

耐 候 性 鋼 の さ び 層 の 構 造*

岡田秀弥**・細井祐三**・湯川憲一***・内藤浩光***

Structure of the Rust Formed on Low Alloy Steels in Atmospheric Corrosion

Hideya OKADA, Yuzo HOSOI, Ken-ichi YUKAWA and Hiromitsu NAITO

Synopsis:

Use of reflected polarized light and crossed nicols in microscopic observation of the polished cross-section of the rust makes it possible to distinguish optically active layer (FeOOH) and optically isotropic one in the rust. In the atmospheric corrosion resisting steel, the metal surface is almost completely covered with the optically isotropic layer after long periods of exposure to the atmosphere.

The experimental results of X-ray diffraction and cathodic reduction of the rust indicated that this optically isotropic layer was composed of amorphous spinel type iron oxide. This amorphous iron oxide is considered to be a polymeric ol-compound. The enrichment of Cu, Cr and P in the optically isotropic layer was found by means of electron probe microanalysis.

It was deduced that the significant corrosion resistance of atmospheric corrosion resisting steels was attributed to the formation of this amorphous layer. Alloying elements, such as Cu, Cr and P, are possibly beneficial to the formation of this layer.

(Received Aug. 15, 1968)

1. 緒 言

今日耐候性鋼は塗装しないで裸で使用するまでに発展したが¹⁾, 耐候性鋼上に沈着する特殊なさび層の特徴についてはまだ明らかでない²⁾.

耐候性鋼を長期屋外暴露したときに生成するいわゆる安定錆層は, “緻密”であるために水や酸素の浸透を抑制し後続の腐食反応をほぼ完全に阻止している特殊なさび層といわれているが, 一歩ふりかえつて Cu や P を含む鋼になぜ “緻密な” さびが生成するのか, “緻密さ”の内容は何かとの疑問に対しては明確な答が出されていないのが現状である. わずかに久松, 増子^{3,4)}によつて界面反応により生成した含水酸化鉄沈澱が Cu の共存により固い凝集体となりイオンの透過を抑制するという報告があるにすぎない.

われわれはこの特殊なさび層の特徴を把握することを目的に検討したが, 新たな知見を得たのでここに報告する.

2. 実験方法および試料

2.1 供試材

供試材は Table 1 に示した化学成分の鋼を 1~5 年間大気暴露したもので, Steel A は普通鋼, Steel B は Cu-P 系, Steel C は Cu-P-Ni-Cr 系耐候性鋼である. 暴露場所は当社戸畑製造所(工業), 君津製鉄所(海岸)

東京研究所(準田園), 東京都中央区木挽町(都市)の 4 カ所である.

2.2 X線回折

少ない試料を非破壊で調べる必要と, さび中の酸化物あるいは含水酸化物の配向性を検討するために主としてさびのついた暴露材をそのままの状態です反射回折を行なった.

X線カメラは理学電機製を用い対陰極には Fe を, フィルターには Mn をそれぞれ使用した. 印加電圧は 35kV 電流 7mA, チャートのフルスケールは 400 C/S であった.

2.3 断面顕微鏡観察

検鏡試料はさびの間隙に樹脂を完全に浸透させるために常温硬化型エポキシ樹脂に減圧下で埋込んだ後研磨を行なった.

断面検鏡にはライヘルト製倒立型顕微鏡を用い, 通常光および直交ニコル下の両者について行なった.

なおさび層にきずが存在すると直交ニコル下で観察した場合消光しないゆえ, 研磨および観察に注意を要する.

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和43年8月15日受付

** 八幡製鉄(株)東京研究所 工博

*** 八幡製鉄(株)東京研究所

Table 1. Chemical compositions of steels used (wt%).

		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
Plain carbon steel	A	0.07	0.01	0.35	0.007	0.022	0.03	0.02	0.02
Low alloy steel	B	0.09	0.20	0.50	0.099	0.021	0.35	0.05	0.12
	C	0.13	0.46	0.37	0.093	0.027	0.32	0.21	0.58

2.4 X線マイクロアナリシス

ARL 製 X 線マイクロアナライザーを用い検鏡試料(断面)の特定個所を指定して分析を行なった。加速電圧は 30kV, 試料電流は $0.025 \mu\text{A}$ であった。

2.5 フェロキシル試験

この試験は表面処理鋼板のピンホール試験法として知られており⁴⁾⁵⁾, ピンホールの個所には地鉄の溶出によつてベルリンブルーの斑点を生ずる。われわれはこれをさび中の地鉄まで達する微細な穴の検出法として使用した⁶⁾。

試験液の組成は $\text{H}_2\text{O} : 1 \text{ l}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] : 10\text{g}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] : 10\text{g}$, $\text{NaCl} : 60\text{g}$, ゼラチン : 50g であり, 試験手順は, スコッチテープによる浮さび除去→脱脂→試験液噴霧←試験液を浸じたる紙の貼付→20 min 放置→ろ紙の剝離→水洗→乾燥に従った。

なおさび層のみの試験を行ない, さび中の鉄イオンの溶出がないことを確認した。

2.6 走査型電子顕微鏡観察

液体窒素中に浸漬し十分冷却した暴露材をとり出し, 直ちにペンチで脆性破断させ, この断面を走査型電子顕

微鏡で観察した。倍率は 300 倍である。

2.7 さび層の電解還元

さび層の陰極還元曲線は, 表面の一定面積 (約 $8 \times 8 \text{ mm}$) を残して他を絶縁樹脂 (ラコミット塗料) で被覆した試料を窒素ガスによつて十分に脱気した静止状態の 3% NaCl 溶液中に浸漬して, 定電流電解することによつて行なった。電流密度は約 $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。また測定結果の再現性をよくするため, さび中に吸蔵されている空気を減圧下で除去した試料を用いた。使用した電解槽は容量 300 ml のもので, 測定中はコック切換えによつて窒素ガスを液面上部から通じて空気の混入を防いだ。

3. 実験結果

3.1 X線回折

5 年暴露材さび層の反射 X 線回折像を Fig. 1 に示す。図中の細い線は ASTM カードに示された FeOOH と Fe_3O_4 の d の値と相対強度を表わしている。なお鉄の (110) からの回折線が検出されるので X 線は地鉄まで透過していると考えてよい。

Fig. 1 より耐候性鋼のさびはほぼ同量の γ -および α - FeOOH と微量の Fe_3O_4 からなるのに対し, 普通鋼のそれは γ - FeOOH が α - FeOOH よりやや多く, かつ耐候性鋼に比して多量の Fe_3O_4 を含むことがわかる。(Cu-P 系と Cu-P-Ni-Cr 系耐候性鋼のさびの間には顕著な差異は認められない。)しかし暴露初期には耐候性鋼・普通鋼のさびとも α - FeOOH に比して γ - FeOOH が多く, 暴露期間の経過とともに α - FeOOH が漸次増加する。これらの点については機械的に剝離したさび粉末の X 線回折によつても確認した。

