

助成番号 9902

海水流動下における銅系合金材料の局部腐食に関する研究

助成研究者：矢吹 彰広 (広島大学 工学部)

共同研究者：松村 昌信 (広島大学 工学部)

村上 盛紀 (広島大学 工学部)

火力あるいは原子力発電プラントに付随する復水器では冷却水として、海水が使用される場合が多く、復水器の伝熱管には一般に耐海水性を有している銅合金が用いられる。ところが、この伝熱管の入口において流れの影響によって局部腐食が生じる場合がある。これは、流れの剪断力ばかりでなく、乱れに起因する機械的力が表面の保護皮膜を取り去ることによってその場所の腐食を加速しているからである(流れ誘起局部腐食、いわゆるエロージョン・コロージョン)。また、条件によっては流速の低い場所が急激に腐食される流速差腐食が生じる場合がある。本研究では、流動条件下での銅系合金材料の腐食試験を行い、流速と腐食速度の関係を調べた。さらに、流動状態の違いによって生じる腐食機構の違いについて検討した。

試験には当研究室で開発された、すき間噴流法試験装置を用いた。本装置において、ノズルから試験片表面に試験液を噴射する場合(順流)は、試験片表面に激しい乱れが生じ、試験片表面の酸化物皮膜が破壊され素地金属が露出し、そこに局部腐食が生じる。また、試験液を逆の方向に流す場合(逆流)は乱れはなく剪断のみを生じる。試験片には、純銅を用いた。試験液には、3%食塩水および加速試験を行うために1 wt%塩化第二銅水溶液を用い、液温を40℃に保った。腐食の評価には、試験後の質量損失および表面粗さ計で減肉分布を測定した。また、腐食生成物の観察および腐食挙動の解析のため電気化学測定を行った。

1 wt%塩化第二銅水溶液中において順流と逆流における腐食形態の違いを調べた結果、順流においては流速の高い中心部に深い浸食が生じていたが、逆流においては反対に流速の低い周辺部に浸食が生じていた。流速の影響を調べたところ、順流と逆流の両者とも1 m/sまでは流速の上昇に伴い腐食速度が増加し、1 m/s以上ではほぼ一定の腐食速度を示した。さらに、順流では流速が約2.0 m/sにおいて平均腐食速度が不連続に増加したのに対し、逆流ではそのような挙動を示さなかった。浸食形態の違いについては、順流と逆流の試験片の中央部と周辺部の分極曲線を測定し、順流では流れ誘起局部腐食が生じていることが確認された。逆流では流速差腐食が生じていると推測された。また、順流においてある流速以上で腐食が不連続に上昇したのは、試験片表面に形成された皮膜が完全に剥離したためであることが確認された。3%食塩水中における純銅の腐食挙動は1 wt%塩化第二銅水溶液中の腐食と同様の傾向を示したが、順流における高流速では異なった挙動を示した。これは腐食生成物の剥離が大きく関与していて、3%食塩水中で生じる皮膜と1 wt%塩化第二銅水溶液中で生じる皮膜が異なるからであると考えられる。

1

助成番号 9902

海水流動下における銅系合金材料の局部腐食に関する研究

助成研究者：矢吹 彰広 (広島大学 工学部)

共同研究者：松村 昌信 (広島大学 工学部)

村上 盛紀 (広島大学 工学部)

1. 研究目的

火力あるいは原子力発電プラントに付随する復水器では冷却水として、海水が使用される場合が多い。海水利用の復水器の伝熱管には一般に銅合金が用いられるが、これは銅合金がその表面に生ずる保護性の酸化皮膜によって耐海水性を有しているためである。ところが、この伝熱管の入口において吸込口腐食（管入口から管径の数倍離れた箇所を生ずる局部腐食）や貝殻などの固形物が詰まった場所を生ずる局部腐食、すなわち流れ誘起局部腐食（いわゆるエロージョン・コロージョン）が発生する場合があります、まれに腐食による漏洩事故が報告されている。この種の腐食の機構としては、流れの剪断力が保護性皮膜を機械的に剥離させるという剪断力説^{1, 2)}が有力であるが、これに対して保護性皮膜は機械的に取り去られるものではなく、流速の高い場所で皮膜が溶解するとして物質移動加速説^{3, 4)}もある。どちらの仮説に従っても、浸食は流速の高い箇所に生じなくてはならない。しかし、実際の浸食では、必ずしも流速が最大の箇所ではなく、それより少し下流の場所に生ずることが多い⁵⁾。また、いずれの仮説でも吸込口腐食腐食が局部的にその場所にしか生じない理由を説明することができない。すなわち、剪断力や物質移動速度の円管内軸方向の分布は一様であって、管入口端から管径の数倍離れた箇所で極大値を示すとは考えられない。事実、物質移動速度分布の測定結果によると、それは管入口端から単調に低下している⁴⁾。松村らはこの種の浸食の発生機構を明らかにし、流れの剪断力ばかりでなく、乱れに起因する機械的力が表面の保護皮膜を取り去ることによってその場所の腐食を加速していることを明らかにした⁶⁾。また、条件によっては流れの速い場所と遅い場所とが混在する場合、流れの遅い場所が選択的に腐食される流速差腐食が生じる場合もある。この様に、銅系合金材料においては、液の流動状態の違いが表面に形成される皮膜の生成と剥離に大きく関与しているため、腐食の形態は複雑となる。

