

四半世紀暴露した 耐候性鋼の安定さび層

三沢 俊平*・山下 正人*²・松田 恭司*²・幸 英昭*²・長野 博夫*³

Protective Rust Layer Formed on Weathering Steel by Atmospheric Corrosion for a Quarter of a Century

Toshihei MISAWA, Masato YAMASHITA, Yasushi MATSUDA, Hideaki MIYUKI and Hiroo NAGANO

Synopsis : The rust layers formed on weathering and mild steels by atmospheric corrosion in an industrial region for a quarter of a century have been characterized by means of observation of the reflection behaviour of polarized light, scanning electron microscopy, infrared transmission, X-ray diffraction and Raman spectroscopy, and electron probe microanalysis.

It was found that the protective and stable corrosion product which covered the surface of weathering steel mainly consisted of α -FeOOH (ferric oxyhydroxide). The protective rust layer contained a considerable amount of Cr, and was composed of densely packed rust particles in contrast with the rust layer formed on the mild steel. The fact that the protective rust layer was mainly composed of α -FeOOH can reasonably be interpreted in terms of the transformation process of a corrosion product formed by the atmospheric corrosion of steels.

Key words : weathering steel ; atmospheric corrosion ; protective rust layer ; ferric oxyhydroxide ; corrosion product.

1. 緒言

鉄鋼材料の常温における大気中での腐食現象には、第一鉄イオンの溶出とその空気酸化等により生成するオキシ水酸化鉄 (FeOOH) や酸化鉄 (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) からなるさび層が重要な役割を果たす場合が多い。Cu, P, Cr等を少量含有する耐候性鋼は、大気腐食環境中に暴露される間に保護的な安定さび層に表面をおおわれることにより耐大気腐食性 (耐候性) が向上する低合金鋼としてよく知られている。

これまで、耐候性を発現させる保護的な安定さび層については、その構造や合金元素の役割あるいは環境中の亜硫酸ガスや海塩粒子の影響について1960年代後半から1970年代前半に活発に議論されている。岡田ら¹⁾²⁾は1～5年間暴露した耐候性層のさび層を調べ、さびの内層にある有効添加元素を含んだ緻密な非晶質のマグネタイト (Fe_3O_4) 層がその後の腐食反応を抑制すると考えている。一方、三沢ら^{3)~5)}は、2.5年間暴露した耐候性鋼のさび層の赤外吸収スペクトル測定に基づいて、多量の結合水を含んだ無定形オキシ水酸化鉄からなるさび層が緻密で密着性の良い耐候性安定さび層の本質であることを指摘しており、合金元素のCuとPが

鋼の均一溶解を促し無定形さびの生成を促進すると考えている。しかしながら、これらは1～5年の比較的短期間に生成した大気暴露さび層についての知見であり、現在に至っても耐候性鋼のさび層の特徴は有効元素の濃縮した緻密で密着性の良いX線的に非晶質なさびであると考えられているのみで、安定さび層の具体的な構造、性状、生成機構あるいはその防食能力の限界等の理解は不十分なままであると言える。

今日、耐候性鋼が鋼構造物に活発に使用され始めた時代から四半世紀が経過し、長期間暴露され安定化した表面さび層を有する耐候性鋼の入手が可能な時代を迎えている。さらに近年の各種分析技術とりわけ局所分析技術の飛躍的な発展は、耐候性鋼安定さび層の性状についてより高精度かつ局部についての解析的研究を進めることを可能にするものである。本研究では、26年間の長期間にわたり工業地帯の大気腐食環境中で試験された耐候性鋼および普通鋼のさび層の性状について詳細に調査した。得られた結果に基づいて、これまで明らかにされていないさび層の長期熟成変化を考慮した耐候性鋼の新しい安定さび層形成過程を提唱した。

平成4年4月1日受付 平成4年9月4日受理 (Received on Apr. 1, 1992 ; Accepted on Sep. 4, 1992)

* 室蘭工業大学 (Muroran Institute of Technology)

* 2 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

* 3 住友金属工業(株)総合研究開発センタ (Research and Development Center, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

2. 暴露試験片および調査方法

2・1 長期暴露鋼

形状・寸法がそれぞれ60.0×100.0×4.0, 60.0×100.0×3.0mm³の板状で、表面を鏡面に仕上げた耐候性鋼および普通鋼を26年間工業地帯（兵庫県尼崎市）の大気中に暴露した。試験片は南向きに水平面より30°傾斜するように陶製の碍子により固定し、表裏とも異物に接触することのないようにした。両鋼の化学成分をTable 1に示す。

暴露試験終了後、試験片に付着したさび層を10%クエン酸二アンモニウム+0.3%インヒビター（朝日化学工業㈱製酸洗腐食抑制剤イビットNo.30AR）水溶液を用いた化学洗浄法により除去し、鋼重量を測定することにより26年間の板厚減少量を求めた。

