鉄鋼の大気暴露さびに関する研究 (第1報)

さびた鋼の電気化学的挙動について*

松 島 巖** 上 野 忠 之**

On the Nature of Atmospheric Rust on Steel

I. Electrochemical Behavior of Rusted Steel

Iwao Matsushima and Tadayuki Ueno

The electrochemical behavior of low-alloy steels rusted in the atmosphere have been examined using potentiostatic technique and by coulometry. Polarization diagrams obtained in 0.1 M Na_2SO_4 are characterized by pronounced cathodic currents much greater than the limiting current of oxygen depolarization, which is attributed to the reduction of overlying ferric rust. The high rate of Fe^{2+} dissolution observed when rusted steels are immersed in the solution is consistent with the polarization behavior.

Assuming that the rate of anodic dissolution or the corrosion rate of rusted steel in deaerated neutral solution is equivalent to the reduction rate of ferric rust, the corrosion rate is determined as a function of immersion time, based on the coulometric measurement of un-reduced amount of ferric oxide on specimens which have been immersed

previously in the solution for various time. The corrosion rate is high immediately after immersion and decreased rapidly with time, becoming almost constant in several hours.

The rate of corrosion at a given time of immersion combined with the corresponding corrosion potential gives a plot which precisely followed the analysed or true polarization curve of the similar specimen. This demonstrated the validity of the suggested corrosion mechanism of rusted steel associated with the reduction of rust.

In the course of corrosion process ferrous ion comes out into the solution, the origin of which is traced to the dissolution of the base metal under the rust layer. The rust reduced to lower oxide, on the other hand, does not dissolve in any significant amount.

1. 緒 言

鋼が屋外の大気中で腐食する場合その速度は暴露期間とともに次第に低下するが、この挙動が鋼の表面に生じたさび層の保護作用に起因することは古くから知られている。鋼の大気腐食については多くの研究があるが、これらの研究のほとんどは、腐食速度および腐食速度の時間的变化に対する金属学的因子あるいは環境因子の影響をみつかったものである。金属学的因子のうちで最も注目すべきは鋼の化学組成であって、鋼中に少量の銅、クロム、リンなどが存在すると腐食速度が著しく低下することが、Copson¹⁾, Hudson ら²⁾, Larrabee ら³⁾をはじめ多くの研究者によって立証されており、いわゆる耐候性鋼はこの事実を実用化したものである。他方、環境側の因子のうちで腐食速度に対し特に大きな影響を与えるものは、大気中に含まれている亜硫酸ガスなどの腐食性

気体の量であって、この方面での研究は主として Schikorr⁴⁾ および Barton⁵⁾ に負うところが大きく、最近の成果としては陸上鉄骨構造防食研究会の報告⁶⁾ をあげることができる。

ところで、これらの金属側あるいは環境側の因子の作用が主として鋼の表面に生成するさび層の性質に影響を与えるものであることを考えると、鋼の大気腐食機構の解明の根本はさび層の性質についての研究にあるといえる。鋼中に銅やクロムが含まれているとなぜさび層の保護性が向上するのか、高濃度の亜硫酸ガスを含む大気中ではなぜ良好なさび層の形成が妨げられるのか、これらの卒直な疑問は説得力のある実験的証拠に基づいて答えられなければならない。

大気腐食がいわゆる湿食の一形態である以上、その腐食過程は電気化学的機構によって説明されうものであるが、表面に厚いさび層が存在すれば腐食反応の機構は当然その影響を受けるはずである。事実、鉄の空気酸化

* 昭和 42 年 10 月日本鉄鋼協会第 74 回講演大会; 昭和 43 年 4 月同第 75 回大会において一部発表

** 日本鋼管(株)技術研究所 (川崎市南渡田町 2730)

皮膜や不働態にかかわる酸化物皮膜においては、腐食反応に伴う酸化物の還元および溶解 (reductive dissolution) が報告されている^{7,8)}。

本報は鋼の大気暴露さびに関する一連の研究の第1報として、さび層をもつ鋼の中性水溶液中における電気化学的腐食挙動について調べた結果を報告するものである。すなわち、さび層の存在が電極反応にいかなる影響を与えるかを知ることが本報の目的である。

