

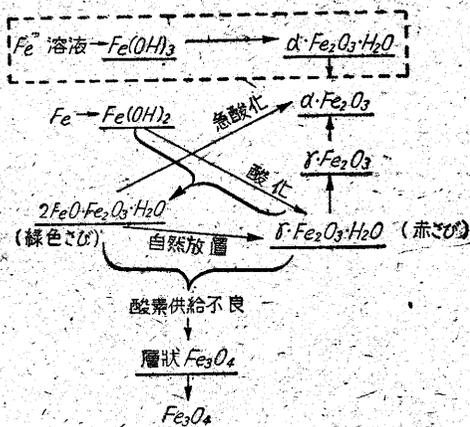
鐵さびとその對策

久松敬弘・山田龍男



鐵をさびさせずに長年月使用するためには現在のところ、まず厚くメッキをほどこすより仕方がなさそうである。メッキによらないで、アルミニウムにおけるアルマイトのような方法が何故おこなえないか。という問題に對している。いろいろの手段を用いて少しずつしらべている。

鐵のさび止めの問題を考えるのには、鐵のさびについて知らなければならない。從來これについて非常に多くの研究がなされてきたけれども餘りはつきりしたことはわからなかつた。近頃になつて電子廻折法による研究がこの問題に一應の解明を與えた。名古屋大學の上田教授他の方々¹⁾によつて第1圖のような鐵さびの變化過程が示された。普通鐵が水分のある大氣中で生じるさびは、



第 1 圖

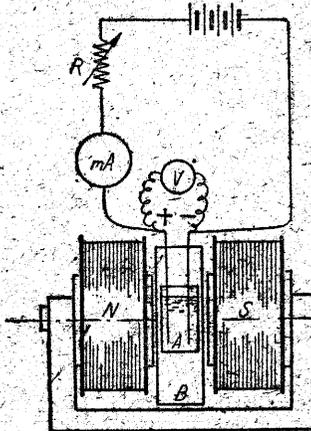
「赤さび」($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)である。一體金属材料のさび止めの目的で、その上に保護被膜をこしらへた場合、問題になるのはこの被膜に孔があつたり、または何等かの原因によつて破損して、下地の金属が現れた場合である。現れた下地の金属にその條件で生じるさびが、保護被膜のやぶれをつくらうようなものであれば、この保護被膜は充分にさび止めの役目をはたしうる。ステンレス・スチールはその表面に空氣中でできている 10\AA 位の酸化膜がこの役目をはたしている。

普通の炭素鋼を對象としたさび止め法では、メッキや塗装によるものをのぞくと、代表的なものとして、磷酸

鹽被膜をつけるパーカライジング法と Fe_3O_4 をつける黒染法がある。これらの被膜では本質的に前述のような自分で破れをつくろう能力をもたせることはできない。鐵の表面に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を生じさせる方法としては鐵の不働態がある。鐵の不働態については古來多くの研究があるが、その本性の明かになつたのは、やはり電子廻折によつてである。不働態化した鐵の表面は數十 \AA の薄い $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜がちみつにおおつているのである。²⁾ 鐵の不働態についての多くの研究もその本性のわかるまゝに行われたもので、この見地からさらに電子廻折その他の方法と合わせての研究は餘りないようである。もう一つ鐵の不働態について古くから知られていながらあまり研究されていないように思われるのは、不働態におよぼす磁場の影響である。濃硝酸で不働態化した鐵を磁場の中へ入るとと活性化するということや、Byrns 等³⁾ が行つた、鐵線を稀硝酸中で陽極酸化により不働態化させるときに、磁場の中で行うとより大きな電流密度・電圧を必要とするということが知られている。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は強磁性半導體であるからこれの生成發達に磁場が影響するということには考えられることである。そこでわれわれは磁場内の陽極酸化の問題をとりあげて鐵の不働態酸化物被膜の研究を行つている。

