

Ca-Ni添加耐候性鋼の海浜環境での耐食性

山本 正弘*・紀平 寛*・宇佐見 明*・田辺 康二*²・増田 一広*³・都築 岳史*⁴

Corrosion Resistance of Ca-Ni Added Weathering Steel in Marine Environment

Masahiro YAMAMOTO, Hiroshi KIHIRA, Akira USAMI, Koji TANABE, Kazuhiro MASUDA and Takashi TSUZUKI

Synopsis : Weathering steel has been widely used in many structures for its good corrosion resistance in unpainted condition, because a dense and tight rust layer naturally formed on the surface exhibits corrosion protectiveness. It is, however, known that such a protective rust layer can not be created in the case of usage at seaside area. Thus, a Ca-Ni added weathering steel developed for applications to unpainted steel structures within the coastal area. Two types of outdoor exposure tests were carried out to evaluate its corrosion resistance; one is an ordinary exposure test and another is a sheltered exposure test. The results of these tests show that the amounts of corrosion loss are greater in the case of sheltered exposure tests than for ordinary exposure tests. Furthermore, the difference in the extents of corrosion in two types exposure tests is enhanced, as the amounts of chloride in the atmosphere increased. Larger extents of chloride ions are detected in the samples corroded in the sheltered condition than those in the ordinary test. It was found that Ca-Ni added weathering steel has a better corrosion resistance in such a severe environment, probably because alloying elements such as Ca, Ni contributed to prohibit the penetration of chloride ions to the interface between metal and rust layer.

Key words : atmospheric corrosion ; weathering steel ; marine environment ; rust ; Ca-Ni addition.

1. 緒言

耐候性鋼は、安定錆と呼ばれる緻密で密着性の高い錆を形成し、無塗装で使用しても長期の腐食量が少なく、橋梁などの構造物に多く用いられている。この安定錆の構造と生成機構に関しては、これまで数多くの報告がなされている。例えば岡田らは、耐候性鋼の安定錆層の下層に非晶質層が存在し、この領域にCu, Cr, P等の合金成分が濃縮しており、これらの元素が非晶質スピネル型酸化鉄を形成させ、この層の保護性で長期にわたる腐食抑制効果を持つと考えた¹⁾。同時期に増子らは、Cuイオンの存在が鉄酸化物を非晶質化することを示している²⁾。また、耐候性鋼の腐食と硫酸イオンの関係も検討されている。松島らは、放射性の硫酸イオンを用いたオートラジオグラフィにより、硫酸イオンが吸着するサイトが耐候性鋼には少ないことを見つけている³⁾。轟らは、暴露した耐候性鋼と普通鋼を比較し、錆層に取り込まれるS量は耐候性鋼の方が多ことを示している⁴⁾。また、最近では、下層のアモルファス層が長期に渡る変化でCrを含むゲサイトになると報告されている^{5,6)}。これ以外にもいくつかの考え方が提示されている^{7,8)}。

これらの結果は、一般大気環境中で耐候性鋼が優れた耐

食性を発揮することを検討したものである。しかしながら、一般の大気環境では安定錆という特殊な皮膜を形成し、優れた耐食性を示す耐候性鋼だが、この安定錆が形成されなかった場合には、腐食の進行を抑える効果が無くなる。特に海から飛来する海塩粒子は、この安定錆形成の阻害因子であることが知られてきた。例えば建設省等の共同研究では、全国41カ所の橋梁内側に9年間の暴露試験を行い、海浜部では耐候性鋼の腐食量が激しいことを示した。その結果、耐候性鋼が無塗装で使用できる限度となる海塩粒子の飛来量を規定している⁹⁾。村田らも、鉄道橋について行った実態調査から、やはり海浜部での無塗装使用は問題であることを指摘し、耐候性鋼を無塗装で用いる場合の限界値を示している¹⁰⁾。両者において、飛来海塩粒子量が $0.05\text{mg}/\text{dm}^2/\text{d}$ 以下を適用の限界値として示している。両者には、道路橋と鉄道橋との違いがあるが、同じ数値を示しているのは興味深いことである。

このように、従来の耐候性鋼は海浜部において無塗装使用が難しいことが明らかになってきているが、メンテナンスフリー橋梁のニーズは根強く、海浜部で無塗装使用可能な新しいタイプの耐候性鋼が望まれている。

