

大気環境における球状黒鉛鑄鉄の腐食特性に関する研究

土手, 一郎

<https://hdl.handle.net/2324/4784592>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

大気環境における球状黒鉛鋳鉄の 腐食特性に関する研究

令和 4年 3月



九州大学大学院工学府都市環境システム工学専攻

土手 一朗

大気環境における球状黒鉛鋳鉄の腐食特性に関する研究

目 次

第 1 章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	球状黒鉛鋳鉄の特徴	3
1.3	既往の研究	7
1.3.1	鋳鉄の腐食に関する既往研究	7
1.3.2	耐候性鋼に関する既往研究	17
1.4	研究の目的	20
1.5	本論文の構成	21
第 2 章	球状黒鉛鋳鉄の初期腐食挙動	26
2.1	はじめに	26
2.2	試験方法	26
2.2.1	短期大気暴露試験	26
2.2.2	乾湿繰り返し試験	28
2.3	試験結果と考察	30
2.3.1	短期大気暴露試験	30
2.3.2	乾湿繰り返し試験	33
2.4	球状黒鉛鋳鉄の初期腐食機構	39
2.5	まとめ	40
第 3 章	大気暴露試験による球状黒鉛鋳鉄の腐食特性	42
3.1	はじめに	42
3.2	試験方法	42
3.2.1	試験体	42
3.2.2	試験方法	43
3.3	試験結果と考察	46
3.3.1	外観および表面性状	46
3.3.2	平均腐食深さ	49
3.3.3	最大腐食深さ	54
3.4	球状黒鉛鋳鉄の腐食特性	57
3.5	まとめ	59

第 4 章 大気腐食環境で生成される球状黒鉛鑄鉄のさび層の特性	61
4.1 はじめに	61
4.2 試験方法	61
4.2.1 さび層の断面観察	61
4.2.2 さびの結晶構造	61
4.2.3 電気化学試験	61
4.3 試験結果と考察	63
4.3.1 さび層の断面観察	63
4.3.2 さびの結晶構造	72
4.3.3 電気化学試験	75
4.3.4 球状黒鉛鑄鉄のさびの保護性	77
4.3.5 球状黒鉛鑄鉄の腐食進行性	79
4.4 球状黒鉛鑄鉄の Si と Cu がさびの保護性に及ぼす影響	80
4.4.1 試験方法	80
4.4.2 試験結果および考察	81
4.5 まとめ	85
第 5 章 長期暴露された球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動	87
5.1 はじめに	87
5.2 調査対象	87
5.3 調査方法	89
5.3.1 外観観察および金属組織と化学成分の分析	89
5.3.2 さび層の保護性	89
5.4 調査結果と考察	90
5.4.1 外観観察	91
5.4.2 金属組織と化学成分の分析	92
5.4.3 さび層の保護性	94
5.4.4 腐食表面性状	100
5.5 球状黒鉛鑄鉄の腐食の発生と進行過程	100
5.6 まとめ	105
第 6 章 結論	108
謝辞	111

第1章 序論

1.1 研究の背景

球状黒鉛鑄鉄は鑄造で製造するため，設計時の形状の自由度が高く，片状黒鉛鑄鉄対比での機械的性質や大量生産時の経済性などに優れていることから，産業用装置の部品やマンホール鉄蓋などに採用されてきた．橋梁等の社会インフラの構造材料として多用される鋼材に関して，鋼材の接合においては溶接が多く採用されるが，疲労耐久性の問題があり，一体成形が可能な鑄鉄は溶接が不要となり従来鋼製であったものが鑄鉄製に置き換えられている事例¹⁾や製品開発²⁾が増えてきている．

一方，我が国において高齢化した鋼構造物のストックは年々増加しており，特に道路橋はその多くが高度経済成長期に建設されたため供用年数は50年以上のものも多い状況³⁾にある．道路橋領域における球状黒鉛鑄鉄製の部材としては排水柵の蓋や伸縮装置があげられるが，近年，構造部材である道路橋床版領域において，鋼製床版の溶接部の疲労耐久性の課題に対して，溶接が不要であり応力集中部の増厚やコーナー部の曲面成型が比較的容易で応力集中を緩和できる等のメリットから球状黒鉛鑄鉄製の道路橋床版⁴⁾が提案されている．鑄鉄製道路橋床版は，国土交通省国土技術政策総合研究所の公募研究⁵⁾として検討された結果，実橋適用が可能と判断されており今後の実橋適用が期待されている．

球状黒鉛鑄鉄を橋梁などの鋼構造物の構造部材として適用するにあたっては，材料の機械的性質に加え長期供用時の疲労耐久性や腐食挙動を定量的に把握することが重要である．球状黒鉛鑄鉄の機械的性質や疲労耐久性については多くの研究⁶⁾⁻⁹⁾により明らかにされてきているが，腐食に関しては基礎研究が殆どであり実際の設計の参考にできる知見は少なく，大気環境における鋼材に対する球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動を定量的に示すことが重要である．

大気環境における鑄鉄の腐食に関する先行研究¹⁰⁾によると，2年間の大気暴露試験における球状黒鉛鑄鉄の腐食進行性は，炭素鋼と比して低く耐候性鋼と同程度，また，球状黒鉛鑄鉄の孔食性（平均腐食深さに対する最大腐食深さの比）は，耐候性鋼と比して小さく，炭素鋼と同程度であると示されている．この要因に関して，他の先行研究によると，球状黒鉛鑄鉄は炭素鋼や耐候性鋼に比して，早期に腐食反応を抑制するさび層が形成されることで長期間の耐食性が優れている可能性が示されており，球状黒鉛鑄鉄は耐候性鋼と同様に保護性の高いさびが形成される可能性が示唆される．

耐候性鋼の保護性さびを生成する上で有効な元素の1つにCuがある．山下ら

は、耐候性鋼中の Cu は緻密なさびの形成に寄与すると報告している¹¹⁾。また、耐候性鋼は添加元素の作用により、腐食核が炭素鋼に比して多いことで、さび結晶の粗大化が妨げられるため、緻密なさびが形成される。球状黒鉛鑄鉄の金属組織は、球状の黒鉛が基地中に均一に存在しており、酸素還元型の腐食では電位が貴な球状黒鉛がカソードになり、黒鉛周囲の基地がアノードになることで局部電池が形成される。また、球状黒鉛鑄鉄には、一般に Cu が強度調整などのために添加されており、基地中では特に、黒鉛周囲に偏析する¹²⁾。

本研究では、球状黒鉛鑄鉄の腐食進行の特徴である早期の腐食生成物の形成について、乾湿繰り返し試験にて初期腐食挙動の詳細について鋼材との定量的な比較により評価した。また、実際に球状黒鉛鑄鉄の使用が想定される大気腐食環境における球状黒鉛鑄鉄の腐食特性について、炭素鋼および耐候性鋼を比較対象に大気暴露試験を行った。大気腐食環境において球状黒鉛鑄鉄に生成されたさび層の緻密性や耐食性について詳細に分析し大気暴露試験結果の差異と関連付けて考察した。さらに、長期間における球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動について把握するために、球状黒鉛鑄鉄製の照明柱を対象に腐食状態を調査した。

1.2 球状黒鉛鑄鉄の特徴

わが国における鑄鉄の生産量は年間 276 万 t（2020 年度）であり，重要な鑄造用構造材料である．生産量の内訳¹³⁾は自動車用が最も多く 177 万 t，次いで産業機械器具用が 35 万 t，その他一般・電気機械用が 29 万 t となっている．土木建築領域における鑄鉄の使用比率は，その他の用銑鉄鑄物に含まれており，使用比率は小さい．鑄鉄と金属材料の代表である鋼はともに鉄(Fe)と炭素(C)から構成される Fe-C 系合金である．

鑄鉄と鋼の違いについて，両者は C（炭素）の含有量で区別され Fe-C 系状態図¹⁴⁾（図 1-2）に示されているオーステナイトの最大 C 固溶量 2.1mass%を境として，これ以下が鋼，これ以上が鑄鉄に分類される．

鑄鉄の鋼に対する工業的な利点として，炭素含有量が高いため凝固温度が著しく低く，流動性が良い．また，凝固時に黒鉛が晶出することで体積膨張が起こり，凝固収縮が少なく鑄造しやすいことがあげられる．さらに，黒鉛の存在と Si が多いため，振動吸収能，切削性，耐摩耗性，熱伝導性，耐食性，耐酸化性などの工業的に優れた特性を有している¹⁵⁾といわれている．このような特徴から鑄鉄は複雑な形状の製品に採用されることが多い．鑄鉄の主な用途を図 1-1 に示す．

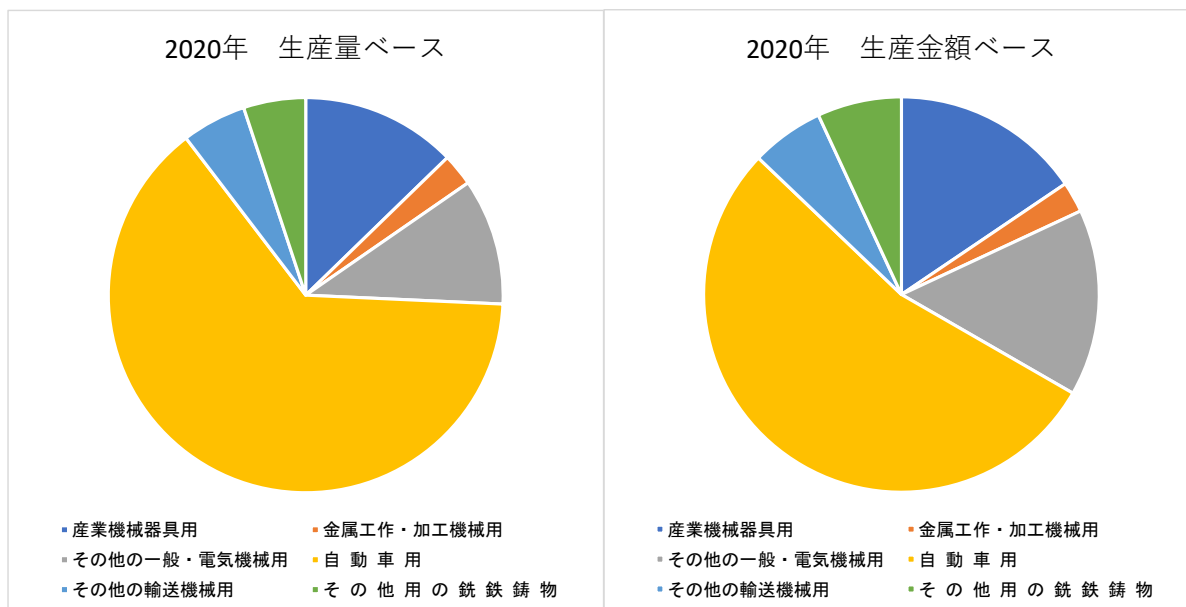


図 1-1 鑄鉄の主要用途¹³⁾

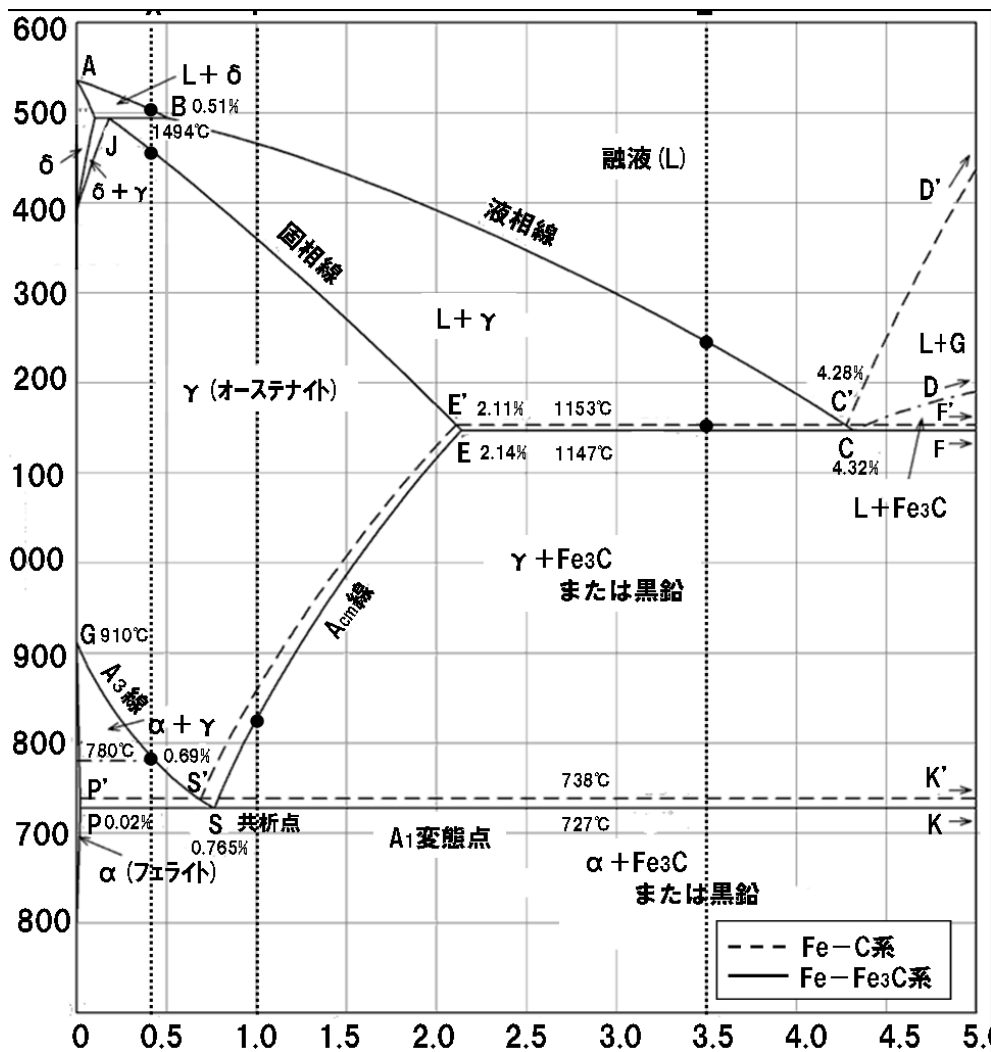


図 1-2 状態図 ¹⁴⁾

鑄鉄の分類はいくつかあるが、黒鉛の形状によって大きくは片状黒鉛鑄鉄と球状黒鉛鑄鉄に分類される。球状黒鉛鑄鉄は黒鉛が球状に基地中に晶出しており黒鉛の周囲にフェライト、その周囲をパーライトが取り囲んだブルスアイと呼ばれる組織を有する。片状黒鉛鑄鉄は黒鉛が片状に分布しており、球状黒鉛鑄鉄と片状黒鉛鑄鉄、炭素鋼（SM）の代表的な組織写真を図 1-3 に示す。いずれの鑄鉄も自動車部品の用途が最も多いが、片状黒鉛鑄鉄は製造コストが安く、強度が要求されない場合に使用される。鑄鉄管やマンホール鉄蓋など強度が要求される製品には球状黒鉛鑄鉄が使用される。

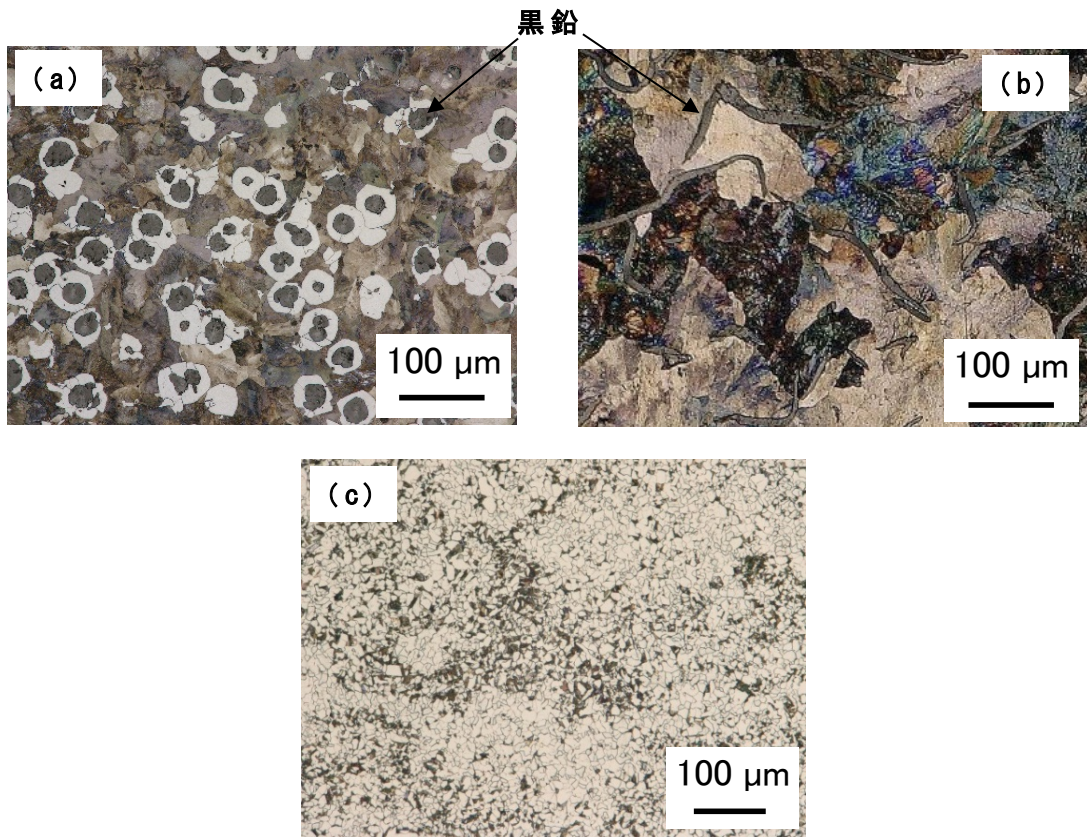


図 1-3 (a) 球状黒鉛鑄鉄と (b) 片状黒鉛鑄鉄, (c) 炭素鋼 (SM)
の代表的な組織写真

鑄鉄の機械的性質は一般的に組織制御によって決定される。鑄鉄の組織は溶湯の化学組成, 凝固条件や熱処理などによって大きく変化する。鋼は凝固後に圧延などの塑性加工や熱処理が施されるため凝固組織はほとんど問題にされないが, 鑄鉄は多くの場合鑄放し状態 (鑄肌) で使用されるため凝固組織は重要である。鑄鉄の組織は大きくは鉄基地と黒鉛から構成され, 機械的性質の関係は多くの研究によって明らかにされている。以下に黒鉛および鉄基地の影響を整理した。

(1) 黒鉛の影響

鑄鉄における黒鉛片の形状は機械的性質に大きく影響する。鑄鉄の基地組織において黒鉛はほとんど強度を持たず, 鑄鉄の強度は黒鉛を除いた基地の連続性によって決定される。黒鉛は基地の連続性を妨げるため黒鉛を含まない鋼材と比較して黒鉛が分布する鑄鉄は強度が低下するが, 黒鉛の分布状態によってその強度が大きく変化する。片状黒鉛鑄鉄は基地の連続性を遮断しやすく強度が低い。

静的引張試験における引張強さと伸びに対する黒鉛の球状化率の影響を図 1-4 に示す。黒鉛の球状化率の低下とともに引張強さ, 伸びがともに低下し, 球

状黒鉛鑄鉄が定義されるは黒鉛の球状化率 80%以上で伸びが大幅に増加する。

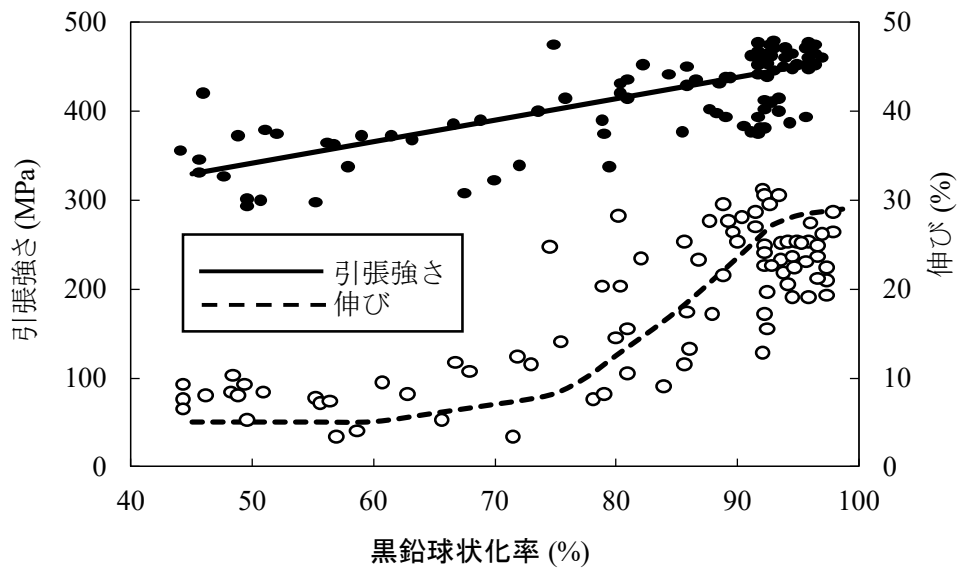


図 1-4 黒鉛球状化率による引張強さと伸びの変化 ¹⁶⁾

(2) 基地組織の影響

一般的に実用されている鑄鉄は数%の Si が含有されており，この鑄鉄基地はフェライトとパーライトとの混合組織である．フェライトは強度が低く柔らかい組織であり，パーライトはフェライトとセメンタイトの層状組織で強度が高い．

片状黒鉛鑄鉄に比して球状黒鉛鑄鉄の基地組織の強度への影響は大きく，引張強度 σ_B はパーライト面積率により式(1)に示す複合則で与えられる ¹⁶⁾．

$$\sigma_B = \sigma_F \times (1-f_p) + \sigma_P \times f_p \quad (1)$$

ここで， σ_F はフェライトの引張強度， σ_P はパーライトの引張強度， f_p はパーライトの面積率である．即ち，球状黒鉛鑄鉄の引張強度はパーライト面積率に正比例する．伸びについてはパーライト面積率と反比例の関係にある．球状黒鉛鑄鉄のパーライト面積率と引張強さ，耐力および伸びの関係を図 1-5 に示す ¹⁶⁾．

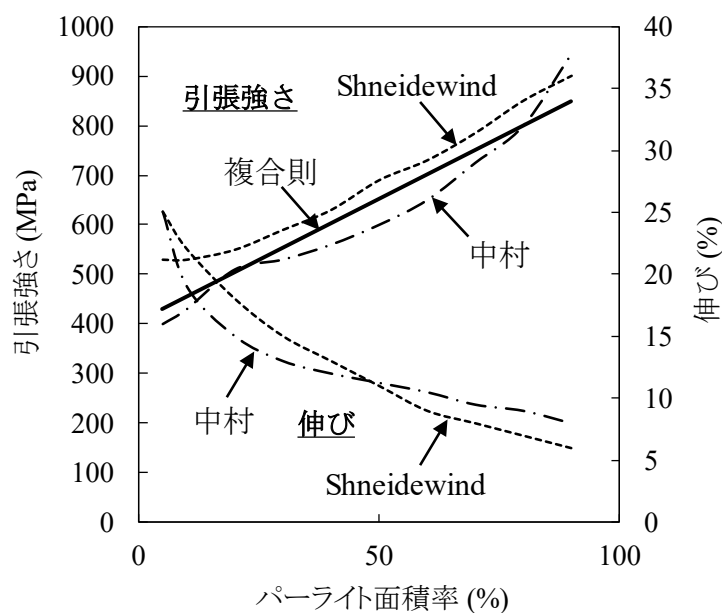


図 1-5 球状黒鉛鑄鉄のパーライト面積率と引張強さ，伸びの関係¹⁶⁾

1.3 既往の研究

1.3.1 鑄鉄の腐食に関する既往研究

鑄鉄の腐食は鉄鋼材料と同様に乾食と湿食に大別できるが，大気環境における腐食は湿食であり本研究では腐食を湿食の意味で用いる。

書籍等の文献において，鋼材と鑄鉄の腐食速度の違い等について，例えば藤井ら¹⁷⁾は水道水中の鑄鉄の腐食速度について炭素鋼 0.095 mm/y に対し，片状黒鉛鑄鉄は 0.095mm/y，球状黒鉛鑄鉄は 0.090mm/y と概ね同等の腐食速度であると報告している。また，他の文献¹⁸⁾では低合金鋼と鑄鉄の土壌中における腐食速度はほとんど差がないという報告もあるが，これらの報告は黒鉛や基地組織に関する情報はなく，材質の影響については議論されていない。

鑄鉄の腐食に関する既往研究について，腐食環境としては大気環境，塩害環境，土壌環境および各種水溶液を用いた浸漬実験等の研究が行われており，黒鉛の影響，基地組織の影響，添加元素の影響から以下に整理した。

(1) 黒鉛の影響

鑄鉄の腐食の特徴は，鑄鉄特有の黒鉛化腐食と呼ばれる腐食形態であり，鋼材とは異なる。これは鑄鉄中に含まれる電位が貴な黒鉛が強いカソードとして作用し周囲の電位が卑な基地の鉄がアノードとなって選択的に溶解する一種の選択腐食である。黒鉛はカソードとなり溶解せずに残存し，鉄が溶解した隙間に腐食生成物が固着し黒鉛化腐食生成物層を形成する。鑄鉄における腐食は黒鉛の影響が

大きく、主に片状黒鉛鑄鉄と球状黒鉛鑄鉄など黒鉛形状の違いによる耐食性への影響や、黒鉛を含まない鋼材との比較による研究が行われてきた。

井川ら¹⁹⁾の報告では、米国材料試験協会 (ASTM)²⁰⁾で行った鉄系材料の大気中腐食実験として、田園地帯の腐食が少ない5つの異なった場所での実験結果を平均して材質別の腐食速度が示されている (図 1-6)。腐食速度はいずれの材料でも最初は大きく次第に小さくなる傾向がある。腐食速度が時間とともに減少するのは表面に生じた腐食生成物がかなりの保護作用を持つことを意味しており、特に鑄鉄が鋼に比べて耐食性が良いのは腐食生成物中に残る黒鉛と、鋼より含有量の高い Si が酸化物として鉄のケイ酸塩を作り、これらが保護作用を示すものと推察している。しかしながら、具体的なケイ酸塩の情報はなく、ケイ酸塩が保護作用を示すデータはない。また、Si の有無による腐食速度の差異等も示されていない。

津田ら²¹⁾は噴霧状海水による鑄鉄の腐食について研究を行った。人口海水中でのアノード分極曲線 (図 1-7) と腐食減量の測定結果 (図 1-8) から、黒鉛組織は連続性の大きいものほど耐食性が悪く、非連続なものほどこれが良好となり、腐食量は球状黒鉛鑄鉄、C V 黒鉛鑄鉄、片状黒鉛鑄鉄の順に大きくなる。ここで、C V 黒鉛鑄鉄とは Compacted Vermicular 黒鉛鑄鉄のことであり、JIS G 5505²²⁾によると、二次元平面上で芋虫状のように見える黒鉛と、フェライト、フェライト/パーライト又はパーライト基地とからなる鑄鉄品と定義されている。黒鉛の連続性が大きい片状黒鉛鑄鉄は、非連続な球状黒鉛鑄鉄と比較して、黒鉛と基地との接触面積は広く、発生する局部電池数が多くなるものと思われ、黒鉛の周囲に腐食が発生すると黒鉛の連続性によって腐食はさらに内部に進行するものと推察している。また、黒鉛化腐食を促進する要因として黒鉛の連続性だけでなく黒鉛量や黒鉛粒数にも影響されると考えられ、黒鉛炭素量および黒鉛粒数の増加とともに腐食が増すと報告している。

池永ら²³⁾は球状黒鉛鑄鉄の耐食性に及ぼすオーステンパ処理および黒鉛粒数の影響について研究を行った。黒鉛粒数の異なる球状黒鉛鑄鉄にオーステンパ処理、油焼入れ、フェライト化処理を施し、0.01NHCl 中で腐食電位測定およびアノード分極試験を行い、各処理および黒鉛粒数が耐食性に及ぼす影響を調べた。球状黒鉛鑄鉄では黒鉛粒数が少ないほど耐食性は良好になる。オーステンパ材の場合、黒鉛粒数が耐食性に及ぼす影響はフェライト基地材および油焼入れ材に比べて小さいと報告している。

M. Paris ら²⁴⁾は、自然海水、人工海水および蒸留水中で球状黒鉛鑄鉄、ねずみ鑄鉄 (片状黒鉛鑄鉄) および低炭素鋼の腐食試験を実施している。いずれの環境においても鑄鉄の腐食速度は低炭素鋼よりも小さく、球状黒鉛鑄鉄と片状黒鉛鑄

鉄の腐食速度は同程度である。黒鉛を含む腐食生成物が耐食性を向上させていることが推察されるが、その要因の詳細については考察されていない。

F. L. La Que ら²⁵⁾は、球状黒鉛鑄鉄の腐食に関する基礎研究として、黒鉛に着目し、鑄鉄の腐食は黒鉛に沿って進行するため、黒鉛の連続性が大きい片状黒鉛鑄鉄は球状黒鉛鑄鉄よりも腐食が進行しやすいと報告している。鑄鉄表面に不溶性成分とともに形成される腐食生成物の特性が腐食速度に影響を及ぼすとしており、物理的な緻密性による保護効果と、一方でカソード反応の要因として腐食を促進する場合があると述べている。また、図 1-9 に示す通り、複数の鋼材と鑄鉄の大気暴露試験(海岸からの距離：80feet)を行っており、鑄鉄は鋼材よりも耐食性に優れる。これは黒鉛を含む鑄鉄の腐食生成物の保護作用によるものと報告されているが、詳細については考察されていない。

桑原ら²⁶⁾は、球状黒鉛鑄鉄の硫酸水溶液中における腐食挙動に及ぼす黒鉛と基地の境界長の影響について研究した。硫酸水溶液中における球状黒鉛鑄鉄の初期腐食に与える黒鉛粒径、粒数、境界長の影響を調査しており、黒鉛周囲では黒鉛がカソード、基地がアノードとなり基地が優先的に溶解し黒鉛が脱落する。黒鉛と基地の境界長は腐食速度にほとんど影響を及ぼさない結果となっており、Si が10%未満の場合は添加量が多いほど腐食速度が大きくなると報告している。

以上のとおり、球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動として黒鉛が大きく影響していることが分かる。また、黒鉛の大きさや連続性が腐食速度に及ぼす影響も検討されているが、各種水溶液中での挙動を主とした相対評価である。今後の大気環境での球状黒鉛鑄鉄の構造物への採用においては、腐食生成物が形成されたのち、実用上想定される長期間における影響まで含めた検討が重要であり、これらに関しては考察されていない。

さらに、球状黒鉛鑄鉄の初期腐食挙動は、鋼材と比べてどのような差異があるのか、また球状黒鉛鑄鉄に形成された腐食生成物の保護性に関しても、結果としての腐食速度が示される程度であり、さび層の緻密性や電気化学的な特性等についても明らかにはなっていない。

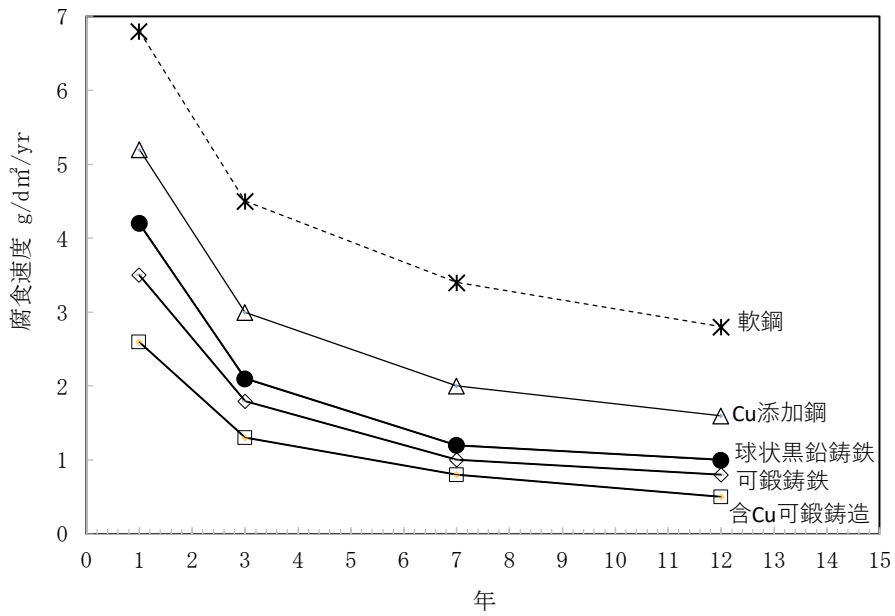


図 1-6 鉄系材料の大気腐食速度 ²⁰⁾

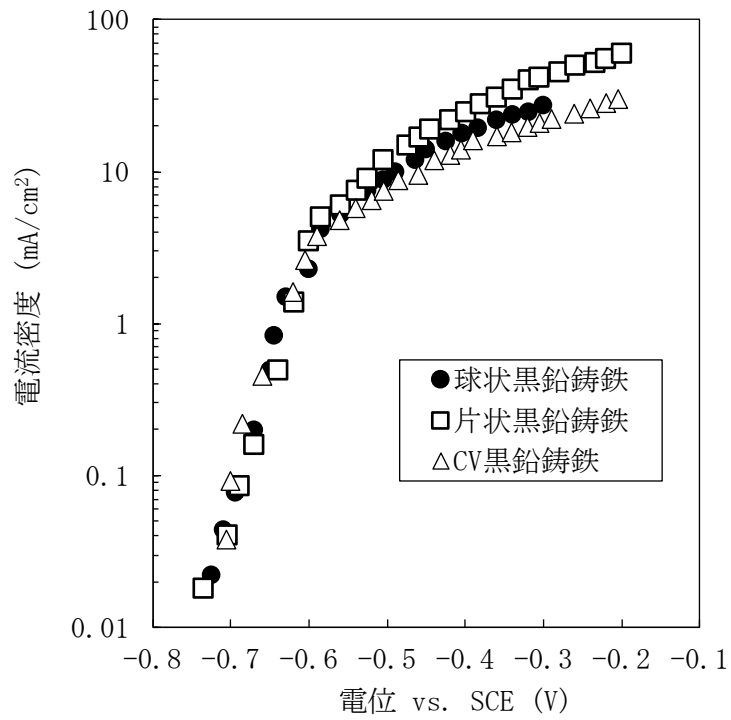


図 1-7 黒鉛形状がアノード分極曲線に及ぼす影響 ²¹⁾

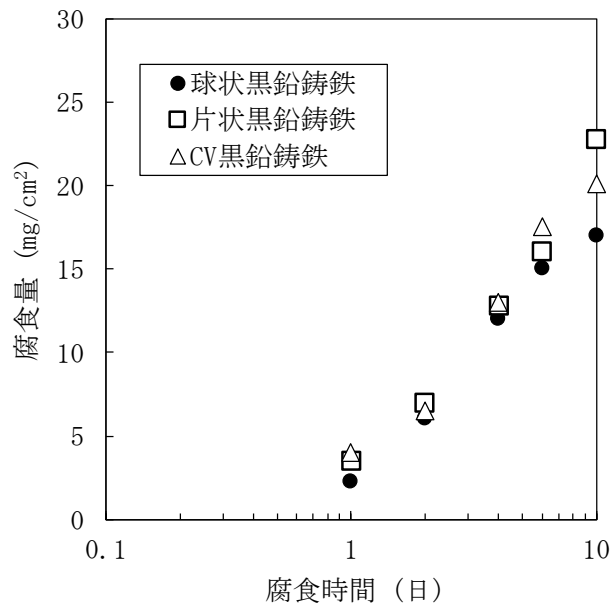


図 1-8 黒鉛形状と腐食減量の関係²¹⁾

表 1-1 海水，人工海水および蒸留水中における腐食速度²⁴⁾

試験体材質	380日後の腐食減量 (mg/dm ² /day)			
	連続空気注入 (空気飽和)			静置
	自然海水	人工海水	蒸留水	蒸留水
ダクタイル鑄鉄管	15.3	15.8	19.1	6.1
ねずみ鑄鉄	17.0	19.4	19.3	6.2
低炭素鋼	23.5	25.4	24.5	7.5

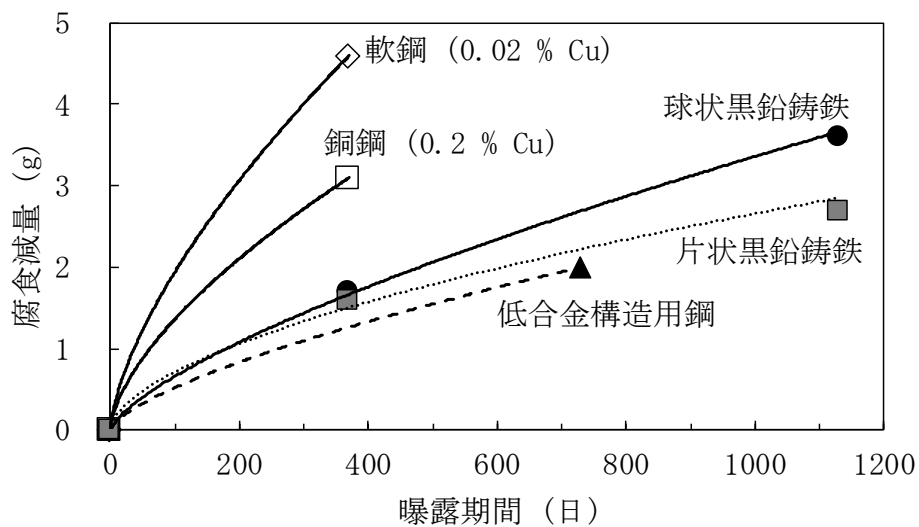


図 1-9 各種鋼材と鑄鉄の大気暴露試験結果²⁵⁾

(2) 基地組織の影響

米広ら²⁷⁾は模擬海成粘土層地下水中 (pH2~7 に調整された水溶液) における球状黒鉛鑄鉄 (FCD500 鑄肌材) の腐食挙動に関する研究を行った。溶存酸素を含む水溶液中での鉄の腐食においては, アノード反応は $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, カソード反応は酸性環境では $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, 中性環境では $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ という酸素還元反応が主となる。大気環境は主として中性環境となるが, 酸素還元型腐食における基地組織の腐食については, 図 1-10(a) に示すように電位が貴な球状黒鉛がカソードに, 電位が卑なフェライトがアノードになり局部電池を形成することで球状黒鉛周辺のフェライトからアノード溶解する。パーライトにおいては, 図 1-10(b) に示すようにパーライト中のセメンタイトがカソード, フェライトがアノードとなり局部電池を形成し, 全体的にフェライトがアノード溶解すると考察している。また, 酸性環境では P, S が偏析している部分が腐食の初期段階において激しくアノード溶解し, 次に球状黒鉛周辺のフェライトおよびパーライトが水素発生反応により激しくアノード溶解していくと報告している。これは, 電位が黒鉛, セメンタイト, フェライトの順に貴であることから, 電位差によるものと考察している。pH を変化させた際の黒鉛とフェライトの電位を測定 (図 1-11) し, その電位差を明らかにしている。

津田ら²¹⁾は噴霧状海水 (人工海水) による鑄鉄の腐食について研究を行った。ねずみ鑄鉄 (片状黒鉛鑄鉄) はフェライト基地の耐食性が良好でありパーライト量が増すほどこれが劣るとしており, フェライト面積率を変数にアノード分極曲線 (図 1-12) と腐食速度 (図 1-13) を実測している。これは組織的に複雑なパーライトが存在すると, 腐食反応で形成される局部電池は黒鉛と基地間だけでなくフェライトとパーライトとの間にも発生し, さらにパーライトそのものでは構成要素であるセメンタイトとフェライトとの間にも発生し最終的にはこれらが輻射した腐食反応が進行して腐食量が大きくなったものと推察している。実際に大気環境での使用が想定される球状黒鉛鑄鉄はフェライトとパーライトの割合が複数あり, 腐食機構として基地組織の影響が明らかであることから大気暴露試験等においては基地組織の影響を確認する必要性が示唆される。

桑原ら²⁸⁾は, 球状黒鉛鑄鉄の酸性環境と中性環境における腐食挙動の研究としてパーライト率の影響について調査した。初期の腐食生成物が形成しない酸性環境における腐食については, パーライト面積率が高いほど腐食速度は大きくなる。腐食は黒鉛とパーライト中のセメンタイトの存在により周囲のフェライトとの間に局部電池が形成されることで進行する。黒鉛の局部電池作用はセメンタイトよりも大きいパーライト中のセメンタイト/フェライト境界は黒鉛/フェライト

