耐 候 性 鋼 の 錆 層 に つ い て*

轟 理 市** 門 智**

Riichi Todoroki and Satoshi Kado : On the Rust Layer of Low-Alloy Steel. The analyses of rust layers were performed on atmospheric corrosion resistant low-alloy steel and carbon steel exposed at semi-rural atmosphere for three and six years. The results obtained were as follows :

(1) According to the results of square analysis of rust layer by X-ray microanalyzer, chromium, copper, phosphorus and sulfur were found to be concentrated in the rust layer of low-alloy steel. Sulfur was more concentrated in the rust layer of low-alloy steel than in that of carbon steel. The concentration of nickel in the rust layer was scarcely observed.

(2) The results of chemical analysis showed that the sulfur content in the inner rust layer of low-alloy steel was twenty times higher than that in the substrate metal. This should result from an incorporation of SO_2 in atmosphere in the rusting reaction.

(3) From X-ray diffraction experiments of the rust layers, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ and Fe_3O_4 were observed in both low-alloy steel and carbon steel. No features of atmospheric corrosion resistant low-alloy steel were found by this method.

(Received January 27, 1969)

I. 緒 言

鉄鋼の大部分は構造用鋼として建築・橋梁・船舶・車輛などのように屋外で使用されるので、大気中に含まれている水分・亜硫酸ガス・塩分・塵埃などによつて腐食が非常に促進され、このような大気腐食が重要な問題となる。

近年、鉄鋼構造物の大型化が進むにつれ、鋼材断面を薄くして軽量化を図るため高張力鋼の使用が盛んとなつてきたが、一方それにとまつて鋼材の肉厚が低下したので、防食の必要性が増加してきた。防食法としては一般に塗装が行なわれているが、塗膜の耐久性をよくするためにも耐候性のよい鋼材を使用することが必要である⁽¹⁾。

耐候性鋼とは、長期間の大気暴露試験の結果に基づいて開発された高張力低合金鋼であり、Cu, Cr, Pなどを少量添加した鋼である。耐候性鋼は腐食初期においては炭素鋼と同様に

の過程にしたがつて赤錆を発生するが、長期間の暴露によつて保護性のある錆が形成され、炭素鋼に比較して4~8倍の耐食性を示すようになる。耐候性鋼の錆はち密で密着性がよく、外観も異なつているので、炭素鋼との耐食性の差異は錆層そのものの性質の違いによるものと考えられ、この点に注目して耐候性鋼の錆層の性質および構造を解明しようとする研究がとくに近年数多く行なわれている^{(2)~(6)}。

炭素鋼の錆層については従来から研究がなされており、大気暴露により形成される錆層は、ゆるく付着している外層(浮錆)と強く密着している内層との2層からなつてゐることが明らかにされている⁽⁷⁾。また、錆の主成分はX線的には $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ および少量の Fe_3O_4 であるが⁽⁸⁾、硫酸塩も見出され、Schwarz⁽⁹⁾は錆層/地鉄界面に硫酸第

** 富士製鉄株式会社中央研究所 (Central Research Laboratories, Fuji Iron and Steel Co., Ltd., Sagami-hara)

* 1967年4月本会東京大会に発表; 耐候性鋼の電気化学的研究(第1報)

(1) F.L. LaQue and J.A. Boylan : Corrosion, **9** (1953), 237.

(2) J.B. Horton, C. Hahn and I.F. Libsch : 3rd Interl. Congress Met. Corr., (1966).

(3) 増子, 久松 : 第13回腐食防食討論会講演要旨集, (1966), 231.

(4) 松島, 上野 : 鉄と鋼, **53** (1967), 239.

(5) 岡田, 細井, 湯川 : 鉄と鋼, **53** (1967), 242.

(6) 西本, 石川, 緑川 : 第14回腐食防食討論会講演要旨集, (1967), 232.

(7) K. A. Chandler and J. E. Stanners : 2nd Interl. Congress Met. Corr., (1963), 325.

(8) G. Schikorr : Z. anorg. allg. Chem., **191** (1930), 322.