2・2 さび層断面の観察

暴露試験片を15×10×3 mm³に切断し、Au蒸着を行いさび層表面の電気伝導性を高めてから、さび層保護のため表面にNiメッキを施した後、常温硬化型エポキシ樹脂に埋め込み断面研磨を施した。Niメッキ溶液はNiSO₄・6H₂O：150 g+NiCl₂・6H₂O：22.5g+H₃BO₃：15g+H₂O：500mlであり、40℃において試験片を陰極として12.0mA・cm⁻²で約24時間行った。さび層の剥離やきずの発生を回避するよう、研磨は注意深く行った。得られたさび層の断面について、走査型電子顕微鏡（SEM）、光学顕微鏡および偏光顕微鏡により観察を行った。

2・3 さび層性状の分析

2・3・1 赤外吸収スペクトルおよびX線回折測定

さび層を構成する物質について平均的な情報を得るために、さび層を鋭利なカッターナイフでかき落として粉碎し粉末試料を作製した。ワイヤブラシ等で容易に剥離する浮きさびと強固な密着さびとを区別することを試みたが、長期間暴露した試験片であるため、耐候性鋼では浮きさびはほとんど存在せず、採取したさびの大部分は強固に密着したさびであると考えられる。普通鋼のさびは浮きさびと密着さびが混在しており、両者を区別して採取することはできなかった。得られたさび粉末試料を真空デシケーター中において96時間乾燥後、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）およびX線回折法により定性分析を行った。FT-IRでの測定は、日本バイオ・ラッドラボラトリーズ㈱製FTS-65A型を用いてKBr錠剤法により行った。分解能を8 cm⁻¹として10000回走査を行った結果からバックグラウンドノイズを考慮して吸収スペクトルを求めた。X線回折は理学電機㈱製RU200型によりターゲットとしてCoを用い、電圧一電流を30kV—

100mAとし走査速度2°/minの条件による粉末法で行った。

2・3・2 顕微レーザーラマン分光分析

さび層の構成化合物の分布を知るために、顕微レーザーラマン分光測定により分析を行った。入射光源としてAr⁺レーザー（λ=514.5nm）を用い、ビーム径は約2 μmであった。この時、入射出力は試料の温度上昇をさけるため、試料表面で0.1mW以下に設定した。分光測定はゼロ分散配置のフィルター分光器を装備したラマン分光光度計（日本分光工業㈱製NR-1100型）で行った。

2・3・3 X線マイクロアナライザーによる主要元素分布状態の調査

顕微レーザーラマン分光分析を行った箇所を含めて、主要元素分布状態を（株）島津製作所製EPM810型のX線マイクロアナライザー（EPMA）により調査した。加速電圧を15kVとし、試料電流は0.1μAで測定を行った。

3. 実験結果

3・1 さび層の観察

26年経過後の耐候性鋼は主として黒褐色の外観を呈し、極めて強固に付着したさびでおおわれているのに対し、普通鋼の表面は赤褐色を基調に赤さびが点在している。いずれの場合も対地面のさび層は対空面のそれに比べてやや粗いさび粒子で構成されていると言えるが、その外観に大差は認められなかった。普通鋼の板厚減少量は1025μmであるのに比較して、耐候性鋼のそれは355μmで約3分の1と少なく、耐候性鋼表面に密着したさび層が大気腐食に対し保護的に作用していると考えられる。

光学顕微鏡により観察した結果、耐候性鋼のさび層中にはクラックやさびの脱落箇所はほとんどなく、さびは強固であり鋼ともよく密着していると考えられる。このことは、粉末試料を採取する際に浮きさびの採取が困難であったことと良く一致する。対空面のさび層断面を偏光顕微鏡により直交ニコル下で観察した結果、耐候性鋼のさび層は主として鋼に密着した消光する部分（消光層あるいは消光部と呼ぶ）から構成されており、その外層に赤あるいは黄色に輝く層（偏光層あるいは偏光部と呼ぶ）が存在する箇所も認められる。したがってFig.1(a)に示すように偏光層が存在する箇所ではそれが外層に相当し消光層が内層となる二層構造となっている。偏光層の存在しない箇所では内層のみが鋼面をおおっている状態であり、耐候性鋼表面が内層のみでおおわれている箇所は対空面で約半分以上を占めている。外層には鉄さび成分とは本質的に異なると考えられる

Table 1. Chemical compositions of the weathering and mild steels tested. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni
Weathering steel	0.12	0.49	0.50	0.149	0.020	0.57	1.19	0.49
Mild steel	0.12	0.01	0.09	0.018	0.026	0.01	0.01	0.01

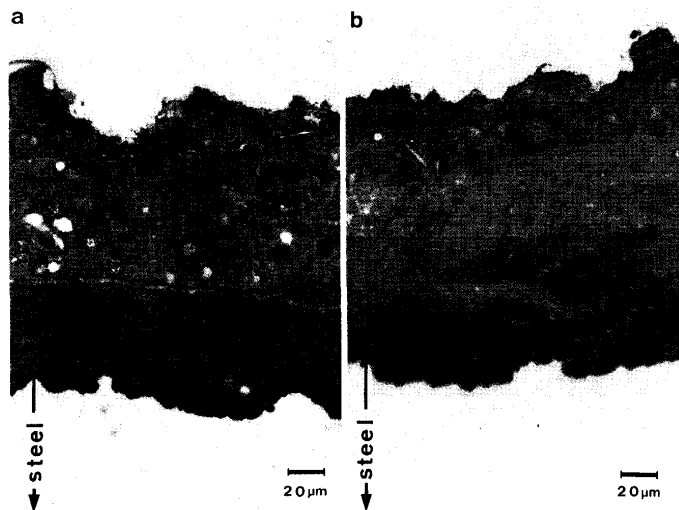


Fig. 1. Observations of polished cross-sections of the rust layers formed on the weathering (a) and mild (b) steels by reflected polarized light.

