

ステンレス鋼製熱交換器における孔食の原因解析

Pitting of Heat Exchanger of Stainless Steel

塚原 秀和 *
Hidekazu Tsukahara

佐藤 幸弘**
Yukihiro Sato

(2000年7月10日 受理)

キーワード：孔食，熱交換器，蛍光X線分析，X線回折分析，ポテンショスタット，アノード分極試験

1. はじめに

昨今，環境問題に関する気風が高まってきており，工業の見地からみても，低公害製品，環境に優しい材料の開発，リサイクルなど様々な面での技術開発が行われている。そのような中，エネルギーの有効利用，省エネルギー化という方面からのアプローチも行われており，排ガス熱交換器もそのような観点から利用されている。

熱交換器は，ステンレス鋼製熱交換エレメントの外部に高温の排気ガスを，内部に水を流すことによって温水を得るものである。本事例ではこのステンレス鋼製のエレメントに錆が発生し，孔食が生じた。再度，同様な腐食が生じないためには，原因説明が不可欠である。このような事例の原因説明のためには，材料の性質のみならず，使用環境や設計構造，環境中での金属の腐食挙動についても知る必要がある。これらすべての状況を含めて説明していくことが必要になってくる。

2. 腐食の状況

表1に孔食を生じたエレメントの成分分析結果を示す。鋼種はフェライト系ステンレス鋼であり，規格を十分満足しており，成分的に問題はなかった。エレメントは図1のような構造で，2枚のステンレス鋼を袋状に溶接してあり，外部には上から下の方向に高温の排気ガスを流し，内部には下方から上方に水を流す形状となっている。排気ガス温度は上方で450℃，下方で200℃となっており，温水温度はIN側で85℃，OUT側で95℃となっている。孔食が生じたのはIN側の下方に当たる部分である。

* 評価技術部 金属分析グループ

**評価技術部 表面化学グループ

表1 エレメント材の化学成分(mass%)

	C	Si	Mn	P	S
材質	0.007	0.55	0.18	0.027	0.007
	Cr	Mo	Nb	N	
	18.39	0.50	0.28	0.015	

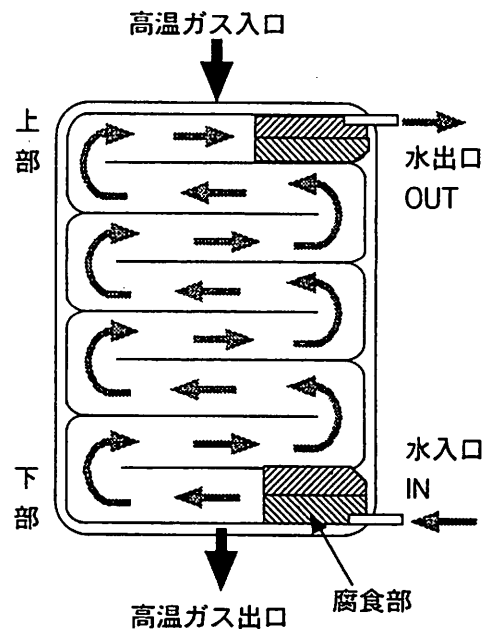


図1 エレメントの構造

今回試料として採取したのは，図1における斜線のエレメント入り口の上側と下側（以下 IN 上，IN 下と呼ぶ）と出口の上側と下側（以下 OUT 上，OUT 下）の部分である。エレメントを切断し，内面を観察したところ，水が流れる部分にはかなり多くの析出物が詰まっていた。熱交換器エレメント内におけるスケールの発生は，適度ならば耐食性の向上に効果があるが，過度に発生すると水の流れの妨げになるほか，熱伝達の阻害，エレメント自体の加熱，腐食の促進を引き起こし，さらにはスケールの剥離，飛散，堆積にもなっ