本研究では、海水流動下における銅系合金材料の流れ誘起局部腐食および流速差腐食など種々の腐食の発生機構を解明し、その機構に基づいて、この種の浸食に対する対策法を確立することを最終の目的とした。試験にはすき間噴流法試験装置を用い、まず流動条件下での純銅の腐食試験を行い、流動状態の違いによって生じる腐食機構の違いについて検討した。さらに、流速と腐食速度の関係を調べ、表面に形成される皮膜と流動状態との関係について考察した。

2. 研究方法

実験装置としては、当研究室において開発された構造が非常に簡単なすき間噴流法試験装置を用いた⁶⁾。試験装置の概略図を図1に示す。本装置は試験片以外は全て耐食性のタンク、ポンプ、流量計、試験部から成る。試験部において、直径16mmの試験片が内径1.6mmのノズルの対面に0.4mmのすき間を隔てて静置されている。ノズルから試験片表面に向かってすき間を満たしながら試験液を放射状に流す場合（順流）は、流れ断面積の増加により流速が急激に減少して試験片表面に激しい乱れが生じる。その乱れにより試験片表面の酸化皮膜が破壊され素地金属が露出し、そこに局部腐食が生じる。また、試験液を逆の方向、すなわち試験片周辺部からノズルの向かって流すことにより（逆流）乱れを生じさせずに剪断のみの影響を調べる試験も行うことができる。

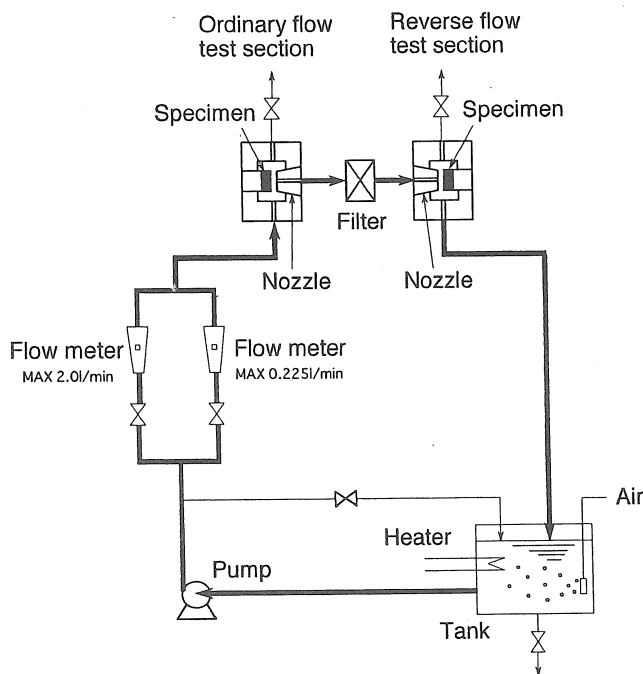


Fig. 1 Schematic diagram of jet-in-slit apparatus.

本試験装置においてはノズルと試験片との平行度およびすき間間隔の設定が非常に重要であるので、次のように試験片取付け部を工夫した。試験片取付け部の詳細を図2に示す。試験部において、試験片ホルダーの先端は球形に仕上げてあるので、ホルダーに装着した試験片をノズルに押し当てて両面を密着させることによってノズル面との平行を得ることができる。また、すき間調整器を回転させることで移動子が左右に動き、それによって試験片ノズルとのすき間を正確に調整できる。

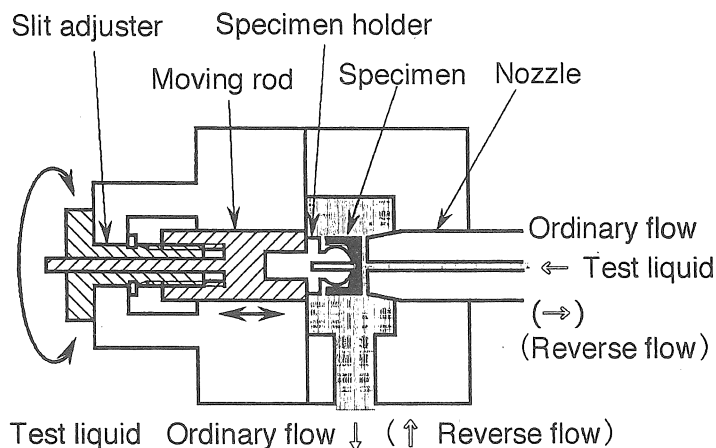


Fig. 2 Set up of specimen.

