

ジャケットの腐食と防食

Jacket Corrosion and Its Protection



(化)生産管理部 生産技術課
宮崎 公志
Koshi Miyazaki

This paper describes some of our recent experiences with carbon steel corrosion accidents caused mainly by cooling water among heat transfer media used in jackets, and focuses by referring to relevant literature, on how corrosion takes place and how such corrosion can be prevented.

まえがき

反応装置の内容物への加熱・冷却には、通常ジャケットを設け、槽本体の壁面を通して熱移動を行う。ジャケットの形式は、ジャケット内を通る伝熱媒体が液体であるか蒸気であるかによって異なってくる。第1表¹⁾にジャケットの構造形式と特長を示した。一方、工業的に採用される加熱媒体には、温水、スチーム、熱媒油が多く、冷却媒体としては冷却水が用いられることが多く、チルド水、ブラインなどの冷却水よりも低い温度の媒体や、さらに低温が得られるフロンやアンモニアなどの冷却媒体も使用されている。第2表²⁾に伝熱媒体を示した。当社の主力製品であるガラスライニング製反応缶およびステンレスクラッド鋼製反応缶は缶本体とジャケット部分から成り、ジャケット内を通る伝熱媒体により熱交換を行うよう設計されている。すなわち、ジャケット内部は伝熱媒体による炭素鋼の腐食の問題をかかえており、経年変化により大量の錆あるいはスケールの付着が見られ、このため伝熱抵抗が増加し、その結果として、製品コストの上昇あるいは品質低下を招き、はなはだしい場合には缶体寿命に至り、大きな経済的損失となる。ここでは、主として冷却水による炭素鋼の腐食について、腐食はどうして起るか、腐食をどうして防ぐかに主眼を置き、最近当社で経験した事故事例を含め以下に解説する。

1. 乾食と湿食

現代の科学技術の発展はめざましく、神をも恐れぬように見えるが、やはり久遠の節理にのって支配されていることには変わりはない。「生者必滅」、「万物流転」の教えはやはり正しい。金属材料をはじめ多くの材料は劣化し崩壊していく。この宿命をのがれることはできない。すなわち、腐食は避けられないものであるが、そのしくみを理解し、適正な対策を講ずれば、わずかの費用で腐食の進む速さをきわめて小さくおさえることができる。例えば完全に乾燥した空气中に鉄を放置しても、鉄の表面はうすくかつ堅牢な酸化物の皮膜におおわれて、鉄の地金と酸素の直接的な接触が防げられるので、腐食はほとんどおこらない。ところが、鉄を水が存在する環境に放置すると、この皮膜がこわれ、鉄は急速に腐食して行く。水が存在してもしなくとも、鉄が酸素と触れて生成する物質は酸化鉄である。しかし、水の存在によって腐食していく速さは大いに異なる。水は必ずしも、淡水や海水といった、いわゆる水であると

はかぎらない。大気中の湿分が金属表面に凝縮して作る、例えば、数 μm といった目に見えない水の薄膜、土壌中の水分、ガソリンから沈析した水など、水はいろいろな形で存在し、腐食の原因となる。一般に水が存在しない場合の腐食を乾食、水が存在する場合の腐食を湿食、と呼ぶ。前述したように、ジャケットの環境には水が存在することが多く、多くの場合、湿食が起っている。そこで、これからは、實際上重要な湿食をとりあげて解説を続けることにする。

2. 湿食と電池作用³⁾

湿食が起るには、つぎの3つのことが必要である。

①環境中に水が存在すること。②腐食電池が形成されること。③腐食反応を生じる環境物質があること。まず腐食電池について述べる。

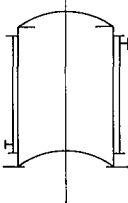
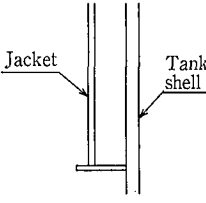
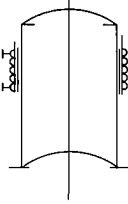
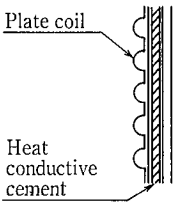
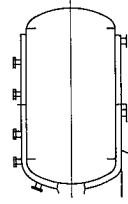
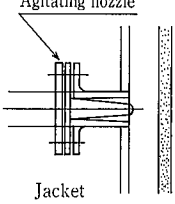
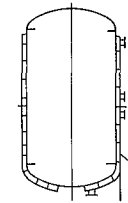
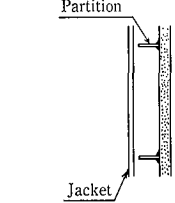
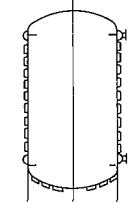
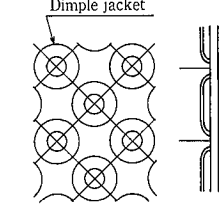
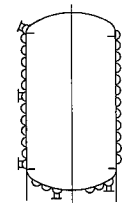
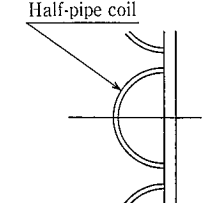
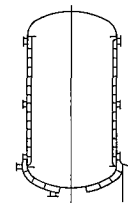
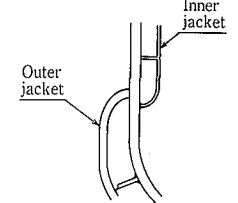
湿食は直流の電流が金属からそれをとりまく環境物質中へ流れ出すことによって起こり、その原因となるものは多くの場合、腐食電池である。これは基本的には、乾電池に起こっている現象と同じである。第1図に乾電池を示す。図のように電球をつなぐと、電流は \oplus 極である炭素棒から導線を通して \ominus 極である亜鉛の筒へ行き、そこで電流に付く物質（腐食では環境物質にあたる）へ流れ出す。この電流は充填物中を通して \oplus 極へ戻り、回路を一まわりしたことになる。亜鉛の筒は直流の電流が充填物質へ流れ出すにつれて腐食する。このときの腐食量はファラデーの法則に従っており、流れた電気量（電流の大きさ \times 時間）に比例する。

