

鐵鋼の酸化及び腐蝕に対する電子回折法の応用

大阪大学工学部 永 田 三 郎

1. ま え が き

電子回折法はX線回折と同様に結晶構造の研究や物質の判定等に應用され、特に結晶が微細で対称性の低い天然或は合成物質や非品質の研究にはX線のみでは不適當であり、又金属や非金属の変態により出来る微細な結晶性生成物からなる多相系の様な場合には電子回折や中性子線回折が有効である。併し工業的應用方面にX線ほど利用されていないのは研究対称に制限を受けること、充分に使いこなすには相當の技術を要すること、強力で使い易い装置が普及されていなかったこと等が考へられる。併し下記の様な特徴をもつているので固体表面における化学反応の場合でも反応生成物の厚さが数十～数百Åの場合には生成物を決定する殆ど唯一の手段であり、他の方法では出来ない應用性をもち、金属工業、化学工業、電気工業等諸方面に利用されている。

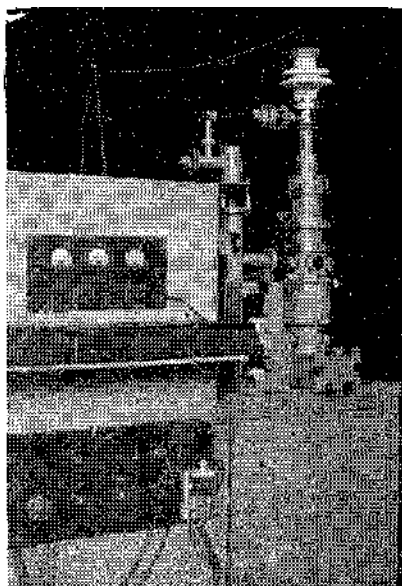
電子線の主なる特徴はX線に比し波長がずっと小さく(λ_{10} 以下)、物質に対する透過力は極めて小(10~1000Åの程度)であるが、物質との相互作用がX線より遙に大であるから、X線では見出すことの出来ない薄膜でも調べることが出来るため表面の研究に非常に有力な方法である。又、真作用が大きいため撮影時間が遙に短く

(秒の order) 螢光板で直接回折像を観測することも出来る。最近電子顕微鏡の非常な発達と普及にともない、その顕微鏡像によつて微細な形状を知ると共に電子回折を併用して結晶構造を調べようとする傾向が強くなり、特に金属方面の研究に應用されている。

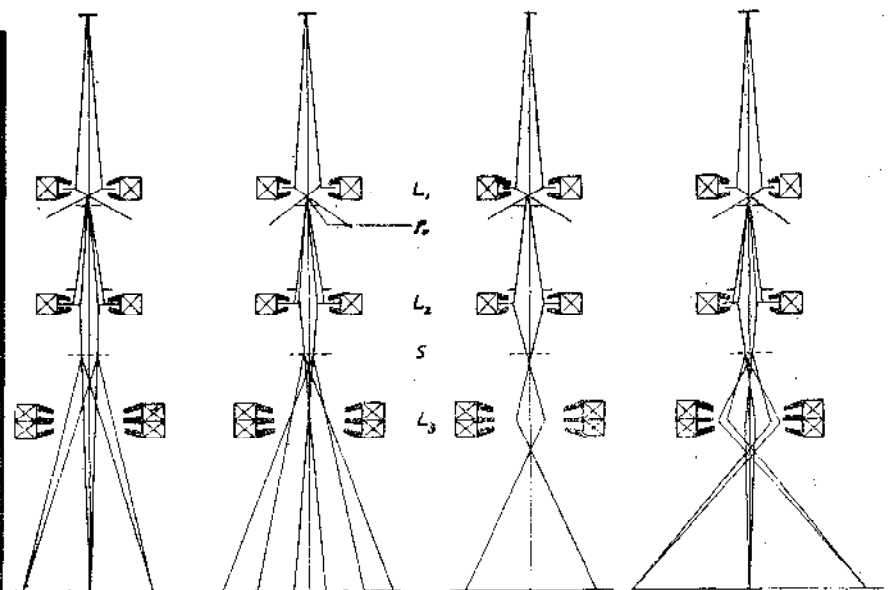
電子により物質構造を調べるのに透過法と反射法とがある。電子の透過しうる厚さはせいぜい0.1 μ 位であるから、透過法を用いるのは特種な場合に限られ一般の工業的應用では反射法で調べねばならぬことが多い。この場合電子線は試料表面に殆ど平行に入射し、表面の微視的突起により回折されるから、突起の高さは数十～数百Å位が望ましい。又電子は表面の汚れに極めて敏感であるから、表面処理に充分注意を要する。外部から調査を依頼される時、持込まれた試料そのままで回折像が得られぬことが多いのはこのためである。

