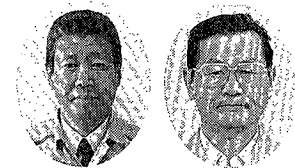


ジャケットの腐食と防食 (その2)

Jacket Corrosion and Its Protection (Part 2)



技術開発本部 研究開発部
 宮崎 公志
 Koshi Miyazaki
 (化)製造部 生産技術課
 栗林 宏明
 Hiroaki Kuribayashi

Previous paper introduced some of our recent experiences with corrosion accidents in jacket caused by cooling water, describing how corrosion takes place and how such corrosion can be prevented. In this paper, electroless Ni plating is introduced as a protection against jacket corrosion and also methods of treating liquid for inhibiting corrosion and scale build up on Ni plated surface.

まえがき

前報¹⁾では、主として冷却水によるジャケットの腐食について、腐食はどうして起こるか、腐食はどうして防ぐかに主眼をおき、最近当社で経験した事例を含めて解説した。本報では、当社の防食法の一つであるジャケット部への無電解 Ni めっき施工技術の紹介と、めっき面の耐腐食性、耐スケール性、及び環境処理についても言及する。

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最も身近なものは、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。めっきを利用して、素材に耐食性や耐摩耗性を付与する方法の一つに無電解 Ni めっきがある。このめっきは、Ni 塩と次亜珪りん酸塩を主成分とする溶液中に被覆物を浸漬し、化学的な還元作用によって行われるのである。最近では、めっき液が大幅に改良され、コストダウンが進み非常に簡単な技術と設備でめっき作業が行

えるようになった。

当社では、すでにその特性に着目し、1980年に高効率重合反応装置の内部ジャケット部に、冷却水に接する部分の防食と伝熱係数の経年低下を防ぐことを目的に施工しており、一般のジャケット部を含め現在までに数10基に施工してきた。(第1表)本稿ではジャケットへの無電解 Ni めっき施工技術、めっき面の耐腐食性及び耐スケール性について、実験結果を中心に言及する。

1. ジャケットへの無電解 Ni めっき施工技術²⁾

1.1 めっき施工試験

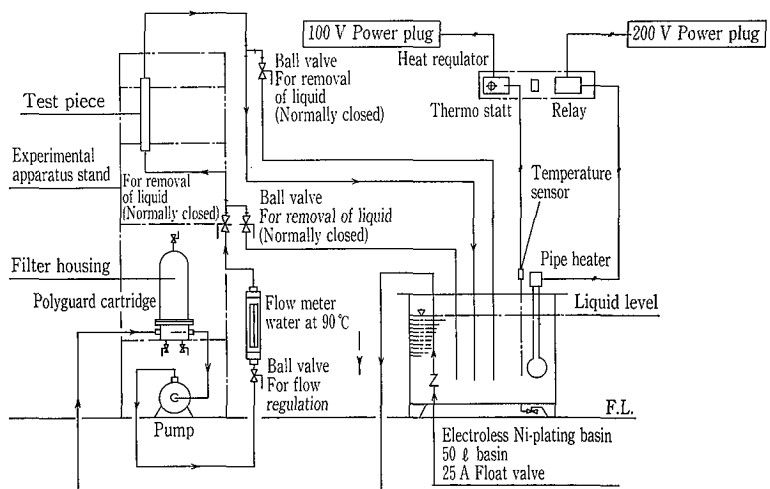
第1図に無電解 Ni めっき実験フローを示した。20A短管及びモックアップを使用し、各種実験を実施した。

本実験で得られた結果としては、

- (1) めっき液の組成並びにめっき条件は、めっきメーカー間で、微妙に異なるが、結果として、ほとんど差異は認められなかった。
- (2) 管内流速による影響については、面流速が一定値以下では、同一操作条件下で所定のめっき膜厚が得られた。

第1表 無電解 Ni めっき納入装置
 Table 1 Electroless Ni-plated installations

| Capacity of reactor (M ³) | Number of units | Date of delivery |
|---------------------------------------|-----------------|------------------|
| 45 | 1 | 80-8 |
| 65 | 1 | 90-2 |
| 45 | 2 | 90-5 |
| 65 | 1 | 91-1 |
| 68 | 2 | 91-3 |
| 80 | 2 | 91-7 |
| 110 | 2 | 91-8 |
| 123 | 2 | 91-11 |



第1図 無電解 Ni めっき実験装置
 Fig. 1 Experimental apparatus for electroless Ni-plating

1.2 モックアップテスト

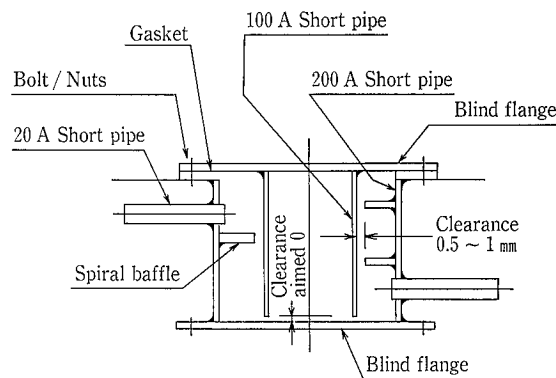
炭素鋼製モックアップ構造断面を第2図に示す。この構造の目的は、ガス溜り部、隙間部及び溶接部を設け、それらの部位のめっき挙動を観察するためのものである。