て腐食発生の原因になることがある¹⁾。今回、腐食の原因として、この被膜に注目し観察、分析を行った。

このエレメント内面各部分にはそれぞれ特徴的な被膜が生じていた。図2にその状況を示す。それぞれの部分での被膜の付着状態を膜厚、その一様性に注目して表2に示す。

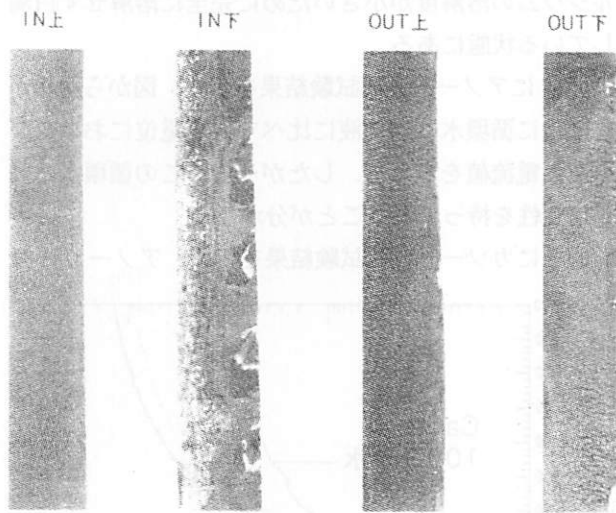


図2 エレメントの内面状態

表2 被膜の付着状況

	場所	膜厚	膜の状態
温度高い ↑ ↓ 温度低い	OUT上	非常に厚い	表面粗い、均一
	OUT下	厚い	"
	IN上	薄い	表面なめらか、均一
	IN下	"	付着不均一

エレメント温度が高いほど析出が多く、膜厚が厚くなる傾向にある。OUT側の被膜はかなり厚いものになっているが、剥離し易い状況にあり、IN側の被膜は薄いものの母材に密着して付着しているのが特徴である。また注目すべき点は孔食の生じたIN下のみが膜の付着が不均一であるということである。循環水流入部であることや、温度が低い部分であることなどが原因と予想される。

3. 被膜の分析

各試料片における被膜の蛍光X線分析結果を表3に示す。蛍光X線分析には理学電機工業製 RIX3000 を用い、Rh 管球、管電圧 50kV、管電流 50mA で F-U の元素範囲で測定を行った。被膜の主要元素は Ca であり、Si, Zn, Cu, Fe, Mg も次いで強い強度で検出されている。

Ca, Si, Mg, Al, Sr, K, P, S 等の元素は使用した循環水から、Fe, Cr, Mn は母材から、Cu, Zn, は熱交換器に接続されている銅合金製の水道管やめっき成分などからのものと考えられる。また、孔食の生じた IN 下側の部分からのみ Cl が強く検出されており、塩素イオンによって、孔食が促進されたものと予想される。

表3 蛍光X線分析結果

IN上	Ca, Si, Zn, Mg, Fe, Cu, S, P, Mn, Al, Sr, K
IN下	Ca, Zn, Fe, Si, Cu, Mg, S, P, Al, Mn, Cr, Cl, K, Sr
OUT上	Ca, Zn, Si, Fe, Mg, Cu, P, S, Mn, Al, Sr, K
OUT下	Ca, Zn, Fe, Si, Cu, Mg, P, Cr, S, Al, Mn, Sr, K

つぎに、各試料片の被膜を X 線回折で構造解析を行った。その結果を表4に示す。測定は理学電機工業製 RINT1500 により行い、Cu K α 線を用い、管電圧 40kV、管電流 150mA で、モノクロメーターを使用した。表4のように、全ての試験片から強い強度で炭酸カルシウムのピークが検出された。IN側上下部分には微量成分として硫酸カルシウム、SiO₂も検出されている。また、各部分から、非常にブロードなピークながら、鉄、亜鉛の腐食生成物らしきピークも検出されている。

表4 X線回折分析結果

IN上	CaCO ₃ , CaSO ₄ · H ₂ O, SiO ₂ ,
IN下	CaCO ₃ , CaSO ₄ · H ₂ O, SiO ₂ 鉄, 亜鉛の 酸化物
OUT上	CaCO ₃
OUT下	CaCO ₃

