

繰返し浸漬による鋼材の腐食について (第1報)

翁長一彦*・内藤正一*・柴田俊明*

Corrosion of Steel by a Alternate Immersion Method (1st Report)

By

Kazuhiko OHNAGA, Syoichi NAITO and Toshiaki SHIBATA

Summary

It is widely known that the corrosion rate in the ballast tanks of tankers and ore carriers extremely increases recently. The corrosion rate is influenced by conditions of such factors as alternating immersion, stress cycle, and temperature. The corrosion rates of steel plates (JIS SS41) were investigated in the sea water with taking above mentioned factors as parameters.

The results of preliminary tests are obtained as follows;

- 1) The corrosion rate is constant until 200 hrs of the test time.
- 2) The corrosion rate has the maximum value at the interval that the immersion ratio is 0.4~0.5.
- 3) The corrosion rate is influenced exceedingly by the temperatures of the sea water and the air. The corrosion rate increases 0.06 mm/year with temperature increases of sea water by degrees Centigrade.
- 4) The corrosion rate increases with the increase of the stress amplitude, but under the condition of the high temperature, the influence of the stress is not very considerable.

1. ま え が き

腐食作用は、大きく分類すると湿食と乾食とに分けられる。大気中や水中で発生する最も一般的な湿食の場合に限ってみると、その実験的研究の手法としては、いわば金属学的な腐食の研究、腐食液中での浸漬または繰返し浸漬による研究、あるいは現場における長期間の観測による研究、等があげられる。しかるに、実際の腐食状態ではその腐食環境が常に変動する動的状態にあり、腐食に影響を及ぼす湿湿度、溶存酸素量、電位、湿潤条件等は絶えず変化しているのが普通である。従って、金属学的腐食または唯の浸漬による研究のようないわば静的条件下での実験では、微視的に腐食の機構を解明する上には効果があるが、実際の腐食を巨視的に捉えるためには不十分である、とい

える。現場における長期間の観察手段は、その点では動的条件下における腐食を観測することができるが、腐食環境を人為的につくる訳ではないから、主に地域的な腐食作用を捉えるだけであり、腐食環境要因と腐食量との関係を見出すことが難しく、また船舶の腐食のごとく地域的な要因をあまり考慮しない場合には十分な結果が得られない。

最近、鉍石専用船や大型タンカーのバラストタンク内に発生する腐食は、年間1mm以上に達するものがあり、このような異状腐食が生じた理由は従来の研究方法によっては解明できないものであろう。

バラストタンク内の環境の特徴としては、1航海ごとに繰返し注排水が行なわれること、タンカーや鉍石船の常として赤道直下の熱帯域を通過してゆくためかなりの高温、高湿状態にさらされること、最近の海水汚濁によるバラスト水の水質の劣化、等が考えられる。さらにタンク内の腐食の分布はほとんど上部に集

* 艦装部

原稿受付: 昭和50年10月15日

中して発生しており、特にトランス部材ウェッジの隅部が甚しい。この部分はバラスト水面の変動部（潮位部）であるとともに、応力集中の生じる部分でもあり、また日射により昼間は高温度となり夜間は冷やされて結露を生じる部分でもある。従って繰返し浸漬、繰返し応力、高温度、結露、等の条件が重なり合って異状腐食が発生したと考えるのが妥当であろう。

本報告は以上の予測をもととし、バラストタンク内に発生するこのような異状腐食を実験的に再現し、かつこれら腐食要因が腐食量に及ぼす影響を定量的に把握することを目的として、実験室内で腐食促進（異状腐食の発生）を行なった研究の第1報である。

2. 実験の構想

繰返し応力のもとにおける腐食の実験という点より、まず腐食疲労の実験手法が考えられるが、通常の疲労試験機では試験片を腐食液中に浸漬することができない。腐食作用を主に考えればやはり繰返し浸漬ができ液温制御や溶存酸素の検出、電位計測等が可能なように槽の中に試験片を入れておくことが望ましい。従って実験装置から試作することとし、次の構想の下に装置の仕様を決定した。

- 1) 一種の疲労試験であるから実験は長時間連続して行なう必要があり、種々の条件を組合わした数多くの実験を行なうために、同時に並列に多数の実験が可能であることが望ましい。従って、取扱い上の難易も考慮し、6個の試験片を同時に試験できるものとした。
- 2) 試験片は鋼索材として腐食の基礎的な資料を求めることとし、タンク等構造体のような複雑な腐食分布については今後の問題とする。

3) 腐食量を巨視的に捉えるためには、試験片の重量減少から平均腐食量を求めるのが容易であり、また精確である。従って試験片は精密天秤で秤量可能な大きさとした。

4) 繰返し浸漬方式としては、腐食槽内に試験片を固定し、その槽内に海水を注排水する方式とする。これは試験片に応力を附加するために、試験片を移動させて液中に出し入れすることが困難なためである。

