

腐食評価技術の現状と将来

装置・機器材料などは、経年とともに機能が劣化し、それがいろいろのトラブルの原因となり、プラントの操業停止に結びつくこともある。

したがって既設のプラントをできるだけ長期間安全に稼働させるため、材料の経年劣化や損傷を正確に評価して精度の高いプラント余寿命を推定することが、現在における重要な技術課題となっている。

そこで本稿では、金属材料の経年劣化および損傷の中から、とくに腐食がからんだ損傷について、現時点における評価技術および余寿命推定方法と、将来のための信頼性改善研究の現状を紹介する。

A

腐食損傷の特徴

各種プラントにおいて発生する金属材料の経年劣化にはさまざまな形態のものがあ、大きく分けると全体的なぜい化現象として、加熱ぜい化、焼もどしぜい化、水素ぜい化、中性子照射ぜい化などが知られている。また、局所的な欠陥生成を含めた経年損傷としては、き裂や割れをともなうクリープ損傷、疲労損傷などがある。これらの劣化および損傷は、主として材質の変化および機械的作用に基づくものであり、その評価方法や余寿命推定手法の実用化については、腐食が関与したものに比べると進んでいる¹⁾²⁾。

一方、腐食がからんでくると、金属材料の非破壊的な経年損傷の評価と余寿命推定が困難となってくる。これは腐食の発生と進行が、環境と材料の組合せで一義的に決まるものではなく、いろいろな腐食影響因子の存在と腐食開始のきっかけなど、確率に支配される部分が関与していることと、表面付着物たとえば腐食生成物などの状況によって、経時的に使用条件が変化する要素を含んでいるためである。

その形態も均一腐食、局部腐食、機械的な作用をともなうエロージョン・コロージョン、割れを

ともなう腐食疲労、応力腐食割れなどいろいろなものがあり、さらに合金元素の種類や量に依存して、発生の確率や進行速度が異なるものが大部分である。現状では、これらの影響因子がまだ完全に把握されておらず、かつ、環境条件が千差万別であるため、それぞれの影響度合が変化し、余寿命推定をより困難にしている。

化学プラントにおける金属材料の損傷事例については、化学工学協会化学装置材料委員会の調査結果³⁾があり、腐食がからんだ損傷が全体の80%近くを占め、材質変化や機械的な損傷は4分の1以下とされている。これは、腐食がからんだ損傷を事前に予測することが困難であり、発生してから対策をとることが多いためと推察される。そのなかでも、応力腐食割れや局部腐食などの局所的な損傷は、全面がほぼ均一に進行する損傷にくらべて、予期することがさらに困難な因子、たとえば確率に支配される因子を含んでおり、ステンレス鋼の応力腐食割れや鉄鋼材料の局部腐食に関連した損傷事例が、全体の半数近くを占めている。

そこで最初に現状の腐食評価方法、つぎに腐食を生じた部材の余寿命推定方法について述べる。

A - 1

- 1)高橋秀明：日本金属学会報, Vol.27(1988), p.657
- 2)小林英男：安全工学, Vol.31(1992), p.76
- 3)化学装置材料委員会：化学工学, Vol.48(1984), p.158

腐食の評価技術

金属材料の経年劣化や経年損傷の評価方法を大きく分けると、非破壊評価と破壊評価になる。

非破壊評価の長所は、装置や機器を破壊せずに実施できることであり、プラント休止時はもちろんのこと、運転中も可能な方法がある。したがって稼働している各種プラントの装置および機器材料の中間評価には非破壊的な方法が主として用いられている。第1表は、主な非破壊評価法を示したもので、主として材質変化を検出するいろいろな方法が挙げられている。²⁾ このほか、比較的

簡単な方法として、寸法形状の計測、硬さの経時変化測定、表面レプリカの採取観察、打音によるチェックなどがある。

非破壊評価は、間接的な評価となりがちなため、データの精度に問題を生じることがある。したがって、破壊評価データを蓄積して、非破壊評価データとの間で十分な相関関係を把握する必要がある。非破壊評価のもっとも基本的な手法である目視観察は、検査員の技術や経験の差が、結果の信頼性に大きく影響するという側面もある。

A - 2

第1表 経年損傷の非破壊検出法

検出技術	検出手法	適用対象例
放 射 線	X線回折 オージェ分光分析 X線光電子分光 陽電子消滅	クリープ損傷 加熱ぜい化 加熱ぜい化 水素ぜい化
超 音 波	音 速 減 衰 周波数 ノイズ	水素ぜい化、クリープ損傷 水素ぜい化、クリープ損傷 σ相ぜい化、クリープ損傷 水素ぜい化、クリープ損傷
電 磁 気	電気抵抗 渦電流 残留磁気密度 バルクハウゼンノイズ	クリープ損傷 加熱ぜい化 加熱ぜい化 加熱ぜい化
電気化学	分極最小電流密度	加熱ぜい化、クリープ損傷
そ の 他	変 形 硬 さ レプリカ	クリープ損傷 クリープ損傷 クリープ損傷

