

球状黒鉛鑄鉄の腐食機構の基礎的研究

Basic Study on Corrosion Mechanism
of Spheroidal Graphite Cast Iron

2014年 3月

横浜国立大学大学院工学府

桑原裕樹

目次

第1章 緒言	1
1-1. はじめに	2
1-2. 研究背景	4
1-2-1. 鋳鉄の特徴と用途	4
1-2-2. 鋳鉄の機械的性質に及ぼす基地組織と黒鉛の影響	7
1-2-3. 鋳鉄の腐食研究の重要性と現状	9
1-3. 鋳鉄の腐食に関する従来の研究	10
1-3-1. 基地組織の影響	10
1-3-2. 黒鉛の影響	13
1-3-3. 従来研究における未解決課題	17
1-4. 本研究の目的と本論文の構成	21
参考文献	24
第2章 酸性溶液中の腐食挙動	25
2-1. 研究目的	26
2-2. 実験方法	26
2-2-1. 試験片	26
2-2-2. 腐食試験	30
2-2-3. 表面電位測定	32
2-3. 実験結果および考察	33
2-3-1. パーライト面積率(Pr)の影響	33
2-3-2. 黒鉛/基地境界長の影響	39
2-3-3. 表面電位差と腐食量の関係	42
2-4. 球状黒鉛鋳鉄とねずみ鋳鉄との腐食挙動の違いの考察	47
2-5. 結論	51
参考文献	51
第3章 中性溶液中の腐食挙動	52
3-1. 研究目的	53
3-2. 実験方法	53
3-2-1. 試験片	53
3-2-2. 腐食試験	53
3-3. 実験結果および考察	54
3-3-1. パーライト面積率(Pr)の影響	54

3-3-2. 黒鉛/基地境界長の影響	61
3-4. 結論	65
参考文献	65
第4章 大気中の腐食挙動	66
4-1. 研究目的	67
4-2. 実験方法	67
4-2-1. 試験環境	67
4-2-2. 試験片	68
4-2-3. 評価方法	68
4-3. 実験結果および考察	68
4-3-1. 屋外曝露試験結果	68
4-3-2. 材質による腐食速度の変化の理由の考察	73
4-4. 結論	82
参考文献	83
第5章 1887年に横浜市で開始された近代水道で使用されたイギリス製铸铁管 (横浜市創設水道管)の耐食性	84
5-1. 研究目的	85
5-2. 実験方法	86
5-2-1. 試験片	86
5-2-2. 腐食試験	88
5-2-3. 腐食生成物の分析	89
5-3. 実験結果および考察	90
5-3-1. 横浜市創設水道管の耐食性評価	90
5-3-2. 横浜市創設水道管が耐食性を示す理由の考察	97
5-4. 結論	103
参考文献	103
第6章 りんの添加による球状黒鉛铸铁の耐食性向上の可能性	105
6-1. 研究目的	106
6-2. 実験方法	106
6-2-1. りんを添加した試験片の作成	106
6-2-2. 腐食試験	108
6-3. 実験結果および考察	109
6-3-1. 耐食性の評価	109

6-3-2. 実用化の可能性についての考察	117
6-4. 結論	119
参考文献	119
第7章 総括	120
7-1. 基地組織, 黒鉛の影響	121
7-2. 腐食生成物の腐食速度への影響	121
7-3. 球状黒鉛鋳鉄とねずみ鋳鉄との耐食性の違い	122
7-4. りんの添加による耐食性向上の可能性	124
7-5. 球状黒鉛鋳鉄の使用に適した腐食環境と組織状態	124
謝辞	126
研究実績	127

第 1 章 緒言

1-1. はじめに

鑄造は、形状の自由度が大きく、加工や溶接よりも低コストで複雑形状の成形が可能なることから、様々な用途で使用されている成形技術の一種であり、鑄造材料として最も多く使用されているのが鑄鉄である。鑄鉄の組織上の特徴は組織中に黒鉛が晶出することであり、黒鉛を球状化させた球状黒鉛鑄鉄は、鋼材に匹敵するような優れた機械的性質を持つため、その用途が拡大している。鑄鉄の機械的性質に関しては、多くの研究があり、使用用途に応じた化学成分の調整や、熱処理による組織の最適化が行われている。

一方、鑄鉄の腐食環境での使用については、高けい素鑄鉄、高クロム鑄鉄、高ニッケル鑄鉄といった合金鑄鉄が特殊な環境で使用されるが、高コストであったり、機械的性質に問題があったりするため、その用途は限定される。また、合金鑄鉄のように特殊な合金元素が添加されていない一般的な鑄鉄は、基地組織や黒鉛状態の制御による機械的性質の最適化に際し、その腐食への影響が考えられるにも関わらず、十分な研究がなされていないこともあり、それほど考慮されることなく、腐食環境で使用されている。

よって、これまであまり実用上考慮されていない一般的な球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動を明確にすることができれば、基地組織や黒鉛状態の異なる材質ごとの腐食を想定した材質選択、製品設計上の腐食しろの設定等に活用できる。また、金属組織の腐食への影響を詳細に把握し、腐食環境に応じた最適な金属組織の仮説の構築に活用することで、耐食性を向上させ、これまで使用されていない領域への適用範囲の拡大、長寿命化に活用できる。本研究では、これらを実現するために必要な、球状黒鉛鑄鉄の腐食環境に応じた最適な金属組織状態を明らかにすることを目的とする基礎的な研究を実施した。

本研究の構成を Fig. 1-1 に示す。はじめに、既存の球状黒鉛鑄鉄の金属組織を構成する基地組織、黒鉛の影響について、現状の使用環境を想定し、腐食挙動の把握を実施した。球状黒鉛鑄鉄の腐食速度は、腐食生成物の形成の有無によって変化することを想定し、腐食生成物の形成しない環境である酸性溶液環境、腐食生成物の形成する中性溶液、大気腐食環境における腐食試験を実施した。酸性溶液については、下水環境のような硫酸塩還元菌の存在する環境を想定し、硫酸水溶液とした。中性溶液については、特に激しい腐食環境である海水環境を想定し、塩化ナトリウム水溶液中とした。また、腐食生成物が安定的に形成される大気中での腐食試験を実施した。これらの腐食試験から、現状想

定される腐食環境における金属組織の腐食挙動の違いを明らかにし、腐食環境に応じた最適な金属組織の条件を把握した。

この金属組織の最適化によって、環境によって適した金属組織を選択するのに加えて、さらに耐食性を向上する手法の検討を実施した。その際に、耐食性に優れる鋳鉄の実例として知られる過去に横浜水道で使用されていたイギリス製の水道管の特性を活用するため、この水道管の耐食性と腐食速度の低下理由を調べた。これらの結果を踏まえて、球状黒鉛鋳鉄の耐食性の向上に有効な金属組織の仮説を構築し、その実用化の可能性を検証した。

これらの結果を基に、腐食環境における既存の材質選択に活用できる最適な金属組織の条件、さらに耐食性を向上させるために必要な金属組織の条件をまとめた。

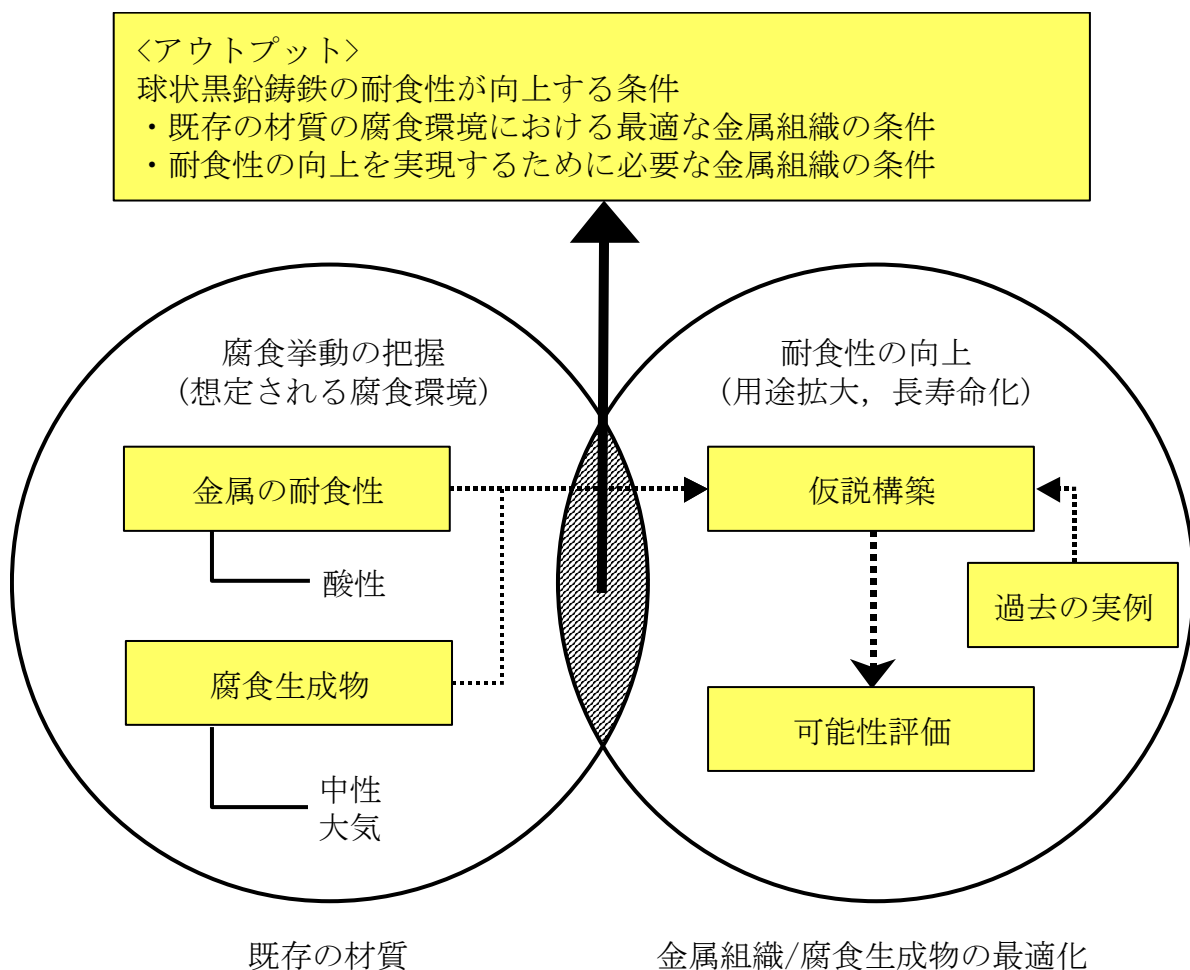


Fig. 1-1 本研究の構成

1-2. 研究背景

1-2-1. 鋳鉄の特徴と用途

鋳鉄は、炭素を 2.1 mass%以上含む鉄合金であると定義される。Fig. 1-2 に鉄-炭素系の状態図を示す¹⁾。炭素の含有量が増加すると液相線温度が低下し、オーステナイトとの共晶として黒鉛が基地中に晶出する。球状黒鉛鋳鉄と鋼材 (SS400)の代表的な組織写真を Fig. 1-3 に示す。SS400 はフェライト基地中に部分的にパーライトが分布した組織である。球状黒鉛鋳鉄は、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。

鋼材に対して鋳鉄を使用することの工業的な利点としては以下の点が挙げられる²⁾。

- ・融点が低いため、流動性が良い。
- ・凝固時に黒鉛が晶出するため、体積膨張が起こり、凝固収縮が少ない。
- ・黒鉛が振動吸収能を示し、制振性に優れる。
- ・黒鉛がチップブレーカーとして作用するため、機械加工性が良い。

このような特徴から、鋳鉄は複雑形状の製品に使用されることが多い。Fig. 1-4 に主な鋳鉄の用途を示す³⁾。鋳鉄は黒鉛の形状によって大きくは片状黒鉛鋳鉄と球状黒鉛鋳鉄に分類される。いずれの鋳鉄も自動車部品の用途が最も多い。片状黒鉛鋳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、強度の必要な鋳鉄管のような製品には球状黒鉛鋳鉄が使用される。

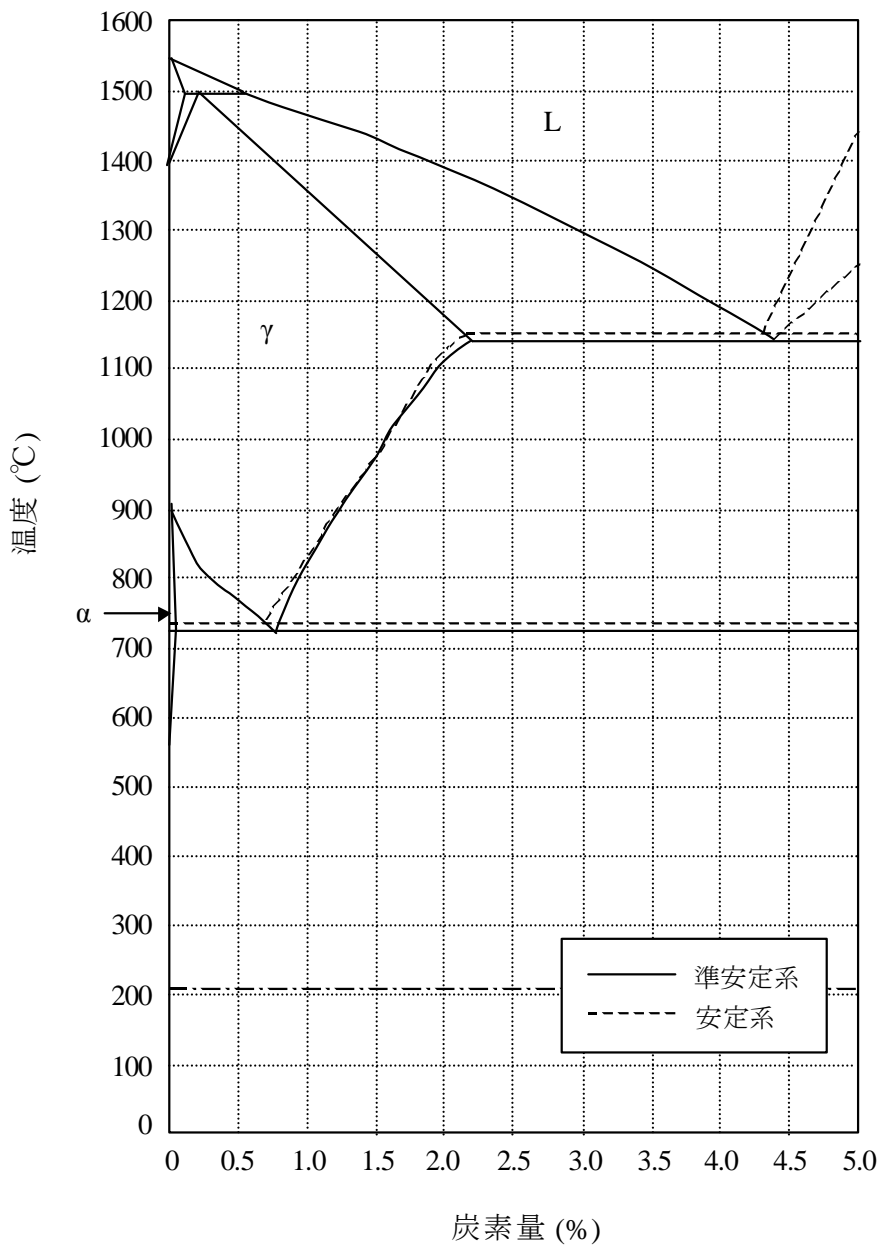
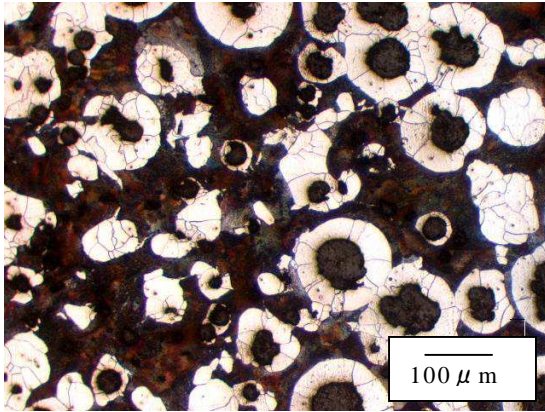
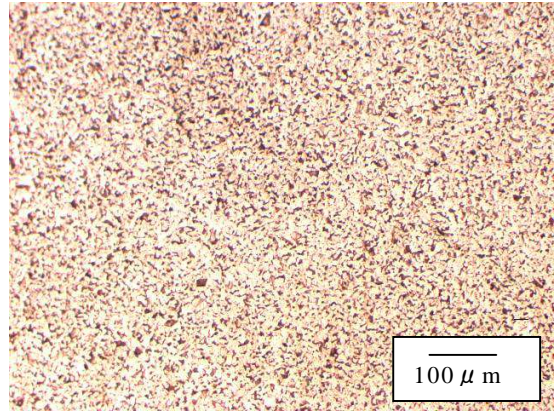


Fig. 1-2 鉄-炭素系状態図¹⁾

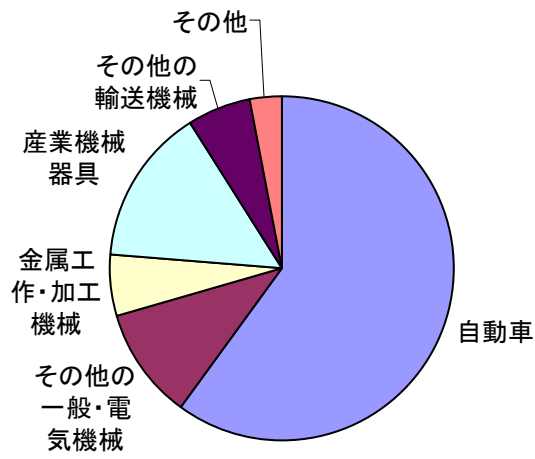


球状黒鉛鋳鉄

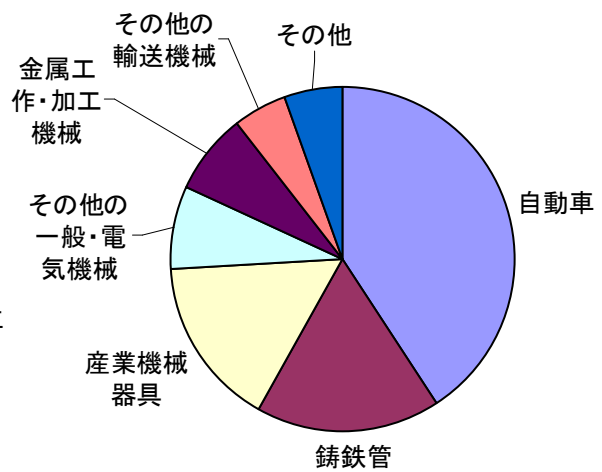


SS400

Fig. 1-3 球状黒鉛鋳鉄と鋼材(SS400)の代表的な組織



片状黒鉛鋳鉄



球状黒鉛鋳鉄

Fig. 1-4 鋳鉄の用途³⁾

1-2-2. 鋳鉄の機械的性質に及ぼす基地組織と黒鉛の影響

鋳鉄の機械的性質は一般的に組織制御によって行われる。鋳鉄の組織は基地と黒鉛からなり、これらと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。

(1) 基地組織の影響

鋳鉄の基地は強度の高いパーライト(フェライトとセメンタイトの層状組織)と、強度が低く軟らかい組織であるフェライトの混合組織であり、これらの面積率の変化によって強度が変化する。一般的にはパーライト面積率が高いほど強度が高くなる。

もともと強度が低く、伸びがほとんどない片状黒鉛鋳鉄よりも、球状黒鉛鋳鉄において特に基地組織の影響は大きい。球状黒鉛鋳鉄の引張強度 σ_B は、パーライト面積率により以下のような複合則で与えられる⁴⁾。

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

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 はパーライト面積率である。つまり、球状黒鉛鋳鉄の引張強度はパーライト面積率の増加に伴い直線的に増加する。逆に伸びについてはパーライト面積率の増加とともに低下する。これらの関係を Fig. 1-5 に示す⁴⁾。

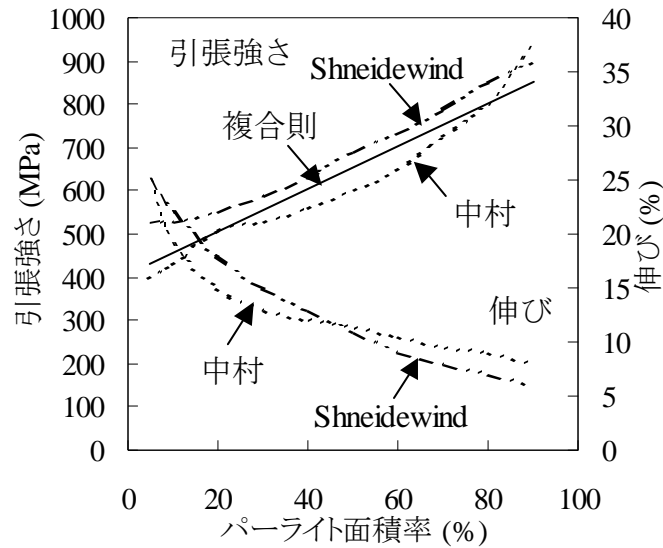


Fig. 1-5 球状黒鉛鑄鉄のパーライト面積率と引張強度，伸びの関係⁴⁾

(2) 黒鉛の影響

鑄鉄の組織中に含まれる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，球状黒鉛鑄鉄と比較して，基地の連続性を遮断しやすく，強度が低い⁵⁾．

球状黒鉛鑄鉄においては，Fig. 1-6 に示すように，黒鉛の球状化率が強度に大きく影響し，球状化率が高くなるほど引張強度，伸びともに大きくなり，特に球状化率が80%以上で伸びが大幅に増加し，靱性が向上する⁶⁾．また，近年では，黒鉛の微細化によるさらなる材質の向上が図られている．フェライト地の球状黒鉛鑄鉄において，黒鉛が微細なほど，引張強度が高くなり⁷⁾，疲労強度が高くなると報告されている^{8),9)}．

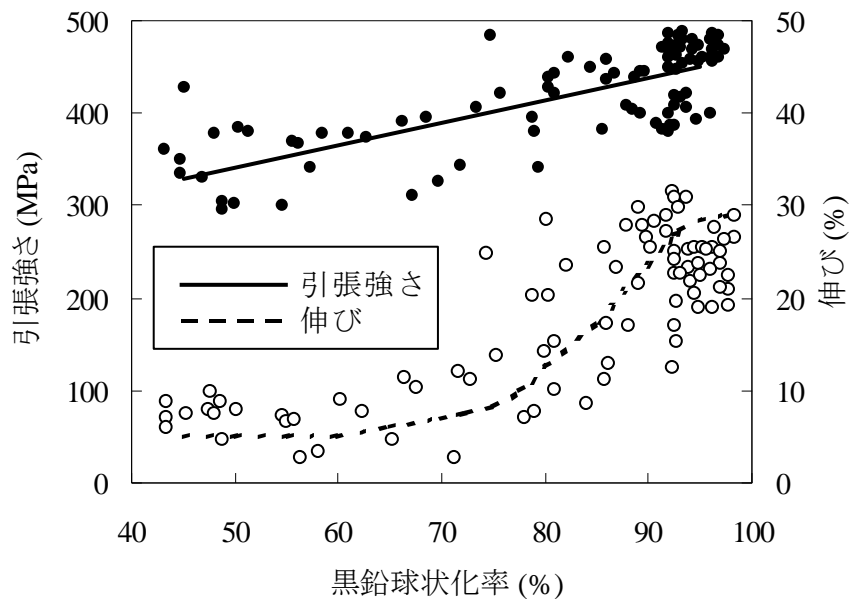


Fig. 1-6 球状黒鉛鑄鉄の黒鉛球状化率と引張強度，伸びの関係⁶⁾

1-2-3. 鑄鉄の腐食研究の重要性と現状

このように、目的とする機械的性質を得るために、鑄鉄の基地組織や黒鉛状態が制御されるが、これらの腐食に対する影響は一般にほとんど考慮されていない。鑄鉄製品の設計においては、腐食による減肉を考慮して腐食しろを設けることが一般的であるが、このときの減肉速度は鉄鋼材料と同様の基準で設定される。鑄鉄は黒鉛を組織中に含むことから、その腐食挙動は鉄鋼材料と異なる可能性があるが、工業的には同様に扱われているのが現状である。

よって、鑄鉄の腐食機構を明らかにすることで、使用環境における腐食速度の予測が出来れば、設計時の過剰な肉厚設定が不要となり、製品の軽量化やコストダウンにつながる可能性がある。また、これまで鑄鉄の使用されていない分野において、鉄鋼材料に代わる材料として、鑄鉄の用途が拡大出来る可能性がある。

本研究では、特に鉄鋼材料に匹敵する機械的性質を有する球状黒鉛鑄鉄に着目し、実環境を想定した中で、腐食機構の解明を試みた。

1-3. 鋳鉄の腐食に関する従来の研究

1-3-1. 基地組織の影響

基地組織の影響については、フェライトとパーライトの腐食の違いを議論した研究例がある。末沢らは希塩酸流動液中における片状黒鉛鋳鉄の腐食に関する研究を行った¹⁰⁾。フェライト/パーライトの混合組織を有する片状黒鉛鋳鉄製の鋳鉄管に流速を変化させながら空気飽和した希塩酸を流し、その際の腐食量を測定した。腐食速度は初期には増加するが、ある時点から減少する傾向を示した。試験後の鋳鉄管の表面には腐食生成物が形成しており、X線回折による分析の結果、これは黒鉛とセメンタイトのみで構成され、フェライトと酸化鉄は溶解しており存在していなかった。この腐食生成物層は鉄イオンの拡散に対する抵抗となるため、鋳鉄では腐食生成物層の形成とともに鉄鋼材料と比較して腐食速度が低下すると報告している。使用した材質はフェライト/パーライト混合組織から成る1つ材質のみであるため、フェライト/パーライトの面積率を変化させた場合のその腐食速度の違いに関しては議論されていない。

米広¹¹⁾らは模擬海成粘土層地下水(硫酸と水酸化ナトリウムでpHを調整した溶液)中における球状黒鉛鋳鉄(FCD500相当)の腐食挙動の研究を行った。中性環境では、球状黒鉛の周囲のフェライト、パーライトと接するフェライト、パーライト中のフェライトが優先的に溶解する。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ため、この電位差によるものと考察しており、実際にFig. 1-7に示すように黒鉛とフェライトの電位を測定し、その電位差を明らかにしている。また、酸性環境では、腐食の初期段階でP、Sが偏析している最終凝固部が局部的に激しく腐食し、その後球状黒鉛鋳鉄周辺のフェライト、パーライトが溶解していくと報告している。P、Sは純鉄の場合、0.02%程度含まれると酸性水溶液中での腐食を著しく促進するため、これらを含む鋳鉄においても同様の影響が出たと考察している。黒鉛とフェライトの電位差を測定することで、電位差による腐食の影響を示しているが、セメンタイトとフェライトとの電位差は不明であり、それぞれの電位差と腐食挙動の影響は明らかではない。

津田¹²⁾らは噴霧状海水中における腐食について、Fig. 1-8に示すアノード分極曲線、Fig.1-9に示す腐食減量の実測値から算出した腐食速度より、フェライト地のねずみ鋳鉄はパーライト地のねずみ鋳鉄よりも耐食性に優れ、パーライト面積率が高くなるほど、腐食速度が増加すると報告している。これは、パー

ライト基地中のフェライトとセメンタイトの間で局部電池が形成されることによると考察している。電気化学測定については、アノード分極曲線のみで判断しており、腐食速度を決定するアノード電流はアノード電流とカソード電流の等しい電流であるため、カソード分極曲線の測定が無い状態による評価は十分であるとは言えない。

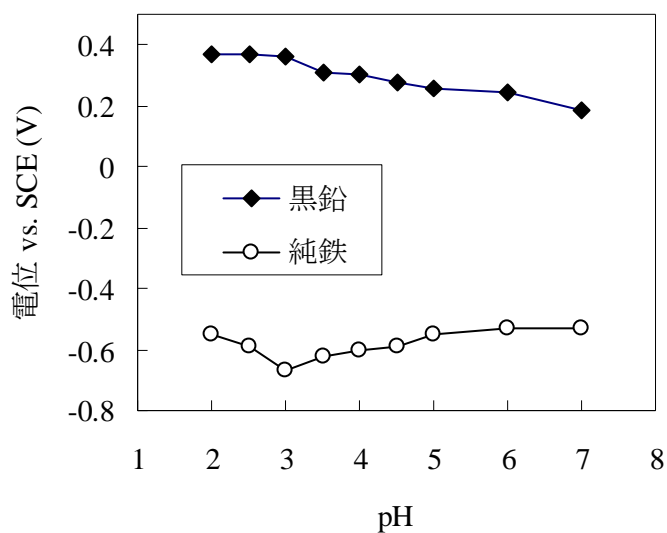


Fig. 1-7 黒鉛と純鉄の自然電位に対するpHの影響¹¹⁾
(500 ppmの SO_4^{2-} を含む25℃の溶液中に600秒間浸漬)

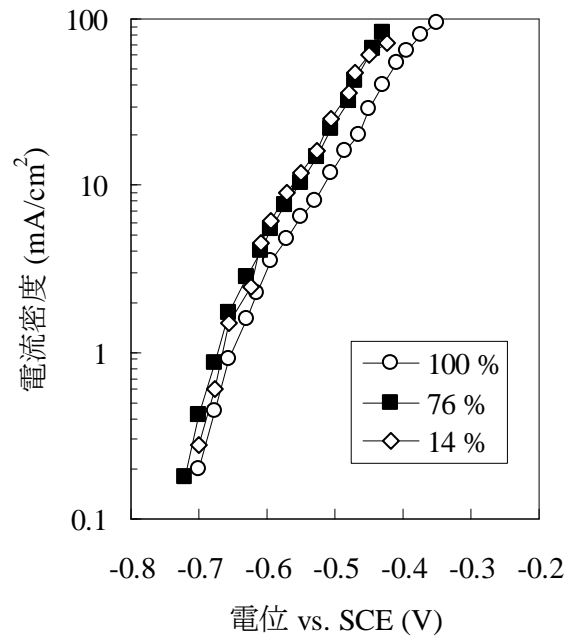


Fig. 1-8 定電位アノード分極曲線に及ぼす基地組織 (フェライト面積率)の影響¹²⁾

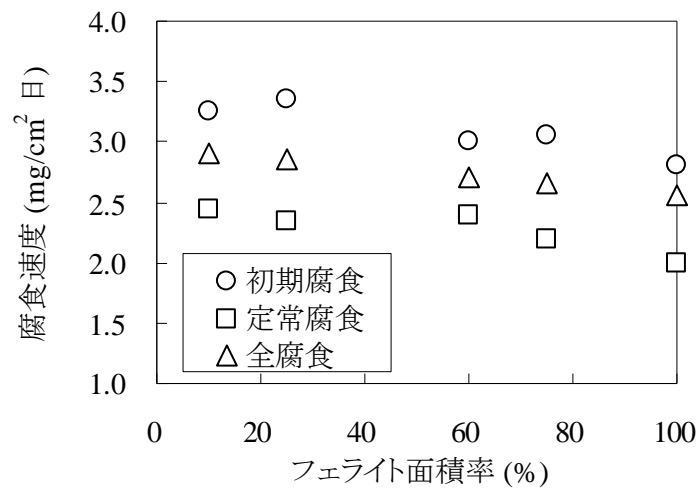


Fig. 1-9 基地中のフェライト面積率と腐食速度の関係¹²⁾

1-3-2. 黒鉛の影響

鑄鉄の腐食の鉄鋼材料との違いは、鑄鉄特有の黒鉛化腐食と呼ばれる腐食形態を示すことである。これは鑄鉄中に含まれる黒鉛が強いカソードとして作用することで、周囲の基地がアノードとなって選択的に溶解する一種の選択腐食として知られている¹³⁾。アノード反応によって溶解した鉄イオンから生じた鉄の酸化物等は、黒鉛や不溶性成分によって取り囲まれることで、基地の溶解によって発生した空隙を埋め、表面に残留し、腐食生成物層を形成する¹⁴⁾。この腐食生成物層の構造、性質は鑄鉄組織中の黒鉛状態によって変化することが想定され、主に片状黒鉛鑄鉄と球状黒鉛鑄鉄の耐食性の違い、黒鉛を含まない鉄鋼材料との比較による議論がなされてきた。

藤井¹⁵⁾は、水道水中の腐食速度について、炭素鋼の 0.095 mm/y に対して、片状黒鉛鑄鉄では 0.095 mm/y、球状黒鉛鑄鉄では 0.090 mm/y とほぼ同程度の腐食速度を示すと報告している。また、低合金鋼と鑄鉄の土壌中における腐食速度についてそれほど差が無いという報告がある¹⁶⁾。これらの報告については、鑄鉄の黒鉛状態、基地組織は不明であり、材質の影響についての議論はなされていない。

F. L. La Que¹⁷⁾は球状黒鉛鑄鉄に関する腐食の基礎研究を行っており、腐食は黒鉛粒子に沿って進行していくため、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述べている。また、黒鉛は不溶性であるため、腐食の進行により鑄鉄表面に形成される腐食生成物中に不溶性成分と共に残留し、この腐食生成物の特性が腐食速度に影響を及ぼす。この影響は腐食生成物層の緻密性によって保護作用を示す場合と、逆に腐食生成物がカソードとして作用し、腐食を促進する場合があると報告している。中性塩化ナトリウム水溶液中、淡水中での腐食においては黒鉛や基地の影響はほとんどなく、これは表面の酸素の供給量や、腐食生成物層の形成といった要因が大きいためである。また、Fig. 1-10 に示すように大気腐食環境において、鑄鉄は鉄鋼材料よりも耐食性に優れる。これは黒鉛を含む腐食生成物層の保護作用によるものであると報告されている。土壌腐食環境においては、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。この報告では腐食生成物層の緻密性によってその腐食保護性能が変化すると記述があり、鑄鉄の基地組織や黒鉛状態が大きく影響することが想定されるが、その影響に対する詳しい議論はなされていない。

M. Paris¹⁸⁾らは海水、人工海水、蒸留水中で球状黒鉛鑄鉄、片状黒鉛鑄鉄、低炭素鋼の腐食試験を実施した。Table 1-1 に示すように、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なり、球状黒鉛鑄鉄と片状黒鉛鑄鉄の腐食速度は同程度となった。この結果からは、黒鉛の存在が耐食性を向上させていることが伺えるが、黒鉛状態の影響はあまり見られないことが想定される。

木下¹⁹⁾らは、流れのある溶液中における塩化物イオン濃度と流速の腐食への影響を調べた。塩化物イオンの少ない環境では、SS400 鋼は片状黒鉛鑄鉄(FC200)よりも腐食速度は小さくなるが、塩化物イオン濃度が増加すると、逆に片状黒鉛鑄鉄の腐食速度が小さくなる。これは、塩化物イオンが多くなると、鉄表面の酸化皮膜が破壊されるため SS400 鋼の腐食速度は増加するが、鑄鉄では、黒鉛を含む腐食生成物層が流れのある環境であっても表面に剥離せずに形成されるため腐食速度が低下することによると報告している。この結果から、黒鉛を含む腐食生成物層は流れのある環境でも鑄鉄表面でその形状を保持しており、一般の鋼材の腐食生成物よりもかなり密着性に優れることが想定される。

佐藤²⁰⁾は、弱酸性環境で使用された鑄鉄製ポンプの腐食事例として、黒鉛が水素発生 of 過電圧が低く、カソードサイトとして作用するために腐食が加速され、鑄鉄は弱酸性環境では炭素鋼よりも耐食性に劣ると報告している。前に述べた末沢らの報告では酸性環境中においても鑄鉄に形成された腐食生成物層は腐食速度を低下させることが報告されており、この結果と矛盾する。

津田¹²⁾らは噴霧状海水中における腐食試験を行い、Fig. 1-11 に示す海水中でのアノード分極曲線、Fig. 1-12 に示す腐食減量の測定結果から、黒鉛の連続性の大きい片状黒鉛鑄鉄、CV 黒鉛鑄鉄(片状と球状の中間の黒鉛形態を持つ鑄鉄)、球状黒鉛鑄鉄の順に腐食速度が高くなる結果を得た。黒鉛の連続性の大きな片状黒鉛鑄鉄は、球状黒鉛鑄鉄よりも黒鉛と基地の接触面積が大きく、発生する局部電池の数が多くなり、より腐食が黒鉛に沿って内部に進行するためであると考察している。また、片状黒鉛鑄鉄の炭素含有量の影響について、炭素量が増加すると片状黒鉛の数が増加し、腐食速度が大きくなるとの結果を得ている。黒鉛量の影響を検証した貴重な研究例であるが、近年行われている球状黒鉛鑄鉄における同一成分での黒鉛粒径の微細化に対する腐食挙動への影響を明らかにするような情報は与えていない。

鑄鉄に形成される腐食生成物層については、いくつかの分析結果があり、P. R.

