

特別報告-1

Q31、32及び37に対する小生の回答

Q31. サワー環境での腐食

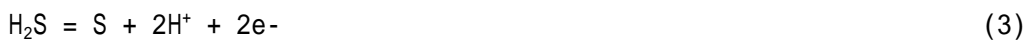
炭素鋼、定荷重引張、サワー環境、5wt%NaCl、常温、pH2.6~3.6 において、試験片表面に多量の食孔ができ、また、腐食生成物が異常なほど付着してしまう場合がある。この原因として、カチオンや酸素が影響しているのではないかと考えているが、このような腐食を起こすカチオンは何かあるのか。

A31.

回答者[長野]

図 1 に硫黄 - 水 (25) の電位-pH 図を示す。サワー環境は H_2S が含有される環境で、 H_2S の存在により、腐食のアノード及びカソード反応が増大するために、鋼の腐食は加速される。

炭素鋼の局部電池反応は、



炭素鋼の表面で水素イオンが還元されて水素ガスになるか、一部水素原子となり鋼に吸着後、鋼中に取り込まれる。

また、腐食生成物として、 Fe_9S_8 や FeS が鋼の表面に堆積する。腐食生成物が表面をびっしり覆うことにより、炭素鋼の腐食電位は貴になる。その結果として試験片表面に無数の食孔が生成することになる。

