

論 文

UDC 669.14-122.2-415 : 620.193 : 621.793.02

冷延鋼板の表面反応性に及ぼす鋼成分の影響*

島田 昌治**・前田 重義**・永川 隆敏**

The Influence of Composition on Surface Reactivity of Cold Rolled Steel Sheet

Shoji SHIMADA, Shigeyoshi MAEDA, and Takatoshi EGAWA

Synopsis:

The effects of elements as Mn, S, and O in steel sheets on rusting tendency and the properties of the phosphate coatings formed thereon have been studied by using pure iron and low carbon rimmed steel sheets to which controlled amounts of these elements had been added.

The rate of rusting of base sheets is determined by the "pack rust test" and the humidity cabinet test, and the resistance to blistering of the laquered phosphated sheets is examined by the salt spray test.

The chemical reactivity of the steel surface is affected considerably by the presence of these elements; the rate of rusting increases substantially with increases of precipitated MnS and MnO, and the ability to form protective phosphate films increases with increase of total Mn content.

The above results can be ascribed to the property of MnS to accelerate iron dissolution anodically in both rusting and phosphating. While manganese in solid solution serves as a cathodic dipolarizer in phosphating. Manganese oxide has an effect since its precipitation during hot rolling changes the equilibrium of Mn and S in austenite and therefore favours precipitation of fine MnS during subsequent annealing.

1. 緒 言

冷延鋼板の製造技術、用途などの面から、表面に関する重要な性質として、疵その他の表面欠陥、発錆性、リン酸塩処理性（塗装後の耐食性、塗料密着性）などをあげることができる。冷延鋼板はさびやすいため、裸で使用されることはなく、めつきや塗装（通常下地処理としてリン酸塩処理がなされる）して使用される。したがって発錆性やリン酸塩皮膜生成反応性を含めた広い意味の表面反応性は、機械的性質に劣らず重要な性質である。しかしながら、従来、この面から、冷延鋼板の製造条件や鋼成分の影響を検討した報告は非常に少ない。しかるに、一般の腐食においては、鋼成分や組織の影響は広く研究されており、たとえば、HOAR¹⁾や WILLIAMS²⁾らは Cu や S の効果を、CLEARY はセメントタイトの挙動を³⁾、また FLOULIS らは組織および数種の微量添加元素の影響を報告している⁴⁾。また、耐食鋼の開発以来表面に形成したさび層をおもな対象とした、鋼成分の効果について多数の報告がなされている⁵⁾。しかし本研究が対象と

している光沢ある鋼表面の第一次的反応である発錆やリン酸塩皮膜生成反応に対するこれら鋼板側の因子はあまり問題視されていなかった。しかし、さびを連続的なさび層が形成される以前の点状さびの状態に限る（防錆管理上はこのようなさびが問題とされる）と、表面の弱点（ないし欠陥部）での鉄溶出反応が腐食速度を律することが予想され、またリン酸塩皮膜生成反応では皮膜形成が鋼板の前処理に大きく影響されることからみて、表面の特性を決める鋼板の金属組織上の因子が反応性に寄与することが予想される。たとえば、TOMASHOV は薄い水膜の付着した状態では、酸素の拡散は容易に起こるため、腐食はアノード支配となることを示している⁶⁾。また、著者らはリン酸塩皮膜形成反応に対する鋼板側の因子、すなわち圧延条件、熱処理条件の影響をしらべ、主として素地の集合組織の効果を示した。この際、鋼の成分系の影響も大きいことを示唆した⁷⁾。通常の塑性加工性を必要とする冷延鋼板は、主として機械的性質の面から、CやNをはじめとする各種の元素がコントロールされており、そのほかにも製造技術上不可避免的な成分（Mn、

* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 4 月 26 日受付 (Received April 26, 1974)

** 新日本製鉄(株)八幡製鉄所技術研究所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp., 1-1, Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

S および O) や脱酸剤成分 (Al, Si) および各種のトラップエレメント (Ni, Cr, Cu その他) を含有している。これらの各種の元素が鋼の表面反応性にどの程度影響するものかは現在わかっていない。本研究はこれらの元素の内、主として Mn, S および O の影響について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の作成

2.1.1 酸素含有量の異なる純鉄系ならびに SP 系鋼種

電解鉄を基材として酸素含有量の異なる 8 鋼種、ならびに低炭素 SP 系を基本とする 8 鋼種の計 16 鋼種を 10 kg 小型真空溶解炉を用いて溶製した。いずれの成分系でも低 O 側では C による脱酸、高 O 側では酸化第 2 鉄を添加する方法を取った。成分の分析結果を Table 1 に示す。これらの鋼種から、つぎに示す工程によつて、

冷延鋼板 (焼鈍板) を作製した。

真空溶解→熱延 (1 250°C 30 min 保定, 仕上温度 910°C, 板厚 2.3 mm)→酸洗 (5% 85°C 塩酸に 30 sec 浸漬)→冷延 (ブライト仕上, 板厚 0.80 mm)→電解清浄→焼鈍 (H₂ ガス, DP<-20°C, 700°C × 2hr)

2.1.2 Mn-S-O バランス材

2.1.1 の供試材の結果を基にして, Mn, S および O 量の異なる試料を多元配置により 12 鋼種真空溶解した。製造工程は 2.1.1 に同じである。各成分の目標水準を以下に示す。

Mn: 3 水準 0.09 0.20 0.30%
S: 2 水準 0.007 0.034
O: 2 水準 0.006 0.035
C: 固定 <0.01%

12 鋼種の成分分析結果を Table 2 に示す。

2.1.3 S 析出性の異なる鋼種

S の析出性が表面反応性に及ぼす影響を検討するため

Table 1. Chemical composition of samples (wt%).

Sample		C	Si	Mn	P	S	sol. N	sol. N	Cu	P
Pure iron base	P 1	0.004	0.0012	0.01	0.004	0.006	0.0025	0.0015	0.006	0.009
	P 2	0.003	0.0012	0.01	0.004	0.006	0.0028	0.0014	0.004	0.010
	P 3	0.003	0.0012	0.01	0.004	0.007	0.0027	0.0008	0.004	0.021
	P 4	0.003	0.0013	0.01	0.005	0.007	0.0031	0.0012	0.006	0.046
	P 5	0.003	0.0012	0.01	0.005	0.007	0.0030	0.0010	0.004	0.048
	P 6	0.003	0.0013	0.01	0.003	0.007	0.0030	0.0010	0.005	0.063
	P 7	0.004	0.0013	0.01	0.003	0.006	0.0030	0.0011	0.005	0.068
Low carbon rimmed steel base	R 1	0.005	0.015	0.30	0.006	0.028	0.0026	Tr.	0.050	0.010
	R 2	0.006	0.015	0.31	0.004	0.025	0.0026	Tr.	0.050	0.010
	R 3	0.004	0.015	0.31	0.004	0.026	0.0028	0.0014	0.047	0.016
	R 4	0.006	0.015	0.31	0.004	0.026	0.0032	Tr.	0.047	0.017
	R 5	0.006	0.010	0.29	0.004	0.026	0.0033	0.0006	0.045	0.030
	R 6	0.005	0.017	0.30	0.004	0.026	0.0031	0.0006	0.050	0.033
	R 7	0.008	0.010	0.28	0.005	0.029	0.0030	0.0010	0.040	0.041
	R 8	0.007	0.012	0.29	0.005	0.029	0.0030	0.0011	0.040	0.045

Table 2. Chemical composition of steels with balanced amounts of Mn, S and O (wt%).

