

低温 FAC による減肉速度に及ぼす鋼材 Cr 含有量と 溶存酸素濃度の組合せ影響評価

Combined Effect of Cr content and Dissolved Oxygen Concentration on Wall Thinning Rate by Low Temperature FAC

東北大学工学研究科	岸 拓海	Takumi KISHI	Student-member
東北大学工学研究科	阿部 博志	Hiroshi ABE	Member
東北大学工学研究科	渡邊 豊	Yutaka WATANABE	Member
電力中央研究所	藤原 和俊	Kazutoshi Fujiwara	Non-member

Abstract

Flow Acceleration Corrosion (FAC) is one of the mechanisms of pipe wall thinning in power plants. The wall thinning caused by FAC is usually found between 90 °C and 230 °C with a peak at about 150 °C. However, FAC has been reported at temperatures below this range.

This study evaluated the effect of DO and Cr content on wall thinning rate at 50 °C. Raman spectroscopy was performed to identify the constituent species of the oxide film. FAC rate was seen to decrease by increasing Cr content. In terms of DO, wall thinning was suppressed above Cr:0.043wt% in the 10 ppbDO. Regardless of the Cr content, wall thinning was suppressed in all specimens in the 20 ppbDO. These specimens with suppressed wall thinning showed Raman peaks suggesting the formation of Fe₂O₃.

Keywords: Flow Accelerated Corrosion, Carbon Steel, Cr Content, Dissolved Oxygen

1. 研究背景

火力・原子力発電プラントにおいては、系統配管の肉厚が時間経過とともに徐々に減少する配管減肉現象がみられる。この要因として配管の腐食(コロージョン)による化学的作用が流れの作用により助長されるものや、浸食・壊食(エロージョン)によるものが考えられる。配管減肉はこれらの要因が複合的に作用しているが、特に腐食が促進される化学的作用が支配的なものは流れ加速型腐食(Flow Accelerated Corrosion : FAC)と呼ばれ、配管の大規模破断などの重大な事故が報告されている。実際に米国の Surry 発電所 2 号機において、FAC が原因で炉給水系配管の T 管と 90°エルボ部の接続部にて配管が破損し、8 名が死傷する事故となった。この事故を機に配管減肉管理に関する管理体制が強化された[1]。

FAC に影響を与える因子として 1 つ目は流速や配管形状などによって FAC の速度に影響を及ぼす流体力学因子、2 つ目は温度・pH・溶存酸素濃度(DO)などの酸化皮

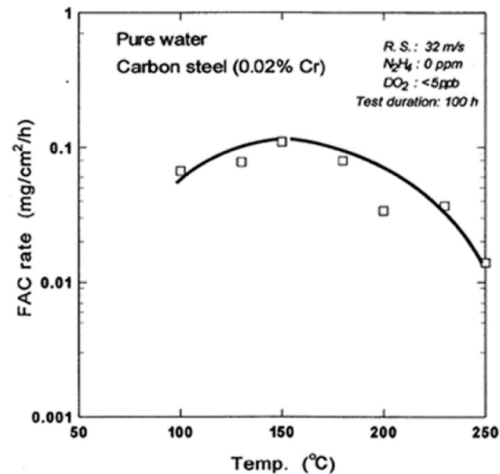


図 1 中性純水中での FAC 速度の温度依存性[1]

膜の形成に影響を及ぼす水化学因子、3 つ目は材料の酸化皮膜の組成や緻密性に影響を及ぼす材料因子がある。FAC による減肉現象は通常 90~230 °C で顕著に見られ、約 150°C で減肉速度がピークとなる(図 1)。しかし、実際のプラントではこれよりも低温域での FAC が報告されており、EPRI は 90°C 以下での FAC を「低温 FAC」と定義し、調査を進めている[2]。現在、低温 FAC の知見は不足しているため、90 °C 以下における FAC を対象として、減肉速度・皮膜特性に及ぼす材料及び水化学因子の影響を明らかにする必要がある。