2. 実験方法

実験に用いた鋼は市販の耐候性低合金鋼および構造用低合金高張力鋼 (SM 50) で、川崎市の工場地帯に5ヵ月ないし1年間大気暴露したものである。これらの鋼の化学組成を表1に示す。暴露した鋼はブラッシングによって浮さびを除き、電気化学的測定および腐食試験に供した。電極として使用した鋼は $30 \times 10 \times 3$ mm で、一面を残して樹脂でシールすることにより 3 cm^2 の見かけ上の表面積をもつものである。腐食試験には $60 \times 40 \times 4$ mm の試験片を使用した。実験に用いた溶液は 20°C または 25°C の $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液である。溶液の脱気は、約 150°C に加熱した銅系の触媒 (BTS Katalysator) 上を通して酸素を除いた窒素を、減圧沸騰させた溶液に通じる操作を数回繰り返すことにより行なった。

分極曲線を求めるには日亜計器製 N-FP 2 型定電位電解装置を使用し、 50 mV/min で掃引した。

酸化物の同定は理学電機製ガイガーフレックスを使用し、Fe ターゲット、Mn フィルター、 40 kVP 、 8 mA で行なった。

表 1 鋼の化学組成

鋼	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	V
耐候性鋼	0.14	0.44	0.53	0.079	0.024	0.35	0.78	0.06	0.06
SM 50 鋼	0.15	0.44	1.25	0.015	0.025				

3. 実験結果

のちに述べるように大気暴露さびを有する試験片を定電位分極すると、さび層が電気化学反応によって変化するために電流値は時間とともに変化をつづけ、またこの変化のために長時間電解すると電流値は意味のないものとなる。これを避けるため、動電位法を用いて 50 mV/min で掃引して分極曲線を求めた。5.5 ヶ月および12 ヶ月暴露した試験片の脱気溶液中におけるアノードおよびカソード分極曲線の典型的な例を、図1および図2に示す。これらの分極曲線は、きわめて大きなカソード電流によって特徴づけられている。

空気開放溶液中で同様にして求めたカソード分極曲線は酸素復極による電流が追加されるが (図3)、この追加分は全還元電流に比べてはるかに少ない。すなわち、さびた鋼の腐食反応においては、酸素以外の物質の還元反応が大きな役割りを演じていることになる。この結果、

図 1 さびた耐候性鋼の分極曲線
 $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (脱気), 20°C , 50 mV/min

図 2 さびた SM 50 鋼の分極曲線
 $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (脱気), 20°C , 50 mV/min

図 3 空気開放および脱気 $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ におけるさびた耐候性鋼の分極曲線の比較
 20°C , 50 mV/min

分極曲線から求められるさびた鋼の水溶液中での腐食速度はきわめて大きなものとなる。これらの値を表2に示す。表2によれば、たとえば5ヵ月暴露した耐候性鋼は研磨した同種の鋼に比べて空気開放下で約6倍、脱気溶液中では200倍以上もの腐食速度を示している。

このような結果を腐食量の直接測定によって確認するために、5ヵ月暴露した耐候性鋼を脱気および空気開放溶液に24時間浸漬して、溶出した鉄イオンの量を腐食

表 2 種々の方法で求めたさびた鋼の腐食速度

測定方法	鋼の大気暴露期間(月) 条件	腐食速度 (mg/cm ² /hr)							
		耐候性鋼				SM 50			
		0	5	7	12	0	5	7	12
分極曲線 (0.1M Na ₂ SO ₄)	空気開放 脱 気	0.020	0.114*	—	—	0.016	0.217*	—	—
		0.0004	0.083*	0.184	0.041	0.0013	0.150*	0.287	0.072
		0.0072	0.0122	—	—	0.0068	—	—	—
0.1M Na ₂ SO ₄ 中 に 浸 漬**	空気開放 脱 気	0.0071	0.0101	—	—	0.0078	—	—	—
		—	0.0084	0.0110	—	—	—	0.0135	—
		—	0.0089	—	—	—	—	—	—
降 雨***	—	—	0.031	—	0.0088	—	0.0508	—	0.0254

