

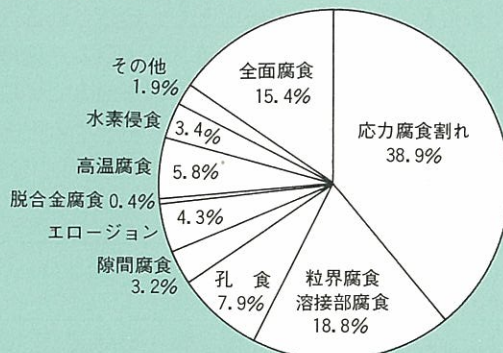
金属材料の腐食事例とその対策

A

現代の文明を支えているいろいろな活動において金属材料は不可欠であるが、必ずある種の環境下で使用されるため、その表面は環境との反応によって何らかの形の腐食を受ける。この場合、腐食速度が設計時に見積られた値以上になると腐食事故となり、それが経済的にも社会的にも重大な損害を与えることにもなる。ちなみに、腐食損失調査委員会の試算によると、わが国における1年間の腐食に起因する損失額はGNP（国民総生産）の2%にも達するといわれており、欧米各国でも同様の値が報告されている。しかも、これらの損失額は事故後の修理作業費や部材交換費などの直接的損失に関するものであって、さらに装置の運転停止にともなう生産減などの間接的損失を加えると、その何倍かの額に達するといわれている。

このような腐食事故における腐食の形態は材料と環境の組合せによっていろいろ異なるが、すでに多数の研究機関から経験した腐食事例を形態別に整理した統計データが報告されている。第1図はその代表例として化学工業を対象としてまとめたデータを図示したもの¹⁾であるが、応力腐食割れ、粒界腐食（溶接部腐食）、全面腐食、孔食・隙間腐食などの湿食（Wet Corrosion）の件数が高湿腐食、水素侵食などの乾食（Dry Corrosion）に比べて圧倒的に多いことがわかる。

さて、当社は金属材料を主体とする総合試験研究会社の立場で、これらの腐食事故の原因や対策について調査依頼を受ける機会が極めて多いが、本稿では、まず腐食事故の調査依頼を受けた場合、どのような過程でこれに対処して問題解決に当たるかについて概説するとともに、ごく代表的な腐食事例とその対策を紹介する。



第1図 化学工業における腐食事例の形態別分類

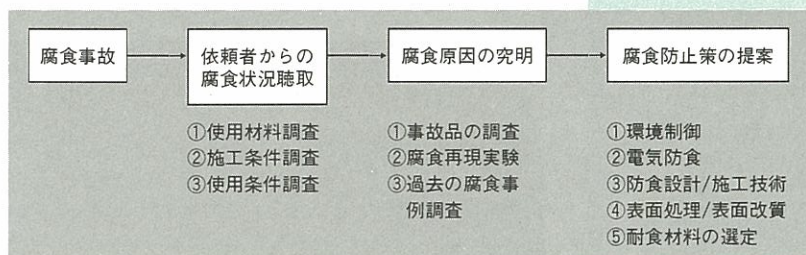
1) 大久保勝夫：压力容器とその配管の応力腐食割れⅡ、1980年9月、p.61、(社)日本高圧力技術協会

腐食事故に対する腐食・防食技術者の対応

A-1

腐食事故に対する腐食・防食技術者の対応状況を概念的に第2図に示す²⁾。一般に腐食事故が生じた場合、当該機器の設計技術者あるいは操業技術者からその使用材料、施工条件や使用条件などに関する情報が示される。それらの情報により腐食の原因や防止策が明白であり即座に回答を与える場合もあるが、不明の点が多い場合には、まず事故品の調査、腐食現象の実験室的再現、過去の事例調査などにより腐食原因の究明が行われる。

腐食原因の究明に際しては、各種分析・試験装置や技術を複合的に駆使することが極めて有用である。すなわち、事故品の調査においては腐食損傷状況の詳細な観察や付着物（腐食生成物）の分析・同定が決め手になる場合が多く、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などの各種の顕微鏡、X線マイクロアナライザー（EPMA）、オージェ電子分光分析装置（AES）、2次イオン質量分析装置（SIMS）などの物理解析装置、誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）、イオンクロ