なお Fig. 1 に示したように, FeOOH の相対強度は粉末法のそれと一致せず, γ - FeOOH は $2.47\text{\AA}$, α - FeOOH は

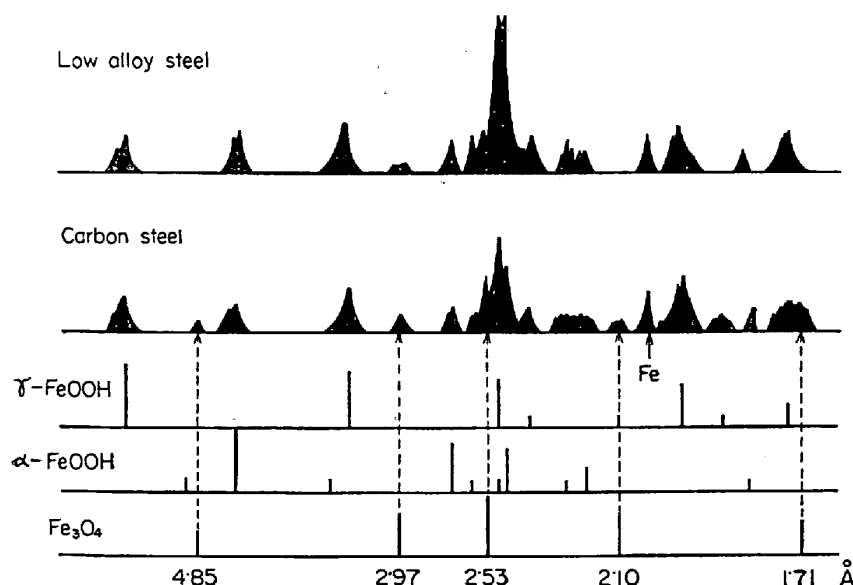
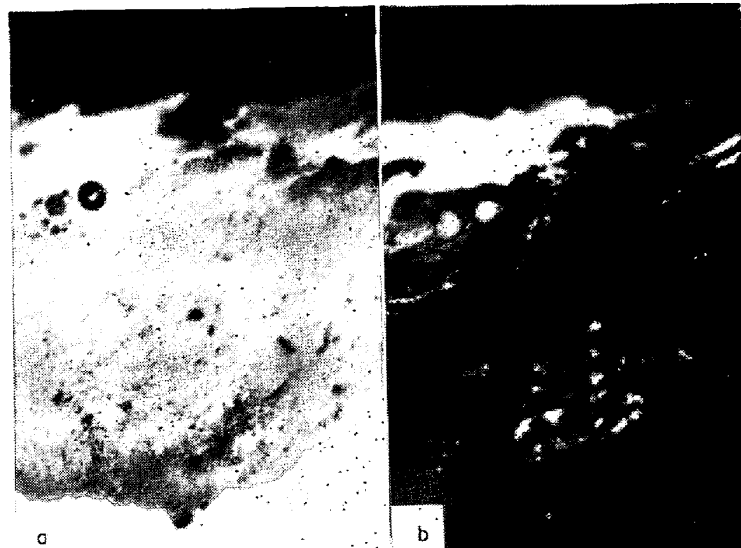


Fig. 1. Reflected X-ray diffraction profiles of steels exposed in industrial atmosphere for 5 years.

2・69Å の回折線, すなわちそれぞれ (031) および (130) からの回折強度が異常に高く, その方位に配向していることを示している。

断面検鏡の項で述べるようにさび層の厚さは 60~200



(a) Reflected light
(b) Reflected polarized light and crossed nicols

Photo. 1. Microscopic observations of polished cross-section of the rust on steel B. $\times 450$ (2/3)



(a) Reflected light
(b) Reflected polarized light and crossed nicols

Photo. 2. Microscopic observations of polished cross-section of the rust on steel B. $\times 450$ (7/9)

μ の個所が多いが, Fig. 1 の回折強度は非常に弱いことから両鋼のさび中にはX線的非晶質物質がかなり含まれていると推察される^{7)~9)}。

3・2 断面顕微鏡観察

Photo. 1~3 に工業地帯に 5 年暴露した耐候性鋼のさび層の断面を示し, Photo. 4 に普通鋼のそれを示す。なお a は通常光, b は同一視野を直交ニコル下で検鏡した場合である。

耐候性鋼のさび層は Photo. 3 のようにさび中に大きな割れ目 (浸透した樹脂によつて黒く見えている部分) が存在することもあるが, 普通鋼のさび層に比して地鉄に接しているさびにはクラックやさびの脱落している個所はほとんどなく緻密であり地鉄との密着性もよいように思われる。またさび層の厚さは耐候性鋼の場合 60~200 μ であるが, 普通鋼では厚さのむらが大きく 300 μ 以上に達する個所が多い。

直交ニコル下で観察すると両鋼のさび層とも, 消光する部分と赤または黄色に光る部分に区別される。前者は光学的等方結晶であり, 後者は光学的異方性結晶である¹⁰⁾。すなわち, 面偏光を試料面に垂直に入射した場合, 等方性結晶による反射光は面偏光であるが, 異方性結晶による反射光はだ円偏光のため直交ニコル下で消光しない。この消光しない光学的異方性結晶はX線回折の結果から FeOOH (α と γ の区別は困難) と考えられる*。

以後これを簡略して“偏光層”と呼ぶことにする。

一方, 消光する部分は Fe_3O_4 およびX線的非晶質物質と推定される。

耐候性鋼の場合は偏光層 (FeOOH) が写真に示したようにさびの上層部に存在するのに対し, 普通鋼においては Photo. 4 b のように地鉄上に偏光層が存在する個所が多く観察されるのが特徴である。

しかし耐候性鋼のさび層でも暴露期間が約 2 年未満のものは, 地鉄上に偏光層が存在する個所が観察される。

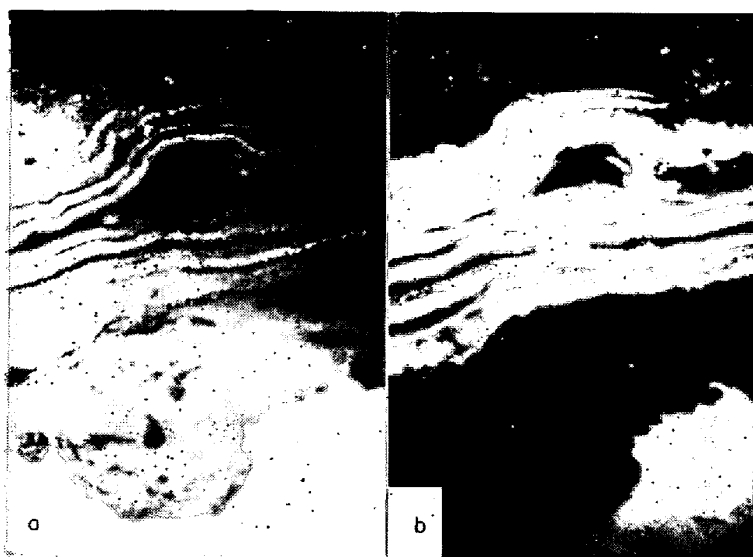
3・3 X線マイクロアナリシス

Photo. 5 に Cu-P-Ni-Cr 系耐候性鋼のさび層の各元素の面分析の結果を, また Photo. 1, 2 および Photo. 5 のさび層中央部の Cu と Fe の線分析の結果を Fig. 2 に示した。