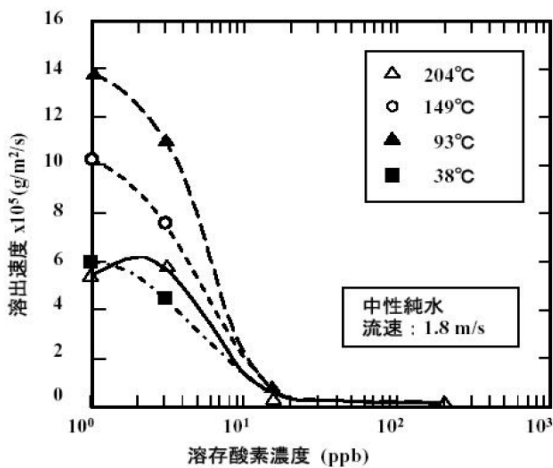


図2 炭素鋼の腐食速度に与える溶存酸素濃度の影響^[1]

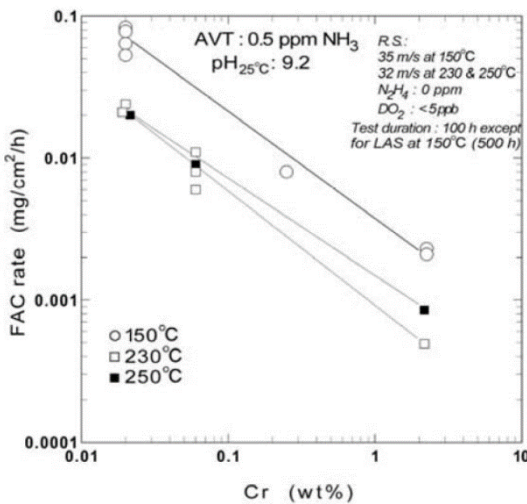


図3 回転ディスク試験における鋼中Cr含有量とFAC速度の関係^[1]

2. 既往知見

2.1 FACに及ぼすDOの影響

沸騰水型原子カプラント(BWR)の給水ではDOが15~200 ppbに制御されている。給水への溶存酸素の添加はFACの抑制に効果があることが知られている(図2)。この要因としては皮膜表面に形成される鉄酸化物であるマグネタイト(Fe_3O_4)から溶解度の低いヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)に変化するためと推察される。また、減肉抑制にはある一定の値で減肉がほぼ停止する閾値となるDOが存在すると考えられており、この値の解明も減肉管理において重要になる。

2.2 FACに及ぼすCr含有量の影響

特にFAC減肉速度に影響を与える要素は鋼中のCr含有量とされている(図3)。Crの効果には時間依存性があり、酸化皮膜の空隙率の減少、皮膜溶解度の低下、酸化皮膜の

厚さの増加などが主に挙げられる[2]。また、ごく微量のCr含有量の増加によって腐食速度が抑制されていることがわかる。この要因としては、酸化皮膜中にCrが濃縮することで、皮膜酸化物の溶解度が低下することが考えられる。したがって鋼中のCr含有量が微量であってもFACの抑制効果は大きいと推察される。ただし、これは150°Cでのデータであり、低温FAC温度域での知見は不足している。

3. 研究目的

本研究では50°C・規定DO値におけるFAC試験を実施し、減肉速度に及ぼすDOならびに鋼材Cr含有量の組合せ影響を評価する。さらに、試験後の試験片を対象として酸化皮膜の外観観察ならびにラマン分光法による皮膜構成酸化物の調査を実施する。これらの結果に基づいて、減肉抑制機構を考察する。