$$\text{腐食量}(g) = k \times \text{電流の大きさ}(A) \times \text{時間}(秒) \quad (1)$$

k は定数で、亜鉛の場合は 3.39×10^{-4} である。電流は亜鉛の筒の内面から、原則的には均一に流れ出す。したがって、腐食は全面に均一である。しかし、実際には多少不均一に電流が流れるので腐食も多少は不均一になり、どこかで先に孔があくことになる。写真1にプレートコイルに生じた腐食孔を示す。なお、第1図で電球を入れたのは小さな抵抗を入れて電流が急激に流れる（ショートする）のを防いでいるだけであって、 \oplus 極と \ominus 極を直接導線でつないでも、話は原則的に同じである。以上のように、電池ができ、電流が環境に流れ出すとき腐食が起る（鉄や亜鉛では起るが、どんな金属でも起るわけではない）、その極は必ず電池の \ominus 極である。さて鋼について、現実にはどのように電池が形成され、鋼の腐食が起るかを考える。

第 1 表 ジャケットの形式と構造

Table 1 Comparison of various jacket types and construction

Type	Detail	Remarks
<p>Conventional jacket</p> 		<ul style="list-style-type: none"> -For keeping warm and keeping cool. -Unsuitable for compulsive heating or cooling. -Most simple construction.
<p>Plate coil jacket</p> 		<ul style="list-style-type: none"> -Can be installed on existing tanks. -Easy to replace jacket. -Tank life is extended, since tank body is not in contact with cooling or heating medium.
<p>Conventional jacket with agitating nozzles</p> 		<ul style="list-style-type: none"> -Heat transfer is accelerated owing to spiral flow produced by hydraulic jet from agitating nozzle. -Simple construction.
<p>Conventional jacket with spiral partition</p> 		<ul style="list-style-type: none"> -Spiral flow channels are formed by partition plates (baffles). -Clearance between partition plates and jacket wall affects heat transfer performance.
<p>Dimple jacket</p> 		<ul style="list-style-type: none"> -Most superior for higher jacket operating pressure. -Turbulence of heat transfer medium, which is created by dimple jacket, accelerates heat transfer.
<p>Half-pipe jacket</p> 		<ul style="list-style-type: none"> -Most superior for higher jacket operating pressure. -Higher velocity and turbulence of heat transfer medium are assured through jacket, which incidentally accelerates heat transfer and reduces scale build-up or fouling in jacket.
<p>Inner jacket</p> 		<ul style="list-style-type: none"> -Special type of spiral baffle jacket. -Since partition plates transmit internal pressure to tank wall, thickness of inner jacket can be minimized. -Thinner jacket plate assures a more heat transfer.

2. 1 鋼が銅よりも貴重な金属とつながっているとき

第2図のように、鋼とステンレス鋼の薄片を食塩水に浸し、導線をつなぐ。鋼が⊖極、ステンレス鋼が⊕極となって、電流はステンレス鋼→導線→鋼→食塩水→ステンレス鋼と流れる。⊖極である鋼から食塩水へと電流が流れ出すから、鋼が腐食する。環境物質は食塩水でなく、淡水、海水、中性塩の溶液、土壌など、水を含み、電流を流すことができるもの（イオンがあるということ）なら何でもよい。この場合も(1)式が成立し、鋼では $k = 2.89 \times 10^{-4}$ である。もっと現実的な場合を第3図に示した。ステンレス鋼と鋼の板を接合して海水中に浸した場合である。第2図とちがうのは導線を使わずに直接つないただけであり、電流はステンレス鋼から鋼へ直接流れ、鋼から海水に流れ出して鋼が腐食する。

