

# SUS 304 製スタッドボルトの応力腐食割れ事例 技術報告

溝口 茂\*・山本 一雄\*<sup>2</sup>・山田 昌寿\*<sup>3</sup>

## Stress Corrosion Cracking of SUS 304 Stud-Bolt

Shigeru MIZOGUCHI, Kazuo YAMAMOTO and Masahisa YAMADA

### Synopsis:

The heat insulating material, fixed by several hundreds of SUS304 stud-bolts to the roof of a heating furnace, fell down. Extensive inspections of the damaged parts revealed that the accident resulted from the chloride stress corrosion cracking (SCC) of the stud-bolts.

It was inferred that this SCC was caused by cooling brine which had accidentally leaked out from the skid-pipe and had soaked into the interface between the stud-bolts and the heat insulating material.

The countermeasures to avoid the recurrence of the accident due to SCC were proposed as follows;

- 1) the use of SUS316S stud-bolts
- 2) the prevention of the brine-leak from the skid-pipe
- 3) the use of chloride-free heat insulating material.

**Key words:** chloride stress corrosion cracking; stud-bolt; heating furnace; heat insulating material; skid-pipe; cooling brine; SUS304; SUS316S.

## 1. 緒 言

近年、省エネルギーや重量軽減および建設工期の短縮等の大幅なコストメリットの観点から、加熱炉にも耐火れんがに換えて断熱材が適用されつつある。ところで、加熱炉内は高温のために、断熱材を固定するスタッドボルトは、耐熱性および溶接性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼が用いられていたが、当初湿食 (Wet corrosion) が問題になるとは予測されていなかった。

ところが、鋼片加熱炉において、その天井断熱材を固定していた SUS 304 製スタッドボルト (以下ボルト) が、応力腐食割れ (SCC) によって大量折損する事故が生じた。

本報告は、同種の事故を防止する観点すなわち加熱炉への断熱材の適用が今後ともふえつづけることを考慮し、その問題点を排除する立場からボルトの折損原因と対策を検討したものである。

## 2. 供試材の履歴

### 2.1 事故の概要

鋼片加熱炉は装入側から予熱帯→加熱帯→均熱帯に区分され、その雰囲気温度は 600°C~1 300°C にわたる。ボルトの折損は、炉温が相対的に低い予熱帯 (600°C~800°C) で発生した。

すなわち、Fig. 1 に示すように、スキッドパイプの

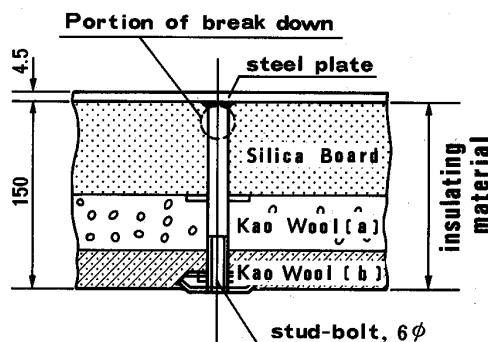


Fig. 1. Arrangement of stud-bolt.

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 2 月 26 日受付 (Received Feb. 26, 1987)

\* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yahatahigashi-ku Kitakyushu 805)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)新事業開発企画部 (現: 日鉄防蝕(株)) (New Business Development & Planning Division, Nippon Steel Corp., Now, Nittetsu Corrosion Prevention Co., Ltd.)

\*<sup>3</sup> 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

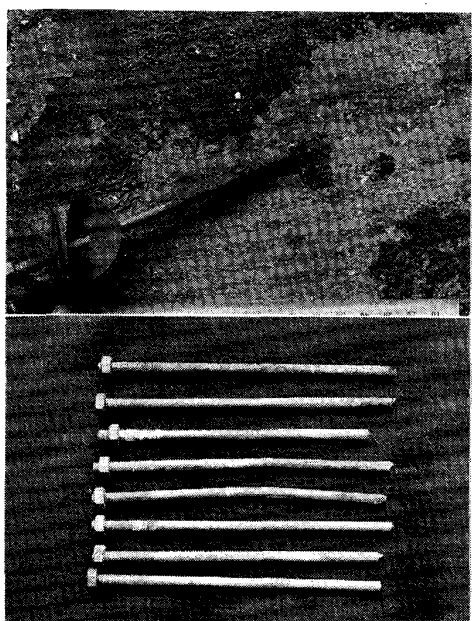


Photo. 1. Appearance of the failed stud-bolts.