これに対して、Kihiraは耐候性鋼安定錆層の役割を錆コロ

平成9年9月9日受付 平成9年11月18日受理 (Received on Sep. 9, 1997; Accepted on Nov. 18, 1997)

- * 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp. 20-1 Shintomi Futtsu 293)
- * 2日鉄テクノリサーチ(株)かずさ営業所 (Kazusa Dept. Nippon Steel Technoresearch)
- * 3日鉄防食(株)防食技術センター (Technical Center, Tokyo Polymer Lining Corp.)
- * 4新日本製鐵(株)名古屋製鉄所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

イドの凝集過程、並びに表面状態から見直し、Pが錆コロイド上にリン酸塩の形で存在することでClの界面への侵入を阻害することを明らかにした¹¹⁾。

本報告では、新たな合金設計を行い、海浜部で従来の耐候性鋼を凌ぐ耐食性を有する鋼材を開発し、その実証試験を行った結果を報告する。

2. 鋼材成分の検討

既に述べたように、マイルドな環境での耐候性鋼の安定錆に関しては数多くの報告もあり、ほぼ確定した見解が見られる。しかしながら、飛来海塩粒子が高い環境においてこれが形成されないことを議論した研究は少ない。その中で宇佐見らが行った実験は興味深い¹²⁾。彼らは、約20年間田園環境で暴露し、安定錆が形成され腐食の進行が認められない耐候性鋼に、1日1回5%食塩水を散布することで、腐食が再び進行し始めることを明らかにした。この結果は、耐候性鋼の安定錆は容易に塩素イオンにより破壊され、活性化することを示している。このことから、海浜耐候性鋼には、塩素イオンの進入を防ぐ錆層の形成、塩素イオンが鋼材界面に到着しても、腐食反応を起こしにくい成分の添加が必要と考えられる。

このような観点から、耐候性鋼安定錆層の役割を錆コロイドの凝集過程、並びに表面状態から見直し、Ni量を増加させれば耐食性が向上すること、またCaをアルミネート塩の形で少量析出させることにより腐食反応時の界面のpH低下を抑制させること、あわせてPが錆コロイド上にリン酸塩の形で存在することでClの界面への侵入を抑制することを明らかにしてきた¹¹⁾。また、Niの添加は海浜部での耐食性を向上させること¹³⁾、Crの少量の添加は、海浜部で孔食的な腐食促進が起す可能性があること¹⁴⁾が報告されている。

これらの結果を組み合わせ、新たな合金設計の指針を立てた。その概要は、C量を0.05mass%程度に低下させ、P添加量はJIS-SPA鋼規格に準じるレベルに添加する。NiはCl環境での耐食性向上のためにJIS-SMA鋼規格よりも多く、0.6mass%程度添加する。CrはJIS耐候性鋼では必須成分であるが、開発鋼材では添加しないことにある。さらに、界面のpH低下の抑制効果のあるCaを微量添加するというものである。これをベースに鋼材を実炉溶製し、圧延材を作製し、各種実証試験に供した。

3. 実験

3・1 供試材

上記知見を元に、Table 1のCに示した鋼材を溶製した。比較材としては、Aに示した一般構造物用普通鋼SM490鋼と、Bに示したP-Cu系の市販耐候性鋼を用いた。試験材は、各50×150mmのサイズに切断し、板厚3mmに切削加工し、

表面の機械油をアセトンにより洗い流し、試験に供した。

3・2 屋外暴露試験

海浜地区での耐候性鋼の腐食状況を各種構造物の実態調査を行った結果、雨がかりのある外側の部位より、雨や直射日光に当たらない内側の部位において腐食が激しいことがわかってきた。そのため、一般的な屋外暴露試験だけでなく、Fig. 1に示すような覆いをつけた暴露試験架台を作製し、両者での試験を行った。以後、この試験法を覆い付き暴露試験(Sheltered Test)と呼ぶ。

暴露試験を行った箇所は、Table 2に示した全国6カ所で行った。それぞれの飛来海塩粒子量をJISドライゲージ法により毎月測定した。2年間測定した結果の平均値をTable 2にあわせて示す。飛来海塩粒子量が最低で0.02mg/dm²/dから、最高で1.3mg/dm²/dに到る、田園地帯の環境から海浜環境までの特徴的な6カ所屋外暴露試験を行った。試験期間は5年を過ぎ、現在も継続中である。

