

## 塩化物飛来環境における耐食性に優れた鋼材の開発 その1 —Sn 添加による塗装鋼材の耐食性改善—

○住友金属工業（株）正会員 上村 隆之  
住友金属工業（株）正会員 幸 英昭  
住友金属工業（株）正会員 西尾 大

### 1. 目的

塩化物が飛来する大気腐食環境において鋼の腐食が加速されることが知られている。耐候性鋼も飛来塩分量の増加とともに腐食減量が増大し<sup>1)</sup>、橋梁等の鋼構造物への適用には限界があるが、鋼の塩化物による腐食加速機構は未解明な点が多い。著者らは塩化物存在下の溶液の特性、 $\text{Fe}^{2+}$ の空気酸化プロセス、加水分解速度等に関して検討し、塩化物による鋼の腐食加速モデルを提案してきた<sup>2)5)</sup>。本モデルを基礎として有効な元素探索を行った結果、微量 Sn の添加により飛来塩分環境において優れた耐食性を示すことが明らかとなった<sup>6)</sup>。これは溶出した Sn イオンによるインヒビター効果によりアノード溶解反応が抑制されるものと考えられる<sup>7)</sup>。本報告では、Sn を添加した鋼材が、特に塗装脆弱部（キズ部や薄膜部等）において極めて高い耐食性を示すことが判明したので報告する。

### 2. 塩化物飛来塩分環境における腐食加速機構モデル<sup>3)</sup>

塩化物を含有する薄膜水下において、微小アノード・カソードが分離<sup>8)</sup>し、アノード部において  $\text{Fe}^{2+}$  が生成し、それと等量の  $\text{Cl}^-$  が泳動によりアニオン選択透過性を有するさび膜を通して濃縮する。高濃度  $\text{Cl}^-$  の存在により  $\text{Fe}^{3+}$  がイオンとして存在しやすく且つ  $\text{Fe}^{3+}$  の加水分解が加速され pH が低下するものと考えられる。また  $\text{Cl}^-$  は低 pH 領域において  $\text{Fe}^{2+}$  の空気酸化反応も促進することが報告されており<sup>9,10)</sup>、濃厚  $\text{Cl}^-$  溶液では  $\text{H}^+$  の活量係数の増大も pH の低下に寄与しているのと考えられる<sup>11)</sup>。没水環境と異なり、大気腐食環境では生成した  $\text{Fe}^{2+}$  の空気酸化反応により  $\text{Fe}^{3+}$  が生成し、 $\text{Fe}^{3+}$  の加水分解反応により局所的に pH が大幅に低下するものと考えられる。そのため塩化物が存在する大気腐食環境では腐食生成物として  $\beta\text{-FeOOH}$  が生成する<sup>1,12)</sup>ものとして推定される。局所的なアノード部は、乾燥あるいは再度濡れ環境になるとリセットされ、同じ場所に止まることはない。腐食加速モデル（簡略化のためさびは記載していない）を概念的に図1に示す。

