

No.010 (復刻版) \*\*\*\*\*

# 腐食センターニュース

\*\*\*\*\*平成8年3月1日

## 第2回 金属腐食 Q&A in 沖縄

沖縄支部・当センター共催の標記腐食事例検討会(第11回当センターパフォーマンス研究会を兼ねる)は3月8日(金)14:00~17:00 琉球大学工学部大学院棟111教室で開かれ、事例・質問の提出・聴講者29名と回答講師団9名が参加した。支部長糸村昌裕琉球大教授の挨拶の後、以下11件の質問・事例の検討が行なわれた。

- 塩素注入用配管 SUS304 鋼管の割れ (Q1)
- ボイラー用水タンク側板の割れ (Q2)
- コンクリートのひび割れおよび内部鋼材の腐食 (Q3)
- 海水による圧送用配管の腐食 (Q4)
- 防食施行箇所の補修方法 (Q5)
- 熱炭酸カリ中 SUS304L 鋼管の線状腐食 (Q6)
- 海上浮体構造物へのガス供給配管の防食対策 (Q7)
- 船舶用銅製潤滑油クーラーのエロージョン・コロージョン (Q8)
- ステンレスボルトの破断 (Q9)
- ステンレスライナー取付用皿ボルトの腐食 (Q10)
- 海水系 SUS316L 管のピンホール (Q11)

今回は2年前の第1回(1994年3月8日)に比較してより専門的で難しいテーマが多く、同様に熱心なやりとりが続いた。本州より駆けつけて下さった講師の方々:

明石正恒(IHI)、石本裕保(出光エンジ)、今井八郎(芝浦工大)、梶山文夫(東京ガス)、酒井潤一(鋼管計測)、佐々木英次(物質工学工技研)、滝沢責久男(三洋電機)、辻川茂男(東大)、宮田恵守(NTT)、の諸氏に心よりお礼申し上げます。

(S. T.)

## 海水系 SUS316L 鋼管のピンホール

**Q:** 海水系でポンプ（吐出圧 2 kgf/cm<sup>2</sup>）の下流側に SUS316L 鋼管（JIS G 3459 配管用ステンレス鋼管 SUS316LTP; 100A, 125A, Sch40）を用いています。この管では、H5 年 11 月の使用開始後これまでに数〜数十回ピンホールによるもれ事故を起こしています。ピンホールは溶接部と直管部の下側とに多数発見されます。なお同系統のアルマー加工炭素鋼管にはピンホールは発生していません。このような用途に SUS316L 鋼は使えないのでしょうか。

**A:** 海水中での不働態化（局部腐食を起こしていない）ステンレス鋼の自然電位 ( $E_{sp}$ ) は通常 0 V vs. SCE です[1]（バイオフィームが付着形成されると、0.4 V 以上にもなります）。これに対して、SUS316L 鋼が自由表面上で孔あきを起こす下限の臨界電位、孔食電位、 $V_{c,PIIT}$  は常温で約 0.7 V と高いのですが、付着物下で侵食をうけるすきま腐食臨界電位、 $V_{c,CREV}=E_{R,CREV}$  は約 -0.32 V です[2]。したがって SUS316L 鋼は常温の海水中ですきま腐食を起こす可能性があることとなります。本件の場合も、これに該当します。みかけ上目立った付着物が認められなくても、自然海水を取り扱う配管・機器ではすきま腐食につながる付着物を避けることは非常に困難なことで、海水熱交管などにおいてより高級な高合金ステンレス鋼を用いた場合にも、ボール洗浄など付着物回避のために丹念な努力が払われています。

(M.A., Q&A in 沖縄 03-08-94 より)

### 引用文献

- [1] 腐食防食協会編: 材料環境学入門, 丸善, p. 33 (1993).
- [2] *ibid.*, p. 85.

## ステンレスボルトの破断

**Q:** pH が約 11 になるようライム・MgO・ヒドラジン等の薬品を注入した缶水をボイラーに給水し、ボイラーからえられる蒸気 (42kgf/cm<sup>2</sup>-250°C以下) 用バルブのグランドパッキン抑え用に昨年から使用してきたボルトが本年 (1996 年) 2 月に破断しました。過去にも数回同様の損傷を経験しています。パッキンよりの漏れが大きくなると増締めるという使い方をしてきました。ボルト温度は 60°C超程度です。ボルトの材料は正確には不明ですが、SUS304 と思われます (わずかに磁石につく)。ボルトの長さ方向にほぼ垂直に破断しています。

