

No. 20\*\*\*\*\*

# 腐食センターニュース

\*\*\*\*\*平成13年12月21日

## いわきにおける腐食防食セミナーと公開相談会

千葉県機械金属試験場 鍋島宏司

平成12年11月15日、スーパーひたち7号は快調に走り、窓外の流れる景色を眺めるうちに、福島県いわき市の中心地の一つである湯本へと運んでくれた。改札口を出ると、横浜国大の石川先生とお会いする。同じ列車に乗っていたとのこと。駅前からタクシーに同乗させていただき、セミナー会場であるいわき地区鉄工業協同組合会館研修室へ向かった。

会館は駅から10分ほどのいわき市の工業団地の中、すぐ隣には福島県ハイテクプラザいわき技術支援センターの建物がある。会館では、いわき地区鉄工業協同組合理事長の本間敏一氏をはじめとして、福島県ハイテクプラザいわき技術支援センター所長の安齋実氏、今回のセミナーを中心となって準備された同センターの杉内重夫氏らの出迎えを受けた。控室には、前日からいわきに来られていた各講師がすでにお待ちになっていた。

講習会場は会館の2階で、参加者は約30名。薬品製造関係、電機関係、配管設備関係など様々な業種の方々に、腐食の問題には業種は関係ないことを再認識した次第であった。

講習会はいわき地区の特徴を説明された本間理事長の挨拶から始まり、恒例の岡田秀彌腐食センター長による腐食防食協会と腐食センターの紹介が行われたあと、講演に入った。講演は別記のとおり、辻川茂男(東大)、明石正恒(IHI)、石川雄一(横浜国大)、筆者と続き、小憩後、各講師のほかに尾崎敏範(日立電線)と中田潮雄(新日鐵)の両氏に話題提供を含めて加わっていただき、公開相談会へ移った。杉内氏らが予めアンケートにより募っていた質問は14件あり、いずれの質問も製造現場や設計段階ではしばしば問題になりそうなものばかりであった。一例を挙げると、塩素系の潤滑油を使用していてステンレス鋼にさびが発生する、Agめっきを施した黄銅材の応力腐食割れの要因について、腐食加速試験から材料の寿命予測は可能か、などなど。各講師は前もって質問を知らされていたので、それぞれにスムーズかつ内容の深い回答が示されたが、中には鋭い質問もあり、討論が盛り上がる場面も見られ

た。各講師の真剣な講演もさることながら、最後まで退席する人がいないという参加者の熱心さによって、今回のセミナーを有意義で実りのあるものにすることができた、と感じられたのであった。

このような公開相談会を含めた腐食防食セミナーが、各地で好評であることはたいへん喜ばしいことである。腐食防食に関する問題はあまり表立つことがないが、相談したいと思っている企業は全国的には非常に多いものと思われる。今後もこのようなセミナーや相談会がひんばんに開かれ、腐食に関する知識が普及されるとともに、腐食による損失が少しでも減らせるようになって欲しいと願っている。

## 腐食防食セミナーと公開相談会

主催： いわき地区鉄工業協同組合  
(社)腐食防食協会 腐食センター  
(財)福島県産業振興センター  
後援： 福島県ハイテクプラザ

日時： 2000年11月15日(水) 11:00～17:00  
場所： いわき地区鉄工業協同組合 会館研修室

挨拶  
腐食センター紹介

いわき地区鉄工業協同組合 理事長  
腐食防食協会腐食センター センター長

本間敏一氏  
岡田秀彌氏

### 腐食防食セミナー

鉄鋼系住宅の耐久性	東京大学大学院工学系研究科	辻川茂男氏
ステンレス鋼の鋭敏化と耐食性応答	石川島播磨重工基盤技術研究所	明石正恒氏
電子部品の腐食	横浜国立大学留学生センター	石川雄一氏
機器分析による腐食調査	千葉県機械金属試験場	鍋島宏司氏

