

最近のさびの話ー 1

(株) 材料環境研究所 長野博夫

1. 鉄はなぜ錆びる

トタンでできた工場や倉庫の屋根はさびて、真っ赤なさびに覆われる。鉄管からできた水道管は、水の通る内側は、茶褐色のさびに覆われて、水が通りにくくなる。他の金属に比べて強度が優れる利点を持つ鉄は、このさびやすさは、大きな欠点の一つである。

鉄は、なぜこんなにもさび易いのか。水の中に酸素が含まれていて、そのため、鉄が水と接すると腐食するからである。その理由は何か。鉄は水に接すると、鉄の表面に無数の電池が発生して、腐食が進行する。腐食で使う電池という言葉は、正確には、局部電池を意味する。

鉄の表面には必ず無数の電池が発生する。鉄に不純物の偏析、粒界や製造過程での残留応力の存在、結晶粒の大小の違い等々により、物理的及び化学的性質の相違が電位差の原因となる。電位の高いところと、低いところが存在する。

アノード（負極）：電位が低くて、鉄が溶解するところ

カソード（正極）：電位が高くて、水中の酸素が還元される場所

電池という言葉は、我々には非常にポピュラーな言葉になってきて、携帯電話、携帯ラジオにはじまり、ロボット、自動車の重要部品には電池が必ず使用されている。一般の電池は、アノードとカソードが固定しており、電池の化学反応により発生する電流はエネルギーとして取り出されるが、腐食の局部電池、すなわち、腐食電池ではアノード、カソードは固定されておらず、時間的に常に入れ替わるので、腐食は全面腐食型となる。

図1に水道管に使用された鉄管内部のさび発生状況を示す。黄褐色のさびが鉄表面を覆いつくしている。鉄のさびが鉄管内径を狭め、水の流れを妨害している。



図1 水道管の腐食

(Evert D.D.During : Corrosion Atlas, Elsevier, 1997)

鉄管にさびのできるプロセスは、鉄がアノード極から溶出して、 Fe^{2+} および Fe^{3+} イオンとなり、これが水と化合してそれぞれの水酸化鉄となる。これらは、最初はふわふわと水中に浮かび、その後、鉄表面に沈積し、図2のような集合体となる。また、さびの断面を見ると、鉄酸化物の層構造になっていて、上層にはゲーサイト($\alpha\text{-FeOOH}$)、下層はマグネタイト (Fe_3O_4) がリッチな層、最下層は非晶質のさびとなっている。

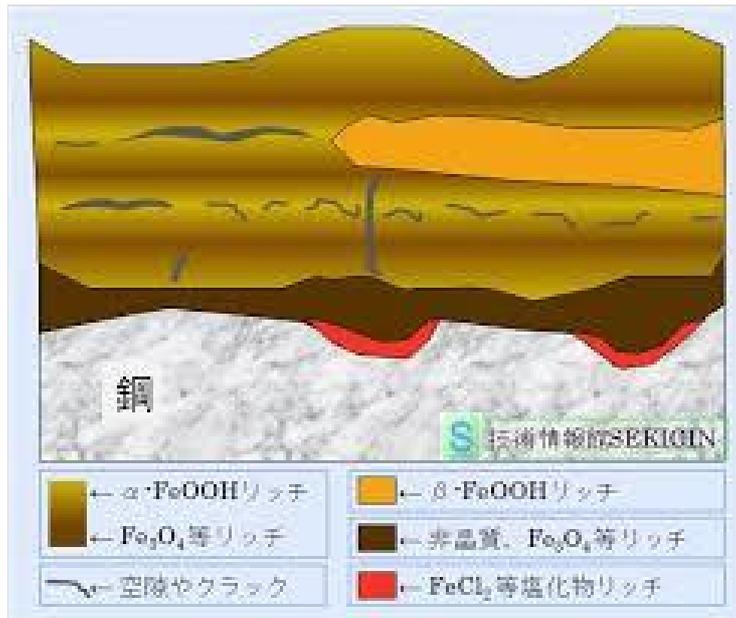


図2 さびの立体構造の一例

2. 参考書に見るさびの立体電子顕微鏡組織 (SEM 像)

次ページ図3および図4にレピドクロサイト (γ -FeOOH) および、ゲーサイト (α -FeOOH) の電子顕微鏡組織を示す。何れも、結晶格子は斜方晶系である。

