

No.018(復刻版)*****

腐食センターニュース

*****平成12年4月15日

: 寄書 :

鹿児島における講習会／相談会

石川島播磨重工業(株) 明石正恒

「桜島の噴煙で視界不良のため、着陸できないときは出発地に戻ることもございませうので、あらかじめご承知おきください」という放送で、脅されながら羽田を発ったが、風向きも変わって、何の問題もなく3度目の鹿児島空港に到着した。夜も更けていたので、そのまま隼人町のホテル京セラに投宿した。

地図を見ると、加治木、隼人、国分地区は錦江湾(鹿児島湾)をはさんで桜島を望み、後ろには雄大な霧島連峰とその豊かな裾野を背負い、いかにも風光明媚な地であるに違いない。あいにく、夜遅くの到着で、また翌朝も雨模様だったから、霧島も桜島も望めなかった。近年のこの地域は電子産業の一大拠点であって、もとは京セラへの来客用にと、このホテルが建てられたと言う。そのためかどうか、米国式リゾートホテル形式の実に立派なホテルである。後述の出雲さんによると、「鹿児島でもっとも外人の多い場所」だそうである。

桜島の火山活動は1955年ごろから再開され、1972年後半からその活動が活発になり、現在なお続いている。1985年にその活動はピークを迎え、その後沈静化の方向であったが、1994年より再び活発化傾向にあって、今年はずっと噴火回数が多いと言う。

ほぼ10年前のそのピークの頃に初めて鹿児島を訪れて、(社)腐食防食協会・装置材料のパフォーマンス研究会のメンバーとともに、当時鹿児島県工業技術センターにおられた出雲茂人さんの案内で、桜島にわたり、火山噴出物による腐食被害状況を見てまわった。火山噴出物による(桜島小みかん等の)農作物への直接の被害を最小限にするための降灰対策事業として、ビニール被覆ハウスが広く採用されていた。しかしながら、そのハウスの骨材(フレーム)に使われた亜鉛めっき鋼パイプが火山噴出物の影響で短期間に肌荒れ、ビニールを破ってしまう、という問題が多発していた。問題の詳細と対応策については、出雲さんの優れたまとめ(出雲茂人、末吉秀一:金属、1992年2月号、pp.29-37)がある。

それから約10年経って、昨年(1998年)秋に、すでに鹿児島県工業技術センターを定年退職された出雲さんの仲介で、工業技術センターにおける腐食防食講座に出講する機会を得た。10年前も同行し、その後も何度か鹿児島を訪れておられる東京大学大学院工学系研究科の辻川茂男教授とともに、久しぶりの鹿児島だった。数十人の参加者を前に、工業技術センター素材開発部の濱石和人部長の司会で、辻川先生の「腐食反応とその防止」と筆者の「ステンレス鋼の腐食」の2講座を行った。講演終了後も多くの熱心な質問が出され、腐食防食講座のニーズの高さが実感された。

鹿児島県工業技術センター (<http://www.kagoshima-it.go.jp/>) は加治木町よりの隼人町にあって、JR九州隼人駅から車で5分の距離である。

1923(大正12)年に鹿児島市内に設立された県工業試験場が始まりであって、当初は染色と機械の2部だけであったと言う。1946年に工芸指導所と改称される。1949年には再び工業試験場と改称された。1953年に分離独立した木材工業試験場と1968年に分離独立した機械金属指導センターとを再び再編・統合して、1987年に県工業技術センターとして、この隼人の地に移ってきた。約7万m²の敷地に近代的な管理研究棟と実験棟が整然と建ち並んでいて、素晴らしい環境にある。

「地味な基盤技術よりもどうしても新技術の開発に目が向いてしまう。というのが、各県の工業技術センターに限らず多くの公的研究開発機関の最近の傾向であるが、腐食防食講座がこんなに盛況とは驚いた」という訳でもないだろうが、すぐに、次年度(今年)にも腐食防食講座をやりたい、という話が持ち上がった。やがて、それは腐食防食を取り扱う学会である腐食防食協会の腐食センターとの共催で、という話に発展していく。出雲さんの後継者として工業技術センターで腐食防食を担当されている肥後さより研究員が今年初めに行ったアンケート調査ではステンレス鋼の腐食に関する要望が多かった。ということで、「海水環境や屋外で使用するステンレス鋼の腐食と防食技術」というタイトルの講習会と決まった。こういう経緯で、3度目の鹿児島訪問となった。

