マンガン酸化物の付着による SUS304 ステンレス鋼管の腐食*

廖 金孫**, 北條勝也**, 岡田 斎**, 屋良秀夫***

** 株式会社 栗本鐵工所

*** 琉球大学 工学部

Corrosion of SUS304 Stainless Steel Pipe Induced by Manganese Oxide Deposition*

Jinsun Liao**, Katsuya Hojo**, Hitoshi Okada** and Hideo Yara***

** Kurimoto, Ltd.

*** College of Engineering, University of the Ryukyus

In order to understand the corrosion phenomenon of a 304 type stainless steel pipe that was used in a water filtration plant, the water inside the pipe was analyzed, and the distribution of corrosion location, the shape of corrosion pit as well as the corrosion morphology were observed. Besides, the potential of the corroded pipe in fresh water was measured. It was found that crevice corrosion occurred not only near welds but also at base metal and the flange of the pipe, although the chloride ion concentration in the water was less than 30 ppm. Manganese oxide was observed on the inner surface of the pipe, which made the potential of the pipe higher than $E_{R, CREV}$ of 304 stainless steel, and thus induced the corrosion of the pipe. The manganese oxide was believed to result from oxidizing of Mn^{2+} in the water by chloric disinfectant. The shape of corrosion pit and its corrosion morphology in this investigation are similar to those observed at corrosion pit of MIC (microbiological induced corrosion) of stainless steels, which suggests that it is difficult to determine MIC from only the pitting shape and corrosion morphology.

Key word : stainless steel, localized corrosion, fresh water, manganese oxide, chloric disinfectant, microbiological induced corrosion

1. 緒 言

ミニマムメンテナンスを図るため、上水、工業・農業用水、河川水などのような淡水環境の施設にステンレス鋼を使用するケースが増加しつつある。これらの淡水環境の施設に用いるステンレス鋼は SUS304 がほとんどである。塩化物イオン濃度が数 ppm から数十 ppm までの常温淡水中では、本来、SUS304 ステンレス鋼は十分な耐食性を持っている。しかしながら、溶接施工不良^{1),2)}、強い冷間加工^{3),4)}等の製作中の不具合により、マイルドと言われる淡水環境においても、SUS304 ステンレス鋼が腐食され、設備の運営に支障を与えるような事象がしばしば発生している。このような腐食現象を防ぐため、低炭素ステンレス鋼の採用、溶接入熱量の管理、酸洗処理による溶接酸化スケールの除去等の措置が講じられている⁵⁾。

しかしながら、上記のような不具合がない SUS304 ステンレス鋼構造物においても、常温淡水中で腐食が発生することがある。その代表的な事例は、近年注目されているステンレス鋼の微生物腐食である⁶⁾⁻⁹⁾。また、微生物以外の原因でステンレス鋼が腐食される可能性もある。本報では、マンガン酸化物の付着による浄水場の SUS304 ステンレス鋼管の腐食事例を報告する。

2. 鋼管構造、使用環境および腐食状態

腐食が発生した SUS304 ステンレス鋼管の構造と外観を Fig.1 に示す。この鋼管の管胴部は板厚 5 mm の SUS304 ステンレス鋼を用いて、溶接にて製作されたもので、フランジは厚さ 22 mm の SUS304 ステンレス鋼の鍛造品である。A 側のフランジは、ねじ孔合わせのため、管胴部と固定していない自由な状態となっており、B 側のフランジは、隅肉溶接にて管胴部と一体化されている。

Fig. 1 Structural details and appearance of the corroded pipe.

* 第 50 回 材料と環境討論会 (沖縄, 2003 年) で発表

** 〒590-0977 堺市大浜西町 2-2 (2-2, Ohamanishimachi, Sakai, 590-0977 Japan)

*** 〒903-0213 沖縄県中頭郡西原町字千原 1 番地 (Sembaru 1, Nishihara, Nakagami-gun, Okinawa, 903-0213 Japan)

Fig. 2 Water purifying system and the location of the corroded pipe.