BLOOM ら²¹⁾は、約 40 年間設置されていた片状黒鉛鑄鉄製の水道管の腐食生成物層の X 線回折による分析を実施し、腐食生成物層が黒鉛、Fe₃P、けい素の鉄や鉄-炭素との化合物から形成されていることを報告しており、山本¹³⁾らも同様の結果を得ている。この結果から黒鉛だけでなく鑄鉄中の不溶性成分が腐食生成物中に含まれることによって、腐食生成物層の耐食性能が変化することが想定されるが、その詳しい影響は不明である。

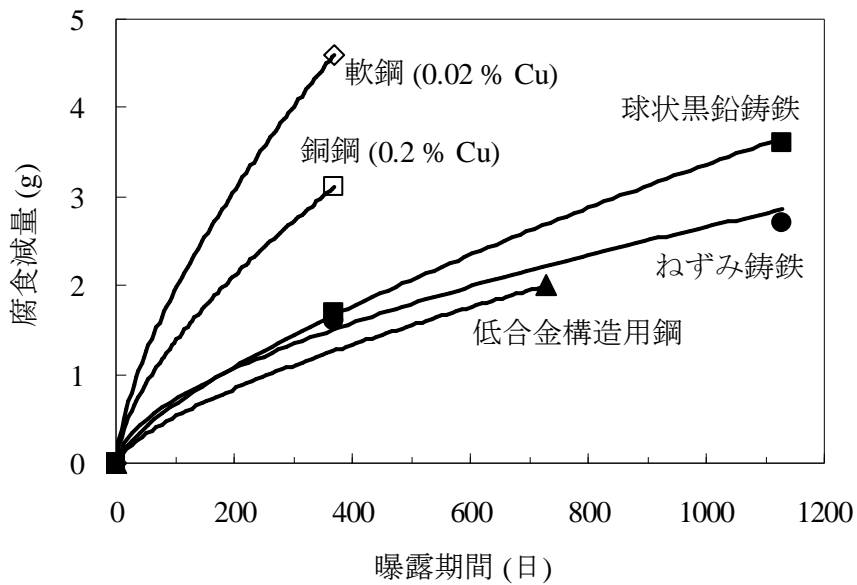


Fig. 1-10 各種鋼材の大気曝露における腐食減量の変化¹⁷⁾

Table. 1-1 海水，人工海水，蒸留水中における浸漬試験結果¹⁸⁾

材質	380日後の腐食量 (mm/y)			
	空気飽和			静置
	海水	人工海水	蒸留水	蒸留水
ダクタイル鑄鉄管	0.076	0.081	0.097	0.030
ねずみ鑄鉄管	0.086	0.097	0.097	0.030
低炭素鋼	0.109	0.119	0.114	0.036

※人工海水の組成

- NaCl : 30g,
- MgSO₄·7H₂O : 5g,
- MgCl₂·6H₂O : 6g
- CaSO₄·2H₂O : 1.5g
- KHCO₃ : 0.2g
- 蒸留水 : 1L

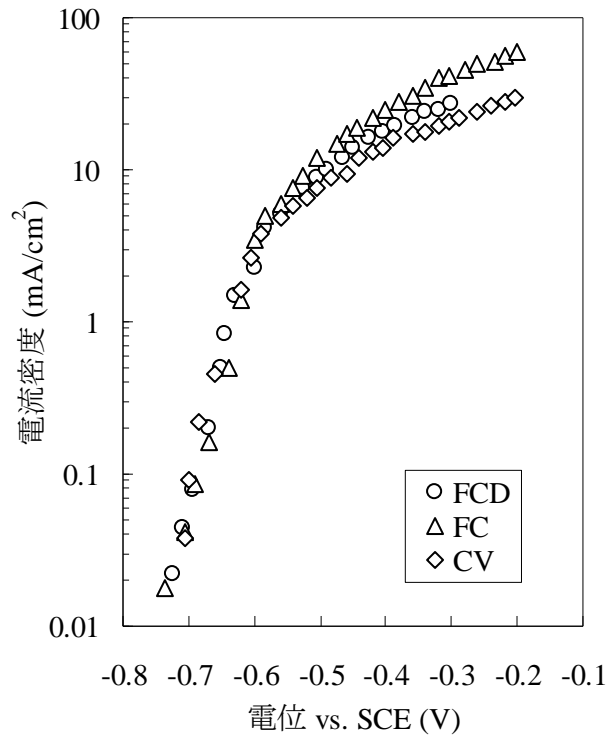


Fig. 1-11 定電位アノード分極曲線に及ぼす黒鉛形状の影響¹²⁾

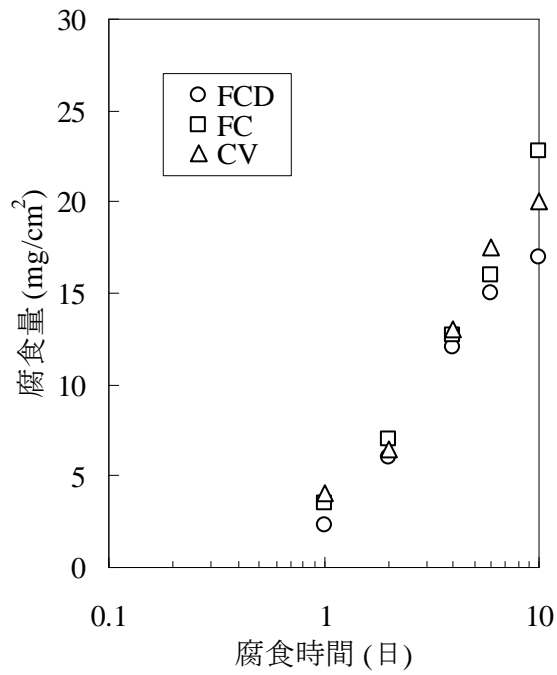


Fig. 1-12 黒鉛形状の腐食減量への影響¹²⁾

1-3-3. 従来研究における未解決課題

前節で述べた従来研究について、定量的な数値の報告されている腐食速度を整理すると Table 1-2 のようになる。鋳鉄と鋼材の比較においては、鋳鉄は鋼材と同等以下の腐食速度を示すようであるが、球状黒鉛鋳鉄と片状黒鉛鋳鉄の耐食性についてはそれほど大きな差が見られない。基地組織の影響については、パーライトの方が基地の腐食性が高く、パーライト面積率が高いほど腐食速度が大きい。黒鉛の影響については、黒鉛量が多いほど腐食速度が大きい。

また、これらの従来研究を基に球状黒鉛鋳鉄の腐食挙動について整理すると以下のようになる。

<過去の研究を用いた球状黒鉛鋳鉄の腐食挙動>

(1)中性環境における初期の腐食形態について

Fig. 1-13 にフェライト/パーライトの混合組織から成る球状黒鉛鋳鉄の初期の腐食に関する模式図を示す。黒鉛、セメンタイト、フェライトの順に電位が高いため、球状黒鉛と接する周囲のフェライト、パーライトと接するフェライト、パーライト中で層状に存在するフェライトがアノードとして優先的に溶出する。パーライト面積率が高いほど、パーライト中のフェライトが腐食されやすく、腐食速度が大きくなる。

(2)腐食生成物層について

腐食が進行すると、表面には腐食生成物が形成される。この腐食生成物は鋳鉄と低炭素鋼では形態が異なり、それぞれの模式図は Fig. 1-14 に示される。低炭素鋼では腐食生成物層は酸化鉄や水酸化鉄によって形成される。それに対し、球状黒鉛鋳鉄では酸化鉄、水酸化鉄に加えて、不溶性成分である球状黒鉛、パーライト中のセメンタイトが含まれる。その結果、腐食生成物は低炭素鋼よりも緻密で、鋳鉄表面上で安定であり、腐食速度を低下させる。

Table. 1-2 従来研究における鑄鉄の腐食速度のまとめ

球状黒鉛鑄鉄と炭素鋼，片状黒鉛鑄鉄の腐食速度の比較(球状黒鉛鑄鉄を1とする)

腐食環境	試験時間	材質			参考文献の番号	
		炭素鋼	片状黒鉛鑄鉄	球状黒鉛鑄鉄		
中性溶液	蒸留水	380日	1.12	1.02	1.00	18
	水道水	不明	1.06	1.06	1.00	15
	海水	380日	1.41	1.11	1.00	18
噴霧状海水	10日	-	1.41	1.00	12	
大気	400日	2.41	0.97	1.00	17	
	1000日	-	0.74	1.00	17	

片状黒鉛鑄鉄の腐食速度に対する基地組織の影響(フェライト基地を1とする)

腐食環境	試験時間	基地組織		参考文献の番号
		フェライト	パーライト	
噴霧状海水	30日	1.00	1.18	12

片状黒鉛鑄鉄の腐食速度に対する黒鉛量の影響(1.1mass%黒鉛を1とする)

腐食環境	試験時間	黒鉛量(mass%)		参考文献の番号
		1.1	2.7	
噴霧状海水	45日	1.00	1.27	12

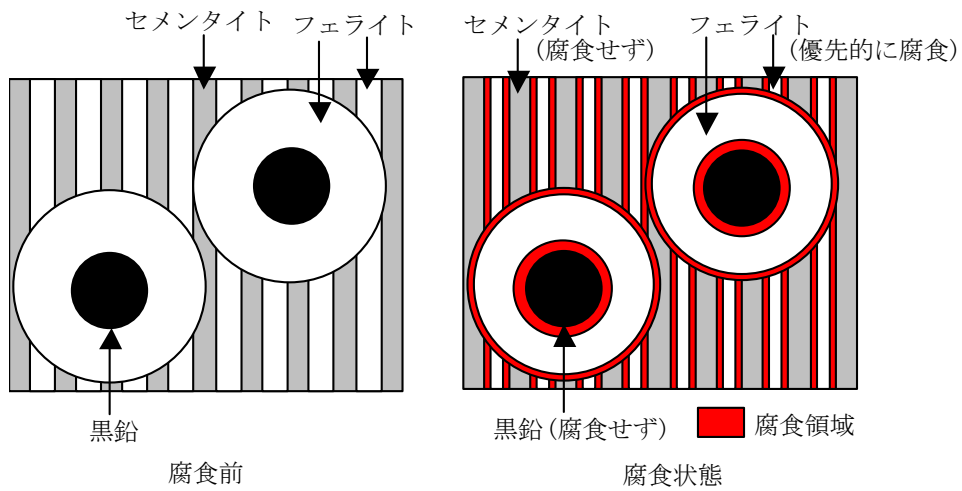


Fig. 1-13 球状黒鉛鑄鉄の初期の腐食の模式図(鑄鉄表面)

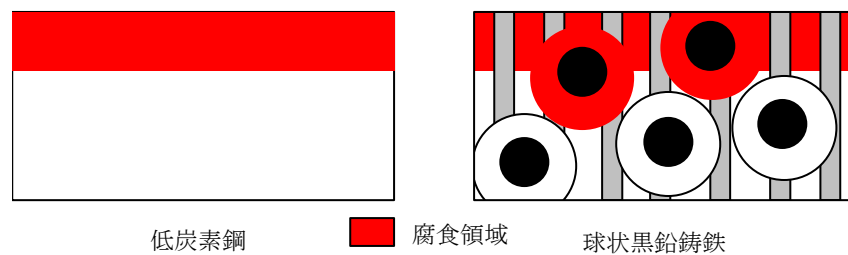


Fig. 1-14 低炭素鋼と球状黒鉛鑄鉄の腐食生成物の比較

しかし、これらの従来研究のみでは、球状黒鉛鑄鉄の腐食に関して下記のようにまだいくつかの解決されていない不明点がある。よって、下記の課題を明らかにし、将来的な球状黒鉛鑄鉄の腐食環境における適用範囲の明確化と、適用範囲の拡大への活用を目的に本研究を実施した。

<球状黒鉛鑄鉄の腐食に関する不明点>

(1) 基地のフェライト/パーライト面積率の影響

津田らは片状黒鉛鑄鉄において、パーライト面積率が高いほど腐食速度が増加することを報告しているが、球状黒鉛鑄鉄における同様の研究例はない。球状黒鉛鑄鉄と片状黒鉛鑄鉄の基地組織の影響を同様に考えることも出来るが、La Que は、黒鉛の連続性が大きい片状黒鉛鑄鉄では、球状黒鉛鑄鉄よりも黒鉛の影響が大きいと報告しており、強度と同様に片状黒鉛鑄鉄では基地よりも黒鉛の作用が大きい可能性がある。つまり、球状黒鉛鑄鉄では基地の影響がより強く反映される可能性がある。

(2) 黒鉛、セメンタイトのカソードとしての作用

鑄鉄の基地中の組織について、黒鉛、セメンタイト、フェライトの順に電位が高く、よりカソードとして強く作用するとの報告があり、米広らは実際に黒鉛とフェライトの電位を測定し、その差を報告している。しかし、黒鉛とセメンタイトのカソードとしての影響力の違いは不明である。黒鉛/フェライト間、パーライト中のセメンタイト/フェライト間の局部電池としての作用の大きさは異なるはずであり、その違いを明らかにすることは、基地の影響と黒鉛の影響を総合的に議論する上で重要である。

(3) 黒鉛の微細化の影響

黒鉛の影響について、片状黒鉛鑄鉄においては、津田らは炭素量が増加すると片状黒鉛の粒数が増加し、腐食速度が増加すると報告している。しかし、球状黒鉛鑄鉄においては、近年疲労強度の向上を目的に、炭素量を一定にした状態で、黒鉛粒径の微細化、黒鉛粒数の増加が行われているが、その腐食への影響は明らかでない。黒鉛粒数の増加は、黒鉛と基地の境界(接触面積)を増加させるため、腐食に対しては悪影響となる可能性がある。

(4) 腐食生成物への基地組織、黒鉛の影響

鑄鉄の特徴である黒鉛化腐食において、腐食生成物層は鑄鉄の基地、黒鉛状態が変化すれば、その構造が変化し、腐食速度への影響も変化するはずであるが、腐食生成物層の形成による腐食への影響については、鑄鉄全般的な議論しかなされていない。末沢らは、パーライト中のセメンタイトは腐食生成物中に残留するとの報告しており、パーライト面積率が高いほど、腐食生成物層には

多くのセメンタイトが残留し、より緻密な層が形成され、腐食速度が低下することが考えられるが、パーライト面積率の影響は、津田らによるパーライト面積率が高いほど、腐食速度が低下するとの報告のみであり、腐食期間が45日間と短く、腐食生成物層の影響が十分に現れているとは言えない。また、球状黒鉛鋳鉄においては、腐食生成物中に黒鉛は残留しない、つまり黒鉛化腐食は発生しないとの報告がある²²⁾一方で、球状黒鉛鋳鉄や白鋳鉄でも起こるとの報告がある²³⁾。実際の腐食速度は鋼材と比べて小さく、片状黒鉛鋳鉄と同様であることから、球状黒鉛の影響が生じていると考えられる。このように球状黒鉛鋳鉄における腐食生成物への基地組織、黒鉛の影響は十分に明らかになっていない。

1-4. 本研究の目的と本論文の構成

本論文の構成を Fig. 1-15 に示す。最初に、球状黒鉛鋳鉄の腐食機構について、腐食初期の腐食生成物の形成していない鋳鉄材質本来の腐食と腐食生成物が形成した安定状態での腐食の両方について、基地組織、黒鉛の影響を明らかにすることで、腐食環境における鋳鉄の材質選択、寿命予測に有益となる情報を得ることを試みた。つづいて、腐食環境における金属組織の影響と、耐食性の向上した鋳鉄の実例を基にさらなる耐食性の向上の可能性について仮説を構築し、その可能性を検証した。

第2章では、鋳鉄の腐食生成物である酸化鉄や水酸化鉄が溶解し、腐食生成物の影響をあまり受けないと想定される条件である酸性水溶液中において、腐食に対する基地組織、黒鉛の影響を調べた。また、鋳鉄の腐食において強いカソードとして作用し、局部電池を形成することによって腐食を促進するとされる黒鉛とパーライト中のセメンタイトについて、その影響度の違いを表面電位測定によって明らかにした。試験溶液としては、腐食性が大きく、下水環境のような実用上の環境で腐食が問題となっている硫酸水溶液を用いた。

第3章では、中性溶液中での腐食挙動について調べた。本研究では、実際の使用環境の中でも腐食速度の大きな環境である海水環境を想定し、3%塩化ナトリウム水溶液中における腐食に対する基地組織、黒鉛の影響を調べた。

第4章では、腐食生成物が安定的に形成し、緩やかな腐食が進行するため、腐食生成物の腐食速度への影響が大きいと想定される大気中における曝露試験

による腐食挙動を調べた。

第5章では、腐食生成物層による腐食速度低下の実例として、1887年に日本で初めて近代水道が開始された横浜市の水道管として初期に使用されたイギリス製鋳鉄管に着目した。この水道管は一般的な片状黒鉛鋳鉄製の水道管よりも耐食性に優れることが知られており、その腐食挙動を調べ、その理由を検討した。

第6章では、イギリス製鋳鉄管の耐食性向上の理由としてりんの効果に着目し、球状黒鉛鋳鉄にりんを添加することによる耐食性向上効果を検証するとともに、工業化における問題点を考察した。

第7章では、本研究で明らかになった点を整理し、腐食環境における既存の材質選択に活用できる最適な金属組織の条件、さらに耐食性を向上させるために必要な金属組織の条件をまとめた。

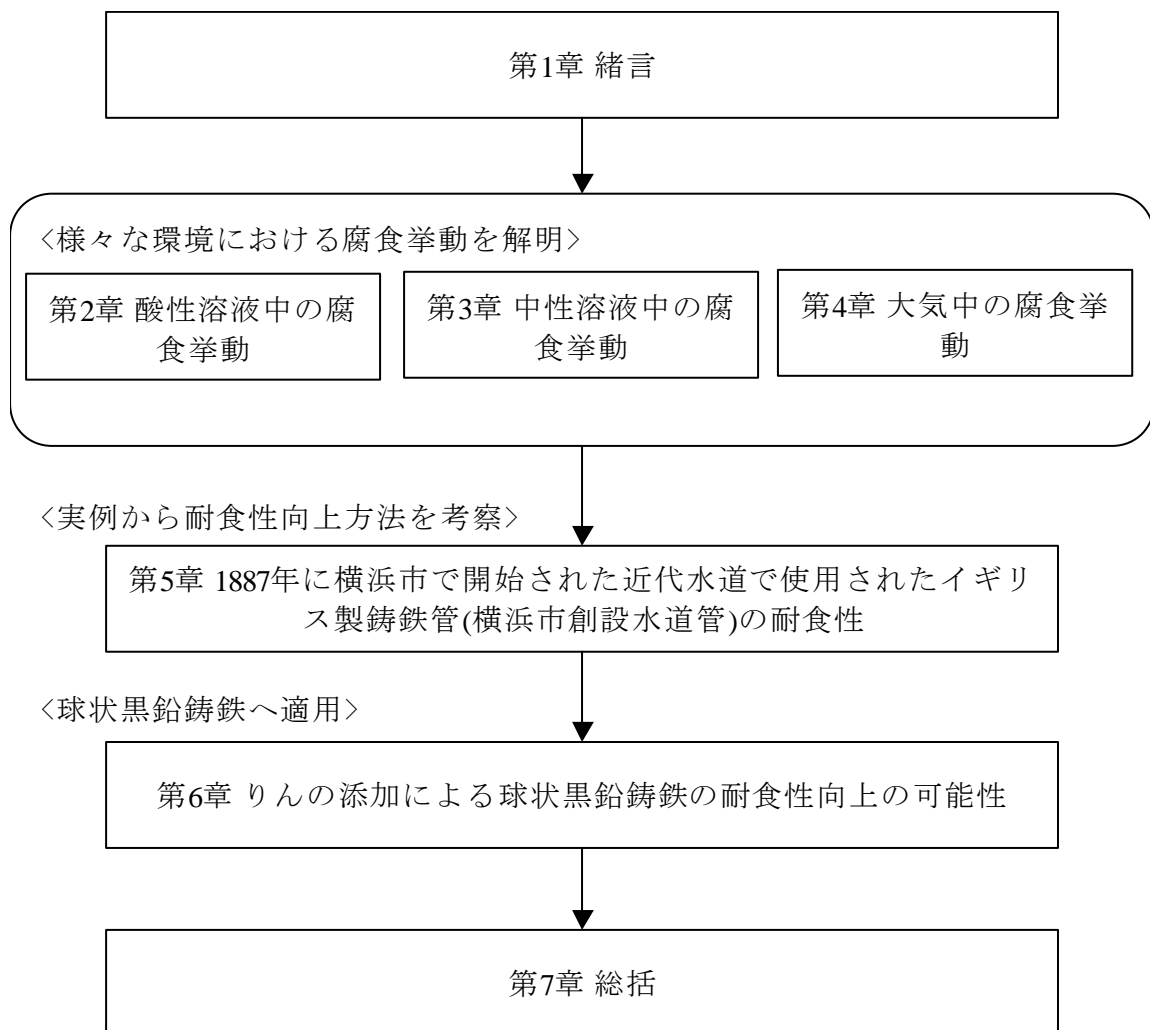


Fig. 1-15 本論文の構成

参考文献

- 1) 田中良平, 鉄と鋼, 53, 1967, 1586
- 2) 素形材センター, 鑄鉄の生産技術, 2006, 1
- 3) 中江秀雄監修, 鑄物技術者と機械設計技術者のための新版鑄鉄の材質, 日本鑄造工学会, 2012, 180
- 4) 原田昭治, 小林俊郎編, 球状黒鉛鑄鉄の強度評価, アグネ技術センター, 1999, 61
- 5) 中江秀雄, 鑄造工学, 産業図書, 48
- 6) 藤田忠男, 鑄物, 40, 1968, 300
- 7) 塩田俊雄, 小松眞一郎, 材料, 30, 1981, 387
- 8) 田中雄一, 楊忠亮, 宮本一道, 長船康裕, 上出英彦, 鑄物, 67, 1995, 645
- 9) 塩田俊雄, 小松眞一郎, 鑄物, 54, 1982, 434
- 10) 末沢慶忠, 篠原孝順, 山口雅靖, 化学工学, 31, 1967, 171
- 11) 米広賢治, 中田毅, 今井八郎, 鑄造工学, 75, 2003, 605
- 12) 津田昌利, 村田安隆, 鑄物, 54, 1982, 605
- 13) 山本一雄, 溝口茂, 吉光国正, 川崎淳司, 防食技術, 32, 1983, 157
- 14) 宮田義一, 桑原裕樹, 朝倉祝治, 篠原正, 八高隆雄, 椎本圭一, 鑄造工学, 84, 2012, 390
- 15) 藤井哲雄, 基礎からわかる金属腐食, 日刊工業新聞社, 2011, 82
- 16) 腐食・防食ハンドブック CD-ROM 版 第2版, 腐食防食協会編, 丸善, 2005, III_4_2_1
- 17) F. L. La Que, Corrosion, 14, 1958, 485
- 18) M. Paris, B. de la Bruniere, Corrosion, 13, 1957, 292
- 19) 木下和夫, 市川克弘, 北嶋宣光, 防食技術, 32, 1983, 31
- 20) 佐藤栄次, 防食技術, 37, 1988, 171
- 21) P. R. BLOOM, O. H. TUOVINEN, MATERIALS PERFORMANCE, 23, 1984, 21
- 22) M. G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 1987, 89
- 23) H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, John Wiley & Sons, New York, 1963, 106

第 2 章 酸性溶液中の腐食挙動

2-1. 研究目的

本章では，腐食生成物が形成されず，腐食速度が大きい酸性溶液中での腐食に対する基地組織と黒鉛の影響を調べた．酸性溶液として，球状黒鉛鑄鉄の使用環境の一つである下水環境を想定し，硫酸水溶液を用いた．

また，鑄鉄中の黒鉛，パーライト中のセメンタイトは，周囲のフェライトに対して電位が高く，局部電池を構成することによって周囲のフェライトを腐食させると言われる．その作用の大きさを評価するため，ケルビンフォース顕微鏡(KFM)を使用し，組織中の微細領域の電位差と腐食量の関係を調べた．

2-2. 実験方法

2-2-1. 試験片

(1) 基地組織の影響

試験片には，Table 2-1 に示すけい素の添加量が異なる 2 種類の球状黒鉛鑄鉄 Duc-1, Duc-2 を用いた．また，比較材として SS400 を使用した．Duc-1, Duc-2 は，いずれも鑄放しで基地はフェライトとパーライトの混合組織であり，鑄放し材に熱処理を施し，両組織の面積率を変化させた．その際の熱処理条件と得られた基地組織のパーライト面積率(Pr)を Table 2-2 に示す．なお，Pr は(2-1)式で定義した．鉄基地の面積は，全面積から黒鉛をのぞいた面積であり，フェライトの面積とパーライトの面積を足したものに等しい．

$$\text{Pr (\%)} = \frac{\text{パーライトの面積}}{\text{鉄基地の面積}} \times 100 \quad (2-1)$$

各試験片の Pr は画像解析ソフト(株式会社イノテック製 Quick Grain Series version3.2.8)を使用して求めた．合計 7 種類の異なる Pr を有する基地組織が得られ，その中の代表的な組織写真を Fig. 2-1 に示す．また，試験片表面の平均黒鉛粒径は $18.4 \pm 1.9 \mu\text{m}$ ，平均黒鉛粒数は $702 \pm 170 \text{ 個}/\text{mm}^2$ であった．

Table 2-1 試験片の化学組成

材質	C	Si	Mn	P	S	Cu	Mg
Duc-1	3.64	2.54	0.41	0.015	≦0.01	0.20	0.037
Duc-2	3.67	1.99	0.42	0.013	≦0.01	0.19	0.046
Duc-3	3.63	2.72	0.41	0.014	≦0.01	0.20	0.040
SS400	0.11	0.24	0.61	0.024	0.02	-	-

Table 2-2 試験片の熱処理条件とPr

試験片	Pr (%)	熱処理条件
Duc-1	0	①1173Kに10800秒間保持 ②1073Kに1200秒間で冷却 ③873Kに18000秒間で冷却 ④室温まで空冷
	30.8	鋳放しのまま
	100	①1173Kに3600秒間保持 ②室温まで空冷
Duc-2	0	①1173Kに10800秒間保持 ②1073Kに1200秒間で冷却 ③873Kに18000秒間で冷却 ④室温まで空冷
	10.1	①993Kに3600秒間保持 ②室温まで空冷
	36.6	①993Kに1800秒間保持 ②室温まで空冷
	68.6	鋳放しのまま

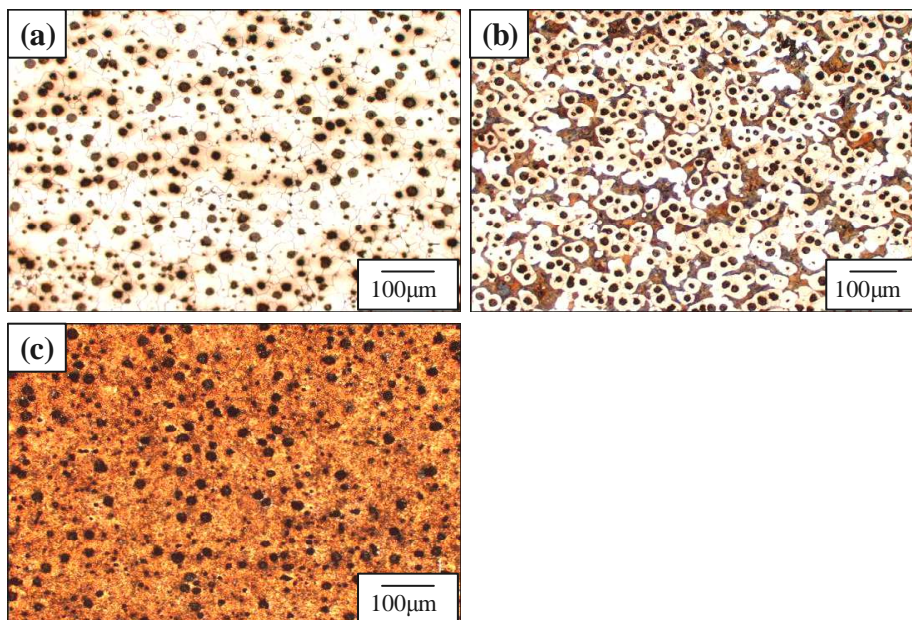


Fig.2-1 Duc-1から得られた試験片の組織写真
Pr: (a) 0 %, (b) 30.8 %, (c) 100 %

(2) 黒鉛/基地境界の影響

試験片には、Table 2-1 に示すけい素の添加量が異なる 2 種類の球状黒鉛鋳鉄 Duc-2, Duc-3 を用いた。また、比較材として SS400 を使用した。黒鉛状態は、鋳込み時の冷却速度、接種条件の違いにより変化させた。一般に鋳放し(鋳造後に熱処理をしていない状態)における基地はフェライトとパーライトの混合組織である。本試験では、鋳放し材に熱処理(Table 2-2 の Pr=0 %と同様の熱処理)を施し、基地組織をフェライト単一組織としたものを試験片として用いた。

黒鉛のカソードとしての作用は、①黒鉛全体がカソードとして作用する、②基地との境界に近い黒鉛表面の一部がカソードとして作用する の 2 つが考えられる。①を想定した場合、黒鉛面積率の影響を考慮する必要がある。黒鉛面積率は炭素の添加量によって変化させることが可能であるが、同時に黒鉛粒数、黒鉛粒径も変化してしまい、各パラメータの影響の度合いを把握することは難しい。②を想定した場合、境界長を考慮する必要がある、この境界長は炭素量(黒

鉛面積率)を一定に保ったまま、黒鉛粒数、黒鉛粒径を変えることで変化させることが可能である。そこで、本研究では②の腐食機構に着目し、黒鉛状態を表すパラメータとして、単位面積(1 mm²)当りの黒鉛と基地の接触長さである境界長 BL を(2-2)式で定義した。

$$BL(\text{mm}/\text{mm}^2) = GN \times \pi \times GD \quad (2-2)$$

GN(mm⁻²)：単位面積あたりの黒鉛粒数

GD(mm)：黒鉛の平均粒径

試験片の黒鉛状態を Table 2-3 に示す。なお、各試験片の黒鉛状態は画像解析ソフト(株式会社イノテック製 Quick Grain Series version3.2.8)を使用して求めた。合計 6 種類の異なる黒鉛状態を有する組織が得られ、その中の代表的な組織写真を Fig. 2-2 に示す。

Table 2-3 試験片の黒鉛状態

試験片	GN (mm ⁻²)	GD (μm)	Gr (%)	BL (mm/mm ²)
Duc-2	665.2	19.5	20.7	40.7
	425.2	22.6	18.7	30.2
	154	36	15.5	17.4
Duc-3	887.3	1.5	17.4	43.2
	452.4	25.1	19.1	35.7
	77.1	44.5	15.6	10.8

GN：粒子数密度
GD：平均粒子径
Gr：面積率
BL：黒鉛/基地境界長

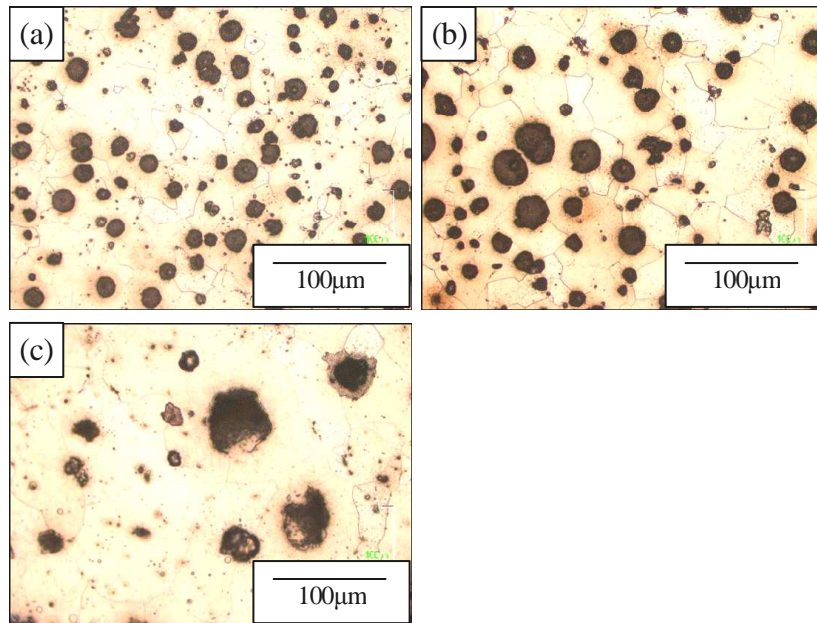


Fig. 2-2 Duc-3から得た試験片の組織写真
 BL(mm/mm²): (a)43.2, (b)35.7, (c)10.8

(3) 試験片形状

上記の球状黒鉛鋳鉄の鋳造材から 30 mm×50 mm×5 mm の平板試験片を機械加工によって切出し、表面をエメリー紙で#1000 まで研磨後、粒径 1×10^{-6} m のダイヤモンドペーストを用いて、バフ研磨を施した。アセトンで脱脂した後、試験面が 10 mm×10 mm となるように、ニトフロン粘着テープを用いてそれ以外の部分を被覆した。

2-2-2. 腐食試験

事前に質量を測定した試験片を 25 °C に保持した pH 2 の硫酸水溶液中に 72 時間浸漬した。なお、支持電解質として硫酸ナトリウムを添加し、硫酸水溶液中のイオン強度が 0.52 mol / dm^3 となるように調整した。このイオン強度は、一般に腐食試験溶液として用いられている 3 % 塩化ナトリウム水溶液と同一である。また、試験水溶液に窒素ガスを常時バブリングし、脱気環境とした。試験

期間中は、攪拌子を用いて常に試験液を攪拌した。試験装置の模式図を Fig. 2-3 に示す。

流動条件は、拡散層の厚さを指標として、次のように定めた。試験片と同一形状のステンレス鋼 (SUS304) を空気飽和の 3 % 塩化ナトリウム水溶液中に浸漬し、酸素還元カソード反応の拡散限界電流を実測し、拡散層の厚さを算出した。Nernst の拡散モデル¹⁾ が成り立つとして算出した拡散層の厚さは $77 \mu\text{m}$ となった²⁾。なお、計算では、反応の電荷数を 4、溶存酸素濃度を $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ³⁾、酸素の拡散定数を $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ とした⁴⁾。拡散層の厚さは、流動条件によって定まるので、この時の攪拌子の回転速度を記録し、試験片の浸漬試験においても、同一速度で試験液を攪拌した。

浸漬中の試験片の腐食電位は、飽和銀-塩化銀電極を用いて測定した。以下、電位は全て SHE 基準に換算して表示した。浸漬試験後、JIS Z 2371⁵⁾ に基づき、試験片を 0.025 mol/dm^3 のヘキサメチレンテトラミンを含む 5.7 mol/dm^3 塩酸水溶液中に 10 分間浸漬し、表面を化学的に洗浄した。洗浄後も表面には黒鉛等の残留物が付着しているため、さらにブラシですべて除去後、腐食減量を測定した。その後、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、腐食面を観察した。

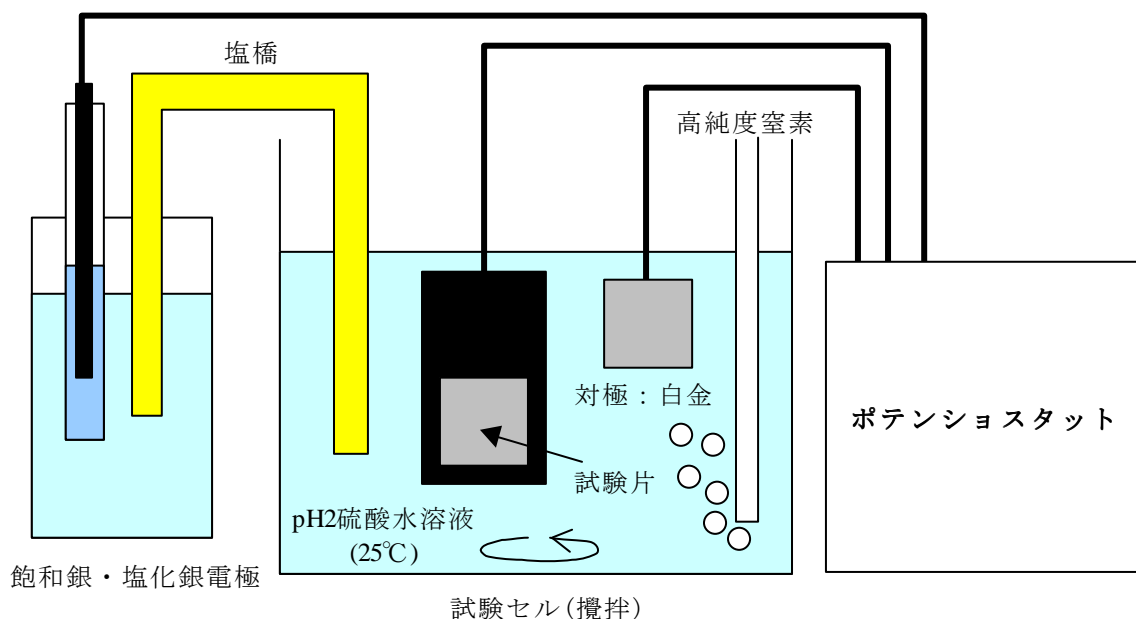


Fig. 2-3 試験装置の模式図

2-2-3. 表面電位測定

球状黒鉛鑄鉄に限らず、鑄鉄は黒鉛、フェライト、セメンタイト等複数の相で構成されるため、電気化学的に局部電池が形成されると言われる。この局部電池における腐食の駆動力となるのは各相の電位差であり、この電位差を測定する手段としてケルビンフォース顕微鏡(KFM)を使用した。KFMは2種類の近接した金属の仕事関数の差から接触電位差を測定する装置である^{6), 7)}。相の変化は仕事関数を変化させるため、参照電極となるプローブと各相の接触電位差を測定し、それらと比較することで各相の表面電位差が求まる。本研究では、大気中で表面電位差を測定したが、腐食環境中における表面電位差はおおよそ同様の傾向を示すことが知られている。また、KFMでは表面形状を同時に測定することが出来るため、あらかじめ腐食を進行させた試験片を測定することで、各相の表面電位差と腐食による表面形状の変化を比較し、局部電池の形成状態と実際の腐食量の関係を考察した。

試験片には Table 2-1 に示した Duc-2 より機械加工した $\phi 10 \times 1\text{mm}$ の円板形状のものを使用した。この鑄鉄の組織は黒鉛、フェライト、パーライトから構成されている。表面電位測定前に試験片を酸性溶液(硝酸 5%, エタノール 95%)に 10 秒間浸漬し、試験片を腐食させた。腐食処理を終えた後の試験片表面の SEM 像を Fig. 2-4 に示す。試験片の表面は黒鉛、フェライト、パーライト中のフェライトとセメンタイトが分布していることが確認できる。この試験片の黒鉛/フェライトの境界、パーライト中のセメンタイト/フェライトの境界の表面電位差と表面形状(高低差)を KFM により測定した。

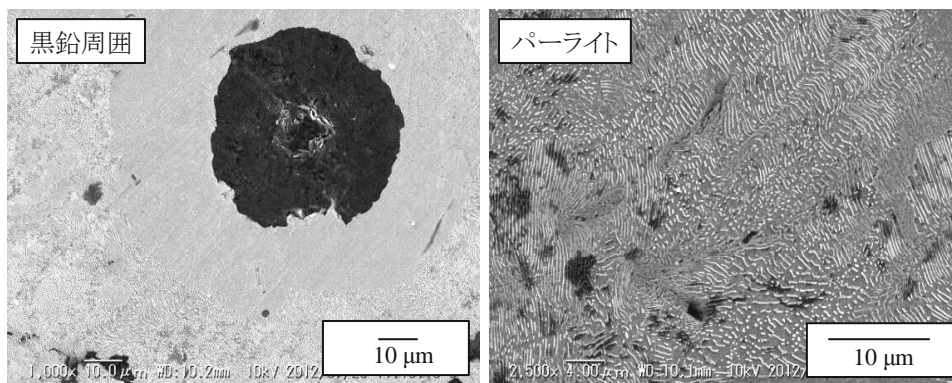


Fig. 2-4 黒鉛周囲とパーライトのSEM像

2-3. 実験結果および考察

2-3-1. パーライト面積率(Pr)の影響

(1) 腐食電位

72 時間浸漬中の腐食電位の時間変化を Fig. 2-5 に示す. Pr が 0 % 及び 10.1 % の場合は, 浸漬を開始してから数時間程度で腐食電位が定常値に達した. パーライト面積率が 30 % 以上の場合は, 時間の経過とともに電位が卑に変化する傾向が見られ, 72 時間後まで電位が下がり続けた. また, けい素の影響については, 添加量を変化させても, パーライト面積率が同一であれば, 腐食電位の時間変化はほぼ同一であり, その影響は認められなかった.