### 公開相談会

司会進行	東京大学大学院工学系研究科	辻川茂男氏
話題提供	日立電線システムマテリアル研究所	尾崎敏範氏
	新日本製鐵技術開発本部	中田潮雄氏

**Q:** 腐食した部分を EDS 分析すると、炭素 (C) が必ず検出される。

**A:** 空気中に放置された金属表面を蛍光 X 線で分析すると、ほとんどの場合炭素 (C) が検出される。また腐食した部分では、しばしば比較的多くの C が検出される。これは蛍光 X-線分析装置が波長分散型 (WDS) であってもエネルギー分散型 (EDS) であっても同じで、もちろん電子顕微鏡に付属された EDS も同じである。その理由は次のように考えられる：

1. 炭素を含む物質の汚染： 主に有機物、
2. 炭酸塩の存在： 腐食生成物、 空気中の炭酸ガスの吸着など、
3. 分析上の誤差： 別の元素のピーク、主成分の高次線 (WES の場合) や、M線、N線、など管球やマスクの汚染、散乱線など。

金属の表面に有機物が付着する原因はいくつかあるが、事務室などごく普通の室内においても、暖房器具やガス機器などから、また人間の体や衣服などからも様々な油分などの有機物が飛散しており、気がつかないうちに金属表面にはかなり多くの有機物が付着していることが知られている。

また、銅や亜鉛などの合金が中性水中で腐食する場合には、水中に溶け込んだ空気中の二酸化炭素が作用し、その腐食生成物には炭酸塩が含まれていることが多い。その結果、腐食部分からは炭酸塩由来の炭素が検出される。鉄やアルミニウムの場合にも、条件によっては腐食生成物に炭酸塩が含まれていることがある。さらに、どのような金属でも、腐食環境によっては炭酸カルシウムなどが付着している場合や、二酸化炭素が腐食生成物に吸着していることもある。

最近の X-線分析装置は感度がたいへん高くなり、極微量の炭素でも検出できるようになっている。それに加えて、表面に付着している炭素は金属中に含まれる場合と異なり、絶対量はわずかでもその表面濃度は高く、しかも X-線が金属に吸収されることなく検出器まで届くので、想像以上に多量の炭素が検出されることになる。

蛍光 X 線 (WDS) で金属表面 (SUS 304) の炭素を分析した例を図-1 に示す。大気中に約 1 年放置してわずかにさびが発生している状態で分析したものは、かなり高いピークを示している。同じものをエメリー研磨した直後はピークは非常に低くなるが、室内に 24 時間放置した場合にはピークはわずかながら高くなる。指を触れるとピークは高くなり、アセトンを含ませた紙で拭き取っても完全には除去できないことがわかる。

(2000年11月 相談会： KN/ma)

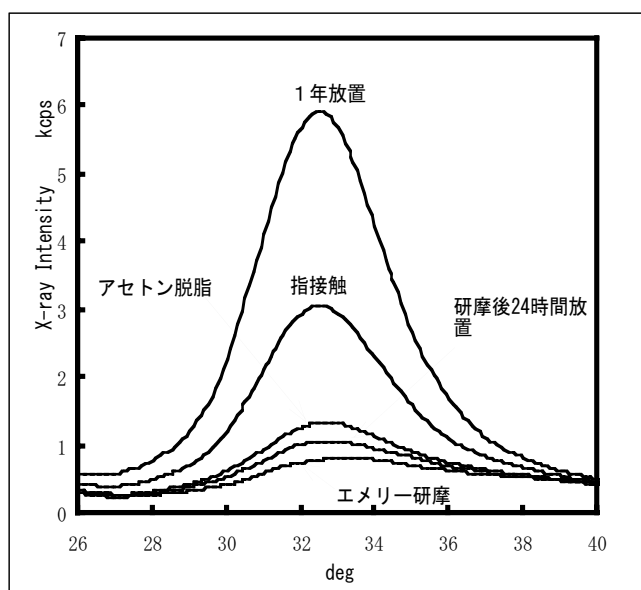


図-1 ステンレス鋼表面からの炭素の検出(WDS型蛍光X線, Rh管球, 30kV-130mA, 分光結晶RX60, PC検出器)

