

低・中炭素鋼における 大気中腐食物の生成挙動について

瀧本 昭夫*・峠 睦*・吉村 健治*

“X-ray Analysis on the Atmospheric Corrosion Products in
Commercial Low and Medium Carbon Steels.”

Akio TAKIMOTO, Mutsumi TOUGE and Kenji YOSHIMURA

Abstract

Major components of the atmospheric corrosion products are analyzed on SS 41 both as bright finished and as hot rolled conditions and on S55C as hot rolled condition, and they are found to be four different corrosion products of α -Form FeOOH, γ -Form FeOOH, FeSO₄ and Fe₃O₄. The former three of them have an orthorhombic crystal structure and the last one a face centered cubic structure. Variations in X-ray intensities and relative volume of these corrosion products are shown to be functions of the exposed time in the air. The stable product of α -Form FeOOH increases in its relative amount with an increase in the exposed time and the comparatively unstable one of γ -Form FeOOH shows rather a decrease in its relative amount in the long exposed time of 480 days. The formation of FeSO₄ seems to follow the parabolic corrosion law of $\alpha = Kt^2$. The intermediate stage oxide of Fe₃O₄ shows a little increase in its relative volume with the elapsed time and no evidence of being FeO has been examined. The dependence of each corrosion product on the concentration of SO₃ in the air is also reported.

1. 緒 言

鉄鋼材料の腐食速度は放物線則や対数法則で支配されることは知られているが、個々の腐食物に関する大気暴露期間中での生成挙動については、腐食生成物(酸化物)の種類が多さ、およびその結晶構造の複雑さも相まって明らかではない。腐食生成物の同定は T. Morozumi らによるメスパウワー吸収スペクトルを用いた研究¹⁾、C. Calabrese らによる XMA を用いた研究²⁾等により、 α -、 β -、 γ -Fe₂O₃ が生成することが報告されている。また、I. Suzuki らは、電気化学的な見地から、各酸化物に対する還元作用について研究している³⁾。また、安川らは新潟市における炭素鋼の腐食具合を調べている⁴⁾が、腐食生成物の同定には到っていない。このように、腐食物の同定や物性、および腐食度に関する研究は多く見られるものの、腐食生成物を長期にわたって個々の生成挙動に着目して研究した報告はほとんど見られない。

そこで、筆者らは大気中亜硫酸ガス濃度の異なる山

* 生産機械工学科

口県内 9 カ所に低・中炭素鋼を設置し、それぞれの材料の表面に付着生成する腐食物を X 線的に同定した結果の一部を報告⁵⁾した。ここではそれを更に進めるとともに定量化し、腐食物中の各腐食物の含有率を求め、それらが長期の大気暴露試験によりどのような挙動を示すかについて調べ、知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材および設置

供試材は市販の一般構造用圧延材 SS41のみがき 1.0 mm 厚板材、同黒皮 1.6mm 厚板材、および機械構造用炭素鋼 S 55 C 黒皮付 1.6mm を使用した。これらの供試材をチャック部を延長した JIS 7 号引張試片の所定の寸法に機械加工後、昭和 54 年 7 月に山口県内 2 市 9 ケ所に設置した。設置場所は昭和 50 年から 53 年^{6,7)}までの山口県「環境白書」の大気中亜硫酸ガス濃度を一応の選定基準として選び、各場所に適宜 A から K の記号を付けた。本報告ではこのうち C (大気中亜硫酸ガス濃度 $C_{SO_3} = 0.40 \text{ mg/day}/100 \text{ cm}^2 \text{ PbO}_2$) および J ($C_{SO_3} = 0.10 \text{ mg}$) において行なった大気中暴露試験

の結果を主として用いた。なお、これらの試片はすべて設置前に機械加工などによる油などの付着物を洗剤で十分除去した後、大気中暴露試験に供した。暴露期間の最長は本報告では16ヶ月である。X線回折の実験に供した腐食生成物は試片回収時まで試料表面に付着していたものである。

2.2 X線回折用試料の作製及びX線の条件

所定期間大気中暴露試験後、供試材のチャック延長部の表面に生成した腐食生成物を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡を用いて観察した後、腐食生成物を注意深く削り落として回収し、めのう製の乳鉢で粉末として、X線の実験に供した。X線の条件はCoターゲット、Feフィルターで、管電圧、管電流はそれぞれ30kV、10mAとした。試料が粉末であるため、ディフラクト用粉末試料台を使用し、日本真空技術製の真空コンパウンドにより接着し、粉末自体に対する接着剤は使用しなかった。このコンパウンドからの異常回折線は観察されないことは実験に入る前に確認している。シンチレーションカウンターの走査速度は、全角チャート(Bragg角 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$)の場合 $2^\circ/\text{min}$ 、部分的にX線回折図形を拡大して観察する場合は $1^\circ/\text{min}$ とした。得られたX線回折図形より、腐食生成物の解析、各回折線の指数付け及び積分強度を測定した。この積分強度を用いて次項で説明する方法により腐食生成物の生成比率(体積比)を計算により求めた。なお積分強度の測定には面積計(プランメーター)を使用した。

