

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560868

研究課題名(和文) エロージョンコロージョン / FAC の発生条件マッピングと皮膜生長その場観察

研究課題名(英文) Erosion-Corrosion / FAC Mapping and in Situ Observation of Oxide Film Formation

研究代表者

磯本 良則 (ISOMOTO, YOSHINORI)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40127626

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000 円、(間接経費) 1,290,000 円

研究成果の概要(和文)：ボイラー水環境における炭素鋼のエロージョンコロージョン / FAC機構を解明するために、流動および環境条件に及ぼす腐食量の影響を求め、および流動環境において炭素鋼の表面に形成される酸化皮膜の生長挙動を可視化することを行った。その結果、エロージョンコロージョンの発生はpH、酸素濃度および流動条件の影響を強く受けることが分かった。また、皮膜の生長の可視化試験では、時間経過とともに皮膜が徐々に生長し、炭素鋼表面が全面に皮膜で覆われる流動条件と、試験開始から皮膜が生長しにくく、金属素地が現れやすい流動条件が存在することが分かった。エロージョンコロージョンの発生は皮膜の性質に依存することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Effects of flow and environmental conditions on corrosion loss, and visualization of growth behaviors of oxide film growth formed on specimen surfaces were investigated in order to clarify mechanisms of erosion-corrosion or FAC (Flow Accelerated Corrosion) of carbon steel in boiler water environments. As results, it is found that the generation or formation field of erosion-corrosion/ FAC is strongly affected by flow and environmental conditions in the corrosive environments for carbon steel. It is also found that the oxide films gradually grow with testing time in visualization tests and that the flow conditions exist, in which the oxide films are covered on the whole steel surfaces, or parts of steel surfaces are clearly exposed on the surfaces from initial testing time. The generation of erosion-corrosion/FAC was supposed to be depending on the properties of oxide film such as porosity, compaction and crystallization.

研究分野：化学工学、装置材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：エロージョンコロージョン 腐食防食 FAC ボイラー水 炭素鋼 マッピング

1. 研究開始当初の背景

1986年に発生した米国サリー原発2号機、あるいは2004年8月に発生した美浜原発3号機蒸気漏れ噴破事故を契機にエロージョンコロージョンあるいはFAC (Flow Assisted Corrosion, Flow Accelerated Corrosion)と呼ばれる減肉現象が注目されるようになった。1900年頃から自然界の浸食現象を語源とする「エロージョン」が発電設備・化学装置材料の劣化現象に用いられるようになり、1970年から1980年代にかけてエロージョンコロージョンとして盛んに研究されていた。この減肉現象を最もよく説明できる説としてSyrettによる機械的な皮膜破壊説とSydbergerらによる物質移動加速説がある。皮膜破壊は機械的な要素が強くエロージョンという言葉で置き換えられ、物質移動加速は化学的あるいは電気化学的な要素が強くコロージョンという言葉で置き換えられる。しかし、減肉が発生する部位は両者の要因がいずれも強いところであるため、この減肉現象ではどちらが有力な説かは決着が付いていない。最近EPRI (Electric Power Research Institute)がこの種の減肉現象をFACと呼ぶようになった。

現在、FACの減肉機構説明では、物質移動による皮膜の溶解現象が優勢であり、皮膜の溶解を前提とした実験結果が大半を占めている。また、俗に言う流速は平均流速を示し、大きな浸食が発生する部位の流動条件を必ずしも反映していないところが、SCM材、ステンレス鋼などの材料変更により防食が可能であることから、保護性皮膜として形成される皮膜自身の機械的性質や基材との密着性、皮膜の生長挙動や組成が耐食性の優劣を大きく左右していると推察される。しかし、腐食機構解明につながる研究が盛んに行われているわけでもないし、流動や環境条件による皮膜の性質の変

化や、減肉発生(浸食速度)条件のマッピングはほとんどなされていない。この減肉現象に対する適切な防食対策には減肉現象の解明をまずもって行うことが基本であり、炭素鋼や今後使われるSCM材、ステンレス鋼にせよ、各材料におけるエロージョンコロージョン/FACの発生条件を明確にすることが優先課題である。

