鋼の耐海水性に及ぼす合金元素の影響（第1報）

実験室的腐食試験結果*

佐武 二郎** 諸石 大司** 中島 孝司**

The Effect of Alloying Elements on Sea Water Corrosion of Steel

(1st Report) Laboratory Corrosion Tests

Jiro Satake, Taishi Moroishi and Takashi Nakajima

Four types of laboratory corrosion tests involving total or intermittent immersion in artificial sea water or tap water were carried out in order to study the effect of alloying elements on sea water corrosion of Cu bearing steel. The alloy compositions of 32 test steels were designed with two levels' orthogonal array $L_{32} (2^{31})$, 9 variable factors of which were C, Si, Mn, P, Cu, Ni, Cr, Ti and Al contents. Regression

analysis was applied to the test results. Mn, Ni, Ti and Al were found to have no effect on the corrosion. C was harmful, while Cr and P, and in some cases Cu and Si, were beneficial. Martensitic structure of 2% Cr steel was preferable to ferrite-pearlitic structure as far as corrosion resistance to intermittent immersion in artificial sea water was concerned. Cr content in matrix seemed to control the corrosion rate.

1. 緒言

最近、耐海水材料を目的とした低合金鋼の開発が行なわれている。従来、普通鋼や含銅鋼や場合によっては耐候性鋼が用いられてきた海水環境に対して、この腐食環境の特殊性を考慮してあらためて合金元素の組合せや最適合金量の検討がなされている。海水環境といっても海水に接している構造物のごとく一般にあまり速い流水にさらされない場合と、冷却用海水の輸送管やポンプ類のごとく流速の大きい海水にさらされる場合とではおのずから鋼の腐食挙動も異なるし、海水の汚染程度によっても腐食は影響をうける。本研究はまず、静止している清浄な海水を当面の対象として行なったものであるが、この場合考えられるおもな腐食条件は海水中に全浸漬をした場合、周期的な浸漬と乾燥が繰り返される場合、および海水の飛沫をうけてぬれる機会が多い場合である。すなわち、海水環境の分類に従えば、海水中、干満帯、飛沫帯における腐食である。

これらの帯域における鋼の腐食に及ぼす合金元素の影響を検討する場合、実地試験によるのがもっとも実用的であるが、実環境の腐食条件は時間的にも地域的にも変動があり、このような研究には実地試験とともに腐食条件を制御できる実験室的試験を併用することがのぞましい。著者らは鋼の耐海水性に及ぼす C, Si, Mn, P, Cu, Cr, Ni, Ti, Al の影響を検討するため実験計画法に基

づき化学組成をきめた鋼の実地試験を行なっているが、同時に実験室的試験も行なった。本報は実験室的に行なった人工海水による浸漬と浸漬—乾燥の繰り返し試験および比較のため水道水による浸漬および浸漬—乾燥繰り返し試験をおこなった結果得られた鋼の腐食に及ぼす合金元素の影響および組織の影響について報告する。

2. 試験方法

2.1 供試材

供試材は C, Si, Mn, P, Cu, Cr, Ni, Ti, Al の9

図1 $L_{32} (2^{31})$ の割り付け図

* 昭和43年10月15日 第15回腐食防食討論会（北九州市）において発表

** 住友金属工業（株）中央技術研究所（尼崎市西長洲本通1—3）

表1 L₃₂ (2³¹) による合金元素の組合せおよび含有量% (表中の1, 2は水準No. を示す)

合金元素 鋼 No.		Cu	P	C	Si	Mn	Ti	Al	Cr	Ni
1		1	1	1	1	1	1	1	1	1
2		1	1	1	1	1	2	2	2	2
3		1	1	1	2	2	1	1	2	2
4		1	1	1	2	2	2	2	1	1
5		1	1	2	1	2	1	2	1	2
6		1	1	2	1	2	2	1	2	1
7		1	1	2	2	1	1	2	2	1
8		1	1	2	2	1	2	1	1	2
9		1	2	1	1	2	1	1	1	1
10		1	2	1	1	2	2	2	2	2
11		1	2	1	2	1	1	1	2	2
12		1	2	1	2	1	2	2	1	1
13		1	2	2	1	1	1	2	1	2
14		1	2	2	1	1	2	1	2	1
15		1	2	2	2	2	1	2	2	1
16		1	2	2	2	2	2	1	1	2
17		2	1	1	1	2	1	1	1	1
18		2	1	1	1	2	2	2	2	2
19		2	1	1	2	1	1	1	2	2
20		2	1	1	2	1	2	2	1	1
21		2	1	2	1	1	1	2	1	2
22		2	1	2	1	1	2	1	2	1
23		2	1	2	2	2	1	2	2	1
24		2	1	2	2	2	2	1	1	2
25		2	2	1	1	1	1	1	1	1
26		2	2	1	1	1	2	2	2	2
27		2	2	1	2	2	1	1	2	2
28		2	2	1	2	2	2	2	1	1
29		2	2	2	1	2	1	2	1	2
30		2	2	2	1	2	2	1	2	1
31		2	2	2	2	1	1	2	2	1
32		2	2	2	2	1	2	1	1	2
水準 1	範囲	0.21~ 0.26	0.008~ 0.016	0.03~ 0.07	0.10~ 0.25	0.14~ 0.31	0	0.003~ 0.013	0.02~ 0.07	0.03~ 0.06
	平均	0.23	0.012	0.05	0.17	0.20	0	0.007	0.05	0.05
水準 2	範囲	0.48~ 0.56	0.170~ 0.209	0.19~ 0.23	0.40~ 0.65	1.36~ 1.65	0.05~ 0.14	0.058~ 0.159	1.83~ 2.80	0.49~ 0.58
	平均	0.52	0.194	0.21	0.51	1.52	0.09	0.091	1.98	0.54