試験片には純銅を用い、表面をエメリー紙#2000まで湿式研磨した。試験液には、加速試験を行うために1 wt%塩化第二銅水溶液を、海水環境として3%食塩水を用いた。液の温度はヒータと温度計を用いて、温度調節計にて40℃に保った。また、試験液内の溶存酸素の濃度を一定にするため空気飽和を行った。流速の影響を調べるためノズル内の流速を0.4から3.7 m/sの範囲で変化させた。試験時間は1 wt%塩化第二銅水溶液において1時間、3%食塩水において12時間とした。

腐食の評価には、試験後の質量損失および表面粗さ計で測定した減肉分布を用いた。また、表面に形成される腐食生成物の観察を行った。さらに、腐食挙動の解析のため、試片を中心部と周辺部とに分割して、それぞれの場所における分極曲線の測定を行った。測定には対極に白金、参照電極に飽和甘こう電極を用いた。また、中心部と周辺部の試片の間に無抵抗電流計を接続し、マクロ電流の測定を行った。

3. 試験結果と考察

まず、1 wt%塩化第二銅水溶液における順流および逆流の場合の純銅の腐食形態の違いを調べた。図3に流速が1.5 m/sにおける順流と逆流の試験1時間後の減肉分布を示す。図中の破線は試験前の状態を示している。どちらの流れにおいても中心部の流速が高く、周辺部の流速は低い。順流においては流速の高い中心部に約70 μmの深い浸食および中心から約2 mmの位置に約50 μmのリング状の浸食が生じていた。これは従来の研究より中心部には強い剪断力が、中心から2 mmの位置には乱れが生じていることが明らかにされている⁷⁾。逆流においては順流の場合とは反対に流速の低い周辺部に浸食が生じていた。従って、順流と逆流では腐食機構が全く異なると思われる。

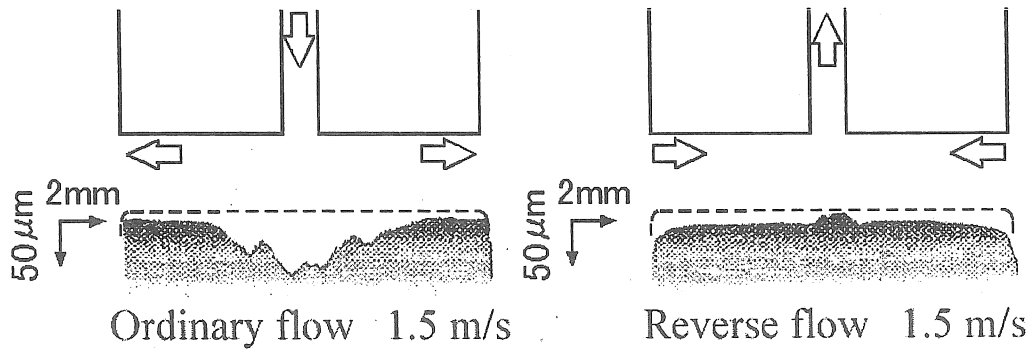


Fig. 3 Cross section of copper specimen in ordinary and reverse flow in 1 wt% CuCl_2 solution.

1 wt%塩化第二銅水溶液における純銅の質量損失と流速との関係を図4に示す。ここで試験1時間後における質量損失10 mgは、平均腐食速度49 mm/yに相当し、それを右縦軸に参考として示した。順流および逆流共に、繰り返し行った試験の結果はほぼ一致しており、本試験装置を用いることによって再現性のあるデータが得られた。順流と逆流における腐食の挙動を比較すると、両者とも1 m/sまでは流速の上昇に伴い腐食速度が増加しているが、1 m/s以上ではほぼ一定の腐食速度上昇率を示している。さらに、順流では流速が約2.0 m/sにおいて平均腐食速度が不連続に増加したのに対し、逆流ではそのような挙動を示さなかった。