特徴的な事実を列举すると次のとおりである。

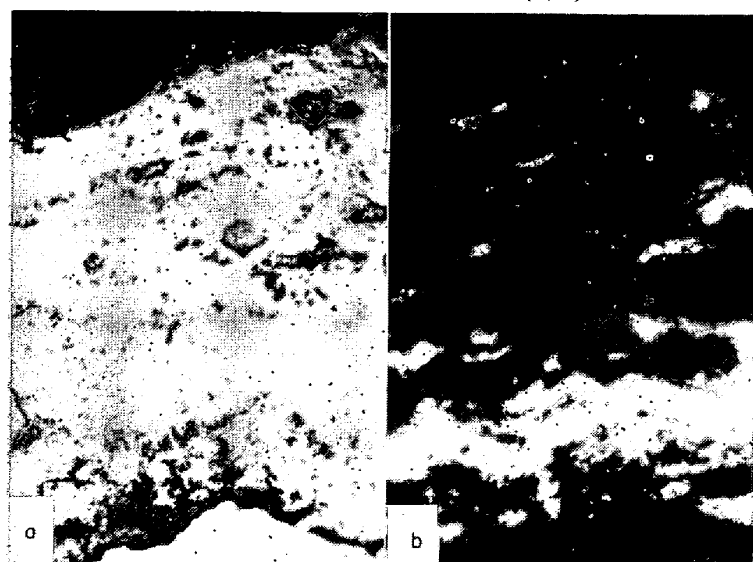
(1) S はいずれの鋼種においてもさび中に多く含まれている。この S の濃縮はおもに大気中の SO_2 による

* Fe_3O_4 は立方晶であるが, α -FeOOH, γ -FeOOH とともに斜方晶である。



(a) Reflected light
(b) Reflected polarized light and crossed nicols

Photo. 3. Microscopic observations of polished cross-section of the rust on steel C. $\times 450$ (3/4)



(a) Reflected light
(b) Reflected polarized light and crossed nicols

Photo. 4. Microscopic observations of polished cross-section of the rust on steel A. $\times 450$ (2/3)

と考えられる。

(2) 耐候性鋼の場合、Cu, Cr, P は偏光層にはほとんど含まれていない。

(3) 耐候性鋼の場合、消光層にのみ Cu, Cr, P が多く含有されているが、これらの元素は地鉄と同程度の濃度で消光層中に存在する場合と地鉄以上の濃度を含む場合がある (Fig. 2 参照)。Cu, Cr, P はおそらくこの消光層 (X 線的非晶質層) の形成に寄与しているのであろう。

(4) Ni はさび中にほぼ一様に分布している。この事実 Ni と上述の Cu などは耐候性向上に異なつた機

構で寄与していることを暗示している。

(5) さび中の Fe 濃度はいずれも 55~60 % のほぼ一定値を示し、偏光層・消光層間の差は見られない。

上記諸事実は、暴露期間および暴露場所のいかんによらずいずれの場合にも認められる。

3.4 フェロキシル試験

試験結果の一例を Fig. 3 に示す。図より普通鋼に比して耐候性鋼のほうが、また暴露期間が長いほど地鉄まで達する穴の存在個所に生ずると考えられる青い斑点の数が少ないことがわかる。

地鉄上に偏光層の存在する個所がほとんどない耐候性鋼の 5 年暴露材では、斑点の数はきわめて少ない。一方、普通鋼の 5 年暴露材は試料表面の凹凸が激しいために、試験液を浸した沱紙が密着しないことにより大きい斑点が少数あらわれるにすぎない。

また数多くの試験により、このフェロキシル試験による斑点の数と断面観察によるさび中のクラックの多少との間にはかなり相関が認められる点からも、この試験法はさび層中の地鉄まで達する微細な穴の検出、換言すればさびの緻密性の定性的な判定に有効と思われる。

3.5 走査型電子顕微鏡観察

5 年暴露材の破断面の顕微鏡写真を Photo. 6, 7 に示す。Photo. 6 は耐候性鋼の断面であるが、地鉄に接したさび層は平滑 (緻密) である。一方 Photo. 7 の普通鋼のさびは地鉄に接する下層のさびも多孔質であることが確認できる。

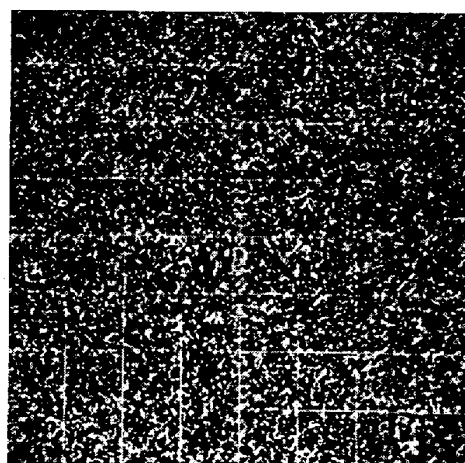
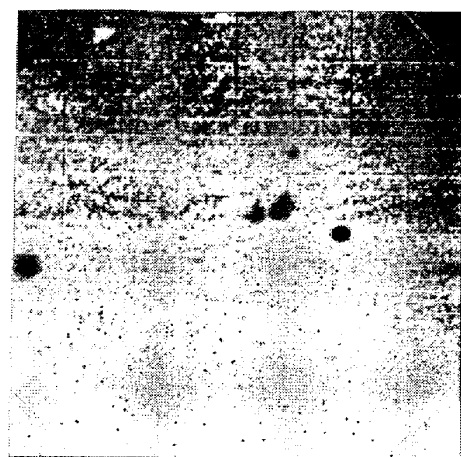
3.6 さび層の電解還元

さび層の陰極還元曲線を Fig. 4 に示したが、鋼種および暴露期間に関係なく -800mV (vs. S. C.E.) 付近と $-930 \sim -950\text{mV}$ に還元電位の停滞が認められる。これらの電位においては下記の諸

事実より、Fe(III) 酸化物 (FeOOH) とスピネル型酸化鉄 (Fe_3O_4) の還元反応がそれぞれ生じていると考えられる。

すなわち、1) 陰極還元前後のさび層の断面を直交ニコル下で観察すると、 -800mV 付近の電位停滞を通して以後は、偏光層 (FeOOH) が消失している。2) COHEN らの陰極還元の研究¹¹⁾¹²⁾、および BERNAL らの (含水) 酸化鉄の相変態の研究結果¹³⁾ から $-930 \sim -950\text{mV}$ における被還元物質は Fe_3O_4 以外の物質は考えがたい。

