

近未来の 鉄鋼材料を知る

耐候性鋼・腐食解析



Presented By

独立行政法人 物質・材料研究機構

この小冊子発行の狙い

最新の研究成果を迅速に伝えたい!

本小冊子は、大学や大学院などで材料を学ばれている学生の方々に、鉄鋼材料の最新の研究成果をいち早くお届けする狙いで編集されています。現代文明を支える鉄鋼材料の根幹となるメカニズムを、未来の研究者・技術者である学生の方々と一緒に考え、解き明かしていきたいと物質・材料研究機構(NIMS)の超鉄鋼研究センターは願っているからです。

平成13年度(2001年度)に発足した、独立行政法人の物質・材料研究機構は、我が国を代表する材料研究開発拠点の一つであり、世界の中核的な研究機関として材料研究を先導しています。

NIMSの1組織である超鉄鋼研究センターは、大規模な研究開発プロジェクトとして、「超鉄鋼材料」研究開発プロジェクトなどに取り組んでいます。超鉄鋼材料研究開発プロジェクトは、平成9年度(1997年度)から始まり、平成13年度(2001年度)までの5年間、第1期の研究開発プロジェクトを推進してきました。

そして、引き続き平成14年度(2002年度)から第2期の研究開発プロジェクトを開始しています。第1期と第2期の研究開発の中から、従来の鉄鋼材料の教科書を書き直すような、鉄鋼材料の根幹を解明する成果をいくつも上げていきます。その一部をご紹介します。

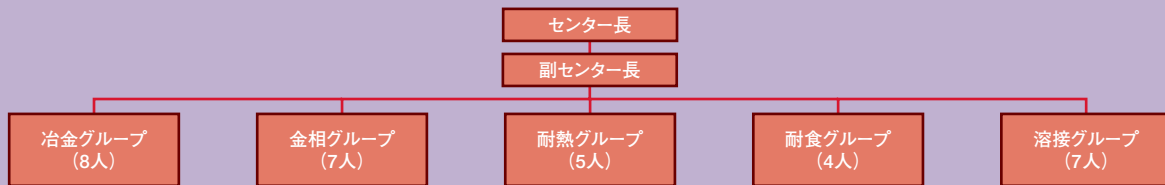
21世紀のニーズにこたえる超鉄鋼材料プロジェクト

超鉄鋼研究センターは、「新世紀構造材料」の基盤技術を研究開発しています。現在、構造材料の主役は鉄鋼材料です。21世紀も引き続き、構造材料の主役は鉄鋼材料であるとの視点から、「超鉄鋼材料」研究開発プロジェクトは立案・計画され、21世紀のニーズにこたえる鉄鋼材料を開発する目標の下に、研究開発を精力的に進めています。

超鉄鋼材料プロジェクトは、安心で安全な社会・都市基盤や発電効率が高い火力発電プラントの実現などを目指しています。リサイクルしやすいように希少合金元素を使わずに炭素やケイ素、マンガンなどの普通の合金元素の組成だけで、強さが2倍かつ寿命が2倍という卓越した性能を持つ超鉄鋼材料を開発するという挑戦的な目標を掲げています。強さ2倍は超微細粒化によって、寿命2倍は耐熱鋼の場合は、フェライト相鋼の組織を制御することによって、耐食鋼の場合は、オーステナイト相鋼に窒素を大量添加するなどの独創的・革新的な解決策をもってそれぞれ第1期の目標を達成しました。

平成14年度(2002年度)から始まった第2期の研究開発プロジェクトでは、材料開発から構造化につなげる研究開発を進めています。新しい耐食鋼の開発もその一環です。物質・材料研究機構(NIMS)の理念である「使われてこそ材料」を実践するためです。

超鉄鋼研究センターの組織



(2004年11月20日現在)

熱力学に基づく計算科学を駆使し状態図を作成 新耐食性鋼の設計法確立に道を切り開く

物質・材料研究機構の超鉄鋼研究センターの耐食グループと材料基盤情報ステーションは共同で、最近の計算科学の高度な発達を十分に利用し、鉄系複合酸化物の化学的安定性を表す“状態図”の作成に成功した。そして、この成果を利用して耐食性に優れる複合鉄さび層を持つ新しい耐食鋼の設計法を確立した。開発した計算科学手法は、ギブスの生成自由エネルギー（ G ）などの熱力学データを基に計算し解析するもの。今回は、鉄・アルミ複合酸化物の化学的安定性を分析し、新しい耐食鋼の有望株を見いだした。並行して微小領域の状態解析を実施し、化学的に安定すると推定した相を裏付ける分析結果を得て、その存在を実証した。

石油掘削リグなどの海洋構造物や橋梁（きょうりょう）に代表される鉄鋼製の大型構造物は、海上に建てられた海洋構造物はもちろんのこと、陸上に建てられた橋梁などであっても、塩化ナトリウム（NaCl）などの塩による腐食環境の下に置かれている（図1）。日本の内陸部に建てられた橋梁や鉄塔であっても予想以上に塩化ナトリウムによる腐食を受ける。

橋梁などに用いる構造用鋼は、多くが炭素鋼でつくられている。コスト面から合金元素を大量に含むステンレス

鋼のような高価な高級鋼は原則使われない。鉄鋼材料の価格は、炭素鋼のような普通鋼が1t当たり3万～5万円であるのに対して、ステンレス鋼が同20万～50万円と約10倍高いためである*。

塗装処理を省ける耐候性鋼

鉄鋼製の大型構造物は、社会的なインフラストラクチャーであるだけに長期間にわたって使えることが必然的な条件になる。社会的なインフラストラクチャーに利用されている鋼材の腐食による損失は1年間にGDP（国民総生

産）の2～3%に上るとの試算が公表されているという。金額面で考えると、かなりの損失になる。

当然、鋼の腐食対策が重要になる。代表的な腐食対策は、鉄鋼製構造物の表面に塗装処理やメッキを施すことである（p.5の別掲記事を参照）。一般に、橋梁などは山や川などの足場が悪い厳しい環境に建てられることが多いため、何年かごとに塗装処理を施すには手間もコストもかなりかかってしまう悩みがある。

そこで開発されたのが、耐候性鋼と呼ばれる耐食性の高い鋼である。耐候性鋼は、表面のFe（鉄）*が大気中のO（酸素）と反応して自然に良い“鉄さび”が鋼表面にできて、この鉄さびが鋼の耐食性を高めてそれ以上の腐食を抑制する仕組みである。耐候性鋼の基本は、銅（Cu）やクロム（Cr）、ニッケル（Ni）などの合金元素を1質量%以下と少量含む低合金鋼である。例えば、代表的な耐候性鋼の組成は0.3質量% Cu-0.6質量% Cr-C-Feである。約30年前に



図1 石油掘削リグなどの海洋構造物である岩船沖プラットフォーム（左）と明石海峡大橋（右）。海上に建てられた海洋構造物は塩化ナトリウムなどの塩の飛沫（ひまつ）による腐食環境の下に置かれており腐食対策が施される（写真は新日本製鐵提供）

開発された耐候性鋼は、鉄さびでそれ以上の腐食を抑えるという巧みな機構によって、優れた耐食性を確保し、鉄鋼製構造物に塗装しないで済むようにする利点を持つ。

いいことづくめの耐候性鋼だが、腐食環境に対する対応限界を持っている。残念ながら、海からの塩粒子の飛来が多い海岸沿いでは、耐候性鋼の良い鉄さび皮膜は耐食性を発揮せず腐食が生じることが多い。

耐食鋼候補を熱力学計算で探索

超鉄鋼研究センターと材料基盤情報ステーションは、現在の耐候性鋼の限界を打破するために、鉄鋼の耐食性を根本から再考し、新しい耐食鋼設計手法を構築することを目指した。

低合金鋼である耐候性鋼の鉄さびは、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細な鉄複合酸化物粒子の集合体である。現行のX

線回折法などの分析手法では、微細な酸化物の組成などを正確に決めるには $1\ \mu\text{m}$ 以下と微細過ぎるために組成検出の限界以下になり、組成を求めることができなかった。

そこで新しい耐食鋼設計手法として、どの組成の鉄さび（鉄複合酸化物）が化学的に安定しているかを熱力学計算によって求めることを提案し実証した。熱力学計算による追究が可能になった理由は、最近のコンピューター・パソコンの驚異的な性能向上と、計算科学手法の驚異的な向上である。

耐食グループは、熱力学計算から求めた鉄複合酸化物の化学的安定性と、鉄複合酸化物の微小領域の状態解析を組み合わせた、新しい耐食鋼設計手法の確立にメドをつけた。

リサイクル性を考慮して組成設計

超鉄鋼研究センターが研究開発して

いる「超鉄鋼」は、今後の資源循環社会（サステナブル社会）に対応するリサイクルしやすい新しい鉄鋼材料の開発を目標とし、既にいくつかの成果を上げている。耐食グループも当然、新しい耐食鋼を設計する前提として、普通鋼成分による鉄鋼組成を目指した。

