地熱蒸気下における鋼の腐食疲労について*

岡 崎 章 三** 中 村 宏**

On Corrosion Fatigue of Steels in Geothermal Steam

by

Shozo OKAZAKI and Hiroshi NAKAMURA

(Technical Research Laboratory, Kawasaki Heavy Industry Co., Ltd., Akashi)

The exploitation of geothermal energy as one of new energy sources has been highlighted, and now it is mainly utilized for generating electric power. However, it has become a problem that the fatigue strength of stainless steels used for the turbine blades and other parts decreases due to corrosion by H_2S contained in geothermal steam. In order to solve this problem, the corrosion fatigue test on 13 Cr-Mo, 12 Cr-Mo-V, 3 Cr-Mo, Cr-Mo-V and 3.7 Ni-Cr-Mo steels was carried out in geothermal steam at the Onikobe Geothermal Power Station.

The main results obtained are summarized as follows:

(1) The fatigue strength of steels in geothermal steam was much lower than that in air. The rate of decrease in fatigue strength was smallest for 13 Cr-Mo steel, and was largest for 3.7 Ni-Cr-Mo steel among five steels.

(2) 13 Cr-Mo steel was corroded very little even if being exposed in geothermal steam for a very long period.

(3) A method of estimating fatigue strength at $10^9 \sim 10^{12}$ number of cycles in geothermal steam from the corrosion fatigue strength of the specimen and the fatigue strength of the corroded specimen was established by separating the cycle-dependent effect of fatigue damage from the time dependent effect of corrosion damage. For this purpose the corrosion coefficient $K_c = 1 + B \cdot t_0^{n_1} \cdot N_f^{n_2}$, where t_0 and N_f are corrosion time and number of cycles was defined. For 13 Cr-Mo steel, $B = 4.33 \times 10^{-3}$, $n_1 = 0.11$, $n_2 = 0.22$ were obtained.

(Received Sep. 9, 1974)

1 緒 言

新しいエネルギー源として、太陽熱、水素、地熱等の開発・利用が注目されている。その中で地熱エネルギー資源の開発は、現状では最も有望であって、現在は、主に発電用として利用されている。地熱発電の基本的な問題はほとんど解決されているが、技術上の問題が若干残されている。そのうちでとくに腐食の問題が重要であり、タービンの翼などに使用される材料では、地熱蒸気に含まれる硫化水素により孔食が生じ、普通のタービンでは無視できるような微小な共振応力でも疲労破壊が起こる可能性がある。この問題を解決するためには、これらの材料の耐食性について研究することはもちろん重要であるが、そのふん囲気での疲労強度をは握しておく必要がある。

筆者らはこの問題を解決するために、現地（宮城県の鬼首、片山地熱地帯）に疲労試験機を据えつけ、実

際にでてくる地熱蒸気を直接試験片に噴射して、種々の鋼材の腐食疲労試験を実施した。これらの実験結果をのべるとともに、腐食疲労をうける鋼材の、とくに長寿命域での腐食疲労強度を推定する考え方について検討したので報告する。

2 実験方法

実験に使用した鋼材は、13 CrMo, 12 CrMoV, 3 CrMo, CrMoV, および 3.7 NiCrMo の各鋼材である。それぞれの鋼材の化学成分、機械的性質を Table I に示す。これらの鋼材から Fig. 1 に示すような形状をもつ平滑試験片を製作した。試験機は 2 kg-m の片持ち式回転曲げ疲労試験機 (2800 cpm) である。腐食疲労試験は、井戸から出てくる地熱蒸気をパイプを通して直接試験片に噴射するようにして行なった (Fig. 2 参照)。地熱蒸気の化学成分は、Table II に示すものである。地熱蒸気は井戸では約 150℃ 位の温度をもつが、疲労試験中に試験部に噴射される蒸気の温度を測定したところ約 90℃ であった。また、蒸気の

* 原稿受理 昭和49年9月9日

** 正 会 員 川崎重工(株)技術研究所 明石市川崎町

Table I. Chemical composition and mechanical properties of the materials.

