

球状黒鉛鑄鉄の耐食性改善合金元素の探索

Improvement of Corrosion Resistance of Spheroidal Graphite Cast Iron by Slight-Amount Alloying

橘堂 忠¹, 武村 守¹, 佐藤 幸弘²
Tadashi Kitsudo, Mamoru Takemura, Yukihiko Satoh

(2002年7月2日 受理)

This study investigated the effect of alloying elements Ni, Mo, V, Cu, P, Mn, Sn, Nb, Zr, to improve soil corrosion resistance of spheroidal graphite cast iron. Considering the mechanism of microbially influenced corrosion, the corrosion resistance was examined in acetic acid solution with small amounts of salts of pH3.0. Sn addition greatly improves corrosion resistance. Small improvements are obtained by alloying Cu and slight amount of Mo.

キーワード：球状黒鉛鑄鉄，土壤腐食，耐食性，合金化

1. 緒言

近年新規に開発された宅地造成地では、水道管のように土中に埋設される鉄系材料の腐食が問題となっている所が多い¹⁾。特に海成土壌のように、土壌の抵抗値が低くかつ弱酸性を呈する地域では、水道管締結に使用されている球状黒鉛鑄鉄製のボルト、ナットの腐食が著しい。防食のみを考慮すると、オーステナイト系ステンレス鋼のような耐食性に優れた材料の使用が考えられる。しかし、このような高合金鋼は高価であることに加えて、本管よりも貴な電位を示すため、管自体を腐食させる危険性がある。したがって、球状黒鉛鑄鉄で耐食性を有した材料の開発の必要性が高い。このような理由から、下記の試みがなされてきた。

- 球状黒鉛鑄鉄にニッケルや銅を微量合金化することにより土中での自然電位を貴な電位とし、耐食性を改善しようと試みたもの²⁾
- 同様にチタンを微量添加することで耐食性改善を図ったもの³⁾等。

海成土壌中での金属材料の急速な腐食には、土壌に含まれる硫酸イオンやその他多くのイオン種とバクテリアなどが関与しているといわれている。これらのバクテリアは、地中の酸素、硫酸塩、硝酸塩あるいは二酸化マンガンなどの酸素をもちいて有機物を分解し⁴⁾、乳酸、酢酸、低級アルコール、炭酸ガスを発生させる⁵⁾。したがって、有機物など栄養源が豊富な土壌は有機物の分解

によって酸性雰囲気となる可能性が極めて高い。

さらに、空気により土壌が酸化される場合、淡水粘土では pH6.5~7.2 であるのに対し、海成粘土においては pH2.4~4.3 (非酸化の海成粘土 pH: 8.0~8.1) を示すこともある⁶⁾。

以上のように、海成土壌中での異常な金属の腐食は、バクテリアの酸化・還元反応や空気酸化に伴う土壌の酸性化によるものと推定されている⁷⁾。

一般に酸性下での金属材料の耐食性試験には、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸が用いられているが、同一材料でも無機酸の種類により耐食性の差が大きい⁸⁾。地中埋設用の締結材においても、比較的濃度の高い塩酸や硫酸等の無機酸の水溶液や中性食塩水などで評価されることが多く、上記 a)、b)の研究においても塩酸等で耐食性を評価したものである。しかし、それらの実験室データと実試験結果との間に顕著な相関性を認めたとの報告は見あたらない。

そこで、当研究においては腐食促進溶液として、硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムを微量含有する酢酸水溶液を用いた。これは硫酸イオン⁹⁾が海成土壌成分中に多く存在すること、また海岸近傍での土壌には塩素イオンが微量含まれることによる。酢酸はバクテリアの活動によって生じると指摘¹⁰⁾されている酸の一つであることに基づいている。このような溶液を海成土壌中の腐食雰囲気と想定することが妥当と考えた。

ところが上述のような土壌埋設下を酢酸のような有機酸でシミュレートした腐食条件を採用して、多くの元素について同一条件化で系統的に耐食性を評価した研

¹ 生産技術部鑄造材料グループ

² 元評価技術部表面化学グループ

究はこれまでにない。そこで、本研究においては、上記の腐食条件下で、良好な耐食性を有する球状黒鉛鑄鉄の合金組成の開発を目的とした。合金元素の選択と添加量については以下の点に留意した。

- ①添加することにより黒鉛の球状化を著しく阻害しない。
- ②チル化を促進しない。
- ③添加することにより溶湯の取り扱いが困難とならない。
- ④合金化が容易である。
- ⑤製造上安全である。
- ⑥合金元素が比較的安価である等の点を考慮した。