具体的には、普通鋼には用いられていない希少資源元素であるCrやNiなどを用いずに耐食性を確保し、また鋼組成としてはFeとの分離が難しくリサイクルしにくいCuを含まないことを耐食鋼の組成条件として探索を始めた。つまり普通鋼のFe-C-Si-Mn（鉄・炭素・ケイ素・マンガン）組成をベースに探した。

鉄さびの化学的安定性を状態図に

金属元素の化学的安定性は、電位-pH（水素イオン濃度）図という「プルベール図」と呼ばれる“状態図”によって表

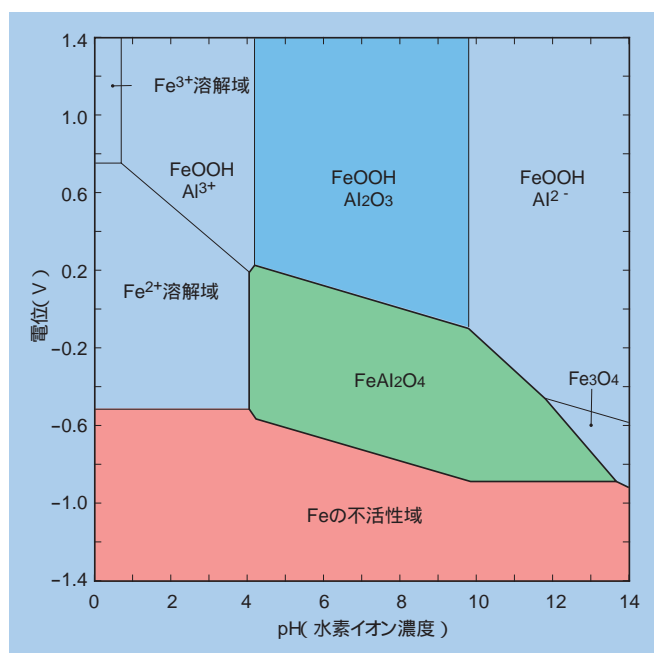


図2 Fe-Al-O系2元素の電位-pH図。雨や露による水溶液の腐食環境がpH4～10範囲では、FeAl₂O₄相が化学的に安定していることが分かる

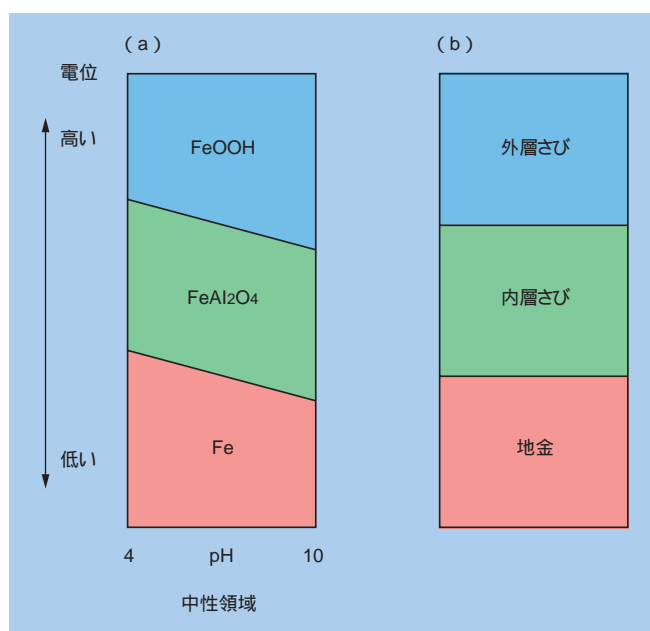


図3 (a) 図2のpH4～10範囲を切り出した模式図、(b) 実際の鉄・アルミ系炭素鋼の複合鉄さび層と照らし合わせてみたもの。電位の低い順に、Fe、FeAl₂O₄、FeOOHと並ぶ

示されてきた。電位-pH図は、縦軸が金属が置かれている環境の電位(V)、横軸がその環境のpHになっている。大気中での腐食は、鉄鋼製構造物が雨や露で濡れている時に、その環境で鉄がさびることは“環境の水溶液の酸化力”であるとして、電位 E (単位はV)で表示できる。その環境の水溶液のpHと、酸化力 E によって、鉄酸化物の化学的安定性を領域として図示できる。これが電位-pH図という一種の状態図となる。

Feの電位-pH図は、FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄などの各鉄酸化物が化学的に安定な領域を示す。Feの電位-pH図の各鉄酸化物が安定な領域は、各鉄酸化物の耐食性の実験データと各鉄酸化物のギ

ブスの生成自由エネルギーのデータベースから計算して求めている。

長い間、各種金属元素の腐食の予測と化学的な説明向けに、電位-pH図は利用されてきた。ところが従来は、Feの電位-pH図から分かるようにFe-O鉄酸化物という“1元系”を表示したものであった。

Fe-X2元系の電位-pH図を作成

計算科学手法の高度な発達からFe-X-O(Xはある金属元素)という鉄2元系の電位-pH図の作成に挑戦した。各鉄・X系複合酸化物のギブスの生成自由エネルギーのデータベースは、米国のNBS(国際標準局)*の熱力学データを主に用いた。

さまざまな試行・模索の中から優れた耐食性を持つと推測したのは、鉄とアルミの複合酸化物のFe-Al-O系だった。Alは鉄鋼のリサイクルが可能な合金元素であり、“アルミキルド”鋼など製鋼過程で鉄鋼に含まれる元素でもあるからだ。ギブスの生成自由エネルギーを用いた熱力学計算から、鉄・アルミ複合酸化物Fe-Al-O系の安定酸化物の電位-pH図を作成した。

鉄鋼表面が濡れている環境で、鉄・アルミ複合酸化物Fe-Al-O系が鉄鋼表面に化学的に安定した複合鉄さびをつくるということは、ギブスの生成自由エネルギー(G)を最大にすると考えられる。この観点で熱力学データを計算し、Fe-Al-O系の2元電位-pH図を作成

鉄鋼材料利用では鉄さび発生を防ぐ腐食対策が不可欠

鉄鋼材料を利用する際には、鉄さび(錆)対策すなわち腐食対策が不可欠になる。古来から、鉄さびの進行をいかに食い止めるか、あるいはいかに減らすかという課題に工夫が凝らされてきた。同時に、さびない鉄鋼材料の開発も永遠の課題として続けられている。

鉄さびの進行を食い止める代表的な方法は、各種の表面被覆法である。その典型的な方法が塗装やメッキである。緻密な塗装層を鉄鋼表面に設けることで、鉄鋼材料への酸素の侵入を防ぎ、鉄酸化物ができないようにする。塗装剤の種類は多種多様で、高価なフッ素系塗料は防食効果が優れている。塗装の効果が薄れると、再塗装が必要になる。一方、メッキは溶融した亜鉛浴に鉄鋼材料をつけて表面に亜鉛メッキ層をつくり、電気化学的に卑な亜鉛の犠牲防食効果で鉄鋼を守る仕組みである。

さびない鉄鋼材料の開発では、耐候性鋼という無塗装で済む鉄鋼材料が開発されている。まず、基本組成が1質量% Cu-0.1質量% Pの耐候性鋼が開発され、続いて溶接性を持つ耐候性鋼としてCuやNi、Crなどを含む低合金鋼が開発されてきた。この耐候

性鋼は鋼材表面に大気中において、緻密で安定した鉄酸化物皮膜のさびをつくることで、それ以上の鉄さびの進行を抑制する仕組み。良いさびの形成によって、それ以上はさびにくくするという自己防食機能を発揮させる。

耐候性鋼は海からの塩分が少ない場所では、一般的に普通鋼に比べて4~8倍の耐食性を発揮する。耐候性鋼製の構造物をつかった際に、初期の赤さび対策として“さび安定化処理”を施すことがある。また、無塗装を狙った耐候性鋼だが、初期外観を良くする目的で樹脂系の塗装を加える場合も用途によってはある。

現在の耐候性鋼は、塩が飛来する場所ではさびが発生するために適用できない。このため、海の波が直接当たらない沿岸用(「海浜用」)向けの耐候性鋼として、約3質量% Ni添加の低合金鋼が開発された。NiとFeの水酸化物層が表面にでき、塩の主役である塩化ナトリウムなどのクロムイオンCl⁻によるさびを防ぐ。

構造材料ではないが、部分的にはステンレス鋼も適用される場合もある。FeにCrやNiなどの合金元素を添加し、表面にクロム酸化物系の不動態皮膜を設け、酸素の鉄鋼内部への進入を防ぐ。沿岸部での屋根などにステンレス鋼製の薄板を使うこともある。

