

炭酸ガス冷却炉におけるフェライト系炉心材料の
腐食に関する調査・検討

(研究報告)

2000年3月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

炭酸ガス冷却炉におけるフェライト系炉心材料の
腐食に関する調査・検討
(研究報告)

上平 明弘* 鵜飼 重治*
水田 俊治*

要旨

高速増殖炉（以下 FBRという。）の実用化戦略調査研究の一環である炭酸ガス冷却炉の燃料設計評価に資するために、フェライト鋼の炭酸ガス腐食に関連する文献を調査し、炭酸ガス腐食に影響を及ぼす因子を整理した。特にブレイクアウェイが発生するまでの腐食挙動について、温度依存性・Si量依存性・Cr量依存性について定量的な評価を行い、次のような腐食評価式を策定した。

$$X = 4.4 w$$

$$w = \sqrt{(k \cdot t)}$$

$$k = \alpha \cdot \exp(-5.45 [\text{Si}]) \cdot \exp(-1.09 [\text{Cr}]) \cdot \exp(-11253/T)$$

$$[\text{上限式}] \quad \alpha = 4.40 \times 10^9$$

$$[\text{下限式}] \quad \alpha = 1.65 \times 10^8$$

X：減肉代 [μm]、w：腐食増量 [mg/cm^2]、k：放物線定数 [$(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{hr}$]

t：時間 [hr]、 α ：定数、[Si]：Si量 [wt.%]、[Cr]：Cr量 [wt.%]、T：温度 [K]

*) 大洗工学センター システム技術開発部 燃料材料技術開発グループ

Investigation for Corrosion Behavior of Ferritic Core Materials in CO₂ Gas Cooled Reactor

Akihiro UEHIRA* Shigeharu UKAI*
Shunji MIZUTA*

Abstract

The corrosion behavior of ferritic stainless steels applied to core components under CO₂ gas environment was investigated in order to be helpful to fuel design in CO₂ gas cooled reactor as the feasibility study for fast breeder reactor. The dependence of the corrosion behavior, before a breakaway occurs, on CO₂ gas temperature, Si and Cr contents of ferritic steels was determined quantitatively. The following correlations to calculate the metal loss thickness was established.

$$X = 4.4 w$$

$$w = \sqrt{(k \cdot t)}$$

$$k = \alpha \cdot \exp(-5.45 [\text{Si}]) \cdot \exp(-1.09 [\text{Cr}]) \cdot \exp(-11253/T)$$

$$\alpha = 1.65 \times 10^8 \sim 4.40 \times 10^9$$

X : metal loss thickness [μ m], w : corrosion weight gain [mg/cm^2]

k : parabola constant [$(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{hr}$], t : time [hr], α : constant

[Si] : Si content [wt.%], [Cr] : Cr content [wt.%], T : temperature [K]

*) Nuclear Fuel Research Group, System Engineering Technology Division, O-arai Engineering Center

目 次

1	はじめに	1
2	調査文献	2
3	フェライト鋼の炭酸ガス腐食挙動等について	
3.1	炭酸ガス腐食に影響を及ぼす因子	
3.1.1	材料	3
3.1.2	炭酸ガス中の不純物・使用条件	4
3.1.3	コーティング	4
3.2	炭酸ガス腐食のメカニズム	5
3.3	炭酸ガス腐食式の例	5
3.4	強度特性に関する炭素の挙動	6
4	フェライト鋼の炭酸ガス腐食評価式の策定	
4.1	ブレイクアウェイが発生するまでの腐食式	8
4.1.1	温度依存性の定式化	8
4.1.2	Si量依存性の定式化	9
4.1.3	Cr量依存性の評価	9
4.1.4	腐食増量の評価式の策定	10
4.1.5	腐食増量から減肉代への変換	12
4.1.6	検討式および文献式の比較	14
4.2	ブレイクアウェイが発生する腐食増量	14
4.3	ブレイクアウェイ発生後の腐食式	15
5	まとめ	16
	参考文献	17

表 目 次

表 1.1	炭酸ガス環境下でのフェライト鋼の材料特性に関する文献	18
表 1.2	炭酸ガス環境下でのフェライト鋼の材料特性に関する文献	19
表 2	Cr 量をパラメータとした鋼種の腐食データ	20
表 3	フェライト鋼の炭酸ガス腐食評価式 (文献式)	21
表 4	放物線定数「k」の温度依存性評価に用いたデータ	22
表 5	放物線定数「k」の Si 量依存性評価に用いたデータ	23
表 6	フェライト鋼の炭酸ガス腐食評価式 (検討式)	24

目 次

図 1	Weight gain curves for 9% Cr steels LS1 (0.012% S, 0.04% Si) and LS2 (0.008% S, 0.36% Si) in 4 and 0.1 MN.m ⁻² wet CO ₂ at 550°C	25
図 2	Weight gain curves for 9% Cr alloys with different S and Si contents in 4 MN.m ⁻² wet CO ₂ at 550°C	25
図 3	Oxidation kinetics of 9Cr-1Mo steels and 12Cr-1Mo steel in the CO ₂ atmosphere of 30 atm at 700°C	26
図 4	Weight gain curves for two 9% Cr steels in 4 MN.m ⁻² CO ₂ at 550°C with 1000 and 8 vpm H ₂ O	27
図 5	700°Cでの SUS321 の酸化曲線	27
図 6	Behaviour of silica coated AGR steels at 560°C	28
図 7	Behaviour of 9%Cr/Fe binary alloy at 580°C, silica coated after extensive corrosion in CO ₂	28
図 8	Oxidation parameters for the breakaway oxidation of an Fe-9Cr steel	28
図 9	文献式の温度依存性	29
図 10	文献式の Si 量依存性	29
図 11	Carbon uptakes at LS1 specimens as percentages of the weight gains in different environments at 550°C	30
図 12	9Cr-1Mo-0.24Si 鋼の CO ₂ 腐食における放物線定数「k」の温度依存性	31
図 13	9Cr 系鋼の CO ₂ 腐食における放物線定数「k」の Si 量依存性	31
図 14	炭酸ガス腐食における放物線定数「k」の Cr 量依存性	32
図 15	0.05Si-11Cr 系鋼 (PNC-FMS 鋼を含む) の CO ₂ 腐食の推定 (放物線定数「k」の定数 $\alpha = 1.65 \times 10^8$ の場合)	33
図 16	0.05Si-11Cr 系鋼 (PNC-FMS 鋼を含む) の CO ₂ 腐食の推定 (放物線定数「k」の定数 $\alpha = 4.40 \times 10^9$ の場合)	33
図 17	0.03Si-12Cr 系鋼 (フェライト系 JNC-ODS 鋼を含む) の CO ₂ 腐食の推定 (放物線定数「k」の定数 $\alpha = 1.65 \times 10^8$ の場合)	34
図 18	0.03Si-12Cr 系鋼 (フェライト系 JNC-ODS 鋼を含む) の CO ₂ 腐食の推定 (放物線定数「k」の定数 $\alpha = 4.40 \times 10^9$ の場合)	34
図 19	0.02Si-9Cr 系鋼 (マルテンサイト系 JNC-ODS 鋼を含む) の CO ₂ 腐食の推定 (放物線定数「k」の定数 $\alpha = 1.65 \times 10^8$ の場合)	35
図 20	0.02Si-9Cr 系鋼 (マルテンサイト系 JNC-ODS 鋼を含む) の CO ₂ 腐食の推定 (放物線定数「k」の定数 $\alpha = 4.40 \times 10^9$ の場合)	35
図 21	0.04Si-8.52Cr 系鋼「LS1」の CO ₂ 腐食データ (図 1) と評価式の比較	36

図 22	0.36Si-8.5Cr 系鋼「LS2」の CO ₂ 腐食データ (図 1) と評価式の比較	36
図 23	0.30Si-9.22Cr 系鋼「HS」の CO ₂ 腐食データ (図 2) と評価式の比較	37
図 24	0.41Si-9.82Cr 系鋼「MS」の CO ₂ 腐食データ (図 2) と評価式の比較	37
図 25	0.36Si-8.5Cr 系鋼「LS2」の CO ₂ 腐食データ (図 2) と評価式の比較	38
図 26	0.69Si-9.0Cr 系鋼「LS3」の CO ₂ 腐食データ (図 2) と評価式の比較	38
図 27	0.04Si-8.52Cr 系鋼「LS1」の CO ₂ 腐食データ (図 4) と評価式の比較	39
図 28	0.69Si-9.0Cr 系鋼「LS3」の CO ₂ 腐食データ (図 4) と評価式の比較	39
図 29	0.65Si-8.57Cr 系鋼「STBA26」の CO ₂ 腐食データ (図 3) と評価式の比較	40
図 30	0.63Si-8.50Cr 系鋼「STPA26」の CO ₂ 腐食データ (図 3) と評価式の比較	40
図 31	0.53Si-9.16Cr 系鋼「HT7」の CO ₂ 腐食データ (図 3) と評価式の比較	41
図 32	0.40Si-11.40Cr 系鋼「HT9」の CO ₂ 腐食データ (図 3) と評価式の比較	41

1 はじめに

FBRの実用化戦略調査研究の一環である炭酸ガス冷却炉の燃料設計評価を行う際には炉心材料の炭酸ガス腐食評価式などが必要となる。本報告では、フェライト鋼の炭酸ガス腐食特性等に関連する文献を調査し、データ整理および腐食挙動に影響を与える因子の影響の定量評価などを行った上で、サイクル機構が開発したフェライト鋼である高強度フェライト/マルテンサイト鋼（PNC-FMS 鋼）および酸化物分散強化型鋼（JNC-ODS 鋼）に適用可能な炭酸ガス腐食評価式を策定した。

2 調査文献

炭酸ガス環境下でのフェライト鋼の材料特性に関する文献を調査した結果、材料特性としては全て腐食挙動に関するものであり、強度特性に関するものは皆無であった。鋼種としては、AGRのボイラ材料として9Cr系鋼が用いられていることもあり、ほとんどの文献は9Cr系鋼に関するものであり、他にCrをほとんど含まない炭素鋼や合金鋼に関するものであった。フェライト鋼の炭酸ガス腐食に対して重要となる成分はCr, Siと考えられ、PNC-FMS鋼は11Cr-0.05Si、フェライト系JNC-ODS鋼は12Cr-0.03Si、マルテンサイト系JNC-ODS鋼は9Cr-0.02Siである。よって、9Cr系鋼に関する文献を中心に調査を進めた上で、後述するように腐食評価式の策定を行った。なお、参考として、調査文献のリストを表1.1, 1.2に示す。

3 フェライト鋼の炭酸ガス腐食挙動等について

3.1 炭酸ガス腐食に影響を及ぼす因子

3.1.1 材料

(1) Si 量

図 1, 2 のように、9Cr 系鋼では Si 量が 0.04, 0.36, 0.69 と増加するにつれて、腐食増量が減少しており、腐食増量の Si 量依存性が見られる。これは、安定な SiO_2 の保護酸化膜が形成されること、および Si は Cr の拡散を増加させる効果があり、これによって Cr の保護酸化膜の生成が促進されることに起因すると考えられている²⁾。

(2) Cr 量

表 2 のように Cr 量が 4.85~20.80% までの範囲で異なる試験材の腐食データについて、時間がほぼ同じである試験材 No.1~3 に着目すると、Cr 量が増加するにつれて腐食増量が減少している。同様に、時間が同じである試験材 No.4~7 についても、Cr 量が増加するにつれて腐食増量が減少しており、腐食増量の Cr 量依存性が見られる。これは、安定な Cr_2O_3 の保護酸化膜が形成されることに起因すると考えられる。

(3) フェライト組織とマルテンサイト組織

図 3 において、成分的にはほとんど同じ 9Cr 系鋼の STBA26, STPA26, HT7 について、マルテンサイト組織である HT7 に比べて、フェライト組織である STBA26, STPA26 の腐食が著しい。これは、マルテンサイト組織では酸化膜の保護性に寄与すると考えられる Cr や Si の拡散速度がフェライト組織より大きいため、金属の表面で Cr や Si の多い保護性の優れた酸化膜が形成されやすくなったことに起因していると考えられている⁴⁾。

3.1.2 炭酸ガス中の不純物・使用条件

(1) H₂O 量

図4のように、9Cr系鋼において、H₂O量が1000vpmと8vpmと異なる雰囲気での腐食データについて、0.69Si材ではH₂O量の影響は見られないが、0.04Si材については約4000hrにおいて1000vpmではブレイクアウェイが発生したような挙動を示し、それ以降の時間の経過に従い、腐食速度が大幅に増加しており、H₂O量の影響が見られる。

(2) ガス圧力

図1のように、9Cr系鋼において、ガス圧力が4 MN/m² (39atm) と0.1 MN/m² (1atm) での腐食データについて、0.36Si材ではガス圧力の影響は見られないが、0.04Si材については、ガス圧力が高い方が腐食増量が多くなる傾向を示し、約4000hrにおいて4 MN/m²ではブレイクアウェイが発生したような挙動を示しており、腐食増量に対するガス圧力の影響が見られる。

(3) 温度変動による熱応力サイクル

使用期間中に温度変動が生じた場合、保護酸化膜が熱応力サイクルを受けて剥離し、再加熱により酸化が急激に進行することが考えられる。オーステナイト鋼のデータについては、図5のように、約500hr～1000hrで温度変動が生じることにより腐食挙動が大きく変化している。フェライト鋼については温度変動による腐食挙動について記載している文献はなかったが、オーステナイト鋼と同様に温度変動による腐食挙動の変化が生じるものと考えられる。

3.1.3 コーティング

9Cr系鋼にSiO₂をコーティングした場合の腐食挙動を図6, 7に示す。図6のように、コーティングを施すことによって腐食増量が格段に減少している。また図7の

ように、腐食初期でコーティングを行うことによって腐食速度が非常に減少する効果が見られる。ただし、 SiO_2 のコーティングは一様に施すことが困難であるため、実機に適用することは難しいと考えられている⁶⁾。

3.2 炭酸ガス腐食のメカニズム

一般的に高温ガス中での金属は、次のような腐食挙動をとる^{4, 7)}。腐食初期に金属表面に生成される酸化膜は一様に緻密であり、酸化に対して保護的となる。このときは酸化物中の物質移動、すなわち拡散によって酸化速度が決定されると考えられ、被膜の成長とともに酸化速度が鈍くなり飽和していく（放物線則）。しかし、時間の経過にともない、金属表面に近い部分に多孔質の酸化膜が形成され始め、また外側の緻密な酸化膜は亀裂を生じ、外部のガスが金属表面に達しやすくなり、この状態（ブレイクアウェイ）になるとそれ以降は酸化速度が飽和せず、時間に直線的に比例して酸化が進行するようになる（直線則）。

9Cr系鋼の場合、保護酸化膜は2層であり、外側の保護酸化膜は Fe_3O_4 、内側は Cr_2O_3 または Fe/Cr/Mn/O のスピネル構造の保護酸化膜である⁴⁾。

3.3 炭酸ガス腐食式の例

高温ガス中での腐食挙動は、一般的に、ブレイクアウェイが発生するまでは放物線則に従い腐食が進行し、ブレイクアウェイが発生した後は直線則に従って腐食が進行するとされており、次のような腐食式で表される⁷⁾。

