

(昭和 47 年 10 月日本造船学会秋季講演会において講演)

新舶用プロペラ材料 MCF の開発

正員 植 田 昭 二* 松 尾 信 太 郎*

Development of New Marine Propeller Material MCF

by Shôji Ueda, *Member* Shintaro Matsuo

Summary

The MCF (Mitsubishi Cupro-Ferrous alloy) which can be used as the new material for marine propellers in place of conventional copper alloys has been developed.

Although the static tensile strength of MCF is not so high, the alloy has the excellent corrosion and erosion resistance to sea water, and has the corrosion fatigue strength larger than or almost equal to that of nickel aluminium bronze.

The MCF has the material features just appropriate for propellers which are used in polluted sea water, in which conventional copper alloy propellers may be deteriorated due to the sulphur attack, and the MCF will present a great contribution to the prevention against troubles concerning surface damage unavoidable in copper alloy propellers.

1 ま え が き

従来舶用プロペラ材料としての主流は銅合金が占めてきた。その主な理由はつぎの二点である。すなわち、(1) 海水に対する耐食性が秀れている。(2) 融点が低く鋳造後の熱処理不要など比較的工作性が良い。

しかしながら銅合金材料では強度的に限界があるため、一軸当りのパワー増大に対して銅合金に代るより強力でかつ軽いプロペラ材料の出現が要望された。これに対してわれわれは先に巨大船用としての新特殊鋼 (MSS) プロペラを開発した。

一方近年港湾および河川域海水の汚染が進むにつれて銅合金プロペラの耐食性にも問題が生じはじめた。これは工場排水や都市下水を含む最近の海水は多量の有機物を含むため嫌気性の硫酸塩還元バクテリアが繁殖し、これにより海水中の硫酸塩が還元されて銅合金に対して激しい腐食性をもつイオウイオンが生成されるためである (例えば $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Energy}$)。すなわち、最近では銅合金プロペラにおいて腐食により表面損傷をうける事故 (主として表面粗度が悪化する) 例が増加しており、極端な例では汚染海域での数日の航海でプロペラ表面が黒変したという例をしばしば聞いている。また銅合金のもつ欠点として地金コストが高く、かつその変動が激しいためにコスト管理上困難をとまなうことも指摘されている。

以上の問題点を解決する目的で一般商船用の新しいプロペラ材料として MCF を開発した。これは鉄系合金でありながら耐食性において銅合金よりも秀れており、かつ工作性においても現在の銅合金プロペラと大差なく製作でき、しかもコストがニッケルアルミニウム青銅よりやや安くなるものである。

2 化 学 成 分

銅合金以外でプロペラ材料として使用されてきたものに 13% クロムステンレス (13Cr-1Ni-1Mo) 鋼がある。これは北欧諸国、ソ連などで実用化されてきた²⁾。このステンレス鋼の海水中における全面腐食量は極めてわずかでほとんど無視できる程度であり、かつ海水温度が 0°C ちかくにおいてはすきま腐食 (crevice corrosion) あるいは孔食 (pitting) なども発生し難い³⁾ ためこのステンレス鋼プロペラが寒冷海域を航行する船舶で実用化されたことは十分理解できる。

* 三菱重工業株式会社 長崎研究所

しかしながらハロゲンイオン（主として Cl^- イオン）を含み中性塩類溶液である海水に対してステンレス鋼を使用する場合にはすきま腐食、孔食などの局部腐食の発生に対して十分注意する必要がある⁴⁾。このタイプの腐食は Cl^- イオンがある濃度以上になると不働態皮膜の欠陥部で（アノードにおいて）皮膜を構成する酸素と置換して化学吸着し金属を塩素錯イオンとして溶解するためであり、この孔食の成長速度はカソードにおける還元反応速度によって支配される⁵⁾。

