



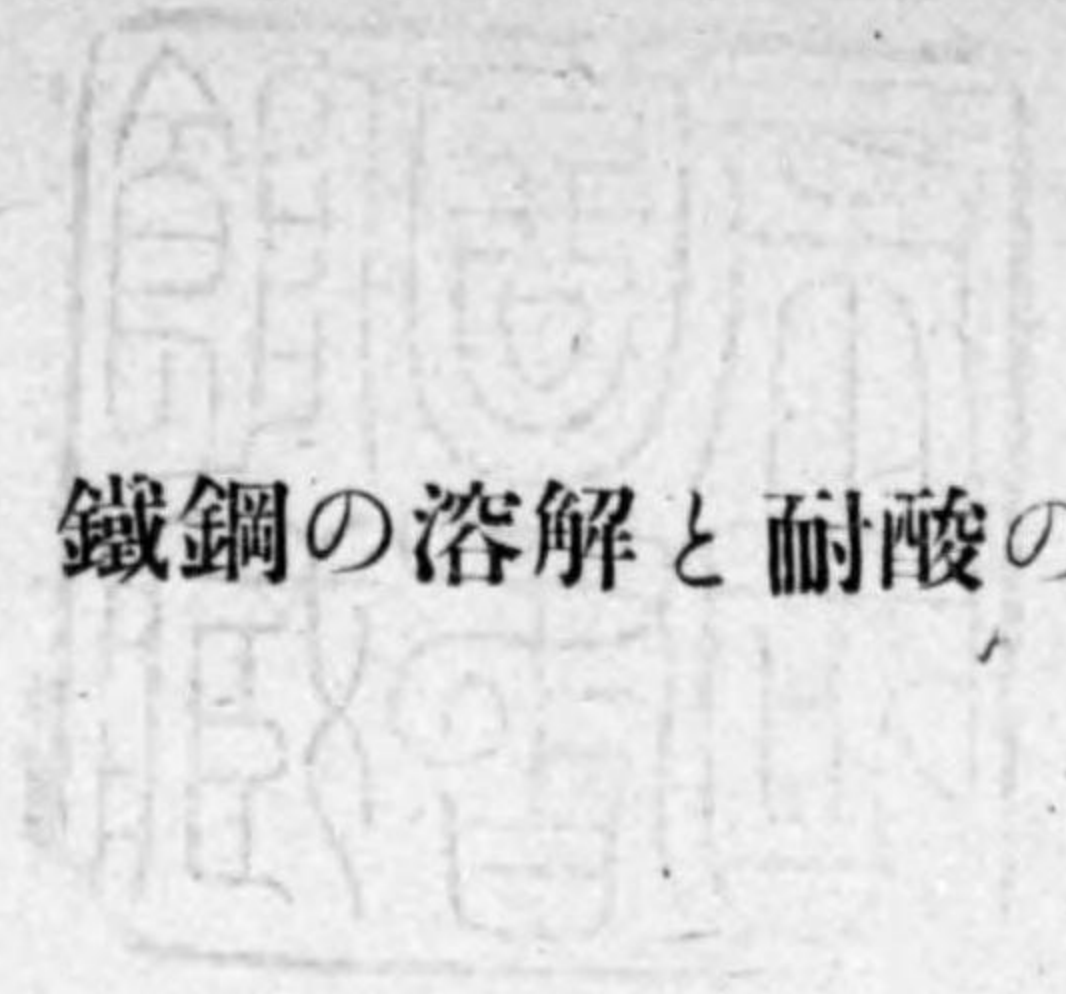
始



563.7  
E59

3.2  
123

1.51 5



各種無機酸による 鐵鋼の溶解と耐酸の研究

東北帝國大學金屬材料研究所 會員・理學博士 遠藤彦造 著

東京 株式會社 鐵道時報局 發行



## は し が き

現代に於ける化学工業の進展は實に目ざましく且つ新分野の開拓せられたる所又大なるものがある。戦時に於ける化学関係物資の製造能力及び純度高き製品の生産はその國家の軍備と密接なる關係を有することは茲に蛇足を要せぬ。戦前、化学工業用金属材料に就ては外國製品に依存するもの多き状態であつたが戦争勃發以來その輸入の途は全く杜絶し、これが入手は不可能となつた。茲に於て國産の藥品及び素材によつて斯くの如き耐蝕材料を生産すること寔に焦眉の急なることは各方面の識者の等しく認める所である。

化学工業に於てこの装置の設計及び操業上の主要問題の一つ腐蝕性の條件の下でも、これに耐へ得る適當なる構造用材料を見出すにある。この装置及び容器の侵蝕は、是等のものを破壊するのみならず他方には生成物の純度に大なる影響を與へるもので、化学工業上、經濟的致命傷ともなる。故に實施せんとする製造工業に於て耐蝕性材料を選定するためには、その工業作程に於て考へらるべき條件と化学反應を十分に考察すべきは勿論且つ能率的生産に就ても十分なる顧慮を致さねばならぬ。即ち經濟的根據に立脚し適切なる材料を選択して始めてその化学工業の目的を發揮し得るものなるをもつて、その工業の初期に於ける費用、終業迄の生産費、製造物の純不純の程度による利得等を勘考し、最も適當せる材料を選択すべきことが肝要である。

化学工業上遭遇する多くの侵蝕状況を實地に觀察してこれを批判し又これに改良を加へ得るためには各種の材料の諸性を知ると同時に侵蝕溶解の機作を十分に明かにし得る知識が必要である。

著者は二十數年間各種の鐵鋼、ニッケル合金、銅合金等及びアルミニウム、マグネシウム等の合金に就て腐蝕と防蝕に就き研究して居るが、特に戦時下緊要なる金属はアルミニウム、マグネシウム等の輕合金と鐵鋼の重要金属で

ある。著者は永年この鐵鋼に就て、酸に於けるその溶解、耐酸、不動態等に就ての研究に専念し、又今日でもその一つ一つに就て研究を行つてゐる。

鐵鋼は硝酸とか硫酸、鹽酸等に溶解するが、たゞ簡単に溶解した事實のみを書いて意味がない。どうしても各酸の濃厚か稀薄か又温度の高低か、酸の酸化能か非酸化能か即ち硝酸か濃クロム酸等か、酸化性であるか又は鹽酸、硫酸、磷酸等の非酸化性の溶解であるか又これ等の溶解の機作をも究めねばならぬ。また濃度が極めて大であるか又は極めて稀薄になつて水溶液にちかひもの等例へば稀薄液から各種の濃度のものに就て週期的の溶解、更に不動態現象の發生が見出され且つ錯鹽  $[\text{Fe}(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$  の生成より溶解までを考察せる所があつた。これ等のいろいろの溶解の機作の研究を爲し、始めて無機酸の性質とか又鐵鋼や特殊鋼の性質等に依つて、その溶解、耐蝕、耐酸、週期性の溶解及び不動態等が見られて來た。更に又酸と他の鹽類との混合溶液中で鐵鋼が如何に溶解するか又、不銹鋼、常輝鋼、高クロム鋼、高クロムニツケル鋼、クロムモリブデン鋼等の鋼やクロムの追加類等で如何になるか、何れも研究して來た。更に又不銹鋼の鋼管が使用される時、この鹽化アンモニウムの水溶液が少しく高温度である時、而も砂、礫、泥、硝子、ゴム、キルク類の不傳導體物質が接觸すると、接觸部分に孔や洞侵蝕される。或時にはクロムの多い 21~30% クロムを入れた高不銹鋼を用ひた時、酸化能のある鹽酸又は鹽素イオンを入れた酸中で不傳導體の物質が鋼に接觸すると、接觸點から溶解し、しまひに洞蝕される。この不銹鋼の液表面の物質は、なんとも無く輝いて居るが、不傳導體物質と接觸した部分がやられる。斯様な高クロム (21%) の不銹鋼が容易に洞蝕される事實は、著者の見出したことである。又この洞蝕を防止するためには、研究結果に依れば、モリブテンを 3~8% 添加し、1000~1300°C に不銹鋼を焼入しておくると孔蝕や洞蝕され難くなることを明にした。是等 腐蝕や洞蝕及び防止上の實驗と研究の説明を得たことは、學問的にも亦工業的にも裨益する所大なりと確信する次第で

ある。

これ等簡單なる研究論文を一書に輯録し本書の如き小著を上梓せるは、これが化學工業の進歩發達となり、また化學學問の研究にもならう事を冀ひ、他面、進んで斯界の研究を志す學徒諸士、又これが製造技術の研究に邁進せんとする青年技術家諸氏の需めに應ぜんとせる所以にして、拙著耐酸耐蝕金屬合金、耐酸耐蝕耐熱の鋼と鑄鐵、金屬合金の防蝕等と併讀の上御参考となし下さらば著者の幸とするところである。

著者は現在各種の研究に繁忙を極め本務の全きを期し難きを認識しあり、助手横山五郎氏の適切に推進しつゝ且つ十分なる検討と推敲を傾注し下さつたことに對し衷心より御禮申上げる次第である。又讀者諸賢には、適正を期し難き點あるやも知れず御叱正賜らんことを切に希望する次第である。

昭和十九年三月

著者識す

## 目 次

### 〔I〕 酸による合金の溶解作用の説明

- (i) 鹽酸と硫酸 (50%以下) による溶解 ..... 1
- (ii) 硝酸による溶解 ..... 3
- (iii) 酸の濃度の影響 ..... 6
- (iv) 温度の影響 ..... 6
- (v) 酸素の攪拌の影響 (主に酸化能のない稀薄酸の場合) ..... 6
- (vi) 酸と鹽の混合作用 ..... 9

### 〔II〕 硝酸による鐵鋼の溶解機作に就て

1. 緒 言 ..... 11
2. 電解鐵及銅鋼 (0.1% C, 0.35% Cu) の各種濃度の硝酸中に於ける溶解減量と濃度の關係及溶解現象の觀察 ..... 14
3. 純鐵の 10~30% の硝酸に溶解する時發生する瓦斯分析 ..... 21
4. 各種濃度の硝酸中に於ける白金極との電壓の相違 ..... 24
5. 40~55% 濃度の硝酸中で電解鐵試片が硝子との接觸部分で異常溶解をする事實に就て ..... 25
6. 55%以上の濃度の硝酸中に於ける鐵の不働態と 14% クロム鐵の [10% HNO<sub>3</sub> + 5% (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO] 液中に於ける侵蝕 ..... 26
7. 硝酸中に於ける鐵の溶解機作に関する考察 ..... 27
  - (i) 3~5%以下の稀薄酸による溶解 ..... 27
  - (ii) 5~20%の硝酸中に於ける溶解 ..... 28
  - (iii) 20~40%の自觸反應の激しく起る範圍内の溶解 ..... 31

(iv) 40~55%の週期的溶解の起る範囲での溶解及び硝子との接触部が深く侵蝕せられる理由の説明	32
(v) 55%以上の不働態を作る範囲	35
8. 結 言	36

〔III〕 硝酸中に於ける鐵鋼の溶解に及ぼす  
硝子又は白金の接觸影響

1. 緒 言	39
2. 45~55%の週期的溶解の起る硝酸溶液中で鐵が溶解する際に於ける硝子又は白金線の接觸影響	40
3. 5%, 10%, 15%, 25% 及び 35% の硝酸溶液中で鐵の溶解する場合に硝子又は白金線が接觸した時の影響	46
4. 鹽酸水溶液中に於ける實驗	52
5. 結 論	54

〔IV〕 各種濃度の硫酸水溶液中に於ける  
銅鋼の溶解現象に就いて

1. 緒 言	58
2. 實 驗	59
(1) 實驗材料と實驗方法	59
(2) 實驗結果	60
3. 實驗結果の考察	65
(1) 50%以下の硫酸水溶液による腐蝕試験結果の考察	65
(2) 腐蝕度に及ぼす熱處理の影響	74
(3) 55%以上の硫酸水溶液による腐蝕試験結果の考察	75
4. 總 括	76

〔V〕 種々の濃度の鹽化第二鐵水溶液中に  
於ける二三の金屬及び合金の耐蝕性  
とその腐蝕狀況

1. 緒 言	78
2. 試 料	78
3. 0.5, 2, 5, 10, 20, 30% 鹽化第二鐵水溶液に對する耐蝕性と腐蝕狀況	80
(1) 0.5% 鹽化第二鐵水溶液中に於ける耐蝕性の比較とその腐蝕狀況	80
(2) 2% 鹽化第二鐵水溶液中に於ける耐蝕性の比較とその腐蝕狀況	80
(3) 5% 鹽化第二鐵水溶液中に於ける耐蝕性の比較とその腐蝕狀況	82
(4) 10% 鹽化第二鐵水溶液中に於ける耐蝕性の比較とその腐蝕狀況	83
(5) 20% 鹽化第二鐵水溶液中に於ける耐蝕性の比較とその腐蝕狀況	84
(6) 30% 鹽化第二鐵水溶液中に於ける耐蝕性の比較とその腐蝕狀況	85
(7) 0.5%, 2%, 5%, 10%, 20%, 30% 鹽化第二鐵の水溶液中に於ける 33%Cr, 40%Cr 及び 33%Cr 7%Mo の 3 種の不銹鋼の時間による耐蝕性の變化と腐蝕狀況の比較	85
(8) 10%, 20%, 30% 鹽化第二鐵の水溶液中に於ける純銀の腐蝕生成被膜の狀況と耐蝕性	87
4. 總 括	89

〔VI〕 酸性溶液に添加せる鹽類が「クロム」鋼  
の不働態化に及ぼす影響

緒 言	93
實 驗	94
〔I〕 不銹鋼の各濃度硫酸水溶液に依る腐蝕試験	94

[ II ] Cr 鋼の硫酸及び硫酸銅の混合溶液に依る腐蝕試験	95
[ III ] Cr 鋼の硫酸及び各種硫酸鹽の混合溶液に依る腐蝕試験	102
[ IV ] Cr 鋼の硫酸及び各種鹽化物の混合溶液に依る腐蝕試験	110
[ V ] Cr 鋼の鹽酸及び銅鹽の混合溶液に依る腐蝕試験	114
[ VI ] Cr 鋼の鹽化物水溶液に依る腐蝕試験	116
[ VII ] Cr 鋼の各濃度硝酸水溶液に依る腐蝕試験	121
[ VIII ] Cr 鋼の硝酸及び硝酸鐵の混合溶液に依る腐蝕試験	123
[ IX ] Cr 鋼の硝酸及び各種硝酸鹽或は硫酸鹽の混合溶液に依る腐蝕試験	124
[ X ] 10%Cr 及び 12%Cr 鋼の IN <sub>2</sub> 硝酸溶液に依る腐蝕試験	126
實驗結果の考察	127
[ I ] 硫酸又は鹽酸々性溶液に或る種金屬鹽を添加せるとき Cr 鋼表面が不働態化する理由に就いて	127
[ II ] 硝酸々性溶液中に於ける Cr 鋼の腐蝕現象に就いて	139
總 括	143
[ I ] 硫酸又は鹽酸々性溶液に或る種金屬鹽を添加せるとき Cr 鋼表面が不働態化する理由に就いて	143
[ II ] 硝酸々性溶液中に於ける Cr 鋼の腐蝕現象に就いて	146
[ VII ] 不傳導體物質の接觸による鐵鋼の異常侵蝕現象 (I), (II)	
(I) 濃厚及び稀薄硝酸水溶液中に於ける鐵鋼の溶解に及ぼす硝子の接觸影響	
1. 緒 言	173
2. 濃厚硝酸による鐵鋼の週期的溶解と硝子との接觸部の深い侵蝕 (附白金線の接觸影響)	173

3. 5%, 10%, 15%, 25% 及び 35% の硝酸溶液中で鐵の溶解する場合に硝子又は白金線が接觸した所が深く侵蝕される理由	175
(II) 酸化能を持つ鹽酸々性溶液中に於ける 21%Cr 不銹鋼の表面に於ける硝子との接觸部の洞侵蝕	
1. 緒 言	175
2. 試片の表面が不働態になるか活性になるかと云ふ問題	177
3. 表面が不働態であるが内部侵蝕はどうして起るかと云ふ問題	179
4. 侵蝕が内部へ進行する理由	180
5. 洞侵蝕の防止	181
(III) 結 言	
[ VIII ] 不傳導體物質の接觸による高クロム不銹鐵の孔又は洞侵蝕とその防止	
1. 緒 言	186
2. 實 驗	187
3. 結 果	188
4. 結果の説明	193
5. 洞侵蝕の防止	195
[ IX ] 稀薄水溶液中に於ける鐵鋼の腐蝕に及ぼす光の影響とその機作に就て	
1. 緒 言	197

2. 古く行はれた著者の実験及び Friend と Enos 兩氏の結果……	199
(1) 著者の古い実験 ……………	199
(2) Friend の実験結果……………	201
(3) Enos の実験結果 ……………	202
3. 著者の新しい研究結果 ……………	203
4. 結果に対する考察 ……………	210
参 考 文 献 ……………	217
附 録	
金属及び合金とその成分……………	221
各種溶媒による前掲金属及び合金の侵蝕度比較表……………	226
各種の溶液と之を取扱ふ装置に使用せられてゐる材料……………	258

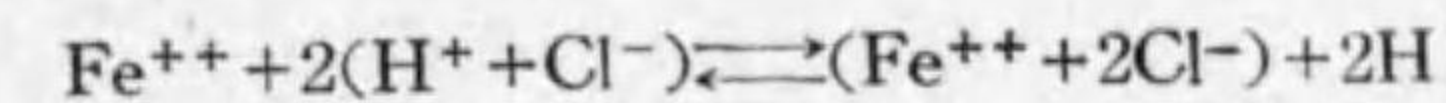
各種無機酸による 鐵鋼の溶解と耐酸の研究

[I] 酸による合金の溶解作用の説明

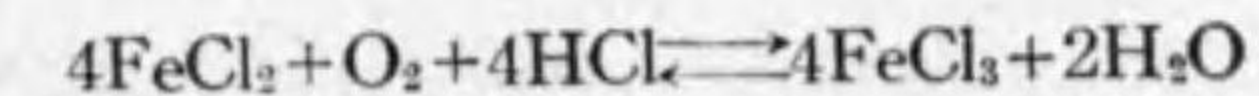
(i) 鹽酸と硫酸 (50% 以下) による溶解

酸それ自身酸化能のある硝酸の如きもの又は酸中に酸化剤の共存する様な場合と、酸化能のない硫酸とか鹽酸と云つた様なものとに二大別して記述してゆくのが便利である。

先づ鹽酸と鐵を例にとつてみる。鐵を鹽酸の溶液の中に入れると、鐵の電位列に於ける位置は水素より遙かに卑金属の方に位し、水溶液中には水素イオンは十分に存在してゐるので Fe はイオンとして溶け水素は電荷を失つて原子として鐵面の陰極部に析出する。即ち



水素原子は分子となり水素瓦斯として發生する。この化學式は空氣の存在しない時の反應である。若し之等の氣體が存在すると第一鐵鹽は第二鐵鹽に酸化される。又若しこの時に酸が非常に少量であつたとすると鐵は水酸化第二鐵として沈澱するが酸が多ければ次の如くなる。即ち



斯様な反應によつて第二鐵鹽は溶液中に溶けてゐる。尙ほこの生成した鹽類が使用した溶液中で溶け去らなければ鐵の表面に被覆を作つて溶解現象は遂に止んでしまふ。常溫で濃硫酸中に鐵を浸すとこんな現象が見られる。50%以上の濃硫酸中で  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  が被膜となつて不動態となる。

この外硫酸鹽では  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  は濃硫酸に不溶で、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  は硫酸、鹽酸及硝酸、王水に不溶、 $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  は水と酸に不溶、更に



$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  は水に溶けるが濃硫酸に不溶、又  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  は硫酸に不溶で熱稀硫酸の多量には溶ける。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  は水に溶解するも濃硫酸による溶解は極めて緩慢である。

次に鹽化物では  $\text{AgCl}$  は稀鹽酸に不溶だが濃鹽酸に可溶、 $\text{CuCl}_2$  は水と稀鹽酸に不溶、濃鹽酸に可溶で、 $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は水に可溶なれども鹽酸に不溶、更に  $\text{MoCl}_5$  は水に不溶、稀鹽酸にも不溶である。

硝酸鹽では  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  は冷濃硝酸に難溶で、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  は濃硝酸に不溶、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  は濃硝酸に殆ど不溶で更に  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$  は濃硝酸中で安定である。

硫酸や硝酸中に於けるが如く一般に金屬が稀薄酸に溶解し易く濃酸に溶解しない事實は、生成される鹽が水に溶けても酸中に溶けない場合に起る。濃厚酸中では水分が少いため金屬面に生成される被膜が不溶であれば、之がその後の金屬の溶解を阻止するからである。

鑄鐵を稀薄酸中に入れておくと黒鉛化腐蝕をされると云はれてゐる。酸が濃くなると鐵を溶解して水素と炭化水素を發生し、灰銑の場合には不溶解性の黒鉛を残留する。又時としては結晶した珪素が存在する事もある。Percy も亦銑鐵を鹽酸で處理して同様な事を報告してゐる。然るに Tilden は珪素と鐵との化合物を得てゐる。白銑を酸で處理すると水素と炭化水素を發生し、残留物は濕氣のある間は黒褐色となり、乾いてゐる間は淡褐色を呈するものが残る。一般に黒鉛の大きな片状のものを含んでゐる鑄鐵は酸に侵され易く、白銑は灰銑に較べて侵され難いから耐酸器物に使用せられる。鐵は炭化物よりも酸に侵され易いから、この炭化物を多く含む白銑は鐵より耐酸性である。然るに灰銑は多孔質で、酸中に浸つて波來土中の純鐵が溶解し、黒鉛とセメントを残留する。之に反してアルカリは炭化物を侵し純鐵を残留する。實際鑄鐵は鐵の最も多く不純物を含有せるものと見なせるので、稀薄酸又は濃厚なる酸に對しては色々な、しかも複雑なる反應をなす事が豫想さ

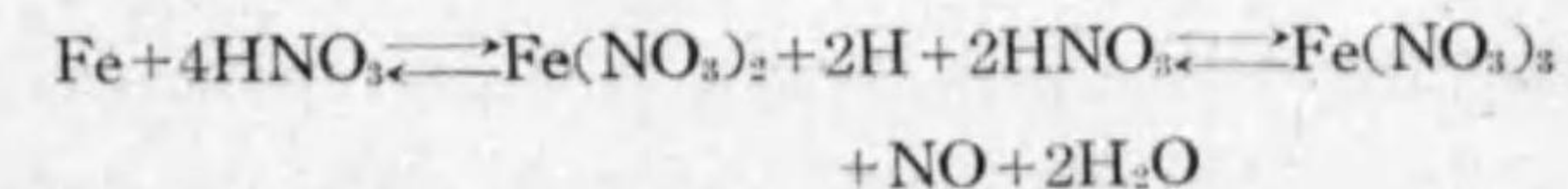
れる。上述の如く鑄鐵を無機酸に浸せば油類又はオレイン屬の炭化水素の如きものが生成せられ、試料中に存在する炭素、珪素が不十分に酸化せられて不溶解性の物質を生じ、他のクロム、チタニウム、タングステン其の他のものが共に残留する。Mallet によると珪素を多量に含有した鑄鐵は硫酸に非常に強く、この事實は Turner によつても確められてゐる。Turner は珪素を 10% 以上含有したものは耐酸性であるから化學工業上パイプ、容器其の他の器具に應用したらよいと云ふてゐる。耐酸合金ヂェリロンと稱されるものは珪素 14~15% 入つた鐵合金である。

鑄鐵が濃硫酸に對して強い事について Stead は之を次の如く説明してゐる。即ち硫酸が最初に極めて僅か鐵を溶かして硫酸第一鐵鹽の皮膜を作り、之が硫酸に不溶解性であるから皮膜の下の鑄鐵の溶解を防止すると云ふのである。

上記斷片的の記述ではあるが、之等の事實から見ると耐酸性のものは白銑であるが、之は強靱性を缺いてゐるから有用な器に製作する事が出来ない。之が目的には灰銑を使用して靱性を持たせ、酸に接觸する表面は冷剛して白銑にして耐酸性とすれば極めて有用なものが出来よう。

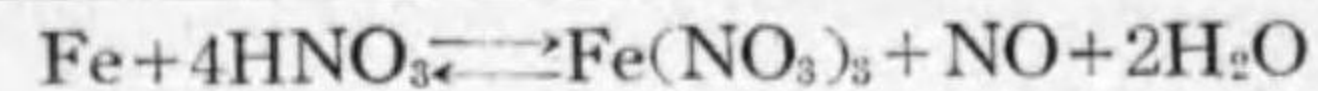
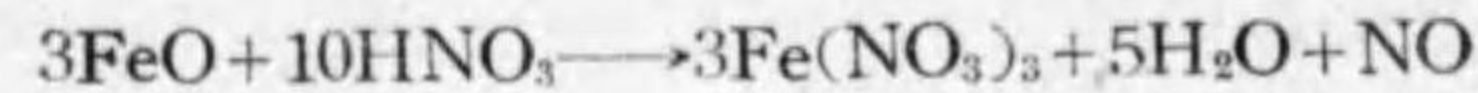
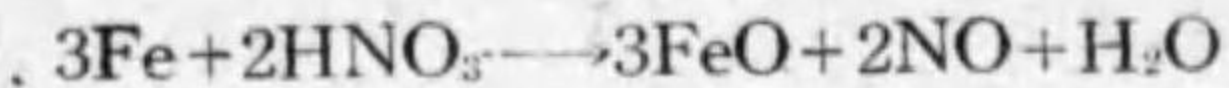
#### (ii) 硝酸による溶解

硝酸が比較的稀薄であれば鐵は水素イオンと置換する。發生する水素は硝酸を還元して  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  を作る。即ち



尙ほ生成される  $\text{NO}$  は  $\text{H}$  と作用してアンモニヤ又はヒドロオキシルアミン (出来ても極めて微量) を作り之が液に溶けてゐる。

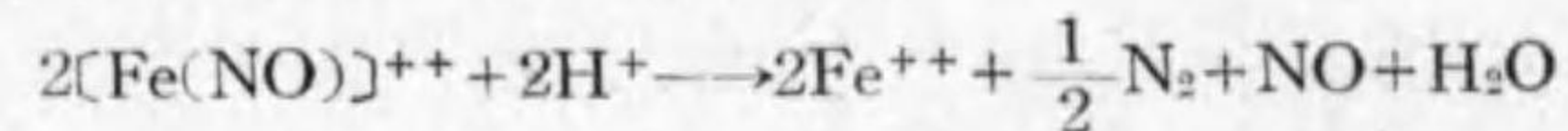
$2\text{NO} + 5\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
硝酸の濃度が少しく濃くなると硝酸自身が酸化能をもつて居るので鐵面を酸化すると考へられる。即ち



始めの溶解機作は電氣化學的であるが後の機作は酸化説によるものであつて、両者が同時に行はれると考へてよいと思ふ。たゞ酸の濃度の如何によつて何れか多く行はれる。一般に少しでも濃くなれば酸化機作が多く進むと見てよい。

勿論酸の濃度が大きになると發生瓦斯は NO よりも NO<sub>2</sub> となつて暗褐色の悪臭を放つ。溶解は猛烈となり鐵は暫時にして消失してしまふ位である。

尙ほこの Fe と HNO<sub>3</sub> の作用の複雑である事は 15% 以下で薄い溶液に於て Fe が溶けると直ちに重い暗茶色の溶解錯鹽の降下してゆくのが見られる。之は [Fe(NO)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の錯鹽 (Complex salt) であると筆者は考へてゐる。之が暫時にして硝酸で分解する。即ち



斯様に同じ鐵を用ひても酸の濃度によつて發生する瓦斯は色々で複雑した混合瓦斯が出る。

更に硝酸の濃度が濃くなつて 50% 以上になると鐵はも早溶解しない許りでなく全く不活性状態におかれる。所謂不働態 (passive state) となる。之は恐らくは鐵面に相當に高級な酸化物皮膜が出来るからである。

硝酸は實際電位列で貴金屬の上位にある Ir, Au, Pt 等を除いた他の總ての金屬を溶解する。そして夫々に應じて次の如き (1)~(8) の色々の瓦斯が出る。

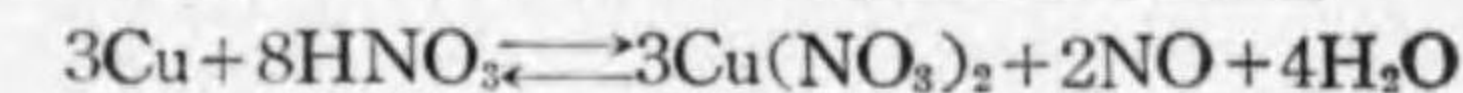
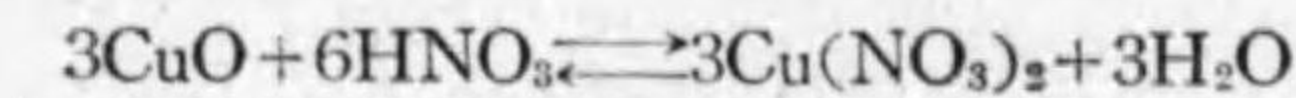
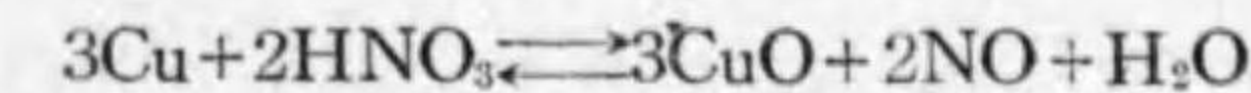
- (1) NO<sub>2</sub> (2) HNO<sub>2</sub> (3) NO (4) N<sub>2</sub>O (5) N<sub>2</sub> (6) NH<sub>2</sub>OH  
(7) NH<sub>3</sub> (8) H<sub>2</sub>

(6) と (7) は可溶性の硝酸鹽として溶液中に残るが他は多く瓦斯狀の氣泡となつて發生する。下方のものほど水素に富んでゐる。活性の大きな金

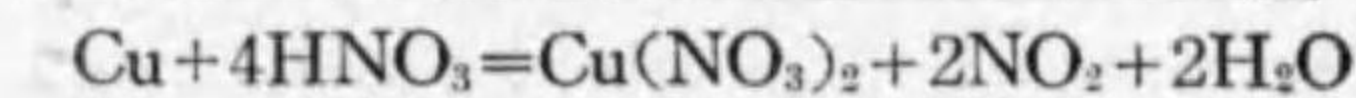
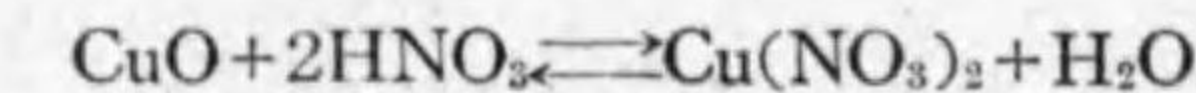
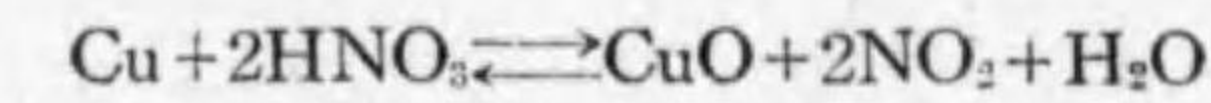
屬即電位列で上位にあるものを硝酸に入れると多く下方のものが出る。マグネシウムと亜鉛は可成りのアンモニアを生成し殊にマグネシウムの稀硝酸に溶ける時事實變化しない或量の水素を發生する。之に反して銅や銀の如きものは、上位にある酸化の進んだ物質を出す。勿論硝酸の濃度に關係するものであつて稀薄酸は下方の瓦斯を、濃厚酸は高級酸化物瓦斯を出す。

銅の如き水素よりも貴金屬性のあるものは硝酸に溶ける場合には水素の置換は考へ得られぬので、どうしても酸化説によらねばならぬ。

比較的稀薄な時は

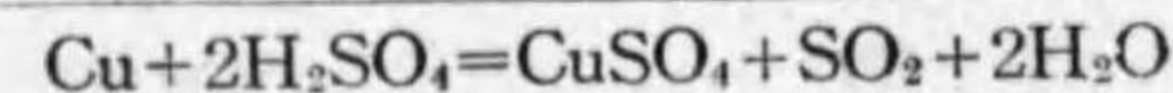
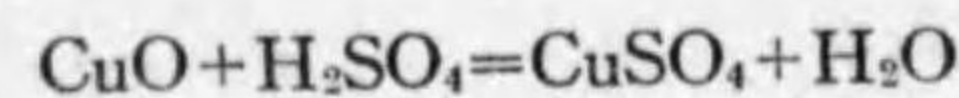
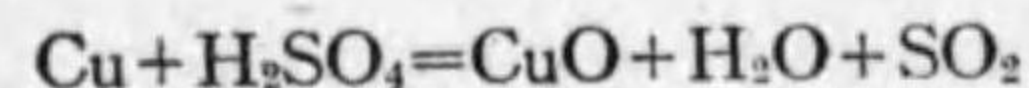


比較的濃厚な時は



しかしこの銅と硝酸との作用で純粹な硝酸は直接銅に作用しないで、硝酸が太陽によつて分解して出来る亞硝酸又は不純物の金屬に作用して出来る NO<sub>2</sub> の存在によつて亞硝酸が出來、この亞硝酸が觸媒作用をして硝酸の酸化を助けると云ふ人もある。亞硝酸を分解する尿素を入れれば CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 2HNO<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub> + 2N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O となつて銅の溶解が停止すると云ふのである。之は要するに銅が硝酸に溶けてゆくときの機作を彼是議論したものである。

又銅は電位列で水素より一層貴金屬性であるので稀薄な鹽酸や硫酸に溶解し難い事もわかる。濃硫酸などにも侵蝕され難いのであるが熱硫酸には溶けて亞硫酸 (SO<sub>2</sub>) を發生する。この際銅は酸化されて酸化銅と SO<sub>2</sub> を生じ、この酸化銅が硫酸に溶解すると考へればよい譯である。



低温の時は  $5\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu}_2\text{S} + 3\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  で直接反応で硫化第一銅の黒色沈澱物が出来て何等の瓦斯をも発生しない。然しこの反応は極めておそく筆者が行つた所では濃厚硫酸でも僅かに黒色味を認める程度であつた。

### (iii) 酸の濃度の影響

濃度の變化による腐蝕量の相違について、研究の成果を發表して述べてゐる。尙ほ前項で述べた如く鹽酸と硫酸(50%以下)について腐蝕生成物が各金屬によつて違ふが、その金屬の硫酸鹽なり鹽化物がその濃度の酸に溶解するかどうかと云ふ事が大きな問題である事を既述した所がある。又硝酸に就ても前項で述べたので濃度の影響は大體前項で判つた譯である。

### (iv) 温度の影響

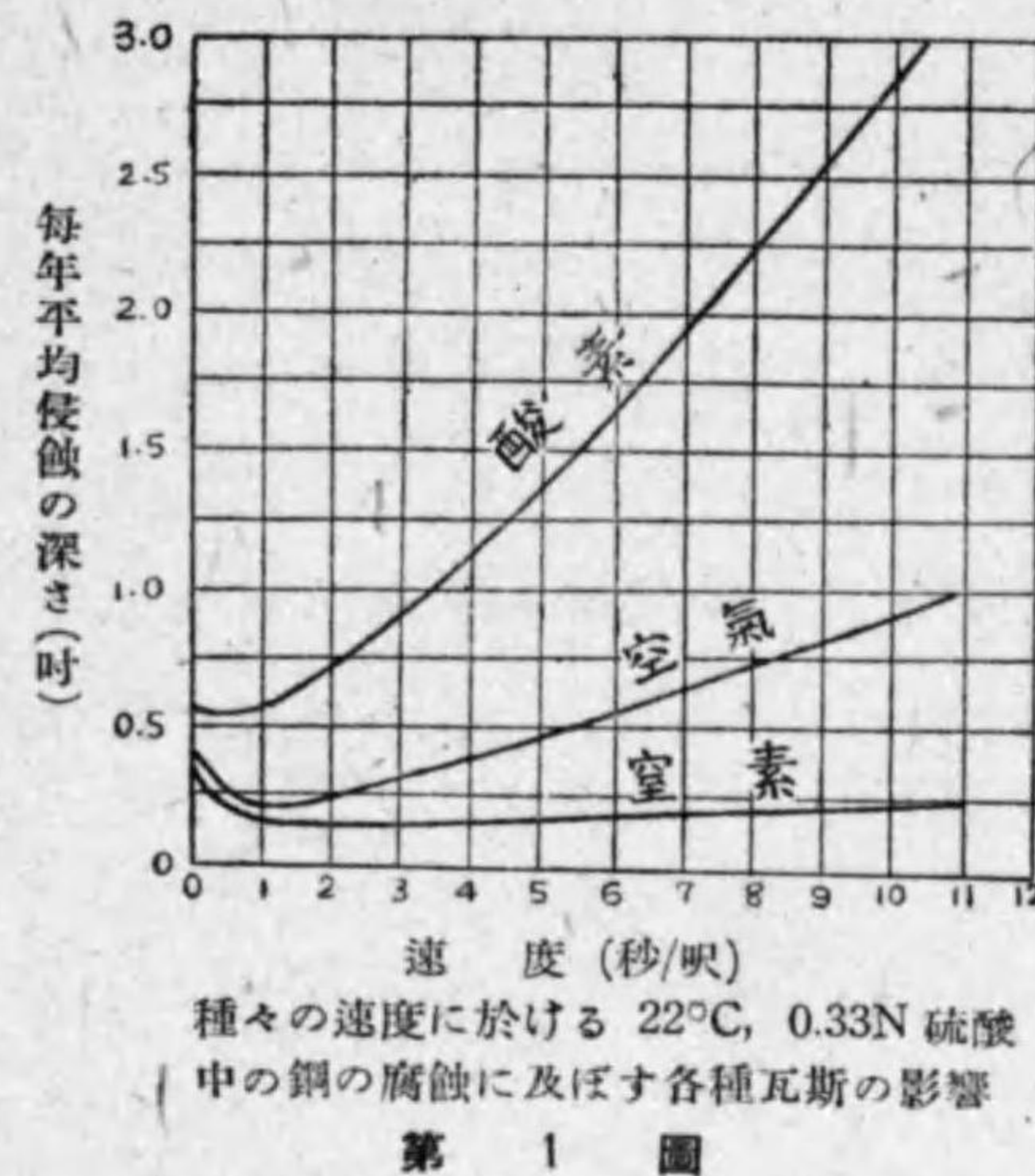
温度の上昇は水素の過電壓を低下せしめるし又復極作用にも大きく影響するので反應を急激に促進せしめる。鹽酸中に鐵を入れて  $10\sim 60^\circ$  に試験したその結果は 216 g/L HCl から 25 g/L HCl の各種濃度の鹽酸による鐵の溶解度に及ぼす温度の影響は高温度ほど侵蝕されなくなる。

### (v) 酸素の攪拌の影響(主に酸化能のない稀薄酸の場合)

鐵が酸によつて溶解する際に或人は酸素の作用なんかは殆んどない、考に入れぬでもよいと云つてゐる人がある。しかしその言は濃厚酸や硝酸の様な酸化能をもつた酸に對してはよいのであるが稀薄酸の場合には水に於ける鐵の腐蝕現象と同様に復極作用をするものであるから、酸素の量の多い程溶解は促進せられる。

使用の材料が純鐵であつても不純物があるので一片の中で陰陽の兩極が出来る。之が攪拌された稀薄酸中にあると陽極部に於て出来る液皮膜が除去さ

れ易く、更に酸素の溶解も容易になるので溶解作用は促進されてよい譯である。



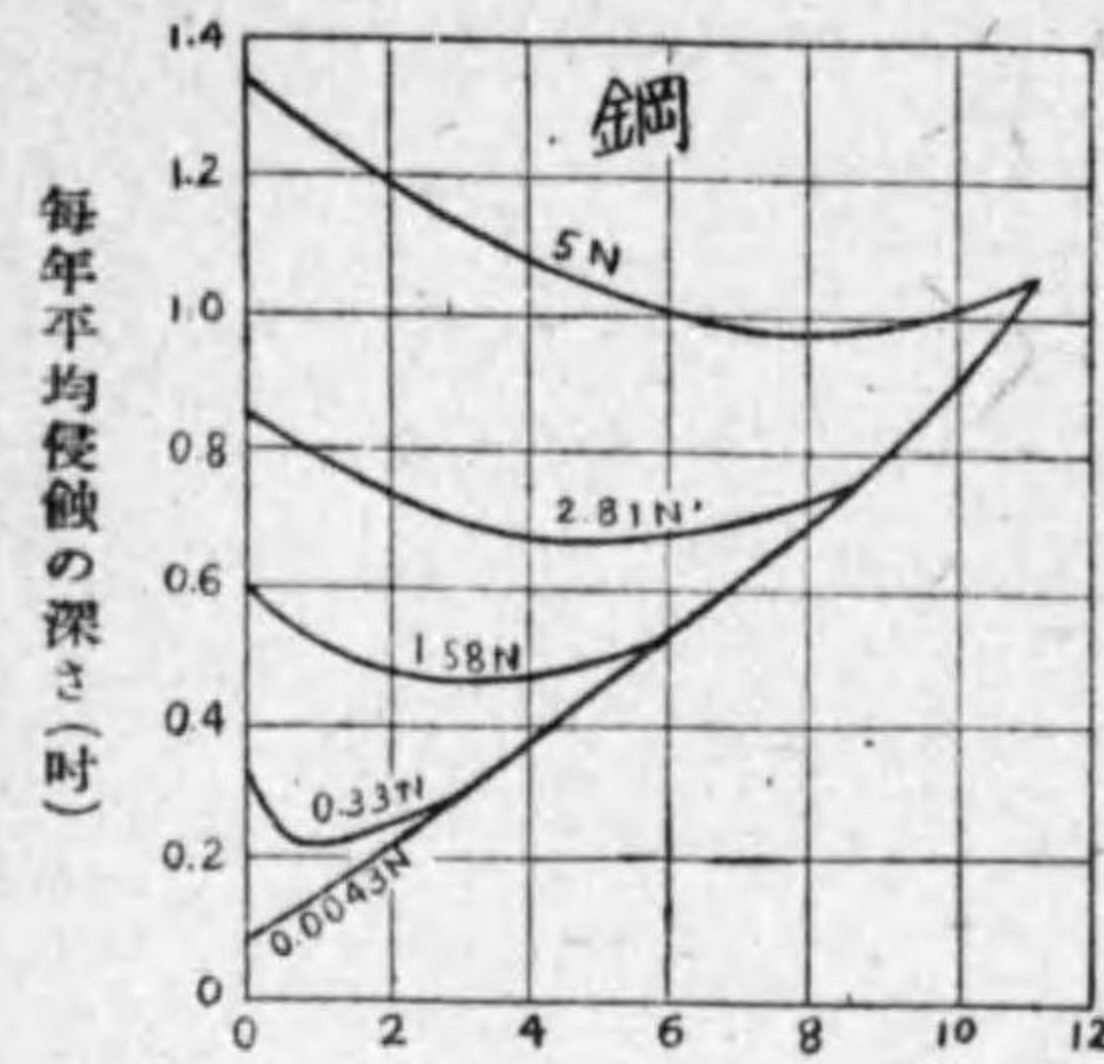
第 1 圖

常温で 0.33 規定の硫酸中で鐵が腐蝕してゆく際、溶解酸素の復極作用に影響する例として第 1 圖を掲示しておく。酸素の大氣中では腐蝕量は流速が毎分 1 呎以上になると急に増大する一方である。大變大ザツバな言ひ方であるが窒素と酸素の大氣の元で同一流速の腐蝕量の差は空氣と窒素の

大氣中に於ける同一流速の腐蝕量の差の約千倍に相當してゐる。これで酸素の影響が如何に大であるかと云ふ事が判る。

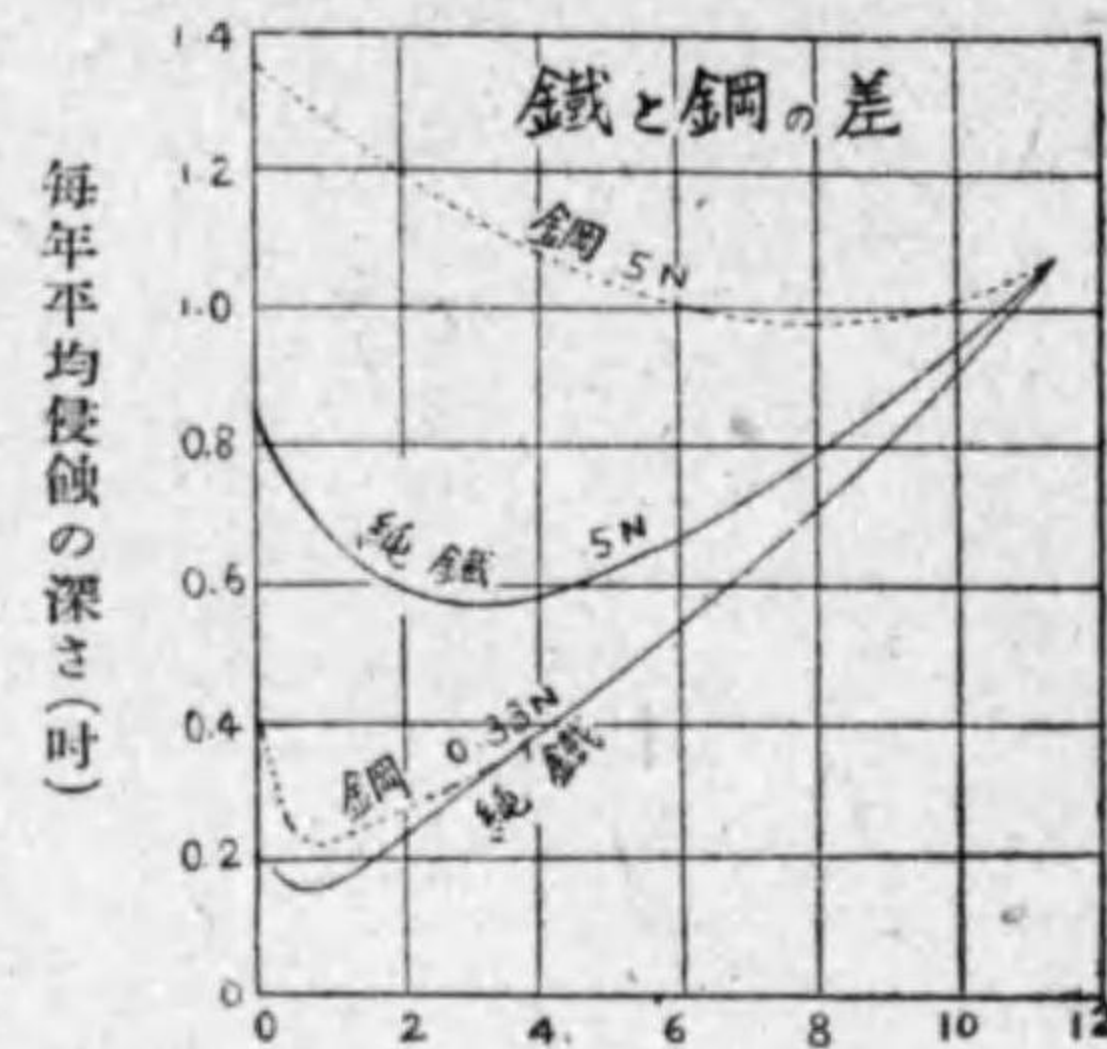
酸の流速の緩慢な時は腐蝕速度は主に水素の發生速度によつて定まるが流速が急になると 1 規定位の酸の場合でも主に酸素の復極作用即ち酸素量で溶解速度は支配される。斯く水素の發生に比較して酸素の復極作用の大なる事は恰も濃度を 500 倍にも増した事に相當する。重量で 2% 位の硫酸中では之等二つの影響の合成効果があらはれる。中間流速で腐蝕速度は丁度極小になる所が存在する。第 2 圖を見ると、静止又は流速の緩慢な時は腐蝕量は酸の濃度で著しく變化してゐるが流速が急の時は總ての濃度のものが殆ど同一腐蝕量になつてゐる。水素よりも貴金屬性の金屬は水素發生に到らないので僅かに出来る水素原子を復極する作用のみに關係する。

純鐵を 0.12% C 鋼の代りに使用すると第 3 圖の如くであつて流速の緩慢な時は鋼より腐蝕量は遙に少い。然るに流速が急になると復極作用のみが著



速度 (秒/呎)  
22°C に於ける硫酸中の鋼の腐蝕速度に及ぼす流速の影響

第 2 圖



速度 (秒/呎)  
鋼及び純鐵の 22°C に於ける硫酸の腐蝕速度に及ぼす流速の影響

第 3 圖

しく影響するので純鐵でも鋼でも殆ど等しくなる。

之を要するに酸素の影響は濃厚酸中では影響がないが稀薄酸中では著しく効いて来る。少しく重複する様であるが筆者自身が色々の酸に就て濃度をかへて同一の酸の濃度の正しい溶液をビーカーに入れて同一の鐵試片を同一條件に夫々に吊し、一方に酸素、一方に水素を吹き込んで兩者の腐蝕の比を求めて見た所第 1 表の如くであつた。第 2 表はモネルメタルに就て行つたも

第 1 表

酸	濃 度	腐蝕比
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95%重量	1.0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	1.5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	4.2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	14.1
HCl	5	15.4
HCl	0.05	70.4
HNO <sub>3</sub>	50	1.1
HNO <sub>3</sub>	1	1.5

アルムコ鐵

第 2 表

酸	濃 度	腐蝕比
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.0	43
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.0	93
HCl	20.0	25
HCl	4.0	63
CH <sub>3</sub> COOH	氷醋	1.5
CH <sub>3</sub> COOH	50.0	21
CH <sub>3</sub> COOH	6	11

モネルメタル

のである。

(vi) 酸と鹽の混合作用

酸の溶液中に砒素の鹽類が溶けてゐると酸の腐蝕速度を甚しく減退せしめる。之は鐵が溶液中に溶解してゐる砒素を析出せしめ自らは溶液中に溶け込む。この際鐵面に沈澱する砒素はその過電圧が極めて大なるために、生成される水素の分極作用を助長せしめる爲である。即ち水素瓦斯發生速度も腐蝕速度も著しく減少される。例へば 60 cm<sup>2</sup> の表面積をもつた鐵片を 1 規定

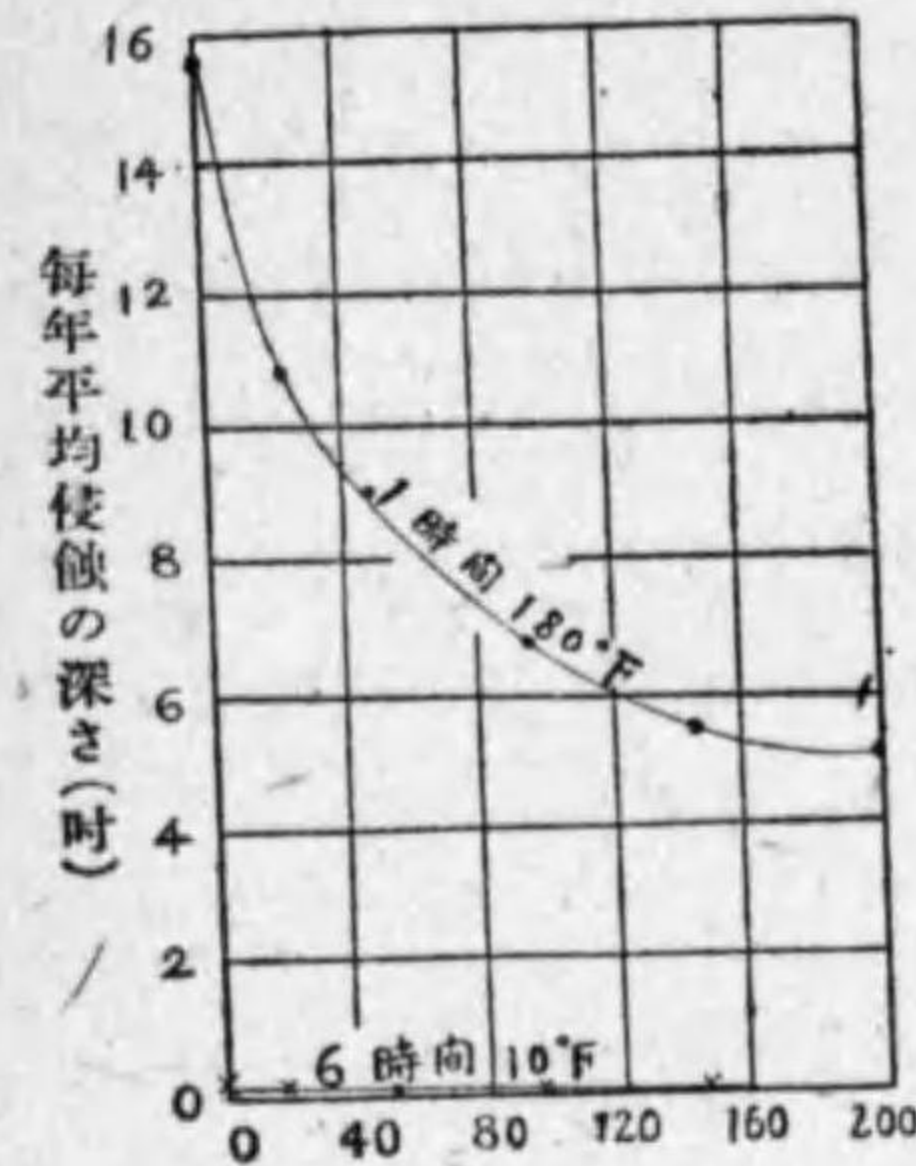
第 3 表

溶 液	減 量 gr	毎年平均侵蝕の深さ in
1N HCl	4.9812	0.7979
1N HCl + 0.25gr, Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	0.5631	0.0426
1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.1245	0.7329
1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.25gr, Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	0.2050	0.0170

の酸溶液 160 cc 中に漬け 38° で 45 時間放置せしめておくと第 3 表の如き結果が得られる。この際容器の上部を時計皿で蔽つておいたものである。砒酸曹達が如何に酸の作用を減退せしめるかは之によつて知る事が出来る。

次に銅及び銀の鹽が酸溶液中に溶けてゐると鐵の溶解速度を促進する。之は溶液より沈澱する銅及び銀等の金屬の過電圧が低いためで、水素を容易に發散せしめるためである。

硫酸第一鐵が硫酸中に溶解してゐると鐵の腐蝕を減退せしめる。低炭素平爐鋼を試料とし、5% の硫酸溶液中で之を腐蝕せしめる際、硫酸第一鐵の分量を色々に入れると酸の腐蝕速度が之によつて如何に影響せられるか實驗した結果は第 4 圖の如くである。この硫酸第一鐵の減退作用は溶解酸素を驅除し更に溶液中鐵のイオンを増大せしめる事に基因する。之に反し硫酸第二鐵が酸性の鑛山水中に溶解してゐると、酸化劑となつて復極作用をする事が Hall と Teague の兩氏によつて報告されてゐる。即ち温度、酸素の濃度、



濃度  
(5%硫酸 1L 中の硫酸第一鐵の g 數)  
第 4 圖

流速其他の條件は一定として硫酸第二鐵の影響を検した所明に腐蝕速度は硫酸第二鐵の濃度に比例した事が判つた。茲に硫酸第二鐵が酸化作用をしたのであるが他の酸化剤例へば濃硝酸、重クロム酸又はクロム酸等は酸化能が極めて大なので復極作用をしないで鐵面を直接酸化し不働態とする。

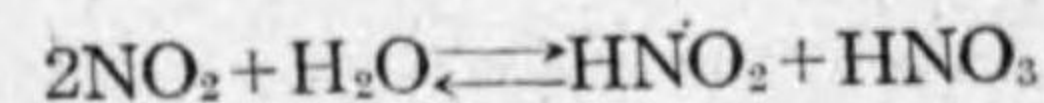
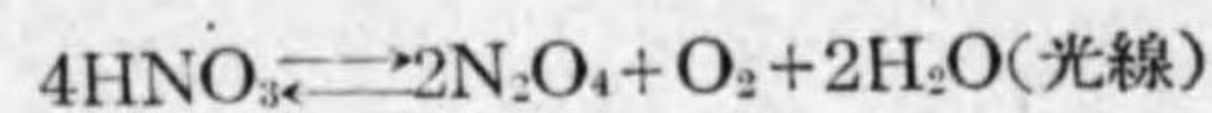
## (II) 硝酸による鐵鋼の溶解機作に就て

### 1. 緒 言

硝酸は鹽酸及硫酸と共に強酸であるが是等のものと相違する點は強力な酸化剤である。即ちその濃度が稀薄でも尙ほ且つ常温に於てもその酸化力を十分に發揮するもので、白金、金、イリヂウム等の貴金屬以外の金屬に作用する事はよく人の知れる所である。硝酸の酸化作用は主として不電離分子の  $\text{HNO}_3$  が行ふもので  $\text{NO}_2$  イオンの酸化力は殆どない。硝酸の酸化力は相當に大であるが之が直接の酸化反応にあづかるのではないと考へてゐる人もある。即ち普通の硝酸は  $\text{HNO}_2$  又は  $\text{NO}_2$  等の不純物を含み是等が自ら速に酸化を行ひ或は硝酸の酸化作用を促進する如くに觸媒作用をすると見てゐる。随つて不純物のない硝酸は硫黄や金屬等に對して殆ど酸化作用を呈しない。今之に  $\text{NO}_2$  を加へれば直ちに酸化が行はれる。この  $\text{NO}_2$  や  $\text{HNO}_2$  は硝酸の還元生成物であるから硝酸の酸化が行はれる場合には是等は當然に出来る譯である。是等が觸媒作用をする事によつて硝酸の酸化は激しく進行するものである。故に硝酸中にある  $\text{NO}_2$  や  $\text{HNO}_2$  と反應して是等を破壊するもの即ち尿素、沃化水素、亞硫酸を入れれば硝酸の酸化作用は止る譯である。尿素を入れて亞硝酸を除去する事は衆知の事柄で  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  の反應が起る。この尿素の還元作用の代りに亞硝酸を酸化する様な過マンガン酸、鹽素酸、過酸化水素等を加へて硝酸に變へてもよい譯である。斯く硝酸が尿素其他の有機物に作用すると酸化をせずに硝化のみ行はれる。實際純硝酸に尿素を入れたものに錫を作用させても殆ど溶解

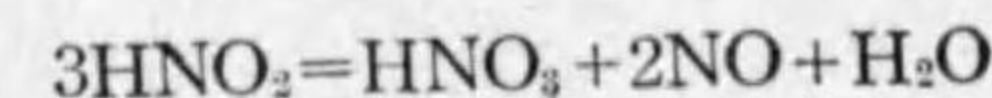
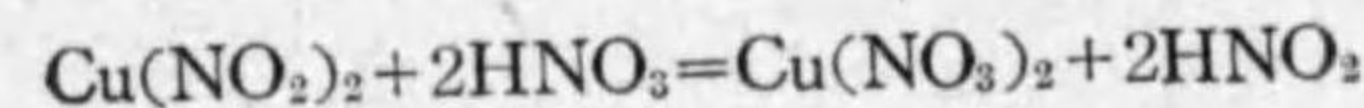
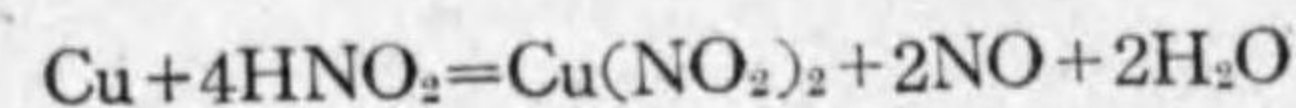
(1) 石川博士著、無機化學(昭和 6) 279.

しない事は古く Veley 氏<sup>(1)</sup>によつて確められてゐる。即ち硝酸が痕跡の亞硝酸を含まない時には金屬に作用しない。然るに亞硝酸は普通不純物として存在するものであると考へてゐる。又硝酸に對する日光、熱等の作用で生成せられる。即ち



斯くの如く硝酸が金屬に作用する場合に第一の反應はこの  $\text{HNO}_2$  との反應で、一度この反應が起ると次の如く他の反應が進行すると云ふのである。

即ち



以上は Veley の説である。たゞこの亞硝酸の生成によつて溶解作用が促進される事は多くの人の認める所で著者も亦後述の實驗で見られる如く鐵が 20%濃度以上の溶液で自觸反應の十分に起る事はこのものの生成によるものと考へてゐる。最近山本氏<sup>(2)</sup>も亦鐵につき硝酸中に尿素を入れて亞硝酸の分解によつて不働態の生じ難い事、13%クロム鐵合金もこの溶液中に於て幾分侵蝕され易くなる事實を發表せられてゐる。實際に亞硝酸の共存は硝酸の金屬溶解作用に重大な役目をもつ事は今更茲に議論する迄もない。たゞこの亞硝酸の共存が何に歸因するかが問題で、純硝酸が熱や光によつて分解されて出來ると考へられるが一方に又、鐵其他の金屬でその中の不純物の存在によつて腐蝕偶の構成により還元されて生ずる事も考へ得るものであるから、この Veley の考へで硝酸が鐵によつて直ちに還元される事を否定する譯にゆ

(1) V. H. Veley, Proc. Roy. Soc., 46 (1889), 216; 48 (1890), 458;  
G. T. Burch and K. H. Veley, Proc. Roy. Soc., 48 (1890), 460.

(2) 山本博士, 理研彙報 13 (1934), 1446, 1492.

かない。即ち硝酸は鐵を直ちに酸化し自身は分解する作用のある事は他の多くの事實から想像して決して無理のない考察である。途中で亞硝酸の生成せられる事は容易に考へられるが、この亞硝酸の共存は硝酸の濃度如何によつてその量を異にし又その分解の機作も自ら相違してくると考へられる。是等の事實に就ては本文で考察する所が二三ある。

更に茲に一言記述しておきたい事は硝酸と金屬との作用は硝酸の濃度と溫度、使用する金屬の種類とで色々とその溶解機作が違ふと考へられる事である。マグネシウムは稀硝酸によつて水素を發生するが多くの金屬は水素を發生する事がなく次の如き物質を生成すると考へられる。即ち  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  是等の多くは瓦斯狀で氣泡となつて發生するがアンモニアとヒドロキシルアミンとは可溶性の硝酸鹽となつて溶液中に存在すると考へられる。一般に化學的に活性度の異なる金屬即ち電位列で上位にあるものが水素に富む物質を多く生成する。例へばマグネシウムと亞鉛は可成りのアンモニアを生成し、マグネシウムは稀薄酸中で事實或る量の變化しない水素を發生する事は上述の通りである。貴金屬側に位する銅や銀の如きものは酸化の進んだ  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}$  等の物質を生成する。但しこの生成される物質の量は硝酸の濃度によつて著しく變化するもので稀薄酸は  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$  等を生成するに都合よく、濃厚なものでは元來が高級の酸化物を與へると考へられる。

この硝酸の金屬の溶解反應は外觀上は明に酸化作用であつて常に硝酸の還元生成物として上記の諸物質が出来るがその反應機作については非常に複雑であるために、今日迄に多くの人々によつて研究され茲に記述するには枚舉に違がないから文献については他に譲る事とする。<sup>(1)</sup>アンチモンや錫は熱硝酸で不溶解性の酸化物を生ずるが其他の場合には可溶性の硝酸鹽を生ずる。銅

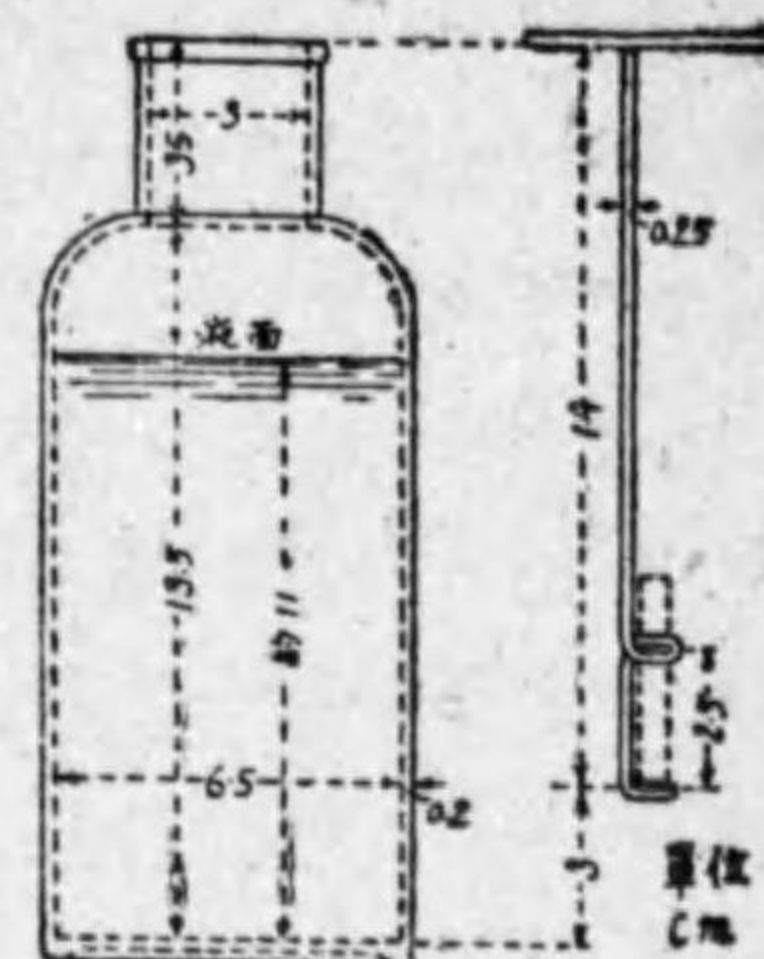
(1) W. Vernon, A. Bibliography of Metallic Corrosion.

銀、水銀等は稀薄酸に溶解して NO を生じ濃厚酸の場合には NO<sub>2</sub> を生ずるが、卑金屬に位する亞鉛、鐵の様な還元力の相當に強い金屬では N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 等にまで硝酸は還元されると考へられる。以上は概括的の考察であるが鐵を色々の濃度の硝酸に入れるとその溶解作用の速度、生成物質、特に中間に一度生成せられる黒褐色の不安定な錯鹽の生成及び之が分解速度の相違は目で觀察せる所だけでも十分に判る。又溶液中に鐵を入れた時よりも二三分後に急激となる所謂自觸反應のある事實、更に週期的に瓦斯發生の事實から不働態現象のあらはれる事實等色々異なる現象が見られる。著者は是等色々の事實に説明を附して之に相應せる溶解機作を考察した所があるので茲に報告するものである。又鐵鋼に對する硝酸の濃度を實際室温で五つの範圍に大別し、その溶解機作を考察してその濃度範圍とに關係をつけた。勿論是等の範圍は温度によつて著しく影響されると同時に液量とその浸漬状況、更に試片の大きさにも關係するものであるから、室温に於ける大體の濃度範圍につき便宜上分けたに過ぎないものである。要は溶解機作と反應の遲速及生成物の多少について實驗結果とその考察せる所を報告するものである。又不安定な黒褐色乃至赤褐色の錯鹽の生成と分解によつて週期的溶解現象を説明し、更に週期的溶解を起す濃度の硝酸中に於て鐵面と硝子との接觸點が著しく侵蝕されて、硝子との接觸形狀の通りの深蝕模様を出す事實をも之に關係を附して説明を試みた。著者自ら十二分の興味をもつて紹介する次第である。この事實に關しては尙詳細を後述する。

2. 電解鐵及銅鋼 (0.1% C, 0.35% Cu) の各種濃度の硝酸中に於ける溶解減量と濃度の關係及溶解現象の觀察

使用せる硝酸は 0.2, 0.5, 1.0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 及び 61.3% の各種の濃度のものでは是等各溶液 350 cc 中に直径 0.5 cm, 長さ 4 cm の圓柱狀の棒試片を第 5 圖の如く硝子フックで支へて浸漬し、

その溶解してゆく有様を觀察した。1 時間後の溶解減量を室温 25° に於いて測定した所第 4 表の如くで、之を圖示したものが第 6 圖である。著者が先にアルムコ鐵につき試験をして 3<sup>1</sup>/<sub>3</sub> 時間の減量と濃度の關係で 30% の所に極大點を求めておいた。之は溶液の製作及試験せる室温に影響される所が大きいので今度の結果と異なる。アルムコ鐵も電解鐵、銅鋼と同様に大體 40% 内外の所に極大點が



第 5 圖

存在する。この極大點の移動は 35~45% 濃度の溶液中で鐵は始めに週期的溶解を行ひ、次で連続的溶解となるか或は不働態の出現となる。之は發熱量

第 4 表

硝酸濃度 (重量%)	浸漬前重量 (g)	浸漬後重量 (g)	減量 (g)	腐蝕減量 (g/cm <sup>2</sup> )	銅鋼の場合腐蝕減量 (g/cm <sup>2</sup> )
0.2	6.2147	6.2030	0.0117	0.0018	—
0.5	6.2168	6.1827	0.0341	0.0051	—
1.0	6.1846	6.1134	0.0712	0.0107	—
3.0	6.2086	5.9051	0.3035	0.0456	0.1681
5.0	6.1709	5.6378	0.5331	0.0799	0.3370
10.0	6.2120	4.8992	1.3128	0.1968	0.6321
15.0	6.1905	4.4640	1.7265	0.2588	1.0503
20.0	6.1999	4.2459	1.9540	0.2930	2.0506
30.0	6.1941	0.0446	6.1495	0.9220	溶 去
40.0	6.1953	—	—	9 分間週期的溶解 15 分後溶去	溶 去
45.0	6.1759	—	—	10 分間週期的溶解 17 分後溶去	溶 去(最大)
50.0	6.1396	6.0876	0.0520	0.0078	—
60.0	6.1535	6.1533	0.0002	0.0000	0.0000

(硝子(大印保證付) 液量 350 cc) (浸漬時間 1 時間 (室温約 25°))

(1) 遠藤, 金屬の研究, 4 (1927), 352.

の大小によつて不働態破壊の臨界温度にまで上昇するや否やその温度に達する迄の時間が大きな影響をもつ。又、之に密接な関係をもつものに室温と液量とがある。是等の條件の僅

少な差異で極大點が異なるから試片の材質形状や實驗當事者の變る事や、その實驗する時の室温の相違で斯く變化する事は當然で別に怪むに足らない。

次に各種濃度の水溶液中に電解鐵及銅鋼試片を浸漬して溶解してゆく様子を觀察せる所を略述すると次の如くである。

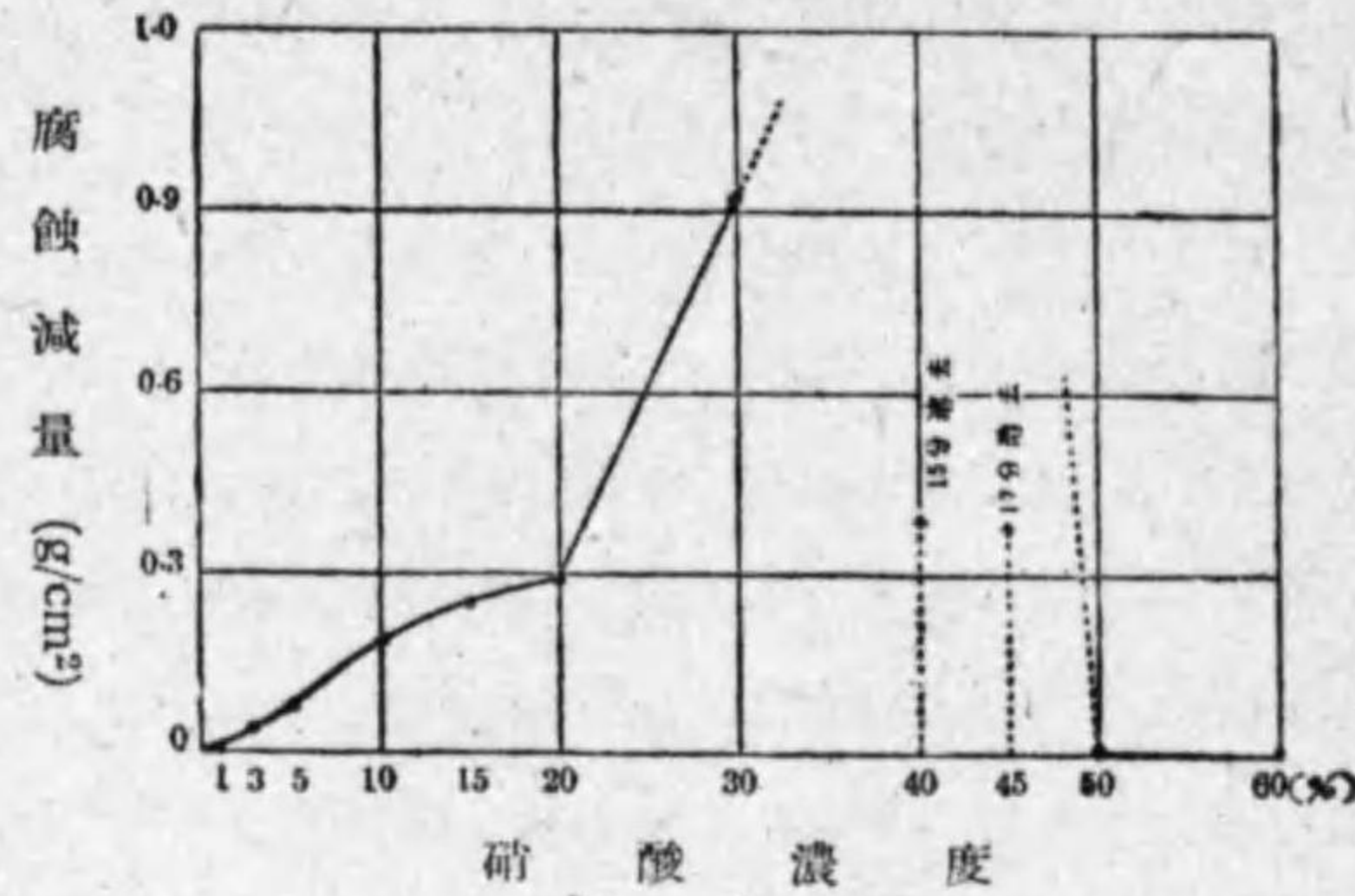
(1) 0.2% HNO<sub>3</sub>, 浸漬後 45 分經過しても目に見へる變化がなく、液は無色である。

(2) 0.5% HNO<sub>3</sub>,

(3) 1.0% HNO<sub>3</sub>, 何れも (1) の場合と同様である。

(4) 3% HNO<sub>3</sub>, 試片を浸漬すると間もなく表面に氣泡が僅に見られ、無色の重い鹽の降下するのが見られる。液は殆ど無色で、たゞ瓶底が極めて僅か黄色味を帯び、45 分後には溶液の下部 1/3 が微黄色となる。

(5) 5% HNO<sub>3</sub>, 電解鐵は (4) と大體同様で瓶底の黄色が稍々濃くなり暫時にして液の下半分が黄褐色となる。1 時間後には半減し後に無色となる。銅鋼を浸漬すると褐色の重い可溶鹽が降下する。小さい氣泡も僅に出る。約 3 分でこの氣泡の附着が多くなり 7 分で氣泡が上昇し、30 分後に溶液は瓶底より 1/3 まで黒褐色となる。之は硝酸の二價鐵鹽の存在で出来るもので [Fe(NO)](SO<sub>4</sub>) に相當する [Fe(NO)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> であらうと著者は考へ



第 6 圖

てゐる。このものが分解すると NO 又は N<sub>2</sub> が極めて小さい氣泡として出る。50 分後には錯鹽の層は 1/4 位に減少し、1 時間後には層の高さは 1/9 となり、液を攪拌すると錯鹽は全部分解して色が消える。

(6) 10% HNO<sub>3</sub>, 電解鐵も銅鋼も同様である。試片を浸漬すると直ちに褐色の重い錯鹽が縞状をなして降下してゆく。約 30 秒で小氣泡を出し 2 分後には試片の表面一面に小氣泡が附着する。錯鹽は煙の如く糸状をなして降下を続け 5 分後に氣泡の發生は僅に激しくなる。8 分にして小氣泡の發生は愈々激しくなり、錯鹽の分解による氣泡も瓶底から盛に上昇する。14 分後には錯鹽は却つて少量となり決して増加しない。試片を取り出した後でも瓶底にある錯鹽の分解で瓦斯を發生してゐる。

(7) 15% HNO<sub>3</sub>, 試片を入れると茶褐色の液皮膜を生ずる。それから直ちに氣泡の發生が甚しくなり錯鹽も一部分持ち上げられる。一方之が重いので降下してゆく事は (6) の場合と同様である。但し錯鹽の瓶底に蓄積する量は (6) の場合よりは少いが發生瓦斯は多い。故に錯鹽が瓶底迄降下せぬ内に新しい酸によつて分解されて NO, N<sub>2</sub> を出すものと考へられる。この錯鹽と酸の濃度との關係に就ては後述する所がある。10 分後には瓶底に少しくモヤモヤと見られるに過ぎない。但し固體粒子が瓶底に残り 16 分後には錯鹽は全く見られず僅に試料より降下するのみで途中の分解で瓦斯が糸状に上昇するのが見られる。40 分後にはこの瓦斯の糸状發生も見られなくなる。

(8) 20% HNO<sub>3</sub>, (7) の場合と同様で瓦斯氣泡大となり發生も極めて激しくなる。勿論黒褐色錯鹽は瓶底に溜らないで試片から僅に降下してゆくのが見られるに過ぎない。その降下する量も勿論少い。之も前同様に出来ると直ちに分解してしまふためと考へられる。5 分後に固體粒子が沈降し 6 分後に瓶底に僅にたまる、この固體から糸状に瓦斯が發生し數分後に瓦斯は惡臭を帯びてくる。



(9) 30% HNO<sub>3</sub>, 試片を入れると表面は一度茶褐色となり直ちに瓦斯を發生し明に NO<sub>2</sub> も盛に出てくる。即ち液面の中心部(試片の直上)は山状をなす位に猛烈となり液も黄褐色となる。液温は 58~60° にも上昇し、固體粒子を浮遊せしめて之から小さい瓦斯氣泡を出す。

(10) 35% HNO<sub>3</sub>, この場合にも盛に小氣泡を出し一度出来る茶褐色の液皮膜も一部持ち上げられてから降下し週期的溶解はやらない。30 分位で液面に NO<sub>2</sub> を認める。液は茶褐色がやゝ濃くなり次第に綠色になる。40 分で液温は 30~35° に上昇し NO<sub>2</sub> の氣泡は猛烈に出て液面は沸騰する。之は温度の上昇による事は勿論であるが硝酸が亞硝酸を作り之が作用を促進して所謂自觸反應をする事にもよるらしい。この自觸反應は 20% 以上の濃度のものから著しく觀察せられる。

(11) 40% HNO<sub>3</sub>, 電解鐵の試片を入れると始めは盛に氣泡を擧げるが約 10 分で液は液面から綠色味をもち黄色となり 18 分で不働態となる。液面には NO<sub>2</sub> を殆ど見ない。この事實は數回の實驗に於て認められたのであつたが多くの場合 15 分位で試片は溶去した。銅鋼は 30 秒で猛烈に NO<sub>2</sub> を發生し、液の上部は綠褐色となり 2 分後には瓶底から 1/4 が薄茶色、上部は綠色となり 3 分後に液温は 50° に上昇する。2 時間後に試片を取り出した後なほ小氣泡の上昇を見る、惡臭があり液は綠青色で不透明となるも數時間後には黄褐色透明となり瓶底には小さい固體粒子を残してゐた。

(12) 45% HNO<sub>3</sub>, 同上で液は綠黄色が幾分濃くなる。25 分で液面上に NO<sub>2</sub> の色を認めた。週期的溶解をつゞけ硝子フツクとの接觸部が著しく凹み、この接觸部は常に瓦斯の發生を認めた。液温は次第に上昇し 40 分で 35~40° になり急に沸騰状となり遂に NO<sub>2</sub> を出す、44 分後液温 44° で試片は溶去した。40% 中のものが不働態となり、45% 中で試片が溶去してしまふのは矛盾するが之は前述の如くこの濃度附近は液の濃度だけでは彼此云へない、他の多くの因子が不働態の出現に影響するため試片の表面に存在す

る微量の夾雜物も大きな關係をもつ。

(13) 50% HNO<sub>3</sub>, 電解鐵試片を入れると前同様一度褐色の液皮膜を作り次で直ちに之が分解し又液皮膜が出来て直ちに分解し、斯く溶解を週期的に二三分間繰返して臨界温度に上昇せぬ中に不働態となる。50% より僅に薄く 48% 位の場合にこの週期的溶解を約 30 分間もつゞけた事がある、珍らしい場合であるが、硝子フツクより瓶底に落下した時硝子との接觸部だけ深蝕されて奇形となつてゐた、二本の硝子棒で挟んで取出さんとせる所急に不働態となつた。液は綠色で液面に NO<sub>2</sub> を認めた。寫眞 I の 12 はこの試片を示したものである。

(14) 55% HNO<sub>3</sub>, 電解鐵試片は (13) の場合と同様でたゞ不働態出現までの時間が短くなる、液は僅に黄色を帯びる。銅鋼も入れた瞬間直ちに褐色の液皮膜を作り之が分解して瓦斯を出す、瓶底に僅に茶褐色の錯鹽がおちるのを認めた。數分で不働態となる。

(15) 60% HNO<sub>3</sub>, (16) 65.3% HNO<sub>3</sub>, 試片を入れると褐色の皮膜が出来るが之が試片全面に出来ないで上部は頭初の非結晶質光澤を保持する事が屢々經驗せられる。この事實は浸漬後數秒で不働態となる事を示すものである。

第 4 表に於て見られる如く電解鐵と銅鋼 (0.1% C, 0.35% Cu) とはその溶解速度が相違して銅鋼は 2~4 倍も激しいが、目で見えた所では溶解現象に大差ない。第 6 圖に於て銅鋼では硝酸の濃度が 40~45% の所に極大點が存在してゐる。35% までは溶解が間斷なく進行するも 40% 以上で電解鐵も銅鋼も共に週期的溶解を始め、その週期の長短、溶液の上昇温度によつて週期的溶解のつゞく時間が異なる。而して液温の上昇が各濃度の不働態臨界温度<sup>(1)</sup>の上にも進むか又はこの温度以下に留るかで溶解は一層猛烈となるか又は不働態になるか決定せられる。随つて前述の如く試片の材質、形狀、液量、始

(1) 山本博士, 理研集報, 13 (1934), 449.

