耐候性鋼および鉄文化財における耐食性とさびの構造[†]

長野 博夫* 山下 正人** 鈴木 重夫***

Corrosion Resistance and Rust Structure of Weathering Steels and Iron Antiquities

by

Hiroo NAGANO*, Masato YAMASHITA** and Shigeo SUZUKI***

In this investigation, the structure of a rust layer on iron and steel materials exposed to atmospheric and soil environments for a long period, up to approximately 1600 years, is discussed. It is found that the rust constituents change with exposure time. The rust layer transforms and stabilizes to α -FeOOH. It can be pointed out that the structure of a rust layer suggests the environmental condition in which the materials have been preserved.

Key words : Rust layer, FeOOH, Iron and steel materials, Antique materials, Long-term exposure

1 緒 言

鉄は強い、硬い、加工がしやすい、高温にも耐えられる、比較的安価である等の理由でほとんどあらゆる分野で使用されている。建物、橋梁、鉄道、乗り物、各種プラントなどである。また、古くは武器、美術品等にも使用されている。しかし、鉄はさびて、消失していくことから、鉄の利用の歴史はさびとの戦いであると言っても過言ではない。その結果、ステンレス鋼の発明、アルミニウムバルブメタルのチタン、ジルコニウム、タンタルの活用、表面処理技術としてのめっき、有機防食塗装の発達をもたらした。また、鉄自身においても微量のCu, P, Ni, Cr等を鋼中に添加した低合金である耐候性鋼においては、防食効果を発揮するさび層を形成することにより、通常の鋼より数段耐候性が優れる事が実証されている。

さらに、古代から保存されている、或いは最近見いだされ、発掘された鉄製の文化財はさび層に覆われている。金属文化財のさび層の厚さ、組成はその文化財の年代と密接な関係にある。また、鉄構造物の数百年～数千年にわたる寿命を推定するためには Natural Analogue と称して文化財の長期耐食性を研究することが有効である (Fig. 1)。

本報はかかる観点において、さびの構造と耐食性、さびの構造変化と鉄製品の年代について報告する。

2 さびの生成機構

鉄の腐食反応は局部電池を形成して進行する。その電池はアノード反応が陽極、カソード反応が陰極で進行する。

酸性溶液中の反応：

Fig. 1. Contact between metallurgical archaeology and materials science.

中性およびアルカリ溶液中の反応：

Fig. 2 に鉄のアノード溶解曲線 (実線) と酸素のカソード還元曲線 (点線) を示す。実線と点線とが交わる点の電位 (腐食電位) での電流密度 (腐食電流密度) で腐食が進行する。電位が上昇する事により鉄の腐食は活性態→不動態→過不動態となる。不動態で鉄の腐食が最小

[†] 原稿受理 平成7年2月8日 Received Feb. 8, 1995

* 正会員 住友金属工業(株)総合研究開発センタ 〒660 尼崎市扶桑町, Res. and Development Center, Sumitomo Metal Ind., Ltd., Fusocho, Amagasaki, 660

** 正会員 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 〒660 尼崎市扶桑町, Iron and Steel Res. Lab., Sumitomo Metal Ind. Ltd., Fusocho, Amagasaki, 660

*** (株)京都科学 開発センター 〒619-02 京都府相楽郡木津町兜台, Development Center, Kyoto Kagaku Ltd., Kizucho, Kyoto, 619-02

さび層構成鉄化合物の定量は、一定量の KCl 粉末をあらかじめさび粉末中に混合し、作成した検量線を用いて α -FeOOH の $24.7^\circ(011)$ 反射, γ -FeOOH の $16.4^\circ(020)$ 反射, β -FeOOH の $13.9^\circ(110)$ 反射, Fe_3O_4 の $41.4^\circ(311)$ 反射の強度を KCl の $33.0^\circ(020)$ 反射の強度と比較することにより行った。

4 耐候性鋼のさび

Cr, Cu, P 等耐候性向上元素を少量含有する低合金鋼である耐候性鋼は、普通鋼の約 2 倍の耐候性を有しており、大気腐食環境中の各種構造用材料として広く用いられている。耐候性鋼は大気中で自然に保護的なさび層いわゆる安定さび層を形成するため耐候性が向上する。

