耐候鋼のさび層に関する研究 (第3報)*

含銅鉄さび層および人工さびの細孔分布

鈴木 一郎** 増子 昇** 久松 敬弘**

Study on the Rust Layer on Atmospheric Corrosion Resistant Low Alloy Steels.

(Part 3) Pore-Size Distribution of Rusts.

Ichirō Suzuki, Noboru Masuko and Yoshihiro Hisamatsu

Rust is an aggregate of fine colloidal particles of hydrated iron oxides, among which fine pores exist. In order to explain the mechanism of rusting, it is necessary to have a good knowledge of physical characteristics of rust in relation to its texture, i. e., the structure of pores in the rust layer.

Nitrogen adsorption isotherms of rusts were measured beyond the relative pressure of 0.93, and the results were used to obtain such characteristic values as pore-size distribution, specific surface area, total pore volume and average pore diameter. The Inkley's analysis was applied with the help of the OKITAC 5090 D Computer system.

Both artificial and natural rusts were subjected to the measurements.

The formers were prepared, as reported previously, by an interfacial reaction between sodium hydroxide solution and ferric-ferrous salt solution with or without a small addition of cupric salt. Natural rusts were obtained from iron-copper alloys con-

taining 0, 0.20, 0.44, 0.60, 1.02 % and 2.0 % Cu after exposing to an urban atmosphere for four months and one year.

Results are summarized as follows :

1) The pore sizes of natural rusts distributed in the range up to 100 Å, and the highest peak always appears below 50 Å.

2) The total pore volume of the artificial rusts is about ten times larger than that of the natural rusts. However, the shape of the pore-size distribution curves resembles each other.

3) As the copper content in the rust increases, the total pore volume and specific surface area tend to increase and the average pore diameter appears to decrease.

4) These results show that small amount of copper in the rust inhibits the growth of colloidal particles which constitute the texture of the rust.

This is also confirmed by means of electron microscopy and electron diffraction.

1. はじめに

耐候鋼のさび層のもつ自己保護性の原因を解明するための研究^{1,2)}の一部として、さび層そのものの組織(texture)、すなわちさび層を構成する水和酸化物微粒子の二次的な凝集形態についての知見を得ることを目的として実験を行なった。自然暴露さびについては比表面積測定を主にする報告を行なったが²⁾、今回は含銅鉄合金試料の暴露さびについて比表面積と同時に Inkley の

方法による細孔分布の算出を行ない、平均細孔直径などを求めて銅含有量の影響を調べた。同時にわれわれの研究室で行なっている人工さびについても同様の測定を行ない、その類似性について比較検討した。他に電子顕微鏡、走査電子顕微鏡、X線マイクロアナライザーなどによる直接観察の結果をあわせて報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

使用した純鉄および含銅鉄試料の化学組成を表1に示した。鑄造材を熱間鍛造したのち表面研削して作製した厚さ2 mmの平板である。これらを1968年6月に東京

* 昭和44年10月14日第16回腐食防食討論会(金沢)において発表

** 東京大学工学部冶金学科(東京都文京区本郷7丁目)

表 1 純鉄および含銅鉄の化学組成

	I	II	III	IV	V
Cu (wt%)	0	0.20	0.44	0.60	1.02
C (wt%)	0.0020	0.0031	0.0103	0.0048	0.0024
Si $\approx$ 0.005	P $\approx$ 0.003		S $\approx$ 0.005		

大学工学部屋上に暴露し、4ヵ月および1年経過のさび層について下記の測定を行なった。また人工さびりの中で [6Fe(III)–3Fe(II)–1Cu(II)], (6–3.5–0.5), (6–3.8–0.2), (6–4–0) の組成の塩化物溶液から作成したものについても測定を行ない、自然暴露さびとの類似性等を比較検討した。

2.2 組織の観察

4ヵ月および1年暴露した含銅鉄について表面状態を走査型電子顕微鏡（日本電子製 JSM-U 3）により、またさび層の断面における銅の分布をX線マイクロアナライザー（明石製作所製 TRA-25）によって観察した。さらに4ヵ月暴露したものから直接はらい落したさびと人工さびを粉末にして組織を電子顕微鏡（日本電子製 JEM-150）により調べた。

