海浜耐候性鋼の成分設計コンセプト創出

紀平 寛*, 伊藤 勲*, 溝口 茂**, 村田朋美***, 宇佐見 明*, 田辺康児†

* 新日本製鐵株式会社 鉄鋼研究所

** 新日本製鐵株式会社 八幡技術研究部

*** 新日本製鐵株式会社 技術開発本部

† 日鉄テクノリサーチ株式会社 材料評価部

Creation of Alloy Design Concept for Anti Air-Born Salinity Weathering Steel

Hiroshi Kihira*, Satoshi Ito*, Shigeru Mizoguchi**, Tomomi Murata***,
Akira Usami* and Koji Tanabe†

* Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corporation

** Yawata Technical Research Laboratories Nippon Steel Corporation,

*** Technical Development Bureau, Nippon Steel Corporation

† Materials Evaluation Division, Nippon Steel Technoresearch Corporation

Alloy designing methods, such as Ca or enhanced Ni addition together with elimination of Cr, for anti air-born salinity weathering steel were established, utilizing various findings in terms of colloidal function of rusts. Addition of Ca to steel is a measure aiming at increasing pH at corroding interfaces, resulting in stabilization of iron oxy-hydroxides, alteration of ion exchanging properties of the colloidal corrosion products, and maintaining passive state of locally bare steel surfaces at defects of rust layers. Enhanced nickel prescription decreases active dissolution rates of the steel, to reduce acidification of the corrosion interface caused by hydrolysis of metallic ions. So formed rust may contain Ni(II) ions to stabilize Fe(II,III) oxides, which may be beneficial to alter its ion-exchanging properties to even facilitate alkalization at steel/rust interfaces. Elimination of chromium is essential to improve corrosion resistance of low alloy steels applied to the coastal atmospheres because of its acidifying properties. Practicality of the established concept was confirmed through 9 year exposure tests of so-prescribed steels to the severe coastal environment, resulting in the first commercialization of anti air-born salinity weathering steel. This paper mainly describes authors' seed investigating activities carried out from 1984 to 1989 together with the recently obtained penetration curves.

Key word : air born salt, alloy design, rust, colloid, low-alloy steel, corrosion, exposure test, weathering steel

1. は じ め に

海浜耐候性鋼 (0.4 Cu-3 Ni 系鋼) なる新しい鋼材を世界に先駆け製品化した。飛来塩分付着速度 1.3 mg/dm²/d (mdd) の千葉県君津市にある製鐵所西岸壁における 9 年間に及ぶ耐食性能確認データは Fig. 1 の通りであり、従来の耐候性鋼 (JIS-SMA 490) に比べ格段のさび安定化機能を有する耐塩害性に優れた耐食低合金鋼である。従来型の耐候性鋼は 1933 年に US Steel 社により製品化され^{1),2)}、さびでさびを制するというユニークな特性ゆえにわが国鉄鋼メーカー各社より供給され、現在では橋梁をはじめとする多くの実構造物に適用されている。この機能を生かして初期および維持管理コスト低減に成功している事例が多い一方、飛来塩分の多い地域に不用意に使用して異常腐食問題を生ずることもあり、現在国内では従来型耐候性鋼 (JIS-SMA) の適

用可能範囲として飛来塩分付着速度が 0.05 mdd までの地域³⁾と限定されている。海岸地域に適用できる新耐候性鋼材へのニーズに応えるべく、高飛来塩分環境下でも使用可能な鋼材開発が多くの研究者により挑戦されてきたが、いずれも従来の耐候性鋼を大幅に上回る耐飛来塩分性能を実現出来なかった。その一方、従来型耐候性鋼のさびによる耐食性能発現機構に関する基礎研究成果は着実に蓄積がなされ、著者らが新鋼材成分設計へのシーズ探索を開始した約 15 年前には、思考検討による成

Fig. 1 Penetration curves of conventional weathering steel and 0.4 mass% Cu-3 mass% Ni steel exposed to severe marine atmosphere.

* 〒293-8511 富津市新富 20-1 (20-1, Shintomi, Futtsu, 293-8511 Japan)

** 〒804-8501 北九州市戸畑区飛幡町1-1 (1-1, Tobihata-cho, Tobata-ku, Kitakyushu, 804-8501 Japan)

*** 〒293-8511 富津市新富 20-1 (20-1, Shintomi, Futtsu, 293-8511 Japan)

† 〒293-8511 富津市新富 20-1 (20-1, Shintomi, Futtsu, 293-8511 Japan)

Fig. 2 Computer aided X-ray microanalysis (CMA) of rust on weathering steel obtained at coastal site about 1 km away from seashore.

分設計方針立案までは可能となっていた。無論、当時の一般認識では低合金鋼で海浜耐候性を飛躍的に高めるのは不可能と言われており、この鋼材成分設計法確立までは実証試験による確証を得なくてはならなかったため相応の紆余曲折もあった。本論文では Fig. 1 に示した曝露試験開始までの 5 年間に取り組んだシーズ確立段階における研究成果を中心に当時の著者らの取り組みをまとめる。

2. さび機能に関する考察と成分設計コンセプト導出

2.1 さび機能に着眼した目標設定

腐食反応は一般に電気化学的プロセスであるとされているが、もう少し広義にとらえると物理化学的現象の一つであると言える。耐候性鋼の耐食性に関する基礎認識は、冶金学、電気化学、気象学、分析学、さびの電気的あるいは磁気的特性に関する物性論、化学結合論などの上に構築されてきたが、さび皮膜をメゾスコピックな超微粒子の凝集体としてとらえ、その機能発現についてコロイド化学的にとらえることの重要性も当時から専門家たちによって指摘されていた。分析学的にさびの同定ができたからといって、それが物理化学的にどのような意味を持つのか解釈出来なければ本質的な課題解決にはつながらない。目標設定やアプローチ方針策定にはコロイド化学的視点からの思考がきわめて有益であった。

