

破壊強度学

腐食・減肉

腐食の定義

- 金属がそれを取り囲む環境によって、化学的あるいは電気化学的に侵食されること
- 金属が物理的な原因で損耗する場合は、厳密には腐食とはいわない(エロージョン, 擦傷, 摩耗など)あいまいであることも多い
- 化学的な侵食と物理的な損耗が同時に進行する場合もある(エロージョン／コロージョン)

腐食の現状

- 腐食は完全に抑えることはできない。防ぐというよりは制御することが基本
- 製品の設計段階で対策することが理想だが、大半の場合使用段階で対策している
- 日米英の大規模調査によると腐食損失額はGNPの数%に及ぶ
- 一方で、損失額の20%は基礎的な腐食知識の習得で低減可

さまざまな腐食形態（化学プラント）

- 均一腐食（20%）
- 局部腐食（80%）
 - ① 異種金属接触腐食（2%）
 - ② すきま腐食（5%）
 - ③ 孔食（4%）
 - ④ 粒界腐食（3%）
 - ⑤ エロージョン・コロージョン（10%）
 - ⑥ 応力腐食割れ（SCC）（40%）

必要となる知識

- 大部分の腐食過程は電気化学的に進行する
- 金属物理学も関与
- 応力腐食割れのように、力学的因子が関与する場合もある
- 一般的には、環境－材料－力学に関する広範囲の知識が必要

異種金属接触腐食

世界の不思議:インドの首都デリーの鉄円柱

高さ8m、直径40cm、重さ6.5トンの純鉄

これだけの純鉄を製造できるのは今日であつてもごく限られた研究所に過ぎない

インドの錬金術師がどのように製造したのかは今日も解明されていない

不思議な現象

1500年以上も経つのに、高温高湿下でさびずに存在

月の隕鉄も地球上では酸化が進まない

電気化学的腐食機構

異なる活性の金属の組み合わせにより電池が形成される

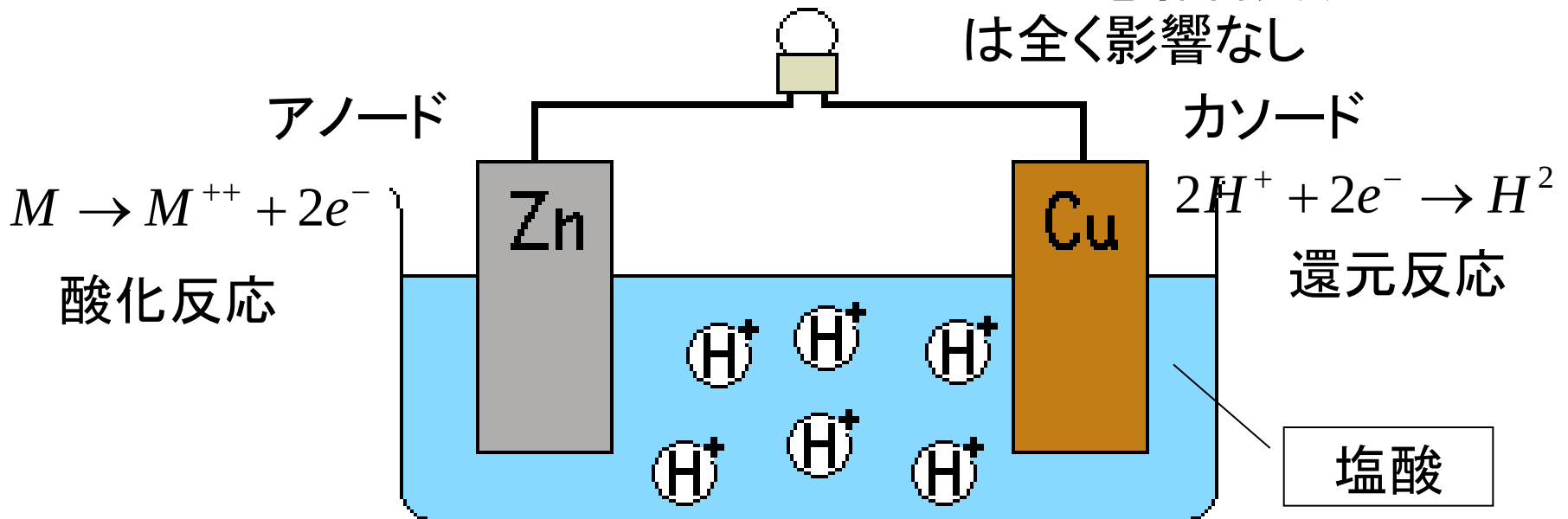


電位差発生

例：ボルタの電池

イオン化傾向： $Zn > Cu$

Zn は電解腐食するが Cu は全く影響なし



電解腐食による事故は多発している

米国・豪華ヨットでの事故例

海水に強力な耐食性をもつモネル
メタル(Ni-Cu合金)で船底被覆



モネルメタルは機械的強度が十分でない



船底の一部を特殊鋼で補強



鋼とモネルメタルの間に強力なボルタの電池形成



外洋に出る前に船底が破壊

純鉄がさびない理由

Znだけを塩酸に入れたらどうなるか

電位差を生ずる相手が存在しないので、腐食は起きないのか？

答え：No、このようなことが起きるのは超高純度のZnに限られ、わずかでも不純物があればCuの役割を果たしてしまう

インドの鉄柱がさびないのは、このようなことが起きない程度に超高純度であったからである

異種金属接触腐食

高電位

よくある例:海水中で鉄とステンレス鋼を組み合わせる。

低電位

白金
チタン

ステンレス鋼(オーステナイト系)

ステンレス鋼(フェライト系)

銅合金

鉄(軟鋼)

アルミニウム合金

亜鉛

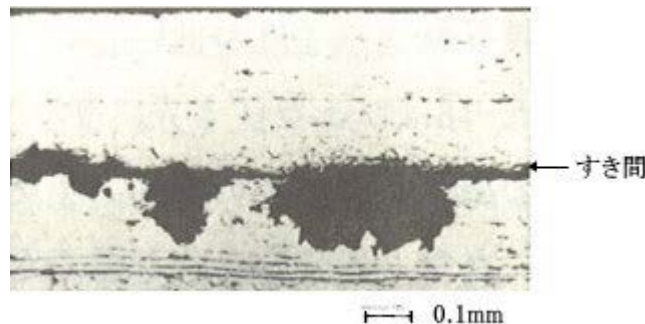
マグネシウム

電位の低い金属の腐食が促進される

低電位金属に対して高電位金属の面積比が大きくなるほど、腐食速度大

すきま腐食

- ガasketなどの構造的なすきまや堆積物下などで生ずる
- 耐食性材料であるステンレスやチタンで問題になる
- 原因: すきま部で、塩素濃度、溶存酸素濃度が上がったり、pHが低下すること