物質が点状に存在している。一方、Fig.1(b)に示すように、普通鋼の対空面さび層についても消光部と偏光部により構成されていることが明らかとなったが、それらは複雑に混在しており耐候性鋼の場合のように明瞭に鋼表面全体が消光層におおわれているのとは対照的である。

耐候性鋼のさび層が偏光層と消光層の二層構造となっていることは、岡田ら²⁾の1～5年間の大気暴露さび層についての報告とよく一致している。彼らは種々の酸化鉄およびオキシ水酸化鉄の結晶構造を考慮し、偏光層が α -および γ -FeOOHであり消光層が防食性の高いX線的に非晶質な Fe_3O_4 であると結論づけている。本研究における26年間大気暴露された耐候性鋼のさび層においても、さび層内層が消光層として明瞭に観察され耐候性鋼を発現させる安定さびであると認識されたが、この消光層は以下の解析結果に述べるように岡田ら²⁾が推定しているX線的に非晶質な Fe_3O_4 ではないと推定される。

耐候性鋼の外層、内層および普通鋼のさび層のSEM観察の一例をFig.2に示す。耐候性鋼の外層は $0.5\mu\text{m}$ 程度のさび粒子の集合体であり、個々のさび粒子の凝集状態は悪く空隙が多い。内層のさび粒子は外層のそれに比べて微細であると考えられ、それらが密に凝集した大きな二次粒子により構成されている。すなわち内層は外層と比較してさび粒子の充填度が高く、空隙の少ない構造になっていると言える。一方、普通鋼のさび粒子の凝集状態は、消光部と偏光部が混在しているさび層故観察箇所により差が認められたが、Fig.2(c)に示すように概して空隙の多いさび粒子の集合体もしくは割れの多い構造になっていると言える。

3・2 さび層の構成化合物

赤外吸収スペクトル測定の結果、対空面および対地面に生成したさびの構成化合物の種類には差は認められなかった。Fig.3に対空面のさび層の赤外吸収スペクトルを示す。

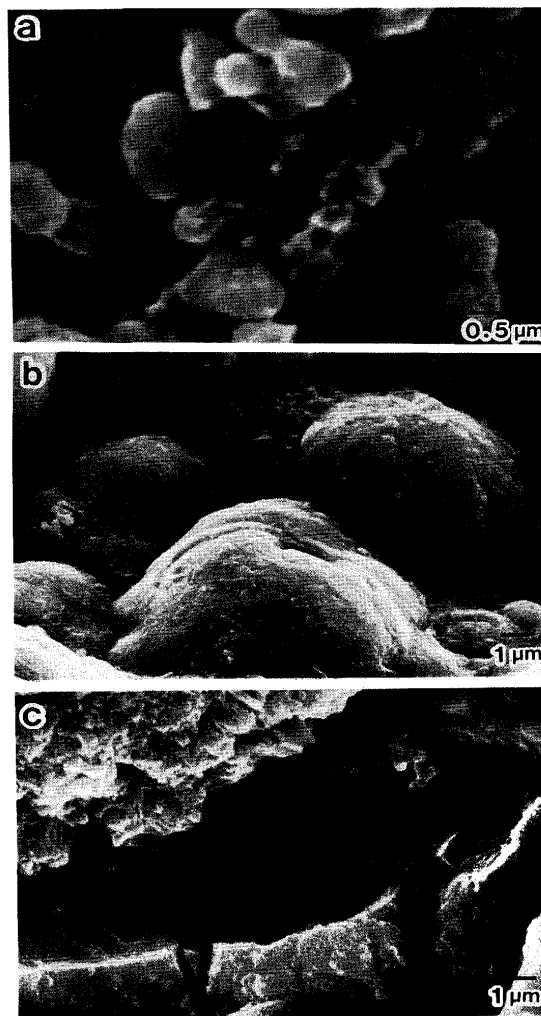


Fig. 2. Scanning electron micrographs of the outer (a) and inner (b) layers formed on the weathering steel, and that of the rust layer formed on the mild steel (c).