めの液温等は臨界温度に影響するので40~50%の濃度の溶液中に於ける溶解現象は條件の少しの相違で著しく相違する。

鑄鐵は鋼よりも硝酸中に於てその溶解量が少い事は衆人の認める所で、之は陽極に於て酸化が起り陽極部分が減少して時間的に速に不活性となるためと考へられてゐる。然るに電解鐵に比して0.1%C, 0.35%Cuの銅鋼は不純物が多いに拘はらず鋼に對する鑄鐵の如くにはならないで溶解減量が大である。之は0.1%の炭素が波來土を形成してゐる部分に存在し、局部電流の形成によつて硝酸が速に還元されて亞硝酸を多く生成し、之が酸化作用による直接溶解に著しく關與するので反應が速となるためであらう。鑄鐵の場合には黒鉛が陰極となりその腐蝕偶が多く且つ電流密度が大で局部電流作用が激しいが、時間的に見て之が速に停止されるが、銅鋼の場合は斯様にゆかない。そして銅鋼が電解鐵よりも溶解が激しいのは亞硝酸の生成量が大で酸化溶解機作を促進するからであると考へればよい。

以上第6圖の曲線及溶解現象を觀察せる所から後述の諸實驗と關聯せしめて硝酸の濃度範圍を大體便宜上ではあるが、(1)5%以下、(2)5~20% (3)20~40%、(4)40~55%、(5)55%以上に分ける事が出来る。(1)に於ては電氣化學的溶解が主に起り、酸化機作は極めて少いか殆ど行はれないと考へられる。5%近くで僅に起るもので(2)の範圍に似てくる。(2)に於ては電氣化學的作用と同時に直接酸化溶解も相當に進行する。(3)に於ては溶解は最も激しく特に20%以上の濃度で水素化合物のアンモニアの生成量も後述の瓦斯分析結果から知れる様に急激に減少する事から判斷して殆ど酸化溶解機作で進行すると考へられる。硝酸の自觸反應の明瞭に觀察せられる範圍である。(4)40~55%は主に週期的溶解が始めに起る範圍で溶解條件によつて著しく變化する範圍である。(5)55%以上は不働態の現はれる濃度で鐵器をもつて十分に之を處理し得る濃度範圍である。

之を先に山本博士の研究になる溶解發熱量の大小即ち試片と液温の上昇と

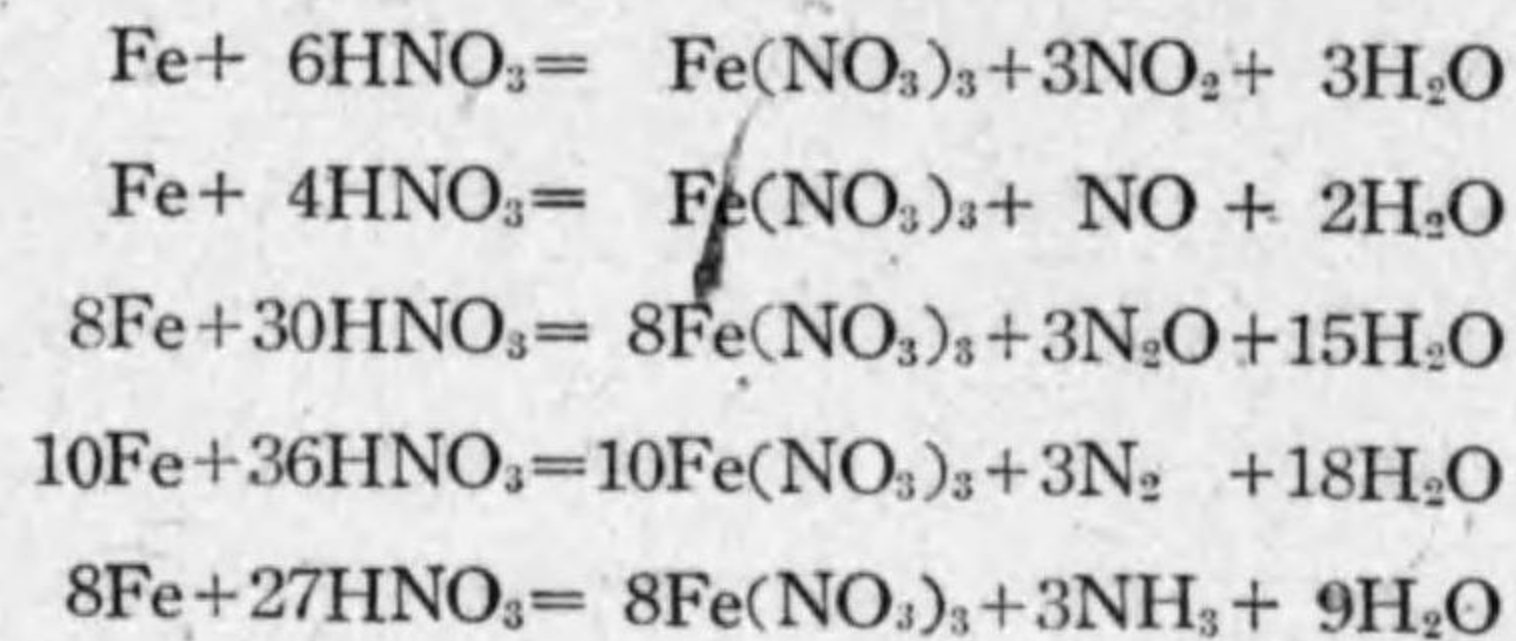
時間との關係曲線に比較して見ても3.5%位のものでは曲線は極めて緩であるが、14%から20%のものでは急激であり、20%のものでは鐵の表面の直接酸化による發熱と溶解熱との二段の發熱が判然と現はれ、その發熱量の山は更に一層急激で、1時間で最高に達してゐる。28%にもなれば20分で極大の90°となりその熱量も増大し、35%では8分で約100°、43%では10分で105°となつてゐる。硝酸の濃度が47%となると試片を入れた瞬間30°近くになり直ぐ室温に戻る。その曲線の趣は全く異つてくる。53%、61%では殆ど變化がない。是等の發熱量は溶解量の大小によつて起るのは當然で、發熱の多少は溶解作用の緩急を示す事は勿論であるから著者等の結果と大體に於て一致するのは當然の事である。たゞ是等の發熱量を精細に測定する事は相當に困難で、之が十分に測定出来れば溶解機作及その途中の機作を知るに非常に有効であらう。

寫眞は各濃度の硝酸溶液中に電解鐵試片を浸漬し2時間後の表面の狀況を示したもので(2)の中央部(5)の中央より稍々左の輝いた凸部は硝子フツクの輪と接觸した所で、硝酸に侵蝕せられずに残つた所である。(10)(11)(12)は2時間以内に適宜取出したもので(11)(12)で明に見られる如く硝子リングの接觸せる部分は勿論、(11)の右端、(12)の左端の如く硝子フツクの底部に接觸せる部分は共に侵蝕が激しく(11)の如く試片の長さに沿ふて溝狀に稍々深く侵蝕されてゐるのは硝子フツクの棒に接觸はしてゐないが隣接せる部分である。斯く硝子と接觸せる部分や隣接せる部分が深蝕される理由に就ては後述する所がある。

### 3. 純鐵の10~30%の硝酸に溶解する時發生する瓦斯分析

瓦斯分析の裝置及方法の詳細に就てはこの研究が未だ全範圍に亘つて行はれてゐないし、何れ各種濃度の場合につき研究をする豫定であるから、その

結果を發表する機会に譲り、茲では單に Whiteley と Hallimond<sup>(1)</sup> 兩氏の簡單なる結果だけを記述する。試験に使用した溶液は 10.5, 19.5, 20, 21, 22, 23, 24 及 28.5% の硝酸で之を 100° の湯槽上で純鐵をシェーパーで削つたものを適宜入れて溶解し、發生する瓦斯を分析したのである。溶解機作の如何を問はず 100° で完全に反應して NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> 及 NH<sub>3</sub> を最後の生成物として生ずる場合にその量的關係は次式の如くである。



第5表は 1 gr の鐵で各

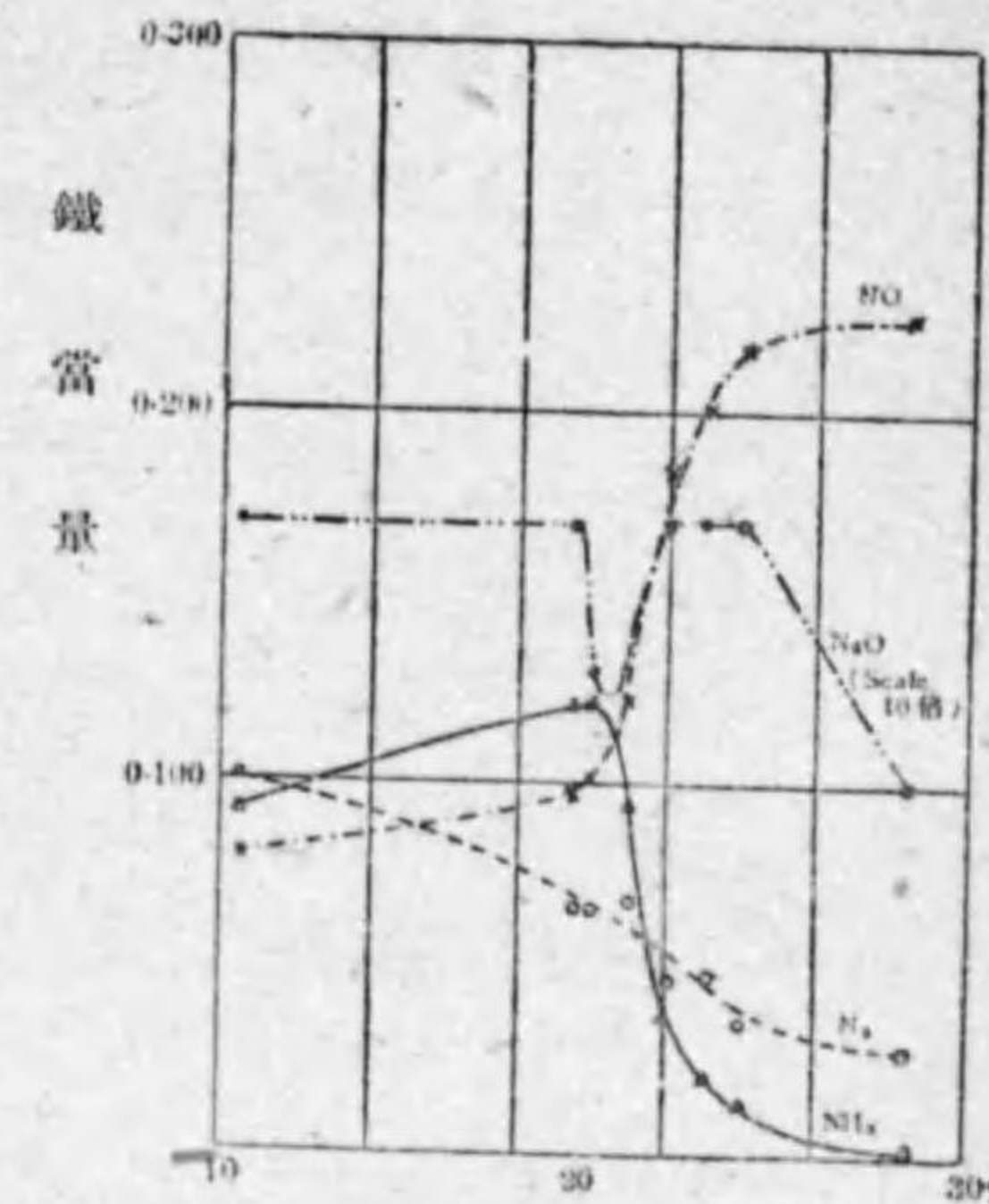
第 5 表

瓦斯	1 gr の鐵で發生する容量 c.c	1c.c の瓦斯を發生するに要する鐵の當量 gr
NO <sub>2</sub>	1200	0.00083
NO	400	0.00250
N <sub>2</sub> O	150	0.00666
N <sub>2</sub>	120	0.00833
NH <sub>3</sub>	150	0.00666

の結果を纏めると大體第 6 表の如くなつてゐる。この結果から判る事は NH<sub>3</sub> と NO とが 20% 濃度以上の硝酸で相對的に發生量が相反する事である。之を圖示したものが第 7 圖で、NH<sub>3</sub> は 20% 以上の硝酸ではその生成が急激に減少し、随つてその可溶鹽も少い譯である。之に反して NO は急激にその發生量が増大して明に鐵の溶解が酸化機作によつて進行し、20% 以上では電氣化學的の水素置換は著しく減退するために NH<sub>3</sub> の生成が少い事

(1) J. H. Whiteley and A. F. Hallimond, Iron, Steel Inst. Carnegie Sch. Memoirs, 9 (1918), 7.

が判る。20% 以下にて即ち 5~20% 範圍に於て生成せられる。NO が水素で還元されて NH<sub>3</sub> になると考へられる。又 NO も硝酸の濃度が増すに従つて、この範圍に於ても多く發生すると考へられる。實驗の結果も大體そうなつてゐる。たゞ NH<sub>3</sub> について 5~20% 範圍内の各濃度の硝酸について結果が求められてゐないのは物足りない。10.5% でも 19.5% でも大體同程度である。また N<sub>2</sub> も 10.5% より 19.5%, 22% までは相當



第 7 圖

に變化があるが 22~30% で變化が少く、その曲線の傾向は NO よりも寧ろ NH<sub>3</sub> の曲線に近い形をなしてゐる。以上はたゞ參考資料として記述したに過ぎない。

第 6 表

硝酸濃度 % (重量)	NO		N <sub>2</sub> O		N <sub>2</sub>		NH <sub>3</sub>		全容量 V c.c.	鐵の全量 eq.gr.
	c.c.	eq.gr.	c.c.	eq.gr.	c.c.	eq.gr.	c.c.	eq.gr.		
10.5	32	0.080	2.5	0.017	13.0	0.108	14.0	0.093	47.5	0.298
19.5	39	0.098	2.5	0.017	8.0	0.067	18.2	0.121	49.5	0.303
20.0	41	0.102	2.0	0.013	8.0	0.067	18.3	0.122	51.0	0.304
21.0	49	0.122	2.0	0.013	8.2	0.068	14.1	0.094	59.2	0.297
22.0	74	0.185	2.5	0.017	5.5	0.046	5.6	0.037	82.0	0.281
23.0	83	0.207	2.5	0.017	5.8	0.048	3.0	0.020	91.3	0.292
24.0	87	0.218	2.5	0.017	4.3	0.036	2.0	0.013	93.8	0.284
28.5	90	0.225	1.5	0.010	3.5	0.029	1.0	0.007	95.0	0.007

#### 4. 各種濃度の硝酸中に於ける白金極との電圧の相違

各種濃度の硝酸を 430 c.c とつて之に一方に幅 1 cm, 長 5 cm, 厚 0.2 cm の白金板極を入れ, 之に直径 0.5 cm 長 4 cm の丸棒のアルムコ 鐵試片を 5 cm の距離において挿入し, その間の電圧の變化を各濃度の硝酸について測定した。1/10000, 1/1000, 1/100, 1/10 % 濃度までのものは時間と共に電圧は減少してゆくが 1% 以上のものは皆増大し 50 分位で大體一定の値をとる。極を挿入後 20 秒の電圧と 2 時間後の電圧を記録してみたのが第 7 表である。

以上の試験は精密な測定ではないが大體の電圧の大きさの順序は知れる。値は二回三回と測定の間毎に少しく異なるが, 5% までは大體濃度と共に電圧を増してゐる, 即ち硝酸の電離による水素イオンの量と共に, 5% までは電流も大となり水素イオンは陰極に移行し, 硝酸根イオンは陽極に近く硝酸第一鐵となつて存在する。水素は氣泡となつて放出する事なく硝酸で酸化せられる。然るに 5% 以上 10%

第 7 表

にもなると電圧が少しく低下する, 即ち 5% より 15% まで電圧は低下するが其後 20% で再び僅に増大し 30% も同様増大し 45% のもので急激に低下する。5% 以上 10~30% では主に酸化機作で溶解が起るが, 10% で急激に電圧の低下する。更に鐵極の周に 2 價鐵

硝酸の濃度 %(重量)	挿入後 20 秒 の電圧ボルト	2 時間後の 電圧ボルト
0.0001	0.150	0.125
0.001	0.600	0.450
0.01	0.680	0.720
0.1	0.920	0.830
1.0	1.060	0.990
3.0	1.160	1.580
5.0	1.480	1.960
10.0	1.250	1.300
15.0	0.980	1.280
20.0	1.350	1.600 (30分)
30.0	1.500	1.410 (30分)
45.0	0.855	0.900

鹽が多量に出来て錯鹽皮膜が生成され抵抗を大にすると同時に陽極酸化の起るためにも歸因するのであらう。10~30% で大差なく 45% で再び急激に低下するのは後述の如く週期的溶解をなして鐵面近くに錯鹽皮膜が生成され直ちに分解し其度毎に NO や N 瓦斯皮膜をも作つて抵抗を著しく増大する。更に濃度が大きくなると遂に不動態となり鐵表面に全部  $Fe_2O_3$  皮膜が出来酸化鐵極となれば電圧は甚しく小となる事は容易に首肯し得られる。この簡単な電圧の測定では判然とした範圍區別は見られないが大體に於て 5% 以下, 5~40%, 40~55% と相違を見る事が出来る。又 40~55% と 55% 以上の不動態になる迄に要する時間をこの電圧と時間との關係曲線で大體知る事も可能である。

#### 5. 40~55% 濃度の硝酸中で電解鐵試片が硝子との接觸部分で異常溶解をする事實に就て

40~55% の週期的に瓦斯を發生する様な濃厚な溶液中で電解鐵 やアルムコ鐵の丸棒試片を硝子支持棒でさへて浸漬すると硝子リング又は底部との接觸部分で常に大なる氣泡を放出し, 他の部分では週期的に瓦斯が發生する。この接觸部分が特に深く侵蝕をうけて硝子との接觸形狀に應じて深蝕されて丸い鐵棒試片は變形する事實を認めた。(2) に於て既述し寫真にも示した通りである。稀薄な硝酸中に於ては電解鐵は硝子と接觸する所は却つて溶解されずに, 試片を液より取出すとその接觸部は原の非結晶質の金屬光澤を失はずに僅ながら凸起を示す。然るに上記の如く 40% 以上 55% までの溶液中では接觸部が深く侵蝕され, 週期的溶解現象の長くつゞく程侵蝕の形は著しくなる。又週期的溶解の時間が短くとも侵蝕の深さは浅いが明に接觸部の凹みによつて之を認める事が出来る。この現象は週期的溶解の起る濃度範圍に於て特に見られる現象である。

### 6. 55% 以上の濃度の硝酸中に於ける鉄の不動態と 14% クロム鉄の [10% HNO<sub>3</sub> + 5% (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO] 液中に於ける侵蝕

鉄片を入れて間もなく不動態を作る様な濃厚な溶液即ち 55% 以上の硝酸中に電解鉄試片を入れると始め一度は必ず前述の錯塩皮膜を形成する。この事實は後述の如く、硝酸が鉄を酸化して FeO となし自身は亜硝酸となる。次に FeO は硝酸によつて溶解され硝酸第一鉄と水を生ずる。一方濃厚溶液で生成された亜硝酸が酸化及溶解による發熱で一部分分解すると考へれば、NO を出し、之が硝酸第一鉄に吸はれて錯鹽を作るが、之も直ちに分解する。鐵面は再び硝酸で FeO に酸化され、残留せる亜硝酸によつて更に之が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にまで酸化される。この Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は FeO と違つて鹽基性でないから硝酸に溶解し難い、この亜硝酸の生成される量で表面が完全に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にまで變化するかどうかきまる問題である。随つて不動態の現はれるまでに要する時間が違ふ。一般に 55% 以上ともなれば亜硝酸は十分に生成されるので一度の錯鹽生成で直ちに不動態が出現する。液中の不動態は十分なる亜硝酸の存在の元で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が更に FeO<sub>3</sub> の酸性酸化物にまで酸化せんとする状態にある。一般的には表面が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の極めて薄い破れのない完全な皮膜で蔽はれれば不動態となると見てよい。電解鉄の代りに 14% クロム鉄試片を浸漬した場合には錯鹽の生成は初めより一度も見られない。之は常温に於て大氣中で既に不銹鐵の表面に酸化クロムの比較的安定な皮膜が生成されてゐるからであらう。今若しこの酸化クロム皮膜に何處か不完全な所があると硝酸の酸化で之を完全なものとする。一方亜硝酸を生ずる。或は又他の原因で亜硝酸を作る事は前述の通りで之が酸化クロム皮膜を一層高級なものに酸化して完全に CrO<sub>3</sub> 皮膜にすると考へればよい。若しこの生成される亜硝酸が直ちに分解される様に尿素を入れておけば完全な CrO<sub>3</sub> は 14% クロム鉄では出来難いので不銹鐵の表面は光澤を失つて幾分溶解せられる。たゞクロ

ム量の合金中に多量にあれば亜硝酸の量と相俟つて光澤を失はない場合も起る譯である。即ち不銹鐵中のクロムの含有量及びその際使用する酸の濃度及び添加する尿素の量で色々と違つてくる。

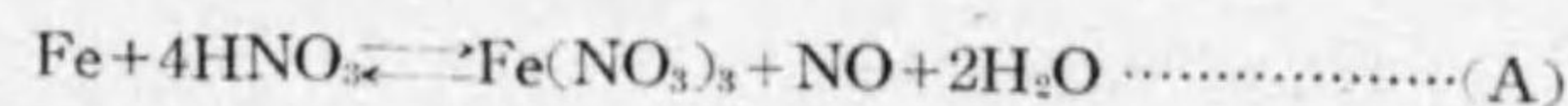
### 7. 硝酸中に於ける鉄の溶解機作に関する考察

#### (i) 3~5% 以下の稀薄酸による溶解

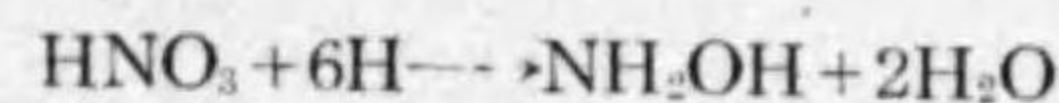
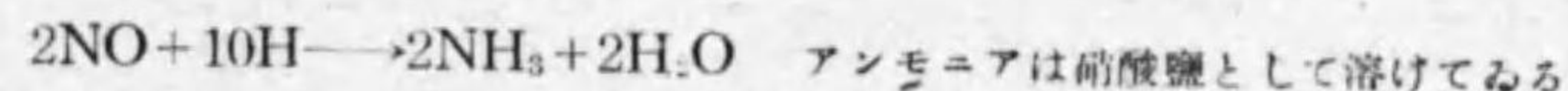
萬分の一と云ふ様な極めて稀薄な水溶液では硝酸の電離による水素イオンの置換は當然に考へ得られるが水素は氣泡として發生しない。如何に薄くとも不電離の硝酸によつて酸化される。又水素の發生量の多少によつてアンモニア又はヒドロオキシルアミンの生成も考へられるが、是等は勿論使用する硝酸の濃度と分量及試片の材質等によつても異なる。その溶解機作は



こゝでは硝酸が硝酸第一鉄を第二鉄に酸化し又水素を酸化して水とすると考へたのである。兩式を加へれば



液が極めて稀薄の際は瓦斯の發生は殆ど見られないから NO も水素で還元されると考へられる。又水素によつて硝酸が還元されて NH<sub>3</sub> 又は NH<sub>2</sub>OH を生ずると見れば瓦斯の發生は考へずともよい譯である。即ち

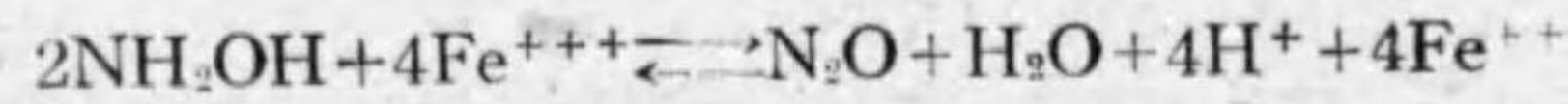


茲に一言附加しておきたい事は先に著者が極めて稀薄な硝酸水溶液中に於ける鉄の溶解腐蝕の際に光があたると溶解量の多となる事を W. H. R<sup>(2)</sup> 氏其他の人の研究に結びつけて説明しておいた。斯様に水素イオンを置換し

(1) 遠藤, 關口, 金屬の研究, 10 (1933), 166.

(2) W. H. Ross, Journ. Am. Chem. Soc., 28 (1906), 790.

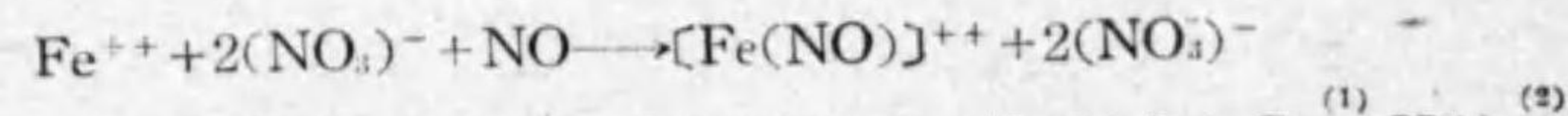
て水素を出し之が残りの稀薄硝酸を還元してヒドロキシルアミンを作るとすれば、既に共存してゐる硝酸第二鐵を之が還元して第一鐵とすると考へてもよい。即ち



即ち酸を長く保持し、二價鐵イオンとして存在せしめるので先に既述した W. H. Ross 氏其他の人の説が愈々確實性を増して先の説明を一層確にすると考へられる。以上は本文の目的とする所ではないが著者が先の論文に於て試みた説明に關聯して之を一層確實にし得る事を附言したに過ぎない。

(ii) 5~20%の硝酸中に於ける溶解

この範圍に於ては水素イオンの置換と同時に直接酸化による溶解機作も同時に考へられ、たゞ 5%に於て試片の表面より無色の硝酸第一鐵が降下してゆくのが見られ、硝酸の分解によつて生ずる NO が之に吸はれて瓶底に錯鹽を生ずる。又 10%に於ては試片の表面より黒褐色の錯鹽が縞状になつて降下してゆくことを述べた。この錯鹽が何であるかは未だ十分に確言は出来ないが、硝酸第一鐵鹽の共存で硫酸があると  $[\text{Fe}(\text{NO})](\text{SO}_4)$  の出来る事が知れてゐるので著者は之と同様な  $[\text{Fe}(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$  であると考へてゐる。即ち

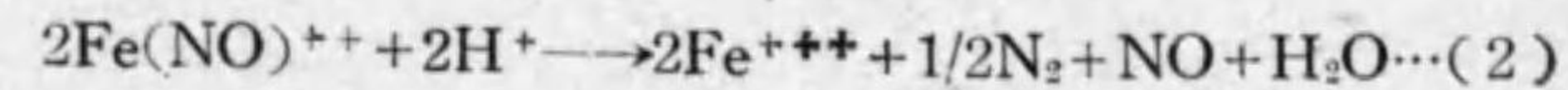
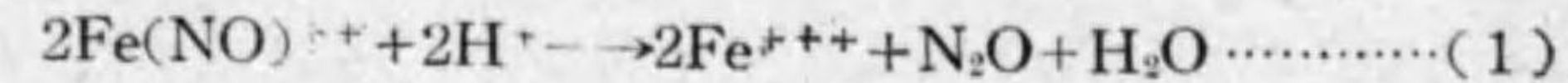


二價鐵イオンの溶液中で NO の吸収される事に就ては古く Gay, Hüfner 等によつて確認せられ是等が又温度、酸の濃度等によつて分解してゆく事實に就ては Cambi u. Clerici, Manchot, Merry, Kohlschütter 氏等によつ

- (1) Gay, C. r., 89 (1879), 410.
- (2) Hüfner, Zeits. phys. Chem., 59, 416.
- (3) Cambi, Clerici, Atti Line. 9 [6] 519.
- (4) Manchot, Zechentmayer, Lieb., Ann., 350, 368; Manchot, Huttner, Lieb. Ann., 372, 153, 179; Manchot, Ber. Chem. Ges., 47, 1601, 1614.
- (5) Merry, Dissert. Würzburg, s. a. 447.
- (6) Kohlschütter, Kutscheroff, Ber. Chem. Ges., 37, 3044; Ber. Chem. Ges., 40, 873.

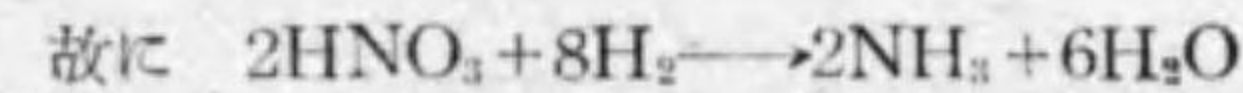
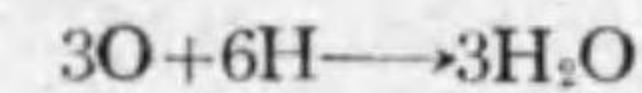
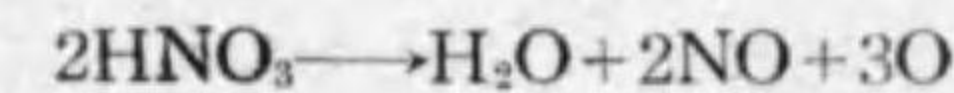
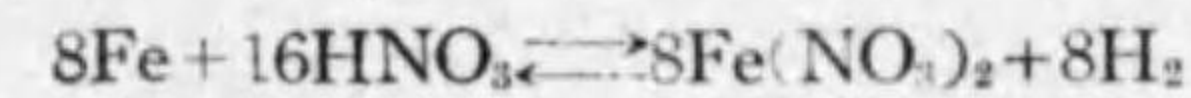
て研究されてゐる。第8圖は硝酸ではないが鹽酸、硫酸に就て研究された所を参考までに圖示して見た。

上記 Cambi と Clerici 兩氏によればこの錯鹽は次の如く分解する。

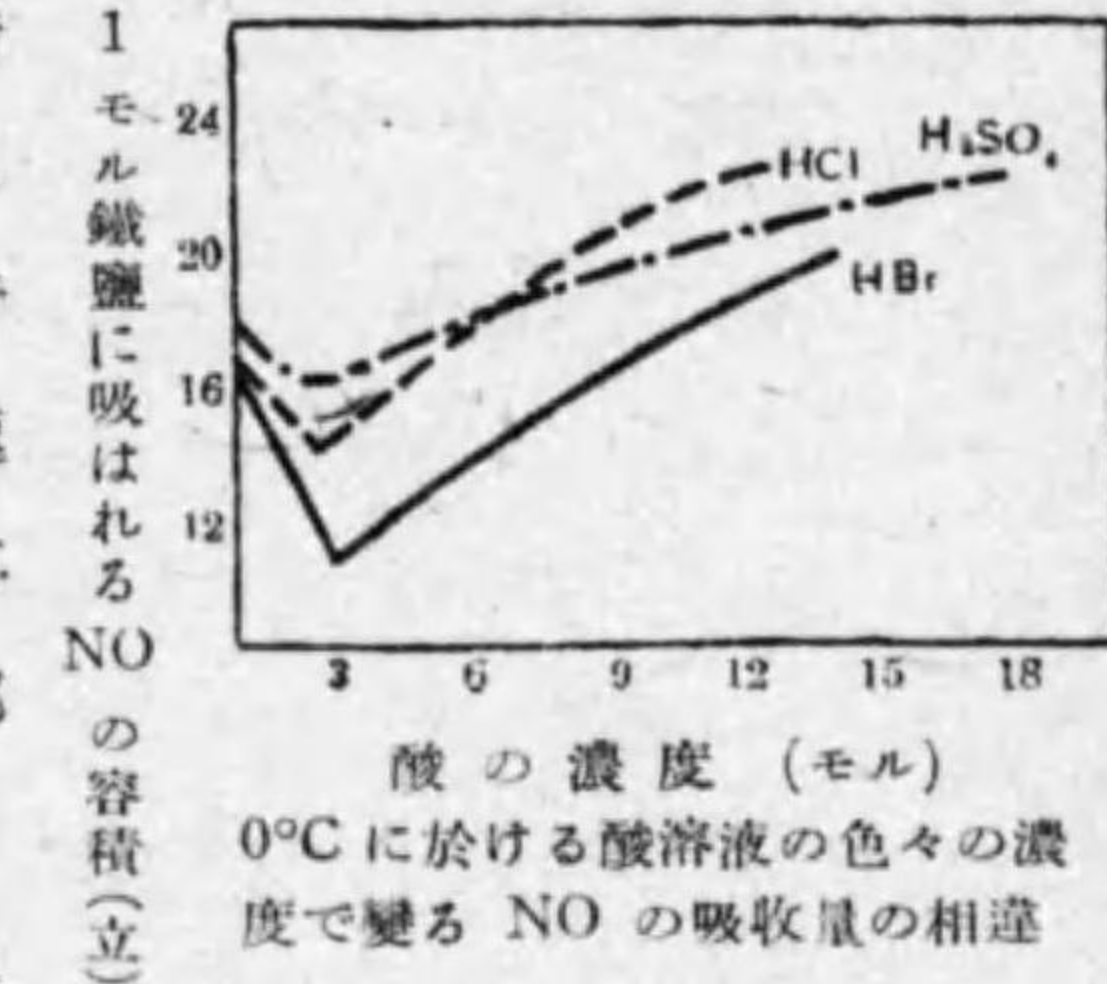


酸性溶液では主に(2)式が進行し(1)式の分解は從的に僅に起ると云はれてゐる。斯く考へれば著者の考へた錯鹽の生成及び之が分解速度が濃度と温度の條件で色々異なる事實をよく説明する事が出来て誠に都合がよい。

次にこの 5~20% までの範圍に於てアンモニアの生成される量と濃度と共に増大する。これは

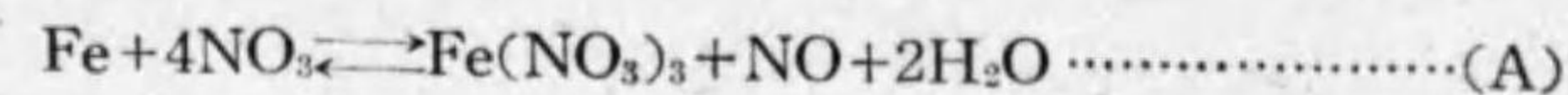
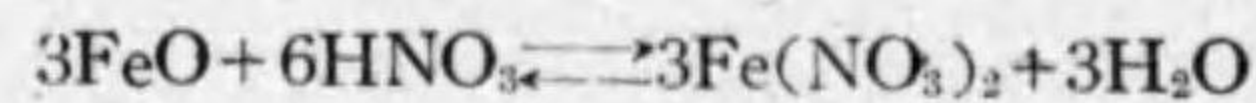
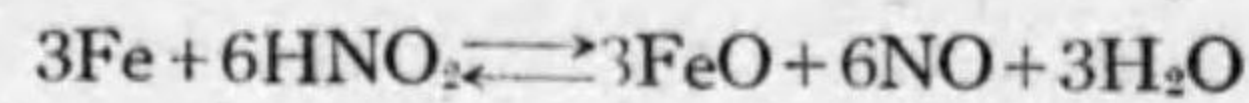
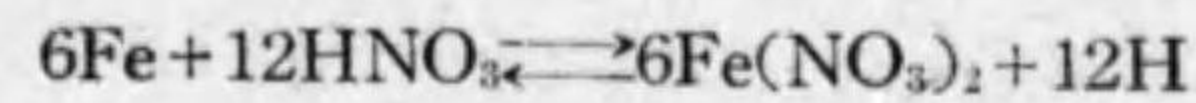


即ち硝酸の濃度が増大するに連れて水素も多く出ると考へれば、硝酸の酸化力が強くなると共に硝酸自身は亞硝酸より一層分解され、その結果アンモニアの量が増大すると見ればよい。勿論硝酸が亞硝酸となり一部之が新鮮な鐵面を酸化する事も考へ得られる。即ち



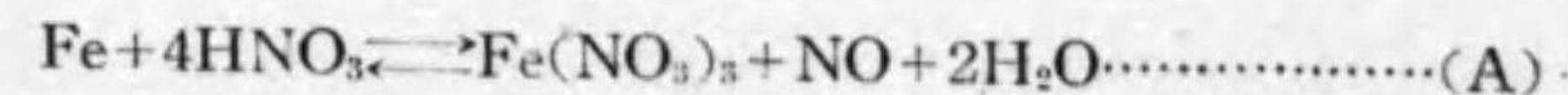
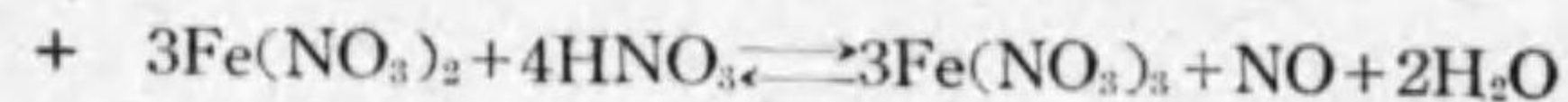
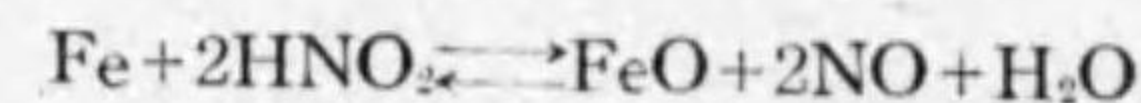
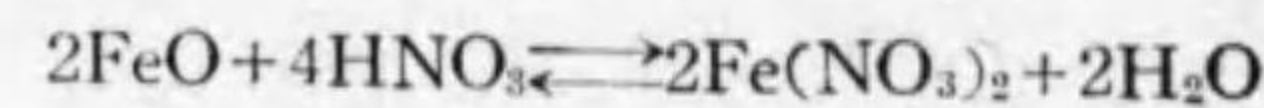
0°Cに於ける酸溶液の色々な濃度で變る NO の吸収量の相違

第 8 圖



この場合にも黒褐色錯鹽の生成は途中で考へられる。この錯鹽が 10% 溶液で縞状になつて降下してゆくが 15% にもなると之が見へなくなるのは、上記 Manchot 諸氏の研究の如く硝酸の濃度が増すので第 8 圖で見られる如く硝酸も 3 モル邊で NO の吸収の極小點があると考へれば錯鹽が出来ても直ちに分解されてしまふので目には見へなくなる。但し瓶底に暫時少しく見る事が出来た。

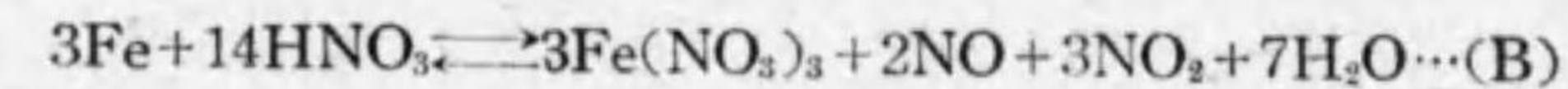
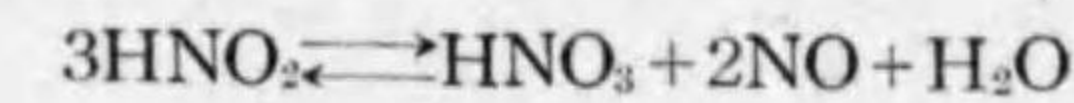
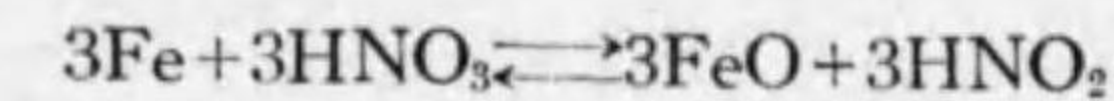
一方濃度が大なるに連れて鐵面を直接に酸化する事も同時に起り得る譯で 20% 以上では溶解熱のためにこの錯鹽は分解される、出来る量は大きになつても直ちに熱で分解されてしまふ。即ち



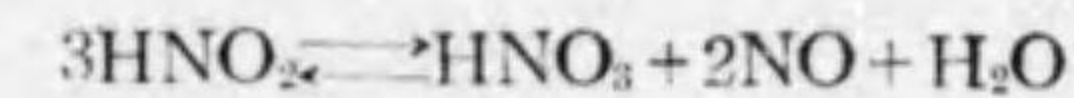
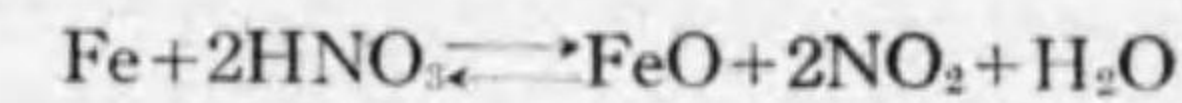
即ち (A) 式の主反應の外に副反應としてアンモニアの生成及び錯鹽の生成と分解で發生瓦斯中に NO 以外に N<sub>2</sub> 及び微量の N<sub>2</sub>O の出来る事も考へ得られ瓦斯分析による事實にもよく符合する。

(iii) 20%~40%の自觸反應の激しく起る範囲内の溶解

この場合にはアンモニアの生成が急激に減少するので水素發生による NO の還元作用は起り難く所謂電氣化學的溶解は減退し主に酸化機作によつて進むと考へられる。生成する瓦斯も NO が急激に増大し、液中でも恐らくは NO<sub>2</sub> の生成も可能で、液面上に赤褐色の悪臭ある NO<sub>2</sub> を盛に放出する。之は勿論放出される多量の NO の一部が大氣中の酸素で酸化されて NO<sub>2</sub> となる事も考へられる。又溶解作用が試片を液中に浸漬して數分で急激になる事は明に自觸反應の存在を示すもので、液が濃厚で溶解による發熱で一度生成された亞硝酸は再び硝酸を作る。是等の事實を考察して次の如くに機作を考へた。即ち

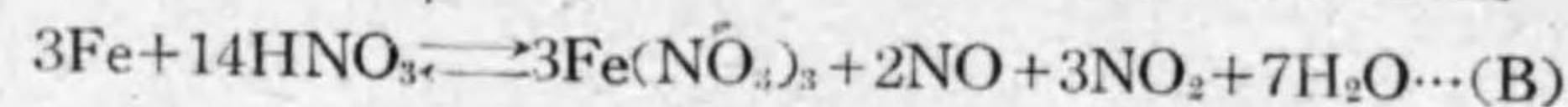
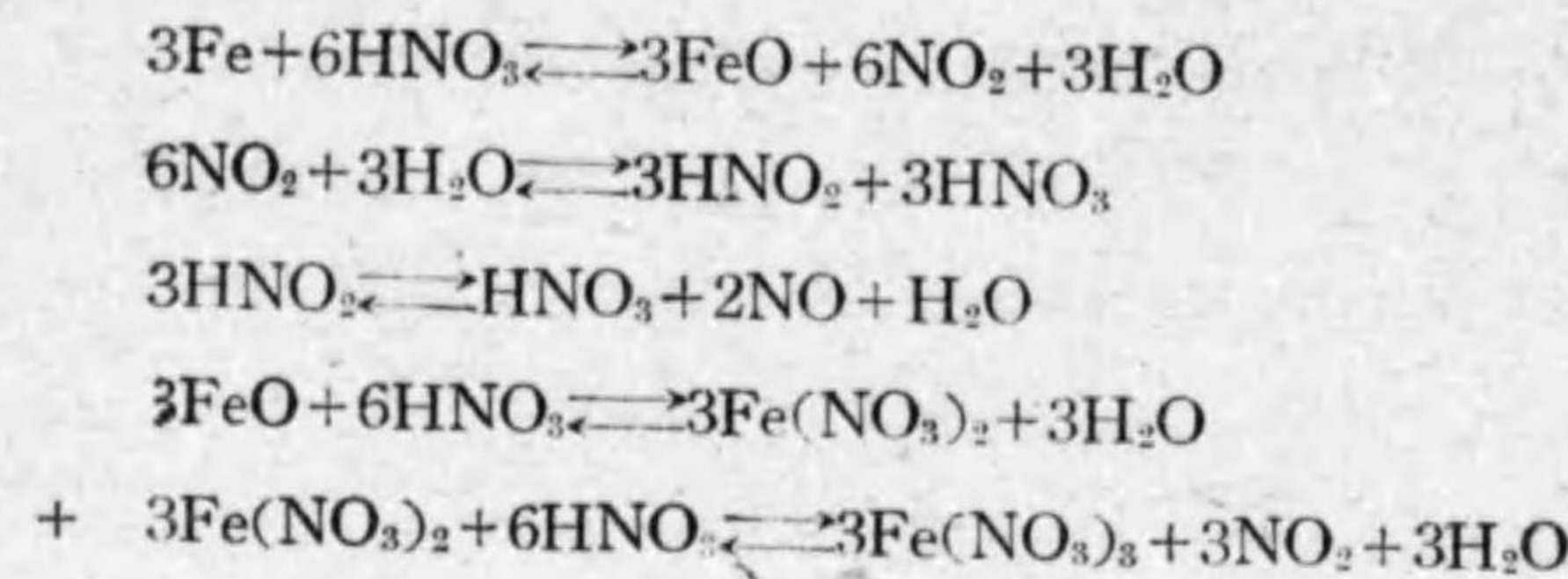


又一度溶解した鐵の新鮮な面は硝酸を還元して NO<sub>2</sub> にする事も可能である。この NO<sub>2</sub> は水に溶解し、且つ液温が上昇してゐるので HNO<sub>2</sub> と HNO<sub>3</sub> を生成する。即ち



この亞硝酸の分解は冷温稀薄液中では起らないが強酸で液が温いので起る。故に上二式は結局  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$  となる。

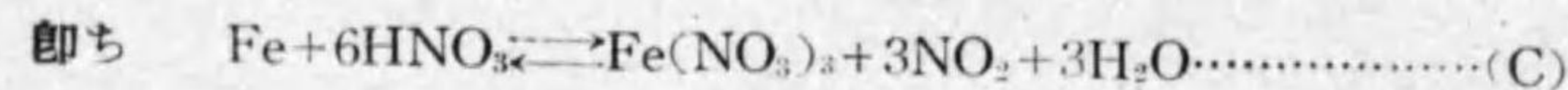
NO は大氣中の空氣で酸化されて NO<sub>2</sub> となり瓶口より放出される、即ち硝酸製造が繰返され自觸反應となる。故に



更に液中に於て生成される NO が硝酸濃液で酸化されて NO<sub>2</sub> となる事も考へれば



この式と前の (B) 式を加算すると 普通濃厚硝酸による溶解式が得られる。



(A) 式は稀薄酸, (C) 式は濃厚酸による 反應式として普通に記述されてゐる式である。

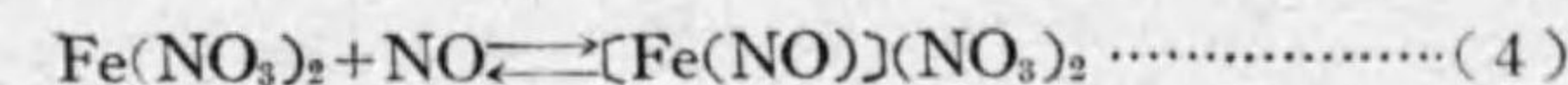
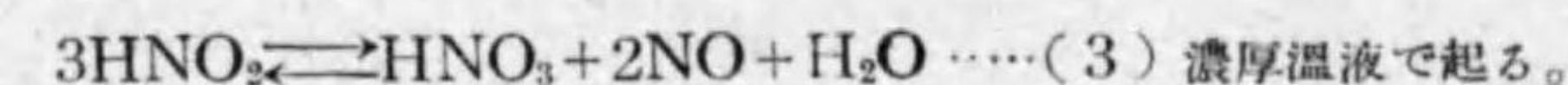
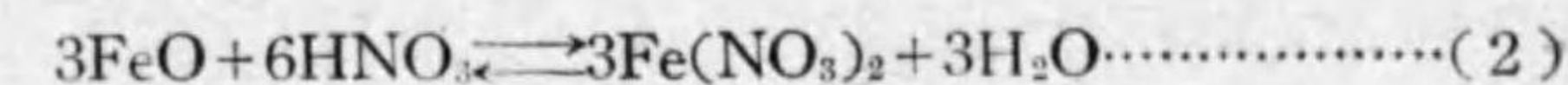
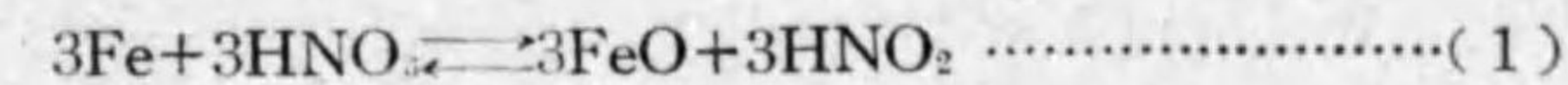
之を要するに濃厚溶液中に於て一度生成される亞硝酸が 2HNO<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + 2NO + O で發生機の酸素を出し自身を酸化し又は還元力の強い鐵を酸化すると見れば前述の Veley 氏の銅と硝酸の作用の機作に於けるが如く亞硝酸の觸媒作用によつて反應は初期に於けるよりも激しくなる事がよく説明し得られる。

(iv) 40~55% の週期的溶解の起る範圍での溶解及び

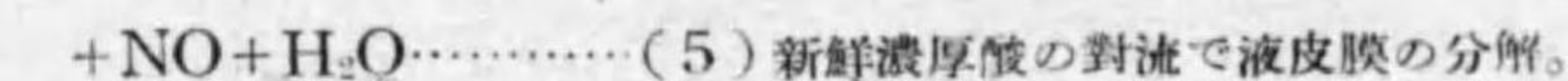
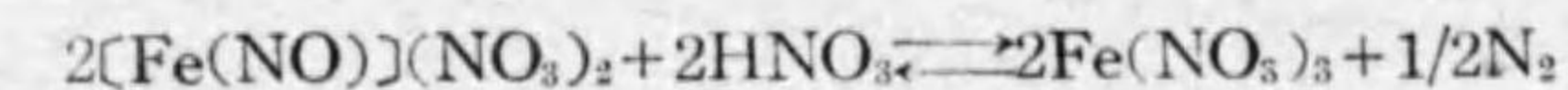
硝子との接觸部が深く侵蝕せられる理由の説明

濃度がこの範圍のものであると週期的に瓦斯を發生して溶解し或場合には溶解が進行して連続的となり試片はたちまちに溶去してしまふ。之に反して或場合には週期的溶解が止んで直ちに不働態になる。何れにしても試片が週期的に溶解してゐる間には常に褐色の錯鹽の液皮膜が生成されたり分解したりする事實が認められる。故に週期的の溶解はこの錯鹽の液皮膜の生成と分

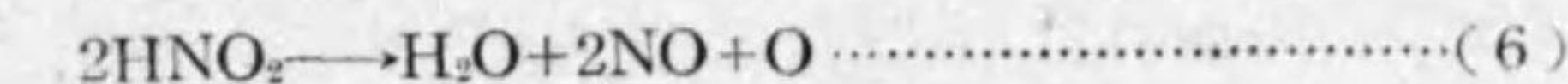
解に密接な關係があるものと考へられる。週期的に瓦斯をバツ!! バツ!! と發生するのは錯鹽の分解による NO 及び N<sub>2</sub> で、液皮膜が形成されると溶解が停止する。之が周圍の酸の對流によつて又分解して瓦斯を發生すると考へれば鐵の週期的溶解は簡単に考へ得られる。即ち



試片面に錯鹽の液皮膜生成。



勿論この液皮膜の安定度は既述せる所ある如く硝酸の濃度及液温で異なる。即ちこの液皮膜の近くに接す硝酸の濃度及對流如何で週期的瓦斯發生の週期に長短がある譯である。又この機作で生成される亞硝酸が全部硝酸にはならず (3) 式の如くに平衡を保てばその亞硝酸の濃度がその後の鐵の溶解を停止するか又は溶去してしまふかを決する重大な役目をすると考へられる。即ち硝酸の濃度が週期的溶解をやつてゐる間に試片の周に於て 40% 以下に低下してしまへば、溶解機作は前項 (iii) の如くに行はれて溶解反應は速になる。又若し使用する硝酸の濃度が十分に大で、初期の週期的溶解があつても試片の周に接近する硝酸の濃度が大で、液温も餘り上昇せず、しかも亞硝酸が相當に多く残留してゐると、即ち週期的溶解が極めて短期間で、硝酸の濃度も低下せず、亞硝酸も多量に出來て、液温も上昇せず不働態臨界温度より遙に低くなつておれば FeO が硝酸で溶解する前に亞硝酸は



になつて中途に生成される FeO を酸化して Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となす。試片全面完全に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にすれば反應は停止して不働態となる。斯くしてこの範圍内の硝



酸中で鐵が週期的に溶解する事實、更に之が遂に急激な連続的溶解に變化するか又は不動態になるか何れにしても上昇温度と亞硝酸の作用如何で異なる。斯の如き考察により是等の事實を説明する事が出来る。

次に鐵試片の表面が硝子と接觸する部分に於て深く侵蝕される事實例へば寫眞 I の 1, 2 枚の 2 にかいた No. 11 及 12 の如く奇形となる理由は前述の週期的溶解現象即ち錯鹽の液皮膜の生成と分解に密接な關係があると考察し次の如くに之を説明した。先づ之が説明を判り易くするためにこの錯鹽の安定度に就て一言しておきたい。即ちこの錯鹽の安定度が硝酸の濃度の變化によつて如何に變化するかは未だ研究されておないが、前掲の第 4 圖で知れる様に鹽酸にしても硫酸にしても 1.5~3 モルの所に NO を吸ふ極小點が存在する、即ち 3 モルとして鹽酸で 10%、硫酸で 25% で、硝酸も 3 モルで大體 17% 内外の所にあると考へら

第 8 表

温度°C	K	温度°C	K
- 5.0	162.9	13.0	481.3
- 2.5	132.8	13.9	497.9
- 0.5	193.6	16.2	541.9
0	186.8	18.0	720.
2.1	216.2	18.6	703.7
4.8	279.5	19.6	778.1
8.5	362.2	25.0	1150
11.9	422.4	25.5	1150

れる。40~55%の濃度の硝酸中では發生する NO は硝酸第一鐵さへ相當に多く存在すれば相當量吸はれて錯鹽が出来る。たゞ之が熱によつて分解され易く、硝酸の場合 20~40% に於て鐵の溶解で發熱量が大となるので一度出来ても直

ちに分解されるので 40% 以下の溶液中では殆ど見られない。この錯鹽の熱によつて分解される程度は Manchot 氏によつて與へられてゐる。即ち平衡恒數  $K = \frac{[HO][Fe^{++}]}{[Fe(NO)^{++}]}$  で示すと第 8 表の如くである。

以上錯鹽の性質を知つておいてから上記の事實を次の如く説明したのである。即ち鐵の表面と硝子との接觸部は常に氣泡を放出し、他の部分は週期的に瓦斯を發生してゐる。この事は明に硝子との接觸部に於て錯鹽皮膜が作られても直ちに分解してしまふ事を示してゐる。即ち表面の初期溶解と錯鹽

生成と分解で試片は發熱する。硝子との接觸部は硝子が熱の不傳導體であるために、熱の發散が他の部分に比して極めて遅い、即ち錯鹽皮膜が出来ても直ちに分解してしまふから接觸部では不安定である。次に硝子と鐵試片との接觸部分は常に毛細管現象を起す事で、40~55% の硝酸で鐵の表面が溶解すると試片との接觸部の硝酸の濃度が薄くなる。しかし對流によつて周の濃厚酸が来て試片の周は直ちに濃厚となるが毛細管の部分には周圍の新しい濃厚酸が對流によつても入る事が出来ない。即ち硝子との接觸部は一度鐵を溶解すると酸の濃度は時間と共に稀薄となる一方で、容易に 40% 以下になる。仍て鐵の溶解は週期的に起らないで連続的である。然るに他の表面の部分は對流によつて試片の周にある酸は常に濃厚で 40~55% に保持され週期的溶解をする。即ち接觸部は間斷なく溶解し速度が大であるが他はそれに比して週期的であるから溶解速度は遙に遅い。故に週期的溶解をなしてゐる試片を溶液から取出せば硝子との接觸部が特に深く侵蝕されてゐる事が當然である。次に硝子と接觸しなくとも試片の表面近くに硝子棒があればこの試片と硝子棒との間に濃度の異なる液の隔膜を作り、周圍の新しい濃厚酸が對流で試片に近づくのを硝子棒で阻止されるから接觸部程に激しくはないが同様に他の部分よりは少しく深く侵蝕される。寫眞 I の No. 11 の試片が長さに沿ふて少しく深く侵蝕されてゐるのはこのためである。

## (v) 55%以上の不動態を作る範圍

電解鐵にしてもアルムコ鐵又は銅鋼にしても何れも皆浸漬した瞬間には必ず一度試片の周に褐色の錯鹽皮膜を作る、たゞ浸漬の方法が緩かだと、例へば棒試片を垂直に緩に靜に入れると先に入つた下部の一部分に出来て後から入つた他の頭部は輝いたまゝである事もある。之を要するに一、二回の錯鹽皮膜の生成分解で液温が餘りに上昇しないから前項(1)の化學式で出来た亞硝酸は自身を酸化せず直ちに鐵面の FeO を酸化して Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にし、更に過剰の亞硝酸と硝酸は酸化力が十分にあるので FeO<sub>3</sub> にまで酸化せんとす

る作用が液中に於て常に働いてゐるので不動態となる。この不動態になつたものを水洗して10%内外の鐵を溶解する硝酸中に入れても表面に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が完全に出来て居ると少しも溶解しない。所がこの10%溶液中で不動態となつてゐる試片の表面を硝子棒で擦つてやると  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  皮膜が破れるので試片の表面から一時に黒褐色の錯鹽を生ずる。之が破れた部分から順次に起らずに全表面から瞬間的に溶解する。次に A, B 二個の試片を不動態として A を10%硝酸中に入れて次に B をも同一溶液中に入れる、共に不動態を示してゐる。次に A を硝子棒で摩擦して活性としても B には之が傳染しない。然るに B を A の一部に一寸でも接觸せしめれば B は直ちに溶解し始める。活性になつてゐる A より出来る錯鹽の多い部分に不動態になつてゐる B を保持しても不動態は破れないにも拘はらず A 試片に接觸すると直ちに B 試片全面から錯鹽が出来て溶ける。この事實の説明は未だ判然しないが、極めて薄い  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  皮膜は電氣の傳導をするもので決して固體  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の如く不傳導體ではない。この事實に就ては今尚ほ研究中に屬する。

## 8. 結 言

1. 硝酸による鐵の溶解が水素イオンの置換による電氣化學的溶解と直接酸化によつて鹽基性酸化物を作り、之が硝酸に溶けると云ふ酸化溶解の二つの機作が考へられる所から、硝酸の濃度によつてどちらの機作が主に起るかを研究した。
2. 5% 以下では主に電氣化學的機作で、5~20% に於て両者が相當に起り、20~40% に於ては硝酸の自觸反應があつて溶解速度が猛烈で、殆ど酸化機作で進行する。是等の事實は溶解現象の觀察、溶解減量の測定、發生瓦斯分析、白金極との電壓等で確めた。40~55% の週期的溶解、55% 以上の不動態の出現と、大體硝酸の濃度を便宜上 5 つの範圍に分けた。
3. この溶解反應に伴ふ褐色の錯鹽の生成と分解を考察し之が  $[\text{Fe}(\text{NO})]$

$(\text{NO}_2)_2$  なる化學式を持つと考へ、文献によつて之が酸の濃度及び温度によつて安定度が如何に變化するかを檢べた。

4. 鐵が硝酸中で週期的溶解をなすのは錯鹽の液皮膜の生成とその分解に密接な關係を持ち、之が生成の際溶解が停止し、之が分解の際に溶解が進むと考へた。
5. 週期的溶解の起る際に鐵片が硝子との接觸部に特に深く侵蝕される事實を見出し、硝子との接觸形狀に應じて鐵面をその形狀の如く變形し得る事をも確めた。之も亦錯鹽の安定度如何即ち接觸部の毛細管現象によつて説明を附した。
6. 硝酸の 5 つの範圍内に於て起る主反應の機作を考察し更にアンモニア、ヒドロオキシルアミン、錯鹽の生成及之が分解による  $\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  及  $\text{N}_2\text{O}$  の生成につき副反應の機作を考察した。

本研究は川瀬秀夫學士と桑原英順兩氏の實驗に依つ所大で、兩氏に感謝する。尚以上は學術振興會第 5 小委員會の御援助による研究の一部である事を記し茲に同會及同小委員會の御厚意に謝意を表する次第である。

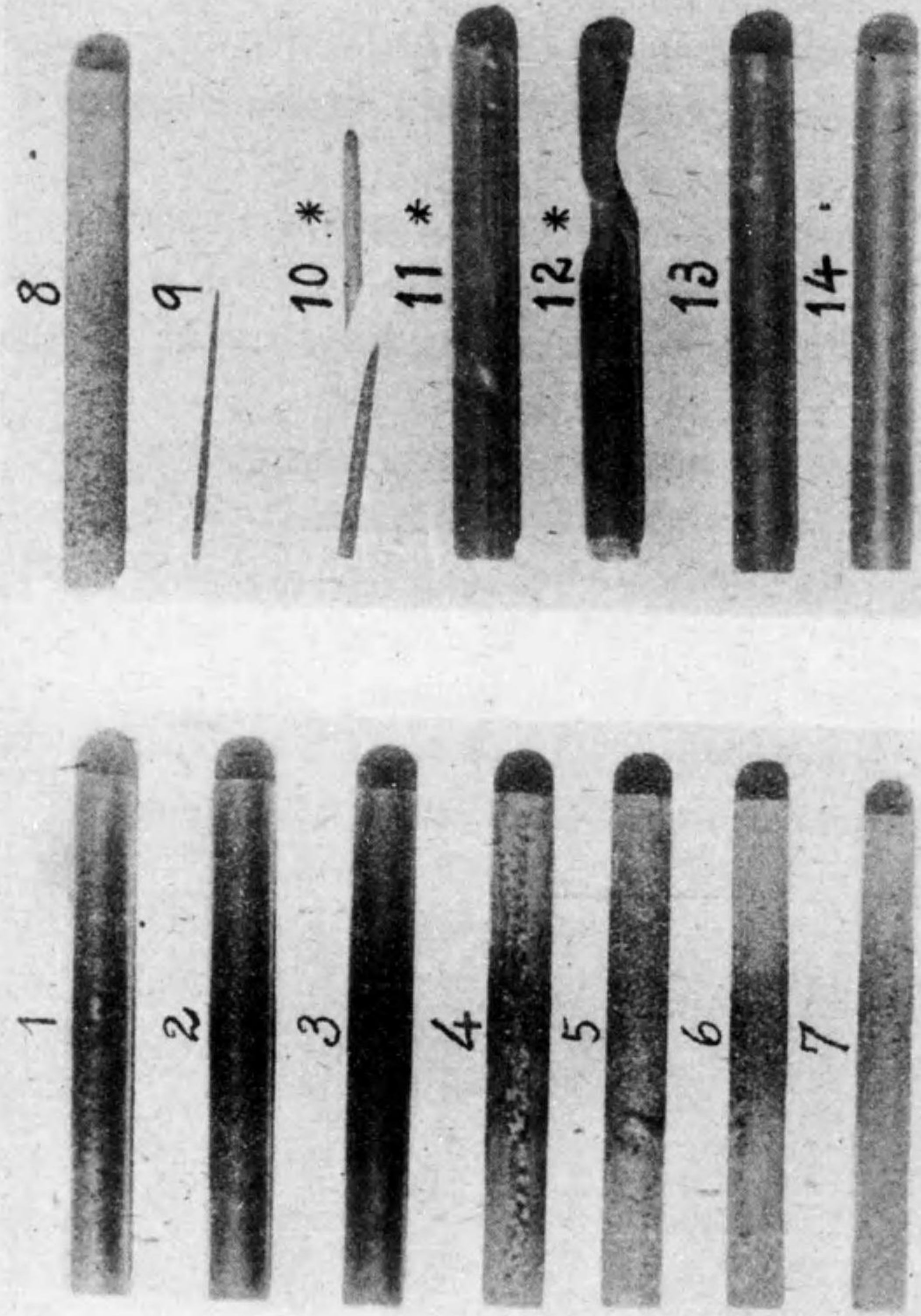


図 1

\* は 1 時間以内適宜の時間内に取出したもの

### [III] 硝酸中に於ける鐵鋼の溶解に及ぼす 硝子又は白金の接觸影響

#### 1. 緒 言

著者等は先に次の様な奇異な現象を見出して前論文<sup>(1)</sup>に報告せる所があつた。即ち週期的溶解の行はれる様な濃厚な硝酸中で鐵鋼が溶解してゆく際に支持棒の硝子と鐵鋼とが接觸する所に於て、著しく深く侵蝕されて、丸棒狀の試片は硝子との接觸形狀に相應した變形をなす事を認めて、之が現象に就て説明を附しておいた。この現象が週期的溶解をなす濃厚酸に於てのみ起るものと思つた譯は、各種の濃度の硝酸溶液中に 1 時間鐵試片を浸漬せしめて、その後の狀況を検べた所が、稀薄溶液で行つた場合には硝子との接觸部が溶液に直接に接觸しないために、その部分が侵蝕されるよりも却つて凸狀をなし、原の儘の金屬光澤を残した。硝子と接觸しない部分が溶解されて梨地を呈するので判然と區別し得て、而も明に突起を示し、手で觸つても容易に知れる。又中間濃度で 10~35% 位の硝酸中に於ては殆ど異狀が見られなかつたからである。是等の事實も寫眞に示して前論文に報告した所がある。然るに 5% の溶液でも 10% でも將又 25% 位の中間の濃度の溶液でも第 9 圖 A の如くして鐵試片を、これらの中に入れて長い時間浸漬せしめておくと、週期的溶解をなす濃度の溶液に於けると同様に硝子リングの接觸上下の下の方で明に深い侵蝕の起るのを認めた。たゞその侵蝕の凹みの度合は週期的溶解の場合に起るものに比較して著しく淺い。たゞ週期的溶解の場合で起

(1) 遠藤, 金屬の研究 (1936), 316.

るのと異なる點は何でも硝子と接觸してゐさへすれば起ると云ふのではなく、硝子の接觸條件で起つたり、起らなかつたりするのである。例へば週期的溶解の場合には接觸硝子リングの所でも又支持棒の底部でも激しい侵蝕があつたが、稀薄溶液の場合には硝子リングの下部の所で起るが、底部の接觸箇所では何等之を認める事が出来ない。この事實は明に重い錯鹽の液皮膜と密接な關係をもつ事は前の週期的溶解を起す様な濃厚溶液の場合と同様であるが、之と全く同様な觀念では説明出来ない。即ち鐵が溶解する途中に於てその表面近くに出来る錯鹽液皮膜が接觸部分に於て如何に除去されるか、換言すれば、化學的にか、熱的にか、將又物理的か機械的によつてか除去される理由を實驗的に明にし、是等現象の實驗結果と之に對する説明を與へんがため行つた實驗を纏めたのが本論文である。

## 2. 45~55%の週期的溶解の起る硝酸溶液中で鐵が溶解する際に於ける硝子又は白金線の接觸影響

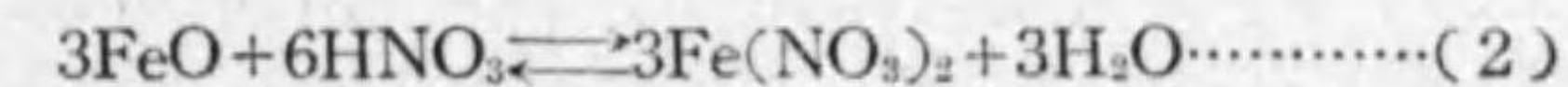
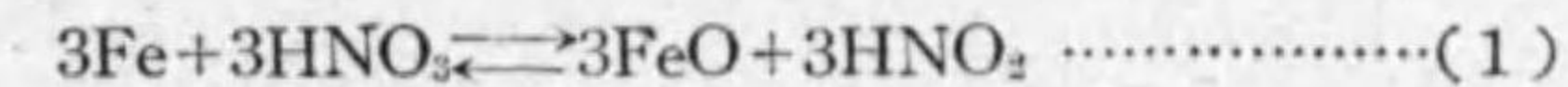
この場合に就ては前論文で寫眞に示した所があつたが、それは第9圖Aの如くして硝子支持棒で浸漬した結果であつた。其後同一材料の電解鐵及アルムコ鐵の試片を第9圖Bに示す様に硝子リングの代りに螺旋狀にして行つたり、又Cの如く試片を長さの方向に、水平に二ヶ所の硝子リングで支へて實驗を行つてみた所が、硝子の接觸狀況がどうであつても、Aの場合と同様にその部分が深く侵蝕される事は何回繰返しても同様である。このCの如くした場合には上部より下部の接觸箇所が侵蝕度が大きで、之は侵蝕が進むにつれて接觸上部は漸次離れてゆくが、下部の方は試片の重みで常に接觸して、この影響がつかからである。この場合



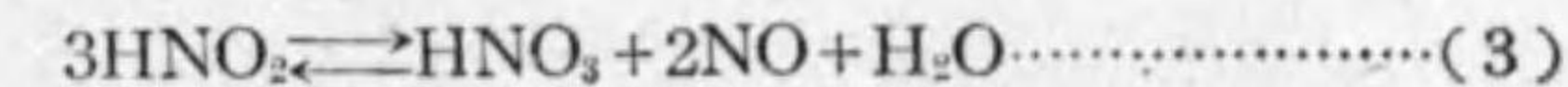
第9圖

にも寫眞IIの〔I〕の2,4で見られる如く、試片を縦にした場合と同様に瓦斯氣泡の流出してゆく道に沿ふて少しく線條をなして侵蝕の深い部分が見られる。今硝子の代りに熱の傳導のよい白金線を巻いてBの如く或はCの如くして、同様な試験を行つた所が、硝子の場合の如く短時間では同様な結果は求められなかつた。之は白金が鐵面に接觸してゐるため直ちに不動態となる。溶液を之より少しく稀薄なものとしても容易に不動態になるが、稀薄なものを使用して、不動態になつたらば、之を水洗して硝子棒で鐵面を摩擦して活性となし、同じ溶液に入れる。不動態となれば又同様な操作で活性となして溶解せしめる。斯くの如き事を十數回試みて長時間浸漬すると遂には硝子の場合と同様な結果を得る事が出来た。寫眞IIの〔III〕の1,2は硝子,3,4は白金の接觸による結果を示したものである。硝子が接觸する事によつて試片の形が變る事の説明に就ては前論文にも簡単に記述した所があるが茲に再び硝子及白金の接觸影響につき詳細考察せる所を記し併せて次の稀薄液中に於て接觸によつて起る深蝕理由と比較して見たい。

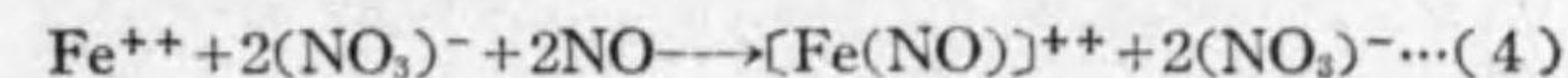
先づ濃厚な硝酸中で鐵が週期的に溶解するのは何故に起るか云ふ事に就ても亦前論文に既述せる如く、著者等は錯鹽の液皮膜の生成及び分解が交互に起る事によつて説明を試みた。硝子の接觸影響と密接な關係があるから茲に簡単に再記してみよう。即ち先づ硝酸は鐵を酸化して自身は亞硝酸となる



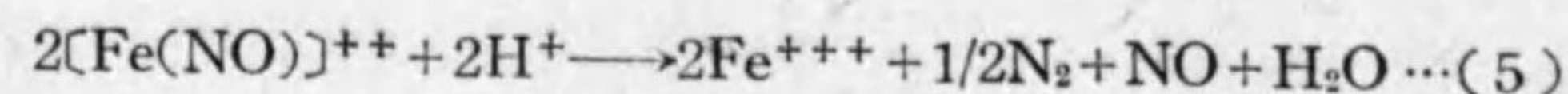
この際酸化及溶解により溶液は温まり且つ濃厚溶液であるので亞硝酸は次の如くに分解する。



試片の周圍に於ては硝酸第一鐵の溶液が存在し、亞硝酸の分解で出来るNOを吸収して黒褐色の錯鹽の液皮膜を作る。即ち

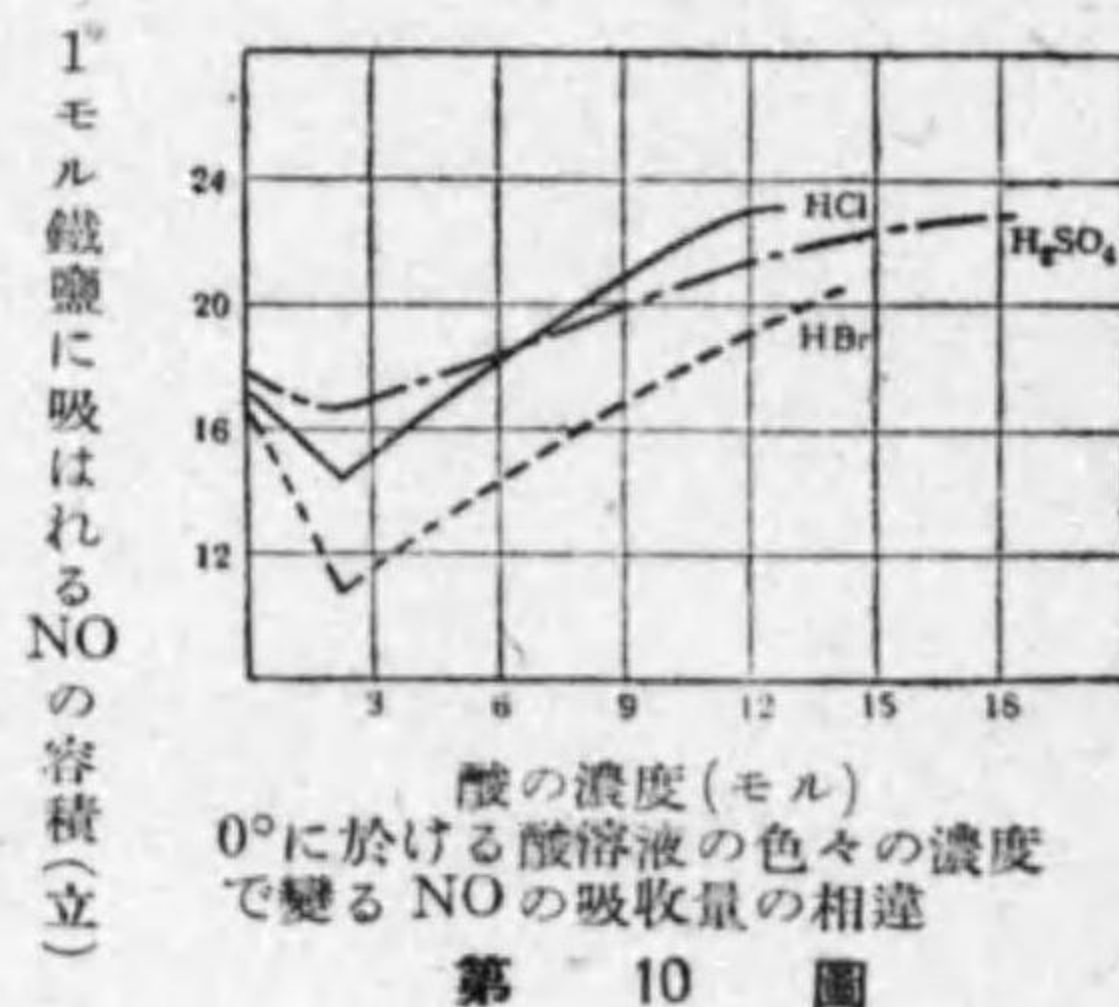


この液皮膜は相當に重いので稀薄酸中で降下する事がよく見られるが、この45~55%位の濃厚溶液の場合では降下の現象は目に見へない。たゞ金屬面に接近して出来る様に考へられる。之がいつまでも安定で金屬面に密着してゐれば、も早鐵の溶解は停止するか溶解速度は極めて遅くなると見てよい譯である。然るに始めに使用する液の濃度や室温の相違で週期の長短に變化はあるが必ず錯鹽の液皮膜は週期的に分解する。即ち酸性溶液に於て餘分の酸によつて次の如くに分解する。



即ち溶液の對流や振盪で(稀薄溶液中ではこの重い液皮膜の降下する事によつて)新しい餘分の酸に會つて錯鹽は分解する。斯くして試片面の近くで(1)(2)(3)の化學反應が行はれて(4)で再び液皮膜は生成される。仍で外周の新しい餘分の酸によつて再び(5)の如く分解され、この反應が繰返されて週期的溶解が起る。この45~50%の溶液で比較的稀薄な方の溶液ではこの週期的溶解は長く繰返され發熱により液が一層稀薄となると同時に發熱で不働態破壊の臨界溫度以上になり、週期は短くなり遂には連続的溶解となる。始めに使用する溶液が濃いと臨界溫度に達せぬ以前に亞硝酸の量が多く出來て酸化作用をする、酸化第一鐵 FeO を硝酸が溶解する作用に打勝つて酸化第一鐵を第二鐵の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にするので不働態が出來更にこの酸化能

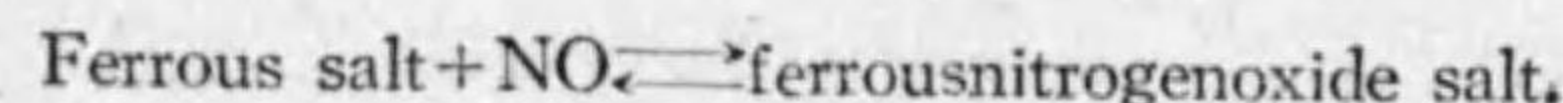
のある溶液中で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は FeO<sub>3</sub> にまで變化せんとする傾向にあつて不働態が完成されると著者等は考へてゐる。以上は週期的溶解の起る原因と之が遂に連続的溶解に進行するか或は完全な Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の皮膜の生成で不働態が出來るか、それは使用の酸の濃度と量、室温と鐵の材質とその



試片の大きさ、及表面の物理的性質等によつて變る事を述べたのである。

扱て茲に於て硝子と鐵が接觸すると何故に接觸部分が著しく深く侵蝕されるかと云ふ事を考察せねばならない。これが説明を了解せしめるに便ならしめる目的でこの錯鹽に關する二三の既定事實を文献によつて檢べた所を先に記述しておく。先づ壓力、溫度及び第一鐵鹽の濃度が同一條件であるとして、この第一鐵鹽の溶液に酸を入れてゆくと、NOの吸收される量が、始めは減少する。而して酸の濃度を1.5モル以上に増すと溶液の吸収量は又増大し、中性水溶液に於ける價よりも増大する、是等の事實は Manchot,<sup>(1)</sup> Merry<sup>(2)</sup> 及 Kohlschütter<sup>(3)</sup> 諸氏等の研究になるものである。之を圖示したものが第10圖で生憎硝酸に就て行はれてゐないのは遺憾である。

次にこの錯鹽の中性溶液に於ける解離恒数が溫度によつて如何に變化するかと云ふ事が、Manchot氏によつて研究されてゐる。第一鐵鹽1モルに對しNO1モルのもので Fe(NO)X<sub>2</sub> なる錯鹽が出来る。即ち



$$K = \frac{[\text{NO}][\text{Fe}^{++}]}{[\text{Fe}(\text{NO})^{++}]}$$

この[NO]はNOの分壓に比例するもので、Fe(NO)<sup>++</sup>の1モルの第一鐵鹽に對し結合するNOをV立とすれば[Fe<sup>++</sup>]に對しては(22.4-V)となる。

$$\text{故に } K = P \frac{22.4 - V}{V}$$

このKを表にすると第9表の如くである。

是等の事實は形成される錯鹽液皮膜の安定度に密接な關係をもつものである。酸の濃度が増すと始めに出來難くなり、1.5~3モルで極小點を示し、

- (1) Manchot, Zechentmayer, Lieb. Ann., 350, 368. Manchot, Huttner, Lieb. Ann., 372, 153; 179. Manchot, Ber. Chem. Ges., 47, 1601; 1614.
- (2) Merry, Dissert. Würzburg, s. a. 447.
- (3) Kohlschütter, Kutscheroff, Ber. Chem. Ges., 37, 3044. Ber. Chem. Ges., 40, 873.

