

論 文

UDC 669.14.018.821 : 620.193.2

耐候性鋼に生成する錆層の安定性について*

高村 昭**・荒川 要***・坪井孝悦***・鳥井康司***

Stability of Rust Layers Formed on Corrosion Resistant Low Alloy Steels.

Akira TAKAMURA, Kaname ARAKAWA,
Takayoshi TSUBOI, and Yasushi TORII

Synopsis:

This investigation has been carried out in order to make clear the protective nature of rust layers. Measurements have been made of the amount of water-soluble compounds dissolved into rain-water from rust layer for 1 month, exfoliated rust, retained rust and absorbed SO_2 by the rust. The results are summarized as follows:

- 1) Leaching rate of ferrous and sulfate ions into rain-water and exfoliation rate of rust from specimens decreased with increasing the exposure time.
- 2) The amount of ferrous ions in water-soluble compounds was found to be equivalent to that of sulfate ions: that is, the water-soluble compound in the corrosion products can be estimated to be FeSO_4 or FeSO_3 .
- 3) Insoluble sulfur compounds gradually accumulated in the rust layers during exposure and such rust layers became inactive for SO_2 in the atmosphere. Further, our laboratory experiments on absorption of SO_2 by rusts indicated that the rate of SO_2 absorption or its re-dissolution in water decreased with increasing the exposure period of the specimen.
- 4) The corrosion losses of steels were more closely related with the amount of exfoliated rust rather than that of the retained rust or water-soluble compounds.

These results indicate the importance of both chemical and structural study in considering the stability of rust layers on corrosion resistant low alloy steels.

(Received Jan. 12, 1972)

1. 結 言

大気中において耐候性鋼は、年月の経過とともにしだいに緻密な錆層でおおわれ、その錆層の保護作用のために以後の腐食反応が抑制されるようになる。このような耐食性を有する錆層の組成について、H. R. COPSON¹⁾は難溶性塩基性硫酸塩よりなると述べている。また、岡田ら²⁾は、耐候性鋼の錆最内層は非晶質スピネル型酸化物よりなり、この層が緻密であるため耐食性を有するとしている。佐武ら³⁾は電導度から求めた錆層の多孔性と腐食速度がよく対応することから、錆層の物理的な緻密性が腐食速度を支配していると報告している。

しかしながら長期間の大気暴露を経て、緻密な錆層でおおわれた耐候性鋼においても、降雨によつてわずかながら鉄イオンや硫酸根が流出することから、大気中の亜硫酸ガスや雨水による腐食作用が、なお進行しているも

のと考えられる。また、夏期には緻密な錆層の一部に錆の剝離が認められる。このような錆の剝離の原因として、気温の上昇などによつて錆中の水酸化鉄の脱水あるいは結晶化が進み、錆の結合力に変化を生じ、剝離するものと考えられる。このように考えれば、地金の保護被膜として理想的な錆層は、結合状態が安定で気温の上昇などによつて経時変化を起こさず、また雨水や亜硫酸ガスなどの腐食性物質に対して化学的に不活性で変質しにくい錆層であるといえる。したがつて耐候性鋼の錆層の安定性に関しては、錆層の緻密性という物理的な面のみならず、腐食性物質との反応性という化学的な見地からも検討する必要がある。そこで本研究においては、大気

* 昭和45年10月本会講演大会にて発表
昭和47年1月12日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博

*** (株)神戸製鋼所中央研究所

Table 1. Chemical composition of steels.

Steels	Composition (%)										
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Al	V	Others
A	0.20	<0.01	0.48	0.011	0.019	0.12	0.03	0.05	—	—	—
C	0.11	0.23	0.56	0.026	0.021	0.05	0.05	0.03	0.01	—	—
D	0.20	<0.01	0.45	0.007	0.016	0.25	0.03	0.05	—	—	—
E	0.11	0.26	0.52	0.016	0.017	0.27	0.03	0.02	0.02	—	—
G	0.07	0.49	0.74	0.077	0.022	0.32	0.75	0.36	—	—	—
I	0.10	0.32	0.93	0.017	0.006	0.30	0.44	0.02	0.03	0.05	—
K	0.10	0.44	1.16	0.022	0.006	0.31	0.43	0.02	0.02	0.07	Ti 0.03 Nb 0.03
M	0.08	0.32	0.64	0.020	0.024	0.22	1.12	0.03	0.08	—	—
N	0.13	0.57	0.41	0.129	0.021	0.48	0.84	0.16	0.01	—	—
P	0.10	0.27	0.92	0.021	0.013	0.27	0.55	0.20	0.01	—	Ti 0.05
S	0.09	0.43	0.50	0.115	0.018	0.31	0.67	0.02	—	0.06	Mo 0.08