これまでに報告されている種々のオキシ水酸化鉄および酸化鉄の特性吸収帯³⁾⁶⁾と比較すると、耐候性鋼、普通鋼いずれの場合も $800, 900\text{cm}^{-1}$ および $1010, 1150\text{cm}^{-1}$ に吸収帯が存在していることから、両鋼のさび層のほとんどは α -FeOOHおよび γ -FeOOHのオキシ水酸化鉄で構成されていると判断することができる。充分乾燥後においても 1630cm^{-1} 付近に H_2O の吸収帯³⁾が認められたことから、さび層は結合水を含んだ状態にあると考えられる。2.5年間の大気暴露さび層について見いだされている無定形オキシ水酸化鉄の特性吸収帯³⁾に明確に対応した吸収帯は、26年間大気暴露さび試料にはほとんど認められなかった。

対空面および対地面のさび層についてのX線回折結果は、FT-IR測定結果と同様に耐候性鋼と普通鋼の間に大きな差異は認められなかった。両鋼の対空面のさび層のX線回折結果をFig.4に示す。両者ともにさび層の主要構成物質は α -FeOOHおよび γ -FeOOHであり、わずかに Fe_3O_4 の存在が推定されるが量的には微量であると考えられる。このこと

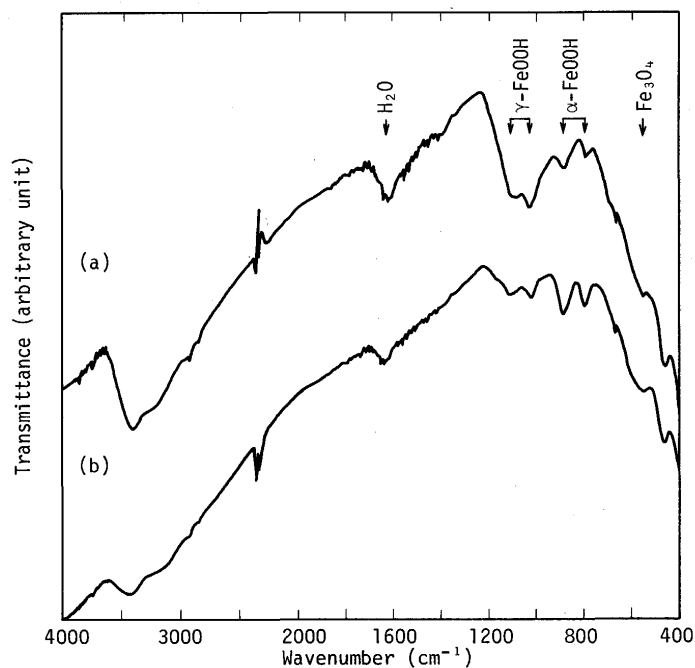


Fig. 3. Infrared absorption spectra of the rust layers formed on the weathering (a) and mild (b) steels.

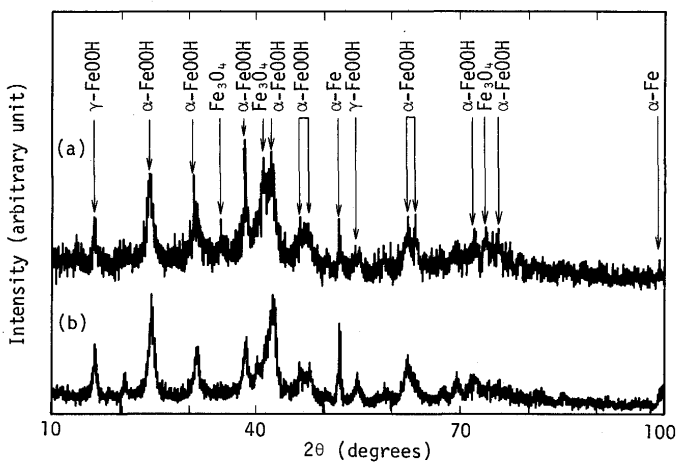


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the rust layers formed on the weathering (a) and mild (b) steels.

布状態を二次電子像とマッピングにより調査した結果をFig. 6に示す。特徴的なことは内層の消光層に鋼中より高い濃度でCrが存在しており、外層の偏光層には全く存在していないことである。1～5年間暴落した耐候性鋼のさびについて消光層にのみCr, P, Cuが多く含有されていることが岡田ら²⁾により報告されている。上述の結果は、内層の消光層にのみ有効添加元素が濃縮している点では岡田らの測定結果と一致する。しかしながら、26年間大気暴露した耐候性安定さび層を調べた本研究では、Pはさび層中にわずかに認められるのみであり、Cuについては点状に検出された箇所

はFT-IRによる調査の結果と矛盾するものではない。

3・3 さび層性状の局所解析

3・3・1 顕微レーザーラマン分光測定による構造解析

顕微レーザーラマン分光法により、Fig.1に示した箇所の消光層と偏光層の主要構成化合物の同定を行った結果をFig. 5に示す。これまでに報告されている種々のさび主要構成化合物の示すラマンピーク^{7)~19)}を考慮すると、Fig.5(a)に示すように偏光層ではγ-FeOOHの存在を示す強いピーク (255 cm⁻¹付近)が認められることから、偏光層はγ-FeOOHを主要構成化合物としていと考えられる。消光層ではFig.5(b)に示すようにα-FeOOHを特徴づける390cm⁻¹付近の強いピークが認められており、主としてα-FeOOHから構成されていることが明らかとなった。これらの事実とFT-IRおよびX線回折法により得られた結果とはよい一致を見ている。以上より、26年間工業地帯に暴露して形成された耐候性鋼のさび層は偏光顕微鏡観察において消光層として特徴づけられるα-FeOOHを主体としたさび層におおわれており、部分的に偏光層であるγ-FeOOHを主体としたさび層が外層として存在する二層構造よりなっていることが結論できる。一方、普通鋼のさび層においてもFig.5(c)および(d)に示すように、偏光部がγ-FeOOH、消光部がα-FeOOHを主体としていると言える。しかしながら、偏光部と消光部は複雑に混在しているため、α-FeOOHとγ-FeOOHの存在を示すピークが同時に得られる箇所が少なくない。