る。

腐食は管胴部の母材と溶接部近傍およびフランジ部に発生している。管胴部の円周溶接部近傍に発生した腐食は Fig. 1(b) に示すように、鋼管外面まで貫通し、漏水の原因となった。B 側のフランジの端部にはすきま腐食が発生していた (Fig. 1(c))。

また、Fig. 1(d) に示すように、鋼管内面は黒色の付着物に全面的に覆われており、その上に錆こぶが存在していた。黒色の付着物の厚さは約 2~3 mm であった。

腐食した鋼管の使用環境を Fig. 2 に示す。この鋼管は浄水施設の浄水池と調整池の間に設置されたもので、供用開始から漏水までの時間は数程度であった。本浄水施設では、一次処理後の原水に凝集剤注入、混和、沈殿、急速ろ過等のプロセスを通して水を浄化し、塩素殺菌剤の注入は急速ろ過後の水が浄水池に入る前に行っている。一次処理後の原水と調整池から出た浄水の水質分析結果を Table 1 に示す。マンガンと鉄イオンは原水中に微量に存在したが、浄水中には検出されなかった。

管胴部に対する放射線試験のポジ写真を Fig. 3 に示す。腐食発生箇所は管胴部の突合せ溶接部 (Butt Weld) 近傍に最も多かった。また、B 側のフランジと管胴部の隅肉溶接部 (Fillet Weld) には 4 箇所、溶接部とかなり離れた母材部には 1 箇所の腐食が観察された。

Fig. 3 中の母材部 (I)、突合せ溶接部 (II) および隅肉溶接部 (III) の腐食箇所に対応する鋼管内面の状況をそれぞれ Fig. 4(a), (b), (c) に示す。Fig. 4 に示しているのは、ワイヤブラッシュにより鋼管内面の付着物の除去作業を軽に行った後の腐食部の写真である。Fig. 4(a) と (b) からわかるように、このワイヤブラッシュによる付

Fig. 3 Radiographic examination result of the corroded pipe.

着物などの除去作業では鋼管内面一般部の黒色付着物および腐食発生部の錆こぶを完全に除去することができなかった。上記の各部位の腐食は、いずれも黒色付着物の下に発生したすきま腐食であると考えられる。但し、母材部のすきま腐食は進行せず、すきま中央部の腐食ピットは 1 mm 程度で、比較的浅かった。

(a) Pits at base metal

(b) Pits at butt weld

(c) Pits near fillet joint

Fig. 4 Appearance of corrosion pits.

Table 1 Analysis results of original and purified water.

Item	Original water			Purified water		
	Max.	Min.	Ave.	Max.	Min.	Ave.
Temperature (°C)	28.0	17.2	22.5	28.0	17.3	22.4
pH	7.4	6.7	6.9	7.7	7.1	7.4
Conductivity (μs/cm)	156	128	146	161	138	152
Cl ⁻ (ppm)	24.5	19.2	22.1	26.2	21.9	24.0
SO ₃ ²⁺ (ppm)	7.6	6.3	6.7	8.9	6.2	7.2
Mn ions (ppm)	.018	.009	.013	.000	.000	.000
Fe ions (ppm)	.075	.026	.046	.000	.000	.000

Fig. 5 Potentials of the pipe in fresh water.

Fig. 6 Comparison of potential of pipe with $E_{R,CREV}$ of SUS304 steel.

3. 浄水中自然電位 E_{SP} と腐食機構の考察

浄水中に腐食した鋼管を浸漬し、付着物に覆われている鋼管内面と付着物が無かったフランジ部の自然電位 E_{SP} を測定した。その時の浄水中における鋼管の自然電位の測定結果を Fig. 5 に示す。付着物が無かったフランジ部の自然電位は約 400 mV vs. SHE であることにに対して、付着物に覆われている鋼管内面の自然電位は高く、約 610 mV vs. SHE であった。なお、この鋼管内面自然電位の測定結果は、使用中の鋼管内面の自然電位より若干低かった可能性がある。これは、実際使用中の鋼管は、鋼管同士のフランジがシーリングゴムを介して、ボルト・ナットにて連結されているため、水と接触していた部分が少ないのに対して、回収した鋼管を用いて自然電位を測定した場合は、水と接触するフランジの面積が多いことから推測できる。

鋼管内面の自然電位 E_{SP} と SUS304 ステンレス鋼の腐食すきま再不動態化電位 ($E_{R,CREV}$) との比較を Fig. 6 に示す。鋼管内面の自然電位 E_{SP} は、守屋らが報告した 50°C での SUS304 の $E_{R,CREV}$ ¹⁰⁾ よりはるかに高いが、明石らの 20°C での $E_{R,CREV}$ ¹¹⁾ よりは若干低かった。ただし、実際の鋼管内面の自然電位が今回の測定値より若干高いことおよび、鋼管中の水温が 28°C であることなどを考慮すれば、鋼管内面の自然電位 E_{SP} はその温度における SUS304 の $E_{R,CREV}$ より高かったことが考えられる。

EDX による鋼管内面付着物の化学組成の分析結果を Fig. 7 に示す。同図より、鋼管内面に付着した黒色の物

Fig. 7 EDX analysis result of chemical compositions of the deposit inside the pipe.

