

# 鉄さびの生成について

— 耐候性鋼さび層の調査 —

材料・化学系（材料物性工学科） 藤原 幹男

## 1. はじめに

“さび”は金属と環境の間に生じる腐食反応により、金属表面にできる反応生成物である。われわれの生活環境の中で多く使われる鉄鋼材料と大気（水、酸素等）や湿潤環境中の湿食（水溶液腐食）により発生する鉄さびがよく知られている。腐食は金属、とりわけ鉄鋼の大きな欠点であるが、ステンレス鋼、耐候性鋼、アルミニウム、チタンのようにさびて耐食性に優れた安定な酸化皮膜を形成する場合のように「さびる」ことはまた金属の特徴でもある。

大気腐食環境に暴露された鉄鋼材料は、雨や結露により表面に形成する薄膜水による腐食、その後の乾湿の繰り返しにより、主としてオキシ水酸化鉄（ $\text{FeOOH}$ ）、酸化鉄（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）およびX線的に無定形（非晶質）な物質によりさび層を形成している。

## 2. さびの種類

鉄鋼のさびの主構成成分は表1に示す種々のオキシ水酸化鉄、酸化鉄であり、天然に産出する鉱物名と同じさび成分がしばしば見出される。湿潤環境中で生成する主要結晶さびは $\gamma\text{-FeOOH}$ （レピドクロサイト）、 $\alpha\text{-FeOOH}$ （ゲーサイト）、 $\beta\text{-FeOOH}$ （アカガネイト）の3種類のオキシ水酸化鉄の多形と酸化鉄 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ （マグネタイト）であることが多い。

次に鉄鋼の大気環境と生成されるさび構成成分のおおよその関係を表2に示す。 $\text{SO}_2$ 濃度の比較的高い工業地帯の弱酸性薄膜水下で生成するさびは中性～アルカリ性域で沈殿生成する $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の含有量はかなり少ない。pH 8.1の海水の影響を受ける海岸地帯のさび中には $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が多く、海塩粒子の飛来環境下で乾湿の繰り返しを受けて生成する $\beta\text{-FeOOH}$ の共存するのが特徴である。 $\beta\text{-FeOOH}$ はClを結晶格子中に取り込むことにより構造的に安定となるためである。その他大気腐食さび中にはかなりの量（20～75 mass%）のX線的に無定形（非晶質）なさびが存在する。

## 3. 鉄さびの生成過程について

湿潤環境中の腐食（湿食）による大気さび発生と腐食生成物皮膜（沈殿皮膜）の形成の模式図を、図1に示す。湿食現象は、金属結合内原子が電解質水溶液を媒体としてイオン化し溶媒和するアノード溶解反応（電子放出酸化反応）と、酸化剤（通常、溶存酸素と水素イオン）のカソード還元反応（電子受容反応）

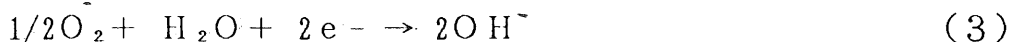
表1 鉄の腐食生成物（鉄化合物）とその性質

化合物名 (鉱物名)	$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}+Fe^{3+}}$	色(粒形)	結晶系	磁性	電気伝導	密度	加熱による構造転移
Fe(OH) <sub>2</sub>	0	白～淡緑 (六角板状)	CdI <sub>2</sub> 六方晶	常磁性	絶縁体	3.40	約 373 K で Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> と H <sub>2</sub> に分解 (Schikorr 反応)
FeO (wustite)	0	黒	NaCl 立方晶	常磁性	半導体	5.9	843 K 以上で存在
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetite) (磁鉄鉱)	0.67	黒 (八面体状、 六面体状)	逆スピネル 立方晶	フェリ磁性	半導体	5.2	125 K 以下で単斜晶系 に変態 (フェルベイ転 移) キュリー点 858 K
α-FeOOH (goethite) (針鉄鉱)	1.0	褐～黄 (針状)	α-FeOOH 斜方晶	常磁性	絶縁体	3.3 ～4.3	約 470 K で脱水して α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
β-FeOOH (akaganeite) (赤金鉱)	1.0	淡褐～白 (針状)	α-MnO <sub>2</sub> 正方晶	常磁性	絶縁体	3.0	約 570 K で脱水して α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
γ-FeOOH (lepidocrocite) (鱗鉄鉱)	1.0	オレンジ (針状)	γ-FeO(OH) 斜方晶	常磁性	絶縁体	4.1	約 470 K で脱水して γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
δ-FeOOH	1.0	褐 (六角板状)	乱れた CdI <sub>2</sub> 六方晶	フェリ磁性 (?)		3.95 (4.32)	約 470 K で α-FeOOH に変態 約 570 K で脱水して α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematite) (赤鉄鉱)	1.0	赤褐～黒 (六角板状、 八面体状)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 三方晶	常磁性	絶縁体	5.2	
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maghemite) (磁赤鉄鉱)	1.0	褐 (八面体状)	スピネル 立方晶	フェリ磁性	半導体 ～絶縁体	4.88	約 670 K で α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> に変態 キュリー点約 856 K
緑さび I 緑さび II (green rust)	(0.33) (0.5)	緑 緑 (六角板状)	六方晶 六方晶	green rust I の生成には Cl <sup>-</sup> の共存が必要 green rust II の生成には SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> の共存が必要			
無定形なさび物質 (非晶質さび)	(1.0)	(褐)	無定形 (amorphous)	大気腐食さび層に含まれ、X線にブロードな回折図形を 与える鉄化合物。無定形オキシ水酸化鉄 Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>3-2x</sub> で であると推定される。			

