

さびの Homeopathy[†] —さびをもってさびを制す話—

山下 正人*

Homeopathy for Rust —A Story of Rust Control by Rust—

by

Masato YAMASHITA*

Key words: Rust layer, Atmospheric corrosion, Weathering steel, Oxyhydroxide, Goethite

「身から出たさび」, 「～がさびついてしまった」, など何かと悪者の代名詞として使われる“さび”. 古くは武士が自らの矢に「さび矢」と謙称を使うなど, 古くから“さび”について悪いイメージが定着しているようである. さびる材料の代表格は鉄である. 銅・アルミニウム等他の金属でもさびるのであるが, 銅のさびである緑青などはその色調からもむしろ好まれる場合が多い. したがって, 一般に悪いイメージを持たれているさびとは鉄鋼材料のさびであろう.

鉄鋼材料は, 強靱で, 加工性に富み, 高温にも耐え, 比較的容易に入手できて安価であるなど素材として優れているため, 日本では弥生時代の古くから人類により使用されている. 現代では, 組織制御を巧みに利用することにより, 高強度化・高じん性化がはかられ, 多くの分野で鉄鋼材料が使われている. しかしながら, 金属鉄は自然界で安定に存在する酸化鉄を還元することにより人工的に得るのであるから, 地球をおおう大気環境中では熱力学的に不安定であり, 容易に酸化物に還る. これが“さびる”ことである.

常温, 大気環境中で生成する鉄鋼の主要結晶性さび成分は, α -FeOOH (ゲーサイト), β -FeOOH (アカガナイト), γ -FeOOH (レピドクロサイト) の 3 種類のオキシ水酸化鉄と酸化鉄 Fe₃O₄ (マグネタイト) である場合が多い. アカガナイトは, Cl を含有することにより構造的に安定となるため, 海岸地帯などの塩分が多量に飛来する環境においてその存在が認められる. その他に X 線の非晶質さびが存在する. オキシ水酸化鉄の異性体のなかでも熱力学的安定性は異なり, α 相のゲーサイトが最も安定である.¹⁾

自由エネルギーの高い不安定な状態にある金属鉄がさびる過程は極めて自然な現象であるが, 鉄鋼材料を大量に使用している人類にとっては, 鉄鋼の数々の長所を帳消しにするくらい, さびることが深刻な問題となり得る. そこで, 鉄鋼材料を生産・供給する鉄鋼メーカーでは, 自然に逆らっても何とかさびない鉄を作りだそうと多大な努力を払っている. ステンレス鋼等のように, Cr や

Ni などの合金元素を多量に添加すると, 表面に極めて薄い不働態皮膜と呼ばれる酸化物皮膜 (これもさびの一種である) が形成されるため, さびの発生を抑えることができる. しかし, 大量に使用される低合金鋼や炭素鋼のさびを防ぐことが大きな課題であり, そのために無機物あるいは有機物の被覆を施すことが常套手段となっている. 亜鉛メッキやいわゆるペンキがそうである. それらは, 異種の物質を表面に塗り, 主として環境を遮断することによりさびの発生を防ぐいわば“異種療法 (Allopathy)”である. ただ, この Allopathy には手間と費用がかかり, 最近叫ばれている環境に優しいというベクトルとは一致はしない.

さて, 筆者が前に所属していた住友金属工業(株)総合技術研究所で研究を始めた時, 被覆技術でもなく, 高価な合金元素を多量に添加する方法でもないやり方で, 大気中で使われる鉄鋼材料のさびを防ぐ研究をすることになった. 筆者はそれまでに, 金属物理学的立場から応力腐食割れを中心とした劣化損傷の研究に取り組んでいたが, 同じような腐食劣化の分野であるにしても, 「さびの研究などどこから手を着けたらいいのか」と, 手探りで研究に着手したように思う. 当時一緒に研究を始めさせていただいた長野博夫研究主幹 (現 上席研究主幹) と, 日々議論を重ねた. その結果, 数十年使用するうちに耐候性鋼の表面に形成する“安定さび層”と呼ばれる防食層の構造と生成機構を徹底的に調べ, それを早期に鉄鋼表面に形成させ防食性を具備する鋼材を開発することを目標とした. 当時, 安定さび層については, Cr, Cu, P などが濃縮した非晶質さび^{2), 3)}であるとされていたが, その詳細については不明な点も多かった.

いろいろなさびを調べるうちに, 四半世紀以上の非常に長い時間をかけてさびが相変化していることに気がついた. この発見を契機に, さびの研究が俄然おもしろくなってきた. 数十年さらには鉄文化財のさび調査⁴⁾からわかるように数百年・数千年の間に, まるで生物が成長するようにさびは変化していたのである. さびについてご経験豊富な室蘭工大三沢俊平先生の参加を得て, 図 1

† 原稿受理 平成 9 年 11 月 25 日 Received Nov. 25, 1997

* 姫路工業大学工学部 〒671-22 姫路市書写, Faculty of Eng., Himeji Inst of Tech., Shosha, Himeji, 671-22