また上記 13% クロムステンレス鋼は铸造後熱処理を要するためこの材料で一体型プロペラを製作するにはかなりの熟練を要すると思われる。

したがって MCF の開発はこの 13% クロムステンレス鋼とは全く異なった見地から行なった。すなわち、MCF の化学成分決定に当っては汚染海水に対する耐食性を維持するための不働態皮膜形成に必要なクロム、また局部腐食の発生、成長を防止するために必要なニッケル、マンガンおよびモリブデンの添加を検討した。一方工作上の問題として材料の融点を可能な限り低下させ既設のプロペラ溶解用低周波誘導炉によっても容易に溶製できるよう成分調製を行なった。この場合鑄放しのままで機械的性質とくに腐食疲れ強さを維持できるよう検討した。その結果決定された化学成分範囲は表 1 の通りである。なお参考のため図 1 および図 2 に化学成分と液相線および固相線温度の関係を例示した。

表 1 MCF の 化 学 成 分 範 囲

化 学 成 分 (wt %)							
Fe	Mn	Ni	Cr	Cu	Mo	Si	C
残	15~30	10~20	5~12	<7.5	3~6	<1.0	<0.08

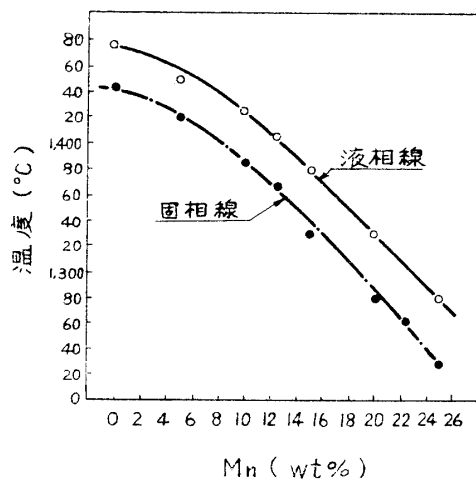


図 1 MCF (15 Ni-10 Cr-4 Mo) の融点におよぼす Mn の影響

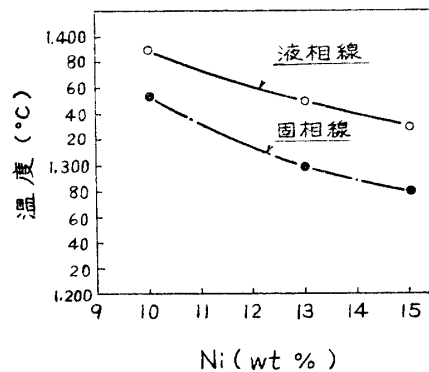
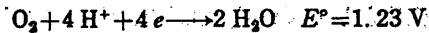


図 2 MCF (20 Mn-10 Cr-4 Mo) の融点におよぼす Ni の影響

3 耐 海 水 腐 食 性

クロムを多量に含有した鉄合金は清浄な海水中においてはもちろん、イオウイオンあるいは有機イオウ化合物を含む汚染海水中においてもその全面腐食量は極めてわずかではほとんど無視できる程度であるが、上述したようにすきま腐食あるいは孔食が発生し易い欠点をもっている。したがって MCF においては汚染海水に対する耐食性を維持する必要上ある程度のクロムの添加は絶対条件である一方同時に上記局部腐食を防止することが耐食性検討におけるポイントとなった。

金属材料が孔食に敏感であるかどうかを予測する方法として現在では限界孔食電位 (critical pitting potential) を測定する方法が最良とされている⁶⁾。自然海水中での鉄系合金の腐食においてもっとも貴な電位は次式に示すカソードの還元反応に対する平衡電位（標準状態では $E^\circ = 1.23 \text{ V}$ ）であり、空気飽和下 25°C では $E = 0.8 \text{ V}$ （水素電極）となる。



$$E = 1.23 + \frac{0.059}{4} \log [\text{H}^+]^4 p\text{O}_2$$

$$E = 1.23 - 0.059 \text{ pH} \quad (\text{at } 1 \text{ atm})$$

したがって限界孔食電位がこの0.8 Vより貴であれば孔食は発生しないことになるが、実用条件下ではその合金の限界孔食電位が自然分極電位（おかれた環境での分極後の電位、海水中でのMCFは-0.26 V（飽和カロメル））よりある程度以上貴であれば局部腐食の発生が防止できる（一般にステンレス鋼では温度が30°Cから0°Cに変化した場合、この限界孔食電位が約0.6 V（水素電極）と大きく貴に変化する⁹⁾ため寒冷域海面で使用される場合には孔食の問題は発生しない）。

