



Title	塩化物環境における構造用材料の腐食と防食に関する研究
Author(s)	清水, 義明
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第4861号
Issue Date	1995-12-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3108215
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51294
Type	doctoral thesis
File Information	000000292955.pdf



塩化物環境における
構造用材料の腐食と防食
に関する研究

清水 義明



①

塩化物環境における 構造用材料の腐食と防食 に関する研究

清水 義明

①

るせは、この論文の目的
食料と食料の材料の関係を
理解する関心

目次

1. 緒言	1
2. 海洋環境における構造用鋼の腐食特性および防食設計	3
2.1. 研究の目的	3
2.2. 海洋環境における構造用鋼の腐食特性	4
2.2.1. 海洋環境の腐食区分とその特徴	4
2.2.2. 防食鋼管杭を用いた海上ステーションによる腐食試験	5
1) 海上ステーションの建設	5
2) 試験結果	5
2.2.3. 海洋環境における防食鋼材の腐食因子	6
1) 塗装系の損傷	6
2) 塗装損傷部の拡がりに対する下地の影響	6
3) 衝突に耐える最小膜厚の推計	8
4) 海水汚染の影響	9
2.2.4. 海洋環境における構造用鋼の防食	10
1) 高耐食金属被覆系と電気防食	10
2) ライニング系の防食特性と補修技術	10
3) 防食系の環境別適用例	11
2.3. マクロカソードの形成と低合金鋼の腐食特性	31
2.3.1. マクロカソードの形成	31
2.3.2. マクロカソード面積率と腐食速度	31
2.3.4. マクロカソード部での酸素還元効率の低下原因	34
1) 溶存カチオンの影響	34
2) 電気化学的測定による検討	35
3) マクロカソード表面析出物の分析	35
2.4. まとめ	36
2.4.1. 海洋環境における構造用鋼の腐食特性と防食設計	36
2.4.2. マクロカソードの形成と低合金鋼の腐食特性	36
2.5. 参考文献	37
3. 塩化物環境におけるステンレス鋼薄板の発錆特性	52
3.1. 研究の目的	52
3.2. 耐食性と表面仕上げ	52

3. 2. 1. 実験方法	52
1) 供試材	52
2) 実験方法	53
3. 2. 2. 実験結果	53
1) 表面粗さと耐食性	53
2) 表面仕上げと発錆性	53
3. 3. 酸洗条件とステンレス鋼の発錆性	55
3. 3. 1. 実験方法	55
1) サンプル	55
2) Cr 濃度低下層の検出	55
3) 耐候性促進試験	55
3. 3. 2. 実験結果	56
1) スケールへの Cr の濃化	56
2) スケールおよび鋼界面における Cr 濃度低下層の検出	56
3) 粒界における Cr 濃度低下層の形成	57
4) CCT を用いた耐候性促進試験条件の検討	58
3. 4. まとめ	59
3. 5. 参考文献	59
4. 塩化物環境による自動車用鋼材の腐食	94
4. 1. 研究の目的	94
1) 塗装鋼板の耐食性モニタリング	94
2) 車体の軽量化と耐食性	94
4. 2. 塩化物による Al 基 MMC の腐食	96
4. 2. 1. Al 基 MMC サンプルの製作	96
1) 金属マトリックスの熱処理	96
2) 強化繊維	96
3) Al 基 MMC の製作	96
4. 2. 2. 実験方法	97
1) 電位走査法による孔食電位の測定	97
2) 低歪速度引っ張り試験(SSRT)	97
3) 透過電子顕微鏡(TEM)観察	97
4. 2. 3. Al 基 MMC の腐食特性	97
1) 短繊維の種類と耐食性	97
2) SiCw 強化 Al 基 MMC の耐孔食性	98
3) SiCw 強化 7075Al 基 MMC の耐 SCC 性	98

4. 2. 4. Al 基 MMC の耐局部腐食性に関する考察	98
1) 強化繊維の作用	98
2) MMC の耐孔食性と耐 SCC 性	99
4. 3. 塩化物による塗装亜鉛めっき鋼板の腐食	113
4. 3. 1. 実験方法	113
1) 供試材	113
2) ガルバニック電流の測定	113
3) 塗膜剥離面積の測定	113
4) 塗装鋼板の交流インピーダンス測定	113
4. 3. 2. 塗膜損傷と塗膜密着力の劣化との関係	114
4. 3. 3. 交流インピーダンスの測定	116
4. 3. 4. 塗膜密着力と化成処理との関係	117
4. 4. 塩化物環境における Cu-P 系耐食鋼の腐食特性	134
4. 4. 1. 実験方法	134
1) 供試材	134
2) 腐食試験方法	134
3) さび層の解析	134
4. 4. 2. 実験結果	135
1) 腐食試験結果	135
2) EPMA によるさび層の分析結果	135
3) in-situ X 線回折法によるさび層の分析結果	137
4. 4. 3. Cu-P 系耐食鋼のさび層の耐食機能	137
1) Cu-P 系耐食鋼の腐食と環境因子	137
2) Cu-P 系耐食鋼のさびの性状	138
3) Cu-P 系耐食鋼の腐食モデル	138
4. 5. まとめ	140
4. 5. 1. Al 基 MMC	140
4. 5. 2. 塗装亜鉛めっき鋼板	140
4. 5. 3. Cu-P 系耐食鋼	140
4. 6. 参考文献	141
5. 結言	160
5. 1. 海洋環境における構造用鋼の腐食および防食特性	161
(1) 海洋環境における構造用鋼の腐食特性および防食特性	161
(2) マクロカソードの形成と低合金鋼の腐食特性	161
5. 2. 塩化物環境におけるステンレス鋼薄板の発錆特性	162

5. 3. 塩化物環境による自動車用鋼材の腐食	163
(1) Al 基 MMC の耐局部腐食特性	163
(2) 塩化物による塗装亜鉛めっき鋼板の腐食	163
(3) 塩化物環境における Cu-P 系耐食鋼の腐食特性	164
5. 4. 総括	164

謝辞	165
----	-----

1. 緒言

塩化物は、多様な環境において使用される構造用金属材料の耐食性に深刻な影響を与えている。地球上に存在する全水分の僅か 0.04% が淡水であり、数% を占める大陸氷を除く残り約 98% の水は、塩化物を含む海水であると言われている。海水および海水を発生源とする海塩粒子は、洋上や臨海地区に建設される多数の金属製構造物の耐久性を支配している。例えば、石油掘削プラットフォームや荷役用の港湾護岸設備などエネルギー需給や海運を支える海洋土木構造物群、居住空間や作業空間を提供する種々の建築構造物群、また物資輸送や人の交通手段として欠かすことのできない自動車の耐久性や安全性は、自然環境に存在する塩化物の作用と不可分の関係にある。一方、人間が産み出す人工環境に目を向けると、海水そのものを原材料とする産業、また海水を冷却媒体として利用する化学工学プロセスは枚挙に暇がないほどであり、これら産業および化学プロセスに利用される構造物の耐久性、時として性能さえもがプロセスに含まれる塩化物の影響を強く受けている。海水を直接利用しない油井管、ごみ焼却炉、高温水プロセスなどにおいても、環境に塩化物が存在すると、その構造材料に対する耐食性の要求は、格段に高度なものとなる。このように種々の形態で存在する塩化物は、構造用材料の耐久性と密接な関係にある。

人類が利用している自然は、鉄鋼材料の腐食環境として考えると、pH が中性の水溶液環境とみなしうる。今日でこそ Al 合金や Ti 合金、また Ni 基高合金なども一部で利用されているが、構造用金属材料の圧倒的多数は鉄鋼材料である。良く知られているように、pH が中性である水溶液環境における鉄鋼材料の腐食反応は、概ね酸素の還元反応、もしくは環境側から腐食反応界面への酸素の輸送速度により律速される。従って、このような環境において使用される鉄鋼材料の平均腐食速度は、材料の板厚減少で表わすと、およそ 0.1mm/y 程度である。0.1mm/y の腐食速度は、自然環境において用いられる鉄鋼材料表面に形成される酸化皮膜の存在を前提とする。酸化皮膜としては、ステンレス鋼の不動態皮膜、耐候性鋼の安定化さびのように保護性の強いもの、また身近に見られる赤さびのように保護性の弱いものまで多種多様である。ところで、塩化物は、一般に鉄鋼材料の不動態皮膜を破壊するトリガーとして作用する。塩化物を原因とする不動態皮膜破壊を問題とする理由は、鉄鋼材料に局部腐食をもたらすからである。すなわち、局部腐食は、割れや穴明きなどの現象を伴ない、構造物に突然の破壊を引き起こす。この局部腐食発生メカニズムの解明と防止こそが、塩化物環境で用いられる構造用金属材料に関する腐食防食問題の要諦である。しかし、自然環境で用いられる構造用金属材料の腐食に対する塩化物の影響は、これまで、系統的に論じられたことは少ない。

筆者は、入社以来 20 年余、海洋構造物用の耐食材料および防食システムの開

発、自動車用の防錆鋼板、また建材用ステンレス鋼薄板の開発など主として自然環境における構造用材料の腐食防食に関する研究に携わって来た。この間一貫して興味を抱いてきたのは、塩化物が存在するとき構造用金属材料に発生する局部腐食の問題であり、またその防食法である。本論文は、この間の研究結果を基として緒言に続く3章の本文と結言から構成されている。すなわち、第2章は「海洋環境における構造用鋼の腐食特性と防食設計」と題し、実際に海洋構造物に利用されている鉄鋼材料の腐食問題を明らかにし、その防食システムを述べると共に低合金系耐海水鋼材の腐食メカニズムについて論じた。第3章は「塩化物環境におけるステンレス鋼薄板の発錆特性」とし、建材の美感を損なうステンレス鋼の発錆現象を論じた。第4章は「塩化物環境による自動車鋼材の腐食」と題し、複合材料であるAl基MMC、自動車ボディーに用いる防錆鋼板である塗装亜鉛めっき鋼板、および自動車の足回り部材として用いるCu-P系耐食鋼の3種類を対象材料に選び、塩化物の存在するとき自動車用材料に生じる局部腐食について論じた。これらに共通する因子は、第2章の多様な海洋環境、第3章の海塩粒子が飛来する臨海環境、また第4章の凍結防止剤として散布される塩類のごとく、自然を苛酷な腐食環境に変える塩化物である。本論文においては、自然環境に存在する塩化物が主因子となる構造用材料の局部腐食および防食について論ずる。

2. 海洋環境における構造用鋼の腐食特性および防食設計

2. 1. 研究の目的

我が国は四方を海に囲まれた狭隘な国土を有するため、長い海岸線の開発および数多い港湾の整備は、産業振興および民生向上を図るための急務である。長期耐久性を備え、かつ施工性やコストパフォーマンスに優れた耐食材料の開発および防食技術の提案は、これら開発整備計画の実施にあたり、最優先の要請項目に掲げられる。コンクリートに比較すると強度や加工性また溶接性に優れているため、迅速施工を必要とし、かつ長スパンの構造設計を特徴とする港湾構造物および橋梁など大規模構造物の建設においては、大量の鉄鋼材料が使用された。港湾構造物などに用いる基本構造部材として大量の鉄鋼を使用する施工技術は、海外に類例を見ない我が国の特徴の一つである。

海洋開発は、今世紀の後半、人類を月にまで導いたアポロ計画の対極をなす開発のフロンティアとして注目を集めた。多数の石油生産リグや掘削ジャケットが各種海底資源を求めて建設された。我が国においては、本州四国連絡橋、東京湾横断道路および関西空港などの国土開発ビッグプロジェクトが企画立案され実施に移された¹⁾。メンテナンスフリーは、これらプロジェクトにおける防食設計の基本方針に掲げられた。そのため、多くの重防食技術が開発提案され、その耐食特性はコストパフォーマンスを含めて多角的に検討された²⁾。問題とすべきは、重防食評価基準の設定および長寿命設計を満足する防食システムを構築する上での基本的考え方の整理にある。本章の前半においては、海洋ステーションを用いた実海域での曝露試験から得られたデータをどのような方針で解析し、また海洋構造物にはどのような防食システムが有効であるかについて系統的整理を試みる。

従来、港湾設備に用いる建設鋼材の防食は、「さび代」を基本としていた。構造用鋼に適用される「さび代」の標準値は、0.1mm/yである³⁾。「耐海水鋼」と呼ばれる低合金系耐食鋼の開発は、構造用鋼の「さび代」削減を主な目的としていた⁴⁾。耐海水鋼は、乾湿繰り返し作用の加わる苛酷な腐食環境である飛沫帯～干満帯および海水中の両環境において、普通鋼より優れた耐食性を示す。とりわけ、海水に浸漬された低合金鋼が示す耐食性は、極めて興味深い現象である。腐食の電気化学理論によれば、海水など中性水溶液に浸漬された鋼の腐食反応は、溶存酸素の還元反応または金属表面への溶存酸素の拡散過程により律速される⁵⁾。それ故、添加元素や熱処理の違いは、腐食速度に影響しない筈である。この点に関し本章後半においては、低合金系耐海水鋼に特有な現象であるマクロカソードの生成に着目した解析を試みる。

2. 2. 海洋環境における構造用鋼の腐食特性

2. 2. 1. 海洋環境の腐食区分とその特徴

海洋環境は、鋼材の腐食傾向に基づき、上空から順次垂直下方に向け、洋上大気、飛沫帯、干満帯、海水中、海底土中の5種類に区分される。リグやプラットフォームなどの着底型海洋構造物は、これら5種類の海洋腐食環境すべてにまたがり建造される。海洋の地理的差異に基づく区分、すなわち水平的区分は、緯度の高い極地における結氷や流氷のような特殊条件を除くと、温度分布などを用いることにより一様な取り扱いが可能である。そのため、水平的区分は潮流・汚染・生物付着など同様に鋼の腐食因子の一項目として取り扱われることが多い。海洋の腐食環境区分としては、上述した5種類の垂直的区分を指すのが一般的であり、また応用範囲も広い。

図2-1は、海洋環境区分に基づき無防食鋼管杭および塗装鋼管杭の塗膜損傷部分に露出された鋼材の腐食速度を板厚減少プロファイルとして模式的に示す⁶⁾。著名な暴露試験場であるCure Beach(U.S.A.)で行なわれたH.A.Humbleらのデータによると、無防食杭の腐食速度は飛沫帯が最も大きく、ついで海水表層部、海水中、海底土中、干満帯、洋上大気部の順に減少する⁷⁾。干満帯における鋼の腐食速度は、常に乾湿繰り返し作用を受ける厳しい腐食環境にもかかわらず他の海洋腐食環境より小さい傾向を示す。この現象は、環境の酸素分圧の大小に基づき海水表層部と干満帯との間に形成される腐食大電池(マクロセル)の存在を仮定して説明されている⁸⁾。すなわち、干満帯に位置する鋼表面は、海水表層部に位置する鋼表面と比較すると酸素分圧が高い。酸素分圧の大小に基づき形成される腐食電池において、干満帯に位置する鋼材はカソードとして作用する。その結果、干満帯に位置する鋼材は、あたかも海水表層部の鋼材を犠牲陽極とする電気防食作用を受けているに等しく、その腐食は抑制される。図2-1に破線で示した塗膜損傷部における鋼材の腐食速度は、飛沫帯と同様に干満帯においても大きな値を示す。この理由としては、鋼材表面に電氣的絶縁物である塗膜が存在するために、前述の環境にまたがるマクロセルが形成されにくいことによると考えられている。

海洋構造物の防食システムを考えると、上述の鋼構造物および塗装鋼材に特有の腐食傾向に加えて、適用される防食技術の施工性に着目することが必要である。実際の海洋構造物では、橋梁の上部構と下部構のように形状に明確なアクセントがない限り、腐食環境の違いにより異なる防食技術を適用することは困難である。さらに、フィールドにおけるメンテナンスおよび補修作業を想定するとき、海水の潮汐や波浪また生物付着などの点から、干満帯は最も制約の大きい環境である。そのため、防食施工の立場からは、海水面(正確には、最干潮位(L.W.L.)よりやや下の海水中)を境界とし、その上下をそれぞれ海上部と

海中部と呼ぶ区分を用いるのが適当である。海上部には、鋼材の腐食が最も激しい飛沫帯およびフィールド施工上の制約の最も大きい干満帯が含まれる。

2. 2. 2. 防食鋼管杭を用いた海上ステーションによる腐食試験⁹⁾

1) 海上ステーションの建設

前節で述べた海洋環境による鋼材の腐食傾向の違いおよびその最適防食技術を確認するため、実海域に防食鋼管杭を組み合わせた海上ステーションを建設し、その経年劣化を観測した。図2-2は、海上ステーション建設に用いた鋼管杭の外形寸法および防食ゾーンを示す。鋼管杭は、609φ×9mm^tのUOEパイプ(溶接鋼管)である。鋼種としては、普通鋼から製缶される構造用鋼管STK400およびCr-Cu-Al系の低合金系耐海水鋼から製缶されたMA-490(0.64Cr-0.35Cu-0.52Al-0.13Ni)とを用いた。供試体は、ほぼ溶接継手の部位を境とし、海上部および海中部に分けられる。

表2-1は、供試体の直管部と溶接継手部とに施した防食仕様を示す。防食系としては、受け入れまま(無防食)、金属溶射、金属被覆、塗装系およびライニング系の5種類の仕様を用いた。写真2-1は、防食鋼管杭を用いて建設した海上ステーション外観である。防食鋼管杭は、実際に杭打ち機を用いて海底岩盤にまで打ち込み、杭頭部を絶縁連結して海上ステーションを組み立てた。

2) 試験結果

図2-3は、曝露5年を経過した受け入れままの普通鋼STK400および低合金系耐海水鋼MA-490の長手方向において測定した板厚減少プロファイルである。普通鋼と低合金系耐海水鋼の腐食速度は、飛沫帯において最大値を示す。飛沫帯における普通鋼の板厚減少速度は、局部腐食を含めると年間当たり0.5mmにも達する。これに対し飛沫帯に曝露した耐海水鋼の板厚減少速度は、普通鋼の約1/2程度である。海中部においても、耐海水鋼の板厚減少速度は、普通鋼のほぼ半分程度である。0.6%のCrを添加した低合金系耐海水鋼は、海洋環境において、普通鋼の腐食速度をほぼ半減させうることが分かる。

写真2-2は、曝露5年を経過した普通鋼管杭の溶接継手部の腐食劣化状況を示す。上側の写真は電気防食を施した溶接継手部の外観であり、下側の写真は無防食の溶接継手部の外観である。無防食の溶接継手部は減肉が著しく、その板厚減少速度は、母材部分の数倍にあたる0.4mm/yに達する。他方、電気防食を施した鋼管杭の溶接継手部表面は、厚くエレクトロコーティング(海水中に含まれるCa⁺⁺およびMg⁺⁺イオンが水和物として沈澱し脱水縮合を経て形成される石灰質沈澱皮膜)が析出するので、腐食による鋼材の減肉は殆ど認められない。

図2-4は、図2-3に加えて、海上部の金属被覆材として4%Cr系低合金鋼を用い

海中部には電気防食を施した鋼管杭、および塗装を施した鋼管杭の塗膜損傷部分における板厚減少速度を示す。曝露期間はいずれも5年である。飛沫帯における4%Cr系低合金鋼の板厚減少速度は、約0.1mm/yである。電気防食が施してある海中部および没水時間の長い干満帯下部における板厚減少速度は、無視しうるほど小さい(0.02mm/y以下)。すなわち、電気防食は海中部において所期の効果を示し、かつ没水率の高い干満帯下部においても有効であることが分かる。他方、塗装損傷部での鋼管杭の板厚減少速度は、飛沫帯から干満帯にかけて増大する。特に、干満帯の腐食速度は、0.3mm/yに達する。これらの実験結果は、図2-1に示した推測が正しいことを示唆する。

2. 2. 3. 海洋環境における防食鋼材の腐食因子

1) 塗装系の損傷¹⁰⁾

図2-5は、曝露5年を経過した防食鋼管杭の塗膜およびライニング被覆層に生じた損傷面積を腐食環境別に示したものである。主な損傷の種類は、打ち傷・当たり傷・擦り傷などである。これらの損傷は、防食鋼管杭の杭打ち作業や横持ち作業など施工期間に発生したものが多い。しかし、曝露期間中に船や流木などが衝突することにより発生したものも少なくない。いずれにせよ、衝撃が塗膜損傷発生最大の原因である。膜厚の大きいライニング系は、塗装系より損傷を受けにくい。塗装系とライニング系の区別は膜厚の大小に基づいている。すなわち、被覆膜厚が1mmより小さいコーティングは塗装に分類し、これより膜厚の大きいものはライニングに区分した。環境別に見ると、海水面が絶えず上下する干満帯における損傷発生率が最も大きい。

図2-6は、飛沫帯に曝露した各種塗覆装系の電気抵抗経年変化をプロットしたものである。塗覆装の耐食機能は、経験則ではあるが電気抵抗が $10^6 \Omega \text{cm}^2$ (断面積S、長さL、比抵抗 ρ の導線の抵抗rは、 $r=(L/S)\rho$ である。ここでは、電気抵抗を $R=rS=L\rho$ の形で表わした。)を下回ると失われる。曝露試験に用いた塗覆装の電気抵抗の初期値は、 $10^{12} \sim 10^{14} \Omega \text{cm}^2$ 程度である。塗覆装の電気抵抗は、曝露期間の経過と共に $10^8 \Omega \text{cm}^2$ 程度にまで低下し、その後 $10^6 \Omega \text{cm}^2$ 以下にまで減衰する。図2-5に掲げた塗装系の大部分は、曝露5年を経過した後においても、損傷部を除くと $10^8 \Omega \text{cm}^2$ 以上の電気抵抗を保持している。すなわち、僅かでも損傷を受けた被覆系は、材料としての耐食機能はまだ十分に保持しているにもかかわらず、防食系としての耐食機能は損なわれていることになる。

2) 塗装損傷部の拡がりに対する塗装下地の影響¹¹⁾

塗装系に生じる劣化の多くは、衝撃や摩耗など物理的外力による塗膜損傷を起点として生じ、塗膜自体の変質や劣化を原因とするものは少ない。塗膜が外

部環境に対しどれほど優れた化学抵抗性を示したとしても、一旦損傷が発生すれば、塗装系としての防食機能は損なわれる。従って、損傷の発生し易さ、および損傷拡がり速度の大小は、塗膜の防食機能にとって重要な因子である。

図2-7は、下塗り塗装の種類を変えたタールエポキシ樹脂系塗料を上塗りとする塗装系の劣化経年変化を示す。図の縦軸は塗装系に生じる3種類の劣化、すなわち発錆・ブリストア・剥離の評点の合計である。評点は、劣化を生じていない状態を5点とし、劣化進行の程度に応じて点数を減じた。アルミニウム溶射を塗装下地とする塗装鋼板は、他の塗装下地を用いたものに比較すると耐食性劣化が著しい。写真2-3は、飛沫帯から干満帯上部に5年暴露したアルミニウム溶射を塗装下地とする塗装鋼管杭の劣化状況である。この塗装系に生じる劣化の特徴は、塗膜に塗装下地である鋼が露出するほどの損傷が生じると、損傷部を中心とするブリストア(塗膜膨れ)が発生し、塗膜剥離が広い範囲にまで及ぶ点にある。ブリストア内容液が強いアルカリ性を示すことから、この塗膜膨れはカソードブリストアである。ブリストア内溶液のアルカリ性は、酸素還元により生成したアルカリによるものと推定される。

この種の塗装系に生じた劣化を実験室的に再現するには、ガルバニック対試験片を用いた浸漬試験を行なう。3%食塩水を満たし液絡により接続した2個のシャーレを用意する。縫い針により塗膜に損傷を施した塗装鋼板と炭素鋼を用意し、それぞれが水平になるようにシャーレに保持する。塗装鋼板と炭素鋼は、被覆銅線を用いて短絡しガルバニック対を形成する。ガルバニック対を構成する塗装試験片は一定時間毎に取り出し、交流ブリッジを用いてキャパシタンスを測定する。塗装試験片のキャパシタンス経時変化を図2-8に示す。キャパシタンスCは、 $C=\epsilon S/4\pi d$ (ϵ :誘電率、S:供試面積、d:塗装膜厚)であり、Sとdの変化は無視しうるから、Cの増大は、誘電率の大きい水分透過に対応する。アルミニウム溶射を下地とする塗装系のキャパシタンス増加は、鋼を下地とする塗装鋼板に比較すると大きい。図2-8の矢印は、ブリストアの発生時刻を示す。キャパシタンスの経時変化から計算すると、ブリストアの発生時点において、塗膜重量に換算すると6%程度の水分が塗膜下に透過していることになる。先に示した塗装鋼管杭の水分透過量はほぼ5~7%に達しており、塗膜にブリストアが発生しうるに十分な条件の整っていたことを示唆している。

アルミニウム溶射を塗装下地とする塗装系に生じる劣化は、微小な塗膜損傷を起因とするブリストアの発生および成長に関するアルカリの作用により説明され得る。すなわち、塗膜損傷部近傍の塗膜下へ水分が透過すると、損傷部をアノードとし塗膜下をカソードとする腐食電池が形成されやすい。腐食電池のカソード部においては専ら酸素還元反応が進行するため、アルカリが蓄積される。アルカリは塗膜と塗装下地との界面に作用し塗装下地の溶解を促進するの

で、塗膜密着力は低下する。密着力の低下した塗装面積が増大すると、塗膜下に対する水分の浸透圧が増大する。水分の透過は塗膜下腐食反応を促し、塗膜の剝離面積は増大する。アルミニウムは亜鉛に比較してより低いpHで溶解する事実から、上述の劣化サイクルはアルミニウム溶射を下地とする塗装系に生じやすいと推定される。そのため、写真2-3に示したような広い面積の塗膜剝離が短期間に生じたものと考えられる。

3) 衝突に耐える最小塗膜厚の推定¹²⁾

塗膜に物体が衝突する条件は、衝突物体の重心と衝突位置とが一直線になる向心衝突および一直線とはならない偏心衝突に分けられる。これらの衝突エネルギーは次のように表される。

$$E_1 = MV^2 / 2 \quad (1)$$

$$E_2 = E_1 / (1 + r_1^2 / r^2) \quad (2)$$

ここで

E_1 : 向心衝突の衝突エネルギー (J)

E_2 : 偏心衝突の衝突エネルギー (J)

M : 衝突物の重量 (kg)

V : 衝突速度 (m/sec)

r_1 : 衝突点から重心までの距離 (m)

r : 水平面で重心を通る鉛直軸まわりの回転半径 (m)

(1)および(2)式から明らかなように、衝突速度が同じならば、向心衝突エネルギーは偏心衝突エネルギーより大きい。そこで、塗膜被損傷性の大小から防食に必要な膜厚を算出するために、ASTM-G-14に準拠した落重試験を行い、塗膜にクラックが発生する最低エネルギーを求めた。図2-9は、ウレタン塗膜を用いて得られた塗装膜厚と破壊最小エネルギーとの関係を示す。ウレタン塗膜の破壊最小エネルギーは、膜厚に対して2次の関係を示し放物線状に増加する。従って、塗膜が衝突により破壊される最小のエネルギーは、(3)式のように表わすことが出来る。

$$E(\text{塗膜}) = Cl^2 \quad (3)$$

C : 定数 (kg/sec²)

l : 塗膜厚 (m)

向心衝突エネルギーに着目すると、塗膜が衝突により破壊を免れるに必要な最小膜厚は、 $E(\text{塗膜}) > E_1$ (向心衝突エネルギー) の関係を満足する。(1)および(3)式より(4)式が成立する。

$$l = V\sqrt{M/2C} \quad (4)$$

(4)式から、20°Cで約10kgの流木が衝突するとき、

$$l > 1.3V \quad (5)$$

(4)式は(5)式となる。すなわち、衝突速度が1 m/sであるとき、破壊を免れるに必要な最低膜厚は1.3mmである。ASTM-G-14に規定された落重試験用の重錘先端は15.9mmφに加工されている。従って、実際の海上における流木や小型船の衝突エネルギーは、1点に力積の集中する重錘に比較すると小さいと考えて良い。

4) 海水汚染の影響¹³⁾

海水は中性水溶液であるが、炭酸塩などによるpH緩衝作用および汚染物質の希釈作用が大きく、化学的に安定した環境である。ところが、日本工業の拡大成長期に生じた海水汚染により、構造用鋼に腐食問題が生じた。表2-2は、清浄海水の代表として千倉港、また海水汚染が著しい時期の田子ノ浦港の海水分析例である。汚染海水の特徴は、大幅なCl⁻イオン濃度低下に見られる海水の希釈、pH低下、溶存酸素濃度低下、硫化物に起因する酸化還元電位低下、さらに硫酸塩還元バクテリアの存在などである。千倉港は岩場であり、海底土中に関する分析結果は得られていない。海水に希釈が生じる主な原因は、潮流の方向や外洋海水と湾内海水との入れ替え速度なども影響するが、主として河川水の流入である。

図2-10は、各海域で約1年間実施した鋼の腐食試験結果と海中の溶存酸素濃度の分析結果とを示す。鋼の板厚減少速度は、腐食重量減少から換算したものである。鋼材の板厚減少速度は、海水中の溶存酸素濃度が高いほど大きい。腐食の特徴は、ヘドロ状の土壌中で生じる局部腐食である。局部腐食の原因は、ヘドロ状の海底土中に生息する嫌気性硫酸塩還元バクテリアの代謝により生じる硫化物である。硫化物は、鋼表面に保護作用に乏しい黒色さび層を形成する。さび層が存在するために酸素濃淡電池が形成され、さび層の下に深い局部腐食を生じる。

土壌中の鋼に生じる局部腐食を防止するため、電気防食の効果を検討した。電気防食の方法は犠牲陽極法であり、犠牲電極としては、Al合金アノードを用いた。図2-11は、供試体とAl合金アノードとの間に抵抗を挿入することにより発生電流を制御して得られた電位-電流曲線である。海水に浸漬した電極サンプルは、酸素の拡散限界電流と推定されるカソード特性を示す。他方、汚染土壌中に挿入したサンプル電極のカソード電流は、環境側に存在する硫化物が還元されるため、海水中のそれに比較すると大きい。

2. 2. 4. 海洋環境における構造用鋼の防食

1) 高耐食金属被覆系と電気防食¹⁴⁾

表2-1に示したモネルメタルおよび24Crオーステナイト系ステンレス鋼など高耐食合金は、飛沫帯において良好な耐食性を示す。海洋環境において、これら高耐食合金に生じる可能性のある腐食は、干満帯～海水中の生物付着下などで生じる隙間腐食と呼ばれる局部腐食である。高合金被覆は被覆部以外の鋼材に異種金属接触による局部腐食を引き起こす。電気防食は、これら局部腐食の防止に有力と考えられる。海上部の防食として高耐食合金被覆を施した防食鋼管杭は、上述の局部腐食を防止するためAl合金アノードを用いた電気防食を試みた。図2-12は、25Cr系ステンレス被覆鋼管に取り付けたAl合金アノードから発生した電流値の経時変化を示す。発生電流値は経時的に減少し、ほぼ1年を経過すると一定値に近づく。局部腐食の発生は電気防食を適用することにより防止しうる。

図2-13は、高耐食金属と普通鋼管杭との接合面において生じる異種金属接触腐食速度をモニターするため、テストピースをL.W.L.(干潮位)の位置に取り付け流入電流を計測した結果である。耐海水ステンレス被覆鋼管は約100mA/m²、またモネルメタル被覆鋼管は約80mA/m²のアノード電流が流入している。これらの電流値は、無防食鋼管杭を電気防食するときの設計防食電流値(100mA/m²)に近い。80~100mA/m²の防食電流密度は、海上部の防食仕様として高耐食金属被覆を用い、また電気防食を海中部の防食仕様としたとき、必要となる最大防食電流密度を示す。

2) ライニング系の防食特性と補修技術¹⁵⁾

ライニング系は塗装系に比較すると膜厚が大きいので、図2-5や前節の衝突エネルギーの解析で示したように、たとえ損傷を受けても素地鋼の露出が生じにくい。このため、塗装系よりも海洋構造物を防食する性能が高い。以下に、ライニング系について防食上の特徴を説明する。

ポリエチレン被覆：防食材料としてポリエチレンの弱点は紫外線照射により耐候性が劣化することである。この点は黒色ポリエチレン樹脂の使用や耐候安定化処理(紫外線の照射により破断されるのは、ポリエチレンの2重結合である。ポリエチレンのマトリックスに多量のダミーを加え、構造体の2重結合の損傷を回避する)により回避しうる。これらの処置を施したポリエチレン被覆は曝露12年を経過しても10¹²Ωcm²以上の電気抵抗を示す。すなわち、初期値10¹⁴Ωcm²からの経時劣化が少ないので、ポリエチレン被覆は海洋環境に対し鋼を遮断保護する特性を保持する。

マスチックライニング：型枠注型工法を用いると、10mm以上の被覆厚が1回の

施工により得られる防食技術である。この工法はフィールドでの補修施工を目的とする防食技術であり、施工は図2-14に示す方法により行う。エポキシ系マスチックは海水中でも硬化し、鋼材に対し強い密着力を示す。曝露12年を経過したエポキシ系マスチック被覆は10¹²Ωcm²の抵抗値と5N/mm²以上の密着力、および530J/cm²以上の耐衝撃値を示す。

3) 防食系の環境別適用性¹⁶⁾

表2-3は、海上ステーションを用いて行なった12年間の腐食試験に基づき、環境別に防食系の適用性をまとめたものである。表に示された防食系の適用性は、実験室的に得られる防食系の耐食性を必ずしも反映していない。例えば、実験室的に得られる塗装系の耐食性は、表よりも高くなると推定される。しかし、今回の海上ステーションによる腐食試験結果によれば、海洋環境で重要な耐食機能は、海水に対し化学的に安定であることに加えて損傷に対する強い抵抗力である。

海洋構造物の長期防食システムを考えるために重要なポイントは、防食層の損傷の有無である。そのため、海上部に高耐食金属被覆、また海中部に電気防食を用いる防食設計は、現在リコメンドしうる最適のメンテナンスフリー型防食システムである。



写真 2-1 海上ステーション外観

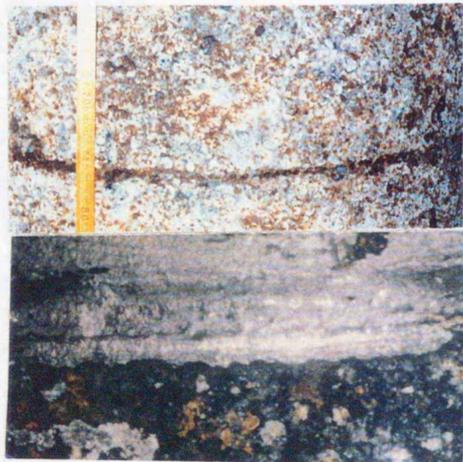


写真 2-2 海中部に 5 年間浸漬した溶接継手部の腐食外観



写真 2-3 干満帯に 5 年間暴露したアルミニウム溶射を下地とする塗装系に生じた塗膜剥離

表2-1 海上ステーションに適用した防食系

防食系	防食仕様	摘要
鋼管杭	普通鋼(STK-400) 耐海水鋼(MA-490)	0.6Cr-Al-Cu
溶射	アルミニウム溶射(200 μm) ^t 亜鉛溶射(200 μm) ^t	
金属被覆	ステンレス鋼被覆(24Cr-13Ni)被覆(3mm ^t) モネル400被覆(2mm ^t) 4Cr系低合金鋼被覆(10mm ^t)	電気防食(Al合金アノード) 100mA/m ²
塗装	(下塗り塗料) ウオッシュプライマー(20 μm ^t) ジンクリッチ塗料(50 μm ^t) アルミニウム溶射(100 μm ^t) 亜鉛溶射(100 μm ^t)	(上塗り塗料) タールエポキシ樹脂塗料(800 μm ^t) タールウレタン樹脂塗料(800 μm ^t) エポキシ樹脂塗料(800 μm ^t)
ライニング	ポリエチレンライニング(粘着層:0.5mm ^t +2コート:4mm ^t) マスタックライニング(7mm ^t) コンクリートライニング(>100mm ^t) レジンモルタルライニング(>50mm ^t) 静電粉体エポキシ(300 μm ^t) アスファルトビニロンクロロス補強タールエポキシ樹脂(7mm ^t) ガラスクロロス補強タールエポキシ樹脂(1.2mm ^t)	溶接部: シュリンクチューブ

表2-2 千倉港と田子の浦港の海水分析例

	℃	ρ	pH	Cl ⁻	S ²⁻	DO	Ered	Mph
田子の浦港								
表層	27	183	6.5	2,000	-	3.4	293	-
海中	25	53	6.7	7,000	-	5.7	283	-
海底	25	35	6.8	12,000	-	5.3	270	-
土壌	24	-	7.3	-	4.58	-	-127	1.1×10 ⁶
千倉港								
表層	25	18	8.3	21,000	-	8.3	282	-
海中	25	20	8.3	21,000	-	8.0	364	-
海底	23	18	8.2	23,000	-	7.8	351	-

表 2-3 海洋環境別最適防食システム

環境 新設・既設 防食系	洋上大気		飛沫帯		干満帯		海水中		海底土中	
	新設	既設	新設	既設	新設	既設	新設	既設	新設	既設
塗装系	◎	◎	△	△	△	△	△	△	○	○
耐食金属被覆	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○
コンクリート被覆	○	○	△	△	△	△	○	○	○	○
ポリエチレン被覆	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○
マスチック	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
電気防食	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