すきま腐食の防止法

すきま部で溶存酸素濃度上昇、pHが低下することが原因

意外なことに、耐食性材料であるステンレス鋼やチタンで問題になることが多い

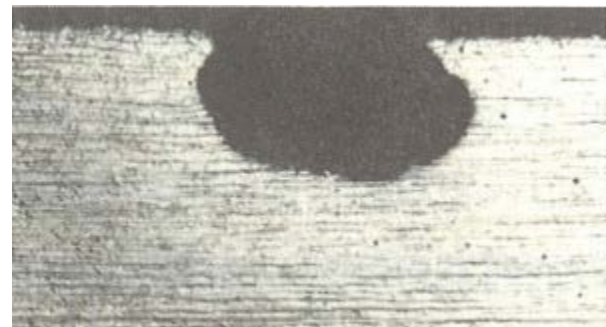
ボルト・リベット継手ではすきま腐食発生

重ね合わせ溶接とするか

望むらくは突合せ溶接

孔食

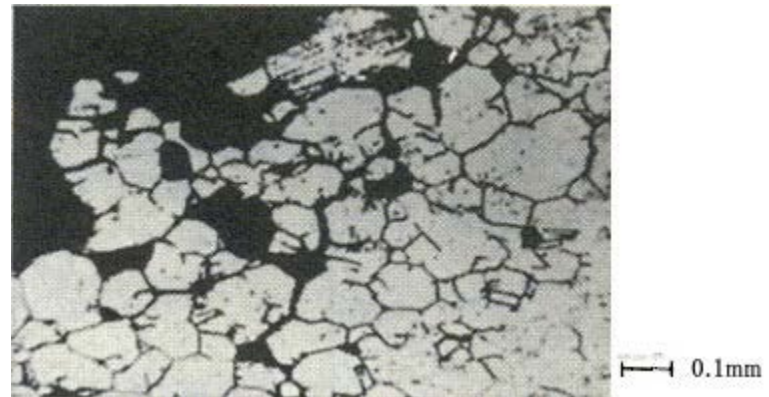
- 局部的に孔を生じる現象
- 腐食進展機構はすきま腐食とほぼ同様
- 塩化物イオンを含む水環境下におけるステンレス鋼, アルミニウム, 銅等
- 塩ビテープの失敗



0.1mm

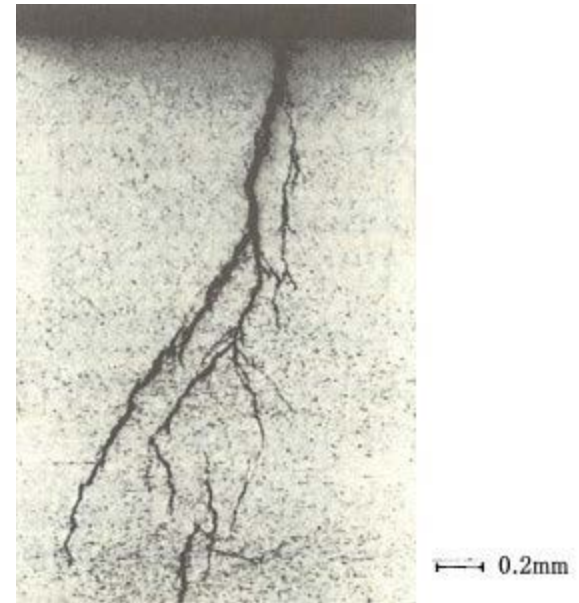
粒界腐食

- 多結晶金属において結晶粒界が優先的に腐食する現象
- 激しい場合には、結晶粒の脱落を生じ、腐食速度大
- 何らかの原因で、粒界の組成が粒内と異なることが原因
- 鋭敏化したステンレス鋼のクロム欠乏
 - SUS316Lの例



応力腐食割れ(SCC)

- ステンレス鋼の鋭敏化割れや硝酸塩環境における炭素鋼の割れなど、静的な引張応力と腐食の重畳により割れを生ずる現象
- 溶接や冷間加工時の残留応力が悪さ
- 引張応力を熱応力により除去することが効果



防食技術

- 環境制御による防食
- 構造設計による防食
- カソード防食
- 被覆による防食
- 材料選択による防食

環境制御による防食(1)

- 主要成分の濃度
 - 塩酸中の鉄→溶液濃度に比例
 - 硫酸中の鉄→高濃度では逆比例
 - 溶液中の水素イオン濃度で理解できる
 - →常温の濃硫酸には鉄を使うことが選択される
- 不純物の効果
 - ステンレス鋼⇔塩化物イオン
 - 銅⇔アンモニア

環境制御による防食(2)

- 温度の影響

- 温度上昇は通常、腐食に関わる化学反応速度を増大する
- 蒸留器などの気液界面が存在するときには、局所的な表面温度上昇があり要注意

- pHの影響

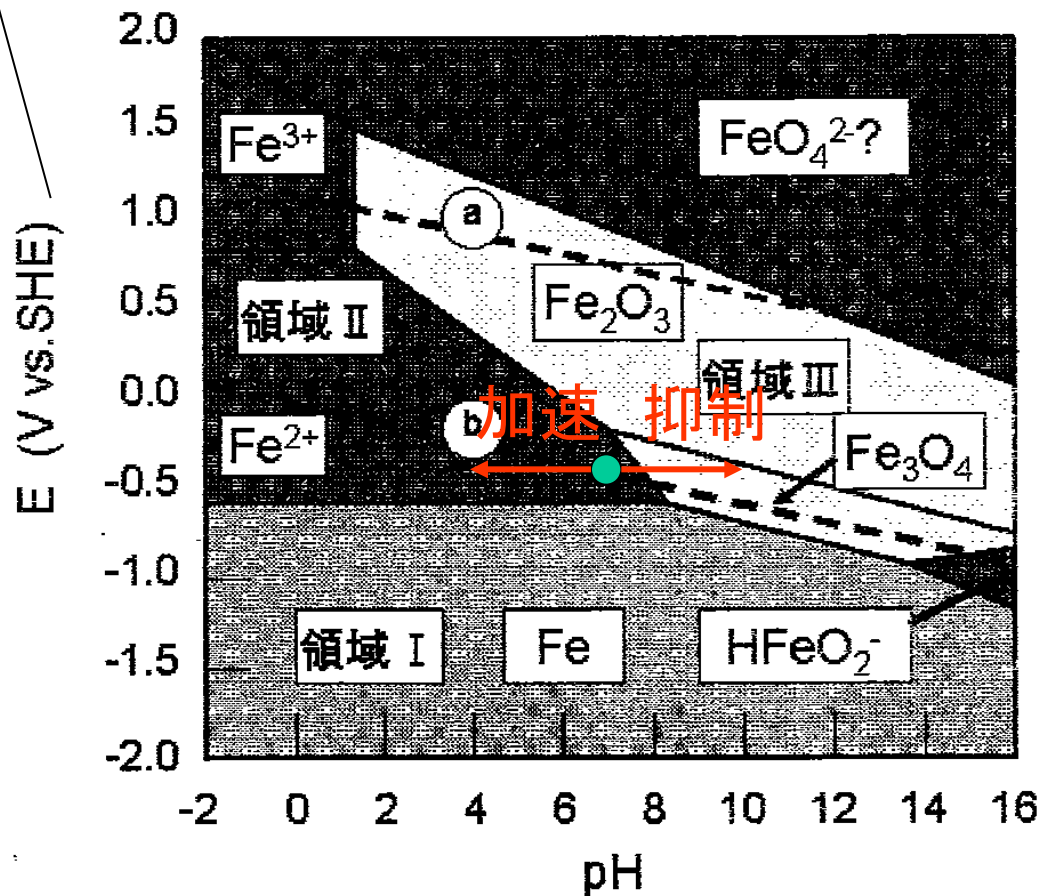
- 溶液のpHは水素イオン濃度を表す物理量
- 水素イオン濃度が高いほどpHは低くなる
- 中性は約7