その結果、

- (1) 上層部エア溜り部には当然めっきは付かない。
- (2) 溶接部上及び隙間部のめっき状況は、外観及びその断面マイクロ観察からいずれも良好である。

1.3 実機への適用

プロセス及び工事手順の概要を第2表及び第3図に示す。また実際の無電解Niめっき施工状況を写真1に示す。大型容器施工上のめっき操作のポイントは、還元反応の進行に伴う亜硫酸Ni沈澱の形成や、被めっき体以外の還元進行を防止する錯化剤や安定剤の監視と適切なコントロールがめっき中に正しく実施されることである。



第2図 モックアップ断面
Fig. 2 Sectional view of mock up

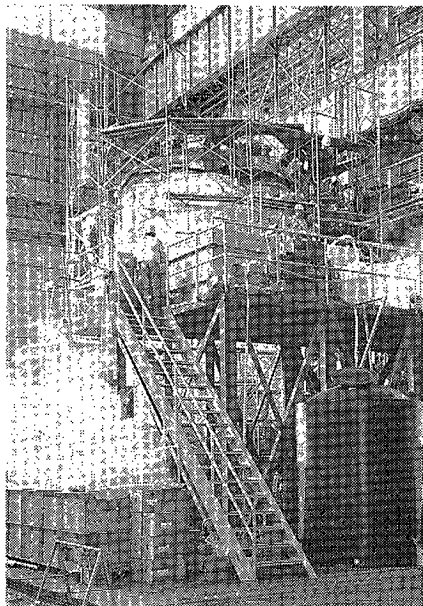
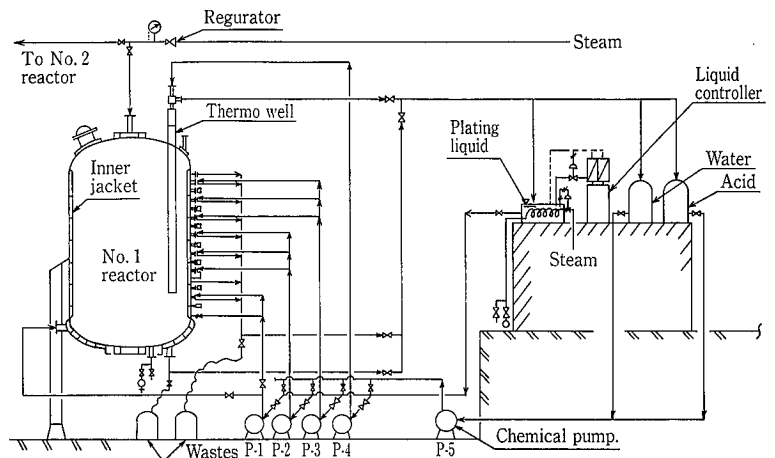


写真1 無電解Niめっき施工状況
Photo. 1 Status of electroless Ni plating process

第2表 プロセス及び工事手順

Table 2 Process and work procedures

| Process | Work procedures and remarks |
|--|--|
| Surface preparation (Polymerizing vessel) | Apply shot blast equivalent to SPC 5 SSPC Standard. Afterward, grind nozzle welds for finish |
| Preparation for plating | Install operation pedestal, pumps and tanks Perform piping, insulating, electric and scaffolding work. Perform leak test by test run with water followed by additional tightening, if necessary. Suspension of plating liquid and adjust ment of acid liquid. |
| Operation and heating of boiler | Heat polymerizes vessel and plating basin up to 80~90°C. |
| Washing with water | Carefully wash portions to be plated with water. If grease is found during washing operation; add deoiling process to remove grease. |
| Acid treatment | Perform acid treatment at temperature a below 50°C at lower concentrations in a short time. |
| Washing with water | Continue washing with water until acid is completely removed, confirming with PH test paper that acid is not present |
| Plating | Perform plating for 2~3 hours per batch by controlling temperatures at 80~95°C PH at 4.5~4.8 and Ni concentration a 4.5~4.8g/l. |
| Washing | Continue washing with water until plating liquid is completely removed confirming with color that liquid is no present. |
| Alkali treatment | Perform washing with low-concentration alkali. |
| Washing with water | |
| Drying | Dry with air (7 K air) |
| Inspection | Visually inspect internal surface through nozzle. |
| Washing with water of attached apparatuses after disassembly | Wash plating apparatuses with nitric acid. |



第3図 無電解Niめっき配管系統図
Fig. 3 Piping diagram of electroless Ni-plating

3 表 1 バッチ当りの主操作条件

ble 3 Procedure for one batch

| | |
|--------------------|--|
| acid treatment | Temperature : RT~50 °C Concentration : HCl 5 % |
| pickling | Temperature : 70~90 °C pH : 4.5~8.4 Ni concentration : 4.5~4.8 g/ℓ |
| alkaline treatment | Temperature : RT~50°C NaOH concentration : 2~3 % |
| drying | Temperature : RT Air pressure : 3~5 kg/cm ² |

boiler heat up: within 2 hrs

第3表に1バッチ当りの主操作条件との一例を示す。施工上の留意点及び納期の遵守, 安全対策については次示す配慮をしている。

被めっき素地が, めっき中に大気に触れると, めっきがそれ以上かからないことが多く, ポンプの故障や, 配管のホース外れ等による一時中断は許されない。従って,

ポンプは必ず, 予備を設け, トラブル時はバルブで切替え出来る配管としている。

配管はワンタッチクイックカプラーで接続し, 予備配管並びに配管継類, バルブ等も予備を常備しておく。

水試運転時, 昇温, 冷却繰返しテストを必ず実施し温度差による洩れ対策をあらかじめ講じておく。

めっき液の面流速は, ある限度を超えると時間をかけても, 全くめっきされないため, めっき中の流速管理を厳正に行う必要がある。

硝酸パッシベーション処理, 塩酸処理, めっき反応薬液は高温ほどその効果を発揮することから, 反応ガスによる内部圧力上昇に伴う突沸事故に対し安全上の予知予防対策が必要である。例えば, 操作ステージ周辺をブルーシートで覆い, 高所作業中の垂れ幕による危険標示, 命綱の着用, めがね, ゴム手袋の着用等は当然必要となる。