究極のさび対策材としては、構造材料にはチタンクラッド鋼板を、屋根材にはチタン板を用いる場合もある。

した(図2)

図2は鉄・アルミ複合酸化物Fe-Al-O系が化学的に安定している領域を示す。図2の下側の「Feの不活性域」のは、腐食が起こらずさびない領域である。左上のpHが小さいと領域は、鉄の活性領域で Fe^{2+} 、 Fe^{3+} イオンが溶け出す。

一般に大気での雨や露の水溶液の腐食環境は、pHが4~10である。図2はpHが12以上の強いアルカリ性の領域でも Fe_3O_4 (マグネタイト)域のが化学的に安定していることを表示している。しかし、普通の大気環境ではpHが12になることは無いと考えられる。

内側鉄さび層に $FeAl_2O_4$ 相生成

汎用的な耐食鋼の開発を目指す視点から、pHが4~10の領域部分を切り出し、これに実際の複合鉄さび層の断面図を並べてみた(図3)。pH4~10の場

合、化学式 $FeAl_2O_4$ で表記される鉄・アルミ複合酸化物の示される範囲が化学的に安定している。電位の低い順にみても、Fe、 $FeAl_2O_4$ 、 $FeOOH$ の順番に並ぶ。

これを複合鉄さびの断面と照らし合わせると、下側から地金のFe、内側の鉄さび層の $FeAl_2O_4$ 、一番上に位置する外側の鉄さび層の $FeOOH$ に相当すると考えた。

アルミを添加した炭素鋼では、内側の鉄さび層には $FeAl_2O_4$ が化学的に安定した相としてできることになる。

海岸近くの地域では、Niを添加した耐食鋼が塩粒子に対する腐食対策として多く用いられている。このことからFe-Ni-O系の複合鉄酸化物の電位-pH図を作成し、 Fe_2NiO_4 という鉄・ニッケル複合酸化物が鉄・ニッケル耐食鋼に高い耐食性を与えていると推論した。

同様に、アルミと鉄がつくる

$FeAl_2O_4$ 相もニッケルと同様に耐食性に優れた複合鉄さび層として機能する可能性が高いと推論した。

特性X線でアルミの酸化物と推定

アルミを添加した炭素鋼の表面にできると推定された $FeAl_2O_4$ 相が、優れた耐食性機能を持つことを実証することが不可欠になった。実証するには、その鉄鋼表面にできた複合鉄さびの組成や状態をできるだけ正確に求め、いろいろな既存情報と比較検討することが重要になる。

複合鉄さび粒子の大きさは $1\mu m$ 以下とかなり小さい。従来からよく用いられている状態分析方法の一種であるXPS(X線光電子分光法)は、解析できる領域が $10\mu m$ 以上であるため、鉄さびを構成する元素の状態や組成を測定するのは困難である。

このため耐食グループは、比較的大

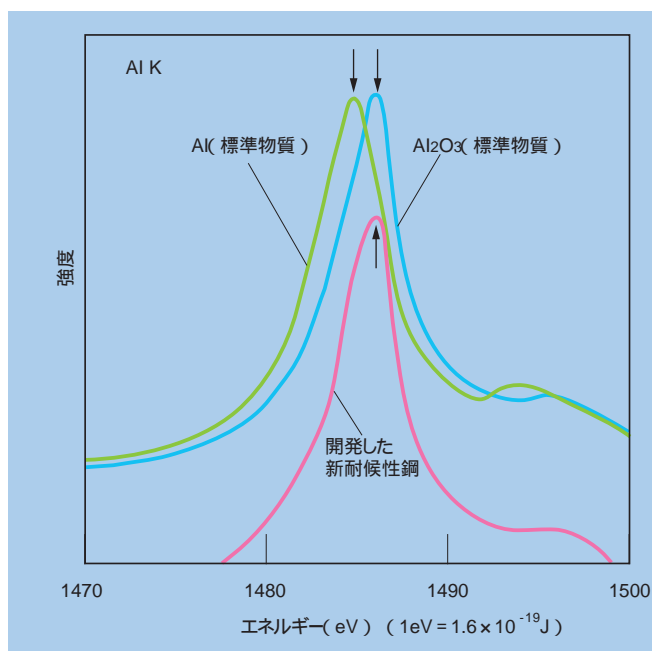


図4 EPMAを用いたアルミのK特性X線スペクトルの測定結果。鉄さび試料のピークは酸化物のアルミナのピークにかなり近い位置にある

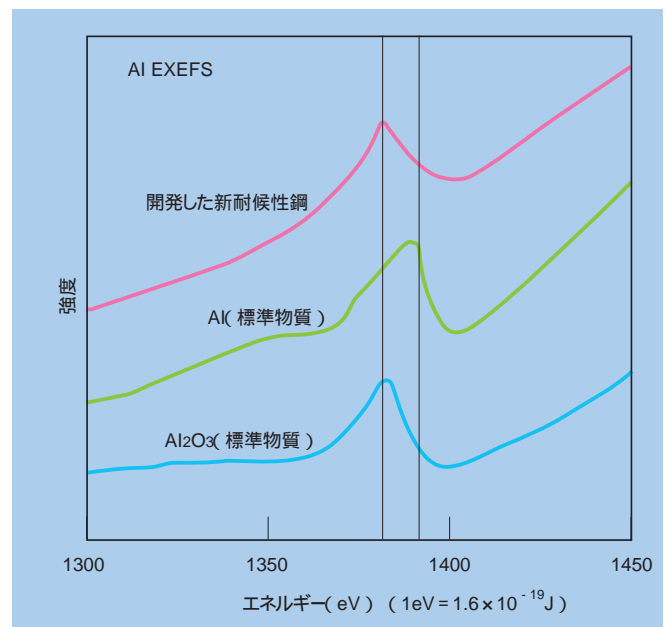


図5 EPMAを用いたEXEFS法でのアルミKのEXEFSスペクトル測定結果。鉄さび試料のピークは酸化物のアルミナのピークにかなり近い位置にある

* 特性X線：物質に固有な線スペクトルを持つX線を特性X線（固有X線）と呼ぶ。特性X線を分光分析することで、物質の元素や状態が分析できる。波長の短

い方から長い方に向かってK、L、M線などと呼ばれている。このK線などには実際には数本の線からできている。K₁、K₂などと名付けている。

きな領域を面分析でき、かつ微小領域に絞って解析できるEPMA（電子線マイクロアナリシス）を用いた特性X線*スペクトルを測定するやり方を採用した。ビーム径1 μmの電子線を試料に照射し、アルミの特性X線スペクトルとして発生するKのピークを解析した。面分析の大きさは250 × 250 μm。標準物質としてアルミとアルミナ（Al₂O₃）のK線を測定し、比較した。

アルミ添加炭素鋼に海岸（沿岸）近くを想定した腐食試験を加え、その表面にできた鉄さびを採取し、EPMAを用いた特性X線スペクトル測定を実施した。この測定結果が図4である。測定した試料のKのピークはアルミナに近いことが測定された。

つまり、鉄さび中のアルミ元素は金属のアルミの電子価の0価とは異なり、アルミナのような酸化物の電子価の3価になっていると推定できる。

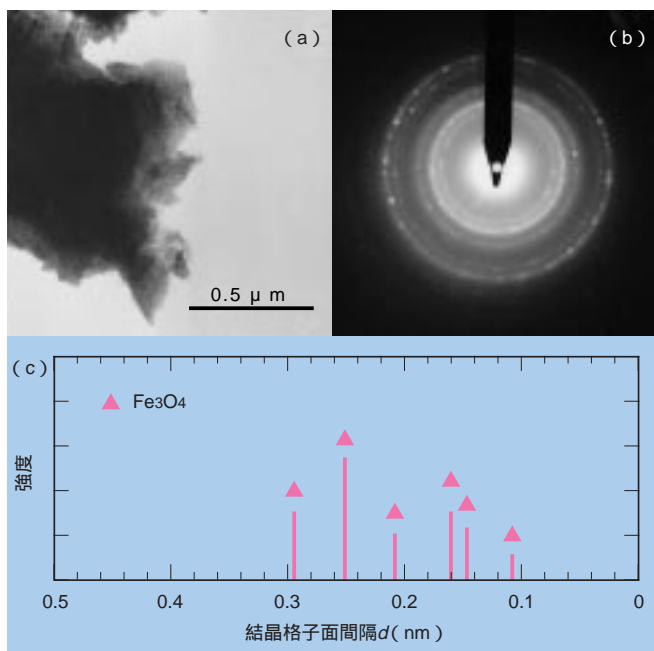


図6 (a) 複合鉄さびのTEM明視野像。微細な酸化物の集合体、(b) TEMによる電子線回折像のリング半径を測定、(c) 結晶格子面間隔の測定結果

特性X線スペクトル端の変化も利用

微小領域の状態分析法として、EPMAを利用するEXAFS法（X線吸収微細構造法）と呼ばれる分析法もよく用いられている。ただし、SiやAlなどの原子番号が小さい元素には適用できなかった。そこで、耐食グループは特性X線スペクトルの端側の“ショルダ一部”に現れる微細なピークを測定できるEXEFS法（X線発光微細構造法）を利用することに挑戦した。特性X線であるアルミKのEXEFSスペクトルによる構造解析を利用する微小領域の状態解析を試みたのである。標準物質にアルミとアルミナ（Al₂O₃）を用いた。