小雨模様のホテル京セラから車で5分の工業技術センターに到着し、出雲さん、濱石さんと再会し、肥後さんとは初めてお目にかかった。

講習会は、海塩粒子と火山噴出物という過酷な腐食環境にある鹿児島における腐食防食の重要性を強調された清藤純一工業技術センター所長の挨拶に始まり、岡田秀彌腐食センター長から腐食防食協会および腐食センターが紹介された。講座は辻川茂男(東大)、酒井潤一(鋼管計測)、筆者、と続き、ここで昼食休憩。午後は、中田潮雄(新日鐵)、高谷泰之(兵庫県立工業技術センター)、出雲茂人(太陽化学)、と講座が続いて、再び休憩。その後は、各講師の他に滝沢貴久男(三洋電機)、尾崎敏範(日立電線)両氏にも加わってもらい、腐食センター、恒例の“公開相談会”へと移った。これは、あらかじめ肥後さ

んらが募られた実務的な質問に対して、私どもが準備してきた回答を示し、関連の質疑応答、討論を十分時間をかけて行う、というものである。さすがに、“ステンレス鋼の腐食”ということになると我が国でも最強に近いメンバーが揃っただけあって、回答も水際だったものだったが、それにも増して、熱心で真摯な聴衆に恵まれて、内容のある、いい討論ができた。

腐食防食協会腐食センターとしては、各県の工業技術センターとの共催で、このような、「技術講習会と公開相談会」を各地でやってきたが、熱心な聴衆でこれほど盛り上がったことは珍しい。朝から夕方までの長時間、眠っている人も、退席する人もない。講座で話していても心地よい反応が感じられる。いずれも最近久しくない経験であった。教育熱心と言われた島津藩の伝統がまだ生きているということなのだろうか。

腐食防食技術講習会と公開相談会

－海水環境や屋外で使用するステンレス鋼の腐食と防食技術－

主催： 鹿児島県工業技術センター
(社)腐食防食協会腐食センター

1999年11月12日(金)10:00-17:00	於：鹿児島県工業技術センター 大会議室
開会挨拶	鹿児島県工業技術センター 所長 清藤純一
腐食センターの紹介	腐食防食協会腐食センター センター長 岡田秀彌,
ステンレス鋼の腐食形態	東京大学 辻川茂男
ステンレス鋼の種類	鋼管計測 酒井潤一
湿潤大気応力腐食割れ	I H I 基盤研 明石正恒
建築用ステンレス鋼の腐食	新日鐵光研究部 中田潮雄
兵庫県における腐食事例	兵庫県立工業技術センター 高谷泰之
火山環境における腐食	太陽化学 出雲茂人
公開相談会 進行司会	辻川茂男
話題提供	三洋電機研究開発本部 滝沢貴久男 日立電線マテリアル研究所 尾崎敏範
閉会挨拶	鹿児島県工業技術センター素材開発部 部長 濱石和人

ステンレス鋼の名前

Q: ステンレス鋼の名前から成分や性質がわかるか?

A: わが国で共通に使われている JIS による”名前”の代表的なものを表 1 にあげた。分類は金属組織による。(オーステナイト-フェライトの) 二相系・析出硬化系 (マルテンサイト組織) を含め、オーステナイト系以外はすべて磁石につき、水素脆性への感受性をもつ。ただし、オーステナイト系に属するものにも、304 鋼などは 316 鋼とは違って強い冷間加工・低温処理により磁力につくようになる。SUS は Special Use Steel (特殊鋼) の略ですべてのステンレス鋼の頭についている。SUS だけでは鋼種の特定ができない。例えば SUS304 とすべきである。

304 L の L は 304 の C 量 (0.08 以下) を 0.030% 以下に低減したものを表す。また、329J1 わが国独特の鋼種であることを示す。これが見つからない「304」などは米・英と共通の番号である。

表 1 の化学組成は概略値で、JIS では 2.00~3.00% (316 鋼の Mo) のように規定されている。実際の製品では 2.00% のように下限値ぎりぎりになっていることが多い。304 鋼の Mo- (規定せず) となっているが、316 スクラップからの混入で最大で 0.3% ほど入っている。

