

No.19*****

腐食センターニュース

*****平成 13 年 8 月 1 日

材料のパフォーマンス研究会のご案内

腐食センター・材料のパフォーマンス研究会・幹事会

設立の趣旨と活動内容

腐食環境における材料の使用実績データのうち、「重大な」とはみなされない損傷事例、あるいは「うまく使えた」という経験、いわゆる「○(まる)データ」、は、貴重な経験であるにもかかわらず講演会、討論会等の発表には含まれ難いために、共有財産として蓄積され難い現状にあります。

これらの経験/データの共有を探索する目的で「装置材料のパフォーマンス研究会/分科会」(初代主査：辻川茂男/東大工，2代目主査：棚木敏幸/東京都)が1984年6月に新設され、1993年までの10年間、腐食防食協会の研究専門委員会に所属して、活動が続けられてきました。約25名のメンバーが腐食環境における各種材料の使用経験/データを持ち寄り、メンバー相互の自由な意見交換を通して材料のパフォーマンスの実態を明らかにする活動を続け、ここでの討論の一部は腐食防食協会の機関誌(防食技術/材料と環境)に投稿・掲載されてきました。

このような継続的な性格は、「特定のテーマを、原則として2年でこなす」という研究専門委員会傘下の分科会/研究会の性格には必ずしも馴染まないため、1994年から腐食センター内の常設研究会として再発足し、引き続き棚木主査のもとに活動してきました。

1998年からは3代目の酒井潤一主査/早稲田大学のもとに、装いも新たに再出発することになりました。新たにメンバー登録をお願いしましたところ、ベテランから初学者までの広い範囲から60名近い登録をいただいています。メンバーの新規登録は常時受け付けています。

研究会は年4回開催され、会後に必ず開かれる「技術交流会」を含めて、メンバー間のギブアンドテイクによる相互教育が基本概念です。また、テーマによっては「confidential」を守るというエチケットが要求されます。

活動方針

1. 各種材料がいかに使われ、どんな挙動を示したか、を中心に、その成功／失敗を問わず、紹介し合い、自己研鑽を図る。
2. 紹介される話題は技術的、学問的に、十分解明されている必要はなく、相互議論の一石とする。
3. 公開可能および非公開 (confidential) 話題の双方を扱う。
4. 議論の結果を踏まえ、可能なものは、“腐食センターニュース”への掲載、“材料と環境”への投稿などを勧める。
5. 研究会は相互教育の場として位置づけ、経験豊富な方々 (シニヤ委員を含む) から若手技術者までを包括し、知識、人脈の交流を深める。
6. 開催頻度は4回／年程度とする。研究会終了後、インフォーマルな技術交流の場を設ける。

主査	酒井潤一	早稲田大学
幹事	新谷嘉弘	東京ガス
	久保内昌敏	東工大
	栗木良郎	鋼管計測
	長島英紀	TEC
	中山 元	IHI
顧問	金子道郎	新日鐵
	辻川茂男	東大
事務局	明石正恒	IHI
	田尻勝紀	腐食センター

研究会委員の入退会

- [委員資格] 原則として腐食防食協会会員とする。
- [委員登録] 委員登録希望者は腐食センター事務局／田尻勝紀
(corrcent@mail1.big.or.jp)
宛に申し出ていただき、幹事会の承認を経て委員登録される。
- [退会] 退会希望委員は腐食センター事務局／田尻勝紀宛に申し出ていただき、幹事会の承認を経て委員登録が抹消される。