長期大気暴露試験による耐候性鋼と普通鋼の腐食量の経時変化を比較すると、耐候性鋼は数年を経過すれば腐食速度が減少し、10 年以上の期間で安定さび層が形成し始め、ほぼ一定の低い腐食速度となる。最終的に形成した安定さび層は緻密で有効元素の濃縮したさび層であり、黒色系の落ち着いた色となる。一方、普通鋼では、10 年以上を経過しても腐食速度の低減は少ない。

耐候性鋼の安定さび層形成過程について、1970 年代に主として数年間の暴露試験結果を基に活発に議論されてきた。安定さび層は、外層および内層の二層構造を有しており、内層が防食性を有するさび層であると考えられている。三沢らは、結合水を多く含む非晶質オキシ水酸化鉄が緻密で密着性良好な安定さび層であることを指摘している。岡田らと Kihira らは、耐候性向上元素の濃化した緻密で X 線的に非晶質な内層のスピネル型酸化物層が耐食性に寄与していると考えている。多くの調査により、さび層の主要な結晶性構成物質は α -FeOOH および γ -FeOOH であると言えるであろう。また上述のようにその他非晶質さび物質も含まれている。

主要なさび層構成物質である α -FeOOH, γ -FeOOH, X 線的に同定できない非晶質物質それぞれの質量割合の長期経年変化を Fig. 4 に示す。耐候性鋼のさび層構成物質の割合は暴露期間の経過とともに図中の 3 領域を移動する。すなわち、暴露数年以内の初期には γ

Fig. 4. The exposure-time dependence of the fractions of rust constituents formed on low-alloy steels by atmospheric corrosion. The fraction changes along an open arrow²⁵⁾.

-FeOOH の量が多く、数年～10 年の暴露期間では X 線的非晶質物質が多くなり、さらに 10～20 年以上の大気暴露を行うと α -FeOOH が主成分となる。この結果より、1970 年代に議論された非晶質さび層は、この長期相変態の中間段階であると考えられる。このように、暴露期間とともに、 γ -FeOOH から α -FeOOH へ相変態することに着目し、 α -FeOOH の γ -FeOOH に対する質量比 (α/γ) を暴露期間に対し整理すると Fig. 5 のようになる。暴露期間とともにほぼ直線的に α/γ が増加することがわかる。このことより、 α/γ から鋼材の使用年数が推定が可能であることが指摘できる。Fig. 6 に示すように、このようなさび層の相変態とともに α/γ が増加し、耐候性鋼の腐食速度は低下する。

四半世紀以上の長期大気暴露により十分安定化し高い防食性を有するさび層について最近詳細な調査がなされている。長期暴露後の安定さび層は内層と外層からなる二層構造であり、内層は微細なさび粒子が密に凝集し Cr の濃化した α -FeOOH により構成されていることが明らかとなった²⁶⁾。したがって、前述した α -FeOOH の増加にともなう腐食速度の低下は、内層に α -FeOOH が形成されるためであると言える。

長期暴露さび内層の最終安定さび層を構成する α -FeOOH の微視形態を透過型電子顕微鏡で観察した結果、特徴的なのは、結晶粒径が数十 nm と極めて小さいことである²⁷⁾。電子線回折パターンから同定される化合物は、 α -FeOOH のみであることから、安定さび層中の Cr は Fe の格子位置を一部置換していると考えられ、

Fig. 5. The relation between the ratio of the amounts of α -FeOOH and γ -FeOOH, α/γ , formed on low-alloy steels by atmospheric corrosion and the exposure period²⁵⁾.

Fig. 6. The relation between the ratio of the amounts of α -FeOOH and γ -FeOOH, α/γ , formed on low-alloy steels by atmospheric corrosion and the corrosion rate.

