

強磁性の砂鉄を有する地域における非結晶型 Fe が腐食に及ぼす影響

Influence of Corrosion on Amorphous Ferrite in areas which have Ferromagnetic iron sand

苫小牧工業高等専門学校創造工学科 准教授 松尾優子

(研究計画ないし研究手法の概略)

1. 研究背景

苫小牧港湾は国際拠点港湾にも指定され、物流および工業の拠点として発展しており、多くの鋼構造物が港湾施設や工場施設に用いられている。一方、北海道苫小牧市沿岸は砂鉄鉱床¹⁾であり、その底質内には強磁性の砂鉄が多く含まれている。申請者らは、これまで苫小牧港湾内で鋼材の暴露試験²⁾を行っており、定期的に試験片の引上げ調査を行うなかで、海底付近(-4m)の鋼板(-3.3m)には図1に示すような粒子が細かい砂鉄が鋼板全面に付着し、その鋼板はほとんど腐食していない現象が見られた。これまで、海中の暴露試験等が行われてきたが、鋼板に砂鉄が付着する事例は報告されていない。また、付着している砂鉄の主成分は非結晶型のマグネタイトであり、このマグネタイトが鋼材の腐食に及ぼす影響に関する研究事例³⁾は少なく、それが腐食の促進または抑制効果をもたらすかは明らかになっていない。

そこで、本研究では苫小牧沿岸域の底質に含まれる砂鉄に着目し、鋼板に付着する現象の確認と、それらが鋼板の腐食に与える影響を明らかにすることを目的とする。

2. 海中の鋼板に砂鉄が付着する現象

海底の細砂は潮流により巻き上げられ、サンドエロージョンのように波浪が激しい際には、鋼材のさび表面も削り取る作用があることが知られている。そのため、前述した鋼板に砂鉄が付着するには、ある特異な条件が揃った場合のみであることが考えられる。本研究では、苫小牧港湾西港区の船溜まり内(図2)にて、図3の



図1 鋼板付着の様子 図2 暴露箇所(苫小牧港)

ように海底付近(-4m)から約1m程度上から30cm間隔で鋼板を設置し定期的に付着状況を確認した。使用した鋼板はSP-3(SY295)を160mm×160mm×厚さ13mmに切出したものである。図4に付着状況を示す。53日目の写真では海面に近い-2.2mの鋼板の付着物に赤錆が進行している。しかし、それ以外の鋼板は黒い微細な砂鉄が付着しており赤錆はほとんど見られなかった。111日目では-2.5mの鋼板にも赤錆

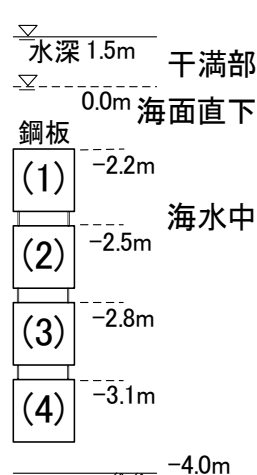


図3 鋼板暴露状況

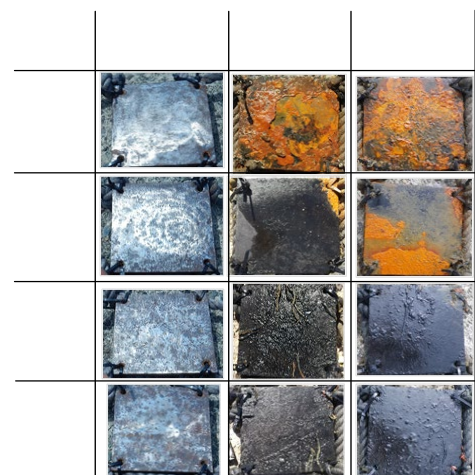


図4 付着状況

が生じたが、これは鋼板に付着した付着物の錆びであり、鋼板自体の錆はほとんど見られなかった。これ以降の確認は、冬期間となり岸壁が凍結するなど作業が危険になるため行えなかったが、上記の観察結果より海底から 1.2m(水深-2.8m)まで砂鉄が付着し、ほとんど赤錆の発生が見られないことが確認できた。

(実験調査によって得られた新しい知見)

3. 状態分析

はじめに苫小牧沿岸域の砂鉄と、前述した暴露試験片に付着した細かい砂鉄(以降、付着物)の成分を調べるため状態分析を行った。砂鉄試料は苫小牧沿岸域の海砂から磁石を用いて選別し試料とした。なお、砂鉄は海砂重量の 10%程度含まれており、砂鉄密度は 3.35g/cm^3 であった。付着物は、暴露試験鋼板のうち海底に近い鋼板(図 3 鋼板-3.1m)に付着したものを採取し試料とした。

