実タンク環境下の溝状腐食に関する一考察

海上安全研究領域*田中 義久、丹羽 敏男先進的構造研究プロジェクト川野 始、高田 篤志

1. まえがき

近年、経年船の重大事故が多発しており、船体溶接 部の溝状腐食による船体強度低下が問題となってい る。特に上甲板ロンジ隅肉溶接部は溝状腐食(図-1 参照)により衰耗し、最終的にはロンジ材が上甲板か ら剥離するため、船体の強度が著しく低下し、最悪の 場合には折損事故を引き起こす原因となる。この溝 状腐食の要因としては、①母材と溶接部(溶接金属 および熱影響部)との異種金属接触(ガルバニック 電池形成)による局部腐食、②母材ならびに溶接部 (溶接金属および熱影響部)の腐食速度の相違、③

腐食速度におよぼす作用応力の影響④、腐食速度に およぼす残留応力の影響、⑤腐食速度におよぼす塑 性ひずみの影響などが考えられるが、必ずしも明確 にされていない。そのため、この溝状腐食のメカニズ ムを把握することは経年船の折損事故防止の観点か らも重要不可欠である。本研究では主に①②④に着 目し、連続浸漬試験、電気化学的試験ならびに上甲板 裏を模擬した溝状腐食再現試験を実施することによ り、溝状腐食のメカニズムについて考察した。



2. 連続浸漬試験

本節では40℃の人工海水を試験液とし、連続浸漬 試験を実施し、母材と溶接金属の腐食速度、溶接金 属の腐食速度におよぼす母材と溶接金属の表面積の 比の影響(面積比効果)について検討した。

2.1 供試材ならびに試験片形状

供試材は造船用TMCP鋼(KA40)である。試験片形 状を図-2に示す。A(母材)試験片は供試材より 採取して製作した。B(溶接金属)試験片は欠陥や 巣が入らないよう細心の注意を払いながらCO₂溶接 を数パス繰り返し、溶接金属のみの棒状の素材を作 成後製作した。C(母材+溶接金属)試験片は突き 合わせ溶接を施した後、余盛部分を除去し、溶接金属 と母材の表面積の比が1:1、1:2、1:4、1:8(計4条 件)となるように製作し、側面に塗装を施した。各試 験片の表面はエメリー紙#400仕上げとした。溶接材 料には神戸製鋼製MXZ-200(線径 \otherwide)を使用し、 溶接条件は300A、32V、35cpmとした。



(a) A (母材) 試験片 (b) B (溶接金属) 試験片 (c) C (母材+溶接金属) 試験片 面積比 4 条件

図-2 連続浸漬試験に供した試験片ならびに形状

2.2 試験方法

連続浸漬試験の概略を図-3に示す。試験液は人 工海水(ASTM-D1141-52¹⁾)を用い、温度40℃、pH8.2 とし、溶存酸素濃度については空気吹き込みによる 空気飽和とした。母材ならびに溶接金属の腐食速度 は、AおよびB試験片の重量変化から腐食減量を算 出した。その際、それぞれの密度は実測値(母材: 7.84g/cm3、溶接金属:7.81g/cm3)を使用した。溶接 金属の腐食速度におよぼす母材と溶接金属の面積比



の影響については、C試験片を用い、試験期間6ヶ月 後の溶接部中央の板厚減少量より腐食速度を求め た。いずれの試験片も連続浸漬試験後、クエン酸二ア ンモニウム10%水溶液を用いて試験片表面の腐食生 成物を除去し、腐食速度を求めた。また腐食速度は3 つの試験片の平均値で評価した。

2.3 試験結果および考察

母材と溶接金属の腐食速度の経時変化を図-4に 示す。腐食速度はそれぞれの浸漬時間までの平均値 である。母材と溶接金属の腐食速度はほぼ等しく両 者の腐食速度には有意差は認められない。浸漬時間 が1500時間までは腐食生成物が試験片表面に徐々に 形成されるため腐食速度は減少傾向にあるが、1500 時間以降は約0.13mm/yearとほぼ一定値を示した。 通常、実船から得られる鋼の腐食速度は0.1mm/year 程度²⁾であるが、本実験では雰囲気温度を40℃と高 くしたため、温度による加速効果が現れ1.3倍の腐 食速度となった。