図5に示す、アルミKのEXEFSスペクトルの測定結果から、鉄さび試料のピークは酸化物のアルミナに近い位置にある。このことから、試料のアルミ原子はアルミナのように電子価が3価と

推定できる。金属アルミのような0価とは異なることが明らかになった。この結果は、EPMAを用いた特性X線スペクトルによる状態解析と一致する。

今回適用したEPMAを利用するEXAFS法は、微小領域の状態解析に有効な測定法であることも逆に実証できたと考えている。

蛍光X線によるEXAFSスペクトル解

析も利用される場合もあるが、同法は1 μmレベルの微小領域の状態解析が不可能であり、かつ10倍程度の測定時間が必要になる。このため、今回は適用していない。

透過型電顕による結晶構造解析

複合鉄さびの正体である複合酸化物の組成や状態をきちんと同定するには、結晶構造解析が必要になる。しかし、代表的な結晶構造解析法であるX線回折法は、粒径が1 μm以下の複合鉄さび粒子を検出できない。検出限界以下だからだ。

さらに、複合鉄さび相はさまざまな組成の相が混在するために、鉄(Fe)以外の第2元素であるアルミ(Al)がどこにあるかが不明なために結晶構造を決定することは不可能と考えられた。

こうした課題に対して、測定用の電子ビームを細く絞ることができるTEM（透過型電子顕微鏡）は、微細な領域の結晶構造を同定することが可能である。耐食グループは複合鉄さびである複合酸化物の同定に初めてTEMを適用したところ、微細な複合酸化物の結晶格子の面間隔を測定できることが実証できた。

図6は、TEMによる測定結果であり、複合さびのTEMの明視野像から、極めて微細な粒子であることが分かる。TEMの電子線回折像のリングの半径から結晶格子の面間隔が分かる。このことから、結晶格子面間隔が測定できた。この結果、さびの結晶構造はFe(2価)Al(3価)O₄というスピネル構造が確認できた。

また図2のFe-Al-O系2元素の電位-pH

図で推測した FeAl_2O_4 と一致する結晶構造解析の結果となった。このことは、電位-pH図を用いた推測結果と、微細な領域の状態解析結果がよく一致することを実証している。この結果、新しい耐食鋼を設計する手法がほぼ確立したといえる。

アルミやケイ素を添加した新耐食鋼

耐食グループは現在、アルミとケイ素を耐食機能向上の合金元素とした新耐食鋼の開発に着手している。アルミとケイ素はクラーク数が高く地球に豊富にある元素であり、かつ添加しても鉄鋼がリサイクル可能となる元素である。資源的に限界のあるニッケルやクロムを含まず、リサイクル性に優れたアルミとケイ素を用いる次世代型耐食鋼の実用化を目指している。

鉄・アルミ系の新耐食鋼の有力候補である0.8質量% Alを添加した炭素鋼

が、耐食性を大幅に改善したとの腐食試験結果を図7に示す。高い耐食性を持つ FeAl_2O_4 層は、FeとAlが一度水にイオンとして溶け出した後に形成されると考えている。 FeAl_2O_4 層が Cl^- イオンなどの腐食の原因となる侵入を防ぐ役割を果たすと考えている。

また、開発途上のアルミとケイ素を添加した新耐食鋼を大気暴露試験した結果、耐候性鋼SMAや炭素鋼SMと比較して優れた耐食性を示した(図8)。この図8には、100年後の腐食量の外挿値(がいそう、破線で表示)も併せて示した。100年後の腐食量が、現在の耐候性鋼の約1/10と大幅に小さくなると外挿線から推論できる。

現在、橋梁などの想定使用期間が、従来の50年から、2倍長い100年に変更されつつあり、橋梁などの大型構造物が100年間の使用に耐えられることを図8はアピールしている。

超微細粒鋼化によって靱性を改善

アルミとケイ素を一定量以上添加すると、鉄鋼の靱性(じんせい)が劣化する問題が浮上する。靱性劣化の改善策として、超鉄鋼研究センターが追ってきた超微細粒鋼の研究成果を取り込む靱性改善策を実施した。超鉄鋼の研究成果のシナジー効果を図るものだ。

溝ロール圧延機を用いて平均結晶粒径が $1\ \mu\text{m}$ と極めて微細な鋼組織をつくった。蓄積された溝ロール圧延機の研究成果から累積の断面積減少率を90%と大きな加工率を温間加工で与えて、微細粒鋼とした。この結果、降伏強さが700~900MPaと高い耐食鋼が実現できた。

今後は溶接性の検討を加えて、耐食性、強さ・靱性、溶接性、リサイクル性のバランスの良い新耐食鋼の開発を目指す計画である。

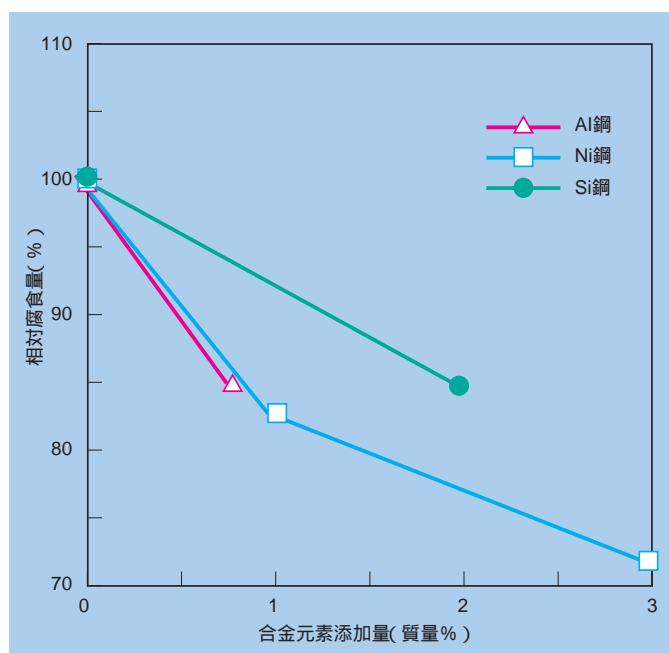


図7 促進腐食試験における合金添加効果。鉄・アルミ系の新耐食鋼の有力候補である0.8質量% Alを添加した炭素鋼が、耐食性を大幅に改善した

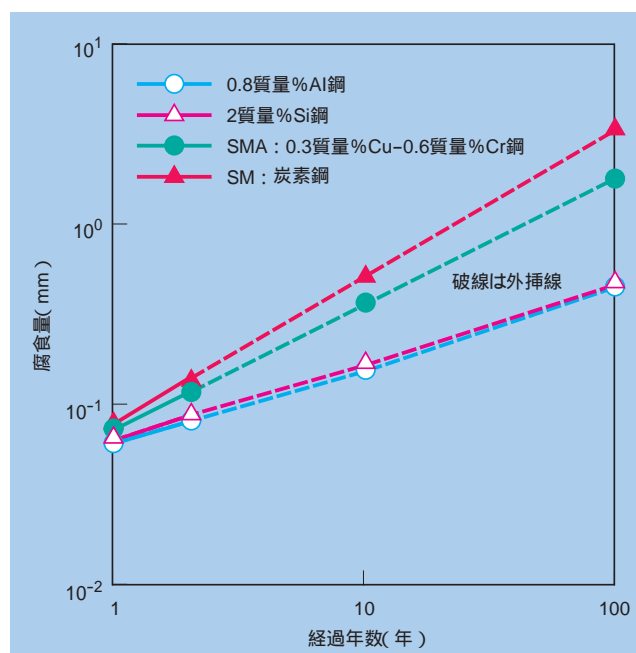


図8 AlとSiを添加した開発途上の新耐食鋼を大気暴露試験した結果、耐候性鋼SMAや炭素鋼SMと比較して優れた耐食性を示した

環境モニタリング用にACMセンサー開発 センサー出力と相対湿度から腐食速さを解析

物質・材料研究機構の材料基盤情報ステーションと超鉄鋼研究センターは、大気中にさらした金属の腐食の進捗（しんちよく）度合いを計測できるACM(Atmospheric Corrosion Monitor)型腐食度センサーの開発に中心的な役割を果たした。ACMセンサーを大気中に露出して配置することで、配置した場所の腐食環境の度合いを示す腐食度センサーとして利用する。腐食環境が異なると考えられる日本各地の数カ所を選び出し、開発したACMセンサーを配置して各地点の環境の腐食性評価データを蓄積中である。ACMセンサーの研究成果を企業に技術移転し、ACMセンサーを製品化し実際に販売することで、研究成果の社会還元を果たしている。