2.3 吸着等温線

前報²⁾の窒素ガス吸着による比表面積測定と同じ BET 表面積測定装置を用いた。今回は比表面積測定と異なり相対圧 (P/P_0) が 0.93 以上までの吸着等温線を求めた。さびのついた試片を 20 mm×7 mm に切り出し、そのまま試料瓶に入れ 110℃で脱ガスを行なった後、液体窒素中で冷却しながら窒素吸着の測定を行ない、測定終了後さびつきのまま重量を求めた。さらに 10% クエン酸アンモニウム溶液を電解液とするカソード電解法（電流密度 1.1 A/dm²）でさび落しを行ない、重量差をもってさびの量とした。図 1 に実測した吸着等温線を示す。こ

図 1 自然暴露さびおよび人工さびの吸着等温線

の吸着等温線を基にして細孔分布を求めるわけであるが、今回は細孔分布の算出方法として比較的取り扱いの簡単な Inkley 法を用いた。

2.4 Inkley³⁾ 法による細孔分布の算出

Inkley は吸着等温線を次の仮定に基づいて解析し、細孔分布の算出方法を示した：(1) すべての細孔は円筒形である、(2) 直径 300 Å 以下の細孔を対象とする、(3) 吸着は多層吸着と毛管凝縮の二つを考える。その概略をのべると、相対圧 $P_r (=P/P_0)$ において、 r より大きい半径をもつ細孔はすべて厚さ t_r の吸着層を有し、 r より小さい半径をもつ細孔はすべて毛管凝縮によりつまっているとする。 $V_r dr$ を半径が r と $r+\delta r$ の間にある全細孔体積とすると、相対圧が $P_r+\delta P$ まで増すと、半径 $r\sim r+\delta r$ をもつ細孔が新たに満たされる。さらに $r+\delta r$ より大きい半径をもつ細孔では、吸着層の厚みが t_r から $t_r+\delta t$ にふえる。したがって相対圧を P_r から $P_r+\delta P$ に増加したことによる吸着量増加 $v_r \delta r$ は次式によって表わされる。

$$v_r \delta r = \{(r-t_r)^2/r^2\} V_r \delta r + \delta t \int_{r+\delta r}^{\infty} \{(r-t_r)/r\} (2 V_r/r) dr$$

右辺の第一項は毛管凝縮による吸着量増加を示し、第二項は多層吸着による吸着量増加を示している。これ以後の式の変形、実際の計算に用いた電子計算機 OKITAC 5090 D のプログラム (ALGOLIP) を付録に示す。解析によって得られるデータは細孔分布：さび 1 g 当り 1 Å 刻みごとの細孔体積 (cc/g Å), (2) 全細孔体積 (cc/g) : (1) の積分値 (V), (3) 表面積 (m²/g) : このモデルに従って計算した 1 g 当りの表面積 (S), BET プロットから求めた比表面積と一致することを確認してある、平均細孔直径 $\bar{d}$ (Å) : 円筒形をモデルにしている関係から $\bar{d}=4 V/S$ によって求めた。この方法によって求めた細孔分布はたぶん技巧的な所があり実際のさび層の細孔をすべて円筒形でおきかえることが妥当であるかという問題が残るが、吸着等温線という生のデータを一定の解析手順で処理して、考察に便利な物理量に換算している点からさび層の組織を示す良い指標と考えられる。

3. 実験結果および考察

3.1 電子顕微鏡による観察

大気暴露した試料の中で純鉄は全体に黄色をおび、剝離しやすいさび層を生ずる。含銅鉄では外観的には含銅量に関係なく赤褐色をおび純鉄に比べて密着性のよいさび層を形成する。この表面のミクロの状態を4ヵ月暴露試料について走査電子顕微鏡で観察した。この中から典型的なものを写真 1 に示した。純鉄のさびは大きく結晶が発達して結晶性の良いことを示している。含銅鉄さびの場合は独特のきのこ状の腐食生成物からなり、それが

含銅鉄 (0.2% Cu-Fe) さび

写真1 4ヵ月暴露した純鉄および含銅鉄の表面状態

微細な結晶の集合体からなっていることがわかる。この含銅鉄のさび層中における銅の分布をX線マイクロアナライザーによって観察した。写真2に示す。さび層の断面を研磨することはむずかしく、表面の凹凸の影響も考えられるが、銅は暴露期間とともに密着さび中の比較的浮さび(写真では下側)に近い所に局部的に濃縮する傾向がみられた。

