

## 低炭素鋼の大気腐食

羽 木 秀 樹\*

### Atmospheric Corrosion of Low Carbon Steels

Hideki HAGI

We have examined the atmospheric corrosion of SPH440, SPH370 and NTR340 low carbon steels under the conditions of relative humidity of 60~90% and at 25~40°C. When these specimens of low carbon steels were left for 2 days in the atmosphere of high humidity of 90%, red rusts were observed irrespective of temperature. And, in the atmosphere of low humidity of 60%, red rusts were not observed irrespective of temperature. From critical humidity for the atmospheric corrosion, the relation between the absolute humidity and temperature was obtained for three kinds of low carbon steel specimens. The relation was shown by an Arrhenius equation for each specimen, and the activation energy was obtained.

Keywords : atmospheric corrosion, red rust, carbon steel, humidity, temperature, Arrhenius equation

#### 1. 緒 言

炭素鋼は加工性、溶接性に優れ、炭素濃度や熱処理条件によって容易に機械的性質が変化するとともに、安価であるなどの優れた多くの特徴を有しているので、工業的に多く利用されている。しかし、炭素鋼の耐食性は良好でないため、構造用材料や機械部品用材料として用いる場合は、環境を的確に把握して、確実な防食対策を施す必要がある。

金属材料の腐食は水溶液腐食と大気腐食の2種類に大別され、ともに工業的に重要な現象である。長期間大気中で金属製品を使用、保管する場合には、大気腐食の防止が必要である。日本は四季を持ち、季節によって温度と湿度が大きく変動する。これらは大気腐食に大きな影響を持つので、製品の生産者・保管者は季節に応じた大気腐食の防止対策を講じる必要があり、大気腐食の機構と防止策の知識が不可欠である。

炭素濃度が比較的小さな炭素鋼は低炭素鋼と呼ばれ、安価であるとともに、強度と延性のバランスに優れているので、電化製品の外板などとして工業製品に多く用いられているが、時として大気腐食が問題となることがある。低炭素鋼における大気腐食の現象についてはよく知られ、多くの研究<sup>(1)-(8)</sup>が報告されているが、必ずしも対策が確立されている訳ではない。

我々が居住する福井県は太平洋側の地域に比べて湿度が高い。また、近年、地球温暖化によって気温が上昇する傾向にあり、昨年度は夏場に30℃を超える高温の日が長く続いた。つまり、福井県は特に夏場に高温多湿環境になる傾向が強まり、大気腐食が起こり易くなっていると言えよう。

そこで本研究では、汎用性の高い炭素鋼を用いて、湿度と温度を調整した大気中での腐食試験を行った。種々の大気条件に対する腐食の有無を調査し、その結果から発錆の臨界条件を求めた。そして、それらの結果から大気腐食の防止策を検討した。

---

\*機械工学科

## 2. 実験方法

### 2. 1 試料

試料には、市販の SPH440、SPH370、NTR340 の 3 種類の炭素鋼を用いた。これらは熱間圧延鋼材であり、入手した鋼材の表面にはブラスト処理が施してあった。また、油脂が付着しているように見えたが、脱脂処理は行わなかった。このような 3 種類の鋼板を 20mm×20mm の形状に切断して、大気腐食試験に供した。

### 2. 2 大気腐食試験

大気腐食試験には楠本化成製恒温恒湿試験器 (ETAC SD01 型) を用いた。大気腐食試験では、温度、湿度、放置時間が重要な環境因子となるが、まずは温度を 40℃一定として、湿度 60、70、90% で 7 日間大気腐食試験を行った。各湿度条件で 4 種類の炭素鋼試料を各 7 個恒温恒湿試験器に入れて、1 日ごとに 1 個ずつ取り出し、発錆つまり赤錆の有無を調べた。また、放置時間を 2 日間一定として、温度 25、30、35、40℃とし、各温度で湿度 60、65、70、75、80、85、90% と変化させ、試料表面での発錆の有無を調べた。

