溶融アルミニウムめっき鋼管の海水中での腐食挙動について

木 本 浩 規*

* 出光石油化学株式会社

Corrosion Behavior of Hot-Dipped Aluminized Steel Pipe in Seawater

Hiroki Kimoto*

* Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.

In order to study the corrosion performance of a hot-dipped aluminized steel pipe in the seawater, the measurements of the corrosion current for 2 weeks were performed by using the scanning vibrating electrode technique. It was found that the hot-dipped aluminized steel pipe which has no defect corrodes in the order of aluminum, Fe-Al alloy and carbon steel. But if the Fe-Al alloy layer has a defect of a penetration which gets at the base steel, the corrosion of base steel is prior to the corrosion of Fe-Al alloy.

Especially when the defect exists near weld (Type 309 stainless steel), the corrosion rate of the exposed base steel is accelerated more.

Key word: hot-dipped aluminized steel pipe, carbon steel, aluminum, alloy of Fe and Al, stainless steel, seawater, scanning vibrating electrode technique, galvanic corrosion

1. 緒 言

溶融アルミニウムめっきした鋼材は、海水や塩水に対する耐食性に優れていることから広く海洋性雰囲気さらされている部材及び海水配管等に使用されている。溶融アルミニウムめっきした鋼材は、アルミニウム層、合金層、炭素鋼母材の3層からなっている。また、溶接金属には母材とは異なるステンレス鋼材が一般的に用いられている。このため、長期間の使用により、めっき層の腐食損傷が母材まで達した溶融アルミニウムめっきした鋼材は、各層ならびに溶接金属間のガルバニックカップルにより炭素鋼母材の腐食が加速される可能性がある。

実際、海水配管として10年程度使用した溶融アルミニウムめっきした鋼管の溶接部を検査したところ、腐食による減肉が確認された。Fig. 1に腐食部の断面を示す。腐食の特徴は、溶接金属には腐食が見られず、溶接金属と鋼管との境界部が炭素鋼母材まで大きく減肉していることである。溶接金属がステンレス鋼であることから、ガルバニック作用により溶接融合境界近傍の溶融アルミニウムめっきした鋼の腐食が加速されたと推定される。長期間使用された溶融アルミニウムめっきした鋼管

の腐食は、アルミニウム層、合金層、母材、溶接金属の4種の金属で構成されるガルバニックカップルにより腐食が進行すると考えられる。このため溶融アルミニウムめっきした鋼材の寿命を推定するには、腐食の進行に伴い生じる各ガルバニック腐食の腐食速度におよぼす影響を把握する必要がある。

これら材料のガルバニックカップルの食塩水中における腐食速度に関しては、個別に研究がされている^{1)~5)}ものの、4種類の材料の影響を同時に検討したものはなかった。前報⁶⁾では、溶融アルミニウムめっきした鋼材を構成する各層の金属試験片を2枚1組とし、それぞれを導線で結線したカップリング試験片を用い、自然浸漬電位の経時変化及びガルバニック電流の経時変化から海水中での溶融アルミニウムめっきした鋼材の腐食挙動を検討した。

本研究では、溶接部を含んだ溶融アルミニウムめっきした鋼材の海水中での腐食挙動を調査するため、溶接した溶融アルミニウムめっきした鋼材、腐食模擬材の2種類の試験片を製作し、人工海水中で浸漬実験を行い、走査振動電極を用い電流分布の経時変化を測定した。得られた結果から溶接融合境界近傍における溶融アルミニウムめっきした鋼材の海水中での腐食進行に伴う各ガルバニックカップルの影響に関し考察した。

* 〒299-0193 市原市姉崎海岸 1-1 (1-1, Anesakikai-gan, Ichihara, 299-0193 Japan)

Fig.1 Corroded hot-dipped aluminized steel pipe using for 12 years in seawater. The material of weld is type 309 stainless steel.

Table 1 Chemical composition of materials.