—	C	Mn	Si	P	S	O	sol. N	insol. N	[Mn]*	Mn precip.**
M 1	0.010	0.09	0.025	0.002	0.007	0.006	0.0028	0.0004	0.057	0.047
M 2	0.008	0.09	0.020	0.002	0.034	0.006	0.0029	0.0002	0.011	0.079
M 3	0.010	0.09	0.025	0.002	0.008	0.034	0.0050	0.0002	*-0.027	0.090
M 4	0.006	0.09	0.022	0.002	0.033	0.041	0.0038	0.0002	-0.108	0.090
M 5	0.008	0.21	0.022	0.002	0.008	0.016	0.0024	0.0004	0.141	0.059
M 6	0.004	0.20	0.022	0.002	0.036	0.014	0.0030	0.0006	0.090	0.110
M 7	0.008	0.20	0.021	0.002	0.007	0.034	0.0030	0.0010	0.071	0.129
M 8	0.006	0.20	0.022	0.002	0.036	0.031	0.0028	0.0010	0.031	0.196
M 9	0.009	0.32	0.010	0.001	0.006	0.013	0.0020	0.0004	0.265	0.055
M10	0.007	0.33	0.008	0.001	0.031	0.015	0.0020	0.0004	0.226	0.104
M11	0.006	0.29	0.002	0.001	0.008	0.035	0.0021	0.0006	0.156	0.134
M12	0.007	0.28	0.002	0.001	0.033	0.033	0.0020	0.0006	0.110	0.170

* Mn in solution = total Mn% - $\left(\frac{55}{32} \times S\% + \frac{55}{16} \times O\%\right)$, ** Mn_{precip.} = total Mn% - Mn in solution %

Table 3. Chemical composition of SP steels (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Cu	O
SP-A	0.04	0.005	0.29	0.014	0.026	0.045	0.058
SP-B	0.04	0.007	0.29	0.014	0.016	0.047	0.031

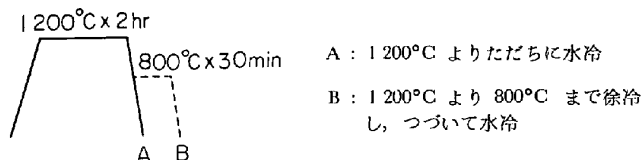
Table 3 に示す 2 種類の熱延板（リムド鋼板）を採取し、以下に示す条件にて熱履歴（熱延後急冷および徐冷）を変えた試料を作成した。

試料作成方法

熱延板→加熱処理*→酸洗→冷延(0.8 mm)→
電解清浄→発錆試験

→焼鈍→発錆試験
(H₂NXガス
DP<-20°C
700°C×2hr)

* 加熱処理条件



すなわち、Aが急冷、Bが徐冷に相当する。

2.1.4 SおよびCの異なる鋼種

SおよびCの異なる4鋼種の成分分析値をTable 4に示す。

2.2 表面反応性の評価

表面反応性の評価法として板の発錆性とリン酸塩皮膜生成反応性を取り上げた。

2.2.1 発錆試験

発錆性をしらべるため条件のことなる2種類の促進試験を行なった。

(1) 湿潤試験

49°C±1°C, >98% R.H. の恒温恒湿槽(JAN-H-792)中で試料(10×10cm²)を槽内の支持環につり下げ、試料表面と直角方向に回転させながら発錆させる方法である。この場合はかなり厚い水膜(≈30μ)の付着した状態の発錆⁸⁾で発錆程度は肉眼観察による発錆面積率で表示した。

(2) パックラスト試験

40°C, 90% R.H. の恒温恒湿槽中に試料(10×10cm²)を数枚～数10枚重ねてかたくしぼり発錆せさせる方法である。水膜の厚さは毛管凝縮によるため極めて薄く、平均の厚みは0.001μ以下である⁸⁾。

2.2.2 リン酸塩皮膜生成反応

薄板は通常、リン酸塩処理した後、塗装して使用されるが、塗装後の耐食性は下地のリン酸塩皮膜によつて大きく左右され、ち密な皮膜を形成するものほど耐食性がよい。ち密な皮膜になるか否かは原板表面が活性かどうかによつて支配されることを前報で示した⁷⁾。前報でリン酸塩皮膜形成反応を、リン酸塩結晶核の析出しやすさ(核数の多少)で評価したが、本実験ではリン酸塩皮膜を完成させた後にさらに塗装し、その耐食性を測定して評価した。すなわち、耐食性のよいものほどリン酸塩皮膜形成反応が大である(多数の析出核を生じ、ち密な皮膜を形成する)という事実を前提としている。リン酸塩処理ならびに塗装条件を以下に示す。

リン酸塩処理：ボンデライト #100(日本パーカライジング社製、リン酸亜鉛系) 60°C, 2 min スプレー処理した。

塗装：アミノアルキッド系塗料 20μ スプレー, 160°C, 20 min 焼付を行なった。

耐食性は塗装板の塩水噴霧試験結果から判定した。すなわち、塩水噴霧試験 10 日後の塗膜のふくれ部分の面積の試料全面積に対する百分率で表示した。

3. 実験結果

3.1 鋼中酸素量と発錆性

鋼中酸素量の異なる試料(純鉄成分系ならびにSP成分系)の焼鈍板についての発錆試験結果をFig. 1, 2に示した。酸素含有量の影響は純鉄成分系とSP成分系とで著しい対照を示している。SP成分系では酸素含有量にほぼ比例して発錆量が増大しているが、純鉄成分系では発錆量は酸素量にほとんど無関係であることが判る。鋼中の酸素はほとんど非金属介在物(MnO, FeO)として存在しているとみられるから、まずこれらの酸化物

Table 4. Chemical composition of low C and ultra low C steels (wt%).

		C	Si	Mn	P	S	Cu	MnS*
Low C nor. Mn	S-1	0.04	0.01	0.33	0.012	0.013	0.02	0.0223
Low C low Mn	S-2	0.04	—	0.10	0.005	0.005	—	0.0086
Ultra low C nor. Mn	S-3	0.005	0.02	0.40	0.012	0.012	0.03	0.0210
Ultra low C nor. Mn	S-4	0.005	—	0.10	0.008	0.007	—	0.0120

* Calculated from S contents.