表 1 代表的ステンレス鋼とその主要用途

分類	鋼種	概略化学組成	性質と用途
オーステナイト系	SUS 201	17Cr-4.5Ni-6Mn-N	Ni 節約鋼種
	SUS 303	18Cr-8Ni-高S	快削性、耐焼付性向上、自動盤用、ボルト、ナット
	SUS 304	18Cr-9Ni	最も広く使用、食品設備、一般化学設備
	SUS 304L	18Cr-9Ni-低C	304、溶接継ぎ目等
	SUS 316	18Cr-12Ni-2.5Mo	304より耐食性向上、
	SUS 316L	18Cr-12Ni-2.5Mo-低C	316の極低炭素鋼種
	SUS 321	18Cr-9Ni-Ti	Ti添加安定化鋼種、耐粒界腐食性
SUS 347	18Cr-9Ni-Nb	Nb 添加安定化鋼種、耐粒界腐食性	
二相系	SUS 329J 329J2L 329J3L 329J4L	25Cr-4.5Ni-2Mo-N 25Cr-6Ni-3Mo-N-低C 22Cr-5Ni-3Mo-0.1N-低C 25Cr-6Ni-3Mo-0.2N-低C	耐酸化性、耐孔食性に優れ、高強度 321J1より耐食性向上
フェイラト系	SUS 405 SUS 430 SUS 444	13Cr-Al 17Cr 19Cr-2Mo-Ti, Nb-Zr-極低C, N	クラッド材、タービン材 汎用鋼種、建築内装用、家庭用器具、家電部品 436Lより耐食性改善、熱交換器、太陽熱温水器等
マルテンサイト系	SUS 403 SUS 410	13Cr-低Si 13Cr	タービンブレード、高応力部品 一般用途用、刃物類
析出硬化系	SUS 630	17Cr-4Ni-4Cu-Nb	析出硬化鋼種、シャフト類、タービン部品

ステンレス鋼の系統

JISにあるステンレス鋼は、板に限っても50種類以上と多い。これは各種の用途・特性に向かつて改善が重ねられてきた結果で、このような発展の道筋を示そうとして図1のような系統図が作られている。

(J. S., S. T., Q&A in 鹿児島 11.12.99)