質問はカチオンや酸素の影響云々とあるが、今回の場合、金属カチオンや酸素の影響は考えなくともよいと思われる。

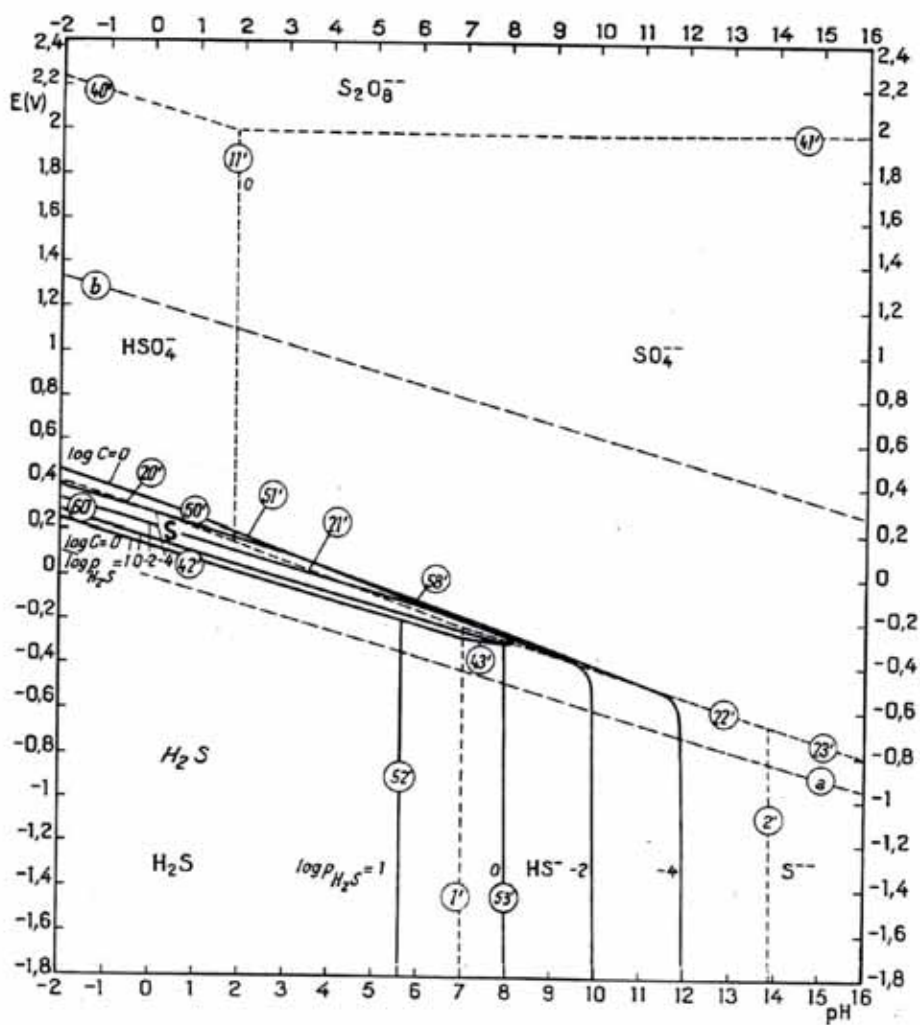


図 1. S-H₂O の pH-電位図 (25)

Q32. 圧力容器での電気化学測定

オートクレーブ電気化学において、圧力容器はニッケル基合金で作られる場合が多いが、その際、ニッケル基合金と試験片との間で反応があり、計測される値に影響は出ないのか。

A32.

回答者[長野]

ステンレス鋼を研磨した後、窒素で脱気した 5%NaCl 溶液中に浸漬し自然電位を測定した。自然電位は、ハステロイオートクレーブ中の自然電位の方がガラスセルよりかなり低いが、その理由は何かということである。但し、目的であるステンレス鋼の孔食電位の測定値は、オートクレーブ及びガラスセルともほぼ同一の値である。

脱気した塩化物溶液中で、ステンレス鋼の安定した自然電位を測定することは易しいことではない。ステンレス鋼の表面状態、溶液の脱気状態、或いはセルの構造、照合電極と作動電極（ステンレス鋼）との間の塩橋の要因などが影響する。これらの影響を、ガラス電極とハステロイセルの間で有意差があるかどうか検討して、結論をだす必要がる。

参考に 304 ステンレス鋼の脱気 3.5%NaCl 溶液中における自然電位の測定値と浸漬時間との関係を表 1 に示す。

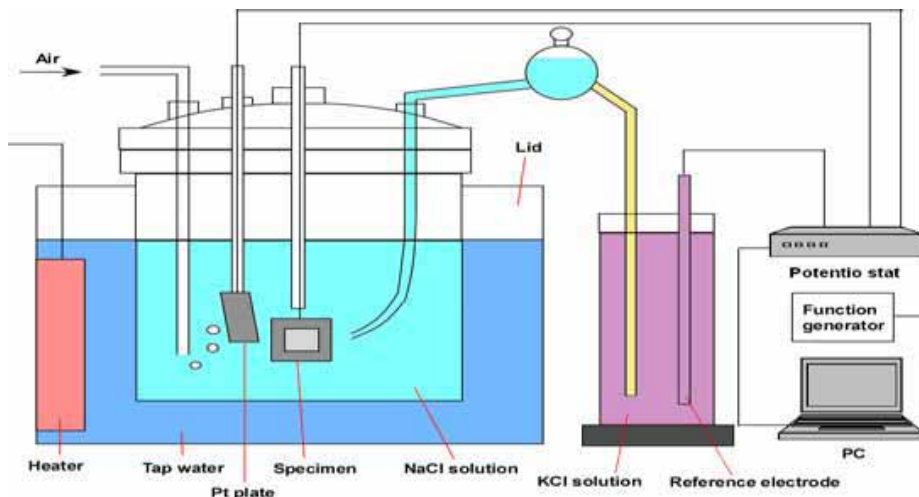


図 1. 電解セルの一例。

(自然電位や分極曲線の測定に使う。)

表 1. SUS 304 ステンレス鋼の弗硝酸処理面の孔食電位 V_c に及ぼす
 放置時間の影響 (腐食防食協会: ステンレス鋼の前処理表面と腐食試験
 , 昭和 54 年 12 月)

3.5% NaCl (N₂) , 30℃ , $dv/dt = 20 \text{ mV/min}$

放置時間	自然電極電位 (Volt vs.S.C.E.)	孔食電位 (Volt vs.S.C.E.)	
		V_c (10)	V_c (100)
0	-0.340	+0.178	+0.190
19 時間	-0.060	+0.250	+0.258
7 日	+0.070	+0.185	+0.205
14 日	+0.060	+0.168	+0.183

