

.....
論 文

UDC 669.14-415 : 620.193.23 : 669.74'775

鋼板表面における硫化マンガンと錆発生との関係*

岡 田 秀 弥**・島 田 春 夫**

The Relation Between Manganese Sulfides and Rust Initiation at the Surface of Steel Sheets

Hideya OKADA and Haruo SHIMADA

Synopsis:

The role of manganese sulfides as inclusions on the rust formation process of the steel sheet was investigated by the microscopic observation and the electrolytic isolation method. The obtained results are as follows.

(1) The first stage of the rust formation process is the dissolution of $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ inclusions into dew water on the steel surface.

(2) The second stage is the one owing to the oxygen contained in dew water; the manganous ions of the dissolved $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ reprecipitate as the fine colloidal particles of $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ in the surroundings of the $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ inclusions.

(3) The third stage is the one in which the fine colloidal $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ particles remarkably absorb water and this accelerates the wet corrosion. The brown rust is thus initiated around the $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ particles.

(Received June 29, 1973)

1. 緒 言

硫化マンガンが鋼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¹⁾²⁾。また最近、Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA は水中に浸漬された鉄に発生する腐食ピットが硫化マンガンの起因すると報告している³⁾。しかし硫化マンガンが実際に錆発生の起点になつてゐ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たらない。したがつて本研究ではこれらの点を解明することにした。

2. 試 料

実験に供した試料は 200 g 高周波溶解炉で溶製した小鋼塊を二つに切断し、アルゴン雰囲気中で 1200°C, 1 hr 保定後、板厚 4 mm 圧延した熱延材 (圧下率: 約

50%) でその化学組成は Table 1 にしめすとおりである。

なお試料の化学組成、履歴を上記のごとく選んだ理由は以下に列記するとおりである。

(1) 冷延焼鈍板のごとく、圧下、加工を繰り返したものでは硫化物が細かく粉碎され、硫化物を検知するのが容易ではない。したがつてとくに圧下率の低い熱延材を素材として使用した。

(2) 通常の鋼にはこの実験で用いた S 含有量 0.1% のように多量に存在しないが、鋼中の Mn/S に注目すれば、この値から硫化マンガンの実態が推測でき、しかも S が 0.02% ないしそれ以下の実用鋼中の硫化物に比較的シミュレートすることができる。それと同時に顕微鏡下で硫化物の挙動を捕えやすい。

(3) Mn/S を今回 10 と決めた理由は薄板の Mn 量 (0.3% 前後であるが酸化物として存在している Mn 量が 0.1% 前後なので残余の 0.2%) と S 量 (0.02% 以下) を参考にして選んだものである。

Table 1. Chemical composition of sample.

C (%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)
0.002	0.02	1.12	0.123

* 昭和 48 年 4 月本会講演大会にて発表

昭和 48 年 6 月 29 日 受付

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博

3. 実験方法ならびに結果

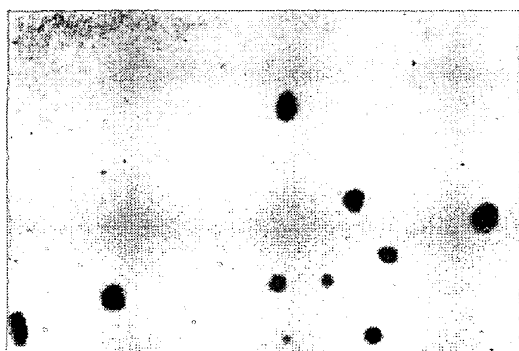
3.1 錆発生過程の顕微鏡観察（とくに硫化物の役割に注目して）

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 Table 1 の試料から試片を採取し、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（使用水はイオン交換純水：その pH は 5.5~6.0 で空気中の CO₂ の影響を受けた水

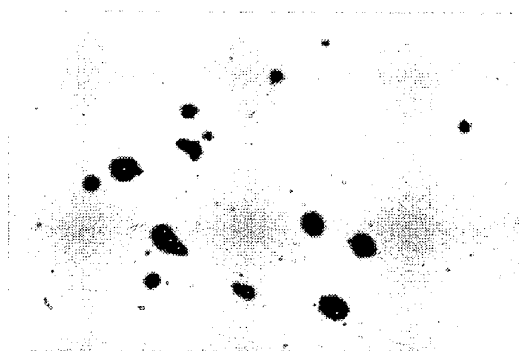
滴の pH に相当する）中に保持し、錆発生に至る各段階で硫化物の挙動を観察した。これらの観察結果を Photo. 1a に示す。なお湿気槽の温度を 60°C に設定した理由は錆発生を促進させるためである。またここで観察した硫化物は後記のごとく Fe を若干含む α (Mn, Fe)S である。

Photo. 1a から以下のことがわかる。

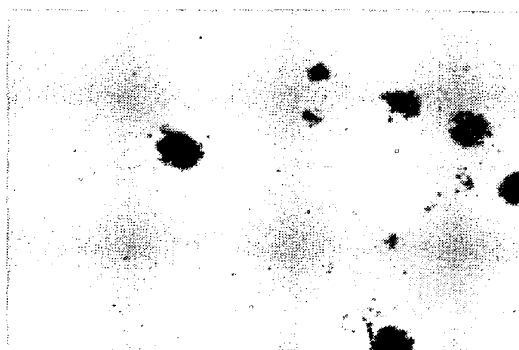
(1) 時間の経過とともに α (Mn, Fe)S の色彩が緑色から黒褐色に変化する。(Photo. 1a, No. 2) と同時に一部の α (Mn, Fe)S は周囲から溶解する。(Photo. 1a, No. 3)



