

低合金鋼の大気腐食

(独) 物質・材料研究機構 田原 晃

1. はじめに

物質・材料研究機構 (NIMS) における大気暴露研究は、耐候性鋼の海浜部での耐食性発現機構解明と開発指針の確立を目指し、超鉄鋼プロジェクトの研究の一環として平成9年から開始された。第1期暴露試験は JIS 耐候性鋼に添加されている基本合金成分の役割を明確化する目的でさびサイエンス研究会との共同暴露試験という形で平成10年より開始された。その後、我々のグループは材料基盤情報ステーション腐食研究グループへと変わり、腐食データシート作成という新たな目的のため、低合金耐食鋼の基礎データとなりうる合金添加効果の指標化、データベース化という観点から大気腐食研究を継続してきた。本報告は、これまでに実施してきた、大気暴露試験結果をまとめたものである。

2. 実験方法

本実験で使用した鋼材の化学成分を表1および表2に示す。

表1 鋼材の化学組成 その1 (wt%)

鋼材記号	鋼材	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Al	Ti	V
1-1	Fe	0.001	<0.003	<0.01	0.0008	0.0011	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
1-2	Fe-Cu	0.001	<0.003	<0.01	0.0006	0.0007	0.43	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
1-3	Fe-1Ni	0.001	<0.003	0.10	0.0003	0.0001	<0.01	<0.01	0.98	<0.01	<0.01	<0.01
1-4	Fe-3Ni	0.001	<0.003	0.10	0.0005	0.0002	<0.01	<0.01	3.02	<0.01	<0.01	<0.01
1-5	Fe-5Ni	0.001	<0.003	0.11	0.0006	0.0003	<0.01	<0.01	5.01	<0.01	<0.01	<0.01
1-6	Fe-9Ni	0.001	<0.003	0.12	0.0005	0.0003	<0.01	<0.01	9.06	0.01	<0.01	<0.01
1-7	Fe-1Cr	0.005	<0.003	0.07	0.0010	0.0002	<0.01	1.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
1-8	Fe-3Cr	0.006	<0.003	0.05	0.0007	0.0001	<0.01	3.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
1-9	Fe-5Cr	0.003	<0.003	0.11	0.0003	0.001	<0.01	5.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
1-10	Fe-9Cr	0.003	<0.003	0.12	0.0002	0.0003	<0.01	9.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
1-11	SM490	0.15	0.28	1.45	0.020	0.0039	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
1-12	SMA490	0.12	0.36	1.08	0.013	0.0076	0.34	0.51	0.08	<0.01	<0.01	0.06
1-13	SPAH	0.089	0.22	0.39	0.10	0.0044	0.31	0.39	0.11	<0.01	<0.01	<0.01
2-1	Fe-1Si	0.0011	0.95	0.005	<0.002	0.0011	-	-	-	0.001	-	-
2-2	Fe-3Si	0.0029	2.90	0.009	<0.002	0.0010	-	-	-	0.001	-	-
2-3	Fe-1Al	0.0015	0.01	<0.003	<0.002	0.0010	-	-	-	1.01	-	-
2-4	Fe-3Al	0.0016	0.01	<0.003	<0.002	0.0009	-	-	-	3.09	-	-

注) 1.鋼材番号 1-* については平成10年7月より暴露試験開始。

2.鋼材番号 2-* については平成11年7月より暴露試験開始。

表 2 鋼材の化学組成 その 2 (wt%)

鋼材記号	鋼材	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Al	Ti	V
3-1	Fe-1Ni-1Cr	<0.0005	<0.03	<0.03	<0.001	0.0005	-	0.99	0.99	<0.001	-	-
3-2	Fe-3Ni-1Cr	0.0006	<0.03	<0.03	<0.001	0.0008	-	1.00	2.99	<0.001	-	-
3-3	Fe-1Ni-3Cr	<0.0005	<0.03	<0.03	<0.001	0.0008	-	2.98	0.99	<0.001	-	-
3-4	Fe-1Si-1Al	<0.0005	0.95	<0.03	<0.001	0.0006	-	<0.01	<0.01	0.98	-	-
3-5	Fe-1Si-3Al	0.0005	0.92	<0.03	<0.001	0.0007	-	<0.01	<0.01	2.95	-	-
3-6	Fe-3Si-1Al	0.0011	3.04	<0.03	<0.001	<0.0005	-	<0.01	<0.01	0.93	-	-