研究会開催スケジュール

1998年 第1回研究会	1998年2月3日	芝浦工業大学
1998年 第2回研究会	1998年5月12日	芝浦工業大学
1998年 第3回研究会	1998年9月8日	芝浦工業大学
1998年 第4回研究会	1998年12月8日	芝浦工業大学
1999年 第1回研究会	1999年4月13日	芝浦工業大学
1999年 第2回研究会	1999年7月8日	芝浦工業大学
1999年 第3回研究会	1999年10月5日	芝浦工業大学
2000年 第1回研究会	2000年1月18日	東京工業大学
2000年 第2回研究会	2000年4月14日	芝浦工業大学
2000年 第3回研究会	2000年7月7日	芝浦工業大学
2000年 第4回研究会	2000年10月13日	芝浦工業大学
2001年 第1回研究会	2001年1月12日	東京工業大学
2001年 第2回研究会	2001年4月13日	芝浦工業大学
2001年 第3回研究会	2001年7月6日	芝浦工業大学
2001年 第4回研究会	2001年10月5日	芝浦工業大学
2002年 第1回研究会	2002年1月11日	東京工業大学

2001年第3回材料のパフォーマンス研究会開催記録

日時： 2001年7月6日（金） 14:00 - 17:00

会場： 芝浦工業大学 第1・2会議室

講演：

高経年プラントにおける材料の課題と研究について

東京電力 鈴木俊一

隅に置けない「炭」のお話

鋼管計測 栗木良郎

SUS316L 製圧力容器の SCC 損傷

IHI 中山 元

技術交流会： 17:00 - 18:30

Q: ビルの屋内の温水配管材料 (使用温度: 60~80°C) に Type 304 ステンレス鋼を使用しても, 応力腐食割れ (SCC) 生起の懸念はない。

A: 化学プラントの熱交換器で経験された Type 304/316 鋼の応力腐食割れ事例を西野線図として図-1¹⁾に示す。この図では, 上記温水配管の使用温度における Type 304 鋼の SCC 生起には数百 ppm の塩化物イオン濃度を必要とするから, (溶接部のないことを前提として) SCC 生起の懸念はないと判断される。しかしながら, 配管のジョイント部のように, すきまが形成される部位では, すきま腐食から SCC へ進展して行く可能性がある。Type 304 鋼のすきま腐食臨界電位としての腐食すきま再不働電位 $E_{R,CREV}$ の温度および塩化物イオン濃度依存性を求めた例を図-2²⁾に示す。中性 (pH = 7) における定常腐食電位 E_{SP} との比較から, 60~80°C の使用温度では, 数十 ppm の塩化物イオン濃度ですきま腐食生起の可能性がある。

2000 年第 3 回材料のパフォーマンス研究会では, 温水配管として 9~10 年使用された Type 304 鋼管のジョイント部における SCC 事例が報告された。対策としては, カソード防食の適用あるいは Type 444 鋼等の高純フェライト系ステンレス鋼への材質変更が有効と考えられた。また, 近年開発された, Si, Cu, Mo を添加した耐応力腐食割れオーステナイト系ステンレス鋼が 60°C の使用で良好な耐応力腐食割れ性を示した例が報告された。 【誤り】 (2000-3 MP 研究会 MK/sk/hn/ma)