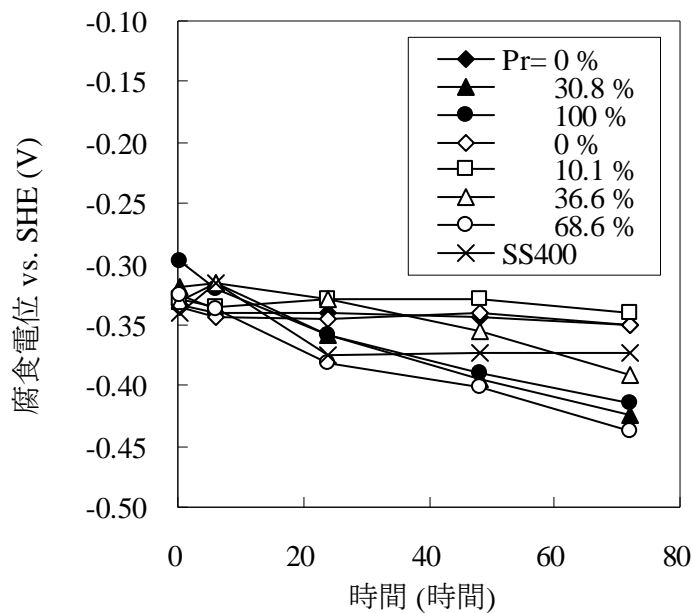


Fig.2-5 腐食電位に及ぼすPrの影響

◆, ▲, ● : Duc-1
◇, □, △, ○ : Duc-2

(2) 腐食速度

Fig. 2-6に72時間の浸漬試験後の腐食減量から算出した時間平均の腐食速度を示す。Prの増加に伴い、腐食速度は直線的に増大した。比較材として使用したSS400の腐食速度は18.57 mm/yであり、パーライト面積率が20%より低い場合は、腐食速度はSS400のそれよりも小さい。また、けい素の添加量が多いほど腐食速度が大きくなる傾向が見られた。

(3) 表面状態

Fig. 2-7, Fig. 2-8にPrを変化させた場合の浸漬開始から0.5時間後、24時間後の腐食状態の表面観察結果を示す。Fig. 2-7の浸漬初期において、Pr=0%、つまりフェライト単相基地の場合、黒鉛と周囲の鉄基地の境界において、鉄基地の溶解が認められた。また、基地中に黒鉛とほぼ同一サイズの丸い窪みが見られた。基地中にパーライトを含む場合、黒鉛の周囲の溶解と窪みの発生に加えて、パーライト組織中に細かい凹凸が見られた。さらに時間が経過したFig. 2-8では、フェライト基地とパーライト基地で表面状態が大きく変化し、パーライト基地では激しい凹凸が見られた。

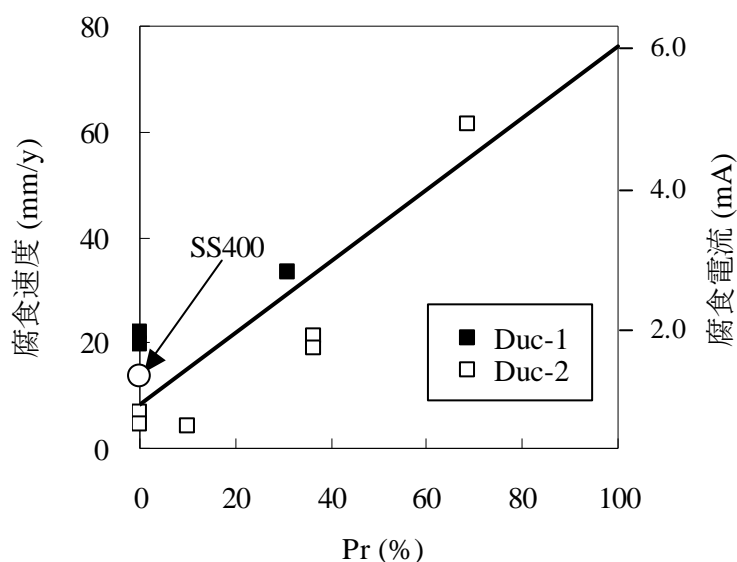


Fig. 2-6 72時間浸漬時の腐食速度に対するPrの影響

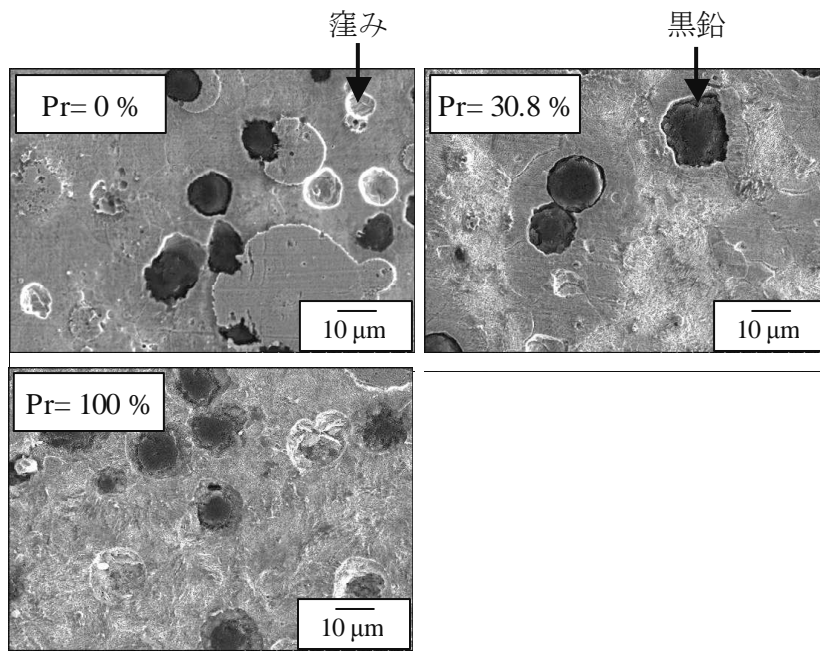


Fig. 2-7 0.5時間浸漬後のDuc-1の表面のSEM像

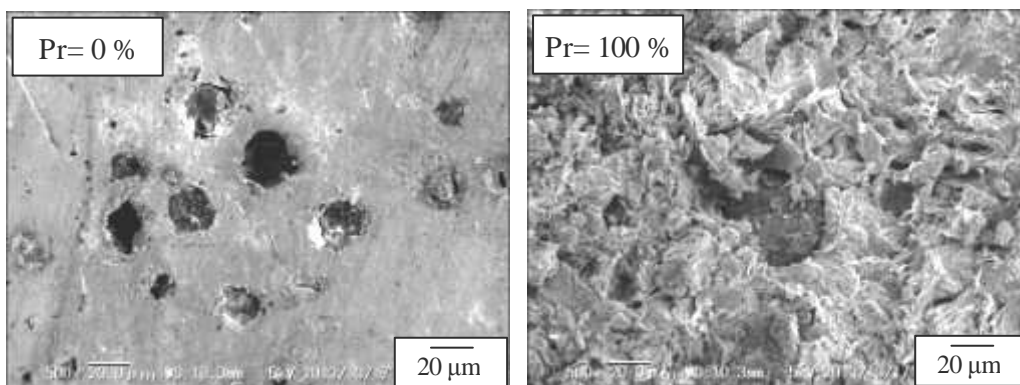


Fig. 2-8 24時間浸漬後のDuc-1の表面のSEM像

(4)パーライト面積率(Pr)の腐食への影響

腐食した球状黒鉛鑄鉄の表面には、基地組織に関係なく Fig. 2-7 に示すように黒鉛と同程度の大きさの丸い窪みが生じていた。また、黒鉛と周囲の鉄基地の境界には、空隙が見られた。このことから、この窪みは黒鉛の周囲の鉄基地が溶解して、黒鉛が脱離することによって形成されたと考えられる。このように黒鉛と鉄基地の境界では、基地組織に関係なく、黒鉛がカソード、鉄基地がアノードとなり、鉄基地が優先的に溶解すると考えられる。

しかし、基地自体の腐食形態は、フェライト基地とパーライト基地で異なる。フェライト基地の場合、黒鉛との境界以外の部分は均一腐食である。これに対し、パーライト基地では、黒鉛周囲の基地の優先的な溶解に加えて、パーライト基地中で局所的な腐食が生じる。パーライト組織は、フェライトとセメンタイトが層状に並んだ組織であり、フェライトがよりアノードになりやすいことが知られている。これを踏まえると、パーライト基地中の層状の腐食は、フェライトがアノードとなって発生したものと考えられる。パーライト基地においては、このような腐食により、表面状態が変化し続けるため、Fig. 2-5 においてパーライト面積率が 30 % 以上の場合に、腐食電位が定常値に達さず、低下を続けたと考えられる。

以上のように、球状黒鉛鑄鉄の腐食における黒鉛周囲の腐食形状は、基地によらず共通である。一方、黒鉛周囲以外の部分は基地組織によって異なり、フェライト基地で均一腐食、パーライト基地で局所的な腐食が生じる。この結果をもとに、Fig. 2-6 に示したパーライト面積率の増加に伴う腐食速度の増大について考察する。パーライト基地は、フェライトとセメンタイトの層状組織であり、フェライト基地に比べて相対的に金属表面の組織が不均一である。本研究では、腐食速度を質量減少量から求めている。したがって、相対的に組織の均一性が高いフェライト基地の腐食よりも、不均一なパーライト基地の局所的な腐食の方が、腐食量は多いと言える。一般に見られる孔食のような局部腐食の場合は、カソード面積が大きく、アノード面積が小さいために、アノード部分の減肉が著しい。しかし、アノード部分が小さい範囲に固定されるため、全体の溶解量は、均一腐食の場合よりも少ないことが多い。本研究におけるパーライト基地での局所的な腐食は、一般の局部腐食とは異なり、フェライト基地での均一腐食よりも腐食量が大きくなっており、腐食形態が異なる。

Fig. 2-5, Fig. 2-6 の結果から、浸漬試験中の腐食電位の変化に対して腐食速

度の対数をプロットしたものを Fig. 2-9 に示す．すべての試験片で腐食電位は時間の経過に伴い卑に変化し，腐食速度に対する腐食電位の変化を横線，72 時間後の腐食電位をプロットで示した．

腐食電位は，アノード電流とカソード電流の絶対値が等しくなる電位であり，アノード分極曲線とカソード分極曲線の交点の電位である．この交点の移動を追跡することにより，アノード反応，カソード反応の変化を推測することができる．

本研究の試験条件においては，カソード反応は水素発生反応と見なせることから，その Tafel 勾配は -0.120 V/decade と仮定できる．したがって，カソード反応が変化せず，アノード反応のみが促進されれば，交点のプロットの軌跡を示す直線の勾配は $-1/0.120 \text{ decade/V}$ になるはずである．本実験系では，Fig. 2-9 に示したように，Pr が高くなるにつれて，72 時間後のプロットは左上方向に移動し，その勾配は $-1/0.073 \text{ decade/V}$ であった．したがって，単純にアノード反応のみの促進では実験結果を説明できない．腐食電位と腐食速度の変化から反応機構の解明を試みた従来の研究から推測すると⁸⁾，Fig. 2-9 の現象は，カソード反応も共に促進された場合に生じる．したがって，Pr の増加に伴い，アノード反応，カソード反応の両方が促進されたと考えられる．Pr の増加に伴う，カソード反応の促進は，容易に説明できる．なぜなら，パーライト中のセメンタイトは，カソードになりやすく，セメンタイトの面積の増加によって，カソード反応が促進されるのは当然といえる．一方，アノード反応の促進を明確に説明することは難しいが，カソード反応の促進によって，アノード部分が溶解することで凹凸が発生し，アノード面積が増加することが要因の一つを考えられる．また，単一相から成るフェライトとパーライト中で層状組織として存在するフェライトのアノード活性が異なることも要因の一つとして考えられる．後者のアノード活性が高ければ，Pr の増加によってアノード反応が促進される現象を説明できる．

ここで，パーライト面積の増加がアノード活性を高める理由について，パーライト面積の増加に伴うフェライト中の炭素濃度とけい素濃度の変化に注目して考察する．一般にフェライト中への炭素の固溶限界は極めて小さいと言われている．したがって，単一相から成るフェライトとパーライトの層中に存在するフェライトは，いずれも炭素が飽和に達していると考えられる．一方，けい素はセメンタイト中にほとんど固溶しない．したがって，セメンタイトに固溶

出来ないけい素は、周囲のフェライトに固溶する。その結果、パーライトの層中に存在する微細フェライトのけい素濃度は、単一相から成るフェライトよりも高くなることが考えられる。このけい素濃度の増加によりパーライトのアノード活性が高くなると考えると、実験結果を良く説明できる。その他に、熱処理時の加熱時間、加熱温度の変化による結晶粒径の変化も、アノード活性を変化させたと考えられる。このアノード反応の促進機構については、今後の研究課題としたい。

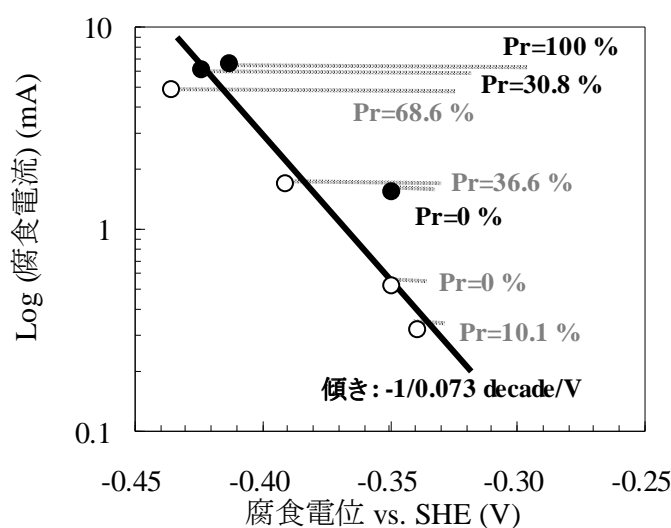


Fig. 2-9 腐食電流と72時間後の腐食電位の関係
●: Duc-1, ○: Duc-2

(5) けい素の添加量の影響

けい素の添加量の影響については、添加量が多いほど、腐食速度が増加する傾向が見られた。(4)で述べたフェライト中のけい素濃度の増加がアノード活性を高めるといふ仮説が正しければ、けい素の添加量の影響も同様の理由で説明できる。けい素の添加量が10%未満の場合は、添加量が多いほど耐食性が低下するという報告があり⁹⁾、本研究の結果と一致している。

また、球状黒鉛鑄鉄のけい素の添加量が1.99%の場合、パーライト面積率が10.8%以下では、SS400よりも腐食速度が小さい。球状黒鉛鑄鉄において、けい素の添加量によって腐食速度が変化するように、球状黒鉛鑄鉄とSS400とは

化学成分が大きく異なり，本実験試料は銅を含有していることから，同じフェライト基地であっても，腐食速度に違いが生じたと考えられる。

2-3-2. 黒鉛/基地境界長の影響

(1) 腐食電位

72 時間浸漬中の腐食電位の時間変化を Fig. 2-10 に示す．すべての試験片において，浸漬開始直後にやや腐食電位は低下したものの，6 時間後には，定常値に達し，BL の違いによる自然電位の変化はほとんど見られなかった．また，けい素の影響については，添加量が少ない方が，定常状態の腐食電位はやや低くなった．

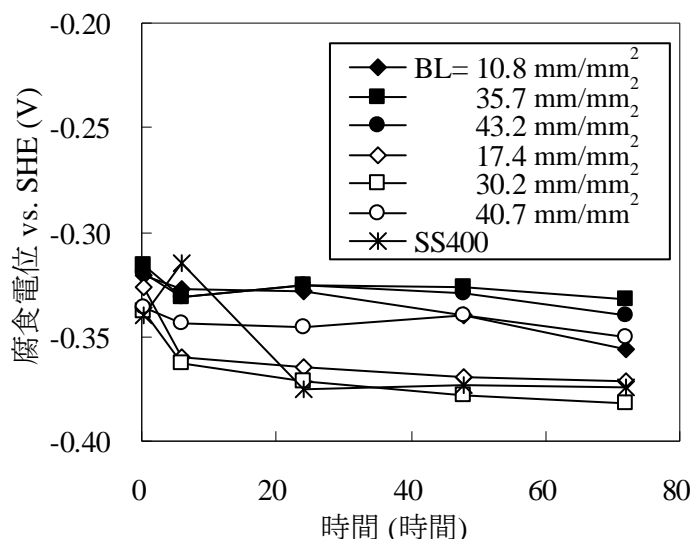


Fig.2-10 腐食電位に及ぼすBLの影響

◇, □, ○ : Duc-2
 ◆, ■, ● : Duc-3

(2) 腐食速度

72 時間の浸漬試験を実施し，その腐食減量から算出した腐食速度を BL に対してプロットした結果を Fig. 2-11 に示す．Duc-2, Duc-3 とともに BL の影響は見られなかった．Duc-2 と Duc-3 の違いはけい素の添加量であり，けい素の添加量が少ない方が，腐食速度は低下した．また，比較材の SS400 の腐食速度は，18.6 mm / y であり，けい素の添加量が少ない場合は，SS400 よりも腐食速度が

小さくなった.

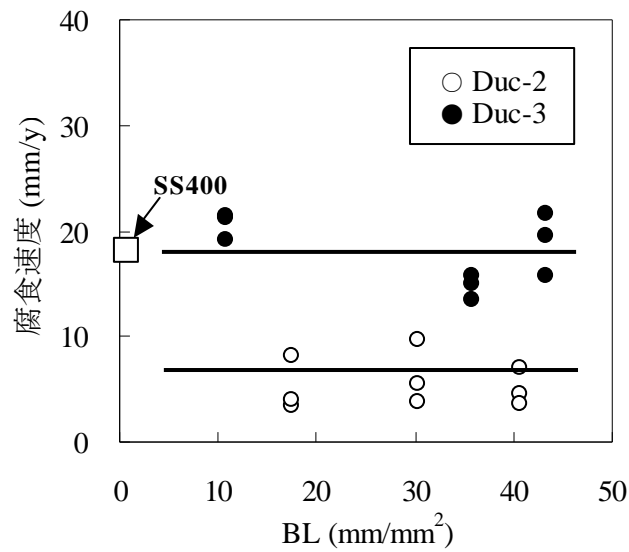


Fig. 2-11 腐食速度に及ぼすBLの影響

(3) 表面状態

Fig. 2-12 に Duc-3 について、浸漬開始から 0.5 時間後の腐食状態の表面観察結果を示す. BL の大きな試験片 ($BL=43.2 \text{ mm/mm}^2$, 35.7 mm/mm^2) については、基地中に黒鉛とほぼ同一サイズの丸い窪みが見られた. BL の小さな試験片 ($BL=10.8 \text{ mm/mm}^2$) については、丸い窪みは見られなかった. また、すべての試験片において、黒鉛と基地の境界にすき間が生じており、黒鉛周囲のフェライト基地が溶解していた.

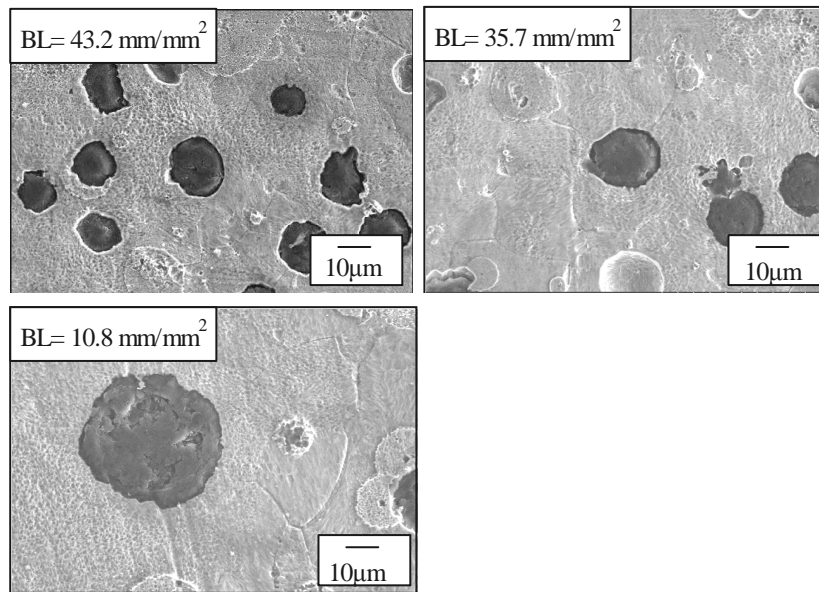


Fig. 2-12 0.5時間浸漬後のDuc-3の表面SEM像

(4) 黒鉛/基地境界長(BL)の腐食への影響

球状黒鉛鑄鉄の基地中に含まれる黒鉛は、周囲の鉄基地に対して、カソードとして作用し、周囲の鉄基地を溶解する。その結果、Fig. 2-12に見られるように、BLが大きい場合(BL= 43.2 mm/mm², 35.7 mm/mm²)は黒鉛粒径が小さいため、黒鉛が基地から簡単に脱落し、黒鉛の形跡と思われる丸い窪みが表面に生じることが考えられる。BLが小さい場合(BL= 10.8 mm/mm²)については、黒鉛粒径が大きいため、浸漬中に黒鉛が剥離しなかったと考えられる。

しかし、Fig. 2-11に示すように腐食速度に対するBLの影響は小さい。黒鉛がカソードとして影響を与える範囲は小さく、腐食速度にほとんど影響を与えなかったと考えられる。また、黒鉛の脱落についても、黒鉛の密度は鉄と比較するとかなり小さいため、腐食減量は大きな影響を受けないと考えられる。

また、SS400と球状黒鉛鑄鉄は同程度の腐食速度を示した。今回使用した球状黒鉛鑄鉄の基地組織は、フェライト単一相であり、SS400についても大部分がフェライト相である。このことから、球状黒鉛鑄鉄とSS400の腐食速度の差は小さいと考えられる。すなわち、球状黒鉛鑄鉄のフェライト相とSS400のフェライト相は腐食速度が同程度である。

(5) けい素の添加の影響

Fig. 2-11 に示すように、BL に関係なく、けい素の添加量が少ないほど腐食速度は小さくなった。この理由については、2-3-1 で述べたのと同様に、けい素の含有量の増加はフェライトのアノード活性を促進するためと考えられる。

2-3-3. 表面電位差と腐食量の関係

Fig. 2-13 に酸性溶液中で 10 秒間腐食後の KFM 像を、Table 2-4 に黒鉛/フェライト境界、パーライト中のセメンタイト/フェライト境界の高低差、表面電位差の測定結果をそれぞれ示す。高低差は腐食によって生じたものであるため、腐食による肉厚減少量の差と見なせる。なお、高さの像において、黒鉛は中央部分が下がった状態となっているが、これについては黒鉛は軟らかいため、前処理の研磨の際に余分に研磨されたためと考えられる。また、表面電位は大気中における測定結果であるため、絶対値での評価は難しく、相対的な評価とした。

(1) 局部電池作用の比較

黒鉛/フェライト境界とセメンタイト/フェライト境界を比較すると、黒鉛/フェライト境界では、黒鉛の表面電位は周囲のフェライトよりも高く、腐食により黒鉛との境界近傍のフェライトは高さが低い。パーライト基地はフェライト基地よりも全体的に電位が高く、高さが高くなっていることが確認できる。パーライト中のセメンタイト/フェライトの境界においては、表面電位、高さがパーライト組織のラメラ相に従って、層状に変化しているが、この変化量は黒鉛/フェライト境界よりも小さい。

このことから、黒鉛/フェライト境界の局部電池作用は、パーライト中のセメンタイト/フェライト境界よりも大きいと考えられる。しかし、この結果は浸漬試験による腐食速度の比較結果と矛盾する。

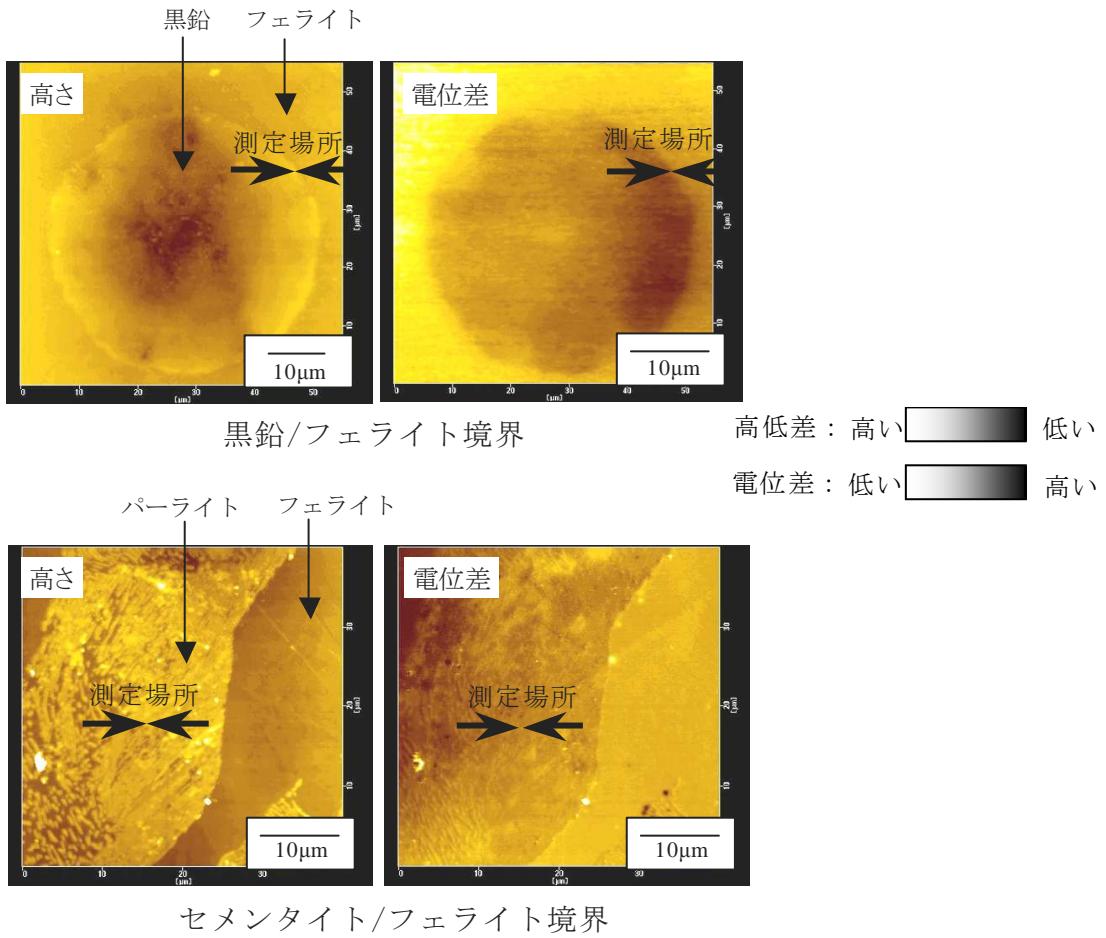


Fig. 2-13 酸性溶液中で10秒間腐食後のKFM像

Table 2-4 KFMによる高低差, 表面電位差の測定結果

境界	表面電位差	高低差 (腐食量) (µm)
黒鉛/フェライト	大	80
セメンタイト/フェライト	小	18

(2) 局部電池作用の定量化

局部電池作用と実際の腐食速度における矛盾の理由を明らかにするために、KFMの結果を基に局部電池作用による腐食量の定量化を試みた。定量化にあたってはKFM測定、SEM観察の結果を元に下記の計算条件を設定した。

<計算条件>

- ・ パーライト中のセメンタイトとフェライトの面積割合を1:2とした。
- ・ 局部電池作用によるフェライトの腐食深さについて、セメンタイトによる腐食深さを18 μm 、黒鉛による腐食深さを80 μm とした。
- ・ パーライト中のフェライトはすべて局部電池作用を受け、腐食されると仮定した。
- ・ 黒鉛/フェライト境界のフェライトの局部電池範囲を境界から0.8 μm とした。

局部電池作用によって腐食されるフェライト面積の、全組織中に占める割合に対するセメンタイト(Pr)、黒鉛(BL)の影響について、上記の計算条件を用いて算出した結果をFig. 2-14に示す。Prの変化によって腐食されるフェライト面積の増加は、BLの変化によって腐食されるフェライト面積の増加よりもはるかに大きい。また、平均腐食量を、平均腐食量=腐食面積×腐食深さにより算出した結果をFig. 2-15に示す。局部電池作用の違いから、腐食深さは黒鉛周囲のフェライトの方がセメンタイトと接触するフェライトよりも大きい。Fig. 2-14より、腐食面積については、セメンタイト/フェライト境界のフェライトの方が、黒鉛/フェライト境界のフェライトよりもはるかに大きいため、腐食量としてはセメンタイト/フェライト境界の影響の方が大きくなる。Fig. 2-16に黒鉛/フェライト境界とパーライト中のセメンタイト/フェライト境界の局部電池による腐食の模式図を示す。局部電池の作用としては黒鉛/フェライト境界の作用は大きく、接触するフェライトを大きく腐食させるが、セメンタイトはパーライト中に黒鉛と比較して微細に分散して分布しているため、局部電池の総量としてはセメンタイト/フェライト境界の方がはるかに大きい。その結果、全体的な腐食速度としては、セメンタイト/フェライトの方が大きくなると考えられる。

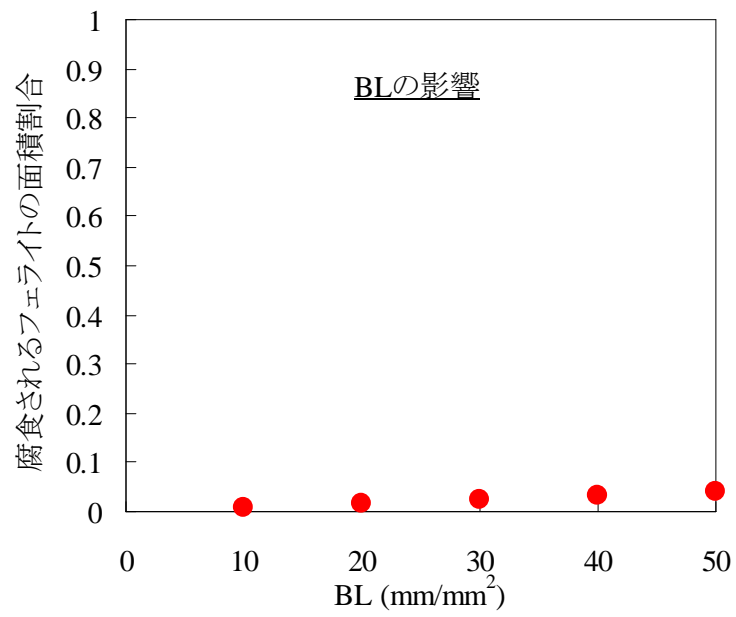
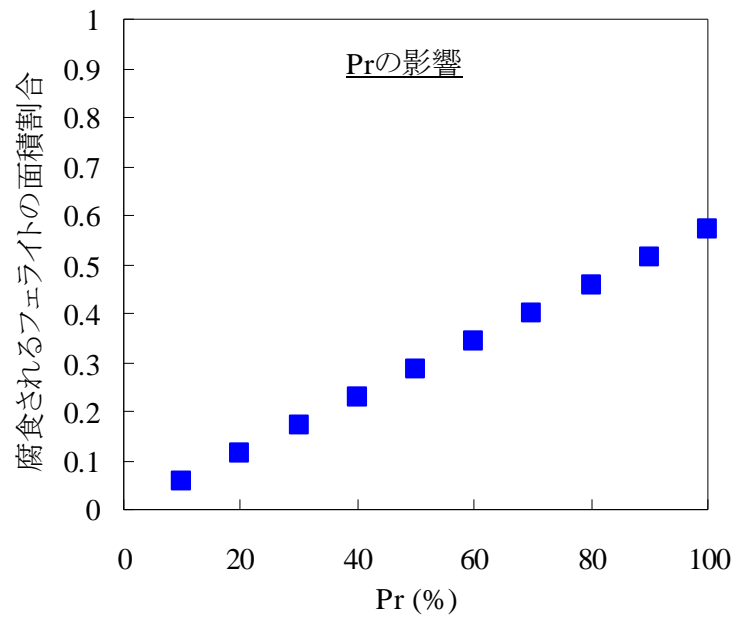