大気にさらされている鉄鋼材料は、雨が降ったり結露したりして表面が濡れている際に腐食が進行する。大気にさらされた鉄鋼材料の腐食は濡れている、すなわち薄い水膜の下で進行する。逆に言えば、鉄鋼材料全体が常に水（水溶液）につかっている“没水環境中”で、腐食は平均で0.1mm/年進むといわれる。一方、大気中は塩などの付着物

の影響に大きく左右され、0.02～0.2mm/年と大きな差が生じる。

すなわち、大気中にさらされている鉄鋼材料の腐食は、鉄鋼材料が置かれている環境に大きく左右される。大気中に置かれた鉄鋼材料の腐食の進み方を測定できれば、各地点の環境の腐食しやすさを計測できるセンサーになる。こうした発想の下に、材料基盤情報ス

テーションは東京大学など共同で、腐食の進捗（しんちよく）状況を計測できるACM(Atmospheric Corrosion Monitor、大気腐食モニター)型腐食センサーを開発した(図1)*。

実用化研究会を 設けて普及検討

物材機構や東大などのいくつかの研究機関が中心となって、ACMセンサーを実用化し普及させ

るために、1995年に社団法人腐食防食協会内に「ACM型腐食センサー実用化研究会」(途中で名称を変更)*を設けた。同研究会はACMセンサー実用化のための製品仕様などの検討と、同ACMセンサーを利用する大気環境の腐食性の評価法を6年間にわたって検討した。

開発したACMセンサーは、腐食しやすさを測りたい金属を電気化学的に卑になるように、対となる金属を選び、一種の“電池”を形成させる。電気化学的に貴と卑な2枚の異種金属間を電気的に絶縁した状態とし、その一部を大気中に露出させる構造とする。

ACMセンサーを長時間大気中に露出させると、2枚の異種金属同士は雨にあたり結露したりしてともに濡れ、2枚の金属が“電池”を構成する結果、電流が流れる。この電流を“腐食電流”と呼ぶ。腐食電流は、片側の卑な金属が腐食する速さに比例する。すなわち、“腐食電流”を測り続けることで、ACMセンサーを設置した環境の腐食しやすさを測ることができる。

絶縁層上に導電層を積層

ACMセンサーの代表的な製品のつくりは以下の通り。生産性(量産性)と腐食現象の再現性を考慮し、卑な金属に炭素鋼を選び、基板とする設計とした。炭素鋼薄板(SM材、厚さは0.8mm)をまず64×64mm角の正方形に切り出した。炭素鋼に組み合わせる相手となる貴な金属には、Ag(銀)を選んだ。

今回の製品開発では、Ag板の代わりにエポキシ樹脂にAg(銀)フィラーを混合した導電性ペーストを用いた。

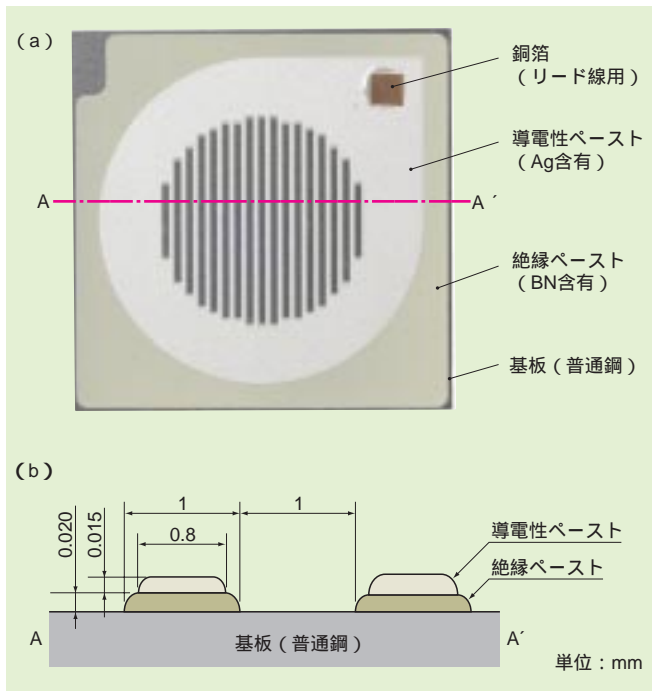


図1 (a)ACM(Atmospheric Corrosion Monitor)型の腐食センサー、(b)A-A'で見た断面の一部分。現在、企業2社が販売中

*海塩：海水に含まれている塩は、モル比で塩化ナトリウム（NaCl）が約90%強、塩化マグネシウム（MgCl₂）が10%弱。このほかに、他の塩が微量含まれている。本稿では、塩化ナトリウムと塩化マグネシウムの混合物を「海塩」と呼ぶ。塩化ナトリ

ウムは臨界相対湿度76%付近から吸着する水分量が急増する。これに対して、塩化マグネシウムは臨界相対湿度33%と低い値から吸着する水分量が増え始める。臨界相対湿度が低い時から、薄い水膜をつくるので、腐食しやすい環境をつくる。

超鉄鋼を生かす 腐食解析

炭素鋼（Fe）とAg同士を電氣的に絶縁するために、BN（窒化ホウ素）を添加したエポキシ樹脂製の絶縁ペーストをスクリーン印刷法によって炭素鋼製正方形板の表面にほぼ全面に塗布した。ただし、図1(b)の中央部に示すように、絶縁ペーストを塗布しない個所を円形状でスリット状に設ける。絶縁ペーストのエポキシ樹脂を加熱して熱硬化させて固定する。

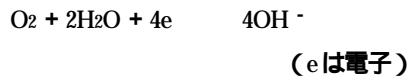
絶縁ペーストのスリット状パターンの上に、Agフィラー入り導電性ペーストをスクリーン印刷法によって同様に塗布する。図1(b)の中央部のように、スリット状に穴が開いた円形状のパターンの上に、導電性ペーストを同じパターンで塗布し積層する。

炭素鋼製正方形の上に乗っている絶縁ペースト層と導電性ペースト層が積層したパターンのスリット部の底は、炭素鋼表面が露出している。この露出

した炭素鋼表面に塩化ナトリウム（NaCl）や塩化マグネシウム（MgCl₂）などの海塩粒子*が付着し腐食する条件が整う。

このスリット“溝部”に雨水や結露によって薄い水膜ができると、腐食によってFeが水膜（微量の塩が溶けている）に溶け出る。

この際に、電子eが放出される。この電子は、導電性ペーストに含まれるAgの表面で、



の化学反応が生じて、OH⁻イオンができる。この反応で電子が消費された分が腐食電流として測定される。

電子の生成量の累積値は炭素鋼が腐食する進捗度合いの累積に応じて決まる。このため、ACMセンサー出力であ

る腐食電流値を測定すると、炭素鋼基板の腐食の度合いが分かるという仕組みである。

企業2社に技術移転し販売開始

物材機構や東大は公的研究機関であるため、当然、非営利機関である。このため、製品化のメドが立った時点で、製造と販売の機能を持つ企業2社にACMセンサーの一連の技術シーズとノウハウを技術移転し、事業化を図った。

技術移転を受けた企業2社は、一種の品質保証先として社団法人腐食防食協会から性能認定を受け、1998年から販売を始めた。乾燥状態で2枚の金属間の電気抵抗が10MΩ以上のものを合格品とした。同ACMセンサーの出力で測定可能な範囲は0.1nA～1mAである。分解能は、0.1nA～10μAの範囲では0.1nAであり、10μA～1mAでは1μAである。



図2 ACMセンサーの解析ソフトウェア「ACM解析」。腐食電流値と設置場所の相対湿度（RH）から塩の付着量や腐食速さが簡単に求められる



図3 日本列島の腐食環境が異なる数カ所を選び出し、ACMセンサーを配置。長期間にわたる暴露試験の実施地点で、腐食環境データを蓄積中

2004年から、ACMセンサーの販売元企業は解析ソフトウェアと対して販売している(図2)。この解析ソフトウェアは、ACMセンサー出力である腐食電流値とその設置場所の相対湿度(RH)から腐食しやすさが簡単に分かるように開発されたもの。腐食防食協会のWEBページでも、マイクロソフト社のExcelで作動するプログラムを公開する計画である。