境界よりも無数に存在するため局部電池の総量としてはセメントaitによるものが大きくなりその結果パーライト面積率の影響が大きくなる。長期的に腐食生成物が形成される中性環境における腐食について、腐食生成物が形成されると腐食速度が低下する傾向が見られ、パーライト面積率が大きいほど初期の腐食速度は大きくなるが時間の経過とともにパーライト中のセメントaitが腐食生成物中に残留することで腐食生成物の表面からの脱落を抑制する効果を示し長期的な腐食においては逆に腐食速度が低下するとしている。このように早期に腐食生成物が形成されることで長期の腐食速度を抑制することを示唆しているが、球状黒鉛鑄鉄の詳細な初期腐食機構や腐食生成物の保護性等については明らかにされていない。

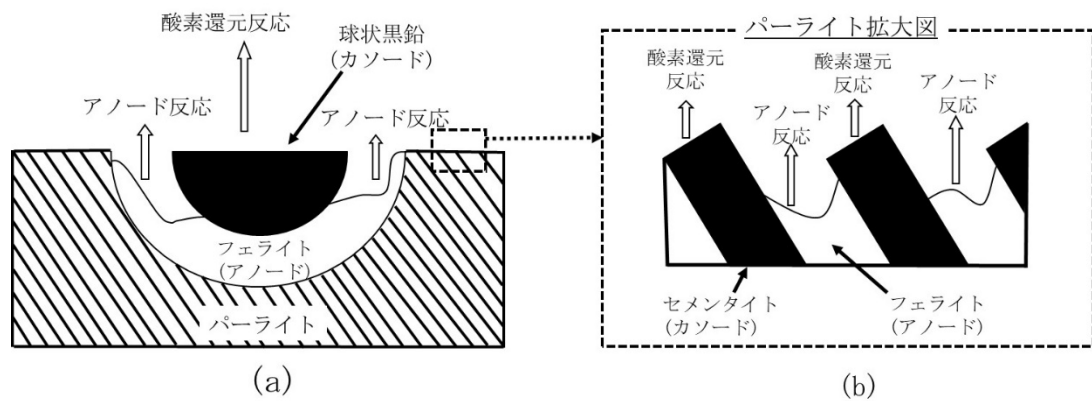


図 1-10 酸素還元型腐食の模式図 ²⁷⁾

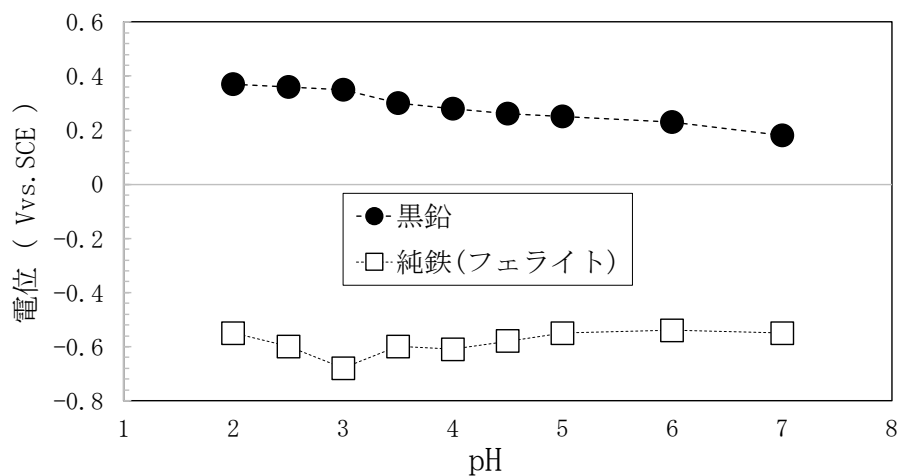


図 1-11 pH を変化させた際の黒鉛と純鉄の自然電位 ²⁷⁾

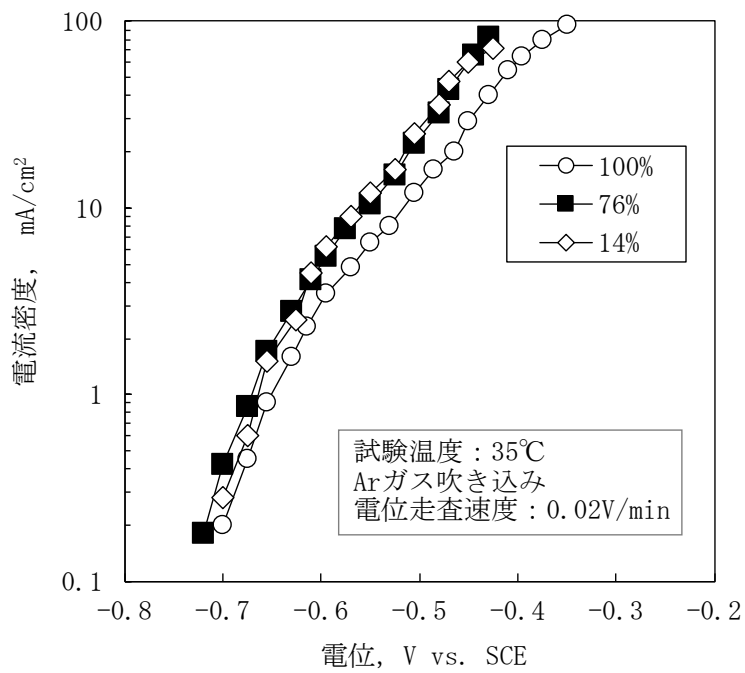


図 1-12 フェライト面積率とアノード分極曲線の関係 ²¹⁾

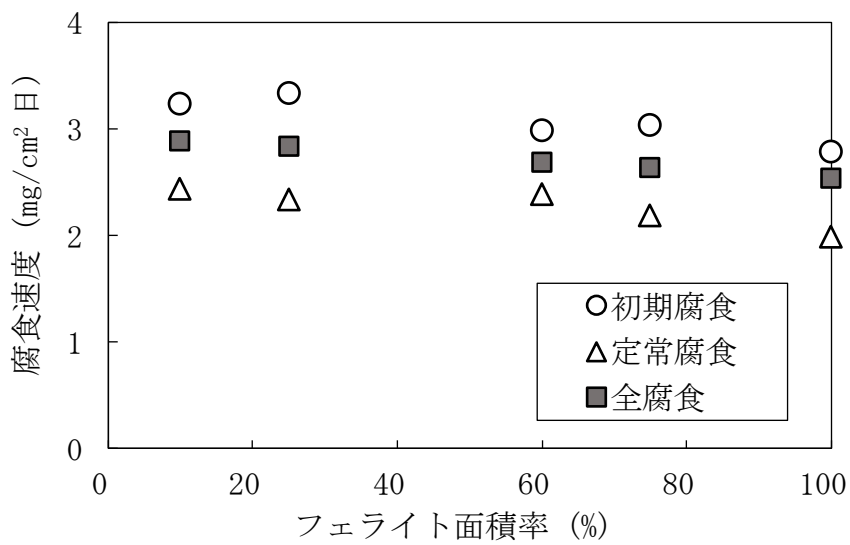


図 1-13 フェライト面積率と腐食速度の関係 ²¹⁾

(3) 添加元素の影響

國吉ら²⁹⁾は球状黒鉛鑄鉄の耐食性向上に関する研究として、沖縄県において添加元素が大気環境における腐食速度に及ぼす影響を調査している。塩水噴霧試験と乾湿繰り返し試験による促進試験を行い、腐食減量値と電気化学測定から添加元素の効果を基地組織の影響含め評価している。塩水噴霧試験の結果では、少量添加元素の影響として、無添加の場合はフェライト基地の耐食性が良く、元素を添加するとパーライト基地の耐食性が向上し、その元素添加効果は $Si > Ni > Cu$ の順であった。乾湿繰り返し試験においてもフェライト基地の耐食性が良く、添加元素の効果は同様に $Si > Ni > Cu$ であった。

桶尾ら³⁰⁾は、ねずみ鑄鉄(片状黒鉛鑄鉄)を対象に、耐候性を向上させるとされる合金元素(Si, Cu, Cr, Ni)を添加し、分極曲線への影響を調査した。ねずみ鑄鉄のSi, PおよびCrの複合添加はカソードおよびアノード溶解を促進させ、さらにCuおよびNiの添加により分極特性が改善されると報告している。このように合金元素が鑄鉄の腐食に及ぼす影響は明らかであるが、具体的に実環境での実用的な影響までは不明である。

桑原ら^{31), 32)}は横浜市で100年以上使用された鑄鉄製水道管の分析を行っている。特に防食処理を施していないにもかかわらず、水道管の内外面に腐食はほとんど生じていないというものである。100年以上前の当時においては、鑄造時の湯流れ性向上を目的にP(りん)が添加されており、Pが金属組織中に硬くて耐食性に優れるステダイトの生成に寄与し、密着性に優れる保護性の高いさびを形成したと考察されている。近年においては、鑄鉄の機械的性質に悪影響を及ぼすPの添加は行われていない。

添加元素が耐食性に与える影響については、素材としての耐食性を中心に研究されており、いずれも少量添加元素の効果が確認できる。しかしながら、大気環境において構造材として球状黒鉛鑄鉄の使用を想定すると、比較的長期における腐食生成物を伴う腐食進行性の確認が重要であり、これらの研究ではさび層の保護性等については言及されていない。

(4) その他

黒鉛や基地組織の影響のほかにも鋳鉄の腐食に関する研究は行われており、Yarong Song ら³³⁾は土壌環境における塩化物イオンが炭素鋼と球状黒鉛鋳鉄に与える影響について研究している。球状黒鉛鋳鉄と比して土壌環境における塩化物は炭素鋼の腐食を増大させるとしており、大気環境においても飛来海塩等の塩化物の影響について鋼材と比較することは重要である。

鋳鉄鋳物の鋳肌の耐食性に着目し、石野ら³⁴⁾が研究を行っている。鋳鉄鋳物を鋳肌で使用することは多く、各種化学薬品に対する腐食、および大気中、水中などに長期間放置した場合の腐食を調査している。鋳鉄鋳物の鋳肌黒皮は、大気中、土中などではある程度保護皮膜となるが、水道水、海水および弱酸、弱アルカリに対してはあまり保護皮膜の作用を示さず、表面に大きい起伏のある鋳肌のままよりも鋳肌を切削削除して表面を平滑にした試料の方が良好な耐食性を示すと報告している。環境によって異なるものの、鋳肌と加工肌では若干腐食速度に差があるとの報告もあり大気暴露試験においては確認が必要である。

(5) まとめ

以上のように、鋳鉄の腐食については複数の研究事例があるものの、大気環境において鋼材の代替材料として構造物へ適用するための結論として十分な技術知見がある状態とは言い難い。総じて鋳鉄の腐食速度は鋼材よりも遅いといえるが、どのような鋼材に対してどれくらいの腐食速度なのか、なぜ腐食速度が遅いのか等について詳細は明らかにされていない。また、腐食挙動(腐食機構)の研究においては腐食環境としては実環境を模擬した促進試験が多く、また暴露試験の場合の期間も短期間である。実環境における鉄鋼材料の腐食挙動を促進試験で把握することは困難であり、また、長期間の供用が求められるインフラ構造物への適用にあたっては実環境におけるより長期間の腐食挙動についても確認が必要である。

球状黒鉛鋳鉄の大気暴露試験においては、フェライトおよびパーライトの基地組織の影響に加え、鋳肌と切削加工による表面状態の影響についても若干ながら確認されていることから評価の視点として留意が必要である。

1.3.2 耐候性鋼に関する既往研究

Cr, Cu および P などを少量含有する低合金鋼である耐候性鋼は、腐食に伴い大気環境に対して保護性を有する安定さび層を形成することが知られている。球状黒鉛鑄鉄は耐候性鋼と同様に Cu などの微小な添加元素を含んでおり、これらの影響により耐候性鋼と同様の保護性の高いさびによる防食効果が期待される。そこで、さびの構造や性状に係わる先行研究が豊富である耐候性鋼の特にさび層の分析に関する研究を調査する。球状黒鉛鑄鉄も耐候性鋼の先行研究と同様のアプローチで分析評価することで有用な知見が得られるものと期待する。

保護性の高いさび層は、外層および内層の二層構造を有しているとされており、防食性を発現するさび層は内層であると考えられている。岡田ら^{35), 36)}は耐候性鋼のさびは下層に緻密な消光層で覆われているのに対し、普通鋼及び耐候性鋼の暴露期間の短いものは地鉄上に直接 FeOOH が存在する箇所が多いとしている。X線マイクロアナリシスより、耐候性鋼中の有効元素 Cu, Cr, P などはさびの下層の非晶質層に濃縮していることから、上記有効元素の作用によって生成した非晶質スピネル型酸化鉄が一様に覆っているため後続の腐食反応を抑制しているとしている。添加元素のうち Cr はスピネル化合物の生成を容易に、Cu はスピネル化合物の非晶質化(結晶化の阻害)に寄与していると推察している。Cr 単体添加鋼の腐食量は普通鋼に比して多く、かつ Fe₃O₄ の含有量が多く、Cr と Cu の同時添加によってはじめて多量の非晶質物質の生成が可能になり耐候性が向上すると報告している。

山下ら^{11), 37), 38)}は、Cu と Cr の耐候性鋼のさび層形成への影響について調査している。Cu は α -FeOOH の結晶成長の抑制、さび粒子の微細化、凝集傾向へ寄与し、さび中には CuO として存在する。Cr は Fe の格子の一部を置換して α -FeOOH として存在し、Cu と同じくさび結晶の成長抑制に寄与するとされている。耐候性鋼のさびは、最初 10 年は γ -FeOOH が多く、非晶質さびが 10 年くらい増えて、その後 α -FeOOH に変わっていき、最終的に物理的(緻密)に電気化学的(還元されにくい)に安定なさび層に変化していくとしている。

菅原ら³⁹⁾は、耐候性鋼の大気腐食における Cu の作用機構に関する実証的研究を行っている。軟鋼と耐候性鋼のさびの主な違いは、巨視的なさび粒子が耐候性鋼のほうが細かい、結合水が耐候性鋼のほうが多いこととしている。局部電池のアノード溶出した Cu²⁺イオンは直ちに Cu として再析出してカソードを形成する。このため微細な局部電池が鋼面に均一に分布。Cu が存在する場合は比較的さび粒子が細かく成長することから、さび粒子の積重ねにおける間隙も細かく経路が長くなる。その結果、含水量は多くなるが空気中の酸素の鋼面への拡散が抑制され

Fe₃O₄の生成が促進される。結合水の多いFe₃O₄層は割れ目が少なく耐候性の直接の担い手となる。拡散の抑制はさび層がある程度まで成長した後に現れ始めると思われ、初期にはCuは鋼の腐食を促進してさび層の成長を助長する作用を有する。CuはFeOOHの生成には直接影響しないが比較的緻密なFeOOHからなるさび層を形成するために、その結果良好なFe₃O₄層の生成を促進する作用を有している。耐候性鋼と同程度の割合でCuを有する球状黒鉛鋳鉄も同様の機構により緻密なさび層が形成される可能性が示唆される。

木村ら^{40), 41)}は、耐候性鋼は添加元素の影響により、腐食核が炭素鋼に比して多いことでさび結晶の粗大化が妨げられるため緻密なさびが形成されるとしている(図1-14)。耐候性鋼は大気中で使用した際、数年経つと保護性のさびが形成され腐食速度が著しく低下するという特徴を有している。さびの状態が耐食性発現のキーでありながら、詳細な構造やメカニズムなどの関係に関しては完全に理解されていないことから、放射光X線を中心としたナノスケールの解析を用いて、腐食反応の機構を調べている。その結果、添加元素により腐食初期の反応が大きく変化し、保護性の高いさびが形成されることを明らかにしている。

鹿島ら⁴²⁾は、電位によりさび層の保護性能評価が可能としている。-0.3VvsSCE以上の基な電位を示すさび層は耐候性に優れるとし、電位はさび層の構造を反映する。内側消光層、外側偏光層のものは貴とし、電位はさび組成とも関係し α -FeOOH量が増加するほど貴化傾向にあり、 α/γ^* (γ^* は $\gamma+\beta$)と電位は良好な相関性を有すると報告している。また、紀平ら⁴³⁾は、保護性の高い、いわゆる「安定さび」の工学的な定義について、イオン透過抵抗とさび厚の関係等から考察している。大気環境における金属の腐食現象は電気化学的に生じることから、さび層の電気化学的視点からの分析は重要であり、球状黒鉛鋳鉄のさび層においても同様の測定を実施することが有用と思われる。

佐藤ら⁴⁴⁾は、Cr-Cu-P-Ni系およびCr-Cu系耐候性鋼の44年暴露後の保護性さびを分析し従来研究(32年暴露の耐候性鋼)と比較した。44年暴露の保護性さびは結晶性の α -FeOOH、 γ -FeOOHからなる偏光層、微細な α -FeOOHからなる消光層で構成されていることをラマン分光分析により確認している。消光層にはCrの濃縮およびCuの局所的分布が認められ、Pは消光層およびさび上部、Niはさび層全体に存在していた。さび層の構造およびCr、Niの分布は過去の32年間の暴露材と一致したが、CuとPには差異が認められることを報告している。

R. E. Melchersら⁴⁵⁾は、耐候性鋼の長期腐食における微生物による保護性さびの破壊について報告している。球状黒鉛鋳鉄においても長期間における腐食挙動の把握は重要であり既設の球状黒鉛鋳鉄製品の腐食状態等を観察する必要がある。

以上のとおり，耐候性鋼に保護性の高いさびが形成される要因の一つに添加元素の Cu が挙げられる．球状黒鉛鑄鉄も同程度の割合で Cu が添加されることから耐候性鋼と同様に Cu による保護性さび形成の可能性がある．また，腐食初期の腐食起点数が物理的に緻密なさびの形成に寄与するという視点から，初期腐食における黒鉛のカソードとしての挙動の確認も重要である．酸素還元型の腐食である大気腐食において，球状黒鉛鑄鉄は電位が貴な球状黒鉛がカソード，黒鉛周囲の基地がアノードになることで局部電池が多数形成され緻密なさびが形成される可能性がある．

また，さびの保護性を評価する手法は複数あり，これまでの耐候性鋼の研究において多数実施されている．その手法は，さび層の物理的な緻密性を確認するべく偏光顕微鏡等による断面観察，EPMA 分析によるさび層の元素分布観察，XRD やラマン分光分析手法を用いたさびの組成分析，さらにはさび層の電気化学的な分析として自然電位やイオン透過抵抗の計測が行われている．球状黒鉛鑄鉄のさび層の保護性を評価分析する際においても同様のアプローチにてさび層を評価することで既往研究との対比を踏まえた考察が可能となる．

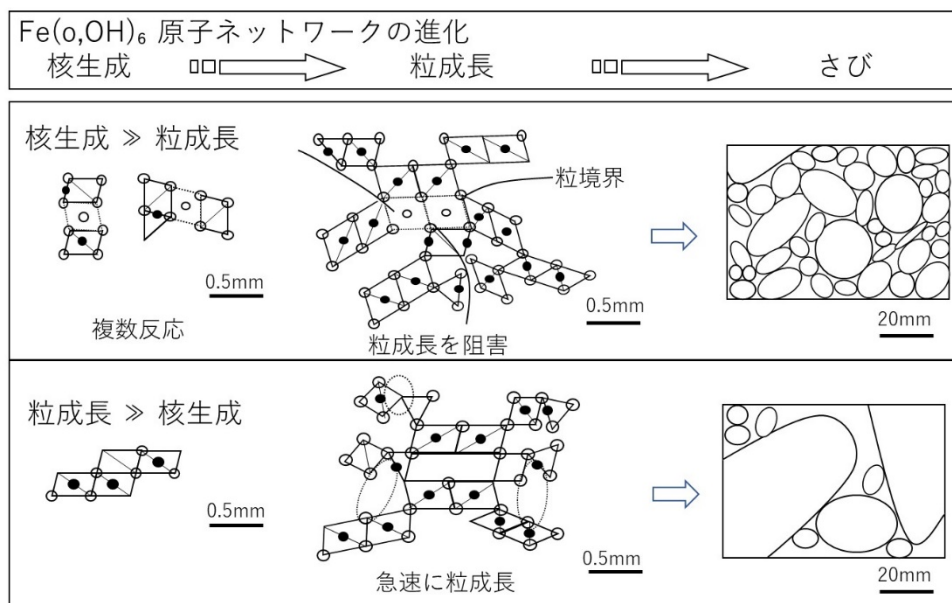


図 1-14 大気暴露した際に鋼に形成されるさびの形成過程

(上段：耐候性鋼，下段：普通鋼) ⁴⁰⁾

1.4 研究の目的

本研究は、大気環境における球状黒鉛鑄鉄の構造材料等への適用実現に向けて、鋼材に対する腐食特性について明らかにすることを目的とする。

まず、球状黒鉛鑄鉄は鋼材に比して初期腐食が早いという特徴が既往の研究から示唆されていることから、大気腐食環境における球状黒鉛鑄鉄、炭素鋼および耐候性鋼の初期腐食挙動の差異に着目し、超短期（数日）での大気暴露試験を行うとともに、恒温恒湿槽を用いた乾湿繰り返し試験を実施し球状黒鉛鑄鉄中に含まれる黒鉛や Cu が初期腐食挙動に及ぼす影響について評価した。

つぎに実際に球状黒鉛鑄鉄が構造物として供用されることを想定し、気象条件が異なる複数の大気環境において、炭素鋼および耐候性鋼を比較対象として腐食速度および孔食性等について調査した。これらの腐食進行性の差異に関して、さびの緻密性や電気化学特性、結晶構造の詳細分析を実施した。

また、都市部で 24 年間使用された球状黒鉛鑄鉄製の照明柱から採取した試験体を対象として、外観観察、金属組織と化学成分の分析、さび層の保護性と鉄基地の腐食表面性状の評価を行うことで、長期間における球状黒鉛鑄鉄の腐食進行過程について検討した。

1.5 本論文の構成

本論文は第1章から第6章までの6つの章で構成されている。本論文の構成として、研究フローを図1-15に示すとともに、各章の概要を以下に述べる。

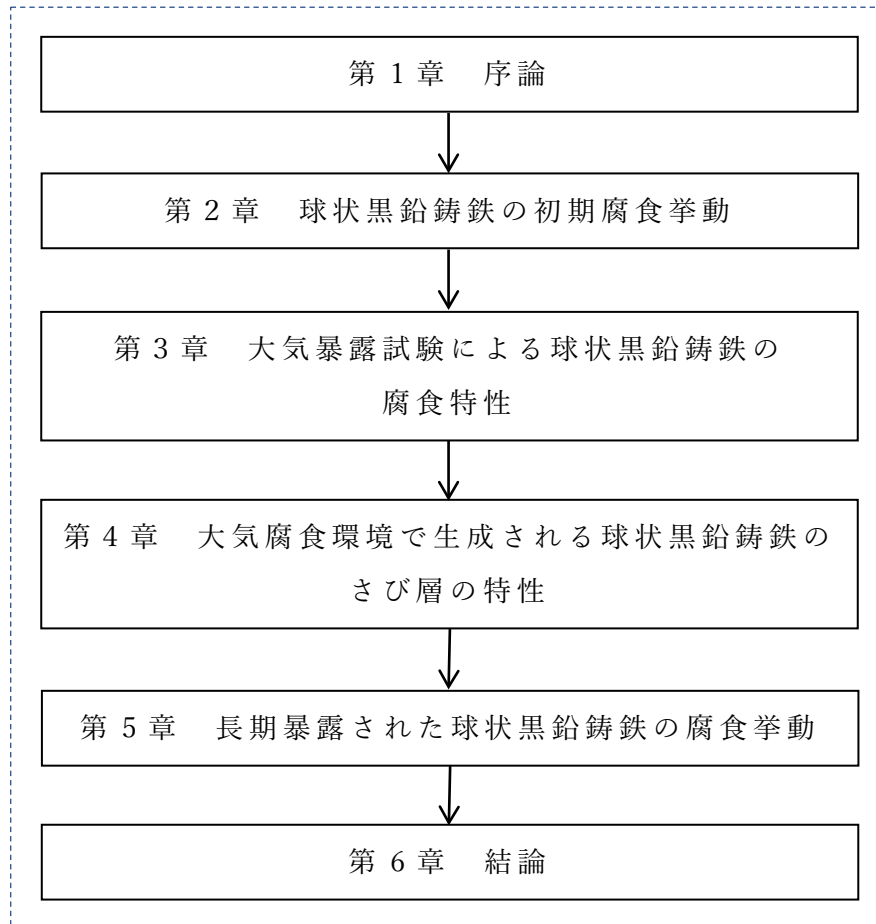


図 1-15 研究フロー

第1章では、本論文の研究の背景および目的について述べるとともに、本論文に関連する既往の研究として、鑄鉄の腐食研究や耐候性鋼に係わる先行研究などについて述べた。

第2章では、大気腐食環境における球状黒鉛鑄鉄、炭素鋼および耐候性鋼の初期腐食挙動の差異に着目し、数日間の大気暴露試験を行うとともに、恒温恒湿層を用いた乾湿繰り返し試験を実施した。これらの試験結果から、球状黒鉛鑄鉄の黒鉛やCuが初期腐食挙動に及ぼす影響を評価した。

第3章では、大気腐食環境における球状黒鉛鑄鉄の腐食特性について、炭素鋼および耐候性鋼を比較対象に平均腐食深さや孔食性等の腐食進行性について示した。暴露地点の違いによる温湿度、降雨量、飛来海塩量、雨洗の有無等を環境パラメータとして大気暴露試験を実施することで、炭素鋼および耐候性鋼に対する

球状黒鉛鑄鉄の腐食特性を明らかにした。

第4章では、大気暴露した試験体のさびの評価を行った。マイクروسコープや偏光顕微鏡による断面観察、さび断面の元素分布の分析、さびの結晶構造の分析、電気化学的特性等について評価し、腐食進行性との関係を明らかにした。

第5章では、24年間使用された球状黒鉛鑄鉄製の照明柱から採取した試験体を対象として、外観観察、金属組織と化学成分の分析、さび層の保護性と鉄基地の腐食表面性状の評価を行うことで、長期間における球状黒鉛鑄鉄の腐食進行過程を推定した。

第6章では、本研究で得られた知見について総合的に整理し、球状黒鉛鑄鉄の腐食特性について結論を示した。

参考文献

- 1) 内尾晃太, 土手一朗, 橋本徹, 甲斐信博: 狭小スペースに対応可能な荷重支持型道路橋伸縮装置の開発, 令和2年度土木学会全国大会第75回年次学術講演会, VI-1009, 2020.
- 2) 矢野満: 球状黒鉛鑄鉄部品の信頼性試験とその結果, 鑄造工学, 77巻, 第9号, pp641-647, 2005.
- 3) 国土交通省: 道路統計年報2020, 国土交通省, 2020.
- 4) 飛永浩伸, 山口栄輝, 村山稔: 球状黒鉛鑄鉄を用いた道路橋床版の塑性変形性能に関する考察, 構造工学論文集, Vol.64A, pp.109-119, 2018.
- 5) 飛永浩伸, 村山稔, 佐伯英一郎, 玉越隆史, 山口栄輝, 三木千尋: 球状黒鉛鑄鉄の道路橋床版への適用に関する基礎的研究, 鋼構造論文集, 第24巻, 第95号, pp.13-24, 2017.
- 6) 池田朋弘, 梅谷拓郎, 甲斐博信, 大城佳作, 赤城大地, 野田尚昭, 佐野義一: 高Si球状黒鉛鑄鉄の切欠き強度とその構造部材としての考察, 日本機械学会論文集, 第83巻, 第851号, pp.1-12, 2017.
- 7) 池田朋弘, 梅谷拓郎, 甲斐信博, 大城佳作: 球状黒鉛鑄鉄の鑄肌及び加工肌の微小欠陥と疲労特性評価, 鑄造工学, 第91巻, 第12号, pp.869-875, 2019.
- 8) 日高哲郎, 野田尚昭, 佐野義一, 甲斐信博, 藤本宏義: 溶接継手を置換することによる疲労強度の強化, 鉄と鋼, 第105巻, 第6号, pp.619-628, 2019.
- 9) 日高哲郎, 野田尚昭, 佐野義一, 甲斐信博, 藤本宏義: 最大欠陥を想定した球状黒鉛鑄鉄継手の疲労限度と溶接継手との比較, 鉄と鋼, 第105巻, 第9号, pp.877-886, 2019.
- 10) 池田鮎美, 甲斐信博, 椎本圭一, 貝沼重信: 大気環境における球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動に関する基礎的研究, 鋼構造年次論文報告集, Vol.25, pp.679-683, 2017.
- 11) 山下正人, 長野博夫, 三沢俊平, 幸英昭: 長期大気腐食による耐候性鋼さび層の安定化過程, 材料と環境, Vol.43, No.1, pp.26-32, 1994.
- 12) 菅野利猛, 葉椰, 森真行, 中江秀雄: 鑄鉄の共晶温度に対する各種合金元素の影響, 鑄造工学, 第70巻, 第7号, pp.465-470, 1998.
- 13) 一般社団法人日本鑄造協会: 銑鉄鑄物製品別生産量・生産金額2020年, 2020.
- 14) 新版鑄鉄の生産技術教本編集委員会: 新版 鑄鉄の生産技術, 一般財団法人素形材センター, 2013.
- 15) 中江秀雄: 鑄造工学, 産業図書, 17, 2008.

- 16) 原田昭治, 小林俊郎: 球状黒鉛鑄鉄の強度評価, アグネ技術センター, 61, 1999.
- 17) 藤井哲雄: 基礎からわかる金属腐食, 日刊工業新聞社, 2011.
- 18) 腐食防食協会編: 腐食・防食ハンドブック 第2版, 丸善, 2005年.
- 19) 井川克也, 喜多新男: 球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用, 丸善株式会社, 1992.
- 20) G. B. Mannweiler: Report of Subcommittee A04, ASTM, Report of Subcommittee A04, 23, 1971.
- 21) 津田昌利, 村田安隆: 噴霧状海水による鑄鉄の腐食, 鑄物, 第54巻, 第9号, pp.605-611, 1982.
- 22) 日本工業規格: JIS G 5505, 2013.
- 23) 池永明, 新田康寛, 川本信: 球状黒鉛鑄鉄の耐食性に及ぼすオーステンパ処理および黒鉛粒数の影響, 鑄造工学, 第68巻, 第7号, pp.585-591, 1996.
- 24) Michel Paris, B de la Buruniere: The Corrosion Resistance of Ductile Iron In Sea Water and Petroleum Tanker Services, Corrosion, 13, pp.292-296, 1957.
- 25) F. L. La Que: The Corrosion Resistance of Ductile Iron, Corrosion, 14, pp.485-492, 1958.
- 26) 桑原裕樹, 宮田義一, 朝倉祝治, 篠原正, 八高隆雄: 球状黒鉛鑄鉄の硫酸水溶液中における腐食挙動に及ぼす黒鉛と基地の境界長の影響, 材料と環境, 第63巻, 第5号, pp.337-340, 2014.
- 27) 米広賢治, 中田毅, 今井八郎: 模擬海成粘土層地下水での球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動, 鑄造工学, 第75巻, 第9号, pp.605-611, 2003.
- 28) 桑原裕樹, 宮田義一, 朝倉祝治, 篠原正, 八高隆雄: 球状黒鉛鑄鉄の硫酸水溶液中における腐食挙動に及ぼす基地組織の影響, 鑄造工学, 第85巻, 第3号, pp.161-165, 2013.
- 29) 國吉和男, 比嘉真嗣, 石原金盛: 球状黒鉛鑄鉄の耐食性向上に関する研究, 沖縄工業試験所業務報告第13号, 1985.
- 30) 桶尾勝也, 金森陽一, 村川悟, 柴田周治: ねずみ鑄鉄の分極特性に及ぼす合金元素の影響, 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, pp.124-127, 2002.
- 31) Yuuki Kuwahara, Yoshikazu Miyata, Shukuji Asakura, Tadashi Shinohara, Takao Yakou, Keiichi Shiimoto, Keiji Inoue, Junichi Hatano: Higher corrosion resistance of old cast iron pipes installed for early stage of water supply network in Yokohama City, Journal of Water Supply,

- Research and Technology-AQUA, pp.391-397, 2014.
- 32) 桑原裕樹, 宮田義一, 朝倉祝治, 篠原正, 八高隆雄, 椎本圭一: 横浜水道創設時に使用された水道管の腐食特性の研究, 平成 25 年度水道研究発表会, 2013.
 - 33) Tian, Yarong Song, Guangming Jiang, Ying Chen, Peng Zhao, Yimei: Effects of chloride ions on corrosion of ductile iron and carbon steel in soil environments, Scientific Reports, 7, 6865, pp.1-13, 2017.
 - 34) 石野亨, 米田博幸: 鑄鉄鑄物の鑄肌の耐食性に関する研究, 鑄物, 第 41 巻, 第 5 号, pp.365-374, 1968.
 - 35) 岡田秀弥: 鋼の大気腐食, 材料, 第 17 巻, 第 179 号, pp.705-709, 1968.
 - 36) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川健一, 内藤浩光: 耐候性鋼のさびの構造, 鉄と鋼, 第 55 巻, 第 5 号, pp.355-365, 1969.
 - 37) 山下正人, 幸英昭, 長野博夫, 三沢俊平: 耐候性鋼の最終安定さび層を構成する Cr 置換微細ゲーサイトの傾斜組成分布とイオン選択性, 材料と環境, Vol.43, No.1, pp.26-32, 1994.
 - 38) 三沢俊平, 山下正人, 長野博夫: 耐候性鋼の安定さび層, まてりあ, 第 35 巻, 第 7 号, pp.783-789, 1996.
 - 39) 菅原英夫, 高野道典, 蛭子栄明, 橋本功二, 末高治, 下平三郎: 軟鋼および耐候性鋼のさびについて, 材料, 第 17 巻, 第 179 号, pp.710-717, 1968.
 - 40) 木村正雄, 紀平寛: 耐候性鋼の保護性さび形成機構のナノスケール解析, 新日鐵技報, 第 381 号, pp77-81, 2004.
 - 41) Masao KIMURA, Tamaki SUZUKI, Genichi SHIGESATO, Hiroshi KIHIRA and Shigeru SUZUKI: Characterization of Nanostructure of Rusts Formed on Weathering Steel, ISIJ International, Vol.42, No.12, pp.1534-1540, 2002.
 - 42) 鹿島和幸, 原修一, 岸川浩史, 幸英昭: 耐候性鋼さび層の電位による保護性評価, 材料と環境, 第 49 巻, 第 1 号, pp.15-21, 2000.
 - 43) 紀平寛, 宇佐美明: 安定さびの工学的定義と耐候性鋼橋超長期耐久化への展開, 材料と環境, Vol.49, No.1, pp.10-14, 2000.
 - 44) 佐藤妃奈, 長澤慎, 金子道郎, 壺岐浩: 田園地帯における 44 年暴露後の耐候性鋼のさび層の解析, 材料と環境, 第 69 巻, 第 3 号, pp.77-82, 2020.
 - 45) Melchers, R.E: A new interpretation of the corrosion loss processes for weathering steels in marine atmospheres, Corrosion Science, 50, pp.3446-3454, 2008.

第2章 球状黒鉛鑄鉄の初期腐食挙動

2.1 はじめに

球状黒鉛鑄鉄の腐食進行性は、炭素鋼と比して低く耐候性鋼と同程度¹⁾であるが、この要因の一つとして、球状黒鉛鑄鉄は炭素鋼や耐候性鋼に比して、早期に腐食反応を抑制するさび層が形成されることが考えられる。

耐候性鋼の保護性さびを生成する上で有効な元素の1つにCuがある。Cuは初期腐食において、アノード部で溶出した Cu^{2+} がCuとして再析出することで、微細な局部電池が鋼材表面に均一に形成される。その結果、全面さびの早期生成やCuの表面濃化により耐候性鋼の防食性が向上する²⁾⁻⁶⁾。また、耐候性鋼は添加元素の作用により、腐食核が炭素鋼に比して多いことで、さび結晶の粗大化が妨げられるため、緻密なさびが形成される⁷⁾。

一方、球状黒鉛鑄鉄の金属組織は、球状の黒鉛が基地中に均一に存在しており、酸素還元型の腐食では電位が貴な球状黒鉛がカソードになり、黒鉛周囲の基地がアノードになることで局部電池が形成される⁸⁾。また、球状黒鉛鑄鉄には、一般にCuが強度調整などのために添加されている。添加されているCuは、基地中では特に黒鉛周囲に偏析する⁹⁾。このような金属組織の特徴が初期腐食挙動やさび層の生成に影響を及ぼすと考えられるが、その詳細については不明である。

本検討では、大気腐食環境における球状黒鉛鑄鉄、炭素鋼および耐候性鋼の初期腐食挙動の差異に着目して、大気暴露試験と乾湿繰り返し環境（室内）の腐食試験を実施することで、球状黒鉛鑄鉄の黒鉛やCuが初期腐食挙動に及ぼす影響について評価した。

2.2 試験方法

2.2.1 短期大気暴露試験

大気暴露環境は飛来塩分量と平均温湿度の差異に着目し、表 2-1 に示す腐食環境が異なる3地点で実施した。試験は、いずれかの材料が全面腐食となった時点で終了した。

表 2-1 各暴露地点の大気環境データ

暴露地点	気温	湿度	飛来塩分量	暴露期間
	T (°C)	RH (%)	w (mg/dm ² /day)	
みやき町	25	79	0.003	2018/09/17～09/20
九州大学	27	68	0.4	2018/09/03～09/07
琉球大学	28	80	0.3	2018/09/03～09/05

試験体には Cu を 0.35%含有した一般的な FCD，比較材として炭素鋼から JIS G 3106¹⁰⁾ SM490A (SM)，耐候性鋼からは JIS G 3114¹¹⁾ SMA490AW (SMA) の計 3 種類を用いた。なお、FCD については熱処理することで、基地のフェライト面積率を 90%以上とした。各材料の化学成分と寸法を表 2-2 に示す。

試験体の設置状況を図 2-1 に示す。試験体表面は、#600 の耐水研磨紙を用いて研磨した。試験体は、流れさびの影響を受けないように試験体の角を地面向きにし、屋外用両面テープを用いてアクリル板に固定した。

試験体の腐食速度の評価は、1 日毎に外観写真撮影を行い、材料毎の腐食速度の差異を定性的に評価した。写真撮影は、暴露継続中は 13 時から 15 時の屋外の日陰で行い、試験最終日は室内で行った。

暴露試験期間中の降水量は、外観写真撮影後から翌日の外観撮影までの時間を 1 日とし、気象庁のデータを参照した。

表 2-2 各試験体の化学成分および寸法

材質	化学成分 (mass%)									寸法 (mm)
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mg	Ni	
FCD	3.73	2.01	0.40	0.024	0.007	0.35	0.02	0.046	0.00	
JIS G3106 SM490A	0.16	0.33	1.65	0.025	0.001	—	—	—	—	20 × 20 × 6
JIS G3114 SMA490AW	0.08	0.24	1.04	0.009	0.003	0.30	0.52	—	0.17	

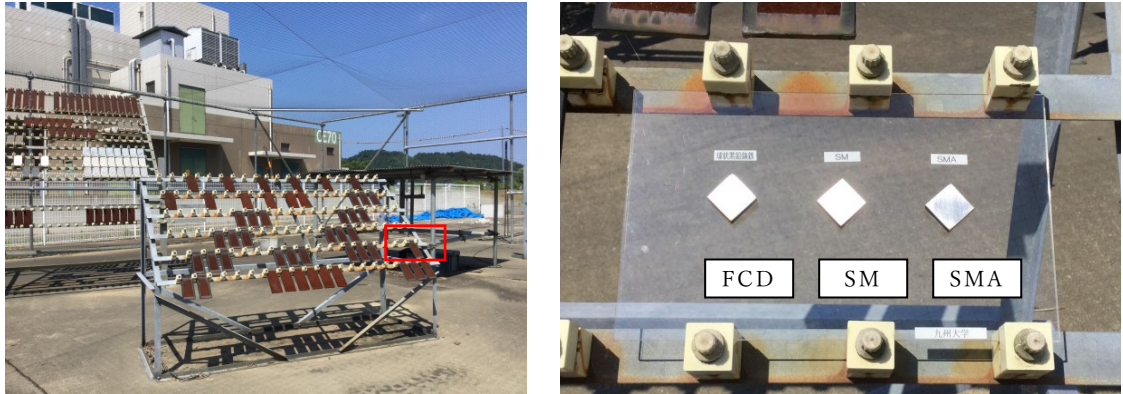


図 2-1 大気暴露試験の様子（九州大学）

2.2.2 乾湿繰り返し試験

試験体には Cu を 0.35% 含有した一般的な球状黒鉛鋳鉄（FCD-1）、比較材として炭素鋼から JIS G 3106¹⁰⁾ SM490A（SM）、耐候性鋼からは JIS G 3114¹¹⁾ SMA490AW（SMA）、Cu が 0.009% とほとんど含まれない球状黒鉛鋳鉄（FCD-2）の計 4 種類を用いた。試験体の寸法は、いずれも 20×20×6 mm とした。なお、FCD-1 と FCD-2 についてはフェライト率を 90% 以上とするため熱処理した。各材料の化学成分を表 2-3 に示す。試験体表面はバフにより鏡面研磨した後にアセトンを用いて脱脂処理した。