**Q:** 塩ビ鋼板に合板をゴム系接着剤で貼り付け、ウレタン発泡している。このとき、合板に含まれるであろう有機酸、水分で鋼板が腐食する。コスト面から高級材料は使いたくない。

**A:** 合板に多量の有機酸や水分が含まれていれば鋼板が腐食することは避け難い。可能であれば生の合板の使用を避け、倉庫で枯らした後、使用することが好ましい。そのためには、合板保管倉庫は製品入口と出口を別々設け、一定期間枯らした合板を順次使用するようにすることが実用上有効である。

例えば、銅製品の梱包では、梱包材料(ダンボール類)を乾燥室(<40%RH)で数日間乾燥し、水分を除去した後使用することで、腐食変色防止効果を上げている。

(2000年11月 相談会: TO/ma)

**Q:** 塩素系ガスと水蒸気が共存し、かつ、高温(500℃以上)状態で、ステンレス鋼は腐食するから、使用に耐えない。

**A:** 塩素ガスは腐食性が極めて強く、大抵の金属や合金は腐食され、ステンレス鋼も例外ではない。表-I<sup>1)</sup>に示すように乾燥塩素の場合の耐用温度はType 304鋼で310℃、Type 316鋼で340℃であって、500℃での使用に耐えるには、Alloy 600, Alloy B等のNi基ステンレス合金あるいは純Niでなければならない。また、湿潤塩素ガスや塩素溶存水溶液状態では、ステンレス鋼は室温においても耐食性がない<sup>2),3)</sup>。

表-I 乾燥塩素ガスおよび塩化水素ガス中における耐用温度<sup>1)</sup>

材質	Cl <sub>2</sub> (°C)	HCl (°C)
Ni	540	510
Alloy 600	540	480
Alloy B	540	480
Alloy C	510	450
Mg	450	-----
Ni-Cu alloy	430	230
Type 304	310	400
Type 316	340	430
Pt	260	1200
Cu	200	90
Carbon steel	200	260
Al	120	-----

発電併用ゴミ焼却炉環境では、空気のみであれば CrO<sub>3</sub> は安定で、保護皮膜として働くが、ゴミ中に Cl があると CrCl<sub>3</sub> となり、昇華性を有するため保護性がなくなり、激しい腐食を生じる。この現象は、ミルスケール (Fe と Cr の酸化物) を生じたステンレス鋼に食塩水を塗布し加熱すると、スケールが除去されることにも現れている。また、以上のように塩素ガスが直接作用する場合に加え、塩素ガスの加水分解反応 (Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → HCl + HClO) によって生成する HCl によって腐食される場合がある。参考のために、沸騰塩酸水溶液環境における各種材料の腐食速度におよぼす HCl 濃度の影響を図-1<sup>4)</sup>に示す。

【A: 正しい】

(2000年11月 相談会: UN/ma)

- 1) 防錆・防食技術総覧編集委員会編: “防錆・防食技術総覧,” 産業技術サービスセンター, p. 174 (2000).
- 2) 日根文男, 大久保勝夫: 防食技術, **25**, 509 (1976).
- 3) 腐食防食協会編: “金属防食技術便覧, 日刊工業新聞社, p. 793 (1976).
- 4) C.R Bishop: *Corrosion*, **19**, 308 (1963).