X線マイクロアナライザーの結果を参考にして腐食生成物の形態および構造を調べるために、腐食生成物を粉末にして、これを電子顕微鏡によって観察した。また同

写真2 含銅鉄 (2% Cu-Fe) さび層の Cu の分布

時に人工さびも粉末にして同様な観察を行ない、その類似性を比較検討した。この結果を写真3に示す。全体的にみると、含銅鉄と人工さびは銅の含有量が増加すると結晶性が悪くなり、結晶の凝集の形態が変わる。このことは銅の影響によって結晶の成長が抑制されたことによるものと思われる。結晶構造の点から考察してみると、自然暴露さび(純鉄さびおよび含銅鉄さび)は、すべてにわたってスピネル型酸化物が見いだされた。また純鉄さびと含銅鉄さび中のスピネルとは電子回折のリングの現われ方や電子顕微鏡像の現われ方に差がある。純鉄さびに現われるスピネルは結晶が大きく成長する傾向があり、制限視野による電子回折ではデバイリングがシャープなスポットの連続により形成され、典型的な magnetite のパターンを示し、maghemite は現われない。含銅鉄では goethite とスピネルが共存して現われる。スピネル型酸化物は電子顕微鏡像では一方向に成長したような平行線状のコントラストが粒内にみられる。そしてこのみかけの1個の結晶粒の回折像は完全な単結晶ではなく、デバイリングの幅が広く、集積点として現われる。したがってこの場合には非常に小さい微細な結晶が優先方向をもって集合しているといえる。また電子顕微鏡像では前述したように、内部に平行線状のコントラストをもった紡錘状の像が得られたが、

写真 3 自然暴露さびおよび人工さびの形態

これがスピネルを示すことも、goethiteを示すこともある。Goethiteとして現われるときにもデバイリングはやはり幅が広くぼやけていて、大きく結晶成長しないことを示している。このように回折像からも結晶の微細化が示された。

人工さびでは銅を含有しない(6-4-0)はスピネル型酸化物を形成する。Magnetiteが多いが maghemiteを示す線もごくまばらな点状として常にみつけることができた。またX線回折(粉末法)によっても、この二つが同時に検出されている。銅が添加された人工さび(6-3.8-0.2)、(6-3-1)では無定形となって回折パターンが得られないことが多いが、人工さびの熟成条件によって goethite が電子線回折により同定されることもある。

X線回折(粉末法)によると塩化物溶液からの人工さびでは $\beta\text{-FeOOH}$ が検出されるが、電子線回折では検出されなかった。Mackay⁴⁾ は $\beta\text{-FeOOH}$ は電子線照射によってスピネルに変化すると報告している。X線回折では検出されなかったスピネルが電子線回折によって微量ではあるが検出されたことはこの可能性も十分考えられる。

以上形態、結晶構造ともに銅の添加効果が著しく、特に人工さびについて前報¹⁾でも報告したように、銅の添加による無定形の出現は最近の耐候鋼の研究でよくみられる無定形層がさび層に存在するという点、耐候性の機構に重要な手掛りを与えるものと思われる。また自然暴露さびと人工さびは形態、結晶構造等において良く類似

していることがわかった。

3・2 さび層の細孔分布

1年間暴露した純鉄および含銅鉄上のさび層の細孔分布を図2に示した。一番上の純鉄さびの細孔分布は4ヵ月暴露のデータで、図中実線は他の含銅鉄さびの場合と同様に表面のさび層全体の細孔分布、破線（純鉄のみ）は浮きさびが剝離した下に形成したさび層の細孔分布である。なお含銅鉄さびは1年暴露したものである。全般的にみると、さび層はすべて細孔直径が50Å以下に最高分布をもつことがわかる。特に地金の含銅量の差に基づいた傾向をつかむことはむずかしいが、強いていえば50~100Åの範囲にある分布が地金の含銅量の増大とともに細孔直径の小さい方向に移動する。この傾向は後で述べる平均細孔直径の結果と良い一致をみる。図3に人工さびの細孔分布を示した。人工さび細孔体積の値が自然暴露さびより一桁大きい値を示すが、細孔分布の傾向は良く類似しているといえる。また(6-4-0)の人工さびは150~250Åにわたっての分布がみられるが、これは前に述べたスピネル型酸化物の成長に対応しているのではないかと考えられる。

