鉄系金属の大気中における腐食機構*

C. P. Larrabee**

緒 言

人類の科学における進歩は、“なぜか”，“いかにしてか”という疑問に直面した時，その解答を見出そうと固執することの賜物である。過去においては，簡単な説明に従わないものはすべて超自然的なものに帰するのが常であった。Pliny は鉄の錆びるという性質は，鉄が戦に用いられるため神によって課せられたのろいに原因があるとした。腐食に関する電気化学説（本文中にて後述）が一般に容認されて以来，腐食やその対策に対する理解は，先の 19 世紀に比べて大きく進歩している。

たぶん実験者が条件を制御することが比較的容易であるためであろうが，腐食の理由や機構に関する基礎的研究の多くは単純な溶液中において行なわれている。後で論ずるように，大気中の腐食には多くの変化量が影響するので，制御された実験は困難である。1800 年 Davy¹⁾ はガルバニー電池の作用は電気化学作用によるものであると説いたが，1856 年に至って初めて de La Rive²⁾ は大気中腐食もまたその性質において電気化学的なものであると主張した。当時は報道機関が不十分であったため，これらの考えは一般に知られず，二，三十年後には忘れられてしまった。実際，1903 年 Whitney³⁾ が彼の“独創的”な考えを発表した時，それは“新しい”理論として賞揚されたものであった。

なぜ鉄は腐食する

鉄系金属が腐食する機構について詳述する前に，腐食の理由について簡単に調べて見よう。単純に言えば，鉄が鉄の酸化物を形成する反応には大きな負の自由エネルギーの差があるため，鉄は本来腐食する性質を持っているのである。いい変えれば，鉄がその鉱石と同一な化学組成に変化するという自然過程が，時には“腐食”と呼ばれるのである。空気中で腐食しない金，白金，その他のいわゆる貴金属は，化学的に結合せずに天然に発見される。

いかにして鉄は腐食する

電気化学説が一般に容認される以前には，金属の腐食の説明を發展させた五つの学説があった。今世紀に入ってもなお支持されたものは二つだけであり，これらはそ

の後数年経て始めて見棄てられた。これら二つの学説も今や数語の説明によっても棄却することができる。

過酸化水素説

Wilson⁴⁾ によればこの説は次のごとく仮定している。すなわち鉄と水と酸素とが接触すると酸化鉄と過酸化水素とが作られる。過酸化水素の半分は酸化鉄と反応して錆を作る。これは不溶性の塩基性酸化物である。過酸化水素の残りの半分は余分の鉄と反応し，かくしてこれを自己永続反応としているものと思われる。ある種の金属の遅い酸化中には過酸化水素のわずかな痕跡が認められるが，鉄の酸化においては少しも認められていない。この説に信用を与えられと思われる一つの事実は，水中に浸された鉄の錆に対するクロム酸塩の抑制効果である。クロム酸は過酸化水素を破壊する。この証拠は過酸化水素を破壊しても鉄の錆を抑制しないような酸化剤がいくつかあるという事実によって覆えされる。この説は腐食に関する多くの観察された事実を十分に説明しつくし得ないために今日では棄却されている。

炭酸説

この説は，過酸化水素説より多く支持されたが，Wilson⁴⁾ によれば錆は常に酸によって炭酸のごとき弱酸によってさえ発生すると仮定するものである。鉄は鉄塩に変化し，これは酸化されて不溶性の沈殿である水酸化鉄になると仮定されている。しかし炭酸説は次の実験⁴⁾ を説明することができない。鉄が酸素および二酸化炭素のない水に浸漬される。Cushman および Gardner⁵⁾ の述べている実験によれば，錆は少しも起きない。しかし二酸化炭素が完全に除かれてある酸素が導入されると途端に錆が現われる。同じフラスコの中に酸素の完全に除かれてある二酸化炭素が導入された時には，錆は少しも起らず鉄錆の発生には酸素の存在が必要なことを示している。鉄は弱アルカリ溶液中においても錆びるということはこの説に対立するもう一つの要点である。