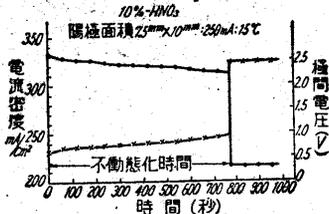
1. 10% (1.7 N) HNO_3 の場合

第2圖のような装置・配線をおこなつた。陽極は、 $40 \times 15 \text{ mm}^2$ の 0.05% C の鐵薄板をエメリー 04 で仕上げた露出部分以外はパラフィンで塗りつぶす。陰極は白金板を使い極間距離は 10mm である。普通不働態の實驗には電圧を一定速度で上げて行き、電流密度—極間電壓曲線の變



第 2 圖

化をみる方法が行われているが、この方法は電圧上昇速度によつて不動態化のおこる點が違ひかつ不動態化が時間に關係のある現象である以上適當な方法でない。われわれは一定の初電流密度に手早く調整して、後は放置したまま電流の減少、電圧の増加を讀む方法を採用した。ある電流密度以上に保つとある時間のち不動態化がおこり電流の急激な減少、電壓の急昇がみられる。第3圖はその一例を示した。(電源電池電壓 6V) 電流を流しはじめてから不動態化するまでの時間(これを不動態化時間とよぶ)は電流密度によつてかわりその關係は次式で示される。



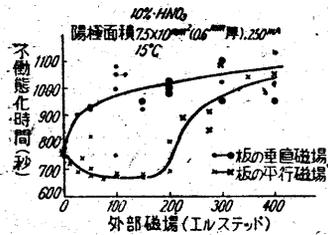
第 3 圖

$$t_p = B(D^0 A)^{-n} n_1 B: \text{常数}$$

t_p : 不動態化時間

$D^0 A$: 初電流密度

外部磁場の大ききでこの不動態化時間がどのように變化するかの一例を示すと第4圖のようである。圖の●は磁場を板に對して垂直にかけた場合(磁場と電流平行)



第 4 圖

×點は平行にかけた場合(磁場と電流直角)である。板に平行な磁場では外部磁場の小いときにかえつて不動態化の多少速くなるがみられた圖の太肉の●、×點は、この條件で不動態化した場合に電流を切つてもそのまま長時間 10% HNO₃ に耐えたことを示す。普通は 10% HNO₃ 中で陽極酸化により不動態化してもこれは電流を切るとただちに活性状態にもどつてしまうのであるこの問題の解明のために不動態化被膜をはがして電子顯微鏡でみることを試みた。鐵の不動態化被膜は 100Å 以下の薄いものであるが Br-CH₃OH (1:200 位)をつかうと透明な膜として鐵からはがすことができる。しかしこの方法ではがした膜は強さが充分でなく、電子顯微鏡試料にできない。口繪に示した寫眞(1)、(2)は 10% KI 溶液に I₂ を飽和させた液ではがす方法によつたもので、これだと、みられるように下地の鐵が膜に附着する。口繪寫眞は磁場のない場合であるが、水洗・ストリップ中にできた微細な孔が澤山にあることがわかる。* 磁場内でこしらえた膜でもストリップ中には孔があくので電子顯微鏡による差はばつきりしない。現在までのところ電子廻折によつても差は明かでない。なお大きな磁場内でこしらえた被膜が 10% HNO₃ に耐えるという現象も上につ

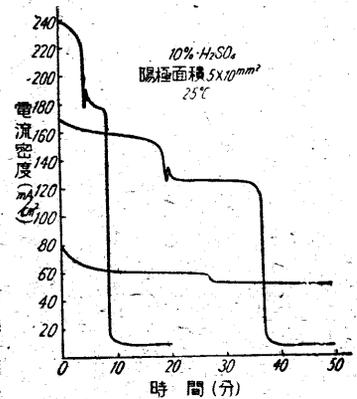
* 活性状態とは酸化被膜のない状態ばかりでなく、この程度に孔があればもう不動態ではない。