海岸から約 1 km の位置で形成された耐候性鋼のさび断面を、CMA (Computer Aided X-ray Micro Analysis)⁴⁾ 分析にかけた結果を Fig. 2 に示す。このさびは 12 年曝露されたものである。曝露地点が風通しのよい低湿度な環境であったためさびの成長は低速であったが、飛来塩分の影響は確実に受けていた。図では Fe の分布を緑、Cl を赤、Na を青で示しており、光の三原色混合法則にしたがって同一点に 2 種以上の元素が存在する場合は Fe+Cl : 黄色、Fe+Na : 空色、Na+Cl : 赤紫色、Na+Cl+Fe : 白と表示される。このデータより、飛来塩分影響下にあるさび層中で Na^+ と Cl^- が分離して存在し、傾向として Na^+ がさび層の中間部に、 Cl^- がさびと鋼の界面近傍に濃縮していることが明らかとなった。類似の現象としてステンレス鋼の孔食内部に塩化物イオンが濃縮し pH 低下が起こる現象が知られており⁵⁾、また鈴木、増子、および久松によって行われた

人工さびの膜電位測定では、一般の鉄さびの場合アニオン選択透過性が強いという知見も得られている⁶⁾。つまり Fig. 2 に示した実さびにおけるナトリウムイオンと塩化物イオンの分布は従来知見から予想しうる結果であったと言える。これらのイオンが塩として存在するのであれば対イオンを構成する元素が同じ位置に検出されるはずであるが、別途 EPMA 分析を行ったところ対イオンの存在を示唆する元素は検出されなかった。このことは、塩化物イオンの存在する部位の水素イオン濃度が高くなっていてことを示唆し、ナトリウムイオンの存在部位は水酸化物イオン濃度の高まりを示唆する。すなわち、アノードサイトでは生成する鉄イオンの加水分解により低 pH 化し、カソードサイトではオキシ水酸化鉄の還元反応、あるいは酸素の還元反応により高 pH 化した結果、さびコロイド凝集体の表面水酸基にそれぞれプラスおよびマイナスの固定電荷が生じ、イオン交換機能を発現して、塩化物イオンとナトリウムイオンの分離現象が生じたと解釈できる。このようにさび/鋼界面が低 pH 高 Cl^- 環境となっていることは腐食を加速しかねない状態であり、もし湿潤時間が長ければさびはもっと成長していただろう。

上述のような現象は多くの海浜で生成したさびに確認されているが、耐飛来塩分性の高い鋼材を開発するためには、塩化物イオンが外側に、ナトリウムイオンが内側に分離するようなイオン交換機能をさび皮膜に持たせるべく鋼材成分の設計を行う必要があり、これが当時著者らのさび研究目標 (Fig. 3) であった。言うまでもなく外層結晶質さび、内層 X 線の非晶質さびの 2 層構造モデルを提案した岡田⁷⁾らが示唆していた、X 線で検出できないほど微細なオキシ水酸化鉄コロイド凝集体による緻密で密着力の大きいさび皮膜とし、大きなイオン透過抵抗値^{8,9)} 実現による環境遮断機能の向上も前提となった基本指針であった。

2.2 海浜耐候性鋼実現への具体的方策

さびのイオン交換機能に関する精力的研究は北海道大学のグループによりなされていた。坂下と佐藤¹⁰⁾はモデルさび皮膜の膜電位測定により 3 価の水酸化鉄および 2 価と 3 価の鉄イオンが混在する酸化鉄の膜を作成しそのイオン選択性の pH 依存性を調査した。さらに同様なアプローチによりリン酸根を担持した水酸化鉄(III)膜の

Fig. 3 Guiding principle for designing anti-air-born salinity weathering steel based on controlled colloid chemical function of rust layers.

Fig. 4 Results of artificial rust membrane potential measurements for $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{II}, \text{III})$ oxides, and phosphate adsorbed iron hydroxide (III). After Sakashita and Sato¹⁰⁾, and Kihira¹¹⁾.

イオン選択性を著者が調査し両者を同じ図面上にプロットしたデータ¹¹⁾を Fig. 4 に示す。図から膜の固定電荷が正味ゼロとなる pH (等選択性点, point of isoselectivity, pH_{pis}) は、 $\text{Fe}(\text{OH})_3 > \text{Fe}(\text{II}, \text{III}) \text{Oxide} > \text{PO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ の順に低くなることがわかる。このことはさびコロイド凝集体の表面水酸基状態の制御により、塩化物イオンとナトリウムイオンとの分布状態を変化させうることを示唆している。すなわち、等選択性点のより低い層 (例えば $\text{Fe}(\text{II}, \text{III}) \text{Oxide}$) を内側に、高い層 (例えば $\text{Fe}(\text{OH})_3$ や FeOOH) を外側に配置させ、さび層内をより高い pH にすることを実現すれば、固定電荷が負となるさび/鋼界面付近で塩化物イオンの濃縮がおこりにくくなり、ナトリウムイオンの濃縮は起こりやすくなる。実際のさび層は 100~200 μm 以上の厚さを持ち、バルキーなさび内部で塩化ナトリウムのイオン分離が起きていることを考えると、膜としてのイオン選択透過性^{10), 12)}で機能を論ずるより局所のイオン交換現象としてとらえた方がさび/鋼界面近傍の環境条件についてより広義に考えやすい。つまり、イオン選択透過性は膜中の細孔内に生ずる電気二重層のうち Gouy-Chapman 層の構造に依存するため高イオン強度環境においてほとんど消滅してしまうが、イオン交換機能は

Stern 層内の現象なのでイオン強度にかかわらず発現する。したがって後者によった方が海浜地区におけるさびの防食機能を考える上でイメージを広げることができる。そこで本論文ではイオン交換機能として表現するが、いずれも現象発現の根源は表面水酸基の状態にあるため、固定電荷が正味ゼロとなる条件などの基礎データはある範囲で互換性が成立する。

さび内部の高 pH 化はほかにもメリットがある。いかに緻密で密着性の高い均一に形成されたさび皮膜と言ってもそこには欠陥が内在している。松島ら¹³⁾によりネストと表現される部分で、さびのある耐候性鋼材へのフェロキシル試験では母地から溶出する 2 価の鉄イオンにより青い斑点が生ずる位置にそれが存在する。この部位では母材がミクロに露出しているため不動態化していることが望ましく、Pourbaix らの実測腐食状態図^{14), 15)}から腐食界面のアルカリ化でその実現の可能性はあると考えた。さらには、三澤¹⁶⁾の各種鉄系オキシ水酸化物の溶解度計算結果によれば、さびや不動態皮膜は弱アルカリ域で最も不溶性化するとされており、腐食界面の高 pH 化でさび皮膜の環境遮断機能向上効果や不動態安定化効果も期待できる。