腐食図はpHの影響を知る上で重要

水素電極基準の電圧

鉄の腐食図

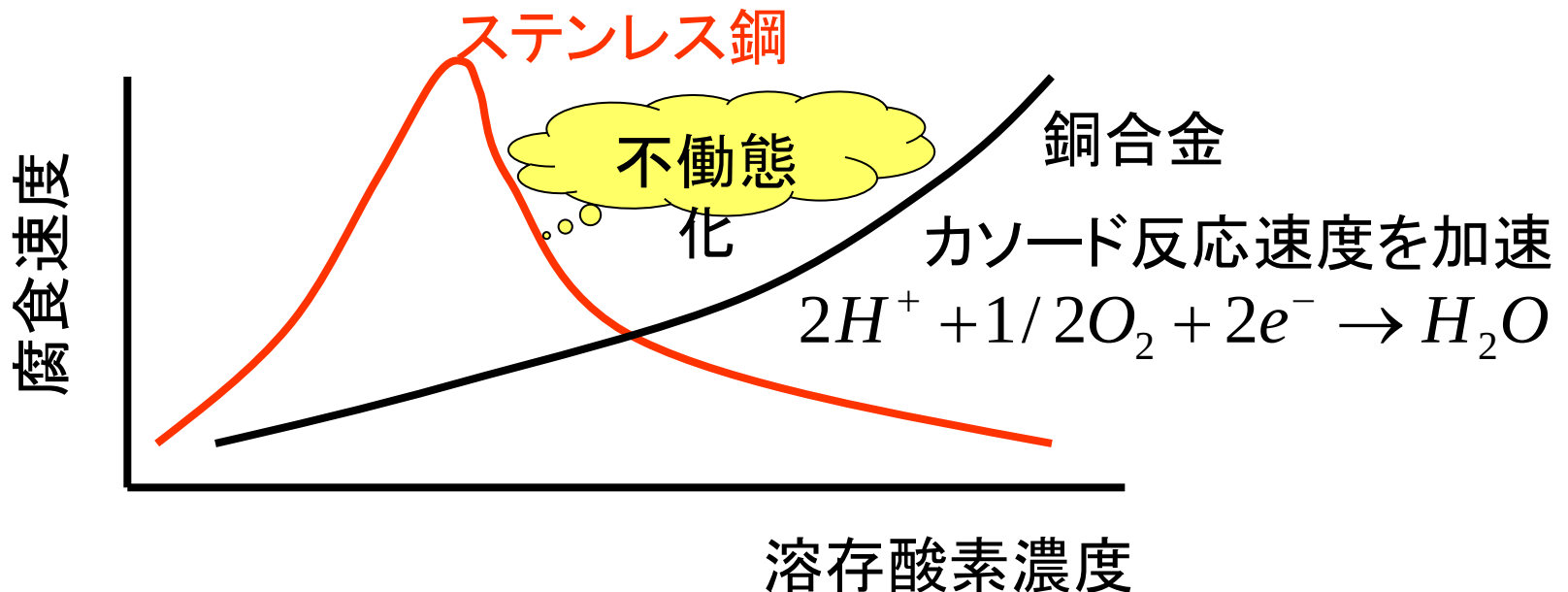
各金属ごとに作られている



【領域 I】
不活性域
【領域 II】
腐食域
【領域 III】
不動態域

酸素の影響

- 空気と接する水中：常温で5～8ppmの酸素を溶存→腐食検討の際，避けて通れない
- 酸化剤である酸素は条件により相反する二面性を持つ

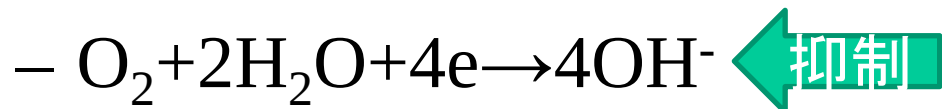
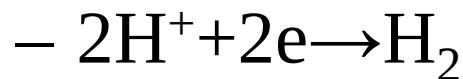


流速の影響

- 脱気(溶存酸素を除く操作)した酸溶液を流動させたとき, 腐食が抑制される(溶存酸素は酸化剤として働き、酸化反応を促進する)
- 腐食生成物である金属イオンの除去速度も増大
- →腐食速度増大
- 通気の場合, 鉄合金では不働態化に必要な酸素供給増大→腐食抑制
- 高速流体→機械的作用→エロージョン・コロージョン

インヒビター(腐食抑制剤)

- アノード型: アノード反応を抑制, 不働態化を促進する酸化剤(クロム酸塩, 亜硝酸塩)
- カソード型: カソード反応を抑制, 脱酸素材(亜硫酸ナトリウム, ヒドラシンなど)



