

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、新材料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 Amorphous 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、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」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

ある。

マクロな欠陥の起源については物理的なものよりも、化学的な原因（ある種の微量成分の存在によつてさび層中のイオンの易動度が下がるというような効果）を考えており、人工さびについて実験を企画している。

講演：耐候性鋼の電気化学的考察*

富士中研 寺前 章・理博 門 智
轟 理市・増田一広

【質問】 八幡東研 工博 岡田 秀弥

腐食反応に対する新しい考察として興味深く拝見しましたが、耐候鋼の防食作用は厚いさび層に依存していると考えられるので、2, 3 疑問の点がある。厚いさび層をとおしての腐食反応がご説明のような過程で進行するとお考えか。その点 passive film の Cl^- に対する抵抗性と全く同じに考えることに疑問を感じる。不動態皮膜の性質には Cu よりむしろ耐候鋼に含まれる他の元素, Ni, Cr などが効果があるのではないかと考えられるが、いかがか。

【回答】

耐候性鋼の防食作用は厚いさび層に依存することは、古くから行なわれてきた大気暴露試験の結果からみちびき出された結論であり、確かなことに違いないが、このさび層の防食効果をさび層全体に求めるか、ち密で鋼表面に固着している内層に求めるか、あるいは内層/鋼表面の間に注目するかの問題が残される。

半田園地帯で6年間大気暴露した普通鋼と耐候性鋼のさび層の断面を比較してみると、Photo. 1 および Photo. 2 に示したように、耐候性鋼のさび層の方がち密で孔が少ないとはいいい切れないようである。

一方、これらのさび層についてのX線回折の結果では、さび層中に、 α -FeOOH, γ -FeOOH, および少量の Fe_3O_4 が検出されているが、とくに、内層には非晶質な物質が

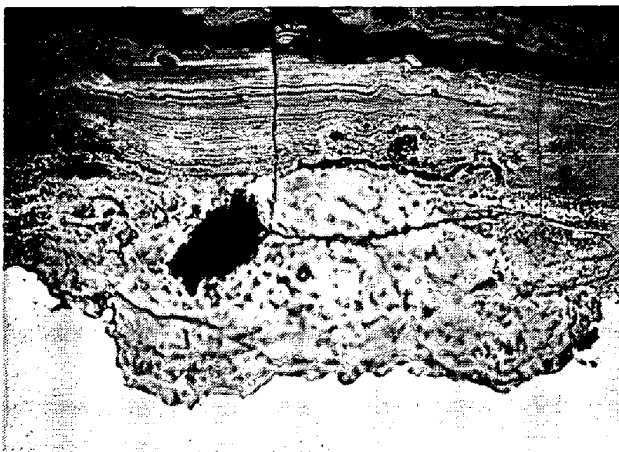


Photo. 1. Microstructure of rust layer on carbon steel. $\times 280$ (7/8)

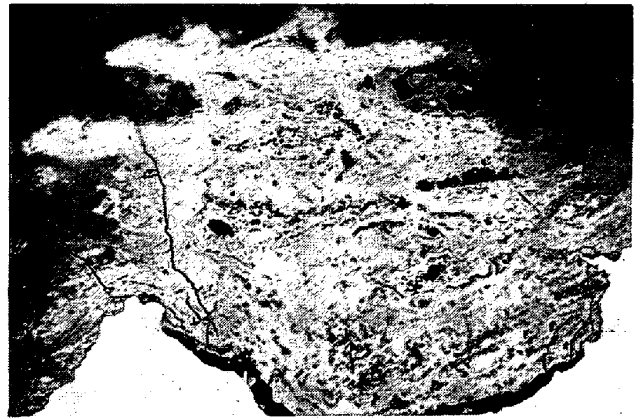


Photo. 2. Microstructure of rust layer on weather proof steel. $\times 280$ (7/8)

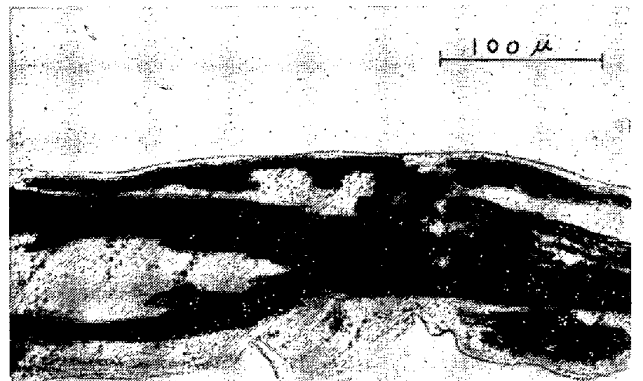


Photo. 3. Observation of rust layer on carbon steel by polarizing microscope. (7/9)

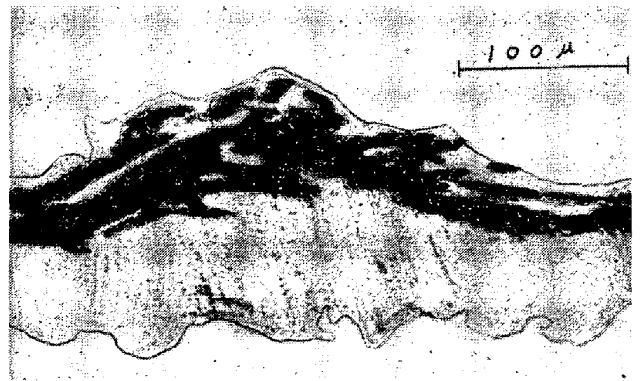


Photo. 4. Observation of rust layer on weather proof steel by polarizing microscope. (7/9)

多く通常の構造解析の手段では、耐候性鋼のさび層の特徴を明確にすることは困難なのが実情である。

さび層のうち、外層は浮きさびとなつて流れ出るものであり、 α - および γ -FeOOH と Fe_3O_4 を主成分とし、この外層については耐候性鋼と普通鋼との間に差異は見出せないから、少なくともさび層の防食効果は内層に期待せざるをえない。これを直観的に首肯しうるかたちで示したのが岡田らの直交ニコル下におけるさび層の観察

* 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 531~534