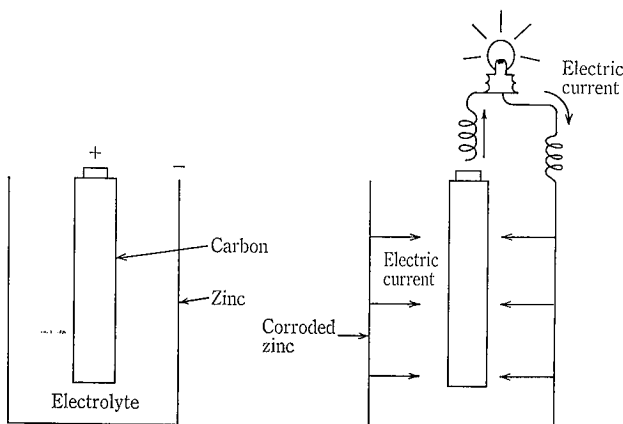
2. 2 鋼の熱履歴や表面状態が一部分で異なっているとき

①溶接部

溶接部は他の部分（母材）と熱履歴が異なっている。たとえば電縫溶接鋼管は、鋼板を管状に成形して接合部を電気抵抗加熱で溶接して作る。電縫部は局部的に加熱され、その後急速に冷却するため、母材部とは熱履歴が異なり、腐食環境に接するとき、母材部に対して⊖極となり選択的な腐食を生じやすい。ただし、いつでも生じるわけではない。模式的に示すと第4図のようになる。写真2にジャケットノズルでの事例の外観と、侵食部の断面を拡大したものを示した。同様な溶接部の選択的な腐食は鋼管や鋼板を溶接でつないだときにも生じることがある。しかし、溶接部と母材部の間にできる電池は、ステンレス鋼と鋼との電池ほど強力ではなく、溶接材料の化学成分や溶接条件によって微妙に異なるので、溶接した鋼を腐食環境中で用いるとき、いつでも選択腐食が起こるわけではない。

②黒皮のついた鋼材

多くの鋼材は熱間圧延して製造されるから表面は空気酸化され、黒皮（ミルスケール）と呼ばれる酸化物が付着している。この黒皮は鋼素地と熱膨張率がちがうため冷却時に微細な割れ目を作るほか、加工時に一部が脱落するなどして、鋼素地が部分的に露出している。腐食環境中では、黒皮部分が⊕極、露出した鋼が⊖極となりやすく、鋼

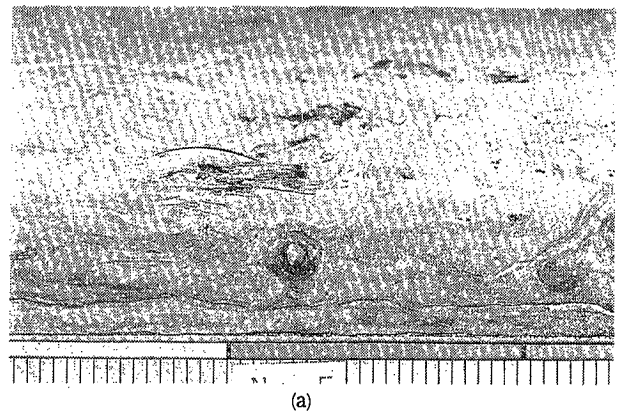


第1図 乾電池と腐食
Fig. 1 Dry cell and corrosion

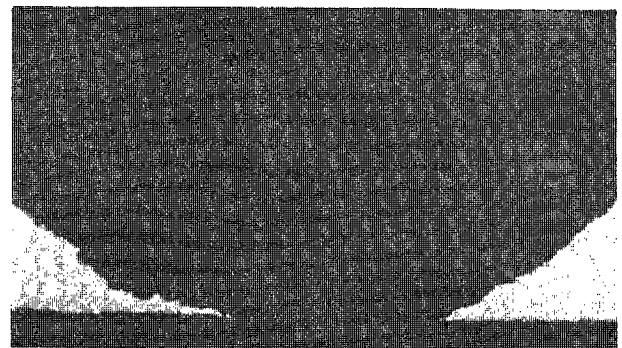
第2表 伝熱媒体

Table 2 Heat transfer media

	Jacket media	Working temperature (°C)	Features
Heating	Steam	120~210	-Heating proceeds mainly by condensation. (change of latent heat) -The jacket, which is so constructed that the condensed water can be discharged from its bottom, (conventional jacket) is of the most simple construction, since steam itself is in the state of vapor phase. -The higher the temperature required, the higher the vapor pressure, which sometimes necessitated the use of a dimple jacket or half-pipe jacket for reducing wall thickness of the tank being used.
	Hot water	40~80	-This is a heating medium used when a product does not require elevated temperatures. -This heating medium assures that the desired temperature is instantaneously obtained by directly blowing in the steam through an in-line heater. Further, it can be used by having circulated through a constant temperature vessel.
	Heating oil	200~350	-This is used when a heating medium is required to be at an elevated temperatures but not at higher pressures such as the steam. -To prevent moisture from entering the medium, attention must be paid when handling this medium at elevated temperatures.
Cooling	Industrial water (or clean water)	10~30	-This is a cooling medium most commonly used. The water, after used, is returned to a cooling tower or chiller for circulation. -Ions are sometimes exchanged to upgrade the degree of purity.
	Brine	-40~10	-Calcium chloride or ethylene glycol is commonly used as a cooling medium, but sometimes causes corrosion problem. Accordingly, used mostly today are those media improved in this area.



