

川崎製鉄技報
KAWASAKI STEEL GIHO
Vol.1 (1969) No.1

海水腐食とマリナースチール

Marine Corrosion and Mariner Steel

紺野 和義(Kazuyoshi Konno)

要旨：

最近海洋開発が脚光をあびているが、これにともない鉄鋼メーカーでは耐海水鋼の開発が急がれている。海水腐食はまことに複雑で、その要因を正確に把握することは、きわめてむずかしい。本文では腐食に影響する海水の特長について概説した。また、1951年にU.S Steel社が開発した飛沫帯の耐食性に優れているマリナーについてその開発経過と特徴をのべ内外における使用状況をのべる。なお当社においても数年前より耐海水鋼の開発研究を行なってきたので、この概要に触れ、あわせて耐海水鋼の将来について考えた。

Synopsis：

An increasing interest recently shown in the ocean development by industries concerned has been stimulating steel manufacturers to the development of low-alloy steel having high resistance to marine corrosion, though this still remains too complex a phenomenon yet to be brought down to a complete analysis. This paper outlines the characteristics of seawater with emphasis upon its corrosive effect on steel, and introduces features and applications of Mariner Steel developed by U.S Steel in 1951 and reputed for its high anti-marine corrosion particularly on the splash zone. The paper also touches upon the present condition of Kawasaki Steel Corporation in the field of research and development of anti-marine corrosion steel, and suggests prospective applications of the steel in future.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

海水腐食とマリナースチール

Marine Corrosion and Mariner Steel

紺 野 和 義*

Kazuyoshi Konno

Synopsis:

An increasing interest recently shown in the ocean development by industries concerned has been stimulating steel manufacturers to the development of low-alloy steel having high resistance to marine corrosion, though this still remains too complex a phenomenon yet to be brought down to a complete analysis.

This paper outlines the characteristics of seawater with emphasis upon its corrosive effect on steel, and introduces features and applications of **Mariner** Steel developed by U.S. Steel in 1951 and reputed for its high anti-marine corrosion particularly on the splash zone.

The paper also touches upon the present condition of Kawasaki Steel Corporation in the field of research and development of anti-marine corrosion steel, and suggests prospective applications of the steel in future.

1. は じ め に

最近、わが国では海洋開発に対する産業界の関心が高まり、海底資源の開発が脚光をあびている。また国土開発にともなう埋立工事や、長大橋のような、海洋環境で使用される鉄鋼の需要が増大しているが、これに対処するため鉄鋼大手各社は耐海水鋼の開発に意欲的である。いま、海上より海底まで通して使用される長尺物を考えると、図1のごとく上から大気、飛沫帯、半潮部、海中、および土中の5つの異なる腐食環境にさらされ、とくに飛沫帯の腐食が激しい。1946年以来、U. S. Steel社は飛沫帯の耐食性に優れた耐海水鋼の研究に着手し、1951年にマリナースチールを開発した。当社は1967年にこれを技術導入し市販しているので、海水腐食の特長とマリナースチールについて

以下に紹介したいと思う。

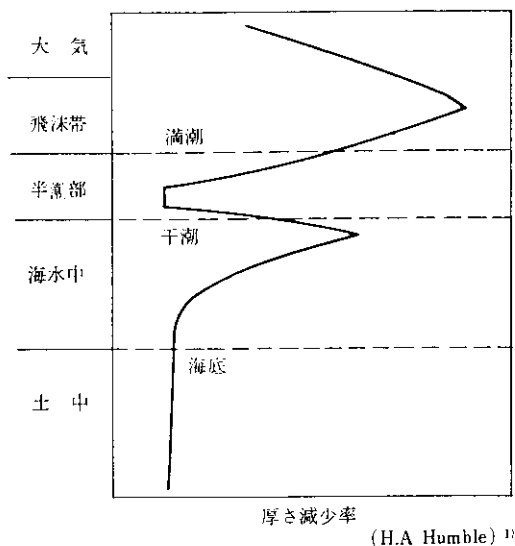


図1 海洋環境における鉄鋼の腐食

* 技術研究所表面処理研究室主任研究員

2. 海水腐食

2.1 海水の性質

海水腐食を知るにはまず海水そのものの性質を知る必要がある。大洋における清浄な海水は、河川などに影響される特殊な地域を除いて、組成、PH、溶存酸素量などにはほとんど差がない。表1に海水濃度の1例を示す。この総塩分のうち99.5%は Cl^- を主体とした9種のイオン (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , SO_4^{2-} , I^- , BO_3^{3-}) でしめられる。

表1 海水濃度の一例

場所	濃度(%)	総 塩 分	NaCl
バルト海		1.77	1.34
大西洋		3.56	2.77
ジブラルタル		3.64	2.88
地中海沿岸		3.77	2.94
紅海		3.98	3.11
インド洋		3.55	2.78
サンフランシスコ		3.49	2.73
台湾安順		3.57	2.75
広島県松永		3.28	2.54
尾道市外向島		3.34	2.61
山口県柳井		3.28	2.54
防府市		3.28	2.53
愛媛県伯方		3.34	2.57
大分県姫島		3.33	2.57

(総理府資源調査会)

PH は大体8.1~8.3の間にあり一定である。深さによる変化も表2のごとくあまりない。

腐食に最も大きく影響するのは、海中に溶けこんでいる溶存酸素である。清浄な海水の溶存酸素量は、表3に示すような飽和溶解量の75~85%であるといわれている。しかし最近日本近海の海水は流れこむ工場廃水や下水によって汚染され、各種バクテリアや硫黄化合物、 NH_4^+ , NO_2^+ , NO_3^+ などが増加して溶存酸素量は激減している。たとえば当社荻合工場岸壁の海水は、溶存酸素量がゼロに近く、千葉製鉄所岸壁においても夏期には飽和量の10~20%にすぎない。

海中での O_2 の拡散はかなり速いため、深さによる差はあまりない。拡散については、Nelson³⁾ の次のような実験がある。図2に示すごときタンクに海水を満たし、まず N_2 で O_2 を追い出したのち、そのまま上部を開放して放置し、一定時間後に4つの試料採取口より海水をとり溶存酸素を測定した。結果は表4のように深さによる違いはあまりなかった。それゆえ、シートパイルなどをうちこむ水深10~20mのところでは、表5のように水面直下と海底では溶存酸素量はほぼ一定である。

表2 海水の PH

場所	深さ(m)	0	5	10	25	50	100	250	500	750	1000	1500
日本海中部		8.24	8.24	8.24	8.22	8.12	8.06	8.00	7.94	7.94	7.94	7.94
相模灘		8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.30	8.00	7.83	7.80	7.80
北大西洋中部		8.26	8.27	8.27	8.29	8.29	8.24	8.16	8.06	8.03	7.98	7.95

(製塩図表)

表3 常圧における海水への酸素の溶解度 (ppm)

Chlorinity 0/00		0	5	10	15	20
Salinity 0/00		0	9.06	18.08	27.11	36.11
温 度 (°C)	0	14.62	13.70	12.78	11.89	11.00
	5	12.79	12.02	11.24	10.49	9.74
	10	11.32	10.66	10.01	9.37	8.72
	15	10.16	9.67	9.02	8.46	7.92
	20	9.19	8.70	8.21	7.77	7.23
	25	8.39	7.93	7.48	7.04	6.57
	30	7.67	7.25	6.80	6.41	5.97

(Corrosion Handbook)²⁾

表4 溶存酸素量

		試 験 位 置			
		1	2	3	4
N ₂ 吹 込 前		5.9	5.8	5.8	5.9
N ₂ 吹 込 後					
0 時 間		0.26	0.33	0.33	0.26
24 "		1.6	1.7	1.8	2.0
96 "		3.3	3.3	3.3	3.0
120 "		3.7	3.8	3.8	3.8
144 "		*	4.0	4.3	4.3
168 "		*	4.2	4.2	4.4
192 "		*	4.4	4.3	4.6
264 "		*	5.5	5.3	5.5

* 試料採取のため水位が下がり試料採取が不可能になった。
(E. E. Nelson)³⁾

表5 海水のPH, Cl, O₂量

深さ(m)	PH	Cl%	O ₂ cc/l
0	8.3	1.582	5.19
3	"	1.687	4.68
5	"	1.708	4.58
10	"	1.753	4.45
0	8.4	1.674	5.11
3	8.3	1.720	4.93
5	8.4	1.718	4.51
10	8.3	1.758	4.53
0	"	1.683	5.12
3	"	1.713	4.95
5	"	1.743	4.71
10	"	1.753	4.49
0	"	1.648	4.95
3	"	1.678	4.90
5	"	1.735	4.78
10	"	1.753	4.62

(専売公社試験資料)

