

〈總 說〉

화학 세정에 관하여

박 영 우

한국과학기술연구소 화학공학부

Chemical Cleaning Theory and Practice

Y. W. Park

*Korea Institute of the Science and Technology
Chemical Engineering Division, Seoul, Korea*

1. 서 론

보일러의 수관 및 증발관이나 각종 열교환기들은 운전시간의 경과와 함께 여러가지의 복합물질로 구성된 더께층이 관벽에 성장하며 이 더께층은 열전도도의 저하, 소지금속의 부식촉진등을 유발하여 조업장애를 일으킨다. 더께층은 당연히 환경에 따라 다르나 흔히 FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Cu , Cu_2O , SiO_2 , NiO , P_2O_5 , Al_2O_3 및 ZnO 등의 혼합물로 되어 있으며 사용되는 용수 및 시설물들의 금속재질등에 따라서 다르게 나타난다. 위와같은 금속산화물들로 형성된 더께층은 열전도율이 소지금속에 비해 훨씬 낮아서 에너지 효율을 저하시키고 특히 보일러와 같은 경우에는 관류의 과열원인이 되어 관류수명을 단축시키거나 파열사고들의 원인이 되는 경우가 많다. 이와같이 경제적 기술적 손실을 가져오는 더께층을 제거하는 방법으로는 크게 나누어 기계적인 방법 및 화학적인 방법을 들 수 있다. 본고에서는 화학적인 방법을 보일러의 수관내벽 세정에 이용하는 경우를 중심으로 하여 살펴보고자 한다.

화학세정이라 함은 여러가지 종류의 화학약품을 사용하여 보일러 관류의 소지금속은 손상시키지 않고 표면에 붙어 있는 더께층만을 화학반응에 의해 용해제거하는 방법으로 과거에는 주로 무기 또는 유기산을 주된 용해제로 사용하였기 때문에 산세정이라 칭하기도 하였으나 근년에는 여러가지의 착화제를 이용하여 알카리 영역에서 세정하는 방법도 개발되어 이제는 화학세정이라는 용어가 더 적절할 것으로 되었다.

1974년의 유류파동 이후 에너지 효율향상을 위한 노력이 어느 곳에서나 다각도로 전개되고 있음은 재론할 필요가 없다. 우리 나라에서도 한국전력(주)에서는 일찍부터 각 발전소 보일러들을 산세정으로 효율향상을 도모하여 왔으며 특히 근년에는 각종 배소형 보일러들에 관하여도 세정검사를 매년 실시하여 에너지 효율향상을 기하고 있음은 다행한 일이라 하겠다. 화학세정에 관한 일반적인 사항들을 부족하나마 기록하여 그 보급과 실시에 조금이나마 보탬이 되었으면 한다.

2. 더께층의 특성

더께층의 화학성분은 발전용과 같은 대형 보일러의 경우에는 80~95%가 철산화물로 되어 있으며¹⁰⁻¹¹⁾ 전술한 바와같은 각종 산화물이 혼재한다. 더께층의 주성분을 이루고 있는 산화철의 약 90%는 보일러 용수에 포함되어 유입되는 철분으로부터 형성되며 나머지 약 10%는 각 부위에서의 소지금속의 부식생성물인 것으로 알려져 있다¹⁰⁻¹¹⁾. 따라서 이렇게 퇴적으로 형성된 더께층은 비교적 다공성을 나타내며 미세입자로 되어있어 화학약품에도 잘 용해된다(사진 1 참조).

황동계의 증기용축기를 사용하는 발전용 보일러의 경우에는 이 증기용축기의 부식으로 인하여 구리 및 아연 성분이 용출수를 따라서 보일러중에 유입되고 특히 구리성분은 증발기관벽에서 소지금속과 접하는동안 전기화학적 치환반응을 일으키면서 소지금속의 부식을 촉진시키고 금속구리로 더께층중에 석출되적이다. 더께층에 구리성분이 다량함유된 경우에는 일반적으로 구리층이 더상으로 분포하여 층상 더께층구조를 이루고

