

(技術資料)

内面水酸化鉄皮膜付復水器用銅合金管(フェロコチューブ)の品質改善

Improvement of Condenser Tubes with Pre-formed Iron Oxyhydroxide Protective Film



石田博文*

Hirofumi Ishida



吉本和彦*

Kazuhiko Yoshimoto

Shinko Metal Products Co., Ltd. has supplied a total of 310 thousands pieces of "ferroco" tube since 1988, mainly for power plants or the petro-chemical industry. However, due to variations in the client's operating environment, the tube life (adhesion life) was sometimes not stable. This is because "ferroco" film formation is mainly a chemical reaction. To solve this problem all aspects of the film forming process (ripening, spraying, drying) were studied and improved. Using these results new equipment was developed and the adhesion of "ferroco" film was greatly improved.

まえがき = 内面水酸化鉄皮膜付復水器用銅合金管(商品名:フェロコチューブ)は、1989年の実機へのテスト装着から、火力・原子力発電所の主復水器、冷却水クーラなどの熱交換器、及び石油化学プラントの各種熱交換器に使用され、延べ約31万本の納入実績がある(表1)。

復水器細管の防食対策としては、 Fe^{2+} 注入が広くおこなわれているが、フェロコチューブは管製造段階であらかじめ管内面に Fe^{2+} 注入と同等以上の効果を持つ保護皮膜を形成させた管である。

保護皮膜はオキシ水酸化鉄($FeOOH$)の結晶であり、その形成方法は、鉄粉懸濁液を管内面に塗布後、乾燥させることによって得られる。塗布された懸濁液は、酸化を受けてgreen rustと呼ばれる反応中間体を生成して、管内面に沈着する。この反応中間体はさらに固相酸化を受けて、管内表面上で $FeOOH$ の結晶に成長していく¹⁾。こうしてできた皮膜は、優れた特徴を持っているが、使用状況によっては剥離してしまい、腐食が進行し、最終的にリーク事故が起こる懸念があることが判明した。

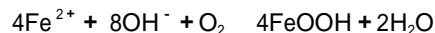
このような状況に耐えうる皮膜を安定して作ることを目的に、フェロコチューブ製作時の各条件を探索し、設備検討をおこなった。

1. フェロコチューブの特徴

冷却水に海水を使用するプラントにおいては、冷却水

に硫酸第一鉄(Fe^{2+})を注入し、保護皮膜を形成させる方法が広く実施されている。

海水中への Fe^{2+} 注入による皮膜は、



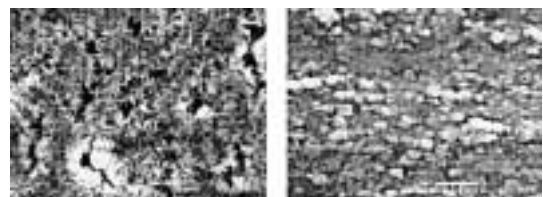
のような液相反応で生成した正コロイドの $FeOOH$ 粒子が、管内面に静電的に付着しているものといわれている。その際、海水中の懸濁物や、Al, Cu, Ca, Mgの塩など多種多様のものを取込んでしまうため結晶性が悪くなる。

当社のフェロコチューブは、その製造過程で不純物が関与することなく、皮膜生成反応を質量的ならびに電価的にバランスよく起こしているため、結晶性が良い皮膜となっている。それぞれの結晶性の違いについて皮膜のSEM像を写真1に示す。また、図1に皮膜のX線回折結果を示す。 Fe^{2+} 注入の皮膜に比べ、フェロコチューブの皮膜の方がよりシャープな回折パターンで、結晶性に優れていることを示している²⁾。

保護皮膜の評価方法によく用いられる方法に分極抵抗法がある。この方法は、保護皮膜が腐食反応を抑制する効果を電気化学的特性として把握するものである。この分極抵抗値についても、フェロコチューブは初期に十分高い値(JISで規定されている $> 2 \times 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$)を示しており、その数値は時間経過とともにさらに高くなる傾

表1 フェロコチューブの納入実績
Table 1 Supply list of Ferroco tube

	Number (pcs.)	Weight (kg)
Nuclear power plant	32 612	200 580
Thermal power plant	205 853	1 964 140
Petrochemical plant	75 735	358 335