破断の原因と代替材料を教示願います。

**A:** 破面の SEM 写真があまり明瞭でないのですが、脆性的破面とみえるので、①アルカリ脆化、②塩化物応力腐食割れ (外面応力腐食割れ、ESCC)、または③水素脆化、のいずれかが原因と思われます。

①は、アルカリ濃度にも依存しますが、かなりの高温が必要なので、60°C超という本件の温度条件は該当しないとみなせます。逆に③は高温では起こりにくいが常時 60°C以上が保たれるわけでもないでしょうからこの温度条件のみでは否定できません。③の材料条件にはマルテンサイト相が生成していることが必要ですが、磁石へのつき方からは充分とは思えません。③の電気化学的条件としては亜鉛めっき鋼との接触 (該当)、硫化モリブデン (MoS<sub>2</sub>) など水素吸収を促進する潤滑剤の使用、などが挙げられます。

現在のところ、本件の温度条件範囲で高温ほど起こり易く、破面は貫粒割れとみなせる、塩化物は付着していよう、などから②の可能性が一番高いと考えられます。

代替材料として 316 鋼への変更をすすめます。マルテンサイトを生じ難く塩化物 SCC の臨界温度 (70°C~100°C) がより高いことから、それぞれ③、②への抵抗を高めることができます。なお、本件については原因の究明のためボルトの化学成分分析 (鋼種の同定、快削鋼でないことの確認)、破面付着物の分析、破面 SEM 写真の改善、鋭敏化度の測定などを進めて下さい。

(Q & A in 沖縄 38'96 より)

## 熱炭酸カリ中 SUS304L 鋼管の線状腐食

Q：熱(溶融)炭酸カリ（運転(設計)温度・圧力:115° (150)°C. 22 (32) kgf/cm<sup>2</sup>)を内部流体とする SUS304L 鋼管内面に溝（線）状の腐食を経験しました。サイズ 1mm 弱の孤立的侵食が管長手方向に沿って密に並んだ腐食形態が、オリフイス下流に見出されるもので、1983年9月の使用開始以降、1985年5月、1992年12月、1995年3月というようにおおよそ2年間隔でこれによる漏れ事故が起っています。侵食速度は例えば 1.6mm/y と大きな値になります。

a) このような事例はほかにありますか。

b) このシームレス管が引抜法によって製作される場合、加工傷が軸方向に発生する可能性があると聞きます。損傷の形態からそのような加工傷を原因の一つとして考えられないでしょうか。

**A:** ベンフィールド法による水素製造装置では副生する CO<sub>2</sub> を吸収するため、このような熱炭酸カリ (Hot Potassium Carbonate, HPC) を用いている。管材料として通常は炭素鋼を用い、不動態化インヒビターとして 1% の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加し、その管理方法として例えば数日間 (本件の場合 1 週間という) バナジウム添加処理を施してのち炭酸カリを昇温しはじめるなどがマニュアルに定めてある。炭素鋼で経験された腐食の報告<sup>1)</sup>には以下のような記述がある。

- 1) HPC による CO<sub>2</sub> 除去プロセスは腐食に非常に敏感であり、10 年経過後に、約 1 年間に 3 回の圧力容器の貫通 (腐食速度は 100mm/y) を起した。
- 2) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は、エロージョン・コロージョンから容器壁を守るのにもはや適当ではない。
- 3) H<sub>2</sub>S の持ち込みがあるとインヒビター中の 5 価のバナジウムの V(v) の割合を減らし、不動態化層を非密着性のものにしてしまう恐れがある。(本件の場合 1985 年の分析において 304L 鋼スケール中に S, Cl<sup>-</sup> 等腐食性種は認めなかったとしている。)

### 1) J.J. Johnson: Corrosion'87, Paper No.189(1987) NACE

HPC による腐食は一般に流れの乱れ部におこり易い特徴からエロージョン・コロージョンとみなされる。オリフイス下流に起っている本件もこれに該当しよう。これに対する対策として 304L 鋼が使われており、その腐食事例は稀(まれ)と考えられる。ただしステンレス鋼にも限界流速が存在し、かつその値は炭素鋼よりやや大きい (一説では約 2 倍) という程度で完全耐食とみなせるような大きな値ではないが、このように 304L は耐食材とみなされており、316L 鋼への変更の必要性は薄い。したがって最も有効な対策は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> インヒビターを増強 (例えば全 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度 1.4%、このうち 5 価バナジウム V(v) を 1% 以上) し、かつ V 処理をマニュアル通り入念に実施することである。

(H.I., Q&A in 沖縄 3.8'96 より)

## 塩素注入用 SUS304 鋼管の割れ

**Q:**この SUS304 鋼管 (1/2~1", 内圧約 8kgf/cm<sup>2</sup>-Cl<sub>2</sub> の飽和蒸気圧) は年 1 回 2 週間ほどの間液体塩素を送るのに使用し、使用後は N<sub>2</sub> ガスパージしてのち仕切り板によって密封保管します。以前は炭素鋼管を使用していた、注入量調整弁入口部のフィルターが詰まるトラブルがあったため 304 鋼に取替えた経緯があります。1987 年 3 月から使いはじめて 8 年後の 1995 年 5 月に損傷事例が発生しました。この割れは、液溜りができる箇所にあるエルボーソケットの隅肉溶接部でビードに垂直方向に発生しており、内面には直径 1mm 以下の孔が多数散在していました。類似の約 20 箇所を X 線検査したが、(大きな) 割れは認めませんでした。