之以上に酸を増すと又  
出来易くなる事は、硝  
酸の場合で 15% 内外  
で錯鹽皮膜の出来難い  
と云ふ著者等の實驗的  
観察と大體一致してゐ  
る。又濃厚溶液では始  
めに赤褐色の相當に濃

第 9 表

温度 °C	K	温度 °C	K
-5.0	162.9	13.0	481.3
-2.5	132.8	13.9	497.9
-0.5	193.6	16.2	541.9
±0	186.8	18.0	720
2.1	216.2	18.6	703.7
4.8	279.5	19.6	778.1
8.5	362.2	25.0	1150
11.9	422.4	25.5	1150

色の液皮膜が直ちに出来る事も、他の酸ではあるがこの第 10 圖の曲線と大體に於てよく一致してゐるので、硝酸の場合も、硫酸、鹽酸、臭素酸と大體似てゐるものと見做してよい様に思はれる。一度生成された錯鹽の液皮膜が餘分の酸によつて分解する事は上述の如くであるが、對流によつてこの新しい餘分の酸が液皮膜に直接觸れて分解すると考へればよい。然らば硝子との接觸部が何故に深く侵蝕されるかと云へば、硝子と鐵面との接觸部に毛細管現象が存在する。この部分で一度液皮膜が生成されても他の部分と同様に分解するがたゞ硝子との接觸部に於ては、硝子の熱傳導が液體に比して悪いので、錯鹽皮膜の二三回の生成分解の間で、熱が保持され易いから錯鹽皮膜は出来難くなる。又毛細管現象によつて新しい餘分の酸が毛細管の部分に供給され難いので、この部分の酸の濃度は減退する。故に週期的溶解があつてもこの部分では二三回で停止し、その後は濃度が減退して連續的溶解となる。一方硝子と接觸してゐない部分は、常に全體の液の濃度と略同一に保持されるので週期的溶解は比較的長く続くのである。故に週期的溶解をやつてゐるその途中で試片を溶液から取出せば時間的に見て硝子との接觸部が長い時間溶解をうけるので接觸部は著しく深く侵蝕されて變形する譯である。

次に前述の如く硝子よりも熱傳導のよい白金線を鐵面に螺旋狀に巻いて同様な試験を行つた所が、赤褐色の鐵鹽皮膜は出来るが週期的溶解は長くつゞ

かずに速に不動態となつてしまつた。この事實は既に多くの人の知る所で貴金屬性の白金が接觸するので陽極となつて溶解する鐵が之が存在によつて陽極酸化を受けて  $Fe_2O_3$  となり鐵も白金同様に貴金屬性となつてしまふからである。溶液を稀薄にしても直ちに不動態となつてしまふので接觸影響は單に不動態生成を促進せしめると云ふ既定事實のみで何等變つた事が得られなかつた。仍で一度不動態となつたら之を水洗し硝子棒で鐵面をこすり、 $Fe_2O_3$  の酸化皮膜を破つてやり、再び同一溶液に入れて溶解し不動態となれば又同じ操作をして、これを幾回も繰返してやると結局は人工的に週期的溶解を長時間行はしめた事になる。随つてこの場合にも硝子の接觸部分と同様に深く侵蝕される。茲に一言付け加へておかねばならない事は、白金に對して酸中で陽極となる鐵の部分、特に白金との接觸部分が激しく侵蝕される事は鹽酸又は硫酸は勿論、水素發生機作のある稀薄又は中間濃度の硝酸中に於て起つてよい譯である。しかし乍ら電氣化學的に局部電池形成により陽極となるために侵蝕される度合は數分間の浸漬に於てはそう大きなものではなく、この濃厚硝酸中に於ける侵蝕度合に比して遙に小さい。週期的溶解をなす場合白金線を接觸せしめると速に不動態となる事は明に局部電池作用の存在即ち電流の流れる事を示すものではあるが、濃厚酸であるから水素イオンの置換は少く、寧ろ溶解作用は直接反應で、酸化能の大なる事即ち直接酸化が大きき効くのであるから電氣化學的の局部電流作用によつて白金との接觸部分の鐵が深く侵蝕されるとは考へ難い。随つてどうしても硝子接觸の場合と同様に錯鹽の液皮膜の不安定なる事によつて説明するのが妥當と考へられる。白金の場合は硝子棒より半徑が遙に小であつたと同時に、熱の傳導も遙によいので毛細管は細くなるが、熱による錯鹽の破壊は硝子の場合に比して考へ難い。故に毛細管が極めて細いので新しい餘分の酸の供給が一層困難であると云ふ事と、白金面に微量でも析出する水素を硝酸が酸化して自身は水となり酸を稀薄にすると同時に  $NO_2$  瓦斯の核を白金面上に附着せしめ之が溶けき

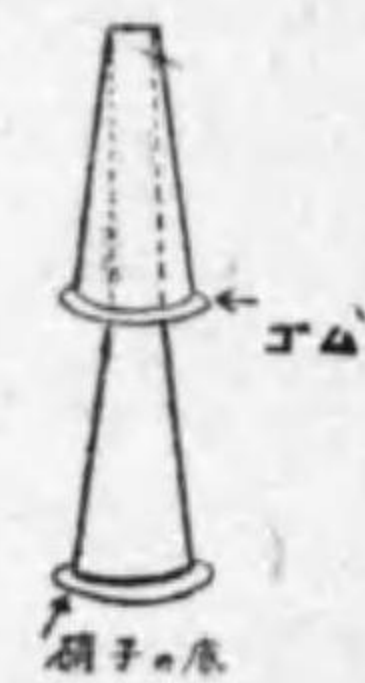
れず放出の際先に出来てゐる錯鹽を機械的に破壊する作用も考へられる。随つて白金の場合も硝子の場合も錯鹽液皮膜の生成を困難ならしむると云ふ事には一致しても、この錯鹽液皮膜を除去する原因又は生成を困難ならしむる原因に於て幾分相違する所があると考へられる。Cの如くにして硝子と同様な試験をしても硝子の場合と同様に白金リングの接觸下部に於て深く侵蝕される。寫眞IIの〔I〕で1はB式に硝子棒を螺旋状にまきつけたもの、2は硝子でC式に吊したもの、3は白金をB式に螺旋状にまき、4は白金でC式に吊したもので、C式で吊したものは放出する瓦斯氣流が通る道で、錯鹽の液皮膜が破壊せられ、硝酸に鐵が直接觸れる事になるので、瓦斯の流れに沿ふて幾分深く侵蝕されてゐる。これは硝子でも白金の場合でも寫眞でよく見られる。以上は大體前論文で報告せる所を更に詳しく又白金線に就て實驗し、前の考通り説明を繰返して記述したものである。

然るに最近になつて5%は勿論、10%でも25%の硝酸溶液でも週期的溶解を行はなぬ稀薄溶液中に於て、硝子又は白金線を接觸せしめても、前の場合と同じく接觸部の一部が深く侵蝕せられる事實を確めた。即ち週期的溶解を行ふ場合には接觸部と他の部分とが直接硝酸に觸れてゐる時間に差異があるのでこの現象が起つたと考へたのであるが、稀薄溶液の場合には週期的溶解でないから時間的の差異では説明がつかない。仍て是等の稀薄溶液中で起る現象を實驗的に詳しく觀察して之に説明を與へねばならなくなつたのである。

### 3. 5%, 10%, 15%, 25%及び35%の硝酸溶液中で鐵の溶解する場合に硝子又は白金線が接觸した時の影響

(i) 5%の硝酸溶液 この溶液中に電解鐵とアルムコ鐵を第9圖Aの如くにして2時間溶解せしめておいて試料を取出して見ると前報告に記述せる如くに硝子リングと接觸して直接硝酸に觸れない部分があればその部分は

輝いて原通りの光澤をもち、而も凸状を呈する。實際之位の濃度の酸で短時間でも鐵も激しく溶解しないので餘り試片も細くならず随つて試片の位置も硝子リングに對して接觸點を大してかへない。たゞ幾分でも細くなれば始め堅く接觸してゐた硝子リングも緩くなるので硝子リングに接觸しない部分の出来てくるのは當然である。長くリングに接觸してゐる部分が凸状を呈してゐるが之を緻細に觀察するならば凸部の直ぐ下は凹んでゐる。尤も浸漬時間が短い場合はこの凹みの深い侵蝕は見られない。寫眞IIの〔II〕の1はアルムコ鐵、3は電解鐵に就てこの凸部とその直下の凹部を示したものである。然らばこの凹部が如何なる理由によつて出来るのであらうか茲に之が現象を審にせねばならない。著者等は之も亦鐵の溶解の中途に生成する錯鹽に歸因せしめたのである。即ち先づ鐵が5%の硝酸に溶解する際に硝酸第一鐵鹽を作り、更にNOが出来るので之を吸収して錯鹽が試片の表面近くに出来る。この黒褐色の錯鹽は5%の硝酸に比して重いので出来ると直ちに下方へ降下してゆく事が目で見られる。故に若し試片の中途に第9圖Aの如く硝子リングが試片に嵌つてゐれば、リングの上部には錯鹽はたまる譯である。そして餘分のはリングから斜めに降下してゆく。一方硝子リングの直下では錯鹽が出来ても降下し、上部からは錯鹽が降下して來ないので恰も試片の頭部と同様な状態におかれてゐる。随つて試片の頭部と硝子リングの直下の部分とは細くなる。硝子リングの代りにゴムリングを途中に入れ細くなればそれに應じてしめつけてゆくものを用ひると理想的に行けば第11圖の如くに試片の頭部とゴムリングの直下の直徑は大體同じ位になつてよいのである。尤も試片の位置が試片の細まると共に變化するので硝子リングを用ひたのでは第11圖の如き理想的な形にはならないで硝子リングに常に接觸して直接酸にふれないで凸部の出来る直下に於てのみ凹部が出来る。この現象を十分に起す様にと、溶解時間を一晝夜もかけ



第11圖

てみた所が寫眞 II の〔II〕の 4 に示す様に試片は全體として圓錐形となり、硝子リングといつも接觸してゐた所が凸凹になつてゐた。之は重い錯鹽が降下してゆくの下部ほど錯鹽の厚い液皮膜が出来、第 12 圖に示す様に瓶底にも錯鹽がたまり遂には瓶底上 1/3 の高さまで液全部が黒褐色の錯鹽溶液となる。試片の頭部は錯鹽皮膜がないのでいつも硝酸に觸れて溶解し、錯鹽皮膜の薄い所から漸次厚い皮膜の下の方に向ふにつれて鐵が溶解し難くなるので圓錐形となつたものと思はれる。試片が變形しても一部分は硝子リングにいつも接觸してゐるのでその部分はいくらか凸状となつてその直下が深く侵蝕される



第 12 圖

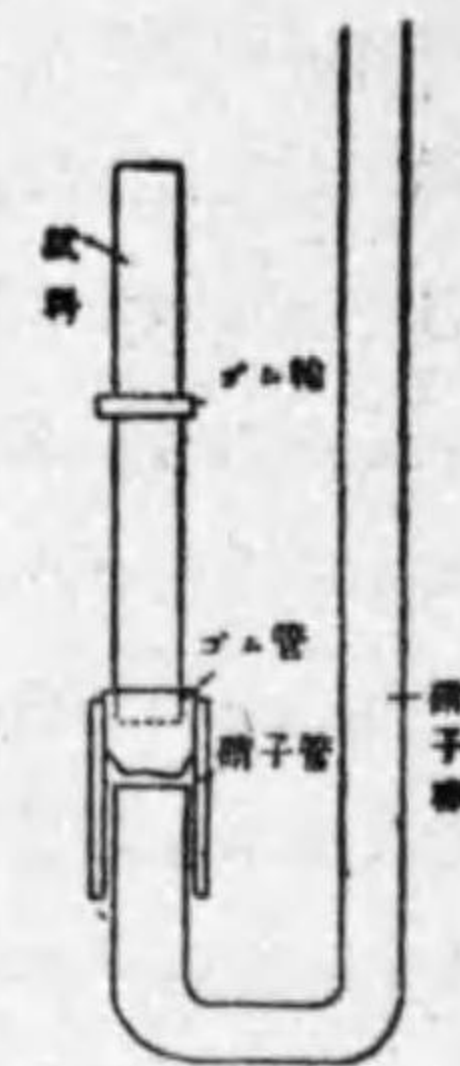
のである。この原因は錯鹽液皮膜が 5% 硝酸より重い事と之が降下してゆくの頭部又は試片の面で中途に障害物があればその下が錯鹽液皮膜が存在し兼ねるので深く侵蝕されると云ふ理窟である。

其後第 13 圖に示す様な支持棒によつて試料の中央部にゴム輪をはめて 5% の硝酸溶液中に約 24 時間常温で浸漬腐蝕した所が寫眞 II の〔VIII〕に示す様に第 11 圖に想像したものに略相似なものを得る事が出来た。始めの浸漬から引上に至る迄の間外部から觀察した所を概記すれば次の如くである。

浸漬すると直ちに淡黄色の液が試料の全面を薄く蔽ひ次いで降下し始める。數分後侵蝕の強弱によつて表面に縦の縞が現はれ強く侵された部分には結晶粒が輝いてゐる。試料表面には勿論小氣泡が附着してゐるが上昇し難い。淡黄色の液は次第に壘底に蓄積せられ約 1 時間後には全液の下部より 1/3 位迄は黄褐色となる。試料の表面は侵蝕が進み遂に縞はなくなり表面は一様な侵蝕度となる。2 時間後には壘底の部分の色は次第に濃くなり外部からは濃黒褐色に見える(電燈に透して観ると透明なる暗赤色である)。約 6 時間後には既に壘底の黒褐色部からは氣泡が盛んに上昇する。之は黒褐色の錯鹽の分解によつて出来るものである。引上直前には試料は殆んど全部黄褐色乃

至黒褐色部に浸つてゐた。尙ゴム輪と試料との接觸部の上下には稍大なる氣泡が多數終始附着してゐた。

今若し白金線を螺旋状にまきつけてみて 3 時間位もこの 5% の硝酸溶液の中に入れておくと、鐵面に直接白金が接觸してゐるので、局部電池の形成せられる事は當然である。従つて白金との接觸部は陽極となつて溶けるので深く侵蝕されてよい譯であるが、事實は極めて僅に凹むだけかと思はれる程度で判然しない。又白金線が直径 0.5 mm の細いものであるから錯鹽は降下に際して白金



第 13 圖

線に當つても斜な方向に落ちてゆかず大きな障害とならないので接觸部の下位の方でも深い侵蝕は見られ難い。寫眞 II の〔II〕の 2 は電解鐵に白金線を巻いて 3 時間浸漬せしめたもので、インクで記した線の眞上が幾分凸状をなしてゐるが直下に凹部の存在は見分け難い。

(ii) 10% の硝酸溶液 この溶液の中に電解鐵試片を 3 時間硝子で支へて行つた所、5% の場合と同様で、接觸部に凸凹がよく現はれた。白金線をまいたものでは 5% の時よりも判然と凸状の螺旋状が見へるがその直下の凹みは僅に存在する様に見られた。之は電氣化學的の局部電池作用と生成錯鹽降下の際前記硝子障害による原因とが重つて起るものと考へられる。白金線を硝子リングの硝子棒の直径と同じ位のものを用ひれば凸凹は硝子の場合より一層判然と見られるので、この事から考へて、錯鹽液皮膜降下の障害による方が大きく働くのではないかと考へてゐる。寫眞 II の〔III〕の 1 は硝子、2 は白金線を接觸したものである。

(iii) 15% の硝酸液 この程度の濃度の水溶液になると錯鹽は試片の表面に出来ても直ちに分解するために錯鹽液皮膜は出来難く従つて之が降下するとは考へられず寧ろ硝酸第二鐵鹽として外周に擴散し一部降下すると考へられる。故に黒褐色の錯鹽も瓶底にたまり難い。たまつても僅少である。錯鹽



液皮膜が一度生成されるが分解してしまふ、この生成されて降下する速度と分解速度によつて影響をうけるのである。15%にもなれば溶解作用も相當に激しくなるので長い時間溶液中に入れておいたのでは發熱も大で溶解量も大であるから錯鹽液皮膜は愈々出來難くなるので凹部の現はれるのが判然としなくなる。たゞ一樣に細くなるだけで、3時間入れたものでは細くなつてゐて凸部とその直下の凹みは認め難いが、1時間位入れたものでは、この現象がよく見られる。寫眞 II の〔III〕の 3 はアルムコ鐵を 3 時間、4 は電解鐵で幾分頭部の方が細くなつてゐる事が判る。5 は 1 時間入れておいたもので凸凹がよく見られる。6 は白金線を捲きつけたもので 2 時間浸漬せしめたのである。螺旋狀に僅に凹みが見られる様になる。之も (ii) に述べた様に錯鹽降下の障害と局部電池作用もこの場合相當作用して兩者の合成效果で深く侵蝕されたものと考へられる。

(iv) 25% の硝酸溶液 この溶液に電解鐵を入れて 1 分間で引き上げると寫眞 II の〔IV〕の 1 で見られる如くに硝子との始めの接觸部が少しもづれないのである。之は試片の表面が餘り溶けないので接觸部の位置を變じないからで、その部分が直接硝酸に觸れないでゐたために、原の光澤を保持してゐる。浸漬溶解時間を少しく延して 25 分になると 2 の如くに凸部の直下が凹んでゐる。この 25% になると錯鹽の液皮膜は 15% 内外の溶液の場合より幾分出來易くなるので、前記理由と全く同様に説明出来る。浸漬時間を 1 時間とすると 3 の如く凹みは愈々明瞭となる。更に時間を長くすると遂には全體が細くなり凹みは却つて不明瞭になる事もある。白金線を捲きつけると螺旋狀にまいた部分が少しく凹み、4 は電解鐵で 1 時間浸漬せしめたもの、之は前記原因に局部電池作用も重なつて生じたものと考へる事は 15% の場合と同様である。

(v) 35% の硝酸溶液 濃度がこれ位になると溶解反應は極めて激烈となるので、1 分間浸漬せしめたものは未だ硝子との接觸部の一部が直接酸に觸

れないで残つてゐたので原の金屬光澤を残してゐた、寫眞 II の〔V〕の 1 と 2 はこの部分を示したものである。40 分間も浸漬せしめると前同様の理由で接觸部が深く侵蝕されてゐる。この程度の硝酸による溶解作用が激しいから勿論試片の位置は狂つて來るので硝子リングの上部で出來る凸部が始めに出來ても、位置の變化と共に硝酸に觸れて溶解され凸部は判然しなくなるが凹部の深い侵蝕のみが明瞭になる。但し緻細に觀察すればこの凸部の痕跡のある事が判る。寫眞 II の〔V〕の 3 は A 式に、4 は B 式に支へ 40 分間浸漬せしめておいたものである。この硝子の代りに白金線を螺旋狀に捲いて浸漬せしめると 2, 3 回の週期的溶解を行つた後で直ちに不働態となつてしまふ。之は〔2〕項で既述せる場合と同様で、螺旋狀の深い侵蝕は見られない。仍で不働態になつたものを水洗して硝子棒で表面をこすつて活性となし又同溶液に入れ週期的溶解をさせ、不働態となつたら又前同様の操作で活性として溶解に入れる。この操作を繰返してやれば螺旋狀に侵蝕が見られる。之に就ては〔2〕の終末部に記述した所があるから繰返して説明はしない事とする。寫眞 II の〔V〕の 5 は電解鐵、6 はアルムコ鐵につき斯くして作つたものを示したものである。

(vi) 25% 硝酸溶液中の電解鐵板 次に電解鐵の板に硝子棒を接觸したり白金線を二三重に捲きつけたりして 25% の溶液に入れると寫眞 II の〔VI〕の 3, 4 の如くに深い侵蝕をうける。電解鐵板の平滑面を表とし裏の部分をパラフィンで蔽つて鐵面を立て、之に硝子棒を接觸せしめて 25% の硝酸中に入れて見た所が接觸部は僅に深く侵蝕をうけた。之は 25% 位の硝酸の自觸反應のある所で見られるが稀薄酸を使用したのでは現れ難い。硝子との接觸部が發熱によつて他の部分に於けるより錯鹽の液皮膜が速に分解する事に歸因する。又接觸部以外のところでも重い錯鹽が降下し、下部で之が分解して生じた NO や N 瓦斯が上昇する時に鐵面に沿ふて錯鹽液皮膜を破るのでこの部分が少しく深く侵蝕されるので氣泡上昇による縞が出来る。硝子の代

りに白金線を 2~3 回捲きつけてやると前述の如く局部的電池形成によつて電氣化學的溶解作用も加つて白金と接觸する所で鐵は深く侵蝕される、白金線より瓦斯を出し、之が相當に大きな氣泡となるまで離れ難く附着してゐる。この瓦斯は主に錯鹽の分解で出来る NO と同一物である。白金線上に出来る水素が硝酸で酸化されて NO が出来る。この際錯鹽は NO を吸収して形成されるのであるが(勿論直接化學作用の溶解機作でも NO は出来る)、他の部分に比して多く NO を發生するので、錯鹽皮膜は出来ても攪拌されて分解し易い。分解によつて生ずる NO と N<sub>2</sub> は始めに白金線上に出来る餘分の NO 瓦斯核に合して大氣泡となつて放出する。この始めの NO の瓦斯核の所は常に錯鹽液皮膜は出来難いので深蝕されると同時にこの氣泡の發生する箇所が球弧狀に斑點を示すものと考へられる。白金を捲きつけた場合にいつも接觸部の深い侵蝕帯が斑點の連結で帶狀深蝕を示してゐる。即ちこの場合は化學的に多量の NO の發生が部分的に錯鹽皮膜を破壊する事によつて深い侵蝕を起したものと考へてゐる。寫眞 II の〔VI〕の 3 と 4 はこの形狀を示したもので 3 の右方は硝子との接觸による弱い深蝕を示したものである。

#### 4. 鹽酸水溶液中に於ける實驗

硝酸の代りに鹽酸水溶液中で硝子及白金の接觸影響を検べた。例へば 10% 30% の鹽酸水溶液中に電解鐵試片を A 式に支へて浸漬して數時間後にその表面の狀況を觀察してみた所が、たゞ試片が細くなるだけで硝酸の場合に於ける如く奇形とならない。たゞ鹽化第一鐵又は第二鐵が該溶液に比して重く液解鹽が表面に沿ふて降下するとすれば、硝子リングとの接觸下部で僅に凹みが出来てよい譯である。10% で 25 時間浸漬したものに僅にみられたものもあつた。30% のものでは見られない。寫眞 II の〔VII〕の 1 は 10% 中、2 は 30% 中に浸漬したものである。

次に白金線を螺旋狀に捲きつけたものを 5%、10%、30% の水溶液中に浸

漬せしめた所が、5% に 1 時間浸漬したものでは接觸部に深い侵蝕は全然認められない。接觸部が酸に直接觸れなかつたので、その部分が原の光澤を残して居る。寫眞 II の〔VII〕の 3 は之を示したものである。10% 溶液中に 25 時間入れておいたものは何等の特異性が見られなかつた。30% のものに 1 時間入れておいたものでは電氣化學的作用で白金線に接觸した鐵の部分が僅に深く侵蝕されてゐるのが見られた。故に局部電流作用による貴金屬との接觸部の深蝕は 30% の濃厚な作用の激しい酸は別として普通の酸中で 2~3 時間位の浸漬では大きく現はれないと見てよい様である。故に硝酸の場合の錯鹽皮膜の影響に比較する程のものではない。寫眞 II の〔VII〕の 4 は 10% 中に 25 時間、5 は 30% のものに 1 時間浸漬せしめた後のものである。

之を要するに普通の酸の中で鐵の白金線を捲きつけて局部電池を形成せしめても白金との接觸部が 1~2 時間で著しく深く侵蝕される事の少い事が判る。随つて比較的濃厚な硝酸中で白金との接觸部が侵蝕せられるとすれば局部電池作用によると考へるよりも寧ろ錯鹽液皮膜が化學的か物理的にか或は又機械的に部分的に除去せられるために起るものと考へた方が妥當である。週期的溶解を起す場合は別として、他の之よりも稀薄な硝酸中にあつて白金又は硝子との接觸部が週期的溶解を起す濃厚溶液の場合と同様に見掛上深く侵蝕される事のある譯は、錯鹽の液皮膜が出来ても直ちに除去される部分に於てのみ起る。随つて如何に白金や硝子と接觸しても、少しも深蝕の見られない場合のある事も當然で事實もその通りである。例へば電解鐵板の上に硝子板を重ねて、そのまゝ水平に硝酸中に浸漬せしめれば、硝子板のある部分は酸に直接に觸れないのでそのまゝで残り、他の部分のみ溶解する。故に之を酸中から取出して硝子と離して見ると、周圍の部分は厚みが薄く硝子板と接觸してゐた部分が凸狀になつてゐる。凸狀部は光澤を残し他は梨地となつてゐる。寫眞 II の〔VI〕の 2 は之を示したもので 1 は硝子板を縦にして接觸させたもので凸部は長細くなつてゐる。斯くの如き現象の起るのは

誰人でも容易に首肯し得られる。問題は硝子板が厚く之を接觸して縦にして溶液中に入れた時その接觸部の直ぐ隣りの部分が問題となるのである。之を要するに錯鹽の液皮膜が化學的にか物理的にか將又機械的にか除去される部分が、除去され難い部分に比して深い侵蝕をうけるので、硝子、白金其他のものでも接觸させて上記何れかの作用を起しさへすればそこに深い侵蝕が起るものと一般的に説明し得るのである。

### 5. 結 論

(1) 45~55% の濃厚硝酸中で鐵が週期的溶解をする譯は黒褐色錯鹽の液皮膜の生成及分解によるものであるとなし、この際硝子支持棒で鐵試片を支持すると硝子リングの所で深い侵蝕を起す。この現象につき色々の形の硝子で支へて硝子との接觸形狀に應じて變形をさせた。而してこの現象を錯鹽液皮膜が接觸部の毛細管現象をなす部分で不安定であると云ふ事で説明を興へた。

(2) 更に白金線を捲きつけて同様な試験を行つたが直ちに不働態となるので、之を硝子棒で破壊して活性となし試験を行ひ、不働態が出現すれば又活性として數十回繰返せば、硝子の場合と同様に白金との接觸部が深く侵蝕される事を確めて同一の理論でこの現象を説明した。たゞ白金の場合には白金上に  $\text{NO}_2$  の核を作り之が餘分のものが瓦斯として放出する際に周囲の錯鹽液皮膜を機械的にも破壊する作用の加はる事を考察した。

(3) 錯鹽の化學的性質を文献で檢べて、その生成及分解を考察した。

(4) 5%、10%、15%、25% 及 35% の稀薄及中間濃度の硝酸中に於ても硝子を或條件で接觸せしめれば週期的溶解の場合と同様深く侵蝕される事實を見出した。而して之は錯鹽液皮膜が使用した溶液の比重に比して重く、之が試片に沿ふて降下する際に接觸硝子に妨害され、斜に降下すると試片の硝子との接觸下方の所が、常に錯鹽の皮膜が存在しない事になるので、こゝが

深く侵蝕されると説明した。

(5) 錯鹽液皮膜が試片の表面から降下する速度と鐵の溶解速度即ち使用溶液の濃度と更にその比重が侵蝕の深さをきめるものと考察した。この際濃度は錯鹽の液皮膜の生成と分解に大なる關係をもち、液の比重即ち粘性も對流とか錯鹽の降下速度を左右する意味で重大因子である。

(6) 硝子の代りに白金線を捲きつけて試験し 35% 位のものでも不働態となるので、之に週期的溶解の場合と同一の説明を附した。不働態の出現しない場合、特に 5% 位の稀薄酸中では局部電池作用で接觸部が深蝕される事がなく、10% 以上で認められる。この際深蝕の原因は硝子の場合と同様に考へたが、たゞ局部電池作用も手傳ふ事と更に白金面上に出来る  $\text{NO}$  瓦斯核と之が放出によつて錯鹽皮膜を機械的に破壊する作用を加へて説明した。

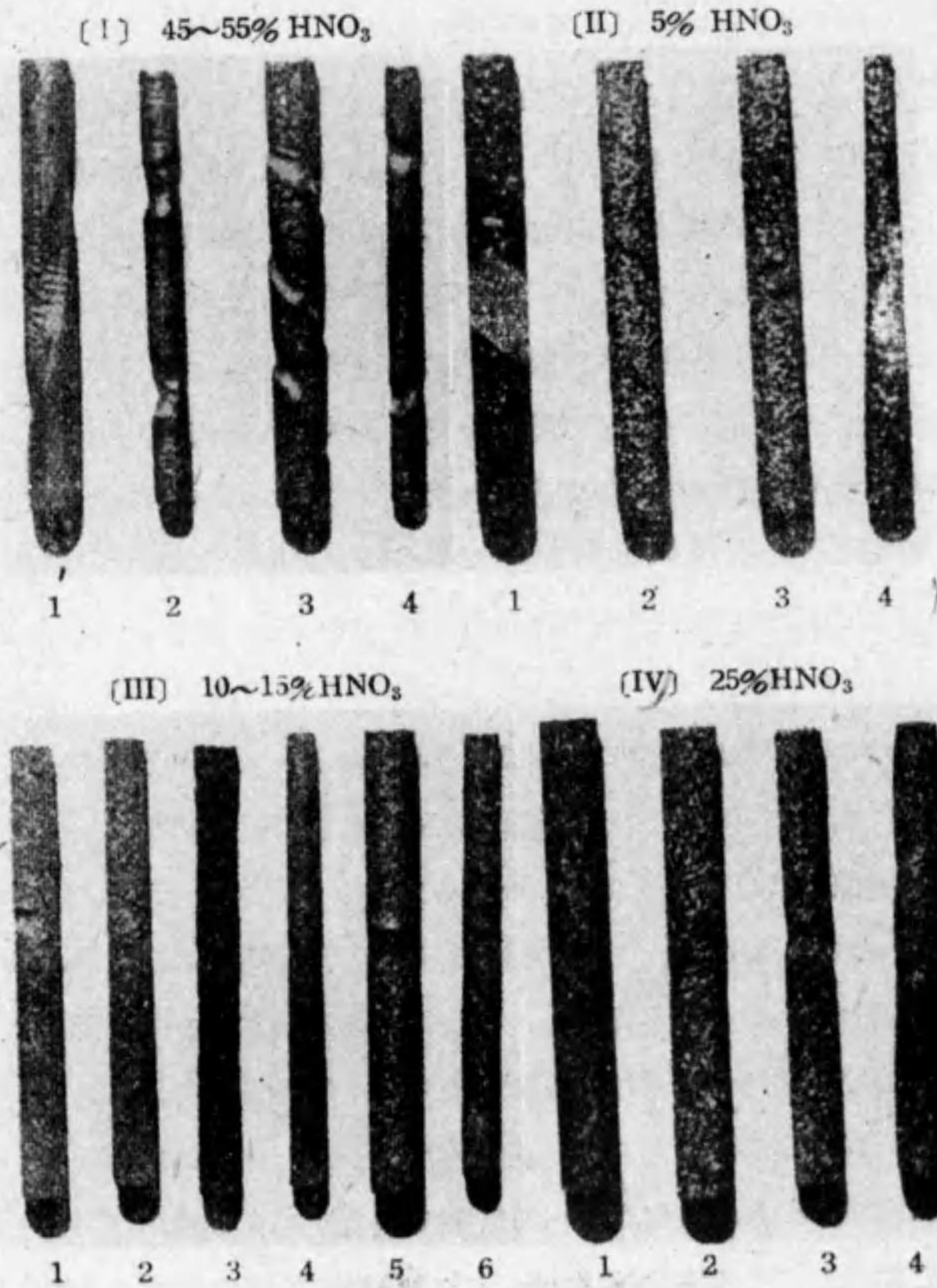
之を要するに一度生成される錯鹽の液皮膜を試片の表面に於て化學的にか又は物理的にか將又機械的にか除去すれば、除去され難い所に比して深い侵蝕を起す原因と見なしたもので、硝子でも白金でも他の何物でも同様に接觸すれば同様な事實の判然と起る事を演繹し得られるのである。

(7) 硝酸中で鐵に白金を捲きつけ 1 時間内外浸漬せしめておいても局部電池形成による深蝕は極めて僅少である事を認め、更に鹽酸の場合でも同様で、極めて濃厚な 30% 鹽酸で判然と認められる事を確めた。

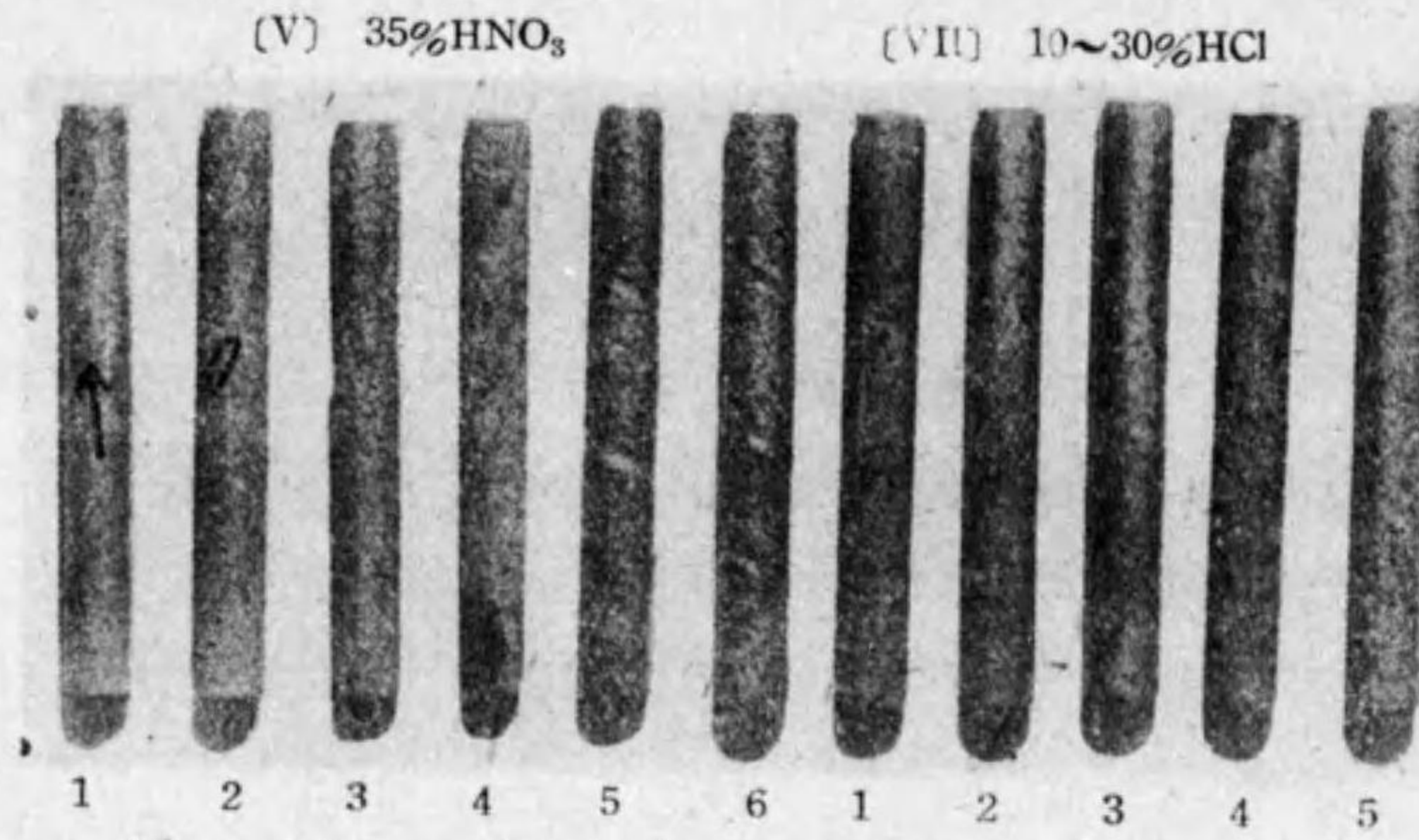
(8) 電解鐵板に之よりも面積の小さい硝子板を重ね合せて水平に硝酸中に入れ 1 時間にして引出して見ると接觸部分で全然硝酸に觸れない部分があれば當然原の輝いた光澤を保持し、しかも凸状を呈する。他の接觸しない部分は酸に溶けて梨地となり厚みも薄くなるので判然と區別出来る。斯様な事は當然乍ら實驗的に確めておいた。鐵棒に硝子リング又は白金リングを接觸せしめて硝酸中に入れておき 2~3 時間で引上げて接觸部の一部が凸状を示し光を保持してゐる事を確めたが、之は使用する酸の濃度と浸漬時間で勿論出來たり出來なかつたりするのである。一般に濃厚な酸を使用すると輝

いた部分を残す事は難しい事を知つた。

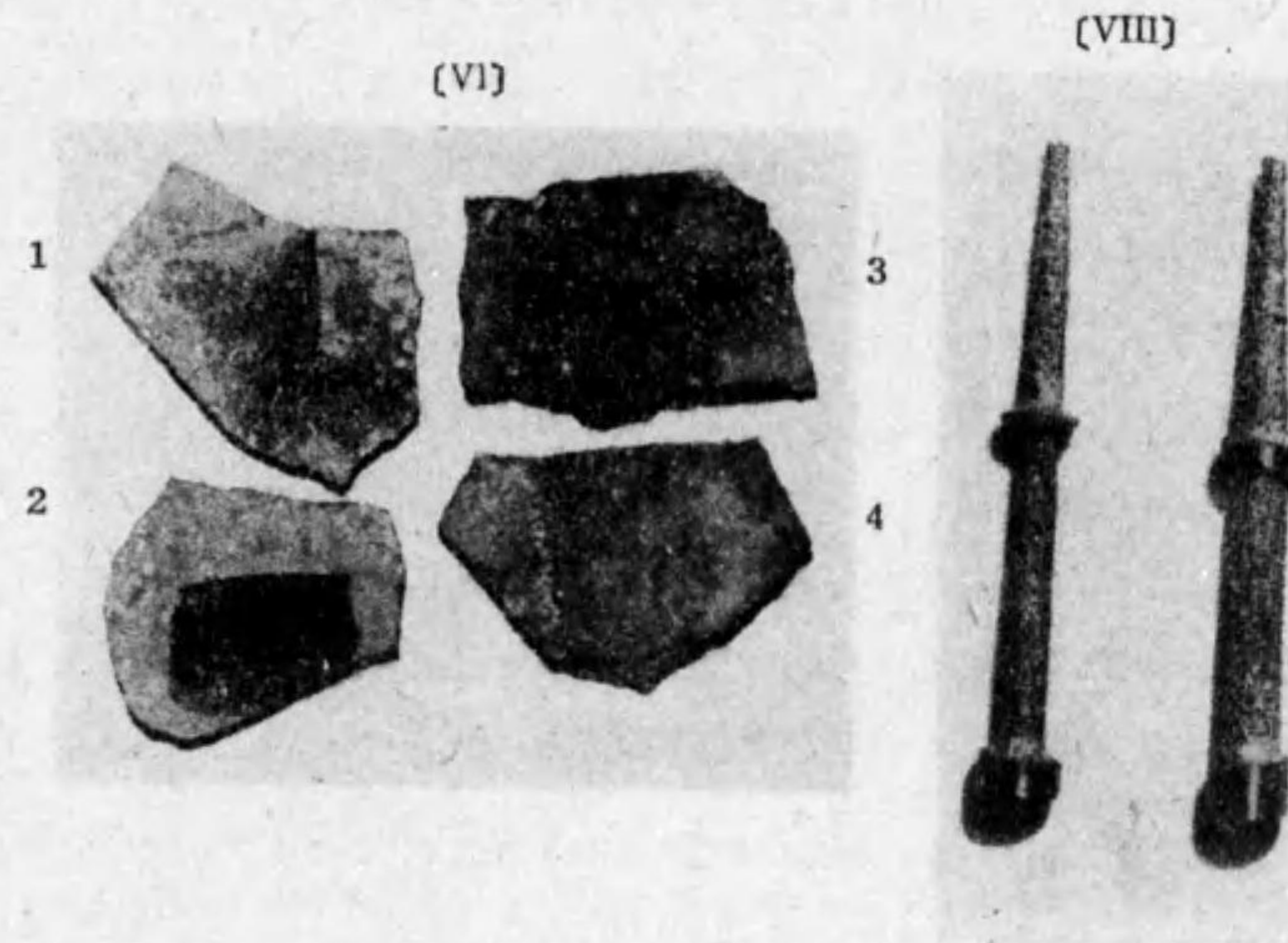
本研究は日本學術振興會第5腐蝕小委員會で著者の一人が命ぜられた擔任研究の副産的結果である。同會の御援助によつて出来たもので茲に謹んで同會に感謝の意を表する。



寫眞 II (I)~(IV)



(I) の 2 は凸部の下をインクでマークした。



寫眞 II (V)~(VIII)

#### [IV] 各種濃度の硫酸水溶液中に於ける 銅鋼の溶解現象に就いて\*

##### 1. 緒 言

低炭素鋼に Cu を添加するとその耐蝕性が大になる事はよく認められてゐる。<sup>(1)</sup>殊に大氣中の腐蝕に對して強く、時間の経過と共にその効果が顯著になつて來るがこれは Cu の酸化物被覆が形成されその防蝕保護効果が Cu を含まない鋼の銹に比して大なるためである。次に水溶液中に於ては、酸化能のない酸に對して耐酸性を増す事が認められてゐるが水及び中性鹽類水溶液に對しては研究者の意見が區々である。著者の一人もさき<sup>(2)</sup>に各種酸及び鹽類の稀薄水溶液に對する Cu 鋼の耐蝕性に就いて研究し水及び中性鹽類水溶液に對しては 21 日間浸漬するも Cu の添加は全く効果なく、Cu の好影響は酸化能の無い酸性水溶液中に於てのみ認められる事を確めた。而して Cu 添加の効果は固溶せる Cu が鐵の水素過電壓を大にするに由ると考へ、これに依り諸現象を矛盾なく説明し得た。然るに該報告に於ては試片表面に析出する Cu の状態が腐蝕度を左右する他の大なる因子なる事に就いてあまりよく言及しなかつた。その後この點を更に確める必要を感じたので酸化能のない酸性溶液の代表的なものとして硫酸を選びその濃度を種々に變へて Cu 鋼の腐蝕試験を詳細に行ひ前報の説明を完全にせんとした。

\* 本研究は昭和 13 年 4 月日本金屬學會第 3 回講演大會に於て發表せるものである。又著者の一人(遠藤委員)が日本學術振興會學術部第五(腐蝕防止)小委員會に報告せる研究の一部である。

- (1) 銅鋼の腐蝕に關する文献は極めて多いから省略して之に關してよく抜萃輯録せられてゐる次の二文献を擧げる。  
First Report of the Corrosion Committee, Section F, Bibliography of Copper Steels, J. Iron & Steel Inst. (1931), 221.  
Gregg, Daniloff, Alloys of Iron and Copper, Mc Graw-Hill, (1934).
- (2) 村上, 遠藤, 關口, 「軟鋼の耐蝕性に及ぼす諸元素の影響<sup>(1)</sup>」金屬の研究, 12 (1935), 430.

##### 2. 實 驗

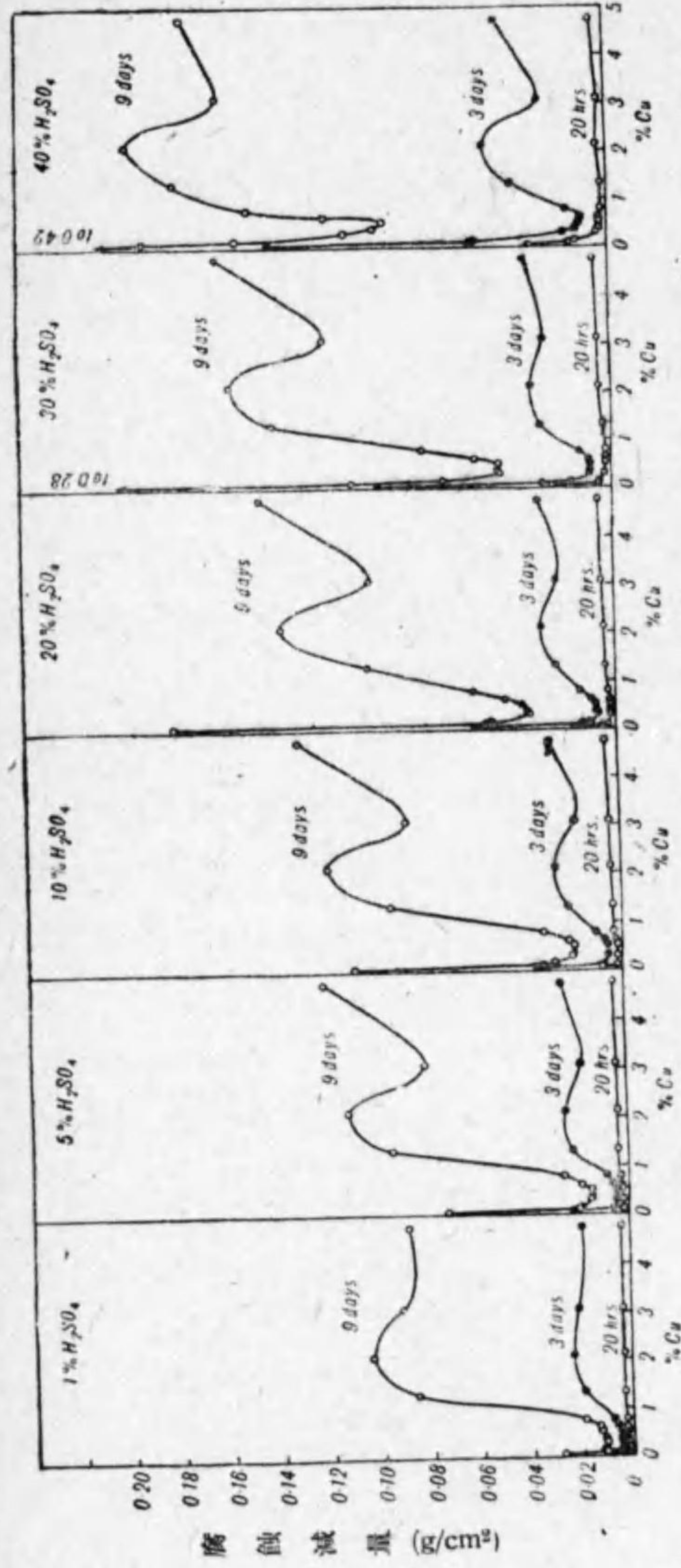
###### (1) 實驗材料と實驗方法

材料にはフローチン鐵を用ひ之に電解銅を所定量配合し、更に脱酸劑として Mn(0.4%)+Si(0.2%)+Al(0.1%) を配合して、高周波電氣爐で熔解し、金型に鑄造した。之を鍛鍊後直徑 0.7 cm の丸棒にロールし、900° で 30 分焼鈍爐冷せるものを直徑 0.5 cm, 長さ 4 cm に旋削して試片とした。調製せる試料の分析結果は次表に示す如くである。このうち記號 Cu 2~11 の合金は Cu 1 を原料としてこれに電解銅を配合して造つたものであるが Cu 1 の合金は電解銅を配合しないのに既に表に示す如く 0.11% の Cu を含有して居つた。故にこの分析判明後更に Cu 含量の少い(0.07% Cu)他のフローチン鐵を追加熔解し、記號 Cu 0 を以て示した。

前實驗<sup>2)</sup>に於ては硫酸に就いては 1/10 M 一種類について試験したが、本實驗に於ては 1, 5, 10, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 及び 98% の 17 種の濃度に就いて行つた。液量は 350 cc に一定

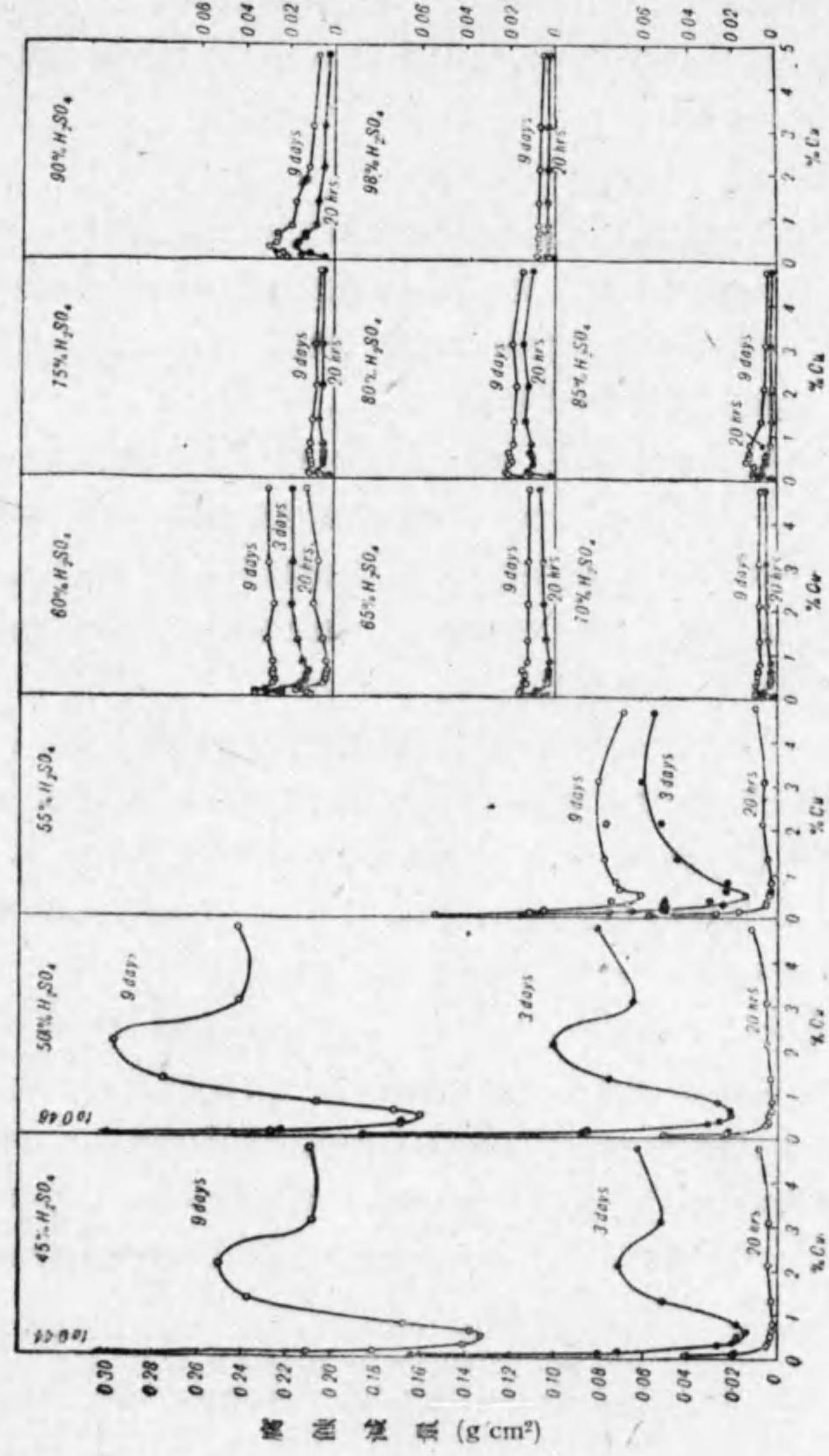
第 10 表

Mark	Cu %	C %	Mn %	Si %
Cu 0	0.07	0.03	0.67	0.16
Cu 1	0.11	0.03	0.30	0.15
Cu 2	0.14			
Cu 3	0.30			
Cu 4	0.37			
Cu 5	0.52	0.03	0.30	0.17
Cu 6	0.61			
Cu 7	0.77			
Cu 8	1.33	0.04	0.27	0.14
Cu 9	2.13	0.03	0.21	0.16
Cu 10	3.07	0.05	0.19	0.10
Cu 11	4.75			



第 14 圖 (A)

し室温で各試片を浸漬した。  
 又前実験<sup>(12)</sup>に於ては硫酸に就いては浸漬 9 日後の結果のみを示したが、本実験に於ては浸漬時間の影響も明かにする目的を以て初め 4 時間毎に 4, 8, 12, 16, 20 時間後の腐蝕減量を測定し、次いで合計 3 日 (72 時間) 後及び 9 日後の腐蝕減量を測定した。勿論測定に際しては表面に析出せる Cu 及び微量の不溶性の残留物は竹楊子を用ひて水洗ひして除去してから乾燥した。  
 (2) 実験結果  
 (i) 一定濃度の硫酸水溶液中に於ける Cu 鋼の腐蝕度と Cu 添加量との關係: 第 14 圖はこの結果で、横軸



第 14 圖 (B) (室温 20~24°)

に Cu 添加量を取り 20 時, 3 日及び 9 日後の腐蝕量を示した。4 時, 8 時, 12 時及び 16 時間後の結果は腐蝕量が少い丈で 20 時間後の結果と差がないから省略した。

第 14 圖により次の事實が認められる。

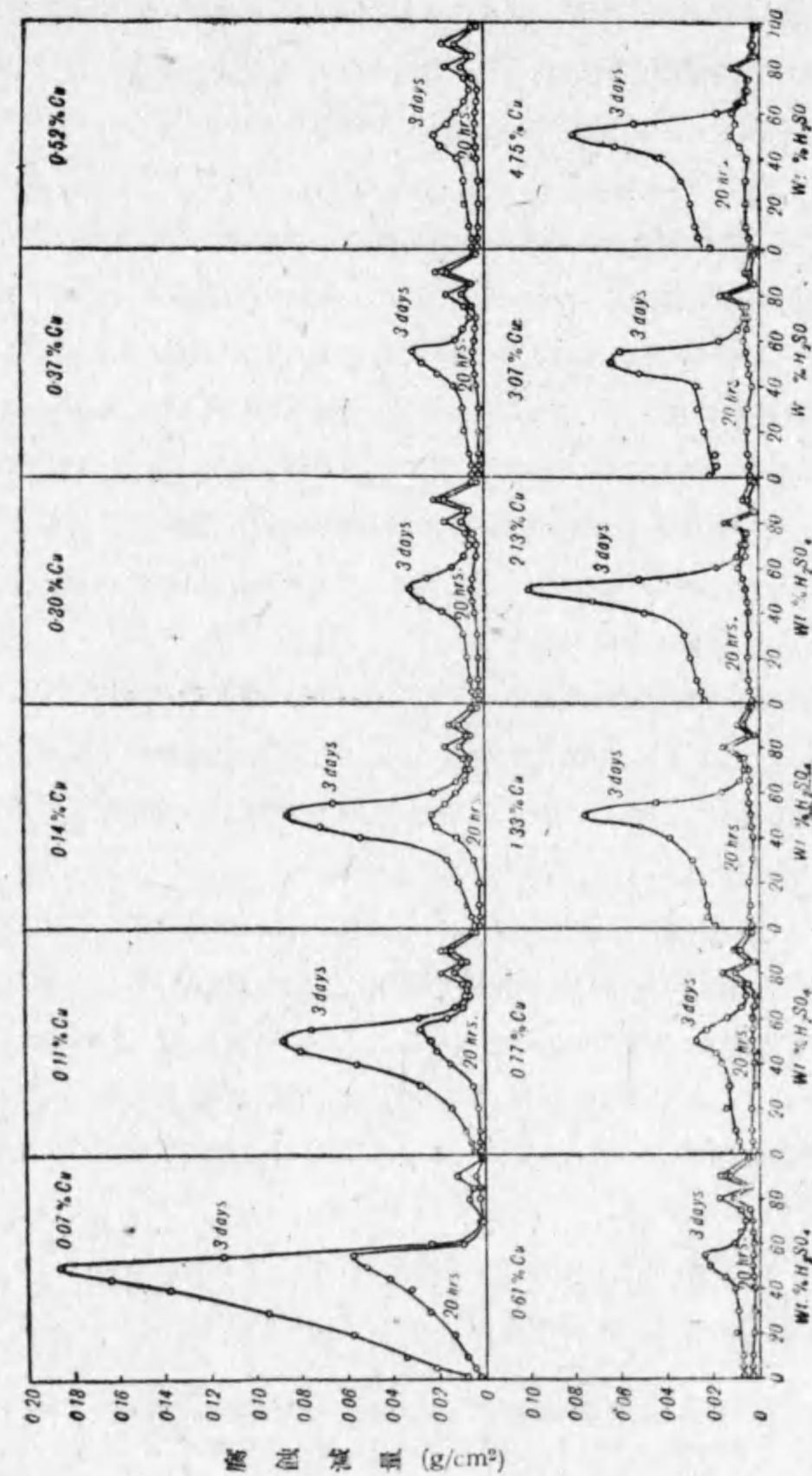
(a) 20 時間後の結果に依ると稀薄硫酸水溶液中に於ては 0.1%Cu の添加により急激に腐蝕量を減じ, 濃厚硫酸水溶液(55%迄)中に於ては 0.3%Cu 迄は急激に 0.5~0.6%Cu 迄は緩慢に腐蝕度を減じ, それ以上は Cu 添加量の増加と共に極めて緩慢に腐蝕量の増加を示す。

(b) 3 日及び 9 日後の結果に依ると 1~50% のいずれの硫酸水溶液中に於ても 0.5%Cu 附近迄 Cu 添加に依り急激に腐蝕度を減じ, こゝに極小點を示し, それ以上 Cu 添加量が増加すると逆に急激に腐蝕度を増加する。更に 2%Cu 附近で腐蝕度の極大, 3%Cu 附近で極小を示し, これ等は浸漬時間の増加と共に著しく明瞭に顯はれる。

(c) 55% $H_2SO_4$  を境として鋼の腐蝕現象は全く異つて来る。即ち 60~98% の硫酸水溶液中に於ては腐蝕度が著しく減少し 50% 以下の硫酸水溶液中に於ける如く浸漬時間が長くなつても腐蝕の促進作用が全く現はれず, 又前記の如き Cu 添加量の影響も顯はれない。0.1% 或は 0.5%Cu に於て僅かに腐蝕度の極大を示すのみでほぼ水平な曲線を示す。

以上の結果のうち 1% $H_2SO_4$  に依る 9 日後の結果を前報<sup>(2)</sup>(1/10M の 9 日後の結果)の結果と比較すると両者の傾向はかなり類似してゐるが前報<sup>(2)</sup>に豫想せる如く腐蝕度の極小は 0.35%Cu に明瞭に現はれずむしろ 0.5%Cu 附近に現はれた。又 2%Cu 附近の極大, 3%Cu 附近の極小は前報には認められなかつた。又前報では 1.5%Cu 附近で曲線に折點が現はれたが本

(3) 前報に於ては Cu 0.10%, 0.24%, 0.49%, 0.68%……等の組成の鋼鋼について試験し, 0.10 及び 0.24%Cu の鋼の腐蝕量を結ぶ直線の延長と, 0.49, 0.68……%Cu 等の鋼の腐蝕量を結ぶ曲線の延長との交點を求め, これが偶々常温に於ける Cu の固溶限 0.35%Cu と一致したのである。



第 15 圖

實驗ではこれを認めなかつた。次に 20 時間後の曲線は前報の結果と著しく異なるがこれは浸漬期間が短いからで、最近村上博士及び佐藤氏の<sup>(4)</sup>發表されたものとよく一致する。同博士等の結果は、10% $H_2SO_4$  に 8 時間浸漬せるものである。

(ii) 各 Cu 鋼の腐蝕度と硫酸水溶液の濃度との關係：第 15 圖はこの結果で、横軸に硫酸の濃度を取り 20 時及び 3 日後の腐蝕量を示した。20 時以下及び 9 日後の結果は省略した。之に依り次の事實が認められる。

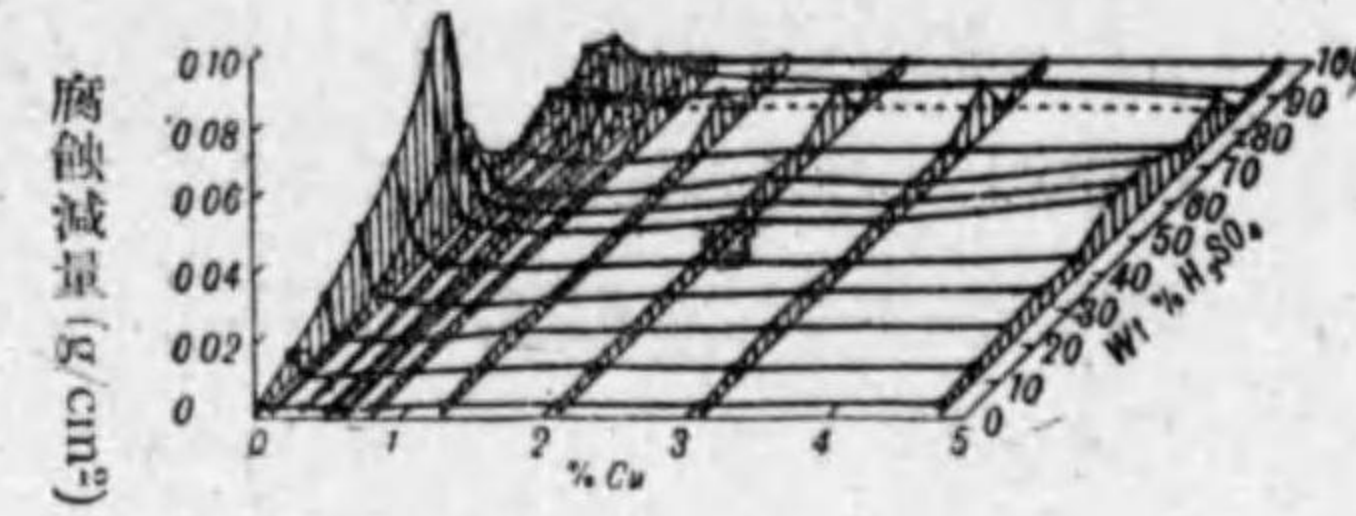
(a) 3 日後の結果を見るといつれの Cu 鋼も 50% $H_2SO_4$  に於て腐蝕度の極大を示し更に 80% 及び 90% に於て小さい極大を示す。50% $H_2SO_4$  に於ける極大及びそれ以下の濃度に於ける腐蝕量は各 Cu 鋼により著しく異り第 14 圖に示せる如く 0.5%Cu 附近の鋼が最も少いが、60% 以上の濃度に於ける腐蝕量は各 Cu 鋼に大差が無い。

(b) 0.07%Cu 鋼に於ては 50% $H_2SO_4$  迄硫酸の濃度の増加にほぼ比例して腐蝕量を増すが、Cu 添加量が増加すると共にはじめ硫酸の濃度と共に腐蝕量の増加する割合が極めて少く、40% $H_2SO_4$  附近から急激にこの割合が増加して 50% $H_2SO_4$  に於て極大を示す。

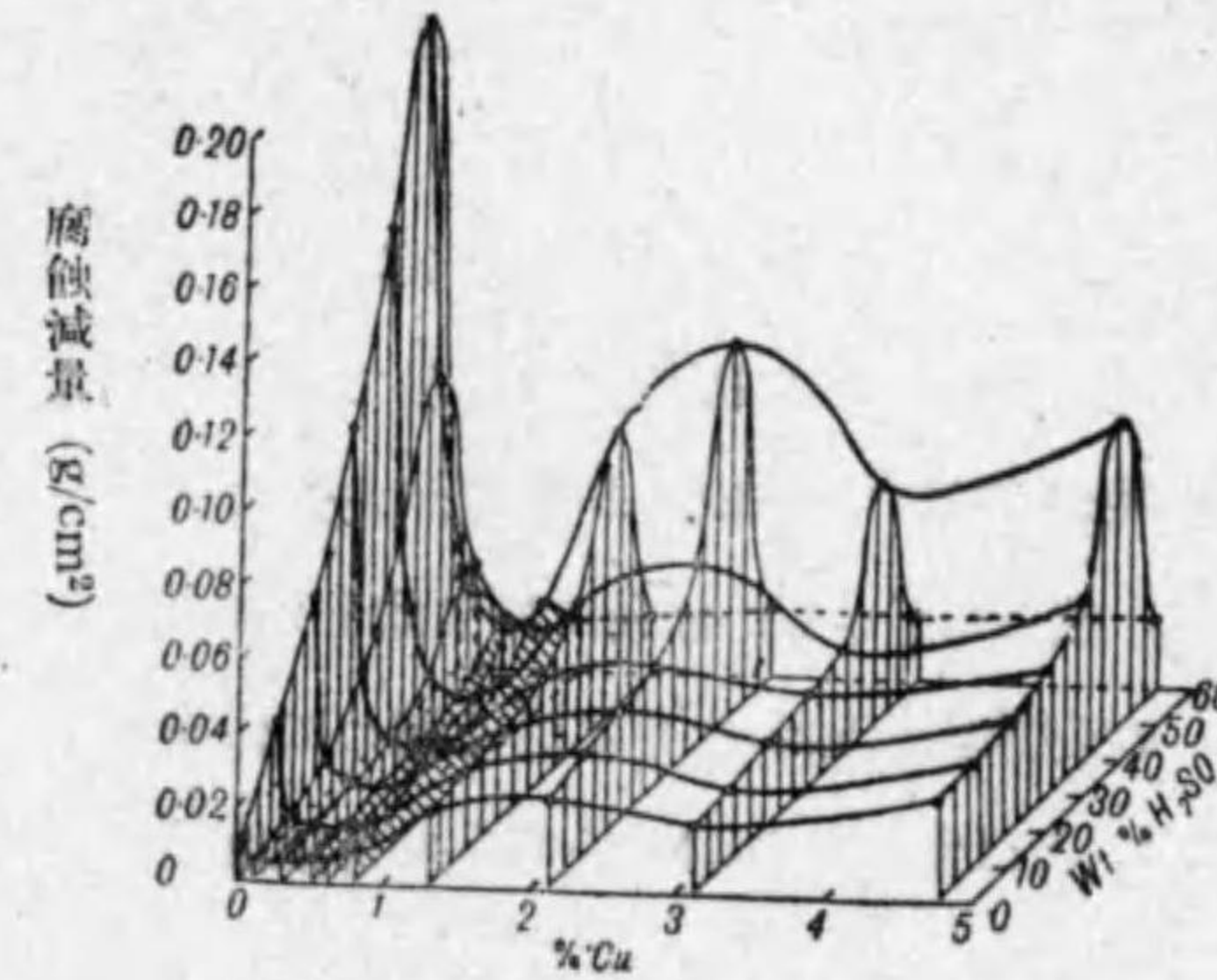
(c) 次に 20 時間後の結果を見ると Cu 添加量の少い鋼は 3 日後の結果と同様に硫酸の濃度の増加と共に腐蝕量を増し 55% $H_2SO_4$  に於て極大を示すが、Cu 添加量が 0.3% 以上になるとこの 55% $H_2SO_4$  に於ける極大が顯はれなくなる。しかし 80% 及び 90% に於ける極大は各 Cu 鋼とも 3 日後と同様に明瞭に顯はれて居る。しかもその腐蝕量は浸漬時間が増してもあまり増加しない。

第 16 圖 A は上の (i) 及び (ii) の結果を一括して見得る様に第 14 圖 A 及び第 15 圖に於ける 20 時間後及び 3 日後の各曲線を夫々まとめて圖示

(4) 村上, 佐藤, 鐵合金の耐酸性 (第 1 報), 二元鐵合金の耐酸性 (其一) の III. Fe-Cu 合金, 日本金屬學會誌, 2 (1938), 91.



第 15 圖(A) 20時間後



第 16 圖(B) 3日後

せるものである。3 日後の圖(B圖)に於て60% $H_2SO_4$  以上の部分は 20 時間後(A圖)と大差がないから省略した。

以上 (i) 及び (ii) の結果に於て、或は第 16 圖の A, B 圖を比較して、最も注目すべき點は約 0.5% 迄の Cu の添加 (硫酸が薄く且つ浸漬時間が短い時は約 0.1% Cu) に依り鋼の腐蝕度が著しく減する事及び約 0.5% 以上 Cu を添加すると腐蝕初期に於ては耐蝕性が大であるが浸漬時間が長くなると共に著しく腐蝕度を増しその結果 0.5% Cu 附近に腐蝕度の極小を生ずる事である。又 Cu 量の少い鋼は硫酸の濃度の増加と共に腐蝕度を増して 50% $H_2SO_4$  に於て極大を示すが Cu 添加量が 0.3% 以上になると浸漬時間が短い時は (少くとも 20 時間迄は) この極大が顯はれない事である。

3. 實驗結果の考察

#### (1) 50% 以下の硫酸水溶液による腐蝕試験結果の考察

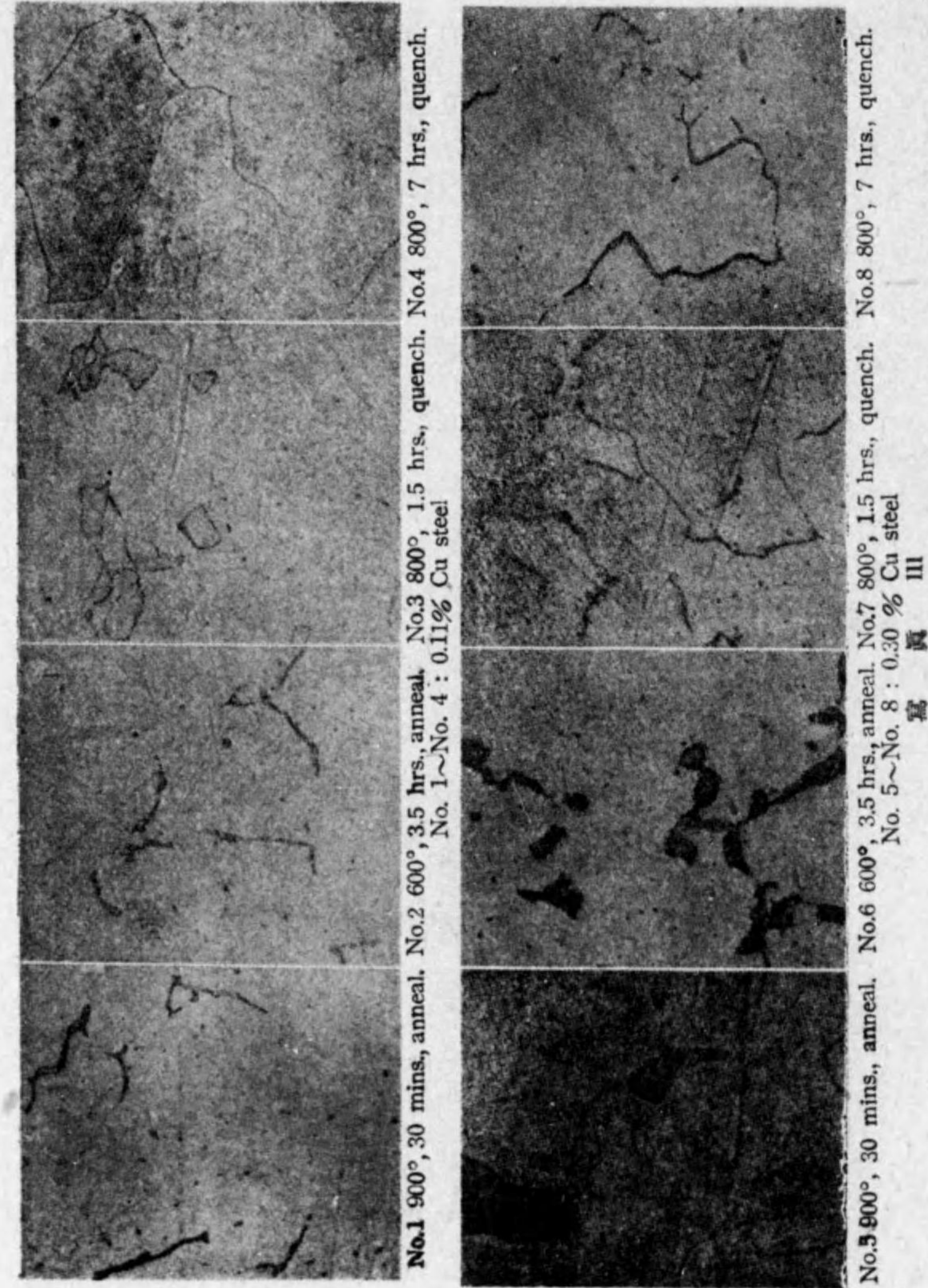
鐵の如く電位列に於て水素よりも卑な金屬が硫酸の如く酸化能を有せざる酸に溶解する場合の腐蝕機構は鐵イオンと水素イオンの置換析出に依る最も簡単なもので所謂水素發生型の腐蝕である。かゝる腐蝕現象に及ぼす鐵中の

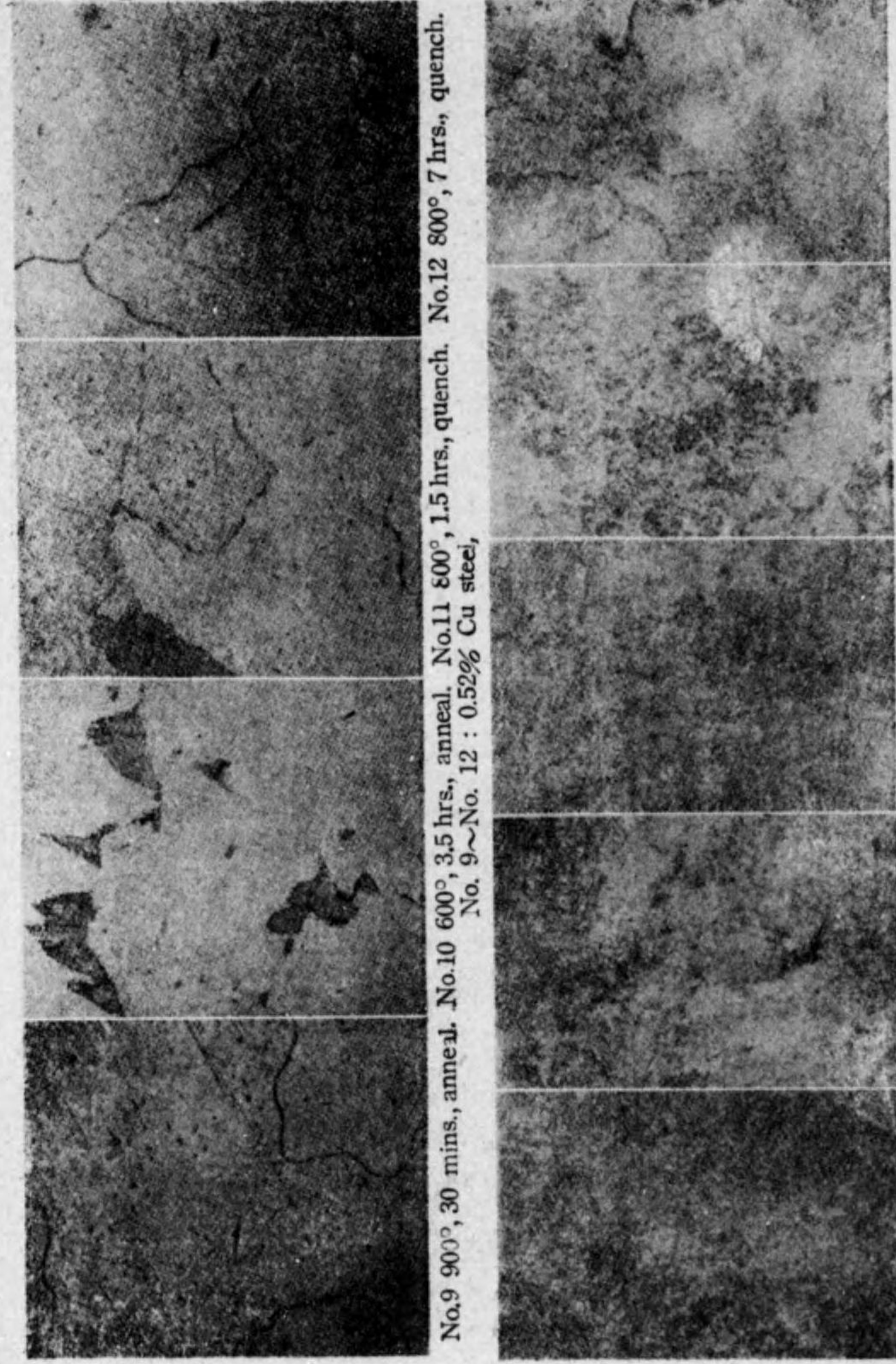


不純物の影響、本實驗に於ては Fe よりも貴な Cu の影響に就いては次の點を考へなければならぬ。(a) Fe と固溶してゐるか他相として存在するか、(b) Fe の電位に對する影響、(c) 水素過電壓に對する影響、(d) Cu が再析出して被膜を造るか否かその析出状態等である。

(1) Buchholtz & Köster によると  $\alpha$  鐵への Cu の溶解度は共析溫度 (810°) に於て約 3.4%Cu, 常溫に於て約 0.35%Cu である。本實驗に使用せる試片の組織は寫眞 III の No. 1, No. 5, No. 9 及び No. 13~No. 17 に示す如くである。之により寫眞 III の No. 1 に示す如く 0.11%Cu に於て既に共析晶が粒界に析出してゐるのを認めた。一般に固溶體中に於て組成の擴散は起り難いから固溶體中に變態區域が存在する時は冷却速度が十分に遅くなければ平衡に達し難いものがある。然るに Fe-Cu 合金に於てはその状態圖 (第 17 圖参照) に見る如く  $\gamma$ - $\alpha$  の變態完結線が水平に近く極めて偏析し易く平衡に達し難い状態にある。故に 0.11%Cu の鋼に於ても共析溫度に達した時猶  $\gamma$  相が残留して居て之が共析晶 ( $\alpha+\epsilon$ ) として現はれるのである。故に本供試驗片は 900° で 30 分焼鈍爐冷せるもその冷却速度が猶速く充分平衡に達してゐなかつた事が知られた。平衡状態に於て單相なるべき組成の合金に共析晶が現はれてゐるのであるから、地鐵はこの合金の平均組成よりも Cu 量少く共析晶は合金の平均組成よりも Cu 量が多い筈で、従つて添加せる Cu は大部分共析晶に含まれてゐる事になり極めて不均一な組織である。寫眞 III の No. 1, No. 5 及び No. 9 の試片を 600° で 35 時間焼鈍せるものは夫々 No. 2, No. 6 及び No. 10 に示す如く共析晶が切斷溶解して居り、800° で 1.5 時間加熱せるものは夫々 No. 3, No. 7 及び No. 11 に示す如く Cu が Fe 中に廣く擴散して居り、800° で 7 時間加熱せるものは夫々 No. 4, No. 8 及び No. 12 に示す如く 0.11% 及び 0.30%Cu 鋼は均一

(1) H. Buchholtz, W. Köster, Stahl u. Eisen, 50 (1930), 687.