腐食試験は恒温恒湿槽を用いて濡れと乾きを繰り返すことで行った。腐食試験の条件を図 2-2 に示す。濡れ過程は、試験体の温度をその雰囲気露点温度以下に保持させることで、結露による細かい水滴を再現する発露サイクル¹²⁾を参考にして決定した。また、温度条件は沖縄県那覇市の 8 月の過去 10 年（2008 年～2017 年）の最高気温および最低気温の平均値に基づき決定した。試験体は水平に設置した。腐食環境は気温と試験体温度のための T 熱電対、静電容量型湿度センサおよび Fe/Ag 型 ACM センサを用いてモニタリングした。試験状況を図 2-3、ACM センサの計測結果を図 2-4 に示す。0.1 nA を超えるセンサ出力が検出された期間を結露期間 (T_{dew})、そうでない期間は乾燥期間 (T_{dry}) である。乾燥期間については、今回用いた ACM センサの測定限界が 0.1 nA であるという、測定機器に依存する形で決定している。恒温恒湿槽の試験条件である冷却過程で 0.5 nA 程度、発露過程では 1 nA 程度の出力を検出した。

試験体は 1 サイクル毎に取出して、マイクロ스코プにより 1.8×2.4 mm 領域の外観観察を行った。腐食初期における腐食面積率は、Adobe 社の Photoshop CC2019 を用いて外観観察画像中の腐食生成物とその他を 2 つに領域分割して、2

値化解析することで算出した。腐食数は外観観察画像中のさびの個数を目視カウントした。また、各材料の腐食起点部に対して EPMA 分析を行い、腐食後の元素分布を評価した。さらに、FCD-1 と FCD-2 の腐食起点部に対して XPS 分析（ULVAC-PHI 社製 Quantera SXM）を行い、化学結合状態を評価した。

表 2-3 各材料の化学成分

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mg	Ni
FCD-1	3.73	2.01	0.40	0.024	0.007	0.35	0.02	0.046	0.00
JIS G3106 SM490A	0.16	0.33	1.65	0.025	0.001	—	—	—	—
JIS G3114 SMA490AW	0.08	0.24	1.04	0.009	0.003	0.30	0.52	—	0.17
FCD-2	3.87	2.16	0.42	0.024	0.004	0.009	0.02	0.043	0.00

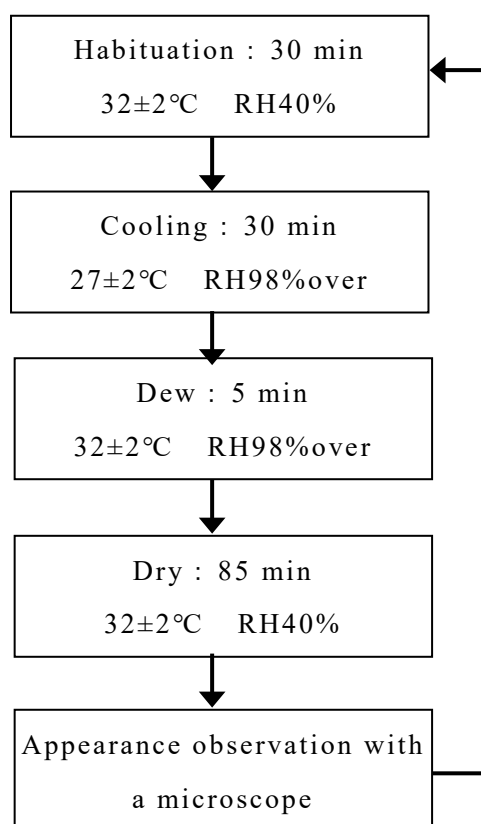


図 2-2 腐食試験条件

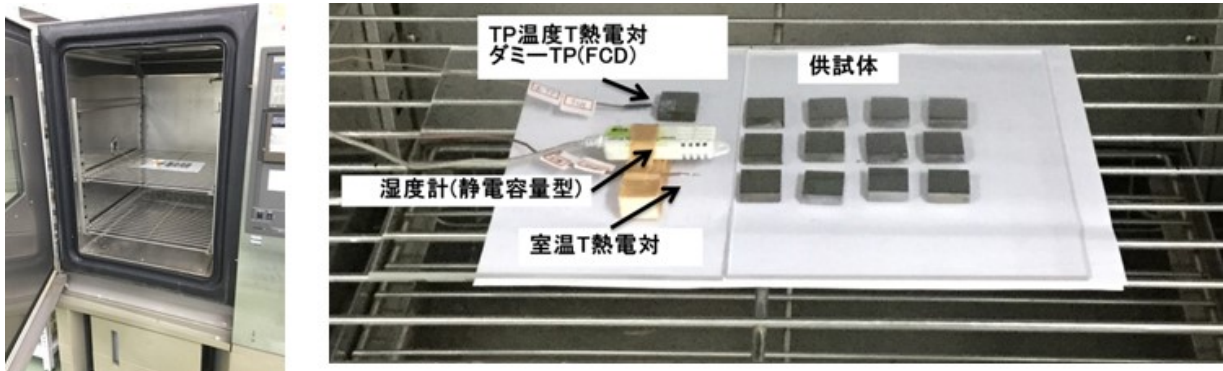


図 2-3 腐食試験状況

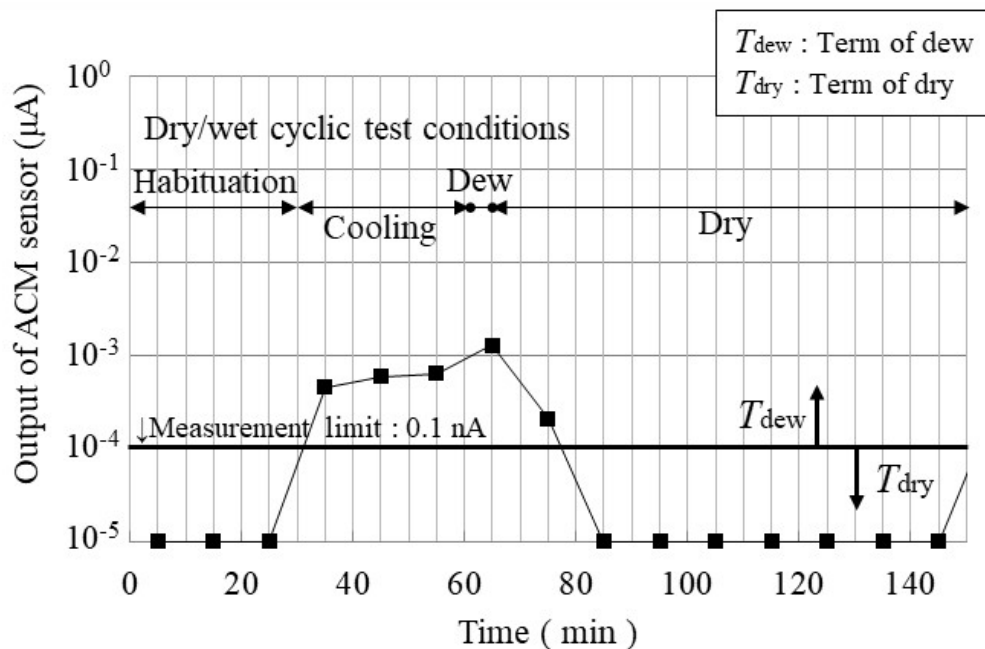


図 2-4 ACM センサの計測結果

2.3 試験結果と考察

2.3.1 短期大気暴露試験

各暴露試験における表面外観の経時変化および降水量を図 2-5 に、試験終了後の外観を図 2-6 にそれぞれ示す。FCD の腐食速度は、SM と SMA に比して大きくなっており、単位時間あたり 1mm 以上の降雨があった翌日に全面腐食していた。この傾向は、飛来塩分量や平均気温および湿度によらず同様になった。この結果は、金属表面が降雨で濡れると FCD の金属組織中に均一に多数存在する球状黒鉛が局部電池を形成し、短時間で全面腐食が進行したためと考えられる。





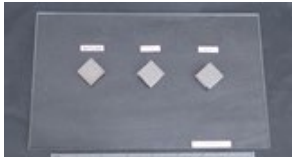
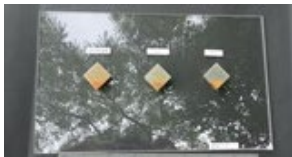


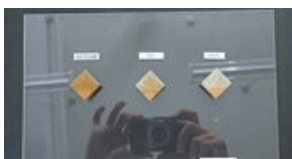



暴露環境		みやき町	降水量 mm/h	九州大学	降水量 mm/h	琉球大学	降水量 mm/h
暴露日数	設置直後		0		0		5
	1日後						
	2日後		0.5		0		0.5
	3日後			28			
	4日後	/				12	/
	/			/			

図 2-5 試験結果一覧

(各試験体の材質は左から FCD, SM, SMA)

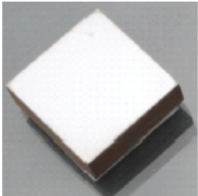
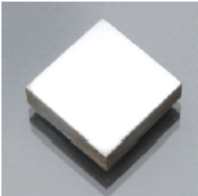
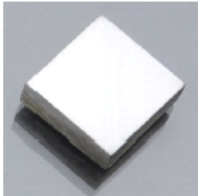
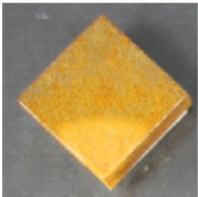
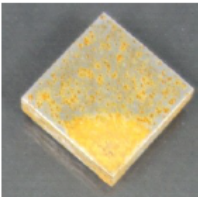
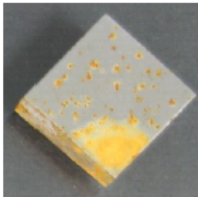
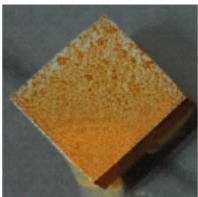

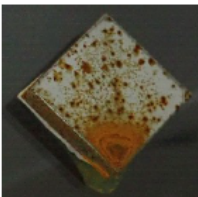
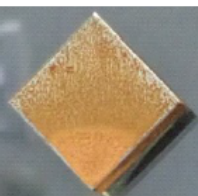
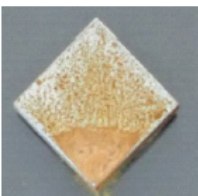
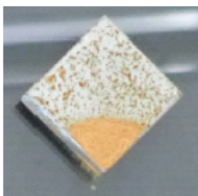
	FCD	SM	SMA
初期状態			
みやき町 暴露後 3 日			
九州大学 暴露後 4 日			
琉球大学 暴露後 2 日			

図 2-6 各試験体の腐食状態

2.3.2 乾湿繰り返し試験

(1) マイクロスコープによる試験体の外観

各腐食サイクル終了後の試験体の外観を図 2-7 に示す。FCD-1 と FCD-2 の腐食は、比較的黒鉛近傍で発生しており、起点部には円状模様が観察される。SM と SMA の腐食は、主に介在物を起点として発生している。FCD-1 と FCD-2 は 1 サイクルで概ね全面腐食しており、SM と SMA に比して明らかに腐食しやすいと言える。また、SM は SMA と比して初期の腐食進行が若干早く、大気暴露試験の初期腐食挙動と同様の傾向である。

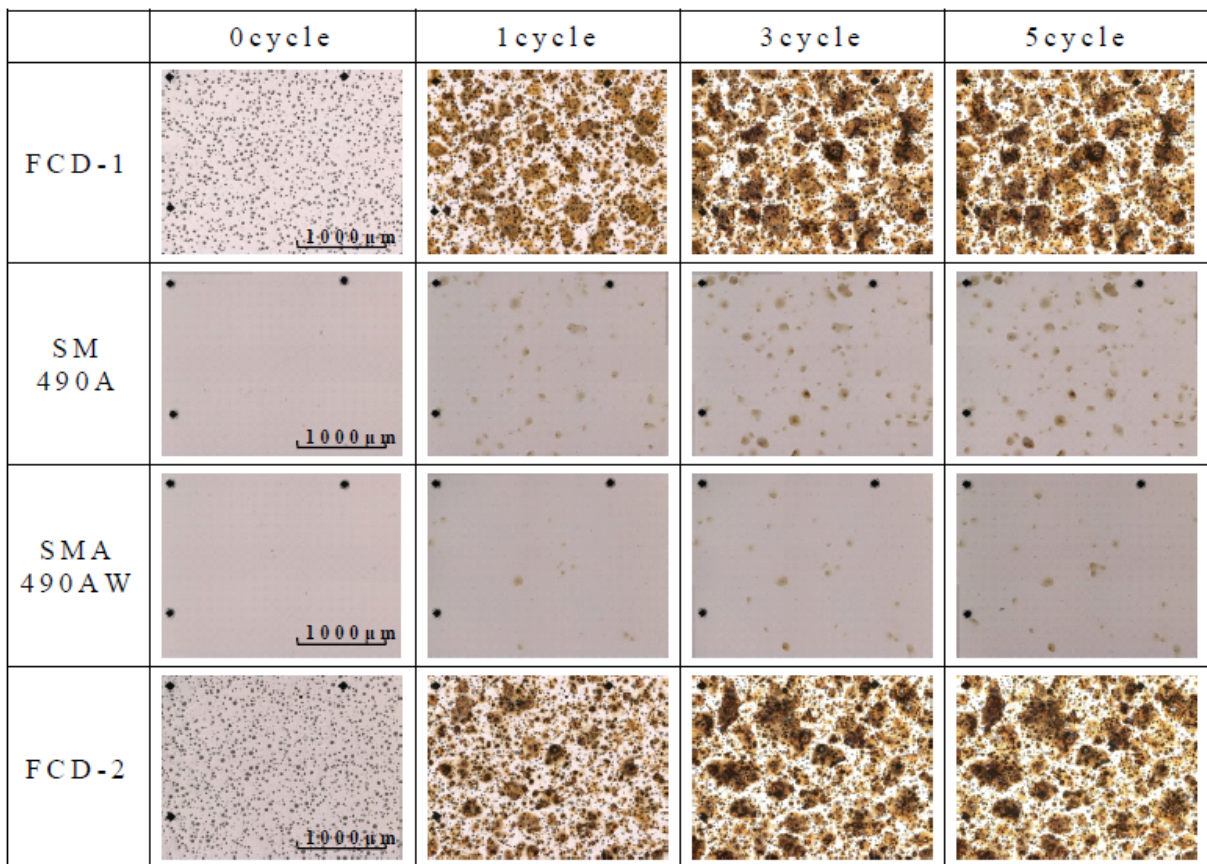


図 2-7 各腐食サイクル終了後の試験体の外観

(2) 腐食数と腐食面積

各腐食サイクル終了後の試験体の腐食面積比 A_c/A_0 (対象面に対する腐食面積の比) と腐食サイクル数 n_c の関係を図 2-8 に示す. FCD-1 の A_c/A_0 は SM や SMA に比して大きく, 1 サイクル終了時で約 0.7, 5 サイクル終了時には 0.9 であることから, 短時間で腐食が進行すると言える. これは, FCD に均一に分布する黒鉛の局部電池作用によるものと考えられる. また, FCD-1 の A_c/A_0 は FCD-2 と同程度であることから, 球状黒鉛鑄鉄の初期腐食においては Cu の影響よりも黒鉛の影響が支配的と考えられる.

各腐食サイクル終了後の試験体の腐食数の推移を図 2-9 に示す. FCD-1 の腐食数は, SM や SMA に比して多く, FCD-2 と同程度である. SM と SMA については, サイクル数の増加に伴って腐食数が増加している. FCD-1 と FCD-2 は短時間で腐食が進行している. サイクル数の増加に伴って未腐食領域で新たな腐食が発生することで, 腐食領域同士が結合するため, サイクル数の増加により腐食数が減少している. FCD-1 と FCD-2 の腐食数は, 同程度であり, 球状黒鉛鑄鉄の初期腐食の腐食数からも Cu に比して黒鉛の影響が支配的であると考えられる. 球状黒鉛鑄鉄は, 基地組織中に均一に分布する黒鉛の局部腐食作用により, 腐食核が鋼に比して多く, さび結晶の粗大化が妨げられることで緻密なさびが形成されると考えられる. 長期的な腐食で生成されるさび層の保護性に係わる考察については, 4 章および 5 章にて詳述する.

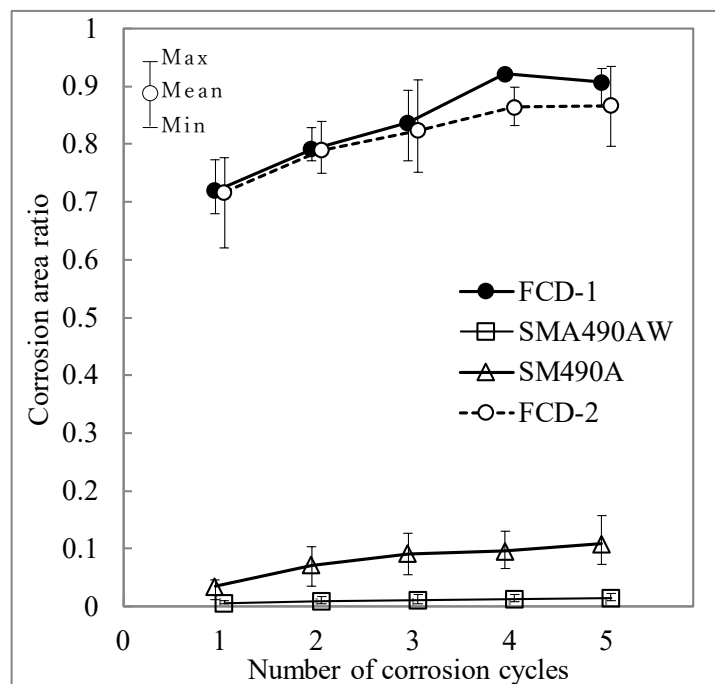


図 2-8 各試験体の腐食面積率の推移

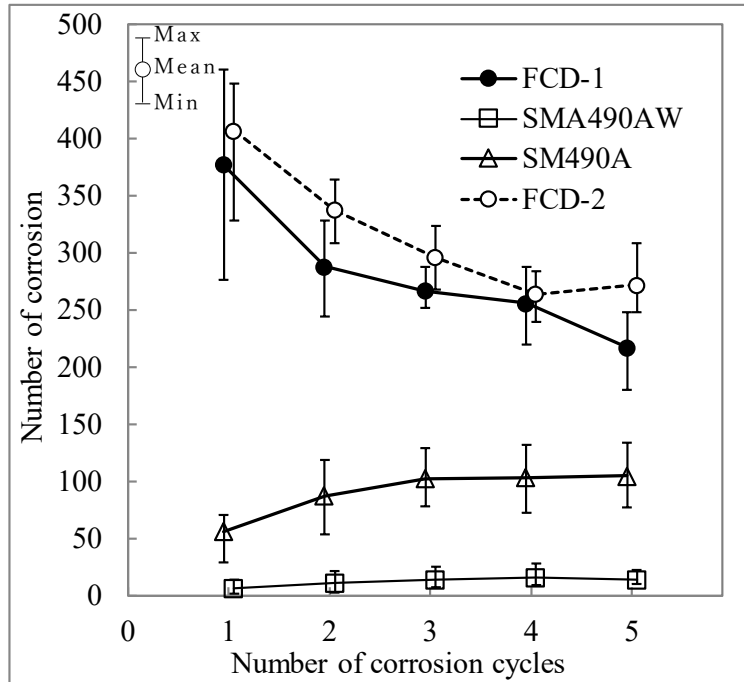


図 2-9 各試験体の腐食数の推移

(3) EPMA 元素マッピング

各材料の腐食起点部の元素マッピング像を図 2-10 に示す。SMA の腐食起点部には Cu の析出が若干確認される。FCD-1 の腐食起点部にも Cu が析出しており、FCD-1 の Cu 析出は、SMA と比して多い。SM や FCD-2 には Cu の析出は観察されない。

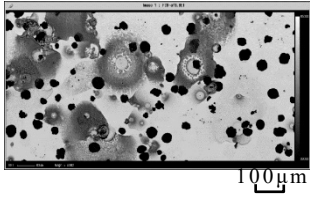
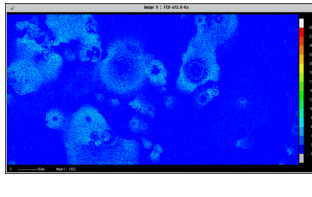
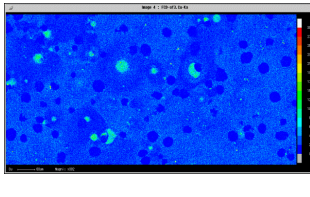
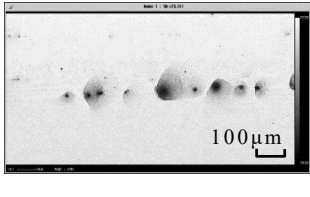
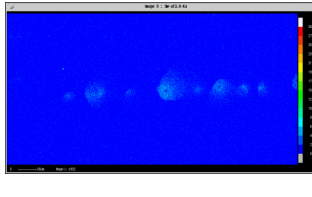
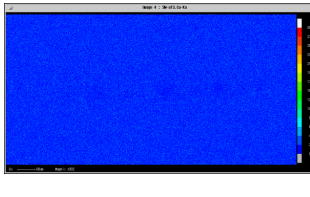
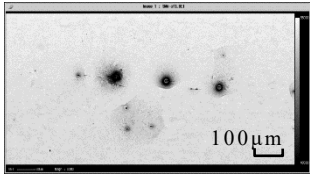
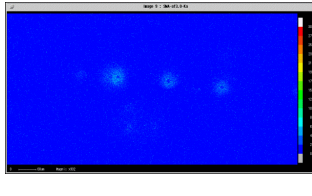
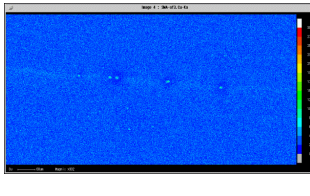
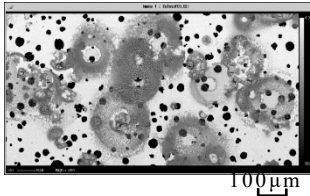
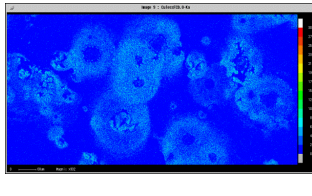
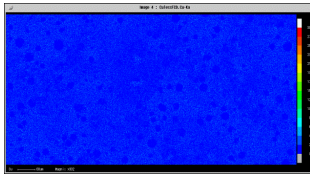
	SEM	O	Cu
FCD-1			
SM			
SMA			
FCD-2			

図 2-10 各材料の腐食起点部の元素マッピング像

(4) XPS 分析結果

FCD-1 と FCD-2 の腐食起点位置の XPS スペクトルを図 2-11 に示す。FCD-1 の腐食起点部では Cu(metal) に起因するピークが観察された。一方、FCD-2 の腐食起点部では Cu に起因するピークは観察されない。

図 2-12 に EPMA にて確認した腐食前後における FCD-1 の Cu 元素の分布を示す。FCD-1 の腐食起点部には Cu の析出が明確に観察されるが、腐食前の FCD-1 では Cu の析出は観察されない。この結果から、腐食反応により Cu がイオン化して、金属銅として再析出したと推察される。

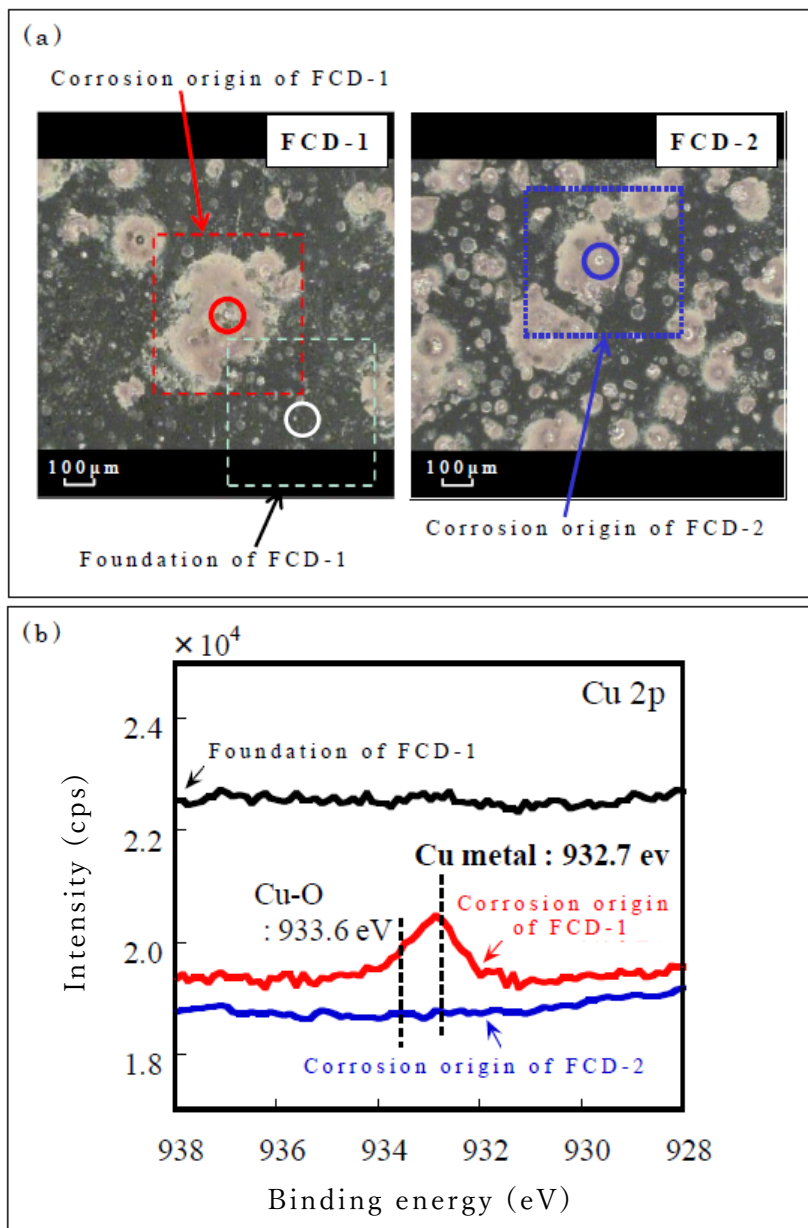


図 2-11 FCD-1 と FCD-2 の腐食起点位置の XPS スペクトル
(a)腐食起点, (b)XPS スペクトル)

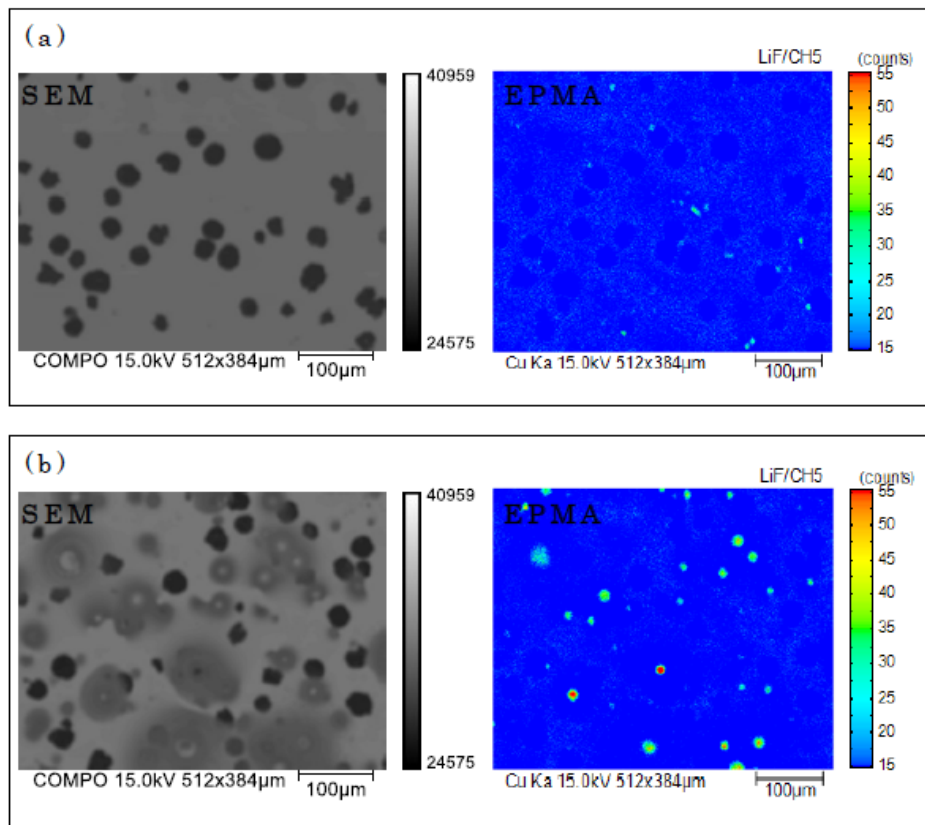


図 2-12 腐食前後における FCD-1 の Cu 元素の分布
 (a) 腐食前, (b) 腐食後

2.4 球状黒鉛鑄鉄の初期腐食機構

球状黒鉛鑄鉄の初期腐食反応の概略図を図 2-13 に示す。まず、金属組織中に均一に多数存在する黒鉛と基地界面でのアノード溶解として、 Fe^{2+} と Cu^{2+} が溶出する (Step 1)。次に、 Cu^{2+} を含む水膜が FCD 素地に接触し、アノード反応として Fe^{2+} が溶出して、 Cu^{2+} はカソード反応として還元され Cu (金属銅) が再析出する (Step 2)。さらに、再析出した Cu も局部電池として作用するため、その周囲の腐食反応も同時に進行する (Step 3) と推察される。なお、金属表面に存在する黒鉛と基地、 Cu と基地の 2 つの局部電池は、その存在数や腐食反応の駆動力の差から黒鉛と基地の方が支配的になると考えられる。そのため、球状黒鉛鑄鉄の全面さびの早期生成については、 Cu 析出の影響は黒鉛に比して小さくなると推察される。

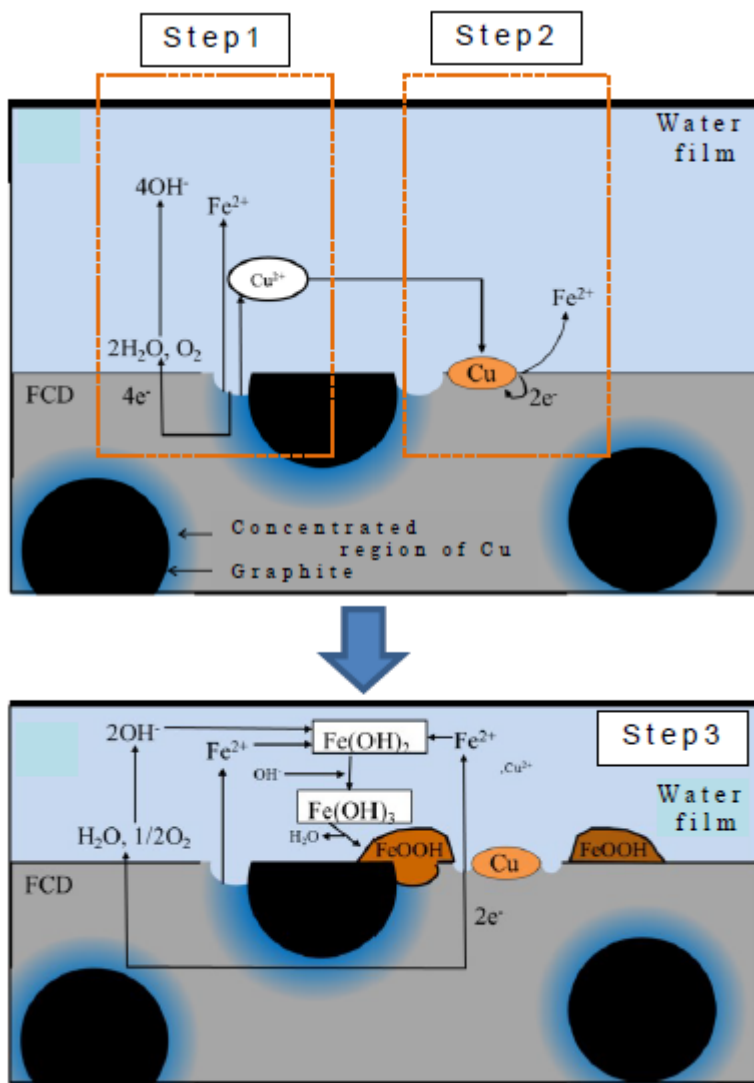


図 2-13 球状黒鉛鑄鉄の初期腐食反応の概略図

2.5 まとめ

本章では、大気腐食環境における球状黒鉛鋳鉄と炭素鋼、耐候性鋼の初期腐食挙動の差異に着目して、大気暴露試験を行うとともに、球状黒鉛鋳鉄の黒鉛やCuが腐食機構に及ぼす影響などについて基礎的検討を行った。本検討で得られた主な知見を以下に示す。

- (1) 球状黒鉛鋳鉄の初期腐食は、大気環境の温湿度や飛来海塩量などによらず、炭素鋼や耐候性鋼に比して早期に進行する。また、この傾向は、恒温恒湿槽による乾湿繰返し試験においても同様である。
- (2) 球状黒鉛鋳鉄の初期腐食における腐食の起点数や面積は、炭素鋼や耐候性鋼に比して大きい。
- (3) 球状黒鉛鋳鉄の腐食起点部では耐候性鋼と同様にCuが析出する。また、球状黒鉛鋳鉄のCuの析出数は、耐候性鋼に比して多い。この析出したCuと黒鉛がカソードとして作用する局部電池を形成することで、早期に腐食が進行する。
- (4) 本検討で得られた知見に基づき、球状黒鉛鋳鉄の初期腐食機構の概略図を示した。

参考文献

- 1) 池田鮎美, 甲斐信博, 椎本圭一, 貝沼重信: 大気環境における球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動に関する基礎的研究, 鋼構造年次論文報告集第 25 巻, pp. 679-683, 2017.
- 2) 山下正人, 幸英昭, 長野博夫, 三沢俊平: 長期大気腐食による耐候性鋼さび層の安定化過程, 材料と環境, 第 43 巻, 第 1 号, pp. 26-32, 1994.
- 3) 山下正人, 幸英昭, 長野博夫, 三沢俊平: 耐候性鋼の最終安定さび層を構成する Cr 置換微細ゲーサイトの傾斜組成分布とイオン選択性, 鉄と鋼, 第 83 巻, 第 7 号, pp. 448-453, 1997.
- 4) 三沢俊平, 山下正人, 長野博夫: 耐候性鋼の安定さび層, まてりあ, 第 35 巻, 第 7 号, pp. 783-789, 1996.
- 5) 山下正人, 小西啓之, 水木純一郎, 内田仁: 放射光による鉄鋼の大気腐食研究, 材料と環境, 第 53 巻, 第 1 号, pp. 13-19, 2004.
- 6) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano, T. Misawa: The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century, Corrosion Science, 36, pp. 283-299, 1994.
- 7) 木村正雄, 紀平寛: 耐候性鋼の保護性さび形成機構のナノスケール解析, 新日鐵技報, 第 381 号, pp. 77-81, 2004.
- 8) 米広賢治, 中田毅, 今井八郎: 模擬海成粘土層地下水での球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動, 鑄造工学, 第 75 巻, 第 9 号, pp. 605-611, 2003.
- 9) 菅野利猛, 葉椰, 森真行, 中江秀雄: 鑄鉄の共晶温度に対する各種合金元素の影響, 鑄造工学, 第 70 巻, 第 7 号, pp. 465-470, 1998.
- 10) 日本工業規格, 溶接構造用圧延鋼材, JIS G 3106 (2015).
- 11) 日本工業規格, 溶接構造用耐候性熱間圧延鋼材, JIS G 3114 (2016).
- 12) 山崎正八郎, 横井康夫: 腐食試験機メーカーの立場から見た塗膜の防食試験法(発露形腐食試験装置), 色材, 第 46 巻, 第 10 号, pp. 580-591, 1973.

