

^bMinimum velocity .5 ft/sec.

表 3.1.38

Comparison of corrosion resistance of various condenser tube materials.²⁰⁾

Material		Water quality	Resistance to:				
			General corrosion	Pitting		Stress corrosion cracking	Drop impingement corrosion
				Running water	Stagnant water		
Admiralty brass	Fresh Water	clean	2	1	2	1	3
		dirty	2	4	4	4	
Stainless steel		clean	1	2	2	1	1
		dirty	1	4	4	3	
Aluminum brass	Sea Water	clean	2	1	3	1	2
		dirty	2	4	4	4	
Cupro-nickel Cu Ni 90/10		clean	2	1	2	1	3
		dirty	2	4	4	4	
Cupro-nickel Cu Ni 70/30		clean	1	1	2	1	2
		dirty	2	4	4	4	
Titanium	clean	1	1	1	1	2	
	dirty	1	2	2	1		

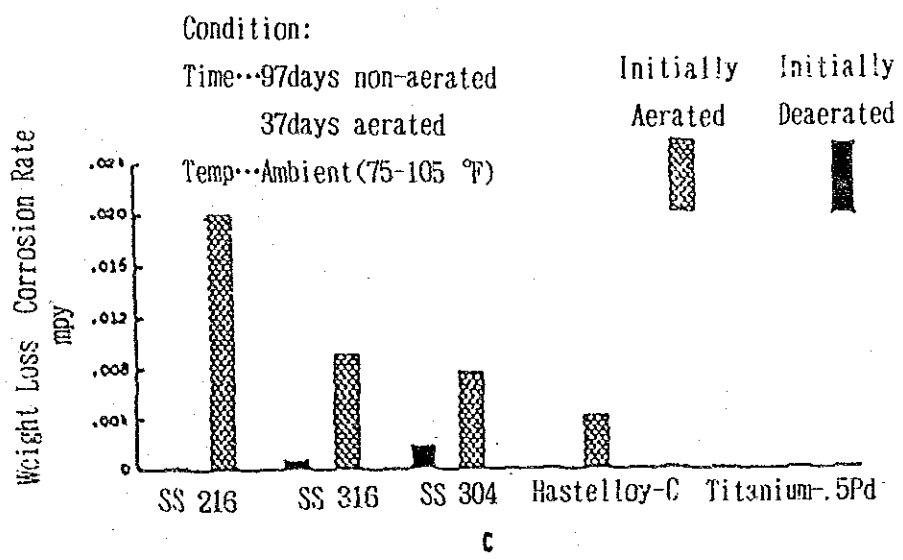
Definition of clean: COR^{**} < 4 ppm; O₂ < 4 ppm; NH₃ < 1 ppm; S⁻² < 0.020 ppm

Definition of dirty: COR > 4 ppm; O₂ < 4 ppm; NH₃ > 1 ppm; S⁻² > 0.020 ppm

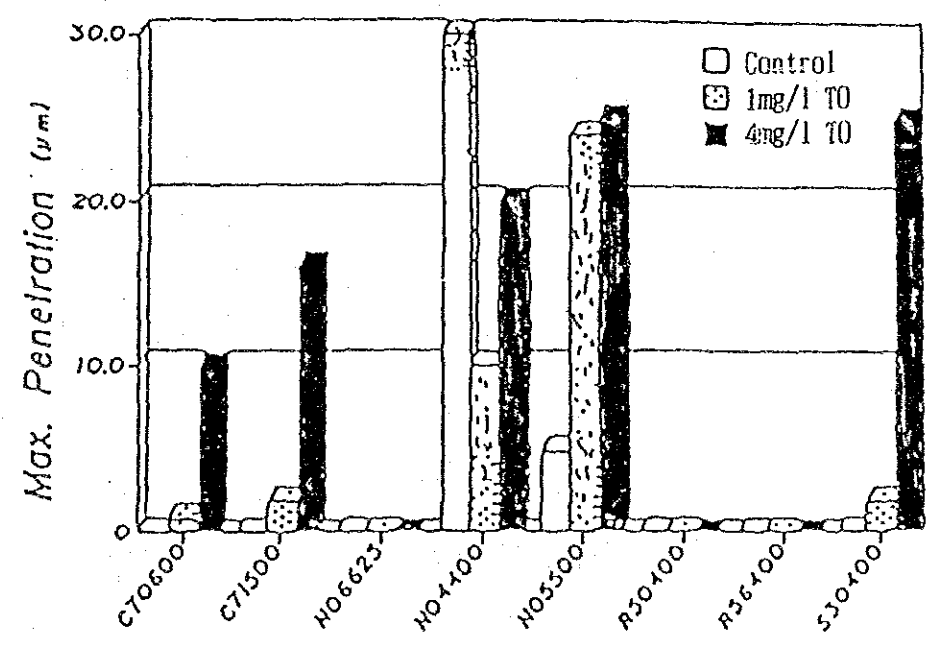
^{*}At higher Cl contents

^{**}COR = Chemical Oxygen Requirement

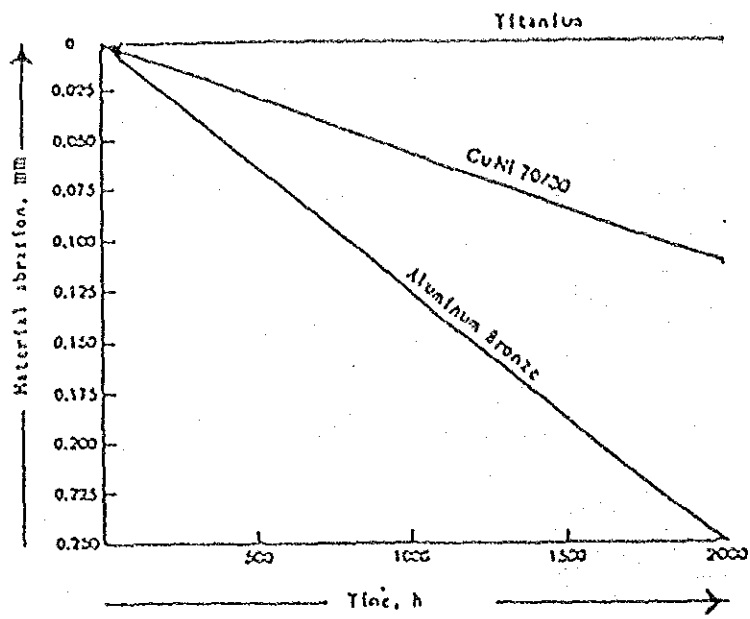
1 = excellent 2 = good 3 = average 4 = poor



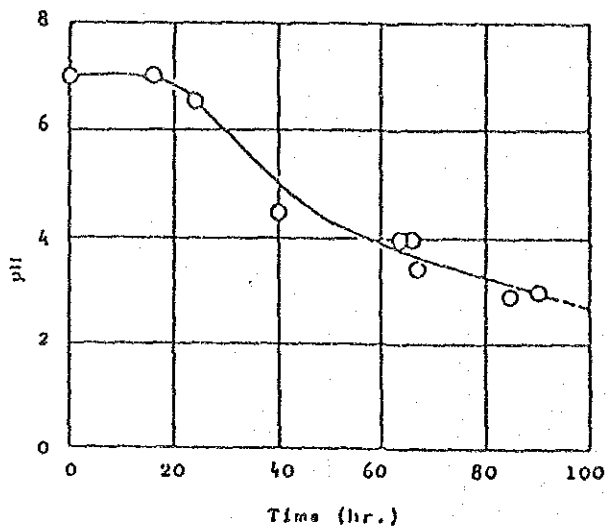
3.1.19 Corrosion rate comparisons in initially aerated and nonaerated quiescent sea water. ¹⁹⁾



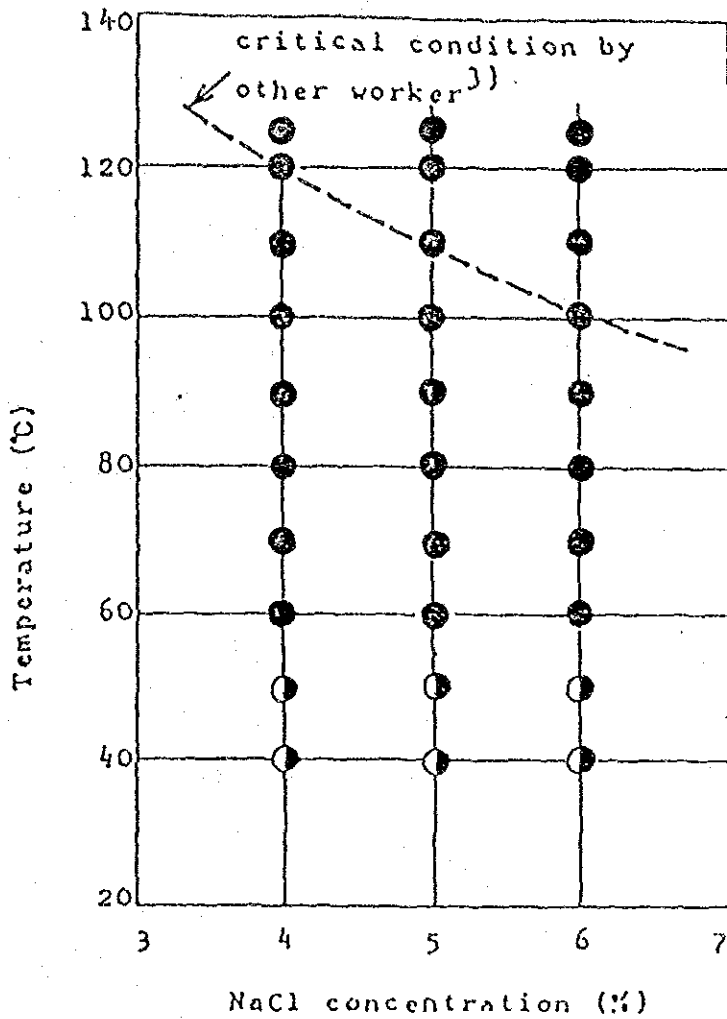
3.1.20 Maximum Corrosion Depth ¹⁹⁾



☒ 3.1.21 Material abrasion by fine sand in seawater. Velocity 1.8m/sec. ²⁰⁾



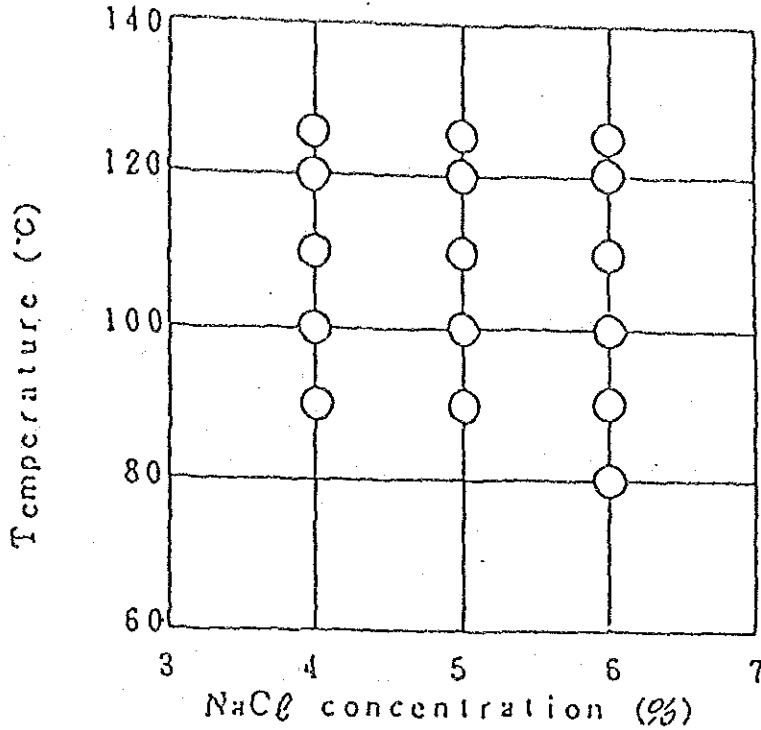
☒ 3.1.22 Variation of pH of the crevice solution ²¹⁾



3.1.23 Effects of NaCl concentration and temperature on the crevice corrosion of c.p. Ti tube²¹⁾

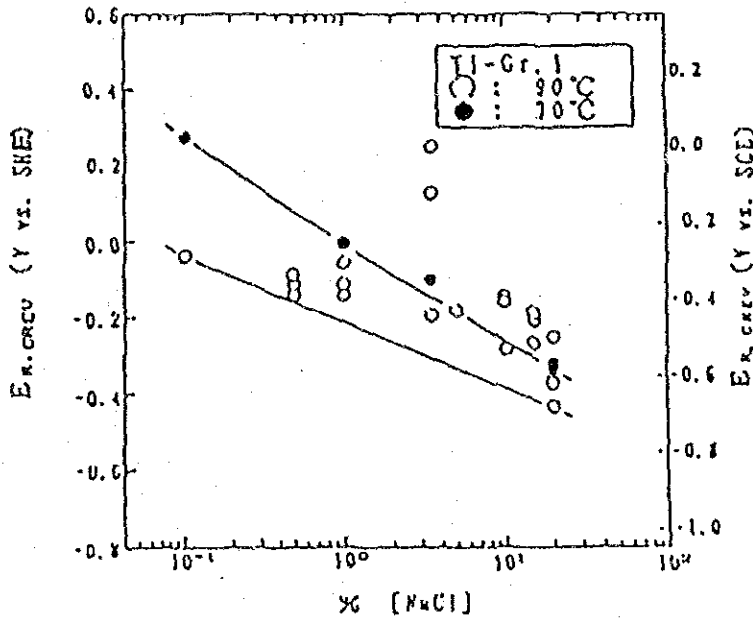
○ : tarnished, ● : suffering crevice corrosion

ン管をチタン管板へ拡管した状態でのテストで、NaCl 濃度と関係なく 60 °C に限界条件があり（従来の限界線は高温サイドにある）、これはプラントにおける実際の状況に近い。図 3.1.24 は前図と同一の条件で Ti-0.15Pd 管を試験した結果で、125 °C まで隙間腐食を発生せず、限界線は求められなかった。図 3.1.25, 図 3.1.26 はチタン板に多数のプラスチック・ワッシャーをボルト止めした隙間状態での電気化学的テストで、まず試片に隙間腐食を成長させ、それが再び不動態化する電位 $E_{R, CREV}$ や、さらに、この再不動態化の限界濃度 $C_{R, CREV}$, 再不動態化の限界温度 $T_{R, CREV}$ を求めてプロットしたもので、前者は E_R と NaCl%、後者は E_R, C_R, T_R の温度と NaCl% の関係をプロットしそれらの結果を総合する限界線（二重線で示す）を求めたものである。これらの限界線は実験方法によりかなり異なってくるが、実用の目的には、実際の隙間のタイプを念頭に置いた上で、安全サイドの限界線を選ぶべきであろう。図 3.1.27 はチタンの板試片を用い、Ti/Ti と Ti/sealant/Ti の両隙間形式による隙間腐食発生の限界線を比較したもので、sealant を入れた方が厳しい結果を示した。図 3.1.28 はチタンと Gr12 チタン (Ti-0.8Ni-0.3Mo) 隙間腐食限界線を、図 3.1.29 はチタンと Gr7 チタン (Ti-0.15Pd) の限界線を示し、図 3.1.30 は以上三種のチタン材につき、飽和食塩水の pH と温度を変えて限界線を求めたもので、それぞれ Gr7 と Gr12 の優れた耐隙間腐食性を明示している。その理由は、Gr7 で Pd, Gr12 で Ni がそれぞれ合金の水素過電圧を下げることにより不動態化を容易にしているためであるが、特に Ti-0.15Pd の耐隙間腐食性は傑出しており信頼性が高い。隙間腐食の防止法としてはチタンの表面処理材が二三開発されている。図 3.1.31 はチタンの大気酸化処理温度とその時間による隙間腐食発生の有無を調べたもので、400 °C 10 分以上で (700 °C 以下) 有効性が示される。いま一つは、Pd などを coating する方法で、チタン表面に $PdCl_2$ と $TiCl_3$ を塗布して熱分解により PdO/TiO_2 の皮膜を形成させる処理方法が開発された。図 3.1.32 はチタンとこの種被覆チタンの 10% H_2SO_4 中での分極曲線を比べたもので、Pd 被覆チタンの水素過電圧が極めて低い（不動態化しやすい）ことを示している。なおチタンの隙間腐食成長の下限界電位は



3.1.24 Effects of NaCl concentration and temperature on the crevice corrosion of Ti-0.15Pd alloy tube.²¹⁾

○: free from corrosion



3.1.25 [NaCl] concentration dependency and temperature dependency of $E_{R, CREV}$ of Ti-Gr.1 in the chloride environment²²⁾

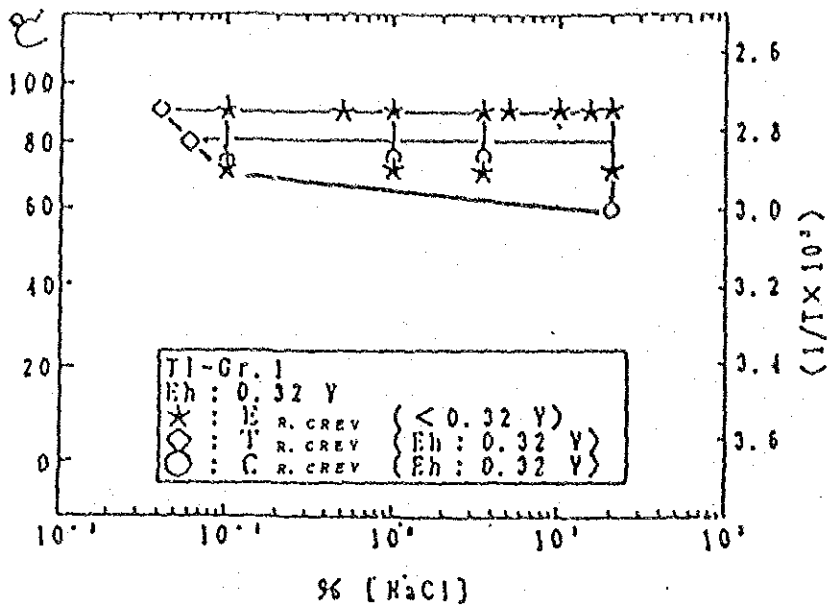


図3.1.26 塩化物環境中でのTi-Gr.1の可使用領域図²²⁾

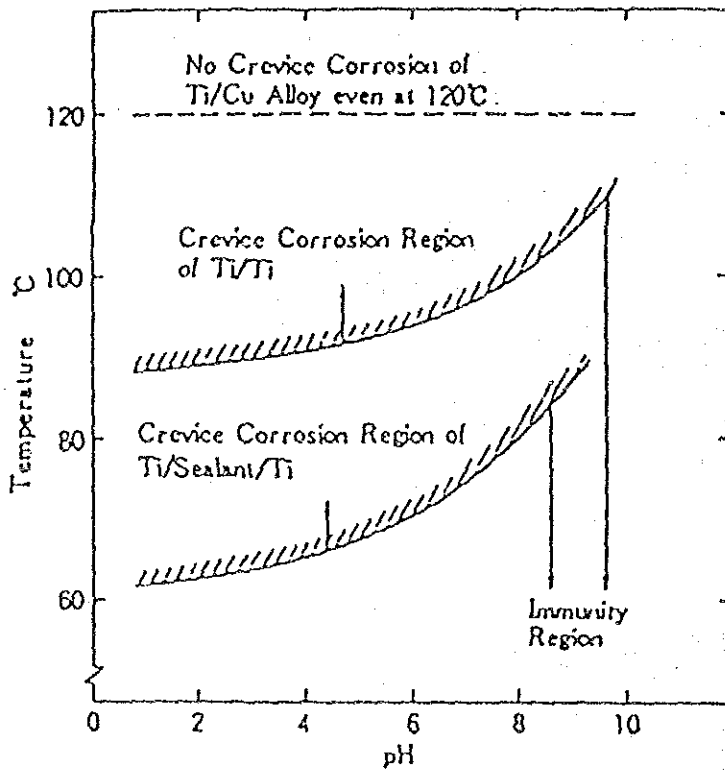


図3.1.27 Critical conditions for crevice corrosion occurrence in commercially pure titanium in deaerated 6% NaCl solution.²³⁾

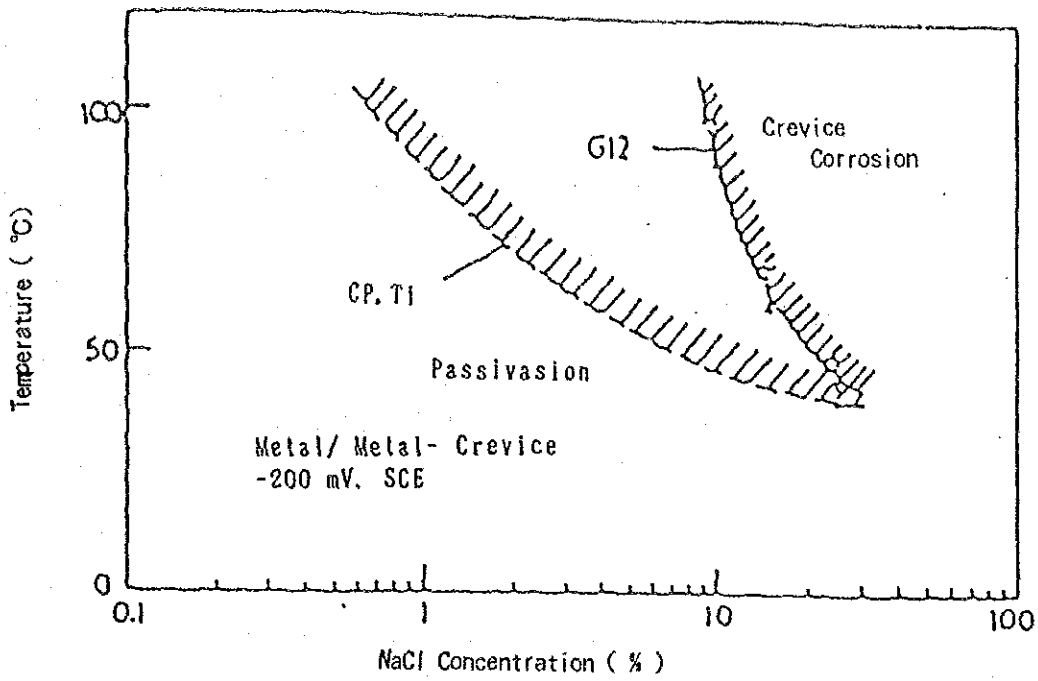


図3.1.28 Grade 12 チタンの温度、NaCl濃度に関する腐食マップ²⁰⁾

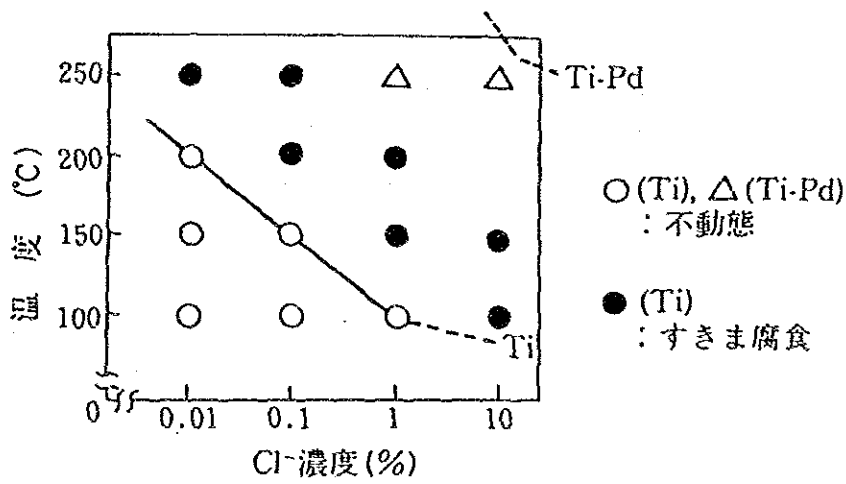


図3.1.29 チタン及びTi-0.15Pd 合金がすきま腐食を起こす限界温度とCl⁻濃度 (チタン/ チタンすきま、pH 7、NaCl溶液、240h浸せき)²¹⁾

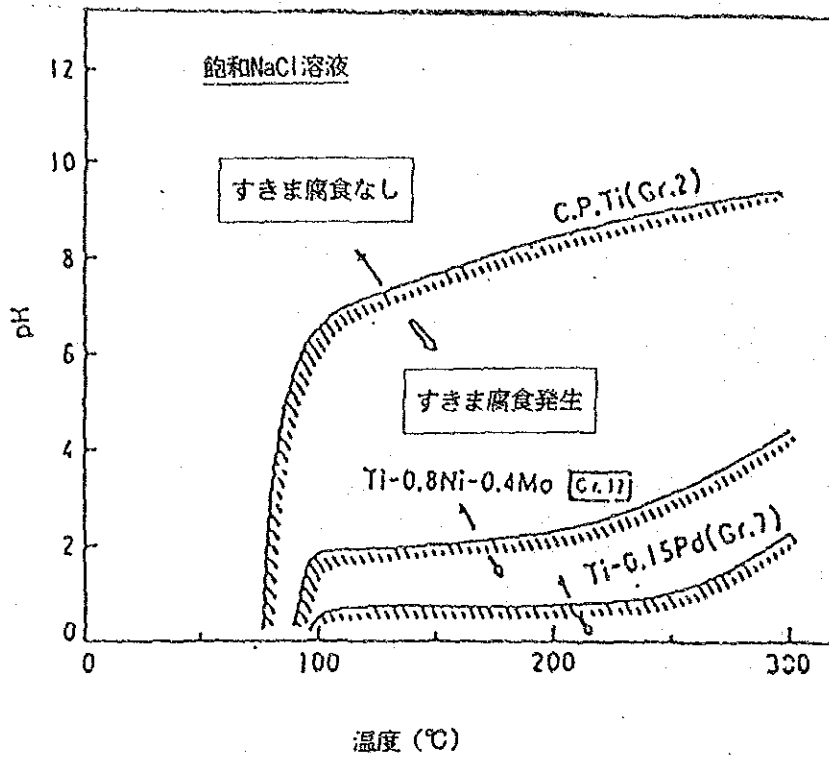


図3.1.30 各種チタン材料のすきま腐食発生限界²⁵⁾

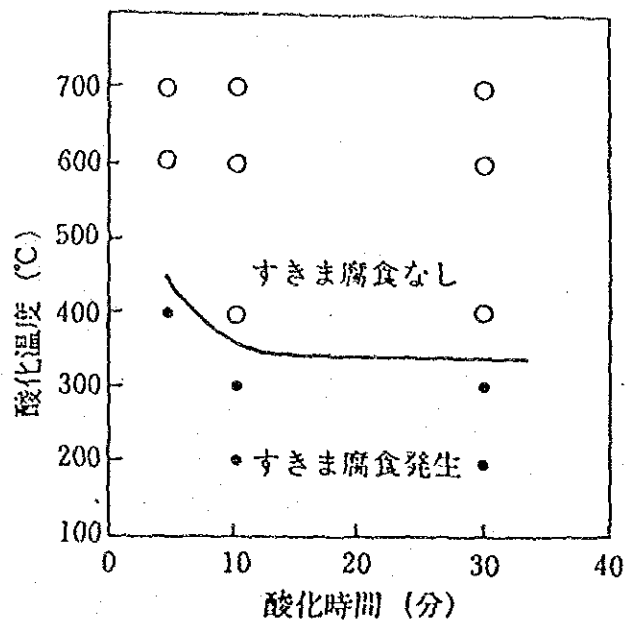


図3.1.31 チタンすきま腐食発生に及ぼす大気酸化処理の影響
(沸騰 6% NaCl 溶液)²⁴⁾

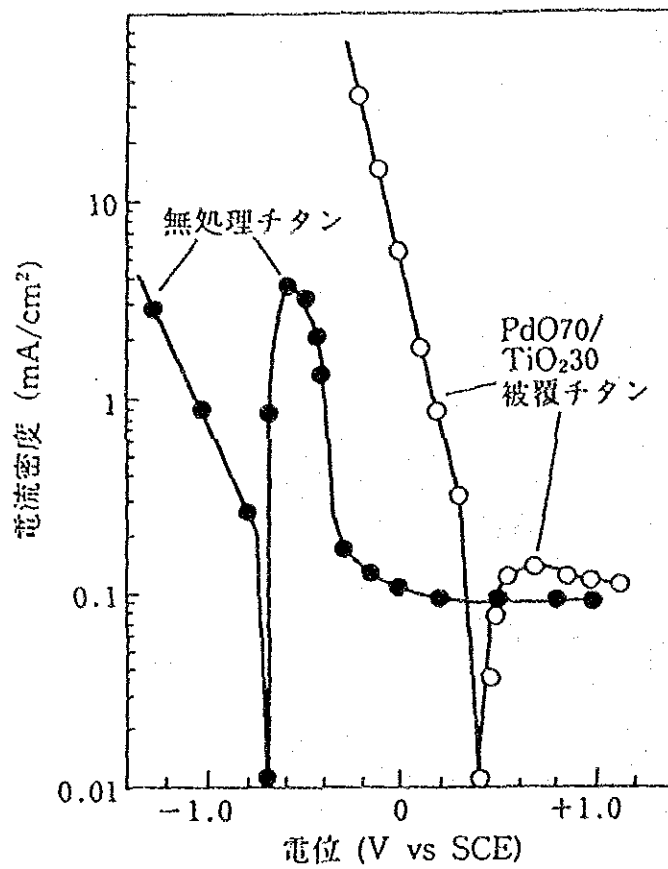


図3.1.32 70°Cの10% H_2SO_4 溶液中におけるPdO70/TiO₂30-Ti および無処理チタンの分極曲線(酸化焼成条件:500°Cx30min)²⁴⁾

約 $-0.4V$ と認められており、カソード防食でこの電位よりレスノーブルに保持すれば（ただし水素脆性の問題があるので $-0.6V$ 内外に保持）隙間腐食を防止できる。

b) チタンの水素吸収とガルバニック腐食

図 3.1.33 は通産省の海水淡水化プロジェクトのテストプラントで使用された薄肉チタン伝熱管の水素吸収量測定結果で、圧倒的に高温部での吸収量が多い。このようなチタン管の水素吸収現象の原因については日本で多くの研究がなされ、幾つかの仮説が提案されたが、まだ正確な機構は分からない。例えば、チタン表面の鉄錆の分解反応によって原子状水素が発生し、これがチタンに吸収されるという提唱もあり、それとも関連して $Fe(OH)_2$ を含む溶液中でも実験が行われた。この場合、図 3.1.34 に見られるように、製造のままの管は温度の上昇とともに水素吸収量が増加するが、酸洗し鉄錆などの汚れを除去した管では吸収量が少ない。図 3.1.35 はチタンと Ti-0.15Pd について水素吸収量の時間経過を求めたもので、3000hr 後では予想通り Ti-0.15Pd（水素過電圧が低い）はチタンの数倍となった。図 3.1.36 は各種金属とカップルした場合の水素吸収量で、やはり一番レスノーブルな軟鋼とのカップルでチタンが水素発生電位に到達している。表 3.1.39 では、チタンを浸漬のままと、 $-750mV$ 、 $-1000mV$ にカソード分極した場合について水素吸収量とハイドライドの有無を調べたもので、水素吸収量 25ppm を境に、それ以下では危険なハイドライドの生成は認められない。

