

(討16) 海水腐食による鋼表面の不均一性と腐食速度の相関について

川崎製鉄 技術研究所 ○清水真人 久野忠一
嶋中 浩

1. 緒言 海水腐食を受けた鋼の表面状況は、これまで局部腐食の観点から観察されてきたが、腐食速度と表面状況の相関について考察された例は少ない。前報¹⁾で示したように、腐食後の表面の凹凸はこれまでの腐食科学ではあまり取り上げていない問題であるにもかかわらず、腐食に対する材料側因子の影響を検討する上で無視できない重要な情報を与える。ここでは、前報¹⁾で示したミクロな局部電池による表面の凹凸に加えて、マクロな局部電池を考慮し、それらの腐食速度に対する影響について若干の考察を行なった。

2. 鋼表面におけるマクロな局部電池について

フェノールフタレインを添加した3% NaCl溶液中に、耐候性鋼を浸漬したときの鋼表面の経時変化を写真1に示す。鋼表面は浸漬直後からフェノールフタレインによる赤色となる個所すなわちPHが高い個所とそうでない個所とが巨視的に分離する。時間がたつとともに、必ず赤変しない個所にさびが発生し、その面積が増大して行くのが観察される。このさび発生個所について、さび層をとりのぞいて表面あらさを測定すると、ミクロな凹凸が観察されるが、赤変個所は平滑のまま凹凸は見られない。この現象は鋼種に関係なく見られる。赤変個所における反応は酸素復極反応と考えられ、赤変個所全体がマクロな局部電池のカソード部と見ることが出来る。海水中では、赤変個所は見られないが、平滑な個所とミクロな凹凸がある個所(あるいはさび層のある個所)とが巨視的に分離して存在するので、上記の結果との対応から凹凸の見られる個所をマクロな局部電池のアノード部(マクロアノード)、平滑な個所をカソード部(マクロカソード)と定義してよいと考えられる。

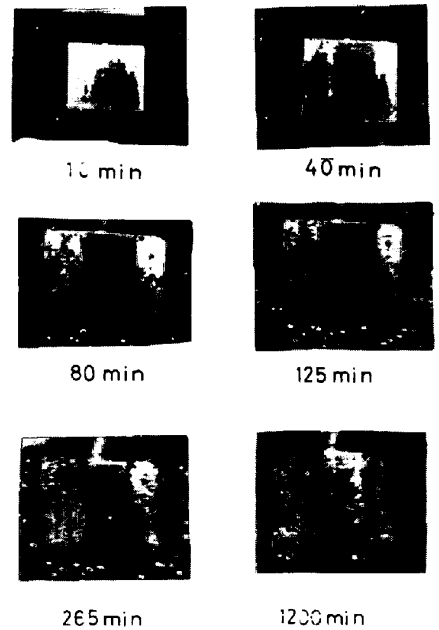


写真1 局部電池の巨視的な分離

3. 実地海水腐食試験における腐食速度とマクロアノード面積率との相関

実地海水腐食試験においてもかなりの期間凹凸の見られる個所と平滑な個所とが分離して存在する。その脱錆後の試験片の表面写真から凹凸の見られる個所(マクロアノード)の面積を測定し、腐食速度との相関を見た。図1はCr, Alなどの合金元素量が異なる16鋼種(AからPまで)の低合金鋼についての、千葉海岸および千倉海岸における1年間の海水腐食試験での腐食量とマクロアノード面積率の関係を示したものである。図1から腐食量はマクロアノード面積率が大きいほど増大することが認められ、千葉海岸での各鋼種の示す点はアノード面積率が約0.9以下では、原点を通る2直線間に分布していることがわかる。鋼種F, D, M, Pはほぼ下側の直線上に存在し、O, K, J, L, Iは上側の直線上に存在している。このように同一直線上にある各鋼種の板厚減少量はほぼ同じ値になることが予想される。これらの鋼種の平均板厚減少量の実測値は、腐食量より計算される値より高目であるが、ほぼ同じ値となり、予想と一致する。耐海水性に対する合金元素の効果は、この場合、マクロアノード面積率の減少および腐食量のマクロアノード面積率に対する勾配の減少として表わされている。同一マクロアノード面積率で腐食量が異なるのは、単位マクロアノード面積当りのFeの溶解速度が異なることを意味する。

