腐食抑制剤中の鋳鋼腐食に及ぼす繰り返しひずみの影響

山本 成*, 植田 健二**

* 三菱重工株式会社横浜研究所

** 三菱重工株式会社長崎研究所

Influence of Cyclic Strain on the Corrosion Rate of Cast Steels in Aqueous Inhibitor Solutions

Shigeru Yamamoto** and Kenji Ueda**

* Mitsubishi Heavy IND. LTD, Yokohama R & D

** Mitsubishi Heavy IND. LTD, Nagasaki R & D

The influence of cyclic strain on the corrosion rate of cast steel was studied for 90 days in tap water with potassium chromate, (I), and with sodium nitrite, (II). Unstrained specimens were nearly protected from corrosion in solutions (I) and (II). However, heavy corrosion was found at the stress concentrated area of (I) in tests where a cyclic strain was imposed. Negative current loops in anodic polarization curves were observed in (I) for specimens finished with emery cloth. No negative current loops were observed for the rusted specimens. No negative current loops in anodic polarization curves were observed either in finished or rusted surfaces in (II). The following two conclusions can be derived from the test results. The cast steel was initially in an unstable passive state in the potassium chromate solution. The presence of the low cyclic strain disrupted the formation of a passive film, and corrosion heavily progressed. Anodic polarization curves in the presence of anodic inhibitors are useful to predict whether corrosion will progress or not under a cyclic strain condition.

Key words: inhibitor, stress, cast steel, potassium chromate, sodium nitrite, polarization curve, negative current loop

1. 緒 言

金属の電気化学的性質及び腐食挙動に及ぼす外力の影響については、ひずみ電極による研究が行われその結果弾性ひずみの影響は小さいが、塑性ひずみは陽極の溶解速度を著しく高めることが明らかにされている^{1),2)}。

また、鋼製船舶のバラストタンクのような海水と湿り空気的环境が繰り返される場合の鋼製タンクに対し、四季や航路による温度変化に起因する応力の変化や、波浪、積荷、あるいは揚荷に起因するさまざまな低周期のくり返し荷重が、著しく腐食を促進する。

すなわち、高荷重負荷のときはその影響が早期にあらわれるが、鋼の弾性域内の低レベルでの繰り返し荷重

(例えば 61.7 MPa) の場合は、一定期間を経過すると、生成したさび層が破壊されるようになり、高荷重負荷と同じように腐食を加速するようになることが知られている^{3),4)}。この腐食対策の一つとして応力集中部分を無くする構造体とすることが設計的に行われている。

ディーゼル機関の燃焼室壁まわりの冷却面はガス圧、熱応力などによる外力が加わる厳しい腐食環境下であり、当然ながらガス圧応力の低減、局部応力の発生しない構造体とするなどの設計的配慮がなされている。また、水冷壁面の腐食、それに起因する割れ発生防止のために冷却水に腐食抑制剤が添加されている。

外力はこのように金属の腐食あるいはそれに起因する亀裂の発生進行に対し、著しい影響を持ち、腐食環境に応じて生じる表面生成物の性質によってその影響度合も異なる。本研究では実機製作上の工程で、若干のさびを生じた場合を想定して、腐食抑制剤存在下での腐食に及

* 〒231 横浜市中区錦町 12 (12, Nishiki-cho, Naka-ku, Yokohama, 231 Japan)

** 〒851-03 長崎市深堀町 5-717 (5-717, Fukahori-cho Nagasaki, 851-03 Japan)

ばす鋼材の表面状態と外力負荷の影響について検討した。

2. 試験方法

2.1 荷重負荷試験装置

荷重負荷試験装置の概要を Fig. 1 に示す。試験液の温度を 40℃ 一定に保つため、タンクを二重にし外側タンクには水を入れて温度調節を行った。試験片はプラスチック製の下部固定ジグと荷重軸に固定した上部固定ジグに取り付けられ、繰り返し荷重は荷重軸のストロークを±40 mm または ±15 mm 移動させることによって与えた。

2.2 供試材

供試材として使用した鋳鋼の化学組成を Table 1 に、機械的性質を Table 2 に示す。機械的性質の計測は 2 回行った。繰り返し荷重を負荷する大型試験片の構造を Fig. 2 に示す。板厚 (t) はそれぞれ 20, 15, 10, 5 mm である。そのほかに電気化学試験のために 20×30×5(t) mm の小型試験片を用意した。

大型試験片と小型試験片では表面が次のように異なる状態で供試した。

- (1) 大型試験片は機械仕上げ後試験タンク内への取付期間中にわずかにさびた状態で供試した。

Fig. 1 A cut-away view of the testing apparatus.

Table 1 Chemical composition of SC410.

C	Si	Mn	P	S
0.19	0.39	0.68	0.014	0.006

Table 2 Mechanical characteristics of SC 410.

