

大気腐食で生じた錆層の透水性*

70626

佐 武 二 郎**・諸 石 大 司**

Water Permeability of Rust Layer Formed by Atmospheric Corrosion

Jiro SATAKE and Taishi MOROISHI

Synopsis:

Water permeability of rust layers formed on a carbon steel and a low alloy steel by atmospheric corrosion was evaluated by means of impedance measurement of the rusted specimen electrode in 0.1 M sodium benzoate aqueous solution. Resistance of rust layer decreases with immersion time as the solution penetrates into the rust and finally attains a steady state. Initial and final values of the resistance and also the time necessary to reach the steady state increase with increasing of the periods of atmospheric exposure. These values are larger for low alloy steels than those for the carbon steel at the same exposure time. The linear relationship has been confirmed between atmospheric corrosion rates and reciprocals of the final resistances which provide a sort of measure for the porosity of rust layer. In case of low alloy steel the deviation of the final values from the linearity is found and the initial values come to agree with the line as exposure time becomes longer. It is supposed that corrosion rate depends on the time of wetness which determines how large is the area on the steel surface where the water reaches through the porosities and corrosion starts.

(Received Mar. 20, 1970)

1. 緒 言

炭素鋼や低合金鋼の大気腐食速度は暴露時間の経過とともに低下する。腐食速度が低下する原因は生成した錆層のち密さが鋼面と腐食環境の接触を阻害することであり、耐候性鋼の錆層は炭素鋼のそれに比してよりち密であるといわれている。しかし、ち密さとは錆層のどのような構造が示すものであるのか、また何に対する抵抗を意味するのであるか議論の多いところである。松島ら¹⁾は放射性 S を含む SO_4 イオンを錆層中に浸透させてその浸透経路をたどり、錆層のマクロな欠陥を通じて腐食性物質が侵入すると考えた。菅原ら²⁾は錆粒子のつまつた隙間を通つて拡散するとしている。さらにち密さの定量的表現も適当な方法がない。増子ら³⁾は BET 法により錆層の比表面積を測定したが、この方法からは耐候性の錆のほうがち密で水や酸素の透過できる隙間が少ないとはいえないと述べている。

著者らはち密さの測定手段として水溶液を錆層に浸透させて、鋼面-(錆層中の水溶液)-水溶液系の電導度を測ることを試みた結果、この電導度から算出した錆層の多孔性を示すと考えられる値が鋼の腐食速度とよく対応することがわかつたので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に用いた錆層の生じた鋼片は Table 1 にその化学組成を示す炭素鋼および耐候性鋼である。表面をグラインダー研磨した暴露試験片(厚 3 × 幅 60 × 長さ 100 mm)は尼崎(臨海工業地帯の一部、大気中の SO_2 量の年間平均値 = $1.86 \text{ mg } SO_3/\text{day} \cdot 100 \text{ cm}^2 \text{ PbO}_2$)において 1 ~ 6 カ月および 1 ~ 3 年の 2 組の試験期間にわけて大気暴露をおこなつた。

暴露試験終了後の試験片は除錆して腐食量および錆付着量を測定するとともに、別に錆つきのままの試験片に 1 cm 平方の窓をのこしてエポキシ樹脂塗装をほどこして電導度測定用電極にした。また、ジアリル樹脂を真空中で錆層中に浸透させた後、 100°C で加熱硬化した試料を切断して錆層断面の顕微鏡観察用試料をつくつた。

2.2 電導度測定

電導度測定用の装置は Fig. 1 にその構成図を示すように電導度測定槽、高周波発振器、交流ブリッジ、示零

* 昭和44年3月本会講演大会にて発表
昭和45年3月20日受付

** 住友金属工業(株)中央技術研究所

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

Elements	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Ti
Low alloy steel	0.08	0.65	0.76	0.069	0.019	0.41	0.21	0.40	0.06
Carbon steel	0.08	0.01	0.36	0.007	0.019	0.06	0.04	0.01	—

Table 2. Amount of dissolved Fe ion in air saturated 0.1 mol/l electrolytic solutions.