No.9 900°, 30 mins., anneal. No.10 600°, 3.5 hrs., anneal. No.11 800°, 1.5 hrs., quench. No.12 800°, 7 hrs., quench.

No.9~No.12 : 0.52% Cu steel,

No.13 0.77% Cu steel. No.14 1.33% Cu steel. No.15 2.13% Cu steel. No.16 3.07% Cu steel. No.17 4.75% Cu steel.

No.13~No.17 : 900°, 30 mins., anneal.  
(Etched with 5% picric acid alcoholic solution x 300)

腐蝕 III

な固溶體となり、0.52%Cu 鋼は固溶體の地に  $\epsilon$  の析出を認めた。

Cu が Fe 中に固溶してゐる場合に Fe の電位は僅かに貴な方に移る事が考へられる。仍でこれが實測の結果は 0.3~0.5% 程度の Cu が固溶すると單極電位は僅かに貴になるがその値は實驗結果の如き腐蝕度の大なる減少を説明し得る位に極めて大なるものではなかつた。

Cu の添加が Fe の水素過電壓に及ぼす影響であるが先づ Cu が固溶してゐる場合を考へる。過電壓の現象は金屬表面の性質に關係するものである。故に他金屬と固溶體をなす場合には結晶の性質が異なるから過電壓も異つてくる。Reader 等の研究に依ると固溶體合金の場合には (1) Cu-Ni 合金の如く合金の過電壓が二つの純金屬の中間に位し成分と共に次第に變化する場合と、(2) Sn に Pb, Cu に Sn, Ag に Zn を添加せる場合の如く僅かの固溶體濃度で急に過電壓の上昇があり極大に達し其後濃度の増加と共に緩慢に低下する場合との二つの場合が知られてゐる。Cu の水素過電壓は Fe のそれよりも大である。而して Fe に Cu が固溶せる場合には 0.1~0.3% で第 14 圖に示す如く著しく腐蝕度を減ずるから恐らく上の (2) の場合であらうと思はれる。前報に於てはかく假定して説明したのである。過電壓に及ぼす電解液の組成の影響に就いては未だ一般的の規則が知られてゐないが酸性の場合には酸の濃度が變じた位では過電壓に著しい變化を生じない事が數種の金屬につき數人の研究者に依つて確められてゐる。故に第 14 圖に示す如く硫酸の濃度が 1% から 50% 迄増加しても同様に 0.3%Cu 附近まで腐蝕度が著しく減ずる理由を水素過電壓が大になる事に依つて説明して不都合はない。

次に Cu が他相 ( $\epsilon$ ) として析出してゐる場合を考へる。Cu は Fe よりも貴な金屬であるから少量の Cu を固溶した地鉄 ( $\alpha$ ) が陽極部となり少量の Fe を固溶した Cu 固溶體  $\epsilon$  が陰極部となつて局部電池を構成し水素はこの陰極部から析出するであらう。勿論  $\epsilon$  は平衡状態に於ては常溫に於ける固溶

度以上の組織の鋼に現はれるもので溶解度の變化により冷却の途中で  $\alpha$  の境界或は境界面に析出し、更に Cu 量が増せば共析品 ( $\alpha + \epsilon$ ) として現はれるが本實驗の場合には偏析により 0.1%Cu 鋼にも共析品として  $\epsilon$  が現はれてゐる。この共析品に於ては  $\alpha$  が溶けて  $\epsilon$  が豊富になりこの  $\epsilon$  群が周囲の  $\alpha$  に対し陰極となつて働く様に反應は進行するであらう。而して Cu 量の多い  $\epsilon$  面に於ける水素過電壓は  $\alpha$  面に於けるそれよりも大であるから、Cu を添加しない時に地鉄中で陰極部となつた所から水素を析出する場合よりも遙に水素瓦斯が発生し難く従つて腐蝕度も Cu を含まない鋼よりも小であらう。第 14 圖に於て 20 時間後の曲線がどれも 0.1~0.3%Cu 迄著しく腐蝕度を減じそれ以上 Cu 添加量が増し Cu が他相として析出してゐても腐蝕度が殆ど變化しないのはこの理由に由るものと思はれる。かくの如く水素過電壓の影響が大きいのは鐵の硫酸による腐蝕速度が陰極面に於ける水素發生速度にのみ支配されてゐるからである。

次に Cu の再析出に就いてあるが鐵に溶解してゐる Cu が Fe と共に硫酸中に溶解するか否かは正確に知り得ない。例へば Tammann & Dreyer<sup>(1)</sup> は Fe 原子が溶解せる後に Cu 原子が残留して表面に擴つて之を被ふと考へてゐる。又前報に於てもその様に記したが、然し金屬 Cu そのものは硫酸に溶解しないがそれ故に Fe 中に固溶せる Cu も溶解しないとは言へない。即ち普通の金屬状態の Cu と Fe 原子中に散在してゐる Cu 原子とは遙かに異つた状態にあるもので後者は前者よりも低い電位でイオン化すると考へられてゐる。故に Cu は Fe と共に一度溶解出した後直ちに再析出すると考へる方が妥當であらう。尤も溶液中に Cu イオンは檢出出来ないから Cu イオンは非常に速かに鐵面上に再析出するものと考へられその意味から Cu イオンは残留して表面を被ふと言つてもよい。かくの如く Cu は再析出するもので

(1) G. Tammann, K. L. Dreyer, Z. anorg. allg. Chem., 221 (1934), 124.

あるから腐蝕の初期に於ては地鉄とその粒界或は劈開面に析出してゐる Cu の固溶體  $\epsilon$ 、或は共析品中の  $\epsilon$ 、進んでその  $\epsilon$  群と周囲の  $\alpha$  との間に局部電池が構成されるが、浸漬期間が増し再析出する Cu 量が増すとこの再析出 Cu と地鉄との間に局部電池が構成される。この再析出 Cu は純 Cu で  $\epsilon$  とは異なる點に注意すべきである。腐蝕の初期に於ては  $\epsilon$  面に於ける水素過電壓が大であるから腐蝕が著しく低減される事は前述の如くであるが、第 14 圖に於て 3 日及び 9 日後の曲線を見ると 1%Cu 以上の添加により著しく腐蝕量を増し 2%Cu に於て極大を示すが、20 時間後の曲線にはかゝる傾向なく、又第 15 圖に於ても 3 日後の曲線は 50% $H_2SO_4$  に於て極大を示すが、0.3% Cu 以上の鋼の 20 時間後の曲線にはかゝる傾向がない。これは明かに腐蝕期間の増加と共に腐蝕を促進させる原因が試片面に生ずる事を示すものでこれは上記の Cu の再析出に歸せられる。

再析出 Cu の腐蝕に及ぼす影響にはその再析出状態が強く影響する。即ち Cu が非常に緻密に鍍金状に析出して Cu の薄い被膜を造れば酸が鐵面に擴散するのを妨げる機械的な保護作用を生じ、海綿状に析出すれば鐵との間に局部電池作用を生じて鐵の腐蝕を促進する。又腐蝕状態は水素過電壓にも影響し海綿状に析出せるもの程水素過電壓が小であるから益々腐蝕が促進せら

(1) 例へば Knobel [Trans. Amer. Electrochem. Soc., 47 (1925)] の Cu についての測定結果を引用すると

Dk (A/cm <sup>2</sup> )	過電壓	
	滑かな Cu	海綿 Cu
0.001	0.450	0.347
0.01	0.581	0.439
0.1	0.801	0.528
1.0	1.252	0.652

過電壓は表面の現象であるから金屬の履歴、表面の性質に依り著しく異つた値を示す、故に他の研究者は滑かな Cu 面に於ける過電壓は 0.415 volt、海綿銅のそれは 0.135 volt と云ひ同じ海綿銅と云つてもその電着状態に依つて過電壓の値は著しく異つてくる。

れる。而して Cu の再析出状態は電解液の水素イオン濃度、試片の組織其他種々の因子により影響されるが、電解の際に水素発生を伴ふ如き場合には Cu は海綿状に析出し易い事が知られてゐる。故に酸が稀薄であれば水素イオン濃度が小で水素瓦斯の発生も少いから Cu は緻密に析出して均一な被膜を造り易く、緻密な析出 Cu は海綿状の Cu に比してその水素過電圧も大きく、又酸の擴散を妨げる機械的な保護作用も生ずるのであらう。以上の關係に依つて先づ第 15 圖の曲線を説明するならば次の如くである。3 日後の曲線を見ると Cu 添加量の微量の鋼は酸の濃度の増加にほぼ比例して腐蝕度が増加してゐるが、これは Cu の保護皮膜を造りきれないからであらう。Cu 添加量が多くなると初め酸の濃度の増加に伴つて腐蝕度の増す割合が非常に少いのは Cu の再析出被膜の保護作用に由るのであらう。而して 40% $H_2SO_4$  附近から腐蝕度が急に大になるのはこの再析出 Cu が皮膜とならず海綿状に生成されるのに由るのである。酸の最も強く水素瓦斯発生のも最も盛な 50%  $H_2SO_4$  に於ては Cu は最も海綿状に析出し易く、従つてその水素過電圧も著しく小になり機械的な保護作用も著しく低減するので局部電池作用に依つて腐蝕度が急に増すものと思はれる。然るに同じ第 15 圖の Cu 添加量が 0.3% 以上の鋼の 20 時間後の曲線にはこの 50% $H_2SO_4$  に於ける極大が現はれてゐない、しかし 20 時間後に於ても勿論少量ではあるが Cu は析出して居るのであるから 3 日後の曲線に極大が現はれるのは Cu の析出量が増加した結果である。即ち再析出 Cu は少量であれば保護皮膜を造る性質があるが多量に厚く析出すると海綿状になり保護作用が失はれるものと思はれる。

第 14 圖の各曲線もこれに關聯して次の如く説明出来る。20 時間後の曲線が 0.1~0.3%Cu 迄著しく腐蝕度を減じそれ以上 Cu 添加量を増しても腐蝕度が殆ど變化しない理由は前記の如く  $\epsilon$  面の水素過電圧が効果を示してゐるからである。勿論 20 時間後でも少量の Cu の析出はあるが少量の Cu は上記の如く保護被膜を造る性質があるから腐蝕を促進しないのである。又

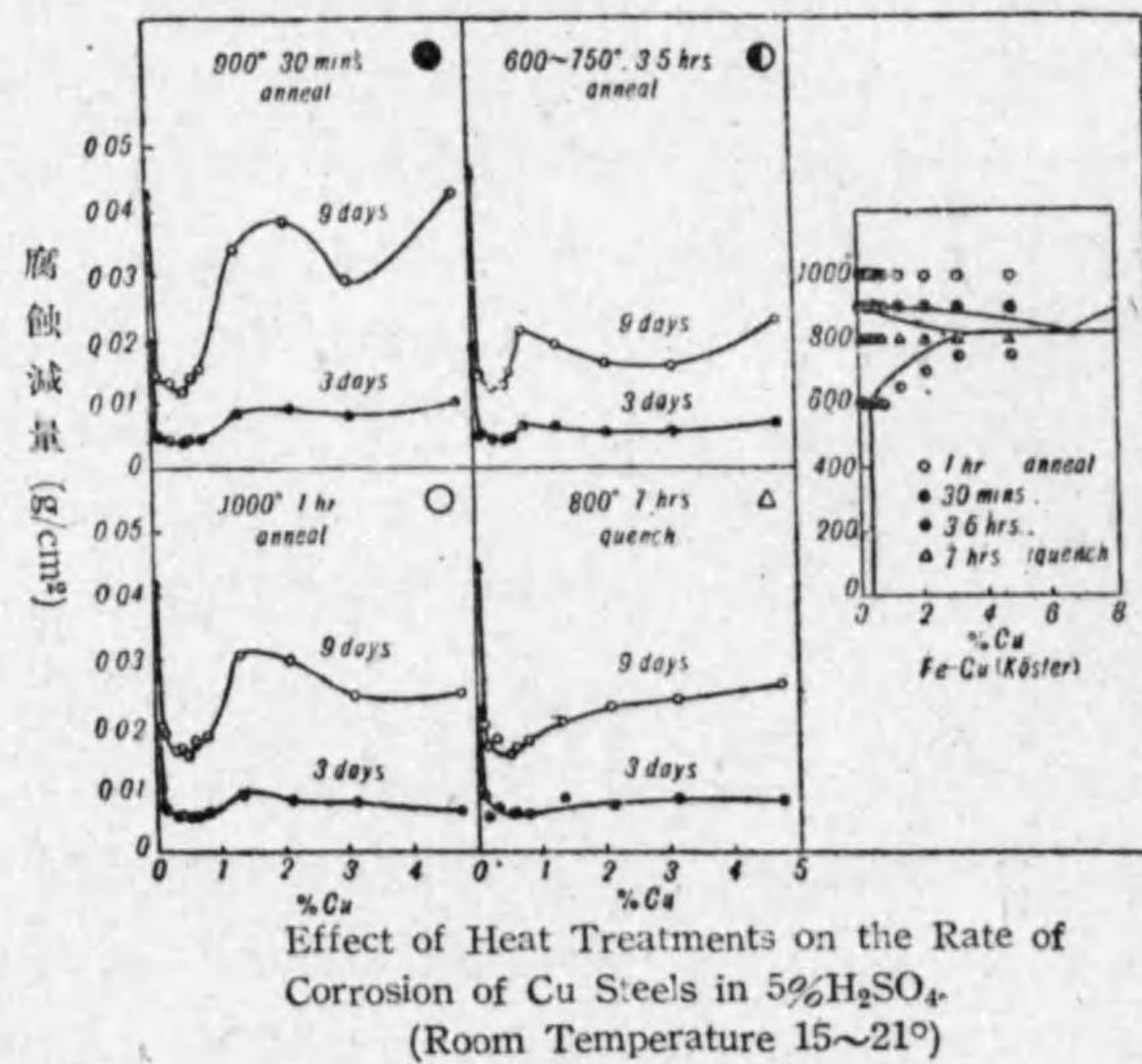
稀薄硫酸中に於ては腐蝕度の極小點が浸漬時間の増加と共に明かに 0.1% から 0.5%Cu 附近に移動してゐるがこれは恐らく Cu の再析出量が次第に増して約 0.5%Cu 附近で最も均一に Cu 被膜が生じ機械的な保護効果が極大に達するのであらう。0.5%Cu 以下の鋼では再析出する Cu が微量で極大の保護効果を示すには尙不充分であるのであらう。硫酸の濃度が大きになると腐蝕度も大で、Cu が短時間に再析出する量も多いから浸漬 20 時間で既に 0.5%Cu 附近に極小點が現はれてゐる。即ちこの極小點は主として Cu の析出状態とその量に關係するもので前報に述べた如く常温に於ける Cu の固溶度と一致するものではないと思ふ。尙鐵面を保護し得る Cu の量は非常に微量で Oberbeck に依れば約  $1.10^{-3}$ mm の厚さで充分であるといはれてゐる。これは Cu 約 3 原子の厚さでこれにより鐵は既に Cu の電位を示すが、しかしこの厚さでは Cu の色は認められないものである。本實驗に於ても 1%Cu 以下の鋼には析出せる Cu の色は認められないで炭化物その他の不溶解性殘留物により黒色を呈してゐた。Cu 添加量が 0.5% 以上になると再析出する Cu 量も時間と共に増加し上記第 15 圖の曲線の説明に於ける如く被膜が厚くなると共に海綿状に變化し機械的な保護作用が失はれて鐵面との間に局部電池作用を生じ著しく腐蝕度を増すのである。

尙第 14 圖の 3 日以後の各曲線に於て 2%Cu 附近に極大、3%Cu 附近に極小の現はれる理由は鋼の組織に關係するもので次の如く説明出来るであらう。即ち状態圖によれば Cu の溶解度は 0.5%Cu 以上に於て温度と共に著しく異なる。故に 0.5~3%Cu の Cu 鋼に於ては冷却の途中にて  $\alpha$  から  $\epsilon$  を析出する。又前記の如く Cu の擴散速度は遅いから 900° 附近の冷却速度が大である程偏析により共析晶が析出する。故に Cu 量が多い程  $\epsilon$  並に共析晶の析出量が増し、時間の経過と共に再析出して被覆する Cu の状態が  $\epsilon$  及び共析晶の存在により不均一になり易く各所に局部電流を生じて腐蝕を促進する。これに反し Cu 量の多い事は Cu の過飽和な一層耐酸性の  $\alpha$  固溶體を生

じ易く、これは耐酸性を大にする。又 Cu が或程度以上多くなると多量の  $\epsilon$  が一様に析出して表面全体が共析晶に近い組織になり Cu の再析出して被覆する状態も  $\epsilon$  が比較的散在してゐる状態に於けるよりもより均一になり易い。かゝる相反する現象から 2%Cu 附近に極大、3%Cu 附近に極小が現はれるものと思はれる。

### (2) 腐蝕度に及ぼす熱処理の影響

2%Cu 附近に於ける極大、3%Cu 附近に於ける極小は Cu の再析出状態の差に依つて生じ、その差の生ずる原因は Cu 鋼の組織に關係する事は前述の如くである。Fe 中に於ける Cu の擴散速度は極めて遅いからその組織、或は Cu の均一に擴散する程度は熱處理上の僅かな差で非常に異つてくる筈である。而して組織が異れば Cu の再析出状態が異り腐蝕度も變化すると考へられる。次にこれを確めた。900° で 30 分焼鈍せる 4 組の Cu 鋼をとり 1 組は 1000° で 1 時間焼鈍爐冷し、1 組は 600~750° (第 17 圖参照) で



第 17 圖

3.5 時間焼鈍爐冷し、1 組は 800° で 7 時間加熱後水中焼入し、これ等を同時に 5% $H_2SO_4$  に依つて腐蝕試験を行つた。第 17 圖はその結果である。<sup>(1)</sup>これに依ると最初の腐蝕度の極小はいづれも 0.5%Cu 附近に現はれてゐるが、Cu 量の多い鋼の腐蝕度の變化は各熱處理により著しく異なる。即ち 600° で焼鈍せるものは 0.8%Cu に極大、1000° で焼鈍せるものは 1.3%Cu に極大を生じ、800° より焼入せるものには極大がない。これ等の結果は二回實驗して確めた。偏析せる共析晶が加熱により擴散する如き變化は寫眞 III の No. 1~No. 12 に示す如く檢鏡により容易に認められるが地獄中に Cu が均一に固溶してゐる程度等は認むべくもないし、又それ等の組織の差により Cu の再析出状態が如何に變化すべきかは現在のところ知り得ないから第 17 圖の各曲線に對し夫々明確な説明を與へ得ない。然し變態點附近の冷却速度により  $\epsilon$  及び共析晶の析出状態が異り、變態點以下の加熱溫度及び時間に依つて地獄中に Cu が均一に固溶する程度が異り、又變態點以下の冷却速度により地獄中に Cu が過飽和に固溶して残る程度が異なるから熱處理が異れば腐蝕に際しても局部電池の電流密度その他に差を生じて Cu の再析出状態及び析出 Cu の水素過電壓が異りこれが腐蝕度に影響する事は明かである。

普通工業用の鋼には Cu を 1%以上添加する事はないから 1%Cu 以上の鋼の腐蝕度の變化は重要なものでない。これに反し 0.5%Cu 附近の極小は第 17 圖に示す如く熱處理を變へても必ず出現し又その腐蝕量も變化が無いから重要な現象である。

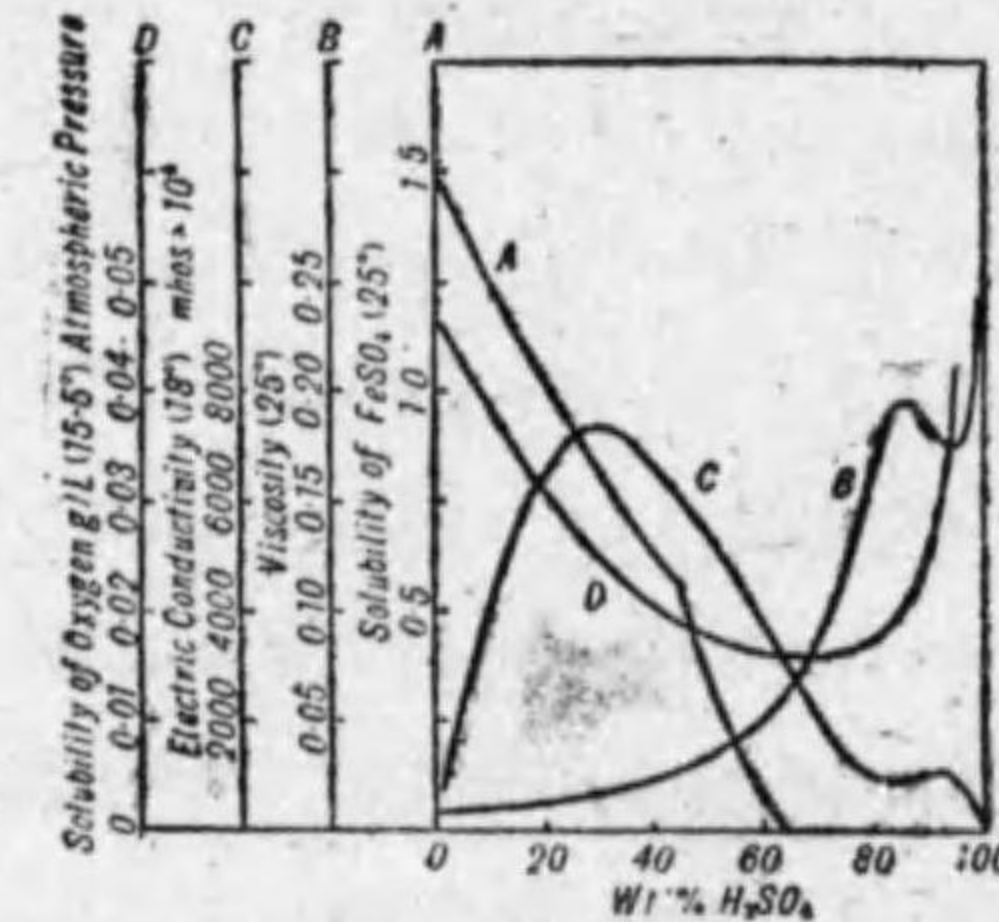
### (3) 55%以上の硫酸水溶液による腐蝕試験結果の考察

第 14 圖によると 55% $H_2SO_4$  を境として 60%以上の硫酸中に於ては著しく腐蝕度を減じ腐蝕曲線も殆ど水平になつて Cu 添加量の影響が殆ど現は

(1) この實驗は第 14, 15 圖と異り 20 時以下の測定を行はず直ちに 3 日後次いで 9 日後の腐蝕量を測定した、また實驗期日(室温)も異なるから同じ 900° で 30 分焼鈍せるものも第 14 圖の 5% $H_2SO_4$  によるものと腐蝕量が著しく異なる。

れず腐蝕現象が 50% 以下の硫酸中に於けるものと明かに異なる事が知られる。60% 以上の硫酸中に於て腐蝕度の激減する理由としては第 18 圖に示す如く  $H_2SO_4$  分子の解離度、従つて水素イオン濃度が減じ酸としての強さが減する事、63%  $H_2SO_4$  に於て  $FeSO_4$  の溶解度が零になる事、溶液の粘性が 60% 附近から急激に増加する事、等が挙げられる。これ等の原因により生じた  $FeSO_4$  が鐵面から除去され難く腐蝕の進行が阻止されるからである。又 Cu の再析出の如き現象が起る程腐蝕が進行しないから Cu 添加量の影響が現はれないのは當然である。

尙ほ第 15 圖に於ていづれの Cu 鋼も 70%  $H_2SO_4$  に於て極小、80 及び 90%  $H_2SO_4$  に於て極大を示すがこれは第 18 圖に示す如く電気傳導度、即ち硫酸分子の解離度及び粘性がこの濃度附近で異常な變化を示す事と關係するのであらう。例へば 70%  $H_2SO_4$  に於ける極小は酸素の溶解度の極小と一致し、90%  $H_2SO_4$  に於ける極大は解離度の極大とほぼ一致し、85%  $H_2SO_4$  に於ける極小は粘性の極大及び電気傳導度の極小と一致する。



第 18 圖

#### 4. 總 括

(1) 1~98% の各種濃度硫酸水溶液による各種 Cu 鋼の腐蝕試験を行ひ Cu 添加量と腐蝕度、硫酸の濃度と腐蝕度の關係及びこれ等の關係が腐蝕期間と共に變化する關係を求め次の結果を得た。

(a) 硫酸の濃度一定なる時は 0.5% Cu 附近まで著しく耐酸性を増し、Cu 添加量が 0. % 以上の鋼は腐蝕初期には耐酸性が大であるが腐蝕期間の増加と共に著しく腐蝕度を増加し、その結果 0.5% Cu 附近に極小が現はれる。

(b) 上記 (a) の結果は 50%  $H_2SO_4$  迄で 60%  $H_2SO_4$  以上では腐蝕現象が全く異り腐蝕度が著しく減すると共に Cu 添加量の影響も殆ど現はれない。

(c) Cu 添加量を一定にして硫酸の濃度を變へると 50%  $H_2SO_4$  に於て著しい極大、更に 80% 及び 90% に於て極大を示す。然し腐蝕期間が短く、Cu 添加量が 0.3% 以上であると 50%  $H_2SO_4$  に於ける極大は現はれない。

(2) 50% 以下の硫酸中に於ける銅の腐蝕は水素發生型の腐蝕であるから局部電池をなす陰極部の水素過電壓と Cu の再析出状態との二つの因子に依つて (1) の結果を考察し次の如く説明を試みた。

(a) 腐蝕初期：固溶體の範圍に於ては Cu を固溶せる地鐵面の水素過電壓が高いので腐蝕度が低減する。Cu が他相として存在する場合にはその Cu に富んだ他相が陰極部となるが、その面の水素過電壓が高いから腐蝕度が低減する。

(b) 腐蝕後期：Cu の再析出の現象があるからその析出状態が著しく腐蝕度を左右する。微量の Cu が緻密に均一に析出する時は酸の擴散を妨げる機械的な保護作用に依り耐酸性は最も大になる。これが 0.5% Cu 附近に現はれる。酸の濃度が大であるか或は再析出する Cu 量が多くなると Cu は海綿狀に析出する傾向を生じて機械的な保護作用は失はれ、鐵面との局部電池作用に依り腐蝕度が増す。故に腐蝕後期には 0.5% Cu 附近に極小が現はれる事になる。又 Cu 再析出状態には鋼の組織の相違も影響する。

(3) 60% 以上の硫酸中に於ては  $FeSO_4$  が不溶になり硫酸の粘性も大になつて鋼の溶解度が著しく減するから Cu 添加の影響が現はれない。



表に示す通りである。

3. 0.5, 2, 5, 10, 20, 30% 鹽化第二鐵  
水溶液に對する耐蝕性と腐蝕狀況

(1) 0.5% 鹽化第二鐵水溶液中に於ける耐蝕性の比較とその腐蝕狀況

(以下 0.5%~30% 鹽化第二鐵水溶液に對する各試料の耐蝕性の順位及腐蝕狀況は耐蝕性の順に記載す)

0.5% 鹽化第二鐵水溶液に對しては 12 種類の試料中第 12 表及び第 13 表

に記載した 8 種の試料を浸漬して

耐蝕性の比較及び腐蝕狀況を試験

して見た。その結果は第 12, 13

表及第 19, 20 圖に示す通りで

Nemicle C(NVII), 33%Cr の不

銹鋼は腐蝕減量 0 で、試料は浸漬

前と全く同様で變化なく 40%Cr

不銹鋼及び Nemicle (MAI) も

殆ど腐蝕減量なく、Necomicle

(MA7), Nemif CL2(NL), Ne-

mif CCL(NQ)は 3/10~4/10mg

の腐蝕減量で何れも試料は浸漬前

と同様で變化なかつた。(NI) 即ち Nemicle F(1) は腐蝕減量 3.1 mg であ

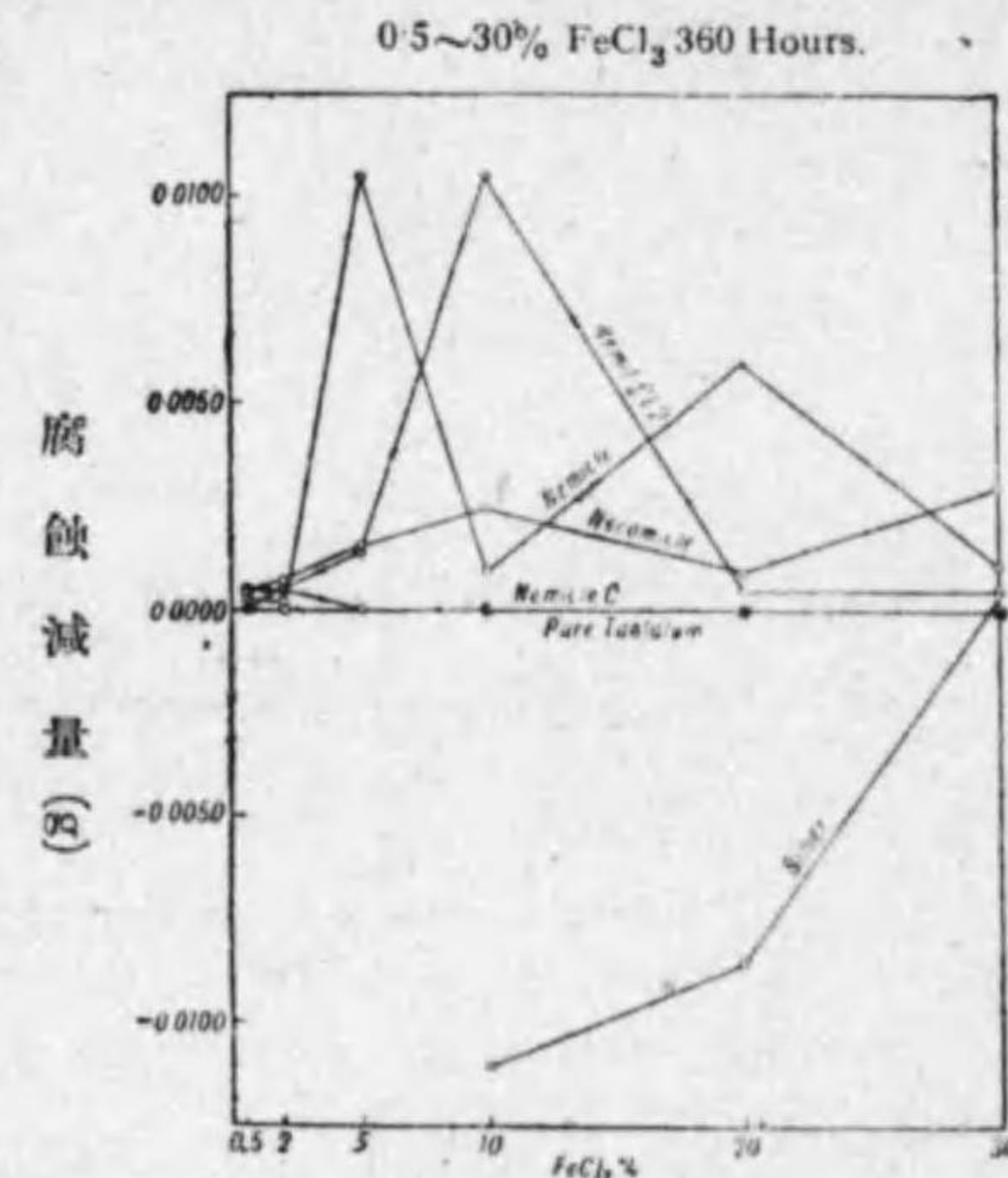
つたが同様試料の表面は見た目に變化はなかつた。

(2) 2% 鹽化第二鐵水溶液中に於ける耐蝕性の比較とその腐蝕狀況

2% 鹽化第二鐵水溶液に對しても 0.5% の場合と同様 12 種類の試料中 7

種の試料を浸漬して耐蝕性の比較試験を行つた。その結果は第 12, 13 表及

第 19, 20 圖に示す通りで、33%Cr 不銹鋼は腐蝕減量 0 で、次は Nemicle



第 19 圖

第 12 表 Comparison of Total Weight Loss of Various Alloys Dissolved by 0.5, 2, 5, 10, 20, 30% FeCl<sub>3</sub> Solutions after 360 Hours at Room Temperature. \* Weight Increase

記 號	名 稱	0.5% FeCl <sub>3</sub> (1~14°)		2% FeCl <sub>3</sub> (1~14°)		5% FeCl <sub>3</sub> (1~14°)	
		360 時間後の全減量 (瓦)	360 時間後の減量 (瓦/cm <sup>2</sup> /時)	360 時間後の全減量 (瓦)	360 時間後の減量 (瓦/cm <sup>2</sup> /時)	360 時間後の全減量 (瓦)	360 時間後の減量 (瓦/cm <sup>2</sup> /時)
Mo	Pure Molybdenum						
Ta	Pure Tantalum						
Ag	Pure Silver						
NI	Nemicle F(1)	0.0031	1.288 × 10 <sup>-6</sup>	0.0374	1.553 × 10 <sup>-5</sup>	0.0486	2.020 × 10 <sup>-5</sup>
NVII	Nemicle C	0.0000	0.000	0.0005	2.080 × 10 <sup>-7</sup>	0.0000	0.000
MAI	Nemicle	0.0002	8.310 × 10 <sup>-8</sup>	0.0002	8.340 × 10 <sup>-8</sup>	0.0105	4.365 × 10 <sup>-6</sup>
MA7	Necomicle	0.0004	1.662 × 10 <sup>-7</sup>	0.0006	2.492 × 10 <sup>-7</sup>	0.0015	6.230 × 10 <sup>-7</sup>
NL	Nemif CL. 2	0.0004	1.660 × 10 <sup>-7</sup>	0.0004	1.661 × 10 <sup>-7</sup>	0.0014	5.820 × 10 <sup>-7</sup>
NQ	Nemif CCL	0.0004	1.662 × 10 <sup>-7</sup>	0.0004	1.677 × 10 <sup>-7</sup>	0.0072	2.990 × 10 <sup>-6</sup>
FR	33% Cr Stainless Steel	0.0000	0.000	0.0000	0.000	0.2379	9.910 × 10 <sup>-5</sup>

記 號	名 稱	10% FeCl <sub>3</sub> (1~14°)		20% FeCl <sub>3</sub> (1~14°)		30% FeCl <sub>3</sub> (1~14°)	
		360 時間後の全減量 (瓦)	360 時間後の減量 (瓦/cm <sup>2</sup> /時)	360 時間後の全減量 (瓦)	360 時間後の減量 (瓦/cm <sup>2</sup> /時)	360 時間後の全減量 (瓦)	360 時間後の減量 (瓦/cm <sup>2</sup> /時)
Mo	Pure Molybdenum	0.7016	2.918 × 10 <sup>-4</sup>	2.0546	8.540 × 10 <sup>-4</sup>	3.4448	1.380 × 10 <sup>-3</sup>
Ta	Pure Tantalum	0.0000	0.000	0.0000	0.000	0.0000	0.000
Ag	Pure Silver	0.0114	4.610 × 10 <sup>-5</sup>	0.0086	3.580 × 10 <sup>-6</sup>	0.0003	1.200 × 10 <sup>-7</sup>
NI	Nemicle F(1)	0.9280	3.850 × 10 <sup>-4</sup>	3.8685	1.605 × 10 <sup>-3</sup>	5.6542	8.450 × 10 <sup>-3</sup>
NVII	Nemicle C	0.0000	0.000	0.0000	0.000	0.0000	0.000
MAI	Nemicle	0.0009	3.740 × 10 <sup>-7</sup>	0.0060	2.496 × 10 <sup>-6</sup>	0.0011	4.620 × 10 <sup>-7</sup>
MA7	Necomicle	0.0024	9.980 × 10 <sup>-7</sup>	0.0008	3.335 × 10 <sup>-7</sup>	0.0028	1.031 × 10 <sup>-6</sup>
NL	Nemif CL. 2	0.0105	4.370 × 10 <sup>-6</sup>	0.0004	1.661 × 10 <sup>-7</sup>	0.0004	1.664 × 10 <sup>-7</sup>
NQ	Nemif CCL	0.1823	7.580 × 10 <sup>-5</sup>	1.4458	6.010 × 10 <sup>-4</sup>	4.9928	2.078 × 10 <sup>-3</sup>
FR	33% Cr Stainless Steel	0.0207	8.630 × 10 <sup>-6</sup>	0.7857	3.263 × 10 <sup>-4</sup>	0.5486	2.283 × 10 <sup>-4</sup>



第 13 表 Comparison of Total Weight Loss of 33%Cr, 40%Cr Stainless Steels and 33%Cr 7%Mo Stainless Steel Dissolved by 0.5, 2, 5, 10, 20, 30% FeCl<sub>3</sub> Solutions after 48, 96, 192, 264, and 360 Hours at Room Temperature.

記號	名 稱	濃 度	48 時 間後の 全減量 (瓦) (8~19°)	96 時 間後の 全減量 (瓦) (8~19°)	192 時 間後の 全減量 (瓦) (8~19°)	264 時 間後の 全減量 (瓦) (8~19°)	360 時 間後の 全減量 (瓦) (8~19°)	360 時 間後の 減 量 (瓦/cm <sup>2</sup> /時)
FR	33%Cr Stain- less Steel	0.5%	—	—	—	—	0.0000	0.000
FR	" "	2%	—	—	—	—	0.0000	0.000
FR	" "	5%	0.0001	0.0061	0.0067	0.0096	0.0301	1.250 × 10 <sup>-6</sup>
FR	" "	10%	0.0005	0.0012	0.0978	0.1005	0.1473	6.110 × 10 <sup>-5</sup>
FR	" "	20%	0.2089	0.2236	0.7047	0.8080	0.8363	3.490 × 10 <sup>-4</sup>
FR	" "	30%	0.0481	0.1589	0.5810	0.8212	0.1137	4.630 × 10 <sup>-4</sup>
FR'	40%Cr Stain- less Steel	0.5%	—	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	1.220 × 10 <sup>-7</sup>
FR'	" "	5%	—	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000
FR'	" "	10%	—	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000
FR'	" "	20%	—	0.0006	0.1843	0.4851	0.5006	2.820 × 10 <sup>-4</sup>
FR'	" "	30%	—	0.0027	0.0077	0.0215	0.0269	1.170 × 10 <sup>-5</sup>
FMR	33%Cr 7%Mo Stainless Steel	5%	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000
FMR	" "	10%	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000
FMR	" "	20%	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000
FMR	" "	30%	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000

(MAI), Nemif CL2 (NL), Nemif CCL (NQ), Nemicle C (NVII), Necomicle (MA7)の順で, Nemicle C は 5/10 mg の腐蝕減量で幾分腐蝕された傾向であるが, 何れも腐蝕減量 2/10~6/10 mg 程度で試料は浸漬前と殆ど變りなく, (NI) 即ち Nemicle F (1) は 0.0374 g で相當腐蝕減量大なるにもかゝらず試料は幾分光澤を失つたかと思はるゝ程度で浸漬前と殆ど變化のないのは注意すべき事實である。これが現象の詳細に就ては後報に譲る。

(3) 5%鹽化第二鐵水溶液中に於ける耐蝕性の比較とその腐蝕狀況

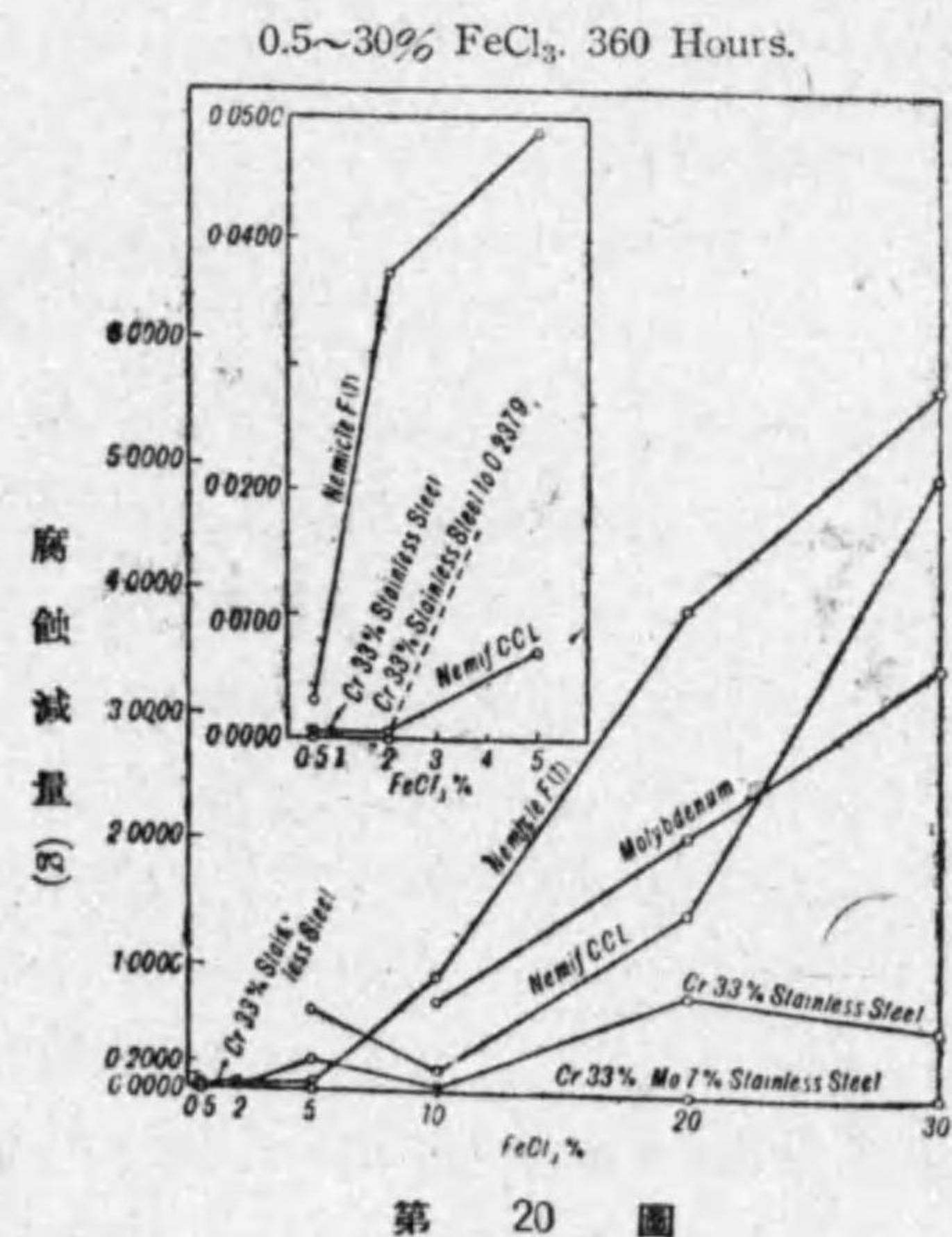
5%鹽化第二鐵水溶液に對しては 12 種類の試料中 9 種の試料を浸漬して

耐蝕性の比較試験を行つた。その結果は第 12, 13 表及第 19, 20 圖に示す通りで, Necomicle C(NVII), 40%Cr 不銹鋼, 33%Cr 7%Mo 不銹鋼は腐蝕減量は 0 で, 試料は浸漬前と全く變りなく, 次は Nemicle (MA7), Nemif CL 2 (NL), Nemif CCL (NQ) の順で試料は何れも浸漬前と殆ど變りなく, Nemicle(MAI) も 0.015 g の腐蝕減量で浸漬前と殆ど變りなく, (NI) 即ち Nemicle F (1) は 0.0486 g の腐蝕減量で光澤は浸漬前と變りないが硝子フツクに接觸して居る試料の下面が少しく孔蝕されて居た。33%Cr の不銹鋼は光澤は浸漬前と變りないが, 硝子フツクに接觸して居た部分が侵蝕されて居た。タンタラムは何等腐蝕せられず全く浸漬前と變りなかつた。

(4) 10%鹽化第二鐵水溶液中に於ける耐蝕性の比較とその腐蝕狀況

10%鹽化第二鐵水溶液に對する 12 種類の試料の耐蝕性の比較試験の結果

も亦第 12,13 表及第 19, 20, 21 圖に示す通りで, タンタラム, Nemicle C(NVII), 40%Cr 不銹鋼, 33%Cr 7%Mo 不銹鋼は腐蝕減量 0 で, 一番耐蝕性大で, 試料は全く浸漬前と變りなく, 次は Nemicle (MAI), Necomicle(MA7), Nemif CL, 2 (NL) で以上の三つの試料は浸漬前と殆ど變りなく, 次は 33%Cr の不銹鋼で腐蝕減量は 0.0207 g で, 試料の光澤は浸漬前と變りないが硝子フツクに接



第 20 圖

觸する試料の下面が洞蝕されて居た。Nemif CCL(NQ)は腐蝕減量 0.1823g で試料は艶消しの状態となるのはクロムの含有量が僅に 7%に過ぎないからである。又硝子フツクに接觸する試料の下面は少しく洞蝕されて居た。純モリブデンは 0.7016 g の腐蝕減量で、試料は全く浸漬前の状態と異なつて居た。(NI) 即ち Nemicle F (1) の試料表面の光澤は浸漬前と同様であるが、硝子フツクに接觸して居る部分が相當深く洞蝕されて居た。そのため腐蝕減量は最大であつた。表面の光澤を保つのはニツケルにクロムが 15% も含有されてゐるからで鉄合金では斯様にはゆかない。純銀は試料の表面に褐色の緻密な被膜生成のため重量の増加を示した。この被膜は恐らく鹽化銀の被膜であらう。

#### (5) 20%鹽化第二鐵水溶液中に於ける耐蝕性の比較とその腐蝕状況

20% 鹽化第二鐵水溶液に對する 12 種類の試料を浸漬した結果は第 12, 13 表及第 16, 20, 21 圖に示す通りで、タンタラム, Nemicle C (NVII) 及び 33%Cr 7%Mo 不銹鋼は腐蝕減量 0 で、耐蝕性一番大であつた。これは試料が浸漬前と全く變りなく孔蝕もないからである。次は Nemif CL 2 (NL), Necomicle (MA7), Nemicle (MAI) の順で、以上の三つの試料は殆ど浸漬前の光澤を有し變化なかつた。33%Cr の不銹鋼は腐蝕減量は 10%鹽化第二鐵水溶液の場合の約 3.5 倍の減量で 40%Cr 不銹鋼は 0.5006g の減量であるが光澤は浸漬前と變りないが硝子フツクに接觸する部分が侵蝕されて居た。Nemif CCL (NQ) は腐蝕減量 1.4458 g で、10%鹽化第二鐵の場合の約 8 倍位の減量で、前述の如くその試料の表面は全く艶消しで、硝子フツクに接觸する試料の下面が侵蝕されて居た。純モリブデンは腐蝕減量 2.0546 g で試料は全く浸漬前と異なつて居た。一番腐蝕減量の大きなるは (NI) 即ち Nemicle F (1) でその値は 3.8685 g で、10%鹽化第二鐵水溶液の場合の約 4 倍強で、試料表面の光澤は浸漬前と變りないが、試料の全面に互り洞蝕されて居たので斯様に大なる減量を示した。純銀は褐色の緻密な

被膜生成のため浸漬後の重量は増加を示した。

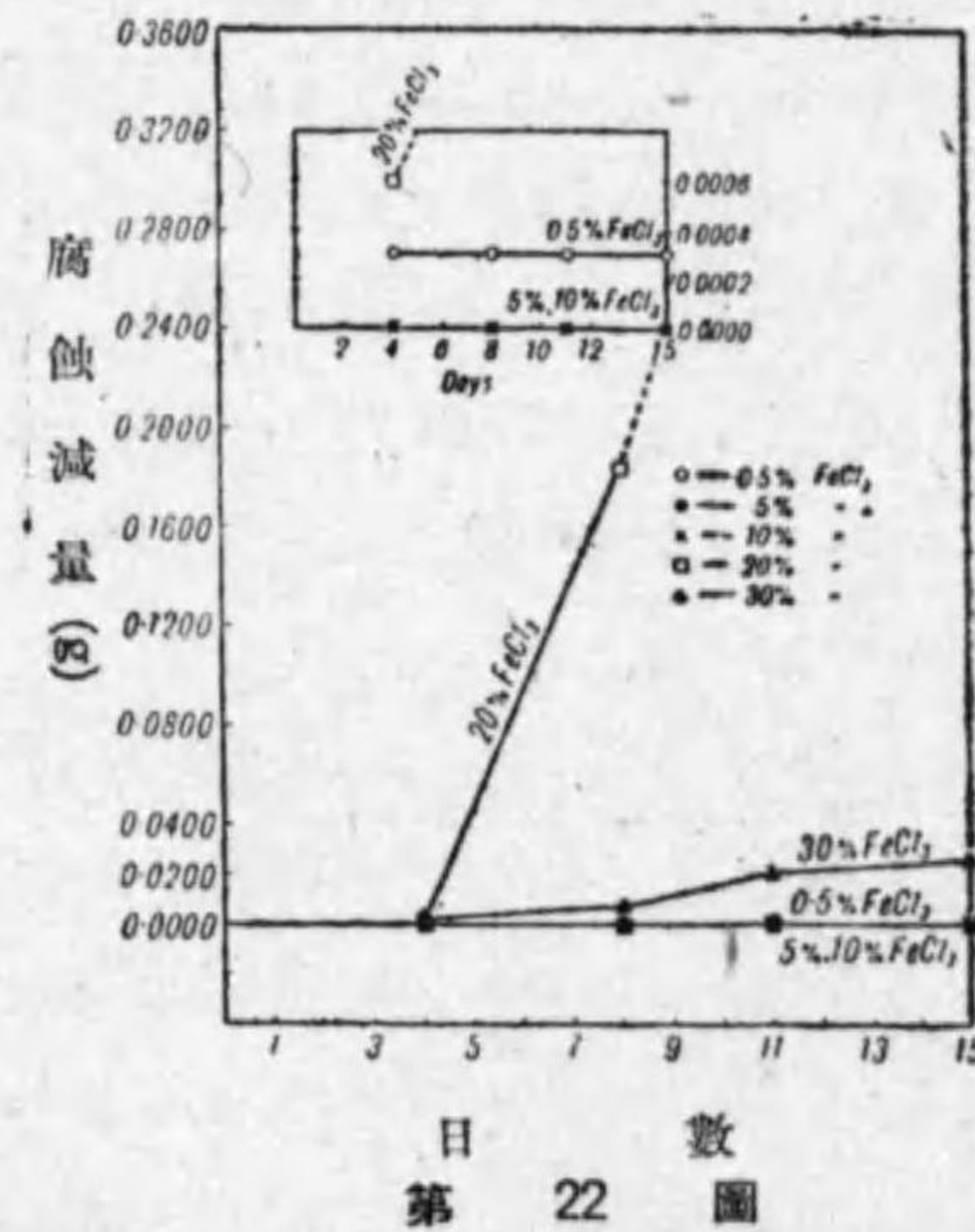
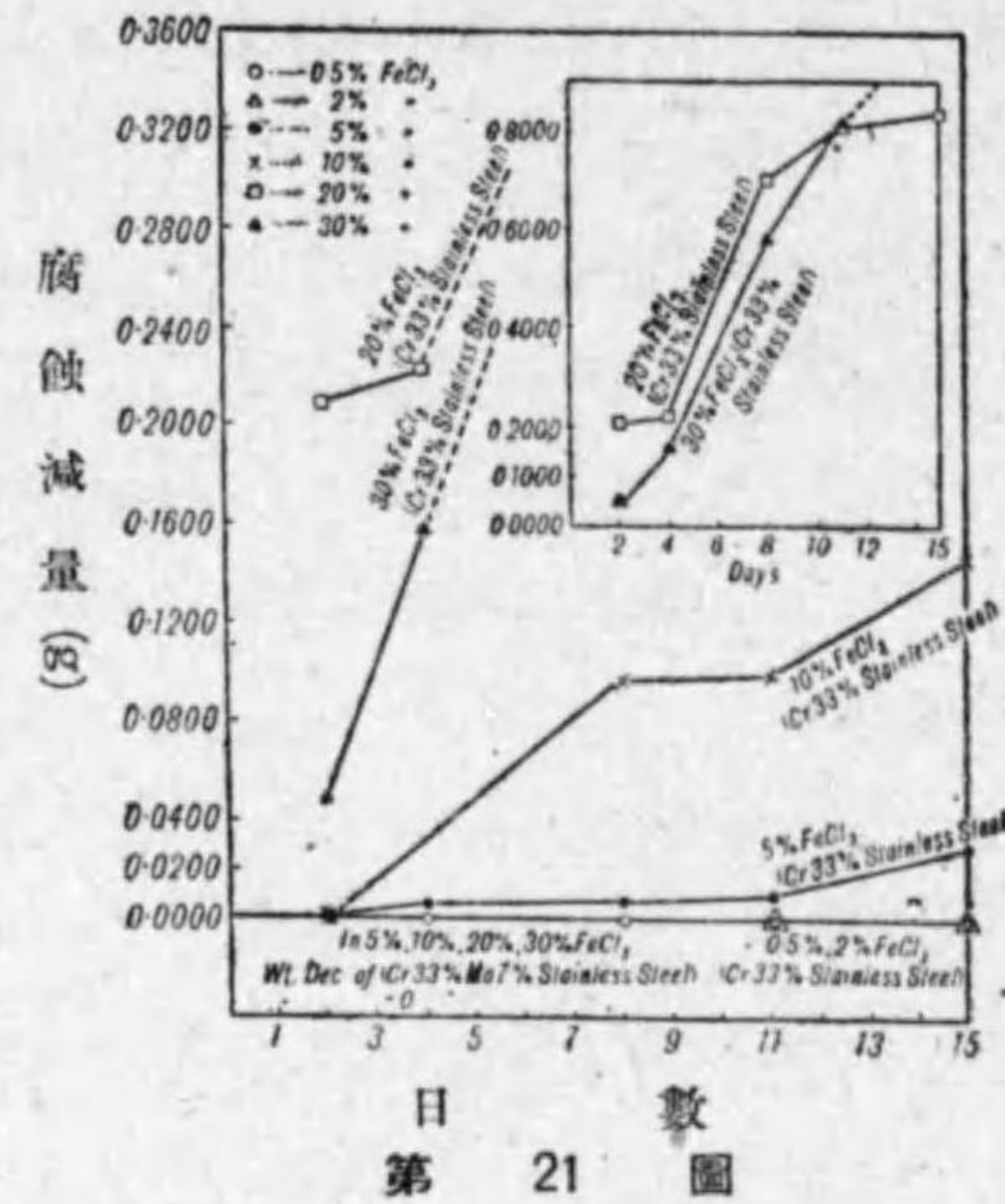
#### (6) 30%鹽化第二鐵水溶液中に於ける耐蝕性の比較とその腐蝕状況

30% 鹽化第二鐵水溶液に對する 12 種類の試料に就ての耐蝕性の比較は第 12, 13 表及第 19, 20, 21 圖に示す通りで、タンタラム, Nemicle C (NVII), 33%Cr 7%Mo 不銹鋼は腐蝕減量 0 で、耐蝕性一番大で試料は浸漬前と何等變りなく、次は Nemif CL 2 (NL), Nemicle (MAI), Necomicle (MA7) で以上の三つの試料の表面は浸漬前と殆ど變りなく即ち硝子フツクとの接觸で孔蝕を起してゐない。然るに 33%Cr と 40%Cr の不銹鋼 (FR), (FR') は浸漬前の光澤を有して居たが、硝子フツクに接觸して居る部分が寫眞に示した如く浸漬されて居た。純モリブデンは 3.4448 g の腐蝕減量で、試料の表面は全く浸漬前と異なつて居た。Nemif CCL (NQ) は腐蝕減量が 20%鹽化第二鐵の場合の約 3.5 倍の減量で、試料は全く艶消しで甚だしく侵蝕され浸漬前の約 1/3 位の殘骸を残すのみであつた。(NI) 即ち Nemicle F (1) は耐蝕性一番小で、試料は浸漬前の光澤を有して居たが内部の侵蝕著しく空洞で、殆ど袋状を呈して居た。前記 Nemif CCL と比較してみると前者は全面腐蝕であるが、後者は洞蝕が激しく、試料の表面にある不動態皮膜を残すのみで減量は極めて大であつた。純銀は腐蝕減量が 3/10 mg であるが表面には褐色の緻密な被膜が生成して、その後の侵蝕を防止するので腐蝕減量は比較的小である。

#### (7) 0.5%, 2%, 5%, 10%, 20%, 30%鹽化第二鐵の水溶液中に於ける 33%Cr, 40%Cr 及び 33%Cr 7%Mo の 3 種の不銹鋼の時間に依る耐蝕性の變化と腐蝕状況の比較

33%Cr, 40%Cr 及び 33%Cr 7%Mo の不銹鋼の 0.5, 2, 5, 10, 20, 30%鹽化第二鐵水溶液中に於ける 360 時間の耐蝕性と腐蝕状況は前記の如くであつたが、各種濃度の鹽化第二鐵水溶液中に於ける上記三つの試料の浸漬時間の變化に依る耐蝕性の變化と腐蝕状況を試験する目的で水溶液中に浸漬

する日数 15 日間を 4~5 回に分けて液中より試料を引上げ、腐蝕減量の測定を行つて見た。その結果は第 13 表及第 21, 22 圖に示す通りである(但し第 21 圖と第 22 圖との結果は本實驗の測定値を掲ぐるに過ぎない。この腐蝕減量は洞蝕に依つて起る測定値であるから試片の表面の少しの條件の相違で減量は大小色々に出る。即ち同一試料を使用しても減量値に大差が起る。この減量差は鹽化第二鐵水溶液の濃度の相違に依る減量差以上に現はれる事がある。換言すれば稀薄液による減量と濃厚液に依る減量は何れが大なるかは同一クロム%のものに就ても一概に言ふ事が出来ない。その試片の表面の條件で異なる。この事實は第 13 表を見ても判る)。33%Cr 不銹鋼は 0.5%, 2%の鹽化第二鐵水溶液中では浸漬 15 日後に於ても何等侵蝕せらるゝ事なく、試料は浸漬前と變りなかつた。5% 鹽化第二鐵水溶液では浸漬後 4 日目に至り試料のフックに接する部分が少しく侵蝕せられ、其後時日の経過と共にフックに接する試料の下面及び



表面の一部が侵蝕せられて來た。10% 鹽化第二鐵水溶液では浸漬後 2 日目に於て試料のフックに接する部分が僅に侵蝕せらるゝ程度であつたが、浸漬後 8 日目に於て急に侵蝕度を増し、15 日後に於ては試料のフックに接する下面及び表面に洞蝕を起して居た。20% 鹽化第二鐵水溶液では浸漬後 2 日目には既に孔蝕を起し、浸漬後 8 日目に至つては約 3 倍以上の腐蝕減量となり、其後時日の経過と共に侵蝕の度を増し、浸漬 15 日後に於ては試料の表面の 2ヶ所に洞蝕を起して居た。30% 鹽化第二鐵水溶液では浸漬後 2 日目より侵蝕されて居たが、時日の経過と共に侵蝕を増し浸漬後 15 日目には 20% 鹽化第二鐵水溶液の場合より試料のフックに接する下面及び表面の洞蝕が多くなつた。次に 40%Cr 不銹鋼の場合には 0.5% 鹽化第二鐵水溶液では 15 日目の腐蝕減量が 3/10 mg で、5%, 10% 鹽化第二鐵の水溶液の場合には全く侵蝕せらるゝ事なく試料は何れの場合でも浸漬前と變りなかつた。20% 鹽化第二鐵水溶液では浸漬後 4 日目には幾分侵蝕せらるゝ程度であつたが、浸漬後 8 日目より急に侵蝕の度を増加し、試料のフックに接する下面、及び上面が侵蝕せられその後時日の経過と共に洞蝕が多くなつた。30% 鹽化第二鐵水溶液では浸漬後 4 日目に至り試料の下面フックに接する部分が少しく侵蝕せられ、その後時日の経過と共に下面の侵蝕を増して來たが、何れの試料も 33%Cr 不銹鋼の場合と比較し一般に侵蝕せらるゝ程度が少なくなつた。次に 7%Mo と二種の特殊元素微量を添加した 33%Cr 不銹鋼は 5, 10, 20, 30%の何れの鹽化第二鐵水溶液中でも全く侵蝕せられず試料は浸漬前と何等變化なかつた。以上の結果より 33~40%Cr 不銹鋼の油焼入を行つた試料は硝子の如き不導體に接觸する部分は侵蝕せられ洞蝕の現象を起して居たが、この不銹鋼に Mo と微量の特殊元素二種を添加する事に依つて孔蝕又は洞蝕の現象が防止せらるゝ事が知られた。この理由に就ては著者の一人が後報に於て詳述する考へである。

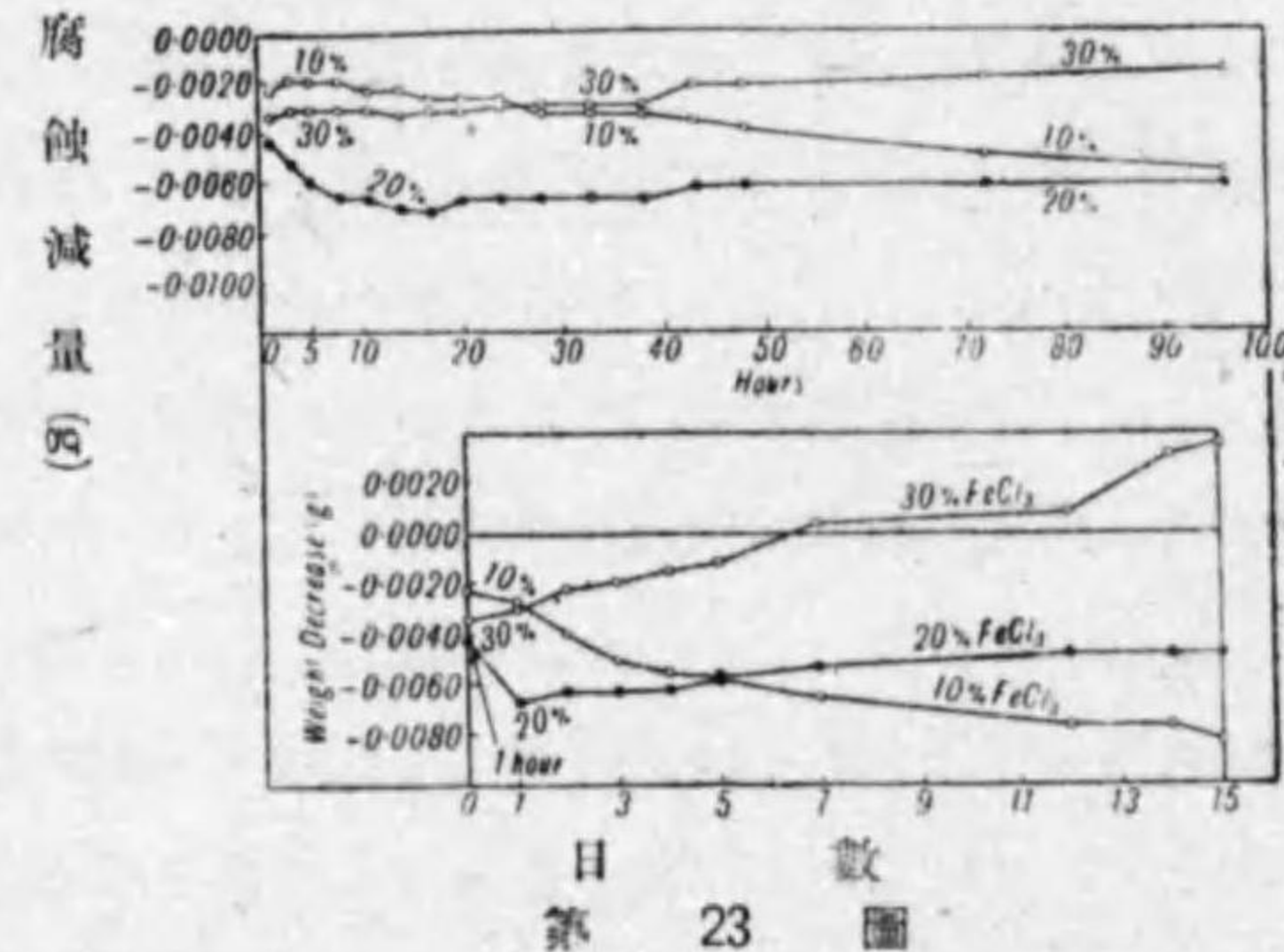
(8) 10%, 20%, 30% 鹽化第二鐵の水溶液中に於ける純銀の腐蝕生成被

## 膜の状況と耐蝕性

純銀を鹽化第二鐵の水溶液に浸漬すると、褐色の緻密な被膜が生成し重量の増加を示す結果となるので、浸漬時間と共に被膜の生成が如何に變化するかを試験する目的で、10%、20%、30%鹽化第二鐵水溶液中に於ける浸漬日数15日間を次の時間即ち、1, 3, 5, 8, 11, 14, 17, 20, 24, 28, 33, 38, 43, 72, 96, 120, 168, 288, 336, 360時間の29回に分けて浸漬して試料を各液より引上げ試料の重量の増減量を測定し腐蝕状況を調べて見た。その結果は第23圖に示す如くで、10%鹽化第二鐵水溶液に對しては浸漬後10時間位迄は2mg程度の重量の増加で、10%、20%、30%鹽化第二鐵水溶液に浸漬した試料の中で被膜の生成一番少く、その後浸漬時間の増加と共に次第に重量の増加即ち被膜の生成を増加し、26時間に於ては30%鹽化第二鐵水溶液の被膜と同じく

なり、120時間に於ては20%鹽化第二鐵水溶液の重量増加と同じくなり、その後にも次第に重量増加し、浸漬288時間位より大體一定となる。20%鹽化第二鐵水溶液に

對しては一番重量の増加即ち被膜の生成が比較的大でその後は次第に重量の増加が減少し、120時間に於ては10%鹽化第二鐵水溶液の被膜と同じくなり、その後も次第に重量の増加減少し、浸漬288時間位より大體一定となる傾向である。30%鹽化第二鐵水溶液に對しては浸漬1時間後には3.4mg位の重量の増加で、その後時間と共に少しづつ重量の増加が減少し、浸漬38時間後より比較的重量増加の減じ方が急激となり、157時間後に於ては試料の重量の増加が0となる。その後は時間の増加と共に腐蝕減量次第に増す



第23圖

傾向である。

## 4. 總括

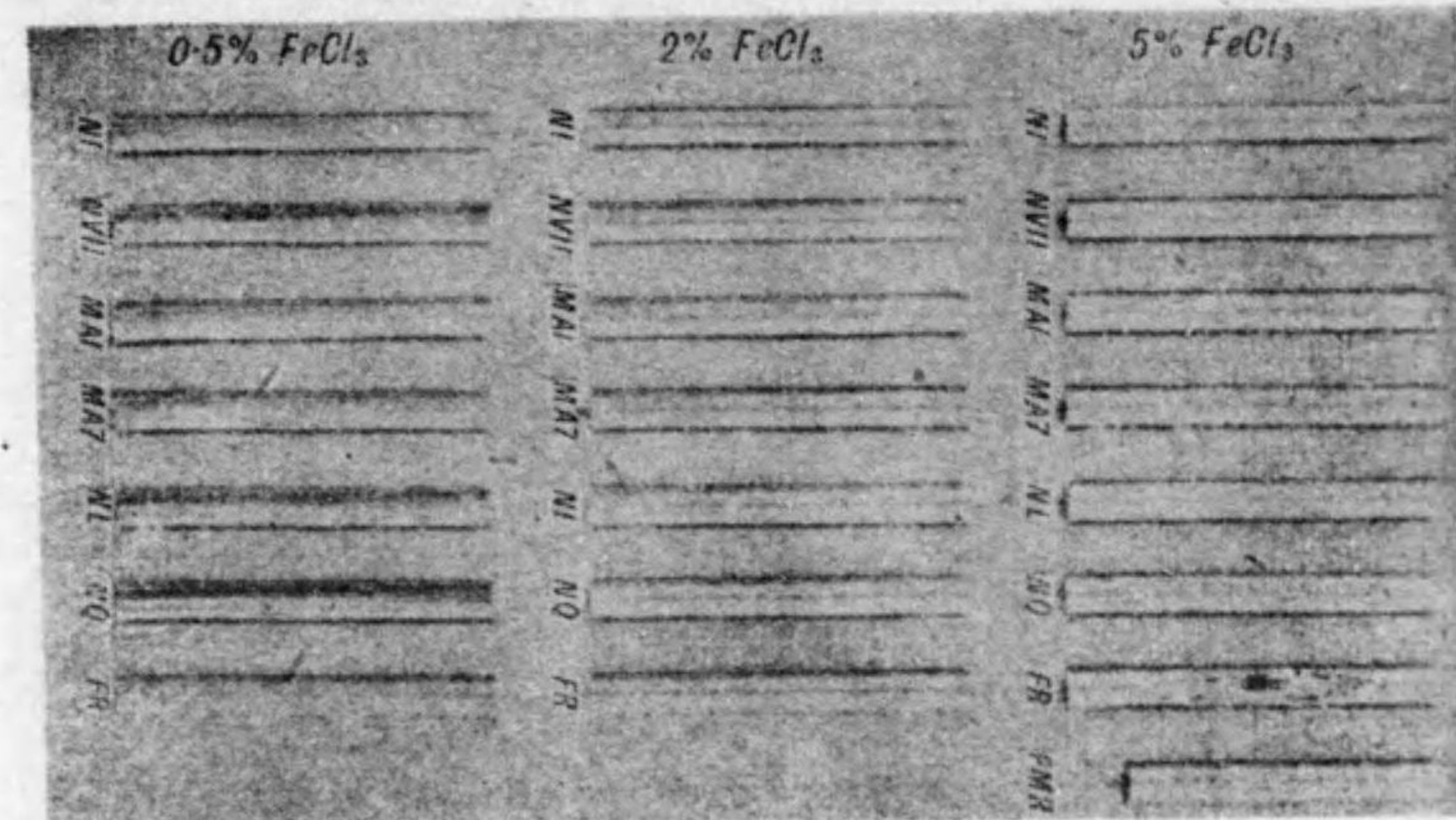
以上既に記載せる耐鹽酸合金中10%鹽化第二鐵水溶液に對し耐蝕性の比較的大であつたニッケル合金及びクロム33%、40%不銹鋼並に更にこれにモリブデン7%を添加せる33%Cr 7%Mo不銹鋼及び純銀、モリブデン、タンタラム等に就て0.5%~30%の濃度の鹽化第二鐵の水溶液中に15日間浸漬して耐蝕性の比較試験を行つて見たが、タンタラム、33%Cr 7%Mo不銹鋼、Nemicle C (NVII) は一番耐蝕性大であつた。Nemicle C (NVII) の耐蝕性の大なるは鹽化第二鐵の鹽酸酸性に對し Ni-Mo (15%) 合金が耐酸性で、鹽化第二鐵の酸化能に對しては Cr が30%も含有せられてゐるので、これに抗し得るからである。次に耐蝕性の大なるは Necomicle (MA7), Nemicle (MAI), Nemif CL 2 (NL) のニッケルに相當量のクロムを含有せられた合金であつた。而してこれ等の耐蝕性の大なる試料は概して5%~10%の濃度の比較的稀薄な鹽化第二鐵水溶液に於て多く腐蝕せらるゝ傾向があるが、これに反してクロムの含有量の比較的少量の合金である Nemicle F (1), Nemif CCL (NQ) 等は鹽化第二鐵の濃度の増大するに従ひ、腐蝕量を増し耐蝕性を減ずる。而して何れの試料も2%以下の鹽化第二鐵水溶液には腐蝕せらるゝ事が少い。又不銹鋼に於ても20%~30%のクロムの外にモリブデンの相當量と微量の特殊元素二種を添加すれば鹽化第二鐵の水溶液に對する耐蝕性は耐蝕性の大なるニッケル合金の性質に近づく。以上の結果から考察するにニッケルの鹽化第二鐵水溶液に對する耐蝕性を増大せしむるには、クロムとモリブデンの添加が必要で、添加すべきクロムとモリブデンの量は他の元素の影響と液の濃度によつてこれを一樣に論ずる事が出来ないが、クロム20%以上に對しモリブデン15%も添加すれば耐蝕性を増加せしめる事が出来、且つ不導體物質例へば硝子等に接觸する部分に於ける洞蝕の現象を

防止し得られる。又高クロム鋼、例へば 30% もクロムを含有した不銹鋼にありてはクロムの外にモリブデン 7% 位 (微量の特殊元素二種を加へる) を添加し 1000° 附近より油焼入を充分に行へば硝子等に接觸する部分に對する洞蝕の現象を防止し得られ浸漬後の試料は浸漬前に於ける光澤をその儘保有し何等腐蝕さるゝ事なく 33% ~ 40% Cr 不銹鋼の鹽化第二鐵水溶液に對する洞蝕の現象を防止し得られ、純タンタラムと同等の耐蝕性の合金が得られる事を確めた。尙純モリブデンは各濃度の鹽化第二鐵水溶液に對して耐蝕性小で、これは酸化能に弱いからである。但し純鹽酸のみの溶液には強い。純銀は被膜生成のため浸漬後の重量の増加を示したが、鹽化第二鐵の濃度と浸漬時間の増加に従ひ夫々耐蝕性が變化する。更にタンタルは鹽酸のみならず酸化剤を含有したのものにも耐へるので、この鹽化第二鐵水溶液に對しても強いのである。

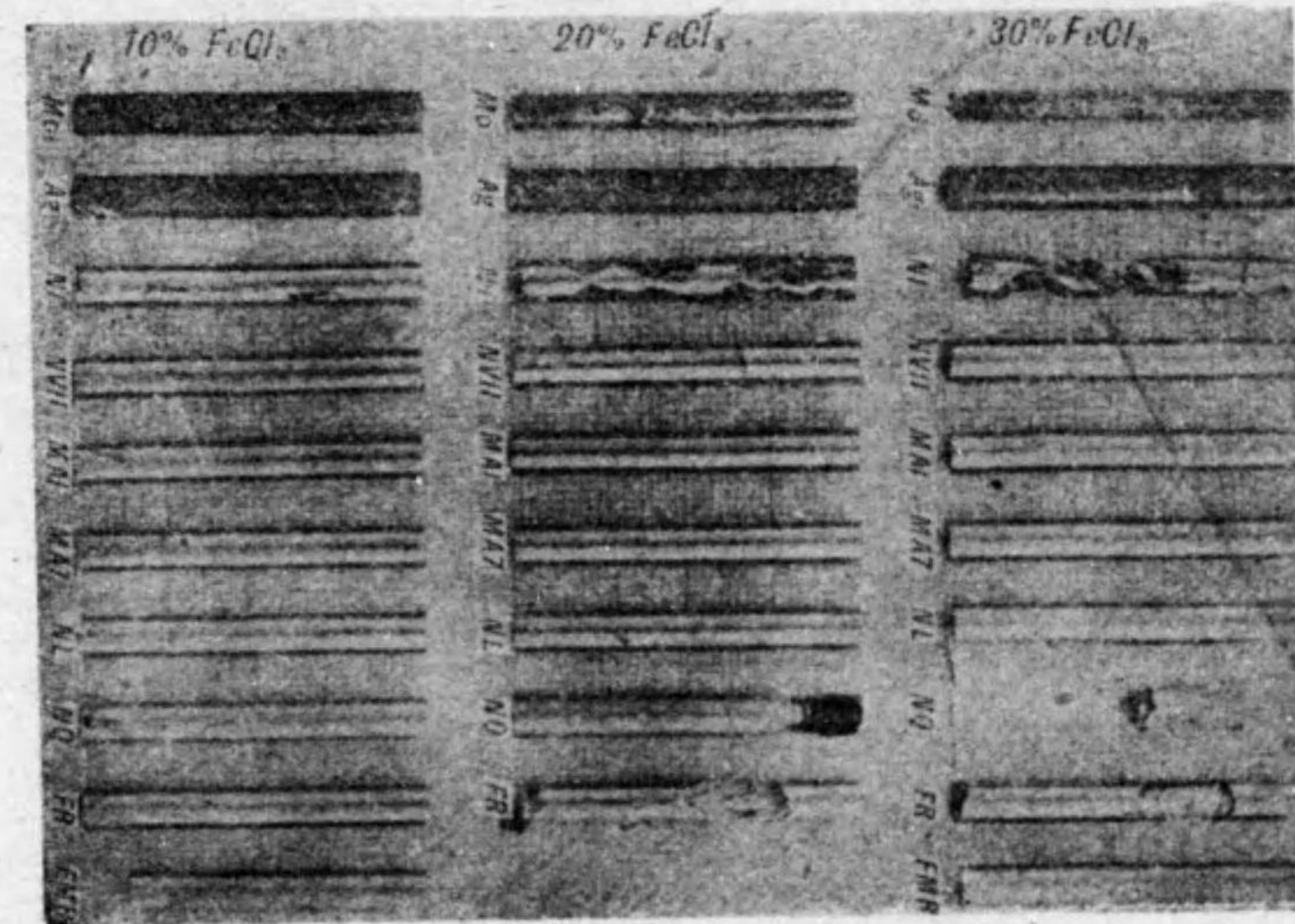
本研究を遂行するに際し鈴木平太郎君の熱心なる援助を得た。同君に感謝する。

Appearance of the specimens after 15 days immersed in 0.5%, 2%, 5%, 10%, 20% and 30%  $FeCl_3$  aqueous solutions.