4. 試験条件ならびに試験方法

流動下でのFAC試験方法には対象配管内の流れを模擬するために回転円筒法を用いた。試験片はCrの含有量を制御して溶製した炭素鋼である。表1に使用した炭素鋼の組成を示す。これらを厚さ4.0mm、直径14.0mmにカットしたものを、エメリー紙で#2400まで湿式研磨し、3.0 μm アルミナ懸濁液で研磨したのち、アセトンにより脱脂洗浄してから真空乾燥させた。その後、図4のようにPEEK製樹脂製のキャップを介して溶液が入らないようにシール材を用いてホルダーに試験片を3つ取り付けた。

試験条件を表2に示す。腐食速度は予め決めた試験時間が経過するまで連続で試験し、試験前後の重量変化から求めた。

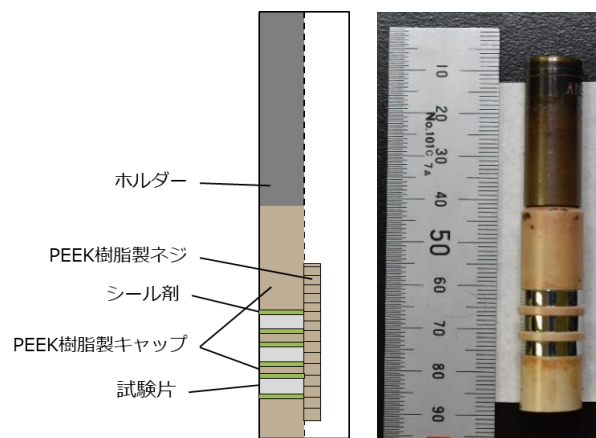


図4 試験片ホルダー

表 1 炭素鋼の組成 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr
CS0	0.16	0.23	0.7	0.024	0.017	0.003
CS01	0.15	0.23	0.69	0.024	0.017	0.014
CS04	0.15	0.23	0.69	0.023	0.017	0.043
CS1	0.15	0.24	0.69	0.023	0.017	0.1
CS4	0.15	0.23	0.68	0.024	0.017	0.42
CS10	0.15	0.23	0.7	0.023	0.016	1.01

表 2 試験条件

回転速度	10000rpm
温度	50°C
溶液	純水(イオン交換樹脂に通過)
pH	中性
試験時間	230時間

Cr含有量 [wt%]	DO値 [ppb]		
	1未満	10	20
0.003	○ (先行研究)	○	○
0.014			
0.043			
0.1	○	○	○
0.42			
1.01			

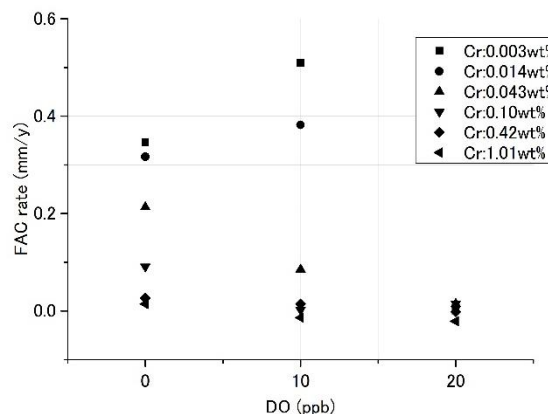


図 5 DOを変数としたFAC試験結果

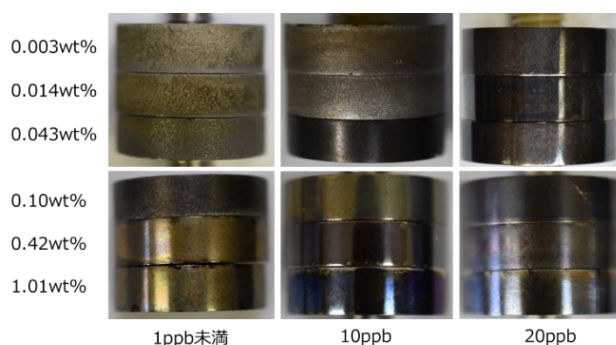


図 6 試験後の試験片外観

5. 試験結果

5.1 DOを変数としたFAC試験

図5に本試験と先行研究での試験結果を示す。DO 1 ppb未満での腐食速度試験の結果を図5に示す。Cr含有量の増加とともに減肉速度が低下する傾向が見られ、Crによる減肉抑制効果が明確に認められた。また、極低Cr含有量においても、Crによる減肉抑制効果が認められた。