(Average of 2 test results)

Yield strength MPa	Tensile strength MPa	True rupture strength MPa	Elongation after fracture %	Reduction of area %
199.9	437.1	651.7	25.0	41.3

Fig. 2 Design of specimens for corrosion tests.

- (2) 小型試験片は機械仕上げ後エメリペーパー 400 番仕上げたものと、表面を水で湿し 5 日間大気中に放置したさび付状態の 2 種類を供試した。

2.3 腐食試験

大型試験片にひずみを与えるためのストローク量は、試験片の板厚ごとに付加するたわみ量 (mm) とひずみの関係をストレインゲージ法によって求め決定した。ストレインゲージによるひずみ計測は試験片の両面について行った。供試試験片上のひずみ計測位置、試験片に与えたたわみ量とひずみ実測結果ならびにひずみ計画値を Fig. 3 に示す。図中のひずみ実測結果は片面の結果のみを示した。

試験片上のひずみ分布については、Fig. 2 中の斜線 (応力平行部分) で示した部分内のひずみが試験片に与えたたわみ量に応じて一定になるような試験片形状としたがひずみ値分布の実測値と計画値にかなりの差が生じた。

繰返し荷重の負荷モードは Fig. 1 に示したように、荷重の変動する時間 T_1 が、荷重の保持時間 T_2 に対して無視できるように短くし、2 回/day、両振れ曲げとした。

腐食試験液として (1) 水道水 (2) クロム酸カリウム溶液 1400 ppm 溶液 (3) 亜硝酸ナトリウム系溶液 2200 ppm 溶液 (市販品腐食抑制剤、亜硝酸ナトリウムとして 1890 ppm) の 3 種を使用した。クロム酸カリウムおよび亜硝酸ナトリウム系溶液は所定量を純水に溶解し調製した。試験液温度は 40℃、腐食試験期間は 90 日とし、試験後表面生成物を水洗除去し、残留物は 5% HCl (インヒビター添加) 溶液でふき取り、水洗後重量減量、先端半径が 0.3 mm のポイントマイクロメータによる板厚減量の計測に供した。

試験期間中は自然電位を計測した。また、表面状態の

Fig. 3 Distribution of the measured points of strain and specimen thickness.

Fig. 4 Photographs of specimens after 90 day tests in: (a) tap water, (b) potassium chromate and (c) sodium nitrite.

異なる小型試験片による分極特性を計測し考察のための参考に供した。

3. 試験結果および考察

3.1 腐食試験結果

90日後の大型試験片の外観を Fig. 4 に示す。水道水中では全面肌荒れ状態を示したのに対し、クロム酸カリ

ウム溶液の場合は一部に局部腐食を生じたが、特にひずみ付加部分の腐食が激しかった。亜硝酸ナトリウム系溶液中ではひずみ付加による影響もなく、良好な防食状態が保持されていた。

重量減から求めた腐食試験結果を Fig. 5 に、ポイントマイクロメータによる応力平行部分の板厚減少結果を Fig. 6 に示す。各図の横軸のひずみ値は Fig. 3 に示し

Fig. 5 The influence of low cyclic strain on the weight loss of specimens due to corrosion in various solutions.

Fig. 6 The influence of strain on the thickness reduction of specimens due to corrosion in various solutions.

た応力平行部分（斜線部分）のひずみ計測値（裏表）の6点の平均値で示した。

Fig. 5 に示した重量減から求めた腐食評価方法では、クロム酸カリウム溶液と亜硝酸ナトリウム系溶液中では水道水に比べて著しい防食効果があるものの両者間に防食上の差は認められない。これは付加応力の影響を受けない部分の面積が著しく大きいために応力平行部の局所的腐食減量が平均化されてしまうためであって、重量減による評価方法はこのような局部腐食の評価には不適当な方法であることを意味している。これに対し Fig. 6 に示した板厚減量による評価方法では Fig. 4 の外観写真でも明らかなように、亜硝酸ナトリウム系溶液とクロ

Fig. 7 Relation between strain and relative corrosion rates.

ム酸カリウム溶液では明瞭に腐食の差が認められ、繰り返し荷重の負荷はクロム酸カリウム溶液の場合、腐食を著しく加速することがわかった。

Fig. 7 は繰り返し荷重のない場合の板厚減量を基準に荷重が負荷された場合との比率 K とひずみ値との関係を示したもので、同図から明らかなように水道水および亜硝酸ナトリウム系溶液中では繰り返し荷重の負荷による腐食促進効果は認められないが、クロム酸カリウム水溶液中では繰り返し荷重の負荷によって腐食が著しく増加することがわかる。

