

高温高圧下における腐食評価技術

—特殊環境下における腐食試験—

近年、産業構造の変革にともなって金属材料の使用環境は、ますます過酷化するすう勢にある。いっぽう、わが国の高度経済成長期に建設された各種プラント・機器類の余寿命評価、寿命延長に対する要求が高まっており、それらの要求にこたえるためには、材料の劣化に関するより定量的な評価技術が必要となっている。本稿では、当社の特殊環境下における腐食試験技術の紹介の一環として、高温高圧下における腐食評価技術の現状について概説する。

F

高温高圧水環境疲労強度試験

F-1

軽水炉型原子力発電プラントの供用期間の延長、すなわち長寿命化のための技術開発の一環として、原子炉冷却材を模擬した高温高圧水環境における腐食疲労挙動に関する研究が、主として炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼などを対象として進められている¹⁾。評価試験は1)腐食疲労寿命試験と、2)腐食疲労き裂進展試験に大別されるが、評価に必要な試験設備の特徴と公表されている健全性評価研究の代表例について以下に概括する。

試験設備

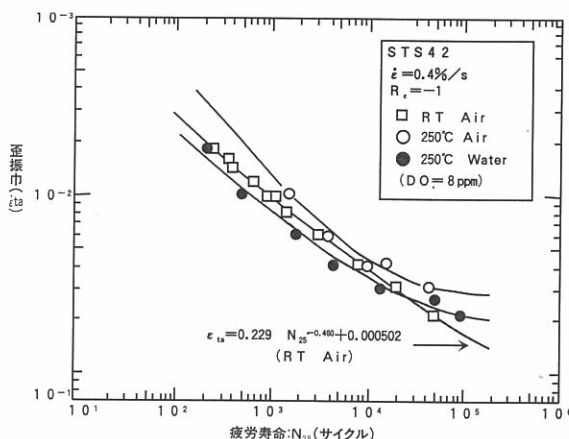
試験設備はオートクレーブ付きの疲労試験機と、一定組成の水をオートクレーブに供給する循環式の熱水ループを組み合わせたものが必要であり、実験室的な腐食試験用としては大型の設備である。試験設備の仕様例を第1表(当社設備)に示す。疲労試験機は通常、電気油圧サーボ型式が用いられ、変位の測定には作動トランス(LVDT)、クリップゲージ法や後述する電位差法(PDM)などが適用される。水質については、腐食に重要な影響を及ぼす溶存酸素濃度、塩素イオン濃度、電気伝導度、pHなどを連続的にモニターする必要がある、これらの管理には熟練を要する。

腐食疲労寿命評価試験例

高圧配管用炭素鋼管(STS42)から採取した丸棒試験片を用いて、8ppmの酸素含有の250℃純水中で腐食疲労寿命評価試験を行い、S-N曲線を求めた例を第1図²⁾に示す。250℃の純水中では動的ひずみ時効の影響により室温大気中と顕著な差はないが、250℃の大気中と比べると全域で疲労強度が低下しており、環境による疲労強度の劣化が認められている。また、鋼中のMnS系介在物が高温水中における腐食疲労挙動に重要な影響を及ぼすことも知られている³⁾。

第1表 高温高圧水腐食疲労試験装置の仕様例(当社保有設備の場合)

メーカー		A社・B社	C社・D社
疲労試験機	型式	油圧サーボ式	油圧サーボ式
	最大荷重	5tonf	5tonf
	荷重測定法	外部ロードセル 内部ロードセル(プルロッド内)	外部ロードセル 内部ロードセル(プルロッド内)
	変位測定法	差動トランス式(LVDT)	クリップゲージ式 電位差法(PDM)
	速度	0.01~5Hz	0.0001~5Hz
ソフト	メニュー	き裂伝播試験、ビーチマーク試験、低サイクル試験、高サイクル試験	き裂伝播試験、ビーチマーク試験、低サイクル試験、高サイクル試験、SCCき裂伝播試験
	波形	三角波、正弦波、鋸形波、ランプ波、台形波	三角波、正弦波、鋸形波、ランプ波、台形波
オートクレーブ	最高使用圧	250kgf/cm ²	250kgf/cm ²
	最高使用温度	350℃	350℃
	容量	9.8 l	8.0 l
ループ	最高使用圧	250kgf/cm ²	250kgf/cm ²
	溶存酸素	0~20ppm	0~20ppm
	電気伝導度	0~20 μS/cm	0~20 μS/cm