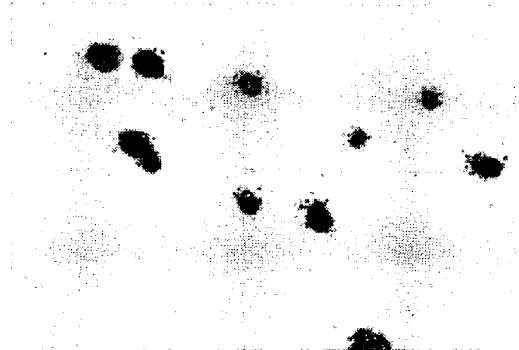
The figures of the sulfides on the steel surface. $\times 600$ No. 1



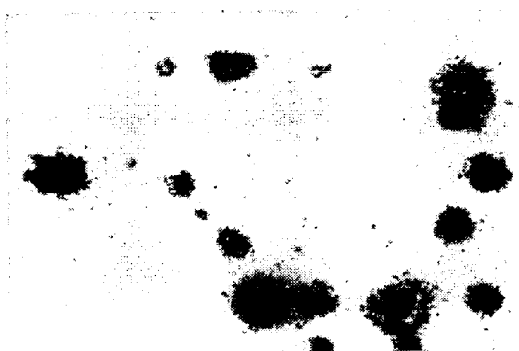
The colour change of the sulfides after keeping the specimens in humidity cabinet for 7 min. $\times 600$ No. 2



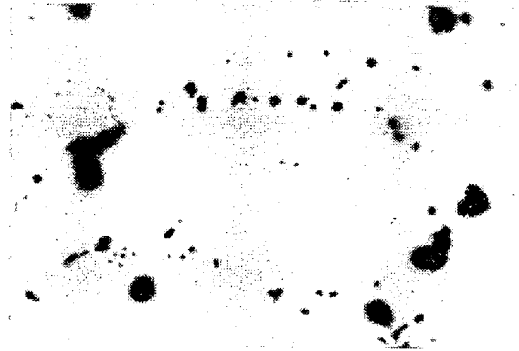
The dissolution behaviour of the sulfides after keeping in humidity cabinet for 15 min. $\times 600$ No. 3



The precipitates, γ -Mn₂O₃(Mn₃O₄) can be observed around MnS keeping the specimens for 15 min. $\times 600$ No. 4



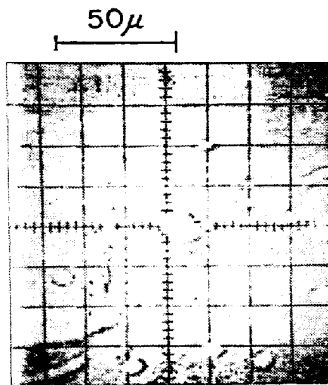
After keeping the specimens for 45 min, the dissolution of the sulfides and the rust initiation can be clearly observed. $\times 600$ No. 5



After keeping the specimens for 1 hr, the brown rust can be observed in the surrounds of the sulfides. $\times 600$ No. 6

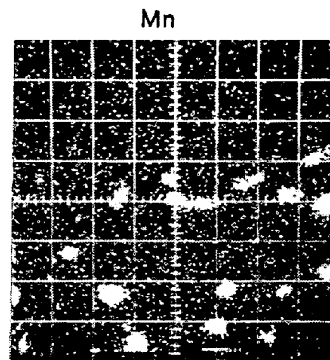
Photo. 1a. The microscopic observation of rust initiation around MnS after setting the specimens in humidity cabinet for various length of time.

Rust initiation spots
observed at specimens

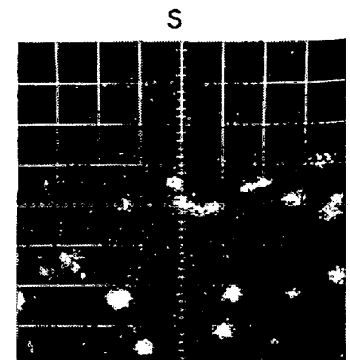


(a)

Distribution image of Mn and S in the rust
spots and metal matrix examined by E.P.M.A.



(b)



(c)

Photo. 1b. The rust spots correspond to the position of manganese sulfides.

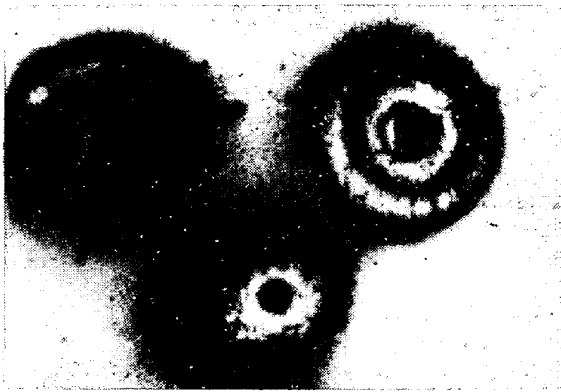


Photo. 1c. The relation between $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ and rust initiation spots.

