

腐食センターニュース

材料のパフォーマンス研究会報告

2002年第2回

日時： 2002年4月19日（金）14:00~17:00

場所： 芝浦工業大学第一会議室

講演： (1) 解体建物における建築設備配管の腐食劣化調査

竹中工務店 山手利博

(2) Znの室内腐食速度式

東京大学名誉教授 辻川茂男

(3) 飲料湯タンクの応力腐食割れ事例と対策

吹上自販機（株） 中山佳則

技術交流会 17:00~19:00

参加者： 研究会 24名，技術交流会 17名

(1)は山手さんによるA講演で、十年以上前に実施された、古い建物の設備配管（給排水管・空調配管）の腐食実態調査結果をまとめたもので、配管材料は亜鉛めっき鋼管が主体で、その他、初期の頃の塩化ビニルライニング鋼管、一部に排水管として铸铁管などが含まれてる。豊富な現場写真により建築設備配管における腐食損傷の実態を目の当りにすることができた。個々の事例についての解説も、氏の長年の、よく整理された経験に裏打ちされていて、分かりやすく、示唆に富んだものであった。

(2)は辻川先生によるB講演で、Znの腐食量 Y と経年 t との関係を $Y = a t^n$ の形に定式化して整理する試みが話された。めっきZnの室内腐食では、Znの腐食生成物がほとんどそのまま残っていることが多いので、腐食生成物量から腐食損傷量をかなり正確に推定できる。住宅内暴露試験・模擬容器試験の短期間データと、丸ビル（40-43年）・千葉県機械金属試験場（31年）の長期データとが解析された。

(3)は中山さんによるB講演で、食品用機器で使用される飲料湯タンクにおけるステンレス鋼の応力腐食割れ損傷事例が紹介され、対策としての代替材料の選定過程が、実験室および実機試験の豊富なデータとともに紹介された。

閉会後には恒例の技術交流会が開催され、岡田センター長の乾杯の挨拶につづいて、いつものように年齢差、職種差、業種差、等を超えた活発な技術交流が行われ、研究会の主要な目的である“参加者間の相互教育”という理念は確実に達成されているように感じられた。（MA）

飲料湯タンクの応力腐食割れ事例と対策^{*}

中山佳則

吹上富士自販機株式会社

はじめに

食品用機器で使用される飲料湯タンクは耐応力腐食割れ性と加工性を重視すると、SUS 316などが用いられている。しかし、コストや変形防止などの面から加工後の応力除去熱処理は行われないため、残留応力と水道水中のCl⁻により、たまに応力腐食割れ(SCC)が発生していた(クレーム率0.01~0.1%)。そこで、クレームを0に近づけることを目的として、低コストで良好な加工性を持ち、しかも耐SCC性に優れたステンレス鋼を導入するために検討した結果について報告する。

検討内容

事例

湯タンク本体SUS 316/接続部品SUS 304/断熱材ポリスチレンから成る湯タンクにおいて、設置1~3年で、主にSUS 316/SUS 304のスポット溶接部のすきま腐食を起点とした応力腐食割れが発生して湯漏れを起こした。解析の結果、スポット溶接熱影響部を中心に主に粒内型のSCCが進展していた。なお、環境は98±2℃、数~数十ppmCl⁻である。

SCCにおよぼす圧延加工率の影響

SUS 304とSUS 316各々において、重ね合わせスポット溶接試験片のSCCに及ぼす圧延加工率の影響を80℃、0.1% NaCl水溶液中で検討した。両鋼種共に、加工率が0→15→30→60%と増加するのに対して、保持電位を一定に見た場合はより短時間で、保持時間を一定に見た場合はより卑な電位でSCCが発生し易くなった。なお、各加工率においてSUS 304の方がSUS 316よりSCC感受性が高いことが確認された。さらに、加工率増加によって表面硬度が上昇し加工硬化することも耐SCC性に悪影響を及ぼしているものと考えられる。

代替材料の選定

試料A,B(19Cr-13Ni-2Si-0.5Mo-3Cu-low Mn, S)、試料C(20Cr-10Ni-2Si-1Mo-1Cu-0.1N)、試料D(19Cr-10Ni-2Si-1Mo-0.1N)、試料E(18Cr-10Ni-2Si-1Mo-3Cu)、試料F,G(19Cr-13Ni-3Si-0.8Mo-2Cu-low Mn, S)の5種のステンレス鋼(A, Bは鉄鋼メーカーと共同開発鋼、それ以外は市販材)についてスポット溶接試験片の気液界面浸漬テストの結果、A,BとF,GにはSCCが発生しなかった。そこで、A,B, F,G, SUS 316各々とSUS 304パイプのTIG溶接試験片(実