第3章 大気暴露試験による球状黒鉛鑄鉄の腐食特性

3.1 はじめに

球状黒鉛鑄鉄を構造部材として供用する環境としては、主として大気環境が想定される。そこで、大気環境における球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動を定量的に把握することを目的に、複数の腐食環境における鋼材と球状黒鉛鑄鉄の腐食速度等を比較評価した。

3.2 試験方法

3.2.1 試験体

試験体には標準的なフェライト基地とパーライト基地が混合する球状黒鉛鑄鉄(FCD; 147×67×6 mm), 比較材として炭素鋼 JIS G 3106¹⁾ SM490A(SM; 150×70×6 mm)と耐候性鋼 JIS G 3114²⁾ SMA490AW(SMA; 150×70×6 mm)を用いた。また、球状黒鉛鑄鉄は基地組織の影響を確認する目的でフェライト基地(FCD-Ferrite)とパーライト基地(FCD-Perlite)の試験体も暴露した(九州大学のみ)。なお、各基地は上記の標準的な球状黒鉛鑄鉄(FCD)に以下の熱処理後、表面加工を行ったものである。フェライト化熱処理は室温から1.5時間で710℃に昇温し、同710℃で7時間保持後に炉冷した。パーライト化熱処理は室温から1.5時間で900℃に昇温し、同900℃で1.5時間保持後に高温のまま炉から引出し扇風機を用いて強制空冷した。試験体数は各材料について2体とした。各試験体の化学成分を表3-1、表面粗さを表3-2に示す。

なお、球状黒鉛鑄鉄の構造物への適用に際しては、塗装仕様を前提としているが、比較評価の容易性や無塗装仕様での適用の可能性にも考慮して、無塗装材で検討することとした。

表 3-1 試験体の化学成分

	(mass%)								
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mg	Ni
球状黒鉛鑄鉄 (FCD) 2016年暴露開始試験体	3.68	1.87	0.40	0.022	0.001	0.34	0.02	0.039	0.00
球状黒鉛鑄鉄 (FCD) 2017年暴露開始試験体	3.75	1.99	0.40	0.024	0.009	0.35	0.02	0.047	0.00
耐候性鋼 (SMA) ※ ¹	0.08	0.24	1.04	0.009	0.003	0.30	0.52	—	0.17
炭素鋼 (SM) ※ ²	0.16	0.33	1.43	0.025	0.006	—	—	—	—

※1: JIS G 3114 SMA490AW

※2: JIS G 3106 SM490A

表 3-2 試験体の表面粗さ

	(μm)	
	R _{Z11S}	Ra
球状黒鉛鋳鉄 (鋳肌)	59.5	15.4
球状黒鉛鋳鉄 (加工)	27.3	6.8
耐候性鋼 (加工)	27.3	6.8
炭素鋼 (加工)		

3.2.2 試験方法

一般的に大気環境における金属の主な腐食要因は水と酸素であるが、その他に海塩粒子や大気汚染物質である二酸化硫黄(SO₂)の影響も大きい³⁾。SO₂については、日本国内における大気中の濃度は年々減少傾向にあり、昭和40、50年代と比べると著しく低下(1/10程度)しており⁴⁾、その腐食への影響は小さくなっていると想定される。

本研究における大気暴露試験は東側海岸線から約2.5 km、西側海岸線から約5.3 kmに位置し、降雨の影響がある九州大学伊都キャンパス構内(Lat. 33° 35' N, Long. 130° 12' E)、百道(福岡県福岡市)、琉球大学千原キャンパス構内(沖縄県那覇市)、許田高架橋下(沖縄県)の4か所にて実施した。なお、暴露試験の開始時期は2016年開始と2017年開始の2種類があり、それぞれのマスクング方法は異なる*。2016年暴露開始分はタールエポキシにて表面のみを残し、すべてのエッジ含めマスクングした。2017年開始分はシリコンコーキングにて上面エッジ以外のエッジをすべてマスクングした。各試験体のマスクングの仕様を図3-1に示す。

* : 2017年開始の試験体から九州大学のマスクング方法に統一

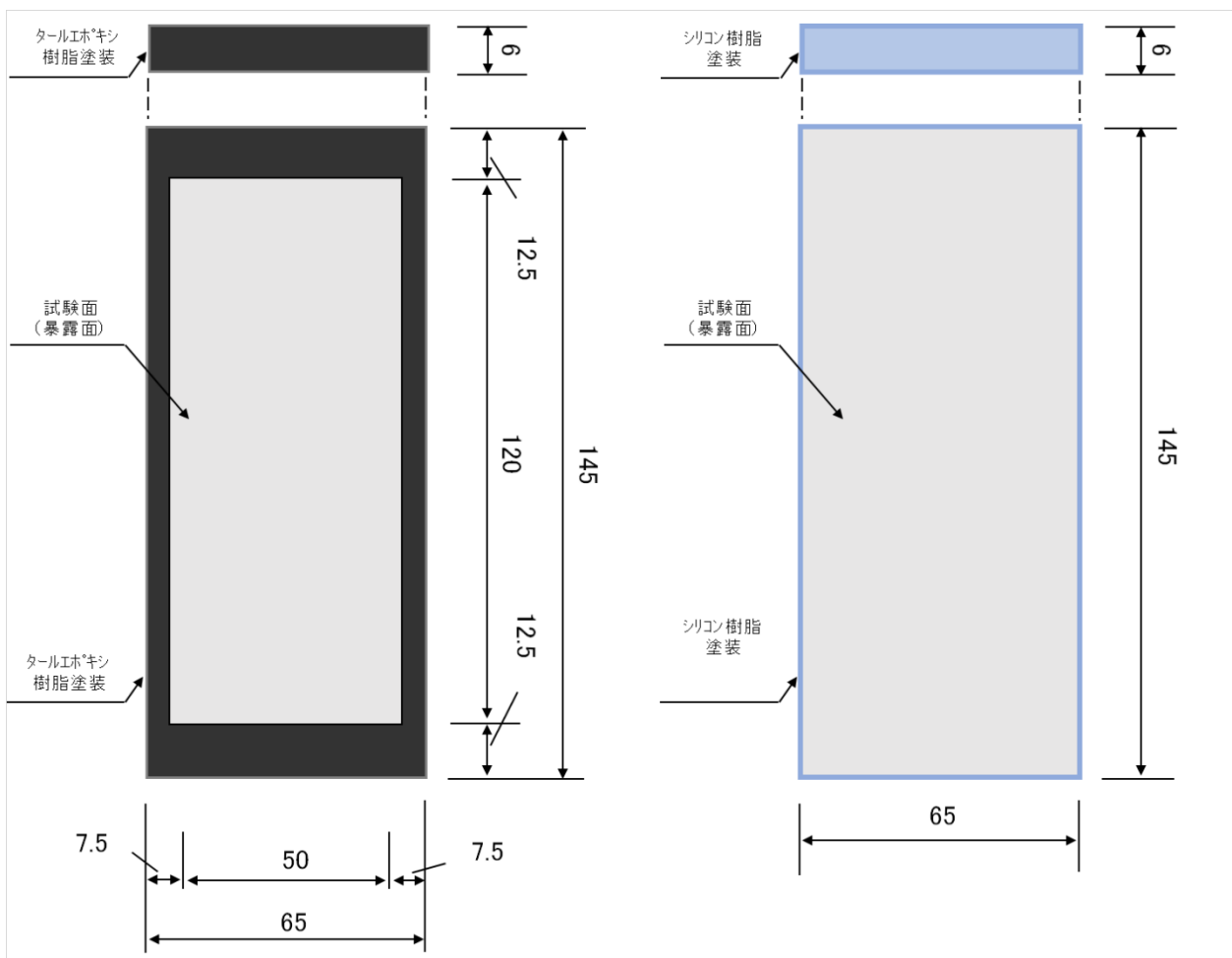


図 3-1 各試験体のマスキング仕様（左：タールエポキシ，右：シリコン）

各暴露地点の気温 $T(K)$ ，相対湿度 $RH(\%)$ ，降水量 $P(mm)$ および飛来塩分量（ドライガーゼ法⁵⁾） $w(mdd)$ の年平均値を表 3-3 に示す。

大気暴露試験の状況を図 3-2 に示す。暴露期間は，1 年，2 年および 4 年とした。

表 3-3 各暴露地点の大気環境データ

暴露地点	気温 $T(^{\circ}C)$	湿度 $RH(\%)$	飛来塩分量 $w(mg/dm^2/day)$	年間降水量 $P(mm)$
九州大学	17.1	78	0.28	1756.5
百道	17.8	69	0.52	1683.1
琉球大学	23.7	75	0.29	2380.3
許田	23.2	79	0.78	2418.9

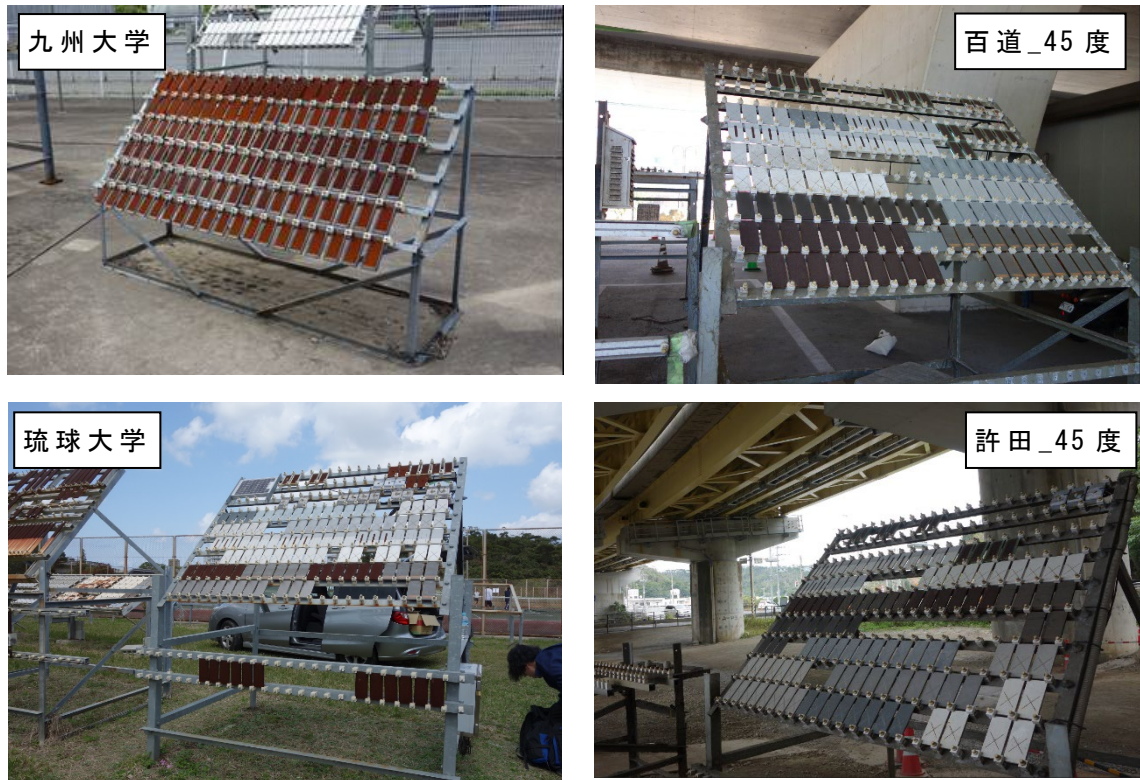


図 3-2 大気暴露試験の状況（九州大学，百道，琉球大学，許田）

【測定と分析の方法】

試験体の平均腐食深さ d_{mean} は，塩酸にヘキサメチレンテトラミンを加えた水溶液（JIS Z 2371 付属書）を用いて腐食生成物を除去した試験体の重量減少量に基づき算出した。

腐食生成物除去後の試験体の表面性状は，非レーザーフォーカス深度計（スポット径： $30\ \mu\text{m}$ ，分解能： $0.05\ \mu\text{m}$ ）で測定ピッチを $0.2\ \text{mm}$ とすることで測定した。試験体の最大腐食深さ d_{max} は，最大深さ位置 5 点の平均値により算出した。

3.3 試験結果と考察

3.3.1 外観および表面性状

各暴露地点における各試験体の4年後の外観および表面性状を図3-3～図3-9に示す。

雨洗ありの九州大学の試験体について、いずれも外観全体は同様であるが、拡大すると球状黒鉛鑄鉄と耐候性鋼に比して炭素鋼は若干黄色がかったさびである。また、雨洗ありの琉球大学においては、外観全体は同様であるが、炭素鋼に加え耐候性鋼も黄色がかったさびとなっている。九州大学と琉球大学では同様の外観および表面性状であり、ある程度平滑なさびである。

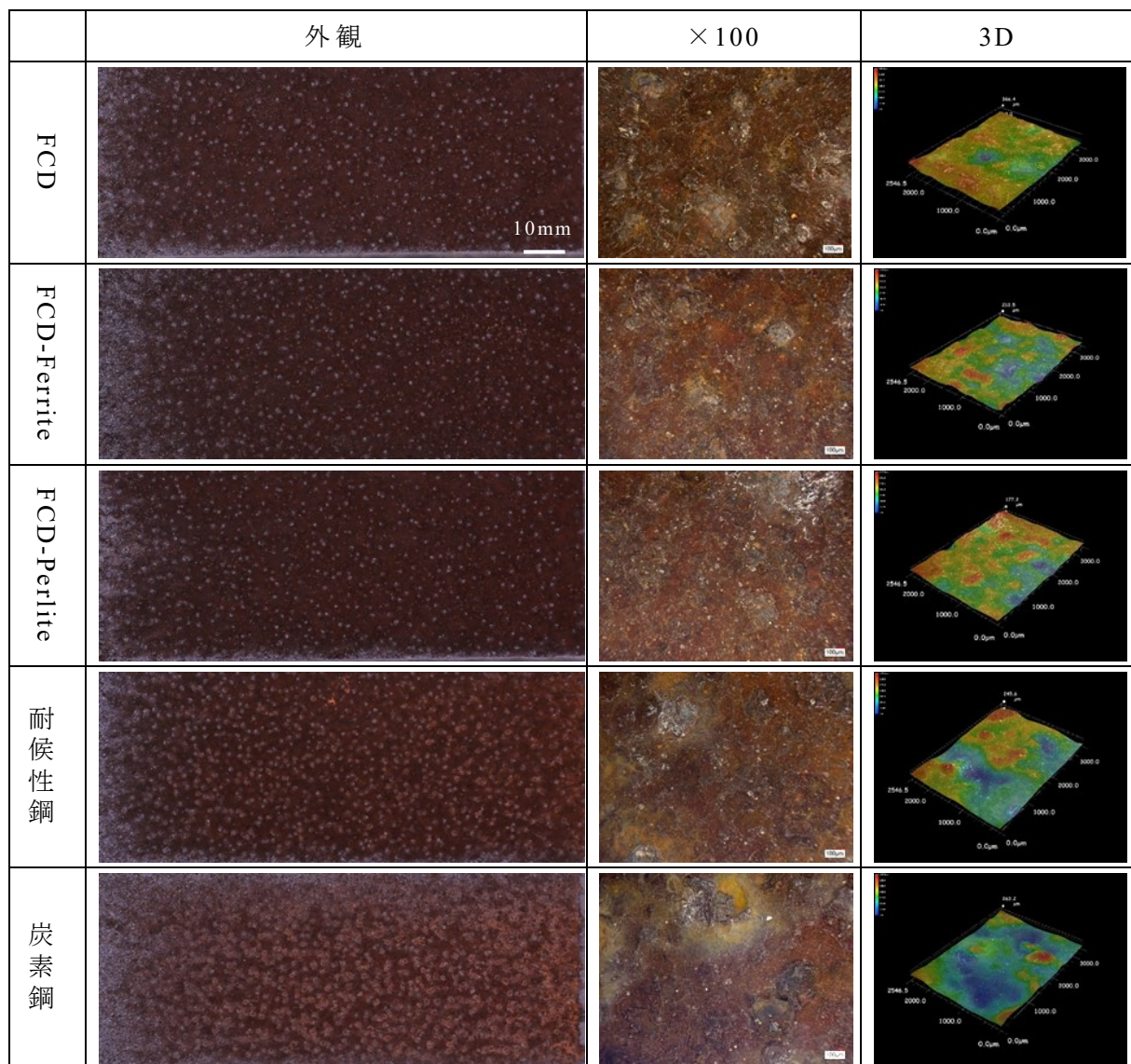


図 3-3 各試験体の外観および表面性状（九州大学／暴露後4年）

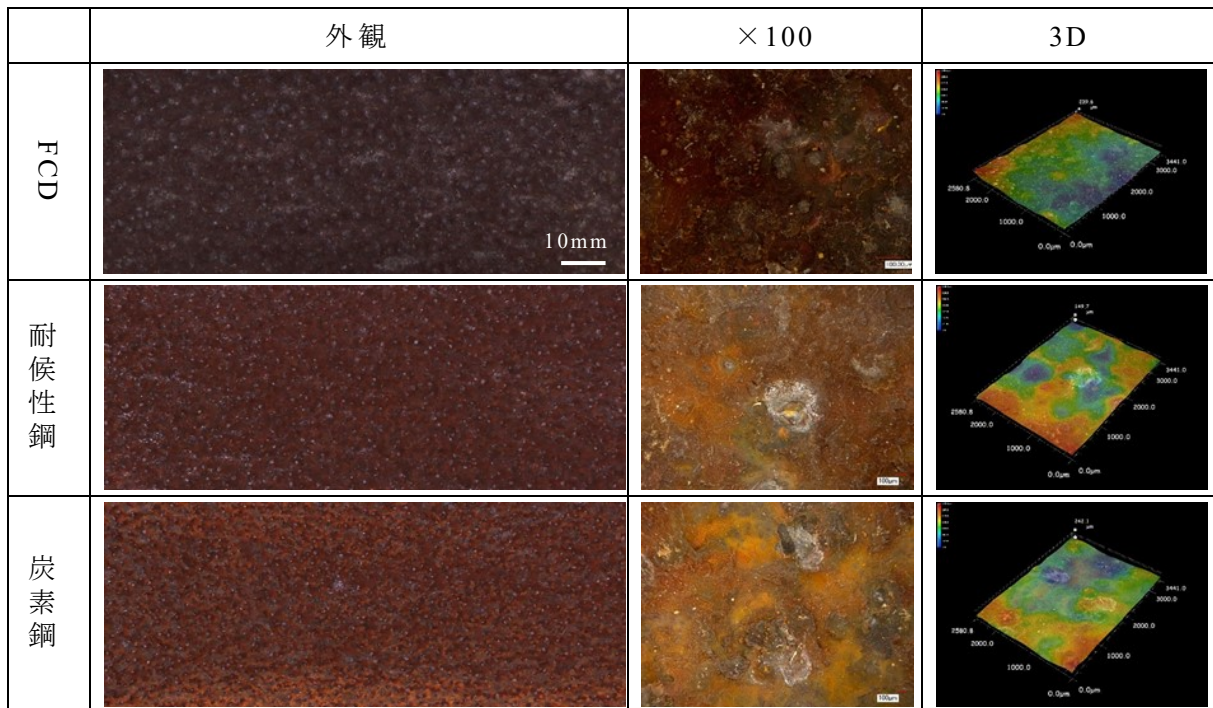


図 3-4 各試験体の外観および表面性状（琉球大学／暴露後 4 年）

雨洗無しの百道と許田でのさびの外観は，雨洗ありの九州大学や琉球大学での暴露と比して明らかにさびの結晶が大きく，3D 像からも表面の起伏が大きいことが分かる．百道と許田での暴露試験を比較すると，特に許田での耐候性鋼と炭素鋼のさびが粗いことが伺える．

以上の通り，雨洗作用の有無がさびの外観に与える影響は大きいものとなっている．

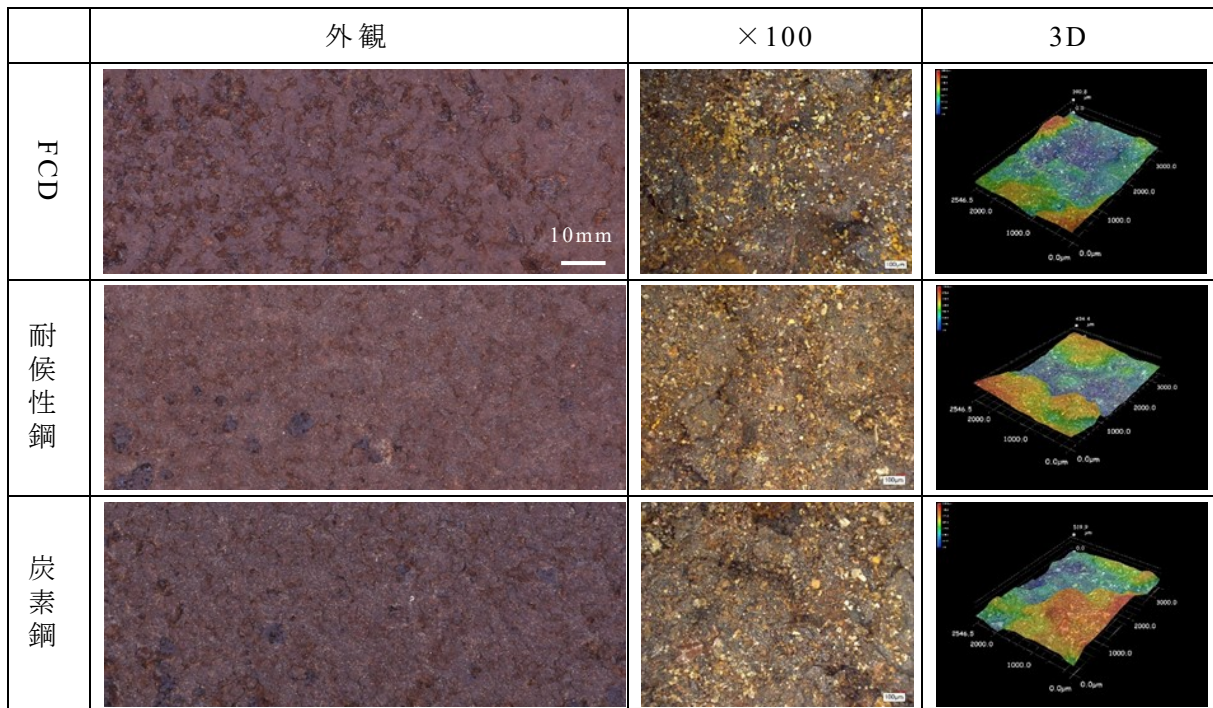


図 3-5 各試験体の外観および表面性状（百道／暴露後 4 年）

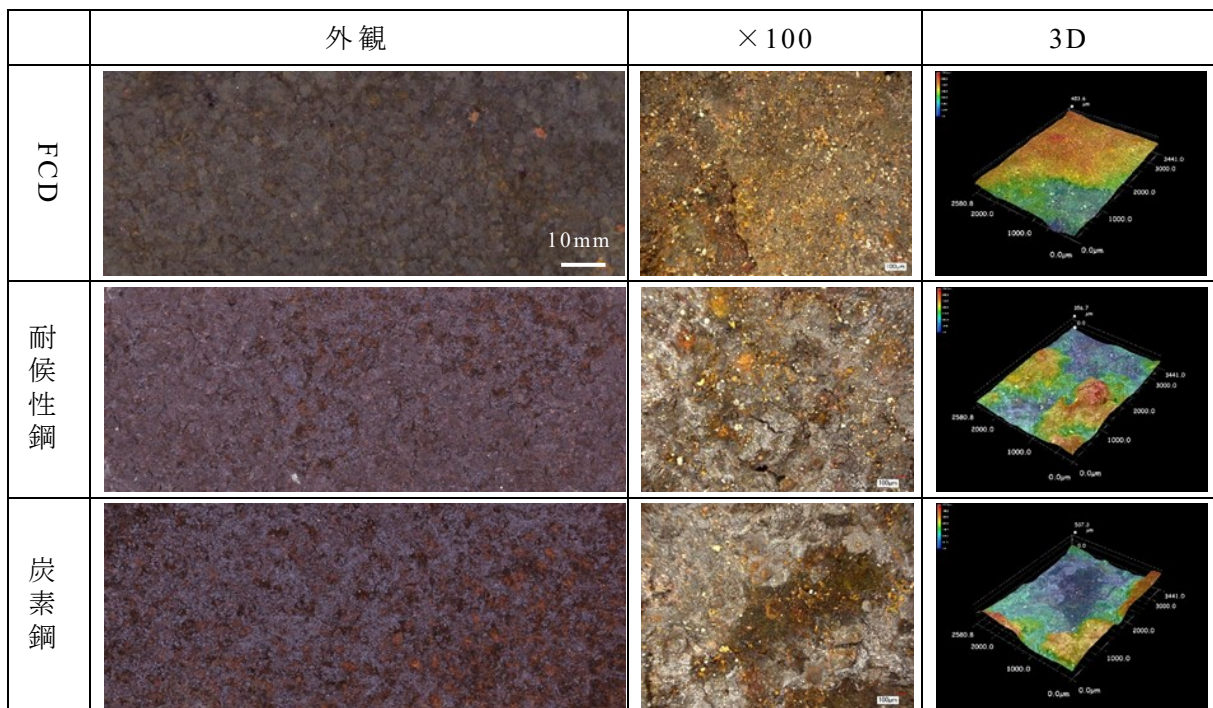


図 3-6 各試験体の外観および表面性状（許田／暴露後 4 年）

3.3.2 平均腐食深さ

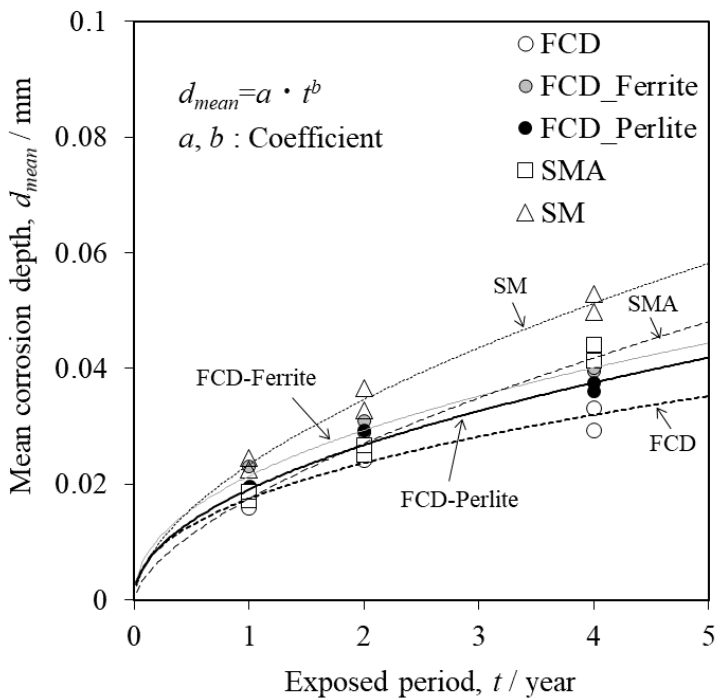
各暴露試験における平均腐食深さ d_{mean} (mm) と暴露期間 t (year) との関係を図 3-7～図 3-11 に示す。図中の線は d_{mean} の t に対する累乗回帰曲線である。また、図 3-11 で示した累乗回帰曲線 ($d_{mean} = a \cdot t^b$) の係数 a と b および相関係数 R の一覧を表 3-4 に示す。各材料に対する回帰曲線の相関係数 R は、いずれも 0.9 以上と高くなっている。

九州大学での暴露試験結果について、4 年時点での球状黒鉛鋳鉄の平均腐食深さは炭素鋼よりも有意に小さく、炭素鋼の平均腐食深さに対する球状黒鉛の平均腐食深さは表面状態が同様の加工ありの FCD-Ferrite は 77%、FCD-Perlite は 72%、表面状態が铸肌の FCD は 61% である。また、耐候性鋼に対する球状黒鉛鋳鉄の平均腐食深さは、表面状態が同様の加工ありの FCD-Ferrite は 93%、FCD-Perlite は 86%、表面状態が铸肌の FCD は 73% である。回帰曲線の b の値は材質によって異なっており、球状黒鉛鋳鉄における基地組織や加工有無の差異よりも材質による差異の方が有意に大きい。炭素鋼と球状黒鉛鋳鉄の平均腐食深さの差異の経時変化について、1、2 年目と比して、4 年目で拡大している。また、試験体間のばらつきは小さい。

琉球大学での暴露試験結果について、炭素鋼および耐候性鋼に対する球状黒鉛鋳鉄の腐食速度は九州大学での結果と同様の傾向である。4 年時点での球状黒鉛鋳鉄の平均腐食深さは炭素鋼に対して 60% と有意に小さく、耐候性鋼に対しては 75% であり、概ね九州大学における比率と一致する。球状黒鉛鋳鉄の回帰曲線の係数 b の値は、炭素鋼や耐候性鋼と比して有意に小さく、九州大学での結果と同様の傾向である。また、材質に係わらず琉球大学での平均腐食深さは九州大学に対して大きい結果となっている。この要因は、腐食速度に影響すると言われている温度および降雨量の差異によるものと推定される。特に 1 年目の平均腐食深さの差が大きくなっているが、これについてはマスキング方法の違いも影響している可能性がある。具体的には、シリコン樹脂によるマスキングは表面エッジ部を被覆していないため、一般的にエッジ部は平坦部よりも腐食しやすいことから初期の平均腐食深さが相対的に大きくなっていると推察される。2 年目以降の腐食速度は九州大学よりも琉球大学での結果の方が遅くなっており、材質によらず回帰曲線の係数 a は全体的に九州大学の半分程度となっている。これについても、平面部と比して腐食しやすいエッジ部が初期に腐食したことが影響していると推察される。

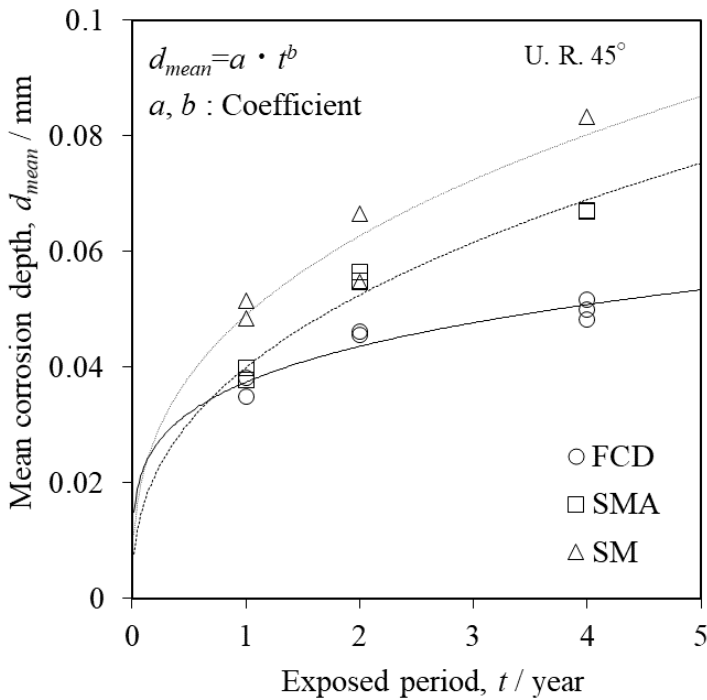
九州大学と琉球大学での大気暴露試験の結果より、雨洗ありの環境において、球状黒鉛鋳鉄の腐食速度は炭素鋼や耐候性鋼と比して有意に遅く、特に経時的に

腐食速度が低下していることから、さびの保護性が高い可能性が示唆される。



	係数		相関係数
	a	b	R
FCD	0.018	0.434	0.964
FCD-F	0.021	0.452	0.977
FCD-P	0.019	0.487	0.984
SMA	0.018	0.628	0.991
SM	0.023	0.565	0.991

図 3-7 平均腐食深さ d_{mean} (mm) と暴露期間 t (year) との関係 (九州大学)



	係数		相関係数
	a	b	R
FCD	0.037	0.221	0.945
SM	0.049	0.390	0.945
SMA	0.040	0.404	0.981

図 3-8 平均腐食深さ d_{mean} (mm) と暴露期間 t (year) との関係 (琉球大学)

雨洗無しの百道と許田での暴露試験結果について、雨洗ありの九州大学や琉球大学と比して明らかに腐食速度が大きい。雨洗あり場合、平均腐食深さに対する回帰曲線は累乗曲線による近似式とよく一致するが、雨洗無しの場合の回帰曲線は線形近似式とよく一致する(表 3-4)。雨洗ありはさびの保護効果によって経時的に腐食速度が低下するが、雨洗無しの場合は直線的に腐食が進行しており、さびの保護効果はないに等しいと判断される。

百道での結果に関して、設置角度(45度と0度)の特筆すべき影響は確認されない。先行研究⁶⁾によると、雨洗ありの環境においては滞水時間の影響から設置角度は腐食速度に有意に影響するが、雨洗無しの環境においては飛来海塩の潮解による僅かな水膜程度のため滞水時間の差が小さく、先行研究(雨洗あり)と異なる結果になったと推察される。また、腐食速度を示す回帰曲線の係数 a はいずれも 0.04 前後であり、材質による差異は小さく、球状黒鉛鉄の腐食速度は炭素鋼および耐候性鋼と同程度である。

許田での結果に関して、設置角度の影響については、炭素鋼と耐候性鋼に特筆すべき差異は確認されないが、球状黒鉛鉄の45度は炭素鋼と同程度、0度は耐候性鋼と同程度の腐食速度となっている。百道での結果からも設置角度による腐食速度に有意な差が生じるとは考え難いことと、球状黒鉛鉄の腐食速度は炭素鋼と耐候性鋼の間にあることからばらつきによるものと推察される。したがって、飛来海塩の比較的多い雨洗無しの環境においては、百道と同様に、球状黒鉛鉄の腐食速度は炭素鋼および耐候性鋼と同程度と判断できる。

また、百道よりも許田での腐食速度が有意に大きい。これは、腐食環境の差異によるものであり、腐食速度に影響すると言われている平均気温、年間降水量および飛来塩分量のいずれも百道より許田の方が大きい値となっている。

文献⁷⁾によると、腐食速度の標準値とされる炭素鋼の海水中における定常腐食速度は 0.1mm/year とされ、海岸における炭素鋼や耐候性鋼の代表的な腐食速度はこの値以下である。これらから、飛来塩分量が比較的多い環境における球状黒鉛鉄の腐食速度については、0.1mm/year を想定すると概ね妥当な腐食代設計が可能と判断される。

球状黒鉛鉄のすべての暴露地点の結果を示す図 3-11 より、雨洗有無によって明らかに腐食進行性が異なることが分かる。また、雨洗有無で比較すると、北部九州の百道と九大、沖縄の許田と琉球大では、雨洗ありに対する雨洗無しの腐食速度は5倍程度となっている。

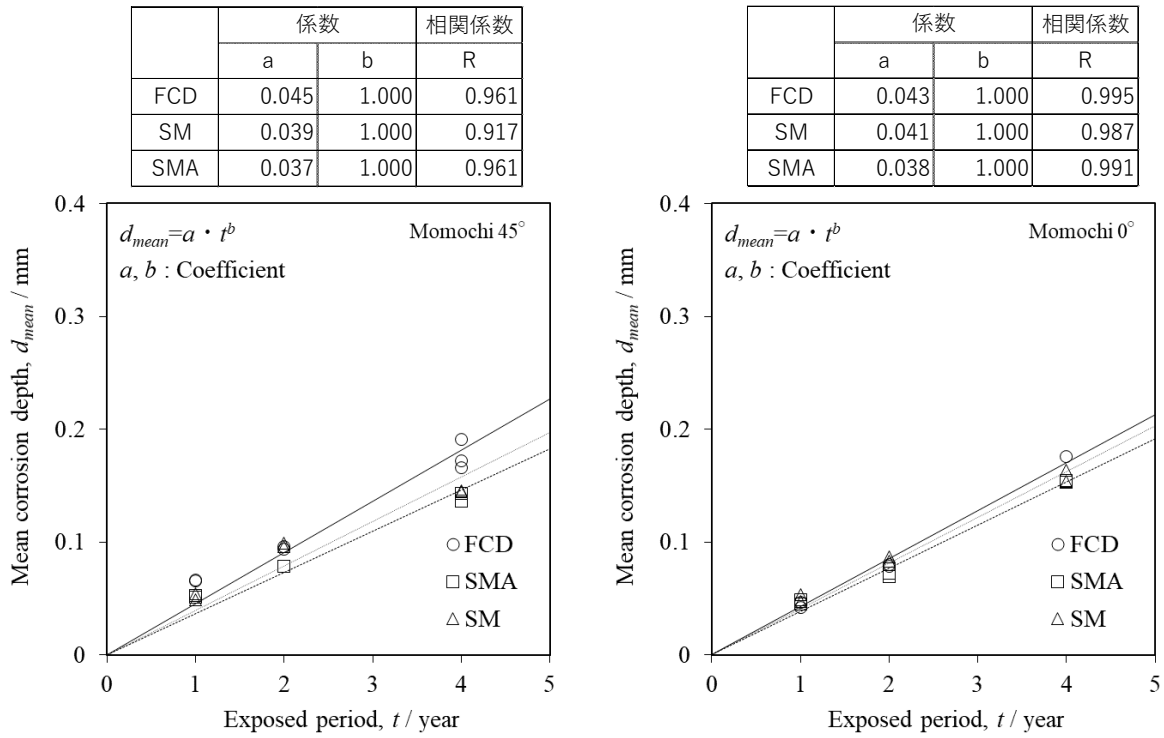


図 3-9 平均腐食深さ d_{mean} (mm) と暴露期間 t (year) との関係 (百道)

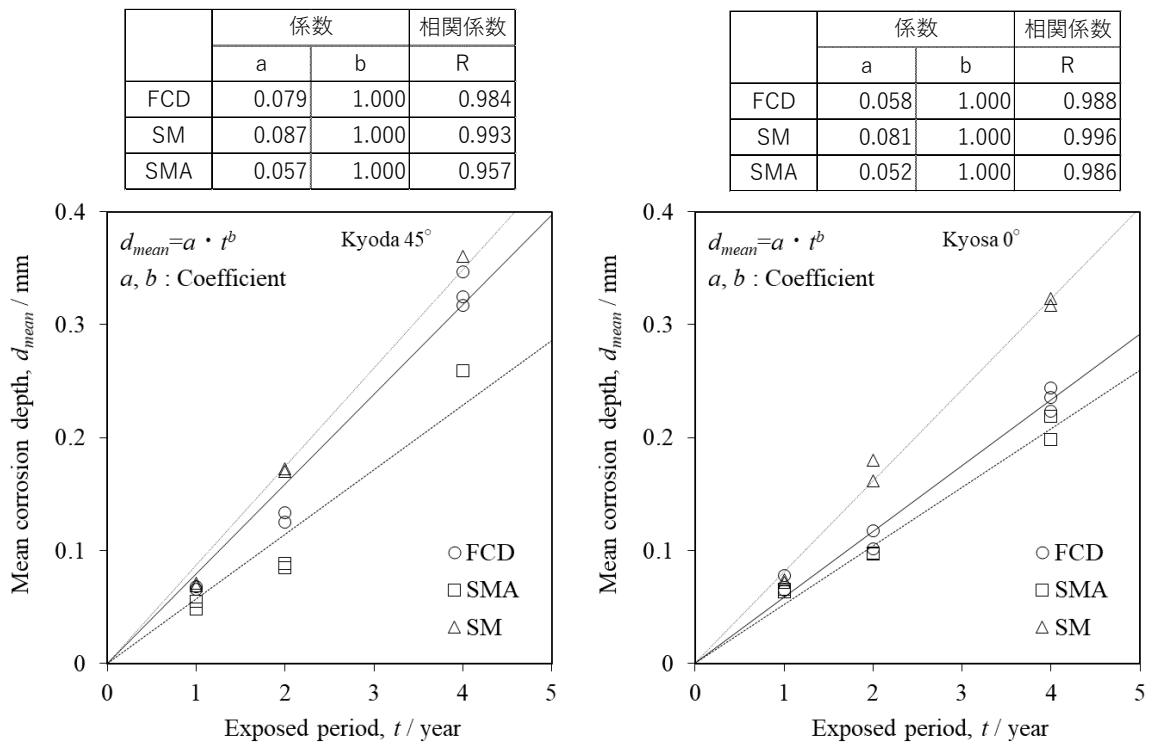


図 3-10 平均腐食深さ d_{mean} (mm) と暴露期間 t (year) との関係 (許田)

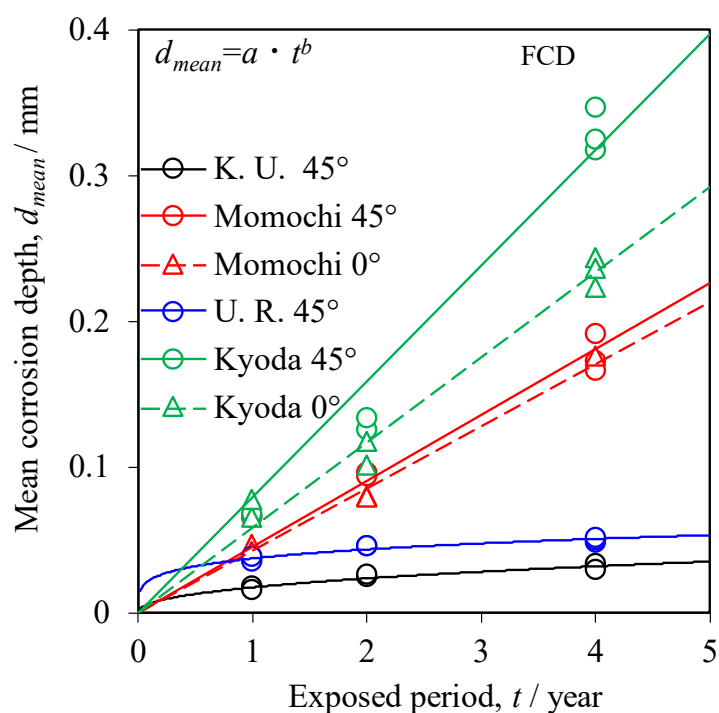


図 3-11 平均腐食深さ d_{mean} (mm) と暴露期間 t (year) との関係 (全 FCD)

表 3-4 平均腐食深さの累乗回帰曲線の係数 (a, b) と相関係数 (R) の一覧

暴露地点	材質	a	b	R
九大 45°	球状黒鉛鑄鉄	0.018	0.434	0.964
	普通鋼	0.023	0.565	0.991
	耐候性鋼	0.018	0.628	0.991
百道 45°	球状黒鉛鑄鉄	0.045	1.000	0.961
	普通鋼	0.039	1.000	0.917
	耐候性鋼	0.037	1.000	0.961
百道 0°	球状黒鉛鑄鉄	0.043	1.000	0.995
	普通鋼	0.041	1.000	0.987
	耐候性鋼	0.038	1.000	0.991
琉大 45°	球状黒鉛鑄鉄	0.037	0.221	0.945
	普通鋼	0.049	0.390	0.945
	耐候性鋼	0.040	0.404	0.981
許田 45°	球状黒鉛鑄鉄	0.079	1.000	0.984
	普通鋼	0.087	1.000	0.993
	耐候性鋼	0.057	1.000	0.957
許田 0°	球状黒鉛鑄鉄	0.058	1.000	0.988
	普通鋼	0.081	1.000	0.996
	耐候性鋼	0.052	1.000	0.986

3.3.3 最大腐食深さ

各暴露地点の最大腐食深さ d_{max} (mm) と平均腐食深さ d_{mean} (mm) の関係を図 3-12～図 3-15 に示す。また、全データの上記関係と回帰曲線 ($d_{max} = a \cdot d_{mean}$) の係数 a を図 3-16 に示す。

九州大学での暴露試験結果について、各材料に対する回帰曲線の相関係数 R は、表面状態が鋳肌の球状黒鉛鋳鉄 (FCD) 以外はいずれも 0.9 以上と高くなっている。鋳肌の球状黒鉛鋳鉄 (FCD) は、加工ありの球状黒鉛鋳鉄 (FCD-Ferrite, FCD-Perlite) と比して初期状態の表面粗さが 2 倍程度と起伏が大きいため a が大きくなっている。初期表面状態が同様の加工ありの試験体で比較すると、球状黒鉛鋳鉄の a は炭素鋼と同程度であり、加工ありのフェライト/パーライト基地混合の試験体で実施した先行研究⁸⁾の結果と一致する。

琉球大学での暴露試験結果について、各材料に対する回帰曲線の相関係数 R は九州大学と比して総じて低く 0.7～0.8 である。ばらつきが大きいため、材質による有意な差はみられないが、回帰曲線の係数 a は炭素鋼が小さい傾向にある。

雨洗ありの環境における球状黒鉛鋳鉄の孔食性については、九州大学では耐候性鋼よりも小さく炭素鋼と同程度、琉球大学では炭素鋼よりも大きく耐候性鋼と同程度であった。いずれの暴露試験においても鋼材に対して特筆すべき孔食性は確認されない。

雨洗無しの百道での結果について、暴露試験体の設置角度によって孔食性の結果に差異が生じている。設置角度 45 度での球状黒鉛鋳鉄の孔食性は耐候性鋼よりも小さく炭素鋼と同程度、設置角度 0 度では炭素鋼および耐候性鋼と同程度の結果である。また、同じく雨洗無しの許田においても試験体の設置角度によって孔食性の結果に差異が生じている。設置角度 45 度での球状黒鉛鋳鉄の孔食性は耐候性鋼よりも小さく炭素鋼と同程度、設置角度 0 度では炭素鋼よりも大きく耐候性鋼と同程度の結果である。

雨洗無しの暴露環境における球状黒鉛鋳鉄の孔食性の差異については、腐食メカニズムの観点から合理的な説明は困難であり、雨洗無しの平均腐食速度が大きいことから、ばらつきによるものと推察され、炭素鋼と耐候性鋼の間に位置すると判断できる。

全ての結果を示す図 3-16 より、耐候性鋼の孔食性は炭素鋼よりも有意に大きい。雨洗有無含めた全体の傾向として、球状黒鉛鋳鉄の孔食性は耐候性鋼よりも小さく炭素鋼と同程度の傾向にある。なお、雨洗無しの環境においてはばらつきにより耐候性鋼と同程度の結果もある。