ブレイクアウェイが発生するまで

$$w = \sqrt{k \cdot t} \quad \dots \dots \dots (1)$$

w : 腐食量

k : 放物線定数

t : 時間

ブレイクアウェイが発生した後

$$w = k' \cdot t \quad \dots \dots \dots (2)$$

w : 腐食量

k' : 定数

t : 時間

また 9Cr 鋼に関する文献⁸⁾によれば、腐食挙動を図 8 のように、

(第 1 段階) ブレイクアウェイが発生するまでは放物線の形で腐食増量は進行する

(第 2 段階) ブレイクアウェイが発生する

(第 3 段階) ブレイクアウェイ発生後は直線的に腐食増量が増加する

として、表 3 のように評価式 (3) ~ (5) が提示されている。ただし、式 (3) を用いて、ブレイクアウェイが発生するまでの腐食増量の温度依存性、および Si 量依存性を試算した結果、図 9, 10 のようになる。本式の適用範囲については、文献の記述にもあるようにデータ取得範囲である約 450~550℃の温度範囲であり、また「3.1.1」で示したように一般的に Si 量の増加により耐食性は改善されることから Si 量が約 0.35%以上の材料を対象とするものであると考えられる。

PNC-FMS 鋼、JNC-ODS 鋼の Si 量は 0.05%以下であることから、本式を適用することはできないため、本報告では、高温ガス中での腐食式として一般的に用いられている式 (1)、(2) の関数型に基づいて、「4」で示すように腐食評価式の定式化を行った。なお、本報告で定式化を行った評価式を「検討式」、文献にて提示されている式 (3) ~ (5) の評価式を「文献式」として区別することとする。

3.4 強度特性に関係する炭素の挙動

図 11 のように 9Cr-0.04Si 系鋼において腐食増量に占める炭素の割合は腐食増量が増加するにつれて増加している。このように炭酸ガス中では、浸炭は生じるが、脱

炭は生じず、これは、ガス中の炭素の活量の方が鋼中の炭素の活量に比べて大きい
ためであると考えられる。よって、炭酸ガス中でのフェライト鋼の強度特性につい
ては、脱炭による強度低下は生じないと考えられる。

4 フェライト鋼の炭酸ガス腐食評価式の策定

腐食挙動を次の3段階に分けて、ブレイクアウェイが発生する前と後それぞれの腐食式を策定し、またブレイクアウェイが発生する腐食増量を設定することとした。

(第1段階) ブレイクアウェイが発生するまでは放物線の形で腐食増量が進行する

(第2段階) ブレイクアウェイが発生する

(第3段階) ブレイクアウェイ発生後は直線的に腐食増量が増加する

4.1 ブレイクアウェイが発生するまでの腐食式

高温ガス中でブレイクアウェイが発生するまでの腐食挙動として一般的に考えられている放物線則⁷⁾に従い、次の関数型を用いて腐食式を策定することとした。

$$w = \sqrt{k \cdot t} \quad \dots \dots \dots (6)$$

w : 腐食量

k : 放物線定数

t : 時間

腐食挙動に影響を及ぼす因子としては「3.1」で述べたものが考えられるが、その中でとくに腐食挙動に与える影響が大きいと考えられ、かつ定量的な評価が可能なデータが存在する次のような因子について、その影響を評価した。すなわち、放物線定数「k」の温度依存性、Si量依存性、Cr量依存性を評価し、その結果に基づき、腐食式の定式化を行った。

4.1.1 温度依存性の定式化

表4に示すように、9Cr-1No-0.24Si材の腐食データを用いて放物線定数「k」を算

出し、「k」の温度依存性を図 12 のように評価した。「k」はアレニウス型の温度依存性をもつとして定式化を行い、次のようなノミナル式を得た。

$$k=2438 \exp(-11253/T) \quad \dots \dots (7)$$

k：放物線定数 [(mg/cm²)²/hr]

T：温度 [K]

4.1.2 Si 量依存性の定式化

表 5 に示すように、Si 量が 0.04, 0.36, 0.69% と異なる 9Cr 系材の腐食データを用いて放物線定数「k」を算出し、「k」の Si 量依存性を図 13 のように評価した。「k」は Si 量の減少に伴い、指数関数的に増加している。データのフィッティング性を考慮して定式化を行い、次のようなノミナル式を得た。

$$k=0.27925 \exp(-5.45[\text{Si}]) \quad \dots \dots (8)$$

k：放物線定数 [(mg/cm²)²/hr]

[Si]：Si 量 [wt.%]

4.1.3 Cr 量依存性の評価

表 2 に示すように、Cr 量が 4.85~20.8% と異なる試験材の腐食データを用いて放物線定数「k」を算出し、「k」の Cr 量依存性を図 14 のように評価した。「k」は「4.1.2」の Si 量依存性と同様に、Cr 量の減少に伴い、指数関数的に増加している。データのフィッティング性を考慮して、定式化を行い、次のようなノミナル式を得た。

$$k=737 \exp(-1.09 [\text{Cr}]) \quad \dots \dots (9)$$

k：放物線定数 [(mg/cm²)²/hr]

[Cr]：Cr 量 [wt.%]

4.1.4 腐食増量の評価式の策定

放物線定数「k」の温度依存性、Si量依存性、Cr量依存性の評価結果に基づき、次のような関数型を用いて腐食増量の評価式を策定することとした。

$$k = \alpha \cdot \exp(-5.45 [\text{Si}]) \cdot \exp(-1.09 [\text{Cr}]) \cdot \exp(-11253/T) \cdot \dots \cdot (10)$$

k：放物線定数 [(mg/cm²)²/hr]

α ：定数

「4.1.1」の温度依存性の評価で求めた評価式(7)と「4.1.1」で用いた試験材のSi量(0.24%)とCr量(9.0%)を式(10)に適用した評価式とが一致するように、定数 α を次のように決定した。Si量(0.24%)、Cr量(9.0%)のとき、式(10)は次のようになる。

$$k = 1.48 \times 10^{-5} \alpha \cdot \exp(-11253/T) \cdot \dots \cdot (11)$$

よって、式(7)と式(11)が一致するような定数 α は次のようになる。

$$1.48 \times 10^{-5} \alpha = 2438$$

$$\alpha = 1.65 \times 10^8 \cdot \dots \cdot (12)$$

同様に、「4.1.2」のSi量依存性の評価で求めた評価式(8)と「4.1.2」で用いた試験材のCr量(8.5, 9.0%)と温度(550℃)を式(10)に適用した評価式とが一致するように、定数 α を次のように決定した。Cr量(8.5%)、温度(550℃)のとき、式(10)は次のようになる。

$$k = 1.09 \times 10^{-10} \alpha \cdot \exp(-5.45 [\text{Si}]) \cdot \dots \cdot (13)$$

よって、式(8)と式(13)が一致するような定数 α は次のようになる。

$$1.09 \times 10^{-10} \alpha = 0.27925$$

$$\alpha = 2.56 \times 10^9 \cdot \dots \cdot (14)$$

また、Cr 量 (9.0%)、温度 (550°C) のとき、式 (10) は次のようになる。

$$k = 6.35 \times 10^{-11} \alpha \cdot \exp(-5.45 [\text{Si}]) \quad \dots \dots \dots (15)$$

よって、式 (8) と式 (15) が一致するような定数 α は次のようになる。

$$6.35 \times 10^{-11} \alpha = 0.27925$$

$$\alpha = 4.40 \times 10^9 \quad \dots \dots \dots (16)$$

また同様に、「4.1.3」の Cr 量依存性の評価で求めた評価式 (9) と「4.1.3」で用いた試験材の Si 量 (0.20~0.45%) と温度 (600°C) を式 (10) に適用した評価式とが一致するように、定数 α を次のように決定した。Si 量 (0.20%)、温度 (600°C) のとき、式 (10) は次のようになる。

$$k = 8.50 \times 10^{-7} \alpha \cdot \exp(-1.09 [\text{Cr}]) \quad \dots \dots \dots (17)$$

式 (9) と式 (17) が一致するような定数 α は次のようになる。

$$8.50 \times 10^{-7} \alpha = 737$$

$$\alpha = 8.67 \times 10^8 \quad \dots \dots \dots (18)$$

また、Si 量 (0.45%)、温度 (600°C) のとき、式 (10) は次のようになる。

$$k = 2.18 \times 10^{-7} \alpha \cdot \exp(-1.09 [\text{Cr}]) \quad \dots \dots \dots (19)$$

式 (9) と式 (19) が一致するような定数 α は次のようになる。

$$2.18 \times 10^{-7} \alpha = 737$$

$$\alpha = 3.38 \times 10^9 \quad \dots \dots \dots (20)$$

以上の結果から、 α の範囲は次のようになる。

$$\alpha = 1.65 \times 10^8 \sim 4.40 \times 10^9 \quad \dots \dots (21)$$

よって、式 (6)、(10)、(21) を用いて、腐食増量の評価式を表すこととする。この腐食式を用いて、PNC-FMS 鋼 (0.05Si-11Cr)、フェライト系 JNC-ODS 鋼 (0.03Si-12Cr)、マルテンサイト系 JNC-ODS 鋼 (0.02Si-9Cr) それぞれの Si 量、Cr 量での腐食増量を推定した結果を図 15～20 に示す。

いずれの鋼種についても、「 $\alpha = 1.65 \times 10^8$ 」と「 $\alpha = 4.40 \times 10^9$ 」の場合で、腐食増量は大きく異なっている。放物線定数「k」の温度依存性、Si 量依存性、Cr 量依存性の評価に用いたデータの中で、Si 量と Cr 量が PNC-FMS 鋼、フェライト系 JNC-ODS 鋼、マルテンサイト系 JNC-ODS 鋼のいずれかに近いものは、表 5 の 8.5Cr-0.04Si-0.02C 材である。この試験材の場合、(550℃, 4022hr) で腐食増量は 35.36mg/cm² であり、Si 量と Cr 量が近い 0.02Si-9Cr 系鋼の腐食の推定結果と比較すると、図 20 の「 $\alpha = 4.40 \times 10^9$ 」の場合の腐食増量とほぼ一致している。一方、「 $\alpha = 1.65 \times 10^8$ 」の場合、0.05Si-11Cr 系鋼および 0.03Si-12Cr 系鋼では図 15, 17 のように、(700℃, 50000hr) でも腐食増量は 20mg/cm² 以下であり、フェライト鋼にしては非常に腐食増量が小さく、過小評価となっている可能性がある。以上の点から、定数 α の値としては、「 $\alpha = 4.40 \times 10^9$ 」の方が「 $\alpha = 1.65 \times 10^8$ 」に比べると適切である可能性はあるものの、明確な判断材料に乏しい現状では、幅を持たせた式 (21) を腐食式の中で用いることとする。

4.1.5 腐食増量から減肉代への変換

腐食増量 w [mg/cm²] と減肉代 X [μ m] の関係として、次のような式が示されている⁹⁾。

$$X = 4.4 w \quad \dots \dots (22)$$

ただし、式 (22) については、その策定過程を含め詳細については不明であり、そ

の信頼性は不確かであるため、以下のように式 (22) の策定過程などについて検討した。例えば、酸化スケールの組成を Cr_2O_3 が 50%、 Fe_3O_4 が 50% とすると、腐食増量 w [mg/cm^2] と減肉代 X [μm] の関係は次のようになる。

$$X = 10 \cdot 1.3 \cdot \left[\frac{(3M_{\text{Fe}} + 2M_{\text{Cr}})}{(4M_{\text{O}} + 3M_{\text{O}})} \cdot w \right] / \rho \quad \dots \dots (23)$$

M_{Fe} : Fe の原子量 (=56)

M_{Cr} : Cr の原子量 (=52)

M_{O} : O の原子量 (=16)

ρ : 金属の密度 [g/cm^3]

(*) 式 (23) の右辺における「10」は単位換算のためであり、

「1.3」は測定値と理論値との比

金属の密度として、Cr の密度 (=7.20 g/cm^3) を用いた場合は、次のようになる。

$$X = 4.38 w \quad \dots \dots (24)$$

これは式 (22) とよく一致している。また金属の密度として、Fe の密度 (=7.86 g/cm^3) を用いた場合は、次のようになり、式 (22) と近くなっている。

$$X = 4.02 w \quad \dots \dots (25)$$

よって、式 (22) については、式の策定における酸化スケールの組成などの詳細は不明であるものの、その信頼性はある程度確かなものであると判断し、腐食増量から減肉代に変換するための式として用いることとする。

「4.1.4」で策定した腐食増量の評価式と腐食増量から減肉代に変換するための式 (22) を合わせて、表 6 に示す。この評価式をブレイクアウェイが発生する前の腐食評価式とし、「検討式」と呼ぶこととする。

4.1.6 検討式および文献式の比較

図1にデータがプロットされているLS1鋼(0.04Si-8.52Cr系)について、検討式および文献式を用いて腐食増量を評価し、評価値とデータ値とを比較した結果を図21に示す。ただし、Si量は0.04%であり、文献式の適用範囲から外れているため、文献式を用いて評価した腐食増量は0となっている。全てのデータは、検討式の上下限式の間に含まれており、評価値とデータ値の差は上限式の方が下限式に比べて小さい。

また図1にデータがプロットされているLS2鋼(0.36Si-8.5Cr系)について、検討式および文献式による評価値とデータ値とを比較した結果を図22に示す。全てのデータは、検討式の上下限式の間に含まれている。とくに長時間側では、文献式による評価値とデータ値との差は、検討式の場合に比べて小さい。また文献式による評価値はデータ値に比べて全て小さくなっている。

図1のLS1, LS2鋼の場合と同様に、図2のHS, MS, LS2, LS3鋼について検討式および文献式による評価値とデータ値とを比較した結果を図23~26に、図4のLS1, LS3鋼について評価値とデータ値との比較結果を図27, 28に、図3のSTBA26, STPA26, HT7, HT9鋼について評価値とデータ値とを比較した結果を図29~32に示す。一部の鋼種のデータ値については検討式の上下限式の間から外れるものもあるが、HT9鋼の場合も含めて大部分のデータ値は検討式の上下限式の間に入っている。

4.2 ブレイクアウェイが発生する腐食増量

ブレイクアウェイが発生する腐食増量については、次のような文献の記述がある。AGRボイラの材料として使われている9%Cr鋼についてAGR雰囲気での酸化試験を行った結果、450~650℃の約700個の試験片のうち、550℃以上で1万数千時間から2万時間経過したものにブレイクアウェイが発生し、500℃以下では発生しなかった¹⁰⁾。ブレイクアウェイを起こす酸化増量の平均値は20mg/cm²、90%信頼限界値は

15mg/cm²であった。また図1のように、9Cr-0.04Si系鋼の場合、約35mg/cm²でブレイクアウェイが発生している。本報告では、以上のような9Cr系鋼の事例に基づき、ブレイクアウェイが発生する腐食増量 w [mg/cm²] を次のような幅を持たせた値として設定することとする。

$$w=15\sim35 \quad \dots\dots (26)$$

4.3 ブレイクアウェイ発生後の腐食式

高温ガス中でブレイクアウェイが発生した後の腐食挙動として一般的に考えられている直線則⁷⁾に従い、次の関数型を用いて腐食式を策定することとした。

$$w=k' \cdot t \quad \dots\dots (27)$$

w : 腐食増量 [mg/cm²]

k' : 定数 [(mg/cm²)/hr]

t : 時間 [hr]