Specimen	Electrolyte	C_6H_5COONa	$NaCl$
Bare steel		0.0129	0.193
Rusted steel		0.0043	0.066

器としてのブラウン管オシロスコープおよび飽和甘汞電極と電位計からなる。電導度測定槽は電極面積 1 cm^2 の試料電極および白金対極が極間距離 80 mm で対立するように設計されたガラス槽である。これを流動パラフィン熱媒体とする恒温槽に入れ 30°C に保持した。電解質溶液として 0.1 mol/l 安息香酸ナトリウムを用いた。この電解質溶液の比抵抗 $157\Omega\text{ cm}^{-1}(25^\circ\text{C})$, pH

7.2 である。実験中空気を吹き込み、溶存酸素濃度は 7.9 ppm に保持した。安息香酸ナトリウムは溶存酸素共存下で錆の還元溶解を阻止する能力をもち⁴⁾⁵⁾, また鉄の溶出に対してもインヒビターとして働くから測定中の錆層の変化を極力おさえることができると思われる。Table 2 にみられるごとく電導度測定中に溶液中に溶出してくる Fe イオン量は食塩水を電解質溶液として用いる場合よりもはるかに少ない。

測定は高周波発振器によつて $1\sim 20\text{ kcps}$ の高周波を電導度測定槽を含む交流ブリッジに与え、ブリッジの測定辺には可変抵抗と可変容量を並列に接続して平衡をとることによつておこなつた。測定時期は試料電極浸漬直後および 15 min , 30 min , 1 hr 後とし、その後は 1 hr ごとに測定を繰り返して定常状態に達するまでつづけ、錆層中に電解質溶液が浸透していく過程を系の電導度の変化として追跡した。

3. 実験結果および考察

3.1 大気腐食速度と錆の付着量の変化

Fig. 2 に炭素鋼および耐候性鋼の腐食量と錆の付着量の経時変化を示す。3 カ月までは両鋼種の腐食量の差は小さいが6 カ月以上経過すると鋼種による腐食量の差が明らかとなつている。腐食量と時間の関係式は図中に示すように炭素鋼についてはややばらついているが腐食量は時間の平方根に比例すると考えられ、耐候性鋼は分数式がよく適合する。この式を微分して大気腐食速度を求めた。3 年までの長期暴露をおこなつた試料は前報⁶⁾ の実験に使用したのと同じであるが、その腐食量の時間変化は炭素鋼の場合 $y = 18.5 \cdot t^{0.497}$, 耐候性鋼の場合 $y = 56t / (3.4 + t)$ で与えられる。ただし、 y は腐食量 mg/cm^2 , t は暴露期間年をあらわす。鋼面に付着している錆の量の時間変化は3 カ月までは急に増加しているが、その後はあまり時間的に変化なく、また鋼種による差も小さい。付着錆量の大小が腐食速度の差をもたらす原因ではないといえるであろう。

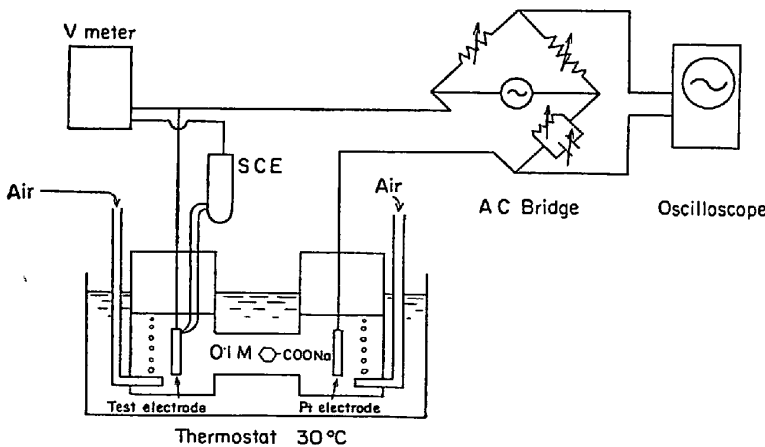


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for a measurement of impedance of rust layers.

