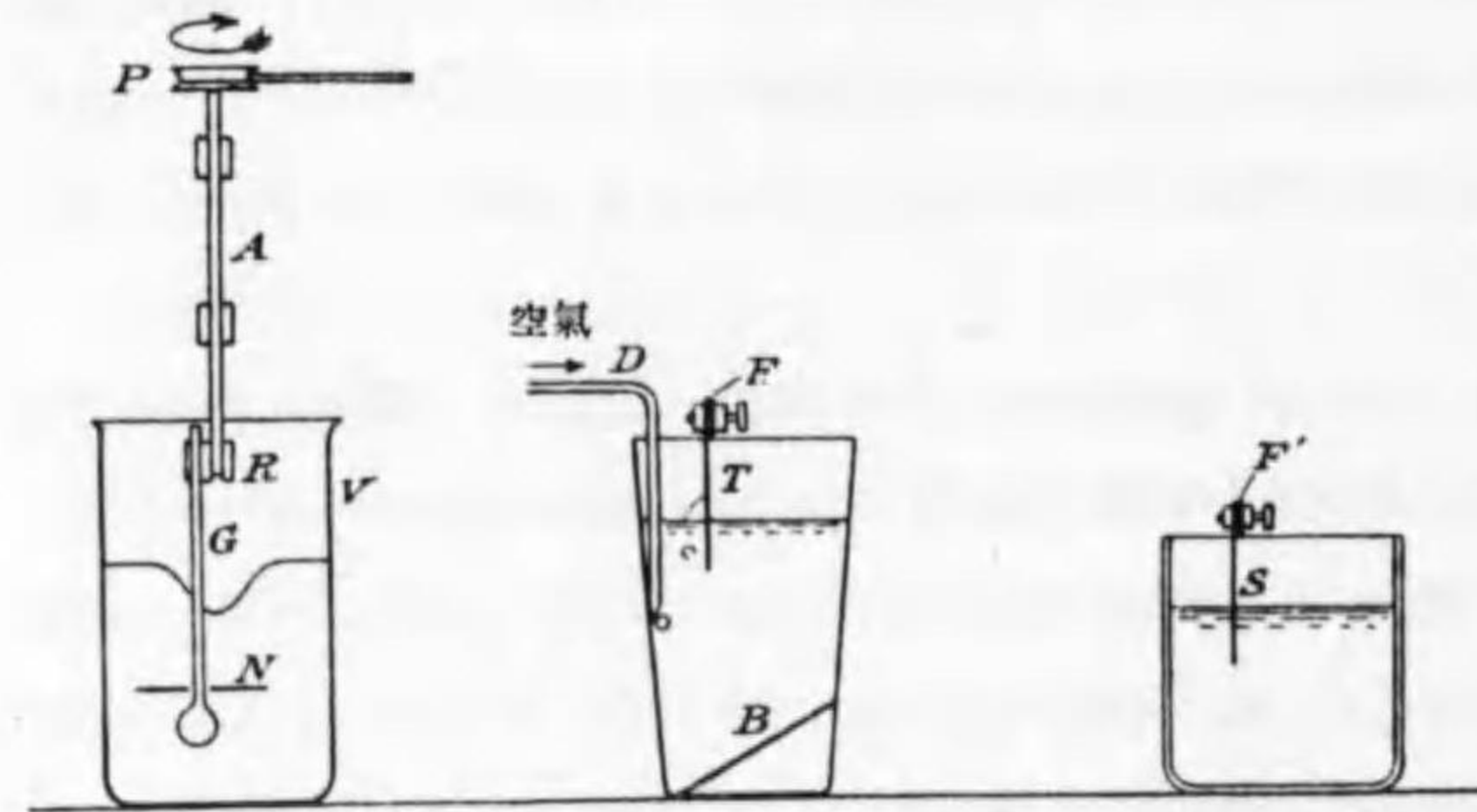


の點で酸素の濃度が一樣ならば腐蝕生成物は均一で密着する事は確である。そして腐蝕の速度は減退せられる事も確である。Friend 氏が流水速度の影響をコロイド説で説明してゐるが、Evans 氏の説で之を説明するならば、初の腐蝕が進む事は酸素が陰極の部分にもち來たされる量が多くなると見ればよい。又ある速度の後に腐蝕が一定する事は酸素を全面に均一にすると見ればよいと云ふ事になる。總ての實驗に於て試料を支へた所が常に一番初めに腐蝕せられる。そしてこの局部的の腐蝕を避ける事は全く困難である。容器に立てれば接觸部が腐蝕せられ、糸で吊せば糸との接觸部が腐蝕せられる。これは接觸部には酸素の供給が少いため differential aeration cell と同様な現象が起るためであると考へられる。

Evans 氏は第 42 圖の如き whirling apparatus を作つて又次の如き實驗を試みた。圓板狀の試料 N は 3.8 厘の直徑で 0.9 厘の直徑の孔を中央にあけて硝子棒 G の上を滑る



第 42 圖

事が出来る。この硝子棒 G は下部に球をつけて圓板が落ちない様にしてある。上部はゴム栓 R で眞鍮の輪 A に連り、A の上部に滑車 P をつけて廻轉する。眞鍮棒が廻る時に硝子棒は偏心的に圓を描いて上下に動き、圓板試料 N は水平に廻轉する。その廻轉の間には球上にとまる事なく硝子棒の相當な所まであげられ一點で棒に接觸してゐるにすぎないで、しかもその點は常に變つてゐる。ビーカー V には廻轉が始まるとすぐ液を入れ、溶解酸素の作用は總ての點に於て均一にして aerate せられない所はない様にした。試料の銅の重量を測定して之を蒸溜水及び 0.1 規定の食鹽水溶液に上記の如き状態においたものを N position と名づけた。之と比較するために同じ溶液に 5.5 時間次の三つの異つた状態にしておいた。試料は 5×2 厘である。

S position—試料を纖維の釣子 F' で垂直におさへて一部分を溶液中に浸した。浸した部分は 3×2 厘で他の部分は空氣中に出した。空氣は別に吹き込まない。

T position—試料の一部 1.3×2 厘を上記の如くに溶液に浸し管 D より空氣を吹き込んだ。但し氣泡は試料の一面にのみ當る様にした。水面の少し上は常に濕されてゐた。

B position—試料を 35° の角度で底に立てかけ空氣で飽和した溶液に全部を浸した。

蒸溜水の場合には S 試料は水面のすぐ下に狭く輝いた zone があつた。その下には判然と垂直に綠色の線條が現はれ、底部には幅の廣い線條があつた (本項 (i) 第 41 圖の D)。B 試料は初に黃金色となり水に入れておくこと眞鍮の如く輝いてゐた。之を取り出して乾かすと褐色の線條がエメリー紙のきずあとに沿ふて走つてゐた。T 試料はエメリー紙でつけた深い溝に沿ふて赤褐色の線條を示し全部黃金色となつてゐた。N 試料は他のものより變化が極めて少く、5.5 時間でとり出した所稱々黃金色となり、溝に沿ふて黃褐色の線條が見へたが金屬光澤は少しも失はれてゐなかつた。液中には鐵の痕跡が存在してゐたが透明であつた。N, T, B は濾紙で軽くたいて乾し、夜間硫酸の乾燥器中においてからその重さを測定した所が何れも皆初めよりは僅に重くなつてゐた。その結果は T+0.4, B+1.1 N+0.1 厘であつた。S は密着しない沈澱で蔽はれ、その酸化物が濾紙にとられたため 0.1 厘の減量となつた。随つて酸素の濃度を均一にする因子は極めて密着性の生成物を作る事が知れる。S の場合の如きは比較的溶解し易い水酸化第一鐵が、表面に密着する前に之よりも不溶性の水酸化第二鐵に酸化せられたためであらうと考へられる。

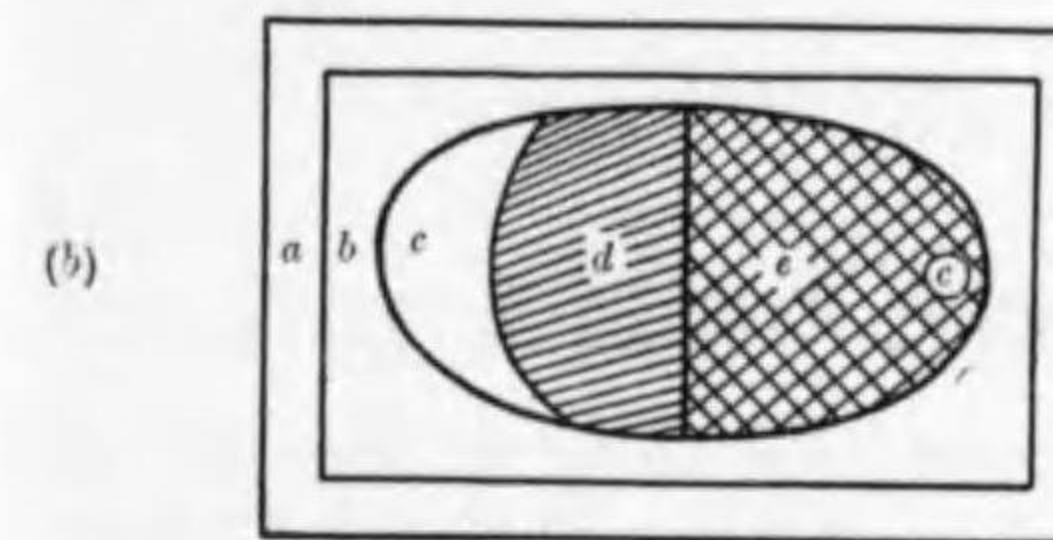
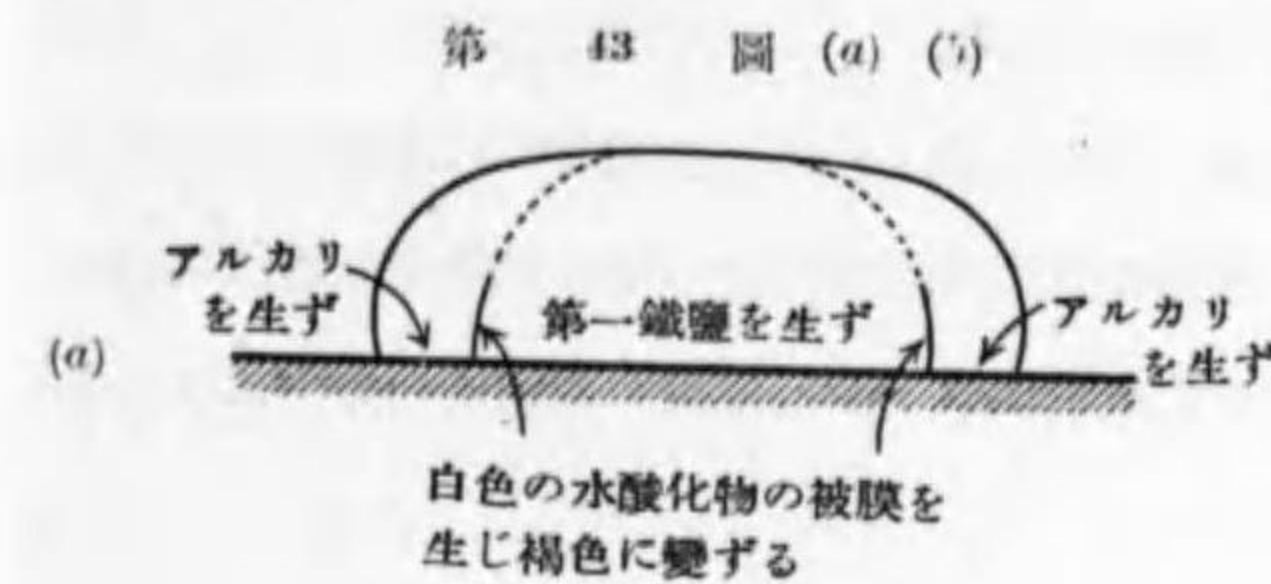
次に 0.1 規定の食鹽水溶液中に於て行つた所總ての試料は皆減量し、N-7.7, T-1.8, B-1.7, S-1.3 厘となつた。N は 5 分間の廻轉後に眞鍮色となり、15 分の後に褐色となり、1 時間後には典型的な黃褐色の錆で蔽はれた。一方溶液は黃色に濁り 5 時間後には橙色の沈澱を生じた。試料を液より取り出して見ると錆は極めて離れ易くあつたが、上部は濾紙で軽くたいて乾しても大部分は残つてゐた。この場合には酸素の濃度は均一であつたに拘はらず生成物が離れ易くある譯は、フェライトとセメントタイトが夫々陽極と陰極となつて働いたためであらう。S は水面上に少しも變化なく陰極部と水面の下が灰黑色となつて典型的な zone を示した (第 41 圖 C)。B は暗綠色の斑點を示し一部分は輝いて少しも變化がなかつた。T は水面の上と下とが輝いて陰極部の zone となり下部は暗綠色となつて腐

蝕せられてゐた(第41圖E)。飛沫のあつた部分は黄褐色の錆で蔽れてゐた。この部分は溶液中に浸された部分に出来る錆より遙に密着性が大きであつた。飛沫で濡された點は水が蒸發して初に陽極となり後に陰極となるために比較的密着性の錆が出来るものであらう。

§ 67. Evans の腐蝕原理の説明 以上は Evans 氏の實驗結果と腐蝕に對する同氏の考を記述したものである。以下更に簡略すれば次の如くである。

蒸留水中に鐵を入れておくと初には却つて重量を増し、食鹽溶液中では重量を減少する事實は多くの研究者の問題とされた所であるが、通常の蒸留水が腐蝕作用のある事は偶然的に電解質が入つてゐるためであらうと云はれて來た。Calvert, Moody, Friend 諸氏の acid theory はその特別の例である。しかれども炭酸瓦斯又は他の酸を出来るだけ除いてもなほ腐蝕せられるから acid theory は十分なものとは考へられないが、完全に鹽類を取り去る事には今迄注意が拂はれてゐなかつた。若し絶対に純粋な水があれば普通の純粋な水とは違ふかも知れない。しかし實驗に於ては完全にこの鹽類を取り除くと云ふ事は不可能な事である。又試料としての金屬の粒間にはよく電解質の痕跡を含有してゐるものであるから絶対に水が純粋であつてもこの方面から鹽類が入つて來る。故に水は完全に純粋である事は出来ない筈である。Evans 氏もこの點を實驗したのであるが結論は Bengough と Hudson 兩氏の考と同様に、酸素を含む蒸留水はそれ自身腐蝕作用をもつと云ふ事に歸着してしまつた。即ち酸素を含む蒸留水中にあつては、水酸化第一鐵が陽極で放電してその金屬の水酸化物を作る事に基因せしめてゐる。一方水素イオンは陰極に於て放電し酸素によつてその水素被膜が破壊せられると同時に酸化せられて水となる(鐵以外の金屬では過酸化水素が出来る)。仍で酸素の濃度が均一で金屬が化學的にも物理的にも均一であつたとすれば陰陽兩極の部分は恐らく接近した分子的のものとならうが、普通の状態では陽極と陰極とは互に相當に離れて大なる面積となるであらうと考へてゐる。即ち純粋の水に於ける電氣化學的作用による腐蝕は、陽極生成物として相當に溶解しうる水酸化物を作る。又蒸留水中に垂直に浸した鐵片のある點から下に縦の線條がよく見られる。之は液中に於てある時間固態として沈澱する前に水酸化物として存在する事を物語るものであると云ふてゐる。又水酸化第一鐵の水に溶解せられる事は決して等閑にせらるべきほどのものではなく、陽極部分で之が過飽和になれば適當の距離まで擴散する。之が酸化せられて一層不溶

解性の水酸化第二鐵として沈澱する場合に比較して之が過飽和として沈澱する方が遙に遅いものである。随つて鹽類が水に含まれてゐない場合には明に不溶解性の腐蝕成生物は腐蝕の場所に極めて接近して密着して



- a.....パラフィンに浸した厚紙。
 b.....電解鐵板、パラフィンで蔽はれた部分。
 cd.....鐵面を現はしておく。
 c.....後に水酸化第一鐵膜で蔽はれる。
 d.....後に水酸化第二鐵の赤錆で蔽はれる。
 e.....初より赤錆を塗布しておいた部分。

蝕の場所に極めて接近して密着して作られる。之に反して鹽類が入つてゐれば陽極で作られる所の水酸化第一鐵は溶解性で之が擴散し、一方陰極で生成せられたアルカリに遇つて沈澱するものであるから、陰極から相當離れた所で沈澱すると説明してゐる。第43圖(a)に示せる如く食鹽水の一滴滴を清淨な鐵面に滴下すると各部に陰陽兩極を生ずる。中央部に於て酸素が消費つくされると陽極となるが、周囲は絶へず空气中より酸素を供給せられて陰極となる。随つて中央に多く溶解せられて第一鐵

鹽を生じ、周囲にはアルカリを生ずる。而して兩者の合する所で白色の水酸化第一鐵を生じ、之が酸素の作用によつて褐色の水酸化第二鐵となる。故に中央部に腐蝕が起り周囲が變化せられない事實は簡単に説明する事が出来る。

著者も又次の實驗によつて水酸化第二鐵が隔膜となり電氣化學的に腐蝕を進行せしめる事を知つた。第43圖(b)に示す如く厚紙aにパラフィンを浸し、之に研磨清淨にした電解鐵の一片bをおき楕圓形の外部を全部パラフィンによつて蔽ふた。次にその楕圓形の右半eに鐵錆を塗布し左半cdは鐵面を出しておく。e部のcも同様鐵面を現はしておく。之を $\frac{1}{10}$ 瓦モルの鹽化加里の溶液中に入れて放置しておくると2~3時間後にはcdとeとの境界より錆び初める。先づ鐵の裸面に接近した錆の下面の鐵が陽極となつて溶解し鹽化第一鐵を生じ之が裸面上に擴散する。一方裸面上に陰極を生じ鹽化鐵は陰極のアルカリに會つて直ちに水酸化第一鐵となる。之が溶解酸素によつて水酸化第二鐵となる。この物はcd

と e の接觸部より漸次に成生せられて 2 週間後には d を全部水酸化第二鐵の沈澱となし、恰も e 部と同様な條件とする。4 週間後には僅に e 部を残す。この部分は稍白色の被膜を生じアルカリ性となる。又 e 部の一部 c も同様で、この溶液中にフェノールフタレンを滴下して放置しておく数時間後には e 部は赤色となる。7 週間後にもなほ白色の水酸化第一鐵被膜によつて蔽はれてゐた。腐蝕の進行は溶解酸素の量に關係する事は勿論であるが、一方又成生せられたこのアルカリ性水酸化第一鐵の被膜の安定度の如何によるものである事が知れる。

第十一章

天然水と不純物及びその處理法

§ 68. 天然水中に含有せられる溶解鹽類 化學的に純粹な水は天然には存在しない。しからばその天然に産出する水の中にはどんな不純物が存在してゐるであらうか、又相當に純粹な雨水等のものが水となつて使用者の手に來るまでに經過する間に主にどんな物を溶解するであらうかと云ふ事が、腐蝕現象を研究する者にとつて又重要な問題とならなければならぬ。

水は總ての生物にとつて必要であるのみならず吾人の化學工業上如何なる部門に於ても必要缺くべからざるものである。そして水の色々變つた特性は之が溶解してゐる所の固態、液態及び氣態等の夫々異なる溶質の特性に基因するものであるから、この特性を調べてどんな方面にどんな水を使用するか、又その水を處理してその特性を變化せしめる事は吾々が是非とも知つておかなければならぬ問題である。例へば boiler の生命を長く保ち、之を經濟的に運轉せしめるには供給する水の如何による事は論を俟たない。そして天然にはそのまゝ直接 boiler に供給してよい水と云ふものは極めて少ない。若しそのまゝ之を使用すれば boiler plate, tube, rivet を打つた箇所等が著しく腐蝕せられる。

茲には單に水中に於ける腐蝕作用をもつ成分についてのみ取扱ふ事とする。

先づ水の中の成分で腐蝕を促進せしめるものは第四章及び第六章に記述せる如き鹽類、

無機及び有機酸、油脂及び溶解酸素と炭酸瓦斯である。この中主に scale を作る不純物はカルシウムとマグネシウムの炭酸鹽、カルシウムの硫酸鹽とシリカである。他の溶解性の鹽類は溶液中で起る反應によつて scale の成生を助長する。又 scale を作つた炭酸鹽又は重炭酸鹽の沈澱は同時に腐蝕性の炭酸瓦斯を出す。

水は雨滴を作る時に既にその不純物をあつめ、雨となつて落下する。その落下の間に空氣中の瓦斯、主に酸素、炭酸瓦斯及び窒素を溶解し、時としてアンモニア、亞硝酸及び硝酸等の痕跡を色々の分量に於て溶解する。都市の近くに於ては亞硫酸、硫酸、硫化水素が含有せられる。又塵や煤煙等が溶解され、或は固態のまゝで入つてゐる事もある。之が又相當量含有せられてゐる事は驚く事である。雨水に溶解せられる瓦斯の量は非常に異なるものであるが、大體を云へば 1 gallon について炭酸瓦斯が 10~15 立方寸で、酸素が 20~30 立方寸位である。炭酸瓦斯の量は外觀的には非常に少ないものであるが、水が他の物と接觸してゆく間に著しく多くなる。例へば地上に近くなると水が少し酸性になる事實があるが、之は主に岩石、珪酸鹽の崩壊によるため又は水が石灰、lime stone の geological strata を通つてゆく間にカルシウム及びマグネシウムの重炭酸鹽としての溶液となるためである。又岩石の磨耗によつて生ずるシリカは溶解性の珪酸曹達として溶液に含まれる。

岩石の崩壊は溫度特に水の凝固點近くの變化及び流水の磨耗作用に著しく影響せられる。又水によつて或成分が始めに加水分解をすると局部的に膨脹して次の崩壊を促進する。食鹽の如き他の不純物等は直接の溶解によるものであるから水の最後の特性は之が各種物質の中又は上を流れた時に接觸した結果で違ふものである。随つて水の出來る源によつて次の如く之を分けるのが適當である。

§ 69. 天然水の所在による分類 天然水は次の如くに分けて見る事が出来る。

- (i) Rain water.
- (ii) River water, fresh or estuarine (tidal).
- (iii) Spring water.
- (iv) Well water, deep, artesian or shallow.
- (v) Lake water.
- (vi) Surface water.