◎：有効、○：施工可能・ほぼ有効、△：施工困難名・効果が小さい、－：対象外

腐食環境区分

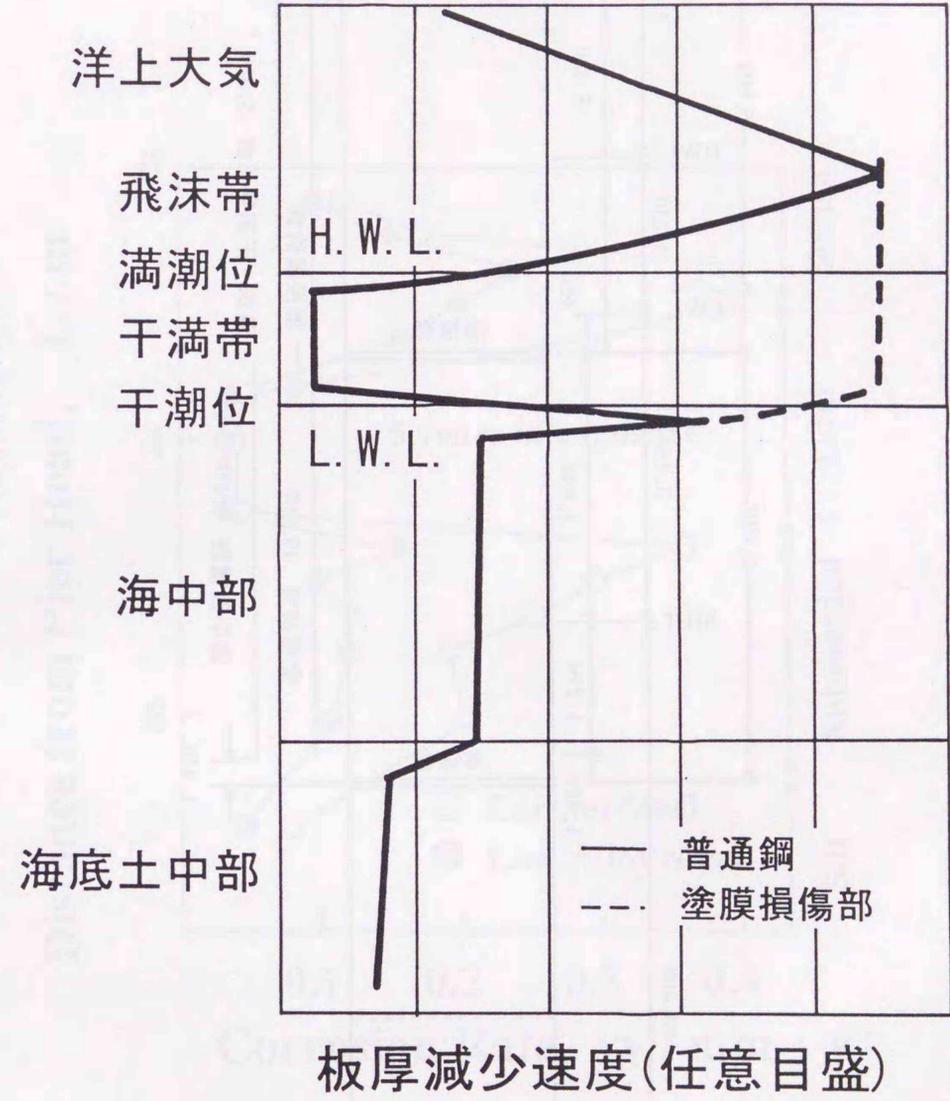


図 2-1 海洋環境に暴露した鋼材の腐食板厚減少プロフィール

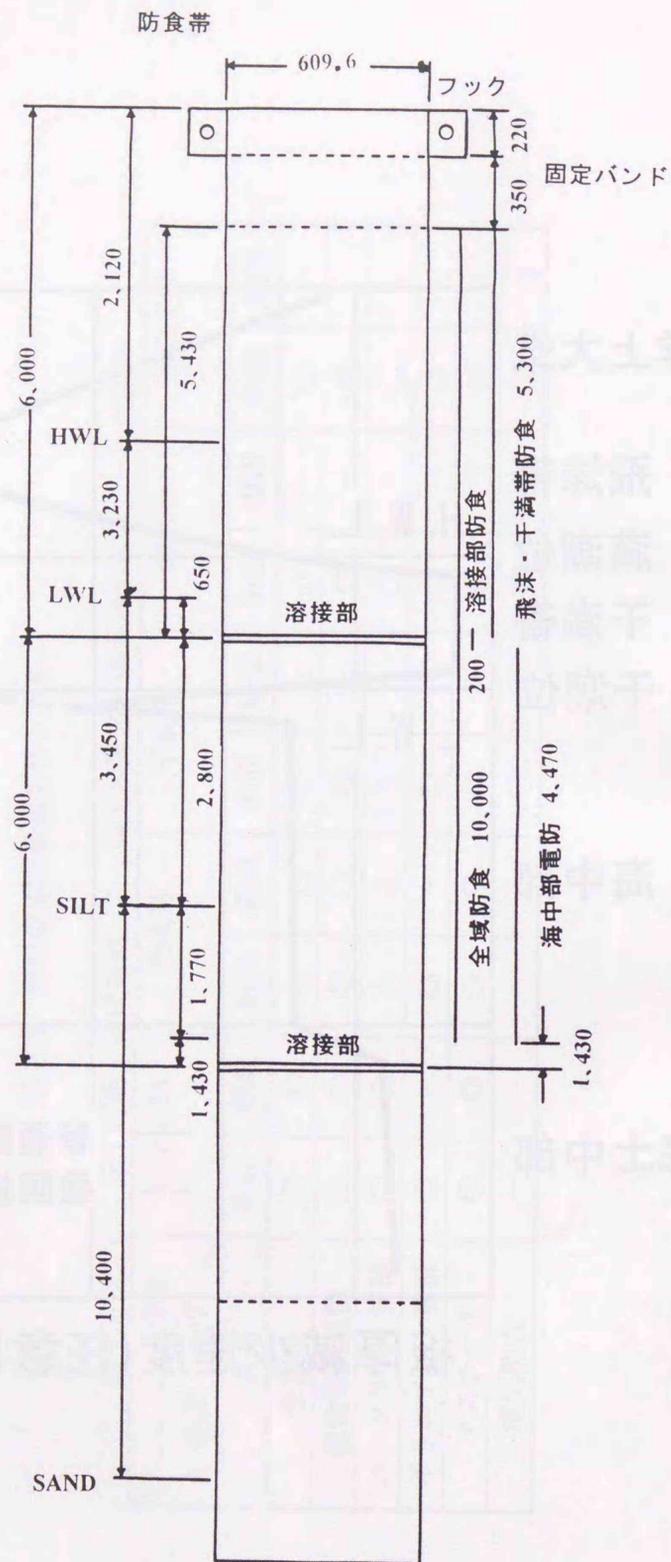


図2-2 海上ステーションに用いた鋼管杭のディメンション

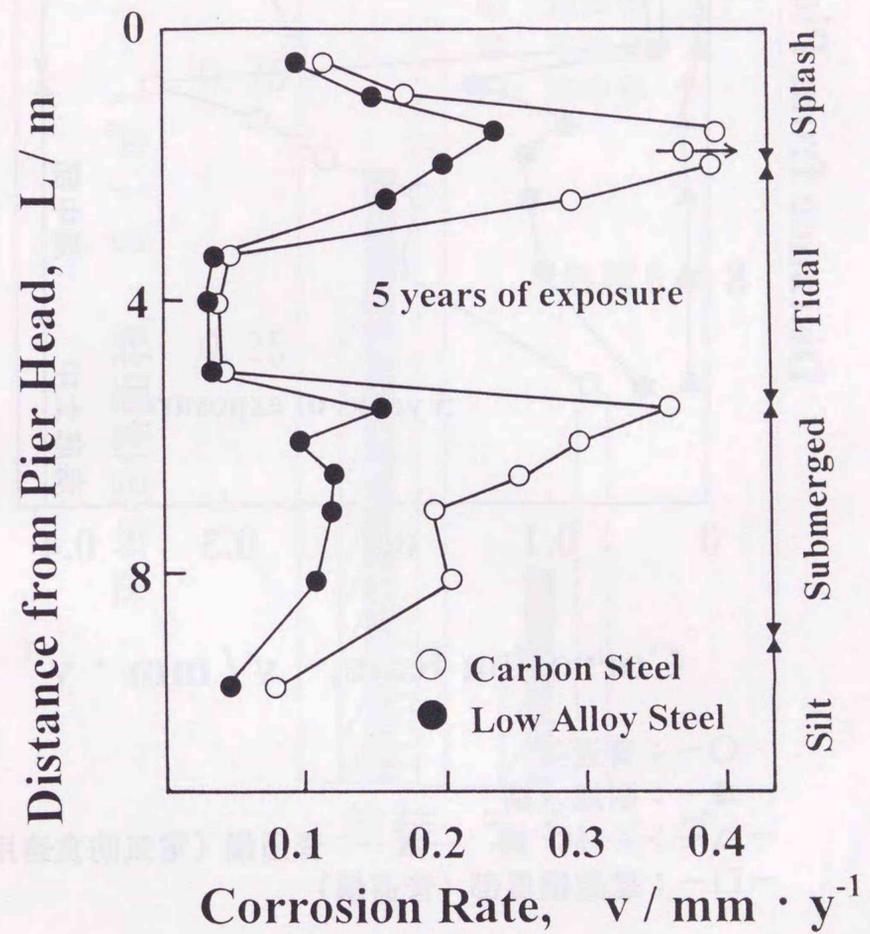


図2-3 暴露5年を経過した普通鋼および低合金系耐海水鋼の腐食板厚減少プロフィール

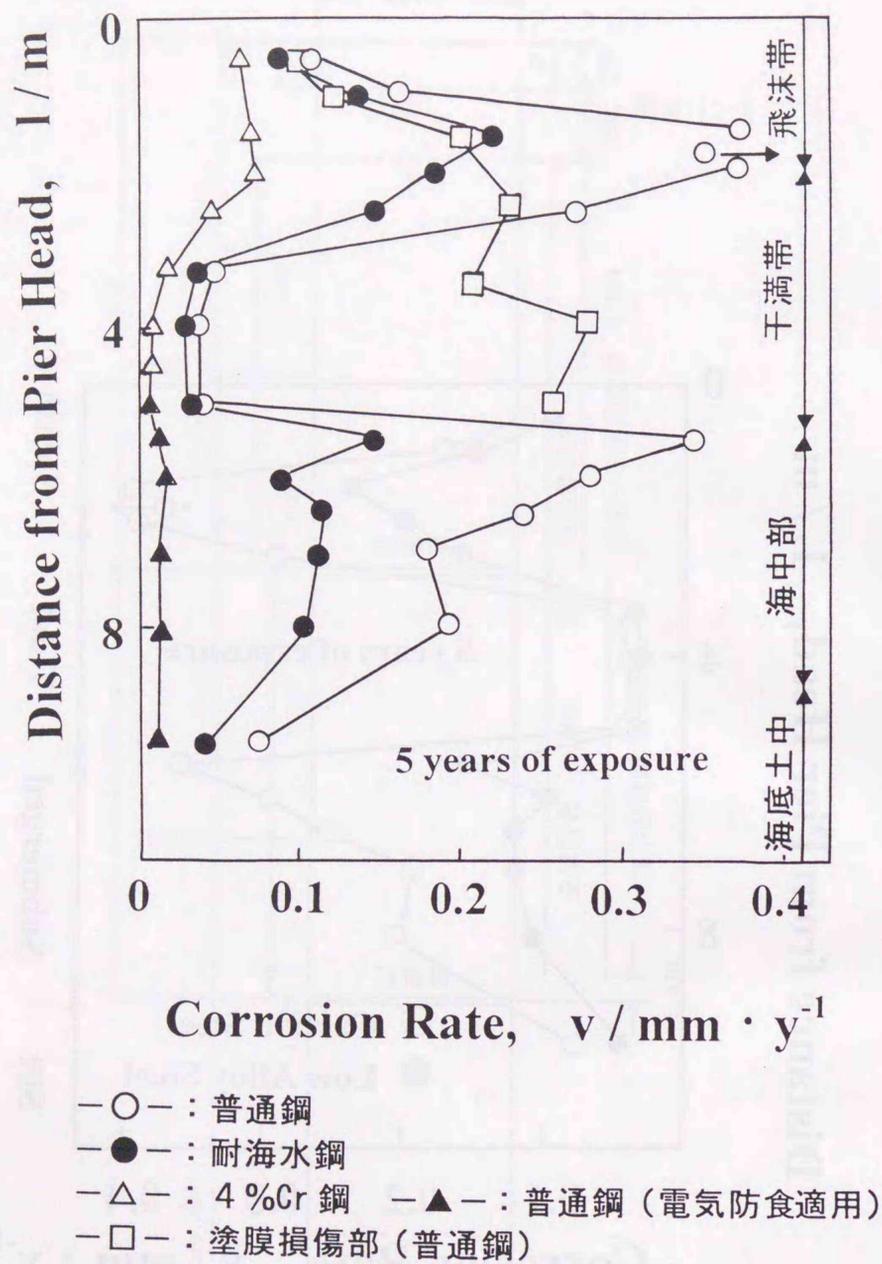


図2-4 暴露5年を経過した各種防食鋼管杭の板厚減少プロフィール

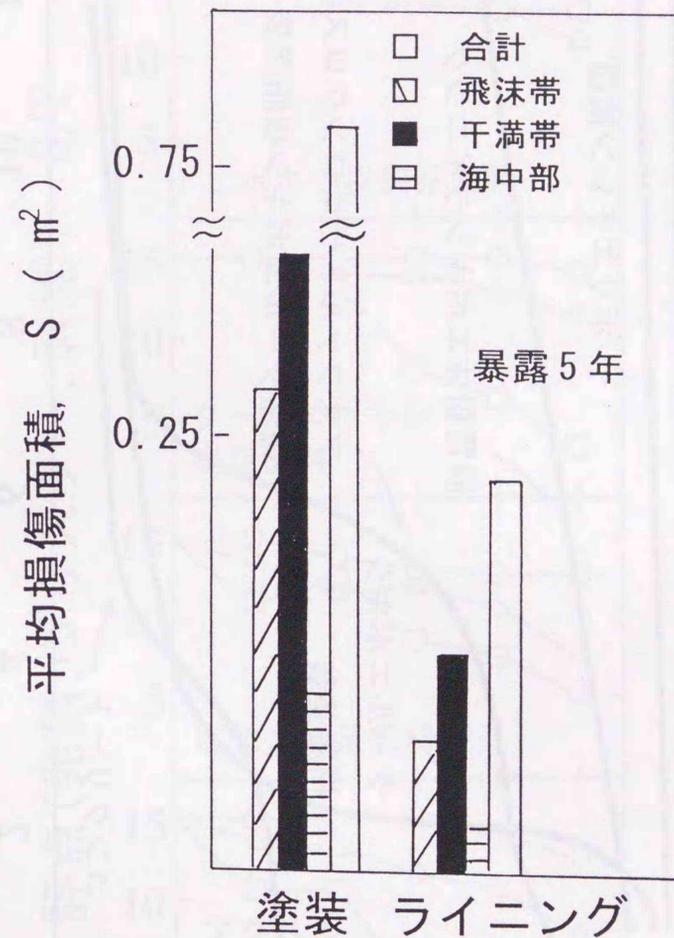


図2-5 暴露5年を経過した有機被覆系防食鋼管杭に生じた損傷面積

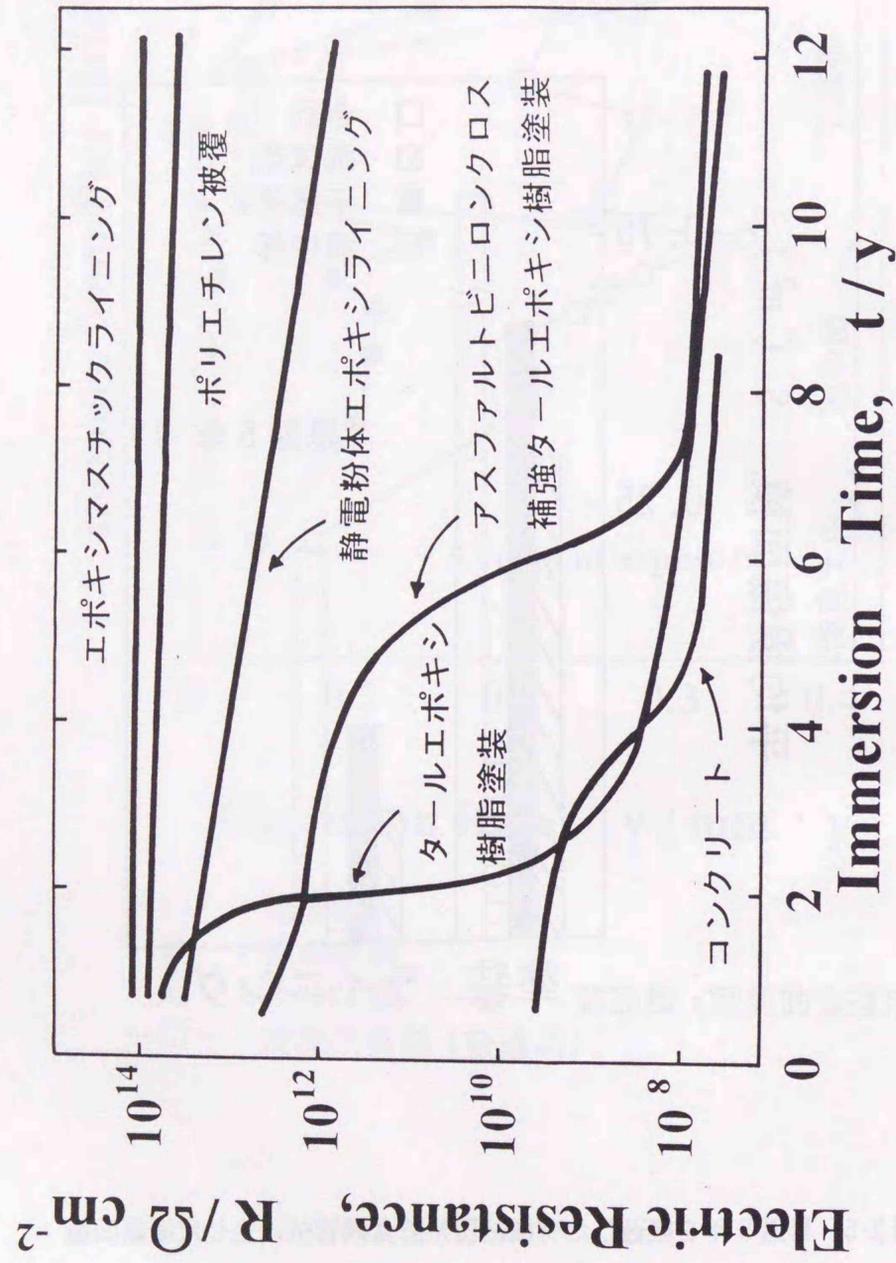


図2-6 飛沫帯に暴露した各種防食被覆の電気抵抗経年変化

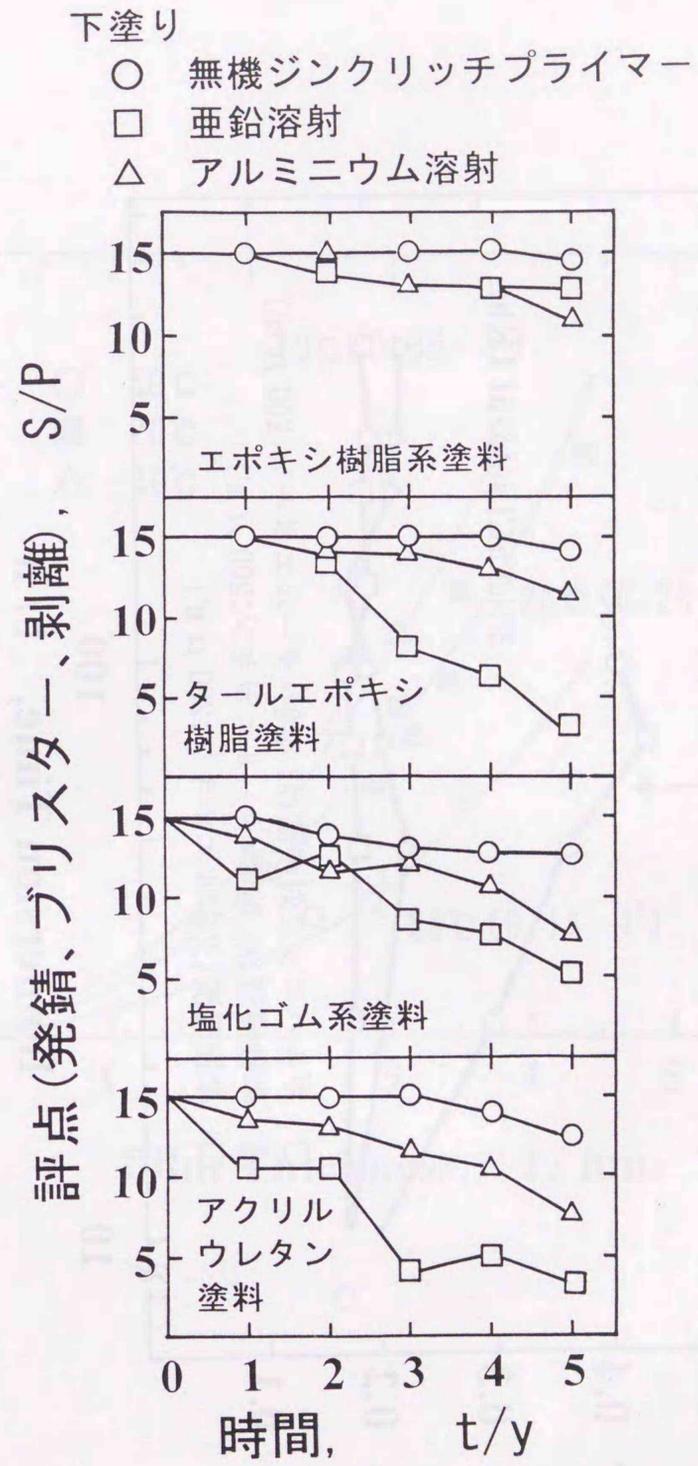


図2-7 下塗り塗料の種類による塗膜下腐食広がり経年変化

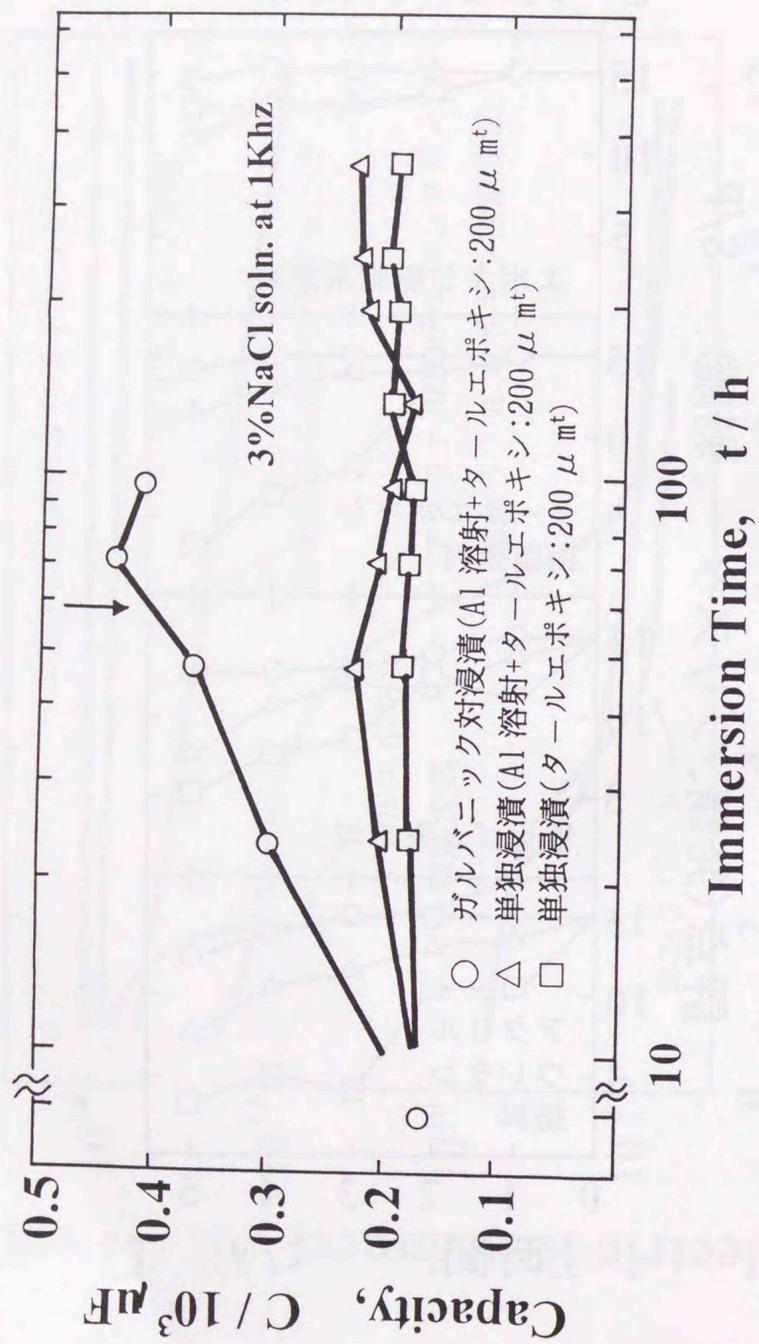


図2-8 3%食塩水に浸漬したタールエポキシ樹脂塗膜のキャパシタンス経時変化

Min. Impact Energy for Coating Damage, E/9.8J

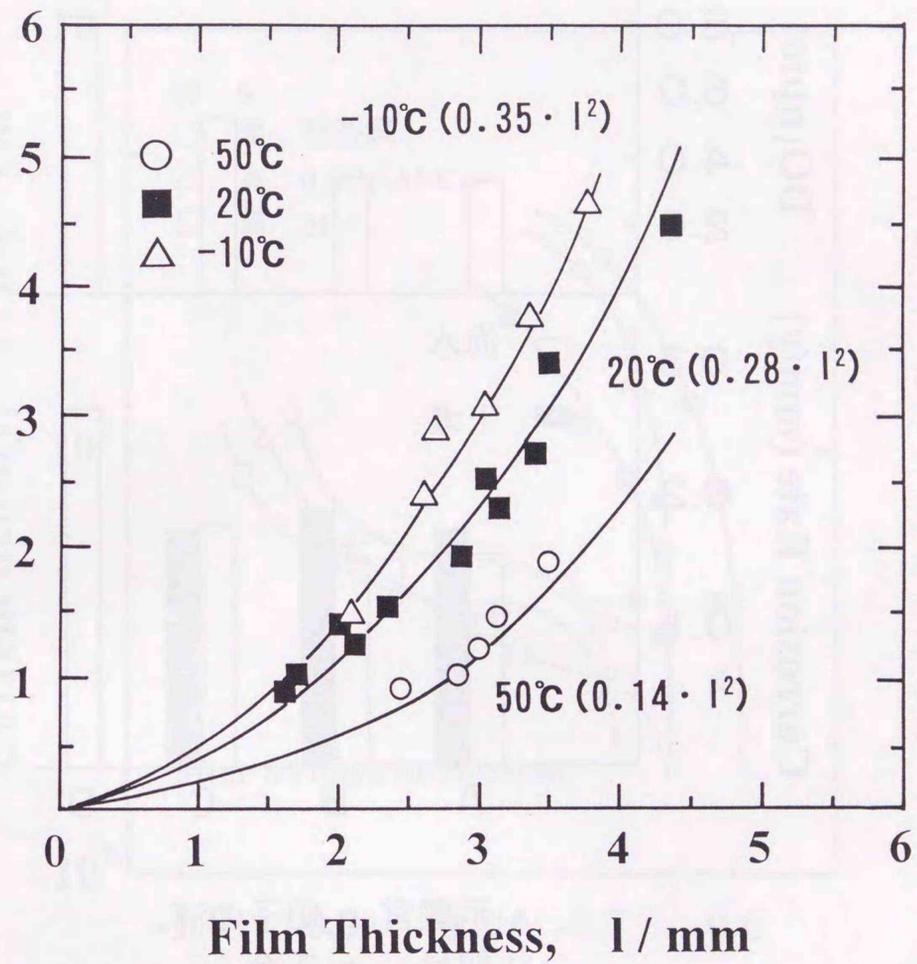
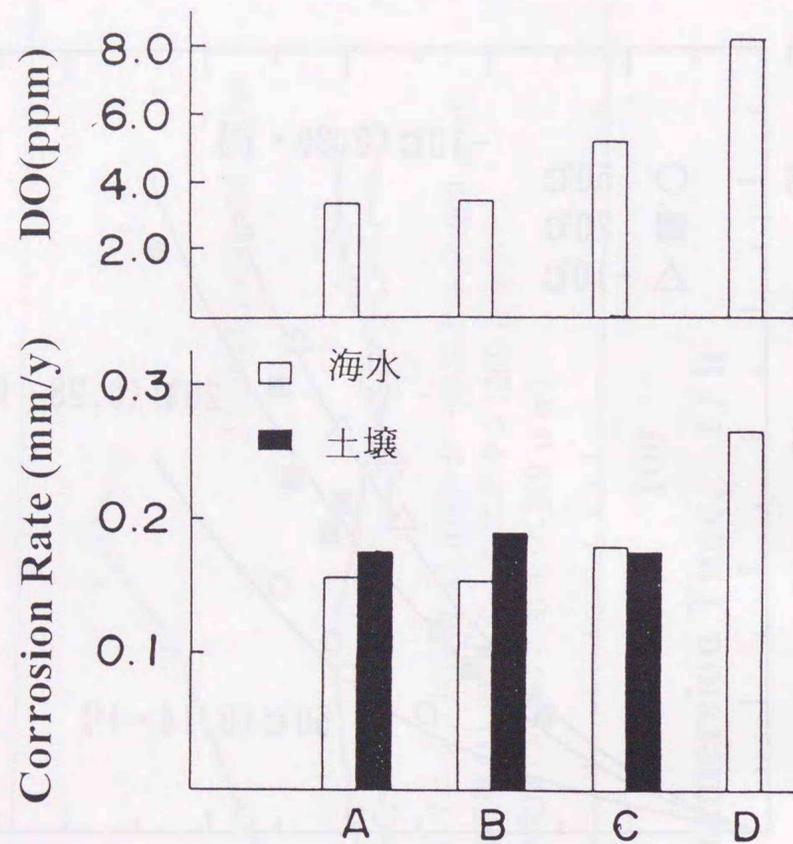


図2-9 塗膜に破壊を生じる最小衝撃エネルギー



A:浜離宮、B:田子の浦
C:鶴見 D:千倉

図 2-10 汚染海水の平均溶存酸素濃度および汚染海水に 1 年間浸漬した鋼材の腐食速度

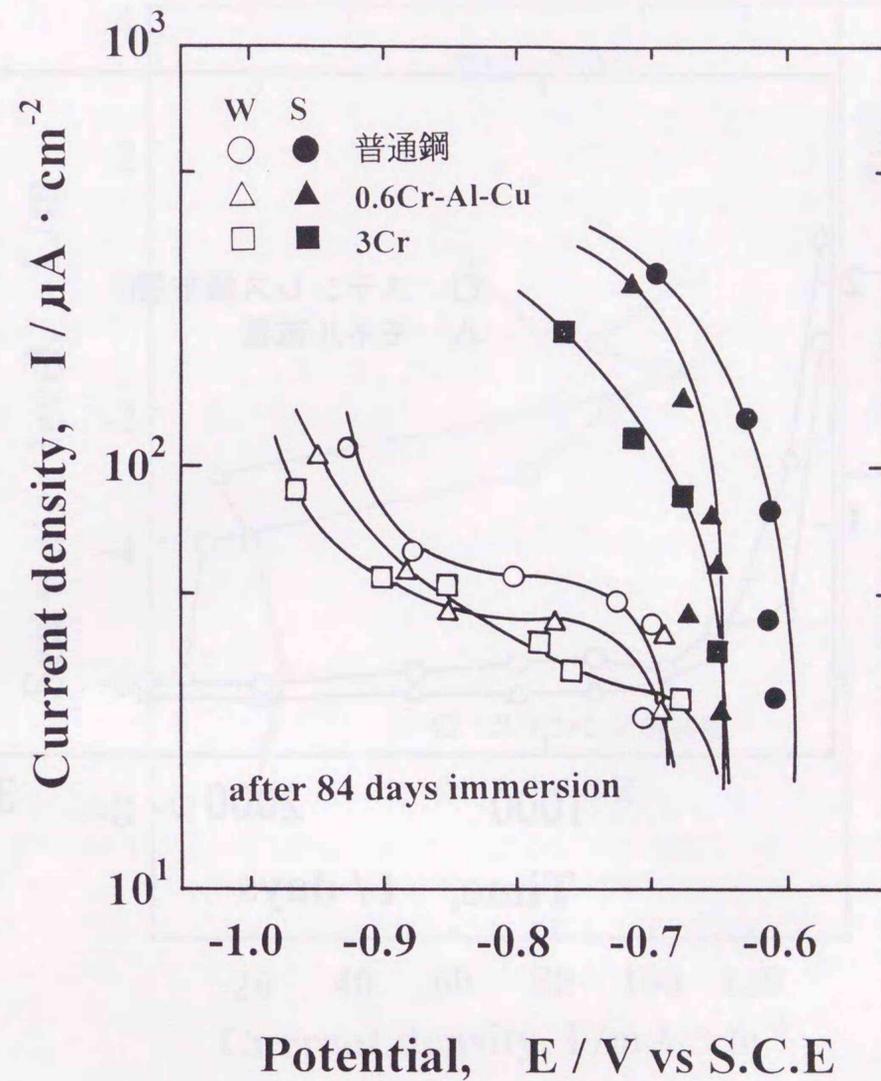


図 2-11 Al 合金アノードを用いた汚染海域における電気防食試験結果 (W:海水中、S:海底土中)

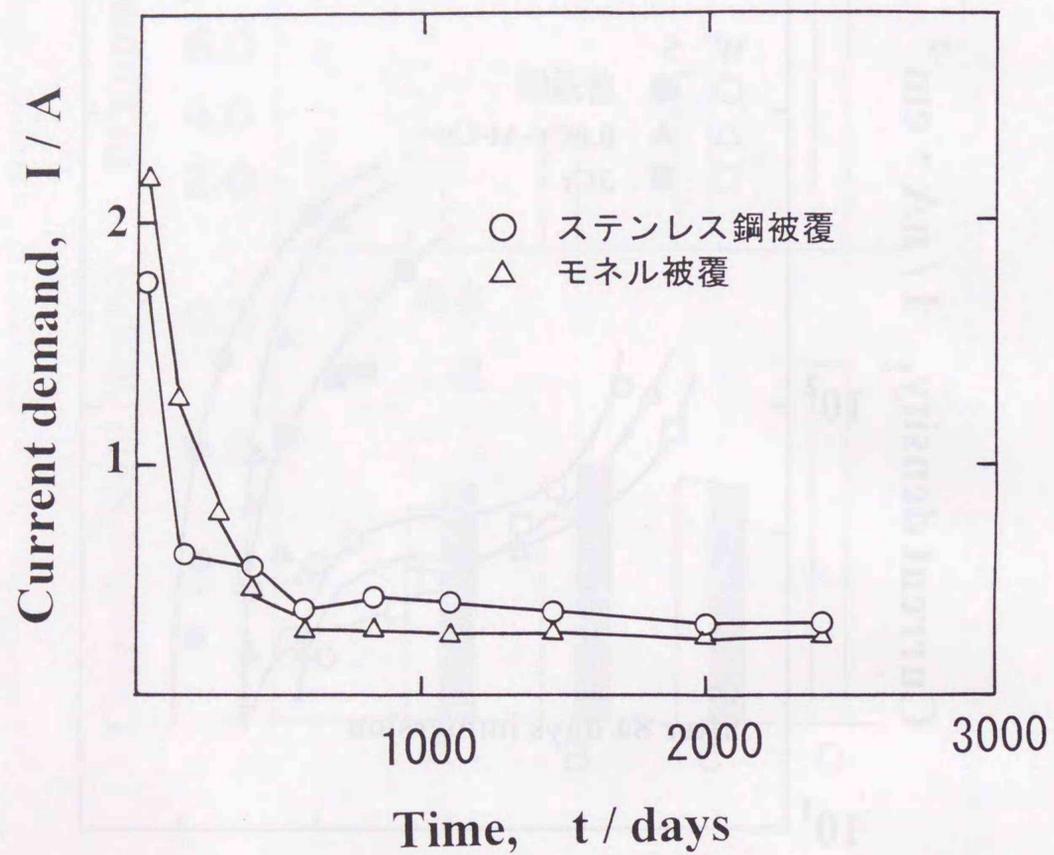


図 2-12 金属被覆および電気防食を施した鋼管杭に要するアノード電流

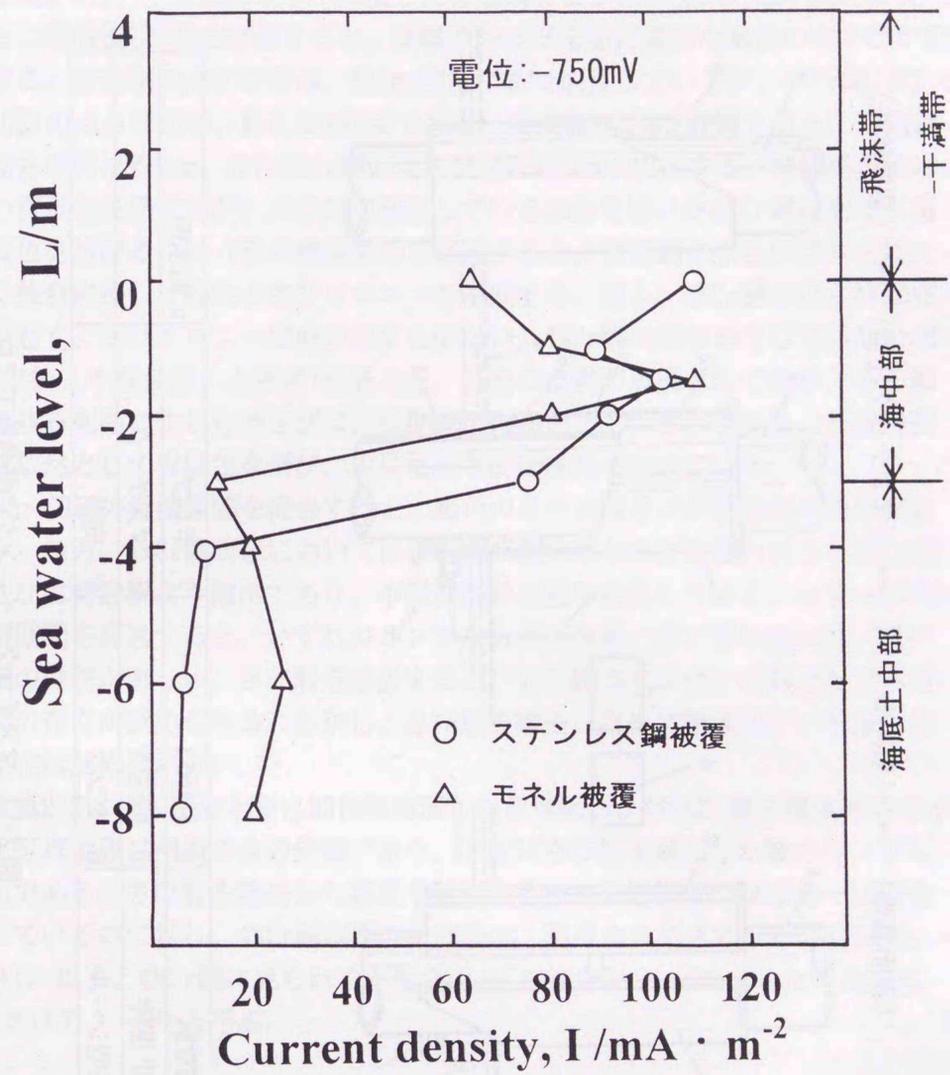
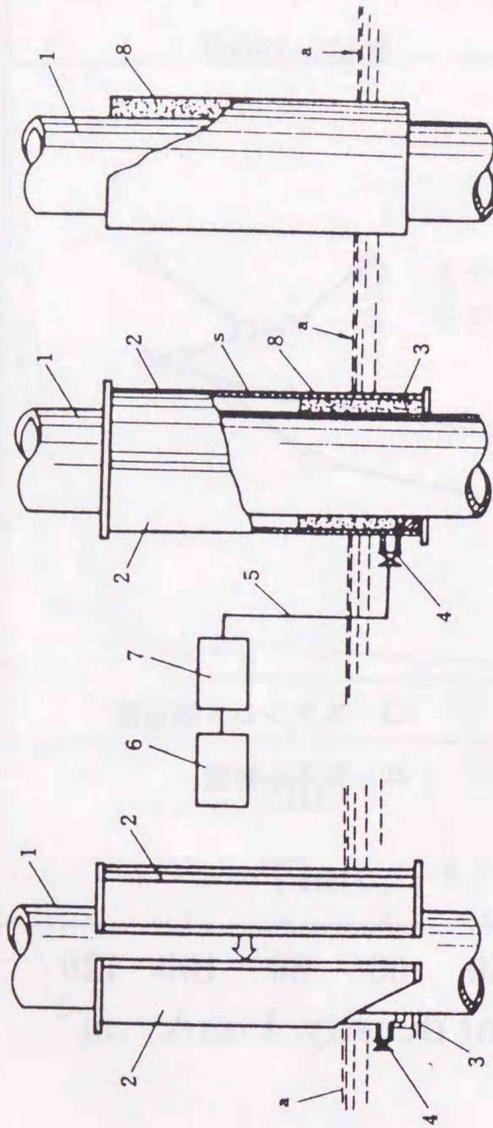


図 2-23 金属被覆系防食鋼管杭の電気防食に必要とするアノード電流密度

(表面調整) → (型枠セット) → (マスチック注型) → (型枠除去)



1. 鋼管杭	4. 注型口	7. ポンプ	a. 海水面
2. FRP 型枠	5. 輸送管	8. マスチック	
3. 離型シール	6. タンク	8. 皮膜	

図2-14 マスチックライニングの防食施工フロー

2. 3. マクロカソードの形成と低合金鋼の腐食特性^{17)~19)}

2. 3. 1. マクロカソードの形成¹⁸⁾

実験に用いた試験片の化学成分を表2-4に示す。

写真2-4は、千倉港海水中に浸漬した普通鋼および低合金鋼外観の経時変化である。浸漬後1時間を経過すると、試験片のほぼ全面に微細な褐色の点さびが発生する。普通鋼の点さび径は、約1mm程度にまで成長しているが、4%Cr鋼(表2-4の40E)の点さび径は、約0.3mm程度である。浸漬後5時間を経過すると、普通鋼の点さび径は約3mm、また4%Cr鋼の点さび径は約1mmに成長する。普通鋼表面は薄い青黒色を呈するが、点さびが発生している部分を除いた4%Cr鋼表面は、薄い黄色を帯びる。1~7日の浸漬期間を経過すると、普通鋼の点さびはさらに大きく集合成長し、褐色のさびコロニーを形成する。他方、4%Cr鋼の点さびは成長が遅く、さびコロニー形成の程度も少ない。4%Cr鋼の腐食を生じていない部分(以後「不侵食部」と呼ぶ)を見ると、黄色の皮膜が形成されており、その部分に残る初期に生じた点さびは、既に成長を停止している。しかし、普通鋼表面は依然として青黒色を帯び、生じた点さびは成長を続けている。

20~60日の浸漬期間を経過すると、褐色のルーズなさびが普通鋼のほぼ表面を覆う。他方、4%Cr鋼表面においては、その一部のみがさびに覆われる。4%Cr鋼のさびは普通鋼より緻密であり、不侵食部の皮膜も安定している。半年~1年の浸漬期間を経過すると、いずれのサンプルも表面は厚いさび層に覆われ、貝や藻類の付着が著しい。さび層を除去すると、4%Cr鋼表面には、依然として不侵食部の存在が認められる。しかし、さび層を除去した普通鋼表面に、不侵食部の存在は認められない。

写真2-5は、人工海水中に20日間浸漬した普通鋼および4%Cr鋼の腐食外観を示す。写真上段は浸漬ままの外観であり、下段はさび層を除去した後のサンプル表面である。さび層を除去した表面を観察すると、普通鋼は、ほぼ均一に侵食されているのに対し、4%Cr鋼表面の大部分は、不侵食のままである(写真の白い部分)。以下、4%Cr鋼に見られる不侵食部を「マクロカソード」、また侵食部を「マクロアノード」と呼ぶ。

2. 3. 2. マクロカソード面積率と腐食速度¹⁹⁾

図2-15は、横軸であるマクロカソード面積率に対し、縦軸として2種類の変数を夫々プロットしたものである。すなわち、図の上半分は、Cr含有量の異なる鋼種を縦軸に選び、図の下半分は、サンプルの腐食速度を縦軸とした。人工海水中に半年間浸漬した20E(2Cr-Ni)鋼のマクロカソード面積率は25%、20A鋼(2Cr-Ni-Al)は60%、また4%Cr鋼(40E)は75%である。これに対し普通鋼のマクロカソード面積率は、ほぼゼロである。マクロカソード面積率は、浸漬する環境

や試験条件により同一Crレベルの鋼でも多少異なる。しかし、浸漬条件が同じならば、マクロカソード面積率は、鋼のCr含有量の増加につれて増加する傾向を示す。図2-15に示したマクロカソード面積率および腐食速度との関係から、実海水および人工海水のいずれに浸漬しても、サンプルの腐食速度は、マクロカソード面積率の増加に伴い減少する。以上の結果から、Cr含有量に依存する低合金鋼のマクロカソード面積率は、明らかに鋼の腐食速度に影響を与える。

ところで、鋼の腐食速度がマクロカソード面積率に依存する事実は、中性水溶液に浸漬した金属の腐食反応を支配する「Catchment Area Principle」²⁰⁾を用いて説明出来ない。ここで「Catchment Area Principle」とは、異種金属接触腐食が酸素拡散支配のときに当てはまる原則である。すなわち、異種金属接触腐食の反応速度は、アノード面積に独立であり、カソード面積に比例する。言い換えると、表面積 A_a の金属に平衡電位がより貴な表面積 A_c の金属を接触させたとき、前者の侵食深さを p とすれば、 $p = p_0(1 + A_c/A_a)$ が成立する。但し、 p_0 は貴な金属を接触させないときの卑な金属の侵食深さである。この法則が成立するとき、中性水溶液に浸漬した鋼の腐食量は、供試面積が等しければ、鋼種によらず一定であり、化学成分やマクロカソード面積率に依存しない筈である。

浸漬初期において低合金鋼の表面は、マクロカソード部とマクロアノード部とに分かれる。図2-16に模式的に示したが、マクロカソード部およびマクロアノード部には、多数のミクロなカソードサイトおよびミクロなアノードサイトが統計的にそれぞれ分布していると予想される。低合金鋼のマクロカソードにおいては、鉄の溶解は生じないため、ミクロアノードの活性は小さく、もっぱら酸素の還元反応のみが進行する。他方、マクロアノード部においては、鉄の溶解および酸素還元の両方の反応が進行する。海水に浸漬された低合金鋼の腐食速度は、マクロアノード部およびマクロカソード部において生じる酸素還元反応当量の和に等しい。従って、海水に浸漬された低合金鋼の腐食速度を Q とすると、

$$Q = KA + L(1 - A) \quad (1)$$

(1)式が成立する。(1)式の A はマクロアノード面積率であり、 K と L とは、それぞれマクロアノードおよびマクロカソードにおける酸素還元反応速度定数である。 $\alpha = L/K$ と置くと、(1)式は α を用いて(2)式のように書き直すことが出来る。

$$Q = KA(1 - \alpha) + \alpha K \quad (2)$$

(2)式から、海水に浸漬された低合金鋼の腐食速度は、生成するマクロアノード面積率を変数とする1次式で表せることが分かる。図2-17は、 α をパラメーターとし、腐食速度 Q とマクロアノード面積率 A との関係を図示したものである。図2-17において、「Catchment Area Principle」は、 $\alpha = 1$ のときのみ成立する。図2-15に示した実験結果は、 $\alpha < 1$ ($L/K < 1$)であることを示唆する。 $\alpha < 1$ であるこ

とを示すことができれば、「Catchment Area Principle」は、海水に浸漬された低合金鋼の腐食反応において成立しないことを証明できる。すなわち、マクロカソードが形成された低合金鋼の腐食速度は、普通鋼より小さく、かつ鋼成分に依存する実験事実を説明しうる。

α 値を推定するために、特別に作成したガルバニック対試験片を用いて浸漬試験を行った。ガルバニック対試験片は、図2-18に示したように、それぞれ凹凸型に加工したサンプルを電氣的に導通接触するようにはめ合わせ、接触部外表面を接着材でシールすることにより一体のサンプルとした。凹サンプルおよび凸サンプルの面積が変化しても、ガルバニック対試験片の供試総面積は、一定となるようにした。

図2-19は、マクロアノードとして普通鋼、またマクロカソードとして3%Cr鋼および9%Cr鋼を用いたガルバニック対試験片を人工海水に20日間浸漬することにより得られた腐食量である。マクロアノードとマクロカソードの面積比は、ガルバニック対試験片の供試総面積一定の条件の下に変化させた。マクロカソードとして用いた3%Cr鋼および9%Cr鋼の腐食量はほぼ無視しうるので、ガルバニック対試験片の腐食量は、マクロアノードとして用いた普通鋼の腐食量に等しい。ガルバニック対試験片の腐食量とマクロアノード面積率は、(2)式に示す一次の関係にある。得られた直線の勾配から α 値を計算すると、3%Cr鋼をマクロカソードとするときは $\alpha = 0.48$ であり、9%Cr鋼のときは $\alpha = 0.28$ である。すなわち、 α はマクロカソードとして用いた低合金鋼のCr量に依存する。

α は普通鋼の酸素還元反応効率を1としたとき、低合金鋼のマクロカソードにおける酸素還元反応効率を示す。従って、3%Cr鋼のマクロカソードにおける酸素還元反応効率は普通鋼のほぼ50%であり、また9%Cr鋼のそれは普通鋼の30%程度にまで低下する。以上の結果から、「Catchment Area Principle」は、海水に浸漬した低合金鋼の腐食に対して成立しないこと、またマクロカソード面積率は鋼のCr量増加につれて増加し、しかもマクロカソード部において、酸素還元反応効率が低下することは明らかである。

図2-19において、 α を推定するために普通鋼と低合金鋼とを組み合わせたガルバニック対試験片を使用した。ガルバニック対のマクロカソードは低合金鋼そのものであるから、海水に浸漬された低合金鋼に生じたマクロカソードにおいても同様の反応が生じていると推定される。マクロアノードとして用いた普通鋼の腐食反応速度は、ガルバニック対試験片表面に拡散到達する酸素量により律速される。普通鋼および低合金鋼のアノード反応は、酸素還元反応に比べ十分に早いと考えて良い。低合金鋼とガルバニック対試験片の腐食電位は、幾分ずれていると予想されるが、既に述べたように、若干の電位差は、圧倒的に早いアノード反応および酸素還元反応に違いをもたらさないと見做して良い。

従って、ガルバニック対試験片のマクロアノードとして普通鋼を用いても、海水に浸漬された低合金鋼の腐食挙動シミュレーションに影響を及ぼさないと考えられる。

2.3.3. マクロカソード部での酸素還元効率の低下原因¹⁷⁾

海水に浸漬した低合金鋼に形成されるマクロカソードにおいて、酸素還元反応効率が普通鋼より小さい理由としては、次に示す2種類の可能性が考えられる。

- 1) 酸素還元反応特性は、鋼に含まれるCr量に依存する。
- 2) マクロカソード部においては、酸素還元反応効率の異なる拡散障壁が形成される。

マクロカソード表面皮膜の酸素還元過電圧が異なれば、1)の仮定が成立する。他方、酸素還元反応により生じたアルカリにより海水中に含まれる Ca^{2+} や Mg^{2+} イオンなどがマクロカソード部に沈澱析出すれば、酸素の拡散障壁として有効に作用し、2)の仮定が成立する。以下、これらの点について検討を行なう。

1) 溶存カチオンの影響

海水は多量の溶存塩類を含むが、 Ca^{2+} や Mg^{2+} イオンなどアルカリ土類金属イオンに着目し、これらのカチオン種が低合金鋼の腐食速度に与える影響について検討した。

図2-20は、 CaCl_2 および MgCl_2 を添加した3%NaCl水溶液に普通鋼および3%Cr鋼を20日間浸漬して得られた腐食速度を示す。試験液の Ca^{2+} および Mg^{2+} イオン濃度は、清浄海水に含まれる濃度 (Ca^{2+} :400ppm Mg^{2+} :1272ppm)に夫々調整した。 Ca^{2+} および Mg^{2+} イオンを含まないとき、3%NaCl水溶液に浸漬された普通鋼と3%Cr鋼の腐食速度はほぼ等しい。しかし、3%NaCl水溶液に Ca^{2+} および Mg^{2+} イオンを添加すると、鋼の腐食速度は減少する。3%Cr鋼における腐食速度の減少割合は、普通鋼より大きい。

図2-21は、人工海水 (ASTM D-1141-52:清浄海水と同一組成に調合する)を基本溶液とし、 Ca^{2+} および Mg^{2+} イオンなどを取り除いた後、pHを8.2に調整した溶液中に普通鋼と3%Cr鋼とを20日間浸漬して得られた腐食速度を示す。人工海水から Ca^{2+} および Mg^{2+} 、また Sr^{2+} イオンを除いた溶液に浸漬すると、いずれのサンプルも腐食速度は増大するが、その程度は3%Cr鋼の方が大きい。

図2-22は、鋼の腐食速度に対する Mg^{2+} イオン濃度の影響を検討した。3%NaCl水溶液に MgCl_2 として Mg^{2+} イオンを添加すると、鋼の腐食速度は減少する。腐食速度の減少程度は3%Cr鋼の方が普通鋼より著しい。清浄海水に含まれる1270ppm程度の Mg^{2+} イオンは、鋼の腐食速度を抑制することが明らかである。

2) 電気化学的測定による検討

腐食している鋼界面のpHを測定した報告例は少なくない。例えば、カソード分極された鋼表面のpHを微小電極を用いて測定したH.J.Clearyによれば²¹⁾、カソード分極された鋼表面のpHは、12~13のアルカリ性を示す。低合金鋼のマクロカソード表面は、酸素還元反応によりアルカリが蓄積されるので、この測定に近いpHに達していると考えられる。そのため、低合金鋼のマクロカソード表面は、不動態または酸化皮膜が生成していると推定される。不動態皮膜および酸化皮膜の電気化学的特性は、鋼中のCr量に依存する。一般に、鋼に含まれるCr濃度が異なると、その酸素還元反応過電圧は異なる可能性がある。そこで、NaOHを加えてpHを12.5に調整した3%NaCl水溶液を用い、普通鋼、3%Cr鋼、9%Cr鋼およびSUS304の定電位カソード分極を試みた。結果を図2-23に示す。分極曲線の電流密度は、サンプルを1時間定電位電解した後のほぼ定常値である。

図2-23から、カソード反応の過電圧は、Cr含量の大きい鋼ほど大きい傾向にある。しかし、酸素拡散限界電流密度に対する鋼種の影響は小さい。海水に浸漬された低合金鋼の腐食電位は-0.6Vより卑である。従って、鋼種の違いは、アルカリ蓄積によるpH効果を考慮に入れても、マクロカソード上の酸素還元電流にほとんど影響を与えない。 α 値の低下には別の説明が必要である。

図2-24は、 MgCl_2 を加えpHを8.2に調整した3%NaCl水溶液中で測定した普通鋼および3%Cr鋼の定電位カソード分極曲線である。 Mg^{2+} イオンの添加は、サンプルの酸素拡散限界電流値を低下させる。図2-25は、等面積の普通鋼および3%Cr鋼から作成したガルバニック対試験片を人工海水中に所定時間浸漬した後、3%Cr鋼のみを3%NaCl水溶液に移し、50mV/minの電位掃引速度でカソード分極した結果である。酸素拡散限界電流値は、浸漬期間の長いものほど低下する傾向を示す。図2-26は、pHを6.9および9.8に調整した Mg^{2+} イオンを含む3%NaCl水溶液中において測定した3%Cr鋼のカソード分極曲線である。pH=9.8に調整した溶液中において得られた3%Cr鋼の酸素拡散限界電流値は、pH6.9の溶液中における電流値より小さい。 Mg^{2+} イオンの添加は、3%Cr鋼の酸素拡散限界電流値に影響し、その程度はpHに依存する。

以上の結果は、海水中に含まれる Mg^{2+} イオンが低合金鋼のカソード反応に影響することを示す。

3) マクロカソード表面析出物の分析

写真2-6は、等面積の普通鋼と3%Cr鋼とからなるガルバニック対試験片を人工海水に20日間浸漬した後、マクロカソードである3%Cr鋼表面を走査電子顕微鏡により観察した結果である。3%Cr鋼表面には、析出物の沈殿が認められた。人工海水に3%Cr鋼を浸漬したとき形成されるマクロカソード表面は、これと同様

な状況にあると推定される。

同様に処理した3%Cr鋼を十分に水洗乾燥した後、EPMAによりCaとMg濃度分布を測定すると、ガルバニック対のマクロカソードとして人工海水に20日浸漬した3%Cr鋼には、CaやMgの析出していることが確認できた。

析出しているCaやMg量を分析するために、等面積の18-8ステンレス鋼と普通鋼からなるガルバニック対試験片を作成して人工海水に24時間浸漬した後、ステンレス鋼の表面に析出した沈澱物を希硫酸に溶かし出し化学分析を試みたところ、MgとCaにしてそれぞれ1 cm²当たり数mgの分析値を得た。

2. 4. まとめ

2. 4. 1. 海洋環境における構造用鋼の腐食特性と防食設計

海洋ステーションを用いて海洋構造物の腐食特性を解析し、その最適防食システムについて検討を行ない次の結論を得た。

- 1) 塗覆装を用いた海洋構造物の防食法においては、塗覆膜の被損傷性が防食ライフを決定する最も重要なパラメーターである。
- 2) 塗覆装に損傷を引き起こす第一原因は、衝撃作用である。衝撃から構造物を保護する塗覆装の最小膜厚は、衝突する物体の速度と質量とから計算しうる。
- 3) 干満帯は、塗覆装に損傷の生じやすい環境である。この部位の補修システムとして、水中硬化型のエポキシマスティックを用いた「型枠注型マスティック工法」を開発した。
- 4) メンテナンスフリーを前提とする海洋構造物の長期防食システムとしては、海上部に高耐食金属被覆また海中部に電気防食を適用する組み合わせが最適である。

2. 4. 2. マクロカソードの形成と低合金鋼の腐食特性

マクロカソードの形成に着目して、低合金鋼系耐海水鋼の耐食機構を検討し次の結論を得た。

- 1) 低合金系耐海水鋼の腐食特性は、浸漬初期に形成されるマクロカソードの特性に依存する。
- 2) 耐海水鋼の耐食性は、形成されたマクロカソード上で進行する酸素還元反応効率の低下に基づく。
- 3) マクロカソード表面には、酸素還元反応によりアルカリが蓄積する。Mg⁺などアルカリ土類イオンは、アルカリと反応して沈澱析出を生じる。その結果、腐食反応のカソード反応効率が低下するので、海水に浸漬された耐海水鋼の腐食速度は、普通鋼より小さい。

2. 5. 参考文献

- 1) 例えば 本州四国連絡橋公団編：海中鋼構造物の防食法に関する検討報告書(1976. 3)、運輸省・経団連海洋開発懇談会・鋼材倶楽部編：沖合人工島に関する調査報告書(1981. 3)
- 2) 鋼材倶楽部編：海洋構造物耐久性向上技術に関する共同研究(1984～)
- 3) 日本港湾協会：港湾の施設の技術上の基準・同解説(1975)
- 4) A.Tamada, M.Tanimura & G.Tenmyo: 5th Inter. Congress Metallic Corr., p786(1972)
- 5) H.H.Uhlig & R.W.Revie著：松島&松田訳「腐食反応とその制御」(第3版)、産業図書(1989)
- 6) Edited by M.Schumacher: "Sea Water Corrosion Handbook" Noyes Date Corp., (1979)
- 7) H.A.Humble: Corrosion No.5 p292(1949)
- 8) 善：「海中構造物、腐食の実態と対策」、鹿島出版会(1975)
- 9) 清水、藤田、木田、庄司、島、玉田：日本鋼管技報、No.94、p83(1982)
- 10) Y.Shimizu & I.Matsushima: CORROSION/86(NACE) No.220 (1986)
- 11) 清水、玉田：春期学術講演大会予行集(腐食防食協会) B108、p42(1977)
- 12) 玉田、藤田、清水、庄司：材料と環境、41、89(1992)
- 13) 清水、玉田：鉄と鋼、講演予行集、'78-S296(1978)
- 14) 12)参照
- 15) N.Syoji, Y.Shimizu & A.Tamada: 4th. Asian-Pacific Corrosion Control Conf., Vol.1, p514(Tokyo, 1985)
- 16) Y.Shimizu & I.Matsushima: Proceedings of 3rd. Soviet-Japan Seminar on Corrosion & Protection of Metals, p304, (Moscow, 1982)
- 17) 清水義明、玉田明宏、松島巖：防食技術、27、229(1978)
- 18) 玉田明宏、金指元計、西村隆行、松島巖：鉄と鋼 59、57(1973)
- 19) 清水義明、玉田明宏、松島巖：腐食防食協会春期大会、講演予稿集 C204(1975)
- 20) Edited by L.L.Shreir, R.A.Jarman & G.T.Burstein: "Corrosion" 3rd. Edition, Vol.1, 1:226 Butterworth(1994)
- 21) H.J.Cleary: Corrosion 24 159(1968)

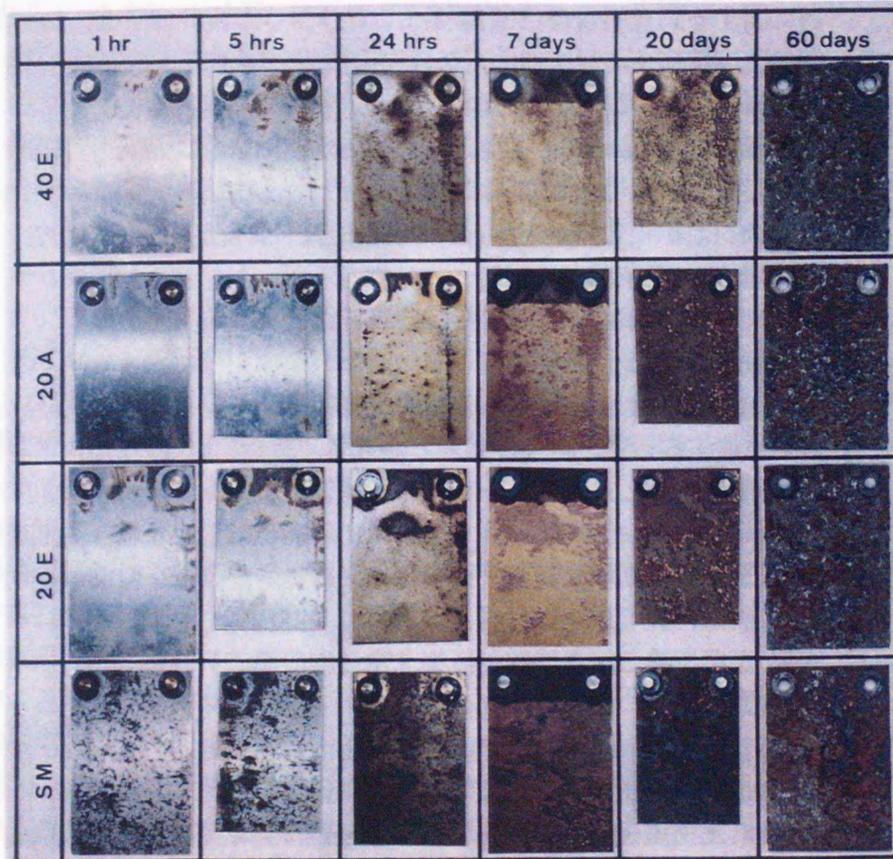
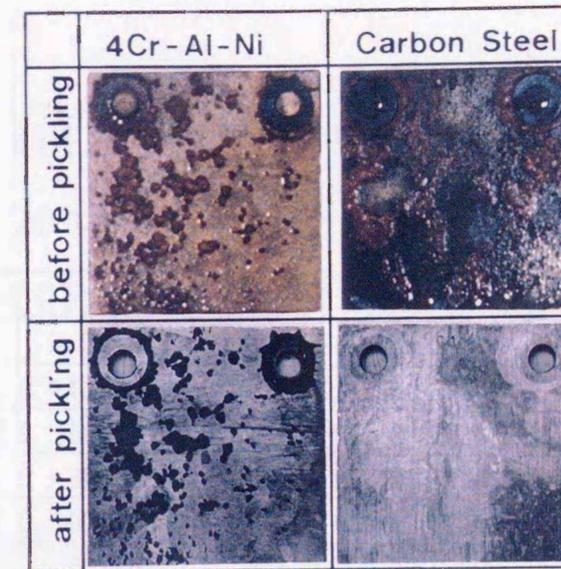
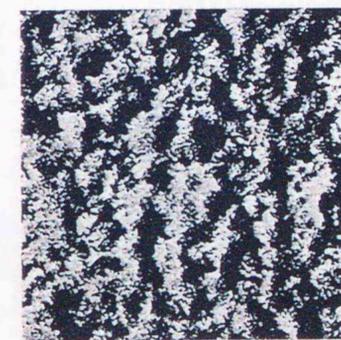


写真 2-4 千倉港に浸漬した耐海水鋼腐食外観の経時変化

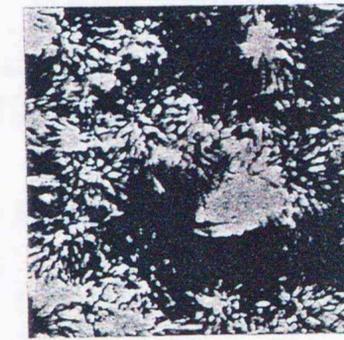


20 Days Immersion in Sea Water

写真 2-5 人工海水に 20 日間浸漬した炭素鋼と 4%Cr 鋼の腐食外観



× 500



× 1000

写真 2-6 ガルバニック対(炭素鋼と 3%Cr 鋼)として人工海水に浸漬した 3%Cr 鋼の SEM 写真

表 2-4 供試鋼の化学成分

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Al	Mo
SM	0.14	0.41	1.18	0.016	0.015	-	-	-	-	-
MA50	0.12	0.24	1.07	0.011	0.007	0.35	0.64	0.13	0.52	-
20E	0.06	0.36	0.87	0.008	0.016	0.38	2.05	0.97	0.83	-
20A	0.08	0.32	0.75	0.013	0.015	0.35	1.93	0.10	0.68	-
40E	0.13	0.49	0.35	0.009	0.009	0.05	4.00	0.73	0.72	0.20
3Cr	0.04	0.41	0.42	0.005	0.004	-	3.05	-	-	-
9Cr	0.02	0.35	0.41	0.004	0.006	-	9.16	-	-	-
SUS304	0.02	0.65	1.43	0.008	0.009	-	18.21	8.03	-	-

(単位:wt%)