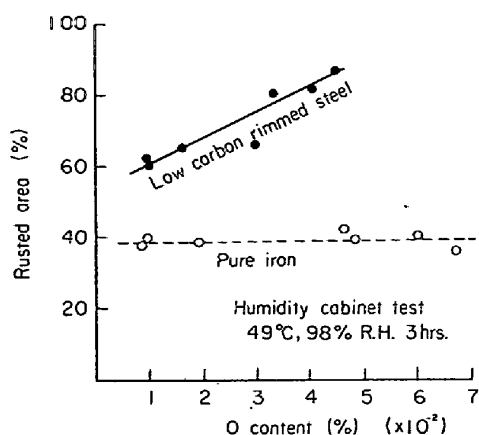


Fig. 1. Effect of O content on rusting.

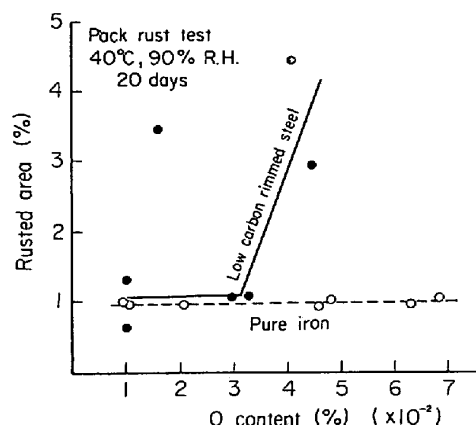


Fig. 2. Effect of O content on rusting.

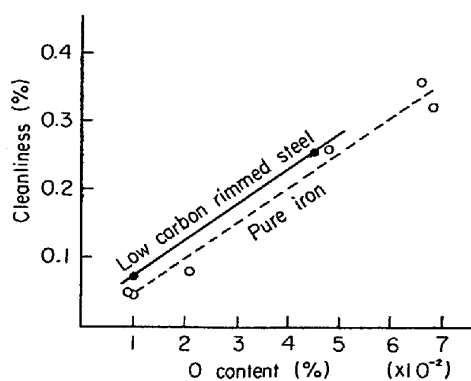


Fig. 3. Relation between O content and cleanliness.

がさびに影響していると考えてみた。Fig. 3は酸素含有量と介在物清浄度とをプロットしたものである。酸素量に比例して清浄度が低下(清浄度%が増大)し、その傾向には純鉄系とS P系との間に差が認められなかった。(ただし清浄度%はSその他の不純物の多いだけS P系が若干大きい)。純鉄成分系でも、酸素量とともに介在物(酸素系)が増大していることからみて、介在物の量

がさびの主因ではなく、その質(たとえば組成あるいは形態)が影響しているものと考えられる。ここで同一酸素量の純鉄系とS P系との発錆面積の差異については、とくに発錆性への影響がわかっているCu量がS P系と純鉄系とで異なっているために単純に比較できない。したがって実験2以下で同一Cu量の試料で検討した。Photo. 1, 2は焼鈍板表面の電子顕微鏡写真(レプリカ, $\times 3000$)ならびにEPMA分析の結果を示したものである。Photo. 1で純鉄系焼鈍板(a, b)は平滑な表面を示し、O量による差異は認められないが、S P系焼鈍板(c, d)の表面には微細な析出が認められ、かつその析出状態はO量によつて異なり、O量が少ない試料では粒界に比較的大きな析出物が、O量が多い試料では粒内に微細な析出物が存在することがわかる。さらにPhoto. 2によると、S P系では表面にMnの濃縮が認められるが、この状態はO量によつて異なり(O量が少ないものでは均一に、O量が多いものでは局部的に偏析していることがわかる。これらの微細析出物やMnの偏析は焼鈍前の冷延板表面には全く認められないことから、焼鈍過程で析出したもので、かつMnの関与する析出物(MnO, MnS)と推定される。これらの析出物の存在状態は、純鉄系とS P系とのさびの特性の違いと対応しているように思われる。

3.2 Mn, S, Oのバランスと表面反応性

3.1の結果を基にして新たにMn, SおよびO含有量を変えた12鋼種(Cu量は同じ)の焼鈍板を作製し、表面反応性を調べた。

3.2.1 Mn, SおよびO量と発錆性

Fig. 4は各成分の効果をまとめて図示したもので、これから純鉄成分系にMn, SおよびOをそれぞれ単独に添加しても発錆性にはほとんど影響しないが、2成分すなわちMn×S, Mn×Oの複合添加によつて始めて影響が現われ、3成分すなわちMn×S×Oを同時に添加した場合にさびの発生は最も大きい。この結果からまずFeOあるいはFeSは少なくとも単独ではほとんど発錆量に影響しないが、MnSまたはMnOはさびやすくすることがわかる。Fig. 5, Fig. 6は、各試料のMn, SおよびO量を基にして、析出Mn量($=55/16O + 55/32S$)および固溶Mn量(全Mn量-析出Mn量)を計算により求め、それぞれの値と発錆量とをプロットしたものである。Fig. 5から発錆量は析出Mn量(MnS, MnO)によつて最もよく整理され、特に析出Mn量が0.1%以上になると著しくさびやすくなることがわかる。一方Fig. 6は固溶Mn量に対して発錆量をプロットしたもので、両者間には一義的な関係はなく、全Mn