配置された炉床から高さ 2 m の天井鉄皮 (SS 41-4.5 mm 厚, 以下鉄皮と略) に抵抗溶接で植え付けられ, 鉄皮側からシリカボード, カオウール (a), カオウール (b) 三層の断熱材を固定している SUS 304 製スタッドボルトが, 稼働 3 年後に数百本折損して約 20 m<sup>2</sup> の断熱材が落下した. なお, 鉄皮温度は 60°C 以上で, 燃焼ガスの理論露点は 58°C である. したがって, 炉温が低下した場合には, 鉄皮・ボルト/断熱材界面に結露する可能性がある. また, 加熱炉の操業履歴で特徴的なことは, 稼働開始から 6 か月後にスキッドパイプの損傷により, 冷却海水の漏洩事故を起こしていたことである. 海水漏洩は, 予熱帯~加熱帯にかけてのスキッドパイプの 2 箇所から生じたが, 加熱炉の能力低下が小さかつたため, その後 5 日間は海水漏洩状態で連続操業が行われた. 漏れた海水は高温蒸気となつて加熱炉内にたまり, 煙突から炉外に排出された. この間, 当然のことながらその一部は天井断熱材に吸収されている. なお, スキッドパイプの補修は, 加熱炉停止・冷却 (3 日) 後に行い, 天井断熱材は原状のまま使用を継続されていた.

## 2・2 折損ボルトの外観

Photo. 1 に示すように, ボルトは鉄皮との付け根近傍から折損しており, ボルトおよび鉄皮の表面には赤錆

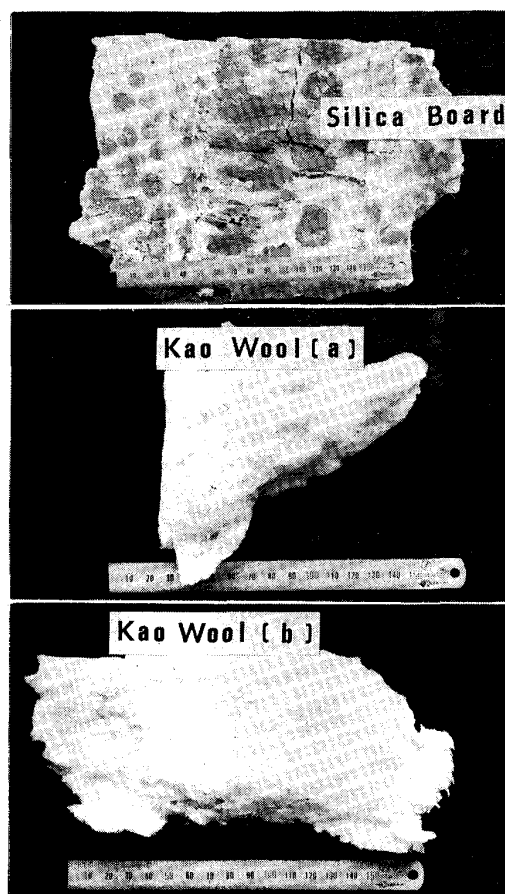


Photo. 2. Appearance of the heat insulating materials after accident.

が発生していた. また Photo. 2 に示すように, 鉄皮と接していた内層断熱材 (シリカボード) には錆色が転写されていた (写真で黒く見える部分), これらの事実は, 鉄皮/シリカボード, ボルト/シリカボードのそれぞれの界面が湿潤状態になつていたことを示唆する.

## 3. 調査結果

### 3・1 ボルトの製造履歴

ボルトは, 冷間線引加工→固溶化処理→ねじ転造によつて製造されたものであつた. Photo. 3 は, 事故品と同一ロッドの未使用ボルトを同一条件で抵抗溶接したものの付け根近傍のマイクロ組織であるが, 正常なオーステナイト組織を呈している. また, Table 1 に折損したボルトの成分分析結果を示すが, いずれの成分も SUS 304 の規格内にある. したがって, ボルトの折損はその

Table 1. Chemical composition of SUS 304 stud-bolt (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
Stud-bolt	0.064	0.48	1.28	0.038	0.002	8.70	18.40	0.02
SUS 304 spec.	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	8.00~10.50	18.00~20.00	—

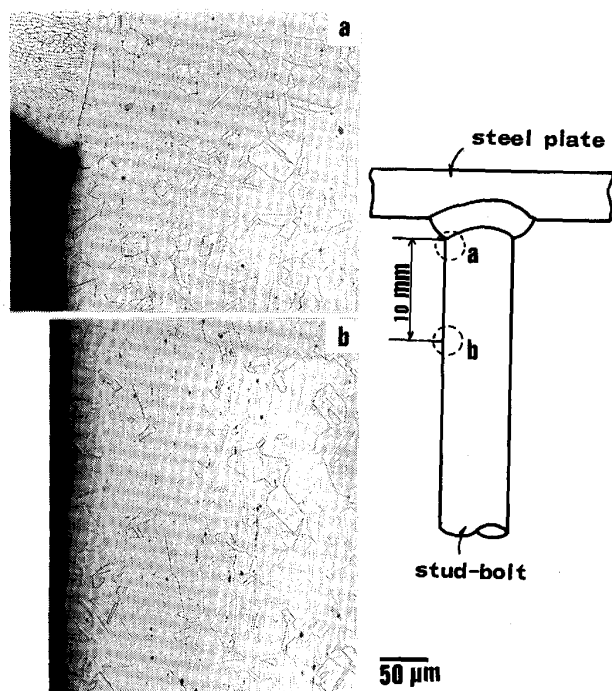


Photo. 3. Microstructure of longitudinal section of SUS304 stud-bolt before use.