2. 電子回折によりどんなことがわかるか

(1) 結晶構造：— 表面物質の判定からその化学的性質の検討ができる。普通生成の予期される既知化合物の凶形と比べて決定するが、未知物質や結晶形のお



第 1 圖



(a) 高分解能回折 (b) マイクロ回折 (c) 陰影顕微鏡 (d) 拡大回折像

第 2 圖

生産と技術

からぬものがしばしばあり、時には下地や附着層の間に予期しない化学反応のため表面が予想と全くちがう生成物で被われていることがよくある。

(2) 結晶粒子の大きさ：— X線の場合と同様に結晶粒子が小さいと回折線の巾が広がるから、その巾から結晶の大きさを求めることができるが、表面が微視的に殆んど平面の場合は普通反射法では電子の透過する深さは $20\sim 30\text{\AA}$ にすぎず、結晶の大きさに相当する巾より広くなるから注意を要する。

表面層をはがして透過法で調べることができればその巾は結晶の平均の大きさに相当する。

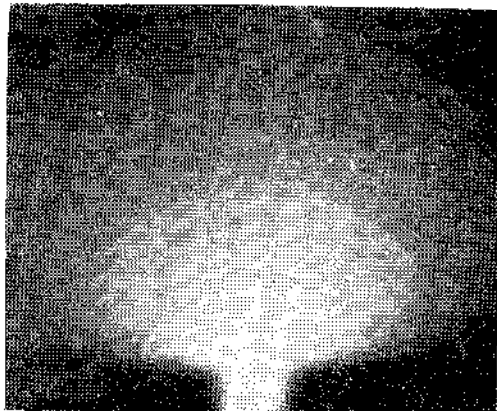
(3) 歪：— 単結晶の電子回折図形は歪に甚だ敏感で、歪がなければ菊池線は鮮明であるが、結晶が極く僅か曲げられても線がぼけ、更に歪が大きくなると斑点が円弧となる。

(4) 方向性配列：— 表面に於ける結晶が特殊な配列をしていると円弧を生じ、異なる2方向から円弧を測ると分子配列の方位が求められる。

(5) 表面の形状：— 表面が平滑か粗面か或は彎曲しているかによりそれぞれ特徴のある回折図形を示すから、表面の形状を推定することができる。

3. 高分解能回折

第1図は当研究室で使っている高分解能電子回折装置で、高周波電源を用い三個の電子レンズがついている。この様な装置を使うと種々の用途に応用することが出来る。普通の目的には焦点レンズ L_2 (第2図) のみを使って強度の強い電子線が得られ、観察撮影及び操作が容易である。収斂レンズ L_1 で鋭くしぼつた電子線の像を L_2 で乾板上に焦点を合はすと (第2図(a)) 高分解能回折像が得られ、回折環上の斑点が屈折により分裂する様子は結晶型や結晶面によつてちがひ、回折像の微細構造から結晶の外形と結晶構造との関係が推定される。レンズ L_2 により (b) 図 (マイクロ回折) 或は (c) 図



第3図 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

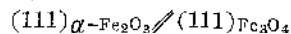
(透形顕微鏡) の様に試料附近に焦点を結ぶと結晶片の外形の外に彎曲の程度も知ることが出来る。(d) 図は拡大レンズ L_3 を使って回折像を拡大する場合で混合物等を調べる時に有効である。

4. 鐵鋼に對する応用

金属関係では研磨面の性質、金属間の拡散や規則格子、真空蒸着や電着の場合の組織、腐蝕、酸化、硫化の機構の研究等に應用されているが、ここでは鉄鋼の酸化と腐蝕について述べる。

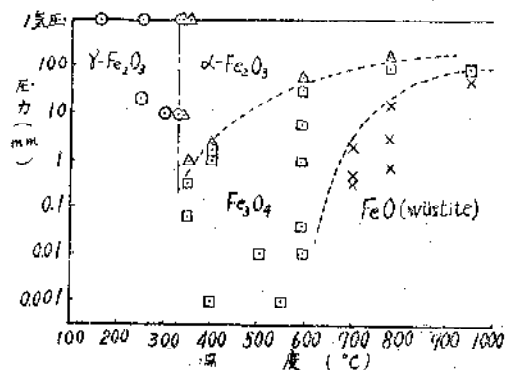
(1) 酸化：— 一般に金属を大氣中に放置すると酸素や水蒸氣の作用で直に酸化するが、表面が酸化物の薄膜で被われると酸素と金属との接触を妨げるからそれ以上酸化が進行しない。この被膜は腐蝕防止に重要な役をするもので普通非常に薄く、電子回折に適する。高温に加熱すると被膜は破壊されて再び酸化が進行し厚いスケールを生じる。

電子回折で調べると酸化物のない鉄表面は殆んど存在しない。乾燥した大氣中では室温でも $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $10\sim 30\text{\AA}$ 位の薄膜が出来ており、之は不働態で硬く表面についている。高温で出来る酸化物は一般に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ 、 Fe_3O_4 、 FeO の順に三層或は四層からなり、その間には