第2表 金属の腐食速度と選定基準

CORROSION DATA SURVEY		東レ（今川）		
腐食度		区 分	腐食度 (mm/y)	評 価
(mil/y)	(mm/y)			
2以下	0.05	AAA	0.001未満	完全耐食
20以下	0.508	AA	0.001~0.05	よく耐える
20~50	0.508~1.27	A	0.05~0.1	耐える
50以上	1.27以上	B	0.1~0.5	やや耐える
		C	0.5~1.0	ほとんど耐えない
		D	1.0以上	耐えない

4)今川博之：防錆管理，
Vol.37(1993)，p.197

破壊評価法は、直接材料を詳細に調査できるため、信頼性の高い評価方法となる。その方法としては、表面付着物除去による腐食速度の算出や比重変化のチェック、付着物や腐食生成物分析による損傷メカニズムの推定、電解脱錆後表面観察による腐食形態の確認、精密寸法測定による局部腐食進行度合の把握、断面観察による割れの形態や割れ経路の確認、破面観察による割れ起点や伝播状況の確認、化学分析や機器分析による浸炭、硫化、酸化、水素侵入、脱成分のチェックなどがあり、これらを併用することによって、腐食度合から腐食損傷機構まで詳細に解明することが可能となる。したがって現時点で正確な腐食評価を行うには、破壊評価法が基本になるといえる。

全面均一腐食の評価

金属材料の腐食を評価することの主目的は、現状での腐食損傷を正確に把握することによって、今後どの程度の期間使用できるか、すなわち余寿命を判断することにある。このとき金属がほぼ均

一に腐食して肉厚減少を生じるような環境条件では、非破壊評価も十分に可能であり、このような条件では金属材料の余寿命推定は容易である。全面均一腐食の評価基準としては1年間の腐食代、すなわち腐食速度が採用されている。一般的には第2表⁴⁾の Corrosion data survey にあるように4段階に大別して、それぞれの目的に応じた金属材料が選定されてきた。

ところが最近では、腐食速度よりも、むしろ腐食によって溶出した金属イオンが問題視されるようになり、第2表に示したように、高耐食性領域を3段階に細分した6段階の区分が採用されている⁴⁾。

このように従来であれば良好な耐食性として一括されていたものが、評価技術の進歩により、0.001mm/yの精度で腐食速度を測定して区分するようになってきた。

局部腐食の評価

全面均一腐食にくらべると局部腐食は、その進行速度を把握することがかなり困難である。その原因は、局部腐食発生までの期間と発生後の進行速度が、別々の影響因子に支配されており、定量的に整理することが難しいためと考えられる。とくに応力腐食割れは、発生すると短時間で材料破断にいたることが多いため、これまでは危険な環境条件と材料との組合せは極力避けることで対処されてきた。また、重要な部材に応力腐食割れが発生した場合、ただちに材料は交換され、多くの場合その進行速度を評価するより、応力腐食割れが発生するかしないかで評価されている。

一方、孔食やすき間腐食などの局部腐食については、応力腐食割れほど急激に進行しないことが多く、選択的、かつ非定常的であること、観察データのバラツキが大きいことなどを考慮して、ある程度の範囲を持たせた評価基準が設定されている。第1図は局部腐食の判定基準の例⁴⁾を示す。なお、この評価では、使用期間や使用圧力が考慮されていないため、今後改善することが予定されている。

区分	評 価	最大腐食量(もとの肉厚比%)				備 考
		40	60	80	100	
A	安 全					良 好
B	普 通					様子を見る
C	やや危険					要更新計画
D	危 険					要更新

第1図 局部腐食の判定基準

材料欠陥が正確に把握できると、破壊力学の手法を用いて、欠陥からのき裂進展を定量的に予測できる。材料の余寿命評価を行う方法として、材料特性評価によってえられた知識や、使用実績からえられた知見を整理して、導き出される経験的手法による余寿命予測と、結晶の塑性挙動の素過程である転位運動のような物理的性質をベースとした理論的推論による余寿命予測の二つのアプローチが考えられる⁵⁾。しかしながら、実用材料の挙動を物理的に説明できるほど現状の知識は進んでいないため、これまでの余寿命評価技術は、ほとんど前者の経験的知識に基づいている。