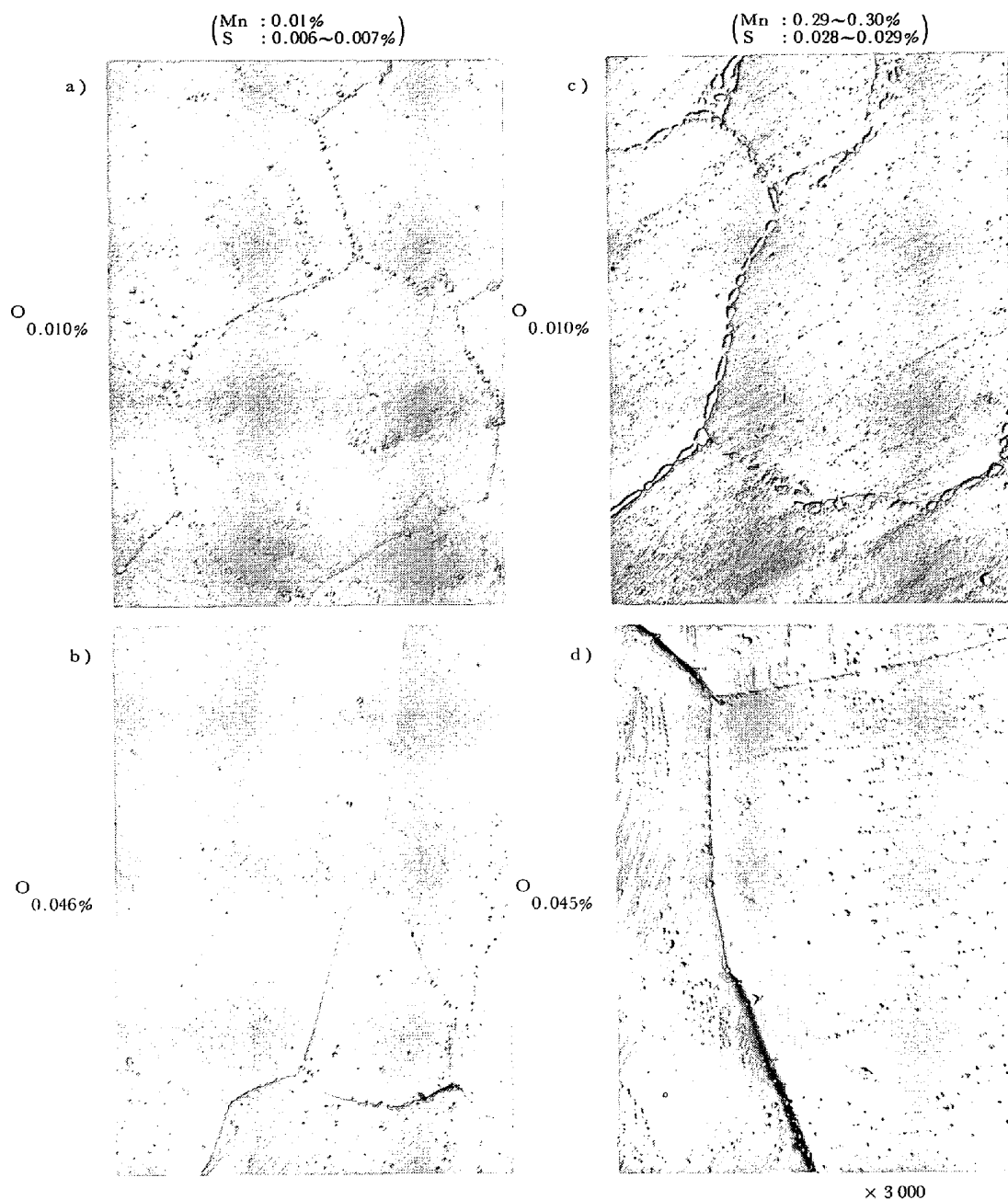


Photo. 1. Negative replica of surfaces of steels containing various MnS and O (annealed at 700°C for 2hrs).

量によつて層別された形となる。一見固溶 Mn 量の多いものは発錆を抑制するごとくみえるが、これは全 Mn 量が同一の場合は、固溶 Mn 量が多くなると、析出 Mn 量が少なくなるからである。

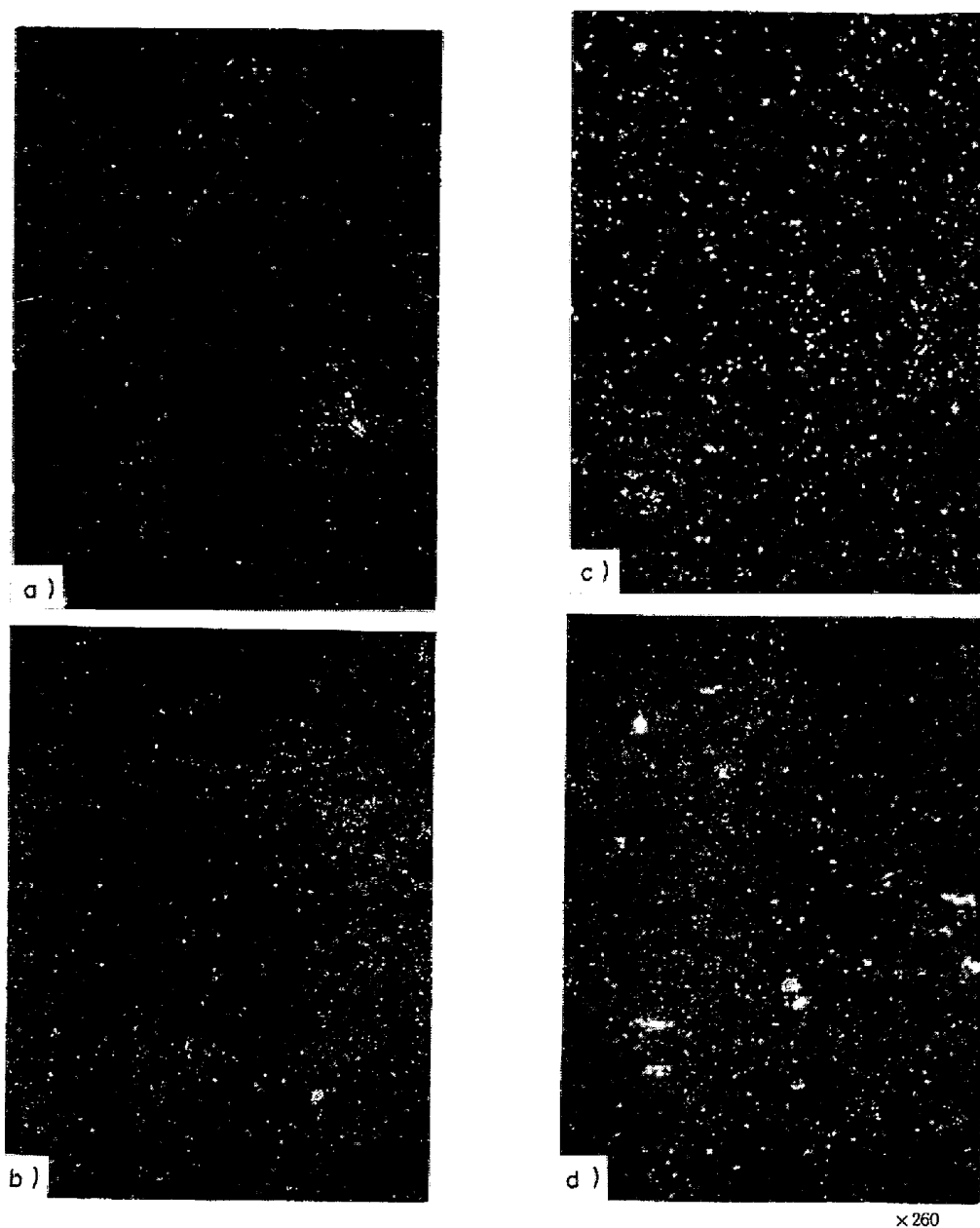
3.2.2 リン酸塩皮膜生成反応

Fig. 7 はリン酸塩処理後塗装した試料の耐食性を析出 Mn 量に対して、同じく Fig. 8 は固溶 Mn 量に対してプロットしたものである。Fig. 7 から析出 Mn 量の多いものほど耐食性がよいが、これはリン酸塩皮膜生成における反応性が析出 Mn 量の多いもので大きいことを示し

