

機関番号：15401
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20560672
 研究課題名（和文）
 エロージョンコロージョン/FAC機構の解明と材料劣化モデルの提案
 研究課題名（英文）
 Erosion-Corrosion / FAC Mechanisms and Metal Degradation Model
 研究代表者
 礒本 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 (Flow Accelerated Corrosion) 機構を解明するために、新しい腐食試験方法を開発した。機構解明は試験片の質量減量から炭素鋼の全腐食量、皮膜としての鉄量、溶液中への溶出した鉄量に分離することで達成される。その結果、静止状態では全腐食量は時間とともに増加するが、その内訳では皮膜量はそれほど増えず溶出量が増加することが分かった。また、流動によって溶出量が大きく増加した。炭素鋼の劣化モデルはこれらの結果に基づいて提案された。

研究成果の概要（英文）：

A new experimental method for corrosion tests was developed in order to clarify mechanisms of erosion-corrosion or FAC (Flow Accelerated Corrosion) of carbon steel in boiler water environments. The possibility of the erosion-corrosion/FAC mechanisms will be achieved by analyzing the material loss separated by respective oxide films and dissolved iron from the total mass loss of specimens. As results, it is found that the total mass loss increased with testing time in a stagnant condition, and this is caused by the increase in dissolve iron and little increase in the mass of oxide films. In the case of a flow condition, the dissolved iron greatly increased with the increase in the total mass loss. A degradation model for carbon steel was proposed based on the foregoing results.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009年度	400,000	120,000	520,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

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：腐食防食，エロージョンコロージョン，FAC，ボイラー水，炭素鋼，腐食機構

1. 研究開始当初の背景

平成16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と呼ばれる用語が注目されるようになった。この現象はボイラー・熱交換器を取り扱う発電所の炭素鋼配管では、

どこにでも見られる減肉現象であるが、通常は炭素鋼表面に形成される保護性酸化皮膜が腐食（浸食）を抑制すると言われている。ところが、流速が1～2m/sと比較的低い環境においても流れが急速に変化する箇所では、炭素鋼に特異な鱗片状模様を呈し、浸食速度が

0.5~1 mm/y の大きな減肉を生じることがある。流れの乱れが大きく関与しているこの減肉現象は自然界の浸食現象に類似しているとしてエロージョンとかエロージョンコロージョンと名付けられた。しかし、エロージョンの定義である機械的な劣化が明確に生じているという証明がなされなかったために、研究者の間で論争が始まった。現在では、流れが保護性の酸化皮膜を溶解するという皮膜溶解説が流れが腐食を加速するという FAC の定義とともにこの現象を示す名称として主流となった。しかし、問題が解決されたわけではない。現在でも、この減肉現象について明確な減肉機構が解明されていないために、効果的な対策がとられていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、エロージョンコロージョン/FAC がいずれも、流速としてむしろ低い部位、あるいは乱れが生じている共通部位に生じる複雑な減肉現象であること、減肉の加速が炭素鋼表面に形成される皮膜の機械的な破壊あるいは溶解によって生じることが分かっているが、両者の間で明確な区別が付かない複合現象であると捉え、独特な手法により腐食による皮膜の形成（金属の保護）と溶出・溶解（金属の減肉）を分離すること、さらに、現場で生じる減肉現象特有の鱗片状模様を再現し、減肉現象の詳細を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

研究の方法としては新試験装置の開発、試験片質量測定による腐食評価および皮膜組成の解析、炭素鋼の減肉に及ぼす試験環境の影響調査の順に行った。

(1) 試験装置の開発: 試験装置は従来のエロージョンコロージョン/FAC 試験法にはないバッチ式の容器を用いた。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。容器の下に取り付けた偏心用台をモーターで回転させることにより、容器内の溶液を攪拌した（図 1 参照）。