3・3 解析内容

暴露試験後の試験材は、インヒビター添加の10%硫酸溶液で酸洗後の重量減少を測定した。また、試験前後の試験

Table 1. Chemical composition of steels. (Mass %)

Steels	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Ca
A	0.16	0.42	1.40	0.016	0.002	0.02	0.03	0.02	-
B	0.09	0.45	0.43	0.090	0.003	0.33	0.78	0.19	-
C	0.06	0.03	1.37	0.094	0.003	0.37	0.03	0.58	40ppm

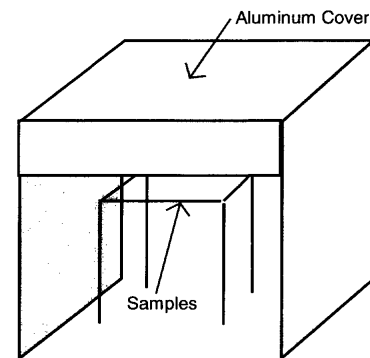


Fig. 1. Schematic illustration of sheltered exposure stand.

Table 2. List of the exposure test sites with the deposition rate of chloride in the atmosphere.

Exposure Site	Amount of chloride in the atmosphere /mgdm ⁻² d ⁻¹
Okinawa Ginowan c.	0.793
Fukuoka Kitakyuusyu c.	0.641
Aichi Tokai c.	0.121
Aichi Chita t.	0.019
Chiba Kimitsu c.	1.314
Hokkaido Muroran c.	0.162

片を切断・研磨し、断面の観察及びEPMA, CMAによる断面の元素の分布状態を観察した。

4. 実験結果

4.1 Caの存在状態

開発鋼Cに添加した成分の内、Caは析出物として存在していた。Fig. 2は比較的サイズの大きな析出物をEPMAにより解析した結果である。CaがCa-Al-O系の酸化物として球状に析出していることが分かる。

4.2 暴露試験結果(試験法の影響)

Fig. 3, Fig. 4は、2種類の暴露試験法での腐食量の相違を示す。ここでは普通鋼Aについてのみ示している。Fig. 3は飛来海塩粒子量が $0.79\text{mg}/\text{dm}^2/\text{d}$ である沖縄県宜野湾市での結果を、Fig. 4は $0.16\text{mg}/\text{dm}^2/\text{d}$ である室蘭市での結果をそれぞれ示す。

両者とも覆い付き暴露試験架台での結果が、通常の暴露試験に比べて腐食量が増加していることが分かる。また、飛来海塩粒子量の高い宜野湾市の方が両者の差が広がっているのが分かる。そこで、各暴露地での試験法の違いによる腐食量の差をFig. 5に示す。ここで、腐食量としては5年間の腐食量を期間で割った腐食速度で表示し、横軸は各暴露地の平均飛来海塩粒子量である。図から飛来海塩粒子量が増加するに伴い、両者の腐食量の差が広がっているこ

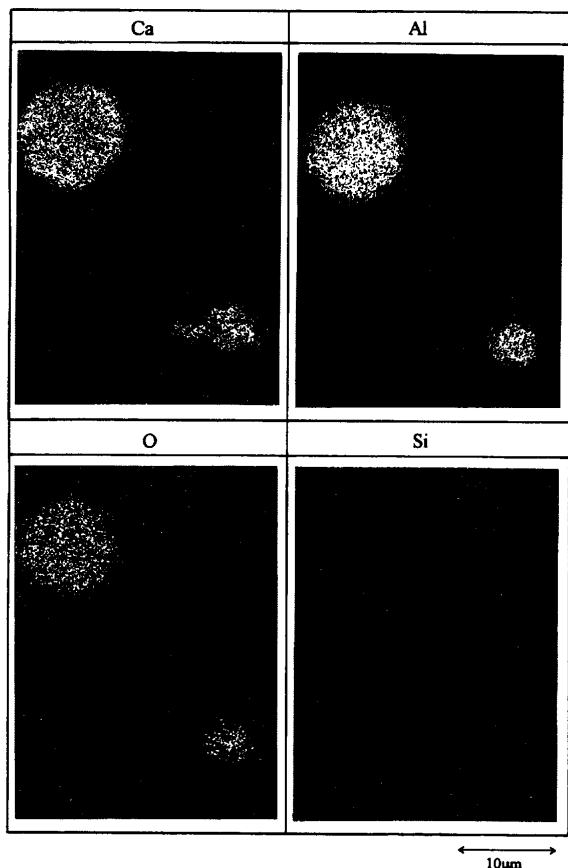


Fig. 2. XMA images of coarse precipitates in Steel C.