元素の含有量をそれぞれ 2 水準にかえて 直交配列 L_{32} (2^{31}) に 図 1 のごとく割りつけた 32 鋼種である。各要因の割付表と水準値を 表 1 に示す。この割付けによって 9 元素の主効果および Cu と他の 8 元素との 2 因子交互作用, C, Si, Mn, P の 4 元素間のすべての 2 因子交互作用が検出できる。

これらの鋼は 100kg 高周波炉で溶製し、鍛圧によって厚さ 5 mm の板にして、熱処理を行なった。熱処理は 930℃, 30 分加熱後空冷したが、C, Mn, Cr の高い組成の 4 鋼種は空冷によって焼入れ組織となるので、100℃/hr の冷却速度で炉冷した。供試鋼の組織はフェライト＋パーライト（または一部ベーナイト）となっている。空冷によって焼入れ組織を呈する 4 鋼種はマルテンサイト組織のものも腐食試験に供し、組織の腐食性に及ぼす影響も調べた。試験片は厚さ 3 × 幅 30 × 長さ 50 mm のものを用い、表面はエメリー # 0 を用いて研摩仕上げを行なったのち、アセトンにより脱脂した。

2.2 試験方法

試験条件は次の通りである。

a) 水道水浸漬試験

常温の水道水中に全浸漬した。水道水は液の置換更新のためにゆるやかに流れている。

b) 水道水浸漬－乾燥繰り返し試験

常温で 1 時間浸漬、1 時間自然乾燥のサイクルを繰り返した。水道水は乾燥過程に更新している。

c) 人工海水浸漬試験

表 2 の組成を有する人工海水中に常温で浸漬した。液は静止状態で、1 週間に 1 回更新した。

表 2 人工海水組成 (ppm)

Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺
19,000	2,400	600	10,200	1,400	400	400

d) 人工海水浸漬－乾燥繰り返し試験

常温の人工海水に 1 時間浸漬、1 時間自然乾燥のサイクルを繰り返した。液の更新は 1 回/週である。

試験は 9 ヶ月および 18 ヶ月継続した。

腐食試験終了後、試験片をクエン酸アンモニウム溶液で除錆し、重量減少を求めた。

3. 試験結果および考察

腐食試験の結果得られた腐食量から各要因およびその交互作用による変動を求め、分散分析をおこなった。95 % 有意水準で有意とみられる要因は腐食条件によって変わっているが、4 条件を通じて Mn, Ni, Ti, Al はいずれも有意とはいえず、これらの合金元素は表 1 に示す合金量の範囲で耐食性にはほとんど影響がないと考えられる。また、Cu と他の 8 元素との 2 因子交互作用および P, C, Si, Mn 4 元素間の 2 因子交互作用も有意では

なく、これらの元素は耐食性に影響がある場合でも互いに独立に効果をもつものと考えられる。

腐食量を計算するための直交多項式はそれぞれの腐食条件について 図 2 および 図 3 に示した常数項および腐食に影響を及ぼす合金元素の回帰係数から

腐食量 = 常数項 + Σ (回帰係数 × その成分元素の含有率)

となる。ただし、図 2 および図 3 に示した回帰係数は供試鋼の合金範囲の低い C, Si, P, Cu については合金量 0.1% 当りであらわし、Cr については 1 % 当りであらわしている。

試験 条件	試験 期間 (月)	回帰係数(図中の数字,mg/cm ² /1%または0.1%)										常数項 (mg/cm ²)
		0.1%								1%当り		
		Cu	P	C	Si	Mn	Ti	Al	Cr	Ni		
人工海 水浸漬	9			+1.5							42.4	
				-3.6						-2.3		
	18			+3.6							82.9	
				-2.0	-9.6							
人工海 水浸漬 —乾燥 繰り返 し	9			+24.7							240.8	
				-10.6		-6.9				-46.5		
	18			+56.4							412.5	
				-26.2						-106.9		