2. 研究の目的

本研究では、炭素鋼製の熱交換器、ボイラー等で生じるエロージョンコロージョン/FACが一般に流速1~2 m/sの比較的低い流速域に、あるいは乱れが生じている部位に生じると言われながら、実際には同様な流動条件であるとしても減肉現象に大差が生じる現状に鑑み、独自の現場再現試験法により、現場と同じ環境における等速試験を行い、流動条件だけでなく、減肉速度を決定づける炭素鋼表面に形成される保護性皮膜の耐食性、生長過程を考慮したエロージョンコロージョン/FAC発生条件のマッピングを作成し、再現実験における皮膜の成長過程のその場観察を行うことで、浸食発生条件のマッピングの妥当性を証明することを目的とする。

3. 研究の方法

研究の方法としては攪拌型回転子を用いた流動腐食試験装置、縮小/拡大型矩形流路を用いた流動腐食試験の可視化装置の開発、試験片質量測定および表面粗さ計による腐食評価および皮膜組成の解析、縮小/拡大型矩形流路を用いた腐食可視化試験による皮膜生長挙動の観察を行った。

(1) 攪拌型回転子腐食試験装置：試験装置は圧力容器内にマグネットを埋め込んだローターの上にギア型の攪拌子を取り付け、容器内の上下に軸受けを取り付けた。圧力容器の外側にマグネットを取り付けた回転

子を回転させることにより、容器内側の攪拌子を回転させる。ギア型攪拌子の外径は 60 mm で、1000 rpm における周速は約 3 m/s となる。短冊状の試験片を容器内に入れ浸漬試験を行う方法である。現場に近い腐食性環境は通常 140 ，pH 9 の酸素濃度 10 ppb 以下の超純水である。しかし、エロージョン・コロージョンの発生マッピングを行うために、腐食性環境の温度、pH および酸素濃度を变化させた。

(2) 矩形流路を用いた腐食可視化試験装置：矩形流路を試験部とする流動循環装置を作製した。ポンプ性能を考慮して、矩形流路の標準断面を 1.5 mm × 4 mm、縮流部を 0.5 mm × 2 mm とした。これにより、縮流部後流に大きな乱れを発生させることができる。標準流路の最大流速は 2.4 m/s であり、Re 数は 10 万以上となる。矩形流路の一面に硬質ガラス製の窓枠を取り付け、その上部に腐食可視化用の顕微鏡を置いた。これにより、流動環境下の皮膜の生長挙動をその場観察することができる。

(3) 試験片質量測定による腐食評価：バッチ式の試験容器を用いることにより、腐食反応の主因である酸素は試験中に外部から供給されない。また、バッチ式により溶液は速やかにマグネタイトの飽和濃度に達するために、炭素鋼表面に形成される酸化皮膜（主としてマグネタイト）の溶解は生じ難い。これらを前提に、試験後の試験片の質量減少量、酸化皮膜を除去した後の試験片質量を測定することにより、全腐食量、皮膜形成に使われた鉄量、その差し引きによって得られる溶出量を求めることができる。

(4) 酸化皮膜の観察および皮膜組成の解析：走査電子顕微鏡(SEM)および EDX を用いて試験後の試験片表面を観察した。

4. 研究成果

ボイラー水模擬環境ではあるが、バッチ式の試験容器を用いることにより、皮膜の溶解が起こりにくい環境を再現した腐食試験であるにもかかわらず、腐食量は多く、流動環境において、24 時間における腐食量から算出される腐食速度が 1 mm/y を超える結果を得た。この結果は、ボイラー水環境において皮膜の溶解が律速とされる腐食（流れが加速する腐食である FAC）だけでなく、それ以外の要因、例えば流体の乱れによる皮膜のはく離を示唆する結果である。その他、本研究で得られた結果を以下に記す。

(1)腐食に及ぼす流動（回転数）の影響：試験溶液の pH が 9.0 前後、溶存酸素が 50 ppb 以下の場合、24 時間の試験時間における腐食量は回転数（流速）の増加とともに単調に増加した。一部の試験で腐食量の誤差が多く、中間の流速域において複雑な挙動にも解釈される結果が得られたが、皮膜の形成に伴う腐食現象の不安定さによるものと判断された。対数表に腐食量と回転数をプロットすると、ばらつきはあるものの腐食量は回転数の 0.2 ~ 0.4 乗に比例することが分かり、この種の腐食現象で一般に言われている Re の指数 (0.8) と異なる結果が得られた。回転数は攪拌翼の周速と相関するので、腐食現象が一般的な物質移動速度と一致しない可能性を示唆した。