DOが10 ppbに増大すると、溶存酸素の減肉速度への影響は試験片のCr含有量の多寡によって異なった。具体的には、Cr:0.043 wt%未満では腐食速度が上昇し、Cr:0.043 wt%以上では腐食速度が低下した。この要因としては、この要因として、酸素は中性溶液中の金属材料に対して酸化剤として寄与して腐食速度を上昇させる働きがある一方で、皮膜の構成酸化物種に代表される酸化皮膜構造に寄与し、結果として腐食を抑制する働きも有する事が考えられる。すなわち、Cr:0.043 wt%未満では酸化剤としての寄与が大きいため腐食速度が上昇し、Cr:0.043 wt%以上では酸化皮膜構造への寄与が大きいため腐食速度が低下したと推察できる。この結果から、10ppbDO環境下ではCr:0.014~0.043 wt%の間に溶存酸素が減肉抑制に寄与する閾Cr含有量が存在することが示唆された。また、高Cr側3種の試験片は、10 ppb DO

添加によってほぼ完全に減肉が抑制された。20 ppbではCr含有量に関わらずすべての試験片において有意な減肉は認められなかった。これらの結果から、10-20 ppbの間に減肉がほぼ停止するDOの閾値が存在していると推察できる。これは、図2で示した知見とも矛盾しない結果と判断できる。

次に、図6に試験後の試験片の外観を示す。溶存酸素による減肉抑制が認められた10 ppb DO条件下におけるCr:0.043 wt%以上の試験片と、20 ppb DO条件下における全ての試験片で、光沢を有する黒色皮膜が明瞭に観察できる。したがって、溶存酸素添加によって保護性の高い酸化皮膜が形成され、このことが減肉抑制に繋がったと考えられる。

5.2 酸化皮膜のラマン分光測定

試験後の試験片の酸化皮膜に対するラマン分光法測定を行い、皮膜酸化物の同定を試みた。装置には顕微レーザーラマン分光装置 NRS-5100(日本分光株式会社)を使用し、波長が532 nmのレーザーを用いた。皮膜の構成酸化物種の候補として、鉄酸化物及び水酸化物であるマグネタイト(Fe_3O_4)、ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、レピドクロサイト($\gamma\text{-FeOOH}$)、加えて、今回用いた鋼材がCr含有量を制御して溶製した鋼材のため、マグネタイトと同様のスピネル型結晶構造をとるクロマイト(FeCr_2O_4)を検討した。ラマ