腐食がからむ場合においても、理論的推論による余寿命評価にはまったくといってよいほど手がつけられておらず、ほとんどが経験的手法によるものであり、そのカバーできる範囲もまだまだ不十分なものといえる。

局部腐食の余寿命評価

局部腐食は全面均一腐食にくらべて、腐食が局部に集中するため、短時間で事故となりやすく、余寿命評価技術の開発は、非常に重要なテーマとなっていた。ところが、データがばらつきやすいことから、余寿命評価が可能となったのはつい最近のことである。

その基礎は、局部腐食が古くから Evans によって指摘されたように確率論的な性格を示すことにあり、Aziz や Eldredge によって孔食の解析に確率論の手法が適用され、引続いて Gumbel によって極値統計論として数学的基礎があたえられた⁶⁾。また、わが国では、増子が孔食の評価法として確率論の手法を紹介し、1970年代から局部腐食を確率論的に取扱うようになり、柴田らによって極値統計法を用いた装置材料の寿命予測システムとしてまとめあげられた⁶⁾。

極値統計法の基本は、比較的小さなサンプルについて、局部腐食がどの程度の深さのものが、どのような頻度で発生しているかの分布を詳細に調べ、これをベースとして、より大きなマトリックスにおいて起ると予想される損傷を予測することである。また、その分布の経時的な挙動に変化がないことを確認して、より長期間経過後に発生する損傷を定量的に予測することもできる。しかし現在のところ、局部腐食の形態とその分布関数との関係を理論的に説明できる状況ではなく、データを集積して確率紙にプロットすることにより、

第3表 腐食現象の極値分布の適用例

分布	適用例
2重指数分布 〔最大値分布：Gumbel分布〕	水道水中のAl合金の最大孔食深さ
	石油タンク底板の最大孔食深さ
	水力発電所水車用給排水炭素鋼配管のさびこぶ下の腐食の最大侵食深さ
	中水使用ターボ冷凍機熱交換器用チューブ(7/3キューロニッケル)の最大孔食深さと最大すき間腐食深さ
	分析用配管接続部のSUS316鋼のすき間腐食最大深さ
	Cl ⁻ を含む中性溶液中のアルミニウムの最大孔食深さ
	水道水中におけるAl合金の最大孔食深さ
	高温純水中における鋭敏化SUS304鋼のSCC(応力腐食割れ)最大深さ
	鉍溶スラリー配管における炭素鋼のさびこぶ下腐食の最大侵食深さ
	軟鋼製油冷却熱交換器用チューブの最大孔食深さ
	軟鋼製含水溶剤タンク胴板の最大腐食深さ
	銅製熱交換器用チューブのアンモニア・アタックにおける最大侵食深さ
Weibull 分布	H ₂ O中のガラスの遅れ破壊寿命(複合Weibull分布)
	3.5%NaCl中の高張力鋼(SNCM439)の遅れ破壊寿命(複合Weibull分布)
	高温純水中の鋭敏化SUS304鋼のSCC破断寿命
	高温純水中の鋭敏化SUS304鋼のSCC破断寿命(複合Weibull分布)
	高温純水中のSSRT(定・ひずみ速度)試験における鋭敏化SUS304鋼のSCC破断寿命
	高張力ボルト(SNCM32A)の遅れ破壊寿命
	農業用無水アンモニア貯蔵タンクにおける構造用鋼の割れ寿命
	MgCl ₂ 中のSUS316鋼のSCC破断寿命(複合Weibull分布)
	BWRプラント配管系のSUS304鋼のIGSCC(粒界型応力腐食割れ)事例
	高温純水中の鋭敏化SUS304鋼のSCC破断寿命
	MgCl ₂ 中のSUS304鋼のSCC破断寿命(複合Weibull分布)

どの分布にしたがうかを判断している。第3表は極値分布にしたがう腐食現象を示したものである⁶⁾。傾向としては孔食やすき間腐食は、最大値の集合に適用されている Gumbel 分布にしたがうものが多く、応力腐食割れは、最小値の集合に適用されている Weibull 分布になることがわかる。このように局部腐食の分布が明らかとなれば、余寿命の推定に数学的根拠をあたえることができる。

5) 永田徳雄：新金属工業，Vol.37(1992)，p.96
6) 腐食防食協会監修：EVAN解説，(1989)丸善(株)

- 7)西島敏ら：金属材料技術
研究所研究報告集, Vol.8
(1987), p.197
8)升田博之ら：防食技術,
Vol.35(1986), p.27
9)松田昭三ら：材料, Vol.
33(1984), p.1414