(9) v. H. Schwarz : Werk. u. Korros., **16** (1965), 93, 208.

一鉄 $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が形成されると述べている。

炭素鋼の錆層についてはかなり解明されてきたが、耐候性鋼についてはまだ十分な研究がなされておらず、とくに硫酸塩形成能に関する炭素鋼との差異については、未だ詳細な検討がなされていない。著者らは硫酸塩形成に着目して耐候性鋼の錆層をX線回折、X線マイクロアナライザー、化学分析などにより解析したので、これらの結果について報告する。

II. 実 験 お よ び 結 果

1. 供 試 材

供試材は Table 1 に示した化学成分の炭素鋼および、Cu-Cr-P 系耐候性鋼を半田園地帯（相模原市，富士製鉄（株）中央研究所構内）に3年および6年間暴露したものをを用いた。試験片は $3 \times 50 \times 150$ mm の形状で、表面を機械研磨後脱脂して暴露台に固定し、南面垂直型で暴露されたものである。

Table 1 Chemical composition of steels

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
Carbon steel	0.14	0.01	0.57	0.01	0.010	0.11	0.03	0.04
Low-alloy steel	0.10	0.46	0.37	0.10	0.021	0.29	0.28	0.76

2. 錆 の 表 面 状 態

6年間暴露した試験片の表面状態を Photo.1 に示す。前述したように、耐候性鋼表面に形成される錆は長期間の大気暴露でくすんだ落ち着いた色調をしており、Photo.1 から明らかなように錆の粒子は細かくて密着性が高い。一方、炭素鋼の錆は粒子が粗く浮き錆が多い。

3. 錆 層 の 断 面

錆は赤褐色ではなく離しやすい外層と青味がかつた密着性のよい内層とからなる二重構造をしているが、6年間暴露した供試材の錆の断面写真を Photo.2 に示す。

Photo.2 での耐候性鋼と炭素鋼との錆層の比較からは、とくに耐候性鋼の錆層の方がも密で保護作用が大きいとはいえない。

4. X 線 マイクロアナライザーによる面分析

前述の錆層の断面写真では耐候性鋼の錆層に炭素鋼との差異を見出せなかつたので、錆層の断面写真に用いた試料についてX線マイクロアナライザーによる面

分析を行なつた。その結果を Photo.3 と Photo.4 に示す。

Photo.3 には耐候性鋼の錆層中の Cu, Cr, Ni, P および S の測定結果を示したが、Cu, Cr, P および S の錆層中における濃度は地鉄よりも高く、錆層内のほとんど同じところに濃縮していることがわかる。しかし、Ni については地鉄中も錆層内もほぼ同じであり、Ni は錆層には濃縮していないといえる。

Photo.3 から明かなように、この中ではとくに S の濃縮が著しいが、これを炭素鋼の場合と比較するために、Photo.4 には炭素鋼の錆層内の S についての面分析結果を示す。これを Photo.3 と比べると明かなように、炭素鋼の錆層において S は外層の方に多く濃縮しているのに対し、耐候性鋼の場合には S は全面に均一に濃縮しており、濃縮の度合いも高いことがわかる。

そこで、耐候性鋼の錆層の内層中に S がどの程度濃縮しているかをみるために、化学分析により定量した結果を Table 2 に示す。この表にみられるように、錆内層の S は地鉄に比べて 20 倍以上も濃縮していることがわかる。これは明らかに大気中の SO_2 が鋼と反応して腐食生成物として硫酸塩を形成し、湿潤乾燥のくり返して錆層内に濃縮蓄積したものと思われる。

5. X 線 回 折

3年間暴露した鋼材の錆層について粉末法によりX線回折を行なつた。測定の結果、炭素鋼と耐候性鋼の錆外層および耐候性鋼の錆内層について、模式的に Fig.1 に示す。

Fig.1 にみられるように、錆外層については耐候性鋼も炭素鋼とともに $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ および Fe_3O_4 が検出され、これらの量も両鋼種についてはほぼ同じであり、耐候

