

腐食センターニュース

*****平成7年3月1日

千葉県機械金属試験場における腐食相談

当試験場では公設の試験研究機関として、おもに中小企業から様々な依頼試験や技術相談を受けている。その中には材料や装置の腐食防食に関する試験・相談がかなりの割合を占めている。技術相談に限れば、平成5年度においては全体で553件あるが、このうち腐食防食に関するものは46件(8.3%)である。相談の目的別に大別すると下表左のようになる。腐食原因に関する調査が過半数を占めているが、腐食の基礎的な知識があれば解決するものもかなり見受けられる。材料別に分類すると下表中央のようになる。ステンレス鋼と耐食めっきが多いが、これはそれらに対する信頼が高いことの反映ともいえる。腐食環境で分類すると下表右のようになる。屋内を含む大気環境がほぼ半分を占めている。以前多かった土中埋設管の腐食がほとんどなくなっているが、これは知識が広まったことと対策が進んだためと思われる。また、近年の傾向として、美しさの要求される装飾品の変色や、信頼性が必要とされる電子部品の腐食など、わずかな損傷でも問題になる事例が増えてきている。公設機関での分析や試験はともかく、腐食相談に対する解析・対策は必ずしも十分ではない場合もある。その点、腐食センターでは各分野の専門家が集まって、様々な角度からの対応が可能であることから、今後も多くの期待を寄せている。

(K . N .)

相談の目的	件数	材料	件数 (重複あり)	環境	件数
腐食原因の調査	28	ステンレス鋼および耐食合金	14	大気	22
耐食試験法・評価法	10	めっきおよび表面処理	10	淡水	10
		炭素鋼および鋳鉄	9	化学薬品	8
材料・装置の防食法	6	銅合金	4	高濃	3
		アルミニウム合金	3		
耐食材料の選定	1	亜鉛合金	1	特殊環境	1
腐食の予測	1	その他(セラミックス、高分子)	4	環境特定なし	2
		材料特定なし	5		

工業用水・海水用電縫鋼管の溝状腐食

Q : 常温圧力(10 kg/ c m²以下)の工業用水・海水用鋼管(STPB3S のうち電気抵抗溶接鋼管(電縫鋼管))の電縫部に沿って、使用後4~10年で腐食による漏洩が occurred。6B以上の管はセメントライニングに替えています、4B以下の管については、フリクションロス・コスト・製作上の問題があるため、同材質のもので更新せざるをえず、事例を繰り返しています。

- (1)海水など環境側からの対策?
 - (2)シームレス管に替えた場合の効果?
 - (3)割れに近いような形状の侵食であるため、早期検知が困難と思われませんが、よい方法は?
 - (4)プラスチックライニング管などの市販品の有無と接続方法について?
- お聞きしたい。

A : 電縫鋼管の溶接部に溝食とよばれる不均一腐食が起こることが過去に経験されました。原因は溶接時に一部溶融した MnS がその後急冷凝固する際その周辺部に析出する FeS が優先溶解するためとされる¹⁾S分を下げ、Cuを添加するほか、その他の元素 - 例えば硫化物形成能が大きい Ti-を添加する耐溝食鋼が鉄鋼各社で開発されました。現在ではこの対策材(価格は5~6%高)に替えるのが最善と思います。

(1)環境への腐食抑制剤を注入するなどの対策は、循環して使用される場合の工業用水などには可能ですが、一過(ワンスルー、取水してそのまま流し出してしまう)方式で使われる海水には経済性が低いと考えられています。本件の場合責任が明らかな材料側からの対策をまずとるべきと思われます。

(2)シームレス管へ替えれば、電縫部の溝食がなくなり、寿命は母材部の均一腐食で済むこととなります。流速を加味して腐食速度を0.3~0.6 mm/yとした場合、4B管(肉厚4.9 mm)の推定寿命は8~16年になり、現状の4~10年より延びることが期待されます。ただし価格は電縫管の約20%高になります。

(3)配管外面から超音波肉厚測定を行うことにより、配管の残存肉厚が計測可能です。ただし、対象が曲率のある配管の局部侵食ですので、小型2分割垂直探触子による計測を推奨します。なお、配管径が大きくなれば超音波斜角探傷を併用することにより測定精度が向上します。

(4)ポリエチレンライニング管が市販され、長期間の使用実績があります。接続に関しても市販品があり、大口径配管には基本的にフランジタイプ、小口径配管にはねじ込みタイプの継ぎ手が使えます。