2.3 腐食生成物の生成比率(体積比)の求め方

全角チャートの解析より、腐食生成物には主として4種類存在することが明らかとなった。今それらに仮に番号1から4を付けることにする。

ディフラクトメーターでの単一相粉末試料による回折強度(積分強度)の正確な表現は次のようなものである⁹⁾。

$$I = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \right) \cdot \left[\left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \cdot \frac{e^4}{m^2} \right] \cdot \left(\frac{1}{v^2} \right) \cdot [|F|^2 \cdot p \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)] \cdot \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \quad \dots\dots(1)$$

ここで I : 回折線の単位長さあたりの積分強度

I_0 : 入射ビームの強度

A : 入射ビームの断面積

λ : 入射ビームの波長

r : ディフラクトメーター円の半径

μ_0 : $4\pi \times 10^{-7} \text{mkgC}^{-2}$

e : 電子の電荷

m : 電子の質量

v : 単位胞の体積

F : 構造因子

p : 多重度因子

θ : Bragg角

e^{-2M} : 温度因子

μ : 線吸収係数

(1)式は単一相の場合に適用できる式であるが、これを多相が存在する場合にも拡張可能である⁹⁾。今第1相について考えてみると、 I は第1相の特定の回折線の強度 I_1 となり(1)式の右辺は μ のかわりに混合物の線吸収係数 μ_m を用い、混合物中の第1相の体積比 C_1 を掛ける必要がある。従って他の因子は定数であるから、 C_1 と μ_m 以外は第1相の濃度には無関係となる。よって(1)式は

$$I_1 = KR_1 C_1 / 2\mu_m \quad \dots\dots(2)$$

のように書き換えられる。ここで K は定数である。

よって(1)式において

$$K = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \right) \cdot \left[\left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \cdot \frac{e^4}{m^2} \right] \quad \dots\dots(3)$$

$$R_i = \left(\frac{1}{v^2} \right) \cdot \left[|F|^2 \cdot p \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \cdot (e^{-2M}) \quad \dots\dots(4)$$

となり(3)式より明らかなように K は異なる相および回折線に対して無関係に常に一定である。従って(1)~(4)を考え合わせて第1相から第4相について、特定の回折線に対して次のように書換えることができる。

$$I_1 = KR_1 C_1 / 2\mu_m \quad \dots\dots(5)$$

$$I_2 = KR_2 C_2 / 2\mu_m \quad \dots\dots(6)$$

$$I_3 = KR_3 C_3 / 2\mu_m \quad \dots\dots(7)$$

$$I_4 = KR_4 C_4 / 2\mu_m \quad \dots\dots(8)$$

ここでたとえば第1相と第2相の比をとると

$$I_1 / I_2 = R_1 C_1 / R_2 C_2 \quad \dots\dots(9)$$

(9)式において、 I_1 / I_2 の値は特定の回折線の積分強度であるからX線回折図形上より測定により求めることが出来、 R_1 / R_2 は(4)式より明らかなように、第1相および第2相の結晶構造、格子定数および回折角度位置がわかっているれば計算により求めることができる。そこで(5)~(9)式より

$$\alpha = C_2 / C_1 = I_2 R_1 / I_1 R_2 \quad \dots\dots(10)$$

$$\beta = C_3 / C_1 = I_3 R_1 / I_1 R_3 \quad \dots\dots(11)$$

$$\gamma = C_4 / C_1 = I_4 R_1 / I_1 R_4 \quad \dots\dots(12)$$

ここで、 $C_1 + C_2 + C_3 + C_4 = 1$ であるから

$$\alpha + \beta + \gamma + 1 = 1 / C_1 \quad \dots\dots(13)$$

α , β , γ は上述のように測定および計算により求める

ことが出来るので、(13)式より C_1 を求めることが可能である。従って

$$C_2 = \alpha C_1 \quad \dots\dots(14)$$

$$C_3 = \beta C_1 \quad \dots\dots(15)$$

$$C_4 = \gamma C_1 \quad \dots\dots(16)$$

以上の方法により第1相から第4相までの体積比を求めることができる。

3. 実験結果及び考察

3.1 腐食生成物の生成状況

Photo 1(a)は試料表面に付着生成した腐食物の走査電顕写真であり、試料は場所I（大気中亜硫酸ガス濃度 $0.08\text{mg/day}/100\text{cm}^2\text{PbO}_2$ ）に13日大気暴露したSS41みがき1.0mm厚板材である。これらの腐食生成物は大気暴露3日の段階ですでに認められ、以後花びら状に生成した腐食物の直径は大きくなっていく。なお、Photo 1(a)では腐食物の一部に割れが生成しているのが認められ、これが腐食物の脱落につながると考えられる。Photo 1(b)はSS41みがき1.0mmの大気暴露後の試料の断面を光学顕微鏡により、観察したものであり、試料は場所Cに左からそれぞれ5カ月、11カ月大気暴露したものである。腐食生成物の厚さは大気暴露1カ月で最大約 $100\ \mu\text{m}$ であり、その後の大気暴露によりその厚さは若干増加するのが認められるも

