

EPRI エロージョン - コロージョン プログラムの問題点

松村 昌信
広島大学 名誉教授

1. 緒言

EPRI (Electric Power Research Institute) とは米国の電力研究所であり、エロージョン-コロージョン プログラムとは、この研究所が主に高温のボイラ給水中の炭素鋼に発生するエロージョン-コロージョン被害の程度を予測することを目的として開発したコンピュータプログラムである。

昨年の8月に発生した美浜原発熱水管破裂事故について、日本原子力安全・保安院の調査委員会は、本年3月の白書で「事故のあった配管の破損メカニズムについては、いわゆるエロージョン/コロージョンが原因であって、これまでの種々のプラントでの運転経験、実験データ等で得られた知見の範囲内のものであると確認された」と述べた。この見解の背景には、ボイラ給水中における炭素鋼のエロージョン-コロージョンについては、その発生機構から、被害の大きさの予測法や防止対策まで、全てが解決済みとする考えが存在するのではないかと思われる。その中心にあるのが、上記のEPRIコンピュータプログラムである。同じようなコンピュータプログラムが英国、フランス及びドイツにおいても開発されていて、この種のプログラムが世界の炭素鋼および低合金鋼のエロージョン-コロージョン予測法の主流となっている。しかし、これらのプログラムとその周辺については改善を要すると思われる問題点があり、それと美浜の事故との関連について検討したい。なお、EPRIは、エロージョン-コロージョンの正しい呼び方はFAC (Flow Accelerated Corrosion) であると主張している¹⁾。

2. FACの発生機構モデル

EPRIなどの予測プログラムの基礎になったFAC発生機構モデルでは、炭素鋼表面に生成した保護性酸化皮膜層の表面部が鉄イオンへ還元され、それが流れの沖合に向かって移動して行く物質移動過程が律速段階であると考えられている。すなわち、次の物質移動速度式において、物質移動係数 K が配管部品内の流れの速度や乱れの程度に依存し、それが高い場所で減肉速度が高くなる。 C 、 C_b はそれぞれ皮膜表面および沖合の鉄イオン濃度であり、それらの差である濃度勾配も物質移動速度に、延いてはFAC速度に関与する。

$$dm/dt = K(C - C_b) \quad (1)$$

EPRIの研究プロジェクト (NO. RP 1958-1) がその編集に関与している ASMEの「火

力発電システムにおける水管理技術ハンドブック」の第9章では²⁾、このコンピュータープログラムの基礎となったFAC機構モデルの重大な欠陥が指摘されている。すなわち、炭素鋼の表面を覆うマグネタイト (Fe_3O_4) 層が、2価の鉄イオン Fe^{2+} となってその外表面から溶け出す反応(式(2))は還元反応であるので、腐食の原理によるとそれと等しい速度の酸化反応が必要である。それには鉄の溶解反応(式(3))しか存在しない。すると、このアノード反応によって鉄イオン Fe^{2+} が溶出するので、そこにも減肉が発生することになる。しかし、このモデルでは減肉をマグネタイト層の還元溶出のみに帰している。この点は適切ではない、と述べている。



このモデルにはその他にも疑義があるように思える。すなわち、式(2)の反応が定常的に進行するためには、マグネタイトを定常的に補給する反応が必要であるが、それには式(2)の逆方向反応と、式(4)の反応しかない。これらの反応が、式(2)の反応と同時に進行することは熱力学的に不可能な筈である。

3. エロージョン-コロージョン被害の特徴

柳田と小林が行った調査によると³⁾、炭素鋼管に発生するエロージョン-コロージョンの減肉速度は、通常で4 mm/y程度、最大では9 mm/yに達する。このような高い減肉速度を式(1)で説明するのは難しい。また、現場の経験によると、炭素鋼管に発生する被害のもう一つの顕著な特徴は偶発性である。例えば、全く同じ環境条件で運転されていた全く同じ構造の3系列のボイラのうち、1系列だけが突然破裂事故を起こしたが、他の2系列のボイラの当該の箇所には全く変化が生じていなかったという事例がある。EPRIのFAC速度予測プログラムは、このような言わば離散型のエロージョン-コロージョンの挙動を予測するには不十分ではないかと思われる。何故なら、この種のプログラムは式(5)のような減肉速度(CR)の推算式を想定し、この推算式を構成する、諸因子の影響の度合いを表す関数 $F_1, F_2 \dots$ を、現場のデータの平均値から構築しているからである¹⁾。

$$\text{CR} = F_1(\text{T}) \cdot F_2(\text{AC}) \cdot F_3(\text{MT}) \cdot F_4(\text{O}_2) \cdot F_5(\text{pH}) \cdot F_6(\text{G}) \cdot F_7(\alpha) \quad (5)$$