第2図 腐食事故に対する腐食・防食技術者の対応

マトグラフなどの分析装置が目的に応じて使い分けられる³⁾。また、腐食再現実験においては各種の浸漬試験装置や電気化学試験装置、表面解析装置などを用いて実際に使用する条件を模擬した腐食試験や評価が行われる。さらに、過去の腐食事例調査においては経験ばかりでなく、数多くの事例を収集した専門書⁴⁾を参照することも多い。

これらの調査により腐食原因が明確にされ、腐食防止策を考察するために不可欠な情報が得られると、次にはこれらに基づいて具体的な防止策の検討が行われることになる。一般的には環境の制御（脱酸素、脱イオン、pH管理、インヒビター添加など）、電気防食の適用（外部電源方式、流

2) 下郡一利、藤原和雄：金属、Vol.51（1981）No.8、p.31

3) 各種分析装置の機能の詳細については、例えば(株)コベルコ科研：技術資料 分析・解析技術

4) 例えば、ニューマテリアルセンター編：損傷事例で学ぶ腐食・防食、平成2年10月、ニューマテリアルセンター
日根文男編：各種腐食事例と最新防食設計・施工技術、昭和54年7

電陽極方式など)、構造上の改善(隙間構造の削除、液面の変更、異種金属接触防止など)、施工技術の改善(溶接時の水冷、溶接後熱処理、ショット・ピーニング施工など)、表面処理や表面改質の施工(塗装、樹脂ライニング、めっき、溶射、物理蒸着、化学蒸着など)あるいは適正耐食材料の選定などいろいろな方法が考慮され、それらのうちから実施効果の程度、当該機器への適用性、コス

ト、実績などに基づいて総合的に最適防止策が抽出されることになる。

もちろん、これらの既存技術の応用では、その効果や適用性などの点で不十分な場合には、その改良または新技術の開発、例えばインヒビターの開発、新溶接方法の開発、新耐食材料や表面処理技術の開発などが行われる。

A-2

代表的な腐食事例とその対策

腐食・防食技術者は、設計技術者や操業技術者とともに、腐食事故およびその解決を通じて数多くの新しい知見を得ることにより貴重な技術的所産を得る。そして、これらの知見・技術・経験が次に迫られる問題解決の戦力として蓄積される。以下に金属材料として広く利用されている鉄鋼材料、ステンレス鋼やチタンおよび銅を例として取り上げ、典型的な腐食事例の一部を紹介するとともに、その防止策や開発過程の諸問題について述べる⁵⁾。

鉄鋼材料

鉄鋼材料は機械的強度が高く、加工が容易であり、しかも安価であることから最も多く利用されている金属材料であるが、一方、最も腐食されやすい金属の一種でもある。このため、鉄鋼材料を腐食性の環境下で用いる場合には塗装、めっき、



スケール除去前

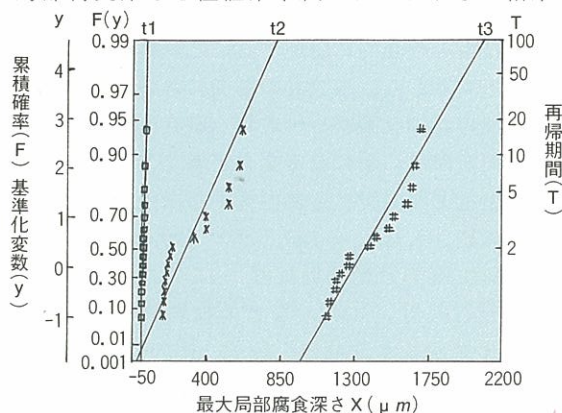


スケール除去後

写真1 炭素鋼土壌中埋設配管の孔食事例(8年間使用)

電気防食などの防食処理を施すのが通例となっている。しかし、用途や目的によっては、これらの防食処理を施すことが困難であったり、使用条件によっては施工した塗装やめっきが消失する場合があります、いろいろな形態の腐食が生ずる。ここでは鉄鋼材料における種々の形態の腐食事例のうちから、局部腐食の事例を取り上げて紹介する。