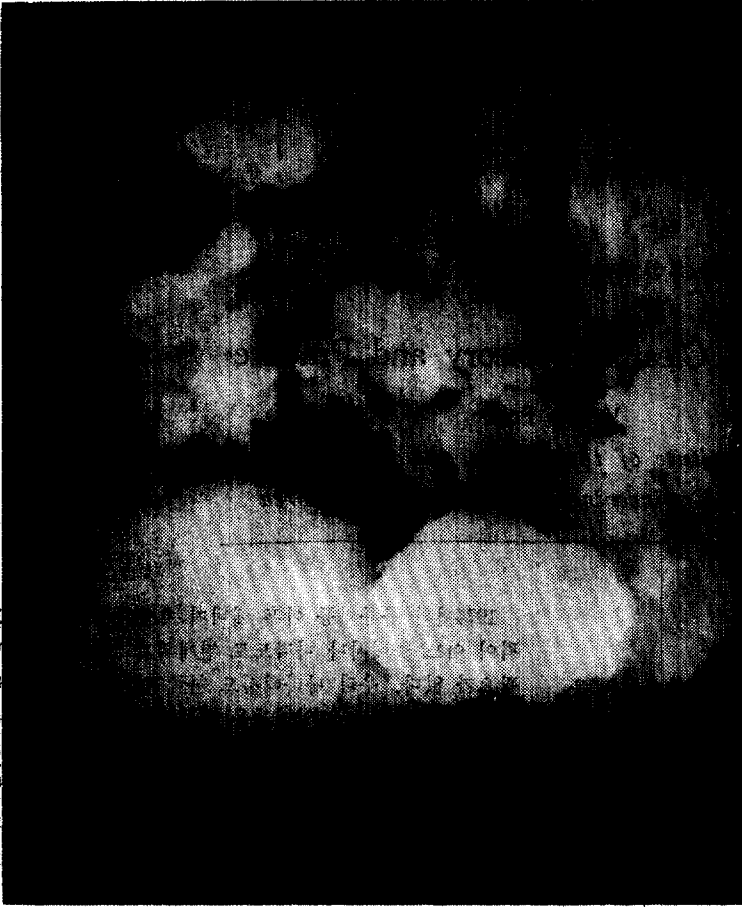


사진 1. 보일러 수관 더께층의 주사현미경사진 ($\times 10,000$)

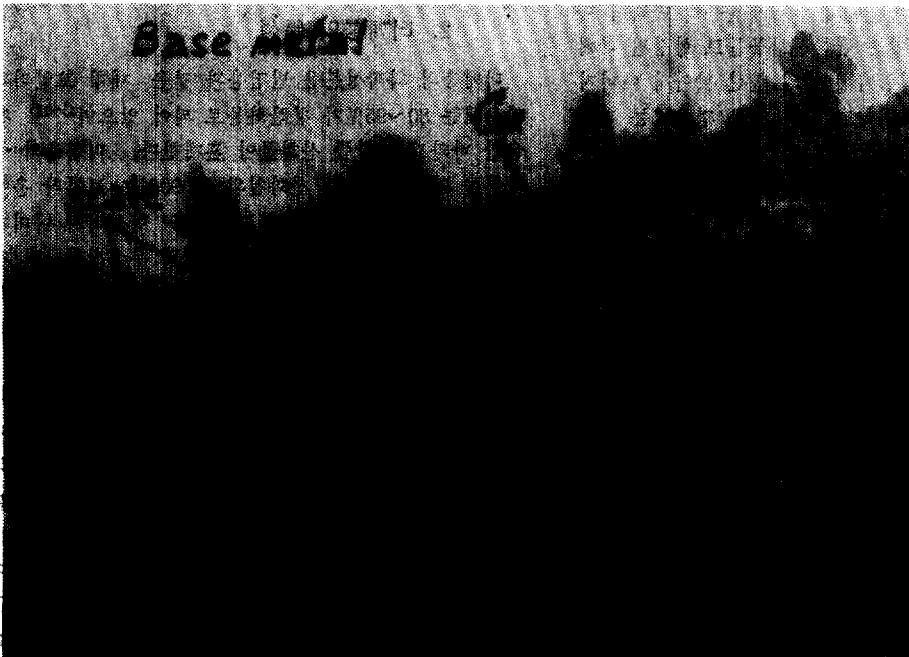


사진 2. 더께층의 층상구조 및 구리 성분인피상 분포 ($\times 127$)

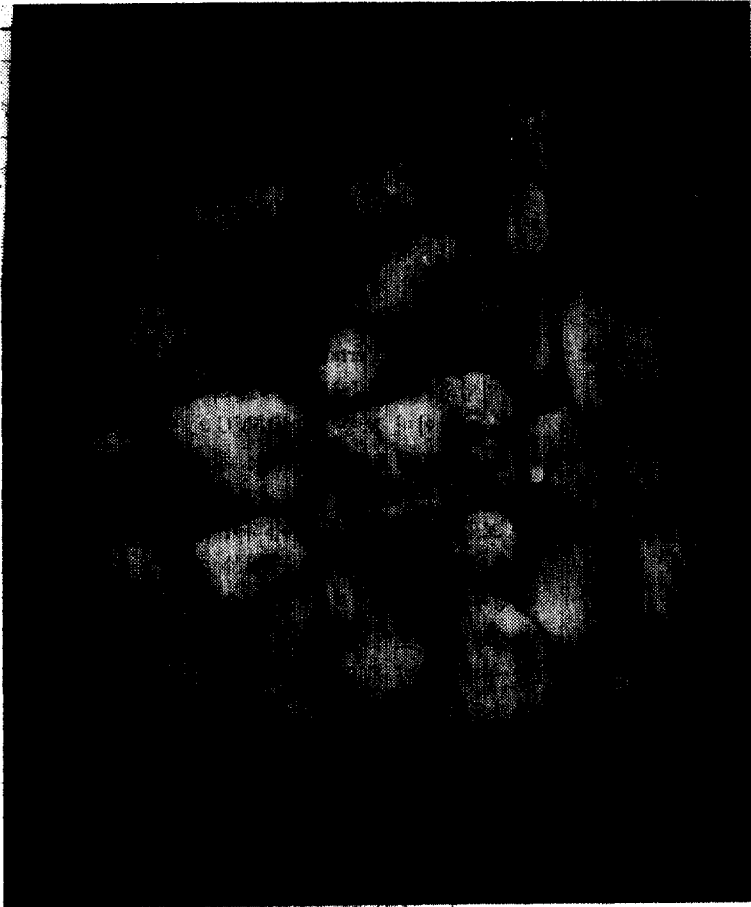


사진 3. 보일러 과열기관 경질 더께층의 전자 주사현미경사진($\times 4,000$)

있는 경우가 많다(사진 2 참조).