ている。しかしさびの場合と違つて、析出 Mn 量で一義的に定まらず、全 Mn 量（したがつて固溶 Mn 量）にも依存し、一定の析出 Mn 量のもので比較すると、固溶 Mn 量の多いものほど耐食性がよい。このことはさびとリン酸塩皮膜とはその生成機構が異なることを意味している。

3.3 発錆性に対する S の析出挙動

Table 3 に示した S 含有量の異なる 2 種の S P 材を用い、熱延の保定温度を変えて S の析出状態を変え、冷延のままの板、ならびに焼鈍した板について発錆性をしら



a, b Mn=0.010% , S=0.006~0.007%
 c, d Mn=0.29~0.30% , S=0.020~0.029%
 a, c O=0.010% , b, d O=0.045%

Photo. 2. Scanning images of characteristic X-ray from manganese.

Table 5. Concentration of S in solid solution and precipitate (%).

	Rapid cooling: quenched from 1200°C		Slow cooling: quenched from 800°C	
	solid solution	S, precipitate	solid solution	S, precipitate
SPA (high S)	0.020	0.006	0	0.026
SPA (low S)	0.007	0.008	0	0.015

べた。これらの試料板につき予想される析出S量ならびに固溶S量を算出するため、Fe-Mn-S系におけるBROWNのデータ⁹⁾を使用した。これから求めた値をTable 5に示す。

冷延板の発錆量と析出S量との関係をFig. 9に、焼鈍板についてはFig. 10に示した。Fig. 9, 10では、Fig. 5の場合と異なり、発錆量は析出S量のみで一義的に決まらず、製造条件の影響が認められる。まずFig. 9

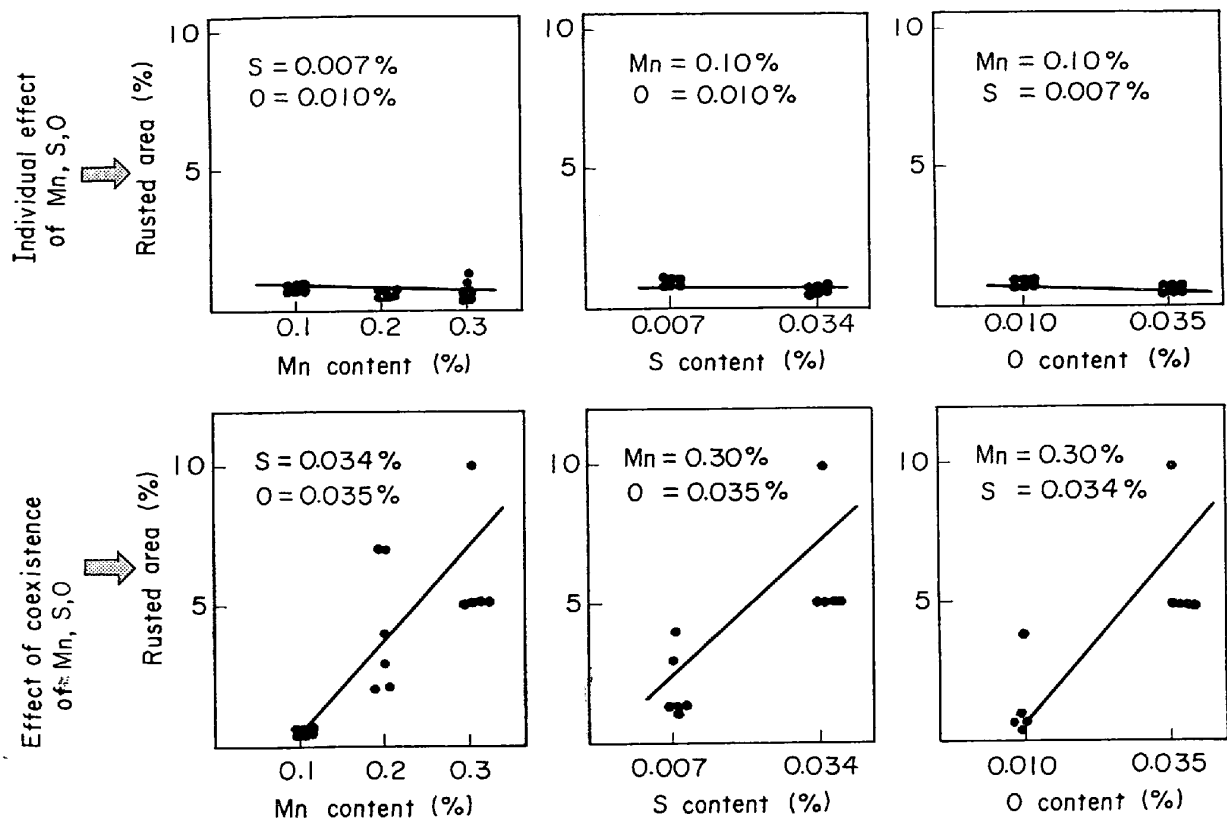


Fig. 4. Relation between Mn, S, O content and rusting.

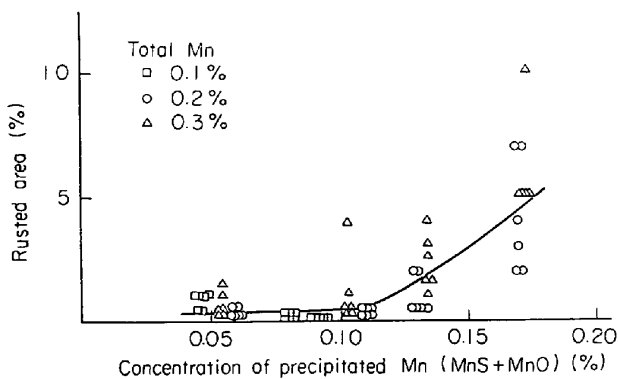


Fig. 5. Effect of precipitated Mn on rusting.

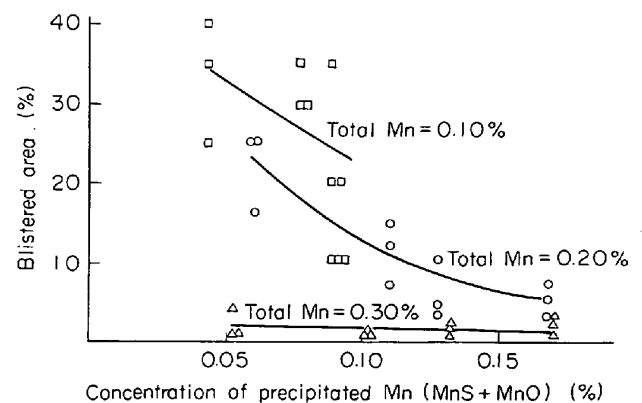


Fig. 7. Relation between precipitated Mn and corrosion resistance of phosphated sheets.