製造履歴に起因したものとは考えられない。

### 3.2 ボルトのマイクロ組織

以下に示す(A)~(C)の3種類の供試ボルトのマイクロ組織観察結果を Photo. 4~Photo. 7 に示す。

- (A)見掛け上健全-わら色のテンパーカラー発生材
- (B)付け根から折損-わら色のテンパーカラー発生材
- (C)付け根から折損-黒褐色のスケール(錆)発生材

(1)供試ボルト(A):見掛け上は健全でも付け根近傍外表面には、ボルト/シリカボード界面で生じたすきま腐食によると考えられる浅い食孔が発生していた。この食孔底部には SCC の初期段階と思われる、ボルト軸方向にほぼ直角な微小き裂が認められた。なお、ボルトの母材および熱影響部ともに正常なオーステナイト組織であることから、炭化物析出下限域といわれる  $400^{\circ}\text{C}$  以上に昇温した形跡はないと判断できる (Photo. 4)。

(2)供試ボルト(B):外表面(食孔底部)から、ボルトの軸方向に  $45^{\circ}\sim 90^{\circ}$  の傾きをもった貫粒き裂が多数発生し、内部に伝ば・枝分かたれている。このようなき裂形態はオーステナイトステンレス鋼の塩化物による SCC によく見掛けられる。

き裂はボルトの付け根から長さ方向約 30 mm の範囲内に発生しているが、この部分は正常なオーステナイト組織である。したがって、この場合もボルトは  $400^{\circ}\text{C}$

以上に昇温していないと判断できる (Photo. 5)。

(3)供試ボルト(C):き裂はボルト軸方向にほぼ直角に、外表面(食孔底部)から発生しており、供試ボルト(B)と同じく貫粒型である。特徴的なのは、ボルトの全長にわたって粒界炭化物が析出していることである。したがって、このボルトは  $400^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$  の粒界炭化物析出温度域の高温側(黒褐色のスケール生成から判断)に昇温したものと推定される。ただし、ボルトの昇温は断熱材の脱落后に生じたものと考えられるから、き裂発生時のボルト温度は  $400^{\circ}\text{C}$  以下であったと考えるのが妥当であろう (Photo. 6, Photo. 7)。

### 3.3 断面硬さ測定によるボルト負荷応力の推定

マイクロ組織を観察した供試ボルトについて縦断面表層の HV 硬さを測定し、ボルトの負荷応力(歪み)を推定した。比較のため未使用ボルトについても測定した。

(1) Fig. 2 に示すように、微小き裂が認められた供試ボルト(A)および折損・粒界炭化物未析出の供試ボルト(B)の HV 硬さは 170~230 の範囲にあり、未使用ボルトの HV 硬さ 160~190 に比較して  $\Delta\text{HV}$  10~40 高くなっている。これは稼働中の負荷応力が原因で、ボルトに一種の加工硬化が生じたものと推定される。この場合の負荷応力は、断熱材を支持するために生じる軸方向の引張応力(設計応力  $\approx 0.07 \text{ kgf/mm}^2$ )であるが、これはボルトに加工硬化を生じさせるほど大きくない。したがって、操業中にボルトに発生する高い応力源を考えなければならない。この応力源としては、操業中の加熱炉の振動→断熱材およびボルトの横(左右)ゆれ→ボルト付け根近傍に曲げ応力発生が考えられる。

(2) 供試ボルト(A)~(C)と未使用ボルトの HV 硬さの差から、稼働中のボルトにどの程度の歪みが生じていたかを、既存データより定量評価を試みた。すなわち、Fig. 3<sup>1)</sup> に示す硬度と冷間加工率の関係から、 $\Delta\text{HV}$  10~40 に相当する歪み(冷間加工率)は 1%~4% と推定した (Fig. 2 と Fig. 3 では試料が異なるため絶対値の比較はさけ、 $\Delta\text{HV}$  の値で評価した)。

(3) 供試ボルト(C)の HV 硬さは 160~180 で、未使用ボルトとほぼ等しい。これは、ボルトが粒界炭化物析出温度域の高温側に昇温したため、一種の応力除去焼なまし(SR)が施されて、負荷応力による加工硬化が消滅したものと考えられる。

### 3.4 腐食生成物(錆)の分析

#### 3.4.1 溶出成分の分析

ボルトの折損部近傍から採取した錆、鉄皮の錆および3種類の断熱材のそれぞれ一定量を純水(200 ml,  $35^{\circ}\text{C}$ )に入れ、攪拌→ろ過後にろ液に含まれる溶出成分を分析