表2 環境とさび層構成成分

さび生成環境	支配イオン (鉄表面の水膜のpH)	さび成分の相対量
工業地帯	SO <sub>2</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (酸性～中性)	{ α-FeOOH, γ-FeOOH } ≫ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> { 硫酸鉄塩, 無定形なさび (非晶質さび) γ-FeOOH → α-FeOOH さび変態の促進環境
海岸地帯	Cl <sup>-</sup> (海水はpH≒8.1)	{ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> > α-FeOOH > γ-FeOOH { β-FeOOH, 無定形なさび (非晶質さび)
田園地帯	(中性)	{ γ-FeOOH, α-FeOOH, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 無定形なさび (非晶質さび)

が、カップルして進行する電気化学的酸化反応（局部電池反応）としてみる  
ことができる。すなわち、



酸性水溶液 (pH < 4) 中では、反応(1)と(2)とが組合わされた水素発生型  
腐食が進行するが、酸性域での腐食生成物の溶解度は大きいので、一般には沈  
殿皮膜を生じ難い。弱酸性～中性～アルカリ性水溶液中では、反応(1)と(3)と  
組合わされ、鉄表面への酸素拡散に律速された酸素還元型腐食が進行して鉄さ

びを生じる。すなわち、溶出した水和鉄イオン  $Fe^{2+} \cdot aq$  は、加水分解、溶存酸素による酸化と環境中に共存する各種腐食性化学種の影響をうけて、表1に示す反応中間体水酸化物 ( $Fe(OH)_2$ 、緑さび I、緑さび II)、オキシ水酸化鉄 ( $\gamma$ -、 $\alpha$ -、 $\beta$ - $FeOOH$ 、無定形オキシ水酸化鉄)、酸化鉄 ( $Fe_3O_4$ ) などからなるコロイド及び沈殿物を生成するので、鉄表面はしだいにそれらの腐食生成物で被われてさび層となる。

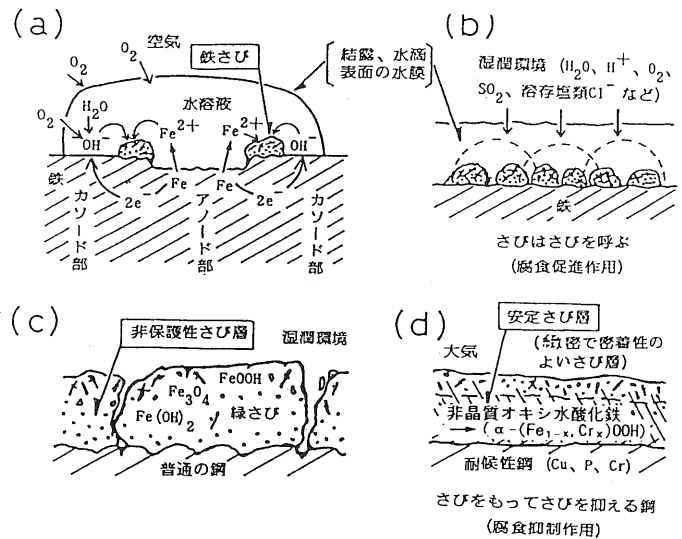
図1(a)に示す、鉄鋼表面に形成される薄い水膜内の通気差電池により、アノード部とカソード部の中間領域に小さな点状さびを形成する。図1(b)のように、湿度が100%以下の大気中でも水、腐食性塩類やガスの毛管凝縮をまねき、さらにさびやすくなり、さびは広がって行く。乾きがなく常に水中にある鉄や塩分を含む海水中の鉄さびは、図1(c)に示すように鉄表面にゆるく付着して保護性に乏しい沈殿皮膜となる。金属鉄と溶出鉄イオンの沈殿生成が並行して進行する酸化物生成型腐食である。