9Cr-0.04Si系鋼の場合、図1のように、点Aでブレイクアウェイが発生しており、点AとBを結ぶ傾きが式(27)における「 k' 」となり、その値は次のようになる。

$$k'=2.86 \times 10^{-2} \quad \dots\dots (28)$$

本報告では、ブレイクアウェイが発生した後の腐食増量の評価式として、式(27)と(28)を適用することとする。なお、腐食増量から減肉代への変換は「4.1.5」の式(22)を用いることとする。

5 まとめ

FBR の実用化戦略調査研究の一環である炭酸ガス冷却炉の燃料設計評価に資するために、フェライト鋼の炭酸ガス腐食に関連する文献を調査し、炭酸ガス腐食に影響を及ぼす因子を整理した。そして、特にブレイクアウェイが発生するまでの腐食挙動について、温度依存性・Si 量依存性・Cr 量依存性について定量的な評価を行い、その結果に基づき、下記に示すような腐食評価式を策定した。またブレイクアウェイが発生する腐食増量の設定、およびブレイクアウェイが発生した後の腐食評価式の策定を行った。

ブレイクアウェイが発生するまでの腐食式

$$X = 4.4 w$$

$$w = \sqrt{k \cdot t}$$

$$k = \alpha \cdot \exp(-5.45 [\text{Si}]) \cdot \exp(-1.09 [\text{Cr}]) \cdot \exp(-11253/T)$$

$$[\text{上限式}] \quad \alpha = 4.40 \times 10^9$$

$$[\text{下限式}] \quad \alpha = 1.65 \times 10^8$$

ブレイクアウェイが発生する腐食増量

$$w = 15 \sim 35$$

ブレイクアウェイが発生した後の腐食式

$$X = 4.4 w$$

$$w = k' \cdot t$$

$$k' = 2.86 \times 10^{-2}$$

X : 減肉代 [μ m]

w : 腐食増量 [mg/cm^2]

k : 放物線定数 [$(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{hr}$]

t : 時間 [hr]

α : 定数

[Si] : Si 量 [wt.%]

[Cr] : Cr 量 [wt.%]

T : 温度 [K]

k' : 定数 [$(\text{mg}/\text{cm}^2)/\text{hr}$]

参考文献

- 1) A.M.Pritchard et al : Mechanistic experiments on the oxidation of 9%Cr steels in CO₂ at 550°C, B.N.E.S. International Conference on Corrosion of Steels in CO₂, pp.234-246 (1974)
- 2) P.C.Rowlands et al : Oxidation of 9%Cr steels in high pressure high temperature in CO₂, B.N.E.S. International Conference on Corrosion of Steels in CO₂, pp.193-207 (1974)
- 3) J.W.Taylor et al : 9Cr-1Mo steels breakaway effects in CO₂ coolant media, B.N.E.S. International Conference on Corrosion of Steels in CO₂, pp.180-192 (1974)
- 4) 仲西 恒雄 : 炭酸ガス雰囲気中における 9Cr-1Mo 鋼のブレイクアウェイ酸化現象, 日本金属学会誌, v.39, No.7, pp.718-725 (1975)
- 5) 仲西 恒雄 : 炭酸ガス雰囲気中の鋼材酸化, FAPIG, No.74, pp.14-21 (1974)
- 6) P.L.Surman et al : Methods of controlling the oxidation of 9Cr/1Mo steel in high temperature CO₂, B.N.E.S. International Conference on Corrosion of Steels in CO₂, pp.257-271 (1974)
- 7) 渡辺 慈朗 ら : 基礎金属材料, pp.221-222 (1979)
- 8) P.C.Rowlands et al : The oxidation performance of magnox and advanced gas-cooled reactor steels in high pressure CO₂, Nuclear Energy, v.25, No.5, pp.267-275 (1986)
- 9) J.C.P.Garrett et al : Oxidation of 18%Cr, 8Ni type steels in CO₂, Gas cooled reactors today, B.N.E.S., pp.231-239 (1982)
- 10) 久保田 登 : 炭酸ガス雰囲気中での 9%Cr 鋼の酸化 (AGR ボイラの材料としての 9%Cr 鋼) ,FAPIG, No.69, pp.13-15 (1973)

表 1.1 炭酸ガス環境下でのフェライト鋼の材料特性に関する文献

No.	タイトル	著者	機関	発行年	鋼種	出典
1	炭酸ガス雰囲気中での9%Cr鋼の酸化 (AGRボイラの材料としての9%Cr鋼)	久保田 登	富士電機製造	1973	9%Cr	FAPIG No.69 p.13-15
2	Operational experience in nuclear power stations.	T. Broom and R.S. Gow	Central Electricity Generating Board	1974		Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.
3	The oxidation of 9Cr-1Mo steels in CO ₂ : a discussion of possible mechanisms	P. L. Harrison	CEGB	1974	9Cr-1Mo	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p220-233
4	Mechanistic experiments on the oxidation of 9%Cr steels in CO ₂ at 550°C	A. M. Pritchard, A.E. Truswell	AERE	1974	9Cr	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p234-246
5	Structure and growth of oxide on iron-chromium alloys	M. G. C. Cox, V. D. Scott	Bath Univ.	1974		Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p247-256
6	Methods of controlling the oxidation of 9Cr-1Mo steel in high temperature CO ₂	P. L. Surman	CEGB	1974	9Cr-1Mo	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p257-271
7	Oxidation kinetics of carbon steels in pressurised CO ₂ -based atmospheres at elevated temperatures	P.A. German and A.C. Littlejohn	BNDC	1974	mild steel	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p1-14
8	A multivariable investigation of the kinetics of oxidation of mild steels in high temperature CO ₂	J.M. Ferguson et al	CEGB	1974	mild steel	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p15-27
9	Electricite de France work on the mild steel CO ₂ corrosion problem	J-R. Donati and J. Garaud	E. de F.	1974	mild steel	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p28-41
10	The corrosion of unalloyed or low-alloyed steels in pressurised carbon dioxide	B. Dewankel and J. Dixmier et al	CEA	1974	mild steel	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p42-44
11	Steel corrosion experience in the latina reactor	G.A. Camona et al	CISE	1974	mild steel	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p45-53
12	Protective and breakaway corrosion of mild steel in CO ₂	G.B. Gibbs et al	CEGB	1974	mild steel	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p59-72
13	Some investigations into the mechanism of breakaway oxidation of three mild steels in high pressure CO ₂ at 500°C	A.M. Pritchard et al	AERE	1974	mild steel	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p73-84
14	The role of carbon in the breakaway oxidation of mild steel in high pressure CO ₂	P.L. Surman and A.M. Brown	CEGB	1974	mild steel	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p85-96
15	The high temperature oxidation of structural steels	J.S.L. Leach and D.E. Taylor et al	Nottingham University	1974	mild steel	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p97-108
16	Effects of coatings and gaseous additives on the oxidation of mild steels	J.C.P. Garrett et al	CEGB	1974	mild steel	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p109-120
17	Development of techniques for monitoring corrosion in magnox plant	N. S. Haines	CEGB	1974		Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p121-129
18	The oxidation of steels in magnox and AGR stations : inspection and licensing Aspects	D. Goodison	Department of energy	1974		Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p130-140
19	Discovery and assessment of accelerated corrosion in Fe-9Cr alloys and steels	D. R. Holmes	CEGB	1974	9Cr	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p151-164
20	Studies of the oxidation of 9 and 12Cr steels in high temperature, high pressure CO ₂	R. A. Brierley	BNDC	1974	9Cr, 12Cr	Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p165-179

表 1.2 炭酸ガス環境下でのフェライト鋼の材料特性に関する文献

No.	タイトル	著者	機関	発行年	鋼種	出典
21	9Cr-Mo steels breakaway effects in CO ₂ coolant media	J. W. Taylor	B & W	1974		Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p180-192
22	Oxidation of 9Cr steels in high pressure, high temperature CO ₂	P. C. Rowlands et al	CEGB	1974		Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p193-207
23	An assessment of the oxidation behaviour of 9%Cr steels in CO ₂ -based atmospheres	N. O. Grandison	TNPG	1974		Corrosion of Steels in CO ₂ , BNES, p208-219
24	The mechanisms of breakaway oxidation of three mild steels in high-pressure CO ₂ at 500°C	A. M. Pritchard, A.E. Truswell, et.al.	AERE Harwell	1975	1Cr-0.5Mo, En1A	Oxidation of Metals, Vol.9, No.2, 1975
25	Temperature and time dependent changes in the kinetics and morphology of oxidation of ferritic 9%Cr steels in CO ₂ -CO based atmospheres	P. C. Rowlands et al	Central Electricity Research Laboratories	1975	9%Cr	Int Symp Met Slag Gas React Processes p.409-411
26	炭酸ガス雰囲気中における9Cr-1Mo鋼のブレイクアウエイ酸化現象	仲西恒雄	富士電気製造 中央研究所	1975	9Cr-1Mo, HT-7, HT-9	日本金属学会誌 (1975)
27	The corrosion of reactor materials in carbon dioxide	C. Tyzack and H. C. Cowen	UKAEA	1976	9Cr, 18Cr, 20Cr/25Ni/Nb	Atomic energy review 14 2 (1976)
28	外圧を受ける円筒のクリープ歪み解析法	長瀬甲太郎, 多喜川昇	川崎重工	1977	SUS316, Alloy 800, 21/4Cr-1Mo	FAPIG 第87号・1977-11
29	Corrosion by hot gases and molten compounds			1979		Corrosion of S.S. ISBN 0-471-05011-3
30	The application of thermodynamics to the oxidation behavior of mild steels in carbon dioxide-based atmospheres	M. F. Taylor	Walfson Institute of Interfacial Technology	1981	mild steel (0.2%C En3)	Oxidation of Metals, Vol.16, Nos.1/2, 1981
31	Steel oxidation of in CO ₂ -cooled reactors: an overview	G. B. Gibbs and L.A. Popple	Berkeley Nuclear Laboratories	1982	9%Cr	Gas Cooled Reactors Today, BNES, p.227-230
32	Oxidation of structural steels in CO ₂ cooled reactors	G. B. Gibbs and L. A. Popple	Berkeley	1982	9Cr, 18Cr	Nucl. Energy, 1982, Vol.21, Feb., No.1, 51-55
33	A Study of the mechanism of corrosion of some ferritic steels in high-pressure carbon dioxide with the aid of oxygen 18 as a tracer III. High-silicon mild steel	C. Gleave, P. C. Rowlands, et.al.	Central Electricity Research Laboratories	1982	Fe-9Cr	Proc. R. Soc. Lond. A379, 429-438 (1982)
34	Mild steel oxidation of in CO ₂ -cooled reactors	P. A. German et al	National Nuclear Corporation Ltd.	1983	low alloy	Gas Cooled Reactors Today, BNES, p.169-172
35	The protective oxidation of a 9.75% Cr-Fe alloy in CO ₂	P. J. Castle, R. E. Smallman	University of Birmingham	1984	9.75% Cr-Fe	Corrosion Science v.24 p.99-121
36	The metallurgical pretreatment and protective oxidation of a 9.75% Cr-Fe alloy in CO ₂	P. J. Castle, R. E. Smallman	University of Birmingham	1984	9.75% Cr-Fe	Corrosion Science v.24 p.123-136
37	Interpretation of measurements of carbonaceous deposition on irradiated CAGR fuel pins	F. D. Evans et al	Berkeley Nuclear Laboratories	1985		Nuclear fuel performance, BNES, p.243-249
38	The initiation of breakaway oxidation of Fe-9Cr-1Mo in a high pressure CO ₂ atmosphere	S. B. Newcomb and W. M. Stobbs	Univ. of Cambridge	1986	9Cr-1Mo	Oxidation of Metals, Vol.26, Nos.5/6, 1986
39	The oxidation performance of Magnox and advanced gas-cooled reactor steels in high pressure CO ₂ .	P.C. Rowlands, et.al.	Central Electricity Research Laboratories	1986	Fe-9Cr, 18-8	Nucl. Energy, 1986, 25, No.5, Oct., 267-275
40	A Study of the mechanism of corrosion of some ferritic steels in high-pressure carbon dioxide with the aid of oxygen 18 as a tracer III. Fe-9%Cr-1%Mo-0.26%Si	L. F. R. Ferreira, P. C. Rowlands, et.al.	Central Electricity Research Laboratories	1989	Fe-9Cr	Proc. R. Soc. Lond. A422, 279-288 (1989)

表2 Cr量をパラメータとした鋼種の腐食データ³⁾

No	試験材	Cr量 [wt.%]	時間 t [hr]	腐食増量 w [mg/cm ²]	放物線定数 k [(mg/cm ²) ² /hr]
1	4.85Cr-0.05Mo-0.27Si-0.11C	4.85	3000	75.37	1.9E+00
2	8.45Cr-0.94Mo-0.44Si-0.12C	8.45	3000	28.53	2.7E-01
3	9.15Cr-0.98Mo-0.45Si-0.10C	9.15	4000	35.02	3.1E-01
4	11.55Cr-1.14Mo-0.28Si-0.14C	11.55	12720	7.13	4.0E-03
5	12.25Cr-0.05Mo-0.20Si-0.11C	12.26	12720	0.70	3.9E-05
6	16.20Cr-0.05Mo-0.27Si-0.12C	16.2	12720	0.19	2.8E-06
7	20.80Cr-0.05Mo-0.32Si-0.14C	20.8	12720	0.08	5.0E-07

(*1) 試験温度は、600℃の1条件

(*2) ガス雰囲気は、1220ppmH₂O-5%CO

(*3) 放物線定数「k」は、「 $w=\sqrt{(kt)}$ 」の関係式から算出

表3 フェライト鋼の炭酸ガス腐食評価式 (文献式)

ブレイクアウェイが発生するまでの腐食式：式(3)

$$\begin{aligned}
 w &= a t^b \\
 b^{1/2} &= -133.6728 + \frac{24\,489.7}{T} + 2.4435 (\ln T)^2 \\
 &\quad + 4.8876 \ln [\text{Si}] + 1.4671 (\ln [\text{Si}])^2 \\
 &\quad - 0.1279 (\ln T)^2 [\text{Si}] \\
 \ln a &= \frac{5066.2}{T} - 1080.3 \frac{[\text{Si}]^2}{T} - 7268.9 \frac{b}{T} \\
 &\quad - 389\,346.7 \frac{b^2}{T} + 152.6767 \times 10^6 \frac{b^2}{T^2} \\
 &\quad + 245.1683 b^2 - \frac{1.8798}{T^3} \times 10^9
 \end{aligned}$$

ブレイクアウェイが発生する腐食増量：式(4)

$$P = 1 - \exp\left[-\left(\frac{w}{E}\right)^A\right]$$

ブレイクアウェイが発生した後の腐食速度：式(5)

$$\begin{aligned}
 \ln R &= 21.5 - \frac{20.063}{T} + 0.5 \ln ([\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} p) \\
 &\quad + 0.333 \ln [\text{CO}] - 0.114 \ln [\text{Si}]
 \end{aligned}$$

Notation

a, b	protective oxidation rate constants
A	Weibull distribution shape parameter
E	Weibull distribution characteristic value
p	pressure (lb/in ² absolute)
P	cumulative probability of breakaway
R	post-breakaway rate (mg/cm ² /kh)
R_1, R_2	partial post-breakaway rates (mg/cm ² /kh)
t	time (kh)
T	temperature (K)
T^*	$(1/1.987)[(1/T) - (1/633.16)]$
w	weight gain (mg/cm ²)
W	$p[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}/19\,485.0$
$[\text{CO}]$	carbon monoxide concentration (vol.%)
$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}$	equilibrium water concentration (vol.ppm)
$[\text{Si}]$	silicon concentration (wt.%)