航走中の船用プロペラにおいて限界孔食電位が自然分極電位よりどの程度貴であれば實際上孔食が発生しないかを知ることが重要であるが今のところ航走中のプロペラ電位の測定例がなく正確な議論ができない。しかし過去のプロペラの使用実績から判断してこの値は200ないし250 mV（飽和カロメル）附近にあると推定される。

MCFでは限界孔食電位を貴にし、かつこの値を自然分極電位よりも300 mV（飽和カロメル）以上貴にする目的でクロムを比較的少なく、ニッケル、モリブデンおよびマンガンを比較的少量に添加してある点が特徴である。図3に参考の意味でMCFの自然分極電位と孔食電位の測定例を他の材料と比較して示した。

一方孔食の成長はカソードにおける還元反応速度によって律速される。そしてカソード（水素電極）反応における全腐食電流*i*は水素電極反応の標準活性化熱 ΔH° が大きい程小さくなる⁷⁾ ($i = C \exp(-\Delta H^\circ/RT)$)、ただし*C*は定数、*R*はガス定数、*T*は絶対温度が、 $\Delta H_{\text{H}^+}^\circ - \Delta H_{\text{H}_2}^\circ = 2 \text{ kcal/mol}$ である⁹⁾ためマンガンを少量に固溶させたことはカソード反応阻止にある程度貢献していると期待される。

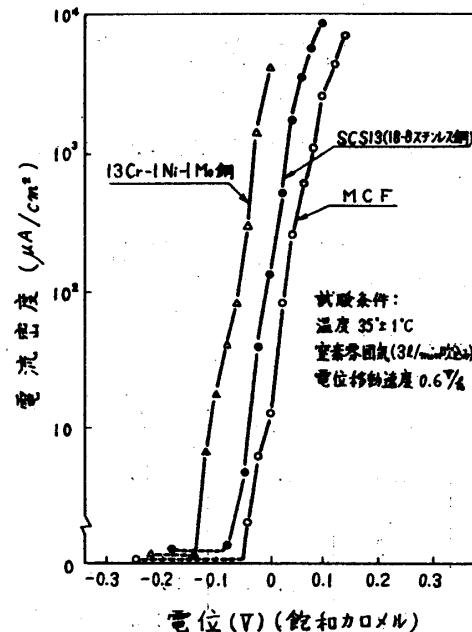


図3 MCFの限界孔食電位曲線（使用水：長崎港外海水）

表2 写真1の粒界析出物の電子線回折結果（*d*：格子面間隔，*I*/*I*₀：最強線との強度比）

Cr ₇ C ₃ ASTM Card		析出物測定値	
α (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	α (Å)	<i>I</i>
2.28	70		
2.12	70	2.10	V. S.
2.04	100	2.03	V. S.
1.96	70	1.95	V. S.
1.84	60	1.84	S.
1.81	70		
1.75	70		
1.71	60		
1.62	60		
1.44	70		
1.35	80	1.37	S.

注) V. S.: 非常に強い
S.: 強い

4 金 属 組 織

MCFは面心立方晶の単一相からなっているが、耐食性の面からは単一相がもっとも望ましい。MCFにとって耐食性を損う析出相としてクロム炭化物およびシグマ相がある。炭素が多量に入った場合にはCr₇C₃相として析出するが、その析出例を写真1および表2に示した。Cr₇C₃相が析出するとその周辺のクロム濃度が減少するため耐食性は劣化するが、MCFでは0.08%までの炭素が含まれても実用上問題を起していない。

