

# “あのころ”のまてりあ

## 七つの話題 『金属のさびはどのようにして起こるか』

下平三郎 著

日本金属学会会報 第1巻(1962)第11号 697~704頁

案内人 大阪大学 宮部さやか

“金属のさびはどのようにして起こるか”という記事は、まてりあの前身誌である日本金属学会会報に、“鑄鉄の黒鉛組織を変ぼうさせるものは何か?”, “金属の清浄度はどこまで機械的強度に影響を与えるか”などの七つの話題シリーズの五番目の話題として掲載されています。

“鉄がさびるのは鉄が戦争に用いられるために、神によって呪いを課せられたためである”という、ローマ神話の神 Robigus を彷彿とさせる一文から本記事は始まります。筆者はこの非科学的な答えに真理の閃光を感じると述べた後、科学的な答えとして、包装紙の接触が引き起こした黄銅の腐食を例として大気中の金属の腐食は水分と酸素によって進行することを説明しました。続いて大気中、水中の汚染物質が金属腐食に与える影響について説明します。掲載年である1962年は、日本の高度経済成長期の真っ只中であり、当時は産業が著しく発展しました。その一方で、大気汚染、水質汚濁、自然破壊などの問題が日本各地で深刻となった時期でもあり、記事中のデータにも大気汚染、水質汚濁の状況が表れています。大気汚染および水質汚濁が深刻なほど腐食量は大きく、人間に深刻な健康被害をもたらした当時の環境は、材料にとっても非常に過酷な環境であったことが分かります。環境基準法の制定などにより環境汚染は改善されましたが、この高度経済成長期に集中的に整備された橋梁や道路、水道管などの社会資本ストックの老朽化が現代社会において大きな問題となっています。米国ミネソタ州の鋼トラス橋崩壊のように、構造物の崩壊によって多数の死傷者を出す重大事故が発生するなど、施設の老朽化による補修補強の遅れは致命的な事態を招きかねません。こうした事態を未然に防ぎ、限られた資源の中で社会を維持していくことが必要です。記事中に“腐食には未だ確固たる学はない”との記述が出現しますが、当時は Corrosion Science 誌が創刊されて間もなく、腐食学の創成期であったためこのように記されたものと思われます。Pourbaix の電位-pH 図(プールバダイヤグラム)や Wagner の混成電位論の確立を経て、今日、腐食学は学問として成立しており、腐食寿命の評価ならびに適切な防食対策を提案することが求められています。持続的発展が可能な社会の構築を目指す今、高度経済成長期に書かれた腐

食のお話をご一読されてみてはいかがでしょうか。

(2019年11月18日受理)[doi:10.2320/materia.59.549]

### 七つの話題

1	鑄鉄の黒鉛組織を変ぼうさせるものは何か?	1巻1号39頁
2	金属の清浄度はどこまで機械的強度に影響を与えるか	1巻2号129頁
3	国産鋼材は輸入品に比して優秀であるか	1巻4号284頁
4	平衡状態図に関する研究について	1巻10号642頁
5	金属のさびはどのようにして起こるか	1巻11号697頁
6	短範囲規則度の仕業	1巻12号753頁
7	集電接触材料—新幹線におけるパンタすり板および整流子材料に関して	2巻2号96頁

■七つの話題：J-STAGE のサイトからご覧頂けます。

[https://www.jstage.jst.go.jp/browse/materia1962/1/1/\\_contents/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/browse/materia1962/1/1/_contents/-char/ja)





## 七つのお話

## 金属のさびはどうして起るか

下 平 三 郎\*

## 1. 腐 食 学

“鉄がさびるのは鉄が戦争に用いられるために、神によつて呪を課せられたためである。”これは鉄はどうしてさびるかという問に対する一つの答であつた。このような答は今日では幼稚園の子供でも承知しないかもしれない。しかし超高空核爆発実験がとくとくと行なわれているこの頃では、この科学的でない答の中にかえつて真理の閃光を感じないだろうか？ 人類の歴史は金属からみれば黄金の時代(無邪気と幸福の時代)→銀の時代(働らかなければ食えなくなつた時代)→銅の時代(強いもの勝ちの時代)→鉄の時代(詐欺と好智と暴力の時代)であるという。金属がさび始めたのはおそらく銅の時代であろうが、鉄の時代に至つてはそのさび方があまりに激しいので、かえつてさびない鋼(ステンレス鋼)が発明される契機となつた。

金属の腐食を外国では Corrosion (英)(コロージョン), Korrosion (独)(コロージョン), Corrosion (仏)(コロージョ), Коррозия (露)(コロージヤ)とよび、いずれもラテン語の“Corrodere”(くいやぶる、かみくだく)が語源であるという。しかし外国でもわが国でも未だ腐食学という言葉は使われていないようである。哲学から家政学に至るまで、もろもろの学がはらんする今日では、腐食学を名のりでもあやしまれないであろうものを、腐食の研究にたずさわるひとびとがあえて腐食学という言葉を使わないのは、多分腐食に関する研究が他の分野にくらべてはるかにたちおけているためであろう。あるいはまた鉄さびが科学者の研究の対象としてとりあげられてからすでに2世紀の年月がすぎていることを思えば、腐食という現象がひとすじなわではなかなかに手におえない怪物であることを物語るものでもあろう。もつとも昨年8月英国の Edeleanu, Hines, Hoar および Shreir, ベルギーの Pourbaix, 米国の Pryor など腐食学界の権威者たちによつて Corrosion Science 誌が創刊された。これは“An International Journal of the Science of Corrosion and Protection of Metals”であつて、腐食の科学すなわち腐食学に相当するものであろう。