センサーを各地に配置し継続測定

材料基盤情報ステーションは、ACMセンサーの性能と有効性を確認する目的で、環境モニタリング調査を実施した。腐食環境が異なると考えられる日本の数カ所を選び出し、開発したACM

センサーを配置した。各地点の環境の腐食性評価データを蓄積し、解析評価法の精度向上を図っている(図3)。

ACMセンサーの寿命は当然、設置した場所の腐食環境に大きく左右される。腐食環境が厳しい場所ほど、炭素鋼板が速く腐食する。腐食の度合いがある程度以上進むと、センサーとして安定した出力を保証できなくなる。このため、経験則から数カ月である種の寿命が来たと判断し、交換することを推奨している。ACMセンサーを交換することで、長期間にわたる継続的な計測を可能にしている。

北海道から沖縄県までの日本列島は南北に細長い弓状になっている。このため、日本列島各地の気候条件は千差

万別である。太平洋や日本海などの海に囲まれた沿岸地域が多いために、沿岸部と内陸部では海水から飛んでくる塩の付着量はかなり異なる。こうした各地の気候・環境の違いによって、大気中に置かれた金属の腐食量にはかなりの違いがある。こうしたことを考慮し、日本列島の何カ所かにACMセンサーを配置し、大気中の腐食環境を継続的に計測している。

配置した場所は、例えば「比較的穏やかな海洋性気候」の代表として静岡県清水市(当時、現静岡市、以下清水市と表記)、「火山灰が腐食を加速する海洋性大気環境」の鹿児島県隼人町、「海からの塩が腐食を加速する海洋性大気環境」の沖縄県上野村と同西原町の4カ所に、「海岸から遠い内陸性気候」の栃木県野木町など7カ所を選び出した。

清水市は東京海洋大学、鹿児島県隼人町は鹿児島県工業技術センター、沖縄県上野村は財団法人日本ウェザリングテストセンター、沖縄県西原町は琉球大学工学部があり、共同研究先であるため、継続的に測定している。

実際の大型構造物にもACMセンサーを取り付け、大型構造物や大型施設の実際の腐食環境も測定している。例えば、千葉市の大型コンベンション施設として有名な幕張メッセの軒先にACMセンサーを多数取り付け、当地(当大型構造物や当施設)の腐食度を測定している(図4)。千葉県との協力の下で、幕張メッセ建物の“軒天”と呼ばれる屋根の下の部分に取り付けた。雨が直接当たらない箇所の腐食度を測定した。

同様に、北海道音更町の白鳥橋や愛媛県伯方町と宮窪町にかかる大島大橋

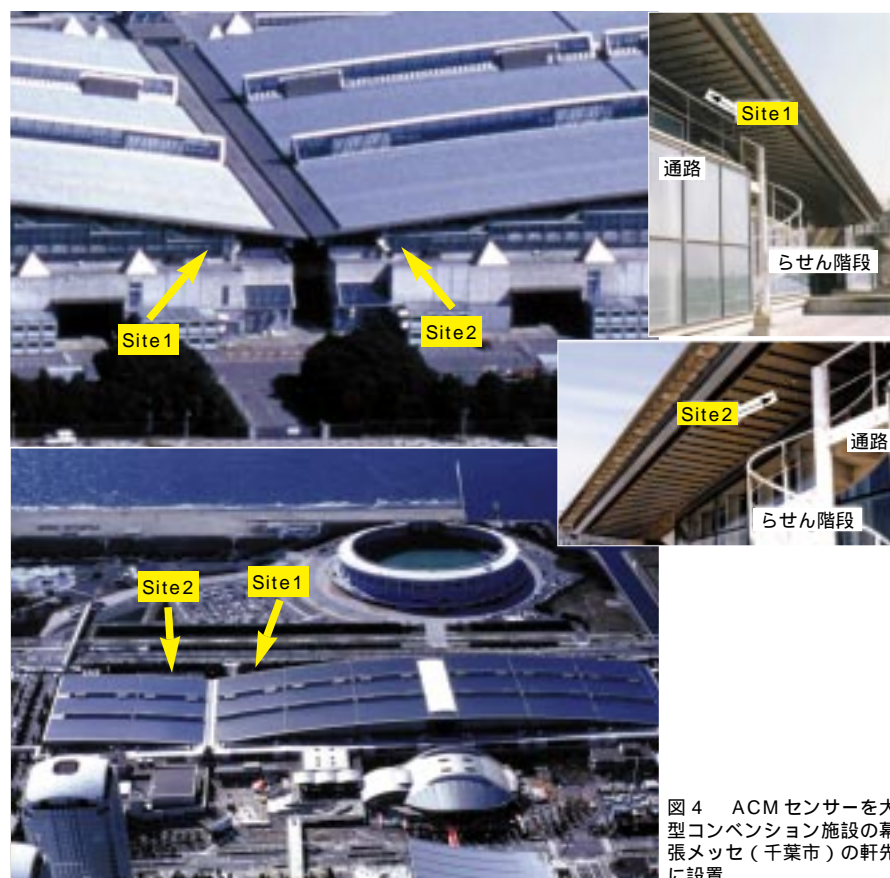


図4 ACMセンサーを大型コンベンション施設の幕張メッセ(千葉市)の軒先に設置

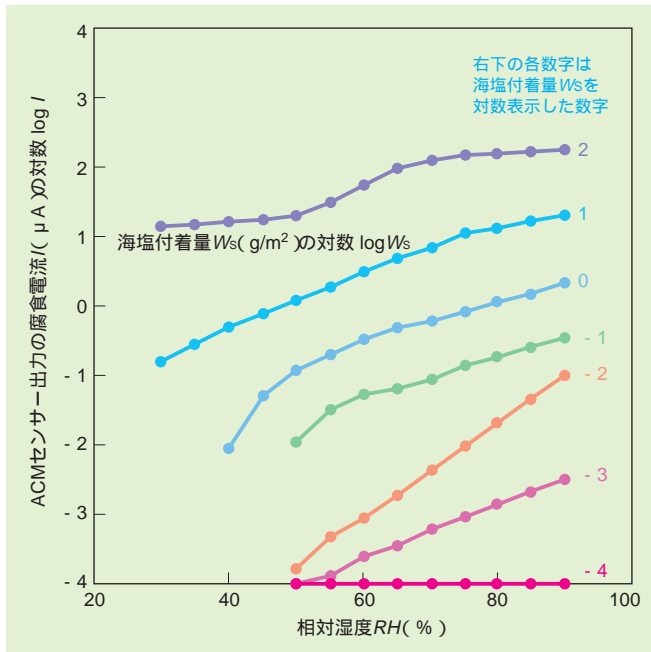


図5 ACMセンサー出力である腐食電流値の対数と測定個所の相対湿度から海塩付着量を推定する較正曲線。この曲線から海塩付着量が簡単に求まる

(しまなみ海道)などの10カ所にACMセンサーを設置し、腐食環境のデータを収集している。

腐食電流値から降雨や結露を判定

ACMセンサーの腐食電流値から、設置した個所の降雨、結露、乾燥(晴れや曇りなど)の期間が判定できることを実証した。ACMセンサーの開発を目指した当初は、大気中に置いた金属がどのように腐食するかが解明できていなかった。腐食の進行の様子をとらえる手段が事実上無かったからだ。

大気中にさらされた鉄鋼がどう腐食するかを正確につかむために、まず観測個所の雨が降っている期間、結露などで表面が濡れて薄い水膜に覆われている期間、晴天などで表面が乾燥している期間を実測する“気象環境”モニタリング向けセンサーとして、ACMセンサーを開発した。

設置したACMセンサーの腐食電流 I の経時変化を調べた結果、降雨期間と結露期間、乾燥期間は、その絶対値と時間的な変化の様子が異なることを明らかにした。清水市での測定結果例から、降雨時と結露時、乾燥時の腐食電流をみると、乾燥時は腐食電流 ($\log I$ と対数で表示) が $10^{-2} \mu A$ となる

一方、結露時は $10^{-2} \sim 10^{-1} \mu A$ 、降雨時は $1 \sim 10^2 \mu A$ と急激に大きくなることが分かった。腐食電流の時間的な変化から、ACMセンサーを設置した個所が、いつ、どれだけの時間、降雨や結露、乾燥状態だったかを明確に判定できる。

従来も測定地点の気象観測の測定値はあったが、測定地点に置かれた鉄鋼表面が実際に降雨によって洗い流され

ている期間、結露などで表面が濡れている期間、晴れや曇りで乾燥している期間を測る手段は無かった。これに対してACMセンサーは降雨の開始と終了の時刻などを科学的に示すことを実証し、腐食環境の一因子である“気象”を調べる有効手段になることを示した。