This Photo shows the sulfides remained in the rust spots. $\times 600$

(2) さらに時間が経過すると $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の周囲に微細な沈殿物が認められる。(Photo. 1a, No. 4, No. 5) さらに時間が経過すると $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の周囲に明りようにリング状の褐色の沈殿物が認められる。(Photo. 1a, No. 6) これは赤錆として肉眼観察できる。

(3) 以上の過程を通つて、 $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の存在していた箇所を中心にしてリング状の沈殿物が試片全体に認められるようになる。

3.2 錆発生起点と硫化物との関係

上記の各観察結果から $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ が錆発生の起点になっていることがわかったが、この点をさらに実証するために錆発生の初期の段階で錆発生箇所を E.P.M.A で調査し、硫化物の構成元素である Mn, S の偏析状態をチェックした。その結果を Photo. 1b にしめす。Photo. 1b より錆発生箇所と $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の位置とよく対応していることがわかる。参考までに錆発生箇所に溶け残つて存在している $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ を Photo. 1c に示す。

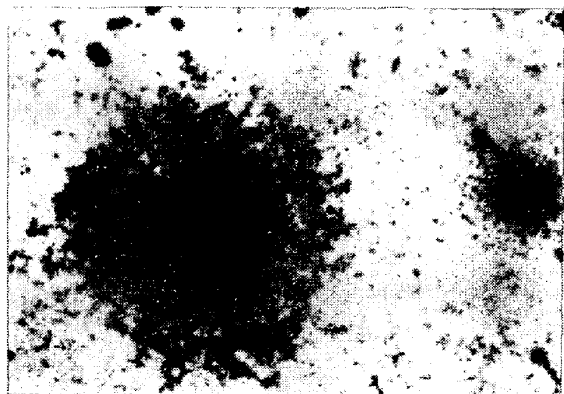
3.3 錆発生に至る過程での硫化物周辺の沈殿物の解析

上記の各観察過程での沈殿物を酢酸メチルでアセチルセルローズに剝離し、カーボン蒸着後、その結晶構造を電子回折で調査した。錆発生初期における沈殿物の調査結果を Photo. 2a に錆が進行した段階での沈殿物の調査結果を Photo. 2b に示す。Photo. 2a より錆発生の初期における沈殿物が $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$ (または、 Mn_3O_4) から成り立っており、また Photo. 2b より錆が進行した段階における沈殿物が γFeOOH (赤錆), Fe_3O_4 から成り立っているのがわかる。

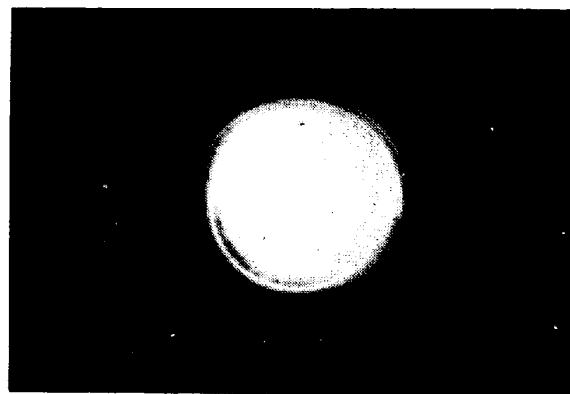
3.4 硫化物の性状の調査

3.4.1 硫化物の結晶構造、化学組成の調査

ここで観察した硫化物の実態を調査するために Table 1 の試料から、以下の電解抽出条件で硫化物を鋼から分離し、その結晶構造と化学組成を調査した。X線回折による調査結果を Fig. 1a に示す。Fig. 1a より電解抽出残渣が αMnS の結晶構造に相当する硫化物であることがわかる。また、この抽出残渣中にはセメントイトはほとんど含まれておらず、かつ、酸化物も量的に少ない。し

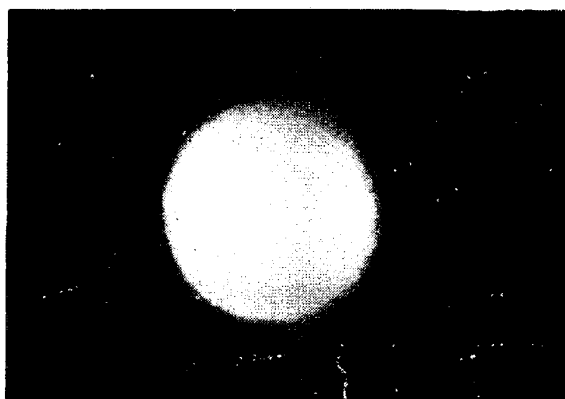


The detailed observation of the precipitates detected around MnS after keeping the specimens for 15 min. (ref. No. 4 of Photo. 1a) ×300



Data observed		X-ray diffraction data ASTM	
d(Å)	I/I ₀	γ FeOOH	Fe ₃ O ₄
4.84	W		4.85 (40)
4.14	VW		
3.31	M	3.29 (90)	
2.98	S		2.966 (70)
2.52	VS	2.47 (80)	2.530 (100)
2.37	VW	2.36 (20)	
2.23	M		
2.10	M	2.09 (20)	2.096 (70)
1.935	M	1.937 (70)	
1.85	VW	1.848 (20)	
1.71	M	1.732 (40)	1.712 (60)
1.615	M		1.614 (85)
1.535	M	1.535 (20)	
1.48	M		1.483 (85)

Photo. 2b. The electron diffraction pattern of the rust spots observed in the surrounds of sulfides.