注) 1.鋼材番号 3-* については平成 12 年 7 月より暴露試験開始。

これらの供試材を 150x50x5mm ないしは 100x50x5mm の板状の試験片に加工し、つくば、銚子および宮古島の 3ヶ所で暴露試験を行った。なお、暴露試験開始時期は各表の注に示したように多少のずれがある。つくばは当機構内に設置された大気暴露試験場(図 1 参照)、銚子および宮古島については日本ウェザリングテストセンターの試験場でそれぞれ実施した。各試験場では、直接(日照)暴露試験、遮へい暴露試験(図 2 参照)の 2 試験条件で試験を行った。これら試験場の環境条件は表 3 に示した通りである。

3. 実験結果

所定期間経過した試験片は回収後、表面に生成したさびの外観観察を行った。その後さびを除去し、腐食量調査を行った。

また、除去したさびはさびサイエンス研究会推奨の内部標準法¹⁾を用いて X 線回折を行い、さび成分の定性・定量評価を実施した。さらに、一部のさびは窒素ガス吸着法により表面積の測定²⁾を行い、さびの微細化の程度を評価した。

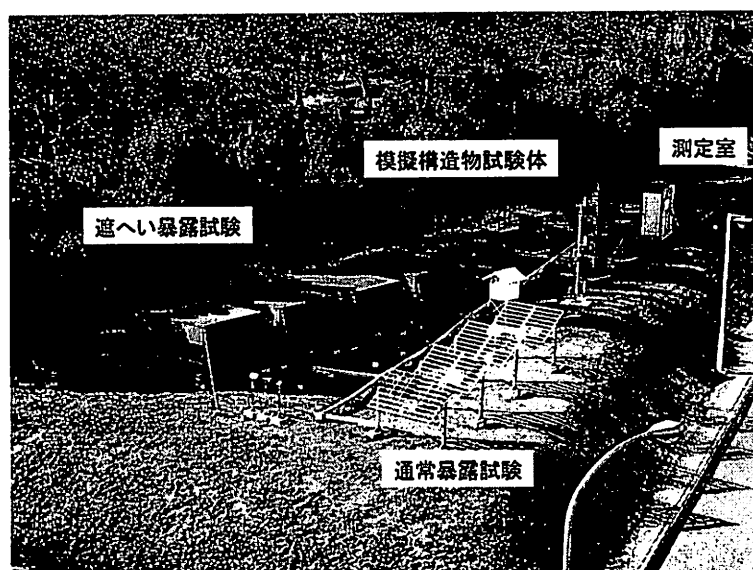


図 1 つくば機構内大気暴露試験場

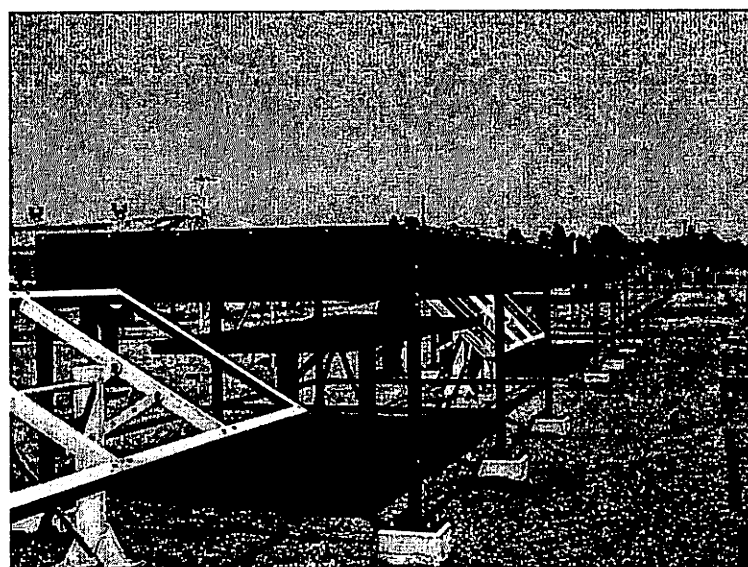


図 2 遮へい暴露試験架台

表3 暴露サイトの環境条件

暴露サイト	環境	北緯	東経	平均気温 (°C)	平均湿度 (%)	平均飛来海塩量 (mg/(dm ² ·d))
