塩化物飛来大気腐食環境における鋼の耐候性に及ぼすCr添加の影響

鹿島 和幸* 菅江 清信* 上村 隆之* 幸 英昭* 工藤 赴夫

住友金属工業株式会社総合技術研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 3 (2013), pp. 107-113
© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Effect of Chromium Contents on Atmospheric Corrosion of Steel in Chloride Environment

Kazuyuki Kashima*, Kiyonobu Sugae*, Takayuki Kamimura*, Hideaki Miyuki* and Takeo Kudo

Corporate Research and Development Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki 660-0891

The role of chromium contents on atmospheric corrosion of steel in the environment containing chloride ion was studied by exposure test and electrochemical experiments. It was found that corrosion resistance of 1% chromium steel was lower than that of the steel without chromium in the environment whose concentration of chloride ion was very high by the exposure test. On the other hand, containing chromium increases corrosion resistance in the environment with low chloride concentration. In neutral chloride solution corrosion rate of 1% chromium steel was lower than that of the steel without chromium, but was high in low pH chloride solution. The pH dependence of corrosion resistance of 1% chromium steel corresponded with the corrosion resistance by the exposure test.

(Received September 5, 2012; Accepted December 20, 2012; Published March 1, 2013)

Keywords: atmospheric corrosion, chloride ion, β -oxyhydroxide, chromium containing steel, air-oxidation, ferric ion, hydrolysis

1. 緒 言

大気腐食環境において保護性のさび層を形成することにより耐候性を向上させる鋼材として Cu, Cr, Ni 等の合金元素を含有する低合金鋼である耐候性鋼(JIS G3114, SMA 鋼)が使用されており, 近年 LCC(ライフサイクルコスト)低減の観点より無塗装で使用可能な耐候性鋼の適用比率が増加傾向にある。しかしながら, 耐候性鋼は年平均飛来塩分量が 0.05 mdd[mg/dm²/day]を超える環境においては保護性さび層が形成されず, 層状剥離さびが生成するケースが見られることから, 沿岸部における無塗装使用が制限されているのが現状である。また, 1991 年にスパイクタイヤが禁止されて以降, 山間部においては冬季に散布される凍結防止剤が大幅に増加した。このようなことから, 沿岸部のみならず山間部においても塩化物の影響により腐食環境が厳しくなり, 耐候性鋼の無塗装使用が問題となる場合がある¹⁾。

そのような問題に対し, 塩化物環境における耐候性を改善した新しい鋼材が開発・適用され始めている²⁻⁴⁾。それらはニッケル系高耐候性鋼と呼ばれ, 主として Ni の含有量を 1~3% に増加させた鋼材である。また, ニッケル系高耐候性鋼の耐候性向上メカニズムについては, Ni をはじめとする合金元素を含有させることにより, さび層の保護性が高くなることで説明されている。しかし, これらの鋼材においても

適用可能な環境は限られており, 海岸のような厳しい塩化物環境においては十分な耐候性が確保できない。

一方で, 耐候性鋼の必須元素である Cr は従来から耐候性を改善する元素とされてきたが, 近年塩化物の多い腐食環境において Cr 含有鋼はむしろ耐候性を劣化させ有害との報告がなされている²⁾。そこで本報告では, 塩化物を含む大気腐食環境における鋼の耐候性に及ぼす Cr の影響とその作用について考察した。

2. 実 験 方 法

2.1 大気暴露試験

Table 1 に示すような 0.05%C 含有鋼をベースに Cr 含有量を変化させた鋼材を真空溶解し, 熱間鍛造, 熱間圧延により鋼板を作製し, 幅 60 mm, 長さ 100 mm, 厚さ 3 mm の試験片に加工後, ショットブラスト処理・脱脂したあと初期質量を測定した。その後同試験片を新潟県の上越(年平均飛

Table 1 Chemical composition of tested steels.

