

## 第6章 動的腐食を考慮した摩耗モデルの構築及び 配管減肉現象の評価

### 6.1 緒言

第3章から第5章までの実験結果から、インパクトフレッシング摩耗における動的腐食に対し、水温等の環境因子が強く影響していることが確認された。また酸化時間依存性が見られ、金属の酸化則<sup>1)</sup>に従った腐食が生じていることが示唆された。よって純水中においても金属表面の酸化・腐食が無視できないことは明らかである。

一般的に金属材料は、純水中においては電気伝導度の低さから金属材料の溶出、つまり腐食が生じにくい環境とされ、摩耗試験等では機械的作用が支配的な摩耗が生じていると考えられてきた<sup>2)</sup>。また、原子力プラントの冷却系配管等においても冷却水はきわめて純水に近い、またはヒドラジン添加等の揮発性物質処理(All Volatile Treatment, AVT)やりん酸塩処理により高pHに保たれ、溶存酸素濃度が5ppb未満に設定される場合もある<sup>3)</sup>。このような水環境かつ二相流などの管壁に対し一定以上の応力が加わる動的な環境下において腐食の影響が無視できないとすれば、高精度な配管減肉予測においてそれらの定量化は急務である。

本章ではインパクトフレッシング摩耗試験において機械的作用を一定とするため、振動周期を変化させず一定時間動作を停止させたインパクトフレッシング試験を行うことで、動的腐食の酸化時間依存性を検討する。これにより、摩擦により露出した新生面の腐食(動的腐食)特性についてより厳密な検討が可能であると考えられる。また従来の金属の酸化則<sup>1)</sup>と腐食摩耗式<sup>4-5)</sup>から摩耗モデルを構築し、高温純水中における腐食摩耗における機械的作用及び化学的作用の定量化を試みる。

## 6.2 摩耗モデル

腐食環境における摩耗，すなわち腐食摩耗の総摩耗深さ  $T$  は，前述のように（第1章及び第5章）以下のように表される<sup>4-5)</sup>。

$$T = W_0 + C_0 + \Delta C_w + \Delta W_c \quad (1.2)$$

インパクトフレッティングによる純粋な機械的作用である  $W_0$  (Fig. 6.1, ①) は，サイクル数を  $N$ ，衝突頻度を  $f$ ，総時間を  $t$ ，衝突一回あたりの摩耗深さを  $a$  とすれば，

$$W_0 = aN = aft \quad (6.1)$$

で表され，摩耗深さは衝突回数  $N$  に比例する。 $W_0$  による摩耗のみが生じた場合，Fig. 6.2(a)のように摩耗が進行するものと考えられる。

次に， $\Delta C_w$  は酸化皮膜の機械的剥離により新生面が露出した際の金属イオンの溶出の繰り返しで生じる摩耗深さと考えられる (Fig. 6.1, ③, ④)。ここで，総時間  $t$  において  $N$  回の衝突が生じると考えると，新生面の酸化時間  $\tau$  は衝突から再衝突までの時間であるから，以下のように示される。

$$\tau = \frac{t}{N} = \frac{1}{f} \quad (6.2)$$

ここで，第5章から新生面の腐食は金属の酸化則<sup>1)</sup>に従っていると考えられる。この酸化則は，酸化時間  $\tau$  に比例する直線則，酸化時間の0.5乗に比例する放物線則，対数的に皮膜厚さが成長する対数則などがある。これらは，表面で形成されるスケールの保護性により決定される。化学反応速度定数を  $k$ ，酸化膜厚さを  $d$  で表すと，金属の酸化則は以下のように表される。

$$d = k\tau^\alpha \quad (6.3)$$

新生面の腐食が上式に従い， $N$  回繰り返されることで  $\Delta C_w$  に相当する摩耗深さが得られる。よって  $\Delta C_w$  は以下のように表すことができる。

$$\Delta C_w = k\tau^\alpha N = kf^{-\alpha} N = kf^{1-\alpha} t \quad (6.4)$$

ここで鉄鋼等の酸化は一般的に放物線則に従うとされ、式(6.3), (6.4)の指数 $\alpha$ は0.50とされる。放物線則は、金属イオンあるいは酸化物イオンの酸化物中の移動が律速段階になり、反応速度が酸化皮膜厚さに反比例するとき成立する<sup>3)</sup>。よって $\Delta C_w$ による摩耗は Fig.6.2(b)のように進行するものと推測される。また、この金属の酸化則における化学反応定数 $k$ は、熱活性化過程と見なせるので Arrhenius の式に従うとし、頻度因子を $A_0$ 、活性化エネルギーを $Q$ 、気体定数を $R$ 、絶対温度を $T_0$ すれば以下のように表すことができる。

$$k = A_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT_0}\right) \quad (6.5)$$

Arrhenius の式では温度の上昇に伴い化学反応定数 $k$ の値が Fig. 6.3 のように Arrhenius 定数 $A_0$ に漸近する。

機械的作用が作用しない場合に得られる摩耗深さ $C_0$  (Fig. 6.1, ⑤) は、全面に生じる腐食深さを示しており、静的腐食における化学反応定数を $k'$ として金属の酸化則に従い以下のように表すことができるが (Fig. 6.2(c))、純水及びステンレス鋼を用いる場合は $k'$ が $k$ よりも小さく、ほぼ無視できるものと考えられる。Fig.5.3.40 の分極曲線からも、SUS304 ステンレス鋼の $C_0$ を示す DPM における不動態域のアノード電流密度は、 $\Delta C_w$ を示す PPM におけるアノード電流密度よりも4オーダー小さい。そのため、本実験では無視する。

$$C_0 = k't^\alpha \quad (6.6)$$

また、生成された酸化皮膜の除去特性に左右される $\Delta W_c$  (Fig. 6.1, ②, ②') は、新生面における金属イオンの溶出による摩耗である $\Delta C_w$ に直接影響を及ぼす。つまり、金属イオンの溶出を律速すると考えられる。よって酸化皮膜除去効率 $\eta$ を与え、これらの相乗作用について考慮する。 $\eta$ は新生面上に生成された酸化物が1度の衝突により除去される割合を示しており、生成された酸化物がすべて除去され、アブレイブ作用等により摩耗が促進される場合 $\eta = 1$  (Fig. 6.1 ②')、酸化物が摩耗痕上に残留する場合は $0 < \eta < 1$ となる (Fig. 6.1 ②)。よって、本研究では以下のように考慮する。

$$\Delta C_w + \Delta W_c = \eta \Delta C_w \quad (6.7)$$

これにより、総摩耗深さ $T$ は以下の式で表される。

## 6. 動的腐食を考慮した摩耗モデルの構築及び配管減肉現象の評価

$$T = aft + \eta kf^{1-\alpha} t = aft + \eta A_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT_0}\right) f^{1-\alpha} t \quad (6.8)$$

ここで、式(6.8)に従い摩耗した場合の模式図を Fig. 6.4 に示す。Fig. 6.4(a)から酸化時間の変化により、一定サイクル数の下では摩耗深さに影響が生じることがわかる。また、Fig. 6.4(b)のように $\Delta W_c$ が低下した場合、インパクトフレティングによる機械的作用により酸化皮膜はすべて除去されず、初期の酸化が生じない。つまり、Fig. 6.4(b)の赤い点線内に示したような放物線則における緩やかな勾配の部分のみに従った腐食が繰り返され、結果的に $\Delta C_w$ が低下すると考えられる。

本章では SUS304 ステンレス鋼水温及び衝突頻度を変化させ実験を行い、その結果から式(6.8)の係数  $a$ ,  $\eta k$ ,  $\eta A_0$ ,  $Q$  の値を求める。そして、分極試験の手法の一つである電位急変法 (PPM) から新生面の溶出特性を検討し、この時の試験片表面の溶出深さを  $\Delta C_w \cdot N^{-1}$  ( $\eta = 1$ ) と考え、式(6.8)における  $\eta$  を求める。これらの電気化学的特性に着目した実験により、高温純水中における SUS304 ステンレス鋼の摩耗に対する化学的影響、すなわち動的腐食特性について検討する。

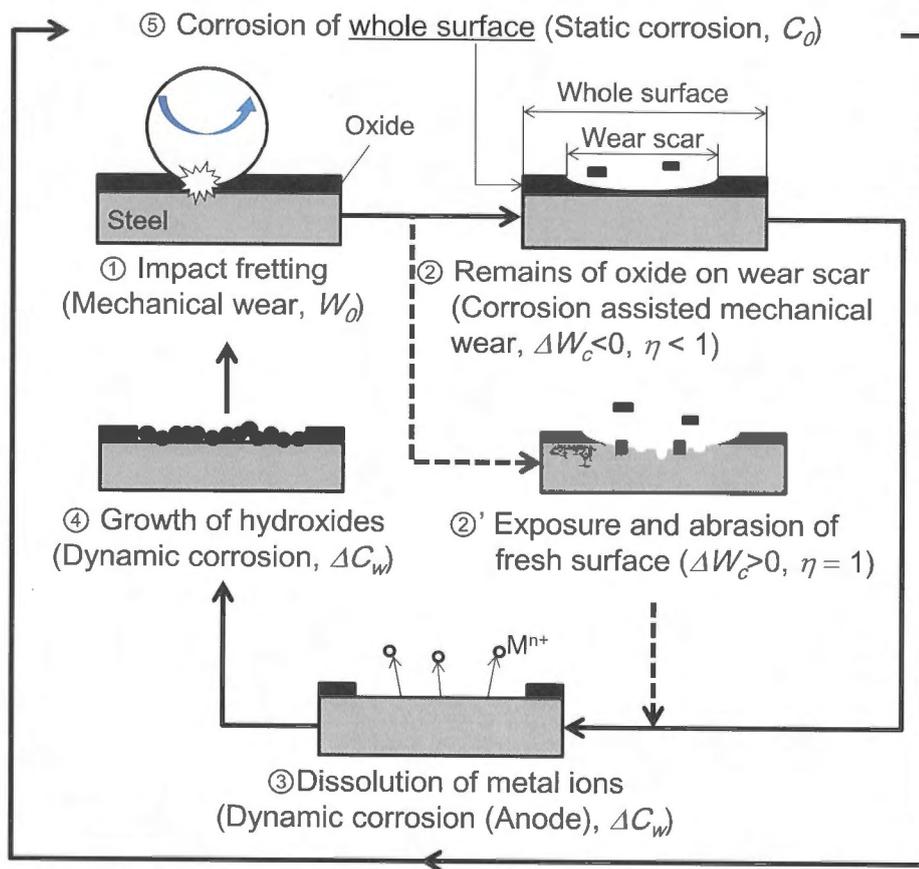
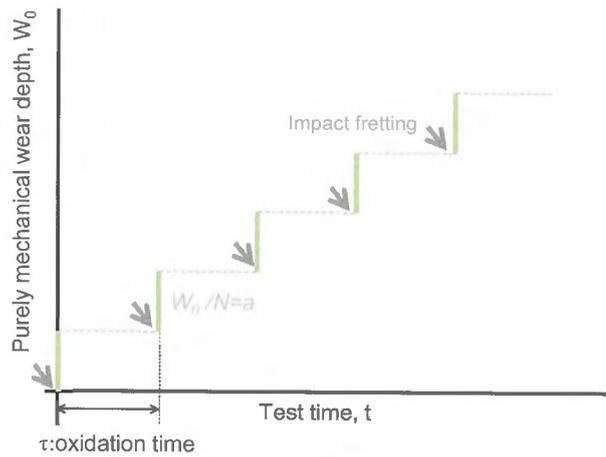
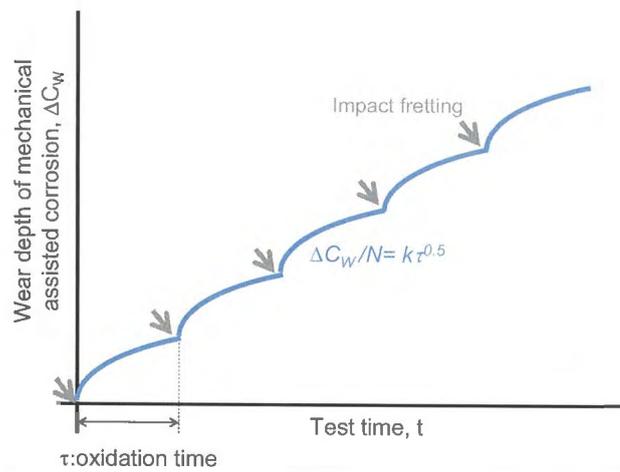


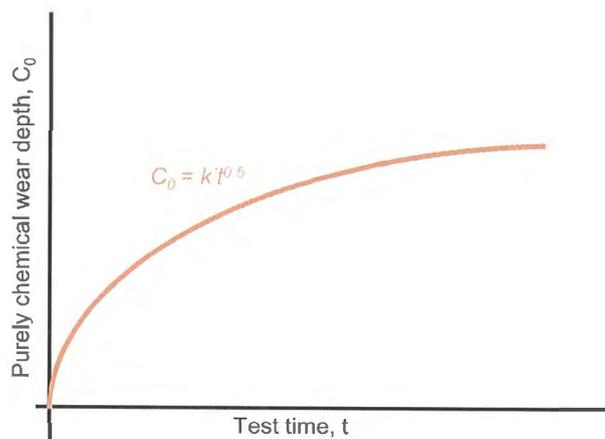
Fig. 6.1 Schematic diagram of corrosive wear process on impact fretting wear



(a) Purely mechanical wear depth  $W_0$



(b) Wear depth of mechanical assisted corrosion (Dynamic corrosion)  $\Delta C_w$