さび/鋼界面近傍のアルカリ化を実現する素材成分側からの考え方は、1) 鋼材にカルシウムなどを添加し腐食時にその溶解により水酸化カルシウムを生成させて pH 上昇を促進する、2) さび内層のカチオン交換機能を高めナトリウムイオンなどを局在化させ pH を上げる、3) 母材の活性溶解速度を低減し、さびコロイド形成に伴う加水分解速度低減を金属イオンの供給速度低減により達成して腐食時の急速な酸性化を抑止する、4) 加水分解反応時に低 pH 化を促すクロムを鋼材に添加しない、などを考えた。1) に関しては伊藤¹⁷⁾により、200 mass ppm の Ca を添加した鋼材が試作され、その表面アルカリ化確認実験が行われていた。当時の社内データをトレースして Fig. 5, 6 に示す。温度 25°C、湿度 50% に保たれた室内にて図中挿絵のようなマイクロ pH 電極や、先端が平らな直径 15 mm の pH 電極を用いて、比液量が小さい 0.5 M-NaCl 水滴内や液薄膜内の pH 経時変化が測定された。これらの図より、Ca 添加鋼 (0.1 C-0.03Si-0.7Mn-0.02Ca 鋼) が通常の炭素鋼や 3% Cr 鋼に比べ表面の液滴や液膜の pH 低下を防ぐことが示された。2) と 3) に関しては純鉄ベースの 3 mass% Ni を含有する合金を溶製し、大気開放の人工海水中で電気化学的分極曲線を測定してみた。結果を Fig. 7 に示すが、Ni 含有鋼のアノード分極が大きく活性溶解速度が低いこと、およびわずかながら酸素還元電流が普通鋼に比べ大きいことが判明した。またさびとなった時、酸化ポテンシャルの高い Ni は 2 価のイオンで内層さび中に取りこまれる可能性が高く、 $\text{Fe}(\text{II}, \text{III})$ 酸化物を安定化して等選択性点を下げ、カチオン交換機能を強化して、さび/鋼界面のアルカリ化を促す効果を期待した。4) に関しては、財前¹⁸⁾らの神奈川県相模原市における各種低合金鋼の通常曝露試験と塩水散布曝露試験 (3% NaCl 水、および NaCl+CaCl₂ 水散布を 1 日 1 回行う大気曝露試験) 結果があった。通常の大気環境で耐食性に効果がある数 mass% クロムを含む鋼材は、塩水散布条件においてむしろ機能劣化することが既に明確化して

Fig. 5 Time-pH curves for 0.02 mass% Ca containing steel, carbon steel, and 3 mass % Cr containing steel in 0.1 mL droplet of 0.5 M-sodium chloride solution. After Ito¹⁷⁾.

Fig. 6 Time-pH curves for 0.02 mass % Ca-containing steel and carbon steel in 0.5 M sodium chloride solution measured under the condition depicted in the inserted illustration. After Ito¹⁷⁾.

いた。そのメカニズムを示唆したのは鈴木、増子および久松¹⁹⁾であり、クロム含有人工さびは他の元素を含む人工さびに比べ pH が大幅に低くなり緩衝作用も小さくなると報告している。Cr(III)イオンの加水分解平衡からも合理的な結論である。また、El-Basouny と Haruyama²⁰⁾ は Cr 添加鋼の不動態皮膜が不安定な場合に鋼の溶解活性が高まることを指摘しており、高塩分環境でのクロム添加による耐食性劣化が示唆されていた。ちなみに財前¹⁸⁾らは上述の結果を指針として溶接性、破壊靱性、製造性などの検討を経て、低 C-P-Cu 系溶接性高耐候性鋼を開発し製品化(鋼材名: NAW-WEL S)まで行った。実海水への長期曝露試験も行われ、飛沫帯および干満帯において従来型耐候性鋼に比べ高い耐食性を示すことが確認された一方、海上部における有意差がさほど大きくなかったため海浜耐候性鋼としての積

Fig. 7 Electrochemical polarization curves for 3 mass% Ni steel, weathering steel (SMA), and carbon steel (SM) in synthetic sea water at 30°C.

極的な販売にまでは至らなかった。しかしながらこの鋼材開発は、リンを含有しつつも溶接性を確保し、しかも鋼材の海浜耐候性能確保にはクロム添加が禁物であることを明示した点において先進的であり、著者らの取り組みに大きな影響を与えた。

2.3 開発へのアプローチ方針

上述までの議論をもとに、従来の耐候性鋼と大幅な有意差を出せる新しい海浜耐候性鋼成分設計法確立へ向けた上述の仮説実証方針を工学的に策定した。具体的には Ca 添加鋼の実験室的溶製と耐食性評価、純鉄 2 元系合金の実験室的溶製と海岸曝露試験による耐食性評価による合金元素と海浜耐候性能の関係に関する基礎データ集積、およびそれらの知見をベースにした海浜耐候性鋼成分設計法の確立と、長期曝露試験の開始である。同時にさびのコロイド化学的機能に着眼した基盤研究を並行して行った。その一部として保護性さび形成過程モデル、さび内部での表面水酸基の挙動、鋼中 P のさび機能への効果、イオン選択透過性理論の限界などを検討し^{11),21)}、鋼材設計思想確立への参考とした。

3. 海浜耐候性鋼の実現可能性実証試験

3.1 Ca 添加鋼材の試作と実験室的性能評価

著者らがこの研究に取り組み始めたのは 1984 年 12 月頃であり、最初は伊藤¹⁷⁾の実験再現に着手した。比重問題に対応するために Table 1-1 に記載した Ca 含有合金を 5 種類集め、これらを用いて溶製した鋼材の分析結果として Table 1-2 を得た。鋼材コードで CM が付与されている成分系は、前述の財前¹⁸⁾の成分を模倣しており、25 が付与されているのは高 Ni 系の成分である。蒸気圧や溶解度の関係から溶鋼中への Ca 多量添加は難しく、作製した鋼の Ca 含有量は伊藤の実験¹⁷⁾に用いた鋼材と比べると桁違いに低い値であったが、製鋼工場で添加している Ca レベルは一般に約 40 mass ppmであることをかんがみ、むしろ現実的と考え実験に供す

Table 1-1 Chemical composition of added Ca alloys.

