

腐食センターの10年-2, 3の調査事例を中心にして

東京大学名誉教授 辻川 茂男

材料と環境誌の協会設立30周年特集号に掲載予定の記事“腐食センターの10年”を資料0として添付した。その中の表1に従来受託した主な調査研究をあげた。この中からいくつかの話題を以下にとり上げてみる。

表1. 従来受託した主な調査研究

No.	年	委託者	調査・研究課題
1	1997	—	海外事例に対する見解——鉄さびに残留した塩化物の炭素鋼腐食への影響
2	1998	—	農水・水道水用ステンレス鋼管の微生物腐食
3	1998	東京電力	南伊豆における送電線腐食の原因調査
4	1999	新潟地裁	引手金物・飾金物の材質鑑定
5	2000	Y市水道局	ステンレス鋼管の漏水原因
6	2001	浦和地裁	給湯施設における漏水原因鑑定
7	2001	損害保険協会	三宅島における金属屋根の損傷調査協力
8	2002	—	地域冷暖房系における亜鉛腐食調査
9	2002	—	立体自動倉庫消火配管の腐食
10	2002	千葉地裁	集塵機部品の破損原因鑑定
11	2002	日本鉄鋼連盟	海底パイプラインのカソード防食に関する調査
12	2003	東京電力など7社	高温純水中における低炭素ステンレス鋼 SCC のメカニズム研究

資料0(腐食センターの10年/腐食センター運営委員会)

1. ステンレス鋼

1.1 微生物腐食(資料1-1)

資料0の表1中No.2を資料1-1の3. 淡水での事例の項に紹介している。

ある1日内の限られた時間内でのサンプリング(鋼管・微生物)・調査(電位測定ほか)、それらの調査分析・培養同定、事後数カ月をかけての実施再現試験、を実施した。センターの小委員会と関係機関との協力により、原因の特定にかなりの成果をあげることができた。

同資料1-1の4. でのべたように、微生物腐食感受性をもつ河川水のリストを共用データとして公表してゆくことも予防の観点から有用であろう。

資料 1-1 (辻川：災害の研究, 32, 243 (2001) から抜粋)

3. 淡水での事例

工業用水配管におこった腐食事例を紹介する。大径の配管の単位長は炭素鋼のみでつくり溶接部を含めて厚さ 0.3mm の水道用エポキシ樹脂で端部以外の内面を工場で被覆する。単位毎の配管は現場での溶接でつながるが、このときも溶接後に人が管内に入って溶接部内面を同様に被覆して仕上げる。ところで人が入れない小径の管の場合は、Fig.2(略)に示すように、単位長毎の両端部 200mm 長さを 304 ステンレス鋼 (18Cr-9Ni) にしておき、現場溶接後の内面へのエポキシ樹脂被覆を省略する。この方法も広く施行され良好な実績を示してきたとのことであった。すなわち、以下にのべる事例はこのような 304 鋼がはじめて経験した腐食事例で、その主因を微生物腐食に求めうるものである。

この事例では、肉厚 6.5mm、直径 300mm の工業用水管に、Table3(略)に示すように通水後 1.5 年で水もれが発見された。貫通速度は $6.5\text{mm}/1.5\text{年}=4.3\text{mm}/\text{年}$ 以上となる。水もれ部を含めて管壁の一部を切り出してえた断面の光学顕微鏡写真を Photo 1, 2 に示す。管内面の溶接金属部 (Fig.2 の①) から侵食がはじまり (Photo 1 上) 溶接金属内に大きな空洞をつくっている (Photo 1 下) ほか、溶接金属から母材部へも侵食が伸びている (Photo2) 状況がわかる。これらは微生物腐食の特徴とよく合うものである。なお、304 鋼/エポキシ樹脂-のすきま部 (Fig.2 の②) にも腐食を認めることがあったが、貫通に至るような深い侵食は認められなかった。