海塩の付着量との関連を研究

ACMセンサーが気象環境モニタリング向けセンサーに使えることを実証した後に、今度は海塩などの付着量を測定するセンサーに適用できるかどうかを実証する実験に進んだ。海塩が鉄鋼表面に付着すると、鋼板の腐食が進むとの経験則を具体的に解明するために、腐食が実際にどのように進むかを科学的に調べる腐食環境モニタリングセンサーを目指した。

精密な膜厚を計測できる膜厚測定機などとして従来から利用されてきた水晶微小天秤法 QCM (Quartz Crystal Microbarance) を、微量付着物の質量計測に用いた。

水晶振動子表面に何かが付着して水

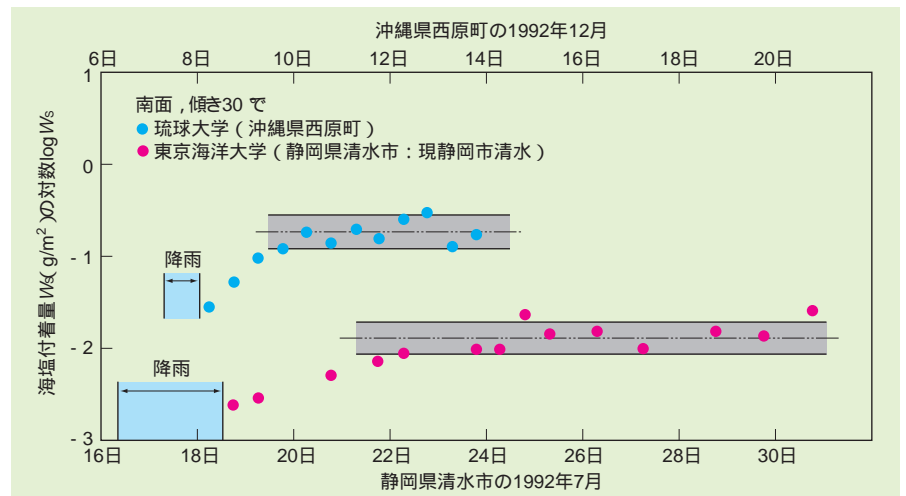


図6 静岡県清水市および沖縄県西原市における海塩付着量の時間変化の実測例

晶振動子全体の質量が変わると水晶振動子の共振周波数が変わる現象を利用し、海塩の付着質量を求める。QCMは 10^{-5}g/m^2 程度の高い分解能を持つ。

QCMの水晶振動子の表面に、腐食しない金の薄膜を蒸着した後に、測定個所の大気相当の人工環境にさらした。大気にさらす前後の質量の差が、付着した塩の質量となる。また、塩化ナトリウム(NaCl)水溶液の飽和蒸気圧で満たされた恒湿槽中にQCMを置いて、相対湿度と金薄膜表面の吸水量、腐食速度の関係を求める実験を行った。また、ある濃度の塩水溶液を霧にして噴霧し、QCM表面に海塩を付着させるなどの実験も行った。

QCMを用いた単位面積当たりの塩付着量の測定データと、ACMセンサーの腐食電流値、測定個所の相対湿度の相関関係を整理した。この結果、ACMセンサーの腐食電流値と測定個所の相対湿度から、表面に付着した塩の質量を割り出す較正曲線を作成した(図5)。

測定したい個所にACMセンサーを配置し出力である腐食電流値を測る。同時に、測定個所の相対湿度を測定すると図5の較正曲線から、単位面積当たりの塩付着量を推定できるようになった。

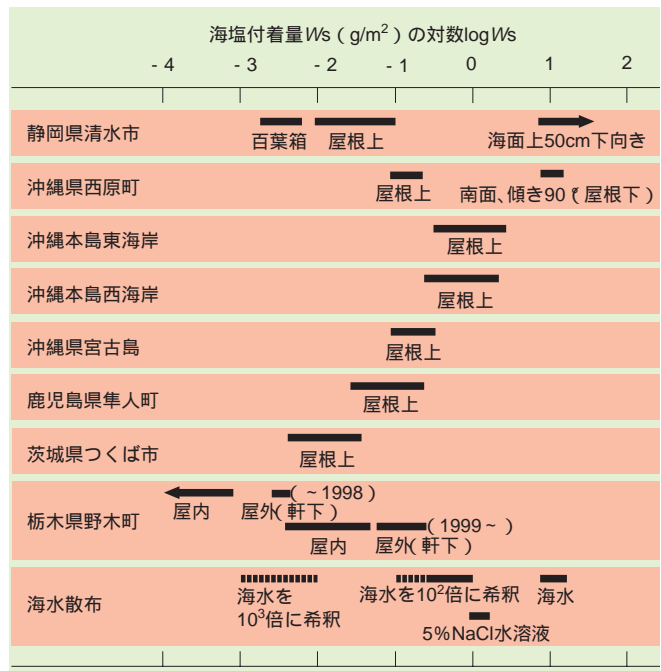
測定現場で海塩付着量を実測

各腐食環境の測定個所でのACMセンサー測定値から実際の海塩付着量を割り出してみた。継続測定個所の静岡県清水市と沖縄県西原町での海塩付着量は、どちらも雨が降って炭素鋼表面の海塩が一度洗い流された状態から、晴れなどの乾燥期間に入ると、次第に海塩付着量が増えていき、数日で付着量

が飽和する様子が明らかになった(図6)。清水市の場合は、海塩付着量が4、5日で約 10^{-2}g/m^2 で飽和する。一方、西原町の場合は1、2日で約 10^{-1}g/m^2 で飽和し、清水市に比べて大気中の海塩飛沫量が多い様子が推定できた。この実測データは雨が5日間連続して降らなかった場合のものである。

「比較的穏やかな海洋性気候」の代表として継続測定個所になっている清水市だが、炭素鋼が設置される場所・状況によって腐食環境はもちろん大きく変わる。清水市で海塩付着量が約 $10^{-2} \sim 10^{-1}\text{g/m}^2$ 程度の場所・状況は、雨などで付着した海塩が洗い流される屋根などになる。こ

表1 多様な腐食環境での海塩付着量



れに対して、清水市でも海面から約0.5mの高さに下向き(海面に面している)に配置された状況では、海塩付着量が 10g/m^2 と急激に増え、沖縄県西原町の雨が直接当たらない個所の状況に匹敵する(表1)。

開発したACMセンサーの実測データ

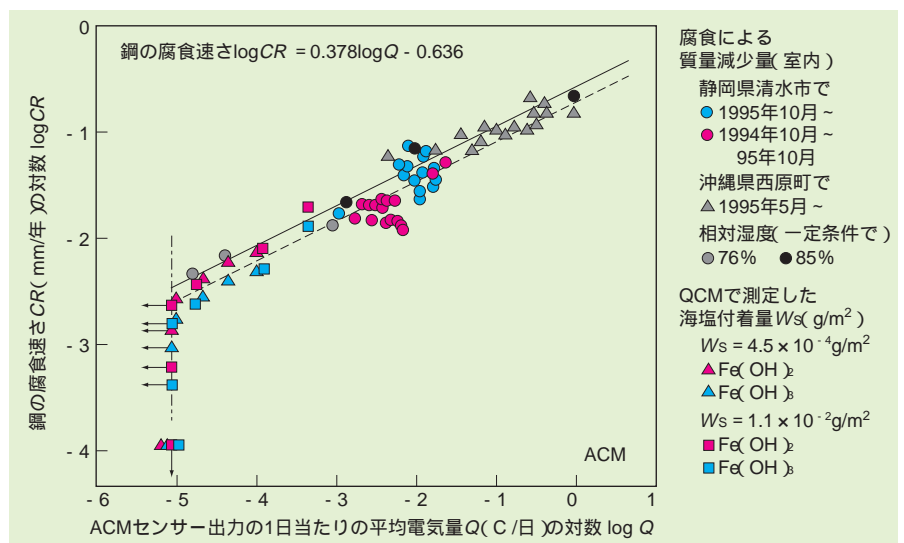


図7 様々な測定環境での腐食速度CRとACMセンサー出力の1日平均電流量Qとの関係

から、各測定個所の実際の腐食環境下で、いつどのように腐食が進行するかを推定する多くの手がかりが得られることを示した。

センサー出力と腐食速さの関係

ACM センサーを各測定個所に置き、腐食環境データを多数測定して膨大な実測値を蓄えた。この実測値と実験値を併せて、各ACMセンサーの出力である腐食電流とその場合の腐食する速さを整理した。この結果、1日当たりの腐食電流値と腐食する速さは、1本の直線に乗ることを明らかにした(図7)。

図7の横軸はACMセンサーの1日当たりの腐食電流積算値を電荷量 Q に換算したものの対数表示である。縦軸は、鉄鋼(炭素鋼)が1年間にどれだけ薄くなるかという腐食速さ CR (Corrosion Rate、mm/年)を対数で表示している。