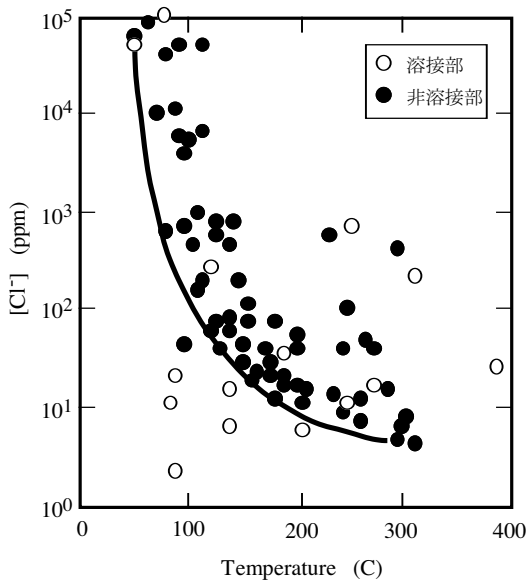


図-1 西野線図¹⁾

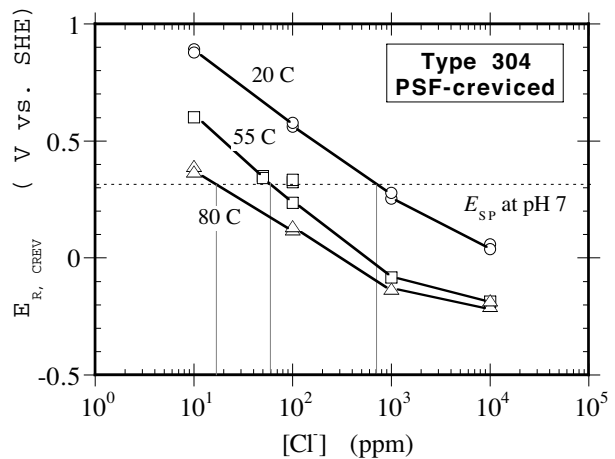


図-2 温度-[Cl⁻]-すきま腐食図²⁾

- 1) 西野知良, 藤咲 衛: 石油学会誌, **13**, 555 (1970).
- 2) 福田敬則, 明石正恒: 腐食防食'96 講演集, 腐食防食協会, p. 83 (1996).

Q: 鋭敏化ステンレス鋼の大気応力腐食割れ (ASCC) は結露による金属表面の水膜形成に起因して生じるから、大気環境の相対湿度が高いほど割れやすい。

A: 鋭敏化ステンレス鋼の ASCC は主に結露による水膜形成と乾燥との交番条件で進行する局部腐食である。この際、水膜中における塩分の濃縮が重要である。

鋭敏化 Type304 鋼の人工海水噴霧＋乾燥＋湿潤お交番試験 (CCC 試験) では相対湿度がむしろより低い条件において割れやすい¹⁾。庄司ら²⁾は各種塩化物水溶液を付着させた Type 304 鋼の受け入れまま材の U-バンド試験片を室温の各種相対湿度の環境に長時間暴露し、図-1 の結果を得た。NaCl 単味の場合は、実験の範囲内では、き裂発生は認められなかったが、人工海水の場合には相対湿度 35~45% の条件で軽微なき裂発生が認められた。自然海水中に含まれる成分としての MgCl₂ 単味の実験でも同様な相対湿度範囲でき裂発生が認められた。CaCl₂ の場合もほぼ同様な相対湿度範囲で割れやすく、また図中には引用しなかったが、ZnCl₂ の場合には 10℃ 付近でもっとも割れやすかった。室温における飽和溶液の平衡相対湿度³⁾は NaCl が 75%、MgCl₂ が 33%、CaCl₂ が 31%、ZnCl₂ が 11% であるから、飽和溶液の平衡相対湿度付近でもっとも割れやすいと考えられた。海水中に含まれる Ca は CaCO₃ あるいは CaSO₄ として析出するから、海水において割れやすい相対湿度が 35~45% になる原因は MgCl₂ の平衡相対湿度を下げる作用に起因すると考えられた。

すなわち、鋭敏化ステンレス鋼の ASCC では水膜中における塩分の濃縮が重要であるから、MgCl₂ の飽和溶液の平衡相対湿度 (33%) 付近でもっとも割れやすい。

【誤り】

(1998-2 MP 研究会 MA)

- 1) 明石正恒, 福田敬則, 押川渡, 糸村昌祐: 腐食防食'96 講演集, 腐食防食協会, p. 113 (1996).
- 2) 庄司三郎, 大中紀之: 防食技術, **38**, 92 (1989).
- 3) L. Greenspan: *J. Res. NBS*, **81A**, 89 (1977).