Fig. 2-14 局部電池作用により腐食されるフェライト面積割合の変化に及ぼすセメントイト(Pr), 黒鉛(BL)の影響

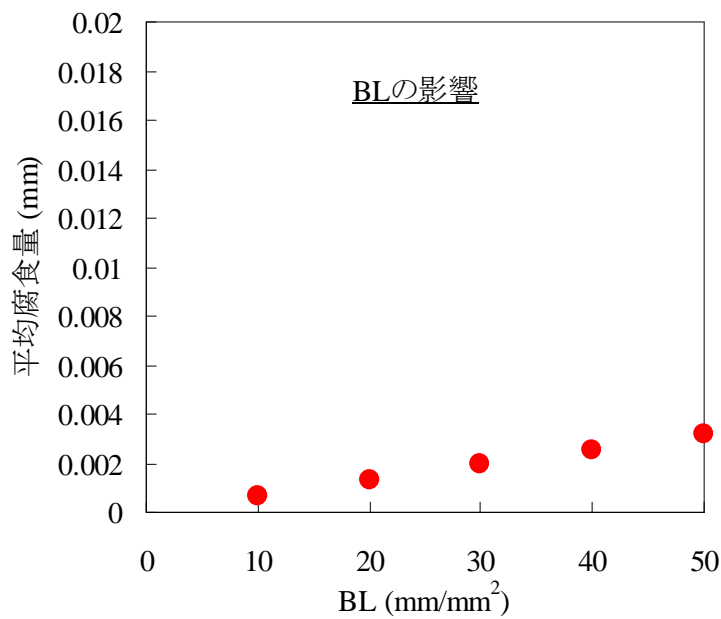
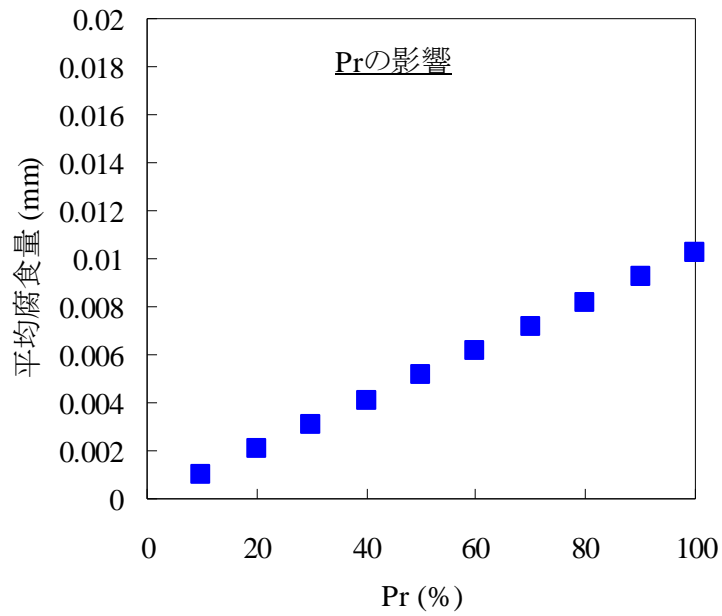
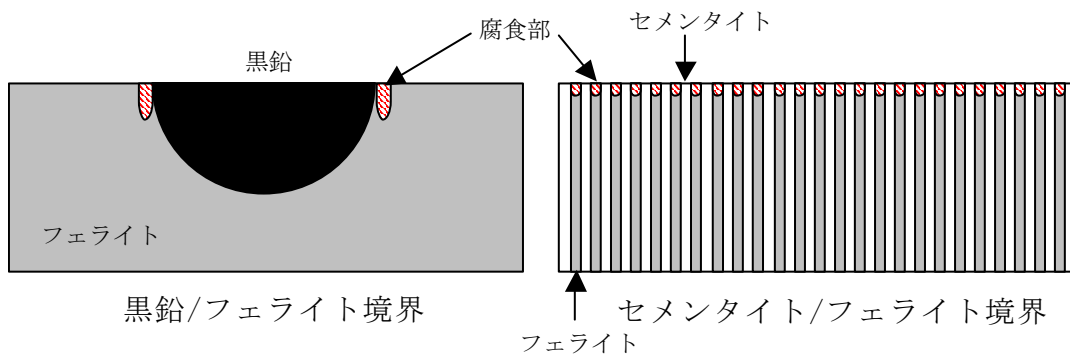


Fig. 2-15 局部電池作用により腐食されるフェライトの腐食量に及ぼすセメンタイト(Pr), 黒鉛(BL)の影響



局部電池作用： 黒鉛/フェライト > セメンタイト/フェライト
 境界長： 黒鉛/フェライト << セメンタイト/フェライト
 全体の腐食量： 黒鉛/フェライト << セメンタイト/フェライト

Fig. 2-16 黒鉛, セメンタイトの局部電池作用の模式図

2-4. 球状黒鉛鑄鉄とねずみ鑄鉄との腐食挙動の違いの考察

これまでの結果を踏まえて、球状黒鉛鑄鉄とねずみ鑄鉄の腐食挙動の違いについて考察する。緒言で述べたように、球状黒鉛鑄鉄とねずみ鑄鉄の腐食速度の違いについては、いくつかの報告があるが、報告者によって結果が異なるため、結論が出ていない。腐食速度は、環境による影響を大きく受けるため、試験環境によって結果が異なるのは当然であろう。また、過去の研究例では、ねずみ鑄鉄や球状黒鉛鑄鉄の黒鉛や基地組織の状態がどうであったかまでを、詳細に研究した例がないことも結果を整理できない理由として考えられる。

球状黒鉛鑄鉄とねずみ鑄鉄の大きな違いは、黒鉛形状であり、水谷は、0.5モル硫酸中において、ねずみ鑄鉄ではパーライト面積率の違いよりも黒鉛の表面積の違いが腐食速度に大きく影響し、黒鉛の表面積が大きいほど腐食速度が大きくなると報告している¹⁰⁾。これは、本研究で定義したパラメータであるBLが大きいほど腐食速度が大きくなるということを意味している。

そこでねずみ鑄鉄におけるBLの値を算出し、黒鉛/フェライト境界における腐食量を算出し、球状黒鉛鑄鉄と比較することを試みた。Fig. 2-17にねずみ鑄鉄の黒鉛のモデルを示す。黒鉛形状を楕円と仮定すると、長軸の長さaと短軸

の長さ b を用いて、黒鉛の周長を計算することができる。黒鉛面積率を 15 % と仮定し、 $a = 50 \mu\text{m}$ として b を変化させた場合、 $b = 1 \mu\text{m}$ として a を変化させた場合の BL の変化を Fig. 2-18 に示す。 a を変化させても BL はほとんど変化しないが、 b を変化させると BL が大きく変化する。実用上用いられるねずみ鉄の組織を考慮し、 $BL = 100 \sim 400 \text{ mm/mm}^2$ と仮定する。

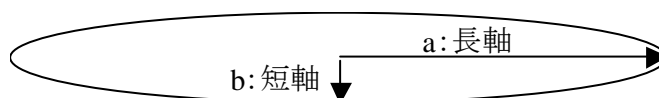


Fig. 2-17 ねずみ鉄の黒鉛の模式図

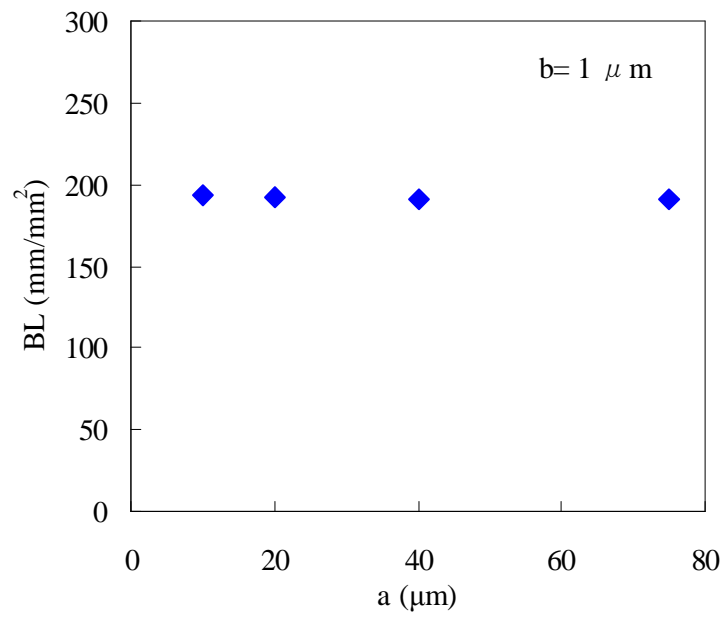
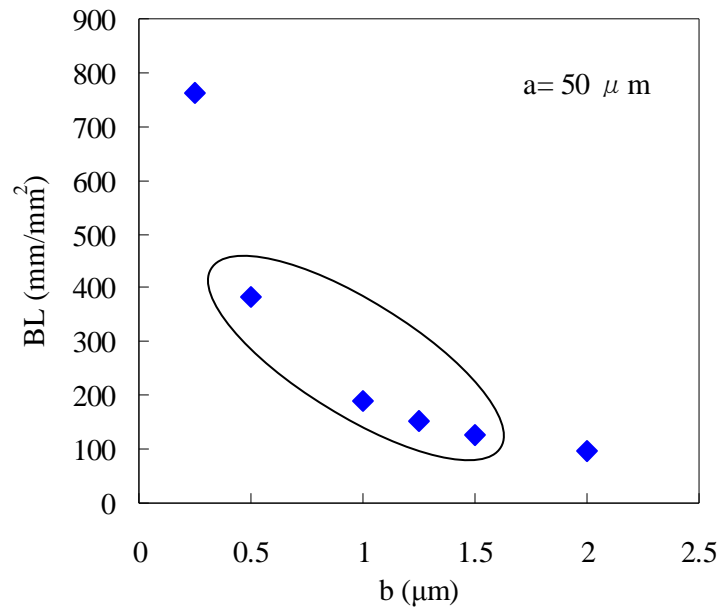


Fig. 2-18 ねずみ鑄鉄の黒鉛形状とBLの関係

この BL の算出結果を基に，Fig. 2-15 と同様に黒鉛/フェライト境界における局部電池作用によるフェライトの平均腐食量を算出した結果を Fig. 2-19 に示す．ねずみ鉄では，BL の値は球状黒鉛鉄と比較して非常に大きく，黒鉛/フェライト境界における腐食量は，球状黒鉛鉄よりも大きく，またパーライト基地中のセメンタイトの局部電池作用よりも大きい．このため，ねずみ鉄においては，水谷の報告のように，Pr の影響よりも BL の影響が大きくなると考えられる．

これらの結果から，ねずみ鉄では黒鉛/フェライト境界の腐食速度がパーライト中のセメンタイト/フェライト境界の腐食速度よりも大きくなるため，ねずみ鉄は全般的に球状黒鉛鉄よりも腐食速度が大きくなると考えられる．しかし，これは腐食生成物の形成しない条件での腐食速度であり，腐食生成物が形成した条件ではこの限りではない．

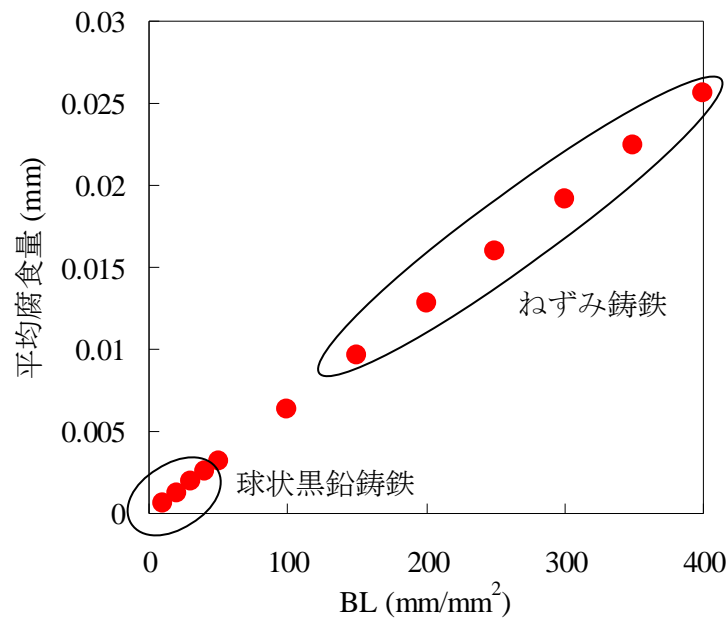


Fig. 2-19 BLと黒鉛周囲のフェライトの腐食量の関係

2-5. 結論

酸性溶液中の球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動について以下のことがわかった。

(1) 基地組織の影響

基地のパーライト面積率(Pr)が大きいほど、腐食速度が大きくなった。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、腐食が進行する。 Pr の増加はアノード反応、カソード反応の両方を促進させる。

(2) 黒鉛/基地境界長の影響

黒鉛の影響を黒鉛/基地境界長(BL)で評価した。黒鉛/基地境界で基地の優先的な腐食が発生するものの、全体的な腐食速度への影響は小さい。

(3) 局部電池作用の影響

KFM測定により黒鉛、セメンタイトのカソードとして作用による局部電池の形成による腐食現象を解明した。黒鉛>セメンタイト>フェライトの順に表面電位が高い傾向が見られ、局部電池による黒鉛/フェライト界面の腐食速度はセメンタイト/フェライト界面よりも大きい。しかし、局部電池はそれぞれの境界近傍のみで形成されるため、より多くの局部電池が形成されるセメンタイト/フェライト界面の方が全体的な腐食速度への影響は大きい。

参考文献

- 1) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons 1980, 32
- 2) 宮田義一, 朝倉祝治, 日本化学会誌, 7, 1999, 445
- 3) The Chemical Society of Japan, *Kagaku-Binran (Kisohen)*, Maruzen, 1984, II -158
- 4) P. Lorbeer and W. J. Lorenz., *Electrochim. Acta*, 25, 1980, 375
- 5) 日本規格協会, JIS Z 2371, 2000
- 6) 波多野雄治, センターニュース, 九州大学中央分析センター, 15, 1, 1997, 2-6
- 7) 升田博之, 表面技術, 59, 12, 2008, 46
- 8) 朝倉祝治, 中津川勲, 防錆管理, 28, 1984, 204
- 9) 岡本正三, 藤井資也, 間島是一, 鑄物, 31, 1959, 637
- 10) 水谷芳樹, 表面技術, 40, 1989, 782

第 3 章 中性溶液中の腐食挙動

3-1. 研究目的

前章では腐食生成物が形成しない条件で、金属組織に起因する腐食挙動について検討した。球状黒鉛鋳鉄の使用環境を考慮した場合、酸性溶液中での使用は下水環境のような条件に限定される。

本章では、実用上の環境を想定し、中性環境による腐食挙動を調べた。中性環境では、腐食生成物が形成されるため、腐食生成物の腐食速度への影響を考慮する必要がある。基地組織(Pr)、黒鉛(BL)の腐食生成物の形成状態と腐食速度へ及ぼす影響を明らかにすることを試みた。

3-2. 実験方法

3-2-1. 試験片

試験片には、前章で使用したものと同様のものを使用した。Prの影響の検証については、Table 2-2 に示した Duc-1 から得られた 3 種類の Pr の異なる試験片(Pr= 0 %, 30.8 %, 100 %)を使用した。BLの影響の検証については、Table 2-3 の Duc-3 から得られた 3 種類の BL の異なる試験片(BL= 10.8 mm/mm², 35.7 mm/mm², 43.2 mm/mm²)を使用した。試験片の形状および前処理についても、前章と同様とした。

3-2-2. 腐食試験

事前に質量を測定した試験片を 25 °C に保持した 3 % の塩化ナトリウム水溶液中に 72 時間浸漬し、試験後の重量減少量から平均腐食速度を算出し、評価した。また、試験水溶液に空気を常時バブリングし、酸素飽和環境とした。試験期間中は、前章と同条件で攪拌子を用いて常に試験水溶液を攪拌した。試験装置の模式図を Fig. 3-1 に示す。基本的な試験装置の構成は前章と同様である。試験後の後処理についても前章と同様に実施した。

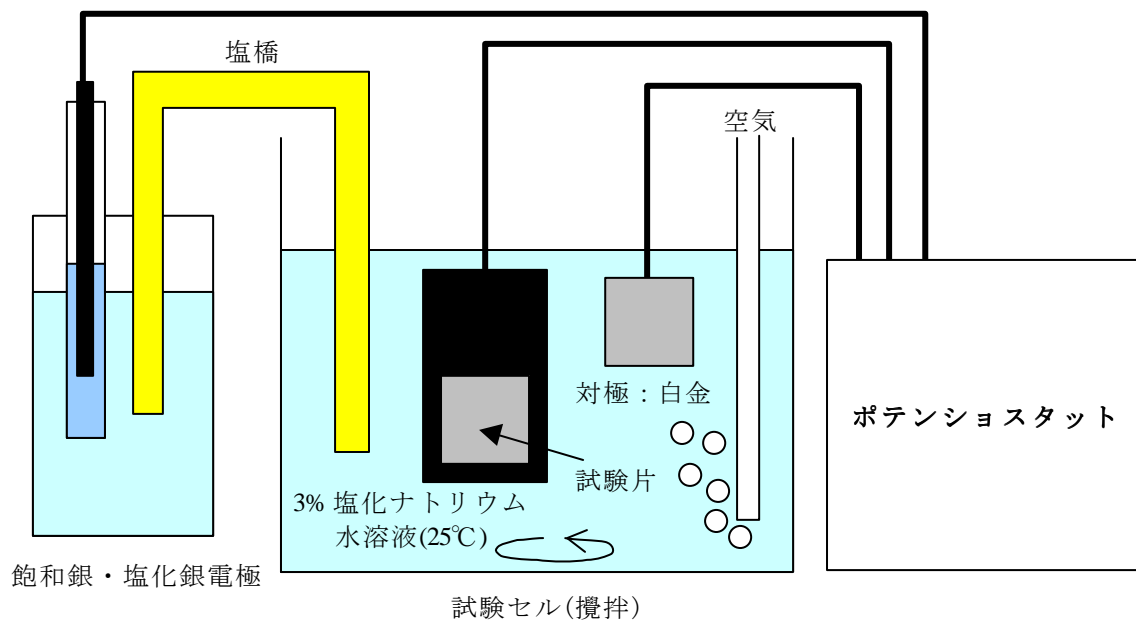


Fig. 3-1 試験装置の模式図

3-3. 実験結果および考察

3-3-1. パーライト面積率(Pr)の影響

(1) 腐食電位

72 時間浸漬中の腐食電位の時間変化を Fig. 3-2 に示す. すべての試験片で浸漬を開始してから数時間程度で腐食電位が定常値に達した. 定常値の腐食電位は, ほとんど同程度であり, Pr の影響は見られなかった.

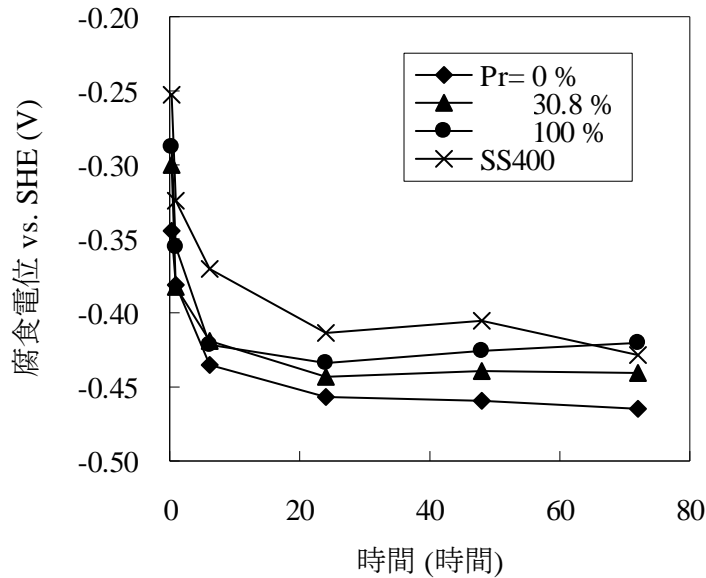


Fig. 3-2 腐食電位に及ぼすPrの影響

(2) 腐食速度

Fig. 3-3 に 72 時間の浸漬試験後の腐食減量から算出した平均腐食速度を示す。Pr の増加に伴い、平均腐食速度は増加する傾向が見られたが、酸性溶液中と比較するとその影響はかなり小さい。比較材として使用した SS400 の平均腐食速度は 4.31 mm/y であり、球状黒鉛鑄鉄とほぼ同様であった。

(3) 表面状態

Fig. 3-4, Fig. 3-5 に 72 時間後の試験片の表面、断面の SEM 像をそれぞれ示す。表面状態は SS400 と球状黒鉛鑄鉄では大きく異なる。基地構成がフェライト主体であり、ほぼ同様であると考えられる球状黒鉛鑄鉄の Pr=0 % と、SS400 を比較すると、球状黒鉛鑄鉄には丸い窪みが多数生じていることに違いが見られる。球状黒鉛鑄鉄における Pr の変化の影響としては、Pr が大きくなると激しい凹凸が見られる点が挙げられる。また、Fig. 3-5 の断面観察結果を見ると、Pr=0 % では表面の黒鉛は周囲のフェライト基地の優先的な腐食によって、表面から脱落しているが、Pr=100 % においては、黒鉛の周囲に腐食生成物が形成し、黒鉛が表面に留まっていることが確認できる。

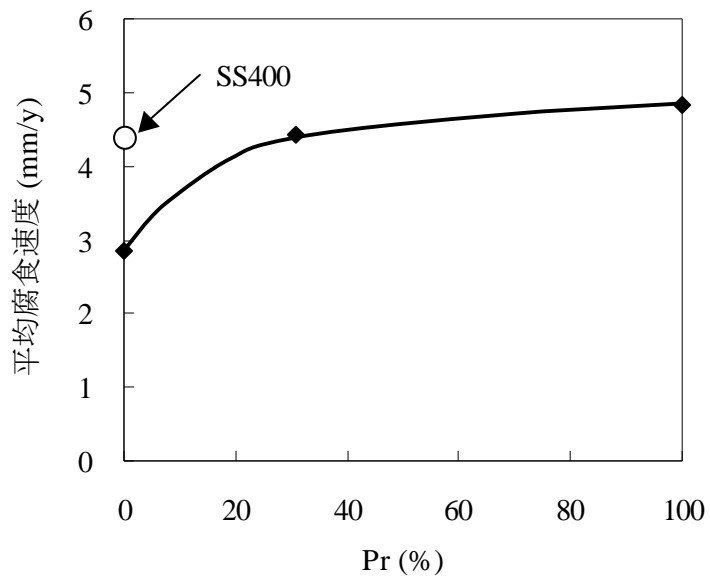


Fig. 3-3 72時間浸漬時の平均腐食速度に対するPrの影響

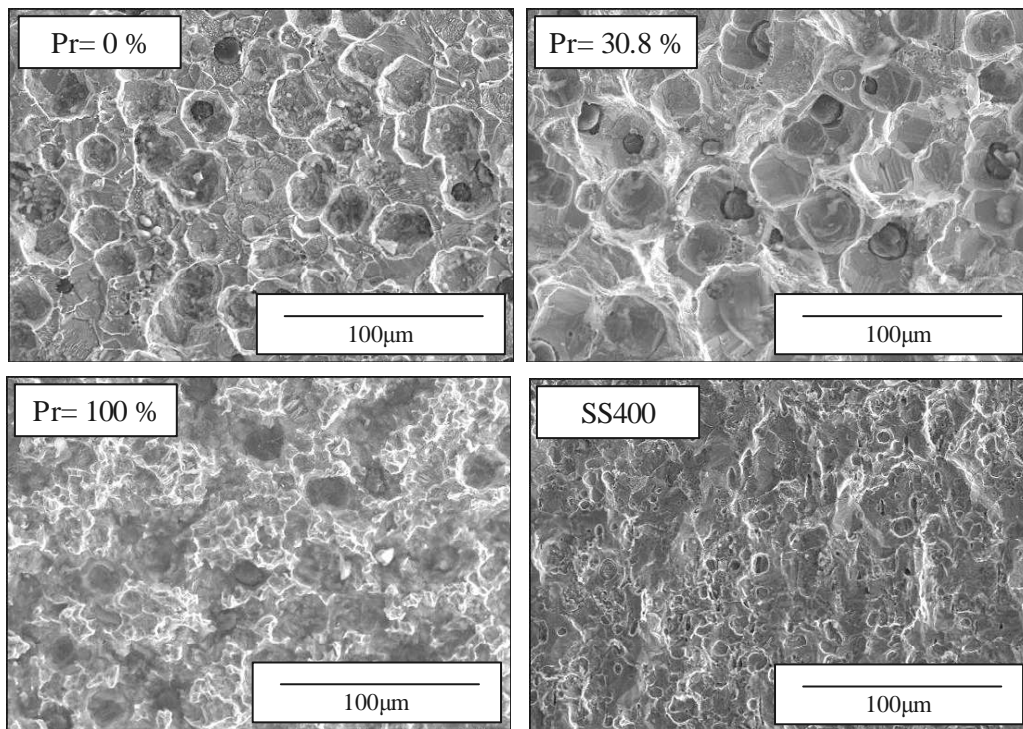


Fig. 3-4 72時間浸漬後の試験片表面のSEM像

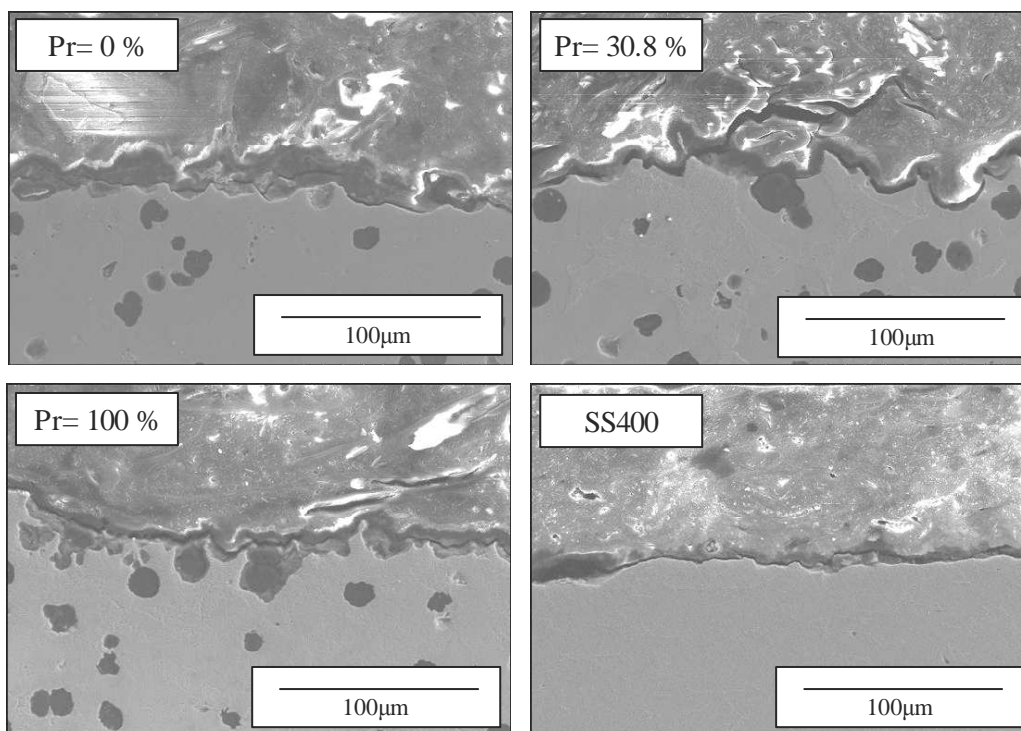
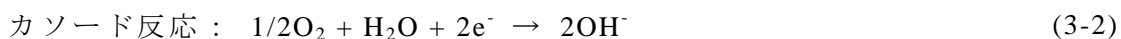


Fig. 3-5 72時間浸漬後の試験片断面のSEM像

(4) パーライト面積率(Pr)の腐食への影響

中性溶液中の腐食では、表面状態は Pr によって大きく異なっているにも関わらず、腐食速度の違いは酸性溶液中と比較するとかなり小さい。これについては、腐食生成物の形成が大きく影響していると考えられる。腐食の初期には、黒鉛の周囲、パーライト中のフェライトが優先的に腐食されるという酸性と同様の腐食形態を示す。しかし、その後表面に腐食生成物が形成されるにつれて、腐食速度に対する腐食生成物の影響が大きく現れる。鉄の中性溶液中における腐食反応は、(3-1)、(3-2)式に示すのアノード反応、カソード反応が対となって進行する。



上記の反応により形成した鉄イオンは、 OH^- 、 H^+ 、 H_2O 分子、共存アニオンなどと配位結合した錯体となり、空気酸化と腐食環境因子の影響を受けながら、加水分解、縮重合・多核化や凝集・沈殿の過程を経てコロイド状及び固体の腐食生成物を鉄表面に形成する¹⁾。

腐食反応が進行するためには、カソード反応となる溶存酸素の金属表面への供給が必要となり、酸素の拡散限界電流密度が腐食速度を決定する。この酸素の拡散限界電流密度は、環境によって決定されるため、本来、材質の影響を受けないはずであるが、腐食速度は材質によって変化している。これは腐食生成物層の形成が理由である。腐食生成物層が形成した場合の酸素の拡散限界電流密度 i_L は、式(3-3)で表せる²⁾。

$$i_L = \frac{4 \times F \times D_d \times C_b}{\frac{D_d}{D_e} \times \delta_e + \delta_d} \quad (3-3)$$

ここで、 F はファラデー定数、 C_b は溶液中の溶存酸素濃度、 D_d は拡散層内の溶存酸素の拡散係数、 D_e は腐食生成物層内の溶存酸素の拡散定数、 δ_d は拡散層の厚み、 δ_e は腐食生成物層の厚みである。このときの溶存酸素濃度変化の模式図を Fig. 3-6 に示す。このように、腐食生成物層が形成されると、(3-2)式における D_e 、 δ_e が変化するため腐食速度が変化すると考えられる。

基本的に、腐食生成物層はこの酸素の拡散を阻害することで腐食速度を低下させる。中性水溶液環境においては、この腐食生成物による腐食の抑制効果が大きいと、 Pr の変化の影響を打ち消した可能性が高い。

Fig. 3-3 において、 Pr の増加による平均腐食速度の増加は、 Pr がある程度高くなると飽和する傾向が見られた。この理由について考察する。Fig. 3-7 に示すように、パーライト基地部分は局部電池作用によってフェライト基地よりも早期に腐食が進行することによって、表面に腐食生成物が形成される。この腐食生成物は溶出した鉄よりも酸素や水と反応することで体積が増加するため、表面に広がりながら、表面に形成する。 Pr がある程度高くなってくると、表面のほぼ全面を腐食生成物が覆ってしまい、腐食速度が同程度になると考えられる。

Pr の影響による表面状態の変化として、Fig. 3-5 の断面観察結果において Pr が高い場合に後処理によって取り除けなかった腐食生成物が黒鉛の脱落を抑制している現象が見られる。このような部分について、さらに EDS によるマップ

ング分析を実施した結果を Fig. 3-8 に示す. 黒鉛の周りには鉄, 炭素, 酸素原子が分布している. 炭素は球状黒鉛の部分意外にも黒鉛の周囲に分布しており, セメント中中の炭素を示しており, 酸素は鉄との腐食生成物を示していると考えられる. このことから, Pr が高い場合, パーライト基地中のセメントが腐食生成物中に残留し, 腐食生成物や黒鉛を金属表面に留める役割を果たしていることと考えられる. しかし, この表面状態の違いは腐食速度にほとんど変化を示していない. これについては, 浸漬時間が 72 時間と短いため, 表面の一部のみで見られる現象であり, 長時間の腐食が進行すれば, この腐食生成物の違いが腐食速度に影響を与える可能性がある.

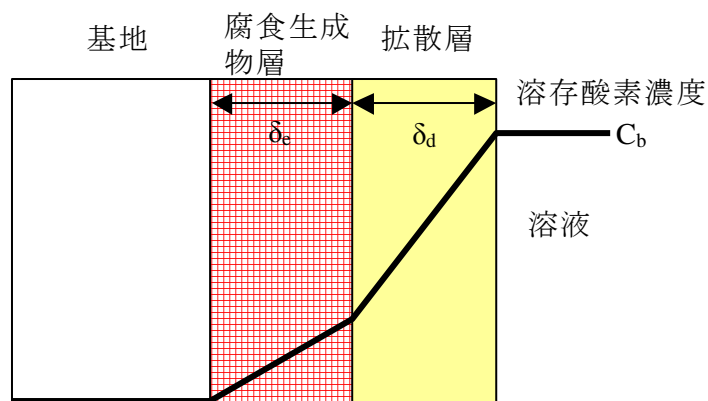


Fig. 3-6 金属表面の酸素濃度の変化

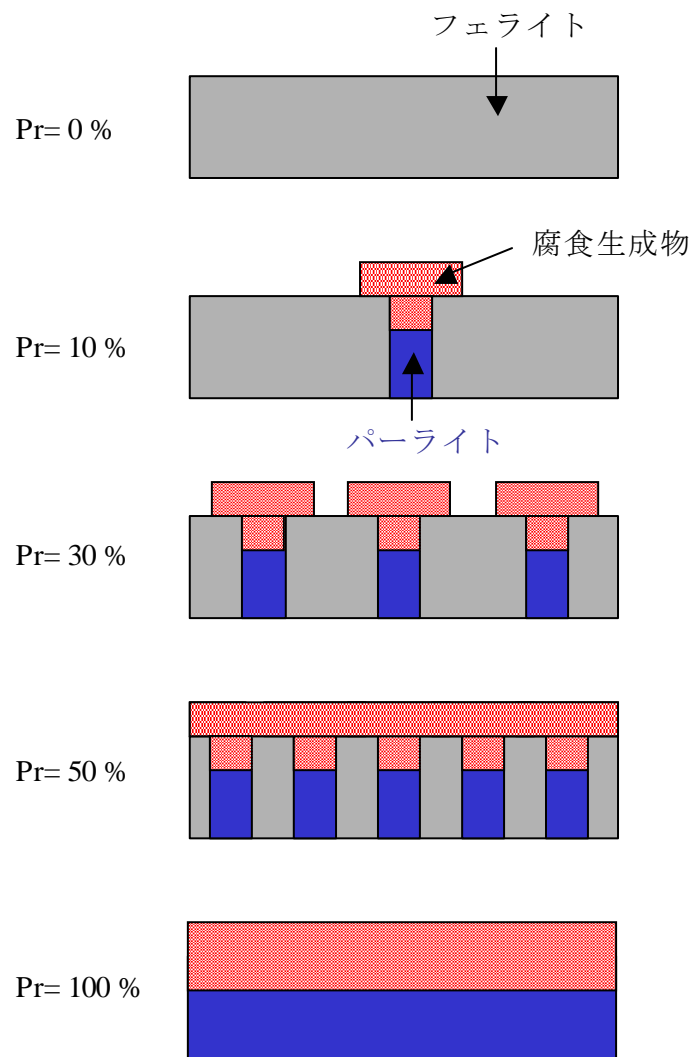


Fig. 3-7 腐食生成物の形成の模式図

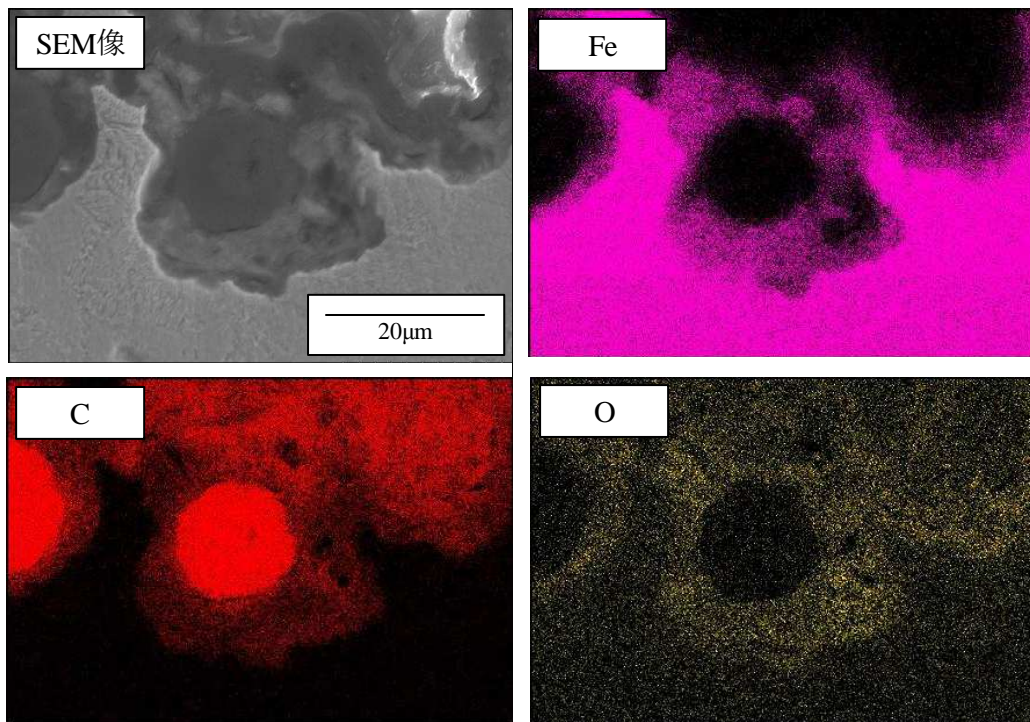


Fig. 3-8 72時間浸漬後の試験片断面のEDSマッピング像 (Pr= 100 %)

3-3-2. 黒鉛/基地境界長(BL)の影響

(1) 腐食電位

72 時間浸漬中の腐食電位の時間変化を Fig. 3-9 に示す. すべての試験片において, 浸漬開始直後に腐食電位は低下したものの, 6 時間後には, 定常値に達し, BL の違いによる腐食電位の変化はほとんど見られなかった.