Material	Chemical composition (mass %)										
	Al	Fe	Ni	Cr	C	Si	Mn	P	S	Ga	Mg
Aluminum (JIS H2102)	Bal.	0.1	—	—	—	0.3	—	—	—	0.01	0.01
SS400 (JIS G3101)	—	Bal.	—	—	0.16	0.06	0.46	0.015	0.008	—	—
SUS309 (JIS G4305)	—	Bal.	14.73	23.67	0.06	0.56	1.41	0.022	—	—	—

2. 実 験

2.1 試 験 片

実験には溶融アルミニウムめっき（JIS H 8642）した炭素鋼の溶接材，腐食模擬材の2種類の試験片を用いた。溶融アルミニウムめっきした炭素鋼の試験片は，前報と同様に炭素鋼の平板を純アルミニウムの溶融めっき浴に浸漬し製作した。Table 1に炭素鋼及び純アルミニウムの組成を示す。更にこの溶融アルミニウムめっきした炭素鋼板2枚をオーステナイト系ステンレス鋼の溶接材（JIS Z 3221 D 309）で溶接し，Fig. 2 (a) に示す W 10 mm×L 20 mm×T 2 mm の板材に加工し試験片とした。

腐食模擬材は，上記の溶融アルミニウムめっきした炭素鋼の溶接材（以下溶接した溶融アルミニウムめっき鋼と記す）の溶接金属部とアルミニウムめっき部の境界に人工的に各層の露出面を作ったものである。各層の露出面が，溶接金属に近い側から母材露出部，Fe-Al 合金層露出部及びアルミニウムめっき層となるようにヤスリで表層を除去した。その後，腐食模擬材の形状を Fig. 2 (b) に示す W 10 mm×L 20 mm×T 2 mm の板材に加工し試験片とした。

これら2種の試験片は，リード線をハンダ付けした後，アセトン中で超音波洗浄を行い，測定面以外の面をエポキシ樹脂で被覆した。

a) Hot-dipped aluminized steel welded with D 309 stainless steel

b) Specimen of simulated the galvanic corrosion

(Unit : mm)

Fig.2 Test specimens of hot-dipped aluminized steel.

一方，自然浸漬電位測定及び分極測定には，SS400 (G3101) と SUS 309 S (G4305) の板材（以下炭素鋼及びステンレス鋼と略す）に加え，前報と同様の方法で製作した溶融アルミニウムめっき鋼及び，Fe-Al 合金の4種類の板材を用いた。なお，Table 1に炭素鋼，ステンレス鋼及び溶融アルミニウムめっきに用いた純アルミニウムの組成を示す。

2.2 試験方法

上記2種類の試験片を用い浸漬試験を実施した。試験

Fig.3 Change in current density distribution of hot-dipped aluminized steel pipe for 336 hours in artificial seawater.

液には、 $\text{pH} = 8.2$ に調整した 1/100 希釈人工海水 (ASTMD-1141-52 準拠) を用い、大気開放下で 14 日間の浸漬実験を実施した。その間 1, 24, 120, 336 時間後の表面電位勾配を走査振動電極 (以下、SVET と記す) を用い測定した。測定装置には、北斗電工(株)製走査型振動電極装置 HV201 型を用いた。

また、アルミニウム、炭素鋼、ステンレス鋼及び Fe-Al 合金鋼の 4 種類の材料について室温、大気開放下の人工海水中で 14 日間の浸漬実験を行い、その間 24 時間ごとに各材料の自然浸漬電位を測定した。更に別の新しい試験片を用い、この 4 種類の材料について室温、大気開放下の人工海水中における浸漬直後の分極曲線を動電位法を用いて測定した。分極の掃引速度を $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ とし、自然浸漬電位からまずカソード側へ分極し、その後同一掃引速度でアノード側へ分極した。比較電極には飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。

3. 結果および考察

3.1 SVET の実験結果

Fig. 3 (a)~(c) に示したのが、SVET により求めた電位勾配 (μV) を基に人工海水の電導度から電流密度分布 (A/m^2) を算出した結果である。なお、人工海水

の電導度測定は、電位勾配測定ごとに (株)堀場製作所製カスティー ACT 導電率メーター ES12 型を用い実施した。図中の赤い部分はアノード電流密度を示し、青い部分はカソード電流密度を示している。

Fig. 3 (a) に溶接した溶融アルミニウムめっき鋼の電流密度分布の経時変化を示す。浸漬直後の電流密度分布は、溶接金属部からアルミめっき部にかけて全面にアノード電流の発生が認められており、アルミめっき部への局所的なアノード電流の集中は確認されなかった。