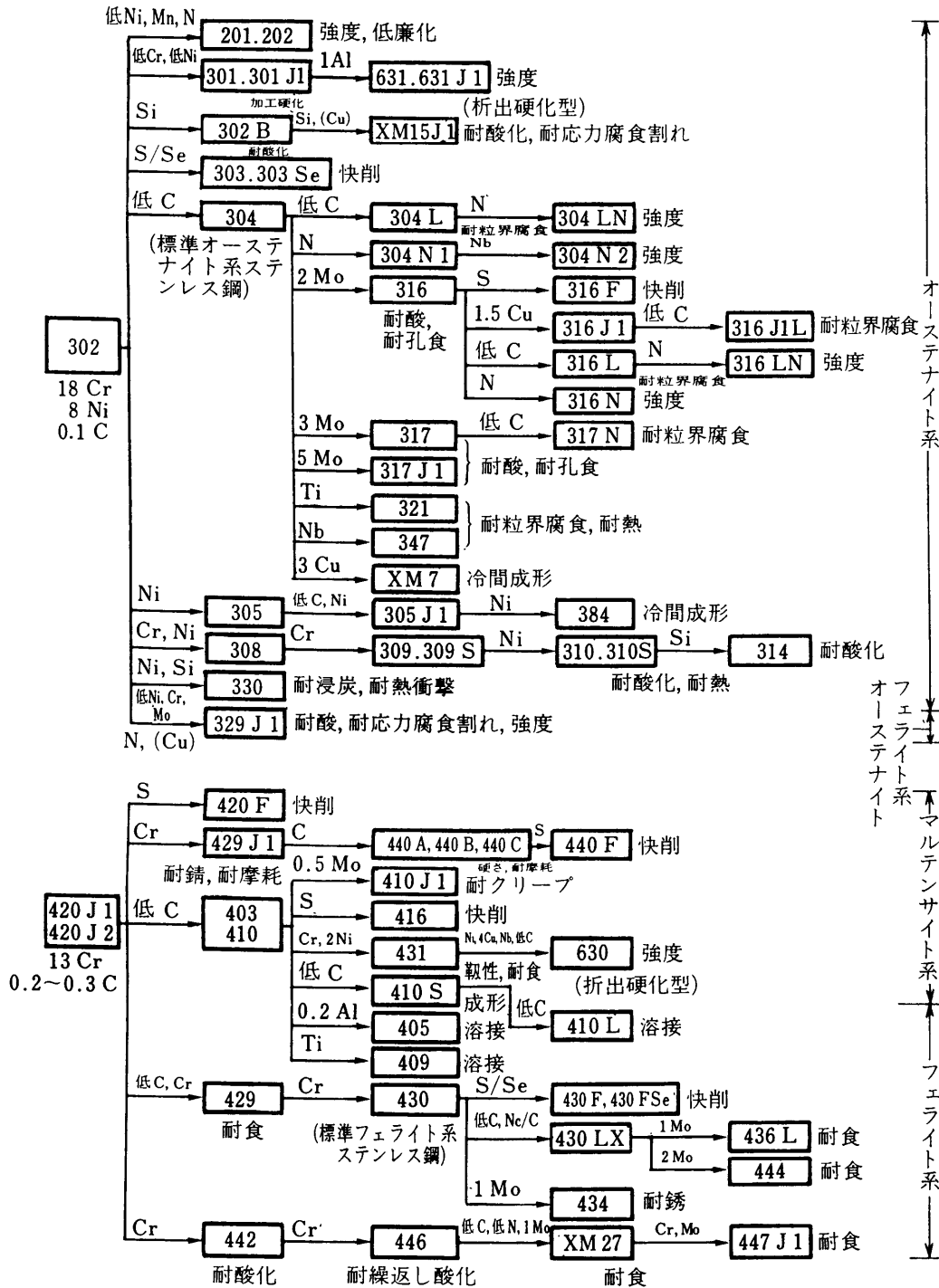


図1 ステンレス鋼の系統図 (材料環境学入門)