3・3・2 さび層内の元素分布

顕微レーザーラマン分光分析を行った箇所を含めた耐候性鋼の対空面のさび層について、EPMAにより主要元素分

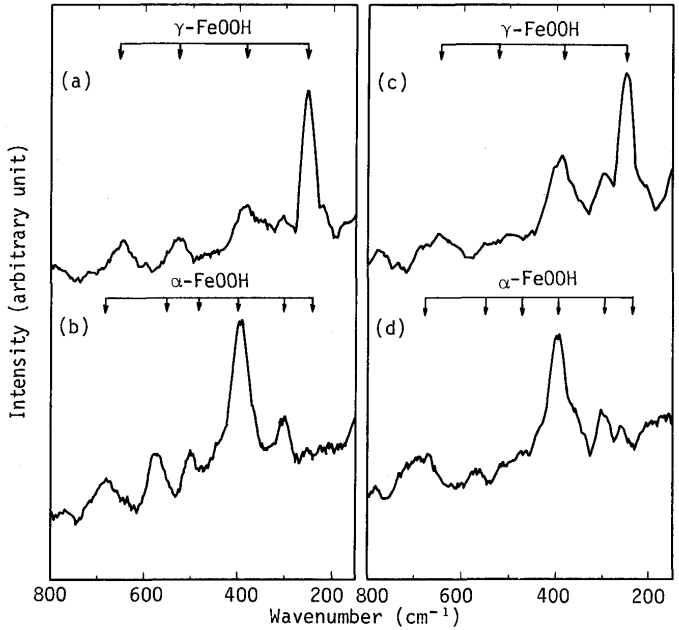


Fig. 5. Raman spectra of the bright (outer) (a) and dark (inner) (b) rust layers under the observations by reflected polarized light formed on the weathering steel, and those of the bright (c) and dark (d) segments of the rust layer formed on the mild steel.

があるが特に濃縮はしていない。Sは比較的高い濃度でさび層全域に分布していると言える。Clはさび層中にはほとんど存在していない。外層中に存在している元素として明らかに多く検出されたのはSiである。Siは外層にのみ存在していることや合金元素としての鋼中濃度が特に高くはないことより、微細な粉塵等として大気中からさび層に取り込まれ蓄積したと推定される。一方、普通鋼のさび層中には、当然のことながらCr、P、Cuは含有されておらず、S、Cl、Si等環境より取り込まれたと考えられる元素の存在が認められた。Siは比較的多く検出されたが、耐候性鋼と比較すると鋼面に近いところにも存在していると言える。Sはさび層全域に分布している。また、Clは耐候性鋼の場合と同様に一般的にはほとんど存在していないが、局所的に濃度の高い箇所がわずかに散在している。

4. 考察

4・1 長期暴露耐候性鋼の安定さび層の性状

長期暴露により形成された耐候性鋼と普通鋼のさび層の特徴をTable 2にまとめる。前述したように、耐候性鋼表面は偏光顕微鏡観察により消光層として特徴づけられる層におおわれており、その外側に偏光層が存在する箇所がある。一方、普通鋼に形成されたさび層には偏光部と消光部が混在しており、外層と内層の区別は困難である。いずれの場合も偏光層（偏光部）は γ -FeOOHを主体としており、消光層（消光部）は主として α -FeOOHにより構成されていると結論づけられる。耐候性鋼のさび内層（消光層）にはCrが濃縮していることが特徴的であり、かつ普通鋼のさび層と大きく異なる点である。

本研究において明らかとなった長期暴露耐候性鋼の安定さび層の特徴の中で重要な事実のひとつは、偏光顕微鏡観察で消光し耐候性を発現させると考えられる内層の主な構成化合物が、前述したような1～5年間の大気暴露さび層についてこれまでに報告されている非晶質スピネル型酸化鉄²⁾あるいは無定形オキシ水酸化鉄($\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$)³⁾ではなく、結晶性の α -FeOOHであったことである。