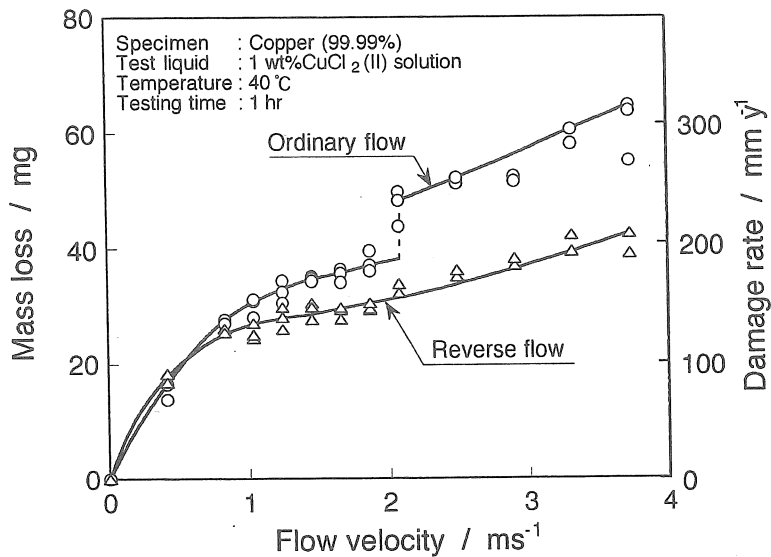


Fig. 4 Effect of flow velocity on the mass loss of copper specimen.

1 wt%塩化第二銅水溶液における順流と逆流での腐食機構について試験液の流動状態から推測すると、流速の高い中心部が浸食される順流においては流れ誘起局部腐食が、反対に流速の低い周辺部が浸食される逆流においては流速差腐食が生じていると考えられる。このことを明らかにするために分極測定を行った。

内部分極曲線を用いた流れ誘起局部腐食および流速差腐食の機構説明は次の通りである。流れ誘起局部腐食では皮膜の脱離が生じる場所や、流速の高い所のアノード分極曲線(図5(a), A_{high})は流速の低い所のそれ(A_{low})に比べて見掛け上、卑にある。一方、流速差腐食では反対に貴にある(図5(b))。また、カソード分極曲線はいずれの場合も流速の高い所が大きな限界電流を呈する。このときの各場所の自然腐食電位と腐食電流はそれぞれ△で表される。しかし、実際は両者は電氣的に導通されており、電位は流速の高い所と低い所で同一となる。また、試験片全体のアノード電流とカソード電流が等しくなくてはならない。その結果、流れ誘起局部腐食では流速の高い所のアノード反応は加速され(①に相当)、低い所では減速される(②に相当)ように電位(E_{corr})が決まる。一方、流速差腐食では同じ理由で流速の高い所でのアノード反応が減速され(③に相当)、低い所でのそれは加速される(④に相当)⁸⁾。

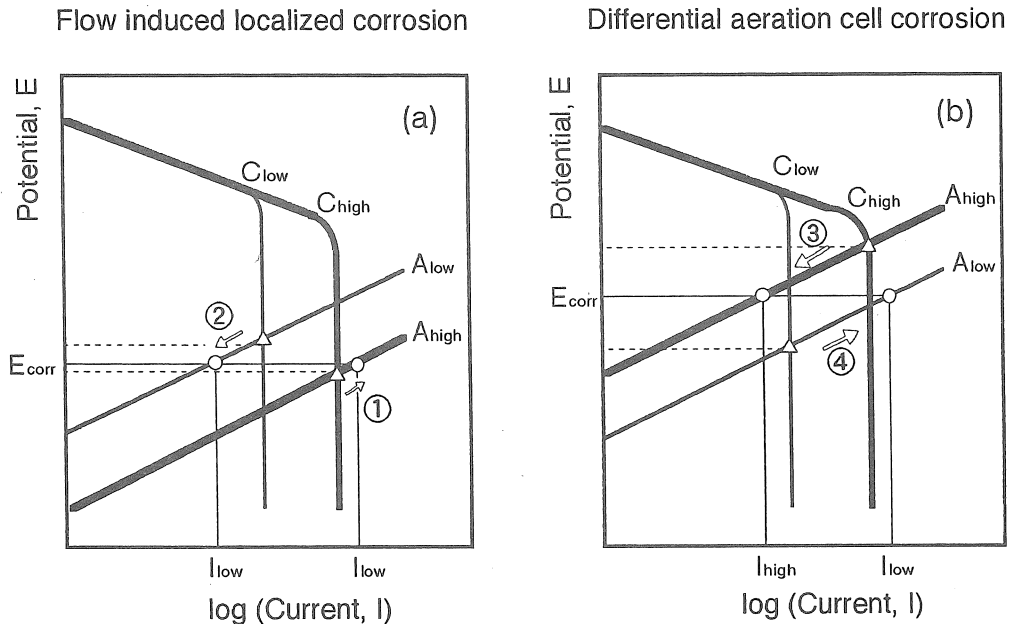


Fig. 5 Polarization behavior in flow induced localized corrosion and differential aeration cell corrosion.