温度については北海の2~3°Cから熱帯25°C位まで、1年を通じてあまり大きな変化はない。

2.2 海水腐食の特徴

先に述べたとおり長尺材の海洋腐食環境には、大気、飛沫帯、半潮部、海中、土中の5つにおいて考える必要がある。

2.2.1 大 気 部

この部分の腐食は飛沫帯ほど激しくないが、Clに富む海塩粒子が飛来するため、田園の大気暴露にくらべ約3倍程度の腐食量となる。とくに暴露した板の裏側が激しく腐食するが⁴⁾これは雨によって付着した海塩粒子が洗い流されることがないためと考えられる。

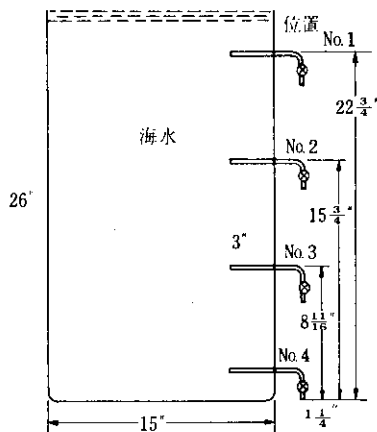
金属タンク
(内部塗装)

図2 実験用海水タンク

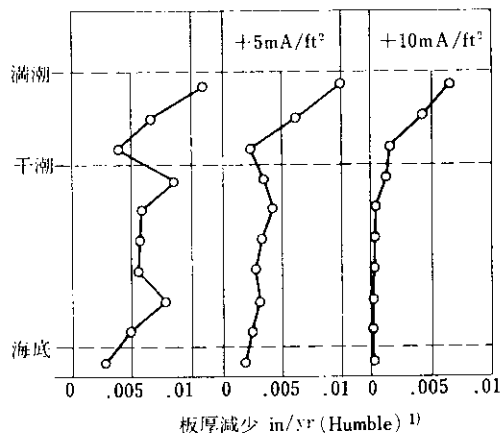


図3 海中の陰極防食効果

2.2.2 飛 沫 帯

ここではたえず飛んでくる高酸素濃度の海水飛沫のために、O₂とClがともに豊富に供給されるので鋼材は激しく腐食し、波の衝撃などによる保護皮膜の機械的破壊も加わって普通鋼材で厚さ250mil程度の板に5年で穴があくという。⁴⁾ 錆はたえず湿っているが、この水分膜はうすいのでO₂が多量に供給される。しかし水分膜はうすいので電気防食の効果はなく、図3のごとく半潮部の上側であっても効果はみられない。長尺物の腐食で最も問題となるのはこの部分である。

2.2.3 半 潮 部

ここは潮の干満によりたえず乾湿をくりかえし

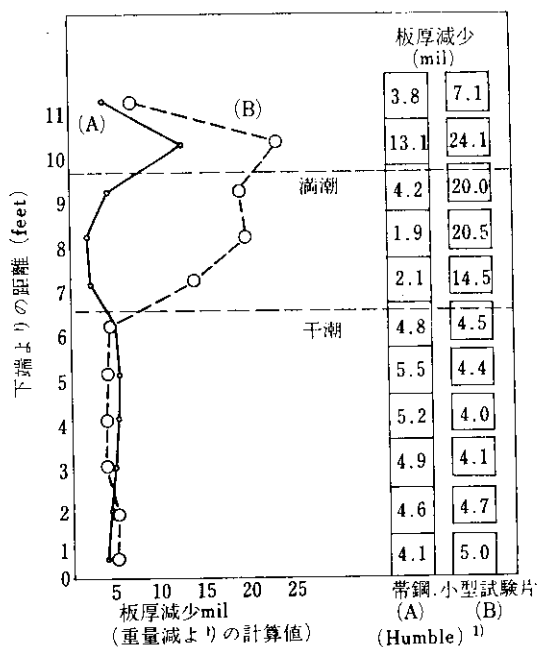


図4 半潮部上下に暴露した鋼の腐食 (Kure Beach 151日)

ており、この部分にさらされる鋼材は、大気から土中まで貫いて暴露される長尺物と、このみに暴露された小型材で、その腐食に大きな違いを示す。半潮部は周期的に海中に沈むので、飛沫帯にくらべると O_2 の供給は少ないが、海中よりは多く常に水膜におおわれている。いま海中とこの部分でマクロ的な酸素濃淡電池を考えると、半潮部は海中より O_2 の供給が多いため海中に対し電気化学的にカソードとなり逆に海中はアノードとなる。このため半潮部は長尺物において自然に電気防食された結果となり、腐食量は非常に少なくなる。LaQue⁵⁾ によれば半潮部と海水面直下では電位差が90mV にもなるといい、大野ら⁶⁾ は水中部と水面付近の電位差は40mV と報告している。小型材は図4のように乾湿をくりかえす腐食環境にさらされるので、飛沫帯とはほぼ同程度の大きな腐食量を示すことになる。

2.2.4 海 中

海水中に浸漬された鋼材の腐食要因はまことに多い。清浄海水中での最も大きな要因は溶存酸素量であるが、汚染された海水では、 O_2 がなく各

種細菌が主要因となるのでここでは清浄海水と汚染海水の2つをわけて考えてみよう。

(a) 清浄海水

Uhlig⁸⁾ によれば海水中での腐食は、海水に含まれる溶存酸素の金属表面への拡散によって支配

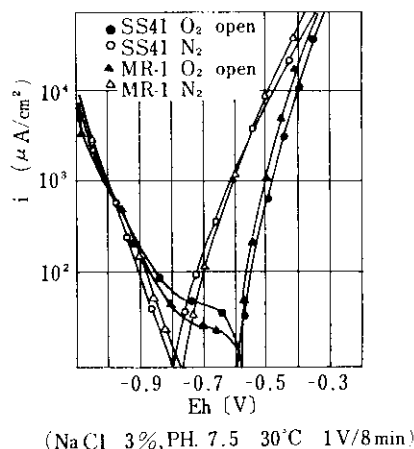


図5 分極曲線におよぼす酸素の影響

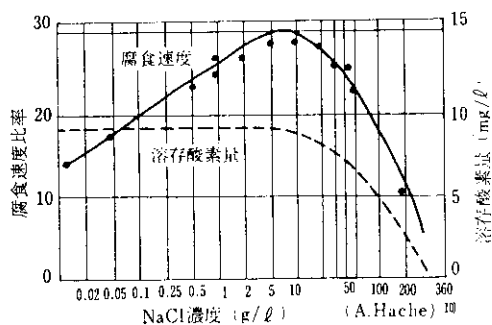


図6 鉄の腐食におよぼす食塩濃度の影響(72°F)

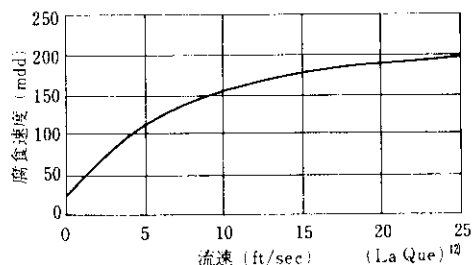


図7 常温海水中での鋼におよぼす流速の影響

され、金属面のカソードは拡散してきた O_2 によって消極される。このため低合金鋼においては添加元素や前処理条件などに影響されず、腐食量は一律 3~6 mil/年程度になるという。海水中での電気化学腐食のアノード反応は、 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ となりカソードでは $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ の反応が同時におきて腐食が進行する。しかし O_2 が多いとカソードで、 $2H^+ + 1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$ の複極反応が生じ、これが律速段階となるわけである。実際に普通鋼材とマリナースチールの 3% NaCl 中での分極曲線をとると、図 5 のように O_2 open の場合はカソード支配で、 N_2 で O_2 を置換した O_2 free の場合は混合支配となる。

溶存酸素量のほかにも多くの腐食要因があるが、海水組成、PH、温度、流速、海中生物などが比較的大きな要因といえよう。このうちでも海水組成にもとづく電気伝導度は $25^\circ C$ で $0.053 \Omega/cm^8$ と河水の 50~250 倍もあり、陰極の分極現象による腐食電流を制御する電気抵抗値を小さくしている。

海水の組成で問題となるのはハロゲンイオン、重金属イオンなどである。このなかでも Mg^{2+} や Ca^{2+} などが炭酸塩、水酸化物などのかたちで鋼表面に析出すると良質の保護皮膜となる。Hudson⁹⁾ の報告によるとこの析出物は $CaCO_3$ 65%, $CaSO_4$ 3%, FeO 19%, $MgCO_3$ 3%, $NaHCO_3$ 5%, 不溶性 Si 8% からなるということで陰極面を O_2 の接近から保護する。また陰極分極効果を増大し、水素分極を陰極上のアルカリ性皮膜の生成によってたすけるなど、かなりの防食効果をもつという。

塩分濃度の影響は図 6 に示すごとく $10g/l$ で腐食が最大となり、あとは溶存酸素量が減るので少なくなる。しかし Cl^- イオンは酸化膜に中性付近で吸着しやすく、錯イオンを生じたり溶解度の大きな塩化物をつくるので錆が多孔質となりやすい。またできる錆は密着性の悪い β - $FeOOH$ を生じ、さらにマグネタイトが著しく発達するのが特長である。

