

(討12) 人工さびに関する研究

東京大学 工学部

○増子 昇

(I) はしがき

自ら塗装する鋼と呼ばれる耐候鋼のように、サビ層の保護性を利用する実用材料が生れると、信頼のおける加速試験の方法とか保護性を有する安定サビを短期間に生成させる方法といった技術的の問題が生れる。サビは単に発生を防止することの対象から積極的に利用することの対象に変化し、昔から重要性が指摘されながら仲々現実の研究の進んでいなかっただサビ層の組織の解明が一層現実の問題となって来た。耐候鋼と普通鋼とは初期のサビ発生の状況、サビの構成物質の組成などの面では差がなく、何故に成分元素の少量の差が長期間暴露後のサビ層の保護性の差となって現われるかについては不明であるといつてよい。

われわれもまたこの問題への参与を目的として研究を計画し、先ず実験室的にコントロールできるような形でサビ類似の水和酸化物凝集作を作ることを種々試み、幸いに新しい研究手段を見出すことができた^{*}。すなわち、濃厚なアルカリ溶液と金属塩溶液とを静かに接触させて、少なくとも外見上はサビによく似た物質を溶液の接触界面に作る事ができた。この方法は溶液同志をかき混ぜ混合して反応させる方法と異なり次のような特長を有している。

- アルカリおよび金属塩溶液は界面の凝集作を通して徐々に反応する。
- 反応の様子が時間と共に多様に変化し種々の反応生成物が層状に現われる。
- 反応溶液成分のわずかな変化によって、反応の様式、生成物の物性が変化する。陽イオンは金属塩溶液側、陰イオンはアルカリ溶液側に入れて反応に及ぼす効果を見ることが出来る。
- 生成した凝集作は、2成分以上の金属塩を含む溶液から生成した場合特に、heterogeneousな組織を持つ。ヒケ、成長ラセン等が見られる場合も多い。

われわれはこの方法で製造した凝集作を人工サビ(擬似サビ)と呼んでいる。耐候鋼を理解するための一つのアプローチとして、長年月大気暴露試験で耐候性向上に参与することが明らかになっている合金添加元素を、イオンの形でこの人工サビ生成反応に関与させたとき、人工サビの特性にどのような変化を与えるかを調べている。現在までに得られた結果を報告する。

(II) 塩化物溶液より生成した人工サビの性質

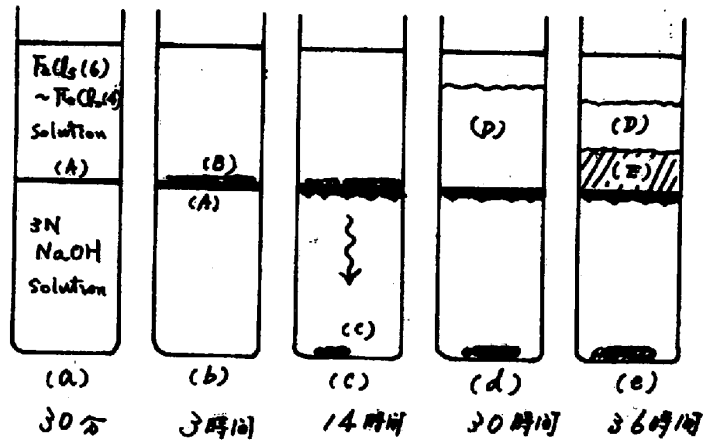
1) 人工サビの生成

外径14mmの試験管に3N-NaOH 5mlをとり、金属塩溶液5mlを静かに注加して空气中に開放のまま25°Cの恒温槽に入れて静置する。金属塩溶液は $FeCl_3 \sim FeCl_2 \sim CuCl_2$ の混合溶液で、金属塩の全濃度は0.75Mである。Fe(III), Fe(II), Cu(II)の順に、合計10に等しい数字でそれぞれを存在量を示す。例えば(6-3-1)組成の溶液は $FeCl_3 : FeCl_2 : CuCl_2 = 6 : 3 : 1$ となることを示している。(6-4-0)組成の溶液による人

*1 増子 昇・久松敬弘：第13回腐食防食討論会(昭42, 11月, 於松山)。

S528

エサビ生成の様子をオ1図に示した。a) 金属塩溶液を注加した直後には不透明のコロイド粒子の集合膜(A)ができる。b) 数時間たつとAの部分はしっかりとした凝集体(人工サビ)になり、その上部に黄色粉状の沈殿(B)ができる。上部の溶液は一樣に暗赤色に変化して行く。c) さらに時間がたつとAの下部が崩落しは