千倉海岸での結果は、千葉海岸に比べて右上方に偏在し、マクロアノード面積率が同程度でも、腐食量は大きく変っている。マクロアノード面積率は、千葉海岸では0.4から1.0の範囲で広く分布しているのに対し、千倉海岸では0.8から1.0の狭い範囲にある。また各鋼種の示す点は、千葉海岸における上側の直線の延長上より上部にある。これらのことは、海水腐食試験における環境の変化により、腐食量のみならず、表面状況(マクロアノード面積率)が顕著に変ることとを示している。これまでの酸素放散律速の考え方では、マクロアノード面積率が変化しても、全体としての腐食量は変わらないこととなるが、マクロアノード面積率と腐食量との間には明らかに相関が認められ、検討の余地があると思われる。

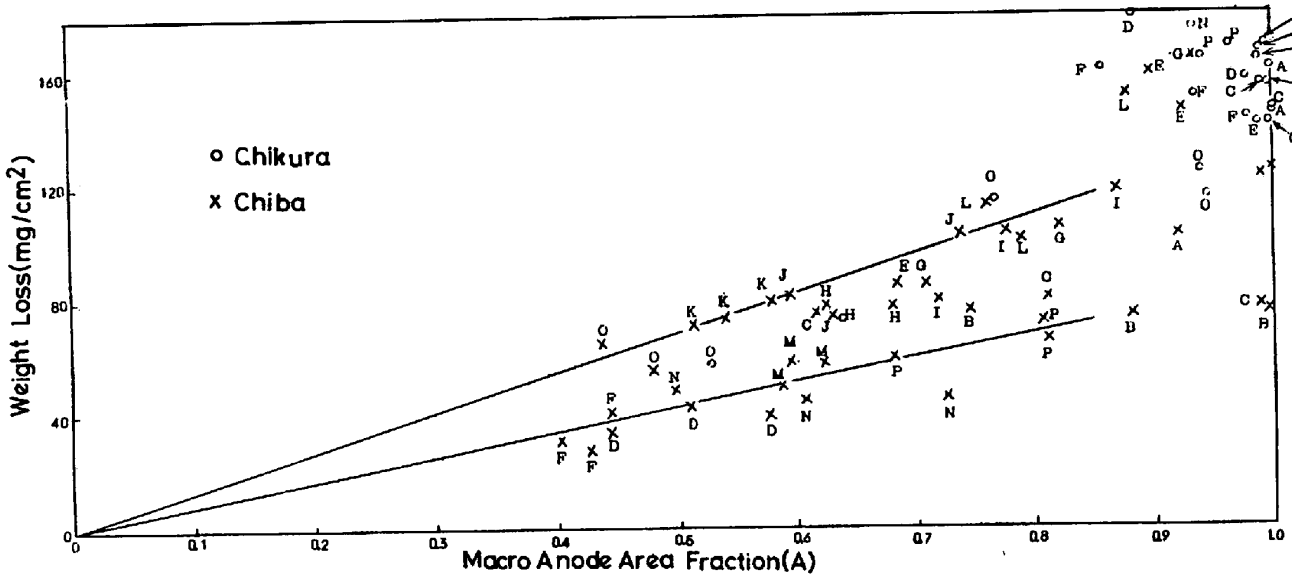


図1 千葉海岸および千倉海岸の海水中における低合金鋼の腐食量とマクロアノード面積率

4. 人工海水中における鋼表面のマクロな局部電池の挙動

人工海水中における普通鋼(SS41)のマクロアノード面積率と腐食電位の酸素分圧(=溶存酸素量)依存性を図2に示す。ここではマクロアノード部と顕著に出すため、温度を40℃にした。その量が存在するマクロアノード部は、通気しないときは、ほとんど全表面を占めているが、酸素分圧の上昇とともに、徐々に減少し、最終的には約0.5で飽和してしまう。この場合、溶存酸素量は酸素分圧に比例するので、マクロカソード部の単位面積に到達する酸素量は、拡散量の厚みが変化しないときは、酸素分圧に比例することになるが、カソード反応にあずかる全体の酸素量については、酸素分圧の上昇に伴うマクロカソード部の面積の増加も考慮に入れなければならないと考えられる。