高温純水中の炭素鋼鋼管壁に生じる異常減肉 (エロージョン-コロージョン) の特徴とメカニズム

松 村 昌 信*

* 広島大学 名誉教授

Features and Mechanism of Unusual Wall Thinning (Erosion-Corrosion) of the Carbon Steel Pipe Carrying Hot Pure Water

Masanobu Matsumura*

* Professor Emeritus, Hiroshima University

The features of unusual wall thinning of carbon steel piping used in the transport of pure water at elevated temperatures are described. The case of Mihama nuclear power plant is used as a typical example, since the results of investigations conducted by the investigation committee of the Nuclear and Industrial Safety Agency are already available at their web site, and detailed information, such as data on residual wall thickness distribution and clear photographs of the thinned pipe wall surface etc. are readily available. Two models for illustrating the generation mechanism were examined: the FAC (flow accelerated corrosion) model and the macro-cell corrosion model. The latter explained the mechanism reasonably well, and methods for preventing wall thinning, based on this model, are given. Procedures for detecting the progress of wall thinning were also described.

Key words : pipe wall thinning, Mihama nuclear power plant, FAC, macro-cell corrosion, erosion-corrosion

1. は じ め に

本稿では、高温の純水を輸送する炭素鋼配管に生じる異常減肉の特徴を述べ、その発生機構を説明するための二つのモデルを紹介する。その内の、異常減肉の特徴や発生機構を矛盾なく説明できるモデルに基づいて、この種の減肉の進行を検出する方法、および発生防止法の方針について述べる。

現場における管壁減肉の事例として、2004年8月に発生した関西電力美浜原子力発電所3号機二次系配管破裂事故を取り上げる。その理由は、この事例については経済産業省 原子力安全・保安院の審議会に設けられた調査委員会が行った詳細な調査結果が同院のホームページ (<http://www.nisa.meti.go.jp/>) で公開されているので、減肉箇所が生じた特徴的な形態・模様の鮮明な写真や、残留肉厚分布などについての詳しいデータが容易に得られるからである。

2. 用語について

上記の調査報告書では、「いわゆるエロージョン/コロージョン」という名称が用いられているが、現場では古くから銅および銅合金製の配管や機器に生じるこの種の現象を「エロージョン・コロージョン」と呼んでいた。エロージョンとは、キャビテーションおよび液滴や固体粒子の衝突によって生じた物理的な力が引き起こす材料表面部の純機械的破壊であり、コロージョンとは電気化学的腐食である。二つの用語の間に在る中点「・」は英

語の and の意味を持つ。従って、この呼び方ではエロージョンとコロージョンが同時に発生していることになる。ところが、キャビテーションに関する研究が進展するにつれて、エロージョン・コロージョンと呼ばれる種類の減肉には、キャビテーションはもとより上記のいずれのエロージョン成分も含まれていないことが明らかになってきた。すると、これをエロージョン・コロージョンと呼ぶのは適切ではない。しかし、一つの現象に二つの名称を付けると混乱が生じる。全く新しい用語を導入すると、現場に蓄積された過去の経験やデータとのつながりが途絶える。そこで、筆者は1981年にこの種の減肉を「いわゆるエロージョン・コロージョン」と呼ぶように提案した¹⁾。しかし、用語としては長すぎたためかあまり普及しなかった。1987年には、17名の共同執筆(筆者もその内の一人)によって技術資料「エロージョン/コロージョンと利用技術」が発刊された²⁾。この用語「エロージョン/コロージョン」は当時の腐食防食協会エロージョン・コロージョン試験法分科会の北条英光主査の発案で、純エロージョン、純コロージョン、それらの重畳および「いわゆるエロージョン・コロージョン」のすべてを含むものとして用いられた。1990年にはDECHEMA (Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie eV) の E. Heitz が流れ誘起局部腐食 FILC (flow induced localized corrosion) を、その後米国の EPRI (Electric power research institute) とフランスの EDF (Electricité de France) が共同して流れ加速腐食 FAC (flow accelerated corrosion) を使い出した。前者は現在ではほとんど使われていないが、後者は解説などにしばしば引用されている。しかし、当初は FAC とエロージョン・コロージョンとの関係が明らかにされていなかったため、懸念された通り少なからざる混乱が生じた (EPRI・EDF が FAC をエロージョン・コロージョンと同

* 〒739-0031 広島市西条町福本 237-101 (101-237, Fukumoto, Saijochō, Higashi-Hiroshima, 739-0031 Japan)

図1 銅合金製配管の内壁面に現れた馬蹄形腐食

図2 美浜原子力発電所の二次炭素鋼配管 (A, B 系列) と運転および環境条件 (原子力安全・保安院審議会調査委員会資料)

材料	炭素鋼 (SB42)
外径	約 560 mm
初期肉厚	約 10 mm
最高使用温度	約 195 °C
最高使用圧力	約 1.27 MPa
実使用温度	142 °C
実使用圧力	0.93 MPa
流量	約 1,700 t/h
流速	約 2.2 m/s
pH	8.6~9.3
溶存酸素濃度	5ppb 未満
運転時間	約 190,000 時間

じものと考えていることについては後述する)。このような状況下において、同調査委員会は公的機関の立場から用語の選択に当たっては先願主義、現地名主義 (先行優先、現場重視) を守らざるを得ず「いわゆるエロージョン/コロージョン」を採用したものと想像される。