サンドブラスト残渣, 溶接屑, 鉄粉等が残っていると, めっき液中のザラツキの原因となる。この対策として, 配管入口にストレーナーを設置し, かつ汙過機の設置等を工夫しておく。

4 無電解 Ni めっきの判断基準

欠の項目を検査基準とし, 総合判定する。

1) テストピース浸漬

循環液出口からめっきタンクへ戻るタンク液中にテストピースを吊り下げ, めっき前後のめっき膜厚を 1/1 000 nm マイクロメーターか化学天秤で測定する。断面マイクロ観察の一例を写真2に示した。

2) 定量分析テスト

めっき開始, 終了間の Ni 消費量を計算し, めっき皮膜厚みを算出する。表積面×比重×厚み=重量
厚み(μm)=重量(g)×10 000/表面積(cm²)×比重(g/cm³)

3) 外観所見

各ノズル部よりライト等により, めっき表面状況を観察し, 光沢, 色調, ザラツキ, 異物の有無等を調査する。

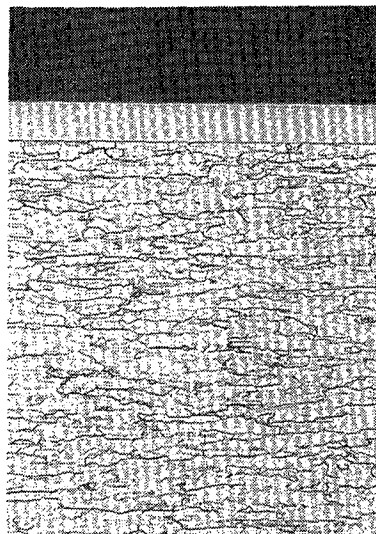


写真 2 断面マイクロ組織

Photo. 2 Microstructure of sections

2. 無電解 Ni めっきの耐腐食性³⁾

無電解 Ni めっきは耐食性が良好なことから, 防食法の一つとして適用されているが, 水環境下で使用されるような場合, Ni めっきは鋼に比べ貴な電位を示すため, Ni めっき皮膜にピンホールや亀裂等の欠陥が存在すると下地鋼板の腐食を著しく促進することが懸念されるが, その腐食速度の定量的な把握や防食方法については不明な点が多い。本実験では Ni めっき鋼板のめっき被膜欠陥部における電食挙動を想定し, 水溶液の電導度や, 鋼/Ni めっき皮膜の面積比の影響について調べるとともに, Ni めっきにピンホール等の欠陥部が存在した場合の電食防止方法としてインヒビターの添加効果についても検討を加えた。

2. 1 実験方法

2. 1. 1 供試材及び試験液

供試材として無電解Niめっき鋼板(Ni-8 wt% P-30 μm)及び炭素鋼板(C: 0.10, Si: 0.22, Mn: 1.01, P: 0.014, S: 0.003%)を用い, 必要に応じてマスキングを施した。また, 試験液としてはイオン交換水に NaCl を加えて, イオン交換水(1.44×10⁻⁶s/cm), 工業用水レベル(1.57×10⁻⁴s/cm), 及び海水レベル(4.53×10⁻²s/cm)の3種類の電導度の異なる水溶液を調整して用いた。腐食抑制剤としては市販のインヒビターを100~1 000 ppmの範囲で添加した。

2. 1. 2 電食電流測定

無抵抗電流計により, 炭素鋼と Ni めっき皮膜間の電食電流の経時変化を測定し, 浸漬してから24時間経過後の安定した電流値を用いて腐食速度を算出した。試験液の温度は60 °Cとし, 炭素鋼/Ni めっき面積比を1/1~1/9 000の範囲で変化させた。

2. 1. 3 浸漬腐食試験

無電解 Ni めっき鋼板の中央部にあらかじめ約 1.0 mmφ のめっき欠陥部を設けた試料を作成し, 3. 1. 2項の測定と

同様、電導度の異なる3種類の水溶液中に10~30日間浸漬した後、断面の光学顕微鏡観察により腐食状況を観察した。

2. 1. 4 自然電位の経時変化

工業用水レベルの水溶液(60°C, 大気開放)を用いて自然電位の経時変化を測定した。またインヒビターの添加の影響についても調査した。

2. 1. 5 分極曲線測定

自然電位の測定と同様の工業用水レベルの水溶液(60°C 大気開放)を用いて動電位法により、陰分極及び陽分極曲線の測定を行った。またインヒビター添加の影響についても調査した。

2. 2 実験結果及び考察

2. 2. 1 炭素鋼 vs Ni めっき皮膜の電食挙動

1) 浸漬腐食試験

写真3に各種電導度の試験液に60°Cで30日間浸漬試験後のピンホール部断面観察結果を示す。ピンホール欠陥部の断面腐食状況はイオン交換水レベル(1.44×10⁻⁶S/cm)では約0.1mmの腐食深さが認められるが、工業用水レベル(1.57×10⁻⁴S/cm)及び海水レベル(4.53×10⁻²S/cm)では30日浸漬において完全に鋼板肉厚(0.4mm)を貫通しておりNi めっき皮膜を残して素地鋼板の腐食が進行していることが分かる。すなわち、試験液の電導度が大きいほどNi めっき欠陥部の腐食の著しいことが確認された。特にNi めっき皮膜の直下の腐食が著しいことが明瞭で、これは典型的な異種金属接触腐食(電食)によるものと考えられる。

