

(討15)耐海水鋼の局部腐食挙動

日本鋼管(株) 技術研究所 ○玉田明宏, 金指元計
西村隆行, 松島 巖

1. 序論。

海水中で使用される鋼材の寿命は局部腐食の大きさによって決められることが多いので、耐海水鋼は平均腐食度と共に耐局部腐食性を備えなければならない。現状をみると、0.6~1%Cr系の耐海水鋼の局部腐食の程度は普通鋼とほぼ変わらない⁽²⁾が、たとえば2%以上のCr系では、他の合金元素との組み合わせによっては耐食性を増すと局部腐食も増すという現象はしばしば見受けられる。そこで、耐海水鋼の開発の上では局部腐食が生じにくいように成分系の配慮がいろいろなされている。しかし、ステンレス鋼と異なり、普通鋼や低合金鋼においては、局部腐食の形態、生成機構、それに及ぼす合金元素及び諸因子(錆、生物、ミルスケール、汚染、通気差など)の影響について、十分に解明されていない。そこで本報では、この局部腐食現象を解明するために、特に局部腐食を生じやすい成分系も加えて、人工海水、実海水中における局部腐食の発生と成長の過程を外観観察、光学顕微鏡及び走査電顕による観察により調査し、また、長期間腐食した鋼における局部腐食の特徴を調査し、それらの結果をもとに、局部腐食の機構について考察を行なった。

2. 試験材および試験方法。

表1に示す化学組成の鋼について、以下に示す実験・調査を行なった。

- (1) 房総半島先端の海中および空気吹き込みASTM人工海水(pH8.2)中に100×150×5mmの切削仕上げ試片を数シリーズ、1年間にわたって浸漬し、腐食表面の経時変化と局部腐食の進行状況の調査を行なった。

表1. 試験材の化学成分(wt.%) (P.S<0.015%)

No	O	Si	Mn	Cu	Cr	Al	Ni	Mo	System
40E	0.13	0.49	0.35	0.05	4.00	0.72	0.73	0.20	4Cr-Al-Ni
20A	0.08	0.32	0.75	0.35	1.93	0.68	0.10	-	2Cr-Al-Cu
20E	0.06	0.36	0.87	0.38	2.05	0.83	0.97	-	2Cr-Al-Cu-Ni
SM	0.14	0.41	1.18	-	-	-	-	-	-

- (2) 10×10mmの面積を有する試片を樹脂に埋め込み、パフ研磨仕上げ後、空気開放3%食塩水に下向きに、

数シリーズ、30日間浸漬し、除錆後の試片の表面を光学顕微鏡、走査電顕により観察した。

- (3) 京浜港海中に0.5~5年間浸漬した100×150×5mmの試片⁽³⁾について、局部腐食の特徴とその経時変化について調査を行なった。

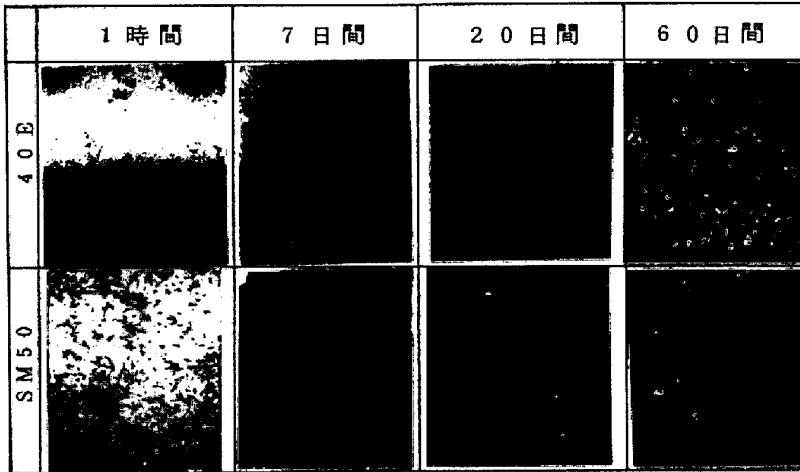
3. 試験結果。

3-1) 腐食の初期における鋼表面の変化。

実海水における40E, SM50の腐食表面の経時変化を写真1に示す。浸漬後1時間で、どの鋼も試片全面にわたって微細な褐色点錆が発生するが、その径は4Cr系の40Eでは0.3mm, SM50では1mmと差がある。5時間になると、この点錆はSM50では3mm径に成長するが、40Eでは1部は1mm径となり、大部分は成長せず黒色化している。また点錆以外の部分は、40Eでは薄い黄色の皮膜が形成されているが、SMでは青黒色である。