* 50%HF (30) + conc.HNO₃ (80) + H₂O (890) ,
 50℃ , 30 min

Q37. 硫酸露点腐食環境での防食方法について

質問

・硫酸露点腐食への防食皮膜として、どんなコーティングが良いかご教授願います。

質問

・現状、以下に記載した条件で試験片の浸漬試験を行っております。母材が最も腐食されやすい環境として、この試験条件を選択しています。硫酸露点腐食を模擬する方法としてこの試験方法で良いですか？また、他にもっと良い試験方法がありますか？

試験条件

- ・腐食液・・・ H_2SO_4 水溶液（温度：60、濃度：40%）
- ・母材・・・・・・SS400 鋼材

A37.

回答者[長野]

1. 露点腐食環境

腐食の対象は石油精製プラントの常圧蒸留塔の塔頂部内壁ということである。参考に、図1に石油の常圧蒸留プロセス、表1に腐食形態と使用材料を示す。蒸留塔のオーバーヘッドは、湿性硫化物（例えば H_2S ）及び湿性塩化物（例えば、塩酸）による露点腐食である。

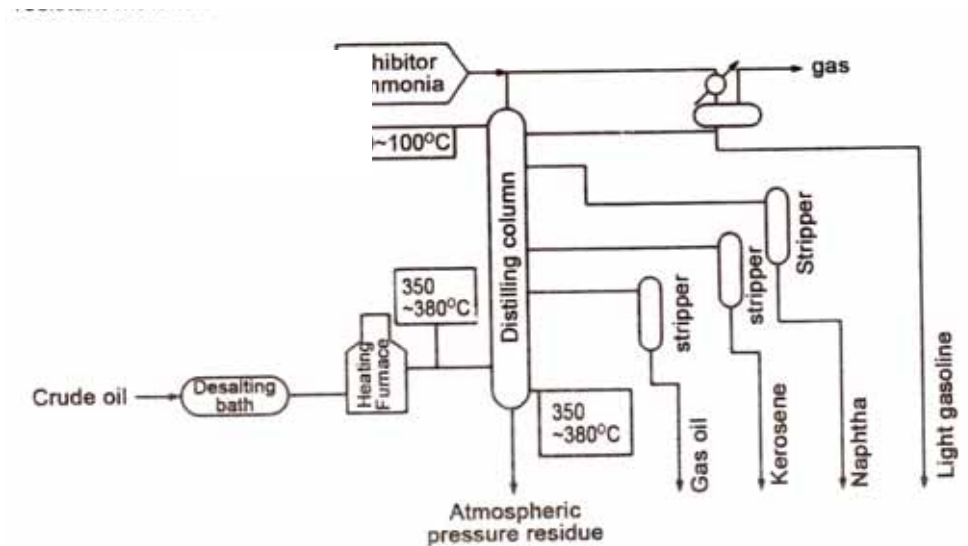


Fig. II.2.2 Process flow diagram of the atmospheric crude distillation unit

図1. 石油の常圧蒸留プロセス（腐食防食協会：Q and A on Corrosion of Metals in Oil & Gas and Petrochemical Industries）

表 1 . 常圧蒸留装置オーバーヘッドの腐食 (石油学会 : 石油精製装置の材料選定に関する資料)

表 I-3.1 常圧蒸留装置 使用材料と腐食・損傷形態 (2/2)