上記の機構説明を実証するために試験片の各場所における外部分極曲線の測定した。使用した試験片を図6に示す。この試験片では試験液のオーム降下による測定誤差を小さくするため、直径2mmの純銅を用いて、それをアクリル製の台座の中心部と周辺部に挿入した。また、すき間に試験液が侵入するのを防ぐため、シリコンチューブで保護した。中央部と周辺部を電気的に導通させて、30分の腐食試験を行い、試験片表面に腐食生成物を生成させたのちに電位掃引速度 20 mV/min で分極曲線の測定を行った。

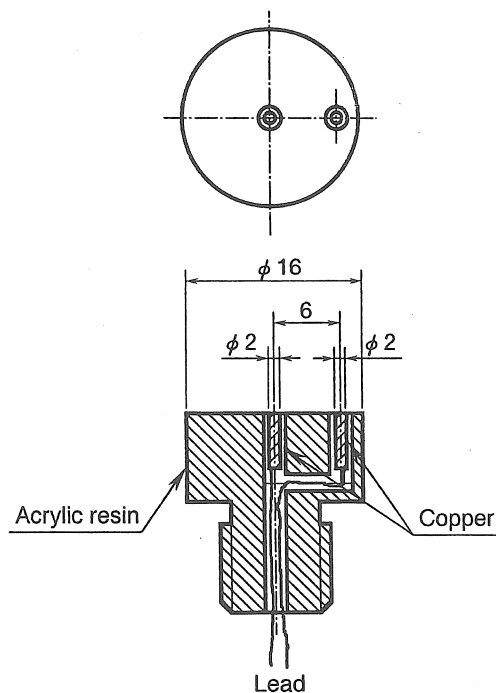


Fig. 6 Specimen for measuring polarization curve.

図7に1 wt%塩化第二銅水溶液を流速 1.5 m/s で流した場合の順流と逆流の試験片中央部と周辺部の分極曲線の測定結果を示す。順流の場合は、流速の高い中心部のアノード曲線はより卑な方向に位置し、流れ誘起局部腐食であることが確認された。逆流の場合、200 mV 以上の挙動が内部分極の挙動であるとする、アノード曲線はでは貴な方向に位置しており、流速差腐食が生じていると考えられる。しかし、200 mV 以下ではこの関係は逆転すること、カソード曲線に差がないことに関してはさらなる考察が必要である。

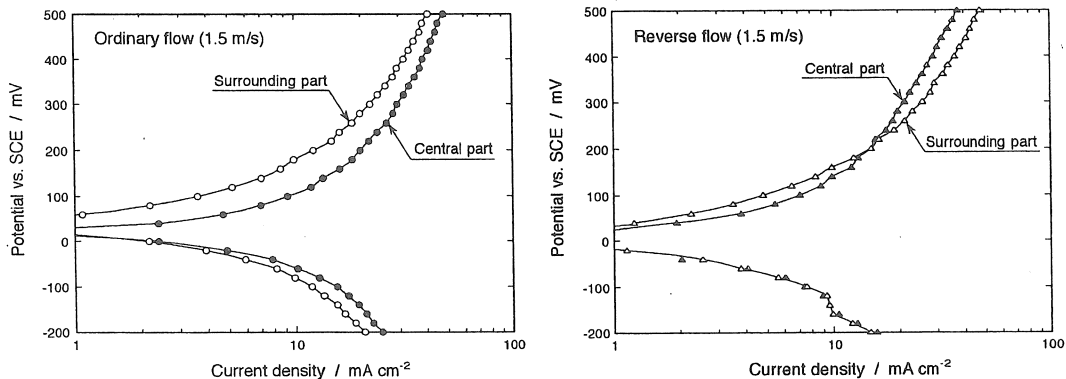


Fig. 7 Polarization curve in ordinary flow and reverse flow.