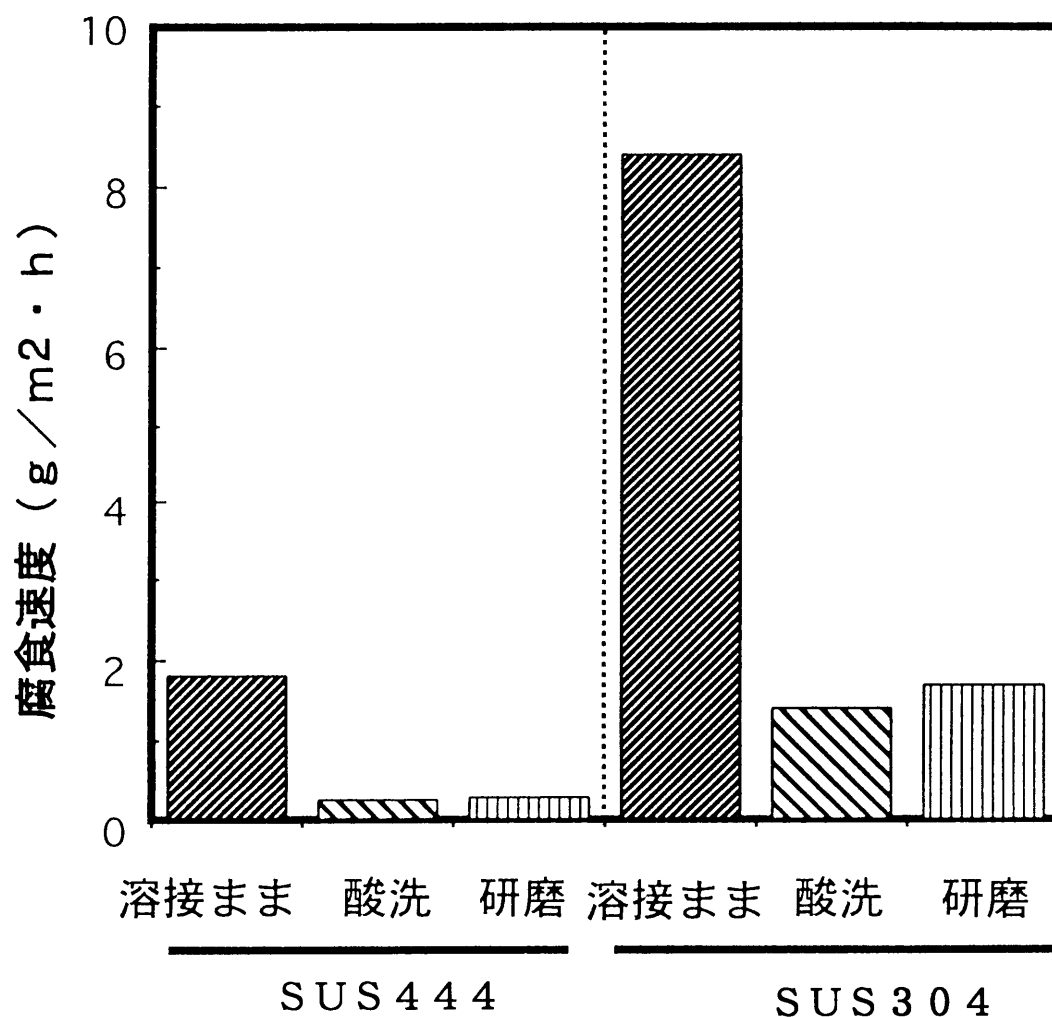
ステンレス鋼の焼けこげ

Q SUS パイプ溶接後の焼けこげを除去することの意味は何か？

A 焼けこげは単に表面の美観を損ねるだけでなく、以下に示すようにその耐食性も悪くするので是非除去して欲しい。

図は TIG 溶接 (バツクシールドガスあり) したステンレス鋼板を、①溶接まま、②硝酸酸洗、または ③ # 500 研磨、の処理を施したものについて、5% Fe-Cl₃+1/20N HCl, 20°C 中で 48h の腐食試験を行った結果である。これより表面仕上げの影響が大きいことが分かる。

(M.N., Q&A in 鹿児島 11.12.,99 より)



溶接部の耐食性におよぼす表面仕上げの影響

電縫鋼管の溝状腐食

Q 特に工業用水を通しての電縫鋼管の溶接線に溝状の腐食が起こっている。
どのような原因でしょうか？その対策は？

A 写真に例示する物はビル配管に使用された WSGP の 80A 管で、内面下半分は腐食生成物、錆こぶで覆われていた。写真 1 は溝状腐食の外観で写真 2 はその断面拡大写真で溶接部またはその近傍が優先的に腐食されている。溝状腐食の速度はたとえば 2.5mm/y と大きい。溝食の発生は以下のように推定されている。¹⁾

そもそも接合部に存在していた MnS は電気溶接時に一部が熔融し、次いで急冷凝固する。その際 MnS の周辺部に FeS が析出する。水環境中ではこの FeS が優先溶解し接合部の腐食も加速する。溝食を抑制するためには、電気抵抗溶接時の FeS の析出を抑制することが必要であり、そのために Fe より硫化物形成能が大きい Ti, Cu, Ca の添加が有効である。

新日本製鐵、NKK、住友金属工業、川崎製鐵の 4 社は耐溝食鋼管を開発し、製造販売している。日本水道鋼管協会は平成 8 年版機械設備工事標準仕様書にこれらが採用されたことを明らかにした。官公庁関係で建設省、東京都、名古屋市等に続き大阪市が新規採用を決めた。この耐食鋼管が広まれば電縫管の溝状腐食は無くなると期待している。

文献 1) (社)腐食防食協会編：材料環境学入門， p 67 (1993) 丸善
(J.S., S.T., Q&A in 鹿児島 11.12.99 より)

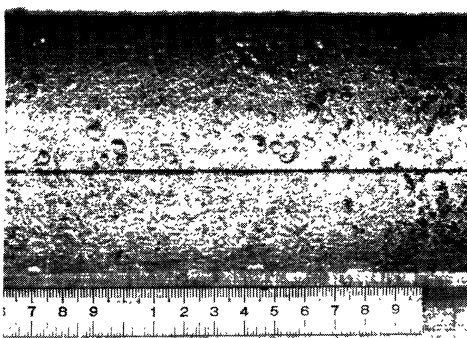


写真 1 溝状腐食

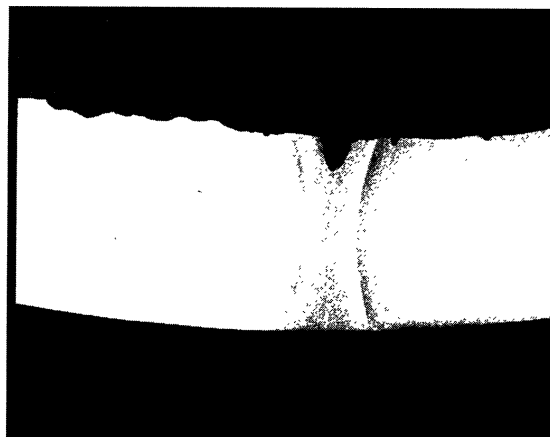


写真 2 溝状腐食断面拡大

ステンレス鋼の酸洗

Q 後の仕上げとなります酸洗について、詳しい情報を知りたい。

A ステンレス鋼は製造時の熱間加工や焼きなまし、あるいはその製品加工時の溶接などの熱的加工を受けると、表面に厚い酸化皮層（スケール）を生成する。このスケールがあると、光沢ある表面が得られないばかりか、耐食性の劣化を招くので、酸洗によって完全に除去しなければならない。