그러나 특히 고압 보일러의 과열기관이나 재열기관에서 흔히 나타나는 치밀조직의 더께층은 관류자체의 부식생성물로 구성된 것으로 알려져 있으며^{1)~6)12)~18)43)} 화학약품에 잘 용해되지 않는 경우가 많다(사진 3 참조). 사진 3은 과열기관 내벽 더께층의 전자주사현미경사진으로 평균 $0.5\mu\text{m}$ 이하의 미세한 결정성 치밀구조를 나타내고 있으며 사진 2의 증발기관더께층의 상태와는 대조적이다. 이와 같은 치밀한 더께층은 흔히 사용되는 화학세정방법에 의해서는 용해제거가 어려운 경우가 많다.

3. 화학세정방법의 분류

더께층의 주된 용해제로 사용되는 약품들의 종류에 따라서 다음과 같은 3종류로 나누어 생각할 수 있다.

가. 무기산을 주 용해제로 하는 경우

여러가지 무기산들 중에서도 가장 많이 사용되고 있는 것은 염산 및 불산을 들 수 있으며 셀파민산⁶⁾¹⁹⁾

(sulfamic acid)도 소형 보일러의 세정에 많이 쓰인다.

염산은 5~10%의 농도범위에서 적당한 부식억제제를 첨가하여 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 에서 단독으로 사용되거나 또는 후술하는 각종 보조제를 첨가하여 사용한다. 가격이 싸고 철산화물에 대하여 높은 용해능력 및 용해속도를 가지고 있을 뿐만 아니라 불용성 염류형성의 염려가 적다는 것 등의 이유로 가장 많이 사용되어 왔으나, 과열기관등에 흔히 사용되는 불수강(stainless steel)에 대하여 응력부식균열을 잘 일으키는 것으로 알려져 있어서 불수강으로 구성된 보일러 부분의 세정에는 사용되지 않는다.

한편 서독등지에서는 적당한 부식억제제를 첨가한 1~2%의 불산을 사용하여 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 에서 보일러 세정을 실시하는 예가 많다^{7)~15)}. 불산은 염산과 같이 할로젠원소를 구성 성분으로 가지고 있으나 그 해리도가 낮아서 약산으로 분류되고 있으나 철산화물들에 대한 용해능력 및 용해속도는 염산에 비하여 훨씬 높다. 특히 염산의 경우 철산화물의 용해속도는 산도 주 수소

이온의 농도가 지배인자이나 불산의 경우는 FeF_2 와 같은 단순염으로 용해하는 것이 아니고 $(FeF_6)^{-3}$ 와 같은 착화합물에 의한 것이므로 불소이온의 농도가 중요하다. 즉 염산의 경우는 반응의 진행에 따라서 수소이온 농도가 감소하나 불산의 경우는 불소이온이 감소한다. 통상 50~70%의 농도로 수증되고 있는 불산은 피부에 접촉하면 심하게 침식하여 극히 주의할 요하나 2% 이하의 묽은 불산은 손을 씻어도 안전하다. 불산에 의한 세정의 이점으로는 높은 용해속도와 용해능력 때문에 세정시간이 단축되고 특히 산세정 폐액을 석회수로 중화하므로써 유해한 불소이온을 거의 불용성인 불화칼슘(CaF_2)로 제거할 수 있다는 이점이 있다.

그밖에 셀파민산은 수용액상태에서는 유산과 비슷한 성질을 나타내며 저장 및 취급이 용이하다는 이점이 있으나 값이 비싼 것이 흠이다¹⁶⁾. 제조자에 따라서는 발색시약을 첨가하여 산의 소모상태를 알기 쉽게 하여 소형 보일러와 같은 경우에 손쉽게 사용할 수 있도록 한 것도 있다.

나. 유기산을 주 용해제로 하는 경우

파열기 및 재열기 부분에 불수강을 흔히 사용하는 관류보일러의 발달은 불수강에 대한 용력부식의 문제가 없는 더깨층 용해제의 개발을 강요하게 되었다. 가장 먼저 사용된 것이 구연산이었으며 이후 약 3% 구연산용액에 암모니아를 pH가 3.5~4.0 되도록 가하여 사용하는 것이 보편화되었다. 이는 구연산철이 용해도가 낮은것에 반하여 용해도가 높은 구연산철암모늄의 착화합물을 생성하여 불용성 침전물 생성으로 인한 부작용을 없앨수 있고 또한 구연산단독의 경우보다 철산화물의 용해속도도 높기 때문이다²¹⁾⁴³⁾.

또한 개미산과 hydroacetic acid(또는 glycolic acid)가 주로 혼산으로 사용되고 있다. hydroacetic 와 개미산 2%~1%의 혼산에서는 철분이 포화농도 이상이 되어도 침전이 일어나지 않는다. 이들 유기산은 모두 착화합물 형성능력을 가진점이 특징이며 낮은 용해속도 때문에 통상 90~95°C에서 장시간의 재순환에 의한 세정방법으로 사용된다. 특히 더깨층이 비교적 치밀하거나 보통의 경우보다 이들 유기산에 대한 용해속도가 낮은 경우에는 보통 ammonium bifluoride 와 같은 용해 촉진제를 첨가한다.

