

北海道内温泉水による金属材料の腐食 — ステンレス鋼とチタンの溶接部での腐食挙動 —

飯野 潔, 赤沼 正信, 片山 直樹, 斎藤 隆之, 鈴木 隆広*

Study on Metal Corrosion by Hot-spring Water in Hokkaido

Kiyoshi IINO, Masanobu AKANUMA, Naoki KATAYAMA
Takayuki SAITO, Takahiro SUZUKI*

抄 録

北海道内の温泉水による金属材料の腐食を調査するため、ステンレス鋼およびチタンの溶接試験片を作製し、泉質の異なる道内4カ所の源泉で長期暴露（浸漬）試験を行ない、その腐食挙動を調査した。その結果、塩素イオン濃度が1000ppmを超える泉質では、SUS304やSUS316Lなどのステンレス鋼では耐食性が不十分であり、チタンを使わなければならないことがわかった。ほとんどの場合、YAGレーザー溶接試験片はTIG溶接試験片に比べ良い耐食性を示したが、二相ステンレス鋼については、レーザー溶接部に特異な孔食が観察され、専用溶接棒の使用等の対策が必要であることがわかった。

キーワード：ステンレス鋼, チタン, 温泉水, 腐食, 溶接

Abstract

To invest corrosion behavior of metal with hot-spring water in Hokkaido, a long-term exposure test with stainless steel and titanium into hot-spring water was performed. It is discussed that the influence of chloride ion concentration of hot-spring water upon pitting corrosion of stainless steels and the difference of corrosion behavior between TIG welded samples and YAG-laser welded samples. A criterion was suggested to employ proper material for designing hot-spring water equipment.

KEY-WORDS : stainless steel, titanium, hot-spring water, corrosion, welding

1. はじめに

観光のくにづくりを標榜する本道にとって、温泉は地域の重要な観光資源の一つである。さらに、近年は二酸化炭素削減や燃料価格高騰を背景に温泉の地熱・廃熱利用、すなわちエネルギー源としても再注目されている。しかし、温泉水は金属材料にとって過酷な腐食因子となる場合が多く、そのた

め熱交換器やろ過器等、金属材料が多用される機器では、維持管理コスト低減化のために、泉質に適合した材料選択と加工法の選択が非常に重要である。

当场では金属材料の腐食・防食に関して、年間数十件にもよる技術相談を受けている。その中でも、温泉水による金属材料の腐食に関する技術相談が最近多くなっている。温泉設備の腐食に関する技術相談の事例として、図1に温泉水貯

* 北海道立地質研究所

* Geological Survey of Hokkaido

事業名：一般試験研究

課題名：北海道内温泉水に対する金属材料の腐蝕特性と防食技術に関する研究



図1 温泉水貯湯タンクでの漏水発生事例

湯タンクの写真を示す。これは道央地域にある温泉地のホテルに設置されている SUS304 製の温泉水貯湯タンクであり、溶接部周辺から漏水が発生し、白い湯の花が析出している。ステンレス鋼は溶接を行うと Cr 欠乏層の生成による鋭敏化という現象が起こり、溶接部（熱影響部）の耐食性が低くなることが知られている。このタンクも温泉水により溶接部が腐食して貫通・漏水し、漏水部に温泉成分（湯の花）が析出したものと考えられる。

また図2に SUS316 ステンレス鋼製熱交換器パネルに発生した孔食の断面写真を示す。この熱交換器は道央地域にある日帰り型温泉施設に設置されたものであり、この施設では温泉水の熱を回収する給湯用として利用されていた。その後の調査で、この温泉では塩化物イオン (Cl⁻) の濃度が1500 ppm程度と比較的高いことが判明した。この事例の場合、高耐食性ステンレス鋼 SUS316 の使用であっても、泉質に対する材料選択が適切ではなかったと結論づけられた。