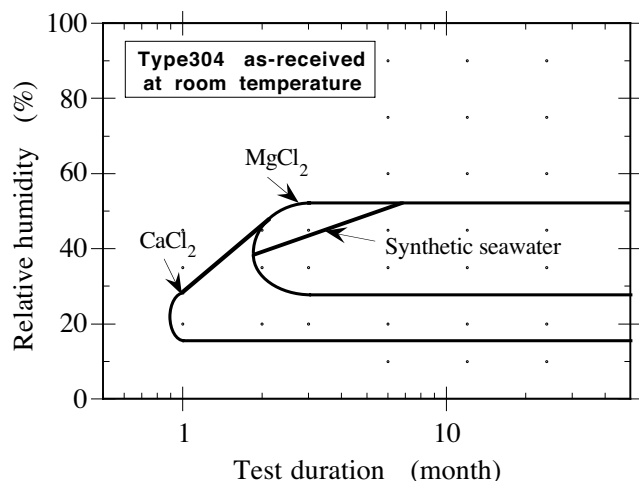


図-1 各種塩化物水溶液を付着させた Type304 鋼の ASCC 感受性におよぼす相対湿度の影響²⁾

Q: ステンレス鋼の大気応力腐食割れ (ASCC) の材料要因は結晶粒界近傍の Cr 欠乏に起因する鋭敏化にあって、EPR 試験 (JIS G0580) の再活性化率が 5%以下の材料は ASCC に免疫である。

A: 湿潤大気という穏和な環境では、材料の鋭敏化が ASCC 生起のための、実質的な必要条件となっている。中原ら¹⁾は化学プラントの Type 304 ステンレス鋼製有機酸槽外面に発見された ASCC 損傷と EPR 試験結果との関係を検討し、再活性化率で 10 数%以上の鋭敏化度が必要であるとした。福田ら²⁾は海岸近くで 8 年間供用された Type 304 ステンレス鋼製ボルトの ASCC 損傷解析から、10%以上の鋭敏化度が必要としている。また、中村ら³⁾は石油化学プラントにおける ASCC 損傷解析から、再活性化率が 5%の場合の損傷事例を報告している。

一方、実験室加速試験では、中村ら³⁾は塩水噴霧+乾燥の交番試験の結果として、再活性化率が 3%を超える場合に ASCC 生起を観察している。また、大気暴露試験では下限界活性化率として、6.7%⁴⁾あるいは 1.5%以下⁵⁾が報告されている。

これらの結果を総合的に評価すると、報告された損傷事例では再活性化率=5%が下限界値であるが、暴露試験結果からは下限界値は 1%程度と見なし得る。したがって、損傷事例は報告されていないものの、EPR 試験における再活性化率が 1%を超えるステンレス鋼部材は ASCC 生起の潜在的可能性を持っていると考えるべきであろう。なお、この 1%という値は高温高純度水環境における Type 304 系ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ臨界再活性化率⁶⁾と一致している。

【A:どちらとも言えない】

(1998-2 MP 研究会 MA)

- 1) 中原正大, 高橋 克: '82 春期学術講演大会講演予稿集, 腐食防食協会 (1982).
- 2) 福田敬則, 梅村文夫, 川本輝明: 第 32 回腐食防食討論会予稿集, 腐食防食協会, p. 235 (1985).
- 3) 中村寿和, 山本勝美, 賀川直彦: 防食技術, **34**, 346 (1985).
- 4) 梅村文夫, 松倉伸二, 中村英之, 川本輝明: 防食技術, **36**, 571 (1987).
- 5) 福田敬則, 明石正恒, 押川 渡, 糸村昌祐: 第 44 回腐食防食討論会予稿集, 腐食防食協会, p. 503 (1997).
- 6) 梅村文夫, 明石正恒, 川本輝明: 防食技術, **29**, 163 (1980).