Block	Code	Chemical Composition of Added Ca Alloy (mass%)						
		Alloy Code	C	Si	Al	Ni	Cu	Ca
2	CM5	Ca-Si Alloy	0.43	62.10				31.20
	CM6	Ca-Si Alloy	0.43	62.10				31.20
3	25CQ	Ni-Ca Alloy				92.17		7.00
	25DP	Cu-Ca Alloy		0.05	0.05		88.92	10.10
	25DO	Ca-Si Alloy	0.43	62.10				31.20

Table 1-2 Chemical composition of obtained steels.

Block	Code	Chemical Composition (mass%)													
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Nb	V	Al	Ti	Ca
1	SS	0.13	0.01	0.5	0.017	0.01	0.03	0.021	0.01	0.008	0.002	0	0.033	0.003	0.0002
2	CM2	0.06	0.44	1.31	0.074	0.005	---	0.009	0.33	0.034	---	0.04	0.026	0.014	0.0002
	CM5	0.06	0.51	1.42	0.091	0.004	---	0.009	0.36	0.004	---	0.03	0.039	0.018	0.0030
	CM6	0.05	0.82	1.43	0.093	0.004	---	0.009	0.36	0.003	---	0.03	0.026	0.017	0.0077
3	25CR	0.05	0.06	0.05	0.074	0.0005	---	2.66	0.32	1.10	0.021	---	0.004	0.006	0.0002
	25CQ	0.06	0.06	0.05	0.064	0.0007	---	2.43	0.32	1.11	0.022	---	0.006	0.018	0.0018
	25DP	0.05	0.05	0.05	0.084	0.0025	---	2.69	0.42	1.08	0.021	---	0.003	0.002	0.0008
	25DO	0.04	0.07	0.05	0.084	0.0028	---	2.68	0.32	1.09	0.021	---	0.003	0.002	0.0011

Table 2 Inclusion densities counted by optical microscope observation.

Block	Code	Inclusion Density (1/mm ²)		
		Large(d / μ m > 10)	Medium (10>d / μ m > 5)	Small (5>d / μ m)
1	SS	4	40	484
2	CM2	0	5	252
	CM5	2	56	240
	CM6	2	19	536
3	25CR	0	17	37
	25CQ	3	21	140
	25DP	2	23	52
	25DO	5	9	42

ることとした。鋼中Caの存在状態は固溶ではなく、何らかの非金属介在物となる。伊藤の実験¹⁷⁾に用いられた鋼材中ではCaOとして存在していたことが申し伝えられた。そこでその分布状況の全体感を把握するため光学顕微鏡により鋼材表面に露出する介在物の密度を測定しTable 2を得た。この程度の量でpHを上昇させる効果があり得るか否かを確認するため、マイクロpH電極(先端径1mmのガラス電極)を用いて温度25°C、相対湿度50%に保持された室内にて25 μ Lの3mass%食塩水を鋼表面に滴下し、そのpHの変化を測定した。鋼材としてCM2, CM5, CM6を用いた結果Fig. 8を得、鋼表面がわずかにぬれた際、CaによりpHの上昇が起き得ることが確認された。そこで20mm $\times$ 30mm $\times$ 1mmに切り出した試験片を、Fig. 9に示すように袋状に縫製した綿ガーゼでつるし、3mass%食塩水の液薄膜を形成させて海浜環境を第一近似的にシミュレートし10日間の腐食試験を行った。室内環境は温度25°C相対湿度50%に保った。結果はFig. 10の通りとなり、必ずしもCa添加量に応じて腐食速度が低減するわけではなかった。そこでEPMAで解析できる直径5 μ m以上の非金属介在物に含まれる元素の定性分析を行い、Ca添加量1mass ppmあたりの耐食性改善度(I_{Ca})と介在物構成成分との関係を調査・整理しFig. 11を得た。この時試作した鋼材にCaOは存在しなかったが、不純物の少ないCaとAlの複合酸化物であれば耐食性改善に効果があることを新たに見出した。

Base: 0.06C-0.6Si-1.4Mn-0.07P-0.3Cu-0.03V-x Ca

Fig. 8 Effect of calcium addition to 0.07 mass% P-0.3 mass% Cu steel onto pH in a 25 micro litter 3 mass% NaCl aqueous droplet placed on the surface.

3.2 海浜耐候性能向上への最適なCa添加法探索

上述の実験室的検討結果の効果を確認するために、1987年1月から1年間の海浜曝露試験を行った。この試験のためにTable 3-1に示すCa含有合金を用いてTable 3-2に示す低合金鋼を試作した。40mm $\times$ 100mm $\times$ 3mmなるサイズの試験片を作製し、千葉県君津市の岸壁から10mの位置に水平面から45度傾斜させ、試験片の面が北西から東南に走る海岸線に平行となるよう南西向きに配置した。結果はTable 3-3に記した通りであり、あまり大きな効果ではないものの耐食性改善に

Fig. 9 Experimental set up for simulated coastal atmospheric corrosion test in laboratory.

Fig. 10 Corrosion rates of steels obtained by the simulated atmospheric corrosion test as a function of calcium content (mdd : mg/dm²/day).