1997 年 12 月 10 日通水を一時停止して管壁を切り開き、工業用水管内を調査した。

- a) 照合電極をそう入して管内壁としての 304 鋼の自然電位 ESP を測定し、最も貴な(高い)電位値として 300mV vs Ag/AgCl/sat·KCl(=252mV vs SCE=496mV vs SHE)をえた。

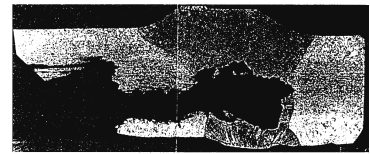
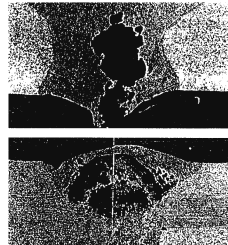


Photo 2 Cross section of corroded pipe to show

- b) 管内の水を分析した結果は、Table4(略)に示すように、 $\text{pH}7.87$ 、 Cl^- 濃度 57ppm であった。また $2.9 \times 10^3 \text{cells/mL}$ と多い鉄酸化細菌(IOB)が検出されたが、硫酸塩還元菌(SRB)は $6.7 \times 10 \text{cells/mL}$ と少なかった。酸化還元電位 Eh が 399mV vs SHE と比較的高かったため水中の SRB の活性は低かったものと考えられている。なお、同表には示していないが酢酸は検出されなかった。
- c) 溶接部上の堆積物は量的にかなり多かったので、管内水では検出されなかった特性値が堆積物では検出されることがあった。例えば堆積物(1)の NH_4^+ 、乳酸 (lactic acid) である。堆積物(1)は嫌気性であり、 NO_3^- より NH_4^+ が圧倒的に多く、SRB とその基質になる乳酸とが多量に検出されている。堆積物(2)は好気性であり、Eh が比較的高く、 $4.1 \times 10^2 \text{cells/mL}$ の酸性硫酸化細菌(SOB)も検出されている。この 2 例にみる堆積物間の大きな差も微生物の活動によりもたらされたと考えられている。

なお、酢酸を基質とするメタン生成菌は管内水、堆積物(1),(2)のいずれにも生息していなかった。Photo 1,2 のような腐食は以下のようにおこったと考えられる。

- a) 溶接部に水中懸濁物が堆積して「すきま」をつくる、
- b) このすきまで金属溶解がはじまると、その部分(局部アノード)内の液性は一般に当該金属の脱不動態化 $\text{pH}(\text{pH}_d)$ (304 鋼では $\text{pH}_d=2$) 以下になる。この状況は Table1(略)に示した IOB の活動に適した pH 条件に合うので、IOB は溶出してくる Fe^{2+} を基質として活発に活動する、
- c) IOB の活動、金属の溶出と pH 低下は相互に促進しあう関係にあるから、侵食は安定的に進行しうる、
- d) われわれは、酸性硫酸化細菌が、その至適 pH である 3 に調整された培養液中で 304 鋼試験片の人為的すきま(導線部すきま)にすきま腐食をおこすことを経験している⁹⁾。好気性の堆積物(2)で IOB とともに検出された酸性 SOB が本事例での腐食に関与した可能性は否定できない。

侵食部は、中性 pH の沖合液に通じながらもかなり閉塞した低 pH の空(液)間である。微生物の活動はその内部で進む。この特性によって、とくに管の外側への貫通部は針穴のように狭い。実際でのもれがしみ出る程度状況であるのに対応している。

1.2 すきま腐食?! (資料1-2)

資料0の表1中にNo.5としてあげた事例である。海水面上方部におこったステンレス鋼の孔あきであるが、準閉鎖状態下に泥状付着物の共存によって高い腐食速度に至った。水線から上方の幅広い水膜部をすきまと呼んだのは、酸素を除くイオン種の物質移動が制限される個所との意味である。