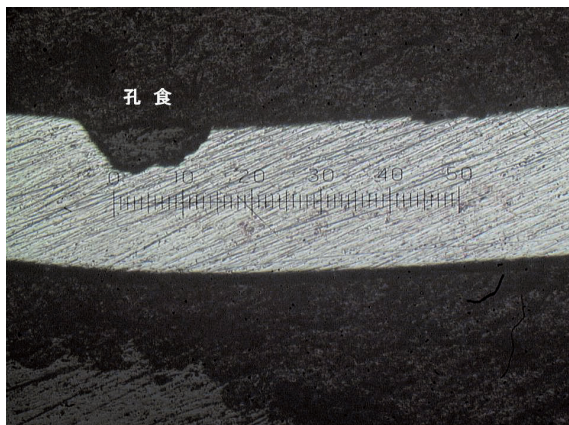


図2 温泉水により腐食した熱交換器パネルの断面

温泉水による金属材料の腐食に関しては、蔵王（山形）や草津（群馬）など特定の温泉地において、腐食減量測定や温泉水を用いた実験室での電気化学測定などが報告^{1~3)}されているが、温泉水の泉質と金属材料の腐食挙動との関係につい

ては系統的な研究が行われておらず、データの蓄積がなされていない。従って、ホテル・旅館等の温泉設備の設置に当たっては、設備業者が経験で材料選択を行っているのが現状である。このため、設置後に想定以上の腐食が起き、メンテナンスに多大なコストを費やしている場合が多く、また逆に、材料選択の指標がないために腐食性の低い泉質に対し不必要に高価な材料を選択してしまう場合もある。今後も温泉設備の腐食問題は道内観光業界にとって大きな負担になる可能性が高いことから、温泉水による金属材料の腐食に関する客観的なデータの蓄積が重要である。

本研究では、泉質の異なる北海道内4カ所の源泉地で各種金属材料の屋外暴露（浸漬）試験を行い、温泉水の泉質と金属の腐食挙動の関係を調べた。特に、ステンレス鋼とチタンに関しては溶接部の腐食挙動を詳細に調べた。

2. 実験方法

2.1 材料

供試材料には3種類のステンレス鋼（SUS304, SUS316L, SUS329J4L）とチタンを用いた。SUS329J4Lは二相ステンレス鋼であり、非常に耐食性の高い材料である。ステンレス鋼およびチタン試験片は寸法100×500×3mmの長方形で、中央部を長手方向に溶接している（図3）。溶接はTIG溶接とYAGレーザー溶接の2方法で行った。YAGレーザー溶接は、近年溶接の高品質化とコスト低減化技術として期待されており、以下のような特長がある；

- ①エネルギー密度が高いため、溶込みが深く（図4）、また熱影響部の少ない高品質の溶接が可能である。
- ②溶接作業のオートメーション化が容易であり、自動化・無人化によりランニングコストを低減できる。

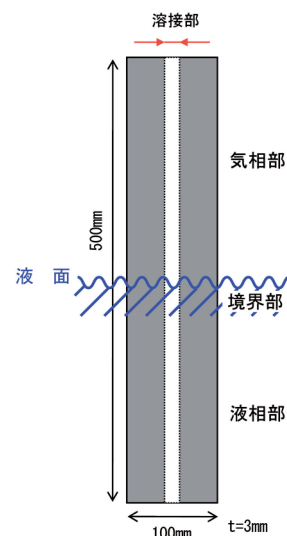


図3 ステンレス鋼およびチタン溶接試験片

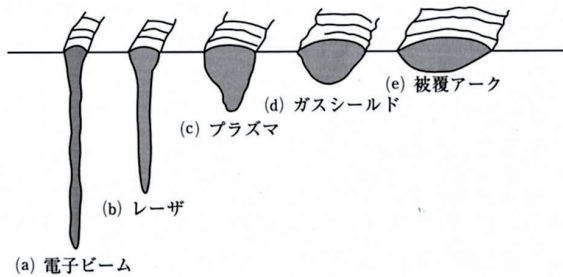


図4 各溶接法による溶込み深さの模式図
(TIG溶接はガスシールド溶接に相当する)

2.2 温泉水への暴露試験

表1に、暴露試験を行った源泉地（夕張、妹背牛、白滝、登別）での温泉水の分析値を示す。塩素イオン濃度の影響を調べるために選定した夕張、妹背牛および白滝では、pHはほぼ中性であるが塩素イオン濃度がそれぞれ約 10^5 ppm、 10^3 ppm、10ppm という順列で大きく異なる。一方、登別は硫酸イオンが多くpHが低いのが特徴で、強酸性温泉水による腐食挙動を調べるために選定した。

