地下水と川水の混合水によるアルミニウム黄銅管の応力腐食割れ*

下 平 三 郎** 佐 藤 武 明**

Study on Stress Corrosion Cracking of Aluminum Brass Pipes in Mixed Water of Underground and River Water

Saburo Shimodaira and Takeaki Sato

Aluminum brass pipes in the cooler for transformer oil have been suffered from corrosion cracking at the Numazawanuma Power Station for recent several years. Underground water and the Tadami River water are alternately used as cooling water. The static stress-corrosion test on aluminum brass pipes were carried out using underground water, cooling water for transformer oil and the Tadami River water at the Numazawanuma Power Station. The following conclusions were obtained from the results of the test.

(1) The cracking of aluminum brass pipes in the cooler is due to stress-corrosion in cooling water.

(2) The stress in stress-corrosion cracking is originated by fixing process of pipes in the cooler.

(3) A corrosive substance in cooling water

may be sulfur.

(4) Stress-corrosion cracking of aluminum brass pipes in the cooler will occur at an applied stress of 2 kg/mm^2 in two years.

(5) Aluminum brass pipes were suffered from general corrosion by underground water, but they were almost in passive state in river water. Stress-corrosion cracking were scarcely occurred in either underground or river water. Nevertheless, stress-corrosion cracking were easily occurred in cooling water that consists of underground and river water.

(6) The form of cracks in aluminum brass pipes is perfectly identical in both case of practical use and experiment. All cracks start from pitting and they are transcrystalline.

1. ま え が き

只見川水系沼沢発電所ではここ数年来変圧器油冷却器用銅合金管の腐食割れ事故が引続いて起り関係者を悩ましている。変圧器油の冷却は水冷式で冷却器の構造は

第1図 油冷却器の構造

第1図に示すようである。1個の冷却器に銅合金管が212本ずつ使用され管の両端は管板に固定されている。管の長さは105cmで冷却水はこの距離を2往復して排出される。発電所のある只見川の右岸は沼沢沼に近いので地下漏水が多いので変圧器油冷却用水の大半はこの地下漏水を利用している。本発電所の変圧器油冷却器は冷却用水として地下水と川水を混用している点が他の発

電所と異なっている。さらにもう一つ特異な点は本発電所のある只見川右岸一帯は硫黄鉱区であって本発電所の上流約1.5kmの右岸に硫黄精練所があり、その廃液が只見川に放出されていることである。本発電所用水の水質は第1表に示すようである。冷却用水として地下水と

第1表 発電所用水の化学分析結果

採取場所	pH	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	S	SO ₄ ²⁻
		ppm	ppm	ppm		ppm
沼沢沼用水	6.9	なし	なし	7.09	なし	tr
冷却器下水	6.8	"	"	7.09	tr	25.5
硫黄精練所の下川	5.0	0.01	0.1	9.92	"	148.3
只見川	7.2	なし	なし	10.63	なし	tr
発電所上流地下水	7.1	"	"	7.09	"	24.6
片門発電所(沼沢沼発電所下流)	6.7	"	"	10.63	"	tr

川水の使用割合(通水時間)は、たとえば次のようである。

1957年10月から1958年9月までの8,592hr

地下水 55%, 川水 34%, 地下水と川水の混合水 9%, 通水しない時間 2%

冷却器における水温と油温の例は第2表のようである。

本発電所は世界有数の揚水式発電所であって発電とポンプ揚水が1日数回交替に行なわれるために諸設備の使用状態の急変がはなはだしくこのことは冷却器において

* 昭和34年11月学振主催第3回防食技術研究討論会において発表

** 東北大学金属材料研究所(仙台市片平町)

も同様である。

第2表

冷却器	水 温 °C		油 温 °C	
	入 口	出 口	入 口	出 口
#1. 冷却器	21.0	26.0 (只見川水)	53.5	50.5
#2. 冷却器	11.0	16.0 (地下水)	48.0	45.0