逆流における腐食機構を明らかにするためにマクロ電流の測定を行った。分極測定の結果から、順流と逆流において試験片の中心部と周辺部ではマクロセルが形成されると考えられる。そこで、図8に示す試験片を用いて測定を行った。この試験片では中心部と周辺部が分割されていて、そのすき間には絶縁材料が挿入してある。この試験片の中心部と周辺部の間に無抵抗電流計を接続して順流および逆流におけるマクロ電流の流れる方向および大きさを調べた。1 wt%塩化第二銅水溶液を流速1.5 m/sで流した場合の測定結果を図9に示す。マクロ電流が+の場合は中心部の腐食が加速され、-の場合は周辺部の腐食が加速されることを示している。順流においては、マクロ電流の方向は+であり、中心部の腐食が加速されていることが確認され、時間の経過と共にマクロ電流が上昇して最大で500 μA となった。

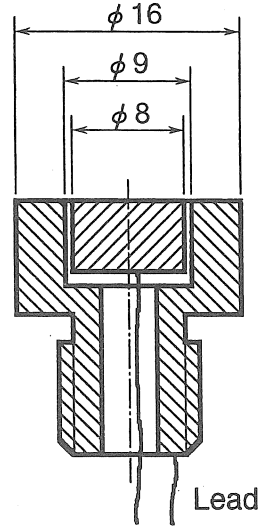


Fig. 8 Specimen for measuring macro cell current.

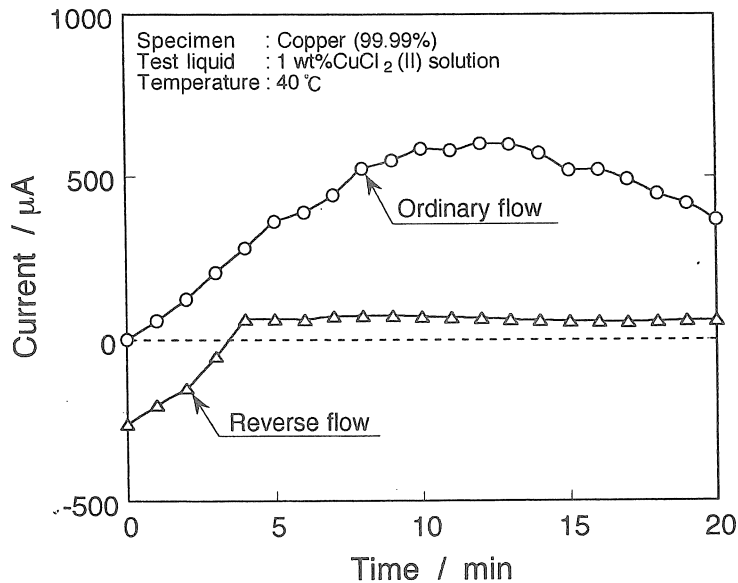


Fig. 9 Macro cell current in ordinary flow and reverse flow.

逆流においては測定開始直後はマクロ電流の方向は-であり、周辺部の腐食が加速されていたが、4 min 以降では電流の流れる方向が逆転した。この結果から逆流における初期の腐食は流速差腐食であると推測されるが、腐食機構は時間と共に変化すると考えられる。

次に順流においてある流速で腐食が不連続に上昇した理由を調べた。順流においては流れ誘起局部腐食が生じており、流れに剪断力および乱れに起因する腐食生成物の剥離挙動が大きく関与している。図10に1 wt%塩化第二銅水溶液の順流における流速1.5 m/sと2.5 m/sの表面写真および中心部を拡大した写真を示す。試験片全体を観察すると（図10上）、流速1.5 m/sでは中心部表面と周辺部表面の濃淡が異なり、マクロセルが形成されていると思われる。流速2.5 m/sでは濃淡の差はさらに大きくなっていった。試験片中心部の状態を拡大して観察してみると（図10下）、流速1.5 m/sでは表面に形成された皮膜が部分的に剥離していたのに対して、流速2.5 m/sでは皮膜が完全に剥離して、純銅の裸面が出現していた。以上より、順流においてある流速以上で腐食が不連続に上昇したのは、皮膜が完全に剥離したためであると考えられる。