はアルミ・カルシウム系合金の添加が有効であることが確認できた。中でも鋼材コード FT に用いた Ca-Al-Fe 合金によれば介在物が不純元素のほとんどない Ca-Al 複合酸化物となっていたことが Fig. 12 に示す EDS 定性分析により明らかとなった。ただしこの曝露試験結果は、Ca 添加のみで大幅な海浜耐候性向上実現は難しいことを示唆するものとなった。

3.3 純鉄ベース二元系合金の海浜曝露実験

この時点までは合金成分の耐食性に対する効果を示す断片的なデータに基づき机上検討により試作鋼材の成分設計を行ってきたが、その全体像を系統的に確認しておく必要があった。とくに Ca 添加のみで大幅な海浜耐候性向上には限界も見えてきたので、基本成分設計について再検討が必須となっていた。そこで海浜における低合

Fig. 11 Relationship between an index of corrosion resistance improvement by unit calcium content in steel, and chemical composition of non-metallic inclusion. ◎ : detected strongly, ○ : detected, △ : detected weakly. (mdd : mg/dm²/day).

Table 3-1 Chemical composition of added Ca alloys for exposure test to the coastal atmosphere.

Added Ca Alloy	Chemical Composition (mass %)								Steel Code
	Ca	Al	Fe	Si	Cu	Ni	C	bal.	
42Ca-58Al	42.2	57.8	0.0005		0.005			100.0	FR
38Ca-60Al	38.2	59.7						97.9	FS
27Ca-54Al-18Fe	27.1	54.0	17.9					99.0	FT
10Ca-89Cu	10.1	0.1		0.05	88.9			99.1	FU
31Ca-62Si-0.4C	31.2			62.1			0.43	93.7	FV
7Ca-92Ni	7.0					92.17		99.2	FW

Table 3-2 Chemical composition of steels for exposure test to the coastal atmosphere.

Steel Code	Chemical Composition (mass %)										Yield		Segregation of Ca (Top-Middle-Bottom)
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Al	Ca	Ti	(Al)	(Ca)	
FQ	0.061	0.52	1.07	0.069	0.0011	0.32	0.14	0.012	0.0000	0.023	97%	---	---
FR	0.077	0.50	1.03	0.074	0.0008	0.32	0.14	0.029	0.0016	0.018	76%	5.8%	large
FS	0.065	0.50	1.01	0.064	0.0015	0.32	0.14	0.036	0.0008	0.016	95%	3.3%	large
FT	0.045	0.50	1.01	0.070	0.0007	0.32	0.14	0.036	0.0010	0.017	95%	5.3%	a little
FU	0.052	0.52	1.02	0.068	0.0007	0.29	0.15	0.010	0.0007	0.023	97%	2.1%	very large
FV	0.070	0.34	1.03	0.069	0.0009	0.32	0.14	0.023	0.0045	0.027	68%	1.8%	very large
FW	0.066	0.53	1.03	0.074	0.0011	0.32	0.27	0.013	0.0006	0.026	96%	2.8%	large

Table 3-3 Summary of exposure test at coastal environment.

Steel Code	Added Ca Alloy	Corros. Rate at Kimitsu 1 year average (mdd)	<i>I_{ca}</i>	
			(mdd/ppm)	Qualitative EDS Analysis
FQ		63	0	Al > Ti > Mn
FR	42Ca-58Al	57	0.38	Al > Ca >> S > Ti
FS	38Ca-60Al	58	0.63	Al > Ca >> S > Mn > Ti
FT	27Ca-54Al-18Fe	57	0.60	Al > Ca
FU	10Ca-89Cu	70	-1.00	Mg > Ca > Al > S > Cu
FV	31Ca-62Si-0.4C	64	-0.02	Ca > Al > S > Ti
FW	7Ca-92Ni	64	-0.17	Ca > S > Al > Ti

Fig. 12 Calcium containing non-metallic inclusion effective to improvement of corrosion resistance of steel in the coastal atmosphere (mdd: mg/dm²/day).

金鋼の耐食性を検討する上で基本となる、純鉄ベースの二元系合金を溶製し1年間の曝露試験を実施した。試験片サイズと配置に関しては前述と同様である。曝露開始は1987年2月であった。結果をFig. 13~18に示す。Fig. 13から、Cr添加は財前ら¹⁸⁾の結果と整合性のある傾向が得られたのに対し、前述の推論通りNi添加は約

6 mass%まで単調かつ大幅に腐食速度が低減する現象を確認した。従来よりニッケルの耐食性改善効果は報告されていたが、例えばLarrabeeとCoburn^{1,2)}の試験はNi以外の添加元素効果を一定にした評価ではなかったこと、最大で3.2 mass%程度までしか検討されていなかったこと、同じ曝露地であっても飛来塩分付着量が必ずしも制御できていなかったこと、などによりこの試験結果のような明確な傾向はつかめていない。筆者らの試験は、純鉄をベースにした単純2元系を用い、曝露条件も一定となるよう十分配慮したところに従来との差異がある。Fig. 14はSi添加に関するデータであり、少量添加で少し腐食速度が増加するが大量添加してもあまり効果が無いことが判明した。Fig. 15のCu添加効果に関しては2種類の議論がなされた。すなわち、添加量とともに腐食速度が単調に微減する、および0.4 mass%あたりで極小値をとる、といった解釈であり誤差も含めて判定は困難であった。ただし、ASTM G101²²⁾のweathering index式[†]を参考にすると後者が有力と考えられた。P (Fig. 16), Mn (Fig. 17), C (Fig. 18)に関しては添加量を増やすことで単調に耐食性が向上する傾向を確認したが、Niほど顕著な効果ではない。海浜環

[†] Index = 26.01(mass%Cu) + 3.88(mass%Ni) + 1.20(mass%Cr) + 1.49(mass%Si) + 17.29(mass%P) - 7.29(mass%Cu) · (mass%Ni) - 9.10(mass%Ni) · (mass%P) - 33.39(mass%Cu)²なる鋼材の耐食性を示す式でCu ≤ 0.51 mass%, Ni ≤ 1.1 mass%, Cr ≤ 1.2 mass%, Si ≤ 0.64 mass%, P ≤ 0.12 mass%で成立するとされている。純鉄2元系ではCuが約0.4 mass%でIndex値は極大となる。

Fig. 13 Corrosion rates of iron based binary alloys exposed at coastal environment: Effect of Ni and Cr content onto corrosion resistance (mdd: $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$).

Fig. 16 Corrosion rates of iron based binary alloys exposed at coastal environment: Effect of P content onto corrosion resistance. (mdd: $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$).