の、やはりここでも脱落現象が裏付けされていると思われる。Photo 1(b)で求めると最大約 $120\ \mu\text{m}$ である。表面に生成した腐食生成物の層をくわしく観察すると写真でははっきり認められ難いが、その濃淡の違いより腐食層に2, 3種類存在することがわかる。これらが後述する腐食生成物のどれに相当するかはXMAなどを用いて観察する必要がある。

3.2 暴露期間と腐食生成物

Fig.1は、3ヶ月大気暴露後SS41みがき1.0mm厚板材に付着生成した腐食生成物のX線回折図形全角チャートを模式的に示したものである。全部で30本の回折線が観察される。この回折図形及び粉末回折ファイル(JCPDS)より腐食生成物としては FeOOH (α -Form および γ -Form), FeSO_4 , および Fe_3O_4 が生成していることがわかった。 FeOOH (α -Form および γ -Form) および Fe_3O_4 の生成については多くの報告が見られる^{1),3)}。また同定不可能であった2本の回折線も認められた。 α -Form FeOOH ($\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

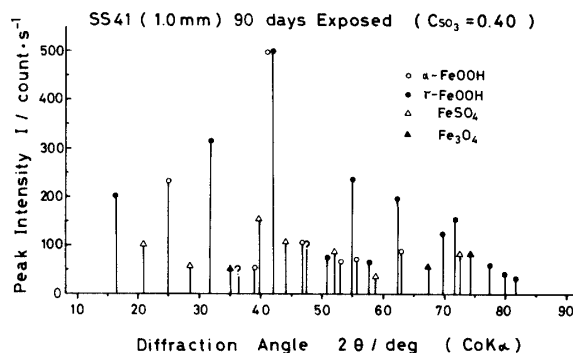


Fig.1 Peak intensity of each diffraction profile is given to the angle (2θ) for SS 41 (1.0 mm thickness, as bright finished) exposed in the air for 90 days at the location C.

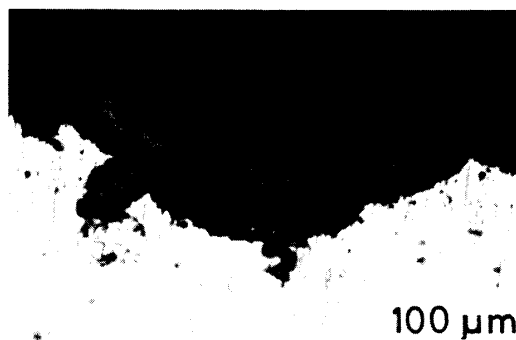
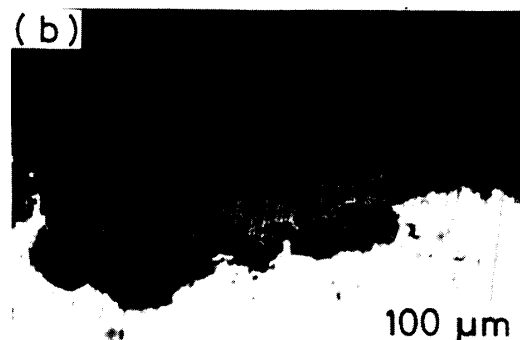


Photo.1 SEM and optical photographs of corrosion products on SS 41 as bright finished condition. Surface view (1a) after 13 days exposed in the air shows the incipient appearance like flowers of a tree peony. Section views (1b), after 150 (left) and 330 (right) days exposed, show a few corrosive layers on a bright metal surface.

Iron Oxide Hydrate, Goethite) の結晶構造は斜方晶系 (Orthorhombic) であり JCPDS No. 17-536 と一致し. 格子定数 $a=4.60$, $b=9.96$, $c=3.02$ である. γ -Form FeOOH ($\frac{1}{2}(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, Iron Oxide Hydrate, Lepidocrocite) は同様に斜方晶系であり, 格子定数は $a=3.88$, $b=12.54$, $c=3.07$ と計算され, JCPDS で No.8-98 のカードと一致する. FeSO_4 は JCPDS No. 17-873 で表わされている斜方晶系であり, 格子定数は $a=5.26$, $b=8.01$, $c=6.45$ である. Fe_3O_4 は JCPDS No. 19-629 と一致し, 立方格子 (JCPDS 回折ファイルでは cubic と表示しているが, 観察された面指数から考えて面心立方格子と思われる.) であり, 格子定数は 8.40 である. なお, 格子定数の単位はすべて \AA ($=10^{-10}\text{m.}$) である.