暴露中に各種の鋼から流出してくる鉄イオン量、水溶性イオウ化合物量および剝離錆量の経時変化と腐食量との関係を調べ、また実験室において、暴露期間の異なる試験材を亜硫酸ガスと接触させることにより錆層の化学反応性を調べ、これらをもとに耐候性鋼の錆層の安定性に関し、若干の考察を行なった。

2. 実験方法

2.1 供試材

大気暴露試験に用いた試験材の化学成分を Table 1 に示す。

試験材は熱間圧延により 6 mm 厚とした鋼板から切り出し、機械加工により 100×150×4 mm 厚に仕上げ、サンドブラスト処理を施し、トリクロロエチレンにて脱脂して、大気中に暴露した。なおサンドブラスト処理は、1.7 mm のふるい目を通す川砂を用いた。また試験材の裏面の影響を除くため、裏面および側面をアルキッド系塗料で塗装して供試した。

2.2 大気暴露方法

暴露架台は、神戸市葺合区脇浜町、(株)神戸製鋼所中央研究所屋上に、真南に向け設置した。なお、暴露面の傾斜は 35 度である。Fig. 1 は、降雨によつて試験材から流出してくる鉄イオンの採取方法を示したものである。

すなわち、試験材を塩化ビニール製の皿とともに、ゴムパツキンで絶縁した黄銅製のボルトで架台に固定し、皿の中に降つた雨水が、ガラスフィルター (25G1) を通過して採取ビンに入るようにしたものである。ガラスフィルターは、大気中のチリや試験材から剝離した固形の錆が採取ビンに入るのを防ぐために取り付けた。

2.3 分析方法

雨水によつて試験材から溶出した鉄イオン (以後、流

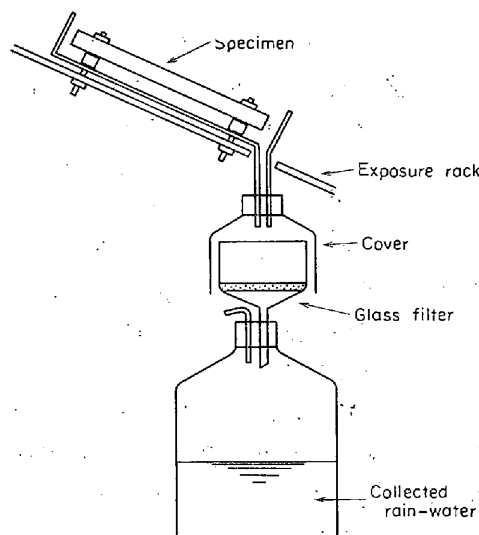


Fig. 1. The method for collecting water-soluble corrosion products.

出錆と称す) は、Fig. 1 の採取ビン中の鉄分を 1 カ月ごとに定量して求めた。また、ガラスフィルター上の固形物中の鉄分は、試験材から剝離した錆として定量した。なお、鉄分の定量は重クロム酸カリウム標準溶液滴定法によつた。また、採取ビン中の水溶性イオウ化合物は臭素水を加えて酸化し硫酸根としたのち、クロム酸バリウムによる比色分析にて定量した。錆層中の S (イオウ) 量は、不溶性イオウ化合物として、燃焼容量法により定量した。

2.4 錆層の亜硫酸ガス吸収量測定法

耐候性鋼の錆層が大気暴露によつて、しだいに地金の保護被膜として有効になるのは、大気中の亜硫酸ガスなどの腐食性物質に対して化学的に不活性になるためと考え、暴露期間の異なる錆層について、亜硫酸ガス吸収量を調べた。その装置を Fig. 2 に示す。

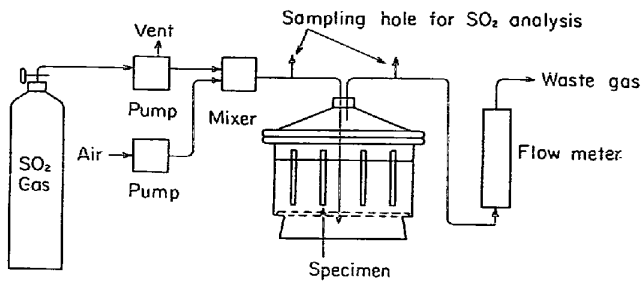


Fig. 2. The apparatus for measuring absorption of sulfur dioxide by rust layers on steel specimens.