### 2. 3 材料表面の観察

入手した炭素鋼板と腐食後の試験片の表面観察には、キーエンス製 VF-7510 型レーザー顕微鏡、オリンパス製 SZ-CTV 型 CCD カメラ付き実体顕微鏡、日本電子製 JSM-7001F 型エネルギー分散型元素分析装置付き高分解能走査電子顕微鏡を用いた。

### 2. 4 X線回折図形の測定

腐食生成物の検出のために X 線回折図形の測定を行った。X 線回折には試料水平型 X 線回折装置 (フィリップス社製) を用い、Cu ターゲット管球を利用した。X 線回折図形の測定では、通常、いわゆる  $\theta - 2\theta$  の条件で測定されるが、本研究での腐食生成物の検出においては、極表面層での形成が予想されたので、腐食生成物の検出感度を向上させるために、試料への X 線の入射角度を小さく固定するいわゆる薄膜条件で測定した。本実験では、入射角を 1° とした。

## 3. 実験結果

### 3. 1 腐食前試料の表面観察と分析

3 種類の炭素鋼板の表面を走査電子顕微鏡で観察した一例を図 1 に示す。SPH440 炭素鋼試料の表面は、平坦な部分と凹んだ部分が共存した状態になっている。SPH370 炭素鋼試料と NTR340 炭素鋼試料の表面はよく似ており、SPH440 炭素鋼試料の表面と異なり、平坦な部分は認められず、全表面が凹凸の大きな表面となっている。SPH440 と SPH370 炭素鋼は熱間圧延鋼板であり、ブラスト処理によって酸化皮膜を除去したためにこれらの表面状態になっているものと推測できる。