* 暴露期間 5.5 ヶ月

** 研摩試験片は 30 日浸漬後、重量減少を測定。大気暴露したものは 24 時間浸漬後、溶液を化学分析

*** 降雨中に 1/2 時間暴露。この間の雨量は 24mm

量の目安として求めた。のちに述べるように、このようにして求めた鉄イオンのうちさび層の剥離もしくは溶解に起因する量は事実上無視でき、ほとんどすべてのイオンは地鉄のアノード溶解に基づくものである*1。求められた結果(表2)は研摩した鋼よりもさびた鋼の方が大きな腐食量を与えることを示しており分極データに基づく腐食速度の傾向を支持している。ただしその絶対値は分極データによる値に比べてかなり小さい。試験片を降雨にさらし、試験片に触れた雨水を捕集して鉄イオンを分析した結果を表2に合わせて示した。

前述のように、さびた試験片を定電位でカソード分極すると電流値は次第に低下するが、約6時間の電解後にはほぼ一定となり、たとえば40時間といった長時間後には完全に一定となる。このような定電位電解が進行するにつれて、電解前には褐色であったさび層の色は次第に黒色となる。電解前のさび層の結晶成分は主として α および γ -FeOOHでごくわずかの Fe_3O_4 を含んでいるが、完全に電流が一定となったのちには Fe_3O_4 が主成分となる。種々の電位において7ヵ月暴露した鋼のさび層を、脱気した0.1M Na₂SO₄中で6時間電解した場合のX線回折の相対強度を求めたものを図4および図5に示す。図からわかるように、FeOOHから Fe_3O_4 への還元の場合には電位が卑なほど大きい。電位が-900mV(SCE)よりも卑になると Fe_3O_4 の回折強度はかえって弱くなるが、これはおそらく一度生成した Fe_3O_4 がさらに他の物質に変化するためであると思われる。

以上の結果から、さび層をもつ鋼の大きなカソード電流は、さび層の還元が原因となっていることがわかる。

さび層の還元電流が時間とともに低下するという事実は、腐食速度が浸漬時間とともに低下することを示唆している。表2において分極曲線から求められる腐食速度は、溶液に浸漬した直後*2の腐食速度である。これに対し24時間浸漬して溶出鉄イオンの量から求めた腐食速度は試験期間内での平均腐食速度であるから、前者に比

*1 ただしアノード溶解した鉄イオンのすべてが溶液中に溶出するわけではない。

*2 1.0 時間後に電解開始

図 4 定電位電解したさびた鋼のさび層のX線回折
7ヵ月暴露耐候性鋼, 0.1M Na₂SO₄(脱気), 25℃, 6時間 図 5 定電位電解したさびた鋼のさび層のX線回折
7ヵ月暴露 SM 50 鋼, 0.1M Na₂SO₄(脱気), 25℃, 6時間

べて当然小さくなるわけである。

このような考察に基づいて、還元電流の低下に伴う腐食速度の変化の様子を追跡し、腐食速度を浸漬時間の関数として求めることを試みた。脱気溶液中でさび層をもつ鋼の腐食反応を次のように仮定した。

すなわち、反応(2)にしたがってさび層のFe(III)酸化物が還元されて減少し、それに伴って反応(1)により地鉄が腐食する。したがって、さび層をもつ鋼を一定時間脱気溶液に浸漬して(1)、(2)の反応を進行させ、残って

いる Fe(III) 酸化物の量を求めれば浸漬前の Fe(III) 酸化物の量との差から還元された量がわかり、反応(1)と(2)の電子のバランスから腐食した地鉄の量がわかる。残存している Fe(III) 酸化物の量を求めるには、浸漬終了後試験片を電解セルに移し、残存しているさびを定電位で全部還元し、それに要した電気量を求めればよい。還元条件としては、電位 -900 mV (SCE), 6 時間, 0.1 M

Na_2SO_4 (脱気) を選んだ。

7 ヶ月暴露した鋼について最高 48 時間 0.1 M Na_2SO_4 (脱気) に浸漬したのち、上述の方法で残存している Fe(III) 酸化物を求めた結果は図 6 に示すとおりである。この図に基づいて各浸漬時間における Fe(III) 酸化物の減少量を求め、式 (1), (2) の関係から地鉄の腐食量を時間の関数として図示したものが図 7 および図 8 である。これらの図を比較すると、耐候性鋼は SM 50 鋼に比べて腐食量が小さいことがわかる。

