鉄 銹 の 発 生 機 構 と そ の 防 止*

多 賀 谷 正 義** 伊 佐 重 輝**

Masayoshi Tagaya and Shigeteru Isa: The Mechanism of Rust Formation on the Surface of Steel and Its Prevention. We investigated the mechanism of rust formation on the surface of C-steel and low Cr-steel in atmosphere and researched its prevention. The results are as follows: (1) Rust particles formed on the polished surface of steel are classified as dotted, granular, thread-like and lumpy rust in their appearance. (2) The lumpy rusts are produced by a limited number among many dew drops condensed on the steel surface and grow rapidly. This is the principal source of rusting. (3) About the action of dust adhered to the steel surface, soluble chloride and sulphate particles (NaCl , NH_4Cl , MgCl_2 and Na_2SO_4 etc.) have strong accelerating action and lumpy rusts start at every particle of them; Fe_2O_3 particles have nearly the same action; contrary to this, SiO_2 , Al_2O_3 , CaO particles show no action. (4) Lumpy rust generally starts in the pearlite area of steel surface, therefore, high carbon steels rust more rapidly than low carbon steels. (5) 0.6% C-steel is quenched from 800° and tempered at various temperatures; the one which is tempered at 450° is most resistive to rust. (6) If the steel surface initially bears complete oxide film (invisible) it can resist rust; finished steels held in dry air for long period or immersed in 0.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1% Na_2HPO_4 solution show good resistivity. (7) Wasein and animal oils have generally greater rust prevention effect than vegetable oils.

(Received July 3, 1950)

I. 緒 言

近年輸出向機械及部品の防銹及び紡績用針及び針布線の防銹が重要な問題となつて來たので、その基礎的研究を目的として炭素鋼及び低クロム鋼等について種々の場合の大気中での銹の発生機構を観察してその初期の発銹状況を調べ、

併せて防銹対策を研究し、又表面流出電流の測定により外國製針布線と國産針布線との表面状況を比較検討した。

II. 實 験 方 法

(1) 美しく磨いた鉄面を大気中に放置した場合の鉄銹の初期の発生状況の顯微鏡的觀察。(2) 0.06~0.70% 炭素鋼及び 1~2% クロム鋼の大気中における見掛けの発銹量の比較。(3) 0.60% 炭素鋼に種々熱処理を施した後、美しく磨

** 大阪大学工学部冶金学教室

* 昭和 25 年 4 月東京大会に発表

いて大気中に放置した場合の見掛けの発錆量の比較。(4) 鉄面に種々の金属、非金属、塩類等の粉末を個々に撒布した場合それよりの発錆状況の比較。(5) 0.60% 炭素鋼の表面を種々の程度に仕上げた場合の発錆状況の比較。(6) 各種の動物性、植物性、鉱物性の油を國産針布線に塗布した場合、その防錆効果の比較。(7) 外國製針布線と國産針布線の表面流出電流を 1% 硫酸溶液中で、カロメル電極を陽極としてオシログラフにより測定し兩者の表面状況の比較。

以上の種々の場合について実験を行い、その結果より防錆対策を併せ考究した。

III. 実験結果並びに考察

(1) 鐵錆の發生機構

美しく磨いた鉄面を大気中に放置した場合、鉄錆生成の初期の形態は顯微鏡的に見て点状錆、粒状錆、糸状錆、塊状錆の四つに大別して見られる。この内点状錆は殆んど発達しない。粒状錆は水滴が鉄面に凝結して生じたもので、それらの内幾らかが発達して塊状錆となり、更に発達して行く様に觀察せられる。

糸状錆は小水滴の連続したもののように見られ、その内の一部から稀に塊状錆となつて発達して行くものもある。一

膜が完全な場所であるか又は孔があつても極く小孔であれば實際的には錆となつて発達しない。これが点状錆や粒状錆の大部分である。偶々大きな孔のある部分に水滴が凝結するとそこから塊状錆が発生すると考えられる。

水滴の外に鉄中の非金属介在物が水分を吸蔵してそれより成長する錆もあるが、この種の錆の成長速度は水滴から生ずる塊状錆に比し遙かに遅い。

水滴からの発錆状況は、Photo 1-a に示す如くで酸素濃淡電池の作用により水滴の中心部の鉄は陽極となり、周圍部が陰極となつて鉄のイオン化により内部が電気化学的に腐蝕せられて銹核を形成し、外部に向つて膜を破つて銹が樹枝状に発達して行く。この銹は吸濕性で益々発達し又その周囲に水滴を凝結し易い。Photo 1-b. はその状態を示す。

