

ある。

マクロな欠陥の起源については物理的なものよりも、化学的な原因（ある種の微量成分の存在によつてさび層中のイオンの易動度が下がるというような効果）を考えており、人工さびについて実験を企画している。

## 講演：耐候性鋼の電気化学的考察\*

富士中研 寺前 章・理博 門 智  
轟 理市・増田一広

【質問】 八幡東研 工博 岡田 秀弥

腐食反応に対する新しい考察として興味深く拝見しましたが、耐候鋼の防食作用は厚いさび層に依存していると考えられるので、2, 3 疑問の点がある。厚いさび層をとおしての腐食反応がご説明のような過程で進行するとお考えか。その点 passive film の  $Cl^-$  に対する抵抗性と全く同じに考えることに疑問を感じる。不動態皮膜の性質には Cu よりむしろ耐候鋼に含まれる他の元素, Ni, Cr などが効果があるのではないかと考えられるが、いかがか。

【回答】

耐候性鋼の防食作用は厚いさび層に依存することは、古くから行なわれてきた大気暴露試験の結果からみちびき出された結論であり、確かなことに違いないが、このさび層の防食効果をさび層全体に求めるか、ち密で鋼表面に固着している内層に求めるか、あるいは内層/鋼表面の間に注目するかの問題が残される。

半田園地帯で6年間大気暴露した普通鋼と耐候性鋼のさび層の断面を比較してみると、Photo. 1 および Photo. 2 に示したように、耐候性鋼のさび層の方がち密で孔が少ないとはいいい切れないようである。

一方、これらのさび層についてのX線回折の結果では、さび層中に、 $\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH, および少量の  $Fe_3O_4$  が検出されているが、とくに、内層には非晶質な物質が

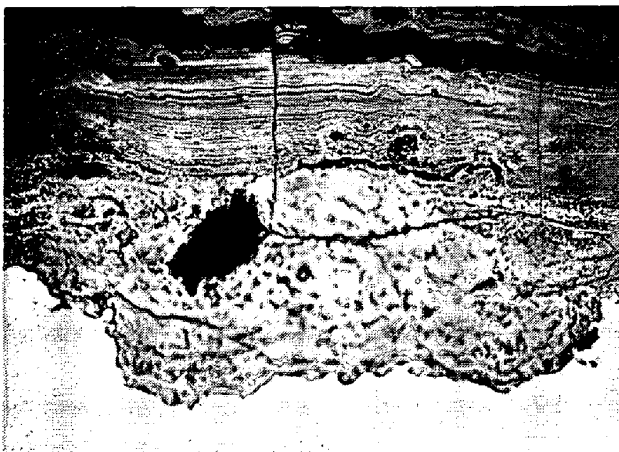


Photo. 1. Microstructure of rust layer on carbon steel.  $\times 280$  (7/8)

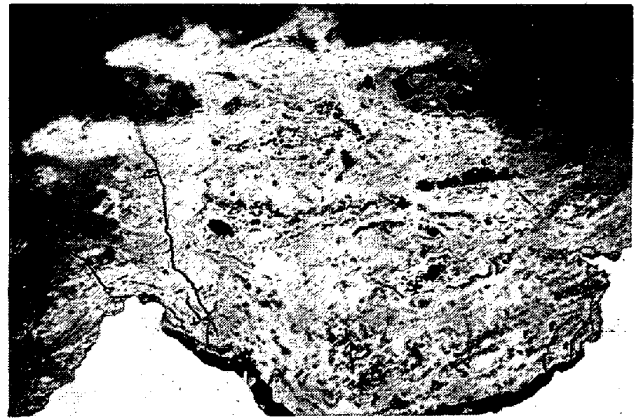


Photo. 2. Microstructure of rust layer on weather proof steel.  $\times 280$  (7/8)

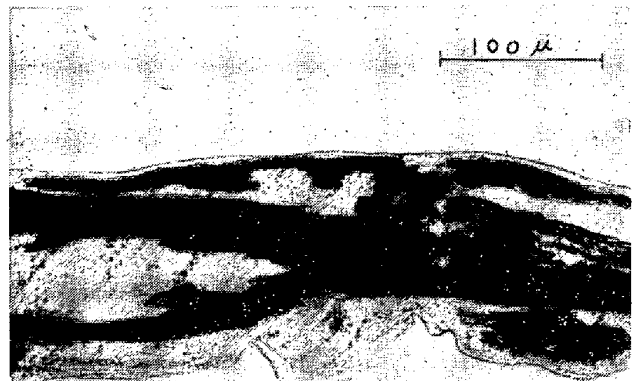


Photo. 3. Observation of rust layer on carbon steel by polarizing microscope. (7/9)

