

No.007 (復刻版) \*\*\*\*\*

# 腐食センターニュース

\*\*\*\*\*平成7年6月1日

## 鹿児島県工業技術センターにおける腐食相談

当センターは、公設の試験研究機関として、主に中小企業の方から様々な依頼試験や技術相談を受けているのは他県の機関と同様である。その中には表面処理や腐食防食に関する試験・相談もかなりある（H6年度40件）。当地の特色としては、活発な活動を続けている桜島の火山灰による腐食の問題や、これに対する防食対策に関する相談、あるいは県内いたる所にある温泉に関連する相談等がある。

火山灰に関連する問題としては、屋外構築物（空調用屋外機や種々の金属製品）の早期発錆の問題や防災営農事業で火山灰の激甚地区に設置されている屋根かけビニールハウスの金属フレーム（パイプ）の早期腐食の問題がある。

温泉関連としては、揚揚管やポンプの腐食、あるいは温泉蒸気による腐食の問題がある。温泉蒸気の例では400mの深さから取り出した93℃の蒸気を利用する予定で仮配管し、めくら蓋をしたSGP（100A）が2週間で吹き飛んだ例（pH3.4,  $SO_4^{2-}$ 720ppm,  $Cl^-$ 980ppm）や、スケールによる閉塞の問題等がある。更に水や温泉水の汲み上げすぎで水質が非常に悪化してきているのに、それらの最新情報を加味せず、これまでのポンプが10年使えたのでまた同じ規格のものを使ったところ、2年でダメになった、など材料選定時に細心の配慮がなされていない事例等が見られるのも残念である。

一方、IC関連業界では、製品の変色・汚染は勿論、治具や装置材料表面の僅かな錆の発生も敬遠されており、反応性雰囲気での材料選定の問題など、相談は多方面にわたっているのが現状である。

今後、持ち込まれる相談も複雑多岐にわたる一方であると考えられることから、腐食センターへご相談する事例も増えることと思われ、連携が密になるよう願う次第である。（S.I）

## スチーム凝縮系における炭素鋼の腐食

**Q:** 油タンク保温のためタンク内に設置している炭素鋼製ヒーティングコイルの内面から腐食漏洩が発生しました。加熱用のスチームは圧力 7kg/cm<sup>2</sup>G、温度 164℃で、油の温度は 50-60℃です。運転はバッチ運転で毎日 8 時間のみ運転し夜間は停止します。ボイラー給水は上水、脱酸素剤のヒドラジン、アルカリリン酸塩処理、さらに復水系防食剤を添加しています。タンクは 3 系列あり、いずれもヒーティングコイルのスチームトラップに近い出口付近の溶接部近傍の全く同じ位置に孔食状の腐食が発生しています。本装置は約 17 年使用しています。腐食の原因、対策および腐食の起こる部位が溶接部近傍に限られる理由を教えてください？

**A:** スチームの凝縮水自体には通常溶存酸素がほとんど含まれず腐食性物質もほとんど存在しないことから、炭素鋼でもほとんど腐食しません。スチーム凝縮系において時折起きる腐食の原因としてはスチーム凝縮水に腐食生成物が混入することが影響しており、一般に、次ページにあげた 2 種類の腐食が起きていることが報告されています<sup>1)</sup>。

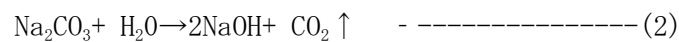
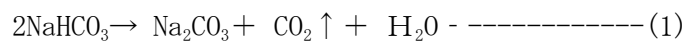
今回発生した腐食は、ボイラー水処理や復水系防食剤がよく機能していると考えられ、さらに腐食の形態が孔食状であること、バッチ運転を行なっていることから、後述のケース 2 に相当する溶存酸素の高い凝縮水が生成するために発生したと考えられます。すなわち毎日のバッチ運転でスチームラインの停止時に空気が系内に引き込まれるのだと考えられます。そして、運転開始初期の短時間に腐食し、それが毎日繰り返され貫通に至ったと思われれます。

一方、3 系列とも同じ特定の箇所腐食が発生していますが、これはスチームの初期凝縮域が 3 系列とも同じ状況にあったことが大きな要因でしょう。そして、腐食が溶接部近傍に集中しているのは、以下の影響があると考えられます。溶接部の内面は凹凸が形成されますが、その部位ではスチーム流れの乱れが起き局部的な凝縮が起きるため、あるいは凝縮水自体の流れの乱れのため局部的腐食を起こしたと考えられます。さらに、溶接部近傍の金属組織は凝固組織や熱影響組織で母材と異なるため選択的腐食を起こすことがあります。いずれにしてもスチームトラップの出口に近い温度が比較的低下した部位で、溶接部の影響などもあり初期凝縮域が 3 系列とも同じ状況であったものと考えられます。