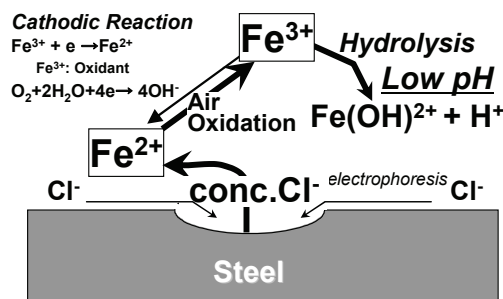


図1 塩化物飛来大気腐食加速モデル<sup>3,6)</sup>

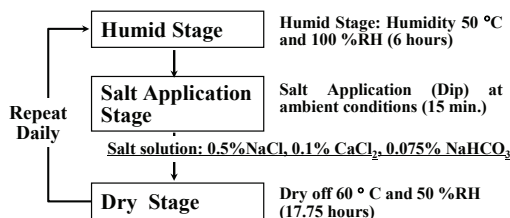


図2 SAE J2334 試験サイクル

### 3. 合金元素添加による耐食性改善<sup>6)</sup>

#### 3.1 ラボ加速試験による無塗装鋼材の耐食性評価

前述のように、局所的なアノード部において pH が下がることが耐食性を低下させる原因であると推定された。そこで従来から耐酸性を向上するとされる元素を鋼に添加し（Fe-0.05C ベース鋼に Ni, Cu, Sn を添加）、加速試験（SAE J2334 試験）を実施した。比較として、Cr を添加した鋼材に関しても調査した。SAE J2334 試験は自動車用鋼板の耐食性評価試験として開発されたが、飛来塩分が多い環境を比較的模擬しているとされている<sup>13)</sup>。試験は図2に示すサイクルであり、噴霧でなく浸漬により塩分付着を実施するため再現性がよい試験である。溶液の pH は約 8 である。試験結果を図3に示す。耐酸性が劣る Cr の添加は著しく腐食を加速し、塩化物が飛来する実環境において Cr 単独添加により腐食が加速される結果<sup>2)</sup>に一致する。一方、予想通り耐酸性向上元素である Cu, Ni, Sn 添加によって塩化物が

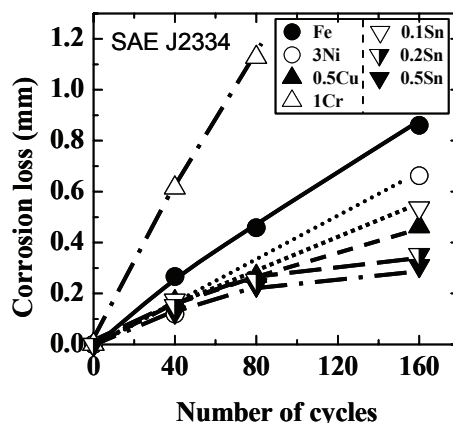


図3 無塗装鋼材のSAE J2334試験結果

キーワード 塩化物 大気腐食 耐食鋼 Sn 塗装 寿命

連絡先 〒660-0891 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 住友金属工業株式会社 TEL 06-6489-5754

飛来する大気腐食を模擬した環境において耐食性が向上することが確認され、特に Sn は微量の添加で効果が大きいことが判明した。

### 3.2 Sn 添加鋼材の塗装部耐食性

無塗装鋼材では局所的なアノードは固定化されないが、塗装鋼材ではアノードがキズ部に集中することが予想され、Sn 添加による塗装キズ部の耐食性改善が期待される。そこで、Sn 添加鋼材の塗装キズ部における腐食ならびに剥離挙動に関して検討を行った。Sn を 0.2% 添加した Fe-0.2Sn 鋼をラボ溶解して供試材とした。100×60×3mm<sup>t</sup> に機械加工し、ブラスト処理後、防錆顔料を含有しない汎用エポキシ樹脂塗料を用い膜厚 160～170 μm になるようにスプレー塗装した。得られた塗装鋼材には予めクロスカットを塩ビカッターにより付与した。また補修を模擬するために SAE J2334 試験 10 サイクル後にワイヤケレン（3 種ケレン／残存 Cl 量は約 7000 mg/m<sup>2</sup>）により表面浮きさびを除去した後、上記と同様に汎用エポキシ樹脂塗料を施し、クロスカットを入れて、SAE J2334 試験を実施した。クロスカット部における最大腐食深さの経時変化を図 4 上に示す。Fe の最大腐食深さは直線的に増加した。微量の Sn を添加した Fe-0.2Sn の場合、Fe と異なり著しく抑制された。図 4 下に塗膜剥離面積率の経時変化を示す。塗膜下は本環境では没水時の剥離に観られるような金属光沢が残るカソード剥離ではなく、さびの生成を伴い剥離が進展した剥離形態であった。塗膜剥離はクロスカットキズ部より徐々に進行し、Fe では 120 サイクル後にほぼ全面剥離となった。Fe-0.2Sn は、最大腐食深さと同様に剥離が抑制され且つ剥離の進展速度も抑制された。このことより、塩化物乾湿繰り返し環境における塗装キズ部は、アノードとして低 pH 化するものと考えられ、予想通り微量 Sn の添加により、塗膜の剥離ならびにキズ部の腐食深さが抑制されることがわかった。さらにさび残存鋼材の場合（図 5）、Fe ではブラスト鋼材以上に最大腐食深さの進展速度が高くなるが、Sn の添加によりさびが残存した状況（補修時）においても腐食抑制効果が確認された。