* 材料のパフォーマンス研究会(2002年4月12日、芝浦工業大学)で講演

機に近い形)を気液界面浸漬テストした。各板材共に SCC は発生しないが、SUS 304 パイプの SCC 感受性に差異が見られ、溶接棒無しの場合に明らかに SUS 316/SUS 304 の SUS 304 パイプが最も割れやすいことが判明した。

そこで、試料 A,B と F,G の差異をスポット溶接試験片の定電位浸漬試験 (95°C, 0.1% NaCl 水溶液中) において評価した。その結果、0 V (vs. SCE) で保持した場合、SUS 316 は 24 時間で割れ、試料 A,B は 480 時間で割れた。しかし、試料 F,G は 480 時間ですきま腐食のみであった。したがって、試料 F,G ≧ 試料 A,B >>> SUS316 の順に耐 SCC 性に優れるものと判断する。

まとめると、低 Mn, S の 19Cr-13Ni-2~3Si-0.5~0.8Mo-2~3Cu ステンレス鋼は添加元素として 2Si-1Mo を基本に Cu, N を添加した比較材及び SUS 316 より著しく耐 SCC 性に優れることがわかった。また、基本的に溶接棒無しの溶接を必要とするが、修正などで溶接棒を使う場合は、板材と同種材料の溶接棒の使用を勧める。

実機モデルおよび実機テスト

試料 A,B, 試料 F,G, SUS 316 各々で造ったタンク本体と各 SUS 304 接合部品の実機モデルタンク単体に 500, 1000 ppm NaCl 水溶液を入れて約 270 日 (沸騰時間約 135 日) 実験した結果、1000 ppm NaCl, SUS 316/SUS 304 接合の SUS 304 部品から SCC が発生した。次に、試料 F,G でタンク本体を造り、スポット溶接接合部材を現行の SUS 316 にした実機タンクを実機にセットして、水道水に 300 ppm Cl⁻ イオンを追加した水 (300 + x ppm Cl⁻) を用いて約 9 ヶ月間動かしたところ、試料 F,G/SUS 316 スポット溶接接合部の SUS 316 側熱影響部に SCC が発生した。

溶接性

試料 F,G 及び試料 A,B は TIG 溶接時の溶融率が SUS 304 及び SUS 316 と同等で、SUS 444 系より良好と考えられる。試料 F,G 及び試料 A,B は TIG 溶接部の引張り強度が SUS 304 及び SUS 316 と同等以上の傾向と考えられる。試料 F,G 及び試料 A,B はスポット溶接時の溶接電流値が SUS 304 及び SUS 316 と同等と見られる。したがって、試料 F,G 及び試料 A,B は特に溶接施工性に問題無い。

まとめ

結局、試料 F,G をタンク本体に使い、スポット溶接部サポート部品も同様に試料 F,G とし、その他の付属部品は現行の SUS 304 のままで 2000 年 7 月より生産移行したが、未だにクレームは 1 件も聞いていない。今回の改善では、通常 SCC 対策としてはフェライト系の SUS 444 系のものが使用されることが多い中で、オーステナイト系の鋼種で対応できたことに大きな意義があると判断する。試料 F,G はすでに 10 年ほど前からボイラータンクなどには実績のある市販材料であり、同等の試料 A,B は旧三洋電機時代にある鉄鋼メーカーと共同開発したステンレス鋼である。今後は低 Mn, S の 19Cr-13Ni-2~3Si-0.5~0.8Mo-2~3Cu ステンレス鋼の他分野への展開に期待が持てる。

腐食防食セミナーと公開相談会報告

静岡県浜松工業技術センターの主催、(社)腐食防食協会腐食センター、浜松工業技術センター協議会、および浜松機械技術研究会の共催による、「腐食防食セミナーと公開相談会」が平成14年11月29日(金)に浜松駅前のアクトシティ浜松研修交流センターで開催された。定員80名での参加募集であったが、130名を超える熱心な聴講者が集まり、**盛況**のセミナーとなった。

プログラムは、静岡県浜松工業技術センターの前田勝利所長と(社)腐食防食協会腐食センターの辻川茂男運営副委員長の開会挨拶に始まり、静岡県浜松工業技術センターの久志目栄一研究主幹の司会で、「金属の腐食・変色・耐食」(辻川茂男/東京大学名誉教授)、「ステンレス鋼の腐食と上手な使い方」(明石正恒/IHI)、および「電子部品の腐食と対策」(石川雄一)の3つの講演が行われた。各演者の講演予稿は118ページの小冊子にまとめられ、会場で配付された。