流速の影響は Copson¹¹⁾ がくわしく述べている。速度が速くなれば図 7 のごとく腐食量が増す。これは流速に比例して鋼表面にある静止層が

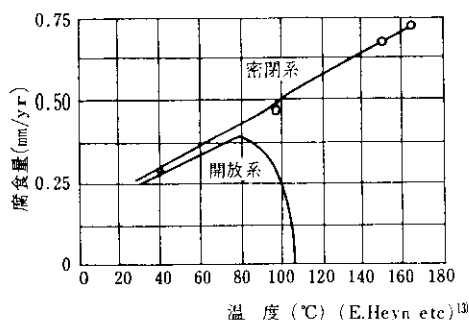


図 8 鉄の腐食に対する温度効果

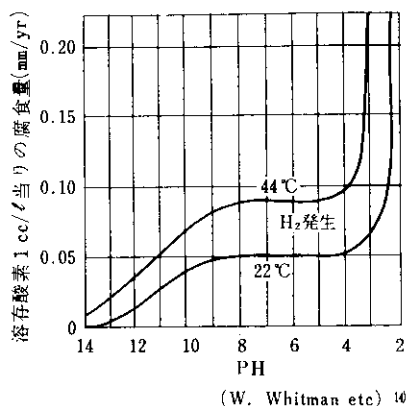


図 9 軟鋼の腐食と PH の関係

うすくなり、 O_2 のような腐食媒体が鋼表面に到達しやすくなると同時に腐食生成物をはがしてもちさることが原因である。

温度による影響は、もちろん温度が上昇すれば化学反応の速度が増大するから腐食は進む。しかし図 8 のように開放系では $80^\circ C$ をこすと溶存酸素量が減少するため腐食量は急激に下る。密閉系では酸素量の減少がないので腐食が直線的に進行する。

PH については Hömig¹²⁾ のように 6.5~7 くらいで腐食量は極小を示し、PH 8 くらいで極大を示すという説もあるが、普通は図 9 のように 5~8 では一定でこれより大きくなると次第に減少するといわれている。

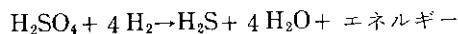
また海中、半潮部などに浸漬された鋼材の表面にフジツボ、カキなどの海洋生物が多く付着する

ことは、われわれが常に経験することであるが、これには腐食を促進させる要因とおさえる要因があるという。たとえばカキなどの大きな生物が付着すると、その下は O_2 不足のために強力な電池作用を生じて激しく腐食したり、それらが死んだときに分解して生ずる硫黄化合物が腐食を促進する。これに反し、フジツボなどが密着すると海水をとさないカルシウムの保護層をつくって腐食をおくらせ、潮流の激しいところでは海水静止層の厚さを増して腐食を少なくする効果がある。¹⁵⁾

(b) 汚染海水

最近の東京湾、大阪湾などの汚染はますます激しくなり、大きな社会問題とさえなりつつある。汚染の原因は海に流れ込む河川が、工場廃水や下水の流入のために激しく汚染されるため、海水の成分は清浄海水にくらべ異常となる。清浄海水にくらべて汚染海水の特徴は i) 溶存酸素量が低下してゼロに近くなる。 ii) NH_4^+ イオンが高くなる。 iii) PHが低下して7に近づく。 iv) 有機物含有量や細菌の数が多くなる。 v) 夏季には硫黄化合物がみられるなどで、その代表的な例を表6に示す。

汚染海水におけるおもな腐食要因は嫌気性細菌、とくに硫酸塩還元細菌といわれるもので、清浄海水中には通常 $0 \sim 10^4$ /ml しかみられないが、汚染海水中には $10^3 \sim 10^4$ /ml となり O_2 のないところで他の細菌類とよく共存繁殖して硫酸塩を還元する。



この際のエネルギーを生活に利用するわけで、図10のように3%NaCl中で最も強い還元能力を発揮する。またPHとの関係も図11に示すごとくちょうど海水のPHと硫化物生成が一番盛んになるPHが一致しており、汚染海水は全くかれらの生育に適した温床といえよう。

一般に考えられている細菌腐食の原因は i) カソード、アノード反応への直接の影響、 ii) 新陳代謝またはその際の生成物により金属皮膜を変化させる、 iii) 腐食されやすい特異環境の発生、 iv) 鋼表面にスライムとして付着し濃淡電池を形成する、などがあげられている。鋼表面の電極に対する影響として、Von Wolzogen Kühr²¹⁾ は陰極部素を硫酸塩還元細菌が消費することによる復極作用をあげている。このほか生成される硫化水素はそ

表6 汚染海水の水質の例

採水条件	採水地点	清浄海水	新東京発電所取水口		大阪発電所放水口下流		名古屋発電所放水口	
			36. 8. 29 13.33~13.43		38. 8. 7 11.55~12.10		35. 8. 9 11.10~11.40	
			0.5	5.0	0.5	7.0	0.5	2.0
項目	水温 (°C)	7.5~8.5	25.6	24.8	29.6	24.8	32.0	30.0
	PH		7.10	7.50	24.5	8.0	(59.1)	(40.5)
	比電導度 $\mu \Omega/cm$		33160	40180	31730	42310	34700	38960
	比電導度 $\mu \Omega/cm$		26210	31900	26130	34930	27350	29440
	比電導度 $\mu \Omega/cm$		21250	25570	19030	28660	20850	22820
	比電導度 $\mu \Omega/cm$		4960	4360	7100	6270	6500	6620
	比電導度 $\mu \Omega/cm$		124	125	105	113	114	114
	比電導度 $\mu \Omega/cm$		4080	5020	3820	5540	4480	4970
	比電導度 $\mu \Omega/cm$		7.3	6.0	13.7	2.3	6.1	6.0
	比電導度 $\mu \Omega/cm$		0.07	0.17	0.15	Tr.	0.50	Tr.
	比電導度 $\mu \Omega/cm$		Tr.	Tr.	0.25	Tr.	Tr.	Tr.
	比電導度 $\mu \Omega/cm$		12280	14880	11680	16800	12850	14430
	比電導度 $\mu \Omega/cm$		3.8	2.1	2.5	0.7	12.8	9.0
	比電導度 $\mu \Omega/cm$		Tr.	Tr.	Tr.	0.1	Tr.	Tr.
	比電導度 $\mu \Omega/cm$		Tr.	Tr.	Tr.	0.2	Tr.	Tr.
	比電導度 $\mu \Omega/cm$		Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.
項目	塩素イオン	0	1.1	1.1	3.8	3.1	1.8	2.0
	硫酸塩還元菌数 MPN/ml		0.5	Tr.	0.7	0.2	0.1	0.2
	硫酸塩還元菌数 MPN/ml		1691	2034	1639	2416	1722	1778
	硫酸塩還元菌数 MPN/ml		354.4	417.3	255.3	350.7	243.0	293.0
	硫酸塩還元菌数 MPN/ml		809.8	992.4	741.1	1096.8	822.0	874.0
	硫酸塩還元菌数 MPN/ml		12	20	10	8	8	10
	硫酸塩還元菌数 MPN/ml		5400	5400	7200	4400	(5400)	(5400)
	硫酸塩還元菌数 MPN/ml							
	硫酸塩還元菌数 MPN/ml							
	硫酸塩還元菌数 MPN/ml							

(大津) ¹⁶⁾

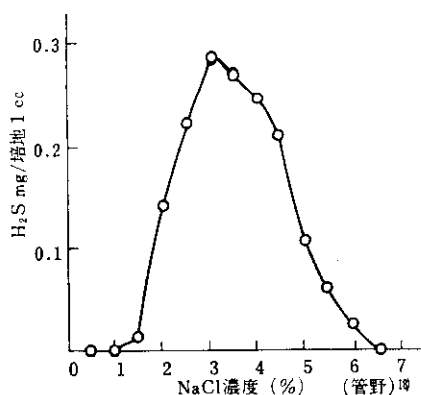


図10 海洋性硫酸塩還元細菌の還元能力と NaCl 濃度

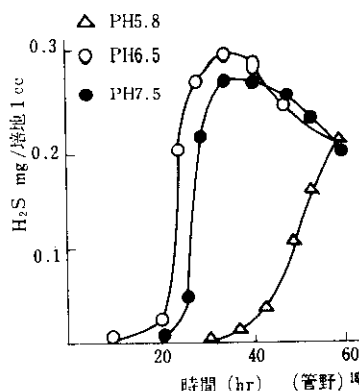


図11 硫酸塩還元細菌の硫化物生成と PH の関係

れ自体腐食性であるし、生成する硫化鉄も強力な復極剤として働き、 O_2 がなくとも腐食が急激に進むことになる。このため飛沫帯より海中の腐食が激しい事例が汚染海中ではみられるのである。この場合、多くは孔食の形態をとる。すなわち鋼表面に付着したスライム、または粘性物質中で細菌の繁殖が盛んに行なわれるため、その中心部はかなり深い孔食を生ずるのが特長である。