Fig. 4 で示された重要な事実、スピネル型酸化鉄

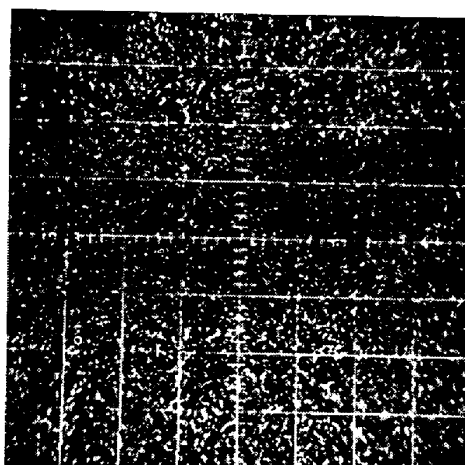
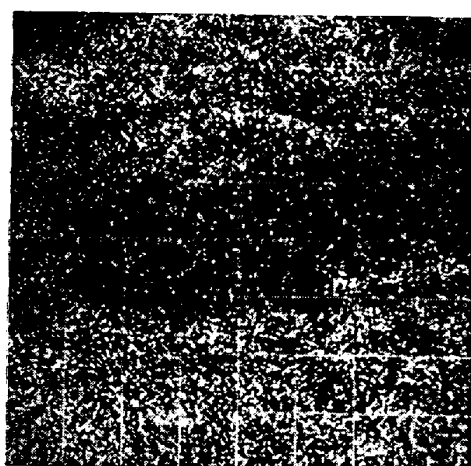


N.I.L.

I.L.

N.I.L.

St.

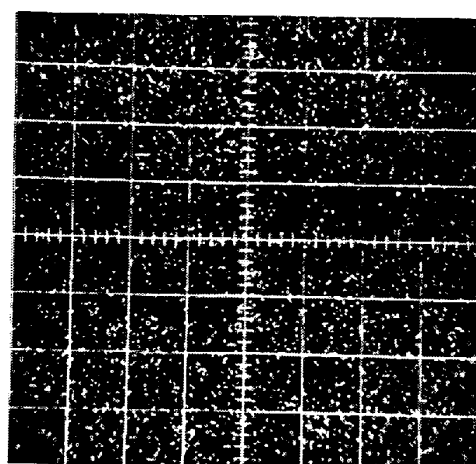
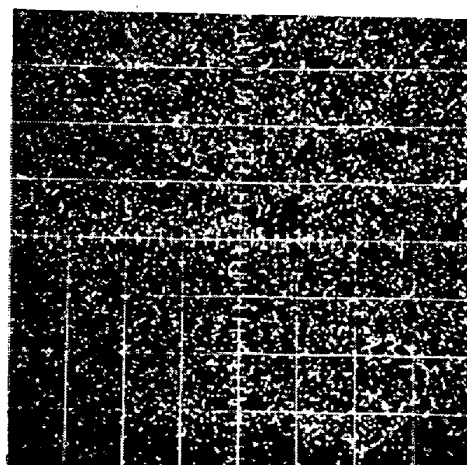


N.I.L.

I.L:

N.I.L.

St.



N.I.L.

I.L.

N.I.L.

St.

→ | ←
20 μ

N.I.L : Nonilluminated layer

I.L. : Illuminated layer

St. : Steel

The boundary between these layers is roughly shown on the right side of photographs.

Photo. 5. Scanning X-ray microanalysis of the rust on steel C.

(Fe_3O_4) の還元による電位停滞時間が暴露期間の長いものほど長く、かつ耐候性鋼のさび層のほうが普通鋼のそれに比して停滞時間が非常に長いことである。(5年暴露材を比較すると耐候性鋼の停滞時間は普通鋼のその約 2.5 倍である。)

X線回折の項で述べたように、結晶性スピネル型酸化鉄(Fe_3O_4) はさび層には微量しか含まれず、同時に普通鋼のさびのほうが耐候性鋼のそれに比して Fe_3O_4 のピークが強い。

この事実と上記還元曲線の結果を考えあわせると、長期間暴露した際に耐候性鋼に形成されるさび、いわゆる安定さびの下層(消光層)には、X線の非晶質のスピネル型酸化鉄が多量に生成していると結論できる。

4. 考 察

本報告で得られた重要な事実は次の諸点に集約される。

(1) 耐候性鋼の5年暴露材のさび層は地鉄上に FeOOH (偏光層)が存在する個所がほとんどなく、 FeOOH 層と地鉄間に非常に緻密な層が観測される。それに反し、普通鋼の5年暴露材のさび層には地鉄上に FeOOH (偏光層)が存在する個所が多く観察され、かつクラックも多い。

(2) X線回折と電解還元法の結果を

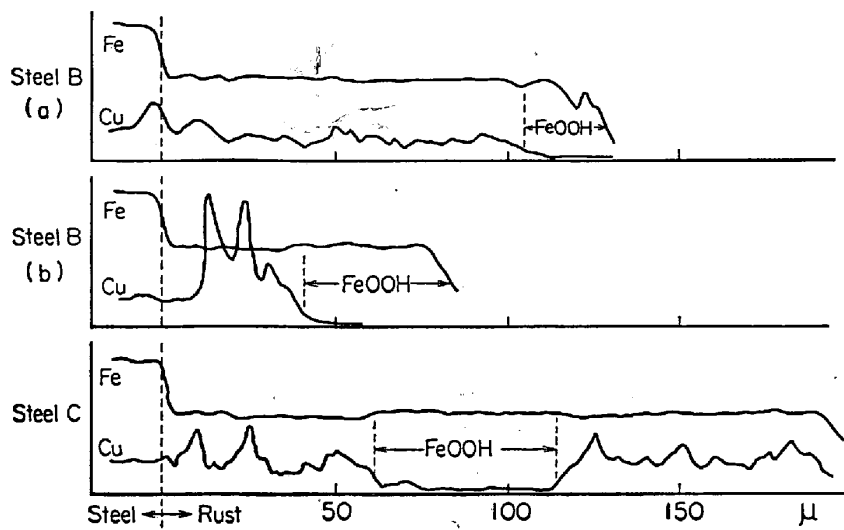


Fig. 2. Linear X-ray microanalysis of the rusts on steel B and C. Illuminated layer (FeOOH) in the rust is shown on each figure.