Fig. 14 Corrosion rates of iron based binary alloys exposed at coastal environment: Effect of Si content onto corrosion resistance (mdd: $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$).

Fig. 17 Corrosion rates of iron based binary alloys exposed at coastal environment: Effect of Mn content onto corrosion resistance. (mdd: $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$).

Fig. 15 Corrosion rates of iron based binary alloys exposed at coastal environment: Effect of Cu content onto corrosion resistance. (mdd: $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$).

Fig. 18 Corrosion rates of iron based binary alloys exposed at coastal environment: Effect of C content onto corrosion resistance. (mdd: $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$).

境では、保護性さび形成に遅れを生ずる可能性が高い。前述の通り Ni 増量は鋼の溶解活性を低減させるのでさび皮膜欠陥部における腐食抑制効果が大きく、Fe(II, III) 酸化物の安定化によるカチオン交換機能強化でナトリウムイオンの補足も期待できる。そこで、従来鋼に対する有為差を大きく出すため Ni 増量添加することを成分設計コンセプトの主軸とすることにした。Cu についてはさび粒子の極微細化と緻密化に効果がある²³⁾とされているため、複合効果を期待して 0.4 mass% 程度の添加を考慮することとした。なお、前述の想定事項に付加すべき顕著な海浜耐候性向上効果を発揮する単独元素

は少なくとも本試験範囲からは見い出せなかった。

3.4 高ニッケル系実用鋼材の海浜耐候性

上述までの議論により、海浜における鋼材の耐候性を大幅に引き上げる単独元素としてニッケル増量添加の有効性を確認した。長期曝露試験用の多種の試験鋼材を用意するには半年から 1 年かかるので、その前にこれまでの知見を総合した実用鋼組成の試験材を溶製し君津市岸壁における 1 年間の海浜曝露試験により思考の妥当性を確認することとした。用意した鋼材の成分を Table 4-1 に示す。鋼材コード FQ, および FT は、前述の財前ら

Table 4-1 Chemical composition of exposure test pieces.

Steel Code	System	Chemical Composition (mass %)									
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Al	Ti	Ca
FQ	low C-0.3Cu-0.07P	0.061	0.52	1.07	0.069	0.0011	0.32	0.14	0.012	0.023	0.0000
FT	low C-0.3Cu-0.07P-Ca	0.045	0.50	1.01	0.070	0.0007	0.32	0.14	0.036	0.017	0.0010
KD	0.4Cu-5Ni-0.08P	0.110	0.012	0.010	0.083	0.0008	0.40	4.96	0.011	0.047	0.0000
JH	0.4Cu-5Ni-0.08P-Ca	0.100	0.010	0.010	0.084	0.0006	0.43	5.08	0.033	0.057	0.0005

Table 4-2 Result of 1 year exposure test to the coastal atmosphere.

Steel Code	System	Corrosion Rate at Kimitsu 1 year average (mdd)
FQ	low C-0.3Cu-0.07P	63.0
FT	low C-0.3Cu-0.07P-Ca	57.0
KD	0.4Cu-5Ni-0.08P	15.0
JH	0.4Cu-5Ni-0.08P-Ca	6.0

により設計された成分とほぼ同じものであるが、前者はCa無添加、後者はCa添加を施した。KDおよびJHは、これまでの知見を総合した0.4Cu-5Ni-0.08P系の鋼材であり、前者はCa無添加、後者はCa添加である。Ca添加は前述のCa-Al-Fe合金によって行った。1988年2月より1年間の曝露試験によって得た平均腐食速度をTable 4-2にまとめた。低C-0.3Cu-0.07P系鋼材に比べ0.4Cu-5Ni-0.08P系鋼材は大幅に腐食速度が低減すること、およびCa添加は補佐的に耐食性を改善することを実証した。

4. 海浜耐候性鋼成分設計コンセプトの確立と長期曝露試験の開始

さびのコロイド化学的機能に着眼し、海浜環境においてさび安定化機能発現の可能性に関する思考実験に始まり、技術として成立しうることを実証試験を完了し、Ca添加鋼およびNi増量鋼という2つのシーズを確立した。これらをまとめてFig. 19のようなコンセプト図を作成した。つまり、従来の耐候性鋼や耐海水低合金鋼(Cu-Ni-P系)の水準を超えてNiを増量添加することを基軸とし、補佐的にCuとCaを添加することで海浜耐候性鋼の開発へのブレークスルーが可能となることを示した。しかしながら当時はコスト面からNi増量添加に対する抵抗が大きく、結果として共通曝露試験にはNi含有量を0.6 mass %までに抑えた0.4Cu-0.9P-0.6Ni-0.004Ca系鋼材のみが採用された。一方、上述のコンセプト実証を目的として、ニッケル増量添加型の鋼材についても別途長期曝露試験を君津市岸壁において1989年3月29日に開始した。曝露した鋼材成分は、0.4 mass %のCuを含み0.5~5 mass %まで6水準のNiレベルを設定し、溶接性を意識してPは0.008 mass %とし、更にCa添加あり/無しの2水準をかけた合計12鋼種に、比較材としての既存5鋼種(普通鋼、含P耐候性鋼、溶接用耐候性鋼、耐海水低合金鋼、および財前らの低C-P-Cu系溶接性耐候性鋼)を合わせ、全17鋼種を用意した。ステンレス鋼製の架台を新たに作成し、海岸線から10 mの位置にこれら用意した試験片を垂直に取りつけた。

A Concept for Anti-Chloride Weathering Steels

Fig. 19 An established concept for designing anti-air born salinity weathering steel.