5) 腐食槽をはじめ海水系統内には金属は使用せず、また試験片は電氣的に装置と絶縁した。

6) 腐食槽は各試験片ごとに別々の槽として他の試験片の影響がないようにし、注排水サイクルや液温等の環境要因をそれぞれ設定しうることが望ましい。また、槽は半密閉型として保温する。最終的には海水系統は全く独立した別個のものとしたが、注排水サイクルと応力サイクルだけは腐食槽2個が1組となって制御されるものとなった。

7) 繰返し応力のかけ方およびその周期の決定が最も重要な問題である。なるべく短時間に異状な腐食が発生するよう促進するためには、なるべく高繰返し速度が望ましいと思われる。しかし応力の変化に対し電位の変化にはおくれが生じるため、必ずしも高繰返し速度で腐食が促進されるとはいえないが、腐食生成物の脱落速度は早まるともいえる。

種々検討の結果、繰返し速度はほぼ中速ないし高速の範囲で段階的に可変なものとし、機構を簡単にするため定変位方式を採用した。

なお Fig. 1 に装置機構図を示した。

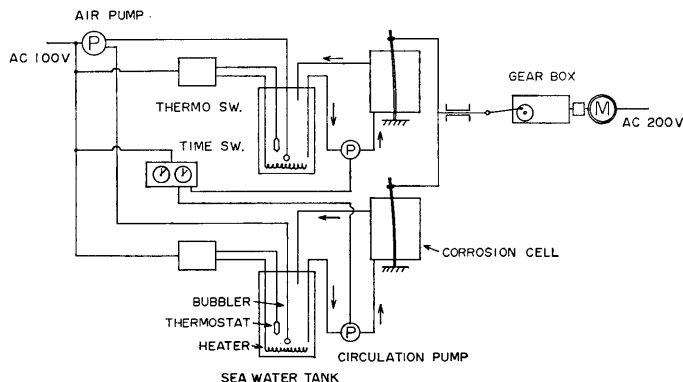


Fig. 1 Mechanical Diagram of Test

3. 実験装置

腐食促進実験装置の仕様を Table 1 に、全体図を Fig. 2 に、また各部の構造を Photo 1~3 に示した。

装置は Fig. 1 の機構図に示した 2 系統 1 組のもの 3 組から構成されており、計 6 種の試験片について同時に実験可能である。

試験片は Fig. 3 および 4 に示すような長さ 250 mm、幅 10 mm、厚さ 4.5 mm の板状であり、下端を腐食槽底部の固定金具に固定し、固定端より 184 mm または 172 mm の個所を荷重点とする片持梁形式である。荷重点の変位 δ は偏心軸の回転により、両振繰返し曲げ応力が試験片に加えられ、偏心距離を 5, 7.5, および 10 mm と変更することができる。片持梁形式のため、試験片の応力は一定でなく、腐食部分の応力振幅は、おおよそ 11.0, 16.0, および 21.5 kg/mm² (または 12.5, 18.5, および 25.0 kg/mm²) の応力を加えることができる。Fig. 3 にはその実測応力も併せ

て示した。応力の繰返し速度 f は偏心軸の回転数をギヤボックスで変えることにより、15, 60, 150 および 600 サイクル毎分のいずれかが選択できる。

腐食槽は Fig. 4 に示すような硬質塩化ビニール製 (またはアクリル製) の円筒形で、底中央部を貫通して試験片固定金具を設け、また蓋中央部にはダイアフラム形の試験片貫通孔が設けてある。腐食槽内の海水量は約 0.52 l であり、試験片の浸漬表面積は約 23.8 cm² である。浸漬面積当たりの海水容量は大きいことが望ましく、ASTM では 0.04 l/cm² (最低 0.0032 l/cm²) を勧告している²⁾。本装置では勧告値の約半分であるが、海水を約 1.5 l/min の流量で循環させているため海水全容量 (約 2~3 l) について考えれば充分であると思われる。

腐食液の海水は容量約 3 l のガラス製海水タンクに貯えられており、電気式ヒーターとサーモスタットにより一定温度 θ に保持され、また常時溶存酸素が飽和状態にあるように空気を吹込むことができる。海水は

Table 1 Principal Specifications of Test Apparatus

Type of Loading	Constant Deflection of Canti Lever
Deflection (δ)	$\pm 5.0, \pm 7.5, \pm 10.0$ mm
Cycling Rate of Load (f_s)	15/60/150/600 CPM
Type of Alternate Immersion	Alternate Circulation by Chemical Pump
Time of Immersion (T_w)	~60 min
Time of Dry Condition (T_d)	~60 min
Temperature of Salt Water (θ)	Room Temp. ~70°C
Salt Water Capacity	Corrosion Tank abt. 0.5 l Salt Water Tank abt. 3 l