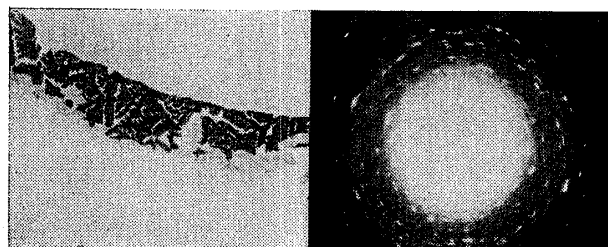


写真1 Cを0.20%含むMCFの粒界析出物の電子顕微鏡組織（×5000）（左），と粒界析出物の電子線回折リング（右）

一般の 18-8 ステンレス鋼ではクロム炭化物として Cr_{23}C_6 相が析出する点でも異なっている。

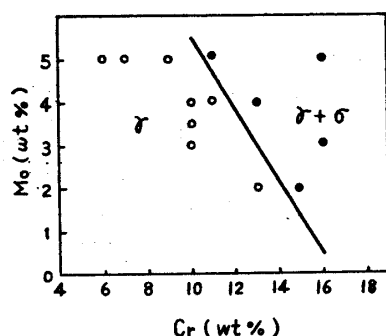


図4 MCFにおける σ 相析出とCrおよびMoの関係

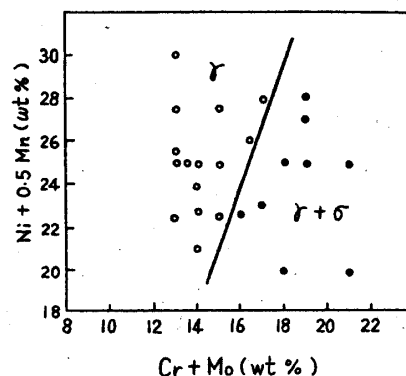


図5 MCFにおける σ 相析出と添加元素の関係

表3 写真2の粒界析出物の電子線回折結果(符号説明は表2に同じ)

σ 相(Cr-Fe-Mo-Ni) ASTM Card		析出物測定値	
α (Å)	I/I_0	α (Å)	I
1.960	100	1.96	V. S.
1.920	80		
1.350	70		
1.280	80	1.28	S.
1.260	100	1.26	V. S.



写真2 Crを13%含むMCFの粒界析出物の電子顕微鏡組織($\times 5000$) (左), と粒界析出物の電子線回折リング (右)

またクロム、モリブデンおよびニッケル添加量の関係でシグマ相の析出する領域がある。その関係を図4および図5に、析出相の同定結果を写真2および表3に示した。シグマ相の析出も上記クロム炭化物と同様に耐食性に悪影響をおよぼすためMCFではシグマ相が析出しないよう成分調整を行なっている。

5 機械的性質

機械的性質の一例を表4に示した。また図6に応力-ひずみ曲線を示した。さらに図7に参考の意味で応力弛緩曲線を例示した。プロペラ材料としてもっとも重要な海中での腐食疲れ強さをニッケルアルミニウム青銅および高力黄銅と比較して図8にS-N曲線で示した。これはウェラー式回転曲げ試験機で得たものである。

このようにMCFは静的強度において必ずしも高くないが、腐食疲れ強さと衝撃値が非常に秀れているのが特徴であり、設計応力としてニッケルアルミニウム青銅と同値が採用できる。

また耐エロージョン性試験結果を他の材料と比較して図9および写真3に示した。水道水を使用したジェットフロー式試験機による結果であるためエロージョンに対する腐食因子の関与効果があらわれていないが、それでもMCFはニッケルアルミニウム青銅とほぼ同等の耐エロージョン性を示している。

表4 MCFの機械的性質

	0.15%耐力 (kg/mm^2)	引張強さ (kg/mm^2)	真破断応力 (kg/mm^2)	伸び (%)	絞り (%)	硬さ (H_B)	シャルピー 衝撃値 (2mmV) ($\text{kg}\cdot\text{m/cm}^2$)	肉厚 (mm)
A	19.2	52.5	121.1	64.8	67.8	111	30.7	30
B	18.7	51.2	—	62.0	68.2	116	—	60
C	19.5	49.8	—	65.4	67.3	111	31.6	100