つくば	田園	36° 4'	140° 7'	14.0	72.0	0.033
銚子	田園/海浜	35° 43'	140° 45'	14.9	78.5	0.333
宮古島	亜熱帯海浜	24° 44'	125° 19'	23.9	79.3	0.439

注) 気温, 湿度および飛来海塩量は1999~2001年の4年間の平均値を表す。

さらに、さび断面の観察のため、さび付試験片から断面試験片を作成し、写真撮影, CMA分析を行い、添加成分及びClのさび層における分布状態の観察を行った。

図3に宮古島で日照暴露試験を2年間実施したFe-1%Si合金の試験片の外観写真を示す。写真から、試験片固定部の腐食が激しいことがわかる。図3は極端な例ではあるが、多かれ少なかれ低合金鋼の暴露試験の場合には、試験片固定部の板厚減少は他の部分より大きい。この原因は試験片固定部のぬれ時間が他の部分より長いことに起因すると考えられる。



図3 暴露後の試験片；
宮古島にて2年間日照暴露したFe-1Si。

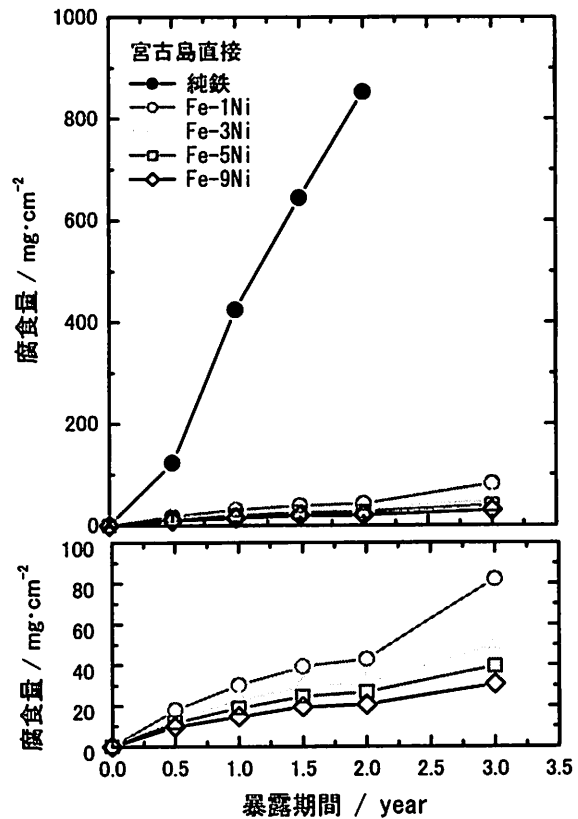


図4 Fe-Ni二元系合金の腐食量

図4および図5は宮古島にて日照暴露試験を行ったFe-Ni, Fe-Cr二元系合金の腐食量と暴露期間の関係を示す。腐食速度は2年目まで徐々に低下の傾向を示している。3年目で腐食量が増加しているが、これはさびの剥離による腐食量の増加が起こったためと考えている。腐食量は合金添加量とともに減少し、Ni添加とCr添加ではNi添加の方が耐食性に有効である。

