

粉末 X 線回折法とラマン分光法による球状黒鉛鋳鉄の腐食特性の分析

九州大学大学院 学生会員 ○岡田 紗季
ヒノデホールディングス(株) 正会員 土手 一朗

九州大学大学院 フェロー会員
ヒノデホールディングス(株) 非会員

貝沼 重信
山下 和也

1. はじめに 球状黒鉛鋳鉄は他の鋼材に比して設計時の形状の自由度が高く、ねずみ鋳鉄に比して機械的性質や大量生産時の経済性などに優れる。そのため、鋳造で製造される産業用装置の部品やマンホールの鉄蓋などに採用されてきた。球状黒鉛鋳鉄を橋梁などの鋼構造物の部材に適用するためには、大気環境における腐食挙動を解明することが重要である。しかし、球状黒鉛鋳鉄の大気腐食挙動に関するデータは少なく、腐食メカニズムに不明な点が多い。そこで、本研究では球状黒鉛鋳鉄の大気環境における腐食特性を解明するため、付着海塩の雨洗作用がある飛来海塩環境で大気暴露試験を行った。試験体には、球状黒鉛鋳鉄に加えて、比較材として普通鋼と耐候性鋼を用いた。

2. 大気暴露試験の方法 試験体にはフェライト基地とパーライト基地が混在する一般的な球状黒鉛鋳鉄（FCD）に加えて、基地組織の影響を確認するためのフェライト基地（FCD-Ferrite）とパーライト基地（FCD-Perlite）の材料を用いた。なお、これらの基地は球状黒鉛鋳鉄を熱処理して基地組織を調整後、表面加工を行った。また、比較材として、JIS G 3106 SM490A の普通鋼と JIS G 3114 SMA490AW の耐候性鋼を用いた。各鋼材の化学成分を表-1 に示す。本試験では片面の 120×50mm の領域を検討対象とするため、この領域の周辺部はタールエポ樹脂塗料を塗布することで防食した。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、付着海塩の雨洗作用が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）とした。暴露地点の大気腐食環境データを表-2 に示す。気温と湿度は温湿度センサ（分解能：0.5℃、0.5%RH）を用いて 2013/9 から 2019/8 まで測定した。飛来海塩量はドライガーゼ法（JIS Z 2328）により測定した。また、Fe/Ag 対 ACM 型腐食センサ（JIS Z 2384）（ACM センサ）出力に基づき算出した日平均電気量 q を記している¹⁾。大気暴露試験は 1 年、2 年および 4 年間実施した。試験体は水平に対して 45°で設置し、対空面を検討対象とした。試験体の平均腐食深さ d_{mean} は、試験体の重量減少量から算出した。断面観察用のサンプルは、常温硬化型エポキシ樹脂に埋め込み、エメリー紙で#1500 まで湿式研磨後、ダイヤモンド研磨材（砥粒：1μm）、仕上げとしてアルミナ研磨材（0.05μm）により鏡面に仕上げることで製作した。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 線回折分析には試験体から採取した腐食生成物を粉末状にしたサンプルを用いた。顕微レーザーラマン分光分析は、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 20 秒、積算回数 2 回および観察波長 100~2000cm⁻¹とした。

3. 試験結果 平均腐食深さ d_{mean} と暴露年数 t の関係を図-1 に示す。図中のプロットは 2 体の試験体から算出した平均値を示している。大気暴露 4 年後における球状黒鉛鋳鉄の d_{mean} は、普通鋼に比して小さく、耐候性鋼と同程度になっている。これは付着海塩の雨洗作用のある環境では、球状黒鉛鋳鉄は早期に緻密な腐食生成物を形成しやすいため²⁾、

表-1 各材料の化学成分 (mass%)

Materials	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mg	Ni
Spheroidal graphite cast iron	3.68	1.87	0.40	0.022	0.001	0.34	0.02	0.039	-
Common steel	0.16	0.33	1.43	0.025	0.006	-	-	-	-
Weathering steel	0.08	0.24	1.04	0.009	0.003	0.30	0.52	-	0.17

表-2 暴露地点における大気環境データ

Temperature $T(^{\circ}\text{C})$	Relative humidity $RH(\%)$	Precipitation $P(\text{mm/day})$	Airborne salt $w_s(\text{mdd})$	Daily average electricity ¹⁾ $q(\text{C/day})$
16.2	76.4	6.2	0.5	0.028