(c) Purely chemical wear depth  $C_0$

Fig. 6.2 Schematic diagram of the corrosive wear model

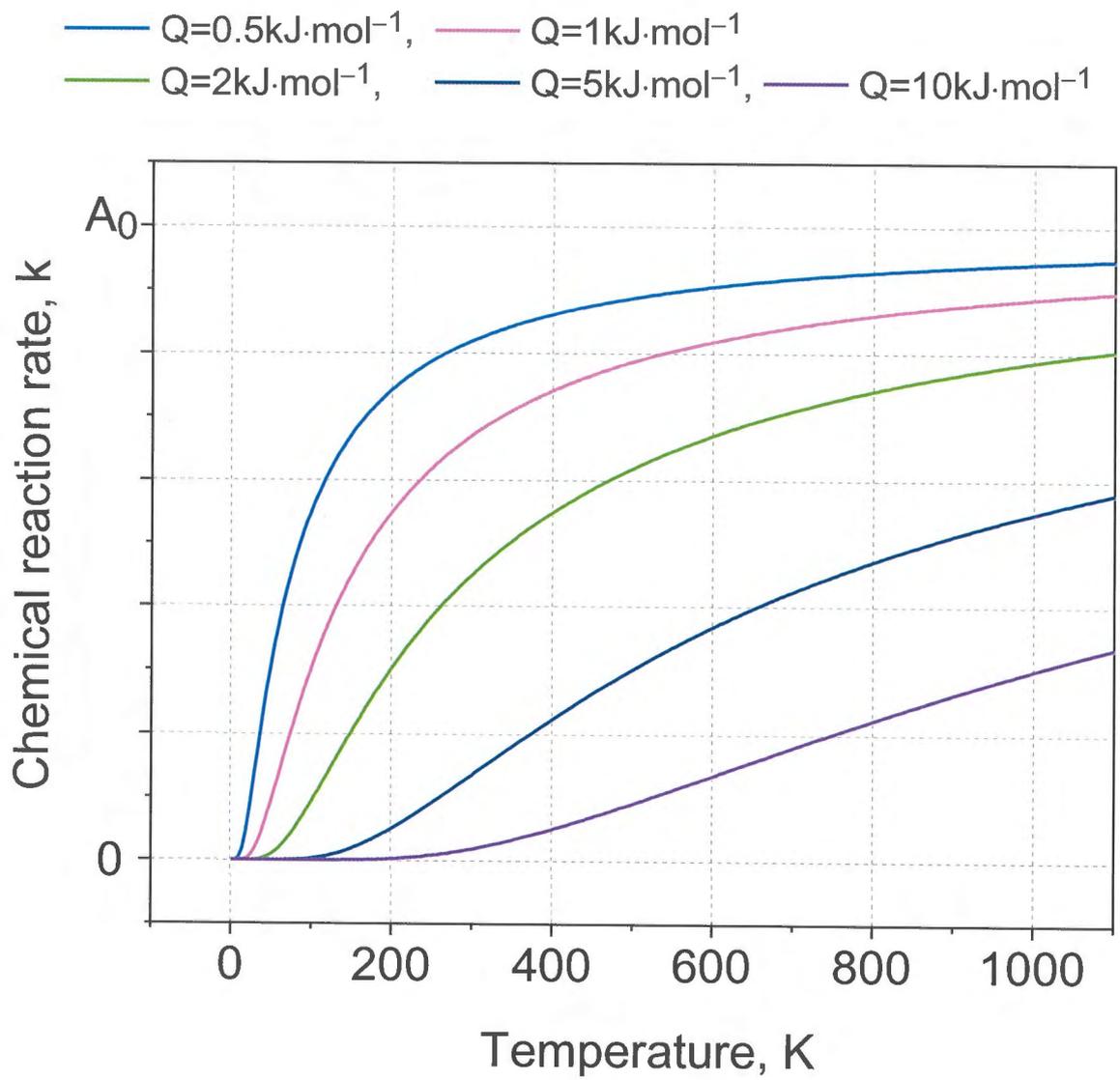
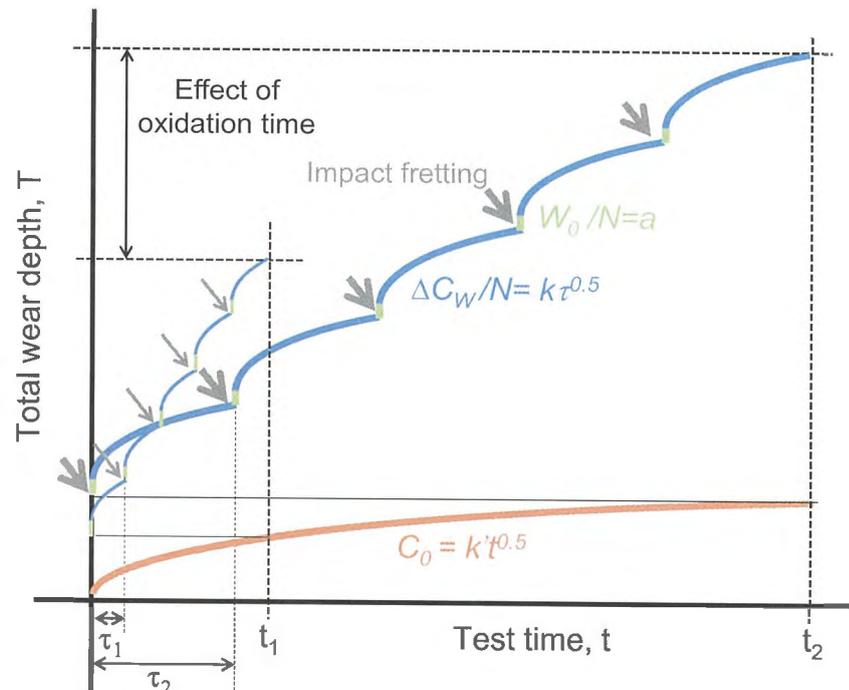
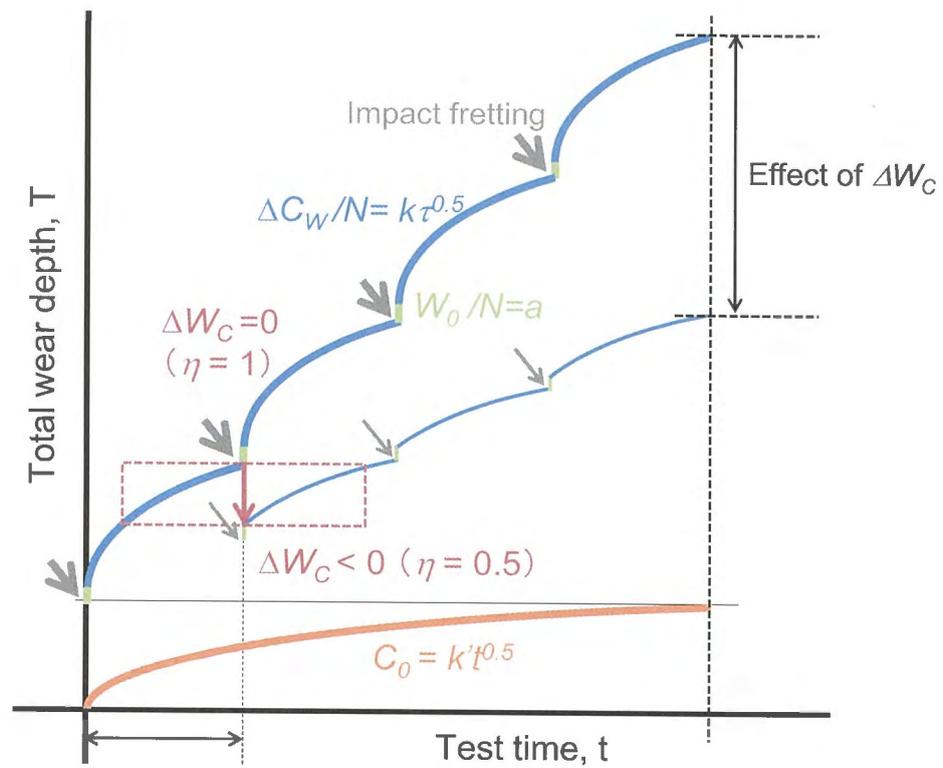


Fig. 6.3 Arrhenius plot



$\tau$ : oxidation time

(a) Effect of oxidation time for a constant cycles



$\tau$ : oxidation time

(b) Effect of chemical assisted mechanical wear  $\Delta W_C$

Fig. 6.4 Schematic diagram of the impact fretting wear model in consideration of dynamic corrosion

### 6.3 実験方法

#### 6.3.1 実験装置及び試験片

実験装置には第2章で示した高温インパクトフレッティング試験装置及び第3章で示したステンレス鋼のディスク及びアルミナボール試験片を用いる。また、新生面の腐食特性をより詳細に検討するため、PPMによる分極試験を行う。実験装置及び計測システムは第5章で用いたものと同様である。試験片はステンレス鋼のみとした。

#### 6.3.2 実験条件

インパクトフレッティング試験の実験条件を Table 6.1 に示す。試験環境は 0.5MPa の純水中とし、オートクレーブ通過後の純水の電気伝導度は  $1.2 \sim 1.5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  であった。水温は6段階の 30, 50, 80, 90, 100, 130°C とした。また、溶存酸素濃度は 0.01ppm とし、また Z 方向の振動周期は 20Hz で行った。酸化時間のみにについて検討するため、動作を一定時間停止させて実験を行う際の停止時間は 0, 120, 200, 400, 900ms の5段階とした。130°C においては 150ms での追加実験を行った。サイクル数は  $5 \times 10^4$  とし、再実験数は 2 とした。

分極試験における実験条件を Table 6.2 に示す。第5章と同様に硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 溶液を用い、電気ヒーターにより 30, 40, 50, 60°C の4段階で、PPM で生じる電気量に対する水温の影響について検討する。また、純水中の新生面の腐食特性の検討のため、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液の濃度の影響についても  $0.001 \sim 0.2 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  の7段階で実験を行う。

Table 6.1 Experimental conditions for impact fretting wear test

Water pressure, MPa	0.5
Water temperature, °C	30, 50, 80, 100, 130
Dissolved oxygen, ppm	0.01
Impact load, N	3
Amplitude in X direction, $\mu\text{m}$	50
Frequency, Hz	X:10 , Z:20
Latency time, ms	0, 120, (150), 200, 400, 900
Number of cycles	50,000
Number of experiments	2
Electrical conductivity, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1.2 ~ 1.5

Table 6.2 Experimental conditions for electrical polarization test

Water temperature, °C	30, 40, 50, 60
Solution	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ aq.
Solution concentration, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2
Electrical conductivity, $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	0.24, 0.50, 1.1, 2.2, 9.0, 16, 29
Duration of cathode treatment, min	10
Sweep rate, $\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$	3,000,000 ( $50\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ )
pH	7.0
Sampling rate, Hz	44,100

## 6.4 実験結果及び考察

### 6.4.1 インパクトフレッティング摩耗における酸化時間依存性の検証 及びモデル解析による配管減肉現象の評価

前章では Fig. 6.5 のように振動周期の調整により試験片同士の接触時間を変化させ実験を行った。しかし振動周期を変化させた場合試験片同士の衝突及び摺動速度にも変化が生じ、摩耗における機械的作用が変化してしまう可能性がある。よって、インパクトフレッティングの振動周期を一定としたまま、2回の衝突（X方向が1往復）毎に一定時間動作を停止させ、インパクトフレッティングに摩耗試験を行った。試験時のZ方向の力と時間の関係を Fig. 6.6 に示す。これによれば指定した停止時間ごとに  $f_z=20\text{Hz}$  で2回の衝突が生じているのがわかる。

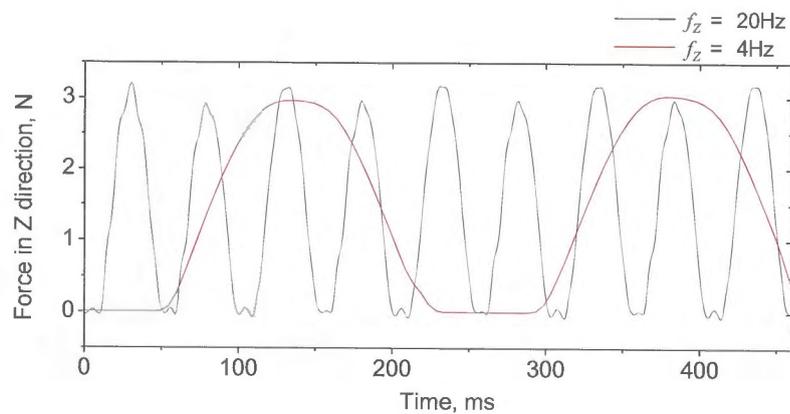


Fig. 6.5 Non-contact time and frequencies in Z direction

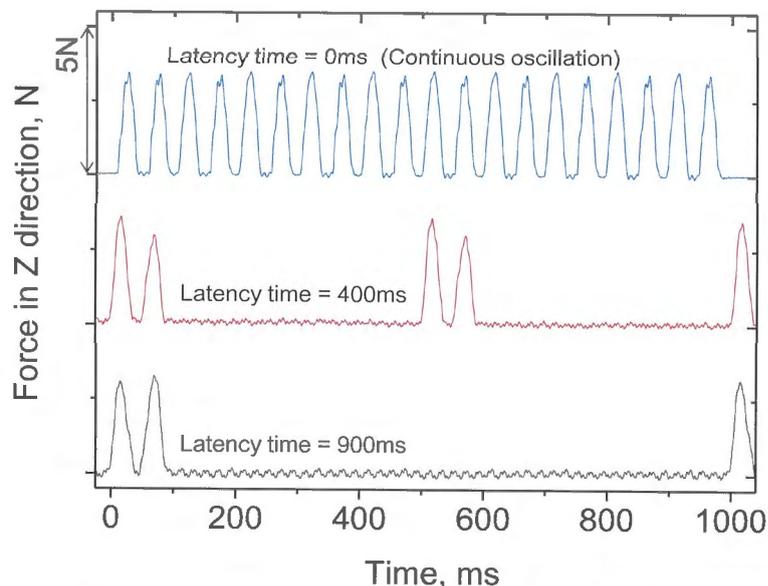


Fig. 6.6 Latency time in the impact fretting wear test

## 6. 動的腐食を考慮した摩耗モデルの構築及び配管減肉現象の評価

### 6.4 実験結果及び考察

ここで、本項の実験結果は  $f_z=20\text{Hz}$  で 2 回の衝突毎に一定の停止時間が与えられている。つまり、1 サイクル中における 1 回目の衝突時と 2 回目の衝突時の酸化時間が異なる。よって腐食摩耗における酸化時間  $\tau$  の影響について厳密に評価する場合、得られる摩耗深さを以下のように 2 つに分けて考慮する必要がある。