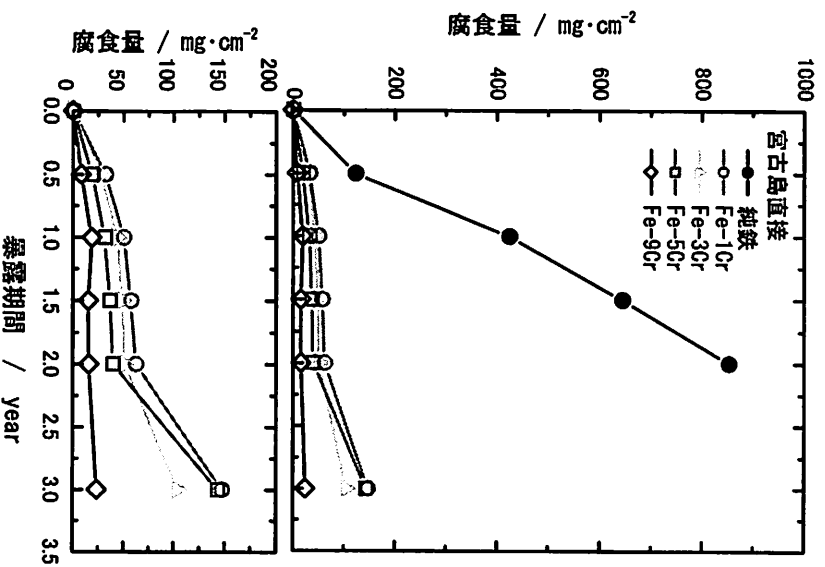


図5 Fe-Cr系二元合金の腐食量

図6は、つくば、銚子および宮古島におけるFe-1%Si合金の腐食量と暴露期間の関係を示す。つくば、銚子、宮古島の順に腐食量が大きく、宮古島が最も厳しい腐食環境であることがわかる。特に2年目の結果は宮古島での腐食量がつくばのその約10倍と非常に大きい。つくば、銚子で暴露した試験片の腐食量は暴露期間に対してほぼ直線に変化し、耐侯性鋼あるいはFe-Cr, Fe-Ni二元系合金で観察される「腐食速度が時間とともに減少する傾向」は見られなかった。宮古島では、腐食速度が暴露期間とともに増加する傾向が示した。この原因は、Fe-1%Si合金上に形成するさびがフレーク状で極めて剥離しやすく、腐食の進行とともに、上層から剥離し、緻密で安定なさび層