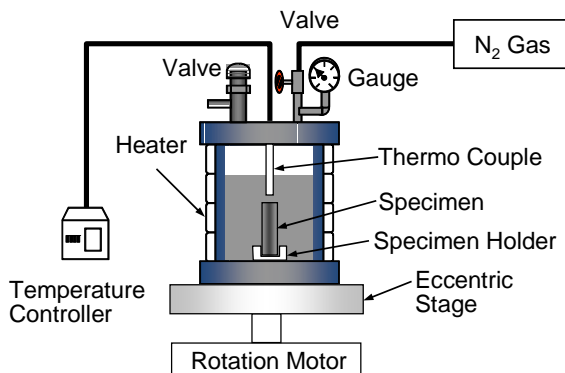


図1 新たに開発された試験装置

また、矩形流路を用いた流動循環装置を作製した。最大流速は 2.4 m/s である。矩形流路を用いることによって、試験面上に大きな乱れを発生させることができる。

(2) 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外部から供給されない。また、バッチ式により溶液は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）の溶解は生じない。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。（従来の試験方法では、これらの試験片質量の測定が充分でないために、腐食量の内訳を解析することが困難であった。）次にマグネタイト皮膜の溶解の有無を判別するための腐食試験および質量変化測定を行った。このときの試験方法を図 2 に示す。

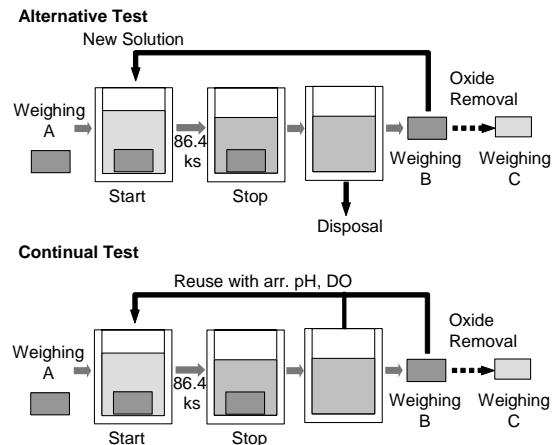


図2 皮膜溶解検出のための試験方法

(3) 酸化皮膜組成の解析: 本研究申請設備であるレーザラマン分光装置を組み立て、炭素鋼に形成する酸化皮膜の組成分析を行った。

(4) 炭素鋼の減肉に及ぼす試験環境の影響調査: 汎用炭素鋼を用いて、炭素鋼の全腐食量、皮膜中の鉄量、溶出量を求めた。試験環境としては試験温度 80~160℃、アンモニア水の調整による pH 7 および 9、静止条件、溶液攪拌および流通による流動条件、バッチ試験繰り返しによる試験液交換の有無とした。

4. 研究成果

一般に言われているこの種のエロージョンコロージョン/FAC 機構では溶存酸素の拡散による鉄酸化皮膜の形成と、その皮膜の損失が競合する。皮膜の損失として皮膜の溶解説が有力であり、破壊説は流速がかなり高い領域に適用できるという見解であった。本研究によりボイラー水環境における炭素鋼の腐

食機構を皮膜の溶解有無、溶存酸素の有無による腐食量の増減という観点からある程度説明することができた。試験結果の例を図3、4に示す。これらの図から得られる結果は以下の通りである。

(1) 腐食に及ぼす溶存酸素の影響: バッチ試験では酸素が供給されない。初期溶存酸素 50 ppb から計算される鉄の腐食量は数十 μg 程度であり、それよりも遙かに多い mg の単位の腐食量が測定された。従って、溶存酸素が無くても、腐食は進行することが分かった。炭素鋼の腐食反応は鉄の酸化反応と水そのものの還元反応から成り立つ。

(2) 腐食に及ぼす溶液の影響: アンモニア調整水溶液をそのまま用いた場合と、更新した場合では腐食量に差は見られたものの、そのまま用いた場合でも腐食量はかなりあった。容器にはマグネタイトの沈澱が確認されたことから、酸化皮膜であるマグネタイトの溶解がないとされる平衡濃度であっても腐食は進行することが分かった。これは皮膜の溶解説を否定する結果である。