に示すさびの長期相変化⁵⁾をまとめた。初期の赤さびであるレピドクロサイトから非晶質さびを經由して、最終安定相であるゲーサイト相へ変化しながら相構造は安定化するのである。この相変化の結果、最終安定さび層は、図2に示す α - $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{OOH}$ (Cr置換微細ゲーサイト)^{6),7)}であることがわかった。Cr置換微細ゲーサイトからなる最終安定さび層は、含有Cr量に応じて数~数十nmの微細な結晶が緻密に凝集した黒褐色の外観を呈する層であり、腐食性アニオンの透過を抑制する防食層である。⁸⁾最終安定さび層としてのCr置換微細ゲーサイトは当時新しい概念であったため、賛否両論様々なご意見があったが、その後追認されている。⁹⁾

このように、最終安定さび層の構造と生成機構についていろいろなことがわかってきたが、鉄鋼材料のさび(腐食)を防ぐためには、最終安定さび層であるCr置換微細ゲーサイトを鋼材の使用開始前後に、赤さびが発生するまでに形成させなければならない。これは難問である。なにしろ、耐候性鋼を使って10年以上を費やして、やっと最終安定さび層ができるのである。ヒントは偶然見つかった。ある日、いろいろなさび層のX線回折パターンと元素分布を眺めていると、硫酸イオンを含有するさびにはゲーサイト相が相対的に多く、そのさびを有する鋼の耐候性が比較的良好なのである。硫酸イオンは腐食を加速する因子であると考えられているが、多くのデータを分類していくと、硫酸イオンを含むさび層の方が防食性が良いのである。さらにそのさび層中の元素分布を追跡するうちに、ゲーサイト相には必ずといって良いほどCrが含有されている。Crの共存は最終安定さび層がCr置換微細ゲーサイトであることから領けるが、硫酸イオンの意味がすぐには把握できなかった。“異種療法”ではなく“同種療法(Homeopathy)”なのである。“毒は毒をもって制す”という考え方が“さびをもってさびを制す”につながるのである。硫酸イオンはさびの発生を加速するが、だからこそ防食性のあるさびが早くでき、悪い赤さびの発生を抑えることができるのである。このヒントを基に、最終安定さび層を鋼材表面に早期に形成させる研究に取り組んだ。試験管レベルの研究を日々繰り返し、硫酸クロム等の無機物を利用して最終安定さび層の生成を促進する表面処理技術の基礎ができた。¹⁰⁾その後様々な構造物に対し試用し、現在では高速道路の橋梁などに適用され始めている。¹¹⁾

さびのHomeopathy。実はこのタイトルは、筆者の大先輩で金属物理学の基礎を教えていただいた、京都大学の橋本敏先生が、この研究に対して付けられた名前である。あまりに的を得た命名であったので、本稿のタイトルにさせていただいた。人類とさびのかかわりには長い歴史があるが、さびの挙動については不明な点が多い。“さびをもってさびを制す”技術もまだ始まったばかりのように思う。さらなる新しい発見があることを祈って、今後のさび研究の発展を期待する。

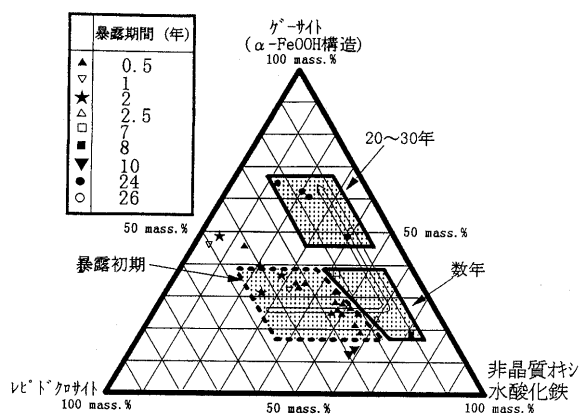


図1 耐候性鋼のさび層構成化合物の質量割合の経年変化⁵⁾

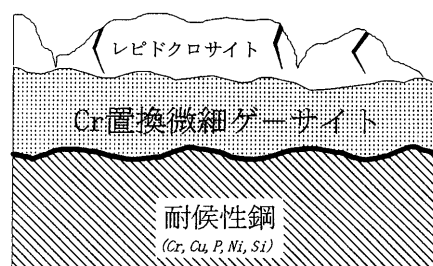


図2 耐候性鋼の最終安定さび層^{6),7)}

参考文献

- 1) 三沢俊平, 山下正人, 長野博夫, まてりあ, **35**, 783 (1996).
- 2) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光, 鉄と鋼, **55**, 355 (1969).
- 3) 三沢俊平, 橋本功二, 下平三郎, 防食技術, **23**, 17 (1974).
- 4) 長野博夫, 山下正人, 鈴木重夫, 材料, **44**, 1314 (1995).
- 5) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平, 材料と環境, **43**, 26 (1994).
- 6) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa, Corros. Sci., **36**, 283 (1994).
- 7) 三沢俊平, 山下正人, 松田恭司, 幸 英昭, 長野博夫, 鉄と鋼, **79**, 69 (1993).
- 8) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平, 鉄と鋼, **83**, 448 (1997).
- 9) 塩田和彦, 木村光男, 片岡義弘, 谷本 亘, 山本 公, 栗栖孝雄, 腐食防食'95講演集, p.391 (1995).
- 10) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 住友金属, **47**, 4 (1995).
- 11) 山下正人, 長野博夫, 幸 英昭, 中村 厚, 三沢俊平, 土木学会第52年次学術講演会予稿集, 講演番号 A316 (1997).