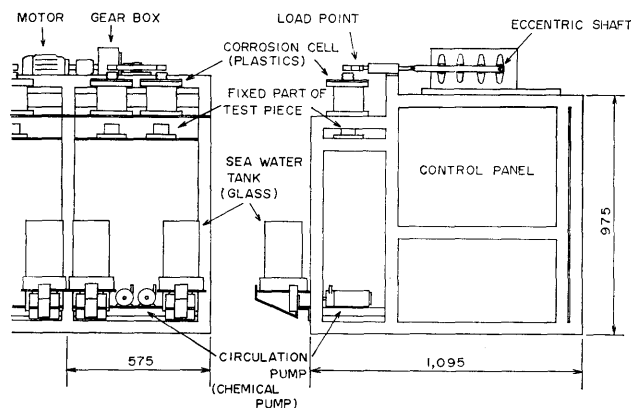


Fig. 2 Test Apparatus

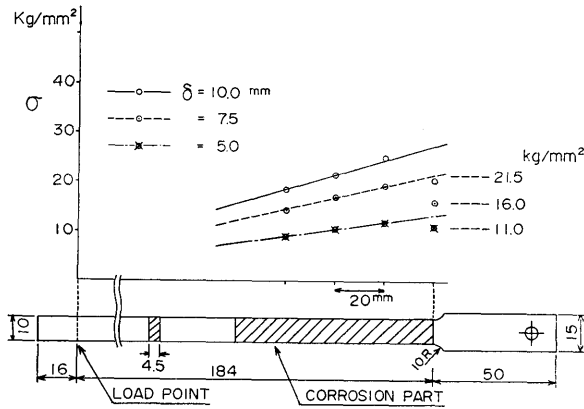


Fig. 3.1 Test Piece (No. 1 Apparatus)

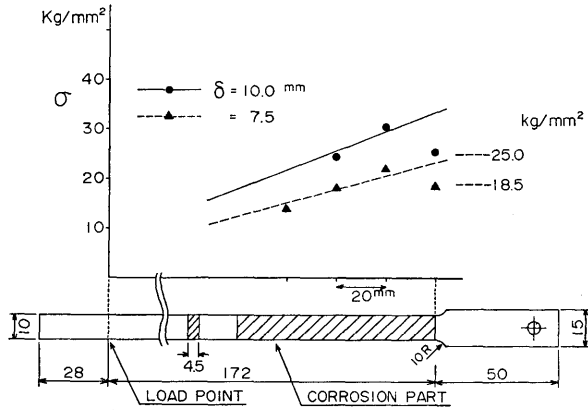


Fig. 3.2 Test Piece (No. 2 Apparatus)

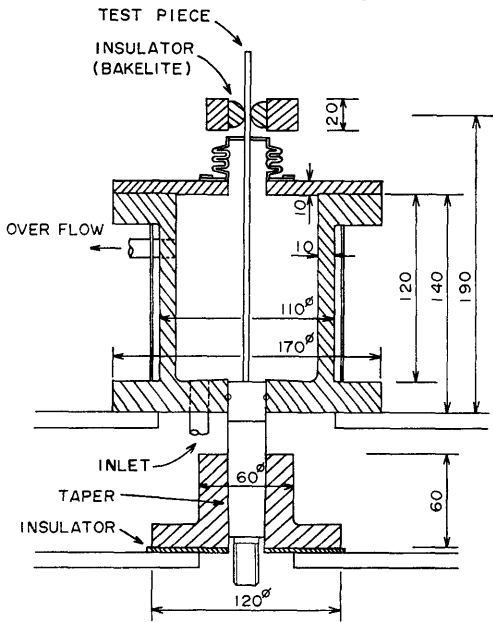


Fig. 4 Corrosion Cell

ケミカルポンプにより腐食槽に送り込まれ、腐食槽のオーバーフロー管から海水槽へと循環される。ケミカルポンプはタイマーにより発停し、浸漬および空槽時間 T_w , T_a はそれぞれ 0~60 min に設定できる。注排水により腐食槽に置換される空気は海水槽内の空気であり、ほぼ湿度 100% のものであるが、配管を切替えて