図 3.1.37 は人工海水中で行ったチタンと各種銅合金とのカップルの浸漬試験で、銅合金の平均腐食速度と最大侵食深さ（孔食深さ）を示している。100°C での平均腐食速度が小さいのは加熱による脱気のためであろう。このように銅合金はチタンとのカップルでガルバニック腐食を受けるので適切なカソード防食が必要となる。図 3.1.38 は、海水中のチタンとネーバル黄銅のカップルを $-0.6V$ までカソード分極した場合の黄銅の腐食速度を示し、 $-0.5V$ 以下に分極すればほぼ完全に防食されることが分かる。図 3.1.39 は海水中のチタンを $-1.0V$ までカソード分極した際の水素吸収量で、この図からチタンを $-0.65V$ よりノーブルに保持すれば水素吸収を防止できることが分かる。これらの実験結果を纏める

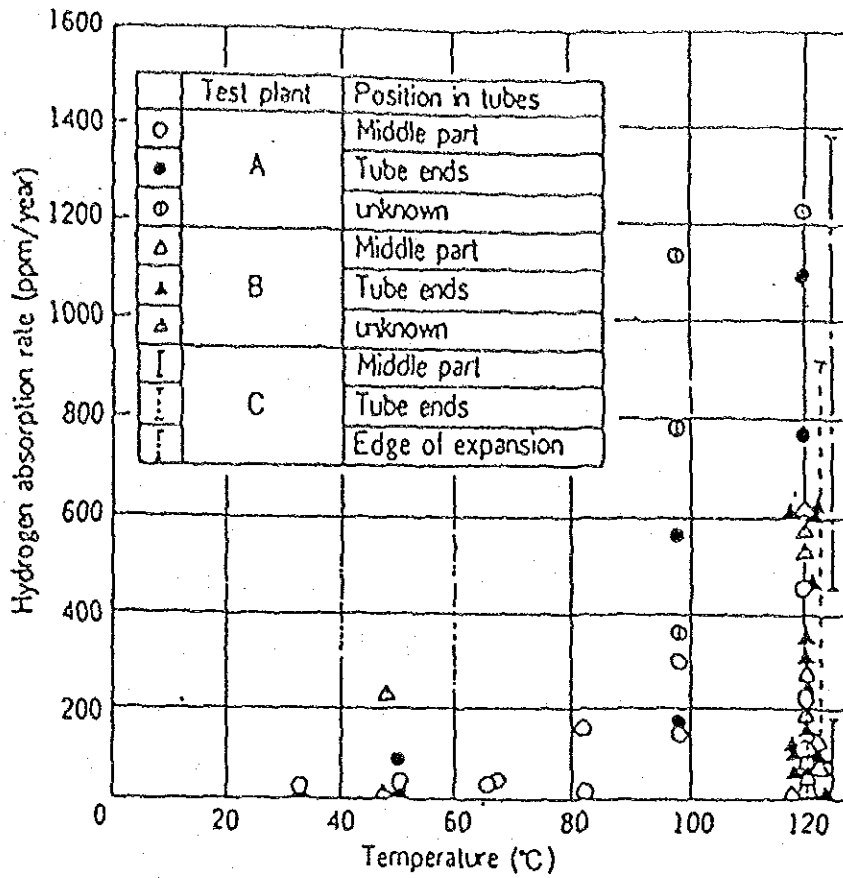


Fig 3.1.33 Relationship between hydrogen absorption rate and temperature in MITI's test plants. ²⁶⁾

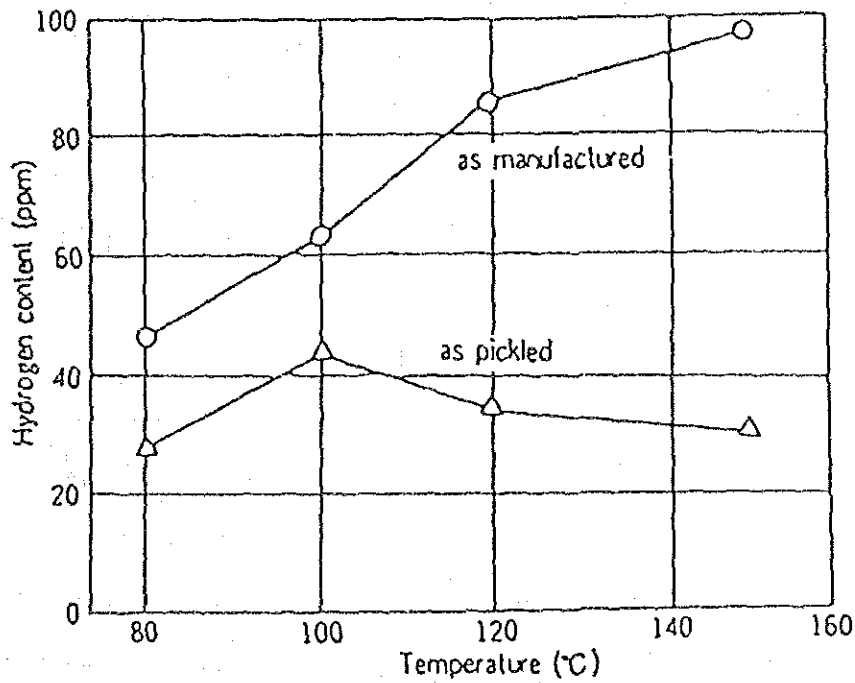


Fig 3.1.34 Effect of temperature on the hydrogen absorption of c.p. titanium tube without coupling (1M Fe(OH)₂, 3,000hr). ²⁶⁾

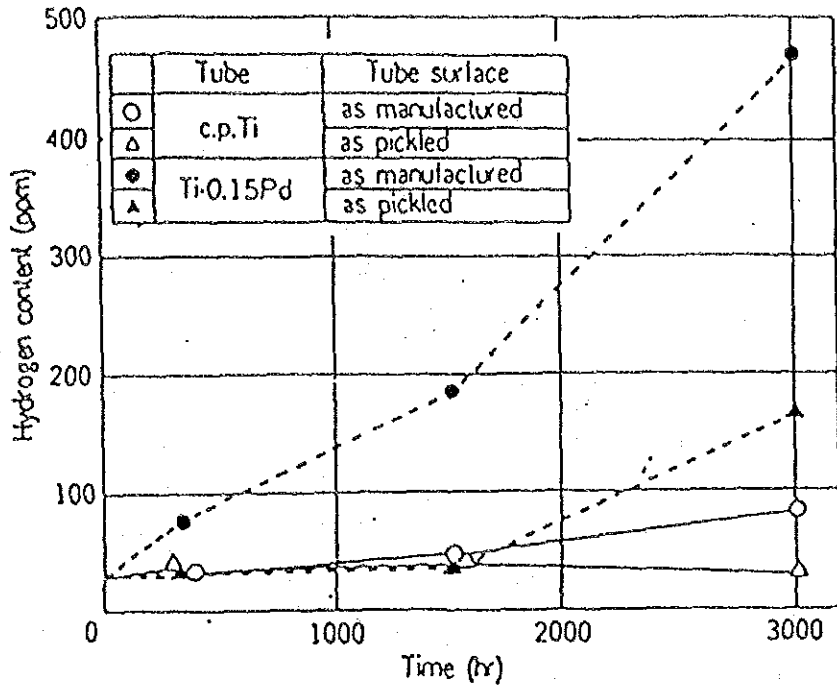


图 3.1.35 Hydrogen absorption of Ti-0.15Pd alloy tube (1M Fe(OH)₂, 120°C).²⁶¹

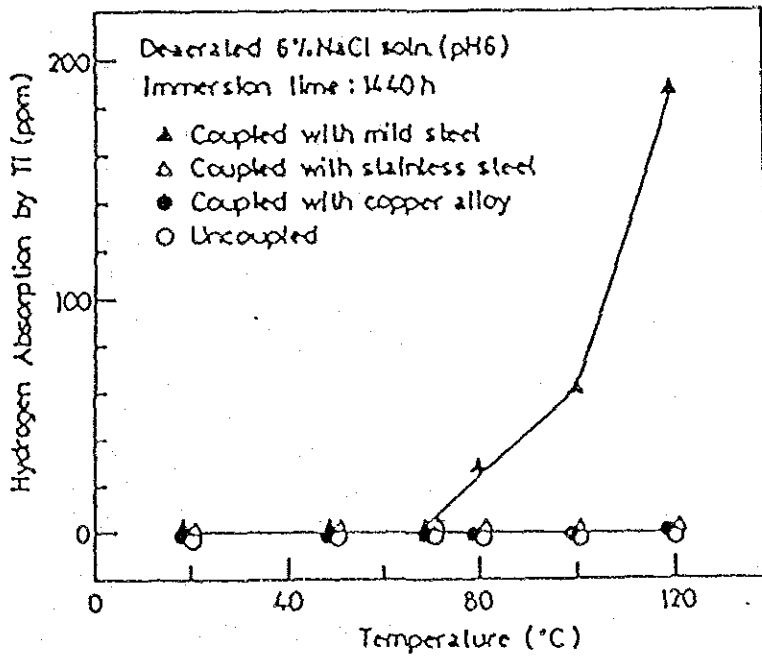
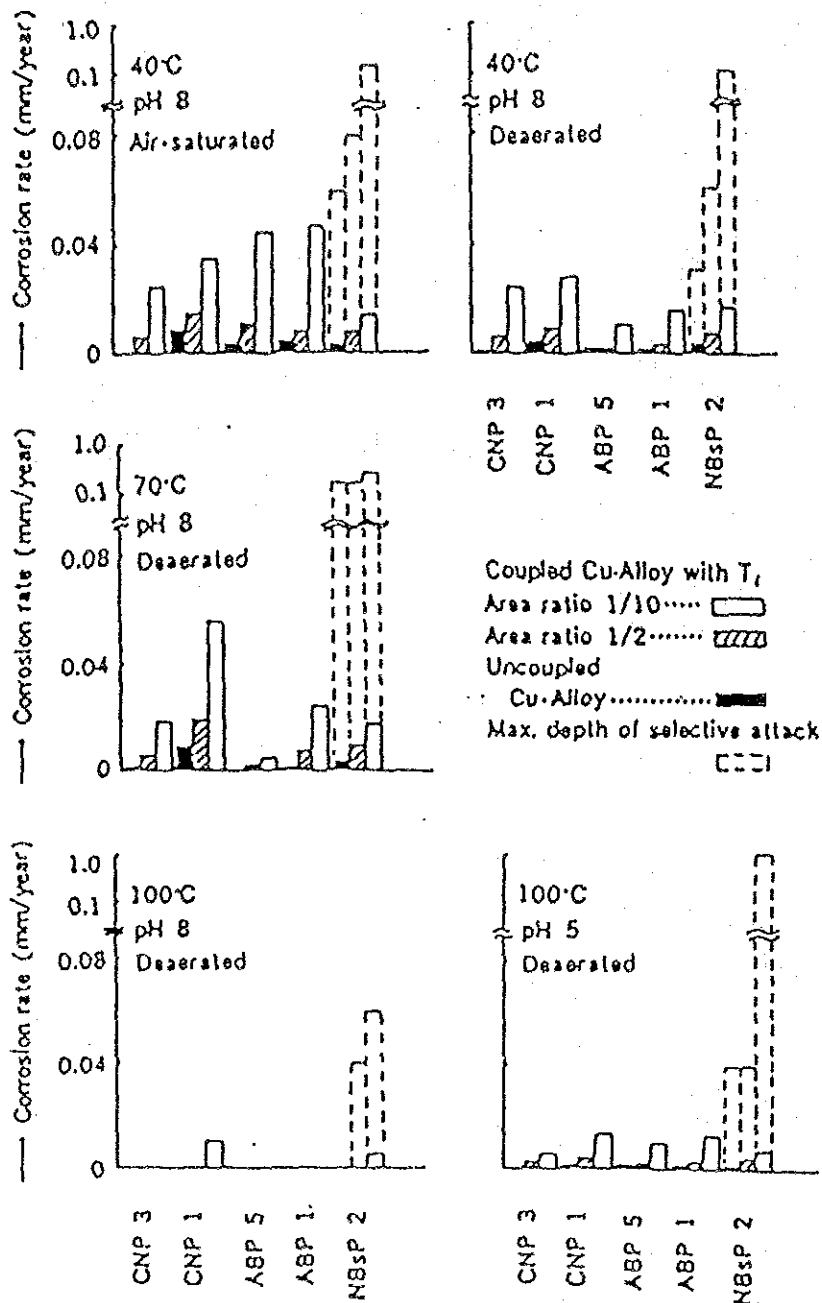
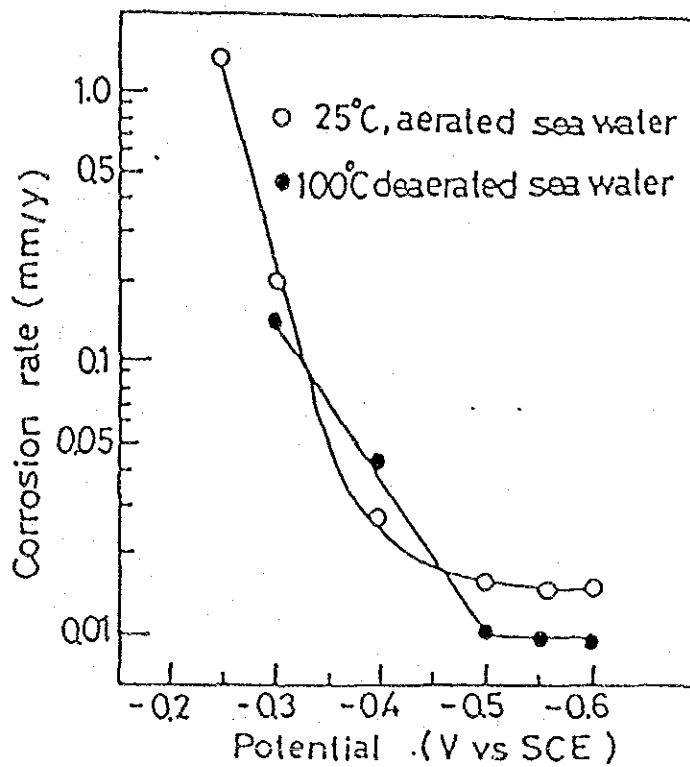


图 3.1.36 Effect of temperature on hydrogen absorption by titanium coupled with dissimilar metals.²⁷¹



3.1.37 Effect of Cu alloys/Ti area-ratio of titanium-copper alloys couple on corrosion rate of copper alloys after immersion in artificial sea water for one month ²⁸⁾



3.1.38 : Relationship between galvanic corrosion rate of naval brass coupled with titanium (area ratio 1/10) and the applied potential in sea water.²⁷

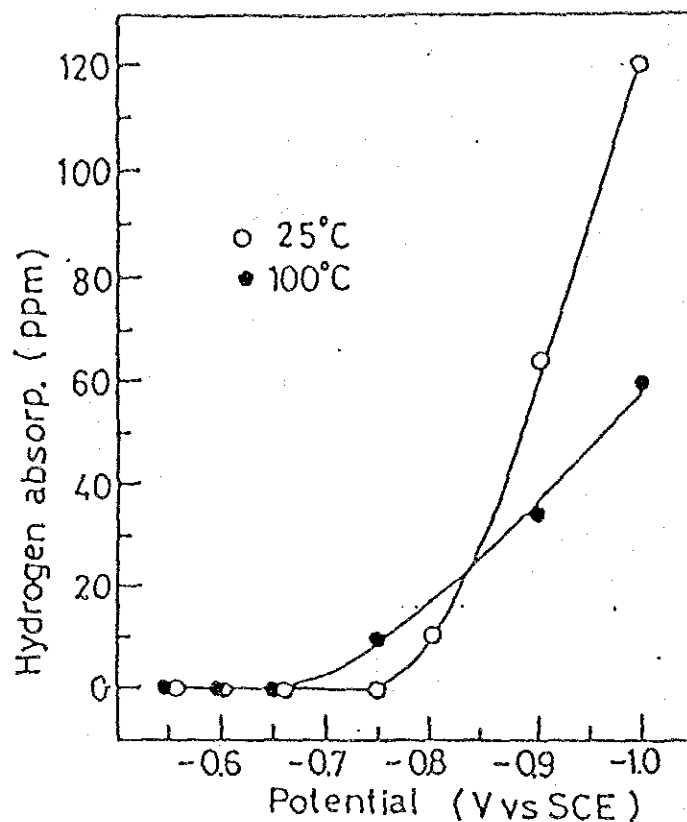


图 3.1.39 : Relationship between hydrogen absorption of titanium (thickness: 0.5mm) and the applied potential in sea water (test time is: 3 months at 25°C and 2 months at 100°C) ²⁷⁾

表3.1.39 Hydrogen absorption of titanium under the condition of deaerated flowing sea water at 120°C. 9)

Specimens	Duration (h)	Potential (V vs SCE)	Current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Content of hydrogen (ppm)	Hydride formation
As received	—	—	—	15~25	None
As immersion	624	-0.2~-0.72	—	21~25	None
-750mV impressed	1,500	-0.75	10~150	43	Yes
-1000mV impressed	720	-1.0	250~650	50	Yes

と図 3.1.40 のような、チタンと鋼合金のカップルに対する適正な防食電位領域が分かる。そこで、犠牲陽極としてはアノード分極電位がこの電位領域で挙動する材料、例えば Fe-9Ni などが適材であり、表 3.1.40 はその効果を確認する実験結果である。

c) 隙間腐食に耐える新合金の開発

Ti-0.15Pd は前述のように卓越した耐隙間腐食性を示すが、貴金属 Pd を使用するのだからかなり高価であり、その点が広い応用を妨げている。そこで、この合金に匹敵する耐蝕性を持ち、これより安価な材料の探索が行われてきた。日本鉱業(株)がこの線に沿って開発した TICOREX²⁹⁾ は Ti-0.05Ru-0.5Ni の組成を持ち、Ti-0.15Pd よりコストを下げるのが可能と説明されている。図 3.1.41 は濃度、温度を変えた塩酸溶液に対する各種金属の等腐食速度曲線で、それぞれの曲線が侵食度 0.1mm/y の境界線(外側 0.1より大)を示している。図から分かるように TICOREX の全面腐食性はほぼ Ti-0.15Pd に対応している。表 3.1.41 は沸騰 15%NaCl 液中での隙間腐食試験結果で、TICO-REX は Ti-0.15Pd よりむしろ好結果を示している。住友金属工業(株)は高価な Pd をなるべく減らし、あるいはその状態にさらに少量の他金属を加えて、Ti-0.15Pd に匹敵する Ti 材を研究した。図 3.1.42 は Ti 中の Pd 含量と耐塩酸性の関係を示す試験結果で、これから Pd 0.05% でも耐塩酸性はかなり向上することが分かる。表 3.1.42 は NaCl 4.3N/L, 空気飽和条件による 8 種類の Ti 材の隙間腐食試験結果で、Pd 0.02% 以上の Ti 合金では全試片が完全な耐蝕性を示している。このように Ti-0.05Pd はほぼ Ti-0.15Pd に対応するように思われるが、この Ti-0.05Pd に少量の Co を添加することによりさらに耐酸性と耐隙間腐食性の向上を図った。この Ti-0.05Pd-0.3Co と Ti-0.05Pd を含む 5 種類の Ti 材について前の試験と同一の NaCl 溶液中で隙間腐食試験を行った結果を図 3.1.43 に示す。即ち、Ti-Pd 系 3 種類は完全に隙間腐食に耐えた。表 3.1.43 は耐塩酸性を比較したもので、同様に 3 種の Ti-Pd 系の優秀性を示している。結局、住友金属では、Ti-0.15Pd の代替材として Ti-0.05Pd と Ti-0.05Pd-0.3Co の 2 種を用意している。

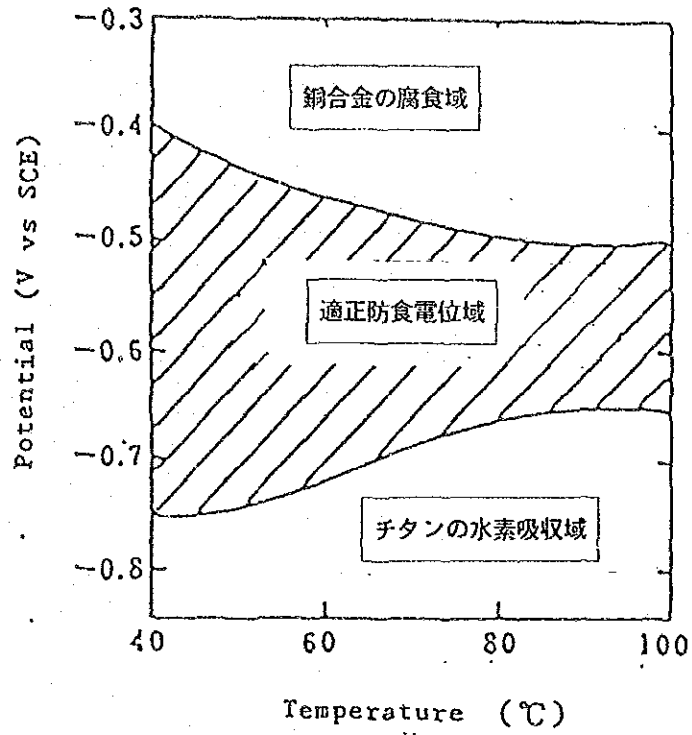


図3.1.40 銅合金/チタンカップル材の適正防食電位領域²⁴⁾
 脱気 6%NaCl, pH 6, 30日試験

表3.1.40

Corrosion rate of copper alloy and hydrogen absorption of commercially pure titanium in copper alloy/commercially pure titanium couples with or without sacrificial anode (Deaerated 8% NaCl solution (pH 8), 100°C, 40 days' test).²³⁾

Specimens	Corrosion Rate of Cu Alloy mm/y		Hydrogen Abs. of Ti ppm
	Al Bronze	Naval Brass	
Cu Alloy/Ti	0.03	0.05	0
Fe-9Ni/Cu Alloy/Ti	<0.005	<0.005	0
Fe/Cu Alloy/Ti	<0.005	<0.005	19

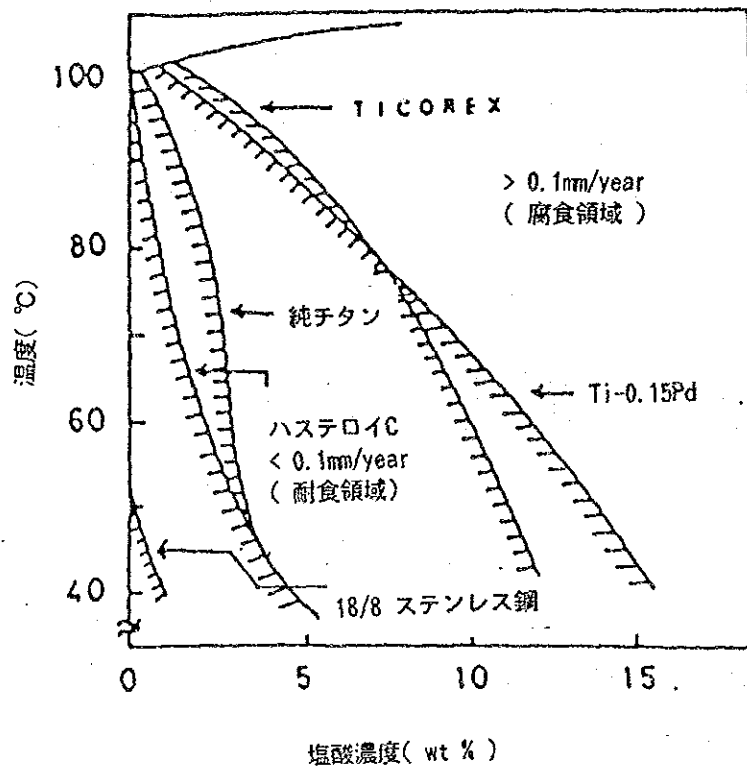


図3.1.41 塩酸水溶液中における各種耐食材料の全面腐食試験結果²⁴⁾

表3.1.41 すきま腐食試験結果²⁹⁾

15% NaCl, 沸騰水溶液, pH=6.1

Alloy name	Time (h)					Remarks
	3	6	10	24	60	
TICOREX (Ti-0.5Ni-0.05Ru)	○	○	○	△	×	TICOREX
Titanium-palladium alloy (Ti-0.15Pd)	○	○	○	×	×	equivalent to ASTM G7
G12 alloy (Ti-0.8Ni-0.3Mo)	○	○	△	×	×	equivalent to ASTM G12
Commercially pure titanium JIS 2 type	○	×	×	×	×	JIS 2 type equivalent to ASTM G12

- : すきま腐食の発生が認められない。
- △: 半数未満の試験片にすきま腐食が発生している。
- ×: 半数以上の試験片にすきま腐食が発生している。

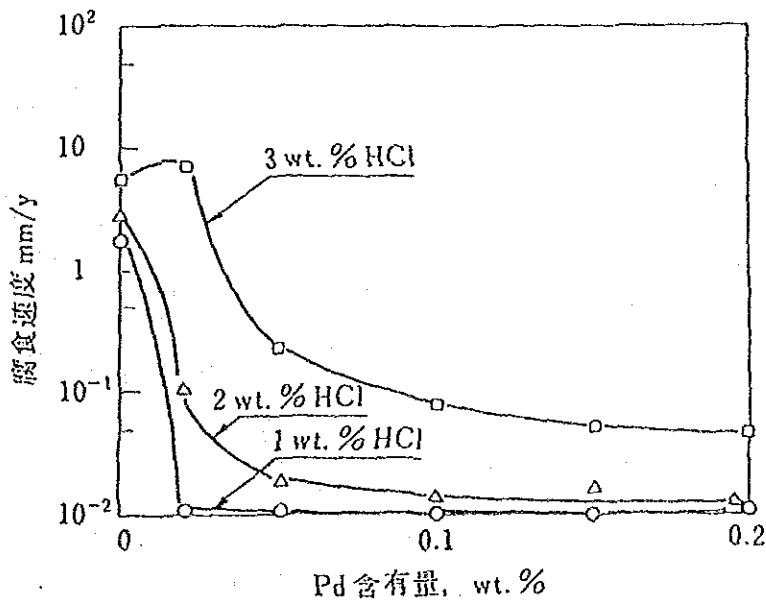


図3.1.42 -耐塩酸性に及ぼす Pb 添加量の影響³⁰⁾
(沸騰, 20 h)

表3.1.42 - 各種環境中での耐隙間腐食性³⁰⁾
(NaCl 4.3 M/L, 空気飽和)

試験条件	150°C				200°C			
	pH=2		pH=6		pH=2		pH=6	
	500 h	1000 h	500 h	1000 h	500 h	1000 h	500 h	1000 h
CP-Ti	4 / 4	4 / 4	4 / 4	4 / 4	4 / 4	—	4 / 4	—
Ti-0.02 Pb	1 / 4	2 / 4	2 / 4	3 / 4	1 / 4	4 / 8	2 / 4	3 / 8
Ti-0.05 Pb	0 / 4	0 / 4	0 / 4	0 / 4	0 / 4	0 / 8	0 / 4	0 / 8
Ti-0.10 Pd	0 / 4	0 / 4	0 / 4	0 / 4	0 / 4	0 / 8	0 / 4	0 / 8
Ti-0.14 Pd	0 / 4	0 / 4	0 / 4	0 / 4	0 / 4	0 / 8	0 / 4	0 / 8
Ti-1Ni	4 / 4	—	2 / 4	—	4 / 4	—	2 / 4	—
Ti-1Mo	4 / 4	—	4 / 4	—	4 / 4	—	4 / 4	—
ASTM Gr. 12	4 / 4	—	4 / 4	—	4 / 4	—	4 / 4	—

注) 隙間腐食発生面数/試験面数

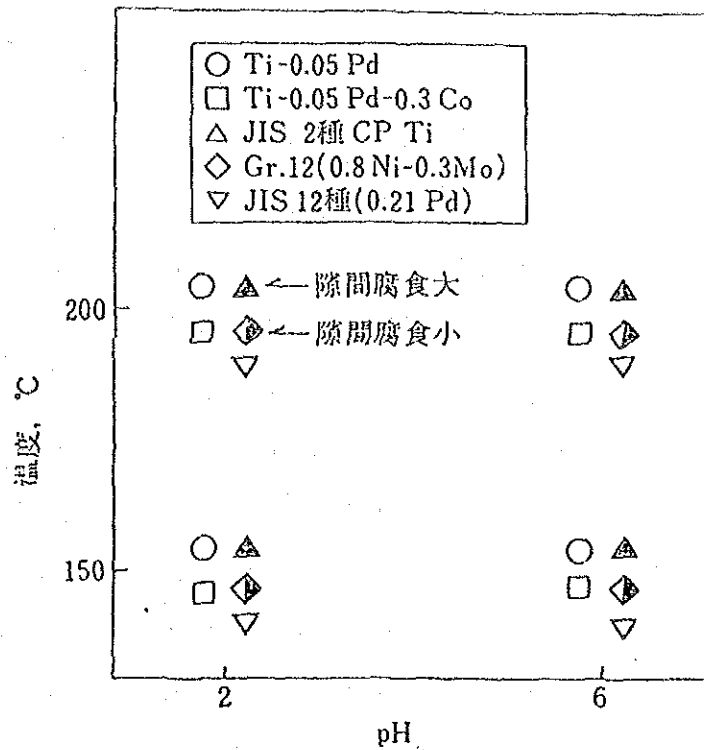


図3.1.43 - Ti-0.05 Pd及びTi-0.05 Pd-0.3 Coの耐隙間腐食性(NaCl 4.3 M/L 空気飽和) ³⁰⁾

表3.1.43 - 耐隙間腐食性チタン合金の耐酸性(沸騰 20 h) ³⁰⁾

供試材	塩酸濃度, wt %		
	1	3	5
Ti-0.05 Pd	0.05	0.24	0.65
Ti-0.05 Pd-0.3 Co	0.04	0.16	0.41
JIS 2種	1.61	11.0	28.2
JIS 12種(0.21 Pd)	0.07	0.13	0.18
ASTM Gr. 12	0.05	10.5	37.0