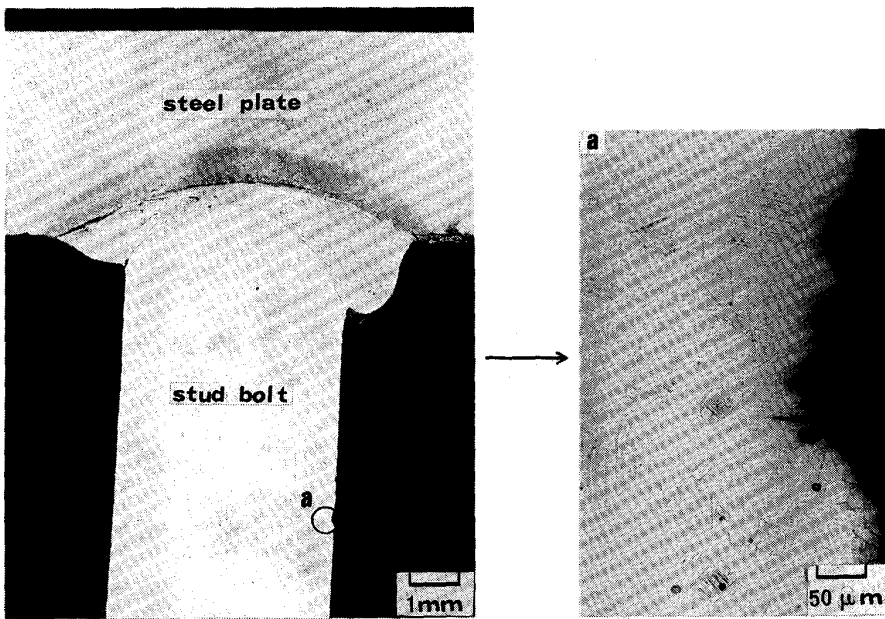


Photo. 4. Micrographs of longitudinal section and selected area of pitting corrosion for the SUS304 stud-bolt (Sample; A).

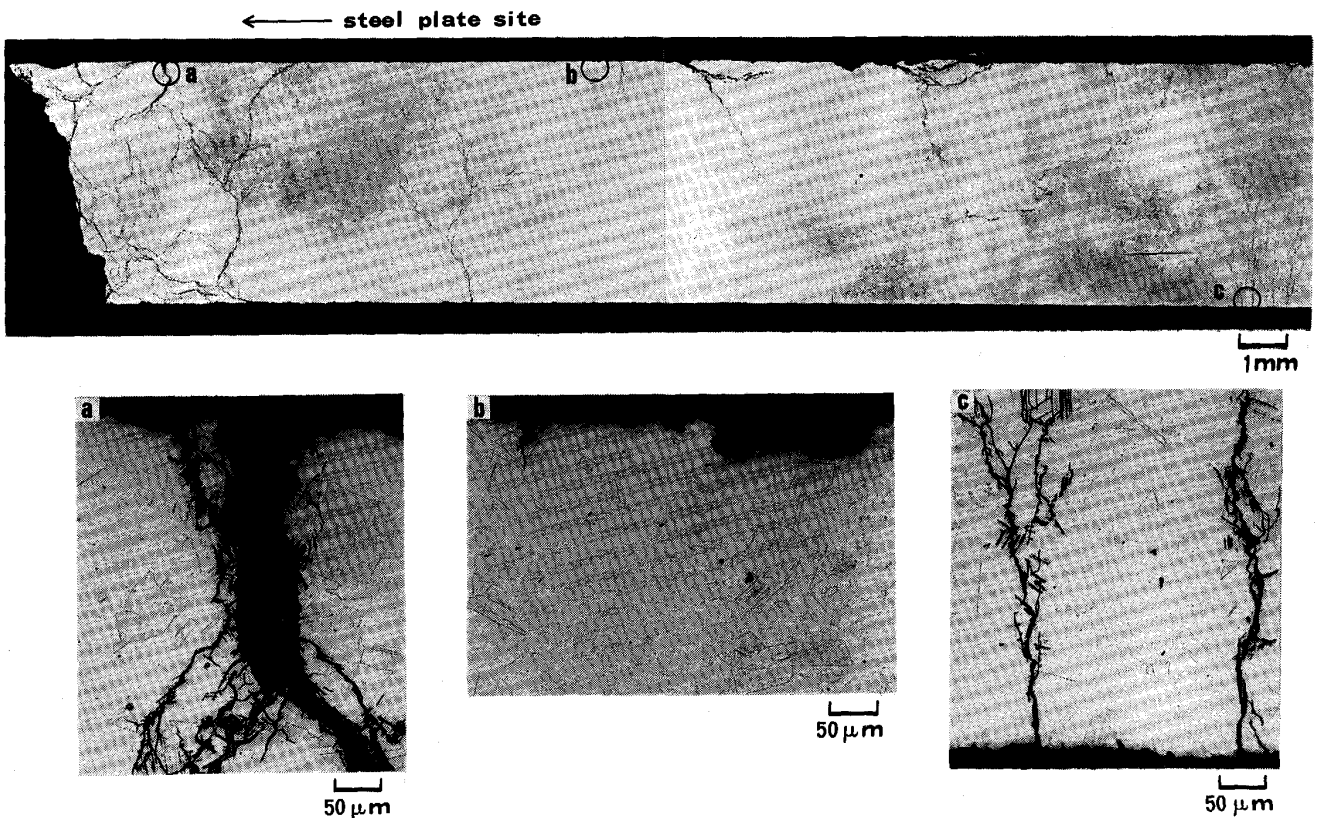


Photo. 5. Micrographs of longitudinal section and selected areas of SCC initiation for the SUS304 stud-bolt (Sample; B).

