

# 球状黒鉛鋳鉄の耐食性向上に関する研究

機械金属室 国 吉 和 男

比 嘉 真 嗣

石 原 金 盛

## 1. 結 言

鋳鉄は一般的に普通鋼材に比べて耐食性に優れており、埋設管等には早くから使用されているし、普通鋼材と併用された大気腐食環境下でも比較的耐食性の強い材料として評価されている。<sup>1)</sup>しかし、SO<sub>4</sub>霧団気や、海水中、酸性溶液中等、腐食環境によっては30 mdd～300 mdd<sup>1)</sup>も腐食すると言われ、より高い耐食性の要求から、高クローム合金鋳鉄や、オーステナイト鋳鉄などの耐食性鋳物も商品化されている。

さて、沖縄県は高温多湿の亜熱帯地域に位置し、四方が海に囲まれた島嶼県である。しかも年平均4回の台風来襲があり、それに伴う塩害、さらに1月半にも及ぶ梅雨期があり、全国でも屈指の腐食環境の悪い地域に数えられる。<sup>2)</sup>従って、建築構造物、橋梁、埋設管類の腐食、あるいは、コンクリート腐食と数多くの腐食に関する問題を抱えており、使用される金属材料には耐食性が重要な仕様として要求されている。<sup>3)</sup>鋳造品も、そのような背景の下で、耐食性の改善が強く求められているのが現状である。そこで本研究は、鋳鉄の中の特に球状黒鉛鋳鉄の耐食性改善を目的として、次のような検討を行った。

①大気環境因子を検討して主要因子の実体を調べ、その因子に対する供試料の耐食性。②黒鉛形状および基地組織の差異による耐食性の比較を分散分析その他の腐食試験により行う。③耐食性改善の効果があり、入手が容易な元素(Ni、Cu、Si)の耐食性に及ぼす小量添加の効果、腐食試験は大気暴露試験および室内腐食促進試験による腐食減量の測定、アノード分極曲線の測定、腐食生成物の同定等を行い耐食性改善の評価を行った。

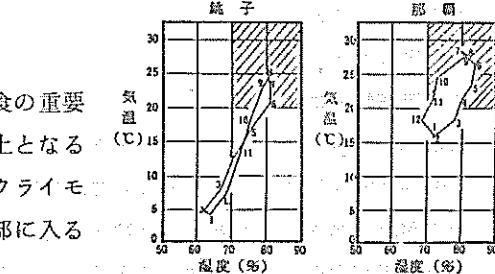
## 2. 腐食環境因子の実体

大気中の腐食は大気の水分が凝縮して起る水溶液腐食で、これに大気中のNaCl、SO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S等が溶解して腐食をさらに促進すると言われている。<sup>1)</sup>一般的な腐食の気象因子として、気温、湿度、降水量、日射量、風向、風速等が挙げられるが特に沖縄での特有の腐食促進因子としてNaCl(海塩粒子)の多いことが考えられる。これらの因子について、千葉県銚子での測定値と比較しながら県内大気腐食環境の特徴を検討した。

### 2.1 気温と湿度について

気温と湿度は相互効果で結露することから大気腐食の重要な因子である。一般的に気温20℃以上、湿度70%以上となる月数の多い程腐食環境が厳しいとされる。<sup>4)</sup>図1のクライモグラフで見ると気温20℃以上、湿度70%以上の斜線部に入る月数が銚子は4ヶ月、那覇では8ヶ月もある。

又、気温、湿度をもとに、その地域の腐食度を推定するブ



(図-1) 銚子と那覇のクライモグラフ

ルックの式<sup>5)</sup>によれば表1のように計算値が得られる(表-1)。ブルックの式による腐食度推定求まる。すなわち那覇では東京の約5倍、銚子の約1.5倍となり、腐食度の高さを裏付けている。

$$\text{ブルックの式 } A = \frac{H - 65}{10} \times (1.054)^t$$

A : 腐食度

H : 湿度 (年平均%)

t : 気温 (年平均°C)

地区別	気温	湿度	腐食度計算値(A)
旭川	5.9	78	1.77
東京	15.0	68	0.66
銚子	13.1	76	2.19
那覇	22.3	75	3.23

## 2.2 降水量について

那覇での年間降水量は約2,000 mmで銚子では約1,800 mmである。<sup>6)</sup> したがって、那覇での年間降水量は銚子に比べて約25%多いことになる。

図2は57年～59年の3ヶ年間の月別平均降水量を表わしている。これで見るといずれも夏から冬にかけての降水量が多く、この期間での雨量が年間降水量を引き上げている。雨そのものは溶液腐食を直接的に誘因するが、環境によって、腐食を促進させる因子のNaClやSO<sub>4</sub>等を洗い流し、腐食速度を逆に抑え

る働きもあり、一概に降水量の多い場所が高い腐食地域とは言いきれない。

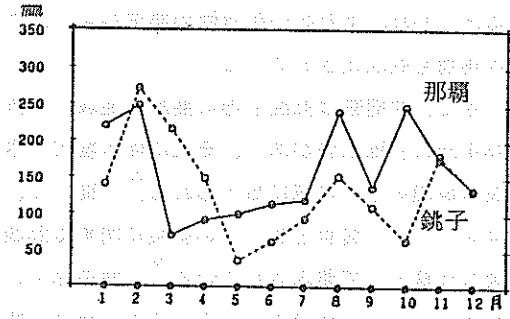
## 2.3 風向、風速について

図3に年間の風向と風速の傾向を示した。那覇の場合は10分間最大風速値を各方位毎に累計し、銚子は日最大風速値を、日最多風向値毎に累計して表示した。那覇では北東と南西方位の割合が多く、銚子では北東、北、南東が多い。風は直接腐食に影響する訳ではないが、風によって運ばれる因子、すなわち冲縄の場合は海塩粒子(NaCl)量を左に右に運ぶ風向が重要となる。

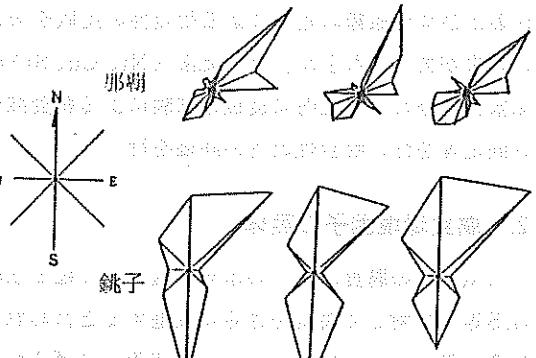
## 2.4 海塩粒子について

海塩粒子は海上で3～18 μの粒子として発生し、上昇気流に乗って風で陸地に運ばれる。その間に0.03～0.6 μ程度の微粒子となって、10kmも内陸まで飛来すると言われている。<sup>7)</sup> 四方が海に囲まれ、台風が年平均4回も接近する本県は、海塩粒子により腐食が促進される害、つまり塩害が大きいことが推測できるので、海塩粒子量と風向、風速の関係について検討した。

図4に沖縄県内5地区と銚子での3ヶ年平均海塩粒子量の日別変動を示す。県内5地区では2月



(図-2) 那覇、銚子3ヶ年平均降水量



(図-3) 那覇、銚子3ヶ年間の風向と風速の割合

(1981.8～1984.7の3ヶ年間)

と11月にピークがあり、銚子は3月にピークがある。又県内でも地区によって飛来する海塩粒子量に差があり、いずれも銚子に比べてかなりその量が多いことがわかる。次にJIS Z 2381に基づくガーゼを8方位に向けて箱の中に設置し、10日間単位で海塩粒子と風向、風速を測定しその関係を表2に示す。風向、風速値は風向速計（NAKASA製、AV-52型）をガーゼの近傍に設置し、3時間毎に風向と風速を読み取り累計した。

右端に方位毎の風速と、海塩粒子量の2次

相関係数を示し、下の欄に測定回毎の風速と海塩粒子の2次相関係数を示した。これで見ると右端の相関係数より下の欄の相関係数が比較的大きい。すなわち海塩粒子は風によって陸に運ばれるが、単に風速に依存せず、風向に依存する度合の大きいことがわかる。

(表-2) 風向速値と海塩粒子の関係表

方位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	相関係数 R
	m/s/mdd	m/s/mdd	m/s/mdd	m/s/mdd	m/s/mdd	m/s/mdd	m/s/mdd	m/s/mdd	m/s/mdd	m/s/mdd	m/s/mdd	
N	26.045	51.81	01.34	69.241	24.117	47.1.01	108.1.34	16.0.98	70.1.66	391.86	61.1.68	0.09
N W	0.28	0.61	6.041	62.180	36.1.86	41.0.83	12.0.89	0.0.36	0.0.87	20.0.95	91.1.46	0.52
W	0.03	12.0.28	3.0.24	4.1.14	5.0.56	2.0.60	4.0.56	0.0.25	0.0.64	0.0.64	71.1.15	0.32
S W	0.06	80.47	6.0.06	8.0.55	60.42	0.0.28	15.0.33	7.0.22	0.0.51	40.0.59	80.0.55	0.08
S	1.0	31.0.35	4.0.24	18.0.38	0.0.31	0.0.23	2.0.25	12.0.27	0.0.42	14.0.85	10.0.43	0.28
S E	30.45	35.0.49	21.0.79	0.0.47	51.0.59	2.0.28	0.0.30	27.0.78	0.0.62	190.0.77	120.0.49	0.46
E	71.0.31	30.1.39	117.1.82	34.1.26	102.1.17	37.0.71	17.0.64	46.1.42	26.1.31	261.1.24	340.0.90	0.25
N E	138.0.45	155.1.96	178.1.73	248.1.92	428.1.46	73.0.91	76.1.03	164.1.32	70.1.70	901.1.67	771.1.25	0.13
R	0.21	0.39	0.65	0.79	0.39	0.85	0.78	0.84	0.94	0.76	0.30	