流速がある場合に、腐食が局部的に進行しやすくなる現象も、マクロアノード面積率が、到達酸素量に依存することとを示唆する。

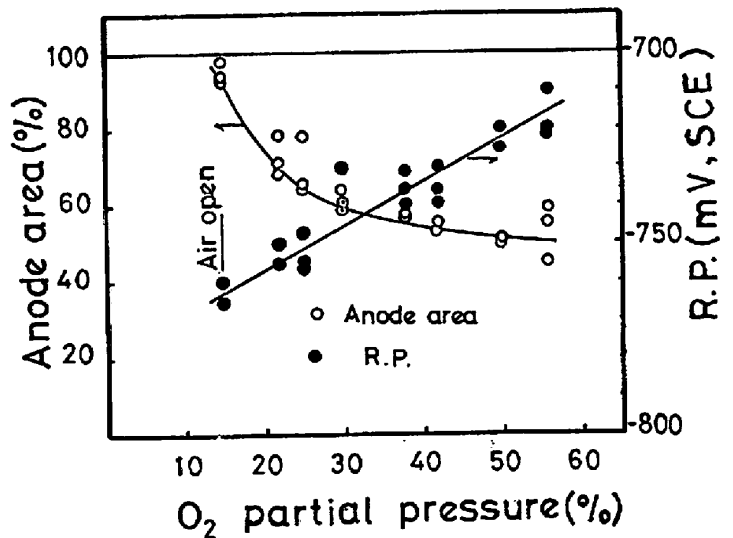


図2 マクロアノード面積率および腐食電位に対する酸素分圧の影響(1日後)

腐食電位は酸素分圧の上昇とともに、貴な方向に移る。酸素分圧30%のところに特異点があるようにも見られるが、ほぼ直線的に上昇する。中性溶液中でのFeの活性化溶解のターフェル係数から予想される60 mV/decadeよりかなり大きな分極挙動を示している。このことは、カソード部での被覆係数および被覆状態が酸素分圧により異なることに起因すると考えられる。

5. 人工海水中におけるマイクロな局部電池の挙動

前報¹⁾に示したように、海水中に浸漬された鋼板は、マクロアノード内で微細な凹凸を示す。このマクロアノード部の相変曲線は、結晶粒が適当な大きさの場合には、マーカを入れることにより、顕微鏡写真と比較することができ、凹凸の周期は結晶粒径と1対1の対応を示す。相変曲線は浸漬初期では角型のク型波の成分を多くふくんでいるが、時間がたつにつれ、角が取れてなだらかなる。図3はフェライト-パーライト組織の低合金鋼を人工海水中に4日間浸漬したときに測定された相変曲線の自己相関関数を計算により求め、それをフーリエ変換して得られた相変曲線の周波数成分を示したものである。