Cu、Cr、P、Niなどを少量含有する低合金鋼である耐候性鋼では、暴露年月の経過とともに緻密で密着性のよいさび層が成長すると、さび層自身が環境側からの水や酸素の障壁となって、その後の鉄の腐食反応の進行を抑制し、大気腐食に対する防食効果を示す(図1(d))。耐候性鋼はさび層の性状を改善することによって、さびを制している。

図2は、現在まで多くのさび研究によって得られた知見をできるだけ盛り込んで表現された鉄さび生成図である。

#### 4. 耐候性鋼安定さび層の性状とCr添加人工合成さびの比較検討

耐候性鋼が我国で使用されはじめてから25年以上経過し、これまでにかなりの使用実績を積んできた。最近、当研究室等において、26年間の長期間にわたり工業地帯に大気暴露した耐候性鋼さび層断面を偏光顕微鏡により観察した結果、さび層は消光する内層と赤黄色に輝く外層の二層構造を有しており、SEMによる観察では、内層は外層に比べさび粒子が密に凝集し、空隙の少ない構造であった。X線回折法、顕微レーザーラマン分光分析等の調査により内



(a) 通気差(酸素濃淡)電池による鉄さび発生モデル、(b) さびはさびを呼ぶ、(c) 普通鋼のさび層、(d) 耐候性鋼のさび層

図1 大気腐食さびの発生とさび層形成の模式図

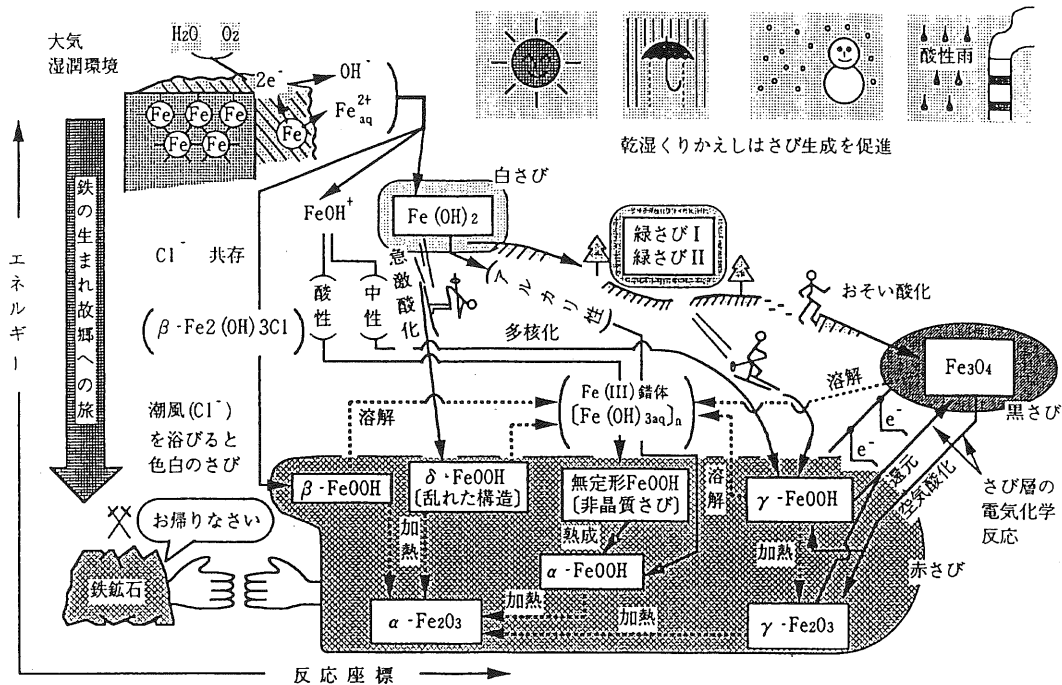


図 2 鉄さび生成経路図 (MISAWA diagram)