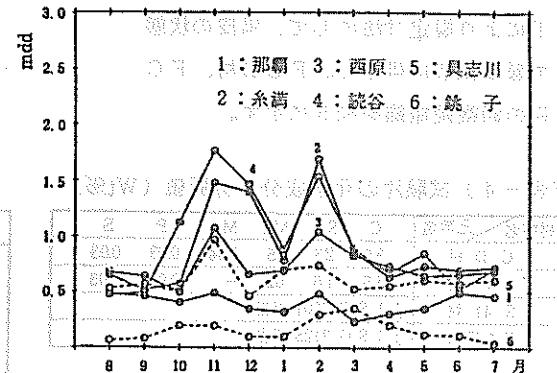
### 3. 鋳鉄と圧延鋼材との大気暴露試験による比較

前途のような環境因子は複合的に影響し合って腐食を促進すると考えられるので、球状黒鉛鋳鉄(FCD)およびねずみ鋳鉄(FC)を、一般構造用圧延鋼材(SS41)、高耐候性圧延鋼材(SPAC)と比較しながら暴露試験を行い、大気環境下での耐食性を検討した。

#### 3.1 試験方法および供試材

暴露方法はJISZ0304に準じて架台を作成し南に面して20°の角度に設置した。各供試材の設置場所、採取期間、試験片形状及び暴露期間を表3に、試験片の化学成分を表4に示す。

FCD材、FC材による試験片は機械加工により、表面粗さ約30μRmaxにして、規定の寸法に仕上た。SS41材、SPAC材による試験片は市販品を剪断加

(図-4) 海塩粒子量の月別、地域別変動状況  
(3ヶ年平均)

(表-3) 暴露条件

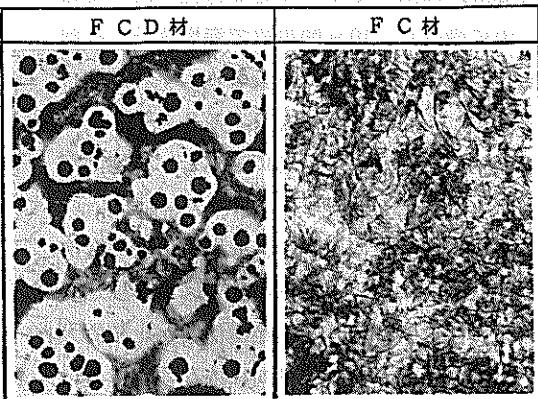
項目	材料名	SS41、SPAC材	FC、FCD材
設置場所	県内5地区	千葉県銚子	沖縄県工業試験場
採取期間	3ヶ月、6ヶ月、12ヶ月 24ヶ月、36ヶ月	3ヶ月、6ヶ月、12ヶ月 毎月サンプリング	
試験片形状	100×100×23 mm	100×100×5 mm	
暴露期間	S 56.8～S 59.7	S 59.9～S 60.8	

工により規定寸法にして、黒皮の状態で暴露試験に供した。F C D材、F C材の顕微鏡組織を図5に示す。

(表-4) 試験片の化学成分の分析値 (Wt%)

材料名	C	Si	Mn	Mg	P	S
F C D 材	3.5	2.3	0.5	0.04	0.03	0.03
F C 材	3.5	1.6	0.5	-	0.03	0.03
S S 41 材	J I S G 3101相当					
S P A C 材	J I S G 3125相当					

(図-5) 顕微鏡組織 ×50



### 3.2 結果と考察

図6に累積腐食量の経時変化の例としてS S 41材の3ヶ年間の推移を示す。那覇と西原では銚子と同程度の50mg/cm<sup>2</sup>/y (14mdd) で比較的少ない腐食量で推移しており、逆に糸満、読谷、具志川は180mg/cm<sup>2</sup>/y (49mdd) と非常に多い腐食があるといつても食量を示している。すなわち県内でも腐食環境に大きな差が認められる。累積腐食量は指数的に変化することから堀川らは<sup>8)</sup>下記の腐食回帰式を示している。

$$Y = AX^B e^{\frac{C}{X}}$$

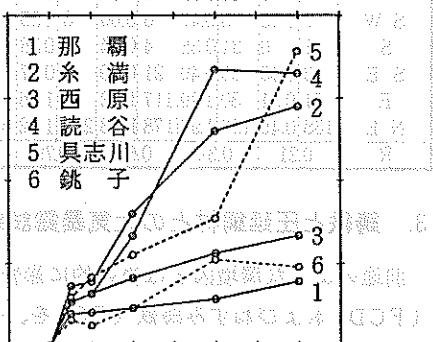
$$(\ln Y = \beta_0 + \beta_1 \ln X + \beta_2 \frac{1}{X}) \quad Y: X\text{月間の腐食量} (\%)$$

X: 暴露月数

A, B, C: 定数

この式によれば、S S 41材の腐食量を時間の関数として求めることができる。表5にS S 41材の回帰式係数を示し、それを用いて5年、7年、10年間の腐食量を推定すると表6のようになる。F C D材、F C材は現在暴露試験を続行中で、20ヶ月(4回サンプリング)が経過した。3年経過後には同様な回帰式を求められることから、F C D及びF C材の将来の腐食量を推定することが可能となる。

(図-6) 普通鋼(S.S41)の累積腐食量



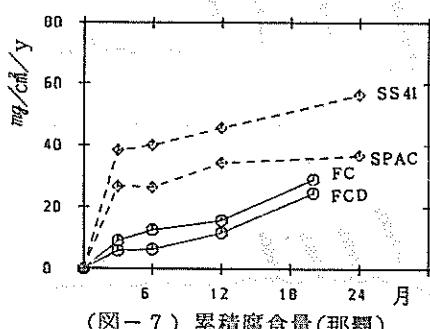
(図-6) 普通鋼(S.S41)の累積腐食量

腐食減量経時変化

図7に那覇でのFCD材、FC材20ヶ月間の累積腐食量をSS41材、SPAC材と比較して示す。また図8にFCD材、FC材の1ヶ月の初期腐食量の推移を示す。

累積腐食量で鉄材は圧延鋼材の約1/2程度と少なく、いずれの材料も初期3ヶ月間の腐食速度が早い。またFCD材はFC材より約25%少なく、1年間で $15.7 \text{ mg/cm}^2$  (4.3 mdd) の腐食量である。初期腐食量の1ヶ月間の推移を見ると、ここでもFCD材がFC材に比較して腐食量が少なく平均 $5.66 \text{ mg/cm}^2$  (18.9 mdd)、最高で $6.91 \text{ mg/cm}^2$  (23.0 mdd) を示し、FC材より $1.38 \text{ mg/cm}^2$ 、20%程度腐食量が少ない結果となっている。

一般に鉄の腐食量は $35 \text{ mg/cm}^2/\text{y}$  (10mdd) 程度と言われる<sup>1)</sup>ことに比べると、累積腐食の $15.7 \text{ mg/cm}^2/\text{y}$  は約1/2の腐食量である。これは前述図5で見たように那覇は県内においても比較的腐食環境の良い地域と考えられるところから、このような腐食量で推移しているものと思われる。



(図7) 累積腐食量(那覇)

#### 4. 腐食生成物の同定

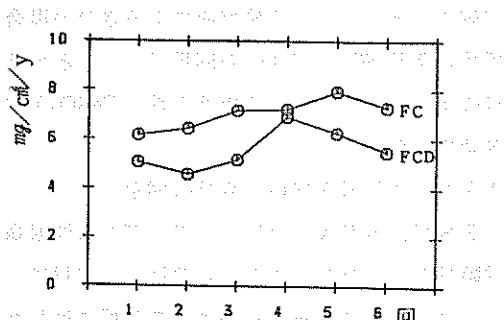
鉄が大気中において、さびる過程は酸素と水の介在により、各種段階が考えられる。腐食溶液中においても鉄が溶解する反応に加えて、大気環境における場合と類似し、酸素と水との媒介によりさびができるものと解釈される。この意味で食塩水や塩酸、硫酸によるさびに塩化第1鉄や、硫酸第1鉄が検出されるのは当然であるが、その後の腐食生成物である鉄酸化物は赤外線分析機器等では検出できない。そこで試料結晶の違いにより入射X線の回折角度に特異性のあることを利用したX線回析による分析を試みた。

(表-5) 回帰式係数表  
 $\ln Y = \beta_0 + \beta_1 \ln X + \beta_2 \frac{1}{X}$

Sample	場所	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$
	1	1.14081	0.25665	-0.06867
普	2	1.31176	0.62704	-0.05332
通	3	1.38939	0.36800	-0.06602
鋼	4	0.70611	0.84774	-0.03710
(SS41)	5	1.10653	0.64605	-0.05039
	6	0.34438	0.58714	-0.04548

(表-6) 回帰式による腐食量の推定 (wt%)

地区	サンプル 暴露期間	普 通 鋼		
		5年	7年	10年
那覇	8.0	9.7	10.7	
糸満	48.3	59.7	74.7	
西原	18.1	20.5	23.4	
読谷	65.1	86.6	117.3	
具志川	42.6	52.9	66.6	
銚子	15.6	19.0	23.5	