Carbon steel ($\times 2.5 \times 4\text{g}$)

Low-alloy steel ($\times 2.5 \times 4\text{g}$)

Photo.1 Surface appearance of rust layer after six years exposure in a semi-rural atmosphere

Carbon steel ($\times 300 \times \frac{4}{5}$)Low-alloy steel ($\times 300 \times \frac{4}{5}$)

Photo.2 Cross section of rust layer after six years exposure in a semi-rural atmosphere

性鋼の特徴を見出すことはできない。

また、耐候性鋼の錆内層については、非晶質な物質が多いため全体にパターンは弱くなるが、やはり α -FeOOH と

γ -FeOOH が検出され、 Fe_3O_4 はきわめて微量である。

以上のように結晶性物質については耐候性鋼も炭素鋼と同様であり、内層には非晶質部分が多いことからみても、錆層の保護作用はX線回折では確認することのできない非晶質な部分にあるものと考えられる。

III. 考 察

耐候性鋼のもつ防食作用が厚い錆層に依存することは、長期間にわたる大気暴露試験の結果から導き出された結論であり、確かなことには違いないが、この錆層の保護作用を錆層全体に求めるか、ち密で密着性のよい内層に求めるか、または内層/地鉄界面に注目するかの問題が残されている。これらの錆層のうち、外層は浮錆となつて流出するものであり、X線回折の結果から α -FeOOH, γ -FeOOH および Fe_3O_4 を主成分とすることがわかるが、この外層について耐候性鋼と炭素鋼との間に差異はないので、少なくとも内層に錆層の保護性を求めざるを得ない。

これを直観的に肯定しうるかたちで示したものに、岡田ら⁽⁵⁾による偏光顕微鏡による錆層の観察がある。すなわち炭素鋼には地鉄に接した部分に偏光層(FeOOH と考えられる)がみられるのに対し、耐候性鋼では暴露期間の長いものには偏光層がみられないことから、耐候性鋼は長期間の暴露によつて、錆層内の地鉄に接した部分に孔の少ない非晶質な物質を形成し、腐食性物質の通過を妨げていると彼らは述べている。

しかし、錆内層とおなじ程度の厚さをもつ各種の塗膜にたいする水、酸素、電解質の透過速度が比較的大きいという事

Photo.3 X-ray images of Cu, Cr, P, S and Ni in low-alloy steel rust after six years exposure in a semi-rural atmosphere

Photo.4 X-ray image of sulfur in carbon steel rust after six years exposure in a semi-rural atmosphere

Table 2 Sulfur content in inner rust layer of low-alloy steel after three years exposure at semi-rural atmosphere

Element	Inner rust layer	Base metal
S	0.451%	0.021%

Fig.1 X-ray diffraction patterns of outer and inner rust layer after three years exposure

- (10) J.E.O.Mayne : Research, **6** (1952), 278.
 (11) H.R.Copson : Proc.ASTM, **45** (1945), 554.
 (12) A.G.Tanner : Chem.Ind., **1** (1964), 1027.
 (13) U.R.Evans : Nature, **206** (1965), 980.

実⁽¹⁰⁾を考えると、ほぼ同一の厚さでしかも欠陥部の多い非偏光層の内層に、腐食性物質の透過に対して塗膜以上の抵抗性を期待するのは困難と考えられる。

X線マイクロアナライザーによる錆層の面分析からは、耐候性鋼の錆層中にはCu, Cr, PおよびSの濃縮がみられたが、これらの元素の中でSの挙動はとくに興味深い。すなわち、炭素鋼の場合のSの濃縮は外層部分に多いのに対し、耐候性鋼の場合には錆層全体に均一に分布し、しかも炭素鋼よりもはるかに多く濃縮している。このことはCopson⁽¹¹⁾のいう耐候性のすぐれた鋼ほど錆層中に含まれる硫酸塩が多いという研究結果と一致している。