(a)



(b)

写真1 プレートコイルに生じた腐食孔

(a) 内面 (b) 断面

Photo. 1 Pitting occurred in plate coil

(a) Internal surface (b) Section

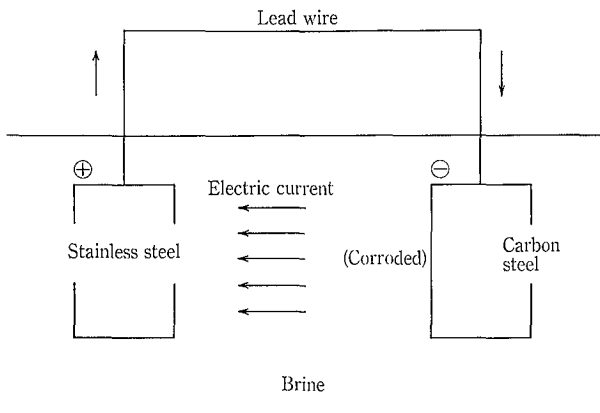
素地が局部的に腐食しやすい。この状況を第5図に示す。

1. 3 環境が不均一なとき

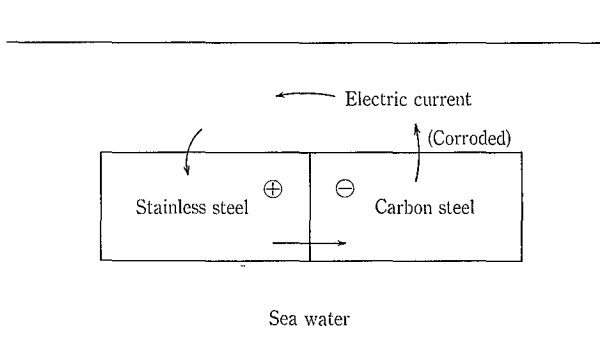
①通気差

鋼が他の金属と接触していたり、鋼材自体に不均一性がよくても、鋼が接する環境が部分的に不均一であるとき、その不均一にしたがって鋼表面に⊕極と⊖極ができ、⊖極に当たる部分が腐食することがある。問題となる不均一さには、環境中の水分に溶けている酸素（溶存酸素）の濃

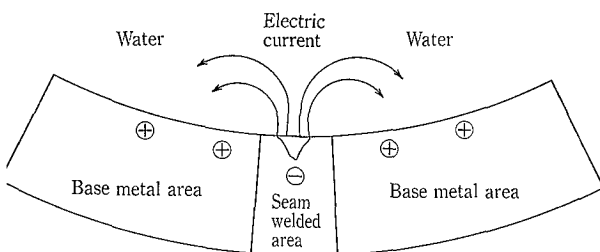
度の不均一さである。とくに、一部分だけ溶存酸素がほとんどない場合が問題で、その部分が他の部分に対して⊖極となって腐食する。これを模式的に示したものが第6図である。例えば食塩水を入れた容器を素焼きの板（水は通さないが、電流は通過する）で仕切り、各々の室に鉄片を入れ導線でつなぐ。一方の室に空気を、他方に窒素を流すと、前者では十分酸素が溶けているが、他方ではほぼ0となる。すると、酸素がある方の鉄片が⊕極、無い方の鉄片が⊖極となり、後者が腐食する。写真3はガラスライニン



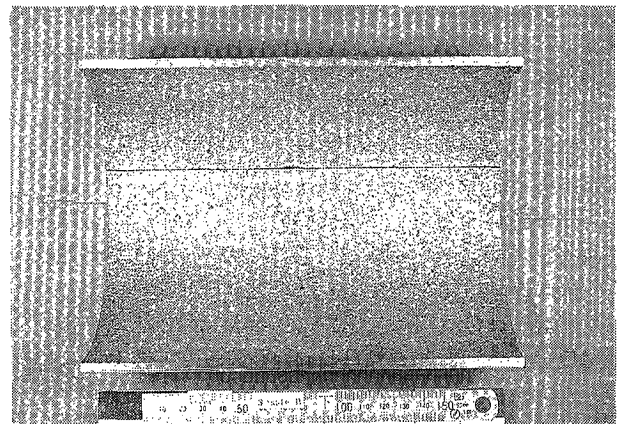
第2図 ステンレス鋼と炭素鋼による電池
Fig. 2 Dry cell consisting of stainless steel and carbon steel



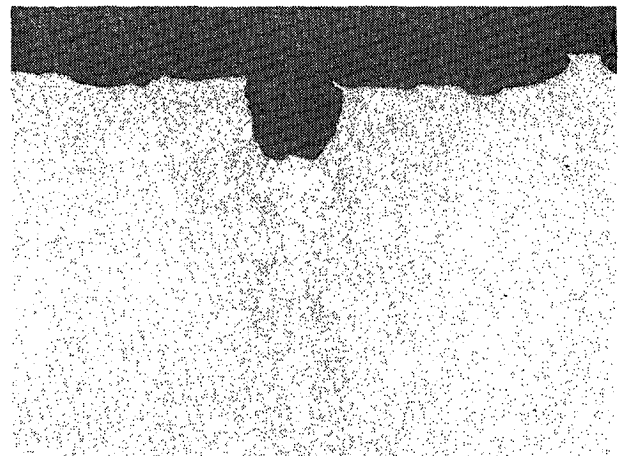
第3図 鋼とステンレス鋼を接合したことによって生じる鋼の腐食
Fig. 3 Corrosion of carbon steel caused by joining with stainless steel



