

## 学位論文題名

## 塩化物環境における構造用材料の腐食と防食に関する研究

## 学位論文内容の要旨

塩化物は構造用材料の耐久性に深刻な影響をおよぼす。鉄鋼を基本材料とする構造物は自然環境に多数建造されている。自然環境の多くは、腐食環境として考えるとき、大気および海洋また土壌にしても中性水溶液環境と見なすことができる。中性水溶液環境における鋼の腐食反応は電気化学的に進行し、溶存酸素の拡散により律速される。溶存酸素の拡散を律速とする鋼の平均腐食速度はおよそ0.1mm/yであり、同時に、この値は構造材料の耐食性を判定する基準でもある。0.1mm/yの腐食速度は、鉄鋼表面に形成される酸化物や不働態皮膜の存在を前提とする。

一方、塩化物は鋼の不働態皮膜を破壊するトリガーとして作用する。塩化物による不働態皮膜破壊は鋼に割れおよび孔食など局部腐食を生じ、構造物に突然の破壊をもたらす。塩化物を原因とする局部腐食発生メカニズムの解明および防止は、構造用材料の腐食防食に関わる最重要課題である。自然環境において使用される構造用材料に関する塩化物を主因子とする腐食およびその防食技術は、従来、系統的に論じられたことがない。本論文は塩化物環境に用いられる代表的構造用材料の腐食特性および防食技術を論じたものであり、緒言に続く3章の本文と結言とから構成されている。以下に各章の主な成果を要約する。

第2章「海洋環境における構造用鋼の腐食」は2節から構成される。

## (1) 海洋環境における構造用鋼の腐食特性および防食設計

実験室的再現が困難である海洋構造物の腐食特性をシミュレートするため、各種の防食施工を施した鋼管杭を用い実海洋環境にステーションを組み立て、これに生じた腐食劣化の経年観察および定量化を行ない、併せて有効防食システムの設計を試みた。汎用性の高い有機被覆の耐食寿命は、塗覆膜に生じる損傷の有無により決定される。これら損傷の第一原因は衝撃作用であり、衝撃抵抗を高めるには厚膜化が有効である。実用に供されている塗覆装を例として衝撃力に対する必要最小膜厚を計算することにより、海洋構造物の防食上必要である塗覆装膜厚の合理的根拠を初めて明らかにした。補修は物理的損傷が不可避である有機被覆を用いた長期防食設計に不可欠であることから、飛沫帯および干満帯の補修法として開発したマスチック型枠注型工法を提案した。さらに、金属被覆と電気防食との組合せは、海洋構造物の長期防食システムとして最も優れていることを防食条件と共に明らかにした。

## (2) マクロカソードの形成と低合金鋼の腐食特性

海水に浸漬された低合金鋼の腐食速度は、普通鋼より30%程度小さい。海水中における金属の腐食反応は溶存酸素の拡散律速であり、その腐食速度は金属の種類および組織の影響を受けない筈である。従って、低合金鋼の低い腐食速度は、酸素還元反応効率の低下により説明されねばならない。多くの浸漬試験の結果、低合金鋼にのみ形成されるマクロカソードが腐食速度の低下に寄与することを初めて見いだした。海水成分である $Mg^{2+}$ や $Ca^{2+}$ は、酸素還元反応により生じたアルカリと反応しマクロカソード表面に沈澱析出する。沈澱析出の生じたマクロカソード表面は酸素還元反応効率が低下し、低合金鋼の腐食速度が減少することを明らかにした。

### 第3章「塩化物環境におけるステンレス鋼薄板の発錆特性」

ステンレス鋼建材に生じる主な腐食は、建築物の美感を損なう発錆である。ステンレス鋼の発錆は、海塩粒子の作用より多数発生する孔食のコロニーである。表面粗度が $1\mu m$ 以上であるステンレス鋼の発錆面積は、表面粗度に依存することを見いだした。ステンレス鋼薄板の製造に際し、熱延スケールを除去するには中性塩電解および硝酸フッ酸酸洗を施す。酸洗処理液の化学分析およびスケールと母材の表面分析結果から、スケール生成によるCr濃度低下層は粒界に沿って形成されることを明らかにした。併せて、暴露試験によると、ステンレス鋼の発錆原因となる孔食は、発生後しばらく時間を経過すると成長を停止するが、その理由はCr濃度の回復による再不働態化に基づくことを示した。

