

## (討11) 鉄のさびについて

東北大学金属材料研究所 ○下平三部 末高 治 菅原英夫 橋本功二

## 1. はじめに

耐候性鋼の主要合金元素がCuとPであることはすでに工業的に確立されているが、これらの元素の防食作用の機構は未だあきらかではない。CuとPの作用に関する研究の第一歩として、軟鋼と耐候性鋼のさびの構造を明らかにすることにした。測定には電子回折法と赤外分析法を用いた。

## 2. 実験

## (1) 含Cu軟鋼の初期のさび

## (i) 試料組成 (%) 表1

No	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
1	0.122	0.13	0.40	0.005	0.005	TRACC	0.004	0.007
2	0.166	0.12	0.40	0.005	0.006	0.047	0.004	0.007
3	0.177	0.12	0.40	0.005	0.006	0.105	0.004	0.007
4	0.113	0.12	0.35	0.005	0.005	0.350	0.004	0.006
5	0.115	0.12	0.40	0.005	0.006	0.565	0.004	0.007
6	0.099	0.12	0.42	0.005	0.110	TRACC	0.004	0.006
7	0.116	0.15	0.42	0.005	0.115	0.005	0.004	0.007

## (ii) 屋外ばく露試験

(a) 大気的清浄な郊外地区、冬、60日、試料No. 1 ~ No. 7

Sを多く含むNo. 6, No. 7鋼が最も速くさび始め、最終的には、いずれも外観は同様になり、茶褐色を呈し、含Cu鋼 (No. 5) のさびの主成分は $\gamma$ -FeOOHであった。

(b) 鉄道沿線地区、冬、60日、試料No. 1 ~ No. 7

外観はいずれも同様に黒褐色を呈し、激しくさびて鋼組成の差は認められず、さびの主成分は $\alpha$ -FeOOHであった。

## (iii) 実験室でのばく露試験

(a) 10<sup>4</sup>ppm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液に接した気相中、20°C、15日、試料No. 5 (含Cu鋼)

外観は始め黒色になり、次に赤褐色になり、このさびは剝離しやすく、その下のさびは黄褐色を呈した。

さび外層の主成分は $\gamma$ -FeOOH、さび内層の主成分は $\alpha$ -FeOOHと $\gamma$ -FeOOHであった。

(b) 10<sup>4</sup>ppm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液に接した気相中、30°C、2hr、次に飽和湿度で7日、試料No. 5 (含Cu鋼)

さびの主成分は $\alpha$ -FeOOHと $\gamma$ -FeOOHはほぼ等量であった。

(c) 10<sup>4</sup>ppm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液に接した気相中、30°C、2hr、次に清浄な乾燥空気中、30°C、7日、試料No. 5 (含Cu鋼)

さびの主成分は $\gamma$ -FeOOHが多く、 $\alpha$ -FeOOHは少ない。

(d) 10<sup>4</sup>ppm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液に接した気相中、30°C、30日、試料No. 5 (含Cu鋼) ではさびの主成分は $\gamma$ -FeOOHが非常に多く、 $\alpha$ -FeOOHは少ない。

No. 1 およびNo. 6鋼では、さびの主成分は $\gamma$ -FeOOHと $\alpha$ -FeOOHが等量存在した。

(iv) 電気化学的分解特性、試料No. 1 ~ No. 7

S524

空気飽和の5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1000ppm H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 水溶液中で分極曲線を利用した。

- (a) H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> は各試料ともアノードならびにカソード復極作用がいろいろしい。
- (b) H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> を含む場合に、Cu を含む鋼はカソード分極が最も大きく、S をふくむ鋼はカソード分極が最も小さい。

(2) 海岸で約25年間使用された錬鉄丸棒のさび。

(i) 錬鉄地金の組成(%) 表2. (ii) 使用状態

C	Si	Mn	S	P
0.0158	0.14	0.03	0.019	0.450

海岸の構造物の部分品として約25年間風雨にさらされ使用された。直径約20mmの丸棒である。

塗装を施して使用したものであるが塗料物質は検出されない。

(iii) さびの化学分析値(%) 表3.

