

チタンとステンレス鋼複合体の海水耐食性

伊藤 雅章* , 西村 正彦* , 増井 孝実*

Crossion-resistance Behavior of Titanium/Stainless steel Composite in Seawater

by Masaaki ITO, Masahiko NISHIMURA
and Takami MASUI

〔要旨〕

海洋用途のステンレス鋼に発生する隙間腐食をチタンを用いて解決するために、純チタンとSUS304とを各種手法で複合化した。爆着、あるいはイオンプレーティングによると、界面には化合物相など第三相の形成が少なく良好な耐食性を示した。銀口ウ付けによると接合部が海水に腐食され、特に純銀による接合部の海水耐食性が劣っていた。これは海水によるTiあるいはCuの溶出が原因と考えたが、溶出の正確な過程は明らかにできなかった。

1. はじめに

海洋用途鋼構造物の海水腐食を防ぎ長寿命化を図る一環として、市販のクラッド鋼にみられるように、高価ではあるが海水耐食性に優れたチタンを用いて加工コストに優れた鉄鋼表面を覆うことが実施されている。ただ、Tiは鉄鋼と反応して脆い金属間化合物を形成し易いため、複合化には注意が必要である。

昨年度は銀口ウによるチタンとステンレス鋼の口ウ付けを試み、化合物相を含むものの良好な機械強度を有する接合が可能であることを明らかにした¹⁾。本年度は化合物相が形成されないと考える爆着とイオンプレーティングを加え、得られた複合体の海水耐食性の評価を試みた。

2. 実験の方法

図1に示した方法でフランジ形状の複合体を製作し、海水が流れる配管に組み込みガスケット当たり面の腐食状況を観察することで耐食性を評価した。

2.1 複合化の方法

以下の方法でガスケット当たり面がチタンで被覆されたフランジを製作して耐食試験をおこなった。基材のフランジは市販でSUS304L製JIS5kgf/cm²級・1インチ配管用・FF(Flat Face)タイプとした。

2.1.1 イオンプレーティングによる被覆

当所設備の神港精機(株)製AIF-850SBTイオンプレーティング装置を用い、ステンレス鋼上にチタン膜を得た。製膜は電子銃出力; 10kV-400mA, イオン化電圧/基板電圧; 20V/200V, 基板加熱温度; 250 の条件下で実施した。チタン皮膜には肉眼では欠陥は認められなかった。処理表面の断面組織を光学顕微鏡で調べてチタン膜厚を測定し、膜厚が薄いと少しの表面キズが下地のステンレス鋼を露出させる恐れがあるため、耐食試験は膜厚10~15μmのものでおこなった。

2.1.2 爆発圧接による、チタン板の接合

爆着の実施には火薬の取り扱い資格など法的規制を伴うことから、これを有する(株)スターシップにおいて接合を行った。爆着用の素材には2t×520×1020mmのJIS1種純チタンおよび14t×500×1000mmのSUS304Lステンレス鋼板を支給した。爆壕内で板間距離をおよ

* 機械電子グループ

そ2mmとして工業爆薬とともにセットし、所定の爆発速度を2,500m/秒として接合した。得られた複合体を旋削してフランジ形状に仕上げた。

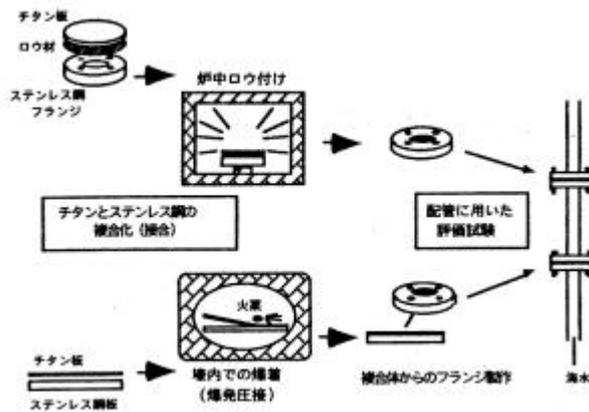


図1 実験の手順図

2.1.3 ロウ付けによる、チタン板の接合

昨年度の実験で高い強度が得られたBAg8種銀ロウ¹⁾と、チタンクラッド鋼の溶接端部処理でTIGアークロウ付けに用いられている純銀をロウ材に取り上げた。当所の富士電波工業(株)製FVHP-R-10高真空ホットプレス装置内の黒鉛ケースに、径95mm厚さ2mmのJIS第1種純チタン板とフランジの間に厚さ200 μ mのロウ材を挟んだものをセットした。10⁻³ Pa以下の真空中でケースを囲むカーボンヒーターに通電してこれを加熱しロウ付けを行った。ロウ付け温度はBg8種ロウで1083K、純銀で1273K、保持時間は0.9ksとした。