Materials	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
13 CrMo	0.15	0.52	0.75	0.020	0.003	13.06	0.31	0.31	—	77.0	25.6	66.6
12 CrMoV	0.24	0.20	0.63	0.019	0.006	11.92	0.73	0.98	0.23	84.0	23.0	55.0
3 CrMo	0.33	0.28	0.38	0.006	0.007	2.85	—	0.55	—	81.5	24.0	67.5
3.7 NiCrMo	0.27	0.21	0.30	<0.08	<0.07	1.79	3.70	0.34	0.13	87.0	22.0	71.5
CrMoV	0.32	0.33	0.81	0.010	0.006	1.16	0.10	1.12	0.26	82.0	24.0	63.0

Table II. Chemical composition of geothermal steam.

Power station		(Vol %)				
		Japan Onikobe	Japan Matsukawa	New Zealand Wairakei	U.S. A. Geysers	Italy Larderello
Steam composition	H ₂ O	99.0~99.8	99.4~99.8	99.4~99.7	98.1~99.5	95.6~98.9
	Impurity gas	0.2~1.0	0.2~0.6	0.3~0.6	0.5~1.9	1.1~4.4
Constituent of impurity gas	H ₂ S	23.5~54.0	12.9~17.7	3~3.2	1.7~3.0	2.4~2.5
	CO ₂	39.7~70.4	79.3~85.2	95~96.1	63.5~69.3	92.2~94.2
	Residual	6.1~6.3	2.9~3.0	0.9~1.8	29.0~33.5	3.4~5.3

Fig. 1. Shape and dimension of fatigue test specimen.

Fig. 2. A general view of corrosion fatigue test machine.

pH は約 4.0 であった。腐食疲労と並行して、上記 5 種類の鋼材について平面曲げ疲労試験片を製作し、蒸気箱に入れ、同じ蒸気を蒸気箱に送り腐食させた。

そしてある期間腐食させた各鋼材の試験片を取り出し、室内にて疲労試験を実施した。腐食期間は 3 か月、および 6 か月間とした。腐食材の疲労試験は、4kg-m シェンク式平面曲げ疲労試験機 (3 600 cpm) で行ない、試験片形状は板厚 4 mm、板幅 10 mm の平滑試験片とした。

3 実験結果および考察

Fig. 3 は、13 CrMo 鋼に対する実験結果を示す S-N 線図である。“○”印は空中での疲労試験結果を示し疲労限 (以下、 σ_w と表現する) は約 39 kg/mm² であった。“◇”印は空中での平面曲げ試験結果で、回転曲げと平面曲げの差は小さいようである。“●”印は地熱蒸気下での腐食疲労試験結果で、この実験範囲内では両対数ではほぼ直線的に強度は低下することがわかった。 $N_f=10^8$ での腐食疲労強度 (以下 σ_{wc} と表現する) は約 19 kg/mm² となり、 $\sigma_{wc}/\sigma_w=0.49$ と蒸気中の疲労強度は空中に比べて約 1/2 となることがわかった。“◆”印は、以前筆者らが同材を用い 3% NaCl 中で腐食疲労試験した結果で、この場合は、腐食疲労強度に見掛けの水平な部分がみられ、腐食疲労強度は約 28 kg/mm² を示した。Fig. 4 は 12 CrMoV 鋼に対する実験結果で、この場合も腐食疲労強度は両対数で直線的に低下するようであり、 $\sigma_{wc}=21\text{kg/mm}^2$ 、

Fig. 3. S-N diagram for 13 CrMo steel.

Fig. 4. S-N diagram for 12CrMoV steel.

Fig. 7. S-N diagram for 3.7 NiCrMo steel.

Fig. 5. S-N diagram for 3CrMo steel.

Fig. 6. S-N diagram for CrMoV steel.