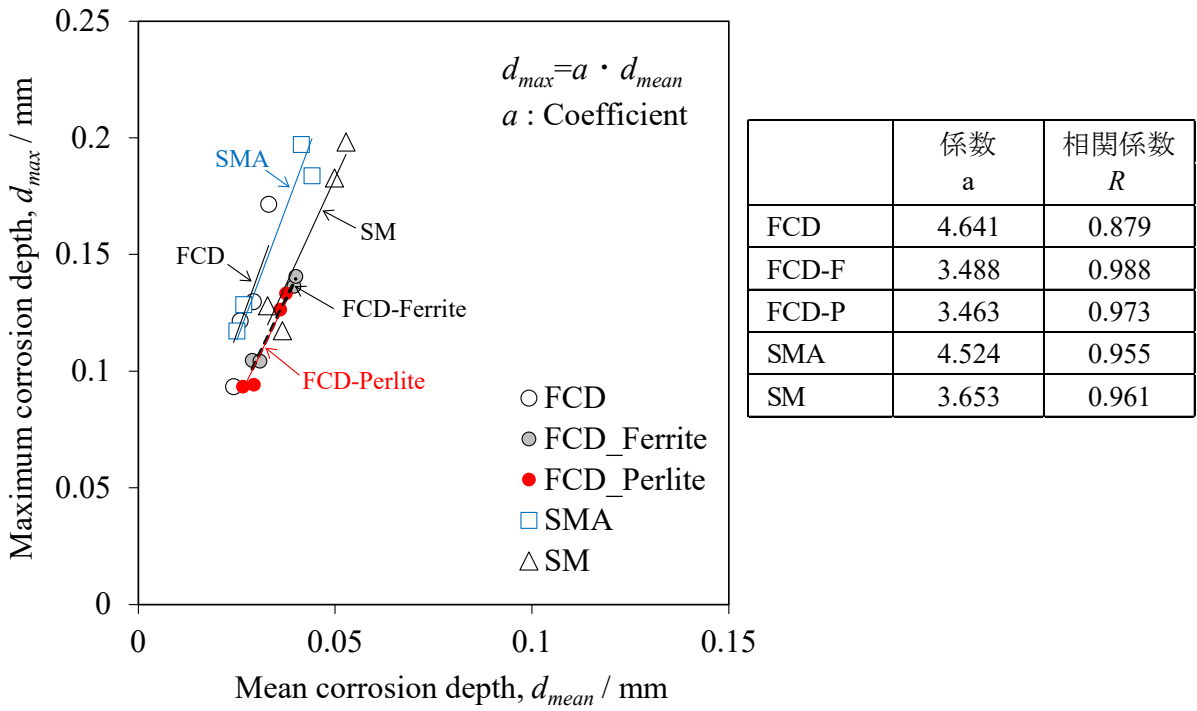


図 3-12 最大腐食深さ d_{max} (mm) と平均腐食深さ d_{mean} (mm) の関係 (九州大学)

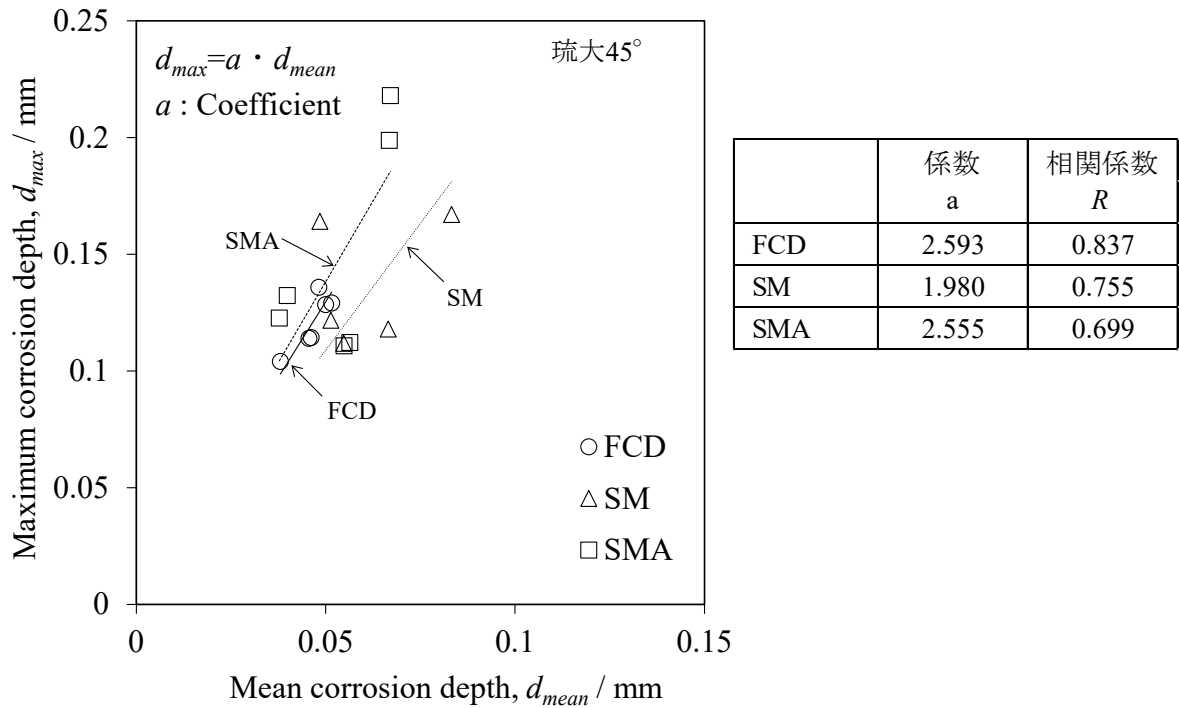


図 3-13 最大腐食深さ d_{max} (mm) と平均腐食深さ d_{mean} (mm) の関係 (琉球大学)

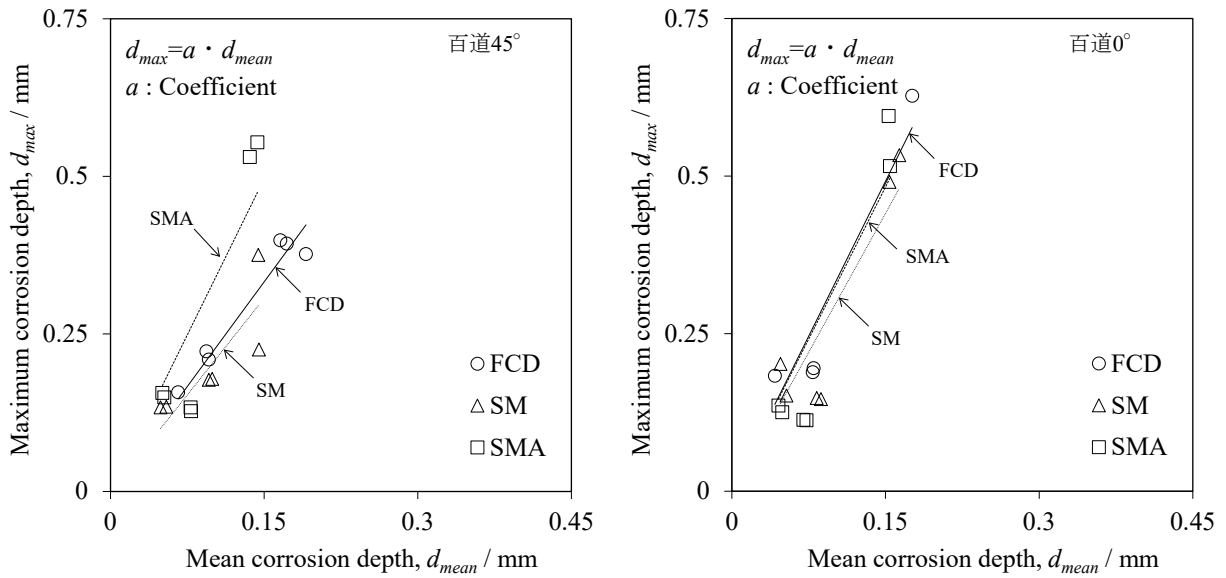


図 3-14 最大腐食深さ d_{max} (mm) と平均腐食深さ d_{mean} (mm) の関係 (百道)

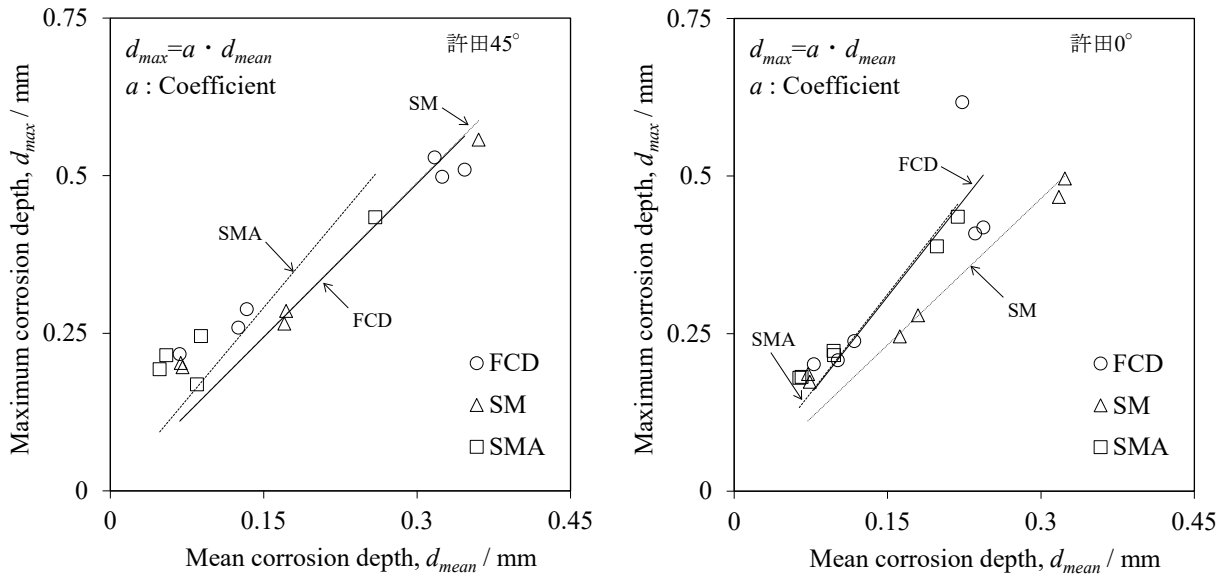


図 3-15 最大腐食深さ d_{max} (mm) と平均腐食深さ d_{mean} (mm) の関係 (許田)

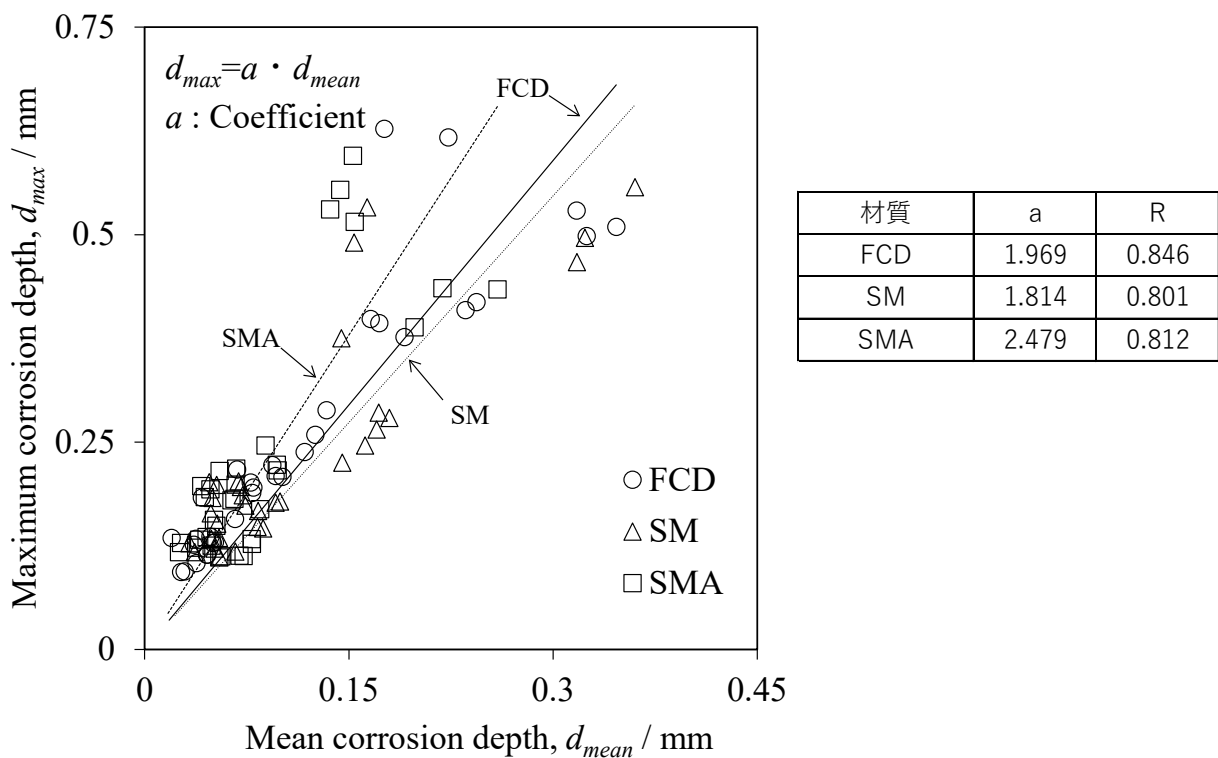


図 3-16 最大腐食深さ d_{max} (mm) と平均腐食深さ d_{mean} (mm) の関係 (全データ)

3.4 球状黒鉛鑄鉄の腐食特性

4年時点での球状黒鉛鑄鉄の平均腐食速度は、雨洗ありの九州大学において炭素鋼よりも有意に小さく、炭素鋼の平均腐食深さに対する球状黒鉛の平均腐食深さは表面状態が同様の加工ありのFCD-Ferriteは77%、FCD-Perliteは72%、表面状態が鑄肌のFCDは61%である。また、耐候性鋼の平均腐食深さに対する球状黒鉛鑄鉄の平均腐食深さは、表面状態が同様の加工ありのFCD-Ferriteは93%、FCD-Perliteは86%、表面状態が鑄肌のFCDは73%である。球状黒鉛鑄鉄における基地組織や加工有無の差異よりも材質による差異の方が有意に大きい。同じ雨洗ありの琉球大学においては腐食環境が異なることで若干腐食速度が速いものの、九州大学と同様の傾向である。

球状黒鉛鑄鉄の孔食性は、表面の初期状態が加工ありの試験体で比較すると、炭素鋼と同程度である。加工ありのフェライト/パーライト基地混合の球状黒鉛鑄鉄の試験体で実施した先行研究⁸⁾の結果において、球状黒鉛鑄鉄の孔食性は炭素鋼と同程度となっており、今回の結果と一致する。図3-17に初期状態が鑄肌の球状黒鉛鑄鉄の大気暴露後2年と4年のさび層断面(広範囲)の偏光顕微鏡像を示す。一見すると球状黒鉛鑄鉄のさび層断面には孔食のような腐食が生じてい

るようであるが，2年目と4年目のさび層断面の起伏に顕著な差はなく，むしろ2年目よりも4年目のさび層断面のほうが平滑傾向にある．球状黒鉛鑄鉄は黒鉛を起点に腐食が発生⁹⁾することが知られているが，深さ方向ではなく水平方向に腐食が進展していく．これらのことから，球状黒鉛鑄鉄の経時的な腐食進展は図3-12の平均腐食深さと最大腐食深さの関係を含め特筆すべき孔食の進行は確認されない．なお，球状黒鉛鑄鉄の腐食進行性については，第4章のさび層の観察にて詳述する．

第2章で示した通り，球状黒鉛鑄鉄の初期の腐食速度は炭素鋼や耐候性鋼よりも明らかに速いことを確認している．このように球状黒鉛鑄鉄は炭素鋼や耐候性鋼よりも早期に腐食生成物が形成されるものの，4年程度の大気暴露試験においては徐々に腐食速度が低下しており，球状黒鉛鑄鉄に形成されるさびの保護性が経時的に高まっていくことが示唆される．

(a)



(b)

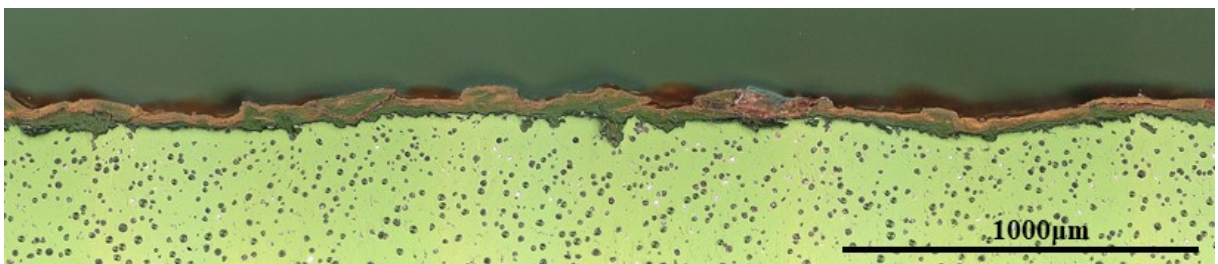


図 3-17 九州大学暴露の球状黒鉛鑄鉄のさび層断面の偏光顕微鏡像

(a : 暴露 2 年後, b : 暴露 4 年後)

3.5 まとめ

本章では、大気腐食環境における球状黒鉛鋳鉄の腐食特性について、炭素鋼および耐候性鋼を比較対象に経年での平均腐食深さや孔食性等の腐食進行性について示した。暴露場所の違いによる温湿度、降雨量、飛来海塩量、雨洗の有無等を環境パラメータとして大気暴露試験を実施しており、これらの特性について評価した。本検討で得られた主な知見を以下に示す。

- (1) 大気環境における球状黒鉛鋳鉄の腐食特性について、雨洗ありの環境では経時的に腐食速度が低下し、さび層の保護効果が示唆される。雨洗無しの環境では経時的な腐食速度の変化はなく、直線的に腐食量は増加しており、さび層の保護効果はない。
- (2) 雨洗ありの環境では、4年間の大気暴露における球状黒鉛鋳鉄の腐食速度は炭素鋼よりも有意に小さく、耐候性鋼と同等以下である。耐候性鋼に対しては表面状態が同様の加工ありのフェライト基地の試験体において同程度である。加工ありのパーライト基地と加工なしの鋳肌（フェライト／パーライト混合）の球状黒鉛鋳鉄の腐食速度は耐候性鋼よりも小さい。
- (3) 雨洗無しの環境では、4年間の大気暴露における球状黒鉛鋳鉄の腐食速度は炭素鋼および耐候性鋼との有意差はなく同程度である。
- (4) 球状黒鉛鋳鉄の平均腐食深さに対する最大腐食深さの割合（孔食性）については、雨洗の有無にかかわらず、耐候性鋼よりも小さく、炭素鋼と同等である。表面状態が鋳肌の球状黒鉛鋳鉄では耐候性鋼と同程度の結果が見られたが、さび層断面の経時変化から特筆すべき孔食の進行は生じていない。

参考文献

- 1) 日本工業規格，溶接構造用圧延鋼材，JIS G 3106，2015.
- 2) 日本工業規格，溶接構造用耐候性熱間圧延鋼材，JIS G 3114，2016.
- 3) 腐食防食協会編：材料環境入門，丸善，157，1993.
- 4) 環境省 水・大気環境局：平成 30 年度 大気汚染状況報告書，環境省，2020.
- 5) 日本工業規格，大気環境の腐食性を評価するための環境汚染因子の測定，JIS Z 2382，1998.
- 6) 貝沼重信，山本悠哉，林秀幸，伊藤義浩，押川渡：Fe/Ag 対 ACM 型腐食センサを用いた大気環境における無塗装普通鋼板の経時腐食深さの評価方法，材料と環境，Vol. 63, No. 2, pp. 50-57, 2014.
- 7) 腐食防食協会編：材料環境学入門，丸善株式会社，pp. 273-274，2007.
- 8) 池田鮎美，甲斐信博，椎本圭一，貝沼重信：大気環境における球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動に関する基礎的研究，材料と環境 2017 討論会，A108，p. 37，2017.
- 9) 土手一朗，桑原裕樹，山下和也，甲斐信博，貝沼重信：大気環境における球状黒鉛鑄鉄の初期腐食挙動，材料と環境，Vol. 69, No. 5, pp. 140-147, 2020.

第4章 大気腐食環境で生成される球状黒鉛鑄鉄のさび層の特性

4.1 はじめに

大気環境における球状黒鉛鑄鉄と鋼材の腐食速度の差異は、素材の耐食性と素材に形成されるさび層の防食性が影響する。今回対象とする球状黒鉛鑄鉄、炭素鋼および耐候性鋼の大気環境における腐食形態としては腐食生成物を形成しながら腐食が進行することが明らかであり、腐食生成物すなわち「さび層」の防食性が腐食速度に大きく影響する。したがって、大気暴露試験における各試験体の腐食速度の差異について考察することを目的に、各試験体のさびの評価を行った。

4.2 試験方法

4.2.1 さび層の断面観察

断面観察用試験片は、常温硬化型エポキシ樹脂に埋め込み、エメリー紙で#1500まで研磨した後、ダイヤモンド研磨材（砥粒： $1\mu\text{m}$ ）、仕上げとしてアルミナ研磨材（ $0.05\mu\text{m}$ ）により鏡面に仕上げた。作製した試料について、対空面のさび層断面を偏光顕微鏡で観察した。また、さび層中の元素分布を電子線マイクロアナライザー（EPMA）により確認した。分析条件は、加速電圧 15kV、照射電流 100nA、サンプリング時間 5ms とした。

4.2.2 さびの結晶構造

さびの結晶構造の同定は、X線回折装置（XRD）および顕微レーザーラマン分光分析を行った。

X線回折分析は、大気暴露後のさびを粉末状にした後に実施した。また、参考としてX線回折で得られた積分強度と、各さびのICDD（International Centre for Diffraction Data）のPDF（Powder Diffraction Files）に掲載されている参照強度比（Reference Intensity Ratio：RIR値）を用いて、結晶性さびの組成を準定量分析した。

顕微レーザーラマン分光分析¹⁾²⁾は、断面観察と同様の埋め込み試料を用いた。分析条件は励起波長 532nm、レーザーパワー0.27mW、露光時間 20s、積算回数 2回、観察波長 $100\sim 2000\text{cm}^{-1}$ とした。

4.2.3 電気化学試験

さび層を含む試験体の電気化学特性を把握するために、自然電位とイオン透過抵抗³⁾を測定した。

自然電位測定は、大気暴露後および暴露前の供試体について、測定対象領域を20×20 mmとし、0.1 mol/L 硫酸ナトリウム水溶液中で実施した。電位は1秒毎に測定し、電位が安定した30分後の数値を評価対象とした。

イオン透過抵抗は、2つの白金電極センサをさび層表面に接触させ、交流電圧を印加してインピーダンスを測定することにより求めた。センサ先端のさび層との接触部には、電解液として0.1 mol/L 硫酸ナトリウム水溶液を吸収させた高吸水性ポリマーを充填した。変調電位の振幅は10mV、周波数範囲は100kHzから1Hzとした。

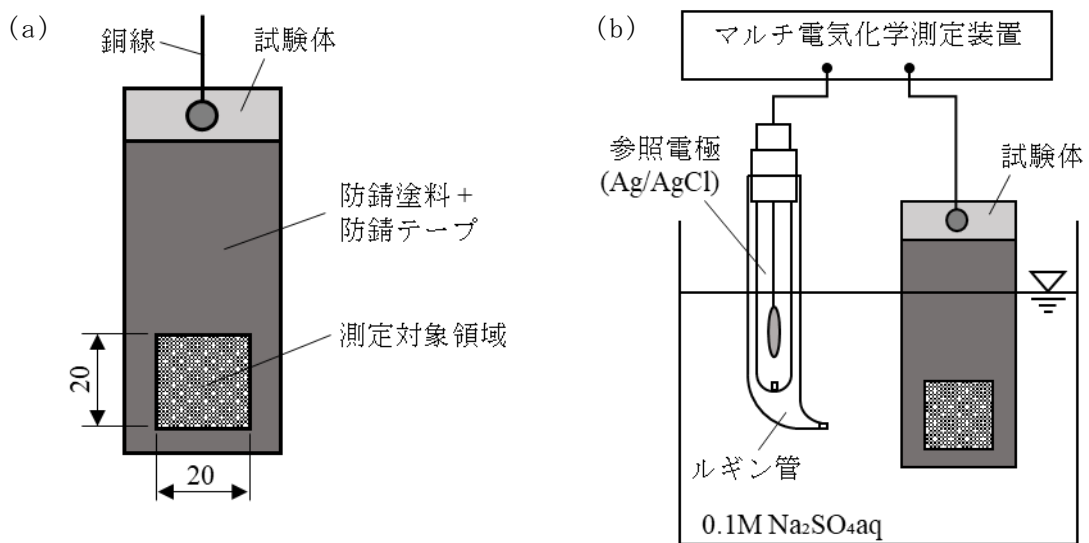


図 4-1 自然電位の試験体と計測状況

((a) 試験体概略図 (単位: mm), (b) 試験状況概略図)

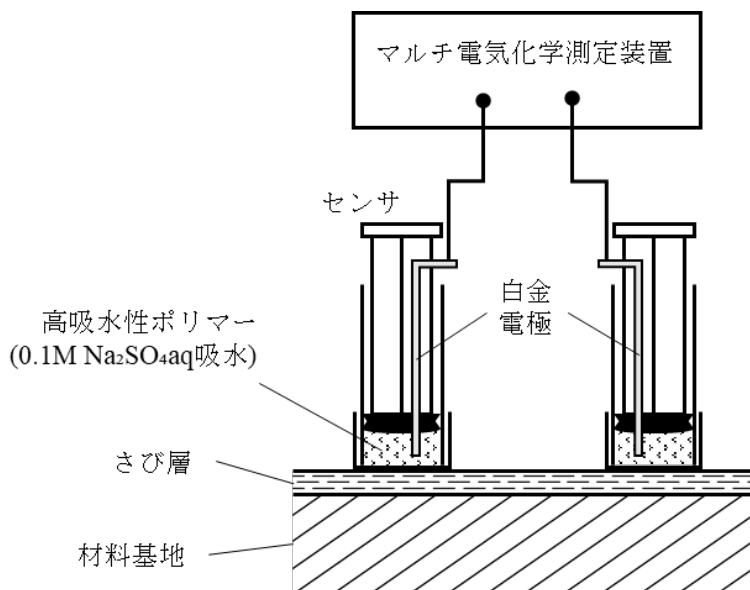


図 4-2 イオン透過抵抗の計測状況

4.3 試験結果と考察

4.3.1 さび層の断面観察

九州大学にて4年間暴露したさび層断面の光学顕微鏡像および偏光顕微鏡像を図4-3に示す。球状黒鉛鑄鉄のさび層は金属組織の違いによる差異はなく、内層が密な消光層、大気側の外層が粗な偏光層の二層構造となっている。炭素鋼や耐候性鋼も同様の構造である。

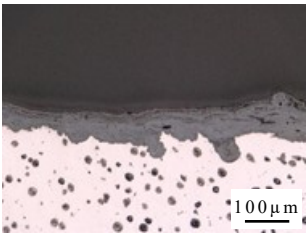
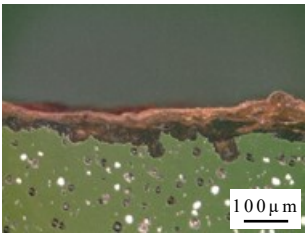
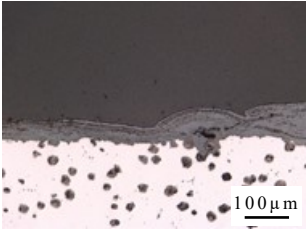
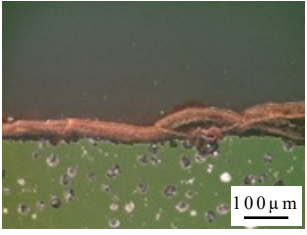
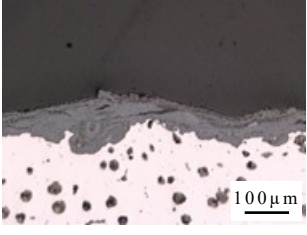

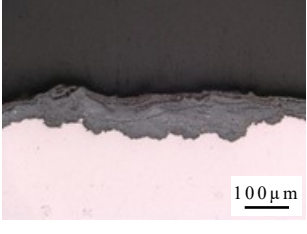
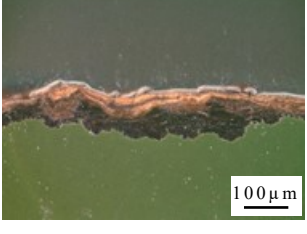
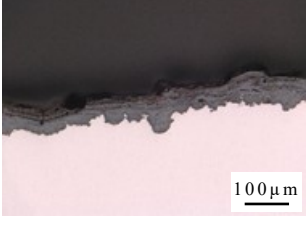
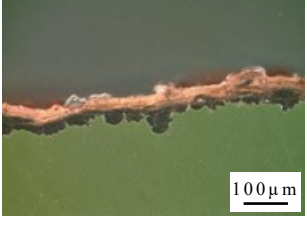
材質	光学顕微鏡像	偏光顕微鏡像
FCD		
FCD-Perlite		
FCD-ferrite		
炭素鋼		
耐候性鋼		

図 4-3 さび層断面の光学顕微鏡像および偏光顕微鏡像（九州大学／4年暴露後）

琉球大学にて4年間暴露したさび層断面の光学顕微鏡像および偏光顕微鏡像を図4-4に示す。球状黒鉛鑄鉄のさび層は九州大学と同様、内層が密な消光層、大気側の外層が粗な偏光層の二層構造となっている。炭素鋼や耐候性鋼も同様の構造であり、雨洗ありの環境においては、材質の違いによる特筆すべき差異は確認されない。

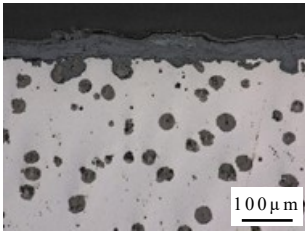
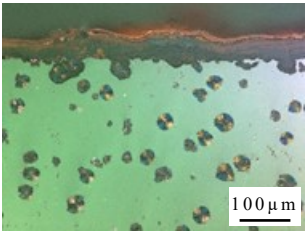
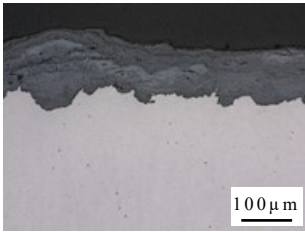
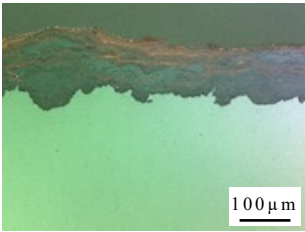
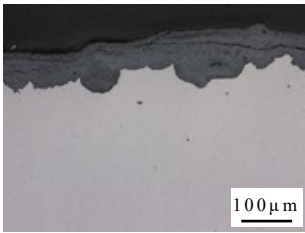
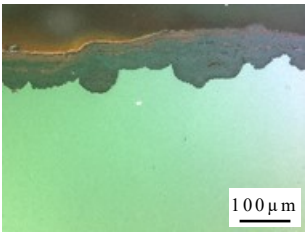
材質	光学顕微鏡像	偏光顕微鏡像
球状黒鉛鑄鉄		
炭素鋼		
耐候性鋼		

図 4-4 さび層断面の光学顕微鏡像および偏光顕微鏡像（琉球大学／4年暴露後）

百道および許田にて4年間暴露したさび層断面の光学顕微鏡像および偏光顕微鏡像を図4-5と図4-6に示す。雨洗無しの環境におけるさびは雨洗ありに比して厚く、いずれの試験体においてもさび層に割れが生じている。また、消光層と偏光層がさびの内外層で分かれている雨洗ありと異なり、雨洗無しのさび層は偏光層と消光層が混在している。一見すると百道よりも許田のさび層の方が薄く見えるが、平均腐食深さは有意に許田が大きいことから、腐食生成物形成過程においてさびが剥落したものと推察される。

以上の通り、雨洗有無によってさび層の構造は大きく異なる。

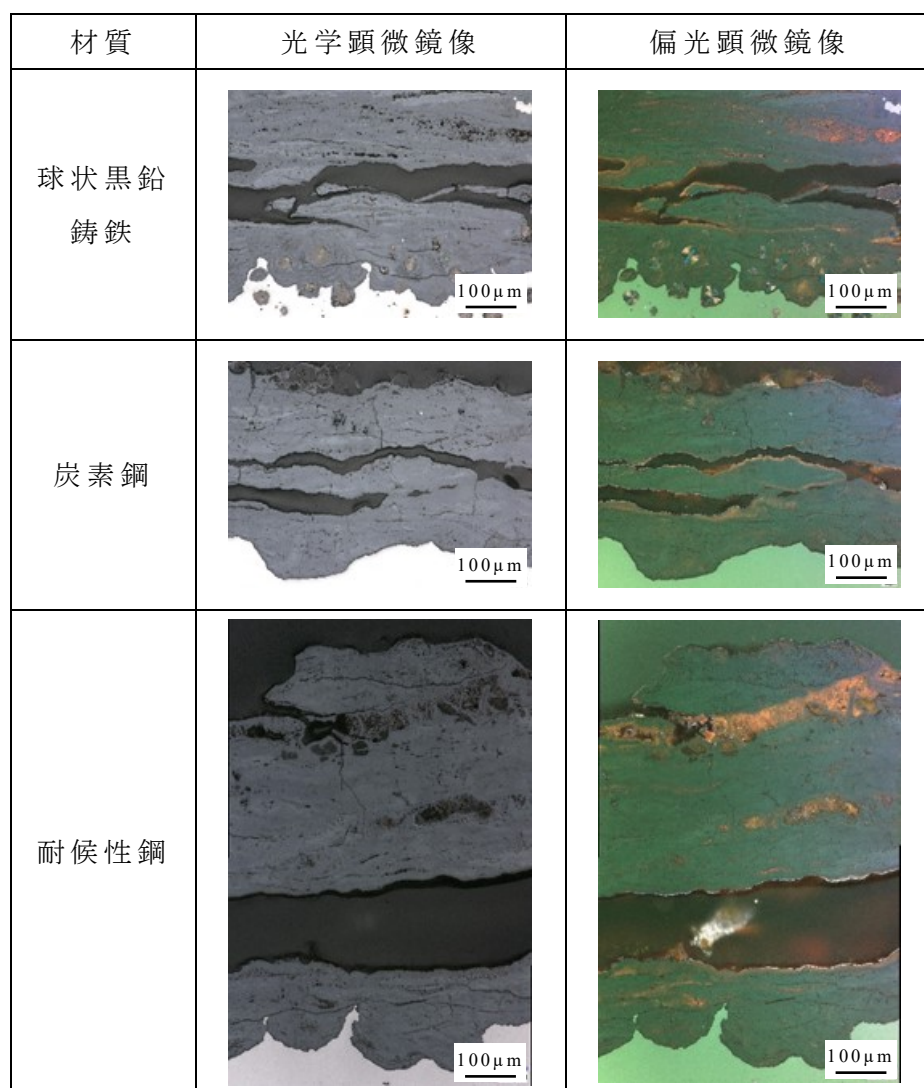


図 4-5 さび層断面の光学顕微鏡像および偏光顕微鏡像（百道／4年暴露後）

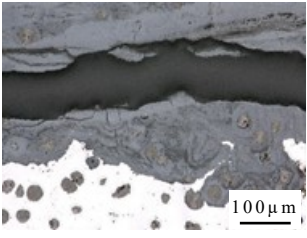
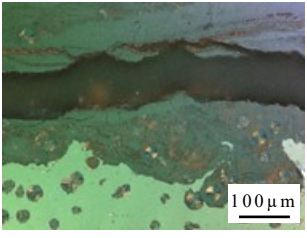
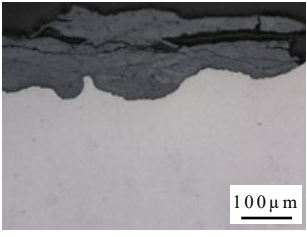
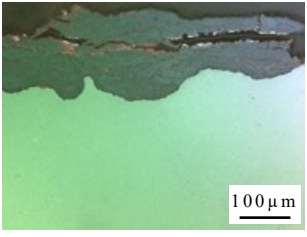
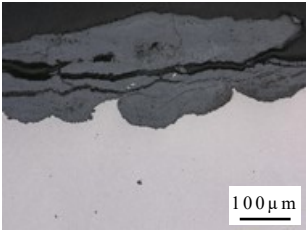
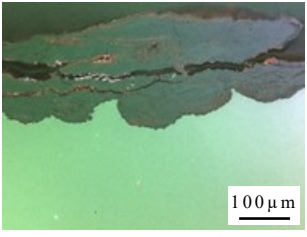
材質	光学顕微鏡像	偏光顕微鏡像
球状黒鉛 鑄鉄		
炭素鋼		
耐侯性鋼		

図 4-6 さび層断面の光学顕微鏡像および偏光顕微鏡像（許田／4年暴露後）

九州大学にて4年間暴露したさび層断面のEPMAによる元素マッピング像を図4-7に示す。球状黒鉛鑄鉄の基地近傍では、炭素鋼や耐候性鋼では観察されないSiが観察された。また、耐候性鋼と同様に基地近傍にCuが確認された。耐候性鋼においては、既往研究⁴⁾と同様にCrの濃化が観察された。いずれの試験体においても特筆すべきClの濃化は確認されない。

琉球大学にて4年間暴露したさび層断面のEPMAによる元素マッピング像を図4-8に示す。九州大学と同様、球状黒鉛鑄鉄の基地近傍では、炭素鋼や耐候性鋼では観察されないSiが観察された。また、耐候性鋼と同様に基地近傍にCuが確認され、耐候性鋼においてはCrの濃化が観察された。いずれの試験体においても特筆すべきClの濃化は確認されない。九州大学と比して琉球大学の耐候性鋼のCrの濃化が顕著に見えるが、これは観察倍率が琉球大学の方が大きいためである。観察倍率を大きくすることにより、耐候性鋼においては、相対的にCuよりもCrの濃化が顕著であることが分かる。

百道および許田にて4年間暴露したさび層断面のEPMAによる元素マッピング像を図4-9と図4-10に示す。球状黒鉛鑄鉄の基地近傍では、雨洗ありの九州大学や琉球大学と同様に、Siが観察された。百道の球状黒鉛鑄鉄のさび外層や耐候性鋼に高濃度のSiが確認されるが、耐候性鋼の化学成分にSiが含まれないことから、砂の飛来によるシリカ(SiO₂)のSiを検出したものと推察される。また、球状黒鉛鑄鉄と耐候性鋼の基地近傍ではCu、耐候性鋼においてはCrの濃化が観察されるが、いずれも雨洗ありの九州大学や琉球大学よりも顕著である。これは、雨洗無しの腐食量が雨洗ありよりも多く、それに伴いCuやCrの溶出量も多くなったためであると推察される。百道と許田のいずれのさび層においてもClが確認される。