2) 電食電流(I)

各種電導度の試験液を用いて炭素鋼とNi めっき接触による電食電流の測定結果から炭素鋼の電食(Fe→Fe²⁺+2e⁻)の腐食速度を算出し、その結果を第4, 5図に示す。第4図より水溶液の電導度が大きいほど炭素鋼の腐食速度は増加する傾向が明確である。また第5図より炭素鋼/Ni めっきの面積比が小さいほど炭素鋼の腐食速度は著しく増大する。炭素鋼/Ni めっきの面積比及び炭素鋼の腐食速度を共に対数目盛で表示すると、両者はほぼ直線的に変化することが分かる。

炭素鋼単独浸漬の腐食速度は約0.3mm/yであり試験液の電導度の影響は明確ではないが、炭素鋼/Ni めっきの面積比が1/9000の場合、海水レベル(4.53×10⁻²S/cm)の試験液では約1400mm/yである。また化学工業の冷却水として最もよく使用される工業用水レベル(1.57×10⁻⁴S/cm)においても約800mm/yと非常に大きな腐食速度を示すことが分かった。Ni めっき皮膜にピンホール等の欠陥部が存在した場合には、炭素鋼露出部の面積はNi めっき皮膜の面積に比べて極微小であると考えられるので炭素鋼露出部の腐食は炭素鋼単独の場合に比べて著しく促進される。

2. 2. 2 電食防止方法の検討

例えば、ジャケットの内面に無電解Ni めっきを適用する場合にはピンホールを皆無にすることは非常に困難である。このため鋼の表面に緻密な酸化皮膜を形成し鋼の腐食を抑制する効果が期待されているインヒビターの添加による防食効果を検討した。

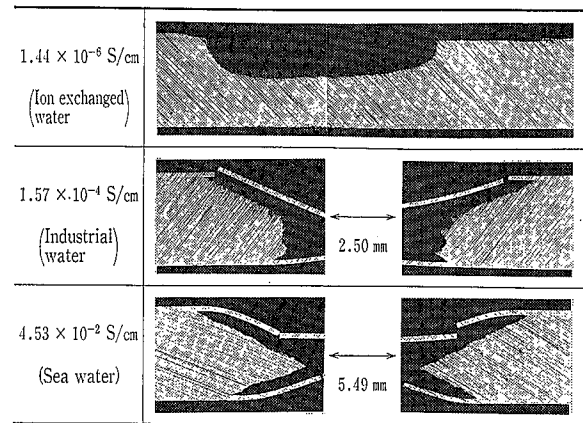
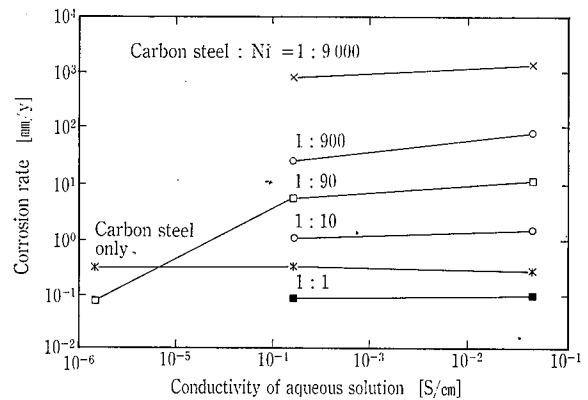
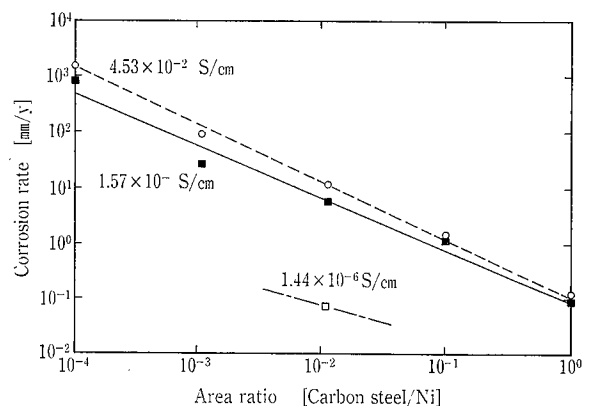


写真3 Ni めっきピンホール部の腐食状況 (浸漬60°C 30日間)

Photo. 3 Corrosion occurred at pinhole portion of Ni plating (Dipped in 60°C liquid for 30 days)



第4図 炭素鋼とNi めっきの電食に及ぼす水溶液の電導度の影響
Fig. 4 Influence of liquid conductivity on galvanic corrosion of Ni Plated carbon steel



第5図 炭素鋼とNi めっきの電食に及ぼす面積比の影響
Fig. 5 Influence of area ratio on galvanic corrosion of Ni plated carbon steel

浸漬防食試験

工業用水レベル ($1.57 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$) の試験液 (60° C) 市販のインヒビターを 1000 ppm 添加した場合、Ni めっき単独浸漬による腐食速度は 0.002 mm/y 以下で非常に小さいことを確認した。

電食電流 (I)

2.2.1項1)と同様の方法により工業用水レベルの水溶液にインヒビターを 100, 500, 1000 ppm 添加して電食電流測定を行った。インヒビターの添加により炭素鋼と Ni めっき皮膜の間の電食電流はインヒビターを添加しない場合とは逆向きとなり、Ni めっき皮膜が溶解する方向に変化した。第6図に電食電流測定結果から算出した Ni めっき皮膜の腐食速度を示す。これらの結果より、炭素鋼/Ni めっきの面積比が大きくなるほど Ni めっき皮膜の腐食速度は増加する傾向にあるが、実用上炭素鋼の露出面積は極小であるので、インヒビター100 ppm 以上の添加の場合 Ni めっき皮膜の腐食速度は 10^{-4} mm/y 以下であると考えられる。