- 吸着型: 金属表面に吸着することにより腐食抑制
- 気相型: 気体中に拡散して金属表面に吸着

構造設計による防食

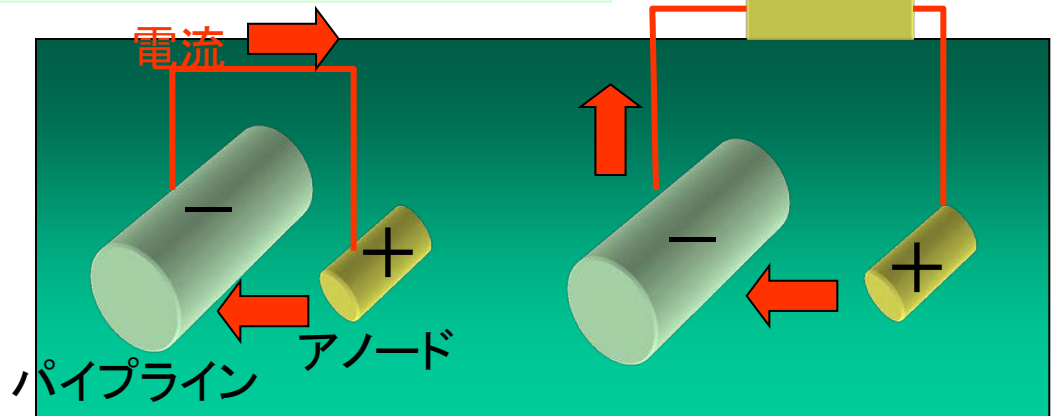
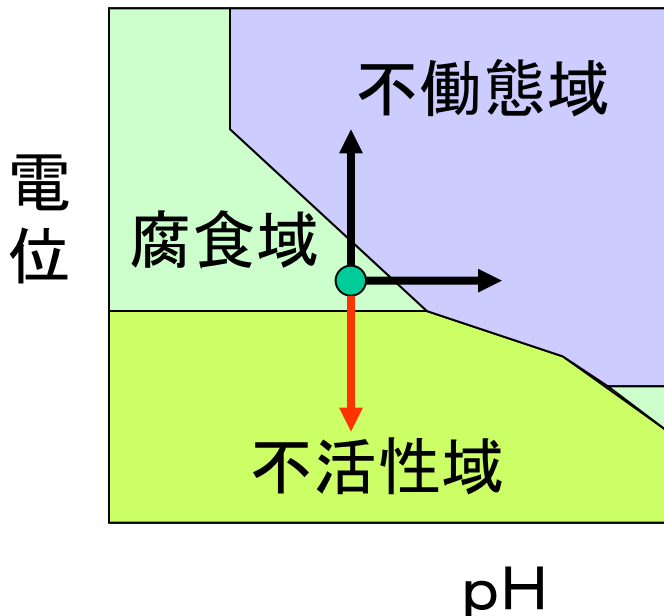
- すきま腐食の防止：ボルトによる接合を避けるなど
- 異種金属接触腐食の防止
 - 腐食電位列で接近した材料の使用
 - 電氣的絶縁：樹脂コーティング等
 - 面積比の考慮と被覆：カソード材料側を被覆し面積比を小さくする

カソード防食

- カソード防食：金属の電位を不活性域まで下げていくと腐食は止まる

防食効果は大きいが
経費がかかる

原理



流電陽極方式
船舶、海水ポンプ

外部電源方式

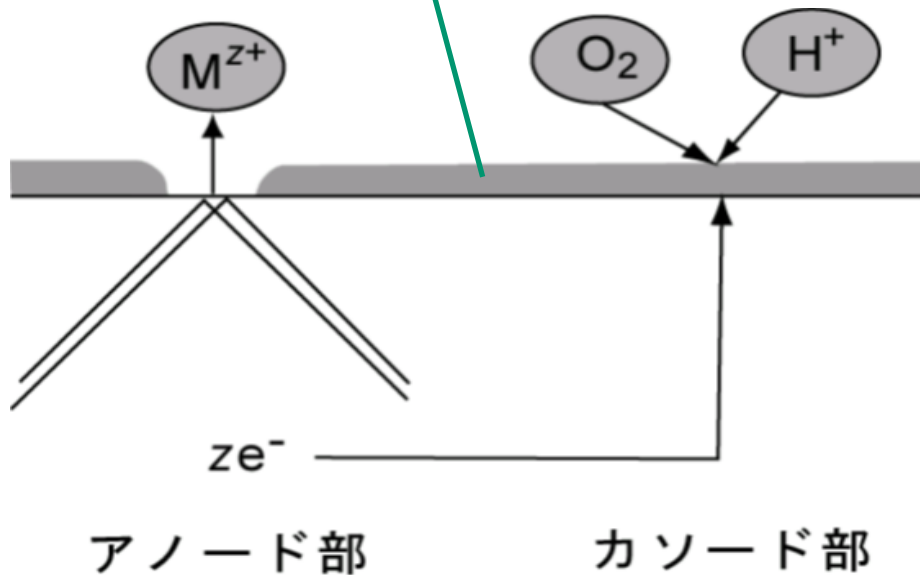
被覆による防食

- 金属被覆（めっき）

- 素地金属に対して陽極的：鉄に対して亜鉛，アルミニウム，カドミウム→万が一メッキ膜が破れても防食される
- 素地金属に対して陰極的：鉄に対して，ニッケル，クロム→万が一破れると腐食は加速
- コストは前者が低いが，防食寿命は短い

被膜が破れると恐ろしいことに！

強固な酸化
被膜



引張応力

+

材料

+

環境



● 応力腐食割れ

ステンレス鋼のよ
うな耐食材料で発
生するので要注意

高強度鋼の耐食性の注意点(1)

高強度化



軽量化

高性能の実現

例:明石海峡大橋

高強度亜鉛めっき鋼線(1600MPa級→1800MPa級)



使用ワイヤ重量約1万トン軽減



世界最長の中央径間を実現

自動車軽量化、情報機器の軽薄短小製品化、高層建築、長大橋など、あらゆる分野で高強度化による軽量化が必須の課題となっている

高強度鋼の耐食性の注意点(2)