図7にプロットしたデータの中で、

「静岡県清水市」と「沖縄県西原町」と表示したプロットは、雨がACMセンサーに直接当たらない室内(覆いがあるという意味)での実測値である。「相対湿度」と表示したプロットは、塩化ナトリウム水溶液の飽和水蒸気に満たされた相対湿度76%と85%の一定条件下の腐食速さの実験値である。

「QCMで測定した海塩付着量」と表示した実験値は、炭素鋼の表面に鉄酸化物の $Fe(OH)_2$ あるいは $Fe(OH)_3$ が形成していると仮定した場合の海塩付着量の測定値である。

これらのデータを、横軸を1日当たりの電気量 Q の対数で、縦軸を炭素鋼の腐食速さ CR の対数で整理した結果、

$$\log CR = 0.378 \log Q - 0.636$$

という直線関係で表現できた。このことは、「比較的穏やかな海洋性気候」の

代表の静岡県清水市と、「海からの塩が腐食を加速する海洋性大気環境」の沖縄県西原町という腐食環境がかなり異なる観測個所でも、その個所の腐食環境が1本の直線式で推定できることを意味する。ACMセンサーで測定すると、多種多様な腐食環境を簡単に調べることができることが明らかになった。

ACMセンサーは手軽に設置でき、観測個所の科学的で定量的な腐食環境データを簡単に入手できるという点で、工学面で大きな成果を上げたといえる。

耐候性鋼の使用限界を実測

現在、低合金鋼である普通の耐候性鋼と沿岸(海浜)用の合金鋼の耐候性鋼は、海岸からの距離を目安に使い分けられているケースが多い。しかし、海岸に近い場所でも飛来する海塩の量が少ない場所もあれば、内陸でも飛来する海塩の量が多い場所もある。

こうした課題を解決するのが、ACMセンサーの役目と考えている。測定個所の飛来する海塩量を測定し、この実測データから普通の耐候性鋼と沿岸用の合金鋼の耐候性鋼のどちらが最適かどうかを判断する。海岸からの距離という機械的な線引きではなく、科学的な計測データから判断することが重要になるとみている(図8)。

現在屋根などに用いている亜鉛(Zn)メッキ鋼板を対象に、次のACMセンサーとして亜鉛・銀(Zn・Ag)対のACMセンサー実用化を進めている。亜鉛メッキ鋼板をACMセンサー基板に採用することで、亜鉛メッキ鋼板の腐食しやすさを直接測定できるようにし、各地の実測データを集積する計画だ。

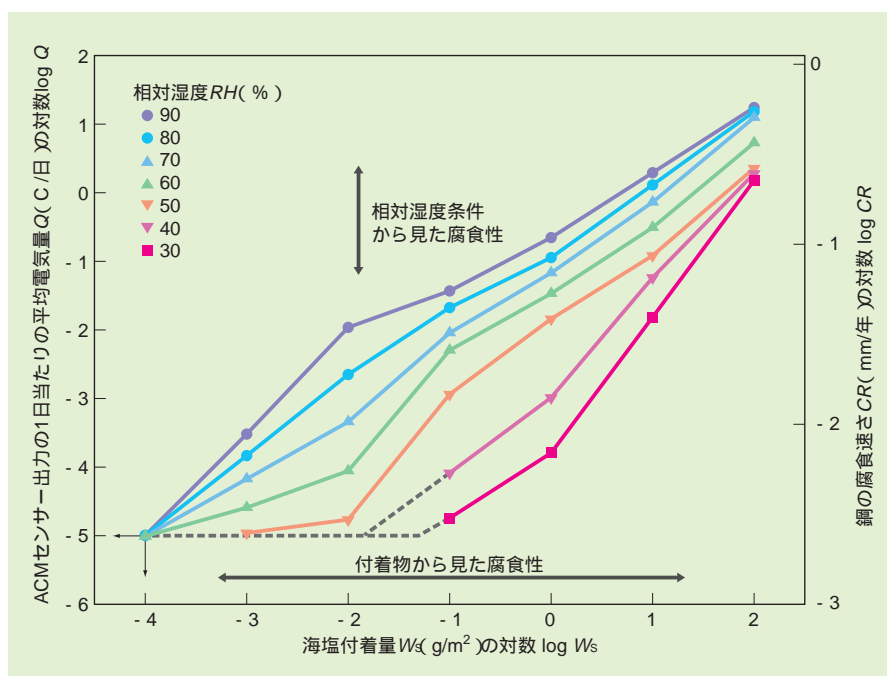


図8 種々の湿度環境条件下での1日平均電気量 Q と海塩相当付着量 Ws との関係

独立行政法人の物質・材料研究機構とは

「超鉄鋼材料」研究開発プロジェクトを推進している独立行政法人の物質・材料研究機構(NIMS)は、平成13年度(2001年度)に独立行政法人として発足しました。当時、文部科学省の所管の金属材料技術研究所と無機材質研究所を統合した研究機関として誕生し、21世紀の物質・材料の科学技術に対する研究開発を先導する、世界中核的研究拠点として研究開発を進めています。

NIMSは、文部科学省が策定した研究開発目標に対して、自らが策定した中期計画に沿って、効率的かつ自立的な研究開発を進めています。世界中核的研究拠点として、オープンな体制で研究開発を推進し、産学官(官=独立行政法人)連携のために共同研究や研究者同士の交流を積極的に進めています。また、技術移転を進め、ベンチャー企業の創設、物質・材料分野の情報収集・発信を積極的に実行しています。



超鉄鋼研究センター

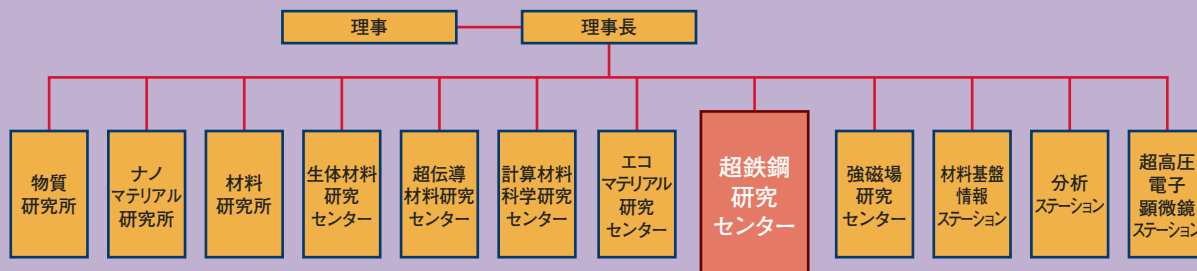
独立行政法人の物質・材料研究機構(NIMS)の1組織である超鉄鋼研究センターは、グローバルな視点からは地球環境問題を解決する鉄鋼材料を、東アジアの視点からは高耐震性と高耐食性を根本的に解決する基盤研究開発をそれぞれ目標にしています。基盤研究開発は、材料設計・開発から構造体の開発、商品化までの一連の技術開発を戦略的に推進しています。

超鉄鋼研究センターは、センター長・副センター長の下に、冶金グループ、金相グループ、耐熱グループ、耐食グループ、溶接グループの5つのグループで構成され、挑戦的な研究開発テーマに対してグループ間を有機的につないで戦略的に進めています。さらに、材料基盤情報ステーションなどとも連携し、多くの成果を上げています。

研究開発の指針は、国際的な視野に立った研究戦略と連携戦略を基本に、「使われてこそ材料」の視点から、鉄鋼材料のエンドユーザーである製品設計者と連携を強化し、新しいモノづくりに挑戦しています。人材育成に対しても、国際的な視野の下に、鉄鋼材料の研究開発を担う次世代の人材を育てる戦略を立て、実践しています。

研究開発成果の速やかな実用化を図るために、超鉄鋼研究センターは企業へのリエゾン機能として「商品化研究チーム」を設置し、NIMSの知的財産室との密接な連携の下に、企業との共同研究や技術移転を積極的に進めています。

物質・材料研究機構 組織図



小冊子「近未来の鉄鋼材料を知る」no.6

2004年11月20日発行

企画・編集：物質・材料研究機構 超鉄鋼研究センター
日経BP社編集委員室編集委員兼
産学連携事務局プロデューサー(丸山正明)
テクノ・インテグレーション(出川 通)

デザイン・制作：日経BPクリエイティブ
制作管理本部(水谷靖男)
梓 潤 勉

印刷：大日本印刷
発行：独立行政法人 物質・材料研究機構



 独立行政法人 物質・材料研究機構

〒305-0047茨城県つくば市千現1-2-1
URL: www.nims.go.jp

新世紀構造材料(超鉄鋼)

<http://www.nims.go.jp/stx-21/jp/index-j.html>