$\sigma_{wc}/\sigma_w \approx 0.47$ となった。

Fig. 5 は CrMo 鋼に対する結果を示し、 $\sigma_{wc} \approx 18$ kg/mm² で、 $\sigma_{wc}/\sigma_w \approx 0.46$ 、Fig. 6 は CrMoV 鋼に対する結果で、 $\sigma_{wc} \approx 17.5$ kg/mm² となり、 $\sigma_{wc}/\sigma_w \approx 0.40$ となった。

Fig. 7 は、3.7 NiCrMo 鋼に対する結果である。この場合は、 $N_f = 10^7$ までの実験結果しか得られていないが、 $N_f = 10^8$ 回まではどの鋼材も腐食疲労強度は両

対数ではほぼ直接と近似されているので、Fig. 7 の腐食疲労強度線図を $N_f = 10^8$ まで直線で延ばし、腐食疲労強度を求めると、 $\sigma_{wc} \approx 12$ kg/mm² となり、 $\sigma_{wc}/\sigma_w \approx 0.29$ と他の四つの鋼材に比べて疲労強度の低下は著しく大きい結果が得られた。Fig. 8 は同材にみられた腐食疲労き裂で、 $\sigma_a = 20$ kg/mm²、 $N_f = 7.96 \times 10^6$ で破断したものである。一般の疲労破壊にみられるき裂よりも太く、しかも枝分れをして成長していくことがうかがわれる。Fig. 9 は、 $\sigma_a = 24$ kg/mm²、 $N_f = 1.88 \times 10^7$ で破断した 13 CrMo 鋼の断面組織写真で、13 CrMo 鋼の場合はこのようにわずかな孔食がみられる程度であった。鋼材によって腐食形態が異なるようで、破断後の組織観察からは、とくに 13 CrMo 鋼、12 CrMoV 鋼の腐食による影響が小さいように観察され

Fig. 8. Crack after corrosion fatigue test for 3.7 NiCrMo steel.

13CrMo Steel
 $\sigma_a = 24 \text{ kg/mm}^2$
 $N_f = 1.88 \times 10^7$

Fig. 9. Photograph of 13CrMo steel after corrosion fatigue test.

Fig. 10. Relation between Cr content and (σ_{wa}/σ_w) .

た。腐食に対する抵抗として、鋼材に含まれる Cr 含有量の影響が大であろうと考え、 $N_f = 10^7$ と $N_f = 10^8$ での腐食疲労強度と Cr 含有量の関係をみたのが Fig. 10 である。この結果、図が示すように Cr 含有量の多いものが腐食疲労強度は高いようである。

つぎに Fig. 3~7 に腐食材の疲労試験結果を示した。図中、“◇”印は3か月間腐食させたもの、また“◆”は6か月間腐食させたものについての空中における腐食材の疲労試験結果を示す。腐食材の疲労強度は、腐食期間中にできる孔食によって大きく左右されるものと考えられる。とくにステンレス鋼のように全面腐食よりも孔食となるものは、このピットによる応力集中のために疲労強度が低下する影響が大きいと考えられる。腐食材の疲労試験では、腐食疲労と異なって $N_f = 10^6 \sim 10^7$ で水平部分がみられる。これを腐食材の疲労限 σ_{ws} と呼ぶと、この腐食材の疲労限の低下を一種の切欠きによる低下と考え、切欠き係数と同様 $N_f = 10^7$ でのそれを腐食感度係数 β_c とし、

$$\beta_c = (\text{健全材の疲労限 } \sigma_w) /$$

Fig. 11. Relation between corrosion terms and β_c .

(腐食材の疲労限 σ_{ws})

と定義した。Fig. 3~7 より各腐食期間に対する鋼材の β_c を求めて整理したのが Fig. 11 である。すなわち、 β_c が大きいものは腐食に非常に敏感であると考えられる。この結果、地熱蒸気下においては 13CrMo 鋼の腐食に対する抵抗は一番大きいようであり、他の鋼材はとくに長期間の腐食において β_c の値はほとんどかわらない結果となった。

4 腐食環境下での疲労強度推定に関する考え方

腐食環境下における鋼材の疲労強度は、上記実験結果が示すごとく非常に低下することがわかった。しかしながら、たとえばタービンの翼等は、 $N_f = 10^{11} \sim 10^{12}$ 回と非常に長寿命域における強度を問題にする場合がほとんどである。このため実際にはこうした長寿命域の腐食疲労強度を求めることが必要であるが、上記実験では $N_f = 10^8$ で25日かかっているので、 $N_f = 10^{11} \sim 10^{12}$ という非常に長い年数が必要となり、実験としては不可能に近い。このため筆者らは、こうした問題を解決するために、次のような考え方に基いて長寿命域の腐食疲労強度を推定する方法を試みた。すなわち非常に長期のものの寿命は、腐食材のデータから求め、腐食疲労と腐食材の疲労との相関性を求めることで寿命を推定することを考えた。Fig. 12 は、腐食疲労を腐食材の疲労に結びつける考え方を示した図である。Fig. 12 (a) は腐食疲労を表わす図で、腐食

Fig. 12. Mutual relation between corrosion fatigue and fatigue of corrosion material.