第4図 電縫鋼管電縫部と母材部間に生じる電池
Fig. 4 Cell created between welded area and base metal area of seam welded steel pipe



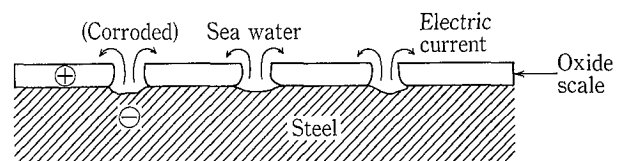
(a)



(b)

写真2 ジャケットノズルに生じた選択腐食
(a) 内面 (b) 電縫部断面

Photo. 2 Selective corrosion occurred in jacket nozzle
(a) Internal surface
(b) Section of seam welded area



第5図 黒皮のついた鋼材の鋼の露出部の腐食
Fig. 5 Corrosion of exposed surface of carbon steel with oxide scale

グ製反応缶ジャケット内面に生じたさび状のさび（さびこぶ）ができていた様子を示す。さびこぶをはがすと、その下に当たる部分は鋼が腐食によってえぐられている。この原理を示したものが第7図である。さびこぶのない部分では、水に溶けている酸素がよく供給されるのに対し、さびこぶの下部分ではさびこぶが邪魔をするので酸素がほとんど供給されない。したがってさびこぶの周辺部が⊕極、さびこぶ下が⊖極となり、さびこぶ下が腐食する。

3. 湿食を生じる環境物質⁴⁾ (中性環境で鉄鋼の場合)

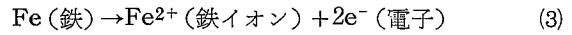
第2図のように、炭素鋼とステンレス鋼を導線でつないで食塩水に浸した場合を考える。電流は矢印のようにぐりと1周することによってはじめて流れたことになる。どこが起点というわけではないが、便宜上、⊕極を起点として考えると、つぎの様になる。⊕極から⊖極までは導線につながれており、導線は金属であるから電流が流れるのに問題はない。初等の物理学の教科書にあるように、電流が⊕極から⊖極へ流れるということは、実際には電子(e⁻)が⊖極から⊕極へ流れることである。こうして⊕極に達した電子は、環境中(この場合は食塩水)を通して⊖極に動くわけにはいかない。電子が自由に動くのは金属だけの特性である。環境中で電気を運ぶのは、電子でなくてイオンである。第2図で⊕のイオンが食塩水中を右から左へ、⊖のイオンが左から右へ動いて電荷を運べば、電流は矢印のように右から左へ流れることになる。このためには、⊕極では電子が消費されて⊖イオンが生まれ、⊖極では電子と⊕のイオンが生まれることが必要である。食塩水中には、とくに除去しないかぎり空気が溶けている。空気中には酸

素があるから、当然酸素が溶けていることになる。これを溶存酸素と呼ぶ。

⊕極において、溶存酸素は電子とつぎのように反応する。
 $\frac{1}{2}O_2$ (溶存酸素) + H₂O + 2e⁻ (電子) → 2OH⁻ (水酸イオン) (2)