- (vii) Canal water.
- (viii) Colliery water.
- (ix) Sea water.

先づ rain water についてどんな不純物が一般に存在し、又その量がどれ位であるかを考へ、次に他の水について考へて見るのが便利であらう。例へば river, spring, deep-well, lake 及び colliery water は總て皆それが通過する地層によつて著しく影響せられ、又之を貯藏する方法によつても二次的に影響せられるからである。

(i) Rain water (Snow, Hail, Dew, Sleet).

雨水は天然水中に於ける最も純粹なものである事は勿論である。そして之が接觸するものは大氣のみであるから可溶性の固態を含む量は極めて少ないので普通之を軟水 (Soft water) と呼んでゐる。しかも雨水が腐蝕性である事は大氣中の酸素と炭酸瓦斯を溶解してゐるため、屢々酸素について飽和の状態にある事もある。之が地上の礦物又は其他のものに接觸して溶解瓦斯を失ふ事がある。随つて地中を流れる水は雨水に較べて大氣と接觸する事が少く、酸素は植物又は動物性の有機物を酸化し、炭酸瓦斯はライム又はマグネシアの炭酸鹽を溶解せしめるために消費されてしまふ。随つて直接の腐蝕作用は屢々雨水よりも弱い事もある。

都市又は工業地に於ける雨水中に含まれた溶解不純物は普通に考へられてゐる量よりも多い事がよくある。石炭の燃焼によつて亞硫酸又は硫酸を含んでゐる。その硫酸の量は100000分の10即ち0.01%位も存在する事がある。

雨水にこの位の酸を含んでゐれば、之が鐵に接觸する時は容易に腐蝕し又 marble, sandstones や lime-stones で出来てゐる物を極めて早く崩壊せしめる事は想像するに難くない。又上記都市工業地に於ては雨水にアンモニアとその鹽類、硝酸鹽、硫化水素も含まれてゐる事も普通の事で、又炭素が煤煙として含まれ、カルシウムの硫酸鹽又は炭酸鹽、マグネシウム鹽及び食鹽も道路の塵として存在するので是等のものも多くの場合に雨水に含まれてゐる。食鹽の量は著しく異なるもので特に海岸近くに於ては之を多く含む事は容易に考へ得られる。

雨水が地上に達する時にその地質に應じて地面に浸入して地中を流れ又は地面上を流れ

る。この地上を流れる水は浮游物を含んでゐるもので一般には軟水である。これらの浮游物は主に岩石等のものが雨水に當つて風化し又は崩壊されて細粒となり又は膠質的の珪酸鹽となつて泥を作り、他の無機及び有機の不溶解性のものと一所になつて水中に浮游して流れる。

(ii) Shallow-well water, surface water

斯の如き例は shallow-well water で、單に表面のみを濕らすもので溶解性又は不溶解性の有機物と接觸する事をまぬかれない。又都會で貯藏されたもの又は田畑や他の有機の窒化物等を容易にとり得る所を通つて來たものは特に有機物を含んでゐる。随つて shallow-well waters は一般にアンモニア、亞硝酸鹽、硝酸鹽を含んでゐる。又屢々磷酸鹽をも含んでゐる。この硝酸及び亞硝酸鹽は初め無機酸として作られ、之がカルシウム、曹達及びマグネシウムの存在でこれらの金屬の鹽となつて出來たものである。又煤煙は屢々硫酸アンモニウムを含み、炭酸カルシウムによつて炭酸アンモニウムとなり硝酸にまで酸化せられる。そしてカルシウム又はマグネシウムの硝酸鹽として水中に存在する。これが第二の硝酸鹽の存在する道程である。是等のものが boiler に供給する水に入つてゐる事はよろしくない。

高地、高山の表面にある水は雨水に最もよく似てゐる。即ち地との接觸は最も少く殆ど溶解性の不純無機物はないとみても差支へない。但し有機物は植物等の腐蝕物から入つて來るのでアンモニア、硝酸鹽の如きものが稀に存在する。shallow-well waters の如きものの成分は非常に違ふ事は容易に考へられる事で、随つて boiler に供給する前に如何に之を處理してよいかと云ふ事は極めて困難な問題である。

(iii) River water

川の水は上表面の多くの drainage が直接河川に流れ込むものであるから spring 又は deep-well water よりもよけい軟水である。又河川の水は潮の干満によつてその成分が影響せられる箇所に達する以前に於て、既にその道程が長ければ長いほど水は純粹となる。尤も茲には工業的汚物が入つて來ない事を前提として云ふ事は勿論である。例へば浮游物の量は河川の流速によるもので、若し之が夏季に於ける如く又は河口の近くに於ける如く緩かであればその量は少く、之に反して急激なれば溶解不純物は多くなる。河水の自淨作用

は第一に浮游物の沈下により、第二には攪拌によつて炭酸瓦斯を分離し、その結果不溶性のアルカリ土金属の炭酸鹽を沈澱し、第三には蒸發によつてアンモニアを失ひ、第四には攪拌によつて硫化水素や他の硫化物を除去し第一鐵鹽を沈澱する。そして第五にはバクテリアの作用によつて有機不純物を分解する。是等の自淨作用には紫外光線、電流等が影響する。

河水が干満の潮に支配せられる所になれば海水との接觸が増し四季の事情によつてその接觸の程度が異なる。そして海水中にある鹽類は食鹽、鹽化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、鹽化加里で、是等は何れも皆 boiler の供給水に入つてゐる事は望ましくないものである。

(iv) Spring, deep-well water, artesian-well water

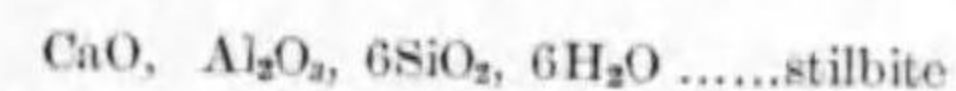
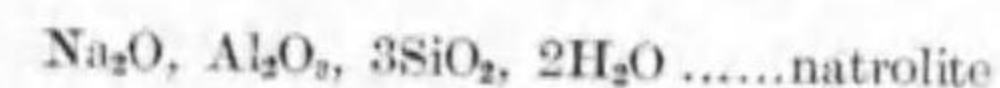
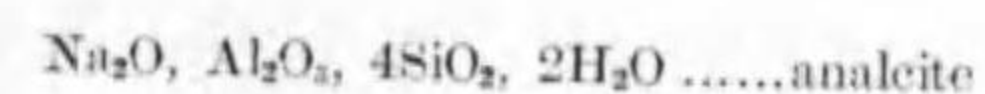
是等の水は地層の各層を通つてくるため濾過されて浮游物は比較的少ない。deep-well water は surface 又は shallow-well water に較べてその成分は遙かに一定してゐる。石灰の鑛床を通る間に炭酸カルシウムを含む。之はそのまゝなれば不溶性のものであるが空気中の炭酸瓦斯が水に含まれてゐるから溶解性重炭酸鹽となつて溶けてゐる。同時にマグネシウムの炭酸鹽も同様に含まれる。そしてその前者との含有量の比は石灰中にあるマグネシアの量によつて異なる。又硫酸カルシウム即ち石膏も同じ鑛床中から水に含まれてくる。又時としてはマグネシウムの鹽化物、硫酸鹽も海床の突起せる鑛床を通る水に含まれる事もある。斯の如く deep-well water や spring water は surface water に比して浮游物がなく、又有機物も含有する事が少いが、溶解鹽を多量に含む。斯の如く石灰床を通つたものは普通に硬水 (hard water) と呼ばれてゐる。

§ 70. 軟水と硬水 軟質とか硬質とか云はれる事は家庭の使用方面から區別されたもので、洗濯に使用する際硬水を用ひると勞力を多く要し、軟水なれば容易に用を達する事實から區別して呼ばれたものである。しかれども又工業的にも之を分けておく事は望ましい事である。

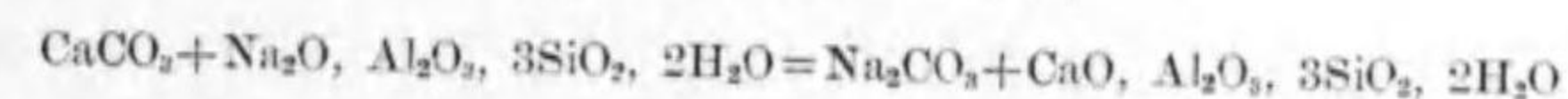
硬質である原因はカルシウムやマグネシウムの炭酸鹽、硫酸鹽又は鹽化物を含み、時としては鐵、アルミニウム及びマンガンの鹽類を含むためである。石鹼を溶かす程度で硬水とも軟水とも云はれるもので、石鹼は脂肪酸のナトリウム又はカリウムの溶解性鹽類から

出来てゐる。仍でカルシウム又はマグネシウム鹽が存在すれば鹽基の置換が行はれてカルシウム又はマグネシウムの不溶性鹽を作り、脂肪酸が出来て沈澱物を作り、石鹼を泡立てる性質や清淨の效果 (detergent) を失はしめる。石鹼を十分に加へて有機鹽として總てのアルカリ土金属類を沈澱せしめてしまはぬ中は泡立 (lathering) の性質は現はれない。又水中の炭酸は石鹼中のアルカリと作用して硬性を與へ遊離酸をも造るから石鹼を無駄にする。なほ硬水を一時的 (temporary) と永久 (permanent) の二つに分けられる。カルシウムとマグネシウムの重炭酸鹽は水を沸騰すれば分解して不溶性の炭酸鹽となると同時に之によつて生ずる炭酸瓦斯は他の遊離してゐる炭酸瓦斯と共に追ひ出される。又鐵の鹽類も存在すれば同時に沈澱する。斯様な一時的のものが temporary hard water である。カルシウムとマグネシウムの硫酸鹽、鹽化物及び硝酸鹽の如く沸騰によつて溶液から追ひ出す事の出来ないものを含有してゐるものが permanent hard water である。

§ 71. ゼオライトによる硬水の處理とボイラー供給の天然水の處理劑 或る地方に於てはアルカリ又はアルカリ土金属を含んでゐる almino-silicate の水酸化物から出来てゐる砂狀の鑛床がある。之はアルカリが極めて取れ易い形についてゐて容易にとけるものであるから、これを通る水は著しく影響せられる譯である。この鑛物は zeolites と呼ばれ次の三のものがある。



カルシウムやマグネシウム鹽を含んでゐる水がナトリウムゼオライト床を通ると鹽基を置換する。即ちゼオライト中のナトリウムは水中のカルシウム、マグネシウムと置換されゼオライトの成分は次式の反應によつて變化せられる。一方水中のカルシウム又はマグネシウムの炭酸鹽はナトリウムの炭酸鹽又は硫酸鹽と變る。



ゼオライトは人工的に作り得るので boiler に供給する水を處理するために使用すると効果がある。

ゼオライトの鑛床のある所では、白堊又は石灰石の層を通つて降下した deep-well water

でもアルカリ性があつて軟性である事が屢々ある。之はゼオライト又はその類似の鹽物に接して出来た所のナトリウム鹽が存在するため、特別に炭酸ナトリウム又は他のナトリウム鹽を含む鏽床に接觸して出来たものではない。炭酸ナトリウムによるアルカリ性の水はシリカに作用して之を相當量溶解するものであるから、珪酸ナトリウムとしてアルカリ性の水にとける量は 1 gallon (25 升) について數 grains (0.017 匁) は存在してゐる。但し普通の水に溶けるシリカの量は 1 gallon について $\frac{1}{5}$ grain に過ぎない。

水中に存在する無機酸は工業的支設の廢棄物から入る事を別とすれば、主に水が黄鐵鏽 (pyrites) の如き鏽床を通つて黄鐵鏽を酸化して之を含むものである。colliery water や drainage が屢々酸性である事は上記の事實によるもので、黄鐵鏽は普通に石灰の薄い層と一所に存在するからである。他のバリウムやカリウム鹽の不純物は是等のものを含む色々の形の鏽床を通つて、之から入つて來たものと考へられる。rain や surface drainage 中にアンモニウム鹽が多く存在する時は主に人工的の廢泄物から來るもので、其他鉛、銅、亞鉛等の金屬も同様である。

前述の有機不純物以外に、植物性のものを分解して之を乾燥して燃料を得る所謂泥炭 (peat) の上を流れる水の中にはある有機物を含んでゐる。peat は主にセルローズ (C₆H₁₀O₅)_n とその分解によつて出来たものである。そしてセルローズは稀薄な酸又はアルカリには安定なものであるが微生物の作用によつて色々の化合物を作り、この中のある物は酸性を呈する。随つて peaty districts から來た水は屢々非常に酸性で、之が有機酸である事が知れてゐる。しかれども是等の酸の性質については未だ審ではないが、humic acids で蟻酸、醋酸、没食子酸と蓆酸が存在し、是等はセルローズのある階段的の分解に應じて出来るものと考へられる。勿論是等の酸の最後の分解は炭酸と水になる事は明である。是等の酸が存在する時 peat の他の部分はセルローズの蟻酸鹽や醋酸鹽と變り、水中にある他の無機鹽はそれ相當の有機鹽例へば蟻酸カルシウム或は醋酸カルシウムとなる。boiler の中で是等の化合物は加水分解して遊離酸を作り水蒸氣と一所になる。斯の如き水は腐蝕性が相當に大きい。その譯は酸性を中和し、腐蝕の保護膜となる scale を作る不純物が少いからである。

泥炭性の水 (peaty water) は時として鐵の有機化合物と第一重炭酸鹽や磷酸鹽を含む事

がある。溶解された無機物の量に比較して有機物の量は一般に少ないものである。

茲に boiler に供給する水中の不純物を處理するに要する藥品を掲げてその間の化學反應を掲示しておく。

第 101 表

處理劑	分子式	除去される不純物
1. 炭酸ナトリウム (曹達灰)	Na ₂ CO ₃	CaSO ₄ , CaCl ₂ , Ca(NO ₃) ₂ , MgSO ₄ , MgCl ₂ , H ₂ SO ₄
2. 水酸化ナトリウム (苛性曹達)	NaOH	MgSO ₄ , MgCl ₂ , H ₂ SO ₄ , H ₂ CO ₃ , Ca(HCO ₃) ₂ , Mg(HCO ₃) ₂
3. 磷酸ナトリウム	Na ₃ PO ₄	CaSO ₄ , MgSO ₄ , MgCl ₂
4. 珪酸ナトリウム (水硝子)	Na ₂ SiO ₃	CaSO ₄ , MgSO ₄ , MgCl ₂ , 酸
5. 水酸化カルシウム (石灰乳、苛性石灰)	Ca(OH) ₂	H ₂ CO ₃ , H ₂ SO ₄ , 其他の酸 Ca(HCO ₃) ₂ , Mg(HCO ₃) ₂
6. 水酸化バリウム (バライタ)	Ba(OH) ₂	MgSO ₄ , H ₂ SO ₄ , H ₂ CO ₃
7. 炭酸バリウム	BaCO ₃	CaSO ₄ , MgSO ₄ , H ₂ SO ₄

Natural Impurity Treating Chemical Products of Chemical Reaction

- CaSO₄(ss) + Na₂CO₃(vs) = CaCO₃(ins) + Na₂SO₄(vs)
- CaCl₂(vs) + Na₂CO₃(vs) = CaCO₃(ins) + 2NaCl(vs)
- Ca(NO₃)₂(vs) + Na₂CO₃(vs) = CaCO₃(ins) + 2NaNO₃(vs)
- MgSO₄(vs) + Na₂CO₃(vs) = MgCO₃(ins) + Na₂SO₄(vs)
- MgCl₂(vs) + Na₂CO₃(vs) = MgCO₃(ins) + 2NaCl(vs)
- H₂SO₄(vs) + Na₂CO₃(vs) = H₂CO₃(vs) + Na₂SO₄(vs)
- Na₂CO₃(vs) + H₂O + Boiler heat = 2NaOH(vs) + CO₂ + H₂O
- MgSO₄(vs) + 2NaOH(vs) = Mg(OH)₂(ins) + Na₂SO₄(vs)
- MgCl₂(vs) + 2NaOH(vs) = Mg(OH)₂(ins) + 2NaCl(vs)
- H₂SO₄(vs) + 2NaOH(vs) = Na₂SO₄(vs) + 2H₂O
- H₂CO₃(vs) + 2NaOH(vs) = Na₂CO₃(vs) + 2H₂O
- Ca(HCO₃)₂(ss) + 2NaOH(vs) = CaCO₃(ins) + Na₂CO₃(vs) + 2H₂O
- Mg(HCO₃)₂(ss) + 4NaOH(vs) = Mg(OH)₂(ins) + 2Na₂CO₃(vs) + 2H₂O



a この反応の生成物は Na_2SiO_3 の中の $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ の相異によつて異なる。

b 加水分解によつて鹽の分解の結果酸を生ずる。

c 35 の反応を次に生ずる。

是等の反応は常温常壓の元に於て行はれるものであるが、boiler の温度壓力に於ては一般になほ一層よく完結せられるであらう。化學分子式の後に (ins) とあるは 100°C で殆ど不溶解のもの、(ss) とあるは僅に溶解するもの、(ms) とあるは中位に溶け、(vs) とあるは極めて溶け易いものを意味したものである。

即ち

ins = almost insoluble at 100°C

ss = slightly soluble

ms = moderately soluble

vs = very soluble

即ち不安定なマグネシウム又はカルシウム鹽を除去し、boiler 中で生成する酸を中和するに十分なアルカリを供給する様にすればよい。炭酸カルシウムによるアルカリはマグネシウム鹽の分解によつて生ずる酸を中和するに十分ではない。斯の如き場合にはマグネシウム鹽を化學的に中性で安定なナトリウム鹽に變するとよい譯である。又 boiler に水を供給する前 scale を作り或は腐蝕性のものを除去するために曹達灰又は石灰を使用する。供給水を化學的に處理するには先づ

(a) 供給水を化學分析する事

(b) 適當に處理するための處理劑とその量を決定する事

(c) 適當な装置を使用し試薬を調節し得る簡易な調節試験をなす事等である。

石灰はカルシウム又はマグネシウムの重炭酸鹽を含む水中の炭酸を追ひ出すために石灰乳として使用するのがよい。生成する CaCO_3 は、百萬分中の 15 位の溶解度をもつに過ぎない。但し温度の上昇によつて僅に増大する。

曹達灰は主にカルシウムとマグネシウムの硫酸鹽を含む水を處理するに使用される。炭酸、重炭酸鹽を含まない水に加へると硫酸鹽に作用してカルシウム又はマグネシウムの不溶解性の炭酸鹽を生成する。このものは溶液中に不活性なものとして止まる。この炭酸ナトリウムを加へてもカルシウム、マグネシウムの重炭酸鹽を除去する事は出来ない。是等の物は高温で多少分解して炭酸瓦斯を發生し普通の炭酸鹽を沈澱する。

石灰と曹達灰で順次に處理する方法は上記の方法を組合せたもので、カルシウム又はマグネシウムの硫酸鹽及び重炭酸鹽を除去するために水の淨化の目的によく採用される方法である。炭酸鹽が硫酸鹽より 1 gallon について 3 grains も餘分に存在する時即ち重炭酸ナトリウムが 1 gallon について 3 grains も餘分に存在する時には先づ炭酸瓦斯と結合させるために石灰を加へ、次にカルシウム又はマグネシウムの硫酸鹽を破壊するに必要な曹達灰を加へる。第 102 表は boiler 水を處理するに要する處理劑の大體量を示したもの

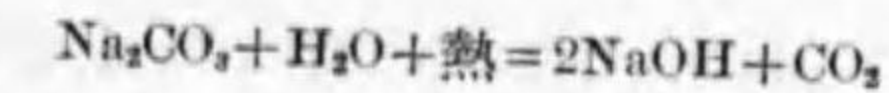
で、水 1 gallon の中に存在する不純物の 1 grain に対する水の 1,000 U.S. gallons を処理するに要する石灰又は曹達灰の pounds 数を示したものである。