上で申し上げた通り原因が空気混入であればそれを防止するのが一番の対策でしょう。気密不良箇所を特定し改善するのが困難な場合は、停止時に不活性ガス封入する方法、材質を 304 鋼に変更する対応もありますが実際的ではないでしょう。本装置の場合使用期間は 17 年間であり場所も特定できますので定期的な検査で対応することも一案と考えられます。

### (ケース 1) 凝縮水に炭酸ガスが混入し腐食が起きる事例

一般にボイラー給水中には重炭酸イオン（カルシウム、マグネシウム、ナトリウム塩の）が溶けています。ボイラー給水の処理がボイラーのスケール障害の原因となるカルシウム、マグネシウムの硬度成分のみを除去する単純軟化処理<sup>\*1</sup>の場合、給水中の重炭酸塩はすべて重炭酸ナトリウムとなりボイラーに供給されます。ボイラー内では重炭酸塩は式(1)および(2)のように分解され、炭酸塩の他に一部炭酸ガスとなりスチームに移行します。この炭酸ガスがスチームの凝縮水中に再溶解し炭酸水となるため炭素鋼に著しい比較的均一な腐食（全面腐食）が生じます。



通常この対策としては、給水処理を給水中の硬度成分と Mアルカリ度成分(NaHCO<sub>3</sub>)を除去する脱アルカリ軟化処理<sup>\*2</sup>、あるいは純水処理<sup>\*3</sup>する方式でボイラー給水中の重炭酸イオンを取り除く方法がとられます。あるいは、復水系の防食剤（揮発性アミンなど）をボイラー水中に添加することで防止出来ます。

### (ケース 2) 凝縮水に酸素が混入し腐食が起きる事例

給水処理、ボイラー水処理、および復水系防食を完全に行なっている場合にも、凝縮系の炭素鋼が腐食する場合があります。これはスチームラインの気密不良等で停止時に減圧し外気を巻き込むのが原因で、運転開始の初期に溶存酸素の高い凝縮水が形成され腐食することがあります。この場合の腐食形態は不均一な腐食（孔食状）となります。

<sup>\*1</sup>単純軟化処理：強酸性陽イオン交換樹脂のNa型を用い硬度成分を除去する方法。

<sup>\*2</sup>脱アルカリ軟化処理：一般的には、強酸性陽イオン交換樹脂のNa型とH型とに並列に原水を通し、混合後脱炭酸塔で二酸化炭素を除去する方法。

<sup>\*3</sup>純水処理：強酸性陽イオン交換樹脂のH型と強塩基性陰イオン交換樹脂のOH型を用い純水をつくる方法。

1) 腐食防食協会：腐食と対策事例集， p. 165(1985)海文堂.

(K.H., Q&A in 川崎, 11.11' 94)

**食品工場内ベルトコンベアー用ステンレス鋼チェーンの破断**

**Q:** このコンベアーはゆで麺製造工程においてゆで湯(液温 100°C pH5.6)の中に 13~14 分間浸漬されることを繰り返し使用されており、チェーンは SUS304 鋼製で、数年に 1 回破断しています。破断面は凹凸が激しく脆性的に見えます。ゆで湯の pH 調整に塩酸を使用していましたが、現在はリンゴ酸に替えています。ステンレス鋼の材質に問題はないでしょうか？またゆで湯の液組成 (pH、塩分)、液温によってチェーンの寿命に違いがでるのでしょうか？

**A:** 破断の原因は以下の根拠により塩化物応力腐食割れ (Cl<sup>-</sup> SCC) と考えられます。塩分 (Cl<sup>-</sup>) は pH 調整に使われた HCl、麵用小麦粉中塩分からもたらされ、コンベアーの乾燥時に濃縮したと考えられます。温度は、最高 100°C までとのことで、304 鋼の応力腐食割れ臨界温度 (これを超えると割れる) である 50°C より十分高いという条件を満たしています。これらの条件とコンベアーの作動時当該チェーンにかかるかなりの大きさの応力の働きによって Cl<sup>-</sup> SCC が起こったと考えられます。

ゆで湯の液温は高いほど、塩分は多いほど Cl<sup>-</sup> SCC を促進しますが、pH は標準の 5.6 付近では Cl<sup>-</sup> SCC 感受性への影響はありません。304 鋼の実際の化学組成が JIS 規格を満足していないという懸念は現在ではまず考えられません。ただしチェーンに、製造工程での冷間加工などによってマルテンサイト相 (磁石につく) が多く生成していると SCC 感受性を高めます。この点を含めて 316 鋼への変更は対策として有効と考えられます。316 鋼は冷間加工を受けてもマルテンサイト相を生成することが少なく、さらに Cl<sup>-</sup> SCC 臨界温度は 70°C 以上あるいは 100°C 以上と高いからです。それにしても、数年に 1 回という破断頻度はかなり低いほうだと思います。なお、アノード分極曲線の測定からみた腐食性は