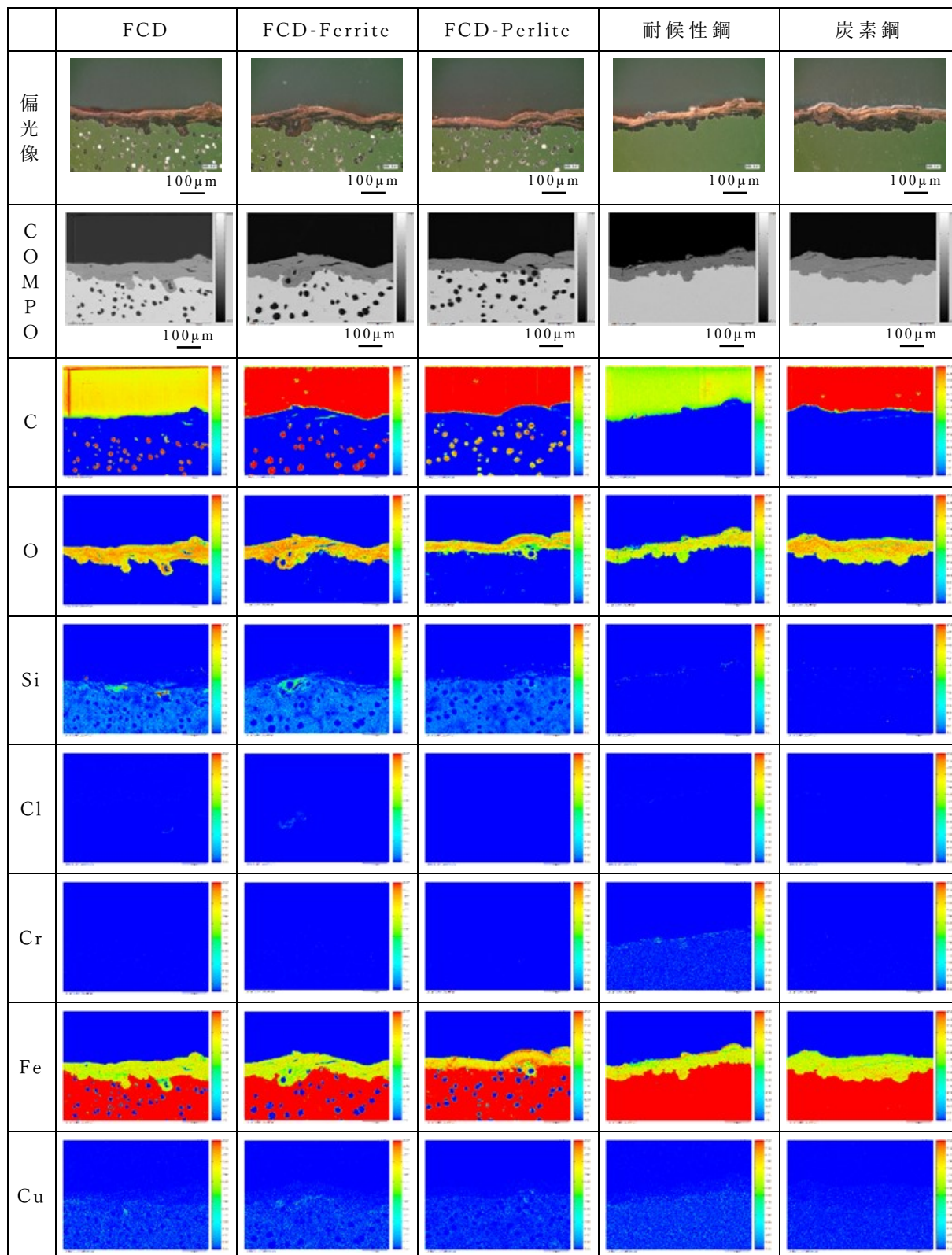


図 4-7 EPMA による元素マッピング像（九州大学／4 年暴露後）

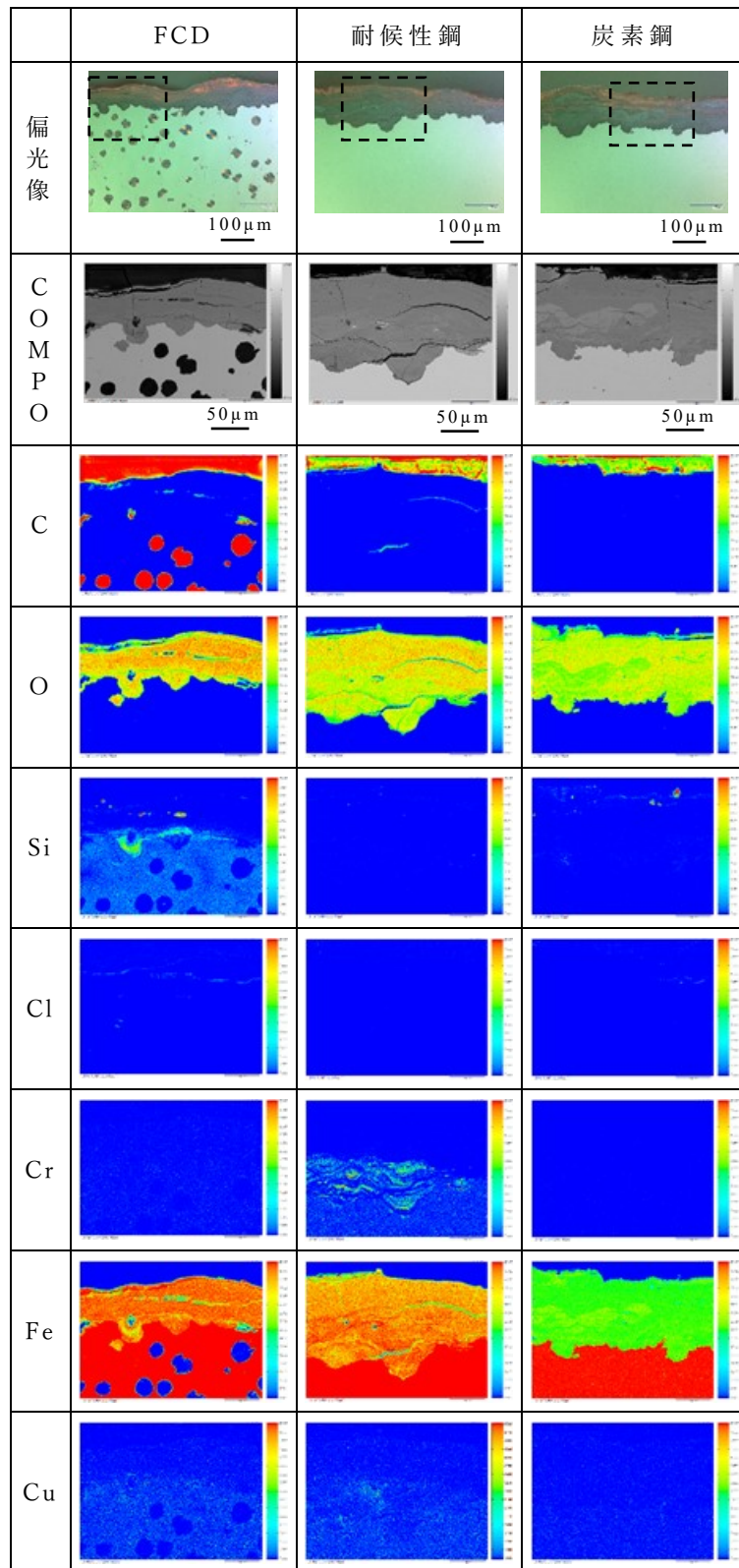


図 4-8 EPMA による元素マッピング像（琉球大学／4 年暴露後）

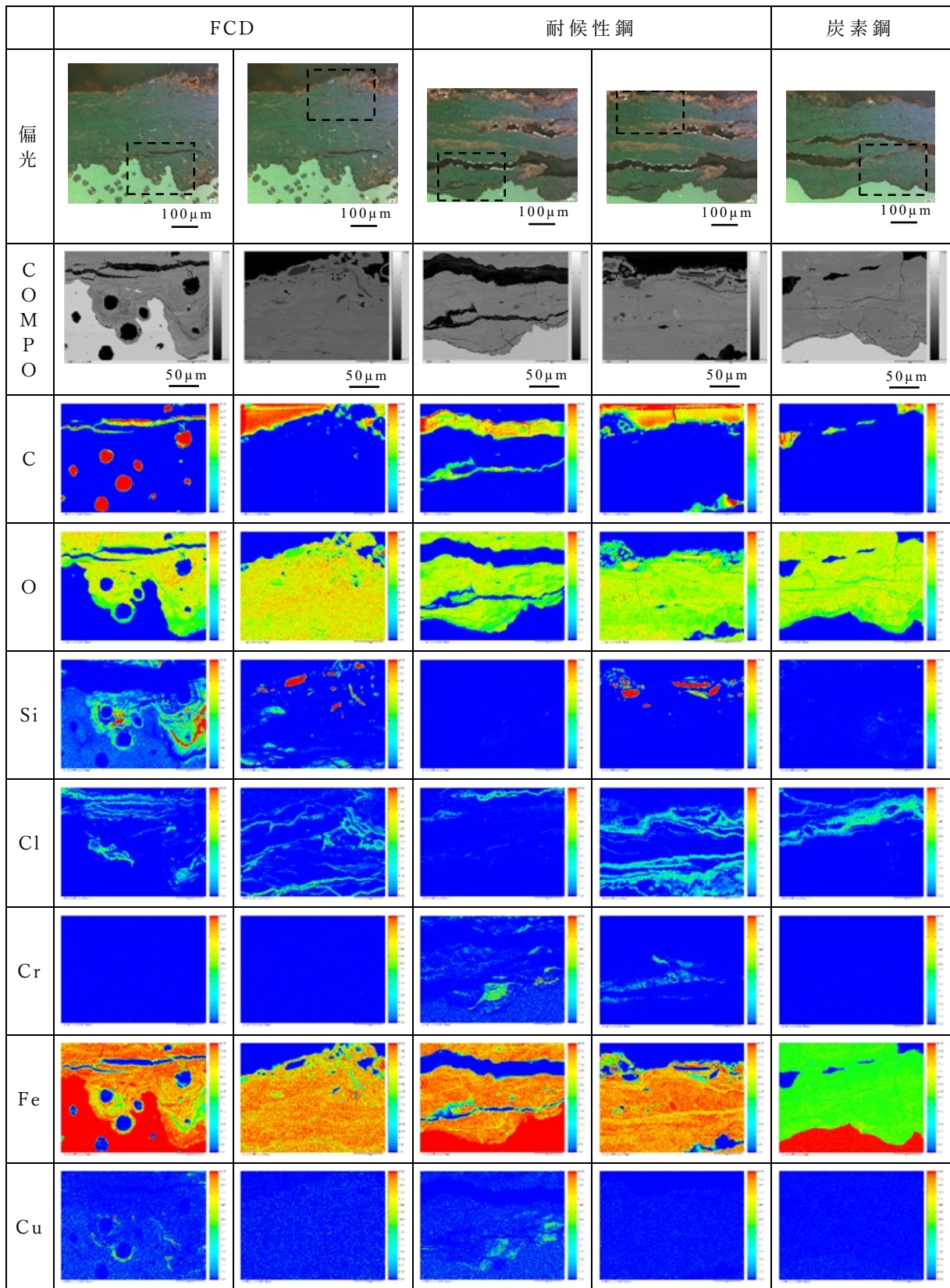


図 4-9 EPMA による元素マッピング像 (百道/4年暴露後)

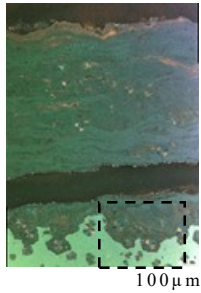
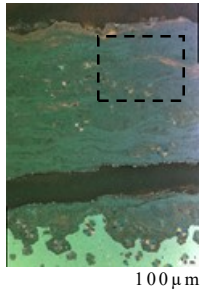
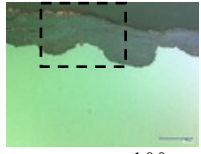
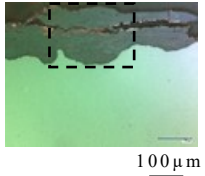
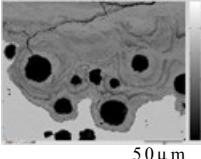
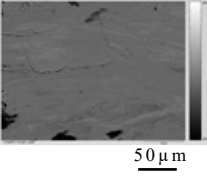
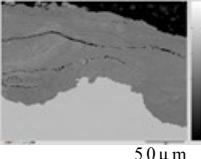
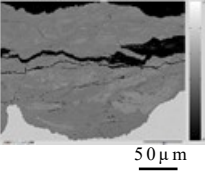
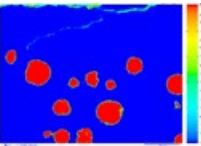
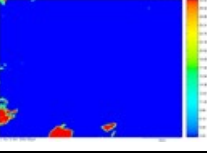
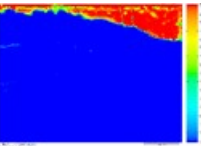
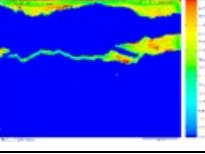
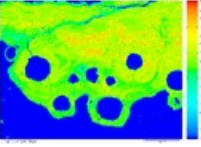
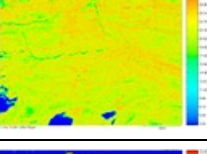
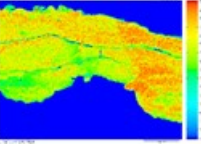
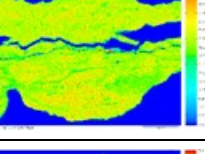
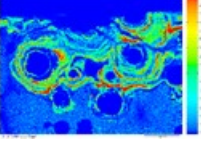
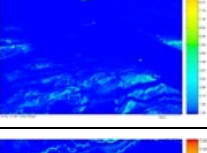
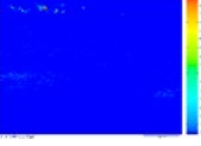
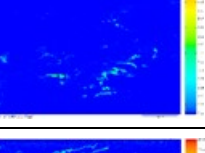
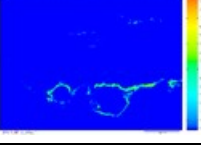
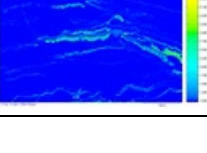
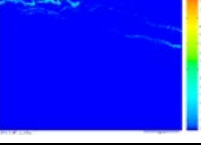

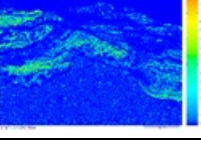
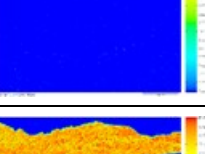
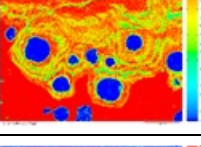
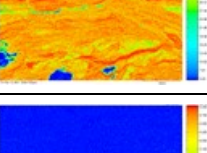
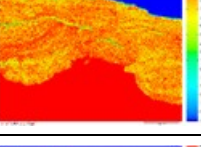
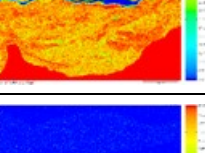
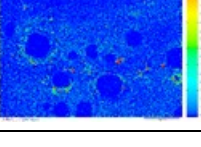
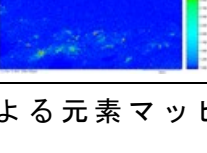
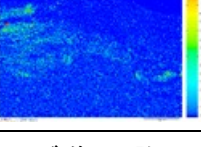
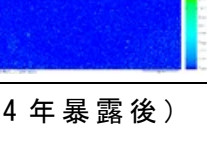
	FCD		耐候性鋼	炭素鋼
偏光				
COMPO				
C				
O				
Si				
Cl				
Cr	なし	なし		
Fe				
Cu				

図 4-10 EPMA による元素マッピング像（許田／4年暴露後）

4.3.2 さびの結晶構造

九州大学にて暴露した試験体の X 線回折によるさび層の分析結果(暴露後 4 年)を図 4-11 に示す. 球状黒鉛鑄鉄の結晶性のさび組成として, α -FeOOH および γ -FeOOH が確認され, 耐候性鋼および炭素鋼と同様の傾向であった.

準定量分析 (RIR 法) にて求めた結晶性さびの組成比率 (暴露後 2 年および 4 年) を図 4-12 に示す. 球状黒鉛鑄鉄の結晶性のさびの組成比率は, γ -FeOOH, α -FeOOH の順に多くなっており, 耐候性鋼および炭素鋼と同様の傾向であった.

暴露後 2 年および 4 年の供試体においては, 耐食性の向上に寄与するとされる電気化学的に不活性な α -FeOOH⁵⁾ の比率は球状黒鉛鑄鉄, 耐候性鋼, 炭素鋼において大きな差異は認められない.

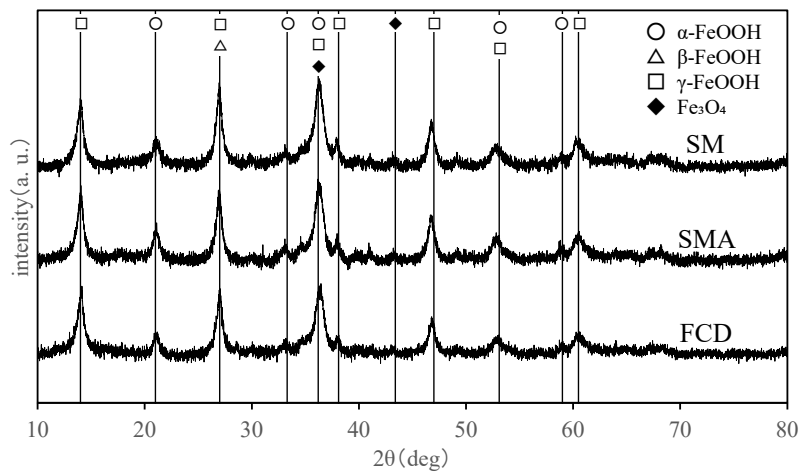


図 4-11 X 線回折によるさび層の分析結果 (九州大学 / 4 年暴露後)

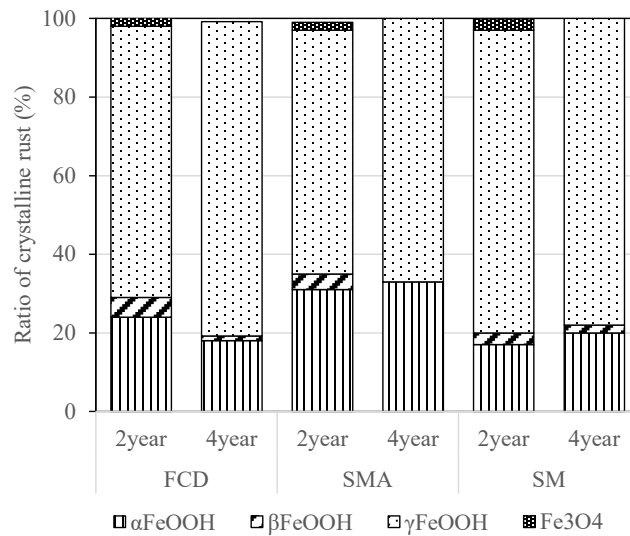


図 4-12 準定量分析による結晶性さびの組成比率 (九州大学)

九州大学にて暴露した試験体の顕微レーザーラマン分光分析によるさび結晶構造の解析結果（暴露後4年）を図4-13～図4-15に示す。球状黒鉛鑄鉄のさび外層（1, 2, 4）においては γ -FeOOH、消光層のさび内層（5, 6, 7, 8）においては α -FeOOH、さらに消光層の基地近傍（3, 9, 10）においてはブロードなスペクトルが確認されアモルファスに近い α -FeOOHと推定される。耐候性鋼のさび外層（1, 2, 5, 6）では γ -FeOOH、消光層のさび内層（3, 4, 7, 8）では α -FeOOHが確認され、球状黒鉛鑄鉄と同様の傾向である。炭素鋼のさび外層（1, 2, 5, 6）は γ -FeOOHが確認され球状黒鉛鑄鉄や耐候性鋼と同様であるが、さび内層（3, 4, 7, 8）における α -FeOOHの強度は他の材質と比して相対的に低い。

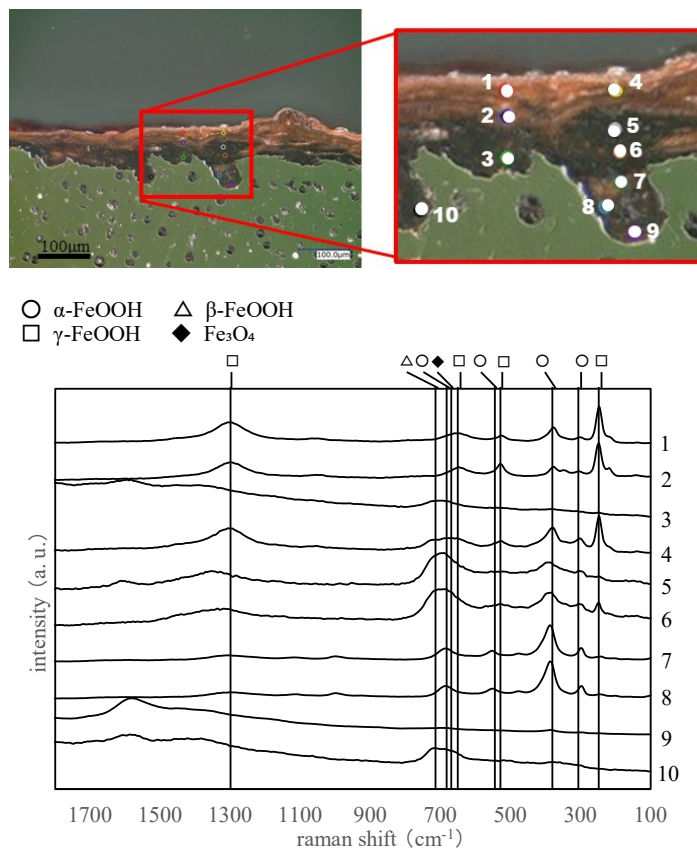


図 4-13 さび層断面のラマン分光分析結果（FCD／九州大学／4年暴露後）

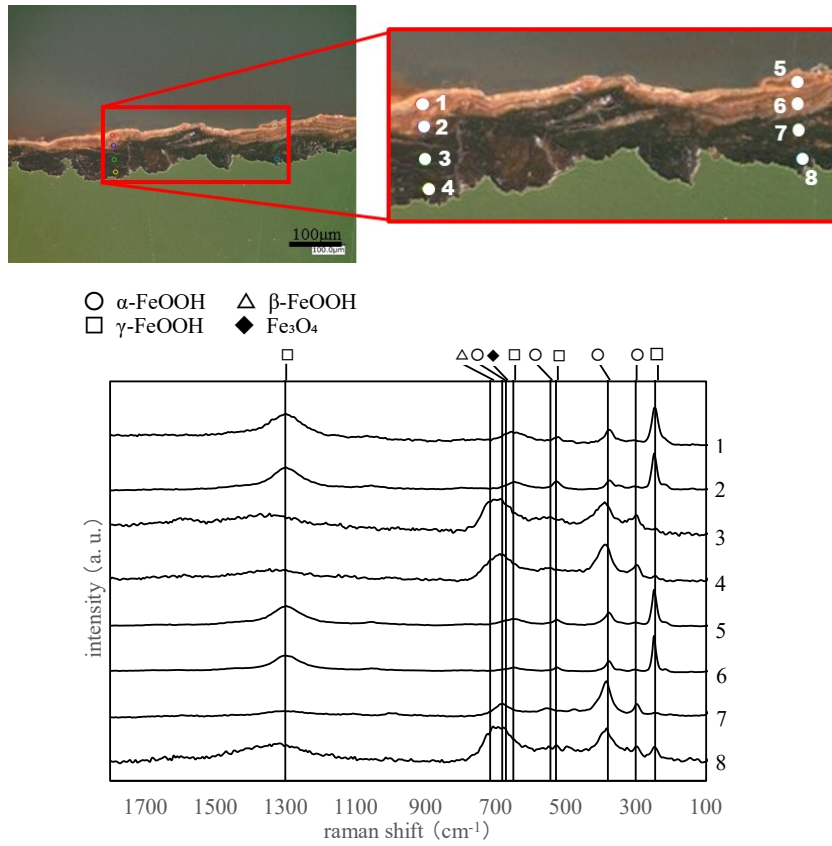


図 4-14 さび層断面のラマン分光分析結果 (SMA/九州大学/4年暴露後)

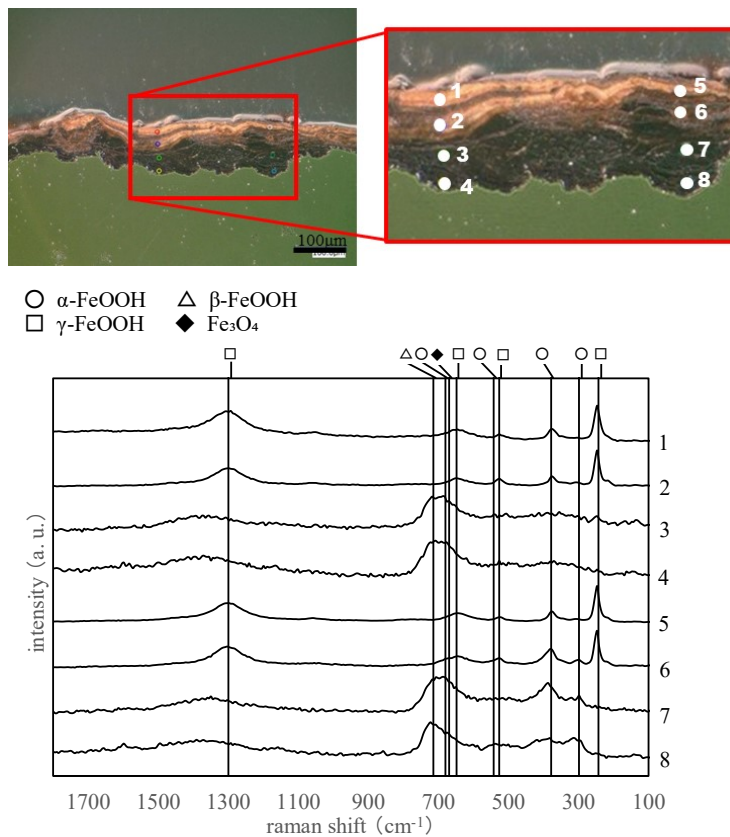


図 4-15 さび層断面のラマン分光分析結果 (SM/九州大学/4年暴露後)

4.3.3 電気化学試験

自然電位の測定結果を図 4-16 に示す。すべてのさび層付きの試験体において、大気暴露前のさび層無しの試験体に比して電位が貴となった。全体的に暴露後 2 年より 1 年の電位の方が貴である。大気暴露後 2 年までの結果では材料による電位の特筆すべき差異はないが、大気暴露後 4 年の球状黒鉛鋳鉄のさび層は明らかに耐候性鋼と炭素鋼に比して電位が貴となっており、球状黒鉛鋳鉄は耐候性鋼と炭素鋼に比してさび層の保護性⁶⁾が高いことが示唆される。

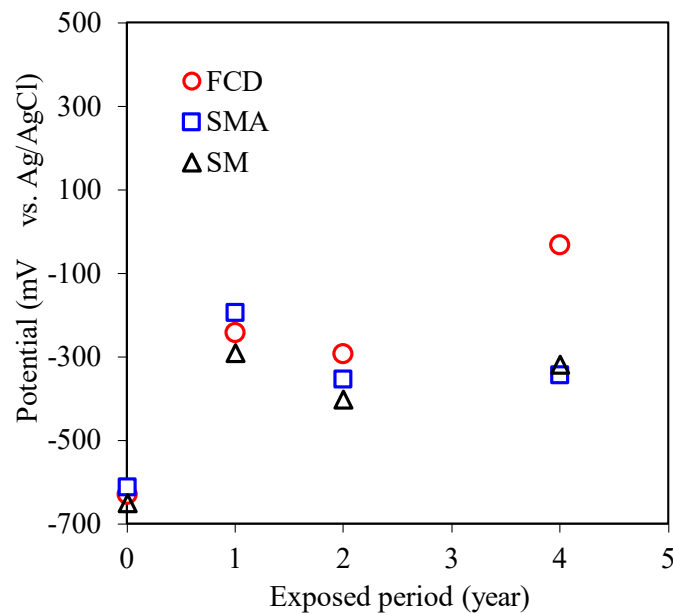


図 4-16 暴露期間と自然電位の関係（九州大学）

交流インピーダンスより求めたイオン透過抵抗の経年変化を図 4-17 に示す。電位の経時変化と異なり、球状黒鉛鋳鉄のイオン透過抵抗は大気暴露後 2 年から耐候性鋼と炭素鋼に比して有意に大きい。また、球状黒鉛鋳鉄の耐候性鋼と炭素鋼に対するイオン透過抵抗の差異は、暴露後 2 年よりも暴露後 4 年の方が明らかに大きく、さび層の保護性が高いことが示唆される。また、第 3 章で示した平均腐食深さの経年変化より、イオン透過抵抗が大きくなるほど平均腐食深さの進行速度は低下しており、電気化学的にさびの保護性が高まることで腐食速度が抑制されることが分かる。

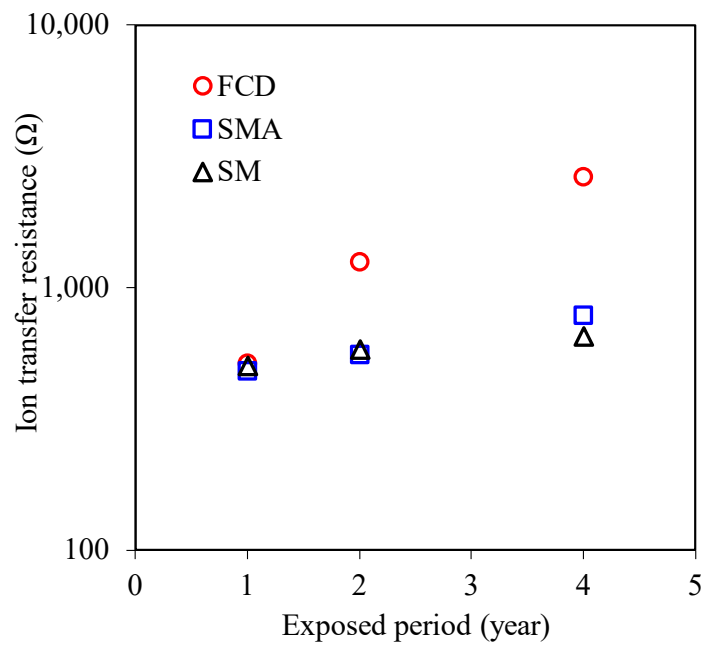


図 4-17 暴露期間とイオン透過抵抗の関係 (九州大学)

4.3.4 球状黒鉛鑄鉄のさびの保護性

大気環境における金属の腐食現象は電気化学的に生じるが、電気化学視点からのさびの保護性に関して、大気暴露後2年と4年の炭素鋼と耐候性鋼の電位測定結果はあまり変化がないが、大気暴露後4年の球状黒鉛鑄鉄のさび層は顕著に貴化しており大気暴露試験の結果と整合する。イオン透過抵抗の測定結果に関しては、大気暴露後2年から有意差が確認されており、球状黒鉛鑄鉄のさびは炭素鋼や耐候性鋼と比して電気化学的に保護性が高く、大気暴露試験の腐食進行の結果と一致する。

球状黒鉛鑄鉄のさびの保護性が高い要因について、球状黒鉛鑄鉄のさび層は耐候性鋼の先行研究⁷⁾で一般的に言われる緻密な内層（消光層）と偏光層の外層からなる二層構造と同様の構造であるが、本研究におけるマイクロスケープレベルの観察では炭素鋼や耐候性鋼との特筆すべき差異は確認されなかった。

EPMAにて確認した球状黒鉛鑄鉄のさびに含まれる元素分布の特徴として、SiおよびCuが基地近傍で確認された。既往文献^{8,9)}によると、鑄鉄において、Siは保護作用のあるさび層の形成に寄与するといわれている。また、海塩粒子飛来環境でSi(2%程度)添加鋼、炭素鋼としてSM材、耐候性鋼としてSMA材を5年間暴露した西村らの研究¹⁰⁾によると、Siはさび内層に層状に濃化層を形成し、Siの存在状態は酸化物状態であり、ナノサイズのSiO₂とSi含有複合鉄さびが微細な層状組織を形成して濃化層を形成すると報告されている。このようなSi濃化層が鉄さび内層中に幾層も形成されることで物理的および電気化学的にバリア層を構成しSi添加鋼の耐食性を高めているとされており、球状黒鉛鑄鉄も同様の影響によりさびの保護性が高まっている可能性が示唆される。

球状黒鉛鑄鉄のさびに含まれるCuに関して、菅原らの研究¹¹⁾では、Cuはさび粒子を微細化することで物理的に緻密なさび層の形成に寄与するとの報告がある。耐候性鋼におけるCuの挙動について、局部電池のアノード溶出したCu²⁺イオンは直ちにCuとして再析出してカソードを形成する。このため微細な局部電池が鋼面に均一に分布し、Cuが存在する場合は比較的さび粒子が細かく成長することで緻密なさび層を形成すると考察している。他にも、金属Cuの析出による腐食反応抑制¹²⁾も提唱されており、Cuも球状黒鉛鑄鉄のさび層の保護性向上に寄与している可能性がある。

さびの結晶構造について、XRDの結果では球状黒鉛鑄鉄と耐候性鋼および炭素鋼に大きな差異は認められない。一方、ラマン分光分析では球状黒鉛鑄鉄と耐候性鋼のさびの消光層（さび内層）において電気化学的に不活性な α -FeOOHが炭素鋼と比して多く、腐食環境との遮断効果により腐食進行が抑制されたものと推察

する．このように球状黒鉛鑄鉄のさび層の α -FeOOH の比率は XRD よりもラマン分光分析の結果の方が多くっており，参考として，球状黒鉛鑄鉄（九州大学暴露）のさび内層付近を対象に XRD 分析を実施した．この結果を加えた準定量分析による結晶性さびの組成比率を図 4-18 に示す．図 4-18 に示す通り，試験体から採取したさび層全体と比してさび内層付近は α -FeOOH や Fe_3O_4 が多い結果となった．これは，ラマン分光分析がさびの外層・内層を区分する空間的な精度で分析していることに対して，XRD の試験供試体は表層から採取したさび全体の粉末であり，球状黒鉛鑄鉄の基地近傍の入り組んだ箇所が存在するさびまで全て取り切れていない可能性が考えられる．

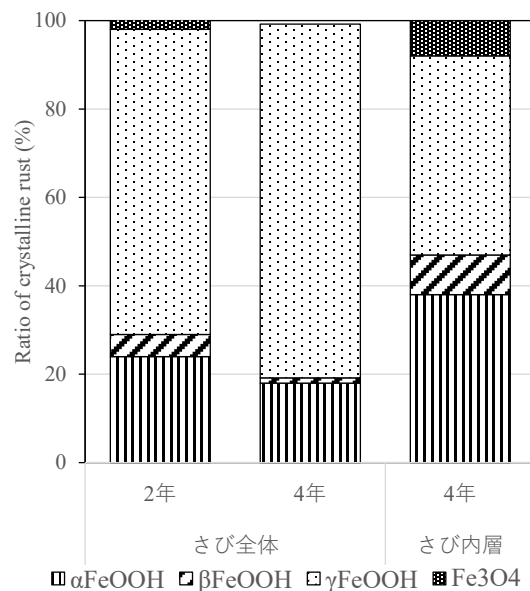


図 4-18 球状黒鉛鑄鉄のさび層全体と内層付近のさび組成の XRD 分析結果比較

4.3.5 球状黒鉛鑄鉄の腐食進行性

球状黒鉛鑄鉄の腐食進行特性について、九州大学の暴露試験におけるさび層断面の経時変化を図 4-19 に示す。暴露後 2 年から 4 年への経時変化では、球状黒鉛鑄鉄の鑄肌材、フェライト材、パーライト材のいずれにおいても深さ方向への腐食の進行は確認されない。4 年程度の暴露期間においては球状黒鉛鑄鉄の腐食は黒鉛を起点に腐食（図 2-13）が進行するものの、深さ方向ではなく水平方向に腐食が進展することが分かる。なお、より長期の腐食進行性については 5 章の長期間暴露された球状黒鉛鑄鉄製の照明柱のさび層の分析にて詳述する。

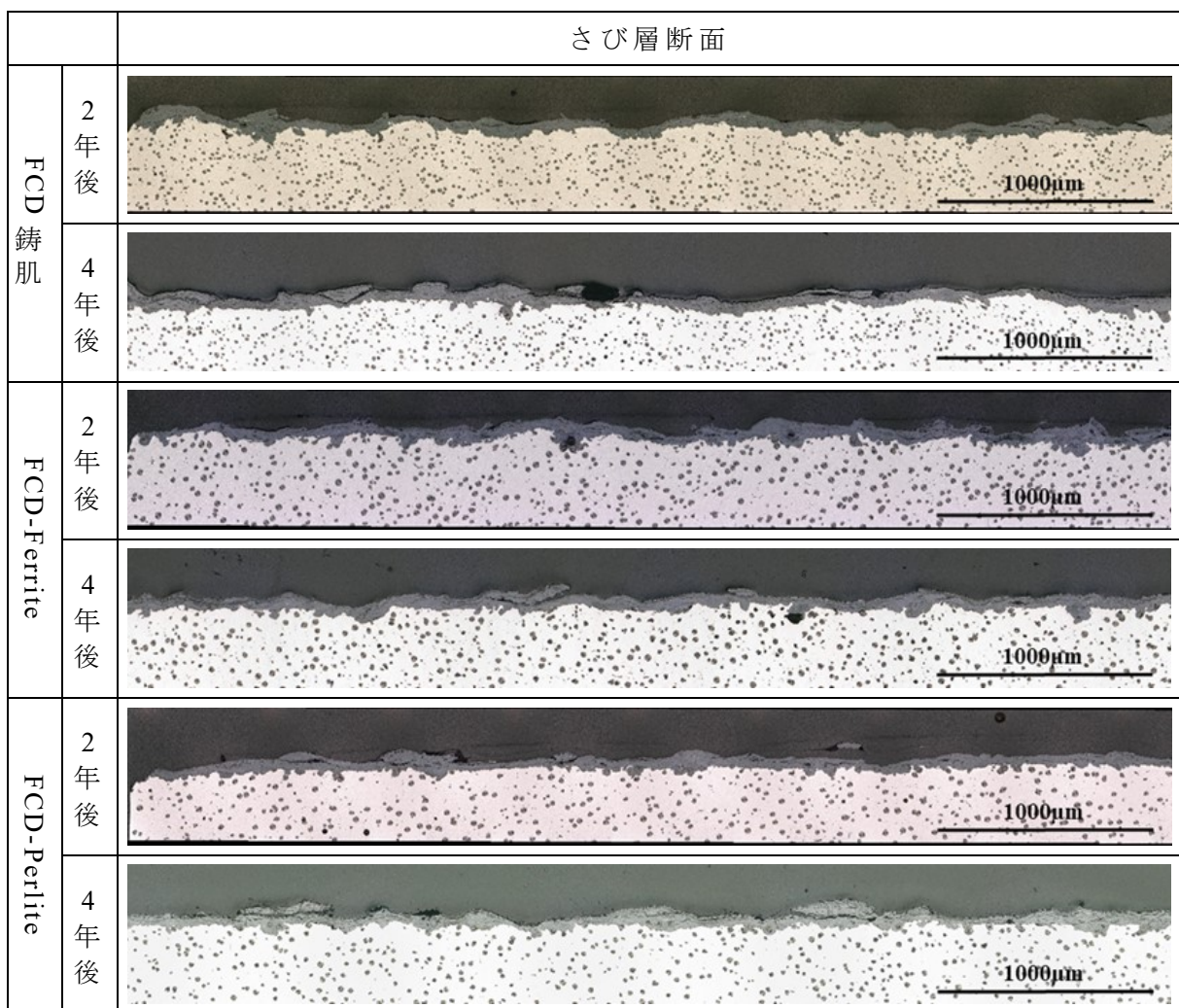


図 4-19 さび層断面の経時変化（九州大学）

4.4 球状黒鉛鑄鉄の Si と Cu がさびの保護性に及ぼす影響

球状黒鉛鑄鉄の特徴的な含有元素であり，耐食性の向上に寄与していると推察される Cu と Si に着目し，これらの含有元素が耐食性に与える影響を検討した．Cu と Si の含有量を調整した球状黒鉛鑄鉄の試験体を製作し，大気暴露試験を実施するとともにさび層の分析を行った．

4.4.1 試験方法

試験体には一般的な球状黒鉛鑄鉄（以下，普通 FCD），Cu の含有量を極力低減した球状黒鉛鑄鉄（以下，Cu レス FCD），および Cu と Si の含有量を極力低減した球状黒鉛鑄鉄（以下，CuSi レス FCD）を用いた．各試験体の化学成分を表 4-1 に示す．基地組織の違いによる影響を除去するために，各試験体は熱処理することで基地全体をフェライト化した．また，試験体表面はフライス加工後，ブラスト処理した．本試験では，150×70mm の片面を評価対象とするため，この他の領域はシリコンシーリング材を塗布することで防錆した．大気暴露地点は東側海岸線から約 2.9km，西側海岸線から約 5.3km に位置し，飛来海塩量が 0.28mdd である九州大学伊都キャンパス構内（以下，九州大学）（Lat. 33° 35' N, Long. 130° 12' E），および海岸線から 20km 以上離れ，飛来海塩の影響がほとんどない佐賀県みやき町に位置するヒノデホールディングス R&D 総合センター屋上（Lat. 33° 21' N, Long. 130° 26' E）（以下，みやき町）とした．いずれの暴露場においても，付着海塩の雨洗作用がある状態で暴露した．各暴露地点の大気環境データを表 4-2 に示す．試験体は水平に対して 45° で設置し，対空面を評価対象とした．試験体は暴露開始から 1 年後および 2 年後に回収し，重量減少量から平均腐食深さ d_{mean} を算出した．また，評価対象面のさび層断面に対して，EPMA による元素マッピングを実施した．断面分析用試験片は，常温硬化型エポキシ樹脂に埋め込み，エメリー紙で #1500 まで研磨した後，ダイヤモンド研磨材（砥粒：1 μ m），仕上げとしてアルミナ研磨材（0.05 μ m）により鏡面に仕上げた．

さび層の分析については，前項と同様の方法によりイオン透過抵抗を測定した．

表 4-1 各試験体の化学成分

材質	化学成分 (mass%)								
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mg
普通 FCD	3.75	1.99	0.40	0.024	0.001	0.35	0.016	0.00	0.047
Cu レス FCD	3.87	2.16	0.42	0.023	0.0004	0.009	0.020	0.00	0.043
CuSi レス FCD	3.81	0.55	0.36	0.030	0.0003	0.006	0.022	0.00	0.035