電気化学説

要するにこの説は数種の過程の中の一つによる電池の確立に基づいている。電流が起ると金属は一方の極（陽極）から溶け始め，水素は他方の極（陰極）に集まる。斜面の上に雨によってできた水の膜とか，露によって集積した水滴等の中の変化を制御することはかなり困難であるために，腐食の電気化学に関する実験の多くは，普通電導度を増すためにある種の溶解塩を含んだ溶液を用

* 訳者：中山忠行 早稲田大学第一理工学部金属工学科

** Applied Research Laboratory, U. S. Steel Corp., Monroeville, Pa.

(原文) Mechanisms by which Ferrous Metals Corrode in the Atmosphere, Corrosion, Vol. 15, No. 10, 526 t~529 t (1959) Oct.

いて行なわれている。しかし、この項の主題は大気中腐食の機構であるから、錆びていない鉄の腐食に影響を及ぼすこれらの要素およびその電気化学説との関連性について検討すべきであろう。

電気化学説によれば、腐食が起きている時には電気の流れが存在する。電流が流れるには金属の表面に電解液が存在しなくてはならぬ。

電解液は雨とか露からの水滴による皮膜状の水とか、あるいはまた他の粒子上の吸着皮膜であり得る。大気中腐食のほとんどの場合、陽極と陰極間の距離は液体中におけるそれらの活動位置間の距離に比べて比較的小さい。

陽極と陰極間のポテンシャルの差は、腐食作用の推進力と同量である。次のようなことが理論づけられている。すなわち二つの正の電荷を帯びた鉄の原子は金属表面から分離しイオンとして溶液中に入る。その二つの正の電荷は、鉄イオンかまたは何百万という有効な水素イオンの中の二つに乗って陰極に達する。負の電荷(電子)は、鉄イオン上の正の電荷と対応して、回路の金属部分を通して陰極に移動し、そこで溶液中の水素イオンと出会う。二つの電荷が中和されると、2個の水素原子は結合してガスとなり、大気中腐食の場合には、酸素と結合して水となる。

鉄イオンは水酸イオンと結合して水酸化鉄を造る。空気が存在すると、これはすぐに普通の錆である水酸化第二鉄になる。

前記の電池は金属的に接続された陽極と液体中に浸されている陰極とからなっている。流れる電流の量は、陽極と陰極間の回路の電位差によって決められる。すなわち陽極と陰極において起っている電気化学的分極の量および溶液の電気抵抗によって定められる。錆びていない鉄が乾燥している場合、陽極および陰極地域間の外部抵抗は無限大であるから、電流は流れず、それゆえ腐食は起り得ない。鉄は清浄で乾燥しているかぎり決して錆びないという事実はだれでも知っている。“清浄”という言葉を用いることの必要性については後で述べる。

目に見えない酸化膜

鉄がいつも乾燥したままで、適当な時間経ると、その表面に酸素を含んだ目に見えない膜が形成される。

Mears と Evans⁶⁾ は鉄の上に空気の作用で発達した目に見えない膜によって与えられる保護性の度合いは多くの要素に依存するということを実験的に証明した。彼らの実験は、大気中に実在するものに近似した条件をそなえた非常に小さな水滴を用いたものである。

Vernon⁷⁻⁹⁾ は制御された雰囲気試験によって次のことを示した。すなわち空気の作用で発達した膜は、相対湿度 99% の空気中で鉄を腐食から保護する。しかし、

この膜を飽和湿度に近く、0.01% またはそれ以上の二酸化硫黄を含んだ空気にさらすと腐食が起きる。また、鉄がまず二酸化硫黄を含んだ空気にさらされ、次に相対湿度 80% の空気にさらされると腐食が起きる。二酸化硫黄にさらしたことによって、目に見えない酸化膜の構造にある変化が起っていることは明らかである。たぶん空気中から沈積した塩に吸収された水蒸気が同じ反応を起すのであろう。腐食は顕微鏡下ではある塩が、最後には全表面が目に見える錆で被覆されるまで存在しているいくつかの小さな点から拡大するように観察される。