Fig.2 は, S55C 黒皮付 1.6 mm 厚板材を 8 ヶ月大気中暴露した時の X 線回折図形の一例である. 実験方法 2.3 項で述べた体積比の計算には, Fig.2 に示している FeOOH (α -Form) の (110) 回折線, FeOOH (γ -Form) の (120) 回折線, FeSO_4 の (111) 回折線および Fe_3O_4 (220) 回折線を用いた. これらの回折線はいずれも相対強度が高く, しかも他の腐食生成物の弱い回折線 (実測および計算上も含めて) と重畳しないものとして選んだ. この時の体積比は, それぞれ α - FeOOH 19.2%, γ - FeOOH 50.8%, FeSO_4 20.2%, Fe_3O_4 9.8% と計算された. α - FeOOH と γ - FeOOH の積分強度はそれ程大差は見られないにもかかわらず体積比の差が大きい理由は, (10)-(12) 式における R_i の値が異なるため, すなわち同じ結晶構造を有するもののその面指数が異なるため $\sin\theta/\lambda$ より求める構造因子中の原子散乱因子 f_{Fe} (22.27 と 20.93) が違い, また回折角度位置の差 ($2\theta=24.76$ と $2\theta=$

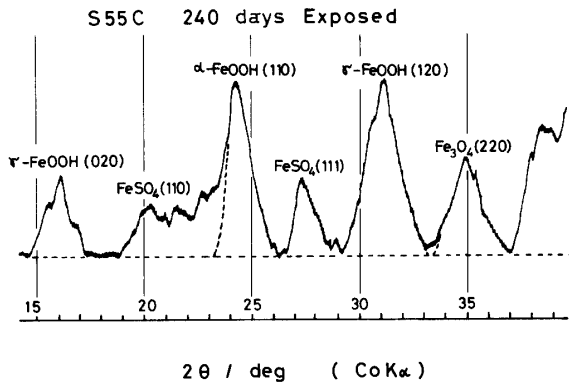


Fig.2 Six analyzed profiles of four different corrosion products are shown with respect to the angle (2θ) for S55C (1.6mm thickness, as hot rolled) exposed in the air for 240 days at the location C.

31.46) による Lorentz 因子の差 (40.5 と 24.52) が大きいためである.

Fig.3 は SS41みがき 1.0 mm 厚板材を16ヶ月にわたって大気中暴露試験を行なった時の付着腐食物の生成挙動を示したもので, Fig.3 (a) は各腐食生成物の積分強度の変化, Fig.3 (b) は (a) より求めた各腐食生成物の体積比の変化を示したものである. なお Fig.3 (a) の縦軸は積分強度を面積計で測定した値で単位は任意である. Fig.3 (a) より α -Form FeOOH (110) 回折線は大気暴露1ヶ月目で生成付着しており, 4つの腐食物の中でもっとも強い積分強度を持つ. この α -Form FeOOH は暴露期間の増加と共に漸減するが, 10ヶ月目付近より強い増加の傾向を示す. これは α -Form FeOOH が, 雨などによる還元作用によりその生成量が変化しない³⁾ ことから, 大気暴露による酸化により次第に安定な腐食物として蓄積されることで説明できる. また3ヶ月から8ヶ月にかけて α -Form FeOOH の生成量が減少しているのは腐食生成物が大気暴露期間中に風, 水等によりはがれ落ちたためとも考えられる. このことははがれ落ちた腐食生成物はほ

