

か。このこととは別に、降雨時の腐食速度の大きいことは、われわれの実験結果から明らかであり、DEARDEN [J. DEARDEN, J. I. S. I., 159, 241 (1948)] も、全腐食の1/3は、全暴露期間のわずか5%の降雨時間中に起こるとしている。これらの点について実験事実ないしお考えを伺えれば幸いである。

【回答】長期間にわたる大気暴露試験の結果、耐食性の向上に効果のある元素として知られているものは、Cu, Cr および P の3元素であることは、周知のとおりである。このほか、Ti, Nb, Zr, Mo, V など主として機械的性質の向上に効果のある元素は、耐食性の向上にも助長的効果のあることが知られているが、この実験方法によつて、耐食性鋼間の差異を判定しうるかどうかという質問に対し、耐食性鋼の主要添加元素である Cr について説明する。

Photo. 5 に示したように、鋼中の Cr 量の増加とともに、不動態皮膜の安定性は飛躍的に増加し、通常耐食性鋼に添加されている Cr 量(0.5~1%)の範囲を考慮しても、Cr 量の変化に対するこの電気化学的方法の感度は十分各種耐食性鋼の差異を判定しうるものと思う。

2) 著者などの考え方は前述したとおり、長期間にわたる暴露後に厚いさび層が形成されたとしても、さび層自体に水、酸素などの透過を阻止しうる能力があるとは考えられない。したがつて、乾湿のくりかえしを考慮した場合、TOMASHOV のモデルの第Ⅱ領域が達成され、アノード反応が支配的になると考えてもよいと思つている。

第Ⅱ領域では、水の膜の厚さが減少するほど陽極反応は大きく抑制されるが、その理由としては、金属イオンの水和反応に要する水分の欠乏および陽極的不動態の発生によるものとされており、松島氏の考えと矛盾していないと思う。とくに、さび層中に含まれる硫酸塩などによる吸湿性を考えると、通常いわれている相対湿度よりも極端に低い湿度であつても腐食は進行するから、水の薄い膜(しかも電解質の濃厚溶液)の存在下での腐食を考えるのには、都合よいと思つている。

【質問】神鋼中研 高村 昭

硫酸溶液中における不動態の塩素イオンによる破壊作用に対する抵抗性が耐食性鋼の場合普通鋼にくらべて非常に大きいという実験結果はきわめて興味ある事実だと考える。

しかしこの実験を行なう前提として著者は TOMASHOV のモデルの領域Ⅱにおける現象を一般の不動態被膜の生成ならびに溶解反応に対応させ、不動態被膜の安定性を測定することによつて領域Ⅱにおける耐食性の判定を行なおうとしているように解釈されるが(p. 2 の13~20 桁目より)、領域Ⅱを不動態に対応するものと考えするには無理があり、したがつてこのような考え方の下に不動態の安定性を調べるという実験方法には疑問があると考えられる。この点著者のお考えを承りたい。

また不動態被膜の強さ(安定性)を測る方法として塩素イオンによる被膜破壊抵抗を測定しておられるが、耐食性を判断するに際し塩素イオンの役割をどのように考えておられるか、またなぜこの方法を採用されたか承りたい。

【回答】

著者などの実験方法によると、実際の大气暴露試験とよく対応する結果が得られることを、耐食性鋼、含銅鋼、クロム鋼などの低合金鋼について実証したが、問題はその理論的背景と思う。著者らの考え方はすでに詳述したとおりであるが、耐食性鋼のさび層についての検討から、さび層に防食効果のあることは事実であるが、それをどこに求めるかの一つの試みとして、さび層自体は腐食性物質(水・酸素など)の通過を自由に許していると考え、さび層/鋼表面の間に酸化皮膜(不動態皮膜と仮称したが)の存在に注目したわけである。

この酸化皮膜は、腐食環境にしたがい、生成と溶解をくりかえしているが、弱点部分が、電解質(たとえば Cl^-)により破られると、その直下の鋼表面は直接腐食環境にさらされ、アノード溶解反応が支配的となると考える。これを実験的に具体化するためには、ステンレス鋼と同様の手法により、鋼表面を不動態化し、 Cl^- で弱点部分を破壊せしめればよいとして不動態皮膜の破壊曲線の測定を行なつたのである。

文 献

- 1) J. E. O. MAINE: Research, 6 (1952), p. 295
- 2) M. STERN: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), p. 600
- 3) N. D. GREEN and G. JUDD: Corrosion, 21 (1965) 1, p. 15
- 4) 多賀谷正義: 耐食性鋼(第8回技術講座); 日本鉄鋼協会 (1967), p. 7
- 5) G. SCHIKORR: Materials and Corrosion, 14 (1963), p. 69
- 6) N. D. TOMASHOV: (小林豊治訳), 防食技術, 14 (1965) 7, p. 20