オ1図 (6-4-0) 溶液からの人工サビ生成反応の様子

じめる(C)。d) 上部に一樣にフロック状の $Fe(III)$ の水和酸化物の沈殿(D)が生成する。e) 次いで、Bが消失して黒色沈殿の層(E)が徐々に成長してくる。

人工サビ(A)と他の沈殿とはデカンテーションにより容易に分離できる。

2) アルカリ透過速度

消費したアルカリ量から、人工サビ部分(A)を透過した OH^- イオンの平均透過速度を求め、電流密度の形で表わすと、(6-4-0)で 6.2 mA/cm^2 、(6-3-1)および(6-3.8-0.2)では 5.5 mA/cm^2 となる。 $Cu(II)$ の存在で少しおそくなる。

3) 機械的強さ

(6-3.8-0.2)のように、0.2以上の $Cu(II)$ を含む溶液から生成した人工サビでは(6-4-0)にみられるような沈殿の崩落(c)は起らず、機械的強さも大きい(定量的な測定ができていないが、さかさして洗ビンのジェットを吹きつけても破れない)。

4) 表面の不均一組織

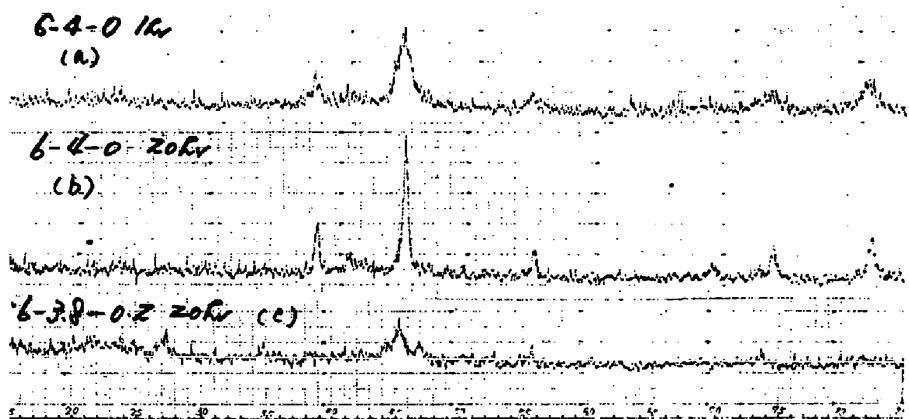
例之は(6-3.8-0.2)から生成する人工サビは表面に不均一な赤いスポット状の部分が多く存在し、酸に対してこの部分がピット状の溶解をする。

5) X線回折による同定

オ2図a)は(6-4-0) 1 hr, b)は(6-4-0) 20 hr 経過の人工サビのX線回折図形である(Fe対陰極)。

オ2図 X線回折図形

スピネル型酸化物(Fe_3O_4 または $\gamma-Fe_2O_3$)の回折線が時間のたつ程シャープになり、結晶粒の成長を示している。c)は(6-3.8-0.2) 20 hrのものでスピネル型酸化物が消失し、非晶質化している。かすかに



α -FeOOH の生成が認められるようである。全系について X 線分析の結果をオ3図に示した。Cu(II) の少量の存在によってスピネル型酸化物の成長が阻止されるという著しい効果がみられる。(10-0-0) および中央部分に全く非晶質 (X 線的にみても) の部分がある。

6) BET 表面積

N₂ 吸着による標準的測定法によって人工サビの比表面積を測定した。オ1表に示すように Cu が存在した場合 Cu の存在する場合にくらべて、比表面積は約 1/2 である。Cu が存在ではじめに生成した沈殿粒子の成長が阻害されたものと考えられる。Cu の影響は 0.2 以上で現われる。われわれの研究室の屋上に 1 ヶ年暴露した実際の鋼板の浮サビおよび密着サビについての BET 比表面積の測定結果もあわせてオ1表に示した。耐候鋼系統の密着サビの方がむしろ比表面積は大きい。