とが明瞭に分かる。

この事実は、覆い付き暴露試験架台において、雨がかりが無いため、鋼材表面に付着した海塩粒子が洗い流されずに蓄積したために腐食量が増大したものと推定される。そこで、塗装鋼板を同じ暴露架台に1年間暴露し、その表面

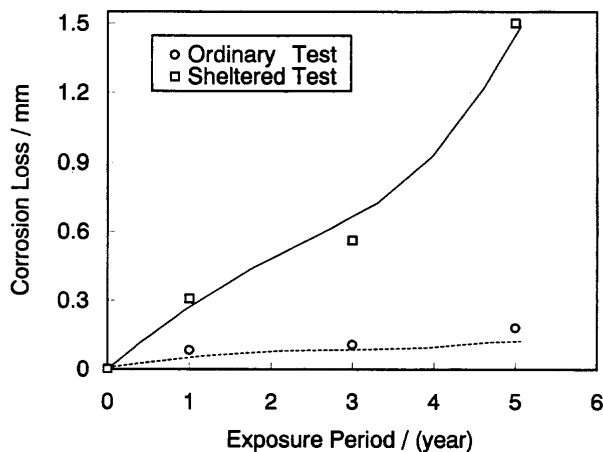


Fig. 3. Change in the average corrosion loss of Steel A exposed at Ginowan.

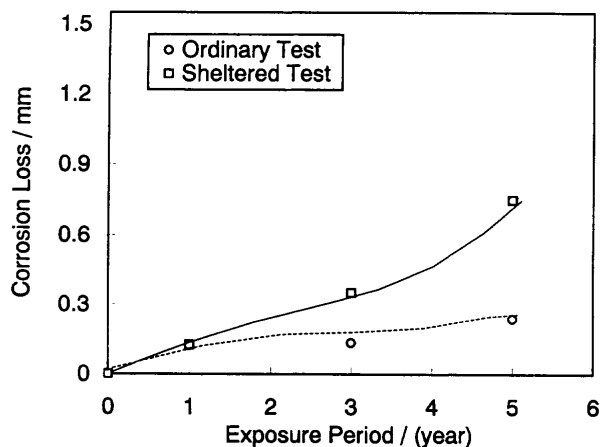


Fig. 4. Change in the average corrosion loss of Steel A exposed at Muroran.

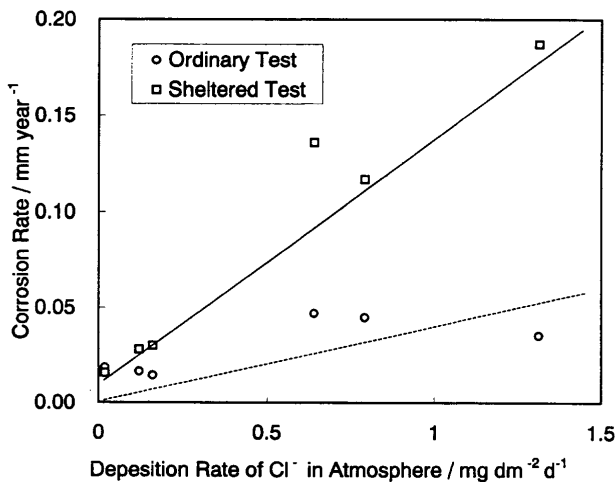


Fig. 5. Relationship between the corrosion rate of steel A and the deposition rate of chloride in the atmosphere.

に付着した塩素イオン量を拭き取り法で測定した結果をFig. 6に示す。

Fig. 6に示した関係はFig. 5に示した関係と良い対応がある。図より、覆い付き暴露試験では、雨による洗い流しが起こらないため、鋼材表面に海塩が蓄積することが明らかになった。また覆い付き暴露試験では、鋼材の腐食にとって必須因子である水分は、雨から得られず結露による水分のみで供給される。すなわち、結露による水分の供給のみで腐食が進行することが、これらの結果より明らかになった。

4・3 暴露試験結果(鋼材成分の影響)