自然電位の経時変化

第7図に工業用水レベル ($1.57 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$) の水溶液にインヒビターを添加した場合の炭素鋼及び Ni めっきの24時間経過後の自然電位とインヒビター添加量との関係を示す。インヒビターの添加量の増加に伴い炭素鋼の自然電位単方向へ移行する傾向があり、約100 ppm 以上の添加で炭素鋼と Ni めっきの電位は逆転しはじめ 1000 ppm では炭素鋼の自然電位は約 -260 mV vs. SCE で Ni めっきの自然電位は約 -450 mV vs. SCE となった。

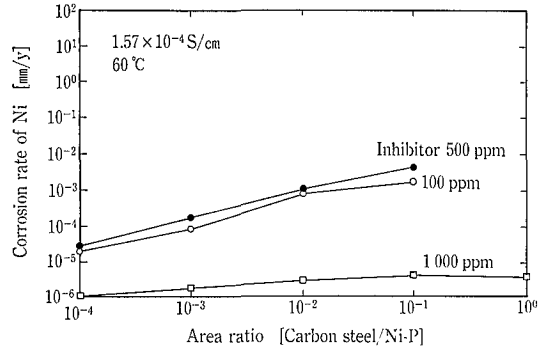
分極曲線測定

第8図に工業用水レベル ($1.57 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$) の水溶液にインヒビターを 1000 ppm 添加した試験液 (60° C) 中における分極曲線測定結果を示す。炭素鋼では1000 ppm のインヒビターの添加によって自然電位が貴に移行し、また分極曲線には不動態域が認められるようになるが、陰分極曲線にはほとんど影響を及ぼさないことが分かる。一方、Ni めっき皮膜では 1000 ppm のインヒビターの添加によって自然電位、陽分極曲線、陰分極曲線にはほとんど影響認められなかった。これらのことからインヒビターの添加によって炭素鋼の電食が防止されたのは、炭素鋼がインヒビターの作用で不動態化するためと考えられる。すなわち、工業用水レベルの水溶液にインヒビターを添加することによって Ni めっき皮膜は、炭素鋼に対してむしろ防食作用をすることが分かった。

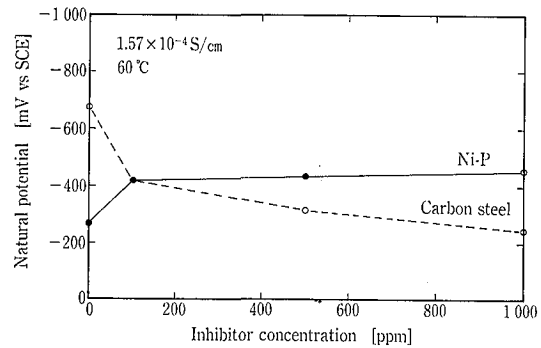
3 まとめ

無電解 Ni めっきをジャケットに適用するために Ni めっき皮膜のピンホール、亀裂等欠陥部の電食挙動を調べる共に、その防食方法としてインヒビター添加の効果について検討した。その結果、次のことが分かった。

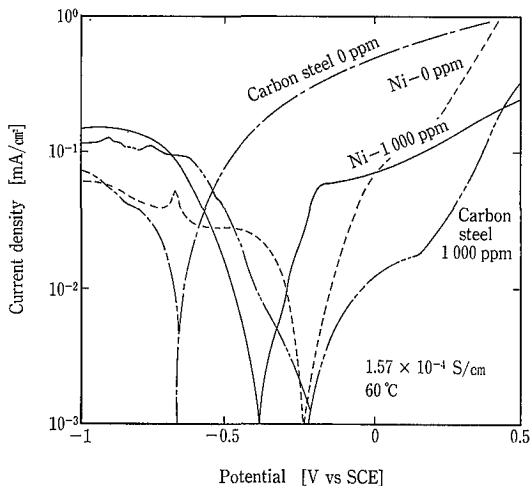
- 1) 工業用水中において炭素鋼/Ni めっき面積比が小さいほど炭素鋼の電食速度は著しく増大する。
- 2) 水溶液の電導度が大きいほど炭素鋼の電食速度は増大する。
- 3) 工業用水中にインヒビターを100 ppm 以上添加することによって炭素鋼と Ni めっき皮膜の自然電位は逆転し Ni めっき皮膜は炭素鋼に対してむしろ防食作用をする。



第6図 炭素鋼と Ni の電食に及ぼす面積比の影響
Fig. 6 Influence of area ratio on galvanic corrosion of Ni and carbon steel



第7図 Ni 及び炭素鋼の自然電位とインヒビター濃度の関係
Fig. 7 Relation between corrosion potential and inhibitor concentration of Ni and carbon steel



第8図 分極曲線測定結果のまとめ
Fig. 8 Polarization curve

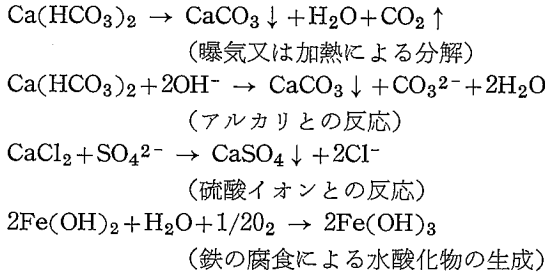
- ④ 工業用水中にインヒビターを100 ppm 以上添加した場合の Ni めっき皮膜の速度は 10^{-4} mm/y 以下であると考えられる。