2. 実験方法

(1) 試料溶製方法

試料溶製に先だつて高純度銦鉄、電解鉄および金属けい素を高周波誘導溶解炉により大気溶解し、砂型に鑄込み、母合金(50kg/lcharge)を作製した。

試料溶製では母合金 3kg を、クレイボンドの黒鉛坩堝を用いて高周波誘導溶解炉によりアルゴンガス雰囲気下で溶解した。添加・合金元素は純金属あるいは鉄合金で 1623~1643K にて添加し、添加合金の種類により最高溶解温度を 1673~1773K とした。黒鉛球状化処理は 1673K にて、希土類元素、カルシウムを含む Fe-Si-9.33mass% (以後 % と表記) Mg の球状化剤を使用し、添加量は 0.6% とした。球状化処理後、Fe-75.5%Si-0.2%Ca を 0.3% 接種し、所定の金型に鑄込んだ。注湯後、約 25s にて離型し、以後空中放冷した。

(2) 金型条件

金型は 25mmφx170mm の試料が横鑄込みで採取できるものであり、溶解量 3kg で同形状の試料 3 本が同時に作成できるものとした。金型には、基礎塗型としてシリカ・アルミナ粉末にリン酸塩を粘結剤としたものを約 0.3mm 厚施した。作業塗型にはアセチレンスを用いた。金型予熱温度は約 150℃ とした。

(3) 合金元素の種類および試料組成について

基本組成は 3.5~3.6%C, 2.8~2.9%Si, 0.015~0.020%S, 0.015~0.025%Mg とした。添加した元素は、ニッケル(Ni と表記、以下同様)、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、銅(Cu)、マンガン(Mn)、リン(P)、ニオブ(Nb)、ジルコニウム(Zr)、錫(Sn)の 9 種類である。

(4) 腐食試験用試料調整方法

溶製された試料はすべて基地のフェライト化を目的と

した熱処理を施した。熱処理工程は電気炉を用いて 1193K に加熱し、7.2ks 保持した後炉冷し、993K になった時点で再び 7.2ks 保持後、室温まで炉冷した。こうして作製した試料を直径約 22.6mm に旋削加工し、厚さ約 3mm に切り出し、表面積約 10cm² の試料形状を得た。試料表面は最終的に耐水研磨紙#600 で研磨し、円周方向も #600 のブラシ仕上げとした。脱脂のためアセトンによる超音波洗浄を行い、腐食試験に供した。

(5) 腐食試験方法

腐食試験には 0.25mass% の塩化ナトリウム(NaCl)と 0.25mass% の硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)を溶解した酢酸水溶液を使用した。水溶液 pH は 3.00、腐食液容量は 100 ml、試験時間は 345.6ks とした。試験温度は恒温槽を使用して 298K 一定とした。上記の試験前後での試料重量を測定し、その重量変化から腐食速度 kg/m²/d(mdd:mg/dm²/day)として表した。

3. 実験結果および考察

(1) 腐食速度に及ぼす添加・合金元素の影響

図 1 に Ni, Mo, V, Cu, Mn, P を合金化した試料について、pH3.00 水溶液中における腐食速度に及ぼす各合金元素量の影響を示す。基準試料の腐食速度が約 150x10⁻⁴kg/m²/d(150mdd)であり、この値は試料の比重を 7.0 と仮定すると 0.78mm/year の肉厚減少速度に相当する。大阪府泉北丘陵住宅地で生じた水道管腐食の調査結果¹⁾では約 1.0~1.6mm/year の腐食速度であったと推測