本稿の表題では、米国材料試験協会 (ASTM) の用語規格に習って、エロージョンとコロージョンの間に中点「・」ではなく、ハイフオン「-」を用いた。これは、ハイフオン「-」を「的な」の意味に解釈すれば、エロージョンは主格のコロージョンを修飾しているだけであり、エロージョン成分の存在を意味しないからである。すなわち、この用語はエロージョンの発生には物理的因子 (例えば、流れ、乱れなど) が関係しているが、主体はあくまでコロージョンであることを表現していて、そのメカニズムと矛盾することはない。また、現場で用いられている用語との関連が断絶することもない。

なお本稿では炭素鋼の異常減肉が主題であり、銅および銅合金製配管に生じるエロージョン-コロージョンは対象外であるが、用語において関連があるので以下に要約する。要点は、環境液流動下で銅合金に生じるこの種の減肉には、流速の高い場所で流れのせん断力や乱れの力によって引き起こされる種類 (エロージョン-コロージョン) と、流速の低い場所に発生する種類 (流速差腐食と呼ばれる) があり、それらの発生機構はどちらもマクロセル腐食 (後に詳述) であることが、実測されたマクロセル電流の流れる方向および量に基づいて確認されていることである³⁾⁻⁵⁾。厄介なことに、どちらの種類のマクロセル腐食も環境液の流れの影響を受ける。また、エロージョン-コロージョンは流れのせん断力によって引き起こされるという固定観念があった。そのため、減肉が流速差腐食によって引き起こされた場合でも、無理にせん断力分布をその減肉深さ分布に結び付けて発生理由を説明しようとする無駄な努力がしばしばなされた。現在では、エロージョン-コロージョンの象徴と考えられていた図1の馬蹄形腐食⁶⁾でさえ、後述するように流速差腐食型のマクロセル腐食であると説明されている。

3. 美浜原子力発電所の事例

3.1 所 見

前述の調査委員会の資料によると、破裂したのは図2

配管肉厚測定結果

図3 管の各断面における残留肉厚分布 (原子力安全・保安院審議会調査委員会資料)

の中の表に示されている全く同一の条件で運転されてきたA, B二系列の炭素鋼配管のうち、管サポートが装着されていたA系列である。破裂箇所付近の残留肉厚分布 (図3)を見ると、A系列では、破裂の起点とされた、オリフィス下流端から1D (Dは管の内径) における管の天井付近の管壁が1mm以下までに減肉している。一方、管底部の減肉は浅く、上流でも下流でも (オリフィス下流端から1Dおよび2Dの位置) 管の天井部に比較して減肉は少ない。ただ、1Dの管底部では、局所的に深い減肉が発生している。B系列の減肉分布は比較的均一で、局所的に深い減肉は生じていない。流れ方向の減肉分布はA系 (天井部および管底部以外の場所) B系とも、オリフィスの上流では0、その下流の0.7D付近から急激に減肉し、約1.2Dで最大に達する、その後緩やかに減少し、6D付近では減肉は認められない (図4)。

図4 流れ方向の残留肉厚分布（原子力安全・保安院審議会調査委員会資料）

図5 破裂箇所の外観（原子力安全・保安院審議会調査委員会資料）

図6 鱗片状模様（原子力安全・保安院審議会調査委員会資料）

破裂箇所の外観の特徴として、管壁がまるで紙のように薄くなって上下にめくれ、その内表面には、鱗片状と呼ばれる特徴的な模様が現れた（図5, 6）。A系列の、破裂の起点付近の最も深い減肉の9 mmと、運転期間の21年とから平均減肉速度を求めると 0.43 mm y^{-1} となる。一方、B系では、最大で約7 mmの減肉が生じていたので 0.33 mm y^{-1} である。

3.2 他の事例との比較

まず減肉速度については、通常のエロージョン-コロージョンでは $0.5 \sim 1.0 \text{ mm y}^{-1}$ 、高いときは $4 \sim 9 \text{ mm y}^{-1}$ に及ぶ⁷⁾。従って、この事例の減肉速度は、この種のものとしては高い方ではないが、一般に耐食性材料として使用できる限界の 0.1 mm y^{-1} を大きく超えている。

減肉発生に対する流れの影響については、本事例の減

肉がオリフィスの下流に発生したことが注目される。調査委員会の資料によると、海外の原子力発電所で発生した二十数件の異常減肉のうち、1990年のロビーサ1の事例においてオリフィスの下流で減肉が発生した。また、国内のある廃熱利用ボイラーシステムの配管系で、同一環境条件下で運転されている炭素鋼配管（呼び径4B）に設置されていた18基のオリフィスのうち3基の下流に美浜の事例と同じような異常減肉が発生した⁸⁾。したがって、オリフィスの下流に異常減肉が発生した事例は本件以外にも存在するが、オリフィスがあれば常にそこに異常減肉が発生するというわけでもなさそうである。また、オリフィスが関係しない事例としては、炭素鋼の伝熱管（呼び径2B）の吸い込み口付近に生じた半馬蹄形の減肉や、伝熱管と管寄せの接合部の隙間に生じた深い減肉が報告されている。小型円盤状試片（ $\Phi 16$ ）を用いた隙間噴流法試験装置では、試片の中心から放射状に伸びる溝状腐食が生じた⁹⁾。

