

## (121)

## 鋼中の硫化マンガンの錆発生との関係

新日鉄基礎研究所 岡田 秀 弥  
○ 島 田 春 夫

## I 緒 言

硫化マンガンの薄板の錆発生に関係があることはすでに種々の研究から間接的に推測されている。しかし硫化マンガンが実際に錆発生の起点になっていることを直接的に実証した報告や、さらに硫化マンガンが如何なる機構で錆の発生をひき起こすかという報告は見当らない。したがって本研究ではこれらの点を説明することにした。

## II 実験方法ならびに結果

実験に供した試料は熱延材でその化学組成は 0.002% C, 0.02% Si, 1.12% Mn, 0.123% S で硫化マンガンを多く含んでいる。

## 1. 錆発生過程の観察(とくに硫化物の役割に注目して)

一般に、鋼板上に露を結んで、それが乾燥する際に錆発生が多く認められるので、この条件を実験室的に再現することにした。すなわち上記の試片を全面バフ研磨し、硫化物を観察後、雰囲気を 60°C に保定した湿気槽に保持し、錆発生に至る各段階で硫化物の挙動を観察した。その結果は以下のとおり。

(1) 時間の経過とともに  $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$  の色彩が緑色から黒褐色に変化すると同時に一部の  $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$  は周囲から溶解する。

(2) さらに時間が数分過ぎると  $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$  の周囲に微細なコロイド状の沈澱物  $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$  が認められる。

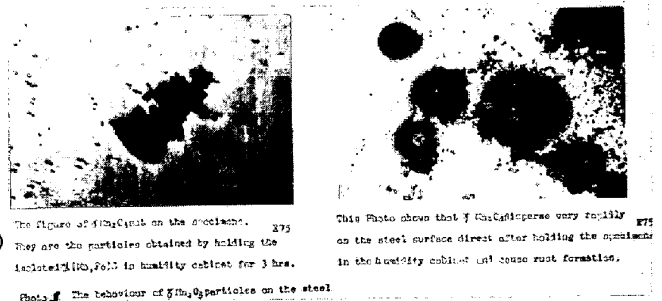
(3) さらに時間が経過すると  $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$  の周囲にリング状の褐色の沈澱物が赤錆として肉眼観察できる。以上の過程を通して元  $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$  の存在していた個所を中心にしてリング状の赤錆が試片全体に認められる。錆発生個所と  $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$  の存在位置とが一致することは E.P.M.A. によって明瞭に確認できた。

## 2. 硫化マンガンの性状調査

硫化マンガンの性状を調査するために上記試料から硫化物だけを電解抽出分離した。その化学組成は 58.5% Mn, 6.1% Fe, 35.4% S で結晶構造は  $\alpha\text{MnS}$  型である。硫化マンガンの性状を調査する目的で、まずこの  $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$  を温度、雰囲気異なる水中に 20 分間浸漬し、溶け残った硫化物としての S 量をもとめてその溶解挙動を調査した。その結果、空気雰囲気では  $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$  の水への溶解量が温度上昇とともに著しく増大することがわかった。又溶解した  $\text{Mn}^{++}$  はこの雰囲気で大分沈澱することがわかった。他方  $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$  を 60°C の湿気槽に保持したところ、時間の経過とともに  $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$  に変化していく状況が明瞭に観察された。

3.  $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$  の性状と赤錆との関係

つぎにこの  $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$  の役割をしらべるために、この粉末を微量、バフ研磨した上記試片にのせて、60°C の湿気槽に曝露したところ、きわめて短時間で多量の水を吸着し、水膜ができると同時に、急速に分散し試料表面の  $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$  粒を中心にして沈澱する傾向をしめした。さらにこの沈澱したところで湿食反応によって急速に赤錆の生成が認められた。(写真・1)



## III まとめ

以上から明らかなように硫化物の水への溶解性、ならびに溶解後、再沈澱した酸化物 ( $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) の表面分散能力が錆発生をひき起こす大きな支配因子になっているがわかった。