表 4-2 各暴露地点の大気環境データ

暴露地点	気温 T (°C)	湿度 RH (%)	日平均 降水量 P (mm/day)	飛来海塩量 w_s (mdd)	雨洗作用
九州大学	16.2	76.4	6.2	0.28	有
みやき町	17.8	72.4	8.7	0.003	有

4.4.2 試験結果および考察

暴露開始から2年後における各試験体の平均腐食深さを図 4-20 に示す。いずれの暴露地点においても、平均腐食深さは、CuSi レス FCD が最も大きく、普通 FCD が最も小さい。Cu レス FCD の平均腐食深さは、CuSi レス FCD ほどの明確な差異はないが、普通 FCD よりも若干大きく、少なからず Cu の影響はあると推察される。また、全体的にばらつきは小さいが、九大の CuSi レスのみばらつきが大きい結果となった。以上の結果から、球状黒鉛鋳鉄の耐食性の向上には、主として Si が寄与していると考えられる。

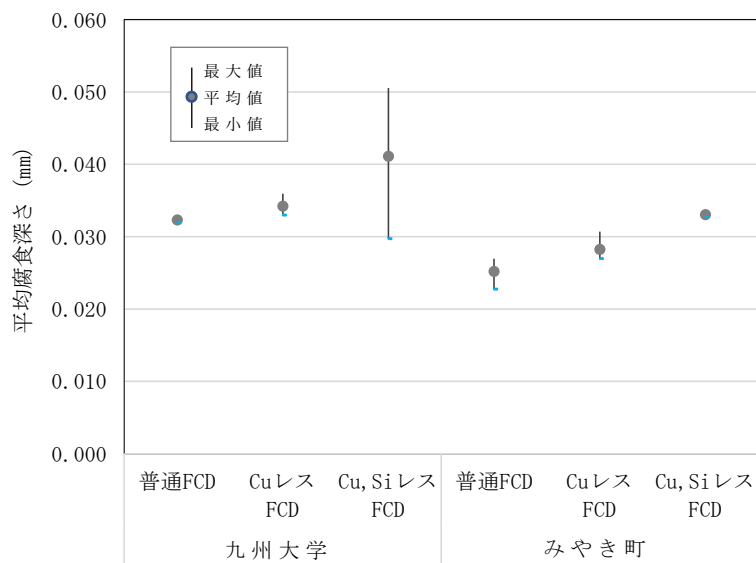


図 4-20 暴露開始から2年後における平均腐食深さ

九州大学に暴露した試験体のさび層断面を図 4-21 に示す。いずれの試験体においても黒鉛の周囲を取り囲むような腐食が発生しており、これまでの雨洗ありにおける結果と同様である。CuSi レス FCD は他の試験体と比してさびが厚く、腐食量が多いことが伺える。

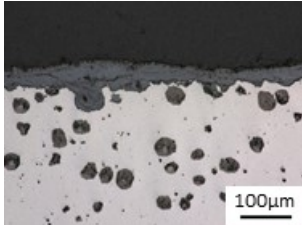
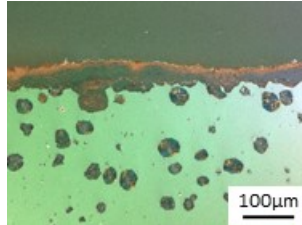
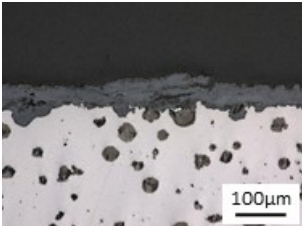
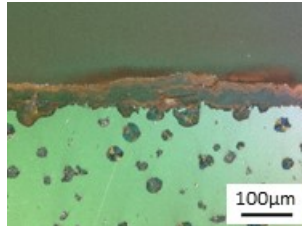
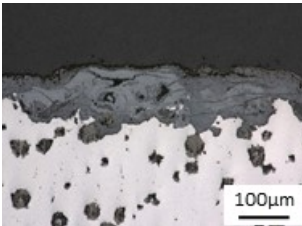
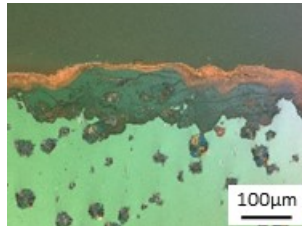
材質	光学顕微鏡像	偏光顕微鏡像
普通 FCD		
Cu レス FCD		
CuSi レス FCD		

図 4-21 さび層の断面観察（九州大学／暴露 1 年後）

EPMA によるさび層断面の元素マッピングの結果を図 4-22 に示す。普通 FCD では Cu と Si, Cu レス FCD では Si がそれぞれ黒鉛周囲の腐食部位に濃化していた。

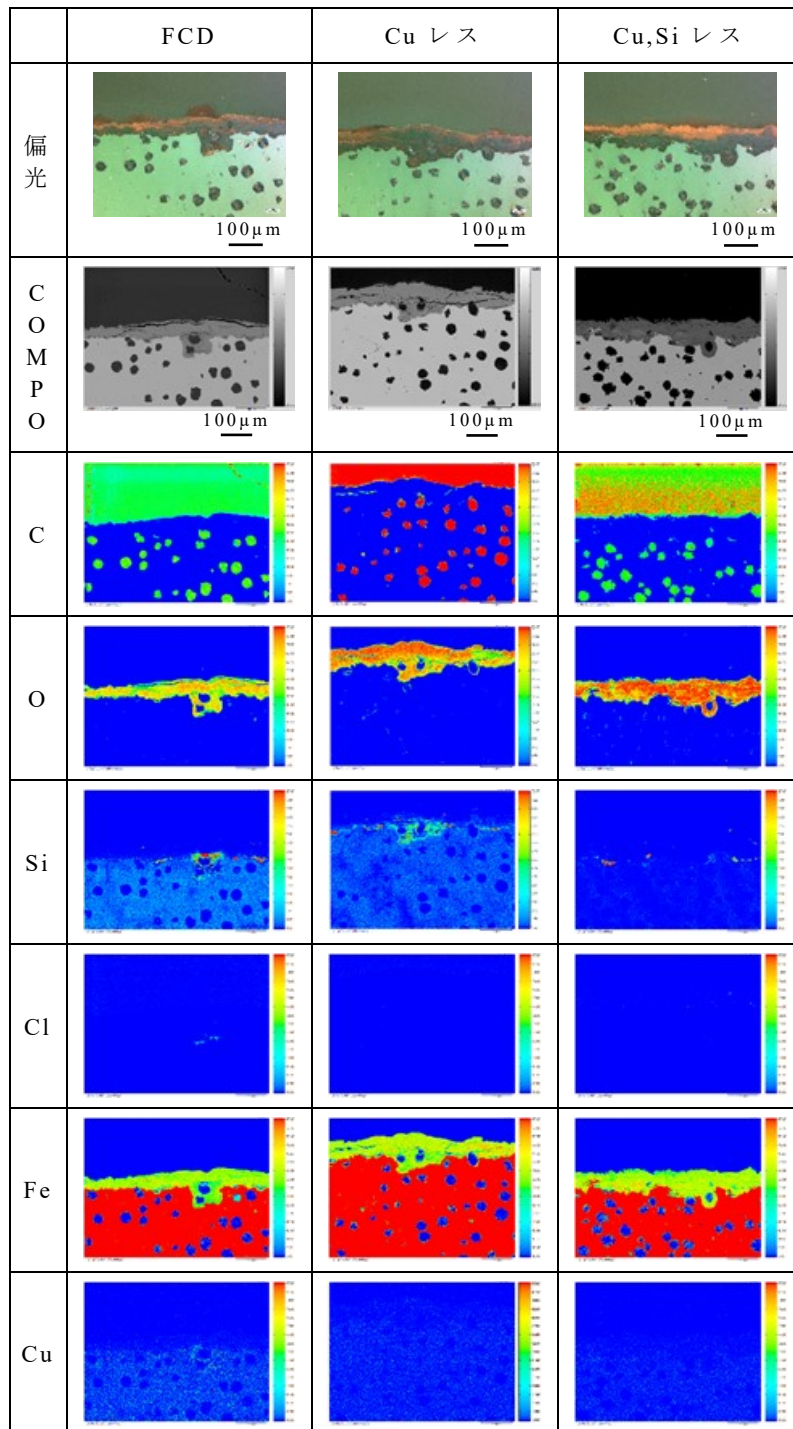


図 4-22 EPMA によるさび層断面の元素マッピング (九州大学 / 暴露 1 年後)

九州大学およびみやき町に暴露した試験体のイオン透過抵抗の測定結果を図 4-23 および図 4-24 に示す。九州大学とみやき町のいずれにおいても，CuSi レス FCD のイオン透過抵抗は普通 FCD および Cu レス FCD と比して小さい。九州大学の普通 FCD と Cu レス FCD のイオン透過抵抗は，暴露 1 年後よりも 2 年後の方が大きい，CuSi レス FCD は横ばいである。前項の 4 年間の大気暴露試験にて示したイオン透過抵抗と平均腐食深さの関係と同様，今回のこれらの結果も一致する。

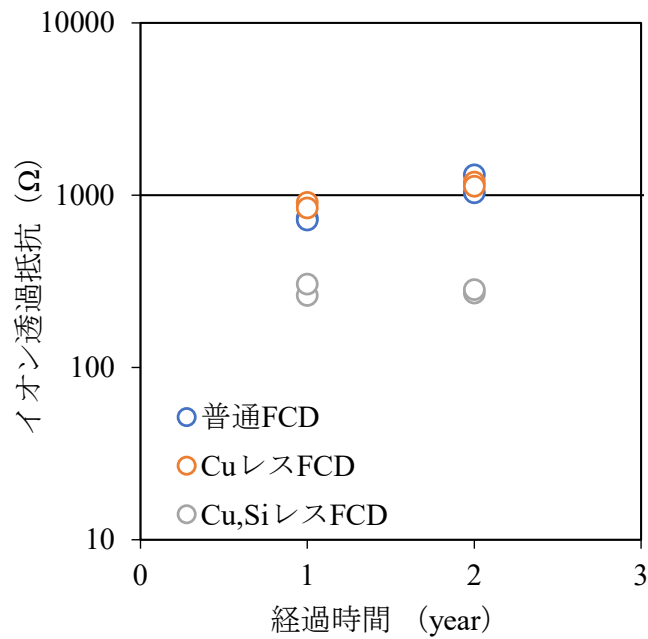


図 4-23 イオン透過抵抗 (九州大学)

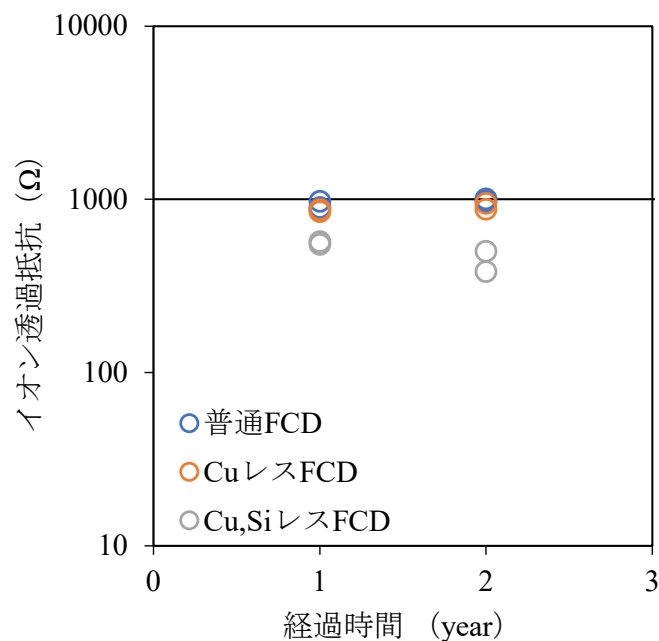


図 4-24 イオン透過抵抗 (みやき町)

以上の結果から、球状黒鉛鑄鉄のさびの保護性には Si が大きく寄与していると判断される。Cu は初期腐食挙動におけるさびの起点になるという特徴があるが、2 年程度の暴露期間においては、Si に比して顕著なさび層の保護性向上効果は確認されない。球状黒鉛鑄鉄は、腐食進行過程において含有成分の Cu と Si が作用し、電気化学的に保護性の高いさび層を形成することにより腐食進行を抑制する可能性が示唆される。

4.5 まとめ

本章では、大気暴露した試験体のさびの評価を行った。マイクロスコップや偏光顕微鏡による断面観察、さび断面の元素分布の分析、さびの結晶構造の分析、電気化学的特性等について評価した。また、Si と Cu が球状黒鉛鑄鉄のさびの保護性に及ぼす影響についても評価を行った。本検討で得られた主な知見を以下に示す。

- (1) 球状黒鉛鑄鉄のさびは、内層が緻密な消光層、外層が偏光層からなる二層構造であり、耐候性鋼と同様の構造である。
- (2) 球状黒鉛鑄鉄のさびの基地付近には Si の濃化や、耐候性鋼と同様の Cu の分布を確認しており、これらの元素がさび層を緻密化し、さびの保護性向上に寄与している可能性がある。
- (3) 球状黒鉛鑄鉄のさびの結晶構造は炭素鋼や耐候性鋼と同様に主として α -Fe₃O₄ と γ -Fe₃O₄ および X 線的に非晶質なさびから構成される。球状黒鉛鑄鉄の基地付近の消光層において、耐候性鋼と同様に電気化学的に不活性な α -Fe₃O₄ が検出された。
- (4) 球状黒鉛鑄鉄のさび層の自然電位およびイオン透過抵抗は耐候性鋼や炭素鋼と比して有意に高く、電気化学的にさびの保護性が高い。九大における大気暴露試験結果においては、電位やイオン透過抵抗の経時変化は腐食速度（平均腐食深さ）と一致する。
- (5) 2 年程度の大気暴露期間において、球状黒鉛鑄鉄は Si の添加有無により腐食速度およびさびの保護性（イオン透過抵抗）に有意な差が生じており、球状黒鉛鑄鉄のさび層の保護性向上には主として Si が寄与している可能性がある。

参考文献

- 1) M.Hanesch : Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies, Geophys. J. Int.177, pp.941-948, 2009.
- 2) T.Ohtsuka : Raman Spectra of Passive Films of Iron in Neutral Borate Solution, Materials Transactions, JIM, Vol.37, No.1, pp.67-69, 1996.
- 3) 今井篤実, 立花仁, 松本洋明, 紀平寛 : 鋼構造物の腐食診断にむけたイオン透過抵抗法の適用, 防錆管理, Vol. 51, No. 5, pp216-221, 2007.
- 4) 山下正人, 幸英昭, 長野博夫, 三沢俊平 : 長期大気腐食による耐候性鋼さび層の安定化過程, 材料と環境, Vol.43, No.1, pp.26-32, 1994.
- 5) 上村隆之, 山下正人, 内田仁, 幸英昭 : 耐候性鋼上に生成した結晶性さびの組成と腐食速度との相関, 日本金属学会誌, 第 65 巻, 第 10 号, pp.922-928, 2001.
- 6) 鹿島和幸, 原修一, 岸川浩史, 幸英昭 : 耐候性鋼さび層の電位による保護性評価, 材料と環境, Vol.49, No.1, pp.15-21, 2000.
- 7) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川健一, 内藤浩光 : 耐候性鋼のさびの構造, 鉄と鋼, 第 55 巻, 第 5 号, 355-365, 1969.
- 8) 井川克也 : 球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用, 丸善株式会社出版, p56, 1992.
- 9) 中村幸吉 : 鑄鉄の科学, (社)日本鑄物工業会, p.48, 2005.
- 10) 西村俊弥 : 暴露試験で生じたシリコン添加鋼のさび構造と電気化学特性, 日本金属学会誌, 第 73 巻, 第 2 号, pp.81-87, 2009.
- 11) 菅原英夫, 高野道典, 蛭子栄明, 橋本功二, 末高治, 下平三郎 : 軟鋼および耐候性鋼のさびについて, 材料, 17 巻, 第 179 号, pp.710-717, 1968.
- 12) 清水義明, 田中賢逸, 西村俊弥 : 塩化物を含む乾湿繰り返し環境における Cu-P 系耐食鋼の腐食特性, 材料と環境, Vol.44, No.8, pp.436-441, 1995.

第5章 長期暴露された球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動

5.1 はじめに

鋼橋やプラント施設などの大気環境に曝される鋼構造物の多くは、高度経済成長期に集中して建設され、それらの老朽化に伴う維持管理が深刻な問題になっている。鋼構造物を長期間に安全かつ経済的に維持管理していくためには、その劣化の主要因である腐食の発生要因やその進行過程を把握することが重要になる。そのため、先行研究で構造物の現地調査^{例えば、1)-4)}や腐食環境モニタリング^{例えば、5)-7)}などが数多く行われてきた。これらの検討では、主として普通鋼材や耐候性鋼材を用いた構造物が対象とされてきたが、球状黒鉛鑄鉄については検討対象とされていない。そのため、球状黒鉛鑄鉄製の構造物の腐食進行過程については不明な点が多いため、点検や補修補強などの効率的な維持管理手法については、現在のところ提案されていない。本研究では、球状黒鉛鑄鉄の大気暴露試験を実施することで、その腐食特性を分析・評価した。その結果、球状黒鉛鑄鉄の耐食性は炭素鋼に比して優れており、耐候性鋼と同程度であることを明らかにした^{8)、9)}。しかし、これらの検討結果は、4年程度の大気暴露試験の結果に基づく知見であるため、20年以上の長期間における鑄鉄の腐食挙動については不明である。

本章では大気環境で24年間使用された球状黒鉛鑄鉄製の照明柱から採取した試験体を対象として、外観観察、金属組織と化学成分の分析、さび層の保護性と鉄基地の腐食表面性状の評価を行うことで、長期間における球状黒鉛鑄鉄の腐食進行過程について検討した。

5.2 調査対象

調査対象は24年間使用されてきた球状黒鉛鑄鉄製の照明柱（地上に露出する球状黒鉛鑄鉄部の高さ：3.85m、8角形断面）である。この照明柱は図5-1に示す飛来海塩や凍結防止剤の影響を受けない都市部の腐食性の低い地点（Lat. 35° 41' 22" N, Long. 139° 45' 10" E）に設置されていた。照明柱の設置箇所近くに位置する気象庁の観測点（Lat. 35° 41' 30" N, Long. 139° 45' 4" E）における気温、相対湿度、濡れ時間（ISO 9223（ $t \geq 0^\circ\text{C}$ でRH $\geq 80\%$ RHとなる時間））および降水量の平均値を表5-1に示す。これらの値は照明柱の過去10年間（2010/6～2019/5）について示している。調査対象以外の多くの照明柱には、防食や美観の向上を目的とした表面処理剤が残存しており、著しい腐食損傷は外観上、生じておらず、素地は表面処理層により防食されていた。しかし、一部の照明柱には赤褐色のさびが観察された。本検討では外観上、さびが多量に付着しており、腐

食が最も進行している照明柱を調査対象として選定した。調査対象とした照明柱の回収前の設置状況を図 5-2 に示す。



図 5-1 調査対象とした照明柱の設置場所

表 5-1 照明柱の設置近くの見測点および参照地点における大気環境データ

地点	暴露期間	気温 T (°C)	相対湿度 RH (%)	降水量 P (mm/yr)	濡れ時間 TOW (hrs/yr)	飛来海塩量 w (mdd)
照明柱 (東京都千代田区)	2010/6/1- 2019/5/31	16	63	1,731	2,621	—
みやき町 (参考)	2019/7/25- 2021/7/26	18	72	1,578	3,098	0.003
九州大学 (参考)	2016/10- 2019/09	16	78	1,551	4,467	0.3



図 5-2 調査対象とした照明柱の設置状況

5.3 調査方法

本検討では鋳鉄製照明柱の腐食損傷の発生・進行過程を検討するために、外観観察、鋳鉄の金属組織とその化学成分の分析に加え、さび層の保護性などを評価した。

5.3.1 外観観察および金属組織と化学成分の分析

対象とした照明柱の高さ方向や各面の表面処理剤の残存や腐食による表面性状損傷の状態については、目視により外観観察した。また、照明柱に用いられた鋳鉄の金属組織と化学成分は、それぞれ倒立金属顕微鏡と湿式化学分析により分析した。倒立金属顕微鏡のサンプルは照明柱の対象部から切り出し、未腐食と考えられる部位を鏡面研磨した後、ナイトール溶液でエッチングすることで製作した。化学成分については、湿式化学分析(C, S: 燃焼-赤外線吸収法(JIS G 1211), Si: 2酸化けい素重量法(JIS G 1212), その他の元素: 誘導結合プラズマ発光分光法(JIS G 1258))により, C, Si, Mn, P, S, Mg, Cuを想定される元素として分析した。

5.3.2 さび層の保護性

さび層の緻密性が高い場合、一般にさび層が腐食要因物質に対して鉄基地を保護するため、鉄基地の腐食の進行性が低下する。そこで、本検討では照明柱に生成したさび層の断面観察と化学成分を分析するとともに、さび層の緻密性や保護性を評価した。さび層の断面観察に際して、照明柱の上部、中部および下部からそれぞれ切断・採取し、鏡面研磨することで製作した。このサンプルのさびの発生状況を外観観察するとともに、偏光顕微鏡を用いて、さび層の緻密性を評価した。また、さび層の緻密性や保護性に寄与する各元素の分布状態を分析するために、前述のサンプルを用いて、さび層を含む断面を対象として、EPMA マッピング分析を実施した。

さびの結晶構造の同定は、大気暴露後のさびを粉末状にしたサンプルを対象として、X線回折装置を用いて行った。また、X線回折で得られた積分強度と、各さびの ICDD (International Centre for Diffraction Data) の PDF (Powder Diffraction Files) に掲載されている参照強度比 (Reference Intensity Ratio: RIR 値) を用いて、結晶性さびの組成を準定量分析した。

自然電位測定は照明柱の各部位から切り出したさび層を含む試験体について、測定対象領域を 20×20mm とし、0.1mol/L 硫酸ナトリウム水溶液を電解液として用いることで実施した。また、さび層を除去し、基地を露出させることで、照明

柱（基地）を腐食前の初期状態と仮定した試験体についても測定を行った。なお、電位測定は1秒毎に行い、電位が安定した30分後の電位を自然電位と定義した。

耐候性鋼材については、イオン透過抵抗とさび厚の関係からさびの保護性が評価されている¹⁰⁾。そこで、イオン透過抵抗値¹⁰⁾に基づき、鋳鉄のさび層の保護性を評価した。イオン透過抵抗は、2つの白金電極センサをさび層表面に接触させ、交流電圧を印加してインピーダンスを測定することで求めた。なお、センサ先端のさび層との接触部には、電解液として0.1mol/L 硫酸ナトリウム水溶液を吸収させた高吸水性ポリマーを充填した。変調電位の振幅は10mV、周波数範囲は100kHzから1Hzとした。

5.4 調査結果と考察

本研究では腐食損傷度により、照明柱の対象部位と対象面を図5-3に示すように上部、中央部および下部に区分することで検討した。また、分析サンプルは図5-4に示すように照明柱の各部位を切断することで採取した。

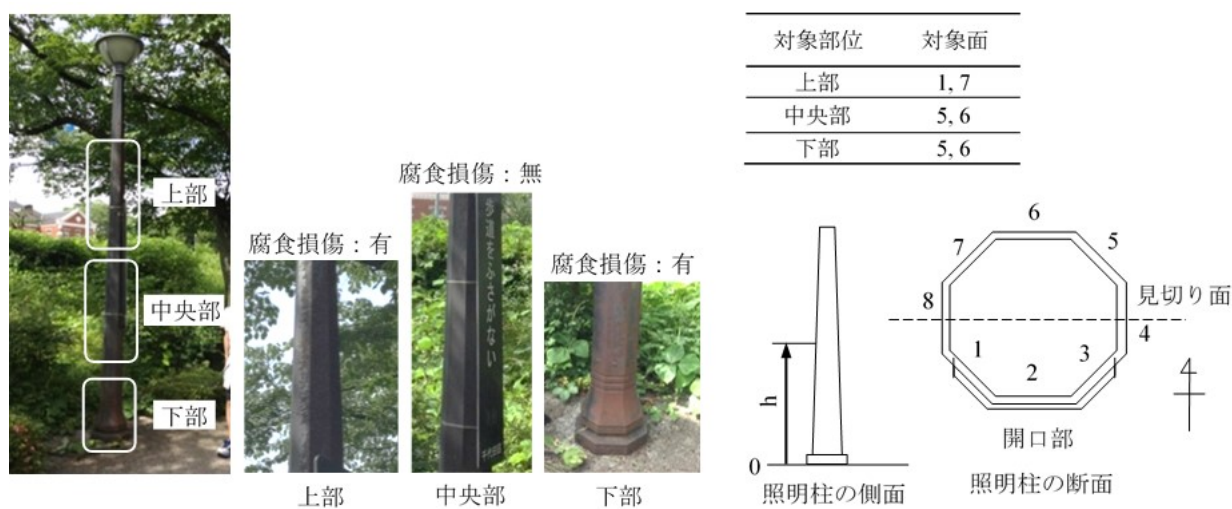
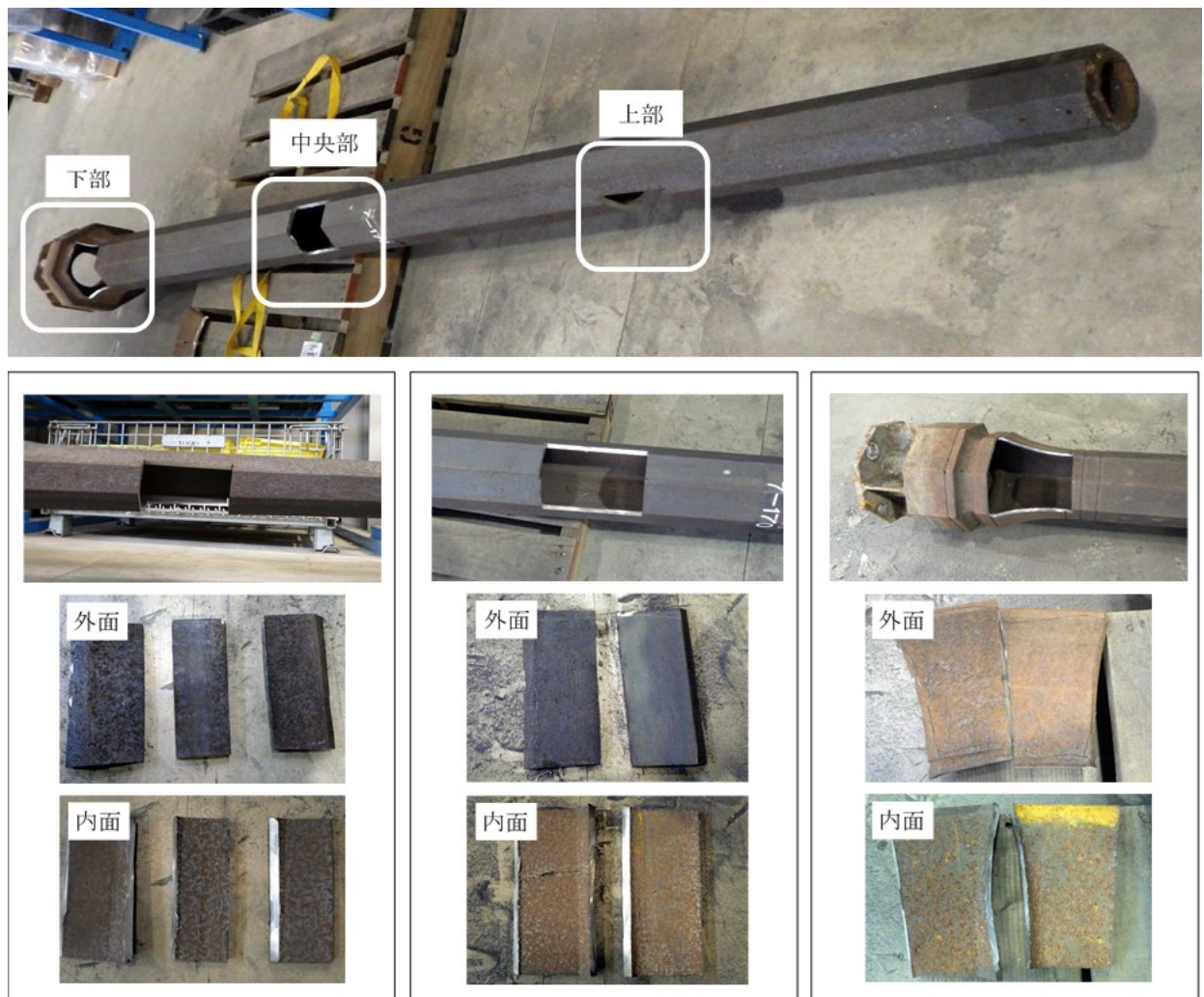


図 5-3 腐食損傷の有無による部位の区分と対象面



(a) 上部

(b) 中央部

(c) 下部

図 5-4 各部位の切断状況

5.4.1 外観観察

対象とした照明柱の外観の腐食状況を図 5-5 に示す。照明柱の下部は、中央部や上部に比して、外観上、最も腐食が進行しており、赤褐色のさび層が形成されている。また、腐食による比較的大きな表面起伏が観察される。中央部については、表面処理剤が残存しており、腐食生成物がほとんど観察されない。一方、上部は表面処理剤の残存と赤褐色の腐食生成物が混在している。

照明柱の 1～8 の各対象面における腐食状況を表 5-2 に示す。各部位（上部，中央部，下部）における腐食の程度は、各面により異なっており、部位や面と腐食の程度の相関はほとんどない。これは表面処理剤の塗布の差異や植生による影響などに起因すると考えられる。

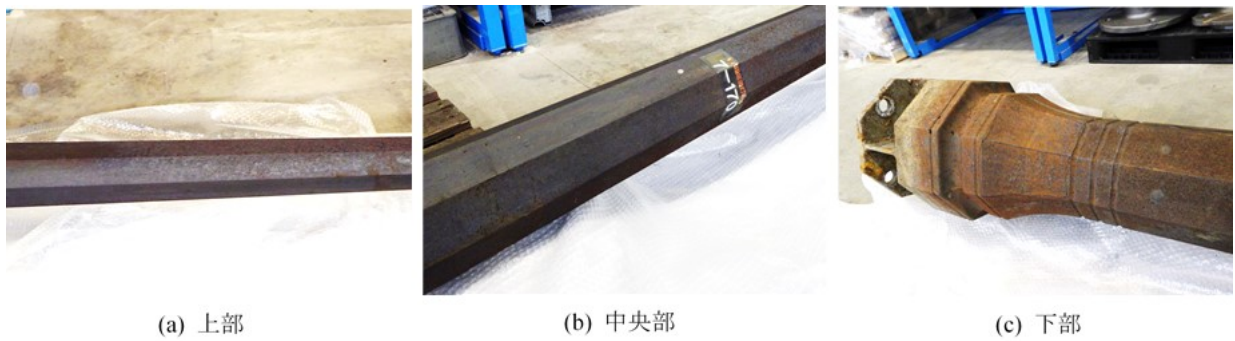


図 5-5 照明柱の外観の腐食状況

表 5-2 各対象面の腐食状況

着目面	腐食損傷度（無，小，中，大）		
	上部	中央部	下部
1	中	無	中
2	中	無	中
3	中	無	中
4	小	小	大
5	中	小	大
6	中	無	大
7	小	無	大
8	小	無	大

5.4.2 金属組織と化学成分の分析

照明柱の金属組織を図 5-6 に示す。照明柱は球状黒鉛とその周囲のフェライト，その他の領域のパーライトから構成される一般的な球状黒鉛鑄鉄の金属組織を有している。金属組織中の黒鉛/基地の状態を黒鉛粒子数密度，黒鉛平均粒径，黒鉛球状化率，黒鉛面積率，および基地のパーライト率とフェライト率について分析した結果を表 5-3 に示す。また，照明柱の化学成分の分析結果を表 5-4 に示す。対象とした照明柱の材料には，一般の鑄鉄材料に P と Cu が添加されている。P と Cu は，鉄鋼材料において，保護性の高い安定なさび層の形成に寄与することが報告されている¹¹⁾。

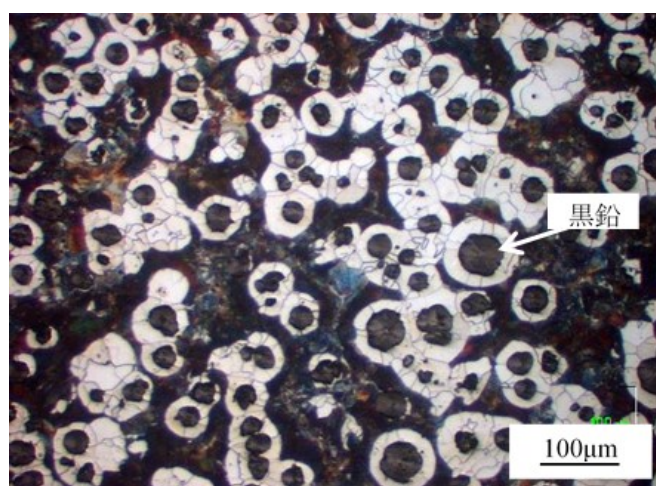


図 5-6 照明柱の金属組織写真

表 5-3 組織中の黒鉛/基地の状態

測定項目	測定値
黒鉛粒子数密度	198 個/mm ²
黒鉛平均粒径	34.0 μm
黒鉛球状化率	84.0%
黒鉛面積率	15.7%
基地のパーライト率	50.3%
基地のフェライト率	49.7%

表 5-4 照明柱の化学成分 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Mg	Cu
3.83	2.70	0.17	0.073	0.006	0.037	0.240

5.4.3 さび層の保護性

(1) さび層の断面観察

偏光顕微鏡によるさび層の断面写真を図 5-7 に示す。照明柱の上部，中央部および下部の写真をそれぞれ図 5-7 の (a)，(b) および (c) に示す。腐食損傷が軽微な中央部では，一部の表面処理層下で腐食の発生が観察されるが，表面処理層がほぼ全領域で残存している。また，この表面処理層は 2 層構造になっている。部分的にさびが生じている上部については，1) 表面処理層の消失後にさび層が形成された領域，2) 表面処理層下で腐食が進行した領域，および 3) 表面処理層が残存している領域，の計 3 種類の領域が観察される。一方，腐食損傷が生じた下部については，表面処理層はほとんど消失しており，薄いさび層と厚いさび層の領域が混在している。上部と中央部では，さび層は概ね基底近傍に消光した緻密な層と大気側に偏光したポーラスな層がそれぞれ形成される傾向が確認される。

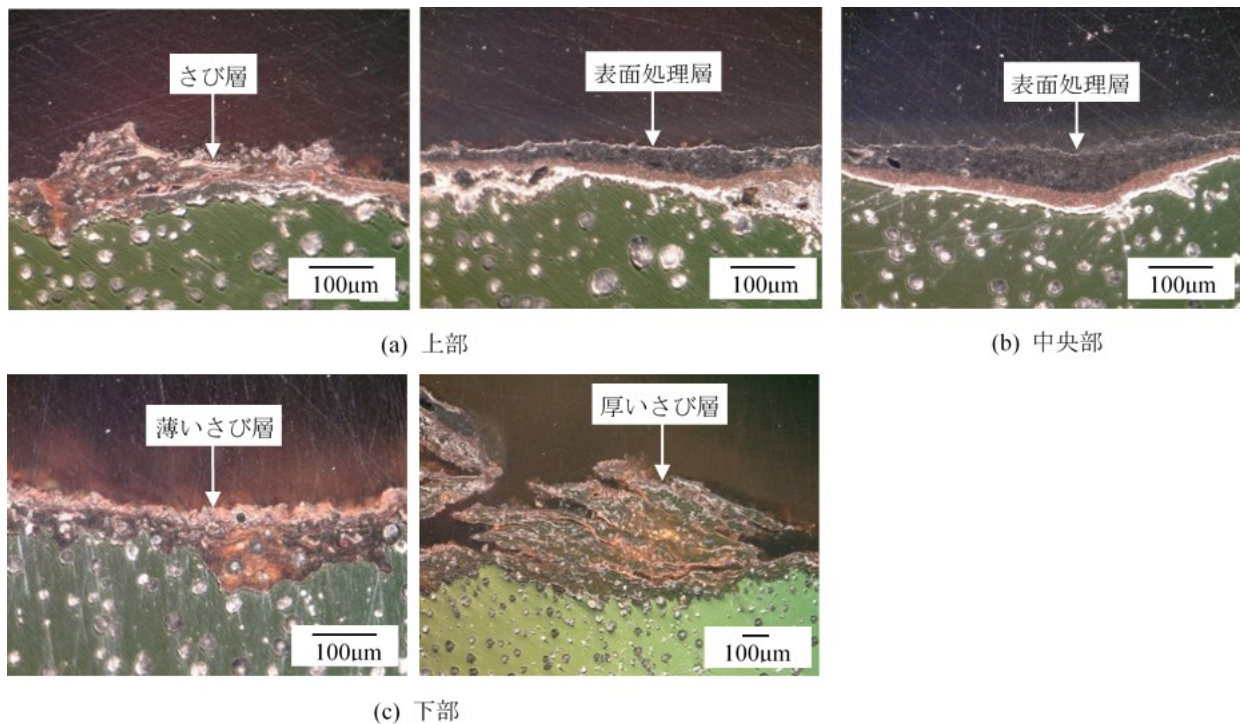


図 5-7 偏光顕微鏡によるさび層の断面写真

(2) さび層の元素分布

各部位のさび層断面の EPMA による元素マッピング像を図 5-8 に示す。中央部の表面処理層では、Ca と P が確認される。これは Ca と P を主とする表面処理剤であると考えられる。また、2 層構造の内層側では Fe が存在しているため、表面処理剤と鉄基地が反応した化合物層が形成されていると推察される。また、黒鉛が周囲の鉄基地と局部電池を形成することで、黒鉛を取り囲むように鉄基地部で選択的に腐食が生じている。この傾向は鑄鉄の大気腐食結果^{例え、9)}と同様である。また、さび層の内層側には Si の濃縮が観察される。Si は保護性の高いさび層の形成に寄与するため¹²⁾、対象とした照明柱においても、濃縮した Si がさび層の保護性向上に寄与していると考えられる。照明柱の鑄鉄に添加された Cu については、さび層内では観察されなかった。耐候性鋼において、Cu は緻密なさび層の形成や電気化学的作用によりさび層の保護性向上に寄与するが、26 年間の大気暴露後のさび層中に Cu の濃化が確認されず、Cu は長期間暴露後の最終安定さびの形成に関与しないと報告がある¹³⁾。本照明柱も 24 年間大気中に暴露されていたため、同様に Cu の濃化が確認されなかったと考えられる。P については基地中に偏析して存在が観察され、下部については、さび層内にも P が若干観察される。先行研究では、P は鑄鉄の耐食性の向上に寄与することが報告されている¹⁴⁾。なお、腐食促進物質である Cl については、照明柱のいずれの部位についてもほとんど検出されなかったため、本照明柱は塩類に曝されていないと言える。