① 設定した停止時間後（1 回目）の衝突による摩耗深さ

② 停止時間 0ms（2 回目）の衝突による摩耗深さ

ここで総摩耗深さ  $T$  は、停止時間 0ms における摩耗深さを  $T_0$  (②)、酸化時間を  $\tau_0$ 、各停止時間後の摩耗深さを  $T_X$  (①)、酸化時間を  $\tau_X$  とおけば、

$$T = \frac{1}{2} \{ 2aN + \eta k (\tau_0^\alpha + \tau_X^\alpha) N \} = \frac{1}{2} T_0 + \frac{1}{2} T_X \quad (6.9)$$

と表すことができる。よって本章では停止時間 0ms 時の摩耗深さの半分を、1 サイクルにおける 2 回目の衝突による摩耗深さ (② =  $T_0/2$ ) とし、それを各実験結果から減算した 1 回目の衝突による摩耗深さ (① =  $T_X/2$ ) から評価する。

酸化時間  $\tau_X$  は第 5 章 5.3.1 項(c)で求めたように接触半径を考慮した摩耗痕中心部における酸化時間を算出し、得られた 1 回目の衝突における酸化時間の一覧を Table 6.3, 1 回目の衝突による摩耗深さと酸化時間の逆数  $f_r$  の関係を Fig.6.7 に示す。これにより酸化時間の増加とともに摩耗深さが増加しているのは明らかであり、機械的作用が一定の下でも動的腐食である  $\Delta C_W$  の影響が確認された。

Table 6.3 Latency time and non-contact time on the center of wear scar

Frequency in Z direction $f_z, \text{Hz}$	Latency time ms	Non-contact (oxidation) time $\tau_r, \text{ms}$	Reciprocal oxidation time $f_r, \text{s}^{-1}$
20	900	920	1.1
20	400	420	2.4
20	200	220	4.7
20	150	170	6.1
20	120	130	7.5
20	0	17	59

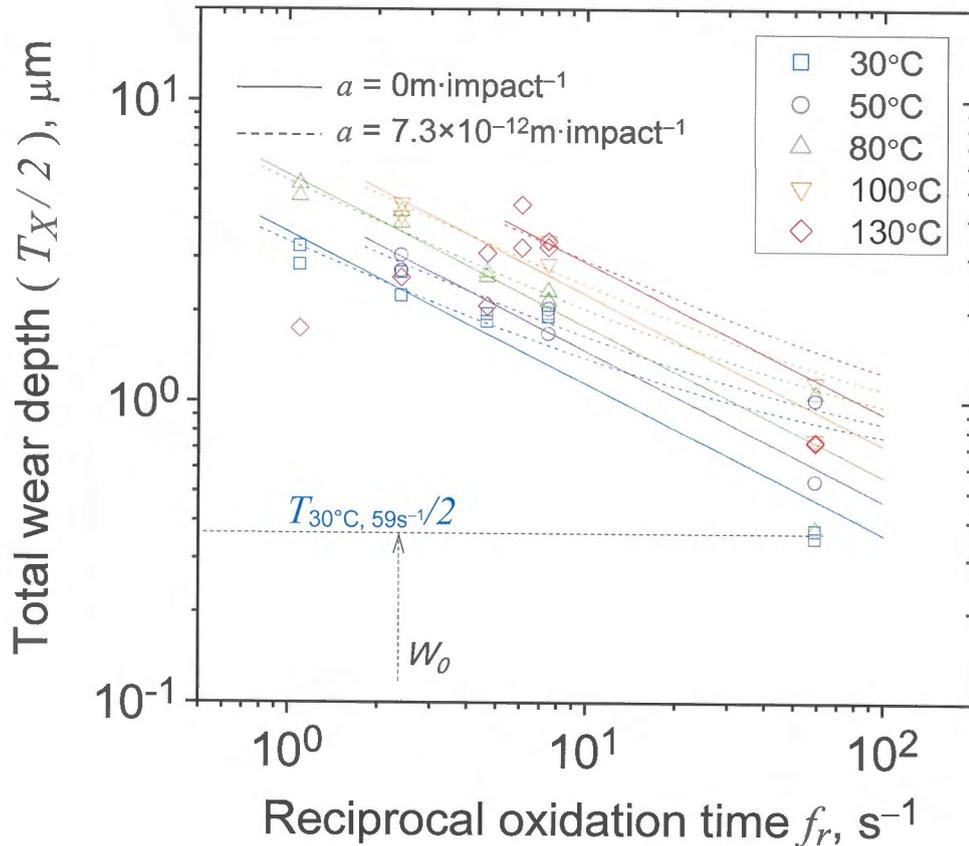


Fig. 6.7 Relationships between reciprocal latency (oxidation) time  $f_r$  and total wear depth  $T_X/2$  of SUS304 steel disks

次に実験結果より式(6.8)の各項の係数の値を求め、摩耗に対する動的腐食の影響について検討する。まず機械的作用である式(6.8)の第一項( $W_0$ )について、本章ではサイクル数  $N$  が一定であるため、各条件における  $W_0$  は一定となる。また化学的作用を示す式(6.9)の第二項( $\eta\Delta C_w$ )によれば、酸化時間が最も短く( $\tau_r = 17\text{ms}$ ,  $f_r = 59\text{s}^{-1}$ )、水温が低い( $30^\circ\text{C}$ )条件で化学的作用が最も小さくなる。すなわち、本章において機械的作用  $W_0$  の割合が最も大きな摩耗となる。よって Fig. 6.7 に示すように、 $W_0$  の範囲は " $0 < W_0 < T_{30^\circ\text{C}, 59\text{s}^{-1}}/2$ " となる。ここで  $T_{30^\circ\text{C}, 59\text{s}^{-1}}/2$  は、2 回行った実験の平均値 ( $0.37\mu\text{m}$ ) とした。これにより得られる衝突 1 回あたりの機械的作用による摩耗深さ  $a$  の範囲は  $0 < a < 7.3 \times 10^{-12} \text{m} \cdot \text{impact}^{-1}$  となる。そして、 $30 \sim 130^\circ\text{C}$  の実験結果に対し  $a$  が最大及び最小の場合それぞれの化学的作用の大きさを、摩耗モデルに近似することで算出する。ここで、酸化皮膜除去効率  $\eta$  について本章で求めることは困難であるため、化学的作用である式(6.8)第二項の係数は  $\eta k$  とする。つまり、機械的作用のパラメータである  $a$  の範囲を定義し、それに対応する化学的作用  $\eta k$  の範囲を求める。式(6.8)において  $a$  が最大 ( $a = 7.3 \times 10^{-12} \text{m} \cdot \text{impact}^{-1}$ ) の時、 $\eta k$

## 6. 動的腐食を考慮した摩耗モデルの構築及び配管減肉現象の評価

### 6.4 実験結果及び考察

は最小となり、逆に  $a$  が最小 ( $a = 0\text{m}\cdot\text{impact}^{-1}$ ) の時  $\eta k$  は最大をとる (Fig. 6.8). この  $a$  と  $\eta k$  の範囲から、高温純水中のインパクトフレッティング摩耗における化学的作用の影響度を検討する.

本研究の環境及び材料においては放物線則<sup>1)</sup>に沿った酸化が生じたと考え、指数  $\alpha$  を 0.50 として計算し、得られた値を Table 6.4 に示し、Fig. 6.7 に近似曲線をプロットした. Table 6.4 によれば、得られた近似の適合度を示す  $R^2$  値は 0.80~0.95 と良好な値をとり、無理のない近似であることがわかる. よって、高温純水中におけるインパクトフレッティング摩耗は酸化皮膜の拡散律速により酸化が進行し、生成した酸化皮膜の機械的剥離が繰り返されることで摩耗が進行したと推測される. さらに、 $\eta k$  は水温に対して増加する傾向が見られたため、Fig. 6.9 のようにプロットした. この Fig. 6.9 は縦軸を自然対数、横軸を絶対温度の逆数とし、直線近似により得られた傾き及び切片は式(6.5)の Arrhenius の式における活性化エネルギー  $Q$  及び Arrhenius 定数  $A_0$  に相当する. ここでは酸化皮膜除去効率  $\eta$  は一定と仮定し、気体定数  $R$  は  $8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  として  $Q$  及び  $A_0$  を算出した. 得られた値を Table 6.5 に示す. 得られた活性化エネルギー  $Q$  は  $9\sim 10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  程度を示し、これは腐食反応の律速過程となる水溶液中のイオン拡散の活性化エネルギー<sup>6)</sup>と同等である.

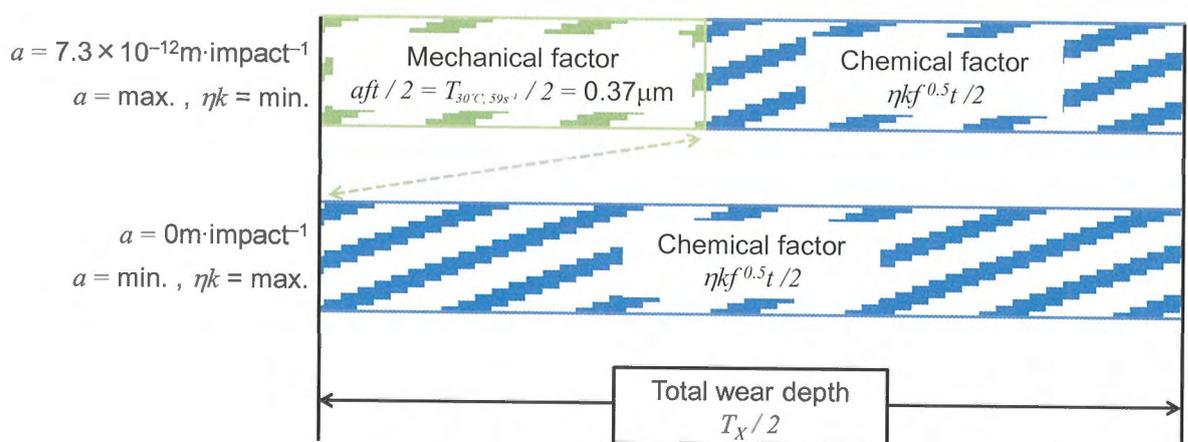


Fig. 6.8 Schematic diagram of the range of mechanical factor and chemical factor

6. 動的腐食を考慮した摩耗モデルの構築及び配管減肉現象の評価

6.4 実験結果及び考察

Table 6.4 Approximation results by the corrosive wear equation

Temp., $T_0$ °C	Mechanical factor, $a$ $10^{-12} \text{ m} \cdot \text{impact}^{-1}$	Chemical factor, $\eta k$ $10^{-12} \text{ m} \cdot \text{s}^{-0.5} \cdot \text{impact}^{-1}$	$R^2$
30	0	72	0.80
30	7.3	61	0.86
50	0	93	0.92
50	7.3	78	0.95
80	0	110	0.95
80	7.3	100	0.95
100	0	140	0.91
100	7.3	130	0.93
130	0	180	0.90
130	7.3	160	0.85

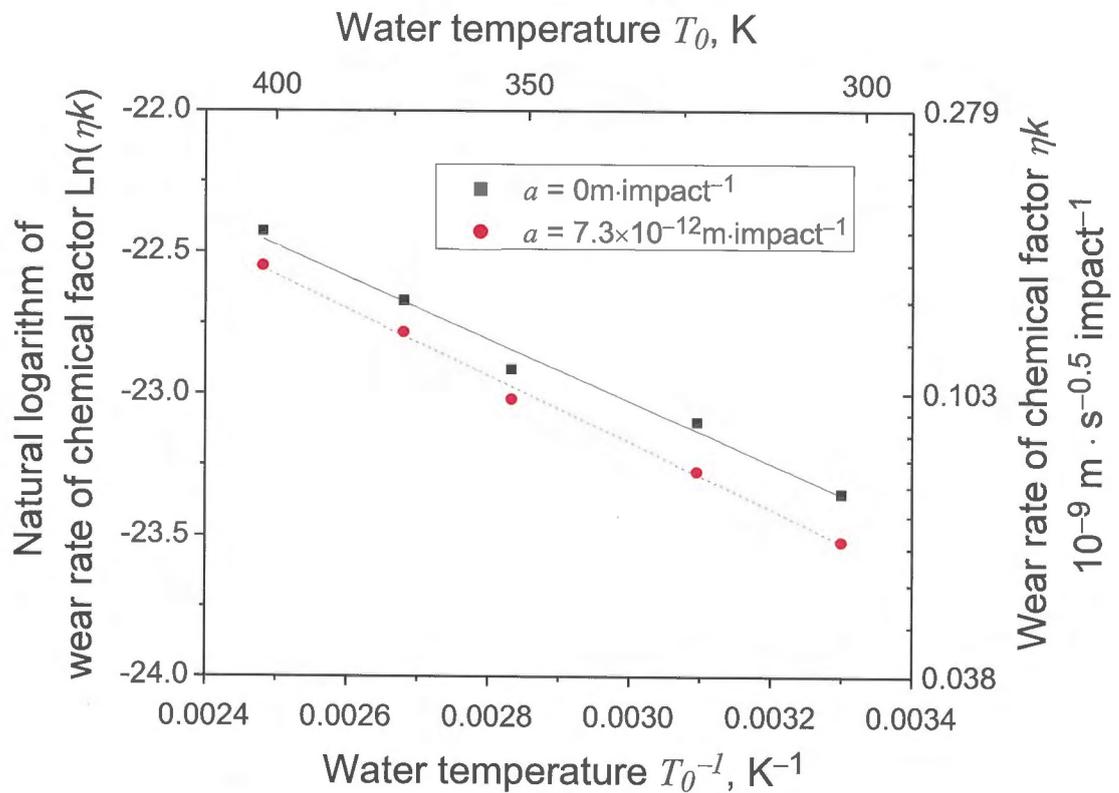


Fig. 6.9 Approximation curves for Arrhenius law

Table 6.5 Approximation results by Arrhenius law

$a$ $10^{-12} \text{ m} \cdot \text{impact}^{-1}$	$\eta A_0$ ( $\eta = \text{const.}$ ) $10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-0.5} \cdot \text{impact}^{-1}$	$Q$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$R^2$
0	2.7	9.1	0.98
7.3	3.0	9.8	0.99