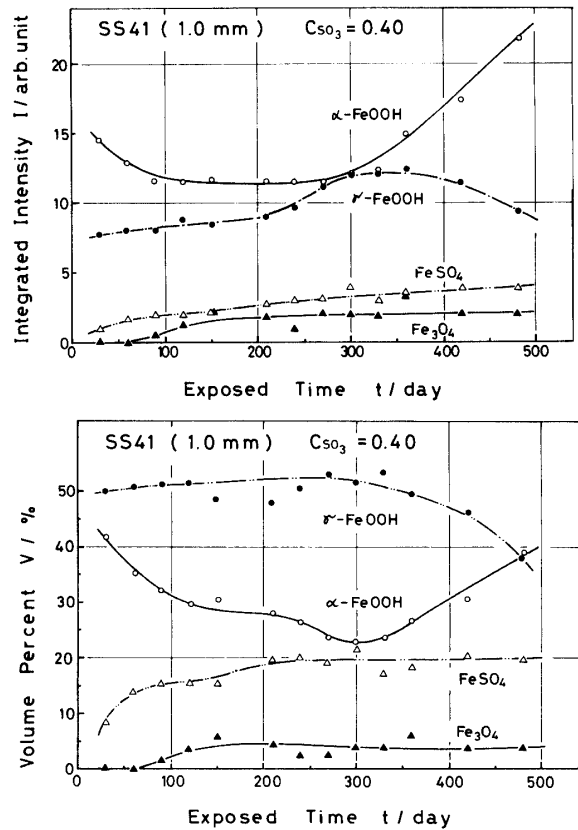


Fig.3 Variations in integrated intensity (3a, top) and volume percentage (3b, bottom) of each corrosion product are shown to be functions of the exposed time in the air at the location C on SS 41 (1.0mm thickness, as bright finished).

とんど α -Form FeOOH であり若干 Fe_3O_4 も含まれていること³⁾からも推定できる。一方 γ -Form FeOOH は同様に 1 カ月目より生成しているが、5 ヶ月までその生成量にほとんど変化は見られない。その後暴露期間の増加と共に微増した後 12 ヶ月目より明確に減少している。これは γ -Form FeOOH が α -Form FeOOH の特性と異なり還元されやすく、別の中間相 (Amorphous Substance) を経由して Fe_3O_4 に変化すること³⁾から 12 ヶ月目から雨等による還元作用の影響が明確に現われたと推察される。

Fe_3O_4 は大気暴露 2 カ月目 (60日) まで観察されず、3 カ月目で微量検出される。以後若干増加の傾向を示している。この Fe_3O_4 は酸化作用によっても生成するが、 γ -Form の FeOOH が還元されても生成するため、それらの重畳されたものとして増加の傾向を示すものと考えられる。 FeSO_4 はあとで述べるように、その生成量は大気中亜硫酸ガス濃度と深く関係しており、この Fig.3 で示した試料が亜硫酸ガス濃度の比較的高い場所 (C) に設置しているため、暴露初期より生成しているのがわかる。以後の挙動は明確な増加傾向を示している。

Fig.3 (b) は各腐食生成物の暴露期間における体積比を示したものである。 α -Form の FeOOH と γ -Form の FeOOH の体積比の値が積分強度における大小関係と逆転しているのは、先にも述べた様に選んだ面指数の違いによる回折角度位置の差が、構造因子中の原子散乱因子 f_{Fe} および Lorentz 因子の数値に影響を及ぼしたためである。Fig.3 (a) における全体の傾向は Fig.3 (b) においても認められる。すなわち、 α -Form の FeOOH の積分強度は一度減少した後増加の傾向を示したが、体積比はその傾向をよりはっきり示しており、暴露初期から 10 カ月にかけての減少の割合が大きくなっている。逆に γ -Form の FeOOH は積分強度における 7 カ月から 12 カ月にかけての増加の傾向が体積比ではそれ程はっきりとは認められないが、最終的な減少の傾向はよく一致している。 FeSO_4 は体積比 10~20% の間で明確な増加の傾向を示しているのがわかる。従って速断はできないが、大気中の亜硫酸ガス濃度が比較的高い場所に設置された機械材料から採取された腐食生成物を解析し、そのうち FeSO_4 がどの程度含有されているかが推定できればその材料の環境脆化度はある程度推定できるとも考えられる。

Fig.4(a) (b) は Fig.3 と同一場所に設置した S55C 黒皮付 1.6mm 厚板材における各付着腐食生成物の積分強度および体積比の大気暴露期間に対する挙動を示したものである。Fig.3 の SS41 との相違点を積分強

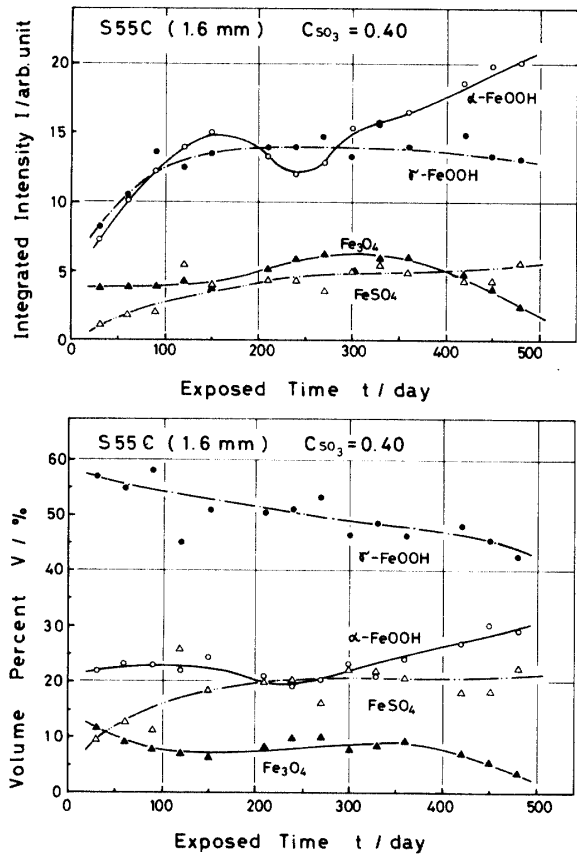


Fig.4 Variations in integrated intensity (4a, top) and volume percentage (4b, bottom) of each corrosion product are shown to be functions of the exposed time in the air at the location C on S55C(1.6 mm thickness, as hot rolled).