腐食量-時間曲線のある時点における接線のこう配は、その時点における腐食速度である。このようにして求めた腐食速度の浸漬時間による変化を、図 7, 図 8 に合わせて示した。腐食速度は浸漬直後にはきわめて大きく、酸素の復極だけが主なカソード反応である場合 ($0.016 \sim 0.020\text{ mg/cm}^2/\text{hr}$, 表 2) の 10 倍以上となっている。また、これらの初期腐食速度は、分極曲線から求められる腐食速度とかなりよく一致している。2 種の鋼について比較すると、浸漬後約 6 時間までは SM 50 鋼の方がずっと大きな速度で腐食し、それ以後はほぼ同じとなる。

腐食速度の時間的変化と平行して、腐食電位も時間とともに変化する。この様子を図 9 に示す。もしアノード分極挙動が浸漬時間とともに大きく変らなければ、腐食電位と腐食電流の浸漬時間による変化は浸漬直後のアノード分極曲線上を動くはずである。図 7, 8, 9 から種々の浸漬時間に対応する電位と腐食速度 (電流値に換算) を読みとって図 10 および図 11 にプロットした。これらの図において、実線は動電位法によって求めたさびた鋼のアノード分極曲線であり、点線はそれにカソード電流を補正して求めたアノードの内部分極曲線である。図から明らかなように、図 7, 8, 9 に基づくプロットは内部分極曲線上にかなりよく乗っている。すなわち、さび層の還元が腐食反応に寄与したと考え、その還元電気量から求めたさび層の還元速度に基づく腐食速度が、まっ

図 6 種々の時間溶液中に浸漬したさびた鋼上に残存している Fe(III) 酸化物の量

耐候性鋼および SM 50 鋼 (7 ヶ月暴露), 0.1 M Na_2SO_4 (脱気), 25°C

図 7 溶液に浸漬したさびた鋼の腐食量および腐食速度の時間による変化

7 ヶ月暴露耐候性鋼, 0.1 M Na_2SO_4 (脱気), 25°C

図 8 溶液に浸漬したさびた鋼の腐食量および腐食速度の時間による変化

7 ヶ月暴露 SM 50 鋼, 0.1 M Na_2SO_4 (脱気), 25°C

図 9 溶液に浸漬したさびた鋼の腐食電位の時間による変化

7 ヶ月暴露耐候性鋼および SM 50 鋼, 0.1 M Na_2SO_4 (脱気), 25°C

図 10 さびた鋼のアノード分極挙動とさび層の還元測定から求めた電流と電位の関係

7ヵ月暴露耐候性鋼, 0.1M Na₂SO₄ (脱気), 25℃

図 11 さびた鋼のアノード分極挙動とさび層の還元測定から求めた電流と電位の関係

7ヵ月暴露 SM 50 鋼, 0.1M Na₂SO₄ (脱気), 25℃

たく異なった原理にしたがって求められるアノードの内部部分極曲線の軌跡をたどって変化することを示している。

これまでに示した実験結果はさび層をもつ鋼の腐食反応がどのように進行するかについて明らかにしたが、腐食反応の結果溶液内に溶出する Fe²⁺ イオンの起源を定量的に示すものではない。すなわち、反応 (1) の結果生じた Fe²⁺ イオンの一部または全部が溶出することはまず間違いないが、反応 (2) の生成物がいわゆる還元溶解を起こして Fe²⁺ イオンを与えるか否かについての情報を提示していない。この問題を明らかにするため、7ヵ月暴露した鋼を脱気溶液中で定電位還元し、溶出鉄イオンを分析した。電位を十分卑にとれば反応 (1) による溶出は起きず、反応 (2) だけが進行するはずである。図 12 は 2 種の鋼について種々の電位で 6 時間定電位電解後、溶液を分析した結果を示している。定電位に設定するに先だって脱気などの前操作を行なう間にある程度の腐食