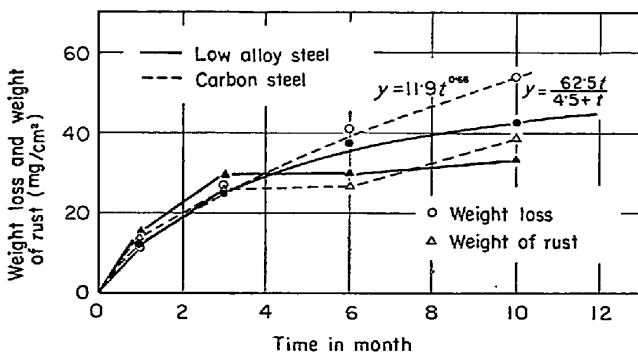
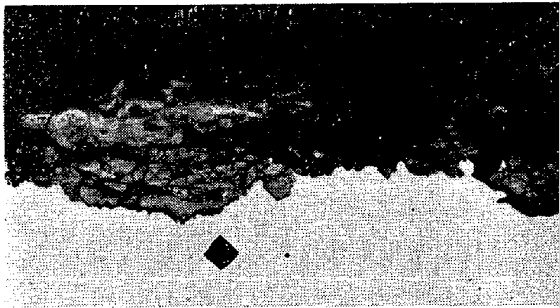


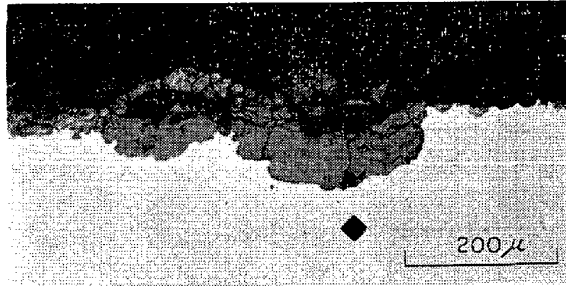
Fig. 2. Weight loss and weight of rust layer of low alloy steel and carbon steel vs time of atmospheric exposure.

3.2 錆層の断面構造

Photo. 1 に3 カ月間大気暴露した炭素鋼と耐候性鋼の錆層断面の顕微鏡写真を示す。錆層は多数の割れや空洞



(a) Carbon steel



(b) Low alloy steel

Photo. 1. Microstructure of the rust layers formed by three months' atmospheric exposure.

を含み、このように多く欠陥があれば電解質溶液は容易に鋼面に到達できるであろうと思われる。欠陥がどちらの鋼種に多いかは判定できない。19カ月経過すると割れや空洞はみられるが、量的には3カ月後の錆層より少なくなっている。しかし、鋼種による差が明らかにあるとはいいがたい。

3.3 錆層中への電解質溶液の浸透

錆層-電解質溶液系のインピーダンス測定結果から得られた抵抗値 R_{obs} および容量値 C_{obs} から電解質溶液を含む錆層の抵抗を求めるために、この系の等価回路を考えねばならない。錆層のインピーダンスと錆表面と白金対極との間の電解質溶液の抵抗 R_s と分極インピーダンスは直列であるとし、分極は極力小さくして無視する。また錆層のもつインピーダンスの抵抗成分 R と容量

成分 C とが並列に接続されているとすると等価回路は Fig. 3 に示すような型にかけるから、(1)式を用いて R および C が求められる。錆層中に電解質溶液が浸透しつつある場合の回路モデルは複雑であろうが、単純化して錆層の抵抗は2つの部分よりなるとする。すなわち、1つはすでに鋼面まで到達している電解質溶液による抵抗 r と、他の1つは電解質溶液がまだ浸透していないかまたは浸透していても鋼面までは達していない部分の抵抗 r' である。 r と r' は並列に接続していることになる。電解質溶液を含まない錆の比抵抗は $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ のオーダーで電解質溶液に比べて著しく大きいから面積を考慮に入れても r' は r よりかなり大きいと思われる。したがって R はほとんど鋼面まで達している電解質溶液の抵抗を示すことになるであろう。

炭素鋼および耐候性鋼の錆層の抵抗 R が電解質溶液の浸透とともに時間的に変化する様子は Fig. 4 および Fig. 5 に示す。この挙動は周波数にはよらない。両鋼種とも1カ月の大気暴露で生じた錆層は電解質溶液への浸漬直後の抵抗がほとんど同じで、かつ3カ月以上大気暴露した錆層のそれより小さく、浸漬後1hr以内で抵抗値が上がりはじめる。これは錆層があつても欠陥が多く、溶液は容易に浸透して鋼面に達し、耐候性鋼の錆層にも溶液の浸透をおくらせる要因は形成されていないことを示しているであろう。しかし、抵抗値は 100Ω 以下にはならず、溶液の浸透径路は電極面全体におよんでいるのではなく、ある限られた部分しかしめていないことを意味するであろう。抵抗値が再び上がりはじめるのは鋼の腐食があるいは錆の還元によつて生成した Fe イオンが溶液の浸透径路に新たに水酸化物沈殿を形成したためと考えられる。大気暴露3カ月後の錆層についても同様な挙動がみられる。1カ月暴露の錆より抵抗が高いから電解質溶液の浸透径路がより少なくなつたことを示しているが、鋼種間の差はなく、腐食量にもほとんど差がみられないことに対応している。