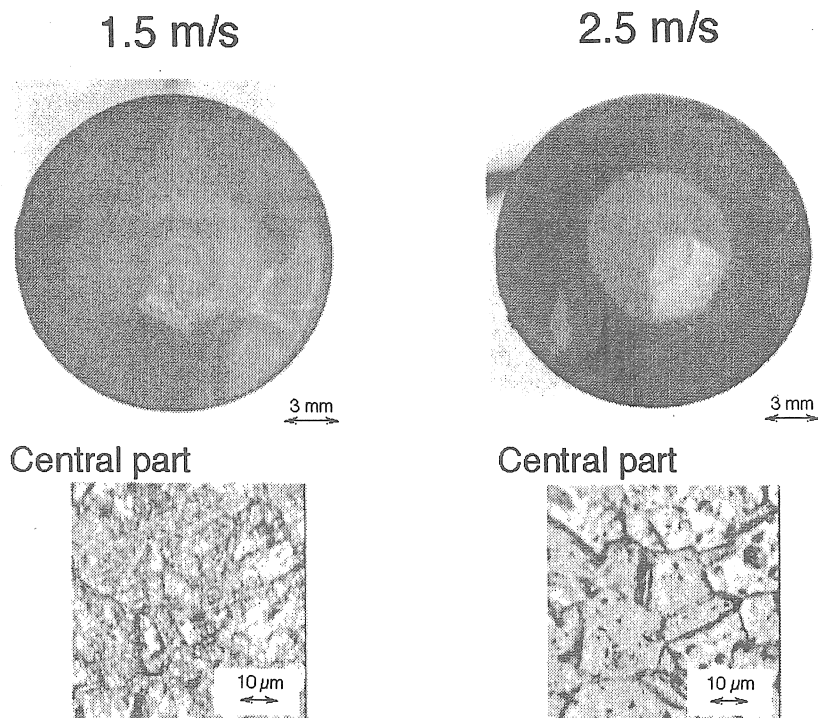


Fig. 10 Observation of damaged surface in ordinary flow.

1 wt%塩化第二銅水溶液中の純銅での腐食挙動と海水流動下における純銅の腐食挙動の比較を行った。3%食塩水を流速 1.4 m/s および 3.3 m/s で流した場合の質量損失の結果（図中の●, ▲）を図4に示す。ここで試験12時間後における質量損失1 mgは、平均腐食速度0.41 mm/yに相当し、それを右縦軸に参考として示した。また、図中には1 wt%塩化第二銅水溶液中における順流と逆流の曲線を3%食塩水での結果と比較できるようにフィッティングして示した。3%食塩水中での腐食速度は1 wt%塩化第二銅水溶液中の腐食速度の約1/200であった。3%食塩水中における腐食挙動は流速の上昇とともに上昇し、順流における腐食は逆流のそれを上回り、1 wt%塩化第二銅水溶液中の腐食と同様の傾向（図中の曲線）を示した。しかし、順流における流速3.3 m/sでは1 wt%塩化第二銅水溶液中の腐食ほど上昇しなかった。この速度では腐食生成物の剥離が大きく関与していて、3%食塩水中で生じる皮膜と1 wt%塩化第二銅水溶液中で生じる皮膜の違いであると考えられる。

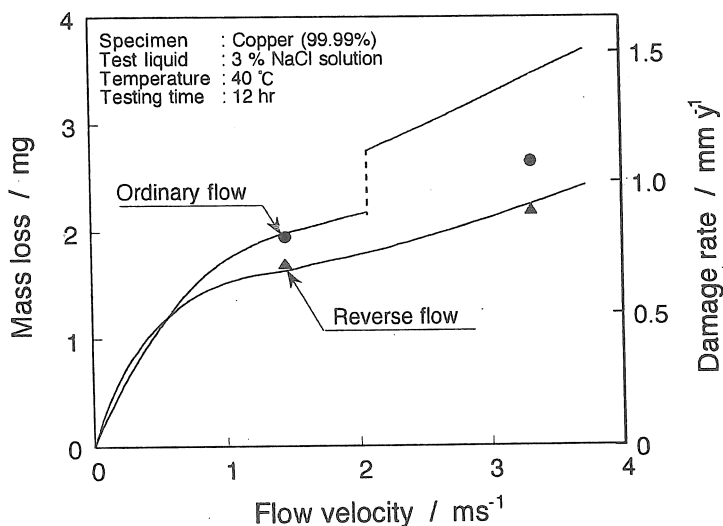


Fig. 11 Effect of flow velocity on mass loss of copper specimen in 3%NaCl solution.

4. 結論

海水流動下での銅系合金材料の腐食挙動を調べるため、すき間噴流法試験装置を用いて、1 wt%塩化第二銅水溶液および3%食塩水での純銅の腐食挙動を調べ、以下の結果が得られた。

- (1) 1 wt%塩化第二銅水溶液中での純銅の腐食について、すき間噴流法試験装置の順流では流れ誘起局部腐食が生じることが確認され、逆流においては流速差腐食が生じていると推測される。

- (2) 1 wt%塩化第二銅水溶液中での順流においてある流速以上で腐食が不連続に上昇したのは、試験片表面に形成された皮膜が完全に剥離したためである。
- (3) 3%食塩水中における腐食挙動 1 wt%塩化第二銅水溶液中の腐食と同様の傾向を示したが、順流における高い流速では異なった挙動を示した。これには腐食生成物の剥離が大きく関与していて、3%食塩水中で生じる皮膜と1 wt%塩化第二銅水溶液中で生じる皮膜が異なるからであると考えられる。