C	SiO <sub>2</sub>	Mn	S	P	Cu	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
0.33	0.40	0.01	0.056	0.145	0.030	0.04	88.72	7.24	1.08	

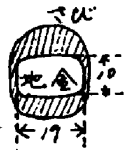
(iv) さびの外観

さびは固く密着していて、黄褐色、赤褐色、黒青色を帯びた褐色あるいは白

色の各部分からなりたっている。

切断面を光学顕微鏡で観察した。さびの厚さは数mm以上の部分もあり、潮風の方角による結果と思われるが、丸棒の直径は19mm程度の部分と10mm以下の部分がある。さびは層状組織をなし、1層の厚さは1mm程度で、12層におよぶ部分もある。

図1



各層の境界は密着性がわるく、この部分から剝離する。さびの各層の内部はおおむね黒色、境界は赤褐色、黄褐色あるいは白色を呈し、黒色部分は密着性、連続性共に良好であるが黄褐色、赤褐色部分は脆い。

(v) さびの主成分 表4

さびの色	さび物質
赤褐色	γ-FeOOH と α-FeOOH がほぼ等量存在し、少量の結晶水を含み、
黄褐色	大部分が β-FeOOH あり、微量成分として γ-FeOOH, α-FeOOH を含む
黒色部分	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> と α-FeOOH が主であり、γ-FeOOH を少量含む。
白色部分	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> と α-FeOOH が主であり、γ-FeOOH を微量含む。

(3) 電解鉄の初期のさび

(i) 試料組成(%) 表5.

試料	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	As
電解鉄	0.003	0.003	0	0.002	0.013	0.003	0.007	-	0.001
軟鋼	0.035	0.002	0.25	0.008	0.008	-	0.025	0.017	0.0003

(ii) 屋外での露試験

(a) 郊外の住宅地区、203日、電解鉄、軟鋼。

さびの主成分はいずれも γ-FeOOH で、少量の α-FeOOH がふくまれる。α-FeOOH は金属面に近い部分に存在する。

(b) 製鋼工場敷地内、203日、電解鉄、軟鋼。

さびの主成分はいずれも γ-FeOOH で少量の α-FeOOH がふくまれる。α-FeOOH は下層部にも表層部にも存在する。工場地区と住宅地区の差としては、工場地区では α-FeOOH の量が多くなり、また硫酸塩あるいは珪酸塩の存在量も住宅地帯より多い。

(iii) 実験室における実験

(a) 蒸留水 200 cc 中に浸漬、フラスコ密閉、室温、軟鋼。

さびの主成分; 15日,  $Fe_3O_4$ , 90日, 大部分は $Fe_3O_4$ で, 少量の $\gamma-FeOOH$ , 微量の $\alpha-FeOOH$ をふくむ。115日,  $\gamma-FeOOH$ が $Fe_3O_4$ よりも多い。

(b) 酸を除去した蒸留水中に浸漬, 室温, 40日, 軟鋼。

さびの主成分は $\gamma-FeOOH$ である。

(c) 蒸留水 200 cc 中に浸漬, フラスコ開放, 室温, 軟鋼。

さびの主成分; 2日, 大部分は $\gamma-FeOOH$ , 少量の $\alpha-FeOOH$ をふくむ。40日, 115日, 変化なし。

(d) (c)の実験でフラスコの底に落ちたさび, 90日。

さびの主成分は $Fe_3O_4$ であるが相当量の $\alpha-FeOOH$ および $\gamma-FeOOH$ をふくむ。

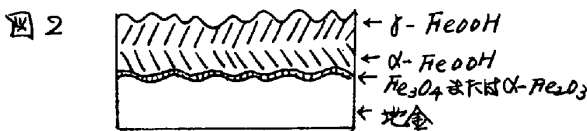
(4) 耐候性鋼の初期のさび

(i) 試料組成(%) 表6

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo
0.12	0.38	0.47	0.066	0.005	0.28	0.59	0.30

大気汚染の最も激しい工場地帯に約6か月間屋外に露した試験片の表面の

さびの主成分は次のようである。



(四式的)

$SiO_2$ または $SO_4$ が存在し, 吸着水も認められる。

(5) 耐候性鋼のさび

(i) 試料組成(%) 表7

試料	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Nb
耐候鋼	0.10	0.66	0.58	0.120	0.016	0.40	0.41	1.23	0.052
軟鋼	0.18	0.23	0.59	0.24	0.024	0.07	0.23	0.23	-

(ii) 屋外に露試験

(a) 大都市の海岸に近い場所, 大気汚染の程度;  $1.33 SO_2$  mg/100 ml day.