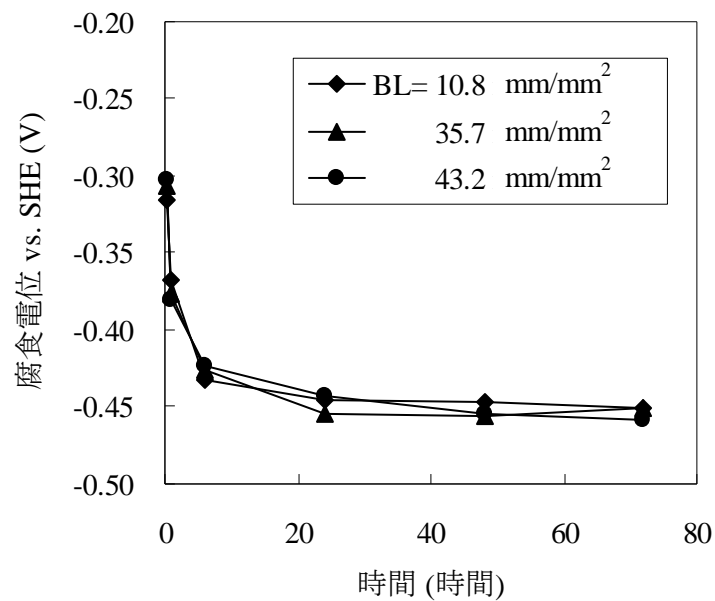


Fig. 3-9 腐食電位に及ぼすBLの影響

(2) 腐食速度

72 時間の浸漬試験を実施し、その腐食減量から算出した腐食速度を BL に対してプロットした結果を Fig. 3-10 に示す。BL の影響はほとんどなく、すべての試験片でほぼ同様の腐食速度を示した。SS400 と比較すると、球状黒鉛鑄鉄の試験片は腐食速度が小さい。黒鉛部分を除くとどちらもフェライトを主体とした基地組織であるが、化学成分がことなるため、その影響によって腐食速度に違いが生じたと考えられる。

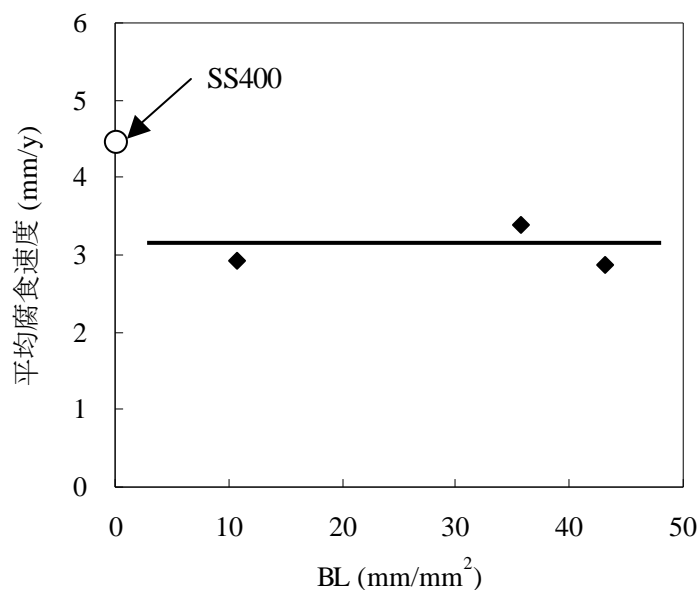


Fig. 3-10 腐食速度に及ぼすBLの影響

(3) 表面状態

Fig. 3-11 に 72 時間浸漬後の試験片の断面 SEM 像を示す。BL の大きな試験片 (BL= 43.2 mm/mm², 35.7 mm/mm²) については、表面に黒鉛よりも少し大きなサイズの丸い窪みが見られた。BL の小さな試験片 (BL= 10.8 mm/mm²) については、丸い窪みは見られなかった。この窪みは黒鉛周囲の基地が溶解することで黒鉛が表面から脱落したことによる窪みであり、BL の小さな試験片では黒鉛粒径が大きいため、黒鉛が脱落するのに必要な基地の溶解量が大きく、そこまで腐食が至っていないと考えられる。また、この BL の違いによる黒鉛の脱落の有無は、黒鉛の密度が鉄よりもかなり小さいため、Fig. 3-10 の平均腐食速度へ及ぼす影響は小さいと考えられる。

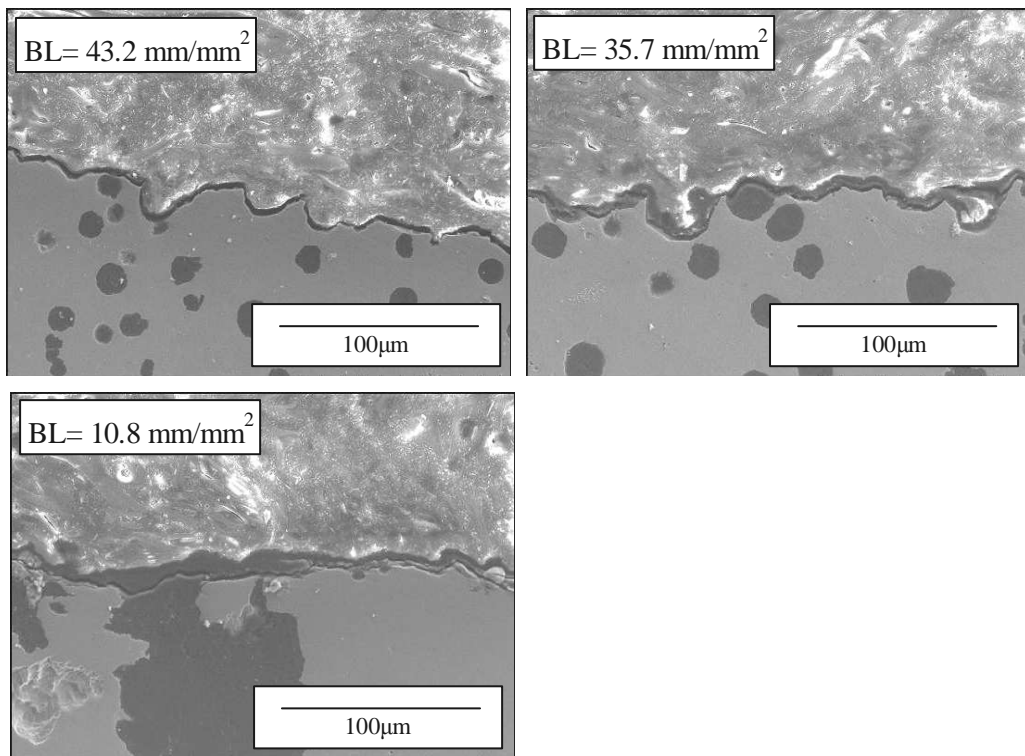


Fig. 3-11 72時間浸漬後の試験片断面のSEM像

(4) 黒鉛/基地境界長(BL)の腐食への影響

前章の酸性溶液中の結果から、BLは腐食生成物の形成していない状態での腐食速度にほとんど影響を与えないことが分かっており、腐食生成物層に対してもほとんど影響を及ぼさないと考えられる。このことから、球状黒鉛鑄鉄の腐食環境における使用に際しては、黒鉛の影響よりも、基地組織の影響を特に考慮する必要がある。ただし、長期的な腐食によって、腐食生成物の厚みが増し、黒鉛が多く腐食生成物中に含有される場合は、腐食速度に影響を及ぼす可能性があり、今後の検討課題としたい。

2-4. 結論

中性溶液中の球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動について以下のことがわかった。

(1) 基地組織の影響

基地のパーライト面積率(Pr)が大きいほど、やや腐食速度が大きくなるが、腐食生成物層の形成によって、酸性溶液中よりもその影響はかなり小さい。パーライト基地の腐食生成物はセメントライトが残留することで黒鉛を表面に保持している現象が確認された。この影響は長期的な腐食環境で現れてくる可能性がある。

(2) 黒鉛/基地境界長の影響

黒鉛/基地境界長(BL)の影響はほとんど見られない。腐食生成物層に与える影響もほとんど無いと考えられる。

参考文献

- 1) 三沢俊平，防食技術，32，1983，657
- 2) 宮田義一，若林徹，濱田秀則，港湾空港技術研究所報告，45，2006，169

第4章 大気中の腐食挙動

4-1. 研究目的

本章では、球状黒鉛鋳鉄の実用上の腐食環境として最も多いと考えられる大気中における腐食挙動を調べた。腐食環境(飛来海塩粒子量)の異なる3箇所屋外曝露試験を行い、腐食減量、腐食生成物の形成状態を比較した。第2章、第3章の結果から、腐食に及ぼす影響が大きいと考えられるパーライト面積率(Pr)を変化させ、その影響を考察した。

4-2. 実験方法

4-2-1. 試験環境

大気中の腐食において、腐食の主な要因となるのは水と空気(酸素)であるが、その他に海塩粒子、大気汚染物質である二酸化硫黄(SO₂)の影響も大きい¹⁾。ISOでは、金属の腐食に関与する多くの環境因子のうち、ぬれ時間、二酸化硫黄汚染量および海塩粒子付着量の3つを主要因子として、それら因子のレベルをカテゴリー分類し、それぞれのレベルの組合せにより、標準金属の炭素鋼、銅、亜鉛およびアルミニウムの腐食速度から、その地域の大気腐食性を推定する方法の規格を制定している²⁾。これらの因子のうち、二酸化硫黄については、日本国内では大気中の濃度は年々減少傾向にあり、30年前と比較すると約1/10に減少しており³⁾、その腐食への影響は小さくなっていると想定される。

そこで本研究では環境因子として飛来海塩粒子量に着目し、飛来海塩粒子量の異なるつくば、銚子、宮古島の3箇所屋外曝露試験を実施した。各曝露試験場所の環境はTable 4-1に示すとおりであり、飛来海塩粒子量は宮古島、銚子、つくばの順に大きい。

Table 4-1 各曝露試験場所の環境

試験場所	つくば	銚子	宮古島
環境	田園地帯	田園地帯/ 海洋性大気環境	海洋性大気環境
北緯	36° 04'	35° 43'	24° 44'
東経	140° 07'	140° 45'	125° 19'
平均気温(°C)	16.3	14.9	23.7
平均相対湿度(%)	75	78	81
飛来海塩粒子量 (mg/(dm ² day))	0.031	0.291	0.352

4-2-2. 試験片

同一組成の球状黒鉛鋳鉄に熱処理を施し、Prを変化させた3種類の試験片を使用した。また、比較材としてSS400を使用した。これらの試験片の化学組成およびPrの値はTable 4-2に示すとおりである。試験片の表面は機械加工にて#600研磨を施し、試験面積が60×120 mmとなるように、その他の部分はタールエポキシ塗装を施した。また、試験面はアセトンにて十分に脱脂した。

Table 4-2 試験片の化学組成とPr

化学成分	C	Si	Mn	P	S	Cu	Mg	Pr
球状黒鉛鋳鉄	3.64	2.53	0.45	0.02	0.01	0.26	0.040	2.9, 42.3, 98.6
SS400	0.11	0.24	0.61	0.02	0.02	-	-	

4-2-3. 評価方法

屋外曝露試験による腐食減量の比較により各試験片の耐食性を評価した。試験は、JIS Z 2381 大気曝露試験方法通則に基づき実施した。曝露期間は最大12ヶ月間とした。

腐食生成物の評価は、電磁式の膜厚計による腐食生成物の厚みの測定、試験後に回収した腐食生成物のX線回折による結晶構造の同定、腐食生成物の形成した状態の試験片のSEM/EDSによる断面観察により実施した。

4-3. 実験結果および考察

4-3-1. 屋外曝露試験結果

試験片の外観の変化をFig. 4-1に示す。試験開始直後の腐食速度は球状黒鉛鋳鉄とSS400で大きく異なり、開始3日後には球状黒鉛鋳鉄の表面には全面に赤い腐食生成物が形成されたが、SS400にはほとんど腐食生成物が形成されていなかった。その後、SS400にも腐食生成物が形成し、4ヵ月後にはすべての試験片の全面に腐食生成物が形成していた。9ヵ月後の試験片を比較すると、球状黒鉛鋳鉄の腐食生成物はSS400よりも多少黒っぽい色をしていた。球状黒鉛鋳鉄のPrの異なる試験片については、外観上は違いが見られなかった。

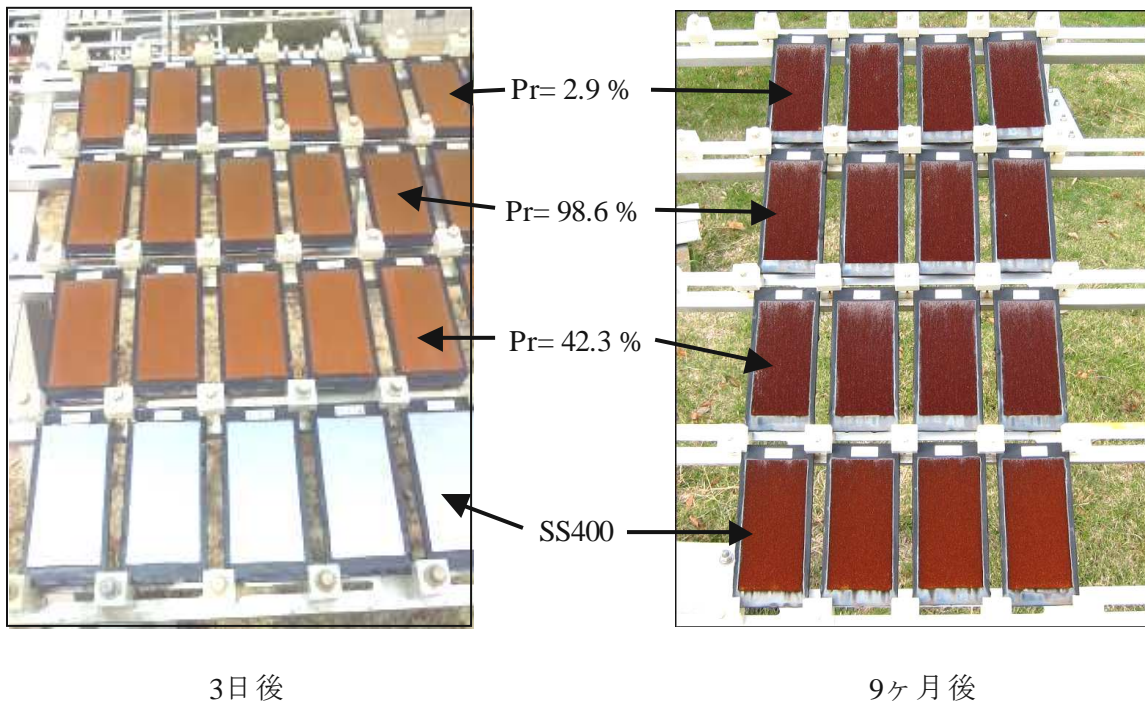


Fig. 4-1 試験片の外観写真

Fig. 4-2 に試験片の腐食減量の時間変化を示す．大気腐食環境における腐食減量の時間変化は，(4-1)式で表すことができる⁴⁾．また，各試験環境毎に定数 a ， b ， c を算出した結果を Table 4-3 に示す．

$$Y = a e^{\frac{b}{t}} t^c \quad (4-1)$$

Y ：腐食減量 (mm)

t ：時間 (月)

a ， b ， c ：材料，環境によって決まる定数

すべての試験場所で，SS400 は球状黒鉛鑄鉄よりも腐食減量が大きくなった．それに対して，球状黒鉛鑄鉄における Pr の影響はかなり小さくなった．Fig. 4-3 に 12 ヶ月後の腐食減量に対する Pr の影響を示すが， Pr が増加するとわずかに腐食減量が小さくなる傾向が見られ，この結果はこれまでの Pr が高いほど腐食速度が大きくなるという傾向と異なる．この理由については，次節で検討した．

環境の影響としては，飛来海塩粒子量が多い宮古島，銚子，つくばの順に腐食減量が大きくなった．大気腐食環境において，腐食減量を Y とすると， Y は飛来海塩粒子量 X と定数 d ， f を使用して(4-2)式で表すことができる⁵⁾．

$$\log Y = d \log X + f \quad (4-2)$$

Y : 腐食減量 (mm)

X : 飛来海塩粒子量 ($\text{mg}/\text{dm}^2 \text{ day}$)

d, f : 材料によって決まる定数

Fig. 4-4 に飛来海塩粒子量と腐食速度の関係, Table 4-4 に実験結果より算出した(4-2)式における定数 d, f の値を示す. 飛来海塩粒子量の増加に対する感受性を示す定数 a は, SS400 の方が球状黒鉛鋳鉄よりも大きく, 腐食性の高い環境ほど, SS400 に対して球状黒鉛鋳鉄は耐食性に優れると考えられる.

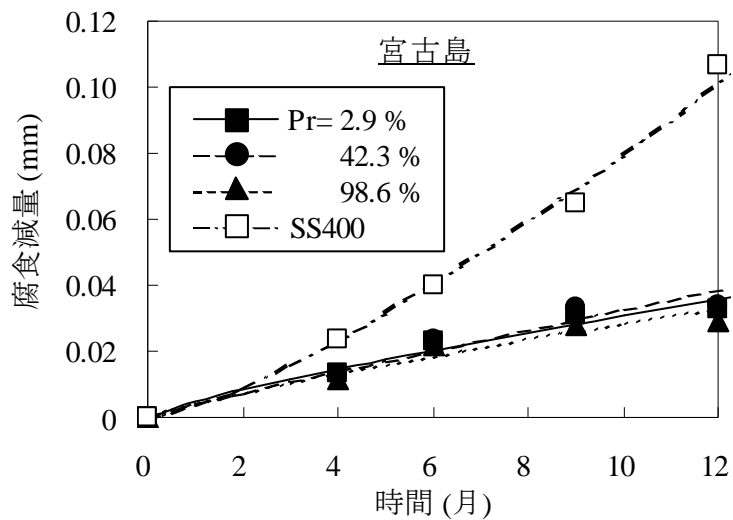
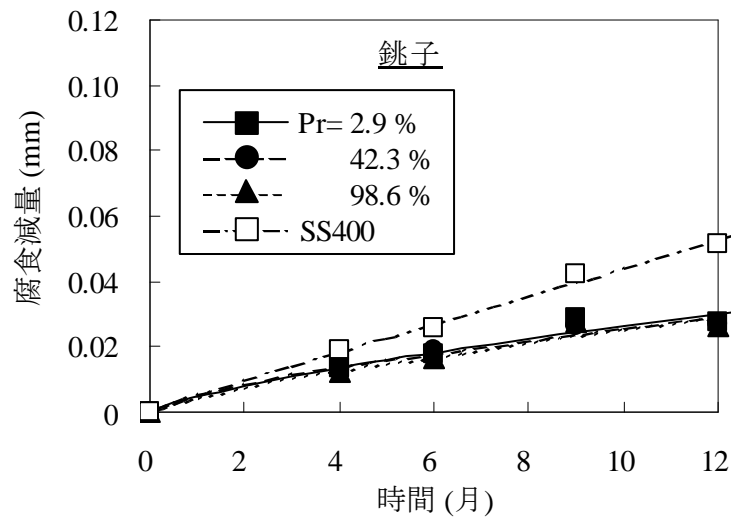
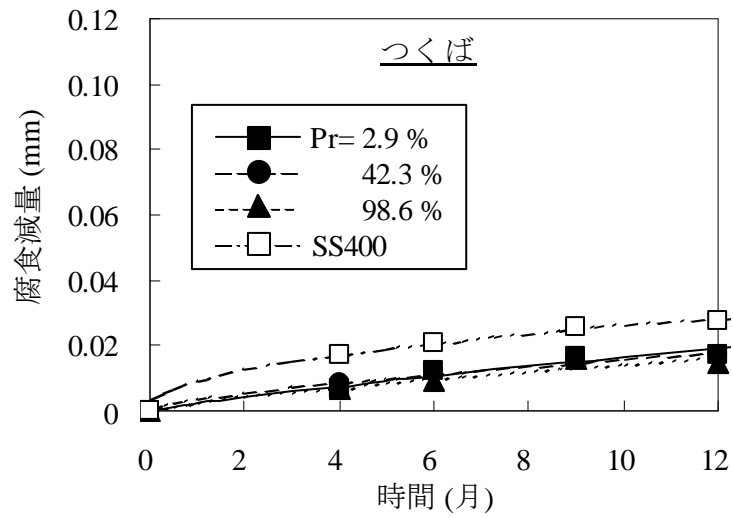


Fig. 4-2 屋外曝露試験における腐食減量の時間変化

Table 4-3 (4-1)式における定数a, b, c

試験場所	定数	Pr=2.9 %	Pr= 42.3 %	Pr= 98.6 %	SS400
宮古島	$a \times 10^3$	4.77	3.95	4.12	3.61
	$b \times 10^5$	3.21	4.57	3.60	9.57
	c	0.81	0.92	0.84	1.34
銚子	$a \times 10^3$	4.92	5.35	4.38	4.90
	$b \times 10^5$	2.21	1.59	2.68	4.81
	c	0.73	0.68	0.76	0.96
つくば	$a \times 10^3$	2.31	3.50	2.36	9.43
	$b \times 10^5$	4.39	1.71	3.55	-1.74
	c	0.85	0.66	0.78	0.44

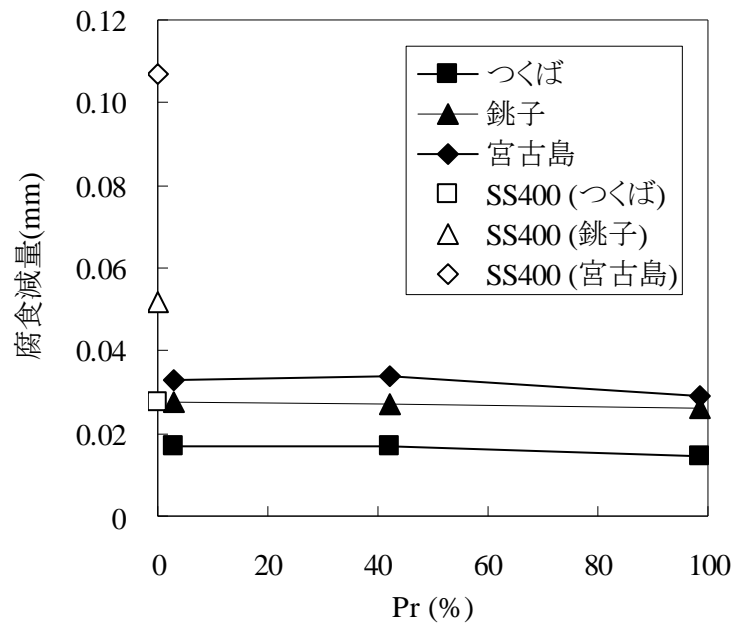


Fig. 4-3 腐食減量に及ぼすPrの影響(12ヶ月曝露)

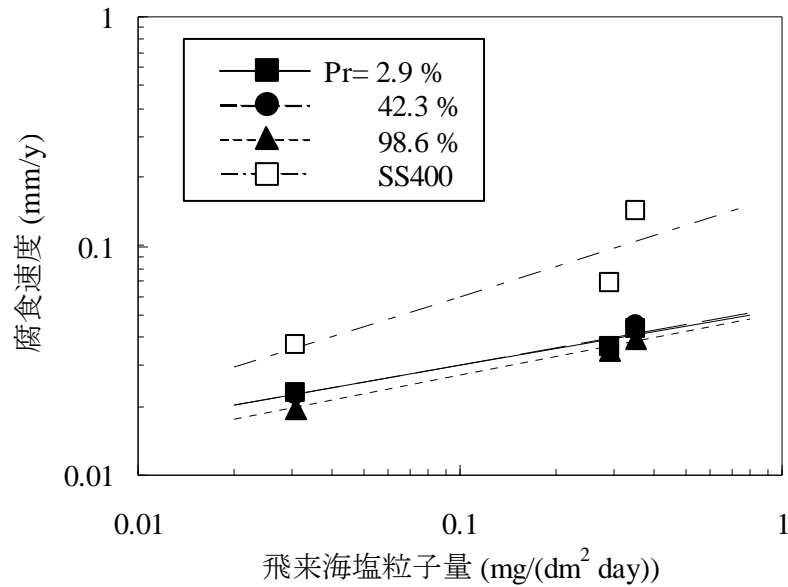


Fig. 4-4 飛来海塩粒子量の腐食への影響(12ヶ月曝露)

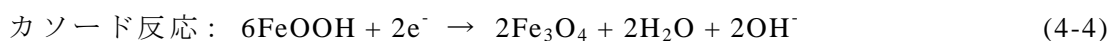
Table 4-4 (4-2)式における定数d, f

試験片	log Y = d log X + f	
	d	f
Pr= 2.9 %	0.243	-1.278
Pr= 42.3 %	0.251	-1.271
Pr= 98.6 %	0.276	-1.288
SS400	0.439	-0.781

4-3-2. 材質による腐食速度の変化の理由の考察

(1) 大気腐食の一般的な機構

腐食生成物が形成した鉄鋼の大気中における腐食において、カソード反応としては、溶存酸素の還元反応よりも、腐食生成物中のオキシ水酸化鉄(FeOOH)が還元される反応が主体となることが報告されている⁶⁾。その際のアノード反応およびカソード反応は次式で表される。



Evans モデルによると、(4-4)式のオキシ水酸化鉄の還元によって形成したマグネタイト(Fe_3O_4)は、大気中では酸素によって下記の反応により再び酸化され、オキシ水酸化鉄に戻り、これらの反応が繰り返されることで腐食が進行する^{7), 8)}.



よって、腐食生成物の状態が腐食速度を決定する要因として、非常に大きい。

(2) X線回折による結晶構造の同定

各試験片に形成していた腐食生成物の状態を明らかにするため、X線回折による結晶構造の同定を実施した。つくば、宮古島の6ヶ月の曝露期間中に形成した腐食生成物のX線回折ピークをそれぞれ Fig. 4-5, Fig. 4-6 に示した。これらの結果からは、試験片の違いによる回折ピークの違いはほとんど見られず、すべての試験片で同じ腐食生成物が検出された。つくばでは腐食生成物として、オキシ水酸化鉄の α -FeOOH, γ -FeOOH, 酸化鉄のマグネタイトが検出された。宮古島においては、これらに加えて、 β -FeOOH が検出された。 β -FeOOH は塩化物イオン(Cl⁻)濃度が高い場所で形成されることが報告されており⁹⁾、飛来海塩粒子量の多い宮古島でのみ検出されたと考えられる。

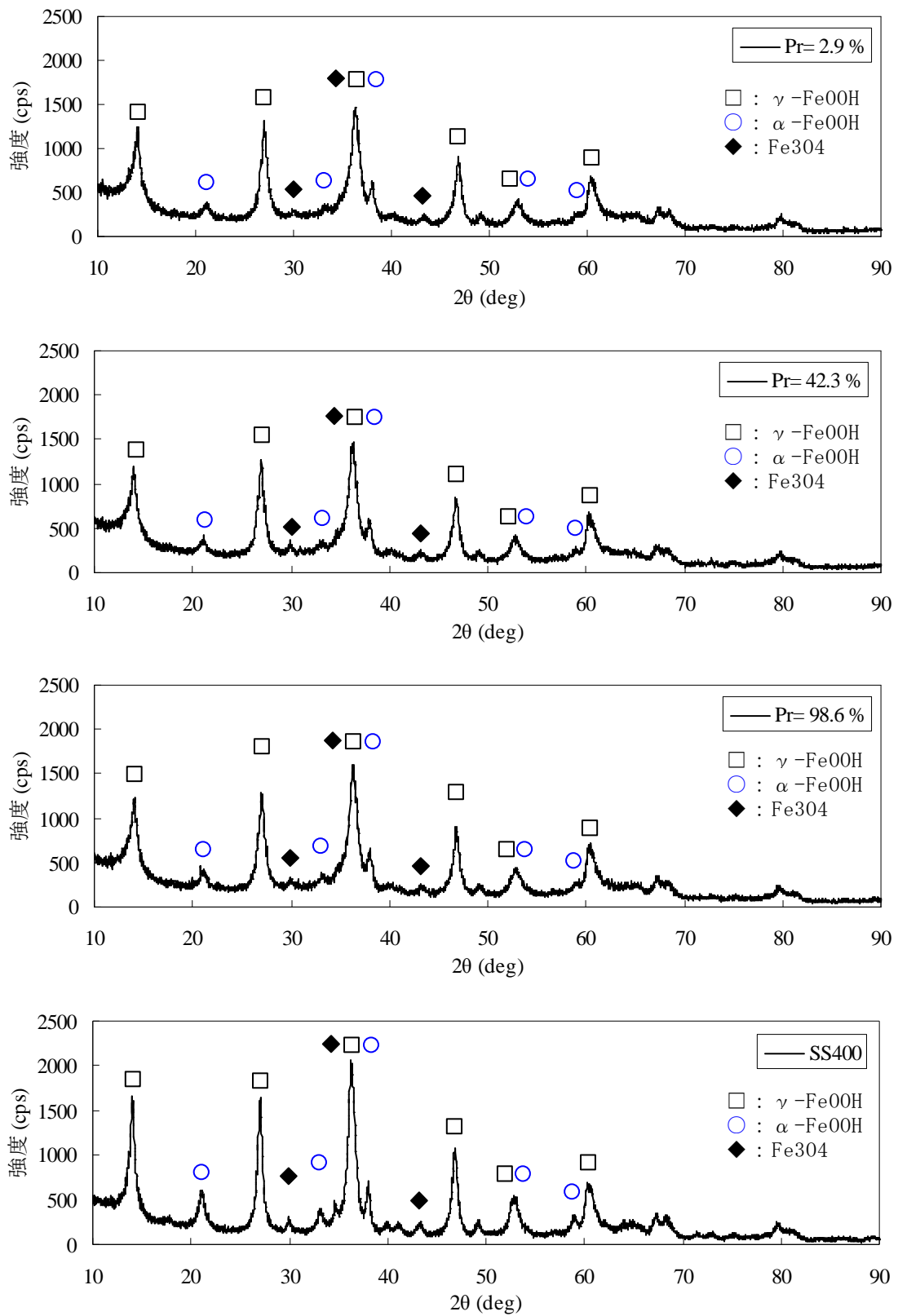


Fig. 4-5 腐食生成物のX線回折ピーク(6ヶ月, つくば)

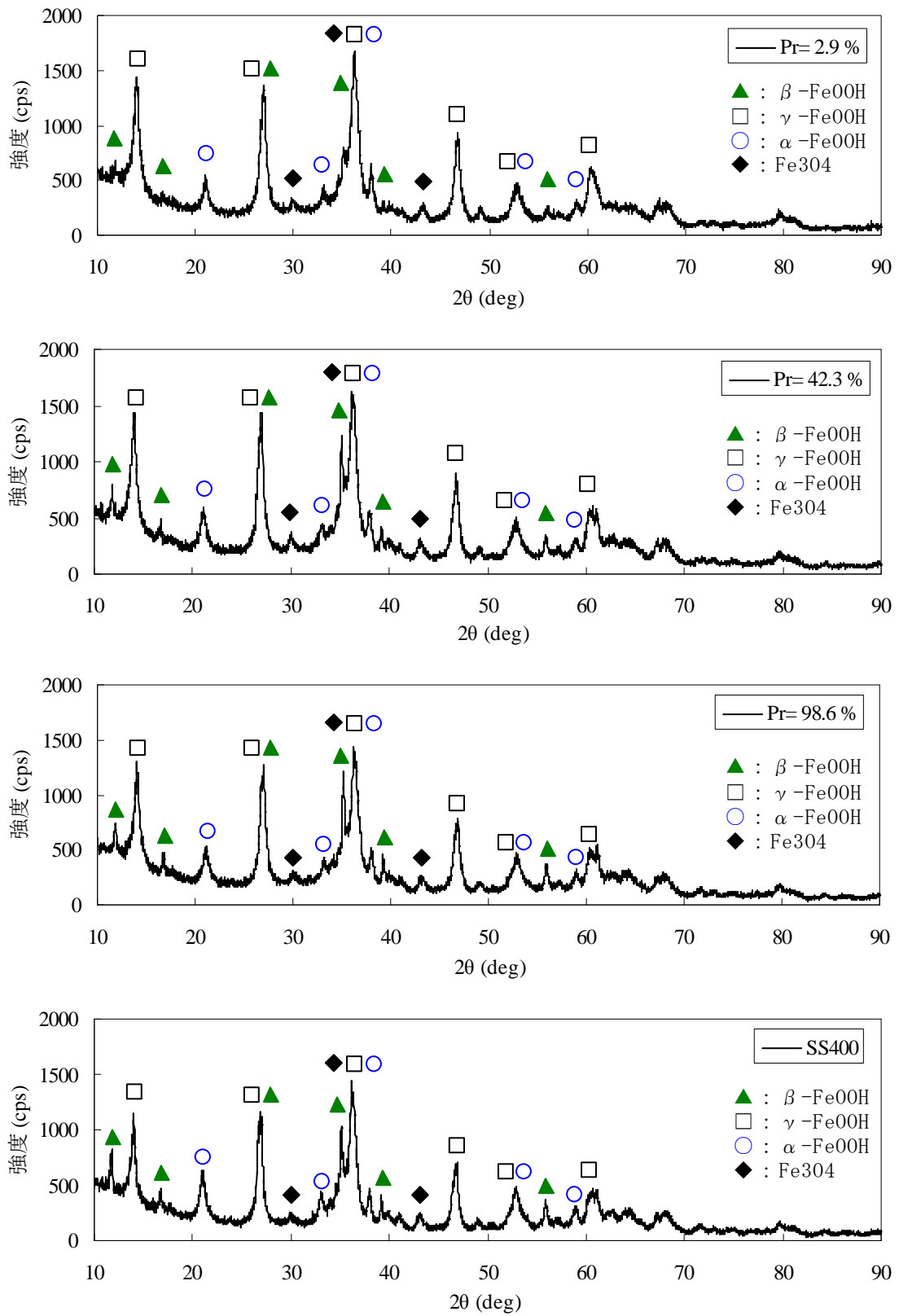


Fig. 4-6 腐食生成物のX線回折ピーク(6ヶ月, 宮古島)