3.1 蛍光 X 線分析

構成元素を調べるため、蛍光 X 線分析(真空雰囲気)を行った。その結果を表 1 に示す。砂鉄の構成元素では Fe や Ti、Mn などの砂鉄成分が検出され Fe が全体質量の 56%を占めていた。付着物では主に Fe(38.9%)および Si(37.0%)が確認された。

3.2 X 線回析分析

次に、生成相を同定するため同一試料を 1000°C 、1h で焼成し X 線回析分析(Bruker D8 ADVANCE)を行った。ここで焼成を行ったのは、焼成前はいずれも非結晶の状態では Fe 化合物が検出されなかったためである。図 4 に X 線回析分析の結果を示す。図中の各記号は該当する化合物のピークが現れた箇所を示している。図 4 の上図の砂鉄ではマグネタイト(Fe_3O_4)、ヘマタイト(Fe_2O_3)、石英(SiO_2)、ドンピーコー輝石($\text{MnMgSi}_2\text{O}_6$)が検出された。しかし焼成前の試料は黒色で磁性をもち、構成元素(表 1)は Fe の割合が多いことから、苫小牧沿岸域の砂鉄の主成分はマグネタイトであることが推察される。一方、付着物では赤錆であるヘマタイト、石英が検出されたが、焼成前は黒色であったことから、付着物の Fe はマグネタイトまたはオキシ水酸化鉄(FeOOH)の状態であると考えられる。

表 1 蛍光 X 線分析

元素	Fe	Si	Mg	Al	Ti	Mn	Ca	S	K
砂鉄	56.3	23.9	5.7	4.8	3.9	1.2	3.3	—	—
付着物	38.9	37.0	2.83	8.33	0.86	0.44	—	4.4	3.1

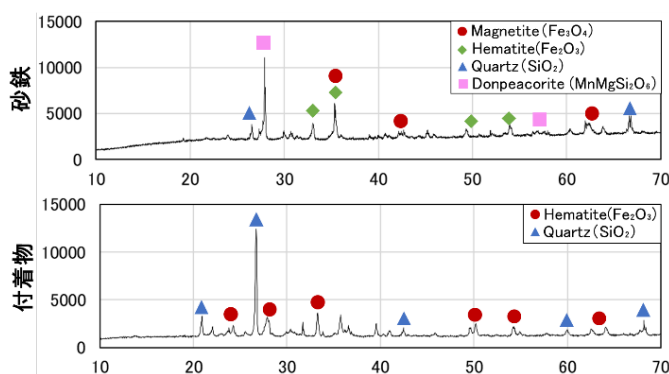


図 4 X 線回析分析

4. 浸漬試験

海水中の鋼板に砂鉄が付着した際の腐食状況を調べるため、浸漬試験を以下の内容で 50 日間実施した。

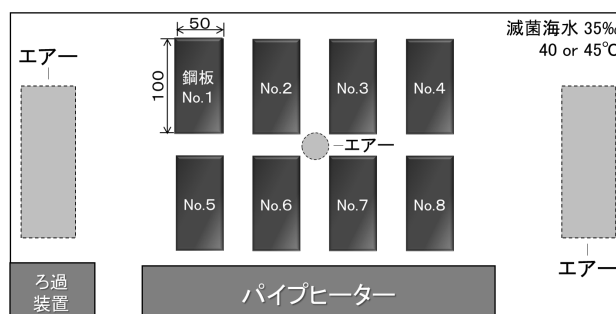


図 5 浸漬試験概略図

4.1 実験方法

- 1) 試験概略図を図5に示す。溶液には滅菌海水(40L、40℃または45℃、35%NaCl)を用いた。
- 2) 試験片はSS400(100×50×6mm)を使用し、防錆のためシリコンを鋼材側面と裏面に塗布した。
- 3) 試験体条件は表2に従い、各条件2枚ずつ設置した。砂鉄試料は前項の分析試料と同一のものを扱い、珪砂の粒度分布は砂鉄と均一(0.075~0.250mm)となるよう調整した。マグネタイトはStrem Chemicals、Inc.のマグネタイト試薬(純度:95%以上)を用いた。付着物は前項と同じ図3の鋼板(水深-2.8m、-3.1m)に付着したものを採取して用いた。
- 4) 浸漬試験終了後、各試験片の表面性状、重量減少量、板厚減少量、腐食深さを測定した。

4.2 水温の違いによる腐食

本浸漬試験では、鋼材表面に試料を載せるため鋼材に接する酸素量が低下する特徴がある。また腐食促進のため温度を高めを設定する必要があるが、溶存酸素濃度DOは温度と反比例の関係にある。