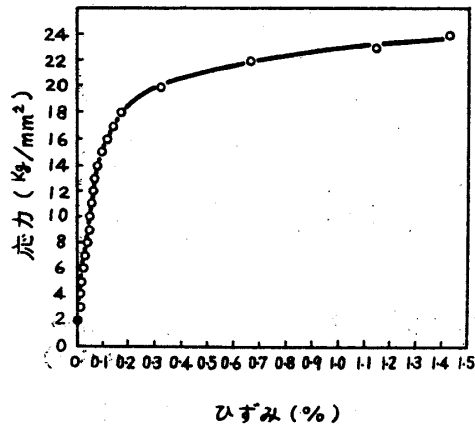


図 6 MCF の応力-ひずみ曲線の一つ例

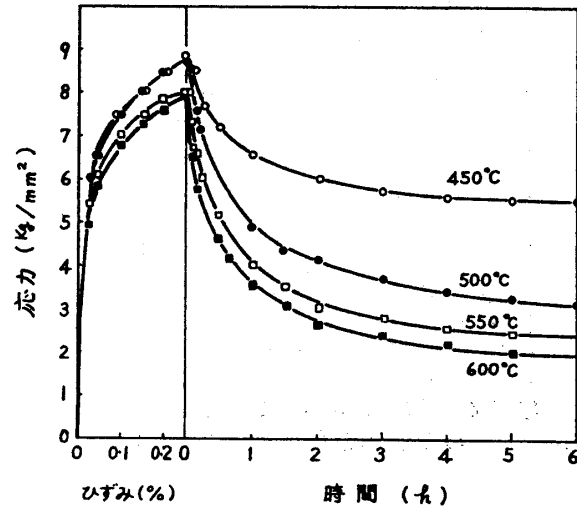


図 7 MCF の応力弛緩曲線の一つ例

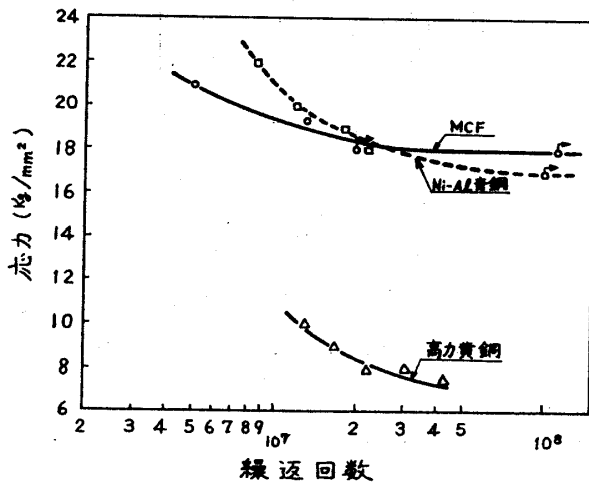


図 8 MCF の海水中の腐食疲れ強さ

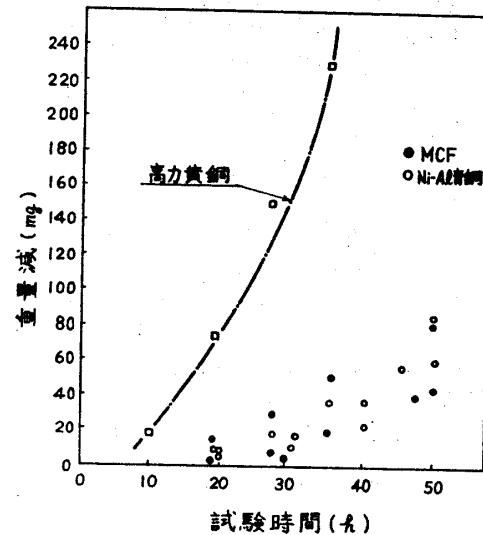


図 9 MCF の耐エロージョン性 (ジェットフロー式装置による)

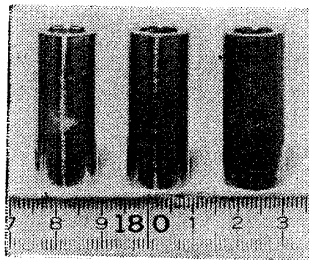


写真 3 エロージョン試験後の試料の表面状況, 試験時間 (28 h)
左より MCF, Ni-Al 青銅, 高力黄銅

6 実船使用結果

現在 60 基以上の MCF プロペラが実船に装備されて運転しており, さらに続々と実用されようとしている。もっとも長いものではすでに 3 年を経過したが, 極めて良好な結果を示している。