第 102 表

不 純 物	封 度	
	石 灰	曹 達 灰
CaCO ₃	0.098	—
CaSO ₄	—	0.124
CaCl ₂	—	0.151
Ca(NO ₃) ₂	—	0.104
MgCO ₃	0.234	—
MgSO ₄	0.079	0.141
MgCl ₂	0.108	0.177
Mg(NO ₃) ₂	0.067	0.115
FeCO ₃	0.169	—
FeSO ₄	0.070	0.110
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.074	0.126
Al ₂ (SO ₄) ₃	0.087	0.147
H ₂ SO ₄	0.100	0.171
Na ₂ CO ₃	0.093	—
CO ₂	0.223	—
H ₂ S	0.288	—

但し石灰には 90% の CaO を含み曹達灰には 58% の Na₂O を含むものとして計算したものである。水酸化バリウムは石灰の代用に、炭酸バリウム或は磷酸三ナトリウムは曹達灰の代用に便利なる事がある。又曹達灰は時としてその一部分を珪酸ナトリウム ($\frac{1}{3}$ 以下) で代用する、即ち 23% 位のものを混合したものを使用する事もある。之は不溶性の沈澱を速ならしめるためである。バリウム鹽は水中の炭酸鹽又は硫酸鹽と共に不溶性のものを作るので便利である。即ち boiler 中の溶解鹽の濃度をナトリウム鹽の場合より減少せしめる。バリウムのアルミン酸鹽 (aluminate of barium) は最も有効であるが値が高い不便がある。水酸化アルミニウムを沈澱せしめ、それと同時に水中に存在する有機物又は膠狀物質の大部分を除去する。バリウム鹽としては有毒であるからその水蒸氣が食物に接觸する様な場合には使用してはならない。ゼオライト (zeolite) については上述したから茲には省略する。この他に石灰とゼオライトの二つの處理を結合して使用する事は、炭酸ナト

リウムが多量に入つてはよくない時に最もよい方法である。何となればこの炭酸ナトリウムが多量に存在すると boiler 中の高壓のもとで之が次の如き反應で水酸化ナトリウムと炭酸瓦斯を生ずる。この炭酸瓦斯が又水蒸氣を酸性となし、水酸化ナトリウムは水をアルカリ性とする。随つて曹達灰は高壓の水蒸氣を出す所に多量を使用してはならない。



硫酸鹽又は他の溶解性鹽類の含有量の少ない或種の水に炭酸ナトリウムの過量が存在するとアルカリ性 (hydrate alkalinity) となり、遂には水素を發生する事がある。斯の如き場合には炭酸ナトリウムの大部分を細心の注意を拂つて適當量の硫酸を加へて攪拌又は加熱して瓦斯を逐ひ出して硫酸鹽とする事がある。又 boiler の供給水に受働態とする物質例へばクロム酸鹽の如きものを入れてもあまり効果はない。之は高熱によつて受働性が失はれるからである。又之に食鹽の如きものが共存すれば酸性度を増加するからよくない。

第十二章 鐵の受働態

鐵の受働態は Keir⁽¹⁾ 氏が鐵を濃硝酸に浸した際に始めて見出した現象で、鐵以外にアルミニウム、クロム、ニッケル及びコバルト等の幾多の金屬も亦同一の性質を示す事が知られてゐる。而してこの現象を現はす事は一般金屬の通性であると云ふ事も判然となつた。特に鐵とクロムについて其研究が最も盛に行はれ、種々の理論的解説が試みられて來たが何れも皆部分的の現象をとらへたものに過ぎない。茲に特に章を設けて鐵以外の金屬についても同様に之を紹介し、その成生の方法、通性、著名な實驗及び從來の多くの學説を記述しよう。

§ 72. 受働態成生の方法 金屬に受働性を附與する最も普通の方法は次の如くする。

(i) 強酸化剤を用ひて是を處理すると鐵は特によく此性質を現はす。Keir 氏は 1.45 の濃硝酸を用ひ、Kirrvan 氏は硝酸鉛を、Boutmy 及び Chatau 兩氏は過滿飽和カリウム、

(1) Phil. Trans., 80 (1190), 350.

クロム酸鉛及び鹽素酸等を用ひ、Bennet と Burnham 兩氏は K_2FeO_4 を用ひた。

(ii) 金屬を陽極とし酸化剤を溶媒として用ひ、之に密度の大きな電流を通じて溶解する。

(iii) 金屬を蒸氣状態の酸化剤で處理するか又は酸素及び空氣中で熱する。特に鐵は眞空中で熱したり窒素中で灼熱しても其活性を失ふ事は實に奇妙な現象である。

§ 73. 受働態となつた金屬の通性

(i) 鐵を比重 1.2 の硝酸に浸すと活性の時はよく溶解するが之に反して受働性のものは溶解しない。

(ii) 普通の鐵を陽極とし硫酸中で電流を通じて是を溶解すると、其電流密度が徐々に降下して貴金屬性を帯びる様になり、その溶解速度が小となる。斯の如き状態で更に電流密度を増加すると遂に鐵の溶解作用は止み、酸素が発生する。

(iii) Allen⁽¹⁾ 氏の研究によると受働性の鐵は光電効果の疲衰を生ずる。即ち通常よく研磨した金屬面を紫外線に當てると、金屬の表面の電子は紫外線のエネルギーを得て其運動エネルギーを増大し、金屬面より逃れ出て表面は陽電性となつて光電効果の現象を呈するが、受働性のものはこの性質が殆どなく又あつても甚だ微弱で、その疲衰の度は受働性の度に比例する。

(iv) 受働性は漸進的に現はれて其變性の際に絶えずその電流密度を測定しても少しも斷絶的の變化はなく、又その變性は金屬の表面に起る變化であるからその表面を機械的に取り除けば容易に活性となる。

§ 74. 受働性の度を測定する方法

(i) Heatcote⁽²⁾ 氏の方法と云ふ簡便な定性的の方法がある。之は $15^{\circ}\sim 17^{\circ}C$ で鐵を比重 1.2 の濃硝酸につけて少しく攪拌した後に静止せしめるとき金屬の表面に氣泡を生じなければ其鐵は受働性である。

(ii) 定量的のものは一般金屬にも適用し得るもので、その一つは受働性の度に大きな變

(1) Proc. Roy. Soc., **88** (1913), 70.

(2) Journ. Soc. Chem. Ind., **26** (1907), 899.

化を生じない溶媒を用ひて一定の條件のもとに其溶解速度曲線を求め、反應の初期の速度を取つて互に比較する。

(iii) 同様な溶媒を電解溶液として金屬を陽極とし其電流密度を一定の條件に定めて互に比較する。

(iv) 光電効果の疲衰する度を測定する。

§ 75. 著明な事實 金屬受働態が成立する時は多くは酸化現象を附隨して起すもので、屢々金屬面に明かに酸化物が生成せられてゐる事がある。茲に従來幾多の學者によつて發見された事實を二三擧げると次の如きものがある。

(i) 鐵を強酸化剤で處理し又は鐵を陽極として密度の大きな電流を通ずる。(第六章 § 43 を参照)

(ii) Schulze⁽¹⁾ 氏はアルミニウムを陽極として硫酸を電解質として用ひ、強電流を通ずると金屬面に多孔性の酸化物の層を生じて、是に瓦斯を吸収し、表面が聚電器の作用をなし電流は通じなくなる。そしてアルミニウムも亦不溶解性となる。

(iii) 鉛を陽極として硫酸を媒液として用ひる時其鉛が過酸化鉛となる。しかし金屬の表面は變化せられない。又過酸化物が蓄積しなくとも受働態に變ずる場合もある。

(iv) Hittorf⁽²⁾ 氏の實驗によると、クロムは強酸化剤で處理すると銀よりも貴金屬性になるが、その表面は變化せられない。常溫に於て鹽化亞鉛を溶媒とし、是を陽極として用ひる時は 6 價のクロムイオンとして溶け、 $130^{\circ}C$ 以上の溫度で同一溶媒に溶かせば活性を帯びて 3 價のクロムイオンとして溶ける。即ち活性クロムは 3 價、受働性クロムは 6 價の原子價をもつイオンを生ずる。しかも二者の金屬表面は少しも差異がない。

(v) Müller 及び Königsberger⁽³⁾ 兩氏は研磨した鐵片を濃硫酸に電極として用ひて電流を通ずると陽極より酸素、陰極より水素を發生し、陽極は受働性を帯び、陰極は活性を維持してゐる。しかし乍らこの際陰陽兩極の表面の性質を比較する爲めに非常に鋭敏で、鉛板に生ずる酸化鉛の薄膜で其厚さ $0.8\mu\mu$ のものをよく識別する事が出来る装置を使用

(1) Trans. Faraday Soc., **9** (1914), 268.

(2) Zeits. phys. Chem., **25** (1898), 729; **30** (1899), 481.

(3) Zeits. Elektrochem., **13** (1907), 659.

して、その反射能を検した所が少しもその差異を認める事が出来なかつた。

(vi) Grave⁽¹⁾氏は鐵を真空中で熱し 357°C で受働性を帯びる事を知つた。窒素中では自熱でこの變性を現はす。酸素及び空氣では容易に活性を失ふが、水素では受働性を帯びてゐるものでも却つて活性となる。同氏は真空の結果は多分微量の空氣と接觸したためであらうと述べてゐる。

§ 76. 受働性金屬を活性とする法

- (i) 金屬表面を磨くか又は削り取る。
- (ii) 貴金屬を陽極として受働性金屬を陰極として之を還元する。
- (iii) 受働性の金屬を加熱する。
- (iv) 稀硫酸又は水中に浸して放置する。
- (v) 強力な磁場において磁力作用を與へる。

等の上記の手段によつて完全に又は一部分活性を恢復する事が出来る。

§ 77. 受働態に関する學說 先づ物理的の考のみでこの現象を説明しようとしたものから述べる。この方面の理論についてはあまり重要なものはない。

(i) 純物理的方面より見たる説

(a) Herschel⁽²⁾氏は表面が電氣をもつたものと云ひ、Daniel⁽³⁾氏は機械的にその表面の状態が變化したものであると述べ、更に Wetzlar⁽⁴⁾氏は鐵が正電氣をもち溶媒が負の電氣をもつためであると考へた。

(b) Hittorf⁽⁵⁾氏は主としてクロムの受働性を研究して是が沃化カリウムの溶液等で受働性を帯び、其成因が酸化物に少しも關係なく又金屬表面に何等の沈澱物を見ないので、受働性の起因は表面の變質による。§ 75 の (iv) に掲げた事實によつて金屬が膨脹すれば活性となり正規の状態に收縮すれば受働性になると述べた。

(1) Zeits. phys. Chem., 77 (1911), 77.

(2) Ann. chim. Phys., 54 (1833), 87; Pogg. Ann., 32 (1839), 211; Phil. Mag., 11 (1837), 329.

(3) Phil. Trans., (1836), 114.

(4) Ann. des Mins., 2 (1832), 322; Mag. de Pharm., (1820).

(5) Zeits. phys. Chem., 34 (1900), 399.

(c) Schmidt⁽¹⁾氏は受働性と表面張力及び硬度との間にある平行せる關係の存在する事を見出して金屬の受働態を正規の状態に、之が腐蝕、加工又は溶解してゐる瓦斯を排出せしめる事等によつて攪亂されて活性の状態になるのであらうと考へた。金屬が暫時溶解すると再び元の状態に戻る。その速度は柔軟性の金屬ほど大の様であると述べてゐる。水素、酸素、窒素等の瓦斯を通じて金屬面に十分飽和させてその電溶壓を測定した所、瓦斯をとかせる金屬は電溶壓が著しく變化する事を認めた。又鐵面に酸素を發生せしめた所がそのために活性になり、通常は硝酸加里の如き溶媒に溶解しないのであるが之にとけたと云ふてゐる。これらの現象は後述の酸化被膜説とは全く反對の事實である。しかれどもこの説によつても鐵が硝酸によつて週期的に侵される事、分極作用、活性と受働性と容易に移り變る事、兩者の電溶壓に大差のある事、等を説明する事は出来ない。

(ii) 純化學的方面より見た説

次に純化學的の立場より考察された説は次の如きものがある。

(a) Mousson⁽²⁾氏は濃硝酸が多くの金屬を侵す時には硝酸自身二通りに分解する事に基因すると述べ、更に Fischer⁽³⁾氏は濃硝酸に不溶解の硝酸鹽が出来るためであると云ふた。しかれども是等の説が不十分なる事はこの受働性は硝酸以外のものによつても出来又硝酸によつても容易に受働性にならぬ事もあると云ふ點で明である。

(b) Faraday⁽⁴⁾と最近の Evans の説、Faraday氏は酸化被膜説を提出し多くの學者によつて賛成せられたものである。受働性の成生が常に酸化現象に伴ふて起るので、金屬はたとひ肉眼的に認める事は出来なくともその表面が酸化せられ、又は酸化物の被膜をその表面に生じ、是が金屬を保護するために受働性になる。Schulze氏の實驗及び蓄電池陽極の酸化等は明に Faraday氏の説を確めるものである。又第六章 § 47 に於て述べた如く鐵が重クロム酸加里の如き溶液中にあれば永久に腐蝕せられないが、之に食鹽を入れれば腐蝕せられると云ふ著者の實驗結果も、この酸化被膜説によつてよく説明することが出来

(1) Zeits. phys. Chem., 106 (1923), 105.

(2) Bib. univ. d Genève, 5 (1826), 165.

(3) Pogg. Ann., 6 (1826).

(4) Phil. Mag., 3, 10 (1836-1837).

る。しかれども受働性に關する研究が盛に行はれ精密な考案と研究の進歩とによつて之に反する有力な説が澤山に出て來た。Schönbein 氏は始めは酸化被膜説の賛成者であつたが、その後の研究によつて之に反對する立場となつた。受働性になつた鐵を稀硝酸に浸すと活性になる。又この鐵も同じ酸の中で陽極とすると電流の通じてゐる間は受働性である。この酸化被膜説では同一の酸に對し或る場合には溶解し、ある場合には溶解しないのは何故であるか説明することが出来ない。鐵を陽極とする時に少しも酸素を生じないで硝酸鐵を生ずる事は恰度反對な事實が起つてゐる事となる。Schönbein 氏は受働性は主に電流によるものと考へたが、それが如何に作用するか審にしておかない。又比重 1.35 の硝酸の中で鐵が週期的に侵かされる現象をこの被膜説では説明出来ない。この事實について Faraday⁽¹⁾ 氏は金屬の表面の分子は電解液中の酸素に對して恰度それによつて酸化されたものと等しい状態にある。この意味は恰もアマルガムとなつた亞鉛の分子が稀硫酸の水中の酸素に對して未だ電流の起らぬ前の状態と同様の意味のもので、この状態は非常に鋭敏な平衡の如くに考へられるものであると云つてゐる。而して Faraday 氏はこの受働性に關して自分の説が十分なものではないと云ふ事を云つてゐる。然るに最近 Evans⁽²⁾ 氏はクロム酸鹽の水溶液中に浸した光輝ある鐵の表面には透明な極めて薄い酸化被膜の生成せる事を實證して、受働態となれる鐵の表面も先に Faraday 氏の云へる如く酸化被膜の極めて薄い被膜で蔽はれるものであると結論した。クロム酸中に長く浸した鐵面に深くナイフで溝を掘り、一部分を沃化加里の沃素飽和溶液中に浸して2日間放置しておいた所、溝の部分より沃素溶液が浸入して鐵を溶解し、酸化被膜の下面の鐵をも溶解するが被膜はそのまゝ残留し、之を遊離する事が出來た事を報告してゐる。被膜が少しでも厚くなると局部的に破壊したり龜裂を生じて却つて保護被膜とはならないから透明の程度で一様に密着したものが保護被膜性が最も大であると云ふてゐる。この實驗結果は大いに注目に値すべき事實で、この受働態に關し同氏は更に保護被膜の破壊と腐蝕電流 (corrosion current) の原 (origin) と題する論文⁽³⁾ を發表してゐる。

(1) Phil. Mag., 10 (1837) 175.

(2) Evans, Journ. Chem. Soc., (1927), 1020.

(3) Evans, Journ. Chem. Soc., (1929), 92.

活性の鐵面にも酸化膜が存在するが之が破れてゐると考へてゐる。故に Müller 氏の實驗は、被膜説の反證とはならない。

(c) Fredenhagen の説 Fredenhagen⁽¹⁾ 氏によると活性より受働性に金屬が變化する時に少しも電溶壓に斷絶的の變化がないから、酸化物の如き獨立した相がその表面に成生せられるとは考へ難い。之は分極に際して發生期の酸素が徐々に金屬の表面に作用して酸化物を作り、是が金屬と固溶體を作るか又は遊離酸素が徐々に金屬に溶けて固溶體を作るものであらうと考へた。随つて是を熱すると酸素が失はれて活性を恢復する。(加熱によつて固溶體中の酸素を除去する事は出来ない) 又酸素を發生しない鹽化物の溶液等に於ては次亞鹽素酸鹽を生じ、之が分解して酸素を成生すると考へた。しかれども發生期の酸素は直に酸化作用を營むものであるから固溶體を造るとは考へ難いから、固溶體説も要するに膜を生じて保護をすると云ふ點で酸化被膜説と大差はない。陽極的分極作用によつて鐵を受働性とした弱い酸性溶液にハロゲン鹽を加へると輝つてゐた金屬は暗色の酸化膜で被覆せられ、その膜は電極面から離れて器底に落ちる。これに類似した事柄をニッケルについて Le Blanc⁽²⁾ 氏が認めてゐる。ニッケルを稀薄な苛性加里の溶液又は硫酸曹達の溶液中で受働性とするニッケルの金屬光澤は未だ失はれない。之にハロゲンイオンを加へると水酸化ニッケルがその表面に沈澱する。苛性加里の時は電極面よりその沈澱が器底に落ちるが、硫酸曹達の時には溶液にとけて了ふ。後者の場合は陽極に膜が生じて保護せられると考へる説は極めて不自然である。又斯の如く固溶體にしる酸化被膜にしる Müller⁽³⁾ 氏の實驗は之に反對する重要な研究結果である。氏の實驗は、酸素が發生する時の電壓よりもなほ 400 ミリボルトも低い電壓で鐵が十分に受働性となる事を證明した。

(d) Bennett と Burnham の説 兩氏の説は Faraday 氏の酸化被膜説と共に最もよく多くの酸化物の成立に伴つて起る受働性の成因を説明する事が出来る。この説によると、鐵が硝酸等で受働性となると、先づ一部分溶解するものであるから受働性は金屬の表面が硝酸によつて直接酸化せられて生ずるものではなく、鐵の原子が先づ第一鐵イオンとして液相に入り、之が酸化して $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ となる時に、一部の第二鐵イオンは更に過酸化物となり、是が不溶性を帯びてゐるから金屬の表面に沈澱して吸着せられると考へた。

(1) Zeits. phys. Chem., 43 (1903), 1; 63 (1908), 1.

(2) Boltzmann Jupelband, (1904), 183.

(3) Zeits. Elektrochem., 30 (1904), 401. Evans の説は之と無盾しない。

そして鐵の3價以上の化合物は不安定で遊離の状態では殆ど存在しないのであるが、之が受働性金屬の表面に於ては安定に存在する譯は、膠質化學によく見られる現象で説明が出来ること云ふてゐる。即ち遊離状態では殆ど存在しないものも膠質に吸着せられる時は非常に安定である如く、鐵の過酸化物は鐵表面に吸着せられるために安定に存在し得られる。又吸着過酸化物は適當の活性を與へる反應溶液に鐵を浸すときは還元して可溶性となつて鐵面より除去せられるから鐵は活性となる。又鐵を比重 1.4 の濃硝酸に浸して攪拌すると溶解してゆく事は第二鐵イオンが鐵の表面に過酸化物となつて沈澱する前にも彌散層より攪拌されて除去せられるために安定な吸着物を成生しないと説明してゐる。又鐵を陽極として硫酸を用ひて密度の大きな電流を通すると受働性となり、電流を絶てば活性となる譯は、電流によつて陽極酸化を受け過酸化物が鐵面に吸着するけれども、電流を除けば是が硫酸の作用を受けて溶けて分解するからであると云ふてゐる。尙ほ吸着は金屬の表面の性質を著しく變化するものではなく、隨つて一見表面には少しも變化がない様な金屬でも亦過酸化物を吸着したものと見なす事が出来ると云ふのである。即ち Müller と Königsberger 兩氏が鐵を陰陽兩極として用ひ、硫酸にとかし陽極に酸素を、陰極に水素を發生する事を見て前者は受働性となり、後者は活性を維持してゐる事を知つた、それにも拘はらず二者の表面の性質が反射能の比較測定によつても區別が出来なかつた譯は、陰極として用ひた鐵も亦著しく水素を吸着してゐたため、其面が暗黒色となつて明に變質をしてゐたためであつた。そして之が過酸化物を吸着した陽極と區別が出来なかつたのであると説明してゐる。Hittorf 氏のクロムの受働性は6價のクロム酸化物 CrO_3 は可溶性であるから其金屬面に吸着する過酸化物は $\text{Cr} \cdot \text{CrO}_3$ 、即ち $(\text{CrO}_3)_2$ であると見なし、更に硝石と鐵屑とから K_2FeO_4 の暗赤色の溶液を得て是に鐵を浸すと直ちに受働性とする事が出来るので、鐵の表面に吸着した過酸化物は FeO_3 であると斷定した。この説は酸化物の生成に際して起る受働性の成因を極めて巧妙に説明するものではあるが、酸素又は酸化剤の作用のない場合にもなほ受働性が生じ得る事を説明する事が出来ない。Grave⁽¹⁾ 氏の研究によると鐵を真空中に 357°C に熱したもの及び窒素氣流中で白熱したものが同じく受働性を現

(1) Nernst, vgl. Note 3. s. 140.