暴露期間が6カ月になると Fig. 2 に示すように腐食量が鋼種によつて異なつてきていることがわかるが、抵抗値をみても耐候性鋼のほうが明らかに大きくなつている。また浸漬時間とともに抵抗が減少する割合が小さく、溶液の浸透が容易な径路が少なくなつてきたことを示している。長期間大気暴露した錆層についても同様な挙動がみられ、暴露期間の長期化とともに抵抗値は高くなり、かつ、定常値に達するまでの時間が長くなる。耐候性鋼の浸漬直後の抵抗値、定常値に至るまでの時間および定常値のい

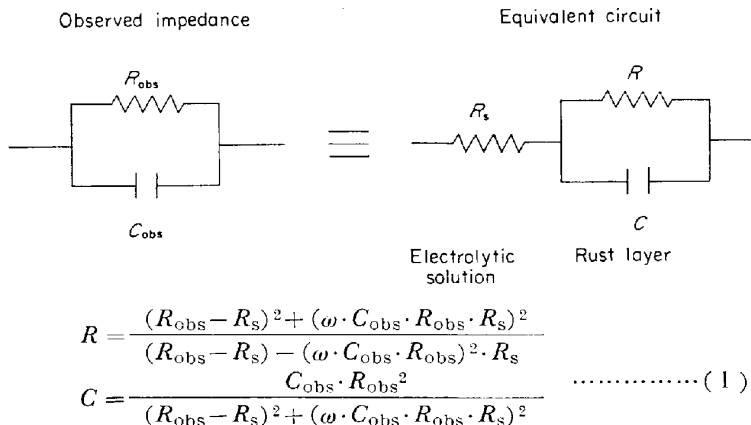


Fig. 3. Calculation of resistance and capacitance of rust layer.

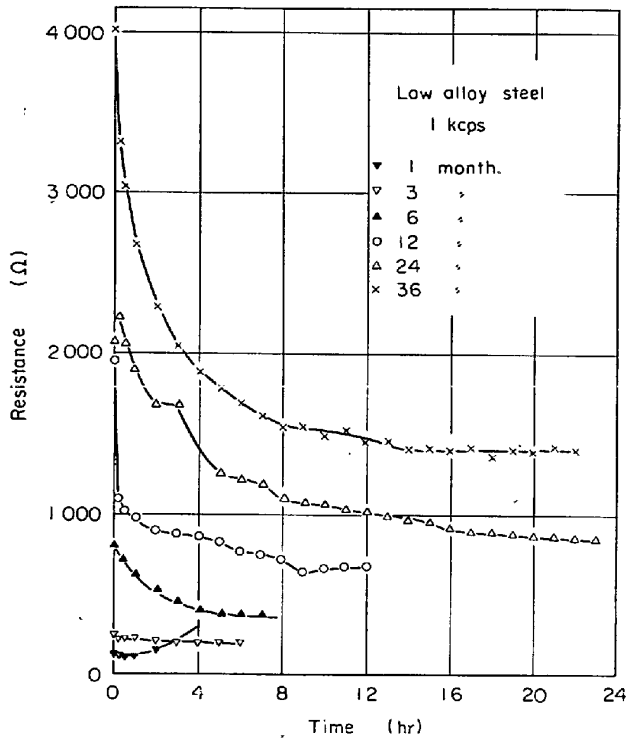


Fig. 4. Change in resistance of the rust layers formed on a low alloy steel after various periods of atmospheric exposure with the time of immersion in benzoate solution.