筆者が腐食学の存在について、てきびしい質問をうけたのは全く夢にも思わなかつたことであるが、ある弁護

士の方からであつた。ブローニング拳銃から発射されて、北国の山の中にそれぞれ20ヶ月および28ヶ月埋もれていたといわれる2箇の弾丸の腐食について、調査を依頼されたときのことである。問題は腐食状態の外観から、ほんとうに山の中に埋もれていたものかどうか判定してほしいというのである。立体顕微鏡でしらべたところでは、腐食性の強い土中に埋もれていたものではないという結論はえられたけれども、特定の山の中に埋もれていたかどうかを決定できるようなきめ手は何も見出すことができなかった。腐食生成物を分析したり、金属組織をしらべたりすることができるならもつと確からしいことがいえるかもしれないが、このような人相、手相による鑑定にも劣るような観察手段だけで、腐食の経歴を推定することは現在の腐食に関する知識ではとうてい不可能であることを説明したところ、法学者(前北大教授)で弁護士であるS氏はそれでは腐食学という学問はないも同然ではないかとおつしやられた。一粒のそら豆よりも小さい金属塊のために、一命を奪われた警官もさることながら、唯一の証拠品としてのこの2箇の弾丸のために、10年間も未決囚の月日をすごしている人の暗い運命を思えば、腐食学の無能?にS弁護士が撫然たるのも当然であろう。

学と名がつけば必ずそこに理論があり、理論の価値はそれが正確な予想と推定の力を有するからである。腐食には未だ確固たる学はないにしても、いくらかの理論はある。さびはどうして起るかという問に対しては電気化学腐食理論が最も有力であろう。

## 2. 包 装 紙

さびはどうして起るかという問に対する最も端的で正確な答は自由エネルギーの概念を用いる方法であろう。金属の多くは自然には鉱石(主として酸化物)とし存在するが、人間はこれを冶金(還元)して金属材料を製造する。しかし金属は金属材料として存在するよりも、鉱石として存在する方が自由エネルギーが低いので、自然の法則(自然に起る化学反応は自由エネルギーが減少する方向に進行する)にしたがつて金属材料はいつか酸化されて自由エネルギーの低い鉱石の状態にかえつてゆく。この酸化過程が腐食であり、この際の固態生成物がさびである。すなわちさびは鉱石そのものではないが、本質的には同じものである。この答はどんな点からもしつぽをつかまれるお

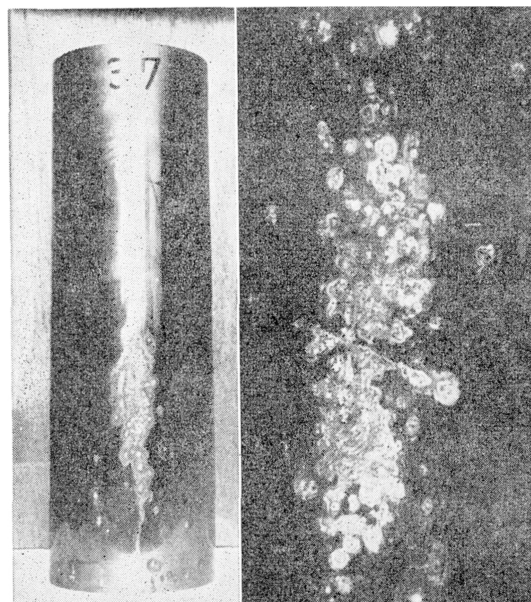
\* 東北大学教授；金属材料研究所

それのない大臣の名答弁に似ている。現場で知りたいのは自由エネルギーというないかめしい熱力学的概念による説明ではなく、具体的にどのようにしてさびは起るかであろう。

さびは金属が酸化されてできる複雑な金属化合物であるが、金属を酸化する最も一般的な腐食性物質は水と空気(酸素)である。したがって何らかの方法で金属から水と空気を遮断すれば金属はさびない。この原則にもとずいて、いろいろな方法が考案実施されているが、包装紙で製品をつつむこともその一つである。もつとも包装には製品に傷がつかないようにする、持運びに便利にするなどの意味もある。とにかく箱入娘にして無垢に保存しようというわけである。しかしこの意図はおうおう逆効果を生みかねない。

1個の値段が万単位の黄銅製品が多数貯蔵中にさびて孔があき始めたので、その対策を問われたことがある。さつそく現場調査をしてみると、製品はおそろしくがじような紙製容器の中に大切に保存されていたが、さびはさびわめて局部的に発生し特徴のある分布をしていた。場所は海岸に近く、鉄道にも近かつたけれども、倉庫の構造や容器の構造から考えて、塩素やイオウの化合物が外部から侵入する余地はないように思われた。さびの分布

つたならば、黄銅製品はこのように深刻なさびを発生することはあるまいと考えられるのに、親切がかえつて仇



(a) さびは紙と接触した部分に発生している (b) さびはピッチング型である  
写真1 黄銅製品のさび(大気中)(下平,佐藤)

第1表<sup>(1)</sup> 包装材料の腐食性物質含有量

種類	厚さ (mm×10 <sup>3</sup> )	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	pH	比電導度 NaCl含有量 (mg/g)	塩化物 NaCl含有量 (mg/g)	還元性 イオウ含有量 (ppm)
新聞紙	94	0.624	4.37	1.0	0.093	46.9
クラフト紙	115	0.700	5.70	1.0	0.126	63.3
ク	118	0.731	5.72	0.9	0.120	52.2
セロハン	23	1.235	4.98	1.7	0.810	103.8
グラシン紙	22	1.191	5.60	1.1	0.578	17.4
硫酸紙	39	1.014	4.74	1.4	0.356	11.0