はすと云ふ事實の如きは明に過酸化物が金屬面に沈澱する機會はあり得ない譯である。又山崎博士の實驗によると銀を空氣中で熱しても酸化しない。之を冷却すると高温度の性質を幾分保有するから是を KCN の中で攪拌しながら溶解して其速度を検した所、この操作を受けない金屬より溶解速度が大であつた。之に反して銀を液態空氣で過冷した後に其溶解速度を求めた所、その速度は極めて小であつたと云ふてゐる。此現象も亦同氏等の説では説明する事が出来ない。隨つて是等の説は部分的の現象を説明したものに外ならない。

(e) Isgarischen と Obrutschewa⁽²⁾ の説 兩氏はクロムについて研究せる結果金屬の表面に生ずる膜は透明なコロイドで、その密度、附着力及びその金屬を受働性にする作用も一定のものではなく、周圍の條件に支配せられるものである。殊にコロイド化學的に作用するイオンの存在によつて變化するものであると云ふてゐる。この説によつても亦前同様の缺陷のある事は免れない。

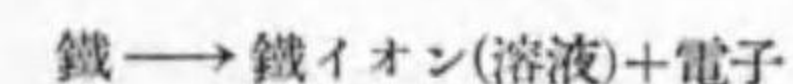
(iii) 物理化學的方面より見た學説

(a) Le Blanc の説 Le Blanc⁽¹⁾ 氏は反應速度より之を説明せんとした最初の人で、イオン化速度によるものと考へたものであるが氏自身も後に之を棄てた。

(b) Förster の説 同氏の初めの説は金屬原子から電子を一部失つて中性原子はイオンとなる。即ち



と云ふ異相反應が防止せられるためであると考へた。金屬がイオンになる時に水素が發生し、金屬とその表面に於て合金を作る。この水素が接觸的に作用すると云ふのである。鐵が水素を吸収してゐる時は常に活性である事實を基として上記 Le Blanc 氏の説が出来たものである。



この反應が非常に速度が遅いために鐵が受働性になる。この説によると活性の状態にある場合はこの反應は接觸劑によつて早められ、その接觸劑は鐵と合金を作つてゐると云ふ

(1) Zeits. Elektrochem., 29 (1923), 428.

(2) Zeits. Elektrochem., 6 (1900), 472.

事にもなる。又この反應の逆即ち鐵の鹽類溶液より鐵が電解的に分離する現象も防止せられる事がある。Förster 氏は其後に酸素を考に入れてこの説を變更した。

鐵が受働性でその電壓が非常に低いと云ふ事を考へると、水素の含有量が單に減少する事のみによつて受働態を説明する事が出来ない。寧ろ酸化剤に接觸してゐる白金の場合の如く、電極の表面に酸素が含有せられる事を假定した方がよいと考へた。白金の場合の如く受働性の鐵に於ても酸化剤の作用によつて鐵中に可溶性の又は鐵に吸着せられる第一の酸化物が出來ると假定して酸化物の影響を認めてゐる。之は酸化被膜説及び Fredenhagen 氏の固溶體説と水素説とを組合せたものである。接觸的に作用する反應とは異相間のイオンの放出で、鐵が2價の鐵イオンを放出する速度が最小な状態が受働態と云はれ、その反對が活性状態と云はれてゐる。

(c) Finkelstein と Müller⁽¹⁾ の原子價説 Müller 氏は金屬は條件によつて色々の原子價をもつもので、鐵については是を見ると $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ の平衡をもつ。鐵を電極として用ひると第一鐵のフェロは溶け第二鐵のフェリは金屬面に残つて、之が貴金屬性を鐵に與へる。そして其受働性の度は鐵の表面に存在する3價イオンの量に比例すると考へた。又 Müller 氏は受働性の鐵は6價の原子價を有すると云ふてゐる。金屬がその表面で電子を失へば陽電性を帯びるから兩氏の説は下記の山崎氏の説に近似してゐる所があるが、受働性によつて失つた表面電子は光電効果によつて電子の失はれる事に等しい事から見て、受働性となる際に表面から失はれる電子は價電子ではなく金屬によつて異なるものである。其證明は金屬の電導度が原子價と少しも關係がない事、又 Langmuir⁽²⁾ 氏はタングステンの極めて細い針金の接觸反應の研究によつて、タングステンの自由電子は價電子の數より遙に小さい事を述べてゐる事を知れる。又金屬表面の原子が失ふ電子は一部は内部原子から補足せられるが決して兩氏の考へる如く、電子を失へる金屬表面の原子は規則正しいイオンの状態を有するものと中性の電子を少しも失つてゐない原子とが金屬面に存在して、是が受働性を現はすものではない。随つてイオン説は事實と一致しない。又この説では金屬面にイオンが存在する事が何故に受働性の成因であるかを證する事が出来ない。

(1) Zeits. phys. Chem., 39 (1902), 91.

(2) Journ. Amer. Chem. Soc., 35 (1913), 125.

(d) Jordis⁽¹⁾ の説 同氏は受働性の起る譯は酸素が金屬の表面に金屬的に析出して、この金屬的酸素が金や白金よりも著しく低電壓をもつためであると考へた。即ち酸素はイオンにならないから陽極で分極作用をすると同時に合金が成生せられ、この合金が電極となる。そして之は金屬の性質に應じて酸素の含有量が異なるために受働性の度も異なるのであると説明した。又金屬的の酸素と非金属的の酸素の可逆反應の速度によつて受働態に保たれる時間に長短があると説明してゐるが、酸素に金屬的のものがあると考へる事に無理があると思はれる。

(e) 山崎氏の説⁽²⁾

甲、酸化と關係なき受働性成因の説明 金屬を眞空で熱すると其表面より盛に電子を放出する。随つて金屬表面の原子は其電磁的配列の變化を生じて電子の缺乏せる状態が安定な配列となる。一原子について考へると其表面電子が加熱によつて電子輪より逃出するときは、陽核が殘餘電子を牽引する力は完全に中性の時より大であるから電子輪は收縮しなければならない。故に金屬表面に配列せる電子を失つた原子群は皆其電子輪の收縮を生じなければならない(此際に内部隣在原子より表面原子へ電子の移動が起り部分的に喪失した電子を補ふが決して完全ではない)。此状態では電子の電磁抵抗が著しく増大するから此金屬を一定條件で一定溶液に溶解し其速度を測り、少しも加工を受けない金屬のものと比較すると其溶速は小であるべきである。又是を紫外線に曝しても電子の逃出は困難であるから光電効果の疲衰を示す。又壓縮せる銀板の溶解速度の減少及び白金の表面密度の増加によつて過電壓を増大しても金屬が壓縮せられるときは其原子の電子輪に收縮を生じて電子の電磁抵抗は増大する。

又銀、銅を薄く汞化すれば表面に水銀と銀又は銅の固溶體を生じ表面密度が増大し、是等の金屬原子は壓縮せられたと同一状態を取る。そして其溶速も汞化せられない金屬に比して非常に小で今銀について一例を示すと第103表の如くである。

斯の如き溶速に非常なる差異のある事は溶解する金屬面積が汞化により減少する事に歸

(1) Zeits. Elektrochem., 11 (1905), 789.

(2) 日本化學會々誌, 43 (1922), 635.

せなければならない。其は金属面に穿孔しても溶解速度に減少を生じないことに徴して明である。

第 103 表

銀の状況	25°Cの溶解速度 $g \times 10^4$
KCN 中の普通銀板	2.90
KCN 中の汞化銀板	1.41

随つて速度の減少する原因は金属が汞化により水銀と表面に固溶體を作り密度が大となり、其電子輪の壓縮を生じ且水銀原子と金属原子との相互電子引力の爲に電磁抵抗が増大したと見なければならぬ。

又液態空気で冷却した銀の如きも低温で收縮し、其電子輪が強く壓縮せられたものが常温に歸つても其履歴保存の特性によつて良く低温の性質を維持し、電子の電磁も抵抗が大となつてゐるので受働性を呈するものであらう。随つて此金属も是を適當の温度に加熱し原子の電子輪の壓縮を常規に恢復し、又は表面電子を喪失した金属でも加熱によつて電子の運動エネルギーを増大せしめれば内部原子の電子輪より電子の補足を受ける事が出来る。又外部に容易に電子を放出し得る還元劑を持ち來たつて（水素等）加熱すれば其電子を享受して常規の電子輪配列に復歸し皆活性を恢復する。

又金属の壓縮と受働性の平行せることは第一に Nichol and Franklin⁽¹⁾ 及び本多博士の研究により明かである。前者は受働性を帯びた鐵が磁場で活性となることを示し、後者は鐵の合金（ニッケル及びコバルトとの合金）を磁場で處理すれば其の長さが伸びることを示すものである。本多博士は其伸長の原因を磁子が一定の磁力線の方向に規則正しく配列する爲に歸せられてゐる。是を電子論より考へれば合金成生によつて壓縮せられた原子の原子輪は強力な磁場の作用を受けて電子輪上電子の配列に擾亂を起し、是が受働せる状態を取り得る安定の新配列に變化し、合金を成生せる金属原子の電子輪が膨脹し、其相互距離が大となる爲に電子の電磁抵抗が減少するものである。本多博士の説明及び上記の説明に基けば受働性成生の基因が電子の喪失によるものは磁力によつて局部電流が生じ内部原

(1) Journ. Amer. Chem. Soc., 32 (1910), 750.

子等より缺乏電子を補足せられ得るから活性となる事が出来る。

斯の如く電子輪電子の配列變化により電磁抵抗の變化を生ずる性質は電導度測定が金相學の研究に熱分析と共に重用せられる原因である。又此電導度 σ は電子移動の難易の規矩となるもので電子説により理論上

$$\sigma = \frac{N'e^2ul}{4aT} \quad (1)$$

にて表はされることは衆知の事實である。今此式を見るときは電導度の減少は其自由行路 l の減少によつて證し得るから一見電磁抵抗（即ち電子が移動せんとすれば常に其方向に逆ふ電力を生ずるもの）の考を必要としない様に見へるが實は然らず。 l の減少は電子輪の收縮を來たすによつて其電位勾配を増大し l が大なる時よりも電磁抵抗が増大するもので、上式は換言すれば電磁抵抗の函數でなければならぬ。同氏は金属電子の運動エネルギーは絶対零度に於ても零でなければならぬ。即ち

$$\frac{1}{2}mu^2 = a(T + \Delta) \quad (2)$$

として表はすべきことを述べてゐる。即ち絶対零度では

$$\frac{1}{2}mu_0^2 = a\Delta \quad (3)$$

となり、 a は氣態に關する常數で

$$a = \frac{3}{2} \frac{R}{M} = \frac{3R}{4N} \quad (4)$$

但し M は原子量で原子番數 N 或は電子總數の二倍である。而して Δ は物質に固有の常數で絶対零度に於て考へる物質の電子の運動エネルギーに比例するものである。随つて此價は絶対零度で考へる原子に固有な電子配列の状態により定まるものでなければならぬ。本多博士の自由行路式

$$\frac{1}{l_0} = \frac{c}{\sqrt{T + c^2}} \quad (5)$$

中の c^2 を Δ と置くときは同博士の $\pi\sigma$ の修正式に一致し且つ絶対零度で二者の比が (2) 式を用ふるときは常數となる事を示し得ることを述べてゐるが、(5) 式は (2) (3) に徴するときは l が電子の固有の速度 u に逆比例することを示すものである。

是を要するに上記酸化に何等関係なく、又酸化物等の成生を明かに認め得られない状態の受働性の成因は Faraday 氏の酸化被膜説又は Bennett と Burnham 兩氏の過酸化物吸着説によつて是を證する事が出来ない。之は明かに金屬面が電子喪失又は加工により電子輪に收縮を來たし、電子の電磁抵抗が増大したことによつて説明するの外はない。

Hallwachs 氏は或る氣體が金屬面に吸着して受働性を生ずると考へた。吸着は温度の降下と共に増大するものであるから液態空氣で處理した銀板は酸素等の氣體を多量に吸着する。又是が常溫に歸るも其平衡を温度によつて變化せずして加工しない銀より多量の氣體を吸着せる爲に受働性を有するものと解する事が出来ないでもないが、是れは決して妥當ではない。即ち氣體を固體例へば金屬が吸着する速度は非常に大であるから、山崎博士の實驗の條件では液態空氣と銀板接觸の時間の長短は受働性の大小に關係がない筈であるが、實際に於ては第 104 表に示す如く受働性の度が上記時間の大小によつて異なる事を見れば表面に酸素吸着の量が時間と共に増加する爲に受働性を増すものではない。低溫であつても氣體吸着の平衡は可なり速かなるものであらう。況や吸着氣體は銀板表面原子の殘餘引力が少しも變化しない場合には銀板を液態空氣より常溫に放置せるとき完全ではなくとも直に常溫の吸着平衡の状態に復歸すべきである。随つて酸素吸着が受働性の原因にあらずして液態空氣との接觸時間の長短が受働性の大小に影響する事は金屬表面が液態空氣の温度の性質を享受するために長い時間を要する事を實驗的に示すもので、金屬が履歴保存の性質を有する原因が其電磁的配列を變化するために大なる抵抗のあることを示すものである。

第 104 表

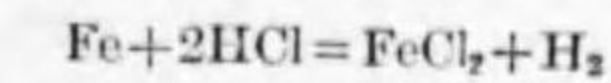
液態空氣に浸した時間 (分)	25°C の溶解速度 $Y \times 10^6$
30	0.62
49	0.59
60	0.36

乙、酸化剤による受働性成因の説明 同氏は電子説による受働性が酸化現象と關係なく生じ得ることを説いたが、酸化剤の作用により明に過酸化物又は酸化物の沈澱が金屬板

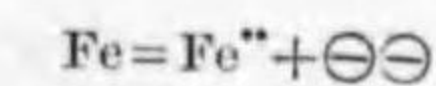
に生じ受働性を生ずる機構は如何に是を説明するかと云へば、其原因を金屬が溶解するに際して陽核電荷と電子間に平衡が維持せられない爲に金屬表面に電子の缺乏を來たす結果を生じて表面原子の電子輪に電磁抵抗の増加を來たすためであると説明した。

一般に金屬が其溶媒に溶解する際の反應を表はすに常に平衡が成立せるものと假定し化學方程式で記すと

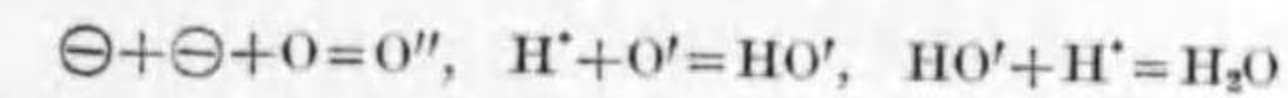
例へば鐵が鹽酸に溶解する際に起る反應は



或は



で示し溶媒により水素が發生しない。是が酸化せられる反應の最も簡単なものを示せば



即ち電子は金屬と溶媒の間に可逆的に平衡を保ちながら受授せられるものであるが、其は金屬の溶解速度が無限に小なるとき、即ち理想的溶解の際のみ現實し得る事で、金屬が目で見られる程度で溶解する際には表面原子が其固有の空間格子と放れ溶相に移る時は是が金屬面に連結せる電子輪に大きな擾亂を起し過剰電子は常に溶相に移り金屬面に瞬間的に電子の缺乏を生ずるものと考へた。例へば、ラヂウムの崩壊現象の如き最も著明な衝動的現象である。しかし乍ら此現象は甚だ猛烈なもので常規反應と比較する事は出来ないが、金屬溶解の際の電壓を測定し、是が脈搏的に或は大となり或は小となり次第に降下することを見ればラヂウム崩壊の際の電子的擾亂と何等異なることなく只其度の強弱あるに過ぎないことがわかる。即ち金屬が溶解するに當り或る瞬間には活潑に多量の原子が溶相に移り又は多量の電子が金屬面に沈澱し又他の瞬間には其作用が緩徐となり金屬面に電子の缺乏を來たし次第に其電壓を降下して溶速の減少と電子の缺乏とを生ずるものである。即ち溶解現象は精細に是を觀察すれば衝動的現象である。随つて或る瞬間に金屬が過剰の電子を表面に於て喪失するときは其原子核が殘餘電子を強く牽引し表面電子全般の電子輪の收縮を生ずることは上に記述した事實と何等異なる處はない。

而して電子が母體金屬原子の羈絆を脱し得るには溶媒中に電子を極めて容易に收得し得

るもの、即ち強酸化剤が存在するほど容易で強酸化剤ほど速に受働性を生じ得る。又一方電力を供給して溶解する際には電流密度の大なるほど金属面より多数の電子が電流の方向に流れ去り溶液より供給する量では常定の平衡を保持す事が出来ないから速に受働性を生ずる。是に反し溶相に極めて容易に電子を放出し得る還元剤が過剰に存在するときは金属より電子の放出を防止し、却つて電子は金属面に移動し得るから強度でない受働性は直に活性に変化せられ又電流により金属を溶解するに當つても溶相より絶えず電子が金属面に移り得るから金属面に電子缺乏を生ぜしめない。即ち金属面に變質を來すことがない、既に金属が表面電子缺乏によつて其電磁抵抗を増大し受働性を帯びるものとすれば酸化物等の金属面に蓄積する作用は如何に是を説明するかと云へば、此は副反應に屬すべきものとして解すべきである。即ち溶液に入つた金属イオンは金属表面原子の殘餘引力によつて其表面に吸着せられ、更に其外圍には濃度の次第に遞減せる滲散層を生ずる。そして此鹽類は溶媒と金属との性質により水に極めて良く溶けるものと然らざるものがある。

Hittorf 及び Müller と Königsberger 氏等の研究は前者に屬し多くの場合は後者に屬する。前者に於ては金属原子が或る瞬間に衝動的に多量にイオン化し溶相に移るが、其溶度積を超過せずして金属面に沈澱物を生じないが、後者殊に溶相に水酸根が著しく存在する場合には瞬間的に多量の水酸化物を生ずるから、溶相に於て其溶度積は直に超過し金属面に水酸化物の沈澱を生ずる。扱て金属面に於ては瞬間的に過剰の原子が溶解する爲め即ち過剰の電流が通過せる爲に表面電子の缺乏を生ずるから是が補充を溶相に仰ぐ様になる。然るに溶媒が還元性を有しない即ち容易に其電子を放出して金属に賦與する事が出来ない様、又は原子と共に出た電子を收縮する酸化剤のあるときは溶解した金属イオンが更に多價となり自己の電子を放出して金属面に供給する様になる。此作用は溶媒が強酸化剤で電子を收得する性に富めば更に一層顯著となることは勿論である。随つてクロムは受働性では6價イオンとして溶解し、鐵等の金属面に酸化物を沈澱するものは其が更に高級酸化物となる。而して此蓄積物は其性質により或る時は金属面を被覆し全く其溶解を防止する。又或る時は大なる影響のないものもある。即ち銅をアムモニアに攪拌しながら溶解するとき其表面に肉眼的に容易に識別し得る沈澱物を生ずるが顯著な溶解速度に影響を生じない。之に反して苛性曹達を加へたアムモニアに銅を溶かすと其表面の色彩に変化を呈する

程度で金属の性質に著しい差異を見て其溶解速度が著しく減少する。

随つて金属が共溶媒に溶解する際に生ずる受働性の直接の原因は金属表面に電子の缺乏を生ずる爲に是が收縮し電子の電磁抵抗が増大し原子が自己の空間格子より脱出するためには大きな抵抗を受ける様になる。其表面に過酸化物の蓄積するのは記述せる如く副作用に基き此沈澱物が其性質によつては更に金属の溶解を妨ぐる助けとなり得るものもある。しかれども金属受働性は是等過酸化物が沈澱する爲に生ずるものではなく、受働性を金属が受ける結果特種の場合には過酸化物を沈澱し特種の場合には沈澱しない。而して此受働性は金属表面に止まる性質であるから其性を受くる爲に多量の金属原子の溶解を必要としない。殊に溶媒が強酸化剤であるときは多量の電子を取つて變化し得るから殆ど金属の著しい溶解を見ないで直に受働性に變化し得るものである。

又鐵を空氣又は酸素中で僅かに熱し受働性となることも其原因を表面の電磁抵抗の増大によつて説明出来る。即ち金属は良導體であるが是が酸化物となれば電氣を導かない様になる譯は金属の自由電子が酸素原子の爲に束縛せられる事によつて明かであるから、斯の如き作用が生ずる道程は金属表面に吸着せる酸素原子が金属と反應し酸化物となり是が表面に吸着するので、是等酸化物の殘餘荷電子が表面金属の殘餘荷電子と結合して金属面の電子の電磁抵抗を増大する。それで光電効果を検すると其疲衰の著しい事を知るのは當然の結果である。換言すれば酸素又は酸化物と雖も吸着して金属表面電子の電磁抵抗を増大すれば受働性を生じ得るものである。即ち受働性そのものは金属面の電子の電磁抵抗の増大せる状態を云ふものである。

尙ほ金属表面に氣體吸着の状態及び酸化物成生の状態等については Langmuir 氏の數年に亘る研究 *Chemical reactions at low pressures* 並に *General properties of liquids and solids* 等を参照すべき事を述べてゐる。

(f) Russell, Smits 諸氏の原子構造論よりの説明

Russell⁽¹⁾ 氏は鐵及びニッケル、コバルト等の金属についての受働態の成生について次の如き考を提唱した。即ち受働性となる金属は鐵、ニッケル、コバルト、クロム、マンガン

(1) *Nature*, 115 (1925), 455.