腐食疲労の余寿命評価

何年間か使用された部材の、腐食疲労に対する余寿命評価を行うには、試験体を採集して疲労試験を実施し、腐食によるS-N曲線の変化と、その経時的な推移を定量化することが必要である。しかし、これが容易でないため、一般的には寿命初期にき裂が発生すると考えて、余寿命評価にはき裂伝播挙動が主として検討されている⁷⁾。腐食環境中でのき裂伝播曲線は、き裂閉口現象のためデータのバラツキが大きく、寿命予測が困難になるという問題もある。しかし、き裂閉口の効果を除外すると、き裂伝播曲線は粒界割れ領域を除いて、大気中に対して一定の加速率を持つことが見出されている⁸⁾。したがって、このような条件

では、余寿命を評価することが可能となる。

また、松田ら⁹⁾は腐食疲労の過程が、ピットの成長とき裂の発生およびき裂の進展過程から成り立つと考え、タービン翼のように繰返し速度が比較的速い部材では、き裂進展寿命の全寿命に占める割合は小さく、これを無視できるものと仮定して、このような場合の寿命推定はピットの成長挙動、および破壊力学的手法を用いて求めた、き裂が生じる限界のピット深さを推定することにより可能になると報告している。このように同じ腐食疲労に対する余寿命評価においても、き裂発生までの寿命と、き裂進展寿命の全寿命に占める割合が、対象物あるいは前提条件によって全く逆転するので、それぞれの特徴を考慮することが重要である。

A - 4

寿命改善度の評価

- 10)明石正恒ら：腐食防食討論会, (1986), p.101
11)明石正恒ら：材料,
Vol.36(1987), p.59
12)柴田俊夫：実環境における構造材料の信頼性評価技術の現状と課題, 西山記念講座(日本鉄鋼協会), 第124-125回(1988), p.113
13)駒井謙治郎：実環境における構造材料の信頼性評価技術の現状と課題, 西山記念講座(日本鉄鋼協会), 第124-125回(1988), p.193

局部腐食は孔食、すき間腐食、粒界腐食、応力腐食割れなどの総称であるが、前述したように材料の寿命(t_f)は、使用開始から腐食発生までの時間(潜伏期間 t_i)と、腐食発生から肉厚貫通までの時間(進展期間 t_p)の和で表される。実際の腐食では、 t_i が無視できるものから、 t_i が寿命の大部分を占めるものまでさまざまである。金属材料の耐食性を評価する場合、一般に促進腐食試験によって、その特性を把握している。しかし、促進の度合を大きくすればするほど、実際の環境における耐食性を知ることが困難となるという問題もある。とくに、応力腐食割れのように発生確率が低く、発生までの時間が比較的長く、かつ、進行速度が大きい局部腐食は、きわめて評価が困難である。こ

のため応力腐食割れ寿命評価技術は非常に重要で、最近では確率論的アプローチの導入によって、寿命改善度の評価を定量的に行うことが試みられている^{10)~13)}。すなわち、材料の耐応力腐食割れ性の評価は、実験室加速試験における寿命の確率分布、およびその分布パラメータの加速因子依存性を明らかにすることによって可能となる。それらの検討結果から、応力腐食割れの寿命分布が対数正規分布、Weibull 分布、指数分布にしたがう例が知られるようになってきた。今後は実環境のデータを集積し、その寿命分布を明らかにすることによって実験室試験の加速度が判定できるので、新規開発材料の寿命改善度の評価が可能となる。

A - 5

今後の腐食寿命評価技術

化学装置材料など腐食がからんだ損傷事例は、公表しやすいといわれている³⁾。これは腐食による損傷を前もって予想することは難しいことを示唆しており、裏をかえせば腐食寿命評価技術が確立されていないと判断される。

現時点で余寿命推定が可能といえるのは全面均一腐食であるが、これも非破壊評価法に限定すると、精度面での技術開発が必要である。局部腐食については、ようやく極値統計法という有力な手段を見出した状況であり、今後、実環境データなどを蓄積することにより、寿命評価の信頼性が向上するとともに、理論的意義づけも可能になってくると思われる。腐食疲労についても長寿命域を精度よく評価する技術の確立が望まれており、その方法として中心になるのはやはり数多くの

データを集積することであり、そのデータを要因分析が可能なデータベース化することによって、腐食疲労の特質を抽出することが可能となり、各影響因子に対して重みづけを行うことが必要と思われる。

金属材料の腐食寿命評価技術の現状は、ようやくその重要性が認識され始め、その進路に光明を見出した状況にある。今後は実環境データの集積と利用可能な形態への整理が必要となる。近い将来、コンピューターのファジー機能が向上することによって、欠落項目のあるデータも利用できるようになり、要因分析が進んで、よりよい寿命評価ができるようになるものと期待している。

〔受託研究本部 化学・腐食研究部 鳥井康司〕