講演: 低合金鋼の耐食性被膜形成反応*

北大工 柴田俊夫・理博 岡本 剛

【質問】八幡東研 工博 岡田 秀弥

中性溶液中の腐食反応に対する考察として興味深く拝見したが、暴露中に形成される安定さび層の形成、さらに厚いさび層が形成された後の反応を考える場合に、2, 3 疑問を感じる。暴露皮膜上の反応が果して拡散律速であるかどうか、またさびのどの層で酸素が還元されるのか、長期暴露材について検討していただけると幸である。また大気暴露で重要な点は乾燥の影響にあると考えられるが、この点いかがか。

【質問】鋼管技研 松島 巖

1) 空気飽和中性溶液中での鉄の腐食は、確かに(1), (2)式によつて進行するが、表面に酸化皮膜が生成した後は、第2鉄塩の還元がカソード反応に寄与する。このことは、Fig. 3 を求めるのに曝気溶液中での分極曲線から脱気溶液中での分極曲線を差引く必要があることから明らかである。ご報告の実験条件では酸素の拡散支配である限り、酸素が直接還元されてもあるいは Fe^{2+}

* 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 535~538

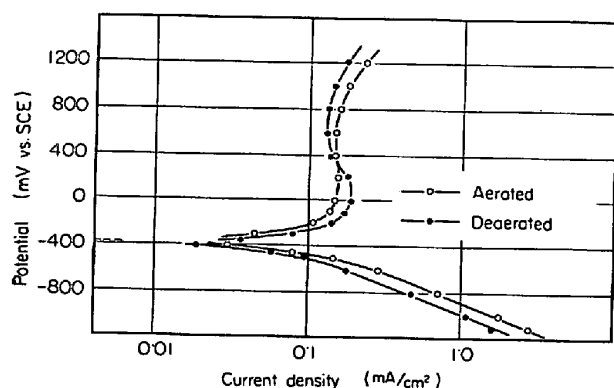


Fig. 2. Potentiokinetic polarization curves of rusted Capten steel, exposed to industrial atmosphere (Kawasaki) for 5.5 months, showing the effect of dissolved oxygen in 0.1M Na_2SO_4 . 20°C, 50mV/min.

を酸化して Fe^{3+} とし、後者が再び還元されても同じことであるが、大気中では乾湿が繰り返されるから、乾期に酸素によって酸化された鉄イオンが湿期に還元され、これが酸素の復極に追加されて腐食が促進されることを無視してはならない。われわれが大気中でさびた鋼を曝気および脱気状態でカソード分極した結果 (Fig. 2) は、さびの還元反応がカソード反応の大部分を占めていることを示す。

2) ご講演では、酸素が拡散障壁皮膜中を通り抜けることを前提としておられるが、次のような可能性はないか。

(a) 酸素は完全な皮膜中はほとんど通りえないが、皮膜の不完全なところをほとんど抵抗なしに通って鋼表面に達する。このような場所が時間とともに減少するた

め、見かけ上の反応抵抗が増大する。

(b) 皮膜の電導性がよいため酸素は皮膜表面で還元され、それに見合ったアノード反応が皮膜の欠陥部で起こる。

上記の質問、意見を通じて私の言わんとするところは、「大気腐食ではさびが還元されるためカソード反応はいくらでも起こり、反応を律するものはアノード反応、ひいては皮膜欠陥の数である」ということで、これがわれわれの第1報、第2報を通じての結論である。

【回答】

空気飽和中性溶液中における低合金鋼表面上の被膜形成の初期過程においては、われわれの実験の示すとおり、腐食生成物と溶液側拡散層とが直列に、酸素に対する拡散抵抗となつて腐食反応は進行する。

しかしながら、大気暴露下で厚く成長した被膜の場合には、岡田、松島両氏のコメントに述べられたように、上述の型式ではなくむしろアノード反応活性点に依存して反応が進行するという説が正しいと考えられる。この場合、カソード反応に関しては、3価の鉄の還元反応と酸素の還元反応との両者のいずれが、どのような個所でどのような割合で起こるかについて、明確な分離をなすことが問題である。

またわれわれの実験において、空気飽和溶液中におけるカソード分極曲線と、脱気溶液中におけるカソード分極曲線との差が、必ずしも明確な酸素還元限界電流を示さない場合が観測されており、酸素還元に対する酸化物の接触作用の存在をも考慮する必要があるようである。

これらも含めて各反応を定量的に分離し、それぞれに対して、微量成分の影響を明らかにすることが今後の問題と考えられる。