(3) アルミニウム合金

a) アルミニウム合金の孔食に関する一般的な評価

表 3.1.44 は 86 ユニットの蒸発法淡水化プラントの伝熱管を調査して、各種伝熱管材料が占める割合を、1968, 1971, 1980 の各年度別に分けて示したものであり、アルミニウム伝熱管は 1980 年になって始めて現れるが、僅か 0.5% に過ぎない。このようにアルミニウム伝熱管の淡水化プラントでの実用化は極めて少ないが、これは、アルミニウムの塩水中での孔食特性のため、伝熱管として信頼できないからであろう。例えば、アルミニウム合金の中では 3000 系と 5000 系の耐海水性が比較的良好と言われるが、両合金系の海水中での最大孔食深さを 5 資料から求めて、両対数でプロットすると図 3.1.44 のように著しいバラツキを示す。即ち、両合金系の孔食特性は測定条件の僅かな差異で大きな相違を示しているわけである。また、多くの研究者による両合金の耐孔食性評価は様々で、10 資料についてまとめると表 3.1.45 のごとくで、推薦材料を 5000 系とするもの、3000 系とするもの、5000 系 3000 系の両者とするものがあり、結局それぞれのデータの信頼性は著しく損なわれると言わざるを得ない。

b) アルミニウム合金の孔食データ

アルミニウム合金の孔食マップとしては図 3.1.45 が発表されている。これは温度 240 ° F, 管内流速 5ft/s における結果で、酸素濃度 50ppb 以下では pH5~7 が耐孔食性は優良となるが、酸素が 50ppb 以上になっても成績は良で、このように耐孔食性が酸素濃度に対してあまり鋭敏でない点はアルミニウム合金のメリットと言えよう。図 3.1.46 は海水温度 25 ~ 130 ° C の範囲で 6063 合金の腐食速度と電位をプロットしたものであるが、同時に孔食発生域を点線の境界で示している。即ちこの点線より電位をレスノーブルにすれば孔食が防止できる。ところで伝熱管の腐食としては孔食が最も致命的なので、孔食に関するデータを重点的に紹介する。纏まったデータの一つに通産省の海水淡水化プロジェクトと日本軽金属協会のアルミニウム伝熱管に関する報告があり、孔食に関する部分を紹介する。淡水化プロジェクトのデータとして、表 3.1.46 はループテストによる

表 3.1.44

表 3.1.44

A comparison of the Percentage distribution of tube alloys as obtained from the surveys conducted in AIS in 1968, 1971, 1980. ³¹⁾

Alloys	Total in 1968	Total in 1971	Total in 1980
Aluminium Brass,	74	53	56
90/10 Cu-Ni	9	33	35
70/30 Cu-Ni	15	1.8	.5
70/30 Cu-Ni		11.4	4
Titanium	2.	.8	4
Aluminium	0	0	.5

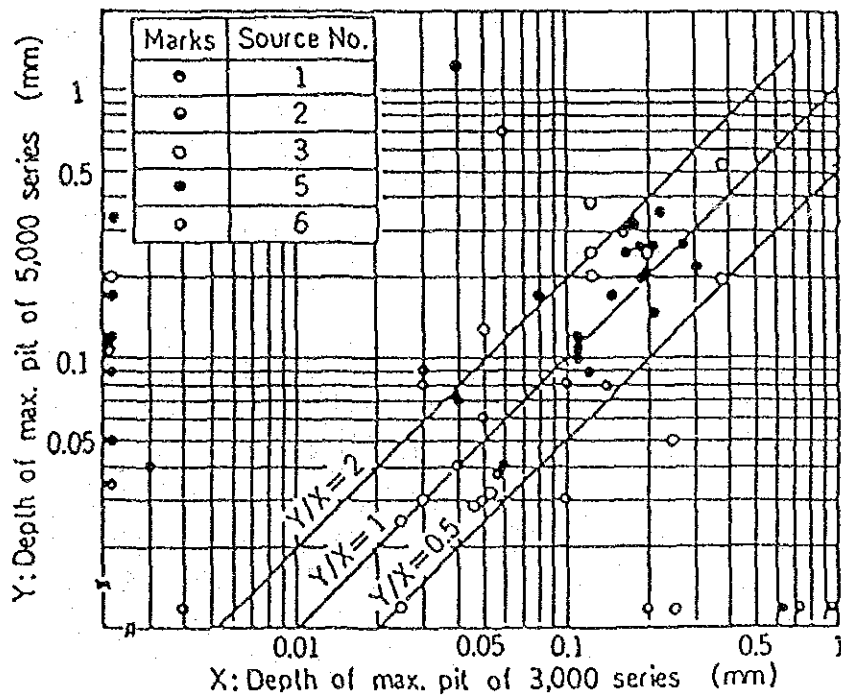
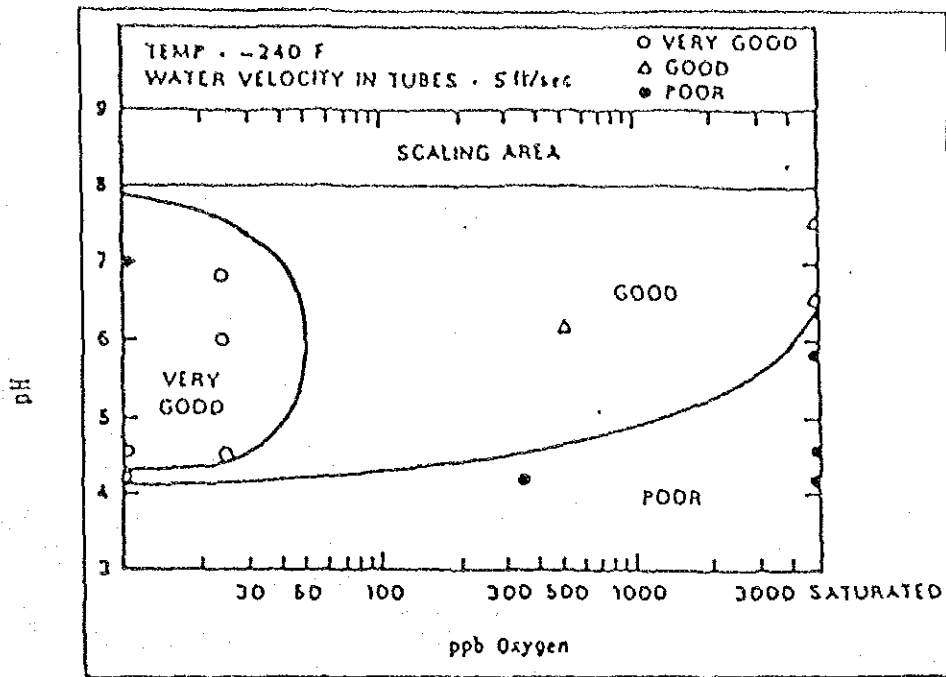


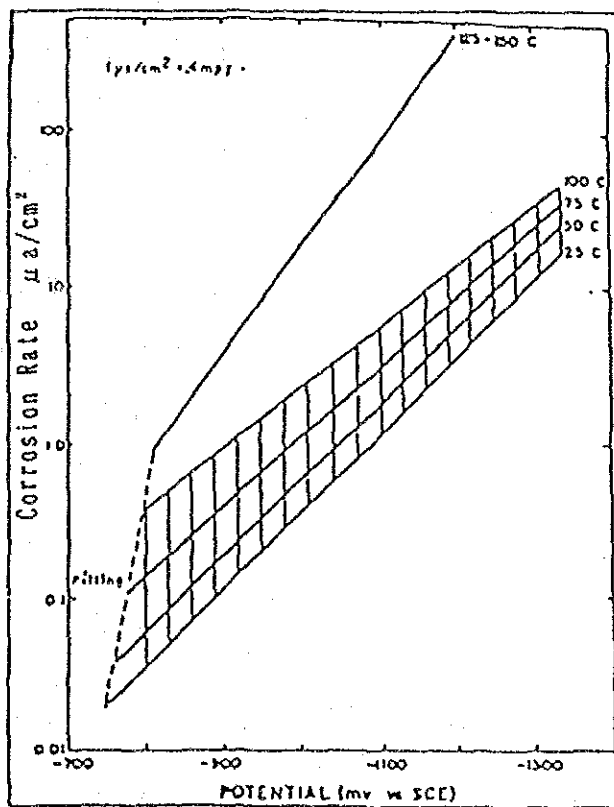
图 3.1.44 Comparison of max. pit depth of 3,000 series with that of 5,000 series in desalting environments, based on the data obtained from 5 sources ³¹⁾

表 3.1.45 Evaluation of aluminum alloys by pitting corrosion. ³²⁾

Ref. No.	Test alloys	Most suitable	Unsuitable
2)	3005, 5052, 6061, Alclad 3003, Al clad 3004	5052 (2.5 Mg)	6061
3)	1200, 3004, 5050, 6063	3004 (1.2 Mn-1.0 Mg)	—
		5050 (1.4 Mg)	—
12)	Mg (0.35-5.8) Mn (0.4-1.6) 6 alloys	AMCM (0.35 Mg-1.2 Mn)	—
13)	1100, 3003, Al-Mg (1.8-3.8)-Mn (0.2-0.8)	Al173 (3.5 Mg-0.55 Mn-0.65 Si)	—
14)	1100, 3003, 5005, 5052, 5454, 6061 (T6), 6063 (T5) 6061 clad	3003 (1.25 Mn)	1100, 6061
15)	1100, 3003, 5052, 5454, 6061	5454 (2.7 Mg-0.75 Mn)	1100, 5454
18)	1100, 3003, 3004, 4042, 5050, 5052, 5154, 5454, 6061, 6351 (0.7 Mg-0.5 Mn-1.0 Si), x8001	5052 (2.5 Mg), 3003 (1.2 Mn)	6061
19)	1100, 1235, 3003, 3004, 5005, 5050, 5052, 6061 (T6)	Mg < 0.9 or (Mg + Mn) alloy	5050, 5052, 6061
20)	1100, 3003, 3004, 5050, 5052, 6063	—	5050, 6063
21)	2024, 3003, 5454, 6061	5454 (2.7 Mg-0.75 Mn)	—
This work	loop test, 26 alloys	3105 (0.6 Mn-0.5 Mg), 5052, 6162, 5050, 1100	6063
	field test, 1100, 3003, 5050, 5052, 6063, clad (3003/7072)	3003, 5052	1100, 5050
JLMA	plant test, 3004, 5050, 5052, 6063, clad (3003/7072) 3004		5050



3.1.45 Effect of pH and oxygen content of sea water on pitting of aluminium alloy tubes from Freeport plant environmental side unit. [25] ³¹⁾



3.1.46 Corrosion rates of 6063 alloy versus corrosion potential at pH 7 to 8. ³¹⁾

表3.1.46 Corrosion rate and maximum penetration depth of aluminum alloy in loop test(1,000hr).³²⁾

Alloy series	Corrosion rate $\times 10^{-1}$ g/m ² h		Depth of max. penetration mm	
	Mean	Range	Mean	Range
1,000	17.8 (0.055 mm/yr)	17.3-18.0	0.083	0.07-0.10
3,000	23.1 (0.072 ")	15.9-35.8	0.091	0.04-0.18
5,000	20.2 (0.062 ")	15.8-29.0	0.082	0.05-0.11
6,000	21.9 (0.068 ")	15.2-35.6	0.091	0.05-0.18

表3.1.47 Roughness of aluminum alloys in field test(2,000hr)³²⁾

Stage	Brine temp. (°C)	Alloys	Heater		Heat recovery				H. reject. C5	Original tube
			H (high temp.)	(low temp.)	C1	C2	C3	C4		
			118-95		95-85	85-75	75-65	65-55	—	
Roughness of inner surface	1100		120		130	740	760	80	40	20
	3003		40		30	50	40	40	0	0
	5050		50		120	220	perforation	70	0	0
	"	5052		0		90	60	perforation	70	0
	6061		80		70	40	160	110	0	0

アルミニウム試片の最大孔食深さと全面腐食速度を示しており、このテストでは合金による差異はあまり認められなかったので、このデータを総括してアルミニウム合金の耐海水性に対する温度、溶存酸素、流速の影響をプロットしたものが図 3.1.47 で、温度が低く(70°C)、酸素量が多く、流速が早いと孔食深さは大となる。表 3.1.47 はテストプラントによるフィールドテストでの管状試片のデータで、熱回収部の C₃ ステージ (75 ~ 85°C) における管内面の表面粗度は大きく、貫通も生じており、この点はループテストの結果と同一傾向にある。表 3.1.48 は軽金属協会のアルミニウム製 MSF プラントでのアルミニウム合金管の最大孔食深さと平均腐食速度を示すが、ここでは 5000 系の孔食深さが著しい。図 3.1.48 は、各種合金を総合して、ステージ別に孔食深さの時間的経過をプロットしたもので、ブラインヒータでの大きな変動と熱回収部の低温段 C₄ で孔食深さが目立っている。なおこれらの実験では、時間の経過に伴う孔食不活性化の現象は認められなかった。次に、Bonewitz 等は、Freeport における Aluminum Association のアルミニウム製脱塩テストプラントの三年以上の連続運転結果を報告した。孔食に関する部分は次の通り。表 3.1.49 は熱放出部 (43 °C) での孔食データで、生海水と処理海水 (生物や固形物などを除去、pH6.8、酸素 26ppb) を比較すると後者のほうで孔食が著しい。その理由は、生海水のほうが pH が少し高いので、処理海水に比べてアルミニウムによる重金属イオンの捕集能が低下しているためと説明している。しかし処理海水でも 26ヶ月以降はピットの深さが増加しないので、孔食が不活性化したものと推定。表 3.1.50 は、熱回収部の 1st pass における孔食データで、この場合も 30ヶ月後孔食は self-stopping の傾向を示している。この場合の管は、流入する処理海水に最初に接するので重金属イオンを捕集する可能性があり、事実、孔食部に近い沈着物は地金より銅と鉄が多かった。表 3.1.51 は熱回収部の 2nd, 3rd, 4th pass の孔食データで、重金属イオンが捕集された後なので孔食の深さは次第に浅くなっている。結局このプラントでのアルミニウム伝熱管 3 種の耐孔食性に有意差はなく、最大孔食深さは熱回収部 1st pass での 21mil, 平均孔食深さは同じく 1st pass での 10mil がそれぞれの最大の値であり、しかも約三年後に孔食は不活性化するとみなさ

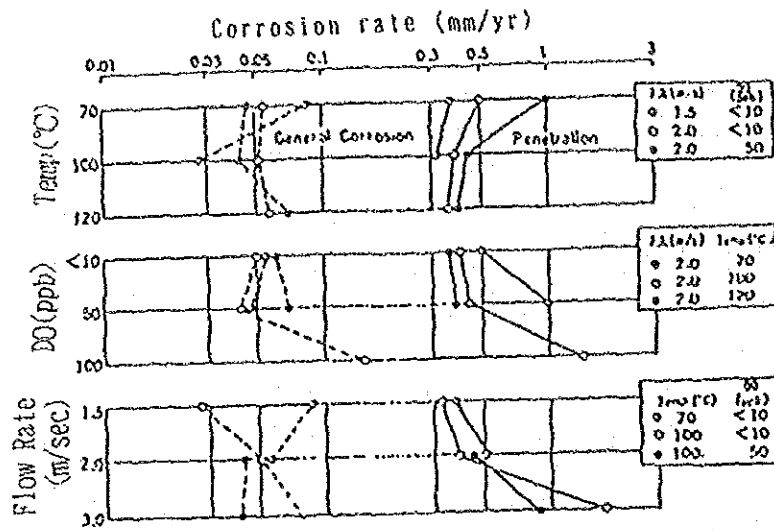
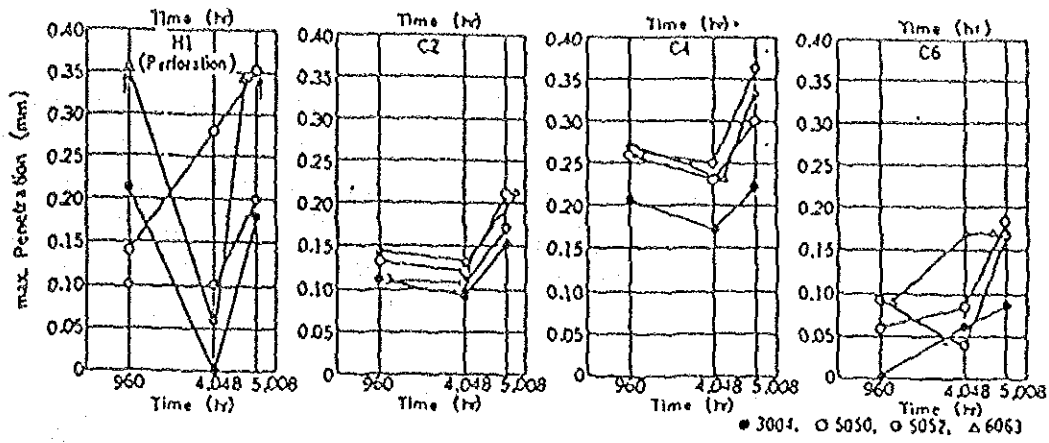


图 3.1.47 Effect of corrosion condition on the corrosion rate and penetration of aluminum alloys in loop test (1,000 hr).³²⁾

表 3.1.48 Corrosion rate, maximum penetration depth on aluminum alloys in Japan light Metal Association test plant (5,008hr).³²⁾

	Alloys	Brine heater		Heat recovery stage				H. rejection stage		Mean
		H1	H2	C1	C2	C3	C4	C5	C6	
Corrosion rate mm/yr	3004	0.031	0.065	0.013	0.012	0.022	0.018	0.020	0.020	0.025
	5050	0.023	0.054	0.015	0.010	0.014	0.012	0.017	0.025	0.022
	5052	0.041	0.087	0.019	0.011	0.020	0.017	0.021	0.049	0.033
	6063	0.046	0.071	0.028	0.028	0.035	0.024	0.023	0.037	0.037
	Clad	—	—	—	—	—	—	0.021	0.028	0.025
	Mean	0.042	0.069	0.019	0.015	0.023	0.018	0.021	0.031	—
Depth of max. penetration mm	3004	0.18	0.18	0.31	0.15	0.20	0.22	0.27	0.08	0.18
	5050	>1.2 ³⁾	0.93	0.32	0.21	0.27	0.30	0.25	0.18	0.35 ³⁾
	5052	0.20	0.28	0.22	0.17	0.21	0.36	0.27	0.17	0.24
	6063	0.34	0.21	0.23	0.21	0.26	0.33	0.23	0.16	0.25
	Clad	—	—	—	—	—	—	0.32	0.18	0.25
	Mean	0.24 ³⁾	0.40	0.27	0.19	0.25	0.30	0.27	0.15	—



3.1.48 Variation of the maximum penetration of aluminum alloys in Japan Light Metal Association aluminum test plant. ³²⁾

表3.1.49 Evaluation of Tubes from the Heat Reject Exchanger E-21. ³³⁾

Alloy	Time (Months)	Max. Pit Depth (mils)	Avg. Pit Depth (mils)	Pits/Sq Inch ⁽²⁾
<i>Treated Sea Water</i>				
Alclad 3003	13	0 ⁽¹⁾	0	0
	26	0	0	0
3003	13	< 0.5	-	1
	26	5	1	< 1
5052	13	15	7	1
	26	15	5	< 1
6063	13	7	5	< 1
	26	10	5	3
<i>Raw Sea Water</i>				
3003	6	0	0	0
5052	6	8	2	1
6063	6	1	0	0
5050	6	0	0	0

⁽¹⁾ Depth of penetration into core, cladding entirely removed.

⁽²⁾ 1 in² = 6.45 cm².

表 3.1.50

Evaluation of Tubes from Heat Recovery Exchanger
E-22 1st Pass 125F.³³⁾

Alloy	Time (Months)	Max. Pit Depth (mils)	Avg. Pit Depth (mils)	Pits/Sq Inch ⁽²⁾
Alclad 3003	6	0 ⁽¹⁾	0	0
	13	0	0	0
3003	6	5	3	.05
	13	15	10	2
	24	5	3	< 1
	32	10	2	1
	38	15	5	1
5052	6	8	2	.01
	13	21	—	1 Pit
	24	10	3	< 1
	32	0	0	0
	38	8	5	< .01
6063	6	8	2	.5
	13	10	5	1
	24	5	3	< 1
	32	8	2	1
	38	6	3	< 1
1200	6	0	0	0
	13	0	0	0

⁽¹⁾ Depth of penetration into core, cladding entirely removed.

⁽²⁾ 1 in² = 6.45 cm².

表 3.1.51

Evaluation of Tubes from Heat Recovery Exchanger
E-22. 33)

Alloy	Time (Months)	Max. Pit Depth (mils)	Avg. Pit Depth (mils)	Pits/Sq Inch ⁽¹⁾
<u>Second Pass 165 F</u>				
3003	13	0	0	0
	38	10	2	1
5052	13	0	0	0
	38	2	1	<1
6063	13	0	0	0
	38	1	<1	0.1
<u>Third Pass 188 F</u>				
3003	13	1	<0.1	<1
	38	0	0	0
5052	13	0	0	0
	38	0	0	0
6063	13	<0.5	<0.1	<1
	38	0	0	0
<u>Fourth Pass 210 F</u>				
3003	13	0	0	0
	38	0	0	0
5052	13	0	0	0
	38	0	0	0
6063	13	0	0	0
	38	0	0	0
5050	6	0	0	0
	20	3	2	0.1

れている。Bonewitz 等は、この成績にもとずいてアルミニウム合金の海水淡水化プラントへの適合性を認めているが、この好成績は、Freeportの海水特性とその処理方法が関係しているようにも思われる。

c) 新しい耐孔食性アルミニウム合金の開発

前述のようなアルミニウム製テストプラントでの好成績にも励まされて、新しいアルミニウム合金伝熱管の開発も一部で進められている。その一つは Al-Mg 系の改質研究で、その開発の初期のプログラムはドイツの GKSS でスタートし、現在この合金系の耐海水性は Saudi Arabia の石油鉱山大学で継続されている。この合金系の一部の化学組成と合金番号は表 3.1.52 に示される。図 3.1.49 はアラビア湾の海水に対するこの合金系の腐食速度の時間的経過で、従来の耐海水アルミニウム合金と同様な挙動を示している。表 3.1.53 は流動海水(最大 3.2 m/s)による結果で、2778-H が最も良い。図 3.1.50 はこの合金の脱気流動海水中における腐食速度が流速の影響を受けない状況を示している。図 3.1.51 は孔食のデータで、どの合金も 8500 hr 以降は深さが進行せず、孔食の不活性化が推定できる。孔食深さの最も浅い合金は 2778-H である。次に、ドイツの Fanning 等³⁴⁾も海水淡水化プラント用のアルミニウム合金の開発を目指しており、Al-6 ~ 8 Fe 系に少量の Cr, Mn を添加した合金を splat 冷却法で急冷したものは、機械的強度の増加と共に海水中での孔食電位が著しく高くなる(孔食が起こりにくくなる)ことを見いだしており、この種の材料の有望性を主張している。ここでは二種の合金の紹介に止まったが、そのいずれにもドイツが関与している点は興味深い。

(4) ステンレス鋼

a) スーパーステンレス鋼の実用化

スーパーステンレス鋼はオーステナイト系とフェライト系に分かれる。その開発は、前者は 316L から、後者は 420 鋼から出発している。いずれも従来のステンレス鋼に比べ、海水のような多量の塩化物を含む環境で、表 3.1.54, 表 3.1.55 (いずれも上から 3 番目までがスーパーステンレス鋼)のように、格段に優れた耐孔食性と耐隙間腐食性を備えている。これらスーパーステンレス鋼の出現

表 3.1.52

Nominal Composition of the Modified Experimental Alloys (weight percent).³¹⁾

Alloys	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Pb	Al
2775	0.68	0.18	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	--	Balance
2776	0.77	0.19	0.01	<0.01	2.56	<0.01	0.01	<0.02	0.02	"
2777	0.67	0.17	0.01	0.01	0.03	0.26	0.01	<0.02	--	"
2778	0.71	0.19	0.01	0.02	0.60	0.29	0.02	<0.02	--	"

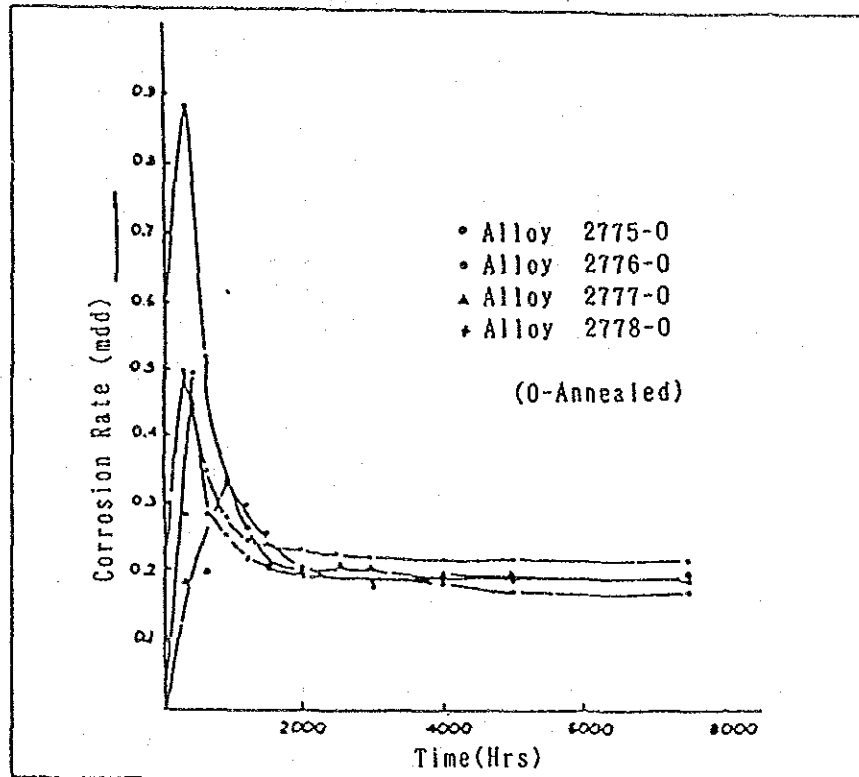


图 3.1.49 Variation of corrosion rate of aluminium alloys-O with time in Arabian Gulf water.³¹⁾

表 3.1.53 Corrosion Rates of Modified Aluminium Alloys Under Dynamic Conditions³¹⁾

Alloy	Corrosion Rate in Mdd
2775-O	5.3
2775-H	10.8
2776-O	12.5
2776-H	20.5
2777-O	3.0
2777-H	2.4
2778-O	2.0
2778-H	1.9

At a variety of 1.9 m/s.