Ferroco tube

Film formed by ferrous ion injection

写真1 皮膜のSEM像

Photo 1 SEM photomicrograph of film surface

*神鋼メタルプロダクツ㈱

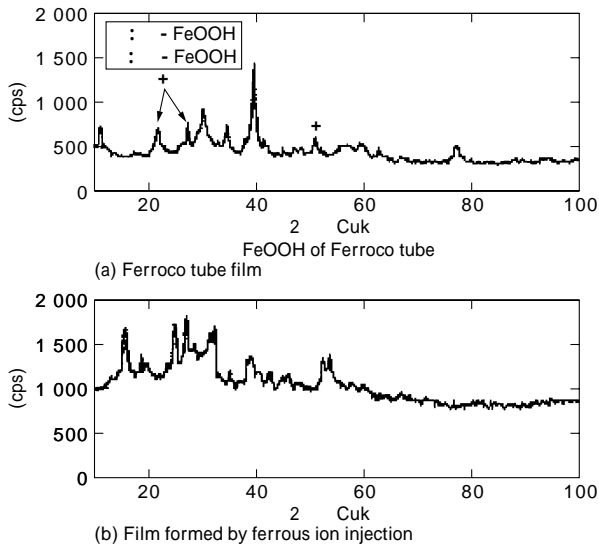


図1 皮膜のX線回折
Fig. 1 X-Ray diffraction analysis of film

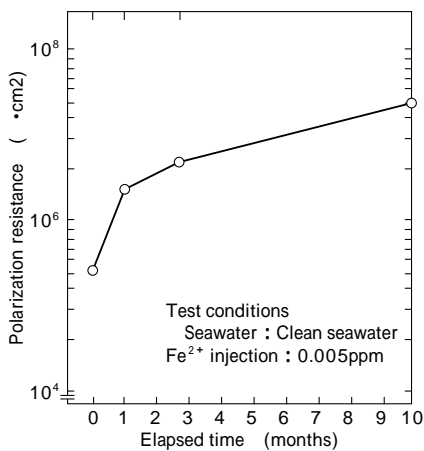


図2 分極抵抗の経時変化
Fig. 2 Change over time in polarization resistance

向がある(図2)。

発電所の復水器などで管の部分取替えを実施する場合は、新管に保護皮膜を形成させるため通水初期に高濃度の硫酸第一鉄を注入する必要がある。しかし、環境保全の見地から薬品注入は忌避される傾向にあり、そういう面からも、フェロコチューブの需要は高まり、現在に至っている。

フェロコチューブのそのほかの特徴としては、

- 1) 内面塗装管(樹脂皮膜管)に見られるような、電気防食による塗膜の膨れ現象が見られず、特別な電位管理を必要としない。
- 2) スポンジボール洗浄や、ブラシ洗浄あるいは渦流探傷などのメンテナンスは、非処理の管と同様に実施可能である。

などが挙げられる。

2. 現状の問題点

フェロコチューブは、前述のような優れた特徴を持っているが、皮膜には、FeOOHのほかに残留鉄粉が多く存在している。機器の通常運転時には何ら問題がなかったが、定検時や出力低下時の片肺運転などによる高温昇

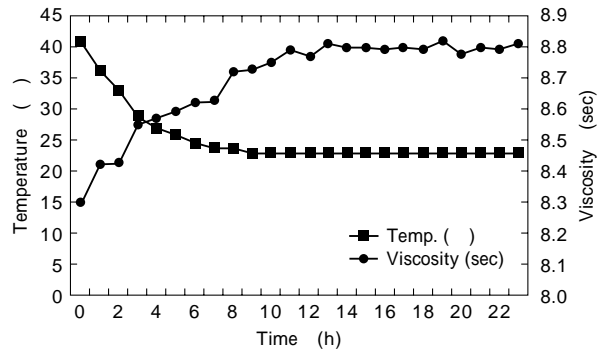


図3 懸濁液温度と粘度の経時変化
Fig. 3 Change over time in temperature and viscosity

囲気で管内に海水が残りかつ密封された状態にさらされると、残留鉄粉の酸化に伴う組織の変質が起こり、この変質した皮膜は流水によって簡単に流されてしまうということがわかった。皮膜が広範囲に流出した場合、その部分で腐食が進行することとなる。

この問題の解決が急務となり、懸濁液の熟成度、塗装後の乾燥条件を主眼に改善を進めた。懸濁液の熟成度改善は、鉄粉の酸化度を安定させ、残留鉄粉量を減らすのが目的であり、乾燥条件改善は、懸濁液塗布後の酸化を安定させるのが目的である。

3. 懸濁液の熟成度

管内面に塗布する鉄粉懸濁液は、鉄粉を溶剤に混ぜて作成される。懸濁液は、作成直後の状態では、粘度がフードカップで8秒程度であり、水とほぼ同じ粘度となっている。これを攪拌させることで、酸化が進行し粘度は徐々に高くなっていく。すなわち、時間とともに残留鉄粉も減少していくということになる。作成直後からの粘度変化を調べたところ、図3に示すように、作成後約12時間でほぼ粘度が一定になり、酸化が収束したと判断することができる。検証のため、懸濁液を遠心分離機にかけ、残留鉄粉の量を調べたところ、12時間以降では残留鉄粉の量に変化がないことが確認できた。