なる方位関係をとる。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は Fe イオンの占める位置に空所のある metastable な格子であつて、Fe イオンが内部から拡散してくると Fe_3O_4 となり、外側は次第に安定な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変わる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は比較的大きな結晶粒に成長し、纖維状配列をすることが多い (第3図)。種々の酸化物の生成条件は第4図の様になり、 $1\sim$ 数拾 mmHg の圧力では温度が高くなるにつれて酸素の少い酸化物を生じ、* これは酸化の起つている場所における Fe/O 比が



第4図

* 水蒸氣が存在すると之等の境界線は低温側へずれるらしい。

高温になる程大になることを示す。

鉄の酸化過程には 200~300°C 附近に臨界温度があつて、之以上では Fe イオンが外へ拡散して放物線状（酸化速度は厚さに逆比例）に進行し、臨界温度以下では酸素イオンが内部へ拡散して対数曲線状に酸化が行

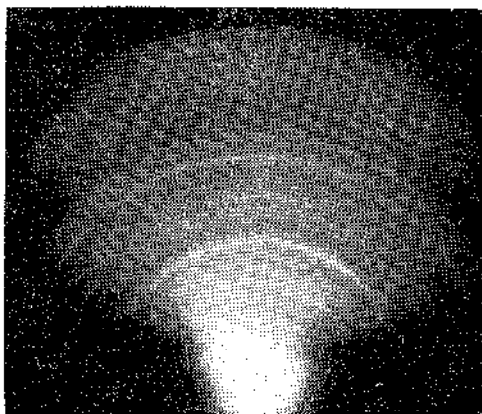
はれる。

又放射性アイソトープを用いて酸化の際の鉄及び酸素イオンの移動を調べると、FeO 相では Fe イオンのみ α -Fe₂O₃ 相では酸素イオンのみが拡散し、Fe₃O₄ 相では両者が共に起る。

第 1 表 鉄合金の酸化

添加金属	加熱温度	表面酸化物	表面下地中間の酸化物	備考
Al 2~25%	400~800°C	α -Fe ₂ O ₃		酸化膜がも密のため耐酸化性がよくなる、温度が高いと γ -Fe ₂ O ₃ になる。
Ni 5~36%	500~900°C	α -Fe ₂ O ₃	NiO	NiO は表面酸化物の下に蓄積し、下地原子の表面への拡散を妨げるため Ni 含有量の多いほど耐熱性を増す。
Cr 0~100%	600°C以上	$\begin{cases} \text{FeCr}_2\text{O}_4 \\ \gamma\text{-(Fe, Cr)}_2\text{O}_3 \end{cases}$		極めて薄い酸化膜が出来るとそれ以上酸化が進行しない。特に高 Ni 不銹鋼では著しい。
Cr18, Ni 8%	900°C	"	NiO	
Cr18, Ni8, Mo7%	900°C	$\gamma\text{-(Fe, Cr)}_2\text{O}_3$	MoO ₃ , NiO	高 Mo 鋼は沸点の低い MoO ₃ が出来るため耐酸化性を低下する。

鉄合金の酸化の状況は第 1 表の様になる。尚選択酸化と云つて高々数%しか含まれぬ成分の酸化物のみが表面に出来る現象がある。例へば青銅、Mn 青銅、Mg 青銅では CuO、黄銅では ZnO で耐酸化性はあまりよくないが、Al 青銅の時の γ -Al₂O₃、Be 青銅の場合の BeO 膜は極めてうすいけれども金属イオンや電子の移動を妨げるため耐熱合金となる。



第 5 図 Fe₃O₄

この様に種々の金属や合金の表面に出来た酸化物を電子回折で調べて酸化機構を知つたり、生成した時の条件を推定することが出来る。例えば冷間圧延の際軟鋼板の縁に生じた黒褐色の縞状の部分で反射法で調べた所、各部分共 Fe₃O₄ であつて、色の違いは酸化被膜の厚さの差によることがわかつた（第 5 図）。又酸化物と下地結晶間の方位配列 (epitaxy) についても調べられている。

(2) 腐蝕：—大抵の金属や合金を水或は溶液中

に浸すと錆を生じて腐蝕する。腐蝕は一種の化学反応であつて、その生成層が厚い時には化学分析や X 線分析が可能な場合もあるが、耐蝕合金の場合の様に極めて薄い保護被膜や腐蝕の初期状態或はその各段階を逐次調べるには電子回折でなくては不可能である。従つて電子回折法がこの方面に応用されたのは比較的早く、鉄鋼関係についても多数の研究が行われている。

鉄を水或は食塩水につけると表面に黄色の斑点を生じ、次第に全面が褐色の錆で被われる。之を電子回折で調べると γ -Fe₂O₃ · H₂O（褐色さび）であり、その下に γ -Fe₂O₃、二環物質* 或は緑色さび (2FeO · Fe₂O₃ · H₂O**) が認められる。