写真1は土壌中に埋設された配管用炭素鋼鋼管の孔食の事例である。鉄鋼材料の天然環境下における腐食形態は主として全面腐食であり、腐食寿命予測は比較的容易であるとされているが、このような局部腐食を生じると、予想以上の速度で腐食が進展し機器の寿命を損なうことになる。この種の局部腐食の原因は環境中の酸素濃淡に基づく、いわゆる通気差電池に起因する 경우가多く、対策として電気防食や重防食塗装などが施されることが多いが、一方では機器の一部分における腐食の程度を詳細に解析することにより、機器全体の最大局部腐食深さを推定して、機器としての余寿命を推定する極値解析技術が、近年、特にわが国において著しく進歩しており、機器の信頼性向上に活用されるようになってきている。一例として、軟鋼を海水中に一定期間浸漬した際に生じた局部腐食深さについて極値解析を行った結果を第3図に示す。第3図は炭素鋼評価片を腐食試験液に t_1 、 t_2 、 t_3 の3種類の一定期間浸漬後、各浸漬時間ごとに15個ずつ取り出し、それぞれの最大局部腐食深さを極値確率紙にプロットした結果



第3図 鋼材の局部深さの極値解析例(炭素鋼を人工海水中に浸漬)

で、実機における全表面積と評価片の表面積の比、すなわち再帰期間Tがわかっていると、第3図より実機で存在し得る最大局部腐食深さが推定される。これを試験時間tに対してプロットし、外挿することにより実機における腐食余寿命の推定が可能であり、最近では広い産業分野でこの手法が活用されるようになっている。鉄鋼材料に限らず、ステンレス鋼、銅合金、アルミニウム合金など各種の金属材料の局部腐食にこの手法を適用し、腐食寿命を評価することができる。なお、極値解析に際しては(社)腐食防食協会が開発された極値解析ソフトウェア「EVAN」⁶⁾をもちいると便利である。

ステンレス鋼

ステンレス鋼、特に SUS304 に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は耐食性、溶接性および加工性に優れ、かつ比較的安価であることから耐食材料として最も広く使用される金属材料である。ステンレス鋼の耐食性は元来その表面に生成する不動態皮膜によるものであるが、この不動態皮膜は材料の特性や環境条件によっては破壊される場合があり、金属材料のなかでも最も腐食事例の多い材料となっている。ステンレス鋼の腐食事例を腐食形態別に分類すると、最も事例の多いのは応力腐食割れ (SCC) であり、ついで孔食・隙間腐食、全面腐食、粒界腐食の順となっているが、応力腐食割れ一つ取り上げても、その発生する環境としては塩化物溶液、高温純水、ポリチオン酸、アルカリ溶液など多種多様である。ここでは、これらの典型例としてステンレス鋼の塩化物応力腐食割れについて紹介する。

オーステナイト系ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れの研究が始まったのは1940年代のはじめであり、その後現在にいたるまで機構の解明あるいは防止策の確立を目的として多数の研究が行われているが、いまだに事故は後を絶たず、むしろ年々増加する傾向にすらある。その特徴とするところをまとめると次のようになる。

- ①熱交換器、塔・槽本体、配管などに事故が多い。
- ②材質的には SUS304 鋼の事例が圧倒的に多く、ついで SUS304 L 鋼、SUS316 L 鋼の順となっているが、これは使用量とも関連する。
- ③応力要因としては、溶接や冷間加工などによる残留応力が圧倒的に多く、その他、熱応力や作動応力などが原因となっている場合もある。
- ④環境条件的には塩素イオン濃度が高くなるほど、また温度が高くなるほど発生しやすいが、

金属表面に堆積物が付着して塩素イオンが濃縮しやすいような場合には、周囲環境中の塩素イオンが極微量でも応力腐食割れが発生する。割れ先端部の腐食生成物を EPMA や AES など分析すると、塩素の濃縮が検出される場合が多い。