しかしながら、浸漬 24 時間後には、溶接融合境界近傍のアルミめっき部にアノード電流の集中傾向が認められるようになり、336 時間後には溶接部からさらに離れたアルミめっき部にアノード電流の集中傾向が認められた。これは、初期にアノード電流の集中傾向が見られた溶接融合境界近傍のアルミめっき部が溶接金属とのガルバニック腐食により局所的に溶出し、Fe-Al 合金層が露出した。これにより、次節で示すように Fe-Al 合金の耐食性がアルミめっき部より良く、貴な電位を示すため、少し離れた位置にあるアルミめっきの健全部に腐食部位が移動したためと考えられる。

浸漬試験直後に試験片表面の目視観察を行った結果、溶接金属部には腐食の発生は認められず、溶接融合境界

近傍のアルミめっき部に赤錆の発生が確認された。更に断面観察をおこなった結果、Fig. 4 (a) に示すような割れが、溶接金属と Fe-Al 合金層との境界部に認められた。このことから、アルミめっき部に付着した赤錆は、溶接金属との境界に発生した割れが Fe-Al 合金層を貫通して炭素鋼母材に達していたために、直接母材が溶解し発生したものと考えられる。従って、実装置においても溶接時等に、Fe-Al 合金層を貫通して炭素鋼母材に達する割れが発生した場合、アルミニウムめっき層の消失後、局部的に露出した母材部が急激に腐食する可能性があることを示唆している。

Fig. 3 (b) に腐食模擬材の電流密度分布の経時変化を示す。浸漬直後の電流密度分布には、アルミめっき部に比較的高いアノード電流の発生箇所が認められる。これに対し Fe-Al 合金部及び母材部は、ほぼ全面的にカソード電流部を示している。さらに時間を追ってその変化を見ると、浸漬 24 時間後にはアノード及びカソードの明確な区別ができないうえ、120 時間後及び 336 時間後にはアルミめっき部に局部的なアノード電流密度の高い箇所が確認される。また、Fe-Al 合金部に近い母材部にも 336 時間後にアノード電流の集中が認められた。

これに対し、溶接金属部の電流密度分布の経時変化を測定したところ、局部腐食の発生を示す明確なアノード電流密度の集中は認められなかった。

目視観察の結果、Fe-Al 合金層及び溶接金属部に腐食は確認されず、Fe-Al 合金層に隣接する母材部に発錆が確認された。また、アルミめっき部表面には斑点状の局部腐食が確認された。Fig. 4 (b) に示す断面マイクロ観察結果から、溶接金属及び Fe-Al 合金層に挟まれた母材部に軽微な腐食が確認される。この位置は、SVET で確認されたアノード電流溶出領域と一致した。このことから、自然浸漬電位の貴な溶接金属 (D 309) 及び Fe-Al 合金層に隣接する母材部にはガルバニック作用による腐食が生じたことが確認された。さらに、アルミめっき部には、アルミニウムの溶失に伴う合金層の局部的な露出が認められた。

3.2 各層の電位変化と腐食モデル

Fig. 5 にアルミニウムめっき層、Fe-Al 合金層、炭素鋼母材及び溶接金属 (D 309) とほぼ同じ組成のステンレス鋼材 (SUS 309 S) をそれぞれ単独に室温の人工海水中に浸漬した時の自然浸漬電位の経時変化を示す。各材料の自然浸漬電位は、浸漬時間にかかわらずアルミニウム < 炭素鋼 < Fe-Al 合金 < ステンレス鋼の順に貴な電位となった。この電位序列は、前報で述べた電位序列と同じである。

また溶接した溶融アルミニウムめっき鋼の溶接部では 6 種類のガルバニックカップルによる腐食が考えられ

(a) Crack of boundary between weld and Fe-Al alloy

(b) Corrosion of base steel which was simulated of galvanic corrosion

Fig.4 Micrographs of specimens after immersion test.