これらの分析の結果、熱交換器内部に発生した被膜は、腐食生成物の酸化鉄や亜鉛などを含んだ、炭酸カルシウムを主成分とする被膜であることが分かった。

4. 循環水の分析

循環水の水質分析結果を表5に示す。比較対照として、泉北²⁾と鉄鋼業種用途³⁾の工業用水の1例を示す。分析結果によると循環水中の硬度が非常に高いことがわかる。これは、水の含有成分、特に炭酸カルシウムが、循環使用にあたり濃縮されたためと考えられる。この水の成分において、Langelier の式⁴⁾によって飽和指数を求めると 2.6 の数値が得られる。この材料の

表5 循環水の水質分析結果

	循環水	泉北	鉄鋼業
PH	8.80	6.7	7
電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	814	162	—
蒸発残留物 (mg/l)	446	—	200
Mアルカリ度 (CaCO_3 mg/l)	330	24	100
Pアルカリ度 (CaCO_3 mg/l)	22	—	—
全硬度 (CaCO_3 mg/l)	179	29	100
塩化物イオン (mg Cl^-/l)	80	15	50
りん酸イオン (mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$)	0.19	—	—
温水温度 入口/出口 ($^{\circ}\text{C}$)	85/90	—	—

ように、数値が正の場合は材料上に保護被膜を形成し易い状況にあると判断できる。したがって、この事例の過度の被膜生成の原因には、使用していた循環水の水質が重要な影響を与えていることが分かる。

5. 腐食試験

試験分析ではポテンシostatを用いた分極試験により母材、被膜の腐食特性の評価を行った。また、試験片は薄板であり被膜が付着している状態のままでの試験を行う必要があったため、熱硬化性樹脂に埋め込まずに、図3のような試料ホルダーを作製して試験極とした。試験条件は試験温度を 30°C として、通気を行い、掃印速度を毎秒 2mV に設定した。以下すべて分極図は縦軸に照合電極に対する試験極の電位を、横軸に腐食電流密度をとっている。

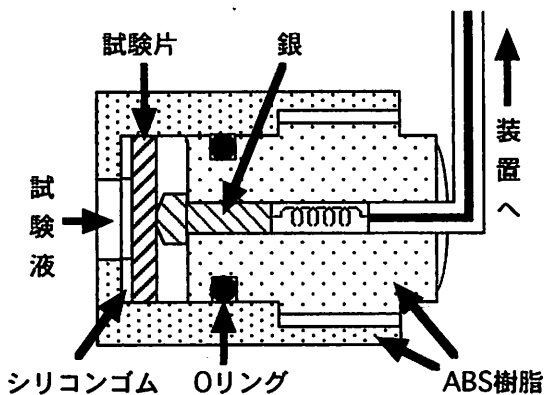


図3 試験用試料ホルダー

(1) 循環水の電気化学的評価

使用されている循環水とエレメントに用いられてい

たステンレス鋼を用いて、アノード、カソード分極試験をそれぞれ行った。各々の試験につき比較対象として、蒸留水に炭酸カルシウム 100ppm を添加した液と硫酸イオン、塩化物イオン、炭酸イオンを各 100ppm 含んでいる合成水 (JIS K 2408 試験水) を試験溶液に用いて試験を行った。ただし炭酸カルシウム水は炭酸カルシウムの溶解度が小さいために完全に溶解せず白濁している状態にある。

図4にアノード分極試験結果を示す。図から明らかなように循環水は他の液に比べて、同電位において高い腐食電流値を示した。したがって、この循環水は高い腐食性を持っていることが分かる。