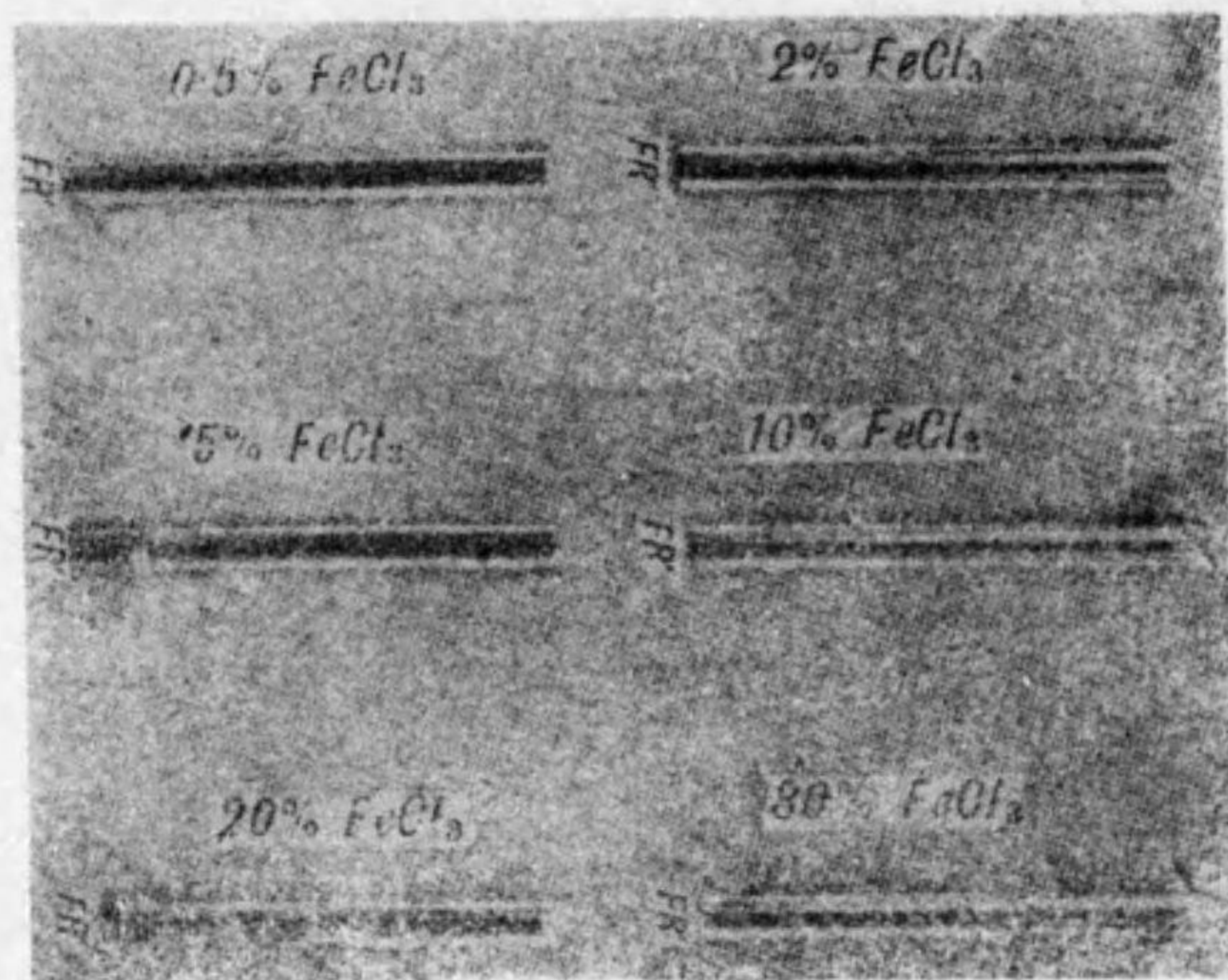
Phot. 1



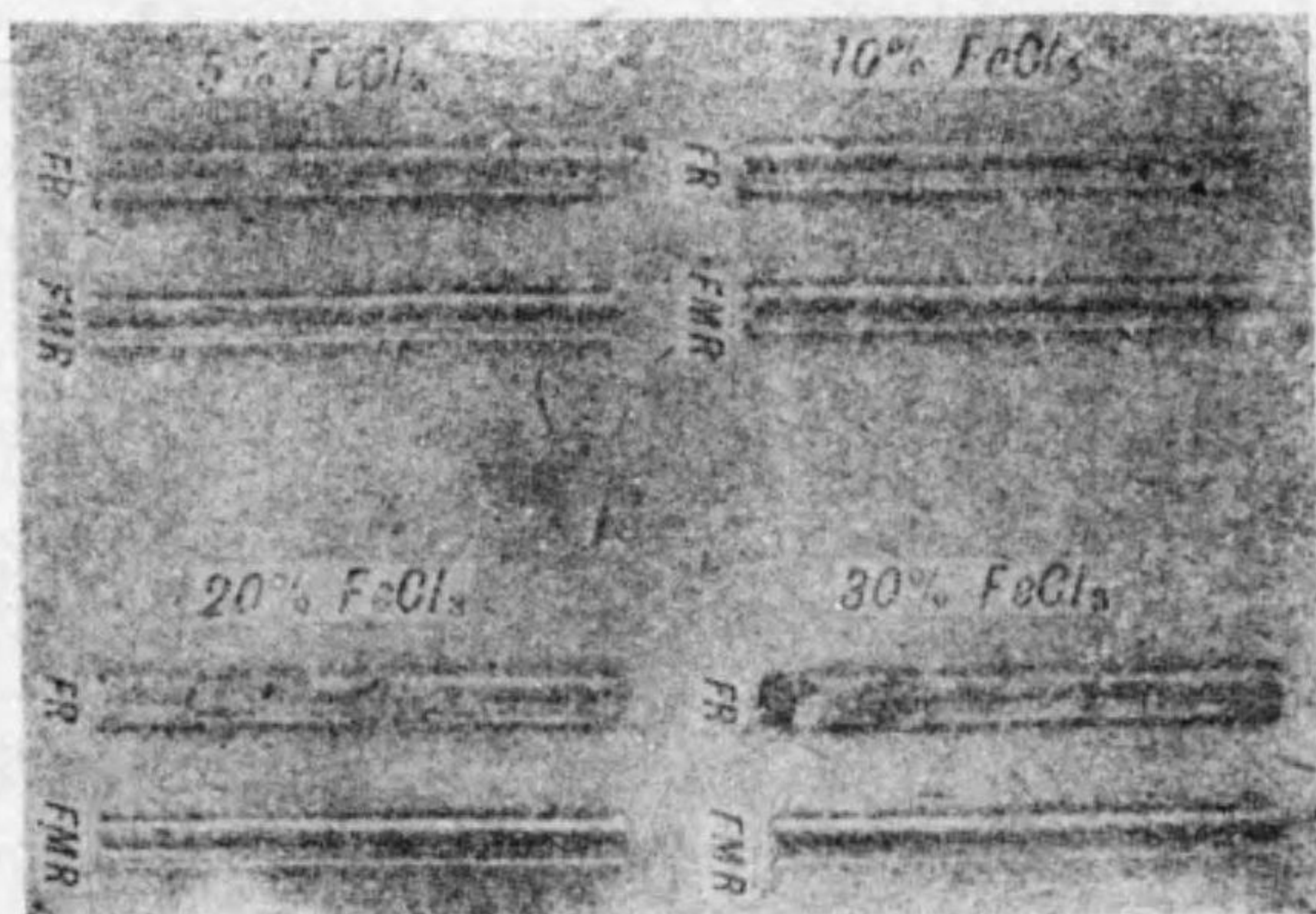
Phot. 2



Phot. 3



Phot. 4



寫眞 IV (3~4)

## [VI] 酸性溶液に添加せる鹽類が「クロム」鋼 の不働態化に及ぼす影響

### 緒 言

普通の不銹鋼(12~14%Cr鋼)は硝酸に對しては極めて耐酸性が大であるが硫酸、鹽酸等に依つては著しく侵されるものである。然るに Monypenny<sup>(1)</sup>は硫酸に少量の硫酸銅を添加するときは Cr 鋼に對する侵蝕作用を防止し一定の濃度のもとでは Cr 鋼は不働態となることを報告して居る。又 Hatfield<sup>(2)</sup>は硫酸第二鐵が存在するときは Cr 鋼に對する硫酸の侵蝕作用は減少或は防止せられる事を報告してゐる。この不働態の原因に就いては其後なほ十分に説明せられてゐないがこの事實は化學的に興味のある問題であると同時に工業的にも重要な事實である。例へば多くの鑛山の水は硫酸を含有するために腐蝕性が大であるが不銹鋼に對しては安全であるのはこの水が硫酸銅、硫酸鐵等の鹽類を含んで居るからである。又化學工業の方面に於てもこの事實を應用すれば不銹鋼を使用し得なかつた部分へ不銹鋼を使用し得る事或は不銹鋼の生命を著しく長くし得る事等の利益があるであらう。従つて硫酸に添加せる硫酸鹽が如何なる機作で防止劑の働をなすかを知る事は極めて重要な問題である。著者は Cr 鋼の Cr 量を變へ又硫酸の濃度を種々に變へ之に種々の硫酸鹽を添加して實驗を行ひ不働態出現の起因を考察せんとした。更に之に關聯して鹽酸々性及び硝酸々性溶液中に於ける Cr 鋼の腐蝕現象も明かにせんとした。

(1) J. H. G. Monypenny, "Stainless Iron and Steel", Chapman & Hall Ltd. (1926)

(2) Hatfield, "The Development of Steel", Messrs. T. Firth & Sons. Ltd.

## 實 験

## [I] 不銹鋼の各濃度硫酸水溶液に依る腐蝕試験

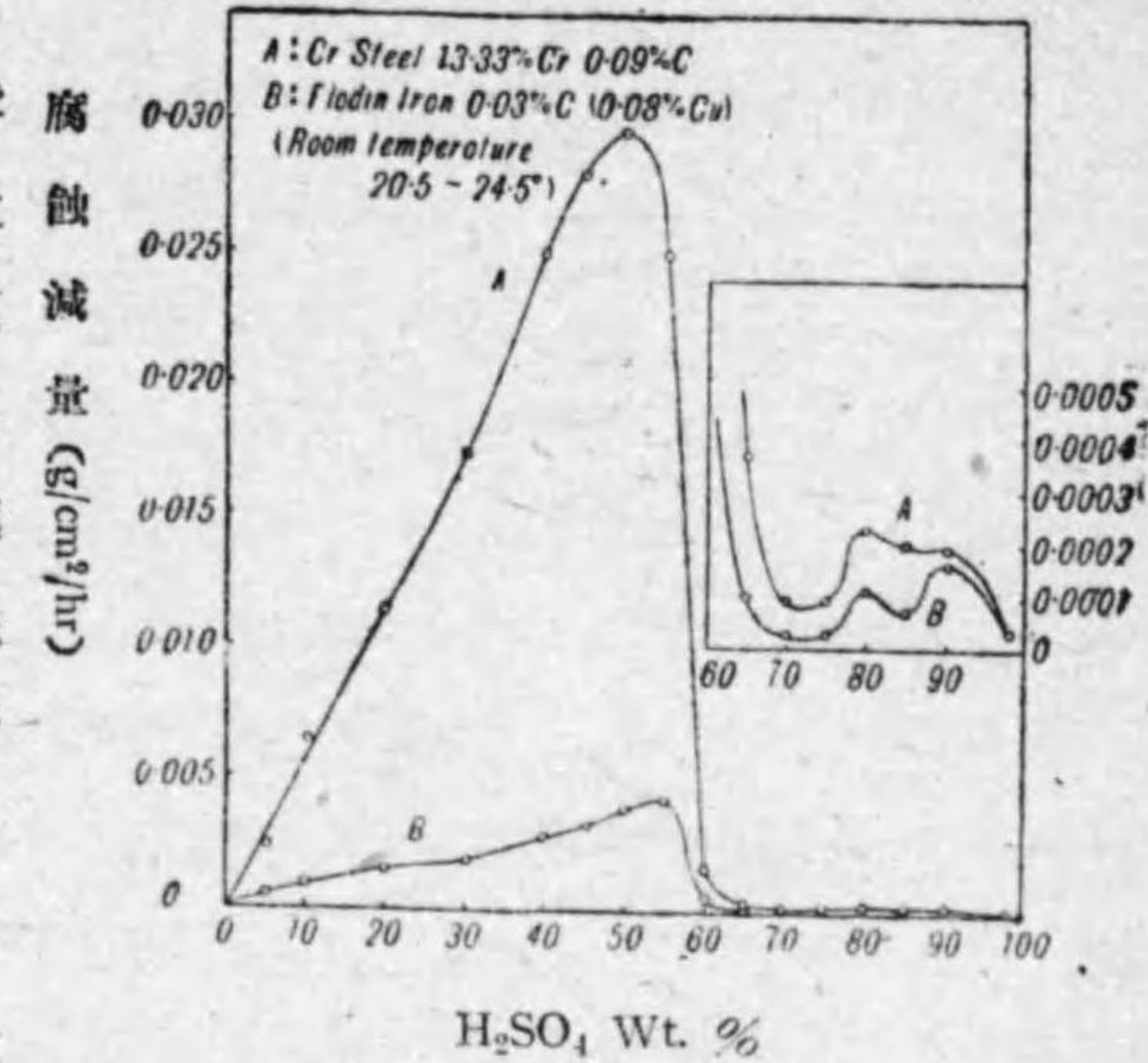
最初に不銹鋼の硫酸中に於ける溶解度と硫酸の濃度の關係を求めた。硫酸に硫酸鹽を添加すると硫酸の強さに變化がある筈であるから硫酸の濃度の變化に依り不銹鋼の腐蝕度は如何に變化するかを知つておく必要があると考へてこの豫備實驗を行つた。

試験材料は 13.33% Cr, 0.09% C の Cr 鋼で約 3 cm 角の鑄物を鍛鍊後直徑 7 mm に延ばし真空電気爐中にて 730° にて 1 時間焼鈍後爐冷して歪を除き次に直徑 5 mm 長さ 4 cm の試片に削つた。これを各濃度の硫酸 350 cc 中にガラスフックを以て浸漬し 24 時間後の腐蝕減量を求めた。<sup>(1)</sup> 附表第 14 表及び第 24 圖はその結果である。圖に於て曲線 A は 13% Cr 鋼の腐蝕曲線であり曲線 B は比較の爲に同時に實驗を行つた純鐵 (0.03% C)<sup>(2)</sup> に対する腐蝕曲線である。即ち Cr 鋼は硫酸に対しては著しく腐蝕され易く腐蝕度の極大に於て 13% Cr 鋼は純鐵の約 7 倍の腐蝕度を示す。但し硫酸の濃度と腐蝕度の關係は兩者共全く同様で、はじめ濃度の増加と共にほぼ直線的に腐蝕度を増加し 50~55% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に於て腐蝕度の極大を示す。60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に達して急劇に腐蝕度を減じ 70~75% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に於て極小を示し更に 80 及び 90% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に於て再び僅かな極大を示す。

かかる腐蝕曲線の傾向は [IV] の第 18 圖に示した硫酸の性質の濃度による變化によつてほぼ説明せられる。即ち 70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に於て腐蝕度が急に減ずるのは硫酸分子の解離度、従つて水素イオン濃度が減じ酸としての強さが

- (1) 試片の熱處理、大きさ、腐蝕液量等は以下の實驗に於ても同様である。  
 (2) 本試験に用ひたものは Flodin Iron と稱してゐるもので Armco Iron と類似した成分、性質を有するものである。C 0.03%, Si, Mn は各々 0.2% 程度その他にこの實驗に用ひたものは Cu 0.08% を含有してゐた。Cu 0.08% を含有してゐるので硫酸に対する耐酸性は電解鐵よりも遙かに大である。

減する事、63% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に於て FeSO<sub>4</sub> の溶解度が零になる事、粘度が 60% 附近より急に増加する事等の原因により溶解によつて生じた FeSO<sub>4</sub> が試片面から極めて除去され難くなり腐蝕の進行が阻止されるからである。第 24 圖の約 80% 及び 90% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に於ける腐蝕の極大もこの濃度附近に於ける硫酸の粘性及び溶解度の異常な變化に關係するものと思はれる。



第 24 圖

上記の如く純鐵或は Cr 鋼は 70% 以上の硫酸中で殆ど不溶になるが之は次に述べる H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CuSO<sub>4</sub> 溶液中に於ける如き眞の不動態とは異なる。即ち不溶になる主なる原因は腐蝕生成物が試片の表面から除去されないからであつて液或は試片を動搖して腐蝕生成物を表面より除き新しき酸を試片に觸れるやうにすれば反應は更に或程度迄進行するものである。

## [II] Cr 鋼の硫酸及び硫酸銅の混合溶液に依る腐蝕試験

4%, 10%, 12%, 14%, 17% 及び 20% Cr を含有する低炭素 Cr 鋼を造り鍛鍊後、直徑 7 mm の丸棒にロールし之を 730° で一時間焼鈍、爐冷せるものを直徑 5 mm 長さ 4 cm の丸棒に削つて試片とし、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CuSO<sub>4</sub> 溶液に依る腐蝕試験を行つた。試料の化學成分は次表に示す如くである。

硫酸の濃度は 50 g/L, 100 g/L, 200 g/L, 500 g/L としたが之は第 24 圖に於て Cr 鋼の腐蝕度と硫酸の濃度とがほぼ比例する範囲内のもので規定及び重量% で表はすと夫々ほぼ次の如くである。

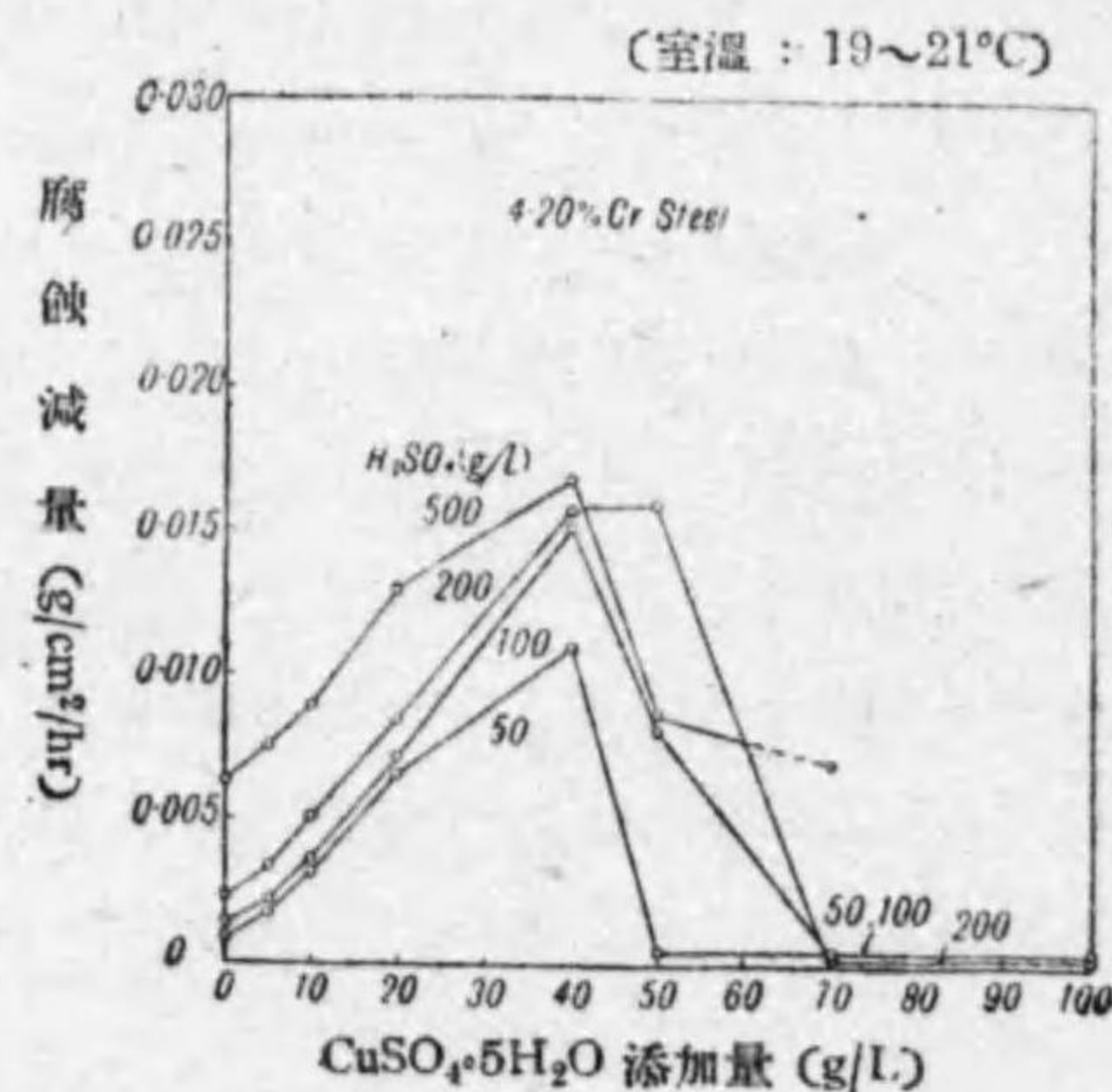
C %	Cr %
0.07	4.20
0.07	10.15
0.08	12.06
0.06	13.80
0.06	17.39
0.07	21.48

50 g/L : 1 N : 4.9% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 100 g/L : 2 N : 9.4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 200 g/L : 4.1 N : 17.7% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 500 g/L : 10.2 N : 38.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 添加せる硫酸銅は CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O とし  
 て秤量し、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及び CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O の

一定量を加へたものを一定容積の溶液とし g/L の単位で表はした。[III] 以下の実験に於ても同じ方法で溶液を造つた。各表に附記せる室温は 24 時間の実験時間内の最高及び最低温度を示す。尚試片は使用前に必ず全面を 5/0 のエメリー紙で磨き直してからベンゾール、アルコール、エーテルを順次洗滌し浸漬前の状態を出来る丈一定にするやうに努めた。Cr 鋼は酸化物皮膜を生じ易いから使用前にエメリー紙で研磨し直し大氣中に於ける表面の酸化状態を出来るだけ一様にしておく事が必要である。

(1) 4.20%Cr 鋼

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50, 100, 200, 500 g/L に夫々 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 0, 5, 10, 20, 40, 50, 70, 100 g/L を加へた溶液に依る腐蝕試験を行つた。結果は附表第 15 表及び第 25 圖に示す如くである。圖は横軸に CuSO<sub>4</sub> の添加量を取り縦軸に腐蝕減量を取り各硫酸濃度について夫々兩者の關係を示したものである (以下同様)。CuSO<sub>4</sub> 40 g/L 迄はその添加量と共に腐蝕度を増加



第 25 圖 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CuSO<sub>4</sub>

し、それ以上を加へると逆に腐蝕量を減少し 70 g/L に達するといづれも H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> のみの溶液に於ける腐蝕度よりも小となり、それ以上 CuSO<sub>4</sub> の量を増しても腐蝕度はほぼ一定である。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 500 g/L+CuSO<sub>4</sub> 70 g/L の溶液は常温では過飽和溶液で CuSO<sub>4</sub> の結晶を晶出するから圖には點線で示した。

腐蝕状態を観察すると Cr 鋼が溶解すると同時に電溶壓の關係で溶液中の Cu が析出するが CuSO<sub>4</sub> 40 g/L 迄は試片の周圍に暗赤色の非常に嵩張つた Cu を海綿狀に析出し試片の表面は粗鬆になる。CuSO<sub>4</sub> 50~70 g/L 以上のときは結晶性の Cu を析出して試片は Cu 鍍金せる如くなる。故に圖に示す如く CuSO<sub>4</sub> 添加量を増すと共に腐蝕度を増し、極大を示し、次に腐蝕度を減少する傾向は Cu の析出状態に關係するものである。以上の如く 4.20%Cr 鋼の場合には CuSO<sub>4</sub> の添加量が多くなると著しく腐蝕度を減少するが表面の Cu 鍍金を除去すれば再び激しく溶解するもので、12%Cr 以上の Cr 鋼に於ける如く表面が不働態化したのとは異なる。

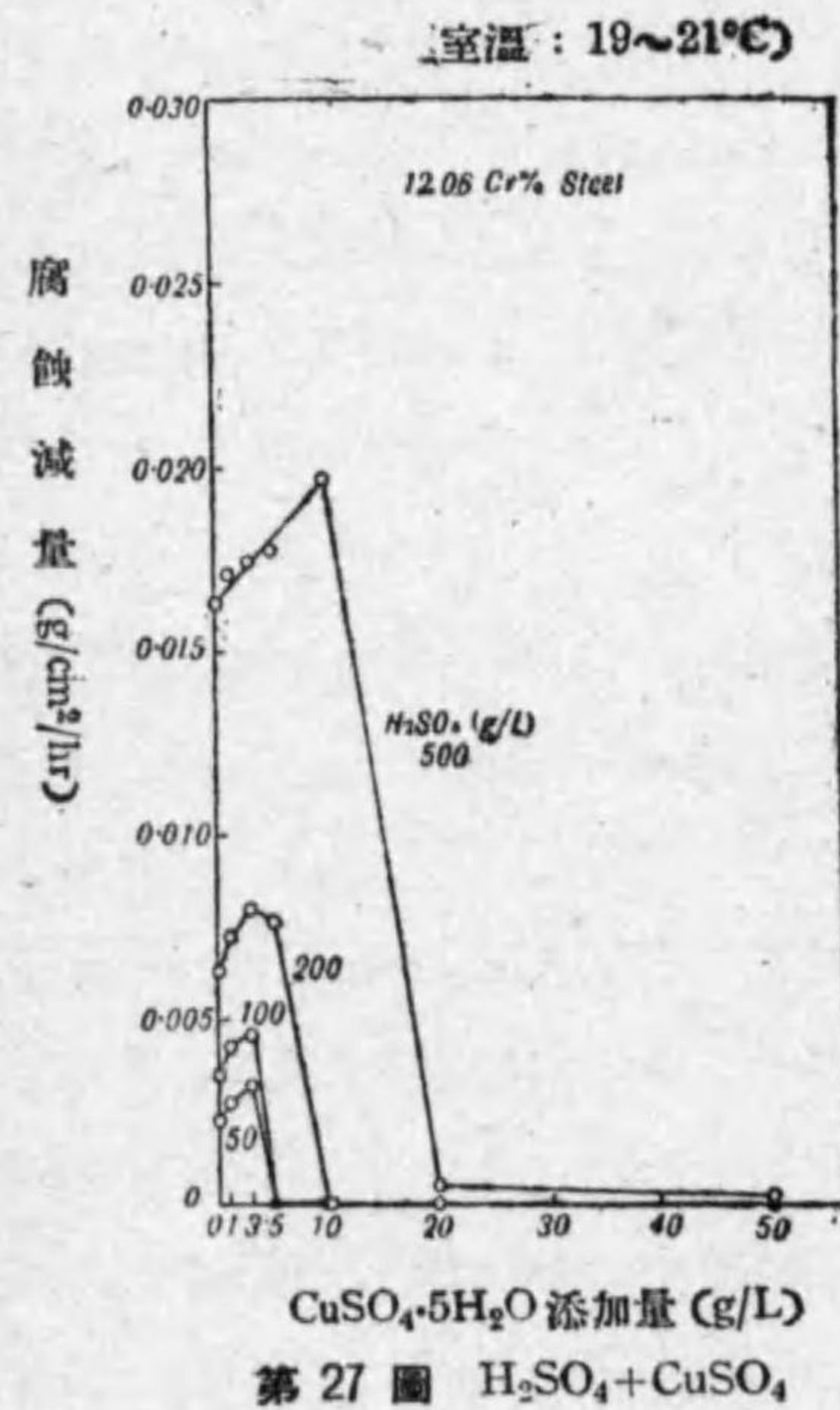
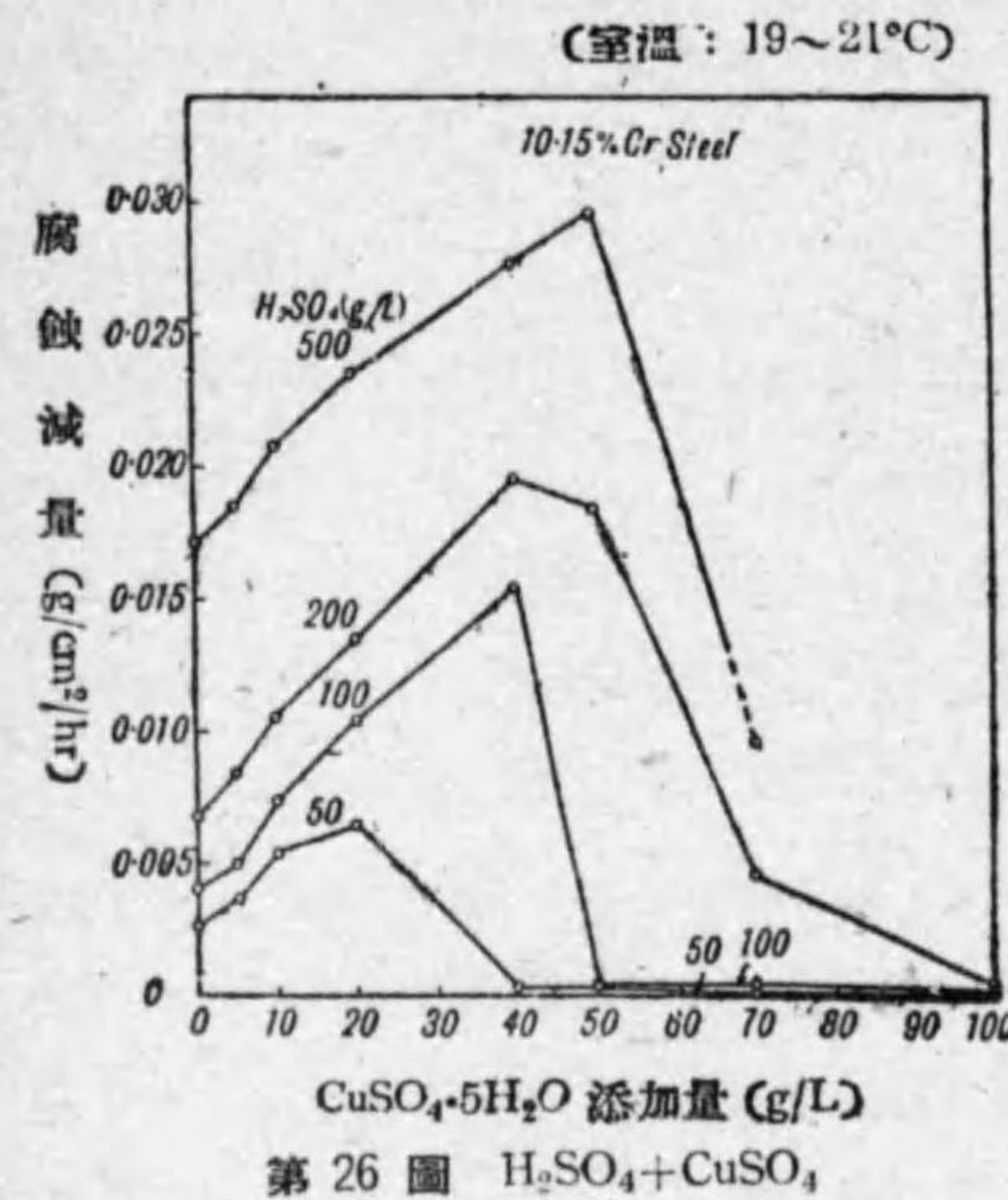
(2) 10.15%Cr 鋼

4.20%Cr 鋼と同様に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50, 100, 200, 500 g/L に夫々 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 0, 5, 10, 20, 40, 50, 70, 100 g/L を加へた溶液による腐蝕試験を行つた。附表第 16 表及び第 26 圖はその結果である。腐蝕度の極大迄は Cu を海綿狀に析出し極大を過ぎると電気鍍金せる如く緻密に析出して皮膜を作る事は 4.20%Cr 鋼の場合と同様である。又同様に不働態化しない。

(3) 12.06%Cr 鋼

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50, 100, 200, 500 g/L に夫々 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 0, 1, 3, 5, 10, 20, 50 g/L を加へた溶液による腐蝕試験を行つた。附表第 17 表及び第 27 圖はその結果である。鋼中の Cr 量が 12% に増加すると始めて不働態が出現する。圖には●印を以て示した。この不働態の出現は硫酸の濃度に依つて異り H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 g/L 及び 100 g/L の場合には CuSO<sub>4</sub> 5g/L に於て完全に不働





態化し長期間浸漬しておいても元のまゝの金属光澤を保つてゐる。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/L の場合には CuSO<sub>4</sub> 50g/L で始めて不動態化するが H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 500g/L の場合には 50g/L に於ても尙不動態化しない。

(4) 13.80% Cr 鋼

各濃度の硫酸に CuSO<sub>4</sub> 0, 1, 3, 5 g/L を加へた溶液による腐蝕試験を行つた。附表第 18 表及び第 28 圖(A) はその結果である。Cr 量が 14% 即ち普通の不銹鋼程度になると少量の硫酸銅の添加により容易に不動態化する。即ち圖に示す如く H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50g/L, 100g/L, 及び 200g/L の場合にはいづれも CuSO<sub>4</sub> 3g/L の添加により不動態化する。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 500g/L の場合には CuSO<sub>4</sub> 50g/L に於てはじめて不動態化する。

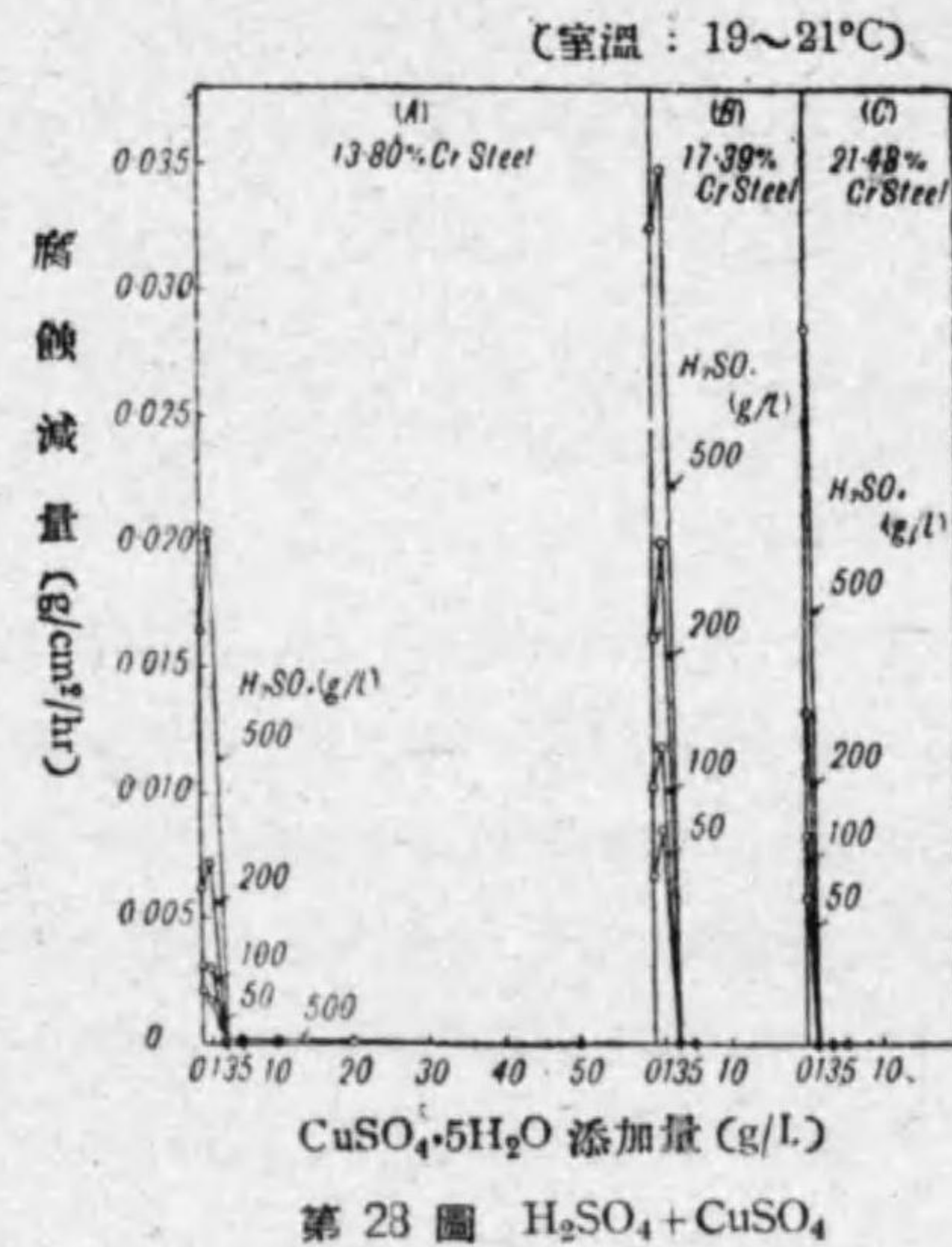
(5) 17.39% Cr 鋼

附表第 19 表及び第 28 圖(B) に結果を示す。Cr 量が 17% 程度になると H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の濃度に関

せず H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50~500g/L のいづれの場合にも CuSO<sub>4</sub> 3g/L の添加により不動態化する。

(6) 21.48% Cr 鋼

附表第 20 表及び第 28 圖 (C) に結果を示す。Cr 量が 20% 程度になると更に不動態化し易く H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50~500g/L のいづれの場合にも CuSO<sub>4</sub> 1g/L の添加により不動態化する。

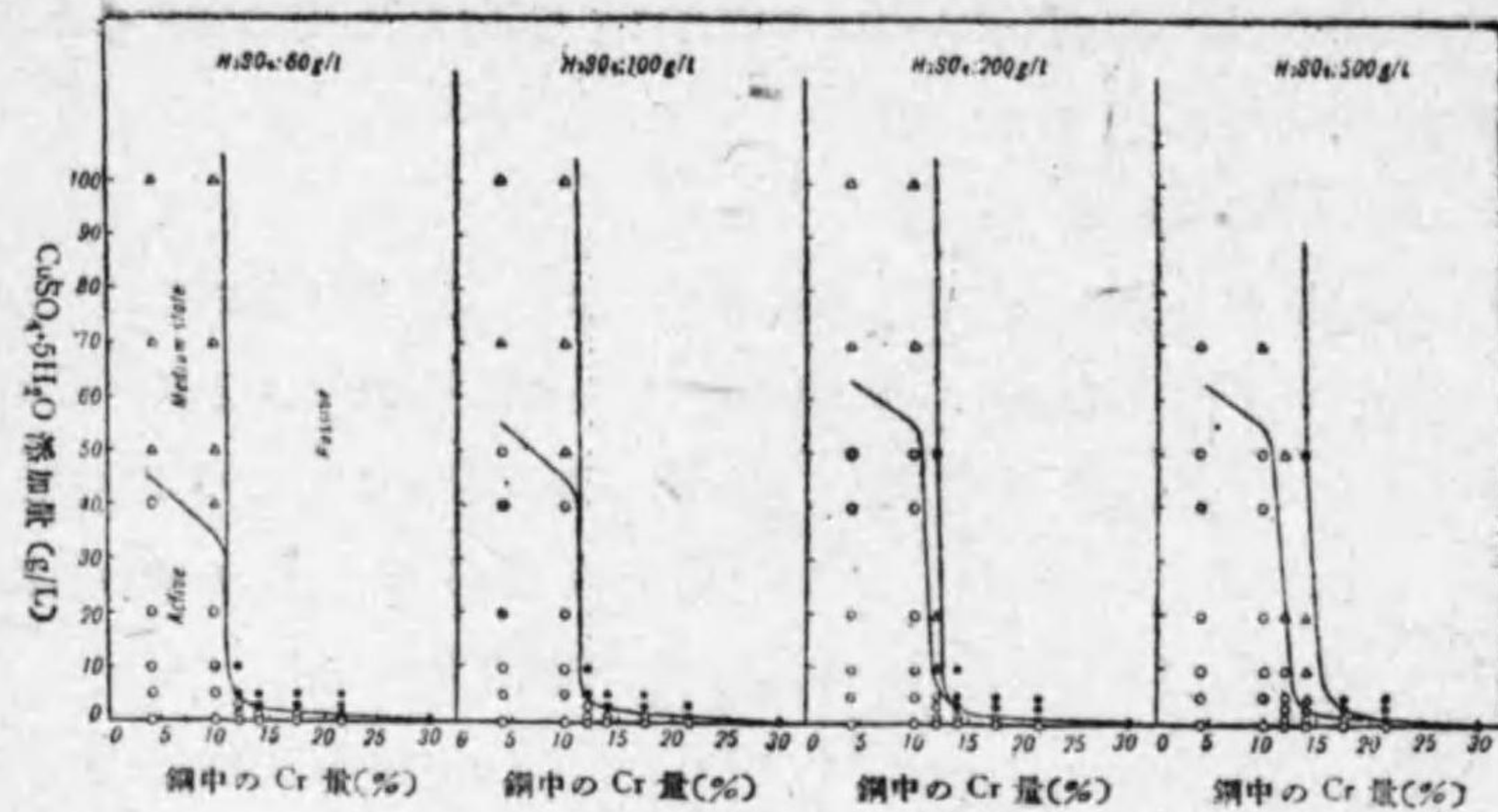


と更に不動態化し易く H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50~500g/L のいづれの場合にも CuSO<sub>4</sub> 1g/L の添加により不動態化する。

(7) 30%Cr 鋼 (分析せず)

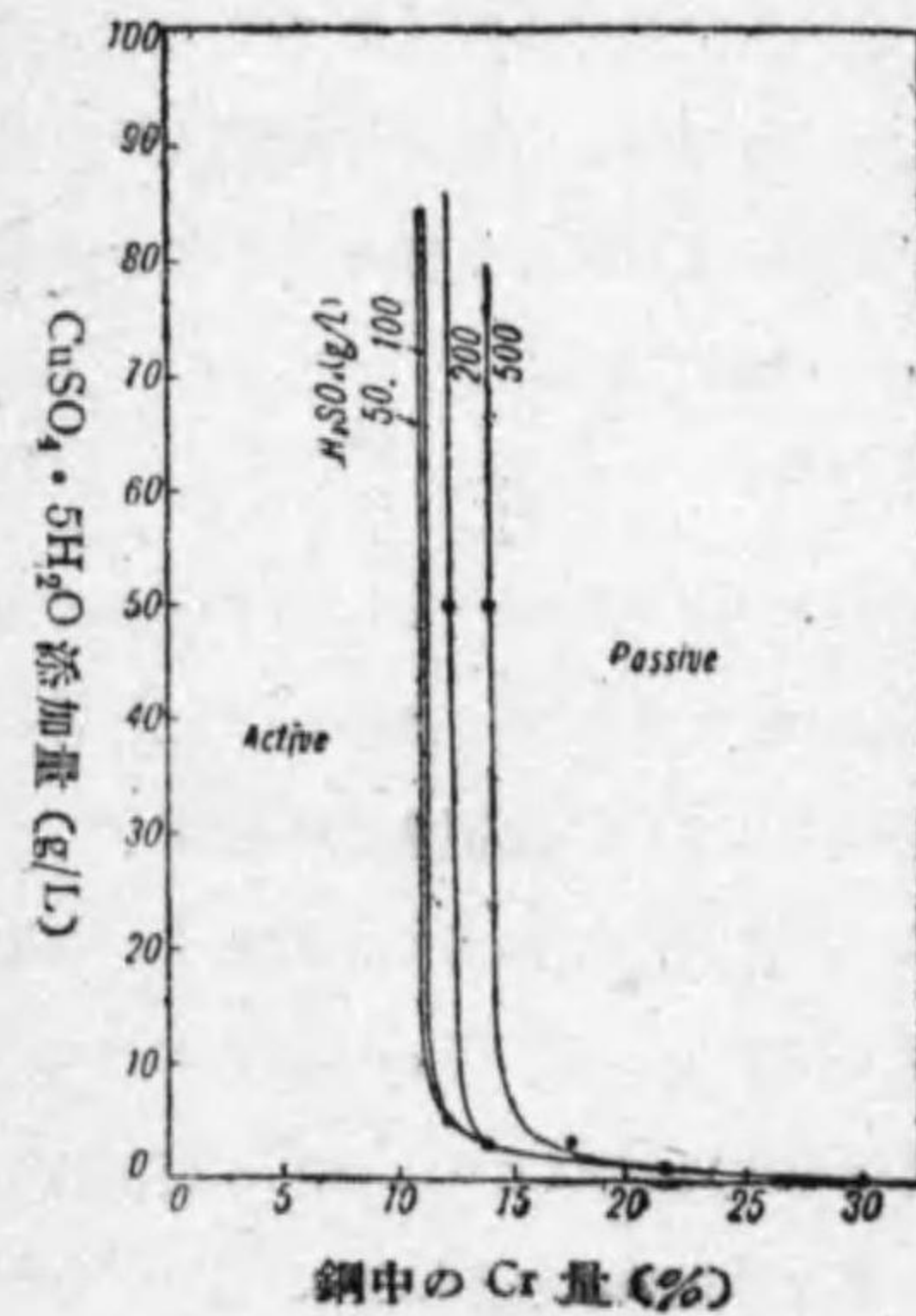
更に 30%Cr を添加せる Cr 鋼を追加して試験した。Fe に Cr を合金させると 25%Cr 位迄は耐硫酸性を著しく減少するものであるが Cr 量が 30% 程度になると急激に耐硫酸性を得て CuSO<sub>4</sub> を添加しなくとも不溶になる。

以上の結果を總括して各濃度硫酸に就いて Cr 鋼中の Cr 量と添加せる CuSO<sub>4</sub> 量との関係を圖示すると第 2) 圖の如くである。圖に於て記號○は Cu を海綿狀に析出して著しく腐蝕の進行するもの、記號●は不動態化して浸漬前の金属光澤を保つてゐるものを示し、記號△は兩者の中間で Cu を緻密に析出して鍍金するもの乃至單に金属光澤を失ふ丈で Cu は極めて微量しか析出しないもので、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> のみの溶液中に於けるよりは著しく腐蝕度の少いものを示す。硫酸の濃度が大になる程中間状態の範圍が廣くなり不動態と中間状態との境界線は Cr 量の多い方にずれる。要するに實驗範圍内に於



第 29 圖 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CuSO<sub>4</sub>

て酸が濃くなれば不動態化し難くなる。更に第 29 圖の各圖をまとめて各濃度硫酸に於て不動態の出現し始める限界の硫酸銅添加量と鋼中の Cr 量との關係を求めると第 30 圖に示す如くである。各濃度硫酸の曲線の右側はその硫酸濃度に於て不動態であり、左側は活性である。但しこの活性の範囲には第 29 圖の各圖に示した中間状態も含まれてゐる譯である。この第 30 圖に依つて明かなる如く不動態の出現には硫酸の濃度よりも鋼中の Cr 量の影響の方が著しく鋭敏である。



第 30 圖 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CuSO<sub>4</sub>

尚之等の實驗は一定量の硫酸に各一定量の硫酸銅を加へた溶液を夫々別々に造つて試料を浸漬したのであつて一つの硫酸溶液に漸次硫酸銅を添加していつたのではないから最初試片が腐蝕してゐる間に表面の状態

が變化してきてそれが不動態の原因になつたか否かといふ點に就いて考へる必要はない。いづれの溶液に對しても試片の最初の状態は全く同じで不動態の出現する溶液中に於ては最初より全然溶けないのである。(1) (以下の實驗に於ても同様である)。

不動態化せる試片は浸漬前の金屬光澤を保ち外觀に少しも變化がないが各表に示せる如く 24 時間の浸漬により極めて微量の重量減少を示す。しかし Cr 量が増加すれば零となる。又 14%Cr 鋼が不動態化する溶液例へば H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100g/L+CuSO<sub>4</sub> 50g/L の溶液に 14%Cr 鋼を浸漬せるまゝ溶液を約 90° に加熱すると常溫に於けるよりはやく侵され約 6 時間で 0.0001<sup>g</sup>/cm<sup>2</sup> の重量減少を示した。然し試片の腐蝕状態は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> のみの溶液或は CuSO<sub>4</sub> を不動態化しない程度の少量加へた溶液中に於けるものと全く異り金屬光澤を保つたまゝ、黑色を呈し恰も鋼の焼戻色に似た外觀を呈し溶液中の Cu を少しも析出しない。又例へば H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100g/L+CuSO<sub>4</sub> 50g/L の溶液に 12%Cr 鋼を浸漬し不動態化せるものを取り出して H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100g/L の硫酸水溶液に浸漬すると試片は數日間は依然不動態を保ち、8~10 日目に不動態を失ひ盛に水素ガスを發生して溶解する。又同様にして不動態化せるものを H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100g/L+CuSO<sub>4</sub> 3g/L 即ち腐蝕度の極大を示す溶液に浸漬し 2 晝夜放置しても依然不動態を保つてゐるが之を取り出して布で強くこすると不動態を失

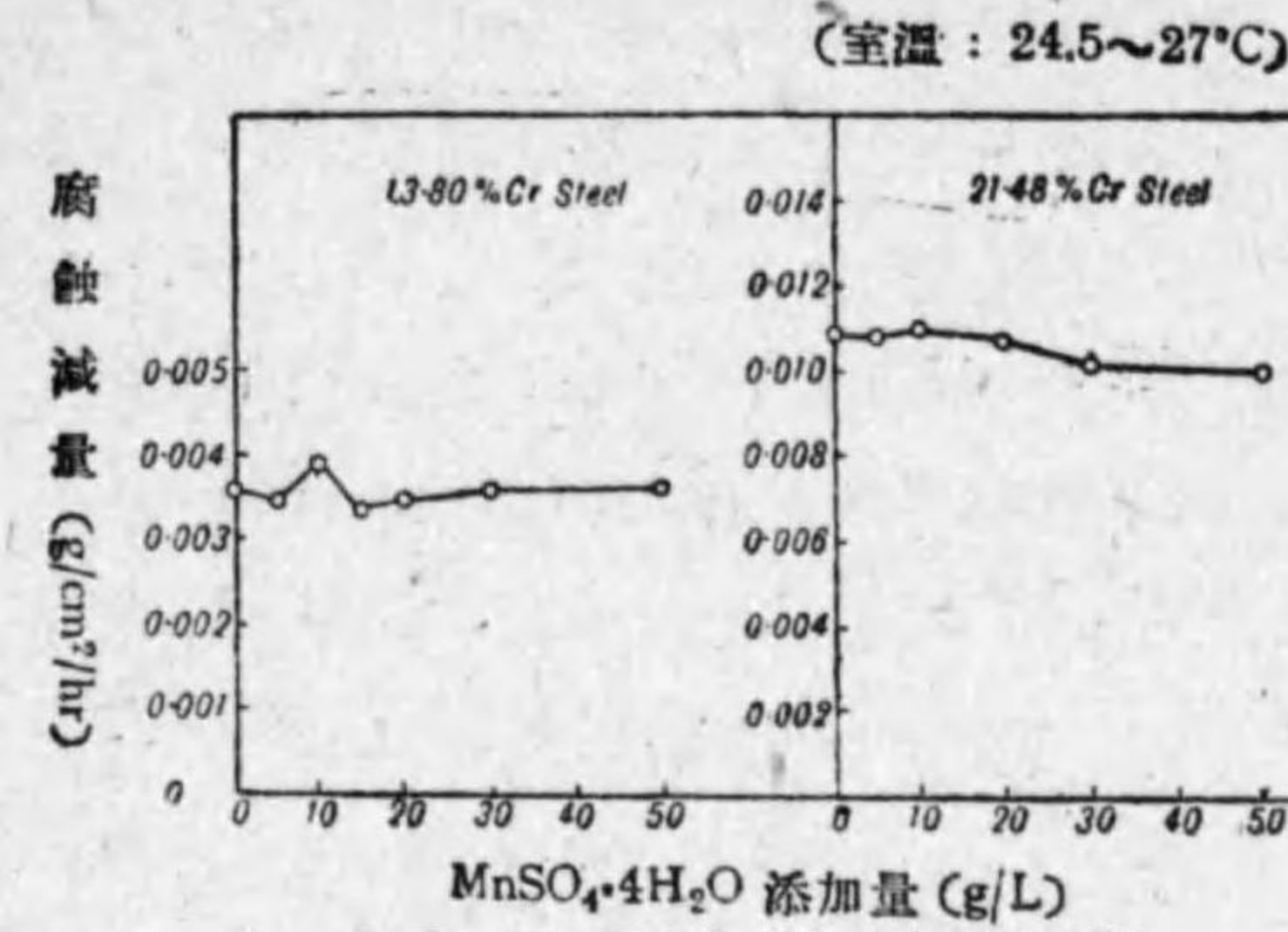
(1) 14%Cr 鋼を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50g/L の溶液に浸漬しこの盛に溶解してゐる液に漸次 CuSO<sub>4</sub> を添加してゆく實驗も行つてみた。10% CuSO<sub>4</sub> の水溶液を 5cc 宛 2~3 分置きに添加した。14%Cr 鋼は CuSO<sub>4</sub> 3g/L を添加せる硫酸溶液中で不動態化するから CuSO<sub>4</sub> 量が 3g/L に達した時添加を中止して長く放置したが Cr 鋼はなほ水素を盛に發生し Cu を析出して溶解が續き不動態化の傾向は見られなかつた。次に同様にして CuSO<sub>4</sub> 10g/L を添加して放置した所初め長い間はやはり水素を發生し溶解が續いてゐたが更に長時間後には析出した Cu を表面に着けたまゝ反應は全く中止した。更にそのまゝ放置しておくとも析出せる Cu も漸次溶解し白い金屬表面を現はし全く不動態の状態に移つた。即ち Cr 鋼の溶解してゐる液に CuSO<sub>4</sub> を加へても不動態に移るが、この場合には最初より CuSO<sub>4</sub> を加へておく場合よりも更に多量の CuSO<sub>4</sub> を必要とする。これは CuSO<sub>4</sub> の添加量が不十分であると Cr 鋼の溶解が起りそれと共に溶液中の Cu は Cr 鋼表面に析出してしまふからである。

ひ、その活性化の程度は布でこする程度によつて異なる様である。但し之は12%程度のCr鋼についてであつてCr量が多くなれば布でこする位では活性化しない。

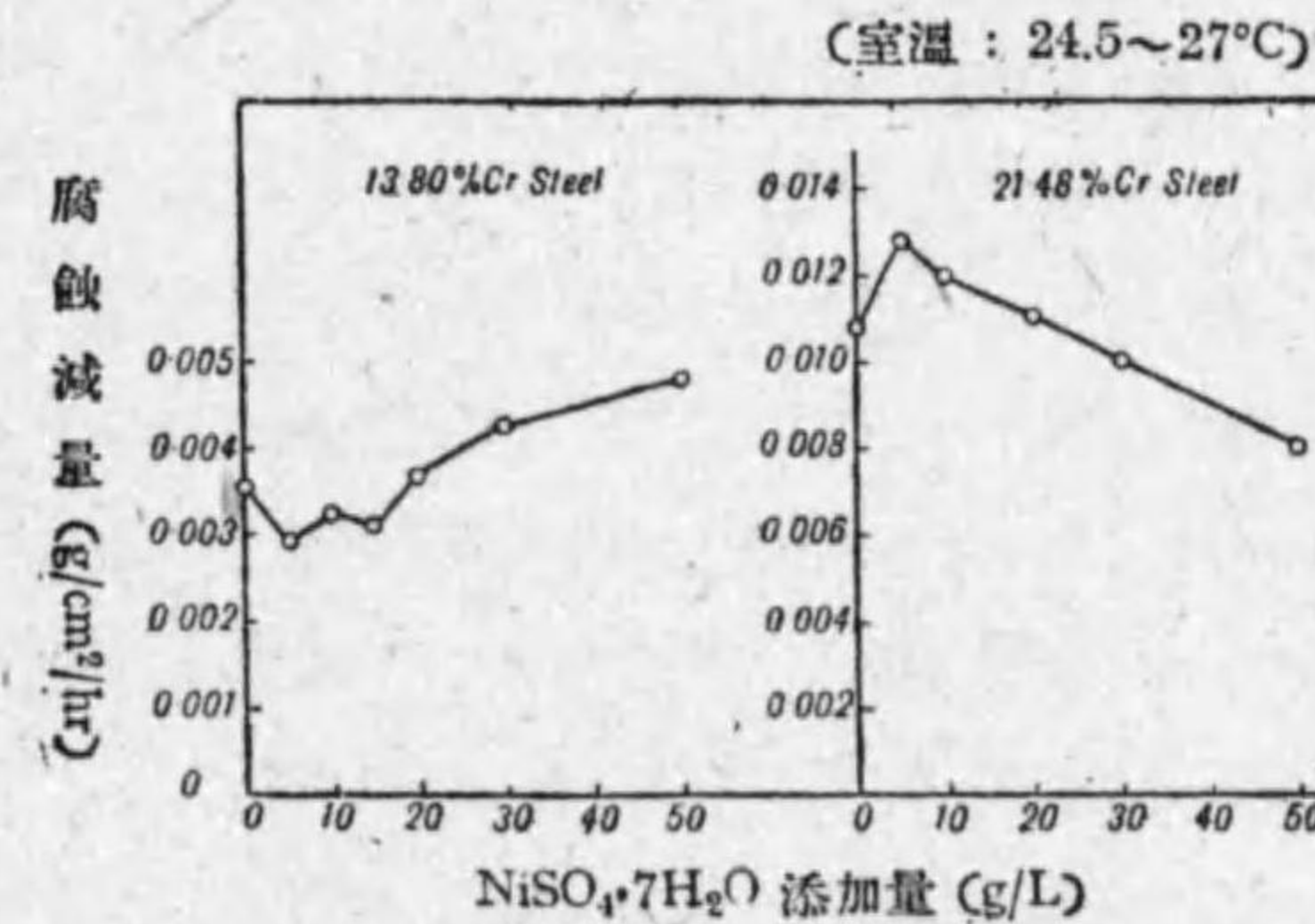
以上の實驗結果によるとCr鋼の表面に硫酸に對し不溶性のものが生じ且つCr量が多い程それが容易に生ずる事が知られる。不働態に於ては極めて薄いCuの析出層が保護皮膜を形成してゐるとも考へられるがCuが析出する事は他方に於て試片からFeが溶け出した事であるがそれにも拘らず試片は元のまゝの金屬光澤を保つてゐるからCuの析出とは考へられない。又30%Cr以下のCr鋼に大氣中に於て生ずる酸化皮膜は耐硫酸性がない事はCuSO<sub>4</sub>を加へない硫酸に容易に腐蝕せられる事に依つて明かである。故に不働態が酸化皮膜に依るとすればこの耐硫酸性のない酸化物が少量のCuSO<sub>4</sub>の添加により何故に不溶となるか或はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CuSO<sub>4</sub>溶液中に於て如何にして不働態となるやうな強い酸化皮膜を生じ得るかを明かにしなければならぬ。以上の如くH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CuSO<sub>4</sub>溶液による試驗結果では不働態を説明すべき端緒が得られないから次に硫酸に他の硫酸鹽を添加せる溶液に依る腐蝕試驗を行つた。

[III] Cr鋼の硫酸及び各種硫酸鹽の混合溶液に依る腐蝕試驗

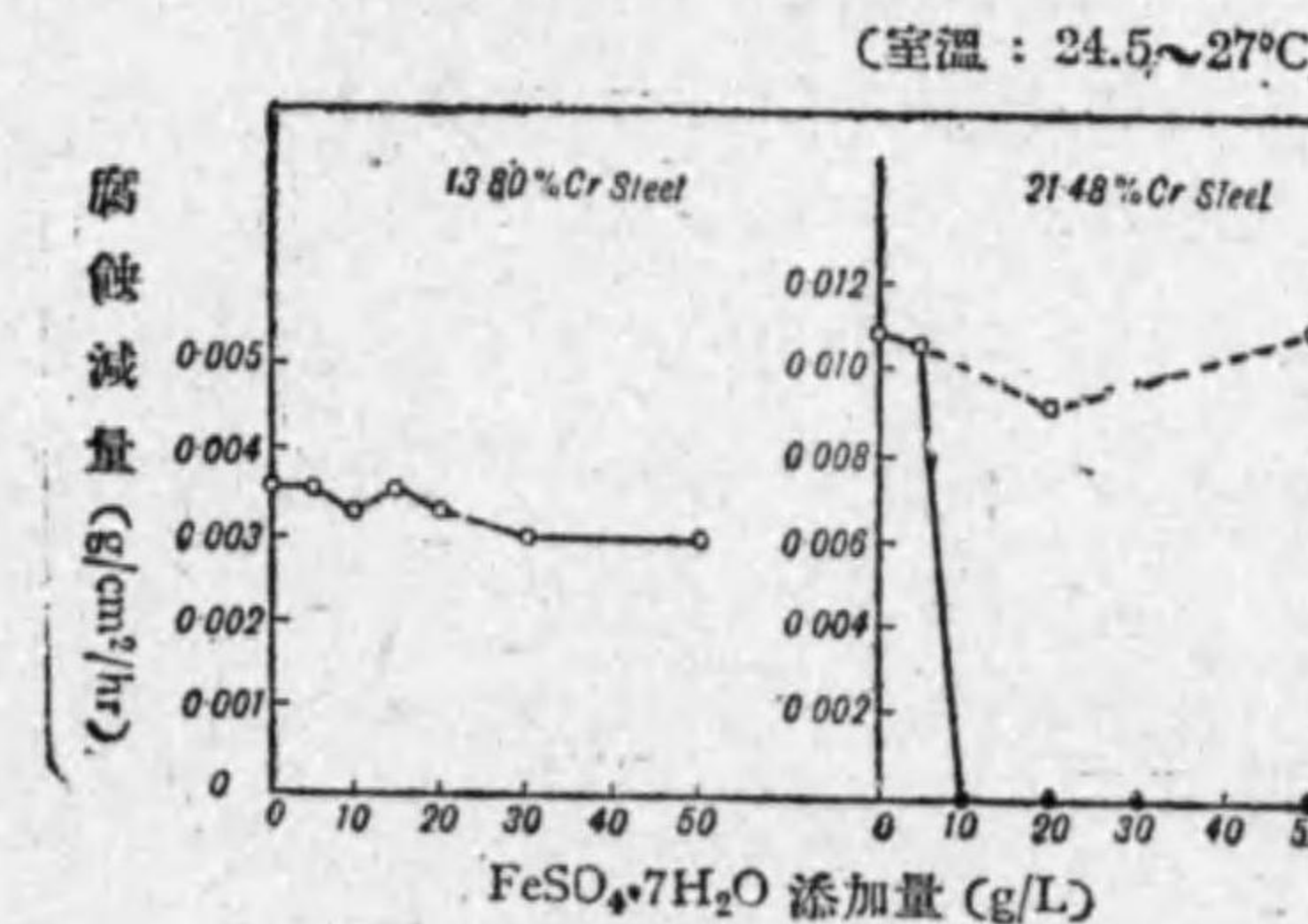
硫酸鹽としては水に可溶なもの、MnSO<sub>4</sub>、NiSO<sub>4</sub>、FeSO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>及びHgSO<sub>4</sub>等を用ひた。硫酸の濃度は50g/Lに一定し硫酸鹽は50g/L迄加へた。始め14%Cr及び20%Crの二種のCr鋼に就いて實驗を行ひ、その結果不働態の出現せる硫酸鹽に就いては實驗[II]に使用せる他のCr鋼(4%、10%、12%、17%Cr)に就いて同様の實驗を行ひ不働態出現に對するその硫酸鹽の添加量と鋼中のCr量との關係を求めた。結果を考察しつゝ各實驗を行つた爲試驗期日が夫々異り従つて室溫にも著しく差があつたから實驗時間24時間中の最高及び最低の室溫を各表、各圖に明記した。但し溫度の差は腐蝕が起つた場合にはその腐蝕量に



第31圖 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(50g/L)+MnSO<sub>4</sub>

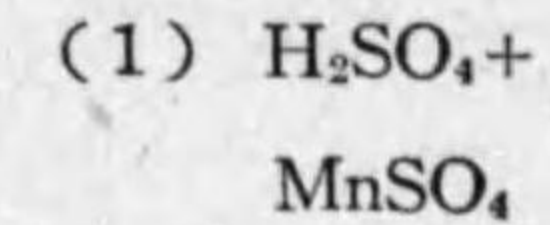


第32圖 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(50g/L)+NiSO<sub>4</sub>

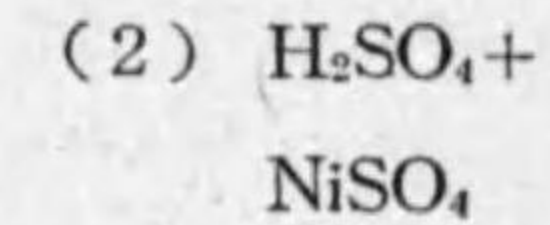


第33圖 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(50g/L)+FeSO<sub>4</sub>

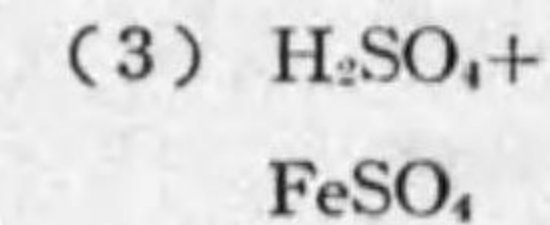
著しい差を與へるが不働態化するか否かには室溫程度の溫度の差は無關係である。



附表第21表及び第31圖に結果を示す。14%Cr及び20%Cr鋼のいづれに於てもMnSO<sub>4</sub>の添加の影響は殆ど見られない。



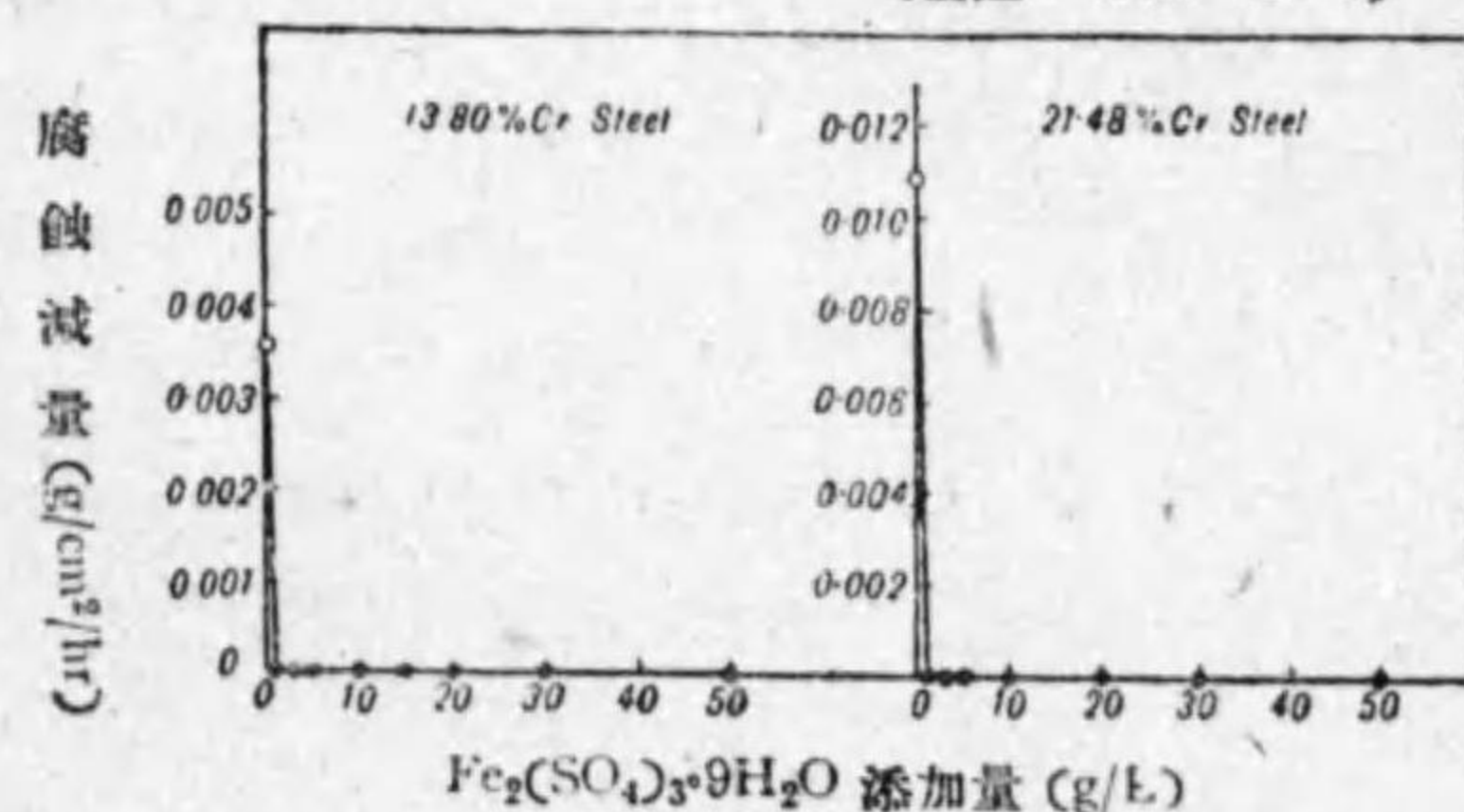
附表第21表及び第32圖に結果を示す。多量のNiSO<sub>4</sub>の添加により14%Cr鋼は腐蝕度を増加し、20%Cr鋼は逆に減少するが不働態化の傾向は全然ない。



附表第21表及び第33圖に結果を示す。14

%Cr 鋼に対しては  $\text{FeSO}_4$  の添加は殆ど影響がないが 20%Cr 鋼に対しては  $\text{FeSO}_4$  10g/L 以上加へると圖の實線で示す如く不働態化し全然侵されなくなる。然るに  $\text{Fe}^{++}$  イオンは容易に酸化して  $\text{Fe}^{+++}$  となるもので市販の硫酸第一鐵は常に少量の第二鐵を含有するものである。因つて次の實驗を行つた。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  及び  $\text{FeSO}_4$  の一定量を加へた溶液を三角フラスコに入れその中に  $\text{Fe}^{+++}$  を還元するに足る丈のピアノ線を入れ更にピアノ線を溶解するに要する丈の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を加へ、液の上部には酸素を除いた  $\text{CO}_2$  ガスを通じつゝ溶液を加熱沸騰した。即ち  $\text{CO}_2$  ガスにより空氣(酸素)を遮斷して  $\text{Fe}^{++}$  が  $\text{Fe}^{+++}$  に酸化するのを防ぎ不純物として存在せる  $\text{Fe}^{+++}$  はピアノ線の溶解により發生する水素により  $\text{Fe}^{++}$  に還元しかくして純粹に  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$  の溶液を得た。溶液が室温迄冷却してから  $\text{CO}_2$  ガスの出口のガラス管より 20%Cr 鋼の試片を溶液中に落下せしめ尙  $\text{CO}_2$  ガスは通じたまゝにして酸化を防いだ。然るときは  $\text{FeSO}_4$  20 及び 50g/L を添加せる溶液に於ても 20%Cr 鋼は不働態化する事なく盛に水素ガスを發生して溶解し、24 時間後に第 21 表の括弧内の値及び第 33 圖破線に示す如き結果を得た。即ち  $\text{Fe}^{+++}$  イオンの混在する市販の硫酸第一鐵をそのまま用ひれば 20%Cr 鋼は不働態化するが純粹の  $\text{FeSO}_4$  を用ひれば 14%Cr 鋼と同様に腐

(室温: 24.5~27°C) 蝕せられるのである。

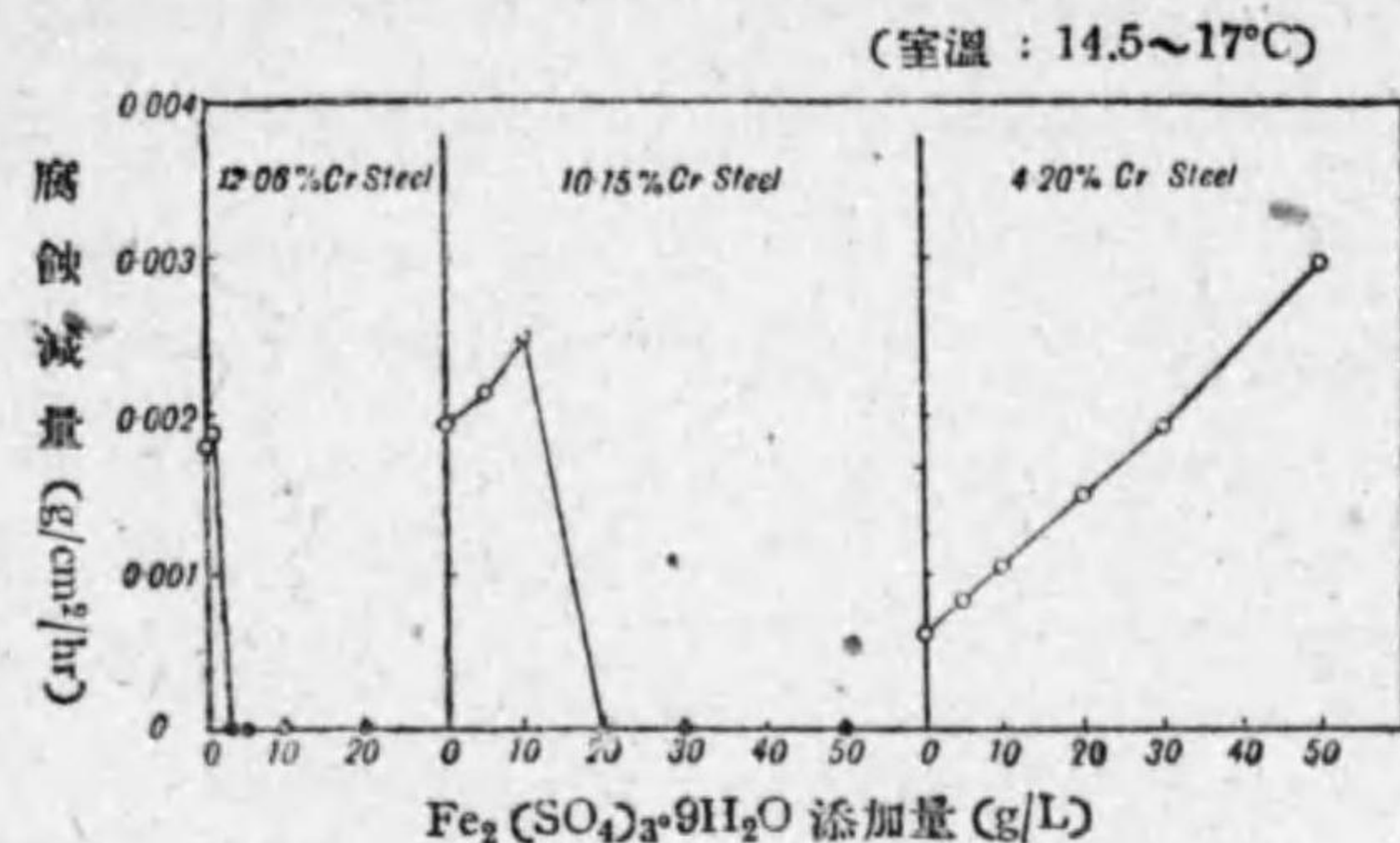


第 34 圖  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50g/L) +  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

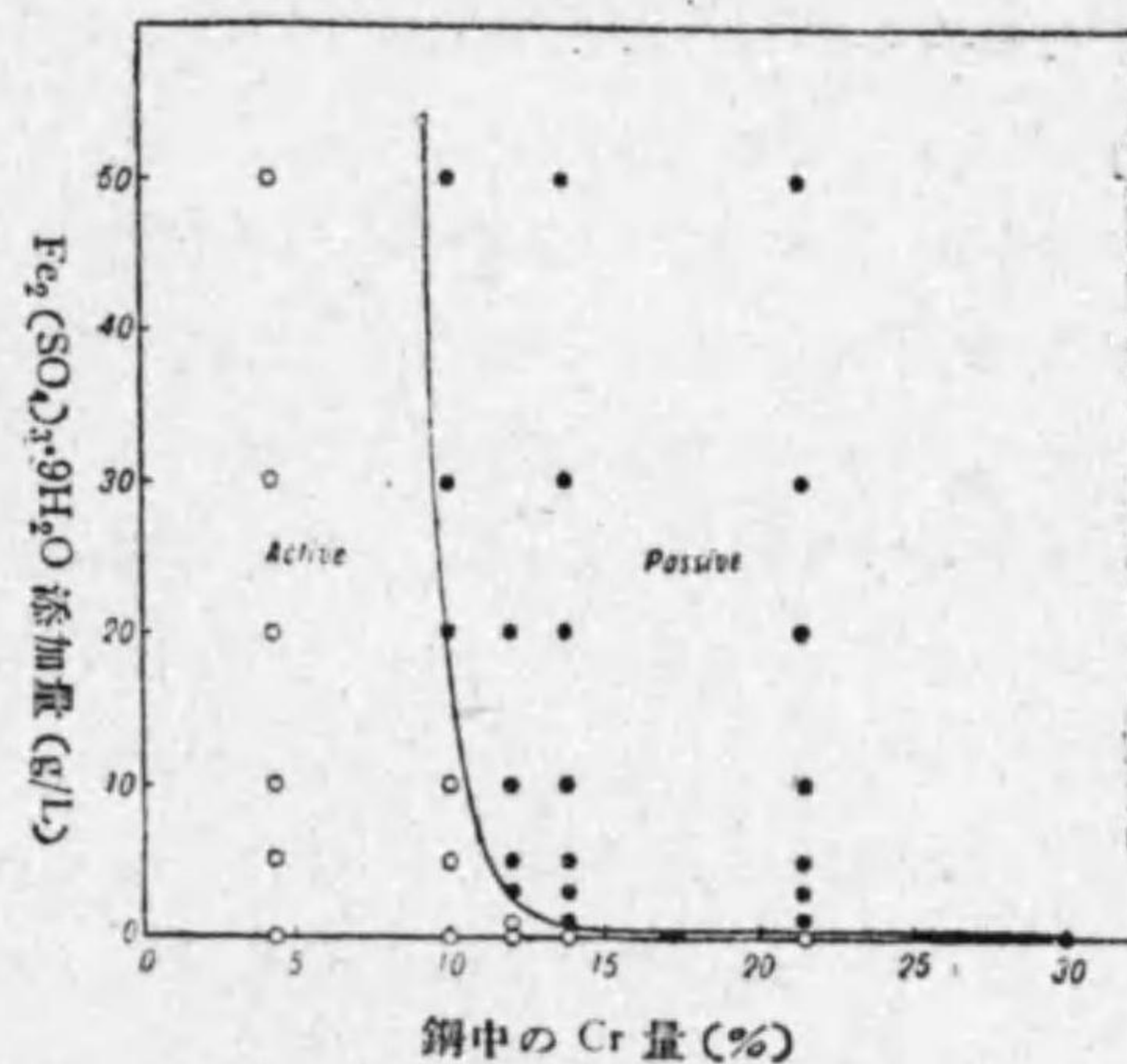
に示す如く僅か 1g/L の添加に依り不働態化する。次に幾%の Cr 鋼より不働

(4)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

附表第 22 表に結果を示す。硫酸に硫酸第二鐵を添加せる場合には 14%Cr 及び 20%Cr 鋼のいずれも第 34 圖



第 35 圖  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50g/L) +  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$



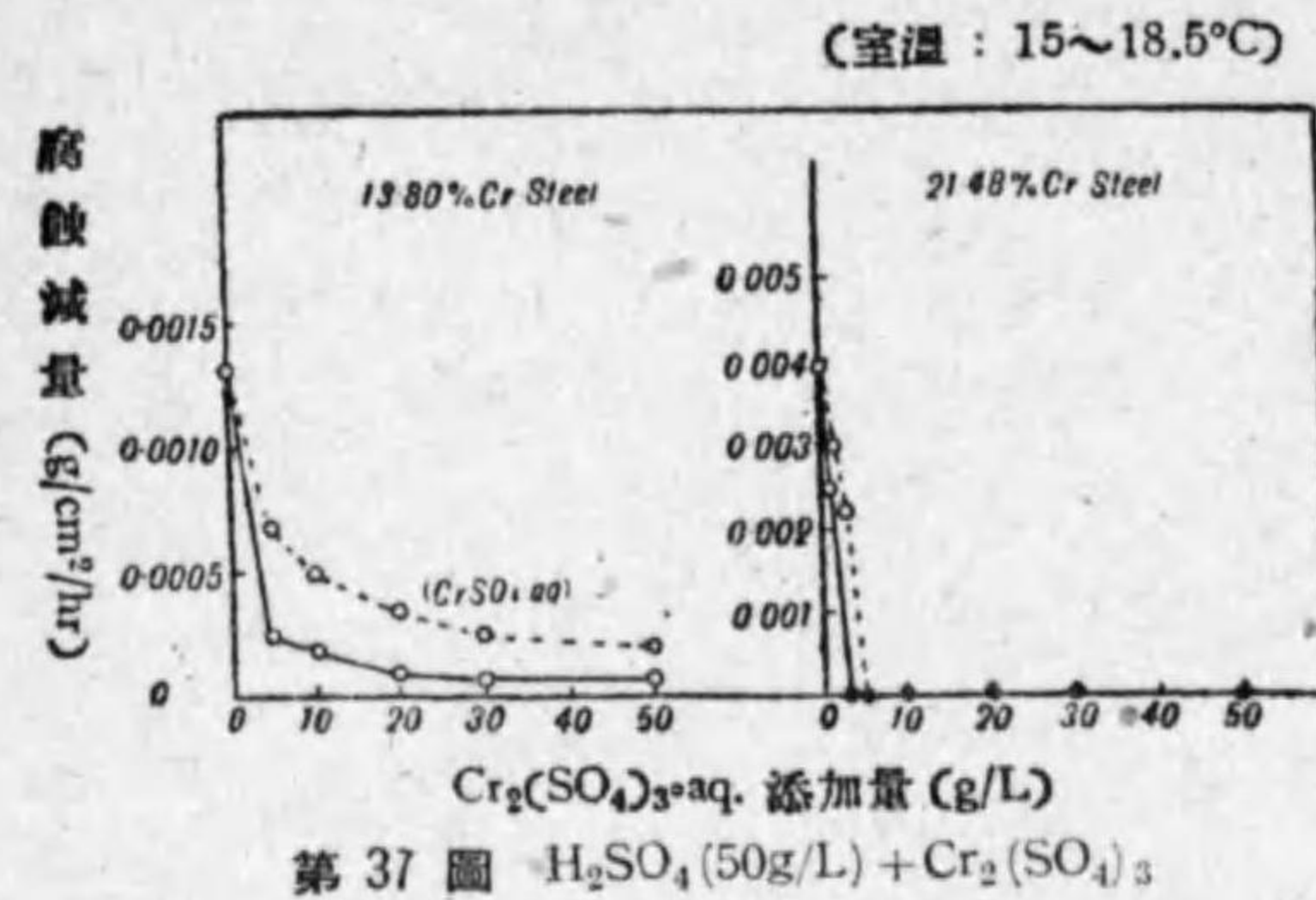
第 36 圖  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50g/L) +  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

の添加量と鋼中の Cr 量との關係を求めると第 36 圖に示す如くである。この結果に依ると  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  を添加する場合には  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$  溶液の場合(第 30 圖)に比較して鋼中の Cr 量は稍少量にて不働態が出現する。

(5)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (或は  $\text{CrSO}_4$ )

附表第 23 表及び第 37 圖に結果を示す。14%Cr 鋼に於ては  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  の量が少いときは一樣に侵されるが  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  の量が増すと共にやゝ赤味