3. 無電解 Ni めっきの耐スケール性⁴⁾

3.1 スケールとは

スケールは、水中の塩類が溶解度を越えたとき、その塩類が結晶化したものや、水中の懸濁物質（SS分）が凝結、成長し、硬質付着物となるものである。冷却水系では、主として炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、珪酸系の塩、腐食生成物等がスケール成分となるが、その他腐食防止の目的で添加される腐食防止剤の主成分も単独あるいは水中の塩類との結合によりスケールとなる場合がある。

次に水中で起るスケール成長反応の主なものを示す。



これらのスケールの付着速度は、水質、水温、流速、伝熱量等の環境因子により大きく変化するが、このうち炭酸カルシウムスケールについては、水質、水温の因子のみにより、そのスケール性の指標とすることがある。これをランゲリア指数又は炭酸カルシウム飽和指数という。（第9図）。

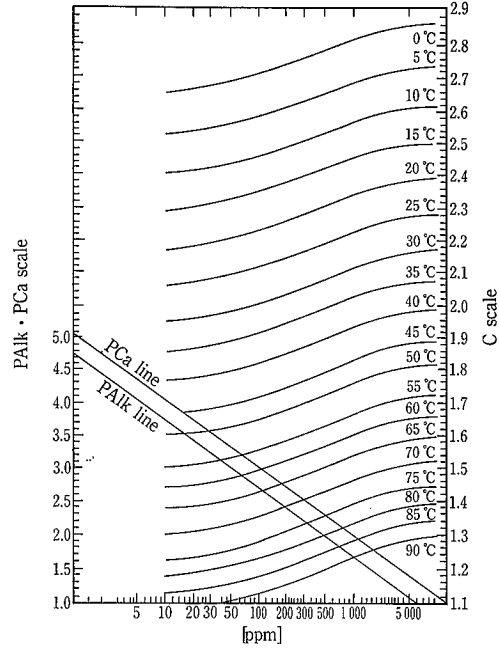
ランゲリア指数が正の値であればスケール発生傾向、逆に負の値であれば腐食傾向とみなす。しかしこの数値はあくまで目安であり、スケール傾向であるからといって、腐食障害が全く起こらないという意味ではないので注意が必要である。またランゲリア指数やリズトー指数による傾向は、ある水温、水質における性質のみを表したものであるため伝熱面等での部分的な水温の上昇や腐食の発生部に起こる pH の上昇等の原因によるその傾向を無視したスケールの発生は予想できない。

3.2 スケールの発生機構

水中で難溶性の塩分が溶解度以下にあるとき、それらはイオンとして存在する。しかし溶解度を越えたとき、塩は単一物質として存在を始める。これが結晶の核となる。これら単一物質は経過時間と共に成長を始める。（第10図）この様に、不飽和状態である水は、結晶核の生成が起こらないため結晶の析出はない。しかしながら、熱交換部を有する系では伝熱面で発生する境界内での温度の上昇及び濃縮、腐食発生部分でのアルカリ度の上昇等、局所的な環境の変化により、その部分で過飽和現象が発生する。水中に存在する粒子は、その電気的な性質が弱いため、互いに凝結し合う性質を持っており、これがスケールになる。

3.3 試験概略

第11図の二重管試験装置を用いて実装置（ジャケット）とできるだけ近似条件に設定して、試験水（各濃度の冷却水合水）を一定期間循環し、スケール付着防止及び腐食防止の性能を評価する。すなわち第11図のように外套管中に軟鋼チューブを挿入して二重管を作り、軟鋼チューブ内に加温液を通し、このチューブと外套の間に冷却水を通し

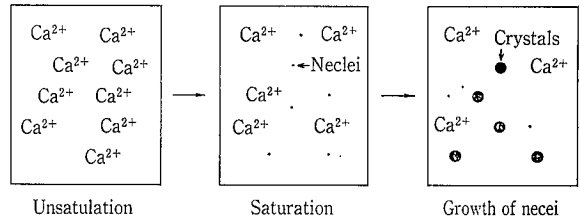


Example of calculation

| 1. Condition | 2. Calculation on the nomograph | 3. Calculation | 4. Judgement |
|--|--|--|---------------------------------------|
| Water temp. = 50°C pH = 8.0 Ca hardness = 120 ppm M-alkalinity = 100 ppm Total solid = 210 ppm | Ca hardness PCa line → PCa = 2.92 M-alkalinity PAlk line → PAlk = 2.70 Total solids Temperature line → C = 1.68 | pHS = PCa + PAlk + C = 7.30 Is = pH - pHS = 8.0 - 7.30 = 0.70 | A tendency to form the scale in water |