1)腐食防食協会編：材料環境学入門、 p67(1993)丸善

(H.I., Q & A in 沖縄3.8'94より)

都市ガス冷却用熱交換器管の腐食

Q : 直径 0.6m 長さ 4.3m の縦型熱交で管 (STB34-S, 19×t2×L2500, 408 本) を管板 (SS41) にかしめ加工にて接続しています。管内に“脱水”後の都市ガス(0.6kg/cm²; 11.6 vol% の CO₂, 24 Vol% の O₂ を含む、入口 65、出口 30)、シェル側に冷却用排水 (入口 25、出口 35) を通しています。4 年後に 26 本の管に孔あきが発生しました。管内面が均一に腐食しており、とくにガス入口部付近の管内面の侵食が大きく、ここでは管板部にも同様の侵食が認められました。ガスからの凝縮水の pH は 5.9 でした。都市ガスに接する埋設導管・需要家のガス管の内面に、腐食が発生した事例はほとんど聞きませんので、本事例は異常に思われるのですが？

A : 現場で採取された凝縮水の pH 5.9 は炭酸 CO₂ が溶け込んでできたものとみてまちがいありません。炭酸水は pH 緩衝能が強いので中性域の pH であっても水素イオン H⁺ の還元反応に駆動される炭素鋼の腐食 (Sweet 腐食とよばれる) が速い速度で進行し、1 mm/y をこえることもあります¹⁾。本件の速度 2 mm/4y = 0.5 mm/y は共存する O₂ による腐食も加わったものになっているのでしょう。侵食がより大きいガス入口部付近はガスからの凝縮水が最初にできる箇所です。一般の都市ガス管で内面腐食がないのは、CO₂, H₂O, O₂ をほとんど含まないため、本件とは原料・製造工程上の位置が異なります。以前の工程での完全脱水をはかるのが第一の対策です。Sweet 腐食は CO₂ を含む油井管で経験・研究され、Cr の添加が有効であることがわかっています。本件の場合、13% 以上の Cr を含む鋼管、304 鋼への材質変更はもちろん有効ですが、3~5% Cr 鋼で十分かもしれません²⁾。

1) 腐食防食協会：金属の腐食・防食 Q & A, p 6 (1988) 丸善

2) 腐食防食協会：材料環境学入門, p 73 (1993) 丸善

(H.I., Q & A in 沖縄 3.8'94 より)

炭素鋼製熱交換器シェル側における水飽和空気による腐食

Q : 径1.4m、長さ5.3mの縦型熱交換器で、管(STB340、径48.6、厚さ4.0mm、157本)を管板(SS41)に溶接しています。管内に原料ナフサを改質したガス(3000m³/h、入口550、出口310)、シェル側に空気(2000m³/h、飽和水分約300g/m³を含み、入口65、出口400)を通してあります。隔日に20h/dayの運転をして、約17年でバッチあて補修を要した腐食が下部胴板に、約2.6年で下方の(飽和空気の入る下側にある管板から約700mm高さまでの範囲の)管に全面的な腐食が発生しました。同様の使用条件のもので、取り替えまで10年もつたものもあるのですが。

A : 乾食(空気による高温酸化)による炭素鋼の耐酸化限界温度(約500)よりは低い温度条件にあると思われますので、液体の水による腐食(湿食)の条件ができていると考えねばなりません。すなわち熱交入口部の飽和空気中に過飽和水分(以下、ミストという)がもち込まれていたのでしょう。飽和空気をつくるため空気を温水中に通していますが、この際に水滴をそのままもち込んでしまう(キャリオーバー)可能性のほか、飽和空気が途中の配管内を移動中に温度低下にあえばミストを生成する可能性があります。寿命の大きなバラツキはミストの生成が運転条件に非常に敏感であることを示していると思われますので、この点もよく検討して下さい。

温水中に添加されている防食剤(硫酸亜鉛塩またはホスホン酸塩、とアクリル酸ポリマーが主成分で、pHは3~4、沸点100以上)は一般には開放循環冷却系で用いられるスケール防止剤と思われます。このような防食剤を含むミストが熱交内で加熱される際防食剤は、その沸点が水より高いため、水の蒸発とともにミスト中に濃縮し、低pHの水溶液をつくります。このようなミストが炭素鋼に激しい腐食を起こしたと推定されます。なお、このような推定を確かめるため、腐食生成物の分析・温水処理方法の調査(当該熱交での変遷、類似熱交での採用法)をおすすめします。