例えば、ある同一温度で運転されていた、同じような配管部品の4箇所での減肉速度

のデータがそれぞれ 10, 0.2, 0.05, 0 mm/y であった場合、その箇所の、その温度における減肉速度はこれらの算術平均の 2.6 mm/y と決定される。他の温度についても同様に平均減肉速度が算出され、それらに基づいて温度の影響関数 $F(T)$ が構築されるならば、データの数が多きほど温度の影響は Fig. 1 のように滑らかな連続関数で表され、いわば統計的な平均化処理によって、10 mm/y という異常に高い減肉速度も、それが 4 回に一回しか起きないという偶発性も、共に隠されてしまう可能性がある。

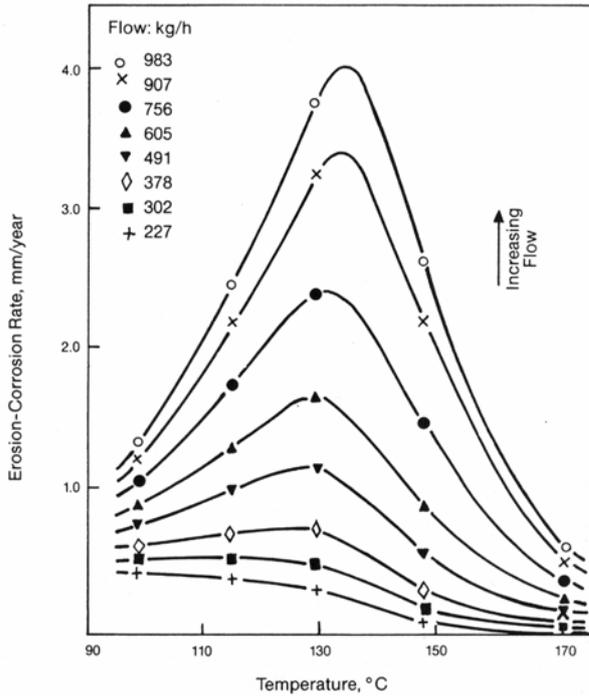


Fig.1 Effect of temperature on erosion-corrosion rate.

が進む (Fig. 2)。不動態化が全く生じなかった場合は、炭素鋼表面がマグネタイト層で均一に覆われ、酸素拡散限界電流密度に近い減肉速度 (0.05 mm/y 程度) になるであろう。またこのとき、流動条件や環境条件の差異によって狭い表面のアノード反応が局部的に加速されれば、

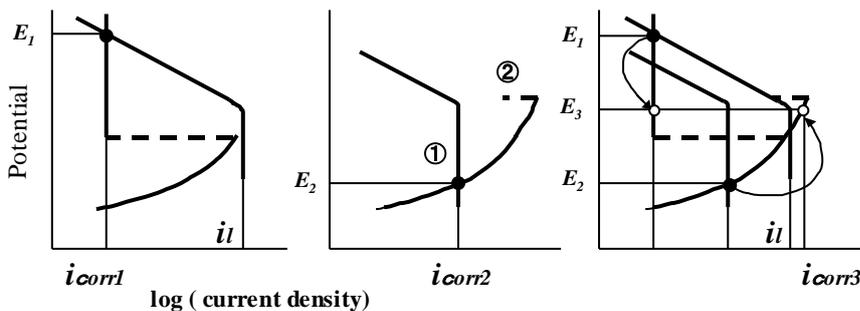


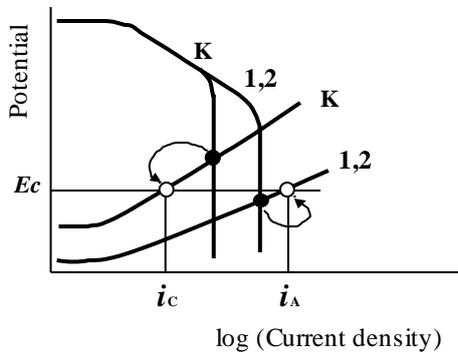
Fig.2 Macro-cell corrosion originated with passivation.