このような鋼板表面の蛍光 X 線分析を行った。分析の際には、析出物 (特に炭化物) と油脂などの有

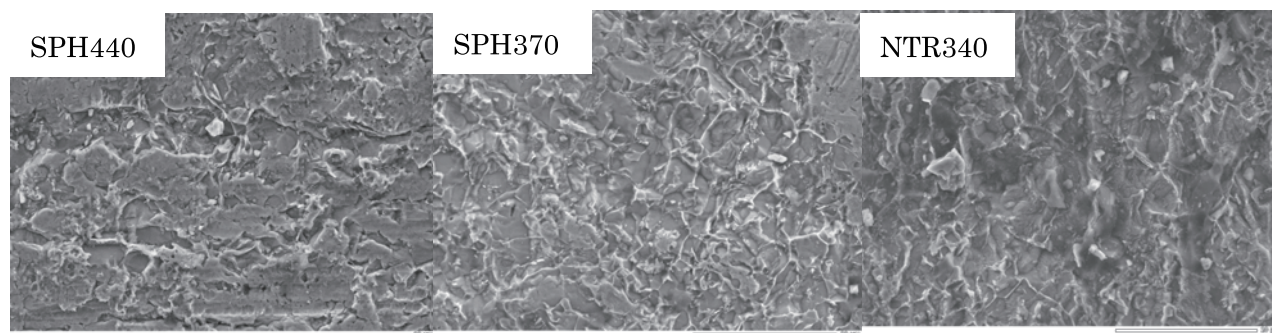


図1 SPH440、SPH370、NTR340 炭素鋼板の表面 SEM 写真

20  $\mu$  m

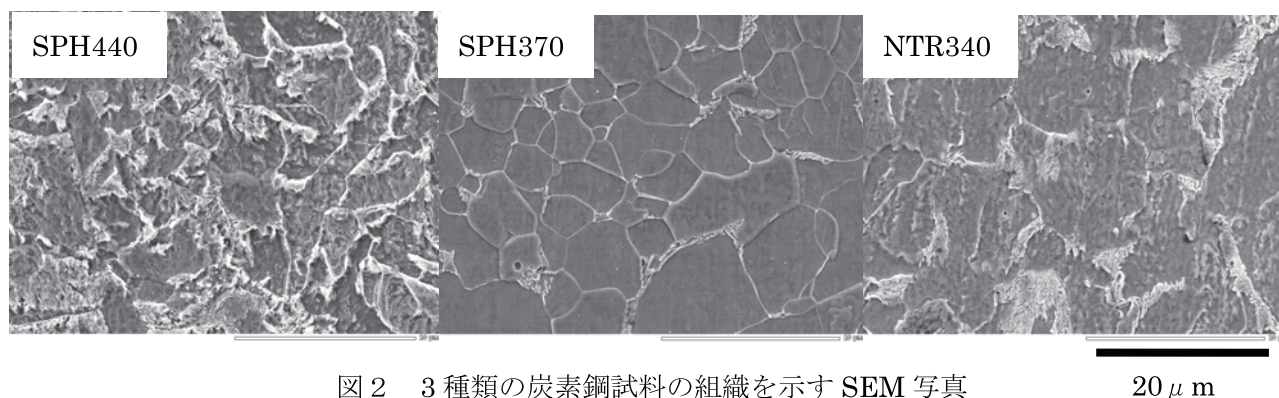


図2 3種類の炭素鋼試料の組織を示すSEM写真

20  $\mu$  m

機物系の汚れに注目した。材料表面に認められる凹み部でC濃度が大きくなっていることが分かった。試料は炭素鋼であり、炭化物として存在するCを検出している可能性もあるが、Cの強度が強く、経験からすれば、炭化物ではなく、汚れに起因したCと考えられた。つまり、入手した炭素鋼鋼材の表面は、油脂などで汚れているものと判断された。

このような3種類の炭素鋼試料の組織を調べるために、ナイタールで表面をエッチングして、その表面を走査電子顕微鏡(SEM)で観察した。図2に示すように、セメントイト(パーライト)の量は異なるが、3種類の試料ともにフェライト-パーライト組織である。

### 3. 2 発錆の放置時間依存性

3種類の炭素鋼板試料を温度40℃、湿度90%の恒温恒湿試験器に入れて1~7日間放置した。本研究で用いた恒温恒湿試験器では、室内の空気が攪拌されるように、送風機が取り付けられており、その風速が場所によって異なる可能性がある。また、温度と湿度のセンサーは1個であり、試験器内に僅かな温度分布がある可能性がある。これらを考慮して、試料の位置はできるだけ同じになるようにした。

このように恒温恒湿試験器内に1~7日間放置した各炭素鋼試料の写真を図3に示す。試料の大きさは、各試料とも20mm×20mmとした。いくつかの試料において目視観察によって発錆の有無を確認し、発錆が認められた試料の数と認められなかった試料の数を調べ、試料の総数に対する発錆が認められた試料の数の割合(発錆割合)と放置時間の関係を図4に示す。SPH440、SPH370、NTR340の各炭素鋼試料ともに、40℃で湿度が70%と90%の時は、放置時間が1日で発錆が認められる。また湿度60%の時は、5日から6日で発錆が認められる。

### 3. 3 発錆に対する温度と湿度の影響

発錆には放置時間も影響するが、放置時間を2日間一定として、SPH440、SPH370、NTR340の3種類の炭素鋼試料を用いて、温度と湿度の異なる条件での発錆の有無を調べた。発錆の有無を調べた結果をまとめて表1に示す。発錆は、高温、高湿度で顕著に起こることが分かり、2日間の放置では、湿度60%以下にすれば発錆は認められないことも分かる。また耐食性は、SPH370>NTR340>SPH440の順序であるが、その相違は小さく、ほぼ同じ耐食性を有すると言える。

### 3. 4 X線回折による腐食生成物の同定

炭素鋼試料を40℃、湿度90%の環境に2日間放置し、赤錆の発生が認められた試料と、このような腐食環境に放置しておらず、腐食していない試料でのX線回折図形を図5に示す。それぞれの試料において、腐食しても新しいX線回折ピークの出現は認められない。つまり、X線回折図形からは腐食生成物を検出、同定できない。これは、本実験での大気腐食は、水溶液中での炭素鋼の腐食のような全面腐食ではなく、局部的に腐食が進行する局部腐食であり、腐食部が極めて限られるために検出できなかった。