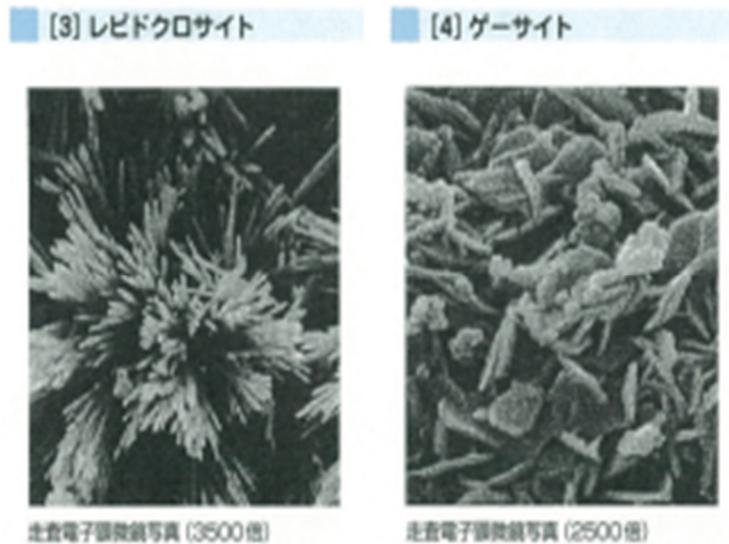


図3 さびの電子顕微鏡写真-1

(長野、松村著：最新さびの基本と仕組み、第1版 (株) 秀和システム、2010年)

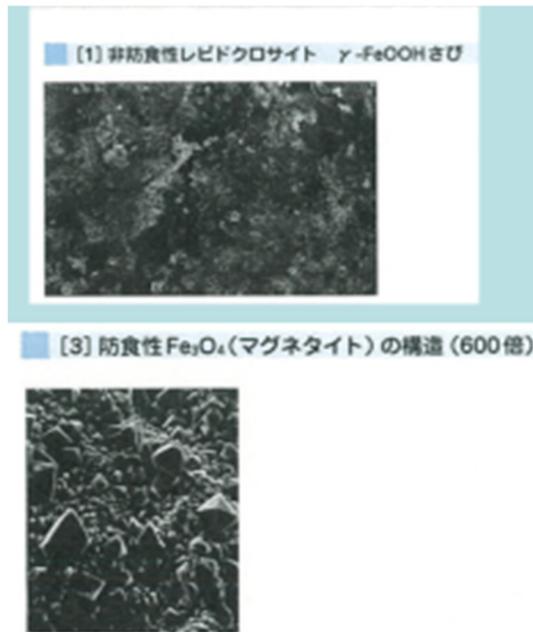


図4 さびの電子顕微鏡写真-2

(長野、松村著：最新さびの基本と仕組み 第2版、(株)秀和システム、2016年)

3. 最近のさびの電子顕微鏡写真(弊社クライアント W 社と共同研究、L 社で実施)

建築用釘として長期間使用された釘頭の表面にできたさびの走査型電子顕微鏡写真(SEM 像)による組織観察と X 線回折による構造分析を行なった。何れもさびの表面を対象とした。



図5 建築用に長期間使用された釘の腐食

さびとして α -FeOOH (ゲーサイト)、 β -FeOOH (アカガネアイト)、 γ -FeOOH (レピドクロサイト) および Fe_3O_4 (マグネタイト) が存在する。 β -FeOOH が多量に含まれる釘のさび中には、Cl の含有量が多い。



図6 さびの X 線回折結果

さびの粒の大きさは、ほぼ μ 程度で非常に小さく我々の裸眼では見分けられない位の微小結晶粒である。しかし、これらの微細構造でも緻密ではなく、腐食の原因となる多くの構造欠陥を有するために、水や酸素がさびの表面から地鉄へ浸透するのを防ぐ事が出来ない。