本発電所は1951年12月に発電を始めたが冷却管の割れは#1冷却器では1954年1月に、#2冷却器では1953年9月に初めて発見された。その後割れが続発したために1954年9月に4個の冷却器の銅合金管を全部新品に取替えた。この更新後における銅合金管の割れ発生の様子は第2図に示すようである。また割れが初めて発生するまでの期間は第3表のようである。

第2図 冷却管の割れ発生状況 (添字は割れた総本数)

第3表

冷却器番号	使用開始時期	初めて割れが発生するまでの期間
I	1956年11月	2.1 yr
II	1957年6月	2.6
III	1956年11月	2.1
IV	1956年6月	1.8
		平均 2.2

銅合金管総数は848本であるが使用開始後4.8年間に182本が割れた。従って全体の約22%がすでに割れたことになる。実際にはこの割れは約3年間に起きたものであるから現在では毎月平均約5本ずつ割れている形勢である。

冷却管の割れの原因としては応力腐食割れあるいは腐食疲労割れが考えられるがこの場合はおそらく両者の重畳したものでその主力は応力腐食割れであろう。応力発生の原因としては管の製作における残留応力、管を管板に固定するエキスパンディングの工程によって生じる残留応力、冷却器使用中に生じる熱的応力などが考えられる。エキスパンディングによる残留応力は実測の結果では張力2~3 kg/mm²程度に達するものも少なくないようである。冷却管の割れはすべて管の長手方向に直角に

生じ割れはほとんどすべて微小な孔食から発生している。割れは大部分が結晶粒内割れである。

2. 実験方法

実際の腐食問題の解決には必ず現場実験を行なう必要があるが発電所現場における腐食疲労の実験あるいは熱的応力腐食の実験は困難であるのでまず普通の静的応力腐食の実験を行なうことにした。

第4表 試験用アルミニウム黄銅管の組成と寸法

a) 組成 (%)							
Cu	Fe	Pb	As	Sb	Al	Si	Zn
78.11	0.02	tr	0.05	0.01	2.00	0.22	R
b) 寸法							
長さ		外径	管厚	実断面積			
550 mm		16.4 mm	1.2 mm	56.7 mm ²			

試験片は組成、寸法および熱処理とともに冷却器用銅合金管と全く同一のもの(第4表参照)を使用した装置の都合上管の長さを50 cmとした。管はエキスパンディングによって固定しスプリングによって荷重を加えた。* スプリングによる張力は1個ずつ測定して調整した。加えた荷重の大きさは2, 5および8 kg/mm²の3段階である。同一荷重で管4本ずつを試験した。管内の流速は平均1 m/secである。

発電機ベアリング油冷却器の冷却管は変圧器油冷却器の冷却管と同一材質であるが、1951年使用開始以来全く事故が起きていない。これは冷却用水が川水のみであることと負荷が小さいことによるものと思われる。変圧器油冷却器では既に述べたように地下水と川水を混用している。それで試験用水として(A)地下水、(B)変圧器油冷却用水および(C)只見川の水を使用することにし

第3図 応力腐食割れ試験用水系統図

* 実験装置は本号表紙に掲載してある。

た。試験用水の系統図は第3図に示すようである。図で④、⑤および⑥で示してあるのが応力腐食試験装置の設置場所である。⑤に設置した銅合金管は通水に関する限り冷却器内の銅合金管とほとんど同一条件の下にある。

3. 実験結果と考察

1957年10月5日に通水を始め1958年9月27日に各荷重において水の入口と出口に相当する計2本ずつの試験用銅合金管を取りはずして立体顕微鏡で検査した。この期間の通水は第5表のようである。

第5表

試験装置記号	試験装置設置場所	通水時間 hr
④	消火栓	地下水 8,592
⑤	#1冷却器	地下水 4,680
		只見川水 2,972
		泥水計 836
		計 8,488
⑥	発電機ベアリング油冷却器	只見川水 7,060
		沼沢沼水 1,532
		計 8,592

