

耐食性鋼のさびとその防食効果

座長 北海道大学工学部 理博 岡 本 剛

講演：鉄のさびについて*

東北大金研 理博 下 平 三 郎

【意見】 八幡東研 工博 岡田 秀弥

イ) 当社における研究内容

(1) さび層の偏光断面観察によると、 FeOOH 層と他の酸化物層が明りょうに区別できる。上層の偏光する部分は FeOOH 層であり、下層の偏光しない部分は他の酸化物からなるち密層と推定される。SS 41、耐食鋼の 5 年暴露材はいずれも二層が観測されるが、SS 41 の場合は下層のち密層と素地面の間から新たに FeOOH 層が生成されているのが観測される。これは SS 41 のさびの下層は全面にち密でなく、十分酸素の供給される割れ目が存在する証拠である。それに反し耐食鋼においてはこのような事実は認められない。

(2) 上記さび層の X 線回折によると、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ およびわずかのスピネル型酸化物が認められる。スピネル型酸化物の量は SS 41 の方が多い。

(3) 上記さび層を電解還元すると、スピネル型酸化物が還元される電位 (-950 mV vs. SCE) で還元される物質が耐食鋼のさび層には非常に多く存在する。(1)、(2) の結果とあわせ考えると、さび層の下層はわずかに結晶性スピネル型酸化物を含むが、そのほとんどは X 線の無定形物質から形成されていると考えられ、その傾向は耐食鋼の場合に著しい。その X 線の無定形物質はスピネル型酸化物の無定形または微細結晶であると考えられ、それがさび層の下層のち密さを形成し、防食に寄与していると考えられる。

以上、安定さびの防食効果は X 線の無定形スピネル型酸化物にあると考えているが、この物質は電子回折によると、二環物質に観測される場合があるので、この点を今後検討する予定である。このようなち密層の形成に対して鋼などが効果があると考えられるが、鉄酸化物の生成反応と上記事実を考えあわせると、green rust からの酸化過程の 2 つの道程、すなわち $\gamma\text{-FeOOH}$ および Fe_3O_4 への酸化反応の中、 Fe_3O_4 (スピネル型酸化物) の生成過程に対して有効に働いていると考えている。

【質問】 八幡東研 工博 岡田 秀弥

耐食鋼中の Cu の効果として局部電池の微細、均一化を指摘されているが、局部電池は地金の平滑さには効果があると考えられるが、さび粒子のち密さに寄与するとは考えにくい。

さび層を電子回折によつて検討されているが、二環物質は観測されなかつたか、また X 線的または電子回折的無定形層についての見解をお聞きしたい。

【回答】

最初にさびの粒子が微細化するならば、その後のさび

の成長は粒子の境界で次々に進行するから、さび粒子はやはり細くなるものと考えられる。電子回折ではあらかじめマグネタイト (または $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) が検出された。実験回数が少ないため二環物質の存在を認めるに至らなかつた。

【意見】 鋼管技研 松島 巖

われわれの研究の概要は予講集に記したとおりであるが、その骨子は、第 1 報では、耐食性を左右するものは錆層中の欠陥の数であるということ、すなわち、錆層がち密でないということは、海岸の砂に水がしみとおるといふ感じではなく、穴のあいたバケツから水が漏れるという感じで環境物質 (特に水) の攻撃を受けるという結論を得た。また第 2 報では、錆層をもつ鋼の腐食には酸素の還元よりも錆の還元が重要で、カソード反応は制限されず、むしろアノード反応の起こりやすさ (第 1 報と考え合わせると錆層の欠陥部面積に依存) が耐食性を左右すると結論した。

これらの結論をもとにして、各氏の講演に対し、次のような質問 (ないしコメント) を行ないたい。

【質問】 鋼管技研 松島 巖

1) われわれの研究結果では、今までに述べたように、耐食性鋼の腐食を制限しているものは錆の粒子の細かさによる経路の長さではなく、もつとマクロな欠陥部の総面積が小さいことである。これらの結論の相違について、ご意見を伺いたい。

2) 鉄錆の主成分は γ および $\alpha\text{-FeOOH}$ であると結論されているが、非結晶成分の存在についてはどう考えられるか。

【回答】

1) 電子顕微鏡 (レプリカ法) による観察では、普通鋼と耐食性鋼のさびの外観に何らの差異も認められなかつた。それでさびの粒子と粒子の境界が細隙をなすものと考えた。赤外分光法で検出される相当量の水分は主としてこれらの細隙中に存在するものと思われる。あるいは大きい空隙は数少なく、電子顕微鏡の観察にかかつてこなかつたのかもしれない。

2) 電子回折法のほかに、赤外分光法でもしらべたので、非晶質状態のさびも検出できたと思う。

【意見】 住金中研 理博 小若 正倫

耐食性鋼に関する当社における研究内容は次のようである。

1. 昭和 35 年より当社各製造所および研究所、数ヶ所において各種の鋼および表面処理材について暴露試験を開始した。

昭和 40 年より本格的に日本全国 17 ヶ所およびタイ国 3 ヶ所にて暴露試験を開始し、同時に各種環境因子の測定を行ない、大気腐食との関係を求めるべく進めている。それらの結果の 1 部は日本鉄鋼協会秋季講演会で報告する予定である。