表4 放物線定数「k」の温度依存性評価に用いたデータ³⁾

温度 [°C]	時間 t [khr]	腐食増量 w [mg/cm ²]	放物線定数 k [(mg/cm ²) ² /hr]
450	25	3.75	0.00056
500	25	4.00	0.00064
550	20	8.80	0.00387

(*1) 試験材の成分は、9.0Cr-1.1Mo-0.24Si-0.11C

(*2) ガス雰囲気は、620ppmH₂O-1%CO、41atm

(*3) 放物線定数「k」は、「 $w=\sqrt{(kt)}$ 」の関係式から算出

表5 放物線定数「k」のSi量依存性評価に用いたデータ¹⁾

試験材	Si量 [wt.%]	時間 t [hr]	腐食増量 w [mg/cm ²]	放物線定数 k [(mg/cm ²) ² /hr]
8.5Cr-0.04Si-0.02C	0.04	519	11.98	0.2767
		1233	17.90	0.2598
		2028	22.23	0.2436
		3031	29.88	0.2945
		4022	35.36	0.3109
8.5Cr-0.36Si-0.01C	0.36	489	5.65	0.0653
		1004	7.00	0.0489
		2022	9.05	0.0405
		2999	10.41	0.0361
		3977	11.27	0.0319
		4994	11.89	0.0283
		5999	12.26	0.0250
		7003	12.75	0.0232
		7994	13.35	0.0223
		8998	13.71	0.0209
9.0Cr-0.69Si-0.01C	0.69	1042	3.80	0.0138
		1570	4.20	0.0112
		2586	4.72	0.0086
		4038	5.09	0.0064
		6030	5.45	0.0049
		8009	6.24	0.0049

(*1) 試験温度は、550℃の1条件

(*2) ガス雰囲気は、1000ppmH₂O、39atm

(*3) 放物線定数「k」は、「 $w=\sqrt{(kt)}$ 」の関係式から算出

表6 フェライト鋼の炭酸ガス腐食評価式（検討式）

ブレイクアウェイが発生するまでの腐食式

$$X = 4.4 w$$

$$w = \sqrt{k \cdot t}$$

$$k = \alpha \cdot \exp(-5.45 [\text{Si}]) \cdot \exp(-1.09 [\text{Cr}]) \cdot \exp(-11253/T)$$

$$\text{[上限式]} \quad \alpha = 4.40 \times 10^9$$

$$\text{[下限式]} \quad \alpha = 1.65 \times 10^8$$

ブレイクアウェイが発生する腐食増量

$$w = 15 \sim 35$$

ブレイクアウェイが発生した後の腐食式

$$X = 4.4 w$$

$$w = k' \cdot t$$

$$k' = 2.86 \times 10^{-2}$$

X : 減肉代 [μ m]

w : 腐食増量 [mg/cm^2]

k : 放物線定数 [$(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{hr}$]

t : 時間 [hr]

α : 定数

[Si] : Si 量 [wt.%]

[Cr] : Cr 量 [wt.%]

T : 温度 [K]

k' : 定数 [$(\text{mg}/\text{cm}^2)/\text{hr}$]

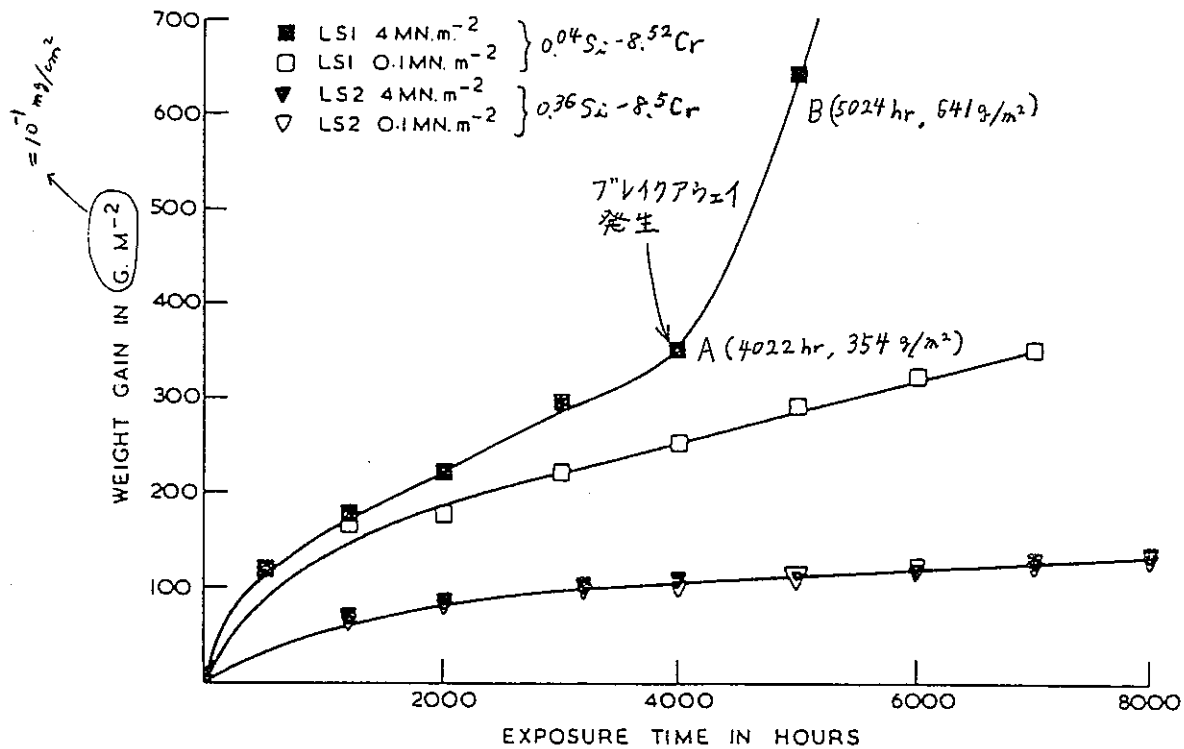


Fig. 1. Weight gain curves for 9% Cr steels LSI (0.012% S, 0.04% Si) and LS2 (0.008% S, 0.36% Si) in 4 and 0.1MN.m⁻² wet CO₂ at 550°C. 1)

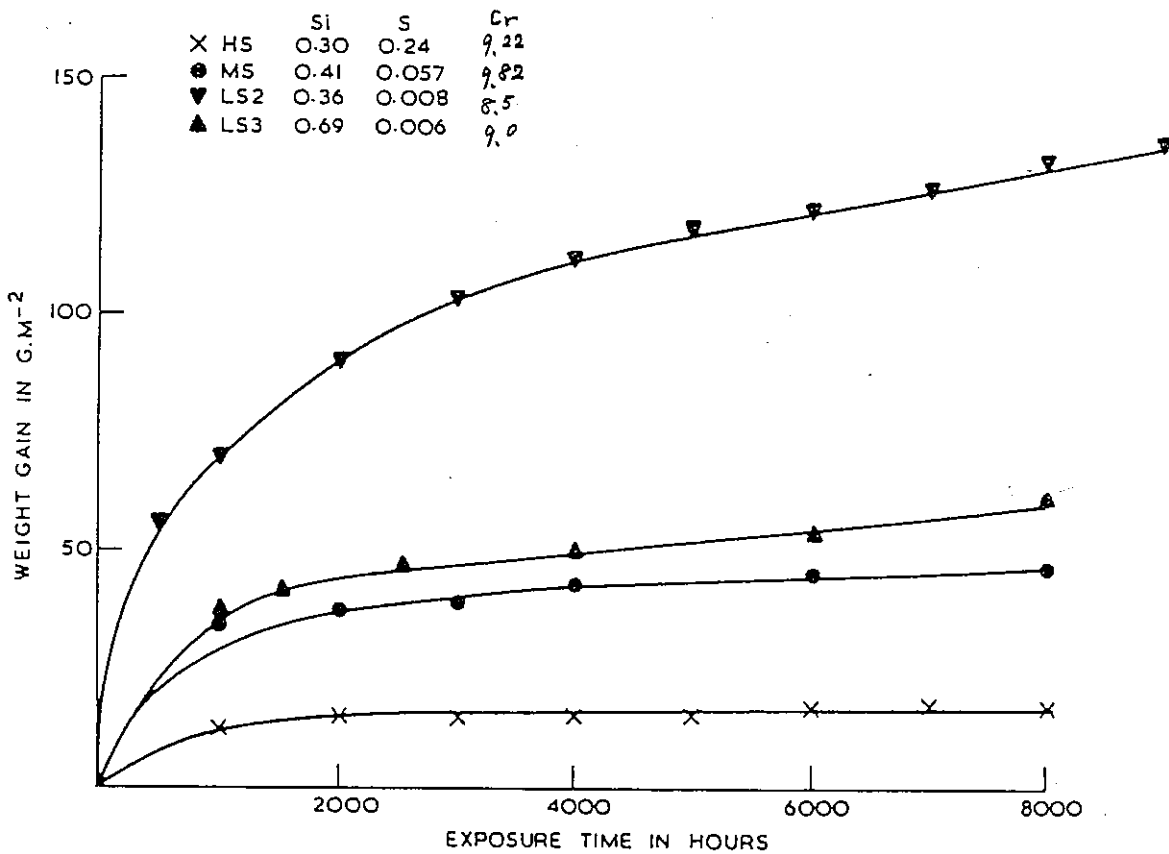
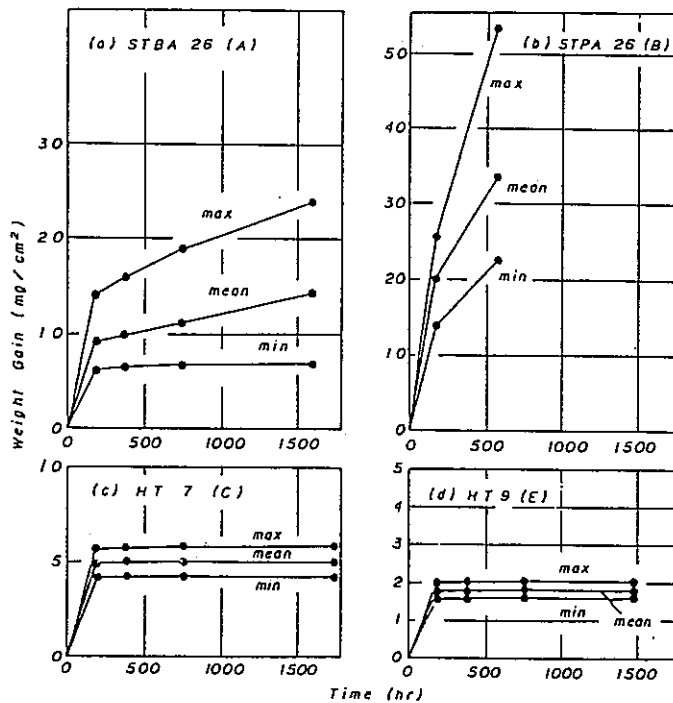


Fig. 2. Weight gain curves for 9% Cr alloys with differing S and Si contents in 4MN.m⁻² wet CO₂ at 550°C. 1)

Table Chemical composition of specimen (wt%).

Material	Mark	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	
ステ イト	STBA 26	A	0.12	0.65	0.48	0.029	0.007	0.10	8.57	0.91	—
	STPA 26	B	0.09	0.63	0.46	0.018	0.007	—	8.50	0.95	—
ソル ナフ サイト	Sandvick HT 7	C	0.13	0.53	0.44	0.018	0.003	0.26	9.16	0.93	—
	Sandvick HT 9	E	0.20	0.40	0.53	0.017	0.006	0.50	11.40	0.98	0.33
	Sandvick HT 9	F	0.19	0.37	0.52	0.020	0.005	0.50	11.50	0.98	0.27



ガス条件
 $CO_2 - 2\%CO - 600ppm H_2O -$
 $1000ppm CH_4$

Fig. 3 Oxidation kinetics of 9Cr-1Mo steels and 12Cr-1Mo steel in the CO₂ atmosphere of 30 atm at 700°C. (4)

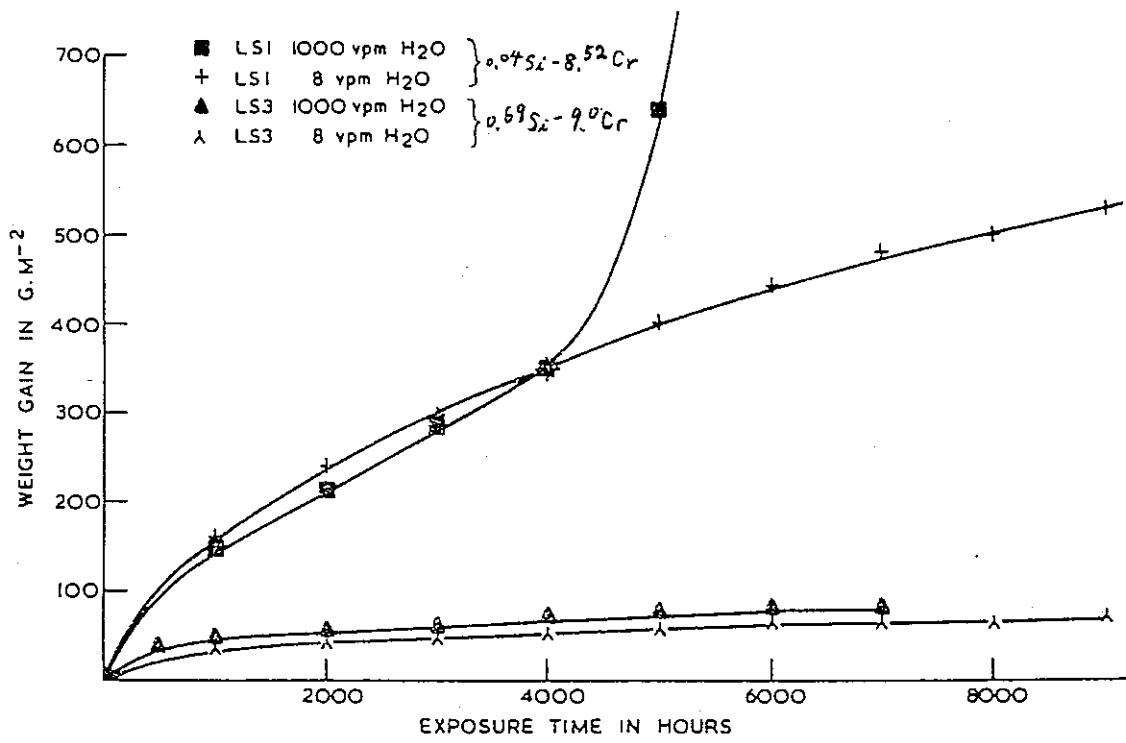


Fig. 4 Weight gain curves for two 9% Cr steels in $4MN.m^{-2} CO_2$ at $550^\circ C$, with 1000 and 8 vpm H_2O .

