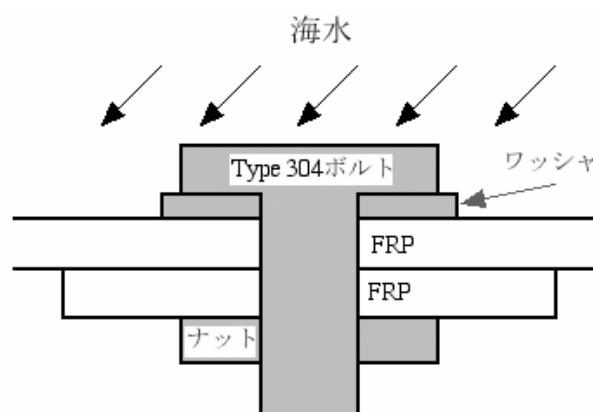


腐食センターニュース

ステンレス鋼製ボルトナットのすきま腐食

Q 図のように2枚のFRP板をType 304鋼製ボルトナットで締付け、ボルト頭部とFRPとの間にType 304鋼製ワッシャがある。ボルト頭は海水のしぶきを浴び、ワッシャとFRPとの接触部の外側にひどいさびが発生するが、内側ではあまり認めない。このような現象をすきま腐食と呼んでよいか。



A すきま腐食ではすきま内部（と言っても外縁から数 mm 奥）で金属がイオン化して溶出する。しかし、その定常状態ではすきま内部は低い pH -Type 304 鋼では約 2 の脱不動態化 pH (pH_d) 以下- になっているので、イオンのままにとどまる。このイオンが外部に出て、より高い pH 条件（本問では pH 8.1 ~ 8.2 の海水）に出会うと、OH⁻と反応して水酸化物になる。赤いさびに見えるのは $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、さらに酸化された $\text{Fe}(\text{OH})_3$ である。設問の状況は以上の通りになっており、まさにすきま腐食である。

Type 304 鋼は海水中で容易にすきま腐食をおこす。プラスチック、ゴム類と Type 316 鋼との組み合わせで 25°C の 3% NaCl 水溶液中でのすきま腐食臨界電位を測定した結果¹⁾によると、この FRP に使われているエポキシ樹脂は低めの値を持ち、すきま腐食を起こしやすい方である。ワッシャと FRP との間に亜鉛系ペースト²⁾を塗ることは対策の 1 つになる。亜鉛 Zn は水酸化物になったあともすきま内での pH 低下を抑制する効果を持つ³⁾。強化用に使われている炭素繊維は、もし Type 304 鋼と電気（子）的に接触すると、すきま腐食を加速する懸念があるので、Type 304 鋼との絶縁を湿潤時にも確認するのがよい。

【A: 正しい】

引用文献

- 1) 腐食防食協会編:“腐食・防食ハンドブック,” 丸善, p. 64 (2000).
- 2) 腐食防食協会:“腐食防食’85 講演集,” p. 広-33, 広-34 (1985).
- 3) H. Oohashi, T. Adachi: Stainless Steel’91, 日本鉄鋼協会, p. 331 (1991).

(2002年11月 相談会: ST/ma)

ステンレス鋼の高温環境における耐久性

Q 紙おむつの焼却炉の内面に Type 310S 鋼を使い始めた. 1日12時間の運転中温度は 800 ~ 1000°Cになる. 例えば, 板厚が 2 mm から 1 mm になるのに何年掛かるだろうかといった耐久性の評価はどのように行えばよいでしょうか.

A 高温使用にあたってまず考慮すべきクリープ破断強さ*¹は, Type 310 鋼 (25Cr-20Ni) において 10 万時間 (11.4 年) - 816°C で 1.0 kgf mm⁻² である¹⁾. 密度を 10 g cm⁻² と仮定したとき, この応力は 100 m 長さ分の自重をつり下げているときの応力に相当する. 1000°C では 10 m 長さ分まで低下するかも知れない. つぎに表-1²⁾に示すように, Type 310 鋼の大気中の酸素による酸化限界温度*²は, 断続使用においても 1035°C であるから減肉は 0.1 mm/年未満にとどまる. ただし, これには酸素以外の燃焼ガス成分の影響は含まれていない. このように, 通常は酸化限界温度がクリープ限界温度より高い. すなわち, 酸化よりクリープが問題になる.