Steel	(mass%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	N
0% Cr	0.054	0.01	0.003	<0.001	0.0001	0.01	0.001	0.0019
1% Cr	0.056	0.01	0.001	<0.001	0.0002	0.99	0.001	0.0011
2% Cr	0.054	0.01	0.001	<0.001	0.0001	1.93	0.001	0.0012
4.5% Cr	0.053	0.01	0.002	<0.001	0.0003	4.53	0.002	0.0013

* 現 新日鐵住金株式会社鉄鋼研究所(Currently, Steel Research Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation)

来塩分量：約 0.4 mdd) および沖縄県の宮古島(約 1.1 mdd) の 2 箇所において、水平面より南向きに 30° の傾斜を保って 730 日間(2 年間)大気暴露した。暴露試験後の試験片よりさびをある程度物理的に除去し、さらに 10%クエン酸水素二アンモニウム溶液に浸漬後ブラシ洗浄してさびを完全に除去したあと質量測定し、暴露試験前後の質量減より試験片片面あたりの平均板厚減少量を算出した。また、JIS 耐候性鋼(SMA490, 0.3%Cu-0.5%Cr-0.15%Ni 含有)についても宮古島および兵庫県の尼崎(約 0.01 mdd)にて暴露試験を実施し、同様の評価を行った。

2.2 さびの分析

大気暴露試験後の試験片よりさびを採取し、内部標準法による X 線定量分析⁵⁾を行った。内部標準物質としてはあらかじめ粒度 $5\ \mu\text{m}$ 以下に粉碎した試薬特級の ZnO 粉末を使用した。採取したさびを粉碎し、さびに対し質量比で 20%の ZnO 粉末を混合して X 線回折用粉末試料とした。X 線回折測定は理学電機株式会社 RU200 型を用い、ターゲットとしては Co を使用、電圧-電流は 30 kV-100 mA として走査速度 $2^\circ/\text{min}$ で行った。あらかじめ人工さびを用いて作成しておいた検量線を用いて、得られた X 線回折データよりさび構成物質である $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ および Spinel を定量した。なお、これらの結晶性物質以外の残りの物質は X 線の非晶質さびとした。

2.3 浸漬試験

塩化物溶液中での Cr 含有鋼の腐食挙動を調べるため、浸漬試験を実施した。Table 1 に示す各鋼材を幅 20 mm、長さ 50 mm、厚さ 3 mm に加工したあと表面をエメリー研磨紙 #600 まで研磨・脱脂し、塩酸により pH を 0.5~5 に調整した 3%NaCl 水溶液中で浸漬試験を行った。試験温度は 30°C 、試験時間は 72~366 時間であった。試験後の試験片を 10%クエン酸水素二アンモニウム溶液に浸漬後ブラシ洗浄して腐食生成物を除去したあと質量測定し、試験前後の質量減より腐食速度を算出した。

2.4 微小アノードセル内の pH 測定

薄膜水環境における腐食生成物下の局所アノードを模擬した微小アノードセル⁶⁾を用い、アノード溶解時のセル内の pH を微小 pH 電極(ケミカル機器株式会社 SE-1700GC)により測定した。装置概要を Fig. 1 に示す。セルの内径は 8 mm、セル内の溶液量は約 $500\ \mu\text{L}$ であり、アノード部のさび層を模擬するためにアニオン選択透過膜(旭硝子株式会社セリオン AMV)を使用した。溶液は 3%NaCl 溶液を用い、大気腐食の乾燥過程における速い空気酸化を模擬するためセル内に空気を吹き込み、5 mA の定電流で各種 Cr 含有鋼をアノード溶解してセル内溶液の pH を連続的に計測した。なお、本測定においては、試験後のセル内の沈殿物中に $\beta\text{-FeOOH}$ が検出される⁷⁾ことから、塩化物を含む大気腐食環境を模擬できているものと考えられる。

Fig. 1 Schematic drawing of electrochemical cell simulating local anode site.