の如く一般に2價のイオンとなる事で、Bohr氏の原子構造論によると第4量子軌道に電子を持ち第3量子軌道は不完全になつてゐる。仍でRussell氏は是等の金属が活性の状態にある時には各々2個の電子を第4量子軌道にもち、受働態の時には是等の電子の1個が第3量子軌道に移つた場合であると考へた。之を換言すれば化学的又は物理的方法によつて受働性金属を活性に、又活性金属を受働性にする事は、第3と第4量子軌道の電子を上記の如く移轉せしめる事であると見てゐる。而して實際多くの物理學者によつてもこの兩軌道の電子の移動は容易に行はれ得るものと見なされてゐる。Russell氏は上記の考を提出してゐるのであるが之をもつて直ちに總ての受働態の現象を説明せんとするものではないと述べ、斯くの如く原子構造論によつて考へる事もこの困難な受働態現象を説明する一手段ともなると考へるので之を提出するものである事をことばしてゐる。

受働性となつた金属の電溶壓を測定したものが極めて僅ではある事が知れてゐる。尤も斯の如き測定値が何を意味するかわからぬと主張する學者もゐるが、Russell氏はこの受働性になつた金属の電溶壓と活性金属の電溶壓とを比較してゐる。之には水銀中で、同時に二つの状態の金属を得て、其等の硫酸ウラニル、硫酸第二鐵、過マンガン酸加里及び其他の酸化剤の硫酸溶液中に於ける還元溶液の還元力を比較した。水銀中に於ける金属の電溶壓はZn, Cd, Tl, Sn, Pb, Cu, Mn, Fe, Bi, Co, Hg, Ni, Ptの順序であつた。この順序は全く一定してゐて、如何なる酸化剤が還元せられる順序も同様である。又その溶液が暖くあるとも冷たくあるとも、硫酸溶液であらうとも鹽酸溶液であらうとも、果又水銀中に他金属が少し許りアマルガムとして存在してゐてもその順序は皆同一であつたと云ふてゐる。然るに普通の状態に於ける各種金属の電溶壓の順序はMn, Zn, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, Cu, Bi, Hg, Ptで、之を上記の順序と比較すると受働性を現す金属のみがその順序が狂ふてゐる事が知れる。随つてこの事實から受働態とは全く一定した条件のもとにある状態で、金属がアマルガムになつた時に生成され且つ又この状態で維持されてゐる事がわかる。この事實は又純鐵がその表面が全く電氣的に中和されてゐる時は貴金属となる事を見出したLambert氏の考と一致してゐる。

但し是等の受働性金属のイオンは貴金属のイオンの様な働はしない。例へば錫、鉛及び

銅の受働性にならない金属のイオンは硫酸溶液中で亜鉛のアマルガムで容易に金属になるが、受働性となるコバルト、鐵及びニッケルのイオンは斯の如くならない。このイオンの滲透壓の順は恐らくは普通の状態の電溶壓の順序と同様であらうと考へてゐる。若しもそうであるとすれば受働性となる金属元素は前述の受働態としての電子の配列の外に又イオンとしての電子の配列をも持つ事が出来る譯である。現今考へられてゐる鐵の原子構造は電子の数が第1量子軌道で2個、第2軌道で8個、第3軌道で14個、第4軌道で2個となつてゐる。又第一鐵イオンとしては第1軌道で2個、第2軌道で8個、第3軌道で14個、第4軌道で0と考へられてゐる。若し最後の電子の配列が實際第一鐵イオンの配列とすれば前者の配列が活性の鐵原子の構造でなければならぬ。なぜなれば活性の鐵は容易に第一鐵イオンとなるからである。故に受働性の鐵は電子の配列が(a) 2, 8, 15, 1か又は(b) 2, 8, 13, 3の何れかでなければならない。即ち各金属は第4軌道に2個の電子を持つ時には活性で、受働態の時は2以外の数の電子を持つ場合である。而してRussell氏の考は(b)より寧ろ(a)の配列であらうと云ふてゐる。なぜなれば第4軌道は1より少くあり得ない事と活性金属を受働性とする試薬又は手段は一般に第4軌道の電子を第3軌道に移すからである。實際この考は次の事實によつて強められてゐる。即ちニッケルは一般に受働態になつてゐる。之を換言すればニッケルは受働性となる他の金属と異つて活性状態から容易に受働性となり易い事である。KramersとHolst兩氏によるとニッケルの原子構造は2, 8, 17, 1の如く電子が配列されてゐる。これはRussell氏の上記考の受働態の原子の構造であつて、ニッケルの活性状態は2, 8, 16, 2となり、イオンの構造も之から導く事が出来る。

以上はRussell氏が受働態を原子構造論から之を説明した考を略述したものであるがこの外原子構造論より之を取扱つた人々もある。

Smits氏は巧慧なる同素體説を擴張した説(之も原子構造論の考)、Tafel氏、HaberとZwawski氏等の説もあるが是等の受働態の説明についてはなほ首肯し難い點がないでもない。随つてなほ精密な幾多の研究を必要とする。受働態説についてはGerdingとKarssen⁽¹⁾の兩氏が今迄の説を輯録記述した論文があるから之について参照せられたい。

(1) Gerding u. Karssen, Zeits. Elektrochem., 31 (1925), 135.

第三編

鐵鋼材料に附隨した因子

第二編に於て述べた所のものは鐵の腐蝕に及ぼす溶媒の作用即ち外的因子であつたが、本編に於ては溶媒は一定なものを使用するとして、鐵鋼自身に存在する内的因子、例へば特殊元素の影響、焼入焼戻による組織の變化による影響及び歪の影響其他之に關聯せる事項について述べる。

第十三章

鐵鋼の腐蝕に及ぼす特殊元素の影響

鐵に特殊元素を添加する時に、特殊元素の種類又はその添加量によつて合金が全部一様な組織からなる固溶體となり、或は機械的混合物として二相からなり、或は新しい金屬間の化合物が現はれて該元素と異なる影響を與へる。随つて同一元素を添加しても各々の場合で腐蝕に及ぼす影響は色々と異なるであらうと豫想せられる。又固溶體の如き一相からなつてゐても原子的には二種の異なる原子が空間的に色々の並び方をするものであるから、その空間的配置によつても亦變化するであらうと考へられる。随つて後述の如く Tammann 氏の耐酸限の説の如きものも出て來る譯である。

一方この説のみによつては説明し得られない事實、例へば鐵に微量の銅を添加すると固溶體を作るために著しく耐酸性となるが、固溶體となる事が何故に耐酸性となるか、この場合に Tammann 氏の説によつて説明し得難いとすれば、如何に説明してよいか未だ十分に審でない。溶解作用は溶液中のイオンとも著しい關係をもつものであるから勿論材料のみを考へて説明し得られないであらう。随つて茲には化學に於ける酵素の作用の如く、

たゞ漠然とその事實を述べるに止まる所も多々あるであらう。又鐵に他の元素を溶解して固溶體を作る場合には、鐵の空間格子は他の溶質元素によつて歪をうける。一般に歪をうけたものは之を受けないものよりも腐蝕せられ易いものであるから、固溶體を作るために生じた歪によつてそれだけ腐蝕せられ易くなるであらうと考へても無理ではない。尤も斯の如き歪が果して腐蝕に影響するものであるかどうか未だ十分でない。之に反して鐵に他の元素を添加して二相よりなる場合には、兩者の電位差の差によつて局部電流を生ずる事によつて、腐蝕の促進せられる事は容易に考へ得られる事實である。又金屬間の化合物はその特性によるもので容易に溶解せられる事もあり、又溶解し難い場合もあらう。この金屬間の化合物は空間的には固溶體の特別の場合として考へられ、鐵の原子配列に對して他の原子が規則正しく整數比をもつて置換してゐるものと見られる。今鐵よりも貴金屬で鐵と同配列の金屬を添加して、鐵の原子を次の如く規則正しく置換したと考へる。即ち溶液と鐵の原子とを直接接觸せしめない様にこの貴金屬元素の原子が鐵原子を常に圍繞して之を保護する様に配位されれば、この金屬間の化合物は不溶解性のものとなる (Tammann 氏の説参照)。随つて又斯の如き金屬間の化合物と鐵とが二相として存在する様な成分の合金は添加金屬と鐵との二相からなる合金とその腐蝕は略々同様となり、唯その組織の相違によつて何程か變化せられるであらう。

以上豫めの考察を與へてから以下著者の實驗結果を記述してゆこう。

§ 78. 鋼の腐蝕に及ぼす單一特殊元素の影響 實際問題上有益ならしめんがために鐵に對する影響を見ずに、著者は純鐵に炭素を入れた鋼即ち 0.3~0.6% C の鋼について、その腐蝕に及ぼす特殊元素の影響を見た。

實驗に使用した鋼材は 0.5% C 鋼で、之に Kahlbaum 社製の他の純粋な金屬元素及び非金屬元素を混入して種々の試料を作つた。不純物として含有されたものは珪素 0.09, 磷 0.024, 滿俺 0.08, 硫黄 0.065 及び銅 0.037% 位の程度であつた。但し滿俺を添加せる場合に使用した滿俺は 97% のもので、之に炭素 0.02, 珪素 0.07% 及び鐵の不純物を含めるものであつた。又磷、硫黄の合金に於ては豫め是等とアルムコ鐵より母合金を作つて、更にこれと炭素鋼で所要の合金を作つた。試料の製作には先づ鋼を熔融して之に少量宛の各元素を加へて十分に攪拌して能ふ限りその組成を一様にし、金型に鑄造して直徑 6 耗、

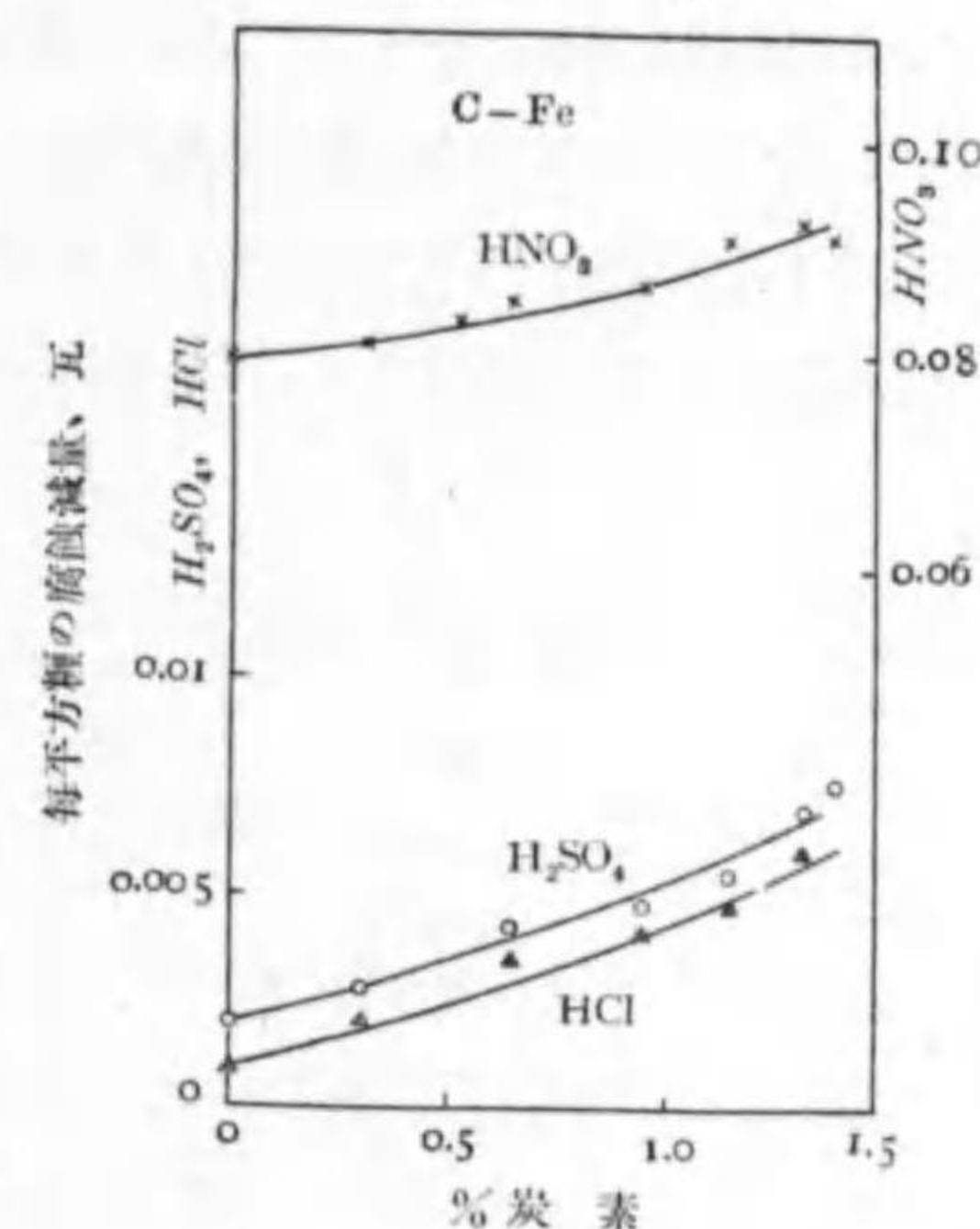
長さ 130 耗の棒とした。更に之を夫々の状態圖を調べてその適當の溫度に數時間焼鈍を行つて、是等のものから更に直徑 4 耗、長さ 20 耗の棒に削り表面は最も細い研磨紙によつて十分に研磨して表面を同一の條件とした。而して試料は何れも皆ベンゾールで表面の油脂を完全にとり除いて水分より遮斷して乾燥器中に貯へて置いた。

實驗の方法は試料を静止した 400 耗の 5% 硫酸、鹽酸及び硝酸中に室温のまゝで放置し、5 時間を経過せしめて後に取り出して、その表面に附着した錆を刷毛でこすり去り、水、アルコール、エーテルで洗滌後乾燥して實驗前後の重量の差をもつて腐蝕量と見做し、實驗前の試料の表面積から單位面積についての腐蝕量を數字で示した。使用した酸は化學分析用の純粋なもので、室温は約 18°C 前後であつた。

(i) 炭素の影響 鐵の腐蝕に對する炭素の影響については、鐵中に存在する炭素の状態で著しく變化する事を容易に想像する事が出来る。即ち初品として析出した黒鉛として存在する時、セメントイトの分解による第二次の黒鉛として、或は焼鈍によつて出來た燒戻炭素 (temper carbon) として存在する時、又鐵と結合した形即ちセメントイト (cementite) として存在する時、なほ又麻留田、吐粒洲、粗粒酸及び波來土の状態にあるとき等、その状態で酸による腐蝕は著しく異なる事實は既に多くの人々の知るところである。随つて單に炭素によ

る腐蝕の變化を見ても全く無意味な事柄である。仍て著者は先づ第 105 表に示す様な炭素鋼の標準化した試料をとつてその腐蝕量を檢した。第 44 圖及び第 105 表はその結果を示したもので、これから明な様に炭素量と共にその腐蝕量はほぼ直線的に増大してゐる。この實驗に使用した炭素鋼は純鐵と炭素のみから精製したもので、他の不純物は全く存在しないものであるから、炭素のみの影響が見られた譯である。然るに以下の (ii)~(xiii) に於

第 44 圖

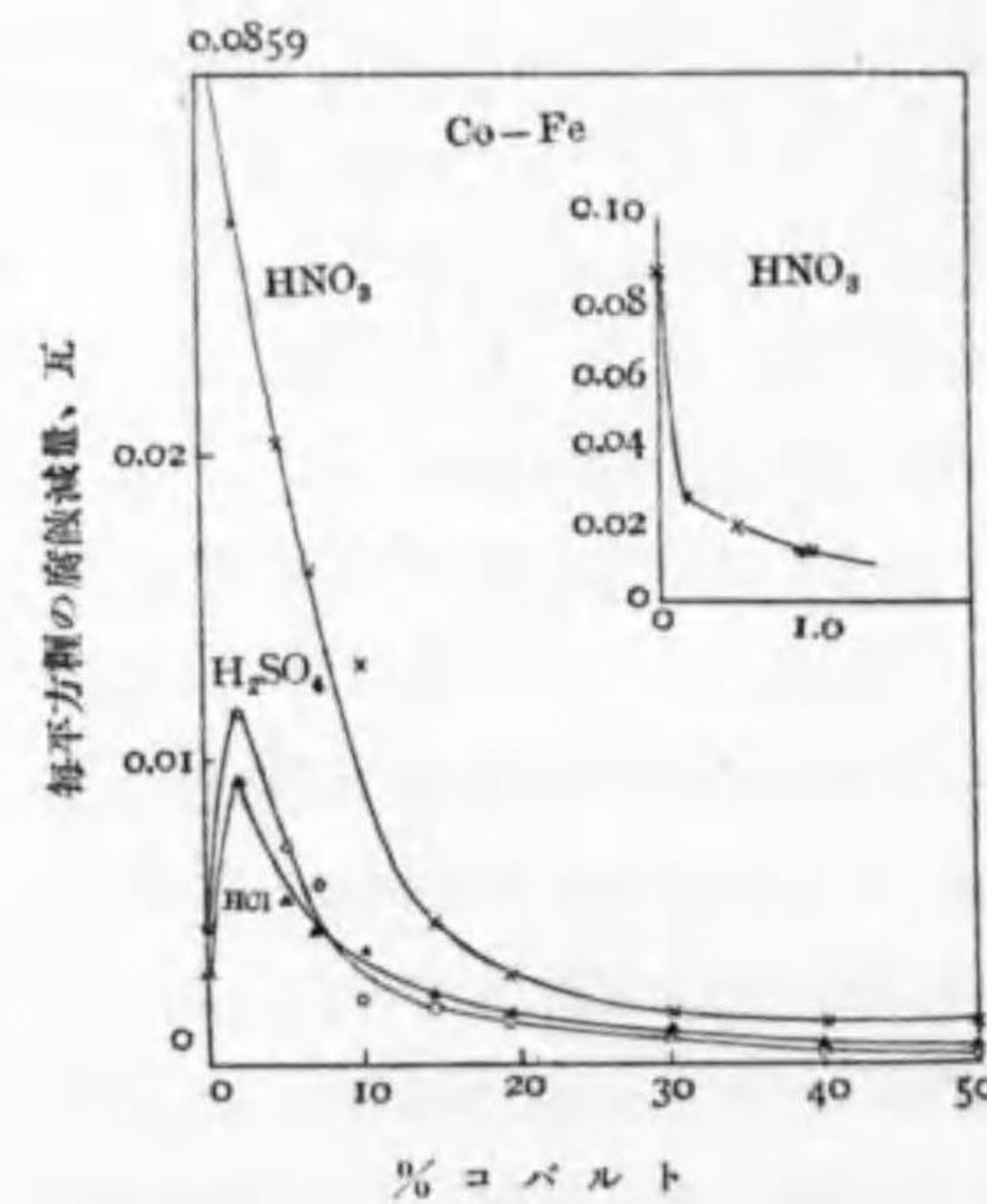


第 105 表 (炭素)

試料 番 號	% C	每平方寸についての減量、瓦 (5時間)		
		硫 酸	鹽 酸	硝 酸
1	0	0.00197	0.00092	0.07981
2	0.31	0.00270	0.00210	0.08079
3	0.52	—	—	0.08303
4	0.64	0.00338	0.00328	0.08590
5	0.96	0.00470	0.00401	0.08741
6	1.16	0.00534	0.00481	0.09135
7	1.32	0.00702	0.00568	0.09204
8	1.41	0.00762	—	0.09074

ては、上記の様な不純物を含んだ 0.5% C 鋼を使用して作ったものであるから、この (i) の場合と比較する事が出来ない事は當然である。又鑄鐵に於ける炭素の影響は、全炭素量及び其他の不純物が同一であつてもその腐蝕量が等しいとは考へられない。これは上述の如く炭素の状態で異なるからである。故に著者は 1.5% C 以上のものについては実験を行はなかつた。又炭素の組織による変化については、鋼の腐蝕に及ぼす焼入焼鈍の影響として別に実験を試みた。これについては第十六章第二節 §95 を参照せられたい。

第 45 圖



(ii) コバルトの影響 第 106 表及び第 45 圖は本実験の結果を示したもので、之から明な様に、硫酸及び鹽酸中では、コバルト 2% を含有する合金がその腐蝕量を増してゐるけれども、コバルトの量を漸次増加してゆくに従つて初めは 2% まで急激に減少し、これ以上では漸次に腐蝕量は減少する。硫酸と鹽酸中では 10% 以上、又硝酸中では 20% 以上のコバルトを含有

第 106 表 (コバルト)

試料 番 號	% C	每平方寸についての減量、瓦 (5時間)			
		% Co	硫 酸	鹽 酸	硝 酸
1	0.52	2.01	0.01154	0.00941	0.02768
2	0.49	4.80	0.00720	0.00532	0.02062
3	0.49	6.70	0.00593	0.00449	0.01624
4	0.47	10.25	0.00214	0.00369	0.01302
5	0.45	14.72	0.00192	0.00217	0.00449
6	0.48	19.40	0.00130	0.00152	0.00253
7	0.46	30.01	0.00094	0.00116	0.00156
8	0.45	39.90	0.00043	0.00072	0.00130
9	0.47	50.50	0.00047	0.00062	0.00130

する合金は、之を含有せぬものより腐蝕量を減少して耐酸性を増加する。この事實をクロムに比してみると、硫酸、鹽酸に對するクロムの影響は寧ろ腐蝕量を増大するが、コバルトの影響は上述の様に腐蝕量を減少して耐酸性を増大する。この事實は注目に値すべきものである。

(iii) ニッケルの影響 鐵の腐蝕に及ぼすニッケルの影響に就ては多くの化學者や冶金學者によつて注意をひかれて居た。Berzelius⁽¹⁾ 氏は、ニッケル鋼が他のものに較べて遙に腐蝕され難い事實に留意し、Jams Riley⁽²⁾ 氏は Abel's liquid 及び稀鹽酸中の腐蝕試験を行ひ、Wiggen⁽³⁾ 氏は沸騰點にある 10% の鹽類溶液による腐蝕と、一氣壓にある水蒸氣による腐蝕とを實驗して居る。亦 Howe⁽⁴⁾ 氏や Diegel⁽⁵⁾ 氏によつて海水、水、空氣中に於て行はれた研究がある。最近耐錆鋼の出現によつて特にニッケルの影響については幾多の研究がなされた。第 107 表及び第 46 圖は本実験の結果を示したもので、硫酸及び鹽酸

(1) Journ. Iron & Steel Inst., (1883), 716.