(図8) 初期腐食量(1ヶ月)

の推移(那覇)

#### 4.1 分析方法

用いた試料、及び腐食環境条件を以下に示す。

##### さびの供試料

(A) 10日間浸漬腐食試験試料（溶液は食塩水、塩酸、硫酸1規定）

(B) 30日間大気暴露試験試料

但し、さび試料の採取は試料の量の問題もあり①口紙付着試料、②アルミ板(1.5t)の5穴に充填した試料、③アルミ板枠(15×20×1.5)に充填した試料の3種類とした。

また使用した分析装置は、理学電気製X線回折装置（ガイガーフレックス SX）で、X線管球はCu-K $\alpha$ 、管電圧30KV、管電流20mAである。

#### 4.2 結果と考察

##### 4.2.1 浸漬腐食試験試料のさびの同定

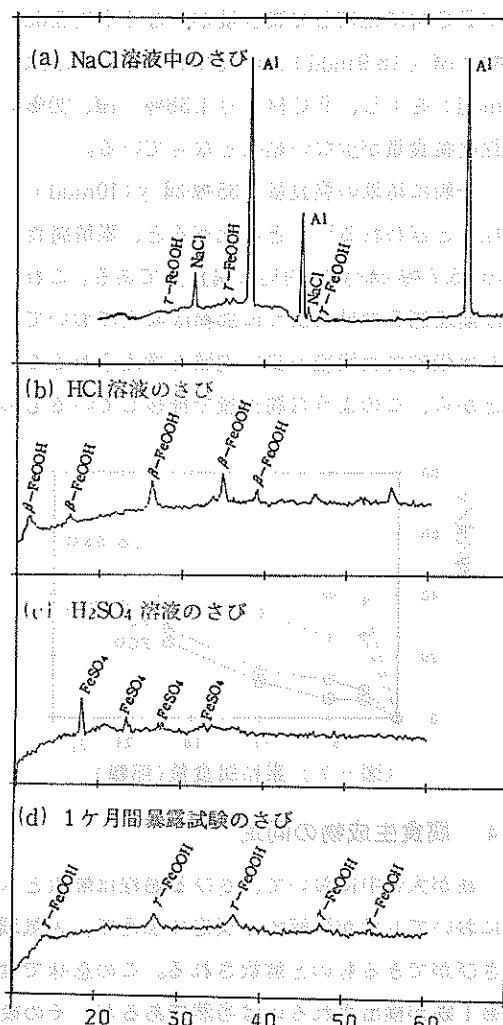
FCD材のNaCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液による腐食試料の回折パターンの例を図9a-9cに示す。

各供試材とも赤さびの主成分であるオキシ水酸化物( $\gamma$ -FeOOH)が検出され、同時に海塩粒子の結晶の混入も確認された。SPAC材とF C材のさびでは $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在が推定されるが、回折チャートでは確認するまでには至っていない。塩酸溶液によるさびの場合、試料の欠けたSPAC材を除いて、3試料とも $\beta$ -FeOOHが確認できる。また硫酸溶液によるさびの場合、標準試薬FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>Oの回折パターンとの比較により、4試料とも硫酸第1鉄(FeSO<sub>4</sub>)が確認できた。

##### 4.2.2 大気暴露試料のさびの同定

SS材、SPAC材について、36ヶ月間暴露試験試料のさびを、またFCD材、FC材については、1ヶ月暴露試料のさびを分析に供した。FCD材の例を図9dに示す。FCD材、FC材には $\gamma$ -FeOOHが確認され、SS41材及びSPAC材の両試料には $\alpha$ -FeOOHが認められた。又SS41材の場合は $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も確認された。今度は塩素系腐食液中のさび発生と、海塩粒子量の多い大気環境中におけるさび発生とは共通点があろう。すなわちCl<sup>-</sup>による鉄素地の侵食とその後のさび発生機構とは類似性があるであろう。従って、塩水による乾湿繰返し試験及び噴霧試験は海水環境と海塩粒子環境に反応する腐食促進試験と考えられる。

さびのX線回折チャートは、さびの構成物質の組成を知るうえで有用である。さびの構成物質は、さびの生成過程によって異なる。さびの生成過程は、さびの構成物質の組成によって異なる。さびの構成物質は、さびの生成過程によって異なる。



FCD材の各種環境中のさびのX線回折チャート例 (Cu-K $\alpha$ )

このような観点から各種材質による腐食生成物の組成の相違や、その組成から耐食性の差異を検討する計画であったが、さび組成そのもの間に大差がみられず、得られた結果を耐食性との関連において検討するまでは至らなかった。

## 5. 耐食性の要因

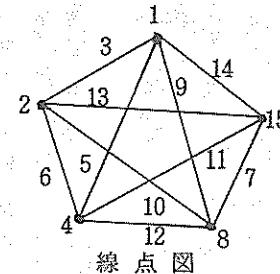
前述のように大気暴露試験の結果、FCD材とFC材との間には耐食性に差があることがわかった。しかし耐食性要因やその度合については不明な点が多い。ここでは黒鉛形状の差異、基地組織の差異及びNi、Si、Cu の小量添加の効果をL<sub>16</sub>分散分析によって評価する。特性値として、室内腐食促進試験による腐食量とアノード分極曲線の活性態傾き等を測定した。

### 5.1 実験計画

#### (1) 分散分析の因子

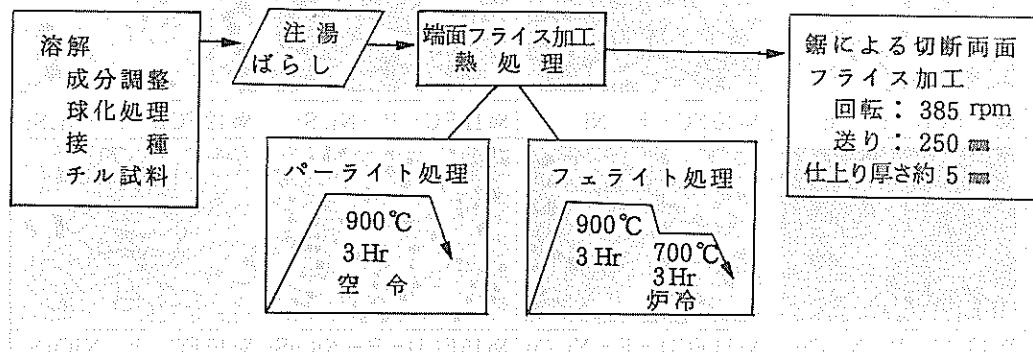
L<sub>16</sub>分散分析の因子、水準及び割り付けの線点図を下記に示す。

列 No.	因 子	水 準		備 考
		1	2	
1	Ni 量	0 %	2 %	電解ニッケル
2	Cu 量	0 %	2 %	銅線
4	Si 量	0 %	2 %	Fe-Si(75%)
8	基地組織	ペーライト	フェライト	熱処理
15	黒鉛形状	片 状	球 状	球化処理



#### (2) 供試材の鋳込と熱処理条件

F D 1 造型機用マッチプレートで70×70×250×2本の角柱模型を作成し、有機自硬性(A V ライト)鋳型を造型し鋳込んだ。溶解は高周波溶解炉(富士電波30kg)を用い、FCD材は置きづき法により球状化処理と接種を行い、注湯温度は1400°Cで一定とした。試験片の熱処理条件と機械加工は次のフローチャートに示す。得られた16試料の化学分析値を表7、顕微鏡組織を図10に示す。