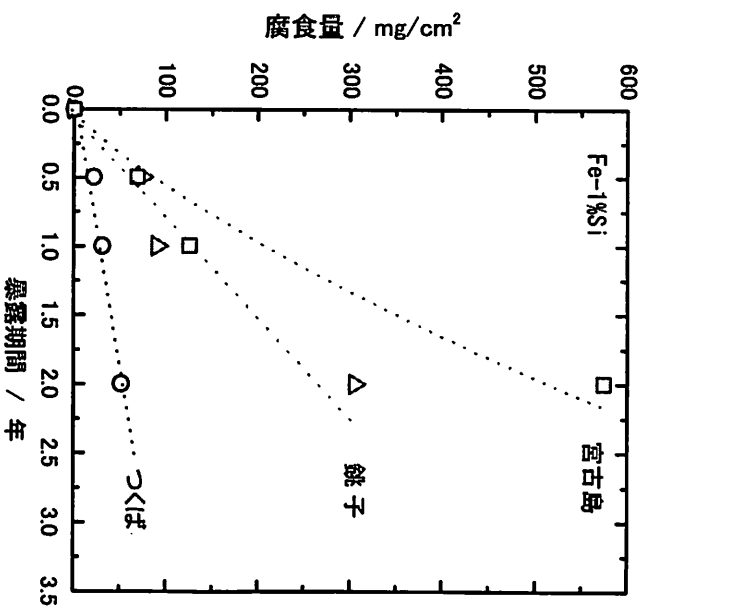


図6 各暴露サイトにおけるFe-1%Si合金の腐食量と暴露期間の関係；直接暴露。

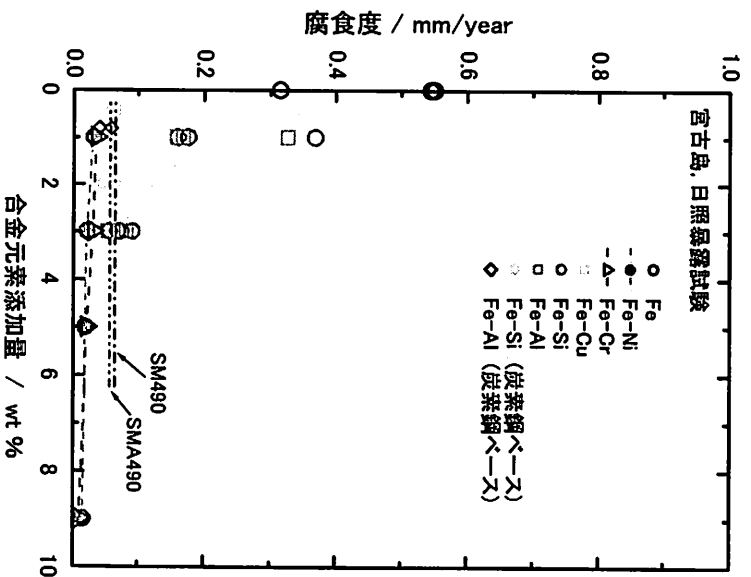


図7 電解鉄に及ぼす各種添加元素の耐食性への効果

を形成しにくいためと考えられる。

図7は電解鉄へ種々の添加元素を入れた場合の耐食性への効果を示す。試験は宮古島での日照暴露試験である。各元素とも耐食性は向上させるが、極めて顕著である元素はNi及びCrである。

図8は内部標準法を用いたXRDによるさびの定量結果の一例である。このXRD法はさびサイエンス研究会によるラウンドロビンテストを繰り返した結果、精度の向上が行われた方法で詳細については参考文献1)を参照されたい。鋼の大气さびは α -FeOOH(ゲーサイト), β -FeOOH(アカガネアイト), γ -FeOOH(レピドロクロサイト), Fe_3O_4 (マグネタイト)の結晶質部分と残りのX線の非晶質部分とから構成されていると言われている。定量XRDの結果、宮古島で2年間日照暴露試験を行った種々の鋼材表面に形成された錆は図8のような構成を示した。ほとんどの部分はX線では、定性できない非晶質部分である。特徴的な結果は、Fe-Cr二元系合金に比べ、Fe-Ni二元系合金の方が β -FeOOHを生成しやすい傾向を有し、Ni添加量とともに β -FeOOHの量は増加する傾向を示した。

図9はさび定量XRD法によって定量評価した各種合金上に生成したさびの状態を示したものである。いずれのさびも不活性の領域には入っているが、暴露期間が短いため、まだ「長期熟成さび」といわれるCの領域へは達して