このほか汚染海水中に含まれる有機酸や NH_4^+ などの影響も小さいが無視できない。畑、門田、木保²²⁾ などによれば硫酸塩還元細菌の発育および硫酸塩還元作用には、Na, K, Mg, Cl, SO_4 , Fe, などが不可欠であるが、Mn, Zn, Co, および Cu などは阻害的に作用すると報告しているので、マリナースチールのごとき含銅鋼の効果はこの点でも期待できるのではなかろうか。近年汚染が激しくなる一方の日本近海では汚染海水腐食は重大な問題と考えられよう。

2.2.5 土 中

土中では普通の土壌腐食と同じく、細菌などが濃淡電池や硫黄化合物の影響などをあたえるが、腐食量はあまり大きくないので問題にはならない。普通鋼でも5年間で27~30mil程度である。ただし流砂の激しい場所では機械的な損傷のために孔食がみられることがある。

3. 海水腐食と合金元素

1911年~1915年の Buck の研究以来、Cu が大気腐食に優れた効果をあたえることが知られ、低合金耐食鋼の研究が各国で行なわれるようになった。とくに鋼材の海水浸漬による耐食性の研究は、1916年の A. S. T. M. や英国の Sea Action Committee of Institution of Civil Engineer (1940年) 同じく B. I. S. R. A. (1937~)、米国の U. S. Naval Research Lab. (1946~) など非常に多くの報告が出されている。以下にその代表的な研究を紹介し、あわせて合金元素の効果をまとめてみる。

3.1 英国における研究⁹⁾

1935年と1937年から B. I. S. R. A. では Hudson らを中心に大気暴露や海水浸漬を含む大がかりな腐食試験を開始した。とくに1937年には60種鋼にのぼる低合金鋼について腐食試験を行なっている。この結果、海中で耐食性を増す合金元素は Cr, Ni, Al でとくに Cr は 2.5~3% の添加により5年間の腐食量が普通鋼材の約半分だったという。このほか Cr-Al の組合せや 0.4% Be の添加も効果があった。Cu は単独では効果なく、C は 0.4% 以上になると腐食量を増大させた。結果の一部を表 7、図 12 に示す。

表7 0.1%炭素鋼の Cr-Cu-P-Si 添加の腐食量

記 号	目 標 成 分 *				腐 食 量 (mil/yr)	
	Cr	Cu	P	Si	測 定 値	平 均 値
6	Low	Low	Low	0.2	2.80	2.67
11		Low	Low	0.8	2.66	
12		Low	0.15	0.2	2.81	
18		0.5	Low	0.8	2.42	
13		0.5	0.15	0.2	2.67	
9	1	Low	Low	0.2	2.03	1.88
17		Low	Low	0.8	1.80	
14		Low	0.15	0.2	1.92	
15		0.5	Low	0.2	1.87	
20		0.5	0.15	0.8	1.78	
21	1.5	Low	Low	0.2	1.78	1.84
23		0.5	Low	0.2	1.90	
19	2	Low	Low	0.2	1.48	1.51
24		0.5	Low	0.2	1.53	
22	2.5	Low	Low	0.2	1.15	1.26
25		0.5	Low	0.2	1.36	

* “Low” 特に添加しないが最終的に鋼中に0.01~0.05%の範囲で存在している。

(Hudson)⁹⁾

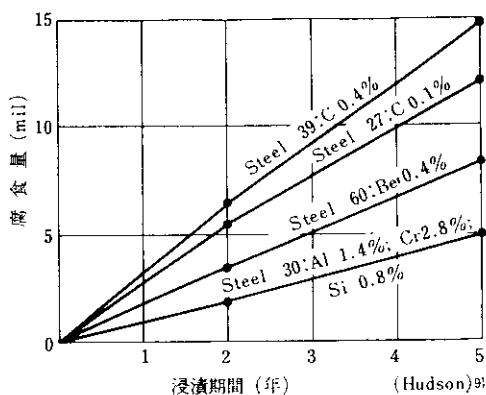


図12 低合金鋼の海水浸漬試験

3・2 米国における研究²⁶⁾

米国においてはA.S.T.M.をはじめU.S. Steel 社などの多くの報告があるが、ここでは1946年より10種の鋼を Panama 地区の気中、海中、淡水中に暴露した U.S. Naval Research Lab. の Forgeson らの結果を紹介しよう。表8に示すような鋼種を8年間 Panama 地区の自然水に浸漬した結果が表9にまとめられている。海中の結果のみを要約すると短時間では3~5% Cr 鋼の腐食量が少なく4年以上になると逆に普通鋼の方が良い結果を示した。Ni はあまり効果がなく、Cu も単独で0.1~0.5%の範囲では影響がなかった。

この他に、米国では海洋環境での鋼の腐食に関

する研究が多い。このうちから、耐候性鋼の清浄海水浸漬試験を紹介しよう。U. S. Steel 社の Larrabee²⁸⁾ らは4.5年間表10に示すような耐候性鋼を Kure Beach N. C. の海中に浸漬したところ、Cr-Mo 鋼を除いては初年度から腐食量はほとんど鋼種間で差がなく 3~5 mil/年 の範囲にはいったという。

3・3 独国における研究²⁷⁾

ごく最近発表された例として独国の Brauns²⁷⁾ らが Helgoland 島にて1956年から1963年まで行なった海水浸漬試験を紹介しよう。試料は表11に示すもので、これを飛沫帯、半潮部、海中にわけて暴露した結果を図13に示す。飛沫帯ではP-Cu-Ni-Cr 系がよく、他では添加元素の影響はあまりなく、Cu なども単独では効果はみられなかった。むしろ Si と Mn が多くなると耐食性が増大していると述べている。

3・4 ま と め

以上をまとめると次のようになる

- 1) Cは0.4%以上でなければ問題はない。⁹⁾
- 2) Si は悪くないが影響は少ない。⁹⁾
- 3) Mn も Si と同じだが、Mn+Si はやや耐食性をます。²⁷⁾
- 4) Pは0.1%で有効で²⁹⁾ とくに Cu と共存す

表8 パナマ地区に暴露した試料の化学分析

鋼 種	試 料 名	組 成 (%)								
		C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Cu	Mo
A Unalloyed Low Carbon	QQ-S-741, Type 11 Grade A, Class 1	0.24	0.48	0.040	0.027	0.008	0.03	0.051	0.080	—
D Copper Bearing	QQ-S-741, Type 11 Grade A, Class 2	0.22	0.44	0.019	0.033	0.009	Trace	0.14	0.35	—
E Nickel(2%)	RR-SPECS-3-A	0.20	0.54	0.012	0.023	0.18	0.15	0.94	0.63	—
F Nickel(5%)	SAE-2515 5%Ni Steel	0.13	0.49	0.010	0.014	0.16	0.10	5.51	0.062	—
G Chromium (3%)	Max. 0.10% C Hot-Rolled	0.08	0.44	0.010	0.017	0.13	3.16	0.16	0.11	0.02
H Chromium (5%)	AISI Type 501 D	0.08	0.41	0.020	0.019	0.020	5.06	0.14	0.062	0.52
I Low-Alloy	Proprietary Cu-Ni	0.08	0.47	0.007	0.026	0.060	None	1.54	0.87	—
J Low-Alloy	Proprietary Cu-Cr-Si	0.15	0.45	0.113	0.026	0.47	0.68	0.49	0.42	—
K Low-Alloy	Proprietary Cu-Ni-Mn-Mo	0.078	0.75	0.058	0.022	0.04	Trace	0.72	0.61	0.13
L Low-Alloy	Proprietary Cr-Ni-Mn	0.13	0.60	0.089	0.021	0.15	0.55	0.30	0.61	0.059

(Forgeson) 26)