유기산들은 모두 약산이므로 취급이 용이하고 불수강에 대한 용력부식의 위험이 없는 이점을 가진 반면 값이 비싸고 용해속도가 낮아서 세정시간이 길다는 단점이 있어서 관류보일러와 같은 피치못할 경우에만 사용되어 왔다. 영국의 C. E. G. B. (Central Electricity Generating Board)에서는 관류보일러의 불수강제 파열

기관 및 재열기관류의 화학세정에 있어서 유기산에 용해촉진제로 첨가되는 불소이온의 용력부식균열 유발가능성 때문에 불소이온의 첨가를 추천하고 있지 않으나 서독의 V.G.B. 등에서는 근년 불산에 의해서 관류보일러 뿐만 아니라 원자력발전소의 원자로 냉각계통도 세정하고 있어서 유기산에 의한 세정방법은 재고할 시기가 왔다고 보겠다.

다. 기타 착화제에 의한 세정

Dowell에서 개발 보급하고 있는 ACR세정법(Alkaline Copper Removal Process)은 EDTA-ammonia salt를 사용하고 있으며 Vertan 675가 주중을 이루고 있다²⁰⁾. 이 방법의 특징은 pH 9.5~10의 알카리영역에서 세정한다는 것이며 보통 120~150°C의 범위에서 순환—침적의 반복조업으로 세정한다. 철산화물의 용해가 완료되면 용액을 70~80°C로 냉각시킨 후 산소 또는 공기를 보일러 저부로부터 주입하여 구리를 제거한다. 이 방법의 장점은 더깨층에 구리가 많은 경우에 유효하고 세정후 중화방청처리가 없이 수세후 바로 보일러를 가동시킬수 있으며 산세정의 경우와 같이 세정작업을 위한 부대시설이 필요없다는 이점이 있다. 특히 폐수처리가 용이하다. 즉 세정폐액은 인접한 보일러의 화로에서 100gpm 이상의 속도로 증발처리할 수 있다. 반면 약품이 극히 고가이고 한정된 용해도 때문에 약품을 여러차례 재용해 투입해야 하는 경우가 많으며 특히 높은 부식율이 문제로 되어 있다.

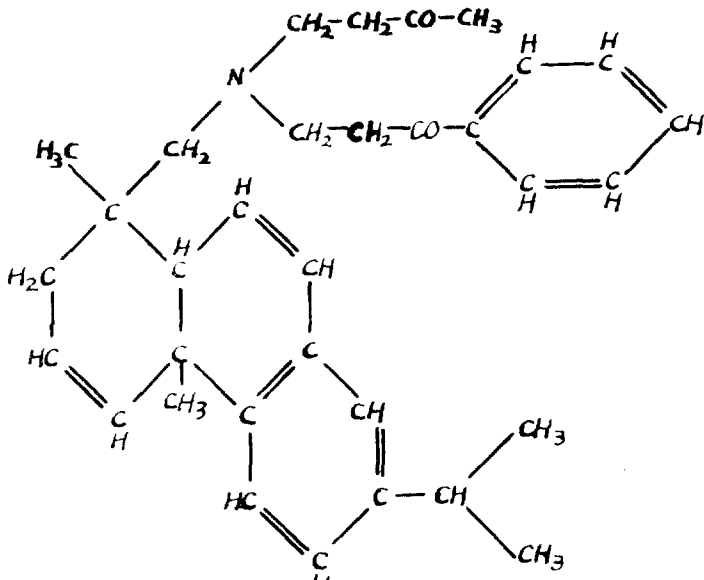
4. 각종 첨가제들의 역할

가. 부식억제제

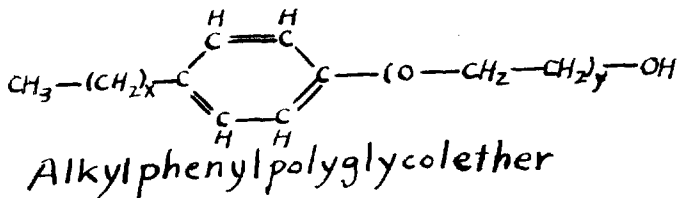
화학세정의 목적은 소지금속을 손상시키지 않고 더깨층만을 제거하는 것이나 세정액 그 자체는 소지금속과 더깨층을 구분하여 용해하는 것은 아니고 어느편이나 용액과 접하면 용해하게 된다. 따라서 더깨층의 용해반응은 크게 방해하지 않으면서 소지금속의 용해 즉 부식반응만을 억제하기 위하여 부식억제제를 첨가한다. 부식억제제에 관한 화학이나 이론은 복잡하므로 전문서적을 참조하기 바란다^{18)19)24)26)~40)}. 근년 특히 많이 사용되고 있는 각종 유기 부식억제제는 분자중에 질소 또는 유황을 함유하는 것이 많으며 대표적인 예를 들면 Fig. 1에서 볼 수 있다.

부식억제제의 보호능력은 억제제의 특성이며 가장 적합한 농도로 사용하였을 때의 금속의 부식손실량과 억제제가 없을때의 손실량의 비로 나타낸다.