最終安定さび層は α -(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH であると言える。最終安定さび層の防食能力は微細な結晶が緻密に集合することによる環境遮断効果によるものと考えられる。この最終安定さび層中に含まれる Cr の効果は、 α -FeOOH の結晶を微細化し密に凝集させることであると考えられている。²⁶⁾ このことは Cr の鋼中添加量の増大にともなうさび層防食性の向上が指摘されていることから支持される。また、最終安定さび層である α 相の FeOOH は、FeOOH の中でも熱力学的に最も安定であり容易に還元されない。したがってさび層の還元によるカソード反応の加速が生じにくく、酸素と水の侵入が低く抑えられた場合に鋼の腐食は極めて小さいものとなる。

以上のことより、耐候性鋼の耐食機構はさび層の相変態に関連しており、暴露初期に形成するさび層から暴露期間とともに X 線の非晶質物質を経由して最終的には環境遮断性の高い緻密な内層の α -(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH に安定化すると考えられる。

5 鉄文化財のさび

鉄は古代より種々の用途に用いられているが、文化財等として現代に受け継がれているそれら貴重な遺産のさびを調査することは、鉄鋼材料の長期耐久性を議論する上で有益である。

鉄文化財の耐食性を示す事例にインドのクルップミナル寺院に紀元前 3～4 世紀の鉄の柱がある。長期間使用されているにもかかわらず、ほとんど腐食されていないことで有名である。その理由としてデリーは乾燥している期間が長いことが最大の原因であると考えられているが、約 0.114% の P を含んでいることも一因である。鋼の耐候性向上に P が有効なことから、この柱がさびにくい理由は環境だけでなく、鋼質自身にもあると考えられる。

このように、数 100 年、あるいは 1000 年を越えて存在し続ける文化財の生命を理解することにより、現代の金属および合金の数 100 年、数 1000 年の耐久性を推定することができ、また先人の生活様式を知る上でも重要である。

長期間大気中において使用されていた文化財のさびの解析結果の一例を泉屋博古館に保存されている中国製の住友家鑄鉄獅子像について報告する。この鑄鉄獅子は今から約 400 年前に明代の中国で作られたとされている。鑄鉄獅子像のさびは、前述の耐候性鋼の場合と同様に主に α -FeOOH と γ -FeOOH から構成されていることが X 線回折により明らかとなった。鉄鋼材料の大気さびにおいては、暴露年数とともに α -FeOOH の量が増加する傾向にあることを前述した数十年間の耐候性鋼さび層の解析結果より指摘したが、Fig. 7 に示すように約 400 年間大気中に暴露した鑄鉄獅子像のさびの多くは α -FeOOH により構成されており、約 400 年もの長期間を要してさびの相変態が進行し α -FeOOH が主成分となった。

次に、鉄文化財に生成したさび構成化合物を解析した結果を、前述の数十年間の大気暴露により形成された耐

Fig. 7. The relation between the ratio of the amounts of α -FeOOH and γ -FeOOH, α/γ , formed on low-alloy steels and the lion statue by atmospheric corrosion and the exposure period.

候性鋼さび層および 400 年間大気腐食環境に暴露された鑄鉄製唐獅子像に形成されたさび層と比較しながら報告する。

供試材は約 100～1500 年前に製作された文化財である。それぞれについて判明している歴史を以下に示す。

〔記号 ANC1: 鉄刀のさび³¹⁾〕

1600 年前のもので、大垣市粉糠山古墳で 1981 年に、同古墳後方部西よりのくびれ部に近い位置から採取。20～30 cm の深さの土中に存在。

〔記号 ANC2: 鉄鏃のさび³²⁾〕

1400 年前のもので、可児市川合稲荷塚 3 号墳古墳玄室内、礫床上数 cm より出土。石室内は流土が充満していた。土質は黒色の粘土質であり、発見時には地表下約 1.5 m に存在。

〔記号 ANC3: 鉄鎧のさび³³⁾〕

1200 年前のもので、市原市荒久遺跡 302 号住居跡の堅穴式住居の覆土中より出土。住居は台地上の関東ローム層に掘込まれたもの。表土下約 50 cm と考えられる。