表9 パナマ運河地帯の自然水に暴露した鉄鋼の腐食量

	腐 食 減 量 (g/dm ²)				平均板厚減少 (mil)				*** 平均孔食深さ (mil)				最深孔食深さ (mil)			
	1 yr	2 yr	4 yr	8 yr	1 yr	2 yr	3 yr	4 yr	1 yr	2 yr	4 yr	8 yr	1 yr	2 yr	4 yr	8 yr
A.....	* 11.84 ** 18.85	16.55 18.51	31.39 25.39	50.88 46.30	6.0 9.5	8.3 9.3	15.8 12.5	25.5 23.2	41 18 (8)	47 16 (7)	66 27(19)	66 40	62 27	61 23	113 55	86 65
D.....	11.76 22.43	18.26 22.55	29.10 22.98	55.20 48.26	5.9 11.3	9.2 11.3	14.6 11.5	27.7 24.2	36 224	44 18(18)	56 7 (2)	63 45	61 38	121 28	120 10	108 63
E.....	14.79 17.70	18.29 17.88	34.08 27.52	56.04 45.58	7.5 8.9	9.2 9.0	17.2 13.9	31.7 22.9	32 20	51 — (0)	50 22	94 39	51 32	86 —	84 67	179 50
F.....	12.50 15.56	20.05 17.23	33.20 25.44	63.68 39.82	6.3 7.8	10.1 8.7	16.7 12.8	32.0 20.0	30(18) — (0)	50 — (0)	77 30(19)	117 39	57 —	84 —	195 64	214 75
G.....	4.13 22.11	10.92 23.56	35.61 29.05	80.44 51.08	2.1 11.2	5.5 11.9	18.0 14.7	40.5 25.7	16(10) 23	31 24	39 56	65 82	20 32	38 45	49 72	78 93
H.....	5.34 23.32	12.13 22.63	33.54 24.85	63.49 48.59	2.7 11.8	6.1 11.4	17.0 12.5	32.0 24.5	27 30(18)	29 41	42 70	63 88	91 37	50 45	51 81	90 99
I.....	11.66 23.68	16.88 26.00	41.23 29.85	52.64 79.29	5.8 11.9	8.5 13.1	20.7 15.0	26.4 39.7	54 — (0)	62 — (0)	37(19) 84	82 70	85 —	89 —	68 185	152 134
J.....	13.62 21.44	22.27 19.49	27.69 24.16	85.70 41.89	6.9 10.8	11.2 9.8	14.0 12.2	43.2 21.1	31 20	50 — (0)	61 30	80 47	46 27	79 —	79 43	175 54
K.....	12.80 21.61	19.06 30.33	22.97 37.30	50.85 49.34	6.5 10.8	9.6 15.2	11.5 18.7	25.5 24.8	23 17(19)	37 36	36 34	56 40	44 23	105 69	81 43	139 94
L.....	12.57 18.17	21.93 17.97	41.56 21.53	87.35 40.86	6.3 9.1	11.0 9.0	20.9 10.8	43.9 20.5	26 16	47 — (0)	64 24	97 39	36 22	76 —	118 31	259 50

* 上段は海水浸漬 ** 下段は半潮部暴露 *** 最も深い孔食20の平均

(Forgeson)²⁶⁾

表10 海水浸漬による腐食速度

鋼 種	板 厚 減 少 (mil)		
	1.5 年	2.5 年	4.5 年
Cor-Ten Brand	4.2	4.3	3.8
Tri-Ten Brand	4.4	3.8	3.0
Ni-Cu	5.3	4.5	3.5
Cr-Mo	1.4	1.6	1.6
Structural Carbon	4.8	4.1	3.3

鋼 種	組 成 (%)								
	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo
Cor-Ten Brand	0.08	0.36	0.08	0.026	0.31	0.41	0.49	0.73	0.52
Tri-Ten Brand	0.17	1.2	0.026	0.025	0.18	0.31	0.53	0.07	
Ni-Cu	0.19	0.44	0.030	0.032	0.025	0.81	1.8	0.22	
Cr-Mo	0.07	0.39	0.014	0.020	0.09	0.020	0.04	2.6	
Structural Carbon	0.25	0.42	0.020	0.032	0.025	0.012	0.02	0.06	

(Larrabee) 28)

表11 化 学 成 分 (%)

Steel No.	C	Si	Mn	P	S	N	Al	Cr	Cu	Ni
1	0.09	0.46	0.49	0.093	0.035	0.006	0.031	0.65	0.42	0.48
2	0.12	0.25	0.54	0.035	0.036	0.006	0.005	0.04	0.13	0.05
3	0.05	0.00	0.48	0.026	0.018	0.005	0.004	0.03	0.06	0.04
4	0.12	0.17	0.45	0.030	0.039	0.004	0.031	0.05	0.14	0.05
5	0.07	0.00	0.37	0.025	0.036	0.003	0.004	0.04	0.15	0.06
6	0.13	0.00	0.39	0.039	0.090	0.005	0.004	0.08	0.23	0.08
7	0.07	0.01	0.33	0.013	0.022	0.004	0.05	0.02	0.11	0.05

(E. Brauns 他) 27)

ると飛沫帯でよい。⁹⁾

(5) Cu は単独では海中であまり影響しない。^{26) 27)} しかし大気、飛沫帯で有効である。²⁸⁾

(6) Ni は一般に耐食性を増す。⁹⁾

(7) Cr は有効な元素であるが3%をこえると孔食の原因となる。⁹⁾ また短時間では海中でも効果があるが、長期になると効果は減少する。²⁶⁾

(8) Al については単独で多少耐食性を増すがCrと共存するとくに良い。⁹⁾

(9) その他ではMo, Co, Be, が有効である。とくにBeは0.4%程度の添加でかなり良い結果を示した。Nb, W, Snなどは効果がはっきりしない。⁹⁾

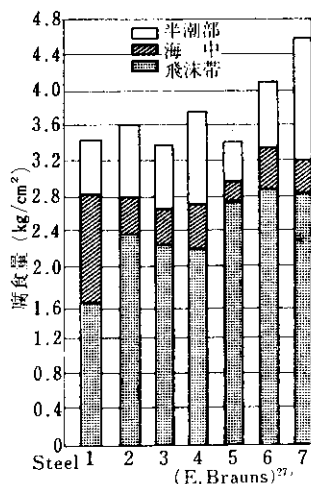


図13 Helgoland における42カ月の腐食試験

以上のように海水浸漬では著しい耐食性を与える元素はあまりない。もちろん Cr などを多量に添加すれば、腐食支配がやや陽極側に移り系全体が陽極側に移動するために、不動態皮膜が次第に保護性を増すが、Cl はいかなる場合でも不動態皮膜をやぶり、これが全面ではなく局部的に起こるので孔食が多くなる。

4. マリナースチールの開発

4・1 開発の経過

前述したごとく、長尺材を海中で使用する場合飛沫帯の腐食が著しい。U.S. Steel 社では 1946 年より耐食性のあるシートパイル用鋼の開発につとめていたが、従来の含銅鋼では飛沫帯の腐食に耐えないため、なんとかこの部分の耐食性を増すことが問題であった。

海浜の大気暴露で Cu が効果ありとしたのは 1916 年より始めた A. S. T. M. の試験結果がはじめてであろう。この実験では 0.03% Cu より 0.22

%Cu 鋼の方が 2 倍程度の耐食性を示した。Ni-Cu-P 系の耐食鋼が海浜環境で最もよい耐食性を示すことを見出したのは、当時 Carnegie Illinois 社にいた Larrabee³⁰⁾ である。彼は表12に示す Cu, Ni, Cr, P およびその組合せの17種の試験材をつくり、異なる 3 つの環境で大気暴露した結果を1944年に発表した。

暴露場所は Kearny N. J. (工業地帯) Kure Beach N. C. (海浜) および South Bend Pa. (田園) で、3.5~5年間の暴露の結果は次のようであった。

図14のごとく Cu を含むものと含まないものでは、とくに工業地帯や海浜のような腐食環境の激しい所で腐食量に大きな差が出る。また Cu を 0.5% と一定にし、P 量を次第にかえていくと図15のごとく P 量に比例して腐食量は減少した。Ni については図16に示すように、0.5% 程度で効果があり 3.5% までは腐食量は減少する。

こうして、Cu, Ni, および P が海浜の大気暴露で単独でその効果が認められ、図17のごとく三者を共存させるとさらに耐食性を増すことがわかった。U.S. Steel 社はこの点に着目し1946年から

表12 化 学 成 分 (%)

鋼 種	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr
Bessemer Steel	0.10	0.40	0.11	0.06	0.005	0.008	0.002	0.02
Mech Puddled Iron	0.02	0.05	0.11	0.028	0.18	0.012	0.002	0.003
O. H. Steel 0.04% Cu	0.02	0.38	0.006	0.023	0.006	0.004	0.01	0.07
O. H. Steel 0.25% Cu	0.02	0.39	0.006	0.018	0.005	0.20	0.01	0.07
3.2% Ni Steel	0.19	0.53	0.016	0.022	0.009	0.07	3.23	0.10
1.4% Ni, 0.8% Cu, etc.	0.04	0.31	0.14	0.026	0.73	0.77	1.44	0.02
3.1% Cr, 1.1% Cu, etc.	0.05	0.55	0.020	0.014	0.84	1.12	0.05	3.10
Bess. Steel 0.008% Cu	0.10	0.40	0.11	0.06	0.005	0.008	0.002	0.02
Bess. Steel 0.2% Cu	0.10	0.40	0.11	0.06	0.018	0.21	0.003	0.03
P 0.005%	0.02	0.38	0.005	0.019	0.006	0.49	0.004	0.07
P 0.038%	0.03	0.17	0.038	0.030	0.004	0.51	0.03	0.02
P 0.07 %	0.03	0.20	0.07	0.025	0.011	0.51	0.03	0.02
P 0.14 %	0.02	0.18	0.14	0.030	0.007	0.54	0.03	0.02
P 0.30 %	0.02	0.17	0.30	0.033	0.007	0.55	0.03	0.02
Cu Steel	0.03	0.47	0.07	0.06	0.003	0.27	0.03	0.03
3.5% Ni Steel	0.04	0.46	0.014	0.027	0.004	0.06	3.5	0.16
1.4% Ni, 0.7% Cu, etc.	0.04	0.31	0.14	0.026	0.73	0.77	1.44	0.02