가장 이상적인 것은 완전한 억제 즉 부식손실을 완전히 없애는 것이나 실제로는 99%정도의 억제능력을 갖는 것이 보통이다. 억제제를 단순히 억제능력으로만



Ethanolamine oxide condensate - type



Alkylphenyl polyglycoether

Fig. 1. Formula of Inhibitors

규격을 표하는 것은 충분치 못하다. 가령 억제제가 없는 용액의 부식율이 대단히 큰 경우에 억제능력이 99%인 억제제를 사용하면 실제 부식손실의 절대량은 아직도 크게 나타나기 때문이다. 따라서 화학세정의 경우와 같이 부식성이 강한 경우에 대하여는 억제제를 금속의 절대 부식손실량을 기준으로 표시하여야 한다. 산세정에 있어서 일반적으로 인정되고 있는 최대 부식허용치는 2mg/cm²·hr 정도였으나 최근 고성능 억제제가 개발되면서부터는 1mg/cm²·hr 이하로 더욱 엄격하여졌다. 세정액의 부식성은 온도 상승과 함께 상당히 증가한다. 따라서 부식억제능은 특정온도에서의 값으로 표시된다. 즉 어느 세정작업이 60~70°C에서 실시되도록 되어 있으면 전술한 값이 이온도 범위에서 얻어질 수 있어야 한다.

하나의 억제제가 여러가지 부식환경에 모두 최대효과를 가질수는 없으며 일반적으로 부식액의 특성 및 조건 등에 따라서 적의 선택되어야 한다. 예를들면 상온에서는 극히 우수한 억제제의 경우에도 온도가 상승하면 부식억제제 자신이 온도에 불안정하여 분해되므로서 그 효능이 없어지는 경우도 있으며 또는 금속의 재질에 따라서도 그 성능이 다르게 나타나는 것이 많으

므로 부식억제제의 선택에는 신중을 기해야 한다.

나. 구리이온 봉쇄제

가동 보일러의 더께층 중에는 흔히 구리성분이 들어 있으며 이는 주로 증기응축기등의 황동계 시설물의 부식생성물이 보일러 관류에 들어와 철소지와 전기화학적 치환반응을 일으켜 생성된 것이다. 더께층중에 구리가 다량 함유되어 있는 경우에는 사진 3에서 보는 바와 같이 떠상으로 더께층 내부에 나타난다.

더께층중의 구리함량이 약 10% 이상인 경우에는 암모니아세정을 먼저 실시하여 구리를 제거한 후 산세정을 실시하는 경우가 많았으나⁶⁾⁴³⁾ 근년에는 산세정만으로 처리하는 것이 보통이다. 따라서 산세정액에 용해된 구리이온이 세정중 다시 소지금속과 치환석출하여 부식을 촉진하고 더께층의 피복으로인한 용해지연을 방지하기 위하여 구리이온을 환원되기 어려운 착화합물로 만들어 준다. 이와같은 착화제를 흔히 구리이온봉쇄제라 칭하며 대표적인 예로 thiourea를 들 수 있다.