これまでに調査されている鉄さびの反応、生成経路について注目すると、さびの生成・変態過程を次のようにまと

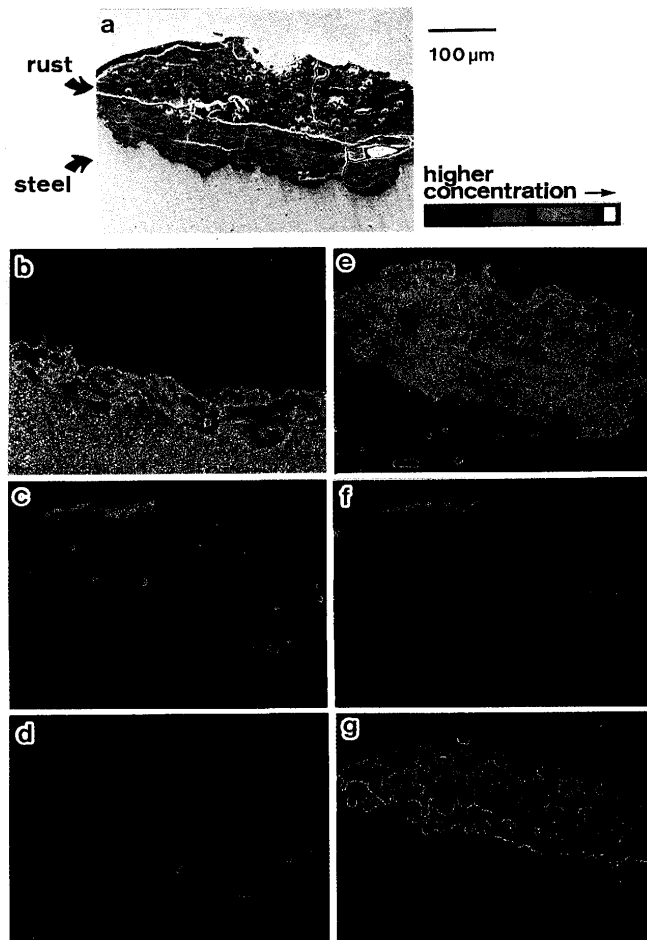


Fig. 6. EPMA analysis of the rust layer formed on the weathering steel. Scanning electron micrograph of the analyzed portion is shown in (a). The distribution charts of Cr, P, Cu, S, Cl and Si are shown in (b), (c), (d), (e), (f) and (g), respectively.

めた報告がある⁴⁾。

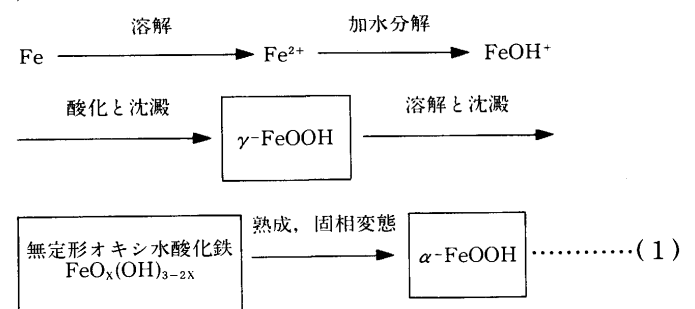


Table 2. Characteristic features of the rust layers formed on the weathering (W) and mild (M) steels by atmospheric corrosion in an industrial region for a quarter of a century.

	Observation by polarized light	X-ray diffraction	FT-IR	Raman spectroscopy	EPMA (Remarkable characteristics)
W	bright layer (outer layer)	α -FeOOH + γ -FeOOH	α -FeOOH + γ -FeOOH	γ -FeOOH	* Si storage
	dark layer (inner layer)	$\gg \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\gg \text{Fe}_3\text{O}_4$	α -FeOOH	* Cr enrichment. * little enrichment of P and Cu
M	bright + dark	α -FeOOH + γ -FeOOH	α -FeOOH + γ -FeOOH	γ -FeOOH	* Absence of Cr, P and Cu * Si storage
		$\gg \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\gg \text{Fe}_3\text{O}_4$	α -FeOOH	

このさびの生成・変態過程を考慮すると、2～3年の期間に形成された耐候性鋼のさび層は三沢ら³⁾の指摘する無定形オキシ水酸化鉄が主成分である可能性はあるが、その後の長期暴露により熟成され固相変態することにより形成される安定した最終生成物が本研究で認められた α -FeOOHであると考えことに矛盾はない。最近、DünnwaldとOtto¹⁸⁾も無定形オキシ水酸化鉄の α -FeOOHへの変態が可能なることを指摘している。

Keiserら¹⁶⁾、Stockbridgeら²⁰⁾、CohenとHashimoto²¹⁾は電気化学的カソード還元法により種々のFeOOHの還元性を調べている。その結果 γ -、 δ -FeOOHとともに無定形オキシ水酸化鉄は還元されマグネタイトとなるが、 α -FeOOHはカソード還元されにくいオキシ水酸化鉄であることが明らかとなっている。鋼表面をおおう還元性のさびは鉄に対し酸化剤としてカソード反応を担うため腐食を進行させるのに対し、還元されにくい α -FeOOHが鋼表面をおおっている状態で腐食が進行するためには溶存酸素がカソード反応を担う必要がある。したがって、水及び酸素を通しにくい程緻密な構造を有する α -FeOOH層が鋼表面全域をおおっていれば、事実上ほとんどカソード反応が進行しないため、そのさび層は極めて安定で防食性の高い皮膜であると言える。