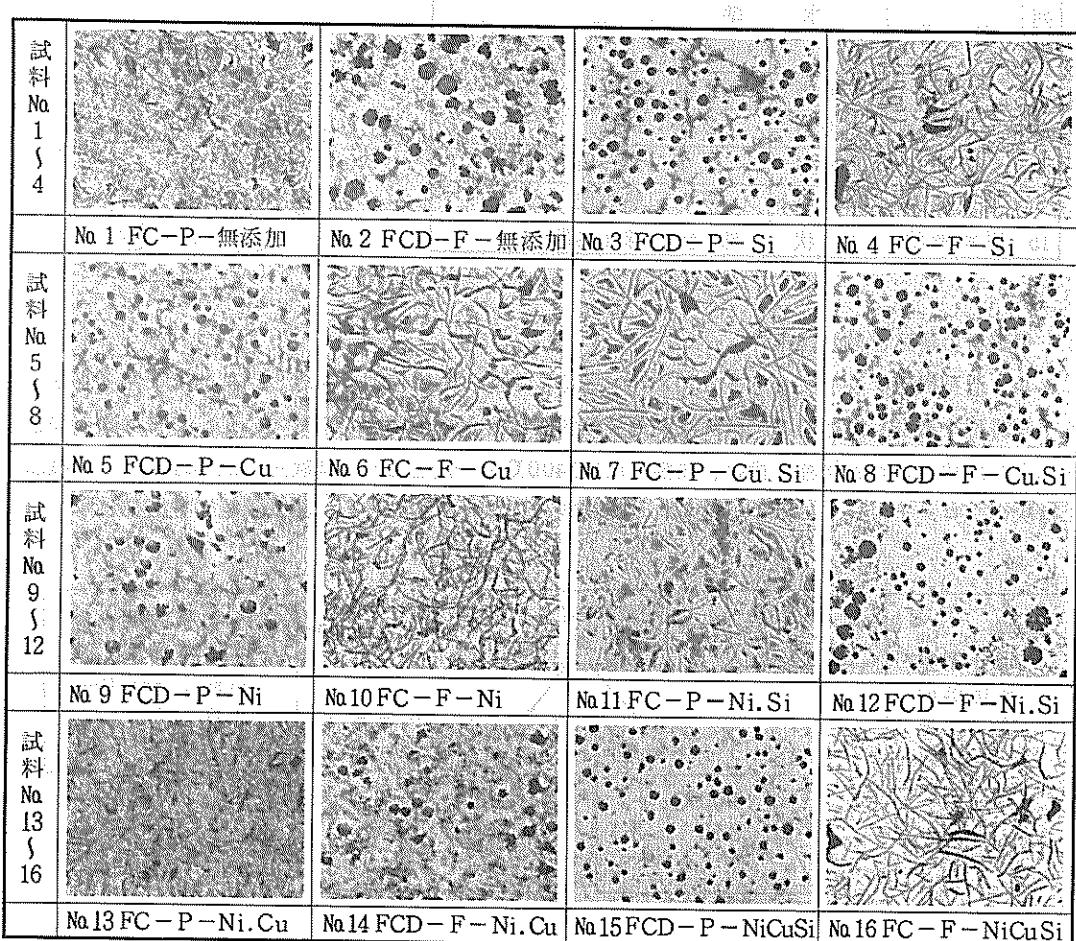


## 5.2 室内腐食促進試験方法

促進試験にはいろいろあるが、県内環境の腐食促進因子である海塩粒子が多いことから塩水による腐食促進試験を行い、腐食減量値から耐食性およびその効果を評価した。

(表-7) L<sub>16</sub> 試料化学成分の分析値 (Wt%)

試料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
材質	FC	FCD	FCD	FC	FCD	FC	FC	FCD	FC	FC	FCD	FC	FCD	FCD	FCD	FC	
基地組織	P	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P	F	
添加元素	—	—	Si	Si	Cu	Cu	CuSi	CuSi	Ni	Ni	NiSi	NiSi	NiCu	NiCu	NiCuSi	NiCuSi	
化学成分	C	3.18	3.43	3.74	3.25	3.39	3.54	3.38	3.63	3.27	3.24	3.82	4.04	3.37	3.41	3.36	3.18
	Si	1.90	2.65	4.95	4.80	2.70	2.33	5.03	5.99	2.36	2.43	4.09	4.64	2.28	2.90	5.38	5.34
	Mn	0.63	0.57	0.54	0.61	0.68	0.65	0.62	0.65	0.64	0.62	0.63	0.53	0.66	0.66	0.64	0.64
	P	0.046	0.049	0.046	0.04	0.049	0.040	0.044	0.048	0.053	0.044	0.037	0.046	0.049	0.055	0.054	0.047
	S	0.019	0.025	0.018	0.016	0.022	0.025	0.020	0.023	0.021	0.021	0.033	0.021	0.023	0.024	0.024	0.014
	Mg	—	0.056	0.065	—	0.044	—	—	0.044	0.048	—	—	0.076	—	0.044	0.059	—
	Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	2.02	2.06	2.10	2.05	2.37	2.60	2.29	2.16
	Cu	—	—	—	—	1.69	1.41	1.59	1.50	—	—	—	—	1.47	1.86	1.54	1.72



(図-10) 顕微鏡組織 ×50

出典: 昭和電工株式会社技術部資料

### (1) 塩水噴霧試驗方法

試験条件：装置名 塩水噴霧試験（SUGA製型式 S T - I S O - 2 F）

測定條件塗水濃度 5 %

喷雾压力 1 kg/cm<sup>2</sup>

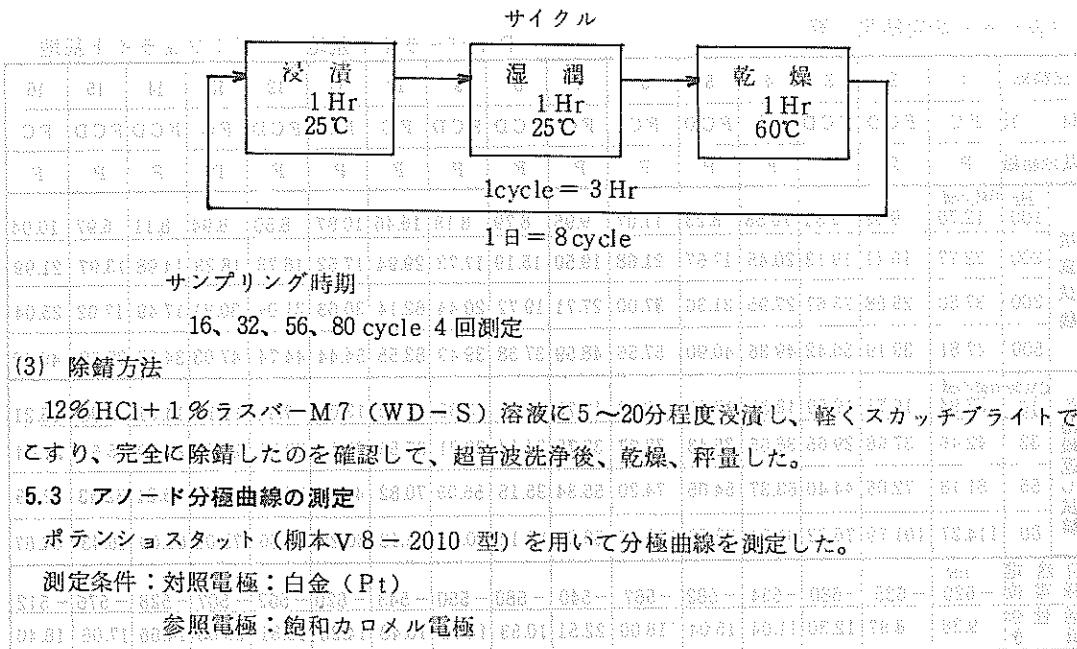
温度：試験槽温度35°C、空気飽和器45°C

サンプリング時期　100、200、300、500Hr、4回測定

## (2) 乾湿繰返し試験方法

試験条件：装置名 乾湿繰返し試験機（SUGA 製型式 DW-UD-3）

测定条件 塩水濃度 5 %



試料電極面積：約  $0.5 \sim 1.0 \text{ cm}^2$

電解液：食塩水 1 規定

掃引スピード: 30.3 mV/min (自然電極電位から分極を開始)

分極曲線に影響を与える電解液の因子として種々あるが、ここではPH=7付近、液温=常温(25°C)、液流速=静止、酸素浓度=大気開放の条件下で測定を行った。

食塩水(1規定)中のアノード分極曲線は試料の電位を上げると、アノード電流が電極から溶液へ流れ試料の腐食電流が増大する。Cl<sup>-</sup>イオンの影響で、不動態被膜の生成はみられず、電流は増大し続ける。やがて、酸素発生電位付近で激しい電流の変動が見られる。この曲線の特徴は初期の電位に対して指数関数的に電流が増加する活性態域の傾きである。

すなわち、耐食性の良い場合には傾きは小さく、耐食性が悪い場合には大きくなると考えられるので、分極曲線を下記の式に回帰して、傾き  $a$  を求め、特性値として評価に用いた。

$$\log_{10} A = aV + C \quad A : \text{腐食電流}$$

a : 分極曲線勾配

C : 定数

V : 分極電圧

上式の傾き a と腐食電流 A の関係は V が負の値を示すので、a が大きいと、 $\log A$  が負で大きくなり、A の値は小さくなる。従って a が大きいと、腐食電流 A は小さくなり、耐食性が良い。又 a が小さいと腐食電流 A は大きくなり耐食性が悪いと判断される。

自然電極電位とは金属の対液電位で、電解質の種類、測定に使用する照合電極でその絶対値は様々な値を示す。これを貴なほうから順に並べたものを金属の自然電極電位列という。電位の卑な金属程イオン化傾向が強く溶解しやすく、耐食性が悪いとされる。

### 5.3 結果と考察

分析に必要なデータを表 8 にまとめた。

(表-8) 測定結果一覧

P : パーライト基地 F : フェライト基地

試料No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
材質	FC	FCD	FCD	FC	FCD	FC	FC	FCD	FCD	FC	FC	FCD	FC	FCD	FCD	FC	
基地組織	P	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P	F	
噴霧試験	Hr 100	12.79	9.32	9.84	10.58	8.23	11.07	9.95	8.79	8.18	16.46	10.87	8.50	8.94	8.11	6.97	10.04
	200	22.77	16.41	19.13	20.45	17.57	21.68	19.50	15.19	17.73	29.94	17.52	16.78	18.23	14.98	13.97	21.99
	300	37.50	29.68	25.67	27.95	31.36	37.00	27.71	19.72	20.44	62.14	30.63	21.04	30.81	17.49	17.02	25.04
	500	47.81	39.19	36.42	49.36	40.90	57.56	48.59	37.38	39.49	83.55	54.44	44.74	47.03	34.63	28.69	49.49
乾燥繰返し試験	cycle 16	22.94	16.71	19.09	18.33	17.20	18.99	12.73	9.91	13.32	15.62	13.07	7.15	11.15	14.71	8.90	15.21
	32	42.46	37.98	29.65	36.65	35.43	38.07	32.78	24.14	30.21	37.53	25.13	20.27	25.99	26.80	15.51	21.04
	56	81.18	72.05	44.40	63.37	54.05	74.20	55.34	35.15	56.05	70.82	49.16	26.82	47.61	45.21	32.43	52.75
	80	114.27	101.79	76.32	91.54	72.38	107.36	89.21	65.12	80.17	101.13	80.28	33.06	72.01	61.04	46.43	84.67
自然電位	mv	-620	-625	-680	-634	-582	-567	-540	-580	-550	-543	-620	-562	-507	-528	-576	-512
活性傾き		9.38	8.87	12.30	11.04	15.04	18.06	22.51	10.53	14.12	16.40	14.20	16.51	29.86	14.66	17.06	18.40