2.2 耐食試験

複合フランジを配管に組み込み海水を循環させることで、ガスケット当たり面の耐隙間腐食性を評価した。試験期間は3ヶ月とし、防食技術に特徴のある(株)ジャパントクノメイトに耐食試験装置の運転を委ねた。汲み上げた海水を約300Lのタンクに保持し、ポンプで配管内を循環させた。流速は20L/min.で海水は2回入れ替えた。期間の平均外気温度は10 $^{\circ}$ Cであったが、試験部のパイプ内の水温は平均30.1 $^{\circ}$ Cであった。これは循環による水温の上昇のためである。試験後、開放したフランジのガスケット当たり面の隙間腐食の状況を調べるとともに、断面のミクロ組織を調べた。また、複合部断面を海水中に浸せきして界面の耐食性も調べた。

3. 実験の結果と考察

3.1 複合界面組織について

SEM観察ではイオンプレーティング膜とステンレス鋼

との間には化合物相はもとよりどのような相も形成されていなかった。また界面には密着不良などの欠陥は認められず、良好な複合がなされていた。

ロウ付け部のミクロ組織は昨年度に詳細に明らかにした¹⁾ものと大差がなかった。

写真1にしめすように爆着界面は爆着特有の波状の組織となっており、白抜きの矢印で示す波頭に当たる部分には拡大写真の黒矢印で示したとおりHV810~HV986と著しく硬い島状の組織が形成されておりクラックの発生もみられた。爆着は衝撃的な加工のため拡散によ

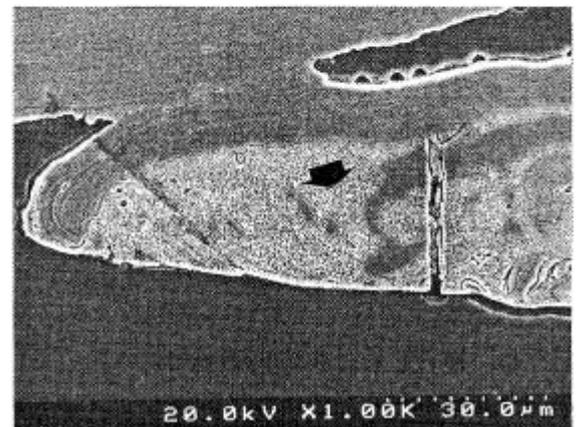
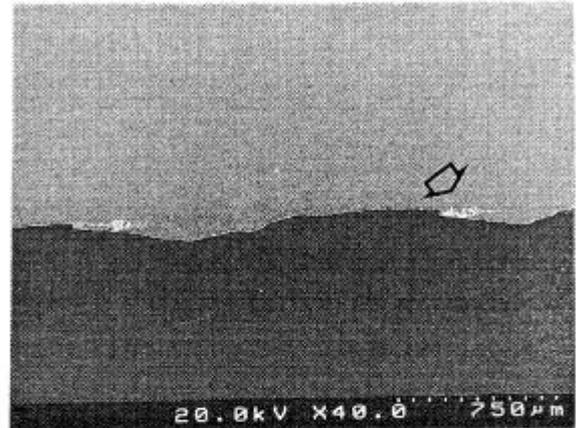


写真1 爆着部のミクロ組織

る金属間化合物は作られないが、表面のきわめて薄い層の溶融が示唆されており、チタンとステンレス鋼とが溶融して脆い化合物を含む島状組織が作られたものと思われる。島状以外の界面では母相以外の相はみられなかったが、電解エッチングで0.4 μ mほどの相がステンレス鋼側に見られた。透過電子顕微鏡(TEM)観察により界面に0.2 μ mほどのアモルファスのが形成が報告されており²⁾、観察した相もアモルファスの可能性がある。当然のことながら観察部位によっては波状組織の波長には変化がみられた。界面に島状組織などの第三相が形成されないほうが、すなわち波長が長い界面

組織を得たほうが耐食性には有利である．ただ，そのような長周期の接合界面の爆着では良好な機械強度を有する接合を得にくいため実現は困難とされている．以上の組織を持つそれぞれの複合体が耐食試験でどのような挙動を示すかを以下に示す．