環境条件に関しては、図2の表のpHおよび溶存酸素濃度の値は、PWR原発や一般の貫流ボイラーの給水に採用される揮発性物質処理（AVT, all volatile treatment）に規定されている範囲内にある。この処理法では、電気化学的腐食の発生を防止するために、まず導電率が著しく低い純水（イオン交換水、導電率 $0.3 \mu\text{S cm}^{-1}$ 以下）を用いる。さらに、その溶存酸素濃度（DO）を7 ppb以下に、pHを8.5～9.6に調整するように定められている¹⁰⁾。これらの規定の目的は、いずれも腐食電池のカソード反応を停止させるためである。pHを9.3より高くすれば、一層水素イオン濃度が下がって水素イオンの還元反応が生じ難くなるが、これ以上のpHでは配管系内に設置されている銅合金製の機器に腐食が生じる恐れがあるので、美浜原発ではこの値を管理値としていたものと推測される。溶存酸素濃度が低ければ低いほど、酸素還元カソード反応が抑制される。一方で、溶存酸素は炭素鋼表面に安定なヘマタイト（ Fe_2O_3 ）の生成を助長して腐食を防ぐ能力をもっている。このためBWRプラントに採用される酸素処理では、溶存酸素濃度が100 ppbになるように管理している。

エロージョン-コロージョンの減肉速度に及ぼす温度の影響については図7が良く知られている。140℃付近にやや鋭いピークを持つ、特徴的な温度依存性である。美浜の事例における熱水の温度は142℃であったし、現場における過去の熱水配管の噴破事例もほとんどこの温度域で発生しているので、この図の信頼性は高いように思われる。そのために今までに頻繁に引用された。しかし、この図には次の2点について疑義がある。その第一は、エロージョン-コロージョン速度が、何故このような、まるで確率の正規分布のような温度依存性を示すのか、その理由を説明できないことである。これまで、炭素鋼表面を覆う保護性マグネタイトの溶解度の温度依存性を基に説明が試みられたが、それでは140℃以上では、また、低流量では、マグネタイトの溶解度の温度依存性が逆転することになる。この点が納得できるように説明されたことはまだない。第二の疑問点は、もし同図の縦軸の数値が正しいとすると、流量 605 kg h^{-1} 以上では90～160℃の間で、通常その材料は使用不可と判定される 1 mm y^{-1} 以上の減肉速度を示すことになるので、この温度域では炭素鋼を一切使用できないことになる。しかし

図7 脱酸素された pH 9.05 の水中における炭素鋼のエロージョン-コロージョン速度に及ぼす温度の影響

現場では、この広い温度域では多くの炭素鋼鋼管がトラブルなしに用いられている。通常はそれでほとんど問題ないが、あるとき何かをきっかけにして異常な速度で減肉が進み、それが破裂事故につながるのが実情である。

なお、この図は EPRI・EDF が発刊した図書¹¹⁾ に掲載されたものであるが、原著の図¹²⁾ の縦軸は Erosion-Corrosion Rate となっている。また、上記の図書の脚注には、In the United States, flow-accelerated corrosion is commonly but incorrectly known as erosion-corrosion. と記述されているので EPRI・EDF が FAC とエロージョン-コロージョンを同一のものと考えているのは明らかである。

pH の影響については、1982 年に図 8 の原図¹³⁾ が発表された。図中の 3 本のうち一番下にある線が炭素鋼についての 6 点のデータを点綴したものである。この図の縦軸は対数であるので、pH を 9.5 まで上げればエロージョン-コロージョンを完全に防げると期待された。実際にそれを一般の大型ボイラーのユーザーに推奨したメーカーもあると聞く。しかし、1996 年に EPRI と EDF が引用したこの図¹¹⁾ を見ると、6 個のデータはそのまま、もっとも高 pH 側 (pH 9.5) に一点が追加されていた。この一点は、pH 9.5 に対する期待も、それまでのデータの信頼性も覆してしまったように見える。あるいは別の見方として、それまでのデータは嘘ではないが、たまたまそのときの条件下で得られたもので、他の条件では発生し難い、言い換えれば再現性の乏しいものであったのかも知れない。実験室における隙間噴流法試験では、減肉速度は pH 9 のときに比べて pH 10 では確かに低下するが、pH 9.5 ではかえって倍増するという図 8 の追加された点を支持する結果が得られた¹⁴⁾。国内の現場においては、pH の調整だけで異常減肉の発生を回避できるとは考えられていないようである。

美浜原発の事例の鋼管 SB42 は、その化学組成として合金成分が規定されていない炭素鋼である。EPRI・EDF は FAC 対策として、問題が生じた箇所には炭素鋼に代えて低合金鋼を用いることを強く推奨している。一般のボイラー設備で、いつも減肉が発生する箇所の炭素鋼鋼管を低合金鋼鋼管に取り替えたところ、それまで生じて

図8 炭素鋼 (St 35.8) および合金鋼 (13CrMo44, 15Mo3) の減肉速度に及ぼす pH の影響

いた減肉が全く生じなくなったという事例があり¹⁵⁾、この対策は確かに有効であるように思える。しかし、なぜ合金鋼には異常減肉が生じないのかについて、信頼できるメカニズムはまだ提示されていない。

4. 異常減肉の特徴に関する問題点

上記の異常減肉の特徴は、次の 2 点に集約される。

(1) 一般の腐食に比べて減肉速度が高い。減肉が起きた管壁は、比較的広い範囲で紙のように均一に薄くなり、鱗片状模様と名付けられた特殊な形態が現れることがある。

(2) 多くの影響因子が関与している。主なものとして、環境条件では環境液の温度、pH および溶存酸素濃度、流動条件ではオリフィスの下流、管の曲り部や吸い込み口などの境界層の剥離や乱れが発生する流路、材料条件では炭素鋼と低合金鋼の差すなわち合金成分、などである。