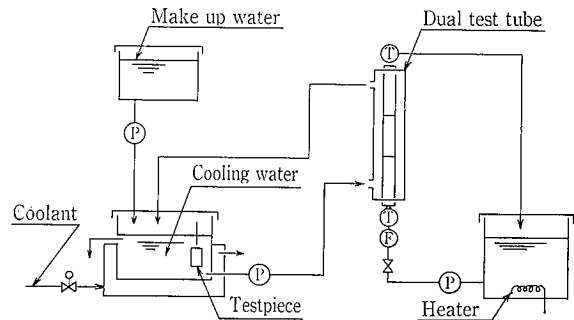
第9図 炭酸カルシウム飽和指数計算図

Fig. 9 Saturation index (Langerier) nomograph



第10図 結晶の成長

Fig. 10 Growth of crystals



第11図 二重管試験装置

Fig. 11 Dual tube testing device

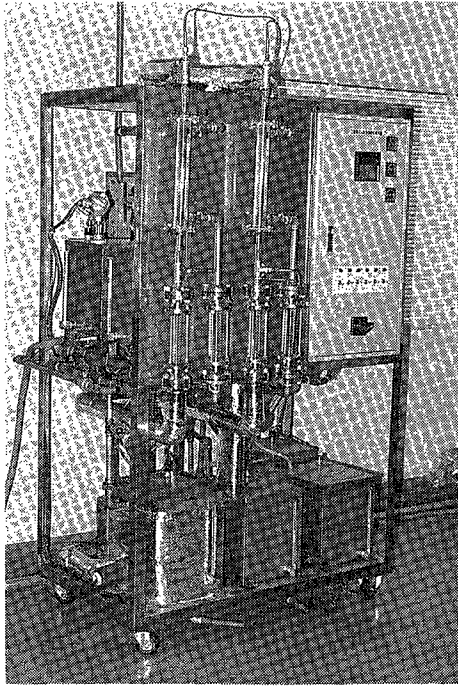


写真 4 二重管試験装置
Photo. 4 Dual tube testing device

て冷却水側伝熱面の腐食，スケールを評価する方法で，流速や伝熱条件を任意に設定して運転する。軟鋼のテストチューブは1系列につき3本組とし乱流の影響を除くため上下の2本を省き真中の1本で評価を行うようにした。写真4に二重管試験装置の外観を示す。また試験条件及び水質を第4表に示す。テストチューブでの処理及び主要測定は次の通りである。

秤量 試験前重量 A (mg)
 試験後酸洗前重量 B (mg)
 酸洗後重量 C (mg)
 計算 腐食減量 $D=A-C$ (mg)
 付着物量 $E=B-C$ (mg)

腐食速度

$$F = \frac{D(\text{mg}) \times 100}{\text{テストチューブ表面積}(\text{cm}^2) \times \text{試験日数}(\text{day})}$$

付着速度

$$G = \frac{E(\text{mg}) \times 30}{\text{テストチューブ表面積}(\text{cm}^2) \times \text{試験日数}(\text{day})}$$

3. 4 試験結果及び考察

第5表及び第12～15図に試験結果をまとめて示す。すなわち、

- 1) 薬剤無添加の Ni めっきチューブのスケール付着速度は濃縮度3倍で1.1 mcm，濃縮度5倍で1.3 mcm，濃縮度8倍で1.6 mcm と濃縮度に比例して大きくなっているが，数値的には非常に小さい。仮にスケール付着速度が1.6 mcm とした場合の含水スケール厚みを計算すると次の式で求められる。
 <条件>スケールの組成：炭酸カルシウム（比重2.83，含水率：60%）

第4表 試験条件及び水質

Table 4 Test condition and water quality

| Test condition | |
|---|-----------------|
| Cooling water (°C) | 40 |
| Hot water (°C) | 77 |
| Feed velocity (m/sec) | 0.5 |
| Heat transfer (kcal/m ² ·hr) | 50 000 |
| Water capacity (ℓ) | 10 |
| Test tube | STB (Ni-plated) |

| Quality of cooling water | | | |
|--|-----|-----|-------|
| Concentration | 3 | 5 | 8 |
| pH | 7.8 | 8.6 | 8.6 |
| Electro conductivity (μS/cm) | 540 | 700 | 1 440 |
| M-alkalinity (mgCaCO ₃ /ℓ) | 90 | 150 | 240 |
| Total hardness (mgCaCO ₃ /ℓ) | 120 | 150 | 320 |
| Ca hardness (mgCaCO ₃ /ℓ) | 90 | 120 | 240 |
| Chloride ion (Cl ⁻ /ℓ) | 63 | 86 | 168 |
| Sulfate ion (mgSO ₄ ²⁻ /ℓ) | 60 | 67 | 160 |
| Ionized silica (mgSiO ₂ /ℓ) | 24 | 70 | 64 |

第5表 試験結果の一例

Table 5 Example of test result

- Concentration factor : 5
- Detention time : 120 hr
- Test period : 5 days

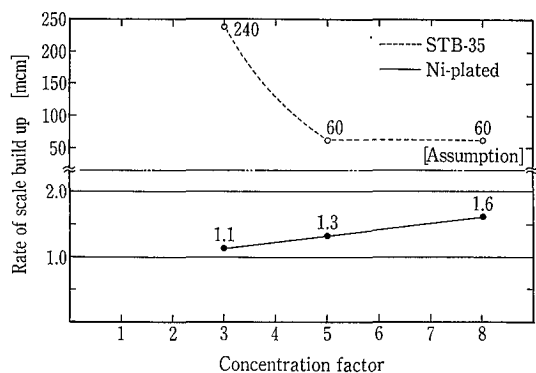
| No. | Inhibitor | Addition (mg/ℓ) | Corrosion rate MDD | Adhesion rate MCM |
|-----|---------------|-----------------|--------------------|-------------------|
| ① | Blank | — | 2.4 | 1.3 |
| ② | Inhibitor (A) | 80 | 0.6 | 0.1 |
| ③ | | 100 | 0.2 | 0.1 |
| ④ | | 120 | 0 | 0.1 |
| ⑤ | Inhibitor (B) | 60 | 0.6 | 0.1 |
| ⑥ | | 80 | 0.5 | 0.1 |
| ⑦ | | 100 | 0.5 | 0.1 |