反応が進行し、反応 (1) による Fe²⁺ イオンの溶出を避け得ないのでなるべく一定の手順^{*3}で操作し、この間の溶出鉄イオンの量が同一となるよう努めた。図 12 の横軸に記入した点線は、前操作中の Fe²⁺ 溶出量である。実験結果は反応 (2) による Fe²⁺ の溶出量がほとんどゼロであることを示している。電位が卑であるほどさびの還元量が多いはずであるが、Fe²⁺ の溶出量はほとんど増加していない。

同じ目的のために定電流還元 (電流密度: 0.12 mA/cm²) による電位の変化と Fe²⁺ の溶出量の関係を求めた結果を図 13 に示す。定電位法の場合と同じ理由から、前操作中に溶出した Fe²⁺ がバイアスとなって加わっている。電位の変化には永山ら⁷⁾ の不動態にかかわる皮膜の定電流還元あるいは岡田ら⁹⁾ の大気暴露さびの定電流還元の場合と同じように、何段かの電位の停滞が認められる。注目すべきは電解約 24 時間後に現われる -930 ~ -950 mV (SCE) における停滞であって、わずかではあるが Fe²⁺ の溶出量が増大している。しかしこの増大量 (0.05 mg/cm² 程度) は電流をかけることなく 24 時間浸漬したときの Fe²⁺ イオンの溶出量 (耐候性鋼で

図 12 定電位カソード還元によるさび層の溶解

7ヵ月暴露耐候性鋼および SM 50 鋼, 0.1M Na₂SO₄ (脱気), 25℃, 6 時間

図 13 定電流カソード還元によるさび層の溶解と電位の変化

7ヵ月暴露耐候性鋼および SM 50 鋼, 0.1M Na₂SO₄ (脱気), 25℃, 0.12mA/cm²

*3 溶液を予備脱気してから試験片を入れて再脱気した。電解をはじめるまでに試験片が溶液内に存在する時間を 1.0 時間とした。

0.264 mg/cm², SM 50 鋼で 0.324 mg/cm²)*⁴ に比べ 20% 以下にすぎない。

他方, 反応 (1) による Fe²⁺ の生成量と溶液中への溶出量の関係についてはすでに求めた実験結果から次のようなことが言える。すなわち, 7 ヶ月暴露した鋼の 24 時間浸漬による Fe²⁺ の溶出量は耐候性鋼で 0.264 mg/cm², SM 50 鋼で 0.324 mg/cm² であるのに対し, 図 7 および図 8 から求められる同時間内の腐食量はそれぞれ 0.56 および 0.79 mg/cm² であるから, 生成した Fe²⁺ のうち溶液中へ出たものは 40~50% である。短時間浸漬データから求められるこれらの比率はやや大きく, たとえば図 13 の 1 時間の前操作中に溶出する Fe²⁺ の量は両種の鋼でそれぞれ 0.1 および 0.17 mg/cm² であるのに対し, 図 7, 8 から読みとった腐食量は 0.15 および 0.29 mg/cm² であって, 溶出比率は 67% および 59% となる。

4. 考 察

大気腐食によって鋼の表面に生じた 3 価の鉄酸化物を主体とするさび層が, カソード還元によってほとんど全部が低級酸化物に変化することは興味のある事実である。このようなことは水溶液中で生じたさびにはあてはまらない。水中でさびを生じた試験片をカソード還元してもごくわずかの還元電流が観測されるにすぎず, 表面をおおっている 3 価の水酸化鉄はほとんど還元されることなく残る。

3 価の酸化鉄の還元が腐食反応に関与することは, Mayne⁹⁾ によれば,

また, Evans¹⁰⁾ によれば,

として表わされている。本報ではさびの還元に要した全電子が地鉄の腐食によって供給されるという前提に立って話をすすめたが, 図 10 および 11 にみられる内部分極曲線との一致はこの前提が正しいことを立証している。しかし, 還元生成物が Fe₃O₄ であることおよび反応 (1) で生成した Fe²⁺ の約半分が溶出するという結果だけからは, カソード反応の具体的な反応式を提唱することはできない。

このようなさび層の還元が, さび層をもつ鋼のぬれた状態での腐食速度をきわめて大きくすることは注目に値する。図 3 あるいは表 2 に示したように, 腐食速度に対する酸素の寄与は比較的小さい。