上記の特徴に関して、次の重大な問題点が存在する。

(a) 影響諸因子が異常減肉の発生に関与する理由、および影響の大きさを表す関数の形が分からない。

(b) データのばらつきが大きく、再現性に乏しい。影響諸因子に関して全く同一に思える条件下であっても減肉が発生したり、しなかったりする、言わば偶発性が存在する。

これら (a), (b) の問題点は、異常減肉の発生機構が解明されていないことにほかならない。発生機構が分からないと有効な予防対策を講じることはできない。逆に、発生機構が分かれば、これらの問題点はすべて解決し、信頼性の高い予防対策を立てることが出来る。

5. 機構モデル

5.1 機構モデルが具備すべき要件

諸現象の発生機構を解明する手段として、機構モデル

図9 FAC (flow accelerated corrosion) のモデル図

が利用される。現在、異常減肉の機構モデルとして、次の二つが挙げられる。

(i) EPRI・EDF の FAC (Flow Accelerated Corrosion) モデル¹³⁾：炭素鋼表面の酸化物(マグネタイト, Fe_3O_4)の溶解によって生じた Fe^{2+} イオンの沖合へ向かう移動速度が減肉の律速段階と考える(図9)。このときマグネタイトは Fe^{2+} イオンへ還元されているので、酸化反応として鉄金属がそれと等しい速度で Fe^{2+} へと酸化され、マグネタイト層中を拡散によって移動する。

(ii) マクロセルモデル¹⁶⁾：炭素鋼の表面において隣接する二つの部分のアノード分極挙動に差が生じ、そこにマクロセルが形成され、これらの部分の間を流れるマクロセル電流が異常減肉の“異常”分を引き起こすと考えられる(図10)。

機構モデルは数学でいえば一般解に相当し、これに境界条件(外観の特徴や諸影響因子への依存性)を加えると特殊解に相当する具体的な機構説明が完成する。これらの機構モデルを、予防対策の策定に役立つ信頼性のある機構説明へ展開する前に、検討しておかなければならないことがある。それは本稿の用語に関する箇所でも、また、美浜原発の調査委員会でも議論されたことであるが、流体の温度が 100°C 以上の高温であっても圧力が高いため、管内の液流速が m s^{-1} の条件下ではキャビテーションが発生する可能性がほとんど無いことである。固体粒子衝突や液滴衝突エロージョンの共存は論外である。すると、減肉は全面的に電気化学的腐食に起因すると考えざるを得ないが、導電率が著しく低く、しかも溶存酸素濃度が極めて低く抑えられている条件で、通常のそれよりはるかに高い速度で腐食が進行するものであろうか。異常減肉の特徴や諸因子の影響について検討する前に、まず機構モデルがこの問題点を克服できるかどうかを検討する必要がある。

5.2 EPRI・EDF の機構モデル

EPRI・EDF のモデルでは、最初から炭素鋼表面にマグネタイト層が存在していて、その表面から Fe^{2+} イオンが溶出すると考えているので、液の導電率や溶存酸素濃度が低くても減肉が進行するように思える。しかし、その減肉速度を図9の物質移動速度式から試算してみると 0.04 mm y^{-1} 程度にしかならない¹⁷⁾。

他の物質移動係数の推算式を用いても一桁高くなる程度で、とても 1 mm y^{-1} を超えるような値は算出されない。これは同式中の、鉄イオン移動の駆動力となるマグネタイトの飽和溶解度が低いためであると考えられる。また、このモデルに関する根本的な問題点として、マグネタイト層の嵩比重を4と想定すると、鉄金属に 1 mm

図10 マクロセルのモデル図

の減肉が発生するに間にマグネタイト層は約 8 mm 減肉し、マグネタイト層が全部溶出してしまうと、鉄金属の溶出はそこで停止する。これでは異常減肉は生じない。では、鉄金属からのマグネタイトの酸化生成反応と先の還元溶解反応を組み合わせればよいとする考えがあるが、鉄金属に関するプルベ図(電位-pH図)を見ると、これらの反応が同時に進行することは熱力学的に不可能であることが分かる。このことを考慮して、最初から金属表面に厚いマグネタイト層を想定したのであろうが、現実味に欠ける前提である。このようにEPRI・EDFモデルは高い減肉速度を説明できないばかりか、現場のそれとはかけ離れた挙動を想定しているのも、異常減肉の機構説明のためのモデルとしては採用できない。

5.3 マクロセルモデル

一方、マクロセルモデルについて検討すると、低溶存酸素濃度の問題については、カソード反応として H^+ イオンの還元反応を考えれば良い。プルベ図をみると pH $8.5 \sim 9.6$ 付近では、 H^+ イオンの酸化還元平衡電位は鉄金属のそれより高いので、この反応が鉄鋼材料の腐食においてカソード反応として役立つことは明らかである。また、ネルンストの式から分かるように、両反応の平衡電位の温度係数は同一であるので、高温においても両者の相対的高低の関係は変わらない。この考えが正しいことは、高温水中の炭素鋼表面で進行する Schikorr 反応では H_2 が発生する事実が支持している。