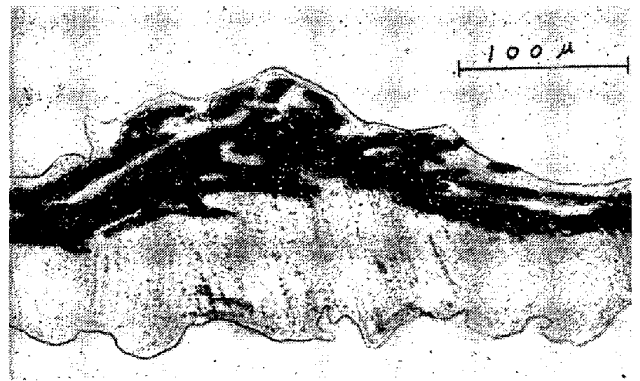


Photo. 4. Observation of rust layer on weather proof steel by polarizing microscope. (7/9)

多く通常の構造解析の手段では、耐候性鋼のさび層の特徴を明確にすることは困難なのが実情である。

さび層のうち、外層は浮きさびとなつて流れ出るものであり、 $\alpha$ - および  $\gamma$ -FeOOH と  $Fe_3O_4$  を主成分とし、この外層については耐候性鋼と普通鋼との間に差異は見出せないから、少なくともさび層の防食効果は内層に期待せざるをえない。これを直観的に首肯しうるかたちで示したのが岡田らの直交ニコル下におけるさび層の観察

\* 昭和42年10月本会講演大会討論会にて発表  
鉄と鋼: 53 (1967) 10, S 531~534

であり、この方法により耐候性鋼と普通鋼のさび層を比較してみると、6年間暴露した試料については、Photo. 3 および Photo. 4 に示したように、耐候性鋼の内層には、非偏光層が厚く均一に分布し普通鋼では偏光層が層状に存在し、しかも、鋼表面上の非偏光層は薄くて、しかも断続的である。

上述の偏光層の観察から、耐候性鋼の耐食性をこのさび層の内層中に存在する非偏光層に求めるのは自然であり受け入れやすいことになるが、光学的測定では、非偏光層の化学組成・腐食機構などを知ることはできないから他の手段が必要となる。

ところで、耐候性鋼のさび層の防食効果をこの内層(非偏光層)に依存するとし、この内層が密で密着性がよいから、水・酸素・電解質などの透過を阻止し、したがって、鋼の腐食を防止しようと考えてよいであろうか？たとえば、Photo. 3 に示した6年間暴露後の(もつとも理想的な部分についての)耐候性鋼の非偏光層の厚さは100 $\mu$ 程度であるが、これと同じ厚みをもつ各種の塗膜に対する水・酸素・電解質の透過速度については、MAINEの研究があるが<sup>1)</sup>、その測定結果によれば、100 $\mu$ 程度の塗膜厚であつても、非塗装材の腐食に必要とする水・酸素に匹敵する量が十分供給されていることになり、塗膜についてのこのデータから類推して、ほぼ同一の厚みをもつ内層(非偏光層)に、水・酸素などの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無理と考えられる。

以上の考察から、さび層下においても鋼表面は水・酸素などと自由に接触しており、したがって、内層/鋼表面の間に存在すると考えられる酸化皮膜の安定度の相違により耐候性に差異が生じてくるものと仮定し、不動態皮膜の安定性と実際の大气暴露試験の結果とを比較した結果、従来、促進試験ではうまく対応しなかつたことが都合よく測定することができるということを示した。この方法については、もちろん、さび層における各添加成分元素の役割りにどについては今後詳細に研究する必要があることはいうまでもない。

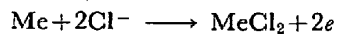
以上、著者らの考え方を明確にした上で質問にお答する。

1)  $\text{Cl}^-$  に対する不動態皮膜の抵抗性と耐候性とを結び付けることに疑問があるとしているが、M. STERN<sup>2)</sup>, N. D. GREEN<sup>3)</sup>らにより、特殊鋼についての  $\text{Cl}^-$  による attack と陽極溶解との関係はすでに明らかにされている。また、多賀谷教授<sup>4)</sup> が孔食と耐候性との関係について、“Cr含有は初期の発錆をおくらせ、さらに、ちみつなさびの生成を助けるので効果があり、また、淡水、溜水中の腐食において孔食の深さを少なくする作用がある。このことは耐候性鋼としてきわめて重要な条件である”と述べている。

この実験では、5% 硫酸中で +0.8V の電位に保ち、不動態皮膜を形成させながら  $\text{Cl}^-$  を添加したが、これは、SCHIKORR<sup>5)</sup> の mechanism にしたがって、大気暴露の場合には硫酸酸性と考えてよいし乾湿のくりかえしを考慮に入れば、比較的濃厚な硫酸としても矛盾はないと考えたからである。