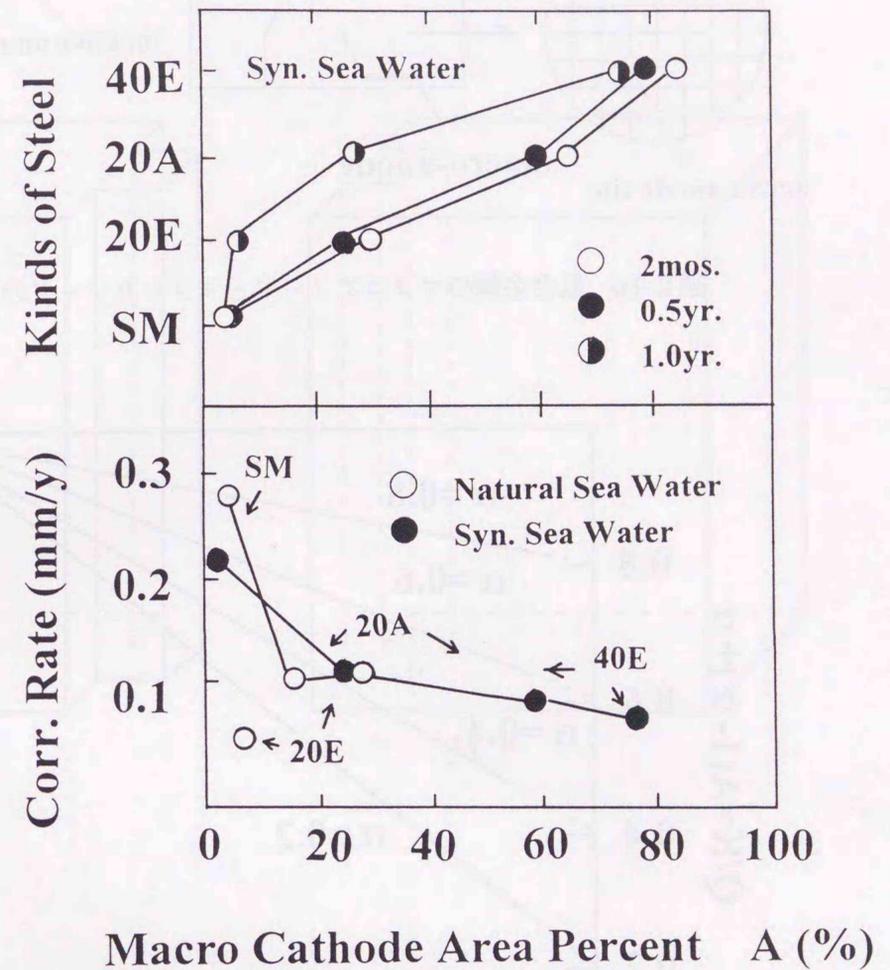


図 2-15 鋼種および腐食速度に対するマクロカソード面積率の影響

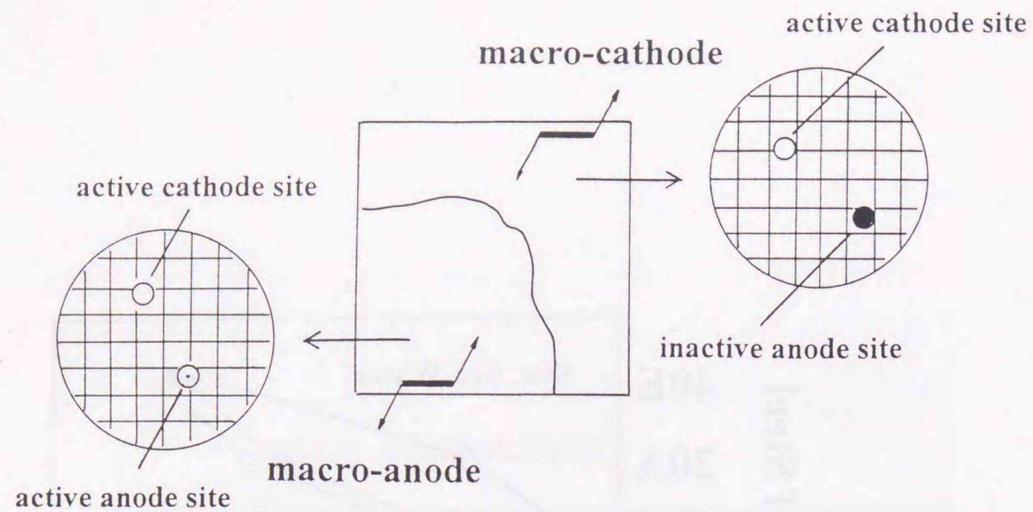


図 2-16 低合金鋼のマクロアノードとマクロカソードの模式図

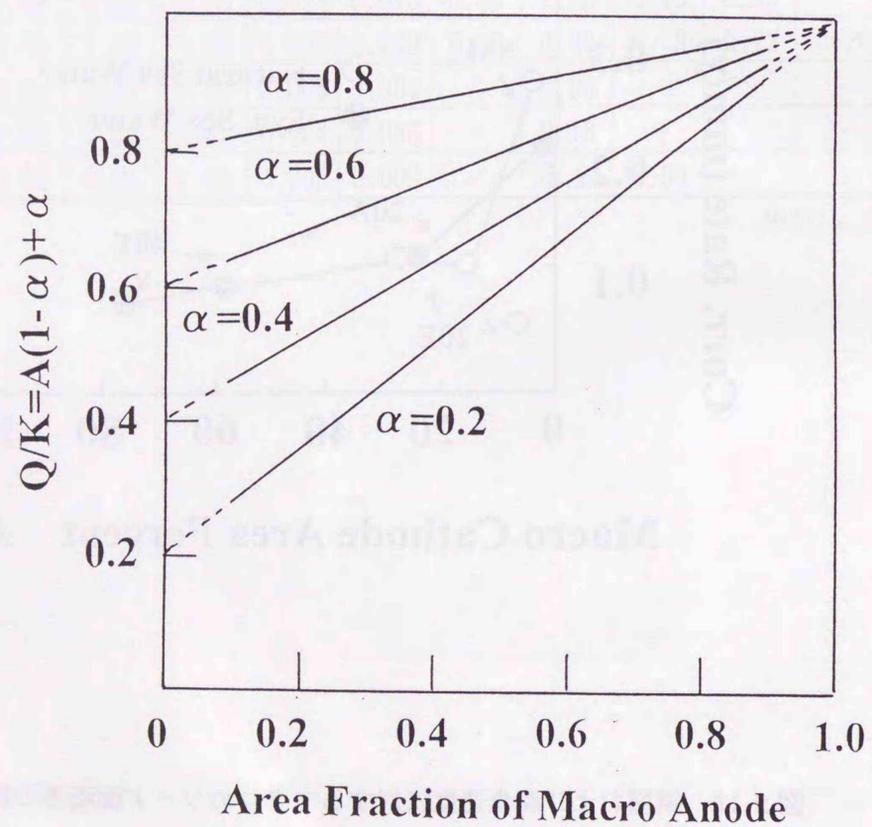


図 2-17 α をパラメーターとするマクロアノード面積率と腐食速度との関係

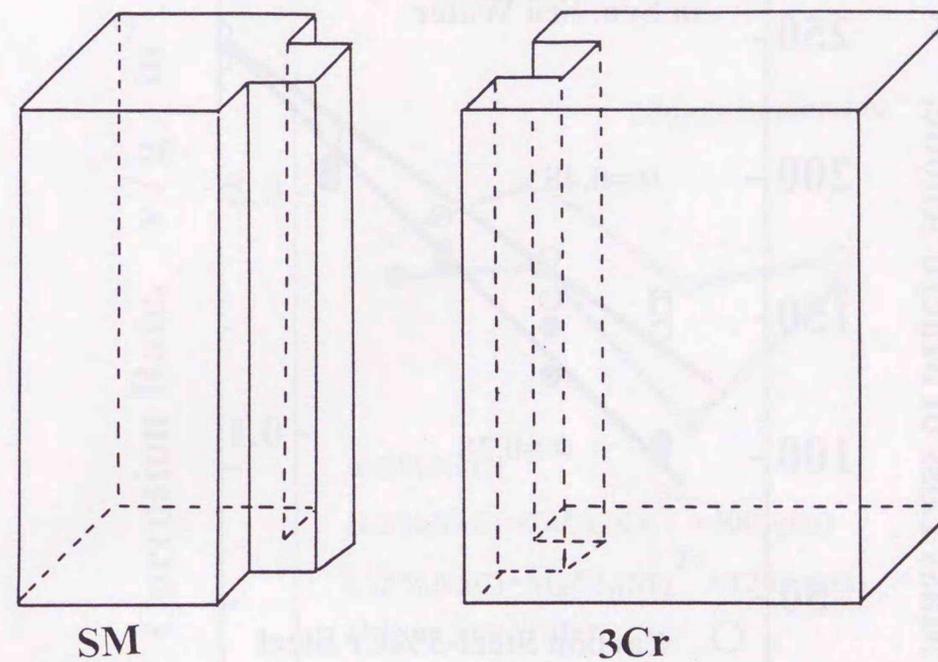


図 2-18 マクロカソードおよびマクロアノードをシミュレートしたガルバニック試験対

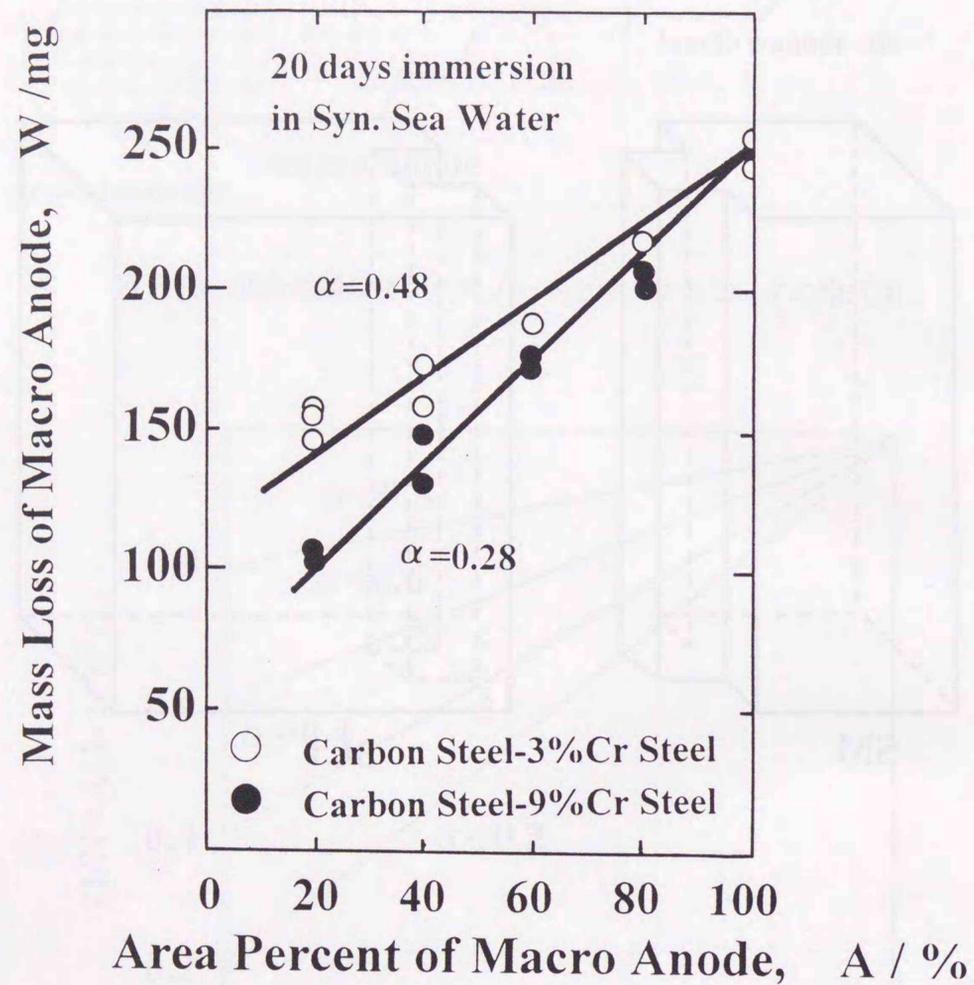


図2-19 マクロカソードとして3%Cr鋼および9%Cr鋼を用いて測定した α 値

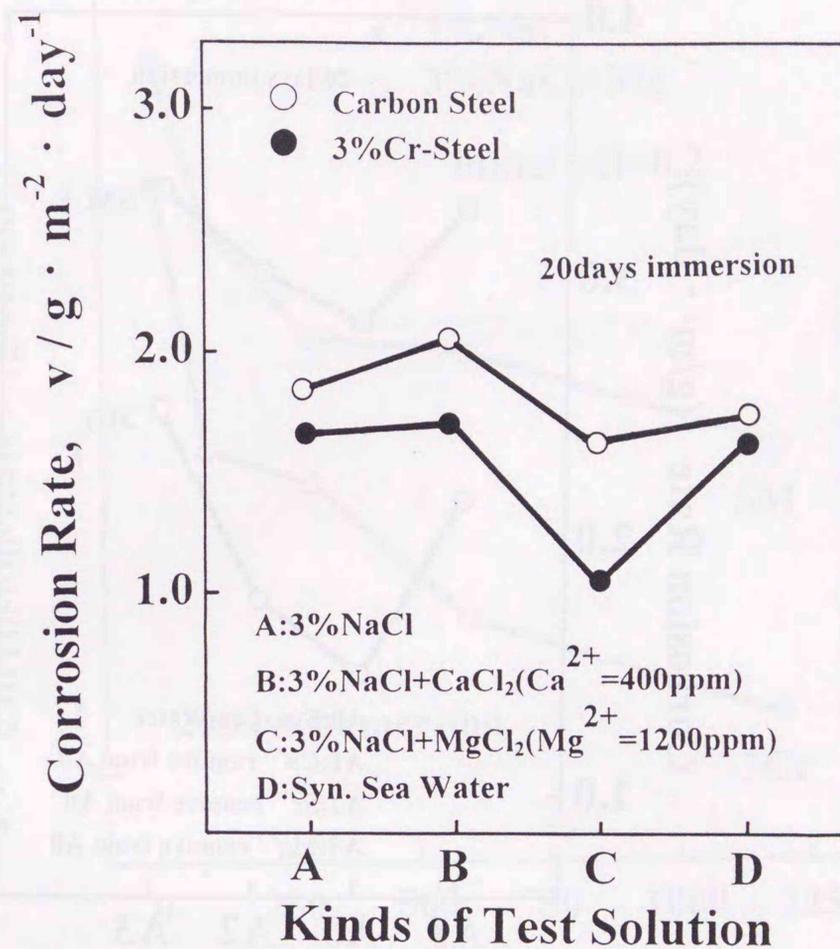


図2-20 3%NaCl水溶液、3%NaClにMgCl₂を添加した水溶液、3%NaClにCaCl₂を添加した水溶液、および人工海水に浸漬した普通鋼および3%Cr鋼の腐食速度

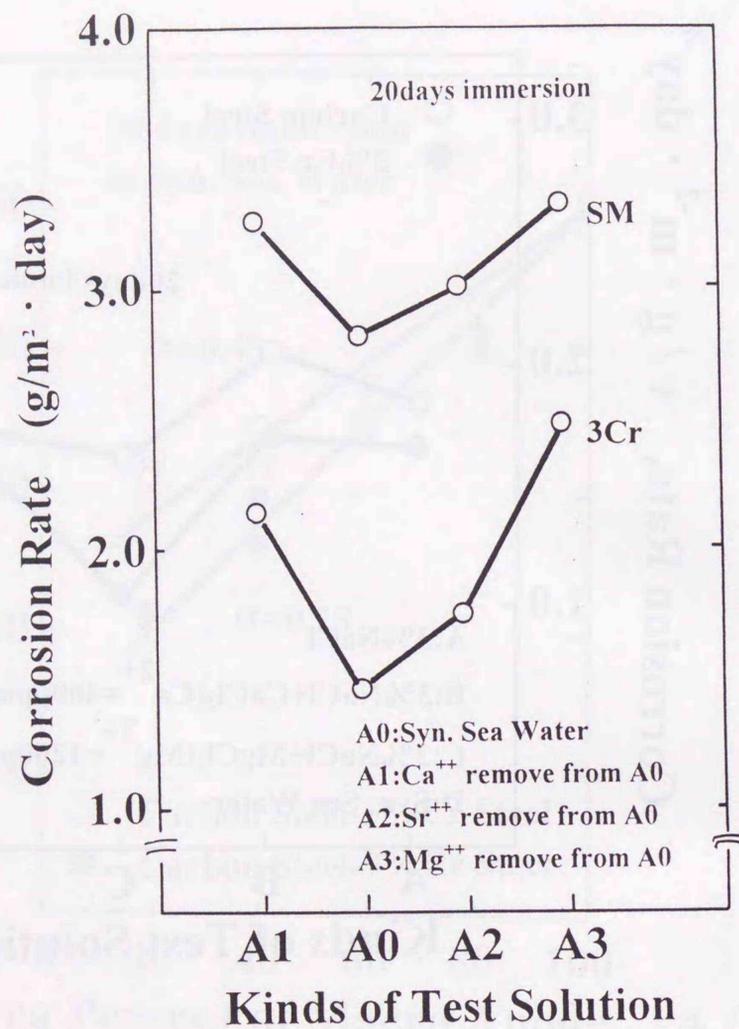


図 2-21 一部のカチオン種を取り除いた人工海水に浸漬した炭素鋼および 3%Cr 鋼の腐食速度

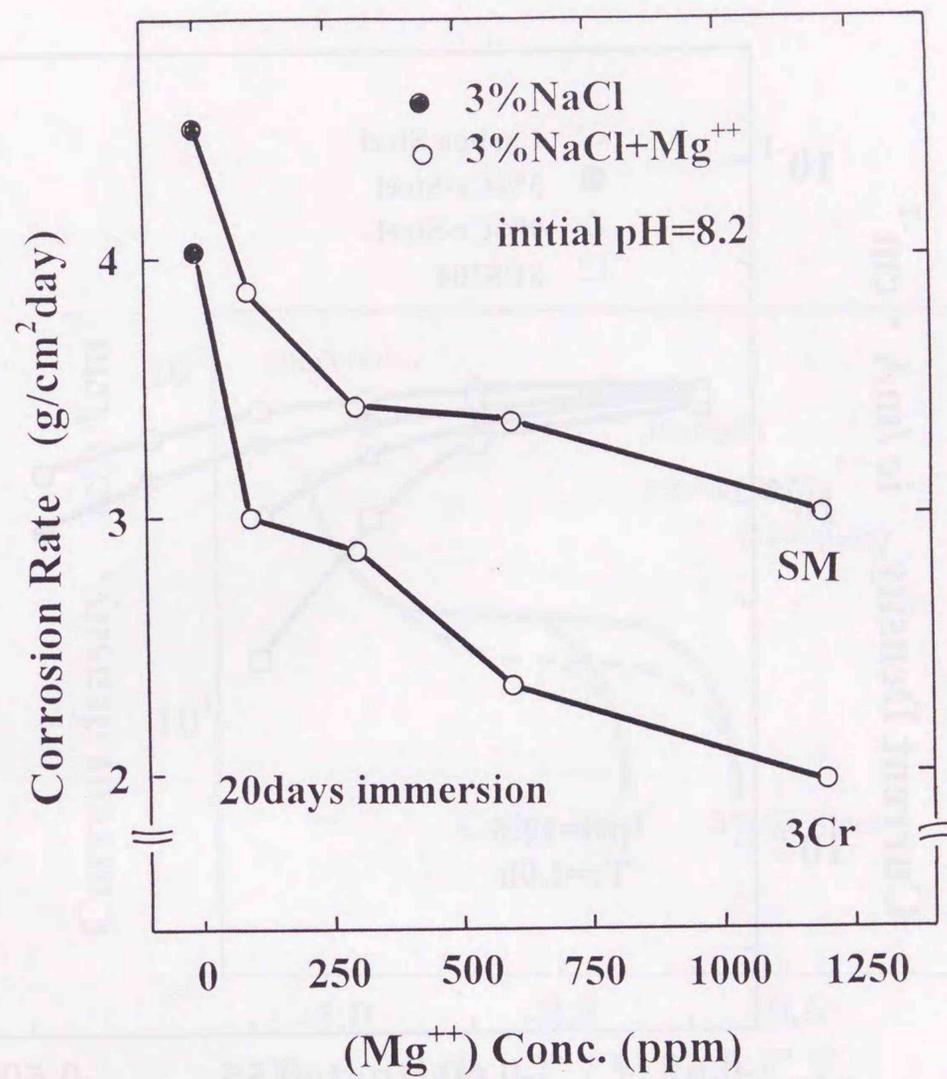


図 2-22 Mg⁺⁺濃度と炭素鋼および 3%Cr 鋼の腐食速度との関係

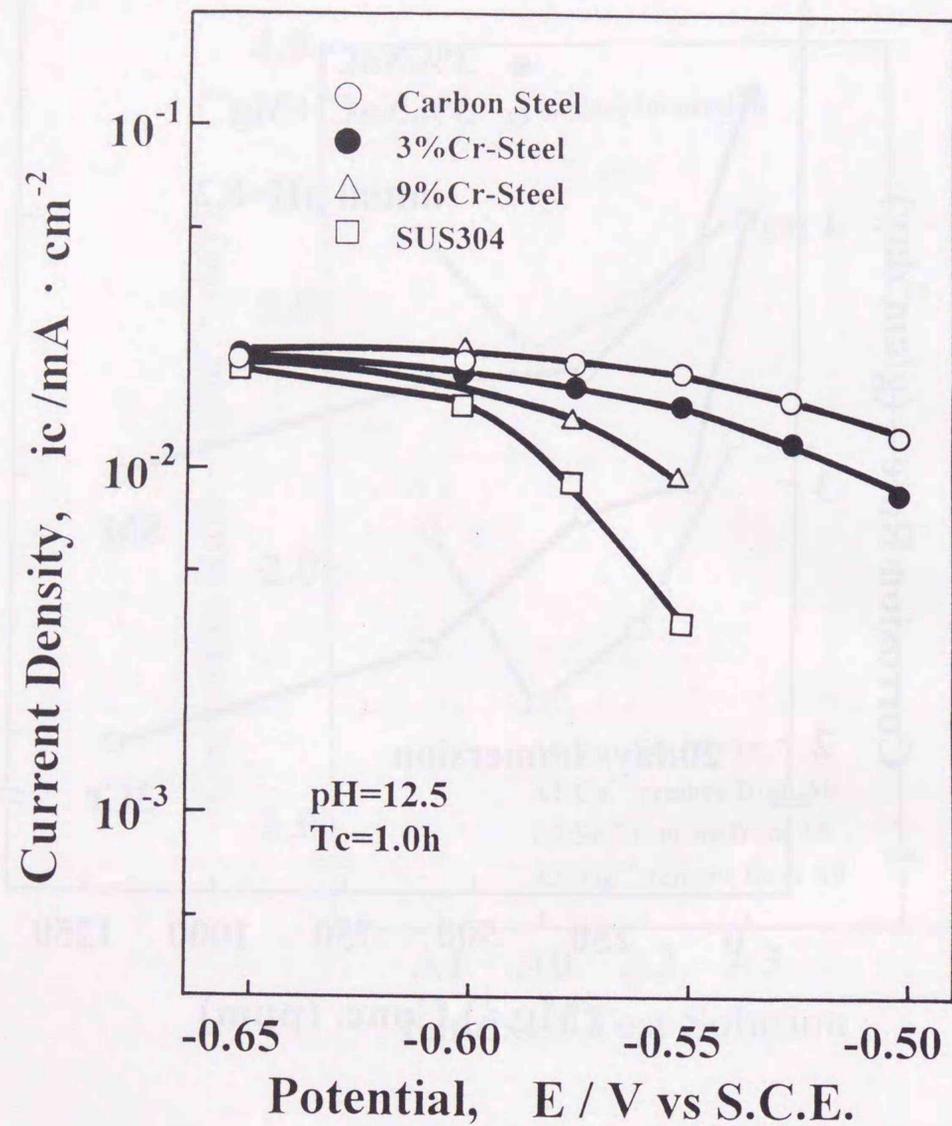


図 2-23 pH=12.5 のアルカリ水溶液中において測定した普通鋼、3%Cr 鋼、9%Cr 鋼および SUS304 のカソード分極曲線

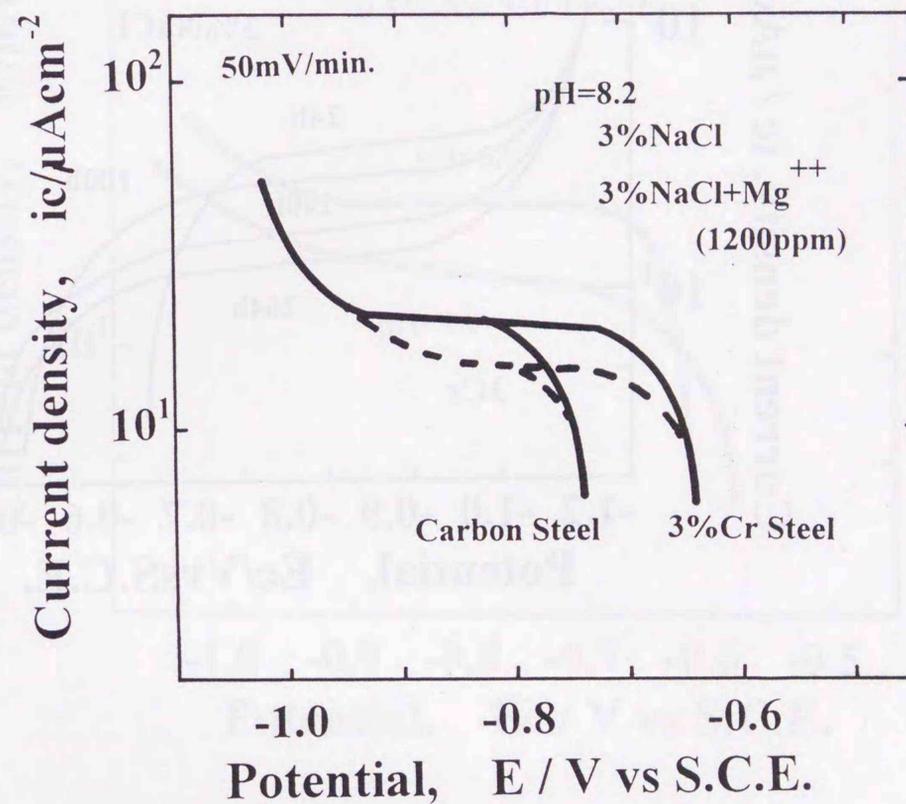


図 2-24 Mg⁺⁺を添加した 3%NaCl 水溶液中において測定した普通鋼および 3%Cr 鋼のカソード分極曲線

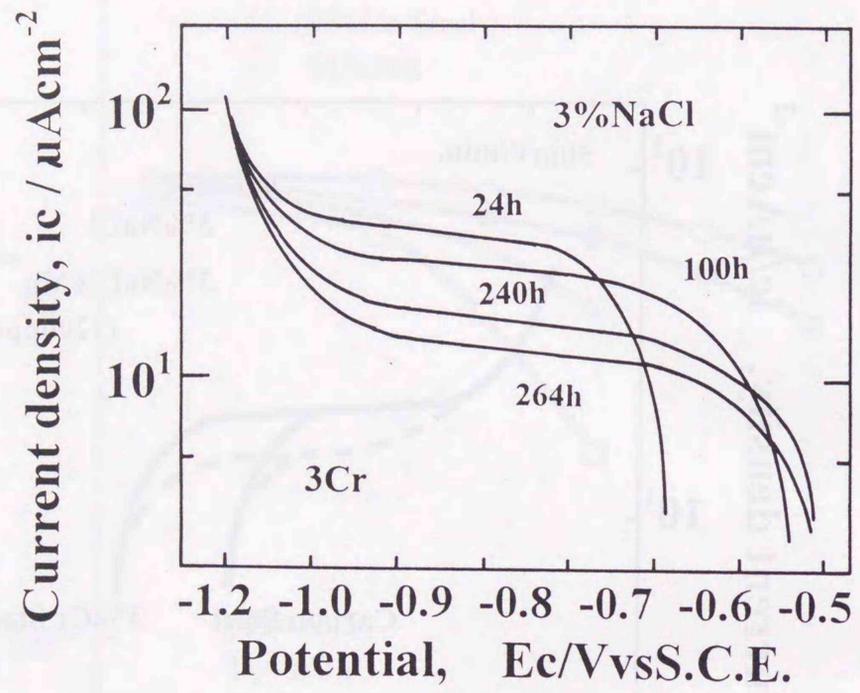


図2-25 普通鋼と3%Cr鋼のガルバニック試験対を所定時間3%NaCl水溶液に浸漬した後、マクロカソードである3%Cr鋼のみを取り出し測定したカソード分極曲線

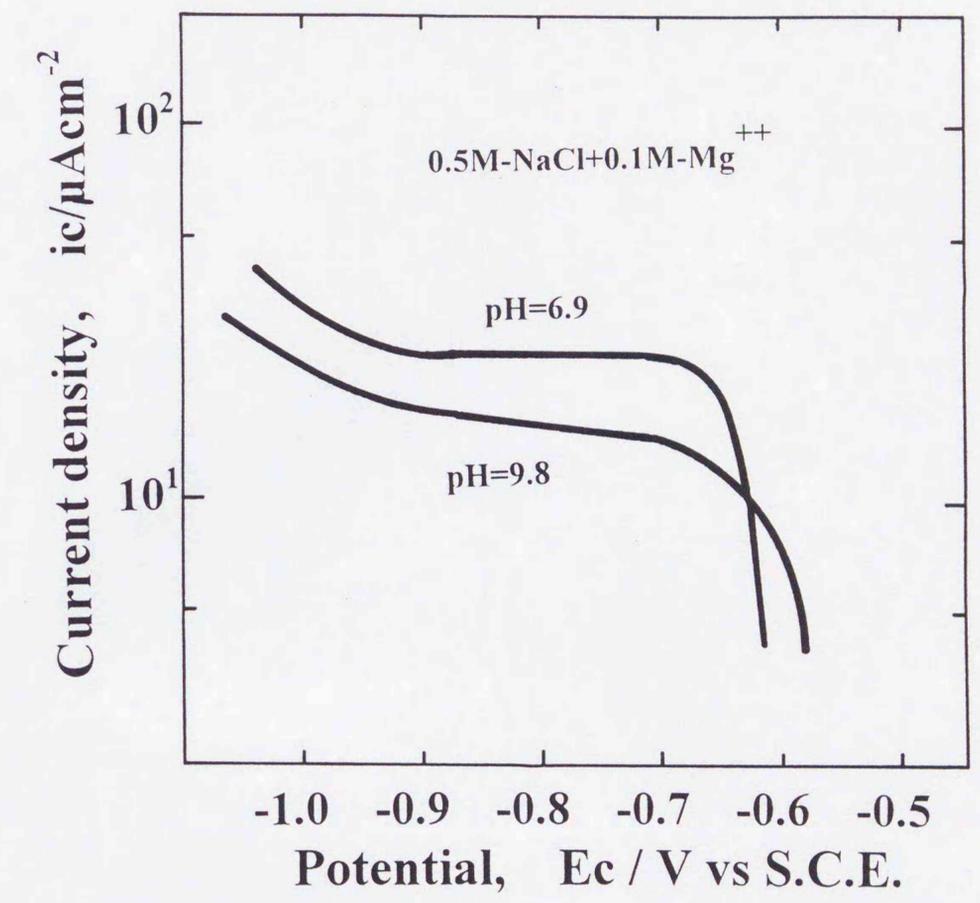
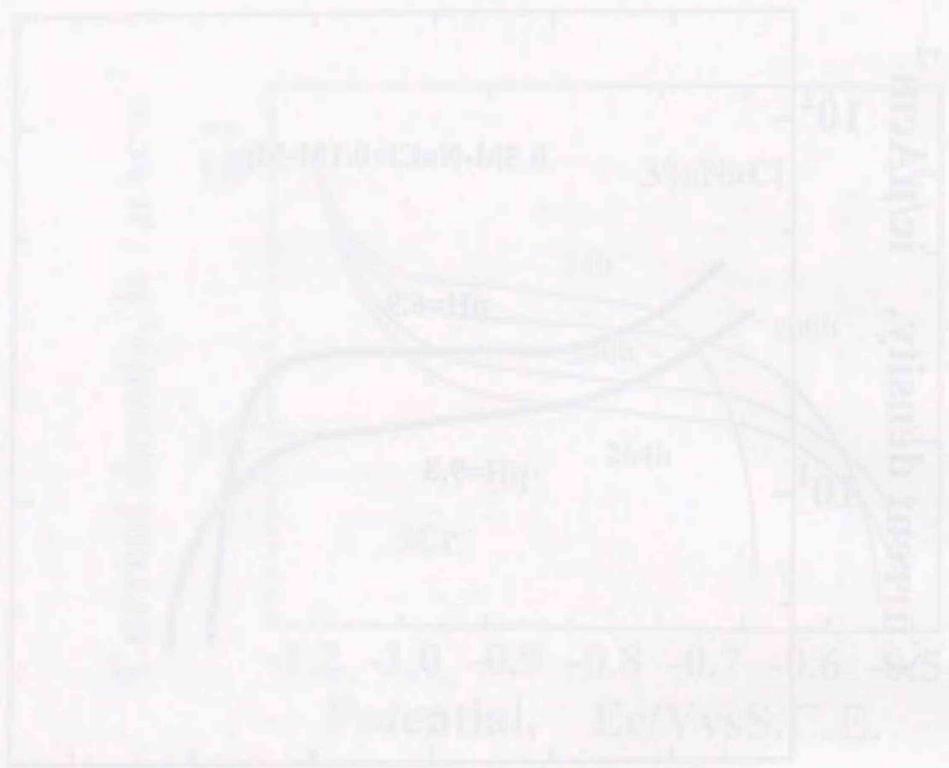


図2-26 Mg⁺⁺を添加した後、pHを調整した0.5M-NaCl水溶液中において測定した3%Cr鋼のカソード分極曲線



Potential, E, V vs S.C.E.

Figure 3. Polarization curves for various materials in a 0.1 M NaCl solution at a scan rate of 10 mV/min. The curves show the relationship between potential (E, V vs S.C.E.) and current density (A/cm²). The materials represented are Al, Cu, Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Pb, Sn, Ag, Au, Pt, Ir, Rh, Os, Ru, and Pd.

3. 塩化物環境におけるステンレス鋼薄板の発錆特性¹⁾

3. 1. 研究の目的

1980年代の前半、すべての建築部材にステンレス鋼薄板を使用したビルディングがロンドン・シティ地区に出現し話題をさらった。最近、我が国においてもステンレス鋼薄板は、屋根および壁などの建材用途に広く用いられており、建材にステンレス鋼を利用する面においては、むしろ最も進んでいる状況にある。例えば、幕張メッセの屋根(高Crフェライト系ステンレス鋼)、関西空港の屋根(塗装ステンレス鋼)、さらに福岡ドームの屋根(遮音構造ステンレス鋼)など大型公共建築物に対するステンレス鋼の適用は、その先鞭を付けて来たと言えよう。美観維持および発錆防止の立場から、塗装ステンレス鋼板に対する需要は大きい。しかし、塗膜損傷を懸念する必要のないステンレス鋼薄板へのニーズおよび期待は、施工性およびハンドリング性の点から少なくない。

建材としてステンレス鋼を適用するとき、問題となる腐食は発錆である。ステンレス鋼の発錆現象は、多くの微小な食孔のコロニーと見なすことができる。ステンレス鋼に生じる食孔の発生および成長のメカニズム、さらに耐食性評価方法については、これまで数多くの研究が発表されている²⁾。しかし、それら研究の多くは、塩化物を含む水溶液環境においてステンレス鋼に生じる孔食を論じている。ステンレス鋼建材の発錆性を論ずるにあたり、孔食の進行速度および材料の寿命評価は重要な要素に違いないが、最も留意されるべき点は、使用者の美的感覚に基づくステンレス鋼の耐発錆性評価である。

ステンレス鋼に発錆を引き起こす代表的腐食環境は、臨海性大気環境である。臨海性大気環境の特徴は、塩化物(海塩粒子)および乾湿繰り返し作用である。乾湿繰り返し作用は、乾燥サイクルおよび湿潤サイクルの交番に基づく。従来、濡れ時間など湿潤サイクルに着目した研究例は少なくないが、ステンレス鋼の不働態皮膜破壊に乾燥サイクルが与える影響については殆ど研究例がない。

ステンレス鋼薄板は、表面性状の水準を保持するために複雑かつ長大なプロセスを経て製造され、その表面特性は厚板および鋼管などと異なる点も多い。本章ではステンレス鋼薄板の製造技術に基づく表面特性に着目し、発錆原因および耐発錆性評価技術を検討する。

3. 2. 耐食性と表面仕上げ

3. 2. 1. 実験方法

1) 供試材

実験に用いたステンレス鋼薄板の化学成分を表3-1に示す。ステンレス鋼に適用される表面仕上げの種類は、表3-2にその一部を示したように多岐に亘る。用いたサンプルは、酸洗・冷延仕上げである2Bを基本とし、これに湿式研磨を施

すことにより所定の表面に仕上げた。曝露試験に用いたサンプルの表面仕上げは、同様に市販の2B仕上げを出発表面とした。すなわち、鏡面仕上げ材は、2B仕上げ材に#800の研磨を施して作製した。ヘアライン(HL)仕上げ材は、2B材の圧延方向に沿い#180の研磨筋目を揃えるように仕上げた。これら試験片は、浴温50~60°Cに保持した10%NaOH溶液によりアルカリ脱脂を施した後、実験に供した。曝露試験に用いたサンプルサイズおよび形状は70×150mmの矩形である。

2) 実験方法

表面粗さとステンレス鋼耐食性との関係は、孔食試験(サンプルを35°Cに保持された6%FeCl₃ + (1/20)N-HCl試験液に1時間浸漬し、腐食重量減少を測定)、および隙間腐食試験(マルチクレビス付きサンプルを35°Cに保持された6%FeCl₃試験液に3時間浸漬し、腐食重量減少を測定)により検討した。

曝露試験サイトとしては、亜熱帯性臨海地区として宮古島(沖縄県)、本州の臨海地区として千倉海岸(千葉県)、また内陸地方としてつくば(茨城県)を選び、夫々半年から1年間の大気曝露を行なった。曝露したサンプルの発錆状況は、カラー画像処理装置(アビオニクス製 SPICCA-ACE)を用いてサンプルのエッジ部を除く発錆面積を計測し、図3-1の関係からレイティングナンバーを求めて比較検討した。孔食深さは、金属顕微鏡を用いる2焦点法(ステンレス鋼表面と食孔底部にそれぞれ焦点を合わせ、その読み取り数値の差から食孔の深さを計算する)により測定した。

3. 2. 2. 実験結果

1) 表面粗さと耐食性

図3-2は中心線平均粗さ R_a を横軸とし、孔食試験および隙間腐食試験により求めたサンプルの腐食度をプロットしたものである。 R_a が1 μ m以下であれば、孔食試験および隙間腐食試験により求めたサンプルの腐食速度は、ほぼ一定である。図3-3はISOに定める十点平均粗さ R_z 、また図3-4は最大粗さ R_{max} をそれぞれ横軸とし、サンプルの腐食速度を縦軸にプロットしたものである。孔食試験および隙間腐食試験によるサンプルの腐食速度は、 R_z が10 μ m以下になるとほぼ一定となる。同様に R_{max} が10 μ m以下になると、サンプルの腐食速度は、ほぼ一定値を示す。また表面粗さ(R_a)が1 μ mより大きいとき、ステンレス鋼の腐食速度は表面粗さに比例する。1 μ mの表面粗さは、熱延後に酸洗仕上げを施したNo.1仕上げ材の表面粗さにほぼ相当する。

2) 表面仕上げと発錆性

図3-5は、つくば地区に1年間曝露したステンレス鋼サンプルをカラー画像処

理することにより得られた発錆面積率をレイティングナンバーに換算表示したものである。曝露サンプルのレイティングナンバーは、いずれも8以上の高い数値を示す。レイティングナンバー=8であるサンプルの発錆面積率は、図3-1から0.5%以下である。すなわち、目視で認めうるほどの腐食変化はサンプルに生じていない。実際のところ、レイティングナンバー=8のサンプルは、やや灰色を帯びたしみが散見されるのみである。図3-6および図3-7は、同様に処理した千倉海岸および宮古島にそれぞれ1年間曝露したステンレス鋼のレイティングナンバーである。千倉海岸に曝露したSUS430およびSUS304鋼の一部の表面仕上げ材は、レイティングナンバー=8以下の値を示している。宮古島に曝露したサンプルは、千倉海岸に曝露したサンプルと比較するとレイティングナンバーの低下が著しい。写真3-1および写真3-2は、宮古島に1年間曝露した430-HLと304-2Bサンプルの発錆状況を示す。発錆に最も大きく影響する環境因子は、飛来塩分量である。例えば、宮古島の飛来塩分量は、本州海岸の2倍強である。ちなみに、ISO方式による銚子港の年平均飛来塩分量は、約0.210mddであり、宮古島の年平均飛来塩分量は、0.476mdd(mdd=mg/dm²·day)である。従って、曝露サイトの違いによるサンプルの発錆程度の差は、環境の飛来塩分量の大小によってもたらされると考えて良い。

図3-8は、SUS304のHL仕上げサンプルに生じた孔食深さの最頻値(確率密度関数の最大値)を求め、曝露サイト別にプロットしたものである。最大孔食深さを示すのは、宮古島に曝露したサンプルである。図3-9は、鋼種および表面仕上げの異なるサンプルの孔食深さ最頻値を示す。孔食深さの測定結果は、鋼種の影響も無視できないが、表面仕上げの影響が大きい。HL仕上げサンプルの孔食試験結果が他の表面仕上げを施したサンプルより大きい理由としては、前節で示したように表面粗さの影響が考えられる。しかし、表面がほぼ平滑である2BやBAまた鏡面仕上げサンプルに認められる耐発錆性の差は、表面粗さのみでは説明されえない。

図3-10は宮古島に曝露したSUS304-2Bサンプルに生じた孔食深さの最大値を2重指数分布(Gumbelプロット)により整理した結果である³⁾。図のL1は、1個のサンプルにおける最大侵食量の推定分布直線($y=(x-\lambda)/\alpha$)を示し、またL2は、サンプル全体に対する最大侵食量の推定分布直線($y=(x-x_{max})/\alpha$)を表す。指定信頼率PLを0.9とするとき、サンプル全体の最大侵食量の指定信頼率点値XLは、40である。従って、宮古島に曝露したSUS304-2Bサンプルに生じる可能性のある最大孔食深さは、本解析条件の下では、ほぼ40 μ mであることが分かる。

以下の章では多数の食孔が発生するにもかかわらず、その多くの食孔が成長を止める理由について検討する。

3.3. 酸洗条件とステンレス鋼の発錆性

3.3.1. 実験方法

1) サンプル

試験に用いたのは、表面を機械研磨した後、冷間圧延を施し、30×20mmサイズに切出したサンプルである。サンプルは、多量のスケールを付着させるため、脱脂を施した後、1000、1100℃および1200℃の大気雰囲気において熱処理を施した。熱処理時間は120秒および600秒である。スケール除去には、中性塩電解を施した。中性塩電解は、180℃に保持したpH=3の20%Na₂SO₄溶液にサンプルを浸漬し、60mA/cm²の電流密度を用いて定電流アノード電解を行なう。熱処理によりステンレス鋼に生じたスケールは、主にCr酸化物であるため、過不働態溶解現象を利用してスケールを取り除くことが可能である⁴⁾。

中性塩電解の後、150℃の(10%HNO₃+2%HF)混酸溶液にサンプルを45~1440秒浸漬することにより硝フッ酸酸洗を施した。硝フッ酸酸洗溶液中におけるステンレス鋼の電位は、フッ酸濃度にもよるが、ほぼステンレス鋼の活性溶解領域に相当する。中性塩電解または硝フッ酸酸洗を施したサンプルは、後に述べる表面解析を行なった。一部のサンプルは、前節に述べた孔食試験に供した。

2) Cr濃度低下層の検出

中性塩電解および硝フッ酸酸洗を施したサンプルは、走査電子顕微鏡(SEM)により表面状況を観察した。スケールおよび母材の元素濃度プロファイルは、Arスパッタリングを併用し、オージェ電子分光(AES)およびX線マイクロアナリシス(EPMA)により測定した。EPMAを用いてスケールおよび鋼の界面を分析するとき、図3-11に示したスケールとその直下の鋼素地とが共に分析視野に入るように斜めに研磨を施したサンプルを使用した。中性塩電解および硝フッ酸酸洗を行った後の溶液は、ICP発光分光分析法を用いて電解および酸洗により溶解した金属濃度を分析した。

3) 耐候性促進試験

臨海大気環境をシミュレートするために、複合サイクル腐食試験(CCT)を用いてステンレス鋼の発錆過程を検討した。CCTは、乾湿繰り返し作用を伴う臨海大気環境をコンピュータ制御により模擬するため、塩水噴霧(SST)、乾燥過程および湿潤過程の3プロセスを時間および条件を変えて自由に組み合わせ、また繰り返すことが可能である。試験に用いた乾湿繰り返し試験条件は、表3-3にまとめて掲げた。

乾燥および湿潤過程におけるステンレス鋼の発錆機構を明らかにするため、乾燥および湿潤過程におけるそれぞれの雰囲気湿度が、ステンレス鋼の発錆特

性に与える影響を検討した。乾燥および湿潤過程を検討するために用いた試験条件は、それぞれ図3-12および図3-13に示した。

3.3.2. 実験結果

1) スケールへのCrの濃化

図3-14は、表面加工層の影響を取り除くに十分な研磨を施したサンプル(母材)および硝フッ酸酸洗を経たサンプルの孔食試験結果である。硝フッ酸酸洗を施したサンプルの腐食速度は、母材の約3倍である。写真3-3は、硝フッ酸酸洗処理を施したサンプルのSEM写真である。粒界に沿った深い侵食が認められる。

図3-15は、熱処理の温度および時間を変えて作製したSUS304サンプルを用いて孔食試験を行い、硝フッ酸酸洗処理時間と孔食試験による腐食速度との関係を比較したものである。孔食試験によるサンプルの腐食速度は、熱処理の温度および時間により変化する。しかし、酸洗処理時間と腐食速度との関係は、いずれも類似したパターンを示す。すなわち、孔食試験による腐食速度は、短い酸洗処理時間に対し増加傾向を示す。その後、サンプルの腐食速度は、酸洗処理時間の増加につれて横這い、もしくはやや減少傾向を示す。ここで、酸洗処理時間のゼロは、中性塩電解処理を終えた直後のステンレス鋼表面に対応する。

図3-16は、中性塩電解および硝フッ酸酸洗処理により溶出した金属イオン濃度をICP発光分光分析法により測定し、溶出量をステンレス鋼表面からの深さに換算した結果である。中性塩電解処理においては、CrおよびSiが多量に試験液に溶解する。他方、硝フッ酸酸洗処理においては、Feが溶解の主体である。図3-17は、試験液に溶解した金属イオンを全金属イオン濃度に対する比率で表したものである。中性塩電解により処理液中に溶解する成分は、熱処理温度に依存する。すなわち、熱処理温度が高い程、Crの溶解量は大きい傾向を示す。この分析結果は、熱処理により生成するスケールの主体はCr酸化物であること、およびCr酸化物の厚みは熱処理温度が高い程大きいことを示唆する。併せて、Feの溶解が少ないことから、中性塩電解プロセスにおいては、スケールの溶解のみが進行していることが分かる。Crに加えて、SiやMnもスケールに濃縮する傾向を示す。一方、硝フッ酸酸洗処理液に溶存している金属イオンの構成比は、熱処理条件によらずほぼ同一の値を示し、このプロセスにおいては、Cr濃度低下層を含め母材の溶解が進行していることが分かる。

2) スケールおよび鋼界面におけるCr濃度低下層の検出

図3-18は、熱処理を施したサンプルを用い、AESにより表面から深さ方向に対する鋼成分元素濃度プロファイルの測定例である。用いたサンプルは、熱処理温度を下げることでスケールの厚みを比較的薄く制御した。酸素濃度プロ

フィールがスケールの厚みに対応しているとすれば、スケールへのCrの濃縮傾向は、明らかである。また、スケールおよび鋼の界面近傍の鋼中には、母材の平均濃度に比較し、ややCr濃度の低下している層が存在する。図3-19は、図3-18において用いたサンプルよりも高温において熱処理を施し、より厚いスケールを生じさせたサンプルを用い、EPMAにより同様の測定を行った結果を示す。得られた濃度プロファイルは、AESの測定結果に類似しており、スケールに近接する鋼に認められるCr濃度低下層は、一層顕著である。Cr濃度低下層はスケールに近接した部分において著しく、その幅は数 μm に及ぶ。

3) 粒界におけるCr濃度低下層の形成

スケール生成に基づくCr濃度低下層の形成に関しては、多くの研究結果が報告されている⁵⁾。図3-20および図3-21は、それらをまとめたものである。スケールが生成すると、Cr濃度低下層がスケール近傍の鋼中に形成される。鋼の溶解速度を経時的に比較すると、最初に溶解する部分は、Cr濃度低下層に対応するため、溶解速度は大きい。しかし、溶解が進行すると、母材のCr濃度回復に伴ない、その腐食速度は低下する。

写真3-4は、酸洗処理を施した後のSUS304サンプルに対するSEM観察の結果である。硝酸酸洗処理の進行と共に、粒界部における侵食程度は増大する。図3-22は、EPMAにより測定したスケールおよび鋼の界面部分における元素分布を示す。Crがスケールに濃化する一方、母材粒界においては、Cr濃度の低下が生じている。図3-23は、母材のCrが熱処理によりスケールに移動した後、粒界にCr濃度低下層が生じる様子をEPMAを用いて観察した結果である。硝酸酸洗処理による粒界侵食の進行と孔食試験による腐食量との関係は、図3-21および図3-24に模式化して示した。ステンレス鋼薄板は、中性塩電解および硝酸酸洗プロセスにおいて、Cr酸化物主体であるスケールが溶解除去された後、クロム濃度が低下している粒界に沿って侵食を受ける。

既に述べたが、ステンレス鋼の発錆は、多数の食孔がコロニー状に発生する現象である。ステンレス鋼の発錆程度は、曝露試験結果が示すように表面仕上げの程度に依存し、生じた食孔は一定の深さ以上に成長しない。この理由としては、熱処理により鋼中のCrがスケールに拡散し、母材粒界に沿ってCr濃度低下層を生じたことが挙げられる。すなわち、所定時間の硝酸酸洗処理を受けたステンレス鋼薄板に生成する不動態皮膜の構造は、母材の平均Cr濃度より低いCr濃度に対応する。従って、その耐食性は、母材の平均Cr濃度に対応する不動態皮膜より小さいと考えられる。このため、塩化物環境においては、容易に不動態皮膜の破壊を生じるため、多数の食孔が発生し易い。このようにして生じた食孔のコロニーが発錆である。一方、既に示したように、Cr濃度低下層

の幅は有限である。従って、Cr濃度低下層の幅を超えて成長した食孔の低部においては、母材のCr濃度回復に伴ない再不動態化現象が生じ、その成長は抑制される。ステンレス鋼の曝露試験において、鏡面仕上げ材の発錆率が低い理由は、研磨により表面のCr濃度低下層が除かれことに基づくと推定される。

4) CCTを用いた耐候性促進試験条件の検討

写真3-5は、72時間および120時間の塩水噴霧試験を行った後、SUS304-2Bの表面状況を観察したものである。SUS304-2Bサンプルに発錆は認められない。すなわち、ステンレス鋼の発錆に対し、長時間の塩水噴霧処理は有効とは言えない。写真3-6は、図3-13に示した乾燥サイクルの雰囲気湿度を変えたサイクル試験を6日間行った後に観察されたステンレス鋼の表面状況を示す。ステンレス鋼の発錆程度は、乾燥過程の雰囲気湿度により変化する。

図3-25から図3-27は、写真3-6に示したサンプルの発錆面積率を画像処理により測定した結果である。乾燥過程の雰囲気湿度を40%RHにすると、ステンレス鋼の発錆面積率は最大値を示す。これまでに述べたステンレス鋼の発錆面積は、「赤錆」のみを対象としていた。しかし、ステンレス鋼の美感に対しては、しみ状に見える軽度の発錆も重要である。図3-28は、「灰色のしみ」を計測対象に取り込み測定した発錆面積率の経時変化である。図中のMax.は、「赤錆+しみ」の合計面積を表し、Min.は、「赤錆」のみの面積を示す。乾燥過程の雰囲気湿度が40%RHのとき、「赤錆+しみ」の面積は最大となる。

表3-4は、乾燥条件を一定とし湿潤条件を変えて測定したサンプルの発錆面積率である。湿潤条件はステンレス鋼の発錆にとって必要条件である。しかし、ステンレス鋼の発錆に対し、長時間の湿潤は、むしろ効果が小さい。

乾燥条件がステンレス鋼の発錆作用に最も大きく影響する理由は何であろうか。図3-29は、濃度を変えた食塩水中において、SUS304-2Bサンプルを用いて測定した腐食電位の経時変化である。SUS304-2Bの腐食電位は、食塩濃度にかかわらず時間の経過と共にほぼ一定値に収束する。図3-30は、食塩濃度を変化させた溶液中において測定したSUS304-2Bの孔食電位である。孔食電位は、食塩濃度の増加につれて、ほぼ直線的に低下する傾向を示す。食塩水の濃度が 4mol/l より大きくなると、サンプルの孔食電位は、ほぼ一定値に収束する。ステンレス鋼の発錆は、塩分の作用する乾湿繰り返し環境において生じる。すなわち、乾燥過程においては、水分蒸発に伴ない塩分濃度が上昇するので、ステンレス鋼の孔食電位は低下する。乾燥過程におけるステンレス鋼の電位は、塩分濃縮により孔食電位を容易に越え、表面に多数の食孔がコロニー状に発生する。これら食孔のコロニーがステンレス鋼の発錆である。発生した食孔の成長は、Cr濃度低下層深さの影響を受ける。食孔が成長すると、その先端は母材のCr濃度が

回復した層に達する。その結果、食孔先端においては、再不働態化反応が進行し、低いCr濃度に対応した不働態被膜を破壊して生じた食孔は、その成長を停止する。一度成長が止まると、再び孔食が発生するためには、食孔先端部に塩分および水分の輸送が必要である。しかし、食孔の先端は、ステンレス鋼表面に比較して、腐食因子の輸送に困難の伴なうことは明らかである。

3.4 まとめ

- 1) ステンレス鋼薄板の表面仕上げは、耐発錆性に影響を与える。表面粗さが $1\mu\text{m}$ より大きいとき、ステンレス鋼の孔食試験による耐食性は、表面粗さに比例する。
- 2) ステンレス鋼薄板は、その製造過程において表面近傍にCr濃度低下層を生じる。Cr濃度の低下は、主として粒界に沿って進行する。
- 3) ステンレス鋼の発錆は、塩分の作用する乾湿繰り返し環境において生じる。乾燥過程における塩分濃度の上昇は、ステンレス鋼の孔食電位を低下させるので、多数の食孔がコロニー状に発生する。このコロニー状の孔食発生がステンレス鋼の発錆現象である。
- 4) 乾湿繰り返し環境を用いるステンレス鋼の耐候性促進試験は、その乾燥サイクルにおける雰囲気湿度を調整することにより、実環境に近い発錆状態を再現しうる。

3.5 参考文献

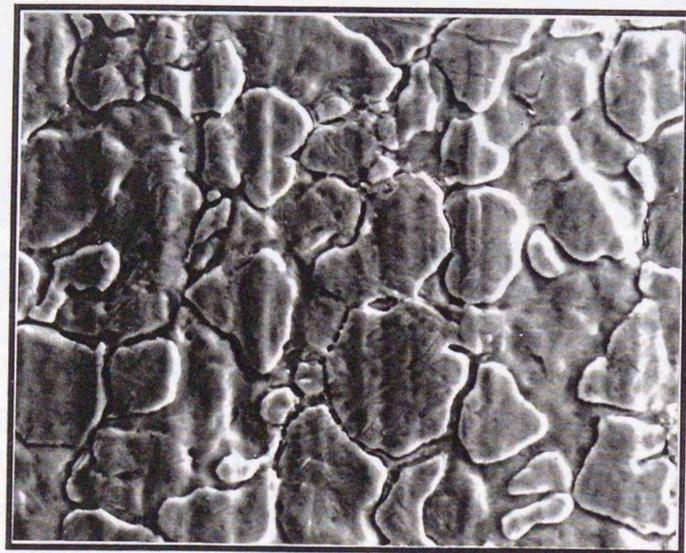
- 1) 清水義明、猪原康人、山之内直次、西村俊弥：材料と環境、投稿中
- 2) 佐藤義和：「耐食ステンレス鋼の進歩」、第151・152回-西山記念技術講座 p.165~(1993)
- 3) 増子昇：防食技術、21 347(1972)
- 4) 上田全紀：「ステンレス鋼板の製造技術の最近の進歩」、第151・152回-西山記念技術講座 p.27~(1993)
- 5) 大串徹太郎：「SUS304鋼の耐食性に及ぼす表面Cr濃度の影響」、材料と環境、42 653(1993)



写真 3-1 宮古島に1年間暴露した SUS430-HL の外観



写真 3-2 宮古島に1年間暴露した SUS304-2B の外観

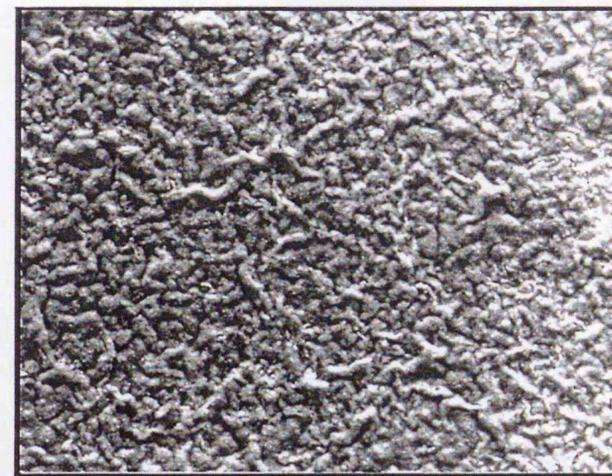


10 μ m

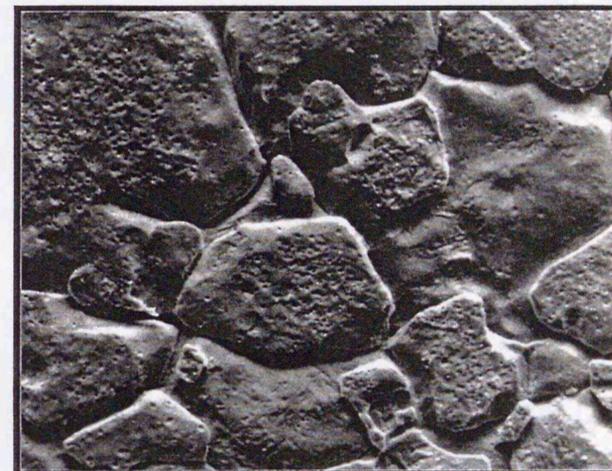
写真 3-3 硝フッ酸酸洗処理後に観察した SUS304 の SEM 写真

焼鈍：1100°C × 10 min

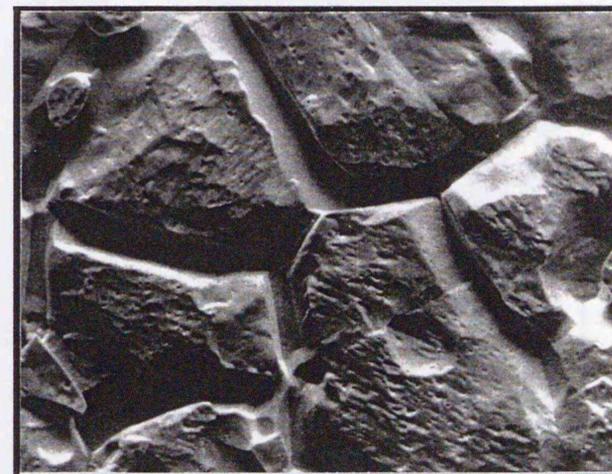
中性塩電解



硝弗酸酸洗
(45sec)



硝弗酸酸洗
(720sec)



20 μ m

写真 3-4 硝フッ酸酸洗処理後のサンプル SEM 写真(その 2)

304-2B, SST (5%NaCl, 35°C)