度についてみると α -Form の FeOOH が大気暴露初期において増加すること、 γ -Form の FeOOH の長期間暴露した際の積分強度の低下がそれ程顕著ではないこと、および Fe_3O_4 が暴露 1 カ月目から認められ、10 カ月目まで増加するもののそれ以後著しく減少すること等である。体積比の挙動を同様に Fig.3 (b) と比較すると α -Form FeOOH の暴露初期における著しい低下がそれ程見られないこと、 Fe_3O_4 が暴露期間 12 カ月を過ぎると減少すること等であり、 γ -Form の FeOOH の減少傾向および FeSO_4 が 10~20% の間で増加の傾向を示すのは挙動が一致している。これらの傾向の違いは黒皮が強い接着力を持つ保護皮膜として働いたため、以後の酸化腐食過程に影響を及ぼしたと考えられ、材料中の炭素含有量の違いはむしろ黒皮の生成に関係しているのであって腐食生成物には余り作用していないと考えられる。しかし、 FeSO_4 の挙動は酷似しており、先に述べたことはかなりの確かさを持つように思われる。

Fig.5 (a) (b) は、Fig.3, 4 と同一場所における SS-

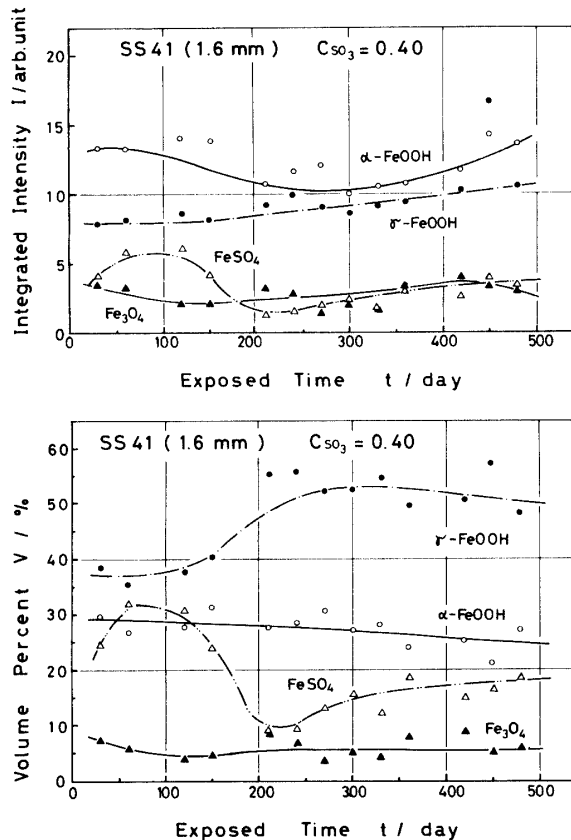


Fig.5 Variations in integrated intensity (5a, top) and volume percentage (5b, bottom) of each corrosion product are shown to be functions of the exposed time in the air at the location C on SS 41 (1.6mm thickness, as hot rolled).

41 1.6mm 黒皮付板材の大気暴露の結果である。今までの傾向と特に異なる点は FeSO₄ の初期における傾向であり、大気暴露1カ月から5カ月にかけたの積分強度および体積比の挙動は今まで全く見られなかったものである。しかし、7カ月以後は Figs 3, 4 で見られたような10~20%の間の増加傾向を示しており、低炭素鋼の保護皮膜、すなわち黒皮が演ずる異常現象であり、約7カ月以後からは金属層からの通常な腐食現象が現われるためと考えられる。この FeSO₄ の暴露初期の挙動が影響したため γ -Form の FeOOH の初期における体積比の値が小さくなっている。傾向としては Fig.4 の S 55 C の場合に近く、大気暴露期間に対して微増もしくは一定の傾向である。

Fig.6 (a) (b) は SS 41 みがき 1.0mm 厚板材を全設置場所中で、比較的大気中亜硫酸ガス濃度が低い (0.1mg/day/100cm²PbO₂) 環境中(場所J)に設置した時の各腐食生成物のX線回折積分強度と体積比の変化を大気暴露期間に対して示したものである。 α -Form および γ -Form の FeOOH と FeSO₄ の挙動は