たか、腐食生成物層が極めて薄い、またはアモルファス状態であるために、大きな X 線回折ピークにならなかったためと推測される。

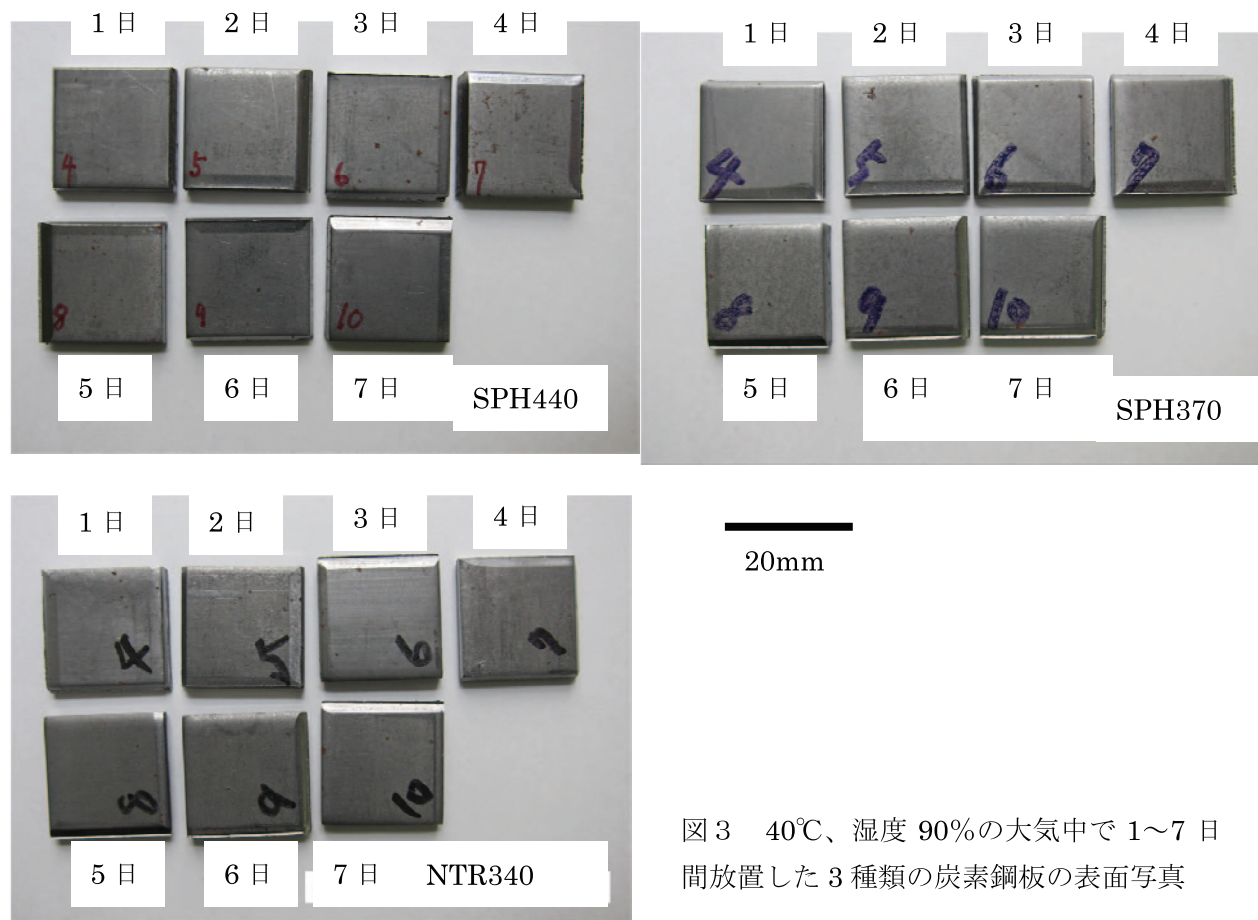


図3 40℃、湿度 90%の大気中で 1～7 日間放置した 3 種類の炭素鋼板の表面写真

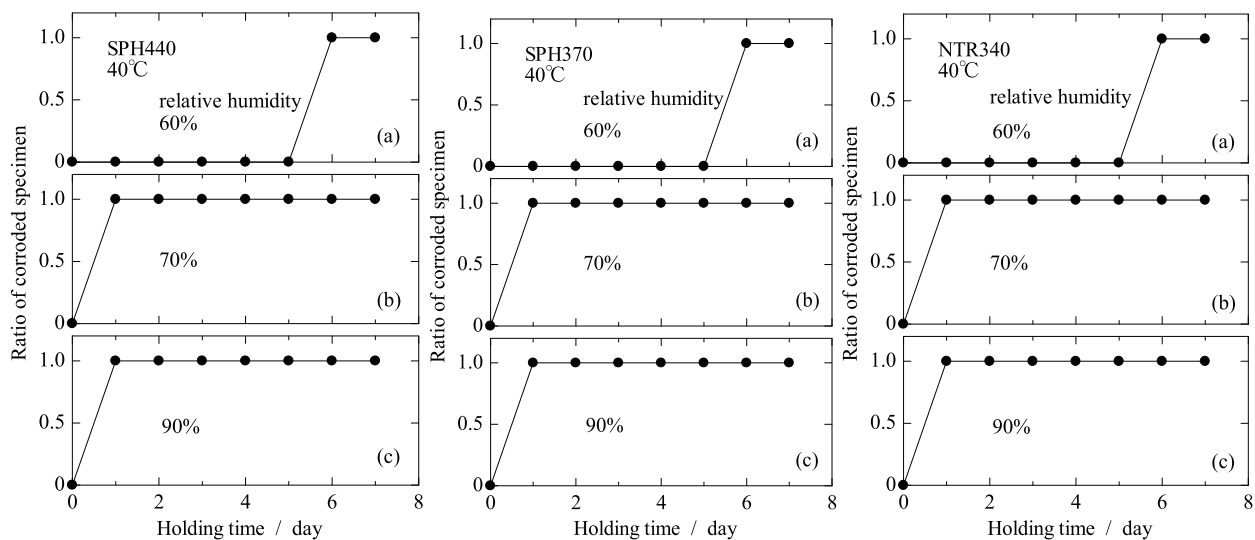


図4 40℃、湿度 60%(a)、70%(b)、90%(c)の大気環境に 3 種類の炭素鋼試料を放置した際の発錆割合と放置時間の関係

表 1 3種類の炭素鋼試料を温度と湿度の異なる環境に2日間放置した場合の発錆の有無

SPH440

温度 (°C)	相対湿度(%)						
	90	85	80	75	70	65	60
25	×	×	×	×	×	○	○
30	×	×	×	×	×	×	○
35	×	×	×	×	×	×	○
40	×	×	×	×	×	×	○

SPH370

温度 (°C)	相対湿度(%)						
	90	85	80	75	70	65	60
25	×	○	○	○	○	○	○
30	×	×	×	○	○	○	○
35	×	×	×	×	×	○	○
40	×	×	×	×	×	×	○

NTR340

温度 (°C)	相対湿度(%)						
	90	85	80	75	70	65	60
25	×	○	○	○	○	○	○
30	×	×	×	×	○	○	○
35	×	×	×	×	×	○	○
40	×	×	×	×	×	×	○