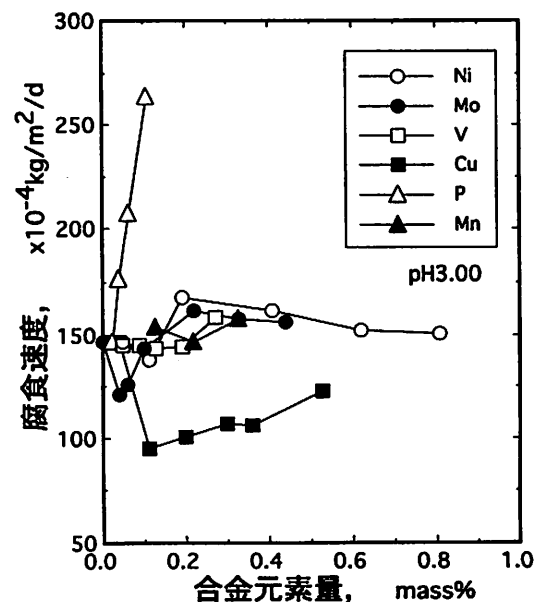


図 1 腐食速度に及ぼす合金元素量の影響

Fig 1 Effect of amounts of alloying elements on corrosion rate

されていることから、数値で見ると本腐食条件は実際の土中腐食環境に近いものと考えられる。

Cu を合金化することにより腐食速度を低減することができる。しかし、Cu 量とともに一意的に腐食速度は減少せず、0.10~0.20%Cu で最低値を示す。

Mo は 0.04~0.06% において耐食性の改善が認められるが、Mo 量の増加とともに基準試料のそれと同等の腐食速度を呈する。

Ni, V, Mn については元素量によって腐食速度に著しい変化は認められない。P はその元素量とともに腐食速度が顕著に増加する。このことから、P の量はできるかぎり低く押さえる必要があることが分かる。

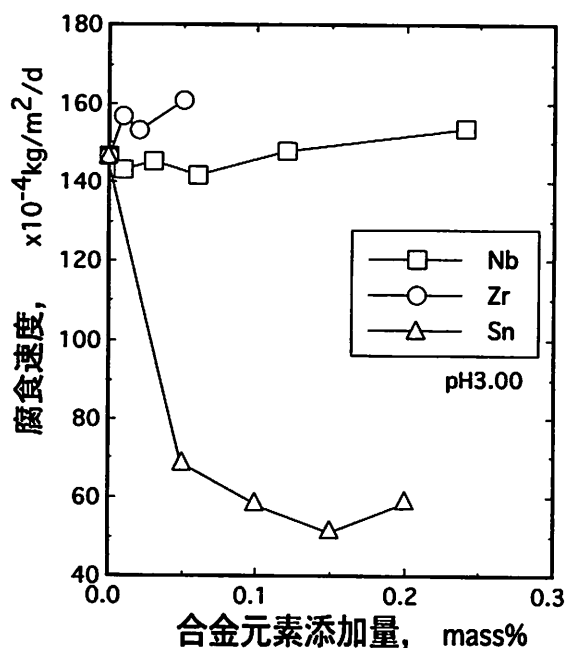


図2 腐食速度に及ぼす添加元素量の影響
Fig.2 Effect of amounts of addition elements on corrosion rate

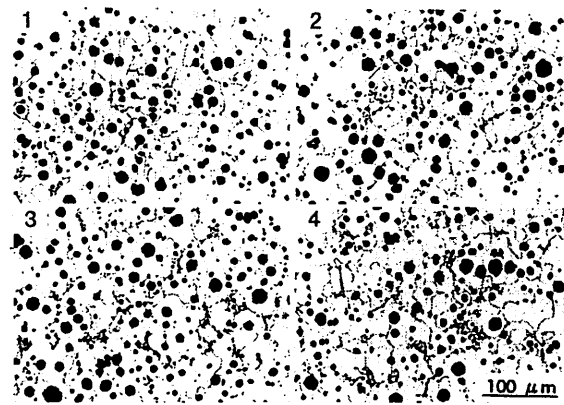
同様に Nb, Zr, Sn についてそれらの添加量と腐食速度の関係を図2に示す。Nb 添加は腐食速度に全く影響を及ぼさず、また Zr 添加は腐食速度を微増させている。これに対し、Sn 添加は耐食性改善に効果が認められ、腐食速度は基準試料の約 1/3 にまで減少している。

このことから、pH3.00 において耐食性を向上させる合金元素として Sn, Cu および一部の組成域の Mo が有効であることが判明した。

(2) 顕微鏡組織に及ぼす添加元素の影響および腐食後の表面観察結果

球状黒鉛鑄鉄鑄造品を製造する際に留意しなければならない点の一つに黒鉛の球状化不良がある。黒鉛球状化不良は、球状黒鉛鑄鉄の優れた機械的性質を著しく劣化

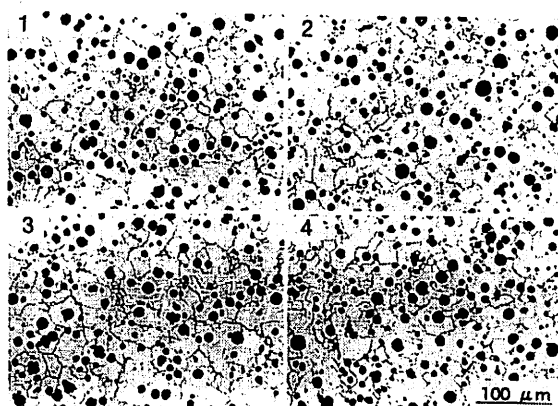
させることは周知のことである。黒鉛球状化不良の発生は、残留 Mg の不足に起因することが多いが、黒鉛球状化を阻害する元素が含まれている場合にも生じる。特に、耐食性改善に効果が認められた銅と錫については球状化阻害が指摘⁹⁾されているため、この黒鉛の球状化不良がないことを確認する必要がある。