Data observed		X-ray diffraction data ASTM	
d(Å)	I/I ₀	γ Mn ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄
3.08	M	3.03 (90)	3.09 (50)
2.76	M	2.76 (90)	2.77 (90)
2.50	S	2.49 (100)	2.49 (100)
2.38	W	2.36 (30)	2.36 (40)
2.05	MW	2.04 (60)	2.04 (40)
1.927	M		
1.796	W	1.79 (30)	1.795 (50)
1.575	W	1.57 (30)	1.579 (50)
1.542	M	1.54 (80)	1.544 (80)

Photo. 2a. The figure and the electron diffraction pattern of the precipitates observed in the surrounds of the sulfides.

たがって炭化物、酸化物として存在する Mn, Fe 量は硫化物として存在する Mn, Fe 量に比較すると、存在しても僅少である。したがって抽出残渣の組成はほぼ α-MnS 型の硫化物の組成とみなせる。この硫化物の組成を Table 2 に示す。なおこの電解抽出条件は地鉄を脱落させずに、完全に溶解させて、硫化マンガンを純粹に抽出分離できるものである⁴⁾。

電解抽出条件

- (1) 電解液：10% アセチルアセトン+0.5% テトラメチルアンモニウムクロライド+メチ

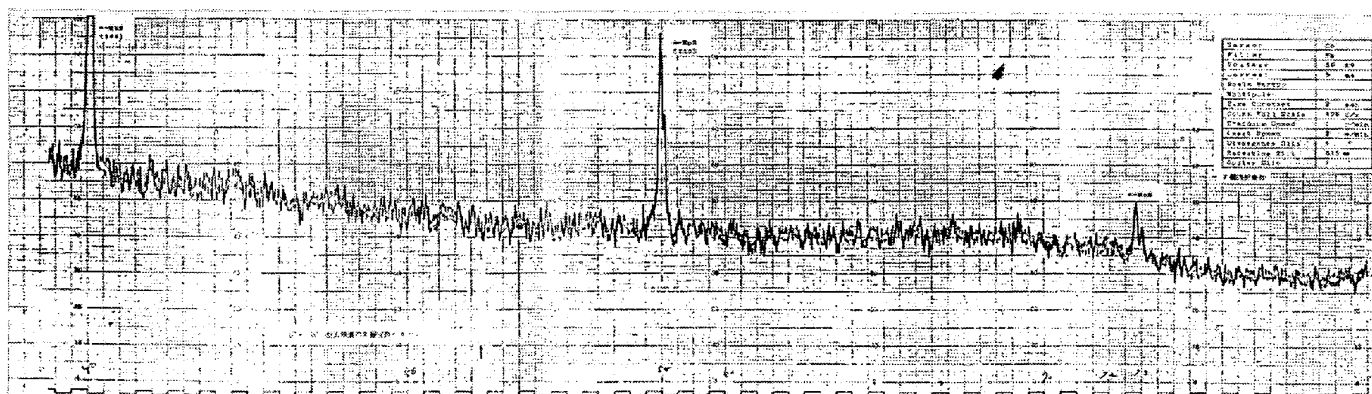


Fig. 1a. X-ray diffraction pattern of the sulfides isolated from the sample (Table 1).

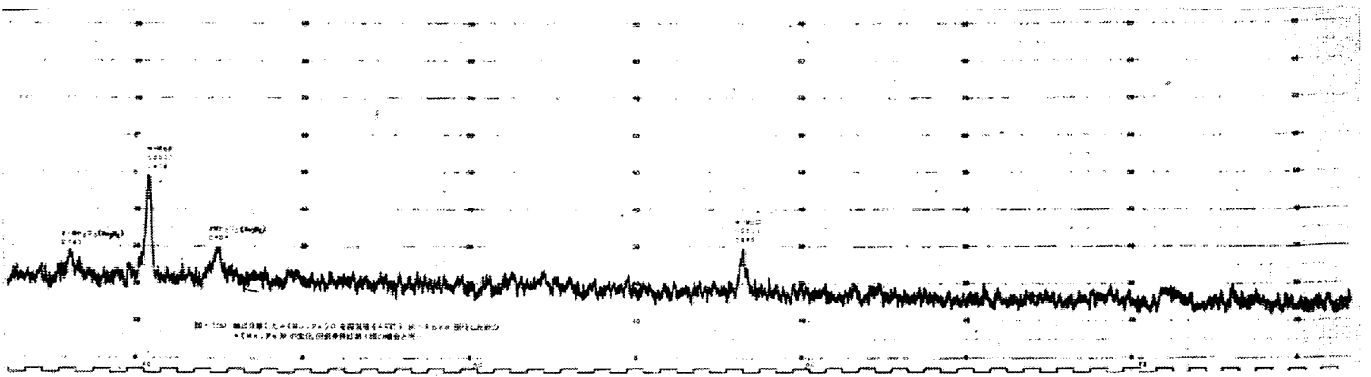


Fig. 1b. The change of the crystal structure after keeping the isolated sulfides in the humidity cabinet at the temperature of 60°C for 1.5 hrs.