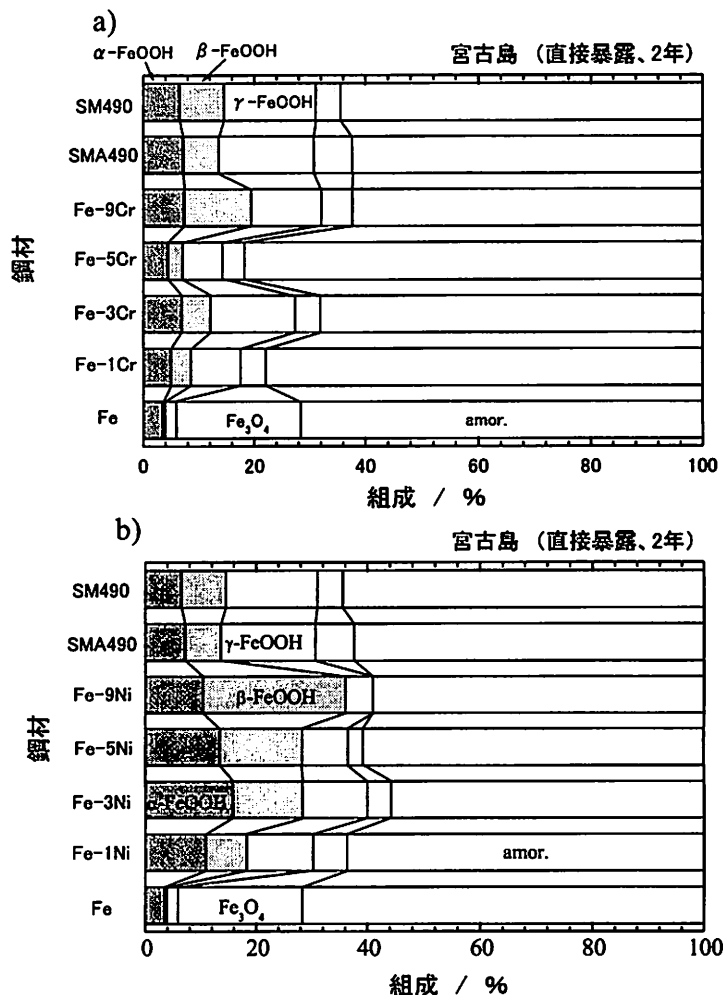


図8 定量XRD法による大気暴露さびの分析例

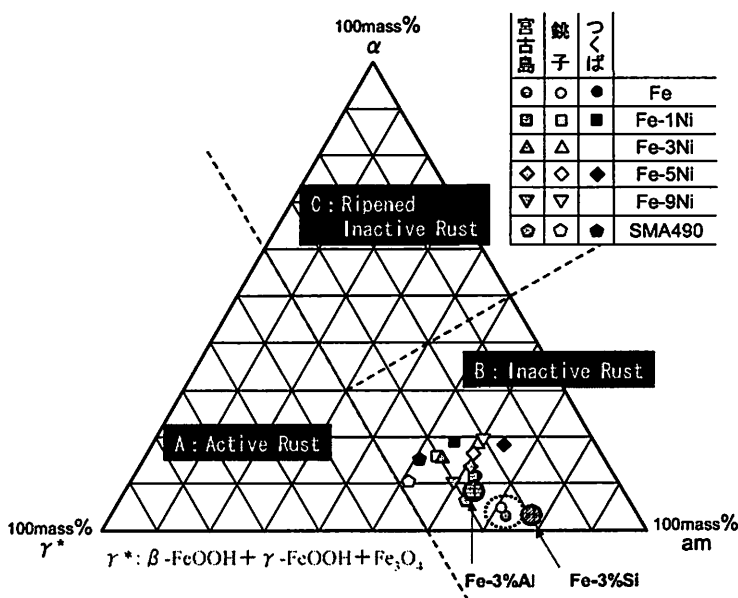


図9 定量XRD法によるさびの状態把握

いない。

さらに、さび付試料の断面を CMA 分析を行った結果、Cr, Al はさびの内層側へ濃縮し、Ni 及び Si はさび層全体へ分布する傾向にあることがわかった。

耐候性鋼は長期間にわたって大気暴露された結果、その表面上に極めて堅固で緻密な、いわゆる「安定化」したさびを生成するのが特徴である。そのさびにより物質移動が妨げられ、耐食性を維持しているのが耐候性鋼の特徴である。その特徴を評価するため、窒素ガス吸着法を利用した。窒素ガス吸着法とは、予め真空排気され、液体窒素温度に冷却された粉末試験体表面に吸着する窒素量を測定し、その表面積等の情報を得る方法である。ここでは、宮古島で日照暴露試験した Fe 基合金上に生成したさびを掻き取った粉末状のさびを使用し、窒素ガス吸着法を利用して、錆の緻密性を評価した。図 10 はいろいろな材料上に生成したさびの窒素ガス吸着等温線図である。電解鉄に合金元素を添加すると、生成されたさびは微細化し、吸着窒素量の増加が観察された。このさび微細化という現象に対し Ni 添加がもっとも有効であった。また、Fe-3%Ni 合金上に生成されたさびの特徴は窒素の相対圧の小さな部分で大きな吸着量の増加が観察される点で、これは極めて小さな細孔がさびに存在していることを示唆している。

図 11 は図 10 で得られた吸着等温線を解析し、さびの細孔分布を調べた結果である。直径 2nm 以下のマイクロ孔が Fe-Ni 合金には多いことから、図 10 で示唆された特徴が説明できる。