Skorchelletti と Tukachinsky¹⁰⁾ は Vernon の開拓的研究を注意深く管理された条件のもとで発展させて

第1図 100% 相対湿度における SO₂ 濃度の増加に伴う鉄の大気中腐食 (Skorchelletti & Tukachinsky)

いる。彼らはこの不働態膜を破壊し、錆の最初の痕跡を造るに必要な条件

についてさらに深く研究している。第1図 (Skorchelletti および Tukachinsky の論文では第4図) に見られるごとく、空気中の二酸化硫黄の量は相対湿度 100% の空気にさらされた清浄な鉄鋼の腐食量に大きな役割を演じている。彼らは一皿盛 3×10^{-6} g の感度を有する微量天秤の一方の腕に試料をつるすことによって腐食を計量した。試料は研究する雰囲気中で囲まれ、重量増加の計量がなされた。この方法により彼らは次のように報告している。すなわち 0.02% の二酸化硫黄が存在する時には臨界湿度 (重量増加によって計量されるほどの腐食を起すに十分な) は約 85% であった。これは Vernon のそれに準ずる値よりも約 7~10% 高いだけである。

天秤を使用することによって二酸化硫黄の痕跡が存在しない時の臨界湿度を正確に決定することはできない。しかし彼らは次のことを確かめた。すなわち湿度は臨界湿度以下であっても試料が一度 0.02% 以上の二酸化硫黄にさらされると、真空中で 626° F までの温度に加熱しても湿気に対する最初の抵抗である酸化膜はできない。

多賀谷および伊佐¹¹⁾ は研摩された鉄鋼の錆を、その過程を顕微鏡観察することによって研究した。その結果第1表に示すような錆の四つの型が観察された。

ステンレス鋼

クロム鋼に脱塩素雰囲気中での“不錆性”を与える目

第1表 研摩した鋼上の錆の型 (多賀谷, 伊佐)

A 斑	点 (最小粒子)
B 粒	状 (生長)
C 糸	状
D 瘤—本	源
	1) Cl および SO_4 粒子
	2) わずかの露滴
	3) Fe_2O_3 粒子

に見えない酸化膜は巧妙な方法で剝離されている。化学的手段によって取り除かれた後、膜が再び形成されるには数秒間空気にさらすことで十分である。工業的雰囲気から鋼を保護するという点でこの膜の優秀なことが第2図に示されている。これは20年間さらされた後の17%クロム鋼の表面を示している。試料の下半分は沈積した汚れを除くが錆があるとすればそれは除かないような熱したソーダ腐食溶液

第2図 工業的雰囲気での20 yr 後の Type 430 (17 Cr) 鋼。下半分は腐食溶液で洗浄した

第3図 塩化物で汚染された工業的雰囲気での3ヵ月後の Type 430 (17 Cr) 鋼。スケール: 実物の1/5

第4図 海洋から80および800ftの所で3.5yr露呈した後の Type 446 (28 Cr) 鋼

中に浸された。塩化物が酸化膜を破壊する効果は第3図に示されている。ここには塩化物を含んだ工業的雰囲気中に3ヵ月間さらされた同系統 (17% Cr) の鋼では塩化物の濃度がクロム鋼の汚れに重要な役割を演ずるということを第4図に示した。28%Cr鋼が海岸から800 ftの地点で3年間さらされても汚点のないままであるのに海岸から80 ftの地点でさらされた時には相当汚れているのが見られる。