鉄を濃硝酸、重クロム酸等につけると“不働態”となり、稀硫酸に溶けなくなる。そこで電解により鉄を溶かして被膜のみを透過法で調べると極めて微細な γ -Fe₂O₃ であつた。不銹鋼は大気中で殆んど錆びず、 γ -(Fe, Cr)₂O₃ が出来ている様であるが、常温では極めて薄く電子回折でも殆んど検出出来ぬ程度の厚さである。耐蝕合金もやはり表面に保護被膜が出来ているのであつて、選択酸化によりある成分の酸化物のみが表面に出来ている。例えば第 2 表に示す様に之等の合金の表面に生じた SiO₂, WO₂, MoO₂ 等が腐蝕防止の作用をしているのである。

* γ -Fe₂O₃ と γ -Fe₂O₃ · H₂O との中間物質、

**酸素の供給が不十分の所にでき不安定。

第 2 表

合金名	組成	腐蝕液	表面生成物
ジュリロン	Si 14.5% Fe 残り	10~20% H_2SO_4	SiO_2 (α -クリストバライト)
W-Fe 合金	W 2~6% Fe 残り	HCl	WO_2
Mo-Fe 合金	Mo 5% Fe 残り	HCl	MoO_2
ハステロイ	Ni 60% Mo 20% Fe 20%	HCl	MoO_2 , (110) MoO_2 表面

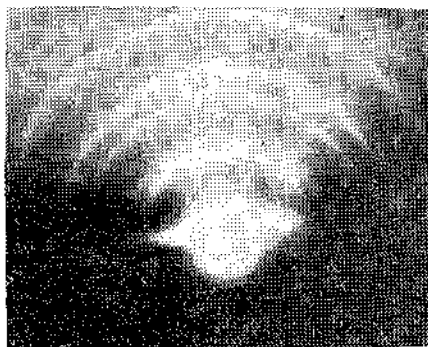
又腐蝕を適当にすると腐蝕しにくい成分のみが表面に残り、比較的微量しか含まれていないものが電子回折で検出されることがある。例えばマルテンサイトを腐蝕し200°Cに加熱すると Fe_3N であるが、400°Cに加熱すると分解して Fe_3C が認められたり、又鉄中の微量の銅が検出されることもある。次に当研究室で調べた一・二の結果について述べよう。

(a) 18-8系不銹鋼の稀硫酸による腐蝕

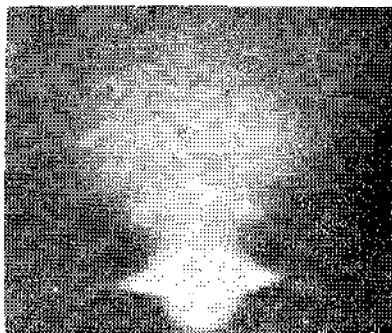
種々の化学薬品に対する耐蝕性金属材料として18-8系不銹鋼が広く用いられ、種々の成分のものが研究されている。こゝで調べた試料は第3表に示す主成分の三種類で、5%硫酸の沸騰液中の腐蝕減量はB及びCはAよりずつと少い。これ等の表面は非常に荒れていて、そのままでは電子回折図形が得られず、又X線(反射)で調べ

ると地金のオーステナイト(γ 相)があらわれ、腐蝕層の厚さはX線的に検出される程厚くない。それで先づエメリー紙で研磨して腐蝕層を除く。研磨面には所謂Beilby層ができていて非晶質特有のハロー図形が得られる。之を王水で少し腐蝕しX線で調べると γ 相であるが、電子回折では α 相が検出される。之は研磨により厚さ数百 $m\mu$ の表面層が $\gamma \rightarrow \alpha$ 相に変態したものであつて、王水でこの表面層を除くと下地の γ 相があらわれる(第6図)。 α 相を除くに必要な大体の時間も第3表に示す様にA,B,Cの順となる。王水による腐蝕では表面に酸化物等は残らない。

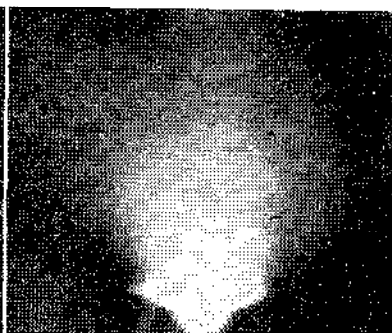
沸騰している5% H_2SO_4 溶液中に浸すと試料Aは1分位から茶褐色のコロイド状物質が表面に生じ、拭うと容易に除かれるが、試料の表面も茶褐色をしており、電子回折で調べると $\gamma-Fe_2O_3 \cdot H_2O$ であつた。試料Bは浸漬時間5分位までは γ 相が検出されるが、それ以上ではやはり $\gamma-Fe_2O_3 \cdot H_2O$ が出来ている。しかしAの様に剥離し易い生成物は殆ど認められず、表面が極く淡い黄色に変わるのみで生成物層が非常に薄い。試料Cは肉眼的には殆ど変わらず金属光沢を残しているが電子回折で調べるとやはり $\gamma-Fe_2O_3 \cdot H_2O$ で、その厚さは極めて薄く40 $m\mu$ 以下である。この場合 $\gamma-Fe_2O_3 \cdot H_2O$ は繊維構造を示し、その繊維軸方向は[120]である(第7図)。18-8系不銹鋼と比較のため純鉄を同条件で腐蝕