1: 0.00mass%Sn, 2: 0.05mass%Sn
3: 0.10mass%Sn, 4: 0.20mass%Sn
図3 光学顕微鏡組織に及ぼす Sn 添加量の影響
Fig.3 Effect of amounts of Sn addition on optical microstructure

図3, 4に Sn および Cu を合金化した試料の光学顕微鏡写真を示す。今回調査した添加範囲では両元素ともに黒鉛の球状化不良は認められない。特に、Sn については炉内においた溶解坩堝内で凝固させるという極めて冷却速度が小さくなる特殊な実験条件下ではあるが、球状黒鉛鑄鉄における球状化阻害の臨界量が 0.1% であると報告⁶⁾されているため、黒鉛の球状化不良が最も危惧された元素である。しかし、0.20%Sn の試料においても Sn 添加にともなう糸くず状の不規則形状黒鉛¹⁰⁾が全く観察されない。この理由として、

- 1) 黒鉛球状化剤 (Fe-Si-Mg 系) に希土類元素、カルシウムが含有され、黒鉛球状化能が向上していること、
- 2) 試料作製に金型を使用したため、金型の急冷効果に



1: 0.11mass%Cu, 2: 0.20mass%Cu
3: 0.30mass%Cu, 4: 0.53mass%Cu
図4 光学顕微鏡組織に及ぼす Cu 量の影響
Fig.4 Effect of Cu contents on optical microstructure

より黒鉛の球状化が促進¹¹⁾されたこと、
等が考えられる。

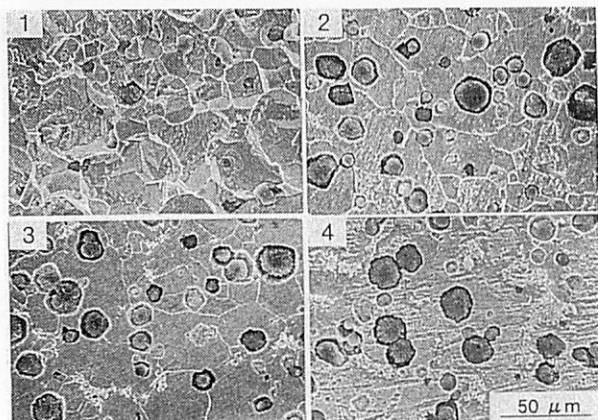
基地組織についてみた場合、従来 Sn と Cu はともにパーライト安定化元素として知られており、強度を増加させたい場合に使用される元素である。耐食性の観点に立った場合、パーライトのような炭化物が存在すると耐食性が低下¹²⁾することが予想されるため、好ましくないと言える。したがって、今回の試料には基地フェライト化の熱処理を施している。

Sn を添加した試料には添加量の増加とともに僅かではあるがパーライトが残存している。EPMA 分析するとパーライト部分の一部に Sn が偏析していたが、炭化物領域全体には Sn の濃化が観察されなかった。

このような炭化物の存在は腐食の面からは好ましいものとは言えないため、今後この炭化物を除去する熱処理を考案する必要がある。しかし Sn を添加した試料では、この炭化物が存在しても腐食速度が極めて低かったことから、Sn の耐食性改善効果は極めて大きいと考えられる。

Cu を合金化した試料では、0.53%の試料で共晶セル境界と考えられる部分に極く僅かの炭化物が観察されるのみで、基地はほぼ完全フェライト地になっている。この結果に対応して、0.53%Cu 試料にのみ僅かではあるが、Cu が偏析する傾向が認められたのみである。