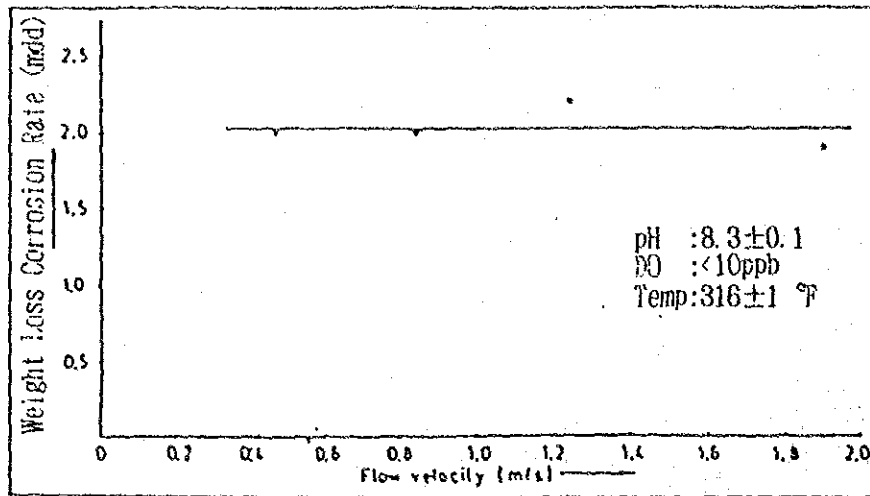


图 3.1.50 Variation of corrosion rate of cold rolled aluminium alloy 2778 with velocity of treated deaerated North Sea water ³¹⁾

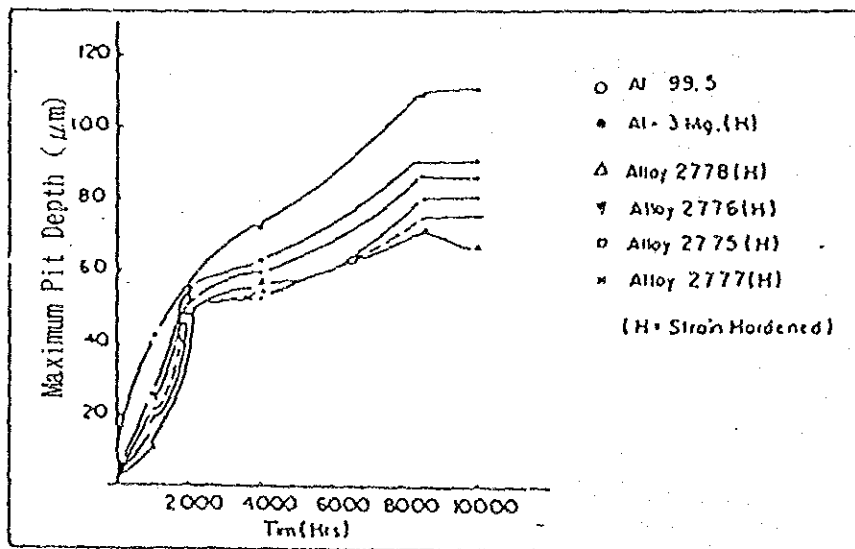


图 3.1.51 Variation of pitting depth of modified aluminium alloys-H with time ³¹⁾

表 3.1.54 Potentiostatic Measurements. ³⁶⁾

<u>Alloy</u>	<u>Minimum Breakthrough Potential, volts vs. Standard Calomel Electrode</u>
AL-6X	1.0+ (beyond range tested)
29-4	1.0+ (beyond range tested)
29-4-2	1.0+ (beyond range tested)
Hastelloy C	1.0+ (beyond range tested)
Titanium	1.0+ (beyond range tested)
26-1S	0.98
Type 216	0.95
20Cb3	0.55
18-2	0.40
Type 316	0.33
Type 439	0.30
Type 304	0.22
Type 430	0.05

表 3.1.55 10% Ferric Chloride Rubber Band Test(ASTM G48), 72 Hours, Room Temperature. ³⁶⁾

<u>Alloy</u>	<u>Percent Weight Loss</u>
AL-6X	0
29-4	0
29-4C	0
Hastelloy C	0
Titanium	0
E-Brite 26-1	0-0.1
Type 216	0.2-0.45
Type 317	0.8-1.1
Type 316	2.5-5.1
Type 304	2.5-5.1

は、溶鋼中の S, N 等不純物の微量コントロールを可能にした精錬法の革新的な発展、不動態と孔食特性及び隙間食特性の電気化学的な研究、ならびに機械的性質や溶接性の向上など広範な開発研究の成果である。図 3.1.52 はステンレス鋼の組成変更による孔食特性の改善に使用されている PI (pitting index, $\%Cr+3\times\%Mo+16\times\%N$ に相当) と 10% $FeCl_3$ 溶液中での孔食発生臨界温度との関係で、PI の増加とともに孔食発生温度は直線的に増加している。即ち耐孔食性の向上に、 $Cr < Mo < N$ の順に添加元素が大きく働いている。なお $PI = Cr + 3Mo + 10N$ として、80°C の脱気人工海水中で孔食電位を求めると図 3.1.53 のような曲線となる。

b) スーパー・オーステナイトステンレス鋼

これはオーステナイト組織を持ち、 $Cr \geq 20\%$, $Mo \geq 5\%$, $C \leq 0.03$ さらに通常 $N \geq 0.15\%$ を含むステンレス鋼である。Mo6% を含む鋼が多いので 6Mo ステンレス鋼と称することもある。これら鋼種の一部について、鋼種記号と化学組成を表 3.1.56 と表 3.1.57 で示す。後の表には日本の鋼種も含まれている。

また表 3.1.58 はこれらの ASTM 規格と ASME code である。これらの鋼の腐食特性を図表によって説明する。表 3.1.59 は 10% $FeCl_3$ 溶液中での臨界孔食温度 (CPT) 等を、通常ステンレス鋼等と比較した結果であり、スーパーステンレス鋼の卓越した耐孔食性を示す。次に、オーステナイト・スーパーステンレス鋼の中で最も著名な鋼種である 254 SMO を中心としてその特性を述べる。図 3.1.54 は NaCl 溶液中のこの鋼の孔食電位 E_C と再不動態化電位 E_P を、254 SLX (24 Ni-20Cr-5Mo-1.5Cu) と比べたもので、254 SMO のほうは高電位側に位置して耐孔食性の優位が明らか。図 3.1.55 は、日本冶金製 NAS254N について食塩水中での孔食電位の温度依存性を通常ステンレス鋼と比較したもの、図 3.1.56 は 10% $FeCl_3$ 溶液中での NAS254N の腐食速度の温度依存性 (耐孔食性) を比較したもので、やはり 254 系の優れた耐孔食性が明らか。表 3.1.60 は Wrightsville Beach, La-Que Center で実施された溶接試片 (溶接部に隙間あり) の海水浸漬試験結果で、254 も多少腐食したが他の材料に比べれば非常に軽微。表 3.1.61 は中近東の淡水化プラント中で実施された試験結果で、316 は液相の試片が流失したので気相での結果を示すが、254 も 904L も気相中では全く以上がなかった。

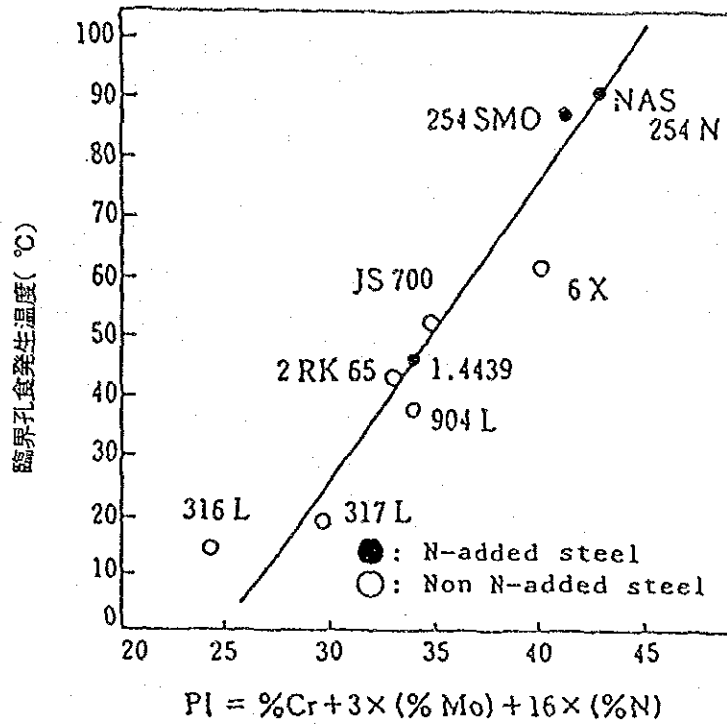


図3.1.52 10% FeCl₃ 溶液中における臨界孔食発生温度に及ぼすPIの効果(Cr, Mo, N の影響)³⁵⁾

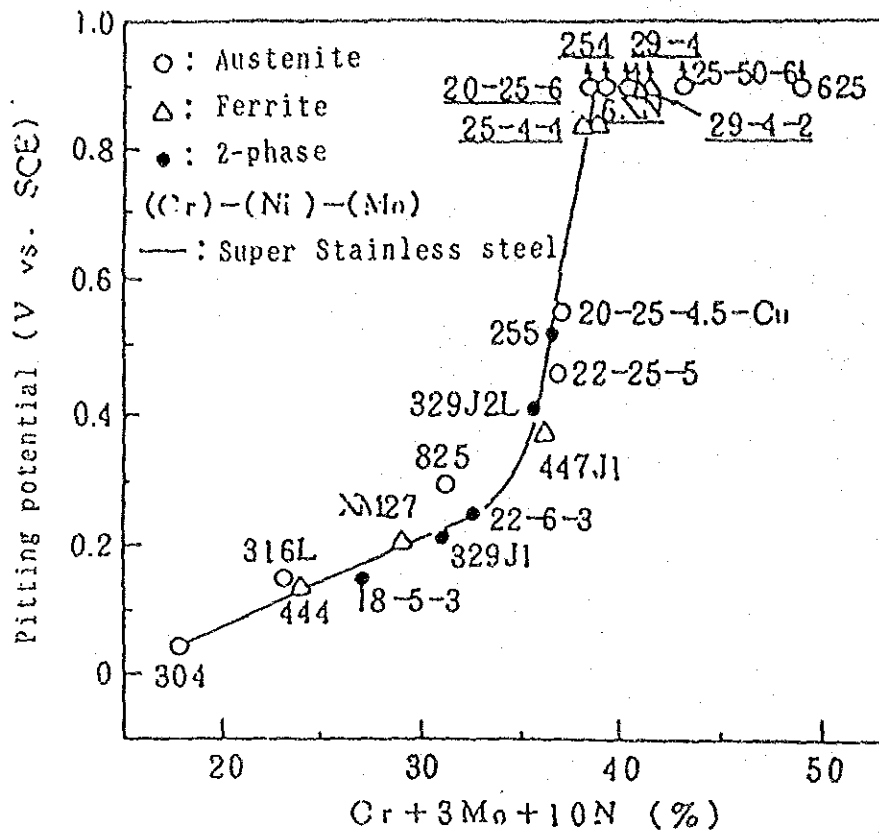


図3.1.53 各種ステンレス鋼および高合金の孔食電位³⁷⁾

(人工海水: ASTM-D-1141)
 (脱気: 80°C, 20mV/min)

表3.1.56 スーパーオーステナイトステンレス鋼の化学組成(市販鋼種の一例)(%)³⁶⁾

鋼種名 (規格名)	C	Si	Ni	Cr	Mo	N	その他
NAS 254 N	0.008	0.4	25	23	5.5	0.20	S ≤ 0.001
NTK M 6	0.03	0.4	25	20	6	0.2	--
HR 8 N	0.01	0.4	25	20	6	0.15	--
KES 825 MI	0.05	<0.1	22	20	5	0.2	1.5 Cu
Avesta 254 SMO	0.02	0.4	18	20	6	0.2	0.7 Cu
U・H・B 904 LN	0.02	0.4	25	20	5	0.15	1.5 Cu
AL 6 XN	0.05	0.4	24	20	6	0.2	--
UNS S3 1254	≤ 0.020	≤ 0.8	17.50 ~18.50	19.50 ~20.50	6.00 ~6.50	0.18 ~0.22	0.50~ 1.00 Cu

表3.1.57 6 Mo Austenitic Stainless Steels and Other Austenitic Grades.³⁸⁾

UNS Number	Common Name	Producers	Chemical Composition (wt%)					C
			Cr	Ni	Mo	Cu	N	
S31254	254 SMO ⁽¹⁾	Avesta	19.50-20.50	17.50-18.50	6.00-6.50	0.50-1.00	0.18-0.22	0.020 max
J93254	Cast 254 SMO ⁽¹⁾ CK-3MCuN	Various licensees	19.50-20.50	17.50-18.50	6.00-6.50	0.50-1.00	0.18-0.22	0.020 max
N08366	AL-6X ⁽²⁾	Allegheny Ludlum	20.00-22.00	23.50-25.50	6.00-7.00	--	--	0.035 max
N08367	AL-6XN ⁽²⁾	Allegheny Ludlum	20.00-22.00	23.50-25.50	6.00-7.00	0.75 max	0.18-0.25	0.030 max
N08925	1925 hMo 25-6MO	VDM Technologies Inco Alloys International	19.00-21.00	24.00-26.00	6.0-7.0	0.8-1.5	0.10-0.20	0.020 max
N08026	20Mo-6 ⁽³⁾	Carpenter Technology	22.00-26.00	33.00-37.20	5.00-6.70	2.00-4.00	--	0.03 max

表 3.1.58

6 Mo Austenitic Meet a Variety of ASTM Specifications and ASME Codes.^{3,8)}

UNS Number	Grade	ASTM	ASME	
			Section VIII, Division 1	Section III, Division 1
S31254	254 SMO	A167, A182, A240, A249, A267, A269, A312, A358, A409, A473, A479, A193, ⁽¹⁾ A194, ⁽¹⁾ A403 ⁽¹⁾	Table UHA-23	Code Case N-439, N-441
J93254	Cast 254 SMO CK-3MCuN	A351, A743, A744	Code Case 2036	Code Case N-440
N08366	AL-6X	B675, B676, B680, B690, B691	Table UNF-23.3	Code Case N-304
N08367	AL-6XN	B366, B462, B472, B564, B675, B676, B688, B690, B691	Table UNF-23.3	Code Case N-438
N08925	1925 HMO 25-SMO	B625, B649, B673, B764, B677	Table UNF-23.3 ⁽¹⁾	Code Case N-453, N-454, N-455
N08026	20Mo-6	B463, B464, B468, B474	Table UNF-23.3	No

⁽¹⁾ Pending

表 3.1.59

Critical Pitting and Crevice Corrosion Temperatures for different stainless steels and nickel base alloy in 10% FeCl₃ acc. to Garner.^{3,9)}

Grade	CPT (°C)	CCT (°C)
Hastelloy C-276	n.t.	60
Inconel 625	n.t.	50
254 SMO	88	45
AL 6X	70	35
1925 HMO	60	38
Hastelloy G	n.t.	20
JS-700	53	20
Alloy 904L	40	8
Incoloy 825	n.t.	<-2
AISI 317 L	20	<-2
AISI 316 L	15	<-2

n.t. = not tested

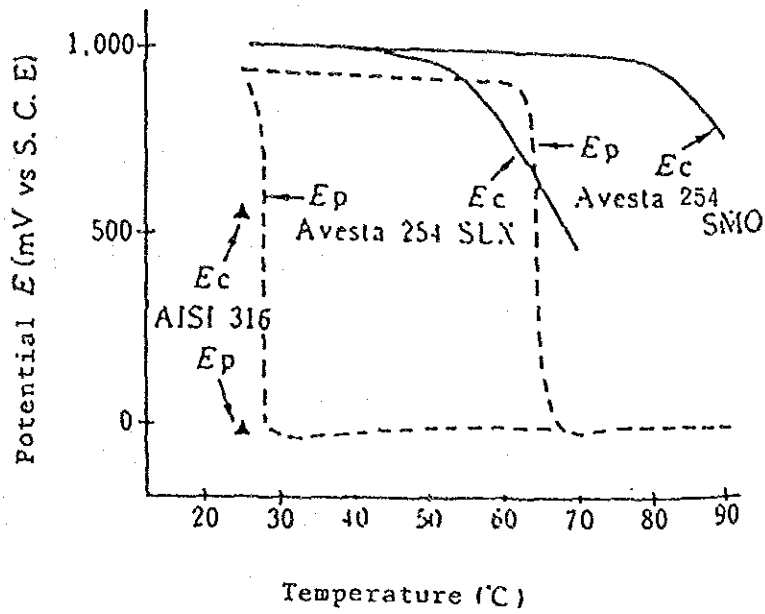


図3.1.54 スーパーステンレス鋼 AVESTA 254 SMO(18Ni-20Cr-6.2Mo-0.2N-0.7Cu) の3.56%NaCl 中での孔食電位(E_c)と再不働態化電位(E_p)の温度依存性. 掃引速度20mV/分、 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ ³⁵⁾

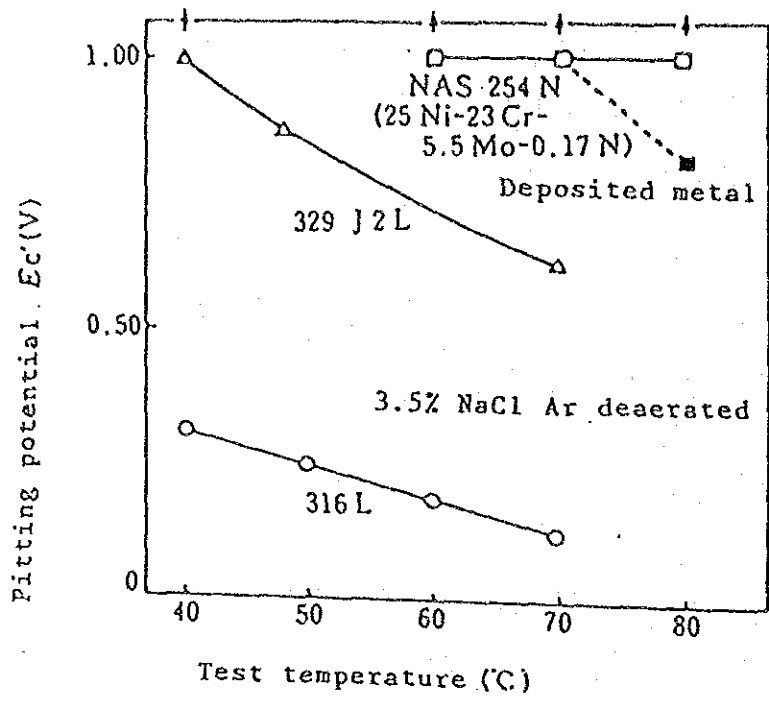


図3.1.55 スーパーステンレス鋼 NAS 254 N の3.5%NaCl 中での
孔食電位の温度依存性 ³⁶⁾

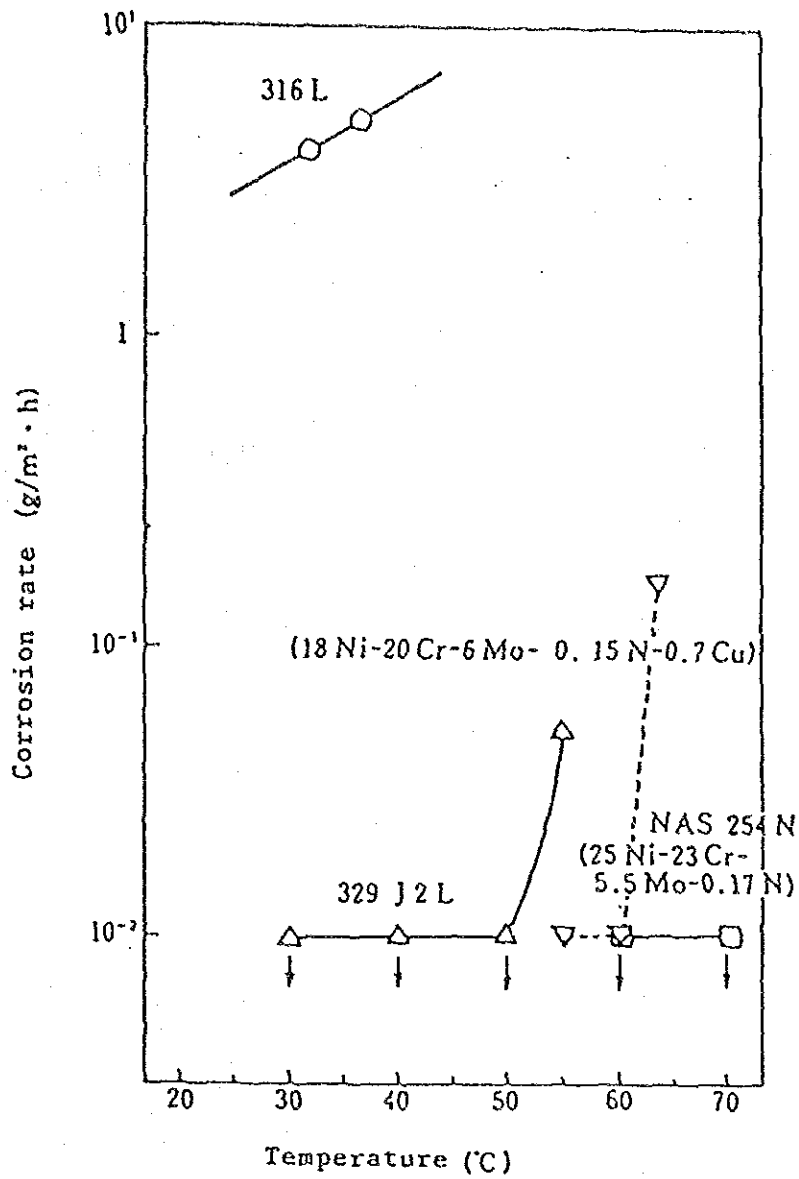


図3.1.56 スーパーステンレス鋼の耐孔食性の温度依存性
(10%FeCl₂ · 6H₂O + 1/16N HCl, 24時間)³⁶⁾

表3.1.60 Crevice corrosion tests in natural seawater.³⁹⁾

Grade	Thickness (mm)	Exposure time (months)	Number of attacked crevice sites	Max depth (mm)
254 SMO	3	40	1 out of 12	0.04
	15	40	2 out of 12	0.18
	3	18	0 out of 12	-
Alloy 904L	15	18	2 out of 12	0.09
	3	18	6 out of 6	1.1 1)
AISI 316	3	18	6 out of 6	3.0 1)

1) Fouling sites attacked

表3.1.61 Crevice corrosion test results for stainless steels after 10 months exposure in a Middle East MSF desalination plant.³⁹⁾

Grade	Number of attacked crevice sites
254 SMO	0 out of 80 (liquid phase)
Alloy 904L	10 out of 80 (liquid phase)
316	80 out of 160 (gas phase)

表 3.1.62 は大西洋の海水による隙間腐食試験で、254 SM0 の侵食例は一件(深さ 0.01mm)のみで、254 SLX に比べて優れている。また表 3.1.63 は、254 SM0 と SLX について不動態が破壊される pH を調べた結果で、254 SM0 が最も低い pH まで耐え、耐隙間腐食性の強さを示している。表 3.1.64 は、3 種の 6Mo ステンレス鋼について 3 種の応力腐食割れ試験を行った結果で、さすがに 42%MgCl₂ 試験では全ての鋼が割れたが、254 は他の二つの試験をパスしている。表 3.1.65 は 20%NaCl+1%Na₂Cr₂O₇ 溶液での NAS254N, 表 3.1.66 は 50%CaCl₂ 溶液での 254 SM0 の応力腐食割れ試験結果で、いずれも割れを生じなかった。次に、この種のステンレス鋼の特定用途への採用、新しい特殊ステンレス鋼の開発について述べる。MSF プラントの空気エジェクターの 316L に激しい応力腐食割れが生じ、その原因が Br によることが判明し、材料選定試験が行われて 904L (20 Cr-25Ni-4.5Mo-Cu) が選ばれた。この材料により製造されたエジェクターシステムは異常なく運転されている。

なお、この事故を報告した S.Nordin⁴⁰⁾ は、同一報文の中でアラビア湾の海水による隙間腐食試験の結果を表 3.1.67 のごとく発表しており、隙間腐食の程度の表示法として、crevice number(CN), crevice ranking number(CRN) の使用を提案している。CN は次の式で示されるが、この式中の() 内には表 3.1.67 の 1, 2, 3, 4 の項に示される隙間腐食の数を記入する。さらに max.depth に考慮を払うため CN に max.depth を掛けたものを CRN とする方法である。

$$CN = 1/100() + 30/100() + 70/100() + 95/100()$$

これによる評価結果は表 3.1.68 に示されるが、試片の観察結果と良く一致した。

次に、厚板用又はクラッド用スーパーステンレス鋼の開発報告を紹介する。

図 3.1.57 は、瀬戸内海での 1 年間の海水浸漬試験結果と、FeCl₃ 試験で求めた孔食発生温度(CPT) の相関を求めたもので、耐海水ステンレス鋼として 60 °C 以上の CPT が必要と判断した。図 3.1.58 は、PRI (pitting resistance index)

を一定として Mo 量を変えた場合の CPT を求めたもので、PRI=41 として Mo 04.5% 以上では CPT は 70 となって変わらない。ところで Mo% を上げ過ぎると熱間圧延の際に鋭敏化が懸念されるので、図 3.1.58 の結果に従い 4.5% と決

表3.1.62 大西洋での浸漬試験結果(すき間付き腐食試験片)³⁶⁾

Specimen				Conditions			Results	
Name of steel grade	Plate thickness (mm)	Welding conditions		Temperature (°C)	Flow rate (m/秒)	Test period (month)	Penetration depth (mm)	No. of corroded specimens ^{*2}
		Welding method	Deposited metal					
AISI Type 316	2	--	--	22	0.5	1	1.1	3/3
Avesta 254 SLX	2	--	--				0.2	2/3
Avesta 254 SMO	2	--	--				Not corroded	0/3
AISI Type 316	2	--	--	52	0.05	1	0.1	2/3
Avesta 254 SLX	2	--	--				Not corroded	0/3
Avesta 254 SMO	2	--	--				Not corroded	0/3
AISI Type 316	3	MMA ^{**}	AISI 316	25	0.05	3	1.1	3/3
Avesta 254 SLX	3	MMA	254 SLX				1.5	3/3
Avesta 254 SMO	0.8	TIG	--				Not corroded	0/3
Avesta 254 SMO	3	MIG	P 12				Not corroded	0/3
Avesta 254 SMO	3	MMA	P 12				Not corroded	0/3
Avesta 254 SMO	15	MIG	P 12				Not corroded	0/3
Avesta 254 SMO	15	MMA	P 12				Not corroded	0/3
AISI type 316	3	MMA	AISI 316				70	0.05
Avesta 254 SLX	3	MMA	254 SLX	0.03	3/3			
Avesta 254 SMO	0.8	TIG	--	0.01	1/3			
Avesta 254 SMO	3	MIG	P 12	Not corroded	0/3			
Avesta 254 SMO	3	MMA	P 12	Not corroded	0/3			
Avesta 254 SMO	15	MIG	P 12	Not corroded	0/3			
Avesta 254 SMO	15	MMA	P 12	Not corroded	0/3			

^{**} MMA= manual metal arc welding ^{*2} No. of corroded specimens/total specimens
(Seawater conditions) Cl⁻: 18.1~19.8 g/l, O₂: 5.0~9.3 mg/l, pH: 7.8~8.1

表 3.1.63 Depassivation pH. ³⁶⁾ *

Name of steel grade	depassivation pH*
AISI 316	2.5
24 Ni-20 Cr-5 Mo-1.5 Cu -Fe (Avesta 254 SLX)	1.6
18 Ni-20 Cr-6 Mo-0.7 Cu -0.2 N-Fe (Avesta 254 SMO)	0.6

耐すき間腐食性に優れる

* すき間内の pH が低下し電位的にも卑になり、不働態が保持できなくなることにより進行する、その限界の pH 値

表 3.1.64 Chloride Stress Corrosion Cracking Resistance of the 6 Mo Austenitics and Common Stainless Steels. ³⁸⁾
(P = Pass, F = Fail)

UNS Number	Grade	Bolling 42% MgCl ₂	Wick Test	Bolling 25% NaCl
S31254	254 SMO	F	P	P
N08366	AL-6X	F	P	P
N08026	20Mo-6	F	P	P
S30403	Type 304L	F	F	F
S31603	Type 316L	F	F	F
N08904	Alloy 904L	F	P or F,	P or Fp;-4q

(Specimen shape and dimensions are not given in the text)

表3.1.65 20%NaCl + 1%Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O 中での応力腐食割れ試験結果
(2mmt, U 曲げ方式)³⁶⁾

Steel grade	Test conditions	Cracking
316L	Boiling for 300 hours	Cracked
329J2L	"	Cracked
NAS 254 N (25 Ni-23 Cr-5.5 Mo-0.17 N)	"	No cracking

表3.1.66 50%CaCl₂水溶液、100 °C中での応力腐食割れ試験結果
(応力=2/3 x 耐力、直接荷重方式)³⁶⁾

Steel grade	Time to failure (hour)
AISI 316	450
Avesta 254 SMO (18 Ni-20 Cr-6 Mo-0.2 N-0.7 Cu)	Not cracked in 3,000 hours

表3.1.67 Summary of crevice corrosion test evaluations.⁴⁰⁾

Grade	Number of crevice attacks (out of 40)				Total number (out of 40)	Max depth, mm	
	1 ^{x)}	2 ^{x)}	3 ^{x)}	4 ^{x)}		Base metal	Weld
NU Stainless 53	5	0	0	9	14	> 2.7 ^{xx)}	> 2.7 ^{xx)}
NU Stainless 54	15	13	5	0	33	0.15	0.10
NU Stainless 44LN	14	9	1	0	24	0.042	0.040
NU Stainless 904L	12	7	0	0	19	0.038	0.030
NU MONIT	0	0	0	0	0	0	0

- x) 1: 0-10% of creviced area attacked
 2: 10-50% of creviced area attacked
 3: 50-90% of creviced area attacked
 4: 90-100% of creviced area attacked

xx) Sample penetrated

表3.1.68 Results of crevice corrosion tests.⁴⁰⁾

Grade	CN	CRN	cf Figure
NU Stainless 53	8.55	26	3
NU Stainless 54	8.15	1.2	4
NU Stainless 44LN	4.1	0.17	5
NU Stainless 904L	2.7	0.10	6
NU MONIT	0	0	7

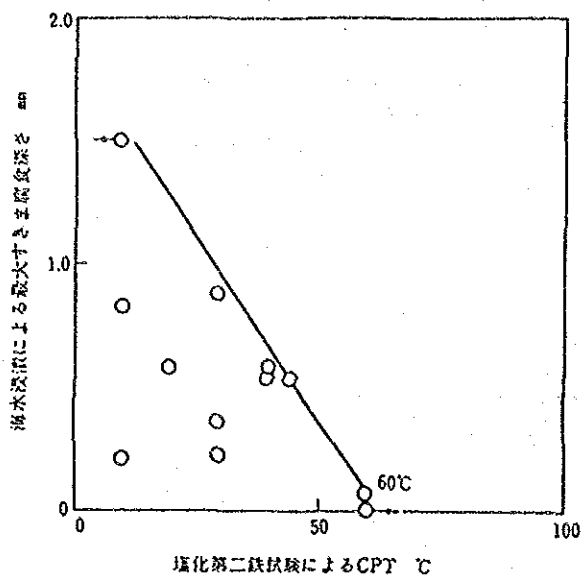


図3.1.57 海水浸漬試験による最大すきま腐食深さと塩化第二鉄試験 (JIS G 0578)との相関⁴¹⁾

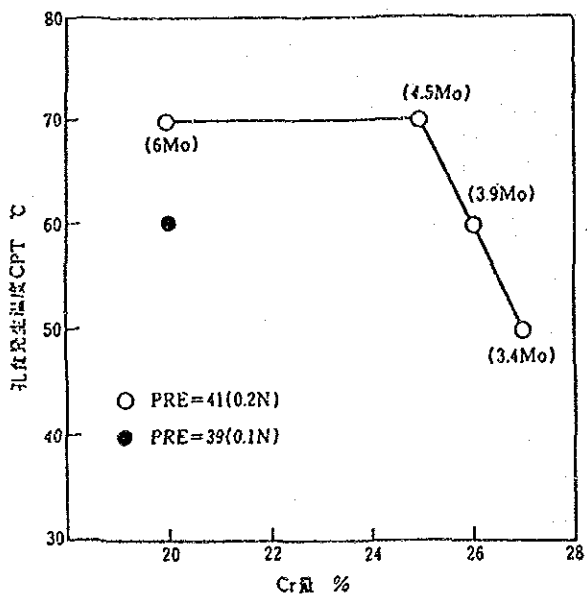


図3.1.58 耐孔食性に及ぼす Cr, Mo, N 量の影響⁴¹⁾

定した。このようにして開発されたのが表3.1.69 の 310 Mo で、熱間加工性を改善するため B を加えた。

これらの鋼は Mo が 6% 以下で、6Mo ステンレス鋼には入らないが、いずれも耐海水性が優れた高合金オーステナイトステンレス鋼であり、6Mo ステンレス鋼に準ずるものとして紹介した。

c) スーパーフェライト・ステンレス鋼

近年におけるステンレス鋼精錬法の革新により、極低 C,N のフェライトステンレス鋼の大量生産が可能となり、スーパーステンレス鋼の開発が始まった。これは Cr25%以上で Mo を含むフェライト組織の鋼であり、表 3.1.70 に市販鋼種の一部について化学組成を示す。図 3.1.59 は二三の鋼種の 10% FeCl₃ 液中での孔食試験結果、表3.1.71 は 3.5% NaCl 液中での孔食電位であり、これらのデータでは SR-4 が良い。表3.1.72 は U曲げ試片による応力腐食割れ試験で、フェライト系での Ni 増加は応力腐食感受性を高めることを示している。次に、フェライト・スーパーステンレス鋼の実地テスト例を紹介する。

