

論文の内容の要旨

論文題目 熱交換器用銅合金管及びチタン管の防食に関する研究

氏 名 山 内 重 徳

熱交換器伝熱管として銅合金とチタンが大量に用いられ、実用上これらの耐食性が重要である。Passivation 金属である銅の特徴は発電プラント復水器の銅合金管の腐食問題として、またPassivity金属であるチタンの特徴は発電プラント復水器及びMSF 海水淡水化装置におけるチタン管の腐食問題として現れている。本研究では、これらの腐食問題のうち重要とみなされるものを取り上げ、問題点の本質を解明し、工業的立場から対策を樹立することを目的とした。本研究の課題、従来の研究の問題点及び本研究の目的をまとめて表1に示す。

課題ごとに研究結果を要約すると、以下のようなものである。

「復水器用銅合金管の on-load 耐食性診断のための分極抵抗法の応用」(第2章)では、管1本当たりの電流と管端部のカソード分極の大きさを測定すれば、次式により管内面の分極抵抗値を求めることが可能なことを明らかにした。

$$R = (2 \pi^2 a^3 / \rho) (E_0 / I_0)^2$$

ここで、Rは分極抵抗値 (Ωcm^2)、aは管の内半径 (cm)、 ρ は海水の比抵抗 (Ωcm)、 E_0 は管端のカソード分極の大きさ (mV)、 I_0 は管1本当たりのカソード電流 (mA) である。

また、分極抵抗値は皮膜形成とともに大きくなり、皮膜の形成状態により $10 \Omega \text{cm}^2$ から $10^6 \Omega \text{cm}^2$ のオーダーの範囲で変動することを明らかにした。そして、分極抵抗値が大きいほど腐食速度が小さいことを明らかにした(図1)。更に、関西電力(株)の復水器37ユニットにおいて分極抵抗値を測定し、皮膜形成状況すなわち耐

表1 本研究の課題、従来の研究の問題点および本研究の目的

本研究の課題	従来の研究の問題点	本研究の目的
(1)復水器用銅合金管の on-load耐食性診断のための分極抵抗法の応用	各種の対策を得て、漏洩事故率は減少しているが、更なる信頼性向上のための防食管理が重要。on-load で行える防食管理法がない。従来は定期的抜管－破壊検査で実施。	(a)復水器水室でのカソード分極から分極抵抗値を求める式を誘導する。 (b)分極抵抗値と耐食性の関係を明らかにする。 (c)実プラント復水器で on-load 耐食性診断を行う。
(2)復水器用銅合金管の耐食性支配因子の分散分析による抽出	管製造時に形成される先天的皮膜(カーボンフィルム、高温酸化皮膜)が耐食性に影響するとする報告がある。一方で使用中に形成される後天的皮膜(水酸化鉄皮膜、硫化物皮膜など)が耐食性を左右することも知られている。これらのいずれが支配的か明らかでない。	(a)アルミニウム黄銅管の内面にカーボンフィルムや高温酸化皮膜を付着させ、海水中の Fe^{2+} や S^{2-} の有無、スポンジボール洗浄の有無の条件下で腐食実験を行ない、分散分析によって耐食性支配因子を抽出する。
(3)復水器でのチタン管の水素吸収と管板のガルバニックコロージョンに及ぼす電位の影響	復水器でチタン管の水素吸収と銅合金管板のガルバニックコロージョンが経験されている。カソード防食下でチタンの水素吸収が発生する臨界電位に定説がない。銅合金管板のガルバニックコロージョンを防ぐ電位域についても根拠が明白でない。	(a)天然海水を用いてチタン管の水素吸収の臨界電位を明らかにする。 (b)銅合金管板のガルバニックコロージョン防止電位を明らかにする。 (c)以上により、チタン管使用復水器のカソード防食の適正電位を明らかにする。
(4)MSF 海水淡水化装置でのチタン管の隙間腐食に及ぼす諸因子の影響	海水淡水化装置でチタン管の隙間腐食が経験されている。チタンの隙間腐食発生条件(温度、NaCl濃度)について見解の一致が見られていない。	(a)管と管板の拡管接合継手を用いて隙間腐食発生条件を明らかにする。 (b)ブラインの pH、チタン管の表面状態、拡管率、管板材質等の影響を明らかにする。
(5)MSF 海水淡水化装置でのチタン管の水素吸収に及ぼす $Fe(OH)_2$ の影響	通産省小型淡水化装置で水素吸収が生じたが、その原因は明らかにされていない。鉄錆の分解反応(Schikorr 反応)の関与も指摘されているが、確認されていない。	(a) $Fe(OH)_2$ を含むブライン中で水素吸収が発生するかどうか検討する。 (b)温度、チタン管の表面状態、異種金属との接触、ローラー拡管等の影響を明らかにする。