セクション	記号	温度(℃)	流体 圧力(kgf/cm ²)	条件 主成分	腐食因子	機器名称	使用材料	腐食・損傷形態	
蒸留塔系	F	30~300	0.5~11.0	ナフサ 灯油 軽油	硫化物 塩化物 水 塩化水素	配管	炭素鋼	湿性硫化物腐食	
						熱交 換器	シェル	炭素鋼	湿性塩化物腐食
							チューブ	炭素鋼	ナフテン酸腐食
オーバー ヘッド系	G	30~150	0.05~2.1	軽質ガス ナフサ LPG	硫化水素 塩化水素 塩化物 硫化物 アンモニア 水	配管	炭素鋼	湿性硫化物腐食	
						熱交 換器	シェル	炭素鋼、耐HIC鋼 炭素鋼+チタン、SUS 316、 SUS 316L	湿性塩化物腐食 HIC 塩化物SCC
							チューブ	炭素鋼 チタン 銅合金 炭素鋼+アルミ	アンモニアSCC(銅合金)
						分離槽	炭素鋼、耐HIC鋼 炭素鋼+コンクリート		

2 . 酸露点腐食

酸露点腐食の特徴は、露点以下の温度で凝縮した酸の薄膜溶液による腐食である。図 2 に薄膜水とバルク水による腐食の相違を示す。不動態皮膜の生成可否については、炭素鋼や低合金鋼では、薄膜の水や酸（一般に硫酸）に限り可能であるが、ステンレス鋼の不動態には水や酸の液膜の厚さはほとんど影響がない。

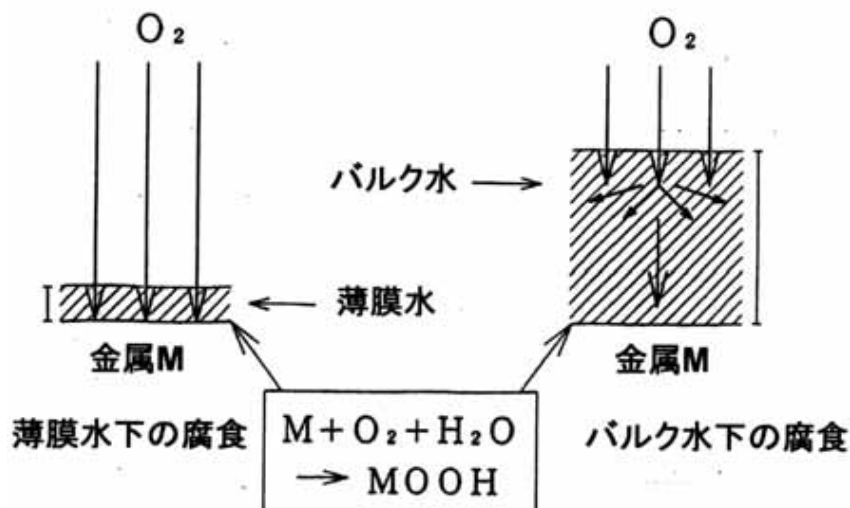


図 2 . 鋼の薄膜水下の腐食とバルク水下の腐食の比較

3. 硫酸露点腐食

ボイラー低温部における硫酸露点腐食に関しては、実験室的な腐食試験結果(図4)及び硫酸露点腐食機構(図5)から、Cu-Cr鋼(例えば、CR1A)や316ステンレス鋼などが耐硫酸露点腐食性で優れる。図7に煙突用の耐食性ステンレス鋼を示す。