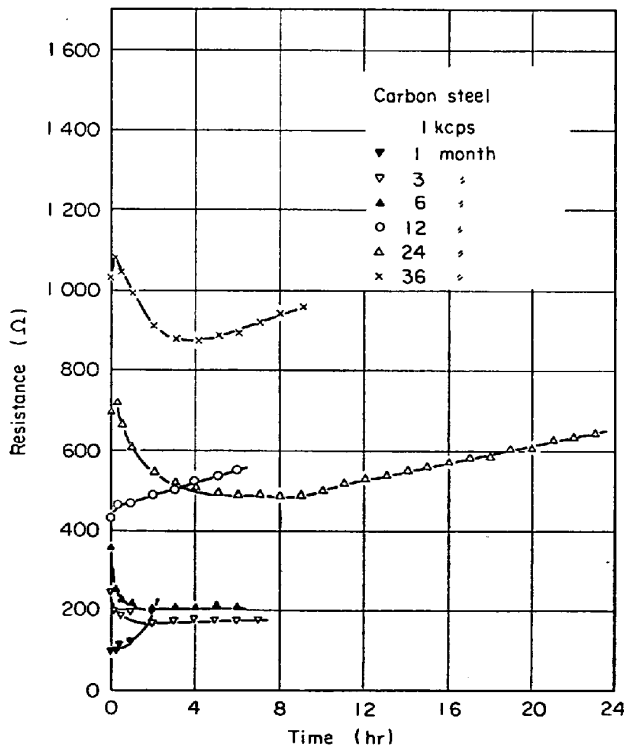


Fig. 5. Change in resistance of the rust layers formed on a carbon steel after various periods of atmospheric exposure with the time of immersion in benzoate solution.

ずれも炭素鋼より大きい。

3.4 大気腐食速度と錆層のち密性

錆層中に電解質溶液を浸透させて測定した抵抗値と大気腐食挙動とはきわめてよく対応している。したがって抵抗値と大気腐食挙動の関係を定量的にみることをこころみた。錆層中に浸透した電解質溶液の示す抵抗値の逆数は溶液浸透のしやすさあるいは錆層の欠陥の程度すなわちち密性を示すと思われる。大気暴露中のある時点でのち密性はそのときの大気腐食速度を支配する。抵抗値の逆数と大気腐食速度の関係を Fig. 6 に示すが、抵抗値の逆数であらわした錆層のち密性と大気腐食速度とは一定の関係が成立していることがわかる。

耐候性鋼をみると抵抗値が定常に達したときの値は 1/3, 6カ月の暴露期間の錆層については大気腐食速度と直線関係にあり、6カ月までの腐食速度が錆層中の溶液が浸透しうるすべての径路の量に比例していることを示す。1年以上経過した場合は直線からはずれてきて、抵抗値から予想される腐食速度よりも低い腐食速度を示すようになる。長期暴露後のものほどそのずれが大きい。

このことは定常状態の抵抗値の逆数が示す錆層の欠陥の全量が腐食に関与しているのではないことを示していると思われる。一方、電解質溶液の浸漬直後の初期値をみると、この1年暴露以降の値がかえって直線の延長上についてくる傾向がある。抵抗が定常に達するまでの時間は Fig. 4 からわかるとおり、大気暴露1年以上の耐候性鋼については約 10hr 以上を要している。しかし、この暴露期間中の降水時間を測定した結果、Table 3 に示すごとく1回の降水時間で長さが 15hr 以上であつた回

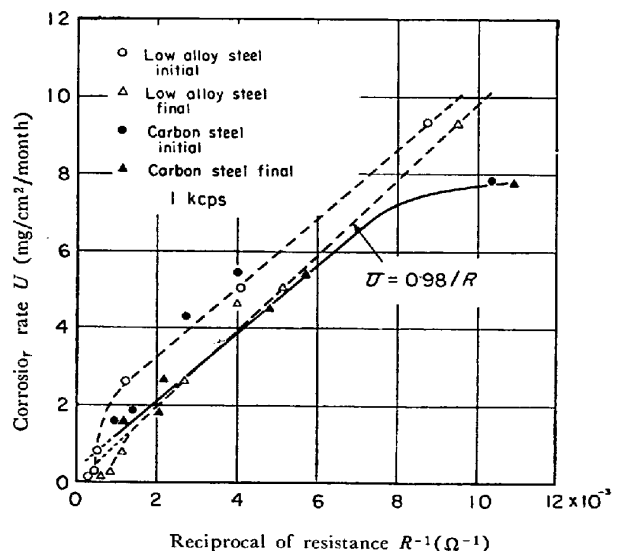


Fig. 6. The proportionality of corrosion rate of steels to water permeability of their rust layers.