図 2 人工海水の腐食に及ぼす合金元素の影響

試験 条件	試験 期間 (月)	回帰係数(図中の数字,mg/cm ² /1%または0.1%)										常数項 (mg/cm ²)
		0.1%当り								1%		
		Cu	P	C	Si	Mn	Ti	Al	Cr	Ni		
水道水 浸漬	9			+4.1							52.3	
	18			+3.2					-8.6			
水道水浸漬 乾燥 繰り返し	9			-1.3		-1.2			-18.0		98.9	
	18			-6.2								
				-9.3		-3.0					169.0	

図 3 水道水の腐食に及ぼす合金元素の影響

腐食には有効であると思われる Cu が一部の腐食条件にしか有意であるときとめられないのは、供試鋼が合金量が低い場合でも約 0.2 % の Cu を含む含銅鋼であるからで、必ずしも Cu が有効でないことを意味するものではない。Si についても同様に低い水準でも約 0.2 % を含むので、供試鋼は Si または Si-Al キルド鋼となっており、リムドあるいはセミキルド鋼の範囲については適用できないであろう。

人工海水浸漬－乾燥繰り返しによる腐食は大きく、合金元素の効果も大きい。鋼種による耐食性の差が明らかにあらわれる。C は腐食を増加させ、P, Cr は減少させる作用がある。人工海水中浸漬による腐食は小さく、合金元素の効果も小さい。P が有効で、C は有害である。

人工海水浸漬-乾燥繰り返し

人工海水浸漬

水道水浸漬-乾燥繰り返し

水道水浸漬

図4 腐食量の経時変化

水道水浸漬による腐食は人工海水浸漬による腐食と同程度であるが、Crの低い鋼は人工海水浸漬よりも腐食が大きく、Crを約2%含有する場合はいずれの環境に浸漬してもほぼ同程度になる。この条件ではCrが腐食を減少させ、Cが増大させる。水道水の浸漬-乾燥繰り返しによる腐食は浸漬のみより大きい、人工海水の浸漬-乾燥繰り返しによる腐食ほど大きくはない。この場合は他の3条件でつねに腐食を増大させる働きをもっていたCの作用が認められず、PおよびSiが腐食を減少させる。

図4に若干の鋼種の腐食量の経時変化を示す。人工海水の場合高Cr鋼の一部を除き腐食は時間にほぼ比例して増す。高Cr鋼の一部は浸漬-乾燥繰り返し条件下で時間の経過とともに腐食速度が低下するのが認められた。水道水による腐食の場合は腐食速度がわずかながら時間とともに低下する鋼種が多い。

高C、Mn、Cr鋼は高温から空冷するとマルテンサイ

ト組織を呈するが、これと徐冷して得られるフェライト-パーライト（または一部ベーナイト）組織のものと耐食性を比較した。Hudson¹⁾によると海水腐食には組織の影響はないとされているが、表3に示すごとく人工海水浸漬-乾燥繰り返し条件下でマルテンサイト組織はフェライト-パーライト組織に比して約1/2の腐食量となる場合があることがわかった。他の3条件でもわずかながらマルテンサイト組織の耐食性がよい。

写真1に鋼種No.15のマルテンサイト組織のものとフェライト-パーライト組織のものの腐食生成物の断面の顕微鏡写真を示す。錆は2層構造をなしており、外層はきわめて多孔質の錆よりなるが、内層は大きい割れを含む緻密なマグネタイト層を形成している。マルテンサイト組織の鋼の錆層は両層ともフェライト-パーライト鋼に比してうすい。

図5に空気飽和の3%食塩水中で測定した分極挙動を示す。裸の試験片ではマルテンサイト組織もフェライ

ト-パーライト組織も分極挙動は変わらない。窒素飽和の3%食塩水中でも両者の分極曲線はほとんど一致している。しかし人工海水浸漬-乾燥繰り返し条件によって70日間腐食させて錆をつけた試験片ではカソード分極にマルテンサイト組織とフェライト-パーライト組織の差がみられる。マルテンサイト鋼に生じた錆が還元されにくいのか、酸素の還元による陰極反応になんらかの抵抗を与えているのかわからないが、錆が生じて耐食性に差ができると考えられる。

人工海水浸漬-乾燥繰り返し腐食にCrは効果があるが、Crはセメンタイト中にかなり固溶するので、マルテンサイト組織とフェライト-パーライト組織ではマトリックスに固溶しているCr量が異なるので