12月下旬まだ空の鋼管内に海水が流入する事故が発生し、管内は泥を含む海水で満たされた。翌年の正月明けに海水を排出する措置がとられたが、一部は残留した状態が、管内を洗浄し水封する6月まで続いたと想われる。漏水が発見されたのは9月初旬で、鋼管は316鋼製500A、その肉厚は6.0mmであった。実験室的再現試験の結果を資料1-2に示した。

- a) 相対湿度RHが45%では-150mV vs SCEまで発生するが、同90%では100mVでも発生しなかった、
- b) 海水を希釈しても[Cl⁻]=250ppmまで発生し(25°C, RH60%),
- c) 温度が15, 25, 35°Cと高温になるほど低電位まで発生し、かつ速度は大きいようであった。

低RHほど発生しやすいという上記a)の特徴は大気中発錆に一致する。またa)~c)を通じて没水部の鋼管に印加している電位の影響が当該部に確かに及んでいる事実は“孤立した発錆”現象ではないことを物語る。ここで、孔食電位 $V_{C,P}$ は425mV vs. SCE以上、すきま腐食電位 $E_{R,CREV}$ は-117mV以下であった。これに対して自然電位 E_{SP} は228mVであるから、腐食形態はすきま腐食と判断される。

現場で観察された侵食形は大きな半球状であったが、これは高い腐食速度と泥状付着物によるやや厚い水膜の存在とを反映したものであろう。

資料1-2 (上杉康治, ほか: 第47回材料と環境討論会講演集, p 393 (2000).)

2. 亜鉛

2.1 高圧空気に接する常温淡水中での電位逆転 (資料2.1-1)

消化設備配管では、水がほとんど消費されないまま永くとじ込められる状態におかれるため、溶存酸素濃度が低く抑えられる。そのため、用いられている亜鉛めっき鋼管の腐食が問題になることはないといわれることが多かった。また、近年の与圧作動方式では常時配管内にあるのは圧縮空気のみであり水は火災時にのみ流れるとされる。しかし、この場合でも圧縮空気に接する配管内面に少量でも残留水が共存する場合は早期に水漏れが発生している(資料2.1-1の文献1)。この種事例の多発に対処するため圧縮空気を圧縮窒素に替えようとする動きも耳にするほどである。

本件(資料0の表1のNo.9)のスプリンクラー設備は、与圧作動式には属さない従来型である。ただし、地上におかれたポンプにより加圧・揚水する方式で、かつ排水系につながらない行き止り縦管があったため、これら管の上方に高圧に圧縮された比較的大容量の空気かとじ込められていた。この状態でも腐食にともなう酸素消費により水面は上昇するが、その速度の低い(縦主管から)横管への分岐ねじ部において内面からの漏水が起った。

高濃度酸素に接した亜鉛めっき層は孔食をおこしたのみならず、その孔食が鋼地に及んで

もそれを防食することなく、むしろその腐食速度を加速した。すなわち、亜鉛と鋼との電位逆転が明確に現れたもので、従来 4 atm 以下であった圧力の影響（資料 2.1-1 の文献 2）を新たに 9atm で示したデータになった。

資料 2.1-1 (消火スプリンクラー配管…… 辻川, 佐々木: 第 50 回材料と環境討論会講演集, p 279 (2003).)

2.2 その他

a) 高層ビルへの水供給システムにおいて、落水・スチームハンマーなどの流動状況の異常が発生すると、passivation 型（厚膜型）金属に属する亜鉛をめっきした配管内面から亜鉛の腐食生成物を含む皮膜が大量に剥離して、腐食速度の増大・ストレーナ詰まり、あるいは大量の空気まき込みをひきおこす。これらが、地域冷暖系の被供給側（特定の需要家）に起こった場合、供給側・他需要家に影響が及ぶ。