を綿密にしらべた結果、さびは製品と紙製容器との接触部分のみに発生することがわかった。そこでさびを顕微鏡でしらべたところ、さびの中に紙の繊維が多数混っていた。あたかも白色の細長いセルローズが黄銅の地から成長しているかのように見えた。写真1にこれらのさびを示す。結論としては黄銅と紙の接触部に水分と空気が供給され、紙の中にふくまれる腐食性物質(例えばイオウ化合物)がさびの発生を促進したものである。水分は紙を透過して外から供給され、接触部では湿った空気から露を生じやすい。この貯蔵場所は湿度が高く、常にさびを生じやすい湿度範囲にあつた。紙が腐食性物質を含む量は意外に多く、産業工芸試験所の高橋氏の研究<sup>(1)</sup>によれば第1表に示すようである。銅とニッケルはイオウによつて最も腐食されやすい金属である。紙でつつまなか

になつた一例である。紙にかぎらず、水分や腐食性物質を全く含まない非金属性物質でも、すべて固体の接触は金属のさびの発生ではゆゆしい大事である。

### 3. 汚れた大気

産業革命において鉄冶金にコークスを使う方法が発明されてから、鉄は始めて近代社会の骨格となることができた。18世紀の末から19世紀の始めに至つて、石炭は冶金の他に家庭用、工業用の加熱、蒸気機関、化学技術上重要なガスその他の副産物の製造などにさかんに使われるようになった。人類社会の動力源として第1次革命は黒い石炭の利用、第2次革命は白い石炭(電気)の利用、そして第3次革命は原子力の利用である。石炭のおかげで量産されるようになった。鉄におそいかかつた思われぬ大敵は、皮肉なことに石炭から生れたガスであつた。石炭

(1) 高橋: 防食技術, 9(1960), 246.

の燃焼によって生じた亜硫酸ガスが、大気を汚して鉄さびの発生を異常に促進するようになった。

工業の発展にともなう大気のは、金属材料の損傷ばかりでなく、建築石材、革、紙、織物、塗料、ゴムなど種々の材料に損傷をあたえている。人間その他の生物に障害をもたらすことはない。川崎市立衛生研究所寺部博士の研究によれば、わが国の大都市における降下煤じん量と亜硫酸ガス濃度は第2表<sup>(2)</sup>に示すよう

第2表<sup>(2)</sup> (a) わが国主要都市の降下煤じん量

順位	都 市 (測定箇所数)	降下煤じん量 (ton/km <sup>2</sup> /month)			測定年次
		不溶解 性成分	溶解性 成分	総量	
1	釜石 (6)	34	5	39	昭和 35.8~36.7 35.4~36.3 35.5~36.4 34.6~35.5 // 35.4~36.3 35.1~35.12 // 34.6~35.5 35.7~36.6 35.4~36.3 // 34.6~35.5 35.11~36.10 34.1~34.12 35.1~35.12 35.3~36.2
2	札幌 (10)	25	6	31	
3	大牟田 (10)	15	13	28	
4	戸畑 (8)	18	9	27	
5	若松 (10)	18	9	27	
6	八幡 (14)	18	9	27	
7	東横 (26)	16	7	23	
8	川崎 (16)	16	7	23	
9	大阪 (15)	15	6	21	
10	小倉 (10)	15	5	20	
11	小野田 (10)	9	11	20	
12	宇部 (10)	8	10	18	
13	尼崎 (15)	13	4	17	
14	門司 (10)	8	7	15	
15	四日市 (11)	8	6	14	
16	横浜 (20)	8	6	14	
17	神戸 (20)	9	5	14	
18	名古屋 (13)	10	3	13	

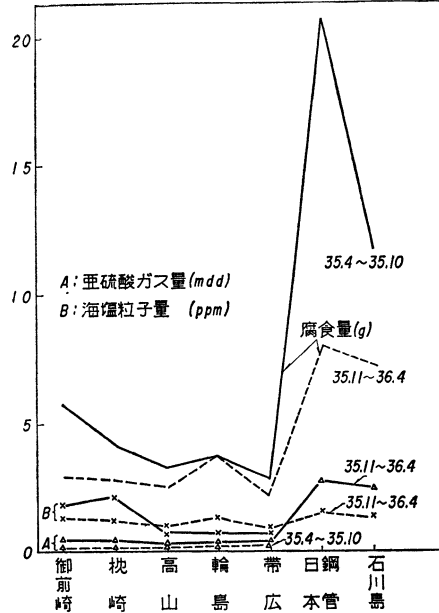
(b) わが国諸都市における亜硫酸ガス濃度

都市名	濃度 (ppm)	備 考
札幌	0.00 ~0.077	(人体に有害な濃度限界は8時間平均して0.3 ppm程度である)
東京	0.01 ~0.12	
川崎	0.01 ~0.19	昭和36年1月
京都	0.020~0.086	平均 33年2月
	0.057~0.42	最高 同上
大阪	0.02 ~0.09	平均 32年2月
	0.25	最高 同上
神戸	0.010~0.055	平均 34年10月~12月
	0.039~0.25	最高 同上
尼ヶ崎	0.545	最高 32年2月