不動態化したあとに  $\text{Cl}^-$  を加えると、ステンレス鋼の

場合と同様に、たとえば



の反応により、可溶性の塩化物が生成され、皮膜の破壊がおこり、その部分に孔食を生ずるわけであるから、電流密度の測定により、各種の鋼表面に形成される不動態皮膜の破壊曲線の特性を比較しうることになり、耐候性の優劣の順は、この不動態皮膜の安定性の順に対応することを見出したので、耐孔食性と耐候性との関係を propose したのである。

2) Cu よりもCrの方が不動態化しやすいことはよく知られているとおりであり、たとえば、TOMASHOV<sup>6)</sup> によれば 0.5N-HCl 中では、

Zr, Ti, Ta, Nb, Al, Cr, Be, Mo, Mg, Ni,  
Co, Fe, Mn, Zn, Cd, Sn, Pb, Cu

の順である。

5% 硫酸中で、+0.8V に30分間保持した後、1,000 ppm の  $\text{Cl}^-$  を添加して、鋼中のCr量と不動態皮膜の安定性との関係を調べてみると、Fig. 1 に示したように、Cr量とともに不動態皮膜が  $\text{Cl}^-$  の attack に対し、より強固となるが  $\text{Cl}^-$  に対する抵抗性はCuよりもはるかに大きい。したがって、耐候性鋼のような低合金鋼についても、純金属やステンレス鋼のような高合金鋼について見出されている不動態に関する知識をある程度応用しうるものといえる。

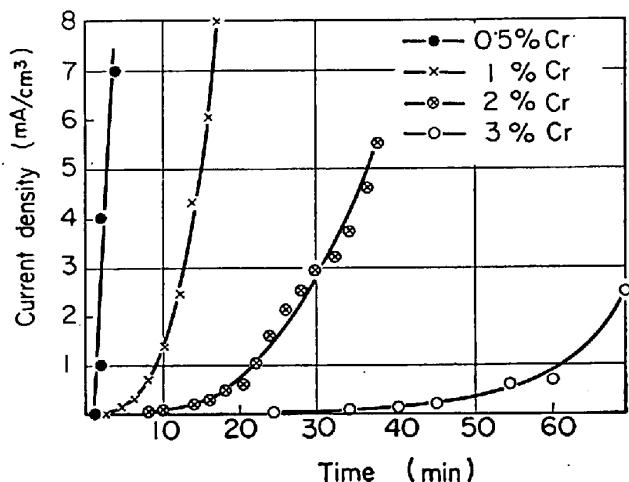


Fig. 1. Effect of Cr contents on stability of passive film in 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### 【質問】 鋼管技研 松島 巖

1) 図6に示された耐候性鋼と普通鋼の不動態皮膜安定性のみごとな差は、鋼の添加によつてカソード反応が活発となり不動態を安定にしているためではないかと考えるが、これが耐候性の良否と関係しているということは、耐候性がソ連学派が主張するように、局部的な不動態の難易に依存しているということをうらづけるものであろうか。図6だけからはわからないが、組成の異なる耐候性鋼間の耐候性の差は、この方法による電流の差となつて現われるか。

2) ご講演の理論的背景として TOMASHOV の第Ⅱ領域を考慮しておられるが、特に錯層が厚くついた後において第Ⅱ領域は全腐食量に対し大きな寄与をするであろう

か。このこととは別に、降雨時の腐食速度の大きいことは、われわれの実験結果から明らかであり、DEARDEN [J. DEARDEN, J. I. S. I., 159, 241 (1948)] も、全腐食の1/3は、全暴露期間のわずか5%の降雨時間中に起こるとしている。これらの点について実験事実ないしお考えを伺えれば幸いである。

【回答】長期間にわたる大気暴露試験の結果、耐候性の向上に効果のある元素として知られているものは、Cu, Cr および P の3元素であることは、周知のとおりである。このほか、Ti, Nb, Zr, Mo, V など主として機械的性質の向上に効果のある元素は、耐候性の向上にも助長的効果のあることが知られているが、この実験方法によつて、耐候性鋼間の差異を判定しうるかどうかという質問に対し、耐候性鋼の主要添加元素である Cr について説明する。

Photo. 5 に示したように、鋼中の Cr 量の増加とともに、不動態皮膜の安定性は飛躍的に増加し、通常耐候性鋼に添加されている Cr 量(0.5~1%)の範囲を考えてみても、Cr 量の変化に対するこの電気化学的方法の感度は十分各種耐候性鋼の差異を判定しうるものと思う。

2) 著者などの考え方は前述したとおり、長期間にわたる暴露後に厚いさび層が形成されたとしても、さび層自体に水、酸素などの透過を阻止しうる能力があるとは考えられない。したがって、乾湿のくりかえしを考慮した場合、TOMASHOV のモデルの第Ⅱ領域が達成され、アノード反応が支配的になると考えてもよいと思つている。