1 衝突あたりの機械的作用による摩耗深さを示す  $a$  の値は、最大で  $7.3 \times 10^{-12} \text{m} \cdot \text{impact}^{-1}$  と原子径 (約  $2.5 \times 10^{-10} \text{m}$ ) よりも非常に小さい。よって本章の機械的作用  $W_0$  による摩耗は、平均して約 34 サイクルに一度、1 原子層が除去されるようなマイルドな摩耗であることを示唆している。

また、Table 6.6 の実験結果及び近似結果の一覧を見ると、水温  $130^\circ\text{C}$  における実験結果において酸化時間 220ms から摩耗深さが低下する傾向がある。これは一定以上の酸化時間により酸化皮膜が厚く堆積し、それらが摩耗を低減させた ( $\Delta W_c$  が低下した) ものと考えられる。前項の実験結果では 110ms 以上の酸化時間で摩耗が低減されており、酸化物が厚く堆積する高温水中では衝突及び摺動中の速度といった機械的作用が無視できないことを示唆している。つまり衝突時の速度の増加により、ディスクに与える機械的エネルギーが増加し、皮膜除去効率  $\eta$  の増加につながったと推測される。

次に、得られた Table 6.4 の  $\eta k$  の値から年間減肉量を算出し、 $f_r$  を衝突頻度としてプロットすると Fig. 6.10 のような曲線が得られる。ここでは磯本ら<sup>7-8)</sup>のウォータージェットによる実験結果を同時にプロットしている。ウォータージェットによる衝突頻度は  $[\text{Hz} \cdot \text{mm}^{-2}]$  と表現されるため、本研究で得られる初期のヘルツの接触円<sup>9)</sup>の面積 ( $4.3 \times 10^{-3} \text{mm}^2$ ) に生じる衝突頻度を算出し、プロットした。これを見ると本研究よりも衝突頻度は 2~4 オーダー高く、機械的作用が支配的な摩耗形態であると考えられる。よって衝突回数だけに減肉深さが比例すると考え、Fig. 6.10 の黒い点線のように傾き 1 の直線でプロットした。実際の原子カプラントにおける減肉率を  $0.1 \sim 10 \text{mm} \cdot \text{y}^{-1}$  程度<sup>10)</sup>と考えると、インパクトフレッシング試験で生じた摩耗率は上記の範囲に一致または非常に近い値をとっていることがわかる。また、この摩耗率はウォータージェットによる直線 (黒の点線) を上回っており、LDI による配管減肉において動的腐食の影響が無視できないことを示唆している。

インパクトフレッシング試験では密閉容器中かつ、ほぼ一定箇所に決められた衝突頻度で摩耗試験が行われており、これまで検討が困難であった化学的影響の検討に特化した試験が行われたと考えられる。また、電力プラント等では流体の湿り度が衝突頻度に関わるパラメータであるといわれている<sup>3)</sup>。よって配管減肉の高精度な予測において、配管温度や湿り度 (衝突頻度) といった化学的作用に影響を及ぼす因子は無視できないといえる。

## 6. 動的腐食を考慮した摩耗モデルの構築及び配管減肉現象の評価

### 6.4 実験結果及び考察

Table 6.6 Parameter values of corrosive wear equation obtained by impact fretting wear test

$T_0$ °C	$\tau$ ms	$f_r$ s <sup>-1</sup>	$T \cdot N^{-1}$ 10 <sup>-12</sup> m·impact <sup>-1</sup>	$a$ 10 <sup>-12</sup> m·impact <sup>-1</sup>	$\eta k$ 10 <sup>-12</sup> m·s <sup>-0.5</sup> ·impact <sup>-1</sup>	$\alpha$	$\eta A_0$ 10 <sup>-12</sup> m·s <sup>-0.5</sup> ·impact <sup>-1</sup>	$Q$ kJ·mol <sup>-1</sup>
30	920	1.1	63	0	66	0.50	2600	9.1
30	920	1.1	63	7.3	58	0.50	2800	9.8
30	420	2.4	51	0	79	0.50	2900	9.1
30	420	2.4	51	7.3	68	0.50	3300	9.8
30	220	4.7	40	0	86	0.50	3200	9.1
30	220	4.7	40	7.3	71	0.50	3400	9.8
30	130	7.5	41	0	110	0.50	4100	9.1
30	130	7.5	41	7.3	92	0.50	4400	9.8
30	17	59	7.3	0	56	0.50	2100	9.1
30	17	59	7.3	7.3	0	0.50	0	9.8
50	420	2.4	73	0	110	0.50	3400	9.1
50	420	2.4	73	7.3	69	0.50	2600	9.8
50	130	7.5	37	0	100	0.50	3000	9.1
50	130	7.5	37	7.3	46	0.50	1800	9.8
50	17	59	16	0	120	0.50	3500	9.1
50	17	59	16	7.3	63	0.50	2400	9.8
80	920	1.1	100	0	100	0.50	2300	9.1
80	920	1.1	100	7.3	97	0.50	2700	9.8
80	420	2.4	81	0	130	0.50	2800	9.1
80	420	2.4	81	7.3	110	0.50	3200	9.8
80	220	4.7	52	0	110	0.50	2500	9.1
80	220	4.7	52	7.3	97	0.50	2700	9.8
80	130	7.5	45	0	120	0.50	2700	9.1
80	130	7.5	45	7.3	100	0.50	1500	9.8
80	17	59	14	0	110	0.50	2400	9.1
80	17	59	14	7.3	54	0.50	2000	9.8
100	420	2.4	86	0	130	0.50	2500	9.1
100	420	2.4	86	7.3	82	0.50	1900	9.8
100	130	7.5	62	0	170	0.50	3200	9.1
100	130	7.5	62	7.3	85	0.50	2000	9.8
100	17	59	19	0	150	0.50	2800	9.1
100	17	59	19	7.3	91	0.50	2100	9.8
130	920	1.1	30	0	32	0.50	480	9.1
130	920	1.1	30	7.3	24	0.50	450	9.8
130	420	2.4	47	0	73	0.50	1100	9.1
130	420	2.4	47	7.3	61	0.50	1100	9.8
130	220	4.7	47	0	100	0.50	1500	9.1
130	220	4.7	47	7.3	86	0.50	1600	9.8
130	170	6.1	72	0	180	0.50	2700	9.1
130	170	6.1	72	7.3	160	0.50	2900	9.8
130	130	7.5	62	0	170	0.50	2600	9.1
130	130	7.5	62	7.3	150	0.50	2700	9.8
130	17	59	19	0	150	0.50	2200	9.1
130	17	59	19	7.3	91	0.50	1700	9.8

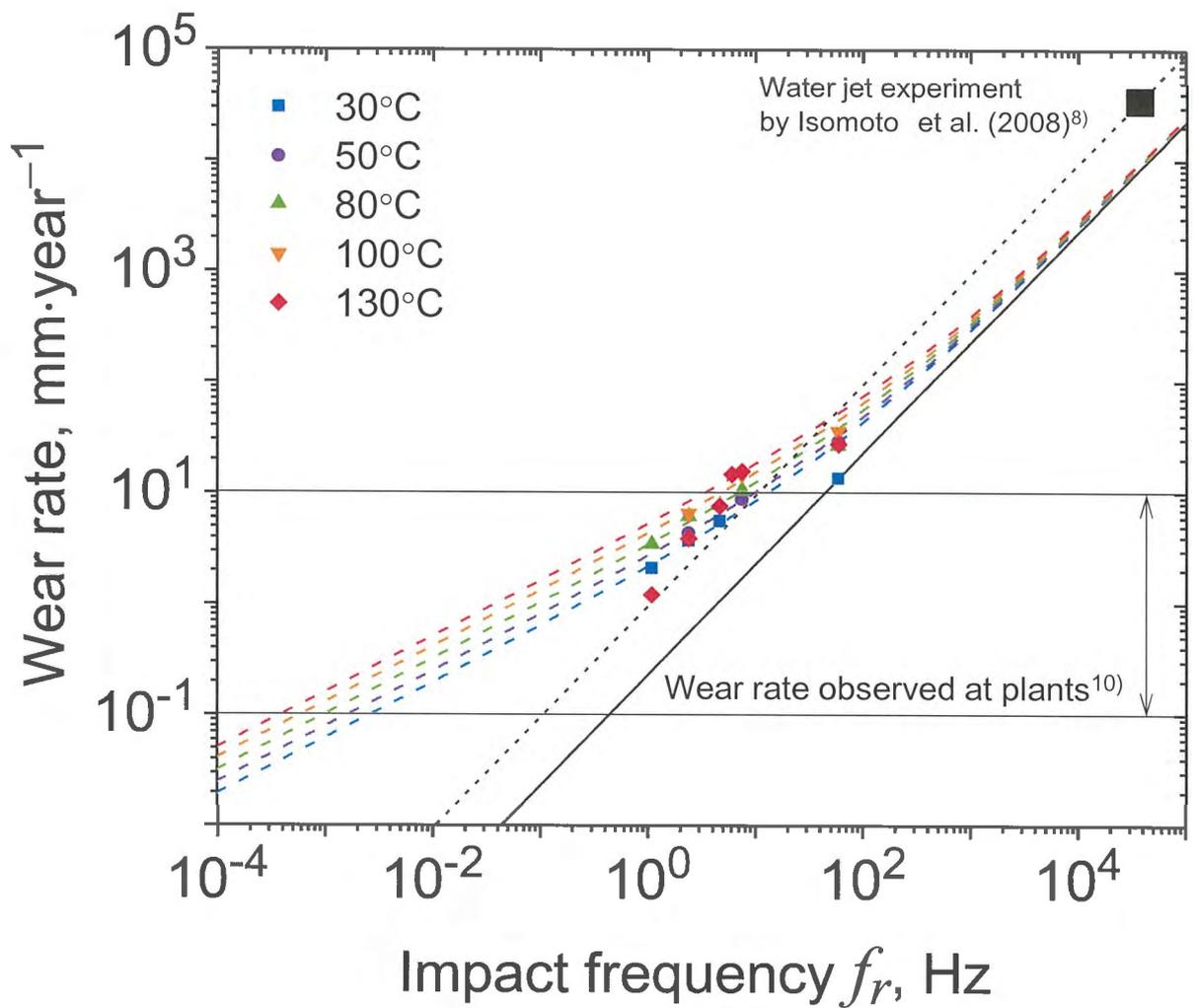
$T_0$ : Water temperature,  $\tau$ : Non-contact (oxidation) time,  $f_r$ : Reciprocal oxidation time,

$T$ : Total wear depth,  $N$ : Number of cycles (50,000),  $a$ : Wear rate of mechanical factor,

$k$ : Wear rate of the chemical factor,  $\eta$ : Removal efficiency of oxide

$\alpha$ : Exponential value of the oxidation law,  $A_0$ : Frequency factor of the Arrhenius equation,

$Q$ : Activation energy

Fig. 6.10 Wear rate of SUS304 steel as a function of impact frequency  $f_r$

## 6.4.2 電位急変法 (PPM) による新生面の腐食特性

前項の結果により，純水中のインパクトフレッティング摩耗において新生面は放物線則に従った腐食が生じていることが示唆された．これは第5章や前項で得られた活性化エネルギーの値により，電気化学的作用によるものと考えられる．本項では Table 6.2 に従った分極試験から，電位急変法 (PPM) によるステンレス鋼の新生面の腐食特性（電気化学的特性）について検討する．

## (a) 電気伝導度（溶液濃度）の影響

Fig. 6.11 は PPM による電位変化の際の電流密度の挙動を示している．ここでのポテンシャルは Fig. 5.2.8(b) 及び Fig. 5.3.40 より，SUS304 鋼で安定域である  $-1200\text{mV}$  (vs. SCE) から，不動態域になる  $-300\text{mV}$  へと変化させた．これを見ると，電気伝導度の低下とともにピーク電流が低下しているのがわかる．また，電気伝導度が  $2.2\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  以下 ( $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  以下) で電流密度の低下が著しく，高い抵抗率による電圧降下 ( $iR$  drop) が生じたと推測される．また，電位変化後から  $500\text{ms}$  程度で電流密度はどの条件でも横ばいとなっており，新生面上に酸化皮膜が形成されたと考えられる．ここでは生じた電流量と電気伝導度の関係に着目し，検討を行う．