次に鋼材成分の違いによる結果について述べる。Fig. 7は沖縄県宜野湾市での通常暴露試験における各鋼材の腐食量の推移、Fig. 8は覆い付き暴露試験での結果である。

通常暴露試験では、普通鋼Aの腐食量が最も大きく、耐候性鋼Bと開発鋼Cの差はそれほどではない。覆い付き暴露試験の結果では、耐候性鋼Bと普通鋼Aの差はほとんどなく、海浜部での耐候性鋼が無塗装で使用することが難しい

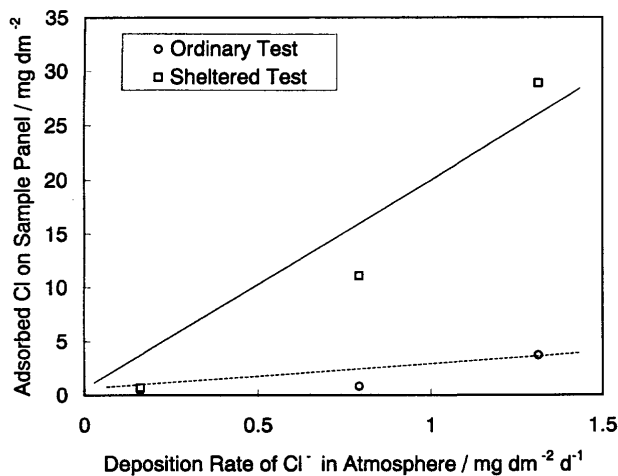


Fig. 6. Relationship between the amounts of chloride deposited on the painted panels and the deposition rate of chloride in the atmosphere.

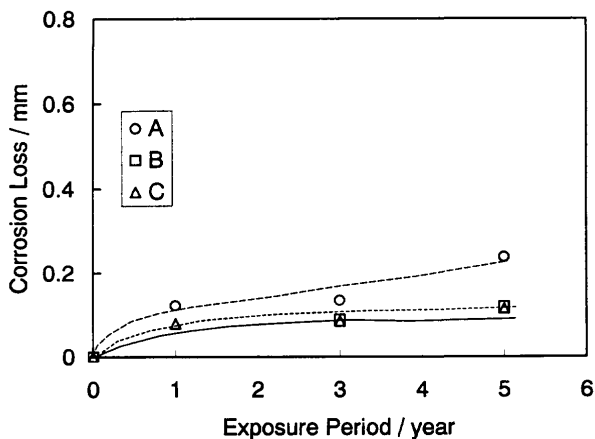


Fig. 7. Difference in the average corrosion loss among three steels in the ordinary exposure test exposed at Ginowan.

ことと対応している。これに対して開発鋼Cは覆い付き暴露試験において普通鋼A、耐候性鋼Bに比べ、5年間で半分以下の腐食量であり、優れた耐食性を有することが明らかになった。しかしながら、腐食減量は5年間で約0.3mmに達し、腐食の進行も止まっていない。このため、飛来海塩粒子量が $0.8\text{mg}/\text{dm}^2/\text{d}$ もある厳しい腐食環境での開発鋼Cの橋梁への無塗装使用は難しいと思われる。

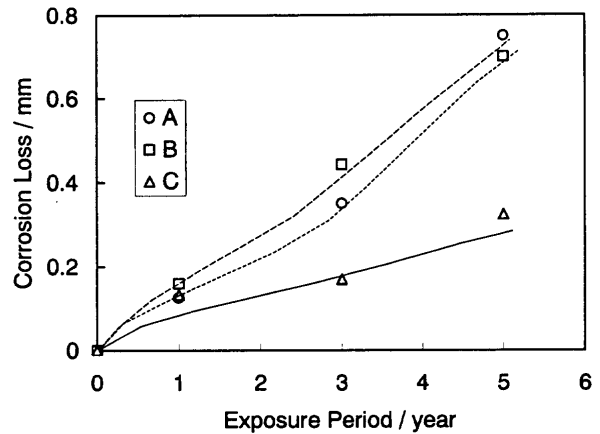


Fig. 8. Difference in the average corrosion loss among three steels in the sheltered exposure test exposed at Ginowan.