さらに注目すべき点は、一旦さび粒子が密に凝集した空隙の少ない構造となれば、前述したように通常の大気腐食環境中において最終安定生成物である α -FeOOHの変態は進行しないため、変態に伴う体積変化に起因する割れや欠陥が生じることなくその後の大気腐食の進行に対して高い防食能力が保たれることである。

本研究で得られたもうひとつの重要な事実は、Cu、Pはさび層中にほとんど濃縮していなかったことと、 α -FeOOHからなる内層にのみ鋼中より蓄積した高いレベルのCrが検出されたことである。これまでに報告されている比較的短期間に生成したさび層についての研究においては、耐候性発現に有効な合金元素の挙動としてはCuとPの濃縮が注目されている。Cuの効果については、

①さび粒子を細かく成長させ空気中の酸素の鋼表面への拡散を抑制する²²⁾

②さびの電導性を低下させる²³⁾

③金属Cuが表面に濃化する²³⁾

④さびの結晶性を低下させ緻密な構造とする^{24)～27)}

⑤鋼の均一溶解とさび生成反応の促進³⁾、

等が指摘されている。Pの効果についてはあまり明確にはなっていないが、Pあるいはリン酸イオンは溶出第一鉄イオン

の第二鉄イオンへの空気酸化反応を促進してさび粒子の微細化および非晶質化を促進すると推定した報告がある^{3)28)～30)}。最近、Kihiraら³¹⁾は19年間大気暴露した耐候性鋼の外層と内層の間にはPを含む薄層が存在し、この層の存在により内層が緻密なさび層となることを報告している。

本研究で調査した長期暴露耐候性鋼のさび層中にはCu、Pの濃縮はほとんど認められていないが、さび生成初期にはCu、Pがさびを緻密にする効果あるいはさび生成・変態反応の促進等前述の効果の有する可能性はある。しかしながら長期暴露後には、さび層中にほとんど濃縮していなかったことより、直接的効果はないと考えられる。

さび層をSEMにより観察した結果、Fig.2に示したように耐候性鋼の内層ではさび粒子が密に凝集しその充填度が高く空隙の少ない構造となっていることが観察されている。さらに、EPMAによる元素分布の調査により、微細な粉塵等として侵入したと考えられるSiが外層にのみ分布していたことは注目すべきである。このことより、外層には粉塵が侵入し得る程度の大きさの空隙が存在しており、内層は少なくとも粉塵の侵入を遮蔽する程度にさび粒子が密に凝集していたと考えられる。

長期暴露後にも内層にCrが濃縮していた事実より、Crはさび層から外部へ流出しにくいと考えられ、暴露初期から特に物理的にさびの緻密化に寄与することが推定される。内層においてCr濃度が高いことと、物理的に空隙の少ない密な構造となっていることとの因果関係の実験的検証は現在のところ明確にはなっていないが、長期間大気腐食環境にさらされた鋼表面のさび層を密着性の良い緻密な α -FeOOHさび構造とするために、CrはCuやPよりも直接的に作用する有効元素であると考えられる。

4・2 耐候性最終安定さび層

本研究で調査した長期暴露耐候性鋼のさび性状について得られた新たな知見を総合すると、耐候性鋼のさびの生成過程はFig.7に示す新しい模式図にまとめられる。工業地帯の中性～弱酸性水薄膜下の大気腐食初期において、(1)式に示すように鋼表面に γ -FeOOHを主要構成化合物とするさび層が形成される³⁾³²⁾(Fig.7(a))。その後数年で(1)式に示す変態経路を通り、鋼に近い内層に無定形オキシ水酸化鉄を主体とするさび層が生成する(Fig.7(b))。内層が無定形オキシ水酸化鉄さびに変態する際には、鋼中より溶出するCr、P、Cuがその性状に何らかの影響を及ぼすことが推測される。さらに長期間大気腐食環境中にさらされる間に内層の無定形オキシ水酸化鉄さびの多くは、熟成により熱力学的にも

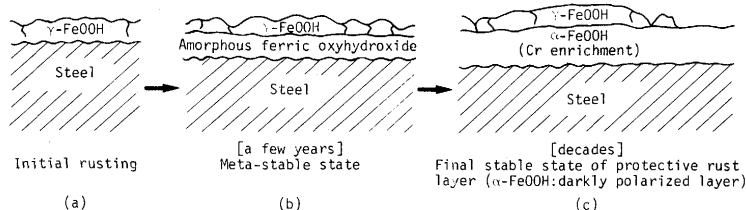


Fig. 7. Newly proposed schematic progress of alteration in stable and protective rust layer formed on a weathering steel in an industrial region.