した。その結果を Table 2 に示す (ppm 表示は錆および断熱材に対するもの)。

(1) 鉄皮の錆からは 150 ppm, 鉄皮と接触していた断熱材 (シリカボード) からは 400 ppm の塩素イオン ( $\text{Cl}^-$ ) がそれぞれ検出された。未使用のシリカボード

には 35 ppm の  $\text{Cl}^-$  の存在を確認していることから、鉄皮/シリカボード界面では 4~10 倍の  $\text{Cl}^-$  濃縮があることになる。この  $\text{Cl}^-$  がシリカボードからの濃縮か、あるいはスキッドパイプからの漏洩海水によるものか、その判断は後述する。

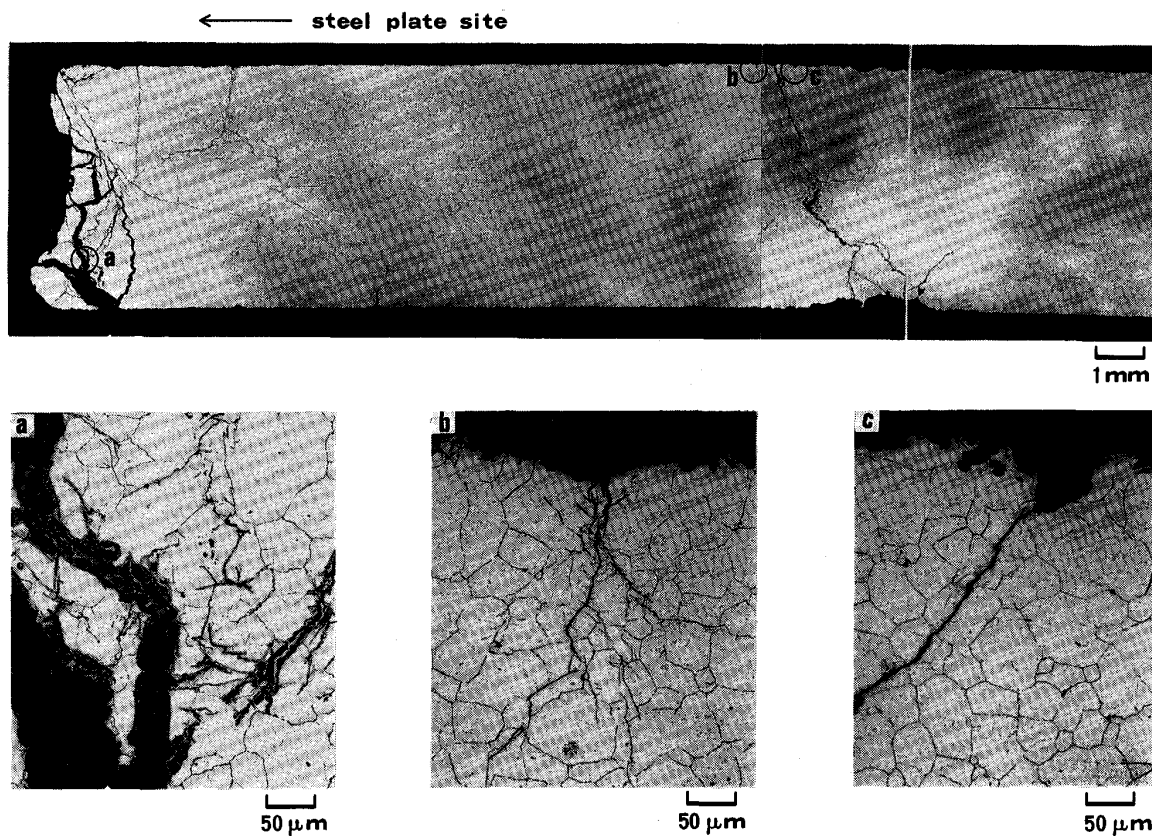


Photo. 6. Micrographs of longitudinal section and selected areas of SCC initiation for the SUS304 stud-bolt (Sample; C).