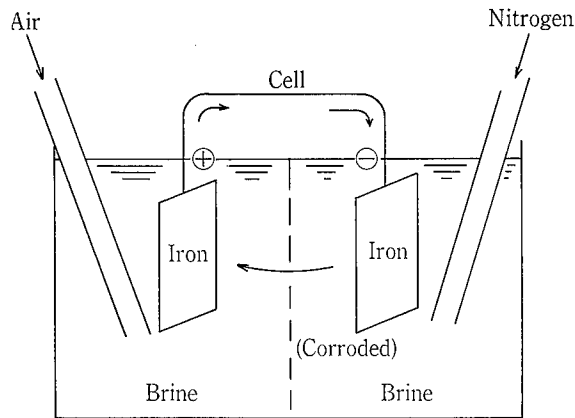
これは電子が消費され、⊖イオンが生成する反応にほかならない。

⊖極ではつぎの反応が起こる。

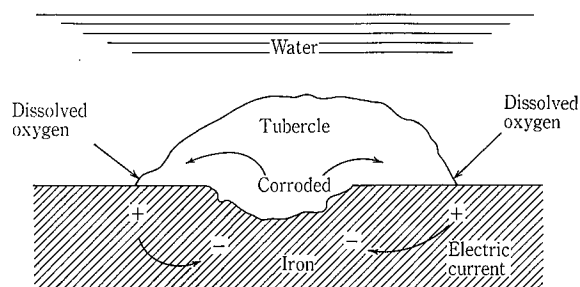


鉄から⊕イオンと電子が生成している。

(2)と(3)の反応によって⊕極付近では⊖イオンであるOH⁻が、⊖極付近では⊕イオンであるFe²⁺が生成した。もし、これらが移動してそれぞれ反対側の電極へ電荷を運べば、食塩水中を電流が流れ、第2図の腐食電池に電流が流れたことになる。これらのイオンはたしかに電荷を運ぶ。しかし、主として電荷を運ぶのは濃度の低いOH⁻やFe²⁺ではなく、多量に存在する食塩の成分、すなわち、Na⁺とCl⁻である。例えばOH⁻が電荷を運ぼうとすると、⊕極から⊖極へと長い距離を移動しなければならない。これに対し、Cl⁻は多量にあるから、長い行列を作っている人が一歩ずつ歩いたときのように少し動いただけで電荷は⊖極に達するのである(⊖極から⊕極へ人の行列があるとき、⊕極の近くに1人の人を加え、全員が一歩ずつ⊖極の方へ進むと、1人の人が⊖極へ送り込まれたことになる)。⊖極から⊕極への電荷の移動も、同じ理由でFe²⁺のかわりにNa⁺が受持つ。Cl⁻とNa⁺が運ぶ電流の総和が、生成したOH⁻またはFe²⁺(⊕と⊖の電荷の総量は等しい)の電荷に相当する。こうして第2図の腐食電池に電流が流れる(第8図)。その結果生じることは、(2)式によって溶存



第6図 溶存酸素濃度のちがいによる腐食
 Fig. 6 Corrosion caused by a difference in concentration of dissolved oxygen



第7図 さびこぶによって生じる通気差とさびこぶ下の腐食
 Fig. 7 Difference in aeration created by tubercle and corrosion under tubercle

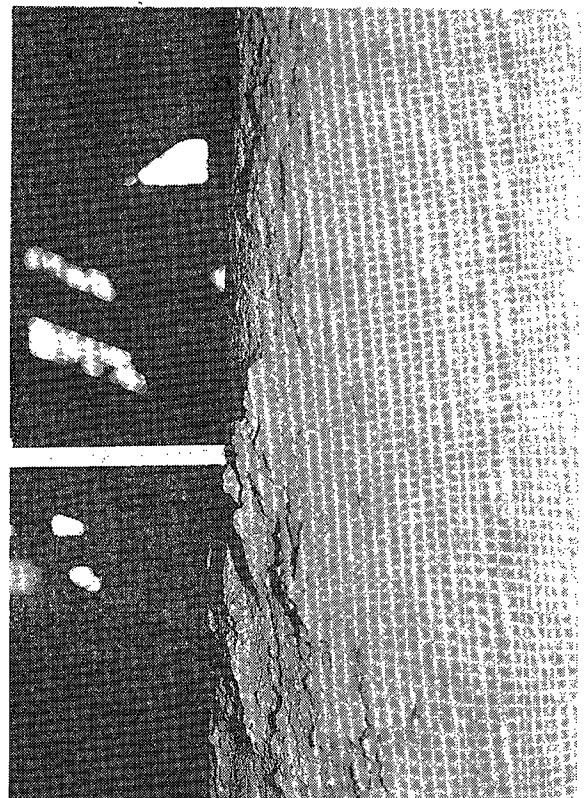
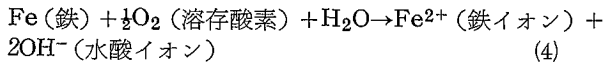
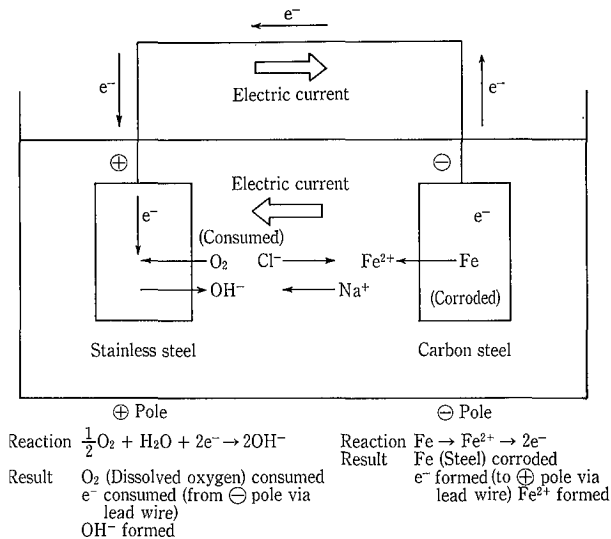


写真3 グラスライニング製反応缶ジャケット内面に生じたさびこぶ
 Photo. 3 Tubercle occurred in the internal surface of jacket of glass-lined reactor

酸素が消費され、それに見合って(3)式のように鉄が、イオンになる(腐食する)ということである。つまり溶存酸素によって腐食が生じるのであり、溶存酸素が腐食原因物質である。(2)式と(3)式を加えて全体の反応を示すと、このことがよくわかる。



Fe^{2+} と OH^- はやがて結合して第9図のようにさびになって行く⁵⁾。このような鋼の湿食の仕組みは、第2図の環境が食塩水でなくても(その場合は電荷を運ぶイオンが異なる)また第3.4.6.7図などで示した他の腐食電池の場合