試験方法の概略は次のようである。すなわち、大気腐食によって生成した錆付き試験材を容量 20 l のデシケータ中にて、温度 $23 \pm 3^\circ\text{C}$ 、湿度 $55 \pm 5\%$ 、亜硫酸ガス濃度 $950 \pm 50\text{ppm}$ 、流量 200 l/hr の空気と 24hr 接触させる。その後、未反応の亜硫酸ガスを除去するため、流量 200 l/hr の清浄な空気と 3hr 洗浄したのち、蒸留水中に 10 min 浸漬する。そして、この水浸漬によつて流出したイオンを水溶性イオン化合物として定量した。また、錆層中のイオンは不溶性イオン化合物として定量し、亜硫酸ガスを吸収させる前の錆層中のイオン量と比較した。なお、上記の反応条件は、実験室における亜硫酸ガスによる腐食促進試験法(BS 1224)を参考にして設定した。ただし本実験では、実験室における亜硫酸ガスの吸収によつて試験材の腐食が進行したり錆層が変質するのを防ぐため、湿度を 60% 以下に保持した。蒸留水浸漬時間を 10 min としたのも、同じ理由からである。

3. 結果および考察

3.1 各種錆量の経時変化

鋼は大気中における腐食によつて、鋼表面の密着錆、密着錆から剝離した剝離錆、および雨水によつて地金から溶出した流出錆を生成する。Fig. 3は、炭素鋼Aと耐候性鋼Gの流出錆量の変化を示したものである。この図から、炭素鋼と耐候性鋼の流出錆量の差は、暴露開始後6カ月目ごろから現われ始め、徐々にその差が開く傾向にある。さらに長期間の暴露材について、1年間に発生する流出錆量を調べた結果をFig. 4に示す。この図から6年暴露材は1年暴露材にくらべ、流出錆量が炭素鋼で約1/2、耐候性鋼で約1/3に減少している。すなわち、炭素鋼の錆層においても、雨水に対する地金の保護性はしだいによくなる傾向にあるが、耐候性鋼にくらべて遅いことがわかる。

また、錆層の物理的な緻密性に影響を与えるものとして、密着錆の剝離、すなわち剝離錆発生量が考えられ

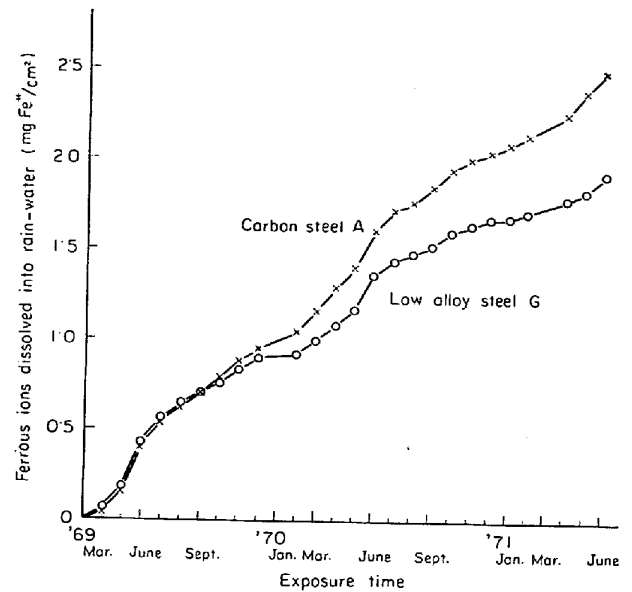


Fig. 3. Amount of ferrous ions dissolved into rain-water during atmospheric exposure.