酸洗の目的は、1) スケール除去、2) 熱間加工などの中間工程では、酸洗前の機械的予備ディスケールなどで生じた表面凹凸を滑らかにして表面光沢を得る、さらに3) スケール生成によって生じたスケール直下のCr欠乏層を除去しつつ不動態化処理を兼ねる、ことにある。ステンレス鋼のスケールは化学的に安定なCr酸化物を含むのでスケール自身の溶解による酸洗は望めず、主にスケール直下の素地の溶解と、同時に発生する水素ガスによる剥離とで酸洗を行なう。また、ステンレス鋼の酸洗を効率的に行うには予備処理が必須である。図は予備処理にショットブラスト処理(A)、溶融アルカリ処理(B)を併用したときの酸洗機構の模式図である。酸洗条件の代表例を表に示した。

(M.N.,Q&A in 鹿児島 11.12.'99 より)

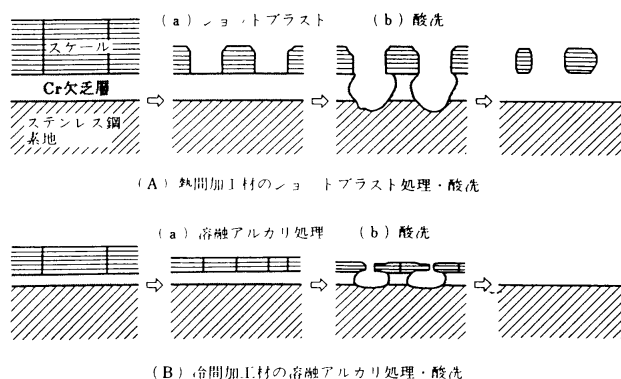


図 ステンレス鋼の酸洗機構の模式図

表 酸洗条件例

単味系	1	H ₂ SO ₄ 10~50%、50~90℃、浸漬
	2	HNO ₃ 5~10%、~50℃、電解
	3	HNO ₃ 5~20%+HF 1~5%、常温~60℃、浸漬
混酸系	4	HNO ₃ 5~15%+HCl 10~45%、常温~60℃、浸漬
	5	HCl 5~20%+FeCl ₃ 5~20%、60℃、浸漬
	6	H ₂ SO ₄ 5~30%+Fe ₂ (SO ₄) ₃ 2~10%、50~90℃、浸漬
	7	HF 1~10%+Fe ₂ (SO ₄) ₃ 1~10%、60℃、浸漬
	8	HF 1~10%+FeCl ₃ 1~10%、60℃、浸漬

”溶接 2 番”の問題

Q Type304 鋼溶接熱影響部は溶接熱経歴を受けることにより鋭敏化し、腐食しやすくなる。溶接溶融線もっとも近い部分が最も強く熱影響を受けるから、最も鋭敏化しやすい？

A 高温高純度水環境の CBB(すきま付き定ひずみ曲げ)試験^{1), 2)}を図 1³⁾に示す。図は溶接溶融線からの距離の関数としての粒界応力腐食き裂深さのプロファイルを示している。この系の粒界応力腐食割れ感受性現出は Cr 欠乏による材料の鋭敏化に原因していて、き裂深さと材料の鋭敏化度とは強く相関する⁴⁾から、この図は鋭敏化度のプロファイルを示していると言える。図に見るように、溶接入熱条件により場所は異なるが、いずれにしても、溶接溶融線直近部ではなく、これから少し離れた位置、いわゆる”溶接 2 番”でもっとも鋭敏化度が高くなっている。

溶接入熱 1000J/mm の場合の管内面の溶接熱影響部における溶接時の最大加熱温度プロファイルを図 2³⁾ に示す。

一般に、管内面の溶接熱影響部は多層盛溶接時に繰り返し連続冷熱サイクルを受ける。図に見るように、図 1 からもっとも激しく鋭敏化される、溶接溶融線から約 3mm の位置は溶接初期に 850°C 付近から連続冷熱履歴を受けた後、後続のより低温からの連続冷熱履歴を順次受けている。