図5にカソード分極試験結果を示す。アノード分極

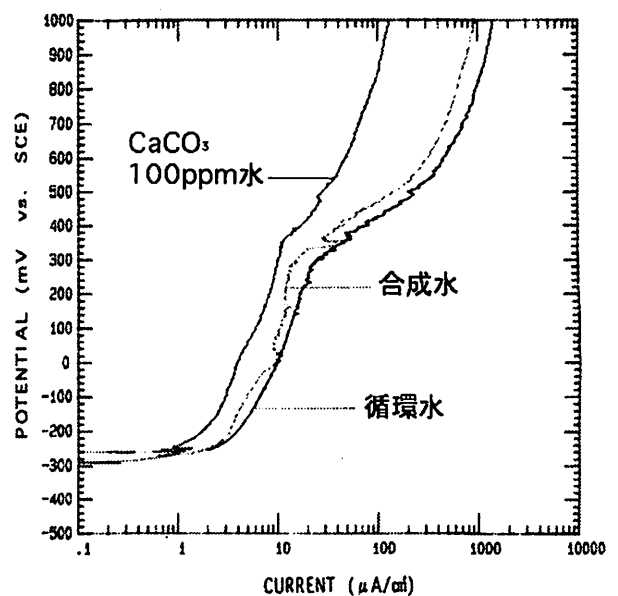


図4 循環水によるアノード分極試験結果

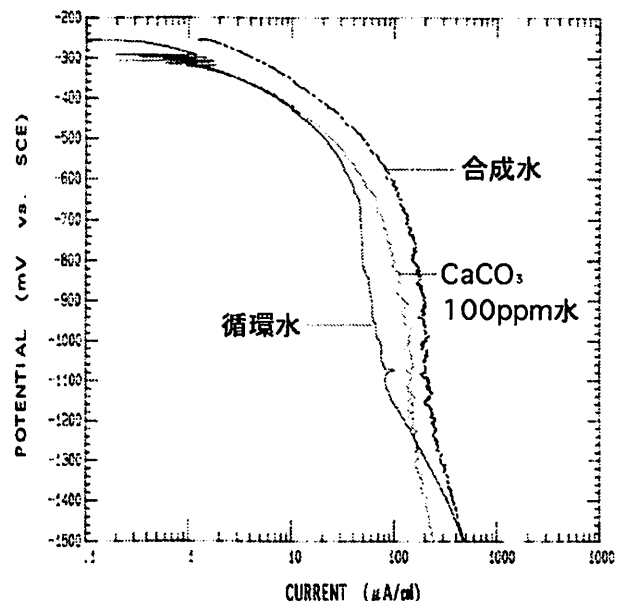


図5 循環水によるカソード分極試験結果

時とは逆に、循環水での腐食電流量が小さく、腐食性が最も小さい結果を示した。この循環水による試験後の試料極には被膜が生成されており、その表面をX線回折で調べたところ炭酸カルシウムの被膜の存在が確認された。これらの結果から、循環水は炭酸カルシウム被膜を非常に生成しやすい状況にあり、その被膜の生成により当初良好な耐食性を示すが、その被膜が破壊もしくは欠陥が生じると、腐食を生じやすくなり、被膜のある部分とない部分とで局部電池状態が生じ、その面積比が大きいために急激に欠陥部分が腐食していくものと考えられる。

(2) 被膜の耐食性

IN上, IN下, OUT上, OUT下の各試料において被膜が付着した状態のまま分極操作を行い耐食性を評価した。その結果を図6に示す。試験溶液として合成水を用いた。また、比較のために被膜を除去したステンレス鋼母材での試験結果も図中に示した。結果ではIN側とOUT側とで明瞭に異なる挙動が見て取れる。

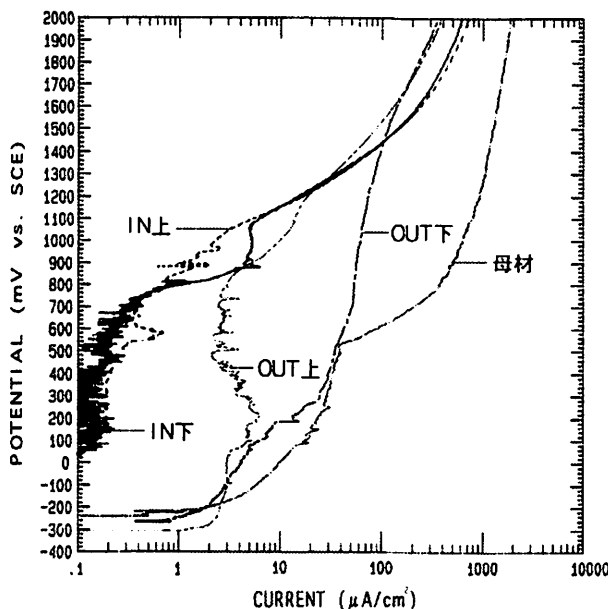


図6 被膜の差による分極特性の違い

炭酸カルシウム被膜が厚く、粗い付着をしているOUT側は、薄くほぼ一様に付着しているIN側よりも腐食されやすい傾向にあり、母材と比較すると分極曲線全般で良好な耐食性を示しているが、自然電位に関してはほぼ大差ない状況にある。OUT側の厚い被膜では、過度な被膜の付着により、被膜の密着性が悪化している。そのため、液が母材表面まで浸入し、腐食が生じていることが考えられる。実際にOUT側の元素材の被膜を除去した後はスポット的に腐食跡が認められた。