また、 α -FeOOH と γ -FeOOH の存在比率について、それぞれの最大ピークを示す角度の強度比からおおよその量を比較すると、すべての試験片で γ -FeOOH の存在比率が高いが、SS400 と球状黒鉛鑄鉄で存在比率が異なり、SS400 の方が α -FeOOH の存在比率がやや高い。(4-4)式において、オキシ水酸化鉄はカソード反応に関与することを述べたが、この反応に関与するのは主に γ -FeOOH であり、 α -FeOOH は安定で、還元されないことが報告されている¹⁰⁾。よって、 α -FeOOH の存在比率が高いほど、腐食生成物層は安定であり、腐食速度が低下すると考えられるが、本研究では α -FeOOH の存在比率の高い SS400 の方が、腐食速度が大きい。この理由は、腐食生成物の緻密性の違いにあると考えられる。炭素鋼に形成される腐食生成物は、多孔性があり、非常に剥離しやすく、下地との密着性に乏しいといわれている¹¹⁾。腐食生成物の空隙の大きさは数十 nm の大きさのものも存在し、その体積分率は約 10 % に達すると報告されている¹²⁾。よって、安定な腐食生成物である α -FeOOH が多く存在していても、皮膜の緻密性、密着性に劣る場合、腐食速度が低下すると考えられる。

(3) SS400 との耐食性の違いに関する考察

Fig. 4-7 に腐食生成物層の厚みの時間変化を示す。腐食減量が大きいくほど、腐食生成物層の厚みは大きくなる傾向が見られ、SS400 の厚みは球状黒鉛鑄鉄よりも大きくなった。Fig. 4-1 において、腐食の初期には球状黒鉛鑄鉄の方が腐食生成物の形成が速いことを示したが、4 ヶ月後には SS400 の方が、厚みが大きくなっており、球状黒鉛鑄鉄に形成される腐食生成物は、いったん形成されるとそれ以後の腐食の進行を抑制する効果が SS400 よりも大きいと考えることができる。

つくばで 4 ヶ月曝露後の腐食生成物層の形成した試験片の断面の SEM 像を Fig. 4-8 に示す。断面観察結果からも、SS400 は球状黒鉛鑄鉄と比較して、腐食生成物層の厚みが大きいことが確認できる。また、腐食生成物層の状態は、球状黒鉛鑄鉄では下地の金属との密着性、緻密性が比較的良いが、SS400 の腐食生成物層は腐食生成物の粒子がばらばらになっており、密着性が悪い。この結果、腐食生成物層に空隙が多くなって腐食減量が大きくなったと考えられる。また、(4-2)式の定数 d の値で表される飛来海塩粒子量に対する感受性の高さの理由についても、腐食生成物層の環境遮断性が低く、塩化物イオンの腐食生成物層内への浸透性が高いと考えると説明できる。

そのほかの要因としては、X線の回折パターンに現れない非晶質さびの存在が考えられる。常温、大気中の鉄鋼の腐食生成物としては、オキシ水酸化鉄の α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、酸化鉄のマグネタイトの他に、結晶性を持たない非晶質さびの存在が知られている。この非晶質さびは時間が経過すると、次第に安定な α -FeOOHに変化し、耐食性の向上に寄与するとの報告がある¹³⁾。山下らは、耐候性鋼において、クロム、銅、リンの少量添加は、非晶質さび層の安定化に寄与すると述べている¹⁴⁾。本研究で使用した球状黒鉛鋳鉄には少量の銅が含まれており、非晶質さび層の安定化による腐食速度の低下効果が発現した可能性がある。

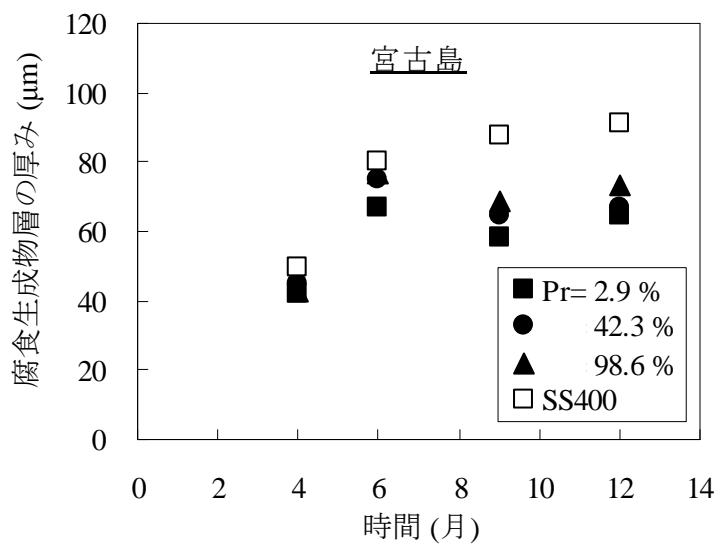
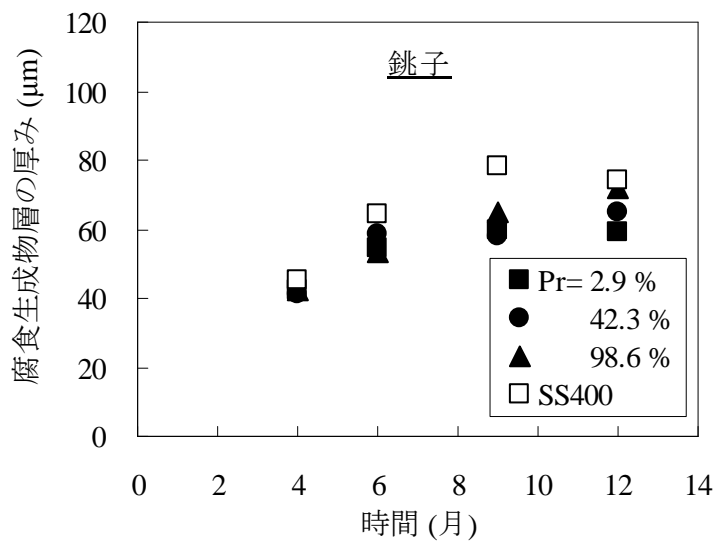
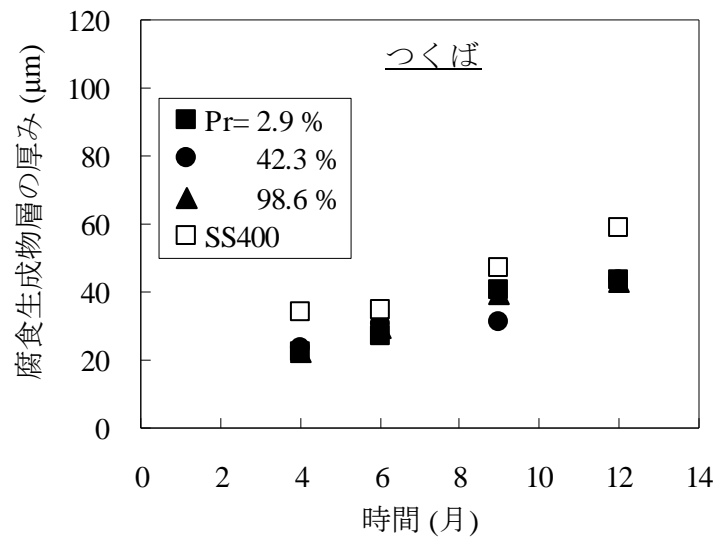


Fig. 4-7 屋外曝露試験における腐食生成物層の厚みの時間変化

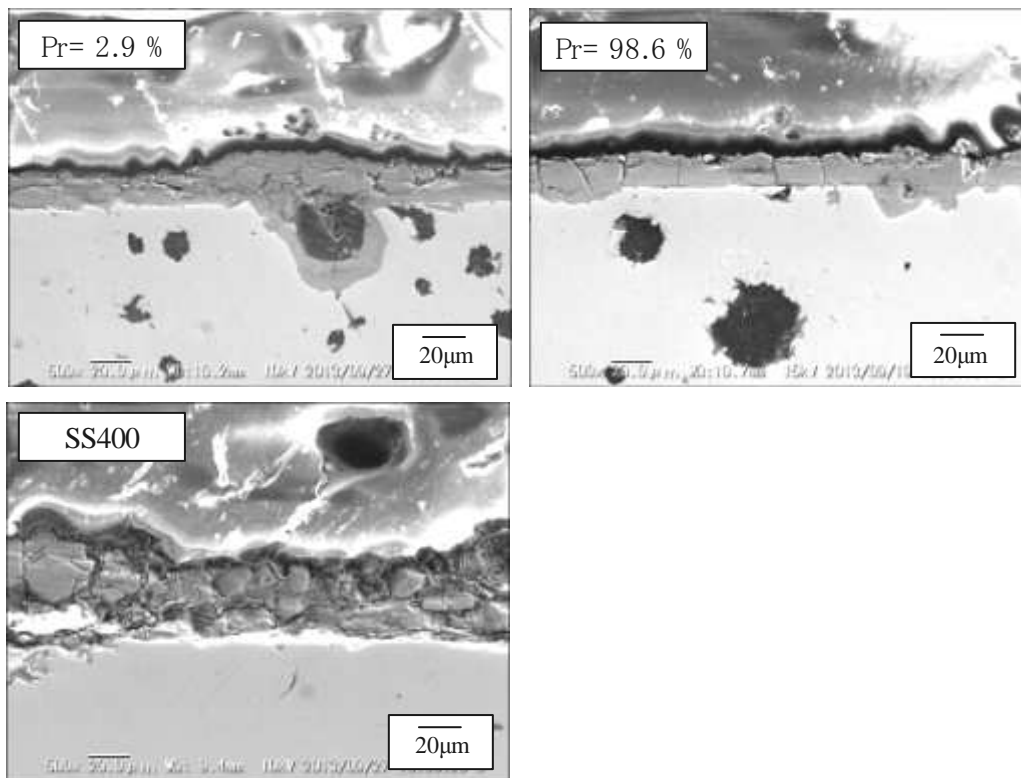


Fig. 4-8 試験片断面のSEM像(つくば, 4ヶ月)

(4) パーライト面積率(Pr)の腐食生成物への影響

水溶液中では Pr が高いほど腐食速度が増加する傾向が見られたのに対し、大気腐食環境においては、腐食速度がやや低下する傾向が見られた。Pr が高いと腐食生成物中にセメンタイトが残留するが、そのセメンタイトが腐食に対してどのように作用するのかを検討する必要がある。Fig. 4-9 にパーライト基地に形成した腐食生成物層の断面の SEM 像を示す。基地との境界近くにある腐食生成物層の内層部分にセメンタイトが層状に分布していることが確認できる。このことから、セメンタイトはパーライト基地中と同様の形状で腐食生成物中でも分布していることが考えられる。

このことから、Pr の大気腐食に及ぼす影響について Fig. 4-10 のようなモデルを検討した。腐食の初期には、パーライト基地は、セメンタイトの局部電池作用により、パーライト中のフェライトが優先的に腐食されるため、腐食速度が

大きくなる．形成された腐食生成物は層状に分布したセメンタイトのアンカー効果によって金属表面に保持され，次第に腐食生成物層の緻密性が増し，密着性が確保される．長期的な腐食が進行した段階では，緻密性，密着性に優れた腐食生成物層が高い腐食抑制効果を発現し，フェライト基地よりも腐食速度が減少する．本研究の実験期間では，ちょうどフェライト基地とパーライト基地の腐食速度が同程度の段階であり，さらに長期の試験によりセメンタイトの腐食抑制作用が見られる可能性がある．

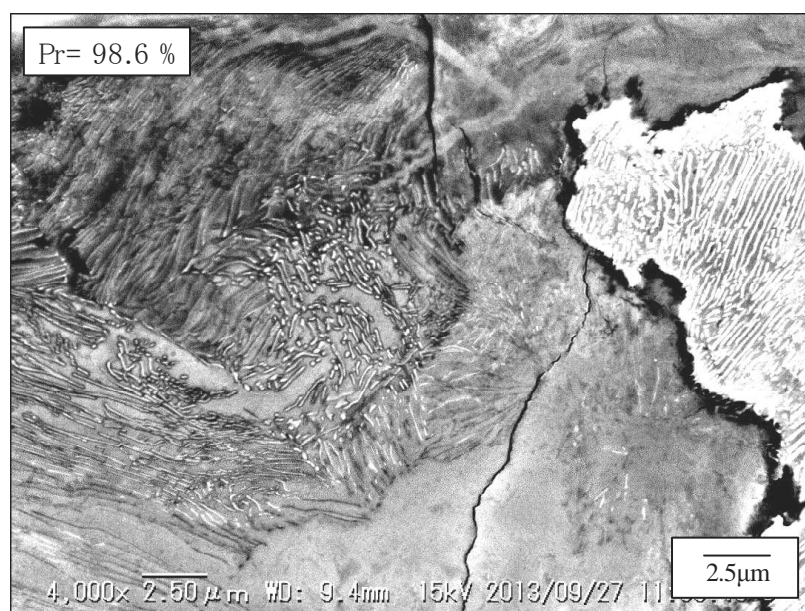
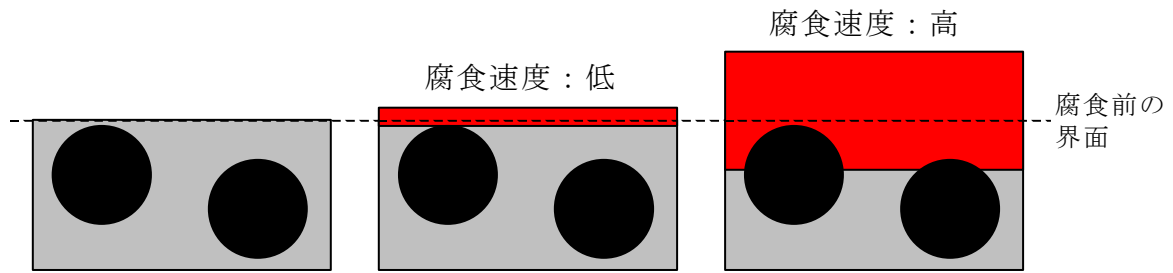


Fig. 4-9 パーライト基地に形成した腐食生成物断面のSEM像(宮古島, 4ヶ月)

<フェライト基地>



<パーライト基地>

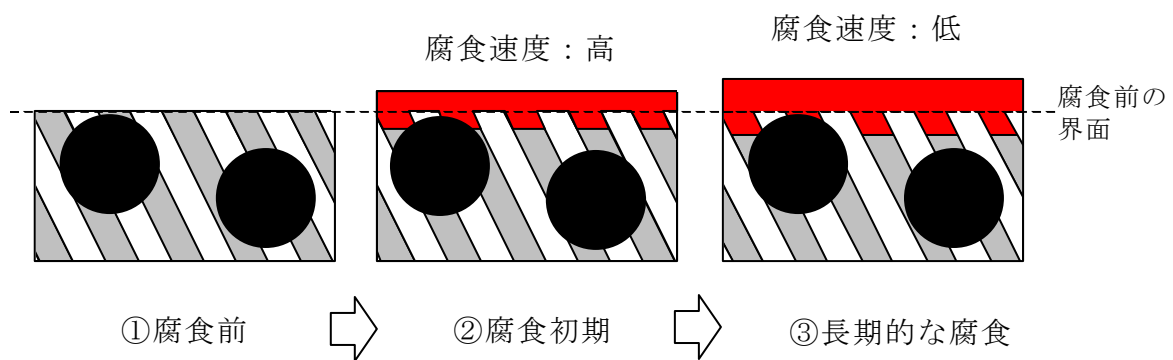


Fig. 4-10 基地組織の違いによる腐食形態への影響のモデル

4-4. 結論

球状黒鉛鋳鉄の大気中の腐食挙動について以下のことがわかった。

- (1) 球状黒鉛鋳鉄の大気腐食環境における腐食速度は、SS400 よりも小さく、飛来海塩粒子量が多いほど、その差は大きくなる。球状黒鉛鋳鉄の腐食生成物層は、SS400 のものよりも緻密性、密着性に優れる。
- (2) Pr の影響については、Pr が高いほどわずかに腐食速度が低下する傾向が見られた。パーライト基地中の腐食生成物中にはセメンタイトが残留しており、セメンタイトが腐食生成物層の緻密性、密着性に寄与することで、徐々に腐食速度を低下させると考えられる。

なお、Pr の影響については、今回実施した 12 ヶ月の曝露期間よりも長くなると、よりその効果が発現する可能性がある。暴露試験は現在も継続中であり、今後、その影響を明らかにしていきたい。

参考文献

- 1) 腐食防食協会編，材料環境学入門，丸善，1993，157
- 2) 外川靖人，防錆管理，37，1993，1
- 3) 環境省水・大気環境局，平成23年度大気汚染状況について(報道発表資料)
- 4) 堀川一男，瀧口周一郎，石津善雄，金指元計，防蝕技術，16，1967，153
- 5) 石川雄一，金属の腐食寿命予測-確立統計論的手法の適用の現状，第16回工業材料利用技術シンポジウム資料，日本能率協会，1985，p2-1
- 6) 松島巖，上野忠之，防蝕技術，17，1968，30
- 7) U. R. Evans, *Corrosion Science*, 9, 1969, 813
- 8) 久松敬弘，防蝕技術，20，1971，207
- 9) 長野博夫，山下正人，鈴木重夫，材料，44，1995，1314
- 10) 鈴木一郎，増子昇，久松敬弘，防食技術，23，1974，141
- 11) 鈴木茂，早稲田嘉夫，まてりあ，42，2003，806
- 12) C. Leygraf and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, Wiley-Interscience, New York, 2000, 155
- 13) 山下正人，三澤俊平，表面科学，20，1999，235
- 14) 山下正人，幸英昭，長野博夫，三澤俊平，材料と環境，43，1994，26

第 5 章 1887 年に横浜市で開始された近代水道で使用されたイギリス製鑄鉄管
(横浜市創設水道管)の耐食性

5-1. 研究目的

鑄鉄は水道管の用途としての歴史が古く、日本では1887年に横浜市で近代水道の給水が開始された際に、イギリス製の鑄鉄製水道管(横浜市創設水道管)が使用された。この水道管は、その後に横浜市内で埋設された鑄鉄製水道管と比較して耐食性に優れることが知られている。Fig. 5-1に100年以上使用された横浜市創設水道管の外観写真を示す。特に防食処理を施していないにもかかわらず、内面/外面共にほとんど腐食が進行していない。つまり、鑄鉄の種類によって耐食性に違いが発生しているのは明確である。

水道管のような土壌埋設環境に使用される鑄鉄の腐食に関する研究についてはいくつかの報告がある。Gerholdは6箇所の異なる土壌に最大14年間埋設されたダクタイル鑄鉄管と鋼管の腐食状態についての比較を実施した結果、土壌によって異なる腐食速度を示し、ダクタイル鑄鉄管の腐食速度は土壌によって鋼管よりも小さいかまたは同程度となったと報告している¹⁾。杉田は1358.2時間の土壌埋設試験を実施し、常温環境において、鑄鉄の腐食速度は銅の40倍、軟鋼の1.4倍となったと報告している²⁾。門井らは土壌中の腐食速度は鋼材の方が球状黒鉛鑄鉄よりいくぶん小さいと報告している³⁾。このように鑄鉄と鋼材の土壌中における耐食性の違いは明らかになっていない。鑄鉄の組織の影響については、日本ダクタイル鉄管協会の報告では、球状黒鉛鑄鉄製とねずみ鑄鉄製の鑄鉄管の腐食速度はほぼ同程度となっている⁴⁾。D. R. Stickleは金属組織や黒鉛形態は、土壌腐食においてそれほど重要ではなく、一般的な鑄鉄の耐食性で十分な寿命が得られると述べている⁵⁾。これらの結果からは、一般的な材質特性を持つ鑄鉄管であれば、耐食性の違いは大きくないようであるが、横浜市創設水道管は明らかに耐食性に優れており、これらの報告で使用された鑄鉄管と異なる材質特性を持っている可能性がある。

本研究では、球状黒鉛鑄鉄の耐食性向上に活用することを目的に、この横浜市創設水道管がそれ以後に使用された鑄鉄管に対して高い耐食性を示す要因を明らかにすることを試みた。



Fig. 5-1 100年間以上使用された横浜市創設水道管の外観

5-2. 実験方法

5-2-1. 試験片

試験片として、5種類の材質を使用した。横浜市創設水道管は、口径の異なる2種類の材質(Gray-1: 390 mm, Gray-2: 100 mm)を使用した。その他に比較材として、約50年間の使用で腐食が発生した一般的なねずみ鋳鉄製水道管(Gray-3)と、フェライト/パーライト混合組織を持つ球状黒鉛鋳鉄(Ductile), SS400(Carbon steel)を使用した。これらの試験片の化学組成をTable 5-1に、金属組織写真をFig. 5-2にそれぞれ示す。

横浜市創設水道管は黒鉛がフレーク状に分布したねずみ鋳鉄の金属組織を有していることが確認できる。また、化学組成の特徴としてりん含有量が高いことが特徴である。

Table 5-1 試験片の化学組成

試験片	C	Si	Mn	P	S	備考
Gray-1	3.32	1.76	0.63	1.590	0.053	横浜市創設水道管(φ390)
Gray-2	3.37	2.24	0.43	1.740	0.083	横浜市創設水道管(φ100)
Gray-3	3.54	2.02	0.49	0.069	0.099	一般的なねずみ鋳鉄製水道管
Ductile	3.67	1.99	0.42	0.013	0.008	球状黒鉛鋳鉄
Carbon steel	0.11	0.24	0.61	0.024	0.020	一般構造用圧延鋼材(SS400)

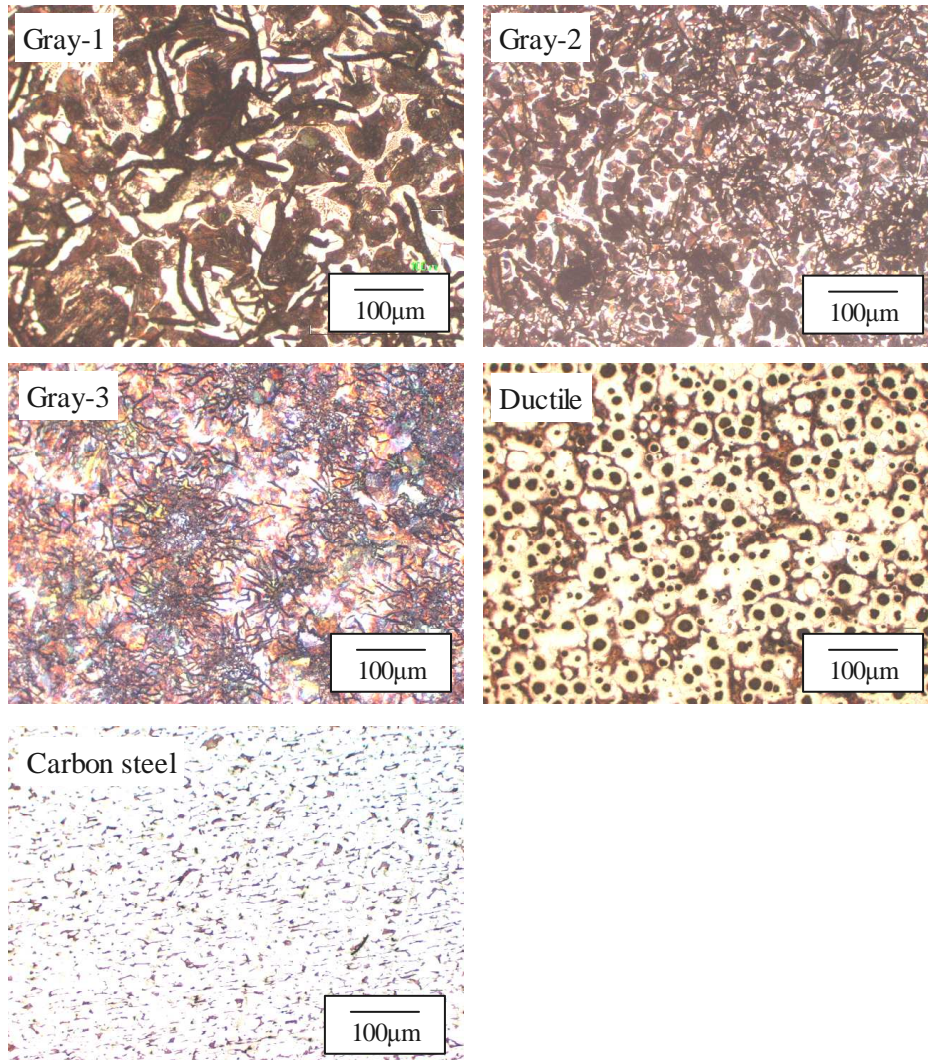


Fig. 5-2 各試験片の金属組織写真

5-2-2. 腐食試験

(1) 土壌腐食試験

土壌腐食試験には下記の腐食性の異なる2種類の土壌を使用した。

- ・黒土：市販の園芸用の土壌
- ・海成土壌：横浜市内で採取した土壌で横浜市内に広く分布

土壌の腐食性はTable 5-2に示すANSI A21.5に基づき評価した。この結果から、海成土壌は黒土よりも土壌腐食性が高いと考えられる。

試験片はエメリー紙で#1000まで研磨後、粒径 1×10^{-6} mのダイヤモンドペー
ストを用いて、バフ研磨を施した。アセトンで脱脂した後、試験面を20 mm×
20 mmとし、その他の部分はニトフロン粘着テープを用いて被覆した。

実験室内に各土壌を入れた試験セルを設置し、その中に試験片を最大120日
間埋設した。埋設中は腐食電位を定期的にポテンショスタットで測定した。そ
の後、第2章の方法と同様に試験片の後処理を実施し、試験前後の重量変化か
ら、平均の肉厚変化に換算した腐食減量を算出し、比較した。

Table 5-2 土壌の分析結果およびANSIの評価点※

土壌		比抵抗 (水飽和) (Ω cm)	pH	酸化還元 電位 mV	含水比 %	硫化物	ANSI 評価点
黒土	測定値	104,814	5.5	520	90	無	/
	点数	0	0	0	2	0	2
海成土壌	測定値	1,057	8.3	556	23	無	/
	点数	5	0	0	2	0	7

※ANSIの評価点は10点以上で腐食性が高い土壌と判定

(2) 水道水浸漬試験

使用した試験装置の模式図をFig. 5-3に示す。試験溶液には、横浜市で使用
されている一般的な水道水を使用した。この水道水に空気を十分にバブリング
し、空気飽和状態とすることで、中性環境における腐食への影響が大きい溶存
酸素濃度を一定とした。試験セル内の水道水はポンプを使用して100 mL/時間
の速度で常に新しい水道水と入れ替えた。試験セル内の水道水の量は4.5 Lと
した。

試験片の前処理，後処理は，土壌腐食試験と同様に実施した．試験面を 20 mm × 10 mm とし，その他の部分はニトフロン粘着テープを用いて被覆した．

実験室内に設置した試験セル内で，試験片を最大 60 日間浸漬した．浸漬中は腐食電位を定期的にポテンショスタットで測定し，腐食減量を比較した．

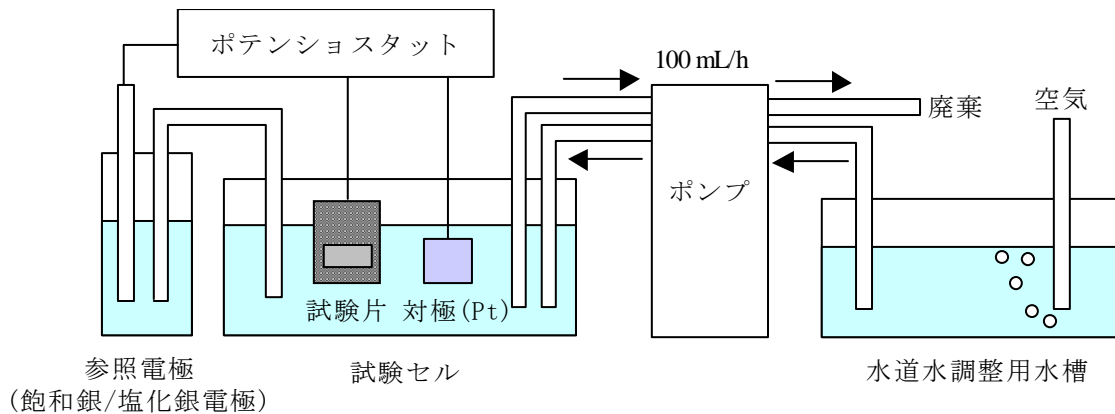


Fig. 5-3 水道水浸漬試験に使用した試験装置の模式図

(3) 硫酸浸漬試験

腐食生成物の形成していない状態における，金属組織の腐食への影響を調べるため，硫酸ナトリウムを添加した pH 2 の硫酸水溶液中への 24 時間浸漬による腐食減量の測定を実施した．試験溶液および試験方法については，第 2 章と同様とした．

5-2-3. 腐食生成物の分析

横浜市創設水道管には腐食生成物が全面に形成されており，この腐食生成物層が耐食性の向上に寄与している可能性が高いことから，実際に 100 年間以上使用されていた環境で形成されていた腐食生成物の評価を実施した．評価は X 線回折，EDS マッピング分析により実施した．

X 線回折については，横浜市創設水道管の Gray-1，Gray-2 と比較材として激しい腐食の進行していたねずみ鋳鉄製水道管の Gray-3 を使用した．各鋳鉄管に実環境での埋設中に外面側に形成していた腐食生成物の結晶構造を調べた．

EDS マッピング分析については，Gray-1 を断面観察が可能となるように加工，研磨し，腐食していない金属組織部分と腐食生成物層をそれぞれ分析した．

5-3. 実験結果および考察

5-3-1. 横浜市創設水道管の耐食性評価

(1) 土壌腐食試験結果

Fig. 5-4 に土壌埋設中の腐食電位の時間変化を示す。黒土、海成土壌ともに最初の 20 日程度まで腐食電位が上昇したが、その後は定常値を示した。定常値の腐食電位を比較すると、いずれの土壌においても、横浜市創設水道管の Gray-1, Gray-2 は他の試験片よりも電位が高い傾向を示した。定常値の電位は黒土が海成土壌よりもすべての試験片で電位が高くなった。

Fig. 5-5 に各土壌における腐食減量の時間変化を示す。黒土においては、Gray-1, Gray-2 の腐食減量は他の試験片よりも小さくなった。海成土壌においては、Gray-1 は他の材質とそれほど差が見られないが、Gray-2 は腐食減量が小さくなった。土壌中の金属の腐食については、腐食減量をべき乗則に従う式 (5-1) で表すことができる⁶⁾。

$$Y = at^b \quad (5-1)$$

Y : 腐食減量 (mm)

t : 時間 (日)

a, b : 定数

本研究における定数 a, b の値を実測値より算出した結果を Table 5-3 に示す。定数 b の値は 0.638 から 0.681 の間であり、土壌、試験片材質に関わらずほぼ同程度の値を示した。定数 b の値は、腐食防食ハンドブックでは、0.39 から 0.61⁷⁾、Kucera らは鉄系材料について 0.4 から 1.2⁸⁾と報告しており、本研究における試験片の値はそれらの結果とほぼ同様である。それに対して、定数 a の値は材質により大きく変化した。Gray-1, Gray-2 の定数 a の値はいずれの土壌においても、他の試験片よりも小さくなった。つまり、横浜市創設水道管は定数 a を小さくすることで腐食速度を低下させていると考えられる。

Fig. 5-5 の結果から、土壌の腐食性の影響については、黒土の方が海成土壌よりも土壌腐食性が高い結果を示した。この結果は、Table 5-2 の ANSI A21.5 の結果と矛盾する。ANSI A21.5 の評価の 5 項目では、比抵抗の項目が最も評価点の配点が多い。しかし、実際の土壌腐食速度は必ずしも比抵抗の値に依存しないことが松島によって報告されている⁹⁾。また、そもそも ANSI の評価は腐食量が小さいときのみ良く一致し、腐食量が大きくなると一致しないという報告がある^{10), 11)}。本研究で使用した土壌の評価点の差は、比抵抗の差による

ものであり、実際の腐食速度と異なる結果が出る可能性があると考えられる。その他の要因としては、有機酸の影響が考えられる。有機酸を含む土壌は腐食速度が高くなることが知られており、本研究で使用した黒土は有機酸を含んでいることによって、腐食速度を上昇させた可能性がある。また、試験片の電位は黒土の方が海生土壌よりも高く、腐食速度も大きいという結果から、黒土では海成土壌よりもアノード反応を促進する効果があると考えられる。

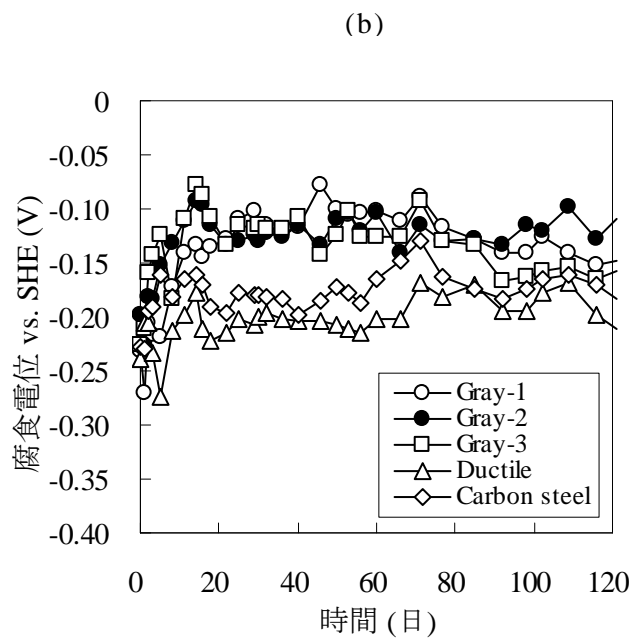
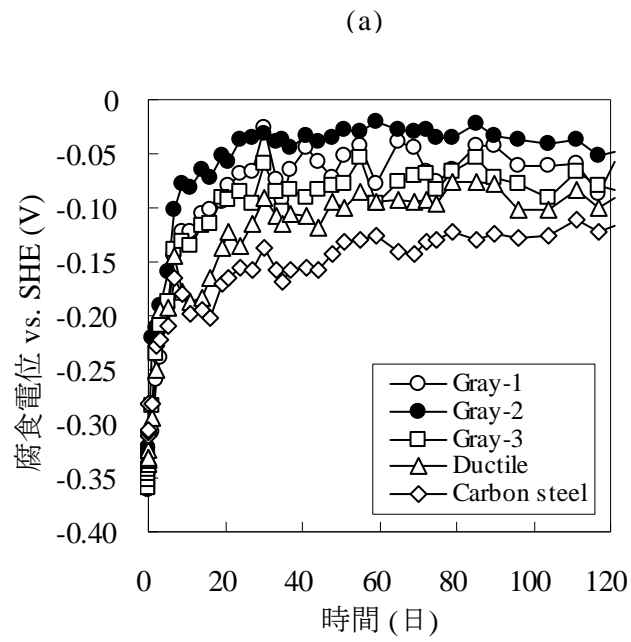


Fig. 5-4 土壤腐食試験における腐食電位の時間変化
(a): 黒土, (b): 海成土壌

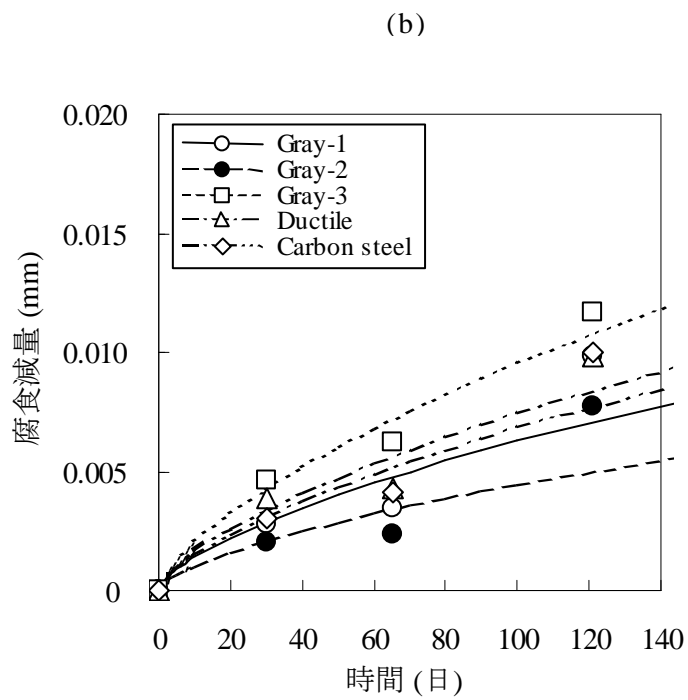
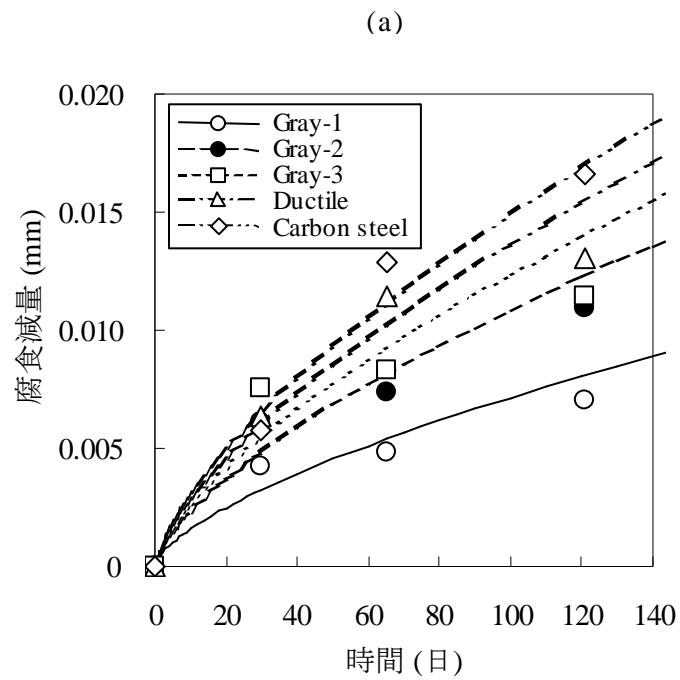