(2) 炭素含有量と發錆量の關係

種々の炭素含有量の炭素鋼や 1~2% クロム鋼の表面を美しく研磨して大気中に放置すると、常にパーライト部面からの発錆が大で、フェライト部面からは殆んど発錆はない。これは発錆した鋼を電解洗滌して銹を還元し、5% 硝酸で腐蝕して見ると判る。従つて炭素含有量の大きい程発錆量は急激に大となり、約 0.70% C 以上ではその上昇は緩となる。

1~2% Cr が入ると同じ炭素量の鋼でも発錆は相当少くなる。アームコ鉄等では結晶粒間と非金属介在物より主として発錆するがその量は極めて僅かである。

Photo. 2 は種々の炭素鋼の表面発錆状況を示し、Fig. 1 は単位面積 (2mm²) 当りに発生した銹の表面積と炭素量との關係を示す。

(3) 熱處理と發錆量の關係

代表的なものとして 0.60% C の鋼を種々熱處理したものを美しく研磨して大気中に放置して発錆量を見るに Fig. 2 及び Photo. 3 に示す如く 800° より焼入れし 450° で焼戻したもののが最も発錆量は少い。表面を予め脱炭しておくとも発錆量は(2)に述べた理由により遙かに少くなる。350°で焼戻したものに比し、450°で焼戻したものが最も発錆量が少いのは Fe₃C の分布が均一であり、内部応力が完全に除去されている爲比較的完全に近い酸化膜を作ることが出来るのと、

析出した Fe₃C の粒子が 350° 焼戻に比し 450° 焼戻のものでは比較的大であるから局部電池構成の可能性が少いからによるのではないかと考えられる。

(4) 鐵面への附着物の發錆に對する影響

鉄面へは空気中の塵芥が附着することが常であつて、この接触により発錆することもあるので、この内如何なるものが発錆の主原因と考えられるかを見る爲に種々の金属、非金

Photo. 1-a. Rust Formation from Dew Drop. (0.6 % C-steel)

Photo. 1-b. Condensation of Dew Drops around a Lumpy Rust.

Photo. 2 Rust Formation on the Surface of Carbon Steel. (After 126 Days in Atmosphere)

般に美しく研磨した鉄面は数十 Å の極く薄い不可視酸化膜 (invisible oxide film) を有し、これに水滴が凝結した場合、薄い酸化膜の孔や龜裂に沿つて銹を生じて行くと考えられる。

以上種々の形態の錆の内、塊状錆は著しく発達する性質を有し、これが肉眼で認め得る赤錆となる。他の形態の錆は肉眼で見える迄には発達しない。即ち水滴が凝結しても酸化

Fig. 1 Relation between C-content & Rust Formation.

Fig. 2 Effect of Heat-treatment on Rust Formation of the 0.60% C-steel & the Decarburized Same Steel.

Photo. 3 Rust Formation on the Surface of Various Heat-treated 0.60% C and Decarburized Same Steel. (After 124 Days in Atmosphere)

鹽、塩類等の 150 目篩以下の粉末をそれぞれ美しく磨いた鉄面 (0.60% C 鋼) に撒布して 6 ヶ月間大気中に放置してそれからの発錆状況を観察して見た。先ず金属粉末では鉄粉よりの発錆が約 1 ヶ月半後に見られるが、これは鉄粉が酸化第二鉄 (Fe_2O_3) になってから発錆するもののように直接酸化鉄を撒布すると 4 週間後に発錆し始めるのに比べて遅いことわかる。その他の金属粉末即ち C, Sn, Pb, Zn, Cu, W, Mo 等からは殆んど発錆しないと見てよい。その他塩化アンモン、食塩、塩化マグネシウム、芒硝、珪砂、石膏、アルミナを撒布して見るとこの順に発錆が少くなる。塩化物

は著しく錆を促進し、珪砂以下の粒子からは殆んど発錆を見ない。酸化鉄及び鉄粉は芒硝と珪砂の間に位する程度の発錆速度である。食塩及び芒硝はその周囲に水滴を凝結し易く、食塩は吸湿性の爲それ自体よりも相当発錆し、数日にして肉眼的に見られる錆を発生する。Photo. 4 は以上の内の一例として食塩よりの発錆とその周囲への水滴の凝結状況を示す。

Photo. 4 Rust Formation by NaCl Dusts. (After 4 Days in Atmosphere)

(5) 表面仕上程度及び表面処理と發錆との關係

(a) 表面仕上程度の影響 0.60% C 鋼について表面仕上程度の発錆に対する影響を見る爲、グラインダー仕上, No. 2, No. 1, No. 0, No. 00 ペーパー及び布研磨仕上を行つて大気中に放置して発錆状況を見ると, Photo. 5 及び Fig. 3 に示すように No. 1 ペーパー仕上のものが見掛けの錆面積は最も少く却つて細かいペーパー磨きや布研磨の方が表面發錆量は