ルアルコール

(2) 液量 ; 300 ml

(3) 設定電位 ; 100 mV v.s. S.C.E.

Table 2. Chemical composition of the sulfides.

Mn (%)	Fe (%)	S (%)
58.5	6.1	35.4

Table 1 と Fig. 1a より, ここで観察した硫化物が Fe を 6% 前後含む $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ であることがわかる.

3.4.2 硫化物の水への溶解性

既述のごとく, 今回, 観察した硫化物が水中へ溶解する傾向を定性的には確認したが, 定量的な確認は行なわれていない. したがってこの点を解明するために, 抽出

分離された硫化物を直ちに, 温度, 雰囲気異なる水中に 20 min 浸漬し, その溶解挙動を調査した.

すなわち, まず鋼から硫化物を 2 回抽出分離しその残渣の一部を採取してその S 量を燃焼法で測定したところ, 鋼中に換算した値でそれぞれ 0.120%, 0.118% で Table 1 の鋼中 S 量に相当するものが抽出分離できていることがわかった. その結果を Fig. 2 に示してある. つぎにこのおのおの硫化物を, 温度を 25°, 40°, 60°C において雰囲気を空気雰囲気と窒素雰囲気においてイオン交換水 (pH 5.5~6.0) に 20 min 浸漬後, 残渣を採取し, 溶け残っている硫化物としての S 量を燃焼法で求めた. なお定量値はいずれも鋼中の存在量に換算して表示した. その結果を Fig. 2 に示す.

Fig. 2 より $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ は窒素雰囲気では溶解量がかなり少ないのに対して空気雰囲気ではその溶解量が著しく増大しており, かつ, 温度の上昇につれて溶解量が増大していることがわかる. また, 上記実験で空気雰囲気中で硫化物を水中に溶解させ, 残渣を除去した河液中の Mn イオン, Fe イオンを定量したところ, 溶解した $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の Mn, Fe の 10% 前後しか存在しなかった. したがっていつたん溶解した $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ は空気雰囲気中ではそのかなりの部分が再沈殿することがわかる.

3.3.3 湿気雰囲気における硫化物の挙動変化

つぎに今回の硫化物の湿気雰囲気における挙動の変化を調べるために, 抽出分離した直後の $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ をガラスシャーレにのせ, 60°C の温度に保定した湿気槽中に 1 hr 3 hrs 保持し, その外観と結晶構造を調査した. その結果を Photo. 3 に示す. Photo. 3 より $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の色彩が緑色から褐色, 黒褐色に変化し, さらにその形状が著しく変化しているのが認められる. また Photo. 3 より $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ が $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ に変化していく状況が明りように認められる. さらに $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ を

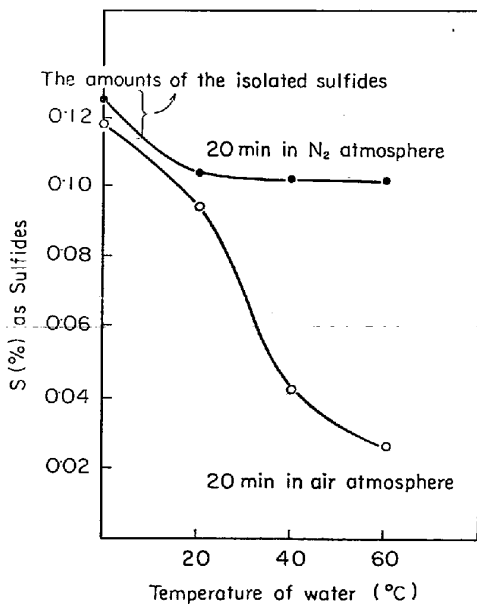
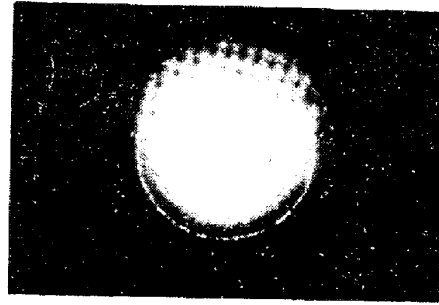


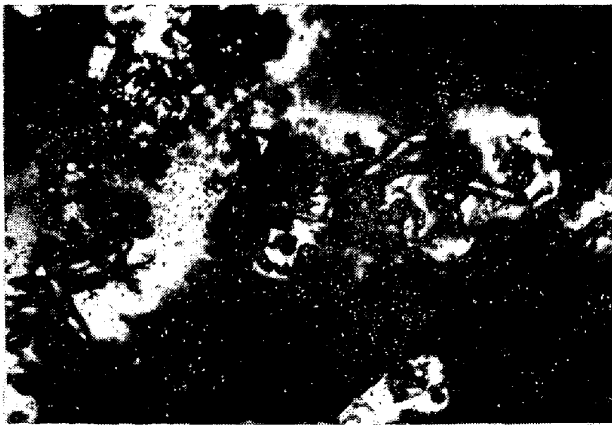
Fig. 2. The relation between the dissolution of sulfides into water exposed in nitrogen and air atmosphere and the temperature of water.