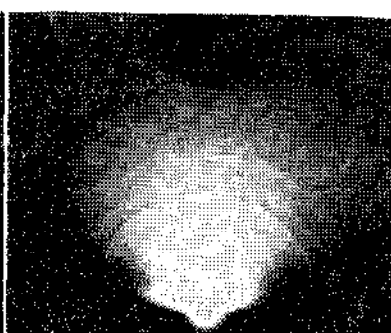
第 6 図 $\gamma-Fe$



第 7 図 $\gamma-Fe_2O_3 \cdot H_2O$



第 8 図 $Fe(OH)_3$



第 9 図 $\gamma-Fe_2O_3$

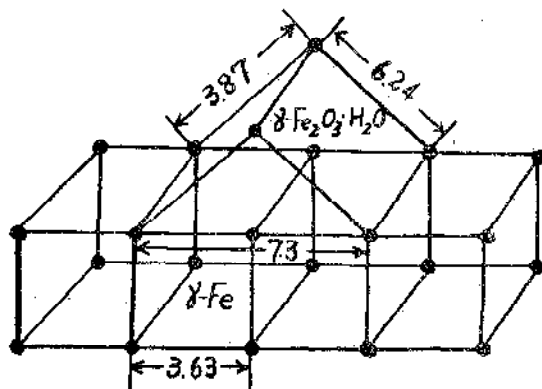
すると、浸漬後 30 秒で表面にねずみ色の被膜を生じ、之は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ であった(第 8 図)。又純鉄を沸騰蒸溜水

に約 5 分つけると表面は淡黄色となり $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であった(第 9 図)。

第 3 表

試料	組成	沸騰 5% H_2SO_4 中の腐蝕減量 ($\text{mg}/\text{cm}^2/\text{H}$)	王水で α 相を除くに要する時間	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 層生成時間
A	Cr18, Ni8	170	30秒	2 ~ 3分
B	Cr18, Ni8, Mo2.5	20	1分	2 ~ 10分
C	Cr18, Ni8, Mo2, Cu1.5	13	4分	5 ~ 10分

以上三種の 18-8 系不銹鋼の耐蝕性は試料 A (18cr-8Ni 鋼) が最も劣り、B (18-8-Mo 鋼) 及び C (18-8-Mo-Cu 鋼) は肉眼的には表面生成物が認め難いが電子回折で調べるといずれの場合も $\gamma\text{-}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が生成している。しかし試料 A では生成物の地金との結合が弱くて保護被膜となり難いか、或は遊離炭素の結晶粒間への析出のためこの部分が先づ犯され生成物が剝離されるものと思われる。試料 B 及び C では比較的緻密な薄い表面層が出来、之が内部への侵蝕作用を防いでいる様である。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は結晶水を失つて $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ となるから、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の下層に生成してその侵蝕を防止しているものと考えられる。試料 C の場合の生成物は繊維構造をもっており、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の (120) 面における鉄原子の間隔 $7.3\text{\AA}/2 = 3.65\text{\AA}$ は地金のオーステナイトの (100) 面における鉄原子の間隔 3.62\AA と略一致し、之等の原子間の比較的強い結合が考えられる(第 10 図)。純鉄の場合は急速に表面がねずみ色になり、之は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ であつて、之は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に、更に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化する傾向があり、不安定で剝離しやすいため腐蝕が進行するものと考えられる。



第 10 図

(b) 無機抑制剤による鋼表面の防蝕被膜

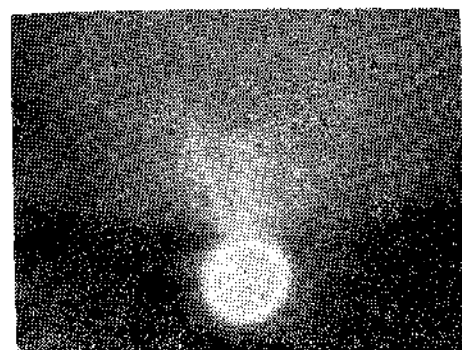
工業用水や海水による送水管、貯槽等の腐蝕防止や酸洗の際に金属材料の犯されるのを防ぐため、少量の無機