住友金属和歌山製鉄所の復水器で表 3.1.73 に示す材料系による実地試験が行われた。即ち伝熱管に 29-4-2 のフェライト・スーパーステンレス鋼と 254 SMO , 管板にはすべてオーステナイト系が用いられた。表 3.1.74 はその試験結果で、管は全て良好であるが、管板は 254 を除き全て腐食を生じた。なお、安価なネーバル黄銅管板を使用する際には管板のカソード防食が必要となるが、その場合の適正防食電位が図 3.1.60 のように求められた。

d) 腐食性の低い環境でのステンレス鋼の選択

MSF プラントの材料費節減のため、腐食性の低い環境に対する高級材料の使用を控えることが必要である。例えばステンレス鋼では 316L を使用することが多いが、フラッシュ室や特に蒸留水の取扱いシステムには、もっと低廉なステンレス鋼の採用が考えられる。Hodgkies は安価なステンレス鋼として、11.5 Cr 鋼 (409) と 16.5 Cr 鋼 (430) を取り上げ、海水、TDS 500ppm の水、蒸留水の三種の環境で 316L と耐蝕性を比較するため各種の電気化学的試験を行った。結論は次の通り。図 3.1.61, 図 3.1.62 に見られるように、海水に対し 409

表3.1.69 耐海水性ステンレスの化学成分(wt%)⁴¹⁾

鋼種	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	B	N
316Mo	0.005	0.24	1.51	24.5	22.1	4.5	—	0.0027	0.229
254	0.007	0.25	0.63	19.8	18.1	6.2	0.61	—	0.225

表3.1.70 スーパーフェライトステンレス鋼の化学組成(市販鋼種の一例)(%)⁴⁶⁾

鋼種名規格名	C	Si	Ni	Cr	Mo	N	その他
SUS 447 J1	0.010	≤0.4	—	30	2	<0.015	—
SUS XM 27	0.010	<0.4	—	26	1	<0.015	
SEA-CURE	0.025	0.3	1.2	27	3.5	—	Ti 0.5
AL29-4 C	0.025	0.02	—	29	4	—	Ti 0.5
NOXIT	0.025	—	4	25	4	—	Ti 0.5
SR*26-4	0.010	<0.4	—	26	4	—	Nb
SR 26-1	0.002	0.34	0.17	26	1.3	0.005	Nb0.15
SHOMAC 30-2	0.003	0.15	0.18	30	2.0	0.007	Nb0.15

*SHOMAC-RIVER

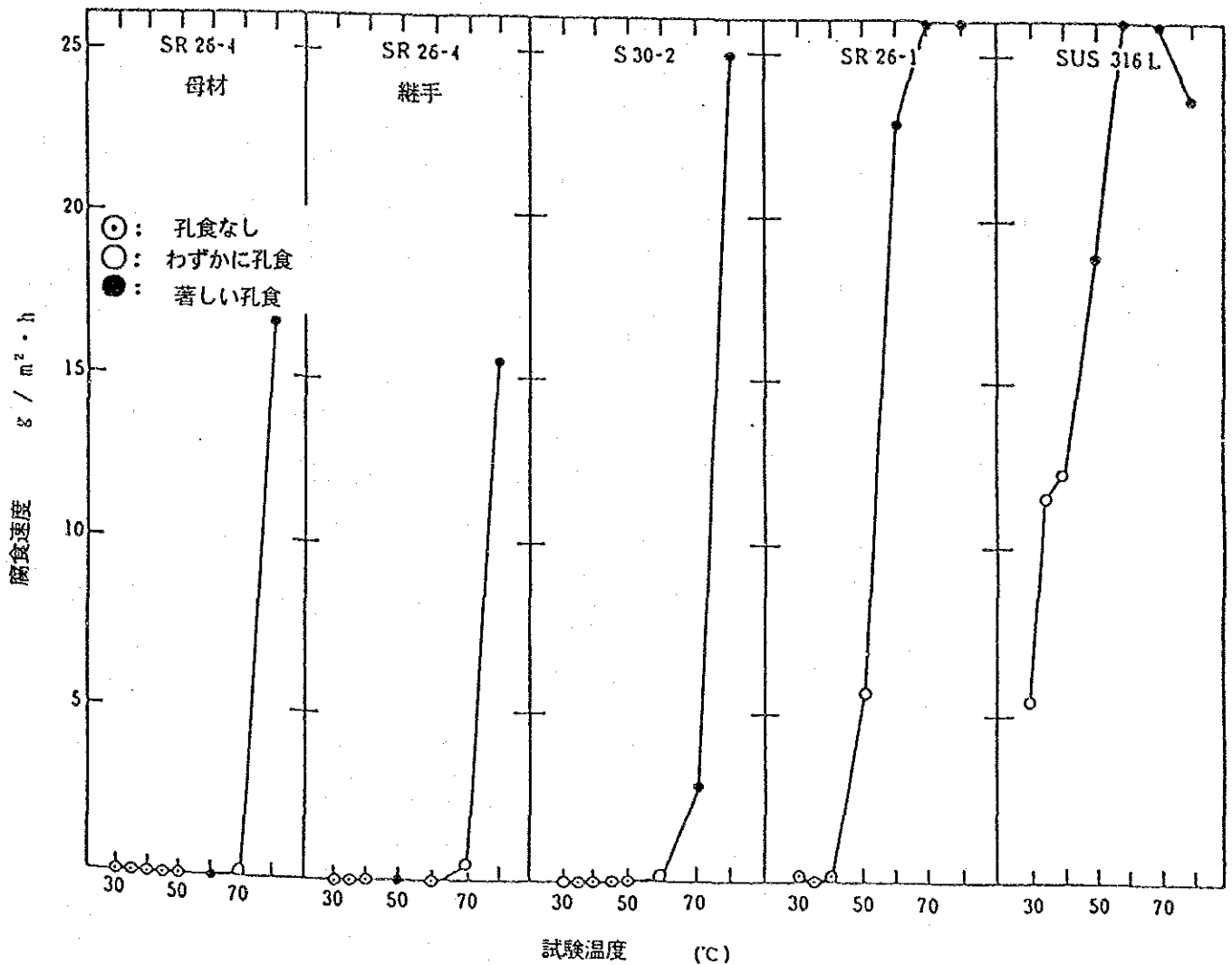


図3.1.59 スーパーフェライトステンレス鋼(26Cr-4Mo, 30Cr-2Mo, 26Cr-1Mo)の10%FeCl₃・6H₂O溶液中での孔食試験結果(48 時間試験)³⁶⁾

表3.1.71 3.5%NaCl中での孔食電位(mV vs. SCE) ³⁶⁾

Steel grade	Temperature (°C)		
	80	70	60
SR 26-1	271	304	452
S 30-2	413	621	○
SR 26-4	547	716	○
SUS 316L	96	—	174

○: Pitting potential unable to observe.

表3.1.72 29Cr-2Mo鋼の沸騰42% MgCl₂ および20%NaCl+1%Na₂Cr₂O₇・2H₂O 溶液中での応力腐食試験結果(U曲げテスト) ³⁶⁾

鋼種名	沸騰42% MgCl ₂ 溶液	沸騰(20%NaCl+ 1%Na ₂ Cr ₂ O ₇ ・2H ₂ O) 溶液
29Cr-2Mo	割れず	割れず
29Cr-2Mo-0.5Ni	割れ	割れず
29Cr-2Mo-1Ni	割れ	割れず
29Cr-2Mo-2Ni	割れ	割れ

表3.1.73 管、管板、シール溶接材料の化学組成 ³⁷⁾

	Steel grade	Chemical composition (wt%)			
		Cr	Ni	Mo	Others
Super stainless steel tube	29-4-2	29	2	4	low C,N
	254	20	18	6	0.2N,0.7Cu
Stainless steel tubesheet	254	20	18	6	0.2N,0.7Cu
	904L equivalent	20	25	4.5	1.5Cu
	316L	17	13	2	
Welding material (TIG) 1φ	625	22	62	9	3.5Nb
	25M	20	25	4.5	1.2Cu
	825	23	43	3	1.7Cu,1Ti
	316L	19	13	2.5	

表3.1.74 シール溶接付け模擬管板試験片の
海水浸漬試験結果³⁷⁾

Tube	Tube-sheet	Seal welding material (TIG)	Corrosion resistance			
			Tube	Tube-sheet	Seal welded material	
29-4-2	316L	None	○	× (P)	× (P)	
		316L	○	× (P)	△ (P)	
		625	○	× (P)	○	
	904L	None	○	△ (P)	× (P)	
		Equivalent	625	○	△ (P)	○
	254	None	○	○	× (P)	
		625	○	○	○	
	254	316L	None	○	× (P)	× (P)
316L			○	× (P)	△ (P)	
825			○	× (P)	HAZ △ (P)	
25M			○	× (P)	HAZ △ (P)	
625			○	× (P)	HAZ △ (P)	
904L		None	○	△ (P)	× (P)	
		Equivalent	25M	○	△ (P)	○
		625	○	△ (P)	○	
254		None	○	○	△ (P)	
		625	○	○	○	

○: 腐食なし
(P): 孔食

△: 軽微な腐食

×: 激しい腐食

電位 (Vs. SCE)	管板	管	適正防食電位域
-0.4	ガルバニック 腐食		
-0.5			
-0.6			
-0.7			適正電位
-0.8		水素脆性 (文献による)	
-0.9			
-1.0			

図3.1.60 適正防食電位域(29-4-2 管/ ネーバル黄銅管板)³⁷⁾

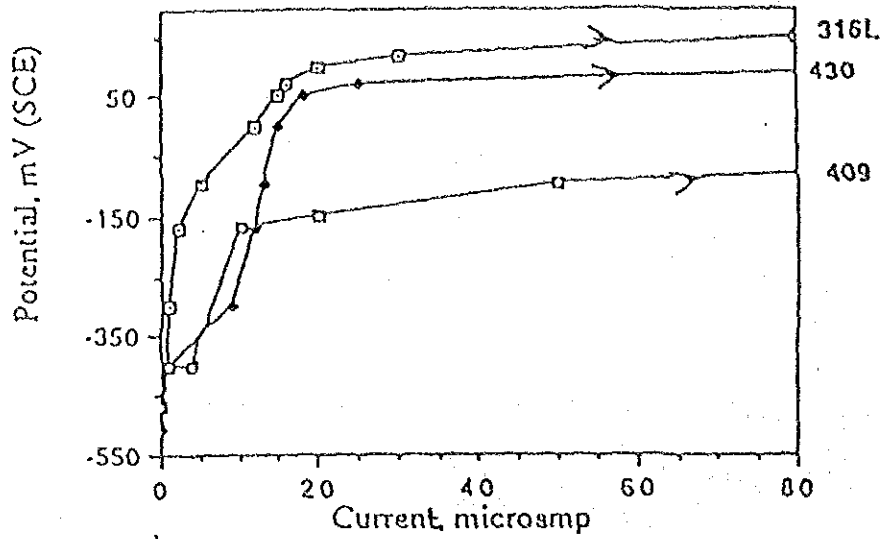


图 3.1.61 Polarisation curves for low-oxygen seawater at 16-18°C. ⁴²⁾

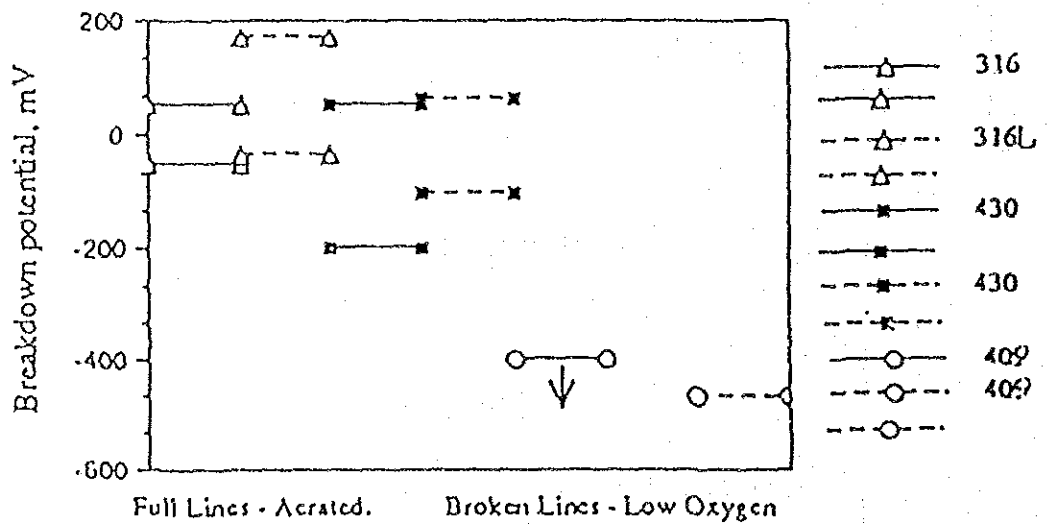


图 3.1.62 Scatter bands in breakdown potentials for seawater at 60°C. ⁴²⁾

は全く不適當であるが、430 は 316L にかなり近い耐蝕性を有する。蒸留水に対しては三種の鋼とも十分な耐蝕性があり、又塩分を少し含む水に対してはいずれの鋼も海水と蒸留水の間の中間の挙動を示した。

3. 2 非金属材料

3.2.1 概況

前章においては、金属材料がMSF海水淡水化プラント用耐食材料としてどのように評価されるかという問題を、試験片、伝熱管と管板材料、各種装置部品材料につき記述し、併せてこれら金属材料の腐食防食のトピックスとして、異種合金接触腐食、カソード防食、インヒビターの問題を記述した。

本章においては、コンクリート、FRP、樹脂コーティング、ゴムライニングなど各種の非金属材料について同様の解説を試みるものであるが、各論に入る前にこれら非金属材料がMSF海水淡水化プラント用耐食材料としてどのような位置づけにあるかを、代表的な4件の資料をもとに概観する。

その結論を要約するならば次の通りである。

「非金属材料はこの種のプラントの構成材料として、まだ大量には使用されておらず、金属材料が中心である。その理由は例えば伝熱管材料における熱伝導率のように本質的に金属材料が優る場合もあるが、非金属材料を利用するための耐食性や加工性に関する基礎データが不足し、またそのために信頼性が欠如することが原因である場合も多い。また従来非金属材料が使用された場合にその材料選定が正しく行われず、あるいは正しい施工が行われなかったために事故が起こり、却って非金属材料に対する信頼性を低下させた例も多かったといえる。

しかしながら一般に非金属材料は海水に対する耐食性の優れたものが多く、金属材料の場合に問題となる海水中のpH、酸素、炭酸ガス、硫化水素などに対する感受性も鈍感であり、また据付コストも金属より安い利点がある。従って伝熱管用の材料のように金属材料以外は無理とされる場合は別として、それ以外の部材については非金属材料がもっと利用されて然るべきであり、そのための課題としては非金属材料を実用化するためのデータの蓄積ならびにこれらのデータを系統的に取得するための実験設備の充実が肝要である。

またこれまでの実用例の詳細を整理してデータベース化し、正しい材料選定、正しい用途選定、正しい施工のための指針を確立してゆくことが必要である。」

以下に4件の資料の要点を述べる。

(1) 米国ダウケミカル社資料「海水脱塩環境における非金属の性能と利用」

この資料は米国内務省のOSW (Office of Saline Water)がそのMaterials Test Centerにおいて実施した標題に関する研究の報告である。海水淡水化プラント材料としての非金属材料に関する総合的な評価調査報告書としては今日までに発表された唯一のもので、5種類の耐食セメント、75種類のペイント、19種類のFRP、13種類の熱可塑性樹脂についての評価結果をまとめている。

OSWにおける非金属材料の評価方法は前処理(脱気、脱炭酸、pH調整)をした海水をまず熱交換器で所定の温度に昇温し、これを評価対象の各種材料で作成したパネルの挿入されたセル内に導入して通過させ、各材料の劣化程度を比較するものである。配管はFRP製とし、試験温度は6条件、すなわち水用は110, 160, 210, 250度Fの4種類、凝縮蒸気として215度F、ブライン相として215度Fを選定している。試験結果は次節以降の各論の中で述べるが、その総合的な結論を以下のようにまとめている。

「すべての非金属が脱塩プラントに使用される傾向にあるが、その理由は非金属が安価で加工し易く、耐食性がよいことにある。ただし金属同様に破壊し易い欠点があるので、実用に際してはまず正しい材料選定を行い、用途を正しく設定し、優秀な加工業者に施工を依頼することが大切である。正しい材料選定と正しいプラント施工には材料メーカーと設計会社からの技術提供と援助が不可欠である。」

(2) 日本材料学会資料(腐食防食委員会)「海水淡水化装置の長寿命化と防食対策」

この資料は日本の笹倉機械製作所のもので、その時点における世界各地のMSF海水淡水化プラント用耐食材料を使用部位との関係で整理したものである。これによると水室の低温部蒸発器として香港で樹脂コーティング、クエートで樹脂コーティングかゴムライニング、蒸発室の低温部蒸発器としてサウジとクエートで樹脂コーティング、循環ポンプのパレル部として樹脂コーティング、配水管として

原海水用に樹脂コーティング、ゴムライニング、FRP、補給海水用にゴムライニング、FRPなどが使用されている。全般に蒸発器本体については、鋼板の全面腐食を抑えるため、温度条件が許される範囲（約90度C以下）においては樹脂コーティングを施すことが有効との見解を述べている。

(3) サウジアラビア Cocan/Temperley and Associate社資料「サウジおよびアラビア湾における脱塩装置の材料仕様、稼働性、寿命」⁴⁴⁾

MSFプラントにおいて、比較的低温でポリリン酸処理をする場合と高温で酸処理する場合の両方につき、種々の構造材料で作成したプラントに関する豊富な運転経験を基に各部材別の好ましい材料を推薦した資料である。注目すべきは、ほとんどすべての部材において金属材料をリコメンドし、非金属についてはごく小数の部位での利用を推薦するにとどめていることである。すなわち非金属の使用場所としては、sea water and evaporator system 中の suction thimbleの材料としてタールエポキシまたはGFRPでコートした炭素鋼を推薦し、また蒸発器の内部の部品としてのブラインゲートをFRPでつくることの可能性を指摘している程度である。

この資料のもう一つの注目すべき指摘は、従来からの海水淡水化プラントの機器材料の選定がミスリードされる場合が多かったとし、その理由として次のことを挙げている。すなわちプラント建設の競争入札の際、なるべく安い見積を出す必要からとくに客先からの注文書の中に指定のない限り、安物の材料を使用する傾向があったことである。例えばピittingに対する認識不足の場合に一般腐食のデータでは仕様をパスするという理由で、ステンレス鋼や炭素鋼が業者の方から提案され実用されることがあるが、そのために発生したピittingが板厚を貫通して大事故を起こすこともあった。その意味で今後の設計に際しては材料の仕様を厳密に記述する必要性を強調している。

(4) 腐食防食協会資料「MSF海水淡水化プラント」ナショナルプロジェクト総括報告書（多段フラッシュ海水淡水化装置の伝熱管材料の研究）⁴⁵⁾

非金属材料関係の記述は次の通りである。

a) 樹脂コーティング

伝熱管について樹脂コーティングを検討し、エポキシ系、フェノール系合成樹脂塗料を配合したものを鋼材表面に220ないし390 μ の厚さに塗布して、ループおよびフィールド試験を実施した結果、加熱器と回収部では2,000時間まで良好な結果が得られた。ただし貫流率が著しく低く、またスラッジの除去に難点があったことを指摘している。

b) FRP

特に記述なし。

c) コンクリート

蒸発室の構造材料を鉄製からコンクリート製に変え、建設費の低減を図る検討を行ったが、気密性、腐食、熱応力などの問題の解決が重要と判断している。これらを要するに、日本のナショナルプロジェクトにおけるプラントの耐食材料は主に金属材料を対象とし、非金属材料は使用の是非を検討する程度にとどめたことがわかる。

以下に非金属材料の種類別に実用状況と問題点を記述する。

3.2.2 コンクリート

海水淡水化プラント材料としてコンクリートの利用がもっとも期待されるのは缶体であり、日本の鹿島建設から多くの報告が出ているので、その要点を述べる。

(1) コンクリートかん体に要求される条件

a) 耐食性

缶体の内表面は常に温度40-120度C、流速1.0-1.5 M/secの濃縮海水と接するため、この条件に耐える耐食性が要求されるとともに、蒸気が凝縮してできる蒸留水に対しても耐えなければならない。鹿島建設では高温濃縮海水に対する耐食性を検討するため、普通ポルトランドセメント、フライアッシュセメント、中庸熱セメント、ASTM V型セメント、膨張セメントを用い、水セメント比を変えた供

試体を120度Cの海水中に浸漬させ圧縮強度の低下割合を検討した。その結果コンクリートの耐熱海水性はセメントの種類よりも水セメント比によって左右され、この比が45%以下の場合には浸漬後むしろ強度の上昇があり、55%以上では無水石膏が基質中へ析出するため崩壊作用が起こることが確認された。またこの実験とは別に通産省の工業技術院が実施したコンクリート缶体を用いた実証プラントの運転結果(100度C以下で270日運転)においても、コンクリートが高温濃縮海水に対してほとんど浸食を受けないことが確認された。これらの結果から適性な配合の高品質コンクリートは高温海水に対して十分な耐食性を有していると言える。

高温蒸留水に対する耐食性についても、実験の結果コンクリートからの溶出する物質の量は極めて少なく、また前述の実証プラントの運転結果においても、コンクリート缶体内表面の蒸留水が凝縮する位置におけるコンクリート表面の状態は、多少表面がザラザラになる程度でその耐久性を左右するような変化はみられなかった。

b) 機械的性質

缶体内部はその機能上高温に保たれるため、缶体内外にはかなりの温度差が生ずる。とくに装置の運転開始時と停止時における非定常的な温度分布による熱応力は相当大きい。一方コンクリートは高温条件下においては強度、弾性係数がともに低下し、クリープが増大する。

したがってこれらの特性変化に関する物性値を用いて、缶体が所要の条件を満足するように設計する必要があるが、検討の結果缶体に作用する熱応力は作用する温度条件を境界条件として与えることにより精度よく推定できることが明らかになり、前述の実証プラントの設計もこの手法によって行って満足する結果が得られたものである。

c) 気密性

コンクリート自体の透気性は透水性との関係が大きく、透気係数は透水係数の1000-10000倍といわれる。構造上缶体全体の気密性は缶体の施工継ぎ手部および貫通パイプとコンクリートとの取り付け部からの漏気が大きい。

実験の結果貫通孔周辺の鋼材とコンクリートとの取り合い部からの漏気がもっとも大きく、従って缶体の施工に際しては漏気の原因となる部分の気密処理を十分に行う必要がある。

以上海水淡水化プラントにおいて、コンクリートの大量使用がもっとも期待される缶体の問題につき記述したが、参考までに米国OSWの資料に基づき、同所で実施した各種セメント材料の比較評価試験の結果をとりまとめる。

同所では耐食セメントとして5種類を選び、前述の試験設備を用いて12か月の試験を実施した。評価法はASTMの物理試験法を採用し、供試前の状態との比較を行ったが、5種類のうち大半のものは当初との比較をするまでもないほどひどく損傷し、5種類の中ではアルミニウム・シリケートのセメントが好成績であった。このセメントはその後OSWのTest Bed Plantの蒸気壁に実用したが4年間の時間経過において損傷がなく、またそのためさらにその後各所の脱塩プラントにおいて蒸気壁にしばしば好評裡に使用されている。

海水淡水化プラントにおけるコンクリート採用問題に関する同所のコメントは「正しいセメント材料の選定を行い、正しい個所に対して、経験豊富な工事が施工を担当するならば、十分実用性がある。」

3.2.3 FRP

FRPはFiber Reinforced Plasticsの略称で、ガラス繊維、炭素繊維、ポロン繊維など各種の強化用繊維により強度を増大させた樹脂材料のことであるが、これらのうち海水淡水化プラントで使用されるのは経済性の観点から専らガラス繊維で強化した樹脂であるGFRP (Glass Fiber Reinforced Plastics)のみであるので、以下にこれについて記述する。

まずGFRPが材料として優れている点はずぎの通りである。

- ①耐食性が良好。強腐食性の土壌にも強く、表面コーティングをしないで使用可能である。
- ②比重が軽い。コンクリートの1/10以下で、そのため据付工事も簡単である。
- ③表面が平滑。そのため液体の流れもよく、またencrustationが付きにくい。

- ④各種のサイズが供給可能。管の場合に供給可能の直径は50mmから4Mまで。
- ⑤管相互の接続が容易。ただし接続工事には専門家の指導が必要。
- ⑥加工容易。任意の形状に加工可能。

そこでまずGFRPが海水淡水化プラントで使用されている実例を述べる。この情報はダウケミカル社の1983年の資料によるものであるが、これによればアラビア半島ではGFRPが海水淡水化プラントの機器材料として大きな注目を集めており、その経過は次の通りである。

サウジアラビアのJeddah 第1号が耐食材料を使用せずに建設されたため、その後10年間にわたり、特にポンプ、インテークバルブ、ベントなどにおいて深刻な腐食問題に悩まされ、その結果その後のプラントにおいてはAISI304、316などのステンレス鋼や Hastelloy C が利用されるようになったが、それでも最近の Yanbu Al-Sinaiya の例ではステンレス鋼製のインテークバルブが建設後6か月で漏れのおこる事故が発生し、対策としてこの部分をGFRPに取り替えてきわめて好成績をあげたという。そこでこの実績をもとに最近のGFRPの採用が進み、Al Khobar、Al Jubail、Al Khafji などの各所でも実用され、またアラブ首長国連邦でもGFRPの使用が検討されている。

以上GFRPの実用例を述べたが、GFRPの性能評価にはどんな方法があるかという問題につき、既述の米国OSWの資料を引用して同所で実施された比較試験の要点を述べる。OSWでは熱可塑性樹脂19種類を用いたGFRPにつき浸漬試験を実施し、4人の評価者により表面状況を観察し、0から5までの5段階評価によるランク付けを行った。また外観の変化ならびに物理的性質の変化によるポリマーの劣化程度の評価のためにはASTM法を適用して、曲げ強度、曲げ剛性、引張強度、引張剛性、硬度変化、重量変化などを測定した。これらのデータを各種の温度、時間で整理したが、金属材料と異なる点はGFRPの方が物理的性質の時間的劣化が著しく速いということである。

評価に際しての重要なことは引張強度、剛性が暴露後において、暴露前の値の何%を保持しているかということ、12か月経過後で50-60%保持されることが

FRPでは望ましいとされる。次に大切なことは強度や剛性の時間的な減少がいつまでも継続されるのか、それとも最初の減りは大きいがその後はあまり変化しないかということである。例えば最初の数か月で25-40%減少し、その後はあまり変化しないという場合には良好とするのが普通である。

供試した試料の中で250度Fでも満足の結果を示したのは僅か数試料に過ぎず、最良の例はhigh gradeのBisphenol A epoxyであった。210度F以下ではBisphenol A epoxyもよいが、経済性を考慮するとvinylesterまたはBisphenol A polyesterがよい。110度F以下になるとかなり多くのFRPが良好な結果を示すがそれでもイソまたはオルソのポリエステルは不満足であった。

以上が米国のOSWにおけるGFRP評価報告の要点であるが、同資料ではこの他にGFRPのパイプの使用例について次のようなコメントを述べているので紹介する。

脱塩プラントにおいて使用されるFRPパイプには事故が多いといわれるが、それはパイプとフランジとの接続部に起こり、パイプ自体の破損は極めて少ない。パイプ本体は外層と内層とで樹脂とガラスとの比率が異なり、外層はガラス70%、樹脂30%のため耐食性が落ちるが強度は十分である。一方、内層は樹脂80%、ガラス20%でこの部分の耐食性は十分である。フランジもGFRP製であるが、これとパイプとの接続は接着方式のためにフランジボルトの締め過ぎや両フランジの芯合わせ不良の場合には接続部に応力がかかり事故を起こすことになる。OSWでは市販の5種類のGFRPで15か月の浸漬試験を行ったが、その結果では破損したのは1例だけでその破断箇所はパイプとフランジの接続箇所であった。なお推薦できる樹脂は250度F以上ではhigh gradeのBisphenol A epoxy、210度F以下ではvinylesterまたはBisphenol A polyesterであった。

3.2.4 樹脂コーティング、ゴムライニング

まず樹脂コーティングの定義であるが、金属製機器やコンクリート構造物を腐食環境から遮断し防食するためにその表面を樹脂によって被覆したものを樹脂コーティングと言う。類似の表現に樹脂ペインティングと樹脂ライニングがあり必ずしも厳密な区別はないが、被覆膜の厚みや使用温度環境からみて、一応膜の厚

い方からまた高温用に適する方からライニング、コーティング、ペインティングと呼称される。施工方法はライニングの場合には樹脂のフィルムシートをはめ込み、ビス止めや接着などにより装着し、コーティング、ペインティングでは鍍塗り、刷毛塗り、吹き付けなどで被覆する。これらのうち淡水化プラントでは樹脂コーティングを用いる場合が多いので以下にこれについて述べる。

まず樹脂コーティング使用の実例として日本の笹倉機械製作所が担当したバーレーンSitra 発電所の2基のMSFプラント（各11,500m³/日）のリハビリテーション工事の中、樹脂コーティングの部分を同社の資料から引用する。

このMSFプラントはイタリーの会社が建設し1976年から稼働したが、稼働初期からトラブルが続き、1986年にはそのリハビリテーション工事を笹倉機械が担当、その後1987年に再稼働して後は順調に稼働している。トラブルの原因は蒸発器への空気の漏洩、二酸化炭素の存在、カスケードの中でのlow venting rate、splashing brine のcarry overなど構造的なものが多くリハビリテーション工事はこれらの改善をめざしたものであるが、腐食防止の面からは樹脂コーティングの問題を検討した。

すなわちこのプラントは建設後すでに10年を経過していたため、MSF各stageの容器内面は腐食生成物で覆われており、その表面に樹脂コーティングを行うにはどのような前処理がよいか、どの程度の頻度で塗装を繰り返すのがよいかなどを検討したものである。

まずリハビリテーションの本工事に先立ち、次の3つの試験条件を準備して10か月のプラント運転を行い、その結果に基づいて本工事のやり方を選定することとした。すなわち塗料はポリアミドエポキシレジン系の商品名Ankinol（フランスAstral社製）とし、

①表面を清浄にしてAnkinol 塗装を行う場合

②表面の清浄化には限度があることを考慮し、全く別途に新しい炭素鋼の試験片を準備し、これにAnkinol 塗装を行う場合

③塗装は行わずに従来からの腐食生成物をサンドブラストで除去する場合を検討した。

その結果サンドブラストのみの場合でもある程度の効果があるが、さらにその上にAnkinolを塗装をすれば一層有効であり、全く新品の炭素鋼に塗布した場合と大差がないこと、ただし塗布は2-3年に1回は実施する必要があることなどを確認した。そこでこれらの試験結果をもとにリハビリテーションの本工事に入り、満足すべき結果を得たものである。