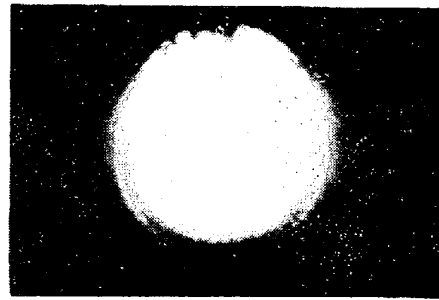
(a) $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ isolated from the steel.



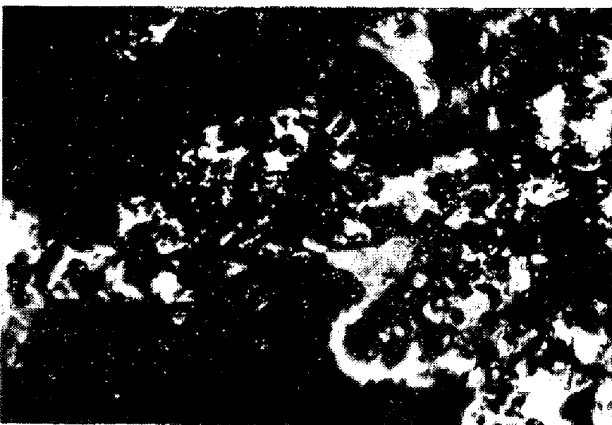
$\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$



(b) The change of the isolated $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ after keeping the sulfides in humidity cabinet for 1 hr.



$\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S} + \gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$



(c) The change of the isolated $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ after keeping the sulfides in humidity cabinet for 3 hrs.



$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$

Photo. 3. The change of the isolated $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ after setting the sulfides on glass plate and keeping in humidity cabinet at the temperature of 60°C . $\times 300$

60°Cの温度に保定した湿気槽中に1.5 hrs 保持したあとのX線回折結果 (Fig. 1b) と Fig. 1a のX線回折結果との比較から $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ が $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ に変化していくのが認められる. なお Photo. 3 を仔細に観察すると, この $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ は水を吸着し, 表面に広がる傾向のあることがわかる.

3.5 $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ から変化した $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ の性状の調査

3.2, 3.3 の実験において, 鋼板を湿気槽に保持した際, $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の周囲に錆発生の初期段階として $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ が沈殿することを確認し, 3.4 の実験において $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ を湿気槽に保持した際, 同じように $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ が生成することを確認した. したがってこの $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ から変化した $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ の性状を調査することにした. すなわち抽出分離した

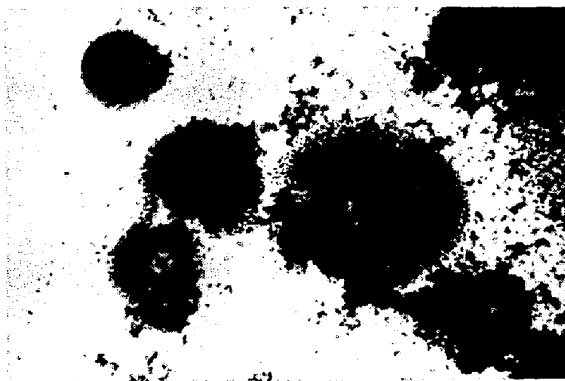


Photo. 4. The behaviour of $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ particles on the steel. $\times 75$ This photo shows that $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ disperse very rapidly on the steel surface and deposit around $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ after keeping the specimens in humidity cabinet for a few minutes. The deposited particles cause rust formation.

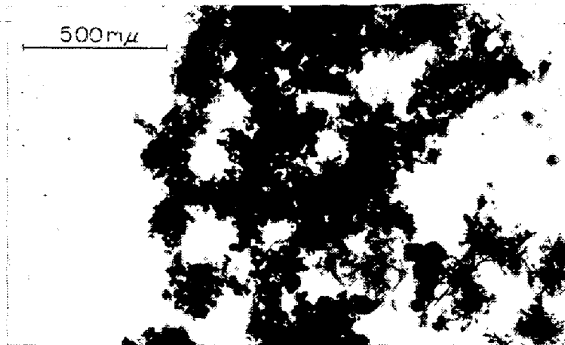


Photo. 5. The colloidal particles of $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ dispersed on the surface of the steel.

$\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ から作成した $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ の僅少の量をバフ研磨した Table 1 の試料の上のせて, 60°Cの湿気槽に保持し, この $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ の外観の変化を調べた. また, 鉄表面に分散した $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ の大きさを電顕で調査した. これらの結果を Photo. 4, Photo. 5 に示す.

この実験から以下のことがわかった.

(1) 約3~5 min 程度の短時間で $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ はきわめて強力に水を吸着し, 多量の水が試片全面を均等に被覆する傾向を示す. いわゆる水滴がのついている状態と異なり, 水膜ができる. (Fig. 3a)

(2) $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ は約3~5 min 程度の短時間以内に吸着した水によつて, きわめて急速に分散し, リング状のコロイド粒の集団を形成する. このコロイド粒子の大きさは Photo. 5 に示すように 500 Å 以下でかなり微細なことがわかる.