X線回折で同定されたさびの顕微鏡組織例

1) さびの形態 A

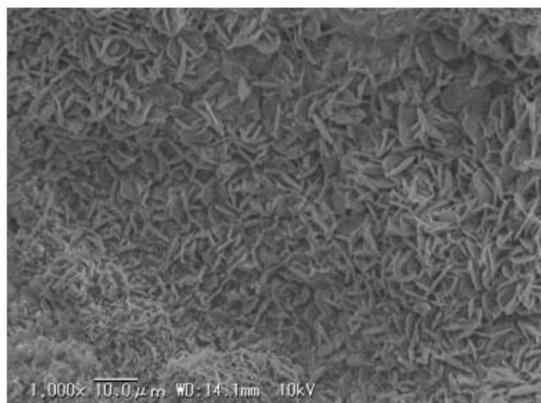


図7 さびの形態 A-1 ×1000

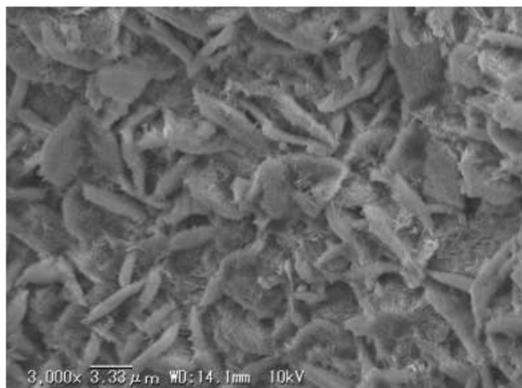


図8 さびの形態 A-2 ×3000

2) さびの形態 B

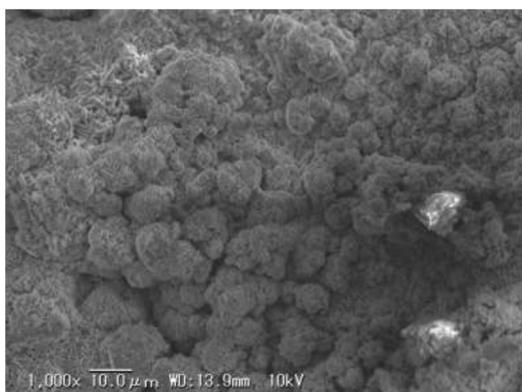


図9 さびの形態 B-1 ×1000

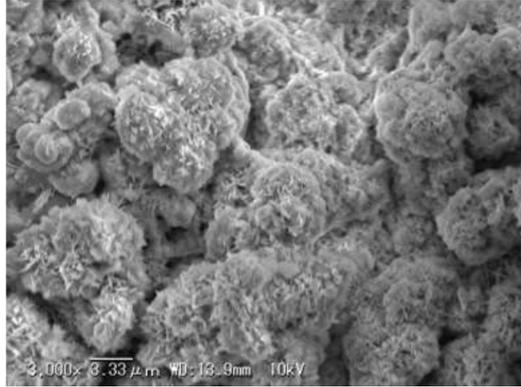


図 10 さびの形態 B-2 ×3000

3) さびの形態 C

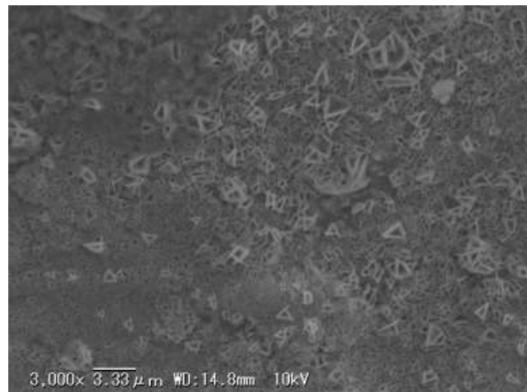


図 11 さびの形態 C-1 ×3000

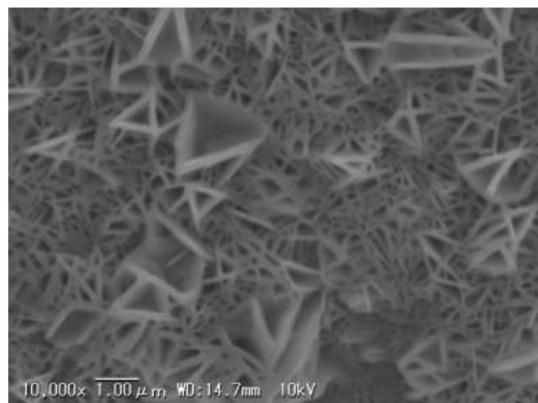


図 12 さびの形態 C-2 ×10000

さびの電子顕微鏡組織において、倍率が 1000 倍くらいでは、写真上は緻密なさびとみられるが、倍率を 3000 倍以上にすると、欠陥の存在が見えてくる。一方、参考であるが、悠久の年月を経て出来たゲーサイトやマグネタイトの岩石を図 13 および図 14 に示すように、当然なことであるが、堆積岩は緻密であるため水は通し難い。

鉄をさびから守る防食技術として、水が鉄表面に容易に到達し得ない対策として、

- i) 鉄鋼の合金化；耐候性鋼 (0.5Cu-0.5Ni-1Cr 鋼)、ステンレス鋼
- ii) 表面処理鋼：トタン(Zn メッキ鋼板)、ブリキ (Sn メッキ鋼板)
- iii) 樹脂塗装鋼 (コーティング鋼)
- iv) セメント処理鋼 (超極厚膜処理)

などがあげられる。最近、メッキ鋼板及び塗装鋼板の耐食性、並びに使用中の劣化診断技術において、注目すべき進歩が見られる。

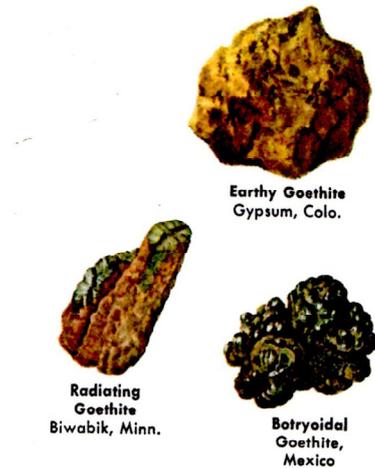


図 13 ゲーサイト岩石
(C.A.Sorrel : Rocks and Minerals, Golden Press · New York)



図 14 マグネタイト岩石
(C.A.Sorrel : Rocks and Minerals, Golden Press · New York)

以 上