図-5 腐食速度におよぼす面積比効果

次に、C試験片を用いた腐食速度におよぼす面積 比効果を図-5に示す。母材の表面積(AB)と溶接 金属部の表面積(AW)の比の影響は、異種金属接触 により溶接金属部において単一材質データ(図-4 の母材および熱影響部)より卓越して大きな腐食が 認められた。その溶接金属部の腐食速度は、0.2mm/ year程度であり図-4で得られた溶接金属部の腐食 速度の約1.5倍であった。なお理由は明らかではない が、溶接金属の腐食速度は面積比に関係なくほぼ一 定値を示し、面積比AB/AWが大きくなるほど速くな る、いわゆる面積比効果³⁾は認めらなかった。

3. 電気化学的試験

本節では分極試験ならびに走査型振動電極(SVET) 試験を実施した。分極試験では母材ならびに溶接金 属部の腐食電位(Ecorr)および腐食電流密度(Icorr) を計測し、溝状腐食が生じる要因について考察した。 SVET試験では、イオンの拡散の程度(イオン拡散が 大きいほど腐食速度が速い)をある面で走査できる ので、溶接部周辺の局部腐食の様子を観察した。

3.1 分極試験

3.1.1 供試材および試験方法

分極試験には、定電位型ポテンショスタットによ る全自動分極装置(北斗電工製HZ-1A)を用いた。分 極測定法はASTM G5-82⁴⁾に準じた。供試材は4節で 試験に供する上甲板ロンジ材を模擬した試験片(サ ンプルA:供試材ならびに溶接条件については4節 参照)ならびに溝状腐食が生じた種類の異なる2つ の船種(サンプルBおよびC: KA32、船齢14年、バ ルクキャリアホールドフレーム)から採取したサン プル材を用いた。サンプル材を溶接線に垂直な面で スライスし図-6に示す概略図の様に、断面上の主 板(母材)(a部)および溶接金属部(b部)のφ3mm の領域を分極対象面とした。表面はエメリー紙#600 で仕上げ、分極対象面以外は塗装を施した。照合電極 には飽和甘こう電極(SCE)を用い、分極は溶存酸素 が空気飽和の蒸留水中(室温)にて実施した。電位は カソード分極からアノード分極(-1000~-200mV)ま での連続負荷とし、掃引速度は20mV/minとした。

中性溶液中のFeのカソードおよびアノード分極曲線の模式図を図-7に示す。アノード分極のターフ

ェル勾配(β a)とカソード分極のターフェル勾配 (β c)との交点は、EcorrおよびIcorrと呼ばれEcorr は熱力学的活性度を、Icorrは腐食速度を評価するた めに用いられる。本研究では分極対象面が比較的小 さいために、EcorrおよびIcorrともばらつきが大き く、そのため各サンプルとも複数の試料を用いて分 極試験を実施し総数6~8データの平均値でEcorrお よびIcorrを評価した。



図-6 分極対象面の位置(概略図)



図-7 中性溶液中のFeの分極曲線(模式図)

3.1.2 試験結果および考察

各サンプルの母材ならびに溶接金属部の分極試験 結果を表-1に示す。腐食電位と腐食電流密度には、 母材と溶接金属による相違はほとんど認められな い。サンプルA(現在の溶接施工)とサンプルBお よびサンプルC(従来の溶接施工)とを比較した場 合、腐食電位にはほとんど有意差は認められない。 なお、腐食電流密度については、母材および溶接金 属ともサンプルAの方がサンプルBおよびCよりも 大きく、約2倍の値となっている。2節のC試験片 において、母材に比べて溶接金属が卓越して腐食し たことや従来の報告⁵⁾を総合して評価すると、サン

		Ecorr (mV)			lcorr (µA∕cmľ)			
		平均值	最大値	最小値	平均值	最大値	最小値	
サンプルA	母材	-711.4	-695	-732	13.91	18.91	8.30	
	溶接金属	-715.5	-695	-741	14.09	20.05	8.34	
サンプルB	母材	-699.3	-652	-721	7.80	9.07	6.19	
	溶接金属	-703.4	-634	-744	7.56	9.07	6.43	
サンプルC	母材	-714.3	-686	-730	7.78	10.61	4.35	
	溶接金属	-704.8	-653	-733	7.60	10.15	5.78	

プルAならびにBで計測されたように、通常母材の 腐食電位に比べ溶接金属の腐食電位の方がわずかに 小さくなる(卑側にある)ものと考えられる。

3. 2 走查型振動電極 (SVET) 試験

3.2.1 供試材および試験方法

SVET試験にはロックイン法⁶⁾による走査型振動電 極装置(北斗電工製HV-301)を用いた。走査型振動 電極装置は、微小電極を微小な振動をさせながら電 解溶液中で試料面を走査させ、各測定点における振 動の上下で電位差(イオンの拡散の程度)を精密に 測定する装置で、局部腐食を視覚的に観察できる。 供試材は、3.1項の分極試験で用いたサンプルA で図-8に示す破線枠の領域を試料面とした。試料 面の仕上げはエメリー紙#600とし、試料面以外は塗 装した。この試料を0.001%NaC1水溶液に浸し、0.5、 4、6、24時間後(走査開始時)の表面の様子を観察 した。測定条件は発振周波数は625Hz、微小電極と 試料面との距離は20μm、測定範囲は20×20mm、測 定点数は20000点(走査開始から終了までの時間は 約40分)とした。