2.5 電気化学測定

Table 1 に示す鋼材について、直径 15 mm、厚さ 2 mm の円盤状に加工した試験片をエメリー研磨紙 #600 まで研磨したあと銅線を接続し、試験面の面積が $100\ \text{mm}^2$ となるようにシリコン樹脂にて被覆した。これらの試験片を、塩酸により pH を 0.5~5.8 に調整した 30°C の 3%NaCl 溶液中においてアノード分極曲線を測定した。溶液中には Ar ガスを吹き込み脱気環境とした。測定は試験片浸漬後 30 分経過したあとに行い、電位掃引速度は $40\ \text{mV}/\text{min}$ とした。

3. 結果および考察

3.1 耐候性鋼の腐食に及ぼす塩化物の影響

Fig. 2 に尼崎、Fig. 3 に宮古島における JIS 耐候性鋼の片面あたりの平均板厚減少量の経時変化を示す。耐候性鋼の適用可能な尼崎の環境では、暴露試験開始後 2 年程度の比較的初期からさび層の存在により腐食量は直線的には増加せず、時間とともに腐食速度が小さくなる傾向が見られ、長期的には大幅に腐食速度が低下した。これは、保護性さび層の形成によるものである。一方で、飛来塩分量の多い宮古島での暴露試験では板厚減少量が非常に大きく、また時間とともに直線的に増加し、飛来塩分量の少ない尼崎における暴露試験結果のように腐食速度が時間とともに低下する傾向は見られなかった。このことから、耐候性鋼は、塩化物の少ない腐食環境においては保護性さび層の形成による防食効果が期待できるが、非常に厳しい塩化物環境においてはさび層の保護性が期待できないと言ったことができる。また、Table 2 に尼崎、宮古島それぞれの環境において生成したさびの X 線定量分析結果を示す。尼崎における暴露試験後のさび中には塩化物イオン存在下で生成するとされている $\beta\text{-FeOOH}$ は認められないが、宮古島における暴露試験後のさび中には $\beta\text{-FeOOH}$ が検出された。

3.2 塩化物環境における耐食性に及ぼす Cr の影響

Cr 含有鋼については、これまでに各種塩化物環境における暴露試験により耐候性が評価されている^{2,8,9)}。紀平ら²⁾

Fig. 2 Exposure test results of weathering steel at Amagasaki.

Fig. 3 Exposure test results of weathering steel at Miyako-island.

Table 2 Composition of rusts formed on weathering steels after exposure tests by XRD. (mass%)

	α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Spinel	Others
Amagasaki 15 years	21	0	11	0	68
Miyako-island 1 year	11	8	6	28	47

は、年平均飛来塩分量がおおよそ 1.3 mdd と非常に厳しい塩化物環境である君津での暴露試験において、数%の Cr 添加により耐候性が低下するとの報告をしている。その一方で、田原ら⁸⁾は、年平均飛来塩分量がおおよそ 0.5 mdd である宮古島内陸環境において暴露試験を行い、Cr を含有させることにより耐候性が向上すると報告している。また、著者ら⁹⁾も年平均飛来塩分量が 0.5 mdd 程度の塩化物環境における暴露試験により、Cr が耐候性を向上させるとの結果を得た。このように、特に厳しい塩化物環境においては Cr を含有することにより耐候性が低下、一方、同じような塩化物環境でも飛来塩分量が極端に多くない環境においては耐候性が向上するといったように、Cr 含有鋼の耐候性には環境依存性があると考えられる。Fig. 4 に宮古島(年平均飛来塩分量約

Fig. 4 Effect of Cr content on corrosion loss after 730 days at Joetsu (0.4 mdd) and Miyako-island (1.1 mdd).

Fig. 5 Corrosion loss after 1 year exposure in various environments.