(Larrabee) 30)

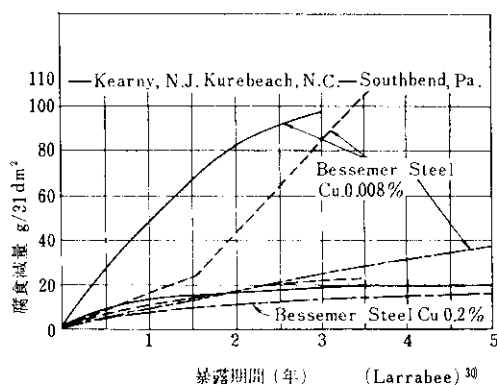


図14 鋼中の銅が大気腐食に与える影響

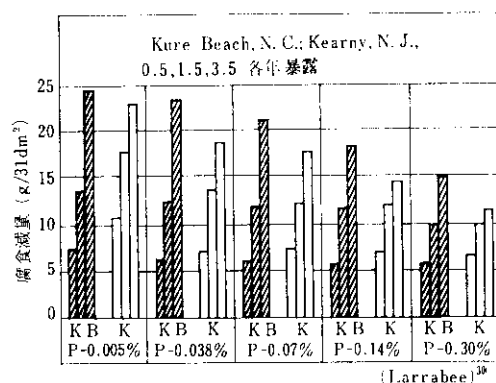


図15 0.5%含銅鋼の大気腐食におよぼすP量の影響

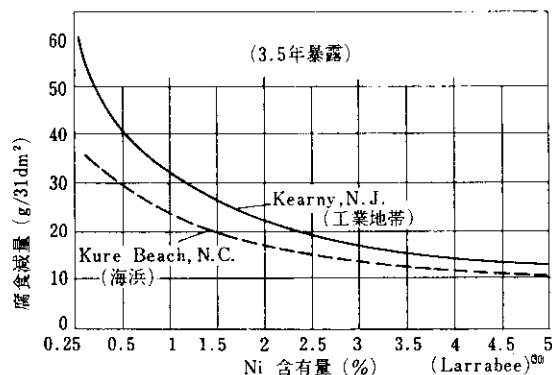


図16 大気腐食におよぼすNi添加の影響

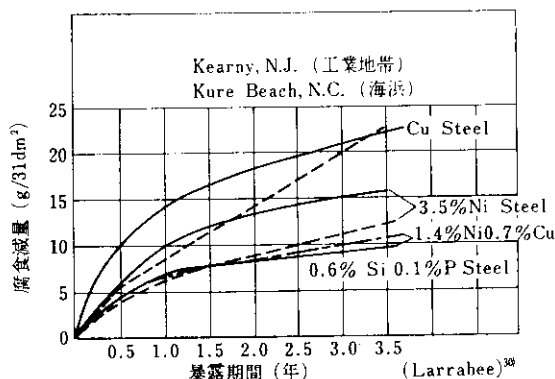


図17 3鋼種の大気暴露による腐食量

Ni-Cu-P系の低合金鋼を、耐食性、経済性などの点からさらに詳しく検討し、多くの実験結果から飛沫帯の耐食性に優れているという確証を得た。これをマリナースチールと命名し1951年から表13に示す全米10カ所で本格的なシートパイルによる開発試験を行ない、幾多の研究を経て1964年市販を開始した。

4.2 開発試験

全米10カ所で行なった開発試験のうち、ここではWrights VillのHarbor Islandで行なった結果を紹介しよう。この実験では大気部の暴露は別にKure Beachの海岸で行なっている。

まず試験材としては表14に示すようにNi-Cu-P系のもの6鋼種、比較材として米国鋼矢板規格材A. S. T. M. A-328鋼、それに構造用低合金鋼を使った。

実験の大気暴露はKure Beachの海岸より80ftはなれた場所で試料を海に面し30度の傾斜をもたせ、0.5, 1.5, 3.5年の間暴露した。海中の方は長さ20ft、幅6inのパイルをつくりHarbor Islandの幅100ヤードの水路上端を海上に、下端を海底につきさして設置し、両面を海水にさらした。この試験期間は1, 2, 5, 9年である。まず海浜の大気暴露試験の結果を表15に示す。

ここで最も良い耐食性を示したのはB O 1458の0.5Ni-0.5Cu-0.1P鋼であった。腐食量は試料の陸地側で大きかったが、これはこの面に雨が当たらずClイオンを含んだ海塩粒子が洗い流されなかったためと考えられる。

Harbor Islandの海中試験でも大気腐食と同じくB O 1458が最もよかった。試料は所定の試験期間が過ぎたのち引上げ、1ftに切断し10%NaOHにて煮沸脱錆し腐食減量から減少厚みを計算し、

表13 試験場所および協力機関

場 所	協 力 機 関
Wrightsville Beach, North Carolina	The International Nickel Co., Inc.
Puget Sound	City of Seattle
Boston Harbor	Port Authority of Boston
Arthur Kill River, New York-New Jersey	The California Oil Co.
Gulf of Mexico (Offshore rig)	The California Oil Co.
Mobile Bay	U. S. Steel Corp.
Carolina Beach, North Carolina	The International Nickel Co., Inc.
Grand Isle, Louisiana	Humble Oil and Refining Co.
Gulf of Mexico (Offshore rig)	Gulf Oil Corp.
Norfolk, Virginia	Norfolk & Western Railway

表14 1951年海中および海浜に暴露した鋼の成分

腐食環境	記 号	鋼 種	化 学 成 分 (%)							
			C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr
SW-MA*	BO1458	0.5Ni, 0.5 Cu, 0.1 P	0.14	0.44	0.12	0.023	0.044	0.52	0.54	0.009
SW-MA	BO1389	0.5Ni, 0.2 Cu, 0.2 P	0.13	0.38	0.17	0.023	0.026	0.22	0.55	0.009
SW-MA	BO1457	0.5Ni, 0.2 Cu, 0.2 P	0.12	0.40	0.11	0.021	0.044	0.20	0.54	0.02
SW-MA	BO1459	0.5Ni, 0.2 Cu, 0.1 P	0.14	0.42	0.14	0.024	0.042	0.20	0.55	0.02
SW-MA	BO1467	0.3 Ni, 0.2 Cu, 0.1 P	0.16	0.41	0.14	0.023	0.038	0.20	0.28	0.02
SW-MA	BO1456	0.3 Ni, 0.2 Cu, 0.2 P	0.12	0.36	0.17	0.025	0.05	0.22	0.28	0.01
SW-MA	BO1468	Sheet-Piling Steel	0.27	0.53	0.011	0.036	0.007	0.06	0.09	0.04
MA**	D 367	Structural Carbon Steel	0.18	0.51	0.010	0.032	0.07	0.05	0.03	0.09
MA	D 368	Structural Copper Steel	0.19	0.61	0.013	0.042	0.029	0.23	0.04	0.05

* 海水浸漬および海浜暴露

** 海浜暴露

(Larrabee) 4)

さらにボールポイントマイクロメーターで最大最小厚みを測定した。結果を表16に示す。BO1458は飛沫帯（先端より約1.5 ft 下）では5年後で減少厚さは17mil と比較材の BO1468 にくらべ5倍以上の耐食性を示した。この両者を図示したのが図18である。図でわかるようにNi-Cu-P 系のものはSP材とくらべ、とくに腐食の激しい飛沫帯の耐食性に富むが半潮部や海水中、土中ではあまり変らないという特長をもつ。ちなみに Harbor Island の水温は4~26°C 流速0.3~0.6m/sec である。

4・3 実用化試験

1951年マリナースチールが普通鋼より飛沫帯で

表15 1951年 Kure Beach に暴露した試料の腐食減量

鋼 種	平 均 腐 食 量		
	0.5 yr	1.5 yr	3.5 yr
0.5 Ni, 0.5 Cu, 0.1 P	1.6	7	11 (3)
0.5 Ni, 0.2 Cu, 0.2 P	1.6	5	14 (2)
0.5 Ni, 0.2 Cu, 0.1 P	1.6	6	19 (2)
0.5 Ni, 0.2 Cu, 0.1 P	1.9	3.5	19 (3)
0.3 Ni, 0.2 Cu, 0.1 P	1.9	6	24 (3)
0.3 Ni, 0.2 Cu, 0.2 P	1.6	5	23 (2)
Sheet-Steel Piling	2.6	16	93 (3)
Structural Carbon Steel	2.9	18	(0)
Structural Copper Steel	2.9	11	72 (1)

(Larrabee) 4)

優れた耐食性をもち、さらに0.5%Ni, 0.5%Cu, 0.1%P 程度のものが最もよい耐食性を示すことを確かめたU. S. Steel 社は、1955年に第1回の本格的製鋼実験を行ない、続いて1958年にも100 t 程度のマリナースチールをつくり順次本格的実用化試験を行なった。試験は表17に示す14カ所で行な

表16 Harbor Island における海中暴露試験片の腐食減量 (mil)