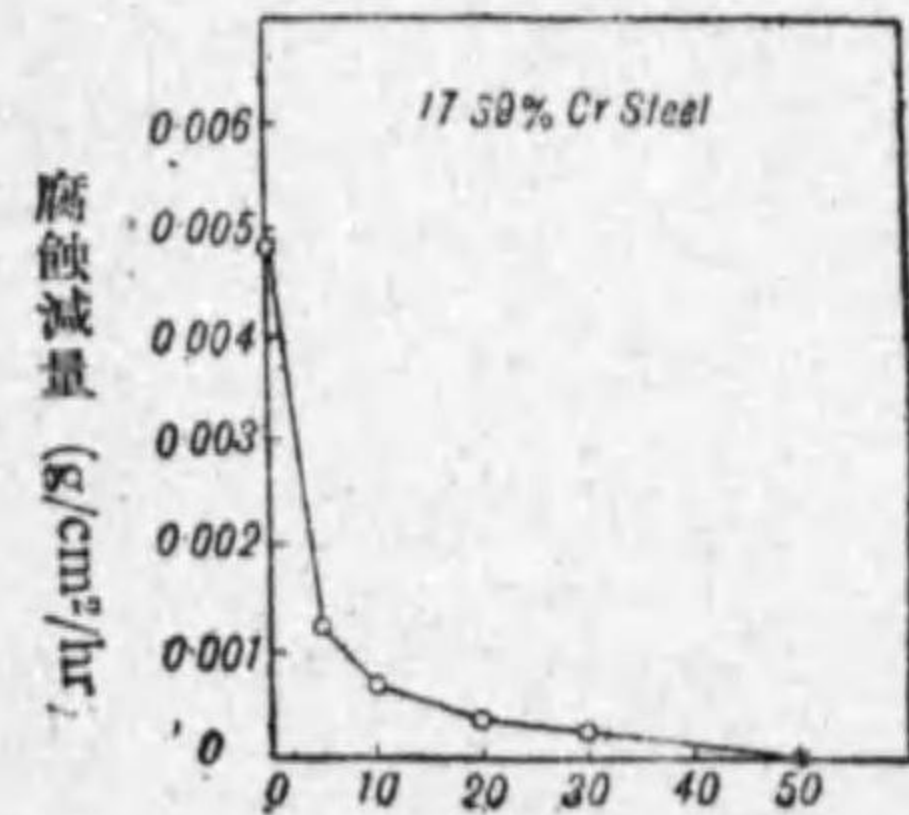
態が出現するかを知る爲に 12%Cr 鋼、10%Cr 鋼及び 4%Cr 鋼に就いて同様の實驗を行つた。結果は附表第 22 表及び第 35 圖に示す如くで、これに依ると 12%Cr 鋼及び 10%Cr 鋼は夫々  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  3g/L, 20g/L の添加により不働態化するが 4%Cr 鋼には不働態化の傾向がない。第 34 圖と第 35 圖の結果をまとめて不働態出現に対する  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$



第 37 圖  $H_2SO_4(50g/L) + Cr_2(SO_4)_3$

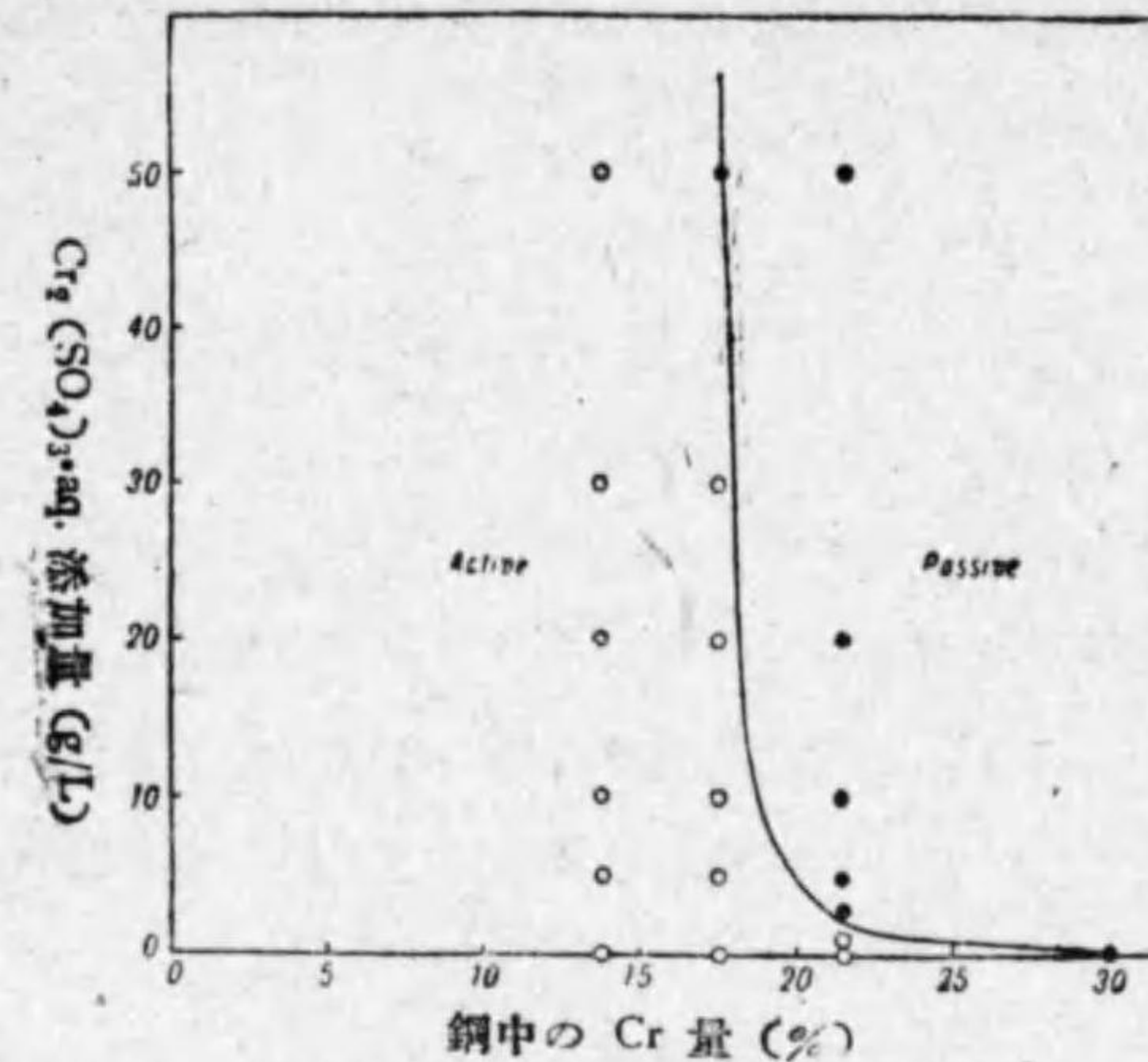
を帯びた金屬光澤を示す部分が生ずるやうになる。之は Cr が薄く析出鍍金せるものと考へられ  $Cr_2(SO_4)_3$  の添加量と共にこの鍍金せられる面積が増し従つて圖(實線)に示す如く腐蝕度は次第に減じ 30 g/L 以上では一定となる。併し  $Cr_2(SO_4)_3$  50 g/L を添加するときも鍍金はなほ部分的で不完全であり表面積の約 1/2 は鍍金されず、従つて不働態化の傾向は見られない。20%Cr 鋼に於ては  $Cr_2(SO_4)_3$  3g/L の添加により不働態化しこの際は Cr の析出は全然觀察されず浸漬前の金屬光澤を保ち腐蝕量も零である。尙ほ硫酸に  $CrSO_4$  を添加せる溶液に依つても實驗を行つたが  $Cr^{++}$  イオンは水に依つて容易に酸化せられて  $Cr^{+++}$  となるもので溶液とせる時は直ちに酸化されるから  $CrSO_4$  を用ひても  $Cr_2(SO_4)_3$  を用ひた事と同様になる。故に第 37 圖の破線に示す如く  $H_2SO_4 + CrSO_4$  溶液に依る試験結果は  $H_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3$  溶液に依る試験結果と全く同様

(室温: 14.5~17°C)



第 38 圖  $H_2SO_4(50g/L) + Cr_2(SO_4)_3$

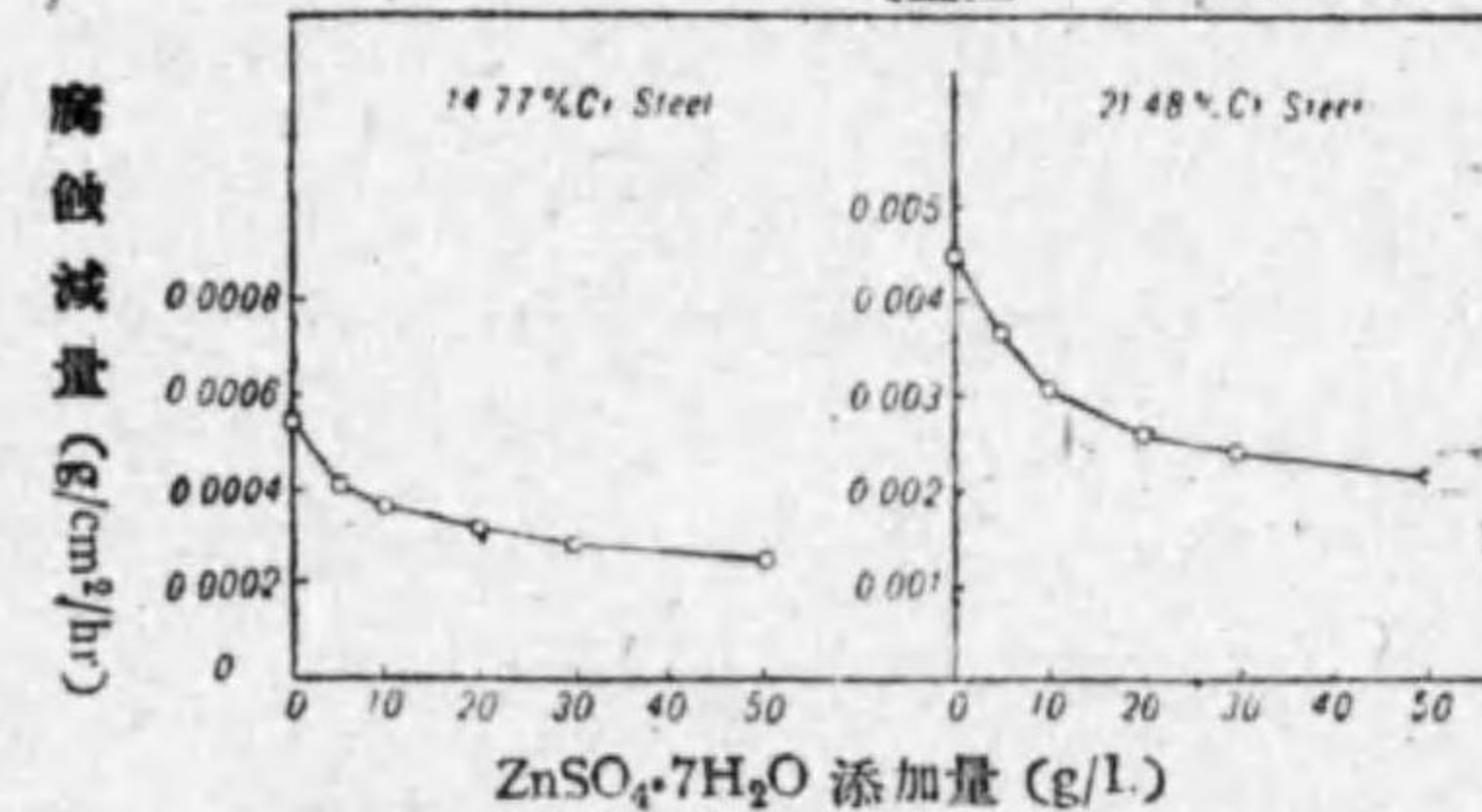
の傾向を示してゐる。(但しいづれの硫酸クロムも不溶解の鹽基性鹽を含んで居たから表及び圖に示した硫酸クロムの添加量は正確に溶液となつた量を示してゐない)。次に 14% と 20% との中間の 17%Cr 鋼について同様の實驗を行つた。結果は第 23 表及び第 38 圖に示す如くである。 $Cr_2(SO_4)_3$  の添加量が増すと共に Cr 鍍金により次第に腐蝕量を減少するが  $Cr_2(SO_4)_3$  30g/L



第 39 圖  $H_2SO_4(50g/L) + Cr_2(SO_4)_3$

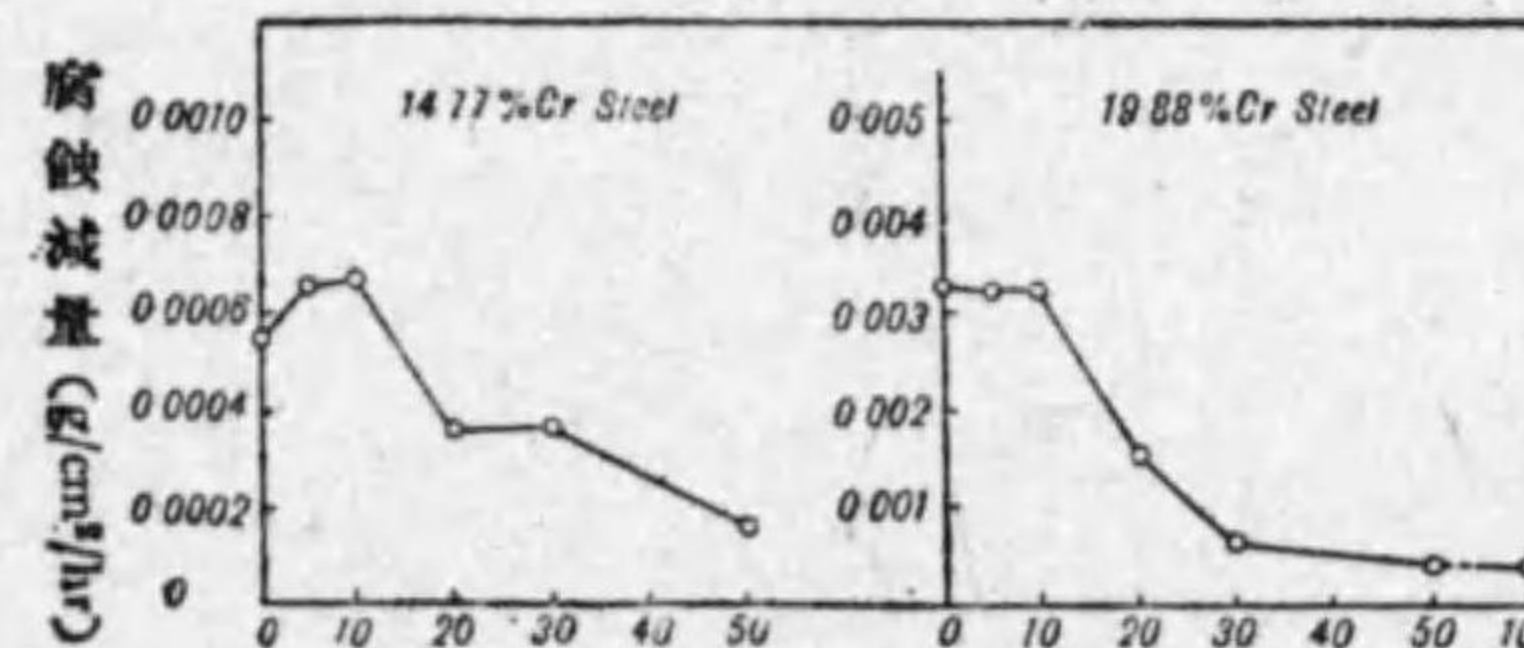
迄は不働態化の傾向はない。然るに  $-Cr_2(SO_4)_3$  50 g/L を添加すると Cr 鍍金も全然生ぜず不働態化して元のまゝの金屬光澤を保つ。第 37 圖と第 38 圖の結果を纏めて不働態出現に對する  $Cr_2(SO_4)_3$  添加量と鋼中の Cr 量との關係を求めると第 39 圖に示す如くである。この結果に依ると  $H_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3$  溶液中では鋼中の Cr 量が 17% 以上存在しなければ不働態化しない。

(室温 14~18.5°C)



第 40 圖  $H_2SO_4(50g/L) + ZnSO_4$

(室温: 14~21°C)



第 41 圖  $H_2SO_4(50g/L) + Al_2(SO_4)_3$

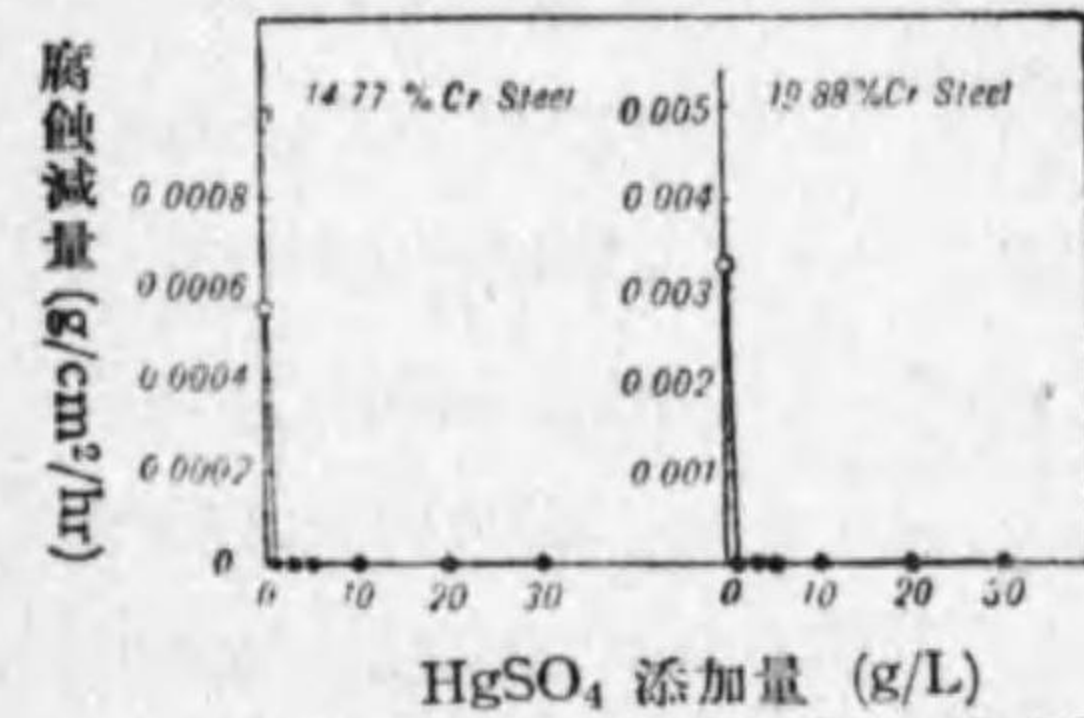
(6)  $H_2SO_4 + ZnSO_4$

附表第 24 表及び第 40 圖に結果を示す。14%Cr 鋼も 20%Cr 鋼も  $ZnSO_4$  の

添加量と共にかなり腐蝕度を減少するが表面が一様に侵されて黒い微粒子を試片の表面に残し不働態化の傾向は観察されない。

(7)  $H_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$

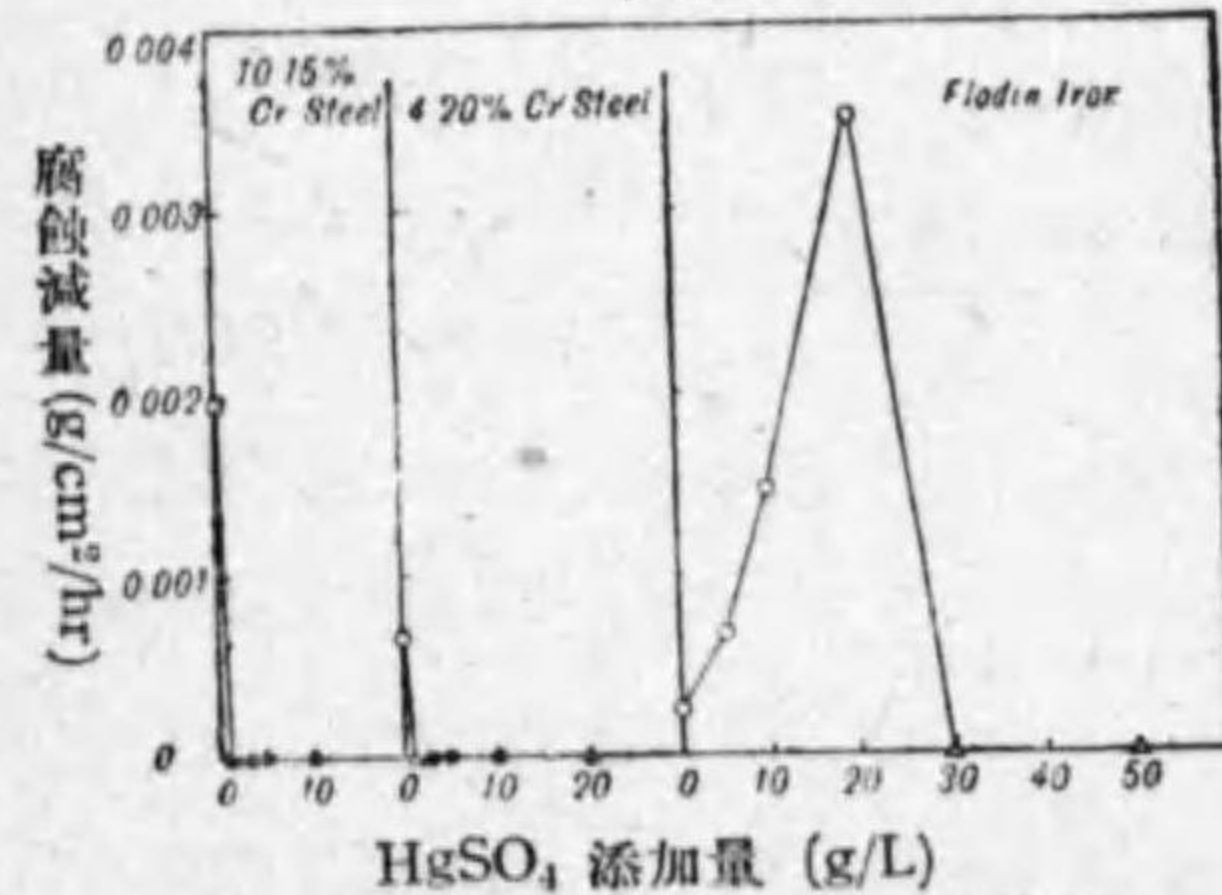
附表第 24 表及び第 41 圖に結果を示す。14%Cr 鋼及び 20%Cr 鋼のいずれも  $Al_2(SO_4)_3$  の添加量を増すと著しく腐蝕度を減少する。 $Al_2(SO_4)_3$  の添加量の多いときは水素ガスの発生少く試片の表面には単に僅かに曇る程度でかなり金属光澤を保つてゐる部分を生じその部分は或程度迄  $Al_2(SO_4)_3$  の添加量と共に増すがその部分にも點蝕状に光澤を失つた部分が多数點在し (室温: 15~23.5°C)



第 42 圖  $H_2SO_4$  (50g/L) +  $HgSO_4$

不働態化の傾向とは異なる事が観察せられる。 $Al_2(SO_4)_3$  100g/L を添加せる場合も 50g/L を添加せる場合と殆ど同様である。(6) の  $ZnSO_4$  を添加せる場合には腐蝕生成物の附着によつて腐蝕度が減ずるものと思はれるが  $Al_2(SO_4)_3$  を添加せる場合には加水分解に依つて生じた膠状の  $Al(OH)_3$  が腐蝕を防止するものと思はれる。

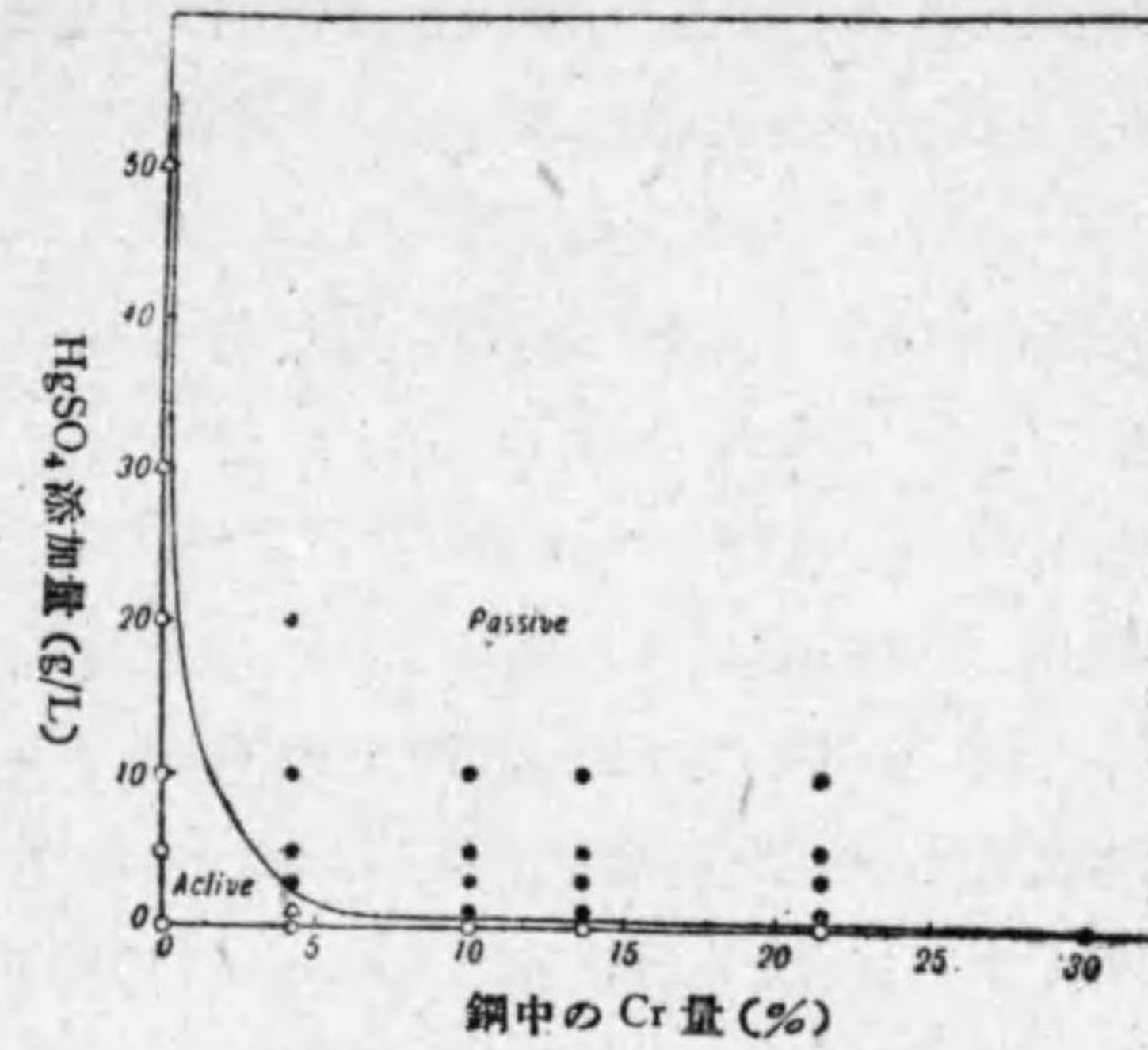
(室温: 14.5~17°C)



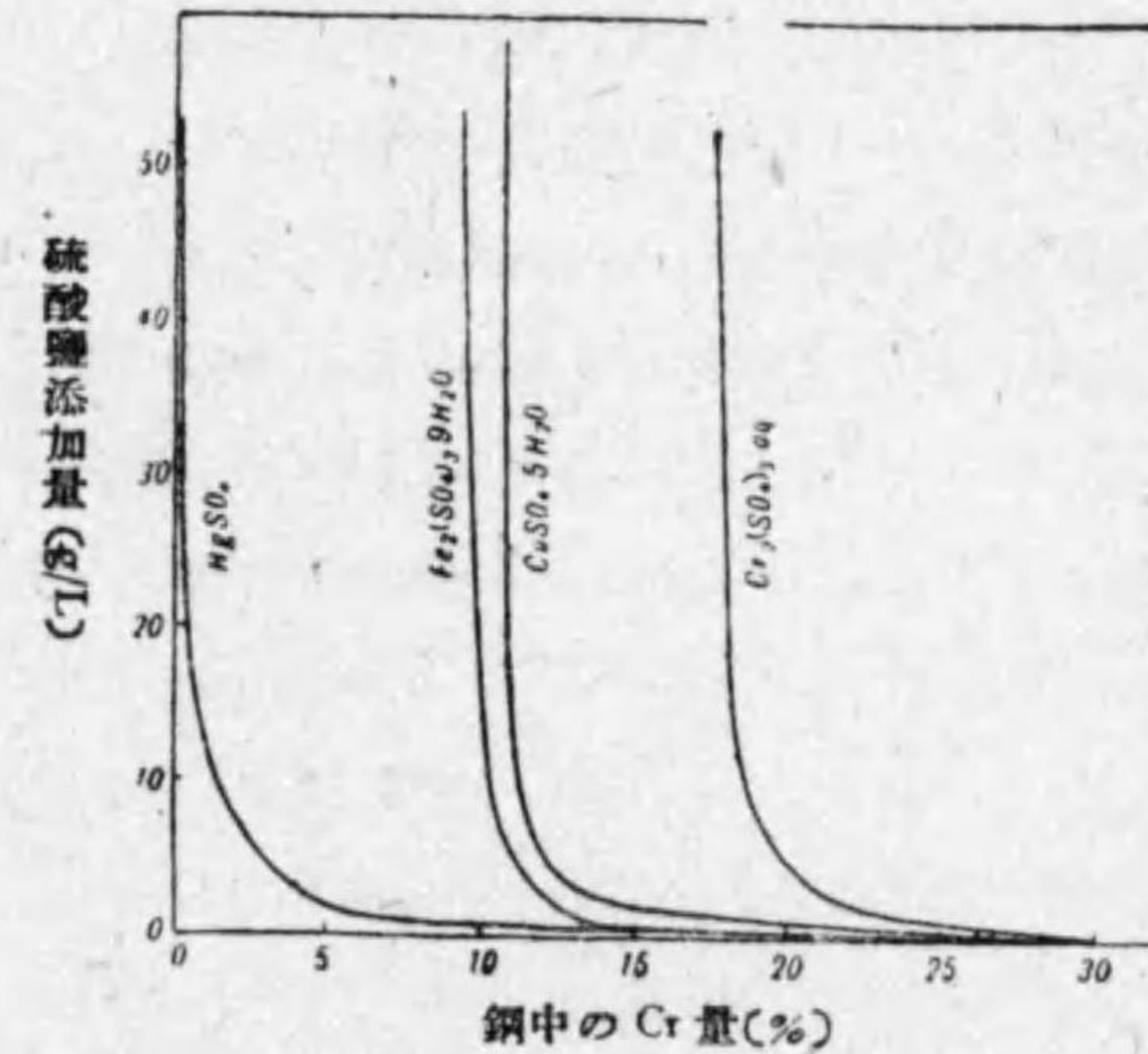
第 43 圖  $H_2SO_4$  (50g/L) +  $HgSO_4$

(8)  $H_2SO_4 + HgSO_4$

附表第 25 表に結果を示す。14%Cr 鋼及び 20%Cr 鋼はいずれも第 42 圖に示す如く  $HgSO_4$  1g/L の添加に依り容易に不働態化する。次に 10%Cr 鋼及び 4%Cr 鋼について同様の実験を行つた結果、夫々  $HgSO_4$  1g/L, 3g/L の添加により不働態化した。故に更に



第 44 圖  $H_2SO_4$  (50g/L) +  $HgSO_4$



第 45 圖  $H_2SO_4$  (50g/L) + 硫酸鹽

フローチン鐵 (0.03%C) に就いて同様の実験を行つた。之等の結果は第 25 表及び第 43 圖に示す如くである。 $H_2SO_4 + HgSO_4$  溶液にフローチン鐵を浸漬すると  $HgSO_4$  20g/L 迄は金属 Hg を表面に析出して一様に侵され  $HgSO_4$  の添加量と共に腐蝕量も著しく増加するが、 $HgSO_4$  30g/L を添加せる溶液中では溶解は全く進行せず試片は極めて僅かに曇りを生じてゐる程度であつた。第 42 圖と第 43 圖をまとめて不働態の出現に対する  $HgSO_4$  の添加量と鋼中の Cr 量との関係を求めると第 44 圖に示す如くである。鋼に少量の Cr

を添加すれば容易に不働態の出現する事が知られる。

以上の結果より  $CuSO_4$  以外に  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $HgSO_4$  を添加せる硫酸溶液中に於ても Cr 鋼は不働態化する事が知られた。実験 [II] の

結果(第30圖)と本實驗の結果(第36圖,第39圖及び第44圖)とをまとめ不働態出現に對する鋼中のCr量と各硫酸鹽の添加量との關係を示せば第23圖の如くなる。即ち $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ の順序に初ものを添加せる硫酸溶液中に於ける程不働態が出現し易い。この理由に就いては後に説明する。

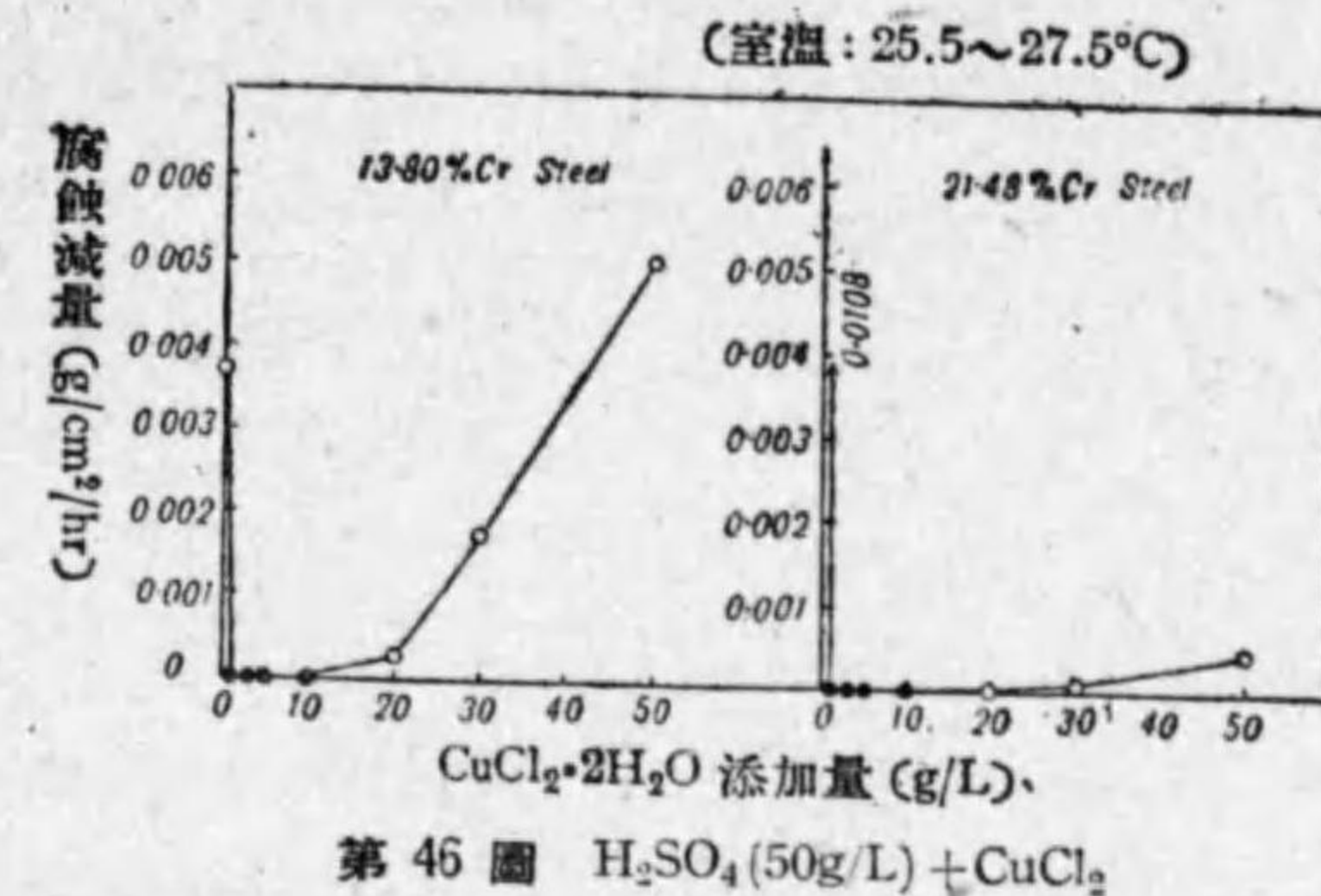
以上實驗[II][III]の結果を總括するとCr鋼は $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , 或は $\text{HgSO}_4$ を添加せる硫酸溶液中で不働態化するが $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等を添加せる硫酸溶液中では不働態化しない。即ち如何なる硫酸鹽を添加しても不働態化するのではないから不働態化の起因は添加せる金屬陽イオンに關係する事が知られる。然らば硫酸に添加せる鹽は硫酸鹽でなくとも溶液に $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ 等の陽イオンを與へる鹽ならばその溶液中に於てCr鋼は同様に不働態化する筈である。之を確める爲に次の實驗を行つた。

#### [IV] Cr鋼の硫酸及び各種鹽化物の混合溶液に依る腐蝕試験

上記の理由に依り硫酸に二三の金屬鹽化物を添加せる溶液に依るCr鋼の腐蝕試験を行つた。鹽化物としては $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ 等を用ひ硫酸の濃度は[III]と同様に50g/Lに一定し14%Cr鋼及び20%Cr鋼について實驗した。

##### (1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuCl}_2$

附表第26表及び第46圖は24時間後の試験結果を示したものである。この結果に依れば硫酸に $\text{CuCl}_2$ を添加しても不働態が出現するが $\text{CuSO}_4$ を添加せる場合と異り不働態が出現するのは $\text{CuCl}_2$ 1~10g/Lの範圍であつて、それ以上 $\text{CuCl}_2$ の量が多くなると再び腐蝕せられるやうになり、殊に14%Cr鋼に於て著しい。第26表備考欄に記載せる如く更に12日間浸漬を繼續するときは14%Cr鋼は $\text{CuCl}_2$ 10g/Lを添加せる溶液中に於て腐蝕せられるやうになるが20%Cr鋼は不働態を保つてゐる。更に32日間通計



第46圖  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (50g/L)+ $\text{CuCl}_2$

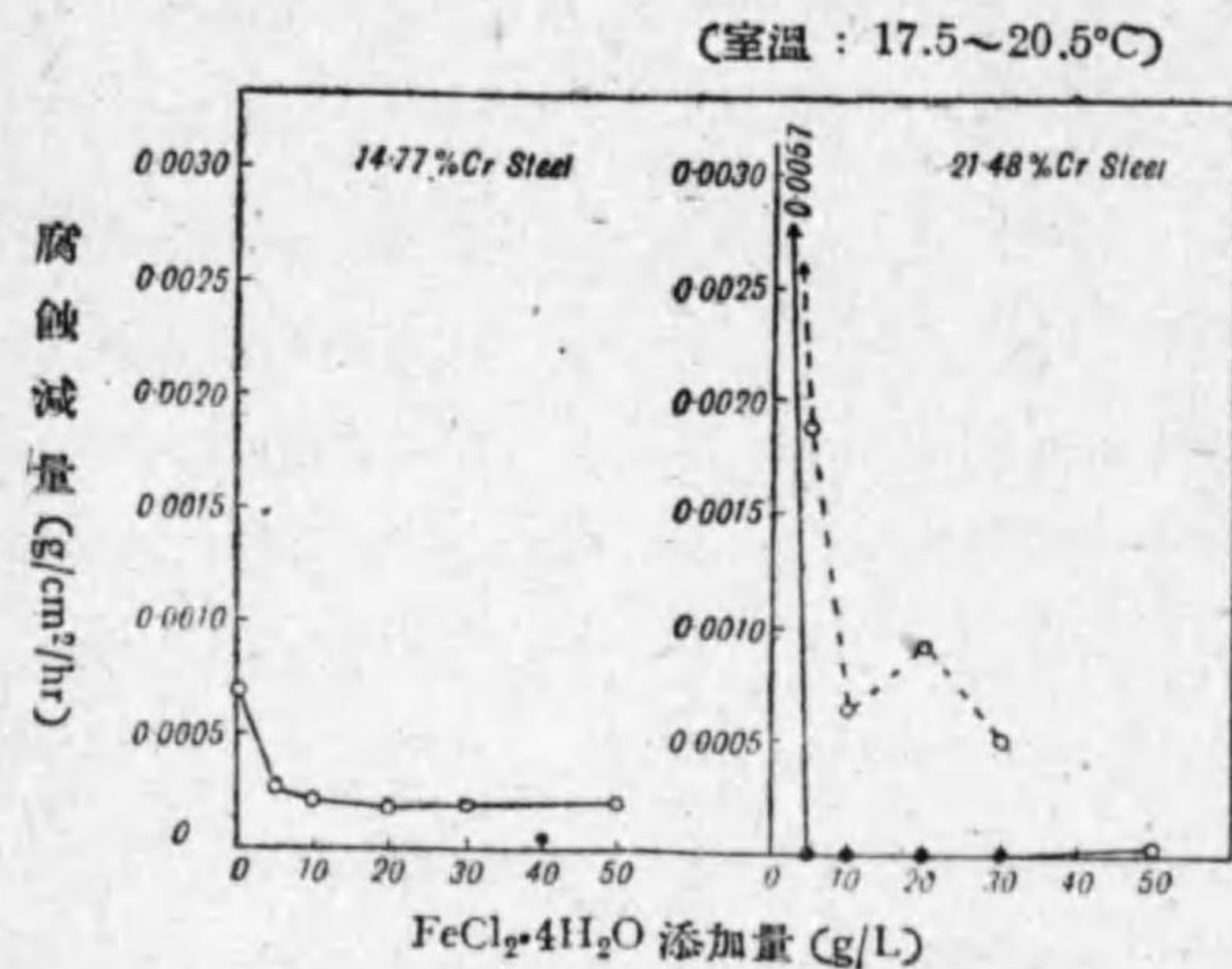
45日浸漬を繼續せる結果は13日目と變化なく14%Cr鋼は $\text{CuCl}_2$ 1~5g/L, 20%Cr鋼は1~10g/Lを添加せる溶液中で依然不働態を保つてゐる。かくの如く硫酸に $\text{CuCl}_2$ を添加し

てもCr鋼は不働態化するが $\text{CuSO}_4$ を添加せる場合と異なる點は $\text{CuCl}_2$ の添加量が或る量以上になると却つて侵される事及び14%Cr鋼を $\text{CuCl}_2$ 10g/Lの溶液に浸漬せる場合の如く一時不働態化してゐても長時間後には侵される場合がある事である。之は添加せる $\text{Cl}^-$ イオンの活性度に基くと考へられる。

第26表備考欄に記載せる如く鹽化物を添加せる硫酸水溶液に依る腐蝕の際には表面は金屬光澤を保つて居るのに點蝕が起る事がある。而して點蝕には二種類ある。試片の底面が支持用のガラスフックと接觸する點で起る局部的侵蝕がその一つで金屬はその部分で表面から侵されてゆく、他はガラスの接觸とは關係なく生ずるもので金屬表面の弱點から點蝕が起り、その部分から内部へ侵蝕が進行して空洞状侵蝕となり外面の不働態皮膜はたるんで波を打つ様になる。即ち下部の金屬が深く侵されても尙その表面は金屬光澤を保つて居り、侵蝕の初期に於ては全然點蝕の位置が觀察されないものである。之に依つても $\text{Cl}^-$ イオンが極めて微小な弱點から内部の金屬を侵す事が解る。かゝる弱點としては材料に在る微細な疵、裂け目、小孔等の微細な不連續線、非金屬的夾雜物、不傳導物との接觸による毛細管的の間隙の出来る事等が考へられる(この洞侵蝕に關する他の實驗及び原因の考察に就ては別に

発表した。)

(2)  $H_2SO_4 + FeCl_2$



第 47 圖  $H_2SO_4$  (50g/L) +  $FeCl_2$

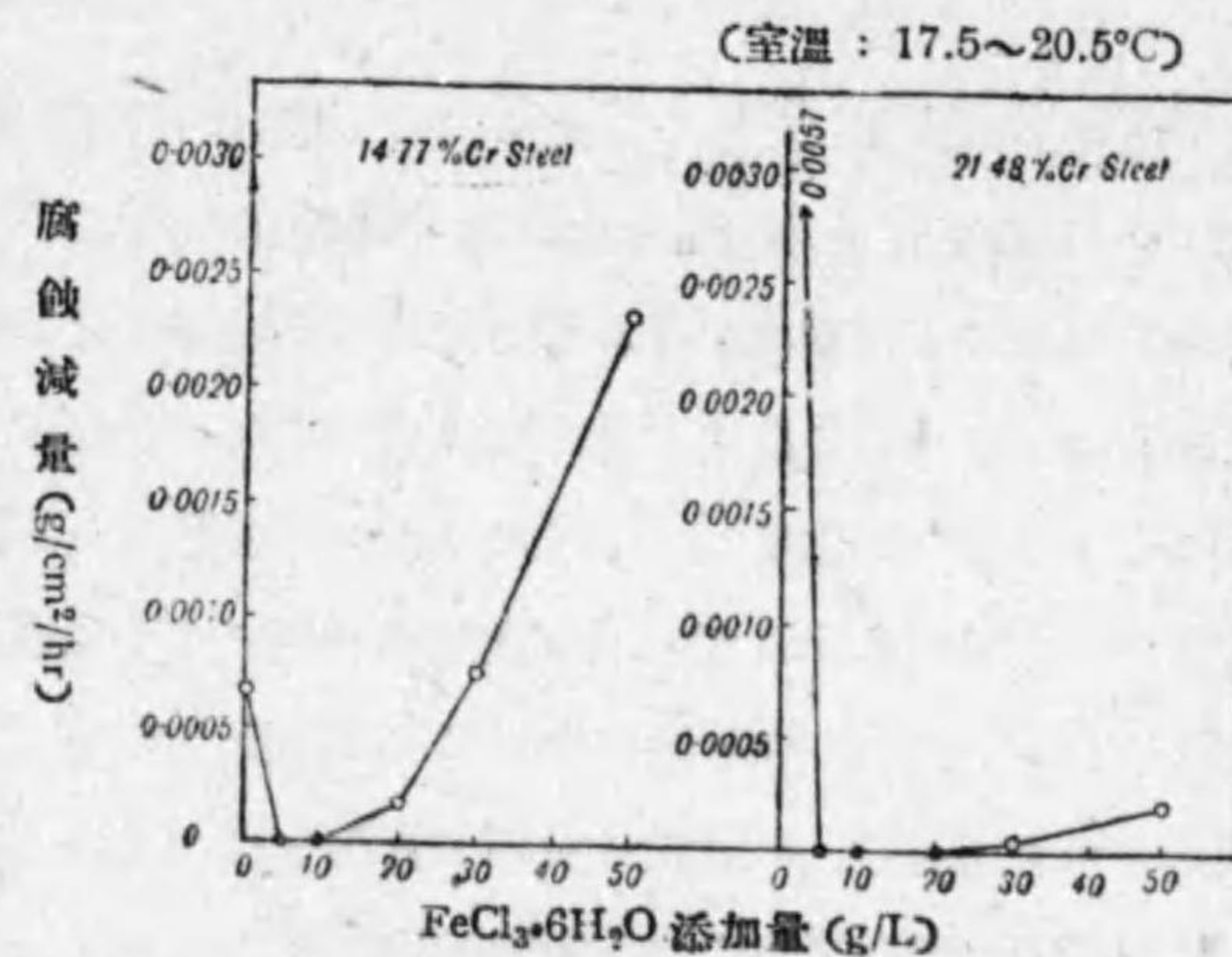
附表第 27 表及び第 47 圖に 24 時間後の結果を示す。14%Cr 鋼は  $FeCl_2$  50g/L 迄添加しても不動態化しない。20%Cr 鋼は圖の實線が示す如く  $FeCl_2$  5~35g/L の添加により不動態化しそれ以上添加すれば點蝕が出現する。

又更に長期間浸漬すれば  $FeCl_2$  20g/L 及び 30g/L を添加せる溶液中では點蝕を生じ  $FeCl_2$  50g/L の溶液中では不動態を失ひ全面的腐蝕に變る。之等の結果は  $CuCl_2$  を添加せる場合と同様である。然るに實驗 [III] (3)  $H_2SO_4 + FeSO_4$  の場合と同じ理由に依り、市販の  $FeCl_2$  は常に  $Fe^{+++}$  イオンを含んでゐるから、實驗 [III] (3) の場合と同様に  $CO_2$  ガス気流中でピアノ線を溶解して  $Fe^{+++}$  を  $Fe^{++}$  に還元し純粹の  $FeCl_2$  のみとしその溶液中で實驗を行つたところ、第 27 表の括弧内の値及び第 47 圖の破線が示す如く 20%Cr 鋼も  $H_2SO_4 + FeCl_2$  溶液中で不動態化せず全面的腐蝕が起つた。即ち  $FeCl_3$  の混在せる市販の鹽化第一鐵をそのまま用ひれば 20%Cr 鋼は不動態化するが純粹の  $FeCl_2$  を用ひれば 14%Cr 鋼と同様に腐蝕せられる。

(3)  $H_2SO_4 + FeCl_3$

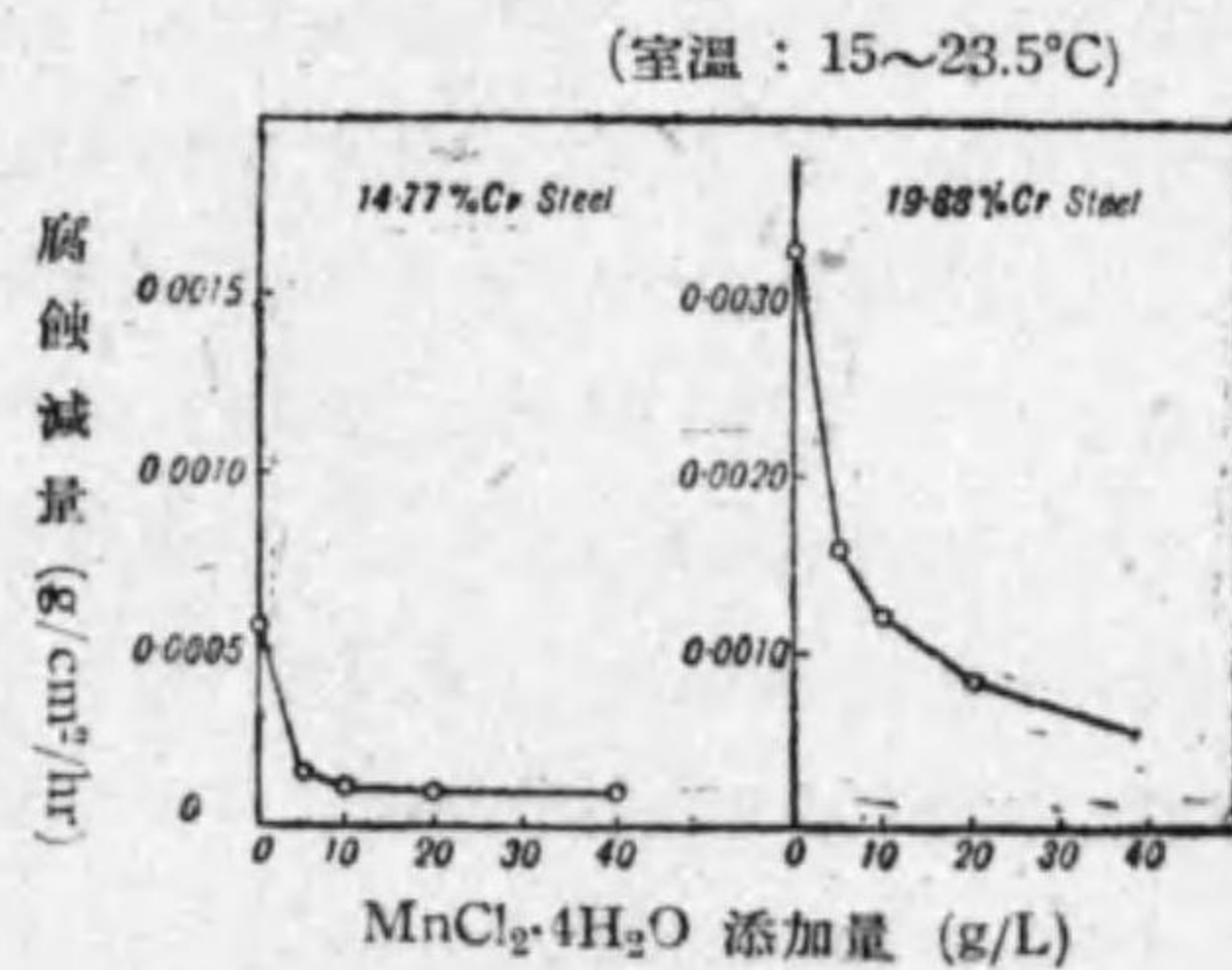
附表第 28 表及び第 48 圖に 24 時間後の結果を示す。14%Cr 鋼は  $FeCl_3$

5g/L を添加せる溶液中では完全に不動態を保ち  $FeCl_3$  10g/L の溶液中では浸漬後数日は不動態を保つが、約 10 日経過すれば表面は不動態を保つたまま點蝕が出現し、



第 48 圖  $H_2SO_4$  (50g/L) +  $FeCl_3$

$FeCl_3$  20g/L の溶液中では最初金属光澤を保ち點蝕のみを示すが約 10 日を経過すれば金属光澤を失ひ全面的腐蝕となり、 $FeCl_3$  30g/L 及び 50g/L の溶液中では全然不動態化せず最初より全面的腐蝕となり



第 49 圖  $H_2SO_4$  (50g/L) +  $MnCl_2$

尚點蝕の傾向も著しい。20%Cr 鋼は  $FeCl_3$  5g/L 及び 10g/L を添加せる溶液中で完全に不動態を保ち、 $FeCl_3$  20g/L 及び 30g/L の溶液中に於ては表面は不動態を保つが點蝕を生じ、 $FeCl_3$  50g/L の溶液中に於ては最初は表面は不動態を保ち點蝕を生ずるが後に全面的腐蝕となり著しく侵蝕せられる。之等の關係は  $CuCl_2$  を添加せる場合と同様である。

(4)  $H_2SO_4 + MnCl_2$

附表第 29 表及び第 49 圖に結果を示す。14%Cr 鋼も 20%Cr 鋼も  $MnCl_2$

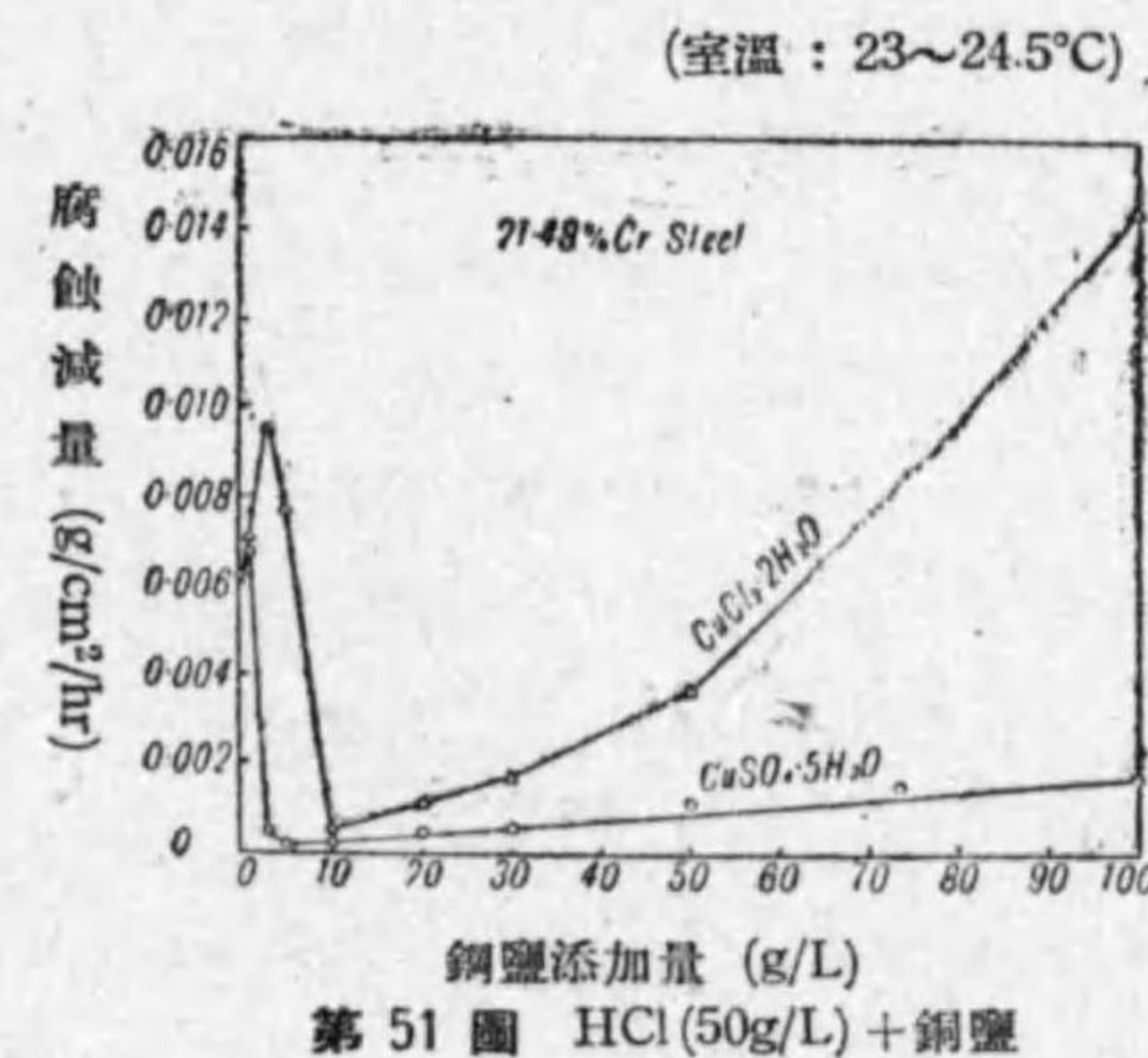
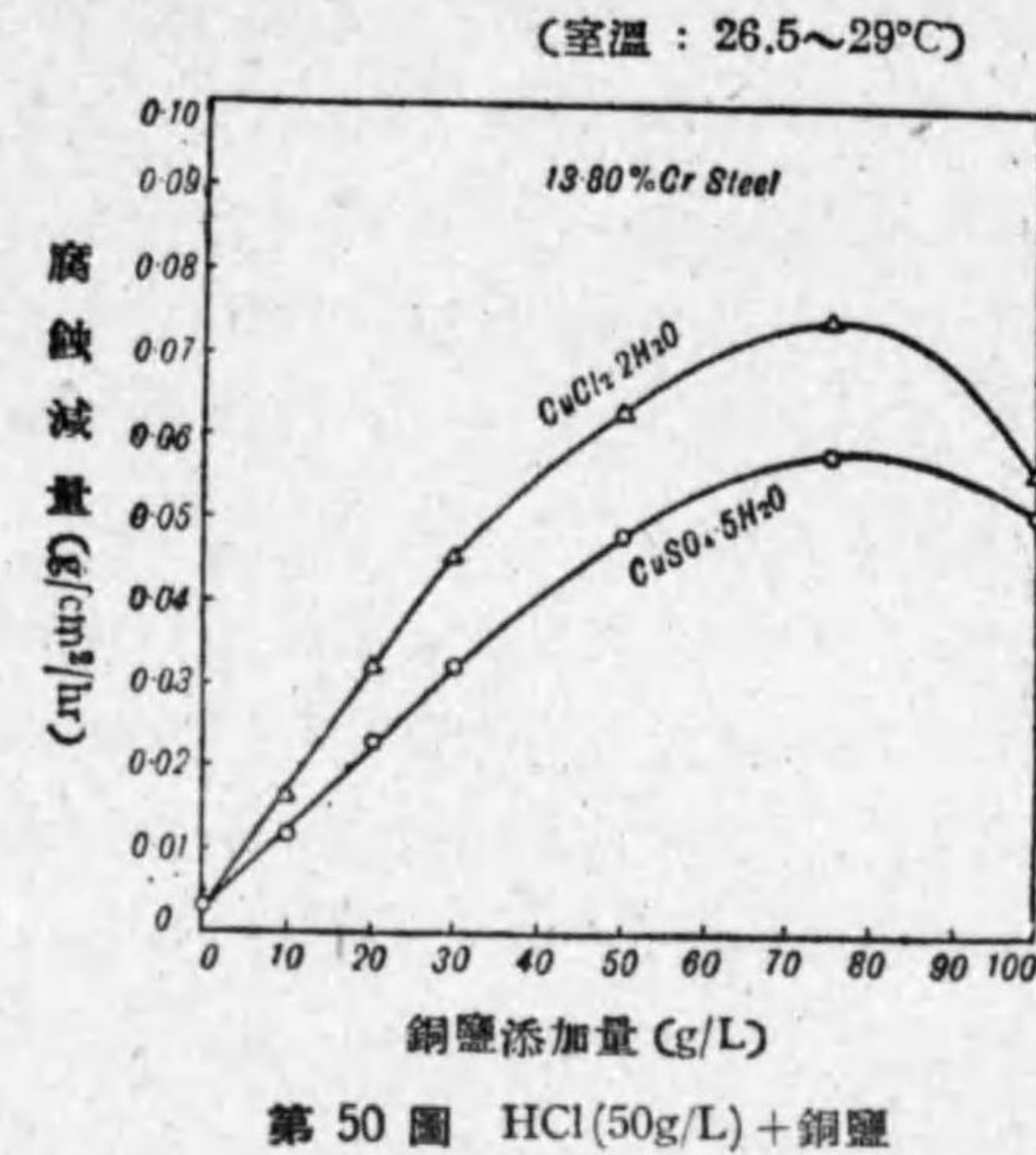


を添加せる硫酸溶液中では腐蝕度をかなり減少するが之は腐蝕生成物がかなり緻密に附着するからであつて不動態化の傾向は全くない。

以上の結果によると硫酸に  $\text{CuCl}_2$  及び  $\text{FeCl}_3$  を添加せる場合には Cr 鋼は不動態化し  $\text{FeCl}_2$  及び  $\text{MnCl}_2$  を添加せる場合には不動態化しない。即ち硫酸鹽を添加せる場合と同様に不動態化するか否かは加へる陽イオンの種類に關係する。唯鹽化物を加へる場合にはその量が或量以上になると再び不動態を失ひ侵蝕せられるやうになるが之は加へた  $\text{Cl}^-$  イオンの影響である。然らば最初より  $\text{Cl}^-$  イオンが多量存在すれば例へば鹽酸溶液中では不動態化しないか、或は鹽酸に  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  等を添加すればその溶液中でも Cr 鋼はなほ不動態化の傾向を示すか否か、次に之に就いて實驗を行つた。

#### [V] Cr 鋼の鹽酸及び銅鹽の混合溶液に依る腐蝕試験

鹽酸の濃度は 50g/L (=約5%, 約 2N.) に一定し之に  $\text{CuSO}_4$  或は  $\text{CuCl}_2$  を 100g/L 迄添加せる溶液を造り、14%Cr 鋼及び 20%Cr 鋼に就いて腐蝕試験を行つた。14%Cr 鋼に就いての 8 時間後の結果は附表第 30 表及び第 50 圖に示す如くである。HCl+ $\text{CuSO}_4$  溶液に於ても HCl+ $\text{CuCl}_2$  溶液に於ても全然不動態化の傾向はなく針狀の Cu を嵩く析出して侵蝕され銅鹽の添加量と共に著しく腐蝕度を増加する。銅鹽 75g/L の添加により腐蝕度の極大を示すのはそれ以上銅鹽を添加せる場合には析出 Cu の状態が變り、單に集合して析出してゐた細い針狀結晶が堅く固つて析出するやうになり新しい酸の試片面への擴散を或程度妨げるからである。20%Cr 鋼に就いての實驗結果は附表第 31 表及び第 51 圖に示す如くで、20%Cr 鋼は 14%Cr 鋼よりも不動態化し易いから圖の曲線の傾向は  $\text{H}_2\text{SO}_4$ + $\text{CuCl}_2$  の如き溶液による試験結果と類似して居る。即ち鹽酸に  $\text{CuSO}_4$  を加へると  $\text{CuSO}_4$  1g/L に於て腐蝕度の極大、5g/L に於て極小を示し、 $\text{CuCl}_2$  を加へると  $\text{CuCl}_2$  3g/L に於て腐蝕度の極大、10g/L に於て極小を示す。但しづれの場合に



も溶液中の  $\text{Cl}^-$  イオン量が多いから完全に不動態化しない。それ以上銅鹽の添加量を増すと再び腐蝕量は次第に増加する。

試片の侵蝕状態を観ると HCl+ $\text{CuCl}_2$  溶液の場合には  $\text{CuCl}_2$  5g/L 迄は Cu を海綿狀に析出して侵されるが第 13 表備考欄に記載せる如く  $\text{CuCl}_2$  の添加量が多い程浸漬後長く侵されずに不動態を保つて居り一定時間後全面的な腐蝕が急に進行し始める。 $\text{CuCl}_2$  10~50g/L の溶液中では試片は金屬光澤を失ふ丈で Cu の析出なく  $\text{CuCl}_2$  の添加量と共に點蝕が著しくなる。更に  $\text{CuCl}_2$  添加量が増すと再び結晶性の Cu を析出し試片は一様に侵蝕せられ

る。次に HCl+ $\text{CuSO}_4$  溶液の場合には  $\text{CuSO}_4$  1~3g/L の溶液中に於ては海綿狀に Cu を析出して侵されるが  $\text{CuSO}_4$  5g/L 以上の溶液中に於ては Cu を析出する事なく表面は元のまゝの金屬光澤を保つて不動態化し唯弱點より點蝕を生じ  $\text{CuSO}_4$  の添加量と共に點蝕が著しくなる。更に 24 時間浸漬す

ると  $\text{CuSO}_4$  5g/L の溶液に浸漬せるもの、み不動態を失つて表面が僅かに曇るが其他は依然金属光澤を保ち点蝕のみが著しく深くなる。之等の結果を見ると鹽酸水溶液中に於ても20%Cr 程度の Cr 鋼であれば或量以上の  $\text{Cu}^{++}$  の添加に依つて不動態化の傾向を示す事が知られる。實驗 [III] [IV] の結果より見れば鹽酸に  $\text{FeCl}_3$  或は  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  を添加しても同様の結果を得る筈である。

尙この實驗に於て次の如き興味ある事實が觀察された。上記の如く 20% Cr 鋼は  $\text{HCl} + \text{CuSO}_4$  溶液中で不動態の金属表面を保ちつゝその弱點から内部の金属が深く侵蝕せられるが、かゝる溶液に長期間例へば  $\text{HCl}$  50g/L +  $\text{CuSO}_4$  50~75g/L の溶液に約 1 ヶ月浸漬しておいた結果内部の金属は全部溶解して金属光澤を有する表面層のみを中空の圓筒状にして得る事が出来た。其後更に長期間放置しておくところこの表面層は次第に薄くなるが内側から溶解せられて薄くなるのであつて外側からは全然侵蝕せられる事なく蝕漬前の金属光澤を保つて居る。更に同液中に浸漬しておいたところ最後に表面は依然金属光澤を保つたまま微小片に分れた。恐らく結晶粒界に沿つて分れたものと思はれる。表面は不動態を保ちその弱點から内部の金属が深く侵蝕せられる事は實驗 [IV] (1), (3) 及び [V] 即ち  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeCl}_3$ ,  $\text{HCl} + \text{CuSO}_4$  の各溶液に於て觀察せられた。即ち上記の現象は  $\text{Cu}^{++}$  或は  $\text{Fe}^{+++}$  の如き不動態を出現せしめるやうな陽イオンと同時に  $\text{Cl}^-$  イオンが或範圍量存在する時に起る事が知られる。故に  $\text{SO}_4^{--}$  イオンが存在しなくとも  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  の如き陽イオンを有し同時に加水分解により相當強き鹽酸酸性を示すもの例へば  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$  等の水溶液中に於ても上記の現象が起る筈である。因て次に鹽化物の水溶液に依る腐蝕試験を行つた。

#### [VI] Cr 鋼の鹽化物水溶液に依る腐蝕試験

鹽化物としては  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$  等を用ひ  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$  は 1% 水溶液、他は 10% 水溶液とし、14%

Cr 鋼及び 20% Cr 鋼に就いて實驗した。一般に鹽の水溶液は強酸と強鹽基との造る鹽の場合 (例へば  $\text{NaCl}$ ) のみ中性であつて、その他の場合には加水分解を行ふものである。而して重金属の水酸化物の鹽基性は大でないから上記の各鹽化物の水溶液はその程度は著しく異なるがいづれも鹽酸酸性を呈するものである。 $\text{FeCl}_3$  は最も酸性強く  $\text{MnCl}_2$  は弱い。各水溶液に依る Cr 鋼の腐蝕減量は附表第 32 表に示す如くであるがこの場合には腐蝕状況の如何が更に重要である。

#### (1) 10% $\text{CuCl}_2$

この水溶液に 14% Cr 鋼を浸漬すると表面に結晶性の  $\text{Cu}$  を不規則に析出し試片の表面は一様に強く侵される。然るに 20% Cr 鋼は表面は侵される事なく元のまゝの金属光澤を保ち試片を支持するガラスとの接觸點及び表面の各所 (恐らく微小の疵又は非金属性夾雜物の存在する處) より侵蝕が始りこゝより内部の金属が侵蝕せられる。即ち前記の  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuCl}_2$  等の溶液中に於けると同様の現象で、 $\text{Cu}^{++}$  イオンにより表面は不動態化して居るのである。この實驗に於て注意すべき事は浸漬日数が増すと共に液面及び液底に不溶性の白色の鹽が浮び或は沈澱するのが觀察せられた。之は恐らく溶解積の極めて小なる第一銅鹽  $\text{CuCl}$  である。

#### (2) 10% $\text{FeCl}_3$

この溶液に 14% Cr 鋼を浸漬すると全面的腐蝕が起り著しく侵蝕せられる。然るに 20% Cr 鋼を浸漬すると 10%  $\text{CuCl}_2$  の場合と同様に  $\text{Fe}^{+++}$  イオンに依り表面は不動態化して金属光澤を保ち、主として垂直に支へてゐる試片の上面及びガラス支持棒と接觸してゐる底面から局部的腐蝕が起り夫々下方及び上方に向つて内部の金属が深く侵蝕せられる。尙焼入試料を浸漬すると 10%  $\text{CuCl}_2$  の場合と同様に試片の上面下面以外の部分からも局部腐蝕が生じ易くなる。焼入れに際し微小な疵、割れ目等が焼割れの原因となつて擴大せられ局部腐蝕の原因になるものと思はれる。

(3) 10%FeCl<sub>2</sub>

水溶液を造つたとき既に酸化して混在せる Fe<sup>+++</sup>は Fe(OH)<sub>3</sub> となつて溶液は褐色を呈するから之を濾過して透明な緑色の液として用ひた。この溶液に 14%Cr 鋼を浸漬すると次第に金屬光澤を失つて一樣に侵される。但し溶液は空氣に接觸してゐるから次第に酸化せられて第二鐵イオンを生じ従つて日數と共に次第に Fe(OH)<sub>3</sub> の沈澱を生じた。20%Cr 鋼を浸漬すると液底に近い試片の下部は 14%Cr 鋼と同様に金屬光澤を失つて一樣に侵されたが、液面に近い上部の方向侵され方が少くやゝ金屬光澤を保つて居た。之は液面に近い程液面より擴散してくる空氣によつて酸化作用を受けて Fe<sup>+++</sup> を多く生じ、試片の上部程 FeCl<sub>2</sub> 水溶液に浸漬せる状態に近づき金屬光澤が保たれてゐるものと思はれる。因つて空氣を遮斷して酸化を防ぎ混在する Fe<sup>+++</sup> をピアノ線の溶解に依つて發生する水素に依り Fe<sup>++</sup> に還元して純粹の FeCl<sub>2</sub> 水溶液とし、この中に 20%Cr 鋼を浸漬した。然るときは試片は一樣に金屬光澤を失ひ滑かな黒い表面に變化した、之は加水分解によつて生じた薄い HCl の作用に依るものである。要するに FeCl<sub>2</sub> 溶液中に於ては 14%Cr 鋼も 20%Cr 鋼も全面一樣に弱い腐蝕作用を受けるのであつて表面の不働態化及び深い局部的腐蝕等の現象は起らない。

(4) 10%MnCl<sub>2</sub>

この溶液中に Cr 鋼を浸漬すると始めは金屬光澤を保つてゐるが次第に赤褐色の沈澱物が試片の表面に固着する。加水分解に依つて生じた Mn(OH)<sub>2</sub> が溶液中に溶解して居る酸素により酸化され Mn(OH)<sub>3</sub> となり之が試片表面に固着したものと思はれる。Mn(OH)<sub>3</sub> になると溶解度が激減するからである。勿論液底にも沈澱する。固着せる沈澱物は強くブラシをかけると除去出來て金屬表面は元のまゝの金屬光澤を保ちガラスとの接觸點で僅かに侵されてゐるものも觀察された。かゝる酸性の弱い中性に近い溶液中に於ては Cr 鋼は殆ど侵されないと見るべきで金屬光澤を保つてゐるのは溶液の酸化

作用によつて不働態化したのは異なる。

(5) 1%HgCl<sub>2</sub>

この水溶液に 14%Cr 鋼を浸漬すると少時間後試片の各所に灰白色の第一鹽が附着し、次いで時間と共に試片の表面に一樣に灰白色の鹽を嵩高く析出し遂には少しづつ液底に落下するやうになる。然るに試片を液から取出して洗ふと浸漬前の金屬光澤を保つて居り唯各所から深く内部へ侵蝕が進んで居るのが觀察される。即ち試片の侵蝕状態は CuCl<sub>2</sub> 或は FeCl<sub>3</sub> 水溶液中に浸漬せる 20%Cr 鋼と同様であるがこの場合にはガラスとの接觸點より起る局部的侵蝕よりも表面の弱點から進む局部的侵蝕の方が多い。HgCl<sub>2</sub> 水溶液は多數の超顯微鏡的な小粒子を含む事が知られてゐるが之は加水分解の結果生ぜる膠質狀物質である。この微粒子は試片の垂直の部分にも容易に附着して局部的侵蝕を進行させるものと思はれる。20%Cr 鋼を浸漬せる場合には白色の鹽は極めて僅か試片面に析出するのみでそれ以上進行せず表面は元のまゝの金屬光澤を保つてをり従つて腐蝕減量も極めて僅かである。然るに同じ 20%Cr 鋼の 1000° より油焼入れせるものを浸漬すると 14%Cr 鋼と同様に灰白色の鹽を多量に析出し、表面は金屬光澤を保つたまま點蝕狀に深く侵蝕せられ第 32 表に示す如く著しく腐蝕量を増加する。何れにしても Cr 鋼は HgCl<sub>2</sub> 水溶液中に於て表面は不働態化し點蝕が強く起るときは灰白色の鹽を析出する。この鹽は溶解度の極めて小なる一價の水銀鹽、恐らく Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 或は (HgCl)<sub>2</sub>O であると思はれる。

(6) 1%SnCl<sub>4</sub>

SnCl<sub>4</sub> は容易に次の如く加水分解し

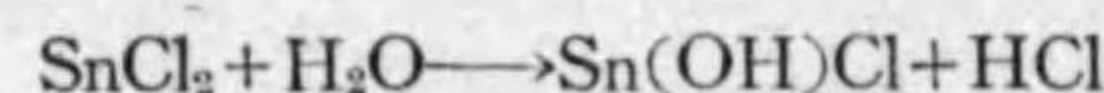


一晝夜を経ると液は一樣に膠質狀の Sn(OH)<sub>4</sub> によつて白濁し更に日數を経ると次第に液底に沈降してくる。又 Sn<sup>++++</sup> は錯イオンを生じ易く HCl と H<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> を造る。故に SnCl<sub>4</sub> の溶液は Sn(OH)<sub>4</sub> の沈澱及び SnCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>

なる錯イオンの形成により溶液中に存在する  $\text{Sn}^{++++}$  イオンの量は極めて僅かとなる。この溶液に 14%Cr 鋼を浸漬すると表面が一様に侵される。20% Cr 鋼を浸漬すると始め表面はやゝ褐色を呈するが少時後褐色が薄くなつて却つて金屬光澤を増してくるが一晝夜を経て加水分解により液が白濁してからは侵蝕が進み、侵蝕後の試片の表面は梨地狀に多數の浅い點蝕を生じ點蝕以外の場所は金屬光澤を失つて曇つてゐた。加水分解の起つてゐない透明な液即ち  $\text{Sn}^{++++}$  が多量存在する液中ではかなり金屬光澤を保つてゐるが加水分解をうけて  $\text{Sn}^{++++}$  の量が極めて僅かになると鹽酸の作用により腐蝕が進むものと思はれる。之を確める爲に液を造つてから數日間放置して充分加水分解が進み  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  が液の下方 1/3 位にまで沈降したとき上方の透明な部分に 20%Cr 鋼を浸漬したところ始めより侵蝕がかなり速かに進み 12 日間の腐蝕減量は 12.0% となり第 32 表に示した値の二倍以上の腐蝕量を示した。尙  $\text{Sn}^{++++}$  イオンの量を多くする爲に液を濃くしても加水分解により生ずる HCl の量も多くなるから却つて腐蝕度は大になり 10%  $\text{SnCl}_4$  水溶液に浸漬するときの 20%Cr 鋼の腐蝕減量は表に示す如く 20.85% であつてかかる溶液中で不動態化する爲には鋼中の Cr 量が更に多いことが必要である。

#### (7) 1% $\text{SnCl}_2$

$\text{SnCl}_2$  の水溶液も容易に加水分解して鹽基性鹽の白色沈澱を生ずる



或は又空氣中の酸素を吸収して鹽基性鹽と  $\text{SnCl}_4$  を生ずる



何れにしても溶液中には  $\text{Sn}^{++}$  としては存在せず鹽基性鹽となつて沈澱するか或は  $\text{SnCl}_4$  に酸化して存在するのである。 $\text{SnCl}_4$  の場合と異り水溶液を造つた瞬間に液は白濁し沈澱物は日數を経るに随ひ黄色を帯びてくる。この白濁せる液に Cr 鋼を浸漬しても殆ど侵されず試片は 12 日後も金屬光澤

を保つてゐた。之は鹽基性鹽を造り  $\text{Cl}^-$  イオンが減少してゐる事、強い加水分解に依つて生じた非常に多量の膠質狀の鹽基性鹽が防蝕作用をなしてゐる事等が考へられる。 $\text{SnCl}_2$  を水に溶かしたものは眞の溶液でなく HCl と多量の不溶性鹽の混じたものである。故に  $\text{SnCl}_2$  の量を多くすれば HCl によつて Cr 鋼は侵されるやうになり、20%Cr 鋼は 10% $\text{SnCl}_2$  溶液中に於て表に示す如く腐蝕減量 0.13% を示し試片は金屬光澤を失つた。

以上の鹽化物水溶液に依る實驗結果を見ると比較的強い酸性を呈する鹽化物水溶液に於ては 20%Cr 程度の Cr 鋼に對して實驗 [III][IV] 等と同様の關係があり  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$  等のイオンが存在すれば表面は不動態化し ( $\text{HgCl}_2$  の場合には 14% Cr 鋼も表面が不動態化する),  $\text{Fe}^{++}$  イオンでは不動態化せず一様に侵される。又  $\text{Cl}^-$  イオンが存在するから實驗 [IV][V] と同様に表面が不動態化してもガラスとの接觸點或は表面の弱點から點蝕狀に侵蝕せられる。之等の結果は上記各實驗と同様に説明せられるが其他の場合には同様に説明する事は出来ない。即ち  $\text{MnCl}_2$  水溶液中で表面が金屬光澤を保つてゐるのは不動態化したのではなく溶液の酸性が極めて弱いからである。又  $\text{SnCl}_2$  及び  $\text{SnCl}_4$  の水溶液に於ては強く加水分解を起し、前者は  $\text{Sn}^{++}$  として存在せず後者は  $\text{Sn}^{++++}$  が極めて僅かしか存在し得なくなるから  $\text{FeCl}_2$  と  $\text{FeCl}_3$  の水溶液に於けると同様の關係が得られないのは當然で却つて  $\text{SnCl}_4$  では侵され  $\text{SnCl}_2$  では侵されずに金屬光澤を保つてゐるやうな逆の現象を示すのである。