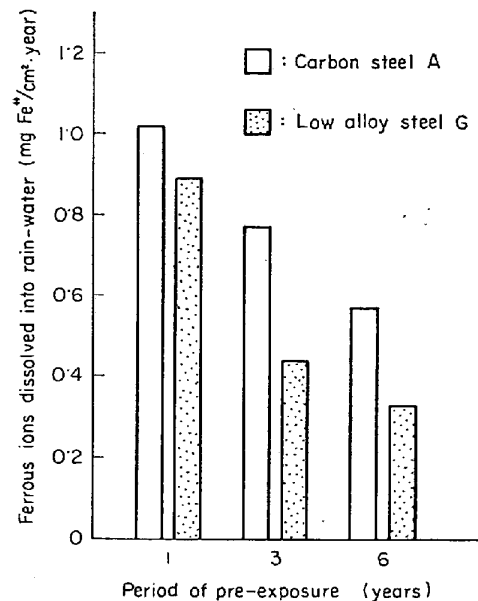


Fig. 4. Effect of pre-exposure on the amount of ferrous ions dissolved into rain-water for one year.

る。Fig. 5は、炭素鋼と耐候性鋼の剝離錆量を比較したものである。この図から、錆の剝離は6月から9月にかけての夏期に多く、他の季節にはほとんど発生していない。しかも、剝離錆量は、1年目の夏と2年目の夏では、かなりの差が認められる。さらに長期間の暴露材について1年間に発生する剝離錆量を調べた結果をFig. 6に示す。この図から、6年暴露材の剝離錆量は1年暴露材にくらべ、炭素鋼で1/2、耐候性鋼で1/5に減少している。すなわち、長時間の大気暴露によつて生成した錆層

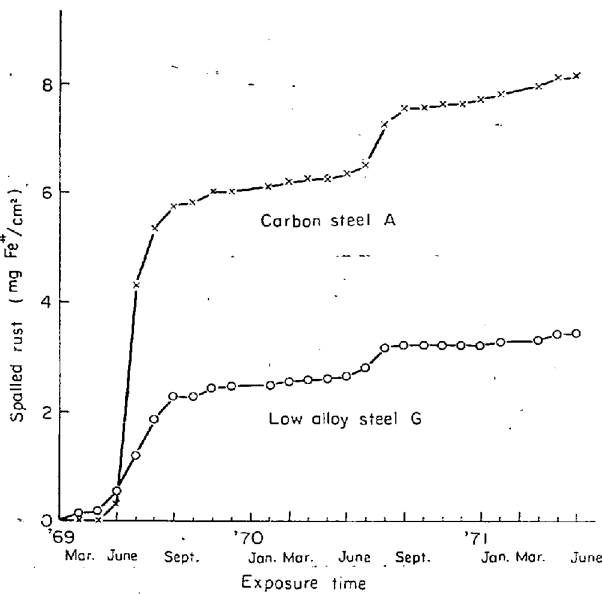


Fig. 5: Amount of spalled rust during atmospheric exposure.

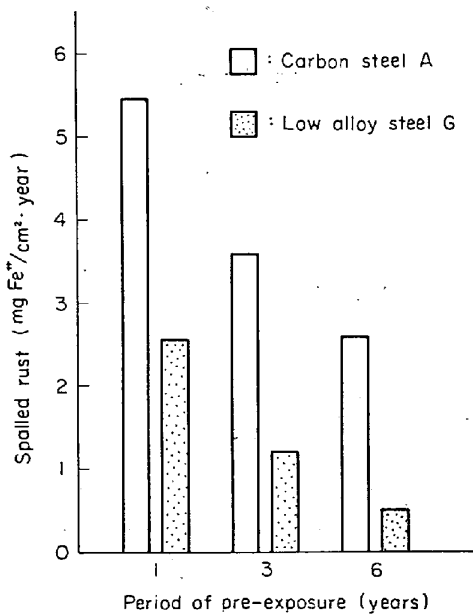


Fig. 6. Effect of pre-exposure on the amount of spalled rust for one year.