表1 浸漬試験を行った温泉水の水質

	夕張	妹背牛	白滝	登別
pH	7.1	6.8	6.7	2.6
Cl ⁻	12,300	686	21	101
SO ₄ ²⁻	—	—	12	528
HCO ₃ ²⁻	51	476	131	—
Na ⁺	5,760	525	42	114
Ca ⁺	1,870	21	12	66
Fe ²⁺	8	0.5	0.5	12
泉質	強塩化物泉	塩化物・炭酸水素塩泉	単純泉	酸性・含硫黄硫酸塩泉
温度(°C)	40	41	29	48

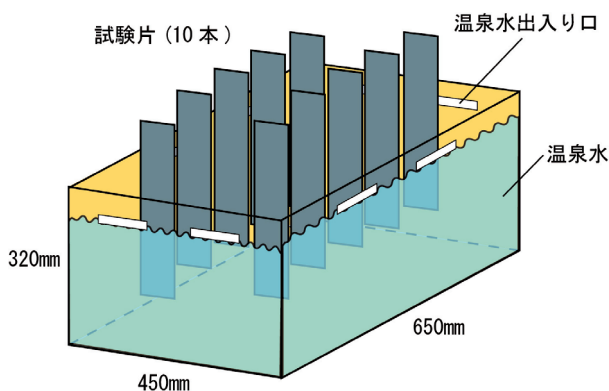


図5 浸漬試験の模式図

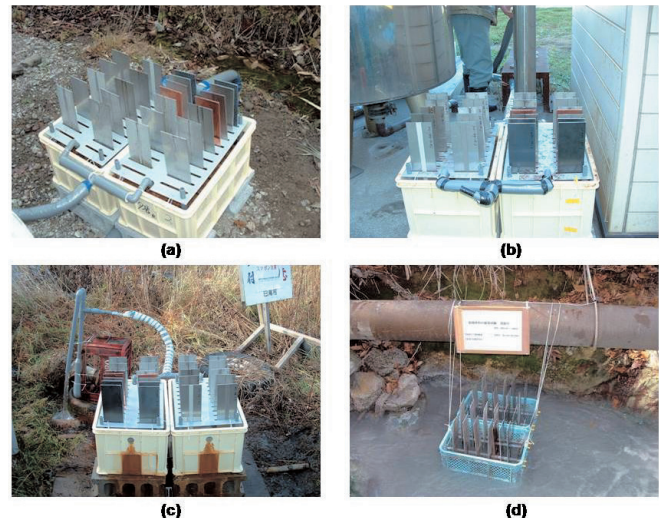


図6 各源泉地における浸漬試験
a) 夕張, b) 妹背牛, c) 白滝, d) 登別

暴露試験は、各源泉地において実験槽に引き込んだ温泉水中に、試験片長手方向の下半分を浸漬させて行った（図5）一定期間経過後に試験片の浸漬部（液相部）、大気露出部（気相部）および気液境界部（界面）の腐食状況を観察した。流入する温泉水は、登別以外の源泉では、約2L/minとなるように調節したが、登別の場合は、温泉水が川となって流出している流れの中に、実験槽ごと直接浸漬した（図6d）。

また、ステンレス鋼およびチタン以外に、構造材料として多用される、炭素鋼（SS400）、アルミニウム（A5052）および銅（C1220）についても、ステンレス鋼およびチタンの比較試料として浸漬を行い、観察・評価を行った。なお、炭素鋼、アルミニウムおよび銅については、溶接部のない平板である。

2.3 30%塩化カルシウム応力腐食割れ試験

実験室系における孔食と応力腐食割れ発生の促進試験として、30%塩化カルシウム応力腐食割れ試験（JIS G0576 B法）をステンレス鋼およびチタンについて行った。この試験