高強度鋼  遅れ破壊

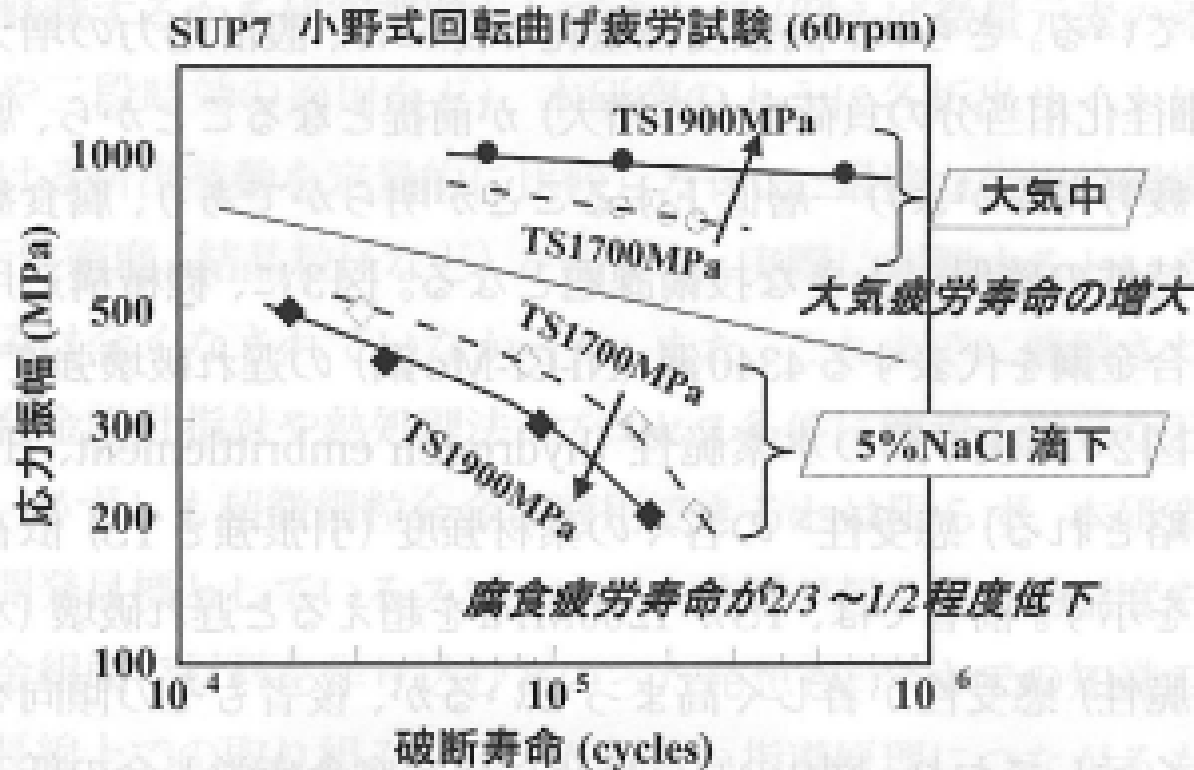


図2 懸架ばね用鋼 (SUP7) の大気中及び腐食環境中での疲労寿命に及ぼす素材強度 (引張強さ) の影響

高強度鋼の耐食性の注意点(3)

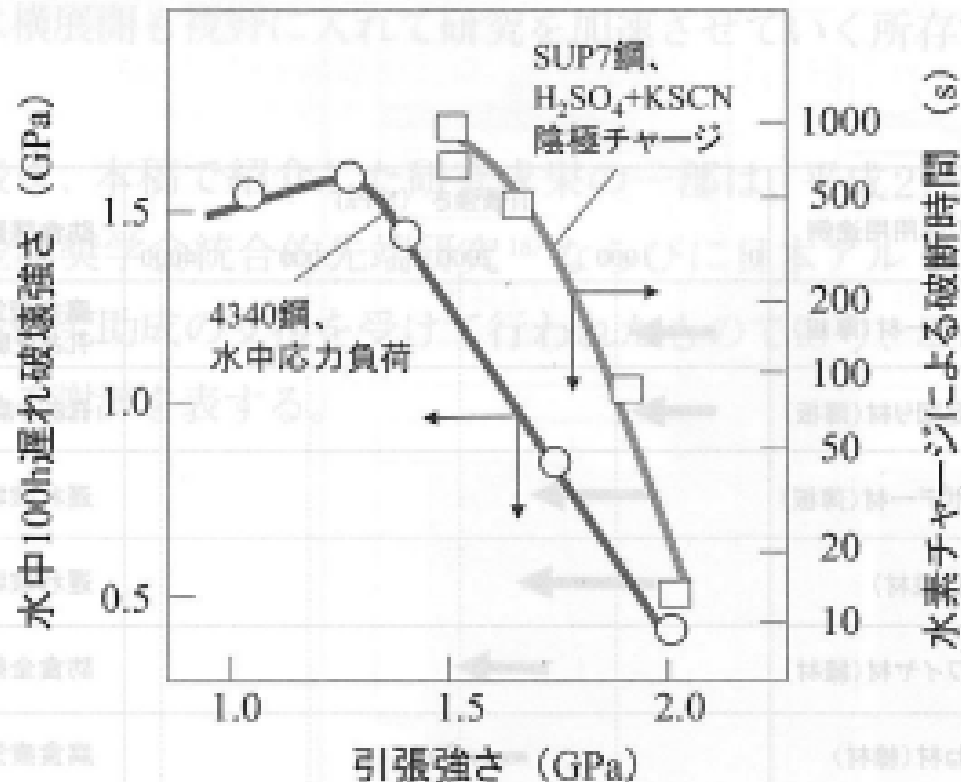


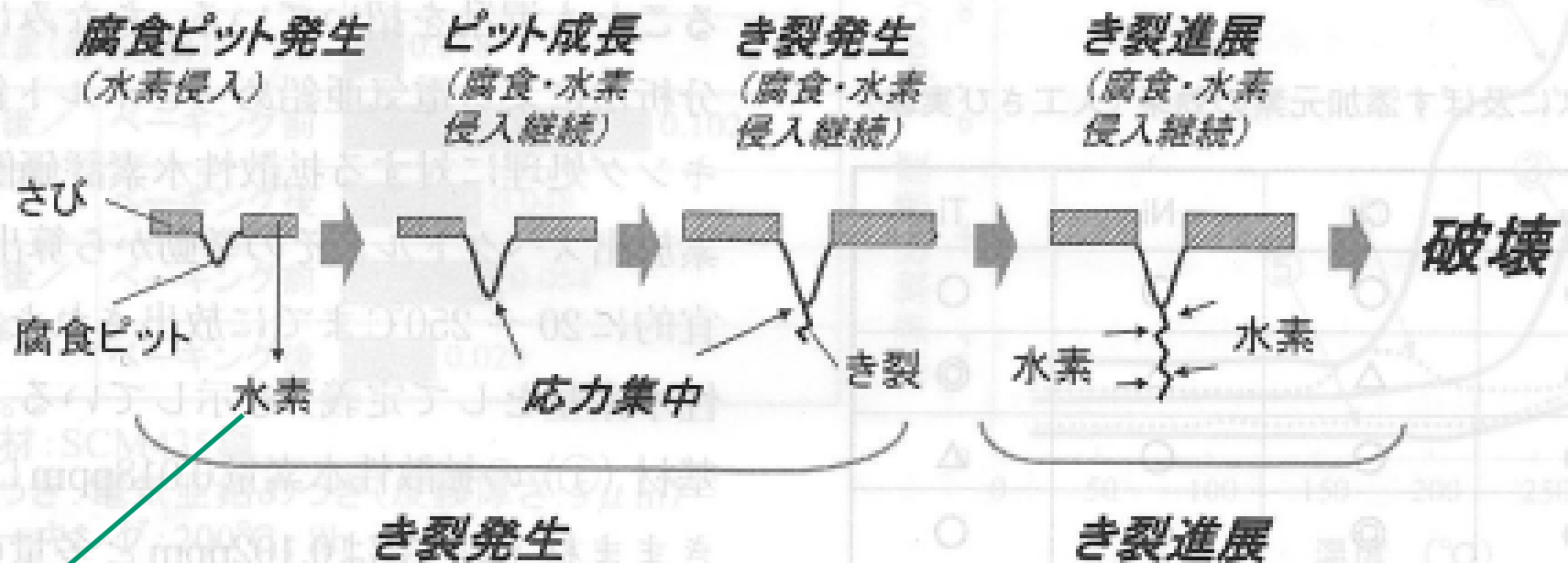
図3 4340鋼の水中遅れ破壊強さ(※)とSUP7鋼の水素チャージによる破断時間の素材強度(引張強さ)依存性
 ※: 水中において100hまでに破断する負荷応力の下限界値

遅れ破壊とは

遅れ破壊とは水素脆性の一現象であり、双方の区別は必ずしも明確ではない。焼き入れ焼き戻した高強度鋼に対して、一定荷重あるいは一定歪の状態、ある時間経過後に割れが発生、あるいは破断する現象