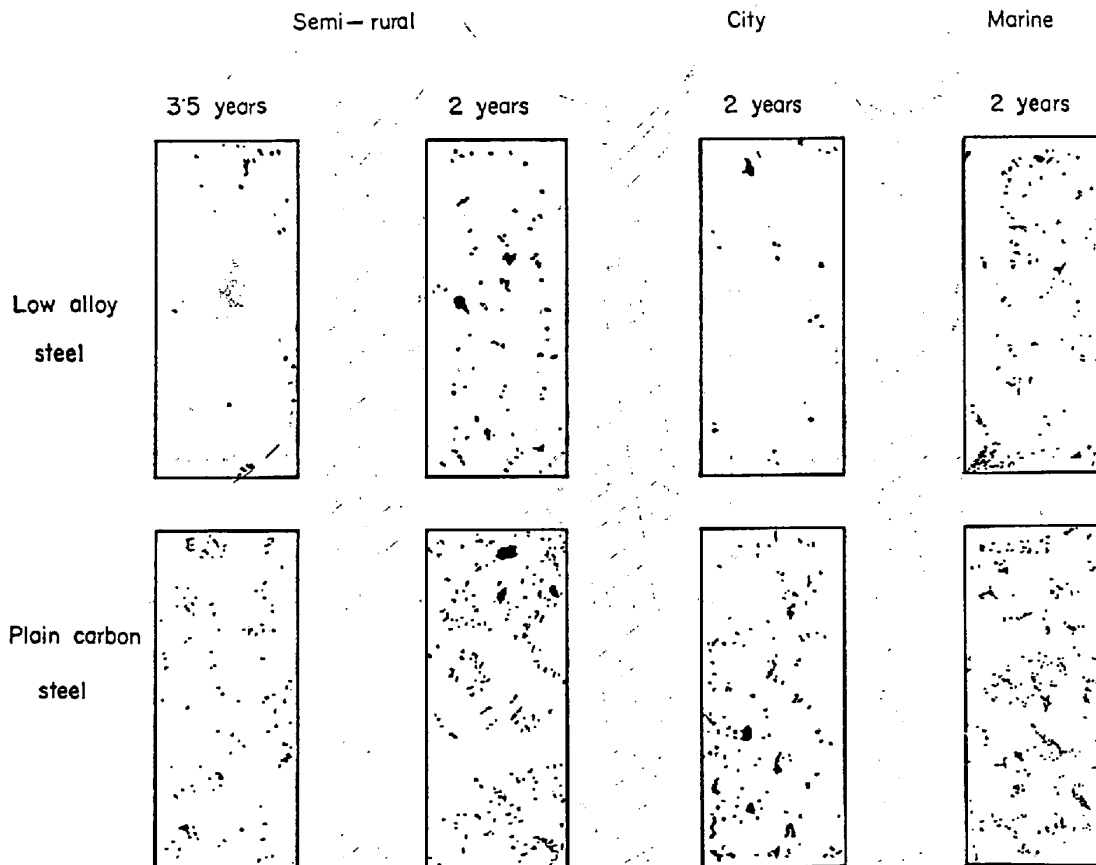


Fig. 3. Ferroxy prints of rusts on steels-exposed in various atmospheres.

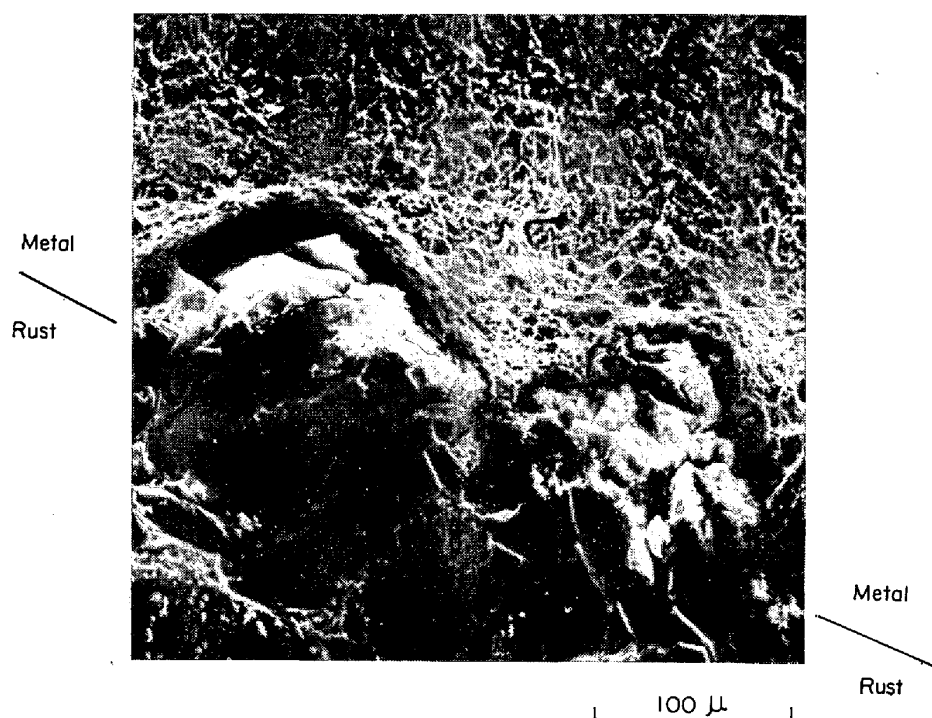


Photo. 6. A scanning electron micrograph of low alloy steel showing the metal/rust interface. $\times 300$ (5/7)

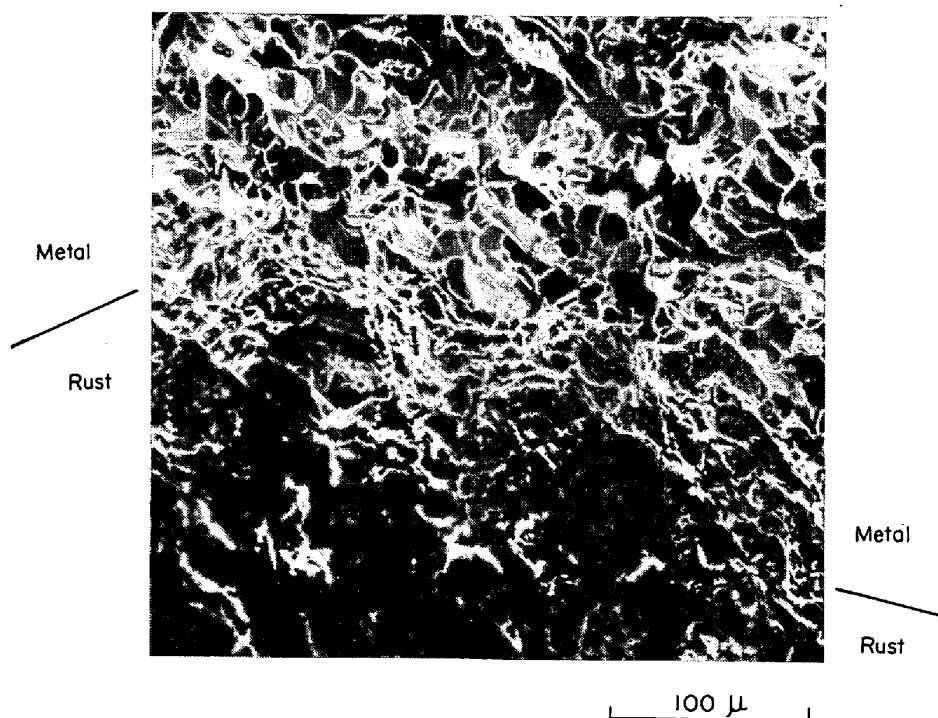


Photo. 7. A scanning electron micrograph of plain carbon steel showing the metal/rust interface. $\times 300$ (5/7)