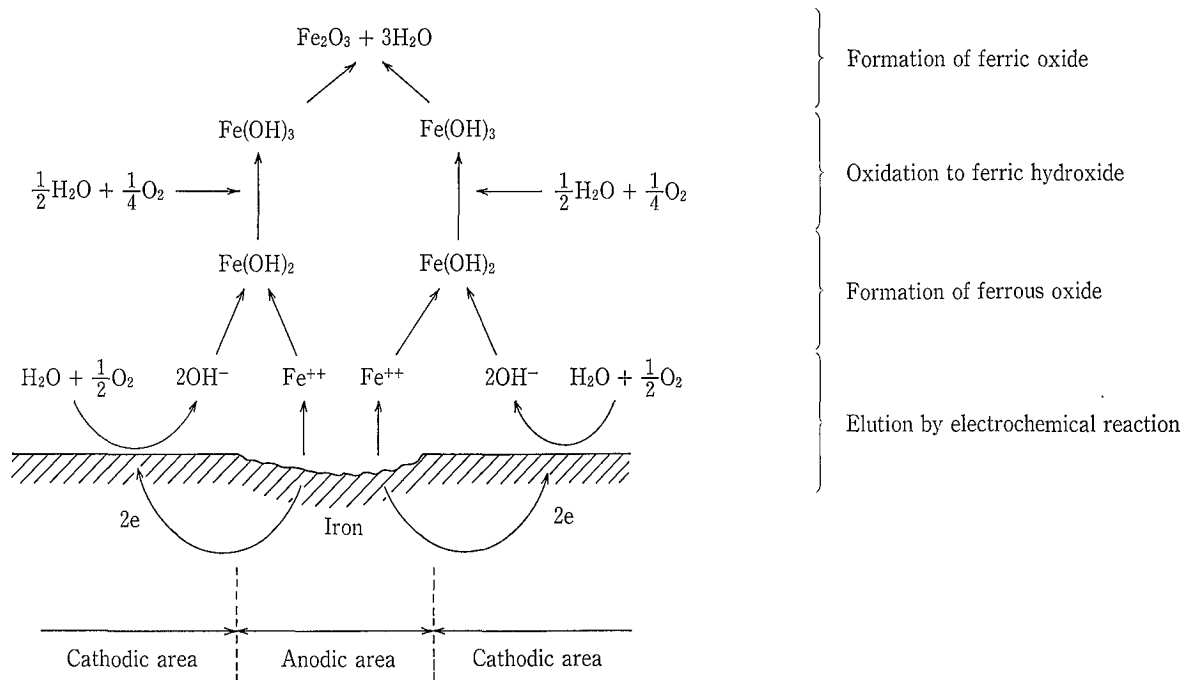
第8図 腐食電池における電流の流れ方
 Fig. 8 Flow of electric current in corrosion cell

でも同じである。腐食電池において \oplus 極で起こる反応(例えば(2)式)は化学的にいうと還元反応である。これをカソード反応(陰極反応)と呼び、 \oplus 極をカソード(陰極)と呼ぶ。アノード(陽極)である \ominus 極では、酸化反応であるアノード反応(陽極反応)が起こる。いかなる場合においても、電流が金属から環境へ出るところでアノード反応(鉄であれば腐食)、環境から金属へ入るところでカソード反応が起こることに注意されたい。

静止した淡水中での鋼の腐食の速さはほぼ 0.1 mm/y のオーダーであり、鋼表面への溶存酸素の拡散が腐食を律速する。しかし、鋼片を浸したり空気中に引き上げたりという操作を繰り返すと(濡れたり、乾いたり)腐食が継続し鋼の腐食は大きくなる。写真4はかかる状況で生じたステンレスクラッド鋼製反応缶ジャケット内面の局部異常腐食を示す。



写真4 ステンレスクラッド鋼製ジャケット内面に生じた異常局部腐食
 Photo. 4 Unusual localized corrosion occurred in the internal surface of stainless steel clad jacket

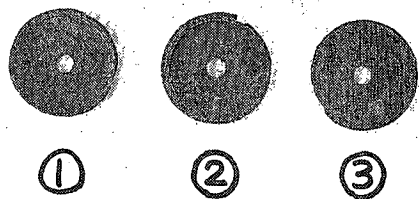


第9図 鉄の腐食機構
 Fig. 9 Corrosion mechanism of iron

第 3 表 腐食抑制剤の作用機構

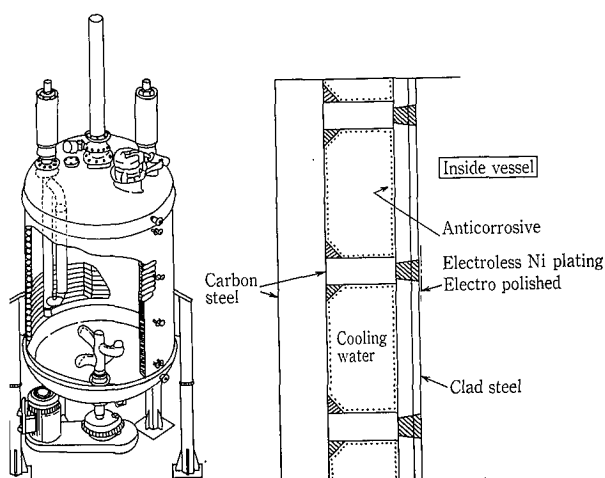
Table 3 Comparison of behavior mechanisms of various corrosion inhibitors