図 5 に Sn を添加した試料の腐食試験後の走査型電子顕微鏡による表面観察結果を示す。腐食速度が低かった



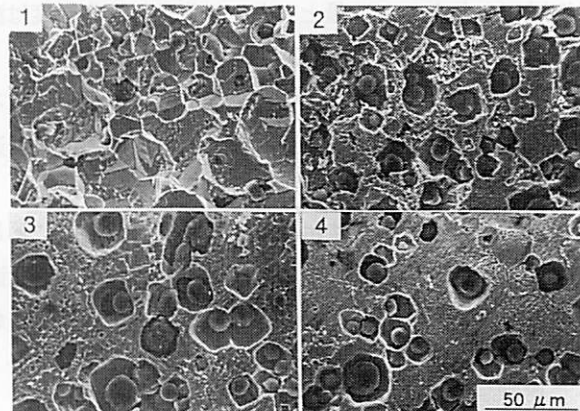
1: 0.00mass%Sn, 2: 0.05mass%Sn
3: 0.10mass%Sn, 4: 0.20mass%Sn

図5 腐食試験後試料表面形態に及ぼす Sn 添加量の影響
Fig.5 Effect of amounts of Sn addition on surface morphologies of specimens after corrosion test

ことから推察されるように、無添加の試料に比較して腐食にともなう表面の凹凸が観察されない。また、残存する炭化物周辺での著しい腐食も認められない。

図 6 に Cu を合金化した試料の腐食後の表面形態観察

結果を示す。銅を合金化することにより黒鉛-基地界面で著しく腐食が進行し、他の部分ではほとんど腐食が生じていないことが特徴と言え、腐食形態が不均一になる



1: 0.04mass%Cu, 2: 0.11mass%Cu
3: 0.20mass%Cu, 4: 0.36mass%Cu

図6 腐食試験後試料表面形態に及ぼす Cu 量の影響
Fig.6 Effect of Cu contents on surface morphologies of specimens after corrosion test

ことがわかった。

Ni 添加試料の腐食後の試料表面観察結果を記述すると、Ni 量の増加とともに腐食形態は均一なものから、Cu 添加試料と同様に黒鉛-基地界面での腐食が著しくなることが認められた。光学顕微鏡観察によると基地組織はフェライトであり、黒鉛形状に異常は認められなかった。また EPMA 観察結果、Ni の増加による黒鉛-基地界面への濃化は認められなかったことから、黒鉛-基地界面での腐食は基地組織の変化や Ni の偏析に伴うものでないことが分かる。

Mo を添加した試料では、0.22%Mo まではほぼ完全フェライト基地であったが、0.44%Mo では共晶セル境界と思われる部分にパーライトの残存が認められた。EPMA 分析結果から、共晶セル境界にモリブデン偏析が著しく、この偏析部分にパーライトが対応していることが判明した。しかし、腐食後の表面形態観察結果からは、炭化物部分やその周辺で著しく腐食が進行した形跡は認め難いものであった。

V を添加した試料では炭化物の残存が顕著であり、0.09%V で既に僅かではあるがパーライトが観察され、V 量の増加とともにその面積率は増加した。このパーライト部分で腐食が進んだ結果が腐食後の表面観察結果に見られ、パーライトの周辺に V が著しく偏析していたことが確認されている。

P を添加した試料では、腐食速度は P 量とともに増加したことから分かるように (図 1 参照)、一部の領域で腐食が進んだと思われる形態が見られた。しかし、光

学顕微鏡組織結果から P 添加試料には不規則な形状の黒鉛は観察されず、P 量の増加に伴うリン化鉄共晶組織であるステダイトも存在せず、基地組織はフェライトであった。また、フェライト化のための熱処理後でもあり、P の偏析もほとんど観察されなかった。

Nb 添加試料には特に異常な黒鉛形状、組織は観察されず、0.12%以上添加した試料の共晶セル境界部に微細な炭化物の残存が見られるのみであった。この微細な炭化物部分に Nb の偏析が認められた。しかし、このような元素の偏析は V の場合と同様に腐食速度で表した耐食性に全く影響がなく、腐食速度は基準試料のそれと全く変わらない。しかし、腐食後の形態を観察すると合金化による変化が認められ、Nb が偏析していると考えられる部分で腐食がその周囲よりも進んだ形態が見られた。

Zr は黒鉛球状化を阻害する元素（その臨界量が 0.025%）と指摘⁹⁾されている。しかし光学顕微鏡観察した結果、今回の調査の添加範囲では Zr 添加による球状化阻害は認められず、基地組織もフェライト地であった。EPMA 分析結果では添加量が少ないこともあり、Zr の偏析も顕著には認め難いものであった。腐食後の表面形態にも著しい差異はなかった。