1.1 mdd)および上越(約 0.4 mdd)における Cr 含有鋼の暴露試験結果(2 年)を示す。なお、板厚 3 mm の試験片がすべてさびとなったものについては、片面あたりの板厚減少量を 1.5 mm 以上とした。宮古島での暴露試験においては、1% Cr 鋼と 2% Cr 鋼の板厚減少量が 0% Cr 鋼に比べて多く、このような環境では少量の Cr を含有させることにより耐候性が劣化することが判明した。これは紀平らにより報告されている暴露試験結果²⁾と傾向が一致する。一方で、同じ塩化物環境である上越での暴露試験では、Cr 含有量が増加するにしが耐候性が向上するとの結果を得た。これは田原らの結果と同様の傾向であった。このように、本試験においても耐候性に及ぼす Cr の影響が環境により変化することが確認された。

本試験における、耐候性に及ぼす Cr の影響の腐食環境による変化を、他の暴露試験結果^{2,8)}とともに Fig. 5 にまとめる。Fig. 5 は各種塩化物環境における 0% Cr 鋼と 1% Cr 鋼の暴露試験 1 年後の平均板厚減少量である。この図より、年平均飛来塩分量が 1 mdd を超え、0% Cr 鋼における 1 年後の平均板厚減少量が 0.5 mm 程度を超えるような厳しい塩分環境においては、0% Cr 鋼に比べ 1% Cr 鋼の平均板厚減

少量が大きく、Cr を含有することにより耐候性が劣化することがわかった。一方で、同じ塩化物環境であっても年平均飛来塩分量が 0.4~0.5 mdd 程度で、また 0%Cr 鋼における 1 年後の腐食量が 0.2 mm 程度以下の環境においては、0%Cr 鋼に比べ 1%Cr 鋼の方が平均板厚減少量は小さく、Cr が耐候性の向上に有効に作用していることがわかった。

3.3 塩化物環境におけるアノード部 pH 低下

以上のような Cr 含有鋼における耐候性の環境依存性について、以下に考察する。Table 2 に示すさびの定量分析結果からもわかるように、塩化物環境において大気暴露された鋼材においては、腐食生成物中に β -FeOOH が存在する。また、腐食速度が大きいほど β -FeOOH の割合が多いとの相関があることも報告されている¹⁰⁾。一方で、種々の pH において無機合成によりさび物質を作製した場合には、 β -FeOOH は pH が 3 未満の領域のみで合成可能であると報告されている¹¹⁾。これらのことから、塩化物環境においては鋼界面において pH が低下している可能性が示唆される。また、先に述べたように、厳しい塩化物環境では板厚減少量が直線的に増加する傾向があることから、ここではさび層による腐食抑制効果は小さく、鋼材の腐食そのものが重要と考えた。そこで、鋼材の腐食プロセスの観点より鋼界面アノード部における pH 低下の可能性について考察を行った。

さて、鉄の腐食反応による pH 低下のプロセスは、以下の式で表されることが考えられる。

鉄の溶解反応

第一鉄イオンの空気酸化反応

第二鉄イオンの加水分解反応

ここでまず、腐食環境中の塩化物イオン (Cl^-) が少ない場合について考える。鋼材が腐食環境にさらされると、式 (1) で表される鉄のアノード溶解反応により Fe^{2+} が生成する。 Fe^{2+} は式 (2) の反応により空気酸化され Fe^{3+} となり、生成した Fe^{3+} は式 (3) に示すような加水分解反応により H^+ を生成する。ところが、すぐ近くにあるカソード部では O_2 の還元反応により OH^- が生成するため、アノード部における pH の低下は起こりにくい。そのため、 Fe^{3+} のほとんどはイオンとしては存在できず、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となり沈殿する。腐食環境中の Cl^- が少ない場合は上記考え方により鋼界面アノード部における pH 低下は小さいものと考えられる。

一方で、腐食環境中の Cl^- が多い場合は以下のように考えることができる。大気腐食環境のような薄膜水環境においては、鋼材界面近傍には比較的高濃度の Cl^- を含む水溶液が存在すると考えられる。鋼材界面においてはアノード溶解反応により Fe^{2+} が生成し、その周囲の O_2 還元反応が進行するカソード部との電池形成による電気泳動によりアノード部には Cl^- が濃縮する。 Cl^- が多い環境においては腐食により形成されるさび層の保護性は期待できないことから、 Cl^- は容易にアノード部に到達すると考えられる。腐食初期には