本工事においては塗布に先立つ腐食生成物の除去は困難を極め、エアーチーゼル、ニードルワイヤーバイブレーターなどを主体に適宜サンドブラストも併用しながら実施したが、MSFプラント1基の処理に3週間を要したという。またAnkinolの塗布については、塗布条件とそのチェック法に関して予めそのメーカーであるフランスのAstral社の子承を得て行った。塗布に先立ち表面には多数のキャビティが観察されたがそのための熔接補修は行わずブラストクリーニングを2回実施した。そのアブレーションには1回目は銅スラグ、2回目には銅スラグとアルミナの混合物を使用した。塗布はブラストの直後に行い、毎日1回ずつ4日間で4回の塗装を行い合計の厚みを350-550 μ とした。塗布終了後の養生期間は1か月が必要であったがその期間中は湿気とか露が塗布表面に付着しないように配慮した。

本工事の結論としては、事前の表面清浄処理が十分ならば塗装処理は実用的かつ効果的で、また事後の年次補修も塗料の部分補修で済むために工事期間も短くてよいことが期待された。プラントの寿命も5-6年は延長できると考えて良い。

以上が海水淡水化プラントにおける樹脂コーティング作業の一例であるが、ここで再び米国のOSWの資料を引用して同所が実施した樹脂コーティング用の各種樹脂塗料の評価結果を述べる。

OSWでは有力な複数の業者から推薦のあった75種類の塗料を対象にして比較評価試験を行った。評価法はこれらの塗料をパネルに塗布し、これをラックの上に並べて既述の試験容器に入れ6つの温度条件のもとで試験の後、4人の評価者が10水準の判定基準で判定した。判定にあたり膨れ、剥がれ、錆、白墨状、光沢消失などを考慮に入れることとした。これらの判定結果を時間と温度の関数として整理しコンピューターで処理した。結果は次の通りである。

まず250度Fまで好成績を示すものにbaked phenolic、epoxy coaltar or ma

stic、high build epoxies or modified epoxy-phenolics などがある。(注メーカーによれば coal tar epoxy は 160 度 F 以上では無理とのことであった。)

一方大抵の塗料は 160 度 F で使用困難であったが、110 度 F までならば 75 種類のうち 60 種類が脱塩プラント材料として使用可能という結果になった。coal tar epoxy の或るものを zinc rich primer の上に塗布したものは、高温でプリスターによる剥がれが起きたが、zinc 自体は鋼に対して陰極防食の効果を果たした。zinc rich primer なしに直接塗布したものはプリスターもなく 250 度 F まで良好であった。この温度はメーカーの推奨温度を 90 度 F 上回るものであった。ステンレス鋼のフレークを混ぜたエポキシは 6 か月でだめになった。この塗料の脱塩環境に対する耐食性は海水に浸漬しなければ良好だが、浸漬するとだめになる。

結論は「正しく塗料を使用することが正しい塗料を選定すること以上に重要」ということで、すなわち塗布前の表面清浄を十分にやり、正しい用途に対して、正しい厚みの塗布を行い、塗布後の検査を十分に行うという条件を守ることにより、良好な結果が期待できる。また使用中も定期的な点検と早目の補修に心掛け、手遅れによる腐食範囲の拡大を未然に防ぐことが肝要である。

最後にゴムライニングの問題に触れる。まずゴムライニングの定義であるが、一般に金属やコンクリートなどの表面をゴムで被覆し耐食および耐磨耗性を付加させたものをゴムライニングと称し、ゴムの種類も最初は天然ゴムが中心であったが、近年クロロプレングム、ニトリルゴム、ブチルゴム、クロロスチレン化ポリエチレンなど各種の合成ゴムが誕生し、またその加工技術の進歩に伴い、使用条件に応じてこれに適した材料が使い分けられるようになった。その施工方法は例えば金属の場合、まずその表面をサンドブラストで処理した後接着剤を塗布し、その上に未加硫のゴムシートを乗せてシートの張り付けを行い、これを加硫してゴムライニングとするものである。

海水淡水化プラントにおけるゴムライニングの実例として日本の住友重機械がアラブ首長国連邦のドバイの電力会社向けに納入した MSF プラントの場合を述べると、ゴムライニングは配管材料に限って使用しており、すなわち海水ラインと製品の水のラインとに適用した結果、設計段階で予想した通りの耐食効果を示し腐

食がゼロという好成績が得られた由である。とくにコントロールバルブの下流に当たる部分は乱流によるエロージョンが起こることが懸念されたがこれも起こらず、ゴムライニングは耐エロージョン性も優れていることが判明したという。比較のため同様の個所に用いたエポキシ管は耐エロージョン性が弱い結果が得られた由である。

3. 3 今後の研究への提言

3. 3. 1 金属材料に関する提言

まず、現実の問題としては、現在の実用材料（伝熱管材料としては、銅合金やチタンなど）の現地における海水とブラインによる腐食特性を、長期にわたってモニターし、腐食で問題を生じた場合は、海水およびブラインの chemistry, プラントの運転履歴、腐食生成物、金属材料の腐食部などについて徹底的に調査し、原因を解明する。また、それらのデータが何時でも取り出せるように、データベース化することが必要である。もちろんその際は、ソート検索ができるようにソート項目としてプラント名、事故発生の年月日、プラントの運転履歴、環境の chemistry、装置の部分名、金属材料名、溶接方法、腐食の種類と特性、腐食生成物の概況、腐食部略図、その他腐食に関係ある事項など、可能な範囲で細分化しておけば、今後データ量が増加した場合に役立つ筈である。

将来の問題としては、全アルミニウム製 NSF プラントの実現も考えて、アルミニウム合金伝熱管の綿密な調査研究が必要であろう。アルミニウム合金の耐蝕性で最大の問題は孔食特性で、従来の実験における孔食現象の再現性不良が、伝熱管材料としての信頼性を損なっている。

アルミニウム合金伝熱管に孔食を発生しないのが最良であり、その意味では、ブラインの pH を多少アルカリ側に保持して運転し、スケール防止は強力な薬品の添加と、スポンジボールに依る方法も考えられよう。

また、この調査報告でも示したように、Freeport の Aluminum Association のアルミニウム製プラントにおけるアルミニウム合金伝熱管の孔食は、ほぼ 3 年で成長が止まる傾向があるが、その原因は何か、さらに recovery の 1st pass より 2nd pass のほうで、2nd pass より 3rd pass のほうで孔食が軽微であり、これは重金属イオン捕集の結果なのか、などについてこのレポートの原文を詳細に検討することが重要であり、さらに、もし可能であれば、このアルミニウムプラントの研究担当者とは会談することが望ましい。

3. 3. 2 非金属材料に関する提言

MSF海水淡水化装置へのセメント、FRP等非金属材料の利用例は極めて限られている。非金属材料には、一般に海水に対する耐食性が優れたものも多く、加工・据え付けコストも安いものが多いが、過去、これらの材料特性を十分確認せずに利用して失敗し、非金属材料に対する信頼性を損なった例も指摘されている。このような事態には、非金属材料を利用するための耐食性や加工性に関する基礎データが不足しているという事情も大きく影響している。

海水に対する耐食性に優れたものも多く、金属材料の場合、問題となる海水中のph、酸素、炭酸ガス、硫化水素などにも鈍感な非金属材料の、MSF海水淡水化装置用材料としての可能性を追求するため、今後、データの蓄積とそれに必要な試験設備の整備を図ることが必要である。

引用文献

- 1) A.H.Tuthill: Mater. Performance, 26, No. 9(1987), 12.
- 2) A.Cohen and P.E.George: ibid., 13, No. 8(1974), 26.
- 3) C.F.Schrieber and F.H.Coley: ibid., 15, No. 7(1976), 47.
- 4) D.Hirschfeld: Tech. Mitt. Krupp Werksber., 37, H. 2(1979)55.
- 5) W.W.Kirk and A.H.Tuthill: NiDl Workshops, Applic. Techno. of Cupronickel, Tokyo, (1991, Nov.), No. 4.
- 6) Brian Todd: ibid., No. 3.
- 7) A.C.Friedland and D.Kon: Corrosion/81, paper No. 142(1981).
- 8) C.F.Shrieber, T.D.Boyce, B.D.Oakes and F.H.Coley: Mater. Performance, 14, No. 2(1975), 9.
- 9) S.Sato and K.Nagata: Sumitomo Light Metal Tech. Rep., 18, No. 1/2(1977), 11.
- 10) S.Sato and K.Nagata: ibid. 22, No. 3/4(1981), 76.
- 11) A.H.Tuthill: Mater, Performance, 26, No. 9(1987), 12.
- 12) A.George and B.C.Syrett et al.: Corrosion/83, paper No. 76(1983).
- 13) R.Francis: BNF Metals Technology Centre(1987), 94.
- 14) G.Gusman and C.Simoncelli et al.: Desalination, 74, No. 1/3(1989), 259.
- 15) J.E.Castle and D.C.Epler: Corrosion Science, 16(1976), 145.
- 16) 山本博司、国枝 博その他: 防食技術、28(1979), 485.
- 17) 源 堅樹、京原 繁: 火力原子力発電、35(1984), 63.
- 18) A.M.S.E.Din, D.M.Khamis and M.S.Said: Proc. 9th Int. Congr. Met. Corrosion, Vol. 3(1984), 621.
- 19) E.D.Thomas, M.H.Peterson and D.K.Christian: Corrosion/88, paper No. 402 (1988).
- 20) 宮本仁志: 日本海水学会第13回材料構造研究会資料、海水使用熱交換器の現状と問題点(1989.11).

- 21) S.Yamauchi, K.Nagata and S.Sato: Proc. 7th Int. Congr. Met. Corrosion, Vol. 4(1978), 1657.
- 22) 福田敬則、明石正恒：腐食防食／91, 141(1991).
- 23) 福塚敏夫、下郡一利、佐藤広士、上窪文生：R&D/神戸製鋼技報、32, No. 1 (1982), 28.
- 24) 佐藤広士：表面技術、40(1989), 1091.
- 25) 佐藤広士：日本海水学会誌、44(1990), 200.
- 26) 山内重徳、永田公二、佐藤史郎：住友軽金属技報、24, No. 1/2(1983), 6.
- 27) H. Satoh, F. Kamikubo et al.: Titanium Sci. Technol, 2(1985), 1165.
- 28) 山本昇三、副島義行その他：日立造船技報、44(1983), 77.
- 29) 滝 千博、作山秀夫：日本金属学会会報、27(1988), 290.
- 30) 北山司郎、志田善明：住友金属、41(1989), 447.
- 31) Z. Ahmed: Anti-Corros. Method Mater., 33(1986), 4.
- 32) 渡辺幸健、永田公二、中村寿雄、鬼村吉郎：防食技術、25(1976), 323.
- 33) R.A. Bonewitz and E.D. Verink, Jr.: Mater. Performance, 14, No. 8(1975), 16.
- 34) G. Faninger, D. Merz and H. Winter: Int. Conf. Rapidly Quenched Metal, Vol. 2nd, No. 1(1976), 483.
- 35) J.R. Maurer: Proc. Sympo. Advanced Stainless Steels for Seawater Applications (1980), 11.
- 36) 根本力男：日本海水学会第11回材料構造研究会資料、スーパーステンレス鋼、1988年11月.
- 37) 春木仁朗、幸 英昭その他：第36回腐食防食討論会講演集(1989), 283.
- 38) R.M. Davison and J.D. Redmond: Mater. Performance, 27, No. 12(1988), 39.
- 39) J. Olsson and B. Wallen: Desalination, 44(1983), 241.
- 40) S. Nordin: ibid., 44(1983), 255.
- 41) 片平正宏、金子康弘：NKK技報、No. 132(1990), 96.
- 42) T. Hodgkiess and P.S. Chia: Proc. Twelfth Int. Sympo. Desalination and Water Reuse, Malta(1991, April), 267.

- 43) S. V. Carleton, J. A. Manning, Jr.: Corrosion Vol. 1975 No. 41 page
41/1-41/12
- 44) Tom G. Temperley: Desalination, 33(1980) p99-107
- 45) 腐食防食協会資料: 防食技術 1976年5月

4.2 M-3 腐食測定器による腐食に関する研究

M S F 海水淡水化

文献調査研究、その2、M-3

腐食測定器による腐食に関する研究

1992年7月

梅野秀夫

国際協力事業団

S. Basu

Shahreer Ahmed

SALINE WATER CONVERSION CORPORATION

目 次

1. 緒 言	4. 2. 1
2. 調査方法	4. 2. 1
3. 調査結果	4. 2. 2
3.1 M S F 海水淡水化プラント材料の耐食性評価のための腐食・電気	
化学試験装置、各種分析装置などの試験設備の現状	4. 2. 2
3.1.1 実験室レベルの試験設備	4. 2. 2
3.1.2 腐食モニタリング試験設備	4. 2. 38
3.1.3 実機レベル試験設備	4. 2. 73
3.2 S W C C 海水淡水化関連耐食材料研究実施に伴う耐食性評価試験	
設備設置計画の立案	4. 2. 82
3.2.1 実験室レベル試験設備	4. 2. 82
3.2.2 腐食モニタリング試験設備	4. 2. 87
3.2.3 実機レベル試験設備	4. 2. 88
3.2.4 腐食事故解析設備	4. 2. 90
3.3 調査結果のまとめ	4. 2. 93
引用文献	4. 2. 94

表 目 次

表 3.1.1	Planned interval test 法-----	4.2.6
表 3.1.2	腐食生成物除去方法-----	4.2.8
表 3.1.3	腐食単位の換算表-----	4.2.9
表 3.1.4	Henkeの孔食表示法-----	4.2.9
表 3.1.5	ASTM regulation for nonferrous metals.-----	4.2.11
表 3.1.6	応力腐食割れ試験液-----	4.2.24
表 3.1.7	Features of various corrosion monitoring techniques.-----	4.2.39
表 3.1.8	主な市販のイオンセンサ-----	4.2.51
表 3.1.9	Corrosion rate in Units 1 and 2 when iron is added (mpy)-----	4.2.51
表 3.1.10	Results obtained in industrial cooling water system using a general-purpose corrosion rate indicator.-----	4.2.64
表 3.1.11	Comparison of corrosion rate at actual plants.--	4.2.65
表 3.1.12	Comparison of corrosion rate determined from linear polarization resistors and that of immersion test specimens at different places of a scrubber (carbon steel, stainless steel).--	4.2.66
表 3.1.13	Relationship between corrosion rate factors determined by the coulometric method and by the conventional polarization resistant method.-----	4.2.69
表 3.1.14	Design parameter of field test plant.-----	4.2.80

目 次

図 3.1.1	浸漬試験用装置-----	4.2.4
図 3.1.2	冷却水圧を利用した自動管理法-----	4.2.4
図 3.1.3	腐食減量の求め方-----	4.2.7
図 3.1.4	部分浸漬試験における液面レベル保持方法-----	4.2.11
図 3.1.5	交互浸漬簡便法-----	4.2.12
図 3.1.6	回転円盤式液ジェット衝撃試験機-----	4.2.12
図 3.1.7	噴流式 E-C (エロージョン-フロージョン) 試験装置--	4.2.15
図 3.1.8	すきま噴流式 E-C 試験機の概略(a)と試験部(b)-----	4.2.16
図 3.1.9	噴流・ループ式スラリー E-C 試験装置-----	4.2.17
図 3.1.10	Venturi tube type cavitation test section.-----	4.2.19
図 3.1.11	回転円板法 (気-液系) -----	4.2.20
図 3.1.12	磁歪振動式キャビテーション・エロージョン試験装置--	4.2.21
図 3.1.13	噴流法-----	4.2.23
図 3.1.14	レバー式定荷重法-----	4.2.25
図 3.1.15	定ひずみ用試験片の一例-----	4.2.27
図 3.1.16	定ひずみ保持用治具-----	4.2.28
図 3.1.17	すきま効果を与えるための改良形定ひずみ試験法-----	4.2.29
図 3.1.18	C-ring型定ひずみ試験法を用いたWicking test 法-----	4.2.30
図 3.1.19	4点支持方法-----	4.2.31
図 3.1.20	低歪速度試験法-----	4.2.31
図 3.1.21	伝熱面腐食試験装置の概略-----	4.2.33
図 3.1.22	スチーム加熱による沸騰伝熱面腐食試験装置-----	4.2.35
図 3.1.23	沸点および沸点以下の伝熱面腐食試験装置-----	4.2.36
図 3.1.24	流動条件下の伝熱面腐食試験-----	4.2.37
図 3.1.25	Measuring gauge by electric resistance method.----	4.2.41
図 3.1.26	スプール保持具および試験片の例-----	4.2.43

図 3.1.27	配管用保持具および試験片の例 ⁵⁾ -----	4.2.43
図 3.1.28	放射線透過法による配管の厚み測定-----	4.2.45
図 3.1.29	X線透過フィルムの濃度から残存厚みを求める基準図--	4.2.47
図 3.1.30	金属板の厚さ測定法-----	4.2.48
図 3.1.31	イオンセンサーの構成-----	4.2.50
図 3.1.32	イオンセンサーの測定システム-----	4.2.50
図 3.1.33	Hydrogen probe.-----	4.2.53
図 3.1.34	Relationship between hydrogen content on the corroded surface and corrosion rate determined by the supersonic thickness measuring equipment at an actual plant(carbon steel).-----	4.2.53
図 3.1.35	発光分析装置の基本構成-----	4.2.54
図 3.1.36	I C P 発光分析装置の放電管-----	4.2.54
図 3.1.37	超小型カチの外觀-----	4.2.55
図 3.1.38	Electrode system and measuring apparatus.-----	4.2.57
図 3.1.39	定電位分極特性測定のプロック図-----	4.2.59
図 3.1.40	ターフェル外挿法による腐食電流の測定例-----	4.2.61
図 3.1.41	拡散限界電流からの腐食電流の測定例-----	4.2.61
図 3.1.42	Electrode system and measuring apparatus.-----	4.2.63
図 3.1.43	Equivalent circuit of corroding electrode.-----	4.2.67
図 3.1.44	Impedance locus chart of various corrosion reactions.-----	4.2.67
図 3.1.45	Example of measurement circuit for AC method using 2-electrode method.-----	4.2.67
図 3.1.46	Relationship between monitored corrosion rates by the AC impedance method and corrosion losses of various metals under various environments.-----	4.2.70
図 3.1.47	Block diagram of coulostat equipment.-----	4.2.71

☒ 3.1.48	Block diagram of polarization resistance measuring apparatus.-----	4.2.72
☒ 3.1.49	Typical potential response waveform.-----	4.2.72
☒ 3.1.50	Simplified flow sheet of loop test plant.-----	4.2.74
☒ 3.1.51	Test specimens and holder in test section of loop test plant.-----	4.2.74
☒ 3.1.52	Test tubes in brine heater of loop test plant.-----	4.2.75
☒ 3.1.53	Simplified flow sheet of the pilot test loop.-----	4.2.75
☒ 3.1.54	Annotated flow circuit diagram.-----	4.2.77
☒ 3.1.55	Cross section of a coated specimen.-----	4.2.77
☒ 3.1.56	Specimen chamber constructed from glass and epoxy resin.-----	4.2.78
☒ 3.1.57	Specimen chamber constructed from glass and PTFE.-----	4.2.78
☒ 3.1.58	Simplified flow sheet of field test plant.-----	4.2.79
☒ 3.1.59	Field test plant.-----	4.2.79
☒ 3.2.1	Potential operation(a) and current change(b) when repassivation potential(E_R) is measured.-----	4.2.84
☒ 3.2.2	Spot welded specimen for crevice corrosion test.--	4.2.86

1. 緒言

一般にプラント・設備あるいは構造物を構成する金属材料は、ほとんどの環境においてその環境との相互作用により劣化し、いわゆる腐食現象がおこる。この現象自体は避け得ないものであるため、材料の選択と環境の制御により腐食を最小限度に止め、腐食による致命的事故を避ける努力がなされている。したがってプラント材料の耐食性評価のためには、その環境下における腐食状況の判定が最も重要な課題となる。

多段フラッシュ蒸発法海水淡水化プラント(MSF)の材料の場合にも適正な耐食材料の評価・選定のためには、まず正確な腐食状況の判定をするべく、そのための評価方法とこれを実施する設備の設置が必要である。

したがって、本研究では、テーマ(M-2)関連調査で立案されるSWCC海水淡水化関連耐食材料の研究開発計画を実施する上で必要な耐食性評価試験設備の現状のレベルを調査し、SWCCが今後さらに備えるべき耐食性評価試験設備設置計画を検討・立案する。

2. 調査方法

文献調査するデータベースとしては、現在、日本ではJOISが、また米国ではDIALOGが著名で、本調査のためにも最も適している。

したがって、これらデータベースに蓄積されている膨大な情報(JOIS約700万件、DIALOG 1000万件以上)の中から上記目的に沿った文献を種々のキーワードおよびそれらの組み合わせによって検索する。同時にこれらには入力されていないが、各材料メーカーから発行されるPR資料にも有効なデータが発見されることがあるので、これらにも注目することとする。

3. 調査結果

3. 1 MSF海水淡水化プラント材料の耐食性評価のための腐食・電気化学試験装置、各種分析装置などの試験設備の現状

MSF海水淡水化プラントは高温の流動／静止海水を取り扱うため、使用材料、特に金属材料の耐食性評価は最も重要な課題のひとつである。材料の寿命評価や適正材料の選定に際しては使用目的に応じて適切な腐食試験設備を用いて耐食性の評価を行ない、問題となる腐食形態や腐食進展速度を正確に把握する必要がある。

本調査では腐食試験設備を

①実験室レベルの基礎的な試験設備

②実験室あるいは実機において腐食進展状況を追跡するためのモニタリング設備

③実機レベルの大規模な試験設備

に大別し、それぞれについて文献調査により日本で最近広く行なわれている腐食試験設備を主体に現状の技術レベルを取り纏めると共に、今後SWCCにおいて設置が望まれる腐食試験設備についての提言を行なうこととした。

なお、文献調査に際しては最近日本で公表された文献を主体に収集し取り纏めを行なった。

3. 1. 1 実験室レベルの試験設備

材料の耐食性を基礎的に評価するための実験室レベルの腐食試験設備の数は実に莫大であり、これを逐一説明することは本調査の目的ではない。必要があれば専門書を参照されたい。ここでは、MSF海水淡水化プラント用材料の耐食性評価上必要と考えられる、①浸漬腐食試験、②交互浸漬試験、③機械的作用を伴う腐食試験、④応力腐食割れ試験および⑤伝熱面腐食試験に限定し、それらに用いられる代表的な試験設備と実施上の留意事項について現状レベルを簡単に取り纏めることとした。

(1) 浸漬腐食試験¹⁻⁴⁾

a) 全浸漬試験

試験片の形状はどのようなものでもよいが、データの再現性、製作の容易さ、重量の減少量などを考慮して平板とする。一般には $30 \times 30 \times t$ mm あるいは $20 \times 40 \times t$ mm 程度の試験片が便利である。孔食が問題となる場合は、試験片の寸法は特に重要で、面積が大きいほど深い孔食が発生しやすい(寸法効果)。試験条件として温度、流動速度、通気度などが因子となる。これらの設定には恒温槽、マントルヒータ、マグネチックスターラ、ガス吹き込みなどの通常の化学実験技術が利用できる。また温度が高いときには、還流コンデンサを設置する。代表的な設計例を図3.1.1に示す。図3.1.1の(a)では液相温度測定、雰囲気ガス吹き込み口、還流コンデンサの他に予備孔が設けてある。また試験片設置位置も目的に応じて液中、気液界面、気相中と変えられる。沸騰条件などで連続試験をする場合には、冷却水圧や水温などの検出装置をつけ、自動的に保守管理するとよい。図3.1.2は、冷却水圧が低下したとき、自動的に加熱電源が切れるようにした例である。試験溶液量は腐食性成分の消耗、あるいは腐食生成物の蓄積などによる液の変化がその後の腐食に影響することを考慮して決定し、必要に応じて一定期間ごとに更新したり、定量ポンプなどを用いて連続的に注入、または循環したりする。しかし必要以上に液を更新することは避けるべきである。比液量は試料面積に関係し、 $20 \text{ ml/cm}^2 \sim 40 \text{ ml/cm}^2$ とする。試験片はできるだけ一つの試験容器当たり一種類とする。数種の異種金属を同一容器内に浸漬すると、腐食生成物が他の試料の腐食速度に影響を与えることがある。例えば、銅の腐食生成物はチタンやステンレス鋼の腐食速度を減少させ、アルミニウムのそれを促進する。試験片は相互に物理的、電氣的に絶縁する。間隙腐食を生じやすい試験では試験片の保持法に一層の配慮が必要である。保持具材にはセラミック、ガラス、ふっそ樹脂などを用いる。

試験期間の決定は重要な問題である。酸性溶液中における鉄の腐食の様に、腐食速度が時間的に一定であれば、短期間の試験で耐食性を評価できるが、一般には表面被膜の存在、腐食生成物の付着などで腐食速度は経時的に変化する。例え

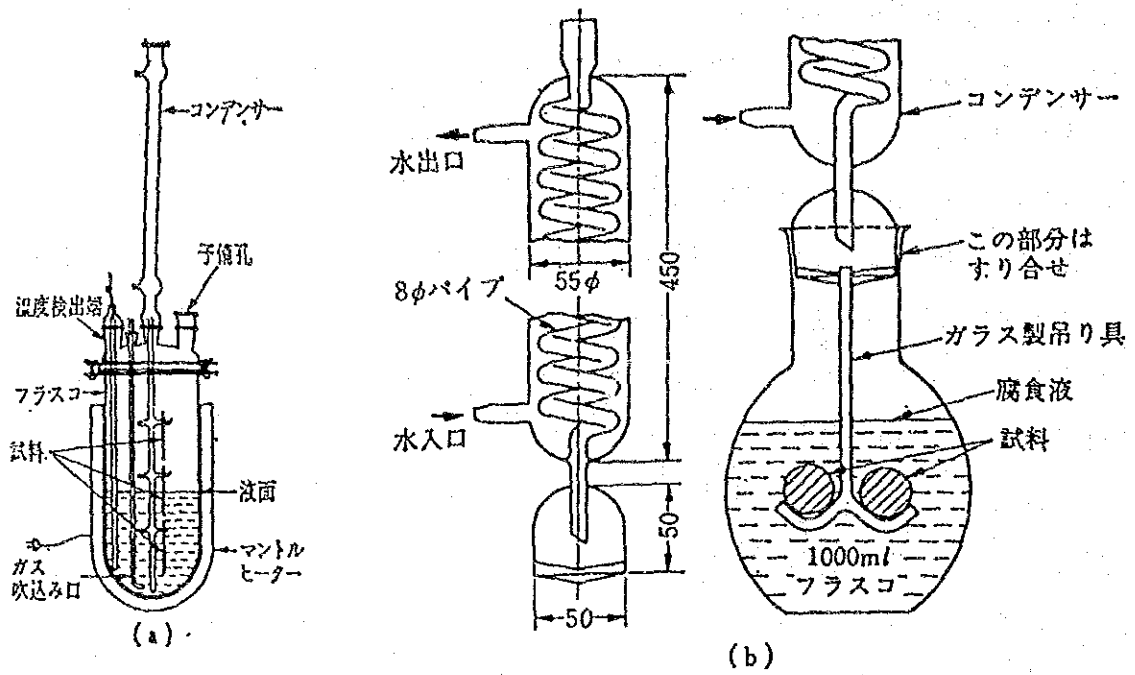


図 3.1.1 浸漬試験用装置¹⁾

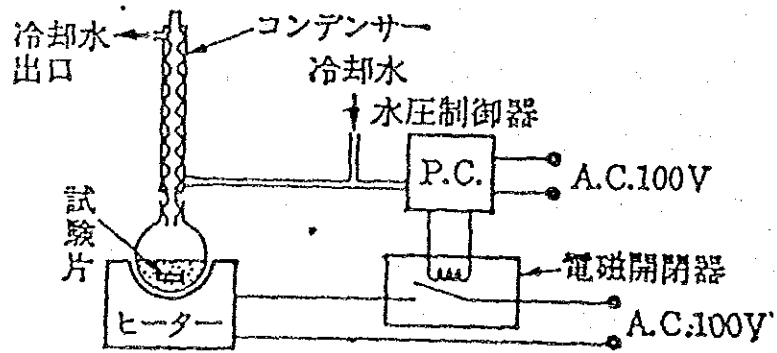


図 3.1.2 冷却水圧を利用した自動管理法¹⁾

ば、硫酸中の鉛は初期に激しく腐食し、その後保護皮膜を形成する。また試料にめっきをして試験する時にはめっき層の厚さとその寿命の関係を正確に求める必要がある。めっき層の保護能力がなくなると急に激しく腐食する。一般的な試験期間は天秤の感度に対して十分な重量減少が得られる場合には 48~168 時間程度である。経時変化を容易に判定する方法がWachterとTresederによって発表されている。これは「planned interval test」といい、手順と結果に対する評価法を表3.1.1に示す。

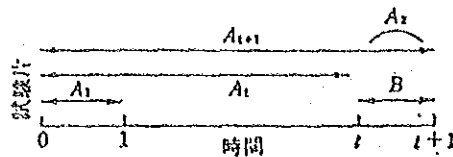
試験終了後試験片を洗浄し腐食量を求めるが、洗浄前に外観を観察し、記録する。このことは孔食や濃度差電池腐食の様な局部腐食を評価するのに役立つ。洗浄手順は腐食生成物の固着性により異なるが、機械的、化学的、あるいは電気化学的手法により生成物を除去する。いずれの方法をとるにしても、下地金属に与える影響をあらかじめブランクを用いて調べたり、重量減少の経時変化を求める必要がある。図3.1.3は洗浄時間に対する重量変化から、真の腐食減量を求めた例である。各種金属、合金の試験後の腐食生成物除去法を表3.1.2に示す。

結果の評価は重量減少（腐食度： $g/m^2/h$, $mdd [mg/dm^2/day]$)あるいは侵食度（ mm/y , $ipy [inch/y]$)で示す。腐食度の換算表を表3.1.3に示す。一般に腐食速度は時間的に変るので、一週間程度の試験で年間の侵食度を外挿するのは誤りをおかす原因となるから、試験期間を付記すべきである。また全面腐食のみの場合は、この様な表示でよいが、局部腐食が問題の場合には孔食などの形状、分布、深さなどを調査する必要がある。孔食の程度を明確に表示することは難しいが、Champion、Henke、石油学会などの表示法がある。表3.1.4にHenkeによる孔食表示法の例を示す。粒界腐食、脱成分腐食が問題の場合は検鏡試験が有効である。

b) 部分浸漬試験

金属容器の壁は液とガスの両者に接することが多く、しかもその界面において異常な腐食を生ずることがあるので、この条件即ち部分浸漬の状態で耐食試験を行う必要がある。特にアルミ合金ではこの種の水線部腐食が著しい場合が多いので注意を要する。比較的長期間の部分浸漬を行う場合は水分の蒸発により水線部が降下してゆくので、F.A.Championは図3.1.4の装置によって水を補給し、水位を

表 3.1.1 Planned interval test 法 1)