層は、主として $\alpha$ -FeOOHで構成されていることがわかった。また、EPM Aによる分析では、内層(安定さび層)にはP、Cuはほとんど存在していないが、Crが濃縮している。Sはさび層全体に分布しており、Siは微細な粉塵等として大気中から取り込まれ外層に蓄積したと考えられる。

Crを種々の割合で添加した人工さび( $\alpha$ -FeOOH)において、透過電子顕微鏡観察を行った結果、Crの増加にともない、さび粒子は微細化し、凝集する傾向にある。

X線回折、ラマン分光による測定からもCrの増加によって微細化された回折結果を得ている。

### 5. おわりに

本報告では、我々の周りでよく見られる鉄さびの種類やさび生成過程について、また耐候性鋼安定さび層とCr添加人工合成さび( $\alpha$ -FeOOH)の比較調査から、Crが濃縮した耐候性鋼安定さび層は $\alpha$ -FeOOHと $\alpha$ -(Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)OOHからなる微細

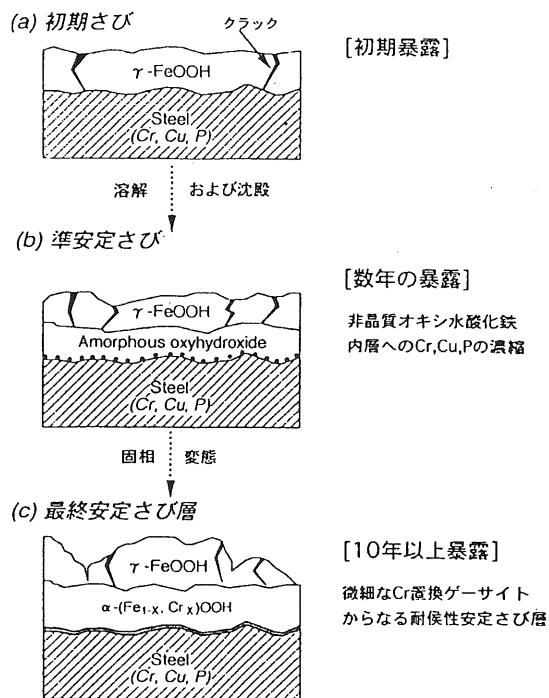


図 3 耐候性鋼の安定さび層生成の経年変化と Cr 置換数 10nm サイズ・ゲーサイト

ゲーサイトを主体とする緻密なさび層である。図3に耐候性鋼において、初期に生成する $\gamma$ -FeOOH から非晶質オキシ水酸化鉄を経て、Cr置換微細ゲーサイト ( $\alpha$ -(Fe<sub>1-x</sub>, Cr<sub>x</sub>)OOH) を主体とする最終安定さび層に熟成変化する過程を示す。

本報告には下記に示した当研究室から発表された論文を参考にさせていただいた。また、工学博士 三沢俊平教授には多くの御教示をいただいたことに心より御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 三沢俊平、橋本功二、下平三郎：鉄さびの生成機構と耐候性さび層、防食技術、23〔1〕、17(1974)。
- 2) 三沢俊平：鉄さび生成の現状と未解明点、防食技術、32〔11〕、657(1983)。
- 3) 三沢俊平：鉄鋼の湿食形態と腐食生成物、日本金属学会会報、24〔3〕、201(1985)。
- 4) 三沢俊平：錆・さび・サビ、電気化学、54〔5〕、392(1986)。
- 5) 三沢俊平：さびの腐食科学、防食技術、37〔8〕、501(1988)。
- 6) 三沢俊平、山下正人、松田恭司、幸 英昭、長野博夫：四半世紀暴露した耐候性鋼の安定さび層、鉄と鋼、79〔1〕、69(1993)。
- 7) 山下正人、幸 英昭、松田恭司、長野博夫、三沢俊平：耐候性鋼安定さび層形成過程の新しいモデル、防錆管理、37〔11〕、1(1993)。
- 8) 山下正人、幸 英昭、長野博夫、三沢俊平：長期大気腐食による耐候性鋼さび層の安定化過程、材料と環境、43〔1〕、26(1994)。
- 9) 三沢俊平：鉄さびの生成機構、防錆管理、38〔11〕、12(1994)。