食性の現状を on-load で診断できることを明らかにした。

本研究は、Passivation 金属である銅合金の分極抵抗値が、皮膜形成とともに桁違いに大きくなることを明らかにし、これを利用して、分極性抵抗値を測定すれば耐食性を on-load で診断できることを初めて提唱したものである。その後、この方法は多くの発電プラントで用いられ、復水器管の防食管理に活用されている。

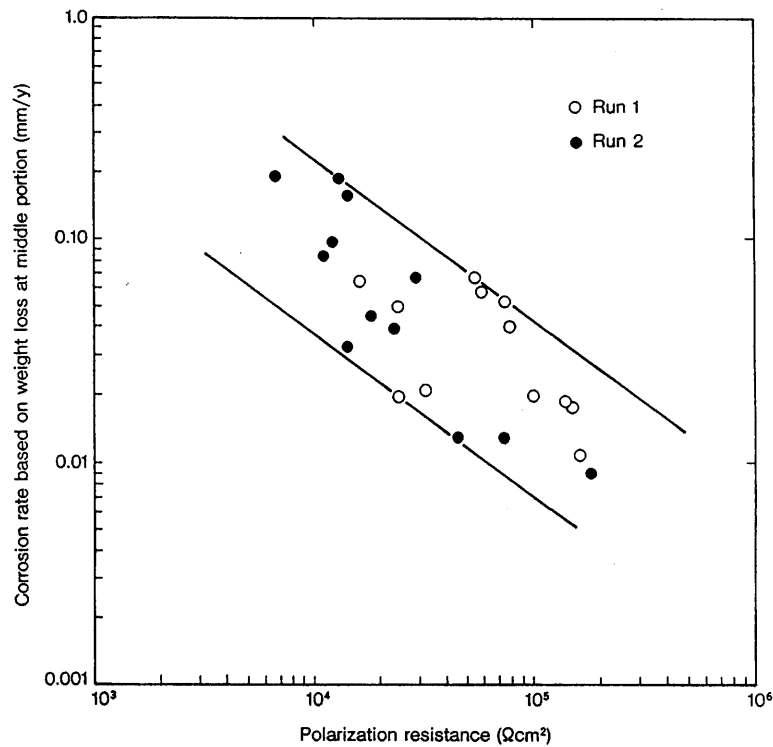


図1 海水中におけるアルミニウム黄銅管の分極抵抗値と腐食速度の関係

「復水器用銅合金管の耐食性支配因子の分散分析による抽出」(第3章)では、海中でのアルミニウム黄銅の耐食性にとって、カーボンフィルムや高温酸化皮膜の有無などの内面状態は重要でなく、それよりも海水の水質(清浄海水または硫化物汚染海水)及び復水器の運転条件(スポンジボール洗浄)等の方が大きい影響を及ぼすことを明らかにした。この研究は、Passivation金属である銅合金の耐食性が後天的な厚い皮膜に支配されることを明瞭に示したものである。

「復水器でのチタン管の水素吸収と管板のガルバニックコロージョンに及ぼす電位の影響」(第4章)では、ネーバル黄銅、アルミニウム青銅(Alloy D、Alloy E)のいずれを用いても激しいガルバニックコロージョンが生ずること、ガルバニックコロージョンは -0.5 V vs SCE より卑な電位で防ぐことができること、チタン管の水素吸収は -0.75 vs SCE より卑な電位で生ずること(図2)を明らかにした。本研究は、チタン管と銅合金管板を用いるときの適正電位が $-0.5\sim-0.75\text{ V vs SCE}$ であることを明らかにしたものであり、その後この条件は発電プラントでの運転指標として守られている。

「MSF海水淡水化装置でのチタン管の隙間腐食に及ぼす諸因子の影響」(第5章)では、純チタン管と純チタン管板の接触面において隙間腐食は 60°C 以上で生ずること、NaCl濃度、pH、拡管率は実用範囲でほとんど影響しないこと、銅合金管板を使用するか、あるいは隙間内に金属銅を接触すれば隙間腐食は生じないこと、Ti-0.15Pd合金管を用いた場合には 125°C まで隙間腐食が生じないことなどを明らかにした。また、隙間腐食の発生機構について、「隙間内での溶存酸素の欠乏—マクロセルの形成—隙間内でのpH低下—隙間内での活性態型溶解」の過程により腐食が発生すると考察した。