- ⑤割れの形態については、通常の固溶化熱処理された状態では写真2に示すような分岐した

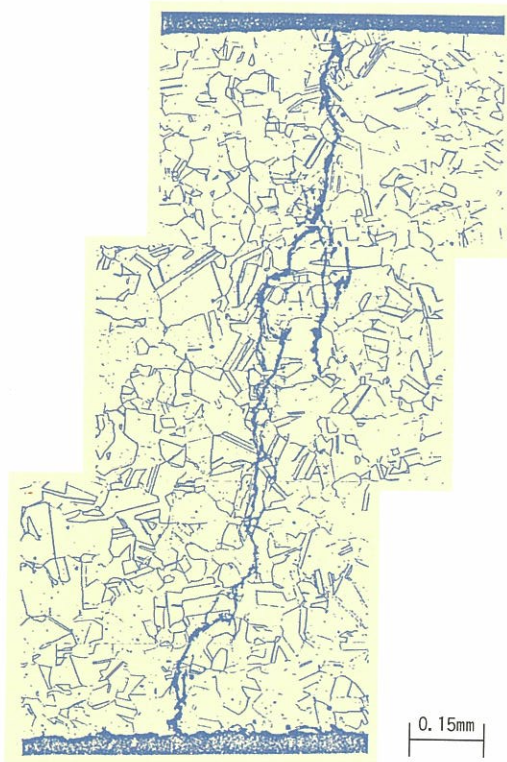
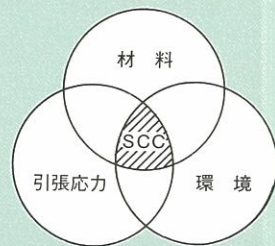


写真2 SUS316L 鋼の粒内型応力腐食割れ事例

粒内型となるが、クロム炭化物が粒界析出した鋭敏化状態では粒界型となる場合が多い。したがって、割れを生じた破面を走査型電子顕微鏡で観察すると、粒内型の割れの場合には特徴ある扇型模様 (Fan Shaped Pattern) が見られるが、粒界型の割れの場合には粒界破面が現出される。

ステンレス鋼に限らず応力腐食割れは第4図に模式的に示すように、材料因子、環境因子および応力因子の3者の重畳作用により生じる現象であり、これらの3因子のうち少なくとも1つを系外に排出することが防止策となるので、それぞれの因子に関連して割れの防止策が開発されている。すなわち、ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れに関していえば、材料因子を取り除く方法として、高ニッケル合金、高 Cr、Mo を含有するオーステナイト系ステンレス鋼、オーステナイトのほかにフェライトを有する2相系ステンレス鋼やフェライト系ステンレス鋼の使用が有効であ

6) 腐食防食協会監修：
EVAN 解説 (1989)、
p. 28



第4図 応力腐食割れ発生の3要因

り、応力因子としては応力除去焼鈍、ショット・ピーニングや水冷溶接などの適用、また環境因子としては脱イオン水の使用や溶存酸素の除去、電気防食などが有効である。具体的な防止策の選定に際しては、前に述べたように、いろいろの要因を考慮して総合的に判断する必要があるが、写真2に示した伝熱管の応力腐食割れの例では2相系ステンレス鋼管の採用が推奨された。

チタン

チタンは金属材料としては本質的に非常に活性なものであるが、表面に生成する不動態皮膜が安定なために実際には極めて優れた耐食性を有する。したがって、チタンの腐食事故は非常に限定された環境下、すなわち不動態皮膜が生成しがい、あるいは生成しても時間が経つと破壊される条件下で起こる。ここでは、チタンの不動態皮膜が破壊されて生じる腐食事故の代表例として、隙間腐食を取り上げる。