アノードとカソードが分離しておらず、 Cl^- が少ない場合と同様、アノード部において Fe^{3+} の加水分解反応により H^+ を生成するが、近傍のカソード部における OH^- の生成によりアノード部の pH はあまり低下せず、 Fe^{3+} のほとんどは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となり沈殿する。ところが、腐食がある程度進行した時点ではアノードとカソードが分離すると考えられ、その場合にはアノード部において Fe^{3+} の加水分解反応により pH の低下が起こると考えられる。一般に、 Fe^{2+} の空気酸化速度は pH が低いほど遅くなることが知られており¹²⁾、上記のような pH 低下時には空気酸化による Fe^{3+} 生成が少なくなると考えられる。しかし、低 pH 環境においても、塩化物イオンが共存すると空気酸化速度が速くなることが報告されており¹²⁾、このような環境においては Fe^{2+} から Fe^{3+} への反応が進行すると考えてよいであろう。さらに、pH が低下した状態では Fe^{3+} がイオンとして存在しやすく、そのため Fe^{3+} の加水分解による pH の低下が大きいと考えられる。なお、空気酸化反応により生成する OH^- により H^+ が消費される可能性が考えられるので、pH 低下には第 1 段の加水分解反応のみではなく、第 2 段以降の加水分解反応も考慮する必要がある。Fig. 6 に塩化物環境における腐食促進のモデルを示す。

ここで、本研究においては Cr 含有鋼を対象としているため、実際には上記の式 (1), (2), (3) の反応に加え腐食により溶出した Cr^{3+} の加水分解反応の影響についても考慮が必要である。さらに、 Fe^{3+} だけではなく Fe^{2+} の加水分解反応も考えられることから、 H^+ を生成する反応としては以下が挙げられる。なお、反応式の後の括弧内数値は加水分解定数 $\log^* K_1$ および $\log^* K_2$ である¹³⁾。

これらの反応および加水分解定数を考慮に入れると、高濃度塩化物環境における pH 低下への寄与を考える場合は、 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} それぞれについて式 (4), (5), (6) それぞれの加水分解反応を考えればよい。 Fe^{2+} の加水分解反応

Atmosphere

Fig. 6 Schematic model of atmospheric corrosion of steel in the presence of chloride ion.

については、上述のように低 pH 高濃度 Cl^- 環境では Fe^{2+} の空気酸化反応が速く、溶解により生成した Fe^{2+} は容易に Fe^{3+} に酸化されること、さらには加水分解定数が小さいことから無視しうると考えられる。また、Cr 含有量が少ない鋼材に関しては、大部分が Fe であること、かつ Cr^{3+} の加水分解定数に比べ Fe^{3+} の加水分解定数の方が大きいことから、高濃度塩化物環境における鋼界面の pH 低下には Fe^{3+} の加水分解反応の寄与が主であると考えられる。一方で、Cr 含有量が多くなるにつれて Cr^{3+} の加水分解の影響が強くなり、Cr 含有量が多い鋼材については Cr^{3+} の加水分解も pH 低下に影響するものと考えられる。

3.4 模擬アノード部の pH に及ぼす Cr の影響

上記 pH 低下に及ぼす Cr の影響を調べるため、微小アノードセルによる pH 計測を行った⁶⁾。定電流電解時の微小アノードセル内の pH の時間変化を Fig. 7 に示す。0%Cr 鋼については、セル内の pH はアノード溶解直後から徐々に下がり、 1.0×10^5 s 後には 2 以下まで低下した。ここで、アノード溶解により溶出した Fe^{2+} がすべてただちに Fe^{3+} に空気酸化されたと仮定して、 Fe^{3+} の加水分解反応を考慮した平衡計算から水素イオン濃度を求めた結果、そして空気酸化がない場合の Fe^{2+} の加水分解を考慮した水素イオン濃度の計算結果、さらには Cr^{3+} の加水分解反応を考慮した平衡計算から 2%Cr 鋼および 4.5%Cr 鋼における水素イオン濃度を計算した結果をあわせて図中に示す。0%Cr 鋼については、初期は Fe^{2+} の加水分解による水素イオン濃度の計算値に近い値であったが、時間とともに Fe^{2+} の加水分解による計算値からはずれて pH は大幅に低下し、 Fe^{3+} の加水分解による計算値に近づくことがわかった。このことから、0%Cr 鋼の局部アノード部の pH の大幅な変化は Fe^{3+} の加水分解によるものと考えることができる。また、2%Cr 鋼の pH 変化については 0%Cr 鋼と同様の挙動を示すことから、2%Cr 鋼においては主として Fe^{3+} の加水分解によって pH が低下し、 Cr^{3+} の加水分解による寄与は小さいと考えられる。

Fig. 7 Change in pH in minute anodic cell.