×：発錆有り

○：発錆無し

### 3. 5 発錆絶対湿度に対する温度の影響

温度が異なると湿度が同じでも空気中に含まれる水蒸気量が異なる。そこで、各温度での相対湿度(%)から絶対湿度( $\text{g/m}^3$ )を算出し、実験結果から発錆臨界絶対湿度を求めた。表1に示した発錆評価の結果において、各温度で発錆し始める臨界の相対湿度、各温度の炭素鋼試料で腐食する試料と腐食しない試料の間の湿度をと求め、それを絶対湿度に換算した。このようにして求めた発錆臨界絶対湿度のアレニウスプロットを図6に示す。各試料において1本の直線で表されることが分かる。つまり、ある放置時間での発錆の有無は絶対湿度( $W$ )のアレニウス式( $W_0 \exp(-Q/RT)$ )によって整理できることになり、

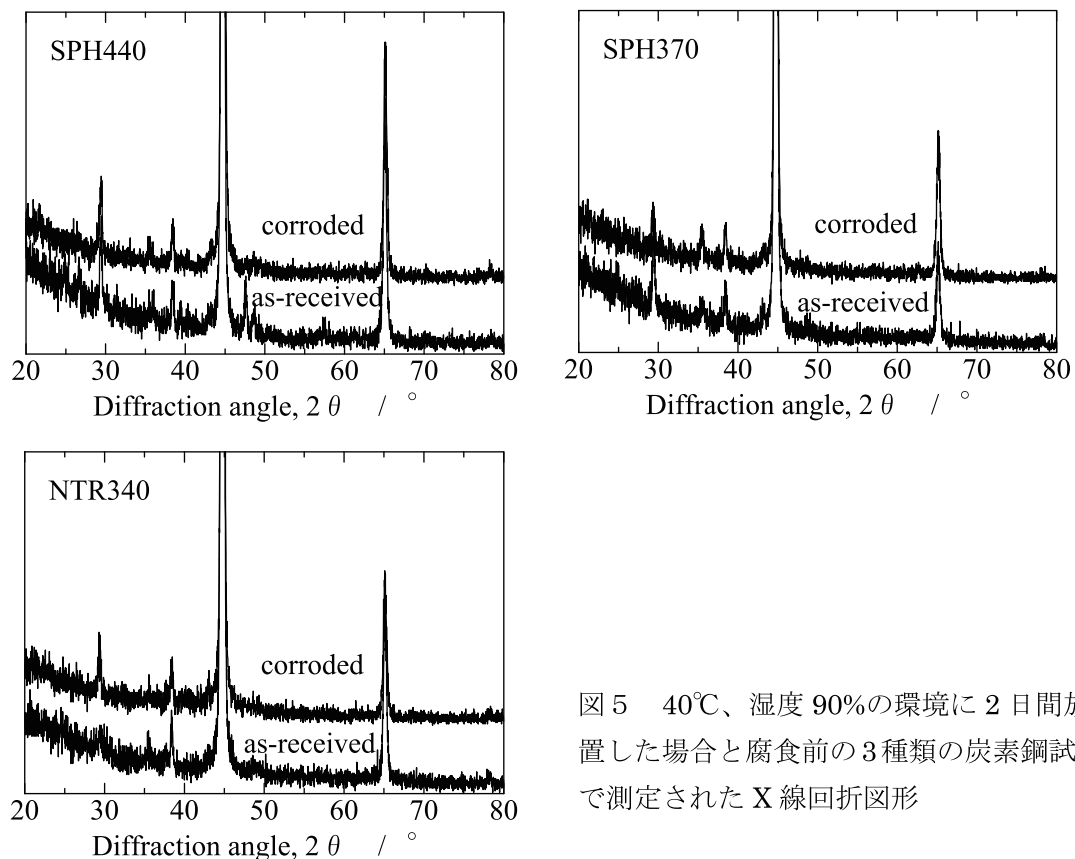


図5 40°C、湿度90%の環境に2日間放置した場合と腐食前の3種類の炭素鋼試料で測定されたX線回折図形

SPH440、SPH370、NTR340 炭素鋼試料に対して、定数項( $W_0(\text{g/m}^3)$ )と活性化エネルギー( $Q(\text{kJ/mol})$ )を求めると、表2のようになる。ここで、 $R$ はガス定数、 $T$ は絶対温度である。