次に低導電率の問題について検討しよう。確かに導電率が極端に低いと、いわゆる腐食電池の環境液側の回路が断たれて腐食が進行しないと考えられる。しかし、それは環境液が静止している場合である。環境液が攪拌などによって流動していると、電流が流れて腐食が進行する。その理由のポイントは、環境液中では電子(e^-)ではなく電荷をもつイオンが導電の役割をなしていることである。液を攪拌すれば、イオンを含んでいる液塊が移動し、それによって電荷が移動して電流が流れる。このとき、環境液の物性である導電率は変化しない。これは、固体壁から環境液への伝熱や固体表面部の溶出において、液を攪拌すると、液の物性である熱伝導率や拡散係数は変わらないが、熱伝達率や物質移動係数が大きくなって伝熱や溶出が促進されることに似ている。もし、このような腐食過程に及ぼす流れの影響を考慮した上で、FILC や FAC に“流れ誘起”、“流れ加速”が用いられたのであれば、この種の減肉の発生機構はある程度は

的確に表した適切な名称といえよう。しかし、前者は、海水中の銅合金などを想定していたと思われるし、後者についてはむしろ純水中では電気化学的腐食が進まないという前提から出発したようである。

最後に、異常に高い減肉速度の特徴については、次章で詳述するようにアノード電流の値をマクロアノードの面積で除したものがアノード電流密度であり、これが減肉速度に対応するのであるから、マクロアノードの面積がマクロカソードのそれに比較して小さければ小さいほど減肉速度は高くなると説明できる。

6. マクロセルモデルによる減肉速度上昇の機構説明

6.1 電位-電流密度図によるモデルの説明

図 11 は、マクロセル腐食の電位-電流密度関係を模式的に表した図で、流速や流れのせん断力あるいは乱れ強度の高い場所で減肉が生じるエロージョン-コロージョン型にも、逆に流れが停滞する場所に減肉が生じる流速差腐食型にも適用できる。要点は、アノード分極曲線（アノード分極挙動、あるいはアノード反応速度の電位依存性）が 2 本存在することである。カソード分極曲線は 1 本でも 2 本でもよい。アノード分極挙動の異なる二つの金属表面 ①、② が電気的に短絡されてマクロセルが形成されると、マクロセルの電位は、二つの金属表面に共通で、しかもマクロセル内で「全アノード電流=全カソード電流」が満足される電位 E_c へ移る。そのとき上記の電流の収支が成立するようにマクロセル電流 ΔI [A] が流れる（図 11 はこのときの状態を示している）。その結果、マクロアノードから環境へ流れ出るアノード電流は、マクロセルが形成される以前（図 11 の●点の状態）に比べてマクロセル電流分だけ大きくなる。これは、マクロセルが形成されると減肉速度が高くなる理由の一つを説明している。以後はこれをマクロセル電流効果と呼ぶ。また、マクロアノードのアノード電流 I_a をマクロアノードの面積で除したものがマクロアノード電流密度 i_a [$A\ m^{-2}$] であり、減肉速度 [$mm\ y^{-1}$] に対応する。このときマクロアノードの面積が小さいほど電流密度、ひいては減肉速度が高くなる。これは、マクロセルが形成されると減肉速度が高くなるもう一つの理由である。以後はこれを面積比効果と呼ぶ。

6.2 銅合金のエロージョン-コロージョンと流速差腐食の機構説明

銅および銅合金には、同一環境液中でも、その流動条件に応じてエロージョン-コロージョンあるいは流速差腐食が発生する。その機構は図 11 において、その場所の分極抵抗が他の場所より低くなる理由、すなわち分極曲線の②をとる理由に基づいて説明することができる。

銅および銅合金の表面を覆う保護性の酸化生成物皮膜は機械的強度が低いので、流れのせん断力や乱れ強度の高い場所では皮膜が剥離し、下地の金属表面が露出する。すると銅イオンが沖合へ移動するときの抵抗が低下するので、この場所のアノード分極抵抗が低下する（図 11 の分極曲線②）。一方、保護性皮膜に覆われている場所のアノード分極抵抗は、これより高い（図 11①）。これらの二つの場所にマクロセルが形成されると、皮膜の無い

図 11 マクロセル腐食の電位-電流密度関係（模式図）

場所がマクロアノードとなって、それが単独で存在するときに比べてマクロセル電流分だけさらにアノード電流が増加し、深い減肉が発生する。これはインピンジメントアタックなどのエロージョン-コロージョン型マクロセル腐食の機構説明である。

一方、流速差腐食については次のように説明される。食塩水中の銅合金の場合、金属表面上に固定渦ができる。渦の流れは周囲の流れに比較して流速が遅いので、その下側にある金属表面には酸素の供給が不十分となる。銅合金の保護性皮膜は銅の酸化物であり、その組成と物性は酸素の含有量に大きく依存する。酸素の供給が乏しい条件下では粗雑な保護性皮膜しか発生しない。その結果、この皮膜を通過する金属イオンの溶出が容易となる。すると、その表面のアノード分極抵抗が、高い流速による充分な酸素供給の下に生じた緻密な保護性皮膜下にある周囲のそれに比べて低くなる（図 11②）。このようにして金属表面のアノード分極挙動に差異が生じ、渦の下側の表面部をマクロアノード、その周辺の表面をマクロカソードとするマクロセルが形成され、流速の低い渦の下に深い減肉が生じる。この機構によって発生する減肉現象として、海水が流れる伝熱細管の内壁に生じる馬蹄形腐食（図 1）が挙げられる。その特徴的形状は、物体表面上の流れに乱れをもたらす最初の胚種と考えられているバナナ渦¹⁸⁾ からヒントを受けて筆者が想像した、ヘアピンのように折れ曲がった紐状渦の底面の形状を反映したものであると説明できる（図 12）。

隙間噴流法試験装置では、試験液の流れ方向を逆にすることで、同一環境条件下で同一試片にエロージョン-コロージョン型でも流速差腐食型でもマクロセル腐食を再現できる¹⁹⁾。これも異常減肉がマクロセル腐食であること支持している。