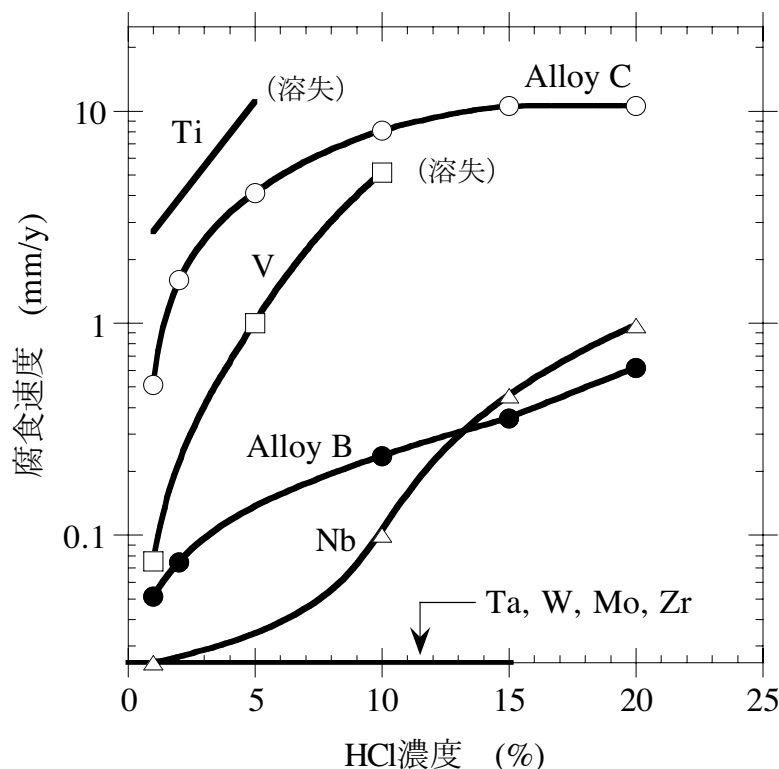


図-1 沸騰塩酸水溶液環境における各種材料の腐食速度の HCl 濃度依存性<sup>4)</sup>

**Q:** Al 薄膜のアルカリ溶解を防ぎたい。

**A:** Al は Cu, Zn, Mg などと共に両性金属と呼ばれ、酸性域およびアルカリ性域の両方で腐食溶解することが知られている。Al-H<sub>2</sub>O 系の電極電位-pH 図<sup>1)</sup>を図-1 に示す。Al は中性付近の水溶液環境では不働態であって耐食的であるが、pH < 4 では Al<sup>3+</sup>イオンを生成し、pH > 9 では AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンを生成し、ともに腐食溶解する。従って、Al 薄膜をアルカリ性溶液中に浸漬すれば腐食溶解することは避けられない。

考えられる対策は以下のようなものである。

1. pH を中性に近づけるプロセス環境条件の変更が可能であれば、本質的な対策となる。
2. 液温は下げることが可能であれば、溶解速度を抑制することが出来る。
3. 弊害がなければプロセス液中に珪酸塩系インヒビターを添加することで、溶解速度を 1/100 程度に減小させ得る。
4. 薄膜でなければ、表面処理による対策もあり得るが、この場合は難しい。

(2000年11月 相談会： TO/yi/ma)