ステンレス鋼の発錆は塩化物の作用する乾湿繰り返し環境により加速される。乾燥サイクル時のステンレス鋼表面は、水分が枯渇し塩分が濃縮する。その結果、ステンレス鋼の電位は孔食発生電位を越え、多数の孔食が発生し発錆を生じる。さらに、暴露試験および塩化物の作用する種々の乾湿繰り返し条件を比較し、ステンレス鋼の発錆促進試験を提案した。

第4章は「塩化物環境による自動車鋼材の腐食」であり、3種類の構造材料を対象とし3節から構成される。

#### (1) Al基MMCの耐局部腐食性に関する考察

合金中に第2相が存在すると、塩化物に対する合金の耐局部腐食特性は低下する傾向を示す。6061および7075Al合金をベースとするAl基MMCの耐局部腐食性は、母合金の耐食特性をほぼ引き継ぎ、補強繊維の影響は小さいことを明らかにした。Al基MMCの耐応力腐食割れ特性および耐孔食特性は、析出強化型Al合金と同様に時効熱処理を施すことにより改善される。

絶縁性であるSiCw繊維は、接する合金の溶解を僅かに促進する。TEMにより、極薄い反応層がAl合金およびSiCw繊維界面に形成されることを見いだした。この反応層はAl合金に対し弱いカソードとして作用し、強化繊維に接するAl合金の溶解が促進される機構を提案した。

#### (2) 塩化物による塗装亜鉛めっき鋼板の腐食

自動車用塗装亜鉛めっき鋼板は、塩化物による塗膜下腐食が進行すると穴明きに至る。塗膜下腐食速度は、塗装下地であるめっき鋼板の電気化学特性に依存することをガルバニック電流の計測から明らかにした。また、亜鉛めっき鋼板の塗装密着性および防錆性を改善するために施す化成処理は、塩水中における塗膜下腐食のカソード反応抵抗を増大させることを交流インピーダンス測定により定量的に示した。

#### (3) 塩化物環境におけるCu-P系耐食鋼の腐食特性

自動車の足回り部材は、塩化物の作用する乾湿繰り返し環境で使用されるため、穴明き腐食を生じる。この穴明き腐食は、さび層のEPMA解析の結果、さび層と鋼界面に塩化物ネストが形

成されることにより進行することを見いだした。耐食成分であるCuおよびPは、さび層の微細・緻密化を促進する。微細・緻密化したさび層は、塩化物ネストへの塩分輸送に対する抵抗として作用し、その効果は雰囲気湿度に依存する。雰囲気湿度が高くさび層の濡れ時間が短かければ、緻密化したさび層は塩分の輸送に対する障壁として有効に作用することを明らかにした。

第5章は結言であり、本研究を総括した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 瀬 尾 眞 浩  
副 査 教 授 石 川 達 雄  
副 査 教 授 成 田 敏 夫  
副 査 教 授 高 橋 英 明

## 学位論文題名

### 塩化物環境における構造用材料の腐食と防食に関する研究

鉄鋼を基本材料とする構造物は自然環境に多数建造されている。自然環境のうち、塩化物環境は構造用材料に孔食などの局部腐食を引き起こし、構造用材料の耐久性に深刻な影響をおよぼす。したがって、塩化物環境における局部腐食発生機構の解明および局部腐食の防止は、構造用材料の腐食防食に関わる最重要課題である。しかし、自然環境で用いられている構造用材料に関して、塩化物を主要因とする腐食とその防食技術は、これまで系統的に論じられていない。