腐食疲労進展メカニズム

水素があらゆる側面で悪さをする



カソード反応による水素発生が水素脆性に結びつく

材料選択による防食(1)

- 鉄鋼

- 耐食性よりは、機械強度、加工性、コスト面の理由で多用される。微量の銅、リン、クロムの添加で耐食性高まる(耐候性)。一般にアルカリには耐食性があり、酸には弱い。
- 水中では、不働態皮膜の生々に関与する酸素が腐食挙動に大きな役割を果たす

材料選択による防食(2)

- ステンレス鋼

- 10～30%のクロムを含んだ鉄系合金
- クロム含有量が増すと酸化性あるいは高温に対する耐食性が増す
- ニッケル, モリブデンを含むと耐食性が一層向上
- 特にモリブデンは塩化物による孔食やすきま腐食に効果
- ステンレス鋼は100種以上あるが, SUS304の使用が半数を占める

材料選択による防食(3)

- ニッケル合金

- ステンレス鋼が腐食するような塩化物を含有する還元性環境でも耐える
- モリブデンを添加したハステロイBは対塩酸用合金
- 銅を添加しモネルは、熱交換器材料として広く使われる
- クロムを添加したインコネル(Ni-Cr-Fe)は耐SCC材として原子力などで広く使われる

材料選択による防食(4)

- チタン合金

- 軽量, 高強度で広く使われる
- ステンレス鋼よりも耐食性があり, 海水中, 石油化学プラントで多く利用
- 高耐食性は, 表面の酸化皮膜に由来
- すきま構造で酸化皮膜の十分な形成が見込まれないところでは懸念がある

材料選択による防食(5)

- 銅合金

- 水素発生反応を基本とする腐食は起きない
- 溶存酸素を含まない水や非酸化性の酸に対して安定
- 真鍮(Cu-Zn), 青銅(Cu-Sn), 銅ニッケル合金など

材料選択による防食(6)

- アルミニウム合金
 - 耐食性は高純度アルミニウムが最も優れる
 - 機械強度が不足しており, 補強するために添加元素を加える
 - pHが4.5~8.5の範囲では高耐食性
 - 他の金属より腐食電位が低いため異種金属接触腐食に注意する必要がある

配管の減肉について

- 配管内部に流体が流れると、内面側が減肉する
- 腐食環境の中で、外面側の塗装が剥がれたり、保温材下で検査が行き届かない場所で減肉が起きる
- 事故の形態としては、減肉が貫通することによる内部流体の漏洩か、配管の破裂
- メカニズムは、電気化学的作用に代表される腐食(corrosion)か機械的作用に代表される壊食(erosion)

エロージョン・コロージョン

- エロージョンとコロージョンのどちらが支配的かはケースバイケース
- 電気化学的な腐食は、高速流体の機械的作用により加速される→エロージョン／コロージョン
- 流体が金属表面の酸化皮膜を剥離することが原因
- 関電美浜の配管減肉事故
 - オリフィス直下→流れの乱れ
 - その他、エルボ一部、T字管

局部減肉と全面減肉

- 純粹な腐食の場合には，全面減肉が支配的であり，許容最小肉厚値による管理が行われる
- エロージョン/コロージョンでは，局部減肉となる場合が多い
- わが国では，局部減肉と全面減肉を特別に区別することなく，一律に許容最小肉厚値による管理
→ 米国石油協会規格API579ではすでに合理化
- わが国では局部減肉評価は取り入れられていない！

腐食しろの決め方

石油精製、石油化学、化学、エネルギー関連

全面腐食 設計時点で許容範囲を設定	広い範囲に渡って全面に腐食が進行するタイプの損傷
局部腐食 多くの規格で基準が設けられていない	局部的に不均一に損傷が進行するタイプの腐食(孔食、すき間腐食、応力腐食割れ)

腐食しろの計算

腐食しろ(mm) =

年間侵食度(mm／年) × 耐用年数(年)

設計板厚に腐食しろを加算することにより、安全裕度を確保

腐食しろの基準

「圧力容器の規格」(JIS B 8243)

グレード 項目	1	2	3	4
腐食の度合	侵食されない	侵食はわず かである	侵食される	かなり侵食 される
腐食の速さ	<0.05mm/ 年	0.05～0.13 mm/年	0.13～0.25 mm/年	>0.25mm/ 年
腐食しろ	0	1mm以上	2mm以上	3mm以上