一方, さびた鋼のアノード分極は, 研摩した鋼に比べてずっと大きくなっている。しかしカソード復極の増大はアノード分極の増大よりも腐食電流に対して大きな影響を与える結果, さびた鋼の腐食電流は研摩した鋼の腐食電流よりも大きくなる。ところでさびた鋼に話をかざると, 暴露期間や鋼種のちがいによる腐食電流の大小を支配しているものはアノードおよびカソードの両反応である。すなわちカソード電流は暴露期間や鋼種によって変わるが, 同じカソード分極挙動に対しては, アノード分極のちがいが腐食電流を大きく変えうる。この意味でさびた鋼の腐食は混合支配である。さび層が緻密になるにつれてアノード分極は増大することが期待されるがその定量的な取り扱いとは別報にゆずる。

もっとも, 本報で求めた腐食速度は完全にぬれている状態での速度であるから, 降雨時や発露時の腐食挙動だけを反映しているにすぎない。Schikorr⁴⁾ が述べたように雨や露だけが腐食の原因ではない。表面が目に見えてぬれていなくても, 湿度が臨界値以上であれば腐食は進行する¹¹⁾。とくに表面にうすい水の層が存在するとき腐食の進行が著しいことは, Rosenfel'd¹²⁾ によって立証されている。また, 大気中の SO₂ の濃度は湿分による腐食に大きな影響を与え, SO₂ の濃度が高いときには降雨はむしろさび層に入りこんだ, SO₂ に起因する SO₄²⁻ を洗い流すため, 腐食を軽減させることさえある。工業地帯に暴露した鋼で, 表面よりも裏面の方が降雨に洗われる機会が少ないため腐食が激しいことはしばしば観察され, また筆者の経験では試験片に毎日本水をかけると腐食量はかえって小さくなる¹³⁾。

しかしながら本報の結果から明らかなように, 降雨などによって完全にぬれている状態での腐食は本質的には大きい。事実, Dearden¹³⁾ は同一の鋼について, (1) 降雨時のみ暴露, (2) 通常の屋外暴露, (3) 雨を避けて屋外暴露, を行なって重量減少を比較した結果から, 全腐食量の 35~40% が雨の直接の影響, 35~40% が湿分による腐食, 残りが雨にぬれてから乾くまでの期間の腐食であると結論している。この期間の降雨量は平均 1.1 hr/day であるから, わずか 4.6% の期間に全腐食の 1/3 が起こったことになり, 降雨中の腐食速度は平均腐食速度の 7 倍ということになる。

さびた鋼を溶液に浸漬するとさびは数日後にはかなりの部分が還元されて黒色に変わるが, 大気中に暴露されている鋼は雨にぬれることはあっても褐色の状態にとどまっている。これはおそらく大気中で再酸化が起こるためであろうが, 注意すべきことは降雨時に復極剤として働いて還元されたさびが晴天時に再酸化されれば次の降雨時に再び復極剤として働きうることであって, この意味でその作用は触媒的である。

*4 表 2 の腐食速度 (0.0110 および 0.0135 mg/cm²/hr) × 24 時間

*5 一例によると, 100 × 100 × 4 mm の耐候性鋼を 6 月川崎市で暴露したとき, 水をかけないものでは約 13.2 g の減量を示したのに対し, 毎日約 100 ml の水をかけたものでは 9.6 g であった。

実際の雨水は実験に用いた $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 溶液に比べて電導性が小さいと考えられるので、降雨時の腐食においては溶液抵抗が問題となる可能性がある。しかし表2に示した降雨中における腐食速度が分極曲線から求めた値の $1/3 \sim 1/4$ になっているにすぎず、またさびた鋼を空気開放下で蒸留水に浸漬すると数日後にはさび層が黒色に還元されることから考えて、電導度のちがいは本報の結論に本質的な影響を与えるものではないといえる。 $1,000$ 倍に希釈した Na_2SO_4 溶液 (0.1 mM) 中で求めた分極曲線に基づく腐食速度は、 0.1 M 溶液の場合の約 $1/3$ であった。