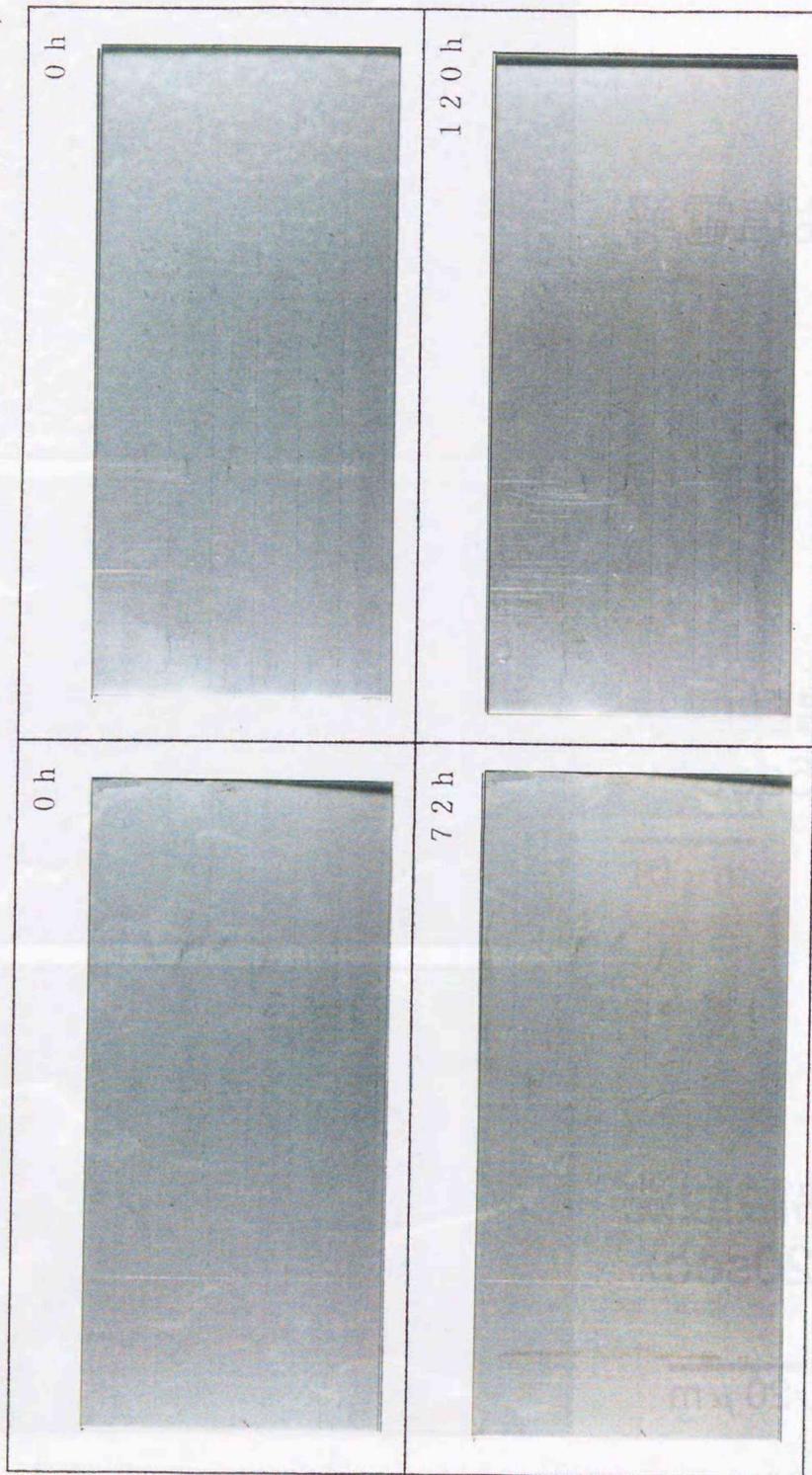


写真3-5 塩水噴霧試験(SST)後のサンプル外観

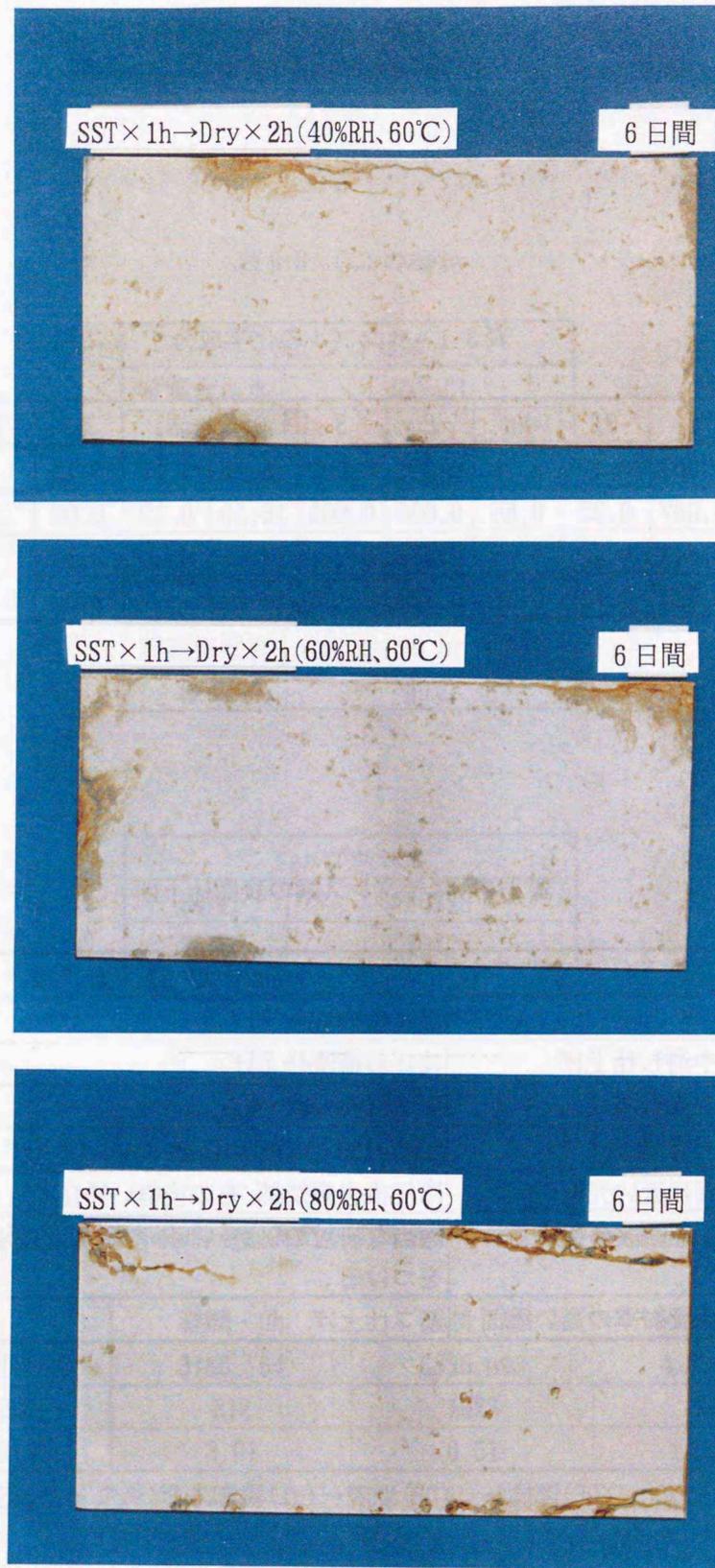


写真3-6 乾燥サイクル時の雰囲気湿度を制御して6日間の乾湿繰り返し試験を行なった後のサンプル外観

表 3-1 サンプルの化学成分

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	N
SUS304	0.063	0.47	0.78	0.028	0.007	18.25	8.17	0.12	-	0.025
SUS430	0.067	0.25	0.55	0.033	0.003	16.50	0.12	0.06	-	0.035
SUS316	0.047	0.52	0.85	0.031	0.001	17.08	12.22	2.54	-	0.027
SUS444	0.005	0.72	0.25	0.038	0.006	18.29	-	2.05	0.22	0.013

(単位:wt%)

表 3-2 ステンレス鋼の表面仕上げ

名称	状態	仕上げ方法
No.1	銀白色、光沢なし	熱延後酸洗仕上げ
No.2D	つや消し仕上げ	冷圧後酸洗仕上げ
No.2B	やや光沢有	No.2D 材に軽い冷圧
No.4	光沢有、細かい目	150~180 の研粒の研磨ベルト仕上げ
BA	鏡面に近い光沢	冷圧後光輝焼鈍、その後軽い冷圧
HL	長く連続する研磨目	適当な研粒の研磨ベルトで長く連続する研磨目をつける
No.8	最も反射率の高い鏡面	バフ仕上げ

表 3-3 CCT の概要

SST プロセス	
噴霧食塩水	5%NaCl
温度	35°C

↓

Dry プロセス	
雰囲気湿度	40 or 60 or 80%RH
温度	60°C

↓

Wet プロセス	
湿度	>80%RH
温度	30°C

表 3-4 湿潤条件を変えた CCT によるサンプルの発錆面積

	湿潤・0h	湿潤・1h	湿潤・5h
発錆面積(mm ²)	3165.764	6836.093	4276.547
発錆個数	212	1028	343
面積率(%)	3.01	6.51	4.07

乾湿サイクル:塩水噴霧(1h)→乾燥(60°C)→湿潤(30°C、80%RH)

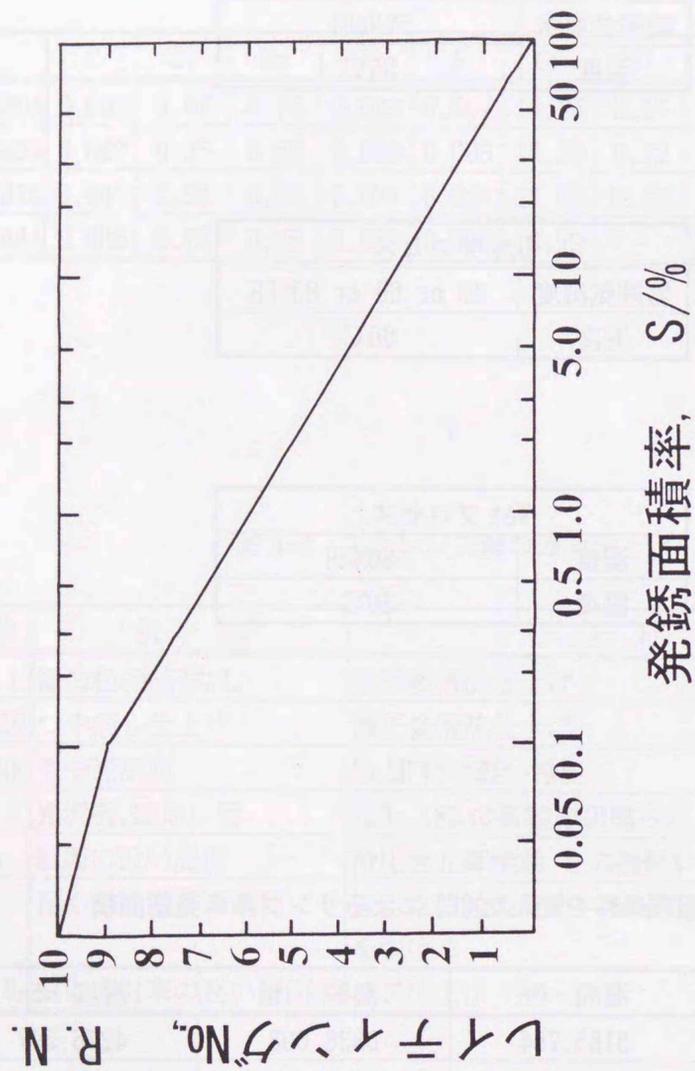


図3-1 発錆面積率とレイティング数

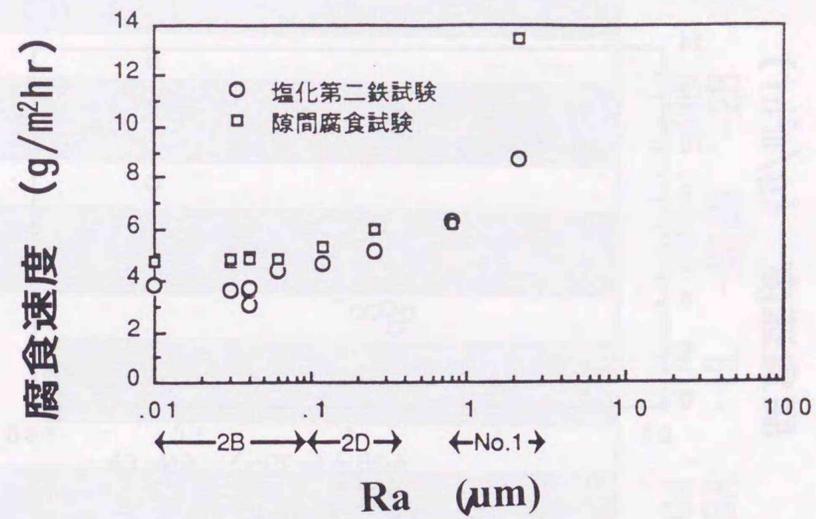


図3-2 中心平均粗さ Ra と腐食速度との関係

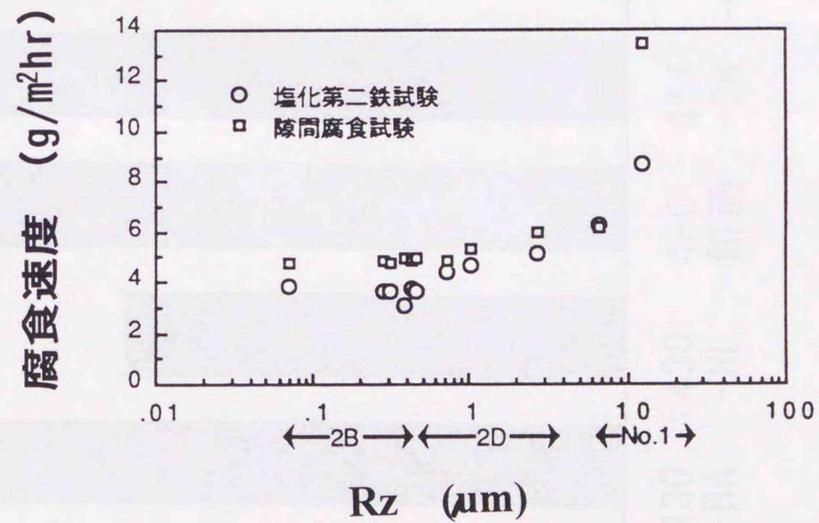


図3-3 十点平均粗さ Rz と腐食速度との関係

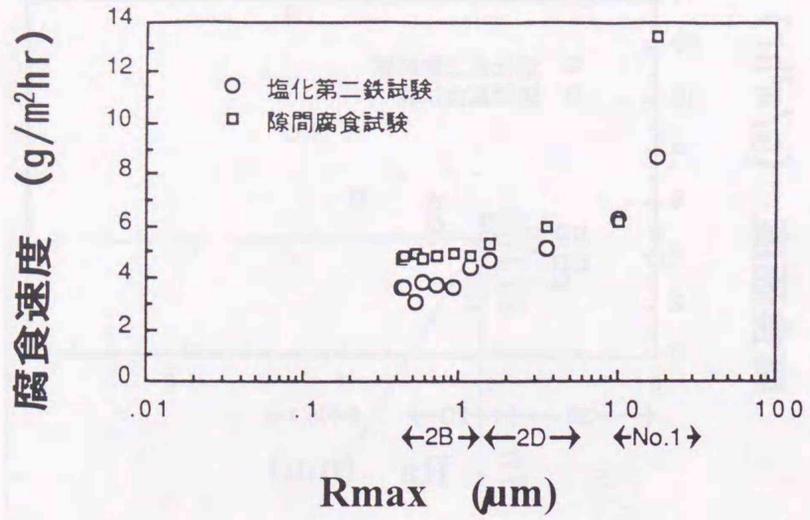


図3-4 最大粗さ Rmax と腐食速度との関係

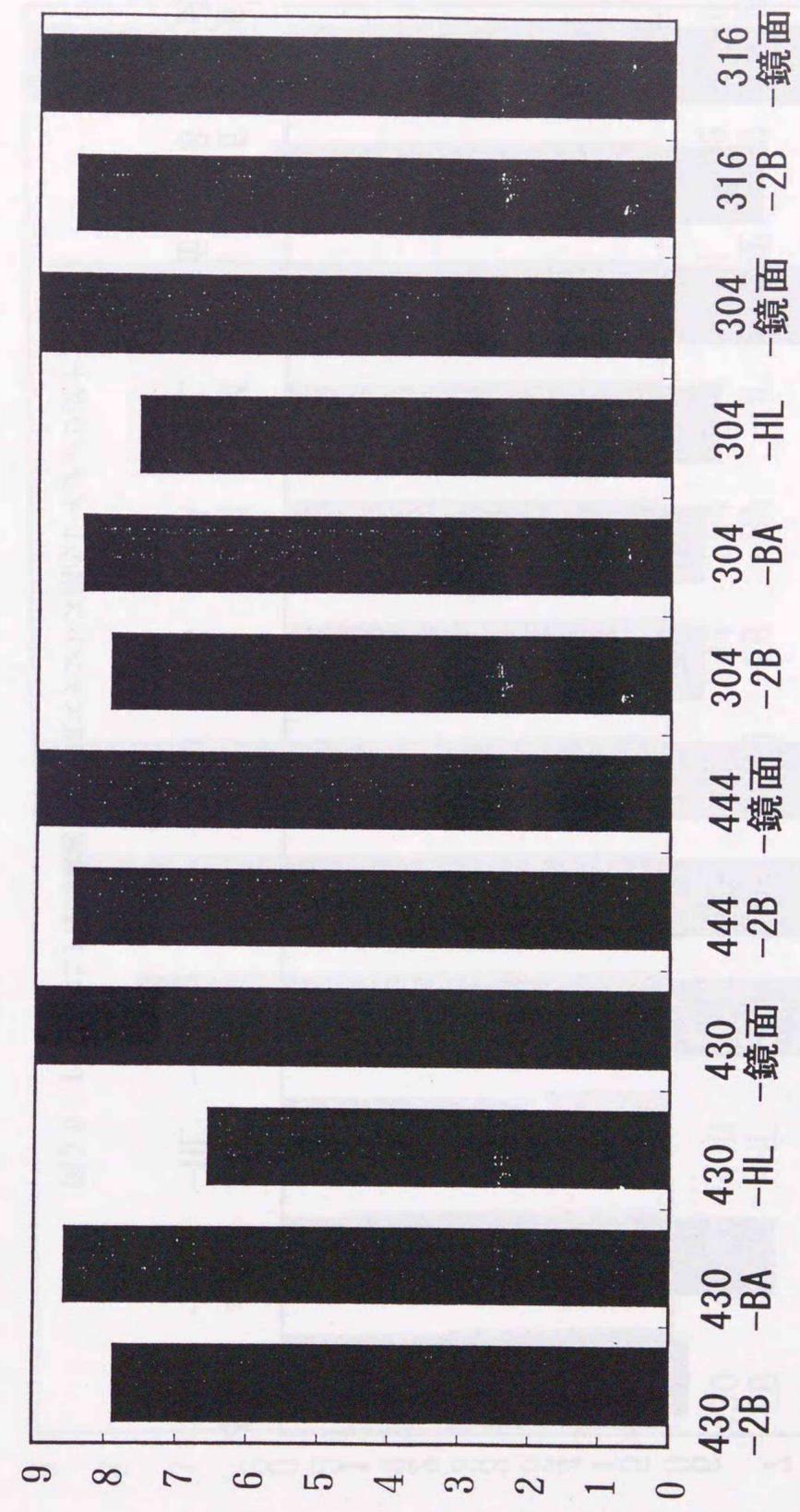


図3-5 筑波に1年間暴露した各種ステンレス鋼のレイティングナンバー

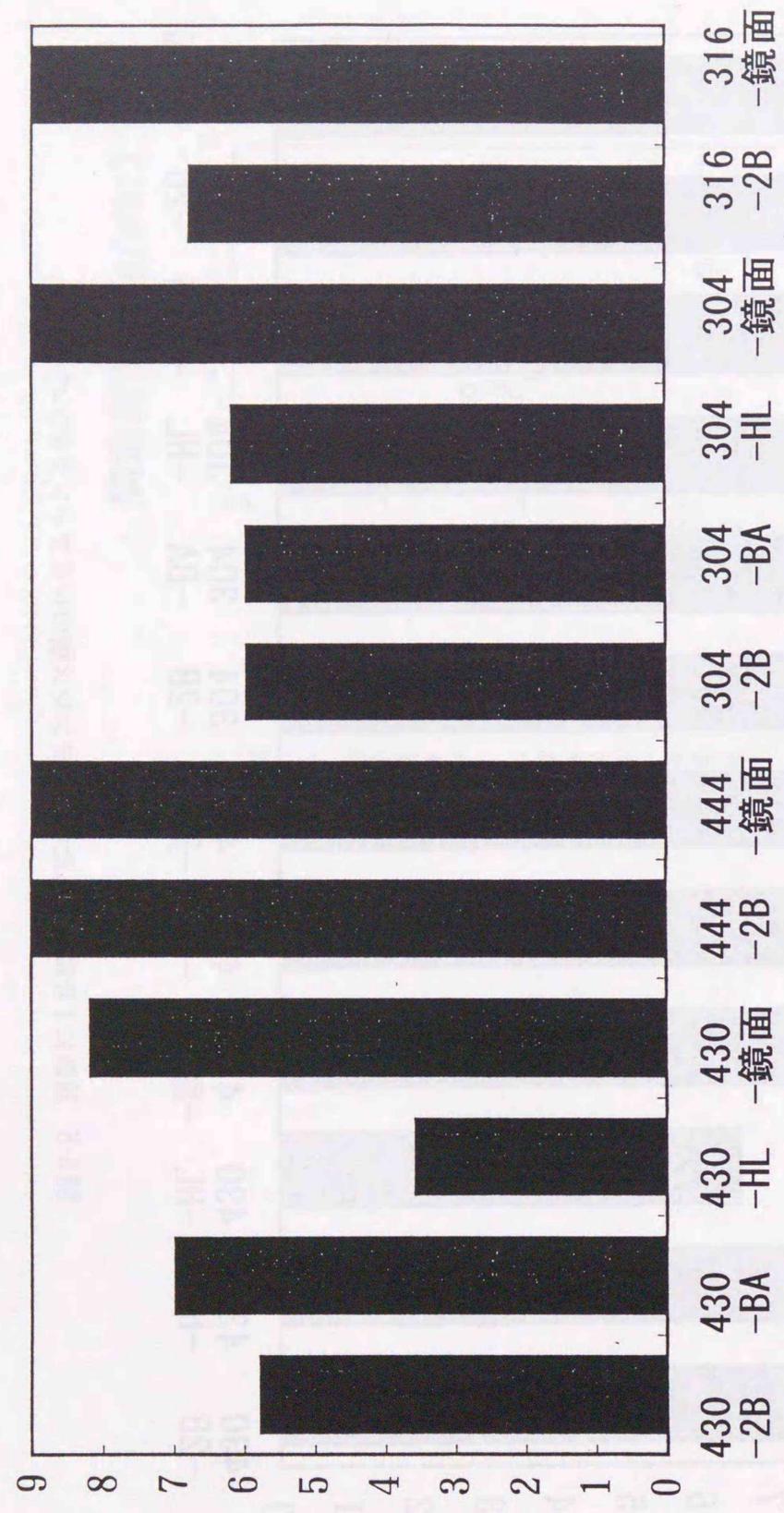


図3-6 千倉海岸に1年間暴露した各種ステンレス鋼のレイティングナンバー

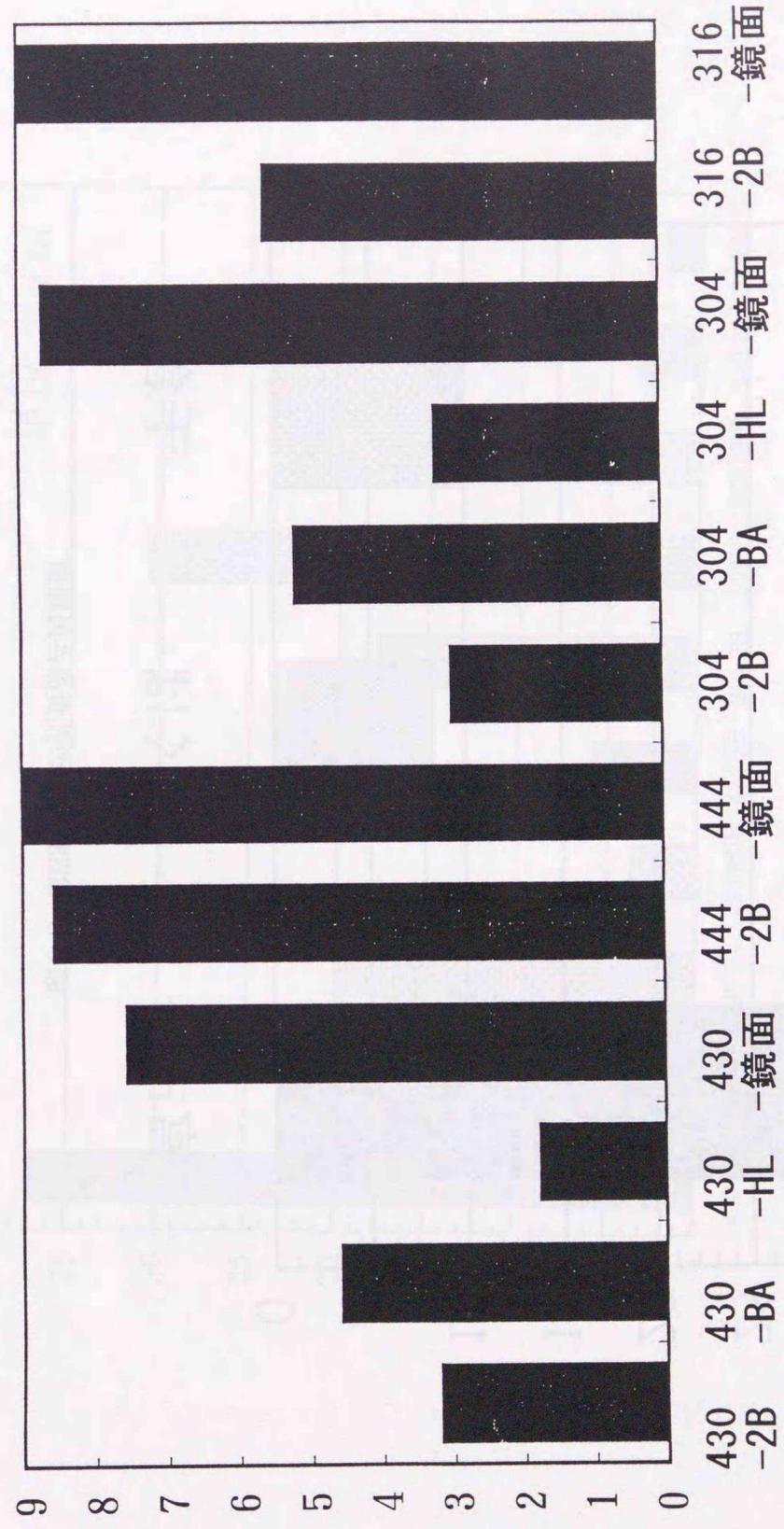


図3-7 宮古島に1年間暴露した各種ステンレス鋼のレイティングナンバー

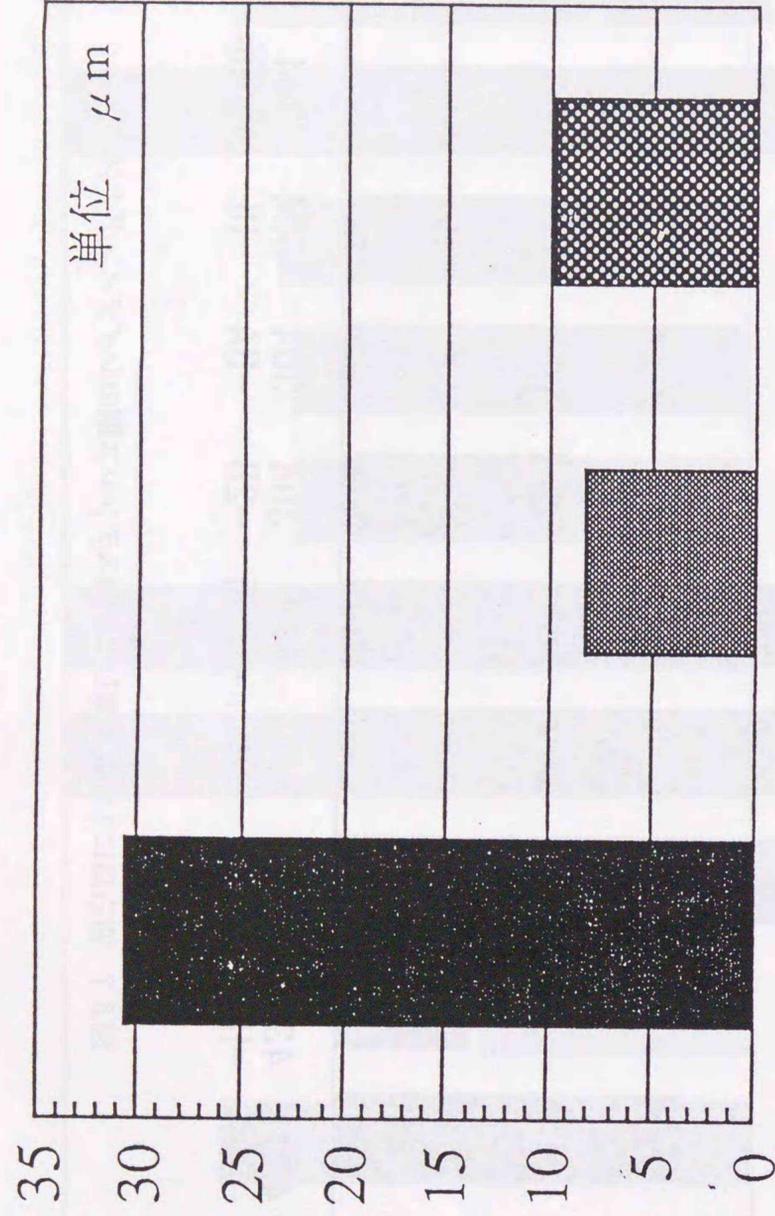


図 3-8 SUS304-HL の孔食深さ最頻値

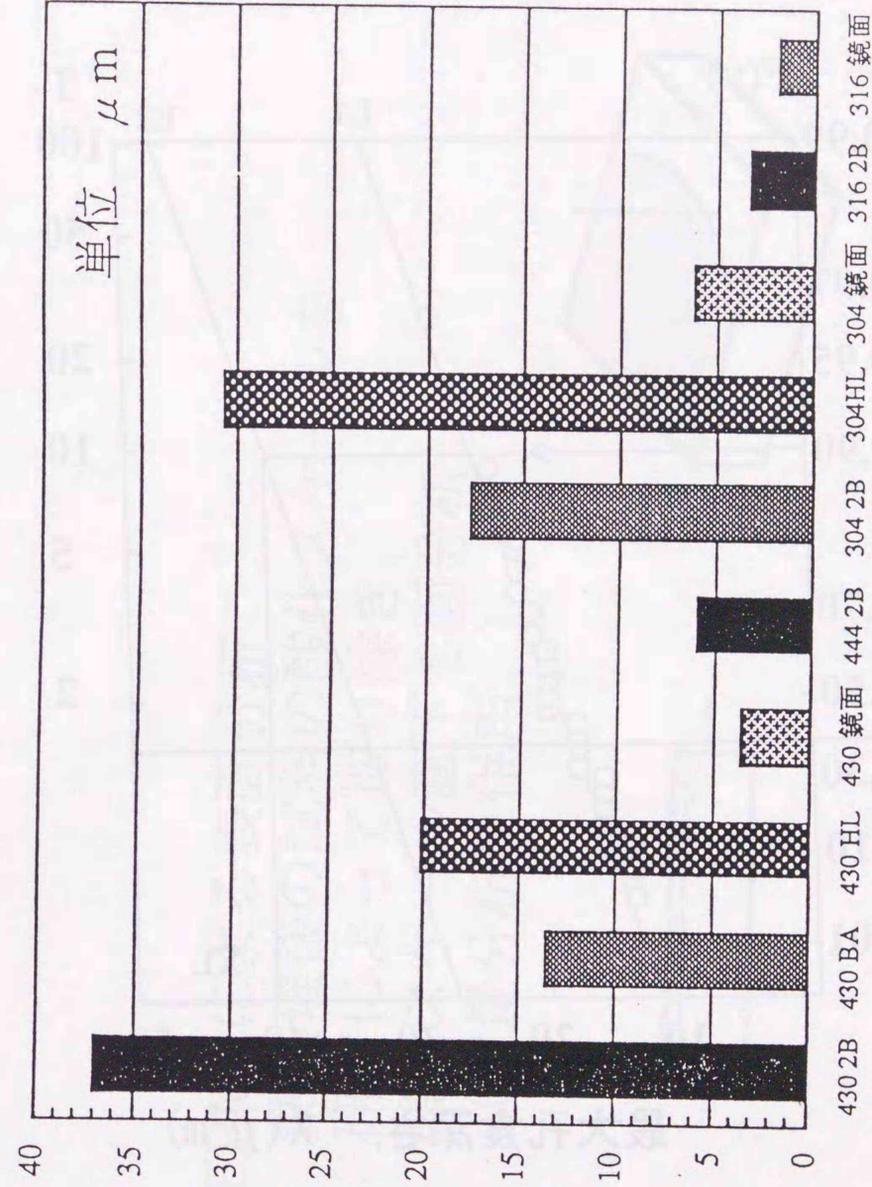


図 3-9 宮古島に 1 年間暴露した表面仕上げの異なるステンレス鋼の孔食深さ最頻値

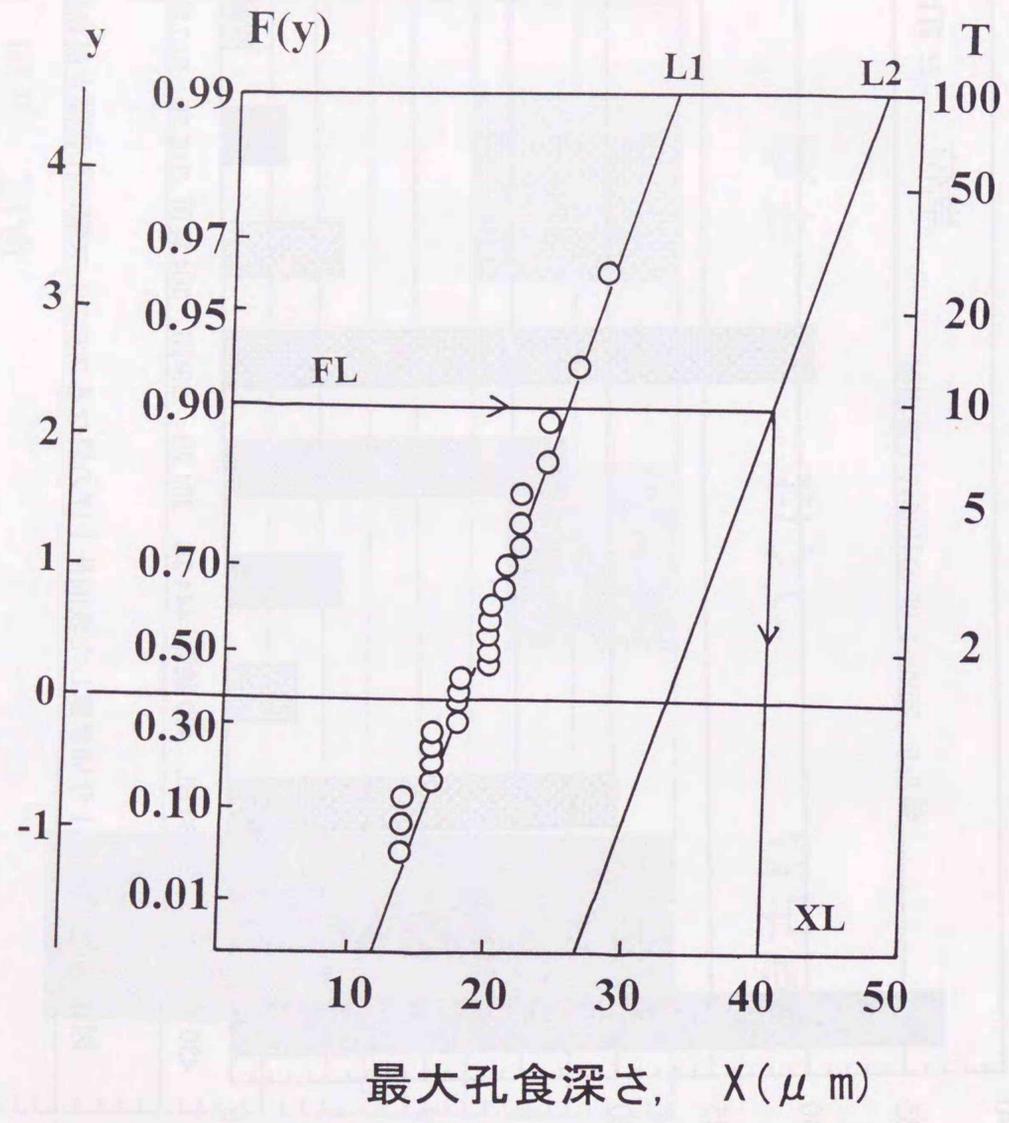


図 3-10 宮古島に暴露した SUS304-2B 材の孔食深さの Gumbel プロット

○EPMAによる表面分析
 熱処理後の試料の酸化スケールを
 研磨によって取り除き、
 酸化スケール直下を面分析。
 (定量分析を併用。)

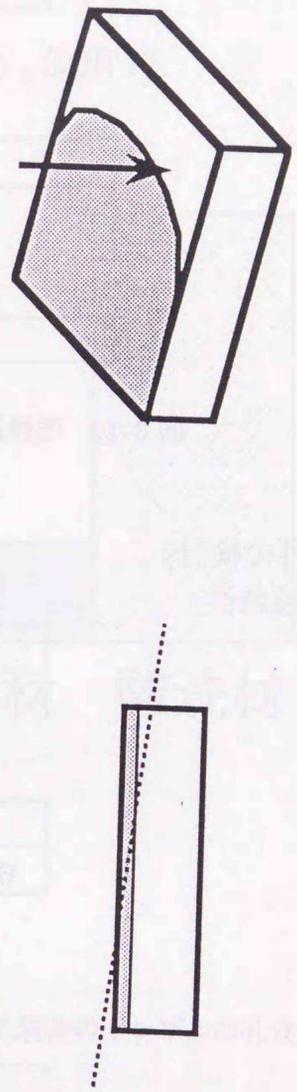


図 3-11 EPMA 分析用サンプルの形状

(乾燥過程の検討)
「試験条件」

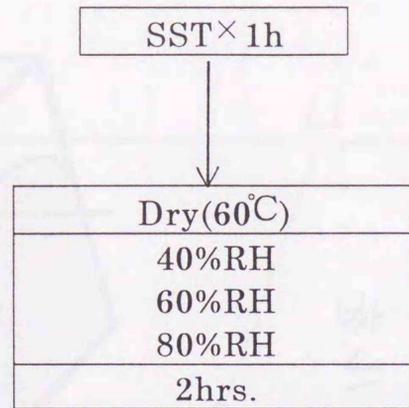


図 3-12 乾燥過程の検討に用いたプロセス

(湿潤条件の検討)
「試験条件」

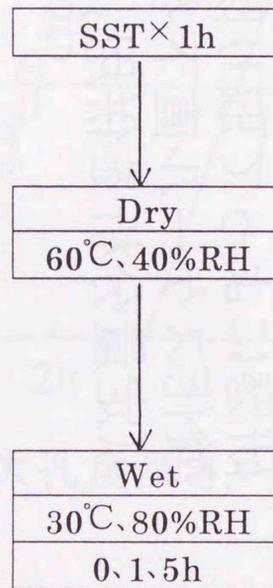


図 3-13 湿潤過程の検討に用いたプロセス

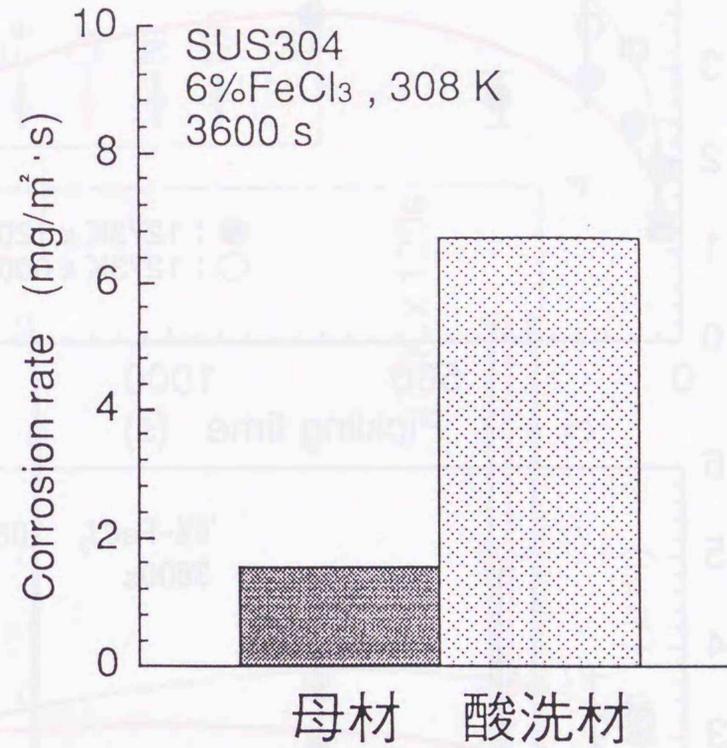


図 3-14 硝フッ酸酸洗処理後のサンプルの孔食試験結果

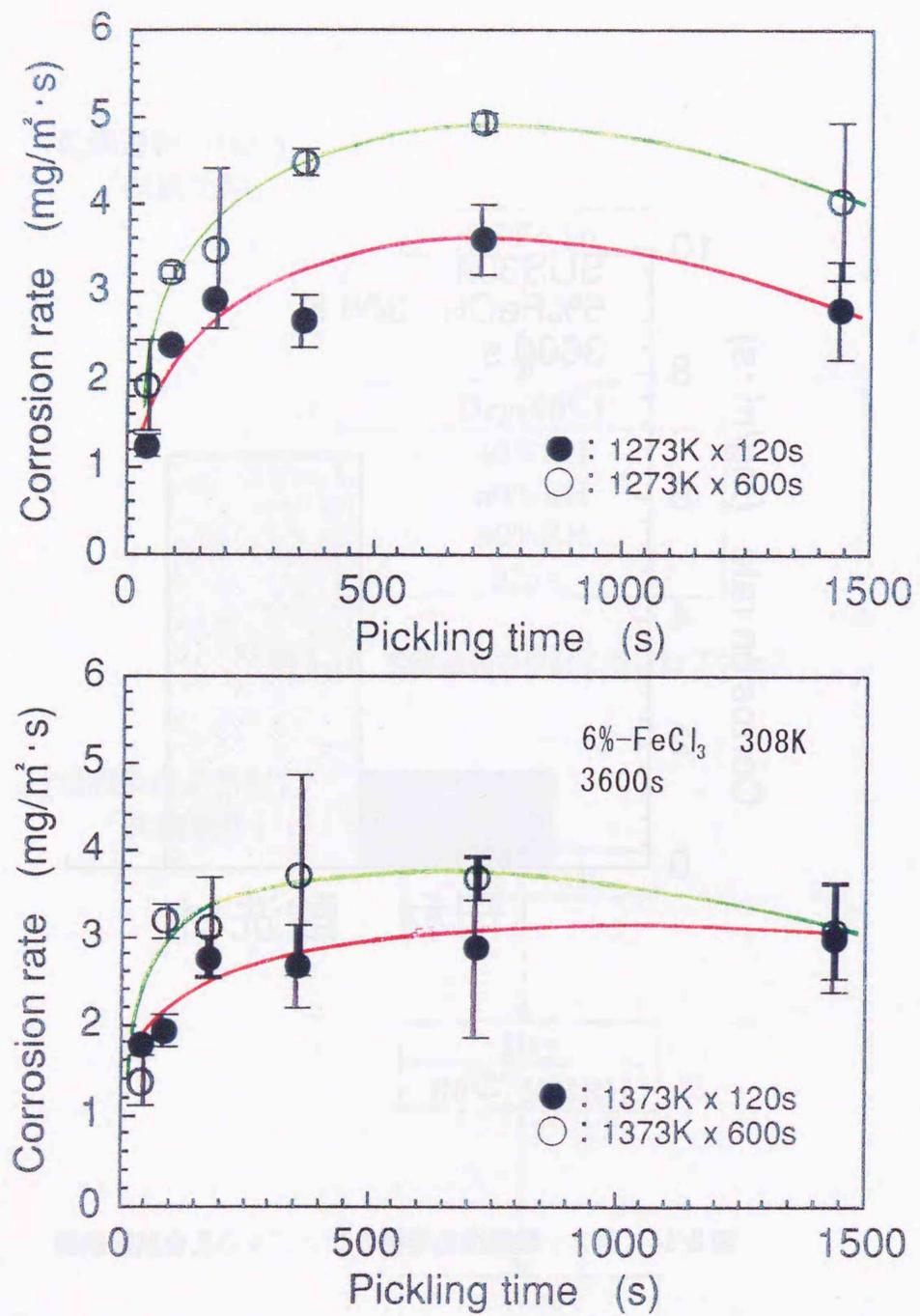


図 3-15 硝フッ酸酸洗処理時間および塩化第二鉄試験結果の関係

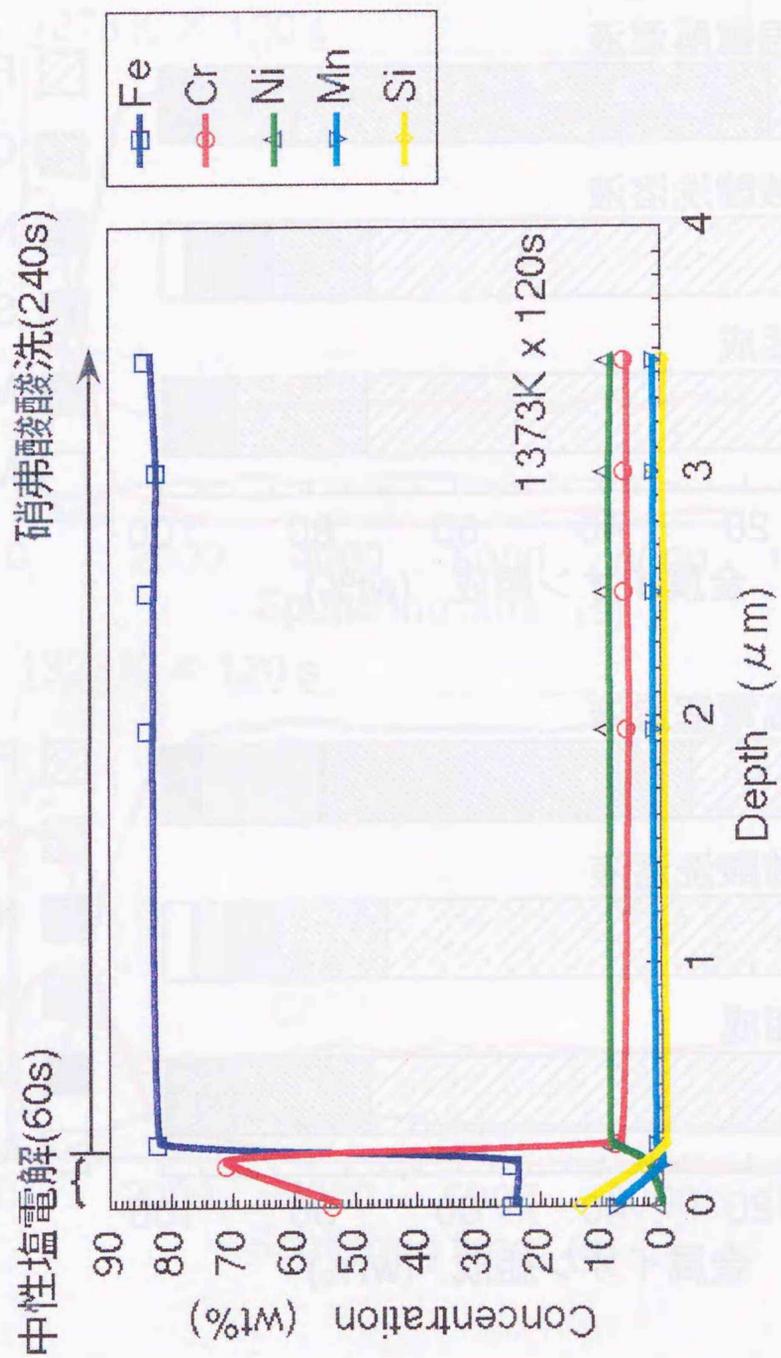


図 3-16 中性塩電解および硝フッ酸酸洗プロセスにおいて溶出した金属イオン濃度の分析結果

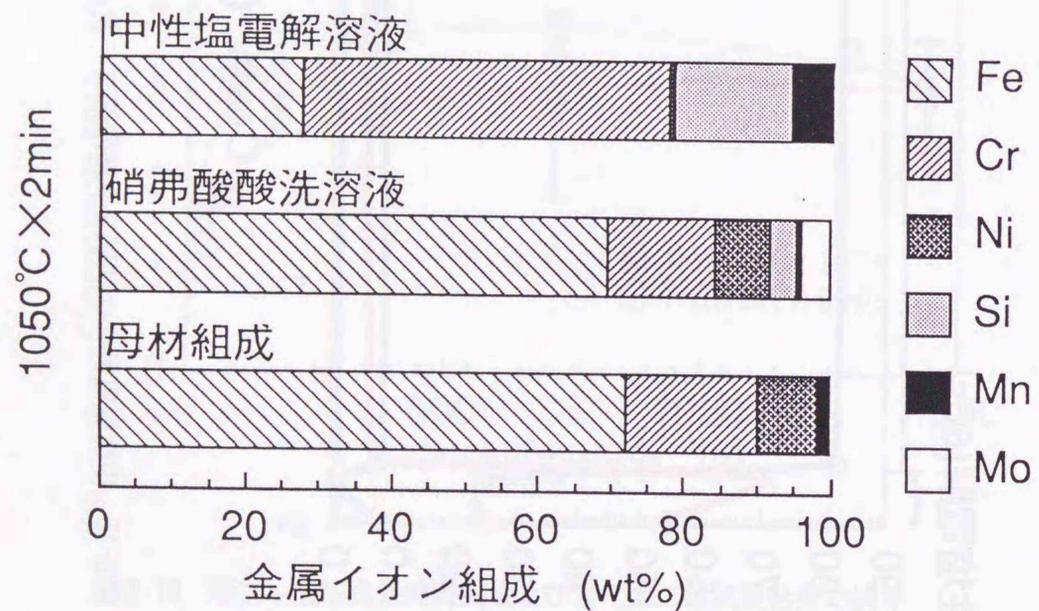
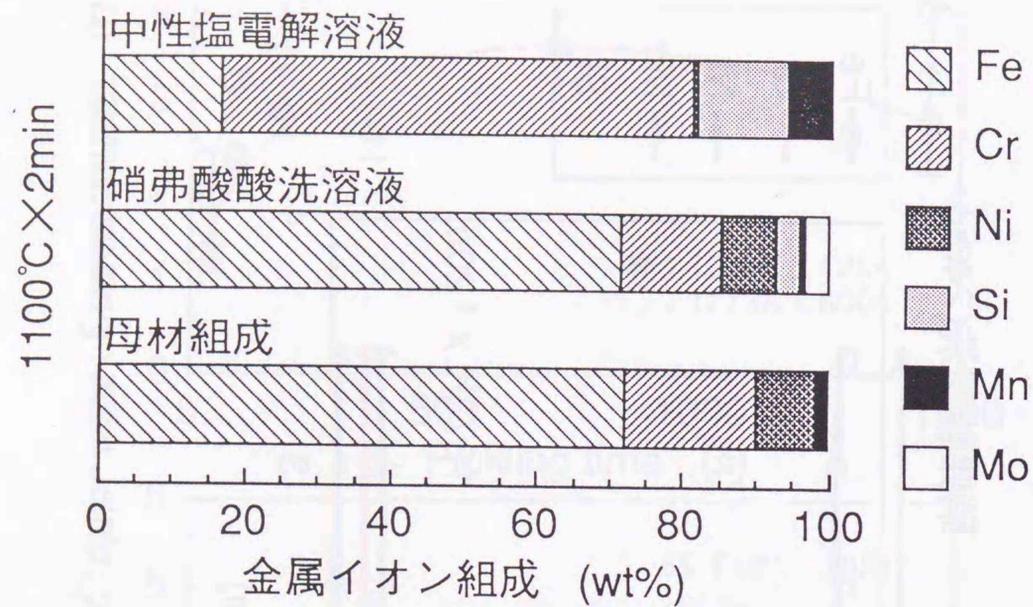


図3-17 溶解全イオン濃度に対する溶出金属イオン濃度比率

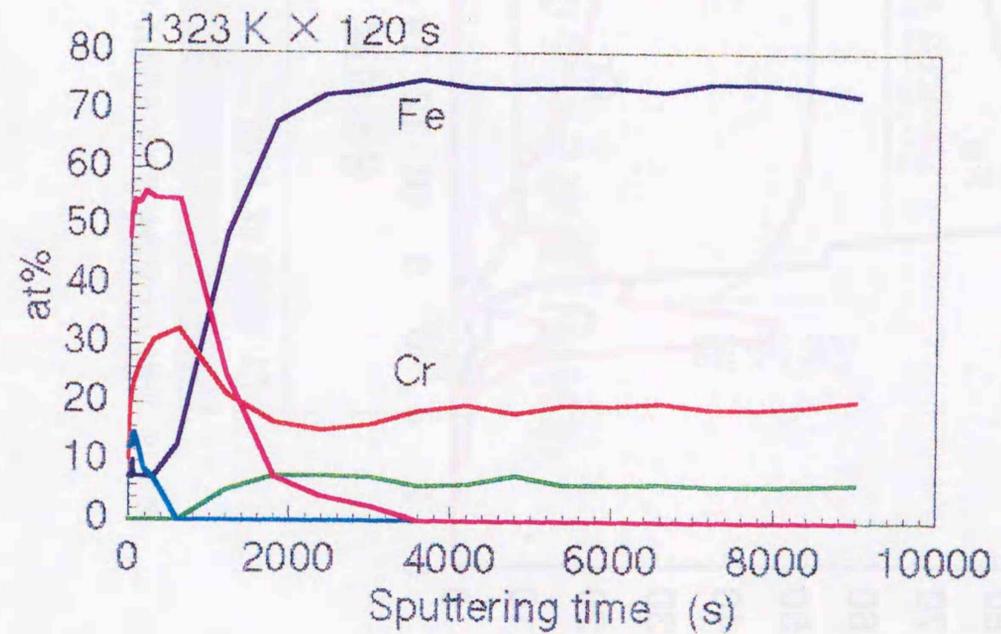
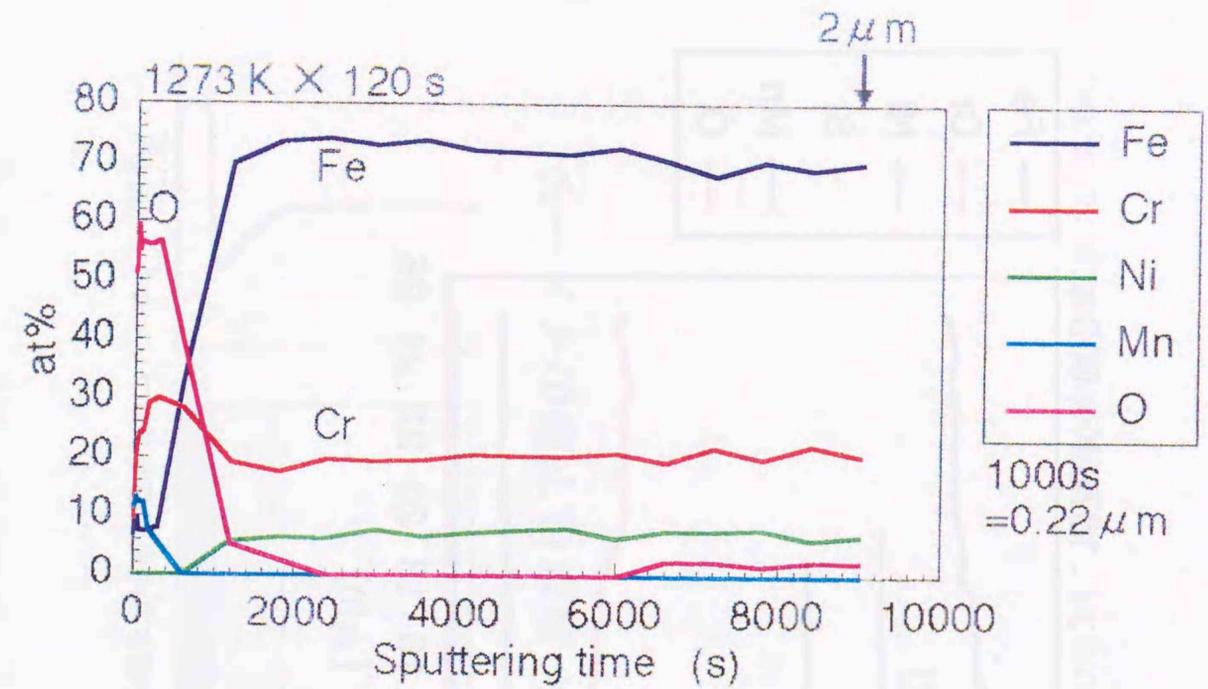