3.2 隙間腐食について

3ヶ月経過後のフランジを調べたところ，未処理のフランジではガスケット当たり面が著しく浸食されていた．海水中の塩化物環境下でステンレス鋼表面と配管用ガスケットとの僅かなの空隙において，ステンレス鋼表面の不動態膜にCl⁻が作用することで膜が破壊される，いわゆる隙間腐食が生じたためである．しかし，他のフランジでは当たり面に腐食は認められなかった．チタンが耐食性に優れているため，海水環境下でいかなる腐食も生じなかったものと思われる．このように全ての複合化技術が隙間腐食の防止に有効であることがわかった．

しかし，1ヶ月経過後の開放検査で純銀ロウ付けフランジの内径部の接合界面では変色を伴う錆の発生がみられた．3ヶ月経過後，観察のためフランジを分割切断したところ，写真2のようにフランジの内面から外周に向かう10mm以上のクラックが認められた．なお，写真は未処理のフランジのガスケット当たり面に隙間腐食が発生したことを同時に示している．写真3 (a) はクラックの先端近傍の状況で，(b) の”+”カーソル部の分析値からクラックはAg-50at%Ti相，すなわち金属間化合物AgTiに生じたと考えられる．なお，”T0”で記したクラック進展後の開口部は0と多量のTiを含んでいた．また，クラックには粒界割れの状況がみられた．

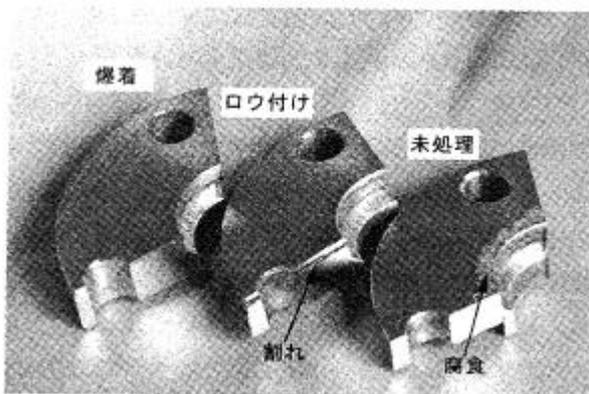


写真2 耐食試験後のフランジの状況 (切断面含む)

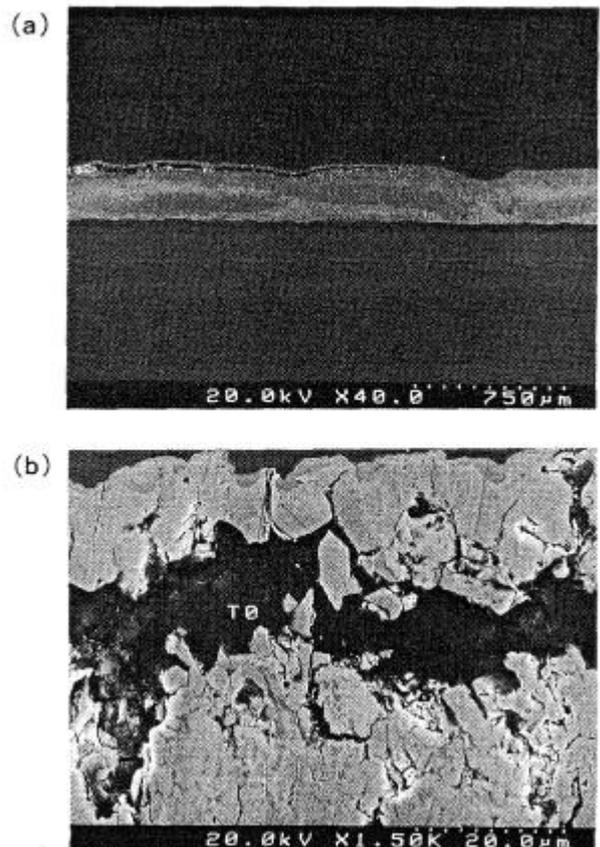


写真3 クラックの進展

写真4 (a) , (b) はクラックのスタート部近傍を示し，微細な層状組織の形成がみられた．(b) の四角い枠内の分析から層状の組織部の主成分がAgであることが示された．この箇所は接合のままではAgTi化合物相でできていたにもかかわらず，Tiが検出されなかったことに特徴がある．なお，写真中 (b) の”T0”は先のT0と同じ分析値である．このように，純銀によるロウ付け部は十分な海水耐食性を有していないことが示された．