Fig. 5-5 土壤腐食試験における腐食減量の時間変化
(a): 黒土, (b): 海成土壤

Table 5-3 (5-1)式における定数a, bの実測値

試験片	Y = at ^b			
	黒土		海成土壌	
	a×10 ⁻⁴	b	a×10 ⁻⁴	b
Gray-1	3.52	0.654	3.14	0.650
Gray-2	4.98	0.669	2.38	0.638
Gray-3	5.55	0.674	4.48	0.665
Ductile	6.01	0.678	3.64	0.656
Carbon steel	6.46	0.681	3.38	0.653

(2) 水道水浸漬試験結果

Fig. 5-6 に水道水浸漬中の腐食電位の時間変化を示す。最初の数日間は腐食電位が低下したが、その後は定常値を示した。各試験片の定常値の腐食電位は、土壌と比較するとその差が小さく、横浜市創設水道管に他の試験片との違いは確認できなかった。Fig. 5-7 に腐食減量の時間変化を示す。Gray-1 はすべての試験片で最も腐食減量が小さくなったが、Gray-2 は他の試験片とそれほど差の無い結果となった。

水道水浸漬試験と土壌腐食試験では腐食生成物層の形成状態が異なる。土壌腐食試験において形成した腐食生成物は強固に試験片表面に密着しているのに対して、水道水浸漬試験において形成する腐食生成物は表面への密着性が弱い傾向がすべての試験片で見られた。そのため、腐食生成物の形成による腐食速度の低減効果が水道水中では土壌中よりも全体的に弱くなったと考えられ、実際に腐食速度は全体的に土壌中よりも大きくなっている。このことは横浜市創設水道管が腐食生成物の形成状態の違いによって腐食速度を低下させる効果があることを示していると考えられる。

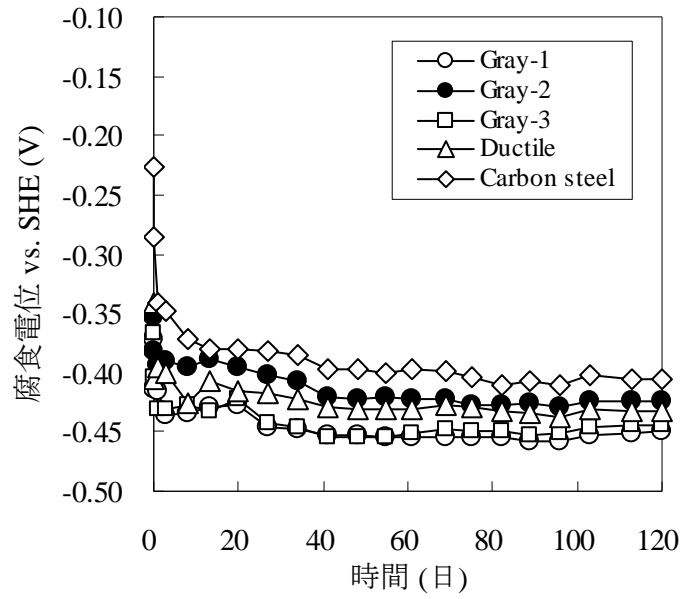


Fig. 5-6 水道水浸漬試験における腐食電位の時間変化

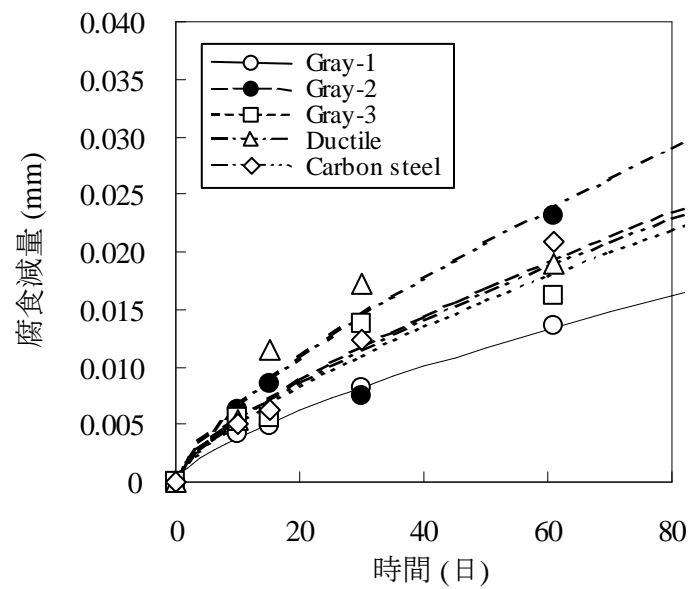


Fig. 5-7 水道水浸漬試験における腐食減量の時間変化

(3) 硫酸浸漬試験結果

硫酸水溶液浸漬中の腐食電位の時間変化と平均腐食速度をそれぞれ Fig. 5-8, Fig. 5-9 に示す. 腐食電位については, すべての試験片でそれほど大きな差は見られず, 浸漬中の腐食電位の変化も小さい. 24時間の平均腐食速度については, 横浜市創設水道管は, 他の材質と比較して平均腐食速度が大きい. このことから, 横浜市創設水道管は腐食生成物の形成していない条件では腐食速度が高いため, 酸性溶液中での使用には適していない.

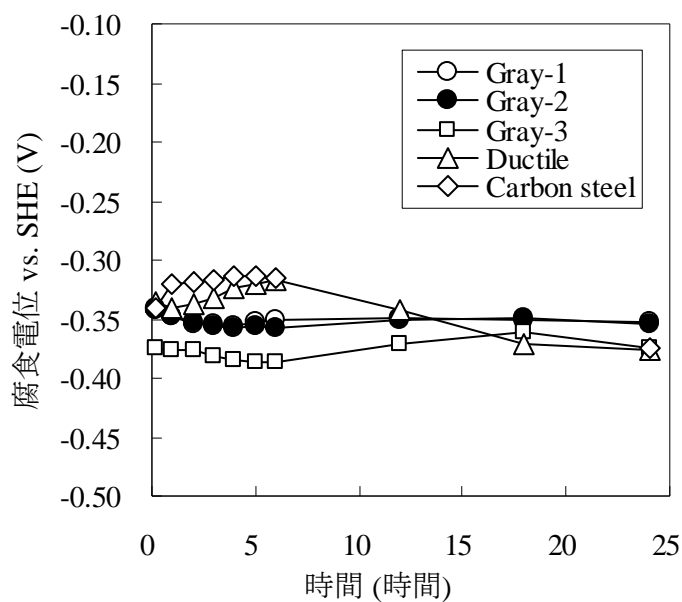


Fig. 5-8 24時間硫酸浸漬試験中の腐食電位の時間変化

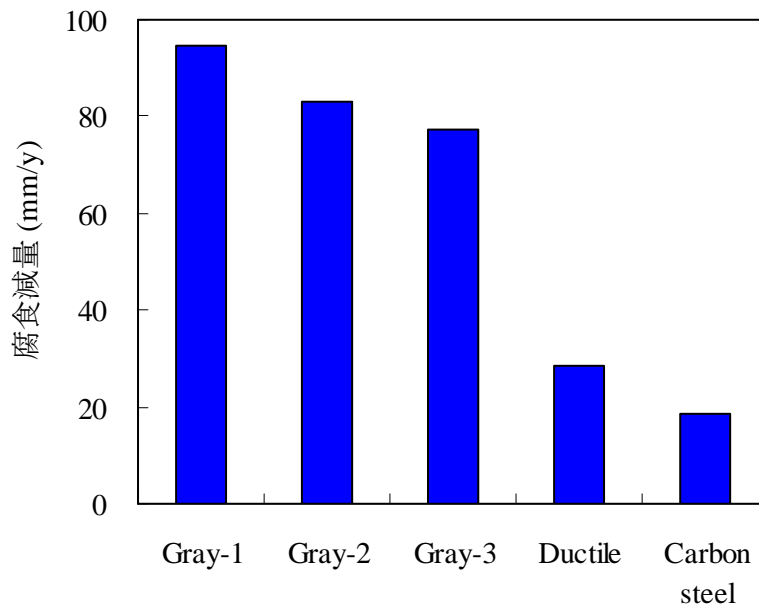


Fig. 5-9 24時間硫酸浸漬試験における平均腐食速度

5-3-2. 横浜市創設水道管が耐食性を示す理由の考察

横浜市創設水道管が耐食性を示すのは、形成した腐食生成物に違いがあるためであると考え、Gray-1 に実際の 100 年間以上の埋設環境で形成していた腐食生成物の評価を実施した。Fig. 5-8 に横浜市創設水道管の Gray-1, Gray-2, 一般的なねずみ鋳鉄製水道管 Gray-3 の実際の使用環境で形成していた腐食生成物の X 線回折ピークを示す。すべての試験片に共通する腐食生成物は炭素(C), オキシ水酸化鉄(α -FeOOH), 酸化鉄の一種であるマグネタイト(Fe_3O_4)である。Gray-3 については、炭酸鉄(FeCO_3)のピークが見られるが、これは環境の違いによるものと考えられる。これらはすべて、防食処理を施していない鋳鉄の土壌腐食環境において見られる物質である¹²⁾。このように、X 線回折ピークからは横浜市創設水道管に特有の物質は認められなかった。

つぎに EDS マッピング分析により元素の分布状態を調べた。Gray-1 の腐食生成物の形成していない金属組織部分の分析結果を Fig. 5-9 に示す。金属組織中にはねずみ鋳鉄の金属組織の特徴である炭素がフレーク状に分布していること

がわかる。さらに Table 5-1 に示したように、横浜市創設水道管はりんを多く含有していることが特徴であり、このりんは金属組織中に特徴的な分布をしていることが確認できる。りんを多く含有する鑄鉄は鑄鉄中の鉄、炭素と結合し、オーステナイト(γ -Fe)、セメンタイト(Fe_3C)、りん化鉄(Fe_3P)の3元共晶組織であるステダイトが形成され、粒界中に網目状に分布することが知られている¹³⁾。¹⁴⁾ Fig. 5-9 において、りんは網目状に分布しており、ステダイトが形成されていると考えられる。

Fig. 5-10 に Gray-1 の実際の使用環境で形成されていた腐食生成物層の断面の EDS マッピング像を示す。鉄の分布を見ると、金属組織の場合との違いとして、特に黒鉛の周囲を中心に鉄の量が減少していることが確認できる。この鉄が減少した部分には酸素が分布しており、鉄が腐食によって溶解し、酸素や水と反応することで、オキシ水酸化鉄や酸化鉄が形成したと考えられる。炭素の分布を見ると、炭素は Fig. 5-9 と同様にフレーク状に分布している。このことは、黒鉛が腐食生成物中でも金属組織中と同様の形状で存在していることを示しており、いわゆる黒鉛化腐食生成物層を形成している。りんの分布についても、金属組織中に網目状に分布しており、腐食生成物中に金属組織中と同様の形状で存在している。さらに、酸素とりんの分布を比較すると、りんの分布している部分には酸素が分布しておらず、これはステダイトの腐食が進行していないことを示しており、ステダイトは耐食性に優れているという松井ら¹⁵⁾、Abbasi ら¹⁶⁾の報告と一致する。

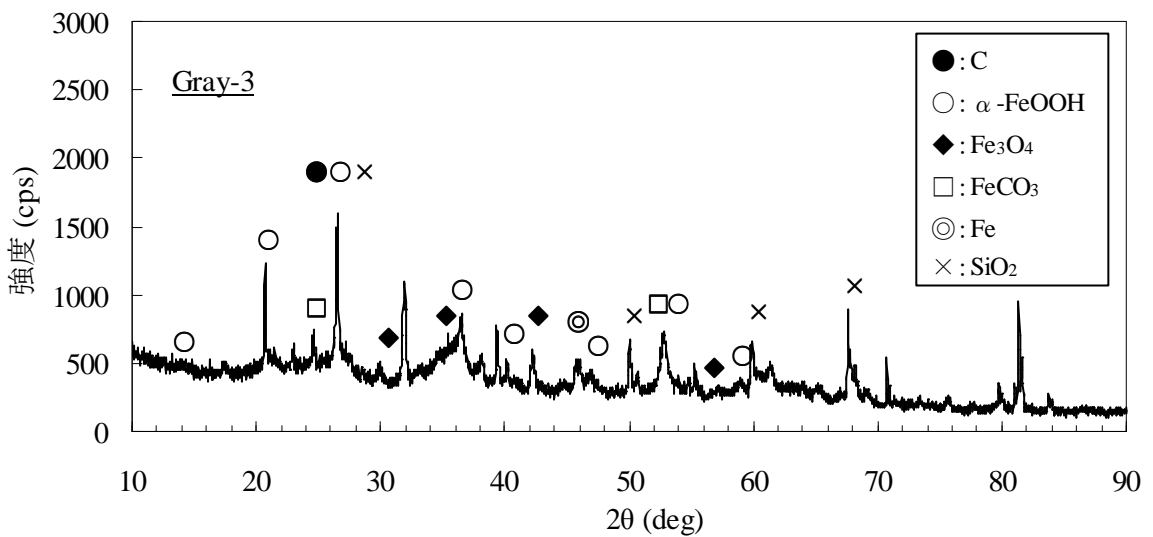
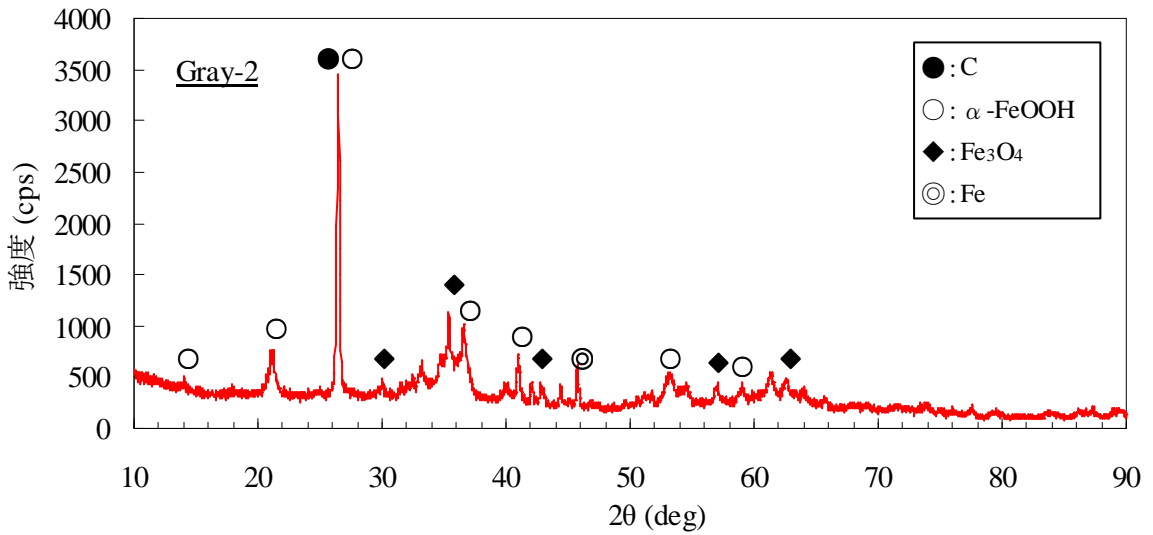
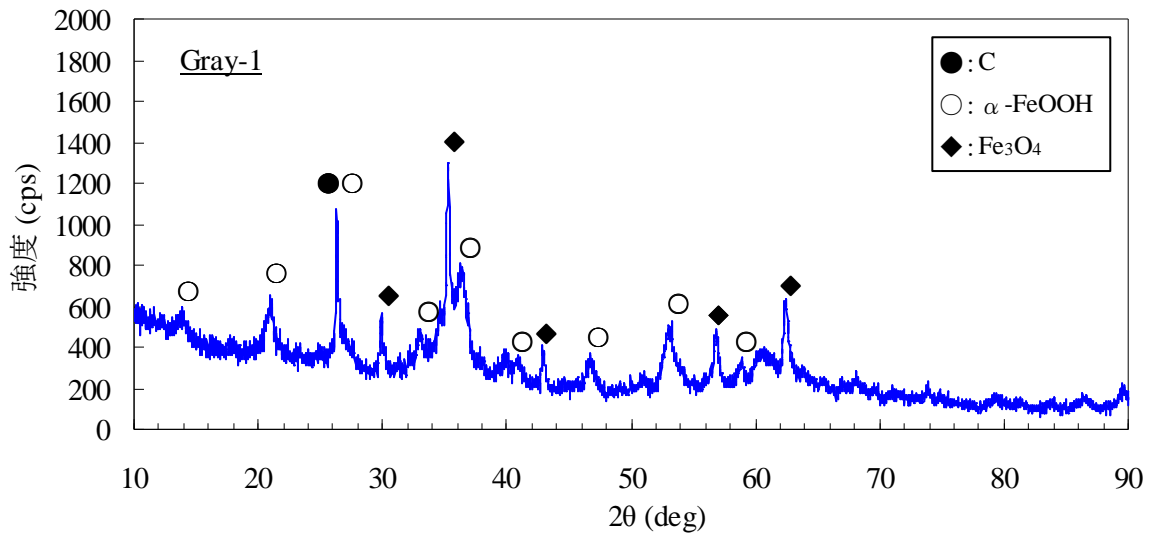


Fig. 5-10 腐食生成物層のX線回折ピーク

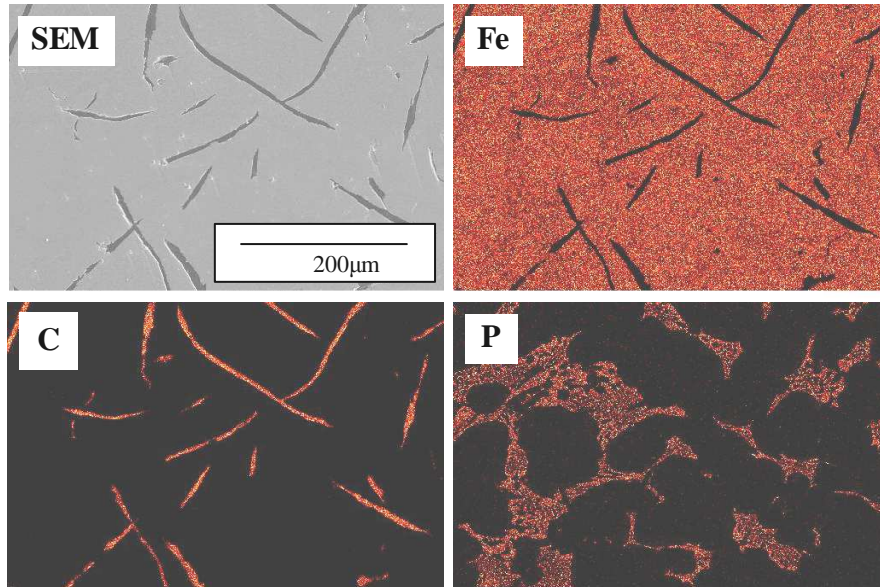


Fig. 5-11 Gray-1の金属組織のEDSマッピング分析結果

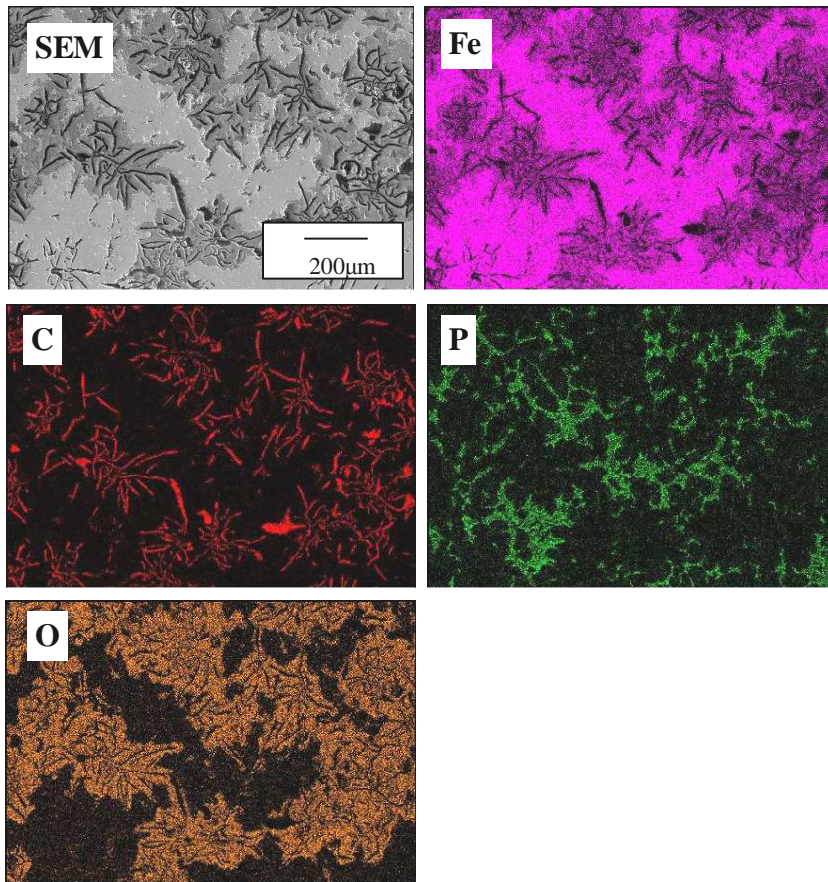


Fig. 5-12 Gray-1の腐食生成物層のEDSマッピング分析結果

この結果をふまえて横浜市創設水道管の腐食生成物と耐食性について考察する。一般的なねずみ鉄では、金属組織中に含まれる黒鉛や不溶性成分であるセメントイトが鉄の溶解によって形成されたオキシ水酸化鉄や酸化鉄を表面に保持することで形成される黒鉛化腐食生成物層によって腐食速度が低下する。金属組織中に網目状に形成されたステダイトを有する横浜市創設水道管においては、さらに耐食性に優れ、非常に硬い組織であるステダイトが鉄の腐食生成物を強く保持する。横浜市創設水道管の腐食形態の模式図を Fig. 5-13 に示す。形成された腐食生成物層は緻密性、基地との密着性が向上し、下地金属の腐食に必要な酸素の拡散を阻害することで腐食速度を低下させると考えられる。

このようにりんへの添加は腐食生成物が形成する環境での腐食速度を低下させる。しかし、当時は耐食性を向上させる目的ではなく、鑄造時の湯流れ性向上のためにりんが添加されており、鑄造技術の向上した近年ではりんは添加されていない。また、ステダイトの形成は鑄鉄の機械的性質に影響を及ぼし、硬いステダイトが金属組織中に分布すると、特に鑄鉄の靱性が低下するため、りんの添加量はむしろ抑制されている。よって、機械的性質と耐食性のバランスを考慮した中で、りんを添加する必要があると考えられる。

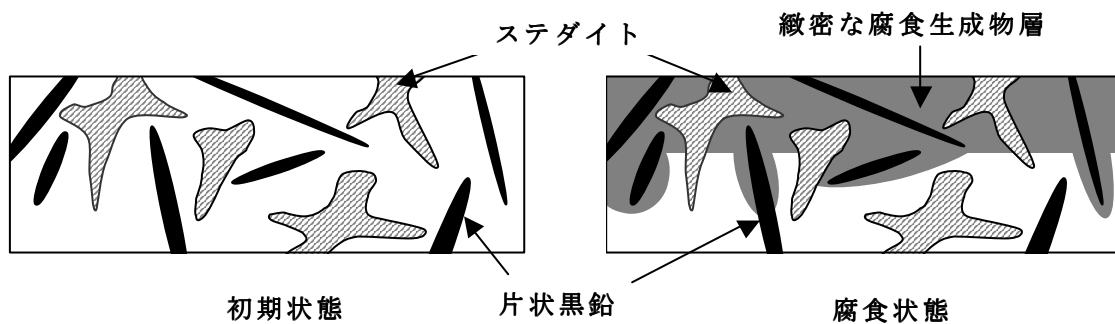


Fig. 5-13 横浜市創設水道管の腐食形態の模式図

5-4. 結論

横浜市創設水道管が耐食性を示す理由を調べ、以下のことがわかった。

(1) 金属組織

横浜市創設水道管は、ねずみ鑄鉄の金属組織を持ち、化学組成としてりんを多く含有しており、金属組織中に硬くて、耐食性に優れるステダイトが網目状に分布している。

(2) 腐食生成物の腐食への影響

ステダイトは腐食生成物中においても元の形状を保持したまま分布しており、鉄の腐食生成物を金属表面に強く保持することで、腐食生成物の緻密性、密着性が向上し、腐食速度が低下する。

参考文献

- 1) W. F. Gerhold, Jour. AWWA, 68, 1976, 674
- 2) 杉田治八郎, 帯広畜産大学 学術研究報告, 2, 1958, 79
- 3) 日本ダクタイト鉄管協会, 日本ダクタイト鉄管協会技術資料, 2001, 25
- 4) 門井守夫, 高橋紹明, 矢野浩太郎, 防蝕技術, 16, 1967, 238
- 5) Donald R. Stickle, Metals Handbook Ninth Edition Vo.13 Corrosion, ASM International, 1987, 570
- 6) M. Ahammed, and R. E. Melchers, 1994, J. Transportation Engineering ASCE, 120, 989
- 7) 腐食防食協会編, 腐食・防食ハンドブック CD-ROM版 第2版, 丸善, 2005, III_4_1
- 8) V. Kucera and E. Mattsson, Atmospheric Corrosion. In: Corrosion Mechanisms (F. Mansfeld, ed.). Marcel Dekker, Inc., New York, 1987, 211
- 9) 松島巖, 防食技術, 25, 1976, 563
- 10) 片野幸雄, 西崎耕造, 岩松潤吉, URBAN KUBOTA, 23, 1984, 52
- 11) 角田知巳, 秋庭徹郎, 防食技術, 36, 1987, 168
- 12) Z. Tang, S. Hong, W. Xiao, J. Taylor, Corrosion Science, 48, 2006, 322
- 13) 佐藤知雄編, 増補3版 鉄鋼の顕微鏡写真と解説, 丸善, 1985, 255
- 14) 中江秀雄監修, 公益社団法人日本鑄造工学会編, 新版鑄鉄の材質, 2012,

- 15) 松井 敏也, 村上 隆, 高田 潤, 粉体および粉末冶金, 46, 1999, 478
- 16) H.R. Abbasi, M. Bazdar and A. Halvae, *Materials Science and Engineering*, A 444, 2007, 314

第 6 章 りんの添加による球状黒鉛鑄鉄 の耐食性向上の可能性

6-1. 研究目的

前章から、りんが添加された鋳鉄の腐食生成物の改善による耐食性の向上に有効であることがわかった。本章では、球状黒鉛鋳鉄にりんを添加することによる耐食性の向上について、その実用化の可能性を検討した。

6-2. 実験方法

6-2-1. りんを添加した試験片の作成

検証用の試験片材質として、りんの添加量の異なる2種類の球状黒鉛鋳鉄を鋳造した。各試験片の化学組成を Table 6-1 に示す。りん以外の元素の化学組成は、ほぼ同様である。りんの添加量が 0.137 % の試験片を 0.14P、1.490 % の試験片を 1.5P と表記した。また、各試験片の金属組織写真を Fig. 6-1 に示す。りんの添加量が少ない 0.14P では、ステダイトの晶出量は極めて少なく、パーライト基地に一部フェライトが分布した金属組織となった。りんの添加量が多い 1.5P は、パーライト基地中に網目状のステダイトが分布した金属組織となった。

Table 6-1 りんを添加した球状黒鉛鋳鉄の化学組成

試験片	C	Si	Mn	P	S	Cu	Mg
0.14P	3.66	2.02	0.40	0.137	0.014	0.20	0.040
1.5P	3.35	1.91	0.42	1.490	0.016	0.20	0.042

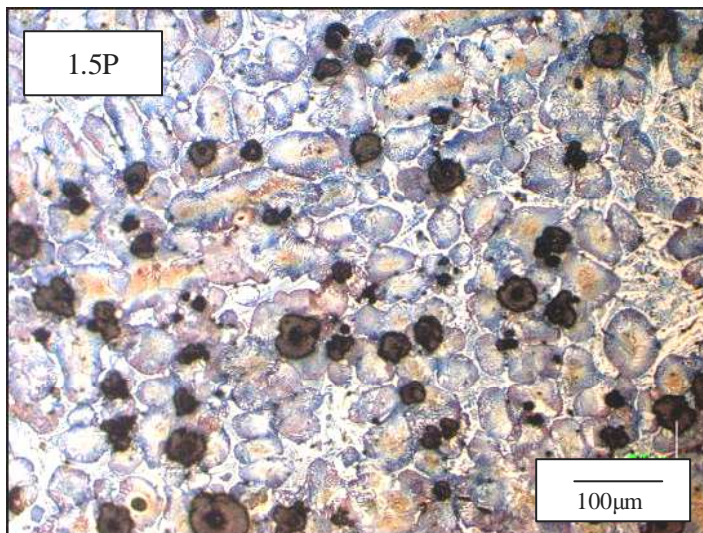
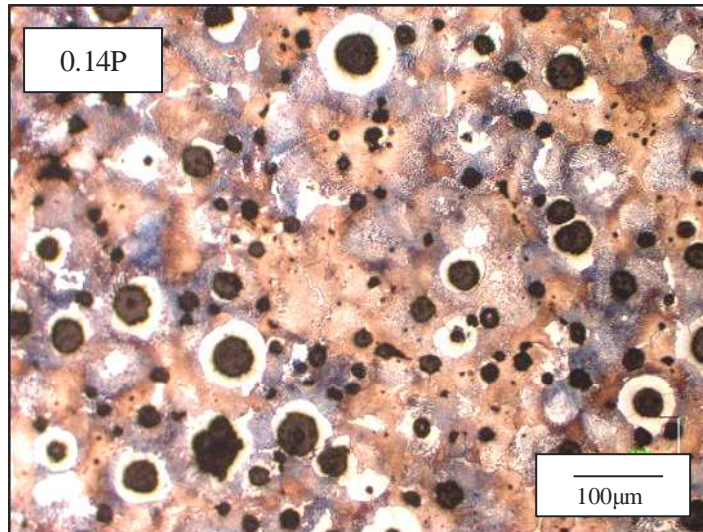


Fig. 6-1 りんを添加した球状黒鉛鑄鉄の金属組織

実用化を考慮する上では、機械的性質を確保する必要があり、これらの試験片の機械的性質を測定した結果を Table 6-2 に示す。リンの添加量が少ない 0.14P は球状黒鉛鑄鉄の規格である JIS G 5502 において、FCD600 相当の性質を有しており、FCD600 の使用される範囲であれば代用が可能である。リンの添加量が多い 1.5P については、ステダイトの形成により硬さが大幅に上昇し、引張強度が大幅に低下し、伸びはほとんど無い状態となった。

Table 6-2 リンを添加した球状黒鉛鑄鉄の機械的性質

試験片	引張強度 (N/mm ²)	伸び (%)	硬さ (HB)
0.14P	632.1	4.8	227
1.5P	414.6	0.1	302

6-2-2. 腐食試験

(1) 3%塩化ナトリウム水溶液浸漬試験

事前に質量を測定した試験片を 25℃ に保持した 3% の塩化ナトリウム水溶液中に 72 時間浸漬し、腐食減量から平均腐食速度を算出した。試験方法については、第 3 章と同様である。比較材として、リンを添加していない試験片(その他の化学組成はほぼ同様で、0P と表記)を使用した。

(2) 屋外曝露試験

事前に質量を測定した試験片について、横浜市内で 1 ヶ月間の屋外曝露試験を実施した。曝露中の外観変化を定期的に観察し、比較した。さらに、重量変化から腐食減量を求め、平均腐食速度に換算した。比較材として、リンを添加していない試験片(0P)、SS400 を使用した。

6-3. 実験結果および考察

6-3-1. 耐食性の評価

(1) 3%塩化ナトリウム水溶液浸漬試験

浸漬中の腐食電位の時間変化を Fig. 6-2 に示す。腐食電位は、試験開始後数時間程度で定常値に達し、それ以後はほとんど変化しない。また、リンの添加量による定常状態の腐食電位の変化は見られなかった。Fig. 6-3 に 72 時間浸漬試験時の平均腐食速度とリンの添加量の関係を示す。わずかではあるが、リンの添加量が多いほど、腐食速度が低下する傾向が見られた。また、浸漬試験後の表面の SEM 像を Fig. 6-4 に示す。リンの添加量が多い 1.5P については、表面に広く分布しているステナイトが腐食されておらず、パーライト中のフェライト部分のみが腐食したために、全体的な腐食量が小さくなったと考えられる。

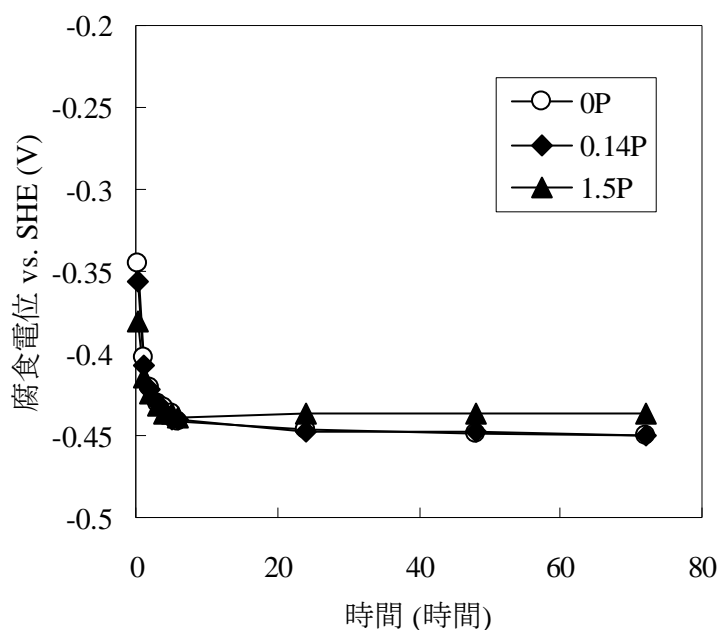


Fig. 6-2 3%塩化ナトリウム水溶液へ浸漬中の腐食電位の変化

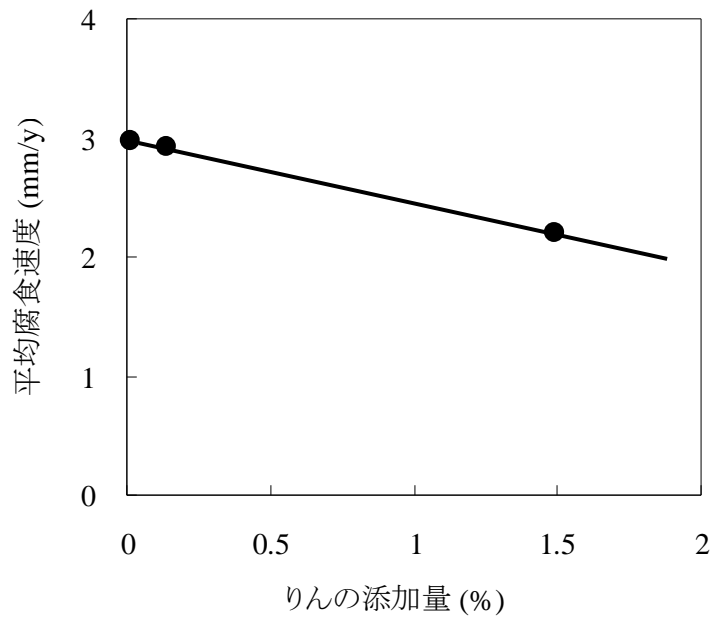


Fig. 6-3 腐食速度に及ぼすりんの添加量の影響
(3%塩化ナトリウム水溶液, 72時間)