Fig. 13. Relation between corrosion time and stress amplitude.

疲労はこのように腐食と疲労が同時に作用するが、これを腐食—疲労—腐食—疲労……と交互の試験と考え(同図b), さらにそのおのこの時間を腐食と疲労にわけて積算すれば、同図(d)のように腐食材の疲労に置換したものとされる。Fig. 3 に示す 13 CrMo 鋼に対する実験結果より、上記の考え方をを用いて、腐食疲労と腐食材の疲労の関係をみたのが Fig. 13 である。Fig. 13 は空中、腐食疲労、腐食材の疲労の各実験結果より $N_f = 5 \times 10^5, 10^6, 10^7$ の繰返し数に対する応力値を腐食時間 t_0 (sec) によって整理したものである。Fig. 12 (d) に示す腐食材の疲労は、腐食期間中にできる孔食による応力集中によって強度が低下すると考えられ、一種の切欠き材の疲労と類似した傾向を示すため、 $N_f = 10^7$ で疲労限が存在する。しかし、腐食疲労においては $N_f = 10^7$ では疲労限は存在せず、その意味では腐食材の疲労と腐食疲労は根本的に違うことは明らかである。このため、Fig. 12 (c) のように腐食と疲労の交互の試験も広義の腐食材の疲労と考えれば、この場合の方が腐食疲労に近い結果を示すものと考えられ、疲労強度の低下も、とくに長時間の腐食に対しては、Fig. 12 (d) に比べるとはるかに大きいことが予想される。

以上のことを考慮して、腐食材の疲労強度、および腐食疲労強度は、腐食時間に依存して低下し、その強度の減少は、各繰返し数に対して Fig. 13 の実線のような傾向を示すものと仮定して以下の計算に用いた。ここで腐食疲労、あるいは腐食材の疲労強度は、腐食と疲労によってできる腐食痕による切欠き効果 K_c によって決まると考え、ある寿命 N_f において K_c は、

$$K_c = \frac{(\text{腐食をうけないときの応力 } \sigma_a)}{(\text{腐食をうけたときの応力 } \sigma_{ac})} \quad (1)$$

と定義する。腐食時間が変化した場合に切欠き効果が変化するとし、腐食時間 t_0 (sec) と K_c の間には次の関係があるとする。

Fig. 14. $(K_c-1)-t_0$ diagram for 13 CrMo steel.

Fig. 15. $(K_c-1)-t_0$ diagram for 3 CrMo steel.

Fig. 16. Relation between constant A and number of cycles to failure.

$$K_c = 1 + A \cdot t_0^{n_1} \quad (A, n_1 \text{ は定数}) \quad (2)$$

Fig. 13 より各 N_f に対する K_c を t_0 によって求めて (K_c-1) と t_0 について整理したものが Fig. 14 である。Fig. 15 は 3 CrMo 鋼に対する同様の結果を示すもので、他の鋼種においてもこの関係はほぼ成立する。各 N_f に対し両対数で平行な直線関係が得られた。これより n_1 を求めると $n_1 = 0.11$ なる値が求まった。また Fig. 14 より A は N_f に依存していると推測されるので、これを調べたのが Fig. 16 である。この結果、両者の間にはほぼ次の関係があることが認められた。

$$A = B \cdot N_f^{n_2} \quad (B, n_2 \text{ は定数}) \quad (3)$$

Fig. 16 より B, n_2 を求めると $B = 4.33 \times 10^{-3}, n_2 = 0.22$ となる。

以上により一般には(3)式を(2)式に代入した。

$$K_c = 1 + B \cdot t_0^{n_1} \cdot N_f^{n_2} \quad (4)$$

の関係が求まることがわかった。同様な方法を用いた他の鋼材について B, n_1, n_2 の係数を求めたものが Table III である。Table III のうち S35C 材は、以前筆者らが全天候下で1か月、3か月、6か月および³⁾1か年間腐食させて腐食材を作り疲労試験をした結果から求めたものである。また、低炭素鋼については、

Table III. Values of constant n_1 , n_2 , and B .