(2) 同 上 (1889), 45.

(3) 同 上 (1895), 164.

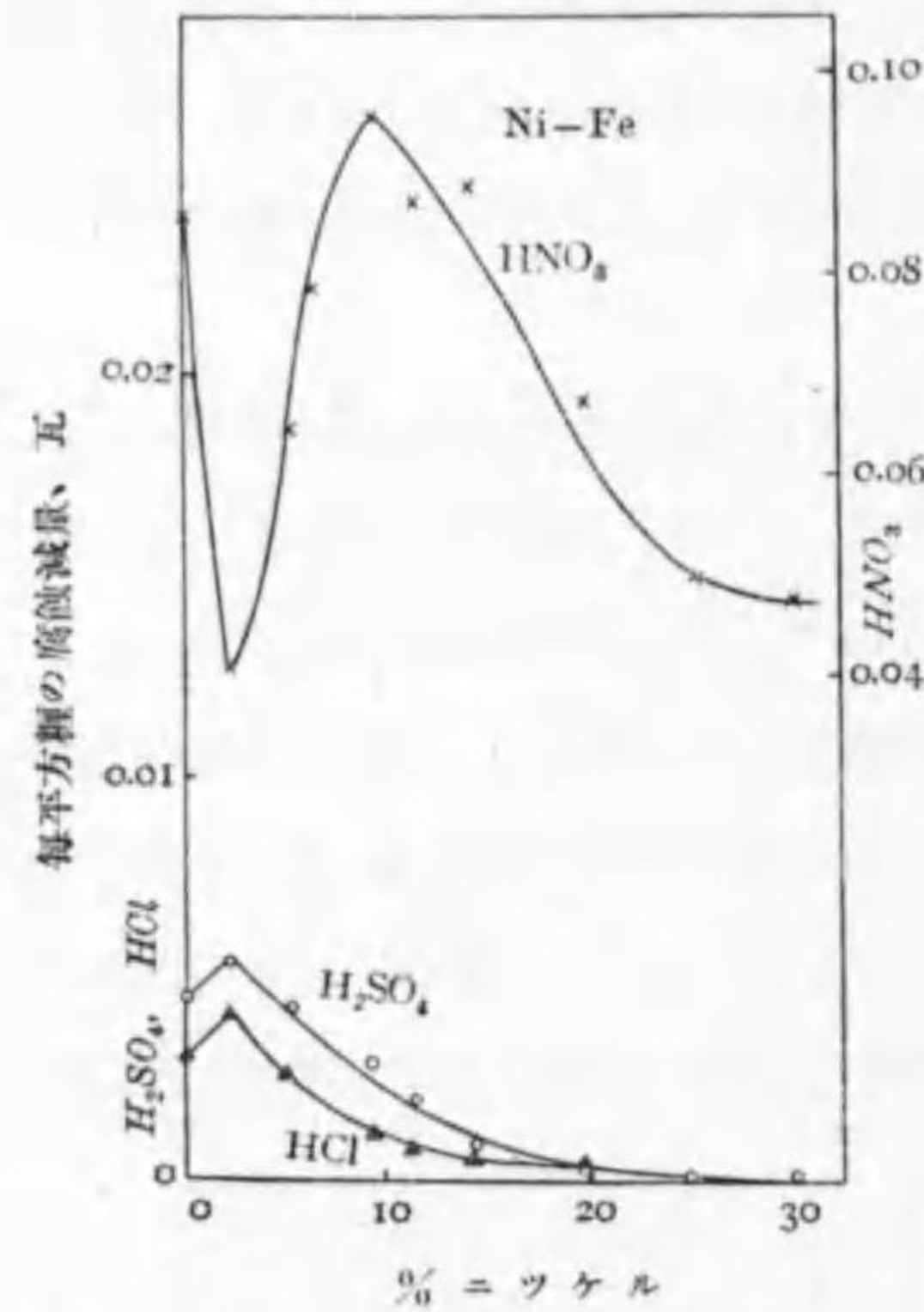
(4) 同 上 (1900), 567.

(5) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses, (1903), 157.

第 107 表 (ニッケル)

試料 番 號	%C	每平方寸についての減量、瓦 (5時間)			
		%Ni	硫酸	鹽酸	硝酸
1	0.54	2.40	0.00538	0.00416	0.04020
2	0.54	5.31	0.00427	0.00264	0.06407
3	0.49	6.16	0.00340	0.00379	0.07847
4	0.52	9.35	0.00308	0.00109	0.09545
5	0.45	11.43	0.00195	0.00090	0.08658
6	0.46	14.32	0.00058	0.00054	0.08868
7	0.48	19.72	0.00029	0.00033	0.06702
8	0.48	24.95	0.00022	0.00022	0.04982
9	0.46	29.45	0.00018	0.00004	0.04776

第 46 圖



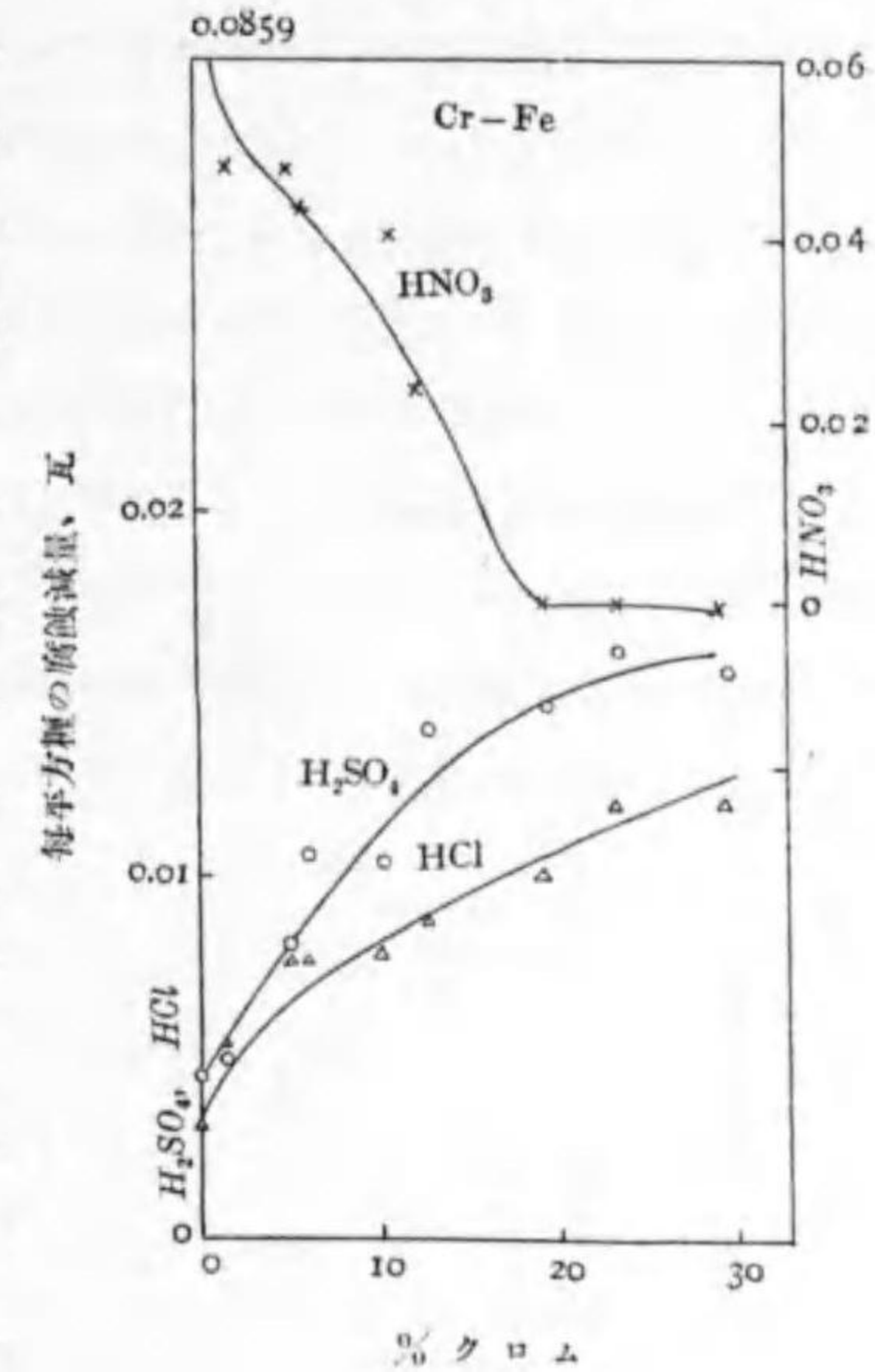
中の鐵の腐蝕を見ると、ニッケルの増加に伴ひ漸次に耐酸性になつてゆく。而してニッケルの含有量 20% 以上では著しく腐蝕量を減少する事を知る。この事實は前のコバルトの場合と同様である。硝酸中の鐵の腐蝕は僅少のニッケルを加へる事によつて著しく耐酸性を増し、ニッケル 10% まではニッケルの量に比例して腐蝕され、10% 以上で再び漸次腐蝕され難くなる。

(iv) クロムの影響 クロムの影響については古くから鐵クロム合金が鐵よりも腐蝕され難い事が Berthier⁽¹⁾ 氏によつて發見された。其後に R. A. Hadfield⁽²⁾ 氏によつて少量のクロムの存在は酸に對し著し

(1) Quoted by Mallet "British Association Reports," (1838), 265.

(2) Journ. Iron & Steel Inst., (1892), 92.

第 47 圖



く耐酸性である事が知られた。而して本實驗の結果は之と同一の結果を得たのであるが、硫酸と鹽酸とに於ては却つて反對の結果に到達した。これは先に著者⁽¹⁾が二三のクロム鋼について、酸化作用の伴はない酸には腐蝕される事を述べておいた事と同一の結果で、之は後述の如くに説明する事が出来る。第 108 表と第 47 圖は本實驗の結果を示したもので、硝酸中では 13% 以上で殆ど溶解しない事を知る。炭素量の少量のクロム鋼が硝酸や有機酸中にあつて腐蝕され難い事は、鋼中のクロムが最初にとけて之がクロム酸を作り之が強酸化剤であるからその試料の表面を酸化して薄い酸化膜を作ると考へる。硝酸は酸化能を持つ酸で随つて酸化能がその溶解作用に勝つて、一

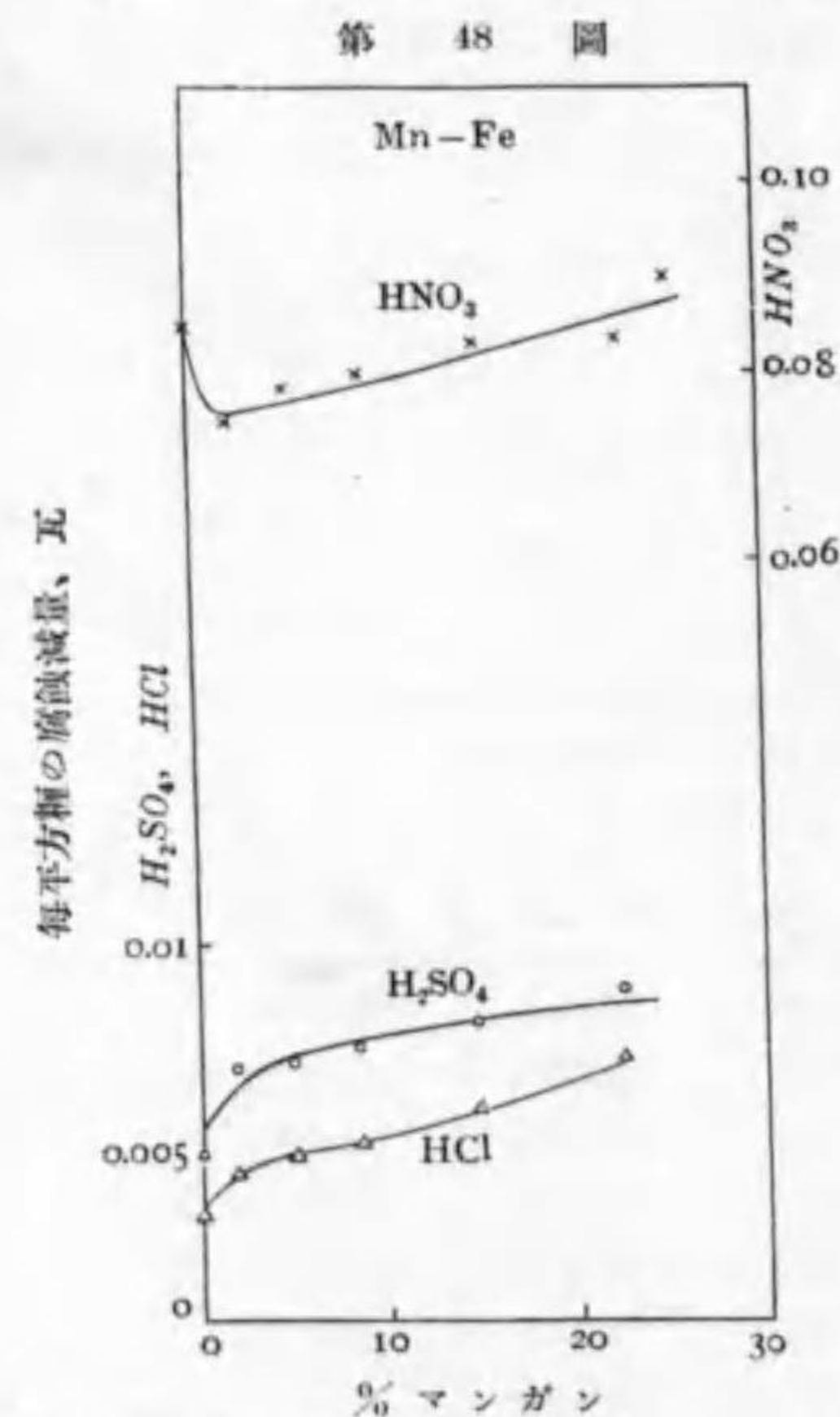
第 108 表 (クロム)

試料 番 號	%C	每平方寸についての減量、瓦 (5時間)			
		%Cr	硫酸	鹽酸	硝酸
1	0.32	2.42	0.00499	0.00541	0.04736
2	0.32	5.16	0.00750	0.00786	0.04768
3	0.30	5.75	0.01069	0.00780	0.04334
4	0.35	10.07	0.01050	0.00802	0.04045
5	0.31	12.40	0.01400	0.00897	0.02402
6	0.30	19.17	0.01475	0.01003	0.00007
7	0.28	23.80	0.01601	0.01202	0
8	0.29	29.00	0.01555	0.01201	0

(1) 金屬の研究、4 (昭和 2), 350.

度酸化膜がその表面に一樣に出来ると、最早之を溶解する事が出来なくなると見ればよい。有機酸も同様酸化膜を溶解する事が出来ないと見ればよい。次に水中ではクロム金属元素のみでは水に溶解しないのであるが、鐵が同時に存在するとクロムは溶け、之がクロム酸となつて上述の如く鐵の表面に酸化被膜を作り、随つて鐵は腐蝕され難くなると云ふ説を唱へる學者もあるが、この點は甚だ疑問である。

然るに普通の硫酸及び鹽酸の様な無機酸中ではこの酸化被膜の成生作用があるけれども、酸化物は容易に上記の酸によつて溶解されるから保護膜とはならない。又溶液中で局部的電流作用 (galvanic action) も起るために鐵は腐蝕されてゆくのである。又食鹽や鹽化加里の様な鹽類溶液中でこのクロム鋼が腐蝕される事は鐵が $K_2Cr_2O_7$ 中では數年間放置しておいても腐蝕されないが $K_2Cr_2O_7$ と $NaCl$ の混合液中では容易に腐蝕される事實と同様で、之については §47 に於て説明しておいた。本實驗の結果も之と全く同様に説明する事が出来よう。斯様に考へれば本實驗の示す如く、硝酸中では腐蝕し難いクロム鋼が硫酸鹽酸中で容易に腐蝕される事は當然と思考される。



(v) 滿俺の影響 滿俺は鐵の腐蝕に最も悪い影響を持つ硫黄を去る目的で製鋼の際に添加せられるものであるから、この見地から考へれば滿俺は腐蝕に好影響を來すものと考へられるのである。しかれども滿俺が硫黄と化合物を作つて鋼中に存在するのが普通であるから、この滿俺の硫化物の存在によつて腐蝕に悪影響⁽¹⁾を持つとも考へられる。而して今迄に Mallet,⁽²⁾ Snelus,⁽³⁾

- (1) Cobb, Journ. Iron & Steel Inst., 53 (1911), 180.
 (2) "British Association Reports," (1838), 265.
 (3) Journ. Iron & Steel Inst., (1881), 66.