다. 환원제의 철가

철산화물 더께층이 산에 용해하면 Fe²⁺ 이온은 물론 Fe³⁺ 이온도 생성하며 이 Fe³⁺ 이온은 강한 산화성을 가

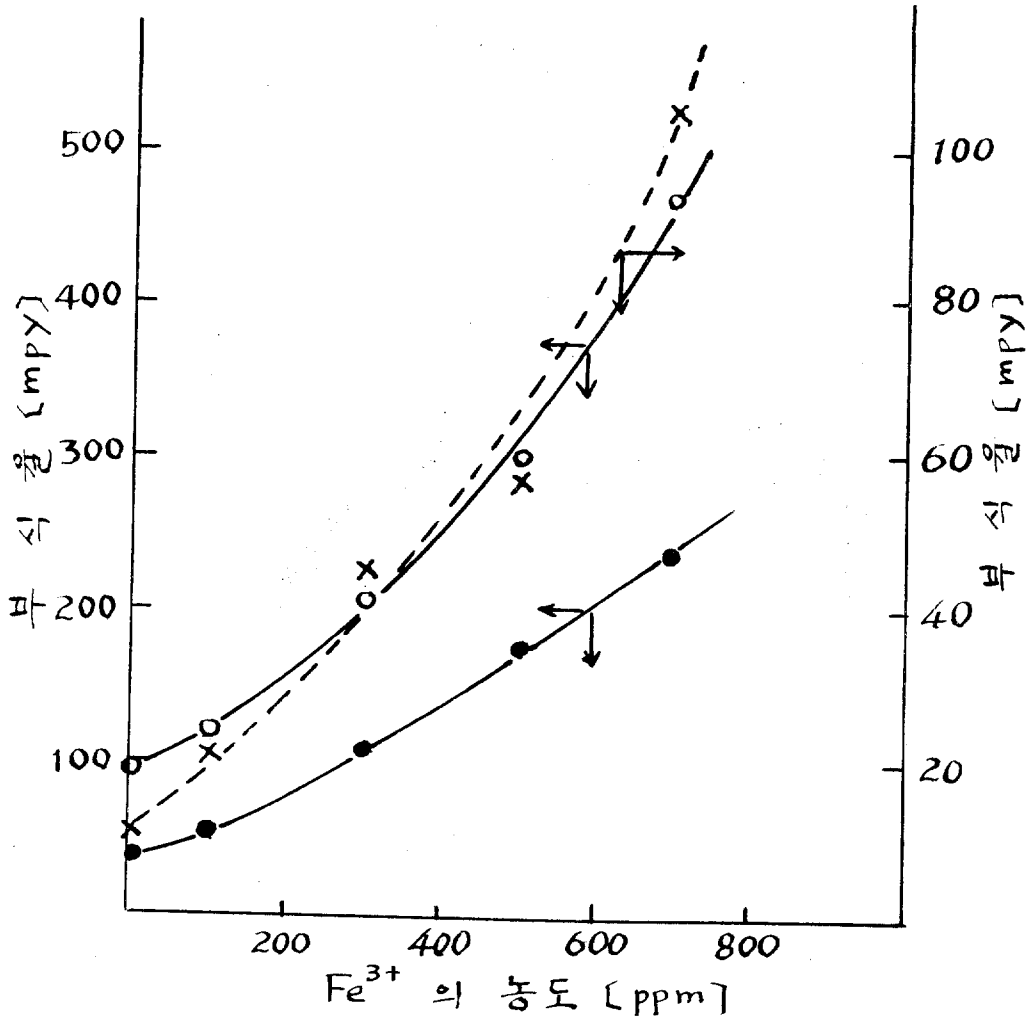


Fig. 2. Effect of Fe³⁺ on corrosion

- 3% NH₄-citrate + lbit 30A 0.3%, 85°C
- 5% HCl + lbit 2S 0.3%, 60°C
- × 3% glycolic + 1.5% formic + " , 85°C

지고 있음은 잘 알려진 사실이다. Fe^{II} 이온이 다량으로 생성하면 소지금속과의 사이에 다음과 같은 반응을 일으켜 부식을 촉진하게 된다. Fe^{II} 이온의 부식촉진효과를

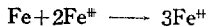


Fig. 2에서 볼 수 있다. 이와같은 부작용을 억제하기 위하여 흔히 하이라진 또는 sorbic acid 등과 같은 환원제를 첨가하여 준다.

라. 용해촉진제

특히 관류보일러를 유기산에 의해 세정하는 경우 더 깨층의 용해속도를 증가시키기 위하여 NH₄HF₂, NaHF₂

또는 HF를 첨가하는 경우가 있다. 규사성분이 많은 치밀더게층의 규사성분 용해제로 불소이온화합물이 첨가되기 시작하였으나 실제로 규사질의 용해속도는 실용성있는 값에 달하지 못한 것으로 나타났으며 앞에서 설명한 바와 같이 불소이온의 특이한성질에 의해서 철산화물의 용해가 촉진되는 것으로 판단되고 있다. 각종 산세정액에 불소이온을 첨가하였을 때 철산화물의 용해속도 변화를 Fig. 3에서 볼 수 있다⁴³⁾. Fig. 3에서 다음의 두가지를 느낄 수 있다. 즉

1) 시험한 모든 용액에서 1% NH₄HF₂를 첨가하는 것은 철산화물의 용해속도를 증가시켰다.

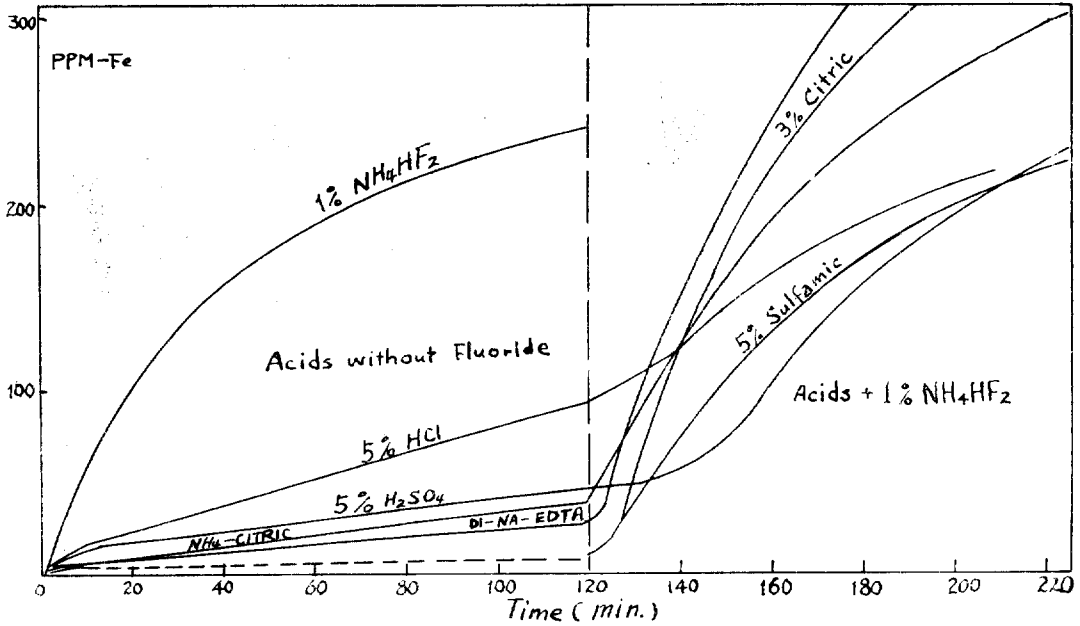


Fig. 3. Dissolution of mill-scale

1) NH₄HF₂가 없을 경우에는 무기산이 유기산보다 효과적이거나 NH₄HF₂가 있을 경우에는 반대로 나타났다.