かつた 0.05% C の場合には相當明かにみとめられるが、0.05% C-0.34% Cu の試料ではこの現象がみられず、0.18% C-0.30% Cu の試料では磁場がなくても電流を切つたあと 10%-HNO₃ に多少は耐える不動態化被膜が得られる等微妙である。陽極酸化により不動態化するとその後は陽極からは激しく酸害がでる。このことは電子が酸化物から金屬へかなり自由に通ることを意味し被膜はこれ以上厚く發達し得ない。口繪に示した別の寫眞(8)はストリップ操作の下手際から、膜に附着した鐵から、 γ -Fe₂O₃·H₂O (赤さび) が生成しているところを示すもので、部分的に被膜自身も γ -Fe₂O₃·H₂O に變化しているらしい點もみられるので、もし何等かの方法により、 γ -Fe₂O₃ の被膜が厚くできて無水物のまゝでは、孔や破損個所を自分でつくろえるかどうか疑問である。*

2. 10% (2N) H₂SO₄ の場合

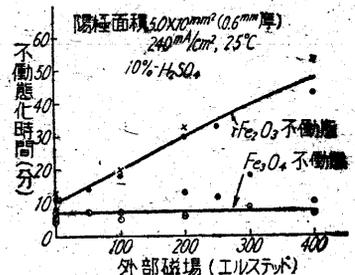
0.18% C, 0.30% Cu の板(幅 20mm) を使用した。極間距離 25mm.

a) 鉛直電極の場合: 電極を普通に鉛直の状態に陽極酸化をおこなうと、初電流密度のある範圍で二段に不動態化がおこる。はじめにできるのは黑色膜でこれは厚く發達し得る。次にできるものは透明膜である。第一段は Fe₃O₄, 第二段は γ -Fe₂O₃ である。25°C で電源に 2V を



第 5 圖

用いた場合の初電流密度の大小による不動態化現象の差異を電流密度一時間の曲線として第5圖に示す。電圧の時間による變化は HNO₃ における第3圖と同様、電流密度一時間曲線と鏡像的關係にある。また不動態化時間におよぼす外部磁場の大きさの影響を示すと第6圖のようになり、板に垂直・平行いずれの場合も傾向は同じで、Fe₃O₄ 不動態には影響がないようであり、 γ -Fe₂O₃ 不動態化をいずれもおそくする。第6



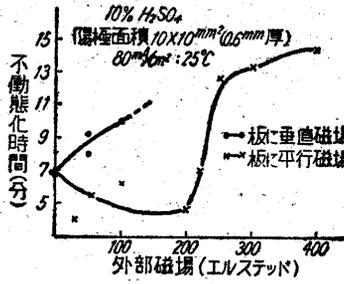
第 6 圖

* 水蒸氣處理した耐蝕性のあるアルマイト膜は γ -Al₂O₃·H₂O で、アルミニウムのさびは γ -Al₂O₃·3H₂O である。

圖で○, ●は磁場を板に垂直にかけた場合のそれぞれ, Fe₃O₄ 不動態化, r-Fe₂O₃ 不動態化時間を示し, ⊗, ×は平行にかけた場合のそれぞれ Fe₃O₄ 不動態化, r-Fe₂O₃ 不動態化, 時間である。

b) 水平電極の場合: 鉛直電極の場合 10%-HNO₃ の時のような垂直磁場と平行磁場との差がみとめられなかつたので, 兩電極を水平にし陽極面を上向きに行つた。この場合は前にくらべてずっと r-Fe₂O₃ 不動態化があつたりやすくなる。水平電極の場合には垂直磁場(磁場と電流平行)と平行磁場(磁場と電流直角)とで 10% HNO₃ のときと同様な差

異がみとめられる(第7圖)この傾向は初電流密度を變えても同様であつた。前の鉛直電極の場合に, 垂直・平行磁場に差のないことは二段になる不動態化現象と關連があるのであろう。