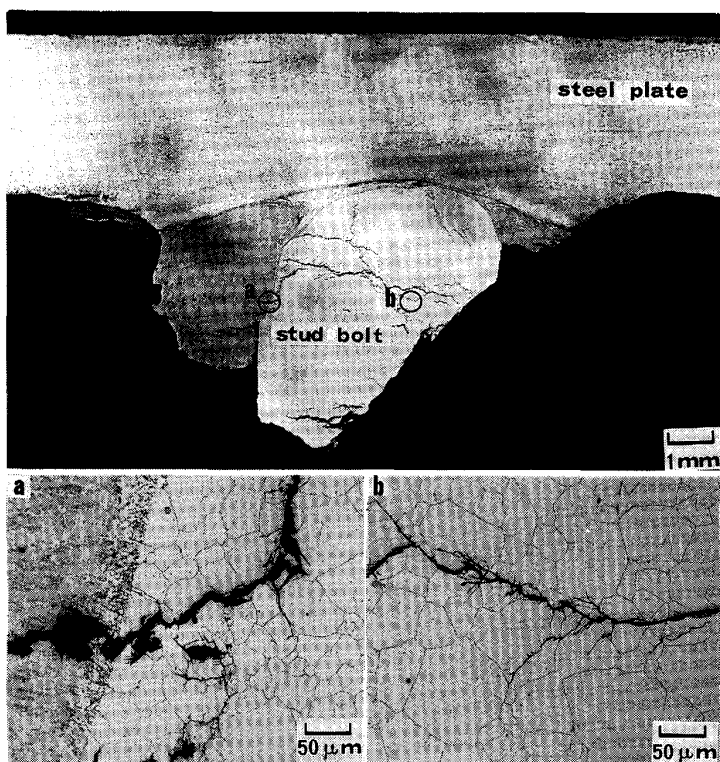


Photo. 7. Micrographs of longitudinal section and selected areas of SCC propagation for the SUS304 stud-bolt (Sample; C).

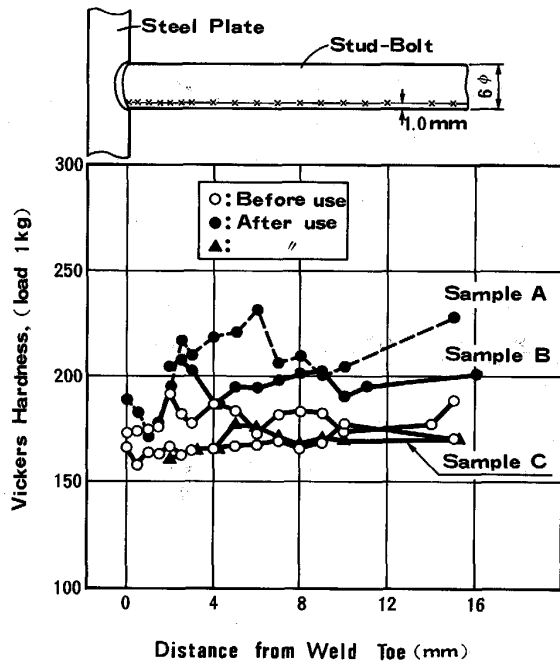


Fig. 2. Vickers hardness of stud-bolts along longitudinal section.

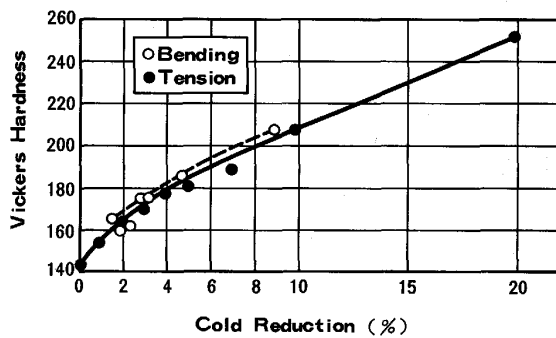


Fig. 3. Relation between vickers hardness and cold reduction of SUS 304.

なお、中間断熱材(カオウル(a))および外層断熱材(カオウル(b))からは溶出  $\text{Cl}^-$  は検出されなかった。

(2)折損ボルトの錆からは 40 ppm の  $\text{Cl}^-$  が検出され、溶出水の pH はほぼ中性を示した。このことは、ボルト/シリカボード界面が  $\text{Cl}^-$  を含む中性湿潤状態にあり、界面ではすきま腐食(孔食)と SCC が容易に起こり得る環境であったことを示唆する。

#### 3.4.2 X線回折結果

溶出成分分析に用いたものと同一の錆について X線回折を行った結果を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。

(1)ボルトおよび鉄皮の錆の主成分は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と同定されたが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は室温~570°C の乾食でも生成することが知られている<sup>2)</sup> ため、同定されたものが湿食で生じたものかどうか区別できない。

Table 2. Chemical analysis of ions dissolved with pure water from rust and heat insulating materials.

Sample		$\text{Cl}^-$ (ppm)	$\text{SO}_4^{2-}$ (ppm)	$\text{Na}^+$ (ppm)	T.Fe (ppm)	pH
Insulating material	Silica board	400	1 000	—	—	—
	Kao wool [a]	0	1 000	—	—	—
	Kao wool [b]	0	2 800	—	—	—
Rust of stud-bolt		40	0	0	0	6.5
Rust of steel plate		150	0	0	110	6.8

ところで、 $\alpha\text{-FeOOH}$  は約 470 K で、 $\beta\text{-FeOOH}$  は約 570 K で脱水して  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  になることが知られている<sup>3)</sup>。したがって、当該錆の主成分として同定した  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は鉄皮・ボルト/シリカボードの界面が湿潤状態の時に生成したオキシ水酸化鉄が、ボルトの折損→断熱材脱落による昇温によつて生じた結果とも考えられる。