総合すると、耐候性鋼のさびの下層に存在する緻密層は、X線的に非晶質なスピネル型酸化鉄からなる。

(3) X線マイクロアナリシスによると、耐候性鋼中に含まれる有効添加元素 (Cu, Cr, P) はさびの下層

にある緻密層に濃縮されている。

これらの結果を総合するとさび層の構造は模式的に Fig. 5 のように示すことができる。

一方、腐食生成物の形成過程についてみるに、酸素の

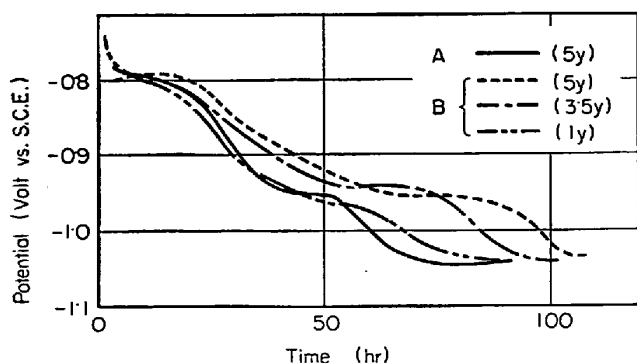
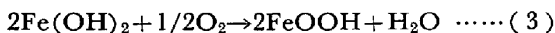
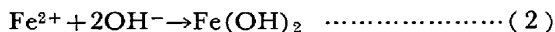
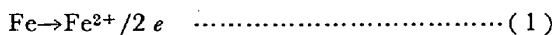


Fig. 4. Change of potential with time during galvanostatic cathodic polarization of the rusts on steel A and B at $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in 3% NaCl solution. A number in parenthesis shows the years of exposure to atmosphere.

還元反応 ($\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$) により生成した OH^- のために鋼表面の PH が上昇し、次式に示すごとく赤さび (FeOOH) が生成する。



しかし酸素の少ない環境では $\text{Fe}(\text{OH})_2$ からの酸化が十分に行なわれず、鉄の 2 価と 3 価のイオンの混在する green rust II (緑さび)¹³⁾ が中間体として生成する。この green rust は酸素によつて容易に酸化されるが、酸素が多いときには FeOOH が、少ない場合には Fe_3O_4 が生じ¹⁴⁾、この Fe_3O_4 は一度生成するとその後の酸化は容易に進行しない。

本報告で確認した事実を上記反応過程から考慮すると耐候性鋼のさび層のうち重要な下層の緻密層は比較的酸素が少なく、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が Fe_3O_4 に酸化されるような条件で Cu, Cr や P などが有効に働き、X 線の非晶質の

スピネル型酸化鉄層が生成するものと推察される。

普通鋼あるいは耐候性鋼でも暴露期間の短いもののさび層にはクラックが多く、地鉄に接して FeOOH が存在する個所が観察される事実、およびフェロキシル試験の結果を考え合わせると、通常のさびには地鉄まで達する微細な穴が存在するため地鉄上でも酸素が豊富であると推定され、そのために上記(3)式により FeOOH が形成されるものと考えられる。

一方、耐候性鋼の安定さびには Cu, Cr, P などを含む非晶質層が、断面検鏡、フェロキシル試験あるいは走査型電子顕微鏡によつて確認したように地鉄を一樣におおひ、次に起こるべき腐食反応を遮断しているものと考えられる。また腐食反応が完全に遮断されなくても、わずかに透過した H_2O や O_2 によつて生成する物質は上記非晶質スピネル型酸化鉄であり、長年月に順次その反応がごくわずからず生ずると思われる。

増子、久松¹⁵⁾は濃厚な NaOH 水溶液上に濃厚な鉄塩溶液を静かに注いだ際に界面反応によつて Fe_3O_4 および $\alpha\text{-FeOOH}$ を主体とする凝集体が生じる現象を詳しく検討したが、このとき少量の Cu イオンの共存によつて凝集体は固く、かつ OH^- イオンも通しにくいほど緻密になり、構造的に無定形になることを示した。

増子らの実験は、濃厚アルカリ下の反応であり $\gamma\text{-FeOOH}$ を生成しない点など大気腐食の条件とかなり異なつてはいるが、Cu は非晶質層にのみ存在するというわれわれの実験事実と符合していることはきわめて興味深く、安定さびの腐食抑制作用についてのわれわれの推定を裏付ける一つの有力な証拠となるように思われる。

次に腐食反応を遮断する非晶質物質がいかなるものかについて考察する。

3.3 で示したように、マイクロアナライザーの線分析

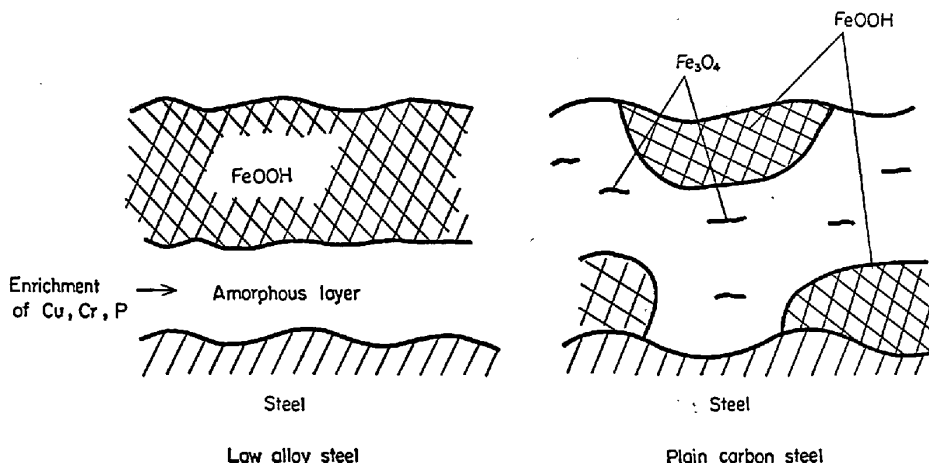


Fig. 5. Schematic representation of the rust layers on steels after exposure to the atmosphere for long periods.