休憩をはさみ、公開相談会に移った。これは腐食センターが各県の工業技術センターとタイアップして行っている恒例の企画で、聴講者から予め提出された腐食防食の実際に係わる質問に対して、腐食センター側が回答を準備し、セミナー当日に公開の場で討論する、というものである。今回は静岡県浜松工業技術センター先端基盤技術部の鈴木一之氏をはじめ、浜松工業技術センター側の多大なご尽力で、開催日直前に送付された腐食センター側の回答資料を、公開相談会資料として46ページの小冊子にまとめていただき、当日配布していただいたため、従来に増して充実した公開相談会となった。今回の公開相談会の回答を担当したのは本セミナーの3講師に加えて、腐食センター技術相談員の佐々木英次、山室富士雄、永田三郎、尾崎敏範の各氏であった。

寄せられた質問は35問に及んだが、2時間という制約から、そのうち22問を選んで、佐々木英次氏の司会により各回答担当者が配付資料に基づいて回答を述べ、質疑応答、討論を行うという形式で進められ、活発な議論がなされた。

終了後には技術交流会が持たれ、質疑応答、討論が続いた。

1994年の川崎に始まった「腐食防食セミナーと公開相談会」企画は、千葉、長野、前橋、金沢、横浜、福井、鹿児島、いわき、と続いて、今回の浜松で10回を数えることになった。各地域の工業技術センターの方々のご尽力で、毎回盛況で、そのお陰で腐食センターの役割の一部が着実に果たせつつある。関係者各位に改めてお礼申し上げる次第である。(MA)

Q 海水環境における熱交換器電熱管などに使用されるアルミ黄銅，キュプロニッケルなどの銅合金は，汚染海水環境で腐食損傷事例が多い。

A 汚染海水は 1960 年代に世界各地で問題になった。海水中に溶存する H_2S ， HS^- ， S^{2-} の合計としての溶存硫化物 (DS: dissolved sulfide) が数 ppm 以上含まれる海水を言う。工業地帯の港湾に堆積したヘドロ等の汚染土泥中では硫酸塩還元細菌 (SRB: sulfate-reducing bacteria) の働きによりこれらが生成されるが，通常は海水中では溶存酸素により酸化されてしまう。しかしながら，汚染度が進んだ海水中では溶存酸素が枯渇して，嫌気性条件が達成されるため，海水中においてもこれらが数 ppm 以上も検出されるようになる。最近でも東南アジアの港湾海水では $\text{DS} > 40$ ppm という観測もある。

汚染海水環境で銅合金上に形成される Cu_2S 皮膜は，ある程度の下地保護性を持つから，腐食速度もかなり低い¹⁾。しかしながら，汚染海水環境を経験し， Cu_2S 皮膜を持った銅合金が清浄海水環境に曝されると，硫化金属皮膜上での溶存酸素カソード還元反応の活性化に起因する電位貴化により，孔食損傷を受けることがある²⁾⁻⁴⁾。船載熱交

換器電熱管などに損傷事例がある。汚染海水を模擬した 5~10 ppm の硫化水素 H_2S を含む人工海水環境に，研磨試験片を 7 日間予浸漬した後，清浄人工海水環境に再浸漬した場合の自然腐食電位の経時変化を図 1⁴⁾に示す。試験片の自然腐食電位は清浄人工海水環境に移動直後から上昇を開始し，0.13 V という貴な電位に到達し，安定した。なお，試験後試験片の表面皮膜の最外層に chalcocite (Cu_2S) の生成が認められた。

また，さらに高い汚染度になると，溶存硫化物に起因してアルミ黄銅に粒界脱亜鉛腐食が進行し，さらに粒界応力腐食割れに進展する事例が経験されているが，腐食機構に対する十分な検討はなされていない。同様に，キュプロニッケルにも脱ニッケル腐食損傷が経験されている。