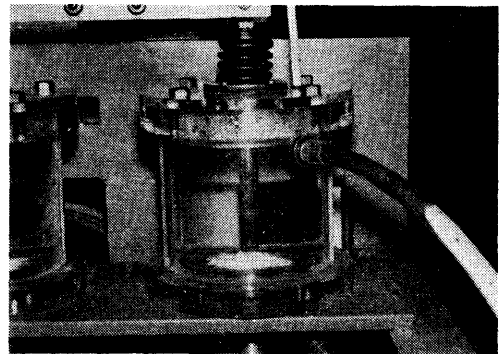


Photo 1 Corrosion Cell

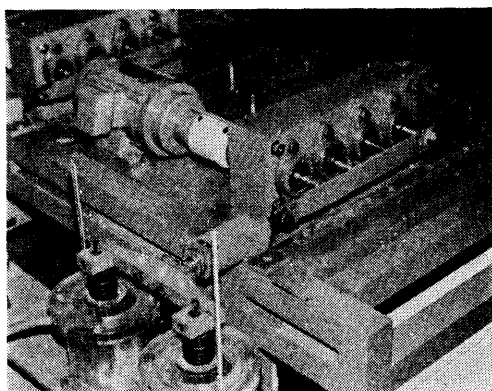


Photo 2 Mechanism of Loading

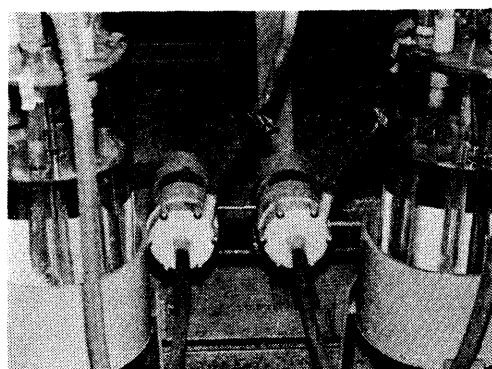


Photo 3 Sea Water Tank and Pump

室内大気やまたは調湿した空気とすることも可能である。なお、配管を始めとし、サーモスタット、ヒーター等もすべてガラスまたはプラスチック製品を用いている。

ただし、これらの仕様、構造等は最初から固ったものではなく、試作機に部分的改造を順次加えつつほぼ完成したものであり、現在同型の装置 2 台を用いて実験を行なっているが、細部の構造等では多少異なる部分もある。

4. 実験方法

腐食液としては人工海水 (ASTM D-1131) を用い、海水タンク中には常時空気を吹込んで溶存酸素が飽和状態にあるようにした。また、腐食槽の排水時には海水タンク中の空気を置換しているため、湿度はほぼ 100% のものである。

試験片は黒皮付きの鋼材 (SS 41 相当) であり、前処理としてスチールショットブラストによりスエーデ

ン規格 A Sa2 (Swedish Standard SIS-055900)、または (社) 日本造船研究協会規格 JA Sh2 (第 139 研究部会 船体塗装法の開発に関する研究) 相当に仕上げたものを用いた。なお一部にはエメリー紙 # 150 研磨仕上げのものを用い比較した。また試験片の腐食部以外の部分 (注水中浸漬されない部分) はコーティング等により防食を施した。腐食試験終了後の試験片は、乾燥後にブラシで軟質さびを落とし、沸騰 20% クエン酸アンモニウム溶液中で除錆後、水洗、1/10 規定水酸化ナトリウム沸騰液で中和処理を行ない、再度沸騰蒸留水で水洗を行ない直ちに温アセトンまたはナフサ浴を行ない乾燥させた。

腐食量は試験前後の試験片重量を精密天秤で秤量し、平均腐食厚さに換算した。天秤の精度は 0.1 mg であるので、全腐食面積については 0.01μ 以上の精度で平均腐食量が測定できる。

なお、以下に述べる浸漬比 T_w/T とは繰返し浸漬において腐食時間中に占める浸漬時間の比であり、応力は腐食部分における平均応力である。

腐食時間 (実験時間) は、5.2 に記述した腐食速度の経時変化をみるために 200 時間に及ぶものもあるが、他は殆んどすべて 72~96 時間程度とした。

5. 実験結果

5.1 腐食状況

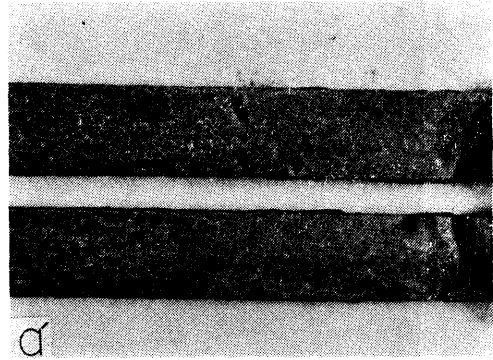
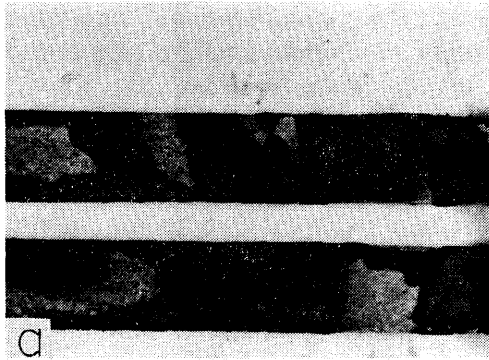
試験後の腐食面の状態は必ずしも均一ではなく、錆の発生により一種の腐食模様が画かれる。錆の部分を観察すると、表面は軟質の赤錆であり、下層が軟質の黒錆であるが、海水温度 35°C の低温時の試験においては赤錆の量が多く、黒錆は下層に僅か認められる程度である。海水温度を高くすると赤錆の量は減少し、 50°C 以上では殆んどが黒錆のみと認められる。