ある。この表によれば札幌は呼吸病には好ましくない土地であり、金属のさびについては尼ヶ崎、大阪、川崎などが好ましくない土地であることが推定される。工場地帯の汚れた大気が金属をよくさびさせることはすでに以前から指摘されていることであるが、わが国では最近石川島播磨重工業、日本鋼管および大日本塗料KKによって構成されている陸上鉄骨構造物防食研究会が北海道、本州、九州にわたって大気腐食に関する広汎詳細な現場試験を実施中である。その中間報告<sup>(3)</sup>によれば、工場地

(2) 寺部：蔵前工業会誌，563(1962)，5。

帯の大気のはの影響は顕著で、例えば第1図<sup>(3)</sup>に示すようである。大気中の亜硫酸ガスと水分がさびの発生を

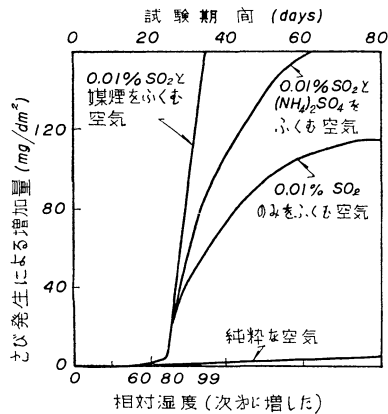


第1図<sup>(3)</sup> ばく露地区別金属素材類平均腐食量と年平均海塩粒子、亜硫酸ガス量との関係

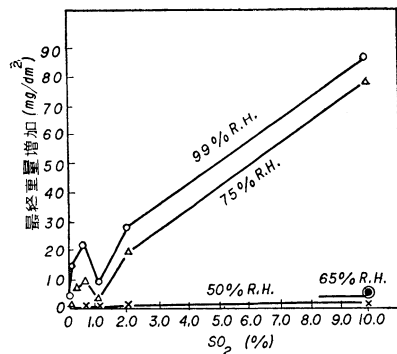
促進することには鉄、非鉄の別がない。第2図<sup>(4)</sup>は鉄と銅におけるさび発生例である。これらの図からわかるように大気がきれいな場合には、湿度がたとえ90%をこえてもさび発生量の増加はごく小さいものである。これに対して大気が亜硫酸ガスで汚されている場合には鉄でも銅でも湿度が60~70%をこえるとさび方が極端に速くなる。このようにさび速度が不連続的に急に増加し始める湿度をさび発生の限界湿度とよんでいるが、この湿度はさびの吸湿性と関係があり、限界湿度に達するとさびが大気中の水蒸気を吸収するようになる。おおよばない方をすれば、大気中のさび速度は大気に含まれるイオウ化合物の量に比例する。亜硫酸ガスは金属の触媒作用によって無水硫酸に変化するの、さびは硫酸塩の形になる場合が多い。硫化水素の存在する大気中では、銅のさびはある程度硫化物を含んでいるが、その主成分は酸化物である。生成熱を比較すればCu<sub>2</sub>Oは-40.0 kcal/mol, Cu<sub>2</sub>Sは-19.6 kcal/mol(298°K)である。工場の炉からの瘴ガスが当たる場所や、蒸気機関車が走る鉄道とくにトンネルの付近ではイオウ化合物によってしばしば短期間に異常腐食が発生する。ある工場の屋根をふくのに使ったアルミニウム板がぼろぼろにさびたのを当研

(3) 陸上鉄骨構造物防食研究会、各種金属材料および防錆皮覆の大気腐食に関する研究(第1~3報)(1961)〔石川島播磨重工業技術研究所〕

研究室へ持ってこられ、これはアルミニウム板の材質がわるいためではないということを証言?してくれといわれ



(a) (4) 鉄



(b) (4) 銅

第2図(4) 大気におけるさび発生におよぼす湿度と不純物の影響

た方がある。煙突であるから何を吐きだそうと勝手であると考えている科学者、技術者はひとりもいないであろうが、しよせん Mammon の神の御意のままに動いている社会では、大気が清くなることを期待する方が無理であろう。

文献によれば、大気中の固体微粒子は自動車の仕上げ塗装の損傷ときわめて密接な関係があるという。大気中の鉄粉が塗装中に混入してさびとなり、美しい塗装のそばかすになる。大気中に長期間ばく露して耐食試験を行なうとき、板状試験片ではその上面と下面ではさび方が著しく異なることがある。上面には日光が直射し雨水が

直接にかかるということもあるが、大気中の固体微粒子が沈降して金属板上に付着し、このためにさびの発生が促進されるものと考えられる。さる塗料会社の方々から近頃大気中で塗装にふくれができて困ることが少なくなりますが、これは金属の材質そのものがわるいためであると思われるが、どのような材質的欠陥が考えられるかというご質問をうけた。筆者のせまい経験では硝子に塗装してもある種の塗料ではふくれが多くできることもあるので、ふくれは必ずしも金属の材質がわるいためばかりでなく、塗料そのものの性質と、塗装する際の湿度や大気中の不純物が関係する場合もあることを考慮すべきではないかと答えたところご不満の様子であった。もともと金属の耐食性という性質は、金属そのもののみによつて定まる性質ではなく、金属と腐食性物質との相互作用によつて定まる性質である。同一金属でも環境が変化すれば耐食性は一般に大きく変化するものである。例えば、マグネシウムは塩酸には侵されやすいが、同じハロゲン酸でもフッ化水素酸に対してはよい耐食性をあらわす。禪では隻手の声とかいう難問がある由であるが、腐食ではあくまで両手が相打つて音が出るのであつて、その原因が左右いずれの手にあるか、一方的にきめつけようとする考え方は腐食では誤まつている。腐食研究者の中でも、化学系の方は環境に重点をおきやすく、金属系の方は材質に重点をおきやすいのは自然の勢としても、ときどきあまりに一方的な強調がきかれるのは残念なことである。しいていえば、腐食学とは金属材料と腐食性物質とが反応して生じたさびの物理的・化学的性質に関する科学であろう。さびはもはや金属そのものでも、また腐食性物質そのものでもない新しいものなのである。