耐汚染海水熱交換器電熱管材料として，AP ブロンズ (Cu-8%Sn-1%Al-0.1%Si) 等が実用化され，汚染海水環境での脱成分腐食に強いとされている。

【A: 正しい】

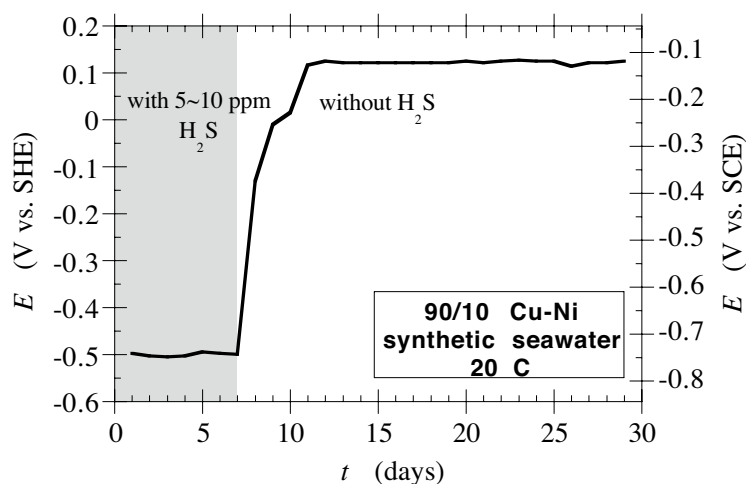


図 1 汚染模擬人工海水環境に予浸漬後，清浄人工海水環境に再浸漬した場合の自然腐食電位の経時変化⁴⁾

引用文献

1. J. Horvath, M. Novak: *Corr. Sci.*, **4**, 159 (1964).
2. C. Kato, H.W. Pickering: *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1219 (1984).
3. C. Kato, H.W. Pickering: *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1225 (1984).
4. 福田敬則, 鶴飼英実, 明石正恒, 栗木良朗, 酒井潤一: 第 102 回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, p. 42 (1994).

(2002年11月 相談会: MA)

Q 鉄鋼材料製の構造物, 部品などの海外輸送に対するさび対策は国内向けと変わることはない。

A 製品の種類, 用途, 寸法, 運送条件(輸送手段, 受け入れ先の状況: 例えば陸揚げ設備, 地域, 気象条件など)によって異なり, 製品の性能維持と経済性を考慮して, 最も効率的方法を, 一般的には客先と事前に協議し取り決める。鋼材の場合でも, 裸輸送(先方で錆落としを実施)から, 十分な防錆処理を施し, 木箱で梱包する例まである。

海外輸送に対するさび対策は国内向けと本質的に変わることはない。しかしながら, 国内輸送に比べて輸送時間が長く, 気象条件もさまざまであり, さらに, 使用するさび止め材などに関しては, 国によって法的に使用できる材料が限定される場合があるから注意を要する。

防錆対策としては JIS Z0303-1985 にさび止め包装方法通則があり, 金属, 金属製品および部品を輸送または保管する際に, さび発生を防ぐために施すさび止め包装方法(清浄, 乾燥, さび止め材の適用および包装)並びにそれらに関連する試験方法について規定されている。

さび止め包装方法の種類として, 次の6種類に分類されている;

方法 A: さび止め材を使用しない。

方法 B: さび止め材を使用し, 必要に応じて, 耐油性バリアー材を使用。

方法 C: 金属表面に直接プラスチックで被覆する。熱間浸せき形可剥性プラスチック, その間にアルミ箔で包む方法。塗装形可剥性プラスチック。

方法 D: さび止め材を適用後に, 防水包装する。

防水包装方法: 防水バリアー材で内張りした木箱または紙製箱, 耐油性バリアー材で包み防水性紙容器に入れる密封する方法, ブリスター包装, スキン包装。

方法 E: さび止め材を適用し, 耐油性バリアー材で包み, 更に防湿包装する。

防湿包装: 防湿バリアー材製の袋, 金属製の剛性容器, 金属製以外の剛性容器

さび止め耐油性バリアー材で包みワックス被覆, 紙箱に入れワックス被覆剛性容器中に油づけする方法。

方法 F: 乾燥剤を使用し、密封する。

容器: 防湿バリア材製の袋、金属製容器、金属以外の容器。

はり合わせアルミニウムはく製袋に乾燥剤と共に入れ、密封し、浮かしバリアー法で包装。 【A: 誤り】

参考資料

1. JIS Z0303-1985 さび止め包装方法通則。
2. (社)産業調査会出版部*“さびを防ぐ事典—防錆防食事典”(1981)。

(2002年11月 相談会: SN/ma)

Q 銀は導電性、耐食性の観点から代表的な接点材料である。しかし貴金属の中では最も活性な金属で、腐食により皮膜形成をしやすい。形成する皮膜は主に Ag_2S であって、地域によって AgCl あるいは AgNO_3 が生成することもある。皮膜形成速度は放物線則に従う。

A 皮膜形成の主要因は H_2S や S_8 などの還元性硫黄であるが、 SO_2 も Ag_2S を生成する。 Cl_2 、 NO_2 、 O_3 などの酸化剤が共存することにより腐食は大きく加速される。