一方で、4.5%Cr 鋼の場合は、アノード溶解開始直後から急激に pH が低下し、4.5%Cr 鋼における Cr^{3+} の加水分解による計算値に近い挙動を示した。このことからアノード部の初期の pH 低下は、2%程度までの Cr 含有量では Fe^{3+} の加水分解の寄与が主であり、それを超えると Cr^{3+} の加水分解の寄与が大きくなり、4.5%程度まで Cr 含有量が多くなると Cr^{3+} の加水分解の寄与が主となると考えられる。長期的には pH の低下は Fe^{3+} の加水分解による寄与が大きいものと考えられる。

3.5 耐食性に及ぼす Cr の影響

このように、塩化物環境においてはアノード部で pH が低下し、それが腐食促進の一因になっていると考えられる。そこで、次に塩化物溶液中における Cr 含有鋼の腐食挙動に及ぼす pH の影響について検討した。Fig. 8 に 3%NaCl 溶液浸漬試験における Cr 含有鋼の腐食速度に及ぼす pH の影響を示す。中性付近である pH=5.8 においては Cr を含有させることにより腐食速度が低下し、また Cr 含有量が多いほど腐食速度は小さくなるとの結果であった。一方で、pH が 0.5 と低い場合は、pH が 5.8 の場合とは傾向が異なり、Cr を含有させることにより腐食速度が増加し、また Cr 含有量

Fig. 8 Effect of Cr content on corrosion rate in NaCl solutions.

Fig. 9 Effect of pH on corrosion of 2% and 4.5%Cr steel.

が多いほど腐食速度が大きくなることが判明した. Fig. 9 に 2%Cr 鋼および 4.5%Cr 鋼の腐食に及ぼす pH の影響を示す. 図の縦軸は 0%Cr 鋼の腐食速度を基準として 2%Cr 鋼および 4.5%Cr 鋼それぞれの腐食速度を比として示した. この結果より, 2%Cr 鋼の場合は pH が 3.5 程度より高いと 0%Cr 鋼に比べ耐食性が向上するが, pH が 3 より低いと逆に耐食性が低下することが判明した. 4.5%Cr 鋼についても同様の傾向がみられるが, この場合は pH=2.5 程度を境に Cr の耐食性への影響が変化することがわかった. このように, 2%Cr 鋼, 4.5%Cr 鋼とも pH がある値より低い場合は耐食性が低下し, 高いと耐食性が向上する結果となったが, 耐食性への影響が逆転する pH は Cr 含有量により変化することがわかった. 次に, この傾向を電気化学挙動と対応づけるため, 各種 Cr 鋼のアノード分極曲線を測定した. Fig. 10 および Fig. 11 に 3%NaCl 溶液中におけるアノード分極曲線を示す. Fig. 10 は pH=5.8, Fig. 11 は pH=0.5 における各種 Cr 含有鋼のアノード分極曲線である. 中性環境である pH=5.8 においては, Cr 含有量が多くなるにしたがいア

Fig. 10 Effect of Cr content on anodic polarization curve at pH=5.8.

Fig. 11 Effect of Cr content on anodic polarization curve at pH=0.5.

ノード反応が抑制される傾向が見られ, 特に 4.5%Cr 鋼では一部不動態域が見られるなど, 著しくアノード反応が抑制された. 一方で, 酸性環境である pH=0.5 においては Cr 含有量が多くなるとアノード反応が促進されることが判明した. この結果は先に述べた浸漬試験の結果と傾向が一致し, 溶液の pH により耐食性への Cr の影響が変化することは, アノード溶解挙動により説明することができる.