#### 4. 汚れた水

原子力発電が工業化するまでは、わが国の動力源は火力発電に頼る他ない。水主火従の電力政策は、いつか火主水従に転換をよぎなくされそうである。この見通しを誤まつたために、重役の椅子からすべりおちた人さえないという。火力発電が石炭や重油を焚いて運転されていることは誰でも知っているが、新鋭火力発電所の見学者の中には復水器をボイラと感違いして、なるほどこれは大きいものだと思嘆する人もいるそうである。それほど火力発電では大量の冷却水が必要である。復水器では従来デポジットアタック、脱亜鉛腐食、インピンジメントアタック、エロージョンコロージョンなどの腐食が問題であつたが、最近では汚れた水による腐食が新たに大問題になつてきた。汚れた冷却水を使用する場合、アルミニウム黄銅管の寿命は1~2年という短命なものがある。そのさび方は全く異常である。現在冷却水として汚れた水

- (4) (a) F.N.Speller : Corrosion, [McGraw-Hill] (1951), 205; (b) W.H.J.Vernon : Trans. Faraday Soc., 27(1931), 255.
- (5) 隈田川口の硫酸塩還元バクテリアについては、菅野(石川島重工)バクテリアコロージョンに関する研究, 第6回腐食防食対論会(1958年); 下平, 佐藤: 汚水による冷却器用銅合金管の異常腐食について, 第8回腐食防食対論会(1961年)

が問題になっているのは京浜、名古屋、阪神、北九州などの工業地帯である。例えば東京港の水質については住友軽金属工業KK研究部の大津博士、田中氏の長期にわたる詳細な調査研究があるが、その一端を示すと第3表の

いうわけである。硫酸塩還元バクテリアはいわば水素を呼吸して生きている。バクテリアが直接金属を食うのではなく、その排泄物が金属を腐食するという機構は腐食対策上重要である。復水器管内のバクテリアをたとえ全

第3表 東京港および隅田川の水質 (昭和36年4月17日)

試料 No.		29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
採水条件	採水位置	東京港中央部		勝鬃橋	永代橋	相生橋	新東京発電所取水	東雲都橋	新東京発電所放水口	東京ガス		
	採水時間	4/17 11 <sup>37</sup> ~11 <sup>52</sup>		12 <sup>58</sup> ~13 <sup>07</sup>	13 <sup>16</sup> ~13 <sup>25</sup>	13 <sup>32</sup> ~13 <sup>39</sup>	13 <sup>50</sup> ~14 <sup>02</sup>		14 <sup>25</sup> ~14 <sup>38</sup>	4 <sup>42</sup> ~14 <sup>52</sup>		15 <sup>03</sup> ~15 <sup>12</sup>
水	水深 (m)	0.5	4.0	0.5	0.5	0.5	0.5	5.0	0.5	0.5	3.0	0.5
	水温 (°C)	14.5	12.0	14.0	13.0	14.5	14.0	13.0	15.0	17.0	17.5	16.5
試験項目	pH	6.85	6.70	6.72	6.85	6.85	6.87	6.70	6.68	6.85	6.57	6.67
	比電導度 $\mu\Omega/cm$	28220	36930	3460	1930	5300	30420	37100	16070	25610	31600	32660
	比蒸発残留物 ppm	18620	25100	1810	900	2340	17560	26660	10000	16150	20520	21660
	強熱減分量 $\%$	15800	21070	1760	710	1910	14630	21560	8220	13520	17190	18620
	Mアルカリ度 $\%$	2820	4030	50	190	430	2930	5100	1780	2630	3330	3040
	硬酸消費量 $\%$	102	114	62	58	64	100	114	88	104	108	115
	硫酸消費量 $\%$	3110	4190	420	290	480	3120	401.0	1610	2740	3410	3560
	硫酸イオン $\%$	13.3	12.9	14.4	13.3	14.1	12.5	10.7	9.9	11.8	11.8	11.7
	硫酸イオン $\%$	tr	1.84	0.02	tr	0.01	0.28	0.04	0.35	tr	tr	0.58
	亜硫酸イオン $\%$	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
	アンモニウムイオン $\%$	9420	12430	930	390	1220	8720	12330	4850	8190	10210	10440
	硝酸イオン $\%$	4.6	3.9	2.7	2.3	2.6	3.6	3.1	3.1	3.9	3.6	3.7
	硝酸イオン $\%$	tr	tr	1.1	0.5	0.9	tr	tr	0.1	0.1	tr	tr
	イオウイオン $\%$	0.2	0.5	0.7	3.8	1.0	0.4	0.1	2.3	0.2	0.3	0.8
	塩素要求量 $\%$	tr	tr	tr	0.1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
	鉄イオン $\%$	4.0	3.0	2.6	2.2	2.6	2.7	2.1	—	2.8	2.7	2.9
	硫酸イオン $\%$	1.7	0.9	5.7	4.6	0.9	1.8	1.2	2.4	1.8	1.7	1.5
	カルシウムイオン $\%$	1289	1756	157	90	198	1240	1803	681	1160	1430	1547
	マグネシウムイオン $\%$	215.8	78.72	34.3	27.2	42.9	205.8	285.9	177.3	190.1	234.4	278.7
シリカ $\%$	623.1	856.5	62.9	36.9	83.9	592.1	863.1	330.4	551.1	677.8	728.1	
		14	6	28	132	32	36	10	82	12	28	12