第 109 表 (マンガン)

試料 番 號	% C	每平方厘米についての減量、瓦 (5時間)			
		% Mn	硫酸	鹽酸	硝酸
1	0.49	2.15	0.00673	0.00405	0.07495
2	0.47	5.12	0.00677	0.00453	0.07857
3	0.52	8.78	0.00738	0.00475	0.08050
4	0.51	14.59	0.00796	0.00575	0.08295
5	0.49	22.48	0.00886	0.00704	0.08367
6	0.52	25.20	—	—	0.09099

Siemens,⁽¹⁾ Finkenei⁽²⁾ 及び Heyn と Bauer⁽³⁾ 諸氏等によつて研究せられた結果は區々で判然たるものがない。

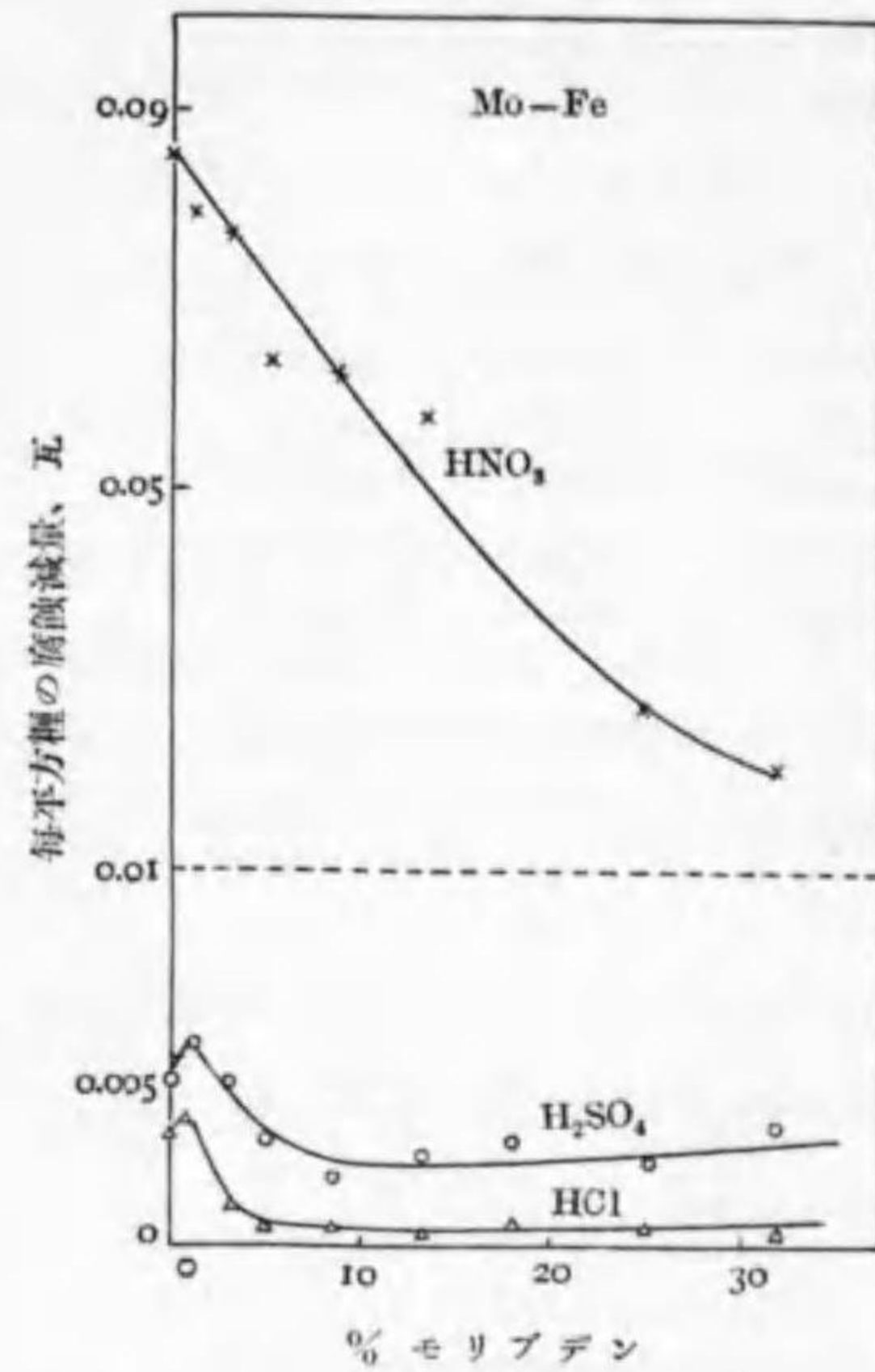
本實驗の結果は第 109 表と第 48 圖に示された通りで之によつて見ると、硝酸中では少量の滿俺の添加で耐酸性を増加するが、其後は漸進的に減少する。然るに硫酸、鹽酸中では滿俺の増加すると共に耐酸性を減少する一方である。

第 110 表 (モリブデン)

試料 番 號	% C	每平方厘米についての減量、瓦 (5時間)			
		% Mo	硫酸	鹽酸	硝酸
1	0.27	2.05	0.00564	—	0.07891
2	0.34	3.06	0.00449	0.00114	0.07652
3	0.32	5.10	0.00295	0.00062	0.06317
4	0.32	8.51	0.00190	0.00048	0.06200
5	0.33	13.25	0.00232	0.00035	0.05785
6	0.34	17.92	0.00289	0.00070	0.05622
7	0.32	25.08	0.00223	0.00047	0.02775
8	0.34	31.49	0.00324	0.00032	0.02033

- (1) Journ. Iron & Steel Inst., (1878), 425.
 (2) Mitteilungen aus dem königlichen technischen Versuchsanstalt, Berlin, 15 (1897), 277.
 (3) "The Corrosion of Wire Fence." Farmers Bull, 239, U. S. Department of Agriculture, (1905).

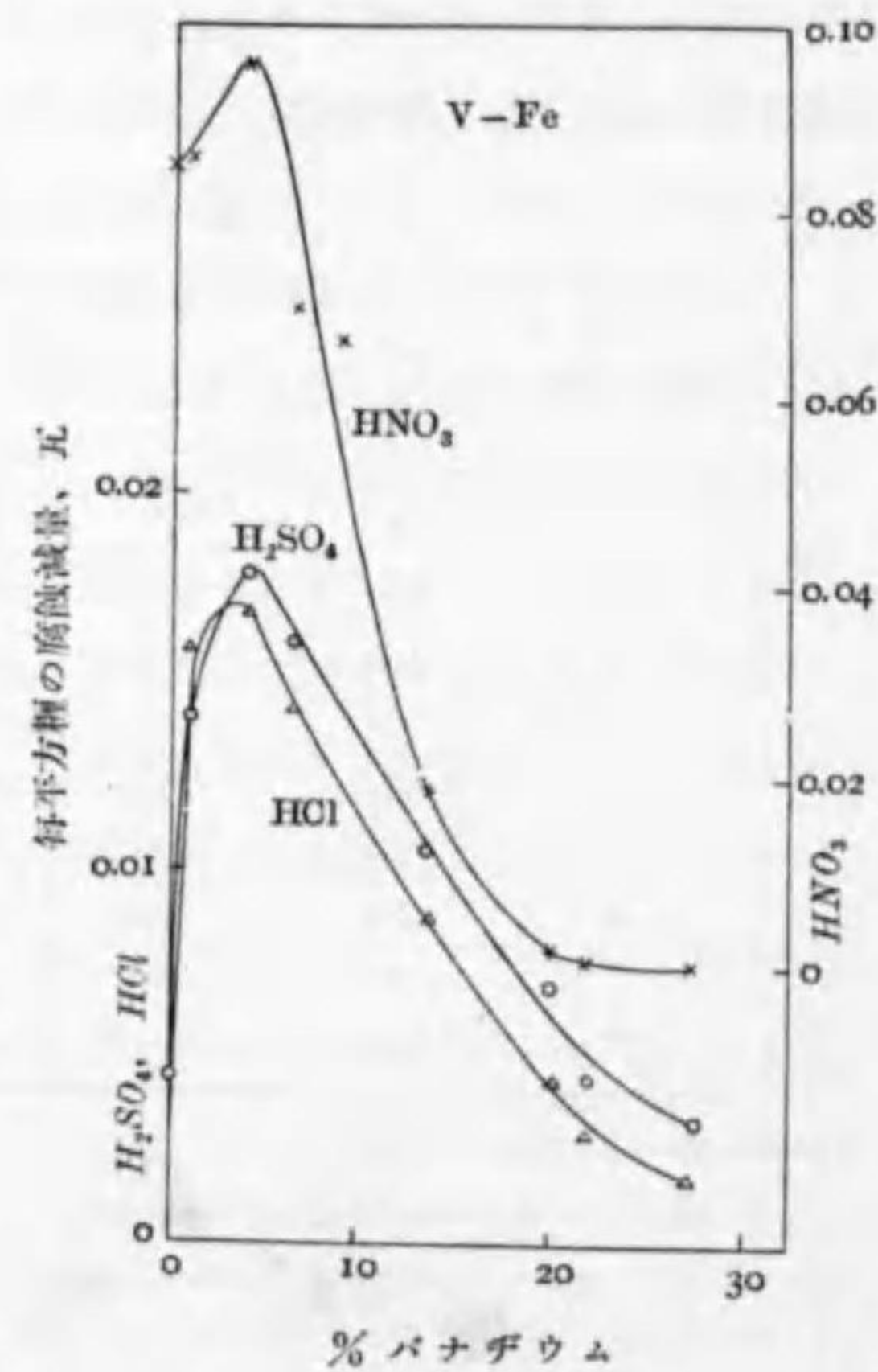
第 49 圖



(vi) モリブデンの影響 第110表及び

第 49 圖は本實驗の結果を示したものであつて、硫酸及び鹽酸中では、微量のモリブデンの添加ではその腐蝕に著しい効果を認める事が出来なかつたが、モリブデンの増加するに従つてその耐酸性を増加し、コバルト及びニッケルに比較し得られる程度である。18% 及び 25% モリブデンのものは殆ど原形と異なる。殊に 30% のものでは完全に原形のまゝと云ひ得る位であつた。硝酸による腐蝕はモリブデンの増加と

第 50 圖



共に急激に減少する一方である。

(vii) バナヂウムの影響 第 111 表と第 50 圖は本實驗の結果で、之によると硫酸及び鹽酸による腐蝕量は殆ど相似たものと見做され、著しい効果があるとは考へられない。バナヂウムの量 5% 近くのもの最も腐蝕され易くなり、之が増加するに従つて耐酸性となる。然るに硝酸中ではこの元素を添加するために著しい効果を示し、バナヂウムを 4% 以上加へる事によつて著しく耐酸性を増し、20% 以上のものは

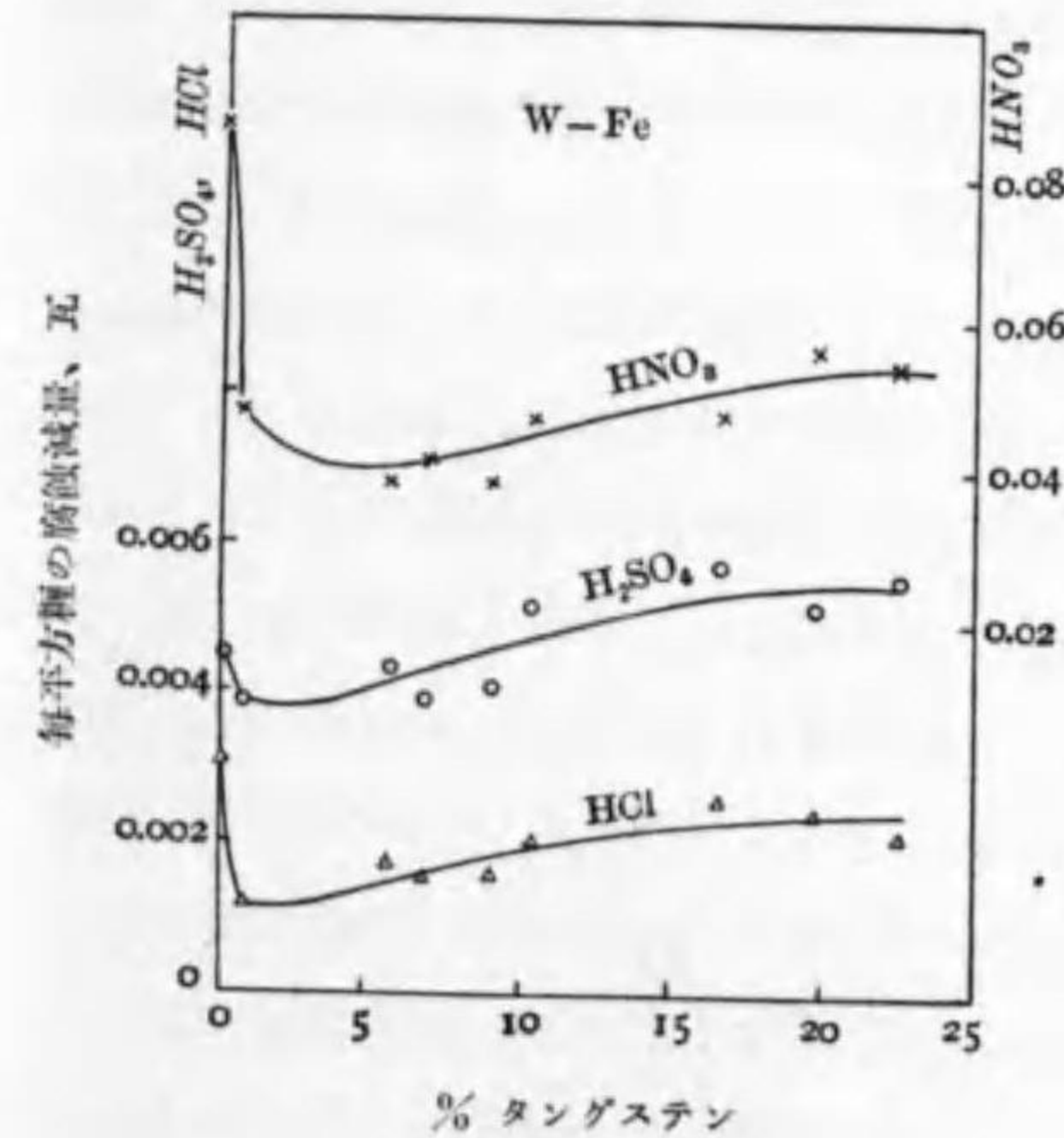
第 111 表 (バナヂウム)

試料 番 號	% C	每平方厘米についての減量、瓦 (5 時間)			
		% V	硫 酸	鹽 酸	硝 酸
1	0.54	1.04	0.01411	0.01599	0.08600
2	0.62	4.33	0.01778	0.01682	0.09624
3	0.61	6.67	0.01609	0.01436	0.06950
4	0.59	8.97	—	—	0.06728
5	0.64	13.72	0.01056	0.00879	0.01889
6	0.65	20.01	0.00686	0.00434	0.00177
7	0.66	22.01	0.00438	0.00308	0.00025
8	0.64	27.56	0.00336	0.00192	0.00005

腐蝕前と殆ど變化が認められないで元のまゝであつた。バナヂウムは週期律表に於て、クロムの隣に位するもので、随つてクロムにその性質が似てゐる點から之を考へても硝酸に對して有効であると豫想し得られた事で、事實もよく之と一致する。

(viii) タングステンの影響 第 112 表と第 51 圖は實驗の結果を示したもので、之から

第 51 圖



知られる様に少量のタングステンを添加するとその耐酸性は著しく、2.5% までは急激に、其後は徐々に、而してタングステンの増加と共に遂には耐酸性を減少する傾向を示す。硝酸と鹽酸に對してこれらの傾向は著しく、硫酸中では少量のタングステンの添加による耐酸性の増加は極めて僅少である。硝酸に對する耐酸性が少量のタングステンによつて既に著しく影響される事は注目すべき事で、少量の添加と云ふ條件に於ては却つてクロムやモリブデンよりも

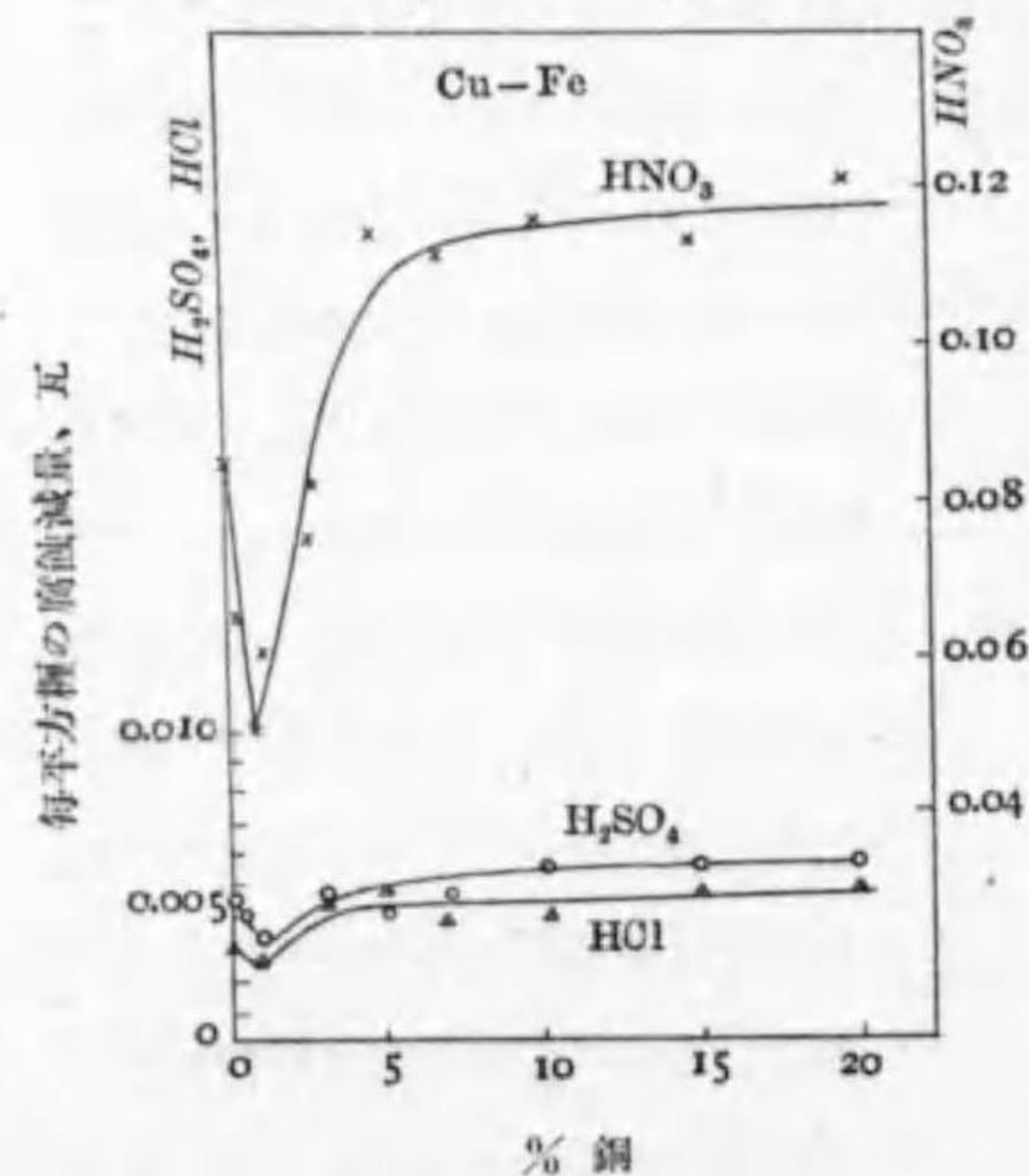
第 112 表 (タンゲステン)

試料 番 號	%C	毎平方寸についての減量、瓦 (5時間)			
		%W	硫酸	鹽酸	硝酸
1	0.52	1	0.00387	0.00123	0.04786
2	0.57	2	0.00438	0.00170	0.03820
3	0.54	5	0.00398	0.00159	0.04139
4	0.50	7	0.00409	0.00159	0.03817
5	0.56	9	0.00521	0.00203	0.04362
6	0.55	15	0.00749	0.00263	0.04704
7	0.53	20	0.00517	0.00245	0.05547
8	0.55	25	0.00557	0.00212	0.05431

有効である。

(ix) 銅の影響 銅の影響については銅の含有量が 4% 近くまでのものについて多く研究せられて、その結果は銅 2% まで耐酸性を増大し、其後は 4% までは大差ないものとせられてゐる。内田、齋藤兩氏も亦同一の結果を得てゐる。然るに本研究の結果は、第

第 52 圖



52 圖と第 113 表とに示された様に、硝酸中では銅の含有量 1% 近くまで耐酸性を著しく増加するが、5% まで銅の増加と共に再び耐酸性を減じて、銅を含有しないものより却つて著しく腐蝕される。5% 以上では銅の影響が之以上あまり認められなかつた。一方硫酸及び鹽酸中では、銅の含有量 1% 近くまで僅かに耐酸性を増す。而して 5% になると再び僅かに耐酸性を減ずる。即ち銅の影響は硝酸に對しては著しく、硫酸と鹽酸に對しては著しいものとは認められない。しかれども茲

第 113 表 (銅)

試料 番 號	%C	毎平方寸についての減量、瓦 (5時間)			
		%Cu	硫酸	鹽酸	硝酸
1	0.47	0.5	0.00420	—	0.06512
2	0.48	1.0	0.00375	0.00259	0.04520
3	0.50	1.5	—	—	0.06031
4	0.49	2.8	—	—	0.07463
5	0.48	3.0	0.00475	0.00438	0.08205
6	0.47	5.0	0.00431	0.00477	0.11421
7	0.49	7.0	0.00487	0.00399	0.11135
8	0.50	10.0	0.00562	0.00401	0.11608
9	0.51	15.0	0.00573	0.00481	0.11295
10	0.49	20.0	0.00592	0.00490	0.12103

に注意すべき事は、銅の含有量がこの實驗では 5% 以上になると、一度溶解した銅が鐵の表面に沈澱して銅鍍金される。随つて試料が溶液中に長く浸されてゐるか、又は銅の含有量が相當に多いと、試料の表面が一様に銅鍍金される。そして銅は電位列から云へば水素よりも一層陰性であるから、一度試料の全部が銅鍍金されてしまへば鋼そのものよりも數等耐酸性になる事は容易に考へ得られる事柄である。随つて試料が單純な形で、その表面が滑かで且つ腐蝕溶液が靜止してこの中に長い間試料を浸しておく場合には、銅の含有量の相當に多いものが少量のものよりも却つて耐酸性になるべきである。本實驗で銅の含有量が 5% 以上のものが皆殆ど同様の腐蝕量を示した事は上記の考から説明する事が出来よう。而して一般には多量の銅は鋼の腐蝕に悪い影響をもつものと考へられる。