次に自然暴露さびおよび人工さびの表面積、全細孔体積、平均細孔直径を求めた。表2、表3に示す。また自然暴露さびのこれらの値と地金の含銅量および暴露期間の関係を図4-1、5-1に、人工さびと自然暴露さびとの

図3 人工さびの細孔分布

表2 自然暴露さびの物理量

純鉄および含銅鉄		全細孔体積 V(cc/g)		表面積 S(m²/g)		平均細孔直径 d(Å)	
銅の濃度(wt%)		暴露期間		暴露期間		暴露期間	
地金	4ヵ月暴露 さび層	4ヵ月	1年	4ヵ月	1年	4ヵ月	1年
0	0	0.0243*		18.8*		51.7*	
		0.0403**		32.9**		49.0**	
0.20	0.11	0.0286	0.0194	24.9	14.2	46.0	54.5
0.44	0.21	0.0321	0.0233	28.8	18.6	44.6	50.0
0.60	0.34	0.0398	0.0278	30.8	22.4	51.7	49.6
1.02	0.45	0.0587	0.0284	50.1	23.9	47.0	47.6

* さび層全体 ** 下層さび

表3 人工さびの物理量

金属塩溶液組成	さび層中の銅 の濃度(wt%)	全細孔体積 V(cc/g)	表面積 S(m²/g)	平均細孔直 径 d(Å)
Fe(Ⅲ)-Fe (Ⅱ)-Cu(Ⅱ) 6-4-0	0	0.164	94.5	69.4
6-3.8-0.2	1.93	0.222	130.3	68.1
6-3.5-0.5	3.37	0.169	130.7	51.7
6-3-1	5.10	0.228	233.5	39.0

関係を図4-2、5-2に示した。自然暴露さびの表面積は地金の含銅量の増大とともに増加の傾向をたどり、さらに暴露期間とともに減少する。また人工さびと自然暴露さびとの関係は図4-2のごとく、自然暴露さびの延長上に人工さびが来る傾向がある。なお1年暴露さびは試料不足のため分析不可能であった。したがってこの場合は4ヵ月暴露さびである。全細孔体積は同様に自然暴露さ

図2 自然暴露さびの細孔分布

図 4-1 自然暴露さびの表面積

図 5-1 自然暴露さびの全細孔体積

図 4-2 さび層の表面積における自然暴露さびと人工さびの関係

びでは地金の含銅量とともに増大し、暴露期間とともに減少する。

人工さびとの関係をみるために同じ図上にプロットしたのが図 5-2 である。人工さびは自然暴露さびの延長上になっているものと考えた。銅を含まない場合と 1.93%

図 5-2 さび層の全細孔体積における自然暴露さびと人工さびの関係

Cu の場合はこの傾向からずれているが、全般の傾向としてこのように反応時間、反応条件の異なる自然暴露さびと人工さびを同じ図上で比較することの妥当性はまだはっきりしていないが、この傾向が偶然の一致による無意味なものとは考えていない。

図 6-1 自然暴露さびの平均細孔直径

図 6-2 人工さびの平均細孔直径

人工さびの平均細孔直径は図 6-1 に示すようにさび層の含銅量の増大とともに減少の傾向をたどる。図 6-2 に示した自然暴露さびでも 1 年暴露のものでは、同じように地金の含銅量の増大とともに平均細孔直径が減少する。4 ヶ月暴露さびではこのような規則性が欠如している。

3.3 実験結果のまとめ

以上の実験結果をまとめると次のようになる。

(1) 自然暴露さびがもつ細孔分布 ($<300 \text{ \AA}$) はすべて $50 \text{ \AA}$ 以下に最高分布をもち、 $100 \text{ \AA}$ 以下に大部分分布している。

(2) 自然暴露さびは 1 年暴露で全細孔体積として $1.94 \times 10^{-2} \sim 2.84 \times 10^{-2} \text{ (cc/g)}$ 、表面積として $14.2 \sim 23.9 \text{ (m}^2\text{/g)}$ であり、これらは地金の含銅量とともに増大し、暴露期間とともに減少する。