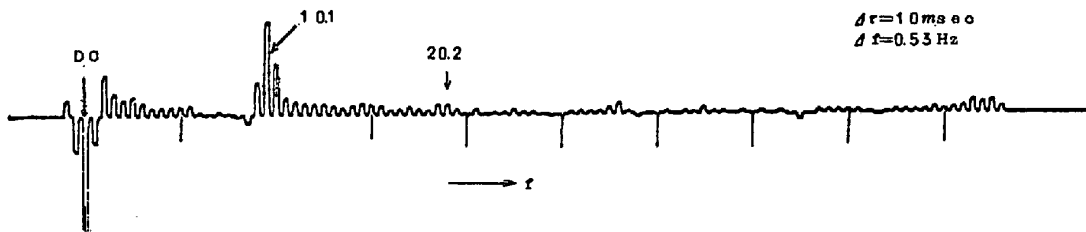


図3 人工海水中4日間浸漬における表面相変曲線のスペクトル密度

この鋼の結晶粒径の平均値は10μであり、触針を200μ/sec.で走査しているために出ている10.1 Hzのピークが明瞭である。10.1 Hzよりも高い周波数成分も存在しており、20.2 Hzは粒界侵食。その他はク型波のN次高周波と考えると都合がよい。低い周波数成分は数個のフェライト粒において点在するパーライト粒によるものと考えられる。異相が共存する場合、いずれかの相が優先的に侵食されることは容易と考えられ、事実、フェライト-パーライト組織では人工海水中の浸漬初期からパーライトが優先的に侵食される。しかし、図3の10.1 Hzは異相が必ずしも隣接しない試片で得られており、同じフェライト相でも結晶粒により、侵食の程度が異なることを示している。X線マイクロアナライザーの結果では、結晶粒による成分元素の偏析は認められず、フェライト粒の侵食度の差は結晶方位に依存すると考えられる。パーライト粒が共存すると相変曲線は角がまるとなると乱れる傾向となるので、Johnson Matheyの熱鉄で凹凸の方位依存性を確認した。#2, #3の2種の試片を25°Cの人工海水中に3日間浸漬したときの結果を図4に示す。2つの試片とも明瞭な方位依存性を示し、(111)に近い方位は凹になる傾向にあり、(100)晶帯の回りで凸部になる。以上のことから、マクロアノードの内部では、異相および同一相内における結晶方位のちがいは結晶粒程度の大きさの不均一性が存在し、これがマイクロな局部電池の形成に寄与していると、考えられる。