第1図 高温高圧水中における炭素鋼の腐食疲労寿命曲線測定例²⁾

1) 通商産業省編：原子力発電便覧('93年度版)，p. 441，電力新報社

2) 樋口 洵ほか：鉄と鋼，Vol.71(1985)No.8，p.1025

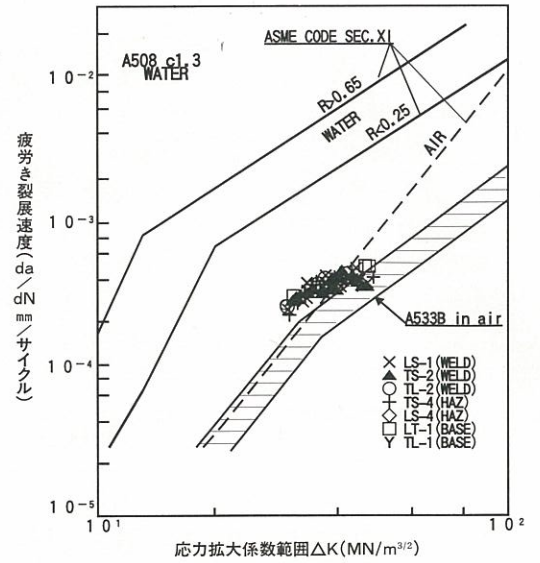
3) 佐藤俊司ほか：鉄と鋼，Vol.75(1989)No.10，p.1928

4) 佐藤俊司ほか：材料と環境, Vol.40(1991)No.5, p. 323

腐食疲労き裂進展試験例

圧力容器用調質型低合金鋼鍛造材(SFVQ1A)の溶接継手から採取した板厚25mmのCT試験片(1TCT試験片)を用いて、溶存酸素濃度200ppbの288°Cの純水中で、腐食疲労き裂の進展速度を測定した例を第2図に示す⁴⁾。図中の破線および実線はそれぞれASME Boiler & Pressure Vessel Code Sec. XIの大気中および水中の参照曲線であり、斜線部は室温大気中のデータである。

本試験結果より本供試材のような低S材の場合には、高温水中でも溶接金属部、HAZ部および母材部の差はない。またASTM Code Sec. XIの参照曲線と比較してもかなり低く、安全上余裕があるとの結論に導かれている⁴⁾。



第2図 高温高圧水中における低合金鋼溶接部の腐食疲労き裂進展速度測定例⁴⁾

F-2

高温高圧水応力腐食割れ試験

高温高圧水環境での応力腐食割れは、軽水炉型原子力発電プラントの配管(BWR)や熱交換器管(PWR)などで実際に発生した例が報告されており⁵⁾、その安全性評価のための研究が長年にわたって継続されている。ここでは、高温高圧水中における応力腐食割れの評価試験技術に焦点を絞って研究の現状を概括する。

高温高圧水を循環して行われる。応力負荷方式の種類は第2表に示しており、高温高圧水特有のものはないが、最近では加速試験としてCBB(すきま付き定歪曲げ)試験やSSRT(低歪速度引張り)試験および、き裂進展挙動を定量化するための破壊力学手法が高温高圧水環境では広く用いられる。

5) 石原只雄：防食技術, Vol.39(1990)No.11, p.621



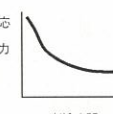
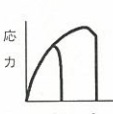
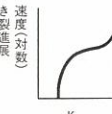
応力負荷方式の種類

応力腐食割れは、材料×環境×応力の3要因の重畳作用により発生する割れ現象であり、その評価試験は試験片に引張り応力を負荷した状態で、前述の腐食疲労試験と同様に、所定の組成の高温

き裂長さ測定法

破壊力学を構造物・機器の欠陥評価、寿命予測、事故解析などに適用する場合、その使用材料—環境系でのき裂進展特性データが不可欠である。高温高圧水中での腐食疲労試験や応力腐食割れ試験などにおいては、き裂を直接目視できない状態で

第2表 応力腐食割れ(SCC)試験における応力負荷方式の種類

方式	SCC発生および進展試験			SCC進展試験	
	定歪試験		単軸定荷重試験 (UCL試験)	低歪速度引張 試験(SSRT)	破壊力学試験
	・U字曲げ試験 ・C-リング試験	隙間付き 定歪曲げ試験 (CCB試験)			
荷重 負荷法	一定歪曲げ	一定歪曲げ(1%)	単軸一定荷重	動歪引張り	一定荷重
加速 因子	歪	歪	応力	応力/歪	応力
評価 項目	1. SCC深さ 2. 破断時間 	1. SCC深さ 2. 破断時間 	1. 破断時間 2. 限界応力値 	1. 最大応力歪量 2. 最大応力値 3. 破面率など 	1. da/dt 2. K _{ISCC} 