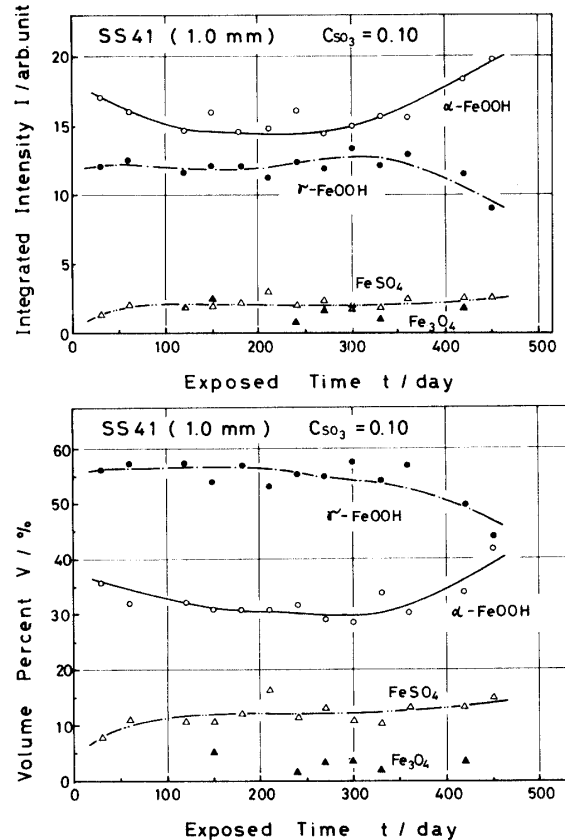


Fig.6 Variations in integrated intensity (6a, top) and volume percentage (6b, bottom) of each corrosion product are shown to be functions of the exposed time in the air at the location J on SS 41 (1.0mm thickness, as bright finished).

Fig.3(a) (b) で認められた傾向とほぼ一致している。FeSO₄ の生成量は予想通り Fig. 3 (a) (b) に比較して少なく、5カ月以降その増加の傾向はほとんど認められない。Fe₃O₄ は4カ月目まで認められず、その後もはっきりした傾向を示していない。従って Fig.3 および Fig.6 より、腐食生成物の生成挙動に及ぼす大気中亜硫酸ガス濃度の影響は α -および γ -Form の FeOOH においては見られず、FeSO₄ の生成にはっきり認められる。この FeSO₄ の生成挙動について、より系統的に調べたのが Fig.7 である。

Fig.7(a) (b) は山口県内2市9カ所に10カ月間設置した SS 41をその試料を設置した場所の大気中亜硫酸ガス濃度を横軸に、縦軸には各腐食生成物の積分強度および体積比をとったものである。Fig.7 (a) より明らかのように、大気中の亜硫酸ガス濃度が増加すると、いずれの腐食生成物も増加しているのがわかる。 α -および γ -Form の FeOOH の積分強度と亜硫酸ガス濃度との相関性は、それらの相関係数が 0.4~0.5 程度と低いものの正の相関を有している。Fe₃O₄ は前2つ

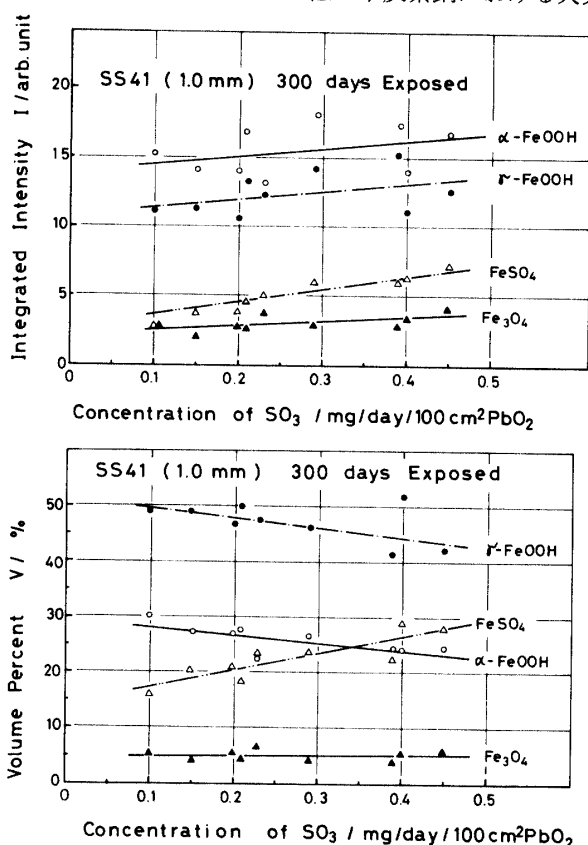


Fig.7 Variations in integrated intensity (7a, top) and volume percentage (7b, bottom) of each corrosion product are shown to be functions of the SO₃ concentration in the air on SS 41 (1.0mm thickness, as bright finished). The exposed time is fixed to be 300 days. The results at nine locations are given.