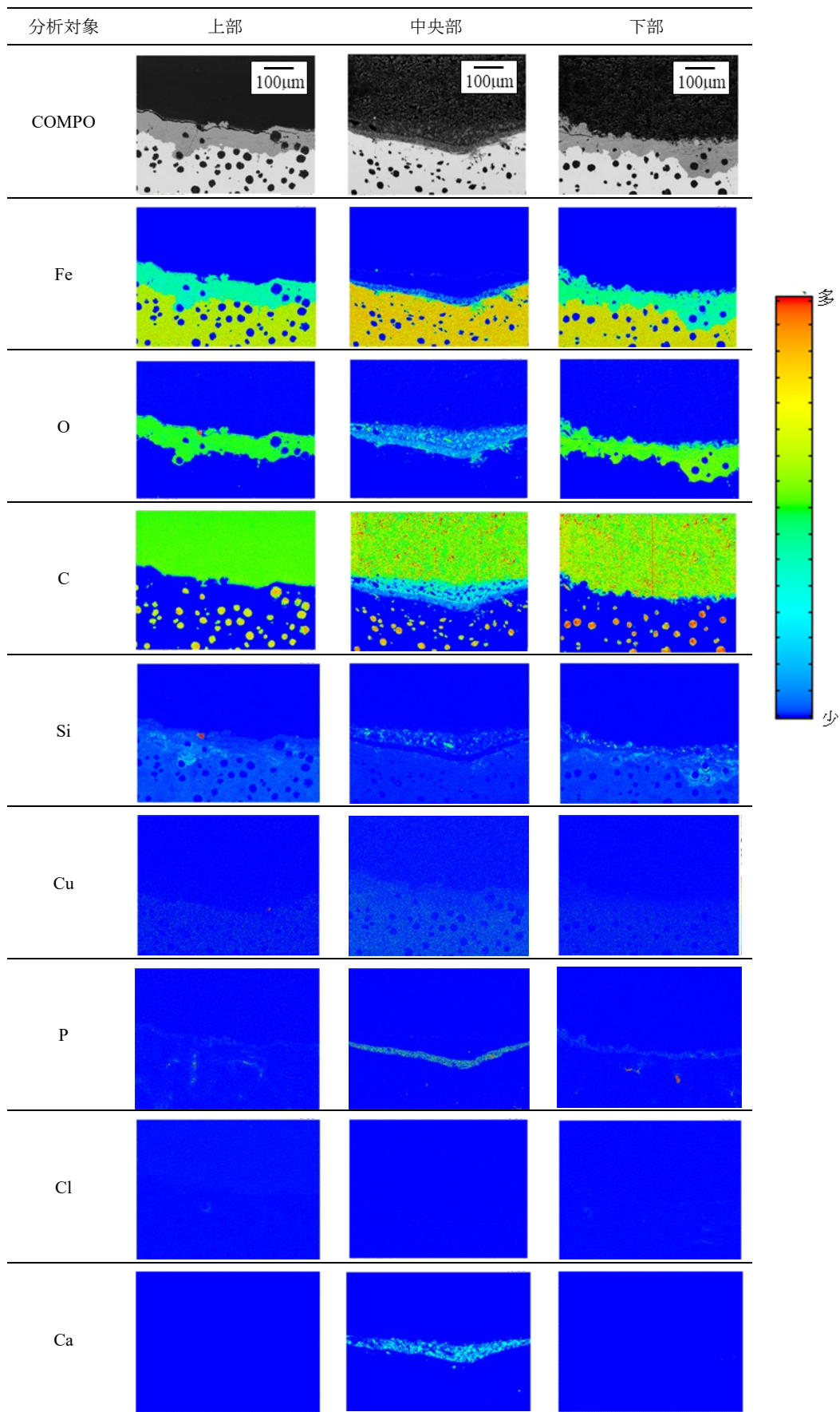


図 5-8 EPMA による元素マッピング像

(3) さびの結晶構造

照明柱の下部におけるさびの X 線回折スペクトルを図 5-9 に示す。ここでは、比較材として、みやき町の建物屋上および九州大学伊都キャンパス構内で 2 年間大気暴露した鑄鉄のさびについても示す。照明柱のさびでは、主に α -FeOOH、 γ -FeOOH および Fe_3O_4 の回折ピークが確認できる。この回折ピークは、みやき町や九州大学の分析結果とほぼ同様になっている。

RIR 法により分析した結晶性のさびの組成を表 5-5 に示す。照明柱の結晶性のさびである α -FeOOH、 γ -FeOOH および Fe_3O_4 の組成率は、それぞれ 57%、20% および 18% となっている。RIR 法では少量の β -FeOOH が検出されたが、図 5-9 に示す X 線回折スペクトルでは明確なピークが観察されなかった。照明柱のさびには、耐食性の向上に寄与する電気化学的に不活性な α -FeOOH¹⁵⁾ がみやき町や九州大学に比して多く存在している。また、みやき町や九州大学の分析結果には検出されていない Fe_3O_4 を含有している。先行研究¹³⁾によると、耐候性鋼のさびは、最初 10 年は γ -FeOOH が多く、非晶質さびが 10 年くらい増えて、その後 α -FeOOH に変わっていき、最終的に物理的かつ電気化学的に安定なさび層に変化していくと報告されている。球状黒鉛鑄鉄においても耐候性鋼と同様に、さびの結晶構造の変化が生じる可能性が示唆される。

表 5-5 RIR 法による簡易定量分析結果 (wt%)

分析対象	α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Fe_3O_4
照明柱	57	5	20	18
みやき町 2 年暴露後	25	1	75	0
九州大学 2 年暴露後	13	0	87	0

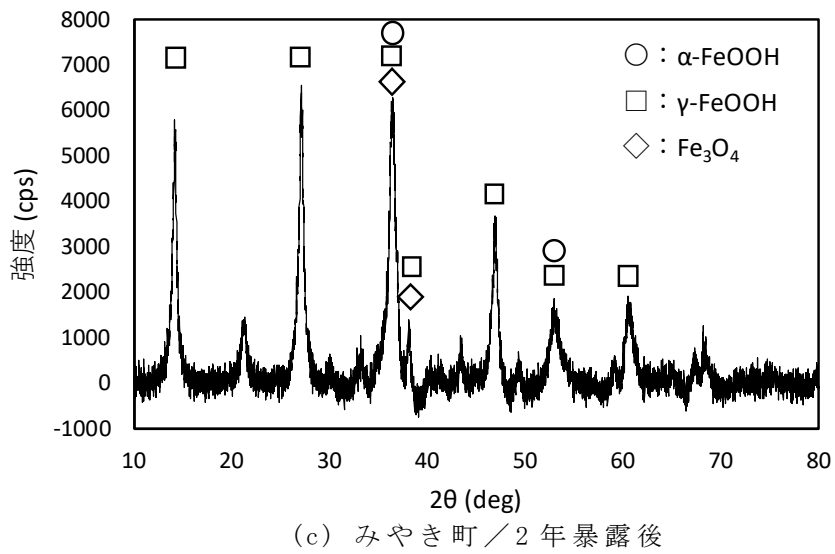
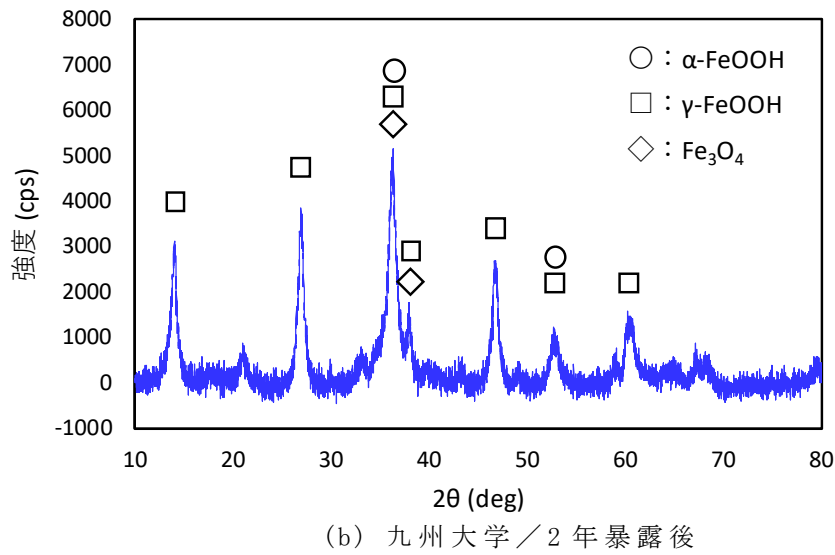
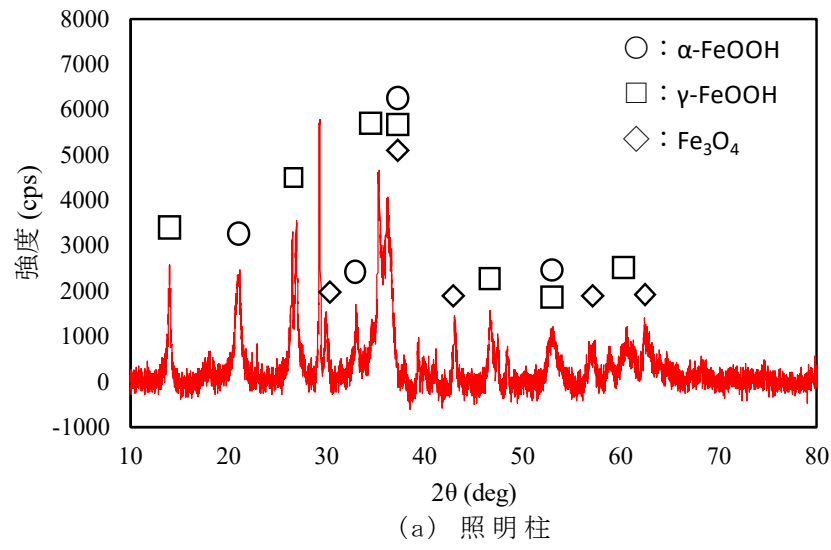


図 5-9 さびの XRD 回折パターン

(4) さび層の電気化学試験

照明柱の各部位における自然電位の測定結果を表 5-6 に示す。上部，中央部および下部のいずれにおいても鉄基地に対して電位は貴になっている。これはさび層の保護性が向上したことで，アノード溶解反応が抑制され，自然電位が初期状態から貴に移行したと考えられる。

対象とした照明柱と九州大学およびみやき町のさび厚 t_r とイオン透過抵抗値 R の関係を図 5-10 に示す。中央部の R は，他の部位に比して著しく高くなっている。これは，中央部は表面処理層が残留しており，表面処理層が腐食に対して保護性を有しているためと考えられる。上部と下部のさび層については，いずれも未成長さびに分類され，九州大学とみやき町の R と同程度になっている。

表 5-6 自然電位の測定結果

試験片	鋳鉄基地	上部	中央部	下部
電位 (mV vs. Ag/AgCl)	-698.4	-378.2	-575.5	-328.1

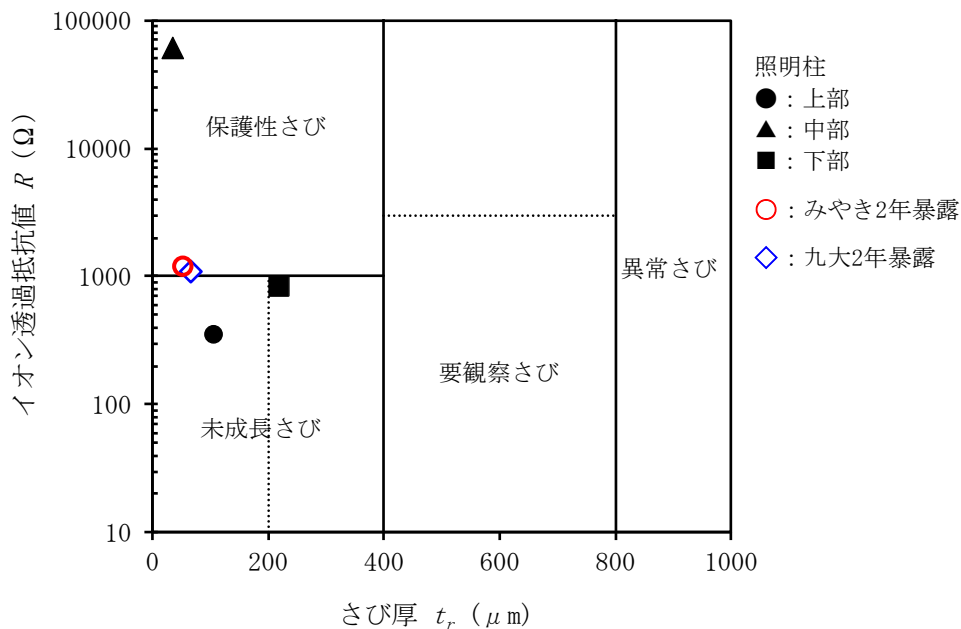


図 5-10 さび厚とイオン透過抵抗の関係

5.4.4 腐食表面性状

マイクロスコップで観察した各部位における断面写真を図 5-11 に示す。さびが生じていない中央部の基地と表面処理層の界面は起伏が小さい。一方、上部と下部のさび層と基地の界面については、中部と比して起伏が確認されるが、腐食が板厚方向に著しく進行した領域は無かった。

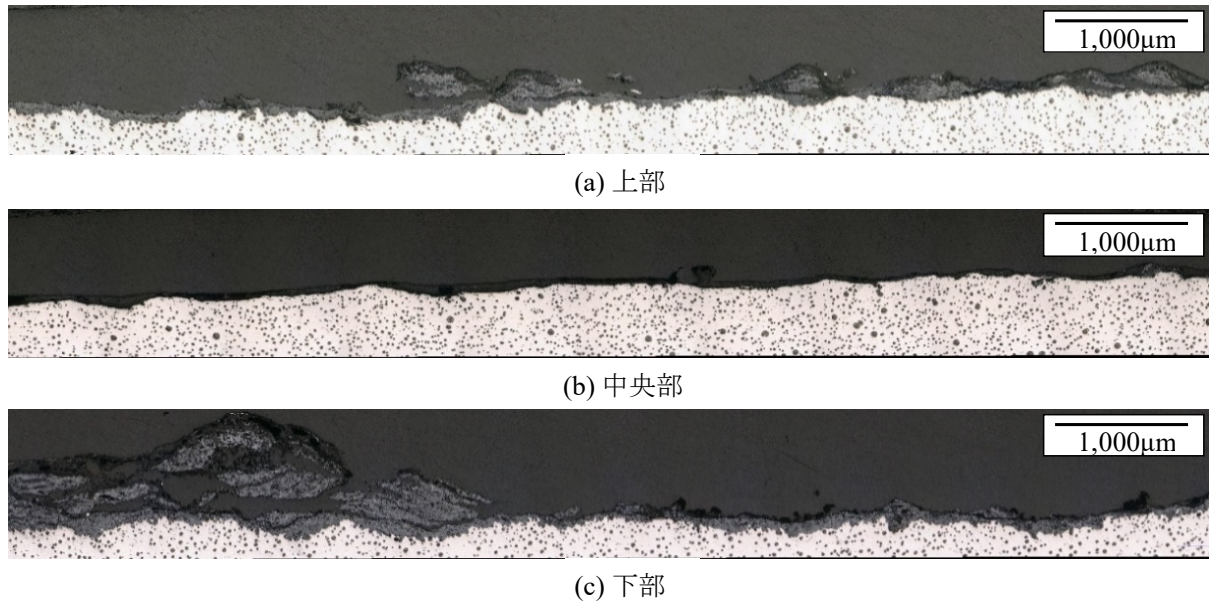


図 5-11 各部位の断面状態

5.5 球状黒鉛鑄鉄の腐食の発生と進行過程

ここでは、前述した調査結果に基づき、表面処理層を有する球状黒鉛鑄鉄の腐食損傷の発生・進行過程について推察するとともに、2 年程度の大気暴露試験結果とのさび層断面の比較により長期における腐食進行について考察する。

まず、表面処理層を有する球状黒鉛鑄鉄の腐食損傷の発生・進行過程について、球状黒鉛鑄鉄は腐食初期には黒鉛とその周囲の鉄基地の間で局部電池を形成して、腐食が黒鉛を取り囲むように発生する。その後の腐食は、図 5-12 に示すように、(a)全面的に均一に進行する場合と、(b)表面近傍の黒鉛周囲の腐食を起点に黒鉛の分布に沿って腐食が進行し、板厚方向に局部的に進行する場合の 2 種類が考えられる。図 5-11 で示した断面観察の結果から、板厚方向の著しい腐食による侵食が観察されないことから、(a)のように、腐食が均一に進行すると考えられる。黒鉛周囲のさび層には、図 5-7 で示したように、Si が濃縮していることから、Si がさび層の保護性を向上させることで、黒鉛周囲のさび層と鉄基地境界の腐食の進行が抑制されると考えられる。その結果、黒鉛を含まないさび層との境界の鉄基地の腐食が進行することで、腐食が板厚方向に均一に進行すると考えられる。

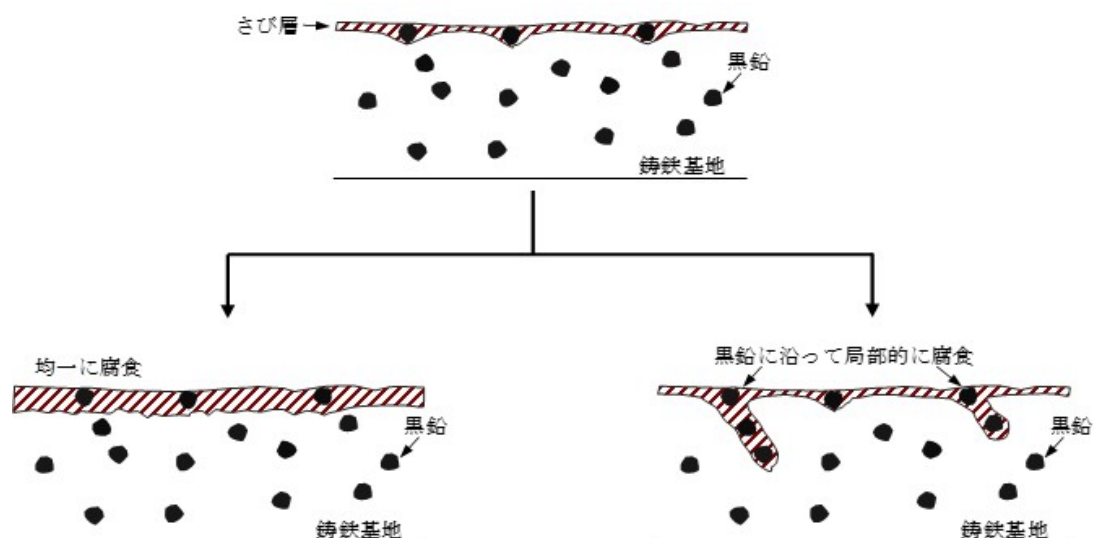


図 5-12 推定される腐食の進行過程

表面処理層を有する鋳鉄の腐食の進行過程の推定図を表 5-7 に示す．本研究で調査対象とした照明柱以外の周辺の照明柱では，表面処理層による保護効果により，腐食がほとんど生じていなかった．最も腐食が進行していた調査対象の照明柱における各部位の腐食性状の分析結果から，長期的には以下の 1)～5) の過程で腐食が進行すると推定される．

- 1) 内層と外層から構成される 2 層の表面処理層により，腐食の進行が抑制される．
- 2) 表面処理層の微視的欠陥から腐食要因物質が侵入し，鉄基地に達することで，表面処理層下の鉄基地から腐食が生じる．表面処理層内における腐食については，腐食要因物質が雨洗されることなく，表面処理層内に蓄積されるため，腐食が著しく進行する．その結果，ポーラスな比較的厚いさび層が形成される．
- 3) 2) の腐食が継続的に進行することで，ポーラスなさび層の体積が膨張し，このさび層が表面処理層を押し上げ，表面処理層が剥離する．
- 4) 鉄基地側のポーラスなさび層を除き，大部分のさび層が剥離することで，薄いさび層が鉄基地表層に残留する．
- 5) 4) の薄いさび層の表面は，雨洗により腐食要因物質が残留しにくいため，保護性の高い緻密なさび層が形成されることで，腐食の進行が抑制される．

表 5-7 表面処理層を有する鋳鉄の腐食の進行過程の推定図

腐食過程	断面写真	概要図
<p>1) 腐食前</p> <p>鋳鉄基地は、内層と外層からなる2層の表面処理層によって腐食因子と遮断され、腐食が進行しない。</p>		
<p>2) 腐食初期</p> <ul style="list-style-type: none"> 表面処理層の欠陥部等から腐食因子が浸入し、基地との界面にさびが生成される。 さびによって、表面処理層が押し上げられる。 表面処理層内のさびは腐食因子が内部に閉じ込められるため、緻密なさびは生成されない。 		
<p>3) 表面処理層の剥離</p> <p>生成したさびは粗く、さらに腐食が進行し、さび厚が増すことで、表面処理層が脱落する。</p>		
<p>4) さび層の剥離</p> <p>厚さが増した粗いさび層が脱落することで、さび層の厚が減少する。</p>		
<p>5) 緻密なさび層の生成</p> <p>表面処理層が消失した領域でさびが再成長する。この場合、表面処理層が無い場合、雨洗により腐食因子が除去される。その結果、内面に緻密なさび層が生成されやすくなり、さび層の生成による保護性により腐食進行が抑制される。</p>		

次に球状黒鉛鑄鉄の長期における腐食進行について考察する．照明柱のさび層断面とみやき町および九州大学で暴露された球状黒鉛鑄鉄のさび層断面を図 5-13～図 5-15 にそれぞれ示す．みやき町は照明柱の設置環境と同程度の腐食環境であり，九州大学は照明柱の設置環境と比して飛来塩の影響があるがそれ以外は同程度の腐食環境である．

図 5-14 および図 5-15 より，みやき町と九州大学で暴露した球状黒鉛鑄鉄のさび層と基地との界面の形状は同様であり，いずれも経年変化として板厚方向への腐食の進行は観察されない．これらの球状黒鉛鑄鉄のさび層断面を部分的に見ると，表層に位置する黒鉛を取り囲むように腐食が発生しているため孔食のような腐食が生じているようであるが，1年目，2年目および4年目（九州大学のみ）のさび層断面の起伏に顕著な差はない．

九州大学の大気暴露環境は，0.3mdd 程度の飛来塩がある環境であるが，雨洗作用によって飛来塩が洗い流されるため，EPMA の分析結果ではさび層内に C1 は確認されない（図 4-7）．さらに，前述のとおり九州大学とみやき町のさびの結晶構造は同様の傾向であり，イオン透過抵抗値も同程度であることから，飛来塩がある九州大学と飛来塩が殆どないみやき町は同様の腐食が生じており，同様のさび層断面になったと推察される．また，飛来塩が殆どない環境に 24 年設置された照明柱のさび層断面はみやき町や九州大学のさび層断面と同様であり，板厚方向への局所的な腐食の発生は確認されない．

以上より，雨洗ありの大気環境における球状黒鉛鑄鉄は，表層に位置する黒鉛を取り囲むように腐食が発生するが，その後黒鉛の分布に沿って板厚方向に局部的に腐食が進行することは無く，長期的には均一な腐食が進行すると推察される．



図 5-13 照明柱下部のさび層断面

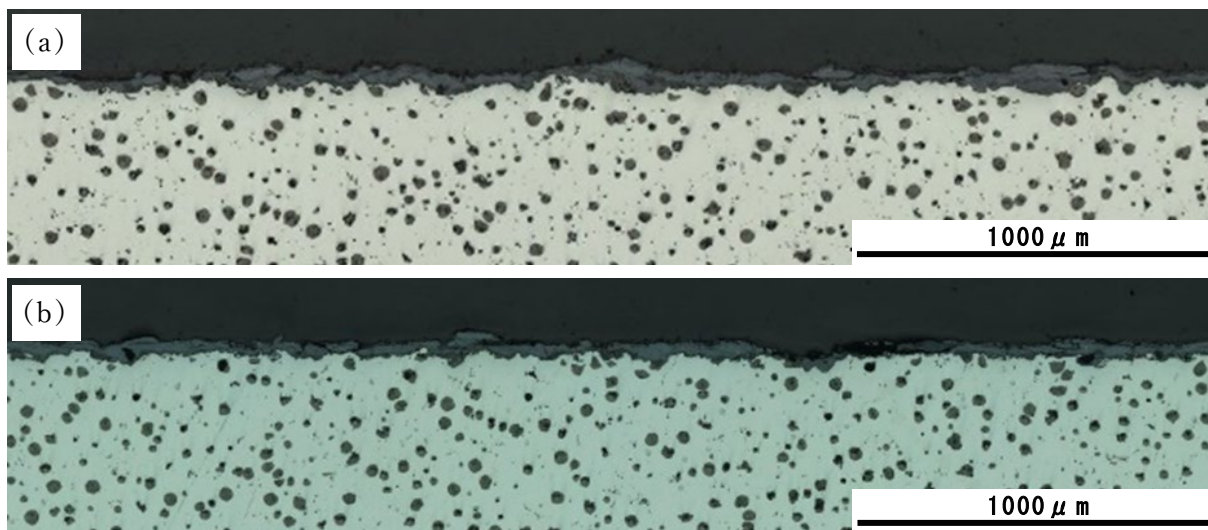


図 5-14 みやき町のさび層断面 ((a) 1年暴露後, (b) 2年暴露後)

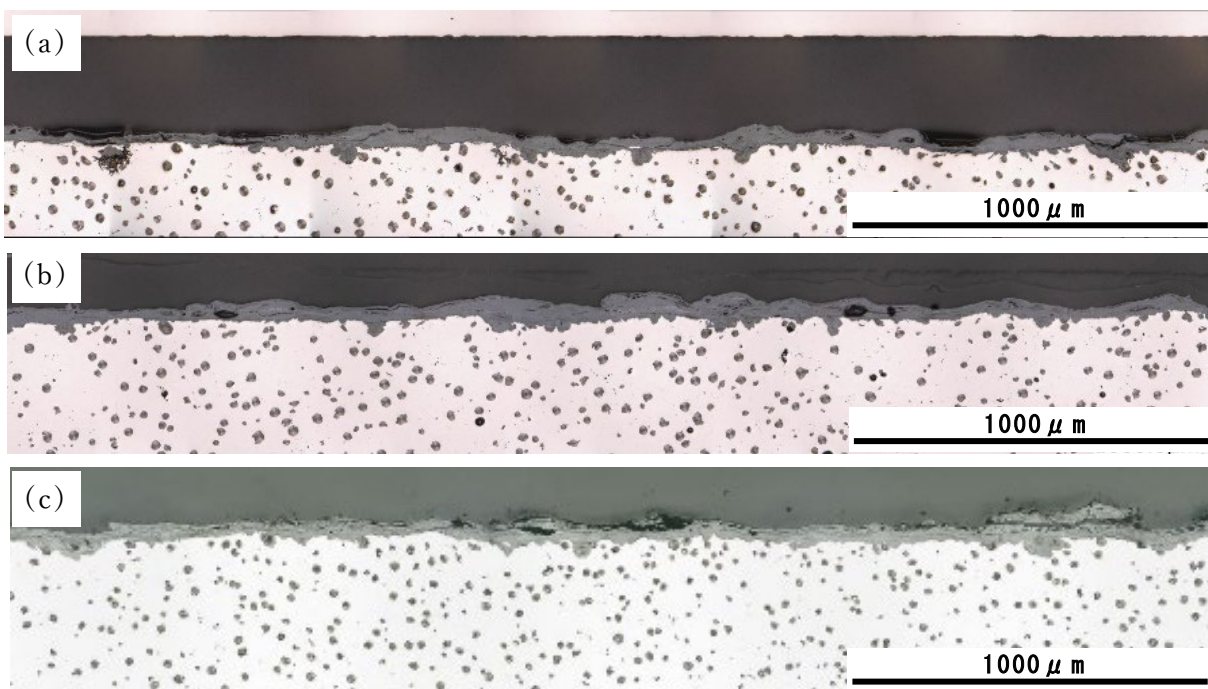


図 5-15 九州大学のさび層断面
((a) 1年暴露後, (b) 2年暴露後, (c) 4年暴露後)

5.6 まとめ

本章では長期間大気環境に曝された球状黒鉛鑄鉄の腐食進行過程を推察するため、24年間大気環境に曝された球状黒鉛鑄鉄製の照明柱を対象として、外観観察、金属組織と化学成分の分析、さび層の保護性などについて評価した。本検討で得られた主な知見を以下に示す。

- (1) 雨洗ありの大気環境における球状黒鉛鑄鉄は、表層に位置する黒鉛を取り囲むように腐食が発生するが、その後黒鉛の分布に沿って板厚方向に局部的に腐食が進行することは無く、長期的には均一な腐食が進行する。
- (2) 4年間の大気暴露試験の結果と同様に、長期暴露された球状黒鉛鑄鉄においても黒鉛周囲のさび層に Si が濃縮することで、さび層の保護性が向上したと考えられる。
- (3) 2年程度のさび層と比して、耐食性の向上に寄与する電気化学的に不活性な α -Fe₀₀H が有意に多く、長期的に α -Fe₀₀H の存在比率が増大する可能性が示唆される。
- (4) 塩類に曝されない大気環境で 20 年程度曝された表面処理層を有する球状黒鉛鑄鉄の腐食の進行過程を推察した。

参考文献

- 1) 土木学会：大気環境における鋼構造物の防食性能回復の課題と対策， 鋼構造シリーズ 30，丸善， 2019.
- 2) 藤岡靖，藁科彰，高木真一郎，仲健一，貝沼重信，道野正嗣，山本悠哉：高腐食性環境における無塗装耐候性鋼上路トラス橋における腐食損傷の要因推定と腐食性評価（その1）－腐食損傷の調査－，防錆管理，Vol.60，No.5，pp.165-172，2016.
- 3) 貝沼重信，道野正嗣，山本悠哉，藤岡靖，藁科彰，高木真一郎，仲健一：高腐食性環境における無塗装耐候性鋼上路トラス橋における腐食損傷の要因推定と腐食性評価（その2）－腐食環境評価と腐食要因分析－，防錆管理，Vol.60，No.8，pp.298-305，2016.
- 4) 貝沼重信，八木孝介，平尾みなみ，橋本幹雄，宇都章彦：海岸環境で約25年間供用された溶融アルミニウムめっき栈橋の腐食性と耐食・防食性，防錆管理，Vol.723，No.9，pp.329-340，2017.
- 5) 篠原正：大気腐食の評価とモニタリング技術，材料と環境，Vol.64，No.2，pp.26-33，2015.
- 6) 貝沼重信，山本悠哉，伊藤義浩，押川渡：Fe/Ag対ACM型腐食センサを用いた降雨を受ける無塗装普通鋼板の平均腐食深さの予測方法，材料と環境，Vol.59，No.10，pp.497-503，2011.
- 7) 貝沼重信：鋼橋の腐食性・腐食環境評価のための小片裸鋼板とACM型腐食センサの適用とその事例，防錆管理，Vol.58，No.11，pp.446-453，2016.
- 8) 土手一朗，桑原裕樹，甲斐信博，貝沼重信：大気環境における球状黒鉛鑄鉄の初期腐食挙動，材料と環境，Vol.69，No.5，pp.140-147，2020.
- 9) 土手一朗，貝沼重信，桑原裕樹，甲斐信博：大気腐食環境における球状黒鉛鑄鉄のさびの評価，日本鋼構造協会 鋼構造年次論文報告集，Vol.28，pp.208-213，2020.
- 10) 例えば，紀平寛，塩谷和彦，幸英昭，中山武典，竹村誠洋，渡辺祐一：紀平耐候性鋼さび安定化評価技術の体系化，土木学会論文集，Vol.745，I-65，pp.77-87，2003.
- 11) 三沢俊平，橋本功二，下平三郎：鉄さびの生成機構と耐候性さび層，防食技術，Vol.23，No.1，p.17-27，1974.
- 12) 中村幸吉著，鑄鉄の科学，日本鑄物工業会，p.48，2005.
- 13) 山下正人，幸英昭，長野博夫，三沢俊平：長期大気腐食による耐候性鋼さ

- び層の安定化過程, 材料と環境, Vol.43, No.1, pp.26-32, 1994.
- 14) Yuuki Kuwahara, Yoshikazu Miyata, Shukuji Asakura, Tadashi Shinohara, Takao Yakou, Keiichi Shiimoto, Keiji Inoue, Junichi Hatano: Higher corrosion resistance of old cast iron pipes installed for early stage of water supply network in Yokohama City, Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, Vol.63, issue 5, pp.391-397, 2014.
- 15) 上村隆之, 山下正人, 内田仁, 幸英昭: 耐候性鋼上に生成した結晶性さびの組成と腐食速度との相関, 日本金属学会誌, Vol.65, No.10, p.922-928, 2001.

第6章 結論

本研究は、大気環境における球状黒鉛鑄鉄の構造材料等への適用実現に向けて、鋼材に対する腐食特性について明らかにすることを目的にした。

まず、球状黒鉛鑄鉄は鋼材に比して初期腐食が早いという特徴が先行研究から示唆されていることから、大気腐食環境における球状黒鉛鑄鉄、炭素鋼および耐候性鋼の初期腐食挙動の差異に着目し、超短期（数日）での大気暴露試験を行うとともに、恒温恒湿槽を用いた乾湿繰り返し試験を実施し球状黒鉛鑄鉄の黒鉛やCuが初期腐食挙動に及ぼす影響について評価した。

つぎに実際に球状黒鉛鑄鉄が構造物として供用されることを想定し、気象条件が異なる複数の大気環境において、炭素鋼および耐候性鋼を比較対象として腐食速度および孔食性等について調査した。これらの腐食進行性の差異に関して、さびの緻密性や電気化学特性、結晶構造の詳細分析を実施した。

また、都市部で24年間使用された球状黒鉛鑄鉄製の照明柱から採取した試験体を対象として、外観観察、金属組織と化学成分の分析、さび層の保護性と鉄基地の腐食表面性状の評価を行うことで、長期間における球状黒鉛鑄鉄の腐食進行過程について検討した。以下に各章で検討した概要および結論の要約を示す。

第1章では、大気環境における球状黒鉛鑄鉄の腐食特性に関する研究の背景と目的を述べた。また、球状黒鉛鑄鉄の特徴を整理した。関連する既往研究として球状黒鉛鑄鉄の腐食に係わる調査・研究結果、耐候性鋼の腐食に係わる調査・研究結果について述べた。

第2章では、大気腐食環境における球状黒鉛鑄鉄、炭素鋼および耐候性鋼の初期腐食挙動の差異に着目し、超短期（数日）での大気暴露試験を行うとともに、恒温恒湿槽を用いた乾湿繰り返し試験を実施し球状黒鉛鑄鉄の黒鉛やCuが初期腐食挙動に及ぼす影響について評価した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 球状黒鉛鑄鉄の初期腐食は、大気環境の温湿度や飛来海塩量などによらず、炭素鋼や耐候性鋼に比して早期に進行する。また、この傾向は、恒温恒湿槽による乾湿繰り返し試験においても同様である。
- (2) 球状黒鉛鑄鉄の初期腐食における腐食の起点数や面積は、炭素鋼や耐候性鋼に比して大きい。
- (3) 球状黒鉛鑄鉄の腐食起点部では耐候性鋼と同様にCuが析出する。また、球状黒鉛鑄鉄のCuの析出数は、耐候性鋼に比して多い。この析出したCuと黒鉛がカソードとして作用する局部電池を形成することで、早期に腐食が進行する。

(4)本検討で得られた知見に基づき，球状黒鉛鑄鉄の初期腐食機構の概略図を示した．

第3章では，大気腐食環境における球状黒鉛鑄鉄の腐食特性について，炭素鋼および耐候性鋼を比較対象に経年での平均腐食深さや孔食性等の腐食進行性について示した．暴露場所の違いによる温湿度，降雨量，飛来海塩量，雨洗の有無等を環境パラメータとして大気暴露試験を実施しており，これらの特性について整理した．得られた知見を以下に示す．

- (1)大気環境における球状黒鉛鑄鉄の腐食特性について，雨洗ありの環境では経時的に腐食速度が低下し，さび層の保護効果が示唆される．雨洗無しの環境では経時的な腐食速度の変化はなく，直線的に腐食量は増加しており，さび層の保護効果はない．
- (2)雨洗ありの環境では，4年間の大気暴露における球状黒鉛鑄鉄の腐食速度は炭素鋼よりも有意に小さく，耐候性鋼と同等以下である．耐候性鋼に対しては表面状態が同様の加工ありのフェライト基地の試験体において同程度である．加工ありのパールライト基地と加工なしの鑄肌（フェライト／パールライト混合）の球状黒鉛鑄鉄の腐食速度は耐候性鋼よりも小さい．
- (3)雨洗無しの環境では，4年間の大気暴露における球状黒鉛鑄鉄の腐食速度は炭素鋼および耐候性鋼との有意差はなく同程度である．
- (4)球状黒鉛鑄鉄の平均腐食深さに対する最大腐食深さの関係（孔食性）については，雨洗の有無にかかわらず，耐候性鋼よりも小さく，炭素鋼と同等である．表面状態が鑄肌の球状黒鉛鑄鉄では耐候性鋼と同程度の結果が見られたが，さび層断面の経時変化から特筆すべき孔食の進行は生じていない．

第4章では，大気暴露した試験体のさびの評価を行った．マイクロスコープや偏光顕微鏡による断面観察，さび断面の元素分布の分析，さびの結晶構造の分析，電気化学的特性等について評価した．得られた知見を以下に示す．

- (1)球状黒鉛鑄鉄のさびは，内層が緻密な消光層，外層が偏光層からなる二層構造であり，耐候性鋼と同様の構造である．
- (2)球状黒鉛鑄鉄のさびの基地付近にはSiの濃化や，耐候性鋼と同様のCuの分布を確認しており，これらの元素がさび層を緻密化し，さびの保護性向上に寄与している可能性がある．
- (3)球状黒鉛鑄鉄のさびの結晶構造は炭素鋼や耐候性鋼と同様に主として α -Fe₃O₄と γ -Fe₃O₄およびX線的に非晶質なさびから構成される．球状黒鉛鑄鉄の基地付近の消光層において，耐候性鋼と同様に電気化学的に不活性な α -Fe₃O₄が検出された．

(4) 球状黒鉛鑄鉄のさび層の電位およびイオン透過抵抗は耐候性鋼や炭素鋼と比して有意に高く、電気化学的にさびの保護性が高い。九大における大気暴露試験結果においては、電位やイオン透過抵抗の経時変化は腐食速度（平均腐食深さ）と一致する。

(5) 2年程度の大気暴露期間において、球状黒鉛鑄鉄はSiの添加有無により腐食速度およびさびの保護性に有意な差が生じており、球状黒鉛鑄鉄のさび層の保護性向上には主としてSiが寄与している可能性がある。

第5章では、24年間使用された球状黒鉛鑄鉄製の照明柱から採取した試験体を対象として、外観観察、金属組織と化学成分の分析、さび層の保護性と鉄基地の腐食表面性状の評価を行うことで、長期間における球状黒鉛鑄鉄の腐食進行過程について検討した結果を示した。得られた知見を以下に示す。

(1) 雨洗ありの大気環境における球状黒鉛鑄鉄は、表層に位置する黒鉛を取り囲むように腐食が発生するが、その後黒鉛の分布に沿って板厚方向に局部的に腐食が進行することは無く、長期的には均一な腐食が進行する。

(2) 4年間の大気暴露試験の結果と同様に、長期暴露された球状黒鉛鑄鉄においても黒鉛周囲のさび層にSiが濃縮することで、さび層の保護性が向上したと考えられる。

(3) 2年程度のさび層と比して、耐食性の向上に寄与する電気化学的に不活性な α -Fe₀₀Hが有意に多く、長期的に α -Fe₀₀Hの存在比率が増大する可能性が示唆される。

(4) 塩類に曝されない大気環境で20年程度曝された表面処理層を有する球状黒鉛鑄鉄の腐食の進行過程を推察した。

以上より、今後、大気環境における橋梁等の構造部材に鋼材の代替材料として球状黒鉛鑄鉄を適用するにあたり、腐食視点での特筆すべき問題がないことが確認できた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり，九州大学大学院 工学研究院 社会基盤部門の貝沼重信 准教授には多忙のなか昼夜を問わず懇切丁寧な御指導を賜りました．貝沼先生には学術研究の考え方や進め方，研究者として取り組む姿勢等についてもご教示いただき，多くのことを学びました．ここに深く感謝の意を表し，心より御礼申し上げます．

また，本論文の作成にあたり，九州大学大学院 工学研究院 材料工学部門の中野博昭 教授および九州大学大学院 工学研究院 社会基盤部門の濱田秀則 教授には副査としての的確な質疑，御指導を賜りました．心より御礼申し上げます．

九州大学 中央分析センターの渡辺美登里 助教には，X 線回折装置や顕微レーザーラマン分光分析装置の使用方法について，丁寧なご指導をいただきました．心より御礼申し上げます．

九州大学大学院 工学研究院 社会基盤部門の楊沐野 特任助教には，国際会議での論文発表に際し，丁寧な御指導をいただきました．心より御礼申し上げます．

九州大学 建設設計工学研究室の皆様には，本研究を進めるうえで様々なサポートをしていただき感謝しております．特に，岡田紗季さん，高木魁士さん，鈕文宣さんには試験およびデータの取得に際し，多大な協力をいただきました．心より御礼申し上げます．

東京都千代田区の諸氏には，長期間大気環境に暴露された照明柱の選定・回収に際して多大なご協力をいただきました．心より御礼申し上げます．

東芝ナノアナリシス株式会社（元日之出水道機器株式会社）の宮本鮎美氏は本研究の立ち上げメンバーであり，研究当初から積極的に関係文献等を調査し，特に初期腐食挙動研究の土台を構築いただきました．心より御礼申し上げます．

勤務先であるヒノデホールディングス株式会社の R&D 総合センター 甲斐信博 所長には，本研究に携わる機会をいただきました．研究に携わった当初の頃は，学位論文の取りまとめを軽請け合いしたことについて後悔していました．しかしながら，新たなデータや知見が得られ，それらを査読論文として執筆し投稿を重ねるごとに，貴重な機会をいただいたことに対する感謝の気持ちへと変わっていききました．心より御礼申し上げます．

同社 R&D 総合センター 材料開発グループの桑原裕樹マネージャーには実験データの分析および考察にあたり，鑄鉄腐食研究の先輩として適切な助言をいただ

き，多くの気づきを得ることができました．心より御礼申し上げます．

同グループの山下和也氏には研究データの取得や分析にあたり，多大な協力をいただきました．短納期にもかかわらず，嫌な顔一つせず丁寧にデータを取得してくれたことで本研究を円滑に推進することができました．心より御礼申し上げます．

この他にも多くの方々に御指導，御協力をいただきましたお陰で，本論文をまとめることができました．皆様に心より御礼申し上げます．

最後に，本研究をまとめるにあたって，陰ながら支え，励まし，協力してくれた家族に心から感謝します．家族の支えがあったおかげで，本論文を完成させることができました．ありがとうございました．