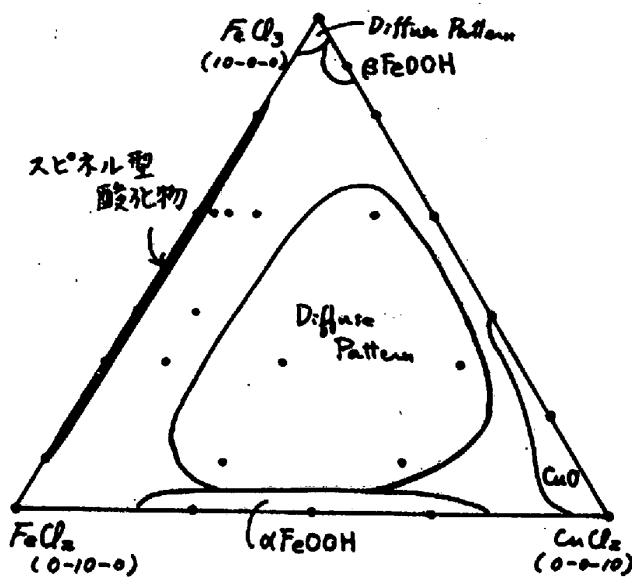
7) 水分吸収量

人工サビを、純水を入れたデシケータ中に 30°C で長時間保存し、その時の水分吸収量を 110°C 乾燥重量に対する % で示すと、(6-4-0) で 10% に対し (6-3-1) では 32% と大きな値を示し、比表面積と対応している。

8) 共存する他の陽イオンの効果

(6-3.8-0.2) 系統の組成で CuCl₂ の代わりに CoCl₂, MnCl₂, NiCl₂, CrCl₃, ZnCl₂ を加えた場合の反応の様子を調べた。Co, Mn, Ni の場合は (6-4-0) と変わぬが Cr, Zn の添加は人工サビの機械的強さを少し強くする (Cu の効果には及ばない)。X 線回折ではスピネル型酸化物のシャープな回折線が認められる。

9) 共存する陰イオンの効果



オ3図 塩化物溶液より生成した人工サビの X 線分析

オ1表 BET 比表面積

人工サビ (× 10⁶ cm²/g)

錆液組成	比表面積	錆液組成	比表面積
10-0-0	2.30		
9-1-0	1.96	9-0-1	1.86 2.08
8-2-0	1.55 1.56	8-1-1	2.56 2.46
7-3-0	1.26	7-2-1	2.16
6-4-0	1.21	6-3-1	2.20
5-5-0	0.92	5-4-1	1.86 1.84 1.63
3-7-0	0.54	3-6-1	1.58

実用鋼のサビ

普通鋼	比表面積	耐候鋼	比表面積
密着サビ	0.42 0.27	密着サビ (A社)	0.62 0.59
		密着サビ (B社)	0.66 0.51
浮サビ	0.41	浮サビ	0.43 0.51

S530

NaOH 溶液側には CrO_3 , Na_3PO_4 をそれぞれ 0.06 M, 0.03 M に作るように添加して人工サビを生成させる。結果は (6-4-0), (6-3.8-0.2) の 2 ケル-70 にわかれ, Cu(II) の存在が大きく効いており, 陰イオンによる差は顕著でない。

10) (II) のまとめ

塩化物溶液により生成させた人工サビの種々の性質に対して少量の Cu(II) の存在が著しい影響を及ぼし, それが Cu に特有のものであることがわかった。すなわち, Cu の存在によってスピネル型酸化物の成長が阻害され, 細かい構成粒の集合体ができ, 機械的強さが高くなる。

(III) N_2 気流中で塩化物溶液で生成させた人工サビ (X線分析)

グローブボックスが不備のため完全に酸素を遮断し得たわけではないが, 酸素気流中で人工サビ生成を行なった。(10-0-0) の人工サビは $\beta\text{-FeOOH}$ が同定できた。空気開放の場合には, (9-0-1) に $\beta\text{-FeOOH}$ が認められているが, (10-0-0) には認められない。0.2 Cu(II) の添加によってスピネル型酸化物の消失がみられるのは空気中と変わらない。今この二つ空気開放と酸素気流中との大きな差は是出されていない。

(IV) 硫酸塩溶液により生成させた人工サビ (空気開放, X線分析)

(6-4-0), (3-7-0) 共にスピネル型酸化物の回折線が強く現われ, かつ時間と共にシャープになる。しかしともに, 0.2 Cu の添加によりX線的に非晶質化する。0.2 Cu では崩落する沈殿(C)が存在し, 人工サビの機械的強さも Cu 無添加のものより強いが, 塩化物溶液から生成させた場合よりは弱い。

硫酸塩溶液を用いた場合目立つ特色は, (6-3.8-0.2 Cr^{III}) で Cu の場合より一層徹底した非晶質化がみられることである。

CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} の存在の影響はX線的には顕著でない。

(V) おわりに

われわれの研究している人工サビが耐候鋼の実際のサビとどのような関係にあるのかは全く不明であるが, 実際のサビについて最近わかって来たことのうちには, 人工サビの挙動と符合しているものも多く, このものが耐候鋼のサビにおける合金添加元素の役割を考察する上にいくつかの手掛りを与えてくれるものと思う。

サビ層形成のコロイド化学的な側面からの基礎研究としてこの人工サビの仕事は手筈に終わったばかりである。