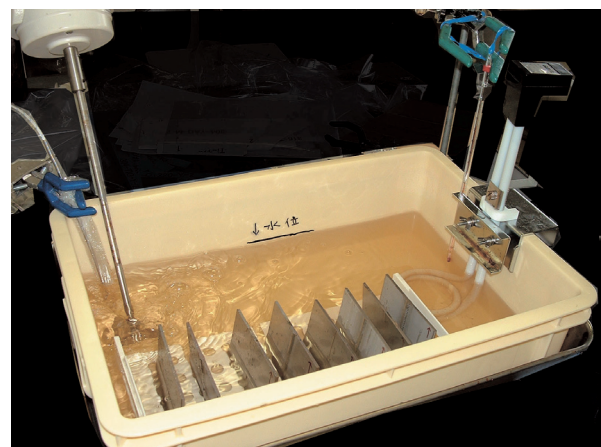


図7 応力腐食割れ試験

は、孔食と溶接内部応力による応力腐食割れ発生の可能性を調査するため、また発生の際の部位と形態を暴露試験片の場合と比較・検討するために実施した。屋外暴露試験片をワイヤーカット放電加工機で切断した試験片(100×100×3mm)を、上部半分は気相中に露出、下部は80℃の30wt%塩化カルシウム溶液中に浸漬し、100時間の浸漬後、孔食や応力腐食割れなど腐食の発生の有無を実体顕微鏡による観察と浸透探傷試験によって判定した。

3. 結果と考察

3.1 ステンレス鋼の溶接部での腐食挙動

表2に、ステンレス鋼およびチタンの1年間の温泉水暴露試験結果と実験室での30%塩化カルシウム応力腐食割れ試験結果を示す。溶接法の違いがステンレス鋼の腐食に与える影響に関して、SUS304とSUS316Lについては、暴露試験および応力腐食割れ試験、どちらにおいてもTIG溶接よりもYAGレーザー溶接の方が良いという結果が得られた。図8に示すように、TIG溶接に比べてYAGレーザー溶接は溶込みが深くて溶接部が狭く、熱影響部が少ないため、Cr欠乏層の影響が少なく、耐食性が低下しなかったためと考えられる。

図9に示すように、応力腐食割れは高濃度の塩素イオンが存在し、温度80℃以上の環境で発生する⁴⁾といわれている。

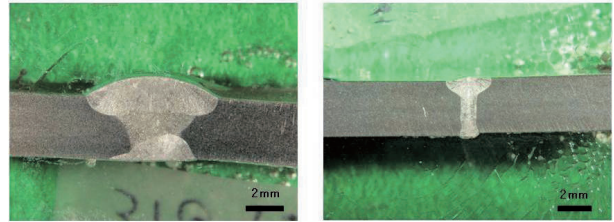


図8 SUS316Lステンレス鋼の溶接部断面 (左：TIG溶接、右：YAGレーザー溶接)

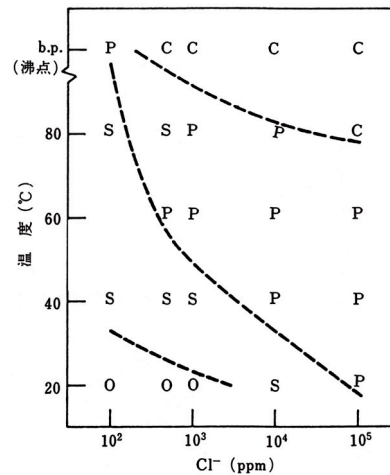


図9 SUS304ステンレス鋼の応力腐食割れ発生に及ぼす塩化物イオン濃度および温度の影響⁴⁾ (O：腐食なし、S：さび、P：孔食、C：応力腐食割れ)

表2 温泉水1年間暴露後のステンレス鋼およびチタン材の腐食状況 (溶接部・熱影響部を中心として観察した結果。網掛けは気相、界面、液相部すべてに腐食がなかったことを表す)