5. 鋼材成分設計法確立後10年を経過して

共通曝露試験に供された、低C-P-Cu-Ni系のCa添加鋼の5年までの各地における曝露試験結果は既に山本ら²⁴⁾により報告されている。Ca添加鋼は湿潤時間が長く飛来塩分の蓄積がおきやすい、覆い付き曝露試験において従来型耐候性鋼よりある程度高い耐食性を示すことが明らかとなった。ただし、君津市岸壁のように厳しい海浜環境では十分な耐食性を確認できなかった。比較的マイルドな沿岸環境で生じたさび断面のCMA解析結果では、塩化物イオンは鉄/さび界面に達しておらず、むしろ外層に濃縮が起きていたことも明らかとなった。上述の思考により想定した現象が一部確認されたことになる。これらの結果を基に、海岸から数キロ入った地点に建設された国内初の二主桁橋として知られる北海道の幌内川橋にCa添加型耐候性鋼が裸使用で使われた。

Ni増量型の海浜耐候性鋼についても曝露試験結果のフォローがなされ、前述のFig. 1を得て製品化への方針が決定した。強度・靱性・溶接性にかかわる諸特性も検討され、鋼橋製造技術に適合した大入熱溶接が可能となるよう5元素の成分調整と溶接材料およびボルトの開発もなされた。製品化鋼材の成分決定にはFig. 20に示

す9年間の腐食量に及ぼすNi添加量の影響が参考になった。すなわち、純鉄二元系合金の1年間の曝露データでは、Niの増量に伴い直線的に腐食量が低減したのに対し、Cu複合添加鋼では3mass% Ni添加でも5mass% Niに遜色が無いという結果となり、溶接で問題が生じないNi含有量の上限值（約3mass%）で十分であると判明した。一方、残念ではあるがCa添加による耐食性改善効果については結果にばらつきが生じ十分な実証結果とはならなかった。試験片製造時のCa歩留まりがあまり良くなかったこと、Ca系介在物の成分制御がうまくいかなかった可能性があること、などが原因と思われ、今後詳細検討が必要となっている。Ca添加効果の確証が得られなかったため、今回のNi増量系製品化鋼材には特に耐食性を意識したCa添加は行われていない。曝露期間とともに腐食速度が低減するか否かは当時の未確認事項であったが、9年間の曝露試験でさび安定化（腐食速度低減）の傾向も確認できた。機構確認のため生成したさび層の解析も行った²⁵⁾。その結果によると内層さびにはNiとCuがそれぞれ全面的および局所的に濃化しており、電子線回折によると超微細マグネタイト〔鉄(II, III)酸化物〕と同定されるX線の非晶質さびとなっていた。EPMAにより塩化物イオンは外層さびに補足され、内層さびにはNaが濃化していることも明確化した。すなわち、前述で想定したNiによる鉄(II, III)酸化物の安定化とそれに伴うカチオン交換機能の強化が起きたことを意味し、Naの濃化によりさび/鋼界面が高pH化していることが容易に推定できる。

製品化された海浜耐候性鋼の成分および代表的使用性能をTable 5に示す。母材部、溶接部とも機械的特性は従来型耐候性鋼の規格であるJIS G 3114を完全に満足しており、低温靱性にも極めて優れた鋼材となった。こ

Fig. 20 Effect of Ni content onto average penetration of 0.4 mass % Cu containing steels in severe coastal atmosphere obtained by 9 year exposure tests.

の鋼材は北陸新幹線北陸道架道橋に初めて採用され、大分自動車道の田の口高架橋などいくつかの物件に実使用されている²⁶⁾。海浜耐候性鋼は、君津市岸壁（飛来塩分付着速度 1.3 mdd）というきわめて厳しい海浜環境での性能評価に基づき製品化されたが、腐食減肉の絶対値は9年間で片側 0.17 mm となっており、この環境でそのまま裸使用を長期に保証できるわけではない。従来の耐候性鋼より飛躍的に高い耐食性を示すことは確実であるが、今後使用ニーズに合わせた適用限界見極め研究が必要と認識している。

6. ま と め

耐候性鋼に形成されるさび層のコロイド化学的機能に着眼し、高飛来塩分環境でもさび安定化が起こる海浜耐

Table 5-1 Chemical composition of the developed anti-air born salinity weathering steel.

Code	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	V	Cr	P _{cm}
SMA490W-Mod	0.10	0.20	0.61	0.006	0.002	0.40	3.07	---	0.02	0.21
SMA570WQ-Mod	0.09	0.19	1.33	0.004	0.002	0.38	2.97	0.02	0.02	0.33

$$P_{cm} = C + Si/30 + Mn/20 + Cu/20 + Ni/60 + Cr/20 + Mo/15 + V/15 + B$$

Table 5-2 Mechanical properties of the developed anti-air born salinity weathering steel.

Code	Thickness (mm)	Tensile Tests			Impact Tests	
		YP (N/mm ²)	TS (N/mm ²)	EL (%)	Test Temp. (°C)	Absorbed Energy (J)
SMA490W-Mod	9	439	531	28	0	163
	25	405	512	26	0	230
	80	418	543	34	0	263
SMA570WQ-Mod	12	510	618	37	-5	357
	25	590	670	29	-5	279
	40	599	666	29	-5	310
	80	519	620	31	-5	285

Table 5-3 Welding properties of the developed anti-born salinity weathering steel (SMA 570 WQ-Mod)

Thick. (mm)	Welding Conditions						Mechanical Properties				Impact Tests at -5 °C (J)			
	Groove shape	Method	Weld Metal	Current (A)	Voltage (V)	Heat Input (kJ/mm)	0.2YS (N/mm ²)	TS (N/mm ²)	EL (%)	RA (%)	Weld	Bond	HAZ 1mm	HAZ 3mm
40	X	SAW	Y-3NI	850	36	50	536	621	29	76	148	156	306	317