6.3 純水中の炭素鋼のマクロセル腐食

高純度水中の炭素鋼表面の場合、アノード分極挙動を変化させる要因として不動態化がある。図 13 に示される通り十分に高い温度では炭素鋼は確実に不動態化しているのでアノード分極抵抗は著しく高い²⁰⁾。しかし、それはたとえ 7 ppb 程度の低濃度にせよ溶存酸素の存在下でのことである。それ以下の酸素濃度では、不動態化は難しい。そうすると、酸素供給の困難な渦の下側は不動態化せず活性態であるので分極抵抗は低い。不動態と活性態では分極抵抗に大差があるので、マクロセルが形成されると大きなマクロセル電流が流れ、マクロアノード

図12 折れ曲がり紐状渦(上)と馬蹄形腐食(下)

図13 高温における炭素鋼の不動態化挙動

には異常に高い速度で減肉が生じる(図14)。先に述べた隙間噴流法試験において、高温の純水中では炭素鋼試片の表面に放射線状に細い腐食溝が生じたが、この表面にはこの溝の幅と同じ程度の幅をもつ紐状の渦が発生することが確認されている²¹⁾。このように高温の純水中の炭素鋼においても、流速の低い場所に減肉が生じる流速差腐食型のマクロセル腐食が発生する。

美浜原発の事例では、A, B系ともにオリフィスの上流の配管には全く減肉は生じていなかったが、下流側には広い範囲に減肉が発生した。この減肉域の広がりには図4に示されるようにオリフィスから下流方向へ少なくとも3000 mm, すなわちほぼ6Dまで達していた。一般にオリフィスの下流には、図15のようにオリフィスエッジの剥離点から下流の再付着点までの間に二次流れ域、すなわち本流に比べて流速が著しく低い淀み流域が発生する。この淀み流域の範囲 l は、オリフィスの開口面積比 $(d/D)^2$ の関数であり、それが小さいほど l は大きく、最大で6Dである²²⁾。以上のことから推論すると、美浜原発のA, B系配管に共通して生じた広い範囲の減肉は、流速の低い淀み域に減肉が発生しているので流速差腐食型、あるいは不動態が関与しているので活性態/不動態型と呼ぶべきマクロセル腐食であると考えられる。

次に、A系列配管のオリフィス下流1D付近における噴破の原因となった、局部的に深い減肉が起きた原因は、管サポートロッドからの放熱による管壁温度の低下にあ

図14 活性態/不動態型マクロセル腐食の電位-電流密度関係(模式図)

図15 オリフィスの下流に発生する二次流域(淀み流域)の範囲

図16 3種類の異なるアノード分極挙動から形成されたマクロセルの電位-電流密度関係(模式図)

ると説明できる。前述のように炭素鋼は温度が低いと不動態化しない。溶存酸素の供給が乏しいオリフィス下流の停滞流域にあって、しかも温度が低ければその場所のアノード分極抵抗はさらに低い。この状態を電位-電流密度図上に表すと図16のようになる。3本のアノード分極曲線に対して、カソード分極曲線は1本しかないが、「全カソード電流=全アノード電流」が成立している。

6.4 諸因子の影響の機構説明

6.4.1 合金成分の影響

前節で述べたように環境温度が140~150°C程度に上昇すると、フラード電位が炭素鋼の自然腐食電位の近くまで下がって、炭素鋼のアノード分極挙動に変化が起き始める。通常は、金属の電位がフラード電位を超えると直ちに完全な不動態となるが、炭素鋼の場合はまず擬不動態とも呼ぶべき不完全な不動態を呈し、分極抵抗もあまり高くないと考えられる。温度が更に上昇すると、フラード電位はさらに下がり、分極抵抗は一層大きくなる。

充分に高い温度では炭素鋼は完全に不動態化する。ここで、炭素鋼のアノード分極抵抗が徐々に高くなる温度の範囲を「分極抵抗の遷移温度域」と名付ける。

低合金鋼と炭素鋼とは、アノード分極抵抗には大差はないが、フラード電位の温度依存性にはかなりの差があると思われる。これらの金属が共に上記の「分極抵抗の遷移温度域」に置かれた場合、炭素鋼は活性態であり、一方、低合金鋼は不動態であるという状況は充分起こり得る。このとき両金属が接触していれば不動態/活性態型のマクロセルが形成され、マクロカソードとなった低合金鋼には減肉がほとんど発生しない。これが、合金鋼に異常減肉が発生しない理由であると推測される。ただし、このとき犠牲陽極の役割を演じる炭素鋼には深い減肉が生じることになる。

6.4.2 温度の影響

炭素鋼だけの場合でも、もしその表面に遷移温度域内で温度分布が生じたら、アノード分極抵抗に差が生じる。美浜の事例では、A系列配管の破裂起点となった、オリフィスから約1D下流付近では、管の天井側に広い減肉と、底部に局部的な減肉が生じていた。この原因として、天井部では管サポートロッドから、管底部ではドレン排水管(図5参照)から熱の放散があり、それぞれの根元周辺の管壁温度が低下して周辺と最大で11℃もの温度差が生じたと思われる。この温度差が、上記の「分極抵抗の遷移温度域」にあったため、このコールドスポット(他に比較して局部的に温度の低い場所)と周囲との間に分極抵抗の差が生じてそこに二次的なマクロセルが形成され、大きな減肉が発生したと説明できる¹⁵⁾。