一方、錆の発生による腐食模様は浸漬比と応力に関連があり、浸漬比が大きいと腐食個所が固まって偏在し大きな模様が画かれる。浸漬比が小さい場合には腐食個所が一様に分散する傾向が生じ、従って細かい腐食模様が観察される。同様に応力が低いか無い場合には大きな腐食模様となり、応力が高いほど腐食個所が分散して細かい模様となる。Photo 4, 5 に試験後 (除錆処理前) の試験片を示すが、浸漬比が高い場合には、片面が殆んど腐食せず他面が全面腐食するほどの大きな腐食模様を呈し、以上の傾向を顕著に表わしているといえる。

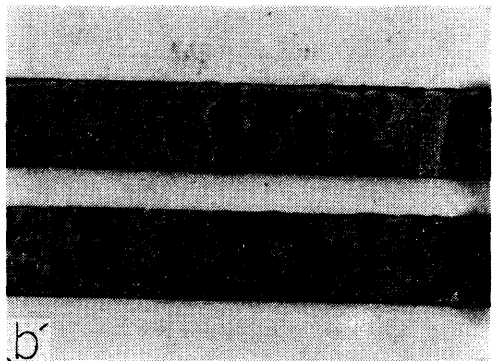
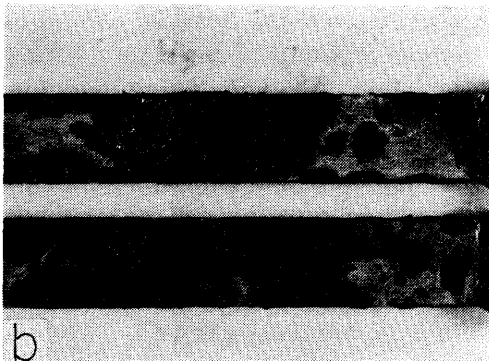
錆の組成について分析してはいないが、赤錆は

Fe_2O_3 、黒錆は Fe_3O_4 と推定される。温度が低い場合には腐食の進行がおそく、通常いわれているように錆の層は下層から生成する順に FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 で形成されるが、高温度となって酸化が著しくなるとともに Fe_2O_3 がすぐ Fe_3O_4 に変化するものと思われる。

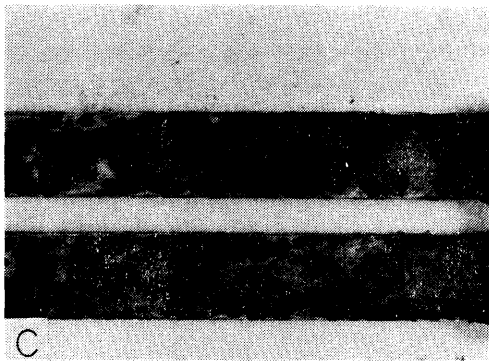
また腐食模様については、浸漬比が低い（すなわち空槽時間が長い）ほど、また応力が高いほどアノード域とカソード域が不安定に変動する状態にあることを示している。これは、表面が海水の薄膜に覆われている時間が長く、また応力による表面活性、および腐食



$T_w/T=5/6$



$T_w/T=1/2$



$T_w/T=1/6$

Photo 4 Test Pieces after Corrosion (Effect of Immersion Ratio, $\theta=35^\circ\text{C}$, $f_\sigma=15$ CPM, $\delta=5$ mm)
* aa', bb', and cc' show both sides of the same pieces.

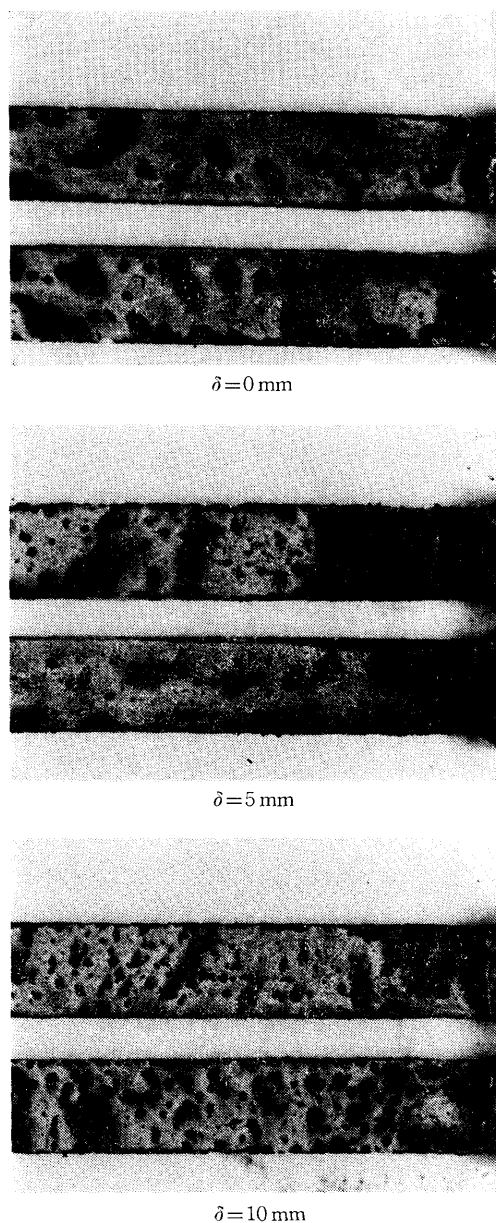


Photo 5 Test Pieces after Corrosion (Effect of Stress, $T_w/T=0.5$, $\theta=35^\circ\text{C}$, $f_\sigma=15$ CPM)