2. 室内迅速試験法の確立をめざし、各種試験機を用

* 昭和 42 年 10 月本会講演大会討論会にて発表
鉄と鋼: 53 (1967) 10, S 523~526

いて実験を行なっている。

3. さびの研究に関しては、金相学および電気化学的に行ない、耐候性鋼のさびの発生機構を明らかにし、新材質の開発をはかっている。

【質問】 住金中研 理博 小若 正倫

1) さびの分析試料の取り方について

2) 図 2 に示されているさびの層状モデルはおかしいのではないか。

(われわれの見解では、下図のごときものと思われる。)



3) 海岸で暴露試験を行なったものについてのさび中の Cl の測定値が示されていないのはなぜか。

(われわれの結果では大気中の Cl と腐食の関係は明りようであるが、さび中の Cl 量との関係は満足なものではなかった。)

【回答】

1) さびを上層から順次けずりおとした。

2) 1) のように試料を採取したので、結果は平均値を示すものである。局部的には指摘されるような部分もあったかもしれないが、95 年間のさび層は年輪のように整然とした層をなしていた。

3) 電子回折、赤外分光では、塩化物は検出されなかった。溶解度が大きいので、雨などによつて流しさられたものと思う。

講演：人工さびに関する研究*

東大工学部 工博 増 子 昇

【質問】 八幡東研 工博 岡田 秀弥

Cr の添加効果としてさび層が Amorphons になるという点に興味を持っているが、すべての点で防食に効果のあるさび層の形成に、人工さびが類似であるかという点、2, 3 疑問を感じる。Ni の効果が認められない点、さび層の形成反応としては pH が高すぎるのではないか、また γ -FeOOH が観測されないのは暴露材のさび層と異なるのではないかの諸点に疑問を感じる。

【回答】

人工さびを作つたとき沈殿凝集して初期さび層を形成する一次粒はコロイド状のもので決して結晶学的に整った構造を持つていないものではない。実際のさびでも同じと考えてよい。

スピネル型の結晶の存在が X 線的に認められるということは何らかの形でこの一次粒が再配列または結晶成長を起したためであろう。塩化物溶液からの人工さびでは Cu(II) α 少量の共存がこのような結晶成長を阻止する効果のあることが見出された。さらに硫酸塩溶液からの

人工さびの場合には Cu(II) のほかに Cr(III) も同様の効果があり、 PO_4^{3-} イオンの存在は結晶化を遅らせることもわかった。

初期人工さび層からの変化の過程は確かにアルカリ濃度が高い溶液に浸漬した状態で進行する（ただし 3N NaOH とはコロイド膜でへだてられている状態であるので、アルカリ濃度は 3N NaOH より低いものと考えている）のでこの点鋼板上のさび層形成とは様子が異なる。

現状では実際のさび層についての研究が不十分で、たとえば Cu, Cr, Ni のような添加元素の耐候性への寄与が同じ作用機構によるものかどうかはわかっていないといつてよい。また従来の研究例だけからでは γ -FeOOH の存在は耐候性とは無関係のように思える。

人工さびの結果と実際のさびの作用とをどちらも不十分の研究結果のまま早急に結びつけて考えることはできないが、われわれは従来全く手のつけられていなかったコロイド化学的な面からの研究をとおして実用鋼のさび層の作用を考える手がかりを求めており、われわれなりの仮説をもっているがさらに実際のさびについての研究もよく検討してゆきたい。

【質問】 鋼管技研 松島 巖

1) EVANS [U. R. EVANS, Nature 206, 980 (1965)] によると、密着性のあるさびは単なる加水分解からは生成しえず、カソード領域における、ある意味で電気メッキに似た析出反応が必要であるという。Table 1 の BET 比表面積の値で人工さびについての値が大きいのはこの実験では金属表面が存在せず、電気化学反応も起こらないということに起因するとは考えられないか。

2) BET 表面積は耐候性鋼と普通鋼とでほとんど差がないが、このことは両種のさびのミクロな粒子の密着性に差がないことを示し、ひいては、これらのさびの保護性の差はマクロな欠陥の数に依存することを示唆すると考えられ、われわれの結論と一致する。これについての考えを伺いたい。

【回答】

人工さびは実際のさびの 3～5 倍の比表面積を有するが、これは再結晶、熟成などを受ける環境の差に基づくもので、初期コロイド粒の生成状態にはあまり差はないものと思う。

同じく EVANS が述べている「 MgSO_4 溶液中では K_2SO_4 溶液中より腐食速度が低く、これはカソードで生成する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と KOH の溶解度の差に基づくものである」との考えは密着性のさびの形成に電子授受反応が直接関与するという点よりも、カソードで生成する OH^- イオンの動きやすさが大きく関与するということを意味しており、むしろ高 pH で生成するさびに密着性が期待できるということになる。

BET 比表面積の結果は耐候鋼の方がむしろ大であり、さび層を構成する粒子がより微細であると考え、耐候鋼さび層の方が「ち密ではない」とことになる。このように耐候性のあるものの方がミクロな間隙がむしろ多いということは「ち密であるから反応物質の拡散を抑える」ということを考えるべく、松島氏の実験にみられるごとくマクロな欠陥が大きな意味を持つとすることに賛成で

* 昭和 42 年 10 月本会講演大会討論会にて発表
鉄と鋼: 53 (1967) 10, S 527～530