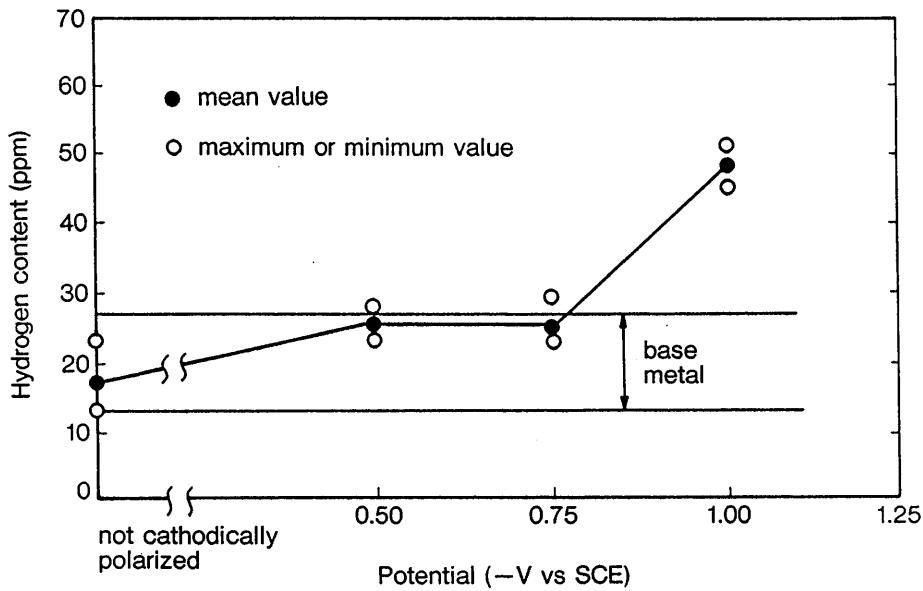


図2 常温海水中における純チタンの水素吸収に及ぼす電位の影響

本研究は、Passivity 金属の中では隙間腐食が発生しにくいとされるチタンについて、60℃の低温でも隙間腐食の発生を認めたものである。そして、実用的な対策としては、銅合金管板の使用が有効であると指摘したものである。この研究の結果などに基づき、その後チタン管を使用する海水淡水化プラントの多くは銅合金管板を用いており、隙間腐食の発生をみていない。

「MSF 海水淡水化装置でのチタン管の水素吸収に及ぼす $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の影響」(第6章)では、0.01~1 M $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を含む NaCl 溶液中でチタン管の水素吸収が生ずること、この現象は80℃以上で顕著であること、水素吸収は軟鋼との接触、チタン表面の鉄汚染及びローラー拡管により促進され、チタン管表面の酸洗浄により抑制されること、Ti-0.15Pd 合金管は純チタンより水素吸収を生じやすいことなどを明らかにした(図3)。そして、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を含む溶液中では Schikorr 反応が生じ、反応生成物である水素原子がチタン管表面を覆ってチタン中に吸収されるものと考察した。

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ を含む溶液中でのチタン管の水素吸収を報告したのは本研究が最初である。本研究により、小型淡水化装置で生じた水素吸収現象の機構と対策が示され、関係者の間でなんとなく抱かれていた不安が解消された。

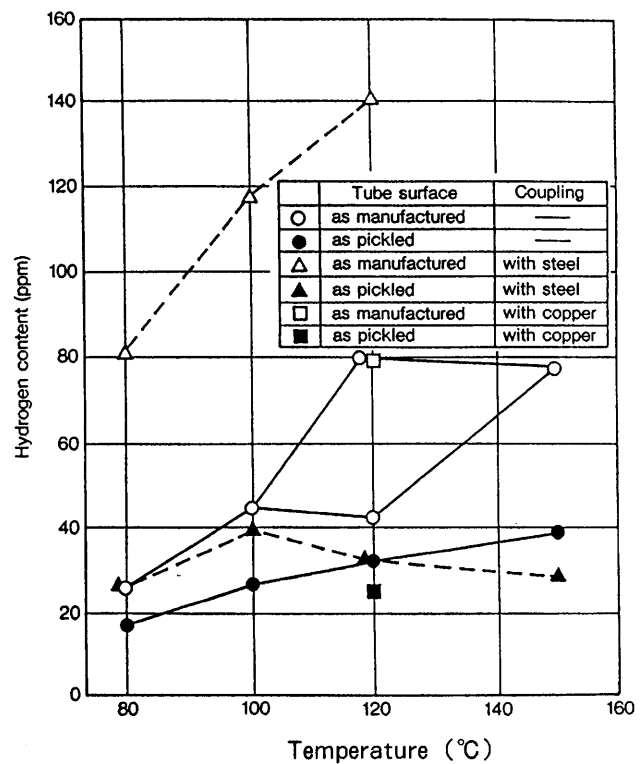


図3 NaCl 溶液 + $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 中における純チタンの水素吸収に及ぼす温度、表面状態、異種金属接触の影響 (1M $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、1,500h)