アスコルビン酸 < くえん酸 = りんご酸 < 乳酸

の順に強いので、pH 調整用液としてりんご酸は必ずしも適当とはいえません。

(K. T., S. T., Q&A in 沖縄 3.8 '94 より)

## ステンレス鋼(SUS304)製小径管の外面点食

**Q** : 計装用の空気 (圧力 10 kg/cm<sup>2</sup>以下, 温度 20-60℃) 配管に使用后 5~10 年で点食が発生しました。配管表面は一見良好に見えましたが, 注意して観察すると約 0.5 mm 径の点食が 20-30 cm 長さ範囲内に 2~3 点認められました。配管外表面は海水飛沫を受け易い環境にあります。一部で材質を SUS316 鋼に替えています, これも同様の点食を受ける可能性はないのでしょうか? さらにもっとよい材料はないのでしょうか?

**A** : 海水飛沫をうける環境では SUS304 鋼さらに SUS316 鋼でも発錆します。しかし, 5~10 年という長期で 20-30 cm 長さに数箇所という発錆の状況は, 当該管のおかれている環境はむしろ温和条件にあるといえます。

SUS304 鋼の発錆は十分量の付着海塩があつて相対湿度 (RH) が 30-40% のとき起こり易い事実があります。管内を流れる空気 (20-60℃) が高湿度→結露 (あるいは低湿度ないし乾燥) の条件を管外面につくっているのかもしれない。

海塩がよく付着する通常条件では SUS316 鋼でも SUS304 鋼とあまり変わらないのですが, むしろ温和な本環境条件では SUS316 鋼への変更によって状況は改善される (発錆しなくなる) でしょう。その他の一般的な対策としては ; (1) 定期的な水洗, や, (2) 薄いクリアー塗装による塩分の除去あるいは付着防止が有効なほか, (3) アルミニウム箔をゆるくてよいかから外から巻きつけるのも対策になります。

[S.T., Q&A in 沖縄 03-08-94 より]

－開催案内－

腐食・防食技術－講演と無料相談会

腐食センターは、昨年（11月、於 川崎市）に引き続き、今年は千葉県機械金属試験場および（財）千葉県工業技術振興センターとの共催により下記の講演会（資料代 2,000円）、相談会（無料）を開催する。

1. 日時 平成7年11月14日（火）
2. 会場 千葉県機械金属試験場  
〒263 千葉市稲毛区天台 613-1（千葉モノレール スポーツセンター前下車）  
TEL 043-252-2101
3. 講演（10:15～13:50）  
建築配管類の腐食と対策（鹿島建設 中島博志）  
ステンレス鋼の発錆（東京大学 辻川茂男）  
表面処理・めっき製品の耐久性試験方法（日本ウェザリングテストセンター 伊藤哲司）
4. 公開相談会（14:00～16:20）  
あらかじめ寄せられた相談事項・質問に当センター中立技術委員・パフォーマンス研究会委員ほか回答・解説する。（この際質問者の氏名・所属機関等の固有名詞は公開しないよう留意するのは昨年と同様です。）

化学装置用材料環境学入門講座

腐食センターは、化学工学会の関東支部ならびに同学会化学装置材料委員会との共催により標記講習会を7月18（火）、19日（水）の2日間日本化学会7階ホールにおいて開催する。内容は以下のように予定されている。

第1日 基礎講座

入門講座開催にあたって	(9:50～10:00)	東工大	津田 健
1. 材料環境学概論	(10:00～11:00)	東大	辻川茂男
2. 高温用材料概論	(11:10～12:10)	千代田化工	柴崎敬和
3. 鉄鋼材料	(13:10～14:10)	金沢工大	小川洋之
4. 耐食材料	(14:10～15:45)	IHI	明石正恒
5. 有機および無機系材料	(16:00～17:00)	味の素	池田聖紀

第2日 応用講座

6. 材料選定と設計概論	(10:00～11:00)	日揮	山本勝美
7. 湿食事例（1）	(11:10～12:10)	鋼管計測	酒井潤一
8. 湿食事例（2）	(13:10～14:10)	旭化成	中原正大
9. 高温損傷事例	(14:10～15:10)	TEC	柴田啓一
10. 保全検査概論	(15:20～16:50)	住友化学	石丸 裕

目次

鹿児島県工業技術センターにおける腐食相談 ..... 1  
 - Q&A -  
 スチーム凝縮系における炭素鋼の腐食 ... 2  
 食品工場内ベルトコンベアー用ステンレス鋼チェーンの破断 ..... 4  
 ステンレス鋼（SUS304）製の小径管の外表面点食 ..... 5  
 -開催案内-  
 腐食・防食技術－講演と無料相談会 ..... 6  
 化学装置用材料環境学入門講座 ..... 6

No. 007

平成7年6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)

ここに掲載された文章および図表の無断使用、転載を禁じます。 ©腐食防食協会