図-8 試料と測定範囲

3.2.2 試験結果および考察

0.5、4、6、24時間後の局部腐食の様子を観察した結果を図-9に示す。図-9(a)は電解液に浸漬した直後(0.5h)で、直ちに溶接金属部と上甲板板厚中央部に局部腐食が見られた。図-9(b)ならびに図-9(c)の結果から分かるように(a)で見られた局部腐食は、経過時間とともに活性化し、浸漬後、4~6時間でピークを迎えている。そして図-9(d)の結果から分かるように、その後次第に活動を弱めた。この傾向は千秋らが実施したTMCP鋼板の腐食観察結果⁷⁾と同様であった。また図-9から明らかなように局部腐食は溶接金属部で起こり



図-9 走查型振動電極試験結果

熱影響部や残留応力が高い領域(残留応力分布については4節参照)では生じていない。この結果は大春による腐食速度におよぼす残留応力の影響⁸⁾と相反する結果を示した。

4. 上甲板裏を模擬した溝状腐食再現試験

本節では、積み荷の影響は無視し昼夜の温度差に よる上甲板裏の乾湿繰り返しのみを考慮する。試験 に先立ち予備試験を実施した結果、鋼板表面に腐食 生成物(錆)がない場合温度が低くなると結露し水 滴が形成されるが、腐食生成物がある場合には鋼板 表面の保湿率が高くなり、一様に湿った状態となる ことが判明した。そこで以下に示す方法により腐食 の促進を図りながら上甲板裏を模擬した溝状腐食再 現試験を実施し、そのメカニズムについて考察した。

4.1 供試材および溝状腐食試験片

供試材は造船用TMCP鋼(KA40)である。また溝状 腐食試験片の形状を図-10に示す。15mm厚の上甲板 に10mm厚の補強ロンジ材を隅肉溶接した。溶接施工 は、神戸製鋼製MXZ-200(線径 φ 1.4mm)を用い、300A、 32V、35cpmの溶接条件で実施した。



図-10 溝状腐食試験片の形状

4.2 試験方法

表-2に実施した溝状腐食再現試験の種類と試験 環境を示す。試験条件は6条件で、連続浸漬試験が 1条件、乾湿繰り返し試験が5条件で実施した。本 試験では乾湿繰り返し数の増加、人工海水の使用、 試験温度の上昇、ブラッシング等により腐食の促進 を図った。特に人工海水を用いた乾湿繰り返し試験 (条件 e および f) では、繰り返し回数を最大限と するため先に述べたように腐食生成物の保湿率を考 慮して、図-11に試験概略図を示すように、一旦試 験片表面を人工海水に浸した後乾燥させる手法を採 用した。試験期間は6ヶ月とした。溝状腐食試験片 中央部(A-A断面)の溶接部近傍の形状はレーザ 一変位計を用いて測定し試験前の形状と比較した。

表-	2	溝状腐食再現試驗	食の種類	と	試験環境	£
				_		-

条件	試験の種類	1日当たりの乾 湿繰り返し数	備考		
а	連続浸漬試験	—	人工海水40℃		
b	乾湿繰り返し試験	8	自然結露、上甲板表面の温度 10℃(1時間)⇔50℃(2時間)		
с	乾湿繰り返し試験	1	人工海水		
d	乾湿繰り返し試験	4	人工海水		
е	乾湿繰り返し試験	16	人工海水		
f	乾湿繰り返し試験	16	人工海水、ブラッシング		



試験条件(全6条件)

図-11 溝状腐食再現試験装置の概略図

4.3 試験結果および考察

4.3.1 溶接残留応力測定結果

図-12には、図-10に示した溝状腐食試験片中央 部(A-A断面)における上甲板裏表面(σy)な らびにロンジ材表面(σz)の溶接線垂直方向の溶 接残留応力分布を弛緩法により求めた結果を示す。