候性鋼のシーズとしてCa添加およびNi増量添加による新しい成分設計法を確立した。Ca添加は、アルカリ化によりさび皮膜を平衡論的に不溶性化する効果、ネストにおける母材露出部の不働態化を維持・促進する効果、オキシ水酸化鉄の等選択性点より高いpH域に保持することでさびのイオン交換機能を制御し、塩化物イオンのさび/鋼界面への到達を防止する効果、などを狙った措置であり、Niの増量は保護さび形成が遅れる場合でも鋼の活性溶解を抑制する効果、それに伴う金属イオンの加水分解速度の低減によりさび皮膜の低pH化を抑制する効果、形成される内層さび中へNi(II)イオンを組み込むことによりさび皮膜の等選択性点を低下させ、カチオン交換機能を増強してNaイオンを補足し、さび/鋼界面付近の高pH化を促すことを狙った措置である。このコンセプトは、従来からのさびに関する基礎的研究成果や、飛来塩分に強い耐食鋼材開発研究成果などを系統的に捉えなおすことにより構築され、Ca添加やNi増量添加という新手法の限界や有効性を実験室的腐食試験や海岸における実曝露試験により工学的に実証して確立した。本開発鋼材はCrを無添加とし、Niを増量添加することを基軸とした点に特徴があり、CuとCrの添加を基軸とした従来型耐候性鋼とは成分設計思想において違いがある。また、単純にさび膜のイオン選択透過性のみで耐食性発現機構を考察したのではなく、高イオン強度環境下でも作用するイオン交換機能の制御によるさび/鋼界面の高pH化を指向し、さび皮膜の不溶性化や、さび膜欠陥部における活性溶解抑制と不働態化促進という電気化学的效果へつなげて考えた点に本コンセプトの特徴がある。一連の知見蓄積を基にCa入り耐候性鋼、およびNi増量型海浜耐候性鋼の長期曝露試験を開始し、10年を経過して製品化、そして実使用されるに至った。はじめにさびによる耐食機構をあるべき論として認識し、その実現へ向けた鋼材の試作と耐食性実証試験を行って海浜耐候性鋼を先験的に開発することができた。

謝 辞

本研究シーズを基にした、長期にわたる鋼材開発研究と海浜耐候性鋼の製品化は、楠隆 (T. Kusunoki) 氏、桑辺行正 (Y. Kuwabe) 氏、都筑岳史 (T. Tsuzuki) 氏、岩尾直樹 (N. Iwao) 氏、井上尚志 (T. Inoue) 氏、間渕秀里 (H. Mabuchi) 氏、富田幸男 (Y. Tomita) 氏、増田一広 (K. Masuda) 氏、山本正弘 (M. Yamamoto) 氏、中木村秀伸 (H. Nakakimura) 氏、小山邦夫 (K. Koyama) 氏をはじめとする多くの関係者により支えられて実現した。

参 考 文 献

- 1) C. P. Larrabee: *Corrosion*, 9, 259 (1953).
- 2) C. P. Larabee, S. K. Coburn: *1st International Congress of Metallic Corrosion* (1959), Publ. "Metallic Corrosion," p. 276, Butterworth, 1971.
- 3) 建設省土木研究所, 鋼材倶楽部, 日本橋梁建設協会: 耐候性鋼の橋梁への適用に関する調査報告書 (XV) —耐候性鋼材曝露試験のまとめ—, (1992. 3)
- 4) 浜田弘樹, 田口勇: 製鐵研究, 233, 15 (1986).
- 5) 小川宏之, 中田潮雄, 伊藤 功, 細井祐三, 岡田秀弥: 鉄と鋼, 66, 109 (1980).
- 6) 鈴木一郎, 増子 昇, 久松敬弘 (I. Suzuki, N. Masuko and T. Hisamatsu): 防蝕技術 [*Boshoku - Gijyutsu (Corros. Eng.)*]: 20, 15 (1971).
- 7) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光: 鉄と鋼, 55[5] 355 (1969).
- 8) H. Kihira, S. Ito, T. Murata: *Corrosion*, 45, 347 (1989).
- 9) 紀平 寛: 溶接学会誌, 63, 435 (1989).
- 10) 坂下雅夫, 佐藤教男 (M. Sakashita and N. Sato): 防食技術 [*Boshoku - Gijyutsu (Corros. Eng.)*], 28, 450 (1979).
- 11) H. Kihira: "Electrical Phenomena at Interfaces," ed. H. Oshima and K. Furusawa, Chapter 22, p. 428, Marcel Dekker (1998).
- 12) N. Sato: *Corros. Sci.*, 27, 421 (1987).
- 13) 松島 巖 (I. Matsushima): 第5回さびサイエンス研究会資料 (*Proc. 5th Rust Science Meeting*), p. 1, 腐食防食協会 (JSCE) (1998.12).
- 14) M. Pourbaix: *Corrosion*, 25, 267 (1969).
- 15) M. Pourbaix: *Corrosion*, 26, 431 (1970).
- 16) 三澤俊平: 日本金属学会報, 24, 201 (1985).
- 17) 伊藤 毅: 新日本製鐵株式会社社内会議資料, 基礎研究所, (1980).
- 18) 財前 孝, 佐藤 誠, 渡辺常安, 土師利昭, 岡本健太郎, 大野恭秀, 金谷 研: 製鐵研究, 309, 98 (1982).
- 19) 鈴木一郎, 増子 昇, 久松敬弘 (I. Suzuki, N. Masuko and T. Hisamatsu): 防蝕技術 [*Boshoku - Gijyutsu (Corros. Eng.)*], 21, 417 (1972).
- 20) M. S. El-Basouny, S. Haruyama: *Corros. Sci.*, 16, 529 (1976).
- 21) H. Kihira, S. Ito, T. Murata, *Corros. Sci.* 31, 383 (1990).
- 22) "Standard Guide for Estimating the Atmospheric Corrosion Resistance of Low-Alloy Steels," Designation G 101-89, 1992 *Annual Book of ASTM Standards*, Section 3, Volume 03.02 Wear and Erosion; Metal Corrosion, ASTM, p. 400 (1992).
- 23) K. Inoue: *J. Colloid and Interface Sci.* 27, 171 (1968).
- 24) 山本正弘, 紀平 寛, 宇佐見 明, 田辺康児, 増田一広, 都築岳史: 鉄と鋼, 84, 36 (1998).
- 25) 伊藤 実, 宇佐見 明, 紀平 寛, 富田幸男, 重里元一, 田辺康児 (I. Ito, A. Usami, H. Kihira, Y. Tomita, G. Shigesato and K. Tanabe): 材料と環境 '99講演集 (*Proc. JSCE Materials and Environments 1999*), A-109, p. 29, 腐食防食協会 (JSCE) (1999).
- 26) 「海浜耐候性鋼について」, 新日本製鐵株式会社 Cat. No AC 200, (1999.3).

(Manuscript received September 16, 1999 ;
in final form November 10, 1999)