Q: 海岸近くの大気環境に設置された Type 304 鋼製配管の溶接部に、湿潤大気応力腐食割れ (ASCC) が懸念されるため、次の予防保全策を採った；

- 溶接部近傍を塗装した。
- 溶接部近傍に Al-溶射を施した。
- 雨が直接かからないように、溶接部近傍に屋根を設けた。
- 溶接部近傍を保温材で覆った。

A: 鋭敏化ステンレス鋼の ASCC は、(1)海塩粒子の付着、と(2)結露による水膜形成と乾燥の交番条件との重畳で生起、進行する。この際、水膜中における塩分の濃縮が重要であるから、金属表面が降雨により洗い流される条件は付着塩分の蓄積を妨げることになる。配管下部等の直接降雨に洗われぬ箇所では ASCC 損傷事例がむしろ顕著であるという実環境経験¹⁾はこれを裏付けている。従って、c.はむしろ逆効果であろう。また、d.も結露により形成された水膜の乾燥を妨げるから、ASCC を助長する可能性が高い。

塗膜による環境からの遮断対策としての a.塗装はその種類と施工方法によっては効果的に作用する場合も有り、実際に予防保全策としての適用例もある²⁾。しかしながら、単なる塗装の場合は、欠陥の存在を避けられないから、塗膜欠陥部から侵入した塩化物水溶液により ASCC が生起する可能性があるから、必ずしも有効な対策とは言えない。一方、膜厚が厚く下地まで到達する欠陥のない樹脂コーティングは有効な予防保全策となり得る³⁾。

ASCC の場合でもカソード防食は有効であるから、b. Al-溶射の施工は有効である。同様に、溶接部近傍に Al-箔を巻き付ける対策の有効性も報告されている⁴⁾。笠原ら⁴⁾は 650 C/24 h 鋭敏化 Type304 鋼 U-バンド試験片に各種の ASCC 対策を施したのち、50℃の人工海水を用いた 100 h の塩水噴霧試験を実施し、表-I の結果を得た。アルミ溶射あるいはアルミ箔巻き付けによるカソード防食対策が有効であることが示されている。 【A: b】 (1998-2 MP 研究会 MA)

表-I 塩水噴霧試験による各種 ASCC 対策の評価⁴⁾

対策	試験結果
無対策	ASCC 生起
ショットブラスト	ASCC 生起せず
Al-溶射	ASCC 生起せず
Al-箔巻き付け	ASCC 生起せず
塗装	ASCC 生起

- 1) 中原正大: 材料と環境, **40**, 363 (1991).
- 2) 川本輝明: 防食技術, **37**, 30 (1988).
- 3) 中村寿和, 山本勝美, 賀川直彦: 防食技術, **34**, 346 (1985).
- 4) 笠原晃明, 小向 茂: 防食技術, **34**, 355 (1985).

腐食センターとは

腐食センターは、(社)腐食防食協会会員が持っている高度の技術ポテンシャルを広く世の中に役に立てて頂くための機関として発足しました。

業務内容は腐食問題・防食対策に関する相談・調査・研究・評価・研修などで、それぞれの専門家（主に中立機関の学識経験者）が対応しますので、必ずや皆様のお役に立つものと考えています。内容については秘密保持に留意し、外部に漏洩することはありませんので安心してご利用下さい。

1. 相談に対する回答は中立的立場を保ち、守秘義務を遵守します。
2. 日常は担当相談員が対応しますが、必要に応じて(社)腐食防食協会会員の中立機関学識経験者等から選任された中立技術委員が技術的な検討を行います。さらに必要な場合は、専門家を加えた委員会を組織して対処します。
3. 必要に応じて公立、民間の試験機関に試験を依頼し、当センターの責任において評価し回答します。
4. (社)腐食防食協会会員以外の方々からの相談も歓迎します。

もくじ		No. 019	2001年8月1日
材料のパフォーマンス研究会の ご案内	1	(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) 電話: 03-5818-7143 Fax: 03-5818-7173 ホームページ: http://www4.big.or.jp/~corrcent/index.html	
Q&A: ステンレス鋼温水配管 の SCC	4		
Q&A: ステンレス鋼の ASCC : 相対湿度	5		
Q&A: ステンレス鋼の ASCC : 鋭敏化度	6		
Q&A: ステンレス鋼の ASCC : 対策	7		