(3) 平均細孔直径はすべて $50 \text{ \AA}$ 前後であり、地金の含銅量とともにわずかに減少する。われわれは前報^{1,2)} および前述した電子顕微鏡下の観察でさび層中の銅の存在がさびの熟成に伴う一次結晶粒の成長増大を阻止する働きを示すものと考えてきたが、この結果からもそのような働きがみられる。

(4) 人工さびは今回の実験から自然暴露さびと細孔分布では良い一致をみせ、さらに表面積と全細孔体積では、自然暴露さびの含銅量を増加させた延長上に来る傾向がある。これらのことから人工さびは自然暴露さびが持つ物理量および傾向をそのまま拡大してもっていると考えてよいであろう。したがって制御された成分、物理量をもつさび層が得られる点でさび層の形成機構の解明の目的のために人工さびを利用することは十分意義がある。

4. さび層の「ちみつさ」について

本報で求めた実験結果をもとにして、さび層の「ちみつさ」について考察する。

まず同一半径の球からなる充填構造を考えて、空隙率 ϵ と空隙寸法 δ の二つの量を次のように定義する。

球の実体積の和を V_R 、空隙の体積を V_E とすると

$$\epsilon = V_E / (V_R + V_E) \quad (1)$$

球の半径を r とすると、表面積の和 S は

$$S = 3 V_R / r \quad (2)$$

空隙寸法として、次のように δ を定義する。

$$\delta = V_E / S = 3 r \epsilon / (1 - \epsilon) \quad (3)$$

このように定義した ϵ は球のつまり方を表わしている量である。最近接球の数が 12 であるいわゆる最密充填では $\epsilon = 0.26$ 、最近接球の数が 6 の開放充填では $\epsilon = 0.48$ である。通常のランダムな充填では $\epsilon \approx 0.38$ 程度となる。コロイド粒子のように重力に比べて粒子間相互の凝集力が大きく寄与する場合には、さまざまな橋かけ構造が可能となり、 ϵ が 0.9 以上に達する場合さえありうる。

普通「ちみつさ」と呼ばれる性質の中には ϵ が小さいことに対応する「ちみつさ (I)」と δ が小さいことに対応する「ちみつさ (II)」があると考えてよいであろう。「ちみつさ (I)」では球の「つまり方」が問題とされ「つまり方」が一定の規則性をもてば球の半径 r の大小に ϵ は無関係に ϵ は一定になる。もし最密充填であれば、ピンポンの玉でもバレーボールでも同じということ


```

begin integer I, J, M, MM, N, NN;
real SGMS, SGMV, SIGMA, SNEW, DD, VPL0T, SPL0T, A, B, VV12, Y, DIFV, S;
integer array D[1:37];
array XX[1:194], K12, R12, V12, X[1:36], P, V[1:37];

CONST: for I=1 step 1 until 26 do D[I]=310-10*I;
for I=27 step 1 until 32 do D[I]=180-5*I;
for I=33 step 1 until 37 do D[I]=84-2*I;
for I=1 step 1 until 194 do XX[I]=READRE;
for I=1 step 1 until 37 do P[I]=READRE;
for I=1 step 1 until 36 do K12[I]=READRE;
for I=1 step 1 until 36 do R12[I]=READRE;
MM=READIN; M=-1;

HAZIME: M=M+1;
if M=MM then go to TOMARE;
for I=1 step 1 until 37 do V[I]=READRE;
for I=1 step 1 until 36 do
begin V12[I]=V[I]-V[I+1]; X[I]=0 end;
SGMS=SGMV=NN=J=0;

L1: J=J+1;
if J=14 then go to L4;

KI0KU: if J=1 then for I=1 step 1 until 19 do X[I]=XX[I];
if J=2 then for I=1 step 1 until 24 do X[I]=XX[I+19];
if J=3 then for I=1 step 1 until 25 do X[I]=XX[I+43];
if J=4 then for I=24 step 1 until 26 do X[I]=XX[I+45];
if J=5 then for I=20 step 1 until 27 do X[I]=XX[I+52];
if J=6 then for I=24 step 1 until 28 do X[I]=XX[I+56];
if J=7 then for I=15 step 1 until 29 do X[I]=XX[I+70];
if J=8 then for I=21 step 1 until 30 do X[I]=XX[I+79];
if J=9 then for I=1 step 1 until 31 do X[I]=XX[I+109];
if J=10 then for I=21 step 1 until 32 do X[I]=XX[I+120];
if J=11 then for I=21 step 1 until 33 do X[I]=XX[I+132];
if J=12 then for I=21 step 1 until 34 do X[I]=XX[I+145];
if J=13 then for I=21 step 1 until 35 do X[I]=XX[I+159];

N=0; SIGMA=0;