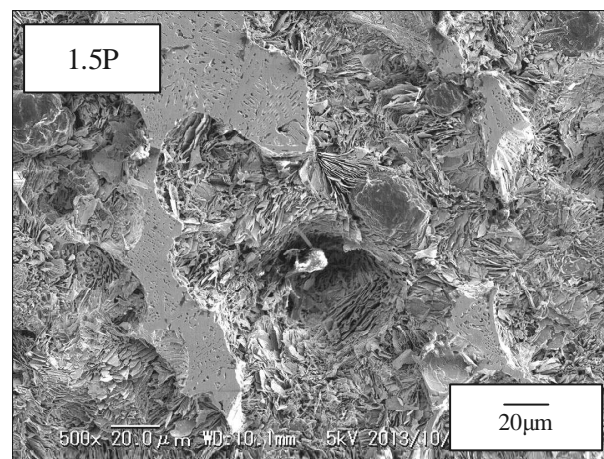
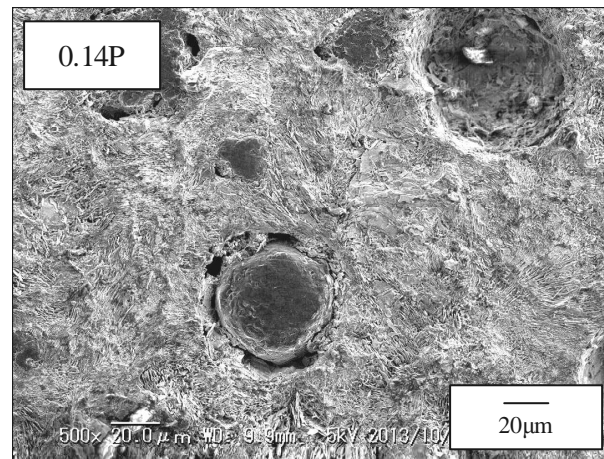
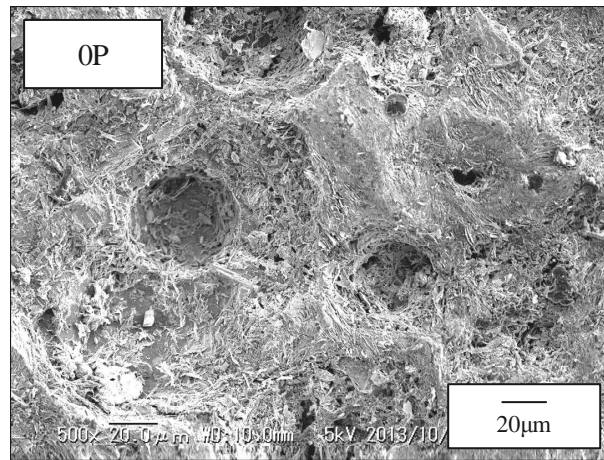


Fig. 6-4 3% 塩化ナトリウム水溶液中への72時間浸漬後の表面SEM像

(2) 屋外曝露試験

Fig. 6-5 に屋外曝露試験中の外観の変化を示す。曝露開始初日に雨が降ったため、すべての試験片の表面に実験開始 1 日後には、部分的に腐食生成物が形成された。腐食面積は球状黒鉛鋳鉄の 3 種類の試験片が SS400 よりもやや大きい。8 日後には、試験片間に大きな差が生じた。SS400 に対して、球状黒鉛鋳鉄は明らかに腐食生成物の形成量が多くなった。これは第 4 章における屋外曝露試験結果と同様の傾向である。さらに球状黒鉛鋳鉄の試験片においては、りんの添加量が多いほど、腐食生成物の形成速度が大きくなった。30 日後には、球状黒鉛鋳鉄には全面に腐食生成物が形成したが、SS400 においては、まだ腐食生成物の形成していない金属光沢を有した領域が見られた。

Fig. 6-6 に 30 日間の屋外曝露試験中の平均腐食速度に対する Pr の影響を示した。SS400 と球状黒鉛鋳鉄では第 4 章の結果と異なり、球状黒鉛鋳鉄の方が全体的に腐食速度が大きくなった。これについては、Fig. 6-5 の外観変化から、球状黒鉛鋳鉄は腐食の初期段階で全面に早期に腐食生成物が形成されており、部分的に腐食生成物が形成されている SS400 よりも大きくなったと考えられる。Pr の影響については、りんの添加量が多いほどわずかに腐食速度が低下した。

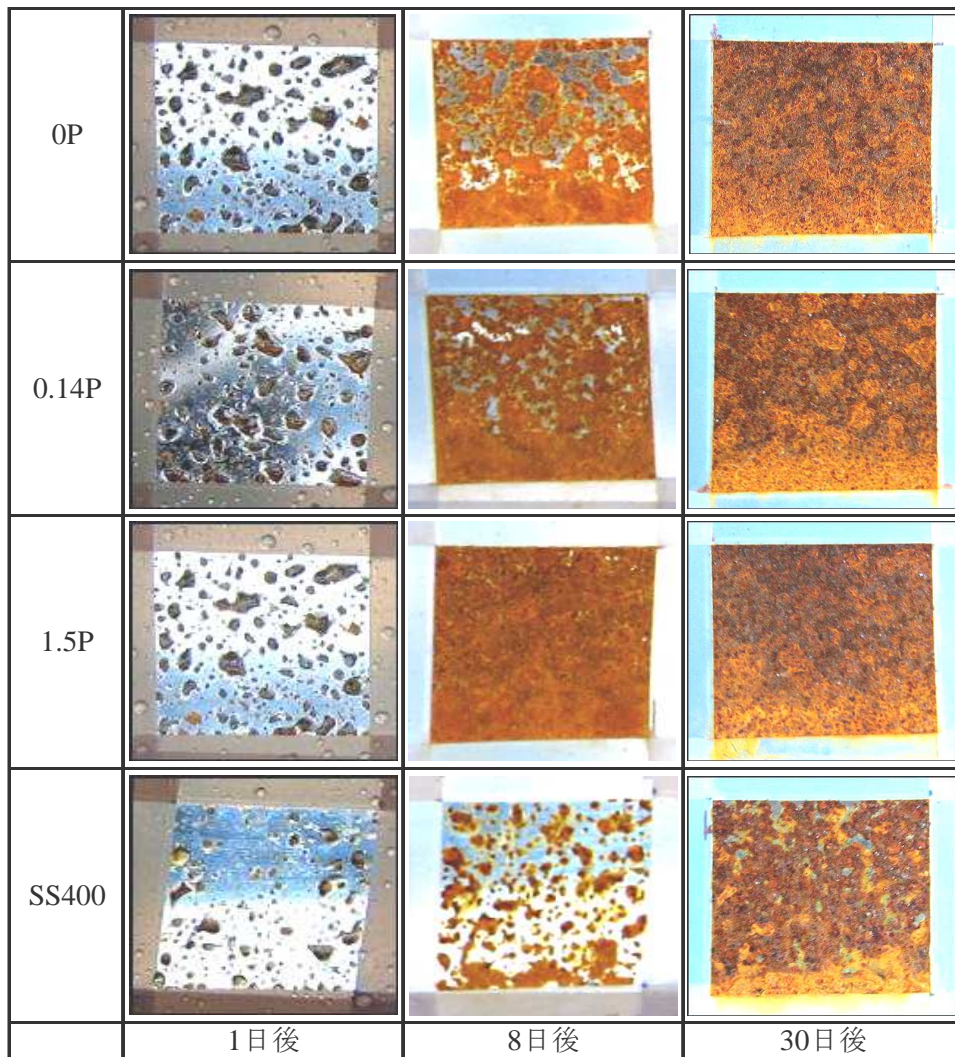


Fig. 6-5 30日間の屋外曝露後の外観写真

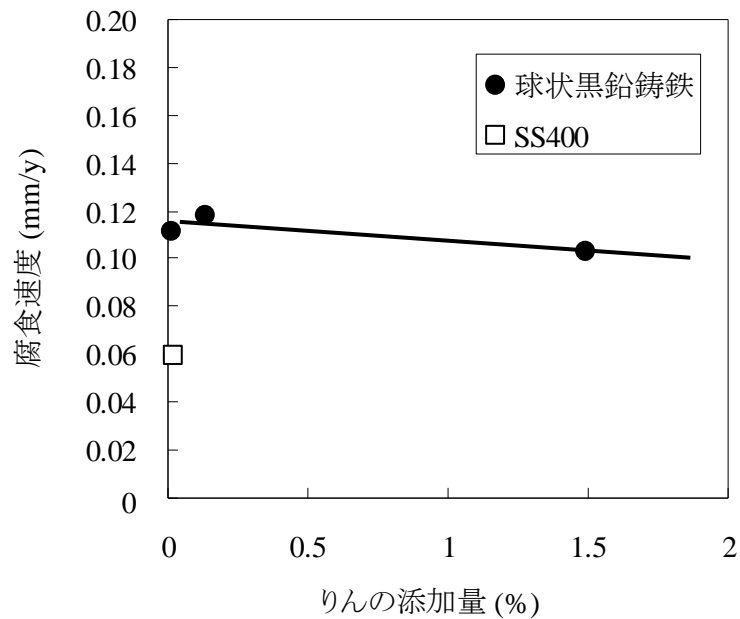


Fig. 6-6 30日間の屋外曝露試験における腐食減量

腐食状態を比較するために、曝露試験後の球状黒鉛鑄鉄、SS400の表面のSEM観察結果を、Fig. 6-7、Fig. 6-8にそれぞれ示す。0P、0.14Pについては、黒鉛の周囲、パーライト部分のフェライトの優先的な腐食が見られた。1.5Pについては、ステダイト部分はほとんど腐食されておらず、パーライト部分のみが腐食された。ステダイトはこのまま腐食生成物中に残留することで、アンカー効果による腐食生成物の表面からの脱落の抑制、骨格構造の形成による腐食生成物の強度向上により崩壊を防止することで、球状黒鉛鑄鉄の耐食性向上に寄与していくと考えられる。SS400は、Fig. 6-5で示したように、腐食生成物が形成していない領域があり、球状黒鉛鑄鉄と比較して不均一な腐食が進行していた。これは、形成した腐食生成物層の腐食抑制効果が小さいため、腐食生成物層内の基地の腐食が進行していくことによると考えられる。

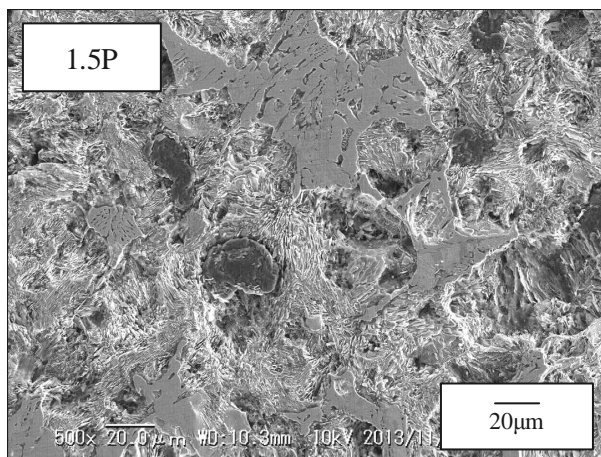
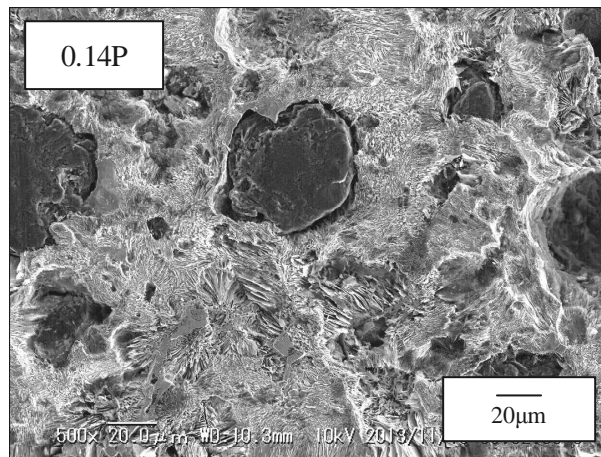
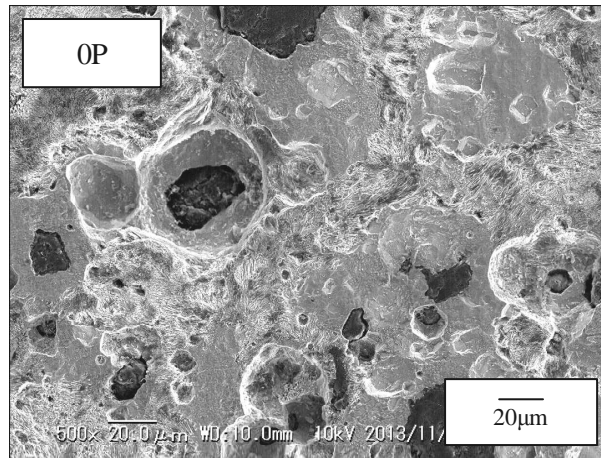


Fig. 6-7 30日間の屋外曝露後の表面のSEM像(球状黒鉛鑄鉄)

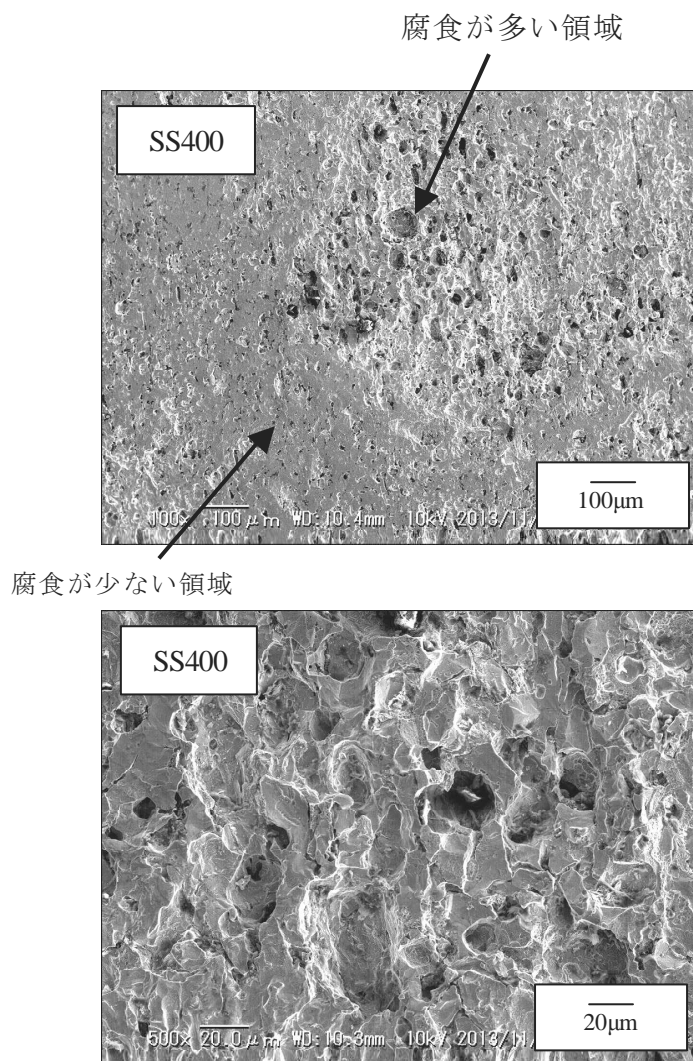


Fig. 6-8 30日間の屋外曝露後の表面のSEM像(SS400)

6-3-2. 実用化の可能性についての考察

球状黒鉛鑄鉄のりんの効果については、現在継続試験を実施中であり、30日間の屋外曝露試験においては、りんを添加していない球状黒鉛鑄鉄と比較して、早期に腐食生成物が形成することがわかったが、腐食速度についてはこの時点ではわずかに低下が見られる程度であり、現時点での実用化の判断は難しい。さらに長期的な屋外曝露試験の継続による腐食生成物に対するりんの効果についての仮説を Fig. 6-9 に示す。

りんの添加量の多い 1.5P における金属組織に見られるようなステダイトが分布している場合、腐食が進行しても、ステダイトは腐食生成物中にほとんど腐食されずに残留する。長期的な腐食の進行においては、腐食生成物中のステダイトは、その他の腐食生成物が表面から脱落するのを防止するアンカー効果、骨格構造の形成による強度向上効果により、腐食生成物層の緻密性、安定性を向上させ、腐食速度を低下させると想定される。

また、0.14P のように、ステダイトを形成しない程度のりんの添加量である場合においては、耐候性鋼におけるりんの添加の効果で報告されている^{1)~3)} ような、安定なさび層の形成による腐食の抑制効果が発現する可能性がある。これらのりんの効果については、今後の検証試験において明らかにしていきたい。

その他に、実用化においては、機械的性質を考慮する必要がある。ステダイトが組織中に形成されると、機械的性質が大幅に低下する。そのため、用途としては強度の必要の無い景観製品や、耐摩耗性の要求されるものに限定される。また、靱性の低下した球状黒鉛鑄鉄は、ねずみ鑄鉄と機械的性質が同等となるため、その場合、ねずみ鑄鉄として使用する方が望ましいかもしれない。ねずみ鑄鉄として使用する際は、球状黒鉛鑄鉄には添加されるが、ねずみ鑄鉄には添加されない銅の効果についても検討しておく必要がある。銅もりんと同様に安定なさび層の形成に寄与すると言われるため、腐食速度が低下する場合は、必要に応じて銅を添加する必要があるかもしれない。

しかし、同じステダイトを含む腐食生成物層を考えた場合、球状黒鉛鑄鉄とねずみ鑄鉄では、黒鉛の形状の違いにより、ステダイトのネットワーク構造の連続性が異なる。この模式図を Fig. 6-10 に示す。組織観察結果からは、ねずみ鑄鉄ではステダイトの連続性が黒鉛により遮断されることで、球状黒鉛鑄鉄よりも小さくなっている。ステダイトは黒鉛よりも強度が高いため、腐食生成物

中における骨格構造の形成による強度向上効果が大きいと考えられる。よって、腐食生成物の安定性は黒鉛を球状化した方が優れている可能性がある。

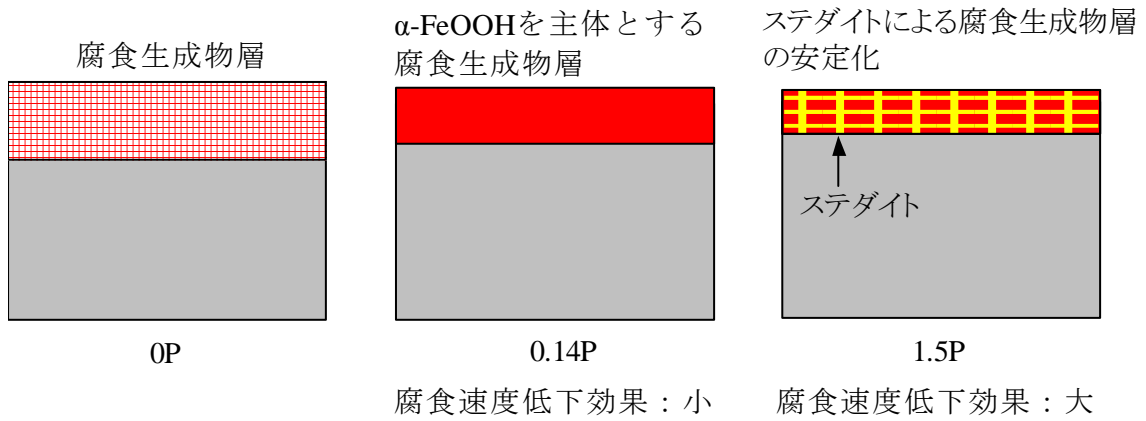


Fig. 6-9 りんの添加による腐食生成物層の違いの仮説

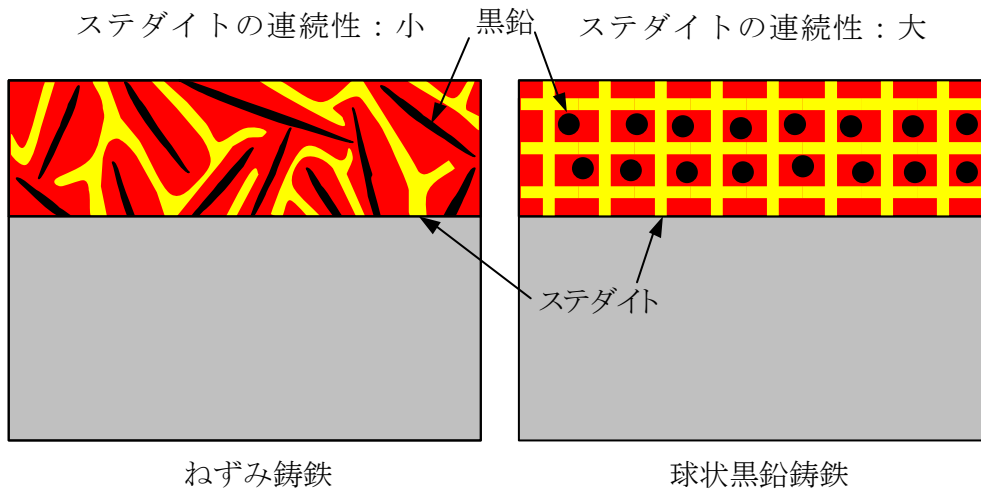


Fig. 6-10 ねずみ鋳鉄と球状黒鉛鋳鉄の腐食生成物層中の黒鉛の連続性の違い

6-4. 結論

球状黒鉛鑄鉄へのりんの添加による耐食性の向上効果について、以下のことがわかった。

(1) 基地組織への影響

りんの添加量が 0.14 % の場合、ステダイトの晶出量は極めて少なく、パーライト基地に部分的にフェライトが分布した基地組織となった。りんの添加量が 1.5 % の場合、ステダイトが全面に網目状に分布した基地組織となった。

(2) 腐食速度への影響

りんの添加量が多いほど、早期に表面に腐食生成物が形成された。屋外曝露試験の結果、1ヶ月の曝露期間では、りんを 1.5 % 添加したものが最も腐食速度が小さくなったが、その影響はかなり小さい。しかし、今後曝露期間を長くしていくことで、腐食生成物の形成状態の変化により、りんの添加量が多いほど、腐食速度が低下してくると考えられる。今後さらに検証試験を継続し、りんの添加の影響を明らかにしていく。

(3) 機械的性質への影響

りんの添加量が高くなると、機械的性質が大きな影響を受ける。パーライト基地が主体のりんの添加量が 0.14 % の球状黒鉛鑄鉄は、JIS G 5502 の規格における FCD600 相当を満足する機械的性質を有する。ステダイトが網目状に分布したりんの添加量が 1.5 % の球状黒鉛鑄鉄は、硬くて脆いステダイトの存在によって引張強度が大幅に低下し、伸びが全くない状態となった。実用化の際は、機械的性質を考慮した上で使用する必要がある。

参考文献

- 1) 鶴野達二，門智，日本金属学会会報，10，1971，307
- 2) 村尾篤彦，実務表面技術，34，1987，186
- 3) C. P. Larabee and S. K. Coburn，Intern. Congr. on Metallic Corrosion (London)，1961，276

第 7 章 総括

7-1. 基地組織，黒鉛の影響

初期の腐食生成物の形成しない状況での腐食について，第2章でその影響を明らかにした。パーライト面積率が高いほど，腐食速度は大きくなり，黒鉛の腐食速度への影響はほとんど見られなかった。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タイト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と考えられる。

長期的に腐食生成物が形成される環境における腐食挙動について，第3章，第4章でその影響を明らかにした。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，初期の腐食速度はやや大きくなるが，時間の経過と共にパーライト中のセメンタイト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考えられる。黒鉛の影響については，初期の腐食にはほとんど影響を及ぼさないが，長期的な腐食においては，腐食生成物層に黒鉛が残留することで，腐食生成物層の安定化に寄与すると考えられる。

7-2. 腐食生成物の腐食速度への影響

第3章，第4章から，腐食生成物の形成が腐食速度に大きな影響を及ぼすことがわかった。腐食生成物層が腐食速度を低下させる条件としては，(1)腐食を進行させる環境との遮断性，(2)腐食生成物自体が腐食反応関与しないことの2点が挙げられる。

(1)については，腐食生成物としてこれ以上反応の進行しないとされる安定な α -FeOOHが多く形成されていることが望ましい。また， α -FeOOH形成前の中間段階とされる緻密な非晶質さび層も腐食速度を低下させる。これらの物質の形成については，化学成分の影響が大きいとされ，クロム，銅，リンの添加が有効と考えられる。それに対して，通常腐食生成物として形成されやすい γ -FeOOHは腐食反応の還元反応として作用し，マグネタイト(Fe_3O_4)が形成される。マグネタイトは空気中で酸化され，再び γ -FeOOHを形成するため，これらの物質の存在は腐食を促進する可能性がある。

(2)については、腐食生成物の緻密性が重要であり、緻密性を向上させるには、腐食生成物の粒子が微細であること、基地との密着性に優れ、容易に脱落しないこと、腐食生成物層の強度が高く、容易に崩壊しないことが挙げられる。非晶質さびや α -FeOOHは微細な粒子であり、これらは化学成分の影響が大きい。基地との密着性、強度については、黒鉛、セメンタイト、ステダイトのような腐食生成物層中で骨格構造を構成する物質の存在が有効である。

これらをふまえて、腐食生成物の状態と腐食速度の関係をまとめると、Fig. 7-1のようになる。

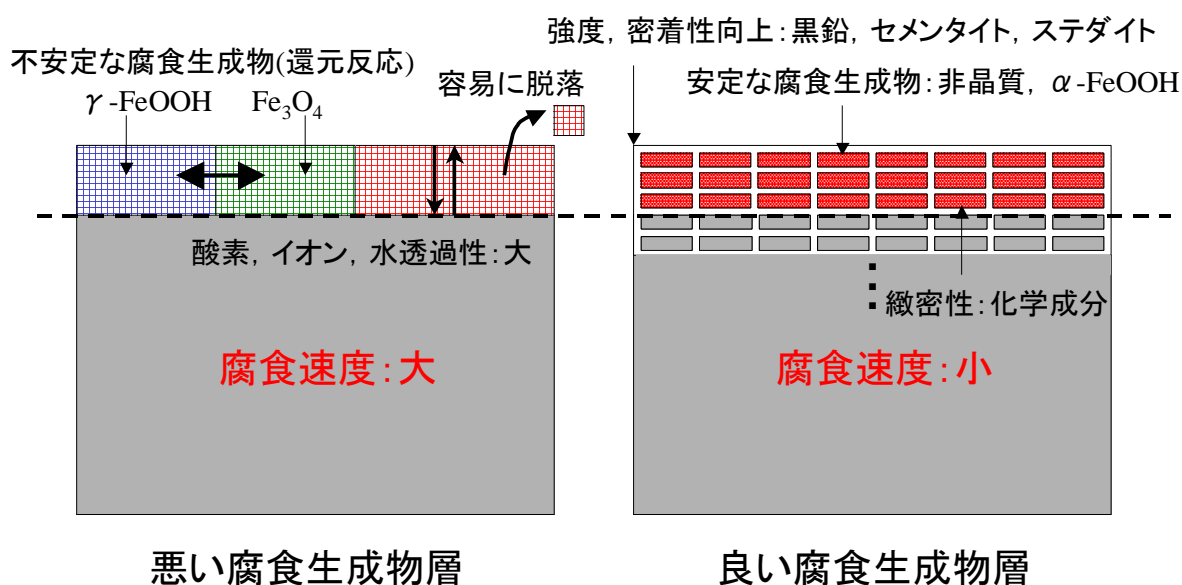


Fig. 7-1 腐食生成物の状態による腐食速度への影響

7-3. 球状黒鉛鑄鉄とねずみ鑄鉄の耐食性の違い

本研究では、ねずみ鑄鉄の腐食挙動に関しては検証試験を実施していないが、従来研究と本研究からねずみ鑄鉄と球状黒鉛鑄鉄の耐食性の違いについて考察する。ねずみ鑄鉄と球状黒鉛鑄鉄の腐食挙動について、従来研究と本研究の結果をまとめたものを Table 7-1 に示す。初期の局部電池作用による腐食については、第2章で考察したように、黒鉛/フェライト境界の腐食量が球状黒鉛鑄鉄よりも大きいため、腐食速度は大きくなると考えられる。

長期的な腐食生成物の形成後の腐食速度については、ねずみ鋳鉄における片状黒鉛は、球状黒鉛と比較して連続性が大きいと、腐食生成物層中における骨格構造への寄与は球状黒鉛よりも大きく、腐食生成物層の安定化に対する効果は大きいと考えられる。しかし、黒鉛の連続性が大きいと、黒鉛に沿って局部電池作用が内部に進行しやすく、腐食生成物層の環境遮断性が不十分である場合、腐食速度が大きくなる可能性がある。

また、化学成分の違いについて、球状黒鉛鋳鉄は基地組織の制御を目的に銅を添加する場合があります。銅は腐食生成物層の改善に寄与する元素であるため、黒鉛以外の要因として腐食速度に影響する可能性がある。

このように、球状黒鉛鋳鉄とねずみ鋳鉄の腐食生成物が形成するような環境における腐食速度の違いについては、現時点では判断が不可能であり、今後の研究課題としたい。

Table 7-1 ねずみ鋳鉄と球状黒鉛鋳鉄の腐食挙動の比較

期間	腐食因子		腐食速度			
			ねずみ鋳鉄	球状黒鉛鋳鉄		
初期	局部電池作用	Pr	従来研究	Pr大 \approx Pr小	Pr大 $>$ Pr小	
			本研究	Pr大 $>$ Pr小(推定)	Pr大 $>$ Pr小	
		BL	従来研究	BL大 $>$ BL小	無し	
			本研究	BL大 $>$ BL小(推定)	BL大 \approx BL小	
		TOTAL	従来研究	無し		
			本研究	ねずみ鋳鉄 $>$ 球状黒鉛鋳鉄		
長期	腐食生成物	Pr	従来研究	Pr大 $>$ Pr小	無し	
			本研究	未実施	Pr大 $<$ Pr小	
		BL	従来研究	無し	無し	
			本研究	未実施	未実施	
		TOTAL	従来研究	条件によって変化		
			本研究	現時点では判断不可		

7-4. りんの添加による耐食性向上の可能性

第5章では、りんを多く含有するイギリス製のねずみ鋳鉄製水道管の耐食性について調べた結果、形成されるステダイトが腐食生成物層中に網目状に存在することによって、耐食性が向上した可能性があるとの結論付けた。

第6章において、球状黒鉛鋳鉄に適用した結果、りんを多く含有する球状黒鉛鋳鉄は、屋外曝露環境において早期に腐食生成物が形成される傾向が見られ、短期間の曝露試験では、わずかに腐食速度の低下が見られた。現在も試験は継続中であり、今後その効果を明らかにしていきたい。

7-5. 球状黒鉛鋳鉄の使用に適した腐食環境と組織状態

これまでの研究成果を総括し、球状黒鉛鋳鉄の使用が可能な腐食環境と、望ましい金属組織、化学成分、腐食生成物層の構成についてまとめた結果を Table 7-2 に示す。

酸性環境での使用に代表されるのは、下水道環境のような硫酸の存在下における腐食であり、腐食生成物が溶解する環境である。こういった環境では、金属組織自体の耐食性が重要であり、局部電池の形成の少ないフェライト基地の使用が腐食速度の低下に有効である。しかし、硫酸中の腐食速度はフェライト基地の場合でも、SS400と同程度であるため、常時、硫酸の存在する環境での長期の使用は望ましくない。

中性環境での使用については、腐食速度を低下させるような性質を持つ腐食生成物層が形成されれば、耐食性の向上により、長期の使用が可能である。この場合、摩耗等によって腐食生成物が表面から脱落しない環境であることが重要である。銅やりんの添加による安定なさび層の形成とセメンタイト、ステダイトの残留によるアンカー効果、骨格構造の形成による腐食生成物層の強化が腐食速度の低下に有効である。しかし、セメンタイト、ステダイトの存在は機械的性質への影響が大きく、特にステダイトは強度を大幅に低下させる。強度の要求される環境では、りんの添加量を制限し、安定なさび層の形成効果のみで耐食性を向上させることが望ましい。

Table 7-2 球状黒鉛鋳鉄の使用環境と最適な金属組織, 有効な元素と形成される腐食生成物層

使用環境		基地組織	有効な元素	腐食生成物層の構成
酸性環境		黒鉛 フェライト		無し
中性環境	強度必要	黒鉛 パーライト	銅 りん(少量)	安定なさび層 黒鉛 セメンタイト
	強度不要	黒鉛 パーライト ステダイト	銅 りん	安定なさび層 黒鉛 セメンタイト ステダイト

謝辞

本研究は筆者が横浜国立大学大学院高信頼性鋳物イノベーション寄附講座における研究成果をまとめたものです。

本寄附講座の開設から論文のとりまとめに際して、終始懇切なるご指導およびご教示を賜りました担当教官の横浜国立大学大学院工学研究院教授 八高隆雄先生に心より感謝致します。本研究の遂行にあたり、横浜国立大学大学院工学研究院客員准教授 篠原正先生(物質・材料研究機構)、同客員准教授 宮田義一先生、同名誉教授 朝倉祝治先生には、寄附講座の教員として、細部にわたりご指導いただきました。厚く御礼申し上げます。本論文を審査して下さった横浜国立大学大学院工学研究院教授 梅澤修先生、同准教授 廣澤渉一先生には大変有意義な助言を頂き深く感謝致します。寄附講座の同期生として多くの励ましを頂いた砂場敏行氏(国際石油開発帝石株式会社)に深く感謝致します。研究以外の事務的な面で多大な支援を頂いた都留理恵子氏に深く感謝致します。本研究をご支援下さった株式会社ベンチャー・アカデミアの皆様、横浜市水道局の皆様、物質・材料研究機構の升田博之氏に深く感謝致します。

本寄附講座の開設、運営にあたっては、日之出水道機器株式会社の寄附金を使用致しました。同社の常務取締役高田洋吉氏、研究開発グループリーダー 城戸正久氏、同グループ応用開発チームマネージャー椎本圭一氏、横浜営業所顧問井上圭司氏、同営業所所長高野孝一氏には心より感謝致します。試験片の製作、分析にあたっては、多大な支援を頂いた同社の R&D 総合センターの皆様

研究業績

本論文を構成する査読付き論文

- (1) 桑原裕樹, 宮田義一, 朝倉祝治, 篠原正, 八高隆雄, 椎本圭一: 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,
(2013), Vol.85, 161
- (2) Yuuki Kuwahara, Yoshikazu Miyata, Shukuji Asakura, Tadashi Shinohara,
Takao Yakou, Keiichi Shiimoto, Keiji Inoue and 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, 掲載決定(印刷中)
- (3) 桑原裕樹, 宮田義一, 朝倉祝治, 篠原正, 八高隆雄, 椎本圭一: 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(ノート), 掲載決定(印刷中)

学会発表

- (1) 桑原裕樹, 宮田義一, 朝倉祝治, 篠原正, 八高隆雄, 椎本圭一, 本村啓,
高田洋吉: 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, 第58回材料と環境討論会, 2011年9月28日
- (2) 桑原裕樹, 宮田義一, 朝倉祝治, 篠原正, 八高隆雄, 椎本圭一, 本村啓:
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,
腐食防食協会 関東支部 技術討論会, 2012年1月20日
- (3) Yuuki Kuwahara, Yoshikazu Miyata, Shukuji Asakura, Tadashi Shinohara,
Takao Yakou and Keiichi Shiimoto : Influence of matrix structure and graphite
nodule size on corrosion of ductile cast iron, The 16th Asian Pacific Corrosion
Control Conference, October 22, 2012
- (4) Yuuki Kuwahara, Yoshikazu Miyata, Shukuji Asakura, Tadashi Shinohara,
Takao Yakou, Keiichi Shiimoto, Keiji Inoue, Hideki Hayashi and Shigeo
Hiramoto : Corrosion resistance of cast iron pipe for water supply system
constructed in 1887 in Yokohama city, The 9th International Symposium on
Water Supply Technology in Yokohama 2012, November 21, 2012

- (5) 桑原裕樹，宮田義一，朝倉祝治，篠原正，八高隆雄，椎本圭一，井上圭司，
林秀樹，平本重夫：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 年度全国会議(水道研究発表会)，2013 年 10 月 25 日