		SUS304		SUS316L		SUS329J4L		チタン	
		TIG	YAG	TIG	YAG	TIG	YAG	TIG	YAG
夕張 (10 ³ ppmCl)	気相	P	○	○	○	○	○	○	○
	界面	S,P	P	P	○	P	P*	○	○
	液相	○	○	○	○	○	○	○	○
妹背牛 (10 ³ ppmCl)	気相	P	○	○	○	○	○	○	○
	界面	S,P	P	○	○	○	P*	○	○
	液相	○	○	○	○	○	○	○	○
白滝 (10ppmCl)	気相	○	○	○	○	○	○	○	○
	界面	P	○	○	○	○	P*	○	○
	液相	○	○	○	○	○	P*	○	○
登別 (強酸性)	気相	P	P	○	○	○	○	○	○
	界面	×	×	P	P	P	P*	○	○
	液相	×	×	×	×	○	○	○	○
応力腐食割れ試験	気相	S,P	S,P	P	P	P	P*	○	○
	界面	S,P	S,P	P	P	P	P*	○	○
	液相	P	P	○	○	○	P*	○	○

○：腐食なし、×：全面腐食、P：孔食、P*：クラック状孔食、S：応力腐食割れ

しかし、図10に示すように、妹背牛温泉水のような比較的マイルド(温度50℃以下で塩素イオン濃度1000ppm未満)な環境においても、TIG溶接試料の気液境界部においては、応力腐食割れが発生する場合があることが今回の実験から明らかとなった。

二相ステンレス鋼SUS329J4Lは、どの泉質に対しても優

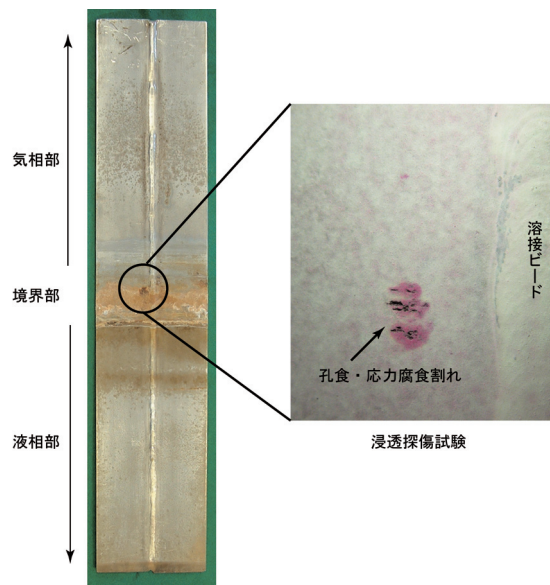


図10 妹背牛温泉水に1年間浸漬したステンレス鋼試料に発生した応力腐食割れ (SUS304・TIG溶接)

れた耐食性を示したが、気液境界部の溶接ビード部において孔食が認められる場合があり、特に YAG レーザー溶接試料では、孔食からクラックへと進展したと思われる特徴ある腐食が観察された (図11)。一方、溶接部断面 (図12) では結晶粒が粗大化してピッカース硬度が上昇 (Hv: 268→335) していた。二相ステンレス鋼は通常オーステナイト相とフェライト相の比が 1 : 1 になるように調製されるが、溶接等により加熱されるとフェライト相が増加して硬度が上昇し、また粒界における Cr 欠乏層の生成により、耐食性が急激に低下することが知られている (図13)⁵⁾。また、レーザー溶接の場合は、素材全体に与える熱影響は少ないものの急速な加熱と冷却のため溶接ビード部に大きな残留応力や欠陥 (ブロー