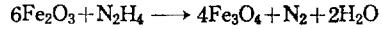
두번째의 현상은 여러 가지 산류가 수용액중에서 나타내는 해리도에 의해 설명될 수 있을 것이다. 무기산 특히 염산 및 유산의 경우는 수용액에서 높은 해리도를 나타내며 따라서 수소이온의 농도가 높으나 유기산 및 불산은 낮은 해리도를 나타내고 따라서 수소이온농도가 작아 약산이라 불리운다. 불소이온은 모든 산의 철산화물 용해를 촉진하나 강산에 HF 성분이 첨가되면 높은 수소이온농도로는 HF의 해리를 억제하여 불소이온의 농도를 낮게한다(HF \rightleftharpoons H⁺+F⁻). 그러나 약산인 유기산의 경우는 수소이온농도가 낮으므로 이와 같은 현상이 거의 없게되고 따라서 불소이온이 많아져 용해속도를 촉진하는 결과를 가져온다.

4. 중화 및 방청처리

산세정이 끝난 금속표면은 활성화되어 녹이 쏠기가 쉬우며 또 철분이나 산화철 및 구리분이 미량이라도 남아있을 가능성이 많아서 다시 적당한 후처리를 하므로써 이들 잔류물을 완전히 제거함과 동시에 보일러의 운전개시까지 청정한 표면을 유지할 필요가 있다.

산세정후 수세공정을 거친후에 보통 0.1~0.5%의 구연산용액으로 철분을 제거하고 다시 암모니아수로 중화하여 pH가 9.5~10이 되도록 한다. 이때 과산화

수소 또는 아초산소다 등의 산화제를 0.1~0.5% 가하여 잔류하는 구리분을 완전히 제거함과 동시에 철표면을 부동태화 시킨다. 구리분이 남아있을 염려가 없는 경우에는 하이드라진을 사용하여 산화철이 magnetite로 되도록 하여 부동태화하는 경우도 많다.



방청작업이 끝난 보일러는 건조상태로 질소가스를 충전하여 가동시까지 보존하거나 순수에 하이드라진을 약 100ppm 정도 가하여 유지한다.

5. 화학세정의 계획

화학세정의 시기가 결정되면 먼저 세정방법을 선정하여야 한다. 이를 위하여는 세정하려는 보일러도 부터 수관시험편들을 채취하여 더께층의 화학분석, 물리적 특성들을 조사하고 보일러의 종류등을 고려하여 세정용액들을 조제하고 실험실적으로 용해실험을 실시하여 기술적 경제적으로 가장 효과적인 세정방법을 결정한다. 다음으로는 이를 실시하기 위한 시설들에 관하여 자세히 검토하고 필요한 가배관, 펌프, 용수탱크, 약품주입 및 배설방법, 계기류의 분리제거, 필요한 곳은 폐쇄하는 등 일련의 기계적 작업에 관하여 관계자와 도면상에서 충분한 검토를 실시하여 확정하여야 한다. 또한 질소가스를 충전할 수 있는 장치도 마련되어야 할 것이다. 참고로 드럼형 보일러의 염산에 의한 세정시 세정액의 계통도를 Fig. 4에 나타냈다.

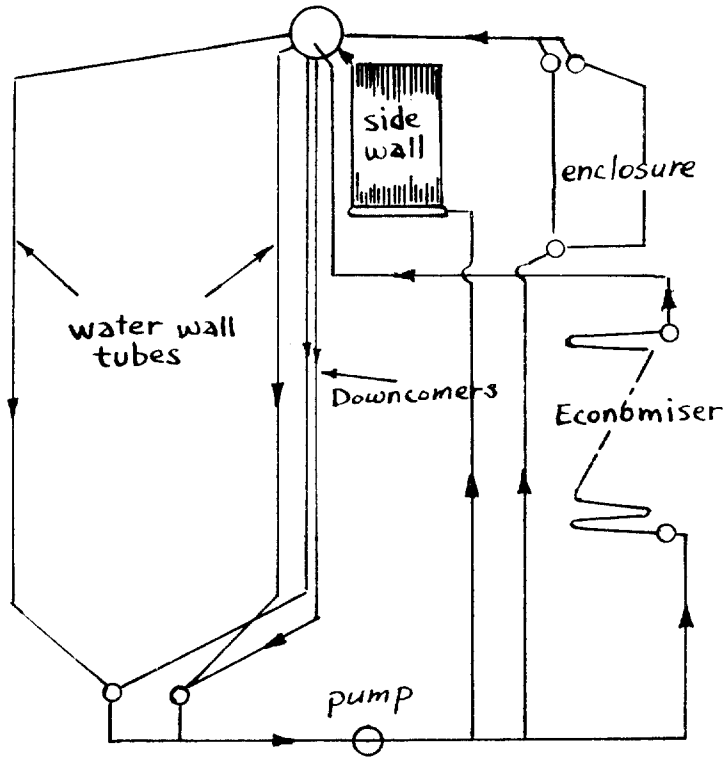


Fig. 4. Circulation for HCl Cleaning

한편 세정이 끝난후 세정폐액을 공해 문제와 관련하여 처리할 수 있는 준비가 되어야 할것임은 물론이다.

이와같이 도면상의 준비가 완료되면 세정중의 필요한 화학분석, 약품배합방법 및 각 단계별의 작업과정을 소상히 설명하는 작업지시서가 준비되어야 한다.