ほど、環境の変化たとえば気温などの変化に対して安定であり、剝離錆となりにくい傾向を示している。

つぎに鋼表面の密着錆量の経時変化について調べた結果を Fig. 7 に示す。この結果から、密着錆量は暴露期間が長くなるほど増加し、増加の割合はしだいに減少する傾向にあるが、鋼種による差はほとんど認められない。

以上、流出錆、剝離錆、密着錆の経時変化について述べたが、つぎに、これら錆量と腐食量との関係を 10 種類の鋼について調べた結果を Fig. 8 に示す。なお、こ

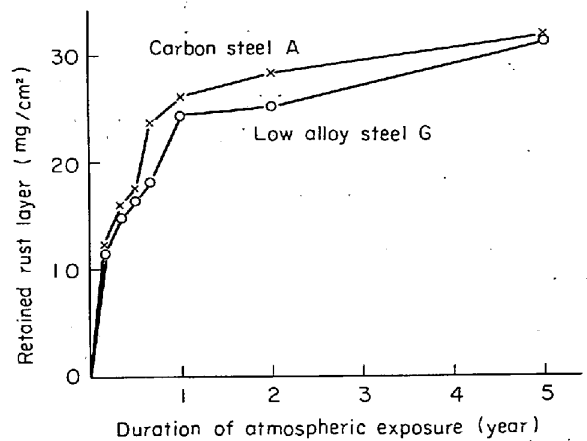


Fig. 7. Growth of retained rust layers on specimens.

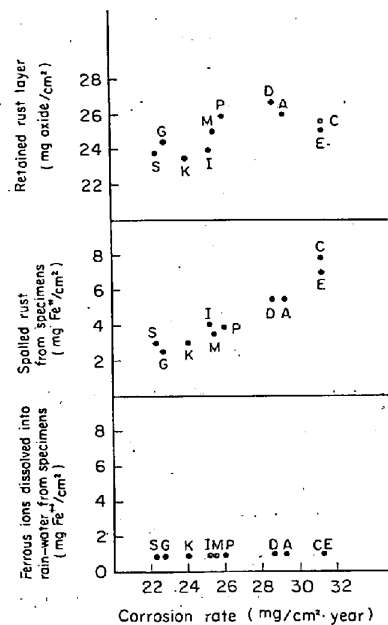


Fig. 8. Relation between atmospheric corrosion rate and the amount of ferrous ions dissolved into rain-water, spalled rust and retained rust layer.

の腐食量は試験材を 80~90°C の 10% クエン酸アンモン水溶液中にて脱錆し、重量減を求めたものである。この結果から剝離錆発生量が腐食量と最も強い相関性を示すことがわかる。換言すると、鋼の腐食量は表面に生成した錆層の結晶状態の安定性、すなわち錆が剝離しやすい結合状態であるか否かによつて影響されることを示している。

3.2 亜硫酸ガス吸収量測定結果

錆層の亜硫酸ガスに対する化学的反応性が、暴露期間とともにどのように変化するかについて調べた結果を Table 2 に示す。

Table 2. Effect of atmospheric exposure on the dissolution of sulfur in water from rust layers after absorption of sulfur dioxide.

Steels	Duration of atmospheric exposure (month)	Weight of retained rust layer (mg/cm ²)	Concentration of sulfur in rust			Dissolved sulfur in water (μg/cm ²)	Insoluble sulfur (μg/cm ²)	Percent of dissolved sulfur (%)
			After atmospheric exposure (%)	After absorption of sulfur dioxide (%)	Increase of sulfur (%)			
Carbon steel A	2	12.2	0.54	—	—	7.23	—	—
	4	16.0	0.45	0.90	0.45	8.33	152	5.21
	6	17.4	0.64	0.85	0.21	8.17	214	3.67
	24	28.2	0.51	0.70	0.19	5.53	181	2.96
	60	31.8	0.86	0.97	0.11	2.47	170	1.43
Low alloy steel G	2	11.6	0.66	0.94	0.28	8.07	131	5.79
	4	14.9	0.62	0.99	0.37	7.13	146	4.66
	6	16.5	0.85	1.09	0.24	5.10	164	3.02
	24	25.1	0.76	0.89	0.13	4.17	191	2.13
	60	21.6	0.98	1.03	0.05	2.27	194	1.15

この表では、錆層に亜硫酸ガスを吸収させた後、10 minの水浸漬によつて流出したイオウ化合物を水溶性イオウ、また流出しなかつた錆層中のイオウはすべて不溶性イオウとして示してある。さらに全イオウ量に対する水溶性イオウ量の割合をパーセントで示した。この結果より、長期間大気中に暴露した試験材ほど錆層中にイオウが濃縮する傾向にある。ところが実験室において錆層中に吸収されるイオウは、暴露期間の長い錆層ほど少ない。しかも、実験室における亜硫酸ガスの吸収後の錆中のイオウ濃度は暴露期間の長さに関係なく、ほぼ一定の値(約1%)を示している。ゆえに炭素鋼においても耐候性鋼においても長期間の暴露によつて錆層中のイオウが増加し、その錆層は亜硫酸ガスに対して化学的に不活性になる傾向にあるといえる。また、亜硫酸ガスとの反応によつて生成する水溶性イオウの割合も長期間暴露材ほど少なく、腐食速度の減少傾向と一致している。