本論文は種々の塩化物環境における各種構造用材料の腐食特性を系統的に調べ、その防食法を検討したものであり、その主要な成果は次の点に要約される。

海洋構造物として、主に炭素鋼および低合金系耐海水鋼が用いられているが、その防食法として塗覆装による重防食がおこなわれている。著者は塗覆膜の被損傷性が耐食寿命を決定する最も重要な因子であり、衝撃から構造物を保護しうる塗覆装の最小膜厚を衝突エネルギーの計算より推定し、塗覆装の膜厚設計の合理的根拠を明らかにした。つぎに、有機被覆による長期防食に不可欠な飛沫帯および干満帯の補修法として、マスチック型枠注型工法を提案した。また、海洋構造物の長期防食システムとして、金属被覆と電気防食の組み合わせが最も優れていることを防食条件と共に明らかにした。これらの成果は、海洋構造物の重防食技術として実用化されており、非常に高く評価される。

さらに、海水において、低合金鋼が普通鋼の30%程度の低い腐食速度を示す要因として、低合金鋼にのみマクロカソードが形成されることを新しく見いだした。マクロカソード表面では、 $Mg^{2+}$ や $Ca^{2+}$ が酸素還元反応により生じた水酸化物イオンと反応し沈殿析出するため、低合金鋼の腐食速度が低下することをつきとめた。著者によるマクロカソードの概念は、海水における低合金鋼の腐食機構の解明に大きく寄与するものである。

大気中で、ステンレス鋼建材に生じる主な腐食は、海塩粒子のもたらす塩化物に

よる発錆であり、建材の美観を損なうことが問題になっている。著者は発錆の材料側因子として、ステンレス鋼の薄板製造プロセスが関連していると考え、熱延スケールおよび母材の表面分析をおこなった。表面分析結果から、スケール直下にCr濃度低下層が粒界に沿って形成することをつきとめ、このCr濃度低下層が発錆の要因になることを明らかにした。著者の研究成果から発錆の防止法として、Cr濃度低下層の除去、あるいは、Cr濃度の高い母材の使用が提案された。また、暴露試験と塩化物を含む種々の乾湿繰り返し条件を比較することより、実環境における発錆の有無を短期間で評価することができるステンレス鋼の発錆促進試験を新しく開発した。

CaCl<sub>2</sub>などの塩化物を主成分とする凍結融解剤は自動車の車体を腐食させ、深刻なダメージをもたらす。著者は自動車の構造材料として用いられるAl基MMC(複合材料)、塗装亜鉛めっき鋼板、Cu-P系耐食鋼の3種類について、塩化物環境における腐食特性を調べ、防食技術の発展に不可欠な基礎的知見を得た。まず、Al基MMCの耐局部腐食性は母合金の耐食特性をほぼ引き継ぎ、強化繊維の影響が少ないことを明らかにした。また、Al基MMCの耐応力腐食割れおよび耐孔食性は時効熱処理により改善されること、およびSiC強化繊維と母合金の界面に融合層が形成され、融合層がカソードとして作用することを見いだした。

自動車用塗装亜鉛めっき鋼板は、塩化物による塗膜下腐食が進行すると穴明きを生じる。著者は塗装鋼板の剥離面積および交流インピーダンスの測定より塗膜の劣化過程および塗膜下腐食を評価し、塗膜の剥離機構を明らかにした。また、亜鉛めっき鋼板の塗装密着性および防錆性を改善するために施すリン酸塩系化成処理は、塗膜下腐食のカソード反応抵抗を増大させることを交流インピーダンス法により定量的に示した。さらに、塩化物環境におけるCu-P系耐食鋼の高耐食性に関して、鋼に含まれるCuやPが錆層の緻密化を促進し、緻密化した錆層が塩分の輸送に対して有効な障壁になることを明らかにした。著者の得た新しい基礎的知見は、塩化物環境における自動車用構造材料の防食技術の発展に大きく寄与するものとして、高く評価される。

これを要するに、著者は、海水、大気などの種々の塩化物環境における各種構造用材料の腐食特性を系統的に調べ、海洋構造物の重防食法を確立するとともに、ステンレス鋼の発錆防止および自動車用構造材料の防食技術の発展に不可欠な新しい基礎的知見を得ており、腐食防食工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。