そこで、腐食量の差異の判断が可能な温度を選定するため、溶液温度を40℃(50日)、45℃(60日)にして砂鉄と珪砂を30cm³付与して実施した。その腐食減量の結果を図6に示す。図よりN(付与なし)、K30(珪砂)は45℃の方が腐食量が大きくなっているのに対し、S30(砂鉄)は45℃ではかなり小さい値となっている。その要因として、45℃のDOは1.5~2.5mg/Lと極めて低いことが影響したと考えられる。そのため、本浸漬試験では40℃を基本として実施することとした。

一方、珪砂と砂鉄の各腐食量を比較すると、40℃および45℃においても珪砂よりも砂鉄の方が腐食量が小さくなっていることが確認できる。また、何も付与していない鋼板Nの一部には、灰色の薄膜(CaCO₃)が付着し、この

表2 浸漬試験の試験体

名称	試料名	密度 g/cm ³	付与量	溶液温度
N	なし	—	—	40℃, 45℃
NW	なし*	—	—	40℃
K30	珪砂	2.51	30 cm ³	40℃, 45℃
S30	砂鉄	3.35	30 cm ³	40℃, 45℃
S25			25 cm ³	40℃
S15			15 cm ³	40℃
S10			10 cm ³	40℃
M25	マグネタイト	5.12	25 cm ³	40℃
M15			15 cm ³	40℃
M10			10 cm ³	40℃
F2.5	付着物	—	2.5 cm ³	40℃
F10		—	10 cm ³	40℃

*NWは鋼板に付着するCaCO₃を定期的に除去

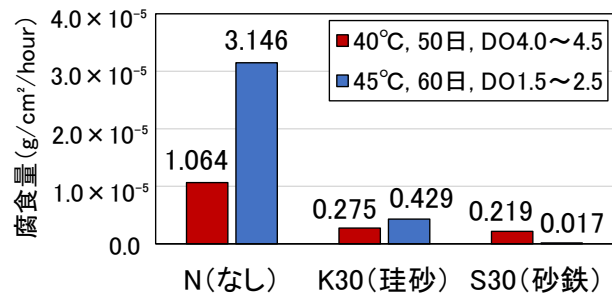
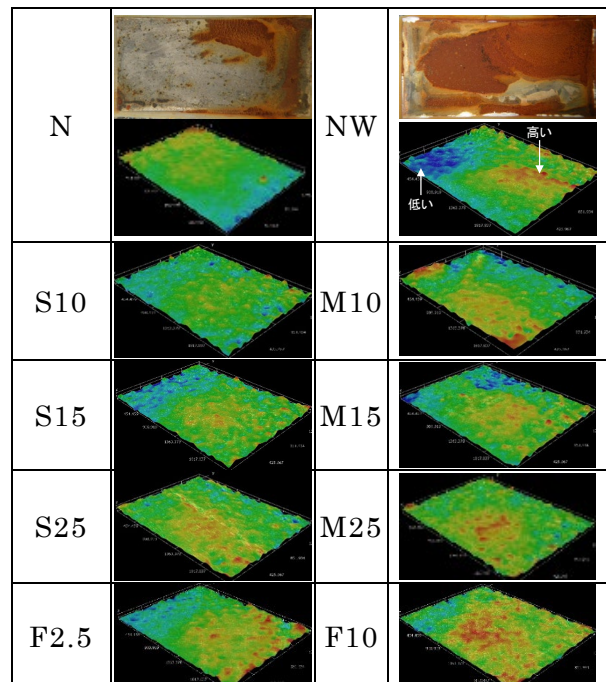


図6 腐食減量(温度)

表3 試験片腐食状況(浸漬試験)



薄膜による防錆効果が示唆された。この影響をできるだけ排除するため、これ以降の実験では何も付与しない鋼材の表面に付着した薄膜(CaCO_3)を定期的に除去した条件 NW を追加した。

4.3 表面性状

表 3 に浸漬試験終了後の腐食状況を示す。なお、表の観察画像は鋼材表面をデジタルマイクロスコープ(HiRox KH-8700)により倍率 140 倍で撮影したもので、色は垂直方向の高低を表している。N と NW の試験後の試験片写真を比較すると、N は前述の灰色薄膜のため全面腐食せず、NW の方が全面的な赤錆がみられた。S(砂鉄)と M(マグネタイト)、F(付着物)は試験片の凹凸が顕著で、特に M と F は表面性状が粗くなる傾向を示した。また、試料の付与量に反比例して観察画像の青(低い)と赤(高い)の箇所が混在し、付与量が少ない S10、M10 は、より粗い腐食になることが確認された。