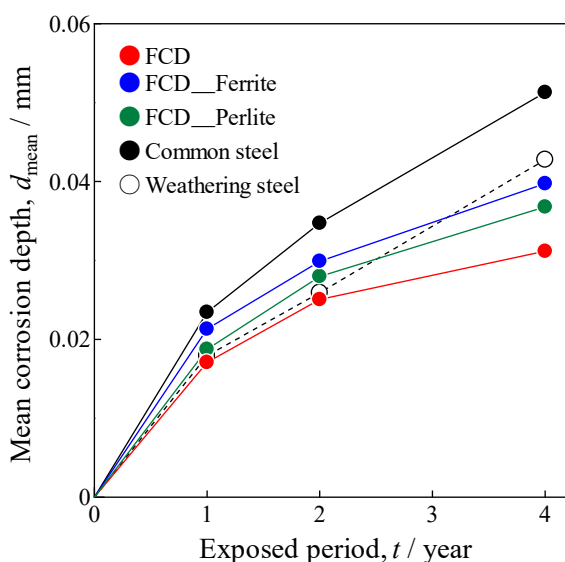


図-1 平均腐食深さの経時変化

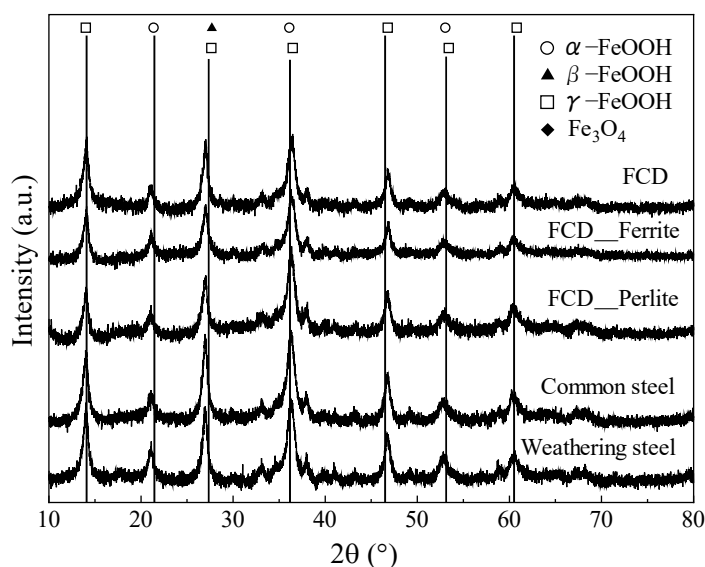


図-2 腐食生成物の X 線回折ピーク

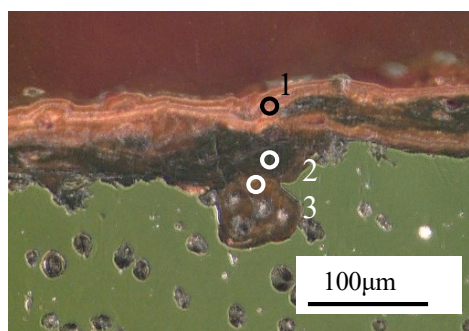


図-3 ラマン分析の位置

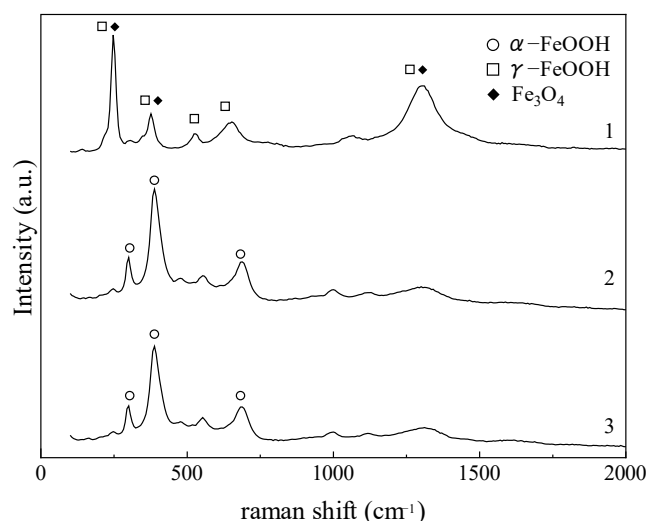


図-4 FCD 腐食生成物層のラマンスペクトル

この保護性により腐食要因物質の鋼素地表面への侵入が抑制されたためと考えられる³⁾。球状黒鉛鉄の基地組織の違いが腐食進行性に及ぼす影響については、大きな差異はなかった。暴露後4年後のさび層のX線回折による分析結果を図-2に示す。いずれの基地組織の球状黒鉛鉄においても、結晶性のさび組成として、 α -FeOOH および γ -FeOOH が確認され、耐候性鋼および普通鋼と同様の傾向になっている。顕微レーザーラマン分光分析による球状黒鉛鉄のさび結晶構造の分析位置および結果をそれぞれ図-3および図-4に示す。外層の偏光層からは Fe_3O_4 および γ -FeOOH のピークが検出され、内層の消光層からは α -FeOOH のピークが検出された。 α -FeOOH は耐候性鋼では不活性さび⁴⁾と言われており、球状黒鉛鉄においても鋼素地近傍に α -FeOOH が蓄積している事が腐食を抑制していると推察される。

4. まとめ 1) 付着海塩の雨洗作用のある大気環境における球状黒鉛鉄の腐食進行性は、普通鋼に比して低く、耐候性鋼と同程度である。2) 球状黒鉛鉄のフェライトとパーライトの基地組織が腐食進行性に及ぼす影響は小さい。3) 球状黒鉛鉄の腐食生成物の構成成分は、主として α -FeOOH と γ -FeOOH である。4) 球状黒鉛鉄の腐食生成物層の外層には、 Fe_3O_4 と γ -FeOOH が主として存在し、内層には α -FeOOH が主に存在している。そのため、 α -FeOOH が腐食進行の抑制に寄与していると考えられる。

参考文献 1) 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. 2) 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鉄の初期腐食挙動, 材料と環境, Vol. 69, pp. 140-147, 2020. 3) 今井篤実, 大屋誠, 竹邊勝道, 麻生稔彦: さび安定化補助処理を施した耐候性鋼橋梁の表面状態とその評価, 土木学会論文集 A1, Vol. 69, No. 2, pp. 283-294, 2013. 4) 紀平寛, 塩谷和彦, 幸英昭, 中山武典, 竹村誠洋, 渡辺祐一: 耐候性鋼さび安定化評価技術の体系化, 土木学会論文集, A1, Vol. 745, pp. 77-87, 2003.