

さびのお話(PART)

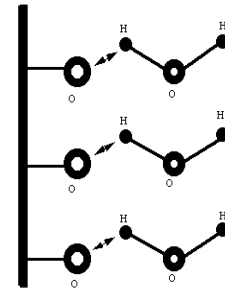
静岡県静岡工業技術センター
柳 原 護

1 復習-さびはどのようにしてできるか

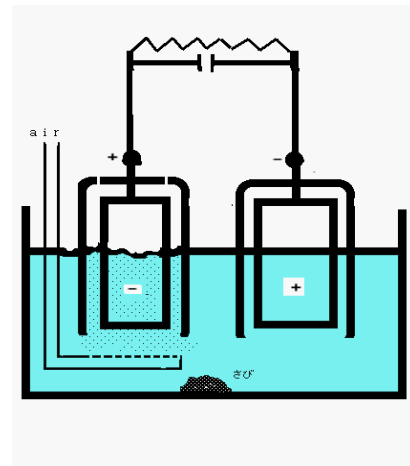
非常に高温でできるさび、迷走電流によるさびを除けば空気中でも水中でも土の中でもさびのでき方は基本的には同じである。すなわち、非常に乾燥した状態におけばほとんどの金属はさびないということである。金属を侵すとされている塩素ガスや硫化水素のガスの雰囲気ですら、乾燥状態ではほとんど腐食は進行しない。

大気におかれた金属の表面には単分子層の水が吸着し安定な状態になっている。すなわち、 $M-O-H_2O$ または $M-(OOH)_2$ と表わされる不動態皮膜ができていて、乾燥状態では侵され難い。湿った雰囲気ではその外側に自由水がつくので水中や土の中と似た状態になる。液中と違うところは、溶けている電解質や空気の通りやすさだけである。

上に述べた腐食の機構は電池を想像してもらえば全て当てはまる。通常の電池は、その構成によっていろいろな電気化学反応の組み合わせでできているが、腐食の場合には、カソード反応（電池で見ると+極の反応、電気化学的には-極の反応）が水素イオンが酸素の還元である場合が多い。アノード反応（反対の極での反応）は金属のイオン化による溶解がおき、溶け出した金属は沖合いで水酸化物や硫化物などの沈殿を作る。これがさびであって、塩化物や硫酸塩などは多くの場合溶解した状態でのさびには含まれない。さびの分析から腐食環境を推定するのが困難な理由はここにある。



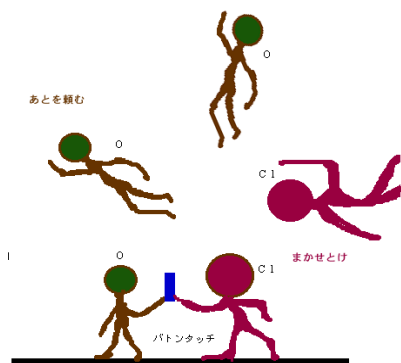
通常の空気中での腐食は、酸素の水中での拡散によってその速度が支配されるので表面の水の層が非常に厚いと水中の腐食と同じになり、薄い場合には自由水が少なく溶け出したイオンの移動が不自由なので遅くなる。一番腐食速度の早い水の層の厚みは約 $0.1 \mu m$ であると言われている。水の層の厚さにむらがあると酸素の供給量にむらができるので厚い部分が腐食され中間の部分にさびを作る。酸素の補給を妨げる障害物のある場合も同様である。水の層に電解質が溶けていると電気抵抗が小さくなったり、溶け出したイオンが表面から持ち去られたりするので腐食速度は当然速くなる。ただし、水中



での腐食の場合には、高濃度のイオンを含むと酸素の溶解量が減少するので必ずしも腐食は早くならない。5%の塩水噴霧試験の方が20%の塩水噴霧試験より腐食が激しいのはこのためである。

塩化物イオンがあるとさびるとよく言われるが、塩化物イオンは、金属の表面に吸着して、不動態膜の酸素と置き換わる性質がある。表面が塩化物膜になると、塩化物は水に溶けやすいので水があると金属の表面が裸になる。裸になると溶解が容易になりさらに塩化物イオンによって溶けたものが持ち去られるので進行型の腐食となる。