生成物の剝脱が増すと、アノード域とカソード域が細かく分布して生成されるものと思われる。

5.2 腐食量の経時変化

平均腐食量の腐食速度が時間とともに変化する程度については多くの問題があり、ために腐食速度には腐

食期間も明記することが慣例となっている。

本実験は一種の腐食促進実験であるため、特にこの点が問題である。Fig. 5 は同一条件下で試験時間によ

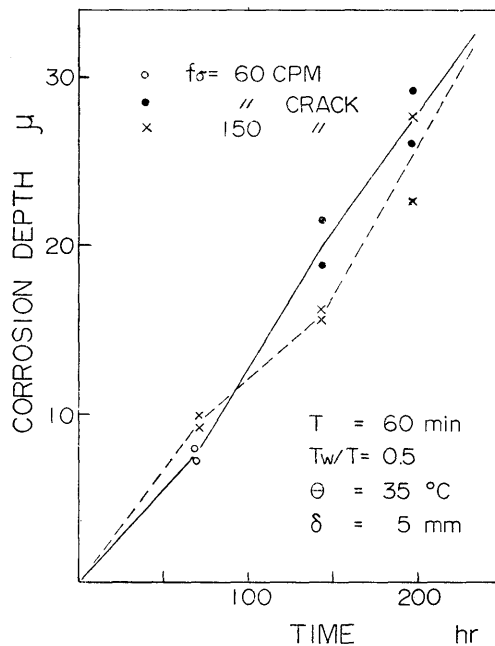


Fig. 5.1 Corrosion Rate (Shot-blasted Test Piece)

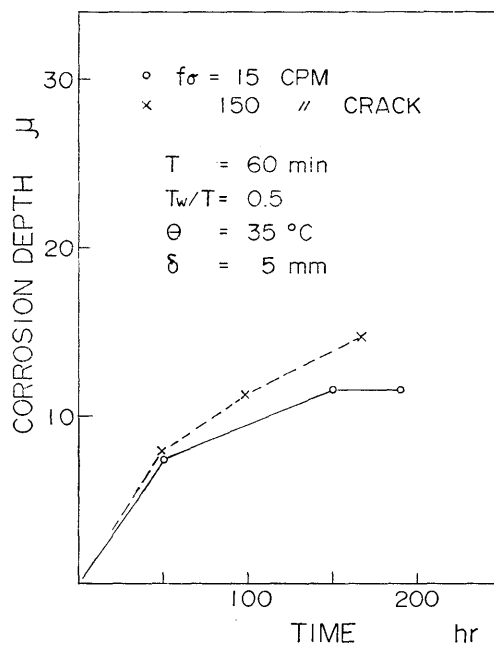


Fig. 5.2 Corrosion Rate (Polished Test Piece)

る平均腐食量の変化を求めたものであるが、この結果より、ショットブラスト加工のものは腐食速度はほぼ一定と考えられるが、エメリー紙研磨のものは腐食速度が時間の経過とともに低下する傾向が認められる。ショットブラスト加工の試験片を用いれば一応 200 時間までの腐食期間では腐食速度は一定であり、かつ約 30μ (約 1.3 mm/year) に達する平均腐食が生じている以上かなり長期にわたってもこの腐食速度が維持されるものと推定される。従って資料解析上にも簡単であり、さらに実験の目的に対する適応性も高いと思われるため、その後の試験片はすべてショットブラスト加工したのを用い、また腐食量も 1 年間当たりの値として示した。

この結果より、ともかくこのような条件下では異常な腐食が発生することが確認され、さらに応力サイクルの値があまり腐食量に影響を与えないこと、また腐食時間が 100 時間を超えると亀裂が生じ、腐食疲労により破断するおそれもあること、等がうかがわれた。事実これ以外の実験によって、しばしば試験片が破断することが認められ、これについては後述する。

5.3 浸漬比が腐食量に及ぼす影響

浸漬周期を 60 min, 応力周波数を毎分 15 回, 変位の片振幅を 5 mm とし, 浸漬比を変えた場合の腐食量

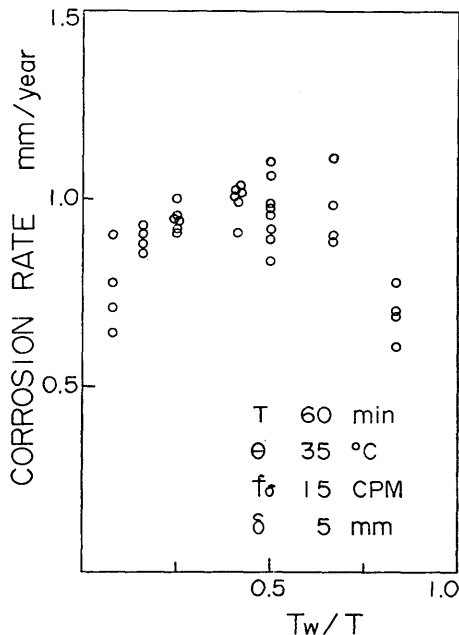


Fig. 6 Effect of Immersion Ratio on Corrosion

(74)