図3-18 AESによる深さ方向の元素濃度プロフィール

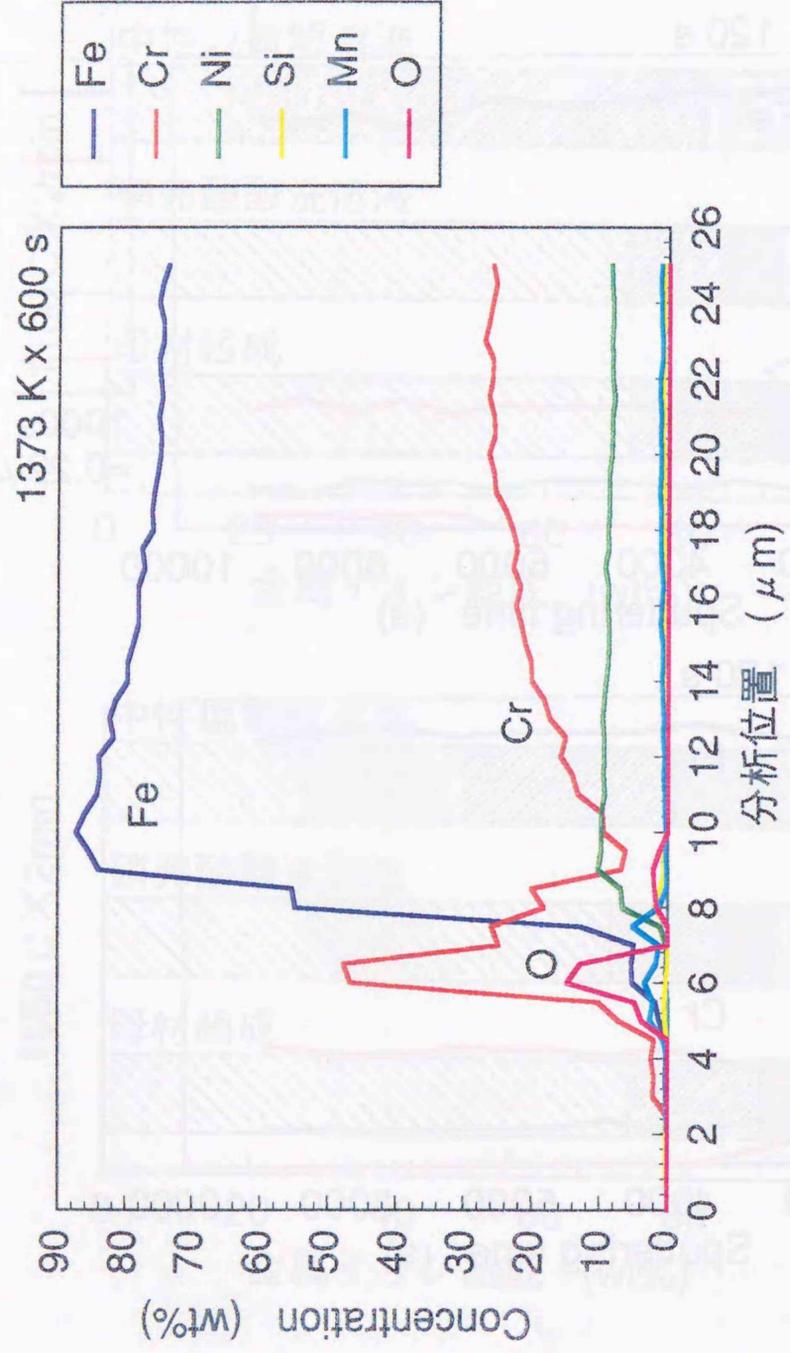


図 3-19 EPMA による熱処理後の SUS304 の深さ方向元素濃度プロファイル

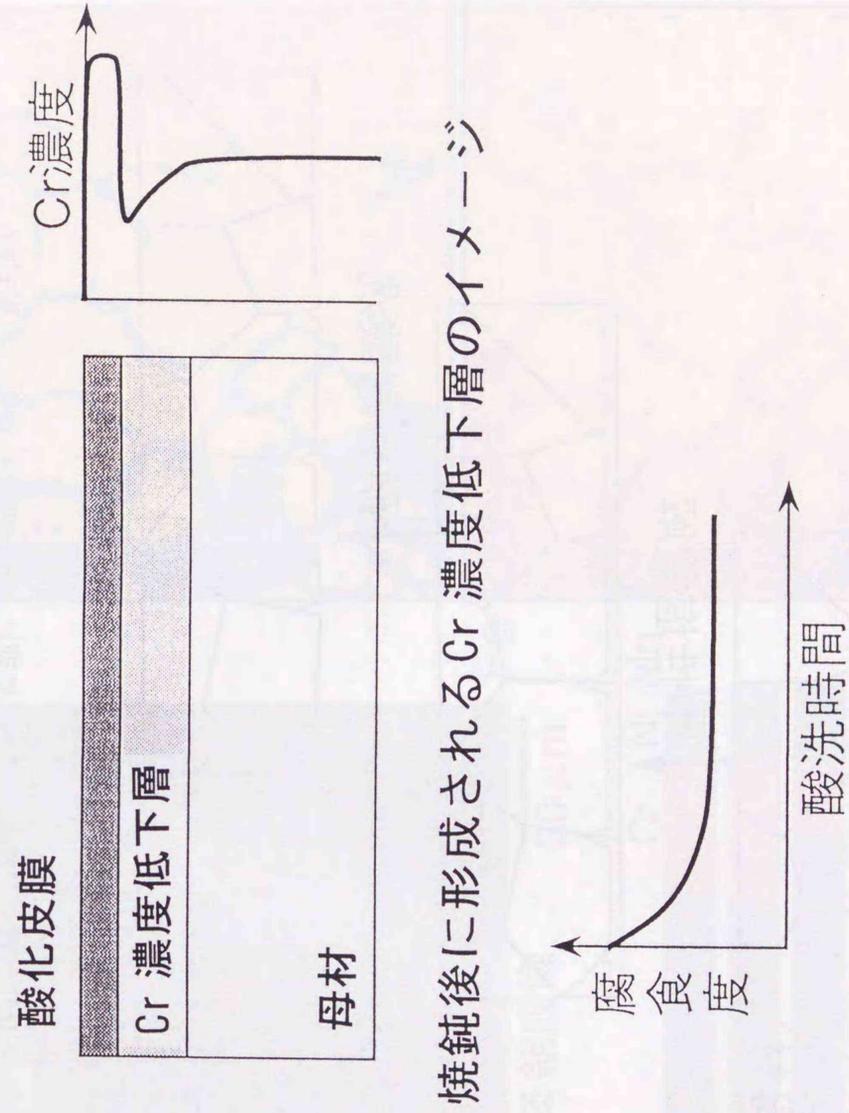


図 3-20 Cr 濃度低下層の形成イメージおよび塩化第二鉄試験結果の酸洗時間依存性(模式図)

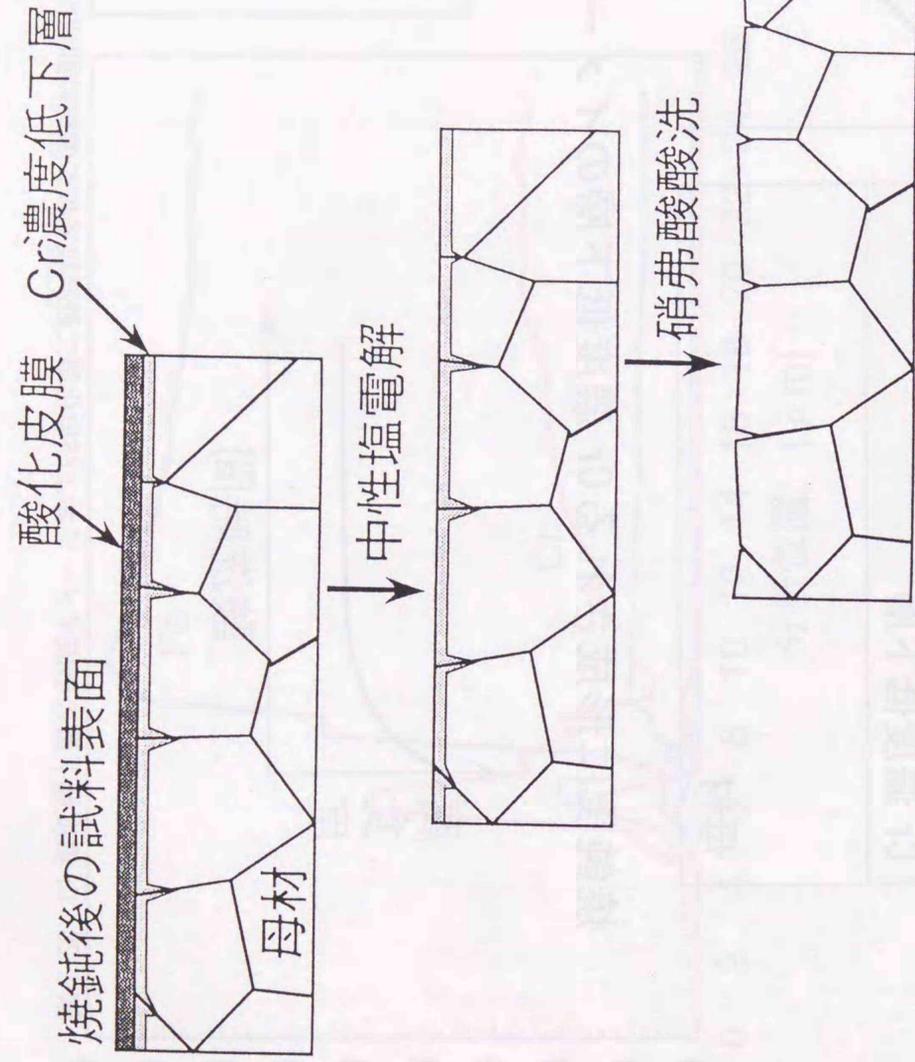


図3-21 Cr濃度低下層の形成および酸洗処理によるその除去イメージ(模式図)

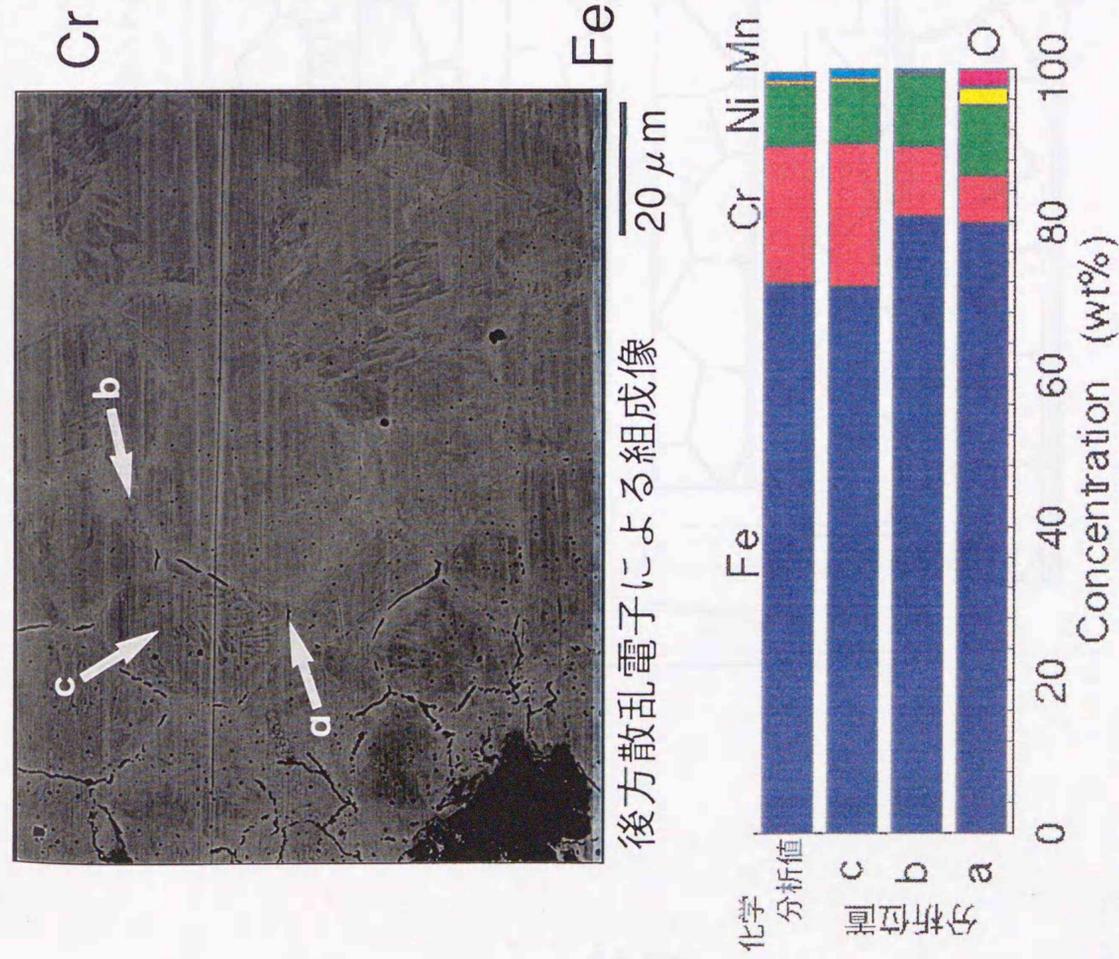


図3-22 EPMAによるスケールと母材界面の元素プロファイル

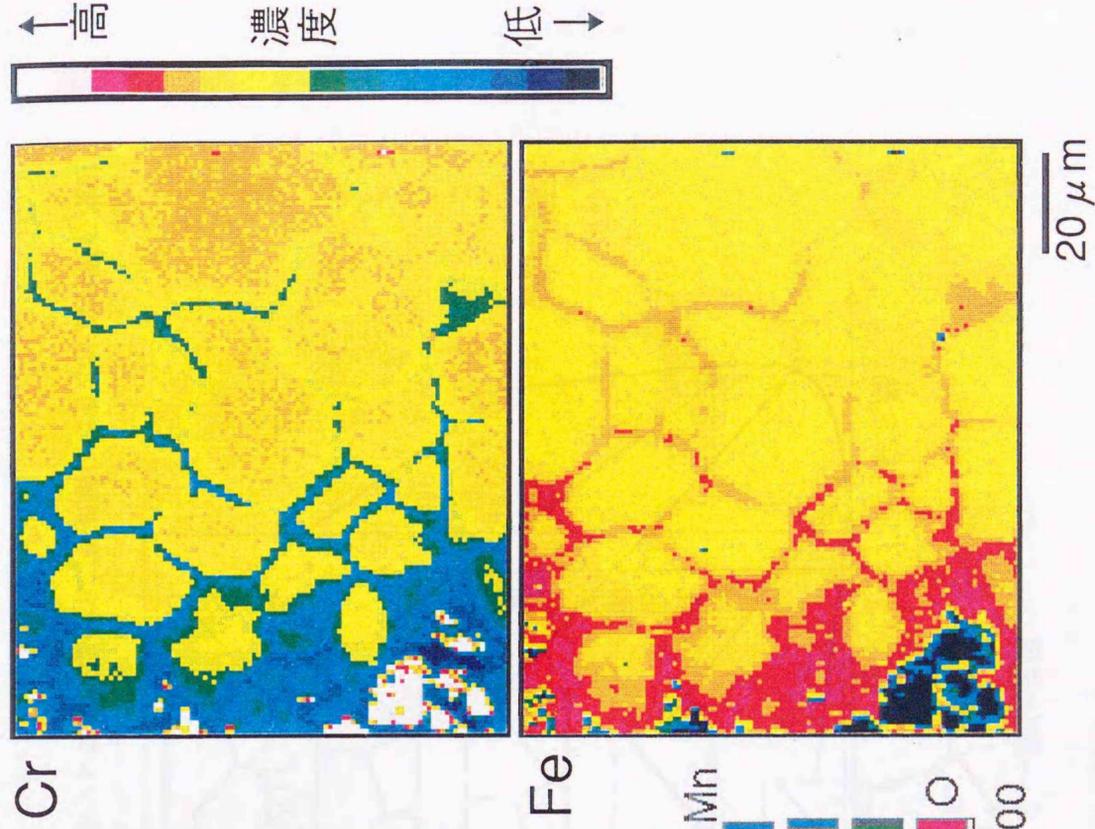


図3-23 パルク粒界に生じたCr低下層

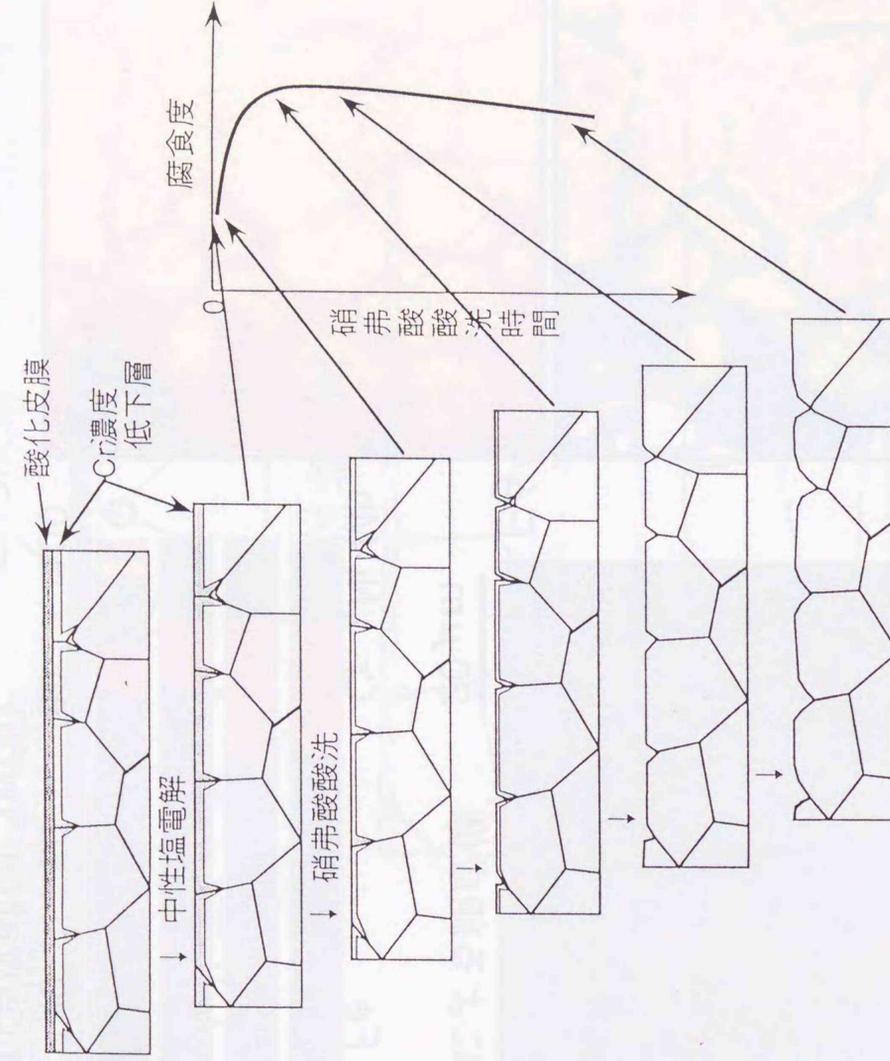


図 3-24 硝酸酸洗処理時間の異なるステンレス鋼が塩化第二鉄試験により示す腐食量の推定

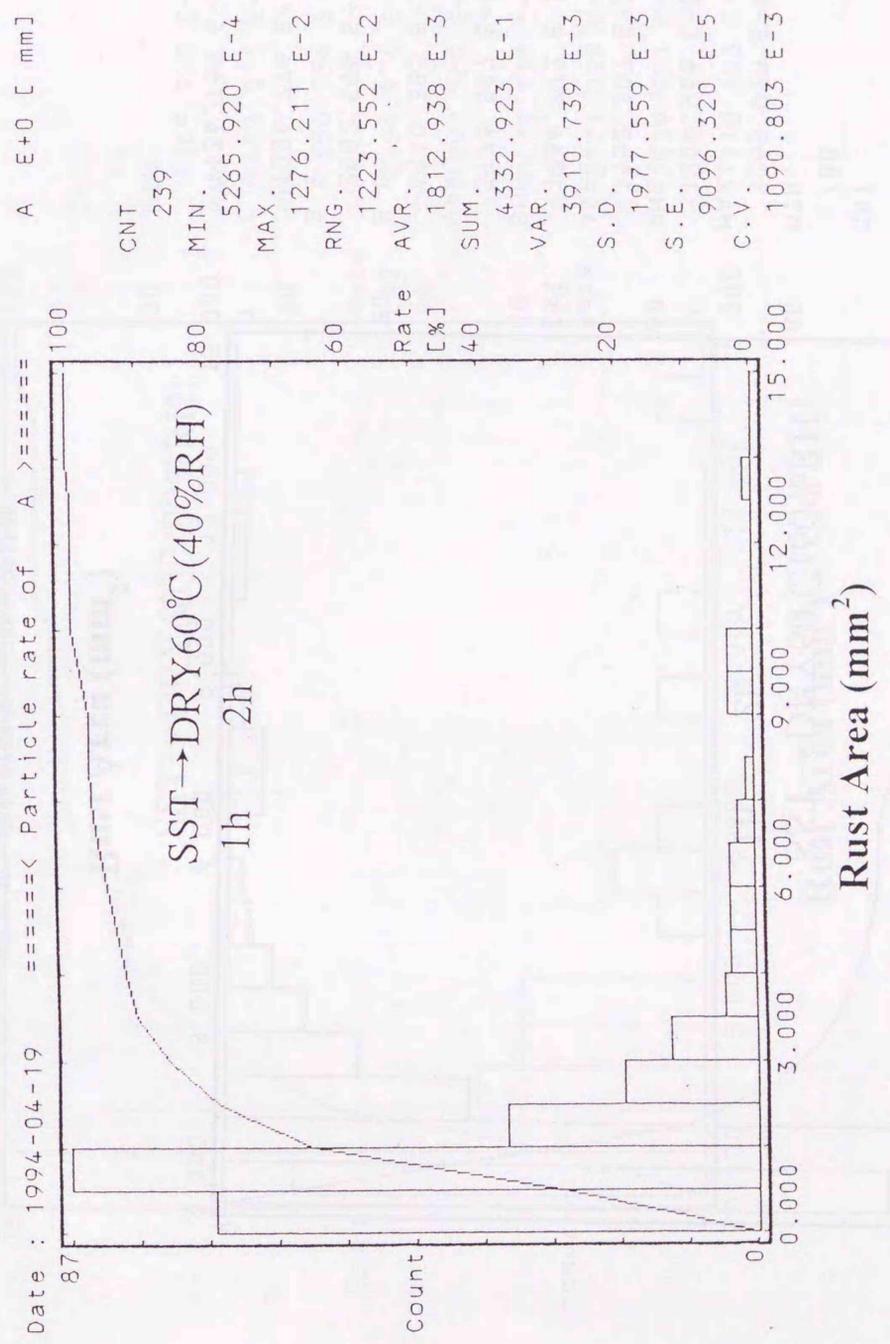


図 3-25 発錆面積率の画像処理結果-1

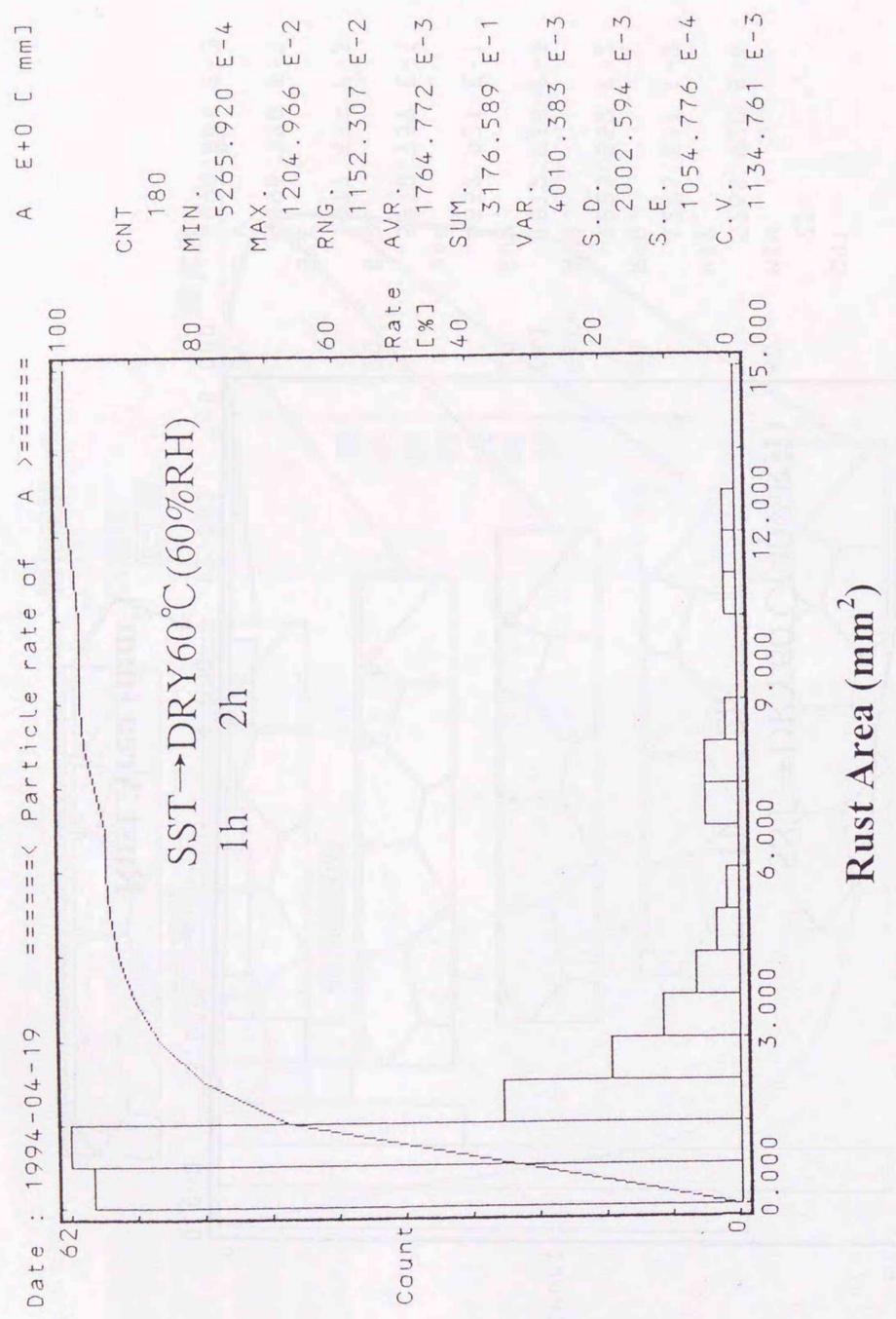


図 3-26 発錆面積率の画像処理結果-2

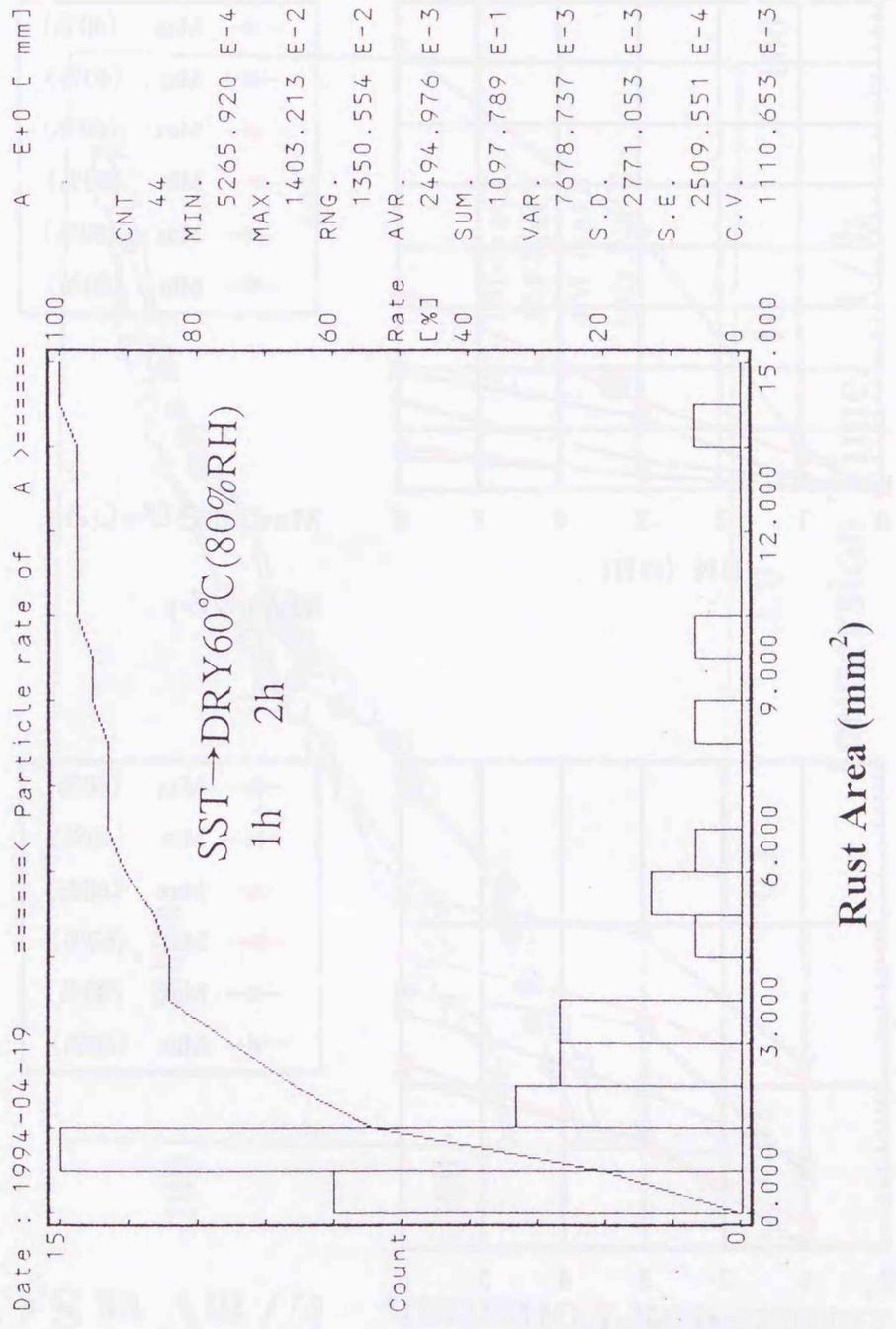
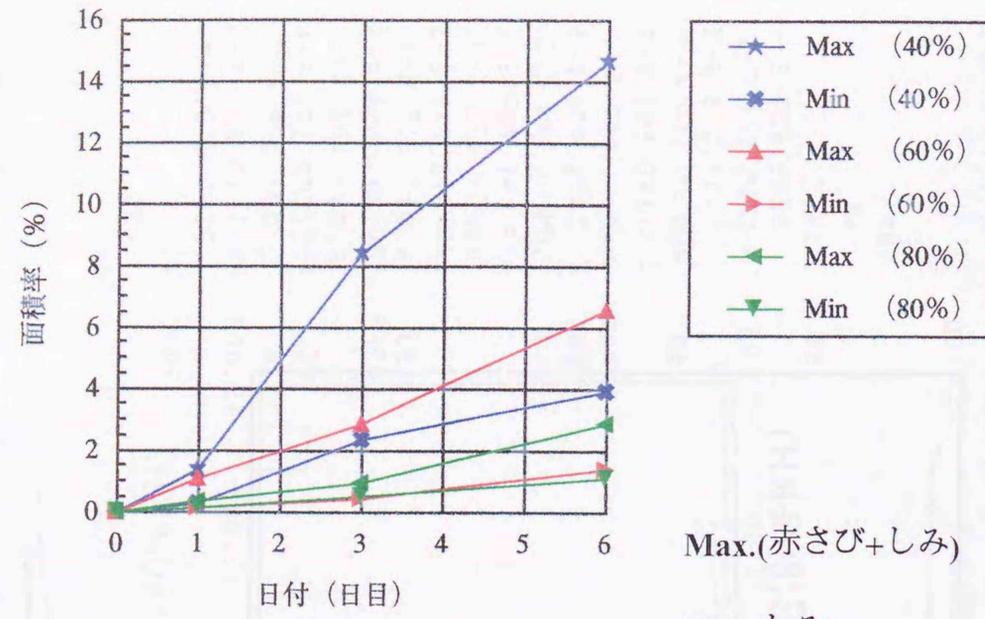


図 3-27 発錆面積率の画像処理結果-3

SST × 1h at 35°C → Dry(40%、60%、80%) × 2h at 60°C



Max.(赤さび+しみ)
Min.(しみ)

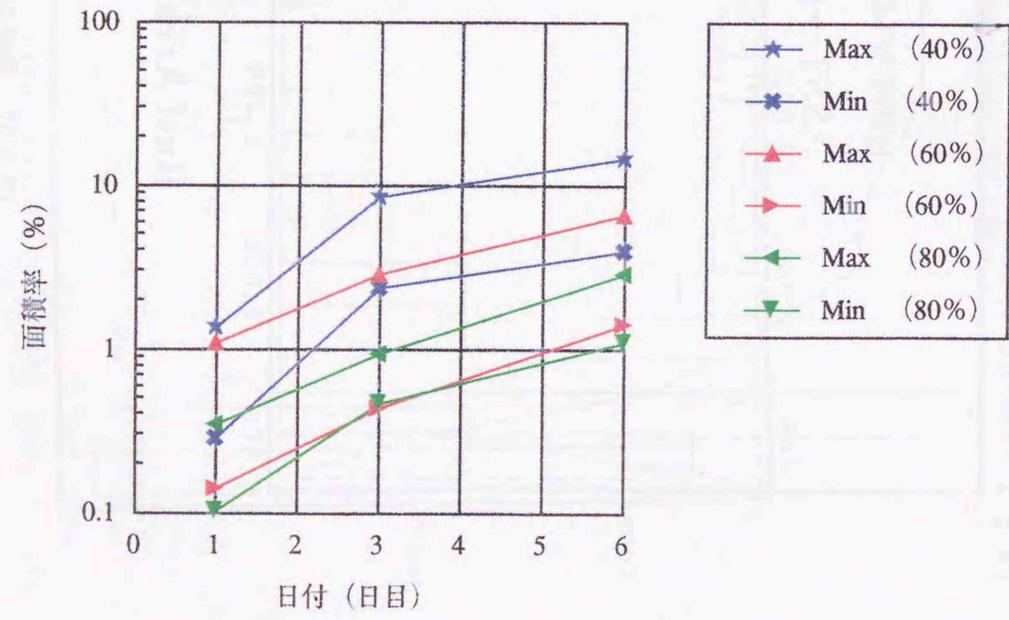


図 3-28 「しみ」を取り込んだ画像処理

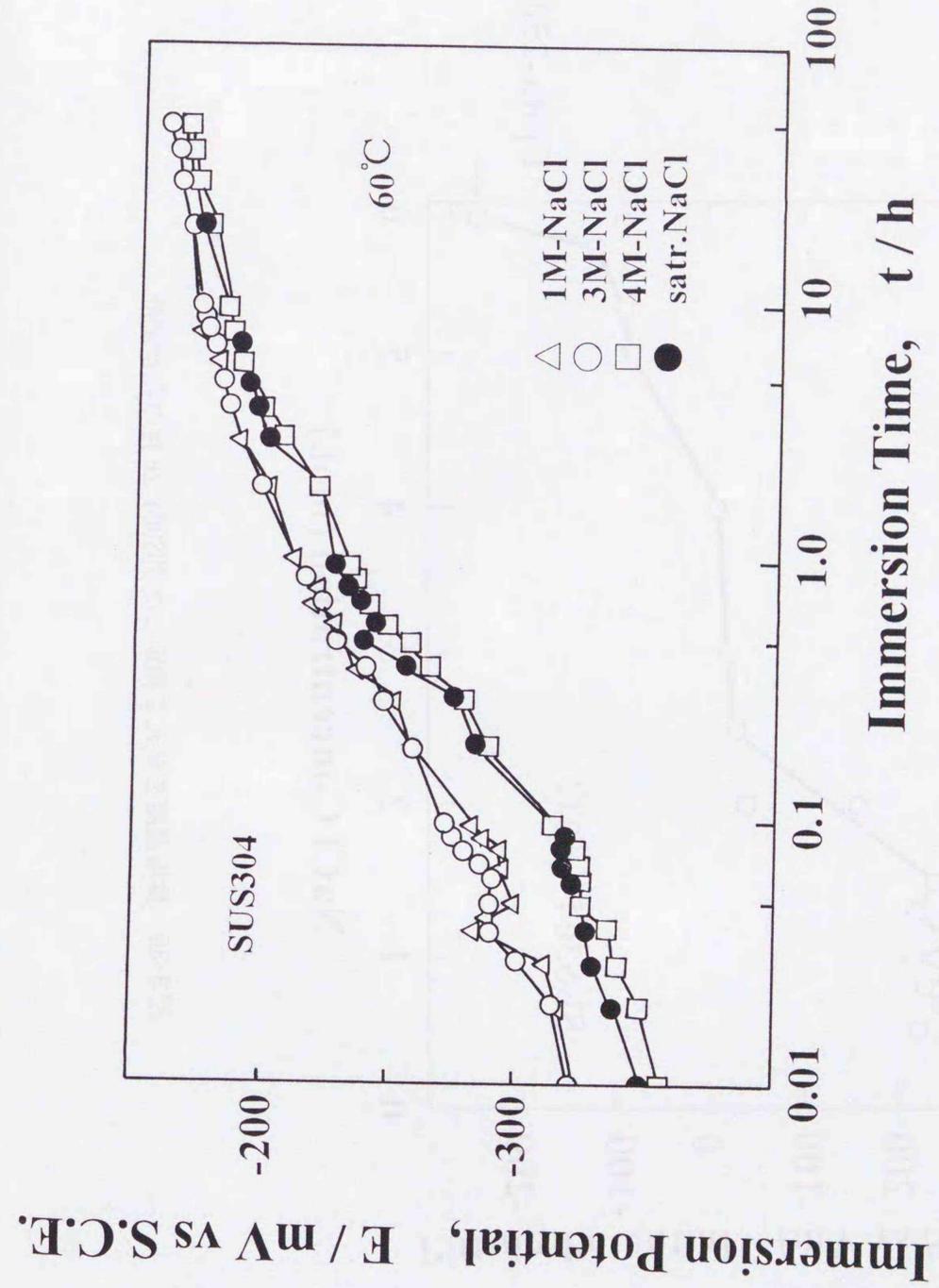


図 3-29 食塩濃度を変えて測定した SUS304-2B の腐食電位経時変化

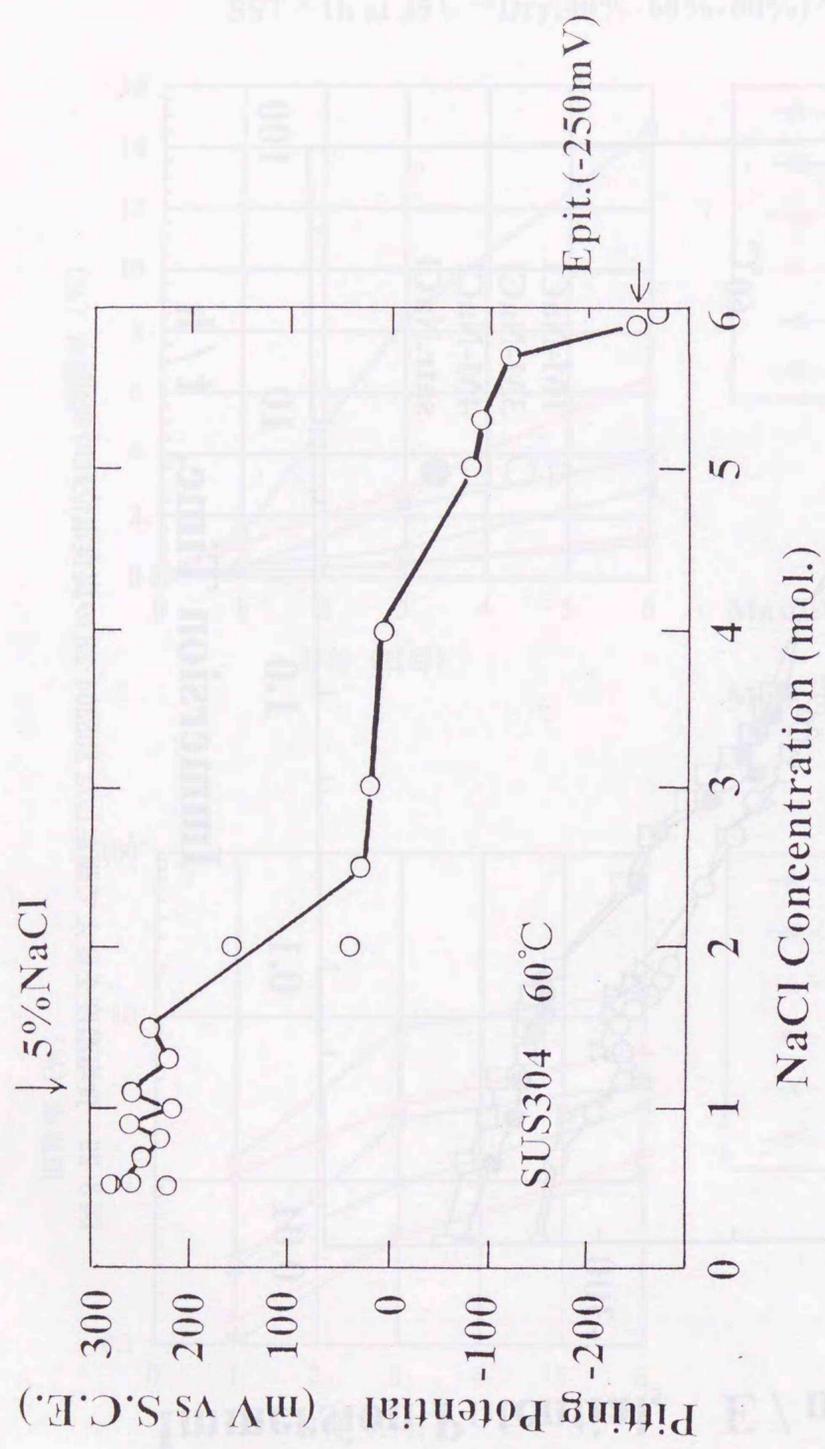


図3-30 食塩濃度を変えて測定した SUS304-2B 材の孔食電位

4. 塩化物環境による自動車用鋼材の腐食

4. 1. 研究の目的

4. 1. 1. 塗装鋼板の耐食性モニタリング

欧米では冬季の凍結を防止するため、 CaCl_2 など塩化物を主成分とする大量の凍結融解剤を道路に散布する。自動車車体および道路橋などのコンクリート鉄筋構造体は、塩化物により鋼材に腐食を生じ、深刻なダメージを受ける。1981年、車体防錆基準を定めたカナダコード¹⁾が発表された。カナダコードの発表を契機として自動車用表面処理鋼板の腐食および防食に関する多くの調査結果が発表され、また対策商品が研究開発されて来た²⁾。カナダコードは、自動車の腐食を3種類(穴あき腐食、表面錆、機能錆)に分類し、夫々の腐食に対し次に示す防錆ガイドラインを定めている。すなわち、穴あき腐食(塩分による袋構造部からの穴あき)は購入後5年以内の車体(or 走行距離20万km以内)に生じないこと、表面錆(外傷などによる車体表面の発錆、合わせ面やエッジ部の腐食)は購入後1.5年以内(or 走行距離6万km以内)に発生しないこと、また機能錆(足回り機能や電装部品などの腐食)は購入後6年以内に生じないことを規定している。

大量の凍結融解剤が散布された地域を走行する車体に適用されている防錆鋼板は、主として塗装亜鉛めっき鋼板である。塗装亜鉛めっき鋼板の耐食性は、塩水噴霧、湿潤、乾燥、浸漬などの腐食促進プロセスを組み合わせ、一定時間毎に反復繰り返しを行なう複合サイクル試験(CCT)を用いて判定される。複合サイクル試験は塩水噴霧試験(SST)に代わる耐食性出荷試験として、実環境をシミュレートした上で作成されている。しかし、複合サイクル試験により評価される防錆鋼板の耐食性能と実環境における車体の耐食性実績との対応は、必ずしも明確にされている訳ではない。すなわち、個々の腐食促進プロセスにおいて生じる腐食反応の内容、腐食促進プロセス間の相互作用、また腐食サイクルの累積効果などについては、十分に吟味されていない。従って、表面処理防錆鋼板の耐食性を理解するためには、これらの腐食サイクルにより生じる腐食反応を解析することが重要である。

塗装耐食性を考えるに際し、塗膜密着力は最も大きな問題である。塗膜密着力の耐食性に与える効果に関しては、水・酸素の浸透圧など塗膜下界面への物質移動に着目した説明、および塗膜下腐食に着目した説明などが定説とされている。しかし、塗膜密着力の効果は、塗膜の物質移動抵抗および塗装下地の腐食反応抵抗を分離して議論する必要がある。

4. 1. 2. 車体の軽量化と耐食性

地球温暖化対策としてプライアン法案などに提案されているが、自動車の燃費規制は西暦2000年に向けて大幅に強化される見通しである。CAFE(Corporate

Average Fuel Economy)規制は、材料提供者を含め広く自動車産業に携わる者にとって最大の技術課題の一つである³⁾。

燃費規制対策の重要な柱は、車体の軽量化である。車体材料の変更が、大幅な軽量化を実現する手段として検討されている。例えば、亜鉛めっき鋼板に替わりアルミニウム合金を用いた車体の特性が検討され、一部では既に実用に移されている。他方、リサイクルを含めた資源問題および材料コストなどの点から、改めて鋼板特性を見直す動きも強い。車体材料は、大きくボディ用と足回り用とに分けられる。ボディ用材料としては、主に冷延鋼板や亜鉛めっき鋼板が使用され、他方、足回り用材料としては、熱延鋼板や亜鉛めっき鋼板が使用されている。高張力化および高耐食化による鋼材のゲージダウン（使用板厚の減少）は、車体部材の軽量化に対し有効な手段である。そのため、各種の高張力鋼板、低合金鋼板および複合鋼板などが車体軽量化のために研究開発されている。

CAFE材料として開発された高張力低合金鋼板および複合材料としては、Cu-P系耐食鋼およびAl基MMCなどが実用化されている。Al基MMCは繊維を用いてAl合金を補強した複合材料であり、強度や剛性、耐摩耗性および低熱膨張特性を利用し、耐摩環ピストンやコネクションロッドなどに適用されている。強度と耐食性に優れたAl基MMCは、足回り用部材としても適用性がある。7000番系の析出強化型Al合金は、塩化物環境において粒界型応力腐食割れを生じる。析出強化型Al合金の耐SCC性は、良く知られているように、熱処理により改善される⁴⁾。Al基MMCは、母合金であるAl合金内に第2相として多量の繊維を含む。そのため、Al基MMCの耐局部腐食性は、母合金と大きく異なる可能性が考えられる。

足回り用部材は塩化物の作用する乾湿繰り返し環境において使用されるため、板厚の大きい塗装熱延鋼板および耐食性の良い熔融亜鉛めっき鋼板などが用いられている。しかし、熱延鋼板は車体重量を増加させ、また熔融亜鉛めっきは鋼材のアーキ溶接性を著しく劣化させる。そこで、低合金鋼を足回り部材に適用し、そのゲージダウンを図る共に耐食性向上が検討された。その結果、Cu-P系耐食鋼が開発され、実用に供されている。CuやPは鋼材の耐候性を向上させる合金元素として知られており、Cu、P、Crなどの元素を含む低合金鋼は、耐候性鋼板として既にJIS化されている。

ところで、耐候性鋼板はSO_xを含む環境において優れた耐食性を示すが、塩化物環境においては耐食性を示さない。Cu-P系耐食鋼は、非Crの低C・低S系耐候性鋼とも言えるが、塩化物を含む乾湿繰り返し環境において耐食性を示す。Cu-P系耐食鋼および耐候性鋼の耐食性は、さび層の特性に基づくとされている。しかし、耐候性鋼およびCu-P系耐食鋼に生成するさび層に対する添加元素の役割は、さび層の構造と共に必ずしも明確にされていない。

本章では塩化物環境におけるAl基MMC、塗装亜鉛めっき鋼板およびCu-P系耐食鋼の腐食特性について検討する。

4. 2. 塩化物によるAl基MMCの腐食⁵⁾

4. 2. 1. Al基MMCサンプルの製作

1) 金属マトリックスの熱処理

Al基MMCは、Al合金をマトリックスとし、これに各種補強繊維を複合することにより製造する。マトリックスとして用いた6061Al合金および7075Al合金の化学成分を表4-1に示した。6061Al合金は、最高強度を得るT6処理(焼入れ焼き戻し処理)を施してもSCCを生じない⁶⁾。析出強化型7075Al合金の耐食性は、熱処理により大きく変化する。これら合金をマトリックスとするMMCに耐食性を付与するためには、適切な熱処理が必要と考えられる。サンプルに施した熱処理は、表4-2にまとめて示した。6061Al基MMCは、540°Cにおいて1時間の溶体化熱処理を行なった後、170°Cにおいて8時間のT6熱処理を施してから供試した。7075Al基MMCは、470°Cにおいて1時間の溶体化熱処理を行ない、その後T7熱処理(焼き入れ後安定化)を基本とする2段階熱処理を施してから供試した⁷⁾。

2) 強化繊維

Al基MMCの強化繊維としては、短繊維型の炭素繊維(C)、アルミナ繊維(Al₂O₃)およびシリコンカーバイドウイスキー(SiCw)を用いた。炭素繊維は、Al合金マトリックスとの反応を避けるためにCuめっきを施してある。用いた強化繊維のサイズおよび諸特性を表4-3にまとめて掲げた。

3) Al基MMCの製作

Al基MMCは溶湯鍛造法により製作⁸⁾した。溶湯鍛造法により製造したMMCは、粉末焼結法や液相押し出し法により製造したAl基MMCと比較すると、安定した機械的特性を得やすいと言われている。溶湯鍛造法においては、強化繊維を用いてプリフォームと呼ばれる網目状成形体を製作する。次に、プリフォームにAl合金溶湯を加圧含浸させてAl基MMCを製作する。溶湯鍛造法を用いたAl基MMCの製造プロセスを図4-1に示した。

実験に用いたAl基MMCの製造には、すべて市販(東海カーボン(株)製)のプリフォームを使用した。尚、Al基MMCの機械特性に影響する溶湯温度およびプリフォーム予熱温度としては800°Cを選び⁹⁾、溶湯含浸の加圧力は98N/mm²とした。

写真4-1は、6061Al合金をマトリックスとし、SiCwを補強したMMCのマイクロ組織を示す。強化繊維はほぼランダムに配向しており、採取方向を変えたサンプルを用いても、引っ張り強度に殆ど差異は認められなかった。Al₂O₃短繊維や炭

素繊維を補強した場合も同様である。従って、以下の記述においては、サンプルの方向性を特に問題としない。

4. 2. 2. 実験方法

1) 電位走査法による孔食電位の測定

サンプルの耐孔食性は、電位走査法により求めた孔食電位(V_c')により判定した。 V_c' は、試料電極の自然浸漬電位より500mV卑な電位から20mV/minの掃引速度によりアノード方向に分極し、アノード電流密度が $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達した電位と定めた。試料電極は、#600のエメリー研磨紙にて湿式研磨を行ない、その後、溶剤脱脂を施してから供試した。電解液は、市販の特級試薬と脱イオン水から調製し、高純度窒素ガスにより十分脱気した3.5%NaCl水溶液を用いた。尚、電位の表示は、すべて飽和カロメル電極照会とした。

2) 低歪速度引っ張り試験(SSRT)

耐SCC感受性の判定には、低歪速度引っ張り試験(SSRT)を用いた。SSRTの試験環境は3.5%NaCl水溶液および大気とした。サンプルは平行部を $2\phi \times 14\text{mm}$ に研削した $6\phi \times 80\text{mm}$ の丸棒を用いた。歪速度は $6 \times 10^{-6}/\text{s}$ とした。SCC感受性は大気中および食塩水中において応力-歪曲線をそれぞれ測定し、破断伸び比または破断強度比の大小により判定した。

3) 透過電子顕微鏡(TEM)観察

Al基MMCに含まれる補強繊維の分布状況、補強繊維とマトリックスとの界面、また母合金の析出物は、透過電子顕微鏡(TEM)-JEOL:200CXを用いて観察した。試料の研磨成形にはディンプルグラインダーを用いた。

4. 2. 3. Al基MMCの腐食特性

1) 短繊維の種類と耐食性

図4-2は N_2 ガス脱気を施した3.5%NaCl水溶液中において測定した6061Al基MMCの電位-電流曲線である。供試したMMCに複合した短繊維の体積率(V_f)は、いずれも20vol%である。6061Al合金と比較すると、強化繊維にCを用いたMMCのカソード電流は、増加する傾向にある。一方、SiCwおよび Al_2O_3 短繊維を補強したMMCのカソード電流は、マトリックスである6061Al合金のカソード電流に比較して変化が小さい。アノード電流に着目すると、いずれのMMCも孔食発生を示す特定電位における電流の急激な増大が認められる。しかし、 V_c' の値自体は、強化に用いられた短繊維の影響を殆ど受けない。C短繊維を用いたMMCのカソード電流が増大した理由としては、炭素の電気伝導性が考えられる。 Al_2O_3 やSiCw短繊維

は殆ど電気伝導性を示さないで、腐食のカソード反応に対する寄与が小さいと考えられる。C短繊維にはマトリックスとの濡れ性を改善するためにCuめっきを施してあるが、切断研磨などの加工により電極表面に露出している部分は、ほとんどCと見なして良い。従って、Cの電気伝導性がC短繊維補強MMCのカソード反応に寄与しているものと考えられる。

図4-3は6061Al合金をマトリックスとしSiCwの体積率を変えた製作したMMCを用い、3.5%NaCl水溶液中において測定した電位-電位曲線である。SiCwは絶縁体であるにもかかわらず、カソード電流はSiCw体積率の増加につれて僅かではあるが増大する傾向にある。