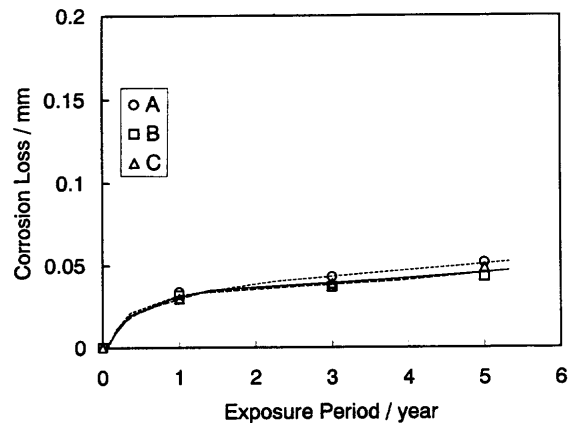


Fig. 9. Difference in the average corrosion loss among three steels in the ordinary exposure test exposed at Muroran.

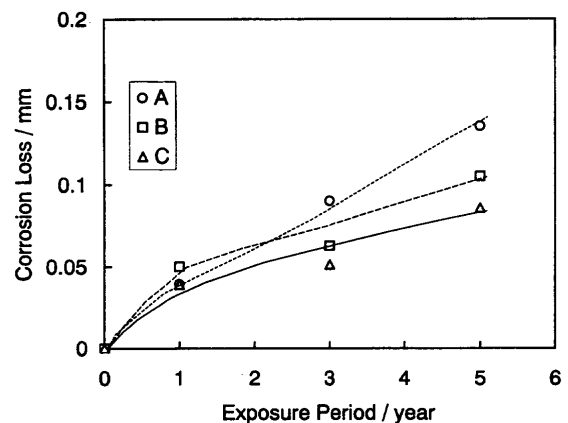


Fig. 10. Difference in the average corrosion loss among three steels in the sheltered exposure test exposed at Muroran.

Fig. 9, Fig.10は室蘭市で暴露した結果を示す。通常暴露試験では、5年間で普通鋼Aと耐候性鋼B、開発鋼C、共に腐食量の差は認められない。覆い付き暴露試験では、普通鋼A、耐候性鋼B、そして、開発鋼Cの順に腐食量が少なくなっており、宜野湾市と同様に開発鋼が優れていることが分かる。また、開発鋼Cは5年間の結果では腐食量が減少傾向を示しており、今後の経過を見る必要はあるものの、飛来海塩粒子量が $0.15\text{mg}/\text{dm}^2/\text{d}$ 程度の領域で、橋梁への無塗装使用が可能と考えられる。

4・4 暴露試験後の錆層の解析結果

耐候性鋼は、下層にアモルファス状の錆層を形成し、その層が偏光顕微鏡では消光層として観測される¹⁾。室蘭市で5年間通常暴露した試験材A, B, 及びCの断面の偏光顕微鏡写真をFig.11に示す。

普通鋼Aでも2層構造が見られるが内層は全体的に薄く、上層も積層状の錆層になっている。これに対して、耐候性鋼Bでは、はっきりと2層構造が確認できる。また、開発鋼Cも通常耐候性鋼と同様に2層構造が認められる。この結果は、開発鋼Cの錆層がいわゆる安定錆になっていることを示唆している。

Fig.12は、暴露試験後の試験片の断面をCMAで解析した結果である。室蘭市で5年間覆い付き暴露試験を行った試

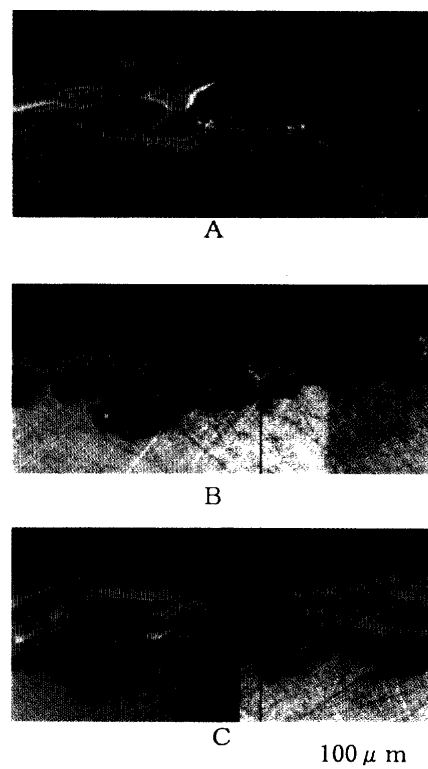


Fig. 11. Reflected polarized light Microscopic observation of the rust layers on the samples after five years sheltered test at Muroran.