(2)腐食に及ぼす pH および温度の影響：イオン交換水にアンモニア水を添加し pH を調整した pH 9 および 9.2 で脱気を充分に行い、溶存酸素が 50 ppb 以下の条件で試験を行った結果は 120 よりも 140 の方が腐食量が多く、一般に言われている温度域で腐食が最大となる結果に類似した。pH が僅かであるが高くなると腐食量は減少した。また、溶存酸素の高い (50 ppb 以上) 条件で、アンモニア水で調整しない pH 7 付近、pH 8 付近および pH 9 の 3 種類で試

験を行った結果、pH が低いほど腐食は多いことが分かった。溶存酸素が多い場合の腐食量に及ぼす流動の影響は溶存酸素が少ない場合とは異なり、回転数の増加により、腐食量は減少した。

(3)腐食に及ぼす溶存酸素の影響：pH 9 において溶存酸素の多い場合（50 ppb 以上）の腐食量は少ない場合（50 ppb 未満）に比べて少なく、流動環境が同一であっても腐食量は少ないことが分かった。試験片に形成される皮膜に違いが見られ、皮膜の性質が溶存酸素、pH および流動により異なることが示唆された。

(4)酸化皮膜の観察と組成：炭素鋼表面に形成した酸化皮膜は溶存酸素、pH および流動条件によって異なることが明らかとなった。溶存酸素の少ない pH 9 の環境では流速の増加とともに皮膜はまばらで金属の地が現れた。一方、溶存酸素が多い pH 9 の環境では皮膜は流速の増加とともに減少し、高い流速では、非常に薄い皮膜のみが形成していた。また、溶存酸素の高い場合の pH 6 では腐食量も多く皮膜が 2 種類存在した。EDX 分析から溶存酸素の低い場合はほとんどがマグネタイトであり、溶存酸素が多い場合には pH 9 ではヘマタイト、pH 6 ではマグネタイト及び不安定なヘマタイトの混合物であることが分かった。さらに、低合金鋼では緻密なマグネタイトとヘマタイトが存在するようであるが、皮膜中に低合金鋼中の Cr や Mo が取り込まれていることも分かった。その他、溶液中に浮遊する固形物を白金板を用いて捕捉したところ、マグネタイトと見られる皮膜の破片らしき固形物と、凝集物を確認した。また、皮膜には炭素が数%含まれており、皮膜の緻密性に炭素が関与することを示唆した。

(5)エロージョンコロージョン発生マッピング：溶存酸素が低い場合には流速の増加とともに腐食は増加し、エロージョン・コ

ロージョンが発生しているものと判断された。一方、酸素濃度が高い場合は金属の地が現れることはなく、大きな腐食も観察されなかったことから、エロージョン・コロージョンは発生していないと判断された。

(6)その場観察：pH 9、溶存酸素が低い場合の矩形流路のその場観察から、乱れが生じている領域の炭素鋼表面では皮膜は最初から形成しにくく皮膜も生長しにくいことが分かった。光学顕微鏡の解像度では、明確な皮膜の破壊は観察されなかった。環境条件の異なる皮膜の生長は十分に観察されたわけではなく、引き続き、観察手法を改良して、観察を継続したい。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

1. 三宅正紘, 磯本良則, ボイラー水環境の炭素鋼の皮膜形成に及ぼす環境の影響, 腐食防食学会中国・四国支部材料と環境研究発表会, 2014.3.5 広島.

2. 磯本良則, 小林博友基, ボイラー水環境における炭素鋼の電気化学測定, 腐食防食学会 第 60 回材料と環境討論会 2013.9.24 福島.

3. 澤田和英, 磯本良則, ボイラー水環境の炭素鋼の腐食挙動, 化学工学会, 高松大会, 2012.12.6, 高松.

4. 磯本良則, 澤田和英, ボイラー水流動環境の炭素鋼および SCM 材の腐食挙動, 腐食防食学会 第 59 回材料と環境討論会 2012.9.24, 旭川.

5. 磯本良則, 岸本邦彦, ボイラー水流動環境中の炭素鋼の腐食挙動, 腐食防食協会, 材料と環境 2012, 2012.5.5, 東京.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

磯本 良則 (ISOMOTO YOSHINORI)
広島大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：40127626

研究者番号：

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

島田 学 (SHIMADA MANABU)
広島大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：70178953