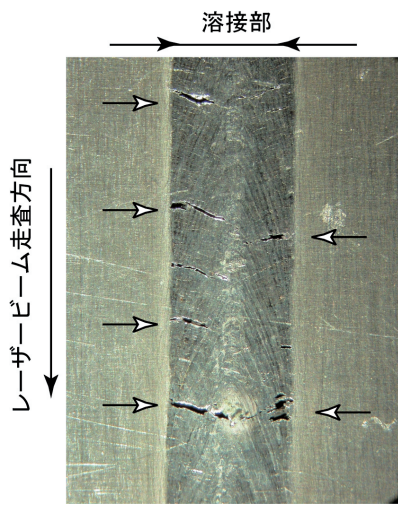


図11 二相ステンレス鋼SUS329J4LのYAGレーザー溶接部に発生した腐食

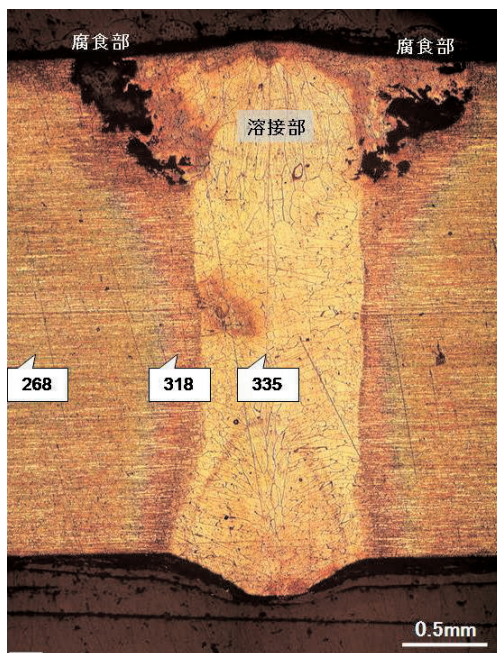


図12 SUS329J4Lステンレス鋼のYAGレーザー溶接部断面組織写真 (数値は左から母材, 境界部, 溶接部のマイクロピッカース硬度Hv)

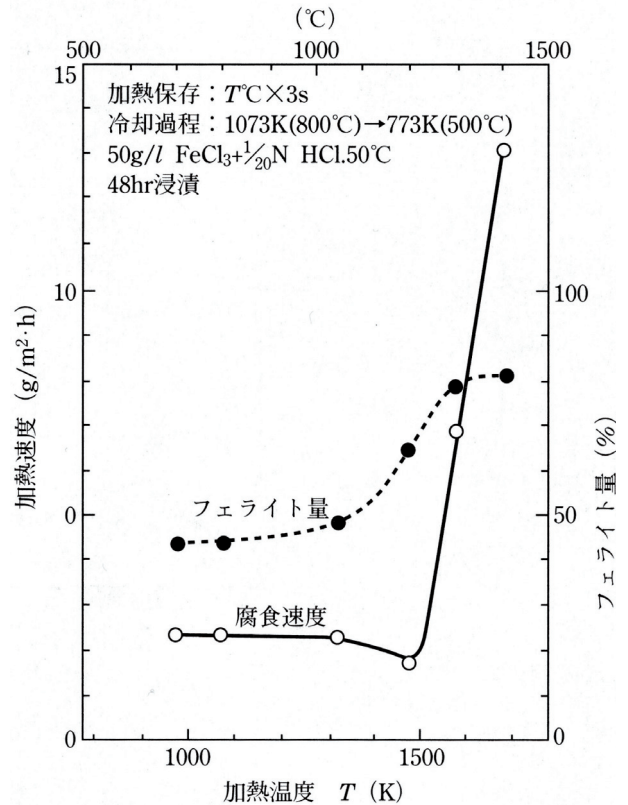


図13 二相ステンレス鋼の加熱によるフェライト量の増加とこれに伴う腐食速度の増加⁵⁾

ホール、微小クラック)が残る場合⁶⁾もあり、観察されたレーザー溶接のビード部における腐食は、これらの影響によるものと考えられる。

3.2 温泉水の泉質と金属腐食との関係

これまでの結果から、中性泉の場合、塩素イオン濃度の大小によって各種ステンレス鋼の腐食挙動が推定できることがわかった。従って、塩素イオン濃度の大小によって各種ステンレス鋼の使用の可否も判断できると言える。具体的には、温泉水中の塩素イオン濃度が数十ppm程度であればSUS304が使用可能である。しかし、塩素イオン濃度が数百ppm以上になるとSUS304の使用は避けるべきであり、SUS316Lの使用が適当である。また、このSUS316Lの使用可能範囲も1000ppm程度までであり、これ以上の塩素イオン濃度であればチタンを使うべきである。一方、強酸性の温泉水の場合は、高価でもチタンを使用せざるを得ない。

なお、温泉水中の他のイオン (Fe²⁺, Ca²⁺ 等) がステンレス鋼やチタンの腐食に及ぼす影響については、今後の研究の中でさらに検討を続けたい。

表3に、比較試料として用いた炭素鋼、アルミニウムおよび銅の1年間の温泉水暴露試験結果を示す。どの材料においても、強酸性である登別温泉水に対しては腐食速度が非常に速いことがわかった。