現段階での対策とし、以下の二点があげられます。(1)ミスト生成を防止するため、配管の保温を強化し、また空気中へのミストのキャリオーバーを防止する。(2)温水に添加されている防食剤を、アンモニア・アミン等揮発性のアルカリ性薬品に変更する。

(H.I., Q & A in 沖縄3.8'94より)

空気予熱器の硫酸露点腐食

Q：ボイラ排ガス(入口温度 350、出口温度 138、SO_x 約 500volppm、NO_x 約 150 ppm、水分 約 13%)のユングストローム空気予熱器を運転しています。高温・中温・低温エレメント用材料としてそれぞれ炭素鋼(0.6 mm)・耐食鋼*・エナメル被覆した耐食鋼*を使用している(*耐硫酸露点腐食鋼と思われる)。当該ユニットの起動・停止回数は年間5~6回であり、停止時には十分な(5分間ほどの)エアージョーをします。排ガス温度が露点温度以下にならないように監視して運転しているのですが、昭和49年6月の運転開始以来5~7年毎の取替を余儀なくされています。腐食の進行が最も速いのは低温部との境目にある中温部側でのエレメントにおいてです。

A：排ガス中のSO_x濃度より推定される露点は約135です。ガス出口温度138はこの露点より高い数字になっています。ただしユングストロームタイプ(注参照)ではエレメントは回転しており、空気流路を出てガス流路へ入ったばかりのエレメントの金属表面温度は空気温度からさほど昇温しておらず露点以下にあり、この温度が露点をこえるまでの間は露点腐食環境にさらされることとなります。低温部のエナメル被覆がよく保護機能を発揮しているためか、最大侵食部は中温部の低温側にありますが、この部分も上述の条件下にあると考えられます。ガス(または空気)の温度を確実に露点以上に上げるか、低硫黄重油の使用・過剰空気率の低減等によりSO_x濃度を下げれば、腐食対策になります。

以上のような腐食環境の改善が困難な場合の残された対策は材料側からのそれです。ところで本件のような高濃度硫酸が生成する環境で最も耐食的な材料がすでに使用されています。エレメント板厚を1 mmとしますと本件での腐食速度は0.1~0.2 mm/yに含まれますが、この値はこのタイプのエレメントの耐硫酸腐食鋼で通常値であり、現状の5~6年は妥当な寿命とも思えます。すなわち材料面からのこれ以上の対策はないこととなります。なお、実機のドレンを分析され、生成している硫酸濃度が推定より低い希硫酸と判明した場合は、SUS304鋼等のオーステナイト系ステンレス鋼の採用が有効になります。ただし条件の変動に注意が必要です。

(注)ユングストローム空気予熱器:薄い波板鋼板を組み合わせて円筒容器中に収めて伝熱体とし、

その中心軸の周りに2~3 rpm で回転させる。排ガス流路にあるうち昇温された伝熱体が空気流路内に入るとこんどは空気を加熱する。これを繰り返す。

(H.I., Q & A in 沖縄 3.8'94 より)

鑄鉄製バルブ本体ケーシングの黒鉛化腐食による破断

Q : 常温・圧力(10kg/cm²以下)の海水用仕切弁(FC25 肉厚 10-20mm)がフランジネックに近い箇所で使用後約 10 年で破断した。破断部は一見元厚を保っているように見えたが、テストハンマーでたたくとぼろぼろにくずれた。過去にも同様の損傷を 2 件経験している。(1)材質を鑄鋼製に変更しているが、同様の心配はないか? また(2)まだ使用中の鑄鉄製弁の腐食対策として海水側からの対応方法はないか?