#### 5.3.1 塩水噴霧試験における分散分析結果

分散分析値を表 9 に示す。

初期の 100 Hr の結果は Cu 量が危険率 5% で有意、黒鉛形状は、1% の危険率で、高度に有意となっている。Ni 量、Si 量及び基地組織はこの段階では耐食性に影響を及ぼしていない。200 Hr では黒鉛形状だけが、危険率 1% で高度に有意となり、300 Hr で Si 量が危険率 5% で有意、黒鉛形状が危険率 1% で高度に有意となっている。最終測定の 500 Hr では結局、黒鉛形状だけが耐食性に対し、危険率 1% で高度に有意となった。添加元素を中心見ると、初期において Cu 量が 14% 程度寄与し、しだいに効果が薄くなり、Si 量は逆に初期には効果なく、しだいに寄与率を高め耐食性を改善しているように見られる。又 Ni 量は、ほとんど効果が見ら減ず、基地組織の差異も耐食性

に効果なしとなっている。

誤差項の分散値が大きく、精度に問題を残しているが、黒鉛形状の差つまり、球状黒鉛と片状黒鉛の差異は耐食効果に大きく影響する結果となっている。

### 5.3.2 乾湿繰返し試験

各サイクル毎に分散分析し、寄与率とともに整理したのが表10である。

初期16 cycle では、Ni量が5%の危険率で有意となった他はほとんど耐食性に効果がない。32 cycle ではNi量、Cu量、Si量、黒鉛形状とも危険率1%で高度に有意となっている。中でもNi、Siは耐食性改善効果が大きい。56 cycle ではNi量、Si量、黒鉛形状が危険率1%、Cu量が危険率5%で有意となっている。

ここでも基地組織は耐食性に効果を及ぼしていない。最終の80 cycle ではNi量、Si量、黒鉛形状が1%の危険率で高度に有意になった他、Cu量が耐食性に効果なしとなった。ここではNi、Siを添加することで約20%の改善率を示し片状黒鉛より球状黒鉛が約28%も耐食性に優れていた。又寄与率で見ると、Niは各サイクルではなくて高度な有意性を示し、15~39%の寄与率を示し、次にSiがほとんど同様な寄与率で耐食性に効果を及んでいる。黒鉛形状は塩水噴霧と同様に10~35%の高い寄与率で、基地組織の差異はほとんど耐食効果が見られなかった。

### 5.3.3 自然電極電位と腐食電流曲線の傾き

自然電極電位を分散分析したのが表11である。Ni量とCu量が1%の危険率で有意となりその他のSi量、基地組織、黒鉛形状の差異は自然電極電位に顕著な影響がないことがわかる。

図11はNi量、Cu量の各水準における母平均を推定したもので負の電位が小さいことはすなわち貴な金属となり、耐食性が良いことになる。Ni、Cuとも2%添加で貴な電位となり、耐食性が改善されたと思われる。

表12は活性態域の傾き  $a$  を分散分析したので、ここでもNi量、Cu量が5%の危険率で有意となっている。

図12はNi量、Cu量の各水準における母平均を推定したもので、Ni、Cuとも2%添加で傾き  $a$  は大きくなり、耐食性を向上させる傾向を示している。

(表-11) 自然電極電位の分散分析

	S	G	V	F <sub>0</sub>
1 Ni	115,563	1	115,563	16,568±4
2 Cu	122,103	1	122,103	17,506±4
4 Si	20,703	1	20,703	2,960
8 BG	9,610	1	9,610	1,370
15 GR	12,250	1	12,250	1,756
誤差	69,750	10	6,975	
349,969				
4F(1 10 0.05)=4.968				
**F(1 10 0.01)=10.030				

(表-9) 塩水噴霧試験の分散分析値 (F<sub>0</sub>) と寄与率 (K)

時間因子	100		200		300		500	
	F <sub>0</sub>	K%						
Ni量	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu量	60	14.2	2.6	5.4	2.5	5.0	1.3	1.1
Si量	1.6	1.8	1.7	2.5	5.3	14.7	—	—
基地組織	1.4	1.3	—	—	—	—	3.2	7.3
黒鉛形状	** 14.8	39.6	13.5	41.8	** 9.6	29.3	12.9	40.4
誤差	43.0		50.3		51.0		51.1	

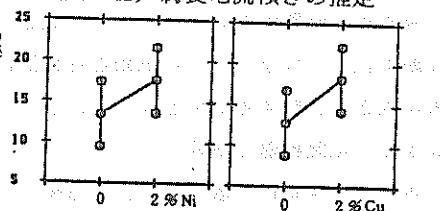
(表-10) 乾湿繰返し試験の分散分析値 (F<sub>0</sub>) と寄与率 (K)

時間因子	16		32		56		80	
	F <sub>0</sub>	K%						
Ni量	7.3	21.9	** 87.1	38.6	** 14.4	15.6	** 14.2	20.7
Cu量	3.4	8.5	** 25.1	10.6	* 6.7	6.6	3.6	4.2
Si量	2.9	6.7	** 75.0	33.2	** 29.5	33.3	** 11.5	16.6
基地組織	—	—	—	—	—	—	—	—
黒鉛形状	4.1	10.7	** 24.6	10.6	** 24.3	27.1	** 23.2	35.0
形状	—	—	—	—	—	—	—	—

(表-12) 腐食電流曲線の傾きの分散分析

	S	G	V	Fe	Fo
1 Ni	70,057	1	70,057	4,900	5,355
2 Cu	117,181	1	117,181	8,155	8,957
4 Si	922	1	922	0.064	
8 BG	25,000	1	25,000	1,748	1,911
15 GR	59,136	1	59,136	4,136	4,528
誤差	142,902	10	14,298	-VE=13,082	
	415,276	15			
$\Delta F(1 \text{ } 11 \text{ } 0.05)$	4,848		$\Delta F(1 \text{ } 11 \text{ } 0.01)$	9,635	

(図-12) 腐食電流傾きの推定



## 6. 球状黒鉛鋳鉄の小量元素添加による耐食性の改善効果

前項において耐食性に影響する要因の分析を行った。ここではその中の添加元素(Ni, Cu, Si)に注目して、球状黒鉛鋳鉄の耐食性改善を試みる。比較検討のため片状黒鉛鋳鉄についても並行して実験を行った。

### 6.1 試験方法

(表-13) 元湯と添加元素量の目標値

#### (1) 供試材

FCD材、FC材の元素と添加元素量の目標値を表13に示す。基地組織はそれぞれ熱処理によって、パーライト、フェライト基地にしてた。以下供試材の調製は前項と同様である。