〔記号 ANC4: ガス灯支柱のさび〕

100 年前 銀座の歩道に明治初期より設置。さびの採取位置は、支柱基底部（地表下約 40～50 cm）の内側。

いずれの供試材も、化学成分は不明であるが、このような古代に用いられた鉄文化財の化学成分はこれまでにいくつか調査されている。^{34)～36)}

Fig. 8 に示す X 線回折結果より、いずれのさびも主として α -FeOOH, Fe₃O₄, γ -FeOOH から構成されており、さらに刀には β -FeOOH が、鏃および支柱には SiO₂ が多く認められる。文化財さびは主に土中より発掘されており、刀のさびに β -FeOOH が多く認められたことにより、この刀は塩分の存在する環境にあったと推測できる。また、鏃および支柱に認められた SiO₂ は土の成分としてさび中に混入したと考えられる。

X 線回折 KCl 内部標準法を利用して、各さびの構成化合物の定量を行った結果を以下に述べる。

(1) α/γ の経年変化 (Fig. 9)

前述したようにさびの性状評価の一つのパラメータである α/γ の経年変化は、大気暴露した耐候性鋼および鑄鉄獅子のさびの場合（破線）に比較して、本文化財さ

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the rust layers formed on the iron antiquities.

Fig. 9. The relation between the ratio of the amounts of α -FeOOH and γ -FeOOH, α/γ , formed on low-alloy steels and the lion statue by atmospheric corrosion and on the iron antiquities, and the exposure period.

びの場合 (★印: 実線) は増加速度が低い。この理由は不明であるが、文化財さびが土中に長期間存在していたことと関連があるとも考えられ、今後の検討が必要である。

(2) α -FeOOH, γ -FeOOH, その他の化合物の三元質量比の経年変化 (Fig. 10)

大気暴露による耐候性鋼のさび層の構成化合物比は、I $\rightarrow$ II $\rightarrow$ III の順に経年変化することが明らかとなっているが、文化財さびは γ -FeOOH の少ない領域に位置することが特徴的である。なお α -FeOOH, γ -FeOOH 以外の“その他の化合物”としては、大気暴露によるさび層中では主として X 線の非晶質物質であり、土中に保存されていた文化財さびではさらに Fe_3O_4 , β -FeOOH, SiO_2 が主なものとなる。

(3) α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 の三元質量比の経年変化 (Fig. 11)

Fig. 10. The exposure-time dependence of the fractions of rust constituents formed on low-alloy steels by atmospheric corrosion and the iron antiquities.

Fig. 11. The exposure-time dependence of the fractions of rust constituents formed on low-alloy steels by atmospheric corrosion and the iron antiquities.

数十年の大気暴露による耐候性鋼のさび層には、 Fe_3O_4 がほとんど含まれていないため、 α -FeOOH- γ -FeOOH 線上にプロットされる。一方、文化財さび中に含有される γ -FeOOH が少ないため、文化財さびは α -FeOOH- Fe_3O_4 線上付近にプロットされる。

以上のように、文化財さびについて得られたさび構成化合物に関する結果は、大気暴露耐候性鋼のさび層に関する知見と異なる。この差異は、文化財さびが主として土中に存在していたため、大気中に存在する場合に比べて酸素の供給が著しく少なく Fe_3O_4 が安定的に存在していることによると考えられる。 γ -FeOOH はより安定な α -FeOOH へほとんど相変態したため、文化財さびの主要結晶性構成物質は α -FeOOH と Fe_3O_4 になっている。また、同様に土中に長期間存在していたさびの中でも、 β -FeOOH や SiO_2 を特に多く含むものがあったことは注目すべきである。冒頭にも述べたように、 β -FeOOH は結晶格子中に Cl^- を取り込むことにより安定構造をとる³⁷⁾。したがって、 β -FeOOH の存在は、鉄

文化財が海水や人々の生活廃棄物等より供給されたと推定される塩分が豊富な環境に長期間存在していたことを示唆するものである。このように、さびの構成化合物から鉄鋼材料の保存状態を推定することが可能となると言えよう。