の FeOOH の相関係数より良い値を持ち、0.728である。FeSO₄は相関係数0.908で傾きは9.24 [Arb. Unit / C_{SO₃}] と他に比べて2~3倍高く、明確な正の相関を示していることがわかる。このことは先の Figs 3, 4において、大気暴露期間が長くなると FeSO₄ の積分強度が増加することと矛盾しない。すなわち、Figs 3, 4 は暴露期間の増加は、それまでの亜硫酸ガス濃度を積分した形となり、一定期間暴露した試料として考えるならば大気中亜硫酸ガス濃度はそれだけ高くなるのであり、FeSO₄の積分強度が高くなることと同様な意義を持つ。

Fig.7 (b) の体積比の挙動についてみると、αおよびγ-Form の FeOOH は大気中の亜硫酸ガス濃度の増加とともに減少しており、Fe₃O₄ はわずかに正の相関(傾き 1.8)を示している。一方 FeSO₄ は相関係数 0.858で傾き 30.36 [% / C_{SO₃}] と他の腐食生成物に比べてはるかに大きくなっているのがわかる。以上のことから、FeSO₄は明らかに大気中の亜硫酸ガスと反

応することにより生成すると考えられ、Figs 3, 4 より大気中暴露7カ月までに $\alpha = Kt^n$ の放物線腐食法則で示される漸定値に近づくことと推察される。α-Form およびγ-Form の FeOOH は大気暴露1カ月よりその体積比が40~50%となることから、常温酸化により容易に生成し、後者のその後の挙動は雨などによる還元作用によりその生成量が変化するものと考えられる。Fe₃O₄ は表面酸化層の内部に多く生成するという報告³⁾もあり、Fe₃O₄における酸素との結合量はαおよびγ-Form の FeOOH のそれより少ないことから、大気暴露のごく初期(1カ月以内)で容易に生成することは充分考えられる。もっとも、γ-FormのFeOOHが還元されると Fe₃O₄が生成することから、γ-Form の FeOOH の生成量(積分強度および体積比)の減少と Fe₃O₄の増加の間には何らかの対応が見られることも考えられるが、その様なデータは認められない。なお、最小の酸素結合量を示す高温酸化物 FeO¹⁰⁾ は常温腐食物中には検出されなかった。

4. 結 言

以上の結果をまとめると次のようになる。

- (1) SS 41および S 55 C を大気暴露試験すると、腐食生成物として、表面に α-Form および γ-Form の FeOOH, Fe₃O₄ および FeSO₄ が生成する。
- (2) 腐食生成物のうち、γ-Form の FeOOH の生成量がもっとも多く、以下 α-Form の FeOOH, FeSO₄ および Fe₃O₄ の順である。
- (3) α-Form および γ-Form の FeOOH は短期間の大気暴露試験により生成する。
- (4) 大気暴露期間の増加とともに α-Form の FeOOH は増加し、γ-Form の FeOOH は減少する。
- (5) Fe₃O₄ は暴露期間の増加とともに増加の傾向を示すものの、その傾向ははっきりしたものではない。
- (6) FeSO₄ は大気暴露初期より生成し、期間の増加とともに放物線則 $\alpha = Kt^n$ に従い、明確な増加傾向を示す。
- (7) FeSO₄ の生成量と大気中亜硫酸ガス濃度との間には強い正の相関が認められ、前者の腐食生成物中に占める割合は10~20%である。

参 考 文 献

- 1) T. Morozumi, M. Otsuka, H. Ohashi: Boshoku Gijutsu, 28, 617 (1979)
- 2) C. Calabrese, J.R. Allen: Corrosion NACE 34, 331 (1978)
- 3) I. Suzuki, N. Masuko, Y. Hisamatsu: Corros. Sci.,

12 (284)

瀧本昭夫・峠

睦・吉村健治

- 19, 521 (1979)
- 4) 安川三郎, 加藤皓一, 安田守宏, 今泉洋: 防食技術, 29, 609 (1980)
- 5) 瀧本昭夫, 田中裕志, 佐々木東洋士, 田村英三: 日本機械学会講論集, No.807-2, 168 (1980)
- 6) 山口県: 公害白書 (昭和51年版)
- 7) 同 (昭和52年版)
- 8) 同 (昭和53年版)
- 9) B.D. Cullity, 松村源太郎訳: 新版X線回折要論, アグネ (1980), pp.374~381.
- 10) 梶山正孝: 金属材料の加熱と酸化, 誠文堂新光社(1955), p.10.

(昭和56年10月15日 受理)