写真 4, 5, 6 および 7 は実船に装備した MCF プロペラの表面状況を例示したものである。写真 5 に示したように夏季にはプロペラ表面に生物付着現象がおこるが, それによっていわゆるすきま腐食といった一般のステンレス鋼に認められる局部腐食現象は全く発生しなかった。また一般の銅合金プロペラであられる表面腐食 (いわゆるざらざらになる現象) も全く認められず仕上時の平滑さはそのまま残っていた。

7 ま と め

新しい一般商船用プロペラ材料として銅合金に代る MCF を開発した。通常の静的引張性質は高力黄銅程度であるが, 設計応力決定の基準となる海水中的の腐食疲れ強さおよび耐エロージョン性はニッケルアルミニウム青銅

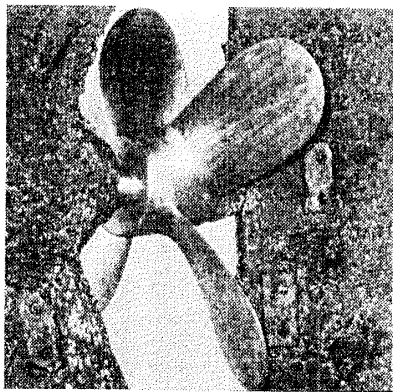


写真4 MCF プロペラ 1年間使用後の表面状況 (直径 1,140 mm)



写真5 MCF プロペラ 2年間使用後の表面状況 (写真4 と同一プロペラ)



写真6 MCF プロペラ 2.5年間使用後の表面状況 (写真4 と同一プロペラ)



写真7 MCF プロペラ 1.5年間使用後の表面状況 (直径 1,300 mm)

表5 MCF の物理的性質

液相温度 (°C)	固相温度 (°C)	凝固温度範囲 (°C)	比重	弾性係数 (kg/mm ²)
1,325	1,270	55	7.7	17,400

と同等である。そして一般の鋼に比して融点が低くかつ適当な凝固範囲をもっているため溶製が比較的容易であり、仕上げ加工性も良好である。とくに耐海水腐食性がよく近年注目されてきた銅合金プロペラの汚染海水による表面腐食問題を解決するものであり、プロペラ表面粗度が経年によって変化しない点も特色である。

る。加えて低コストの故に今後次第に大形プロペラに採用されてその真価を発揮するものと期待される。なお、最後に標準合金の物理的性質を表5に示した。

謝 辞

本開発研究の実施に当って終始懇切なるご指導頂いた長崎研究所谷口中所長、織田貞四郎次長、実用化に当って協力されたミカドプロペラ (株) 河野純也部長はじめ関係者各位に厚く感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 谷口中ほか：巨大船用高強度新特殊鋼プロペラの開発，日本造船学会論文集第123号 (1968) 59.
- 2) N. N. Sokolov, M. L. Roven : Stainless Steel Propeller translated from SODPROMGIZ (1960) Leningrad.
- 3) H. P. Leckie, H. H. Uhlig : Environmental Factors Affecting the Critical Potential for Pitting in 18-8 Stainless Steel, J. Electrochem. Soc., 113 (1966).
- 4) E. H. Phelps, R. T. Jones, H. P. Leckie : A Review of the Application of Stainless Steels in Desali-

- nation Equipment, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 213 C.
- 5) N. D. Green, M. G. Fontana : A Critical Analysis of Pitting Corrosion, Corrosion, 15 (1959) 25 t.
 - 6) N. Pessall, F. C. Hull, C. Liu : Development of Low-Cost Iron-Base Alloy to Resist Corrosion in Hot Sea Water, OSW Research and Development Progress Report No. 478 (1969) U. S. Department of the Interior.
 - 7) H. Eyring et al. : Rate Process in Electrochemistry, J. Chem. Physics, 7 (1939) 1053.
 - 8) 岩瀬, 福島 : 高温度における金属および合金のガス吸収, 日本金属学会誌, 1 (1937) 202.
-