6 結 言

(1)大気中に暴露された鋼のさび層は、耐候性鋼について指摘されるように長期間をかけて相変態し α 相の FeOOH に安定化する。

(2)鉄文化財さびは主として土中に存在していたため、大気中に存在する場合に比べて酸素の供給が著しく少なく、 Fe_3O_4 が安定的に存在している。

(3) $\beta\text{-FeOOH}$ の存在は、鉄文化財が海水や人々の生活廃棄物等より供給されたと推定される塩分が豊富な環境に長期間存在していたことを示唆するものである等、さびの構成化合物から鉄鋼材料の保存状態を推定することが可能となる。

参 考 文 献

- 1) S. T. Lennon and P. A. Robinson, Corros. Sci., **26**, 995 (1986).
- 2) T. Misawa, Corros. Sci., **13**, 659 (1973).
- 3) 増子 昇, “自然環境での炭素鋼の腐食”, (1984) 東京大学生産技術研究所.
- 4) 三沢俊平, 日本金属学会会報, **24**, 201 (1985).
- 5) 三沢俊平, 防食技術, **37**, 501 (1983).
- 6) 杉本克久, 日本金属学会会報, **29**, 119 (1990).
- 7) 増子 昇, “さびのおはなし”, (1990) 日本規格協会.
- 8) 沢田正昭, 平成5年度日本防錆技術協会関西支部記念講演会資料, (1993).
- 9) T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira, Corros. Sci., **14**, 279 (1974).
- 10) M. Stratmann, K. Bohnenkamp and T. Ramchandran, Corros. Sci., **27**, 905 (1987).
- 11) M. Stratmann and K. Hoffmann, Corros. Sci., **29**, 1329 (1989).
- 12) J. Dünnwald and A. Otto, Corros. Sci., **29**, 1167 (1989).
- 13) M. Stratmann and H. Streckel, Corros. Sci., **30**, 697 (1990).
- 14) A. Cox and S. B. Lyon, Corros. Sci., **36**, 1289 (1994).
- 15) S. Z. Zhang and S. B. Lyon, Corros. Sci., **36**, 1309 (1994).
- 16) “防錆特別委員会, 鉄鋼材料の環境別, 用途別腐食度解説図”, (1993) 鋼材倶楽部
- 17) 腐食防食協会編, “腐食技術便覧”, (1986) 日刊工業新聞社.
- 18) 三沢俊平, 橋本功二, 下平三郎, 防食技術, **23**, 17 (1974).
- 19) T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira, Corros. Sci., **14**, 279 (1974).
- 20) 三沢俊平, 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, **17**, No.86, 1 (1978).
- 21) 岡田秀弥, 材料, **17**, 705 (1968).
- 22) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光, 鉄と鋼, **55**, 355 (1969).
- 23) H. Kihira, S. Ito and T. Murata, Corros. Sci., **31**, 383 (1990).
- 24) J. T. Keiser and C. W. Brown, Corros. Sci., **23**, 251 (1983).
- 25) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa, Corros. Sci., **36**, 283 (1994).
- 26) 三沢俊平, 山下正人, 松田恭司, 幸 英昭, 長野博夫, 鉄と鋼, **79**, 69 (1993).
- 27) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平, 材料と環境, **43**, 26 (1994).
- 28) M. Yamashita, H. Nagano, F. Guillaume and R. A. Oriani, Materials Science Forum, **185**, 515 (1995).
- 29) J. Keiser, C. Brown, R. H. Heidersbach and J. Electrochem. Soc., **129**, 2686 (1982).
- 30) 鉄獅子保存処理研究班, 泉屋博古館紀要, **9**, 3 (1993).
- 31) 岐阜県大垣市教育委員会編, “粉糠山古墳”, (1992).
- 32) 長瀬治義, 可児市教育委員会編, “川合古墳群川合遺跡群”, (1994).
- 33) 上総国分寺台遺跡調査団, 市原市教育委員会編, “南向原”, (1976).
- 34) 島根県教育委員会編, “出雲岡田山古墳”, (1987).
- 35) 馬淵久夫, 富永 健, “続考古学のための化学10章”, (1986) 東京大学出版会.
- 36) 国立歴史民俗博物館研究報告第38集, (1992) 国立歴史民俗博物館.
- 37) U. Schwertmann and R. M. Cornell, “Iron Oxides in the Laboratory”, (1991) VCH, Weinheim.