表3 組織による腐食量の差異（9ヵ月）

鋼種	主な合金元素 (%)	930°C, 30min 空冷	腐食量 (mg/cm ²)	腐食条件	腐食量 (mg/cm ²)	930°C, 30min 炉冷 (100°C/hr)
6	C 0.20		41.0	I	41.0
	Cu 0.23		92.7	II	90.5	
	P 0.010		37.2	III	39.1	
	Cr 1.84		118.9	IV	194.8	
15	C 0.19		35.9	I	45.6
	Cu 0.26		71.8	II	77.0	
	P 0.204		33.0	III	34.4	
	Cr 1.99		78.4	IV	142.1	
23	C 0.21		35.3	I	43.8
	Cu 0.55		78.6	II	84.8	
	P 0.010		33.8	III	39.1	
	Cr 1.92		130.0	IV	160.0	
30	C 0.21		33.8	I	46.1
	Cu 0.51		66.3	II	78.0	
	P 0.190		33.2	III	32.1	
	Cr 2.80		82.8	IV	168.6	

*I: 水道水浸漬, II: 水道水浸漬-乾燥繰り返し
III: 人工海水浸漬, IV: 人工海水浸漬-乾燥繰り返し

20μ

マルテンサイト鋼

フェライト-パーライト鋼

写真1 人工海水浸漬-乾燥繰り返し腐食で生じた錆の断面（鋼種No.15）

腐食条件: 人工海水浸漬-乾燥繰り返し 70 day
鋼種 15: マルテンサイト組織（実線）
フェライト-パーライト組織（点線）
分極測定条件: 3% NaCl 溶液, 30°C, 空気吹込み, 20mV/min

図5 3%食塩水中における裸と錆付試験片の分極曲線

はないかと思われた。そして、このことが耐食性に影響しているのではないかと考えて、両者からカーバイドの抽出をおこないカーバイド中のCr量を分析した。抽出されたカーバイドはすべてM₃Cであった。Cr合金量とカーバイド中のCr量の差を固溶Cr量としてみると図6に示すようにバラツキはあるが、腐食量は固溶Cr量と直線的な関係にあると思われる。図6の白丸は低C鋼を示し、これらのCr量はカーバイドの補正はわずかな変動しか与えないのでほどこしていない。鋼種6のフ

- : 低C鋼, ● : 高C鋼空冷材 (マルテンサイト+パーライト)
 ◐ : 高C鋼炉冷材 (フェライト+パーライト)
 ● : 高C鋼空冷材 (フェライト+パーライト)

図6 人工海水浸漬-乾燥繰り返し腐食(9ヵ月)に及ぼす固溶Crの影響

フェライト-パーライト組織は()を付しているが、これは鋼5および23のカーバイド中のCr量がほとんど同じで、セメンタイト中の約25%を占めているところから、鋼6についても同じ割合を仮定して計算で固溶Cr量を求めたものである。セメンタイトは中性溶液に溶けにくいから、セメンタイトに固溶しているCrは錆中にそのまま取りこまれる一方、マトリックス中のCrは溶解して水酸化物を生成して耐食性皮膜を形成するの

ではないかと思われる。

4. 結 論

C, Si, Mn, P, Cu, Ni, Cr, Ti, Alの9元素を要因とした2水準の直交配列に従う組成を有する32鋼種の人工海水および水道水による浸漬試験と浸漬-乾燥繰り返し試験を行なった結果

1) いずれの試験条件でもMn, Ni, Ti, Alの4元素は腐食に及ぼす影響は認められなかった。また、Cuと他の8元素間の2因子交互作用およびC, Si, Mn, Pの4元素間の2因子交互作用も認められず、このような組合せでは影響のある元素はそれぞれ独立に効いていると思われた。

2) 人工海水の浸漬-乾燥繰り返し試験でCは腐食を増大させ、P, Crは減少させる。人工海水中に浸漬のまゝでは腐食は小さく、合金元素の影響も小さい。Cが有害でPが有効である。水道水浸漬ではCがやはり腐食を増大し、Crが減少させる。水道水浸漬-乾燥繰り返し条件ではCの悪い影響はみられず、PおよびSiは腐食を減少させる作用を示した。

3) 高C, Mn, Cr鋼のマルテンサイト組織とフェライト-パーライト組織は耐食性に差がみられ、ことに人工海水浸漬-乾燥繰り返しによるとマルテンサイト組織の腐食量はフェライト-パーライト組織のその約半分にしが達しない。この耐食性の差を説明するのはむずかしいが、その原因の一つとしてセメンタイト中に固溶したCrが耐食性には影響がなく、マトリックスに固溶しているCr量によって腐食量が変わると考えてもよいのではないかと思われる。(昭和44年4月18日受理)

参考文献

- 1) J.C.Hudson : JISI, 166, 123(1950)