本知見を基に、機械的特性・溶接特性を兼ね備えた塗装用耐食鋼材を開発した。本開発鋼は大気腐食環境において溶接部の耐食性にも問題ないことが確認されている。

## 4. 結論

塩化物による大気腐食加速機構モデルに基づき、微量の Sn 添加により塗膜の剥離ならびにキズ部の腐食深さの抑制できる耐食鋼材を開発した。本鋼材はさびが残存した状態でもその効果を発揮するため、初期のみならず、塗り換え補修後の耐食性にも優れるため、塗装が施される橋梁等の土木鋼構造物の LCC ミニム化への寄与が期待される。

### 参考文献

- 1) T. Kamimura *et al.*, Corros. Sci., **48**, 2799 (2006).
- 2) 鹿島ら：材料学会腐食防食部門委員会資料, **42**(234), 52 (2003).
- 3) 上村ら：材料と環境 2008 講演集, C302 (2008).
- 4) 鹿島ら：材料と環境 2008 講演集, C303 (2008).
- 5) 上村ら：第 159 回春期鉄鋼協会シンポジウム資料(2010).
- 6) 上村ら：第 56 回材料と環境討論会講演集, C301 (2009).
- 7) 鹿島ら：第 56 回材料と環境討論会講演集, C-302 (2009).
- 8) H. Tamura: Corros. Sci., **50** (2008) 1872-1883.
- 9) H. Tamura *et al.*: J. Jpn. Soc. Colour Mater., **45**, 629 (1972).
- 10) F. Hine, M. Yasuda: J. Soc. Mater. Sci. Jpn, **23**, 654 (1973).
- 11) 高橋正雄：防蝕技術, **23**, 625 (1974).
- 12) M. Yamashita *et al.*: J. Japan. Inst. Metal, **65**, 967 (2001).
- 13) 長野博夫, 山下正人, 内田 仁：環境材料学, p. 74, 共立出版(2004.5).

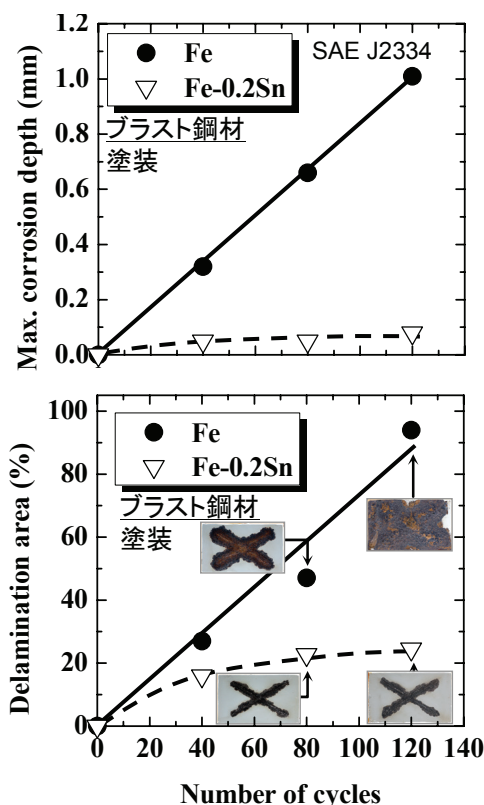


図 4 塗装鋼材の最大腐食深さ、剥離面積率に及ぼす Sn 添加の効果（ブラスト鋼材）

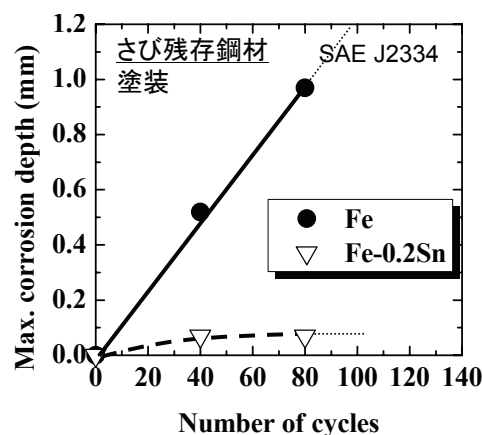


図 5 塗装鋼材の最大腐食深さに及ぼす Sn 添加の効果（さび残存鋼材：3 種ケレン）