備考：正常海水 pH 8.1~8.3 Cl<sup>-</sup> ppm 18980 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ppm 2649 溶存 O<sub>2</sub> ppm 7~9 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ppm ~0 S<sup>2-</sup> ppm ~0 KMnO<sub>4</sub> 消費量 ppm 10~15

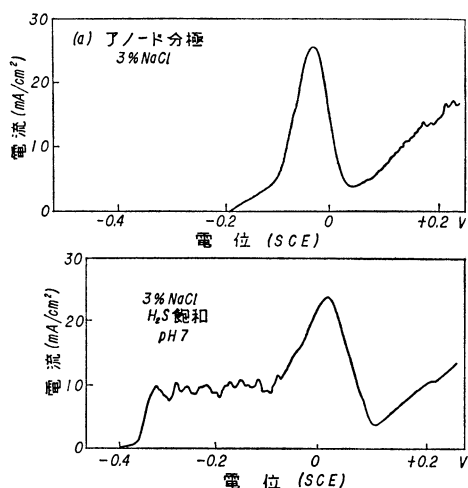
ようである。このような汚水には魚はおろか、どんな銅合金も耐えられない。これらの汚水にふくまれる腐食性物質中銅合金にとって最も悪質なものはイオウ化合物である。これらのイオウ化合物は主として硫酸塩還元バクテリアの繁殖にもとづくものであることが確認されている<sup>5)</sup>。このバクテリアは還元酵素をもち、例えば SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 10H<sup>+</sup> + 8e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>S + 4H<sub>2</sub>O の反応における遊離エネルギーを摂取して生存している。硫酸塩還元バクテリアは土中腐食にも関係が深く、埋設鋼管の異常腐食の原因になることがよく知られている。このバクテリアは嫌気性バクテリアに属し、環境の酸化還元電位が約 -200 mV (E<sub>n</sub>) より卑でないで繁殖しないので取扱いがむずかしく、分離検出が困難である。隅田川口の硫酸塩還元バクテリアは海洋性変種でその形態は写真2に示すようである。バクテリアコロージョンに関係あるバクテリアの種類は少なくないが、大多数のものは同化作用として直接に金属を食って栄養源とするのではなく、異化作用として接触反応の遊離エネルギーを生活のエネルギー源として利用している。たまたま接触反応の生成物が腐食性物質であると



写真2 隅田川口の硫酸塩還元バクテリア (服部, 下平) (×4000)  
減できる手段が完成されたとしても、取水口の外から腐食性物質がたえず流入してくるのではどうしようもない。もつとも金属面で硫酸塩還元バクテリアが繁殖すれば、電気化学腐食におけるカソード反応 H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → H の復極剤として働き腐食が促進される。汚水によつて銅合金がさびやすいことは簡単な電気化

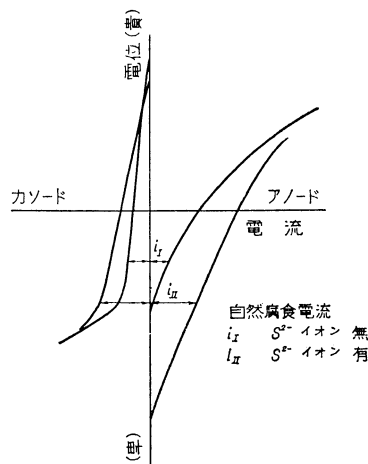
学腐食理論で説明できる。きれいな食塩水中とこれに硫化水素を加えた水中におけるアルミニウム黄銅の分極特性を比較してみると第3図のようである。アノード反応

があらわれる。一般にさびはさびの増殖を妨げるように働らくものであるが、このようにさびがさびの増殖を促



第3図 アルミニウム黄銅の分極特性におよぼすイオウ化合物の影響 (下平, 佐藤)

もカソード反応もイオウ化合物の存在によって共に起きやすくなることが明かにわかる。腐食状態の変化は図式的に第4図で示される。標準単極電位は  $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$ ,  $E_h^0 = 0.468 - 0.0591 \text{pH}$  であるのに対し,  $2\text{Cu} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{e}^-$ ,  $E_h^0 = -0.95 \text{V}$ ,  $\text{Cu} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuS} + 2\text{e}^-$ ,  $E_h^0 = -0.76 \text{V}$  であるから, イオウ化合物が存在すると銅合金は還元性環境でもさびるようになる。溶解積は  $1/2 \text{Cu}_2\text{O} + 1/2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{OH}^-$ ,  $1.2 \times 10^{-15}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-}$ ,  $2.5 \times 10^{-50}$ ,  $\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$ ,  $4 \times 10^{-38}$  であるから, イオウ化合物は局部電池反応のアノード分極を著しく復極する。その上硫化物のさびは酸化物のさびより密着性がわるくわれ目も多いので, 流水中では防食皮膜にはなりにくい。なおまた悪いことは銅の平衡電位は  $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ ,  $E = 0.345 + 0.0295 \log [\text{Cu}^{2+}]$  であるが, 硫化銅の溶解積からわかるように, 銅イオン濃度はさきわめて小さいので, 銅は硫化銅皮膜に対して局部電池反応のアノードとなり, 局所的な深い侵食