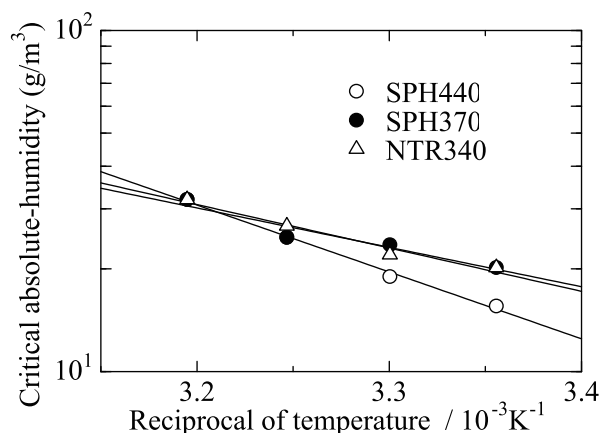


図6 SPH440、SPH370、NTR340 炭素鋼における臨界発錆湿度のアレニウスプロット

表4 SPH440、SPH370、NTR340 炭素鋼試料における発錆臨界絶対湿度のアレニウスプロットから求めた定数項( $W_0(\text{g/m}^3)$ )と活性化エネルギー( $Q(\text{kJ/mol})$ )

	SPH440	SPH370	NTR340
$W_0(\text{g/m}^3)$	$5.79 \times 10^7$	$1.50 \times 10^5$	$3.61 \times 10^5$
$Q(\text{kJ/mol})$	37.4	22.1	24.3

#### 4. 結 論

機械金属製品に多く用いられている炭素鋼における大気腐食の防止を目的として、湿度と温度を調整した大気中において SPH440、SPH370、NTR340 の3種類の炭素鋼試料の腐食試験を行った。種々の大気条件に対する腐食の有無を調査し、その結果から発錆の臨界条件を調べることによって次の結果を得た：

(1) SPH440、SPH370、NTR340 の3種類の炭素鋼試料は、温度 40℃、湿度 90%、70%の大気環境に1日放置すると、赤錆の発生が認められた。40℃で湿度が60%になると、発錆までの放置時間が長くなり、5～6日となった。

(2) SPH440、SPH370、NTR340 炭素鋼試料における赤錆発生は、高温、高湿度環境で顕著に起こった。また、2日間の放置では、湿度60%以下にすれば発錆は認められなかった。耐食性は、SPH370 > NTR340 > SPH440 の順序であるが、その相違は小さかった。

(3) 大気腐食によって赤錆が発生する温度と湿度の条件は、絶対湿度と温度で整理できることが明らかとなった。また、各炭素鋼試料における臨界発錆絶対湿度と温度の関係は1つのアレニウス式で表すことができ、活性化エネルギーの値が求められた。

#### 参考文献

- (1) T.Sydberger and R.Ericsson : *Werkst. Korros.*, **28**(1977), 154.
- (2) 片山英樹, 野田和彦, 山本正弘, 小玉俊明 : 材料と環境, **49**(2000), 684.
- (3) 松島 巖 : 材料と環境, **51**(2002), 458.

- (4) H.Katayama, K.Noda, H.Masuda, M.Nagasawa, M.Itagaki and K.Watanabe : *Corros. Sci.*, **47**(2005), 2599.
- (5) D.E.Klinesmith, R.H.McCuen and P.Albrecht : *J. Mater. Civ. Eng.*, **19**(2007), 121.
- (6) 升田博之, 片山英樹 : 材料と環境, **56**(2007), 154.
- (7) Y.Ma, Y.Li and F.Wang : *Corros. Sci.*, **51**(2009), 997.
- (8) D.de la Fuente, I.Diaz, J.Simancas, B.Chico and M.Morcillo : *Corros. Sci.*, **53**(2011), 604.

(平成 23 年 3 月 31 日受理)