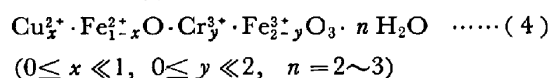
によると、さび層の鉄濃度は偏光層 (FeOOH)・消光層 (非晶質層) のいかに問はず 55~60% の一定値を示す*。

FeOOH の鉄含有量の計算値は 62% であるので、上記鉄濃度との不一致は主としてさび層に含まれている SO_4^{--} によると推察される¹⁵⁾¹⁶⁾。

一方 Fe_3O_4 の鉄含有量は 72% なるゆえ、消光層を形成するスピネル型酸化鉄は 1 分子あたり 2~3 個の水分子を含むと推定される。実際 FeOOH の脱水が生じない 200°C において、 N_2 中で 1 hr 暴露材を加熱することにより脱水による重量減少(さび重量の 3~5%)を生ずる。

一般に湿式法で製造したフェライト (スピネル型酸化鉄) が水を含むことは周知の事実であり、たとえば桐山の実験によれば共沈で作った NiFe_2O_4 は 1 分子あたり 3.6 個の水分子 (付着水は除く) を持つことが示されている¹⁷⁾。したがって、FeOOH のごとき含水酸化鉄を生ずる大気腐食の条件下では、生成するスピネル型酸化鉄も水を含むと考えるのは妥当であろう。

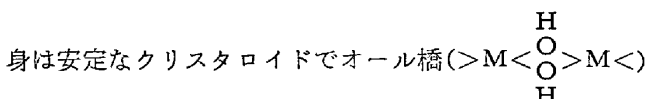
結局安定さびの下層に存在し耐候性に寄与している緻密な非晶質物質は、Cu, Cr などを含む次のごとき組成式であらわされる含水スピネル型酸化鉄と考えられる。



しかしながらこれまで述べてきた緻密層が、単に式 (4) に示された組成をもつ微細な (X 線的非晶質) スピネル型酸化鉄から成ると考えた場合、普通鋼に比して耐候性鋼のさび層には地鉄まで達する微細な穴、すなわちマクロな欠陥が少ないという事実 (3.4 を参照) を説明することは困難なように思われる¹⁸⁾。

耐候性鋼のさび層の耐食性の本質を理解するためには“さびの緻密さ”について新たな観点をとる必要がある。

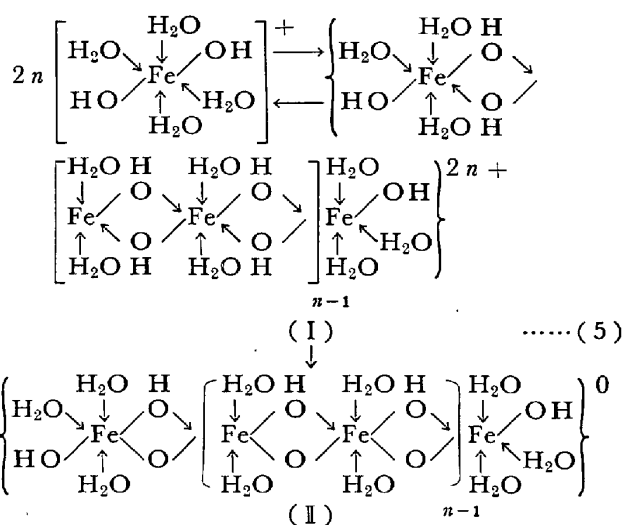
THOMAS らによつて提出された「錯化合物説」によると、金属酸化物の水中におけるコロイド粒子や沈殿物は一定の化学構造をもつミセルの会合体であり、ミセル自



やオキソ橋 ($> \text{M} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} < \text{M} <$) によつて多数の金属原子がつながり合つた形の重合体と考えられている¹⁹⁾。

たとえば藤田は²⁰⁾、塩化第 2 鉄水溶液の陰イオン交換によるゾル生成過程について検討し、次式のごとく反応が進むと推定した。

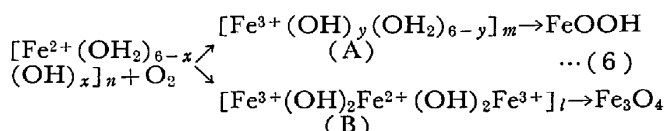
すなわち、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ の重合により生じた構造 (I)



のポリカチオン中のオール結合が一部オキソ結合に変化することによつて荷電が零となり、構造 (II) の水和酸化鉄ゾル粒子が形成されたとした。((I) および (II) の構造は、実際には 3 次元の構造をもつ。)

また SPIRO らは²¹⁾硝酸第 2 鉄の加水分解の研究から、 $[\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{3-x}]_n$ ($n \approx 900$) なる式で示される 3 次元的にオール橋でつながつた分子量約 10 万の重合体が溶液中に存在することを確認している。

一方、高田²²⁾によれば、水溶液中の Fe^{2+} イオンはヒドロキソ第一錯体 $[\text{Fe}^{2+}(\text{OH})_2]_{n-x}(\text{OH})_x$ として存在するが、この鉄塩水溶液を酸化した場合酸化条件によつて FeOOH あるいは Fe_3O_4 が生成するのは次のように反応中間体である鉄錯体が異なるためと推論している。



すなわち、第一鉄塩溶液を酸化した場合、(A) のごときフェリック錯体を生ずれば縮合反応により FeOOH が沈殿し、フェロジック錯体 (B) が縮合すれば Fe_3O_4 の沈殿が生ずると推定した。

上述したように、鉄系の水酸化物は 3 次元的にオール橋でつながつた化合物であることが確認されていることまたスピネル型酸化鉄 (Fe_3O_4) を生成するに至る中間体としてフェロジック錯体が考えられていること、また耐候性鋼の下層に存在するさび層は本実験で確認したように X 線的に非晶質であり、しかも含水スピネル型酸化鉄に類似した構造を有し、かつ緻密で水を透過しにくい点を考えあわせると、この種の非晶質物質は上述したようなフェロジック型オール化合物、すなわちスピネル型酸化鉄の単位構造がオール橋 (あるいは一部オキソ橋) で連結した重合体 (oxide polymer) であると考えられる。

* 化学分析でも同様の結果を示す。(たとえば Fe^{2+} : 2.2%, Fe^{3+} : 54.7%)

が妥当であろう。

耐候性鋼のさびの下層に存在する非晶質物質が上記のごとき oxide polymer と仮定することによつて、いわゆる安定さびの緻密さや合金元素の役割り、換言すれば耐候性鋼のさび形成機構と防食作用について以下に述べるように統一的な解釈が可能となる。

まず、安定さびの下層に存在する非晶質層が H_2O や O_2 を透過しにくいのは、この oxide polymer が 3 次元的網目構造をもつことに起因すると考える。これがわれわれの描いている“さびの緻密さ”のイメージであり、このような 3 次元的網目構造をもつ物質が X 線的に無定形であることは容易に首肯できる。

したがって沈殿物の熟成効果と類似のなんらかの条件によつてこの物質が縮合重合した場合^{*}、あるいはさらに進んで結晶性スピネル (Fe_3O_4) を生ずれば、化学結合の切断あるいは体積の収縮によつて間隙を生じ欠陥やクラックの多いさび層になり緻密さが失われると考えることができる。

海岸地帯の暴露材のさびには結晶性の Fe_3O_4 が多いがこれは Cl イオンがオール橋を切断し、結晶化が促進されることに起因すると推定される。

また上述した観点にたてば、添加元素の作用は次のように推察できる。

耐候性鋼の非晶質物質はフェロジック型オール化合物と推定されるがこの Fe^{2+} イオンに一部置換している Cu^{2+} イオンは増子らの得た結果²³⁾を考慮すると、網目構造の安定化、いかえれば重合体の縮合重合反応を抑制しひいては結晶性スピネルの形成を阻害するという重要な役割を演じているのであろう。