3.3 界面組織の海水耐食性

次に複合界面の海水耐食性を調べたところ，爆着によるものは1ヶ月経過後でも大きな変化は生じなかった．ロウ付けのうち，純銀によるものは2週間でチタン板とフランジとが分離してしまった．BAg8ロウ付けではこのような分離は生じなかったものの，共晶組織のCuが短時間 (16hr) で脱落した．ただ，接合部の組織の多くはAgからできていることから，深部まで脱Cuはおきないためチタン板は純銀ロウの場合と異なり剥離しなかったと思われる．なお，1ヶ月経過後の共晶Agは多孔質体ようになっていた．このように基地のAg部が多孔質体になる原因は明確ではないが，僅かに固溶するCuが脱落したことによると考えた．

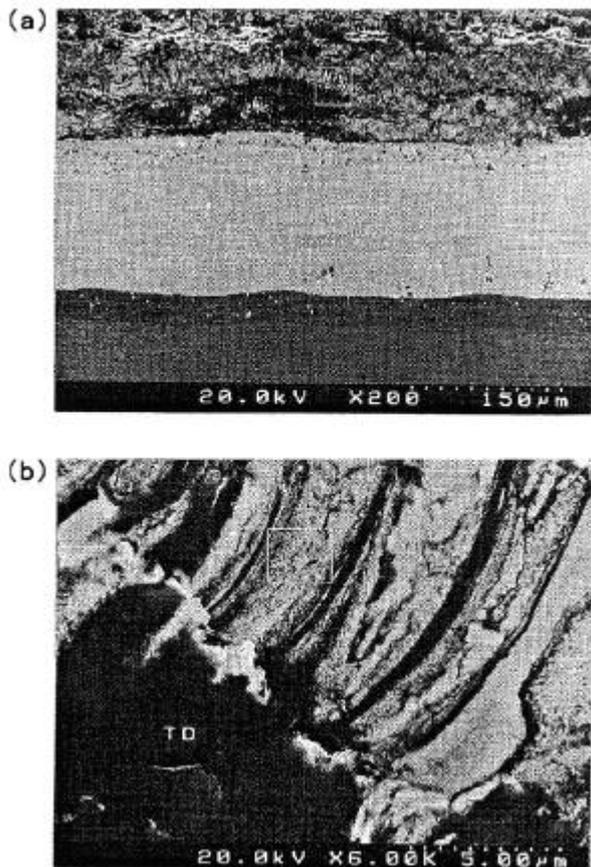


写真4 腐食部の層状組織

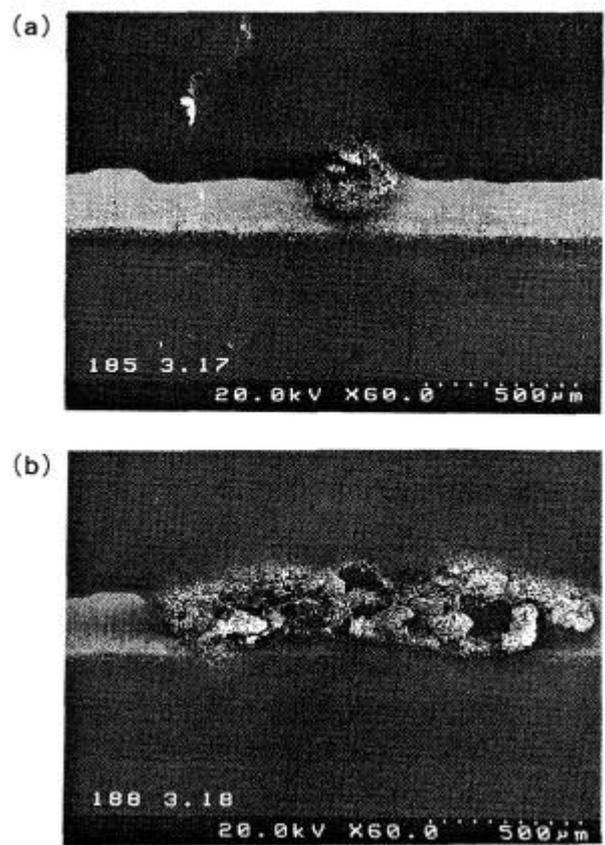


写真5 腐食性生物の成長

純銀ロウによる接合部ではこのような短時間のミクロ組織の変化はみられなかった。しかし、写真5のようにロウ付け部のある一箇所で腐食が生じると(a)、短時間(この場合1日間)のうちに進展する(b)ことがわかった。この錆の分析ではTiとOを検出し腐食生成物の TiO_2 が形成されたようである。実際、先の3.2で耐食試験で得たステンレス鋼側分離面をX線回折で調べたところ、Agと TiO_2 の明瞭なピークを得た。すなわち、これまでに”T0”と記した部分は TiO_2 といえる。 TiO_2 が形成されると、その体積が金属よりも大きいため近傍のロウ付け部に引張り応力が生じクラックの発生につながったと考えられる。そして、この新生のクラックの部分に TiO_2 が形成され、これらのことが繰り返され腐食領域が拡大したと思われる。しかし、Tiは海水に対してきわめて安定であることから、チタン板の溶解で TiO_2 が生成されるとは考えられず、腐食起点が形成される原因は不明である。ただ、先の分離したロウ付け部の断面写真でAgの層状組織が示唆するように、ロウ付け部より溶出するTiが原因することがうかがえる。すなわち、AgTiなどのAg-Ti系の化合物からのTiの溶出が示唆されるが、接合部の微細構造を解析して溶出の機構の解明につなげる必要がある。