この問題の解決には、情報融通・協調姿勢の改善とブースターポンプ・各種弁類等の設備制御技術の向上とが望まれる。

b) 三宅島における金属製屋根の損傷状況調査に協力した（資料 0 の表 1 中 No.7）。

これは、損害保険協会・地震再保険株式会社による三宅島地震保険共同調査の事前調査に際して、事前に同村の役場より指摘されていた、同村坪田地区三池において特に厳しい金属製屋根の損傷調査に同行を要請されたものである。

経年の古い青色系（フタル酸系アルキッド樹脂）塗膜を施した亜鉛めっき鋼板が、めっき亜鉛・鋼という金属態を失い、ほとんどが腐食生成物に変わって自身の全体形状を保てず、小片に破碎されあるいは落下していた。2000年9月4日の全島避難から2001年12月5日の本調査日までの1年3ヶ月の間に、亜鉛めっき（厚さ 20 μ m を想定）と鋼板（厚さ 1mm を想定）とを腐食しつくすのに、pH=3 で1年、あるいは pH=1 で2ヶ月弱という腐食環境条件が維持されたと推定した。

調査基地であった神津島で普通鋼以上にまで赤さびたステンレス橋を見て LCA ということばを思い浮かべた。同行した保険協会の方のお話しによると、火災保険制度では火災の発生や延焼の防止・抑制に有効な措置を保険料の低減により奨励しているとのことである。腐食保険制度もいつかにはできてほしい。

3 アルミニウム

3.1 南伊豆における送電線断線事故

1998年8月12日 伊豆半島南端に近い下田市大沢において東京電力(株)の66kV送電線(下賀茂線)に使用している電線が2条-1号線は17時17分、予備の2号線は19時08分に一破断した。

静岡県南伊豆町や下田市の計約1万戸が停電し、うち約4千戸は午後10時半ごろまでに復旧した(朝日新聞朝刊 98.8.13)が、全復旧には27時間を要した(同, 98.9.1)。

それぞれの号線は3条(上相, 中相, 下相)の鋼心アルミより線 ACSR (Aluminium Conductors

Steel Reinforced) 160mm² (アルミ線φ2.6, 30本の総断面積)より成り, 破断したのはいずれも最も地上に近い条(下相)である. 1号線の2条(上相と中相)は1994年1月に飛来物による損傷をうけたため更新されていたが, その他は1970年8月の建設以来約28年間使用されてきた.

県環境部は今年9月, 年度当初に決めた日程に従って, 切れた電線の真下にある産業廃棄物処理業者への立ち入り検査を実施, 昨年11月に同業者が自主調査したデータを求めたところ, 焼却炉から大気汚染防止法で定められた基準値(排気1m³当り700mg(430ppmV)のほぼ2倍の塩化水素が検出されていたことがわかった(東京新聞, 98.12.23).

断線個所は地上50mの高さで, その真下に高さ16mの煙突があり(読売新聞98.12.26), この産廃処理施設の焼却炉の煙突の先端と送電線との距離は約30mである(朝日新聞98.12.26).

東電が社団法人腐食防食協会(東京)に委託した調査結果によると, アルミ線に付着した塩化水素が雨水などに溶けて塩酸となってアルミ線を腐食させ, 本来はアルミ線を流れるべき電流が, 電気抵抗の高い鋼線に流れた. さらに鋼線やアルミ線のすき間に発生した水酸化アルミが熱発散を妨げたことから, 鋼線が500度以上の高温になり, 断線したとしている(朝日新聞, 98.12.26).

腐食センターは以下の構成の送電線腐食調査小委員会を設置した.