安定な³⁾³²⁾³³⁾ α -FeOOHとなる(Fig.7(c))。外層として残存している密着性に乏しい γ -FeOOHは長期間の大気暴露の間に部分的に脱落する。最終安定生成化合物である α -FeOOH中にはCrが鋼中よりも高い濃度で含まれており、安定な α -FeOOHを主体とするさび層の緻密化に寄与すると推察される。このようにして四半世紀経過後には、さび粒子が密に凝集した α -FeOOHを主体とするさび層が鋼表面を一様なおおい、鋼の腐食速度を著しく低下させると考えられる。

5. 結論

26年間の長期間にわたり工業地帯に暴露した耐候性鋼表面に形成された安定さび層の性状を、普通鋼さび層との比較を加え、偏光顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察、赤外分光測定、X線回折測定、顕微レーザーラマン分光測定およびX線マイクロアナリシスにより解析した結果、以下のことが明らかとなった。

(1)長期暴露後の耐候性鋼表面は偏光顕微鏡観察により消光する内層として特徴づけられる α -FeOOHオキシ水酸化鉄を主体とする安定さび層におおわれている。

(2)安定さび層中にはP, Cuはほとんど存在していないが、Crが濃縮しており、さび粒子が密に凝集しその充填度が高く空隙の少ない構造である。

(3)耐候性鋼表面に密着するさび層は、初期に生成する γ -FeOOHから無定形オキシ水酸化鉄さびを経て、長期暴露後には α -FeOOHを主体とする安定さび層に熟成変化すると推察され、新しい耐候性鋼安定さび層形成過程図を提唱した。

本研究の一部は、著者の一人(三沢)が受けた日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興資金による研究助成金によってなされたことを記して、関係各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 岡田秀弥：材料，17(1968)，p.705
- 2) 岡田秀弥，細井祐三，湯川憲一，内藤浩光：鉄と鋼，55(1969)，

- p.355
- 3) 三沢俊平，橋本功二，下平三郎：防食技術，23(1974)，p.17
- 4) T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira: Corros. Sci., 14 (1974), p.279
- 5) 三沢俊平：日本材料学会腐食防食部門委員会資料，17(1978)86, p.1
- 6) 神森大彦，佐藤公隆，黒沢文夫：工業化学雑誌，72(1969)，p.1258
- 7) J.C.Rubin and J. Dünwald: J. Electroanal. Chem., 258 (1989)，p.327
- 8) I. C. G. Thanos: J. Electroanal. Chem., 210 (1986)，p. 259
- 9) I. C. G. Thanos: Electrochim. Acta, 31 (1986)，p.1585
- 10) A. Hugot-Le Goff and C. Pallotta: J. Electrochem. Soc., 132 (1985)，p.2806
- 11) I. C. G. Thanos: Electrochim. Acta, 31 (1986)，p.811
- 12) R. J. Thibau, C. W. Brown and R. H. Heidersbach: Appl. Spectros., 32 (1978)，p.532
- 13) F. R. Beattie and T. R. Gilson: J. Chem. Soc., A, (1970)，p.980
- 14) M. Froelicher, A. Hugot-le Goff and C. Pallotta: Passivity of Metals and Semiconductors, ed. by M. Froment, (1983), p.101 [Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam]
- 15) G. Nauer, P. Strecha, N. Brinda-Konopik and G. Liptay: J. Thermal Anal., 30(1985)，p.813
- 16) J. Keiser, C. Brown and R. H. Heidersbach: J. Electrochem. Soc., 129(1982)，p.2686
- 17) D. Thierry, D. Persson, C. Leygraf, N. Boucherit and A. Hugot-le Goff: Corros. Sci., 32(1991)，p.273
- 18) J. Dünwald and A. Otto: Corros. Sci., 29(1989)，p. 1167
- 19) J. T. Keiser and C. W. Brown: Corros. Sci., 23(1983)，p.251
- 20) C. D. Stockbridge, P. B. Sewell and M. Cohen: J. Electrochem. Soc., 108(1961)，p.928
- 21) M. Cohen and K. Hashimoto: J. Electrochem. Soc., 121(1974)，p.42
- 22) 菅原英夫，高野道典，蛭子栄昉，橋本功二，末高治，下平三郎：材料，17(1968)，p.710
- 23) M. Stratmann, K. Bohnenkamp and T. Ramchandran: Corros. Sci., 27(1987)，p.905
- 24) K. Inoue, S. Ishii, K. Kaneko and T. Ishikawa: Z. Anorg. Allg. Chem., 391(1972)，p.86
- 25) K. Inoue, K. Ishimura, K. Kaneko and T. Ishikawa: Corros. Sci., 16(1976)，p.507
- 26) 増子昇，久松敬弘：防食技術，17(1968)，p.539
- 27) 増子昇，久松敬弘：防食技術，17(1968)，p.465
- 28) E. P. Egan, Jr., Z. T. Wakefield and B. B. Luff: J. Phys. Chem., 65(1961)，p.1265
- 29) M. Cher and N. Davidson: J. Am. Chem. Soc., 77(1955),p.793
- 30) J. King and N. Davidson: J. Am. Chem. Soc., 80(1958),p. 1542
- 31) H. Kihira, S. Ito and T. Murata: Corros. Sci., 31(1990), p.383
- 32) 三沢俊平：防食技術，32(1983)，p.657
- 33) 三沢俊平：日本金属学会会報，24(1985)，p.201