すなわち、初期の高温熱履歴で析出した Cr 炭化物が、後続の繰り返し連続冷却過程で成長する結果、Cr 欠乏域が形成され、鋭敏化したものである。したがって、溶接初期に、Cr 炭化物の最も析出しやすい温度（この例の 0.05% C では約 850°C）にさらされる位置がもっとも鋭敏化されやすいことになる。これは他の溶接入熱条件あるいは管肉厚条件の場合にも当てはまり、もっとも鋭敏化されやすい位置は溶接入熱が小さいほど、あるいは管肉厚が大きいほど、溶接溶融線に近づくことになる。³⁾

溶接を模擬した熱ひずみサイクルを与える実験では、連続冷却過程で Cr 炭化物成長に伴う鋭敏化の進展⁵⁾およびひずみ付与によるその顕著な加⁶⁾が観察されている。

溶接鋭敏化対策としては Type304L、あるいは Type316L という極低炭素鋼種の採用が本質的である。

沸騰水型原子炉配管系では %C < 0.020 が対策²⁾とされている。

また、溶接鋭敏化による局部腐食／粒界応力腐食割れ対策としては、電気防食が一般的である。

【A:誤り】

(M.A., Q&A in 鹿児島 11.12.1999)

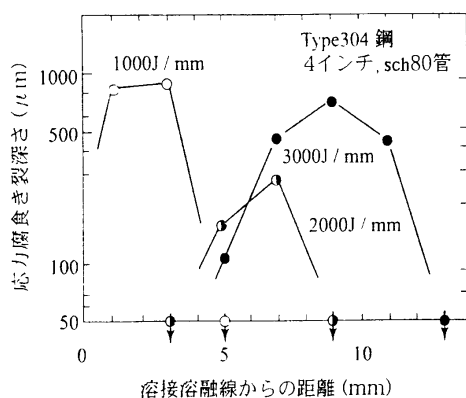


図1 高温高純度水環境のCBB試験により決定されたType304鋼管内面の溶接熱影響部における粒界応力腐食き裂深さプロファイル)

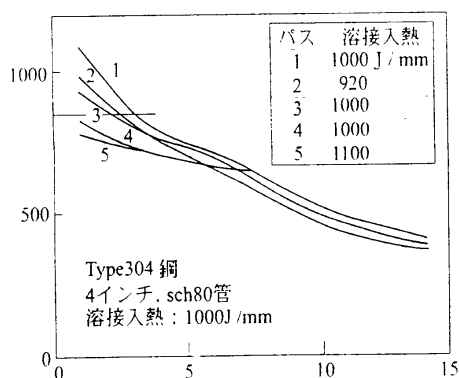


図2. Type304鋼4-inch管内面における1000J/mm溶接時の最高加熱温度プロファイル

文 献

- 1) 明石正恒, 川本輝明: 石川島播磨技報, 17,472 (1997)
- 2) M. Akashi: "CBB Test Method for Assessing the Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Stainless Steels in High-Temperature, High-Purity Water Environments, "in", Localized Corrosion-Current Japanese Materials Research 4.", F.Hine, K. Komai, K. Yamakawa, Eds., Soc.,Mat.Sci. jpn., Elsevier Applied Science, p.175(1988).
- 3)明石正恒, 吉田和夫, 田中伸治, 川本輝明:防食技術, 31,467(1982)
- 4) 明石正恒, 服部和治: ibid.,30,559(1981)
- 5)日本溶接協会:" 原子炉配管系における局部的構造挙動と安全性評価に関する試験・研究(その1)" JWES-AE
- 6) Y.G.Nakagawa:" Heat Variability and Thermomechanical Effect of sensitization," in" Predictive Methods for Assessing Corrosion Damage to BWR Piping and PWR Steam Generators,, H.Okada, R.W.Staehle, Eds.,NACE,No.81-85852, p.79(1982)

技術講演会と公開相談会:

