

鉄のさびはさらにさびをもたらし、他方、さびはさびを制す。

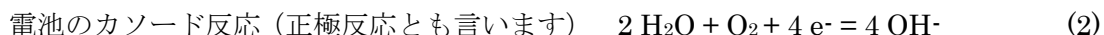
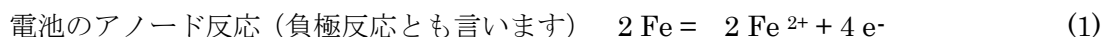
この矛盾、どちらが本当？

平成 23 年 7 月 30 日

長野博夫

タイトルの意味は、一見矛盾するようには見えますが、どちらも正しいものです。金属材料は腐食の観点から 2 種類に分類できます。一つは、ステンレス鋼、アルミ、チタンに代表されるもので、金属表面に極薄の不動態皮膜を生じて、腐食を止める金属或いは合金を指します。それに対して、鉄鋼、銅、亜鉛は腐食し、不動態皮膜ではなくて、腐食生成物皮膜をつくります。大気環境、中性水溶液中では、不動態化合物或いは金属では数十オングストローム不動態皮膜によって、腐食環境から隔離され、さびのない金属光沢のままの美しさを持続します。

鉄は一般的に不動態膜を生成できず、水中で腐食してさびを生成します。通常見慣れている赤さび、或いは黒さびが生じます。鉄はその表面に無数の電池を生成し、電池間には電流が流れ、その結果鉄が腐食します。その電池を局部電池と呼びます。



初期のさびは緑色をした $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ですが、これは水中の酸素により酸化されて、黒色の Fe_3O_4 (結晶構造は立方晶系) や茶色の α - FeOOH (斜方晶系)、 γ - FeOOH (斜方晶系) および β - FeOOH (正方晶系) に変化します。鉄を使って建設されている橋梁、鉄塔、ビルディング、水道管、護岸杭などは、無塗装で建設される時は、いずれも茶色及び黒色のさびで覆われます。

図 1 は大気環境下で鉄さびの生成モデルを描いたものです。鉄が腐食し、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ となり、空気中の酸素によって $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を経て、 α - FeOOH および γ - FeOOH になります。 γ - FeOOH は鉄表面において、自らは還元されて Fe_3O_4 になります。



γ - FeOOH からなる鉄さびは、酸素同様に酸化剤として働き、それ自身は還元されて Fe_3O_4 となり腐食を加速することになります。しかも、さびは無数の空洞を有することから、水中の酸素はこの空洞を通過して容易に鉄表面に達し、カソード反応に参加します。以上のように γ - FeOOH は酸化剤として働き、また、酸素が容易に通過できるさび層であるので、一般に言われるように鉄さびはさらにさびをもたらし、水道管内に出来るさび瘤、護岸工事に試用される鋼矢板やペンキの塗膜下に生成するさびなどは鉄の腐食を加速します。また、海塩粒子が飛来する海岸地方では、 β - FeOOH も生成し、 γ - FeOOH 以上に鉄の腐食を加速します。