一種の試験片はすべて同じ腐食溶液中におく。規定の試験条件は、 $t+1$ 時間完全に一定に保持する。 A_1, A_t, A_{t+1}, B はそれぞれの試験片が受けた腐食程度を、 A_2 は A_{t+1} から A_t を差し引いて算出する。

腐食試験中に生じる状況		判 定
溶液の腐食性	変化なし	$A_1 = B$
	減少	$B < A_1$
	増加	$A_1 < B$
金属材料の腐食性	変化なし	$A_2 = B$
	減少	$A_2 < B$
	増加	$B < A_2$

条件の組み合わせ

溶液の腐食性	金属材料の腐食性	判 定
1) 変化なし	変化なし	$A_1 = A_2 = B$
2) 変化なし	減少	$A_2 < A_1 = B$
3) 変化なし	増加	$A_1 = B < A_2$
4) 減少	変化なし	$A_2 = B < A_1$
5) 減少	減少	$A_2 < B < A_1$
6) 減少	増加	$A_1 > B < A_2$
7) 増加	変化なし	$A_1 < A_2 = B$
8) 増加	減少	$A_1 < B > A_2$
9) 増加	増加	$A_1 < B < A_2$

計画的間隔腐食試験の例

条件：2枚の低炭素鋼片 314×3 [in] 10% AlCl_3 , 90% SbCl_5 混合液 200ml 中に乾燥 HCl ガスを大気圧で吹込んで浸漬，温度 90°C

間 隔	重 量 減	腐 食	見掛の腐食速度
[day]	[mg]	[mil]	[mil/yr]
A_1 0-1	1080	1.69	620
A_t 0-3	1430	2.24	270
A_{t+1} 0-4	1460	2.29	210
B 3-4	70	0.11	40
A_2 計算3-4	30	0.05	18

$$A_2 < B < A_1$$

$$0.05 < 0.11 < 1.69$$

従って試験中溶液の腐食性はいちじるしく減少し、また鋼表面に局所的な保護皮膜の形成がみられたことを示す

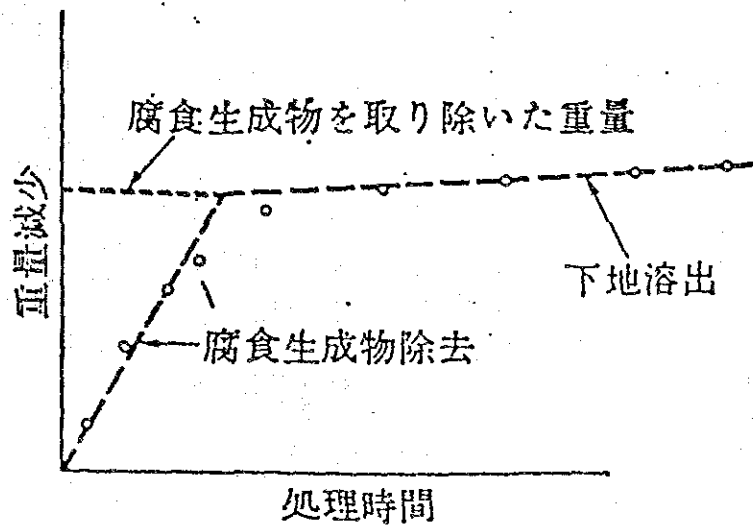


図3.1.3 腐食減量の求め方¹⁾

表 3.1.2 腐食生成物除去方法¹⁾

材 質	薬 品	時 間	温 度	備 考
アルミニウムおよびアルミニウム合金	70% HNO ₃ — または —	2~3分	常 温	その後軽くこする
	2%CrO ₃ , 5%H ₃ PO ₄ 溶液	10 分	175~185°F (79~85°C)	酸化皮膜がHNO ₃ 処理でとれない場合 に使用 その後前記の70% HNO ₃ 処理
銅および銅合金	15~20% HCl — または —	2~3分	常 温	その後軽くこする
	5~10% H ₂ SO ₄	2~3分	常 温	その後軽くこする
鉛および鉛合金	1%酢酸 — または —	10 分	沸 と う	その後軽くこする PbO の除去
	5%酢酸アンモニウム — または —	5 分	高 温	その後軽くこする PbO, PbSO ₄ の除去
	80g/l NaOH 50g/l マニトール 0.62g/l ヒドラジン硫酸塩	30 分 または きれいになるまで	沸 と う	その後軽くこする
鉄 および 鋼	20% NaOH 200g/l 亜鉛末 — または —	5 分	沸 と う	—
	濃塩酸 50g/l SnCl ₂ + 20g/l SbCl ₃	きれいになるまで	低 温	—
マグネシウムおよびマグネシウム合金	15%CrO ₃ 1%AgCrO ₃ 溶液	15 分	沸 と う	—
ニッケルおよびニッケル合金	15~20% HCl — または —	きれいになるまで	常 温	—
	10% H ₂ SO ₄	きれいになるまで	常 温	—
ステンレス鋼	10% HNO ₃	きれいになるまで	140°F(60°C)	塩化物の混入を避ける
すずおよびすず合金	15% Na ₃ PO ₄	10 分	沸 と う	その後軽くこする
亜鉛	10%NH ₄ Cl 続いて5% CrO ₃ 1%AgNO ₃ 溶液 — または —	5 分 20 秒	常 温 沸 と う	その後軽くこする —
	飽和酢酸アンモニウム — または —	きれいになるまで	常 温	その後軽くこする
	100g/l NaOH	15 分	常 温	—

表3.1.3 腐食単位の換算表¹⁾

D: 比重 $A \times f = B$ f: 表中の数値

A \ B	腐 食 度				侵 食 度		
	g/m ² ·h	g/m ² ·day	mdd	g/m ² ·year	mm/year	ipy	ipm
g/m ² ·h	1	24	240	8760	8.76/D	0.345/D	0.0287/D
g/m ² ·day	0.0417	1	10	365	0.365/D	0.0144/D	0.0012/D
mdd	0.00417	0.1	1	36.5	0.0365/D	0.00144/D	0.00012/D
g/m ² ·year	0.000114	0.00274	0.0274	1	0.001/D	0.0000394/D	0.00000328/D
mm/year	0.114D	2.74D	27.4D	1000D	1	0.0394	0.00328
ipy	2.90D	69.6D	696D	25400D	25.4	1	0.0832
ipm	34.8D	835D	8350D	305000D	305	12	1

表3.1.4 Henkeの孔食表示法¹⁾

項 目	記号	表 示 法	表示例 84S152101
孔食深さ	AAA	孔食深さ/元の板厚 [%]	$\frac{84}{AA}$ 孔食の深さは元の板厚の84%まで達している
孔食壁の形状	B	急傾配(steep) [S]	$\frac{S}{S/G}$ 孔壁は急傾斜
		ゆるやか(gradual) [G]	
孔食面積	CC	孔食面積/全試料面積 [%]	$\frac{15}{CC}$ 全表面積のうち15%は孔食
成長速度	DD	1年間当たりの孔食深さ/元の板厚 [%]	$\frac{21}{DD}$ 1年間に元の板厚の21%ずつ孔食が深くなる
孔食の大きさ	EE	標準材に合わせてラック付ける 01~09	$\frac{01}{EE}$ サイズ01級 84/21=4 (経過年数)

±0.1 mm の精度で保持した。水線部腐食が相当著しい場合は試片の中央部が水線となるよう位置し、水線部をなるべく厳密に維持して腐食を集中させ抗張力の減少を測定すれば、この種の腐食度合いが明瞭に示される。

(2) 交互浸漬試験 (乾燥繰り返し試験)^{2, 4)}

金属表面が浸漬と乾燥を繰り返す環境も実地において多く見られるが、この条件をある程度再現するものが交互浸漬試験である。この試験法は、その他水溶液による腐食を促進させるために使用することもあるが、それは浸漬と乾燥の繰り返しにより酸素や炭酸ガスの作用が強くなるからである。またこの方法は地金に対して陽極的な金属被覆の耐食性検知法としても用いられる。それはこの種の被覆は表面が電解質溶液で覆われているときはピンホールがあっても有効に防食するが、乾燥の過程ではピンホールの部分で腐食が進行しやすく、優劣の差が迅速に表れるからである(例えば、亜鉛めっき鋼の検査、塩化アンモン溶液により 1 サイクル 15 分、浸漬時間 20 秒)。

この試験法で問題となるのは浸漬時間と乾燥期間の決定で、両者の割合および 1 サイクルの時間は研究者により著しい差がある。一例として非金属に対する ASTM の規定を示すと表 3.1.5 のごとくで、A は乾燥期が短く試片の腐食を早める場合、B は乾燥期が長く腐食を遅らせる場合である。要するにこの様なサイクルについていかに研究しても実地条件とまったく同一にはできないわけで、一種の比較試験、促進試験としての意味を持たせれば十分であるから、結果の再現性に重点を置けばよいと考えられる。従来の研究によれば液上の温度と湿度が再現性に大きな影響を持つといわれている。なお試片の乾燥を促進するために輻射熱を利用することも行われているが、この様な装置の複雑化は却って再現性を害することがあるので注意を要する(他の実験室で全く同様の条件を再現しがたい)。

交互浸漬の方法としては液を上下させる方法(これには水位のみを上下させる場合と容器ごと上下させる場合とがある)もあるが、一般的には試片を上下させる場合が多い。試片を上下させる最も簡単な方法には図 3.1.5 に示すものもあるが、普通は回転する車輪状の物に試片を付ける方法、クランク、カムあるいはギヤー

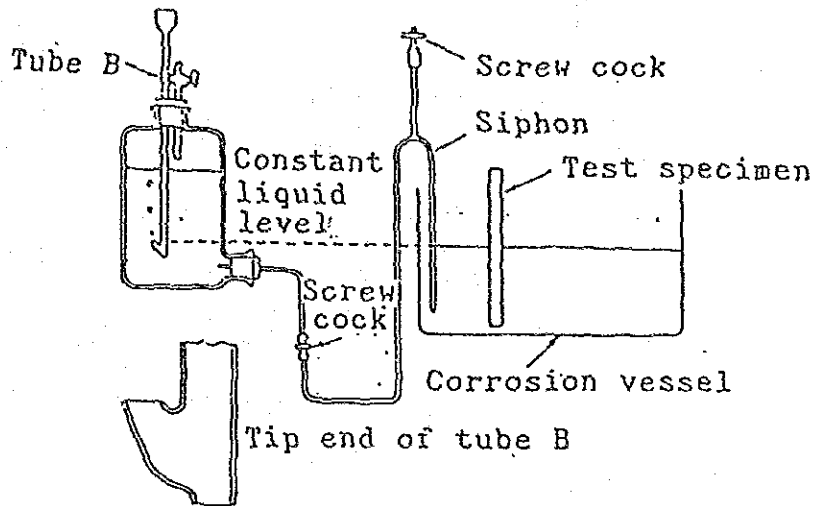


図3.1.4 部分浸漬試験における液面レベル保持方法²⁾

表3.1.5 ASTM regulation for nonferrous metals.²⁾

	1 cycle	Immersion	Drying
A	1~3 min	0.5 min	0.5~2.5 min
B	3~6 min	1~2 min	2~4 min

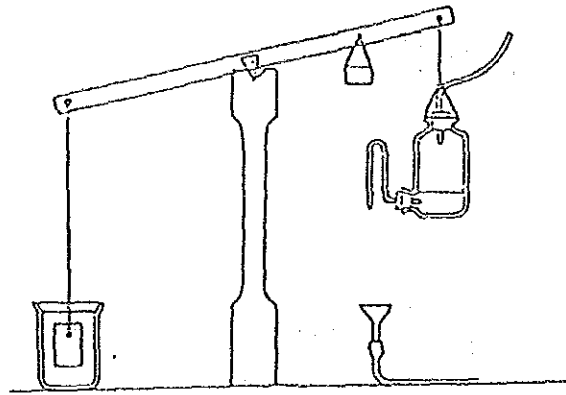


図3.1.5 交互浸漬簡便法²⁾

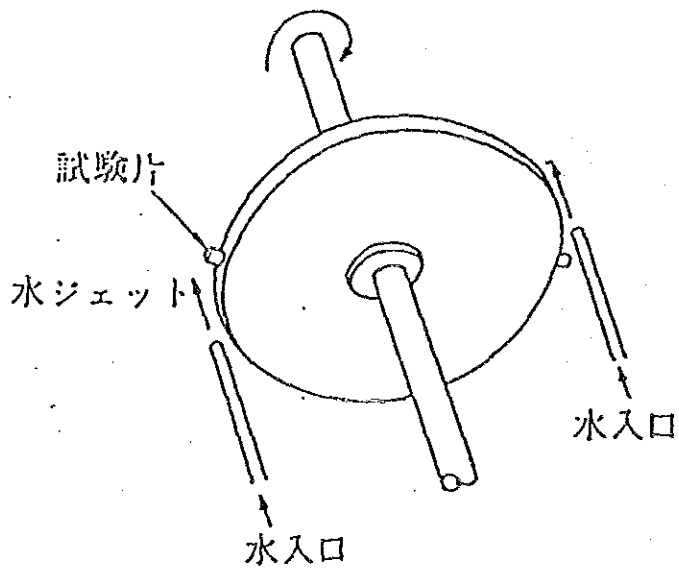


図3.1.6 回転円盤式液ジェット衝撃試験機⁵⁾

ドモータで垂直に上下させる方法などがよく用いられる。いずれにしる試片の下部は上部に比べ浸漬期間が長く、また乾燥期間中も水滴は下部に集中するので乾きはおそく最も腐食しやすい。従って結果の評価に当たってはこの点を念頭におく必要がある。

(3) 機械的作用を伴う腐食試験⁵⁻²⁰⁾

本節では単なる流動環境下の腐食試験ではなく、液体の衝突や摩擦などの機械的な作用により金属表面の保護皮膜が破壊、除去されて腐食が加速される現象、すなわちエロージョン・コロージョンの試験法を示す。腐食防食協会エロージョン・コロージョン試験法分科会では、エロージョン・コロージョン試験法について検討した結果、流体や試験片の動きにより、回転式、攪拌式、噴流（ジェット）式、振動式、ループ（循環流動）式の5種類に分類されることを示した。

以下に、エロージョン・コロージョンおよび腐食を伴うエロージョンに関する試験法について示す。いずれの試験においても結果は損傷量（重量損失または体積損失）と試験時間の関係で示される。

a) 流速試験（エロージョン・コロージョン試験）

1) 液滴、液ジェット

液ジェットの衝突による損傷試験で、ASTM G 73-82 に "liquid impingement erosion testing" として規格されているが、衝突速度 50 m/s ~ 1000 m/s の高速域ではエロージョン・コロージョンというよりもエロージョン試験となる。

図3.1.6に回転円盤式試験装置の例を示す。回転する円盤の周りに取り付けられた試験片が円形のノズル孔（0.1 ~ 5 mm）から流出する液（水）ジェットを切ることでより繰返し衝撃が与えられるようにしたもので、試験片は曲面（エロホイール、円柱）または平面のものが目的に応じて使用される。

流速 20 m/s 以下のエロージョン・コロージョン試験には管路にいるループ式の試験装置が使用され、電気化学的測定も併用される。

2) 固-液系

液体中に固体粒子を含むスラリーのような系のエロージョン・コロージョン試

験法を示す。この系では、回転式、攪拌式、噴流式およびループ式が使われている。

① 回転式：試験片がスラリー中で回転する方式であり、立て型と横型がある。立て型試験機の例では円柱状試験片（ $6\phi \times 30\text{ mm}$ ）の回転は電磁誘導方式によりノンシールで行なわれる。ドラムタイプのものでは試験片はドラム壁または回転翼に取り付け、これを単独に回転させる場合と、両者を互いに逆回転させる場合がある。一度に多数の試験片の取り付けが可能であるが、流動状態が複雑な点に問題がある。

② 攪拌式：試験片は槽内に固定し、攪拌器を使ってスラリーを流動させる方式である。複数の短冊形の試験片を槽内に垂直に保持し、攪拌機を回転させ、スラリーを試験片に衝突させる。流速、温度、試験片の設定角度など実験条件のコントロール、電気化学的測定が可能である。

③ 噴流式（ジェット式）：スラリージェットを試験片に衝突させる方式である。図3.1.7はエロージョン・コロージョン試験法分科会で考案試作された試験機である。ポンプの羽根車からのジェット流を周辺に設置した複数の試験片に衝突させるもので、実験条件のコントロール、電気化学的測定も可能であり、材料選定のための迅速試験法として推奨される。図3.1.8はすきま噴流試験装置である。この装置では上澄液だけが循環されるのでポンプなどに損傷を与えない利点がある。

④ ループ式：噴流式もループ式に属するが、ループ式の管路内にスラリーをポンプで循環させるタイプがある（図3.1.9）。管路の一部の直管または曲がり管を試験部とするか、または管路内に試験片を挿入する。実験条件のコントロール、電気化学的測定も可能である。ループ式は実装置とのシュミレーションや装置設計のためのデータを得ることを目的としているため、一般に①から③に比べて大型で使用液量も多い。

b) キャピテーション・エロージョン試験

エロージョンの中で特に問題となるのはキャピテーション・エロージョンであり、これは急速に運動する金属表面の一部に圧力の急変が起こって気泡が生じ、圧力の高いところで気泡が消滅する状態が急速に繰返される時に生ずる衝撃圧に

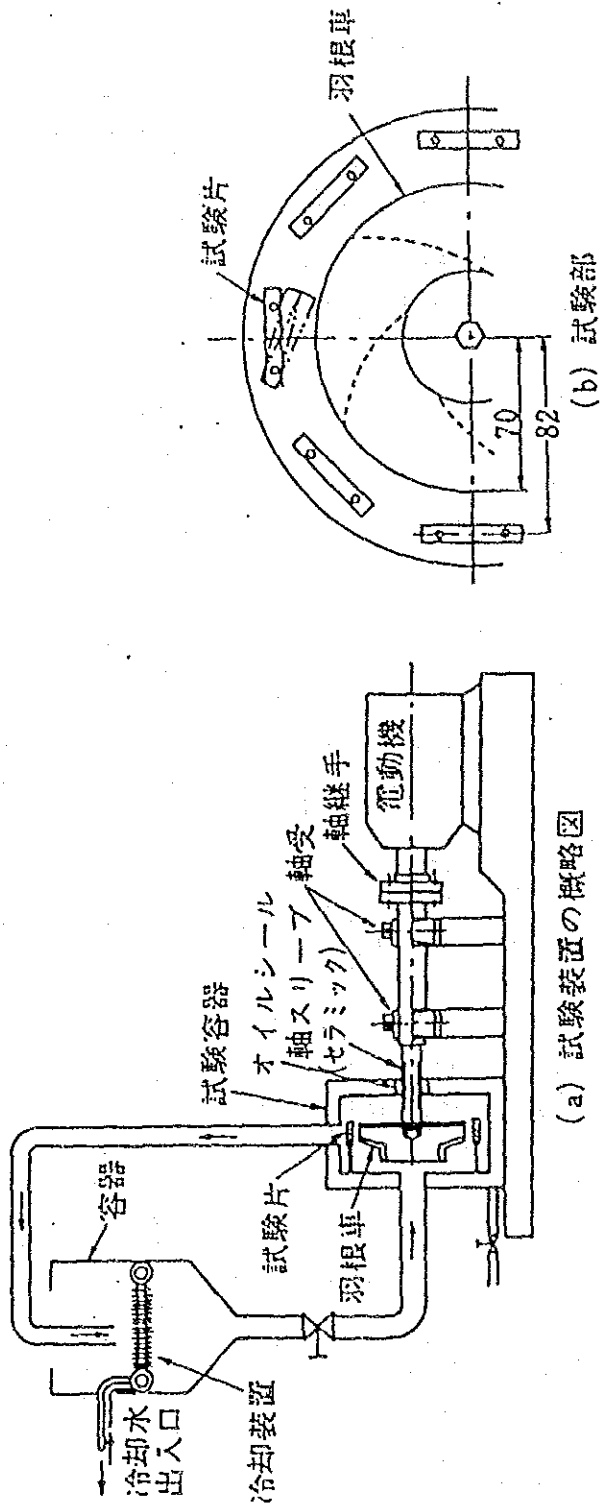
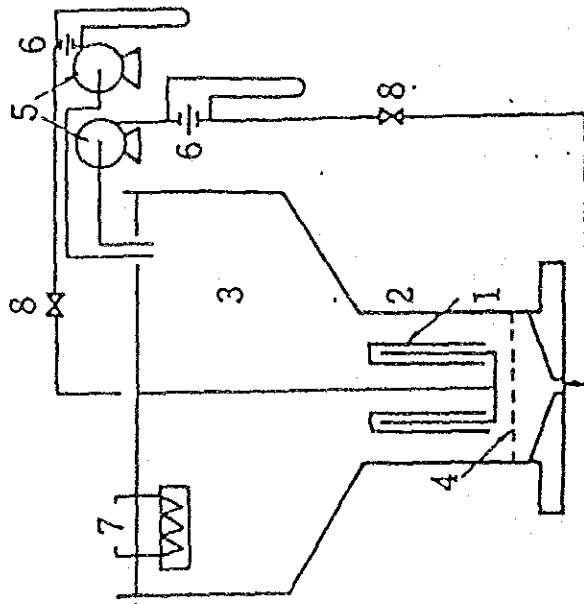
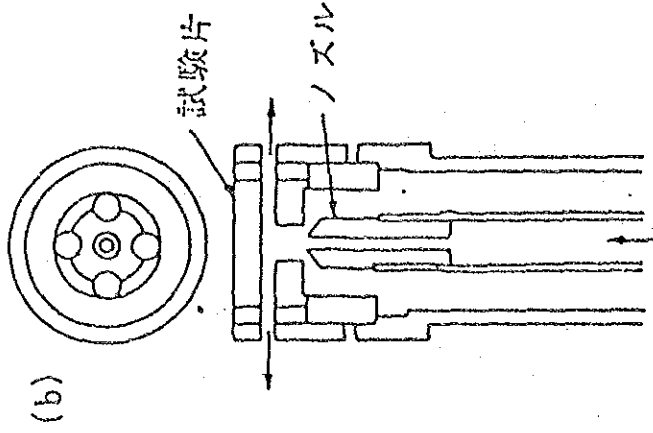


図3.1.7 噴流式E-C (エロージョン-コロージョン) 試験装置⁵⁾

(a)



- 1. 試験部
- 2. 流動床
- 3. 沈降分離器
- 4. ディスターター
- 5. ポンプ
- 6. ベンチュリー
- 7. ヒーター
- 8. バルブ



(b)

図3.1.8 すきま噴流式E-C試験機の概略(a)と試験部(b)⁵⁾

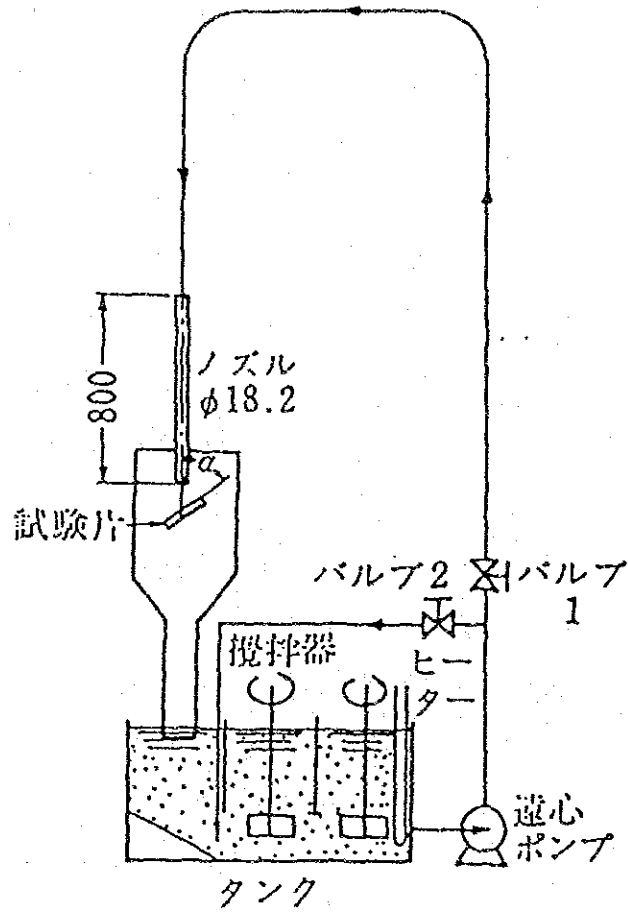


図3.1.9 噴流・ループ式スラリーE-C試験装置⁵⁾

よって損傷を起こすものであり、気-液系でのエロージョンであるといえる。腐食が関与する場合にはキャビテーション・エロージョン・コロージョンと呼ばれている。キャビテーション・エロージョン試験法としては次のような方法がある。

1) ベンチュリー管法

ベンチュリー管法は、古くから種々の試験に用いられてきた代表的なものである。図3.1.10はベンチュリー式キャビテーション試験部を示したもので、高速流水が局部的に狭い通路を通過するとき生ずる乱流の位置に設定した試験片の損傷を調べることができる。ウォータートンネル法では試験管路内の中心部に球または円筒状の試験片を挿入して、キャビテーション気泡の発生および消失を起こさせる。以上の高速液体によるループ式の方法は、運転操作が複雑であり、実験に長時間を要すが、実験条件を設定しやすく、キャビテーション・エロージョン・コロージョンの研究に適しており、バルブポンプ、配管材料、船舶における流動海水によるエロージョン、耐食などの諸研究に利用されている。

2) 回転円盤法

図3.1.11のように円盤に試験片を取付けて密閉した液槽内で高速回転させる方法である。装置が簡単であり、試験片を同時に多数取付けることが可能である。相対速度が判明しているので実地との関連性も考慮できるが、回転運動のため電気化学的測定が困難である。

3) 振動法

振動法は、従来から耐エロージョン材料選択のための迅速試験法として最も慣用されており、ASTM G 32-77 (Standard Method of Vibratory Cavitation Erosion Test) に規格化されている。図3.1.12に磁歪振動試験装置を示す。ニッケル管を磁歪効果によって高い周波数で振動させ、この振動がホーンを経て液体に接する試験片に伝えられ試験片の下面で気泡の発生消失が繰返されて損傷を生ずる。試験時間が短かく、試験片が小型であり、試験液が少量で済むという特徴があるが、実験条件が変えにくく、試験状態と実地の流速等との関連が余り明瞭でないので実物の模型試験には不適當で、材質の比較試験として使用すべきである。

4) 噴流(ジェット)法

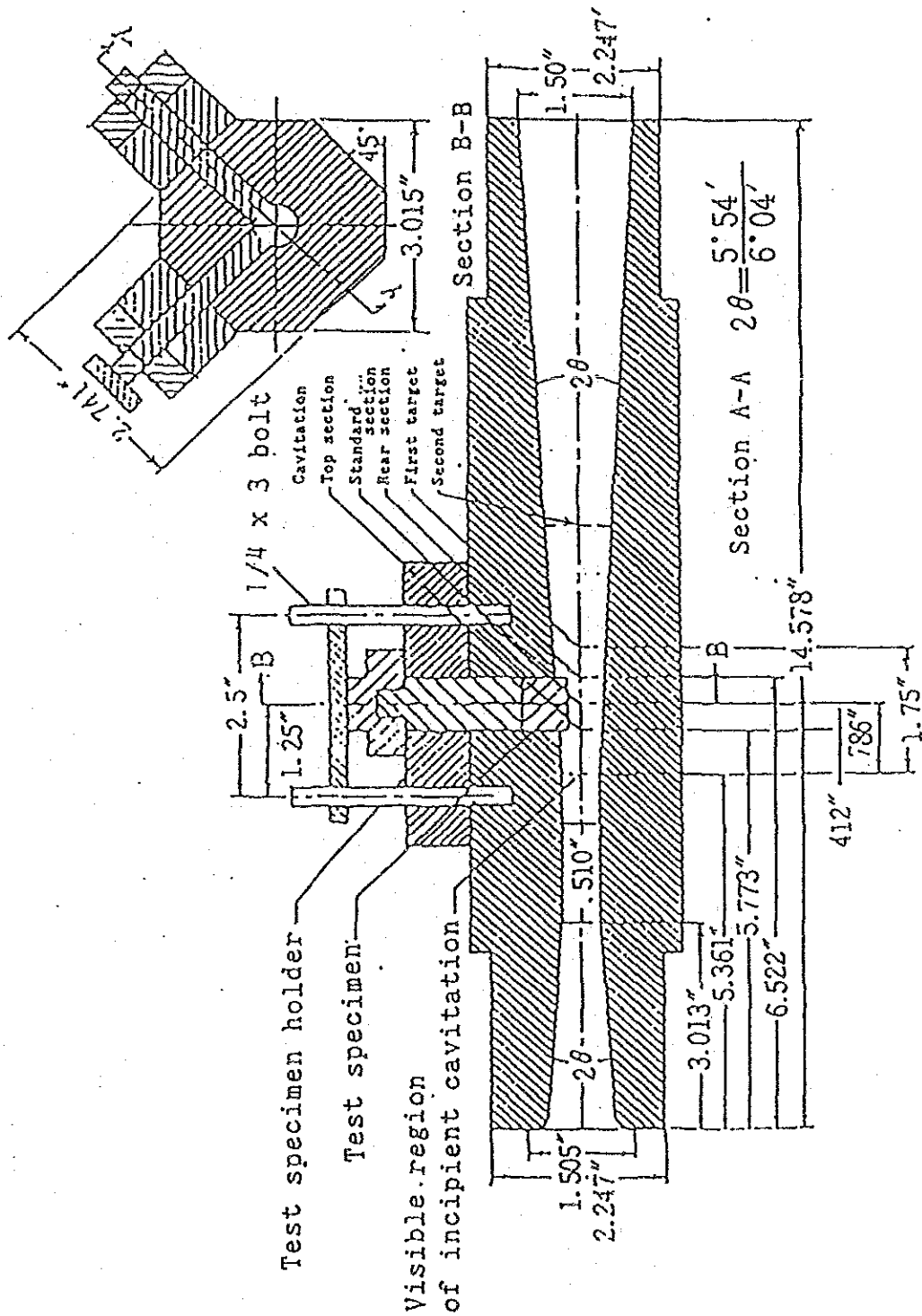


图 3.1.10 Venturi tube type cavitation test section ²⁰⁾

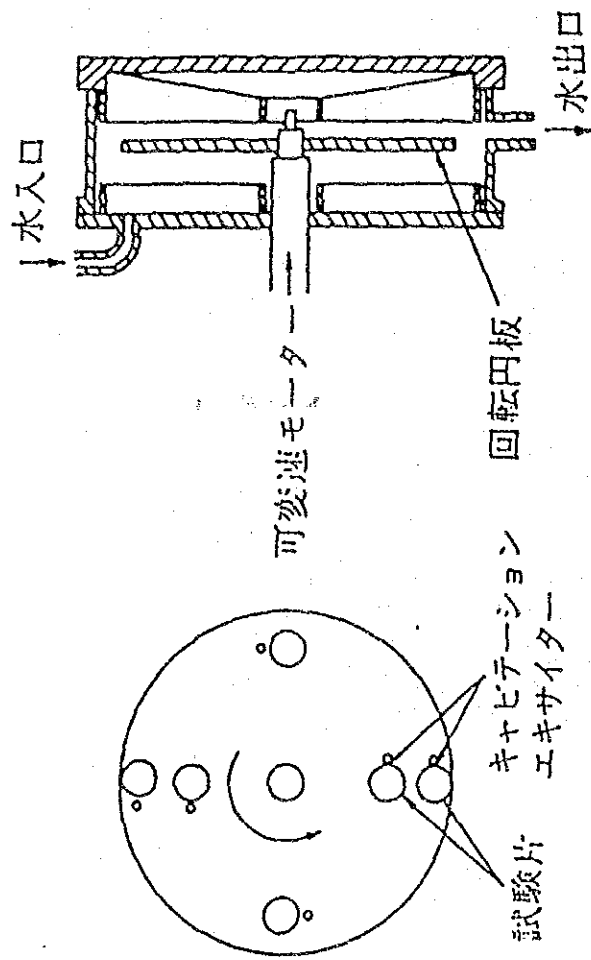


図3.1.11 回転円板法（気-液系）⁵⁾

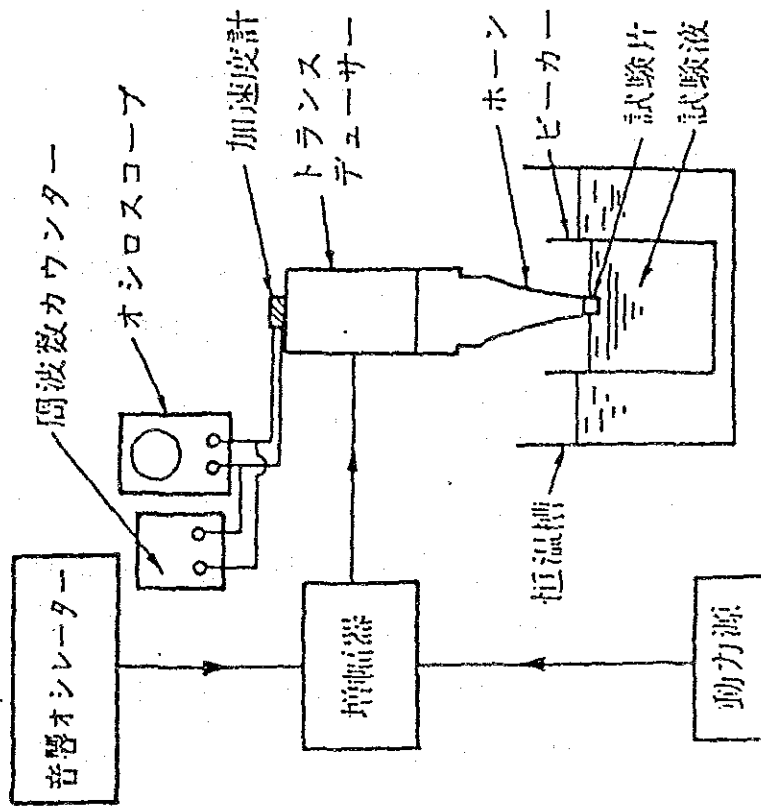


図 3.1.12 磁歪振動式キャピタシオン・エロージョン試験装置⁵⁾

噴流法は、図3.1.13に示すように回転試験片に対し回転軸と平行のノズルから噴流を与える方法で、試験片の周速と噴流の周速との相対速度で液体が試験片に当たることになる。試験片は1回転毎に噴流の衝撃を受け、圧力が急変して空洞を発生する。多数の小型試験片を同時に試験でき、液に対する相対速度が判明しているので、実地の場合との相似性を確認できるという特徴があり、3)と同様材質の比較試験によく用いられる。