表3 温泉水1年間暴露後の炭素鋼、アルミニウムおよび銅材の腐食状況（数値は1年間の平均腐食速度）

		炭素鋼 (SS400)	アルミニウム (A5052)	銅 (C1220)
夕張 (10 ¹ ppmCl ⁻)	気相	× (赤錆)	○ (変色)	○ (変色)
	界面	× (錆瘤大)	× (斑点状)	× (緑青大)
	液相	× (減肉) 0.02 mm/y	P	× (減肉) 0.01 mm/y
妹背牛 (10 ¹ ppmCl ⁻)	気相	× (赤錆)	○ (変色)	○ (変色)
	界面	× (錆瘤中)	× (斑点状)	× (緑青中)
	液相	× (減肉) 0.015 mm/y	○	○ (変色)
白滝 (10ppmCl ⁻)	気相	× (赤錆)	○	○ (黒色化)
	界面	× (錆瘤小)	P	× (緑青小)
	液相	× (減肉) 0.07 mm/y	○	× (減肉) 0.005 mm/y
登別 (強酸性)	気相	× (一部残)	× (斑点状)	× (黒色化)
	界面	× (溶解)	× (孔食大)	× (緑青大)
	液相	× (溶解) 4.87 mm/y	× (減肉) 1.12 mm/y	× (減肉) 1.42 mm/y

○：腐食なし，×：全面腐食，P：孔食

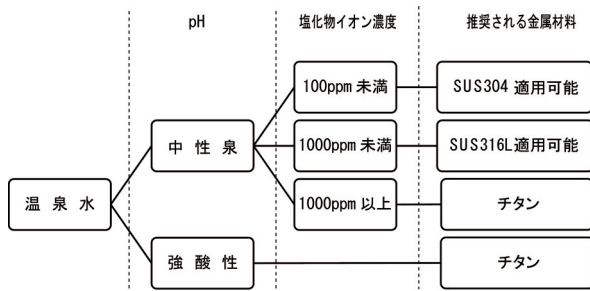


図14 温泉水の泉質に対して適切な材料を選択するための指標

4. まとめ

泉質の異なる温泉水に金属試験片を浸漬・暴露する試験を行った。特に、ステンレス鋼についてはTIG溶接およびYAGレーザー溶接を施した試験片を使用して、溶接法による影響を調べた。その結果、各泉質に対して適した金属材料を選定する際の指標となる基礎データが得られた。今回の研究をもとに、温泉水の泉質に対して適切な材料を選択するための指標を図14のように提案する。

また、TIG溶接と比較してYAGレーザー溶接の優位性(耐食性の向上)が明らかとなったが、二相ステンレス鋼にレーザー溶接を適用する場合には、溶接部の腐食に注意が必要であることがわかった。

謝辞

本研究を進めるに当たり、たくさんの方々のご協力を頂きました。北海道大学の大家俊明教授・上田幹人準教授には、研究全般にわたってご助言を頂きました。北海道立衛生研究所様には温泉水の分析でご指導とご協力を頂きました。環境

省、遠軽町、妹背牛町、夕張市、登別市様には、源泉地における暴露試験実施でご協力を頂きました。新日本製鐵株式会社様には、二相ステンレス鋼の素材提供でご協力を頂きました。株式会社産鋼スチール様には、試験片の溶接でご協力を頂きました。北海道溶射工業会様には、試験片作製でご協力を頂きました。社団法人日本チタン協会様には、チタンに関する技術資料の提供を頂きました。心より感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 大野 茂：チタン・ジルコニウム, 35(4), (1987) p212
- 2) 中山 元：第42回腐食防食討論会講演集,(1995) p 415
- 3) 中田潮雄：材料と環境討論会講演集, (1999) p17
- 4) J. E. Truman, Corros. Sci., 17, (1977) p737.
- 5) 小川忠雄：溶接学会誌, 57(2), (1988) p92
- 6) 西本和俊：溶接学会誌, 68(6), (1999) p458