(b) 12か月は露。

さびの主成分は耐候性鋼と軟鋼で差は認められない。さびの外層と内層と同様に $\gamma-FeOOH$ と $\alpha-FeOOH$ からなる。 $Fe_3O_4$ は確認されない。

軟鋼, 30°傾斜; 表面のさびの主成分は $\alpha-FeOOH$ と $\gamma-FeOOH$ がほぼ等量に存在する。相当量の $H_2O$ をふくむ。 $SiO_2$ または $SO_4^{2-}$ をふくむ。 $Fe_3O_4$ が存在するかわからない。裏面のさびの主成分は $\alpha-FeOOH$ が $\gamma-FeOOH$ よりやや多い。 $SiO_2$ または $SO_4^{2-}$ と表面よりやや多い。相当量の $H_2O$ をふくみ,  $Fe_3O_4$ が存在するかわからない。

耐候性鋼, 30°傾斜; 表面, 裏面共に同様でさびの主成分は $\alpha-FeOOH$ と $\gamma-FeOOH$ がほぼ等量に存在し,  $H_2O$ は軟鋼より多い。 $SiO_2$ または $SO_4^{2-}$ が存在し,  $Fe_3O_4$ も存在するらしい。

(3) 43か月は露

軟鋼, 30°傾斜; 表面は12か月は露と変わらない。裏面ではさびの主成分は $\alpha-FeOOH$ となり,  $\gamma-FeOOH$ はその数分の一程度である。

耐候性鋼, 30°傾斜, 表面は12か月は露と変わらない。裏面ではさびの主成分は $\alpha-FeOOH$ となり,  $\gamma-FeOOH$ はその数分の一程度となり,  $H_2O$ も多い。

(4) 大都市郊外の山中、垂直、12か月はく露

軟鋼、さびの主成分は $\alpha$ -FeOOH と  $\gamma$ -FeOOH がほぼ等量存在する。少量の  $H_2O$ 、他に少量の  $SiO_2$  または  $SO_4^{2-}$  をふくむ。  $Fe_3O_4$  が存在するかもしれない。

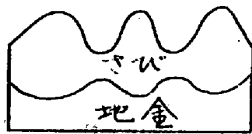
耐候性鋼、さびの主成分は  $\gamma$ -FeOOH が  $\alpha$ -FeOOH より多い。少量の  $H_2O$ 、  $SiO_2$  または  $SO_4^{2-}$  をふくみ、  $Fe_3O_4$  が存在するらしい。

海岸でも山中でも軟鋼、耐候性鋼共にさびの主成分は  $\alpha$ -FeOOH と  $\gamma$ -FeOOH であるが、 $\alpha$ -FeOOH は裏面に多く、耐候性鋼では  $\gamma$ -FeOOH が  $\alpha$ -FeOOH より多い。

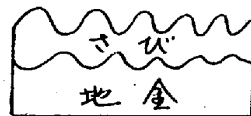
(c) さびの外観

耐候性鋼は軟鋼より、さびの表面のおうとつが細かく、また地金のおうとつも細かい傾向を示す。

図3.



軟鋼(図式的)



耐候性鋼(図式的)

3. まとめ

(1) 大気はく露における鉄さびの主成分は  $\gamma$ -FeOOH と  $\alpha$ -FeOOH である。

(2) 条件によって  $Fe_3O_4$ 、 $\beta$ -FeOOH を生じる。

(3)  $SiO_2$ 、 $SO_4^{2-}$  も少量ふくまれる。(4)  $H_2O$  は結合水、吸着水として相当量ふくまれる。(5) 耐候性鋼では  $\gamma$ -FeOOH が  $\alpha$ -FeOOH より多い。

(6) 耐候性鋼と軟鋼の最大の差異はさびの粒子の粗さである。耐候性鋼は細かく、軟鋼は粗い。

耐候性鋼は Cu をふくむために局部電池が微細かつ均一に分布する。したがってさび粒子が細かくなり、さび層内の空隙(細孔)が微小でかつ径路が長くなるために、細孔を通じての、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $Fe^{2+}$  イオンなどの拡散速度が軟鋼の場合より小さくなるものと考えられる。

(7) P はいったん溶出すれば  $PO_4^{3-}$  イオンになるのでリン酸塩を生じて細孔中の拡散を抑制する働きをするものと考えられる。

(8) 耐候性の律速段階はさび層内の細孔における拡散であって、細孔の性質は Cu、P などによって影響されるが、さび物質の種類には影響されないようである。

おわりに貴重な試料を御提供下さった各位にあつく御礼申しあげます。