Table 2に示したように、耐候性鋼の錆内層にはS濃度が0.451%にも達し、地鉄のS含有量の20倍以上に相当するので、その大部分は大気中のSO₂が硫酸塩となつて固定されたものと考えられる。Chandler⁽⁷⁾らは大気暴露材の錆層中にSO₄²⁻イオンが4%含有され、そのうち、可溶性硫酸鉄は内層により多く存在していると述べており⁽⁷⁾、Schwarz⁽⁸⁾は前述したように地鉄表面にはFeSO₄・nH₂Oが形成されることを確かめている⁽⁹⁾。Tanner⁽¹²⁾は錆でおおわれた地鉄の浅いビットにFeSO₄・4H₂Oを見出し、このビットは局部腐食反応のアノード点であるとした。Evans⁽¹³⁾も金属表面の間隙部や割れ目などがアノードとなり、SO₄²⁻イオンはそれらの部分へと移行し硫酸鉄を形成すると述べている。

松島ら⁽⁴⁾は放射性SO₄²⁻(S³⁵)を用いてオートラジオグラフィにより錆層の欠陥部の分布を調べ、耐候性鋼の方が欠陥部(活性点、アノード部分)が少ないことを見出した。彼らはこの結果に基づき、錆層をもつ鋼の腐食は欠陥部を通しての腐食性物質の浸透により進行すると結論しているが、このような考え方をとれば、錆層の水分や酸素の拡散に対する抵抗はきわめて小さく、大気腐食はアノード反応支配の状態をとると考えるべきである。

しかし、著者らの得た結果は松島らの結果とは耐候性鋼の錆層の方が硫酸塩が多いという点で異なっており、むしろ、Copson の報告と一致している。著者らの考えでは硫酸塩はかえつて鋼の耐食性を向上させる役割をもつものであり、これが存在する錆層/地鉄界面におけるアノード反応阻止の機構を明らかにしなければならない。

IV. 結 論

耐候性鋼を大気中に長期間暴露すると、保護性のあるち密で密着性のよい錆が形成されることは一般によく知られている。しかし、耐候性鋼の錆層については炭素鋼の場合ほどには研究されていなかった。そこで半田園地帯に3年および6年間大気暴露した耐候性鋼と炭素鋼の錆層を比較検討した結果、

(1) 錆層の表面状態は、耐候性鋼の方が落ち着いた色調を示し、錆の粒子も細かいが、顕微鏡により錆層の断面を観察した結果では、はく離しやすい粗な外層とち密で密着性のよい内層の二重構造になっているが、とくに耐候性鋼の内層の方がよりち密とはいえない。

(2) X線マイクロアナライザーによる面分析の結果では耐候性鋼の錆層にCr, Cu, PおよびSの濃縮がみられ、と

くにSの濃度は炭素鋼の場合に比較して顕著であり、炭素鋼の場合は外層に多く濃縮しているのに対し、耐候性鋼の場合は錆層全体に均一により多く濃縮している。なお、Niは地鉄と比べてほとんど濃縮していない。

(3) 化学分析によりSの濃度をみると、耐候性鋼の錆内層には地鉄に比べて20倍以上もSが存在し、大気中の SO_2 との反応によるSの濃縮が起こることは明らかである。

(4) X線回折の結果では耐候性鋼、炭素鋼ともにその外層内層において、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ および少量の Fe_3O_4 が検出され、結晶性物質については耐候性鋼と炭素鋼とはなら変わるところがない。

以上の測定結果から、とくに耐候性鋼と炭素鋼の錆層内のSの分布の相違が注目され、大気暴露材の錆層内の地鉄に接したところで硫酸鉄が形成されるという事実から考えて、耐候性鋼の特性を錆層に求めるよりは、錆層/地鉄界面での硫酸鉄形成のアノード反応に着目し、従来試みられなかった新しい観点からアノード反応抑制機構を明らかにする必要がある。この点に関しては後報に詳述する。

本研究を行なうに当たり、種々御指導いただきました北海道大学工学部 岡本 剛 教授 ならびに 永山政一教授に厚く謝意を表します。