4. まとめ

いろいろな低合金鋼の暴露試験を実施し、腐食量調査、各種さび解析の結果を総合した結果、添加元素の効果を表 4 にまとめた。

単独添加という観点では、現時点では、総合的に Ni の添加が最も有効であった。環境負荷低減型を目指して実験を行った Si, Al の添

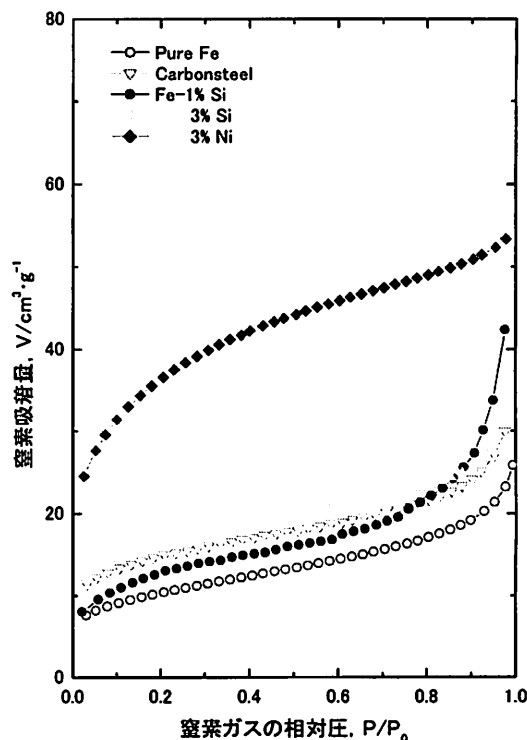


図 10 宮古島日照暴露で各種材料上に生成したさびの窒素ガス吸着等温線図。

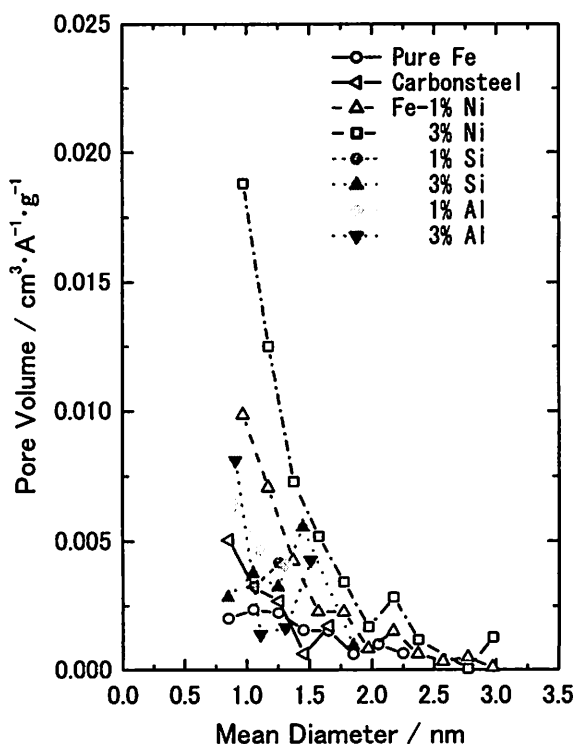


図 11 宮古島日照暴露で各種材料上に生成したさびの細孔分布曲線。

加はさびの長期安定性（保護性）に欠けるという基本的な点が最も問題であるが、他の元素との複合添加により改善の余地は十分あると考えている。この点については、炭素鋼ベースで溶製した鋼材で今後検討する予定である。

表 4 低合金鋼の添加元素の効果

添加元素	耐食性への寄与	さび層の緻密性	さび層内の分布	総合評価	備考
Cr	◎	○	内層側に濃縮 (Crゲージサイト)	○	5%程度の添加で海浜環境でも使用可能か？
Ni	◎	◎	さび層全体に分布 (スピネル型Fe複合化合物)	◎	3%程度の添加で海浜環境でも○ (添加量とともにβ-FeOOH生成)
Cu	○	?	?	△	海浜環境では△or×
Si	△	○	さび層全体に分布 (スピネル型Fe複合化合物)	×	さび層の剥離が問題 (長期安定性に欠ける)
Al	△	○	内層側に濃縮 (スピネル型Fe複合化合物)	×	さび層の剥離が問題 (長期安定性に欠ける)

参考文献

- 1) 中山, 紀平他: 第 132 回腐食防食シンポジウム資料「ミニマムメンテナンス橋構想 実現へのさびサイエンス新展開」, p65, (2001).
- 2) 近藤, 石川, 阿部: 「吸着の科学」, 丸善 (1991).