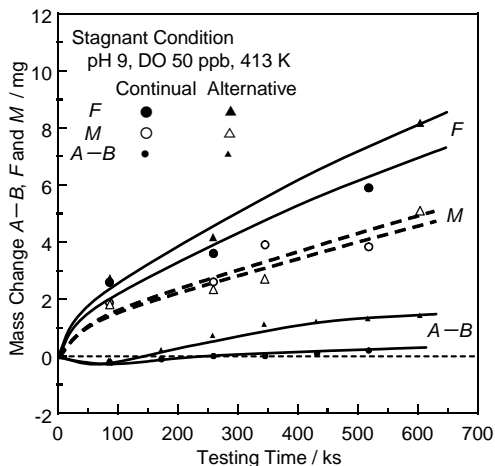


図3 静止試験による腐食量の内訳

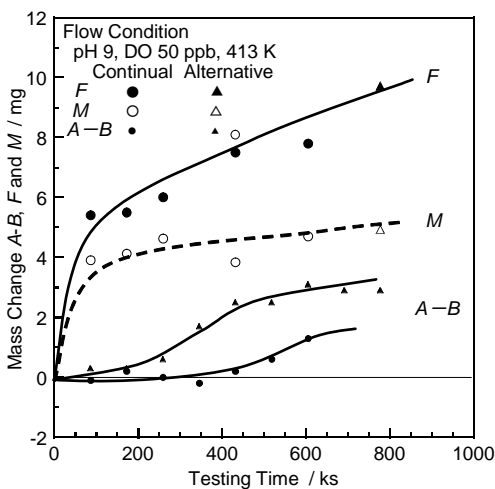


図4 流動試験による腐食量の内訳

(3) 腐食に及ぼす流動の影響: 溶液の流動により全腐食が増加した。腐食量の内訳では、皮膜中の鉄量の増加はむしろ少なく、腐食全量との差し引きの溶解鉄量が増加したと判断された。本試験環境では皮膜はほとんど溶解しないと考えられるので、流動によって炭素鋼表面の鉄が溶液中に直接溶解したか、皮膜の物理的破壊が生じたことが示唆された。ただし、後者の皮膜の破壊を直接証明する手段はなかった。

(4) 皮膜の組成と生長: レーザラマン分光装置によって測定された皮膜は本試験において環境条件に関係なくマグネタイトであることが分かった。酸素の非常に少ない環境ではマグネタイトしか形成されない。ところが皮膜の形状が浸漬時間、静止・流動環境で異なることが明らかとなった。いわゆる緻密な下層と多孔質化した上層のマグネタイトである (図5参照)。前述の炭素鋼表面からの鉄の溶解は、多孔質の状態に依存するとみられる。

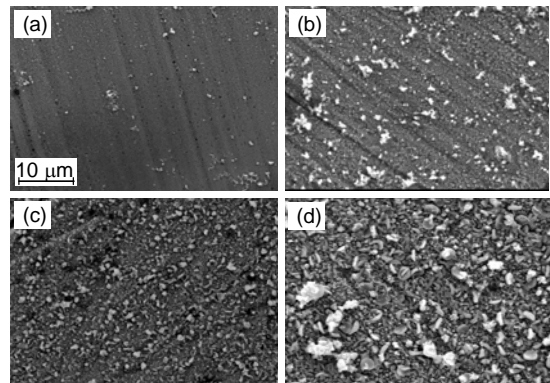


図5 皮膜のSEM写真, 静止条件 (a) pH 9, 413 K, 14.4 ks, (b) pH 9, 413 K, 86.4 ks, (c) pH 9, 433 K, 86.4 ks, 流動条件 (d) pH 9, 433 K, 86.4 ks

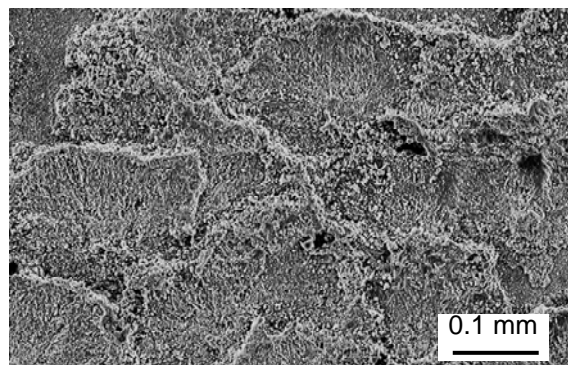


図6 鱗片状模様の再現 pH 9, 393 K, 96 h, 流速 2.4 m/s

(5) エロージョンコロージョン/FAC 特有の鱗片状模様: 溶液を攪拌するのみでは、96 h での短期間にできる皮膜は鱗片状を呈さない。しかし、乱れが発生しやすい矩形流路を用いて流速 2.4 m/s の流動を与えると、腐食速度は 1 mm/y を越え、96 h で鱗片状模様が再現