大となる。結局表面に相当粗い疵があると、錆の發達が却つてそこで妨げられるようでグラインダー仕上がそのよい例である。

(b) 表面処理の影響 結果の大略は Table 1 に示

す。酸性電解液例

えば過塩素酸、クロム酸等で電解研磨をしたものは処理後の洗滌が不十分であると布研磨より却つて錆びが早い。電解洗滌例えば 10% 苛性ソーダ溶液で陽極酸化及び陰極還元を行うと、陽極酸化したものが最も錆び難く布研磨より遙かに良好であるが、陰極還元したものは錆び易い。これは陰極より發生する H_2 により安定な酸化膜が破られることにより表面が活性化する爲と考えられる。

次に布研磨したものを乾燥空气中に 25 日間保存したもの、0.5% 重クロム酸加里又は 1% 磷酸ソーダ溶液中に 25 日間浸漬しておいたもの、また濃硝酸中に浸したものを、250° よ

No. 00 Emery
Paper FinishedNo. 1 Emery
Paper Finished

Grinder Finished

Photo. 5 Rust Formation on the Surface of Variously Finished
0.60% C Steel. (After 123 Days in Atmosphere) Fig. 3 Relation between Degree of
Surface Finishing & Rust
Formation. (0.60% C-steel)

り 5% 磷酸に浸したものは大気中において布研磨より安定な酸化膜を生成しているため発錆は遙かに遅く、中でも乾燥空气中に保存したもの、重クロム酸加里、磷酸ソーダで処理したものが最も良好で、布研磨だけの場合の数分の一乃至 1/10 程度しか発錆しない。たゞ硝酸に浸したものは表面が銀白色を呈し、磷酸では稍々黒味を帯びるが硝酸の方が磷酸より防錆には良好である。

Table 1 Total Area of Rust per 2mm² on the
Surface of variously Surface-treated 0.60%
C-steel. (After 80 Days in Atmosphere)

Cloth polishing	0.53 mm²
After keeping in dry air for 25 days	0.11 mm²
After immersion in 0.5% $K_2Cr_2O_7$ or 1% Na_2HPO_4 soln. for 25 days	0.05 mm²
Electro-polishing ($HClO_4$ electrolyte)	1.05 mm²
Cathodic treatment (10% $NaOH$ soln.)	0.42 mm²

(6) 各種油の防錆効果比較

各種の油を針布線に塗布して大気中に約 3 ヶ月放置して防錆効果を見た所、ワセリンが最良で光沢も全然失われない。次には稍々光沢は失うが抹香鯨油、椰子油、烏賊油が錆を緩

生しない。これに次いでタービン油、大豆油、グリース、菜種油の順に発錆量は多くなり、更にスピンドル油、ダイナモ油、カストル油、トランス油に至るとその量には差はあるが所謂赤錆を生じる。又撈入等を使用した古い油は防錆効果を著しく減ずる。又グリース、カストル油等に 0.5 % 重クロム酸加里又は 0.1 % 苛性ソーダを混じて塗布すると稍々防錆効果を増す。又グリース等を塗布した上に硫酸紙で包装を行うとそれだけでは発錆は余りないが、その上を麻紐でしばつたり又木材等の上に載せるとその接触部から 2 ヶ月位で発錆を始める。併しこの場合でもワセリンを塗布したものは発錆は全く起らない。これによつてもワセリンが防錆には最適であることがわかるが、針布線等ではワセリンの様な硬い油は種針に不適であることを考慮しなければならないことは勿論である。

(7) 外国製及び国産針布線の表面状況の比較

針布線の発錆について検討するためこれを電解液に浸して初期流出電流をオシログラフにより測定して伸々錆びな

Fig. 4 Japanese Made Card Cloth Wire in
Comparison with Foreign Made. (Initial
Current Density on the Surface of Wire in
1% H_2SO_4 soln. against Calomel Electrode,
measured by Oscillograph.)

いといわれる外国製針布線と国産針布線の表面状況を比較した。各針布線の表面を脱脂して 1% 硫酸溶液でカロメル電極を陽極として流出電流測定曲線をとると、Fig. 4 に示すようになる。即ち外国製針布線は初期の電流が緩かに増加するのに対し、国産針布線は急激に増加する。これは外国製のものは既に安定な酸化膜の出来ていることを明かに示している。次に表面の膜を一応ペーパーでとつて乾燥空气中に約 1 ヶ月保存した外国製と国産針布線について再び流出電流を測定比較して見ると、図は省略したが外国製のもの

が幾分最初の曲線が緩かとなり電流の一定になる迄の時間も長い。これにより外國製のものには安定な膜を自然に作る可能性があるのではないかと推察している。なお國產針布線が熱処理後の線が線引のままの原線に比較して流出電

流が低いのは原線は冷間加工されたままであつて従つて電溶圧が大である爲と思われる。

IV. 結 論

紙面の都合上省略し、シノプシスに大略を記す。