を Fig. 6 に示す。浸漬比がゼロとは大気中の腐食状態であり, 1 であればただの浸漬状態となるため, いずれも腐食量は減少し, その間に腐食量の最大値があり, 実験結果によればその浸漬比は 0.4~0.5 と認められる。この傾向は温度や応力が大きくなるとさらに顕著になり, Fig. 7 は僅かの測定値ではあるが海水温度, 応力を変えた場合の例を示した。

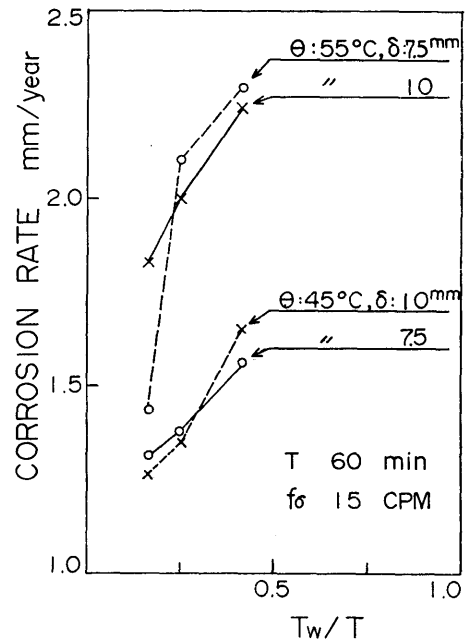


Fig. 7 Effect of Immersion Ratio and Temperature on Corrosion

5.7 海水温度が腐食量に及ぼす影響

Fig. 7 からもうかがわれるように, 腐食量に対する海水温度の影響は極めて大きい。腐食量が極大値を示すような浸漬比に 0.4~0.5 において, 温度との関係を示したものが Fig. 8 である。浸漬周期は 60 min, 応力周波数は毎分 15 回とし, 曲げの変位振幅の異なるものも同時に示した。高温度における測定値が少ないためもあるが, 変位すなわち応力の影響は認められないといえる。従ってごく大雑把にいえば, この温度範囲では温度が 1°C 上昇するごとに年間腐食量は約 0.06 mm 増加する。

5.5 応力が腐食量に及ぼす影響

Fig. 7 または 8 からもうかがえるように応力の腐食量に及ぼす影響はあまり明確でなく, 特に 45°C 以上の高温度で腐食が著しい場合には, 応力と腐食量と

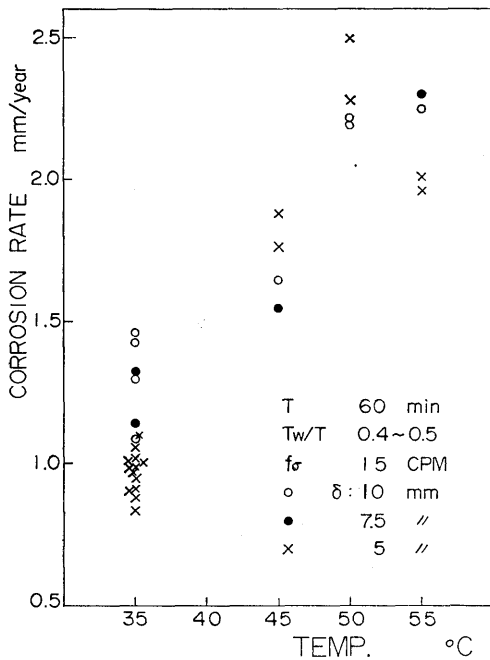


Fig. 8 Effect of Temperature on Corrosion

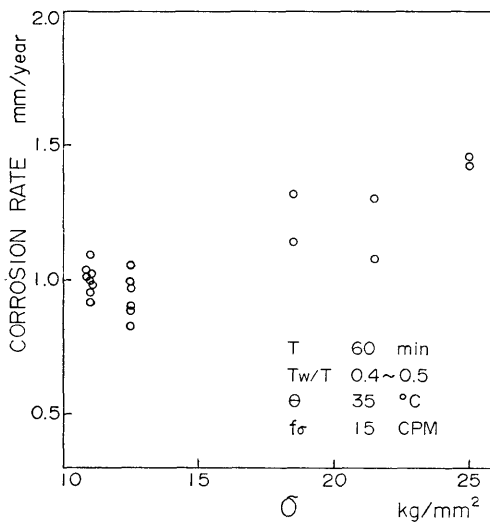


Fig. 9 Effect of Stress on Corrosion

の間には一定の関係は認められない。しかし 35°C の低温域では Fig. 9 に示すように、応力が大きいほど腐食量が増大する傾向が認められる。

このように応力の影響がはっきりしない理由として、まず腐食に及ぼす温度の影響が応力（少なくとも弾性域での応力）の影響よりも極めて大きいことがあ

げられる。

また、試験片の初期撓みにより、同一試験片でも圧縮側と引張り側の応力の初期値は必ずしも等しくはならない。特に腐食量が主に引張り応力の影響を受けるならば³⁾、このような設定応力の差によって腐食量にもバラつきが生じると思われる。また腐食部分の応力が均一でなく応力分布があることにも問題があろう。