前項と同様である。作製した供試材の化学成分分析値を表14に示す。又主な顕微鏡組織の例として、元素添加量1%と3%の組織例を図13に示す。

(2) 塩水噴霧試験および乾湿繰返し試験方法

前項同と同一条件で試験を行い、4回サンプリングした。

(3) 除銹方法

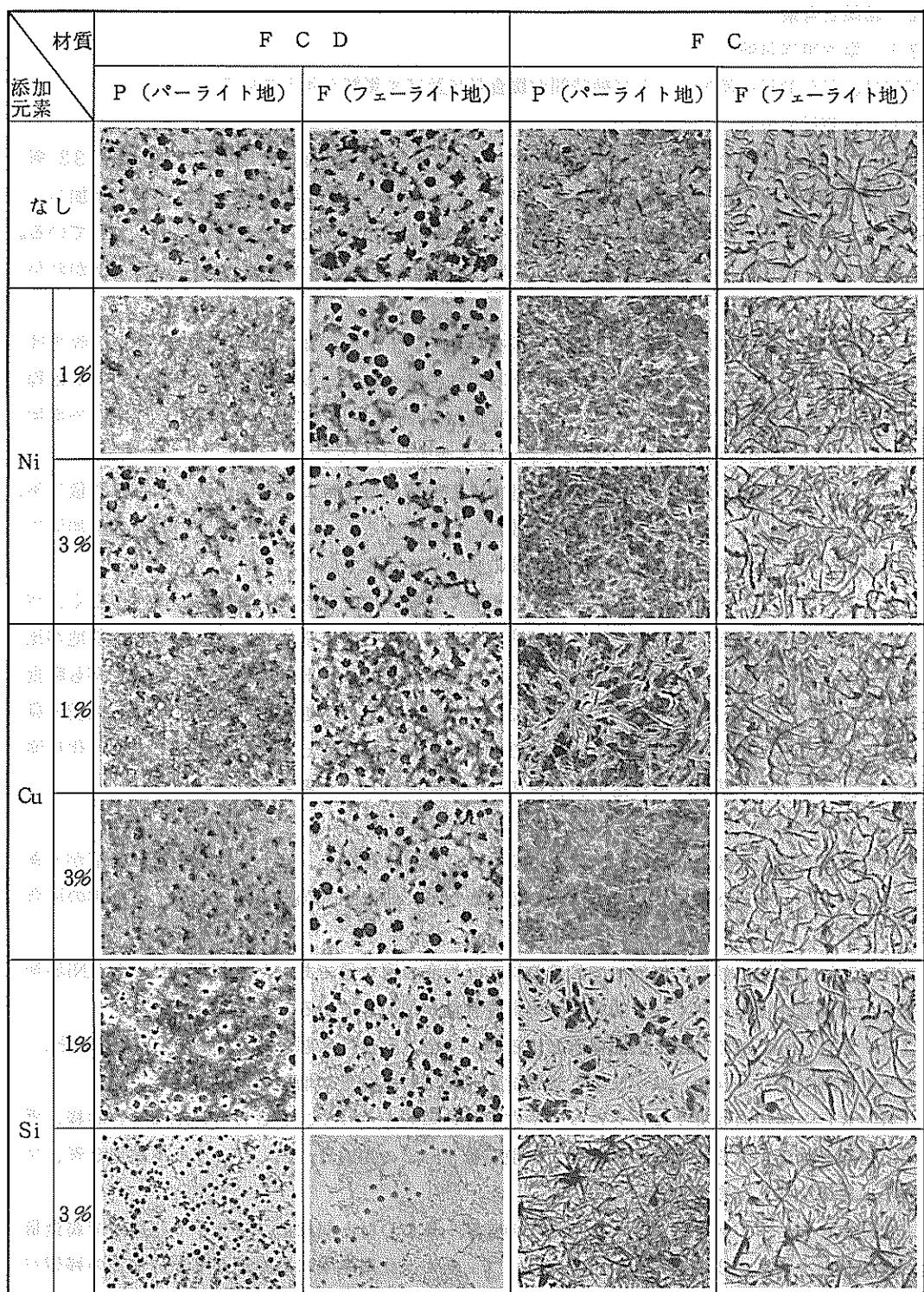
前項同様12%HCl+1%ラスバーM7(WD-S)溶液にて10~20分程度浸漬し、スカラチップライトでこすり除銹した。

(4) 自然電極電位と腐食電流曲線の傾き

前項同様ポテンショスタット(柳本V8+2010型)を用いて、自然電極電位と腐食電流の傾きを測定した。また分極曲線を求めた。

(表-14) 試験片の化学成分の分析値と硬さ(Wt%)

添加元素	添加量	材質	C	Si	Mn	P	S	Mg	Ni	Cu	硬さ HB	
			パーライト	フェライト								
1	なし	FCD	3.43	2.65	0.57	0.049	0.025	0.056	—	—	271	158
2	なし	FC	3.18	1.90	0.63	0.046	0.019	—	—	—	189	123
3	1	FCD	3.41	2.63	0.61	0.055	0.020	0.042	1.06	—	288	174
4	1	FC	3.43	2.09	0.69	0.049	0.023	—	1.13	—	152	113
5	2	FCD	3.27	2.36	0.64	0.053	0.021	0.048	2.02	—	315	218
6	2	FC	3.24	2.43	0.62	0.044	0.021	—	2.06	—	176	126
7	3	FCD	3.50	2.49	0.62	0.054	0.027	0.069	3.29	—	311	200
8	3	FC	3.25	2.42	0.64	0.048	0.019	—	3.31	—	190	135
9	1	FCD	3.29	2.79	0.61	0.052	0.019	0.052	—	0.981	307	231
10	1	FC	3.24	2.13	0.66	0.050	0.019	—	—	0.932	167	119
11	Cu	FCD	3.39	2.70	0.68	0.049	0.022	0.044	—	1.694	325	268
12	Cu	FC	3.54	2.33	0.65	0.040	0.025	—	—	1.413	207	135
13	2	FCD	3.36	2.83	0.62	0.051	0.018	0.050	—	2.323	315	175
14	2	FC	3.24	1.63	0.60	0.047	0.016	—	—	2.323	210	138
15	1	FCD	3.27	4.03	0.49	0.052	0.022	0.054	—	—	283	198
16	1	FC	3.17	3.42	0.59	0.050	0.019	—	—	—	117	88.7
17	2	FCD	3.74	4.95	0.54	0.046	0.018	0.065	—	—	265	219
18	2	FC	3.25	4.80	0.61	0.043	0.016	—	—	—	111	99.5
19	3	FCD	3.93	6.23	0.54	0.048	0.018	0.071	—	—	283	285
20	3	FC	3.95	5.47	0.50	0.035	0.016	—	—	—	128	123



(図-13) 供試材の代表的顕微鏡組織×50

## 6.2 結果と考察

### 6.2.1 塩水噴霧試験

図14は、FCD材の添加元素と試験時間が腐食量に及ぼす影響を示している。

#### (A) FCD材の場合

(A-1) Ni 添加の効果：パーライト基地では1.0%添加で腐食量は増加し、2.0%、3.3%と添加量が増すと腐食量が減少している。右側フェライト基地では、1.0%添加で腐食量が増加し、2.0%、3.3%添加で波打って腐食傾向が安定せず、無添加の場合より腐食量が大きくなっている。これを500Hrで見ると、Niを添加することで10%～40%も腐食量が多くなっていることがわかる。

(A-2) Cu 添加の効果：パーライト基地を見ると、1.0%添加ではほとんど耐食性の改善は見られないが、1.7%、2.3%添加でやや左下り気味に腐食量の減少が見られ、500Hrで7%程度の改善量にとどまっている。右側フェライト基地はNi同様左上りに腐食量が増加し、1.7%添加の500Hrでは無添加の場合に比べて30%も腐食量が増加している。

(A-3) Si 添加の効果：パーライト基地では添加量が増す毎に腐食量が減少し、添加量3%、総Si量6.2%の場合、500Hrで20%程度の改善となっている。フェライト基地の場合は添加量に著しい効果はなく、無添加の場合とほぼ同程度の腐食量を示している。

(A-4) フェライトとパーライト基地との差異：一般的にフェライト基地が耐食性が良く、パーライトが混在する程耐食性が劣ると言われているが、ここでは全体的にパーライト化基地が比較的安定した耐食性改善の傾向を示した。これは無添加でフェライト化基地が500Hrで16%も腐食量が減少しているのに、元素を添加することで、フェライト化の熱処理が不十分となり、図13に見られるようにパーライトが残留し、これにより局部電池作用を促進して、一様なパーライト化基地に比べて、フェライト基地は不安定で腐食量の多い傾向を示したと考えられる。

#### (B) FCD材の場合

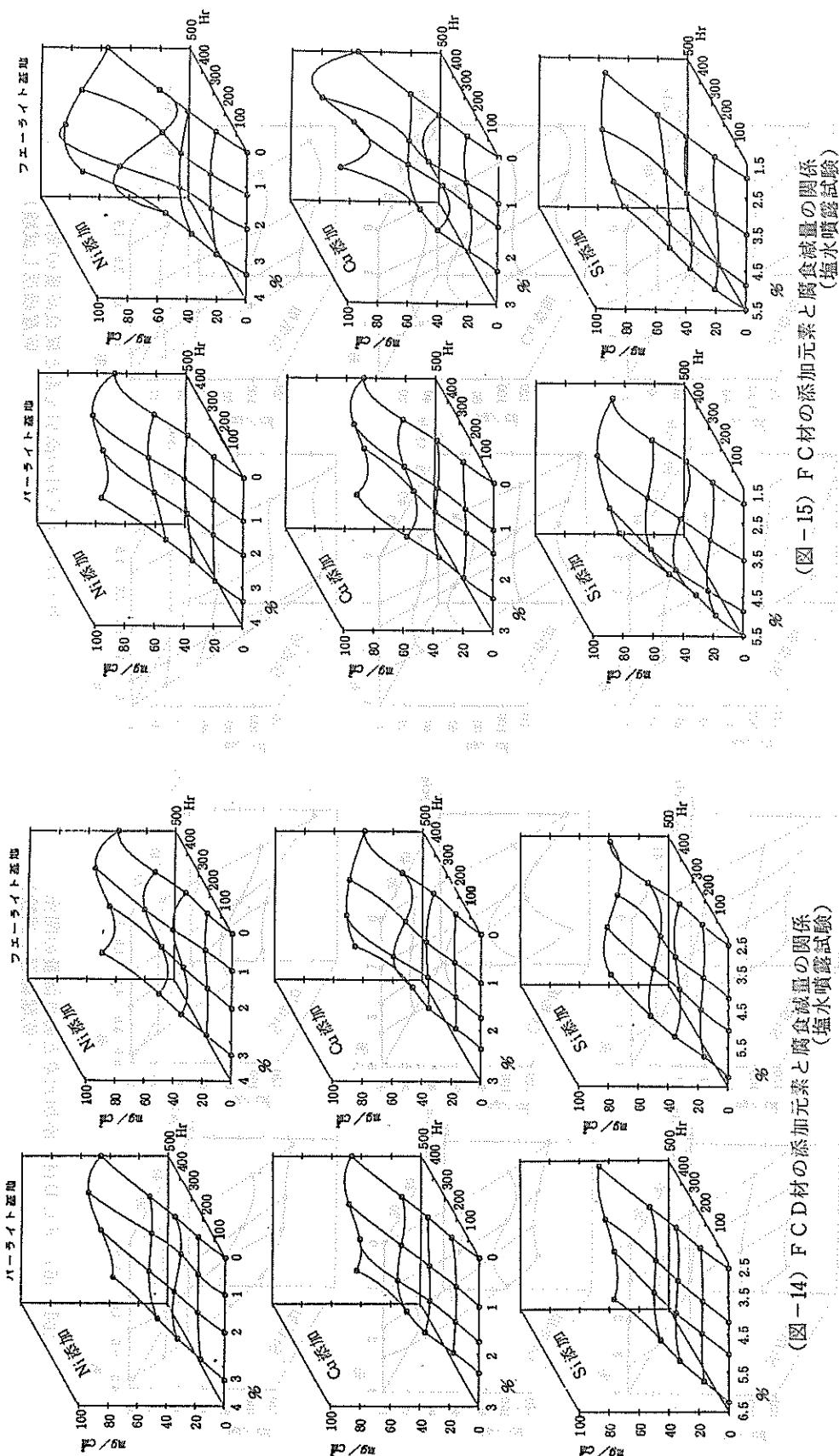
FCD材の腐食状況を図15に示す。全体的に前のFCD材に比べて、右上りに腐食量の勾配が大きく、各点をプロットした曲線が波打っているのがわかる。特にNi、Cu添加のフェライト基地の場合がそうである。