次に1日~7日間では、点錆がさらに大きくなり、SM50では集合して「褐色錆集落」の形成が始まって表面のかなりの面積を占めるようになるが、40Eではまだごくわずかである。一方、それ以外の「不侵食」部は、40Eでは黄色の固着皮膜となりその中の初期の点錆は成長を停止しているが、SM50では依然青黒色で初期の点錆もかなり成長している。さらに20~60日になると褐色錆集落の面積が一層大きくなり、SM50

写真1. 腐食の初期における表面の経時変化 (実海水)



では表面のほぼ全域が褐色錆付着部となる。そして40Eの褐色錆は比較的タイトであるがSMのそれはルーズであり、また、40Eの不侵食部の皮膜はかなり厚くなっている。これが180~365日になると、どの鋼も表面は褐色錆に全面を覆われ、この錆層はしだいに厚くなり、1年で数mmとなり、貝、海草などの付着が著しい。一方、人工海水中でもほぼ同様な挙動であるが錆付着部の成長、全面錆に覆われる時期が実海水中より早い。なお、実海水、人工海水中とも、20Aは40Eと、20EはSM50とほぼ同様な挙動を示している。

3-2) 腐食の初期における局部腐食の進行。

上に述べた腐食開始直後における鋼表面の変化に対応する地鉄の侵食状況に関して、3%食塩水中で2~42時間腐食した表面の光学顕微鏡(X400)、走査電顕(X1000~3000)観察によれば、まず2~7時間では、写真2に示すように介在物、粒界、パーライトなどからピットが発生(20E-1, 40E-1)し、その周囲にリング状の不侵食部とその外輪に錆の沈積が見られる。さらに、この不侵食部も錆で覆われ(SM-1)、その下では不侵食リング部の侵食と外輪部の侵食の拡大(20A-1)や、ピットが数個結合してそれを中心に侵食集落の形成がみられる(20E-2, 3)ほか、ピット周辺にair formed oxideも比較的早期に還元されている(SM-2)。次に42時間になると、ピットがさらに成長し、写真3に示すようにピットの横方向への成長(SM-3)や侵食ゾーンにおけるピットの深化(20E-4)が見られる。

次に、20日経過後の鋼表面における錆の付着状況と地鉄の侵食状況を対比させて写真4に示すが、先に述べた「褐色錆集落」の下は侵食されており(以下マクロアノードと呼ぶ)、「不侵食部」はほぼ光沢地(以下マクロカソードと呼ぶ)を示している。またこの対応は60日経過後でも認められる。そして光学顕微鏡、走査電顕観察によれば、写真5に示すように、マクロアノード域におけるエッチピット、方位性溶解などの侵食パターン(40E-2, 20E-5, 20A-2, 3)やマクロカソード域における小ピットの発生(20A-4)が認められるが、さらにマクロアノードに隣接するマクロカソード域では粒界、パーライトの選択腐食が見られる(20E-6)。

3-3) 長期の腐食における鋼表面と局部腐食の変化。

写真2. ピットの発生と成長 (2~7時間, 食塩水)