委員長: 辻川茂男(東大)

委員: 西村誠介(横国大), 世利修美(室蘭工大), 宮田恵守(NTT),
明石正恒(IHI), 樽井敏三(新日鉄)

オブザーバー: 尾崎敏範(日立電線), 西野祥晶(フジクラ), 菊池武彦(東電)

事務局: 山本一雄, 田尻勝紀

小委員会は3回の委員会(9月18日, 10月9日, 11月13日)での調査・審議を経て, 12月25日に報告書を東京電力(株)に提出した. Alの腐食速度は, 健全部で6.7μm/yであるのに対して, 破断部付近では0.24mm/yと推定できた. 付着物を水に溶かしてカチオン・アニオンの全量を分析し, 線間隙容積を満たした水中濃度において全アニオン当量から全カチオン当量を差しひいて求めたH⁺濃度からpH≈1を推定した. この値は酸性雨・酸性霧・温泉水のデータ(資料3.1-1)に照らして妥当と判断した.

腐食形態はCl⁻局部腐食でなく酸中均一腐食であると結論した. これには, EPMA分析が役立った. 腐食先端にClが集中する個所はごく一部にしかみられず, 一般の腐食先端では酸素Oのみを認めた. したがって, 腐食先端に泳動したのはCl⁻であっても, 溶出したAl³⁺は加水分解反応生成物Al(OH)₃におちつくので先端に残るのはOH⁻でそのOを検出したのであろう(資料3.1-2). すなわち, 上記の腐食速度0.24mm/yはpH=1のH(+Na)Cl中での均一腐食によると結論することができた. pH=1は平均5ppbのHClガスにより実現される.

資料 3.1-1 金属の腐食・防食 Q&A, 電気化学入門編, 丸善, p 167, p 168 (2002).

資料 3.1-2 金属の腐食・防食 Q&A, 電気化学入門編, 丸善, p 302 (2002).

3.2 微粒子-大気エアロゾルによる Al 薄膜回路の断線

厚さ $1.1\ \mu\text{m}$ の Al 薄膜回路が $0.3\text{--}1.0\ \mu\text{m/y}$ の平均速度で断線した。この回路をもつセンサは各社のメータに組込まれて使用されたが、外気との通気路、 $2\text{mm}\times(0.3\text{--}0.7)\text{mm}$ 、を 2ヶ所もつメータにおいてのみ事故が発生し、同様の通気路を 1ヶ所しかもたないメータでは発生しなかった。両者の違いは噴水試験での水浸入の有無に対応した。

腐食部の分析で、Al, S, O (XMA), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$ (FT-IR), NH_4^+ (SIMS) が検出された。文献調査によると

- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などの硫酸塩粒子は粒径 $0.1\text{--}2\ \mu\text{m}$ で微小粒子グループ大気エアロゾルに属する。海塩粒子は $2\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子グループに属する。
- 粒径 $1\ \mu\text{m}$ 未満の微粒子は標準的なビル空調系の濾過装置による除去が困難なため建物内へ侵入する特徴をもち、その主成分は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ である¹⁾。
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を飽和した水溶液の pH は約 4-5 である¹⁾。

断線事故の発生率は平均 0.08% であるが釧路で 6.7% と極めて高く、那覇では 0.03% と低い。釧路地方の夏に多発する霧は暖かい黒潮上にあった空気が南よりの風とともに北上し、冷たい親潮海流の上で冷やされてできる移流霧に属する²⁾。その凝結核の主成分は非海塩であることが分析されている³⁾ ので、海霧と呼ばれるものであっても $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などの硫酸塩主体のエアロゾルに相関を求めうる。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を $(1, 5)\times 10^{-2}\text{g/m}^2$ 付着させた Al の腐食速度は RH60% で $0.18\ \mu\text{m/y}$ 、RH70%、80% のときそれぞれ 0.33, $0.95\ \mu\text{m/y}$ である⁴⁾。ワイヤボンディングパッドに使われた Au による加速効果も加わったであろう。これらは、上記腐食速度を説明しうる。

これまでの付着物=海塩という固定観念は S しか検出されない事実にとまどった。しかし文献を調べていくうちに電子機器分野ではむしろ一般的な付着物 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ に出会い、本協会誌に掲載されていた速度データに依拠して定量的解釈にも到達することができた。これもまた学ぶことの多かった事例である。

1) R. E. Lobning, et al : J. Electrochem. Soc., 140, 1902 (1993).