(B-1) Ni添加の効果：無添加でFCD材と同程度の腐食量であったのが500Hrでは、Ni添加することで腐食性は全て悪くなり30%～50%も腐食量が増加している。

(B-2) Cu添加の効果：Ni同様添加することで全て耐食性は悪くなり、500Hrで見ると、パーライト基地で0～14%、フェライト基地で4～43%も腐食量が増加している。

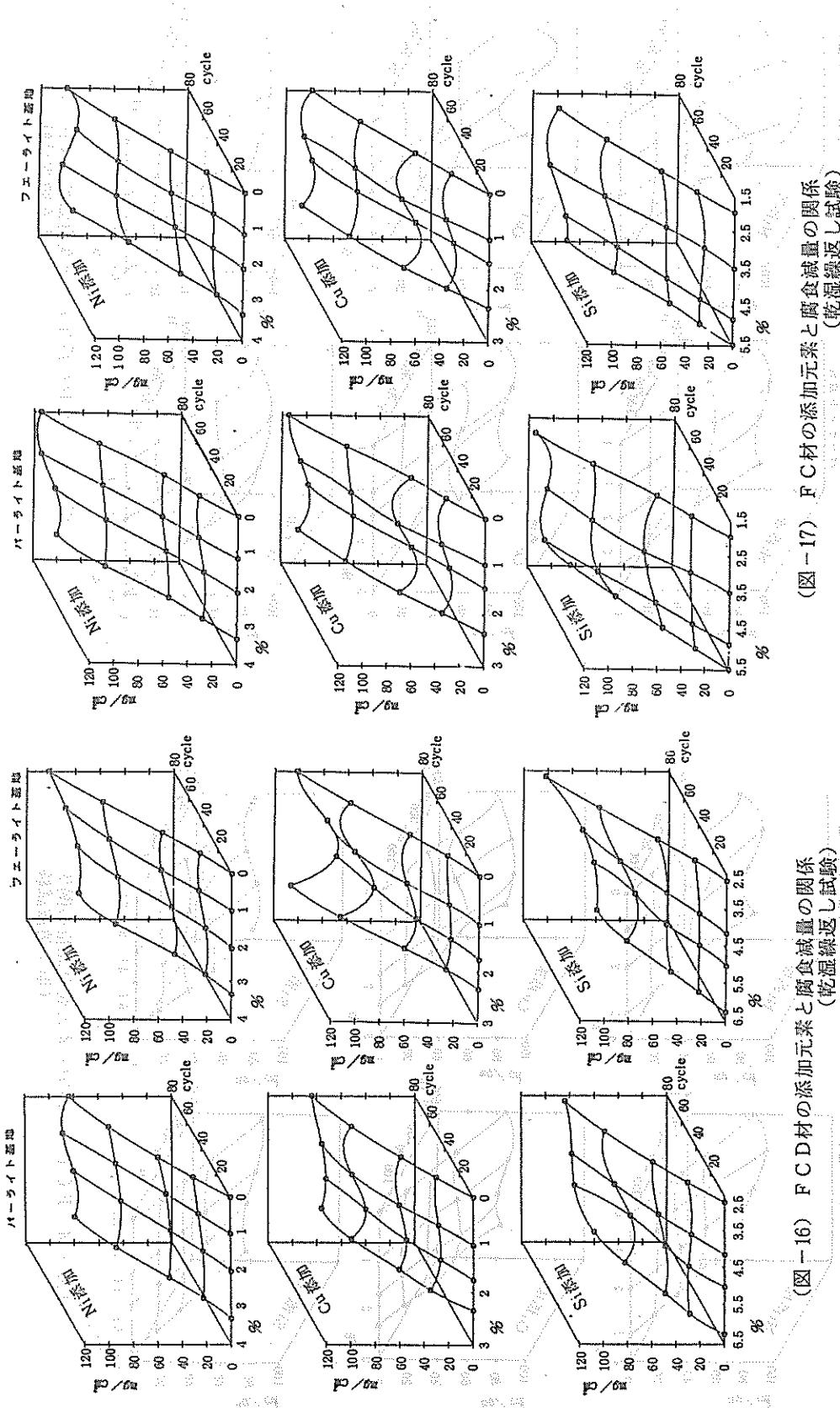
(B-3) Si添加の効果：ながらかなやや左下りの傾向を示して、FCD材のSi添加と同様、添加による改善効果がみられる。3%添加、総量Si量5.5%の500Hrで、パーライト基地9%、フェライト基地23%も腐食量が低下している。

(B-4) フェライトとパーライト基地との差異：FCD材と同様にフェライト化基地で腐食量が一様な傾向を示さず変動が大きい。これも、フェライト化基地中に熱処理が不十分な為の残留パーライトと片状黒鉛等の局部電池作用による腐食が発生し、不安定で大きな腐食量になったと思われる。



(図-14) FCD材の添加元素と腐食減量の関係  
(塩水噴露試験)

(図-15) FCD材の添加元素と腐食減量の関係  
(塩水噴露試験)



(図-16) FCD材の添加元素と腐食減量の関係  
(乾湿繰返し試験)

(図-17) FC材の添加元素と腐食減量の関係  
(乾湿繰返し試験)

### 6.2.2 乾湿繰返し試験

#### (A) F C D材の場合

図16は、F C D材の乾湿繰返し試験の結果である。

(A-1) Ni添加の効果：パーライト基地では56 cycleまでは各添加量とも耐食性は改善され、2.0 %添加が最も効果が現われているが、改善の度合はサイクルが長くなると、しだいに低下し、80 cycleでは1.0 %添加がむしろ耐食性を悪くし、3.3 %添加でも6 %程度の腐食量減少にとどまっている。フェライト基地はやや左下りで、添加量に応じて耐食性が改善されているのがわかる。3.3 %添加の80 cycleでは無添加の場合より24%も腐食量が減少しており、フェライト基地での効果の大きいことがわかる。

(A-2) Cu添加の効果：パーライト基地の場合は、1.7 %添加が最も添加効果が現われており、80 cycleで14%程度、他は無添加の場合と同程度の腐食量で添加効果は見られない。フェライト基地は1.7 %添加で極小値を示し、20%～30%の腐食量減少の効果が見られるが、2.3 %の添加では無添加と同程度か又は10%程度腐食量が増加している。

(A-3) Si添加の効果：総Si量で図示した。パーライト基地を見ると、ほぼ添加量とともに改善効果が現れ、左下りの傾向を示し、腐食量が14%～29%も大きく減少している。フェライト基地はSi添加による改善効果が最も顕著に現われている。初期で腐食量が24%～30%減少し、6.5 %の80 cycleでは42%も腐食量が減少し、大きい改善効果を示した。

(A-4) フェライトとパーライト基地との差異：無添加の場合はフェライト基地が耐食性を示し、噴霧試験と逆の傾向を示しているが、他は基地による傾向の違いは見られない。

#### (B) F C材の場合

F C材の腐食状況を図17に示した。全体的には、噴霧試験による場合と比べてF C D材とF C材の腐食量の差は小さく、L<sub>16</sub>分散分析で示したように、黒鉛形状の差異による腐食量の差も小さいことがわかる。又、各サイクルの腐食量の変化を示す横線がF C D材に比べて変動が大きく添加量の効果が一様でないことがわかる。これに対し、各添加量の経時変化を示す縦線はいずれの元素及び量においてもほぼ直線的で、1 cycle当りの腐食量がサイクル数に関係なく一定であることがわかる。

(B-1) Ni添加の効果：F C D材とは逆にパーライト基地に比較的添加効果が現われているものの、腐食量の減少割合は12%程度と低い。

(B-2) Cu添加の効果：F C D材と同様その効果が明確でなく、パーライト基地の1.4 %添加で、腐食量が14%低下しただけで、フェライト基地の場合はむしろ腐食量が増加している。

(B-3) Si添加の効果：F C材において最も添加効果が明らかな元素である。パーライト基地では腐食量の変動が大きく、添加による効果が一様でない様に見えるが左下りで、5.5 %添加の80 cycleで26%、フェライト基地で8%程度腐食量が減少している。

以上、塩水噴霧試験と乾湿繰返し試験の腐食量の改善率を表15にまとめた。これで見ると乾湿繰返し試験で添加元素の改善効果が大きく、基地ではパーライト基地の改善率が大きくなっている。又、元素ではSiの効果が全般的に安定した改善効果を示しCuが最も添加効果が不安定な元素と見られる。