隙間腐食事例の一例として、チタン製配管フランジの例を写真3に示す。これは140℃の高濃度

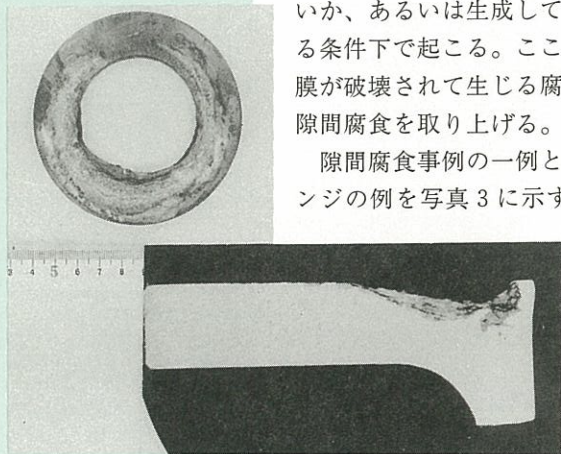


写真3 純チタン配管
フランジの隙間腐食事例

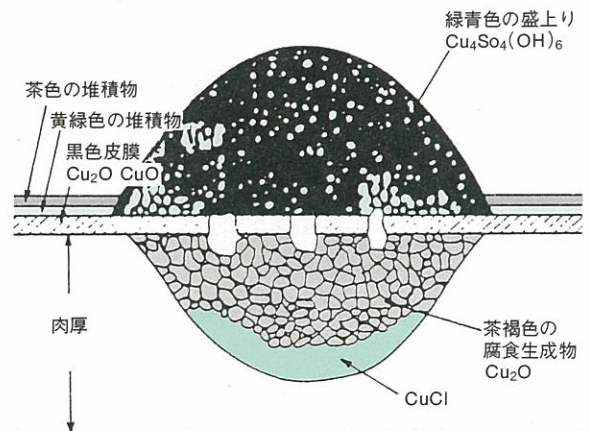
塩化物環境中で約1カ月間使用後に発見された⁵⁾。チタンの隙間腐食は隙間内溶液中の酸化剤の消費と塩化物イオンの濃縮ならびにその酸性化によって誘発される現象で、このような腐食を起こさない材料としてTi-Pd合金(Pd含有量0.1~0.2%)が開発されている。この技術の特徴はPdが貴な電位を有するとともに、水素発生や酸素還元などの陰極反応に対する過電圧が小さいため、Pdの合金化によりチタンの電位を活性腐食域から不動態域まで高めることにある。最近ではこのTi-Pd合金より安価な耐隙間腐食性合金の開発や、チタン表面にPd酸化物を被覆処理した材料も実用に供されている。写真3に示した配管フランジの隙間腐食事例では、使用条件や経済性を考慮して、ガスケットとの隙間部分にPd酸化物を被覆処理する技術の適用が推奨された。

銅

銅は熱力学的に安定で水素よりも貴な工業用金

属材料であるため、酸化力のない環境では優れた耐食性を示すが、使用条件によっては全面腐食、孔食、潰食(エロージョン・コロージョン)、応力腐食割れ、腐食疲労など生じる場合がある。ここでは、純銅を給水や給湯用の配管、あるいは熱交換器管などとしてもちいた場合に、しばしば問題となる孔食の事例を取り上げる。

淡水中における純銅の孔食発生モデルを第5図に示す。



第5図 純銅の孔食発生モデル

淡水中の各種溶存イオンと残留塩素などの酸化剤の相乗作用で、銅の腐食電位が経時的に徐々に上昇し、銅の孔食発生電位(対甘汞電極 約+150mV)を超えた場合に発生するとされており、第5図に示すように、かさぶた状の腐食生成物をとまなうことが特徴である⁵⁾。孔食の対策としては、適切な水質管理(残留塩素、pH)やインヒビターの添加(Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、フィチン酸など)が有効とされているほか、耐孔食性の優れた合金(Cu-Al-Sn系)が開発されている⁷⁾。

これらの対策は、いずれも銅の腐食電位が孔食発生電位以下に維持される点に共通性があるが、現状では、調査は水質分析や腐食生成物の解析などによる腐食原因の究明や余寿命評価に留まることが多い。

腐食事故に際する腐食・防食技術者の対応状況について概要を述べた後、代表的な金属材料について腐食事例とその対策の具体例を紹介した。これらは莫大な数の腐食事故のごく一例にすぎないが、金属材料の使用される対象と環境は多種多様であり、最適な防食技術の適用をはかるためには広範囲の知識と豊富な経験が不可欠であることがご理解いただければ幸いである。

[受託研究部 藤原和雄]

7) 源 堅樹、稲垣定保：
R & D神戸製鋼技
報、Vol.38(1988)
No.4, p.51