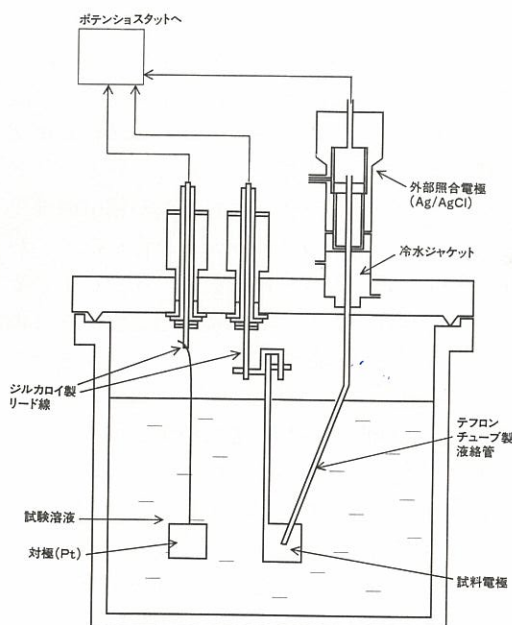
のき裂長さを、いかに正確に測定するかが重要な課題である。代表的なき裂長さ測定法を分類し、その得失および腐食性溶液や高温雰囲気中の試験への適用可能性などを第3表⁶⁾に示す。

これらのうちで高温高压水中での試験に適用の可能性があるのは、ビーチマーク法、変位計法および電位差法である。電位差法(PDM)は導電性の試験片に一定電流を印加すると、き裂長さに応じて電気抵抗が変化するので、き裂をはさんで電位差を測定すれば、き裂長さの増分が求められることを原理としている。直流電位差法と交流電位差法があり、前者では大電流が必要となるため、高温高压水のような腐食性溶液中への適用は不可であるが、後者は表皮効果のため小電流でも精度の良い測定ができることから、交流電位差法の高温高压水中への適用が広く行われるようになっていく。

合電極は熱力学的電極であり、標準水素電極(SHE)に換算できるが、取り扱いが面倒である。いっぽう外部照合電極は非熱力学的電極であるが、常温常圧用の通常の照合電極が使用でき、実験期間中比較的安定な電位を保持できるので、簡便法として広く用いられている。第3図は当社保有の電気化学測定用のオートクレーブの模式図であり、化学工業用途などにも活用している。なお、高温高压水用のpH電極も開発され、実用化されている。

電気化学試験

応力腐食割れ試験では、機構解明や割れの促進を目的として、試験中の腐食電位のモニタリングや定電位下の応力腐食割れ試験などの電気化学試験が頻繁に行われる。高温高压水のようなオートクレーブ内での電気化学試験では、どのような照合電極を用いるかが重要な課題である。高温高压水用照合電極は、電極本体をオートクレーブ系外の常温常圧下におく外部照合電極と、系内の高温高压下におく内部照合電極に大別される。内部照



第3図 高温高压下の電気化学試験装置の模式図

第3表 き裂長さ測定方法の種類とその得失⁶⁾

き裂長さの測定法		測定精度	き裂測定位置	自動化・連続化の可能性	検定曲線の必要性	高温試験への適用性	環境試験への適用性	
直接法	移動式顕微鏡法	◎	表面	×	×	△	△	
	写真・ビデオ撮影法	○	表面	○	×	△	△	
	レプリカ法	◎	表面	×	×	×	△	
	ビーチマーク法	×	内部・表面	×	×	○	○	
間接法	コンプライアンス法	変位計法	○	平均	○	○	△	◎
		背面ひずみ法	○	平均	○	○	×	○
	電気的方法	直流電位差法	○	平均	○	○	◎	×
		交流電位差法	○	平均	○	○	◎	△
		渦電流法	△	表面	○	×	×	×
		クラックゲージ法(ワイヤー)	△	表面	○	×	×	△
	クラックゲージ法(箔)	○	表面	○	×	×	△	
超音波法	○	内部	○	○	△	○		