単位面積当たり生じた電気量である電気量密度  $C$  は，電流密度  $i$  を任意の時間で積分することにより求めることができる．

$$C = \int_0^t i d\tau \quad (6.10)$$

本実験では，インパクトフレッティングにおいて酸化皮膜が機械的に除去され新生面が露出し，アノードになった際の電流挙動を，PPM によるアノード電流の挙動から検討する．よって，電流ピークから傾きが極大となる時間（電位変化開始から  $30\text{ms}$ ）を  $t_0$  とした．また  $t$  は， $t_0$  に  $500\text{ms}$ ， $1000\text{ms}$ ，十分に酸化されたと考えられる  $3000\text{ms}$  を加えた時間で算出した．電気伝導度と生じた電気量密度の関係を Fig. 6.12 に示す．これを見ると，電気伝導度が  $9.0\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  以上で電気量密度  $C$  がほぼ一定の値をとっている．また，電気伝導度が  $2.2\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  以下で電気量密度が大きく低下している．これは電圧降下によるものと考えられる．ここで，SUS304 鋼の不動態化までに生じる電気量が電気伝導度に依存しないとすれば，純水中においても SUS304 の不動態化まで同等の電気量が生じると推測される．

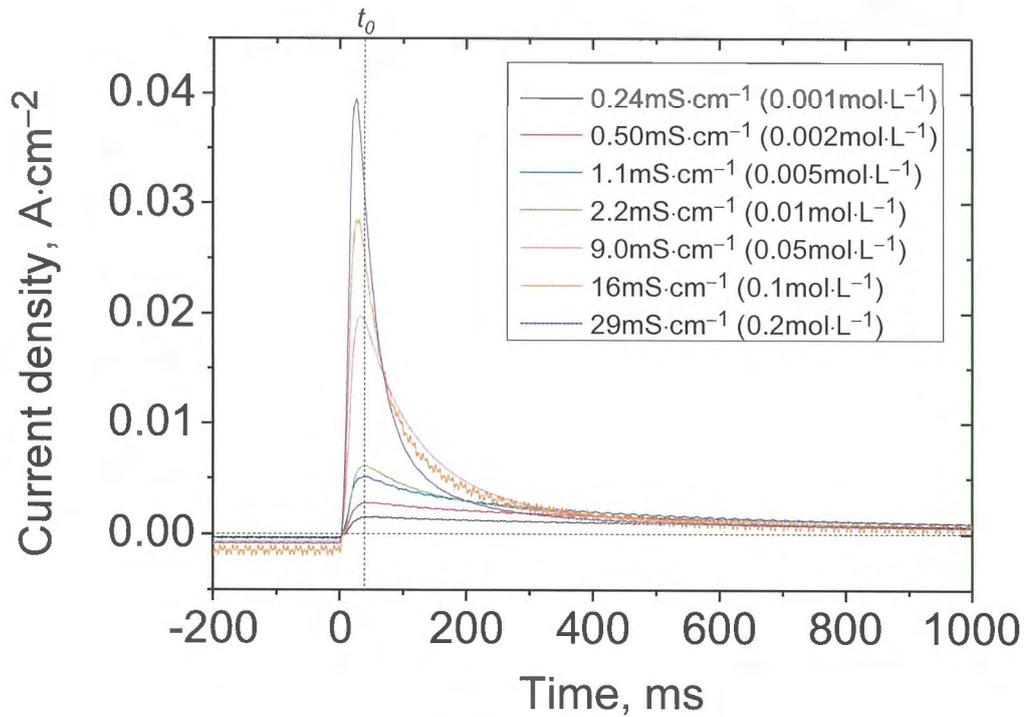


Fig. 6.11 Relationships between electrical conductivity and current behavior of PPM in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution (Temp.:  $30^\circ\text{C}$ , Potential change:  $-1200\text{mV} \rightarrow -300\text{mV}$ (vs. SCE))

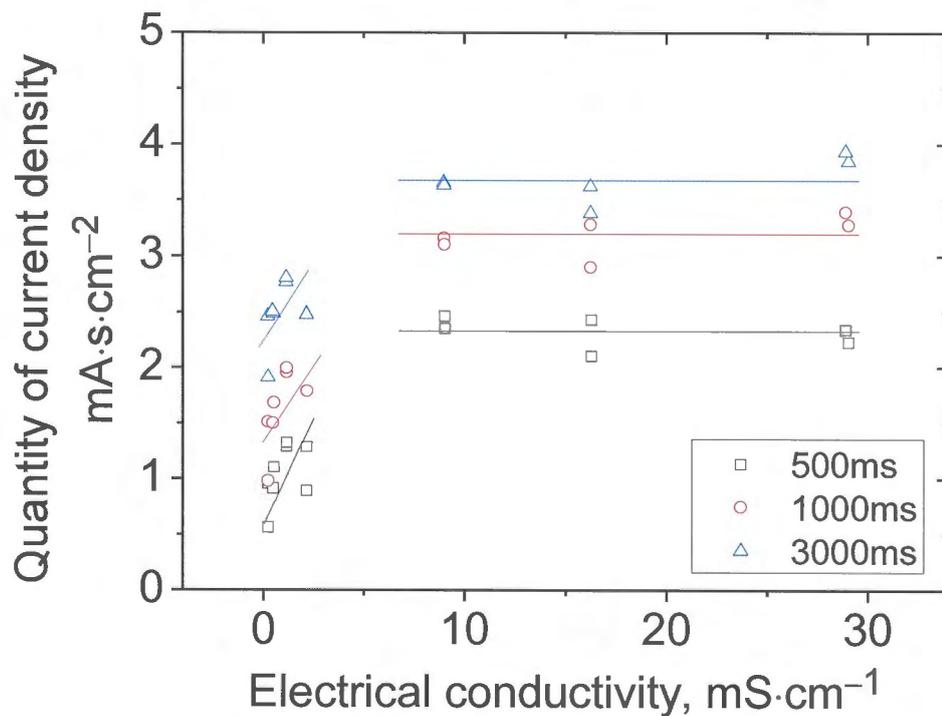


Fig. 6.12 Relationships between electrical conductivity and quantity of current density (Water temp.:  $30^\circ\text{C}$ , Potential change:  $-1200\text{mV} \rightarrow -300\text{mV}$ (vs. SCE))

## (a) 水温の影響

Fig. 6.13 に代表的な PPM における分極曲線, Fig. 6.14 に電流密度の経時変化を示す. ここでのポテンシャルは  $-1200\text{mV}$  (vs. SCE) から  $-300\text{mV}$  へと変化させた. また溶液は電圧降下が生じていないと考えられる  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液を用いた. Fig. 6.13 を見ると, アノード電流密度は水温の上昇とともに増加する傾向である. アノード電流密度から見れば, 熱活性化過程により金属イオンの溶出量が増加したと考えられる. すなわち, 耐食性が低下したことを示唆している. 耐食性が低下した場合,  $E_{corr}$  は一般的に低下すると考えられるが, 本実験では  $-1000\text{mV}$  付近でばらついており, 水温との相関は見られなかった.

Fig. 6.14 では PPM により生じる電流密度のピーク値が, 水温とともに上昇する傾向がみられる. また, Fig. 6.14 の曲線は, 新生面における酸化皮膜の成長に従い金属イオンの酸化皮膜中の移動が律速され, 時間経過とともに電流密度が低下したと考えられる. つまりこれらの電流挙動を示す曲線は, 金属の腐食速度に対応する. よって  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中の PPM において, 純水中のインパクトフレッティング摩耗試験と同様に放物線則に従った腐食が生じた場合, 電流挙動は経過時間の  $-0.5$  乗に比例して低下すると考えられる. ここで Fig. 6.14 の曲線について, ピーク到達後, 傾きが極大となる時間  $t_0$  (電位変化開始から  $30\text{ms}$  後) から, 電流密度が横ばいになった  $500\text{ms}$  までの電流密度の曲線を次の式に近似した.

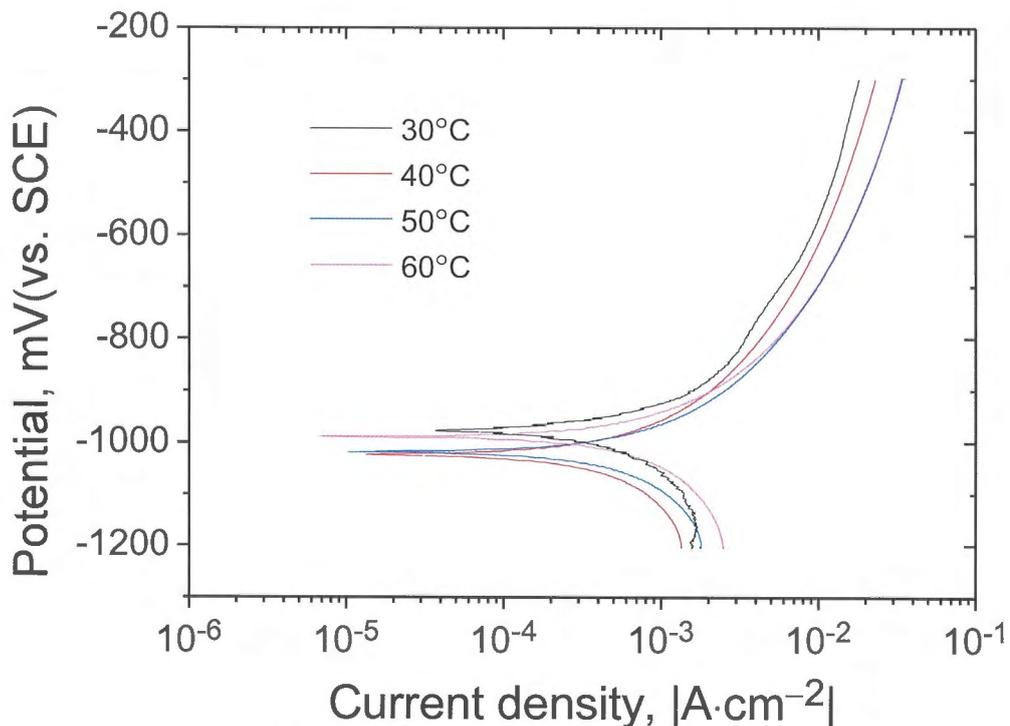


Fig. 6.13 Polarization curves of SUS304 determined by PPM in various temperature (Potential change:  $-1200\text{mV} \rightarrow -300\text{mV}$  (vs. SCE),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

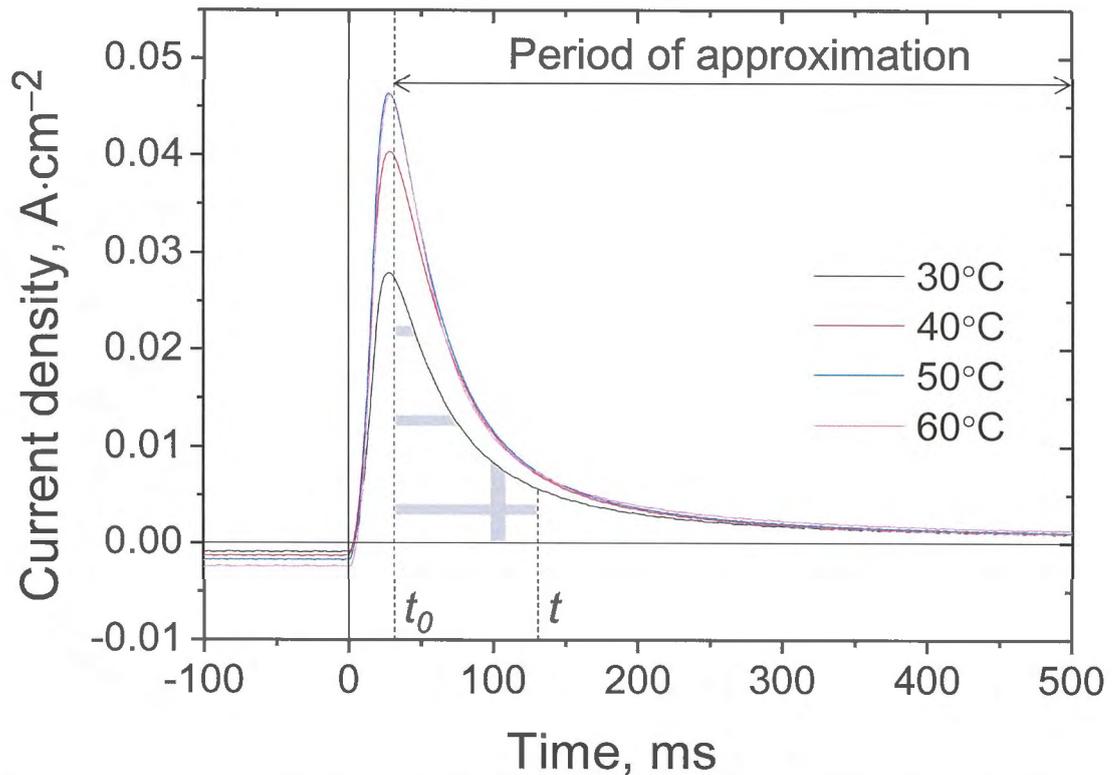


Fig. 6.14 Relationships between water temperature and current behavior of PPM  
(Potential change:  $-1200\text{mV} \rightarrow -300\text{mV}$ (vs. SCE),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$$i = c\tau^\beta \quad (6.11)$$