水中での腐食の場合には、このほかに流速や浮遊物の影



響がある。

2 相談で多いさび、変色

屋外

*埋設管：最近では建設業の皆さんの知識が豊かになったためほとんどなくなってきた。プラスチック管やコーティング管の使用も多くなっている。外側からの腐食はほとんど全部マクロセルによるものである。土の通気性が悪く電気抵抗の小さい保湿性のよい場合におきる通気差電池による腐食で特定の場所に集中して起きるのが特徴である。確認には土の性質を調べるとよいが、ほとんどの場合腐食した場所と埋設状態を見ればわかる。対策は通気性と水はけのよい土を管の周りに入れるとよい。部分的に新しい鋼管を使うと接触腐食によって新しい方が腐食することがあるので注意が必要。

*構造物：腐食防食の研究の中心でメーカーや学会における専門家が多いので我々のところには相談が少ない。個人の住宅の雨樋や銅屋根などの腐食があるが、ほとんどが降下物や埃によるミクロな通気差電池である。最近では酸性雨等によって雨水の導電性があがっているので起きやすい。嫌気性醗酵や重油ボイラー排気ガスに起因する硫化物による腐食もある模様である。

*輸送中の腐食：もっとも多い相談で、めっきされた部品であることが多い。原因はほとんど梱包方法にある。輸送時には各種の環境中を通過するわけであるから、それに梱包方法をあわせなくてはならない。理想的には、十分乾燥した埃のない部屋で密閉型の梱包を行うとよいが、度の高いときの相対湿度が低くても低温環境では高湿度である場合があるから、船便などで遠方へ輸送するときには途中の温度変化などに注意する必要がある。絶対湿度で管理すればこの問題は解決するが通常の湿度計では困難である。ただし、亜鉛めっきした製品は、クロメート皮膜中に水分を含む必要があるので湿度図表などを調べて最適湿度で梱包しなくてはならない。

金属のみでできている場合には、だいたい加湿器のないエアコンの部屋で良く掃除をしてポリエチレンなどの袋詰めをして密閉する程度で問題は起きにくい。木材や紙製品と組み合わされている場合は別の考え方が必要である。木材や紙はその特性から湿度が上がると吸い込み、下がると吐き出すことによって環境の湿度を一定に保つので、寸法を常に変えている。そのため、過剰乾燥は製品の変形などの問題が起きやすく、金属単独のように乾燥を強くすることができない。塗料や接着剤から出る揮発性の物質も問題になる。このような場合には半開放型の梱包の方が密閉型より有利な場合も多い。ただ、あまり高湿度になると木材や紙に接触した側で水中腐食と同様の現象が起きるし、端と中の通気差の違いから見えない部分が腐食されることが多い。耐食性を考慮した表面処理を選定する必要がある。



屋内

*一般屋内：環境がマイルドだから、厨房器具、水周りを除いて割合問題が起きにくい。シス

テムキッチンなどの厨房器具は湿度の多い環境におかれ、かつ調味料、飲料水などの付いた手でさわられることが多いので、室内用の金具を流用すると問題が起きる。また、木材に取り付けられることが多いので輸送の項で指摘したような腐食が起きやすい。意外な盲点はシンクなどのステンレス鋼製品で、もらい錆が出やすいことは良く知られているが、深絞りで一体成型されているので、側面と底などの性質が違うこともある。底には磁石が付かないのに側面に磁石が付くことがある。家庭用では主婦が手入れをするので問題ないが手入れの行き届かないところでは要注意である。

*工場：一番問題の多いのは工場内の保管状態や、作業環境が悪い場合である。飲料を飲みながら等というのは論外として、汗を拭き拭き作業しているのでは錆の元を作っているようなものである。木綿の手袋はしばしば使われているようであるが、頻繁に交換洗濯乾燥を行わないと汗や汚れを品物に転写することになる。品物に触れるところは少なくともゴムかプラスチックを使いたい。

工場内や保管場所の砂ぼこりもしばしばさびの原因になる。ほこり自体に腐食性のものが含まれなくても、空中の水分がここに集まり、通気差電池を形成する。空気中に腐食性のものがあればなおさらである。良く掃除をしてエアコンディションした場所を材料や製品の保管場所にあてたいものである。