物や有機物の inhibitor (腐蝕抑制剤) が使われている。有機物の場合は金属表面に吸着して保護層を作るための様であるが無機物では何ができていのかを電子回折で調べて見た。

腐蝕液としては主として 5% 食塩水、試験片は C: 0.12, Mn: 0.35 の軟鋼板、抑制剤には重クロム酸カリ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、亜硝酸ソーダ (NaNO_2)、亜硫酸ソーダ (Na_2SO_3)、磷酸第二ソーダ (Na_2HPO_4) (以上陽極的) 及び硫酸亜鉛 (ZnSO_4) (陰極的) を用い、濃度は 0.01 ~ 1% 附近で温室 (13°C) における表面生成物を電子回折法により調べた。抑制剤の種類、濃度等の条件により腐蝕状況は相当変化するが、添加量 0.1% の場合の結果を第 4 表に示す。

(イ) 蒸溜水中の腐蝕

抑制剤を加えない場合は両面に黒褐色斑点を生じ、所々に緑色の部分があられる。前者は褐色錆、後者は緑色錆で、脱脂綿で拭くと容易にとれ "二環物質" が見られた。水に $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を 0.01 ~ 0.1% 加えると、数日放置しても表面色変らず抑制効果が著しい。あまり添加量を増すと却つて防蝕効果が減る。初期生成物は褐色錆であるが、一日以上漬けておくと $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の繊維組織があらわれ、その (211) 面が鉄の表面に平行になつている(第 11 図)。この $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が保護被膜となつているものと思われる。



第 11 図 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

第 4 表

溶液抑制 (0.1%)	液		蒸溜水		食塩水		水	
	な	し	な	し	NaNO ₂	Na ₂ SO ₃	Na ₂ HPO ₄	ZnSO ₄
PH	6.48		6.50		5.98	6.65	7.13	4.15
腐蝕減量 (mg/cm ² /週)	1.2				1.1	0.9	0.4	0.8
腐蝕時間	1 hr	変化なし γ-Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O	ねずみ色 2FeO・Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O	淡褐色斑点 γ-Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O	ねずみ色 γ-Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O	殆んど変化なし γ-Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O	光沢僅に消失 T. R. S.	ねずみ色 T. R. S.
	24hr	褐色斑点 中央部緑色 2FeO・Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O	表面変化なし (側面褐色斑点) γ-Fe ₂ O ₃	褐色斑点 (全面) γ-Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O	淡褐色 γ-Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O	褐色 γ-Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O 2FeO・Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O	黄灰色 T. R. S.	黄灰色 T. R. S.
表面下生成物	T. R. S.	γ-Fe ₂ O ₃	γ-Fe ₂ O ₃	γ-Fe ₂ O ₃	--	γ-Fe ₂ O ₃	γ-Fe ₂ O ₃	T. R. S.
50°C (0.5~1hr)				γ-Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O (灰色)				2FeO・Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O (淡灰色)
100°C (30分)								α-Fe ₂ O ₃ (淡黄色)
沈澱物		赤褐色	赤褐色 γ-Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O	赤褐色 γ-Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O	赤褐色	赤褐色	黄白色 Fe(OH) ₃	赤褐色 T. R. S.

(註) T. R. S.: 二環物質

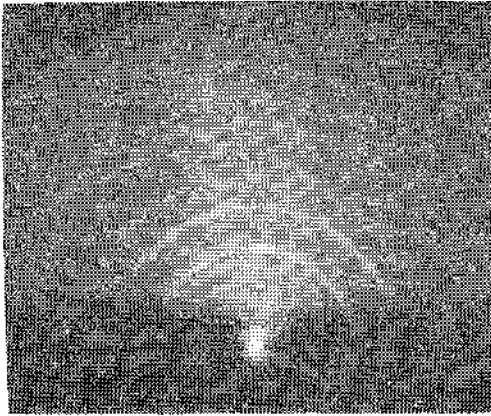
(ロ) 5%食塩水中における腐蝕

抑制剤を加へない場合、30分では緑色錆、時間が長くなると褐色錆となり、表面を強く拭くと γ-Fe₂O₃ が認められた。一般に水の場合より腐蝕生成物の結晶粒子が大きくなり易く、又容易に剝離する様である。

K₂Cr₂O₇ (0.003~3%) を加えた場合は他の抑制剤に比し表面色の変化が初は少い様に見えるが、時間が経つと比較的腐蝕生成物が多くなり、“点蝕”を起し易い様である。生成物は褐色錆で(第12図)強く拭くと下に γ-Fe₂O₃ 又は二環物質が生成している。濃度は 0.01%位の時が最も腐蝕の進行が遅い様である。従来Fe(OH)₃及びCr₂O₃の混合物で陽極を保護すると考えられているが、電子回折ではこの様な化合物は認められなかつた。この液に更に苛性ソーダを 0.5%加えたと相当長時間液中に放置しても表面色殆ど変わらず、その回折像は褐色錆であるが極めて薄い様である。