された(図6参照)。従って、流速よりも乱れの多い場所に鱗片状は形成されやすいことが分かった。

(6) 腐食初期における炭素鋼劣化モデル: 上記の試験結果から、本研究で再現される炭素鋼の劣化モデル(腐食機構)を図7に示す。現場の炭素鋼の腐食状態を実験により再現できている保証はないが、皮膜の溶解が起こりえないと思われる環境でも腐食が進行した。従って、皮膜の溶解は腐食の主因を説明したことにならないと考えられる。保護性皮膜として考えられているマグネタイトは環境条件により多孔質化することにより、炭素鋼の素地から鉄の溶解が生じることは明らかで、流動によりその溶解が促進されると考えるべきである。残念ながら、皮膜の機械的破壊・はく離を本実験では再現および証明することができなかった。

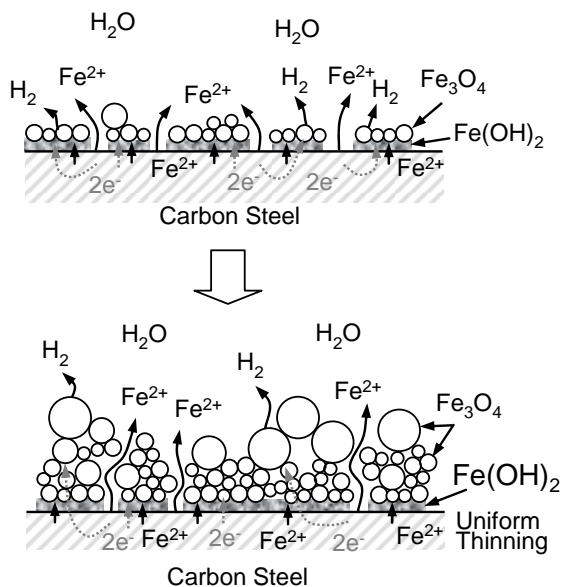


図7 腐食初期の炭素鋼劣化モデル

(7) 今後の展望: 本研究においてモーターを偏心させることにより溶液を攪拌したが、この流動状態では、腐食を静止試験の2.5倍程度に加速させる能力に留まった。しかしながら、矩形流路を用いた場合では、2.4 m/sの流速で腐食が静止試験の100倍に加速されることが分かった。加速の度合いは大きいものの、試験装置の操作が難しく、再現性のあるデータは得られにくいという欠点もある。これらの条件から、既存の研究では得られない結果が得られたものの、エロージョン/ファシオン/FACの機構解明を詳細に行うには、流動条件が徐々に変化する環境の腐食挙動を再現性良く捕らえる必要があり、試験装置の改良を行う必要がある。次期研究には、試験装置の改良、目視観察の充実を図る予定であり、現

場に近い減肉現象を再現し、より詳細な腐食機構の解明が行われるものと思われる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

1. 礪本良則, 佐藤知徳, 高温水中における炭素鋼の腐食に関する基礎的研究, 材料と環境, 59, (7) 265-271 (2010). 査読有り

[学会発表] (計3件)

1. 礪本良則, 佐藤知徳, 高温流動環境下における炭素鋼の酸化皮膜生長挙動, 腐食防食協会, 材料と環境 2010, 2010. 5. 12, 東京.

2. 佐藤知徳, 礪本良則, 高温水環境における炭素鋼の静止および流動腐食および皮膜生長生長挙動, 腐食防食協会, 第56回材料と環境討論会, 2009. 9. 29, 大阪.

3. 佐藤知徳, 礪本良則, 高温水環境で炭素鋼に生じる腐食機構に関する基礎的研究, 腐食防食協会, 第55回材料と環境討論会, 2008. 9. 17, 長崎.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

礪本 良則 (ISOMOTO YOSHINORI)
 広島大学・大学院工学研究院・准教授
 研究者番号: 4 0 1 2 7 6 2 6

(2) 研究分担者

()

(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: 7 0 1 7 8 9 5 3