これに対して、エロージョン-コロージョンを不動態化の有無を伴うマクロセル腐食と考えると⁴⁾、異常に高い減肉速度も、偶発性も、共に簡単に説明できる。先ず、炭素鋼表面の全域が不動態化されれば、減肉速度は実質的に 0 となる。つぎに、諸条件の僅かな差異、例えば放熱による温度の低下、渦の底部などにおける溶存酸素の供給不足などによって、不動態化されなかった表面が局部的に取り残された場合は、その部分をマクロアノード、周辺をマクロカソードとするマクロセルが形成され、マクロアノードの相対面積が小さいほど高い電流密度、すなわち高い減肉速度で、例えば 10 mm/y で、腐食

的に加速されれば、マクロセルが形成され (Fig 3)、全面均一腐食のときよりは高い速度 (例えば 0.2 mm/y) で減肉が進む。

このマクロセル腐食機構に基づくと、Fig. 1 のような温度

Erosion-corrosion



Flow velocity difference corrosion

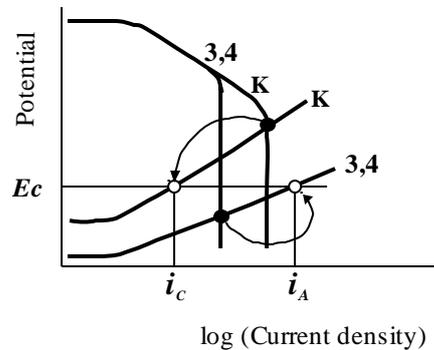


Fig.3 Macro-cell corrosion originated without passivation.

の影響関数が得られた理由は次のように説明される。不動態化の臨界温度が存在する130~140℃付近では、僅かでも温度分布があると上記のような不動態化を伴うマクロセルが容易く発生する。したがって、異常

に高い減肉速度の発生頻度が高く、平均化されてもこの温度域の減肉速度は高くなる。この臨界温度より充分高い温度では、流動状態に多少の差異があっても全面が不動態化される。また、充分低い温度では全く不動態化されず、全面にマグネタイトが生じる。従ってどちらの場合も、不動態化を伴うマクロセルが発生する確率は下がり、異常に高い減肉速度は発生し難くなる。これを統計処理すると臨界温度から遠ざかるほど減肉速度が低下することになり、その結果、不動態化の臨界温度域で減肉速度がピークを持つ山形の影響関数が得られた、と説明できる。

EPRIのプログラムでは、Fig. 1に示された山形分布をマグネタイトの溶解度の温度依存性に帰している。同一構造の酸化物について、このような溶解度の温度依存特性を熱力学的に説明することは難しい。

4. FACの防止対策

本稿の冒頭に取り上げたASMEハンドブックでは、FACの発生防止対策として、流速や乱れを抑えるための管径や装置の構造の変更が不可能である場合は、耐食性に優れた、クロムを2 wt%以上の含む低合金鋼を構造材料に用いること、環境側条件の改善策としては、溶存酸素濃度(DO)やpHの上昇を推奨している。

これらの対策の内、AVTボイラ給水のpHを9.5程度に上昇させることを推奨する根拠はFig. 4である¹⁾。確かに、この図の縦軸の腐食速度(対数)は、いずれの鋼種においてもpH9以下の棚値からpH10付近の極めて低い値に向かって急速に落ち込んでいて、pH9.5における減肉速度はpH9.0の1/20程度に低下している。しかし、このデータは、試験表面における流れに乱れや流速分布のない条件で得られた結果であり、pH10における極めて低い腐食速度は、試験表面全域がヘマタイトに覆われたためと思われる。すなわち、マクロセルは形成されていないと思われる。複雑な流れの存在する実機においてpH9.5のボイラ水を用いると、流速差のためにマグネタイト/ヘマタイトのマクロセ