上記のように、この遷移温度域より充分に高い温度では、炭素鋼は完全に不動態化する。そのとき表面上に多少の温度差があっても同じように完全に不動態化するので分極挙動に差はなくなる。従ってマクロセルも、異常減肉も発生しない。逆に、遷移温度域より充分に低い温度では、表面の何処も活性態にあるので分極抵抗に大きな差が生じ難く、マクロセルは形成されない。従ってやはり深い減肉は生じない。結局、異常減肉はこの遷移温度域で最も発生しやすく、この温度域より高い温度域でも、低い温度域でも発生し難い。一方、流速が低いと主流域と淀み流域の差がなくなり、ひいては分極抵抗の差も生じなくなってマクロセルは形成されず、異常減肉は発生しない。以上は図7の説明である。すなわち、この図の縦軸はエロージョン-コロージョン速度ではなく、異常減肉が発生する確率を表していると考えれば、この図が現場の経験と一致することが納得できる²³⁾。

6.4.3 pHの影響

環境液のpHが高くなると、酸素および水素イオンの酸化還元電位が低くなるので腐食反応の駆動力が低下し、一般に金属の腐食は生じ難くなる。また、環境液のpHは金属のフラード電位に影響を与え、pHが高いほどフラード電位は低くなる。従ってpHが高いほど金属は不動態化しやすく、腐食速度は低下する。しかし、一つの流れ系の途中でpHが局所的に変化することは考えられないので、pHが炭素鋼配管表面でのマクロセルの形成に直接関与することはない。ただ、pHの上昇は「分極抵抗の遷移温度域」を低温側へシフトさせる可能性がある。この説明に基づいて、図8の6点の腐食速度の測

定はマクロセルが形成されていない条件で測定されたので腐食速度がpHの上昇と共に著しく低下したと考え、一方、1996年に追加された一点および実験室での実験結果¹⁴⁾は、マクロセルが形成された条件下で測定されたので高い腐食速度が得られたと考え、これらのデータの間の矛盾は無くなる。

6.4.4 流れの影響

図15に示されるように、オリフィス下流の管中心部の流れ(本流)では流れの断面積が絞られているので、オリフィスのはるか上流の、その影響がない場所の流れに比べて流速が高く、また流れの乱れも強い。しかし、オリフィス下流の管内壁面は、この本流の外側の二次流あるいは停滞流域に接しているので、本流の高い乱れの影響は届かない。従って管内壁面における減肉の過程は、静止液中の電解やエッチングに近い状態にあるものと思われる。そうすると、減肉面に現れた鱗片状模様は、流れのせん断力や乱れによってもたらされたものではなく、むしろその鋼管壁の金属組織が現れたものであると考えるのが妥当であろう。図6の写真にはスケールが記されていないので鱗片一つの大きさは分からないが、他の事例で観察された鱗片の直径は1~2mmであった。この大きさに対応する組織としては、製鋼プロセスの高温時に現れるオーステナイトの結晶粒が考えられる。

7. 異常減肉発生防止対策への指針

第4章で指摘した異常減肉の特徴の(1)と(2)、および問題点の(a)は、異常減肉が活性態/不動態型のマクロセル腐食によって引き起こされると考えると定性的にせよ矛盾なく説明できた。残された問題点(b)の、異常減肉の発生が偶発的である点については、その発生防止対策に深く関係するので慎重に検討する必要がある。この問題を最も簡単に捉えようと偶発性は次のように説明される。今までに異常減肉が発生するのは環境条件、流れ条件および材料条件が、それぞれ特定の範囲(例えば環境条件で言えば140℃付近、流れ条件ではせん断力や乱れ強度の高い流れ場、材料条件ではクロムを含まない炭素鋼)にあるときに発生するらしいことには気付いていた。しかし運転管理データとして計測されるのは通常は、

- (1) 液温であって、管壁の温度分布ではなかった。
- (2) 主流の平均流速であって、淀み流域の有無ではなかった。
- (3) 炭素鋼のクロム含有量であって、隣接するクロム鋼の存在ではなかった。

従って、計測されたデータからは同じ条件下にあるように見えても、マクロセルが形成されるか否かを決定する条件(管内壁上におけるそれらの差異や分布状態)が異なっていたため、あるときは異常減肉が発生し、あるときは発生しなかった。これが偶発性に見えた。

さらに一步深く偶発性について考えると、活性態/不動態マクロセル自体の特性が関与している可能性がある。一般に孔食の発生機構説明には活性態/不動態マクロセルと同意義のPassive-Active Cell²⁴⁾が用いられるが、孔食が発生する条件下にあっても腐食孔が実際に発生する場所の決定には、確率的要因が関与すると言われている。これと同じように、管内壁面上で活性態/不動態マ

クロセルが形成される条件がそろっていても何かトリガーのようなものがないとマクロセルは形成されないのかも知れない。

以上のような2段階の要因が関与する状況下において、異常減肉の発生予防対策の基本的方針は、まず第1段階の、マクロセルが形成される条件を回避することである。具体的には、140℃付近のボイラー給水を輸送する配管系では、管壁の肉厚測定のために保温材を取り外した箇所、サポートロッドやドレン排出管など放熱によって管壁の温度が周囲に比べて低くなっている箇所など、いわゆるコールドスポットの発生を避ける。管路には淀み域が発生する絞り機構の流量計（オリフィスやフローノズル）を設置しない。どうしても流量計が必要な場合は、配管と共材のピトー管やベンチュリー管を、あるいは電磁流量計を採用する⁸⁾。この温度域の配管には低合金鋼や特殊鋼など、不動態化特性が炭素鋼と異なる金属材料の混入を避ける。