一般に陽極反応抑制型インヒビターの場合、不適当な添加濃度では局部腐食を生じることが知られている。

本研究の結果は、腐食環境がマイルドな場合に低サイクルの荷重負荷によって著しく腐食が促進される場合のあることを意味している。

それ故に、腐食抑制剤を添加するよりも、添加しない方が（この場合は水道水）局部腐食の進行が小さい点で好ましい場合のあることを示している。

3.2 腐食電位および分極曲線

クロム酸カリウム溶液および亜硝酸ナトリウム系溶液中の腐食電位の変化を Fig. 8 に示す。クロム酸カリウム溶液中では、繰り返し荷重の有無による腐食電位の差が、試験時間の経過とともに大きくなっているのに対し、亜硝酸ナトリウム系溶液では試験の初期には繰り返し荷重が無い場合は著しく貴な電位を示し、荷重のある場合の腐食電位は卑な電位を示した。しかし試験時間の経過とともに徐々に変化し、荷重なしの場合とはほぼ一致する傾向を示した。

クロム酸カリウム溶液および亜硝酸ナトリウム系溶液中のさびた小型試験片と清浄な試験片によるアノード分極曲線の計測結果を Fig. 9～Fig. 10 に示す。クロム酸

Fig. 8 Time-corrosion-potential plots in sodium nitrite and potassium chromate solutions.

カリウム溶液中のアノード分極曲線は試験片の表面状態によって著しく異なり、清浄試験片の場合 (Fig. 9) はネガティブな電流が流れ、若干さびたものはこのネガティブ電流が流れなかった。亜硝酸ナトリウム系溶液中ではさびたものとそうでないものとの腐食電位が若干異なるものの、クロム酸カリウム水溶液中ほどの差はない。これらの溶液はいずれもアノード反応抑制剤のインヒビターとして知られており、亜硝酸ナトリウム系溶液中では若干のさびた状態であっても、不動態域にあるのに対し、クロム酸カリウム水溶液の場合は活性領域と不動態域の不安定な領域にあることが推定される。このような場合金属がすでに不動態状態であれば不動態を維持するが、活性の金属を不動態化する作用はないことが知られている⁵⁾。クロム酸カリウム水溶液中で繰り返し荷重による腐食促進作用が生じたのは、荷重によって金属の新生面が生じ、その部分が不動態化することなく、荷重の影響の少ない領域との間の局部電池腐食によって激しく

Fig. 9 Anodic polarization curves of SC410 in potassium chromate solutions, temperature 40°C, potential sweep rate 480 s/V.

Fig. 10 Anodic polarization curves of SC410 in sodium nitrite solutions, temperature 40°C, potential sweep rate 480 s/V.

腐食したものと考えられる。

このことは、荷重による腐食作用の有無の判断が分極曲線によって可能であることを示唆している。しかし、さび付試験片ではネガティブな電流が得られず、荷重による腐食促進効果を予測できない。荷重による金属新生面の発生により、その部分の不動態が維持できないために腐食が促進されると考えるならば、これから分極曲線の計測は荷重の影響による腐食促進効果の判断を得る手段となりうるということが推定できる。実測例が少なく確定的なことは言えないが、表面清浄状態での分極曲線の計測が不可欠と考えてよいと思われる。クロム酸カリウム溶液濃度を増すことによってこの腐食作用は解消すると思われる。さらにこれらの腐食抑制剤濃度を変えるなどすれば、より多くの知見が得られるが、それ以上の検討は行わなかった。

4. む す び

クロム酸カリウム溶液および亜硝酸ナトリウム系溶液中での鋳鋼材の腐食に及ぼす、表面状態および繰り返し荷重の影響を検討し、同じ陽極抑制型インヒビターでありながら、クロム酸カリウム溶液中では荷重負荷によっ

て著しく腐食が促進されることが明らかになった。これは鋳鋼がクロム酸カリウム溶液中では不動態不安定域にあったために、荷重によって生じた金属新生面の不動態が維持されず腐食されたためと推定した。マイルドな腐食環境中で変動応力が存在する場合、異常に腐食を促進する場合があります、熱機関へのインヒビター使用に当たっては注意が必要である。

インヒビターを使用する場合、陽分極曲線は防食対策上有効な判断手段となることが期待できる。

(Received January 7, 1993)

文 献

- 1) 例えば、村田朋美：防食技術，**22**, 133 (1972).
- 2) 大谷南海男：「金属の塑性と腐食反応」，p. 92, 産業図書 (1972).
- 3) 植田健二：日本金属学会・日本鉄鋼協会・金属表面技術協会九州支部，西日本腐食防食研究会，金属の腐食防食に関する講演討論会講演要旨集，p. 58 (1974).
- 4) 植田健二：西日本腐食防食研究会，金属表面技術協会九州支部，第 61 回例会会報，**16**, 21 (1976).
- 5) 「鉄鋼腐食科学，鉄鋼工学講座」，**11**, p. 118, 朝倉書店 (1972).