이 모든 일들은 보일러의 평시 운전을 담당하는 사람들은 물론 보수담당, 산세정전문인 및 분석담당자들간에 상호 긴밀한 협력하에 이루어져야 함은 물론이며 작업중 만약의 사고에 대비한 안전관리는 물론 비상대책도 마련되어 있어야 한다.

6. 결 론

지금까지 대형 보일러의 화학세정을 중심으로 약술하였으며 주요한 점들은 간추려 보면 다음과 같다.

가. 화학세정용 약품의 선정은 주의를 요한다. 값싼 세정제라하여 가장 값싼 세정작업의 결과가 반듯이 되지 않는다.

나. 선정된 세정제는 당해 보일러에 대하여 부식율이 극히 낮아야 한다.

다. 화학세정작업은 관련부서 또는 관련전문인들로 구성된 기획감독팀이 절대로 필요하다. 항상 상대적인 조사검토가 이루어져야 한다.

라. 화학세정의 첫째 목적은 깨끗한 보일러 관벽면을 얻는 것이나 항상 세정폐액의 처리를 숙고하여야 하며 공해문제와 관련 하자가 없도록 강구하여야한다.

참고 문헌

1. N. B. Miller & S. T. Powell, Int. Corr. Forum 79, Paper No. 1 N. A. C. E. Houston, Texas, 1979.
2. J. P. Engle, *Ibid*, Paper No. 2
3. P. E. Davis & W. Dies, Jr., *Ibid*, Paper No. 3.
4. K. R. Walston, *Ibid*, Paper No. 5
5. J. H. Rusch, *Ibid*, Paper No. 6
6. 신규식의, 한국전력(주) 기술연구소보 제 8 호 p. 175, 1974
7. F. Spillner, Mitt. V.G.B., Vol. 90, p. 206, June 1964.
8. F. Spillner, & Duisburg, Tech. note B-144 for Therm Service Co.
9. I. Jutemar & H. Schlizio, Mitt, V.G.B., 54 (1974) H1
10. U. Bieller & H. P. Borchardt, Mitt, V.G.B. 58 (1978) H12
11. H. Kittel & H. Schlizio, *Ibid* 56 (1976) No. 1

12. A. Bursik, *Ibid* 54 (1974) H. 7
13. H. Schlizio, *Ibid* 59 (1979) H3.
14. J. R. Hayman, & H. Pelletier, *Combustion. Aug.*, 1976. p. 27
15. A. P. Mamet *etal.*, *Ibid* Nov. 1973 p. 21
16. A. A. Askew, *Plant Engineering*, March 1974 p. 83
17. E. C. Wackenhuth *etal.*, *Power Engineering*, Nov, 1973 p. 68
18. D. R. Holmes & G. M. W. Mann, *Corrosion*, Vol. **21**, p. 370, 1965
19. F. J. Pocock *etal*, *Int. Water Conf. Pittsburgh*, Nov. 1971
20. T. J. Daly, *Navsecphiladiv RD&E Project A-1385 Int. Rep. No. 2* March 1973
21. F. Rementer, *Ibid*, *Interum Rep. No. 1*, June 1972
22. G. Poff, *Mat. Performance*, Vol. **17**, No. 10, p24 (1978)
23. A. Bursik, *Energie*, Vol. **26**, No. 1, p. 23 (1974)
24. 福井三郎外, *電氣化學*, Vol. **30**, p. 184 (1962)
25. 水野考之外, *電氣化學*, Vol. **47**, No. 1, p. 39 (1979)
26. 荒牧國次, *防錆管理*, Vol. **76**, No. 5, p. 7 (1976)
27. 小林豊治, *Ibid*, Vol. **76**, No. 1, p. 11 (1976)
28. 溝添明, *Ibid*, Vol. **76**, No. 6, p. 18 (1976)
29. 藤井晴, *化學工業*, Vol. **36**, No. 6 (1972)
30. Kerst H., *Handbook on Corrosion Testing and Evaluation*, Ailor W.H. ed., (New York, John Wiley & Sons, 1971), p. 731
31. 西村次雄, *燃料及燃焼*, Vol. **40**, No. 4, p. 10
32. 加戸進, *Ibid*, vol. **42**, No. 7 p. 57
33. Blume, W. J., *Mat. Performance*, Vol. **16**, No. 3, p. 15 (1977)
34. 堀敏彦, *燃料及燃焼*, Vol. **39**, No. 12, p. 1145
35. 藤井晴, *防蝕技術*, Vol. **21**, No. 4, p. 172 (1972)
36. 藤井晴, *Ibid*, Vol. **19**, No. 4, p. 177 (1970)
37. 藤井晴, *Ibid*, Vol. **18**, No. 1, p. 10 (1969)
38. 藤井晴, *Ibid*, Vol. **18**, p. 540 (1969)
39. 藤井晴, *Ibid*, Vol. **21**, No. 7, p. 302 (1972)
40. Riggs O.L. Jr. & R.L. Every, *Corrosion*, Vol. **18**, p. 262 (1962)
41. J. C. Robert, *etal.*, *Ibid*, Vol. **29**, p. 185 (1973)
42. Riggs, O.L. Jr., *etal.*, *Ibid*, Vol. **23**, p. 252 (1967)
43. *Modern Power Station Practice*, Vol. 5 (C. E. G. B. ed.) Oxford, Pergamon Press, 1971