なお、鉄皮・ボルト/シリカボードの界面で湿食を生じる要因としては、燃焼ガス中の水分や加熱炉休止時の結露および前述したスキッドパイプからの漏洩海水が考えられる。

## 4. 考 察

(1)ボルトの折損は、鉄皮との溶接付け根から長さ方向約 30 mm 範囲の、外表面(食孔)からのき裂発生が原因であった。外表面から発生したき裂は内部に伝ばし、無数の微細き裂に枝分かれしている。調査したボルトはいずれも貫粒型き裂であった。このような形態のき裂は、通常塩化物による SCC によつて生じると考えられる。

SCC に影響する環境因子としては、(イ)引張応力(残留応力あるいは負荷応力)、(ロ) $\text{Cl}^-$  濃度、(ハ)温度、(ニ)pH などがあり、引張応力は大きいほど、 $\text{Cl}^-$  は多いほど、温度は 40°C~150°C<sup>4)</sup>、pH は 6~7<sup>4)</sup> の範囲で生じやすいといわれている。当該ボルトの推定使用環境は第3章の調査結果から Table 3 のようになり(結露水のような微小水溶液存在下では  $\text{Cl}^-$  は高く、pH はやや低くなる可能性がある)、 $\text{Cl}^-$  濃度、温度、pH のいずれもが、ボルトに SCC を生じやすい環境にある。またボルトに発生する推定歪み量 1%~4% は、SCC を容易に発生させる応力域に相当する。

なお、ボルトの折損箇所が付け根部~30 mm の範囲に集中しているのは、鉄皮の結露水が、鉄皮・ボルト/シリカボード界面に滞留しやすいことに加えて、加熱炉振動(横ゆれ)にともなうボルト付け根近傍での曲げ応力発生が考えられることは第3章でのべたとおりである。

(2)ボルトの表面不働態皮膜を破壊し、孔食→SCC を誘起したと考えられる  $\text{Cl}^-$  の侵入経路としては、ス



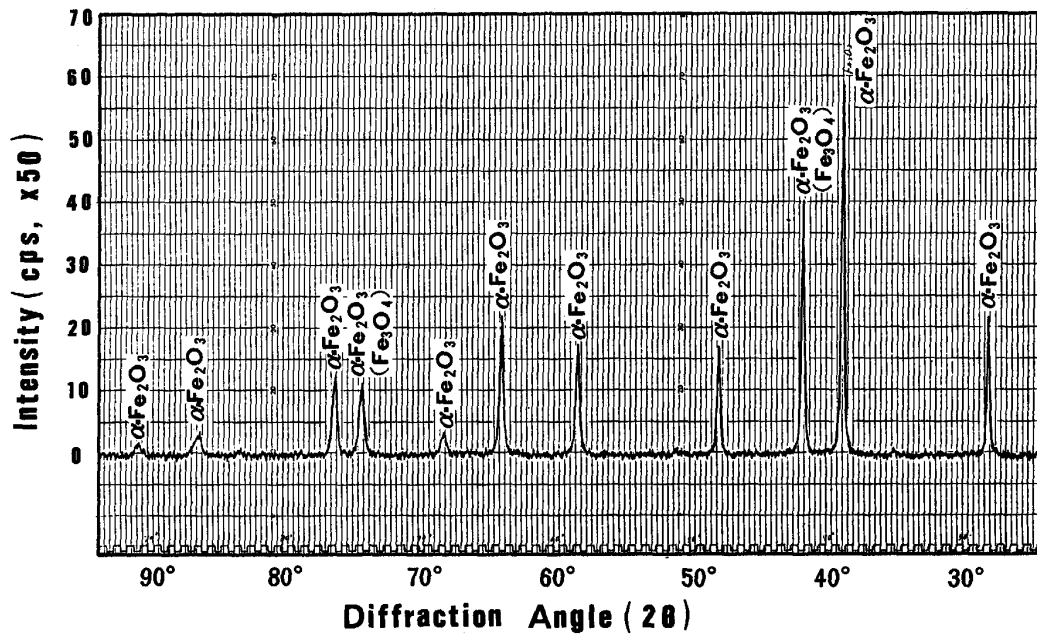


Fig. 4. X-Ray diffraction pattern and analysis of rust formed on the surface of stud-bolt.