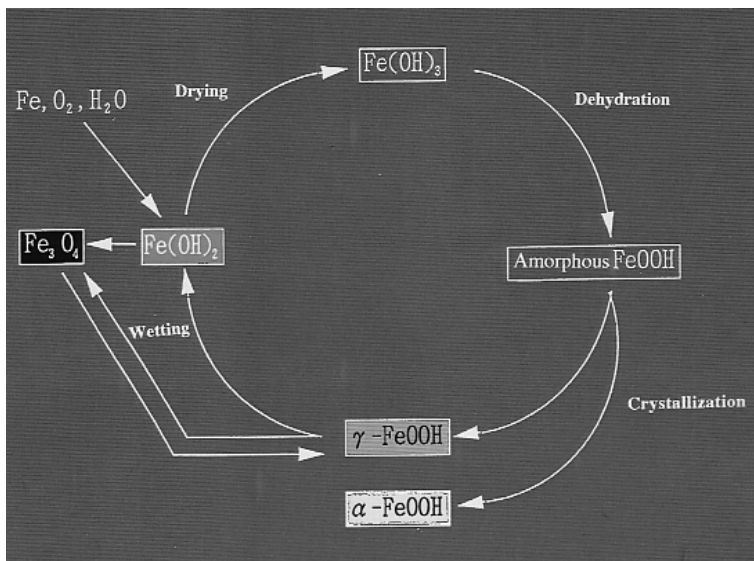


図 1. 大気腐食で鉄に生成するさびモデル

一方、約 0.5%程度の銅、クロム、ニッケルを含有する耐候性鋼においては、大気中の腐食速度は炭素鋼に比べ 5～10 分の一となり、著しい耐食性の向上をもたらします。この耐候性鋼を使用すると、橋梁などでは無塗装で 100 年間使用でき計算になります

この場合は、図 2 に示すように、耐候性鋼に最終安定さび $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{OOH}$ が生成して、防食性さびの役割を果たすからです。このさびは最終安定層であり、それ自身が酸化剤として腐食反応に関与することもない。かつ、空洞のないナノサイズの微細結晶粒から出来ているので、局部電池の (2) の反応に必要な酸素の大きな拡散抵抗になります。すなわち、さびはさびを制します。

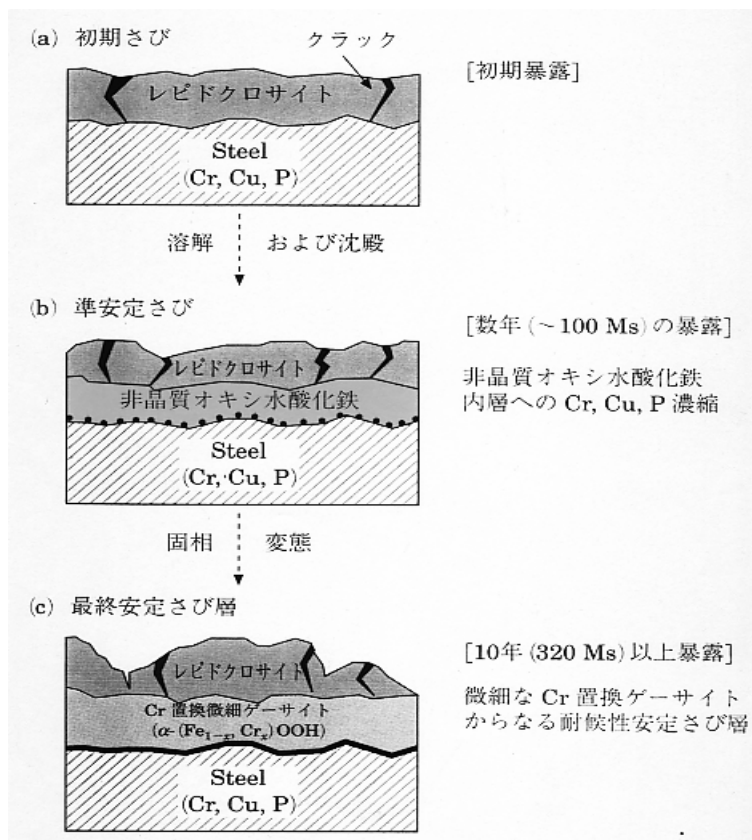


図 2. 耐候性鋼に生ずる最終安定さび

以上が非防食性さびと防食性さびの相違を述べたものです。すなわち、非防食性さびにおいては、さびはさらにさびをもたらし、鉄鋼をますます腐食させます。一方、防食性さびにおいては、さびはさびを制し、鉄鋼を腐食から守ります。

最近、さびに関して新しい技術が開発されています。防食性さびを早期に生成させ、鉄鋼を大気腐食から守ります。これは、特殊な塗料と金属材料の連携作用で、鉄鋼の下地と塗料の界面に防食性さびが生成し、しかる後に、塗料は消失し、防食性さびのみが鉄鋼表面に残ります。塗料の剥離現象を心配する必要がありません。

(参考文献)

- 1) 長野博夫、山下正人、内田仁：環境材料学、共立出版（2004）
- 2) 長野博夫、松村昌信：最新さびの基本と仕組み、秀和システム（2010）