2) SiCw強化Al基MMCの耐孔食性

図4-4は、 N_2 ガス脱気を施した3.5%NaCl水溶液中において測定したSiCw補強7075Al基MMCの電位-電流曲線である。時効熱処理時間を変えると、カソード電流は変化しないが、 V_c' は変化することが分かる。すなわち、7075Al基MMCの V_c' は、第1段目の時効熱処理により貴側にシフトし、第2段目の時効熱処理を施すとさらに貴側にシフトする。

図4-5は第2段目の時効熱処理時間を変えたSiCw補強7075Al基MMCを用い、食塩水濃度を変えた溶液中における V_c' の測定結果である。食塩の濃度が増加すると、 V_c' は卑側にシフトする。また、第2段目の時効熱処理によりSiCw補強7075Al基MMCの V_c' は貴側にシフトするが、その効果はほぼ1時間で飽和することが分かる。すなわち、1時間までの時効熱処理はSiCw繊維補強7075Al基MMCの耐孔食性の改善に対し有効である。

3) SiCw強化7075Al基MMCの耐SCC性

SiCw補強6061Al基MMCは、SSRT試験環境として N_2 ガスで脱気した食塩水および硫酸ソーダ水溶液を選んでもSCC感受性を示さない。図4-6はSSRTにより得られたSiCw補強7075Al基MMCの応力-歪み曲線を掲げる。低温($110^\circ\text{C} \times 6\text{h}$)において1回の時効熱処理を施したMMCはSCC感受性を示す。これに対し、高温(170°C)における第2段目の時効熱処理時間を変えると、7075Al基MMCのSCC感受性は変化する。すなわち、第2段時効熱処理を1時間以上施したSiCw補強7075Al基MMCは食塩水中におけるSCC感受性を失う。

4. 2. 3. Al基MMCの耐局部腐食性に関する考察

1) 強化繊維の作用

図4-2と4-3に示したように、強化繊維は、3.5%NaCl水溶液中でのAl基MMCの腐食反応において、そのカソード反応に寄与する。電気伝導性を示すC短繊維が腐食

のカソード反応に寄与するのは予想される通りである。しかし、絶縁体である Al_2O_3 およびSiCw強化繊維が、僅かではあるがカソード反応に寄与する理由を以下に考察する。

写真4-2は、 N_2 置換した3.5%NaCl水溶液中においてVcより貴な電位に1時間保持した後、撮影したSiCw補強6061Al基MMCのSEM写真である。MMCには孔食が発生しており、マトリックスである6061Alは食孔部分において溶解している。強化繊維であるSiCwには、溶解の痕跡が認められない。強化繊維として Al_2O_3 やCを用いた場合も同様である。食孔の発生箇所は6061Alマトリックス全体に互り均等に分布しており、強化繊維に隣接した部分に限定されていない。これらの事実は、図4-2示したMMCのVcが強化繊維の影響を受けない実験結果と良く符合する。強化繊維は3.5%NaCl水溶液中においてAlマトリックスに腐食が生じて、化学的侵食を蒙らないと考えられる。

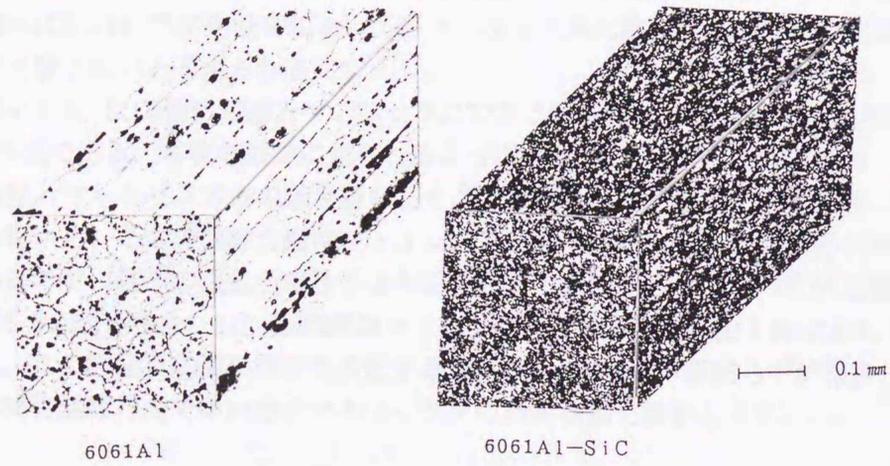
写真4-3は、SiCw強化繊維とマトリックスである6061Alとの接合界面を観察したTEM写真である。写真の矢印に見られるように $1\mu m$ 以下の厚みではあるが、強化繊維とマトリックスとの融合層もしくは界面層の存在が確認できる。MMCの製造過程から、この界面融合層はマトリックスと強化繊維との熱融解反応が考えられるので、若干の電気伝導性を保有している可能性がある。この電気伝導性が図4-3に認められたSiCw短繊維のカソード反応への寄与の理由と推定される。さらに、この界面反応層の存在を仮定すると、D.M.Aylor¹⁰⁾や野田ら¹¹⁾が報告している補強繊維界面でのAl合金マトリックスの溶解挙動を説明しうる。

2) MMCの耐孔食性と耐SCC性

SSRTによりAl合金のSCC感受性を判定した報告例は少ない¹²⁾。3.5%NaCl水溶液中においてSiCw強化繊維7075Al基MMCのSCC感受性を定荷重法により測定した結果を表4-4に示した。MMCは、90%の応力負荷条件において500時間の定荷重試験を行ってもSCC感受性を示さない。他方、第2段目の時効熱処理を施していないMMCは、60%の応力負荷条件で200時間の試験によりSCC感受性を示す。これらの試験結果はSSRTの試験結果と良く符合している。従って、SSRTは、Al基MMCのSCC感受性を判定する上において、より感度の高い方法と言える。

図4-5や図4-6で示したように、7075Al基MMCの耐孔食性および耐SCC性は、熱処理により変化する。170°Cで1~6時間の時効熱処理を施すと、7075Al基MMCはSCC感受性を失い、そのVcは貴側にシフトする。強化繊維がAl基MMCの耐局部腐食性に影響しないとすれば、これらの結果は、MMCのマトリックス組織に変化が生じたことを示唆している。写真4-4は、SiCw補強7075Al基MMCのTEM観察結果である。写真の(A)は、110°C×6hrsの熱処理ままであり、写真(B)は、(A)に加えて170°C×6hの高温時効熱処理を加えてある。(A)において、マトリックスとSiCw

短繊維との界面に反応層は認められない。他方、(B)においては、析出物が界面のマトリックス側で成長している。170°Cで行われる時効熱処理は、T7処理と呼ばれ、7075Alの耐SCC性を改善することが知られている。7075Alの粒界型SCCに対する抵抗性は、170°Cにおける時効熱処理を加えることにより粒界析出物の凝集が生じるので、改善される。これと同様の時効熱処理効果が、7075Al基MMCにも生じていると推定される。すなわち、110°C×6hの熱処理ままではSiCw短繊維とマトリックスとの界面に反応層は生成せず、170°Cで時効熱処理することによりマトリックス粒界や補強繊維界面のマトリックス側析出物が凝集成長する。この効果により7075Al基MMCの耐SCC性や耐孔食性が向上したと考えられる。



6061Al

6061Al-SiC

写真4-1 6061Al基MMCのマイクロ組織



写真4-2 孔食電位より貴な電位において1時間の定電位電解を施した後のSiCw補強7075Al基MMCのSEM写真

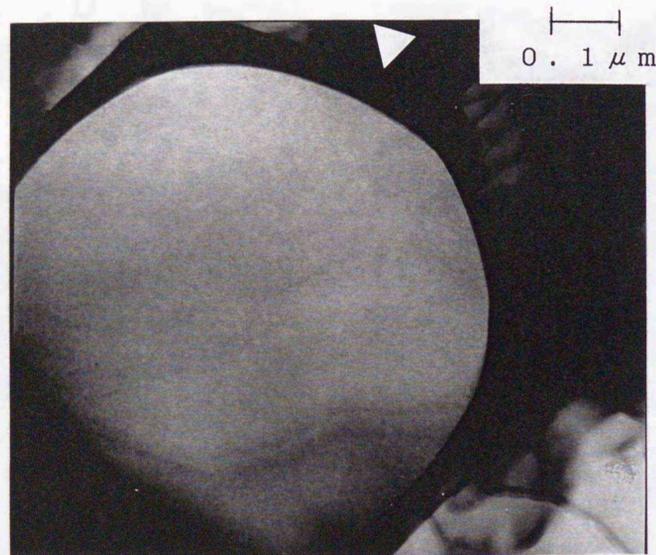
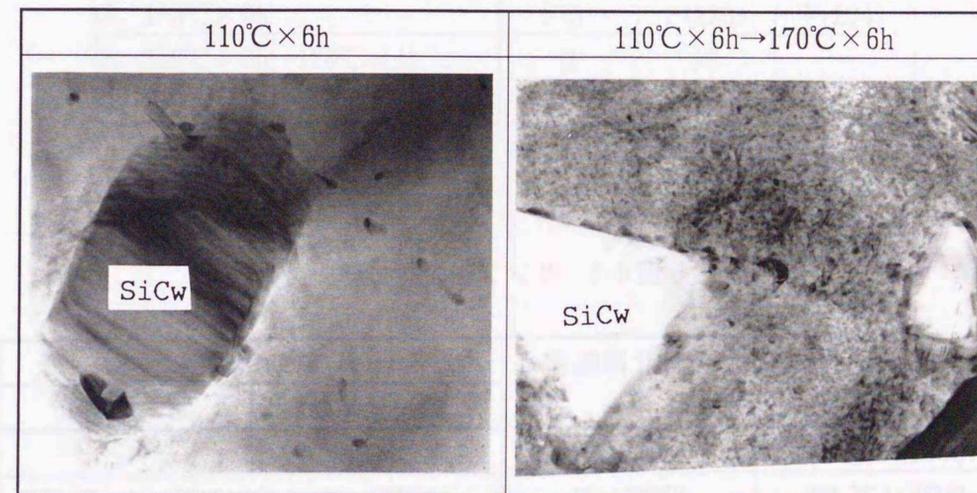


写真4-3 SiCw補強繊維および6061Al合金の接合界面のTEM写真(白三角印は融合層)



0.2 μm

写真4-4 熱処理を変えたSiCw繊維強化7075Al基MMCのTEM写真

表4-1 MMCのマトリックスに用いたAl合金の化学成分

	Zn	Mg	Cu	Cr	Si	Fe	Al
6061	0.00	1.13	0.33	0.11	0.46	0.18	bal
7075	5.62	2.52	1.63	0.22	0.06	0.18	bal

(wt%)

表4-2 サンプルの熱処理

サンプル	熱処理	溶体化熱処理	時効熱処理	
			第一段時効	第二段時効
6061Al 基 MMC		540°C×1h	170°C×8h(T6)	—
7075Al 基 MMC		470°C×1h	170°C×6h	170°C×1~6h(T7)

表4-3 Al基MMCの製造に用いた強化繊維の特性

	平均径 μm	平均長さ μm	密度 g/cm ³	TS kgf/mm ²	ヤング率 kgf/mm ²	結晶形	表面 仕上げ
SiCw	0.1~1.0	30~100	3.19	3~14 ×10 ²	4~7 ×10 ⁴	β-SiC	—
Al ₂ O ₃	3	500	3.30	2.0×10 ²	3.0×10 ⁴	β-Al ₂ O ₃	—
C	7	1000	2.40	3.5×10 ²	2.3×10 ⁴		Cuめっき

表4-4 定荷重法を用いたSiCw補強7075Al基MMCの耐SCC性

熱処理	負荷条件	負荷荷重		
		90%YS	80%YS	60%YS
1. as cast		—	F(3)	F(105)
2. 110°C×6h		F(5)	F(220)	F(204)
3. 110°C×6h→170°C×1h		NF	NF	—
4. 110°C×6h→170°C×6h		NF	NF	—

F:破断、()内は破断時間。NF:500時間試験後破断せず。

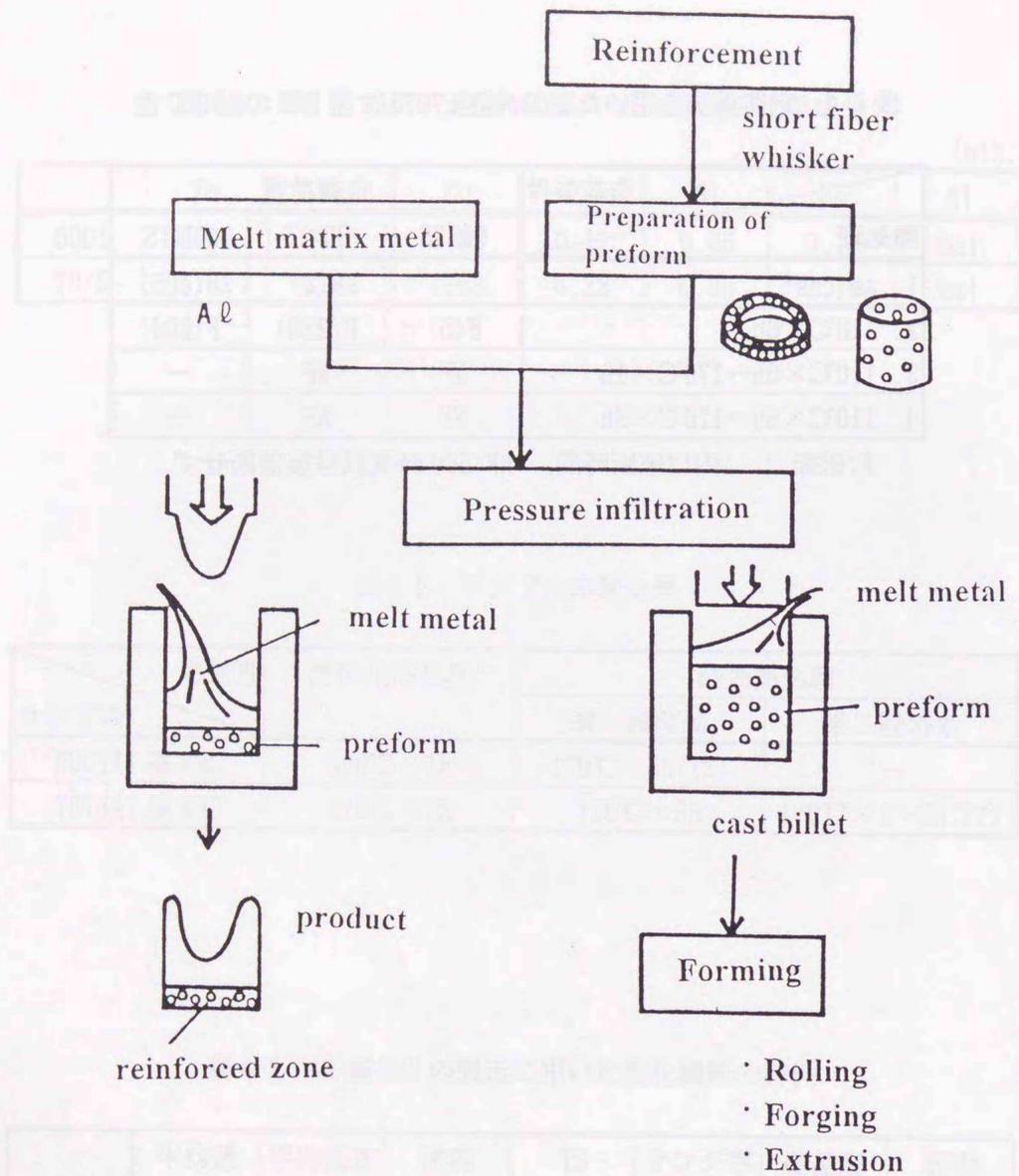


図 4-1 溶湯鍛造法による Al 基 MMC の製造フロー

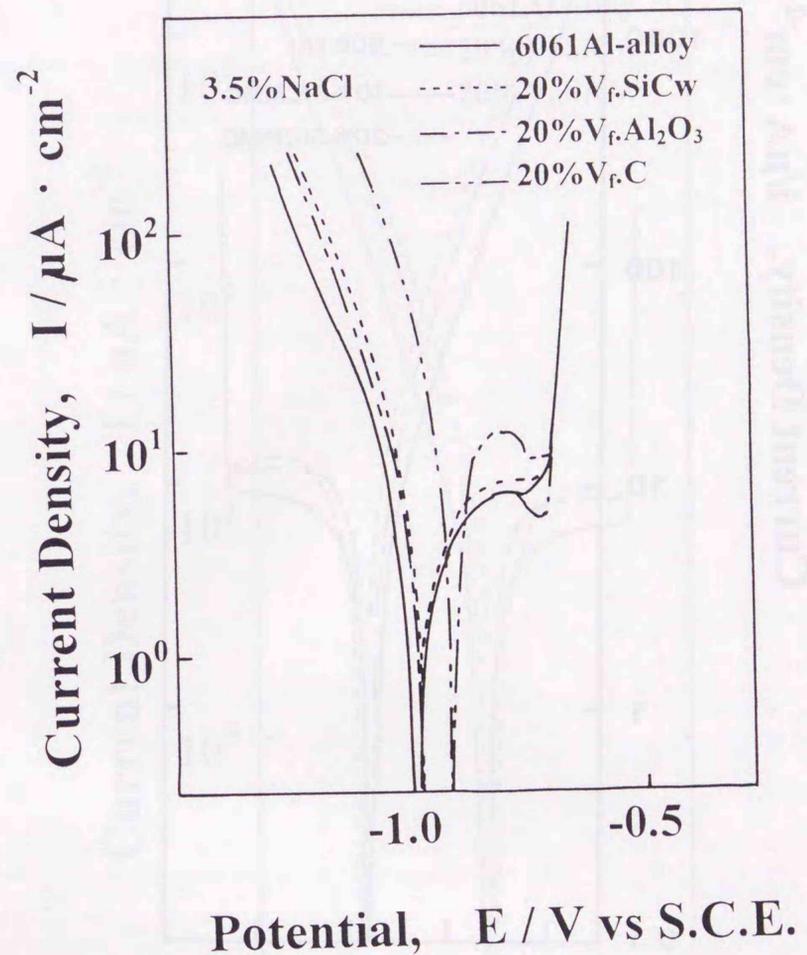


図 4-2 補強繊維の種類を変えて製作した 6061Al 基 MMC の脱気 3.5%NaCl 水溶液中における電位電流曲線

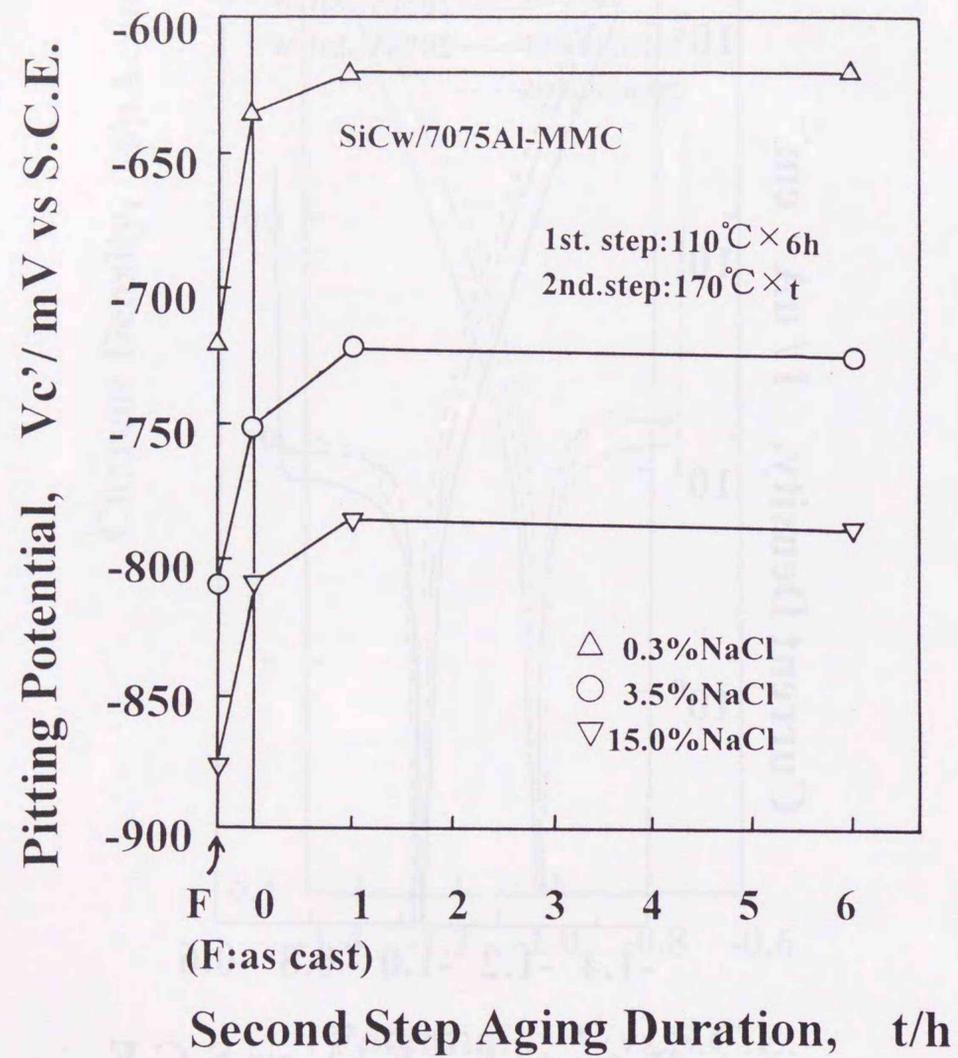


図4-5 異なる濃度の食塩水溶液中において測定した7075Al基MMCの孔食電位に対する時効熱処理の影響

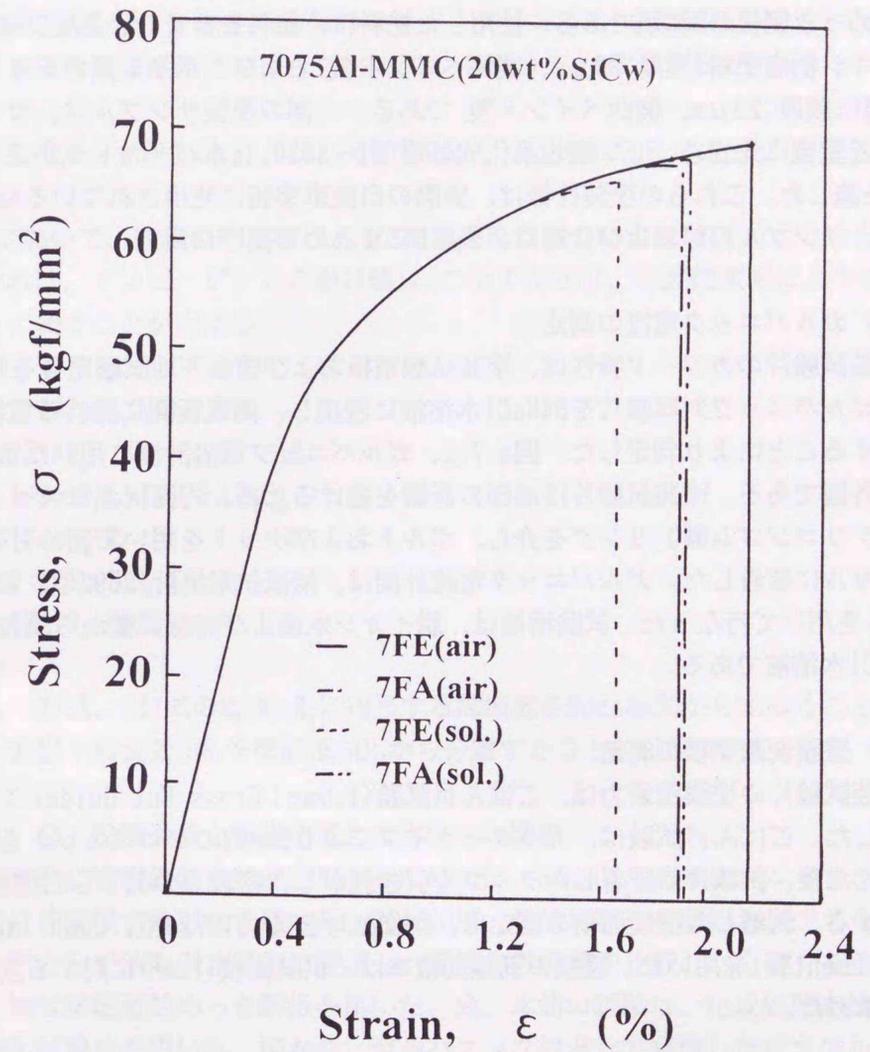


図4-6 SSRTを用いた7075Al基MMCの耐SCC性試験結果
7FE(110°C×6h)、7FA(110°C×6h→170°C×1h)

4.3. 塩化物による塗装亜鉛めっき鋼板の腐食¹³⁾

4.3.1. 実験方法

1) 供試材

実験に用いた塗装下地は、冷延鋼板、熔融亜鉛めっき鋼板および合金化熔融亜鉛めっき鋼板の3種類である。使用した塗料は、顔料を含まない透明クリアーエポキシ樹脂塗料(膜厚:20 μ m、関西ペイント製)およびエポキシ系カチオン電着塗料(膜厚:20 μ m、関西ペイント製)である。一部の塗装サンプルは、カチオン電着塗装に先立ち、リン酸塩系化成処理(BT-3030、日本パーカーライジング製)を施した。これらの塗装仕様は、実際の自動車塗装に使用されているものである。サンプル符号および仕様は、表4-5にまとめて掲げた。

2) ガルバニック電流の測定

塗装試験片のカソード特性は、塗装試験電極および塗装下地試験電極を短絡したガルバニック対試験片を5%NaCl水溶液に浸漬し、両電極間に流れる電流を測定することにより判定した。図4-7は、ガルバニック電流計測に用いた電解セルの外観である。塗装試験片は端部の影響を避けるため、円筒状ガラスセル両端にシリコンゴム製O-リングを介し、ボルトおよびナットを用いて締め付け、電解セルに装着した。ガルバニック電流計測は、無抵抗電流計(2092型、東方技研製)を用いて行なった。試験溶液は、脱イオン水および特級試薬から調製した5%NaCl水溶液である。

3) 塗膜剥離面積の測定

塗装試験片の塗膜密着力は、ごばん目試験(1.0mm:Cross Cut Guide)により評価した。ごばん目試験は、カッターナイフにより1mm角のクロスカットを塗膜に刻んだ後、試験片に圧着したテープを引き剥がし、密着力の低下した塗膜を剥離する。剥離した塗膜面積の測定は、画像処理装置(QTM720型、Cambridge Instrument製)を用いた。塗膜の剥離面積率は、供試面積(7cm²)に対する割合として求めた。

4) 塗装鋼板の交流インピーダンス測定¹⁴⁾

交流インピーダンス測定は、白金対極および飽和カロメル電極を照合電極とする3電極法を用いた。交流インピーダンス測定は、図4-8に測定系のブロックダイアグラムを示したが、ポテンシオスタット(Solartoron製:1185型)および周波数応答解析装置(Solartoron製:1250型)を用い、装置の駆動およびデータ解析にはマイコンを用いた。試験電極への交流印加電圧は30mVを選び、交流周波数は60kHz~0.01Hzの範囲を高周波数側から掃引させた。

図4-9は、交流インピーダンス解析に用いた等価回路であり、塩水浸漬により塗膜下腐食を生じた塗装鋼板をシミュレートしたものである。図中、 C_f は塗膜静電容量、 R_f は塗膜抵抗、 R_t および C_{dl} はそれぞれ塗膜下腐食の反応抵抗および電気二重層容量(塗膜下に浸透した溶液と塗装下地鋼板界面に形成される)、また R_s は溶液抵抗を示す。測定系全体のインピーダンスを Z 、また周波数を f とするとき、この等価回路のインピーダンス Z は、次式から計算しうる。

$$Z = \{(R_f + R_t) + 2\pi f R_f R_t C_{dl} j\} / \{(1 - 4\pi^2 f^2 R_f C_f R_t C_{dl}) + 2\pi f j (C_{dl} R_t + C_f R_t + C_f R_t)\} + R_s \quad (1)$$

(1)式において、塗膜の時定数($R_f C_f$)が塗膜下腐食部の時定数($R_t C_{dl}$)より十分に小さければ、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ の示す特性は、周波数領域により以下のように表すことが出来る。

①. $f > 1/2\pi R_s C_f$ のとき

$$|Z| = R_s \quad (2)$$

②. $1/2\pi R_f C_f < f < 1/2\pi R_f C_{dl}$ のとき

$$|Z| = R_s + R_f \quad (3)$$

③. $f < 1/2\pi R_f C_{dl}$ のとき

$$|Z| = R_s + R_f + R_t \quad (4)$$

(2)式、(3)式、(4)式の R_f 、 R_t 、 R_s に相当する周波数をBode線図から求めることにより、塗膜下腐食抵抗 R_t を塗膜抵抗 R_f から分離することが可能である。

4.3.2. 塗膜損傷と塗膜密着力の劣化との関係

実験的に塗膜剥離を加速再現するためには、5%NaCl水溶液にガルバニック対試験片を浸漬する方法を用いた。図4-10は、塗装試験片を単独およびガルバニック対として5%NaCl水溶液に浸漬し、塗膜剥離面積を比較したものである。塗装下地は熔融亜鉛めっき鋼板を用いた。尚、本節の試験は、化成処理を施さない塗装試験片を用いた。図から、ガルバニック対として浸漬したサンプルにおける塗膜剥離の進行は、単独浸漬した塗装試験片より倍程度早く、かつ大きいことが分かる。この傾向は、塗装下地として冷延鋼板および合金化熔融亜鉛めっき鋼板を用いた場合も同様である。

図4-11は、下地の異なる塗装試験片をガルバニック対として5%NaCl水溶液に浸漬することにより、塗膜剥離面積の経時変化を測定した結果である。塗膜剥離面積は、塗装下地の種類に依存する。すなわち、冷延鋼板を下地とする塗装鋼板は、亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装鋼板より塗膜剥離の進行が早い。ま

た、亜鉛めっきの種類が異なると、塗膜剥離の進行速度は、変化することが分かる。熔融亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装鋼板に生じる塗膜剥離の速度は、合金化熔融亜鉛めっき鋼板を下地とするものより大きい。

図4-12は、5%NaCl水溶液に種々のガルバニック対試験片を浸漬し、下地鋼板電極と塗装鋼板電極とに流れる電流を測定した結果である。ガルバニック電流は、塗装鋼板電極をカソードとして流れる。冷延鋼板を下地とする塗装鋼板および冷延鋼板から成るガルバニック対に流れる電流は、浸漬時間と共に増大し、浸漬1週間を経過すると、約1 μ Aに達する。亜鉛めっき系鋼板を下地とする塗装鋼板および亜鉛めっき系鋼板から成るガルバニック対に流れる電流は、浸漬1週間を経過しても小さく、冷延鋼板系のガルバニック対に比較すると、およそ1/100のオーダーに過ぎない。

塗装鋼板をガルバニック対試験片として5%NaCl水溶液に浸漬すると、ブリストア(塗膜膨れ)が発生する。ブリストア内溶液のpH測定には、透明なクリアーエポキシを塗装した試験片を用いた。すなわち、各種の塗装下地およびこれらにクリアーエポキシを塗装した試験片から成るガルバニック対試験片を5%NaCl水溶液に浸漬した。5%NaCl溶液はpH指示薬を含み、ブリストア内溶液のpHに同じ色に変化する。冷延鋼板を下地とする塗装試験片に生じたブリストア内溶液のpHは、13を越える強アルカリ性を示した。他方、亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装試験片で測定すると、生じたブリストア内溶液のpHは、9~11の弱アルカリ性の範囲に留まった。ガルバニック電流の大きい塗装試験片は、ブリストア内溶液のアルカリ化の進行が大きい傾向にある。

図4-13は、種類の違う塗装下地から作製したガルバニック対試験片を5%NaCl水溶液に浸漬し、流れるガルバニック電流を図積分して得られる電気量(C:クーロン)と塗膜剥離面積との関係をプロットしたものである。電気量と塗膜剥離面積率との間には、良い直線関係が成立する。図の直線の勾配から、単位電気量当たりの塗膜剥離面積を計算すると次のようになる。

冷延鋼板を下地とするガルバニック対	: 0.63cm ² /C
熔融亜鉛めっき鋼板を下地とするガルバニック対	: 3.43cm ² /C
合金化熔融亜鉛めっき鋼板を下地とするガルバニック対	: 0.30cm ² /C

合金化熔融亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装鋼板は、単位電気量当たりの塗膜剥離面積が最も小さい。すなわち、合金化熔融亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装鋼板は、塗膜密着力の劣化が最も生じにくい。

図4-12に示したガルバニック電流の大小および図4-13から求めた塗装鋼板の単位電気量当たりの密着力を比較すると、塗装系の種類による劣化傾向が一致

しない。5%NaCl水溶液に浸漬したガルバニック対試験片の塗膜剥離部分を観察すると、亜鉛めっき鋼板のめっき層は腐食を生じている。他方、冷延鋼板は腐食の痕跡が認められない。亜鉛めっき鋼板をpH=9~11のアルカリ溶液に浸漬すると、めっき層の溶解が生じる。亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装試験片において、ブリストアの成長による塗膜の剥離は、単にアルカリの作用による塗膜および塗装下地界面における化学結合力の低下のみではなく、下地の自己腐食が関与していると推定される。これに対し冷延鋼板を下地とする塗装鋼板における塗膜剥離は、強いアルカリの作用による塗膜および塗装下地界面における化学結合力低下、または塗膜の化学溶解などを主体として進行しているものと推定される。

4.3.3. 交流インピーダンスの測定

塗装鋼板(本節の試験片は、化成処理を施していない)の交流インピーダンス測定は、5%NaCl水溶液に浸漬したガルバニック対試験片を用いて行った。交流インピーダンス計測に際して、ポテンシオスタットの設定電位は、ガルバニック対の電気接触を解いたときに塗装鋼板が示す開回路電位とした。図4-14は浸漬直後、また図4-15は浸漬200時間を経過した塗装試験片の交流インピーダンス周波数応答をBode線図として表した結果である。浸漬開始直後の塗装電極のインピーダンスは、塗装鋼板の種類によらずほぼ同一の軌跡を描く。すなわち、100Hz以上の周波数領域におけるインピーダンスは、塗膜の静電容量を反映し勾配が-1の直線である。100Hz以下の周波数領域におけるインピーダンスは、(3)式の溶液抵抗 R_s が無視しうるオーダーであるから、塗膜抵抗 R_f を示すと考えて良い。浸漬200時間を経過すると、1kHz以下の周波数領域におけるインピーダンスは、塗装下地の種類により変化する。この周波数領域のインピーダンスを浸漬開始直後のそれに比較すると、冷延鋼板を下地とする塗装鋼板の $|Z|$ は増大しているが、亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装鋼板の $|Z|$ は反対に減少している。位相差の周波数依存性に注目すると、インピーダンスの減少が認められる1Hzより低い周波数領域において、いずれの塗装試験片も位相差は2~15deg程度増大している。1Hz以下の周波数領域におけるインピーダンスは、図4-9に示した等価回路から、塗膜下腐食の R_t および C_{dl} に対応していると推定される。

以上の交流インピーダンスの周波数応答性から、いずれの塗装試験片においても、1~10Hzの範囲において得られたインピーダンスは、塗膜抵抗を表す R_f に対応し、0.01Hz付近のインピーダンスは (R_f+R_t) を示す。そこで、1.7Hzのインピーダンスを R_f 、また0.019Hzのインピーダンスを (R_f+R_t) として塗膜下腐食抵抗 R_t を算出した。

図4-16は、下地の違う塗装試験片をガルバニック対として5%NaCl水溶液に浸

漬して求めた塗膜下腐食抵抗 R_t の経時変化を示す。図4-17は、同様に浸漬した塗装鋼板の開回路電位の経時変化をプロットしたものである。冷延鋼板を下地とする塗装試験片の R_t は、浸漬時間の経過と共に増大している。浸漬300時間を経過すると、冷延鋼板を下地とする塗装鋼板の R_t は、浸漬開始直後の40倍にも達する。さらに、浸漬300時間を経過した塗装試験片の電位および R_t の経時変化から、冷延鋼板を下地とする塗装試験片の塗膜下においては、鋼板の不働態化が進行していると推定される。他方、亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装鋼板における R_t は、経時的に減少傾向を示す。亜鉛めっきの種類に着目すると、熔融亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装試験片の R_t は、合金化熔融亜鉛めっきを下地とする塗装試験片の R_t より1オーダー程度小さい。熔融亜鉛めっき鋼板の塗膜剥離面積率は、図4-13に示したように合金化熔融亜鉛めっき鋼板の5倍程度である。従って、熔融亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装試験片の塗膜密着力は、合金化亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装試験片の塗膜密着力に比較すると、およそ1/2程度と推定される。すなわち、合金化熔融亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装試験片は、熔融亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装試験片に比較すると、塗膜密着力および塗膜下腐食抵抗の両方の性質において優れていると言える。

4.3.4. 塗膜密着力と化成処理との関係

塗膜密着力は、化成処理の有無により大きく変化する。自動車の車体塗装に使用されているカチオン電着塗装を施した試験片を用いて、塗膜密着力に対する化成処理の効果を検討した。

図4-18は、冷延鋼板を下地とするガルバニック対試験片を60°Cの食塩水に浸漬し、ガルバニック電流および塗装鋼板の開回路電位の経時変化を測定した結果である。図中の*はカチオン電着塗装を施した試験片であることを示し、また(C)は化成処理を施した塗装試験片を表す。ガルバニック対試験片に流れる電流は、化成処理を施した塗装試験片を用いると減少する。塗装鋼板の開回路電位は、化成処理を施すことにより200mVほど卑側にシフトする。すなわち、化成処理を施した塗装試験片と下地鋼板との電位差は減少し、併せてガルバニック電流も減少する傾向を示す。図4-19は、合金化熔融亜鉛めっき鋼板を用いて同様の測定を40°Cにおいて行った結果である。ガルバニック対試験片の開回路電位差は、化成処理を施すことにより貴側にシフトし、ガルバニック電流はやや増加傾向を示すが、ほぼ一定と見做し得る。化成処理を施した塗装合金化熔融亜鉛めっき鋼板は、塗膜下の環境において不働態化傾向を示し、下地の溶解が抑制されると推定される。尚、浸漬300時間を経過した後、カチオン電着塗装に見られる電流極性の逆転は、塗膜が破れたためである。

図4-20は、40°Cに保持した5%NaCl水溶液にガルバニック対試験片を264時間浸

漬した後、塗装試験電極の交流インピーダンスを測定した結果である。周波数が1kHz以下のインピーダンスは、塗装下地の種類により異なる。既に述べた方法により算出した合金化熔融亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装試験片の R_t を表4-6に示す。化成処理は、合金化熔融亜鉛めっき鋼板めっき層の腐食反応を抑制するために有効に作用することが分かる。他方、冷延鋼板の腐食反応抵抗は、化成処理を施しても低下傾向を示さない。

図4-21は、5%NaCl水溶液に浸漬したガルバニック対に流れる電流の平均値および塗膜剥離面積の関係をプロットしたものである。冷延鋼板を下地とする塗装鋼板に生じた塗膜剥離面積は、化成処理の有無にかかわらず電流の増加につれて直線的に増大する。冷延鋼板を下地とする塗装鋼板を用いたガルバニック試験片において、ガルバニック電流は、化成処理により下地鋼板との電位差が減少するため減少する。また、塗膜および塗装下地界面へのアルカリ蓄積量は、相対的に減少する。従って、化成処理は、冷延鋼板を下地とする塗装鋼板の塗膜の密着力を向上させると推定される。一方、合金化熔融亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装試験片においては、ガルバニック電流値が一定の大きさに達すると、塗膜剥離面積は急速に増大する。従って、合金化熔融亜鉛めっき鋼板を下地とする塗装鋼板において、化成処理は塗膜下腐食反応抵抗を増大する。そのため、塗装下地の溶解が抑制され、同時に塗膜剥離が抑制される。

表 4-5 サンプルの塗装仕様と符号

符 号	塗装下地の種類	塗 料
CRS	冷延鋼板(A1 キルド:0.8mm ^t)	タールエポキシ樹脂塗料
GZ	熔融亜鉛めっき鋼板(目付量:140g/m ²)	同上
GZA	合金化熔融亜鉛めっき鋼板(目付量:60g/m ²)	同上
CRS*	冷延鋼板(A1 キルド:0.8mm ^t)	カチオン電着塗料
CRS*(C)	化成処理冷延鋼板(A1 キルド:0.8mm ^t)	同上
GZA*	合金化熔融亜鉛めっき鋼板(目付量:60g/m ²)	同上
GZA*(C)	化成処理合金化熔融亜鉛めっき鋼板 (目付量:60g/m ²)	同上

C:化成処理有。

表 4-6 塗装試験片の R_t

塗装仕様	CRS*	CRS*(C)	GZA*	GZA*(C)
R_t/Ω	1.83×10^6	0.07×10^6	0.09×10^6	0.76×10^6

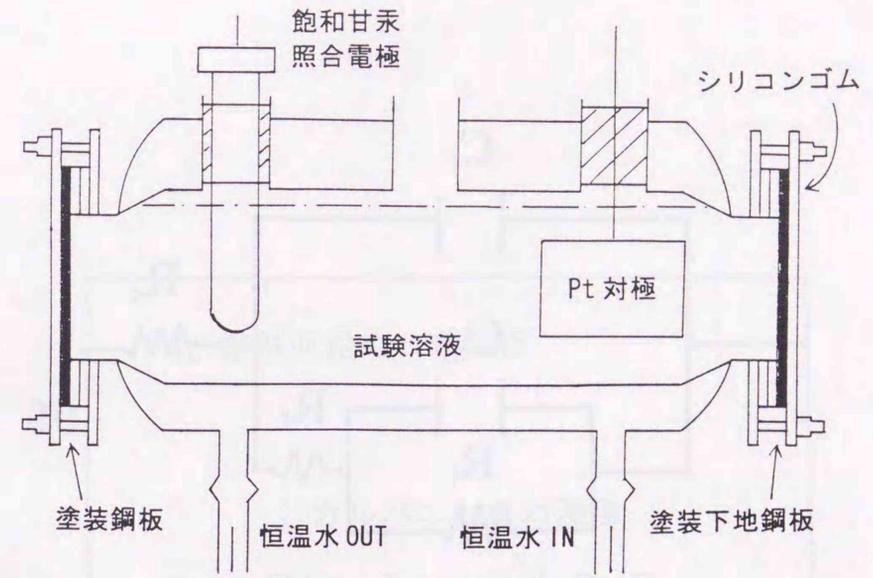


図 4-7 ガルバニック電流の計測に用いた電解セル

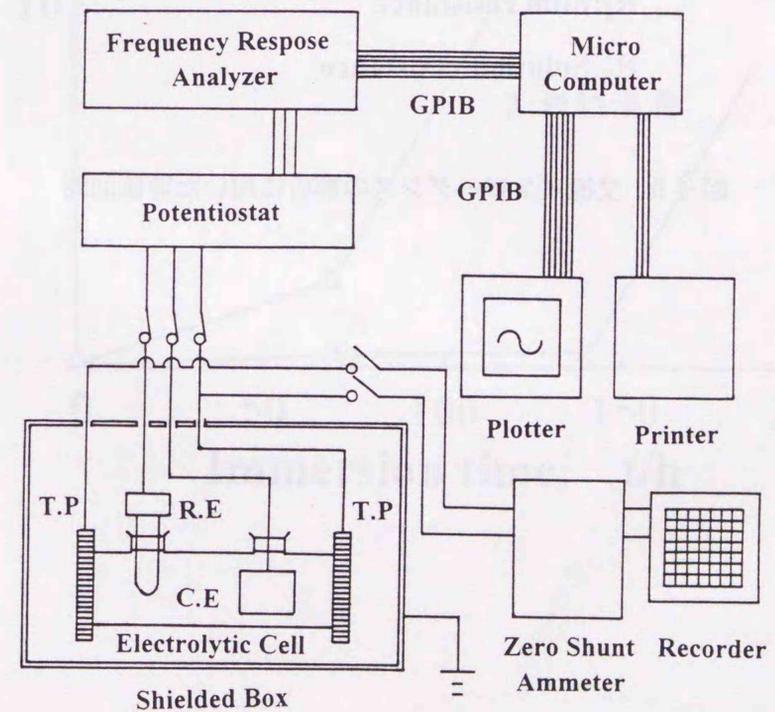
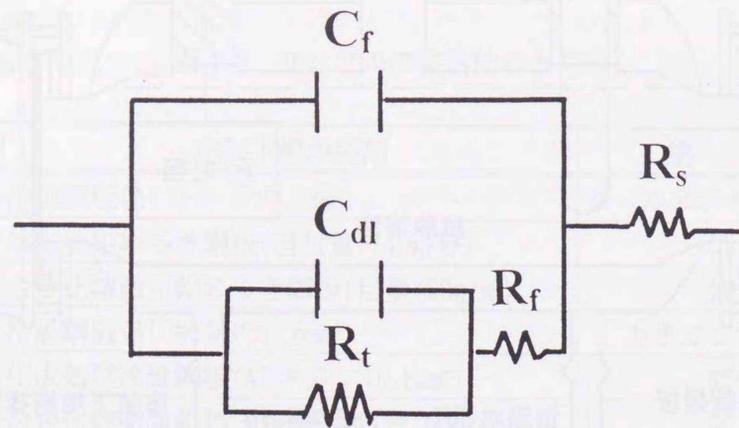


図 4-8 交流インピーダンス測定装置のブロックダイヤグラム



C_f : Capacitance of paint film
 C_{dl} : Double layer capacitance
 R_t : Corrosion resistance of painted specimen
 R_f : Film resistance
 R_s : Solution resistance