Materials	Corrosion	n_1	n_2	B
13 CrMo	Geothermal steam	0.11	0.22	4.33×10^{-3}
3 CrMo	"	0.12	0.22	5.77×10^{-3}
3.7 NiCrMo	"	0.14	0.23	5.28×10^{-3}
12 CrMoV	"	0.12	0.21	7.80×10^{-3}
CrMoV	"	0.14	0.18	1.05×10^{-2}
S 35 C	Atmospheric exposure	0.09	0.16	9.85×10^{-3}
Low carbon steel*	3% NaCl	0.39	0.36	4.38×10^{-5}
" **	"	0.11	0.11	1.08×10^{-2}

* Plane bending fatigue test

** Rotating bending fatigue test

Fig. 17. Relation between (K_c-1) and number of cycles to failure.

Fig. 18. Estimated S-N diagram for 13CrMo steel in geothermal steam.

SR 128 研究部会で SS 41, SM 41 鋼を用い 3% 食塩水中で平面曲げ, 回転曲げ疲労における速度効果に関する実験を行なった結果から求めたものであり, この場合は(4)式の t_0 のかわりに N_f/f (f : 周波数 c/s) を代入した,

$$K_c = 1 + B \cdot f^{-n_1} \cdot N_f^{n_1+n_2} \quad (5)$$

を用いて計算した. Table III より材料, 腐食環境, 試験方法, 試験条件等によって係数はかなり異なってくるようである. Fig. 17 は Table III の値と(4)式から各鋼材に対する N_f と (K_c-1) の関係を求めて図示したものである. この計算結果からも, 13CrMo 鋼の地熱蒸気の腐食に対する影響が他の鋼材に比べて小さいことがうかがえる. Fig. 18 は Fig. 3 の 13CrMo 鋼の空中, および地熱蒸気下での腐食疲労の実験結果

に, Fig. 17 の各繰返し数 N_f に対する K_c から腐食疲労強度を求めて作成した S-N 線図である. 腐食疲労の実験結果は, 図に示すごとく $N_f=10^8$ までのデータしか得られていないが, 計算により $N_f=10^9 \sim 10^{12}$ まで求めると図の破線のような結果となる. もちろん Fig. 18 の破線に対しては, 同じ繰返し数に対する実験結果の裏付けを必要とするが, 現時点ではこの推定もやむを得ない.

以上の結果より, 腐食疲労は腐食による時間効果と応力繰返しによる効果を分離することで, 腐食材の疲労として考え, (4)式を用いてとくに長寿命域の腐食疲労強度を推定した. 以上は一定荷重をうける場合の腐食疲労寿命推定に関する考え方であるが, 実機の場合のように荷重が変動する場合はさらに複雑となることが予想される.

このような場合の寿命推定としては, 系統的な実験を必要とするが, 現時点では次のように推定するのがよいと考えている. すなわち, 腐食環境下で荷重が変動する場合, 部材の疲労強度が低下する原因は, 腐食作用による影響と荷重が変動する影響の相乗効果によると考える. 腐食作用によって強度が低下する影響係数を γ_c , 荷重が変動するために強度が低下する影響係数を γ_v とすると両者が同時に作用して強度が低下する影響係数 γ は

$$\gamma = \gamma_c \cdot \gamma_v \quad (6)$$

で表わされるものとする.

上記の考えは, たとえば二重切欠きをもつ試験片の疲労強度が, それぞれの切欠き係数の相乗効果によって低下することが知られているが, それと類似の考え方をういたものである.

(6)式に対する実験結果の一例を Fig. 19 に示す. この実験は SS 41 鋼を用い, 3%NaCl Wet-Dry の環境下で重畳波形をうける場合の疲労強度を示す S-N 線図である. すなわち, 二重重畳波形は Fig. 20 (a)に示すものであるが, これを同図(b)に示すように単純波

Fig. 19. S-N diagram for SS41 steel.