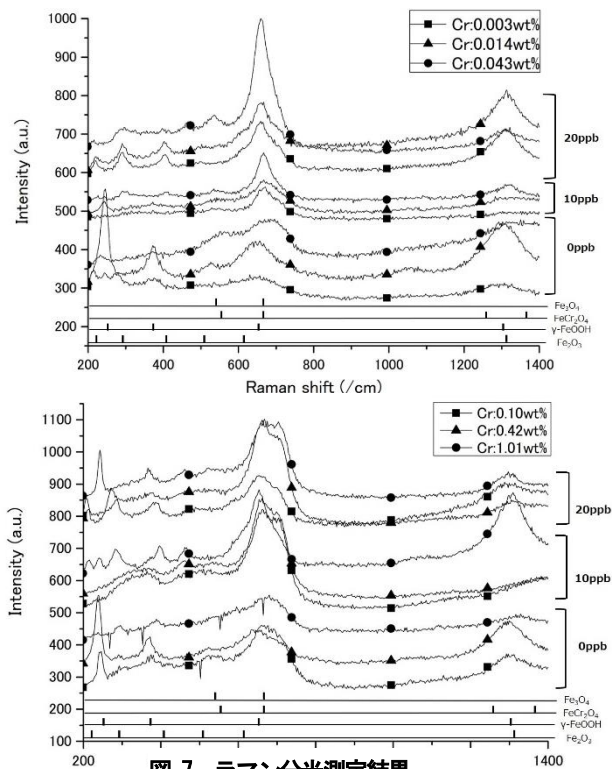


図 7 ラマン分光測定結果

ン分光法測定結果を図 7 に示す。測定結果には当研究グループの所有する Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ のスペクトルデータ及び FeCr_2O_4 のスペクトルデータ[4]を用いた。DO1ppb 未満では主に $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 が皮膜構成酸化物種として考えられた。しかし $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 系電位-pH 図 [5]上では $\gamma\text{-FeOOH}$ は Fe_3O_4 と比べ酸化力が高い環境で形成するため、試験後の大気環境によって形成した可能性も含めて、DO 1ppb 未満の水溶液中で $\gamma\text{-FeOOH}$ が形成する否かは今後検討する必要がある。10 ppbDO では Cr:0.043 wt%未満で $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 が、Cr:0.043 wt%で Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 が皮膜構成酸化物種として考えられた。したがって 10 ppbDO 環境において Cr:0.043wt%以上で減肉速度が低下した要因としては、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の形成による酸化皮膜の溶解度の低下が考えられる。20 ppb では同様に Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が主に皮膜構成酸化物種として考えられた。また、Cr が皮膜中に濃縮している場合は、 FeCr_2O_4 が形成されている可能性が考えられたが、 Fe_3O_4 と同じ構造のため、今回のラマン分光測定からは FeCr_2O_4 の形成を示唆する結果は得られなかった。皮膜構成酸化物の同定については、ラマン分光測定の結果に加えて、TEM-EDX 分析による酸化皮膜の元素分析結果と合わせて考察を行う。

6. まとめ

本試験では、低温 FAC における Cr 含有量と DO の組合せ影響の評価を目的として 50 °C 下での FAC 試験を行った。得られた主な結果を以下に列記する。

- (1) Cr 含有量の影響としては、DO1 ppb 未満において Cr 含有量の増加とともに減肉速度が低下する傾向が見られ、Cr による減肉抑制効果が明確に認められた。
- (2) DO の影響としては、10 ppb DO 環境下では、Cr:0.014 ~0.043 wt%の間に溶存酸素が減肉抑制に寄与する閾 Cr 含有量が存在することが示唆された。また、高 Cr 側 3 種の試験片は、10 ppb DO 添加によってほぼ完全に減肉が抑制された。DO を 20 ppb まで増大させると、Cr 含有量にかかわらずすべての試験片で減肉が抑制された。
- (3) ラマン分光測定の結果、減肉が抑制された試験片の酸化皮膜には $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピークが見られたことから、溶存酸素添加によって保護性の高い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含む酸化皮膜が形成され、このことが減肉抑制に繋がったと考えられる。

7. 参考文献

- [1] 日本機械学会,配管減肉管理法の改良・実用化に向けた調査研究分科会成果報告書,P-SCCII-4,(2014)
- [2] Investigation into Flow-Accelerated Corrosion at Low Temperatures, EPRI, Palo Alto, CA, (2006)
- [3] 東北大学・電力中央研究所共同研究 フェーズ2「配管減肉現象に及ぼす材料・環境因子の解明 最終報告書(平成 27~30 年度)」
- [4] K.F. McCarty and D.R. Boehme, "A Raman Study of the Systems $\text{Fe}_3\text{-xCr}_x\text{O}_4$ and $\text{Fe}_2\text{-xCr}_x\text{O}_3$ " J. Solid State Chem., 79 (1989), p.19-27
- [5] T. Misawa, "The thermodynamic consideration for $\text{Fe-H}_2\text{O}$ system at 25°C" Corros.Sci., 13 (1973), p. 659-676