質は主としてマンガンの酸化物であることが分かる。また、マンガンの 2 価イオン (Mn^{2+}) が水中に溶出することに対してマンガンの 4 価イオン (Mn^{4+}) は水中から析出することおよび、付着物が黒色であることから、鋼管内面の付着物の多くは二酸化マンガン (MnO_2) である可能性が高い。

浄水場の水中における二酸化マンガンの生成機構は以下のように考えられる。

すなわち、水中のマンガンは通常、 Mn^{2+} (重炭酸マンガン $Mn(HCO_3)_2$) として存在する。塩素と次亜塩素ナトリウムのような強酸化剤が存在する場合、 Mn^{2+} がゆっくりと酸化され、黒色の $MnO_2 \cdot H_2O$ が生成し、沈殿・付着する。この酸化反応は式 (1) に表すことができる。また、最初に生成した $MnO_2 \cdot H_2O$ は触媒として Mn^{2+} の酸化を促進させる。

急速ろ過システムを採用した浄水場では、二酸化マンガンの発生は昔から知られた現象である。

二酸化マンガン自体が強酸化剤であるため、二酸化マンガンが鋼管内面に付着すれば、鋼管内面の自然電位が上昇すると考えられる。また、4 価マンガンの生成によるステンレス鋼の自然電位の上昇は、微生物が関与した場合においても認められている^{6), 12)}。

以上より、今回の浄水施設に使用された SUS304 ステンレス鋼管の腐食は、原水中の微量な 2 価マンガンイオン (Mn^{2+}) が塩素殺菌剤により酸化され、 MnO_2 として析出し、鋼管内面に付着したため、鋼管の自然電位が上昇し、SUS304 鋼の腐食すきま再不動態化電位 $E_{R,CREV}$ を超えたことにより発生したと考えられる¹³⁾。

なお、本鋼管の腐食反応機構は以下のように推察する。

4. 腐食部の形態

鋼管内面の付着物と錆こぶを除去した後の腐食部表面状態の SEM 写真を Fig. 8 に示す。すきま腐食の表面によく見られる¹⁴⁾ 半球状の腐食ピットは、本鋼管内面の腐

Fig. 8 SEM morphology of corrosion pits on the inner surface of the pipe.

食部に多数存在した。これらの腐食ピットのほとんどは腐食が停止していたが、一部の腐食ピットは腐食がステンレス鋼の内部まで進行し、孔食状となっていた。

孔食状を呈した腐食部の断面形態を Fig. 9 に示す。孔食部の断面形状は Fig. 9(a) に示されるように、“壺状”であった。また、腐食孔内の形態を高倍率で観察すると、“断層状”の模様 (Fig. 9(b)) とスケルトン状の模様 (Fig. 9(c)) が認められた。この孔食は溶接部の熱影響部に発生したものである。

Fig. 10 に初期段階の孔食の断面形状と腐食孔内の形態を示す。初期段階の孔食内部ではファセット模様の形態が観察された。

フランジ部に発生したすきま腐食の SEM 写真を Fig. 11 に示す。高倍率で観察すれば、スケルトンの模様が認められる。

上述のように、マンガン酸化物の付着に起因した本鋼管の腐食部に、“壺状”の断面形状とスケルトン模様の腐食形態が観察された。このような断面形状と腐食形態は、ステンレス鋼の微生物腐食部によく観察されたため^{5)~8)}、微生物腐食の特徴と言われていた。しかし、本鋼管の上流側には殺菌剤が投入されていたため、本鋼管の腐食には微生物が関与していたとは考え難い。これらのことから、断面形状と腐食形態のみからの腐食原因の特定は困難であることがわかる。断面形状と腐食形態は、微生物腐食と一般孔食の場合では本質的な差異がないとの見解がすでに発表されている¹⁵⁾。

また、微生物腐食の事例は溶接部によく認められ、上記のスケルトン状の腐食形態は溶接部のフェライト又はオーステナイトの選択溶解の結果と言われている。しかし、本鋼管腐食部に対する調査では、スケルトン形態が溶接部のみではなく、組織のほとんどがオーステナイトの母材の腐食部にも観察された。母材腐食部に認められたスケルトン形態は、フェライト又はオーステナイトの選択溶解によるものとは考え難い。したがって、スケルトン状の腐食形態の形成メカニズムについては、より系統的な検討が必要であると思われる。

(a) Section of a corrosion cavity

(b) High magnification of “A” area

(c) High magnification of “B” area

Fig. 9 SEM morphology of a corrosion pit.

(a) Low magnification

(b) High magnification

Fig. 10 SEM morphology of an initial corrosion pit.