主として各地の工業技術センターとの共催で開催。講演後、講師全員参加の公開相談。

- 平成6年11月11日於：川崎市産業振興会館（川崎）
- 平成7年11月14日於：千葉県機械金属試験場（千葉）
 - ・ 建築配管類の腐食防食 中島博志 鹿島建設
 - ・ ステンレス鋼の発錆 辻川茂男 東京大学
- 平成8年11月1日於：長野県工業試験場（長野）
 - ・ 金属めっき 藤田 実 武蔵工大
 - ・ セラミック被覆 滝沢貴久男 三洋電機
 - ・ ステンレス鋼の腐食と材料選定 明石正恒 I H I
- 平成8年11月15日於：群馬県工業試験場（群馬）
 - ・ ステンレス鋼の上手な使い方 辻川茂男 東京大学
 - ・ 表面処理部材の腐食 尾崎敏範 日立電線
 - ・ 建築配管類の腐食防食 中島博志 鹿島建設
- 平成9年10月24日於：石川県工業技術試験場
 - ・ 腐食疲労 江原隆一郎 三菱重工
 - ・ ステンレス鋼の応力腐食割れ 明石正恒 I H I
 - ・ 酸性雨による屋外構造物の腐食 松島 巖 前橋工科大
 - ・ 電子部品の表面状態とはんだ接合不良 尾崎敏範 日立電線
 - ・ 電子部品：デバイスにおけるマイグレーション 石川雄一 日立
- 平成10年11月18日於：横浜市工業技術センター（横浜）
 - ・ ドライコーティング製品の腐食とその対策 滝沢貴久男 三洋電機
 - ・ めっきした電子部品の腐食と対策 尾崎敏範 日立電線
 - ・ 室内腐食促進試験と屋外暴露試験 田尻勝紀 腐食センター
- 平成11年6月25日於：福井県民会館（福井）
 - ・ ステンレス鋼の腐食 辻川茂男 東京大学
 - ・ ステンレス鋼の種類 酒井潤一 鋼管計測
 - ・ 発電所で使われるステンレス鋼 明石正恒 I H I
 - ・ 自動販売機で使われるステンレス鋼 滝沢貴久男 三洋電機
 - ・ 建築設備で使われるステンレス鋼 中島博志 鹿島建設
 - ・ 海水環境で使われるステンレス鋼 尾崎敏範 日立電線
- 平成11年11月12日於：鹿児島県工業技術センター（鹿児島）

材料のパフォーマンス研究会:

- ・各種材料が如何に使われ, どんな挙動をしたかを中心に, その成功/失敗を問わず紹介し合い, 情報の交流を図る.
- ・メンバーは現在約 70 名, 内約 30 名が出席.
- ・研究会 (4 回/年開催) への参加は無料, ただし研究会会員に限定. 参加希望者は事務局までご連絡下さい.

□平成 12 年度 予定

第 1 回 4 月 14 日 (金) 14:00~ 17:00 於: 芝浦工業大学

- ・超臨界水酸化 (SCWO) における金属材料の腐食 佐々木英次 物質研
- ・電子部品の腐食解析事例 後藤亜紀 三洋電機
- ・埋設管材料の臨界過防食電位 山口祐一郎 大阪ガス
- ・マルテンサイト系ステンレスラインパイプ用鋼の耐硫化物応力腐食割れ性能 能勢幸一 新日鐵

第 2 回 7 月 7 日 (金) 14:00~ 17:00 於: 芝浦工業大学

第 3 回 10 月 13 日 (金) 14:00~ 17:00 於: 芝浦工業大学

第 4 回 平成 13 年 1 月 19 日 (金) 14:00~ 17:00 於: 東京工業大学

□平成 11 年度 実施

第 1 回 4 月 13 日 (火) 於: 芝浦工業大学,

第 2 回 7 月 8 日 (木) 於: 芝浦工業大学,

第 3 回 10 月 5 日 (木) 於: 芝浦工業大学,

第 4 回 1 月 18 日 (火) 於: 東京工業大学

- ・腐食モニターによる設備管理 宮澤正純 三菱化学
- ・不活性冷媒中での材料の劣化挙動 南谷林太郎 日立製作所
- ・最近の腐食相談事例の紹介 杉内重夫 福島県ハイテクプラザ
- ・石油精製装置の腐食問題に関する新しい話と古い話 森 隆史 日石三菱精製
- ・最近の高速フレイム溶射 佐藤昌範 三菱化工機

<p>目次</p> <p>1. 鹿児島における講習会/相談会 1</p> <p>2. ステンレス鋼の名前..... 4</p> <p>3. ステンレス鋼の系統..... 5</p> <p>4. ステンレス鋼の焼けこげ..... 6</p> <p>5. 電縫鋼管の溝状腐食..... 7</p> <p>6. ステンレス鋼の酸洗..... 8</p> <p>7. "溶接 2 番" の問題..... 9</p> <p>8. 公開相談会の歩み..... 11</p> <p>9. MP 研究会の予定と実績..... 12</p>	<p>No.18 平成 12 年 4 月 15 日</p> <p>(社)腐食防食協会腐食センター 〒113-0034 東京都文京区湯島 1-12-5 小安ビル 6F</p> <p>電話 03-5818-7143 FAX 03-5848-7173</p> <p>ホームページアドレス http://www4.big.or.jp/~corrcent/index.html</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