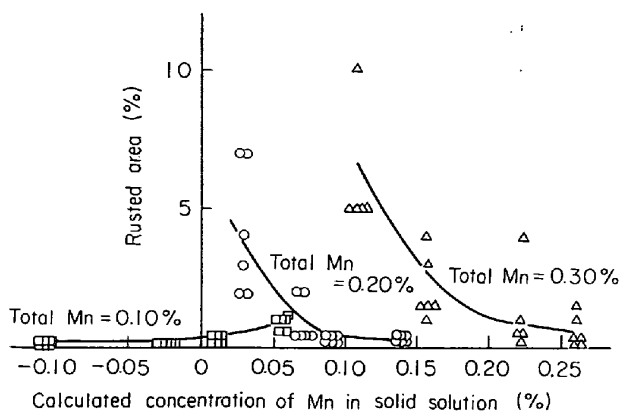


Fig. 6. Relation between Mn in solid solution and rusting.

の冷延板の発錆結果についてみると、徐冷したもの(800℃より水冷)が急冷したもの(1200℃より水冷)よりさびやすい。これは徐冷中に、固溶Sが硫化物((Fe, Mn)S)となつて十分析出できる(Table 5 参照)ためである。しかるに、鋼種の違いを見ると、全S量の多いもの(SP-B)が、少ないもの(SP-A)にくらべ、析出Sが多いにもかかわらず、一見さびにくい傾向が認められた。これは発錆データのバラツキともみなされるが、有意差を認めるとするならば、これは鋼種の違いによつて析出Sの組成(したがつて硫化物の化学活性)が異なる

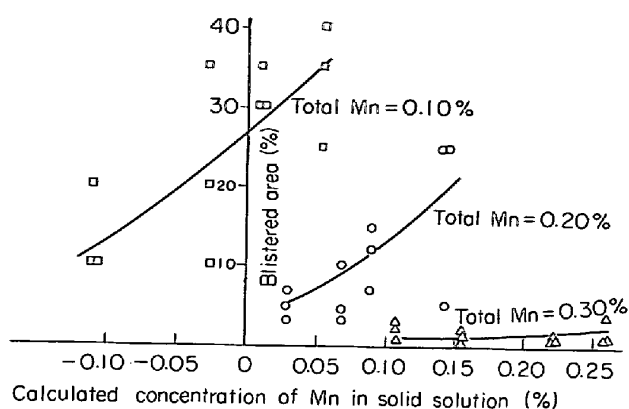


Fig. 8. Relation between Mn in solid solution and corrosion resistance of phosphated sheets.

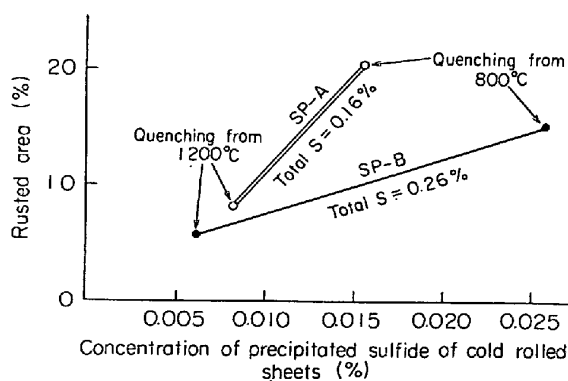


Fig. 9. Relation between precipitated sulfide and rusting on cold rolled sheets.

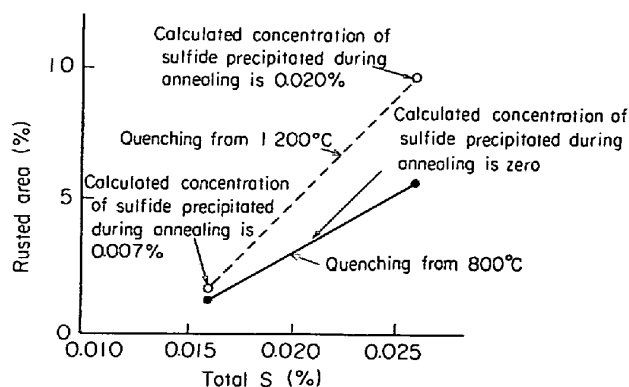


Fig. 10. Effect of sulfide precipitated during annealing on rusting.

ためと考えられる。これについては後に考察する。

Fig. 10 は Fig. 9 と同一試料を 700°C で焼鈍した後の発錆面(%)と焼鈍板の全S量との関係を示したものである。焼鈍によって冷延板中の固溶Sはすべて MnS として再析出すると考えてよい。(Brownによれば 700°CにおけるS固溶量は 0.001%以下)。また冷延板中の析出S(これは一般に (Mn·Fe)S なる組成を有する)の組成は焼鈍によって MnS に移行する。したがってこ

の場合、析出Sの組成はすべて MnS として考えればよいが、Fig. 10 に明らかにしたように熱処理の履歴がなお認められ、冷延板の場合とは逆に徐冷したもの(700°C焼鈍時に再析出すべき固溶Sがほとんどないもの)が発錆しにくい。このことは焼鈍時に再析出する MnS が



a) Mn = 0.10%, S = 0.005%
b) Mn = 0.33%, S = 0.013%

Photo. 3. Negative replica of surfaces of SPCC annealed at the laboratory.

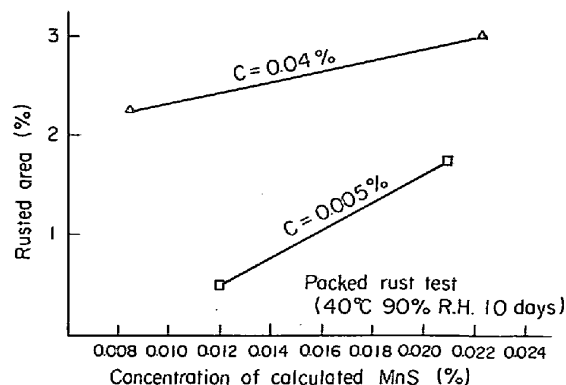


Fig. 11. Effect of MnS and C on rusting.