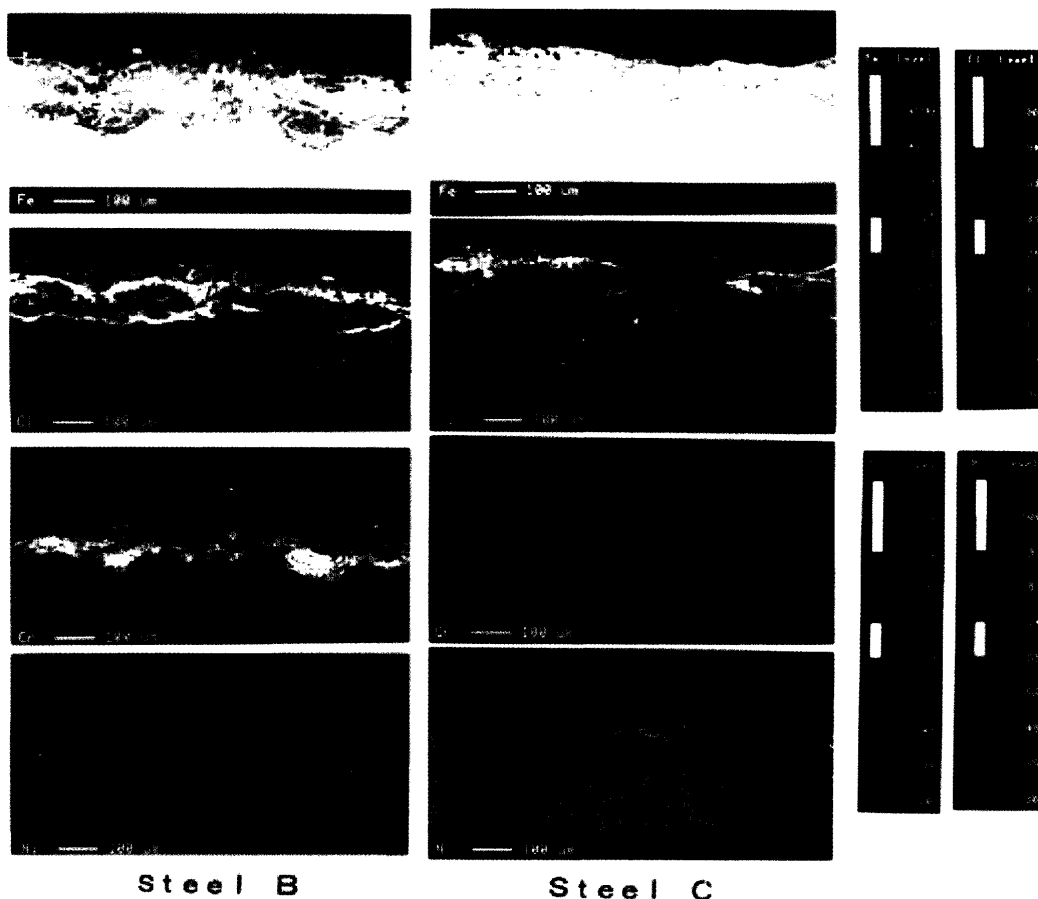


Fig. 12. CMA images of the rust layers of two types of steels after five years sheltered exposure test.

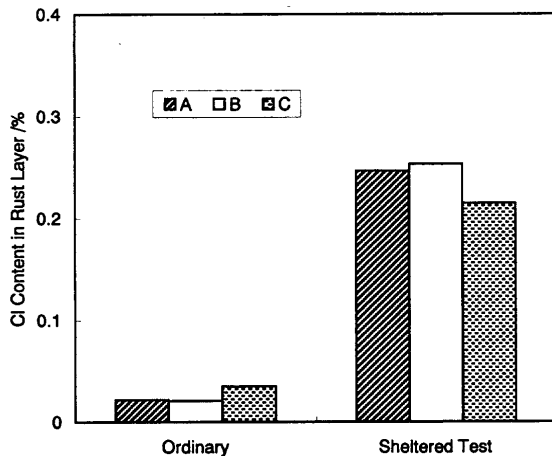


Fig. 13. Difference in the amounts of chloride in the rusts obtained by the ordinary and the sheltered exposure test.