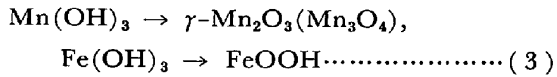
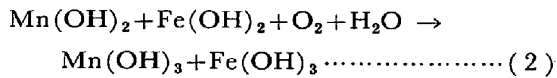
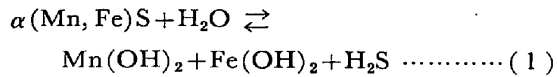
(3) このリング状のコロイド粒子の集団はバフ研磨した試料表面に認められる $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ 粒を中心にして沈殿する傾向が認められる.

4. 考 察

4.1 $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の溶解について

Fig. 2 において $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の水への溶解量が窒素雰囲気ではきわめて少なく, 空気雰囲気では著しく増大する理由は以下のように説明される. すなわち窒素雰囲気中ではつぎの(1)式の反応しか起こらない. 他方空気雰囲気中では(2)式, (3)式の反応もおこり, その際, Mn, Fe の沈殿が生ずるので(2), (3)の反応がきわめて急速に右へ進むことになる.

すなわち MnS の溶解度積は L. BRINNER⁵⁾ らの計算によれば 1.4×10^{-15} であるのに対して, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の溶解度積は 4×10^{-14} , 1.69×10^{-14} と報告されており, MnS の溶解度積と比較してそれほど大差ない. したがつて(1)式の反応が右へ進むためには H_2S が急速に除去される必要がある. 他方 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度積は 6.5×10^{-47} , $10^{-37.9}$ と報告されて⁶⁾おりかなり小さい. また $\text{Mn}(\text{OH})_3$ の溶解度積は不明であるが, Fe^{+++} と同様にその溶解度積も $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の溶解度積に比較してかなり小さいと推定される. したがつて(2)式の反応は以上の溶解度積の差から右側に進むことが説明でき, その結果として $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ が溶解するものと考えられる. すなわち空気雰囲気では窒素雰囲気と比較して $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ が多量に溶解することになる. なお(1)式の反応で生成した H_2S は水中で一部 $\text{H}^+ + \text{SH}^-$ と解離するので水の pH を下げる効果もある. (pH 5.8→5)



硫化物中のFe量は 6.0% と少量なので沈殿物の主体はMn の酸化物である。

4.2 錆発生過程のモデル

最後に $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ が溶解し、 $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ として再沈殿し、錆発生にいたる過程を 3.5 のモデル実験を参考にして考察する。

Fig. 3a は研磨した Table 1 の鋼試料の上に $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$ -

(Mn_3O_4) ($\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ を 60°C の湿気槽に 3 hrs 保持して変化させたもの) をのせて 60°C の湿気槽にごく短時間 (3~5 min) 保持させて錆発生にいたる過程を図示したものである。Fig. 3b は Table 1 の研磨鋼試片を 60°C の湿気槽に保持したさいに $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ が溶解して $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ として再沈殿し、錆発生にいたる過程を図示したものである。

Fig. 3b に説明したごとく、 $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ を含む鋼の錆発生過程は以下のようにまとめられる。

(1) まず $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ が鋼板に露を結んだ水の中に溶解する。

(2) この溶解した Mn^{++} が露の中に溶けている酸素によつて Mn^{+++} に酸化され $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ として沈殿する。この $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ は水を吸着しや

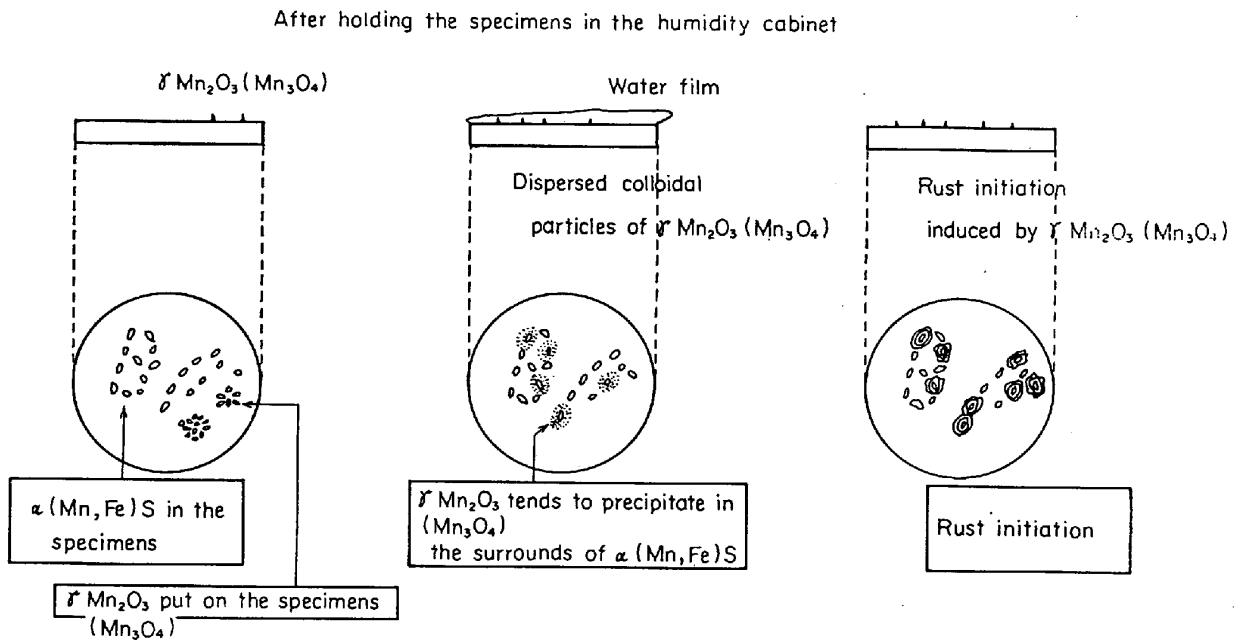
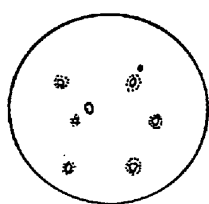