腐食しろ：例題

全面腐食

侵食はわずかである：0.05～0.13mm／年

板厚：10mm

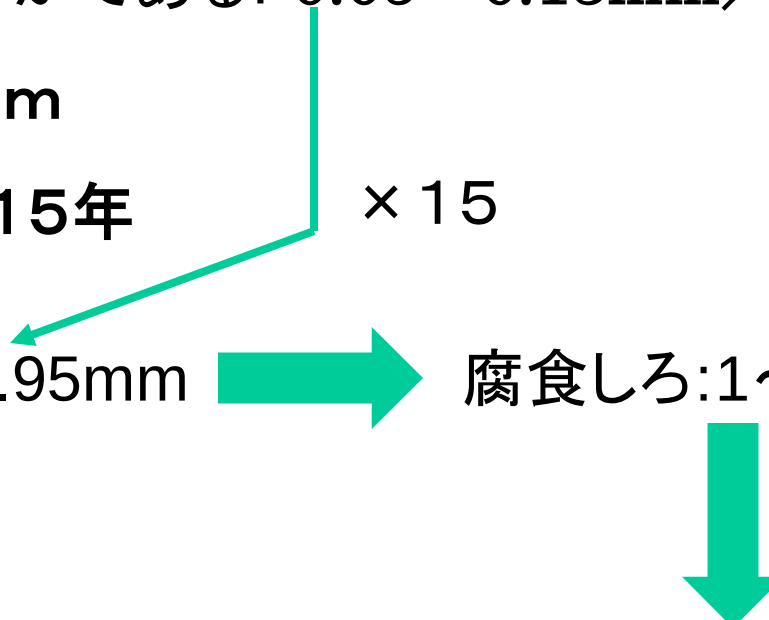
耐用年数：15年

× 15

腐食しろ：0.75～1.95mm

腐食しろ：1～1.95mm

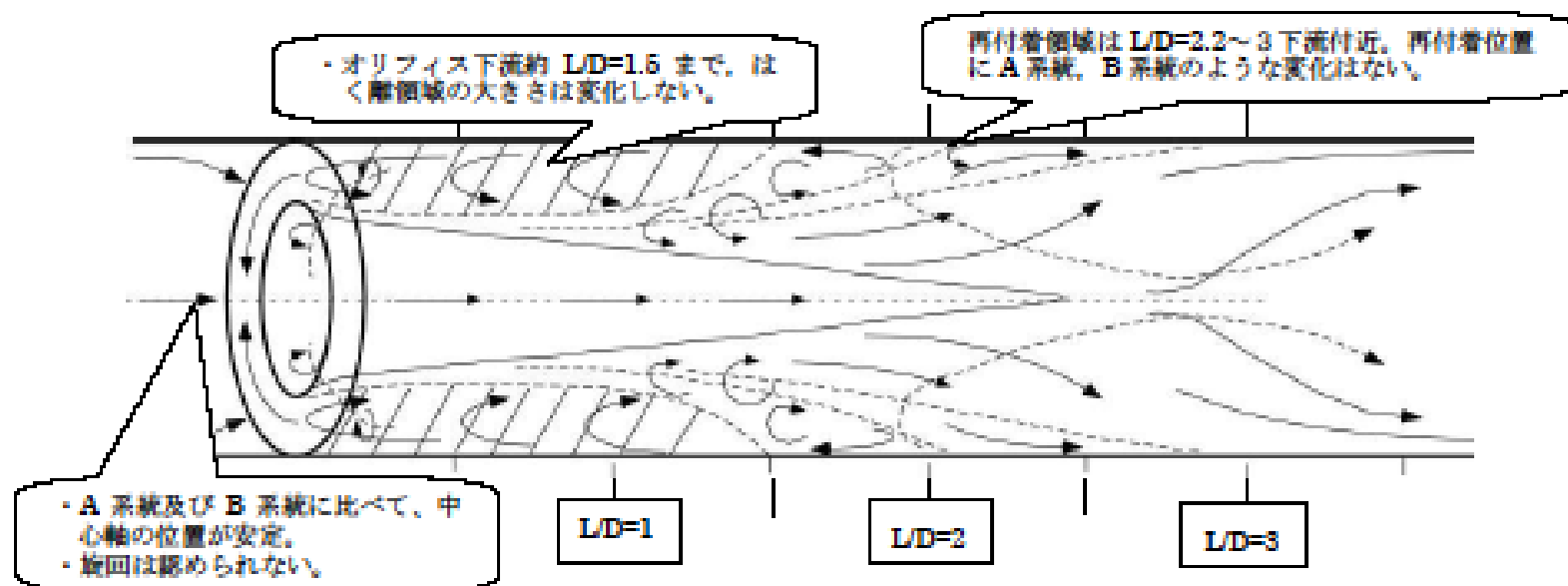
板厚：11～11.95mm



局部腐食（外面腐食の例）

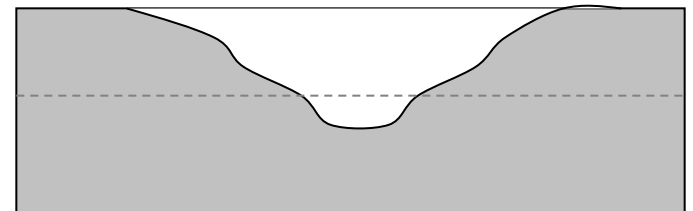
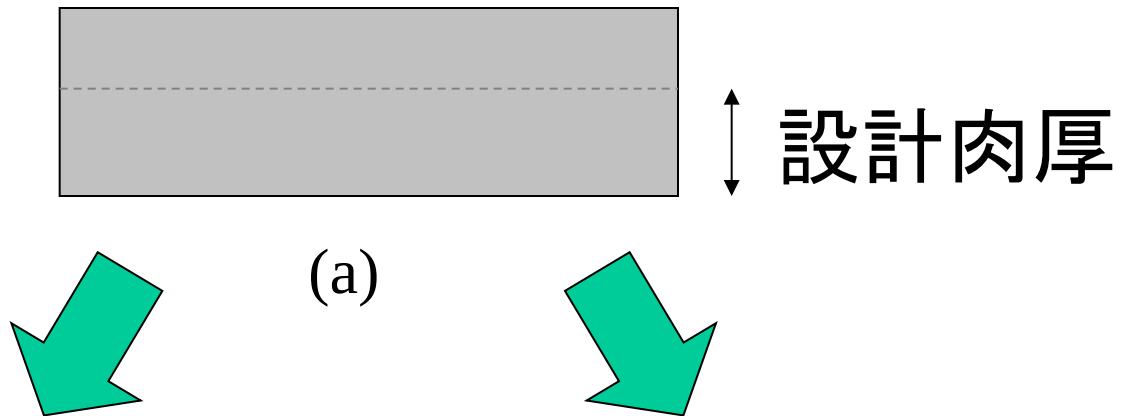


オリフィス直下の流れの乱れ (関電美浜・事故原因調査)



局部減肉とFFS(問題点)

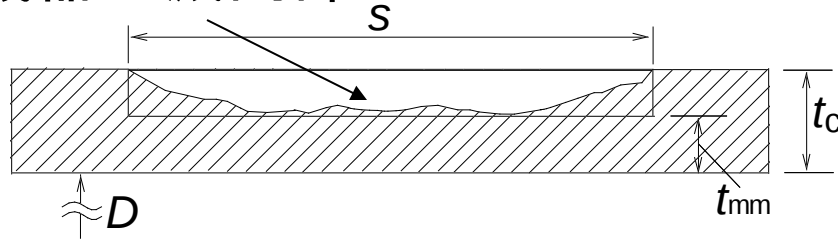
圧力容器は設計肉厚を割ってはいけない



(b) どちらの強度が高い?? (c)

減肉のモデル化 (API/ASME)