(a) Low magnification

(b) High magnification

Fig. 11 SEM morphology of the surface of pipe flange where crevice corrosion occurred.

5. ま と め

浄水場の配管として使用され、数年程度で腐食に起因した漏水が発生した SUS304 ステンレス鋼管の腐食状況、発生原因および腐食部形態などについて、詳細な調査・分析を行った。得られた結果をまとめると、以下のようである。

(1) 配管中に流れた水の水質がマイルドであるにも関わらず、鋼管の管胴部の母材と溶接部には多数のすきま腐食あるいは孔食、また、フランジ部には激しいすきま腐食が発生した。

(2) 腐食の発生は、浄水場の原水に含まれた微量な 2 価のマンガンイオン (Mn^{2+}) が亜塩素酸ナトリウム殺菌剤に酸化され、二酸化マンガンを析出し、鋼管の内面へ付着したことにより、鋼管の自然電位 E_{SP} が SUS304 ステンレス鋼の腐食すきま再動態化電位 $E_{\text{R, CREV}}$ 以上に上昇したためと考えられた。

(3) 鋼管の腐食部には、“壺状”の断面形状とスケルトン模様の腐食形態が観察された。このような断面形状と腐食形態は、ステンレス鋼の微生物腐食部によく認められ、微生物腐食の特徴と言われていたが、本観察結果から、断面形状と腐食形態のみから微生物腐食を特定することは困難であると分かった。

参 考 文 献

- 1) M. Tsutsui and T. Yamada, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **35**, 521 (1986).
- 2) S. Azuma, Maintenance, Feb. 1997, p.32.
- 3) S. Tsujikawa, Y. Ishihara and T. Shinohara, *Zairyo-to-Kankyo*, **42**, 20 (1993).
- 4) Y. Mukai, J. Oka and N. Shimamura, *Preprints of the National Meeting of J.W.S.*, **65**, 506 (1999).
- 5) I. Matsushima, *J. Jpn. Weld Soc.*, **61**, 144 (1992).
- 6) H. Sasaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 475 (1997).
- 7) Y. Kikuchi and F. Matsuda, *J. Jpn. Weld Soc.*, **64**, 85 (1995).
- 8) H. Miyuki and H. Amaya, Proc. 43rd Jpn Conf. Materials and Environments, p.253, JSCE (1996).
- 9) F. Kajiyama, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 326 (1997).
- 10) S. Moriya, H. Miyuki, K. Minami, R. Matsuhashi and K. Matsuoka, Proc. 49th Jpn. Conf. Materials and Environments, p.132, JSCE (2002).
- 11) M. Akashi, G. Nakayama and T. Fukuda, CORROSION/98 Conf., NACE International, Paper No. 158 (1998).
- 12) P. Linhardt, DECHEMA Monographs Vol.133 – VCH Verlagsgesellschaft, 77 (1996).
- 13) M. Akashi and S. Tsujikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 106 (1996).
- 14) T. Ogushi, *Zairyo-to-Kankyo*, **42**, 204 (1993).
- 15) H. Sasaki, Proc. JSCE Materials and Environments 2002, p.75, JSCE (2002).

(Manuscript received April 15, 2004;
in final form September 1, 2004)

要 旨

浄水場に用いた SUS304 ステンレス鋼管の腐食原因を究明するため、腐食発生箇所を調査し、鋼管中の水質と鋼管内面の付着物を分析した。また、浄水中における鋼管の自然電位を測定し、腐食部の形状と形態などを走査型電子顕微鏡にて詳細に観察した。腐食は管胴部の溶接部に多数観察されたが、管胴部の母材およびフランジ部にも発生した。これらの腐食のほとんどはすきま腐食であるが、一部はステンレス鋼の内部に進行し、孔食状を呈していた。鋼管中の水は、塩化物イオン濃度が 30 ppm 以下で比較的マイルドな水質であるが、亜塩素酸ナトリウム殺菌剤の注入により、原水中の微量な Mn^{2+} が酸化され、 MnO_2 として析出し、鋼管内面に付着した。 MnO_2 の鋼管内面への付着は、鋼管の自然電位を SUS304 の腐食すきま再動態化電位以上に上昇させたため、鋼管の腐食を引き起こしたと考えられる。また、今回の鋼管の腐食には微生物が関与していなかったが、微生物腐食部と同様な形態が観察された。この結果より、腐食部の形状と形態のみから微生物腐食を判断することが困難であると分かった。

キーワード ステンレス鋼、局部腐食、淡水環境、マンガ酸化物、塩素殺菌剤、微生物腐食