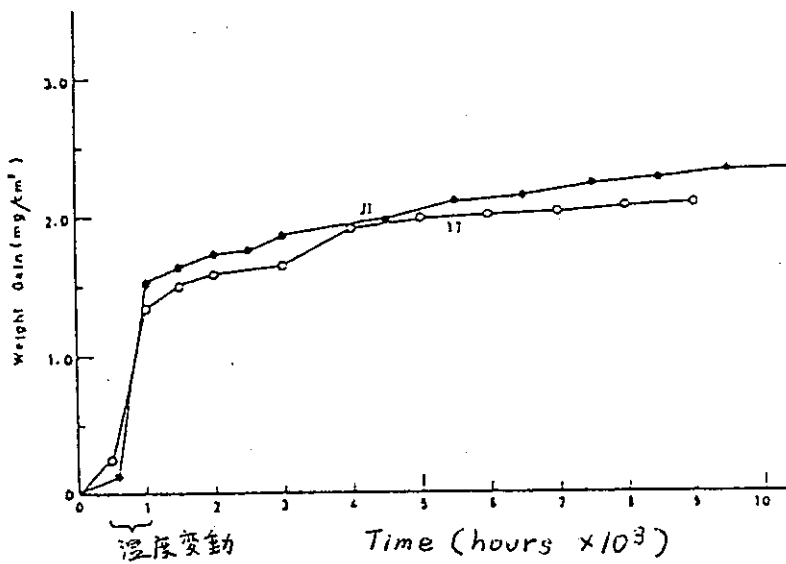


図5.700°CでのSUS321の酸化曲線 5)

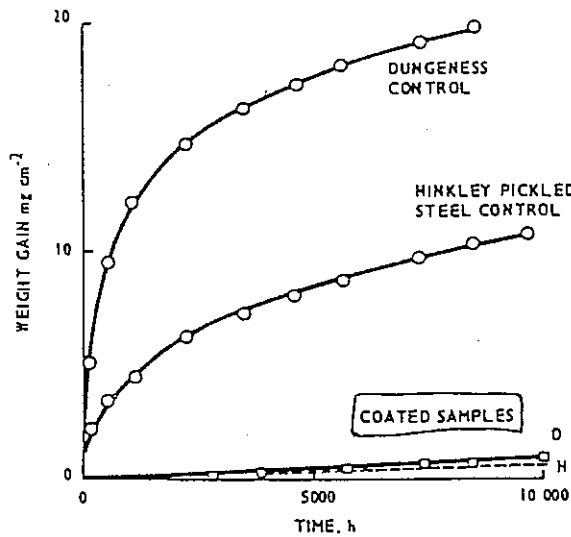


Fig. 6 Behaviour of Silica Coated AGR Steels at 560°C⁶⁾
9Cr-1Mo

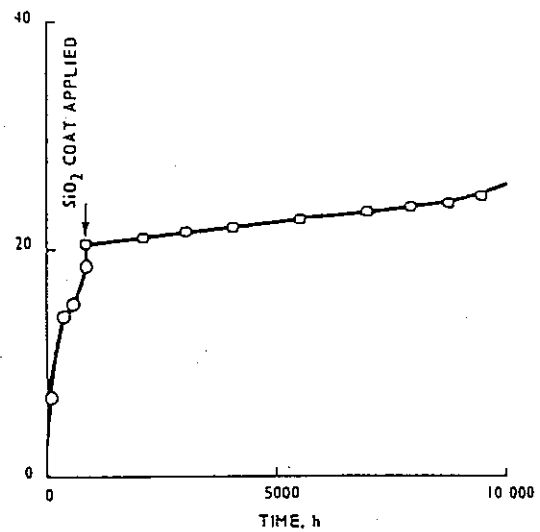


Fig. 7 Behaviour of 9%Cr/Fe Binary Alloy at 580°C, Silica Coated after extensive corrosion in CO₂⁶⁾

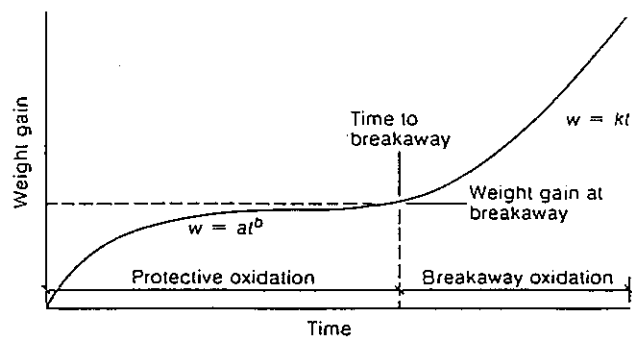


Fig. 8 Oxidation parameters for the breakaway oxidation of an Fe-9Cr steel

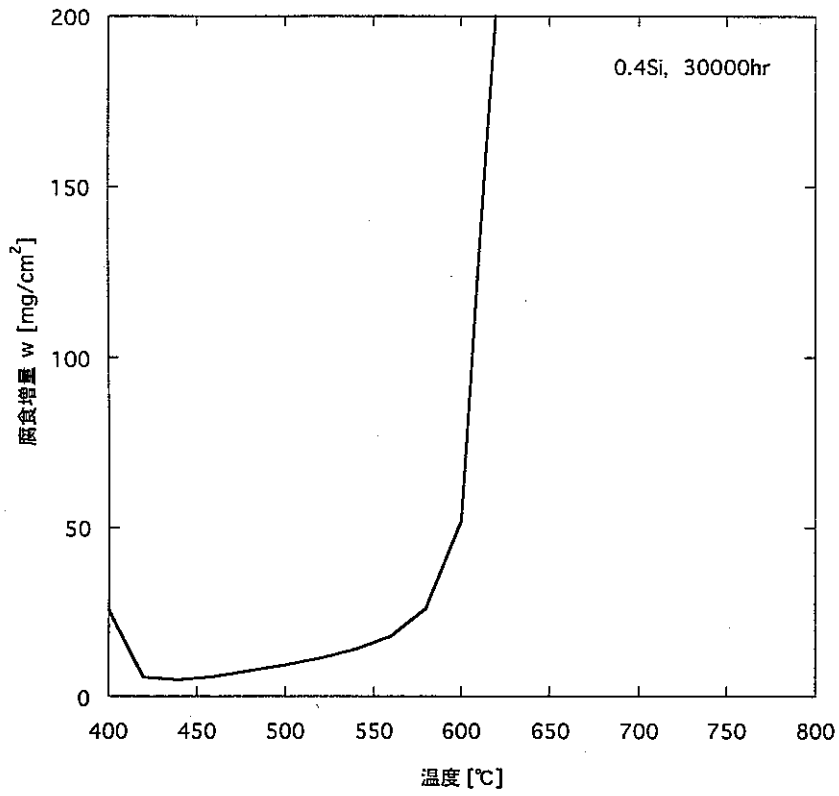


図9 文献式の温度依存性

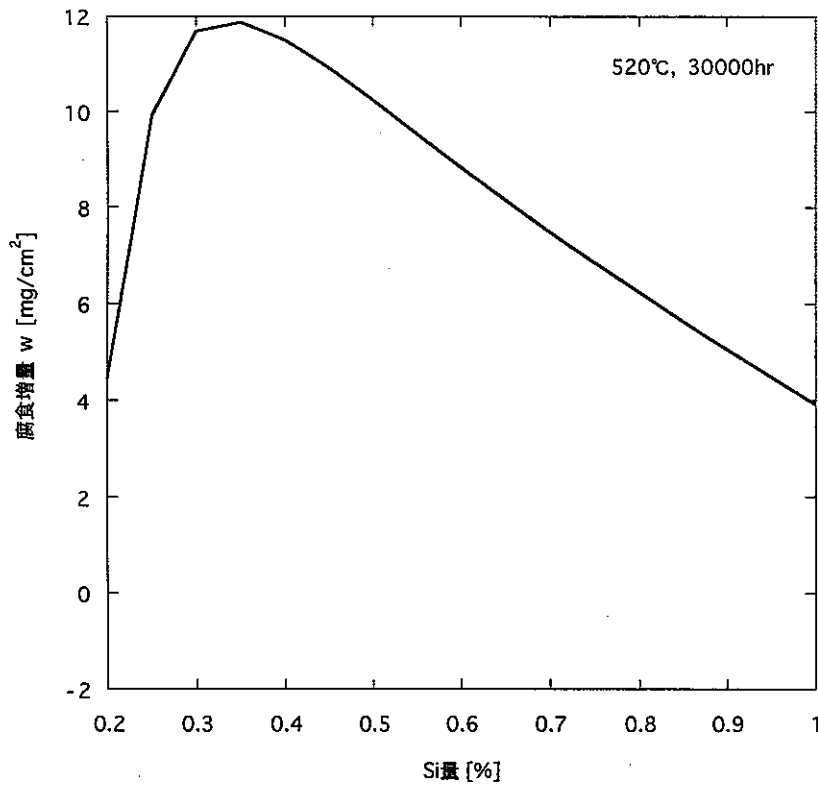


図10 文献式のSi量依存性

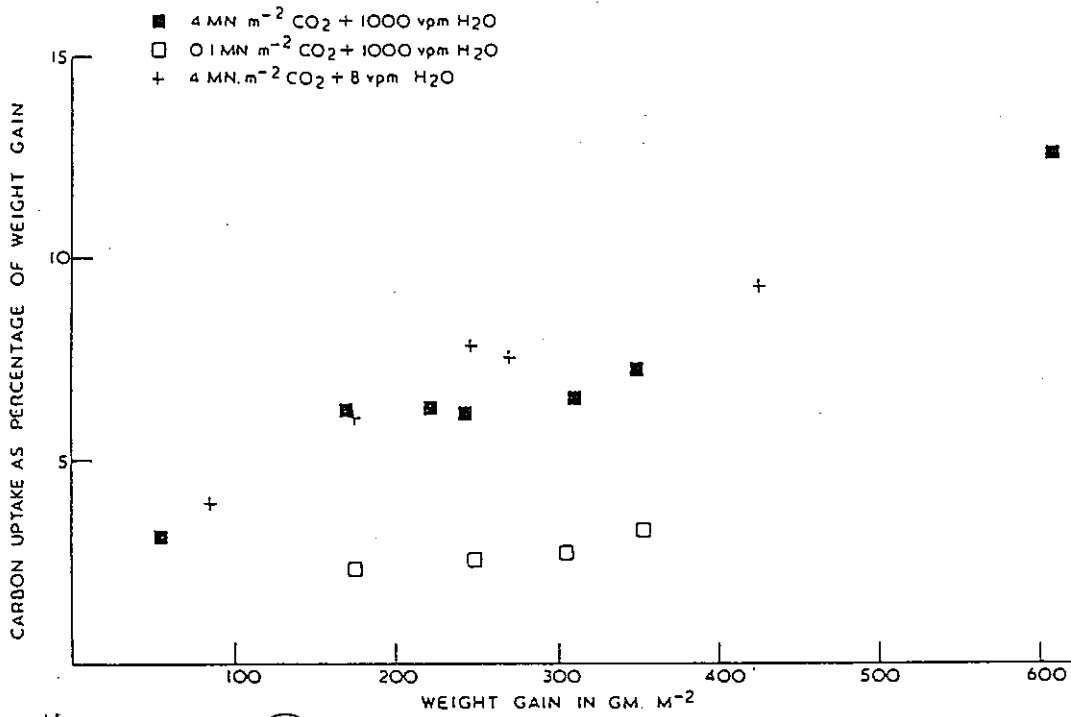


Fig. // Carbon uptakes of (LSI) specimens as percentages of the weight gains in different environments at 550°C.
9Cr-0.04Si