それに対して、IN側は高い電位まで被膜が保護被膜としての役割を示し、腐食電流は小さく、母材に対しては常に良好な耐食性を示している。これはIN側の温度が低いために適度に被膜が生じたためと考えられる。試験試料のうち、IN下側のみは被膜の付着している部分としていない部分を両方含んだ状態で測定しており、自然電位状態から激しい電流値の振れを見せている。これは激しい孔食が起こっていることを示唆している。

ここで、IN下の被膜のある部分とない部分とを分けて分極試験を行った。被膜なし部分はその箇所を採取したが、被膜ありの部分は被膜の付着している部分のみを残して周囲を樹脂で固めて試験試料とした。図7にその結果を示す。被膜ありの部分が被膜なしの部分に対して自然電位が非常に高く、腐食電流値にも差が生じている。このことが腐食要因であり、この電位差により被膜のある部分がカソード、ない部分がアノードとなり腐食が激しく進行したのと考えられる。

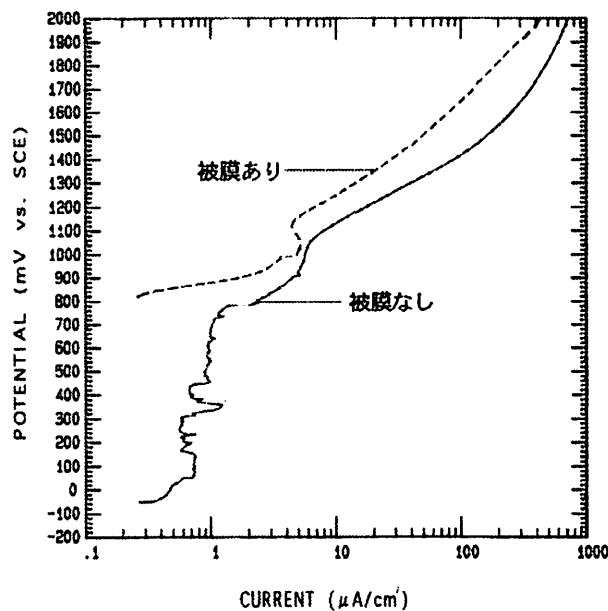


図7 被膜の有無による分極特性の違い

6. おわりに

今回の腐食の原因は炭酸カルシウムを主成分とした被膜が付着し、その不均一性によってカソード部分にあたる被膜付着部とアノード部分にあたる欠陥部において、局部電池状態、隙間腐食などが激しく進行したためであることが分かった。したがって、この事例の孔食発生要因としては、使用していた循環水の腐食性が高い上に、炭酸カルシウム濃度が高いなど使用に適切でなかったこと、使用環境が高温であり、析出物の量が多く、欠陥が生じ易かったこと、腐食部分にあ

る箇所が流れにより被膜の剥離の激しい水の入り口であったことなどが関連しているものと考えられる。これらの原因をふまえた上で、今後腐食を防ぐ対策としては、使用する前段階での循環水の調整が必要である。それには、PH 値の調整、スケール生成を抑制するインヒビターの注入、循環水中の炭酸カルシウム濃度を低下させることなどが有効な方法としてあげられる。

参考文献

- 1) (社)日本防錆協会編, 最新防錆防食技術の実際, (1985)
- 2) 谷下市松, 大塚誠之, 吉永直一, 桜堀 進 編, 蒸気ボイラ, 共立出版, 413(1958)
- 3) ユーリックレヴィー著, 岡本 剛 監修, 松田誠吾, 松島 巖 共訳, 腐食反応とその制御, 377(1974)