第Ⅱ領域では、水の膜の厚さが減少するほど陽極反応は大きく抑制されるが、その理由としては、金属イオンの水和反応に要する水分の欠乏および陽極的不動態の発生によるものとされており、松島氏の考えと矛盾してないと思う。とくに、さび層中に含まれる硫酸塩などによる吸湿性を考えると、通常いわれている相対湿度よりも極端に低い湿度であつても腐食は進行するから、水の薄い膜(しかも電解質の濃厚溶液)の存在下での腐食を考えるのには、都合よいと思つている。

【質問】神鋼中研 高村 昭

硫酸溶液中における不動態の塩素イオンによる破壊作用に対する抵抗性が耐候性鋼の場合普通鋼にくらべて非常に大きいという実験結果はきわめて興味ある事実だと考える。

しかしこの実験を行なう前提として著者は TOMASHOV のモデルの領域Ⅱにおける現象を一般の不動態被膜の生成ならびに溶解反応に対応させ、不動態被膜の安定性を測定することによつて領域Ⅱにおける耐食性の判定を行なおうとしているように解釈されるが(p. 2 の13~20 桁目より)、領域Ⅱを不動態に対応するものと考えするには無理があり、したがってこのような考え方の下に不動態の安定性を調べるという実験方法には疑問があると考えられる。この点著者のお考えを承りたい。

また不動態被膜の強さ(安定性)を測る方法として塩素イオンによる被膜破壊抵抗を測定しておられるが、耐候性を判断するに際し塩素イオンの役割をどのように考えておられるか、またなぜこの方法を採用されたか承りたい。

【回答】

著者などの実験方法によると、実際の大気暴露試験とよく対応する結果が得られることを、耐候性鋼、含銅鋼、クロム鋼などの低合金鋼について実証したが、問題はその理論的背景と思う。著者らの考え方はすでに詳述したとおりであるが、耐候性鋼のさび層についての検討から、さび層に防食効果のあることは事実であるが、それをどこに求めるかの一つの試みとして、さび層自体は腐食性物質(水・酸素など)の通過を自由に許していると考え、さび層/鋼表面の間に酸化皮膜(不動態皮膜と仮称したが)の存在に注目したわけである。

この酸化皮膜は、腐食環境にしたがい、生成と溶解をくりかえしているが、弱点部分が、電解質(たとえば  $\text{Cl}^-$ )により破られると、その直下の鋼表面は直接腐食環境にさらされ、アノード溶解反応が支配的となると考える。これを実験的に具体化するためには、ステンレス鋼と同様の手法により、鋼表面を不動態化し、 $\text{Cl}^-$  で弱点部分を破壊せしめればよいとして不動態皮膜の破壊曲線の測定を行なつたのである。

#### 文 献

- 1) J. E. O. MAINE: Research, 6 (1952), p. 295
- 2) M. STERN: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), p. 600
- 3) N. D. GREEN and G. JUDD: Corrosion, 21 (1965) 1, p. 15
- 4) 多賀谷正義: 耐候性鋼(第8回技術講座); 日本鉄鋼協会 (1967), p. 7
- 5) G. SCHIKORR: Materials and Corrosion, 14 (1963), p. 69
- 6) N. D. TOMASHOV: (小林豊治訳), 防食技術, 14 (1965) 7, p. 20

#### 講演: 低合金鋼の耐食性被膜形成反応\*

北大工 柴田俊夫・理博 岡本 剛

【質問】八幡東研 工博 岡田 秀弥

中性溶液中の腐食反応に対する考察として興味深く拝見したが、暴露中に形成される安定さび層の形成、さらに厚いさび層が形成された後の反応を考える場合に、2, 3 疑問を感じる。暴露皮膜上の反応が果して拡散律速であるかどうか、またさびのどの層で酸素が還元されるのか、長期暴露材について検討していただけると幸である。また大気暴露で重要な点は乾燥の影響にあると考えられるが、この点いかがか。

【質問】鋼管技研 松島 巖

1) 空気飽和中性溶液中での鉄の腐食は、確かに(1), (2)式によつて進行するが、表面に酸化皮膜が生成した後は、第2鉄塩の還元がカソード反応に寄与する。このことは、Fig. 3 を求めるのに曝気溶液中での分極曲線から脱気溶液中での分極曲線を差引く必要があることから明らかである。ご報告の実験条件では酸素の拡散支配である限り、酸素が直接還元されてもあるいは  $\text{Fe}^{2+}$

\* 昭和42年10月本会講演大会討論会にて発表  
鉄と鋼: 53 (1967) 10, S 535~538