```

写真 4

になるが、ピンポン玉の充填のほうがより「ちみつ」であるとする感じを表わすために δ が小さいことによる「ちみつさ (II)」を考える必要がある。

δ すなわち空隙寸法が小さくなるほど全体として均一になってくるという感じの「ちみつさ (II)」には (3) 式にみられるように構成粒の半径 r と空隙率 ε の両者が関係する。 ε 一定ならば r が小であるほど「ちみつさ (II)」が著しくなる。一般にコロイド粒子の充填体では

r が小になるほど ε は大になる傾向を示すので両者の効果が δ の上では相殺するように変化し、 δ が大になる場合も、小になる場合も起こりうる。

われわれの測定した全細孔体積 V は V_R が一定の条件下での V_E に相当する量と考えることができる。表 2、図 5-1 にみられるように暴露期間が長くなると V が減少する傾向は ε の減少すなわち「ちみつさ (I)」が大になることに対応していると考えてよいであろう。


```

L2:  N=H+1; A=K12[N]*SIGMA; B=V12[N]-A; VV12=B12[N]*B; Y=VV12*X[N]*n-2;
      SNEW=SIGMA; SIGMA=SNEW+Y;
      If N=NN+1 then go to M1 else go to L2;
M1:  PRINT(D[N]); PRINTS(' X='); PRINTR(P[N]);
      PRINTS(' V='); PRINTR(V[N]); CRLF(1);
      SPACE(4); PRINTS(' V12='); PRINTR(V12[N]);
      PRINTS(' Y='); PRINTR(Y);
      PRINTS(' SGM='); PRINTR(SNEW); CRLF(1);
      SPACE(4); PRINTS(' A='); PRINTR(A);
      PRINTS(' B='); PRINTR(B);
      If B=0 then
      begin DD=FLOAT(D[N]-D[N+1]);
        VPLOT=VV12/DD;
        S=126.76*VV12/FLOAT(D[N]+D[N+1]);
        SPLOT=S/DD;
        SGMS=SGMS+S; SGMV=SGMV+VV12;
        PRINTS(' VV12='); PRINTR(VV12);
        PRINTS(' S='); PRINTR(S);
        CRLF(1);
        SPACE(4);
        PRINTS(' VPLOT='); PRINTR(VPLOT);
        PRINTS(' SPLOT='); PRINTR(SPLOT);
        PRINTS(' SGMV='); PRINTR(SGMV);
        PRINTS(' SGMS='); PRINTR(SGMS); CRLF(2);
      end else go to M2;
      If X[N]=0 then
      begin NN=N; go to L1 end else go to L2;
M2:  SPACE(2); PRINTS('*****'); CRLF(2);
      If N=36 then go to L4;
L3:  for I=H+1 step 1 until 36 do
      begin PRINT(D[I]); PRINTR(P[I]); PRINTR(V[I]); CRLF(1); SPACE(5); PRINTR(V12[I]); CRLF(2) end;
L4:  PRINT(D[37]); PRINTR(P[37]); PRINTR(V[37]);
      CRLF(4); DIFV=V[1]-V[37]; PRINTS('TOTAL ');
      SPACE(3); PRINTS(' V30'); PRINTS('0-V10='); PRINTR(DIFV); SPACE(3);
      PRINTS(' V='); PRINTR(SGMV); PRINTS(' S='); PRINTR(SGMS); CRLF(20);
      go to HAZE;
TOMARE;
end

```

写真 5

第2報ではさび層中での構成粒子の平均径が含銅量とともに小さくなることを報告した。本報でも表2, 表3図4-1, 図4-2に示されるように, 同じ傾向が確かめられた。前報では粒の平均径の小さいことが「ちみつさ」につながるという議論をしたが, 構成粒子の寸法よりは空隙寸法を考えるほうがより妥当であろう。われわれの求めた平均細孔径 $\bar{d}$ は上記モデルの δ に相当する量であり $\bar{d}$ の大小をより所に「ちみつさ (II)」を考えてみる。