ここで, 塩化物溶液中における Cr 含有鋼の耐食性と, 塩化物環境における大気暴露試験における Cr 含有鋼の耐候性の関係について考える. 上越のように Cl^- がそれほど多くない腐食環境においては, 鋼界面のアノード部における pH の低下は小さく塩化物溶液中において Cr による悪影響が見られるような pH までは低下しないと考えられる. そのため, Cr 含有量が多いほど耐候性が高くなると考えることができる. 一方で, 宮古島のような Cl^- が非常に多い腐食環境においては, アノード部の pH の低下が大きく, 塩化物溶液中において Cr の悪影響が見られる pH まで低下するものと考えられる. このため, 宮古島暴露における 1%および 2%Cr 鋼の腐食量は 0%Cr 鋼より大きくなったと考えることができる. すなわち, 塩化物環境における Cr 含有鋼の耐候性は, pH が低下したアノード部における Cr 含有鋼の耐食性と相関していると考えられる. しかしながら, 宮古島暴露における 4.5%Cr 鋼については耐候性が良く, 低 pH 塩化物溶液中において耐食性が悪いことと傾向が異なる. これについては以下のように考えることができる. 4.5%Cr 鋼においては, 浸漬試験結果や分極挙動からもわかるように 1%Cr 鋼や 2%Cr 鋼に比べて中性 NaCl 環境において高い耐食性を示すことから, 中性環境における Fe^{2+} や Cr^{3+} の溶出量が少ないといえる. 乾湿繰り返し環境においては, 濡れの初期段階では水膜厚が厚く Cl^- の濃縮が少なく中性の塩化物溶液の環境となっていると考えられ, その後の乾燥過程により水膜厚が薄くなるにつれ Cl^- の濃縮がおり, 濡れ時に溶出した Fe^{2+} の空気酸化反応により生成する Fe^{3+} や Cr 含有鋼において溶出した Cr^{3+} の加水分解反応により pH が低下すると考えられる. 1%Cr 鋼や 2%Cr 鋼においては中性環境における溶出量が比較的多いため pH の低下が大きいと考えられるが, 4.5%Cr 鋼においては Fe^{2+} や Cr^{3+} の溶出量が非常に少ないためにアノード部の pH の低下が大幅に抑制され, Cr による耐食性への悪影響が見られる pH までは低下しないと考えられる. このため, 4.5%Cr 鋼においては耐酸性に劣るにもかかわらず大気暴露試験では良好な耐食性を示すものと考えられる. なお, Fig. 7 の実験結果はあくまで定電流法 (5 mA) でアノード溶解した際のアノード部の pH 変化を示すものであり, 実環境ではこのような大電流でアノード溶解することはないことに注意が必要である. Fig. 12 に宮古島のような非常に厳しい塩化物環境におけるイオン溶出量とアノード部 pH の関係を表す概念図を示す. Cr 含有量が少ない場合は濡れ時に相当する中性環境における Fe^{2+} や Cr^{3+} の溶出量が多く, その後の乾燥過程におけるアノード部の pH (以下これを到達 pH と呼ぶ) が低くなり酸性環境になると考えられる. その結果, 低 pH 環境における Cr の耐食性への悪影響により耐候性が低下すると考えられる. 一方で, Cr

Fig. 12 Schematic diagram of relationships between amounts of dissolved metallic ions and pH of local anodic site.