第4図 硫化物の存在による銅の自然腐食速度の増大(図式的)

進する場合も少なくない。

筆者は水質調査のため, 小舟に乗って隅田川や東京港の水を採取した際, その汚なさと悪臭には全くあきれてしまった。舟から眺めると, どぶ水の上に黒ずんだ大東京が浮んでいる灰色の風景であった。汚水のもとは大東京と工場廃水である。わかっただけでいざいざ, どうにもならないというならば, この汚水こそ現代文明の一つの象徴であろう。水清ければ魚すまずとは今はむなし言葉である。汚れの源を断つことができないとすれば, 火力発電所の建設にあたっては河口地帯をさけるべきである。河口では海水から硫酸塩が供給され, 上流からは有機物を豊富にふくむ汚水が栄養物質を運んでくるので, 硫酸塩還元細菌にとっては絶好の楽園となるわけである。コンデンサコロージョンの立場からみればこのような河口地帯に火力発電所の建設を設計した人々の無知?を指摘しないわけにはゆかない。工業を制するものは工業用水であり, 火力発電所を制するものはコンデンサコロージョンであるといつてはいいすぎであろうか?

### 5. 表面皮膜

金属表面は必ず何らかの表面皮膜層でおおわれている。最も薄い単分子吸着層から厚いさびの層に至るまでさまざまである。腐食の進行は腐食生成物が形成する表面皮膜層の性状によって決定されるものであるが, 腐食発生の様子は腐食性物質が作用する前における金属表面皮膜の状態によって左右される。したがって腐食では金属材料の前歴が特に重要である。表面皮膜のわれ目からさびが発生しやすいことはいいうまでもないが, あまり

わかりきったことはしばしば無視されがちであるから、ここに一例をあげておきたい。

新鋭火力発電所のボイラ蒸発管は長いので、最終工程としてストレートナにかけられる。軟鋼管ではこの矯正はストレッチャストレン(すべり帯)を生じることによって実現される。ストレッチャストレンは軟鋼では加工度が数パーセント以下の場合にあらわれやすいという。この塑性変形のために鋼面の酸化皮膜がすべりにそって割れ、この割れ目が大気中でさび発生場所になる。写真3はその一部を示したものであるが、この赤さびの下にはひどいところは深いピッチングが生じている。写真4は



写真3 鋼管のストレッチャストレンに大気中で生じた赤さび(下平,佐藤)

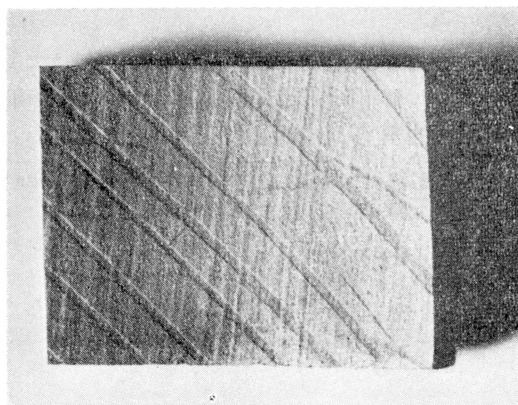


写真4 鋼管のストレッチャストレンマーキング(下平,佐藤)

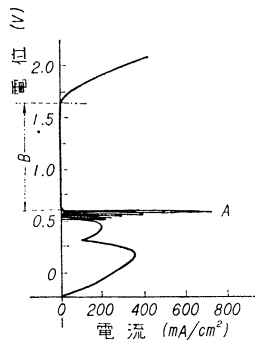
このすべり帯をエッチングで検出したものである。このようなさび穴の部分は赤さびでおおわれ、流速がないのでボイラ蒸発管のように管壁を通して熱貫流がある場合には過熱部となりやすく、したがって塩類の析出、アルカリ濃縮、沸騰などが生じて異常腐食発生場所になりやすい。大気中で生じた赤さび(酸化第二鉄)はボイラ水中にヒドロジゲンが存在するので容易にマグネタイトに変

化する。このマグネタイトは崩れやすく、コロイドになって水中に溶けるので、水による高温酸化が進行して鋼管に孔があくようになる。高温酸化に対するストレッチャストレンの挙動は不明であるが、結晶の乱れが大きいほど化学的活性度が高いと考えるのが常識であろう。研磨すると新しい表面層が形成されて、ストレッチャストレンがおおいにかくされるためにエッチングで検出できなくなる。高温水による軟鋼の腐食では律速段階はマグネタイト皮膜層における鉄イオンの拡散過程であるから、ストレッチャストレンは初期以外は高温酸化速度そのものには影響しないであろう。しかし大気中腐食で生じたピッチングは、熱貫流下の高温水中の局部腐食発生の原因の一つになりえる素質を十分にそなえている。実際にある新鋭火力発電所ではこれが原因であると推定される腐食事故がおきたことがある。包丁でさえ赤さびの出たものは買手がないのに、数十万KWの動力源の心臓部を構成するボイラ蒸発管に、赤さびの出たものが使用されるとすれば、腐食学の立場からは言語同断という他ない。