ここで  $i$  は電流密度， $c$  は電流密度減衰率， $\tau$  は酸化時間である．得られた係数を Table 6.7 に示す．Table 6.7 の 1～4 行目の値によれば，各曲線の指数  $\beta$  は  $-1$  以下の値をとり，放物線則の場合に得られる  $-0.5$  よりも小さい．H. H. Uhlig<sup>1)</sup> によれば，薄い皮膜を形成する場合に初期の酸化挙動で対数則をとり，その後放物線則に従った酸化に遷移するとしている．対数則に従う場合，この電流密度は時間の  $-1$  乗に比例して低下すると考えられる．よって指数  $\beta$  を  $-1$  として近似すると，水温に従い電流密度減衰率  $c$  が上昇する傾向が得られ，また近似の適合度を示す  $R^2$  値は  $0.89\sim 0.97$  をとっており，良好な近似結果が得られた (Table 6.7, 5～8 行目)．つまり，カソード電位により露出した新生面の腐食挙動は対数則に従っており，本実験のステンレス鋼の PPM による腐食挙動はステンレス鋼新生面の初期酸化を再現したと推測される．しかし，純水中のインパクトフレッティングによる実験結果は放物線則に従った腐食であったと前章及び本章で結論付けている．これはインパクトフレッティングでは摩耗痕上の酸化皮膜は除去しきれず (式(6.8),  $\eta < 1$ )，PPM で再現されたような初期の酸化ではなく，その後生じる放物線則に腐食挙動が従ったと考えられる．

## 6. 動的腐食を考慮した摩耗モデルの構築及び配管減肉現象の評価

### 6.4 実験結果及び考察

また、アノード電流と腐食量の関係は、次の Faraday の式<sup>11)</sup>により表現される。

$$V = \frac{KCA}{\rho} \quad (6.12)$$

ここで、 $V$  は腐食体積、 $K$  は電気化学当量 (SUS304:  $2.69 \times 10^{-4} \text{g} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>12)</sup>、 $C$  は電気量密度、 $\rho$  は密度 (SUS304:  $7.92 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )、 $i$  は電流密度、 $A$  は試験片面積である。よって腐食深さ  $d$  は以下のように表される。

$$d = \frac{V}{A} = \frac{KC}{\rho} \quad (6.13)$$

Fig. 6.14 に記したように  $t_0$  から、 $t_0$  に十分に皮膜が発達すると考えられる 3000ms 及びインパクトフレッティング試験の酸化時間に対応する 17, 130, 220, 420, 920ms (Table 6.3) を加えた時間を  $t$  として、電気量密度  $C$  から腐食深さ  $d$  を各水温で算出した。得られた結果の一覧を Table 6.8 に示し、これらを Fig. 6.15 のようにプロットした。この Fig. 6.15 は Fig. 6.9 と同様に、縦軸を自然対数、横軸を絶対温度の逆数としている。直線近似により、各酸化時間における  $C$  の温度依存性から得られた Arrhenius の式における  $A_0$  及び  $Q$  の値を Table 6.9 に示す。活性化エネルギー  $Q$  はそれぞれ  $10 \sim 14 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  程度を示した。これは前項で得られた摩耗モデルの活性化エネルギー ( $9.1 \sim 9.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) とほぼ同程度の値である (Table 6.5)。ゆえに、みかけの活性化エネルギー  $Q$  のみから判断すれば、本研究の高温純水中のインパクトフレッティング摩耗における動的腐食は電気化学的溶出 (アノード溶解) によるものと考えられる。

Table 6.7 Decay rate of current density and exponential number

Temp., $T_0$ °C	Decay rate of current density $c, 10^{-3} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Exponential number $\beta$	$R^2$
30	0.53	-1.3	0.99
40	0.39	-1.5	1.0
50	0.31	-1.6	1.0
60	0.46	-1.4	1.0
30	0.95	-1.0	0.97
40	1.2	-1.0	0.94
50	1.3	-1.0	0.89
60	1.3	-1.0	0.90

6. 動的腐食を考慮した摩耗モデルの構築及び配管減肉現象の評価

Table 6.8 Quantity of current density and depth by dissolution that calculated by Faraday's law

Temp., $T_0$ °C	Oxidation time $\tau$ , ms	Quantity of current density $C$ , $10^{-3} \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$	Depth by dissolution $d$ , $10^{-9} \text{m}$
30	17	0.44	0.15
30	130	1.8	0.60
30	220	2.1	0.70
30	420	2.4	0.83
30	920	2.8	0.96
30	3000	3.4	1.1
40	17	0.64	0.22
40	130	2.5	0.84
40	220	2.8	0.95
40	420	3.2	1.1
40	920	3.6	1.2
40	3000	4.4	1.5
50	17	0.78	0.26
50	130	2.9	0.98
50	220	3.2	1.1
50	420	3.6	1.2
50	920	4.1	1.4
50	3000	4.9	1.7
60	17	0.72	0.25
60	130	2.8	0.94
60	220	3.1	1.0
60	420	3.6	1.2
60	920	4.1	1.4
60	3000	5.2	1.8

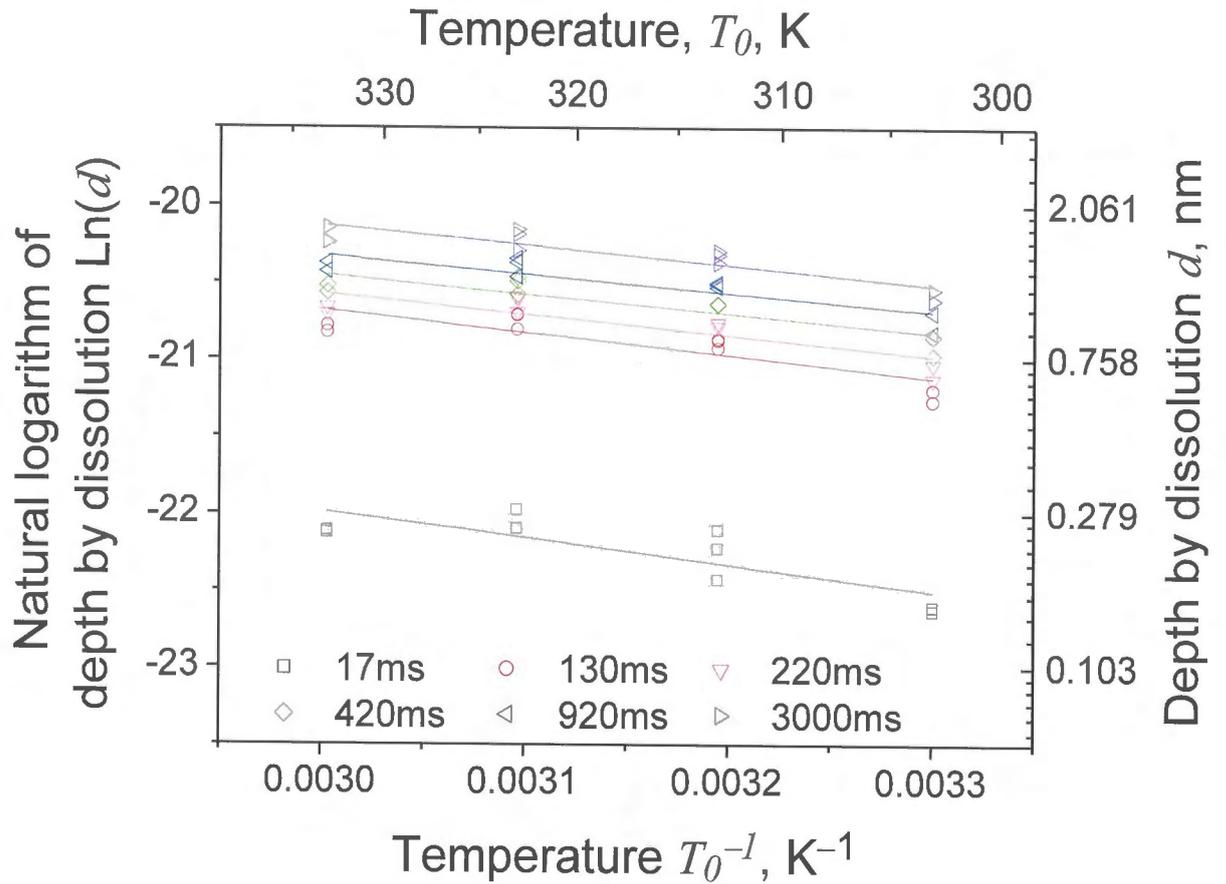


Fig. 6.15 Relationships between water temperature and depth by dissolution on PPM

Table 6.9 Approximation results of Arrhenius law by depth by dissolution

Oxidation time $\tau$ , ms	Frequency factor of Arrhenius law $A_0$ , $10^{-9}\text{m}$	Activation energy $Q$ , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R^2$
17	53	14	0.61
130	87	12	0.66
220	69	11	0.66
420	56	10	0.68
920	57	10	0.71
3000	88	11	0.75

## 6. 動的腐食を考慮した摩耗モデルの構築及び配管減肉現象の評価

### 6.4 実験結果及び考察

次に、各酸化時間中の PPM による腐食深さ  $d$  と、インパクトフレッティング摩耗試験が行われた水温  $30^\circ\text{C}$  及び  $50^\circ\text{C}$  における摩耗深さを比較する。前項の Table 6.5 の各酸化時間における衝突 1 回あたりの動的腐食による摩耗深さ ( $\eta\Delta C_W \cdot N^{-1}$ ) において、Table 6.8 に示した PPM における腐食深さ  $d$  が  $\Delta C_W \cdot N^{-1}$  ( $\eta=1$ ) に対応すると考えると、 $\eta\Delta C_W \cdot N^{-1}$  と  $d$  の比が酸化皮膜除去効率  $\eta$  に相当する。これにより算出した  $\eta$  を Table 6.10 に示す。これを見ると酸化皮膜除去効率  $\eta$  は 3.6~8.0% となった。つまり、1 度の衝突により露出した新生面から溶出することによる腐食深さは、PPM において得られた腐食深さの 3.6~8.0% 程度であり、酸化皮膜が摩耗痕表面に残留し、新生面の腐食  $\Delta C_W$  を律速した。そのため PPM で得られたような初期酸化挙動である対数則ではなく、放物線則に従った腐食が生じたと考えられる。

Table 6.10 Calculation of the removal efficiency of oxide  $\eta$

Water temp., $T_0$ , $^\circ\text{C}$	Oxidation time $\tau$ , ms	$a$ $=W_0 \cdot N^{-1}$ , $10^{-12}\text{m} \cdot \text{impact}^{-1}$	$\eta k f^{-0.5}$ $=\eta \Delta C_W \cdot N^{-1}$ , $10^{-12}\text{m} \cdot \text{impact}^{-1}$	$d$ $=\Delta C_W \cdot N^{-1}$ , $10^{-12}\text{m}$	Removal efficiency of oxide $\eta$ , %
30	17	0	7.3	120	6.1
30	17	7.3	0	120	-
30	130	0	41	540	7.6
30	130	7.3	34	540	6.3
30	220	0	40	640	6.3
30	220	7.3	33	640	5.2
30	420	0	51	780	6.5
30	420	7.3	44	780	5.6
30	920	0	63	920	6.8
30	920	7.3	55	920	6.0
50	17	0	16	200	8.0
50	17	7.3	8.3	200	4.2
50	130	0	37	830	4.6
50	130	7.3	30	830	3.6
50	420	0	73	1070	6.8
50	420	7.3	66	1070	6.2

$a$ : Wear rate of mechanical factor,  $k$ : Wear rate of chemical factor,

$d$ : Depth by dissolution on PPM

### 6.4.3 高温純水中における動的腐食メカニズム

前項の Table 6.10 に示したように、酸化皮膜除去効率  $\eta$  は 3.6~8% の値をとった。これは Fig. 6.16 に見られるような摩耗痕表面の凹凸による真実接触面積の低下により、新生面の露出が摩耗痕で一様に生じていないことが理由の一つとして考えられる。また、前章で見られた摩耗痕への酸化物の付着も影響し、新生面の不完全な露出（酸化皮膜の残留）や、非常に小さな面積での露出が生じたと推測される。

これらを踏まえた純水中の腐食のメカニズムとして、Fig. 6.17 のようなマイクロセルを起点とした腐食が挙げられる<sup>13)</sup>。本研究における純水の電気伝導度は  $1.2\sim 1.5\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  程度であり、イオンの駆動力に対し抵抗は非常に高い。ここで摩耗痕内部をアノード、摩耗痕の外をカソードとしたマクロセルの形成について考える。本研究で得られる摩耗痕の大きさは直径  $200\sim 300\mu\text{m}$  程度であり、摩耗痕中心から摩耗痕の外まで  $100\mu\text{m}$  以上の距離となるため、マクロセルの形成は難しいと推測される。しかしながら、6.4.1 節のモデル解析から得られた見かけの活性化エネルギーのみから判断すれば、電気化学的な溶出（アノード溶解）が生じたと考えるのが妥当である。よって純水中のインパクトフレッティング摩耗において生じた腐食プロセスとして、マイクロセルの形成とその連鎖による酸化皮膜の形成が挙げられる。摩耗痕上に付着した酸化皮膜と、それに近接した新生面とでは距離が小さく、コンダクタンスは増加する。よって、限りなく近い領域でセルが連鎖的に形成されると考えられる (Fig. 6.17)。本章で行った分極試験における作用極と対極間の距離は約  $5\text{cm}$  であり、 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  水溶液の電気伝導度は約  $16\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  であるから、極間のコンダクタンスは  $3.2\text{mS}$  程度となる。一方、 $1.5\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  の純水中において  $3.2\text{mS}$  のコンダクタンスとなる極間距離は約  $4.7\mu\text{m}$  となる。これは直径  $200\sim 300\mu\text{m}$  の摩耗痕全体をアノード、摩耗痕外をカソードとしたマクロセル腐食ではなく、摩耗痕上、特に酸化物の残留した部位がカソードとなるようなマイクロセル腐食により、電気化学的溶出が純水中において生じたことを示唆している。