(表-15) 塩水噴霧試験と乾湿繰返し試験の耐食性最大改善率

材質	塩水噴露試験		乾湿繰返し試験	
	パーライト基地	フェライト基地	パーライト基地	フェライト基地
FCD	3.3Ni + 19%	2.0Ni - 10%	3.3Ni + 6%	3.3Ni + 24%
	1.7Cu + 7	2.3Cu - 15	1.7Cu + 14	1.7Cu + 32
	6.2Si + 21	4.1Si + 12	6.2Si + 29	6.2Si + 42
FC	2.1Ni - 17	3.3Ni - 27	3.3Ni + 12	3.3Ni + 7
	1.4Cu 0	1.4Cu - 4	1.4Cu + 14	1.4Cu - 9
	5.5Si + 9	5.5Si + 23	5.5Si + 26	5.5Si + 8

(+:添加しない場合に比べて腐食量が減少した割合)

(-:添加しない場合に比べて腐食量が多くなった割合)

## 6.2.3 自然電極電位

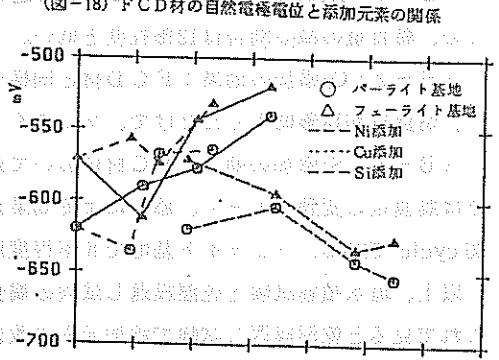
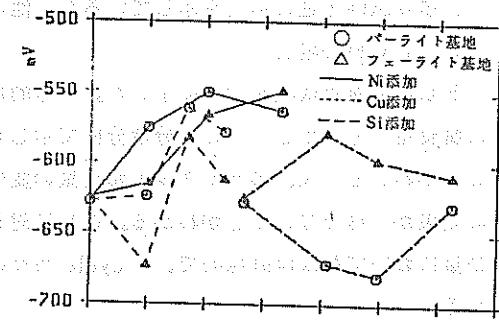
FCD材とFC材の自然電極電位と添加元素の関係を図18~19に示す。縦軸に元素添加量を示す。

(A) FCD材の場合：Niの添加量が増す程に電位が改善され、3.3%添加以外は一様にパーライト基地の方が電位が高い。

Cu添加でも、右上りの傾向で添加量が増すと電位は貴となり、耐食性が良くなる傾向を示している。1.0%と2.3%添加で一部逆の傾向が見られるが、熱処理による基地の区別が十分でなかったことなど実験誤差が懸念される。

Si添加はフェライト基地が添加量によって右上り、パーライト基地はいったん電位が低くなって、6.2%でほぼフェライトと同じレベルの電位となっている。

(B) FC材の場合：FCD材と同様、Ni,Cu添加において右上りで、電位が改善される傾向が見られる。パーライト基地の方が電位が高く、



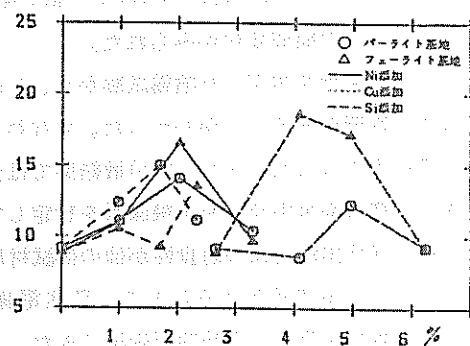
(図-19) FC材の自然電極電位と添加元素の関係

FCD材と逆の傾向となっている。

#### 6.2.4 腐食電流曲線の傾き

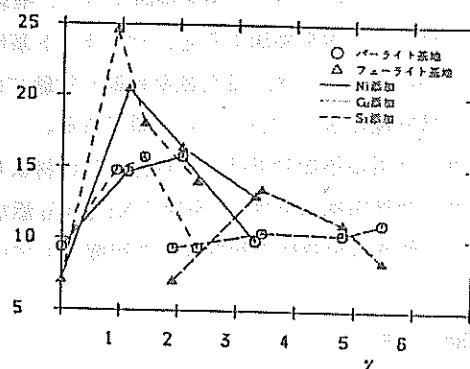
FCD材とFC材の腐食電流曲線の傾きと添加元素の関係を図20、21に示す。

(A) FCD材の場合：Ni、Cu添加は右上りで耐食性がやや改善されている傾向を示しているが、2%前後でピークを示している。Siも4~5%前後でピークを示しフェライト基地で腐食電流曲線の傾きが大きく、耐食性が良い傾向を示している。



(図-20) FCD材の腐食電流曲線の傾きと添加元素の関係

(B) FC材の場合：Ni、Cu添加では1%付近で腐食電流曲線の傾きがピークを示している。Si添加ではパーライト基地はほとんど傾きは変化なく、フェライト基地が3.4%でピークを示している。全体的にフェライト基地で腐食電流曲線の傾きが大きく、耐食性が良い傾向を示している。



(図-21) FC材の腐食電流曲線の傾きと添加元素の関係

## 7. 緒言

以上のように、県内の腐食環境の実体、大気暴露試験結果、添加元素(Ni, Cu, Si)による効果、黒鉛形状の差異、および基地組織の差異と耐食性との関係等を検討した結果、次のことがわかった。

- ① 沖縄県においては、腐食促進因子である海塩粒子の量は、銑子に比べて4~5倍も多く、かつ風向に大きく依存すること、および那覇では北東、南西方位の風の割合が高いことから、これらの方位に対しての腐食を特に考慮する必要がある。
- ② 気温、湿度をもとにブルックの式により腐食度を算出すると、那覇では東京の約5倍大きく、現在進行中の暴露試験においては、SS 41 > SPAC > FC > FCDの順に腐食量は大きく、SS 41材に比べてFCD材は1%以下の腐食量を示している。又那覇における初期1ヶ月間の暴露試験ではFCD材が $5.66 \text{ mg/cm}^2$ 、FC材が $7.04 \text{ mg/cm}^2$ で、これは約20mmで相当し、この値は一般鋳鉄の腐食速度に比べて大きく腐食環境の厳しさが確認された。
- ③ 大気暴露試験において、堀川ら<sup>7)</sup>の示した腐食回帰式により、FCおよびFCD材における数年後の腐食量を推定することが可能である。(但し、大気暴露試験は昭和64年まで続行)
- ④ X線回折によるさびの同定は、NaCl、HCl溶液(1規定)によるさびと、大気暴露試験によるさびとで、オキシ水酸化鉄(FeOOH)が確認され、赤さびを構成していることがわかった。又、1ヶ月間暴露試験によるさびでは、オキシ水酸化鉄(FeOOH)が確認されたが、酸化第2鉄

( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の存在は認められず、36ヶ月暴露試験によるさびは酸化第2鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) が検出され、さびの組成変化がみられた。

- ⑤ 大気腐食を規定した噴霧試験から、L<sub>16</sub> 分散分析を行った結果、黒鉛形状の差異が耐食性に大きな影響があることがわかった。すなわち、球状黒鉛の方が片状黒鉛の方より耐食性に優れる結果となった。また、同分散結果では元素添加の効果は顕著な差が認められなかった。
- ⑥ 同様に海水中及び海水飛沫帯を想定しての乾湿繰返し試験では Ni、Si の小量添加効果とともに、球状黒鉛鉄の耐食性が他の供試材に比べて大きいことがわかった。
- ⑦ Ni、Cu を添加することで、自然電極電位は貴な方へ改善され、腐食電流の傾きは大きくなり耐食性を良くする傾向が確認できた。
- ⑧ 小量元素添加の効果を検討すると、噴霧試験では、無添加のときフェライト基地の方が耐食性は良く元素を添加すると、ペーライト基地の耐食性が向上し、その元素添加効果は Si > Ni > Cu の順であった。また乾湿繰返し試験ではフェライト基地の方が耐食性が良く、元素添加の効果は同様に Si > Ni > Cu の順である。
- ⑨ 元素の添加効果は FCD 材が FC 材より効果が大きい。
- ⑩ 自然電極電位は Si を除く Ni、Cu 添加の場合の耐食性改善傾向を忠実に示し、腐食電流曲線の傾きは耐食性の傾向をある程度示しているものの、自然電極位程明確でなかった。

## 謝 辞

研究を推進するにあたり、本研究に補助金を交付された中小企業庁、沖縄総合事務局並びに、ご指導と助言をいただいた名古屋工業技術試験所、松原弘美主任研究官に深く感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 「鋳造品のエンジニアリングデータブックV、鋳物の腐食特性」財団法人素形材センター
- 2) 「道路橋の塗装対策指針(案)・同解説」社団法人日本道路協会(1984)
- 3) 「鋼橋塗装マニュアル(案)」沖縄総合事務局開発建設部道路管理課
- 4) 石原、他2人：沖縄工試報告9(1981)47
- 5) 金生：防錆管理 81-10 23
- 6) 「理科年表」東京天文台(1986)
- 7) 楢野：第5回防錆食技術発表会要旨集(1985) 25
- 8) 堀川、他3人：防錆技術16-4(1967) 9
- 9) 津田、他1人「噴霧状海水による鋳鉄の腐食」鋳物54-9(1982) 605

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098) 929-0111

F A X (098) 929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに  
ご連絡ください。