Fig. 3a. The relation between rust initiation and dispersed colloidal particles of $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$.

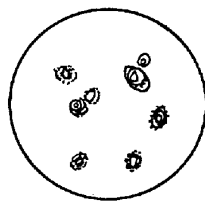
The dissolution of $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ into dew water.

Fine $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ particles precipitate in the surrounds of $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$.

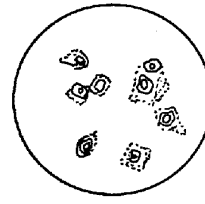
The brown rust was initiated around the fine $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ particles which tend to absorb water.



The first stage



The second stage



The third stage

Fig. 3b. The typical rust formation process induced by the change of $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ in the steel.

すい。これらの反応は前記 (1), (2), (3) の反応式に従って進む。また Photo. 3 より抽出残渣を 3 hrs 湿気槽に保持した際、外観の形状をそこなわずに $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ に変化しているのも認められるので、 $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ の生成は前記 (1), (2), (3) 式に示したごとく、 $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の溶解、再沈殿という過程だけでなく、固相反応として $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S} \xrightarrow{\text{O}_2} \gamma(\text{Mn, Fe})_2\text{O}_3 ((\text{Mn, Fe})_3\text{O}_4)$ という過程も考えられる。おそらく実際には (1), (2), (3) 式の反応と上記の固相反応の二つの反応が同時に起こっているのであろう。しかし Photo. 1a の観察結果からわかるように、ただ色彩が $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ の褐色に変化しただけのもの (固相反応) は錆発生をひき起こし難いのに比較して、溶解、再沈殿したものは錆発生をきわめてひき起こしやすいのが認められる。したがって錆発生にもつとも大きく関与するものは溶解、再沈殿した $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ である。

(3) つぎにこの生成した $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ は鉄表面で水を媒体として急速に分散し、もとの $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の周囲にリング状の沈殿物として沈積する。この際、まだ変化が顕著に進行していない $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の周囲にもリング状の沈殿物を形成する。この $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ は水分を吸着しやすく、しかもそれ自体、コロイド粒子として表面に分散しやすい傾向をもっている。このもとの $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ ならびに変化の進行しつつある $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の周囲に沈積した $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ は急速に水を吸着する。このような状態から $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ の周辺から急速に錆が発生する過程として次の事が考えられる。

すなわち $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の溶解したさいに一部の H_2S の解離によつて水の pH が 5 近くに低下するので、この $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ の近辺では他と比較して鉄が溶解しやすくなる。しかも他と比較して、そこでは薄い水膜が存在するので湿食反応がおこりやすい。したがってその $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ のコロイド粒子近辺では鉄の溶解、

酸化が急速に進行して γFeOOH を生成させ、赤錆発生に導きやすいものと考えられる。また $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ が水に溶解したさいに生成する少量の γFeOOH もこの $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ と共存するので、これも赤錆の一部として存在するが、大部分の挙動はこの $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ に左右されていると考えてよからう。

5. 結 論

軟鋼板における $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ が錆をひき起こす過程は以下のようにまとめられる。

(1) まず $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ が鋼板に露を結んだ水の中に溶解する。

(2) 溶解した Mn^{++} が水中の酸素で酸化され、 Mn^{+++} が酸化物として沈殿し、 $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ を生成する。

(3) つぎに、この生成した $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ は急速に鉄表面にコロイド粒子として分散し、まだ変化が顕著でない $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の周囲にも分散したコロイドとして沈積し、いわゆるリング状の沈殿物が $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ やもとの $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$ の周囲に沈積する。この沈積物は水分を吸着しやすいので、容易に次の浸食反応を誘発し、 γFeOOH の赤錆生成に導く。

文 献

- 1) G. WRANGLER: Corros. Sci., 9 (1969) p. 585.
- 2) M. SMIALOWSKI, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, M. RYCHIK, and A. SZUMMER: Corros. Sci., 9, (1969), p. 123.
- 3) M. JANIK-CZACHOR, A. SZUMMER, and Z. SZHLARSKA-SMIALOWSKA: Brit. Corros. J., 2, (1972), p. 90.
- 4) Isamu TAGUCHI: Japan Analyst, 22, (1973), p. 359.
- 5) J. E. MELLOR: A Comprehensive treatise on Inorganic and theoretical chemistry vol. XII. p. 227, p. 394.
- 6) J. E. MELLOR: A. Comprehensive treatise on Inorganic and theoretical chemistry vol. XIII. p. 721, p. 894.