Component	Corrosion protective covering		F e a t u r e s	Application					
	Classification	Schematic		closed system			open system		
				clear water	soft water	pure water	concentration		
						high	medium	low	
Polymer phosphate (zincate)	Ion Precipitation film type	<p>Formation : 10-24 Hrs</p>	<p>-There is a possibility that polymer phosphate is subjected to hydrolysis in water, thus producing phosphoric acid ions partially, resulting in calcium and calcium phosphate scale build up.</p> <p>-Used mostly in an open circulatory cooling water system for low concentration in which the residence time is short.</p>	○	△	×	×	△	○
Phosphonate polymer (zincate)			<p>-Rarely decomposed in a usual open circulatory cooling water system.</p> <p>-Used mostly in an open circulatory cooling water system for high concentration in which the residence time is long.</p>	○	×	×	○	△	×
Nitrite (molybdate)	Oxide film type (Passivated film type)	<p>Formation : 1-10 Hrs</p>	<p>-Very effective in a closed system, but sensitive to anion.</p> <p>-There is a case where NO₂ is converted into NH₃ or N₂ by a certain kind of bacteria, thus losing an intended effect. Its use together with a slime prevention agent is necessary when applied at a water temperature of 50°C or lower.</p>	○	○	○	×	×	×
Molybdate carboxylate polymer (zincate)	Oxide film + Precipitation film type		<p>-Used as a nonphosphorous-based corrosion inhibitor.</p> <p>-Sensitive to anion. Rarely decomposed with NO₂-based inhibitor, used mostly in such system incorporating a heat storage tank.</p>	○	○	○	×	×	○
Azole	Eluted metal-ion Precipitation type	<p>Formation : 1-10 Hrs</p>	<p>-Used as a corrosion inhibitor for copper-based metals.</p> <p>-Its effect is not affected by quality or temperature of water.</p> <p>-In many cases mixed with any of the above listed corrosion inhibitors.</p>	○	○	○	○	○	○



JKT. 内面

写真 5 塗料の残存状況 (約20年使用後の採取片)
Photo. 5 Condition of paint which still remains
(Samples of after about 20 years of service)



第10図
高効率重合反応装置
Fig. 10
High thermal flux
polymerizer

第11図
内部ジャケット構造
Fig. 11
Internal jacket construction

防食方法

腐食の発生やその進行速度には、さまざまな因子が作用する、この因子を変化させ、腐食が抑制される方向に向かわせれば、すなわち防食である。防食方法として、一般に認識されている方法として最も身近かなものは、金属の表面を被覆して環境物質を遮断する方法で、塗料を塗る、めっきをするなどが代表的な例である。写真 5 は醸造タンクジャケット内面に施工した塗料が約20年経過した後もそのまま残存している事例である。写真 6 はグラスライニング製ジャケット内面を高圧洗浄ののち無電解 Ni めっきを施工したものである。また当社が開発した高効率重合反応装置の構造を第10図、第11図⁶⁾に示したが、内部ジャケットの冷却水に接する部分に、無電解 Ni めっきを施工している。ある環境で腐食しやすい金属の代わりに、より耐食性の優れた金属を使うことも1つの防食法といえる。たとえ



写真 6 グラスライニング製反応缶ジャケット内高圧洗浄後の無電解 Ni めっき施工例
Photo. 6 Examples of electroless Ni-plating in a jacket of glass-lined reactor after high pressure cleaning.

ば両面クラッド鋼板が採用されるケースもある。

腐食が起こるのは、環境中の腐食性物質が作用するからで、これを除去するか、腐食反応を起こしにくくさせるような物質を加えるという防食法もある。こういう方法を環境処理と呼んでいる。環境処理のより一般的な方法は、化学薬品などを環境に加えて腐食を抑制するもので、このような化学薬品を防食剤、腐食抑制剤、インヒビターなどと呼ぶ。腐食反応は金属から溶解するアノード反応と溶存酸素の還元反応であるカソード反応により成り立っているが、その内一方、もしくは相方を抑制することにより腐食は抑制される。腐食抑制剤の分類とその作用機構(皮膜の性質)について第3表に示した。

むすび

主として冷却水による炭素鋼の腐食に関して、腐食はどうして起こるか、腐食をどうして防ぐかについて、当社で経験した事事例と、若干の文献を引用して解説した。この解説がユーザーの方々にとって少しでもご参考になるならば幸甚に思う。

【参考文献】

- 1) 岡本幸道：神鋼ファウダラー・ニュース, Vol. 25, No. 3 (1981) p. 11
- 2) 橋本健治：工業反応装置, (1984), 培風館
- 3) 松島巖：やさしい腐食のはなし, 神奈川県高圧ガス協会会報 No. 144 (1990) p. 6
- 4) 松島巖：錆と防食のはなし, (1991), 日刊工業新聞社
- 5) 朝倉祝治：高圧ガス, Vol. 18, No. 1 (1981)
- 6) 宮崎公志・栗林宏明：神鋼パンテック技報 Vol. 35, No. 3 (1991), p. 20
- 7) 神鋼パンテック環境管理株式会社, カタログ