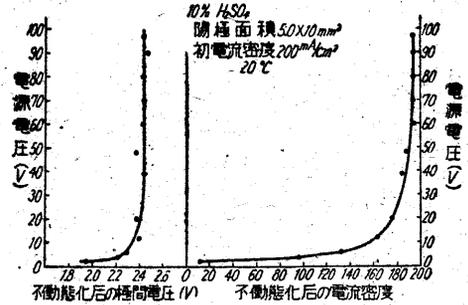


第 7 圖

H₂SO₄ の場合は磁場内でこしらえた被膜も電流を切ると活性化してしまう。なお鉛直電極の場合, 前より低い温度 20°C で初電流密度を一定(200mA/cm²)とし, *電流電池電壓(回路は第2圖)と r-Fe₂O₃ 不動態化後の極間電壓・電流密度との關係を示すと第8圖のようになる。電源電圧が 2V の場合, 不動態化した後の電流密度が非常に小さいということは, このときの極間電圧が 10

* この條件では r-Fe₂O₃ 不動態のみがおこる。(温度の低い程不動態化しやすい)

%-H₂ SO₄ の r-Fe₂O₃ 被膜でおこられた不溶性鐵陽極による分解電壓* よりも小さいということを示している。



第 8 圖

以上, いままでみてきたところでは r-Fe₂O₃ 被膜は薄くて, 活性化しやすく, さびどめの役にたててそうにないが, 厚く發達する酸化膜とそうでないものとの本質的な差, r-Fe₂O₃·H₂O コロイドを用いて陰極的に被膜をつくることの可能性, 綠色さびの被膜の防護性の問題等々今後に残された問題がづぎづぎにとわれわれをまつている。終りに電子顯微鏡撮影につき當所松永助教授の御援助をいただいたことを感謝する。

文 獻

- 1) 上田良二・吉岡英・阿部隆治: 日本金屬學會昭和 24 年秋季講演會。
- 2) 飯高一郎: 「金屬合金の電子遷移的研究」
- 3) H.G. Byers & Mac Darrin: JournAmer. Chem. Soc. 32 (1910). 750
H.G. Byers & A.F. Morgan: " 35 (1911) 1757.
H.G. Byers & S.C. Langcom: " 35 (1913) 759 等。

* われわれの測定によれば 20°C で同様の條件で 2.04V である。

速 報 2 纖維構造と吸振効果

古 川 浩

本誌 9 月號 (1950 年) で, 紙, パルプ等二, 三の粘彈性體においては, その緩衝體としての吸振効果がゴムと類似な性質を示し, その原因は纖維の内部組織がゴムの高分子構造と定性的に相似な關係があるものと期待されていることを述べた。今回本研究所に設備された電子顯微鏡によつてその微細構造をしらべた結果これ等纖維は分子の單純な集合體ではなく, 分子の集團が或る單位の大きさにおいて第 2 次の構造をつくりその構造が集つてまた第 3 次の構造を形成し, かくして電子顯微鏡的超微細構造から肉眼的可視の世界にいたる間に多數の段階的構造をなしていることが明らかとなつた。口繪 1 頁の寫眞によればその原纖維とも見られる纖維で細長い構造が, 或るところでは束状となつて多數集合し, また或るところではからみあい, 一部

では一本の纖維から數本の細い纖維が枝分れている等全體としての層狀組織と網狀構造がよくおわかりになることと思う。今これ等の纖維を積み重ねたブロックが外力を受けた時の力學的模型を考えると, 各段階における纖維の内部ではその弾性力と纖維の變形速度に應ずる流體摩擦があり, 纖維間の接觸點でも同じような摩擦力が働くものと考えられるから, この系はバネと彈壺によつて圖のような型のモデルとして抽象することができる。したがつて衝撃や波動の傳播に對してはさきに述べたような防振効果が認められるわけである。なお實驗には河村教授から終始御便宜を與えていただいた末筆乍らここに厚くお禮申し上げる。