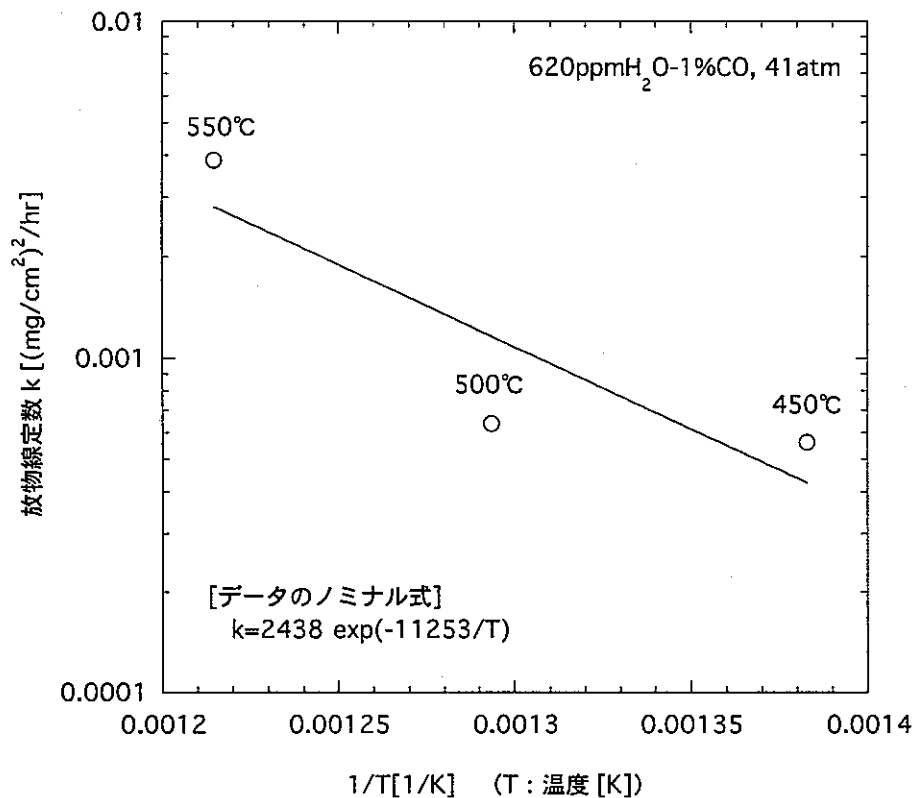


図 12 9Cr-1Mo-0.24Si鋼のCO₂ 腐食における放物線定数「k」の温度依存性

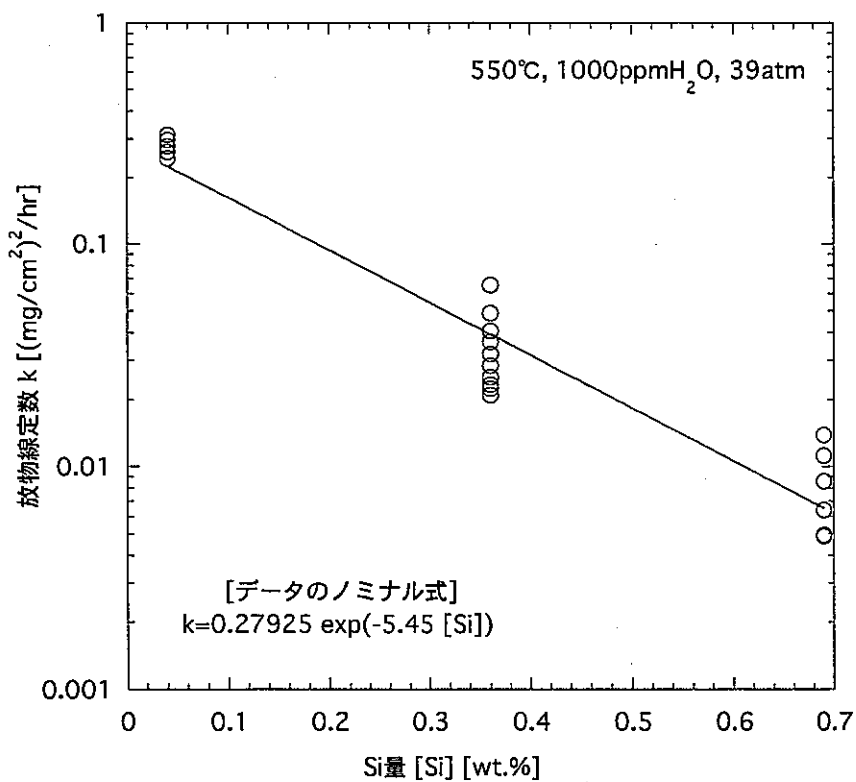


図 13 9Cr系鋼のCO₂ 腐食における放物線定数「k」のSi量依存性

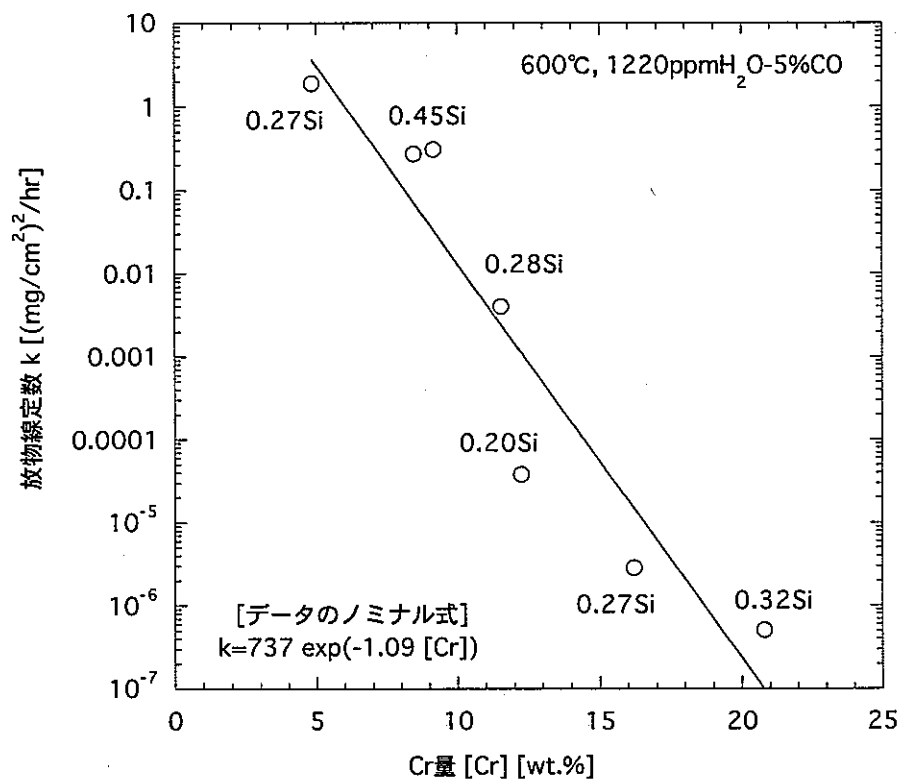


図 14 炭酸ガス腐食における放物線定数「k」のCr量依存性

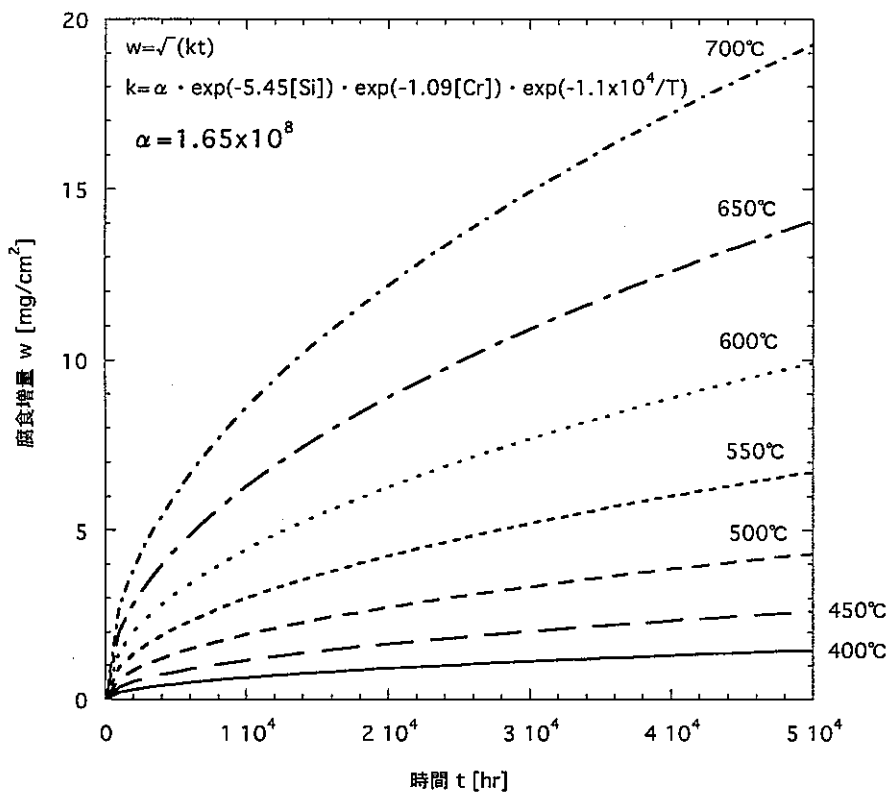


図 15 0.05Si-11Cr系鋼 (PNC-FMS鋼を含む) のCO₂ 腐食の推定
(放物線定数「k」の定数 $\alpha = 1.65 \times 10^8$ の場合)

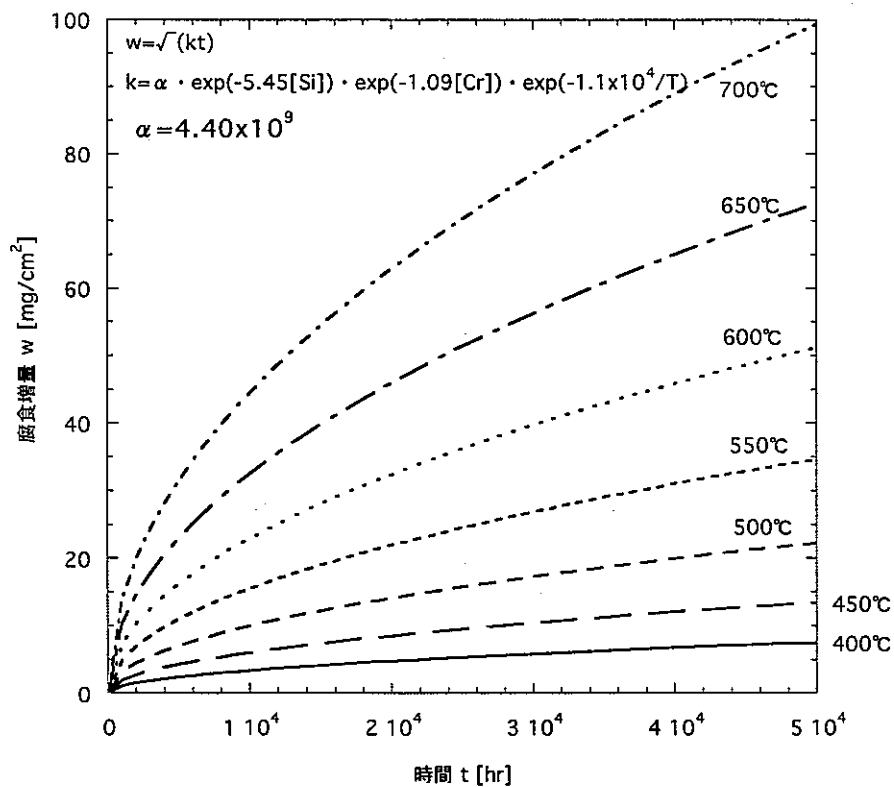


図 16 0.05Si-11Cr系鋼 (PNC-FMS鋼を含む) のCO₂ 腐食の推定
(放物線定数「k」の定数 $\alpha = 4.40 \times 10^9$ の場合)

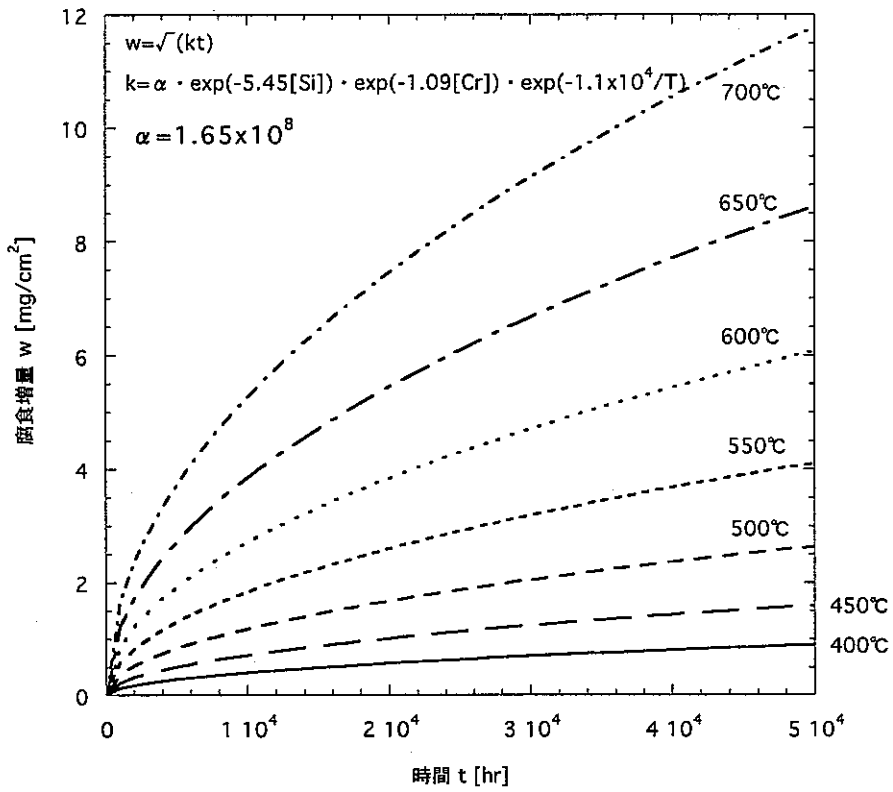


図 17 0.03Si-12Cr系鋼（フェライト系JNC-ODS鋼を含む）のCO₂腐食の推定
 （放物線定数「k」の定数 $\alpha = 1.65 \times 10^8$ の場合）

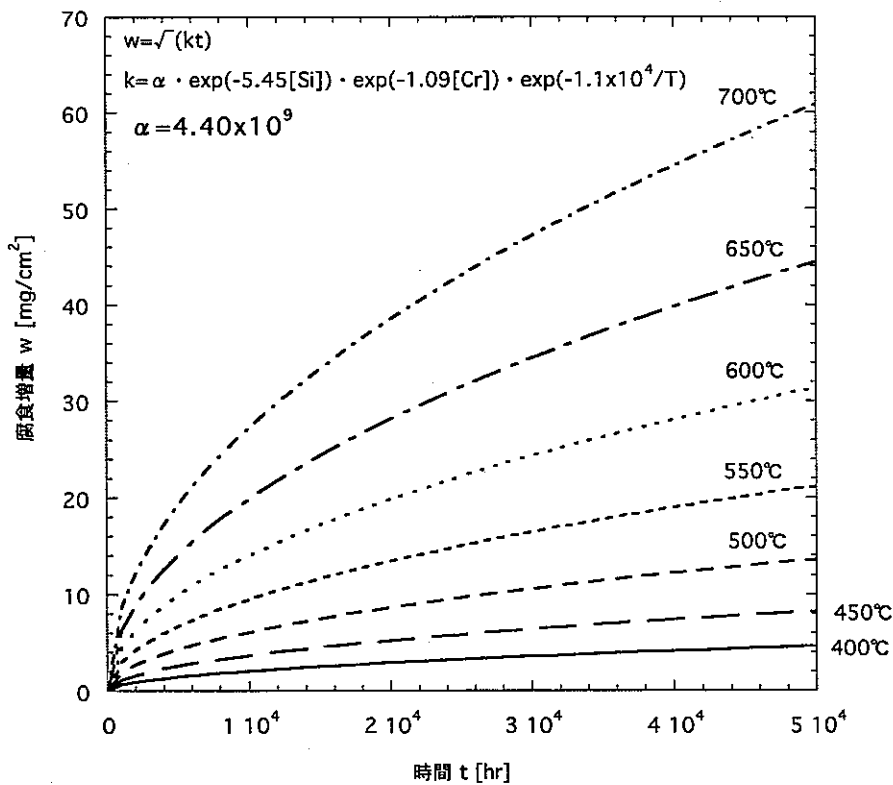


図 18 0.03Si-12Cr系鋼（フェライト系JNC-ODS鋼を含む）のCO₂腐食の推定
 （放物線定数「k」の定数 $\alpha = 4.40 \times 10^9$ の場合）

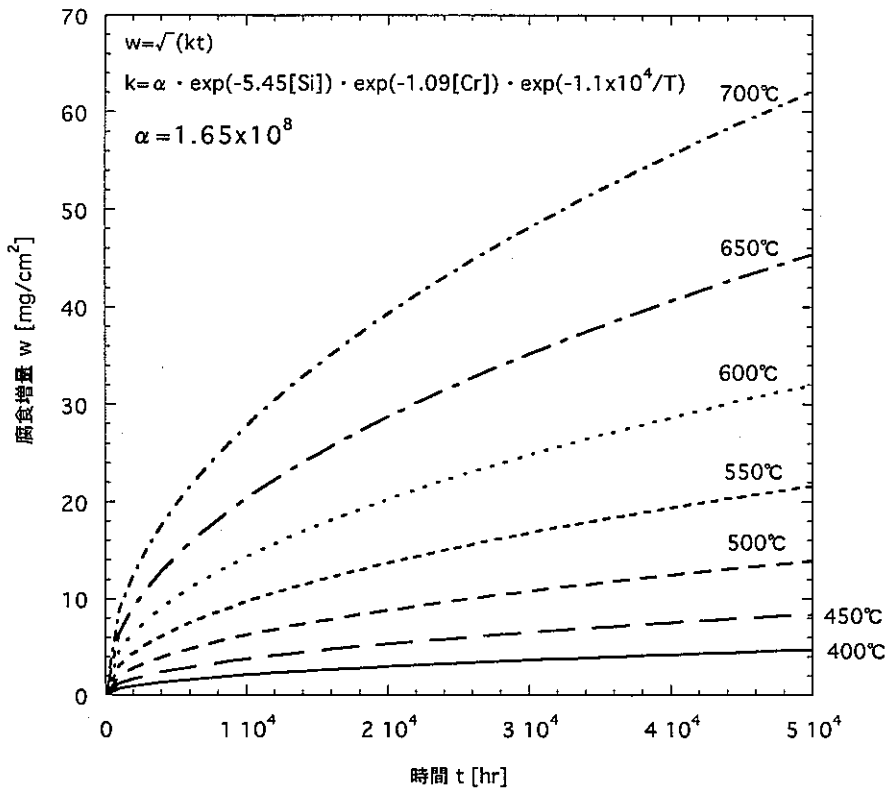


図 19 0.02Si-9Cr系鋼（マルテンサイト系JNC-ODS鋼を含む）のCO₂腐食の推定
 （放物線定数「k」の定数 $\alpha = 1.65 \times 10^8$ の場合）