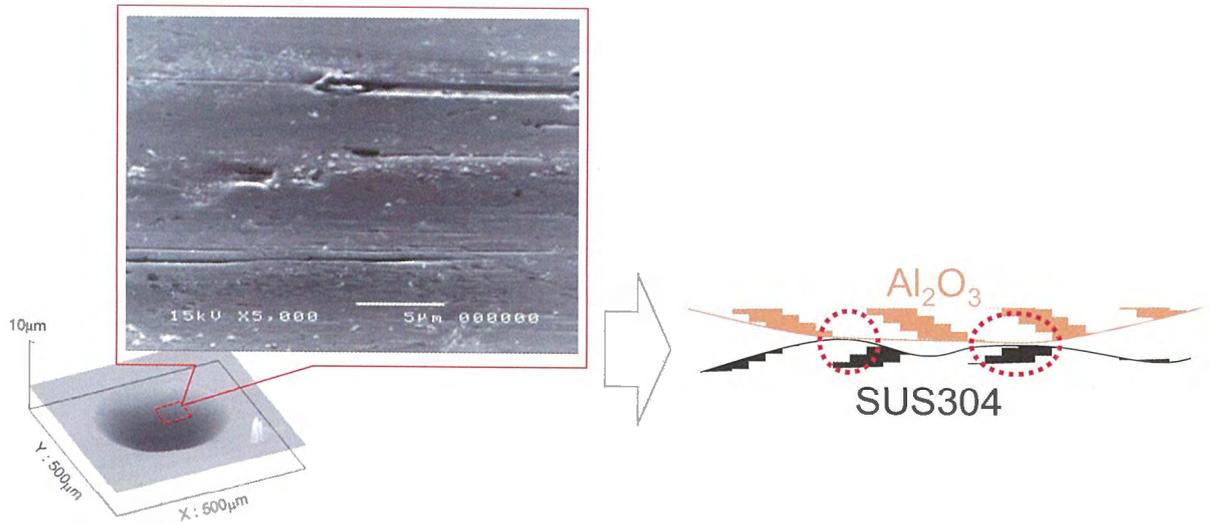


Fig. 6.16 Removal efficiency of oxide  $\eta$  drop by asperities on wear scar surface

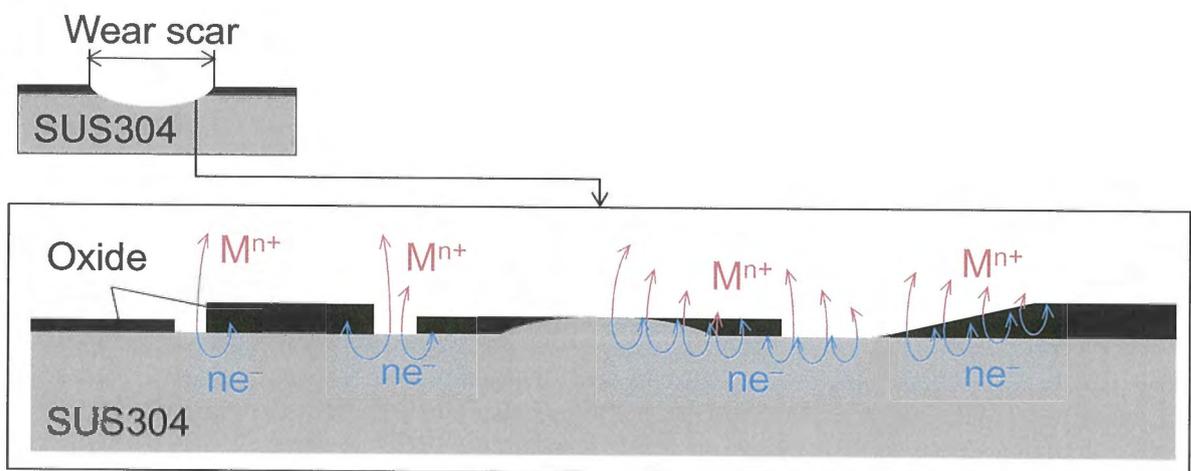


Fig. 6.17 Schematic diagram of corrosion mechanism in pure water by micro cell

## 6.5 結言

本章では高温純水中における SUS304 鋼に対し、一時停止の動作を付加したインパクトフレッティング摩耗試験を行い、摩耗特性に対する動的腐食の影響について検討を行った。また電位急変法 (PPM) による分極試験における溶液濃度及び水温の影響について検討した。摩耗試験の結果のモデル解析及び分極試験により得られた結果をまとめ、以下に示す。

- 1) 溶存酸素濃度 0.01ppm の純水中における SUS304 ディスクの摩耗は、30～100°C の水温の上昇、酸化時間の増加により促進される傾向が確認された。モデル解析により、前章と同様に放物線則による新生面の腐食が生じていることが示唆された。
- 2) 水温 130°C においては、酸化時間が 220ms 以上の場合に摩耗痕上に酸化物が密着し、これが摩耗を低減させた。一方で酸化時間が 170ms 以下の場合には、十分な厚さの酸化物が形成されず新生面が露出し、摩耗深さは酸化時間に依存した。摩耗を低減させる Cr リッチな酸化皮膜が形成されるまでの時間は、前章の酸化時間に比べ 2 倍近くとなっており、これは衝突時の機械的エネルギーが、本章の実験の方が大きいためである。
- 3) 本研究のインパクトフレッティング試験は、実際の発電プラントにおける配管減肉率と比較しても同程度の摩耗率となる結果が得られ、配管減肉現象において化学的影響 (動的腐食) が無視できない可能性が示唆された。プラント配管の減肉予測においては、水温 (配管温度) や液滴の衝突頻度と相関のあるパラメータについて検討する必要がある。
- 4) 水温 30～60°C で行った PPM における電気量密度に熱活性化過程が確認された。Arrhenius の式へのフィッティングにより得られた活性化エネルギーはインパクトフレッティング試験のモデル解析から得られたもの (9.1～9.8 kJ·mol<sup>-1</sup>) とほぼ同等の値 (10～14kJ·mol<sup>-1</sup>) をとった。見かけの活性化エネルギーのみから判断する限り、純水中においても動的腐食には電気化学的溶出が生じていることが示唆された。
- 5) PPM による電流密度の減衰曲線から、SUS304 ステンレス鋼の初期酸化では対数則に従う。

- 6) 電位急変法により得られた電気量密度  $C$  及び Faraday の式により算出された腐食深さ  $d$  から, インパクトフレッティング摩耗における酸化皮膜除去効率  $\eta$  は 3.6~8.0% 程度の値をとる. そのため, インパクトフレッティング摩耗の新生面における酸化では, 放物線則に従った腐食が生じた.

### 参考文献

- 1) H. H. ユーリック: 腐食反応とその制御(第2版), 産業図書株式会社 (1979) pp. 172-176.
- 2) 岩渕明, 菅原裕作, 清水友治, 金石三: 腐食環境中での Zr 合金のフレッティング摩耗, 機械学会 2000 年度年次大会講演論文集 (2000-8) 名古屋, pp.541-542.
- 3) 出町和之: 原子力保全工学, オーム社 (2010) pp.77-82.
- 4) Standard guide for determining synergism between wear and corrosion (ASTM), G119-09 (2009)
- 5) A. Iwabuchi, J. W. Lee and M. Uchidate: Synergistic effect of fretting wear and sliding wear of Co-alloy and Ti-alloy in Hanks' solution, *Wear*, Vol. 263 (2007) pp.492-500.
- 6) 電気化学便覧, (社) 電気化学協会, 丸善 (1979) pp.95.
- 7) 宮田寛和, 磯本良則: 液滴衝突エロージョン現象と実用材料の寿命予測(第1報), 材料と環境, Vol. 57 (2008) pp.138-145.
- 8) 磯本良則, 宮田寛和: 液滴衝突エロージョン現象と実用材料の寿命予測(第2報), 材料と環境, Vol. 57 (2008) pp.146-152.
- 9) (社) 日本機械学会: 機械工学便覧デザイン編 b4 機械要素・トライボロジー, 丸善 (2005) pp.145-146.
- 10) 第7回定期検査における配管肉厚測定結果について, 東北電力株式会社プレスリリース, <http://www.tohoku-epco.co.jp/whats/news/2005/50517b3.htm> (参照日: 2014年3月3日)
- 11) H. H. ユーリック: 腐食反応とその制御(第2版), 産業図書株式会社 (1979) pp.6-8.
- 12) A. Iwabuchi, T. Tsukamoto and Y. Tatsuyanagi: Electrochemical approach to corrosive wear of SKD61 die steel in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution, *Wear*, 156 (1992) pp.301-313.
- 13) 永野博夫, 松村昌信: 最新さびの基本と仕組み, 秀和システム (2010) pp.100-108.

## 第 7 章 結 論

### 7.1 各章で得られた結論の総括

本論文は 7 章で構成され、各章で得られた主な結論を以下に列記する。

第 1 章は社会的背景として世界の原子力プラントの高経年化問題とそれに起因するトラブルの懸念があることを挙げ、そのトラブルの一つとして冷却系配管の減肉現象があり、それらの精確な予測が望まれていることを指摘した。

第 2 章では液滴衝撃エロージョンのモデル解析に適すると考えられるインパクトフレットング装置の開発を行った。

- 1) 開発した装置は水温は実用範囲として  $130^{\circ}\text{C}$  程度が最大で、溶存酸素濃度が  $0.01\text{ppm}$  から  $8\text{ppm}$  の間で制御され、高温純水が循環させることが可能である。しかし、課題としてロードセルの耐熱性の向上およびバンドヒーターによる電気ノイズへの対策がある。
- 2)  $1.5\sim 7\text{N}$  の一定の最大荷重及び  $20\text{Hz}$  程度の一定間隔における、ほぼ一定箇所への衝突と摩擦による摩耗試験が可能であることが確認された。
- 3) X 方向のシール (O リング) における摩擦が大きく、摩擦係数の測定は困難であった。

第 3 章ではインパクトフレットングやフレットング、インパクトといった動作による摩耗特性の比較を行い、インパクトフレットング摩耗の特異性及び LDI のモデル試験としての妥当性について検討した。

- 1) 力積を一定とした場合、インパクトフレットングにおいて最も大きな摩耗量を取り、それに対しフレットングでは 1 オーダー、インパクトでは  $1\sim 2$  オーダー小さい値をとった。
- 2) 衝撃荷重  $3\sim 5\text{N}$  のインパクト試験では、摩耗量の水溫依存性が見られなかった。また、空気中及び水中についても差は見られなかった。

## 7. 結論

### 7.1 各章で得られた結論の総括

- 3) 30～130℃の純水中におけるフレッティングでは、水温の上昇とともに比摩耗量が増加する。一方、インパクトフレッティングでは水温 130℃で大きく減少する。
- 4) フレッティングやインパクト試験ではインパクトフレッティングほどの摩耗量の水温依存性が見られない。これはインパクトフレッティングにおいて、インパクトの「非接触状態による新生面の確実な酸化」と、フレッティングの「スクレープ作用による酸化皮膜の除去」といった相乗作用によって、激しい摩耗が引き起こされたためである。
- 5) インパクトフレッティング摩耗では、過去のフレッティングに関する研究と同様に振幅とともに比摩耗量が増加する傾向が見られた。この振幅依存性は水温 80℃ に比べ 130℃ では小さい。
- 6) Herz の接触理論によれば、インパクトフレッティングにおける摩耗痕上の接触圧力は 300～400MPa 程度である。
- 7) 本研究の高温純水中のインパクトフレッティング試験では、二次冷却系配管環境で新生面の確実な酸化が生じ、かつ接触圧力が LDI の衝撃圧力とほぼ同等であった。よって水温及び溶存酸素といった環境条件と、接触圧力の面から、酸化皮膜のはく離と成長に主眼を置いた LDI のモデル実験として妥当である。

第 4 章では実験計画法に基づく  $L_{18}$  直交実験から、インパクトフレッティング摩耗における主要因子について検討した。

- 1) インパクトフレッティングの摩耗深さに対する分散分析( $F$ 検定)から、水温及び荷重にそれぞれ危険率 1%、5%で有意な(99%、95%で誤差ではない)結果が得られた。これは、純水中のインパクトフレッティング摩耗において水温が最も影響が大きく、化学的影響が無視できないことを示唆している。
- 2) 130℃の高温純水中において、摩耗痕上に保護性を有する Cr リッチな酸化物が堆積した。これが摩耗を低減させた可能性がある。

第 5 章では高温純水中における炭素鋼及びステンレス鋼の動的腐食特性について検討するため、純水中及び  $\text{NaNO}_2$  溶液中におけるインパクトフレッティング摩耗試験、純水中における静的腐食試験、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中における分極試験を行った。