る。この 6 種類のガルバニックカップルの腐食電流密度を、アノードとカソードの面積比が 1 : 1 で接触していると仮定して、Fig. 6 に示した 4 材料の分極曲線の各ガルバニックカップルに対応するアノード分極曲線とカソード分極曲線の交点より求めた。その結果各ガルバニックカップルの腐食電流密度は、Al/合金層 = $0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、Al/炭素鋼 = $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、Al/ステンレス鋼 = $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、炭素鋼/合金層 = $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、炭素鋼/ステンレス鋼 = $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、合金層/ステンレス鋼 = $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。つまり、Al/合金層、炭素鋼/合金層、合金層/ステンレス鋼のガルバニック腐食電流密度は、Al/炭素鋼、Al/ステンレス鋼、炭素鋼/ステンレス鋼のそれに比べ 1/10 から 1/100 である。

従って、腐食の進行に伴い合金層の消失により鉄素地の露出が溶接融合境界近傍で生じた場合、母材である炭

Fig.5 Corrosion potential changes of hot-dipped aluminized steel, carbon steel, Fe-Al alloy and SUS 309 S in artificial seawater.

Fig.6 Polarization curves of hot-dipped aluminized steel, carbon steel, Fe-Al alloy and SUS 309 S stainless steel in artificial seawater.

素鋼の腐食速度を支配するのは、合金層とのガルバニック腐食ではなく溶接金属 (D 309) とのガルバニック腐食であると考えられる。このことは Fig. 1 に示した腐食事例において溶接金属に接する母材部の腐食が最も激しいことと良く一致している。

SVET による電流密度分布の経時変化及び各材料の自然浸漬電位の経時変化を測定した結果を基に溶接した溶融アルミニウムめっき鋼の腐食過程を模式的に示したものが Fig. 7 である。

STEP 1 として腐食初期には、溶接した溶融アルミニウムめっき鋼及び腐食模擬材においてアルミニウムめっき部のみに局部アノード領域が出現したように、最も卑な電位を示すアルミニウムの単独溶解が生じる。その後 STEP 2 では、アルミめっき層の溶解によりその犠牲陽極作用が低下し、合金層の腐食が進行する。STEP 3 では更に合金層の腐食が進行し、炭素鋼の一部が露出すると、溶接金属 (D 309) と炭素鋼のガルバニック腐食が生じるため炭素鋼が優先溶解する。

しかしながら、溶接した溶融アルミニウムめっき鋼の腐食試験において合金層の割れにより、露出した鉄の優

Fig.7 Corrosion model of hot-dipped aluminized steel welded with D 309 stainless steel in seawater.

先腐食が確認されたように、溶接施工等で合金層に貫通割れ等が存在した場合、母材である炭素鋼が合金層と同時に露出する。このため STEP 1 の腐食の後には STEP

2の腐食ではなく、合金層の腐食に代わって合金層より電位の卑な炭素鋼が優先的に溶解するSTEP 3'の腐食が生じる。このことは、溶接した溶融アルミニウムめっき鋼の溶接部で合金層に貫通割れが存在した場合、短期間で腐食による貫通が生じる可能性を示唆している。

4. 結 言

海水中の溶接した溶融アルミニウムめっき鋼の腐食において、アルミニウムめっき層、Fe-Al合金層、炭素鋼母材及び溶接金属(D 309)の各層間で生じるガルバニック腐食がどのように作用するのか、振動電極等を用いた電気化学的測定を基に検討した。その結果、次のことがわかった。

- ① 溶接した溶融アルミニウムめっき鋼の海水中での腐食は、アルミ層、合金層の順に腐食が進行し、母材が露出した時点で、合金層に比べ電位の卑な母材の腐食が進行する。
- ② 溶接融合境界近傍の合金層中に炭素鋼母材部に達

する貫通欠陥が存在した場合、アルミニウム層の消耗に伴い母材が優先溶解するため、短期間で貫通に至る溶解が生じる可能性がある。

- ③ 溶接融合境界近傍で露出した炭素鋼の腐食速度は、Fe-Al合金層よりむしろ溶接金属(D 309)とのガルバニック腐食の影響を大きく受ける。

(Manuscript received March 9, 1999;
in final form June 15, 1999)

参 考 文 献

- 1) M. J. Pryor and D. S. Keir: *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 269 (1957).
- 2) M. J. Pryor and D. S. Keir: *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 629 (1958).
- 3) 川野一忠, 森 健実, 田島 栄: 防食技術, **18**, 532 (1969).
- 4) 前田洋男: 配管技術, **27** [6] 78 (1985).
- 5) Y. J. Li, X. L. Wang and Y. L. Zhang: *Brit. Corrosion J.*, **28**, 149 (1993).
- 6) 木本浩規: 材料と環境, **48**, 432 (1999).