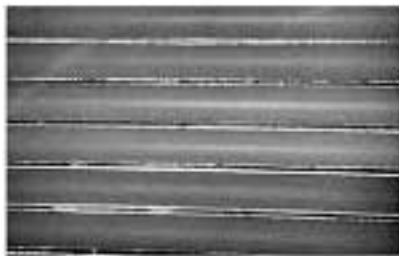
粘度が低い状態で材料に懸濁液を塗布すると、酸化が不十分な上に液だれを起こし、膜厚が不均一になるとともに、膜厚の厚い部分では密着性が悪くなってしまふ。密着性の評価は、クロスカットテープ試験で行う。これは、皮膜にカッタナイフなどで十字に傷を付け、その上からテープを貼付し、それを剥がして皮膜の剥離状態を見るものである。

懸濁液作成後、12時間以上経ってから材料に塗布したところ、液だれは見られず、膜厚が均一な塗膜となり、剥離も生じなかった。

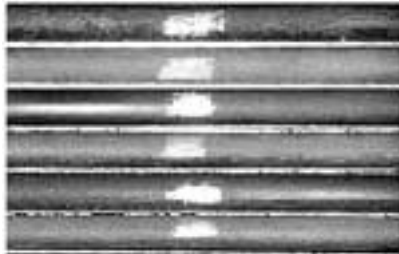
4. 乾燥条件探索

皮膜の密着性に大きく影響を及ぼしていると考えられる気温・湿度について、その影響を調べた。調査は、エアハンドリングユニットを用い、乾燥のため管内に通す空気の温度及び湿度条件を振って、皮膜の密着性の差を調査した。

通風空気の温度を、15 ~ 35 $^{\circ}$ C、湿度を20 ~ 80%RHの



Good film



Bad film

写真2 テスト結果
Photo 2 Test result



Good film



Bad film

写真3 テスト結果 (SEM 像)
Photo 3 SEM photomicrograph of test result

範囲に設定し、テストをおこなった。密着性の評価は、クロスカットテープ試験にて、剥離の程度によって5点法で評価した。

評価基準は、

- 1点：全面剥離
- 2点：少し剥離
- 3点：母材の地肌は見えないが、テープ全面に皮膜が付着
- 4点：母材の地肌は見えないが、テープに少量の皮膜が付着
- 5点：剥離なし

とし、目視で判定した。目標は4点以上とした。写真2にテスト結果の一例を示す。

温度に関しては25を超えると、皮膜の色調が赤みを帯びて、表面にもクラック状のひび割れが発生してくる。30を超えると、さらに状態は悪化し、密着性についても全く無いという結果となった。FeOOH皮膜の理想とされる色調は黄褐色であり、上記温度域では皮膜成分も変っているものと考えられる。

湿度に関しては、低湿度範囲での皮膜の状況は、表面に粉状となって付着しており、クロスカットテープ試験で薄らと地肌が見える程度に剥離してしまう。一方、高湿度範囲になると、表面に光沢がでていかにも水分が多い皮膜となっている。密着性は全くなく、全面剥離となった。

湿度は、30～60%RH程度で乾燥させたものが、密着性は最も良く、色調についても狙いとしていた黄褐色の皮膜となった。

このテストでの、良い皮膜と悪い皮膜の状態をSEM観察したものを写真3に示す。良い皮膜は針状結晶となっており、悪い皮膜は針状結晶が見られず、平面的な構造となっている。

今回のテストに使用した材料は、アルミプラス管(JIS H 3300 C6872T-O)、外径 25.4mm、肉厚 1.245mm、長さ 12mを用いたが、テストを進めていく過程で、長さ方向

についても皮膜の色調、及び密着性にバラツキがでていることが判明した。テストにおいては、管の片端から通風させ乾燥させていたが、通風入側の色調は黒っぽくなっており、中央から出側については黄褐色の皮膜となっていた。これは、入側の乾燥速度が速いために起こっている現象であると判断し、通風を両管端から交互に実施することとした。また、風速についても、出側湿度の収束時間を測定し、作業性も考慮して、最適風速を2m/sec以上とすることとした。

5. 設備検討

前述のテストの結果、乾燥に最適な条件を見出せたので、設備検討を行い設置した。決定した乾燥空気の色調・湿度・風速・交互通風のいずれをも満足できるように設計し、当社での製作可能限、生産性なども考慮したものとした。

設備は、2002年9月に完成し、以後安定して生産を続けている。

むすび=フェロコチューブは、使用時の条件によっては皮膜剥離が生じてしまうことが判明し、その改善に取り組んだ。フェロコチューブの皮膜品質は、その形成過程で製造条件に大きく影響されていることがわかり、製造条件をコントロールすることで、皮膜品質の安定化をはかることができた。

フェロコチューブは、当社独自の商品であり皮膜品質を安定できたことにより、信頼性も向上した。この強さを活かし、更なる拡販に努めていく。

参考文献

- 1) 黒田太郎ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.43, No.3(1993) p.91.
- 2) フェロコチューブカタログ。