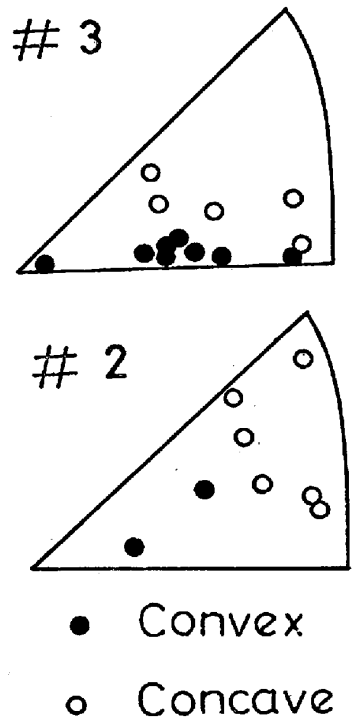


図4 凹凸の方位依存性

6. 腐食速度とマクロアノード面積率の相関についての一考察

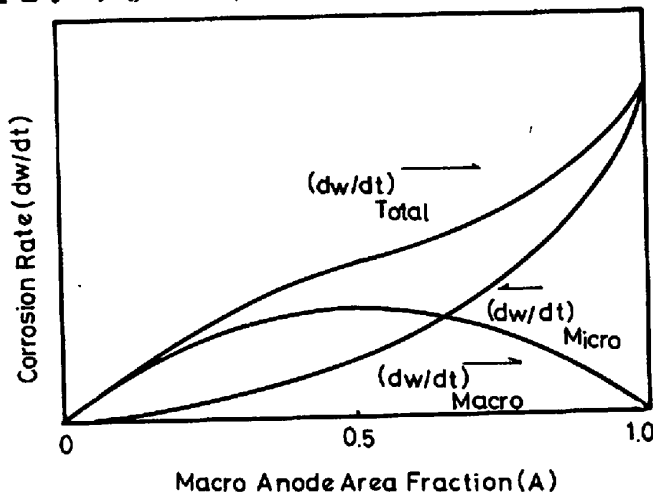
中性溶液中での低合金鋼の腐食は酸素拡散律速であることが認められる。

いる。したが、腐食速度は(1)式で表わされる。(1) $(dw/dt)_{Total} = K i_d (A+C) \dots\dots (1)$

K; 比例定数 i_d ; 酸素拡散電流 A; マクロアノード面積 C; マクロカソード面積

(1)式は全表面積が一定のときは、全体としての腐食量はマクロアノード面積に依存しないことを示している。しかし前述のようにマクロアノード内では有限の大きさのアノードとカソードが共存すると考えられ、このミクロなカソード部とマクロカソード部に達した酸素が腐食反応に寄与するとすると、全体としての腐食量はマクロアノード面積の増加とともに減少しなければならない。図1の結果はこのいずれの考え方によっても説明できない。

いまマクロカソードに到達する酸素はマクロな局部電池に寄与し、マクロアノード内のミクロなカソードに到達した酸素はミクロな局部電池に寄与すると考え、図1の結果を説明すると次のようになる。マクロな局部電池による腐食速度はマクロアノード面積率Aの0から1までの範囲で異なるA依存性を持つと考えられる。すなわち、A=0(全面がカソード)またはA=1(全面がアノード)という極限の状態では腐食は起らず、A=0の近傍ではマクロアノードの面積に依存し、



反対にA=1の近傍ではマクロカソードの面積に依存すると考えられる。したが、Aが0, 1に極端に近くない範囲では、腐食速度はマクロアノード面積率Aおよびマクロカソード面積率(1-A)の両者に依存するであろう。このような依存性を示す最も単純な関数は、A=0近傍とA=1近傍での比例定数が等しいとすると、

$$(dw/dt)_{Macro} = G (i_d \cdot m/F) A (1-A) \dots\dots (2)$$

$$\lim_{A \rightarrow 0} (dw/dt)_{Macro} = G (i_d \cdot m/F) A \dots\dots (3)$$

$$\lim_{A \rightarrow 1} (dw/dt)_{Macro} = G (i_d \cdot m/F) (1-A) \dots\dots (4)$$

G; マクロセルの幾何学的分布状態により決まる定数 i_d ; 酸素拡散電流 m; Feの電気化学当量 F; Faraday定数

同様にミクロアノード面積率をaとすると、全表面積に対するミクロアノードおよびミクロカソードの面積率がそれぞれAa, A(1-a)で与えられることから、

$$(dw/dt)_{Micro} = g (i_d \cdot m/F) A a \cdot A (1-a) A^m \dots\dots (5)$$

ここでgはミクロセルの幾何学的分布状態により決まる定数であり、指数mは0か1の値をとり、ミクロセルの活動がマクロアノード面積と相互作用があるときは1となり、相互作用のないときは0とする。実験結果はm=1で説明できるので、(2)式と(5)式から、全体としての腐食速度は(6)式で表わされる。

$$(dw/dt)_{Total} = (i_d \cdot m/F) \{ G(1-A)A + g(1-a)aA^3 \} \dots\dots (6)$$

(6)式から全体としての腐食速度はAについて2次の項と3次の項の和となり、図5にこのことを模式的に示した。マクロセルによる腐食速度は上に凸なゆるやかな2次曲線となり、大きな分極がある場合のMansfeldの計算結果³⁾と傾向が一致する。ミクロセルによる腐食速度はA=0では0であり、Aが1に近づくにつれて急激に増加する。G, g, a, i_d の値を適当にとると、全体としての腐食量はAが0.6程度まではAに対してほぼ直線的に増大し、図1の結果を説明できる。

文献 1)清水, 久野, 嶋中; 第20回腐食防食討論会講演要旨集(1973)P177

2)Whitman et al; Ind. Eng. Chem. 15(1923)P672 3)F.Mansfeld; Corrosion 27(1971)P436.