保管中などに大気中水分を吸い込んで応力腐食割れを発生したと考えています。今後材料を取替えるとしたら、どのような材料が最適でしょうか。

**A:**保管中に大気中の水分を吸収し、以下の反応式： $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$  により塩酸の水滴を形成したため、そこで孔食および応力腐食割れ(SCC)を発生したと思われます。隅肉溶接部は後熱処理なしのため残留応力が存在し、HClO は酸化剤として腐食を加速したのでしょうか。

塩酸中では常温でも SUS304 鋼は SCC を起こします<sup>1)</sup>。このときの pH は 304 鋼の脱不動態化 pH,  $\text{pH}_d=2$ , より低く、1mm ほどという大きな食孔が生成していた箇所の pH は 2 より高かったと思われます。

対策として以下の 2 つが考えられます。

- ①使用直後の乾燥パージおよび保管中の水分侵入防止の徹底。
- ②高合金鋼、例えばカーペンター 20 (20Cr,30/38Ni,2Mo, 3Cu) の採用。

316 鋼では 304 鋼とかわらず、効果は期待できない。

8 年もったという実績は十分長いものと思われ、①を徹底すればさらに長寿命が期待できます。某社電解工場の液体塩素ラインの材質仕様でも炭素鋼を基本としており、内面からの腐食問題は生じていない、水分管理の徹底が要点であると聞いています。コスト面からも①が現実的であると思います。

(H.I.,Q&A in 沖縄 3.8'96 より)

1) 腐食防食協会編：防食技術便覧、p114 (1986) 日刊工業新聞社

## ステンスライナー取付用皿ボルトの腐食

**Q:** 石炭の定量払出用振動フィーダーで、石炭がその上を滑落してゆく板として SUS30 鋼 (4mm 厚さ) を平成 5 年 11 月から使用してきました。このライナーを厚さ 9mm の炭素鋼 (SS400) の板に固定するのに低合金鋼製、ボルト (SCM435, M10、長さ 30mm、12φ、頭 20φ、電気亜鉛めっき) を用いてきたのですが、頭部から 4mm ほど侵食され、2 年後の 11 月ライナーが脱落するに至りました。その他の振動フィーダーでも同様の腐食が認められました。

a) SUS304 と SCM435 との間で異種金属接触腐食が起ったのでしょうか。現在、対策として、b) 皿ボルト材質を SUS304 へ変更する、c) ライナー間の目地を溶接する、ことを実施していますが、d) 母材 (SS400) とライナーとの異種金属接触腐食の可能性はありますか。

**A:** 皿ボルトの腐食速度  $4\text{mm}/2\text{y}=2\text{mm}/\text{y}$  は、低合金鋼の単独での腐食速度 (水中で  $0.1\text{mm}/\text{y}$ ) より著しく大きいので、304 鋼との接触により加速されたとしてよいでしょう (a)。SCM435 は強度 ( $\sigma_B \geq 95\text{kgf}/\text{mm}^2, \sigma_y \geq 80\text{kgf}/\text{mm}^2$ ) が高い鋼ですが、水素脆化を起こすほどではないと思われま。

皿ボルト材質をライナーと同じステンレス鋼 (SUS304) へ変更 (b) すれば、ライナーとの異種金属接触腐食はなくなります。母材 (SS400) とライナー (SUS304) との同様の腐食は、可能性としてはあるのですが、湿気が高いとはいえ大気中にあること、母材も厚いこと、から懸念には及ばないでしょう。

(J.S., Q&A in 沖縄 3.8, 96 より)

<p>目次</p> <p>第2回 金属腐食 Q&amp;A in 沖縄……………1</p> <p>海水系 SUS316L 管のピンホール ……2</p> <p>ステンレスボルトの破断……………3</p> <p>熱炭酸カリ中 SUS304L 鋼管の線状腐食 ……………4</p> <p>塩素注入用 SUS304 鋼管の割れ ……5</p> <p>ステンスライナー取付用皿ボルトの腐食 ……………6</p>	<p>No.010 平成 8 年 3 月 1 日</p> <p><b>(社)腐食防食協会</b></p> <p><b>腐食センター</b></p> <p>〒113 東京都文京区湯島 1-1 2-5</p> <p>小安ビル 6F</p> <p>03-5818-6245(TEL・FAX 兼用)</p>
---	---

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