## 7. 結論

### 7.1 各章で得られた結論の総括

- 1) 純水中における SUS304 ディスクの摩耗は、水温の上昇、酸化時間の増加により促進される傾向があり、金属の酸化則における放物線則に従った腐食が生じる。
- 2) 水温 130°C、溶存酸素濃度 0.01ppm においては、酸化時間が 110ms 以上の場合に摩耗痕上に Cr リッチな酸化皮膜が形成され、摩耗を低減させた。一方で酸化時間が 40ms 以下の場合には、十分な厚さの酸化皮膜が形成されず容易に新生面が露出し、摩耗深さは酸化時間に依存した。
- 3) EPMA 及び XPS の分析結果から、水温 130°C、溶存酸素濃度 0.01ppm では、Cr 酸化物が母材付近で即座に酸化皮膜を形成し、その後 3 価の Fe 酸化物が最表面に沈殿した。
- 4) ナノインデンテーションにより、SUS304 鋼の摩耗痕上に堆積した酸化皮膜は押し込み荷重 500 $\mu$ N において母材よりも 2GPa 程度軟らかい。この皮膜はインパクトフレッティング摩耗において水温の上昇とともに緻密化し、皮膜の硬さが増加する。130°C において生じた皮膜は、押し込み荷重 500 $\mu$ N において 80°C よりも 1GPa 程度硬い。
- 5) 0.01~8ppm の溶存酸素濃度の影響は、水温が 30°C ではほとんど見られず、80°C では 0.01~1ppm まで影響は見られないが、8ppm では 0.01ppm に比べ比摩耗量が約 70%、最大摩耗深さが約 30%増加した。一方、130°C では溶存酸素濃度の増加に伴い比摩耗量及び最大摩耗深さが 40%程度減少した。水温 130°C では溶存酸素濃度の増加とともに Fe 酸化物の沈殿速度が増加し、これが摩耗をより低減させた。
- 6) 炭素鋼の Cr 濃度の増加とともにインパクトフレッティングによる摩耗深さが増加する傾向が得られた。一方で静的腐食試験による腐食深さは Cr 濃度の増加とともに減少した。つまり、インパクトフレッティング試験による摩耗深さと静的腐食試験による腐食深さは対照的な結果となった。これらより、式(1.2)で相乗作用項を示す  $\Delta C_W$  及び  $\Delta W_C$  が、インパクトフレッティング摩耗において支配的であると考えられる。
- 7)  $\text{NaNO}_2$  水溶液中におけるインパクトフレッティング試験から、生成された酸化皮膜厚さが薄い場合、腐食摩耗は促進される。この結果から、純水中の炭素鋼のインパクトフレッティング摩耗において、酸化皮膜の残留による機械的作用 ( $\Delta W_C$ ) の低下から、新生面の酸化 ( $\Delta C_W$ ) が律速され、摩耗が低減された。
- 8) 分極試験から、炭素鋼の新生面の腐食における Cr 濃度の影響は静的腐食特性と同等の傾向を示した。これは、Cr 濃度の低下に伴いインパクトフレッティングによる摩耗が減少した理由について、上記の酸化皮膜等による機械的作用 ( $\Delta W_C$ ) の低下によるものであることを裏付けている。

## 7. 結 論

### 7.1 各章で得られた結論の総括

第 6 章では一時停止の動作を付加したインパクトフレッティング摩耗試験を行い、モデル解析から摩耗特性に対する動的腐食の影響について検討を行った。また電位急変法 (PPM) により、分極試験における溶液濃度及び水温の影響について検討し、純水中の腐食メカニズム (電気化学的作用) について考察した。

- 1) 溶存酸素濃度 0.01ppm の純水中における SUS304 ディスクの摩耗は、30～100°C の水温の上昇、酸化時間の増加により促進される傾向が確認された。モデル解析により、前章と同様に放物線則による新生面の腐食が生じた。
- 2) 水温 130°C においては、酸化時間が 220ms 以上の場合に摩耗痕上に Cr 酸化物が堆積、密着し、摩耗を低減させた。一方で酸化時間が 170ms 以下の場合には、十分な厚さの Cr 水酸化物が生成されず新生面が露出し、摩耗深さは酸化時間に依存した。摩耗を低減させる Cr リッチな皮膜が形成されるまでの酸化時間は第 5 章に比べ 2 倍近くとなっており、これは衝突時の機械的エネルギーが本章の実験の方が大きいことを示唆している。
- 3) 本研究のインパクトフレッティング試験による摩耗率は、実際の発電プラントにおける配管減肉率と比較して同程度の摩耗率となった。また過去のウォータージェット試験結果との比較から、配管減肉現象において化学的影響 (動的腐食) が無視できない可能性を示唆した。プラント配管の減肉予測においては、水温 (配管温度) や液滴の衝突頻度と関連のあるパラメータについて検討する必要がある。
- 4) 水温 30～60°C で行った PPM における電気量密度に熱活性化過程が確認された。Arrhenius の式へのフィッティングにより得られた活性化エネルギーはインパクトフレッティング試験のモデル解析から得られたもの ( $9.1\sim 9.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) とほぼ同等の値 ( $10\sim 14\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) をとった。見かけの活性化エネルギーのみから判断する限り、純水中においても動的腐食には電気化学的溶出が生じていることが示唆された。
- 5) PPM による電流密度の減衰曲線から、SUS304 ステンレス鋼の初期酸化では対数則に従う。
- 6) 電位急変法により得られた電気量密度及び Faraday の式により算出された腐食深さから、インパクトフレッティング摩耗における酸化皮膜除去効率  $\eta$  は 3.6～8.0% 程度の値をとる。そのため、インパクトフレッティング摩耗における新生面の酸化は、放物線則に従った。

## 7.2 本研究の工学的意義

第1章で述べたように、高経年化した原子力プラントの増加が見込まれ、それらの適切な維持及び管理は工学的に重要な課題である。原子力プラントをはじめとする発電プラントの冷却系配管では、配管中で液滴が管壁に衝突することで生じる液滴衝撃エロージョン（LDI）がトラブルの1つとして挙げられ、これの高精度な減肉予測が望まれている。そのため、かねてからウォータージェットや液滴衝撃圧力の解析など、様々な実験的、解析的研究が行われてきたが、十分な精度の予測はなされていない。また、配管内は脱イオンや高 pH 処理がなされ、腐食を極力低減した環境と考えられており、液滴衝撃エロージョンにおける新生面の露出と酸化皮膜の成長（動的腐食）といった化学的影響については検討されていない。しかし、流れ加速腐食（FAC）が生じる環境と同様の冷却水が流れており、化学的影響は無視できないものと考えられる。さらに、純水中の摩耗において化学的作用を重点的に検討した例は少なく、そういった環境での腐食摩耗に関し詳細に検討することは工学上必要である。

本研究では、開発したインパクトフレッティング装置を用いた摩耗試験から高温純水中における配管材料の動的腐食特性について検討し、その主たる成果を7.1節に列記した。得られた諸成果により、高温純水中における腐食摩耗モデルが提案され、原子力プラントの冷却系配管における配管減肉率において動的腐食の影響は高精度な減肉予測において無視できず、特に水温（配管温度）、衝突頻度等を予測式のパラメータに用いるべきであることを提案できる。また、炭素鋼に比ベステンレス鋼や Cr の低合金鋼といった耐食性材料は、二相流配管等の環境下において、動的腐食の観点からは耐食性材料とは言えず、減肉速度を増加させる可能性がある。例として衝撃圧が 300~400MPa、水温 80°C、溶存酸素濃度 8ppm における SUS304 ステンレス鋼の摩耗率は 10Hz の衝突頻度で  $10\text{mm}\cdot\text{y}^{-1}$  を超える恐れがある。改めて本研究で得られた結果を工学的意義として以下のようにまとめる。

- (1) 高温純水中における炭素鋼の動的腐食特性は、新生面が露出し生成される酸化皮膜厚さに依存する。いわゆる  $\Delta W_c$  に律速される。30~130°C 程度の純水中では、炭素鋼の耐動的腐食性は SUS304 ステンレス鋼よりも比較的高く、厚い酸化皮膜が形成、保持される場合において、二相流の冷却系配管材料に適している。
- (2) 水温 130°C、溶存酸素濃度 0.01ppm のインパクトフレッティング摩耗では、高温水による酸化物の縮合及び圧縮による緻密化が生じ、酸化皮膜は硬くなる。これにより、SUS304 鋼の摩耗表面に Cr の酸化皮膜が形成され、こ

## 7. 結 論

### 7.2 本研究の工学的意義

れが SUS304 鋼の耐動的腐食性を高める。この皮膜形成には 220ms 程度の酸化時間が必要であり、酸化時間が 170ms 以下では逆に摩耗は増加する。

ここまで、発電プラントの LDI による配管減肉に対し本研究結果の意義を述べた。しかし、本結果はトライボロジー、特にフレットイング摩耗現象との比較や、静的腐食、動的腐食といった表面工学、表面科学に関する知見も得ている。それらの主な点を以下に挙げれば、

- (1) 水温が 100°C まではインパクトフレットイングにおける摩耗量は、フレットイングに対し 1 オーダー、インパクトに対し 1~2 オーダー大きい。これは新生面の確実な露出によるものである。しかし、水温 130°C では酸化物粒子(摩耗粒子)の圧縮により新生面の露出が抑制され、摩耗量は 100°C に比べ 1 オーダー近く減少する。
- (2) 水温 130°C では上記の酸化物の圧縮や縮合により、酸化皮膜の硬さが上昇する。硬さは母材よりも 2GPa 程度軟らかく、インパクトフレットイングにおいて潤滑膜として機能したと考えられる。また、この皮膜は腐食摩耗式の式(1.2)における  $\Delta W_c$  を負の方向にシフトさせ、化学的作用による摩耗は 50~85%程度減少した。
- (3) 水温 130°C の純水中において、溶存酸素濃度 0.01 から 8ppm まで増加するに従い、Fe 酸化物の沈殿速度が増加する。Cr 酸化物と Fe 酸化物が混合した酸化皮膜は耐摩耗性を向上させる。
- (4) 30°C から 130°C、溶存酸素濃度 0.01ppm の純水中における SUS304 ステンレス鋼の動的腐食は、初期酸化において金属の酸化における対数則に従い、その後放物線則に遷移する。

これらをまとめ、高温純水中におけるインパクト、フレットイング、インパクトフレットイングにより摩耗に至るまでの模式図を Fig.7.1 に記す。

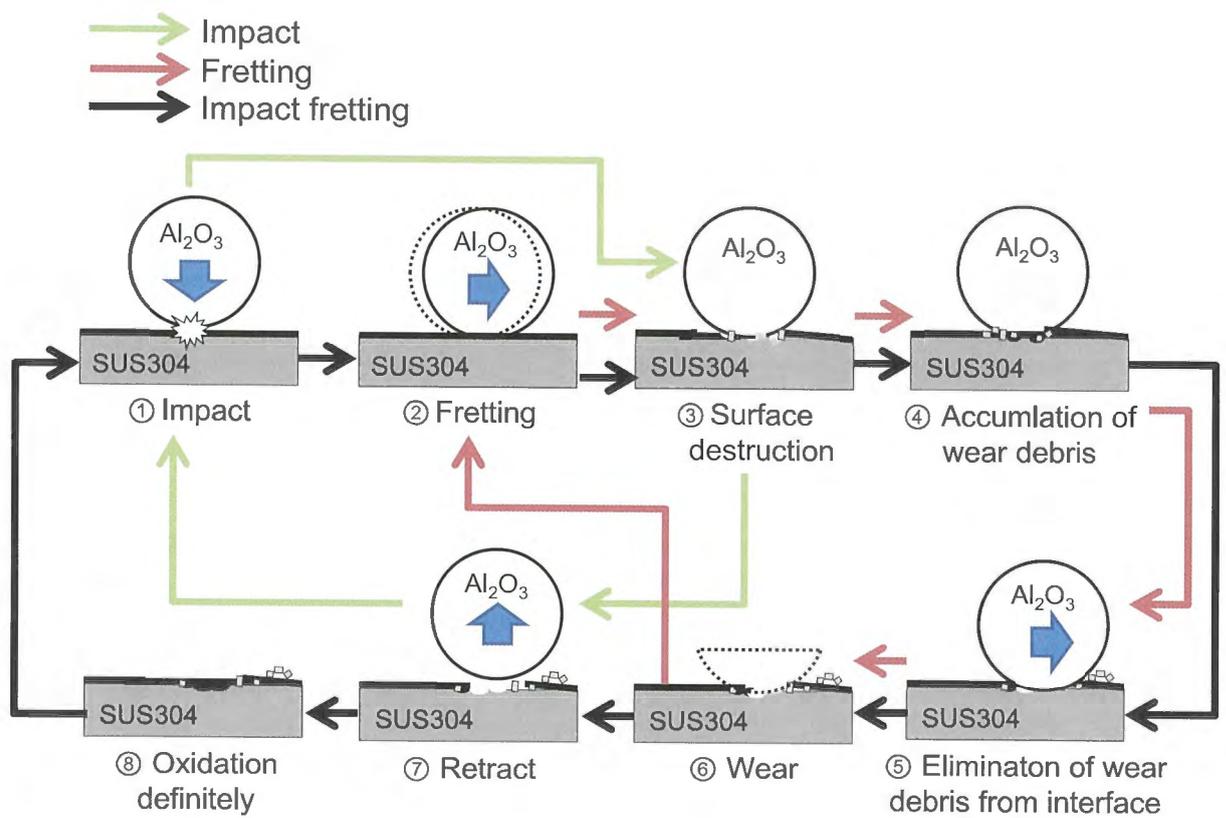


Fig. 7.1 Schematic diagram of the wear mechanism

## 謝 辞

終わりに臨み、本研究は岩手大学理事・副学長岩渕明先生（兼工学部機械システム工学科教授）の下で行われました。本研究を遂行するにあたり終始懇切丁寧なご指導ご鞭撻をいただき、研究や勉強の様々な機会を与えてくださいました同先生に深謝の意を表します。

また日頃から貴重なご指導とご助言を賜りました岩手大学工学部応用化学・生命工学科八代仁教授に厚く感謝の意を表します。

本研究にあたり有益なご指導を賜りました東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻渡邊豊教授、岩手大学工学部機械システム工学科水野雅裕教授に感謝の意を表します。

また、日頃から実験やデータ解析や分析に関して貴重なご指導ご鞭撻と温かいご配慮をいただきました、岩渕研究室内舘道正助教に深く感謝いたします。

装置の改良及びSPMによる測定、学会発表等でご助言をいただきました工学部機械システム工学科吉野泰弘准教授及び秋田県産業技術センター中村竜太氏に深く感謝申し上げます。

実験の遂行に当たり、一緒に研究を進めた研究室の当時の学生である高橋佑太郎氏、太田芳紀氏、佐藤大氏、親川瑛人氏、柏田将大氏に深く感謝いたします。

また日頃から大変お世話になり、6年間の研究室生活で手厚いご支援をいただきました研究室の秘書の小布施潮子氏に心から感謝申し上げます。

最後に、長期にわたり支えてくださいました両親をはじめ、親戚の皆様に深く感謝申し上げます。

なお、本研究の一部は経済産業省原子力安全・保安院「高経年対策強化基盤整備事業」の一環で行われた。