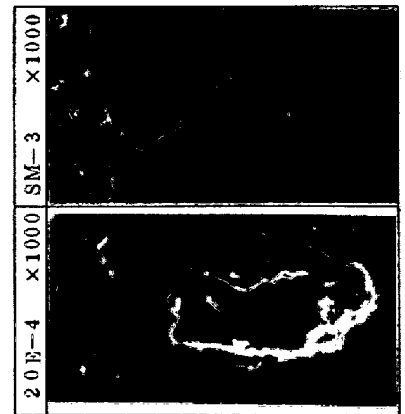
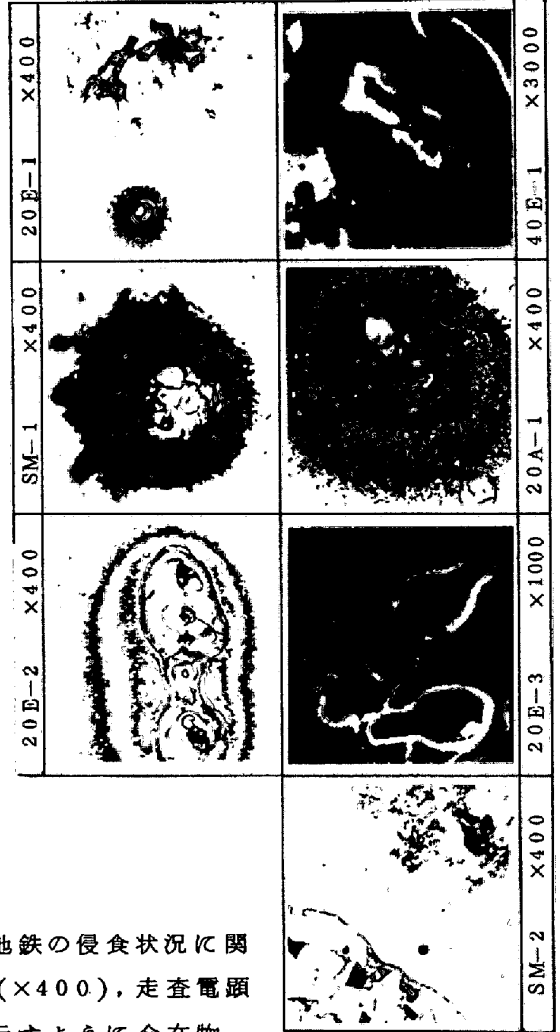


写真3. ピットの成長と深化 (42時間, 食塩水)

写真5. マクロアノード・カソード域の侵食状況(30日, 食塩水)

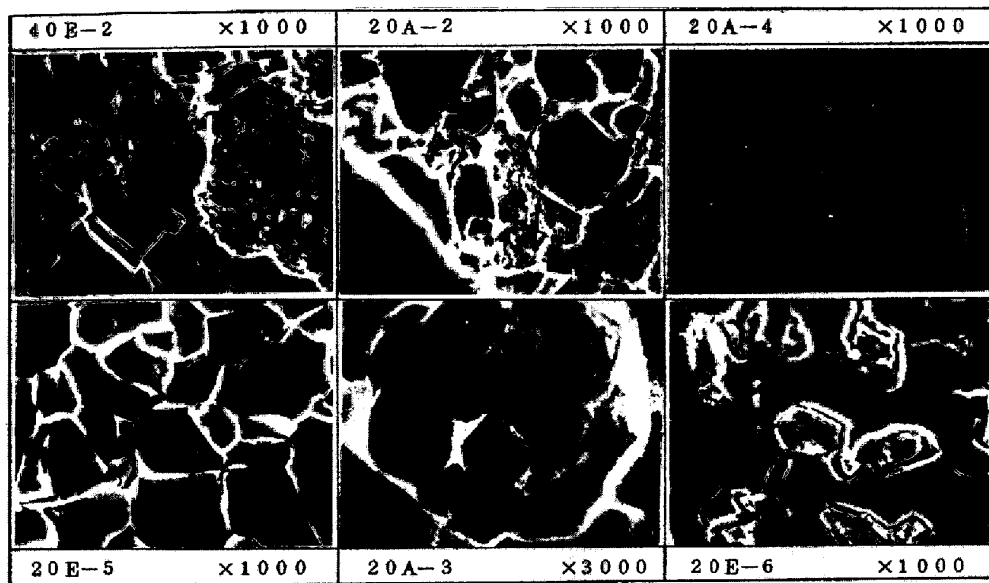


写真4. 錆の付着と地鉄の侵食状況(40E, 実海水, 20日間, $\times \frac{1}{2}$)

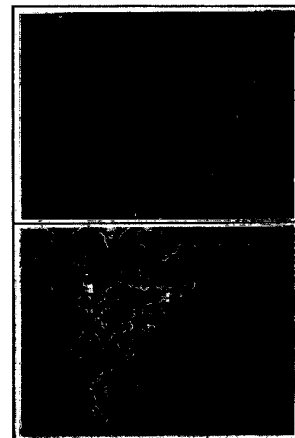


写真6に京浜港海中に0.5~5年間浸漬した試片の除錆後表面を示す。SM50では0.5年ですでにマクロアノードが大部分で、少量のマクロカソードは微細、均一に分布しており、しかもその後短期間に消失している。一方、40Eでは0.5~1年間はマクロカソードが大部分で、以後経年により微細分化しているものの5年目でもまだ残存している。マクロアノードは「虫喰い」状であるが、その形状と深さおよび経年変化は非常に複雑である。そこでまずマクロカソードに注目して面積を測定し、その経時変化を平均腐食減量、孔食深さと共に図1に示す。この図は40E>20A>SMの順でCr量の多いほどマクロカソード面積が大きく、孔食深さが大きく、かつ腐食減量が小さいことを示している。