金属表面上にできる酸化膜の厚さ x と経過時間 t との関係は, 腐食環境が厳しいとき $x = k_1 t$ (直線則), 穏和なとき $x = \sqrt{k_p t}$ (放物線則) で表される. 同鋼の板材の小片 (試験片) を炉内に複数個設置して, 適当な時間経過ごとに 1 試験片を取り出して樹脂中に埋め込み, 断面を研磨して両面からの板厚減小 $2\Delta d$ を (初期板厚 d - 残存板厚 d') として求める. この Δd を上記の x にかえて経時挙動を見ていく. もし放物線則に従う場合は \sqrt{t} と Δd との関係が直線で表されるので, 例えば $\Delta d = 1$ mm となる時間を外挿法によって推定すればよい. Δd が小さい場合, 板面に垂直な断面ではなく傾斜させた断面において測れば測定精度を上げることができる.

*1 応力下に材料があめのように伸びていって破断に至る限界応力

*2 酸化減肉が 0.1 mm/年 に相当する上限温度

(2002年11月 相談会: ST/ma)

表-1 各種実用鋼の大気中の酸化限界温度 (°C) の一例²⁾

鋼種	主成分	Fontana & Greene ³⁾	Morris ⁴⁾ 断続使用
炭素鋼 (SS 400)	Fe-0.1C	480	---
STBA 20	1Cr-0.5Mo	---	---
STBA 24	2.25Cr-1Mo	---	---
STBA 25	5Cr-0.5Mo	620	---
STBA 26	9Cr-1Mo	670	---
Type 410	11Cr	760	815
Type 430	17Cr	840	870
Type 442	21Cr	950	1035
Type 446	25Cr	1030	1175
Types 304, 321, 347	18Cr-8Ni	900	870
Type 316	18Cr-10Ni-2.5Mo	900	870
Type 309	24Cr-12Ni	1090	980
Type 310	25Cr-20Ni	1150	1035
ハステロイ X	Ni 基合金	1200	---
ハステロイ C	Ni 基合金	1150	---
Cr		900	---
Ni		780	---
Cu		450	---
黄銅	70Cu-30Zn	700	---

引用文献

- 1) 長谷川正義編: “ステンレス鋼便覧,” 日刊工業新聞社, p. 174 (1973).
- 2) 腐食防食協会編: “腐食・防食ハンドブック,” 丸善, p. 248 (2000).
- 3) M.G. Fontana, N.D. Greene: “Corrosion Engineering,” McGraw-Hill Book Company, p. 36 (1967).
- 4) L.A.Morris: *Metals Engineering Quarterly*, American Society for Metals, May 30 (1968).

配電盤内端子部の腐食抑制

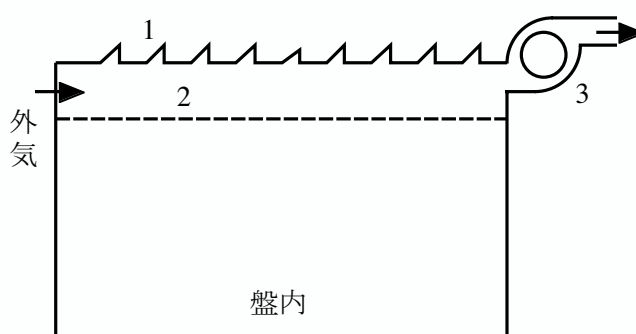
Q 配電盤内端子部の腐食を抑制する対策があれば教えてください。機械設備のように、「グリースを塗布する」ことができないので。

A 金属は酸素と液体の水があれば腐食する。配電盤内の大気は酸素と水とを含んでいる。後者の水蒸気が凝縮して液体になり金属表面に水膜を形成すると腐食の条件が満たされる。

大気を含み得る上限の水蒸気量は温度が低くなるほど少なくなる。20℃の昼間に盤内に密閉された大気は夜間の低温下に凝縮して金属表面に水膜を形成する。この結露を避ける対策の1つは、換気による水蒸気の排出である。

図-1には低温時に作動する換気装置の一案を示す。盤内に取り付けて湿度変動を緩和する水分呼吸材も提案されている¹⁾。

金属表面に塩分やほこりなどの付着物があると、相対湿度が100%未満、海塩なら34%、でも水膜をつくって腐食を促進する。このためには配電盤の開け放しはよくない。定期点検時には端子表面を清浄にする。その後に防せい剤（銅に対しては例えばベンゾトリアゾール）を塗布または吹きつけておくのも有効であろう。盤内に気化性防せい剤を置いておくのは、密閉条件よりも換気条件下に消耗が多くなる。また、盤内を強制冷却するために外気を採り入れる場合には付着物、その他有害ガスをいっしょに持ち込まないようにしたいが、フィルター類は目詰まりを起こしてしまうことも多い。



1. 優先的な結露個所をつくる凸起付鋼製外壁、
2. 透湿防水シート、3. 換気扇

図-1 低温時換気イメージ

引用文献

- 1) 古河電工時報, 第110号, p.113 (平成14年6月).