先端 よりの 距離 (ft)	BO1468			BO1458			BO1389			BO1457			BO1459			BO1467			BO1456		
	Sheet Piling			Ni-0.54% Cu-0.52% P-0.12%			Ni-0.55% Cu-0.22% P-0.17%			Ni-0.54% Cu-0.20% P-0.11%			Ni-0.55% Cu-0.20% P-0.14%			Ni-0.28% Cu-0.20% P-0.14%			Ni-0.28% Cu-0.22% P-0.17%		
	1yr	2yr	5yr	1yr	2yr	5yr	1yr	2yr	5yr	1yr	2yr	5yr	1yr	2yr	5yr	1yr	2yr	5yr	1yr	2yr	5yr
0.5**	9	7	9	3	4	11	4	7	12	5	9	9	7	7	24	4	8	9	6	13	10
1.5	9	13	87	3	7	13	3	7	16	4	9	33	6	9	18	3	7	21	5	12	21
2.5	31	40	98	8	9	17	8	7	26	8	11	54	9	9	30	7	18	45	9	19	73
満潮																					
3.5	31	18	48	4	7	4	5	8	9	5	7	9	6	6	7	4	20	6	5	11	22
4.5	1	7	1	2	6	1	4	6	2	4	8	1	3	6	2	2	5	1	3	8	2
5.5	0	7	2	1	5	1	3	5	2	5	6	2	3	7	7	2	5	3	3	8	2
6.5	9	27	14	13	23	37	11	18	34	4	27	41	6	24	29	9	21	28	11	32	24
干潮																					
7.5	19	30	56	14	24	52	16	25	52	13	29	64	15	25	53	14	27	42	15	28	46
8.5	16	33	45	15	21	41	16	22	44	9	25	49	14	29	42	15	32	38	14	24	34
9.5	14	22	52	15	22	38	17	24	41	10	25	49	15	30	49	17	32	43	15	21	32
10.5	18	22	53	14	22	48	17	15	40	10	24	49	16	31	42	17	27	41	20	27	32
11.5	14	24	45	8	21	39	13	24	35	10	25	49	8	28	42	13	34	37	13	27	32
12.5	4	10	46	3	9	37	3	22	38	4	16	46	4	10	32	7	14	35	16	10	33
海底																					
13.5	3	10	45	3	12	13	3	8	24	4	14	37	5	15	11	8	11	12	3	10	18
14.5	3	12	29	3	9	6	4	9	24	3	11	14	3	11	6	6	11	7	4	12	17
15.5	3	9	21	3	10	5	3	11	5	2	9	14	3	24	5	7	9	6	6	13	18
16.5	3	9	22	3	20	10	3	22	13	7	7	11	6	8	7	5	9	15	6	13	28
17.5	5	5	30	5	14	18	4	14	22	9	8	10	8	7	12	7	9	28	6	13	31
18.5	4	14	30	3	20	12	5	10	15	8	7	10	7	7	22	4	14	25	3	9	34
19.5	10	10	27	6	16	15	9	18	24	3	9	17	8	10	39	6	24	38	3	11	31

注) 満潮部は先端より2~3ft 干潮部は先端より6ft のところ。

(Larrabee) 4)

* 実験開始1951年, 値は減量より計算した腐食厚み。

** 先端は試料支持のための防食作用により正確な値は得られなかった。

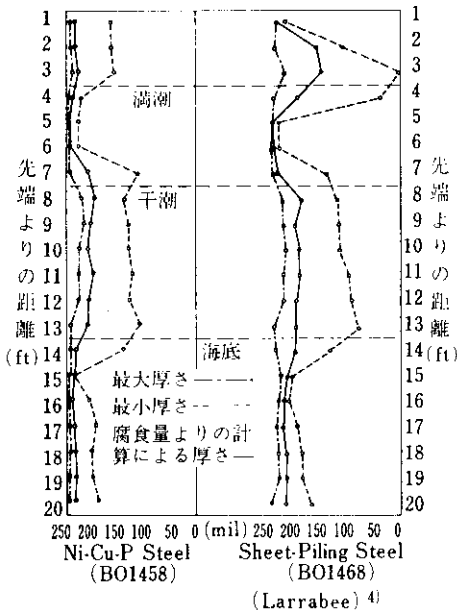


図18 Harbor Island における海中暴露試験

われたが, この一例として1960年8月に典型的な温帯海水であるフロリダの Mayport で行なった5.5年間の結果を紹介する。

試験材は3"×3"×40"の bent plate angle で下部をコンクリートに埋められた碎波バリエートとして使用されたもので, 比較材は普通の炭素鋼を用いた。分析値を表18に示す。5.5年の結果を図示すると図19のようになる。普通鋼の腐食量は飛沫帯で15~17 mil/年 であるのに対しマリナースチールでは5.7~11.0 mil/年 にすぎず, しかも炭素鋼で満潮部より 6" 上のところに孔があったのに対し, マリナースチールはピットの深さも浅く0.08" 程度であった。

4.4 マリナースチールの特長

マリナースチールは上記のように14年間にもわたり開発研究をくりかえし行ない, 1964年5月市販にふみきった。その化学成分と物理的性質は表19, 20に示すようなもので, 特長としては,

表17 U.S.Steel マリナースチール実地試験の場所と試験環境

帯鋼による飛沫帯での試験	
Arthur Kill Channel, N. Y. - N. J.	Pier
Gulf of Mexico	offshore Rig
Gulf of Mexico	offshore Rig
Gulf of Mexico	offshore Rig
Carolina Beach N. C.	Pier
Carolina Beach N. C.	Pier
模擬パイル試験	
Brooklyn, N. Y.	Pier
Boston, Mass	Pier
Seattle, Wash	Slawall
Wrightsville Beach N. C.	Bulkhead
Mayport Bay, Fla.	Bulkhead
Mobile Bay, Ala.	Pier
実物パイル試験	
Morfolk, Va	
Wrightsville Beach, N. C.	

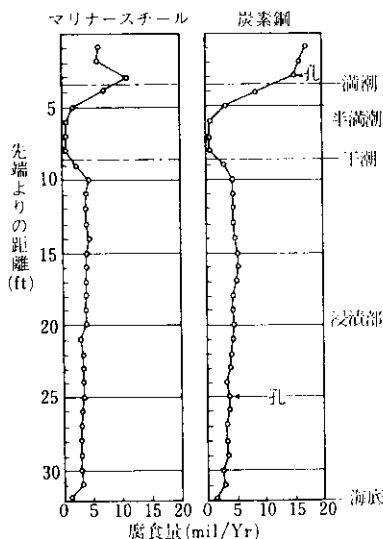


図19 平均腐食速度

表18 フロリダMayportにおけるパイリング試験材の化学成分

No	鋼 種	化 学 成 分 (%)							
		C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr
E 389	Ni-Cu-P	0.09	0.41	0.08	0.020	0.07	0.54	0.54	0.04
B 379	Carbon Steel	0.23	0.76	0.018	0.026	0.07	0.05	0.03	0.05
Typical	USS Mariner Steel	0.19	0.80	0.11	0.03	0.09	0.55	0.60	0.04

- (1) 飛沫帯の耐食性がすぐれていること。従来の鋼材にくらべ2～3倍の耐食性を持ち、孔食の発生も少ない。
- (2) 飛沫帯の耐食性が優れているため、塗装コンクリート被覆などの防食手段なしに長期の使用に耐えられること。
- (3) 降伏点は 36kg/mm^2 以上と高く許容応力度を大きく出来、使用鋼材の軽量化と鋼材の節減がはかれること。
- (4) 塗装した場合生成する錆が緻密なため塗

膜の寿命をのばすというメリットがあること。などが考えられる。

普通鋼にくらべ腐食量が $\frac{1}{2}$ で引張り強さも 50kg/mm^2 と高いために鋼材使用量は、たとえばSTK-41にくらべて約8割の重量で同一耐用年数が得られる計算となる。

4.5 マリナースチールの使用状況

わが国では1965年6月、U.S. Steel社のコルテン鋼の技術導入実績をもつ富士製鉄がまずマリナースチールの技術導入にふみきり、次いで同年8月八幡製鉄も技術導入を行なった。当社はややおくられて1967年8月技術導入してマリナースチールの商標使用権を獲得し以後市販を開始している。

製造品目は米国においては鋼矢板が多く、表21に示すごとくほとんど港湾の諸設備に使用されている。し

表19 化 学 成 分 (%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
0.22以下	0.10以下	0.60～0.90	0.08～0.15	0.040以下	0.50以上	0.40～0.65