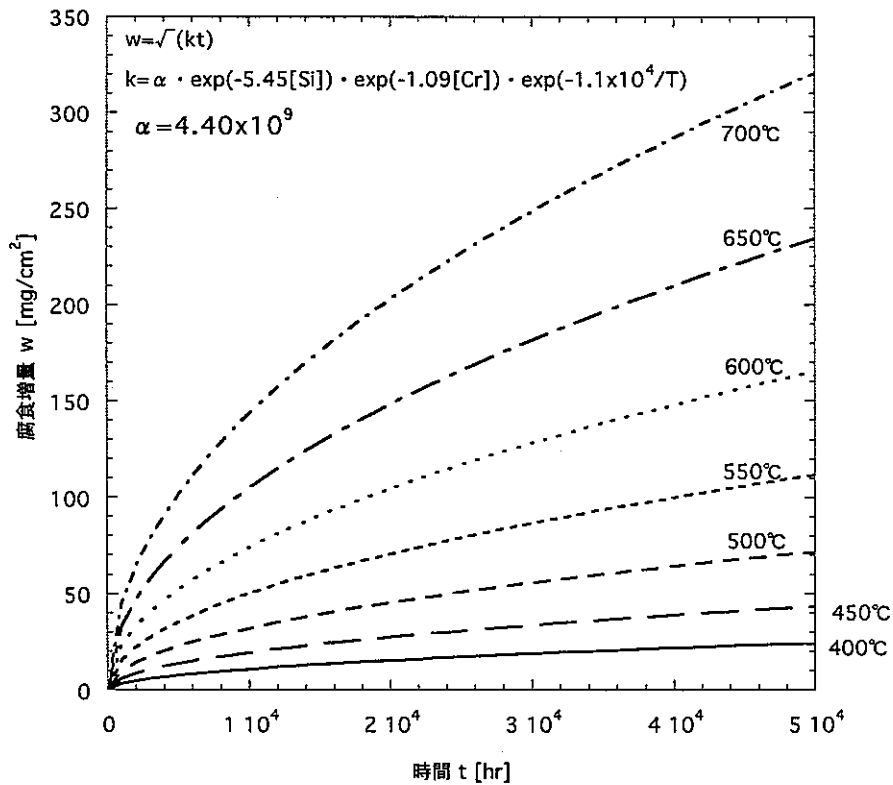


図 20 0.02Si-9Cr系鋼（マルテンサイト系JNC-ODS鋼を含む）のCO₂腐食の推定
 （放物線定数「k」の定数 $\alpha = 4.40 \times 10^9$ の場合）