A : 工業用鉄類(炭素鋼低合金鋼)の静止海水中での定常的(数年経過以降の)腐食速度は 0.1 mm/y であるが、流速 1 m/s では 0.4 mm/y、同 2 m/s では 0.6 mm/y と増大する。我々の経験ではふつう 20~30 年はもつので、弁用途での一般的速度は 0.3~ 0.5 mm/y としてよい。これらに比較して、本件での速度 10~20 mm/10y = 1~2 mm/y はかなり大き過ぎる。

流速、弁開閉の頻度など何か特殊な使用条件がないか検討してほしい。

質問(1)に対する原則的答えは、鑄鉄と鑄鋼とで腐食速度に差はないので-鑄鋼には黒鉛がないので黒鉛化腐食とよばないが 同様の速度での腐食が起こるだろう、ということである。ただし、黒鉛が電位を高くする(溶存酸素の還元速度を大きくする)、あるいはバクテリアが付着・生息し易い、ことにより腐食を加速することがあるので、そのときは鑄鋼製弁の寿命がより長くなる。質問(2)の、海水に腐食抑制剤を注入するなどの対策は、本件のように海水を一過性(ワンスルー)で使う場合には、現実的ではないとされている。

(H.I., Q & A in 沖縄 3.8 '94 より)

石油貯蔵タンクの法改正について

1974年(昭和49年)水島コンビナートで石油タンクの損壊による石油の大量流出事故が起きてから既に20年が過ぎた。しかし、事故を起こしたタンクと同じ技術レベルのタンクが未だに多数使用されている。この度の法改正でこれらのタンクの安全性が向上されることになるが、その猶予期間が約20年、従って安全性の十分でない多数のタンクが40年間も使用し続けられるわけである。というのは、水島事故のあと、1977年に法改正が行われ、新しく作るタンクについては安全性の向上がはかられたが、既設のタンクは今日までそのまま使用されてきたからである。法改正後に作られたタンクを新法タンク、既設のタンクを旧法タンクと呼んで区別しているが、現在使用されている石油タンクの大半は旧法タンクである。ただただ事故の起こらないことを祈るばかりである。

タンクの技術的事項を扱う特殊法人「危険物保安技術協会」が1988年「旧法タンクの安全対策等に関する調査検討委員会」を組織して旧法タンクの実態を調査し、安全性向上に関する提言を行った。今回の法改正はその結果が反映されたものである。

タンクの安全性向上には基礎・地盤、本体構造、腐食防止対策等が関係するが、ここではタンク底部の腐食防止対策について概要を述べる。

石油タンクの安全性を確保する上で、きわめて重要なことはタンク底部の腐食を防止することである。内面では底部に溜まるドレン水によって、外面では底板が接する基礎の土壌によって底板に腐食が起こる。これらの腐食の程度は1977年の法改正以降実施されている開放点検の結果からも憂慮すべきこととして認識されている。今回の法改正ではこれらの腐食を防止するための有効な対策が施されていると認められたタンクについては開放点検の期間を最長10年(従来は5年)まで延長できることとして腐食防止対策の適用を奨励している。

内面の対策としてはガラスフレークコーティングまたはFRPライニングが推奨され、消防庁が作成した「コーティングに関する指針」に従って、専門技術者の管理のもとに施工することが求められている。また外面については基礎表面にアスファルトサンドを敷くか、電気防食注を適用することに加え、底板外周部に雨水浸入防止装置を有効に施すことを求めている。

新しい法規は1995年1月1日付で施行されているが、約20年の猶予期間を待たずに全タンクが一日も早く新基準に適合すべく改良されることを願うものである。

(K0)

パフォーマンス研究会

腐食センター内に設置された同研究会(センターニュースNo002)の第5回は1995年2月10日(金)14:00~17:00、当協会会議室において開催され、以下の話題提供があった。

「2相ステンレス鍛造品および鋳鋼品の耐食性評価について」

三菱化工機(株) 佐藤昌範 氏

「高圧洗浄配管内の腐食について」

(株)東急車両 中矢陸雄 氏

「温水用ステンレス鋼管の腐食事例」

東京ガス(株) 小向 茂 氏

今回は都合により定例(偶数月の第3金曜日)の期日を変更しての開催であった。次回は定例通り4月21日(金)の予定である。

目次 千葉県機械金属試験場における腐食相談...1 Q & A 都市ガス冷却用熱交換器管の腐食.....2 炭素鋼製熱交換器シェル側における水飽和空気による腐食.....3 空気予熱器の硫酸露点腐食.....4 工業用水・海水用電縫管の溝状腐食...5 鋳鉄製バルブ本体ケーシングの黒鉛化腐食による破断.....6 石油貯蔵タンクの法改正について.....7 パフォーマンス研究会8	No.006 平成7年3月1日 (社)腐食防食協会 腐食センター 〒113 東京都文京区湯島 1-12-5 小安ビル6F 03-5818-6245(TEL・FAX 兼用)
--	--