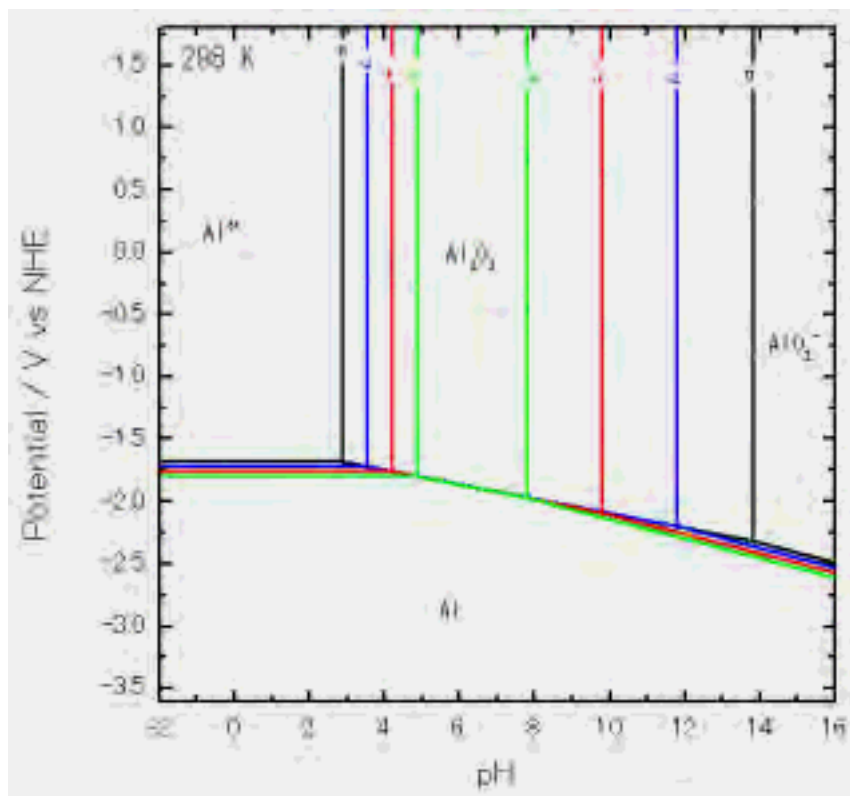


図-1 Al-H<sub>2</sub>O系の電極電位-pH図<sup>1)</sup>

1) M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," Pergamon Press, p. 172 (1966).

**Q:** 大気環境で使用する金属材料の腐食寿命は、塩水噴霧試験等の加速試験結果から予測できる。

**A:** 塩水噴霧試験は JIS に規定されていることから、電子部品等の品質管理試験に広く適用されている。しかしながら、この加速試験と実際の環境とでは腐食進展過程／機構が必ずしも同一ではないから、塩水噴霧試験結果から材料の実環境パフォーマンスを予測することは、一般には困難である。

実験室加速試験結果から材料の実環境寿命を定量的に予測するためには、少なくとも両者の間で腐食進展過程／機構が同一であると見做せるという保証あるいは仮定が必要である。さらに、「定量的」を満足するためには両者間で異なる材料同士（試験片同士）の寿命比が等しいか、あるいは少なくとも後者における寿命比が大きいか、が保証あるいは仮定される必要がある。

大気暴露環境における材料の腐食過程が、（降雨および／あるいは結露による）濡れ期間と乾燥期間との交番環境で進行するのに対して、塩水噴霧試験における試験片は常時濡れているから、一般には、「両者の間で腐食進展過程／機構が同一」

という仮定は成立しない。

例えば、自動車用表面処理鋼板についての検討 <sup>1)</sup>によると、実環境暴露試験では亜鉛めっき鋼板の耐食性が（無めっきの）冷延鋼板よりも有意に優れるのに対して、塩水噴霧試験では両試験片の耐食性順位が逆転してしまう。従って、自動車用表面処理鋼板の実環境パフォーマンスを予測する実験室加速試験として、塩乾湿繰り返し（塩水噴霧／湿潤／乾燥のサイクルを繰り返す）試験が多用されている。塩乾湿繰り返し試験における全試験時間に対する濡れ時間の比率を徐々に高めていくと亜鉛めっき鋼板と冷延鋼板との耐食性順位が逆転し、実環境暴露試験結果に対応するようになる <sup>2)</sup>。これらの検討結果に基づいて、塩乾湿繰り返し試験における各サイクルごとの環境条件および試験時間は実環境暴露試験あるいは実車試験の結果にできるだけ整合するように調整されている <sup>1)</sup>。 【A: 誤り】

(2000年11月 相談会 : TO/ma)

- 1) Y. Miyoshi: *ISIJ International*, **31**, 122 (1991).  
 2) S. Kurokawa, T. Ban, K. Yamato, T. Ichida: *Tetsu-to-Hagane*, **72**, 1111 (1986).

もくじ		No. 020	2001年12月21日
いわきにおける腐食防食セミナーと 公開相談会 .....	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: <a href="http://www4.big.or.jp/~corrcent/index.html">http://www4.big.or.jp/~corrcent/index.html</a>	
Q&A: EDS 分析における C の検出 .....	3		
Q&A: 合板に含まれる有機酸、水分 による鋼板の腐食 .....	4		
Q&A: ステンレス鋼の耐塩素ガス性 .....	4		
Q&A: Al のアルカリ腐食 .....	6		
Q&A: 塩水噴霧試験と実環境 パフォーマンス .....	7		