験材の断面の元素分布を行った成分の中から、Fe、Cl、Cr、Niについて示したものである。

耐候性鋼Bでは、山下らが述べているように下層のいわゆるアモルファス層にCrの濃化が認められる⁵⁾。しかし、Niも下層に少し濃化している。開発鋼Cでは、Crを添加していないためCrは検出されていない。しかし、Niは界面層に濃化していることが認められる。ここで、開発鋼Cにおいて、Crを添加してなくても安定錆が形成したという事実は、山下らの言うCrゲーサイトが耐候性鋼の下層に存在し、これが耐候性を決定づける因子であるという考え方が全ての場合で成り立つことではないことを示唆する。

図より、開発鋼Cと耐候性鋼Bの大きな違いは、Clが耐候性鋼Bでは界面まで侵入しているのに対して、開発鋼Cでは錆層の上部で留まり、界面には到達していないことにある。また、暴露した試験材の錆層中のCl量を化学分析により測定した結果をFig.13に示す。図では、室蘭市の5年目の試験片で解析した結果を示す。通常暴露試験と覆い付き暴露試験では錆層中に蓄積するCl量が大きく異なっている。しかし、鋼種による塩素の蓄積量には差がないことが分かる。

上記2つの結果を併せて考えると、錆層全体のCl量には差がないが、界面に到着するClイオン量が両鋼種で異なっていることが分かる。すなわち、開発鋼Cにおいては、錆層表面に付着したClイオンが、錆層中を透過して界面に到達することを抑制する効果があると推定できる。

Ca-Ni添加耐候性鋼が海浜部での耐食性に優れるのは、界面に塩素イオンが到着するのを防ぐバリアーとして錆層が

働くため、それにNi、Caが寄与していると考えられる。

既に開発鋼は実橋梁にも適用しており、実橋梁製造に当たり、溶接性、その他施工時の問題は生じなかった。

5. 結言

新しい設計思想で海浜耐候性鋼を開発した。過去の試験結果を詳細に検討し、Niを増加させ、Caを添加した開発鋼は、海浜部において優れた耐食性を示すことが明らかになった。また、通常の耐候性鋼の必須元素であるCrを添加しなかったことの問題はなく、本鋼材の設計思想が正しいものであったことを示している。

Crに関しては、三沢らが過去の耐候性鋼の研究結果をまとめ⁹⁾、初期にはCuなどが効果を持つが、30年程度の長期にはCrを含む安定錆が形成されるとまとめている。一方で海浜地区で、Cr含有低合金鋼が普通鋼よりも腐食速度が大きいとの報告もあり¹⁴⁾、Crについては、今後より詳細な検討が必要であろう。本鋼材は既に実橋梁への適用も行っており、現在その経時変化を追跡している。

本開発鋼は、海浜部で適用可能な有効な鋼材であるが、耐食性の観点からPを約0.1%含んでおり、大入熱溶接には適していない。最近溶接の省力化のために大入熱溶接が行われることも多く、溶接構造体の生産性向上のため、この特性向上が今後の課題である。

文 献

- 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光: 鉄と鋼, **55** (1969), 355.
- 増子 昇, 久松敬弘: 防食技術, **17** (1968), 465.
- I.Matsushima and T.Ueno: Corros. Sci., **11** (1971), 129.
- 轟 理市, 門 智: 日本金属学会誌, **33** (1969), 806.
- 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平: 材料と環境, **43** (1994), 26.
- 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫: 住友金属, **47** (1995), 4.
- 松島巖著: 低合金耐食鋼, 地人書館, 東京, (1995).
- 三沢俊平, 山下正人, 長野博夫: まてりあ, **35** (1996), 783.
- 耐候性鋼の橋梁への適用に関する共同研究報告書(XX), 建設省土木研究所鋼材倶楽部日本橋梁建設協会編, つくば, (1993).
- 村田清満, 田中 誠, 加藤博之, 川井 治: 鉄道総研報告, **9** (1995), 43.
- H.Kihira, S.Ito and T.Murata: Corrosion, **45** (1989), 347.
- 宇佐見明, 田辺康児, 井上尚志, 増田一広: 腐食防食, **92** (1992), 107.
- 西方 篤, 山下佳孝, 水流 徹, 宇佐見明他: 第42回腐食防食討論会予稿集, (1996), 151.
- 篠原 正, Peter Chen, 辻川茂男, 宇佐見明他: 腐食防食, **95** (1995), 33.