実験データを見ると同一暴露期間ではさび層中の含銅量が増加すると S も V も増加する。すなわち含銅量とともに「ちみつさ (I)」は失われる。1年暴露の $\bar{d}$ を比較してみると図6-1にみられるように含銅量とともに「ちみつさ (II)」が現われる。4ヵ月暴露では規則性が失われているが, これを1年暴露と比べてみると含銅量

の小さい場合は暴露期間とともに $\bar{d}$ が增大するが, 含銅量が大きい場合には暴露期間による影響はなくなる。さび層中の銅の存在は暴露期間が長くなることによって「ちみつさ (II)」が失われることを抑制する働きがあると解釈できる。

耐候性にはまず長年月暴露によって生ずる「ちみつさ (I)」が必要とされると考えると, 銅の存在は「ちみつさ (I)」を得るに必要な期間暴露している間に「ちみつさ (II)」が失われていくことを防止していると考えられる。ただこれらの「ちみつさ (I)」 「ちみつさ (II)」だけでさび層のもつ保護性が説明できるわけではないことは十分考慮に入れておく必要がある。特に「ちみつさ (II)」に相当する空隙寸法が $50 \text{ \AA}$ 近傍で数 $\text{\AA}$ 程度変化することによって水や酸素の移動に対してどのような影響が現われるかはまだ何もわかっていない。今後は

このような物理的構造だけでなく、さび層のイオン収着性などといった化学的な性質を調べて行く必要があろう。

5. あ と が き

本研究を行なうにあたり、含銅鉄試料を作製、提供された富士製鉄中央研究所寺前章、門智両氏に、また実験に協力された金属材料研究所の小玉俊明氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 増子昇, 久松敬弘: 防蝕技術, **17**, No. 10/11, 469~470 (1968)
- 2) 増子昇, 久松敬弘: 防蝕技術, **17**, No. 12, 539~542 (1968)
- 3) R. W. Cranston & F. A. Inkley: *Adv. in Catalysis*, **9**, 143 (1957); 慶伊富長「吸着」(共立全書, No. 157) p. 119
- 4) A. L. Mackay: *Mineral Mag.*, **32**, 545 (1960)

付録 OKITAC プログラム (ALGOLIP)

実験方法で述べた吸着増加の式を実際に計算の行ないやすい細孔直径 d を入れた式に書き直す。すなわち圧を P_1 から P_2 に変化すると r_1 は r_2 に, t_1 は t_2 に変わり, 吸着量増加を v_{12} とすると, r_1 と r_2 間の細孔体積 V_{12} は次式で表わせる。

$$V_{12} = R_{12} [v_{12} - K_{12} \sum_{d_2+1/2\Delta d}^{d_{\max}} \{(d-2t_{12})/d^2\} V_d \Delta d]$$

$$\text{ここで } R_{12} = (r_2 - r_1) / \int_{r_1}^{r_2} \{(r - t_1)^2 / r^2\} dr$$

$$K_{12} = 4(t_2 - t_1), t_{12} = 1/2(t_1 + t_2)$$

Δd は細孔直径の増分, $V_d \Delta d$ は $(d-1/2 \Delta d)$ と $(d+1/2 \Delta d)$ との間の直径をもつ細孔体積である。

d の値は Kelvin 半径と多分子層吸着の厚み t の和の2倍である。 t の値は Inkley らが文献から細孔構造をもたない 15 試料の吸着等温線を用いて実験的に決定した。この実際の計算には電子計算機 OKITAC 5090 D を用いた。

次にこのプログラム (ALGOLIP) を写真 4.5 に示す。

このプログラムの後に Inkley が求めた $(d-2t)/d^2$ のデータと実験で得られた吸着等温線から求めた各圧の吸着量を入れる。なおこれから得られた値は細孔分布の傾向を知ることではできるが, 細孔体積として算出するには標準状態における気体の窒素の密度と液体窒素の密度の比 (1.584×10^{-3}) を乗ざればよい。

(昭和 44 年 11 月 19 日受理)