地下水のみを通水した④では全面腐食を蒙ってがま肌になりその中に微小な孔食が多数発生していた。しかし割れの発生は荷重 8 kg/mm^2 に至るまで全く認められなかった。地下水と川水を混合して使用した⑤、すなわち変圧器油冷却用水を通水した管は表面全体としては④よりはるかにきれいで、少数の微小な孔食が存在するにすぎないが、割れは荷重 5 kg/mm^2 の管2本ともに無数、荷重 8 kg/mm^2 の管の1本には約120、他のもう1本の管には約110発生していた。これらの割れはほとんど全部が第4図に示すように、孔食から発達していた。すなわちこの場合銅合金管の応力腐食割れは孔食の発生と密接な関係がある。割れは管の外側まで達したものはなかったが、木槌で軽く叩く程度の打撃でも容易に外側まで割れた。只見川の水と沼沢沼の水(これは大部分が揚水した只見川の水である)を通水した⑥では管の面は⑤よりさらにきれいで、孔食の発生も少なかった。割れは荷重 8 kg/mm^2 の中1本だけに約30発生した。以上は倍率60倍の立体顕微鏡で観察した結果であるが、割れの深さなどについての差をみるために引張強さを測定した。管そのままの形状から見かけの巾12mm、平行部分の長さ120mmの試験片を作って試験した。試験片は横断面が彎曲しているので測定値そのものはあまり意味がないが、相対的な差を調べるには差支えない。結果は第6表に示すように顕微鏡的観察結果とよく一致している。

第6表

荷重 kg/mm^2	④	⑤	⑥
2	0.793 t	0.731 t	0.820 t
5	0.880	0.720	0.763
8	0.840	0.597	0.850

測定値は4回の平均値である。これからわかるように地下水のみでは全面腐食を蒙るにもかかわらず、引張強さはほとんど変化しない。変圧器油冷却用水では荷重が大きいほど引張強さが低下し割れが深くなることを示している。⑥では割れが極端に片寄っていたので割れのある部分は引張試験に使用しなかった。

1959年10月5日に残りの管を全部取りはずして検査した。通水時間は第7表のようである。

第7表

試験装置記号	通水時間 hr
④	地下水 17,352
⑤	地下水 15,984
⑥	只見川水 15,239

腐食形態ならびに面の状態は1年経過後とほぼ同様である。しかし割れ発生の領域は1年経過後より拡がり地下水のみの場合でも荷重 8 kg/mm^2 の中の1本に割れが認められた。また変圧器油冷却用水では荷重 2 kg/mm^2 でも多数の割れが発生した。荷重5および 8 kg/mm^2 では実に多数の割れが発生した。川水のみでは1年経過後と同様に荷重 8 kg/mm^2 の中の1本に割れが5認められた。試験に使用した銅合金管の本数を分母で、また割れが発生した管の本数を分子で示すと2年間の試験結果は第8表のようである。

第8表

荷重 kg/mm^2	(地 下 水)		(地下水+只見川水)		(只見川水)	
	1 yr 後	2 yr 後	1 yr 後	2 yr 後	1 yr 後	2 yr 後
2	0/2	0/2	0/2	2/2	0/2	0/2
5	0/2	0/2	2/2	2/2	0/2	0/2
8	0/2	1/2	2/2	2/2	1/2	1/2

2年間の応力腐食試験によって判明した最も重要な結果は現在変圧器油の冷却に使用している水では管の荷重が 2 kg/mm^2 程度でも約2年間経過すれば割れ始めるということである。銅合金管の応力腐食割れが水質によってこのように差を生じる原因は、現象論的には次のように説明できる。銅合金管は地下水中では活性態であるが川水中では受動態である。また変圧器油冷却用水中では不完全な受動態である。もともと応力腐食割れならびに孔食は不完全な受動態領域において発生しやすいものである。応力腐食割れの割れ伝播機構についてはまだ定説はないが、本実験では応力が小さいので、全過程が腐食の進行によるものと考えられる。外力によって金属表面に塑性変形を生じ転位が移動するとき表面皮膜あるいは合金内の溶質の偏析などによって転位の移動が阻止されて転位が堆積すれば、そこに大きい応力が発生する。この応力によって微視的領域における電気化学腐食反応の活性化エネルギーが低下する。応力に基づく活性化エ