われわれの大気暴露結果によると、約 0.5% の Cr 単独添加鋼の腐食量は普通鋼に比して多く (LARRABEE も同様の結果を得ている¹⁾) かつ Fe_3O_4 の含有量が多い。これは Cr イオンが式 (6) のフェロジック錯体の生成を容易にする作用を持つことを示している。

したがって Cr と Cu の同時添加によつて初めて多量の非晶質物質 (フェロジック型オール化合物) の生成が可能になり耐候性が著しく向上すると解釈できる。

耐候性被膜形成において考慮すべきもう一つの重要な点は SO_2 ガスの影響である。よく知られたように耐候性鋼の特長は田園地帯におけるよりも SO_2 の多い工業地帯で顕著にあらわれる。工業地帯暴露材のさび中の

SO_4^{--} の含有量は 3~6% であり¹⁵⁾¹⁶⁾、このことから COPSON¹⁵⁾は Cu や Ni の効果として難溶性硫酸塩の形成を考えたが、われわれは現段階においては SO_2 の役割は、液の電導度の上昇と陰極復極剤²⁵⁾としての作用による腐食量の増大および鉄錯体形成時の陰イオン効果^{*}にあると推定している。

5. 結 言

主として工業地帯における 5 年暴露材のさび層を検討した結果、次の諸点が明らかになった。

(1) 直交ニコル下で反射光を用いてさび層を検鏡すると、赤または黄色に光る個所 (偏光層: $FeOOH$ 層) と消光する個所 (消光層: $FeOOH$ 以外の酸化物質層) が明りように区別して観察される。

耐候性鋼の場合は、 $FeOOH$ 層はさびの上層にのみ存在し、下層は緻密な消光層でおおわれているのに反し、普通鋼および耐候性鋼でも暴露期間の短いものは、地鉄上に直接 $FeOOH$ が存在する個所が多い。地鉄上に直接 $FeOOH$ が生成する場合は、さび層にクラックが多いことを、ピンホール試験および検鏡によつて確認した。

(2) X 線回折によると、耐候性鋼のさび層からは α -および γ - $FeOOH$ が検出され、 Fe_3O_4 はほとんど検出されないが、電解還元法によると、マグネタイトの還元電位に相当する電位停滞時間が非常に長く、かつその還元が消光層の還元であることを確認したので、5 年暴露の耐候性鋼のさび下層にある緻密な消光層は、X 線的に非晶質なスピネル型酸化鉄であると考えられる。

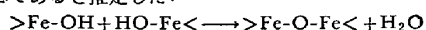
(3) X 線マイクロアナリシスによると、耐候性鋼中の有効添加元素である Cu , Cr , P などは、さびの下層の非晶質層 (消光層) に濃縮している。

以上の事実から、安定さびの下層には Cu , Cr , P などの作用によつて生成した非晶質スピネル型酸化鉄が一樣におおっているために、後続の腐食反応を遮断していると考えられる。

この X 線の非晶質のスピネル型酸化鉄は、スピネル型酸化鉄の単位構造がオール橋 (あるいは一部オキソ橋) で連結したフェロジック型オール化合物 (oxide polymer) であり、この非晶質層が H_2O や O_2 を透過しにくいのは oxide polymer が 3 次元的網目構造を有することにより起因すると推察される。これが“さび層の緻密さ”の内容である。

添加元素のうち、 Cr はスピネル化合物の生成を容易にし、 Cu はこのスピネル化合物の非晶質化、換言すれ

* 古市らによれば²³⁾²⁴⁾、3 価の酸化鉄の沈殿 (無定形) は $170^\circ C$ 付近で結晶化を伴わない脱水反応を生ずるが、この時酸化鉄粒子の径の増大を認め、したがって吸着水の脱水反応は次のごとく脱水縮合反応であると推定した。



* γ - $FeOOH$ は還元性物質があると生成しやすい²²⁾。実際、田園地帯より工業地帯の方が γ - $FeOOH$ が多いとする報告がある⁷⁾⁸⁾。

ば結晶化の阻害に寄与していると推察される。

普通鋼では上述のオール化合物の縮合重合，さらに進んで結晶性スピネル(Fe_3O_4)を生成するために間隙を生じ，欠陥やクラックが生成しやすいために腐食反応の停止が起こらないと考えられる。

おわりに走査型電子顕微鏡写真の撮影についてご協力をえた日本電子株式会社に感謝の意を表するとともに，本研究に対して終始指導，助言を賜った水島三一郎所長および池上卓穂副所長に深く感謝します。また本研究遂行にあたり熱心に実験に協力された相崎守弘氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) C. P. LARRABEE and S. K. COBURN: First International Congress on Metallic Corrosion, (1962), p. 276, [Butterworths]
- 2) 耐候性鋼のさびとその防食効果討論会予稿: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 361
- 3) 増子, 久松: 第13回腐食防食討論会予稿集, (1966), p. 231
- 4) 表面処理ハンドブック, (S 37), p. 909, [産業図書]
- 5) Metal Finishing, 65 (1967) 11, p. 79; 12, p. 79
- 6) H. SCHWARZ: Werkstoffe Korrosion, 16 (1965), p. 93, p. 208
- 7) J. E. HILLER: *ibid.*, 17 (1966), p. 943
- 8) P. KELLER: *ibid.*, 18 (1967), p. 865
- 9) 三吉, 門, 寺前: 日本金属学会講演概要 (第60回東京), (1967), p. 97
- 10) 森: 防食技術, 13 (1964), p. 97
- 11) C. D. STOCKBRIDGE, P. B. SEWELL and M. COHEN: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), p. 928
- 12) M. NAGAYAMA and M. COHEN: *ibid.*, 109 (1962), p. 781
- 13) J. D. BERNAL, D. R. DASGUSTA and A. L. MACKAY: Clay Minerals Bull, 4(1959), p. 15
- 14) W. FEITKNECHT: Z. Elektrochem., 63 (1959), p. 34
- 15) H. R. COPSON: Proceedings ASTM, 45(1945), p. 554
- 16) J. B. HORTON: Pittsburgh Regional Tech. Meeting AISI, Nov. 11 (1965)
- 17) 桐山, 玉井, 金丸: 日化誌, 88 (1967), p. 618
- 18) 松島, 上野: 日本鋼管技報, (1967) 41, p. 147
- 19) J. C. BAILAR: The Chemistry of the Coordination Compounds, (1956), p. 448 [Reinhold]
- 20) 藤田: 日化誌, 88 (1967), p. 157
- 21) T. G. SPIRO, et al.: J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966), p. 2721
- 22) 高田, 木山: 第1回酸化物および水酸化物のシンポジウム, (1963), p. 49
- 23) 古市, 佐藤, 岡本: 工化誌, 68 (1965), p. 1175
- 24) G. OKAMOTO, R. FURUICHI and N. SATO: Electrochimica Acta, 12 (1967), p. 1287
- 25) J. L. ROSENFELD: First International Congress on Metallic Corrosion, (1962), p. 243 [Butterworths]