5. 今後の方針

- (1) 1 wt%塩化第二銅水溶液中での逆流の腐食機構についてさらに調査する。
- (2) 3%食塩水中と1 wt%塩化第二銅水溶液中で生じる皮膜の違いについて調べる。
- (3) 純銅以外の銅系合金についても同様の解析を行う。
- (4) これらの腐食機構に基づいて、腐食の対策法を確立する。

6. 文献

- 1) B. C. Syrett: Corrosion, **32**, 242 (1976).
- 2) 佐藤史朗: 日本機会学会会報, **22**, 1046 (1983).
- 3) C. Loss and E. Heiz: Werkst. und Korros., **24**, 38 (1973).
- 4) T. Sydberger and U. Lotz: J. Electrochem. Soc., **129**, 276 (1982).
- 5) K. Bremhorst and J. C. S. Lai: Wear, **54**, 87 (1979).
- 6) M. Matsumura, Y. Oka, S. Okumoto and H. Furuya: ASTM STP 866, 358 (1985).
- 7) 松村昌信, 岡 良則, 横畑英明: 防食技術, **35**, 706 (1986).
- 8) 北嶋宣光, 市川克弘, 木下和夫, 宮坂松甫: 防食技術, **35**, 633 (1985).

Study on localized corrosion of copper alloys in flowing seawater

Akihiro Yabuki (Faculty of Engineering, Hiroshima University)
Masanobu Matsumura (Faculty of Engineering, Hiroshima University)
Moritoshi Murakami (Faculty of Engineering, Hiroshima University)

Summary

Seawater is often used as a coolant for steam condensers in thermal or atomic power plants in Japan. Typically, the heat exchanger tubes of the condensers are composed of copper alloys and, as a result, a relatively thick film of corrosion products is formed on the surface of the metal which serves as a protectant against corrosion. However, localized corrosion may occur near the tube inlet as the result of fluid flow effects. This is due to the shear stress and/or turbulent forces which mechanically erode the corrosion products on the metal surface, thus exposing the base metal to the corrosive seawater environment (flow induced localized corrosion). In a certain circumstance, the differential aeration cell may be built to cause corrosion damage at place where the flow velocity is low. In this study, corrosion tests under different fluid flow conditions were conducted for copper, and the effect of flow velocity on the rate of corrosion was investigated. The mechanism of corrosion is discussed as well.

A jet-in-slit testing apparatus which was developed by M. Matsumura et al. was used for the test. As the test liquid was injected from the nozzle into the slit (ordinary flow), turbulence and shear stress occurred in the fluid flow near the specimen surface, and, as a result, the corrosion product film formed on the metal surface was removed, thus permitting a localized corrosion. When the test liquid was allowed to flow in the reverse direction (reverse flow), shear stress was observed on the specimen surface but no turbulence was detectable. Corrosion tests for copper were conducted in a 3 % NaCl solution and a 1 wt% CuCl₂ solution the temperature of which was maintained at 40 °C. As an index of corrosion damage, the mass loss by the specimen after the test and the damage depth distribution, as measured through a surface roughness meter were adopted. In addition, corrosion products, which formed on the metal surface were observed and electrochemical measurements were conducted for analyzing the mechanism of corrosion of copper under conditions of fluid flow.

The following results were obtained. Under ordinary flow conditions, the central part of the specimen, where the flow velocity was high, was damaged. On the contrary, the surrounding part of specimen where the flow velocity was low was damaged by the reverse flow. The rate of corrosion of the specimen increased in a linear manner with the flow velocity up to 1 m/s for the ordinary as well as the reverse flow, and it reached a nearly constant value for velocities higher than 1 m/s. The corrosion rate increased, however, discontinuously in the case of a flow velocity of nearly 2 m/s under conditions of ordinary flow. In order to investigate the corrosion mechanism in the both flow conditions, polarization curves at a central and a surrounding point on the specimen were measured to confirm that the flow induced localized corrosion occurred under conditions of ordinary flow, and that the differential aeration cell corrosion occurred under conditions of reverse flow. The reason for why the corrosion rate increased discontinuously at a certain velocity in the ordinary flow, was the removal of corrosion product layer which had been formed on the specimen surface. The corrosion behavior of copper in a 3 % NaCl solution was similar to that in a 1 wt % CuCl₂ solution for all flow condition with the exception of ordinary flow at a high velocity. This is related to the difference in the types of corrosion products which were formed in each of the solutions.