事前に活性態/不動態型マクロセルの形成が危惧される場合は、運転開始後しばらくは環境温度や溶存酸素濃度を上昇させて運転することによって、系内の表面全体を不動態化させ、それが安定した後に本来の環境条件に戻すという運転操作で、最も危険なこのタイプのマクロセルの形成を回避することも考えられる。この際マクロセルの形成を回避できたか否かは当該箇所の電位をモニタリングすることでチェックできる²⁵⁾。

異常減肉の進行を検出する方法としては、上記の電位モニタリングの外に管壁内を流れるマクロセル電流を検出できるかも知れない。管内壁面の広い範囲に均一に生じる減肉は、事前の小規模な漏れを伴わず突然の破裂につながるので危険極まりないが、減肉を検知する立場から見ると返って好都合である。すなわち、広い範囲に均一という特徴を逆手にとって「知らせ穴」を設置すれば、この種の減肉の検出法の一つとして十分に機能すると期待される。

8. お わ り に

マクロセルモデルによる異常減肉の発生機構説明はまだ定性的なもので、定量的に減肉深さを予測するものではない。減肉深さの推算式を得るためには以下のような段階を踏む必要がある。まず実験室において、試片表面上の試験液の流動条件に差異があり、しかもその差異の詳細が十分に解明されている試験装置を選択する。その試験装置で、高温高压の純水を流しながら試片の電位や電流、さらにはマクロセル電流を測定する。得られたデ

ータに基づいて減肉深さ推算式の原型を完成させる。次いでパイロット規模のプラントでこの原型式の係数を具体的に定め、最後に実プラントにおいてその実証試験を行う。

参 考 文 献

- 1) M. Matsumura, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **26**, 128 (1981).
- 2) Editing committee of Erosion/Corrosion and the application technology: "Erosion/Corrosion and the application technology", IPC Co., (1987).
- 3) M. Murakami, K. Sugita, A. Yabuki and M. Matsumura, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 155 (2003).
- 4) M. Murakami, A. Yabuki and M. Matsumura, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 160 (2003).
- 5) M. Murakami, A. Yabuki and M. Matsumura, *Zairyo-to-Kankyo*, **53**, 440 (2004).
- 6) G. Bianchi, G. Friori, P. Longhi and F. Mazza, *Corrosion*, **34**, 396 (1978).
- 7) S. Yanagida and H. Kobayashi, *J. High Press. Gas Saf. Inst. Jpn.*, **36**, 720 (1999).
- 8) M. Matsumura, Proc. JSCE Materials and Environments, 2006, p.81, JSCE (2006).
- 9) A. Yabuki and M. Matsumura, *Piping Eng.*, **45** [2] 15 (2003).
- 10) JIS B 8223: "Water conditioning for boiler feed water and boiler water", (1961).
- 11) B. Chexal et al., "Flow-Accelerated Corrosion in Power Plants", EPRI report, TR-106611. 1996.
- 12) G.J. Bignold, K. Garbett, R. Garnsey and I.S. Woolsey, Proc. 8th Inter. Congr. on Metall. Corro., Mainz (1981).
- 13) H.G. Heitmann and W. Kastner, *VGB KRAFT WERK TECHNIK*, **62** [3] 211 (1982).
- 14) S. Ohguni, A. Yabuki, M. Matsumura and K. Marugame, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 386 (2001).
- 15) M. Matsumura, Proc. 53rd Jpn. Conf. Materials and Environments, p.41, JSCE (2006).
- 16) M. Matsumura and A. Yabuki, *Therm. Power*, **56**, 192 (2005).
- 17) Corrosion Center News No.032, Corrosion Center, JSCE (2004).
- 18) M. Matsumura, *Funryu-Kogaku*, **12**, 42 (1995).
- 19) M. Matsumura, Proc. of 2nd Int. Conf. on Environ. Sens. Crack and Corr. Dam., p.3, Hiroshima (2001).
- 20) F. Umemura and T. Kawamoto, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **30**, 267 (1981).
- 21) A. Yabuki, H. Momikura, M. Matsumura and K. Marugame, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 53 (2003).
- 22) Y. Huruya, M. Murakami and Y. Yamada, "Ryuhtaikohgaku", Asakura-shoten, p.68 (1967).
- 23) M. Matsumura, Proc. Min. Symposium of Maintenance Inspection Special Research Committee, J. Soc. for Non-Destruct. Inspect., p.79 (2005).
- 24) H. H. Uhlig, "Corrosion and Corrosion Control", p.75, John & Wiley Sons Inc. (1971).
- 25) M. Matsumura, Proc. JSCE Materials and Environments 2005, p.325, JSCE (2005).

(2006年9月22日受理)

要 旨

本稿では、高温の純水を輸送する炭素鋼配管に生じる異常減肉の特徴を述べる。典型的な事例として、美浜原子力発電所の事例を取り上げる。これは、この事例については原子力安全・保安院の調査委員会が行った詳細な調査結果が既にウェブサイト公開されているので、残留肉厚分布や減肉箇所の鮮明な写真などが容易に得られるからである。その発生機構を説明するための二つのモデル、すなわち FAC(流れ加速腐食)モデルとマクロセル腐食モデルが検討された。後者はその発生メカニズムを合理的に説明したので、このモデルに基づいて管壁減肉の発生防止法が述べられた。また、減肉の進行を検出する方法も述べられた。

キーワード 管壁減肉, 原子力発電所, FAC, マクロセル腐食, エロージョン-コロージョン