2) 小倉義光 : 一般気象学第 2 版, 東京大学出版会, p 84, 103 (1999).

3) 光田寧 編著 : 気象のはなし I, 技報堂出版, p 90 (1988).

4) 大城戸忍, 石川雄一 : 材料と環境, 47, 476 (1998).

3.3 水系熱媒液における Al 合金の腐食

Al 合金 (6063, 5052) から成る棚板は、食品の凍結解除のため、その外面空間を真空に保ち、内部に水系熱媒液 (熱媒) を数 m/s の流速で循環させて $15\leftrightarrow 80^\circ\text{C}/48\text{h}$ の加熱サイクルを与える。

当初 旧熱媒 (100% プロピレングリコール) で約 10 年間稼動した後、棚板を更新し、また熱媒も別のものに改めて、再び稼動させたところ約 1 年後に熱媒のもれが発生した。棚板の厚さは 8mm であるから 1 年間の平均腐食速度は 8mm/y である。

この熱媒の原液は水分 40% 以下のプロピレングリコール (エチレングリコールより人体に対する安全性が高いとされる) 系で、30wt% 以上の原液濃度での使用が推奨されている。しかし、もれに至った熱媒は、原液 17%、pH は管理目標値 (50% 濃度で 7.5-9.5) を逸脱する

10.7まで上昇し、300mg/lのAlイオンを含んでいた。このpHでは上記腐食速度が十分ありうる(資料3.3-1)。

Al合金への侵食は局所的で半球状の凹みがいくつか重なった形をとっており、それぞれの凹み内面は極めて滑らかにみえた。上記の腐食速度の解釈ではOH消費型のアルカリ腐食を流速が維持あるいは加速したと考えた。滑らかな凹み内面は拡散律速に対応する。

シリケート SiO_3^{2-} はAlに対する優れたインヒビターであるが、わが国では使われないようである¹⁾。火山国であるわが国の水にはもともと十分であるためであろうか—それにしても琵琶湖など大きい湖の水のように欧米以下の水もあろう。

熱媒は自動車用—年間を通して使用されるLong Life Coolantとひと冬使用するAnti Freeze(不凍液)—のみならず、ヒートポンプ・アイススケートリング・床暖房等の熱ラインとして広く利用されている²⁾。自動車などと異なって汎用性の比較的せまい用途において、今後も相談が寄せられることとおもわれる。

1) 上村富士雄, 秋葉 繁: CALSONIC WORLD, VOL 4, 80 (1997).

2) 塩谷栄二: 第40回腐食防食討論会講演集, p 143 (1993).

資料3.3-1 金属の腐食・防食Q&A, 電気化学入門編, 丸善, p 319 (2002).

(2003年12月5日 腐食センター10周年記念講演会 配付資料は省略)

腐食センター10周年記念CD-ROM

記念講演会で来場者に配布する記念品です。ホームページを中心に構成しました。

内容: センターニュースNo.1~No.28(完全復刻版)

腐食記事・Q&Aデータベース

腐食センター10周年記念講演会配布資料等

(本ニュースの辻川講演資料も収録[一部削除])

希望者に実費(¥2000+送料¥250)で頒布します。事務局までemailまたはFaxでお申込下さい。

email: jim@corrosion-center.jp, Fax: 03-3815-1303 佐々木, 三浦まで。

もくじ	No. 028 2003年12月1日
腐食センター10周年を迎えて…………… 1	編集者: 明石正恒
腐食センター発足への道を振り返り, 今後を考える…………… 3	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)
腐食センターの10年-2, 3の調査事例を 中心にして…………… 6	電話: 03-3815-1302 Fax: 03-3815-1303 email: jim@corrosion-center.jp
	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。©腐食防食協会