銀の皮膜形成速度は実環境では直線則に従うとされており、塩素の作用が増大すると直線則から外れる。日本国内での屋内暴露試験からの皮膜成長の回帰式は式(1)で与えられている。

$$X_{\text{Ag}} = 6.23 [\text{H}_2\text{S}]^{1.29} t^{1.0} + 24.3 [\text{Cl}]^{0.345} t^{0.51} \quad (1)$$

ここで X_{Ag} は皮膜厚さ (Å), [] は濃度 (ppb), t は時間 (日) である。

湿気と H_2S ガスだけの実験室試験を行うと、銀の皮膜形成は時間に対し放物線則となる。しかしながら、 NO_2 や O_3 、 Cl_2 を添加すると実環境と同様な直線則になる。これは、ガスが複合した環境では皮膜形成が加速され、生成する皮膜に欠陥が生じやすいためと考えられる。またこれらガスは酸化剤として H_2S に作用し、 S_8 を生成し皮膜形成を加速するものと考えられる。

銀は硫化物クリープを起こしやすく、

樹脂封止ダイオードに発生した Ag のマイグレーション

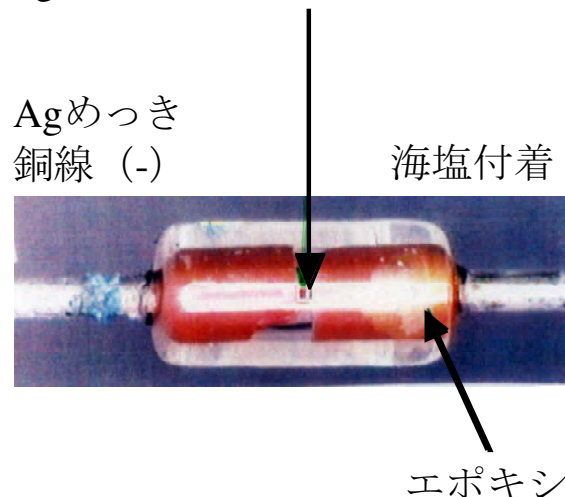


図 1 樹脂封止ダイオードに発生した銀のマイグレーション

段ボール箱内での保管中、段ボールから気化した還元性硫黄により銀接点がクリープを起こした例がよく知られている。また、銀は最もマイグレーションを起こしやすい金属である。純銀より合金はマイグレーションし難く、特に Ag-Pd 合金の感受性は低い。銀被覆材では被覆の厚さと基材の影響をうける。銅や銅合金が基材の場合は銀の被覆厚さが 1 μm 以下と薄いときは下地の銅により銀が防食され、マイグレーションし難くなる。ニッケル、鉛は感受性が低く、パラジウムはマイグレーションを起こさない。樹脂封止ダイオードに発生した銀のマイグレーションの例を図 1 に示す。

銀が安心して使用可能な腐食性ガス濃度は SO₂: 10, NO₂: 25, H₂S: 3, Cl₂: 1, NH₃ + NH₄: 10, Cl⁻: 1, 煤: 2 [mg/m³]以下で、ぬれ時間が 100 時間以下である。 【A: 誤り】

(2002年11月 相談会: YI/ma)

【編集後記】

腐食センターニュース No. 19 (2001年8月1日発行) の編集を試験的に担当したのが“運の尽き”で、No. 20 (2001年12月1日発行) から本格的に編集を担当するようになって、ほぼ1年になります。おかげさまで、多くの方々のご協力を得て、何とか3ヶ月に1回という発行頻度を守ることができました。ご協力ありがとうございました。

しかしながら、実態は自転車操業で、ぎりぎりの編集作業が続いています。毎号の記事を埋めるためだけでなく、より多彩な内容にするためにも、読者の皆さまからのご投稿をお待ちしています。また、「こんな記事を」とか、「こういうことについての分かりやすい解説を」とかというご要望もお待ちしています。何かありましたら、ぜひ腐食センター事務局 (jim@corrosion-center.jp) までご一報くださるようお願いいたします。 (MA)

もくじ		No.024 2002年12月1日	
材料のパフォーマンス研究会 報告 1	編集者	明石正恒
飲用湯タンクの応力腐食割れ 事例と対策 2	発行者	(社)腐食防食協会腐食センター 〒113-0033 東京都文京区本郷 1-33-3 (東京プロダクツビル 2F)
腐食防食セミナーと公開相談会 報告 4	電話:	03-3815-1302
Q&A: 汚染海水環境の銅合金 5	Fax:	03-3815-1303
Q&A: 海外輸送時のさび対策 6	email:	jim@corrosion-center.jp
Q&A: 銀の皮膜形成 7	ホームページ:	http://www.corrosion-center.jp/

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。