(2002年11月 相談会: ST/ma)

HALF TIME 結露

大気が温度 t (°C) で含み得る上限の水蒸気量を圧力で表して飽和水蒸気圧 $p_1^0(t)$ とすると、実際に含んでいる水蒸気圧 $p_1(t)$ との比 $p_1(t)/p_1^0(t)$ は相対湿度 (RH) と呼ばれる。20°Cでの $p_1^0(20)$ は水蒸気量にして 17.3 g m^{-3} で、RH 60%なら $p_1(20)$ は 10.4 g m^{-3} に相当する。このような大気を密閉した盤は30°Cの昼間では $\text{RH} = 10.4/30.3 \times 100 = 34.3\%$ であるが、10°Cの夜間では $10.4/9.4 \times 100 = 110.6\%$ になるはずだが、100%以上にはなれないので、 $10.4 - 9.4 = 1.0 \text{ (g m}^{-3}\text{)}$ の凝縮水 (液体の水) になる。このような現象を結露という。

溶接酸化スケール

Q ステンレス鋼を溶接構造物として供用する場合、溶接部近傍に溶接施工時の酸化スケールが残っていると、その部分が発錆しやすくなる。これは酸化スケールが下地に対して「すきま」として働くためである。

A 残存した溶接酸化スケールがその後のさまざまな腐食の引き金になることはよく知られている。溶接酸化スケールは下地との密着性が高いものの、それ自体は多孔質であるから、「すきま」として働き得ると考えられ、かつてはこれを主要因とする説明がなされる例もあった。

しかしながら、近年の表面分析手法の発達は、酸化スケール直下の下地の化学組成を直接測定することを可能にし、溶接酸化スケール直下に Cr-欠乏領域が薄く形成されていること、およびその結果としてその部分に形成される不動態皮膜内の Cr 濃度が、他の健全部に比して低いことが、XPS 測定で明らかにされた。中性水溶液環境におけるステンレス鋼の局部腐食抵抗性は主に Cr に依っているから、溶接酸化スケール直下における Cr-欠乏領域の形成が酸化スケール生成部での耐食性劣化の原因と考えられるようになった。

湿潤大気環境における Type 304 鋼レベル以上のステンレス鋼の発錆は小さな食孔状の形態をとるが、通常は奥深く進展することは稀であるから、構造上の機能を阻害するに至る危険はほとんどなく、あくまでも美観上の問題である。しかしながら、Type 304 鋼溶接熱影響部では、溶接による材料の鋭敏化と溶接残留応力とに起因して、このような食孔を起点とした湿潤大気応力腐食割れ (ASCC) が生起する可能性があるため、注意する必要がある。

機械加工や酸洗によって溶接酸化スケールを除去することも、原理的には可能であるが、必ずしも実際的ではない。とくに、ステンレス鋼鋼管溶接継ぎ手内面の溶接酸化スケールの除去は事実上きわめて困難である。従って、溶接酸化スケール生成部における耐食性劣化を計算に入れた

材料選定、環境制御が基本的な対応策となる。

また、往々にして溶接施工後の保管時などに発錆の問題が生じる。この場合はステンレス鋼表面への鉄粉、鉄錆などの付着が引き金となる、“もらい錆び”であることが多いから、(30%程度濃度の硝酸水溶液を含ませた脱脂綿で表面を拭うなどの方法による)不働態化処理の適用がある程度有効である。

【A: 誤り】

(2002年11月 相談会: MA)

ステンレス鋼溶接部の発錆

Q 大気環境に置かれた、Type 304 鋼等のステンレス鋼溶接構造物の発錆が、溶接部近傍に優先して生じることはよく経験されている。この発錆防止には不働態化処理が有効である。

A 大気環境に置かれた、Type 304 鋼等のステンレス鋼溶接部近傍に優先して発錆が生じることはよく経験されている。この原因として、(a) 溶接金属部における凸凹な表面形状が外来の鉄錆び、ごみ等が付着く、従って発錆しやすい原因になること、(b) 溶接熱影響部における材料の鋭敏化が発錆しやすい原因となること、および(c) 溶接酸化スケールの存在が発錆を助長する(前問参照)こと、が考えられる。

(a)については経済的で有効な対策はないが、前問に述べた不働態化処理の適用が一定の効果を挙げる場合がある。(b)については、Type 304 鋼のある程度以上の肉厚部材の溶接熱影響部では、材料の鋭敏化は避けられないから、経済的で有効な対策はない、また、(c)については前問に述べた。