装置内配管

ほとんどの場合、スケールと流速のバランスが崩れた場合に起きている。塩素ガスや硫化水素ガスの配管に水蒸気が混入して腐食が起きた例もあるがこのようなことは稀で、水や湯を送る配管に孔のあく場合が多い。腐食した部分を観察すると、回りに厚いスケールが付着している場合が多い。スケールは適当な厚みならば配管を保護する働きがあるが、厚くなると剥がれやすくなる。流速の変化する場所があると、キャビテーションが起きたり、異常にスケールが成長したりして厚くなったスケールの脱落が起きる。脱落したスケールは流れに乗って運ばれ、ぶつかった場所のスケールに傷を付ける。裸になった金属の部分はアノードとなって集中して腐食される。

耐薬品

特殊なケースが多いので、その都度調査する必要があるが、高耐食材料の応力腐食われなどの相談もまま見られる。

その他

最近では電子機器などの接点の変色の相談が増えてきている。接点は貴金属でできていることが多く、しかもマイルドな雰囲気ですることが多いにもかかわらず相談が多いのは、加工中の移動距離が長くなり、いおう化合物の増加など大気も汚れてきていることによるものと思われる。これについては、日本材料学会で文献調査を行って出版しているので詳しくは、そちらを参照されたい。

4 おまけ

接触腐食の測定法（直接法）

1. 用意するもの

a. ゼロシャント電流計

通常の電圧計は回路に流れる電流を精密抵抗を通し、両端の電圧降下を測定しているため、接触腐食の場合負荷付きのケースとなる。接触腐食の場合は負荷を通さずにショートしているので、これを測るためにはオペアンプで電流を電圧に変換するタイプの電流計が必要である。

普通は電流を1Vに変換して取り出すタイプが多い。

b 恒温水槽（厳密な測定の場合）

温度の影響が気になる場合や学問的な報告が必要な場合に用いる。

c 配線用コードとクリップ

コードはなるべく短く太いものを使う。クリップは2種の金属用に同じものを使うこと。

d そう

特に決まったものはない、あまり高温にならなければコップでもよいがビーカなどが適当である。

e レコーダ（必ずしも必要ではない）

長時間の変化を見たり、腐食量の積算をしたいときには必要であるが、見当をつける程度なら等時間間隔で目盛りを読めばよい。A/D変換器付きのパソコンでも間に合う。

f サンプルの金属と環境の溶液

知りたい金属を後述のように加工し、これと環境の溶液が必要である。後マスク用にテープか塗料を準備する。

g 試料ホルダー

適当に試料が2枚平行に配置できるようなものを作る（長時間ならふたが必要）。

2. 試料の加工

試料金属はそうに2枚接触しないように入らな大きさに切断する。軽く磨くかアセトンなどで表面の油分を除く。切り口付近は加工ひずみがあるので、テープか塗料でマスクする。このときあらかじめコードがつなげるように短いリード線をつけておく。

大切なことは、マスクしない有効表面積を知っておくことと2枚の表面積を同じにすることである。

できれば片面だけを有効面にして可能な限り広い面積とする（大きな電流で測った方が誤差が少ない）。

3. 測定

そうに環境の溶液を入れ、これに試料を平行になるように入れ固定する。

ゼロシャント電流計の目盛りを大電流用の方にいっぱい上げ、一方の金属を+に他方を-につなぐ（センター0のタイプではどちらでもよい）。

電流計のレンジを適当に下げて読みやすい値にする。

電流計を読みとるかレコーダに記録する。このとき-になった方の金属が陽極溶解をしている。

電流を積算して表面積と時間で割れば単位時間での単位表面積当たりの平均溶解電気量数が得られる（ここで得られる値は同一金属内の局部電池による溶解が含まれないから注意）。合金でないならばこれから重量や体積が計算できる。

電流が次第に減少するようなら接触腐食はいずれ止まることを示し、逆転するときは腐食する金属が逆になることを示している。

測定終了後水洗いしてアルコールなどで迅速に乾かすと腐食深さを知ることができ合金では表面を分析すれば組成変化がわかる。