非常に活性であるためと考えることによつて説明できる。Photo. 3 に Table 4 の S1, S2 の焼鈍板表面の EPMA 写真を示した。実用鋼においても高 Mn, S 材表面には焼鈍時に再析出した MnS が非常に微細な析出物を形成していることがわかる。

3.3 C の効果

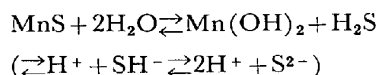
Fig. 11 に極低炭素鋼板 ($C > 0.005$) と低炭素鋼 ($C = 0.05$) の発錆量を示したもので、S 以外に C も鋼板の発錆を促進する。C はほとんどセメンタイトとして存在しているから、これはセメンタイトの効果とみられる。

4. 考 察

低炭素鋼板の表面反応性に対し硫化物系介在物が顕著な影響を与える。硫化物のうち、MnS は表面活性が大きい FeS は小さい。したがつてその組成 ($(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ 中の Fe/Mn) によつて活性が異なり、また焼鈍によつて再析出した硫化物は活性が大きいことが推定された。さらに酸化物系介在物 (MnO) も表面を活性化するように作用する。以下にこれらの因子がどのように表面反応性に関与するかを考察する。

(a) 硫化物系介在物の組成と表面反応性

従来、水素発生型の腐食では MnS より FeS が大きく影響するといわれており¹⁰⁾、事実水素脆性を起こしやすい材料ほど高い FeS 含有量を示すことが確認されている¹¹⁾。すなわち電気伝導性のよい FeS は Fe とガルバニックセルを形成し、腐食を促進するが、FeS に比べて電気伝導度の極めて低い ($\text{FeS} : 15\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (C 軸に平行), $430\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (C 軸に垂直), $\text{MnS} : 0.1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) MnS はガルバニックセルを形成しないため腐食を促進しないといわれている¹¹⁾。ところで発錆に対してはむしろ逆に FeS より MnS がより影響が大きい。このことは逆にさび生成反応が、水素発生型の腐食反応のごとく、硫化物と素地鉄とがガルバニックセルを形成する形で進むものでないことを意味している。MnS は FeS より水にとけやすく、つぎの反応で H_2S を生成する。



HAVENHAND は溶液中の H_2S は鋼の腐食電位を卑にし、同時に腐食速度を増大させることを報告¹²⁾し、WR-ANGLEN によると鋼中の MnS は腐食電位を卑方向にシフトさせる。このことは、硫化物がアノード反応に寄与し、 H_2S または S^{2-} (または SH^-) がアノード部に吸着して復極剂的に作用し (HAVENHAND はこれを anodic stimulator と称している) ているとみなされているが、点錆の生成のように、局部アノード部と局部カソード部

が分離した状態での腐食 (孔食もこれに相当する) では、むしろ鋼中 MnS はアノード欠陥面積の増大、および H_2S 生成によるオーム抵抗の低下 (ピットと周辺の酸化皮膜間) によつて腐食を増大すると解釈するほうが妥当と思われる。たとえば朝野らは、中性溶液中での酸化膜の自動還元挙動に対する MnS の作用をしらべ、MnS が酸化膜にアノード欠陥を形成し、これがさびの起点となることを推定している¹³⁾。また岡田、島田らは、Mn および S の高い熱延板を用いて、さびはまず硫化物の溶解より始まることを顕微鏡によつて観察した¹³⁾。

ところで通常の低炭素鋼では Mn/S は 10 以上であることが多いが、この組成では常温における硫化物は熱力学的平衡状態ではすべて MnS となる。しかし熱延板あるいは冷延板の硫化物は平衡状態に達してないことが多く、多少とも FeS を固溶して $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ なる組成を有している¹¹⁾。 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ 中の FeS の割合は、熱延後の冷却速度の速いほど、また Mn/S の小さいものほど大きい¹¹⁾。また熱延保定温度の高いものほど FeS の含有量が多くなることは BROWN のデータからも明らかである。硫化物中の FeS の割合については多くの報告があり、KIESSLING は急冷したと推定される 0.14% Mn, 0.015% S 鋼の硫化物中に 58% にもおよぶ FeS を含むことを報告し¹⁴⁾、HOFF は Mn/S が 2.5~5% の S 快削鋼に 14~43% の FeS を報告¹⁵⁾している。

熱延後の冷却速度を変えた冷延板の発錆試験結果で、800°C 保定材 (徐冷) は析出硫化物中に FeS 含有量が 1200°C 保定材 (急冷) より少ないこと、また高 S 材では Mn/S が小さくなる (高 S 材 : Mn/S = 11, 低 S 材 : Mn/S = 18) ため、FeS の割合が多いであろうことは十分予想できる。

(b) MnS の析出状態と MnO の作用

Fig. 4 より MnO は見掛け上、発錆を促進する作用があるようにみえるが、MnO は MnS のようにアノード活性を増大するとは考えにくい。MnO の作用はむしろ MnS の析出状態を介して影響する間接的な効果と推定される。たとえば WITMER は 0.04% C, 0.31% Mn, 0.02% S, 0.042% O の低炭素リムド鋼の実験で、熱延板の状態では MnO を形成することによつて、その周辺の固溶 Mn 量を減少し、これが固溶 S 量の増大をもたらす冷延後の焼鈍で微細な硫化物として再析出することを見出している¹⁶⁾。また武智、増井らは、O 含有量の多い (0.045% O) 鋼板にのみ焼鈍後に多くの MnS (電子回折によると $\beta\text{-MnS}$) が析出するが、O 含有量の少ない (0.010% O) 鋼板ではほとんど析出しないことを確認している¹⁷⁾。これらのことから、MnO が多いと本来 Mn と

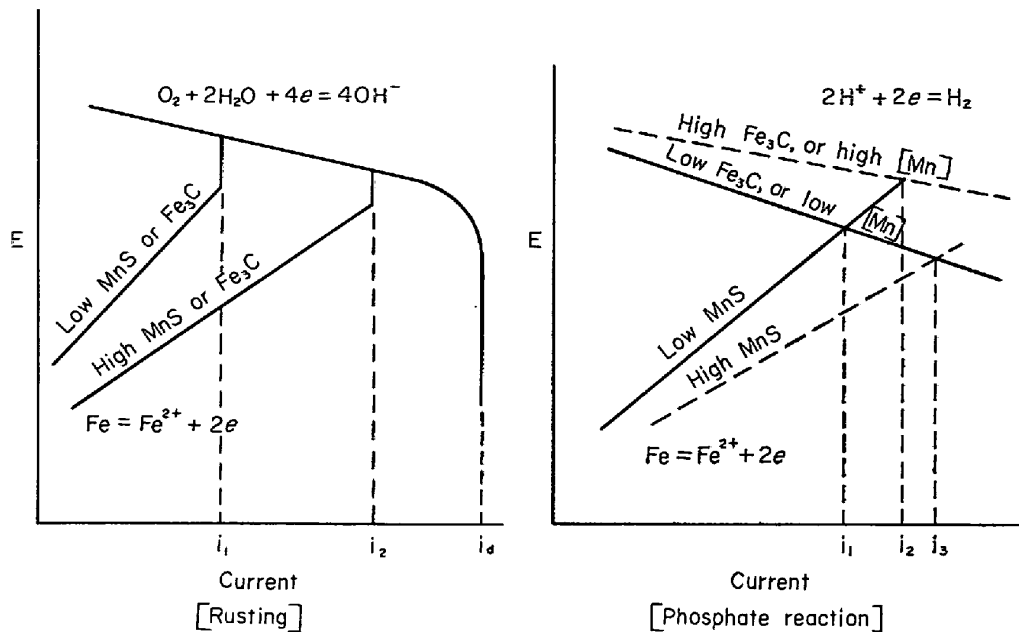


Fig. 12. Evan's polarization diagram, showing the effect of components on rusting and phosphate reaction.