圧力機器の減肉部



t^c : 設計肉厚

D : 内径

t_{mm} : 残存肉厚

s : 減肉長さ

Fig.14 Dimension of corroded area

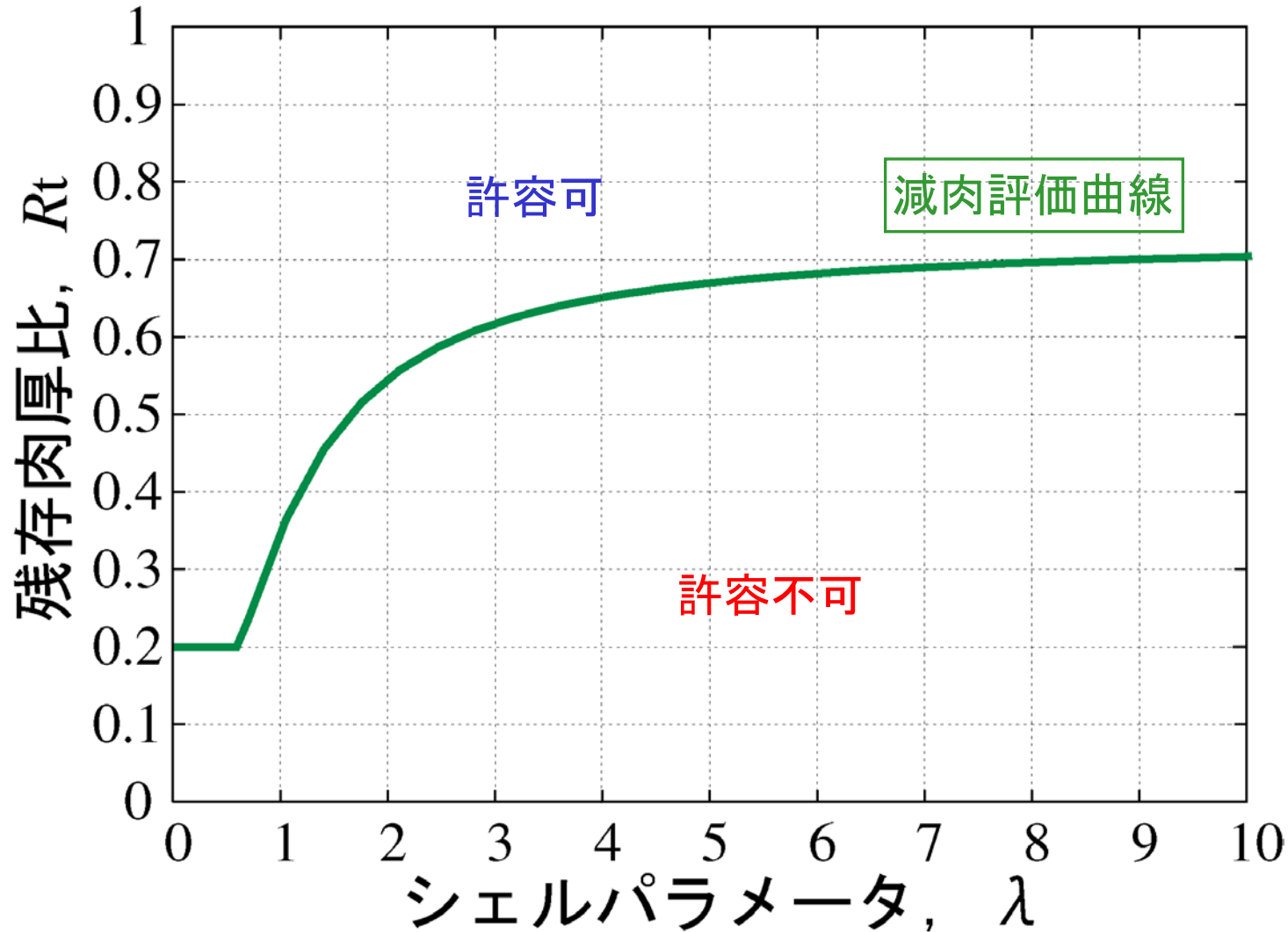
評価に一般性をもたせるため，形状パラメータを無次元化

残存肉厚 t_{mm}	→	残存肉厚比	$R_t = \frac{t_{min}}{t_c}$
減肉長さ s	→	シェルパラメータ	$\lambda = \frac{1.285s}{\sqrt{Dt_c}}$

健全材に対する耐荷重性能の低下割合

残存強度係数 $RSF = \frac{R_t}{1 - \frac{1 - R_t}{\sqrt{1 + 0.48\lambda^2}}}$

API/ASME Part5 局所減肉の課題

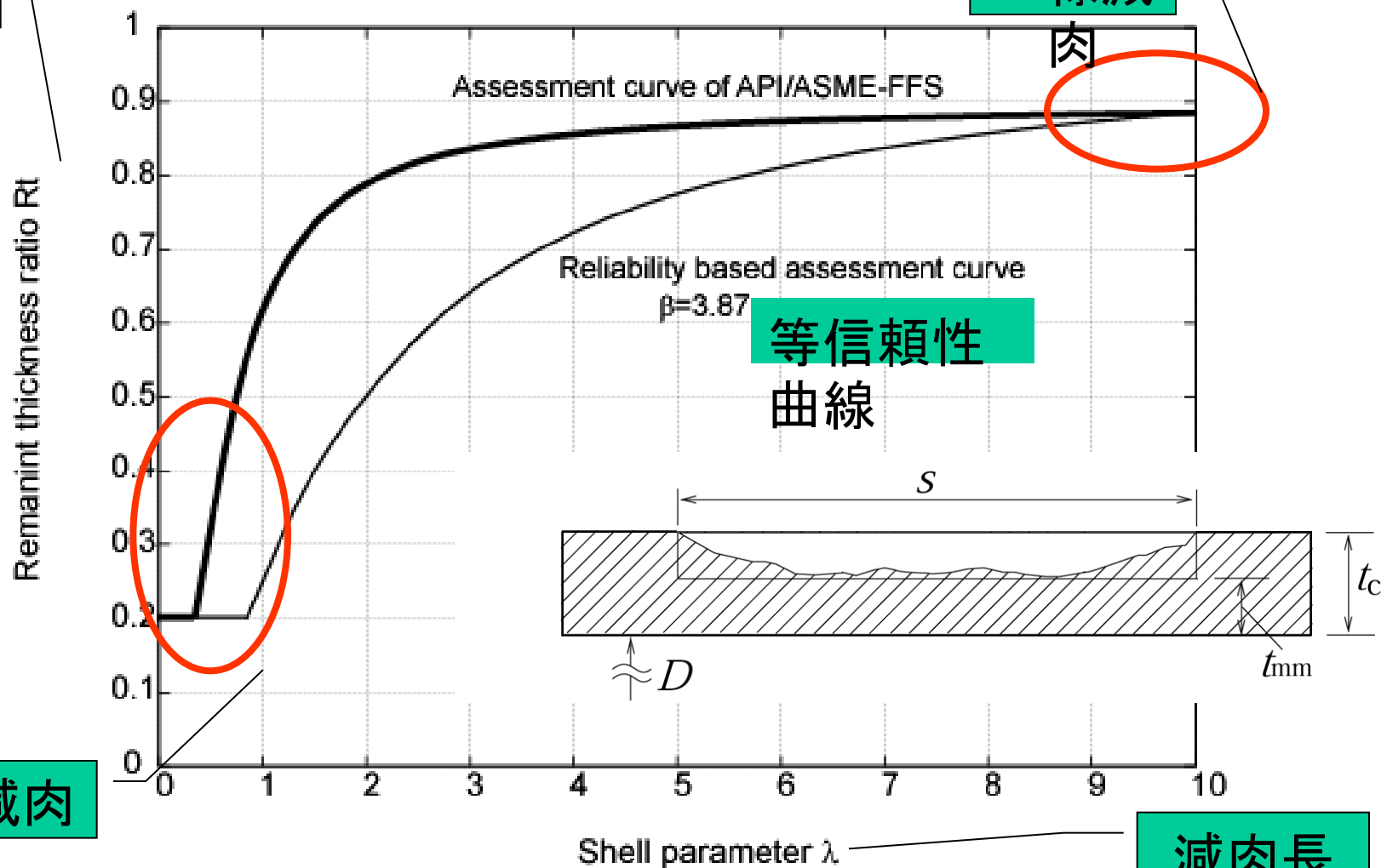


信頼性工学の活用事例

残存率

一様減肉

肉



等信頼性
曲線

局部減肉

減肉長さ

50
さ