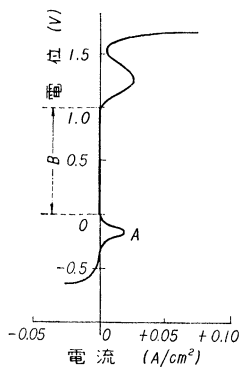
## 6. さびない鋼

ステンレス鋼と電気防食法の発明は金属の防食技術発達史上最高の栄誉をあたえられるべき双壁であろう。金属の腐食は電子が金属から外界に奪いとられる反応であるから、それ以上の電子を外部から補給してやれば腐食はおきないことになる。これが陰極的防食法の原理である。一方ステンレス鋼の耐食性は全くその酸化皮膜のおかげである。この酸化皮膜が安定に存在しえる領域ではステンレス鋼は“ステンレス”でありえるが、酸化皮膜がやぶれたとき補修する能力のない環境ではステンレス鋼も普通の炭素鋼に劣る耐食性を示すようになる場合が少なくない。第5図は鉄と18-8ステンレス鋼の電気化学的分極特性を示すものであるが、共にB領域ではほとんど全く腐食されない。すなわち、この領域では共に“ステンレス”である。両者の違いといえば“ステンレス”域に入るのに必要な環境の酸化力の強さの差にすぎない。これは程度の差であつて本質的なものではない。普通の中性環境では18-8ステンレス鋼は空気中または水中の酸素による酸化力で、たいていの場合自然に“ステンレス”域に入ってしまうが、鉄はこの程度の酸化力では“ステンレス”域に入ることができない。そこで外部から電気的に酸化力を加えて強制的に“ステンレス”域に送りこむ方法が陽極的電気防食法である。この方法によれば炭素鋼をかんとんにそのままステンレス鋼に変じることができる。技術的な困難はいかにして障壁Aをこえるに必





第5図(a) 鉄のアノード分極特性 10% 硫酸 (R.Olivier)



第5図(b) 18-8 ステンレス鋼のアノード分極特性 5% 硫酸 (Cihal and Prazak)

要な大電流を供給するかということである。現在この方法は工業的には中性塩類水溶液を使用するタンクなどに実用され始めている。

### 7. さびの力

Mechano-Chemical 系の反応が最近注目され始めて

#### 特 許 彙 報 (3)

珪素及び(または)アルミニウムを含有する鉄合金から方向性磁氣的性質を有する薄板及び帯鋼を製造する方法 (p 4) [特公 昭 36-7352 36-6-12 独逸国 ハンスエーベルハード モエビウス 発明 同国 フェライニグテ ドイツェ メタルウエルケ アクチュンゲゼルシャフト 出願] Si(0.5~2.5%)-Fe, Al(0.5~2.0%)-Fe, Si-Al-Fe 合金(Si+Al=0.5~2.5%)を熱間圧延, 予備熱処理, 冷間圧延, 最終再結晶処理を施して立方構造を形成せしめるに当り, 冷間圧延が単一工程の場合には冷間圧延率を70~90%とし, また冷間圧延が2工程またはそれ以上の工程の場合には最後から2番目の工程の圧延率を7.5~90%として, 最後の冷間圧延工程の圧延度が最後の冷間圧延工程中のパス回数よりも少なく, また最後か

いる。これは化学反応がおきると機械的な力を発生し、逆に機械的な外力を加えると化学反応が変化するという系である。多くは有機物質である。さびがどんな強靱な鉄鋼製品でもま二つにちぎれてしまうといつては大げさすぎるかもしれないが、応力腐食割れでは大きな製品が実際にみごとに割れてしまう。応力腐食割れの機構については現在までのところ腐食が主であるとする考え方と、機械的な割れが主であるという考え方が対立している。この対立の中から抬頭してきたのがさびの力によって割れるという Wedging effect (くさび効果) 説である。さびが応力腐食割れで何らかの役割をもつのではないかという疑問は、Keating (1949), Logan (1956年) あるいは Staehle (1959年) によって提出されていたが、Nielsen (1959年) は光弾性効果を利用してさびによる力の発生を実証した。最近 Fontana ら<sup>(6)</sup> は定量的な実験と計算を行ない、オーステナイト質ステンレス鋼の塩化物割れでは 7000 psi をこえる力がさびによって発生し、このさびのくさび効果によって割れの先端に応力集中を生じ、割れが進行すると説明している。ステンレス鋼でこのような力を出すさびは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr 酸化物, (Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などで、Ni の酸化物は存在しないようである。このようなくさび効果が厳密な意味で Mechano-Chemical 系に属するかどうか筆者にはわからないが、さびの力はすごいぞといいたいためにあえて最後に加えておく。

本文も途中でさびについて竜頭蛇尾におわつたようであるが、これでピントがはずれておれば、まさに身から出たさびである。

(6) H.W.Pickering, F.H.Beck and M.G.Fontana: Corrosion, 18(1962), 230 t.

ら2番目の冷間圧延工程における圧延度は10より多くなく、冷間圧延した後エージングを行ってから最後の再結晶焼鈍を施す。

融解物の電解による金属ニオブまたは金属タンタルの製法 (p 3) [特公 昭 36-7503 36-6-14 優先権主張 1957-8-9 (スイス国) スイス国 フリッツ ケルン 発明 同国 チバリミテッド 出願] 金属 Nb または Ta の五塩化物の蒸気をアルカリ土類金属の塩化物および(または)アルカリ金属の塩化物及びアルカリ土類金属の弗化物またはアルカリ金属の弗化物から成る、O<sub>2</sub> の存在しない融解物に混入して陽極電流密度を融解物の温度及び弗化物含有量に関して一般式  $\{T+5.6(T-750)\}/A \cdot e^{0.14} + A\{1+(T-750)/100\}/2.4 \text{ Amp/dm}^2$  (T は温度 °C, e はオイラー数, A は融解物中の F の%) で示される値に等しいように調整して電解を行ない、電解中五塩化物蒸気を融解物中に連続的に導入する。