いずれにしても、海岸近くの大気中における Type 304 鋼の発錆は避けられず、溶接部近傍が発錆しやすいと言っても、早晚母材原質部においても発錆する運命にある。しかしながら、発錆により生じる腐食孔は通常は数十 μm 程度の深さであって、これが奥深く進展するにはきわめて過酷な条件と長時間が必要であるから、通常はこれが溶接構造物の構造強度上の機能を損なうことはない。それでも、発錆そのものが問題になる場合には、より高級(高 Cr + Mo)ステンレス鋼を採用するか、あるいはステンレス鋼以外の材料の適用を考えなければならない。例えば、沖縄県那覇市における公衆電話ボックス、歩道橋手すり、等は陽極酸化 Al の採用により美観を保持している。

一方、発錆により生じる腐食孔を起点として湿潤大気応力腐食割れ(ASCC)が生起、進展する場合には、溶接構造物の構造強度上の問題となる。これについては、Al 溶射等のいくつかの対策

が実用化されているが、極低炭素鋼種 (Type 304L/316L) への材質変更がもっとも通常であって、化学プラント等に多くの先例がある。

【A: 必ずしも正しくない】

(2002年11月 相談会: MA)

2003年第3回 材料のパフォーマンス研究会のご案内

日時: 2003年7月4日(金) 14:00-17:00

場所: 芝浦工業大学第一会議室

JR 田町駅下車 徒歩5分

講演:

[A-1] (演題未定) 東京ガス 小向 茂

[B-1] (演題未定) 共栄商会 信夫 勉

[B-2] 腐食すきま再不働態化電位測定法の普及の現状と問題点

IHI 明石正恒

17:00-19:00 技術交流会

まだ十分内容が固まっておきませんが、ご案内します。内容が固まり次第、腐食センターホームページ (<http://www.corrosion-center.jp>) でご案内します。

ご参加をお待ちします。参加される委員の方は、(1) 委員氏名、(2) 研究会 (出席・欠席)、(3) 技術交流会 (出席・欠席)、(4) 技術交流会領収書 (要・否)、を email で腐食センター事務局 (jim@corrosion-center.jp) 宛てにご連絡ください。

なお、同研究会への入会は常時受け付けておりますので、興味のおありの方は同ホームページをご覧の上、お申し越してください。また、入会に先立って、とりあえず研究会を覗いてみたい、という方のご参加も歓迎しておりますので、腐食センター事務局までお申し越してください。

(MA)

[編集後記]

今年の NACE International (米国腐食学会) 主催の講演大会 CORROSION 2003 は 2003 年 3 月 16 日 (日) から 3 月 21 日 (金) の日程で米国 San Diego, CA の San Diego Convention Center で開催され、腐食センターの佐々木英次先生らとともに参加した。例年のように、大会は各種委員会、各 Technical Committee (TC)、各 TC が主催する Technical Symposia, Research Committee が主催する

Research in Progress (RIP) Symposium, Research Topical Symposia (RTS), および展示会 (NACEExpo 2003) から構成された。

我が腐食防食協会には研究専門委員会（委員長：宮坂明博／新日鐵）傘下の分科会／研究会および技術委員会（委員長：中原正大／旭化成）傘下の産業分野別小委員会があつて、活発に活動している。この両委員会は NACE International の組織では Research Committee および Technical Committee に相当しているが、腐食防食協会における微生物腐食、電気化学ノイズなどの分科会／研究会と対応する委員会は、化学装置、建築設備、水処理・淡水腐食などの産業別小委員会に対応する委員会とともに、Technical Committee 内にまとめられている。これらの各委員会が講演大会における対応するセッションを主催し、うまく機能している。これは最近数年来腐食防食協会の春期大会（材料と環境'xx）が目指している方向でもある。

NACE International には我が腐食センターに対応する活動はない。また、教育システムは進んでいるものの、腐食センターの「材料のパフォーマンス研究会」のように、会員間の相互教育を目的とした活動もない。「相互教育」という概念は我が国にユニークな文化なのかも知れない。

(MA)

もくじ	No.026 2003年6月1日
Q&A ステンレス鋼製ボルトナットの すきま腐食 1	編集者 明石正恒
Q&A: ステンレス鋼の高温環境におけ る耐久性 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)
Q&A: 配電盤内端子部の腐食抑制 4	電話: 03-3815-1302
Q&A: HALF TIME: 結露 5	Fax: 03-3815-1303
Q&A: 溶接酸化スケール 5	email: jim@corrosion-center.jp
Q&A: ステンレス鋼溶接部の発錆 6	ホームページ: http://www.corrosion-center.jp/
2003 年第 3 回材料のパフォーマンス研究 会のご案内 7	

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