Fig. 9は、9カ月間大気中に暴露した各種の鋼について亜硫酸ガスを吸収させ、水溶性イオウの割合と腐食量との関係を調べた結果である。この図から、水溶性イオウの生成が少ない鋼種は腐食量も少なく、水溶性イオウの割合と腐食量はよく一致した傾向を示すことがわかる。

これらの結果より、耐候性鋼の錆層は大気暴露によつて大気中の亜硫酸ガスなどを吸収し、しだいに不溶性のイオウ含有量が増加するとともに、亜硫酸ガスに対して不活性となり、地金の腐食速度が減少するものと考えられる。松島ら⁴⁾も放射性亜硫酸ガスを用いて大気中の亜硫酸ガスの挙動を調べ、耐候性のよい鋼は大気中の亜硫酸ガスからSO₄²⁻を生成しにくいことを報告している。

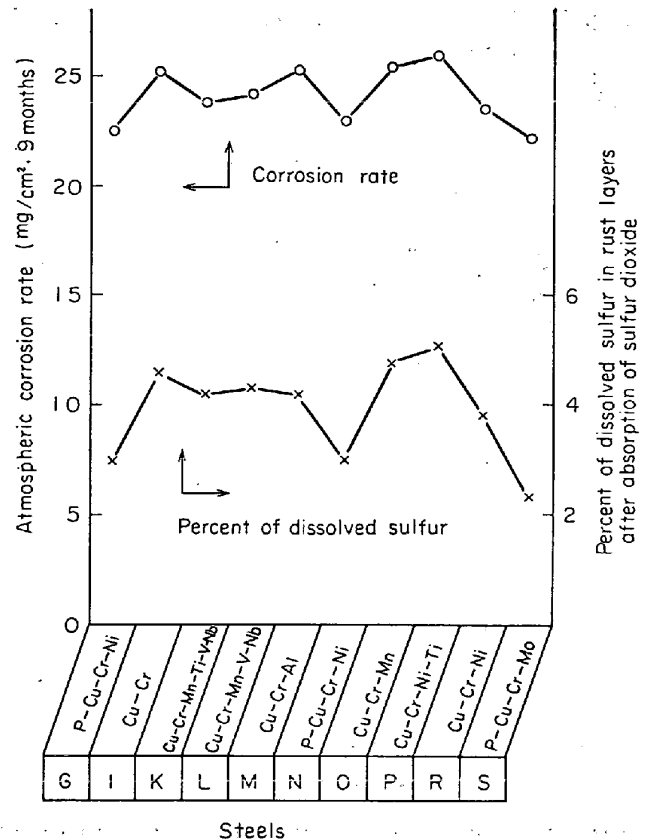


Fig. 9. Relation between atmospheric corrosion rate and dissolution of sulfur from rust layers after absorption of sulfur dioxide.

3.3 大気暴露材と大気中の亜硫酸ガス

実験室における錆付き試験材と亜硫酸ガスとの反応によつて生成する水溶性イオウ化合物量は、錆の安定化の程度によつて異なる傾向が明らかとなつた。そこで、つぎにあらかじめ2~6カ月間大気中に暴露した試験材に

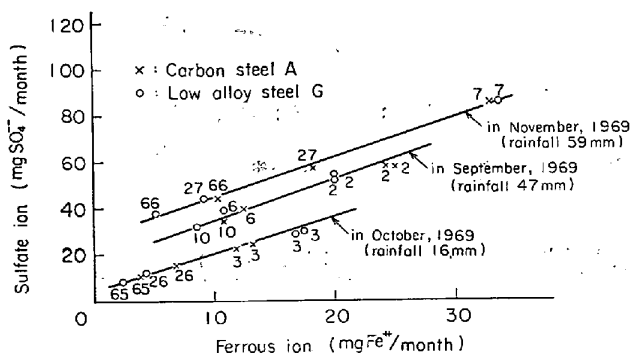


Fig. 10. Relation between the amount of ferrous ion and sulfate ion dissolved into rain-water from specimens. The numbers in graph denote the duration in months of pre-exposure of specimens.