Fig. 20. Cycle counting method.

形に変換し、一種の二段多重変動荷重試験と考へて、等価応力、等価繰返し数法によって整理したもので、空中の場合が“◇”印、腐食環境下のものが“◆”印である。いま上述した腐食作用および荷重変動による影響係数 r_e 、 r_v は、たとえばある繰返し数に対する空中の一定振幅の疲労強度からの強度の低下の割合を示すものと考え、腐食および荷重変動が同時に作用したときは、(6)式を用いて強度は低下すると考える。上記の考え方を適用するとたとえば $N_f=10^6$ において r_e に相当するものは、空中の一定振幅での強度が約 28 kg/mm^2 であるのに対して、腐食環境下でのそれは約 25 kg/mm^2 となっているので $r_e=28/25 \div 1.12$ となる。同様にして $r_v=28/21 \div 1.33$ となり(6)式より $r=r_e \cdot r_v=1.12 \times 1.33=1.49$ が得られるので、腐食環境下で応力が変動するために低下する強度は

$$\sigma_{ac} = \frac{\sigma_a}{r} = \frac{28}{1.49} \div 18.8 \text{ (kg/mm}^2\text{)}$$

が推定される。実験結果から推定される値も約 18.5 kg/mm^2 となるので、両者はほぼ類似した結果を示す。

上記の考え方をを用いて、変動荷重下での腐食疲労強度を推定すれば、実験結果がない場合には、おおよその見当をつけることができるのではないかと考えている。

5 結 言

13 CrMo, 12 CrMoV, 3 CrMo, CrMoV および 3.7 NiCrMo 鋼の 5 種類の鋼材を用い、地熱蒸気下における腐食疲労および腐食材の疲労試験を実施した結果、以下のような結論が得られた。

(1) 地熱蒸気下での疲労強度は、空中に比べて非常に低下する。空中に対する地熱蒸気下での疲労強度の

減少は、5 種類の鋼材の中では 13 CrMo が一番小さく、3.7 NiCrMo 鋼が一番大きい。

(2) 長期間地熱蒸気で腐食させた材料の、空中における疲労強度は、13 CrMo 鋼が他の鋼材に比べて大きい。これは鋼中に含まれる Cr 含有量が、他の鋼材に比べて多いことによるものと考えられる。

(3) 腐食環境下におけるとくに長寿命域の疲労強度を推定するため、腐食疲労を腐食による時間効果と、応力繰返しによる効果を分離することで腐食材の疲労と考え、両者を腐食効果 K_e によって結びつけ寿命を推定することを考えた。

終わりに、本研究を遂行するにあたり、実験を快くご了解してくださいました電源開発(株)の関係者各位様、実験にご協力いただいた当社の原動機事業部の関係者各位様、および当所の水田進吉氏、祐谷英雄氏に厚くお礼申し上げます。

(昭和49年7月20日 第11回材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 森芳太郎, 機械学会誌, **77**, 304 (1974).
- 2) Yoshida, H., J. Hoashi, and M. Miyazaki, Proc. Am. Power. Conf., 30 (1968).
- 3) 中村 宏, 岡崎章三, 堀川 武, 材料, **21**, 1064(1972).
- 4) Nakamura, H., R. Umakoshi, T. Horikawa, and S. Okazaki, Proc. of the 1973 Symp. on Mech. Beh. of Met., JSMS, 203 (1974).
- 5) 遠藤吉郎, 宮尾義治, 機械学会論文集, **24**, 139, 167 (1958).
- 6) 鶴戸口英善, 大塚尚武, 材料, **22**, 249 (1973).
- 7) SR 128 研究部会資料, No. 190 (1974) 日本造船研究協会
- 8) 石橋 正, “金属の疲労と破壊の防止”, p. 49 (1954) 養賢堂
- 9) 岡崎章三, SR 128研究報告書, No. 160, p. 40 (1972).
- 10) 堀川 武, 中村 宏, 公江茂樹, 機械学会論文集, **40**, 1239 (1974).
- 11) 中村 宏, 田中真一, “機械の疲れ寿命算出法”, p. 154 (1972) 養賢堂