MDD : mm/dm²·day

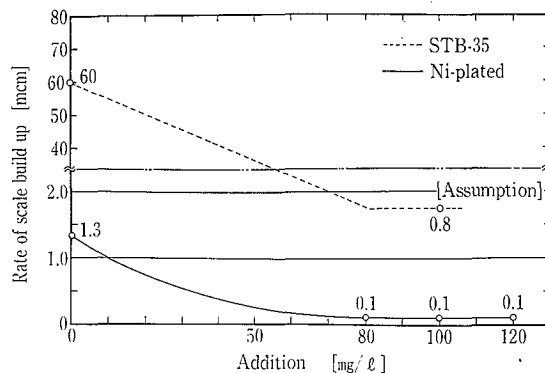
MCM : mg/cm²·month

- (1) 含水スケールの比重は水の比重を1とすると
 $2.83 \times 0.4 + 1.0 \times 0.6 = 1.73$ となる。
- (2) 含水スケールの1年後の付着量は1ヶ月の付着量の3倍が1年後の付着量になるから
 $1.6 \text{ mcm} \times 3 \div 0.4 = 12 \text{ mg/cm}^2$ となる。
- (3) よって，1年後の含水スケール厚みは

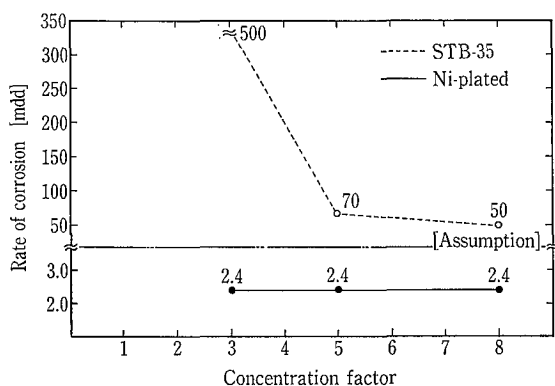
$$\frac{12 \text{ mg/cm}^2}{1.73 \text{ g/cm}^3 \times 10^3} \times 10 = 0.07$$
 よって，一般に熱交換器の汚れ係数の許容値を0.001 m²·hr·°C/kcal とした場合，CaCO₃ スケールでは，その厚みが約0.5 mm で許容されることから，スケール付着速度1.6 mcm の場合の含水スケール厚み0.07 mm はスケール障害とはならない数値である。
- (4) 薬剤無添加の Ni めっきチューブの腐食速度は，濃縮度3倍，5倍，8倍共に2.4 mdd とやや大きくなっている。
- (5) 薬剤添加の腐食速度は，薬剤80 mg/ℓで0.5 mdd，濃縮度8倍，薬剤100 mg/ℓで0.4 mdd と無添加に比べ良好である。



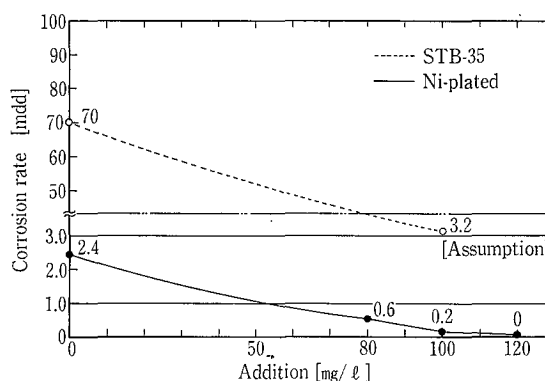
第12図 薬剤無添加の濃縮度とスケール付着速度の関係
Fig. 12 Relation of scale build up rate and concentration factor with no inhibitor



第14図 濃縮度5倍の場合の薬剤とスケール防止効果の関係
Fig. 14 Scale inhibiting effect of inhibitor at five times concentration



第13図 薬剤無添加の濃縮度と腐食速度の関係
Fig. 13 Relation of corrosion rate and concentration factor with no inhibitor



第15図 濃縮度5倍の場合の薬剤と防食効果の関係
Fig. 15 Corrosion proof effect of inhibitor at five times concentration

6) 薬剤無添加の鉄の地肌の部分には、濃縮度5倍、8倍ともに炭酸カルシウムスケールの付着が多量見られ、鉄の腐食過程でカソード部 ($1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$) がアルカリになるためスケールが析出しやすいことが確認された。スケール付着速度は濃縮度5倍で約80 mcm、濃縮度8倍で約160 mcmと非常に大きく、濃縮度に比例して大きくなる。

7) 薬剤添加のスケール付着速度は濃縮度5倍、薬剤100 mmg/l 添加で2.3 mcm と無添加に比べて非常に良好である。

3.5 まとめ

薬剤無添加の STB-35(鉄)、ステンレスチューブにはスケールが付着しやすいが、Ni めっきチューブにはほとんどスケールが付着しないことが確認された。また Ni めっきチューブの薬剤無添加の腐食については2.4 mdd とやや大きいものの、薬剤添加の腐食速度がすべて小さくなっているところから、薬剤添加による防食効果が確認された。

さらに薬剤による Ni めっきの溶出については、卓上テスト結果から溶出は全く問題なかった。しかし Ni めっきが不完全で、鉄の地肌が若干ある場合は鉄の部分に炭酸カルシウムのスケールが付着すると同時に、腐食が起こり、 η 値の低下、Ni めっき剝離の誘発等の問題となるところから、薬剤処理をレコメンドする。

むすび

本報では当社の防食技術の一つであるジャケット部への無電解 Ni めっき施工技術の紹介と、めっき面の耐腐食性、耐スケール性及び環境処理について、筆者らの実験結果と若干の文献を引用して解説した。この解説がユーザ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) 宮崎公志：神鋼パンテック技報 Vol. 37 No. 1 (1993) p. 1
- 2) 宮崎公志，栗林宏明：神鋼パンテック技報 Vol. 35 No. 1 (1991) p. 20
- 3) 宮崎公志，栗林宏明：腐食防食'92講演大会予稿集
- 4) 中西敬昌：化学装置 Vol. 34 No. 2 (1992) p. 50