図 4-9 交流インピーダンスの解析に用いた等価回路

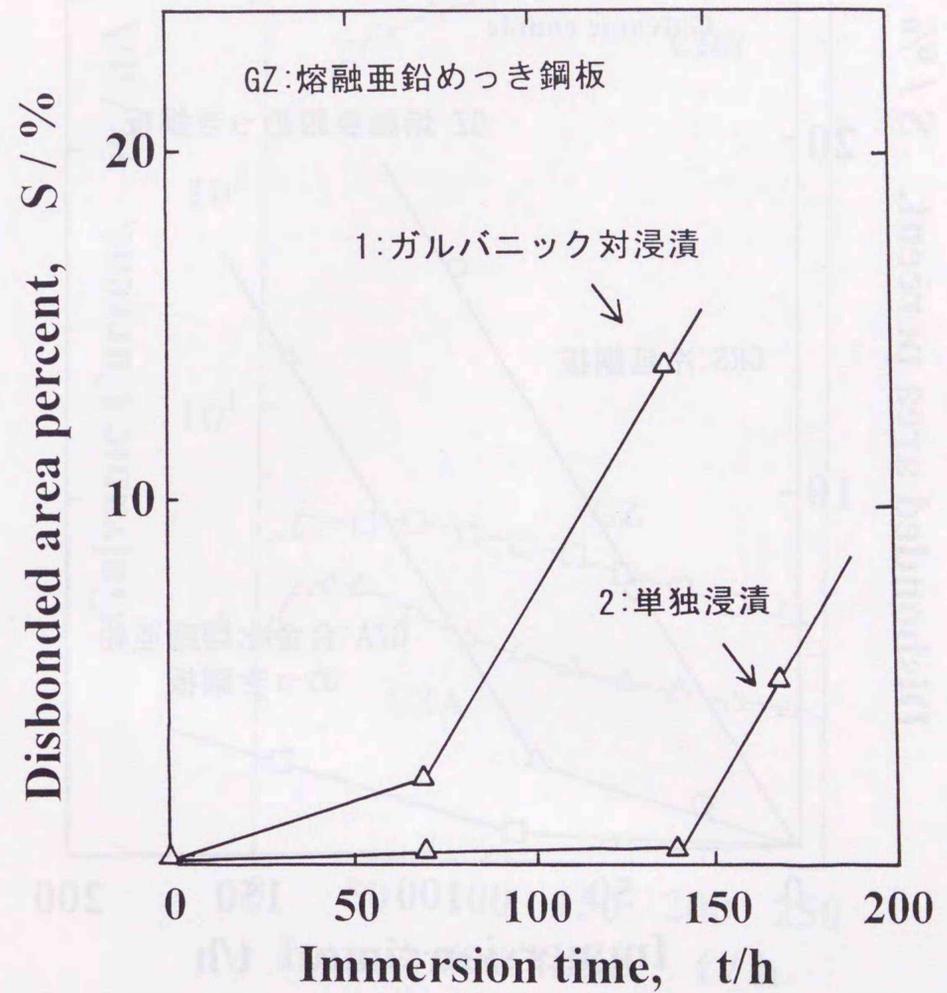


図 4-10 ガルバニック対試験片および単独試験片を用いた塗膜剥離面積率の経時変化

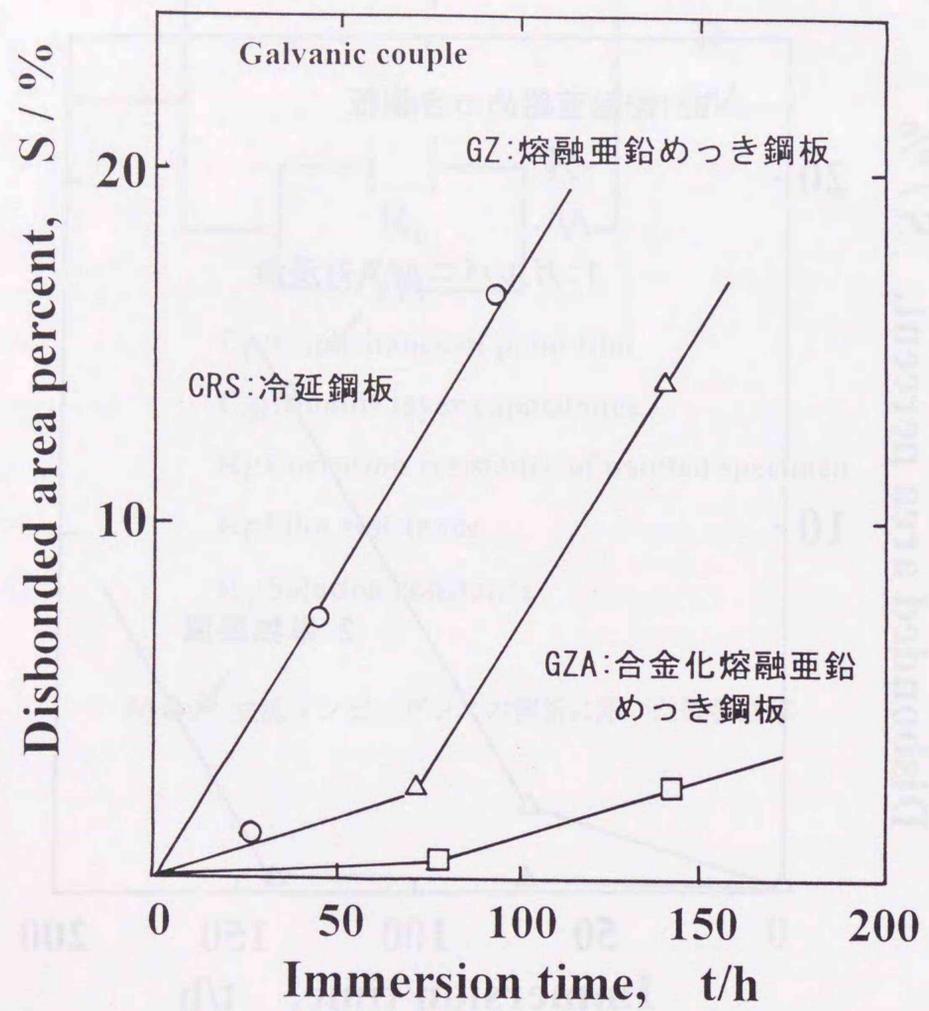


図 4-11 下地の異なる塗装鋼板を用いて測定した塗膜剥離面積率の経時変化

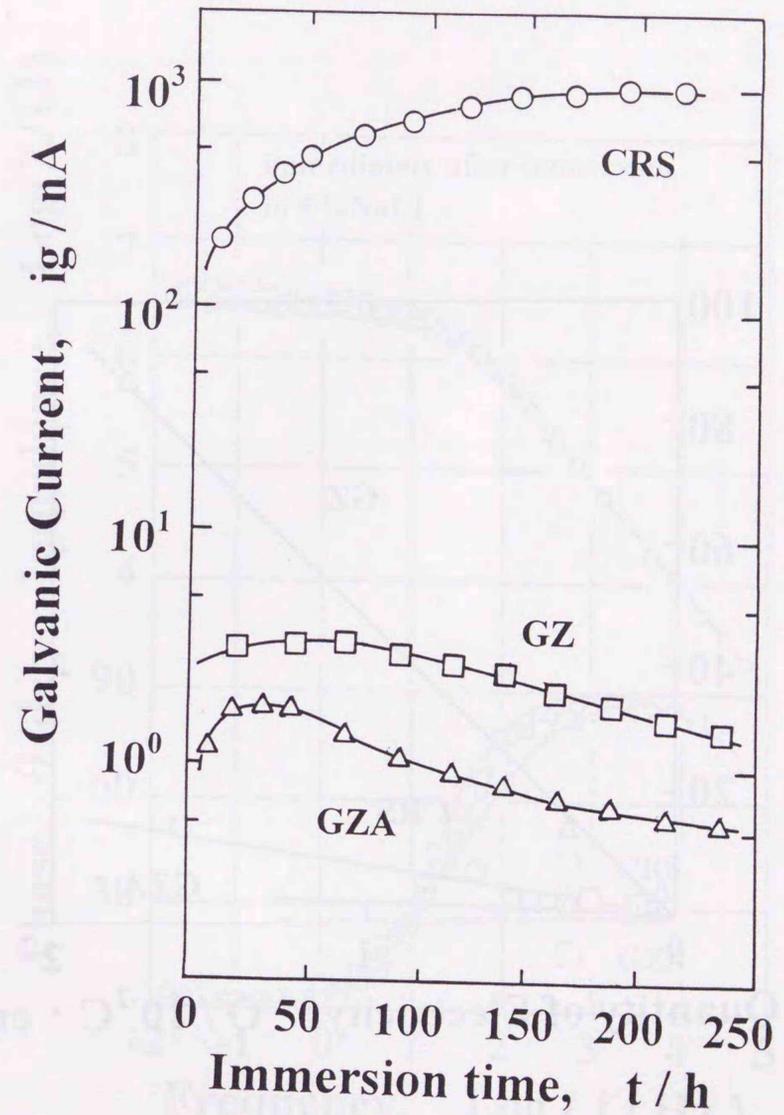


図 4-12 塗装下地の異なるガルバニック試験対に流れる電流の経時変化

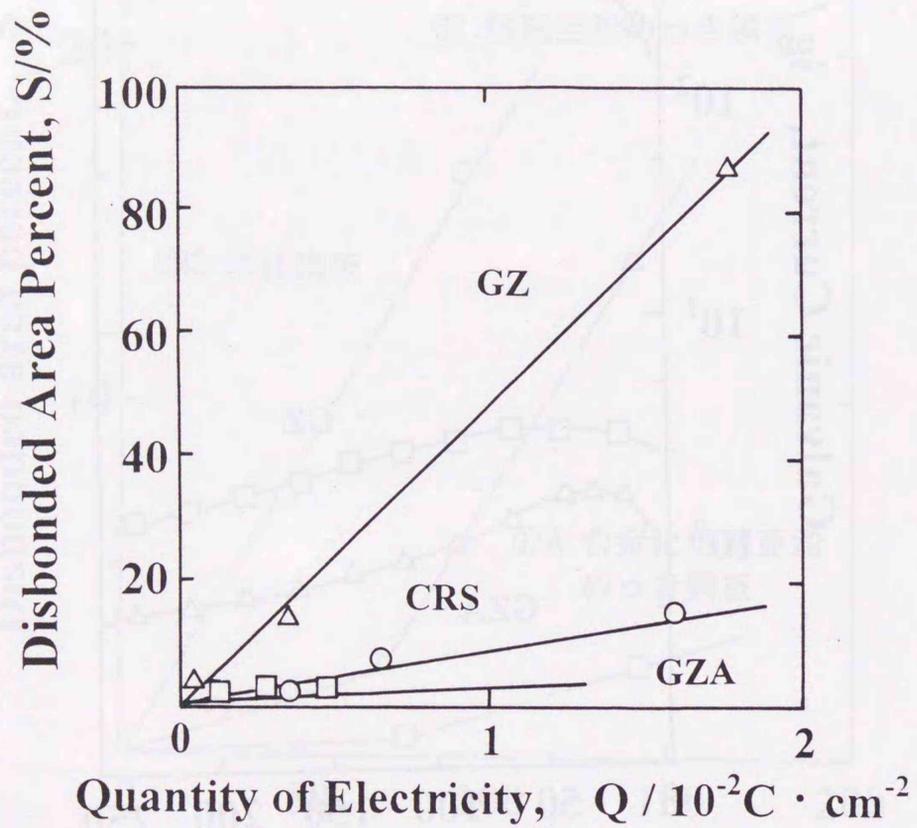


図 4-13 電気量と塗膜剥離面積との関係

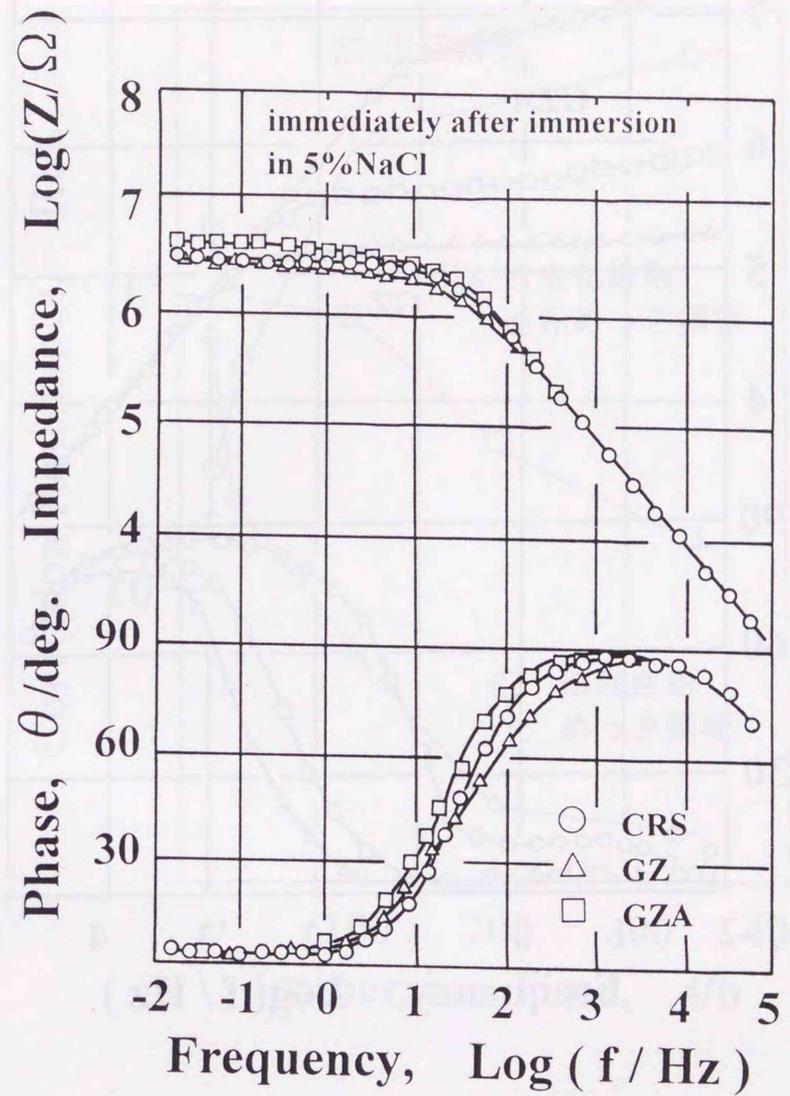


図 4-14 5%NaCl 溶液に浸漬直後に測定した塗装鋼板の交流インピーダンス

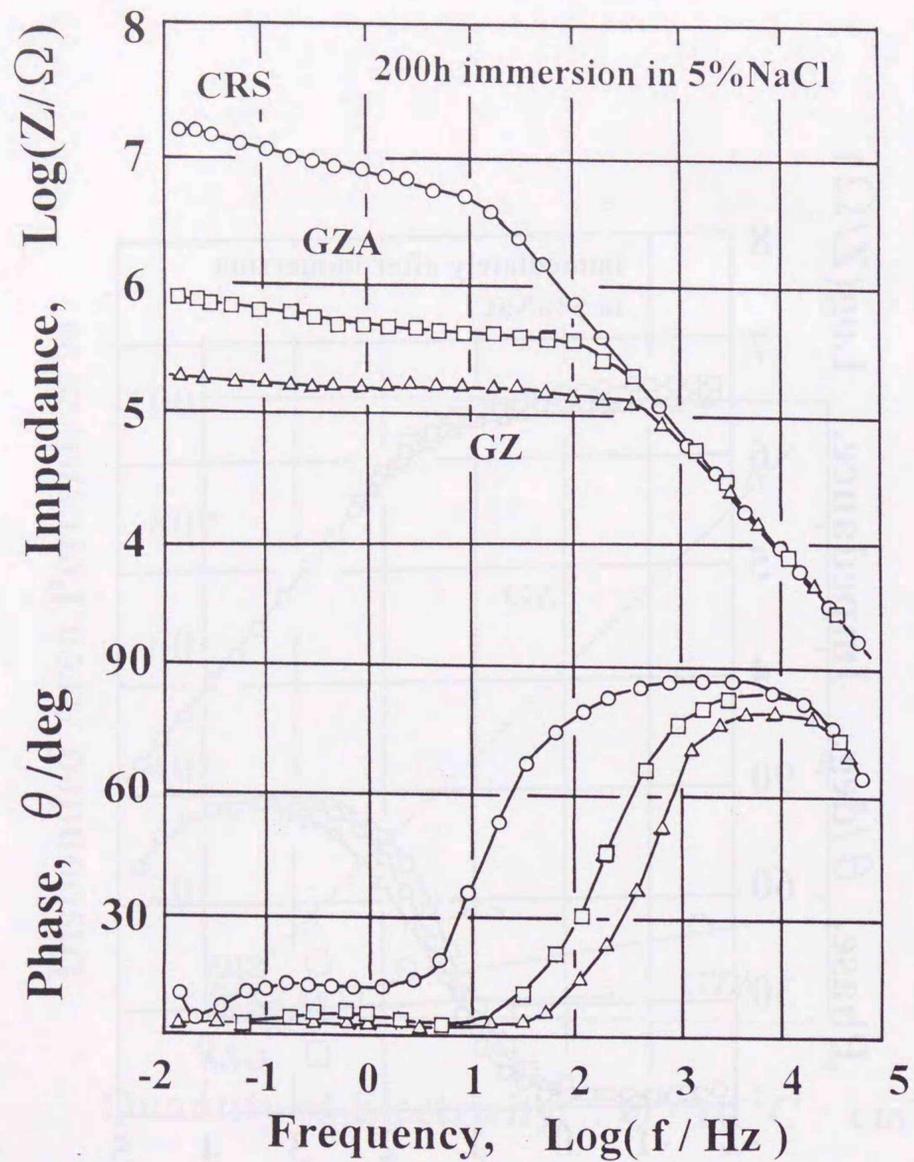


図 4-15 5%NaCl 水溶液に 200 時間浸漬した後の各種塗装鋼板の交流インピーダンス

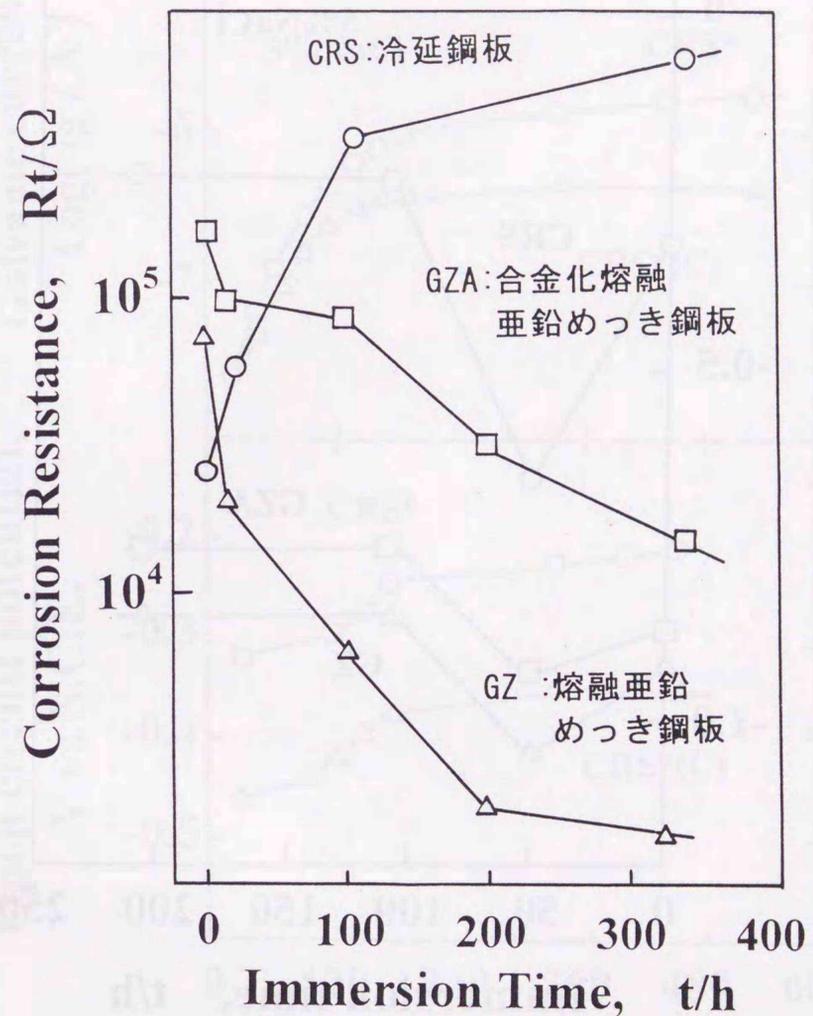


図 4-16 塗膜下腐食抵抗 Rt の経時変化に対する塗装下地種類の影響

Open circuit potential, E / V vs S.C.E.

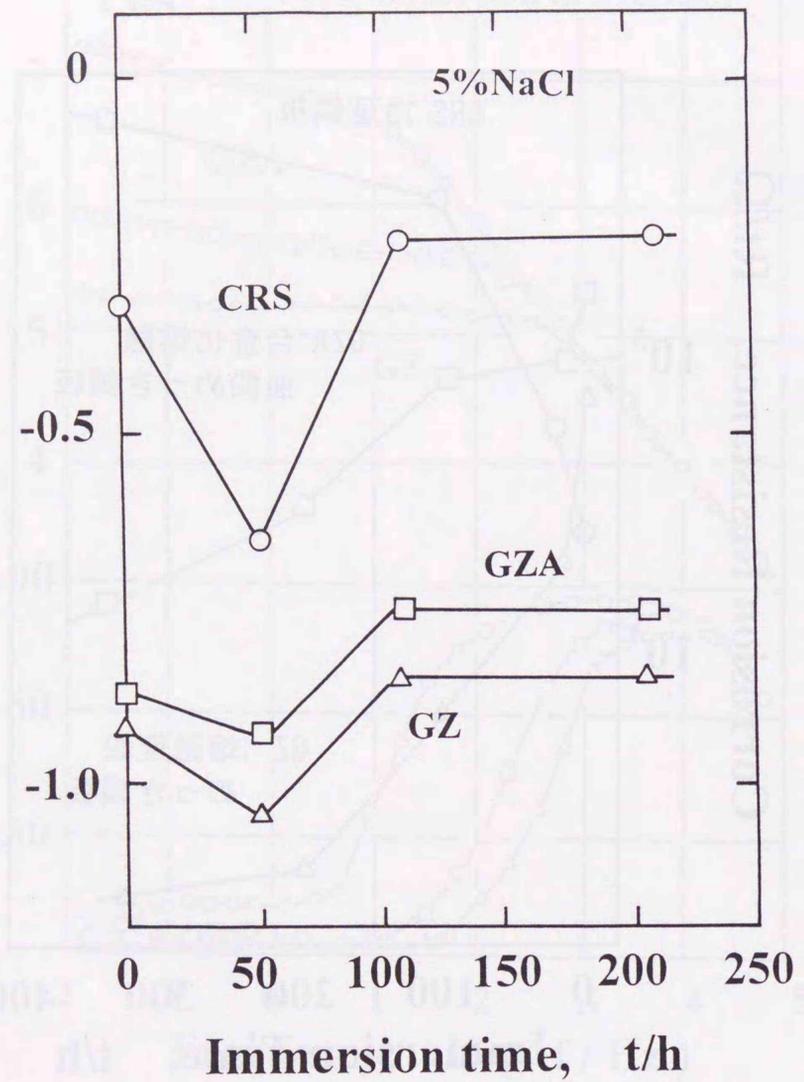


図 4-17 5%NaCl 水溶液に浸漬した各種塗装鋼板の電位経時変化

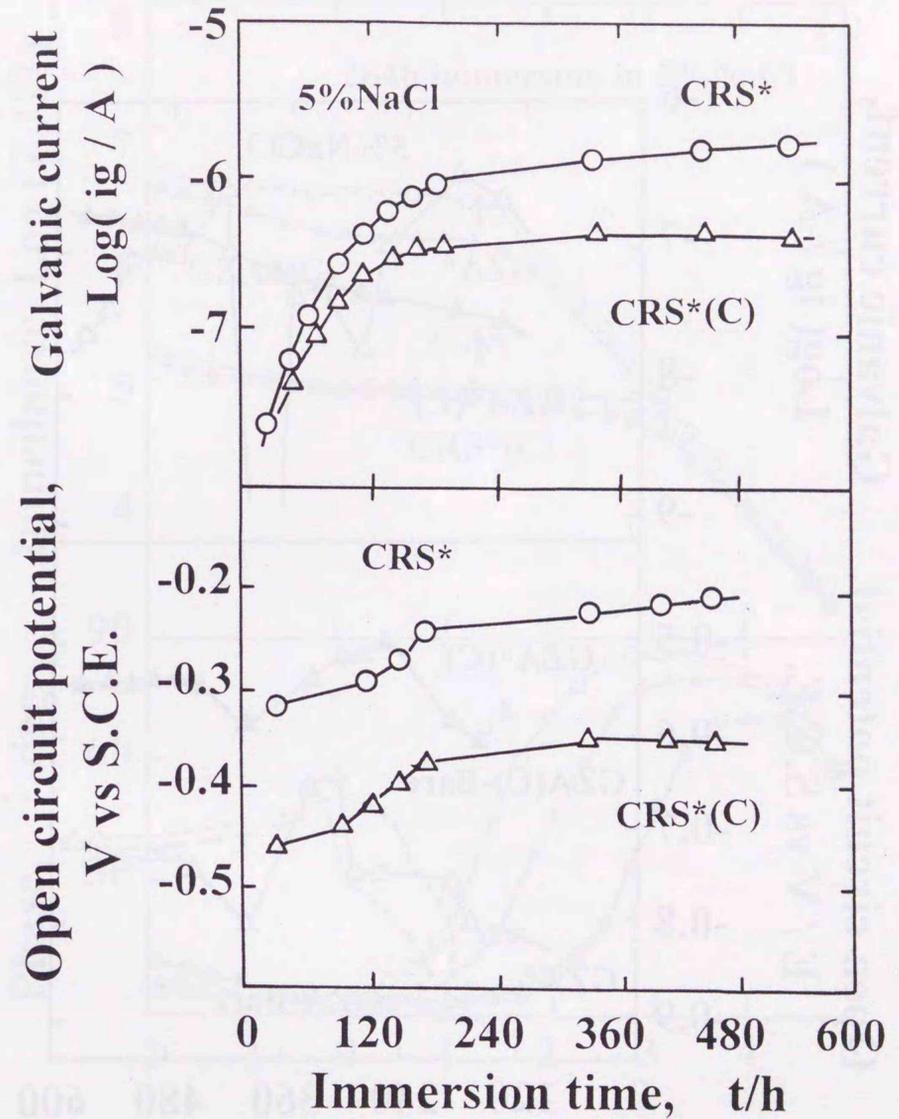


図 4-18 60°Cの 5%NaCl 水溶液に浸漬したガルバニック対試験片に流れる電流と開回路電位の経時変化

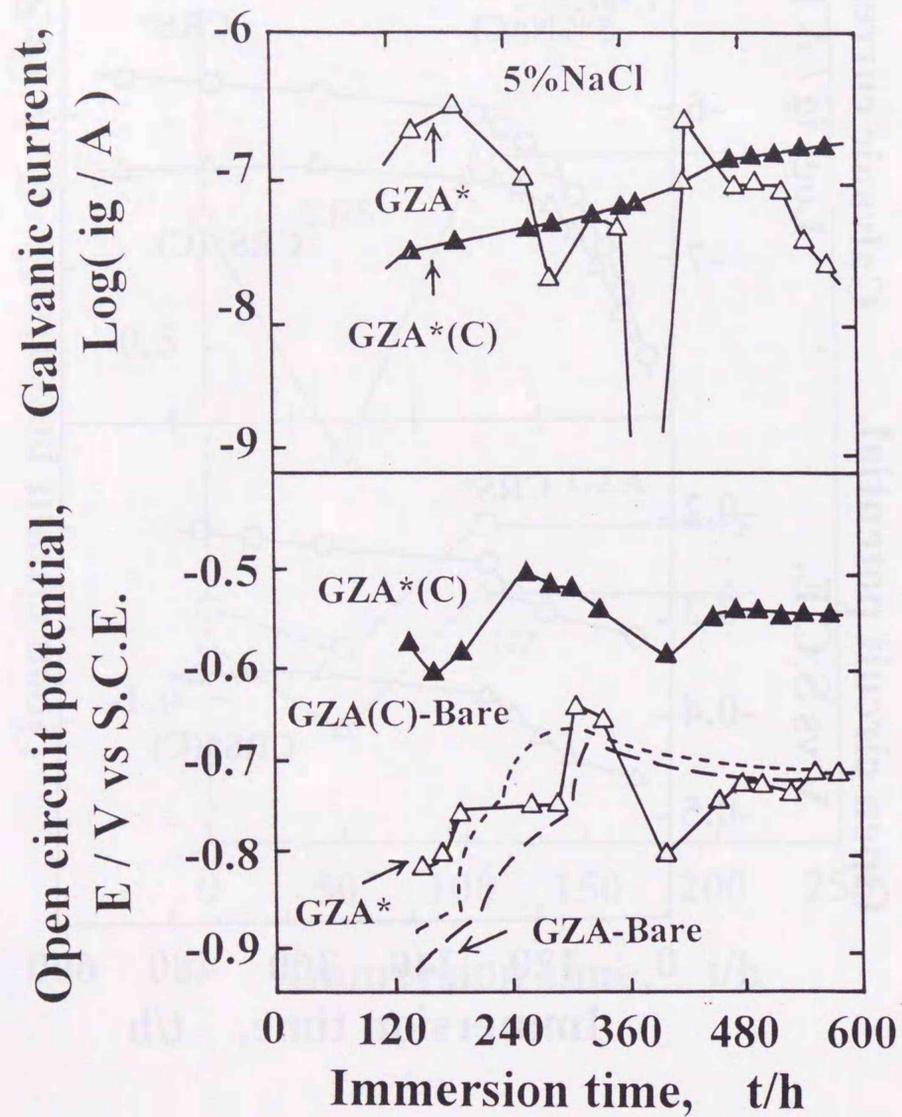


図4-19 化成処理を施した合金化熔融亜鉛めっき鋼板を用いたガルバニック対試験片に流れる電流と開回路電位の経時変化

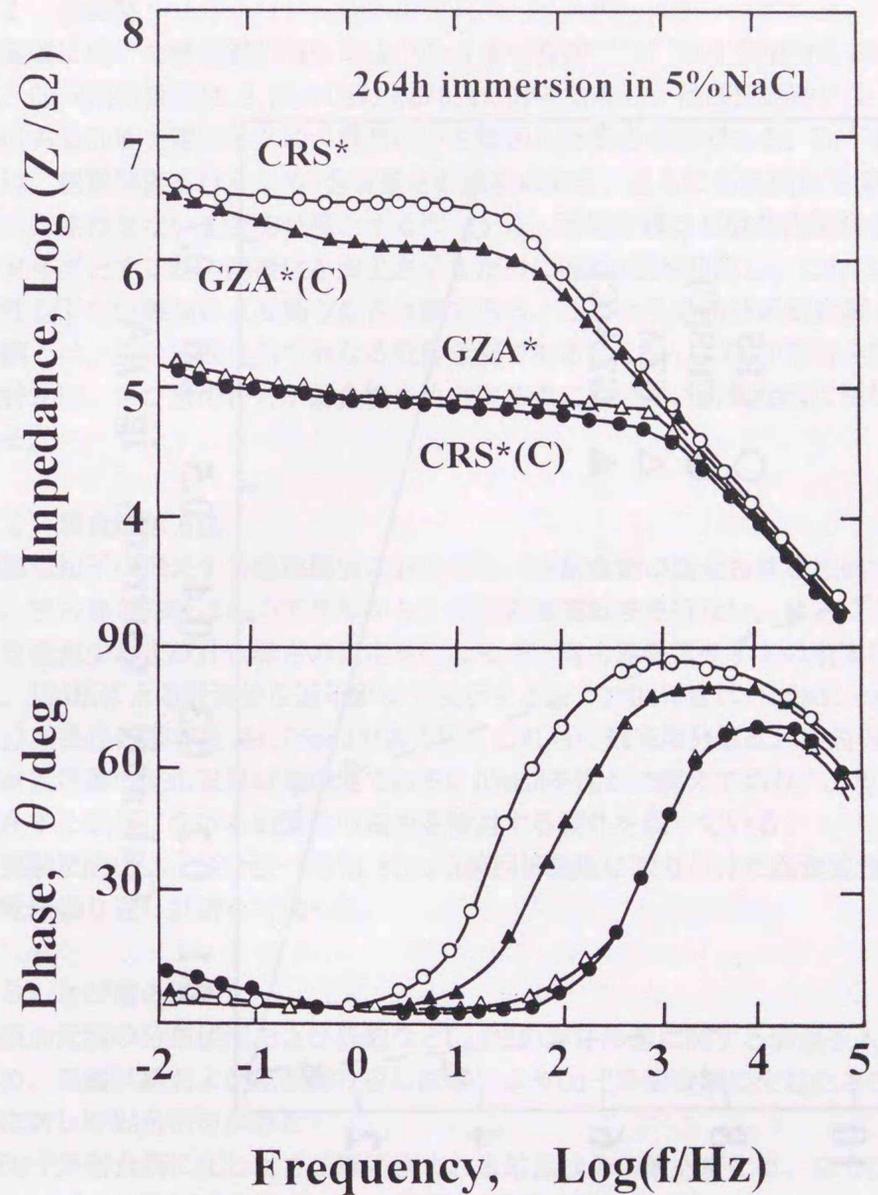


図4-20 化成処理を施した各種塗装鋼板の交流インピーダンス

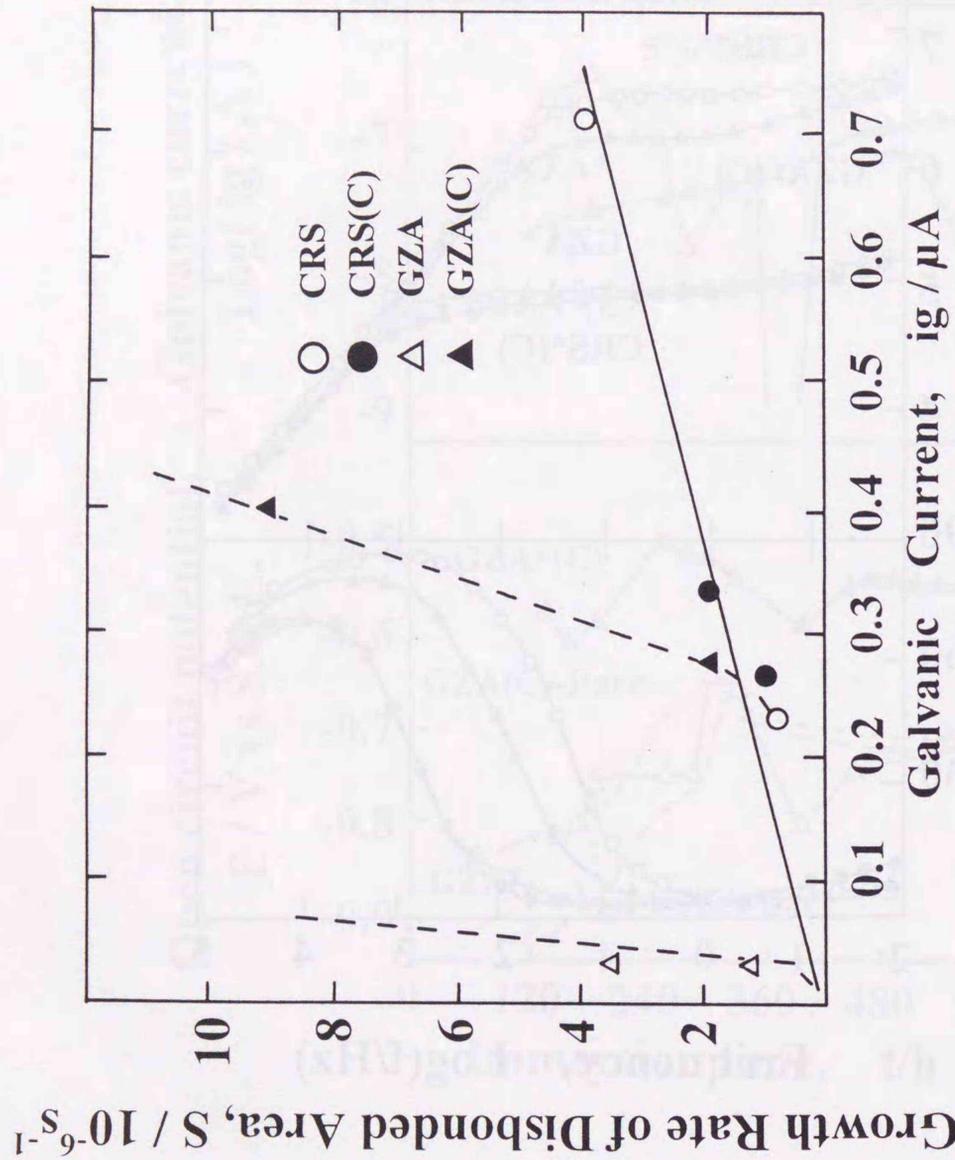


図4-21 化成処理の有無をパラメーターとし、ガルバニック対試験片に流れる電流と塗膜剥離速度との関係

4.4. 塩化物環境におけるCu-P系耐食鋼の腐食特性¹⁵⁾

4.4.1. 実験方法

1) 供試材

実験に用いた普通鋼(SA45)およびCu-P系耐食鋼(AC41)の化学成分を表4-7に示す。Cu-P系耐食鋼は、0.3%のCuおよび0.1%のPを含有し、熱間圧延時に生じることのあるCu疵を避けるため、微量のNiを添加した低合金鋼である。Cu-P系耐食鋼は、組織制御を行うためC含有量を低濃度に抑え、さらに食孔成長を抑制するためCrを含まないことを特徴とする¹⁶⁾。一方、耐候性鋼は高磷系含銅鋼をプロトタイプとするが、溶接性を向上させるためにP添加量を抑制し、これによる耐食性低下をCr添加により補う低合金鋼である。このようにCu-P系耐食鋼と耐候性鋼とは、互いに成分系の異なる低合金鋼である。しかし、Cu-P系耐食鋼の腐食特性は、さび層の特性が耐食性を決定する点において、耐候性鋼に類似している。

2) 腐食試験方法

海塩粒子の飛来する臨海環境におけるCu-P系耐食鋼の腐食特性を把握するため、宮古島(沖縄)において半年から1年間の曝露試験を行ない、サンプルの腐食重量減少および孔食深さの測定を行なった。宮古島曝露サイトの飛来塩分量は、ISO法による計測値を年平均で表示すると、1992年度は1.59mdd($mg/dm^2 \cdot day$)、また1993年度は1.05mddである¹⁷⁾。これらの飛来塩分量は、建設省が定めた耐候性鋼の使用限界塩分濃度である0.05mddを遙かに超えており¹⁸⁾、塩化物の存在する環境における耐候性の良否を検討する要件を満している。

実験室的には、後に述べるin situ X線回折装置に取り付けた腐食装置を用いて乾湿繰り返し試験を行なった。

3) さび層の解析

添加元素の分布状況および価数などCuやPの存在形態に関する情報を入手するため、曝露試験および乾湿繰り返し試験によりCu-P系耐食鋼に生じたさび層断面に対しEPMA分析を試みた。

Cu-P系耐食鋼に生じたさび層に含まれる結晶成分の構造変化は、腐食試験用チャンパーを取り付けたin situ X線回折装置を特別に試作し、生成したさび層のその場測定を試みた。装置のブロックダイアグラムを図4-22に示す。in-situ X線回折装置は、湿度制御装置および温度制御装置により乾湿繰り返し腐食試験を行える腐食試験用チャンパーおよびX線回折装置から構成されている。チャンパー内の湿度制御部は、分流法による相対湿度発生装置を利用し0~100%RHに調整された空気が発生することが可能である。湿度の制御精度は、10~90%RHの範

囲において±1%RHである。X線ゴニオメーター部に取り付けた試料室には、温度制御のためにヒーターおよび熱電対が備え付けてある。これらにより腐食試験用チャンバーにおいては、乾燥サイクル時の温度および湿度を制御した乾湿繰り返し試験を行ない、併せてサンプルに生成したさび層結晶成分のin-situ X線回折を行なうことが可能である。

図4-23は、in situ X線回折装置に取り付けた乾湿繰り返しサイクル試験装置を用いて行った腐食試験フローを示したものである。乾湿繰り返し試験は、試験片に一定量(0.4ml/cm²/1サイクル)の0.5%食塩水を噴霧塗布した後、一定温度および湿度に調整したチャンバー内で24時間の乾燥を施した。試験片の濡れ時間は、後に述べる理由により乾燥サイクル時の雰囲気湿度を一定とすることにより制御可能である。

4.4.2. 実験結果

1) 腐食試験結果

図4-24は、宮古島において1年間曝露したサンプルの腐食重量減少および孔食深さの測定結果である。半年間曝露したサンプルの腐食量および孔食深さは、鋼種による差異が小さい。ところが、曝露1年を経過したサンプルの腐食重量減少および孔食深さには、鋼種の影響が認められる。写真4-5は宮古島に1年間曝露した後、生成したさび層を10%のクエン酸二アンモニウム溶液により除去したサンプル表面の腐食状況である。曝露1年を経過したサンプルの侵食状況を比較すると、普通鋼に生じた凹凸1個あたりのサイズおよび深さは、Cu-P系耐食鋼のそれより大きい。

図4-25は、乾湿繰り返し腐食試験結果である。乾燥サイクル時の雰囲気湿度が変化すると、普通鋼およびCu-P系耐食鋼の腐食挙動は変化する。すなわち、乾燥サイクル時の雰囲気湿度が高いほど、サンプルの腐食量は増大し、普通鋼とCu-P系耐食鋼との腐食量の差は減少する傾向を示す。一方、乾燥サイクル時の雰囲気湿度が低くなると、いずれのサンプルも腐食量は減少し、普通鋼とCu-P系耐食鋼の腐食量の差は大きくなる傾向を示す。すなわち、塩分の作用する乾湿繰り返し腐食条件におけるCu-P系耐食鋼の耐食性は、乾燥サイクル時の雰囲気湿度が低いほど良好となる。

2) EPMAによるさび層の分析結果

図4-26および図4-27は、乾湿繰り返し試験の後、Cu-P系耐食鋼に生成したさび層断面の元素濃度プロフィールをEPMAにより測定した結果である。図4-26は乾燥サイクル時の雰囲気湿度40%RH、また図4-26は60%RHに設定して得られたさび層の分析結果である。元素分布状況は、腐食により生じた凹凸の大小により

異なる。すなわち、CuおよびPは、サンプルに大きな凹凸を生じている部分を覆うさび層に濃化している。このとき、同時にClの濃化が凹部(食孔生成部)に認められる。Clが濃化している食孔の鋼界面近傍は、耐候性鋼の硫化物ネストと同様に「塩化物ネスト」と呼ぶことにする。これに対し、CuやP、またClなど特定元素の濃縮は、凹凸の小さい部分において認められない。

塩化物ネスト近傍におけるClの分布状況は、乾燥サイクル時の雰囲気湿度により変化する。すなわち、雰囲気湿度を65%RHに調整すると、Clはさび層および鋼界面を含め塩化物ネスト全体に分布している。雰囲気湿度を40%RHにまで低下させると、Clはさび層および鋼界面に付着したさび層の上部に止まる傾向を示す。Clが塩化物ネストにまで到達していないとき、さび層には、CuおよびPが濃化している。Cuが濃化しているさび層は、Clの浸透に対し障壁として作用する。EPMA元素マッピングにより得られた結果は、表4-8にまとめて示した。

次に、さび層中に濃縮しているCuの存在形態についてEPMAを用い解析を試みた。EPMAで測定される放出X線スペクトルは、対象とする元素の価数により変化することが知られている。図4-28は、Cu、Cu₂OおよびCuOの3種類の標本試料を用いて、CuL線のX線放出スペクトルを測定した例である。これらのスペクトル軌跡から、次のことが分かる。

- ①. Cuの価数が増加すると、L線のエネルギーレベルは低エネルギー側にシフトする。
- ②. Cuの価数が増加すると、L線の半値幅は減少する。
- ③. Cuの価数が増加すると、L_α線に対するL_β線の相対強度が増大する。

図4-29は、Cuの存在位置をEPMAを用いて測定したものである。Cuはさび層および鋼界面近くに分布していることが分かる。図4-30は、10サイクルの乾湿繰り返し試験を経過した後、Cu-P系耐食鋼に生じたさび層に存在するCuの価数分布状況をEPMAにより分析した結果である。尚、乾燥サイクル時の雰囲気湿度は40%RHである。鋼界面に極く近接した部分を選ぶと、Cu-L_αX線の放出エネルギーは約931eVである。Cuの価数およびCu-L_αX線の放出エネルギーとの関係から、この放出エネルギーは、価数0の金属Cuの存在を示唆している。鋼界面からの距離によりCuの価数にやや傾斜の認められることは、さび層中において金属Cuに再酸化が生じたことを示している。

図4-31は、さび層中のPに対するKX線放出スペクトル測定例である。標準サンプルとしては、金属間化合物であるGaPおよびリン燐基を含むFePO₄を用いた。さびのP-K線のエネルギーは、FePO₄の固有エネルギーと良く一致している。

さび中のCuが価数0であることは、耐食鋼のマトリックスから2価イオンとして溶解した後、ゼロ価の金属に還元される反応を経たことを示唆する。同様にPは、耐食鋼マトリックスからイオンとして溶解した後、酸素と結合してアニオ

ン種を形成したと推定される。

3) in situ X線回折法によるさび層の分析結果

図4-32は、数回の乾湿繰り返しサイクル試験を経た後、Cu-P系耐食鋼に生じたさび層のX線回折結果である。 β -FeOOH、 γ -FeOOHおよび Fe_3O_4 を示す回折ピークが、Cu-P系耐食鋼に生じたさび層に認められる。 β -FeOOHの存在は、さび生成に対する塩化物の作用を示唆している。 α -FeOOHが認められないのは、サイクル数が少ないため、さびの熟成が不十分なためと考えられる。

図4-33は、乾湿繰り返し試験の1サイクルだけを取り上げ、その間のさび結晶成分の経時変化を測定した結果である。尚、図には10サイクル目の乾湿繰り返しプロセスを取り上げた。さび層が十分に濡れている食塩水を塗布した直後に着目すると、さび層中の β -FeOOHおよび γ -FeOOHを示す回折ピーク強度は弱く、 Fe_3O_4 を示す回折強度ピークは強まる傾向を示す。食塩水を塗布してから45~90分を経過しさび層の乾燥が進むと、 β -FeOOHおよび γ -FeOOHを示すX線回折ピークの強度は増大し、 Fe_3O_4 を示すX線回折ピーク強度は減少する傾向を示す。

図4-34には、0.5%NaCl中で測定した圧延のままのCu-P系耐食鋼と5サイクルの乾湿繰り返し試験を経た後、Cu-P系耐食鋼についての分極曲線を示す。圧延のままのCu-P系耐食鋼のカソード電流密度は $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度であるが、乾湿繰り返し試験を経た後のカソード電流値のオーダーは $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ レベルと著しく大きい。すなわち、圧延されたままのCu-P系耐食鋼における腐食のカソード反応は、酸素の還元反応のみである。これに対し、幾度かの乾湿繰り返しプロセスを経たサンプルにおいて、腐食反応の主なカソード反応はさび層の還元反応であると推定される。

4. 4. 3. Cu-P系耐食鋼のさび層の耐食機能

1) 耐食鋼の腐食と環境因子

Cu-P系耐食鋼は、亜熱帯性の臨海環境である宮古島において、普通鋼よりも優れた耐食性を示した。他方、単純なサイクル構成の乾湿繰り返し腐食試験を行うと、乾燥サイクルの雰囲気湿度が供試体の腐食量を決定することが分かった。図4-33の Fe_3O_4 の部分には、in situ X線回折装置により測定したNaCl結晶の回折ピークを併記した。さび層が濡れているとNaCl結晶のピークは消失し、さび層の乾燥が進むと再び現れることが分かる。さび層の濡れは簡単に定義できないが、食塩の溶解から再晶出までの期間はさび層の濡れ時間を示すパラメーターと考えることができる。

このパラメーターによるとさび層が乾燥している時間は、雰囲気湿度40%RHでは約1.5時間、雰囲気湿度50%RHでは約2時間、また雰囲気湿度65%RHでは約2.5時

間に増加する。従って、図4-25に示したサンプル腐食量が乾燥サイクル時の雰囲気湿度に依存する実験結果は、さび層の乾燥している時間の長短によるものと推定される。即ち、Cu-P系耐食鋼のさび層の耐食特性は、乾燥サイクル時の濡れ時間の短いときより有利に作用する。

2) Cu-P系耐食鋼のさびの性状

図4-26および4-27に示したように、EPMAを用いたCu-P系耐食鋼に生じたさび層の元素濃度プロファイル測定結果から、乾燥サイクル時の雰囲気湿度が低いとき、塩分浸透はCuやPが濃化しているさび層の上部で止まる。CuやPの添加された鋼は、耐候性の良いさび層を生成することが知られている。岡田らは、耐候性鋼のCuやPが濃縮しているさび層内層をX線回折し、内層は非晶質のスピネル様構造体であることを示した¹⁹⁾。また、増子らは、合成した人工さびの研究から、Cuの添加はさび層を微細化しイオンの透過速度を低下させることを報告している²⁰⁾。

乾燥サイクルの雰囲気湿度が高くさび層の濡れ時間が増加すると、塩分は鋼とさび層との界面である塩化物ネストに到達する。その結果、濡れ時間が長いとき、Cu-P系耐食鋼の腐食挙動は普通鋼のそれとほぼ変わらない。他方、乾燥サイクルの雰囲気湿度が低くさび層のぬれ時間が短くなると、さび層に妨げられて塩分は塩化物ネストに十分に到達しないので、Cu-P系耐食鋼の腐食速度は低下する。

図4-35に示すように、Cuの添加効果は鋼への溶解度より低い0.1%程度から横這いになる。少量添加によっても鋼の耐食性を大きく変え得ることから、Cuは直接に腐食物質の透過障壁として作用するよりもさび層の性状を変化させ、結果としてさび層の透過障壁として性能を改善していると推定するほうがより考えやすい。

3) Cu-P系耐食鋼の腐食モデル

塩分の透過挙動、乾湿繰り返しの試験の乾燥サイクルの雰囲気湿度の影響およびさび層のEPMA解析結果から、Cu-P系耐食鋼耐食鋼の腐食機構はさび層の濡れ時間の大小に基づき図4-36のように説明できる。

- ①. 鋼の溶解反応は、さび層の濡れている期間に進行する。Cu-P系耐食鋼の腐食反応は、塩化物ネストに到達する Cl^- 濃度の増加につれて活発となり、孔食状の局部腐食が生じる。さび層が存在するとき、腐食のカソード反応は、3価のさび層の還元反応である。
- ②. 腐食のカソード反応生成物である3価のさび(β -FeOOH、 γ -FeOOH)は、さ

び層の乾燥している期間に生成する。塩化物ネストに隣接するさび層に濃縮したCuおよびPの作用により、さび層は微細・緻密化する。緻密・微細化したさび層は、塩分や水分の透過抵抗となるバリア層を形成する。緻密・微細化したさび層のバリア機能は、さび層の濡れ時間に依存する。すなわち、さび層の濡れ時間の長短に基づき、Cu-P系耐食鋼の耐食特性は、次に示すAおよびBのケースに分かれる。

ケースA. さび層の濡れ時間が短いとき（乾燥サイクル時の雰囲気湿度は、低い）

- ①. さび層が濡れているとき、腐食性物質の水およびCl⁻イオンは、CuおよびPの濃縮により緻密・微細化したさび層に遮られるため、鋼とさび層との界面に形成される塩化物ネストにまで浸透しにくい。
- ②. Cu-P系耐食鋼の局部腐食反応の進行は、塩化物ネストへの水やCl⁻の浸透が十分ではないため小さい。

ケースB. 濡れ時間が長いとき（乾燥サイクル時の雰囲気湿度が高いとき）

- ①. さび層に濃化したCuやPは、ケースAと同様に作用する。しかし、水およびCl⁻などの腐食性物質の浸透に対し、さび層は十分にバリアーとして作用しない。その結果、水やCl⁻はなどの腐食性物質は、塩化物ネストにまで到達する。
- ②. 塩化物ネストに到達した塩分は、さび層の保湿時間を延ばし、鋼の腐食反応は活発に進行する。局部腐食量は濡れ時間の短いケースに比較して増大する。

以上、塩化物を含む乾湿繰り返し環境において、Cu-P系耐食鋼の耐食性は、塩化物ネストに到達する腐食生成物の量に依存する。すなわち、乾燥サイクル時の雰囲気湿度が低くさび層の濡れ期間が短い時、Cuの作用により微細化したさび層は、腐食性物質の塩化物ネストへの移動に対し障壁として機能する。一方、乾燥サイクル時の雰囲気湿度が高くさび層の濡れ期間が長いとき、Cuの作用により緻密・微細化しているにもかかわらず、さび層は結果として腐食性物質の透過に対し、有効な障壁として機能しない。

4.5. まとめ

塩化物環境における自動車用耐食材料の腐食特性について検討し以下の結論を得た。

4.5.1. Al基MMC

1) 繊維複合の影響

- ①. 絶縁性繊維の複合は、Al基MMCの耐孔食性および耐SCC性を阻害しない。
- ②. SiCwを複合すると、Al合金と繊維との間に極薄い融合層が形成される。
- ③. 融合層は弱いカソードとして作用し、補強繊維近傍のAl合金の溶解を促進する。

2) 腐食特性

- ①. 6061および7075Al合金をマトリックスとするAl基MMCの耐孔食性および耐SCC性などの耐局部腐食特性は、母合金の腐食特性を引き継ぐ。
- ②. 塩化物環境における析出強化型Al合金の耐SCC性を改善する時効熱処理は、Al基MMCにも同様に有効である。

4.5.2. 塗装亜鉛めっき鋼板

1) 塗装下地および化成処理の効果

- ①. ブリスター発生を伴う塗膜下腐食速度は、塗装下地に用いるめっき鋼板の電気化学特性に依存する。
- ②. 塗膜の剥離速度は、塗装下地のアルカリ溶液による溶解特性を反映する。すなわち、冷延鋼板を下地とする塗装系の剥離は、冷延鋼板と塗膜との結合力が低下することにより進行する。亜鉛めっき鋼板を塗装下地とする塗装系の剥離は亜鉛めっきのアルカリ溶解により進行する。
- ③. 化成処理は、塗膜下腐食のカソード反応抵抗を高める。

2) 塗膜下腐食のモニタリング

- ①. 塗装鋼板と塗装下地から成るガルバニック対試験片に流れる電流を測定することにより、塗膜剥離の広がりモニターしうる。
- ②. 交流インピーダンス測定により、塗膜下腐食速度を推定しうる。

4.5.3. Cu-P系耐食鋼

1) 乾湿繰り返し環境の影響

- ①. 乾湿繰り返し環境の乾燥サイクル湿度は、Cu-P系耐食鋼の腐食速度を決定する。
- ②. Cu-P系耐食鋼は、乾燥サイクルの湿度が低いとき、普通鋼より優れた耐食性を示す。

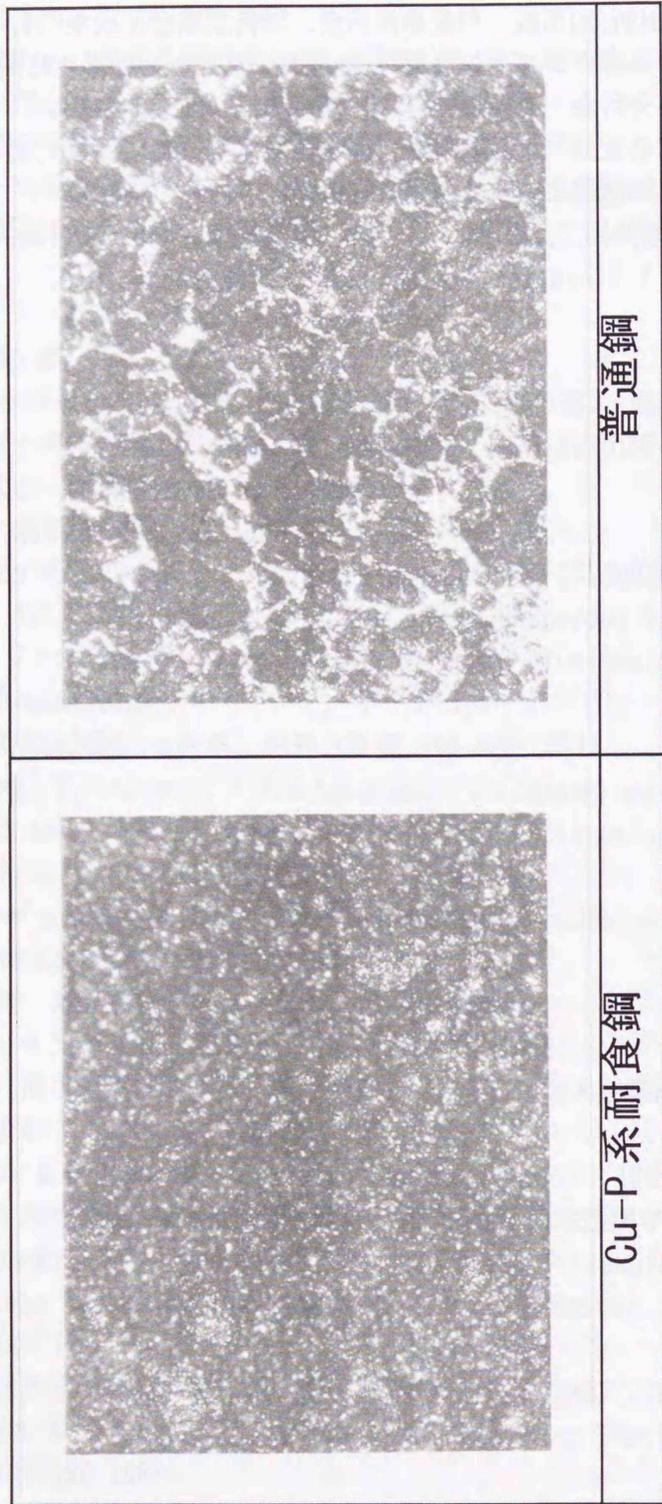
2) 腐食特性

- ①. 塩化物の作用する乾湿繰り返し環境において、鋼の腐食は塩化物ネストを形成し進行する。
- ②. Cu-P系耐食鋼の腐食はさび層の還元をカソード反応として進行する。
- ③. Cuが濃縮し微細かつ緻密であるCu-P系耐食鋼のさび層は、腐食生成物の透過に対し抵抗作用を示す。

4. 6. 参考文献

- 1) 佐藤登、森田順一、森本和之、角山浩三、藤原輝雄、岩戸進: 「自動車の腐食・防食技術と車体外観品質の向上策」第1章、p2 応用技術出版(株)刊(1992)
- 2) 安谷屋武志: 材料技術、7 No.9 309(1989)
- 3) 西村尚: 素形材 '92. 11. p1
- 4) Edited by M.G.Fontana & R.W.Staehle "ADVANCES IN CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY" chap.3 p.115 by M.O.Speidel & M.V. Hyatt "Stress-Corrosion Cracking of High-Strength Aluminum Alloys" Plenum Press(1972)
- 5) 清水義明、西村俊弥、田村学: 材料と環境、40 406(1991)
Y.Shimizu, T.Nishimura & I.Matsushima: "Corrosion resistance of Al-based metal matrix composites" Materials Science and Engineering, Vol.A198 113(1995)
- 6) D.O.Sprows & R.H.Brown: Proc. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking 466/512(1967)
- 7) JIS W1103, 航空機用アルミニウム合金の熱処理
- 8) Y.Fujita & H.Fukumoto: Proc. ICCM-IV, 2431(1988)
- 9) 西村俊弥、清水義明、田村学: 軽金属学会 第75回秋期大会講演概要 No.28, 55/56 1988
- 10) D.M.Aylor & P.J.Moran: J.Electrochem.Soc., 132[6] 1277(1985)
- 11) 野田和彦、水流徹、手塚裕康、神尾彰彦: 第107回 日本金属学会講演概要
- 12) G.M.Ugiansky, C.E.Johnson, D.S.Thompson & E.H.Gillespie: ASTM STP 665 "Stress Corrosion-The Slow Strain Rate Technique" 254/266(1977)
- 13) 藤田栄、清水義明、松島巖: 鉄と鋼、第72年 第14号 1897(1986)
- 14) S.Haruyama & T.Tsuru: "Electrochemical Corrosion Testing" ASTM STP727 167/186 1981
- 15) 清水義明、田中賢逸、西村俊弥: 材料と環境、44 436(1995)

- 16) 近田滋、深田新、別所毅: 自動車技術会、学術講演会前刷集931、121(1993)
- 17) (財)日本ウエザリングセンタ編: 「新発電システムの標準化に関する調査研究」金属系分科会 成果報告書(第3報) 3.4 98/99 (1994)
- 18) 建設省土木研究所、(社)鋼材倶楽部、(社)日本橋梁建設協会共編: 「耐候性鋼材の橋梁への適用に関する共同研究報告書(XX)」第88号 p1(1993)
- 19) 岡田秀弥、細井裕三、湯川憲一、内藤浩光: 鉄と鋼、55 355(1969)
- 20) I.Suzuki, Y.Hisamatsu & N.Masuko: J.Electrochem.Soc., 127 210(1980)



300 μm

写真4-5 さび除去後の暴露サンプルの腐食状況

表4-7 供試鋼の化学成分

	C	Si	Mn	P	S	sol.Al	Cu	Ni
耐食鋼(AC34)	0.003	0.04	0.81	0.097	0.001	0.037	0.28	0.32
普通鋼(SA45)	0.12	0.01	1.01	0.012	0.002	0.038	<0.02	<0.02

(単位:wt%)

表4-8 Cu-P系耐食鋼さび層断面のEPMA分析結果のまとめ

腐食条件	Cu-P系耐食鋼		普通鋼
	穴明き部	均一腐食部	
(濡れ時間の短いサイクル) 0.5%NaCl 塗布 ↓ 40RH	1. Cuが濃化したさび層が存在。 2. Pは若干量がさび層に濃化。 3. 塩分はCuが濃化したさび層の上部に留まる。	特定元素のさび層への濃化は認められない。	塩分はさび層と鋼の界面(塩化物ネストの底部)にまで浸透。
(濡れ時間の長いサイクル) 0.5%NaCl 塗布 ↓ 65RH	1. Cuが濃化したさび層が存在。 2. Pは若干量がさび層に濃化。 3. 塩分はCuの濃化したさび層を透過し、さび層と鋼の界面(塩化物ネスト底部)にまで到達。	1. Cuが濃化したさび層が存在。 2. Pは若干量がさび層に濃化。 3. さび層と鋼との界面への塩分浸透は少ない。	同上
まとめ	鋼が凹凸を生じて腐食している部分には、塩分ネストが形成され、塩分が濃化する。CuとPは、Cu-P系耐食鋼のさび層に濃化し、さび層を微細・緻密化する。このようなさび層は、塩分および水分の透過に対し、強固ではないが一定のバリアーとして作用する。		