エネルギーの低下を E_s volt, 応力がないときの腐食電流を I_0 , 応力があるときの腐食電流を I とすれば近似的に $I = I_0 \exp[-\alpha E_s F / RT]$ の関係がなりたつ。ここに α はアノード反応における転位係数, F は Faraday 定数, R は 気体定数, T は絶対温度である。活性化エネルギーの低下 E_s は第一近似をとれば応力の大きさ S に比例し, また破断までの寿命 t は $1/I$ に比例するとしてよいから, 上式から $\log t = -aS + b$ の関係がえられる。ここに a, b は応力以外の項が一定のとき定まる定数である。本実験の結果では破断までの寿命はわからないが普通のエキスパンディングの工程による残留応力でも 2~3 年経過すれば, 変圧器油冷却用水では割れが始まると断定してよいであろう。銅において割れ目の巾を 100~1,000 原子層程度とし, 長さ 5 cm, 深さ 1 cm の板状の割れが 1 年間に腐食によって生じるとすればこの場合銅の腐食電流は平均 $0.02 \mu A$ 以下である。腐食媒が

銅を分極させない性質をもつならばこの程度の腐食電流が流れることに不合理な点は少しもない。実験室の実験のように大きい応力下で短時間に試験片を割る場合には割れの伝播機構が異なるので, その結果を直に現場の長期にわたる割れに適用することは誤りであろう。実際の冷却管における割れと本実験における割れとは形態が全く同様である(第4図参照)。本実験における割れもほとんどが結晶粒内割れであるがこれは合金がアルミニウムを 2% 程度含むためである。孔食の発生と応力の大きさとの関係は明らかでなかったが割れがほとんどすべて孔食から発生していることは注目すべきである。

4. ま と め

只見川水系沼沢沼発電所変圧器油冷却器冷却管(銅合金)の腐食割れの原因を明らかにし, その対策を確立するために応力腐食割れに関する現場実験を行ない次の結論をえた。

- (1) 冷却管(アルミニウム黄銅)の割れは応力腐食割れによるものである。
- (2) 冷却管における応力は管を管板に固定する組立工程において発生する残留応力が主である。
- (3) 冷却用水中の腐食性物質はよくわからないが, おそらく硫黄であろう。
- (4) 現在使用中の冷却用水では荷重 2 kg/mm^2 程度でも 2 年経過中に割れが始まる。
- (5) 冷却管は地下水では全面腐食を蒙り只見川水ではほとんど受動態を保ち, ともに応力腐食割れを生じ難い。しかるに地下水と只見川水を交互に, あるいは混合して使用する冷却用水では応力腐食割れがはなはだ起きやすい。すなわち不完全な受動態領域に置かれると応力腐食割れがおきやすくなる。
- (6) 冷却器における割れと実験における割れとは全く同一の形態を有し, いずれも微小な孔食から発生し結晶粒内割れである。

終りに本実験の遂行にあたり実験装置を製作して下さい東京芝浦電気株式会社鶴見研究所金属研究課長桂伊津美氏, 試験用銅合金管を提供された住友軽金属工業株式会社研究部ならびに長期にわたり実験を管理して下さい東北電力株式会社沼沢沼発電所長山内広雄氏に対して厚くお礼申上げる。(昭和 35 年 4 月 19 日受理)

(a) 実際の冷却管における孔食と割れの関係
(黒い円形部が孔食である×80)

(b) 応力腐食割れ試験を行なった管における孔食と割れの関係
(白い円形部が孔食である×80)

第4図

質疑応答

質問 珪弗酸の水溶液に強いステンレスを御紹介下さい。

出題者 日本鉱業佐賀関製錬所 寺崎裕一

解答 珪弗酸の水溶液に耐えるステンレス鋼はありません。金属で利用できるのは高珪素銅だけのようです。

解答者 森岡 進(東北大学工学部)