腐食現象は一般に湿食と乾食に大別され、過去の事例には湿食が圧倒的に多いとされている。しかし、近年の研究開発の動向から各種の高温ガスや熔融塩環境における高温腐食(乾食)の問題が注目されている。ここでは評価試験技術を中心に、高温ガス腐食試験の現状について概括する。

高温高圧水素ガス腐食試験

石油精製工業の水素化脱硫装置などで高温高圧水素ガスに暴された炭素鋼や低合金鋼は、その温度、圧力が十分高ければ水素侵食と呼ばれる機械的性質の劣化を生じることが知られている。

この原因は鋼中に吸蔵された水素が鋼中の炭化物と反応して、高圧のメタンガスを含むボイドが粒界上に発生し、成長、連結を経てき裂を生じると考えられている。この現象を実験的に再現させるためには、防爆構造のオートクレーブを用いて、高温高圧(たとえば600°C、300kgf/cm²)の水素ガスを長時間にわたって保持する技術が不可欠であり、これらを用いて機構の解明や対策技術の開発が行われている。

いっぽう石油精製用反応容器の内面はH₂Sなどによる腐食を防止するために、低合金鋼母材の表面にステンレス鋼による溶接肉盛が施されるが、この層と母材との境界に沿って割れを生じる場合がある。この現象はその形態から剝離割れと呼ばれており、前記の高温の運転中に発生する損傷と異なり、運転停止時の冷却途中あるいは冷却後に生じる水素ぜい化に起因する損傷の一種と考えられている⁷⁾。この現象を実験的に再現させるためには、上述の高温高圧水素ガス保持技術とともに、試験後の試験片の急冷技術が必要であり、これらを用いて防止策の開発が行われている。

高温特殊ガス腐食試験

新エネルギー源としての高効率ガスタービン、燃料電池、ごみ焼却発電技術などの開発の一環として、試験片に熔融塩を塗布、あるいは試験片を熔融塩に埋没させた状態で、気相部に特殊な組成の高温ガスを流しながら腐食試験を行って、材料の耐蝕性を評価する研究が広く行われる。試験装置の構造を模式的に第4図⁸⁾に示しており、一定組成の混合ガスを流すためにマスフローコントローラーが用いられる。高温で生成した腐食生成物は除去されがたく、メタルロスのない腐食生成物の除去技術が腐食評価上の一つのポイントである。

超臨界水腐食試験

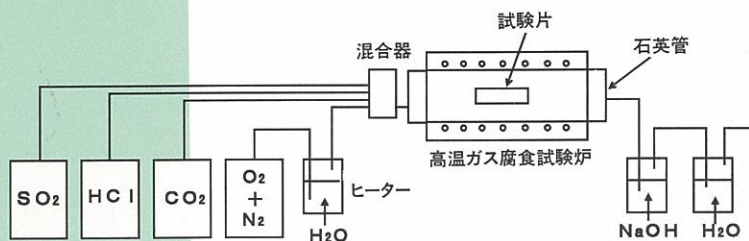
超臨界水酸化(SCWO)プロセスは、高密度、高濃度の環境で比較的大きな反応速度が得られることから、近年特に廃棄物処理技術として注目を集めている。超臨界水酸化の定義は必ずしも厳密なものではないが、水の臨界点(374°C、221bar)以上の高温高圧条件下での有機物の酸化反応である⁹⁾。

このような超臨界水酸化条件下での材料の腐食挙動については現状不明な点が多い。Latanisonら¹⁰⁾の研究によると、超臨界条件よりも亜臨界条件のほうが腐食性はかなり厳しいとされているが、今後、超臨界水酸化条件下の腐食の研究が活発化するものと考えられる。

当社で保有している試験技術を主体に、高温高圧下における腐食評価技術の現状についてとりまとめた。これらの評価技術の適用によって得られた結果は、過酷な環境下での材料の選定や操業の安定化などに活用されている。

本稿では、幅広い技術分野について言及したため、個々の詳しい内容については省略している。詳細については専門書を参照していただければ幸いである。

〔受託研究事業部 腐食防食研究部 藤原和雄〕



第4図 高温ガス/熔融塩腐食試験装置の模式図⁸⁾

- 7) 酒井忠迪：京都大学学位論文(1986), p.69
 8) 舛形 剛ほか：材料と環境, Vol.46(1997)No.1, p.24
 9) 新井邦夫：第44回材料と環境討論会講演集,(1997), p.539
 10) R.M.Latanison et al: Proceedings of the 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan(1997), p.865