NaNO₂ 或は Na₂SO₃ を加えた場合の生成物も一般に褐色錆で、時には緑色錆の見えることもある。0.1%では表面に沈澱する褐色の生成物は溶液中に遊離拡散し、特に NaNO₂ では腐蝕が進行し易いが、1%加えると15時間位経つても表面の変化少く相当の効果が認められる。

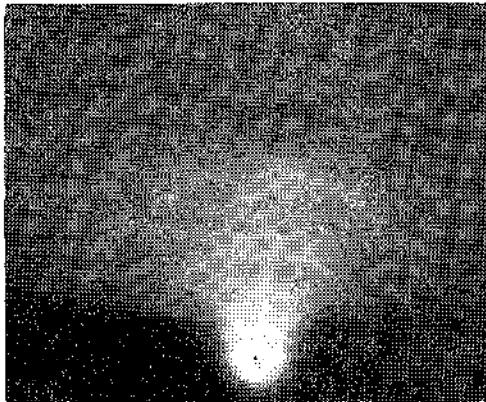
Na₂HPO₄ 0.1% では初は比較的速く黄白色の腐

第 12 図 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

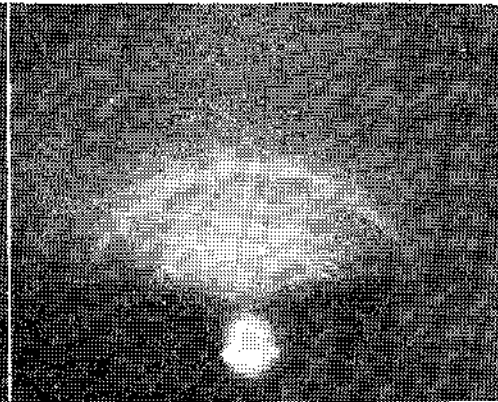
蝕生成物があらわれるが、しばらくするとその傾向が止

まり保護層を形成するらしい。その表面物質は二環物質で強く拭くと $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ があらわれる。1%加えると15時間位で光沢は消えるが被膜は薄く、0.1%の時より一層腐蝕が少く調べた物質中最も効果が大きい。

ZnSO_4 は調べた物質中唯一の陰極抑制剤と考えられているもので、その0.1%溶液中では表面の変化は殆ど認められないが、液から出して電子回折カメラに収める中に薄灰色となる。表面生成物は予想された $\text{Zn}(\text{OH})_2$ は見られず二環物質(第13図)で、 NaHPO_4 に次で抑制効果が大きい。0.5%溶液では0.1%の時より悪い。高温に於ける腐蝕状況を調べるため溶液を 50°C に30分加熱すると光沢は消え粒子のあらい緑色錆(第14図)、 100°C 、30分では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であつた。



第 13 図 T.R.S.

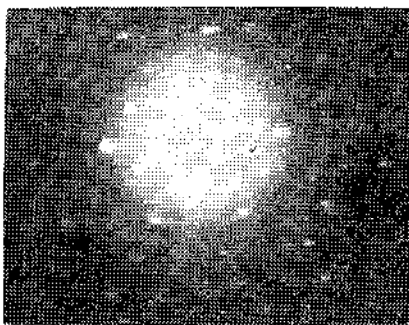
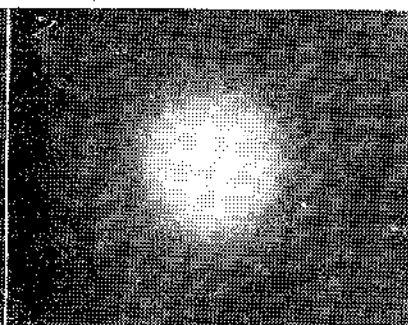
第 14 図 $2\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

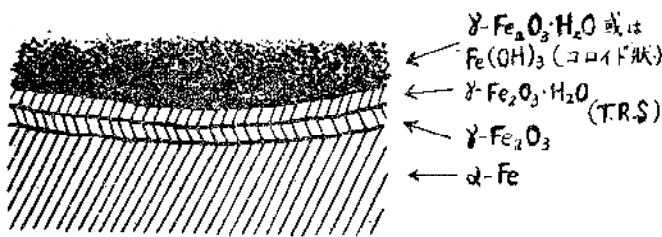
相当長く食塩水中に置く時生じる沈澱物は Na_2HPO_4 を加えた場合ははじめ黄色がいつた白色、時間が経つにつれて淡い黄褐色に変るが、他の物質ではいずれの場合も赤褐色であつた。この沈澱を網ですくい上げ、電子線を試料上に focus させ(照射部分の直径約 10μ) 透過写真を写した。赤褐色沈澱では褐色錆の単結晶又は多結晶形が得られ、水酸化物は認められなかつたが(第15図)、 Na_2HPO_4 の黄白色沈澱の場合のみ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ であつた(第16図)。