腐食の進行

錆は一度出始めると均一な割合で進行するのであろうかと

いうことは非常に実用的な興味ある問題である。幸いなことに、その答は“否”である。普通の赤褐色の錆はすべて水酸化第一鉄である。雰囲気中の汚れおよび鋼の組成に左右されるが、この酸化膜は多かれ少なかれ保護的である。一般的な介在物の中で食塩によって象徴される塩化ナトリウムは、炭素鋼の錆皮膜の保護作用を最も大きく阻害するものである。硫黄の酸化物はこれに次ぐものであるが大したことはなく、この両者がほとんど介在しない時には鋼の大気中腐食は重大な問題ではない。露が鋼の上に付着している所では変色することによって明瞭になるほどの錆がすぐに現われるということは事実であるが、塩化物や硫酸塩の存在しない時には、この錆皮膜はただちに保護的性質を帯び、腐食は表面からわずかに数万分の1 in 拡がるのみである。

第5図 工業的雰囲気中における三つの鋼の時間—腐食曲線 Kearny, N. J.

が安定化された後では時間—腐食曲線がほぼ直線であるという点に注意すべきである。第2表は最も耐食性の良い鋼を種々の期間さらした時、その間の腐食率の平均値

第2表 計算した平均腐食速度 (工業的雰囲気における低合金鋼)

年	空中部分表面 mil/yr	比*
第1.....	0.5	60
第2.....	0.06	8
第3および第4.....	0.045	6
第5, 6, 7および第8.....	0.025	3
第9から第16.....	0.008	1

* 第9年から第16年間の年間減量に対する毎年当りの減量

第6図 鋼の腐食に及ぼす露出した月の影響

る。Schramm および Taylerson¹²⁾ は第6図に示すデータを発表しているが、これは11月から9月まで2ヵ月間隔に1 yr さらすという試験の結果を示したものである。

第5図に見られるごとく、長時間の大気中試験の結果、比較的短い年月の後では、工業的雰囲気中での侵食は本質的に時間と比例するということが示されている。最初の錆皮膜

が安定化された後では時間—腐食曲線がほぼ直線であるという点に注意すべきである。第2表は最も耐食性の良い鋼を種々の期間さらした時、その間の腐食率の平均値

を示したものである。8 yr 以後になると腐食率の平均は非常に低く、0.008 mil/yr である。工業的雰囲気中での腐食に関する研究の結果天候の変化による影響が示されている。

第7図 海岸線から平均 80 ft および 800 ft の Kure Beach, N. C. における試験地区

第8図 二つの海洋性雰囲気での二つの鋼の時間一腐食曲線

第9図 海洋と工業的雰囲気の腐食性の比較

る。

第9図のデータ(海洋的および工業的)は、3.5 yr から 7.5 yr の間のある時期に、800 ft 区域にある炭素鋼の試料の地中部分の表面にだんだんと蓄積された食塩が腐食率を大きく増加させる原因となったことを示している。含銅鋼は 7.5 yr 後にもこの効果を示さないが、両方の鋼の海洋性雰囲気における時間一腐食曲線は、それぞれの工業的雰囲気における曲線と交叉している。

なぜある種の錆皮膜は保護的であるのか？

この現象の生ずる理由を明らかにすることは相当困難である。Copson¹³⁾ はニッケル、銅、クロム等を含む低合金鋼においては、これらの元素の硫酸塩が腐食過程中

過去 18 年を通じて海洋性雰囲気中における鋼に関する大規模な試験が北カロライナの Kure Beach で行なわれている。二つの試験区域の光景が第7図に示されている。前方のものは“80 ft 区域”，大きな方は“800 ft 区域”と名づけられている。塩化物の不純物の源に接近しているということが炭素鋼や含銅鋼の腐食率に大きな差を生ずることが第8図に見られる。この差の原因は、表面が露呈されている地中部分の腐食におよぼす食塩の加速効果によるものであることは明らかである。空中部分の表面の塩の濃度は、雨による溶解作用のために低い。80 ft 区域ではしびきの量が多いので腐食も多いのである。

この差の原因は、表面が露呈されている地中部分の腐食におよぼす食塩の加速効果によるものであることは明らかである。空中部分の表面の塩の濃度は、雨による溶解作用のために低い。80 ft 区域ではしびきの量が多いので腐食も多いのである。