図-12より分かるように、上甲板裏の溶接残留応 カσyについては、溶接止端部近傍では上甲板がか なり溶接変形(角変形)していたため、100MPa程度 の引張残留応力となっていた。ロンジ表面の溶接残 留応力σzについては、溶接止端部近傍では降伏レ ベルとまでは行かないが、上甲板よりは高い引張残 留応力が存在した。なお、図中では、ロンジ材を中 心とした左右の上甲板裏表面の測定結果を白抜きと 黒抜き印で表している。

4. 3. 2 溝状腐食再現試験結果

図-11に示す試験装置を用いて表-2に示す試験



条件にて溝状腐食再現試験を実施した。図-10に示 す溝状腐食試験片中央部(A-A断面)の隅肉溶接 部近傍の形状について、その腐食状況を調査した結 果を図-13に示す。条件a(連続浸漬試験)、条件 b(乾湿繰り返し試験、自然結露)については腐食 衰耗量が少なく、試験前後の差は認められない。ま た、条件 f の乾湿繰り返し試験についてはブラッシ ングにより新生面が現れることになり、そのため、 腐食衰耗量は多いが、母材および溶接部の区別なく 一様腐食状の腐食形態となった。条件 c、条件 d な らびに条件eの乾湿繰り返し試験では試験前後の差 が確認できる程度の腐食衰耗が認められた。図-14 は図-13の条件c、d、eの溶接部近傍(矩形で囲ん だ領域)を拡大した図である。図から分かるように 必ずしも明言することはできないが、腐食衰耗量は 母材より溶接金属部の方がわずかに多いように観察 される。また、図-13および図-14においては、腐 食衰耗量におよぼす溶接残留応力の影響はほとんど 認められない。ただしこの影響については今後、基 礎的な試験を実施し詳細に検討する予定である。

5. まとめ

上甲板ロンジ隅肉溶接部の溝状腐食のメカニズム を解明するため、連続浸漬試験、電気化学的試験な らびに上甲板裏を模擬した溝状腐食再現試験を実施 した。得られた結果は以下のとおりである。

(1)母材と溶接金属の腐食速度はほぼ等しく、両者の腐食速度の経時変化には有意差は認められない。(2)突き合わせ溶接試験片では、異種金属接触によ

 [・]連続浸漬(人工海水)
・乾湿繰り返し

⁽人工海水:1回/1日、4回/1日、16回/1日、16回/1日+ブラッシング有り) ・乾湿繰り返し(自然結露(上甲板表面を冷却):8回/1日)



図-13 腐食衰耗量測定結果

り溶接金属部に卓越した腐食が認められ、溶接金属 の腐食速度は、溶接金属(単一材質)の腐食速度の 約1.5倍であった。ただし、本研究では腐食速度に およぼす面積比効果は認められない。

(3)腐食電位と腐食電流密度には、母材と溶接金属による相違はほとんど認められないが、上記(2)の結果を考慮すると、母材の腐食電位は溶接金属の腐食電位よりわずかに貴であると判断することができる。
(4)電気化学的試験において腐食は溶接金属部で観察されるが、熱影響部や残留応力が高い領域では観

(5)腐食衰耗量は母材より溶接金属部の方が多く、 母材と熱影響部の腐食衰耗量は同程度である。また、 腐食衰耗量におよぼす溶接残留応力の影響はほとん ど認められない。

察されない。

以上を総合すると、溝状腐食のメカニズムとして 現時点では以下のとおりと考えられる。すなわち、 溝状腐食は母材と溶接金属との異種金属接触による ガルバニック電池の形成による腐食と、それに伴う 酸素濃淡による局部電池の形成による腐食の相乗効 果により生じるものと考えられる。

本研究は国土交通省技術研究開発委託費(海事局) により実施しました。



図-14 腐食衰耗量測定結果(拡大図)

参考文献

1)ASTM D 1142-52、Standard Specification for Substitute Ocean Water, ASTM Annual Book, (1964) 2)日本海事協会、船舶の船舶の腐食防止対策指針、 pp.6、(1986)

3)腐食防食協会編、材料環境学入門、丸善株式会社、 pp. 24-25、(1993)

4) ASTM G5-82, Standard Practice for Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, (1983)

5) 例えば、加藤忠一 他2名、防食技術、第23巻、 pp. 385、(1974)

6) 石川 他1名、走査型振動電極による局部腐食反応

の in situ観察、表面化学、Vol.15.No.7、pp.426-432、 (1994)

7)千秋貞仁、小林佑規、走査型振動電極によるTMCP 鋼板の腐食観察、第65回船舶技術研究所研究発表会 講演集、pp. 222-227、(1995)

8) 大春博俊、腐食を考慮した溶接構造モデルに関す る研究、東京大学卒業論文、pp. 22、(1998)