含有量が多い場合は中性環境における溶出量が少ないため到達 pH はそれほど低くならず, Cr が耐食性を向上させる pH の領域にとどまると考えられる。そのため, 宮古島のような厳しい塩分環境では 1~2% 程度の Cr 量で板厚減少量が増加し, それ以上の Cr 量では大幅に板厚減少量が小さくなるものと考えられる。一方で, 上越のように Cl^- がそれほど多くない環境においては, Cr 含有量が少ない場合でも到達 pH はそれほど下がらないため Cr 含有鋼は 0%Cr 鋼に比べ耐食性が高く, また Cr 含有量が多くなるにつれて到達 pH が高くなるために耐食性がより高くなる。このため上越での暴露試験においては Cr 含有量とともに板厚減少量が小さくなるものと考えられる。

なお, 本報告においては鋼材そのものの腐食のみを考慮して考察したが, 特に Cr 含有量が多い場合は厳しい塩分環境においてもさび層の保護性がある可能性が考えられることから, 今後は母材の耐食性のみならずさび層の保護性の影響についても検討が必要であろう。

4. 結 論

塩化物環境における耐候性に及ぼす Cr の作用について検討し, 以下の結果を得た。

(1) 耐候性に及ぼす Cr の影響は環境により異なる。すな

わち, 飛来塩分量が非常に多く 0%Cr 鋼の暴露 1 年後の板厚減少量が 0.5 mm 程度以上の腐食環境では少量の Cr を含有することにより耐候性が低下するが, 0.2 mm 程度以下の腐食環境では Cr 含有量が多くなるにしたがい耐候性は向上する。

(2) 高濃度塩化物環境ではアノード部において pH の低下が起こると考えられる。Cr 含有量が 2% 以下の場合, この pH 低下は主として Fe^{3+} の加水分解によるものであり, Cr^{3+} の加水分解による寄与は小さいと考えられる。

(3) 高濃度塩化物環境において 1% および 2%Cr 鋼の耐食性が低下するのは, 低 pH 環境において Cr により腐食が促進されることと一致する。

(4) 一方で, 4.5%Cr 鋼については, 耐酸性は劣るものの中性環境による Cr^{3+} や Fe^{2+} の溶出が抑制されるため, アノード部の pH 低下が抑制された結果, 大気暴露試験において良好な耐食性を示すものと考えられる。

文 献

- 1) S. Hara, M. Miura, Y. Uchiumi, T. Fujiwara and M. Yamamoto: *Zairyo-to-Kankyo* **54** (2005) 337-343.
- 2) H. Kihira, S. Ito, S. Mizoguchi, T. Murata, A. Usami and K. Tanabe: *Zairyo-to-Kankyo* **49** (2000) 30-40.
- 3) K. Shiotani, C. Maeda, K. Yano, F. Kawabata, K. Amano, K. Miyamoto and S. Nishida: *CAMP-ISIJ* **13** (2000) 509.
- 4) F. Yuse, T. Nakayama, T. Kan and S. Takeshita: *CAMP-ISIJ* **12** (1999) 1196.
- 5) T. Iwata, T. Nakayama, H. Tomari, S. Takeuchi, T. Yokoi and K. Mori: *Proc. JSCE Corrosion and Protection 1995*, (1995) pp. 341-344.
- 6) K. Sugae, T. Kamimura, K. Kashima, H. Miyuki and T. Kudo: *Proc. JSCE Corrosion and Protection 2009*, (2009) pp. 158-159.
- 7) T. Kamimura, K. Kashima, K. Sugae, H. Miyuki and T. Kudo: *Corros. Sci.* **62** (2012) 34-41.
- 8) A. Tahara, H. Katayama, M. Yamamoto and T. Kodama: *CAMP-ISIJ* **13** (2000) 515.
- 9) K. Kashima, H. Miyuki, Y. Watanabe and H. Katsumoto: *Proc. 48th Japan Conf. Materials and Environments, JSCE*, (2001) pp. 41-44.
- 10) K. Shiotani, T. Nakayama, H. Kihira, H. Miyuki, M. Takemura, F. Kawabata, K. Abe, T. Kusunoki, Y. Watanabe and K. Matsui: *Proc. 132th Symposium, JSCE*, (2000) pp. 73-82.
- 11) N. Shibata and H. Kunimi: *Trans. ISIJ* **28** (1988) 578-586.
- 12) F. Hine and M. Yasuda: *J. Soc. Mater. Sci. Japan* **23** (1974) 654-659.
- 13) J. Bjerrum, G. Schwarzenbach and L. G. Sillen: *Stability Constants*, (The Chemical Society, Burlington House, 1958).