に形成されると仮定している。これらの元素の硫酸塩は鉄の硫酸塩より溶解し難いので低合金鋼の錆の中の電極が塞がれるようになり、水が鋼自身に接近することを妨

第10図 雰囲気腐食に及ぼす少量合金 (Cr および Cu) 添加物の効果

の多くの効果について説明するには不十分である。

第10図のデータは、この問題がいかに複雑であるかを示唆するものである。ここに示されているように、鋼の組成をわずかに変えるだけで腐食が変化するのであるから簡単な説明では不十分であることは明らかである。簡単な系ほど研究し易いという理由で鋼への銅添加の効果について考えてみよう。1919年 Buck¹⁴⁾ は 0.15% 以上の銅を含有する鋼が 0.05% 以下の銅を含有するものよりもいくぶん大きな大気中腐食に対する抵抗をもっていと発表した。Buck は鋼中の銅が鋼中の硫黄と化合して硫化銅を作り、これは腐食という点では硫化鉄ほど有害でないと信じていた。

第3表 鉄中の硫黄および銅が雰囲気腐食に及ぼす影響

Fe	%		腐食 ¹⁾
	S	Cu	
A	0.03	0.0004	5
B	0.03	0.2	1
C (焼鈍した A) ²⁾	0.001	0.0004	1
D (焼鈍した B) ²⁾	0.001	0.2	1

1) 1.5 yr 後の重量減に基づいた

2) 1週間 2,400°F の乾燥 H₂ 中で焼鈍した 0.064 in 厚さの試料

この考えの正しいことは後に第3表のデータによって示されている。この実験においては 2 種の鉄が用いられた。一つは 0.0004%, 他の一つは 0.2% の銅を含有し (第3表中における A および B), それぞれ 0.03% の硫黄を含んでいる。両者とも乾燥した水素ガス中にて 2,400°F の温度で 1 週間焼鈍された。この処理は硫黄を 0.001% 以下に減ずるが、銅の量には影響しない。焼鈍されないもの 2 個と焼鈍された鉄 2 個からなる試料が大気中に 1.5 yr さらされた。三つの低硫黄鉄の大気中腐食減量は等しい。しかし硫黄を含有しているが銅を含んでいない試料の減量は 5 倍の大きさである。このように鋼中に硫黄が存在しない時には、銅の存在は腐食抵抗を増進しない。

Skorchelletti および Tukachinsky¹⁰⁾ は最近の実験研究で、錆のコロイド化学的な固有性がある程度の電気伝導性を持った皮膜を形成する大きな力であるように

思われるということを指摘している。このような伝導性の膜がなければ、それ以上の腐食は不可能である。彼らはまた次のような報告を行なった。すなわちある組成の鋼の錆に対しては、臨界湿度というものがあり、それ以上では液体状の水分が存在しなくとも錆の発生が進む。ある合金鋼では、臨界湿度が非常に高いので鋼が実際ぬれている時のみ腐食が起きる。種々の鋼の錆皮膜の電気抵抗に差があることがわかっている。抵抗が大きければ、かなりの量の鉄を溶解するのに必要な電流は流れ得ない。このような形式の研究は、合金鋼の錆に関する今後の研究においての多い分野の開けることを約束するものである。

結 言

今日では一般にすべての研究者が大気中における鋼の初期の錆に関する電気化学説に同意している。しかし一度最初の錆が形成されると、この系は非常に複雑であるからその後の錆の経過の割合に対する理由や機構に関して十分な理解を進展させる前になされるべき多くの仕事