(4) 応力腐食割れ試験法^{1), 21-26)}

金属材料が引張り応力負荷状態である特定の腐食環境におかれると、結晶粒内あるいは粒界にそって割れが発生しうる。一般には実用環境で応力腐食割れ発生が認められるには長時間を要することが多いが、試験法としては高水準の応力を与え、環境を苛酷にして促進試験を行なうことが多い。応力腐食割れが生じうる金属と環境の間には一定の組合せがある。試験液の一例を表3.1.6に示す。

応力付加方法には定歪方法と定荷重方法、およびこれらの中に属するものがある。定歪型方法は弾性域あるいは塑性域で、また定荷重方法は弾性域で試験を行なう。

1) 定荷重法

定荷重方法では所定の応力を与えやすく、破断時間も正確に求められるが、一般に大がかりな装置を必要とし、また試験の進行に伴って試験片の断面積が腐食により減少する場合は注意する必要がある。

① 単純引張型：図3.1.14に示すような、てこ、レバーによるてこ式負荷法が広く用いられている。試験は試験片部に温度、圧力あるいは電気化学的制御のできる腐食槽を取り付けて行なう。応力状態が明確にでき再現性も良いが、装置が高価になり、多くの試験を同時に行なう試験には不向きである。

② 平面曲げ試験：一定荷重を負荷する片持ち梁などによる試験法で矩形断面を持つ板状試験片が用いられる。平滑材の場合、負荷荷重がわかればモーメントから外表面弾性応力は計算できる。

2) 定歪型試験法

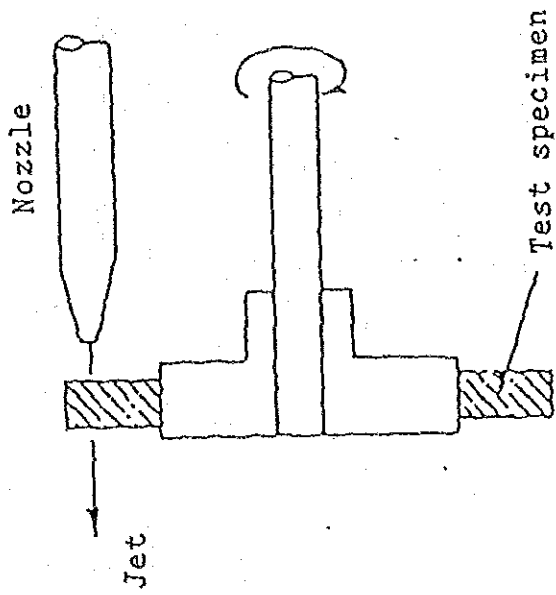


图3.1.13 噴流法²⁾

表 3.1.1.6 応力腐食割れ試験液¹⁾

材	料	着目成分	試 験 液
オーステナイト系ステンレス鋼		Cl ⁻	1) 60%CaCl ₂ + 0.1%HgCl ₂ ⁵²⁾
			2) 42%MgCl ₂ ⁵⁹⁾
			3) 6%NaCl + 1.5%Na ₂ Cr ₂ O ₇ ⁶⁰⁾
			4) 0.5NNaCl + 0.1NNaNO ₂ ⁶⁷⁾
オーステナイト系ステンレス鋼		H ₂ S±O ₆	1) 蒸留水 + SO ₂ ガス(4h) + H ₂ S(3h) ⁴¹⁾ 常温 (Wackenröder 液)
			高張力鋼
炭素鋼		NO ₂ ⁻	1) H ₂ S飽和0.5%CH ₃ COOH
			2) As ₂ O ₃ 飽和希硫酸中でカソード通電
			1) 60%Ca(NO ₃) ₂ + 3%NH ₄ NO ₃ (沸とう)

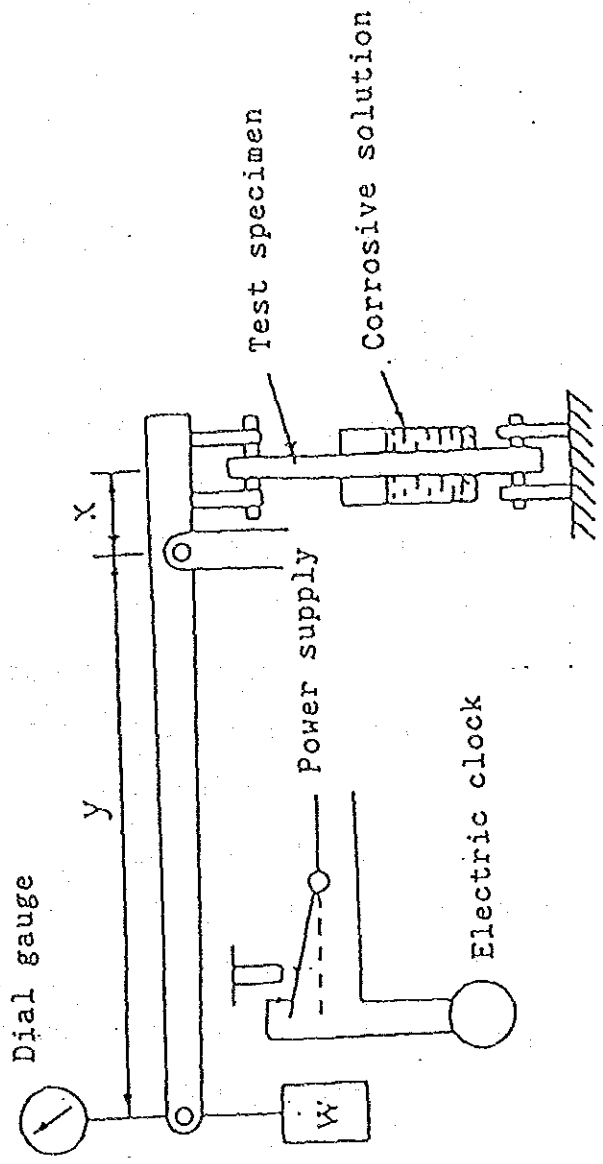


図3.1.14 レバー式定荷重法²⁾

定歪型方法は図3.1.15、図3.1.16に示すように試験片を治具に固定するか、ボルトやナットの締め付けによって一定の歪みを与えて、腐食環境の中に入れることにより簡単に行なうことができる。この試験法には、破断時間を正確に求めることが困難であり、応力状態が明確にしにくく力学的データが得にくいなどの欠点があるが、試験片が小型で短時間のうちに多くの試験ができるなどの利点もある。

三点あるいは四点支持曲げにより応力を負荷する方式が広く用いられている他、目的に応じて種々の試験法が工夫されている。

図3.1.17(a)はCBB法と呼ばれる方法で、単純な平滑曲げ板表面からは応力腐食割れを発生しにくい環境に対しても、外部からすきまを与えるなどの工夫によって割れを再現できる。このCBB (Creviced Bent Beam) 法は原子力発電プラント用ステンレスの応力腐食割れ評価のため日本で開発された改良型定歪型試験法であり、グラファイトファイバーウールと試験片の間に隙間を付与すると共に、グラファイトファイバーウールが陰極反応(溶存酸素の還元反応)の活性点として作用するため、粒界型応力腐食割れが著しく加速され、かつ再現性の良好な点が特徴となっている。図3.1.17(b)は Double U-bend法と呼ばれすきま効果により内側 U-bend 板の外表面に応力腐食割れを発生させることができる。

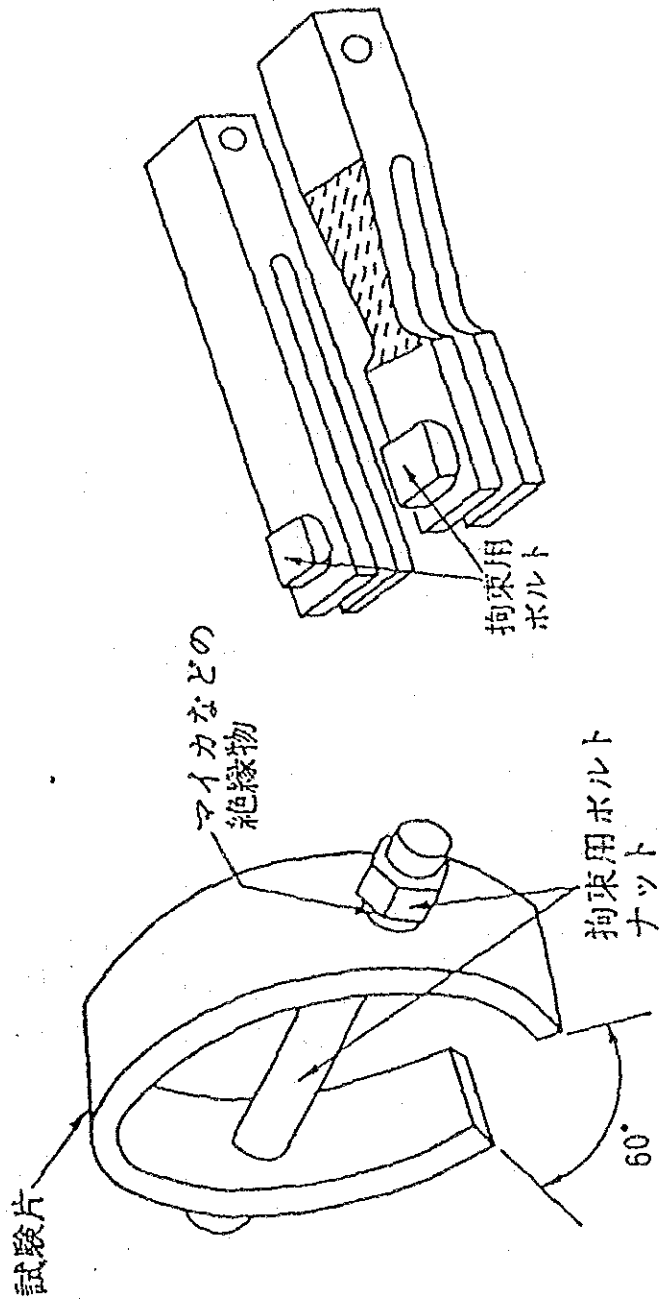
図3.1.18は保温材下における外面からの応力腐食割れを評価する Wicking test 法 (ASTM C 692) の例である。内面をバンドヒーターで加熱し、保温材に浸透した希薄有害イオンは試験片表面で濃縮し応力腐食割れを発生させる。外表面応力はボルト・ナットの締め付けによる負荷応力と壁内温度差による引張熱応力の合応力となっている。

これらの試験法で応力を求めるには、歪量から理論的に計算するか応力-ひずみ線図から応力に換算する。4点支持の場合(図3.1.19)の計算式を示す。

$$y = (Wa/4Ed^3) \cdot (3l^2 - 4a^2)$$

$$s = 12E dy / (3l^2 - 4a^2) = 3aW / bd^2$$

ここで、s: 最大応力、E: ヤング率、d: 板厚、b: 板幅、l: スパン、y: たわみ



(b) Tuning fork型試験片

(a) C-ring試験片

図3.1.15 定ひずみ用試験片の一例⁵⁾

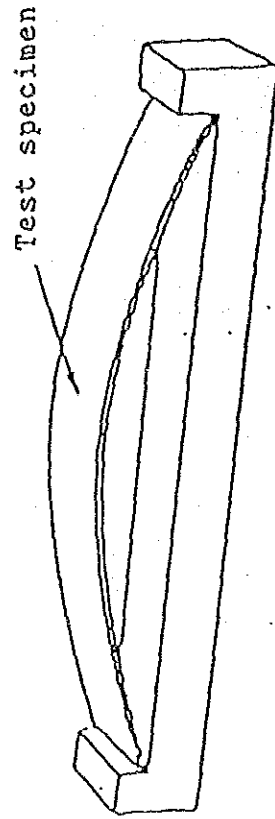
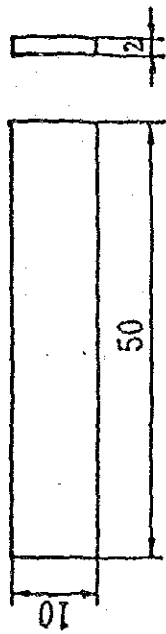
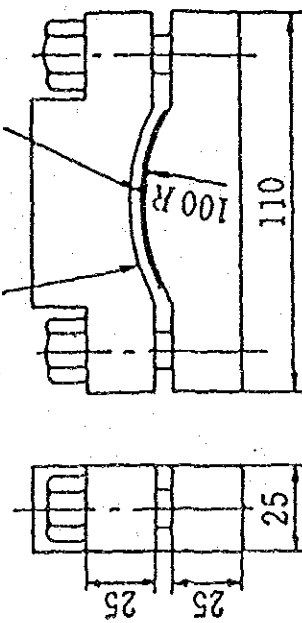


图3.1.16 定ひずみ保持用治具²⁾



グラファイト
ファイバー
ワール (50×10×2)
試験片



(単位: mm)

(a) CBB試験片と試験方法

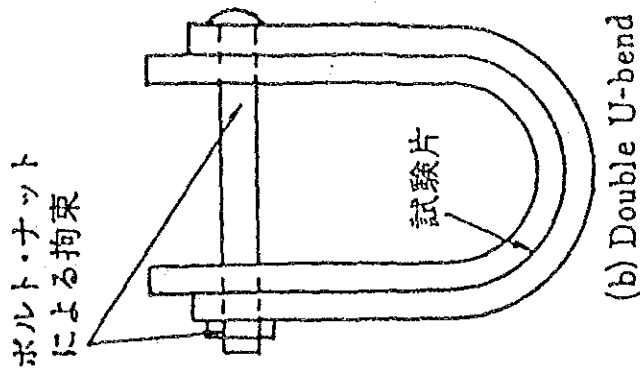


図3.1.17 すきま効果を与えるための改良形定ひずみ試験法⁵⁾

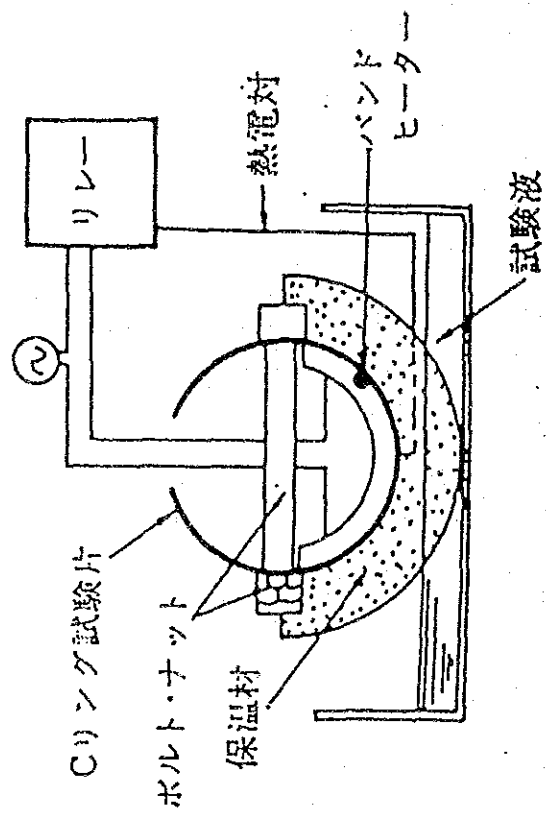


図3.1.18 C-ring型定ひずみ試験法を用いたWicking test法⁵⁾

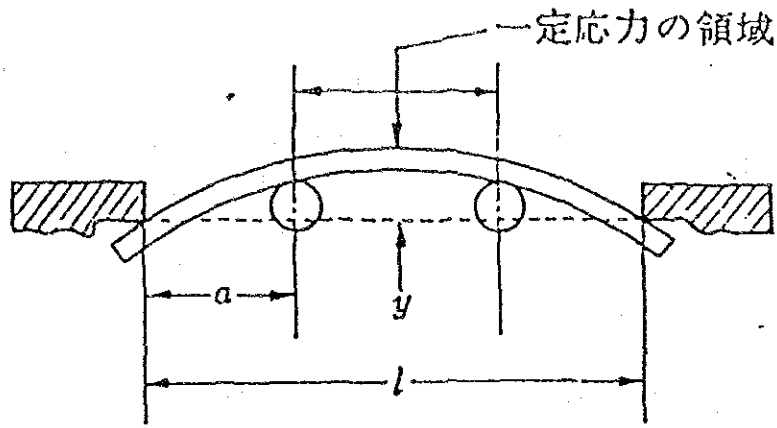


図3.1.19 4点支持方法¹⁾

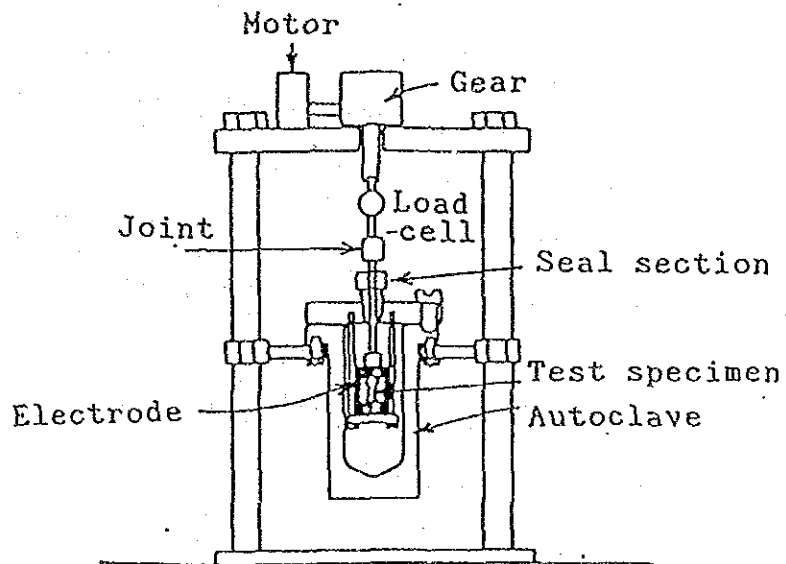


図3.1.20 低歪速度試験法²⁶⁾

量、 W ：荷重、 a ：最外支点から次の支点までの距離

3) 低歪速度試験法(Slow Strain Rate Testing)

制御された環境中で材料に一定の引張歪速度を与え、得られた応力-歪線図や破面率、断面収縮率などから割れ感受性や伝播挙動の評価を行う方法である。

試験装置の例を図3.1.20に示す。引張形試験片に、モータ及びギアを組み合わせることにより引張応力を与え、ロードセルにより歪の変化を測定し、応力-歪曲線を求める。これを非腐食性雰囲気(窒素、アルゴンガスまたは油中など)及び試験雰囲気で行い、最大応力値、最大歪値の比較を行うか、あるいは試験雰囲気における断面収縮率や破面率を求めることにより評価する。

この試験法には、割れ発生過程に関する情報が得にくい、歪速度制御機能をもった特別の試験機を必要とする、といった欠点があるが、短時間に各鋼種間の応力腐食割れ感受性を定量的に評価できるという点では優れている。

(5) 伝熱面腐食試験法²⁷⁻³⁷⁾

化学プラントにおいて伝熱面を持つ代表的な機器の1つである熱交換器の腐食事例のうち、その7割以上が伝熱管で発生している。すなわち、熱交換器の伝熱管は性状の全く異なった二つの流体を異なった温度で取り扱い、しかも伝熱面表面で蒸発や凝縮などの状態変化が起こる。腐食環境としては最も厳しい環境の一つである。これらの伝熱面での腐食を再現する種々の腐食試験装置が提案されている。一方、伝熱面においては液の沸騰や凝縮に加えて腐食生成物や流体からの析出物の堆積が起こる。伝熱効率に直接影響を及ぼすスケーリングを対象とした試験も多い。一般に、伝熱面の腐食は伝熱面の表面温度、熱流束、沸騰や凝縮の状態変化、スケーリングなどに影響を受け、伝熱面腐食試験装置においてもそれらの因子を考慮している。

図3.1.21は酸性水溶液での鋼の伝熱面腐食に及ぼす表面温度と熱流束の影響を調べる試験装置である。温度の異なった2つの液体が試験片を介して接しており、試験片断面の温度勾配は両側液の温度差に支配されている。試験片の腐食度は溶

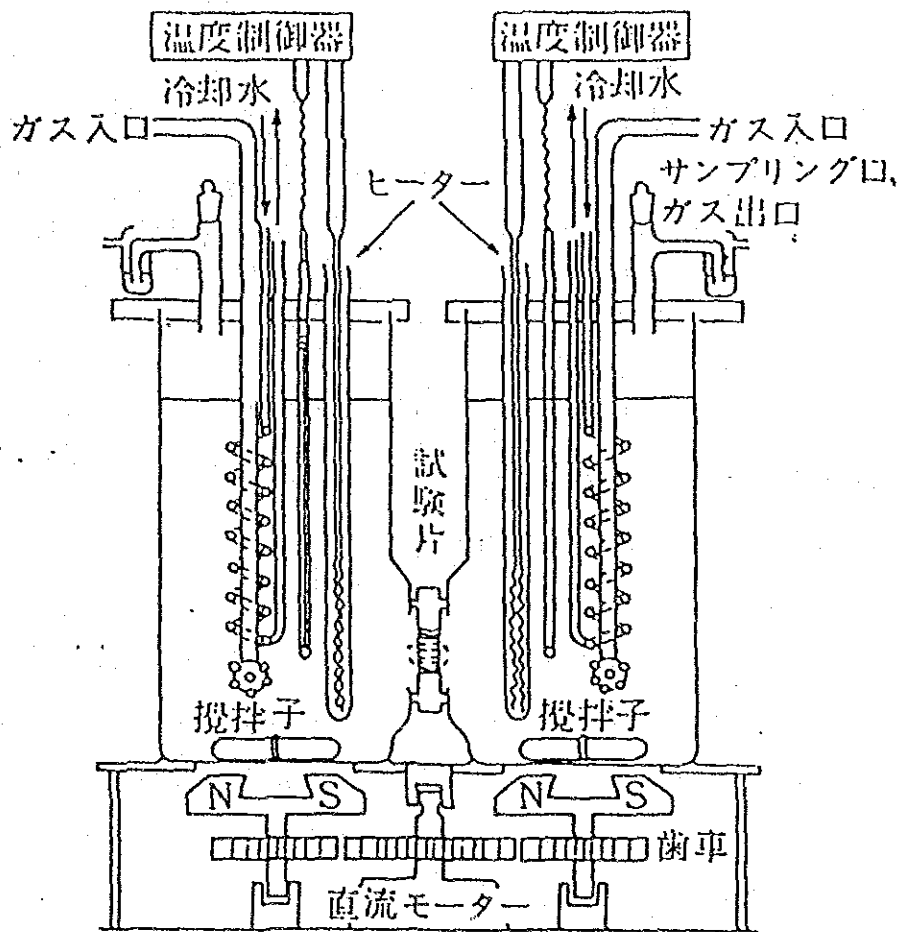


図3.1.21 伝熱面腐食試験装置の概略⁵⁾

液中に流出した鉄イオンを測定して換算している。この装置の特長は、溶液の温度を変化させることにより伝熱面における腐食反応の活性化過程の検討が可能なことである。同様の試験装置は他にも報告されている。

同じ伝熱面腐食においても、沸騰伝熱面では沸騰泡が腐食に影響を及ぼすといわれている。沸騰下の伝熱面腐食試験装置は熱源の種類により2つに大別できる。図3.1.22は実プラントを想定して熱源をスチームとした伝熱面腐食装置であり、スチーム圧、スチーム量を調整することにより熱流束を変化させることが可能である。試験片は管状であり、試験片上で気液界面を作ることにより乾湿繰返しの沸騰気液界面の腐食挙動が検討できる。また、腐食度は管の重量変化を直接測定して求める。図3.1.23は熱源としてハンダごてや直接通電を利用した装置である。図3.1.22に比較して操作は楽であり、沸騰伝熱面の腐食装置として数多く利用されているが、熱源側の金属表面温度がスチームの場合よりも高くなるので、実プラントの伝熱面腐食を模擬するにはより厳しい腐食条件となる。

また、沸騰とは逆の現象である蒸気の凝縮部においても腐食が加速される場合が多い。チタンは沸騰硝酸中で優れた耐食性を示すが、管状チタン試験片を沸騰槽と水冷コンデンサーの間に設置した凝縮伝熱面腐食試験結果によると、硝酸蒸気の凝縮部では沸騰硝酸水溶液の腐食度の5倍以上になる例がある。

図3.1.24は伝熱面の腐食挙動を液の流動も考慮して加熱・冷却を伝熱面で行なえる試験装置である。試験部は二重管になっており、管内外を温度の異なった腐食液を一定の流速で流し、熱流束および熱応力を検討可能とした。伝熱面腐食を検討する場合、最も重要な因子である表面温度測定は、図3.1.21や図3.1.24に示したように熱電対を管壁に直接挿入して行なっているが、最近では半導体のp-n接合を利用した伝熱面表面温度の直接測定など新しい測定法が提案されている。

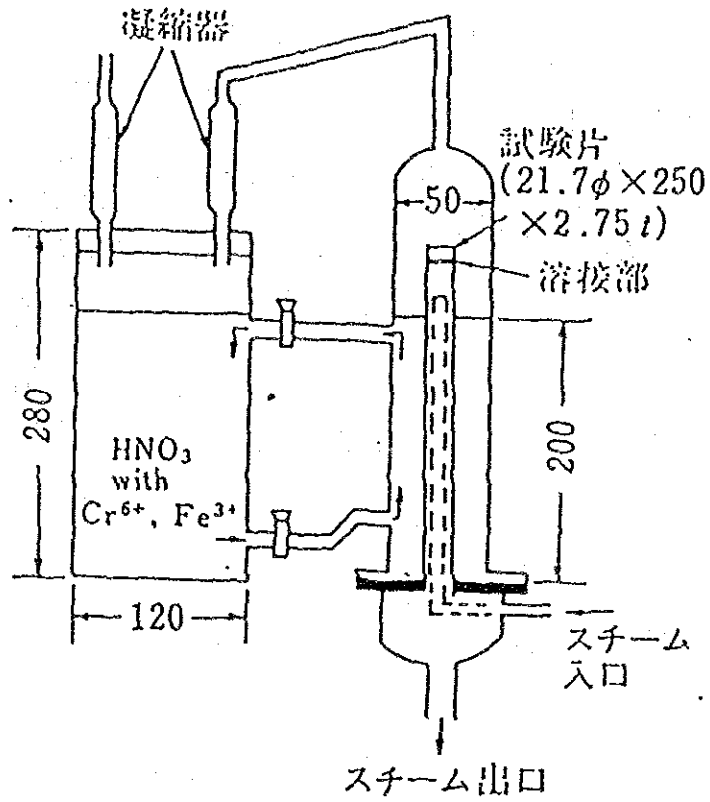


図3.1.22 スチーム加熱による沸騰伝熱面腐食試験装置⁹⁾