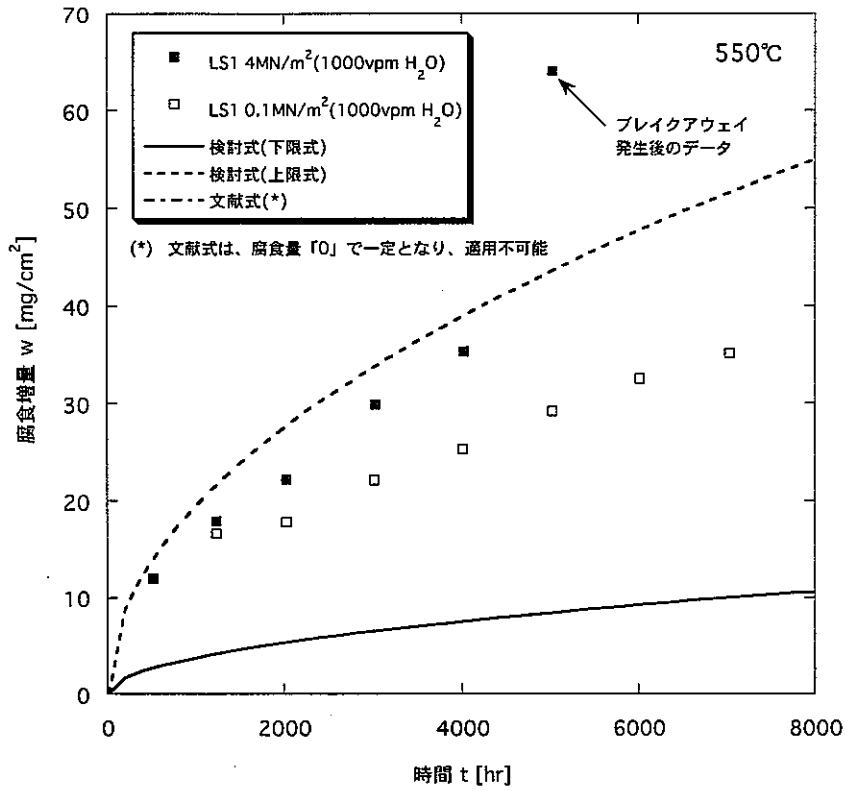


図 21 0.04Si-8.52Cr系鋼「LS1」のCO₂腐食データ（図1）と評価式の比較

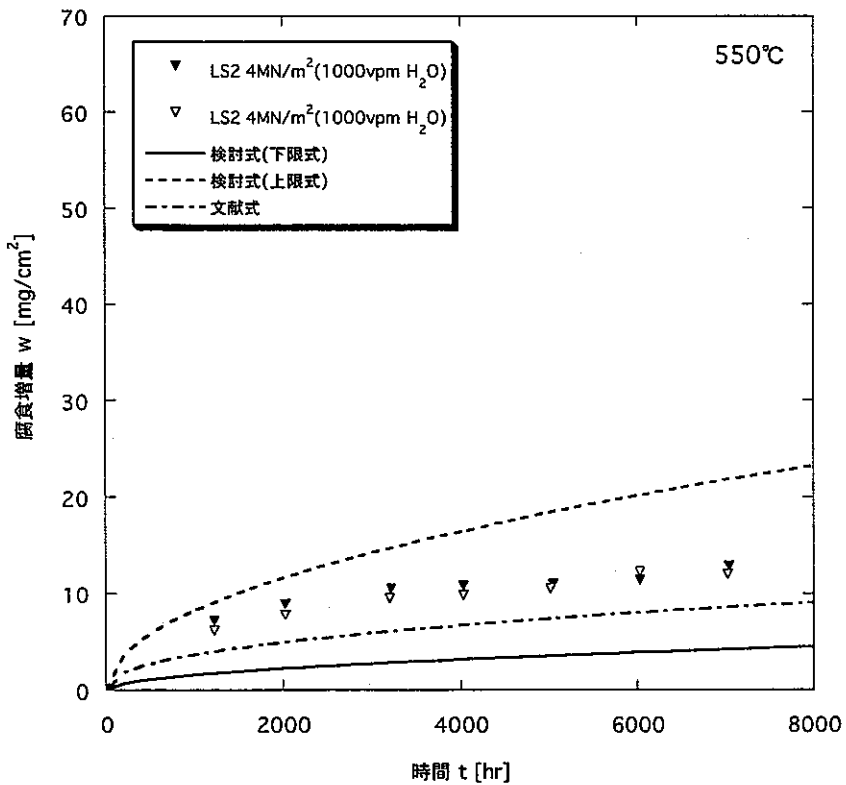


図 22 0.36Si-8.5Cr系鋼「LS2」のCO₂腐食データ（図1）と評価式の比較

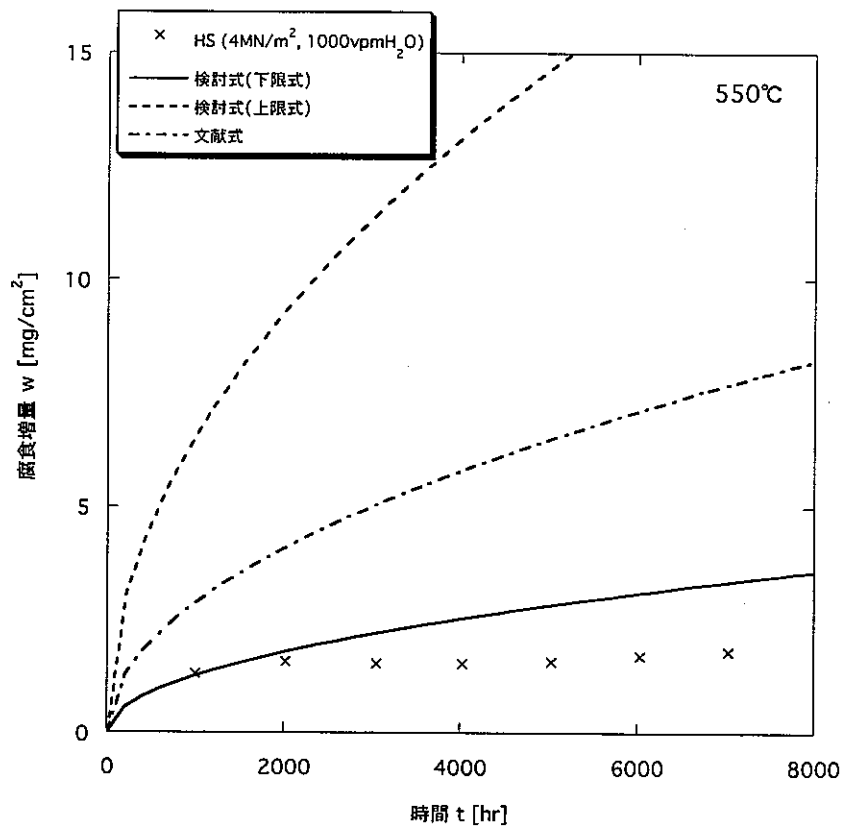


図 23 0.30Si-9.22Cr系鋼「HS」のCO₂腐食データ(図2)と評価式の比較

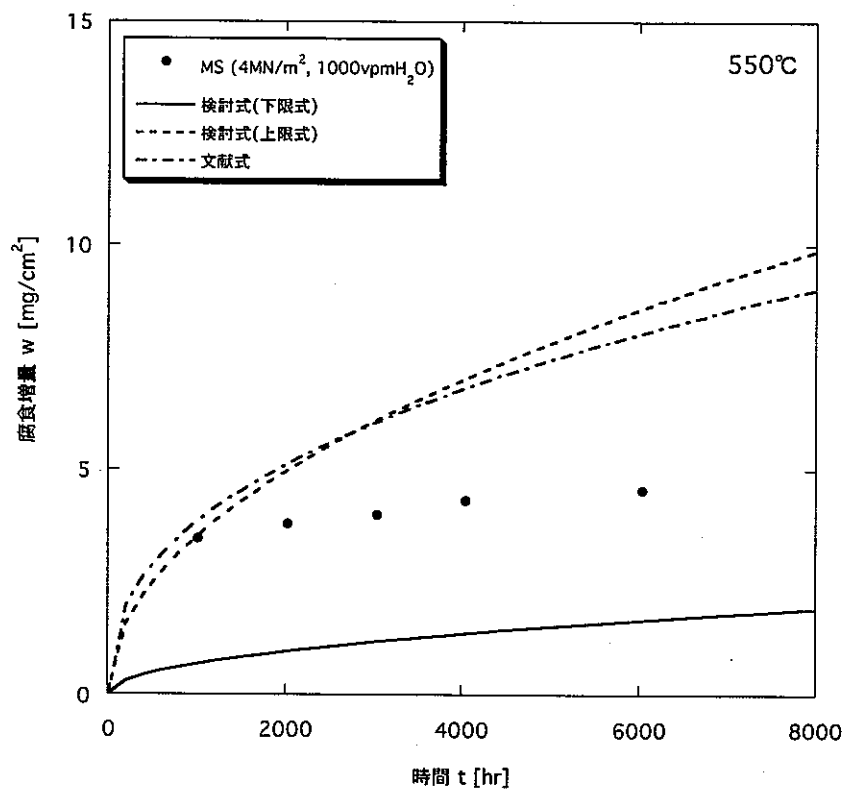


図 24 0.41Si-9.82Cr系鋼「MS」のCO₂腐食データ(図2)と評価式の比較

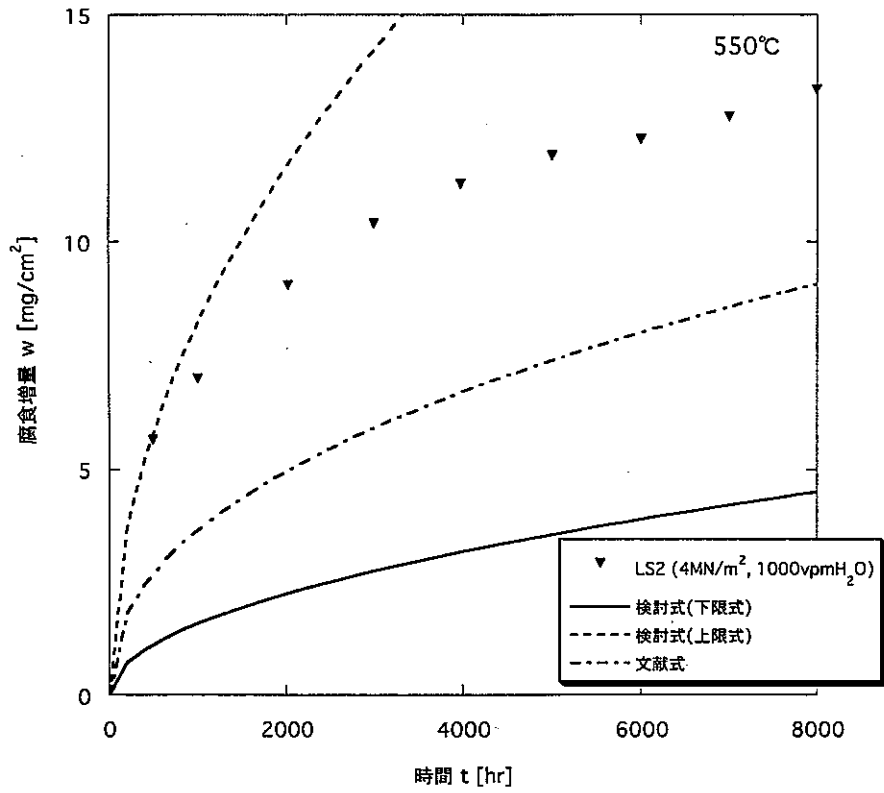


図 25 0.36Si-8.5Cr系鋼「LS2」の CO_2 腐食データ(図2)と評価式の比較

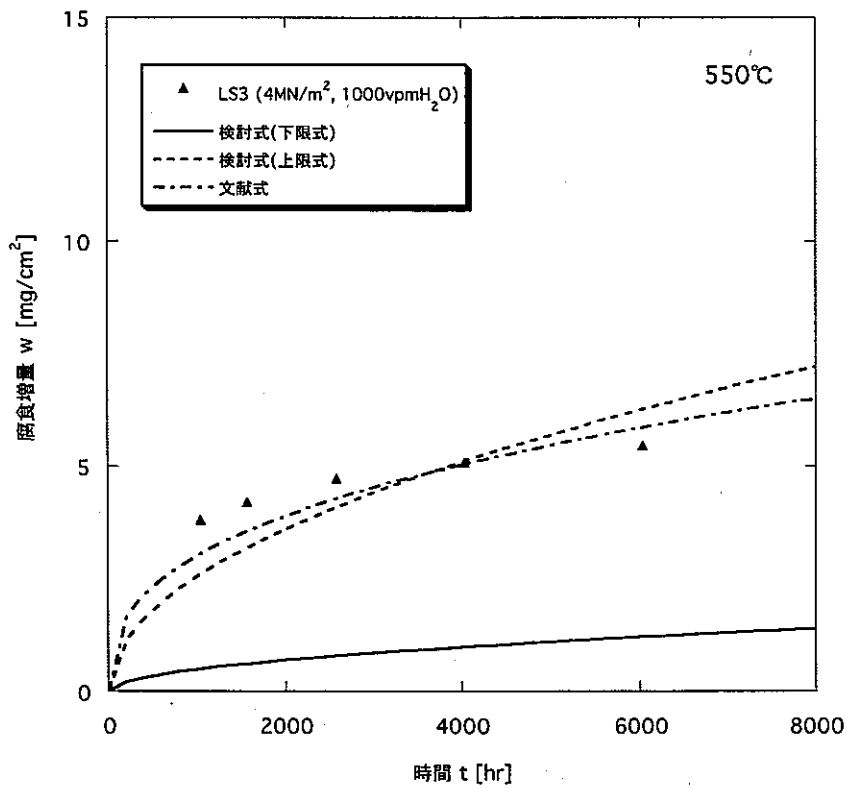


図 26 0.69Si-9.0Cr系鋼「LS3」の CO_2 腐食データ(図2)と評価式の比較

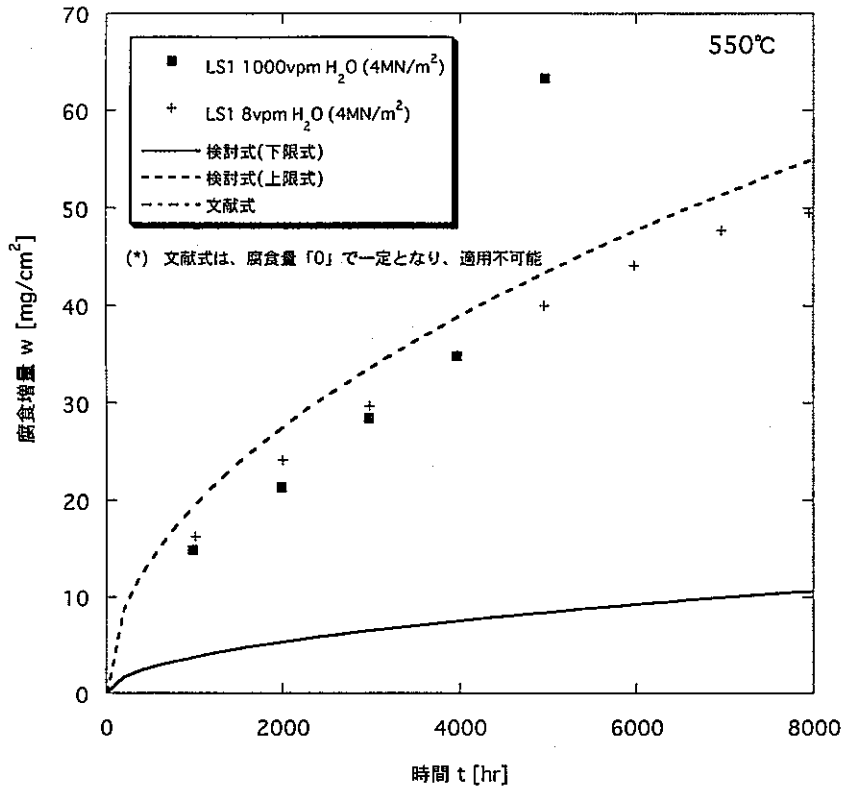


図 27 0.04Si-8.52Cr系鋼「LS1」のCO₂腐食データ(図4)と評価式の比較

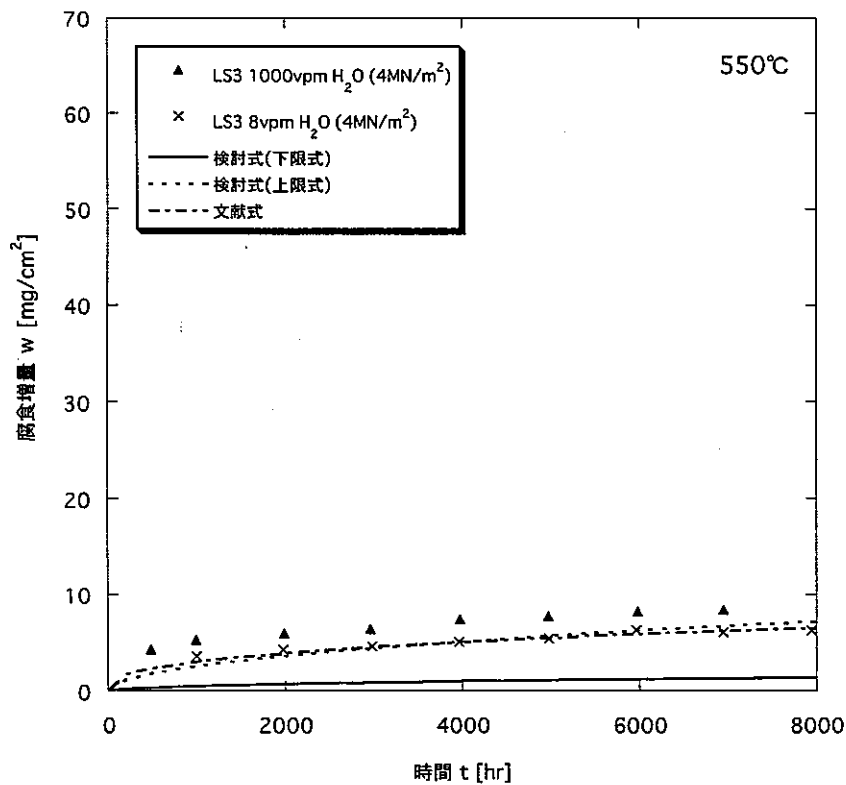


図 28 0.69Si-9.0Cr系鋼「LS3」のCO₂腐食データ(図4)と評価式の比較

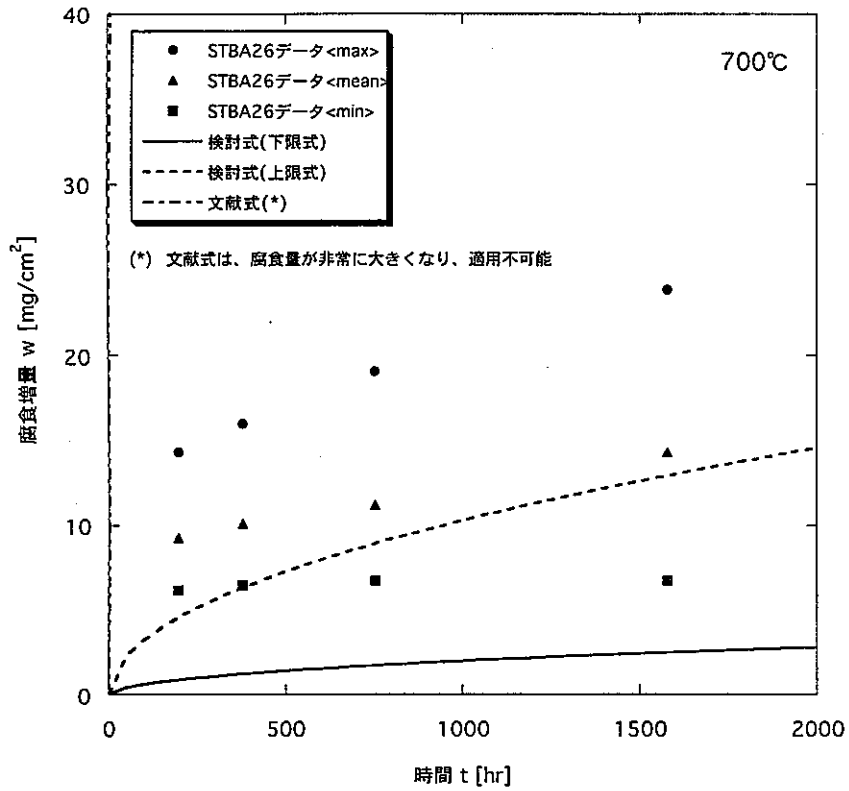


図 29 0.65Si-8.57Cr系鋼「STBA26」のCO₂腐食データ(図3)と評価式の比較

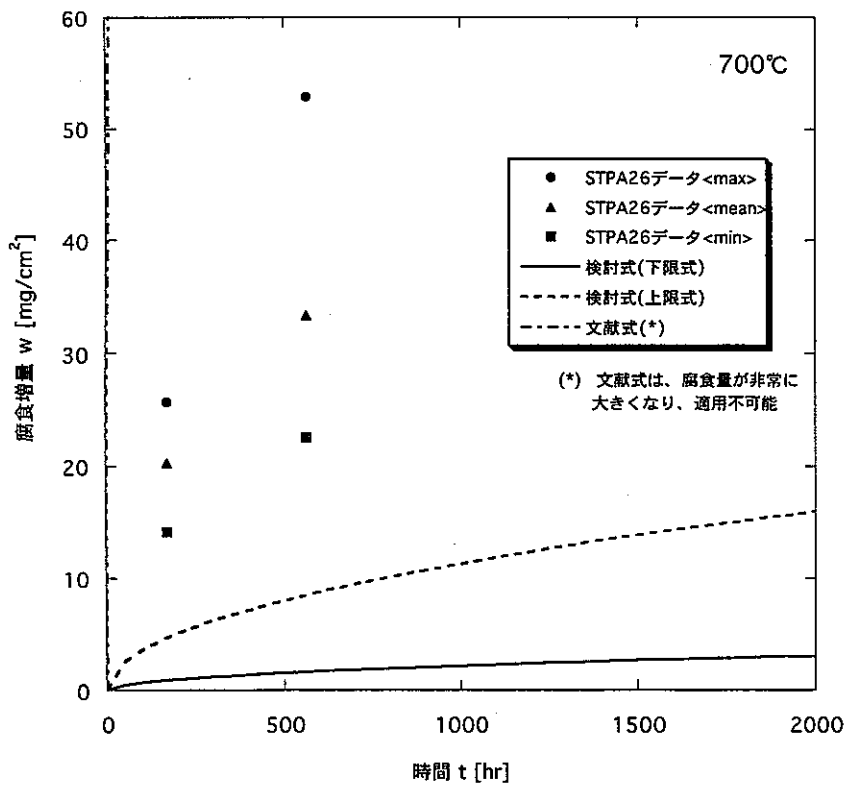


図 30 0.63Si-8.50Cr系鋼「STPA26」のCO₂腐食データ(図3)と評価式の比較

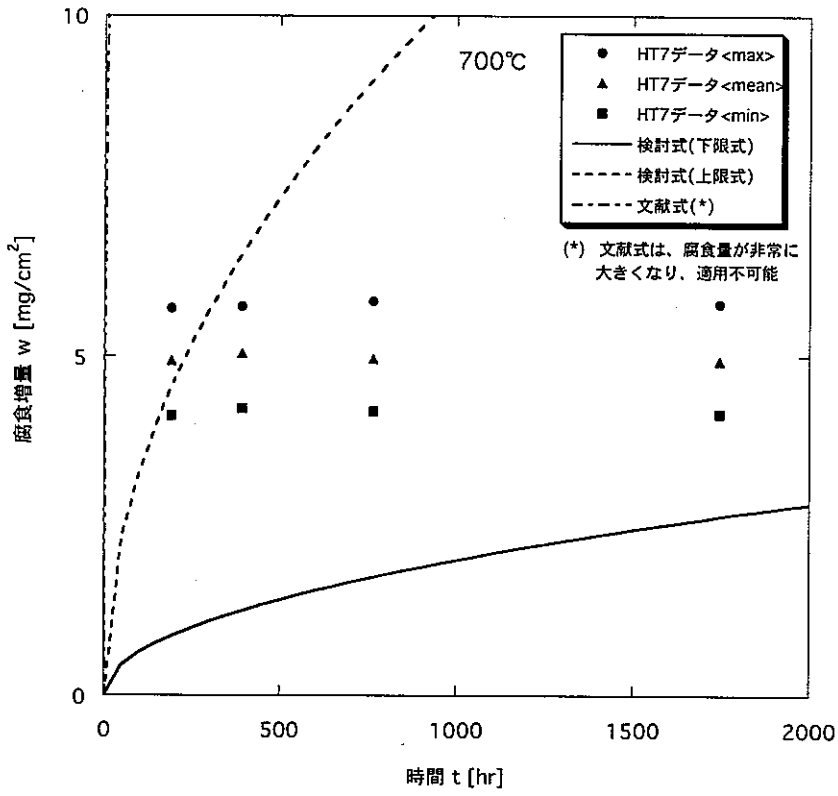


図 31 0.53Si-9.16Cr系鋼「HT7」のCO₂腐食データ(図3)と評価式の比較

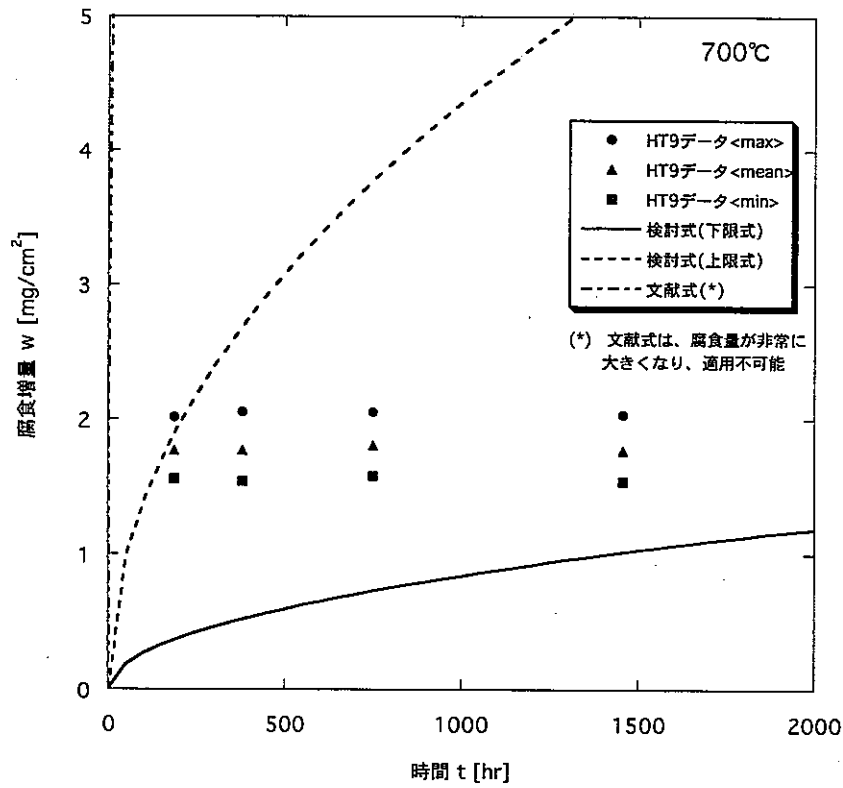


図 32 0.40Si-11.40Cr系鋼「HT9」のCO₂腐食データ(図3)と評価式の比較