4.4 腐食減量

図 7 に各条件の腐食減量を示す。値は各 2 枚の試験片の平均値で表している。腐食量は電子秤(0.001g 精度)で浸漬試験前後の重量減量を測定し、試験片面積(50cm^2)と試験時間(1200hr)で除し、単位時間あたりとして算出した。なお、試験後の重量測定では、試験片を 9.5%の塩酸に浸し腐食生成物を除去してから測定した。図より、N と NW では 2 倍ほどの差異があり、付着した CaCO_3 による防食作用が確認された。S は NW より腐食量が小さく、試料の付与量が多いほど腐食が小さい傾向を示した。これは試験片を覆うように試料を付与したため酸素供給量が減ったことに起因すると考えられる。また、M10、M15 は NW と同等で、S、F の各付与量と比較しても腐食量が最も大きかった。F は F10、S10、M10 の中では最も腐食量が小さい結果となった。

4.5 凹部の腐食深さ

図 8 に試験片凹部の腐食深さを示す。腐食深さは腐食が著しい箇所 5 点の凹部の深さを測定し、その平均値とした。試料の付与がない N、NW と S については腐食量と同様の傾向を示した。一方、M15 は腐食量が同程度の M10 と比較して腐食深さが大きくなった。これは表 3 の観察画像からわかるように、表面凹凸が S や M10、M25 より顕著であったため、M15 の腐食深さのばらつきが大きくなったと推察される。腐食量の小さかった F は腐食深さが最も大きくなったが、表 3 の画像より凹凸がまばらな局部腐食であったため、腐食深さが大きくなったと考えられる。

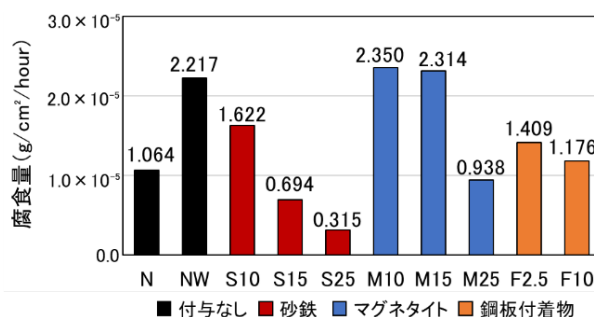


図 7 腐食減量(浸漬試験)

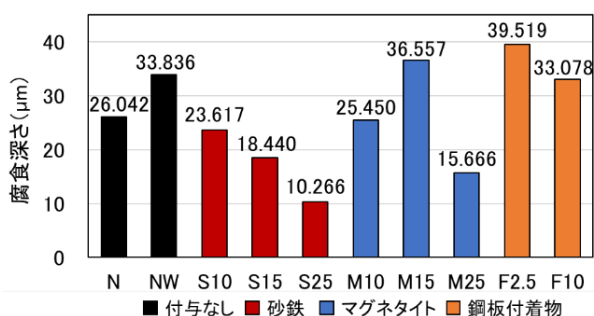


図 8 凹部の腐食深さ(浸漬試験)

5. おわりに

本研究によって得られた知見を以下に示す。

- 1) 苫小牧湾岸域の砂鉄の主成分はマグネタイトであり、その他にヘマタイト、石英、ドンピーコー輝石が構成化合物として検出された。
- 2) 海底付近の鋼板に付着した付着物の主成分はマグネタイトまたはオキシ水酸化鉄であ

り、その他に石英が検出された。

- 3) 浸漬試験結果では、砂鉄、マグネタイトおよび付着物を付与した場合、付与量に比例して腐食量が小さくなり、マグネタイトが最も腐食量が大きくなった。
- 4) 試験片に CaCO_3 が付着すると腐食量が 1/2 程度小さくなった。

参考文献

- 1) 須藤定久、有田正史、藤橋葉子：北海道の浜と砂(5)石狩湾・積丹半島・噴火湾の砂、地質ニュース、No651、pp.58-68、2008.
- 2) 中澤愁杜、松尾優子：苫小牧沿岸域における底質中の Fe による腐食への影響、土木学会北海道支部論文報告集、79号、A-35、2023.
- 3) 柴田俊夫、瀬尾眞浩ほか3名：マグネタイト共存下における炭素鋼の腐食挙動に関する研究の現状と課題、材料と環境、No54、pp.2-8、2005.

(発 表 論 文)

- ・中澤愁杜、松尾優子：海水浸漬下における鋼材の腐食に及ぼす砂鉄の影響、令和5年度土木学会北海道支部論文報告集、80号、A-12、2024.