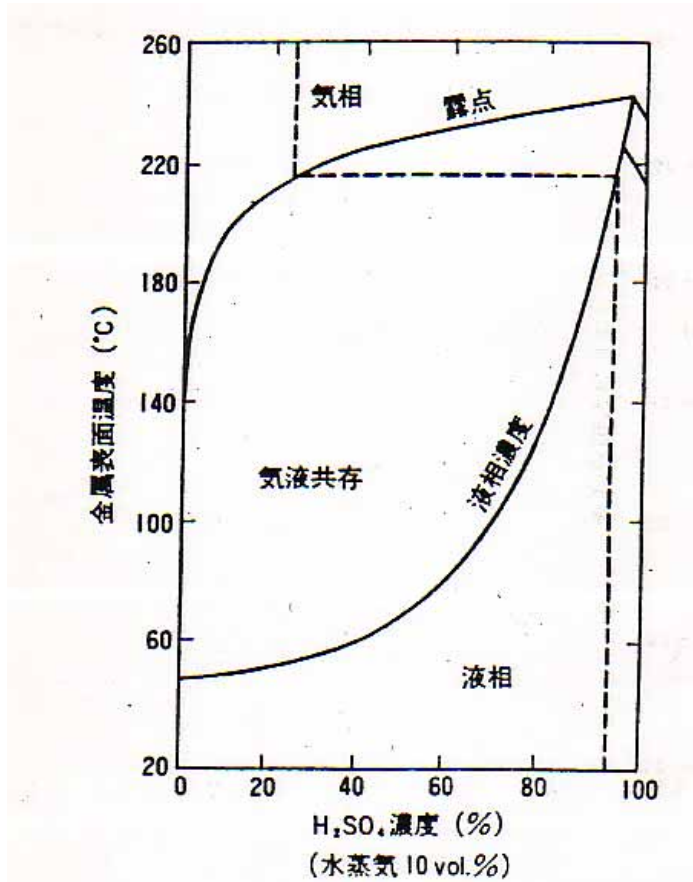


図3. 硫酸の気液平衡図

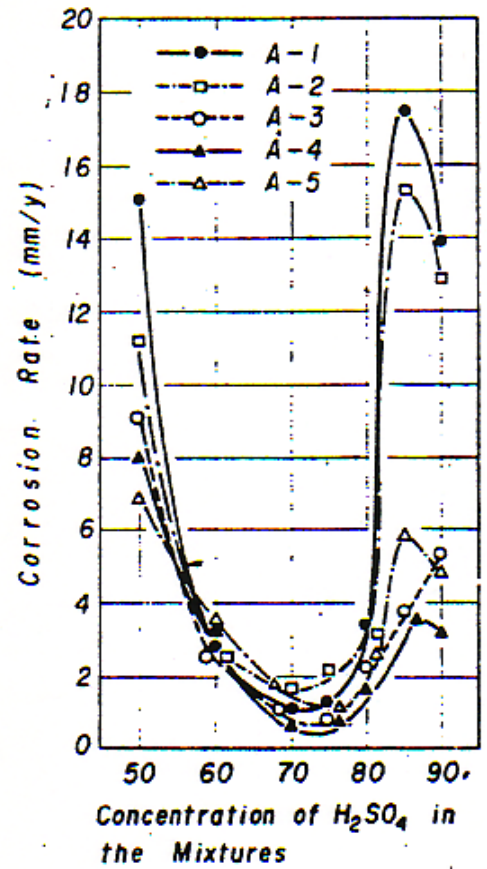


図4. 硫酸 活性炭ペースト中の低合金鋼の腐食速度 (110)

A-1 炭素鋼

A-2 Cu鋼

A3~A5 Cu-Cr鋼



図 5 . 硫酸露点腐食機構

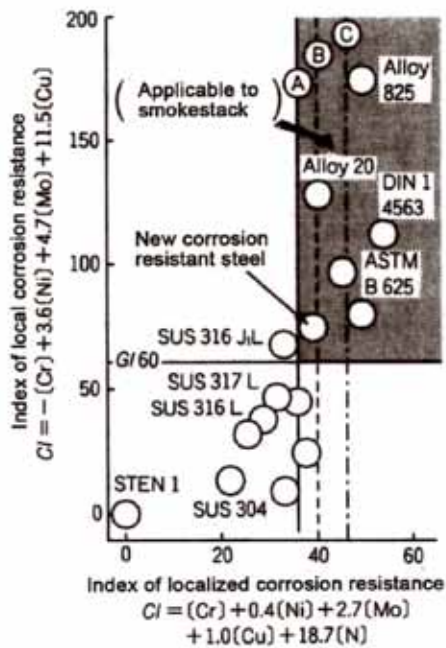


Fig. II.3.7 Rating of stainless steels and their applicability to smokestack ¹⁷⁾

図 6 . 煙突用ステンレス鋼 (腐食防食協会 : Q and A on Corrosion of Metals in Oil & Gas and Petrochemical Industries)