#### [VII] Cr 鋼の各濃度硝酸水溶液に依る腐蝕試驗

以上 [I]~[VI] の實驗は硫酸又は鹽酸々性、即ち酸化能を有せざる溶液中に於ける Cr 鋼の腐蝕現象、殊にその不動態化現象と溶液に添加せる鹽類との關係を検べたのである。次に酸が酸化能を有する場合例へば硝酸水溶液の場合にも不動態と添加せる鹽類との間に實驗 [III], [IV] 等に見られた關係

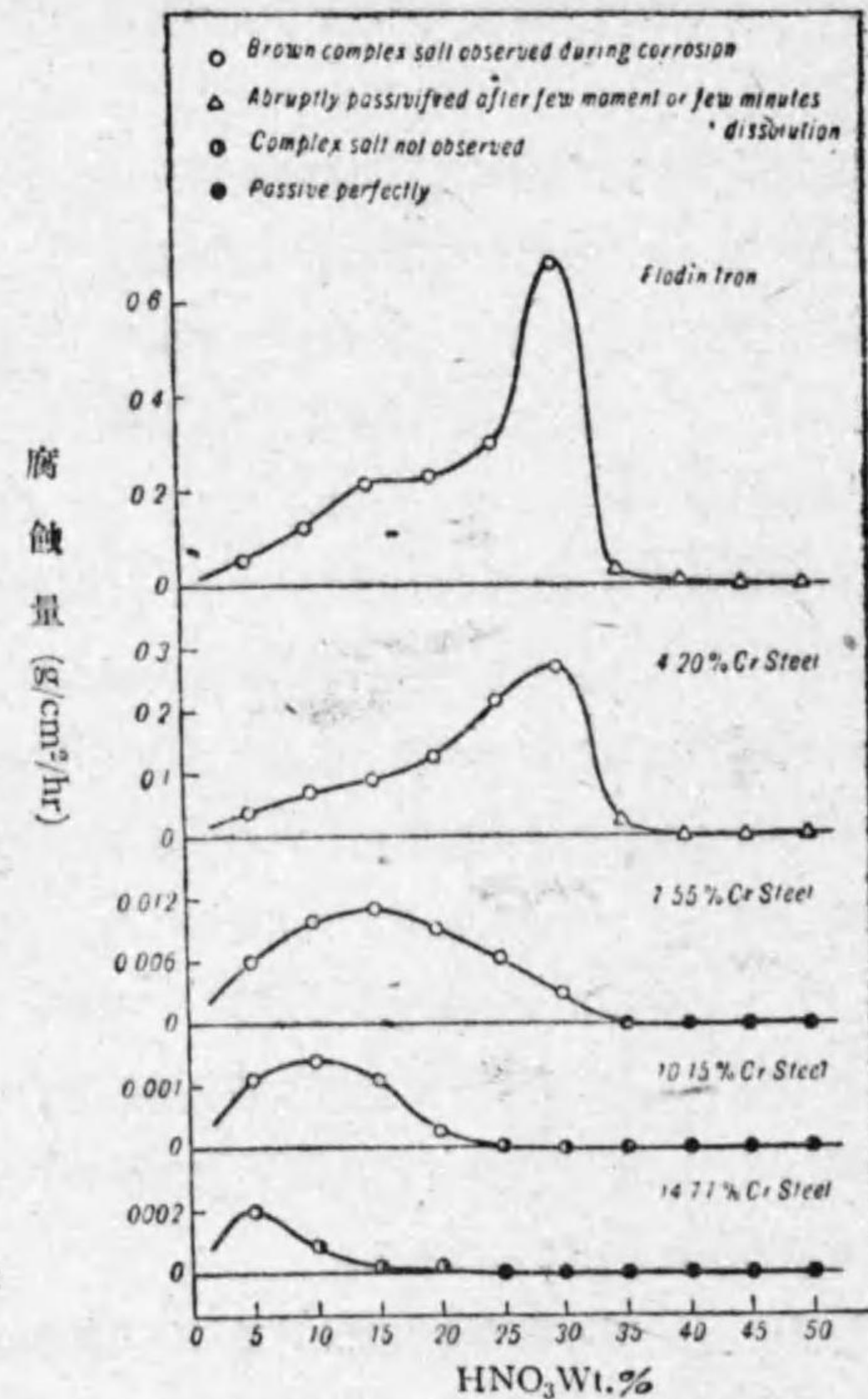
があるか否かを試験した。

然るに Cr 鋼は耐硝酸性の大なるものであるから先づ各種 Cr 鋼の各種濃度硝酸に依る腐蝕試験を行つた。試料は實驗[II]~[III]に用いたもの、外に 8%Cr 鋼 (7.55%Cr, 0.04%C) を追加した。結果は附表第 33 表及び第 52 圖に示す如くである。浸漬時間は表に示す如く腐蝕度の大なるものは 30 分

~1 時間、小なるものは 24 時間としたがいづれも単位時間の重量減少に換算して表に示した。圖に於て記號 ○ は溶解に伴ひ  $[\text{Fe}(\text{NO})]$  ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> なる褐色の錯鹽の生成が觀察されるもの、記號 △ はそれが觀察されず試片表面は單に曇りを生ずるか或は更に進んで黒色の微粒子 (恐らく炭化物) を残すもの、記號 △ は最初褐色の錯鹽を生じ或は週期的にその生成分解を繰返したる後瞬間的に不働態に移れるもの、記號 ● は最初より全然溶解せず完全に不働態を保つものを示す。

之に依れば

(a) フローチン鐵の腐蝕量が最も大で Cr 添加量と共に腐蝕度は著しく減する (圖の目盛はフローチン鐵最も粗く、Cr 添加量と共に非常に細かく



第 52 圖 各種 Cr 鋼の腐蝕度に及ぼす硝酸の濃度の影響

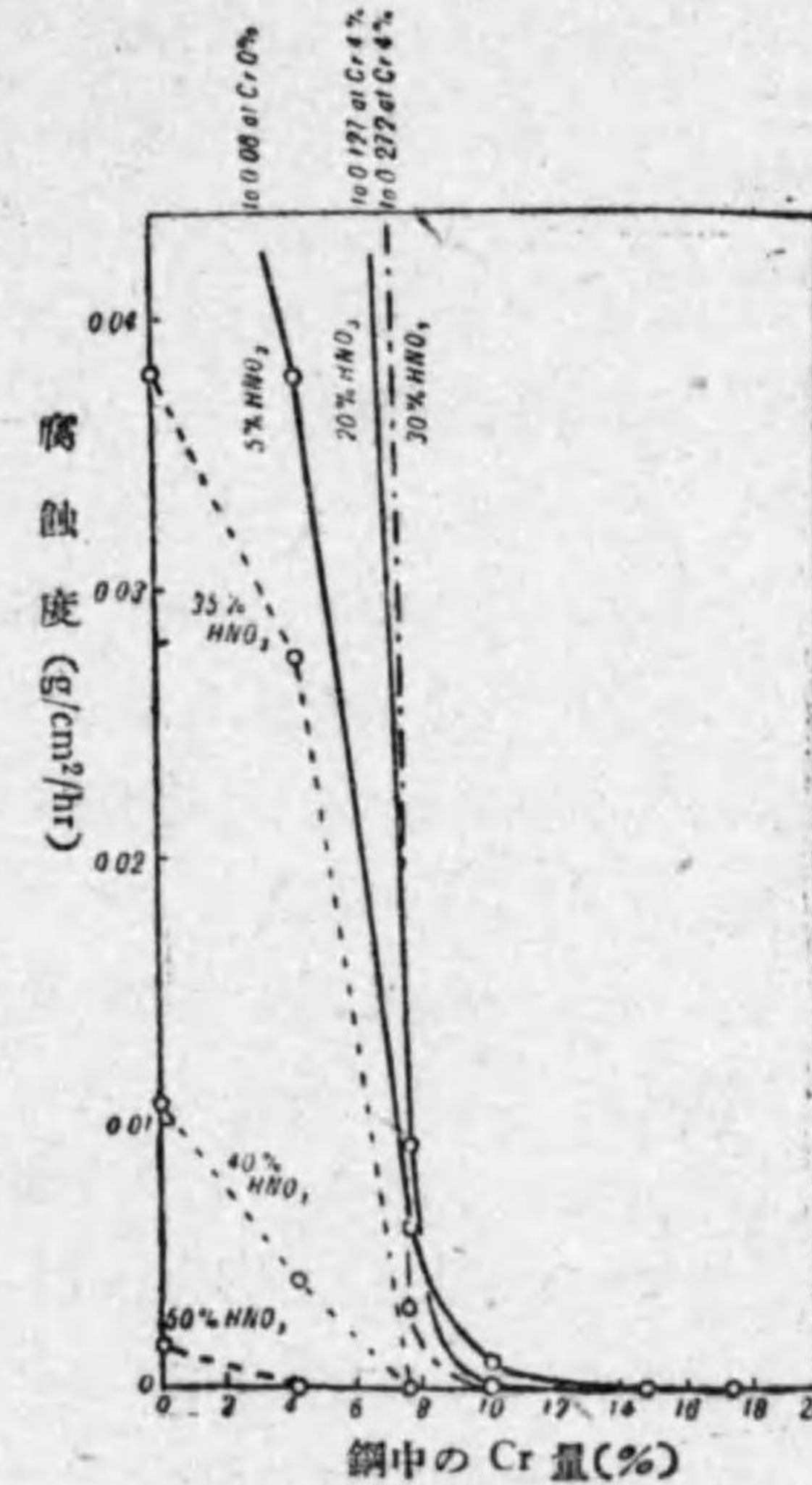
してある)。

(b) 腐蝕度の極大はフローチン鐵及び 4%Cr 鋼に於ては 30%  $\text{HNO}_3$  に在り Cr 添加量と共に硝酸の薄い方にずれる。

(c) Cr 量の多い鋼程薄い硝酸中で不働態が出現する。

(d) 5%硫酸水溶液中では 30% Cr 鋼より不溶となつたが、5% 硝酸水溶液中では 17%Cr 鋼より不溶となる。

硝酸の濃度を 5, 20, 30, 35, 40 或は 50% に一定にせる時の Cr 鋼の腐蝕量と鋼中の Cr 量との關係を求めると第 53 圖の如くである。稀薄酸による結果は W. Guertler & W. Ackermann,<sup>(1)</sup> 最近では村上博士及び佐藤氏の結果とよく一致す



第 53 圖 一定濃度の硝酸中に於ける Cr 鋼の腐蝕度と鋼中の Cr 量との關係

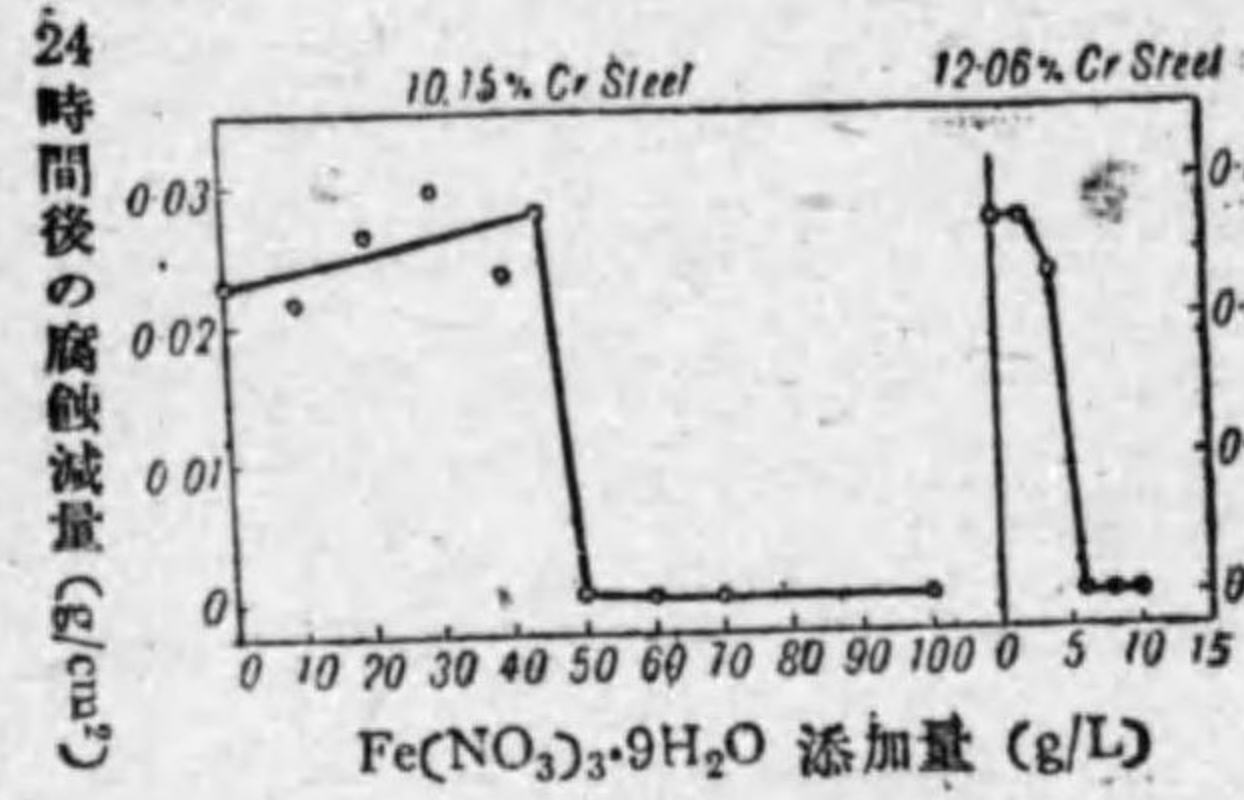
る。而して硝酸の濃度の増大と共にその關係が如何に變化するかは第 53 圖によつて明かである。

[VII] Cr 鋼の硝酸及び硝酸鐵の混合溶液に依る腐蝕試験

硝酸の濃度は  $\text{HNO}_3$  50g/L (約 5%) に一定し、これに硝酸第二鐵の形で  $\text{Fe}^{+++}$  を添加して、 $\text{Fe}^{+++}$  の存在が不働態出現に及ぼす影響を試験した。硝酸鐵は  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  として秤量し g/L の單位で表はした。

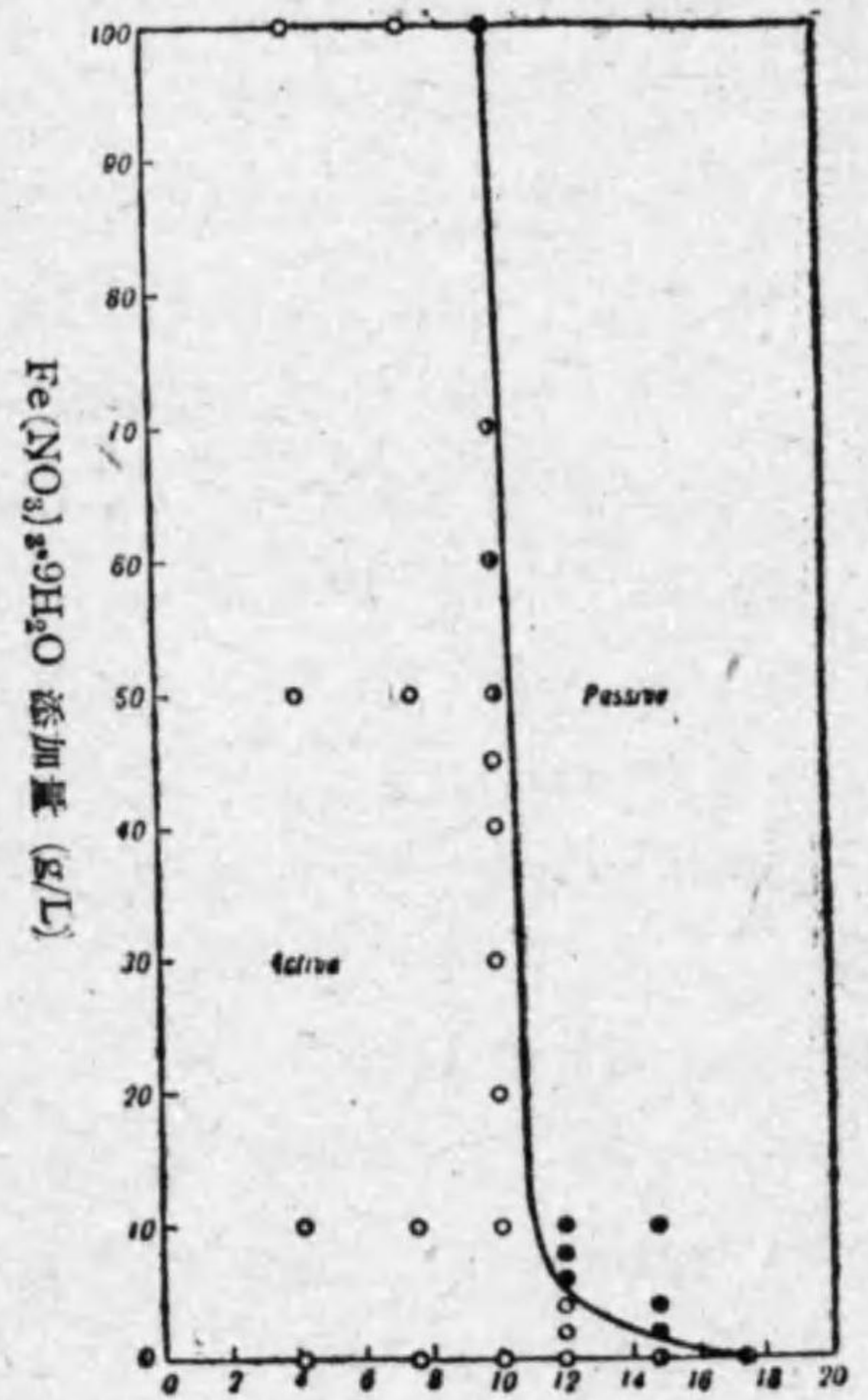
(1) W. Guertler, W. Ackermann, Z. Metallk., 20 (1923), 269.

(2) 村上, 佐藤, 日本金屬學會誌, 2 (1938), 535.



第54圖 HNO<sub>3</sub>(50g/L)+Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

第54圖はその結果で10%Cr鋼はFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 50g/Lより著しく腐蝕度を



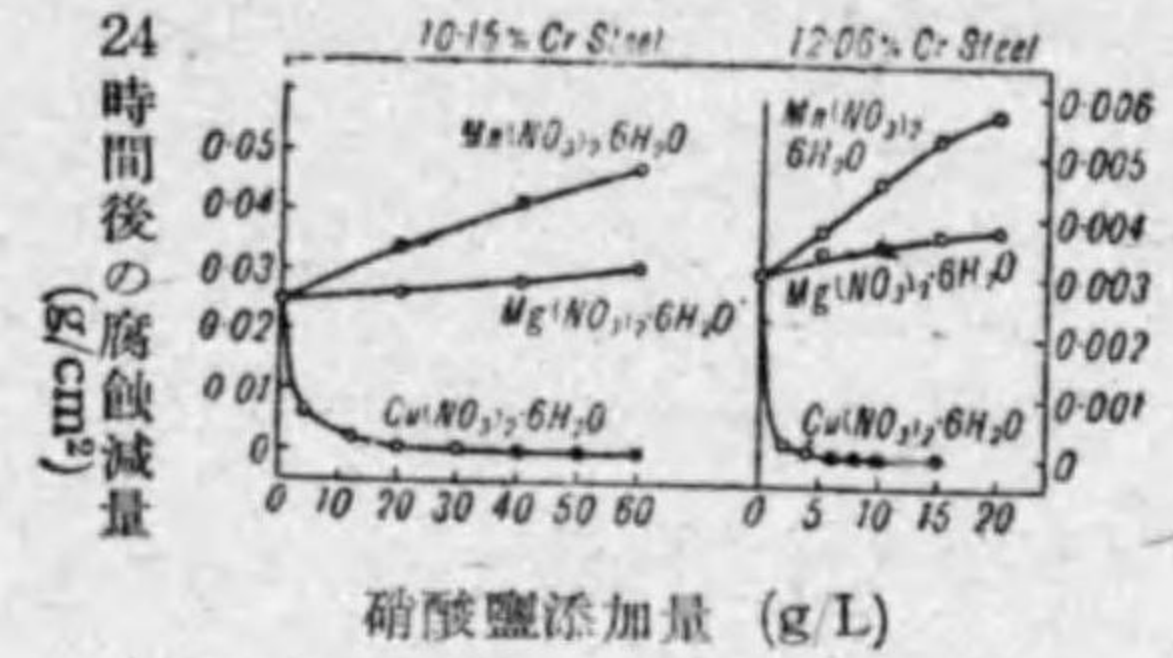
第55圖 HNO<sub>3</sub>(50g/L)+Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

フローチン鉄, 4%Cr鋼及び8%Cr鋼はFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 100g/L迄添加しても不働態化の傾向は全然なく却つて添加量と共に腐蝕量を僅かに増加するが, 10~14%Cr鋼は一定量以上のFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を添加せる溶液中で不働態化する。附表第34表及び

第54圖はその結果で10%Cr鋼はFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 50g/Lより著しく腐蝕度を減じ50~70g/Lの溶液中に於ては僅かに表面が曇る丈となり, 100g/Lの溶液中では完全に不働態化し元の金属光澤を保つてゐる。12%Cr鋼はFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 6g/Lより, 14%Cr鋼は2g/Lより完全に不働態化する。不働態出現に對する鋼中のCr量とFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の添加量との關係を求めると第55圖に示す如くで, 曲線の右側では完全に不働態である。圖中の記號は第52圖と同じである。以上の結果に依りFe<sup>+++</sup>の存在がCr鋼の不働態化の原因になる事は明かである。

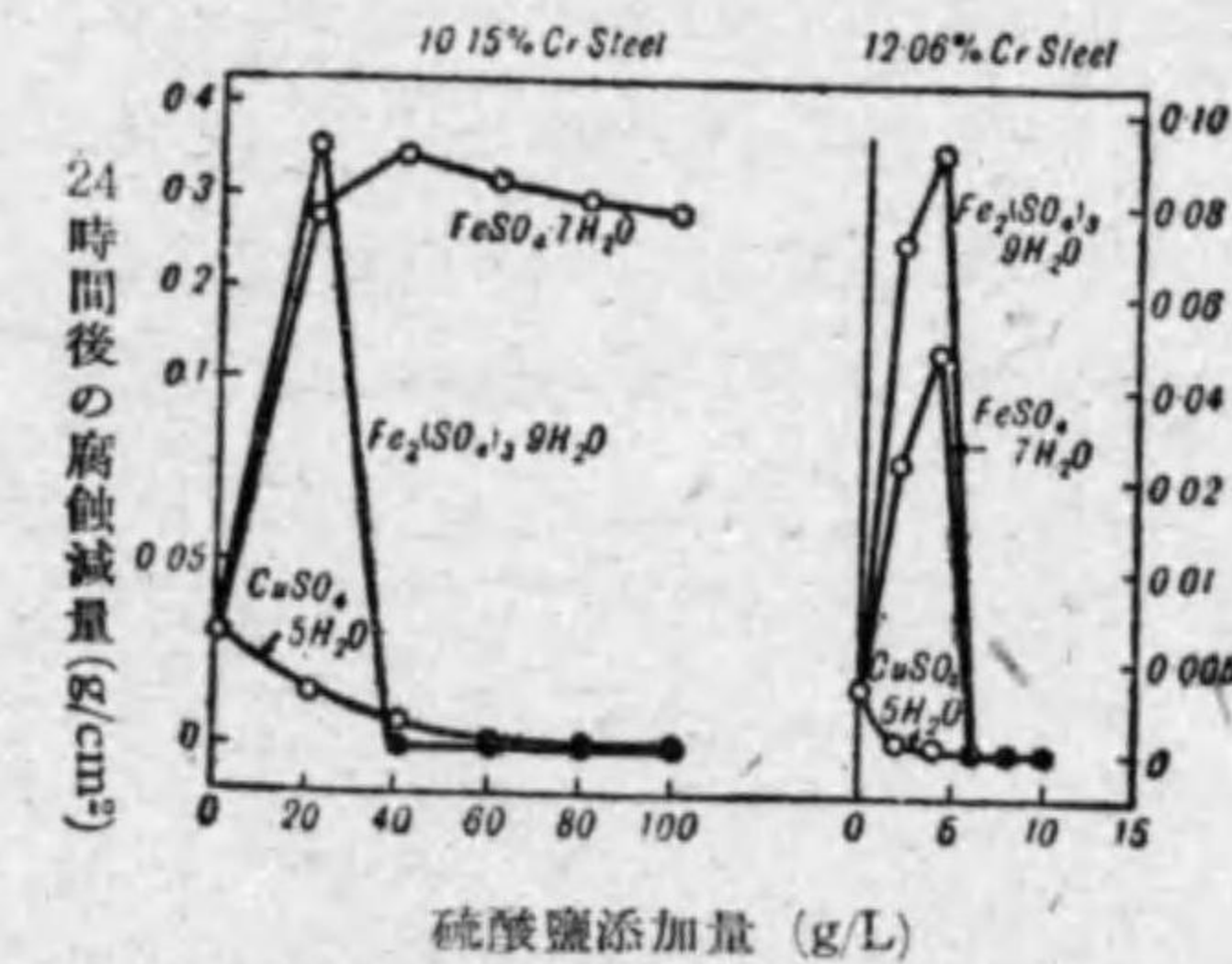
[IX] Cr鋼の硝酸及び各種硝酸鹽或は硫酸鹽の混合溶液に依る腐蝕試験

10% Cr鋼及び12% Cr鋼に就いてCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>等を添加せる硝酸水溶液(HNO<sub>3</sub> 50g/L)に依る腐蝕試験を行つた。結果は附表第35表, 第36表及び第56圖, 第57



第56圖 HNO<sub>3</sub>(50g/L)+硝酸鹽

圖に示す如くである。第54圖と第56圖より硝酸水溶液にFe<sup>+++</sup>, Cu<sup>++</sup>の硝酸鹽を添加すれば10~12%Cr鋼は不働態化するがMn<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>の硝酸鹽を添加しても不働態



第57圖 HNO<sub>3</sub>(50g/L)+硫酸鹽

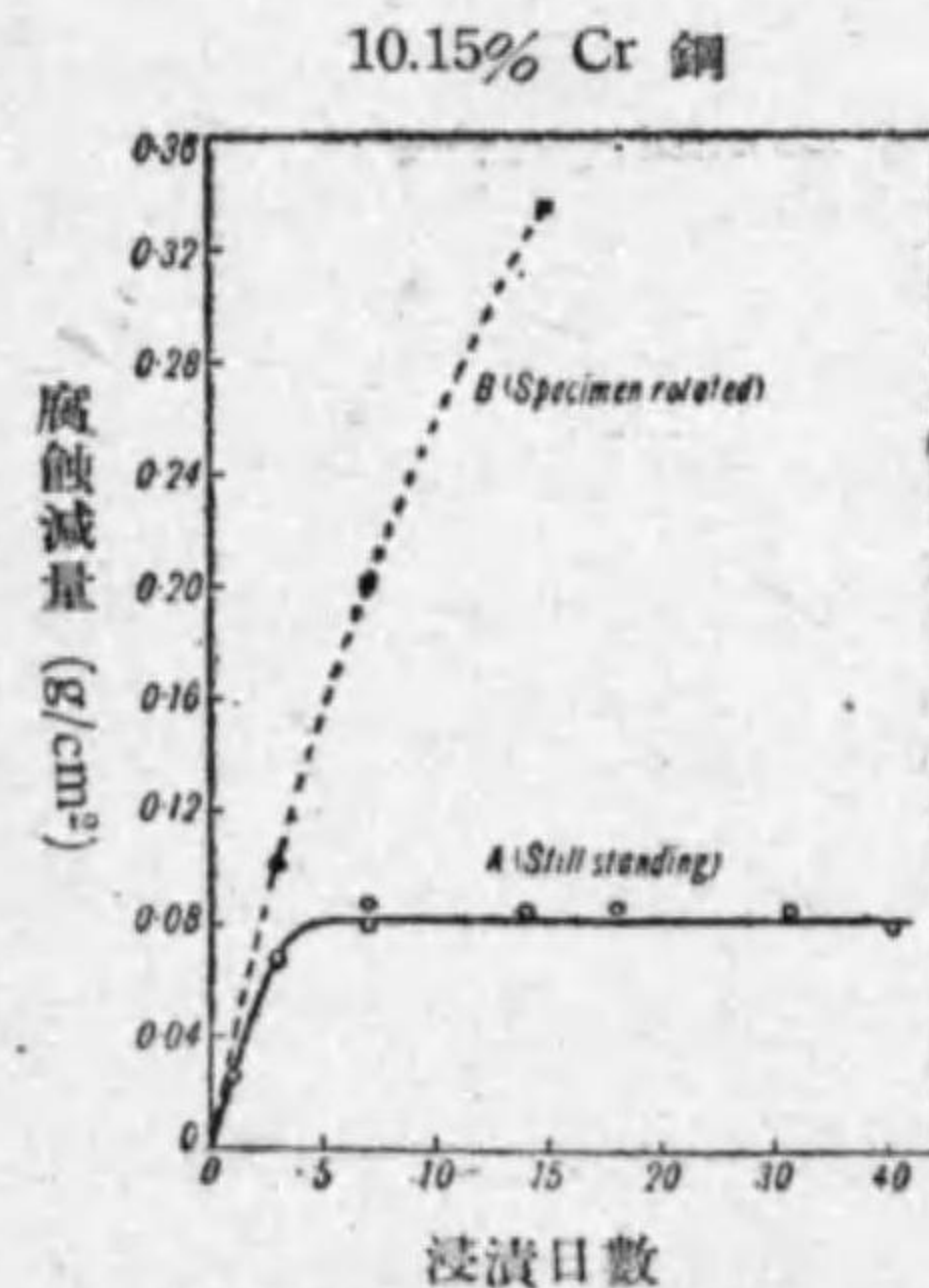
より硫酸鹽を添加せる場合にも鐵イオンがFe<sup>+++</sup>として存在すれば不働態化しFe<sup>++</sup>として存在すれば不働態化しない事が知られる。添加せるFeSO<sub>4</sub>は硝酸により酸化せられるがFeSO<sub>4</sub> 40g/L以上の多量になるとHNO<sub>3</sub> 50g/Lの稀薄硝酸に依つては全部Fe<sup>+++</sup>に酸化され得なくなる。故に12%Cr鋼の場合にはFeSO<sub>4</sub>を添加してもFe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を添加せる事と同様になつて容易に不働態化するが, 10%Cr鋼の場合にはFeSO<sub>4</sub>として40g/L以上の鐵量を要しFe<sup>++</sup>がFe<sup>+++</sup>に酸化されずにFe<sup>++</sup>として存在するから不働態化しないのである。CuSO<sub>4</sub>を添加せる場合には多量添加しても實驗せる範圍では完全な不働態とならず

(1) FeSO<sub>4</sub> 2~20g/Lの溶液は褐色透明でFe<sup>+++</sup>のみより成る事を示し, FeSO<sub>4</sub> 40g/Lの溶液は褐色不透明, FeSO<sub>4</sub> 60~100g/Lの溶液は綠色で大部分Fe<sup>++</sup>として存在する事を示す。

僅かに表面が曇り、10%Cr 鋼の場合には微量の Cu を析出したが 12%Cr 鋼の場合には不動態化の傾向を示した。Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を添加せる場合に比し不動態が出現し難いのは SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の添加が硝酸の酸化作用を低減或は妨害するの由ると考へられる。要するに實驗 [III] [IV] に於けると同様に硝酸々性溶液に於ても Cu<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup> 等の陽イオンを添加すれば Cr 鋼は不動態化する。

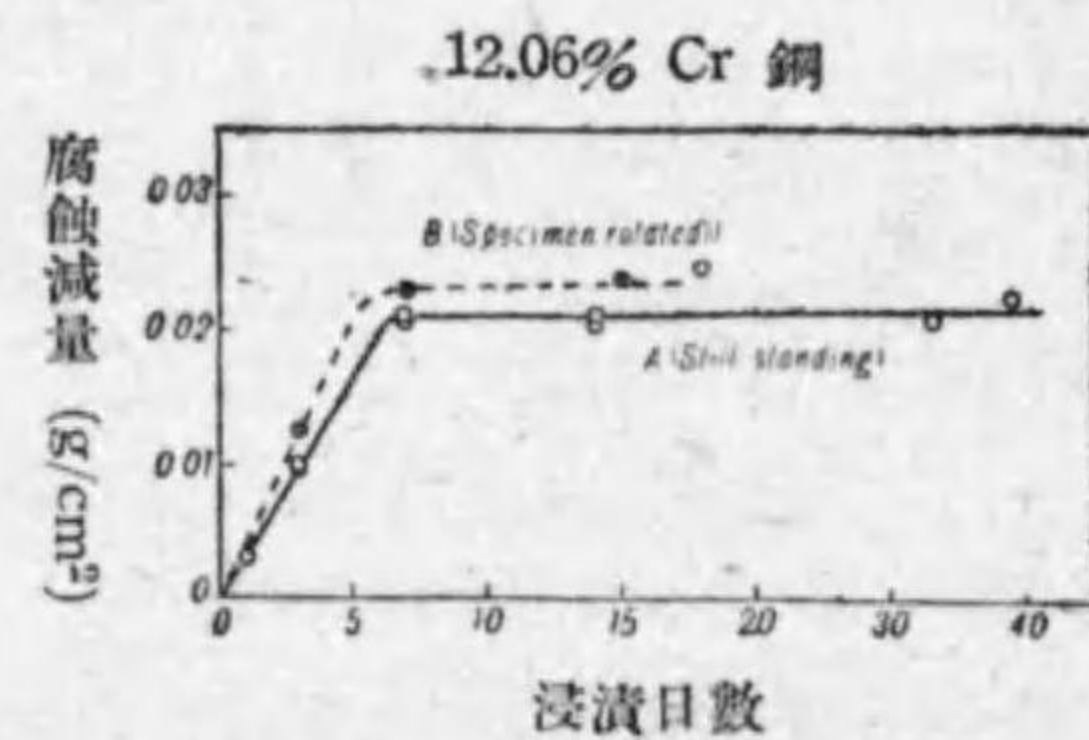
[X] 10%Cr 及び 12%Cr 鋼の IN. 硝酸溶液に依る腐蝕試験

以上の實驗 [VIII], [IX] 或は第 55~第 57 圖に於て不動態と稱したのは溶液に浸漬した最初より少しも侵されないで金屬光澤を保つてゐるものを指してゐる。然るに 10~12%Cr 程度の Cr 鋼は 5%程度の硝酸溶液中に浸漬しておくとも Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 等が添加してなくとも溶解度は次第に減じ遂に停止して自然に不動態に移る。附表第 37 表及び第 58 圖及び第 59 圖の A 曲線はこれを示したもので IN. HNO<sub>3</sub> (約 6%, 約 61g/L) 静止溶液に 10%Cr 及



第 58 圖 N. HNO<sub>3</sub> 中に於ける 10.15%Cr 鋼

を浸漬すると新しい硝酸水溶液に浸漬せる時と同量の腐蝕減量を示す事を確かめたから上の現象は酸の強さが減退したからではない。然るに硝酸に溶解せ

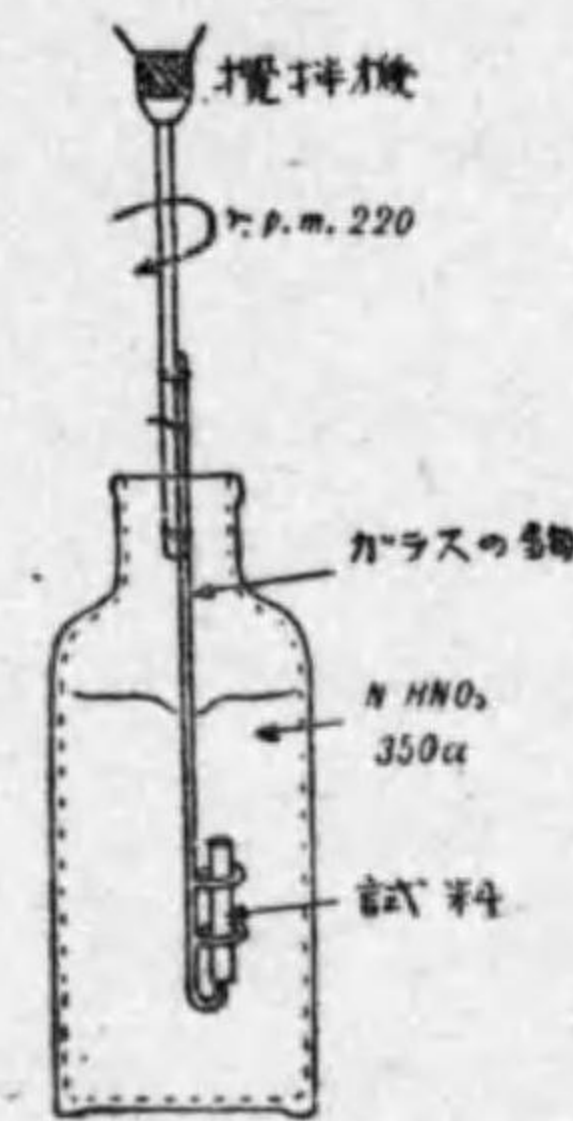


第 59 圖 N. HNO<sub>3</sub> 中に於ける 12.06% Cr 鋼

び 12%Cr 鋼を浸漬せる時の腐蝕量と浸漬日数との關係曲線でいづれも約 1 週間で溶解が停止してゐる。

この溶解の停止せる溶液に新しい試片

る鐵イオン Fe<sup>++</sup> は直ちに Fe<sup>+++</sup> に酸化され Fe<sup>+++</sup> イオンが試片附近に蓄積することになるからこの Fe<sup>+++</sup> の爲に實驗 [VIII], [IX] に於けると同様に不動態化するのではないかと考へた。これを確める爲に第 60 圖の如くに



第 60 圖

して試片を溶液中で 1 分間に 220 回の割合で回轉せしめ溶解せる鐵イオンを速かに外方に擴散する様にして腐蝕曲線を求めた。第 37 表の下部及び第 58 圖及び第 59 圖の B 曲線はその結果である。10%Cr 鋼 (第 53 圖) に於ては溶液の攪拌により腐蝕度の著しい増加<sup>(1)</sup>を示して居り、且つ A 曲線の如く約 0.08g/cm<sup>2</sup> の腐蝕量を超えても溶解が停止する事なく 15 日迄略ぼ直線的に腐蝕量を増加してゐる。然るに 12%Cr 鋼 (第 59 圖) に於ては A, B 兩曲線がほぼ一致してゐて攪拌の影響は殆ど認められない。

實驗結果の考察

[I] 硫酸又は鹽酸々性溶液に或る種金屬鹽を添加せるとき

Cr 鋼表面が不動態化する理由に就いて

實驗 [I]~[VI] により確められた事實を挙げると次の如くである。

(1) 不銹鋼 (13%Cr) は如何なる濃度の硫酸中に於ても不動態化する事はない。70%以上の硫酸中に於ては少時間後溶解が止るがこれは不溶解性の腐蝕生成物が試片を被ひ容易に除去されないからである。(實驗 I)

(1) Ag, Cu の如くに硝酸中に於ける溶解速度が発生する NO<sub>2</sub> ガスに依つて促進される (A. Urmánczy が述べてゐる。この點確然と肯定し得ない) 様な場合には試片を溶液中で回轉すれば發生せるガスが試片から速かに除去されて促進作用が起らなくなるから静止せる場合よりも腐蝕度が小になる。A. Urmánczy の論文 Beitrag zur Kenntnis der Korrosion rotierender Metallscheiben [Z. anorg. allg. Chem., 235 (1938), 363] 参照。

(2)  $H_2SO_4 + CuSO_4$  溶液中に於て Cr 鋼は不動態化するが Cr 量の多い程不動態化し易い。10% Cr 迄は不動態化しないが約 12% Cr より不動態が出現し始める。(実験 II)

(3) 硫酸に  $CuSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $HgSO_4$  等の硫酸鹽を添加せるとき Cr 鋼は不動態化するが  $MnSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  等の硫酸鹽を添加しても不動態化しない。(実験 II, III)

(4)  $H_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3$  溶液中に於ては 17% Cr 鋼より,  $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$  溶液中に於ては 10% Cr 鋼より不動態が出現し始める。又  $H_2SO_4 + HgSO_4$  溶液中に於ては純鐵でも不動態化する。即ち  $Hg^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Cr^{+++}$  の順に初のを添加する程不動態が出現し易い。(実験 II, III)

(5) 硫酸に  $CuCl_2$ ,  $FeCl_3$  等の鹽化物を添加しても 14% Cr 及び 20% Cr 鋼は不動態化するが  $FeCl_2$ ,  $MnCl_2$  等を添加しても不動態化しない。(実験 IV)

(6) 鹽酸に  $CuCl_2$  或は  $CuSO_4$  を加へても 20% Cr 程度の Cr 鋼ならば不動態化の傾向を示す。(実験 V)

(7) 硫酸に  $CuCl_2$ ,  $FeCl_3$  を或範圍の量或は鹽酸に  $CuSO_4$  を或量以上添加すると 20% Cr 鋼の表面は完全に不動態を保ち, ガラスとの接觸點其他より局部的に深く侵蝕せられる。 $CuCl_2$ ,  $FeCl_3$  等の添加量が更に増加すれば表面の不動態も失ひ全面的腐蝕となる。之等は  $Cl^-$  イオンの影響である。(実験 VI, V)

(8) 上記の空洞状侵蝕の現象は  $CuCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $HgCl_2$  の如き鹽化物の水溶液中に於ても觀察せられる。(実験 VI)

(9)  $CuCl_2$ ,  $HgCl_2$  の水溶液に 20% Cr 鋼或は 14% Cr 鋼を浸漬すると一價の銅鹽, 一價の水銀鹽を析出する。(実験 VI)

最初に硫酸に硫酸鹽を加へると酸としての強さが變化する事が考へられ

る。硫酸鹽を添加すれば溶液中に  $SO_4^{--}$  イオンを増す事となり硫酸の解離度は減少する。即ち  $H^+$  イオン濃度が減じて酸としての強さは減少する。然るに実験 [I] (第 24 圖) によれば Cr 鋼は 0~50%  $H_2SO_4$  の範圍に於て殆ど硫酸の濃度に比例して腐蝕度を増加するもので  $H_2SO_4$  0% にならない限り不溶とはならないから硫酸鹽の添加による酸の強さの變化が不動態の原因となり得ない事は明かである。

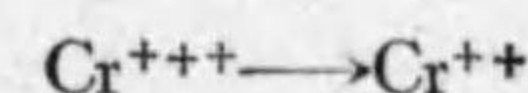
次に上記 (3) の結果に依ると硫酸に  $CuSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $HgSO_4$  等の硫酸鹽を添加せる時は不動態化し,  $MnSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  等の硫酸鹽を添加せる時は不動態化しない。即ち如何なる硫酸鹽を加へても不動態化するのではないから不動態の原因は添加せる金屬イオン  $Cu^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Cr^{+++}$ ,  $Hg^{++}$  にある事が解かる。

実験 [IV] は之を確める爲に行つたものでその結果の示す如く添加する金屬イオンが  $Cu^{++}$ ,  $Fe^{+++}$  等であれば添加する鹽は鹽化物であつても不動態化するのである。又  $Cu(NO_3)_2$  に就ても試験をしてみた所之を添加しても不動態化する事を確めたから硝酸鹽を添加しても勿論同様の關係がある事が演繹し得る。然らば Cr 鋼が不動態化する硫酸鹽とそうでない硫酸鹽とではその金屬イオンに如何なる差があるかを考へなければならぬ。不動態を生ずる鹽の金屬イオンは  $Cu^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Cr^{+++}$ ,  $Hg^{++}$  等二價及び三價のイオンであつて之等の金屬には他に  $Cu^+$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Cr^{++}$ ,  $Cr^{+++++}$ ,  $Hg^+$  等が普通に存在する。不動態を生じない鹽の金屬イオンは  $Mn^{++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Al^{+++}$  等二價及び三價のイオンであつて之等の金屬には他に  $Mn^{+++}$ ,  $Ni^{+++}$ ,  $Fe^{+++}$  等が存在し, Zn 及び Al には夫々二價及び三價以外のイオンは存在しない。この關係をよく觀察すると  $Cu^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Cr^{+++}$ ,  $Hg^{++}$  等の如く可變原子價を有する金屬の高原子價イオンを硫酸に添加した時に不動態化し,  $Mn^{++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Fe^{++}$  等の如く可變原子價を有する金屬であつてもその低原子價イオンを, 或は  $Zn^{++}$ ,  $Al^{+++}$  の如く不變原子價の金屬イオ



ンを硫酸に添加した時は不動態化しない事が知られる。この関係を最もよく示すのは  $\text{FeSO}_4$  及び  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  であつて前者即ち  $\text{Fe}^{++}$  イオンを硫酸に添加し、も C 鋼は不動態化しないが後者即ち  $\text{Fe}^{+++}$  イオンを添加すれば容易に不動態化するのである。故に又硫酸に  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  等を添加しても Cr 鋼は不動態化せず、 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$  等を添加すれば不動態化する事が考へられるが  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  は溶解度が小であり、 $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  及び Mn, Ni, Co 等の三價の硫酸鹽は單鹽としては極めて不安定で得られぬから實驗を行ひ得ない。

以上の如き考察から著者は  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{HgSO}_4$  等を添加せる硫酸溶液中で Cr 鋼が不動態化する原因は試片の表面に於て



等の反應即ち添加せる高原子價金屬イオンの低原子價イオンへの還元に基づく考へるのである。Cr 鋼の成分の Fe 及び Cr は電化列中 Zn の上下にある卑金屬であつて還元力の異なるものである。故に高原子價金屬イオンの低原子價イオンへの還元によつて Cr 鋼が酸化せられるとも、Cr 鋼が高原子價イオンを還元してそれ自身酸化するとも言へるのであつて、Cr 鋼の表面に於て高原子價イオンの低原子價イオンへの還元は當然考へ得られる。之を要するに  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に例へば  $\text{CuSO}_4$  を加へる事は酸化能のない硫酸に酸化能を與へる事と同様になるのである。酸化能を有する溶液中で Cr 鋼が不動態化する事實は既によく知られてゐるから、もし上の考が正しいとすれば  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$  溶液中で Cr 鋼の不動態化する理由は酸化能のある溶液例へば硝酸、クローム酸等の溶液中で不動態化する理由と一致すると考へられる。

文献に依れば稀薄溶液に於て  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  は金屬 Fe に依り  $\text{FeSO}_4$  に還元される<sup>(1)</sup>。又  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  は強力な酸化剤で有機體を速かに酸化するといふ事が知られてゐる。明かに高原子價イオン  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Mn}^{+++}$  の硫酸鹽は酸化力を有するのである。今各高原子價金屬イオンの酸化力を比較する爲高原子價及び低原子價の各イオンの濃度が各 1L 中に 1g なる溶液を考へ、かかる溶液が酸化或は還元の際して示す極電位差即ち酸化還元電極の標準電位差  $E_0$  を示すと次表の如くである。

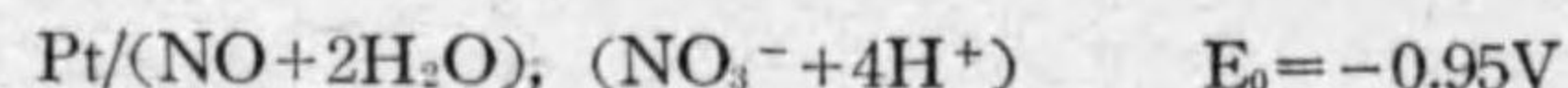
酸化還元電極	標準電位差 $E_0$	勿論之等の値は標準水素電極の電位差を零と假定した時の比較的の値であり、又正電荷が左より右へ動く場合にその變化に伴ふ電位差を正として示したものである。故に表に於て符號の
Pt   $\text{Cr}^{++}$ , $\text{Cr}^{+++}$	+ 0.4 V	
Pt   $\text{Cu}^+$ , $\text{Cu}^{++}$	- 0.16	
Pt   $\text{Fe}^{++}$ , $\text{Fe}^{+++}$	- 0.75	
Pt   $\text{Hg}^+$ , $\text{Hg}^{++}$	- 0.92	
Pt   $\text{Mn}^{++}$ , $\text{Mn}^{+++}$	- 1.5	
Pt   $\text{Co}^{++}$ , $\text{Co}^{+++}$	- 1.8	

負となつてゐるものは兩種のイオンが各單位濃度で共存する場合に高原子價イオンが低原子價イオンに變らうとする傾向にある事を示してゐる。換言すれば此電位差は高級酸化状態のものゝ酸化力を示してゐるもので其絶対値の大なるもの程酸化力が強い事を示す。表に於ては  $\text{Co}^{+++}$  及び  $\text{Mn}^{+++}$  が非常に強力な酸化剤として作用し得る事を示して居り換言すれば  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  に變ぜんとする傾向が非常に大で水溶液中に於て不安定である。さきに述べた如く之等の鹽が單鹽として得られない理由もこゝにあるのである。次いで  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  が相當強き酸化剤で容易に  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Fe}^{++}$  となるものである。Pt/ $\text{Cr}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$  の場合のみ符號が正であるのは  $\text{Cr}^{++} \rightarrow \text{Cr}^{+++}$  の傾向の方が強い事を示して居り水溶液中に於ては  $\text{Cr}^{++}$  は極めて不安定である。故に硫酸に  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  を加へた場合の  $\text{Cr}^{+++} \rightarrow \text{Cr}^{++}$  に基づく酸化力は最も弱

(1) Text Book of Inorg. Chem., Vol. IX, Part II, J. N. Friend, P. 160.

(2) 同上, Vol. VIII, G. Martin and E. Dancaster, P. 308.

い。實驗 [II] 及び [III] の結果によると第 45 圖に示す如く  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$  の順に初のイオンを添加する程不動態が生じ易い。しかもこの順序は上掲の標準電位差  $E_0$  の順序と一致するのであつて將に各イオンの酸化力の順序である、即ち酸化力の大きなイオンを添加する程不動態が生じ易いのである。この関係は前述の假定即ち硫酸に之等の高原子價イオンを添加する事は硫酸に酸化能を與へる事となり之が不動態出現の原因であるといふ考の正しい事を示すものである。更に又硝酸の酸化力を示せば、



であつて上掲の  $\text{Hg}^{++}$  イオンの酸化力にほぼ等しい。多量の  $\text{HgSO}_4$  (30g/L 以上) を添加せる硫酸中では Cr を含有せざる純鐵でも不動態化するのは  $\text{Hg}^{++}$  が硝酸とほぼ等しい酸化力を有するのに依るのであつて 40% 以上の硝酸中で純鐵が不動態化する事實と一致する。

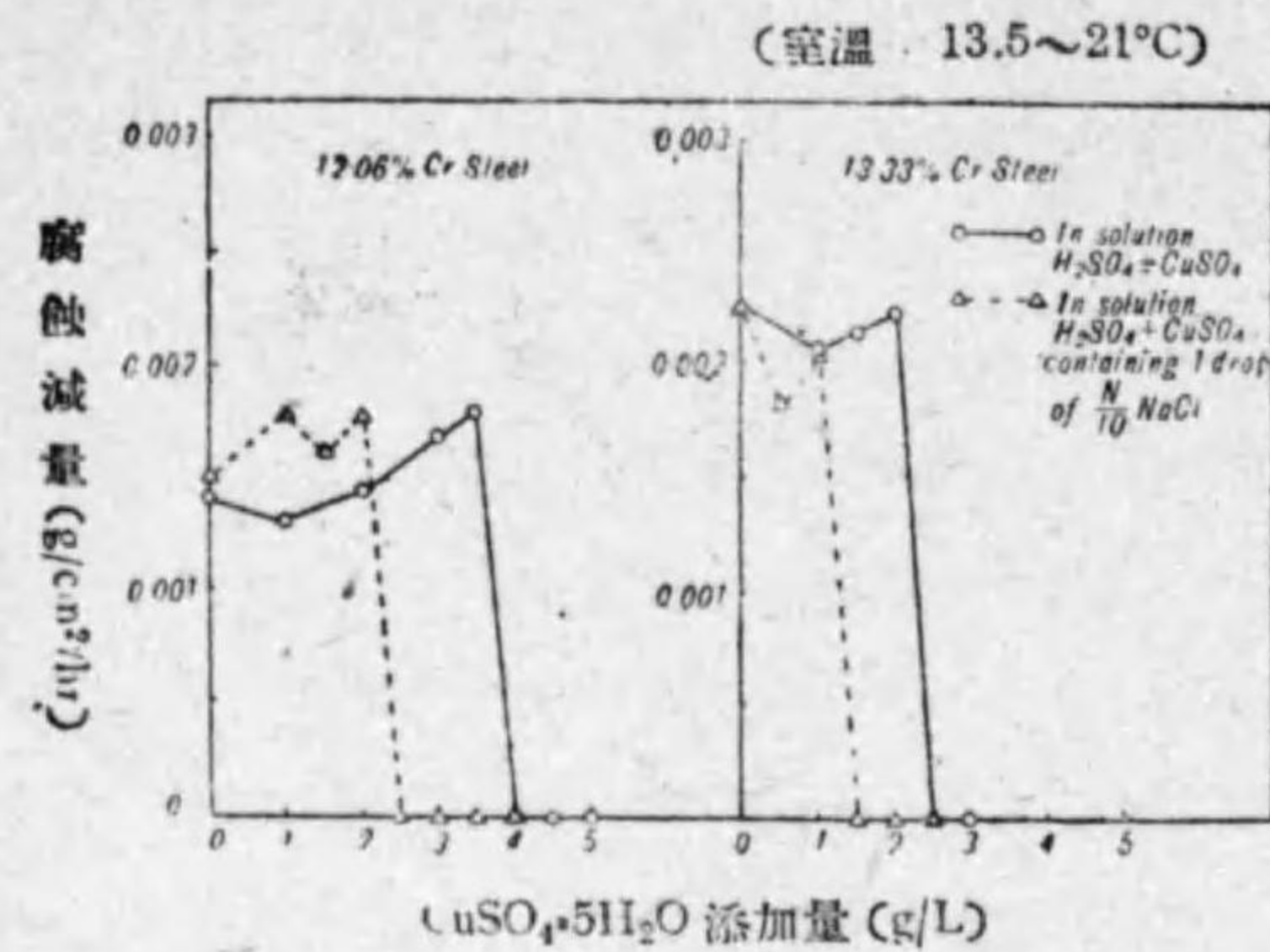
次に溶液中に於て  $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++} \rightarrow \text{Cr}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++} \rightarrow \text{Hg}^+$  等の還元作用が實際起つてゐる事、 $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  等を添加せる硫酸溶液はその還元により酸化作用を示す事、又硫酸に酸化能を與へればその溶液中で Cr 鋼は不動態化する事等を直接證明する事實として次の如き結果を擧げる事が出来る。

(1) 前記實驗 [VI] に於て  $\text{CuCl}_2$  或は  $\text{HgCl}_2$  の水溶液に Cr 鋼を浸漬すると明かに一價の銅鹽、一價の水銀鹽の析出するのが觀察せられた。これは溶液中に於て  $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$ ,  $\text{Hg}^{++} \rightarrow \text{Hg}^+$  の還元起つて居る事を示すものである。今  $\text{Cu}^{++}$  及び  $\text{Cu}^+$  イオンの平衡を検べると  $K = \frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{++}]} = 8.22 \times 10^{-7}$  であつて  $\text{Cu}^+$  の濃度は  $\text{Cu}^{++}$  の濃度の約 1/1000 である。故に  $\text{Cu}^{++}$  の溶液に還元剤を加へて還元を行ふと最初  $\text{Cu}^+$  が生じその濃度が上の K の値に達するとそれ以後は  $\text{Cu}^{++} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$  の平衡により金屬 Cu を生ずるのみである。然るに溶液中にハロゲンイオンが存在すると  $\text{Cu}^+$  は不溶性のハロゲン鹽を作るから  $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$  の還元が進み上の平衡に達しない僅かの

$\text{Cu}^+$  の濃度でハロゲン鹽の溶解積を超過する場合には此不溶性鹽が沈澱し還元のはれるに従ひ第一銅鹽の固體が得られるわけである。 $\text{CuCl}_2$  水溶液中に於て第一銅鹽  $\text{CuCl}$  の析出するのはかかる關係に由るものである。

(2) 上の關係により  $\text{Cu}^{++}$  イオンを含む溶液が同時に少量の  $\text{Cl}^-$  イオンを含むときは上記の K の値を一定に保つ爲に  $\text{Cu}^{++} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$  なる平衡が右方にずれる事になる。故に今  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$  溶液に少量の  $\text{Cl}^-$  イオンを添加し  $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$  の反應を促進せしめた場合を考へると、著者は Cr 鋼が  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$  溶液中で不動態化するのは  $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$  の還元反應に基くと考へたのであるから  $\text{Cl}^-$  イオンの存在しない場合よりも少量の  $\text{CuSO}_4$  の添加に依つて Cr 鋼は不動態化する筈である。之を確める爲に 12% Cr 鋼及び 13% Cr 鋼に就いて次の實驗を行つた。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  50g/L に  $\text{CuSO}_4$  を少量づつ添加せる二組の溶液を造り一組の方にはそのまま Cr 鋼を浸漬し他の組の方には  $\frac{N}{10}$  NaCl の溶液を一滴づつ添加して Cr 鋼を浸漬した。その結果は附表第 38 表及び第 61 圖に示す如くであつて食鹽水を添加しない場合には 12% Cr 鋼は  $\text{CuSO}_4$  4g/L の添加に依り、13% Cr 鋼は  $\text{CuSO}_4$  2.5g/L の添加に依り不動態化するが、食鹽水を添加せる場合には夫々  $\text{CuSO}_4$  2.5g/L 及び 1.5g/L の添加により不動態化する。即ち上に豫想せる如く  $\text{Cl}^-$  イオンを添加して  $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$  の反應を促進せしめた爲により少量の  $\text{CuSO}_4$  の添加により不動態が出現したのであつて  $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$  の還元反應が不動態の起因であるといふ考へが正しい事の一つの證明である。

尙  $\text{Cl}^-$  イオンがあまり多量になると局部的腐蝕を生ずるやうになる事は既に實驗 [IV] に於て示した如くである。然るに實驗 [V] に於ては溶液は初より  $\text{HCl}$  50g/L を含んで居るに拘らず之に  $\text{CuSO}_4$  を添加すると局部的腐蝕は生ずるが表面は不動態化する。これは次の如く  $\text{Cu}^+$  イオンが錯イオンを作り易い性質を有する事に依つて説明し得る。即ち  $\text{Cu}^{++}$  の溶液を還元すると  $\text{Cu}^+$  は前述の K に相當する量までしか生じ得ないが過剰の鹽酸の存在



第 61 圖

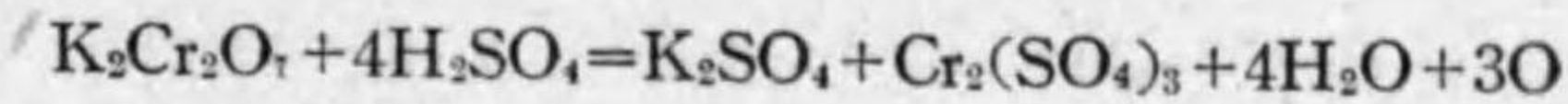
に於て還元すると生じた Cu<sup>+</sup> イオンは直ちに HCl と CuClHCl 或は [CuCl<sub>2</sub>]/H の如き錯化合物を生じかゝる錯イオンとしては一價の Cu は溶液中に相當濃度に存し得るのである。随つて Cu<sup>++</sup> → Cu<sup>+</sup> の反應がよく進み酸化作用が現はれるものと思はれる。又同時に HCl の濃度も減ずるから不働態化し易くなる筈である。

(3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に CuSO<sub>4</sub> を加へる事は Cu<sup>++</sup> → Cu<sup>+</sup> の反應により硫酸に酸化能を與へる事になると考へたが次の如き觀察に依つても之を確め得た。14% Cr 鋼は硫酸溶液に著しく侵され、之に CuSO<sub>4</sub> 1g/L を添加するときは Cu を海綿狀に析出して同様に著しく侵され、CuSO<sub>4</sub> 3g/L を添加せるときに不働態化する(第 28 圖)。この實驗後の各溶液に黃血鹽 K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 及び赤血鹽 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] を添加し溶解せる鐵イオンを検出すると同時に夫等が Fe<sup>++</sup> として存在するか Fe<sup>+++</sup> として存在するかを檢べた。その結果に依ると H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 g/L の溶液に於ては溶け出した鐵は Fe<sup>++</sup> として存在するが H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 g/L + CuSO<sub>4</sub> 1g/L の溶液には Fe<sup>++</sup> も Fe<sup>+++</sup> も共に多量存在する事が示された。明かに溶液が酸化能を有する爲に Fe<sup>++</sup> → Fe<sup>+++</sup> の酸化が行はれたのであつて換言すれば CuSO<sub>4</sub> を添加する事は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に酸化能を與へる事になるといふ考へを肯定する事實である。

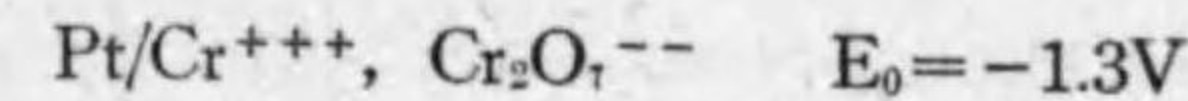
(4) 次に實際 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に酸化劑を加へた場合に Cr 鋼は不働態化するか否かを試験した。酸化劑として K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を用ひ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50g/L に K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0.1,

0.3, 0.5 g/L の少量を加へた溶液を造り 13% Cr 鋼及び 20% Cr 鋼を浸漬した。その結果は附表第 39 表及び第 62 圖に示す如くであつて 13% Cr 鋼は K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0.3 g/L, 20% Cr 鋼は更に少量の 0.1 g/L の添加により不働態化した。この關係は第 28 圖に示した H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> 溶液中に於ける 14% Cr 鋼と 20% Cr 鋼との關係と同様で、たゞ K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は強い酸化劑であるから CuSO<sub>4</sub> よりも非常に少量の添加により不働態が出現するのである。

尙この場合の酸化作用は次の如き變化に依るもので

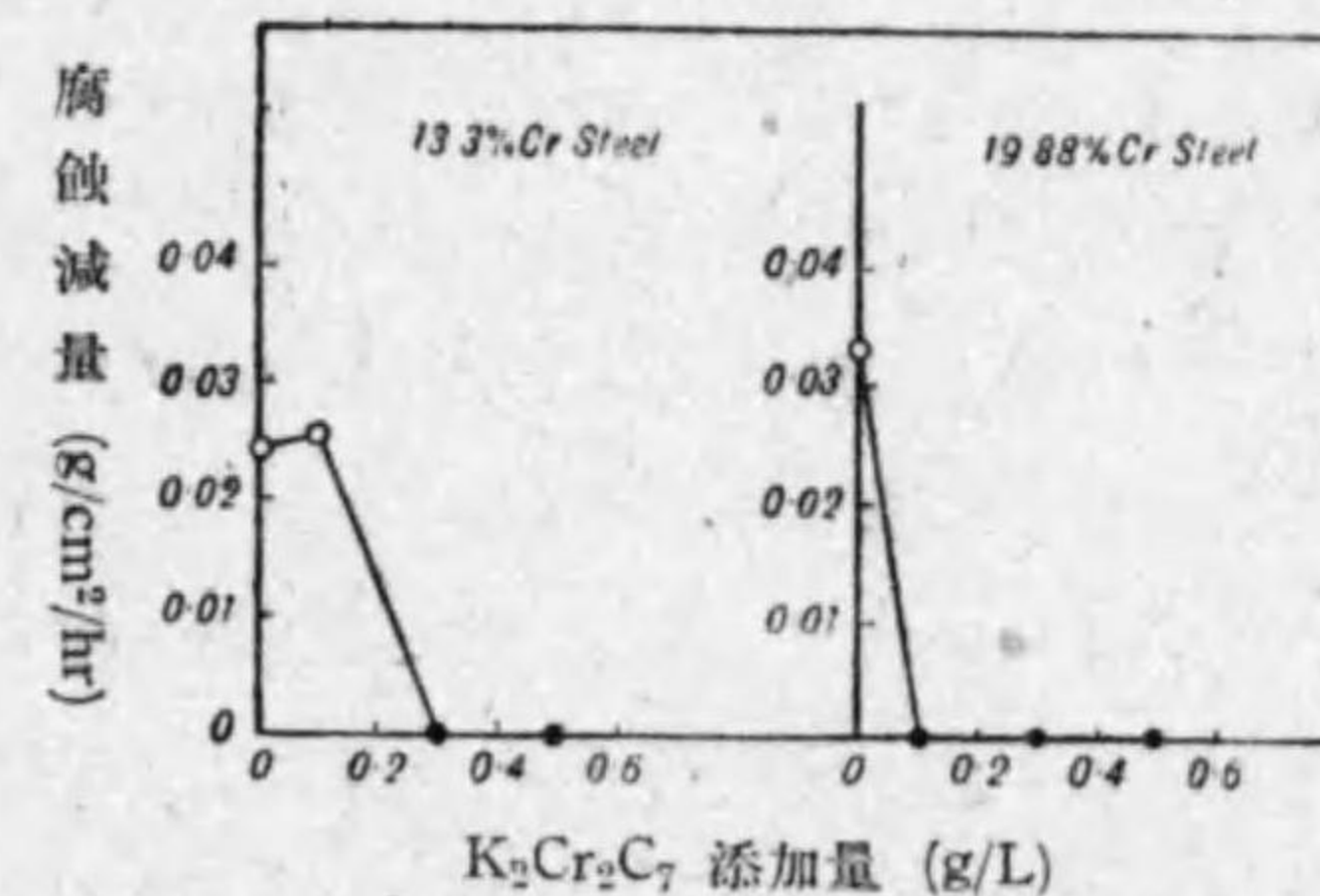


この際の酸化力を示せば



で Cu<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup> の如き金屬イオン或は硝酸の酸化力よりも著しく大である。

(5) 又次に硫酸に直接酸化能及び還元能を與へて 14% Cr 鋼と 20% Cr 鋼を浸漬し腐蝕度を比較した。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50g/L の溶液 350cc 宛を取り、一つには市販の過酸化水素水(約 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 3 滴を添加して酸化能を與へ、一つには H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 3 滴を添加して還元能を與へ、一つには何れも添加せずそのまま試片を浸漬し上の二つと比較した。その結果は附表第 40 表に示す如くである。

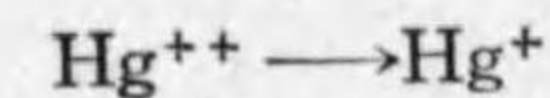
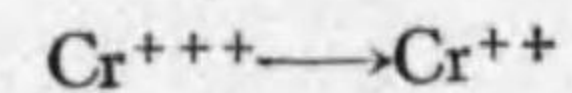
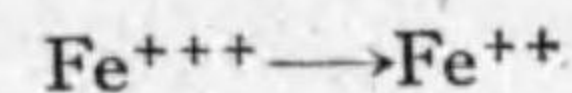


第 62 圖 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50g/L) + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加せる場合にはその 3 滴では 14% Cr 鋼は不働態化しないが添加しない場合よりも腐蝕度を減少し、20% Cr 鋼は 3 滴の添加で完全に不働態化する。H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> を添加せる場合にはそれを添加しない場合よりも腐蝕度を増加し殊に 14% Cr 鋼に於て著しい。之を要するに硫

酸に酸化能を與へればその溶液中では Cr 鋼は不働態化の方向に進み、還元性を與へれば溶解を促進し不働態出現とは逆の方向に進むものである。

以上の各実験結果乃至観察に依り硫酸溶液中で Cr 鋼が不働態化するのはい変原子價を有する金属の高原子價イオンを含む場合であり、しかも高原子價イオンは酸化能を有する事、酸化力の異なる高原子價イオンを加へる程不働態が生じ易い事、CuSO<sub>4</sub>を加へた硫酸溶液は溶け出したFe<sup>++</sup>をFe<sup>+++</sup>に酸化してゐる事、Cu<sup>++</sup>→Cu<sup>+</sup>の還元を促進せしめれば不働態の出現も促進せられる事、他の方法で硫酸に酸化能を與へれば Cr 鋼は不働態化する事等が明かにせられたから不働態の起因は前に假定せる如く硫酸に添加せる高原子價イオンの鐵面に於ける低原子價イオンへの還元



等に基くと結論出来る。

硫酸に加へた高原子價イオンの低原子價イオンへの還元がかかる酸化能を有しない酸性溶液中で Cr 鋼が不働態化する原因である事は確められた。之は今まで指摘されなかつた事實であつて又本実験に於ける不働態出現に對する最も重要な因子であるが次に不働態出現の難易については Cr 鋼それ自身も関係するのである。今実験 [IV]~[VI]の結果に就いて考へると既に屢々述べた如く或範囲量の Cl<sup>-</sup>イオンが存在すると Cu<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup>等により金属表面は完全に不働態を保ちながら微細な疵或はガラス支持棒との接觸點より内部の金属が深く侵蝕せられる。内部の金属は速かに溶解せられるのに同じ溶液に接してゐながら表面の金属が全然侵されない原因に就いては當然酸化物皮膜の有無に歸せなければならぬ。如何なる金属でも一度大氣中に在つ

たものは必ず酸化物皮膜を有する事及び鐵にクロムを合金させれば酸化物皮膜が強くなる事は既知の事實である。然しながら 20% Cr 程度迄の Cr 鋼は硫酸に容易に侵されて全面的腐蝕を起すのであるから大氣中に於て生じた酸化物皮膜には耐酸性がない事になる。

然るに Cr 鋼は例へば硝酸、クロム酸等の如き酸化能を有する溶液中に於て容易に不働態化するのであつて、之に依つて見れば金属或は合金を酸性溶液に浸漬せる時に起る不働態所謂化學的不働態は金属の酸化物皮膜に更に溶液の酸化作用が加はつて生ずるものと考へられる。硫酸と硫酸鹽の混合溶液中で不働態の出現する場合にはこの酸化作用を廣い意味に擴張して Cu<sup>++</sup>→Cu<sup>+</sup>, Fe<sup>+++</sup>→Fe<sup>++</sup>等の還元(1)に基くと考へたのである。

かくの如く考へると Cr 量の多い Cr 鋼程少量の硫酸鹽の添加に依つて不働態化する事も容易に説明せられる。Cr を鐵に合金させると鐵に強い酸化物皮膜を生ずる性質を與へるもので Cr 量が多い程この酸化物皮膜が完全に近づくものである。(2)従つて Cr 量が多い程僅かの酸化作用で即ち酸化力の小なる高原子價イオンを加へても、或は一定の酸化力のイオンならばその少量を加へても充分に耐酸性を獲得して不働態化するのである。特に一方が充分に大であれば、例へば酸化物皮膜の強さが充分大であれば溶液の酸化作用が加はらなくとも不働態を保つもので 30% Cr 鋼がその場合で高原子價金属イオンを添加しなくとも硫酸に不溶である。逆に溶液の酸化能が充分大であれば酸化物皮膜が弱くとも不働態化するもので H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+HgSO<sub>4</sub> (30 g/L以上)

(1) Cu<sup>++</sup>→Cu<sup>+</sup>の如き還元により正電荷を Cr 鋼に與へると鋼の表面は如何に変化するかは不働態の本性に關する問題でこの點は未だ不明である。

(2) Cr の比較的少い 14% Cr 鋼の組織は (F<sub>δ</sub>+F<sub>α</sub>)+(P+ε<sub>p</sub>) で地鐵以外に ε<sub>p</sub> 相と波來土とが存在する。然るに 20% Cr 鋼となるとその組織は (F<sub>α</sub>+ε<sub>p</sub>) で波來土は存在しないから Cr の多い鋼では一様な酸化物皮膜が出来易い。尙 Cr 鋼の酸化物皮膜の強い原因は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の系が連續的な固溶體を造る點にある。[L. Passerini, Gazzetta, Chim. ital., 60(1930), 544]

溶液がその場合でこの溶液中に於ては Cr を含有しない純鐵でも不働態化する。故に硫酸水溶液中で Cr 鋼が不働態化する爲には高級酸化状態の金属イオンの存在する事が最も重要な因子であり、次に Cr 鋼の表面に生ぜる酸化物皮膜の強い事が第二の因子となる。

尙實驗 [V] [VI] は實驗 [III] [IV] に關聯して行つた實驗であるが結局之は鹽酸々性溶液に依る Cr 鋼の腐蝕試驗である。その結果は既に記載せる如く硫酸々性溶液に於けるよりもはるかに不働態化し難く 20% Cr 鋼に於ては表面は不働態化するがガラスとの接觸點其他より深い局部的侵蝕を容易に生じ 14% Cr の普通の不銹鋼は全然不働態化せず全面的に著しく侵される。實驗 [IV] の硫酸に鹽化物を添加せる場合は硫酸々性に次第に鹽酸々性が増加せる場合であつて鹽化物の添加量が少く硫酸々性が強ければ完全に不働態化し、鹽化物の添加量が多くなり鹽酸々性が増してくると、14% Cr 鋼は  $\text{CuCl}_2$  或は  $\text{FeCl}_3$  20g/L より、20% Cr 鋼は  $\text{FeCl}_3$  50g/L より不働態を失つて全面的腐蝕となる。而して兩者の中間の添加量に於ては屢々述べた如く表面は不働態を保つたまま、局部的侵蝕のみ進行する特殊な腐蝕現象を生ずる。これ等の現象は  $\text{Cl}^-$  イオンの活性度の大きなる事に原因するもので、活性度の大き或は貫通力の大きなる理由はこの陰イオンの直徑の小さなる事に因るのである。故に硫酸と限らず單に酸化能を有せざる酸性溶液中で Cr 鋼の不働態となり易い爲の條件を求めると次の如くである。

(1) 高級酸化状態の金属イオンの存在：この金属イオンとしては還元の傾向の強いもの即ち酸化力の大きなるもの程不働態が出現し易い、本實驗の結果では  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$  の順に初のが存在する程不働態が出現し易い。

(2) 大氣中で生成せる酸化物皮膜の強い事：強い酸化物皮膜とは一樣で破れ目のない高級酸化物である。鐵に Cr を添加すると添加量の増加と共に破れ目のない安定なものが得られる。即ち Cr 添加量の大きなる程不働態が出

現し易い。

(3) 酸の陰イオンの直徑の大きなる事： $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  等の順に後の酸中に於ける程不働態が出現し易い。

之を要するに各溶液の酸性度の大小、酸化能の強弱並に Cr 鋼中の Cr 量の多少による表面の酸化物皮膜の生成能と更に陰イオンの直徑の大小によつて不働態の出現の成否が決定せられる。

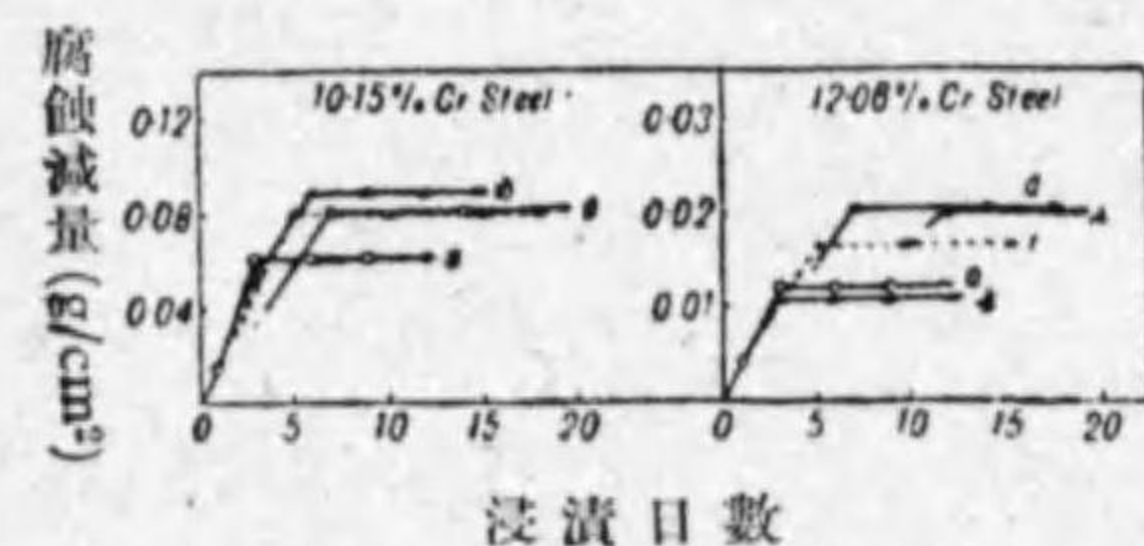
## [II] 硝酸々性溶液中に於ける Cr 鋼の腐蝕現象に就いて

以上の結果は硫酸又は鹽酸々性溶液、即ち酸化能の無い酸性溶液中に於ける Cr 鋼の腐蝕現象、特に溶液に添加せる鹽類の種類と不働態化現象との關係を明かにしたのである。次に酸が酸化能を有する場合には如何なる關係になるかを明かにする目的を以て實驗 [VII] ~ [X] を行つた。その結果により硝酸々性溶液中に於ても  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$  の如き可變原子價を有する金属の高原子價イオンを添加せる場合には 10% Cr 以上の Cr 鋼は不働態化し、 $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  の如き可變原子價を有する金属の低原子價イオン、或は不變原子價金属イオンを添加せる場合には不働態化しない事を確めた。即ち硝酸々性溶液中に於ても硫酸々性溶液中に於けると全く同じ關係が成立する。

所が斯かる高原子價金属イオンを含有しない場合には酸化能を有せざる酸例へば硫酸水溶液と酸化能を有する酸例へば硝酸水溶液とでは腐蝕現象に次の如き差がある。即ち硫酸水溶液中に於ては溶解せる鐵イオンは  $\text{Fe}^{++}$  として存在し又酸の強さが減衰しない限り一定の腐蝕度を以て腐蝕が進行するが、硝酸水溶液中に於ては溶解せる鐵イオンは  $\text{Fe}^{+++}$  に酸化されて居り、又約 10% Cr 以上の Cr 鋼は酸の強さが減衰しないのに次第に腐蝕度を減じ遂に全く溶解が停止して自然に不働態に移る。後者の不働態化の原因を溶解によつて生じた  $\text{Fe}^{+++}$  の酸化作用に基くのではないかと考へて實驗 [X] を行つた。その結果によると 10% Cr 鋼に於ては第 58 圖に示す如く、試片を回轉して  $\text{Fe}^{+++}$  が蓄積しない様にするると溶液は停止しないから試片附近

に蓄積せる  $Fe^{+++}$  の酸化作用に依つて不働態化したと考へて差支へない様である( $Fe^{+++}$  の不働態化作用が無いとすると蓄積せる  $Fe^{+++}$  の外方への擴散或は新しい酸の試片面への擴散に従つて溶解は徐々に進行し、溶解度は小になつても A 曲線の如く全く停止する事はない筈である)。然るに 12%Cr 鋼に於ては第 59 圖に示す如く試片回轉の影響が殆どないからこの場合には溶解に伴つて試片表面の性質が變化して溶解しなくなつたと考へなければならぬ。