がある。

文 献

- 1) H. Davy: *Nicholson's J.*, **4**, 337 (1800)
- 2) A. de La Rive: *Traite D'Electricite, Theorique et Appliquee*, **2**, 803, J. B. Boilliere, Paris, 1856
- 3) W. R. Whitney: *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 395 (1903)
- 4) L. C. Wilson: *The Corrosion of Iron. The Engineering Magazine Co.*, p. 23~29 (1915)
- 5) A. S. Cushman & H. A. Gardner: *The Corrosion & Preservation of Iron & Steel*, McGraw Hill Book Co., p. 42~43 (1910)
- 6) R. B. Mears & U. R. Evans: *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 530 (1935)
- 7) W. H. J. Vernon: *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 168 (1927)
- 8) W. H. J. Vernon: *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1676 (1935)
- 9) W. H. J. Vernon: *Nature*, **167**, 1037 (1951)
- 10) V. V. Skorchelletti & S. E. Tukachinsky: *J. Appl. Chem. USSR*, **26**, 27~35 (1953)
- 11) M. Tagaya & S. Isa: *Technology Reports. Osaka Univ.*, No. 21, 1951~2.
- 12) G. N. Schramm & E. S. Taylerson: *Symposium on Outdoor Weathering of Metals & Metallic Coatings*, ASTM, Phila., Pa., 1934.
- 13) H. R. Copson: *Proc. ASTM*, **45**, 554 (1945)
- 14) D. M. Buck: *Proc. ASTM*, **19**, Pt. 2, 224~237 (1919)

非鉄金属の大気中における腐食機構*

P. M. Aziz** & H. P. Godard**

緒 言

非鉄金属の大気中における腐食を取扱った多くの研究が遂行されているが、これらの大部分の目的は種々の露呈条件下での代表的金属の侵食程度に関する数値的なデータを集積することに終始している。これらの金属が大気中において侵食を受ける機構を根本的に理解することを目的とする研究はほとんどない。この問題を取扱った重要な研究の多くは Dr. W. H. J. Vernon および Dr. J. C. Hudson を主任研究員とする英国非鉄金属研究会の大気中腐食研究委員会の後援のもとに遂行されている。この調査は広く彼らの研究¹⁻⁸⁾を引用したもので、彼らの設立した多くの基本的な原則の重要性が強調してある。

A. 一般原則

1. 制御および助成因子

大気中腐食において起きている過程の本質は、全浸漬という条件のもとに進行している腐食過程と比較することによって最も良く見きわめることができる。一連の連続した段階からなるいかなる化学反応においても全体的

な変化の進行する速度はその反応の制御因子ともいうべき最も緩慢な段階の速度によって決定される。Vernon⁴⁾は浸漬腐食と大気中腐食とは反応の形式においてではなく、それぞれの制御因子において異なっていると指摘している。かくすれば以下のことは一見して明瞭になろう。すなわち水が存在するか否かということは顕著な特徴であり、大気中腐食は気体—金属間の異質反応であり、浸漬腐食は金属—液体間の反応であると考えられる。しかし大気中腐食は多くの場合水蒸気や雨の存在のもとで生じ、その水蒸気は皮膜中の吸収水分となるのであるからこの考えは事実と反するとも思われる。

陰極制御のもとでの浸漬腐食の場合には普通反応速度はしばしば溶液を通じて局部陰極区域に至る水素の拡散によって制御される。金属の酸性溶解の場合には制御因子は普通金属上の水素過電圧であるが、金属陽イオンの局部陽極からの拡散速度であることもまれではない。大気中腐食の場合にはこれらの過程は明らかに制御的であり得ないというのは、たとえば酸素の金属表面への接近は事実上無制限であろう。むしろこのような条件のもとでの制御因子は相対湿度であり、また大気中に硫化水素や二酸化硫黄などの汚染が存在することである。これら硫化水素や二酸化硫黄による汚染はその濃度に対するあらゆる比率と無関係な過程に非常に決定的な役割を演ず

* 訳者: 中山忠行 早稲田大学第一理工学部金属工学科

** Aluminium Laboratories, Ltd., Kingston, Ont., Canada

(原文) Mechanism by which Non-Ferrous Metals Corrode in the Atmosphere, *Corrosion*, Vol. 15, No. 10, 529 t~533 t (1959) Oct.