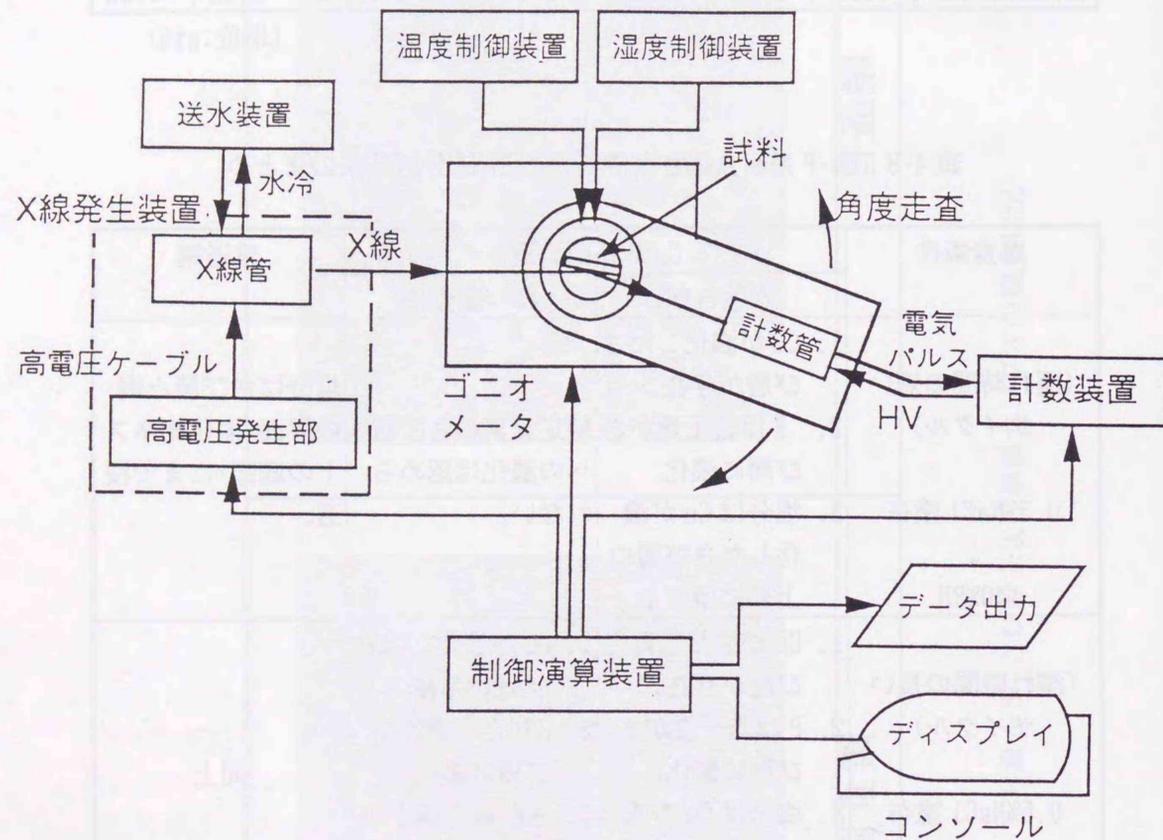


図4-22 in-situ X線回折装置のブロックダイアグラム

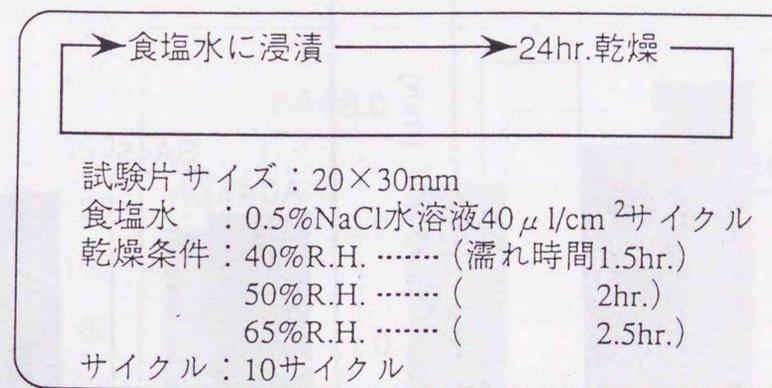


図4-23 乾湿繰り返し腐食試験条件

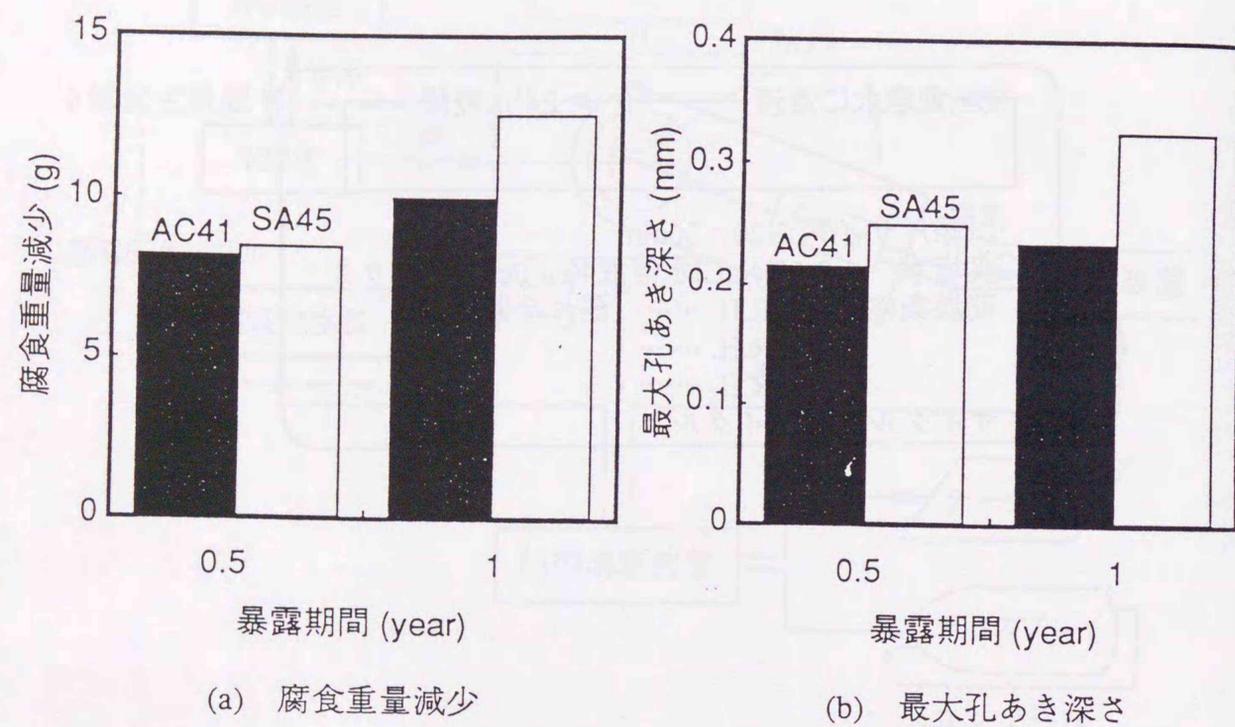


図4-24 宮古島に半年および1年間暴露したサンプルの腐食重量減少および孔食深さの測定結果

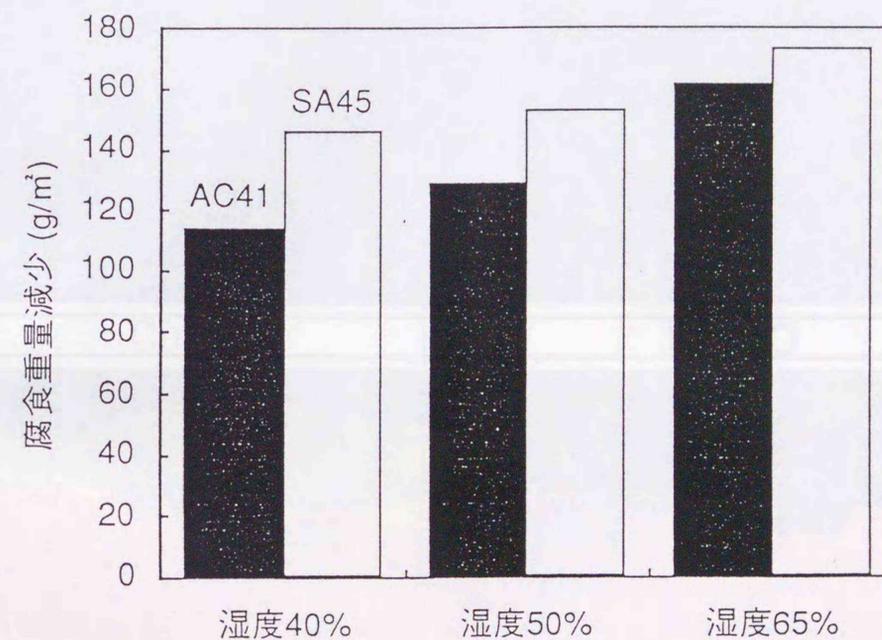


図4-25 乾燥サイクル時の雰囲気湿度を変えて行なった乾湿繰り返し試験結果

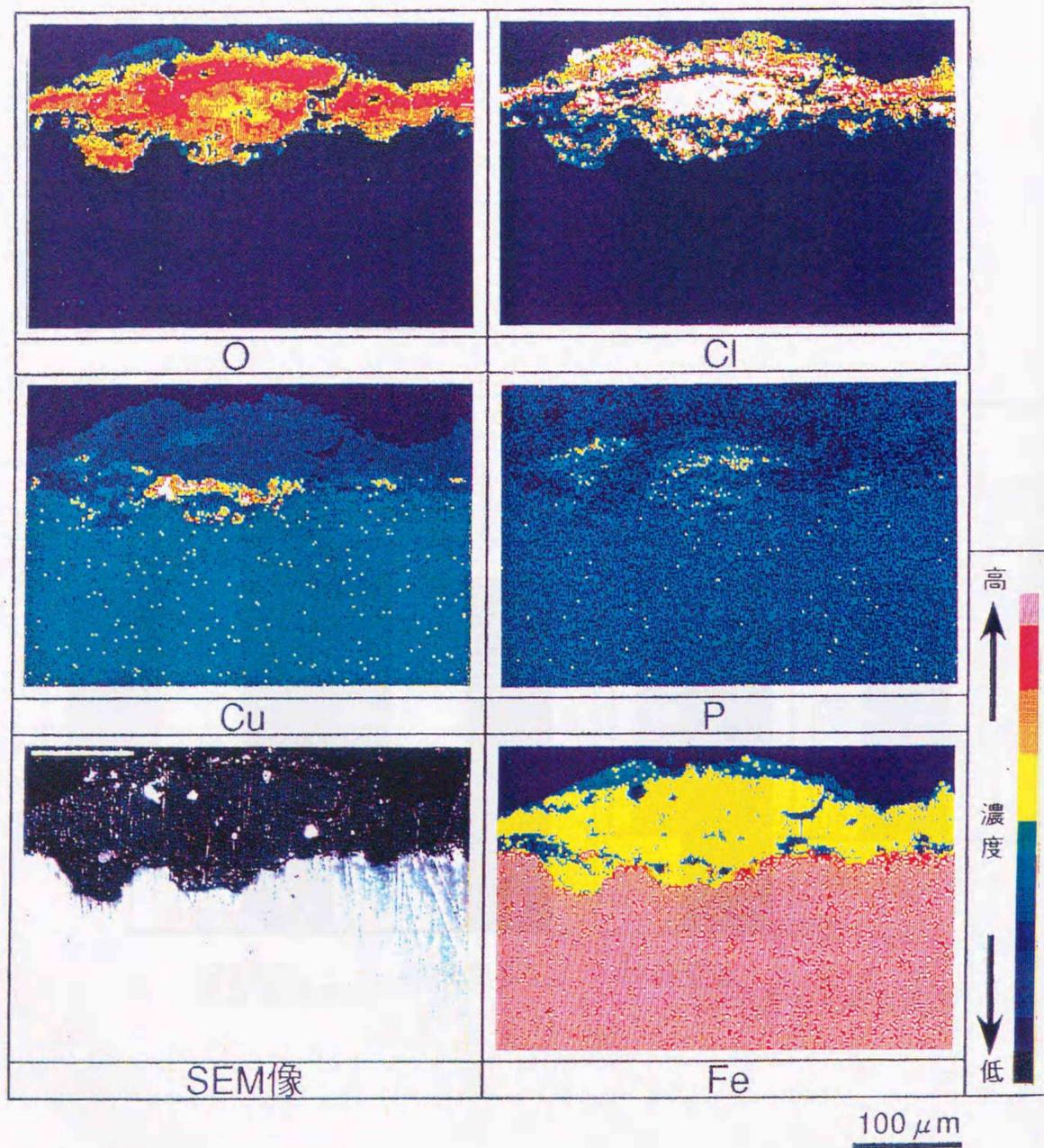


図4-26 乾湿繰り返し試験(乾燥雰囲気湿度40%)後のCu-P系耐食鋼に生成したさび層のEPMA分析結果

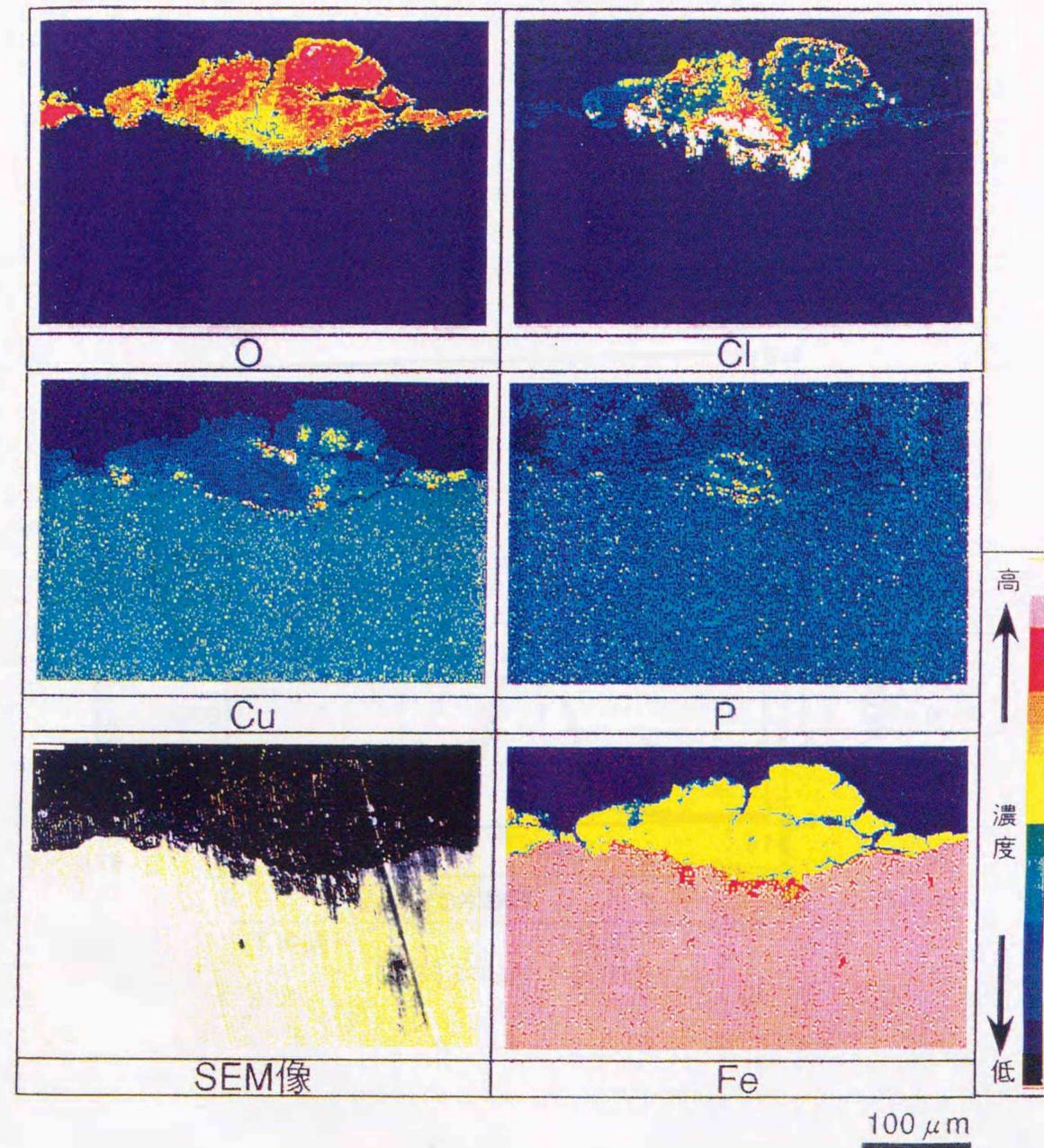


図4-27 乾湿繰り返し試験(乾燥雰囲気湿度65%)後のCu-P系耐食鋼に生成したさび層のEPMA分析結果

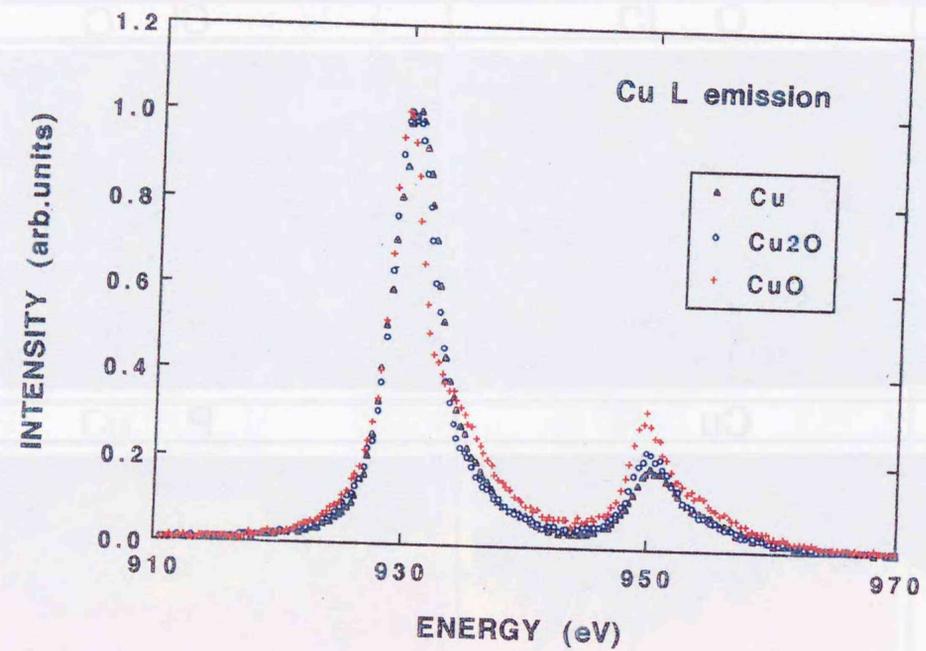


図4-28 Cu, CuO および Cu₂O の CuL α 線放出スペクトル

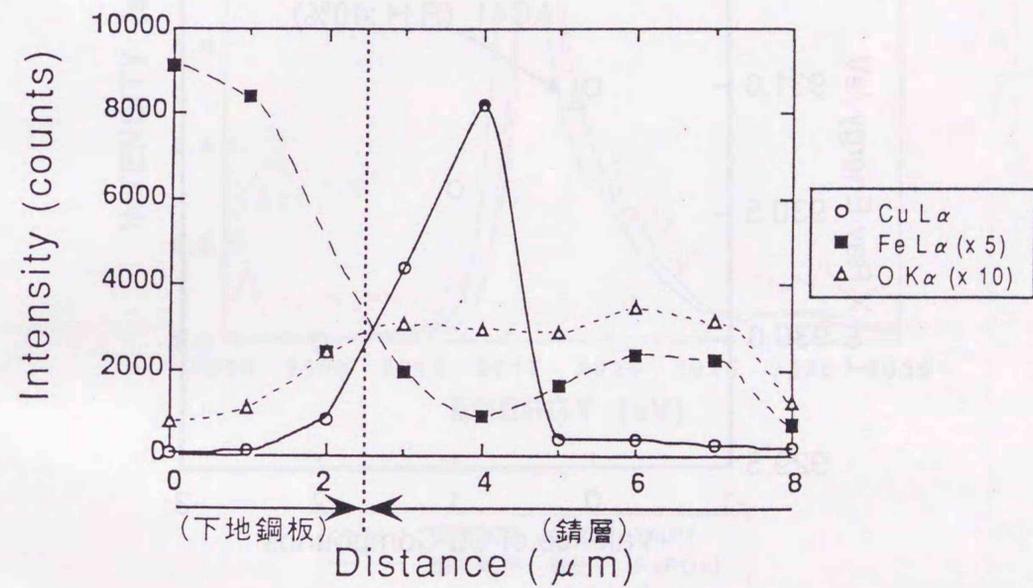


図4-29 10サイクルの乾湿繰り返し試験(乾燥サイクル時の雰囲気湿度=40%RH)の後、Cu-P系耐食鋼に生成した錆層断面のCuの分布をEPMAにより測定した結果

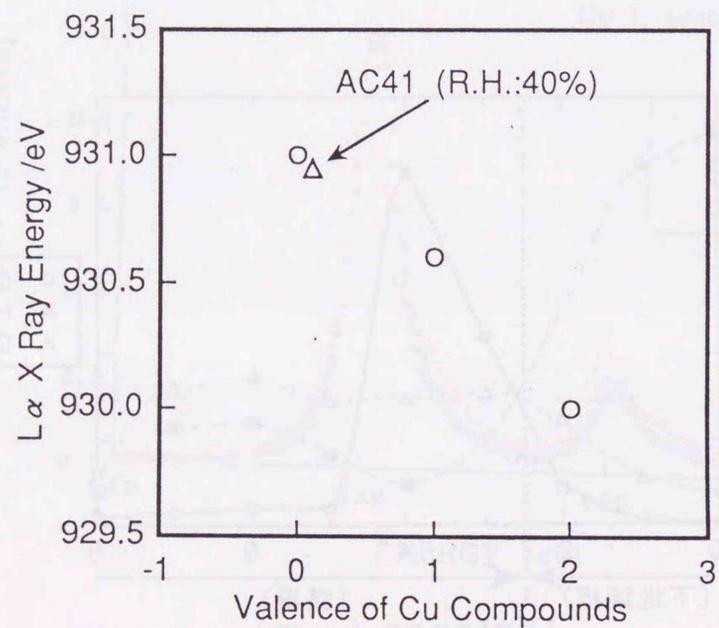


図 4-30 EPMA によるさび層中の Cu の価数分布分析結果

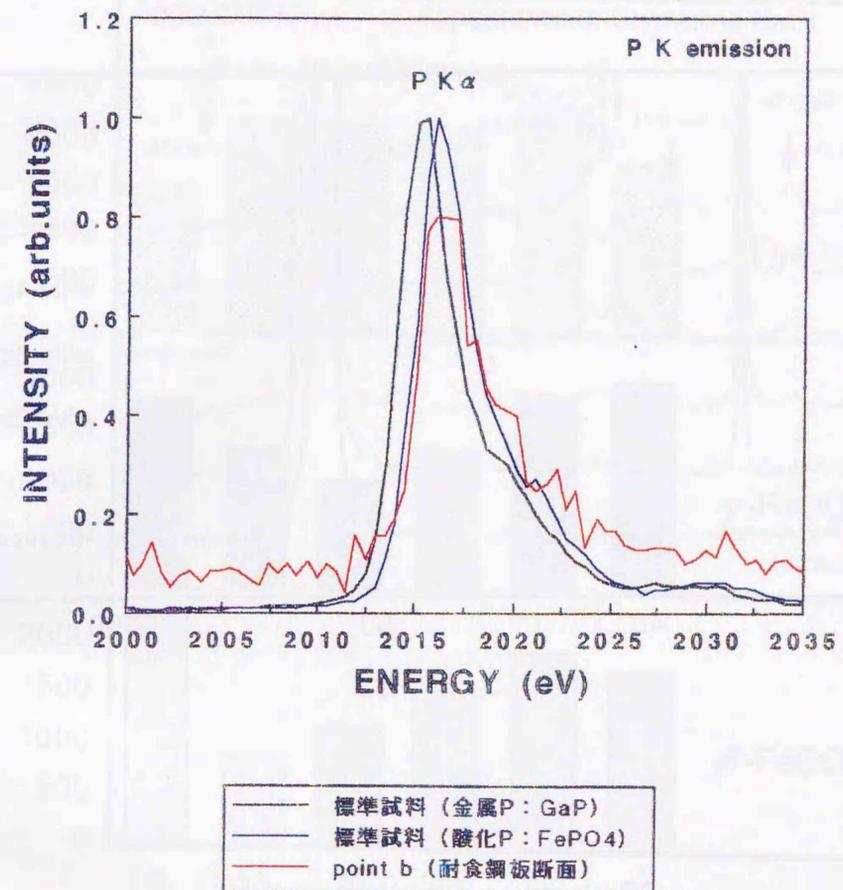


図 4-31 GaP および FePO4 を標準サンプルとして Cu-P 系耐食鋼に生成したさび層における P の K α X 線放出スペクトルの測定結果

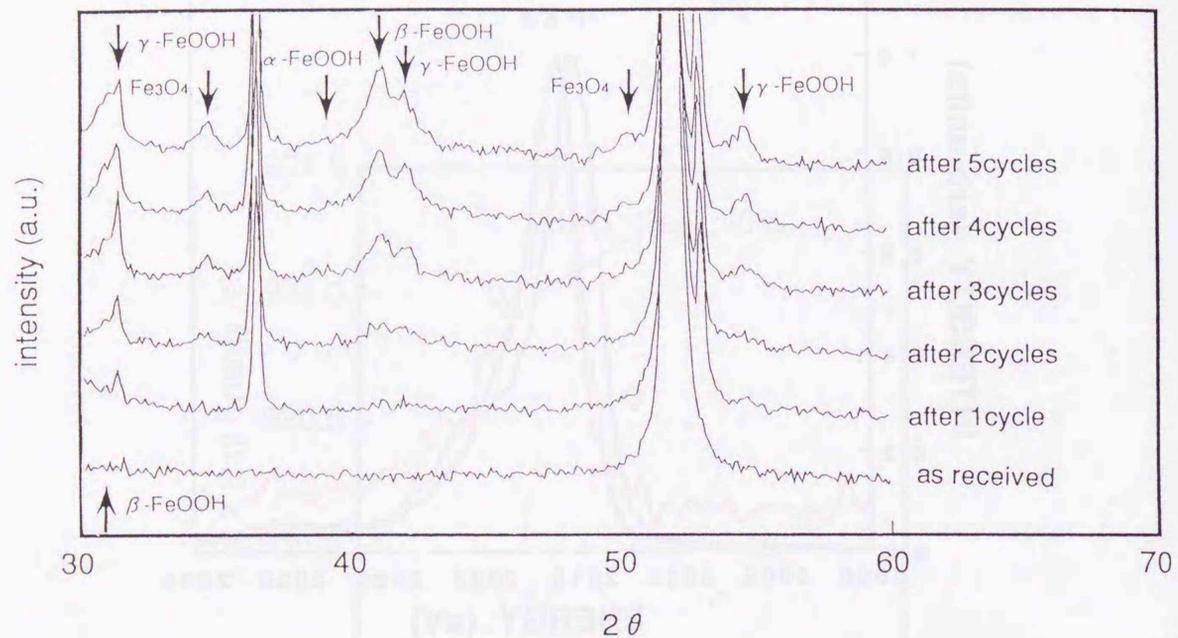


図 4-32 数回の乾湿繰り返し試験を経た後、Cu-P 系耐食鋼に生じたさび層の X 線回折パターン

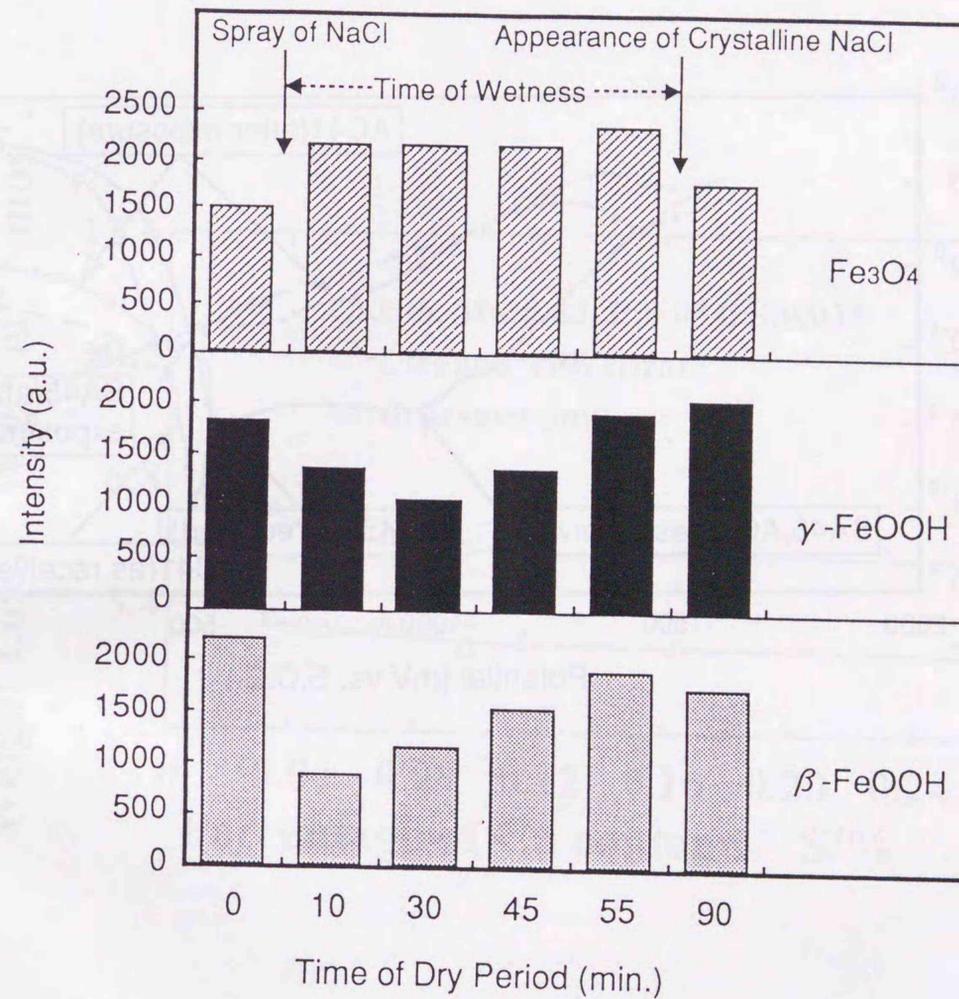


図 4-33 乾湿繰り返し試験 1 サイクルの間に生成するさび結晶成分の経時変化

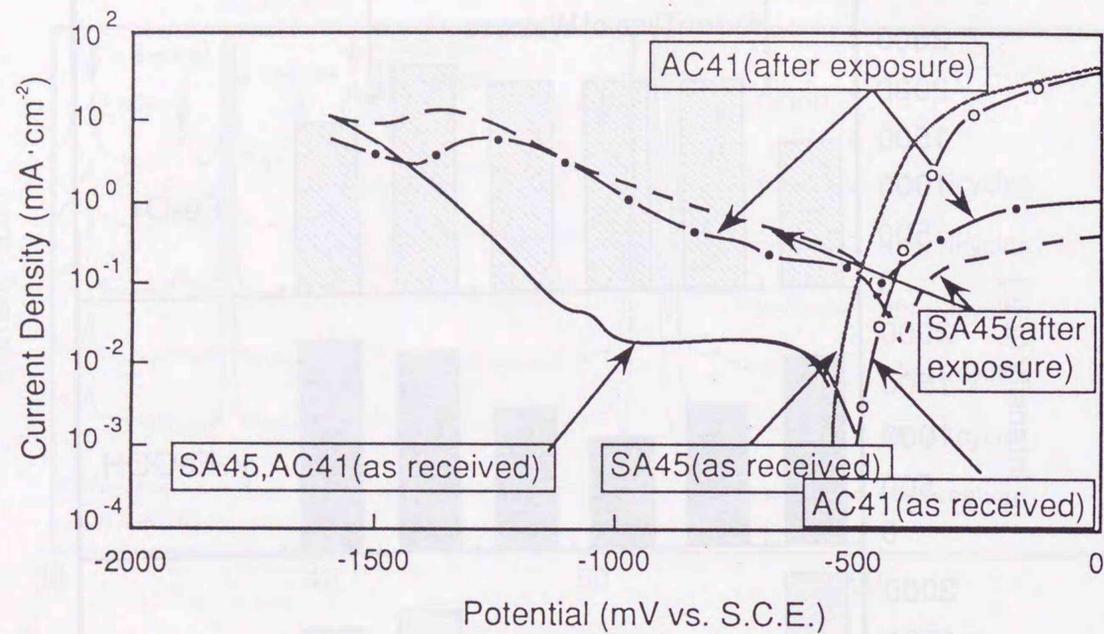


図 4-34 0.5%NaCl 水溶液中で測定した Cu-P 系耐食鋼の分極曲線

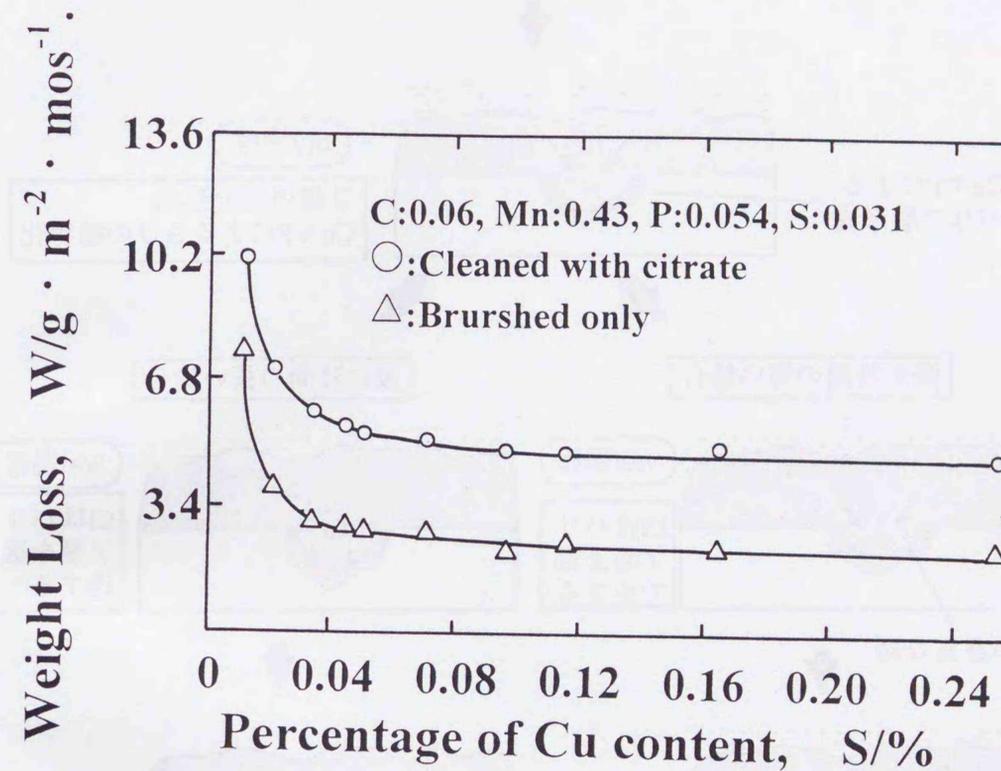


図 4-35 鋼の耐候性に与える Cu 添加の効果

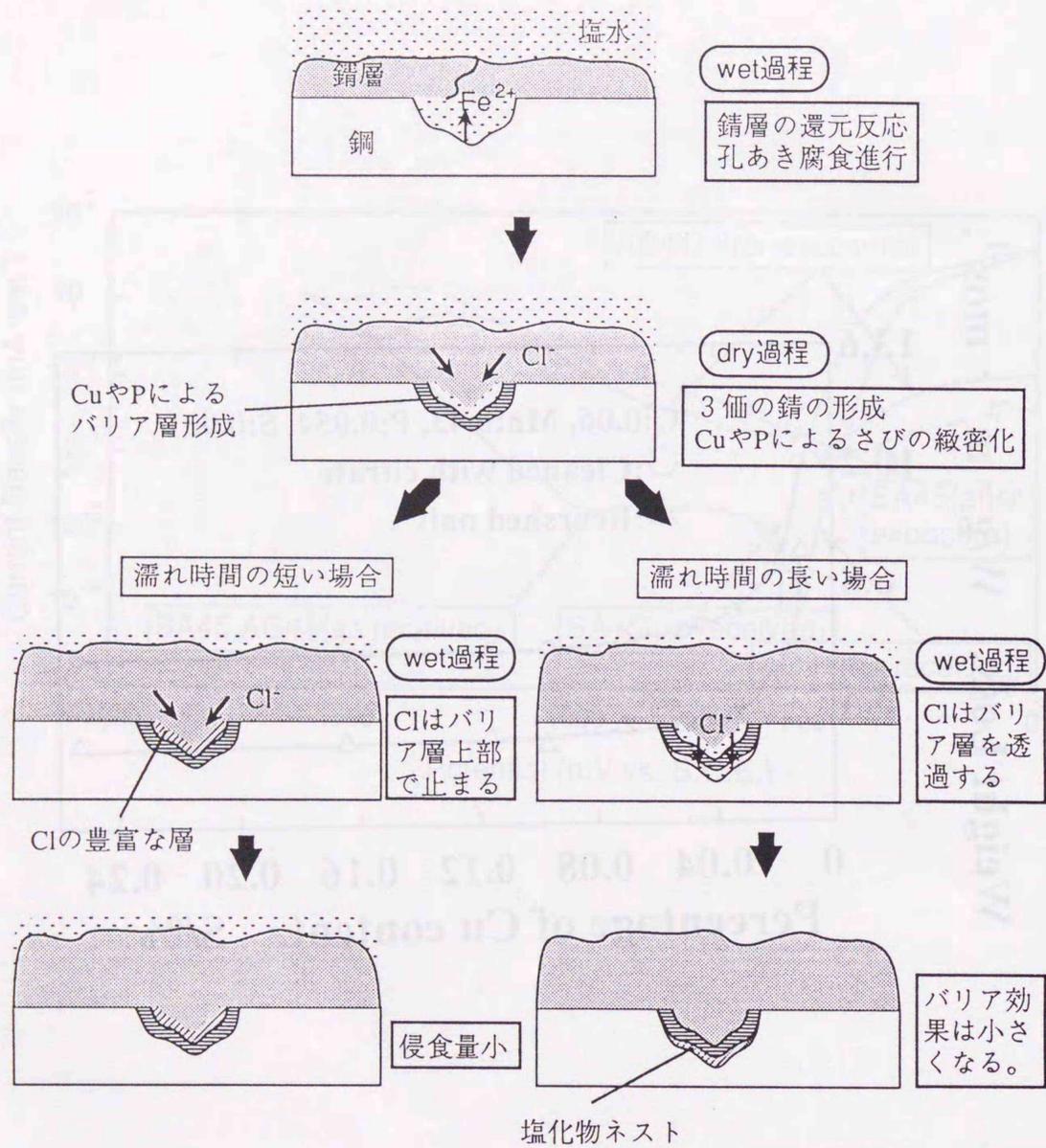


図 4-36 Cu-P 系耐食鋼の腐食機構模式図

5. 結言

孔食および応力腐食割れなどの局部腐食は、環境に存在する塩化物の影響を強く受け、構造用金属材料の耐久性を支配する。大部分の塩化物は、海水に由来すると言われている。海洋環境は、金属腐食に対する塩化物の作用の最も強い自然環境である。海洋構造物は、海洋大気部～飛沫帯・干満帯～海中部～海底土中部に区分される海洋環境のすべてに跨がって建造される。耐食性および安全性に対する配慮に基づき、社会資本としての期待設計寿命が長い海洋構造物には、最も信頼性の高い防食材料が適用される。海洋環境において構造用金属材料に生じる腐食劣化は、必ずしも実験室的に再現される訳ではない。むしろ、予想外の物理的損傷を契機として発生することの方が多い。そのため、長寿命を必要とする防食システムにおいて、理想としてはメンテナンスフリーを可能とする最良の防食材料を求めながらも、現実には適切なメンテナンス処理が不可欠である。

海洋大気環境は、多数の構造物が建造されている都市および工業地帯の存在する臨海地区を包含する。海水を発生源とする海塩粒子は、海洋大気の腐食特性を決定する主因子である。海塩粒子は、金属製建築物に種々の腐食劣化を引き起こす。金属材料技術者から見ると、建築用材料は、ややバラエティーに乏しい材料分野であった。近年、ステンレス鋼薄板がメニューに加えられたことより、建築材料は、発錆と呼ばれる腐食問題を新たに抱え込むこととなった。美観は耐久性や施工性と並び、建築材料における重要な商品価値を構成する。ステンレス鋼の発錆現象は、構造物の寿命および安全性に対し直接の影響を及ぼす訳ではない。しかし、発錆はステンレス鋼建材の商品価値を著しく低下させる厄介な現象である。発錆は最も古くから知られている鋼材の腐食現象でありながら、強度および耐久性などと異なり構造材料の死命を制する欠陥となりにくいことから、これまで殆ど研究例の無いのが実情である。

陸上を走行する自動車は、本世紀の文明を特徴づける構造物の一つである。主に北米や北欧の降雪地帯においては、凍結を防止するため道路に多量の塩化物を散布する。これらの塩化物は、たとえ使用期間が短くとも、孔食による穴明きを自動車用鋼板にもたらす。自動車用鋼板を開発するには、穴明き腐食の抑制および燃費軽減に必須な車体軽量化に対する開発ニーズを考慮する必要がある。これら2種類の開発ニーズは、板厚を基軸として考えるとき、材料に相反する性能を要求する。しかし、これらのニーズに基づく開発競争は、自動車用材料を一変させた。すなわち、多種多様な亜鉛めっき鋼板、高級塗装材料および塗装技術、またAl合金や高分子材料などが、次々と市場に参入し互いに鎬を削った。車体に生じる腐食現象の解析技術は、材料開発を後追いする形で進歩して来た。

本論文は、海洋構造物や建築物、また自動車など自然を使用環境とする構造物を研究対象とし、これらの構造物部材として用いられる鉄鋼材料およびステンレ

ス鋼薄板また複合材料などに関し、塩化物を原因として発生する局部腐食およびその防食技術について論じてきた。以下に、各章の主たる成果および結果をまとめる。

5. 1 海洋環境における構造用鋼の腐食特性と防食

(1) 海洋環境における構造用鋼の腐食特性および防食特性

海洋構造物に生じる腐食劣化は、実験的にシミュレーションを行なうことが難しい。そこで、各種の防食施工を施した防食鋼管杭を用いて実海洋環境に実験ステーションを建造し、これに生じた腐食劣化の観察および定量化を試みた。その結果、最も汎用的である塗覆装を用いて海洋構造物を防食するとき、防食性能や耐食寿命を決定する上において、有機皮膜に生じる損傷は、最も重要な因子であることを明らかにした。塗覆装に損傷を受ける第一の原因は衝撃作用である。衝撃による損傷から塗覆装を保護するためには、厚膜化が有効である。しかし、防食設計における過剰防食は、経済性の立場のみならず資源保護の立場からも避けるべきである。そこで、必要とされる最小塗装膜厚は、衝突する物体の質量と速度とから計算し示すことを示し、実用に供されている塗覆装系を例として最小膜厚の解析例を示した。この解析は、厚膜防食システムの有効性を明らかにすると共に、海洋構造物に適用する塗覆装系の膜厚設計に関する定量的根拠を示した最初のものである。ついで、塗覆装系を用いて長期防食を行なうには補修システムが重要であることを示し、これに対応するために開発したマチック材料を用いた型枠注入式補修システムを提案した。更に、メンテナンスフリーに対応する海洋構造物の長期防食システムとしては、金属被覆系と電気防食との組み合わせが最も優れていることをその防食条件と共に明らかとした。これらの研究成果および提案した防食システムは、建設省の海洋構造物の防食設計指針、あるいは運輸省の港湾構造物の腐食防食施工マニュアルに採り上げられ、最近竣工した湾岸道路および関西国際空港においては、実際の使用に供されている。

(2) マクロカソードの形成と低合金鋼の腐食特性

Cr-Cu-Al 系低合金鋼は飛沫帯において普通鋼のおよそ半分程度の腐食速度を示すことから、コストパフォーマンスに優れた耐食材料として、主に港湾構造物に適用されている。ところで、低合金鋼は、海水中においても普通鋼より 30% 程度小さい腐食速度を示す。海水に浸漬された鋼材の腐食速度は、溶存酸素の拡散速度により律速されている。腐食速度が拡散支配であるならば、海水に浸漬された金属の腐食速度は、金属の種類および熱処理などの影響を受けないのが原則である。海水に浸漬された低合金鋼の腐食速度が普通鋼に比較して小さいことを示す実験結果は、上述の原則に基づいて説明されえない。長期間の浸漬を経た後

であれば、低合金鋼が示す普通鋼よりも低い腐食速度は、形成されたさび層の拡散障壁作用に基づき説明されうる。しかし、浸漬初期に低合金鋼が示す普通鋼より低い腐食速度は、酸素還元効率の低下によってのみ説明されねばならない。

多くの浸漬試験の結果、低合金鋼の示す低い腐食速度は、マクロカソードの形成に基づくことを初めて見出だした。マクロカソードの形成は、低合金鋼に特有の現象であり、普通鋼には認められない現象である。マクロカソード表面においては専ら酸素の還元反応のみが生じるので、反応生成物としてアルカリが蓄積される。これらのアルカリは、海水に含まれる Mg^{2+} や Ca^{2+} などを沈澱析出させる。脱水縮合の後に石灰質状をなす沈澱析出のため、マクロカソード表面においては酸素還元反応量が低下し、全体の腐食速度が普通鋼より減少することを明らかにした。

5. 2 塩化物環境におけるステンレス鋼薄板の発錆特性

ステンレス鋼薄板が建材として用いられ始めたのは最近のことである。屋根および壁などの建材は、耐久性と同時に美感を必要とする。そのため、構造材料としては、初めて発錆が問題とされた。塩化物雰囲気においてステンレス鋼に生じる発錆は、無数の食孔のコロニーである。建材用ステンレス鋼の表面仕上げは、ユーザーの意匠性に基づき多種多様である。これらの表面仕上げは、ステンレス鋼の発錆特性に影響を与える。すなわち、ステンレス鋼の発錆面積率は、表面粗さが $1 \mu m$ 以上であるとき、表面粗さと直線関係にあることを明らかにした。

ステンレス鋼薄板の製造プロセスにおいては、圧延により生じたスケールを取り除くため、中性塩電解および硝フッ酸酸洗処理を施す。中性塩電解は、ステンレス鋼の過不動態溶解反応を利用し、スケールの主成分である Cr 酸化物を溶解する。他方、硝フッ酸酸洗においては、スケール生成に伴う母材の Cr 濃度低下層を溶出させることにより、ステンレス鋼の耐食性を回復させる。中性塩電解および硝フッ酸酸洗処理の役割は、従来、このように考えられていた。しかし、酸洗処理溶液の分析およびスケールや母材の表面機器分析結果から、Cr 濃度低下層は、ステンレス鋼の粒内よりむしろ粒界に沿って形成されていることを明らかにした。暴露試験結果によると、多数が同時に生じて発錆に至る食孔は、発生した後しばらく時間を経過すると、その成長を停止する。この理由は、Cr 濃度低下層の厚みが有限であることに基づく。すなわち、母材の Cr がスケールに移行することにより生じた Cr 濃度低下層は、スケール界面から一定の距離を経ると所定濃度に回復する。従って、Cr 濃度が回復する深さにまで達した食孔低部においては、再不動態化が生じ、孔食は成長を停止する。

ステンレス鋼の発錆は、塩化物の作用する乾湿繰り返しサイクルにより加速される。乾湿繰り返しサイクルの乾燥過程においては、塩分濃縮が進行する。その

結果、食塩濃度に依存するステンレス鋼の電位は臨界孔食電位を超えるため、多数の孔食が同時に発生し発錆現象に至ることを示した。更に、この現象を利用したステンレス鋼の新しい耐候性促進試験法を提案した。

5.3 塩化物環境による自動車鋼材の腐食

(1) Al 基 MMC の耐局部腐食性

複合材料である Al 基 MMC は、母材である Al 合金に数 10%程度の繊維を補強することにより、その高強度化を図った材料である。一般に、塩化物による母合金の耐局部腐食特性は、合金中に異相として第 2 相が存在すると低下する。そこで、溶湯鍛造法により 6061 および 7075Al 合金をベースとする Al 基 MMC を試作し、塩化物環境における耐局部腐食性を検討した。その結果、補強繊維の添加は、Al 基 MMC の耐局部腐食特性に殆ど影響を及ぼさないことが明らかとなった。すなわち、母合金の耐食特性は、補強繊維の添加にもかかわらず、Al 基 MMC にほぼそのまま引き継がれることを明らかにした。従って、Al 基 MMC の耐局部腐食性は、析出強化型 Al 合金である母合金と同様に時効熱処理を施すことにより改善される。

SiCw 繊維は電導性を示さない絶縁物である。しかし、繊維に接する母合金の溶解を促進する傾向が幾人かの研究者により指摘されている。Al 合金および SiCw 補強繊維の界面には、融合層が形成されることを TEM 観察により初めて見出した。すなわち、融合層は弱い電導性に基づきカソードとして作用するため、近傍の Al 合金の溶解は促進される。

(2) 塩化物による塗装亜鉛めっき鋼板の腐食

塩化物が存在する環境において、自動車用の塗装亜鉛めっき鋼板には、パーフォレーション(穴明き腐食)を生じる。パーフォレーションは、主に塗膜欠陥部において進行する。パーフォレーションの進行速度は、塗膜欠陥部と近傍の塗装部分との間に腐食電池が形成されることにより加速される。塗装部分は、この腐食電池において、塗膜損傷部に対しカソードとして作用する。ガルバニック電流の計測から、塗装下地として用いられる鋼板の電気化学特性が異なると、塗装鋼板に生じる塗膜下腐食腐食速度が変化することを定量的に明らかとした。

車体の塗装に際しては、亜鉛めっき鋼板の塗膜密着性と防錆性能を向上させるため化成処理を施す。適切な化成処理は塗膜下腐食の抑制に有効であるが、その理由については、これまで電気化学的に解析された例がない。腐食回路モデルを用いた交流インピーダンス解析により、化成処理皮膜は塩水中における塗装鋼板のカソード反応抵抗を増大させることを初めて明らかにした。

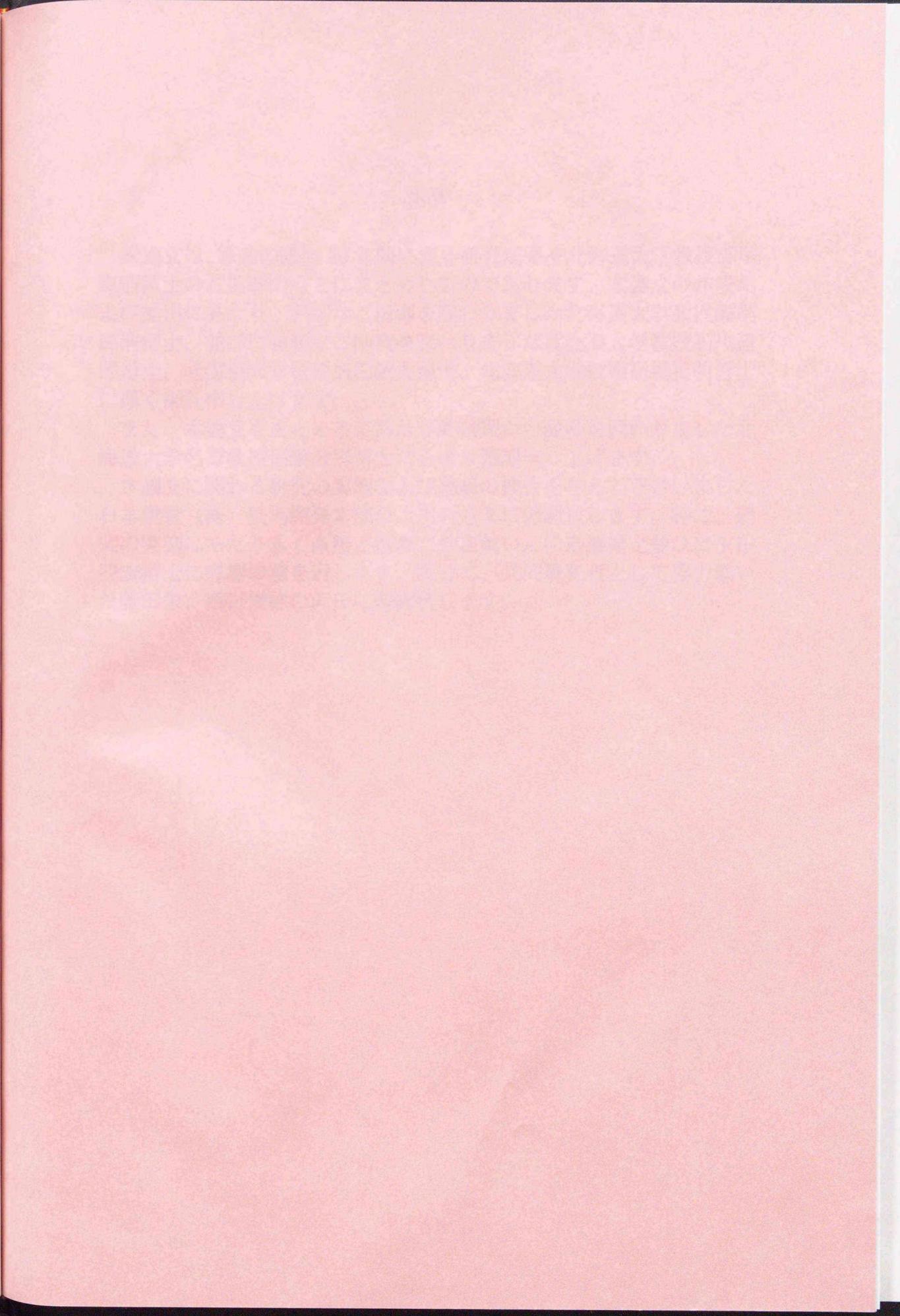
(3) 塩化物環境における Cu-P 系耐食鋼の腐食特性

Cu-P 系耐食鋼は、車体軽量化ニーズに基づき、自動車足回り部材として普通鋼に代わり利用されている。足回り部材は、塩化物を伴う乾湿繰り返し環境において使用されると穴明き腐食を生じる。さび層の観察および機器分析結果から、穴明き腐食は、さび層と鋼の界面に形成される塩化物ネストにおいて進行することを明らかにした。さび層断面の EPMA 解析から、Cu-P 系耐食鋼に含まれる Cu および P の作用を受けて緻密化したさび層は、塩化物ネストへの塩分輸送に対し障壁として作用する。塩化物を含む乾湿繰り返し環境において、乾燥サイクル時の雰囲気湿度が低いとき、さび層の濡れ時間は短縮される。Cu および P を含む緻密化したさび層は、濡れ時間が短い腐食条件において、塩分の浸透に対し有効なバリアーとして作用する。しかし、乾燥時の雰囲気湿度が高くさび層の濡れ時間が長い腐食条件においては、さび層が Cu や P の作用により微細・緻密化していたとしても、塩分浸透に対するバリアーとして十分に機能しない。塩化物は継続的に塩化物ネストに補給され、穴明き腐食は進行する。

5.4 総括

本研究の結果、構造用金属材料の耐食性は、塩化物環境において生成する表面酸化物および不働態皮膜の特性に従うことが明らかとなった。表面酸化物や不働態皮膜の特性は、添加合金成分、析出物や濃度偏析を含む組織などの影響を受ける。他方、乾湿繰り返し作用を伴う塩化物環境は、塩分の濃縮、酸化物の構造変化および濡れ時間など腐食環境に大きな変化をもたらす。海洋構造物においては、塩化物環境からの遮断特性が構造用材料の寿命を支配し、また低合金鋼においては、マクロカソードの形成および海水成分による沈澱物が腐食速度を決定する。建材用ステンレス鋼薄板においては、塩化物濃度の変動を背景とし、食孔の発生に対する母材 Cr 濃度に応じた再不働態化特性が発錆性を左右する。さらに Al 基 MMC においては、析出物や界面融合層の形成が塩化物による応力腐食割れ特性を支配する。Cu-P 系耐食鋼においては、さび層の構造変化が塩化物の輸送過程に影響することにより局部腐食速度を支配し、塗装鋼板においては、塩水中に浸漬された塗装下地の電気化学特性が塗膜下腐食を律速する。このように、塩化物および構造用材料表面特性は、自然環境において用いられる構造用材料の耐食性を支配していると認識された。

... (faint, illegible text) ...



謝辞

本論文は、筆者の過去 20 年間に亘る研究成果を北海道大学教授瀬尾眞浩博士のご指導のもとにまとめたものであります。本論文の作成および提出にあたり、懇切なご指導を賜りました北海道大学教授瀬尾眞浩博士、並びに適切なお助言を賜りました北海道大学教授石川達雄博士、北海道大学教授成田敏夫博士、北海道大学教授高橋英明博士に厚く御礼申し上げます。

また、本論文をまとめるにあたり終始暖かい激励を賜りました北海道大学名誉教授佐藤教男博士に心より感謝申し上げます。

本論文に関わる研究の実施および発表の機会を与えて下さいました日本鋼管（株）技術開発本部の上司の方々に感謝致します。特に、研究の実施にあたり永く直接ご指導ご助言戴いた松島巖博士並びに玉田明宏博士に感謝の意を表します。併せて、共同研究者として協力戴いた藤田栄、西村俊弥の両氏に感謝致します。