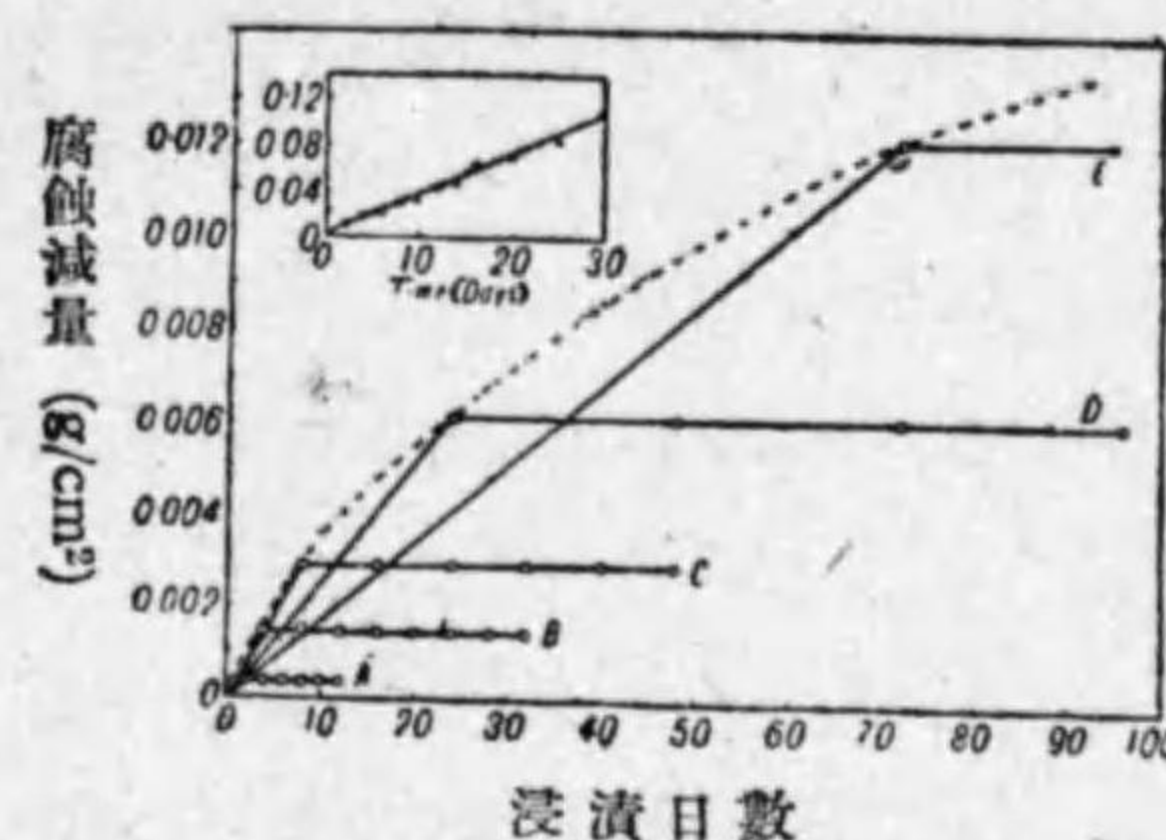
第一に溶解に依つて試片表面に Cr 量が多く残り不働態化し易くなる事が考へられるが、標準電位差の値よりみると Cr の方が Fe よりも優先的に溶解せんとする傾向にあるから表面に Cr が多く残ることはあり得ない。第二に注意すべき點は第 58 圖及び第 59 圖の A 曲線は一試片に就いて 1, 3, 7, 14 日等に逐次腐蝕減量を秤量して求めたのではなく別々に浸漬しておいた試片を夫々別々に 1 日後、3 日後、7 日後等に秤量して得たのである。この方法を探つた理由は Cr 鋼を一定期間硝酸水溶液に浸漬後、取出して洗滌、乾燥、秤量して再び元の溶液に浸漬すると最早溶解しなくなるからである。一試片に就いて腐蝕曲線を求めた例を示すと附表第 41 表及び第 63 圖の如くであつて、第 58 圖及び第 59 圖の A 曲線は得られない。圖に於て曲線 a は 1 日後、3 日後、以後 3 日目毎に秤量せるもの、曲線 b, c, d, e は



第 63 圖 N.  $HNO_3$  中に於ける Cr 鋼

夫々 3 日、5 日、7 日、12 日毎に秤量せる結果である。かかる現象は高 Cr 鋼、Cr-Ni 鋼等の耐酸化性の合金の腐蝕試験に於て屢々觀察せられるもので Cr 量が多け

(1) 10%Cr 程度の Cr 鋼であると再浸漬し溶解しなくなつたものでもそのまま放置しておくとも長期間には自然に溶解する事もある。その期間は大氣中に出しておいた期間或は溶液の温度等の條件に依り異なる。勿論 Cr 量も關係し Cr 量が多ければ再溶解しない。



第 64 圖 5%  $H_2SO_4$  中に於ける 18-8 鋼

れば硫酸水溶液中に於ても觀察される。附表第 42 表及び第 64 圖は 18-8 鋼の 5%  $H_2SO_4$  水溶液による腐蝕試験結果で曲線 A は最初浸漬 1 時間後に秤量し以後 2 時間毎に秤量せるもの、曲線 B, C, D は夫々 4 時、8 時、24 時間毎に秤量せるものである。即ち

取出さなければ浸漬期間と共に溶解量を増すが、取出して乾燥秤量すれば再浸漬した時溶解しなくなるのである。

かかる現象は次の如く説明し得るであらう。機械的に研磨せる金屬表面は大なる歪を受けて破壊され且つ非晶質に變化する事が明かにされてゐる。この所謂“Shattered Metal”と稱する不働態化し難い部分は容易に酸に依つて溶解し去つて普通の結晶粒の結晶面が露出するであらう。研磨した金屬面が強い光澤を有するのは微晶乃至非晶質の流れ (Flow) が凹所を埋めてゐるからで、酸に浸漬すると光澤を失ふのは微晶が溶解し去つて平滑でなくなつた事を示すものと思はれる。これを大氣中に取り出すと大氣の酸化作用を受けるが次いで再浸漬すると今度は歪を受けた不働態化し難い不安定な部分が存在しないから不働態を保ち最早溶解しないのであると考へられる。硫酸の場合には上記の如く大氣中に取り出して大氣の酸化作用に曝らさなければ溶解は止らないが硝酸の場合には大氣中に取り出さなくとも不安定な部分が溶解し去れば硝酸の酸化能に依つて自然に不働態化して溶解が停止するものと思はれる。

(1) この爲には勿論大氣中に於て破れ目のない安定な酸化皮膜を生じ得る程度に Cr が含有されてゐなければならない。即ち或程度以上の高 Cr 鋼でなければ上記の現象は起らない。

以上の如く考へると 10~12% Cr 鋼の硝酸に依る溶解が自然に停止する原因には (1) 機械的の研磨の際に生じた微晶乃至非晶質の不働態化し難い部分が溶解し去つて安定な結晶面が露はれこの面が硝酸の酸化作用に依つて不働態化する事と、(2) 試片附近に蓄積した  $Fe^{+++}$  イオンの酸化作用に依つて不働態化する事との二つの原因があると考へられる。12% Cr 鋼は第 59 圖に示す如く回轉の影響が殆どないから主として (1) の原因に依つて不働態化し、10% Cr 鋼は第 58 圖に示す如く回轉すると溶解が停止しないから (1) の原因もあるが主として (2) の原因に依つて不働態化するものと思はれる。

要するに硝酸水溶液中に於ける Cr 鋼の腐蝕現象には鋼中 Cr の量、硝酸の濃度 (強さ及び酸化力) 及び溶解に依つて生じた  $Fe^{+++}$  イオンの酸化力が関係する。例へば硝酸の濃度を 5% 程度に一定にすれば Cr 量に依つて次の如く變化する; 17% Cr 鋼は大氣中に於てかなり安定な酸化皮膜を生ずるから 5%  $HNO_3$  の酸化力に依つて充分不働態を保ち全く不溶である。14% Cr 鋼は僅かに表面が曇る程度でそれ以上侵蝕は進行しない。12% Cr 鋼は最初稍侵されるが歪をうけた微晶乃至非晶質の不安定な部分が溶解し去つて安定な結晶面が露はれると硝酸の酸化力に依つて不働態化して溶解が停止する。10% Cr 鋼になると 5%  $HNO_3$  の酸化力丈では不働態化し得なくなつて溶解がかなり進行するが靜止溶液の場合には試片附近に  $Fe^{+++}$  イオンが蓄積しその酸化力に依つて不働態化する。液を攪拌して  $Fe^{+++}$  イオンが蓄積しない様にすれば著しく溶解が進行し不働態化しない。Cr 量が更に 8% 程度に減ると  $Fe^{+++}$  イオンが多量存在しても最早不働態化しない。

次に硝酸の濃度が増せば 8% Cr 以下の Cr 鋼は酸の強さの増加に依つて著しく腐蝕度を増加するが、他方に於て酸の酸化力も増加するから 8% Cr 以上の Cr 鋼は研磨面の微晶乃至非晶質の部分が少し溶解し去れば直ちに酸化作用を受けて不働態化し易くなる爲に腐蝕度を減ずる。更に酸の濃度を大

にすれば不解離の  $HNO_3$  分子の増加に由る酸化力の増加が著しいから Cr 量の少い Cr 鋼も容易に不働態化するやうになり、遂に 50%  $HNO_3$  以上に達すれば純鐵でも不働態化するに到る。この關係は第 52 圖及び第 53 圖に示した如くである。

### 總 括

#### [I] 硫酸又は鹽酸々性溶液に或る種金屬鹽を添加せるとき Cr 鋼表面が不働態化する理由に就いて

- (1) 4%, 10%, 12%, 14%, 17%, 20% 及び 30% Cr 鋼に就いて  $H_2SO_4$  50, 100, 200 及び 500 g/L の各濃度硫酸に  $CuSO_4$  を添加せる水溶液による腐蝕試験を行ひ次の結果を得た。
  - (i) 12% Cr 鋼より不働態が出現し始めそれ以上 Cr 量が多い程少量の  $CuSO_4$  の添加により不働態化する。
  - (ii) 一般に硫酸の濃度が大なる程不働態が出現し難いが 17% Cr 以上の Cr 鋼に対しては硫酸の濃度は殆ど關係しなくなり硫酸の濃度が 50 g/L より 500 g/L に増しても同量の  $CuSO_4$  の添加により不働態化する。
  - (iii) 不働態の出現には硫酸の濃度よりも鋼中の Cr 量の影響の方が著しく鋭敏である。
  - (iv) 25% Cr 程度迄の Cr 鋼は純鐵よりも著しく硫酸に侵されるが約 30% Cr に於て急に耐硫酸性を得て  $CuSO_4$  を添加しなくとも硫酸に不溶になる。
- (2) 4~20% Cr 鋼に就いて  $H_2SO_4$  50 g/L の硫酸に  $CuSO_4$  以外の各種硫酸鹽を添加せる水溶液による腐蝕試験を行つた。その結果を(1)の結果と共にまとめて述べれば
  - (i) Cr 鋼は  $CuSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $HgSO_4$  等を添加せる

硫酸水溶液中で不働態化するが  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  等を添加せる硫酸水溶液中では不働態化しない。これにより添加せる金属イオンが不働態に關係する事を知つた。

(ii) 但し  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中に於ては 17% Cr 鋼より,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$  溶液中に於ては 12% Cr 鋼より,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中に於ては 10% Cr 鋼より不働態が出現する。又  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HgSO}_4$  溶液中に於ては純鐵でも不働態化する。

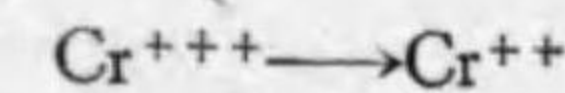
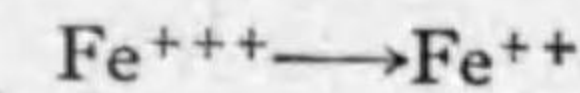
(iii) 即ち  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  の順に初ものを添加する程 Cr 鋼は不働態化し易い。

(3) 14% Cr 及び 20% Cr 鋼に就いて硫酸に數種の鹽化物を添加せる水溶液による腐蝕試験を行つた。その結果  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  等を添加せる溶液中では Cr 鋼は不働態化し,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  等を添加せる溶液中では不働態化しない事を知り, 不働態化には添加せる金属イオンの關係する事が更に確められた。但し  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  等の鹽化物も添加量が多量になると不働態を失ふに至り, その中間の添加量に於ては金属表面は不働態を保ちガラス支持棒との接觸點及び表面の弱點其他より局部的に深く内部の金属が侵蝕せられる特殊の腐蝕状態が出現する。これ等は活性度の大なる  $\text{Cl}^-$  イオンの影響である。

(4) 14% Cr 及び 20% Cr 鋼に就いて鹽酸に  $\text{CuCl}_2$  或は  $\text{CuSO}_4$  を添加せる水溶液に依る腐蝕試験を行つた。14% Cr 鋼は全然不働態化の傾向を示さないが 20% Cr 鋼は鹽酸中に於ても銅鹽殊に  $\text{CuSO}_4$  の添加により不働態化の傾向を強く示し上記の特殊な腐蝕状態を示した。

(5) 14% Cr 及び 20% Cr 鋼に就いて各種鹽化物水溶液に依る腐蝕試験を行つた。加水分解に依り鹽酸性を示す水溶液中に於ては 20% Cr 鋼は鹽化物の金属イオンの種類に依り表面の不働性が出現し(2), (3)と同様の關係が得られた。

以上の實驗結果より硫酸溶液中に於ける Cr 鋼の不働態には添加せる金属イオンが關係し, 可變原子價を有する金属の高原子價イオンを添加せる時不働態が出現する事を知り不働態は高級酸化状態のイオンの低級酸化状態への還元



等に基き, それにより硫酸に酸化能を與へる事になるからであると考へ次の(1)~(6)の事實に依つて之を確めた。

- (1) 高級酸化状態のイオンは酸化力のある事を文献に依つて確めた。
- (2)  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$  の順に初ものを硫酸に添加する程不働態が生じ易いがこの順序は各イオンの酸化力の順序に一致する。
- (3)  $\text{Cu}^{++}$  の溶液に微量の  $\text{Cl}^-$  イオンを添加して  $\text{Cu}^{++} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$  の平衡を右方に進めれば Cr 鋼は  $\text{Cl}^-$  イオンのない場合よりも少量の  $\text{CuSO}_4$  の添加に依つて不働態化する。
- (4) Cr 鋼を硫酸に溶解せる時は硫酸には酸化力が無いから溶解せる鐵は  $\text{Fe}^{++}$  として存在するが, 不働態化しない程度の少量の  $\text{CuSO}_4$  を添加せる溶液中には腐蝕後多量の  $\text{Fe}^{+++}$  を検出し得る。
- (5)  $\text{CuCl}_2$  及び  $\text{HgCl}_2$  の水溶液に依る腐蝕試験に於て一價の銅鹽及び一價の水銀鹽の析出が觀察せられる。
- (6)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  或は  $\text{H}_2\text{O}_2$  等の酸化劑を少量硫酸に添加して酸化能を與へれば Cr 鋼は容易に不働態化する。

次に(3)に述べた特殊な腐蝕状態に對する考察其他より酸化能を有せざる酸性溶液中に於ける Cr 鋼の不働態化には大氣中に於て生じた酸化物皮膜の強い事, 酸の陰イオンの直徑の大なる事が第二, 第三の因子となる事を説



明した。

以上の如く先づ  $H_2SO_4 + CuSO_4$  溶液中で Cr 鋼の不動態化する原因を探究する目的を以て実験を開始し、次に他の硫酸鹽或は鹽化物を添加せる溶液に依る腐蝕試験に移る事に依り不動態の出現には硫酸溶液に添加せる高級酸化状態の金属イオンが関係する事を知り、それより不動態の原因は高級酸化状態の金属イオンの低級酸化状態への還元作用に在る事を確め得た。之は硫酸の如き酸化能を有せざる酸中に於て金属が不動態となる爲の重要な因子である。

#### [II] 硝酸々性溶液中に於ける Cr 鋼の腐蝕現象に就いて

(1) 各種硝酸鹽或は硫酸鹽を添加せる硝酸水溶液による Cr 鋼の腐蝕試験を行ひ硝酸々性溶液中に於ても硫酸或は鹽酸々性溶液中に於けると同様に可變原子價金属の高原子價イオンが一定量以上添加されてゐると 10% Cr 以上の Cr 鋼は不動態化する事を確めた。

(2) 10% Cr 以上の Cr 鋼を稀薄硝酸水溶液に浸漬しておくると高原子價金属イオンが添加してなくとも浸漬期間と共に溶解度が次第に減じ遂に停止して自然に不動態に移る。この理由を次の如く説明した。

(i) 12% Cr 程度の Cr 鋼に於ては研磨の際に歪をうけて碎かれた微晶乃至非晶質の不動態化し難い部分が溶解し去つて安定な結晶面が露はれこの面が硝酸の酸化作用に依つて不動態化する。

(ii) 10% Cr 程度の Cr 鋼に於ては試片附近に蓄積した  $Fe^{+++}$  イオンの酸化力によつて不動態化する(試片を回轉して  $Fe^{+++}$  イオンが蓄積しない様にすると不動態化しない)。

以上の結果により硝酸溶液中に於ける Cr 鋼の不動態化には鋼中の Cr 含量及び硝酸の濃度の外に溶解によつて生じた  $Fe^{+++}$  イオンの酸化力も関係する事が知られた。

第 14 表

硫酸の濃度 (%)	フローラン鉄 (0.03% C)		Cr 鋼 (13.33% Cr, 0.09% C)	
	24時間後の 腐蝕減量 ( $g/cm^2$ )	$g/cm^2/hr$	24時間後の 腐蝕減量 ( $g/cm^2$ )	$g/cm^2/hr$
5	0.0123	0.00051	0.0578	0.00241
10	0.0196	0.00082	0.1507	0.00628
20	0.0355	0.00148	0.2720	0.01132
30	0.0458	0.00191	0.4150	0.01730
40	0.0684	0.00285	0.5980	0.02490
45	0.0761	0.00317	0.6710	0.02795
50	0.0912	0.00380	0.7100	0.02960
55	0.0998	0.00416	0.5980	0.02490
60	0.0134	0.00056	0.0400	0.00167
65	0.0023	0.00010	0.0086	0.00036
70	0.0007	0.00003	0.0021	0.00009
75	0.0007	0.00003	0.0021	0.00009
80	0.0026	0.00011	0.0055	0.00023
85	0.0016	0.00007	0.0048	0.00020
90	0.0037	0.00016	0.0045	0.00019
98	0.0008	0.00003	0.0007	0.00003

(室温: 20.5~24.5°C)

第 15 表 4.20% Cr 鋼

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量		備 考	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr		
50	0	0.0208	0.00087	試片の周圍に Cu を海綿状(暗赤色)に析出する	
50	5	0.0405	0.00169		
50	10	0.0754	0.00314		
50	20	0.1597	0.00665		
50	40	0.2660	0.01108		
50	50	0.0098	0.00041		
50	70	0.0099	0.00041		
50	100	0.0094	0.00039		
100	0	0.0316	0.00132		
100	5	0.0524	0.00219		
100	10	0.0896	0.00373	Cu を海綿状に析出する	
100	20	0.1727	0.00719		
100	40	0.3662	0.01527		
100	50	0.1965	0.00819		
100	70	0.0083	0.00035		
100	100	0.0104	0.00043	Cu を緻密に析出し鍍金す	
200	0	0.0552	0.00230	Cu を海綿状に析出する	
200	5	0.0805	0.00336		
200	10	0.1222	0.00509		
200	20	0.2045	0.00852		
200	40	0.3805	0.01585		
200	50	0.3852	0.01604		
200	70	0.0044	0.00018		
200	100	0.0055	0.00023		
500	0	0.1512	0.00630		Cu を海綿状に析出す
500	5	0.1802	0.00751		
500	10	0.2162	0.00901		
500	20	0.3144	0.01310		
500	40	0.4060	0.01690		
500	50	0.2064	0.00360		
500	(70)	0.1688	0.00703		

(室 温 : 19~21°C)

第 16 表 10.15% Cr 鋼

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量		備 考	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr		
50	0	0.0631	0.00263	試片の周圍に Cu を海綿状(暗赤色)に析出す	
50	5	0.0888	0.00370		
50	10	0.1308	0.00545		
50	20	0.1548	0.00646		
50	40	0.0063	0.00026		
50	50	0.0063	0.00026		
50	70	0.0030	0.00012		
50	100	0.0019	0.00008		
100	0	0.0960	0.00400		
100	5	0.1210	0.00504		
100	10	0.1774	0.00739	Cu を海綿状に析出す	
100	20	0.2512	0.01047		
100	40	0.3715	0.01549		
100	50	0.0075	0.00031		
100	70	0.0109	0.00045		
100	100	0.0062	0.00026	Cu を緻密に析出し鍍金す	
200	0	0.1630	0.00680	Cu を海綿状に析出す	
200	5	0.2015	0.00840		
200	10	0.2551	0.01063		
200	20	0.3240	0.01350		
200	40	0.4710	0.01962		
200	50	0.4450	0.01855		
200	70	0.1109	0.00462		
200	100	0.0093	0.00038		
500	0	0.4117	0.01716		Cu を海綿状に析出す
500	5	0.4445	0.01852		
500	10	0.4995	0.02083		
500	20	0.5653	0.02355		
500	40	0.6680	0.02780		
500	50	0.7110	0.02960		
500	(70)	0.2305	0.00961		

(室 温 : 19~21°C)

第 17 表 12.06% Cr 鋼

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量		備 考
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	
50	0	0.0559	0.00233	Cu を海綿状に析出す
50	1	0.0668	0.00278	
50	3	0.0780	0.00325	
50	5	0.0000 <sup>1</sup>	0	金属光澤を保つ(不働態)
50	10	0.0000 <sup>2</sup>	0	
100	0	0.0839	0.00350	Cu を海綿状に析出す
100	1	0.1038	0.00433	
100	3	0.1117	0.00465	
100	5	0.0000 <sup>6</sup>	0.00000 <sup>2</sup>	金属光澤を保つ(不働態)
100	10	0.0000 <sup>7</sup>	0.00000 <sup>3</sup>	
200	0	0.1513	0.00630	Cu を海綿状に析出す
200	1	0.1747	0.00728	
200	3	0.1763	0.00805	
200	5	0.1839	0.00766	金属光澤を失ひ、一部に Cu を微量析出す
200	10	0.0014	0.00006	
200	20	0.0005	0.00002	金属光澤を保つ(不働態)
200	50	0.0000 <sup>7</sup>	0.00000 <sup>3</sup>	
500	0	0.3913	0.01630	Cu を海綿状に析出す
500	1	0.4085	0.01702	
500	3	0.4187	0.01746	
500	5	0.4260	0.01775	局所的に Cu を緻密に析 出す
500	10	0.4723	0.01968	
500	20	0.0114	0.00048	
500	50	0.0061	0.00025	

(室温: 19~21°C)

第 18 表 13.80% Cr 鋼

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量		備 考
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	
50	0	0.0514	0.00214	Cu を海綿状に析出す
50	1	0.0433	0.00180	
50	3	0.0000 <sup>6</sup>	0.00000 <sup>2</sup>	
50	5	0.0000 <sup>1</sup>	0	金属光澤を保つ(不働態)
100	0	0.0739	0.00308	
100	1	0.0716	0.00298	Cu を海綿状に析出す
100	3	0.0000 <sup>6</sup>	0.00000 <sup>2</sup>	
100	5	0.0000 <sup>3</sup>	0.00000 <sup>1</sup>	
200	0	0.1481	0.00618	Cu を海綿状に析出す
200	1	0.1724	0.00718	
200	3	0.0000 <sup>6</sup>	0.00000 <sup>2</sup>	
200	5	0.0000 <sup>7</sup>	0.00000 <sup>3</sup>	金属光澤を保つ(不働態)
200	10	0.0000 <sup>3</sup>	0.00000 <sup>1</sup>	
500	0	0.3940	0.01642	Cu を海綿状に析出す
500	1	0.4875	0.02030	
500	3	0.0010	0.00004	
500	5	0.0005	0.00002	金属光澤を失ひ、一部に Cu を微量析出す
500	10	0.0002	0.00000 <sup>9</sup>	
500	20	0.0002	0.00000 <sup>9</sup>	金属光澤を保つ(不働態)
500	50	0	0	

(室温: 19~21°C)

第 19 表 17.39% Cr 鋼

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量		備 考
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	
50	0	0.1622	0.00676	Cu を海綿狀に析出す } 金屬光澤を保つ(不働態)
50	1	0.2038	0.00849	
50	3	0	0	
50	5	0	0	
100	0	0.2460	0.01024	
100	1	0.2838	0.01183	Cu を海綿狀に析出す } 金屬光澤を保つ(不働態)
100	3	0	0	
100	5	0	0	
200	0	0.3893	0.01622	
200	1	0.4785	0.01993	Cu を海綿狀に析出す } 金屬光澤を保つ(不働態)
200	3	0.0000 <sup>7</sup>	0.00000 <sup>8</sup>	
200	5	0.0000 <sup>6</sup>	0.00000 <sup>5</sup>	
500	0	0.7770	0.03240	
500	1	0.8340	0.03475	Cu を海綿狀に析出す } 金屬光澤を保つ(不働態)
500	3	0.0000 <sup>9</sup>	0.00000 <sup>4</sup>	
500	5	0.0000 <sup>6</sup>	0.00000 <sup>2</sup>	

(室 温 : 19~21°C)

第 20 表 21.48% Cr 鋼

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量		備 考
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	
50	0	0.1387	0.00578	} 金屬光澤を保つ(不働態)
50	1	0.0000 <sup>1</sup>	0	
50	3	0	0	
50	5	0	0	
100	0	0.1995	0.00832	
100	1	0	0	} 金屬光澤を保つ(不働態)
100	3	0	0	
100	5	0	0	
200	0	0.3160	0.01317	
200	1	0.0000 <sup>2</sup>	0.00000 <sup>1</sup>	
200	3	0	0	} 金屬光澤を保つ(不働態)
200	5	0	0	
500	0	0.6800	0.02835	
500	1	0.0000 <sup>1</sup>	0	
500	3	0	0	} 金屬光澤を保つ(不働態)
500	5	0.0000 <sup>6</sup>	0.00000 <sup>2</sup>	

(室 温 : 19~21°C)

第 21 表

溶 液 (g/L)		13.80% Cr 鋼		21.48% Cr 鋼	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	硫 酸 鹽	24時間後の腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	24時間後の腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr
50	0	0.0851	0.00355	0.2600	0.01083
	MnSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O				
50	5	0.0824	0.00344	0.2575	0.01072
50	10	0.0934	0.00389	0.2630	0.01096
50	15	0.0805	0.00333	—	—
50	20	0.0832	0.00347	0.2580	0.01075
50	30	0.0858	0.00358	0.2447	0.01019
50	50	0.0863	0.00359	0.2395	0.00998
	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O				
50	5	0.0693	0.00289	0.3082	0.01284
50	10	0.0784	0.00326	0.2868	0.01196
50	15	0.0740	0.00308	—	—
50	20	0.0884	0.00368	0.2655	0.01107
50	30	0.1030	0.00429	0.2417	0.01007
50	50	0.1154	0.00481	0.1946	0.00810
	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O				
50	5	0.0849	0.00354	0.2532	0.01054
50	10	0.0788	0.00328	0	0
50	15	0.0847	0.00353	—	—
50	20	0.0787	0.00328	0 (0.2208) *	0 (0.00920) *
50	30	0.0721	0.00300	0	0
50	50	0.0712	0.00297	0 (0.2642) *	0 (0.01100) *

(室温: 24.5~27°C)

\* 括弧内は CO<sub>2</sub> ガス気流中にて不純物 Fe<sup>+++</sup> を Fe<sup>++</sup> に還元して試験せる時の腐蝕減量

第 22 表

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	24 時間 後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr
21.48% Cr 鋼 (室温: 24.5~27°C)			
50	0	0.2600	0.01083
50	1, 3, 5...30, 50	0	0 *
13.80% Cr 鋼 (室温: 24.5~27°C)			
50	0	0.0851	0.00355
50	1, 3, 5...30, 50	0	0 *
12.06% Cr 鋼 (室温: 14.5~17°C)			
50	0	0.0430	0.00179
50	1	0.0448	0.00187
50	3	0.0000 <sup>a</sup>	0.00000 <sup>a</sup>
50	5	0.0000 <sup>a</sup>	0.00000 <sup>a</sup>
50	10	0	0
50	20	0	0
10.15% Cr 鋼 (室温: 14.5~17°C)			
50	0	0.0468	0.00195
50	5	0.0519	0.00217
50	10	0.0594	0.00248
50	20	0	0
50	30	0	0
50	50	0	0
4.20% Cr 鋼 (室温: 14.5~17°C)			
50	0	0.0155	0.00064
50	5	0.0200	0.00083
50	10	0.0251	0.00151
50	20	0.0361	0.00151
50	30	0.0466	0.00194
50	50	0.0719	0.00300

\* 金屬光澤を保つ (不働態)

第 23 表

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量		備 考
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·aq	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	
21.48% Cr 鋼		(室温 : 15~18.5°C)		
50	0	0.0942	0.00394	
50	1	0.0594	0.00247	
50	3, 5, 30, 50	0	0	金属光澤を保つ(不働態)
17.39% Cr 鋼		(室温 : 14.5~17°C)		
50	0	0.1164	0.00485	部分的に帯赤色の Cr 鍍金を生ず brushing により容易に除去出来る
50	5	0.0294	0.00122	
50	10	0.0159	0.00066	
50	20	0.0087	0.00036	
50	30	0.0060	0.00025	
50	50	0	0	金属光澤を保つ(不働態)
13.80% Cr 鋼		(室温 : 15~18.5°C)		
50	0	0.0314	0.00131	部分的に帯赤色の Cr 鍍金を生ず
50	5	0.0063	0.00026	
50	10	0.0043	0.00018	
50	20	0.0020	0.00008	
50	30	0.0015	0.00006	
50	50	0.0014	0.00006	

第 24 表

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量		腐 蝕 減 量	
	硫酸鹽	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	14.77% Cr 鋼		21.48% Cr 鋼	
50	0	0.0130	0.00054	0.1071	0.00446
50	5	0.0099	0.00041	0.0875	0.00364
50	10	0.0089	0.00037	0.0731	0.00304
50	20	0.0076	0.00032	0.0617	0.00257
50	30	0.0067	0.00028	0.0573	0.00239
50	50	0.0060	0.00025	0.0518	0.00216
(室温 : 14~18.5°C)					
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	14.77% Cr 鋼		19.88% Cr 鋼	
50	0	0.0131	0.00055	0.0778	0.00324
50	5	0.0159	0.00066	0.0772	0.00322
50	10	0.0161	0.00067	0.0773	0.00322
50	20	0.0087	0.00036	0.0352	0.00147
50	30	0.0090	0.00037	0.0151	0.00063
50	50	0.0038	0.00016	0.0103	0.00043
50	100	—	—	0.0079	0.00033
(室温 : 14~21°C)					

第 25 表

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量		備 考
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HgSO <sub>4</sub>	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	
19.88% Cr 鋼 (室温: 15~23.5°C)				
50	0	0.0786	0.00327	金属光泽を保つ(不働態)
50	1, 3, ... 20, 30	0	0	
14.77% Cr 鋼 (室温: 15~23.5°C)				
50	0	0.0135	0.00056	金属光泽を保つ(不働態)
50	1, 3, ... 20, 30	0	0	
10.15% Cr 鋼 (室温: 14.5~17°C)				
50	0	0.0468	0.00195	金属光泽を保つ(不働態)
50	1, 3, 5, 10	0	0	
4.20% Cr 鋼 (室温: 14.5~17°C)				
50	0	0.0155	0.00064	表面稍帯褐色に曇る 金属光泽を保つ(不働態)
50	1	0.0000 <sup>4</sup>	0.00000 <sup>2</sup>	
50	3, 5, 10, 20	0	0	
フローレン 鐵 (室温: 14.5~17°C)				
50	0	0.0061	0.00025	金属 Hg を析出して全面 一様に侵される
50	5	0.0158	0.00056	
50	10	0.0350	0.00146	
50	20	0.0839	0.00350	
50	30	0.0002 <sup>8</sup>	0.00001 <sup>2</sup>	
50	50	0.0002 <sup>5</sup>	0.00001 <sup>1</sup>	金属光泽殆ど變らず

第 26 表

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量		備 考
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	
13.80% Cr 鋼				
50	0	0.0892	0.00372	金属光泽を保つ, 更に12 日及び32日計45日浸漬 するも全く侵されず (不働態)
50	1	0	0	
50	3	0	0	
50	5	0	0	
50	10	0	0	
50	20	0.0074	0.00031	金属光泽を保つ, 更に12 日浸漬せるに數ヶ所に小 點蝕を生ず, 但し點蝕出 現後も金属光泽を保つ
50	30	0.0419	0.00175	
50	50	0.1217	0.00507	金属光泽を失ひ微量のCu を析出す, 全面的腐蝕の 外に點蝕も存在す
21.48% Cr 鋼				
50	0	0.2600	0.01083	金属光泽を保つ, 更に12 日及び32日計45日浸漬 するも全く侵されず (不働態)
50	1	0	0	
50	3	0	0	
50	5	0	0	
50	10	0	0	
50	20	0.0006	0.00003	表面は金属光泽を保ち深 き點蝕を示す, CuCl <sub>2</sub> の 添加量の増加と共に點蝕 の數を増す
50	30	0.0013	0.00005	
50	50	0.0113	0.00047	

(室温: 25.5~27.5°C)

第 27 表

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量		備 考
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	
14.77% Cr 鋼				
50	0	0.0163	0.00068	全面的腐蝕にして點蝕なし
50	5	0.0060	0.00025	
50	10	0.0047	0.00020	
50	20	0.0042	0.00017	
50	30	0.0044	0.00019	
50	50	0.0050	0.00021	
21.48% Cr 鋼				
50	0	0.1370	0.00571	金屬光澤を保つ, 21日後も同様 (不働態)
50	5	0(0.0448)*	0(0.00187)*	
50	10	0(0.0151)*	0(0.00063)*	金屬光澤を保つ, 更に10日浸漬せるに點蝕出現す, 但し點蝕出現後も金屬光澤を保つ
50	20	0(0.0222)*	0(0.00093)*	
50	30	0(0.0123)*	0(0.00051)*	
50	50	0.0006	0.00003	24時間後は金屬光澤を保ち點蝕を示す更に10日浸漬するときは金屬光澤を失ひ全面的腐蝕となる

(室温: 17.5~20.5°C)

\* 括弧内の値は CO<sub>2</sub> ガス気流中にて不純物 Fe<sup>+++</sup> を Fe<sup>++</sup> に還元して試験せる時の腐蝕減量であつて試片は全面的腐蝕を示し點蝕なし。  
備考欄に記載せるは不純物 Fe<sup>+++</sup> の存在する時の腐蝕状況である。

第 28 表

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量		備 考
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	
14.77% Cr 鋼				
50	0	0.0163	0.00068	金屬光澤を保つ, 21日後も同様 (不働態)
50	5	0	0	
50	10	0	0	金屬光澤を保つ, 更に10日浸漬せるに點蝕出現す但し點蝕出現後も金屬光澤を保つ
50	20	0.0038	0.00016	
50	30	0.0181	0.00076	金屬光澤を保ち點蝕を示す, 更に10日浸漬せるに金屬光澤を失ひ全面的腐蝕となる
50	50	0.0557	0.00232	
21.48% Cr 鋼				
50	0	0.1370	0.00571	金屬光澤を保つ, 21日後も同様 (不働態)
50	5	0	0	
50	10	0	0	金屬光澤を保つ, 更に10日浸漬せるに點蝕出現す但し點蝕出現後も金屬光澤を保つ, 21日後も同様
50	20	0	0	
50	30	0.0008	0.00003	金屬光澤を保ち點蝕を示す, 21日後も同様
50	50	0.0047	0.00020	

(室温: 17.5~20.5°C)



第 29 表

溶 液 (g/L)		14.77% Cr 鋼		19.88% Cr 鋼	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	24時間後の 腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	24時間後の 腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr
50	0	0.0135	0.00056	0.0786	0.00327
50	5	0.0035	0.00015	0.0388	0.00161
50	10	0.0026	0.00011	0.0288	0.00120
50	20	0.0020	0.00009	0.0199	0.00083
50	40	0.0023	0.00010	0.0123	0.00052

(室温: 15~23.5°C)

第 30 表 13.80% Cr 鋼

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量		備 考
HCl	銅 鹽	8 時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	
50	0	0.0240	0.00299	試片の周圍に細い針狀の Cu を嵩く析出する
50	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 10	0.1247	0.01558	
50	20	0.2560	0.03200	
50	30	0.3650	0.04560	
50	50	0.5000	0.06250	
50	75	0.5920	0.07400	CuCl <sub>2</sub> の量が増すと共に 針狀の析出 Cu は次第に 固く集合して析出する
50	100	0.4460	0.05575	
50	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 10	0.0932	0.01165	細い針狀 Cu を嵩く析出 する
50	20	0.1835	0.02293	
50	30	0.2555	0.03193	
50	50	0.3830	0.04790	針狀の析出 Cu は固く集 合する
50	75	0.4540	0.05800	
50	100	0.4075	0.05085	

(室温: 26.5~29°C)

第 31 表 21.48% Cr 鋼

溶 液 (g/L)		腐 蝕 減 量		備 考
HCl	銅 鹽	8 時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	
50	0	0.0500	0.00624	浸漬後直ちに侵され Cu を海綿狀に析出する 浸漬後10数分間不働態を 保ち、以後同上 浸漬後3~4時間不働態を 保ち、以後同上 Cu の析出なし、表面は 金屬光澤を失ふ、點蝕を 生じ CuCl <sub>2</sub> の量と共に點 蝕も著しくなる。試片を 吊すガラスフックとの接 觸點も侵さる
50	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 1	0.0563	0.00704	
50	3	0.0763	0.00953	
50	5	0.0616	0.00770	
50	10	0.0040	0.00050	
50	20	0.0088	0.00110	
50	30	0.0127	0.00158	
50	50	0.0295	0.00369	
50	75	0.0676	0.00845	
50	100	0.1162	0.01452	
50	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 1	0.0543	0.00678	浸漬後直ちに侵され Cu を海綿狀に析出する 浸漬後約7時間不働態を 保ち、以後上と同様に侵 される 金屬光澤を保ち僅かに點 蝕を示す、更に一晝夜浸 漬するときは金屬光澤を 失ふ 表面は金屬光澤を保つが 點蝕を生じ CuSO <sub>4</sub> の量 と共に點蝕が著しくなる 他にガラスとの接觸點も 侵される、更に一晝夜浸 漬しても表面は金屬光澤 を保ち點蝕のみが著しく 深くなる
50	3	0.0032	0.00040	
50	5	0.0011	0.00013	
50	10	0.0015	0.00019	
50	20	0.0034	0.00043	
50	30	0.0044	0.00055	
50	50	0.0089	0.00111	
50	75	0.0120	0.00150	
50	100	0.0137	0.00171	

(室温: 23~24.5°C)

第 32 表

溶 液	腐 蝕 減 量 (重量%) (腐蝕期間: 12日)	
	13.80% Cr 鋼	19.88% Cr 鋼
10% CuCl <sub>2</sub>	19.85	11.28
10% FeCl <sub>3</sub>	{ 42.35	{ 36.45
	{ —	{ 44.40 *
10% FeCl <sub>2</sub>	1.72	1.32
10% MnCl <sub>2</sub>	0.03	0.05 <sup>6</sup>
1% MgCl <sub>2</sub>	{ 7.89	{ 0.00 <sup>8</sup>
	{ —	{ 5.33 *
1% SnCl <sub>4</sub>	2.01	5.23
10% SnCl <sub>4</sub>	—	20.85
1% SnCl <sub>2</sub>	0	0.00 <sup>7</sup>
10% SnCl <sub>2</sub>	—	0.13

\* は焼入試片, 他は焼鈍試片 (室温: 13~23°C)

第 33 表

硝酸の濃度 (%)	フローゲン鉄		4.20% Cr鋼		7.55% Cr鋼		10.15% Cr鋼		14.77% Cr鋼	
	腐蝕時間	腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup> /hr	腐蝕時間	腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup> /hr	腐蝕時間	腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup> /hr	腐蝕時間	腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup> /hr	腐蝕時間	腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup> /hr
5	時間 2	0.0605	時間 3	0.0378	時間 3	0.0061	時間 24	0.0011	時間 24	0.0000 <sup>2</sup>
10	2	0.1280	3	0.0694	3	0.0106	24	0.0014	24	0.0000 <sup>9</sup>
15	2	0.2187	3	0.0904	3	0.0112	24	0.0011	24	0.0000 <sup>02</sup>
20	2	0.2310	3	0.1271	3	0.0092	24	0.0002 <sup>6</sup>	24	0.0000 <sup>03</sup>
25	1.5	0.3005	2	0.2178	3	0.0064	24	0.0000 <sup>03</sup>	24	0
30	0.5	0.6864	1	0.2723	3	0.0030	24	0.0000 <sup>01</sup>	24	0
35	2	0.0379	3	0.0273	9	0	24	0	24	0
40	2	0.0107	3	0.0042	9	0	24	0	24	0
45	2	0.0055	3	0.0001	9	0	24	0	24	0
50	2	0.0016	3	0.0000 <sup>6</sup>	9	0	24	0	24	0

(室温: 22°C)

(室温: 15~22°C)

第 34 表

溶 液 (g/L)		24時間後の腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>
HNO <sub>3</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	
10.15% Cr 鋼		
50	0	0.0229
50	10	0.0214
50	20	0.0264
50	30	0.0296
50	40	0.0235
50	45	0.0279
50	50	0.0003 <sup>5</sup>
50	60	0.0000 <sup>9</sup>
50	70	0.0000 <sup>8</sup>
50	100	0 *
12.06% Cr 鋼		
50	0	0.0027
50	2	0.0027
50	4	0.0023
50	6	0
50	8	0
50	10	0

\* 金属光澤を保つ (不働態)

(室温: 13.5~20°C)

\*\* 僅かに曇る。

第 35 表

10.15% Cr 鋼			12.06% Cr 鋼		
溶 液 (g/L)		24時間後の 腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>	溶 液 (g/L)		24時間後の 腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>
HNO <sub>3</sub>	硝 酸 鹽		HNO <sub>3</sub>	硝 酸 鹽	
50	0	0.0249	50	0	0.0030
	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O			Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	
50	4	0.0065	50	2	0.0002
50	12	0.0021	50	4	0.0000 <sup>b</sup>
50	20	0.0005	50	6	0
50	30	0.0005	50	8	0
50	40	0.0001 <sup>b</sup>	50	10	0.0000 <sup>b</sup>
50	50	0.0001 <sup>d</sup> *	50	15	0.0000 <sup>b</sup>
50	60	0.0000 <sup>d</sup>		Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	
	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O		50	5	0.0038
50	20	0.0340	50	10	0.0046
50	40	0.0414	50	15	0.0053
50	60	0.0472	50	20	0.0058
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O			Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	
50	20	0.0263	50	5	0.0034
50	40	0.0280	50	10	0.0035
50	60	0.0306	50	15	0.0037
			50	20	0.0038

\* 金屬光澤を保つ (不働態)

(室温: 13.5~20.8°C)

\*\* 僅かに曇る。

第 36 表

10.15% Cr 鋼			12.06% Cr 鋼		
溶 液 (g/L)		24時間後の 腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>	溶 液 (g/L)		24時間後の 腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>
HNO <sub>3</sub>	硫 酸 鹽		HNO <sub>3</sub>	硫 酸 鹽	
50	0	0.0287	50	0	0.0335
	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O			CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
50	20	0.0136	50	2	0.0003
50	40	0.0055	50	4	0.0001
50	60	0.0017	50	6	0.0000 <sup>b</sup>
50	80	0.0013	50	8	0.0001
50	100	0.0013	50	10	0.0000 <sup>b</sup>
	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O			FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	
50	20	0.2750	50	2	0.0236
50	40	0.3450	50	4	0.0475
50	60	0.3168	50	6	0
50	80	0.2994	50	8	0
50	100	0.2800	50	10	0
	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O			Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	
50	20	0.3470	50	2	0.0711
50	40	0	50	4	0.0912
50	60	0	50	6	0
50	80	0	50	8	0
50	100	0	50	10	0

\* 金屬光澤を保つ (不働態)

(室温: 16~22.2°C)

第 37 表

10.15% Cr 鋼				12.06% Cr 鋼			
試片 番號	試 驗 條 件	浸 漬 日 數	腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>	試片 番號	試 驗 條 件	浸 漬 日 數	腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>
No. 1	靜止	1日	0.0257	No. 1	靜止	1日	0.0031
2	"	3"	0.0669	2	"	3"	0.0095
7	"	3"	0.0679	8	"	3"	0.0096
3	"	7"	0.0799	3	"	7"	0.0204
8	"	7"	0.0875	9	"	7"	0.0212
4	"	14"	0.0848	4	"	14"	0.0205
9	"	14"	0.0840	10	"	14"	0.0212
5	"	33"	0.0850	5	"	18"	0.0251
6	"	41"	0.0788	6	"	33"	0.0210
				7	"	39"	0.0226
10	試片回轉	3"	0.1090	11	試片回轉	3"	0.0126
11	"	7"	0.2090	12	"	7"	0.0230
12	"	15"	0.3350	13	"	15"	0.0239

(室溫 : 14~20°C)

第 38 表

溶 液 (g/L)		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CuSO <sub>4</sub> 溶液に 依る 腐蝕 減 量		N/10NaCl 溶液 1 滴を添 加せる H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CuSO <sub>4</sub> 溶液に依る腐蝕減量	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	24時間後 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr
12.06% Cr 鋼					
50	0	0.0338	0.00141	0.0363	0.00151
50	1	0.0315	0.00131	0.0424	0.00177
50	1.5	—	—	0.0387	0.00161
50	2	0.0348	0.00145	0.0124	0.00177
50	2.5	—	—	0	0
50	3	0.0403	0.00168	0	0
50	3.5	0.0432	0.00180	0	0
50	4	0	0	0	0
50	4.5	0	0		
50	5	0	0		
13.33% Cr 鋼					
50	0	0.0540	0.00225	0.0541	0.00225
50	0.5	—	—	0.0438	0.00183
50	1	0.0500	0.00208	0.0492	0.00205
50	1.5	0.0518	0.00216	0	0
50	2	0.0534	0.00222	0	0
50	2.5	0	0	0	0
50	3	0	0		

(室溫 : 13.5~21°C)

第 39 表

溶 液 (g/L)		13.33% Cr 鋼		19.88% Cr 鋼	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	24時間後の腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	24時間後の腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr
50	0	0.0584	0.00243	0.0808	0.00336
50	0.1	0.0615	0.00256	0	0
50	0.3	0	0	0	0
50	0.5	0	0	0	0

(室温 : 13.5~21°C)

第 40 表

溶 液	14.77% Cr 鋼		20.37% Cr 鋼	
	24時間後の腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr	24時間後の腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>	g/cm <sup>2</sup> /hr
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50g/L	0.0165	0.00069	0.1250	0.00521
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50g/L+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3滴	0.0136	0.00057	0	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50g/L+H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 3滴	0.0457	0.00190	0.1634	0.00680

(室温 : 17~25°C)

第 41 表

10.15% Cr 鋼			12.06% Cr 鋼		
試片番號	浸漬日數	腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>	試片番號	浸漬日數	腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>
No. a	1日	0.0167	No. a	1日	0.0041
	3"	0.0618		3"	0.0121
	6"	"		6"	"
	9"	"		9"	"
b	3日	0.0546	b	3日	0.0108
	6"	0.0885		6"	"
	9"	"		9"	"
	12"	"		12"	"
c	5日	0.0804	c	5日	0.0165
	10"	"		10"	"
	15"	"		15"	"
d	7日	0.0811	d	7日	0.0206
	14"	"		14"	"
e	12日		e	12日	0.0200
	20"			20"	"

(室温 : 12.5~21°C)

第 42 表

試片番號	浸漬期間	腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>	試片番號	浸漬日數	腐蝕減量 g/cm <sup>2</sup>
No. A	1時	0.0003 <sup>3</sup>	No. 1	2日	0.0124
	2"	0.0003 <sup>9</sup>	2	4"	0.0185
	4"	0.0004 <sup>2</sup>	3	6"	0.0246
	6"	"	4	8"	0.0345
	8"	"	5	10"	0.0326
	10"	"	6	12"	0.0496
	12"	"	7	14"	0.0536
B	4時	0.0014 <sup>5</sup>	8	16"	0.0666
	8"	"	9	20"	0.0691
	12"	"	10	25"	0.0836
	16"	"	11	30"	0.1089
	20"	"	(室溫 : 14~22.5°C)		
	24"	"			
	32"	"			
104"	"				
C	8時	0.0029	18-8鋼 0.08% C 16.68% Cr 8.06% Ni 腐蝕液 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	16"	"			
	24"	"			
	32"	"			
	40"	"			
	48"	"			
120"	"				
D	1日	0.0061			
	2"	"			
	3"	"			
	4"	"			
	7"	"			
	14"	"			
E	3日	0.0122			
	6"	0.0122 <sup>6</sup>			
	10"	"			
	17"	0.0123			
(室溫 : 16~22°C)					

## [VII] 不傳導體物質の接觸による鐵鋼の異常侵蝕現象 (I), (II)

### (I) 濃厚及び稀薄硝酸水溶液中に於ける鐵鋼の溶解に及ぼす硝子の接觸影響

#### 1. 緒 言

よく研磨した鐵鋼の丸棒に硝子棒を接觸せしめて水又は食鹽水中に入れると、その接觸點から赤錆を生ずる。更にこの硝子棒の直徑を大小色々にして接觸せしめると、この接觸點で赤錆を生ずる確率は硝子棒の直徑の大きなものほど大である。更に硝子のリングで鐵鋼試片を嵌めれば接觸面積の大なるだけ錆の發生する確率は大となる。この事實は新しい事ではなく Evans と Mears 兩氏が確證してゐる。又この説明も Evans の酸素不等説(Differential aeration) で十分に明かである。即ち硝子との接觸點で毛細管状の間隙を作ると、この部分へは水中の酸素が擴散し難いからである。この酸素の擴散が困難であることは著者は次の様な簡単な事からも認めてゐる。それは研磨した銅鋼 (0.35% Cu, 0.1% C 鋼) の丸棒試片を第 65 圖の如くに硝子棒で支へて之を微弱な酸性の硫酸銅の水溶液に浸漬して銅を鍍金し、之を大氣中に出すと直ちに表面の赤色銅が大氣中の酸素によつて酸化されて暗褐色となる。處で硝子棒のリングに接觸した部分及び半徑も間隙のある硝子棒に隣る部分に附いた銅は暫時赤色銅のまゝで残るのである。即ち酸素の擴

本研究は次の三つの研究報告を簡単に纏めたものである。

遠藤, 硝酸による鐵鋼の溶解機作, 金屬の研究, 13 (1936), 316~332

遠藤, 川瀬, 硝酸中に於ける鐵鋼の溶解に及ぼす硝子又は白金の接觸影響, 金屬の研究, 13 (1936), 370~381.

遠藤, 森岡, 酸性溶液中に於ける 21%Cr 不銹鋼の表面の不働性と内部洞侵蝕に就て, 日本金屬學會誌, 1 (1937), 71~79.

散が大氣中に於てさへも硝子リングや棒によつて幾分でも阻止される事が判る。水中に於ては硝子棒の接觸はその影響は尙ほ一層大である事は當然である。

次にこの赤錆の發生とは例を別にして、鐵鋼試片を硝子リングの接觸によつて毛細管状の間隙を作つて或る濃度の硝酸中に入れるとする、即ち週期的に瓦斯を發生する 45~55% 濃度の硝酸中で鐵鋼は硝子との接觸部で著しく侵蝕される。これはこの毛細管状の間隙を形成する部分で容易に濃度が稀薄となり遂に連続的な溶解に變るためであるが、誠に面白い現象が見られるのである。

更に又之と類似な現象が次の如き場合に認められる。即ち 21% Cr の不銹鋼で作つた試片を第 65 圖の如くして硝子棒で支へて、10% の鹽化第二鐵の水溶液又は 1 立中に鹽酸 50 g と硫酸銅を 75 g の割合に溶解した溶液中に浸漬せしめておくと、數日にして硝子と接觸した部分即ち硝子リング又は底部から侵蝕され、之が内部へ内部へと進行し、表面は不動態のままに金屬光澤を保持してゐるにも拘らず、侵蝕部は凹んで表面の不動態皮膜がたるむ。勿論硝子との接觸しない所でも若し表面に非金屬性の夾雜物が介在し、溶液に直接に接觸すればこの部分は金屬と非金屬との間に毛細管状の間隙を作つてゐる場合にこの部分から侵蝕が起る。これは前の場合と同一条件におかれるからである。更に内部侵蝕の日數を長く経過せしめると底部は洞状に深く侵蝕され、表面では部分的に不動態皮膜がたるんで波状となる。鹽酸と硫酸銅の混合水溶液の場合に試片の表面のみ袋となつて残り、内部は全部侵蝕され、遂に不動態の表面が袋状になつて液面に浮んだ事すらも屢々經驗する事が出来た。

以上は著者が共同研究者と共に鐵鋼の腐蝕現象を研究してゐる間に見出した面白い現象で、硝子に限らず非金屬性の不傳導體物質が鐵面に接觸してゐる際に特殊な條件の元で認められる現象である。これ等の事實よりして鐵鋼

や不銹鋼腐蝕防止の手段を施行するに際して常にこれ等の事實を念頭に置いて非金屬的物質の接觸を防ぐ方法を講ずるか又は装置を作る場合にその様な注意が十分に拂はれた構造に設計する様重要な指示を與へてゐる。

仍て著者は上記二三の興味ある現象に就てその成因を説明して鐵鋼の腐蝕の機作研究に携はる人々の参考に供したいと思ふ。

## 2. 濃厚硝酸による鐵鋼の週期的溶解と硝子との接觸部の深い侵蝕 (附白金線の接觸影響)

(〔III〕の項にて説明せり)

## 3. 5%, 10%, 15%, 25% 及び 35% の硝酸溶液中で鐵の溶解する場合に硝子又は白金線が接觸した所が深く侵蝕される理由

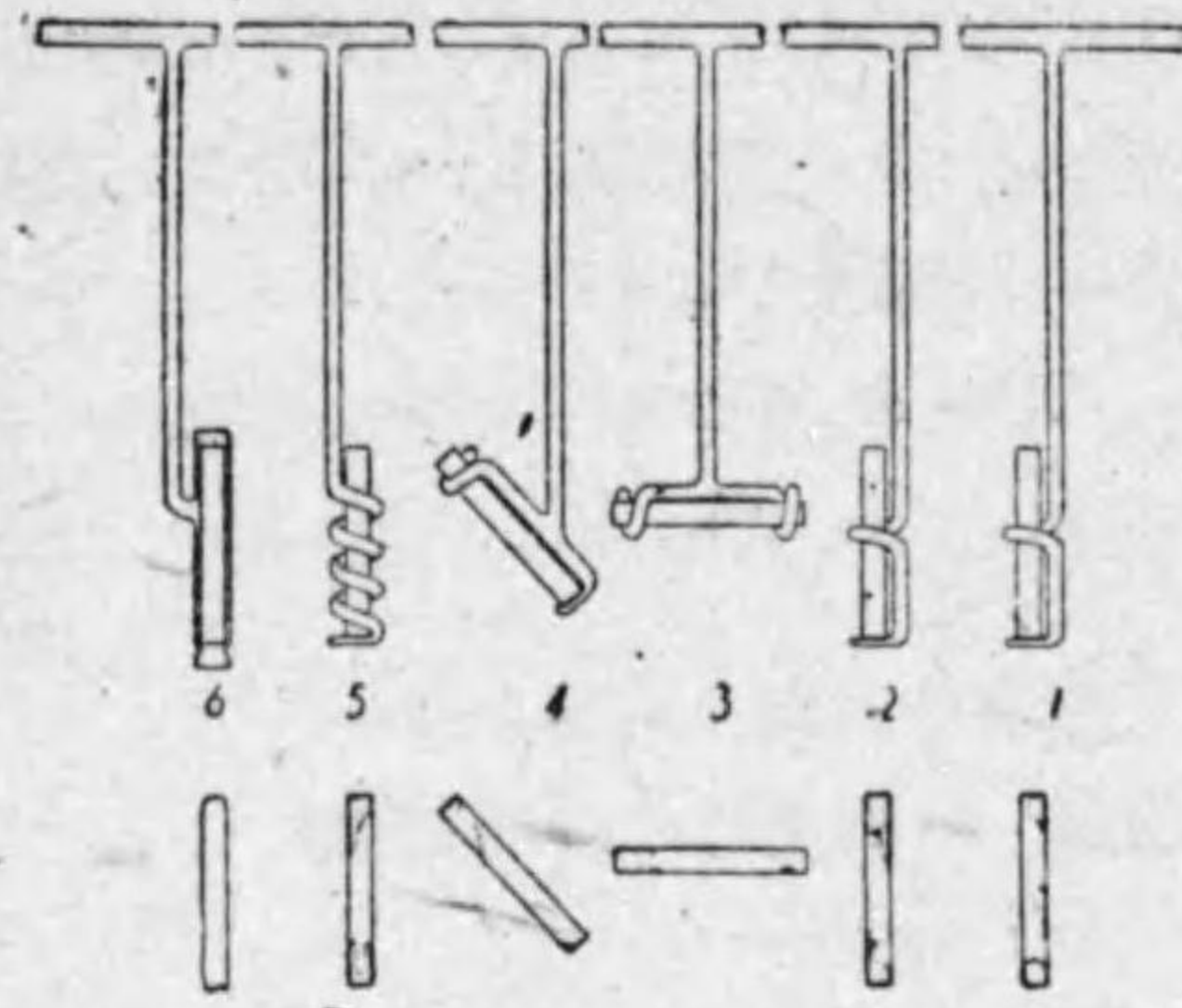
(〔II〕の項にて説明せり)

## (II) 酸化能を持つ鹽酸々性溶液中に於ける 21% Cr 不銹鋼の表面に於ける硝子との接觸部の洞侵蝕

### 1. 緒 言

21% Cr 不銹鋼は硫酸水溶液で侵蝕せられるが之に硫酸第二鐵或は硫酸銅を入れると不動態となる事は森岡博士の實證せる所である。硫酸鹽の代りに鹽化第二鐵とか鹽化第二銅を入れても適當不動態となるが、試料を支へる量なれば硝子棒との接觸する所又は非金屬性の夾雜物の介在する所で内部へ洞蝕を起す。例へば鹽化第二鐵の 10% の水溶液中で同様な現象を起す。既載の文献の第 9 圖の如くして試片を硝子棒で支へると全面は不動態であるが硝子と接觸して極めて狭い間隙を作る所が深く侵される。第 65 圖と寫眞 V の

(1) 藤, 森岡, 日本學術振興會第 5 小委員會報告第 15 號.



第 65 圖

1 の如く色々の形の硝子支持棒を作つて試片を支へてみた所が寫眞 V の 2 の如くなつて矢印の所が深く侵蝕されて表面はピカピカ輝いてゐてその部分がたるんでゐる。左の方の二つの試片は硝酸に浸漬したので何ともない。それから寫眞

寫眞 V の 1



1~6 は 10% の鹽化第二鐵水溶液中に浸漬せる状態を示したものであるが 6 は毛細管的の隙を試片の周に作つて吊した、そして上下は之によつて液が流通してゐる。左の二個 7, 8 は硝酸の水溶液中に吊したもので、8 は 6 と同じ状態。

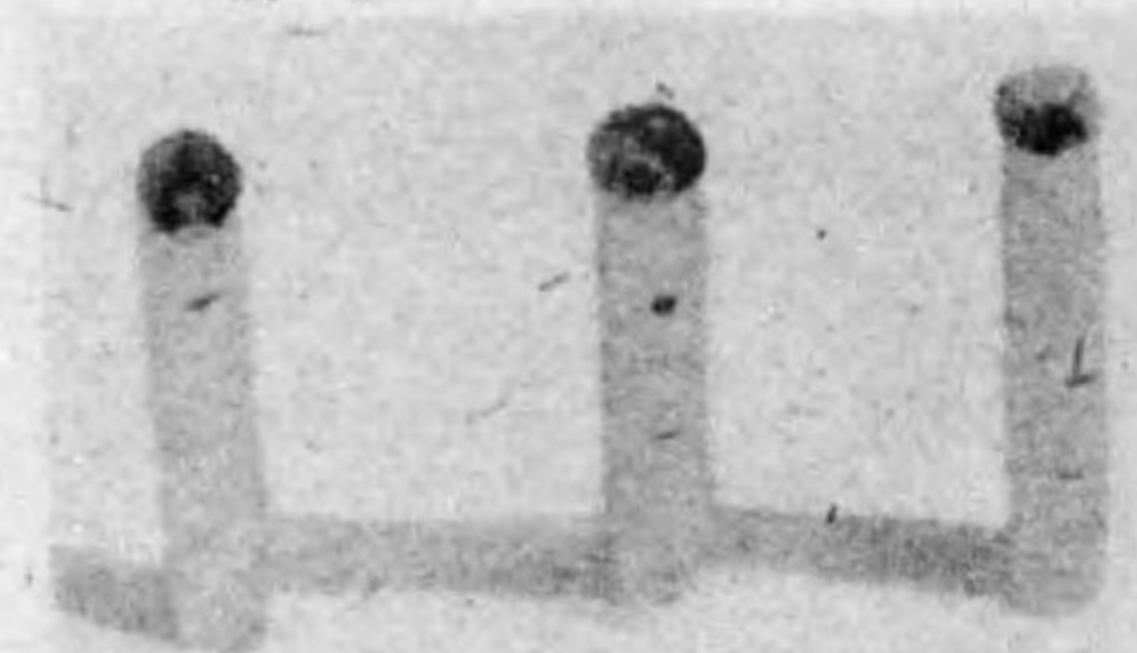
V の 1 で番號がつけてあるが 6 の試片は表面を硝子管に入れて毛細管状の隙を與へたので他のものとは違つて表面は不働態にならずに侵蝕されてゐる。部分的に未だ輝いた所が残つてゐるが内部の洞侵蝕は勿論起らない。寫眞 V の 3 は硝子棒の底部で試片と接觸した所が侵蝕され周邊は輝いてゐる所を示したものである。更に寫眞 V の 4 の方は 1 立中に 75 g の硫酸銅と 50 g の鹽酸の混合水溶液に入れたもので表面の不働態のみ残り内部が全部侵蝕し盡されて皮膜が袋となつて液面に浮んだものを取り

寫眞 V の 2



第 65 圖の硝子フックを除去した所の試片で矢印は侵蝕された所を示す。1~5 までは洞侵蝕を起しその他の部分は不働態である。6 は上下の部分と表面が侵蝕され、長時間入れておけば部分的に残つてゐる不働態の部分も何れは侵蝕されるべきもので、洞侵蝕は起さない。7, 8 は毛細管の間隙部に於ても酸化能が十分に強いので全部不働態である。

寫眞 V の 3



硝子支持棒の底部と接觸した試片の底部が凹状に侵蝕せられた所を逆様に立て示したもので、中央の試片の孔蝕は元からあけた穴が擴がつて内部に洞蝕を起したもので 2 試片 (寫眞 V の 3) を示す。

出したものである。10% の鹽化第二鐵の水溶液中でも 10% の鹽化第二鐵の水溶液と同様な現象が認められる。これ等の現象が何故に起るのであらうか、その譯を知つておく事は不銹鋼を取扱ふ上に重要な事柄であるので著者の考察した所を記述してみよう。

## 2. 試片の表面が不働態になるか活性になるかと云ふ問題

之は不銹鋼中のクロムの量で違つてくるが 21% Cr であると溶液が或程度の酸化能を持たねば不働態は現はれぬ。その酸化能の強さは酸性度の大きさによつて變り、酸性度が大なれば大なるほど酸化能は大きくなければならぬ。即ち酸性度と酸化能の大小によつて不働態の出現が決定される。

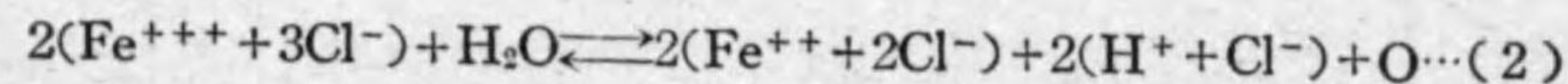


## 寫眞 V の 4



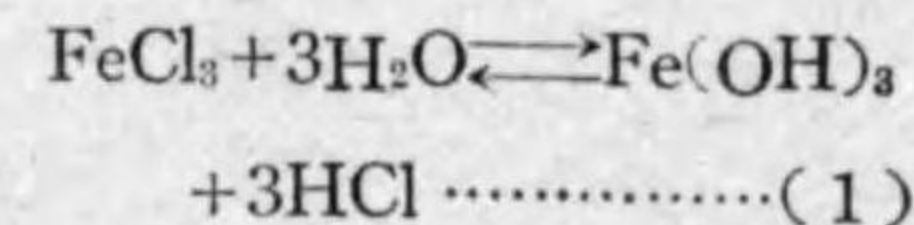
1 L 中に 75g の  $\text{CuSO}_4$  と 50g の  $\text{HCl}$  の混合溶液によつて 21%Cr 不銹鋼がその内部が全部侵蝕し盡され表面の不動態皮膜のみを残し液面に浮いたものをつて示す。

この水酸化第二鐵はコロイド状になつて溶解してゐる。之だけの平衡式では酸性であるが酸化能をもつ事が示されてゐない。仍て著者は次の如き機作を考へた。即ち



この發生機<sup>(1)</sup>の酸素は還元物があれば直ちに酸化に使用される。21%Cr 不銹鋼の鐵原子の多い部分のクロム鐵の酸化皮膜は弱いので、この弱い部分を酸化してクロムの多い部分の高級酸化物と同様な高級酸化物皮膜を形成せしめる。従つて(2)式は右へ進行する。この酸素が多く消費されればそれだけ酸性を増すが、試片の表面は完全に連続した高級酸化物皮膜が出来てゐるから侵蝕溶解を起さない。即ち不動態となる。結局溶液中に3價の鐵イオンが充分に存在して酸化作用を示すから不動態になると云ふ私の共同研究者である森岡博士の實驗と一致するのである。

鹽化第二鐵の水溶液は加水分解して酸性であり且つ又酸化能を持つ。この酸性度の大きさを硝子電極ロードを使用して測定すればよいのであるが、丁度 10% 鹽化第二鐵の水溶液の場合には鹽酸が出来てもこの溶液のもつ酸化能が充分であるので 21%Cr 不銹鋼の表面が不動態となるものと考へられる。鹽化第二鐵の加水分解は次式(1)の如くである。



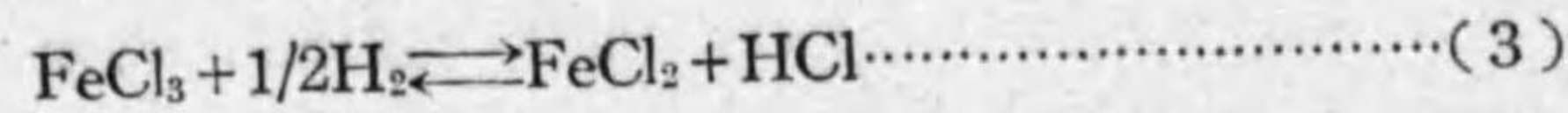
## 3. 表面が不動態であるが内部侵蝕はどうして起るかと云ふ問題

之には試片の表面が硝子と接觸して極めて狭い間隙を作るか或は試片の表面に割目か孔が存在する事、更にその表面に非金屬性の夾雜物が介在してその部分に毛細管的な狭い間隙があつて、之に溶液が侵入するかどうかと云ふ事が原因になる。之を要するに新しい周囲の溶液が擴散し難い部分を作ると云ふのが原因となるのである。若しこの狭い間隙が他の表面の部分と同様に酸化が充分に行はれ得る状態にあれば即ち酸化状況にどこも相違がなければ内部侵蝕は起らないのである。即ちこの部分の酸化が弱いと考へられる。何となれば、この狭い間隙には新しい溶液の供給が極めて少いからである。しかし斯く單に新しい溶液の供給が不十分であると考へるだけでは説明が出来ないのである。それは硫酸と硫酸銅の混合溶液の場合では同様な状況にあつても、この内部洞侵蝕の現象は認められない事で知れる。然らば何かもう一つ違つた因子が原因とならなければならない。仍で鹽素イオンと云ふ因子を考へねばならなくなる。鹽素イオンはどんな狭い間隙にも侵入し得る。この鹽素イオンが間隙に於て泳動中に酸化物皮膜を貫通して金屬面を溶液に曝露せしめる。しかしこの金屬面は直ちに(2)式の活性酸素によつて酸化せられる。この鹽素イオンの貫通によつて酸素が消費されると同時にこの部分に鹽酸が多く出来る。この現象が繰り返されてゐる間は常に間隙部に存在した溶液は鹽化第一鐵と鹽酸が多くなつて衰弱し、新しい鹽化第二鐵溶液が供給されないで酸化能が弱り、遂には鹽素イオンで貫通破壊された部分を酸化修理し得る能力がなくなる。こゝに到つてその部分が多量に生成された鹽酸で溶解される。即ち新しい溶液の供給の不十分と鹽素イオンの作用で侵蝕開始となる。毛細管状の間隙を作る事は即ち新しい周囲の溶液の供給を不十分にする原因である。間隙部以外の表面では新しい鹽化第二鐵水溶液の擴散

が容易で試片の表面に弱点があつても亦鹽素イオンで破られても直ちに充分に修理し得られるので試片の表面は常に不働態におかれてゐる。

#### 4. 侵蝕が内部へ進行する理由

合金鋼面が狭い間隙部で一ヶ所でも溶解し出せば水素が出る。(2)式の平衡が大部分右へ進行したとしても未だ左邊の鹽化第二鐵が残つてゐれば次式の如く反應する。即ち



斯く水素が発生すると之が觸媒となるか恰も自觸反應の如く鹽酸が後から後から出來てくるので之が消費は少い。従つて不銹鋼は益々溶解され易くなる。水素が多く発生されて(3)式に使用されても尙ほ充分に残る餘分のもは洞侵蝕の口で周圍の酸化皮膜を部分的に還元すると低級酸化皮膜となるから酸に溶解する。従つて時間が経過すると侵蝕箇所は始めは一點であつても周圍に擴つて大きくなるのが普通である。遂には毛細管状の間隙部も擴まつて大きくなると今度は新しい溶液の擴散が容易となる。この新しい溶液の酸化力が出て來る水素を酸化して水とする一方鹽酸の濃さを増大するので侵蝕の口を餘り擴げずに内部の合金を溶解するに用ひられるから内部へ進行する力も大きくなる。之でこの現象を説明した事になる。

硝子との接觸で毛細管状の間隙部を作る部分以外でも上述の如く非金屬的な夾雜物が試片の表面に介在してこの部分に溶液が浸入して毛細管状の間隙を作れば同様な現象の起るのは當然である。又寫眞Vの3の(2)で表面の二ヶ所に小穴をあけた所も同様にその部分から洞蝕が起つてゐる。底部が深く洞蝕を起すのも皆同理による。10%の鹽化第二鐵水溶液の代りに鹽化第二銅でも硫酸(75 g/L)と鹽酸(50 g/L)の混合溶液中でも同じ事が云へる。以上はこの現象に対する著者の説明である。鹽化第二水銀の溶液であると之も同様であるがただ表面に小さい侵蝕が洞蝕とまで行かないで少しく深い孔蝕を

澤山に起す。之は部分的に上記の現象が起るからである。即ち生成される鹽化第一水銀が溶解してゐないで固體となつて降下するので降下の途中で試片の表面に引掛かる。そうするとこの固體と表面の接觸部に又毛細管状の狭い溝を作るのでこゝから又この現象が始まる。随つて表面各所に深い侵蝕を起す。鹽化第一水銀が餘り多く出來る場合には試片の全面にこのフワフワした豆腐状の容積の大きな灰色の固體が出來て全表面を被覆する。この沈澱の少ない間は數多い小孔蝕が出來る。鹽化第二鐵の場合とその侵蝕後の表面の様子は少しく違ふ。以上は 21% Cr 不銹鋼の場合に就て述べたのであるが、21% Cr の代りに 14% Cr 不銹鋼を使用するも表面が侵蝕されて不働態とならないので洞蝕も起らない譯である。又 30% Cr 以上の高クロム鋼は焼入したものにこの現象が起り焼鈍したものには起り難い。更にこの洞侵蝕を防止するには如何にすべきか次項に述べる。

#### 5. 洞侵蝕の防止

接觸影響による孔又は洞侵蝕を防止する方法は實驗の結果及び前項に記述せる著者の洞侵蝕の機作から判斷して容易に實施し得る。即ち

(1) 先づ鹽素イオンを除去するか、他のイオンの形例へば  $\text{OCl}^-$  にかへてしまふ。

(2) 不傳導體物質又は貴金屬性の物質を接觸せしめぬがよい。尤も材料の研磨が粗雑であつたり凹凸を作つたり、非金屬性夾雜物が表面に現はれてゐる品は不傳導體物質の接觸と同様な條件になるから、夾雜物の存在しない上等品、即ち熔解や壓延等の技術の優秀な會社の製品を使用する事がよい。

(3) 上記(1)(2)を行ふ事が困難で、材料の改良による方法しか行はれない場合には、クロムを 35% 以上にして焼入後焼鈍するとよい。但し鍛錬や壓延が困難で大物の製作が難しい。クロム 21% の不銹鋼にモリブデンを 7% 添加して焼入しておくといふ事は著者の實驗の示す所である。これ

が詳細の實驗については後報する所がある。又一般に炭素は出来るだけ含有せしめぬ様、即ち不銹鋼より不銹鐵としておく事が望ましい。

21% Cr 不銹鋼にモリブデンを 7% も合金せしめて、これを焼入する事によつて十分に固溶體として存在せしめておくことこの洞侵蝕を起さない。これが何故に接觸影響を受け難くするかと云ふ問題に關しては、著者は次の如くに考へてゐる。

21% Cr 不銹鋼に 3~7% Mo を加へると、モリブデンを含有せぬものに比して、5~20% の鹽酸中で數倍の耐酸性を持つ事を実験で確めてある。故に假りに接觸部の間隙で酸化力が弱つて、鹽素イオンによつて安定な酸化皮膜が破られて、合金面が直接溶液に曝露したとしても、21% Cr 不銹鋼なれば容易に鹽酸によつて侵蝕され、内部へ進行し易いが、モリブデンを含有してゐると侵蝕され難い、即ち溶解する速度が極めて遅く、洞侵蝕にまで進行し難い。更にもう一つの理由として、之は著者の假定ではあるが、鹽素イオンで安定な酸化皮膜が貫通されて破られても、鹽素が放電してこの高級酸化物皮膜と化合物を作る。

之が鐵クロムだけの酸化物なれば (Fe+Cr) のオキシクロライドとなり、鹽酸に可溶性であるが、モリブデンが存在すると、恰も鹽酸に不溶性な  $\text{Mo}_3\text{O}_5\text{Cl}_5$  または難溶な  $\text{Mo}_3\text{O}_3\text{Cl}_7$  に類似した  $(\text{Fe-Cr-Mo})_2\text{O}_5\text{Cl}_5$  が生成されて、安定な酸化物皮膜の破れを埋めると考へれば、モリブデン添加の影響が證明され得る。

是等の假定に就ては、尙ほ十分な検討を色々の實驗によつて確める必要がある。現在の所上述の如き考へで説明を與へてゐる。尙ほ鹽化第二鐵の溶液も之を作つてから使用する迄経過せしめた時間の相違、液の濃度等に就ても研究の餘地を残してゐるから、今後の研究に俟つ所が多い。著者は尙ほこれが詳細な研究を續行中である。

### (III) 結 言

詳述する事は避けたが淡水又は食鹽水中で鐵鋼が硝子と接觸するとその部分に於て溶解酸素の濃淡が出来て、酸素の供給の少い所が陽極となつて侵蝕される。故にこの酸素の濃淡電池を作らぬ様にするか、始めから溶液中から多量の溶解酸素を除去してしまへば硝子との接觸部も赤錆の發生は起り難い。或は又クロム酸加里の如く酸化能の強いものを多量に淡水中に入れれば硝子の接觸部があつてもそこに赤錆は生じない。之は酸素の濃淡電池の形成を除去したことになるからである。

稀薄な硝酸中で鐵鋼が溶解してゆく際にたゞ溶解した後だけを見ては何の變哲もないつまらぬ現象としか考へられぬが、溶解の途中を見つめておれば、そこに溶液の色の變化や其他面白い現象が見られる。上述の如く試片の形が奇形となる。この奇形を形成せしめる成因が判らなくては之を防止する事が出来ない。酸による鐵の溶解は常に各部が一樣に溶解すると考へるのは間違ひで、溶解してゆく間に部分的に溶解速度が違つて來る、上述の例はその一例で、今溶液を十分に攪拌してやれば溶解によつて生じた所謂腐蝕生成物が溶液中に一樣に分布されるので試片の各部は大體一樣に溶解する様になる。この際試片の形や位置で流速の方向に線條を示す事もあるので各條件に應じて夫々工夫をすれば局部的の侵蝕は防止出来るのである。

濃厚硝酸による鐵鋼の週期的溶解の現象も誠に興味ある現象で之が説明は困難とされてゐたが、上述の如く錯鹽の生成と分解による機作を考へれば合理的に説明し得られる。この際鐵鋼の部分的に深く侵蝕せられる譯は他物の接觸による狭い間隙を形成せしめる事に生因があつたのであるが、之を防止せんとするならば白金線を捲いて速に不動態を形成せしめればよい。

更に不銹鋼の問題であるが、普通不銹鋼とは 14% Cr 鋼が代表的なもので、之によつて製作された鋼管や器物が澤山に實用に供されてゐる。不銹鋼

だからと云つて何處に使用してもよい譯のものでなく、又その使用方法の悪いために思ひがけない失敗をする事がある。不銹鋼即ち耐酸鋼と早のみ込みをしてどんな酸にも耐へると思ふのは沙汰の限りで御話にもならないが、中性溶液を處理するなら不銹鋼は耐蝕性が大であるから常に強いと考へる事も失敗の基である。それは不銹鋼は十分に研磨して表面がピカピカ輝いてゐて始めて強いのであつて、黒鍍をつけたまゝで使用したり、研磨が不十分であると鹽化物の中性溶液中で侵される。更に又前述の如く装置の設計で狭い間隙を作る事もいけないし、熱練が悪いために龜裂が部分的に入つてゐる材料を使用し、之が表面に偶々現はれてゐる様な事もいけない、皆赤錆發生の原因となる。激しい時には孔蝕を起す。又中性溶液であると思つた溶液が部分的に鹽化アンモニウムを生成せしめたりする場合もよくない。鹽化アンモニウムの溶液を加熱すると不銹鋼は激しく侵蝕される。普通の不銹鋼では未だ十分耐蝕耐酸性が弱いから Cr の量を増して 20% Cr の不銹鋼とすれば成程耐蝕性も耐熱性もよくなり、耐硫酸性も強くなる。しかし前述の如く酸化能のある酸には十分に耐えても之が鹽素イオンを含有してゐる場合には (II) 報に詳述した様な現象が起る。この現象はニッケルクロム合金にも亦 Cr の多量に入つた不銹鋼にも起る厄介極まる嫌な現象であるから注意が肝要である。硝子など接觸せしめなくとも合金面上の研磨による溝や孔、亦は Cr と Fe の複合炭化物の遊離状況等合金の熱處理の不適當によつても起るし、又溶液中に砂粒や其他の固體微粒子などが浮遊し之が偶々金屬面に沈澱するとこの現象が起るのであるから、使用の合金は勿論、溶液に就ても細心の注意を拂はないとこの洞侵蝕を起し、多くの部分は何ともないが部分的に小さい穴をあけたりして管の様な場合には、一寸の不注意で廢品にしてしまふ事がよくある。之を要するに使用する液の條件を十分に考察し更に材料を適當に選擇しないと自分ではよいと思つても他の實驗の結果と相反する結果になる事がある。そして失敗した際に使用した材料を部分的に顯微鏡的に検査をしたり又

化學分析などをして良材と少しも違ひなく、その缺陷を材料的に見出す事が出来ないで困つてゐる實例を屢々經驗する。之は事實使用方法に缺陷があつて誘發された侵蝕現象であるから、たゞ材料だけの検査では到底その原因が判る筈がない、總ての腐蝕現象も同様に材料に缺陷がなくとも使用方法に於て腐蝕に關する重大な因子を考慮せず無茶に使用して材料の缺陷と誤認する實例は澤山にある。

仍で斯様に實驗室で行はれた特殊な腐蝕實驗をも精細に觀察して色々の現象の起因を究めておけば實地に於て起る色々のトラブルも案外簡単に説明し得て之に對する防禦手段も施行し得ると云つた譯であるが、ただ始めから實驗室の研究は實地に當てはまらぬと頭からきめてかゝつて、實驗した結果を重視しないと何年仕事を續けてもそれは死んだ研究のまゝで終るのである。實驗室の研究結果を實地の場合にはどんな條件で起るか色々考察して演繹してみる、そして更に之が實驗を行つてその考察の是非を確めてその研究結果を生きたものにするのが吾々學者の本分とせねばならない。著者は腐蝕現象に現はれた特殊な實例の二三を茲に記述したに過ぎないのであるが、之が決して一片の研究結果に過ぎないのでなく、實地の場合に連結せしめて考察すると實に重要な結果となる事、又學問上に於ても他の研究と密接な聯絡を得る事を述べて結言としたいのである。