さび層が還元されるさい、2価に還元された鉄酸化物が溶解するといういわゆる還元溶解が起きることが、常温の空气中で生ずる鉄の酸化皮膜⁶⁾や不働態金属の表面に存在する酸化皮膜⁷⁾について報告されている。本報の結果によれば、さび層の還元は地鉄の腐食を電気化学的に促進するが、さび層自身の還元溶解は比較的軽度である。また、この溶解は -900 mV (SCE) よりも卑な電位で起こることを考えれば、腐食反応に伴って溶解する可能性は少ない。鋼を無塗装で屋外構造物に使用した場合、周囲のコンクリート、モルタルなどが「さび汁」によって茶褐色に汚損することが時に実用上の問題となることがあるが、この原因はさびではなく地鉄から流出した Fe^{2+} イオンが水とともに流れ出してコンクリートなどにしみこみ、のちに酸化されて3価のさびになることにあるという結論に達する。また、3価のさびがそのまま剥離、懸濁して流れ出し付着する可能性は少なく、たとえばさびを捕集してこまかくすりつぶし、水中に懸濁させてモルタルの上から長時間注ぎかけてもモルタルはほとんど着色しない。

図7および図8に示した7ヵ月暴露した耐候性鋼および SM 50 鋼の溶液中での腐食量および腐食速度を比較すると、いずれも前者の方が小さい。また、表2に示した種々の期間暴露した鋼の分極データから求められる腐食速度を両種の鋼について比較すると、いずれの暴露期間のものについても耐候性鋼の方が腐食速度が小さい。これらの結果は耐候性鋼がよりすぐれた耐食性を示すことを反映している。さらに腐食速度と暴露期間との関係

をみると、いずれの鋼についても7ヵ月>5ヵ月>12ヵ月の順に小さくなっている。この傾向は屋外に暴露した無塗装の鋼による周囲の汚損が半年を過ぎたころに最大となり、その後次第に低下することと一致している。

5. 結 論

大気暴露によってさび層を形成した鋼の、 $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中における分極挙動およびさび層の還元について研究した結果、次の結論を得た。

- 1) さび層をもつ鋼の完全にぬれている状態における腐食反応には、さびの還元が大きなカソード電流を与える。
- 2) このためぬれた状態では最初の数時間における腐食速度はきわめて大きい。時間がたつにつれてさびの還元電流は減少し、腐食速度も低下する。
- 3) 腐食反応によって流出する鉄イオンは主として地鉄の腐食に起因するもので、還元されたさびの溶解はかなり小さい。
- 4) 鉄イオンの流出は大気暴露開始後半年~1年の間に最大となる。このことは分極曲線から求められる腐食電流に反映される。
- 5) 耐候性鋼のすぐれた耐食性は、ぬれた状態での分極挙動、腐食挙動によっても支持される。

(昭和43年5月18日受理)

文 献

- 1) H. R. Copson: *Proc. ASTM.*, 45, 554 (1945)
- 2) J. C. Hudson & J. F. Stanners: *J. Iron Steel Inst.*, 180, 271 (1955)
- 3) C. P. Larrabee & S. K. Coburn: 1st International Congress on Metallic Corrosion, April 1961. Publ. "Metallic Corrosion", Butterworths, London, 1962, p. 276
- 4) たとえば G. Schikorr: *Werks. Korrr.*, 15, 457 (1964)
- 5) たとえば K. Barton & E. Beranek: *Werks. Korrr.*, 10, 377 (1959)
- 6) たとえば堀川、滝口、石津、金指: 防蝕技術, 16, 153 (1967)
- 7) M. Nagayama & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, 109, 781 (1962)
- 8) D. Gilroy & J. E. O. Mayne: *Brit. Corr. J.*, 1, 102 (1965)
- 9) 岡田、細井: 第14回腐食防食討論会, 箱根, 1967
- 10) U. R. Evans: *Nature*, 206, 980 (1965)
- 11) W. Vernon: *Trans. Faraday Soc.*, 23, 113 (1927)
- 12) I. L. Rosenfeld: "Metallic Corrosion", p. 243
- 13) J. Dearden: *J. Iron Steel Inst.*, 159, 241 (1948)