要するに、食塩水中の腐蝕状況は抑制剤の濃度によって相当違い、調べた範囲では ZnSO_4 では約0.1%、 Na_2HPO_4 、 Na_2SO_3 、 NaNO_2 では1%附近、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ は0.01%位が適当と思われる。

従来電気化学的概念によれば陰極抑制剤は陰極における過電圧を高める沈澱物又は被膜主として水酸化物、陽極抑制剤は陽極部に溶解する Fe^{++} イオンを不溶性保護被膜の生成により防止するもので、水酸化物及び酸化物と考えられている。しかしこの実験で得られた表面生成物はどの溶液でも一般に褐色錆であつて抑制剤の相違による特殊な化合物の存在は電子回折では認められなかつたが、唯 Na_2HPO_4 のみは黄白色沈澱を生じ、之はコロイド状の鉄の水酸化物であつて、そのすぐれた抑制効果に関係しているものと思われる。

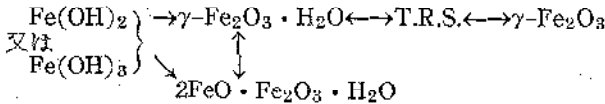
以上の結果から境界面に於ては第17図の様になつているものと考えられ、下部では被膜の均一性と密着性、上部ではコロイドの分布状態と遊離し易さが主要な役目をしているものと思われ

第 15 図
 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
(赤褐色沈澱)第 16 図
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$
(黄白色沈澱)



第 17 図

る。表面における反応生成物は



となり、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は不働態であるが溶液の条件によっては必ずしも安定ではなく、平衡点はその時の条件により、右の方で平衡する場合は passive state となり、左に進めば active に近づくと考えられる。

要するにこれ等の化合物は腐蝕の進行を相当抑制するが、全く防止することは出来ないであらう。尚生成物結晶粒子の大きさは小さい場合の方が一般により様に思われる。

5. むすび

以上主として鉄鋼関係の電子回折法の応用の一端を述べたが、その他気体、有機化合物、半導体等の分子構造や、潤滑、触媒、吸着等の表面現象の研究に広く応用されている。我国は菊池氏* 以米基礎研究に於ては諸外国から高く評価されているが、工業方面に於てはあまり利用されていないが、今後その方面への発展を期待する次第である。

参 考 文 献

1. G.P. Thomson & W. Cochrane; "Theory &

Practice of Electron Diffraction", MacMillan, 1939.

2. 飯高一郎; "金属合金の電子回折的研究", 岩波, 昭和17年.

3. 小川四郎; "電子回折による金属表面及び薄膜の研究" 日本金属学会, 1950.

4. Z.P. Pinsker; "Electron Diffraction", Butterworth Scient. Pub. 1953.

5. R.Gomer & C. S. Smith; "Structure and Properties of Solid Surfaces", Univ. Chicago Press., 1953, P185.

6. H. Yoshioka; J. Phys. Soc. Japan, 4 (1949) 270.

7. 山口成人; 科学研究所報告 26 (昭25) 228.

8. R.Abe; J. Phys. Soc. Japan, 6 (1951) 345.

9. I. Iitaka, T. Nakayama & K. Sekiguchi; J.S. R.I. 45 (1951) 57.

10. J.K. Stanley, J. von Hoene & R.T. Hunton; T. A. S.M. 43 (1951) 426.

11. H.M.M. Cullough, M.G. Fontana & F.H. Becks; T. A. S.M. 43 (1951) 404.

12. 永田, 友田, 戸井; 応用物理 22 (昭28) 344.

13. W.H.J. Vernon, E. A. Calnan, C. J. B. Clews & T. J. Nurse; Proc. Roy. Soc., A, 216 (1953) 375.

14. D.E. Davis, U.R. Evans & J. N. Agar; Proc. Roy. Soc., A, 225 (1954) 443.

15. S. Nagata, Y. Tomoda & S. Saito; Technology Rep. Osaka Univ., 5 (1955) 9.

* 元阪大教授、現原子核研究所長、菊池線の発見者

(28頁より続く)

削に於る精度向上は著しいものがある。

以上の如く云うことが出来る。

4. 結 言

切削加工作業の合理化は、自動機の発達、高速切削や高温切削の実用化等によつて時々刻々改良進歩が成されつつある。被削材の問題も古くから研究されているが冶金学的な事柄との関連が多く、特に日本に於ては加工技術者と材料屋との密接な連絡に欠ける処があるのが研

究不十分の感が多い。

切削作業の能率化とコストダウンには、その用途によつて快削鋼を上手に使いこなして行くことが設備に大きな資金を投じなくても直ちに行い得る早径であると考えられる。更に自動機や精密切削工具の真価發揮にも是非適当な快削鋼を撰択することが有利なことである。

今後メーカーと需要家との連絡をより密として、お互いに諸先進国の利用レベル迄追いついて行きたいものである。