Table 3. Frequency distribution of durations of rain fall in the period from Nov. 1965 to Mar. 1969.

Duration of rain fall(hr)	~2	2~4	4~6	6~8	8~10	10~15	15~20	20~25	25~
Frequency	163	36	28	26	20	25	11	4	3
Per cent	52.0	11.0	9.0	8.2	6.3	7.9	3.5	1.2	0.9

数は全体の約6%にすぎず、5 hr 以下の場合は60%以上ある。すなわち、定常抵抗値の逆数が示す潜在欠陥のすべてに雨水が浸透して腐食が生ずる可能性は少ない。しかし、初期の抵抗値の逆数が示す容易に雨水が浸透しうる欠陥が腐食速度に関する可能性は常に大きい。このことは暴露期間が1年以上の場合、初期の抵抗値の逆数が腐食速度と比例するという関係を説明しているであろう。

炭素鋼の錆層についてみると3カ月以上の大気暴露の場合、定常抵抗値の逆数のあらかず欠陥の程度と大気腐食速度が比例している。点がばらついているのは腐食量の時間的変化が段階的であるのに簡単な式で近似したため腐食速度式の精度が低いことが原因となつていられる。3年間暴露した錆層でも Fig. 5 から 5 hr 以内に溶液がすべての欠陥に浸透してしまつていることがわかる。したがつて定常抵抗値の逆数が腐食速度と比例する。この比例関係は炭素鋼も耐候性鋼もよく一致しており、溶液の錆層内への浸透に対する抵抗という物理的な密性が腐食速度を支配しているといえよう。

4. 結 言

耐候性鋼に生成した保護錆層の密性を定量的に評価することを目的として錆層中に電解質溶液を浸透させ電導度の変化を測定した。その結果

1) 錆層中に電解質溶液が浸透するとともに錆層の電気抵抗は次第に低下して、ついには一定値にほぼおちつく。浸漬直後の初期抵抗値および定常状態に達したときの定常抵抗値ならびに定常状態に達する時間は一般に大気暴露期間が長いほど大きく、耐候性鋼の方が炭素鋼より大きい。この抵抗値は錆層の密性をあらわすと考えられる。

2) 炭素鋼は定常抵抗値の逆数と大気腐食速度が比例する。耐候性鋼の場合は初め定常抵抗値の逆数と大気腐食速度が比例するが、1年以上経過したものは初期抵抗値の逆数が比例するようになる。定常抵抗値の逆数から推定される腐食速度は実際の腐食速度より大きい。

3) 抵抗値の逆数は錆層中への溶液の浸透径路の量をあらわすと思われる。大気暴露されたときの浸透する溶液は主として雨水であるが、降水時間は5 hr 以内の場合が多い。降雨があつた場合、炭素鋼の錆層には雨水が浸透可能な径路をすべて通つて鋼面に達し、腐食を生ずる可能性が多いが、耐候性鋼の場合はかなり長い降雨がなければ、すべての潜在浸透径路に雨水が浸透して鋼面に達することはなく、短い降雨では腐食を生ずる欠陥はきわめて限られている。

文 献

- 1) 松島: 金属化学, 5 (1968) 3, p. 77
- 2) 菅原, 高野, 蛭子, 橋本, 末高, 下平: 材料, 17 (1968), p. 710
- 3) 増子, 久松: 防食技術, 17 (1968), p. 17
- 4) D. GILROY and J. E. O. MAYNE: Brit. Corros. J., 1 (1965), p. 102
- 5) D. GILROY and J. E. O. MAYNE: ibid., 1, (1965), p. 107
- 6) 小若, 佐武, 諸石, 藤野: 鉄と鋼, 56 (1970) 10, p. 1342

討 論

【質問】 東北大工学部 杉本克久

インピーダンス測定の際並列等価回路で測定すると直流を重畳している場合には抵抗素子を通してブリッジの直流の漏えいがあるために、ブリッジの測定精度が落ちるのではないか?

【回答】 インピーダンス測定中には直流を重畳していない。定電流電解装置は錆の陰極還元を用いたのであるが、インピーダンス測定は還元の前後に行なつた。