そこで、このマクロカソードと局部腐食との関係をさらに明確に求めるために、房総半島先端海中に60日および1年間浸漬した試片表面および矢印線上を走査して求めた表面あらさの一例を写真7に示す。

この写真から40Eのマクロアノード部の虫喰い状局部腐食とSM50のマクロアノード部のほぼ均一な腐食状況が明確である。また、60日、1年とも40E>20A>20E>SMの順でマクロカソード面積が大きく、経時によりその面積が減少し、また孔食深さは経時により増大しているがマクロカソード面積の大きいほど深いことが認められる。さらに、

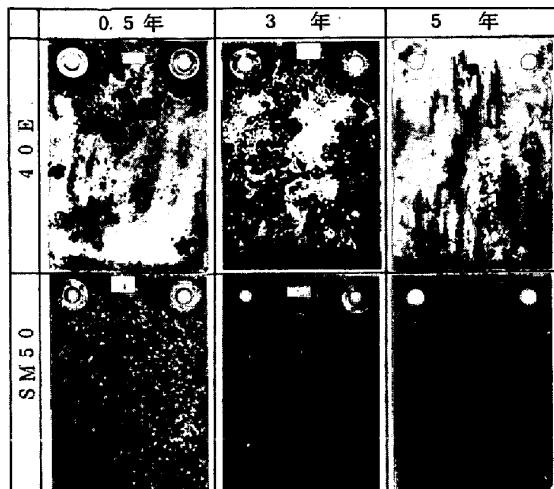


写真6. 腐食表面の経時変化(実海水, 除錆後)

試片全面のマクロカソード面積の定量結果と孔食深さとの関係を平均腐食減量とともに図2に示すが、やはり、ほぼ同様な結果を示している。ただし、SM50では小径の深いピットが生成していたために孔食深さの値が大き

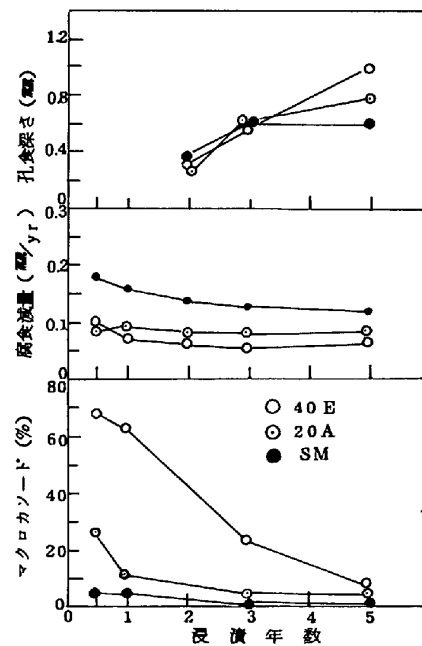


図1. マクロカソード面積と腐食減量、孔食深さ(実海水)

くなっている。また、2Cr-Al-Cu系の20Aに1%Niを添加した20Eでは、20Aに比して耐食性が劣化することなく大巾に孔食深さが減少しており、合金元素の適切な組み合わせの一例である。

写真7. 腐食表面(x2)と表面あらさ(実海水中)