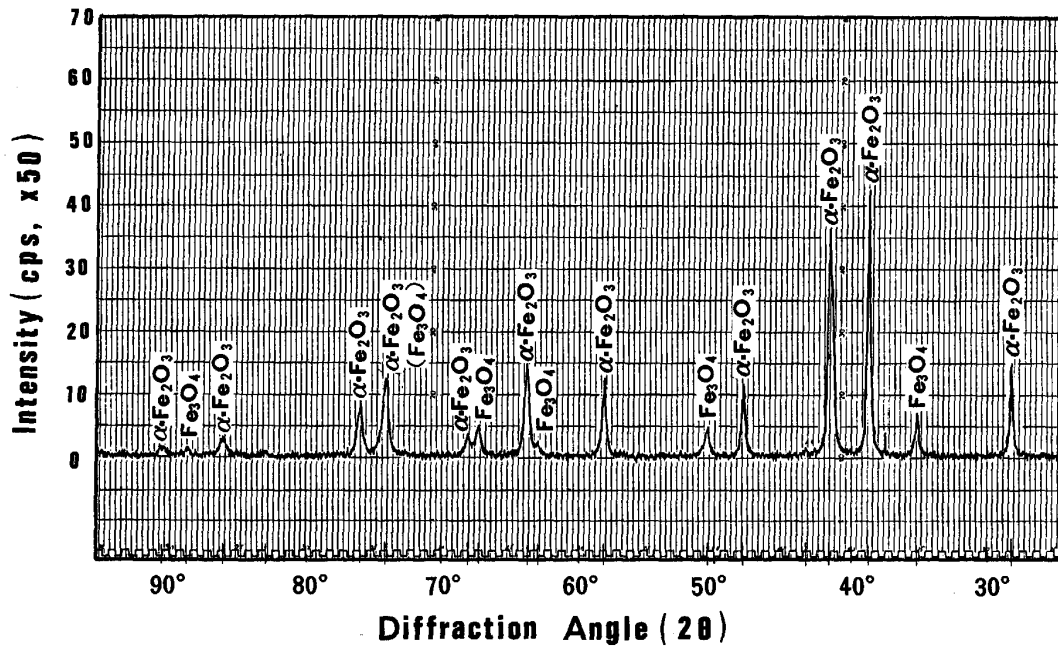


Fig. 5. X-Ray diffraction pattern and analysis of rust formed on the surface of steel plate.

キッドパイプからの漏洩海水およびシリカボードに含まれている  $\text{Cl}^-$  の両者があることは前述した。しかし、シリカボードを使用した他の加熱炉では、3年以上経過後もボルトの SCC は生じていない。したがって、今回発生したボルトの SCC は、スキッドパイプからの漏洩海水による可能性が高い。なお、ボルトの折損が海水漏洩から 2.5 年後に生じていることから、漏洩海水の残留塩素が鉄皮の結露のたびに濃縮を起し、そのつど SCC が進行したものと推定される。

(3) SS 41 の鉄皮と SUS 304 のボルトの溶接接合は、湿潤環境では鉄皮がアノード、ボルトがカソードとなる異種金属接触腐食を生じる可能性がある。しかし、当該加熱炉のボルト/鉄皮の面積比はおよそ  $7/100$  ( $25 \text{ 本}/\text{m}^2$ ) であり、鉄皮面積が著しく大きいため、アノードとなる鉄皮の腐食促進は小さいと考えられる。

一方、カソードとなるボルトは腐食抑制効果にあずかるはずであるが、実際には孔食および SCC が発生している。このことは、鉄皮/ボルト間に接触腐食電流が流

Table 3. Working conditions of SUS 304 stud-bolt.

Strain (%)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	Temperature (°C)	pH
1~4	40~400	60~400	6.5~6.8

れにくい状態, すなわち湿潤環境とはいいながら, 回路抵抗の極めて大きい薄い水膜あるいは水蒸気膜による濡れ環境であつたと推定される。

## 5. 結 論

鋼片加熱炉天井断熱材を固定していた SUS 304 製スタッドボルトが大量折損した原因を検討し, 以下の結論を得た。

(1) SUS 304 製スタッドボルトの折損は, 加熱炉スキッドパイプからの漏洩海水が, 鉄皮・ボルト/シリカボード界面に侵入したために生じた SCC によるものである。これは, 最近問題視されている断熱保温材下のオーステナイトステンレス鋼に生じる外面応力腐食割れ<sup>5)6)</sup> (External Stress Corrosion Cracking=ESCC) と同種のもつと判断される。

なお, シリカボードからの Cl<sup>-</sup> 侵入も否定できない。

(2) 同種の事故防止対策としては, 環境への Cl<sup>-</sup> 侵入を防ぐこと, すなわちスキッドパイプの漏水防止のための保守管理徹底と Cl<sup>-</sup> を含有しない断熱材を使用すること, および材料側の対策としては SCC を生じにくい鋼種を適用することである。貫粒型の SCC 抵抗<sup>7)</sup> は, SUS 304 < SUS 316 < SUS 310S ≪ SUS 430, 15/18Cr-12/15Ni-3/5Si 系オーステナイトステンレス鋼, の順となり, 当該環境では炉寿命 (約 10 年) および溶接性を考慮して SUS 310S を推奨した。

## 文 献

- 1) ステンレス鋼技術データ集, 新日本製鉄(株), p. 46 (私信)
- 2) 金属防蝕技術便覧 (日本学術振興会編) (昭和 50 年 6 月), p. 353
- 3) 三沢俊平: 電気化学, 54 (1986), p. 392
- 4) ASTM, STP-264 (1960)
- 5) 竹本幹雄, 篠原孝順: 腐食防食 85' (1985 年 5 月), p. 201
- 6) 中原正大, 高橋 克: 腐食防食 85' (1985 年 5 月), p. 217
- 7) 阿部征三郎: 第 28 回腐食防食討論会予稿集 (1981) p. 78