Sの析出平衡関係に寄与する固溶 Mn(全 Mn-55/16O)が少なくなるため、これがオーステナイト領域でのSの固溶限を増大せしめ(すなわち熱延板の固溶S量増大)、その結果として焼鈍時に表面活性な MnSを多数析出せしめるものと考えられる。

(c) 発錆ならびにリン酸塩皮膜生成反応の機構と鋼成分の作用

初期さびならびにリン酸塩皮膜生成反応はいずれも電気化学的腐食反応が基本であり、この電気化学反応の局部アノード反応はいずれの場合も鉄の溶解($\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$)であるが、局部カソード反応は異なる。すなわち発錆の場合は酸素の放電($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$)であり、リン酸塩皮膜生成反応では水素の発生($2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$)である。水膜の薄い状態では酸素の拡散は容易に起り、酸素拡散が律速とならないため、いわゆる初期錆の生成はアノード支配(鉄の溶出が律速)となることがわかっている⁶⁾。一方、リン酸塩皮膜生成反応はカソード支配(水素発生が律速)であるとされている¹⁸⁾。リン酸塩皮膜生成反応では局部カソード周辺にリン酸塩の結晶が析出する(カソード部の pH の上昇による $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ の沈殿)が、MACHU によると粒界や非金属介在物が局部カソードになるという¹⁹⁾。しかしながら前述のごとく MnS は局部カソードになりえず、むしろアノード反応の復極剂的な作用をすると見なされることから、この MnS がリン酸塩皮膜生成反応をも促進するということは、リン酸塩皮膜生成反応の基本反応である鉄の溶解が、従来考

えられているようなカソード支配ではなく、アノード反応も寄与する混合支配であることを推定させる。

一方 MnS と同じく Fe_3C もリン酸塩皮膜生成反応を促進するが⁷⁾、 Fe_3C は MnS と異なり、酸中の腐食では局部カソードとして作用することが知られており⁴⁾、この場合はカソード反応を促進しているものと思われる。しかしながら発錆においては Fe_3C は酸化膜にクラックその他のアノード欠陥面積を増大することによつて発錆を増大させるものと考えられる。

発錆とリン酸塩反応との違いは、前者が固溶 Mn にほとんど影響されないのに、後者は大きく影響されることにも現れている。前者がアノード支配、後者が混合支配との考えに立つと、固溶 Mn は局部カソード反応に寄与し、これを促進することによりリン酸塩反応を増大させるものと考えられる。上記の各成分の作用を EVANS の図によつて示すと Fig. 12 のごとくなる。

5. 結 論

冷延鋼板の表面反応性(発錆ならびにリン酸塩皮膜生成反応)に対する鋼成分の影響をしらべ、つぎのことを明らかにした。

(1) 鋼板の表面反応性に対し最も影響が大きいのは、硫化物系介在物、なかでも MnS である。MnS は鋼板をさびやくすると同時にリン酸塩反応性を増大(したがって塗装後の耐食性を向上)させる。

(2) 硫化物の濃度のみならず、その組成(MnS/FeS)

および析出状態（粒子の大きさ）も表面反応性に影響する。すなわち硫化物中の MnS 濃度の高いものほど、また焼鈍後に固溶 S から再析出する MnS の微細粒ほど表面活性が大きい。

(3) MnO は発錆面積を増大させるが、これは MnO の直接の作用ではなく、MnO 濃度の大なるものには焼鈍後に MnS が微細粒として多く析出することによるみかけ上の効果と考えられる。

(4) Fe_3C は MnS と同じく発錆を増大させる。これは Fe_3C が鋼表面の酸化膜にアノード欠陥を増やすことによると考えられる。また固溶 Mn は発錆には影響が小さいが、リン酸塩皮膜生成反応性を増大させる。

(5) 初期発錆はアノード支配、リン酸塩皮膜生成反応は混合支配と考えられるが、MnS は局部アノード反応を促進することによつて、発錆とリン酸塩皮膜生成反応の両者に影響を与える。 Fe_3C および固溶 Mn は局部カソード反応を復極することによつてリン酸塩皮膜生成反応を増大させる。

文 献

- 1) P. B. HOAR and G. HAVENHAND: JISI, 133 (1936), p. 239
- 2) E. WILLIAMS and M. E. KOMP: Corrosion, 21 (1965) 1, p. 9
- 3) H. CLEARY and N. D. GREENE: Corros. Sci., 9 (1969), p. 3
- 4) Z. A. FOROULIS and H. H. UHLIG: J. Electrochem. Soc., 111 (1964) 5, p. 522; 112 (1965) 12, p. 1180
- 5) C. P. LARRABEE and S. K. COBURN: Ist Intern. Congr. on Metallic Corrosion, (1961), p. 276 (London)
- 6) N. D. TOMASHOV: Theory of Corrosion and Protection of Metals (1966), p. 367
- 7) 島田, 前田: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1983
S. SHIMADA and S. MAEDA: Trans. ISIJ, 15 (1975) 2, p. 95
- 8) 朝野, 前田: 第46回金属表面技術協会講演大会要旨集 (1972), p. 140
- 9) J. R. BROWN: JISI, 205 (1967), p. 154
- 10) J. W. COFF: JISI, 83 (1911), p. 170
- 11) G. WRANGLER: Corros. Sci., 9 (1969), p. 585
- 12) 朝野, 前田: 第20回腐食防食討論会講演要旨集 (1973), p. 133
- 13) 岡田, 島田: 第85回鉄鋼協会講演大会要旨集 (1973), p. 123
- 14) P. KIESSLING and N. LANGE: Non Metallic Inclusion in Steel II, The Iron and Steel Institute Publication, 100 (1966), p. 97
- 15) H. HOFF, G. von der DUCK and H. LESSIG: Stahl u. Eisen, 77 (1957), p. 1210
- 16) D. A. WITMER and R. M. WILLISON: Met. Trans., 2 (1951), p. 591
- 17) 武智, 増井: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1273
- 18) R. SHIRAKAWA, T. OKABE et al.: Bull. Chem. Soc. Japan, 44 (1971), p. 1007
- 19) W. MACHU: Korrosion u. Metallschutz, 17 (1941), p. 157, 18 (1942), p. 89, 20 (1944), p. 1