以上のことから、爆着あるいはイオンプレーティングによる複合フランジの海水耐食性は非常に良好で、これは界面に化合物相など第三相が殆ど形成されなかったためである。これらのフランジを例えば可動水門用のフランジなど海洋用途品に適用することは、長寿命の海洋構造物の建造に有効といえる。ただ、国内では爆着の実施業者に限りがあり、さらには大面積の板状のものをクラッドしているのが現状である。ために、検討したフランジの製造コストは高額になることを避けられず、ただちに商品化に結び付けることは困難である。一方、イオンプレーティング法は真空処理のため製品コストは高いものの、大型の処理設備を用いて数多く処理すればかなりコスト低減が可能である。そのため、フランジ商品への適用は現状でも十分可能といえる。ただ、この皮膜は引っ掻きや摩耗に弱く、使用環境からの制限を常に考慮する必要がある。

ロウ付けではフランジ当たり面の間隙腐食は防止できたものの、接合界面の海水耐食性に問題があることが明らかになった。ロウ付け法は生産性に優れているため、界面耐食性を改良すれば優れた商品を得ることは可能である。現在、メガフロートなど海洋鋼構造物の製作に、海水耐食性のあるチタンクラッド鋼を利用

しようとする動きがある。その場合、クラッド鋼のチタンと鉄鋼とが共存する溶接端部の封止処理のため、金属間化合物を形成させない、あるいは減少させる目的で、AgあるいはAg-Cu系のロウ材を用いたTIGやプラズマ溶接法の使用が検討されている。これらの溶接法では今回の実験とは異なる手法でロウ材を溶融するため、両者の接合部組織さらには海水耐食性能が同等であるとは言い切れない。しかし、ともに熱加工プロセスのため、Ag-Ti化合物の形成をさけられないことは自明である。このようなことを踏まえ、実験で示唆されたAgTiに起因する耐食性の劣化については早急な検討課題と考えた。今後、TEMなどによるロウ付け部の微細構造の解析を行いながら界面耐食性との関連を検討し、ロウ付けによる優れた複合体を開発する実験を継続する予定である。

4. まとめ

海洋用途のステンレス鋼に発生する隙間腐食をチタンを用いて解決するために、SUS304Lと純チタンとを各種手法で複合化した。爆着、あるいはイオンプレーティングによると、界面には化合物相など第三相の形成が少ないため良好な耐食性を示した。ただ、商品化に向けてはコストや耐久性など解決すべき問題点もある。

ロウ付けは加工に要するコストが低く望ましい複合化技法であるが、今回の実験では海水がロウ付け組織を腐食することを認めた。特に、純銀による接合部の海水耐食性が劣っていた。これは海水によるTiの溶出が原因と考えたが、溶出の正確な過程は明らかにできなかった。銀系のロウ材を用いた接合法はクラッド鋼を用いた海洋用途の大型構造物の溶接端部の処理法にも適用され始めており、ロウ付け部の詳細な構造解析と界面の耐食試験が継続される必要がある。

謝辞

この実験は科学技術振興事業団の地域研究開発促進拠点支援（RSP）事業可能性試験の一環として、昨年に続き（財）三重県工業技術振興機構の委託で実施しました。有益なご助言をいただいた事業コーディネータ・三重大学名誉教授野田宏行氏に厚くお礼申し上げます。また、実験を円滑に進めるための「チタン複合化研究分科会」に参加いただき多くを提言いただいた、三重県顧問・三重大学名誉教授藤城郁哉、三重大学工学部鈴木泰之、NKK本田正春、JTM服部正司およびスターシップ荒木正任の各氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) 伊藤雅章他: "チタンとステンレス鋼とのロウ付けについて", 平成9年度三重県工業技術センター研究報告 No.22, p42-45 (1998)
- 2) M.Nishida et al.: "Electron microscopy studies of bonding interface in explosively welded Ti/steel clad". ISIJ International. vol. 35, No.2, p.217-219 (1995)