表20 機 械 的 性 質

降伏点 (kg/mm^2)	引張強さ (kg/mm^2)	伸 び	
		試験片	%
36 以 上	50 以 上	JIS 1 号	18 以 上

表21 マリナースチールの主な使用例

年	使用場所	用途	使用量(t)	形状	使用
1965	ニューヨーク州	送電塔基礎の保護	1000	U型鋼矢板 MP-113	ニューヨーク州
1965	ニューヨーク州	橋脚保護	1000	Z型鋼矢板 MZ-38	ニューヨーク州
1965	ハワイ州	潜水艦用岸壁	527	Z型鋼矢板 MZ-27	海軍
1965	プエルトリコ	航路標識	150	H形鋼杭 CBP-124 53 #	沿岸警備局
1965	アイダホ州	基礎杭	70	H形鋼杭 CBP-103 57 #	シカゴ大学
1966	ニューヨーク州	閘門	700 233	Z型鋼矢板 MZ-38 MZ-27	州道路局
1966	バージニア州	荷揚げ岸壁	672 93	Z型鋼矢板 MZ-27 MP-115	チェサピーク・ アンド・オハイ オ鉄道
1966 1967	ニュージャージー州	荷揚げ岸壁の修理	503 1128	U型鋼矢板 MP-115 MP-116	陸軍
1967	ロードアイランド州	橋脚保護	1000	U型鋼矢板 MP-113	州道路局

表22 最近の川鉄マリナースチール使用例

契約年月	使用場所	用途	使用量(t)	形状	使用者
43.7	大阪南港	護岸壁	315	スパイラルパイプ	阪神外貿埠頭公団
43.9	"	"	411	"	"
43.10	"	"	138	"	"
43.9	尾道市	"	54	コルゲートセル	尾道造船
43.10	"	護岸杭	13	"	"
43.10	広島市	基礎杭	155	鋼管杭	中国地建
43.10	広島県	基礎杭	174	コルゲートセル	岸本造船
43.10	東播磨	護岸壁	1244	"	川崎電氣用地

(このほか歩道橋などの実績あり)

かしわが国ではH形鋼、鋼管杭、鋼管矢板、コルゲートパイプ、鋼矢板と製造品目も多く、使用場所も港湾設備はもちろん、その優れた耐食性をかわれて、建築物の基礎や歩道橋脚などにも使用されている。当社では導入以来水島製鉄所で自家使用による実績を重ね、その後、外販量は表22のように1968年後半より護岸工事などに急激に増加した。

5. 耐海水鋼の研究状況

マリナースチールを導入した八幡、富士、川鉄の3社はもちろんのこと、その他の大手メーカーも海洋開発に対する産業界の関心の高まりに呼応

して耐海水鋼の改良、開発研究に意欲的である。現在の耐海水鋼はまだ改良の余地があり、研究の方向としてはだいたい次のようなことが考えられるのではなかろうか。

(1) 生産コストの割高となるのをおさえるため高価な添加元素、たとえば Ni を Cr におきかえる。

(2) 耐食性をさらに増すために Ni-Cu-P、または Cr 以外の添加元素を考える。たとえば Al, Co, Mo, Nb, Ti などの微量添加。

(3) 矢板あるいは杭など以外の使用分野を広げるためには、溶接性、加工性を向上させる。

当社においても数年前から耐海水鋼の研究に着手し、多くの添加元素の単独または複合効果を確かめて

いる。このため実験室的には人工海水浸漬試験、乾湿繰返し試験や、人工錆による基礎的研究を行なう一方、電気化学的手法、マイクロアナライザーなどによる腐食機構の解明や腐食生成物の解析などを行ない、新しい耐海水鋼の開発につとめている。

また実際の海水による腐食試験のため、千葉生浜地区に海水腐食試験室をもうけ、海水を汲み上げ、空気を吹込んで溶存酸素量を調節し、PH 温度、流速、塩分濃度、汚染度などによる海水腐食の基礎データを得ている。

屋外試験では腐食環境別にわけ、清浄海水地区として、水島、鳥羽、千倉、半汚染海水地区として、千葉生浜、汚染海水地区として神戸暮合など



写真1 鋼管杭による埠頭橋脚（大阪港）



写真2 千葉生浜の海中暴露台

にそれぞれ小型や大型の試験材を暴露している。

また共同研究としては、海上保安庁のご協力のもとに和田岬、潮岬などで小型試験材による海水暴露試験を行っており、一方鉄鋼各社と共同で、運輸省港湾技術研究所のご協力をいただき、新潟港および東京湾において、H形鋼杭による海水腐食試験を実施している。

このように当社ではマリナースチールの生産販売実績をつみ重ねる一方、さらに耐食性、溶接性、加工性などの改良をめざして新しい耐海水鋼の研究開発を進めているが、とくに溶存酸素量の少ない汚染海水中での腐食は酸素拡散支配ではないので添加元素の影響は大きいと考えられる。汚染海域の広いわが国では添加元素による耐食性向上によって今後さらに大きな需要が望まれる。

6. おわりに

以上簡単に海水腐食とマリナースチールについて紹介した。20世紀後半の人類の夢は宇宙開発、原子力開発および海洋開発であるといわれている。米国や仏国では、地表の7割を占める海洋の資源開発の重要性をいち早く認識し、ばくだいな人と金を投じてこの問題と取り組んでいる。四方を海に囲まれ資源に乏しく、土地の狭いわが国では、1968年にはいつから急にこの海洋開発がクローズアップされ、各企業は単独あるいはグループでこの問題を取りあげるところが多くなった。

海洋開発の鉄鋼メーカーに課せられた課題は、優れた耐海水鋼の開発である。埋立などによる国

土開発は大陸棚の資源開発とともに、わが国では重要な問題で、これからますます海洋環境に使用される鋼材は多くなるであろう。1965年10月に東京晴海埠頭で500 tのマリナースチールがはじめて使われてから、大阪道頓堀や神崎川などで、1,000 tの単位で耐海水鋼が使用されるようになった。

最近の鋼矢板の需要推移を表23に示すが、1970年には100万 tの大台にのせるものと予想され、大型船に対処する港湾整備や工場用地の埋立などにこの半分の50万 t程度が使用されるだろうといわれている。

このほか、潮流発電、海水揚水発電、海水温度差発電などの開発や現実の問題となっている長大橋、さらに海洋開発に関連して海底タンクや資源開発のための諸構造物、また造船用鋼材の分野にも耐海水鋼の需要分野は広がっていくことが予想される。

表23 鋼矢板の需要推移

(単位 1000 t)

年	熱間圧延	冷間圧延(簡易)	計
36	273	31	304
37	267	33	300
38	272	46	318
39	355	70	425
40	336	62	399
41	460	72	532
42	506	87	593

(鉄鋼統計・通産)

参 考 文 献

- 1) H. A. Humble: Corrosion, **5** (1945), 292, 305
- 2) A. C. Redfield: Corrosion Handbook, (1948), 1117 [Uhlig編]
- 3) E. E. Nelson: Corrosion, **14** (1958) 8, 351
- 4) C. P. Larrabee: Corrosion, **14** (1958) 11, 502 ~ 504 t
- 5) LaQue: Belgische Chemisch Industrie, (1964) 11, 1117
- 6) 大野, 安藤寛: 第15回防食討論会, (1968)
- 7) 紺野, 上杉: 未発表資料
- 8) H. H. Uhlig: Corrosion, **19** (1963) 7, 231 ~ 237 t
- 9) J. C. Hudson: J. I. S. I., **180** (1955) 3, 271 ~ 284
- 10) A. Hache: Rev. de Met., **53** (1956) 1, 76
- 11) H. R. Copson: Ind. Eng. Chem., **44** (1952) 8, 1745
- 12) LaQue: Corrosion Handbook, (1948), 383, [Uhlig編]
- 13) E. Heyn etc: Mitt Mat Prüf, **28** (1910), 102,
- 14) W. Whitmen, etc: Ind. Eng. Chem., **16** (1924), 655
- 15) Inco. Corrosion Reporter: **7** (1961) 3,
防食技術. **10** (1961) 10, 22
- 16) 大津: 第15回防食討論会, (1968)
- 17) 下平: 防食技術, **16** (1967) 2, 1 ~ 8
- 18) 管野: 防食技術, **11** (1962) 6, 16 ~ 20
- 19) 重野: 防食技術, **12** (1963) 3, 1 ~ 7
- 20) J. S. Muraoka: Machine Design, **18** (1968) 1, 184 ~ 187
- 21) Von Wolzogen Kühr etc: Water, **16** (1934), 147 ~ 165
- 22) 畑, 門田, 木俣: 日本水産学会誌, **21** (1955) 4, 109 ~ 112
- 23) 松田: 防食技術, **12** (1964) 3, 15 ~ 23
- 24) J. C. Hudson: J. I. S. I., **166** (1950) 2, ~ 136
- 25) ibid **181** (1957) 1, 46 ~ 47
- 26) B. W. Forgeon etc: Corrosion, **16** (1950) 3, 105 ~ 114
- 27) E. Brauns, etc: Stahl und Eisen, **87** (1967) 12, 713 ~ 718
- 28) C. P. Larrabee: Corrosion, **9** (1953) 8, 259 ~ 271
- 29) S. A. Main: Iron and Steel, **36** (1963) 2, 44 ~ 55
- 30) C. P. Larrabee: a paper contributed to Symposium on Corrosion (1944)
- 31) U. S. Steel 資料 (1966)