ついて、その後 1969 年 9, 10, 11 月の 3 カ月間大気中に暴露し、その間に大気中の亜硫酸ガスとの反応によって生成する水溶性イオウ化合物量を調べた。すなわち、降雨の際に流出してくる鉄イオンとイオウ化合物を、Fig. 1 に示した方法によって採取し、1 カ月ごとに 3 回定量した。その結果を Fig. 10 に示す。図では同一時期に定量したものを直線で結んで示してある。また、添字は各試験材の暴露期間を示す。この結果から、長期間の大気暴露材からは流出鉄イオン量も硫酸根量も少ない傾向が認められる。この結果は、前述した実験室における亜硫酸ガス吸収量測定結果とよく一致しており、錆層が安定化することによって大気中の亜硫酸ガス吸収量が低下したものと考えられる。すなわち、錆層中の不溶性イオウ含有量の増加によって亜硫酸ガスに対して化学的に不活性となり、水溶性イオウの生成量が減少したと考えられる。

また、流出鉄イオンと硫酸根の関係は 3 回の測定においていずれも直線関係にあり、直線の傾きは測定時期および雨量に関係なくほぼ一定である。しかも、この傾きは鉄イオンと硫酸根のモル比が 1 対 1 のときの傾きに一致しており、大気中の亜硫酸ガスの吸収によって生成する水溶性のイオウ化合物は、 FeSO_4 あるいは FeSO_3 であると考えられる。また、水溶性イオウ化合物の流出量は降雨量が多いほど多くなる傾向も認められる。さらにこの結果から、錆層の亜硫酸ガスに対する化学的反応性は、水溶性イオウ量のみならず流出鉄イオン量によっても比較できると考えられる。

4. 結 言

耐候性鋼および炭素鋼の大気暴露材について、錆層の構造上の安定性の目安として剝離錆発生量の経時変化を調べるとともに、降雨によつて暴露材から流出してくる鉄イオン量および水溶性イオウ化合物量を定量することによつて、雨水や亜硫酸ガスに対する化学的反應性の経時変化を調べた。また、暴露期間の異なる錆層について実験室における亜硫酸ガス吸収量を調べた結果、つぎのような結論が得られた。

1) 大気暴露材から降雨によつて流出する錆量および剝離錆量は、暴露期間を経るにしたがつて減少し、その減少速度は鋼種によつて異なり、炭素鋼より耐候性鋼の方が減少が早い。

2) 降雨によつて流出する鉄イオン量とイオウ化合物量との間には、鉄イオンとイオウのモル比が 1 対 1 という関係が認められた。したがつて錆層と亜硫酸ガスとの反応によつて生成する水溶性化合物は、 FeSO_4 あるいは FeSO_3 と考えられる。

3) 長期間の大気暴露によつて生成した錆層ほど剝離錆発生量が少なく、難溶性のイオウが濃縮する傾向にある。そして、その傾向は耐候性鋼において、より顕著である。また、難溶性のイオウが濃縮した錆層ほど大気暴露および実験室における亜硫酸ガス吸収量が少なく、水溶性イオウ化合物生成量も少ない。

4) 鋼の腐食量は、流出錆量あるいは密着錆量よりもむしろ剝離錆発生量に影響される傾向が認められ、剝離錆の多い鋼ほど腐食量が多い。また、亜硫酸ガスの吸収によつて生成する水溶性イオウ化合物量は腐食量の多少とよく一致した傾向を示す。

以上の結果より、耐候性鋼の錆層の安定性については、剝離錆発生量にあらわれるような錆の構造上の安定性ならびに水溶性イオウ化合物生成量あるいは流出錆量であらわされるような化学的安定性という 2 つの面から考察する必要があるものと考えられる。

文 献

- 1) H. R. COPSON: Proc. ASTM, 45(1945), p. 554
- 2) 岡田, 細井, 内藤: 鉄と鋼, 56(1970)2, p. 133
- 3) 佐武, 諸石: 鉄と鋼, 56(1970) 13, p. 1781
- 4) 松島, 上野: 防食技術, 18(1969) 2, p. 65