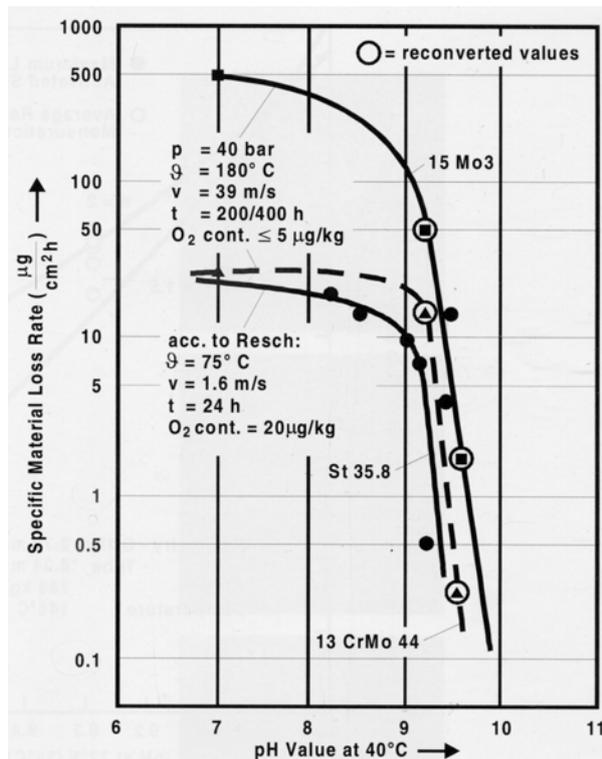


Fig.4 Effect of pH on corrosion rate of steel.

ルが形成され、その結果pH9のそれよりほかに高い速度で減肉が進む可能性が高い。結局、実機における減肉速度に及ぼすpHの影響関数は、Fig.1の温度の影響のそれに酷似した、pH9.5付近にピークを持つ山形になると思われる。

一般の自家用火力発電にも用いられている大型貫流ボイラの内、付設の機器に銅合金が使用されている機種では、そこに腐食の被害が発生する虞があるので、ボイラ給水のpHを9.5まで上げることはできない。そのため止む無くpH9.3付近でボイラ給水管理を行うことがある。しかし、pH9.3も9.5と同様にマクロセル形成の危険域にあり、高い減肉速度の発生は抑えきれない筈である。もし、既にこのような対策(pH9.0からpH9.3への変更)を行ったボイラがあれば、pHを変更した後の減肉速度の挙動を公表して頂きたい。

DOの上昇は酸素拡散限界電流密度を上昇させる。Cr含有量の増加はフラード電位を低下させる。どちらの場合もpHの上昇と同じように鋼の不動態化を促進するので、これらの対策は静止液中の全面均一腐食については減肉速度を大幅に低下させる効果があると思われる。しかし、130~140°Cの流動液については、不動態化の有無を伴うマクロセルが形成される虞があるので、これらのパラメーターの上昇は不動態化される範囲を増大させる分だけ、異常に高い減肉速度の発生を促す可能性がある。すなわち、もし局部的に流速が低い場所で、酸素の供給が不十分であるために不動態化されなかった表面が少しでも残っていると、その場所と周囲の広い不動態化表面との間にマクロセルが生じ、マクロカソードの面積が広い分だけ大きなマクロ電流が流れて減肉速度が急上昇することが予測される。このことは実験室での試験では既に確かめられている^{5,7)}。

5. 結言

EPRIの考えるFACのプロセスには、不動態化とマクロセル腐食が欠けているのではないと思われる。もし、これらの要因が考慮されたら、諸因子の影響の機構説明に一貫性が、また、発生機構、予測法、予防対策の間に一貫性が賦与されることであろう。

参考文献

- 1) “Flow-Accelerated Corrosion in Power Plants”, EPRI & EDF (1996).

- 2) “The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems”, P. Cohen Ed., Sponsored by The ASME R & T Committee. EPRI RESEARCH PROJECT NO.RP 1958-1.
- 3) 柳田、小林：「圧力設備（配管）のエロージョン/コロージョンの損傷事例と腐食速度の解析」、高圧ガス、**36**, 720-728 (1999).
- 4) 松村、矢吹：「エロージョン - コロージョンと流速差腐食とその予防対策」、火力原子力発電、No.582, Vol. 56 , 192-203 (2005).
- 5) 大国、矢吹、松村、丸亀：「AVT ボイラ給水の pH 上昇は防食に有効か」、材料と環境、**50**, 386-389 (2001).
- 6) 矢吹、初蔵、松村、丸亀：「ボイラ給水流動下で生じる溝状腐食」、材料と環境、**52**, 86-91 (2003).
- 7) 矢吹、初蔵、松村、丸亀：「高温高圧純水流動下における低合金鋼の腐食」、材料と環境、**52**, 53-57 (2003).