Mn 量を変化させた試料すべてが完全フェライト組織であり、腐食速度の値にも変化がなかったことから分かるように、腐食後の表面形態も基準試料に酷似したものであった。

以上より今回調査した元素、添加量の範囲では、球状化不良の黒鉛は全く観察されなかった。また Cu, Ni, 0.22%までの Mo, P, Mn, Nb, Zr を合金化した試料の基地組織はほぼフェライトである。これらの試料では顕微鏡組織はほぼ共通しているにもかかわらず腐食速度に及ぼす影響では各元素で差異が認められ、一部にパーライトが残存する Sn 添加試料で著しい耐食性改善が認められた。

したがって、腐食速度に及ぼす各元素量の影響の差異は各元素を固溶した鉄基地の耐食性の差と理解できる。P を添加した試料を例にして述べると、腐食速度が P 量とともに増加したのは、球状化不良の黒鉛が認められたことによるものではなく、また基地組織にリン添加にともなうステダイト共晶組織やあるいは炭化物のような異相の存在によるものでもないことである。

(3) 自然電位測定結果からの一考察

耐食性良否の目安のひとつに自然電位があり、本実験においても一部の試料について、腐食速度測定に使用した水溶液を用いて室温にて自然電位の測定を行った。そ

の結果、-640~-630mV を示し、合金元素を添加することにより、またその添加量が増加するとともに自然電位は上昇した。耐食性改善に最も大きな改善効果が認められた Sn 添加試料では、0.20%Sn で-586~-569mV を示し-577~-571mV を示した。

一方、耐食性をそれほど改善せず、添加量を増加させた場合、腐食速度が基準試料よりも大きくなった Ni 合金試料も同様に、自然電位は添加量とともに一様に上昇した。0.03~0.06mass%で僅かに耐食性改善効果の認められた Mo も合金量の増加とともに自然電位は上昇した。

また著しく腐食速度が増加した P 添加試料についても、0.108%P で-589~-584mV の自然電位を示した。

参考比較として、文献⁹⁾の特許に記されている合金組成と同様の球状黒鉛鋳鉄試料(1.52%Ni-0.58%Cu)を溶製し、本実験と同一の腐食条件下で腐食速度と自然電位測定を行った。その結果、-562~-559mV と高い自然電位を示したにも関わらず、腐食速度は $177 \times 10^{-4} \text{kg/m}^2/\text{d}$ (177mdd) であり、本実験の基準試料の約 1.2 倍高い腐食速度であった。

以上から本実験に採用した腐食条件下では、各種の合金元素を添加することにより、自然電位を貫なものとするは必ずしも耐食性向上につながることが分かる。Sn 添加試料では、著しい自然電位の上昇がないにも関わらず、腐食速度は大きく低下したことから耐食性改善には合金元素が限定されると考えられる。

4. 結論

種々の合金元素を添加した球状黒鉛鋳鉄の耐食性を微量の塩を含む pH3.00 の酢酸水溶液を用いて評価した。その結果、

1. 耐食性を向上させる添加元素として Sn, Cu および一部の組成域の Mo がある
2. Ni, V, Mn, Nb, Zr については腐食速度に著しい変化は認められない。
3. P はその元素量とともに腐食速度が顕著に増加し、P はできるかぎり低く押さえる必要がある。

文献

- 1) (社)大阪府技術協会:泉北丘陵住宅地区水道の水道管腐食対策に関する調査・研究報告書, (1985年, 2月)
- 2) 日本国特許出願公告昭 60-26824
- 3) 日本国特許公開平 2-8344

- 4) 久保田鐵工(株):URBAN KUBOTA, 10, p12 (1984, October)
- 5) 吉坂 澄石:土壤微生物入門(共立全書 177), p16, 共立出版, (1969 東京)
- 6) 久保田鐵工(株):URBAN KUBOTA, 10, p10, (1984, October)
- 7) 久保田鐵工(株):URBAN KUBOTA, 10, p53, (1984, October)
- 8) 例えば
吉沢 四郎, 山川 宏二, 片桐 晃: 金属の腐食防食序論, 化学同人, p232, (1973)
松島 巖: 錆と防食のはなし, p26 日刊工業新聞社, (1987)
- 9) 尾崎ら: 球状黒鉛鑄鉄の理論と実際, p121, 丸善, (1966)
- 10) 堀江 浩 : 鑄物, 47, 86 , (1975)
- 11) 日本鑄物協会編 : 鑄鉄の金型鑄造, p101, 丸善, (1976)
- 12) 橘堂 忠, 佐藤幸弘 :大阪府産業技術総合研究所報告技術資料, No. 1, p5 , (1991)