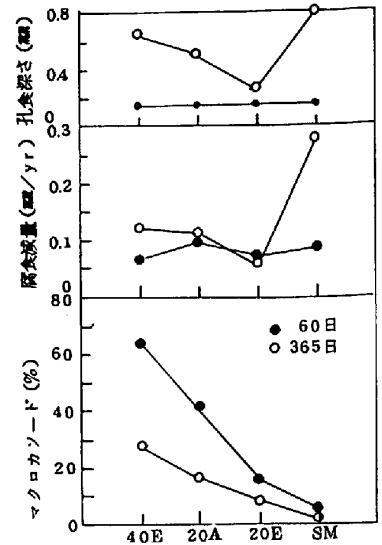
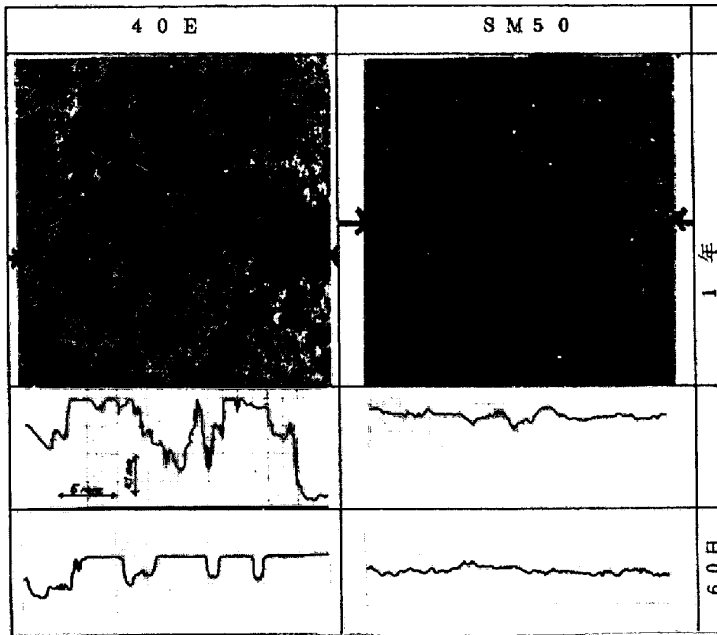


図2. マクロカソード面積と腐食減量, 孔食深さ(実海水)

4. 局部腐食の発生と成長の機構について

介在物, 粒界, パーライトなどにおいてピットが発生, 点錆となり, 成長して集落化しはじめる。そしてこの集落はさらに広がり, 比較的ルーズな褐色錆の付着したマクロアノードを形成し, その周囲は皮膜の沈析したマクロカソードとなる。さらに長期になると, マクロカソードが減少分化し, 試片全面がマクロアノードとなる。

ここで, 局部腐食に及ぼす合金元素とくにCrの影響について, 普通鋼と対称的に局部腐食の大きい4Cr系の40E鋼に着目すると, ピットの発生は同じであるが, 点錆の成長と集落化が遅い, マクロアノードの面積が小さいなどの特徴があり, これはマクロアノードの局部腐食性とマクロカソードがより安定であることに起因する。このマクロカソードの安定性は図3によって示され, カソードにCrがアルカリと共に蓄積して3Cr鋼Cの電位はより貴である。またアノード反応で溶出したCrイオンはアノード部のpHを低下させる傾向があり, たとえば鋼Bのアノード溶解後の最終pHは1.7となる⁽⁵⁾。そしてCr鋼はアノード, カソードがより安定であり⁽⁵⁾, さらに, アノード-カソードの通気差起電力が大きいために図4に示すように局部腐食の傾向が大きくなる。またNiはアノード部におけるCr鋼のpH低下を緩和して孔食の局部化を抑え, またカソード部の保護皮膜には沈積しない⁽³⁾ので耐食性を劣化させないものと考えられる。

また, この局部腐食は経年により成長するが, その速度はしだいに鈍化する。最後に, Cr鋼の腐食度が小さいのは, カソード部において保護皮膜が沈積し, O₂の地鉄表面への拡散を阻止する^(6,1)ためである。

参考文献: (1)柴田・他: 第13回腐食防食討論会(1966)107, (2)玉田・谷村: 日本鋼管技報55(1971)43, (3)玉田・谷村: 防食技術21,11(1972)513, (4)玉田・西村: 第20回腐食防食討論会(1973)169, (5)松島・上野: 第18回腐食防食討論会(1975)53, (6)松島・上野: 鉄と鋼55,3(1969)216,

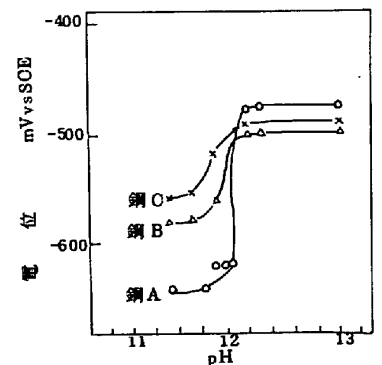


図3. 種々のpHにおける鋼の電位⁽⁵⁾

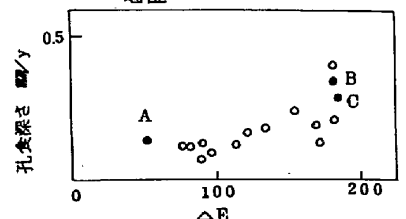


図4. 通気差電池起電力と孔食の関係⁽⁵⁾