6. 考 察

以上に述べたような浸漬比、海水温度、応力の影響以外にも、腐食量を左右する要素がある。

その一つとして、夏季酷暑の時期に行なった実験結果ではいずれも腐食量が大きく現われていることから、空槽時の気温が腐食量に影響を与えることが推定される。本装置では空槽時の気温調節を行っていないため、腐食槽は保温されてあるとはいえ槽内気温は外気温の影響を受け、また空槽時間（すなわち浸漬比）でも左右される。腐食槽排水後の温度降下を調べてみると、予測されるように指数関数的に降下しており、一例を示せば、初期温度（海水温度）と外気温との差が 10°C の場合、30 min 後には約 5°C 降下するが、温度差 30°C の場合には約 17°C も降下する。従って外気温に応じて空槽時の槽内温度がかなり異なり腐食量に影響を及ぼすものと思われる。これほど外気温の影響があることを予想できず、空槽時の温度調節を行なわなかったのは装置としての欠陥であり、繰返し浸漬の水温、気温が腐食に及ぼす影響については別に検討する予定である。

繰返し応力の周波数については、まだまだ深く検討を加えていない。5.2 に述べたように初期の実験においては周波数の影響がないと考えられたが、その後の実験により周波数が高いと腐食量が若干大きくなる傾向が見られた。しかし実験例が少ないため今後の問題としたい。

なお腐食電位については計器の整備がおくれたため、まだ十分な資料が得られていないが、浸漬時間の経過とともに腐食電位が卑の方向へ変化する傾向は確認された。

実験中にたまたま試験片が破断することがあり、これは腐食疲労のためと考えられる。従ってなるべく疲労破壊が生じる前に実験を終えるよう腐食期間を定めたが、結果的に約 5% の試験片が疲労破壊を生じた。この結果から腐食疲労について検討することができるが、それぞれ温度が異なり、またほとんどが最大振幅

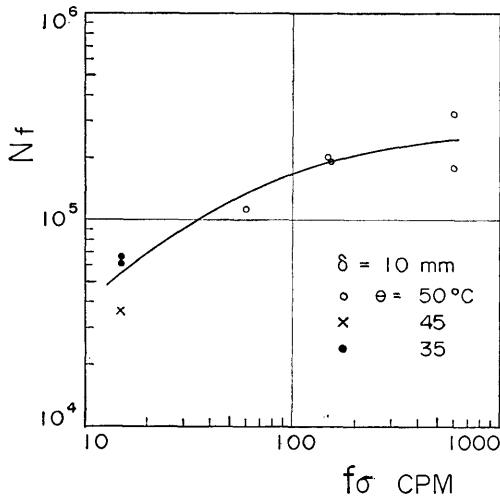


Fig. 10 Effect of Load Speed on N_f

のもので等しい応力のため満足な $S-N$ 曲線を描くことができない。しかし荷重繰返し速度と破断寿命の間には Fig. 10 のような関係が認められ、温度の影響を無視すれば、同一応力においては応力繰返し速度の低いほど破断寿命が激減する傾向が認められる。これは腐食時間が応力繰返し速度に逆比例して長くなるため、低繰返し速度の場合には同一繰返し数に達するまでの腐食量が大きく、従って破断寿命が低下するものであろう。

7. おわりに

実験はさらに継続して実施中であるため、結論めいたことを述べることはできないが、現在までに得られた成果は次のとおりである。

- 1) 繰返し海水浸漬、繰返し応力の下で腐食実験を行なった結果、ショットブラスト鋼板では腐食速度は一定であり、1 mm/year に達する異状腐食状態を再現し得た。
- 2) 浸漬比が 0.4~0.5 において腐食速度は極大値を示す。
- 3) 海水温度は腐食速度に最も大きく影響を及ぼし、温度上昇 1°C に対し年間腐食量は約 0.06 mm 増加する。さらに乾状態の空気温度も腐食速度を左右する。
- 4) 実験範囲内の応力では、腐食に及ぼす応力の影響は低温で認められるだけであり、高温でははっきり認められない。

なお本研究について御指導を頂いた横浜国立大学南義夫教授、植田靖夫機関性能部長に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 遠藤吉郎: 腐食疲れおよび腐食摩耗, 日本機械学会誌 第 75 巻 第 641 号 (1972)
- 2) ASTM 規格 A-279-63 および B-192-44T
- 3) 加藤正義他: 金属腐食防食技術, 金属表面工学全書, p. 25