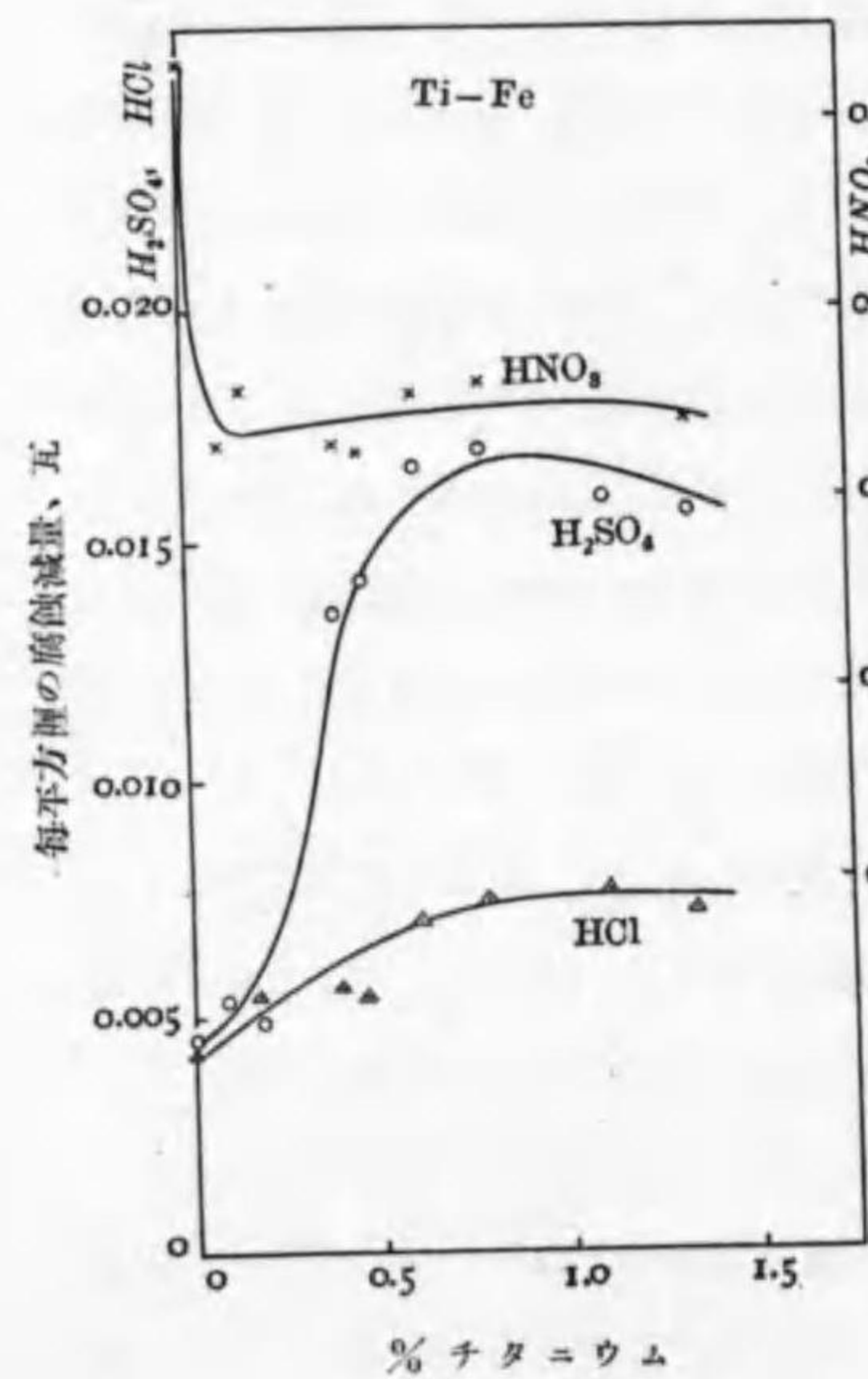
(x) チタニウムの影響 第 114 表と第 53 圖は本實驗の結果で、圖から明かな様に、硝酸に對してはチタニウムの微量の添加が著しく耐酸性を増し、0.5% 以上ではも早その影響は殆ど同一となつて、これ以上添加しても効果が認められない。一方硫酸と鹽酸に對しては硝酸の場合と全く反對でチタニウムの添加の量と共に益々其耐酸性を減少せしめる。

(xi) 磷の影響 鋼の腐蝕に及ぼす磷の影響は判然とは知れてゐないのであるが、多量の磷の存在は望ましい事ではないと云はれてゐた。然しながら本實驗の結果は、第 115 表

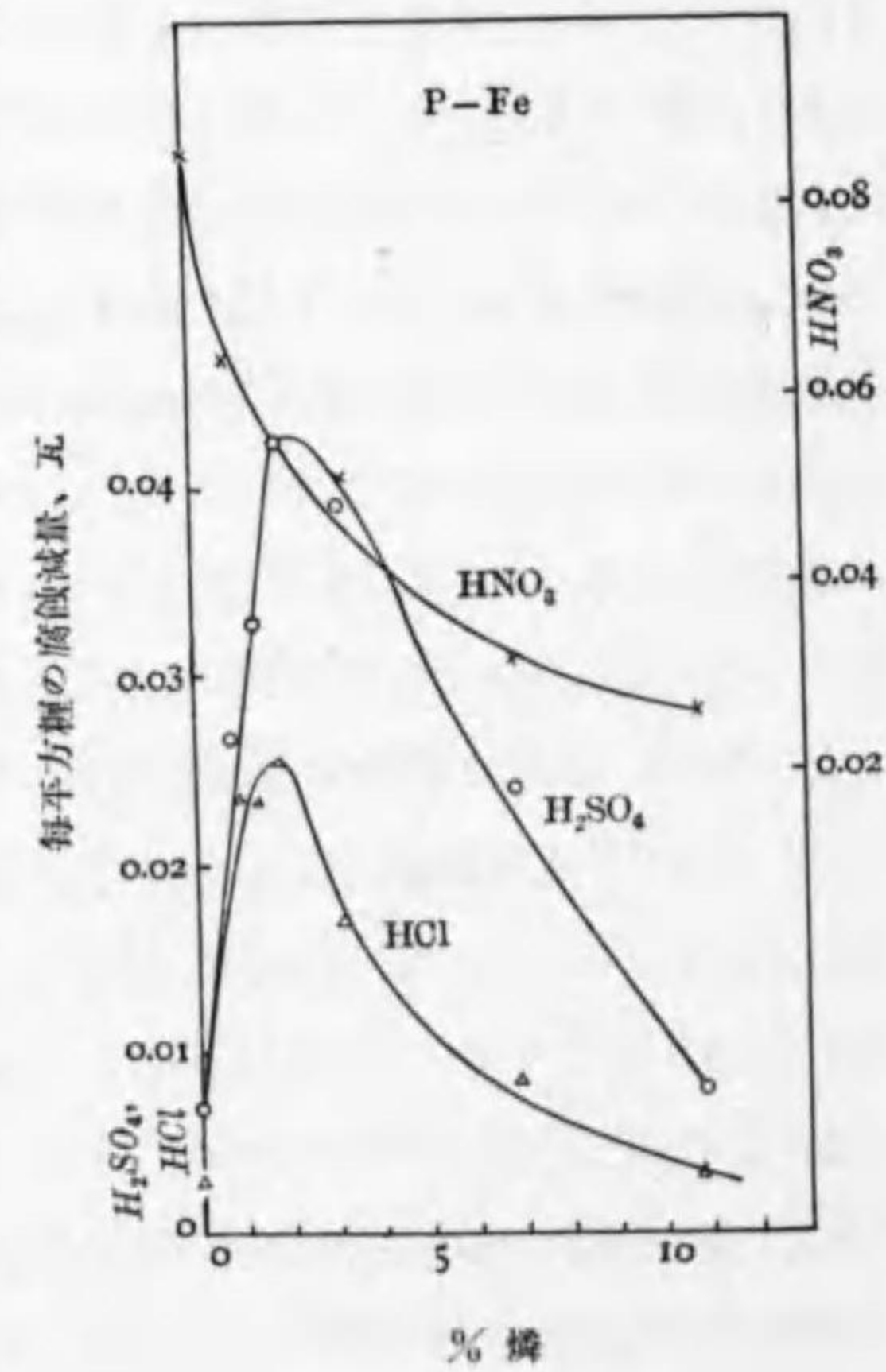
第 114 表 (チタニウム)

試料 番 號	%C	每平方厘米についての減量、瓦 (5時間)			
		%Ti	硫酸	鹽酸	硝酸
1	0.44	0.089	0.00539	—	0.04554
2	0.44	0.178	0.00490	0.00541	0.05152
3	0.43	0.388	0.01352	0.00565	0.04593
4	0.43	0.446	0.01427	0.00545	0.04507
5	0.46	0.595	0.01660	0.00712	0.05102
6	0.42	0.902	0.01683	0.00754	0.05222
7	0.43	1.100	0.01599	0.00781	—
8	0.45	1.338	0.01577	0.00735	0.04834

第 53 圖



第 54 圖



第 115 表 (磷)

試料 番 號	%C	每平方厘米についての減量、瓦 (5時間)			
		%P	硫酸	鹽酸	硝酸
1	0.45	0.75	0.02688	0.02388	0.06422
2	0.40	1.35	0.03274	0.02366	—
3	0.41	1.81	0.04255	0.02568	0.04642
4	0.38	3.10	0.03904	0.01737	0.05170
5	0.43	6.84	0.02478	0.00847	0.03177
6	0.35	12.17	0.00832	0.00351	0.02605

と第54圖に示された様に、硝酸に対しては初めは急激にそして漸次ゆるやかに、磷の増加と共にその耐酸性を増加する。然るに硫酸と鹽酸に対しては初めは却つて耐酸性を減少せしめるが、磷の添加量が2%以上になると逆に、しかも急激にその耐酸性を増大せしめる。この磷の作用は稀薄な酸に不溶性な磷化物の保護被膜の成生に基因するものと考へられる。先に第六章 § 42 に既述せる如く、著者がアルムコ鐵を $\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_2$ の水溶液中に放置した時に初めは腐蝕するが、時間と共に腐蝕量を減じて遂に保護被膜の成生によつて腐蝕が止む事實を述べた。之と同様な現象と見なされる。即ち本實驗の結果は磷の存在が鋼の腐蝕に対して効果をもたらす事を教へるものである。前述の如く多量の磷の存在は望ましい事でないといはれてゐた事は、Finkener⁽¹⁾ 氏の實驗に基いた言で、著者の實驗の結果と反對である。之は恐らくは Finkener 氏の實驗に使用された試料が多量の磷を含み、之が一樣に鋼中に存在しなかつたので局部電流作用を起して相當に試料の減量を來たした事によるものと思考される。

(xii) 珪素の影響 數年以前から多くの化學者によつて、珪素が鋼の耐酸性に極めて有効な力を持つ事が知られてゐた。Mallet,⁽²⁾ Turner,⁽³⁾ Jouve⁽⁴⁾ 及び其他の人々も、珪素の

(1) "Mitteilungen aus dem königlichen technischen Versuchsanstalt," Berlin, 15 (1897), 277.

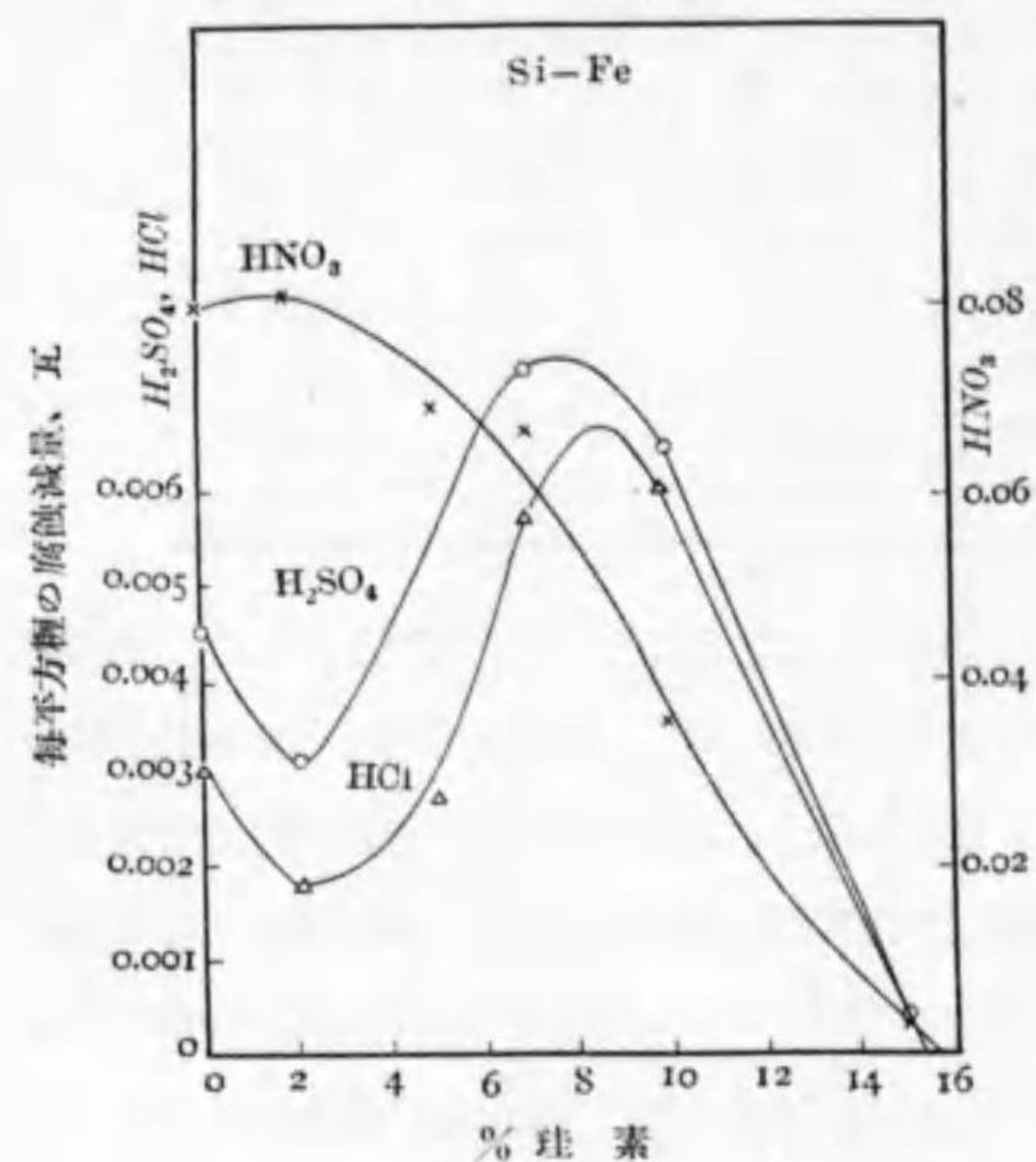
(2) "British Association Reports," (1838), 277.

(3) Metallurgy of Iron Published by Chas. Griffin & Co., (1908), 421.

(4) Journ. Iron & Steel Inst., (1908), 310.

多い鑄鐵は酸や化學實驗室の fumes によつて容易に腐蝕されない事を知つてゐた。著者の實驗結果も第 116 表と第 55 圖に示された様に殆ど同一の結果に到達した。即ち 15%

第 55 圖



以上の珪素を含有した鋼は、腐蝕される傾向を殆ど示さなかつたのである。15% 以下のものにあつても硝酸に對しては珪素量の増加と共に耐酸性を増す一方であるが、硫酸と鹽酸に對しては 2% に於て極小點を、又 8% に於て極大點を示し、8% 以上にあつては珪素量と共にその耐酸性を増加する。故に普通の鑄鐵を pumps や pipes に使用する所を、珪素を多く含有した鋼で代用すれば著しい効果がある事は論をまたない。

(§ 87 デュリロン参照)

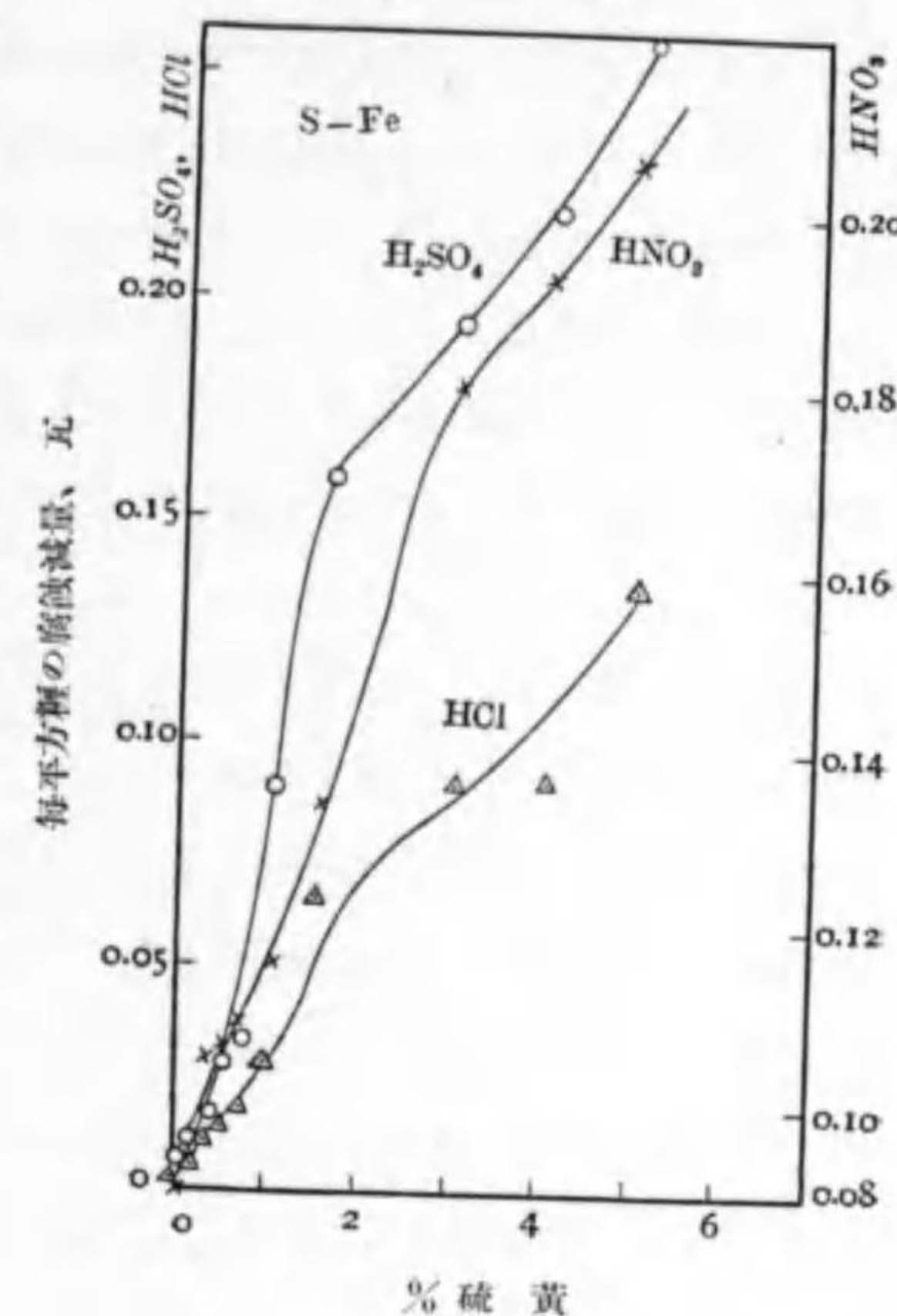
第 116 表 (珪素)

試料 番 號	%C	每平方厘米についての減量、瓦 (5 時間)			
		% Si	硫 酸	鹽 酸	硝 酸
1	0.47	2.25	0.00307	0.00181	0.08097
2	0.55	4.72	0.00607	0.00276	0.05403
3	0.54	6.95	0.00734	0.00568	0.06639
4	0.45	8.03	0.00642	0.00592	0.03516
5	0.55	15.86	0.00039	0.00040	0.00398

(xiii) 硫黄の影響 鋼の腐蝕に及ぼす硫黄の影響については既に數年以前より之が悪い影響を與へる元素の一つとして知れてゐる。第 117 表と第 56 圖は本實驗の結果であつ

て、圖から知れる様に、硝酸、硫酸及び鹽酸の何れの酸に對しても硫黄の量と共に耐酸性は益々減じ、少量の硫黄を増加する事によつて、鋼の腐蝕量を數倍も増加する事は實に注目すべき事である。一般に硫黄は良鋼に於ては硫化滿侖として存在し、普通鋼中にある組成の一部である。そして之が腐蝕に悪影響を及ぼす原因を考へると、硫化滿侖が比較的に低い融點を持つために偏析を起し、随つて部分的に組成を異にし、局部的の電流作用を起す事も一つの原因と考へられる。

第 56 圖



第 117 表 (硫黄)

試料 番 號	%C	每平方厘米についての減量、瓦 (5 時間)			
		% S	硫 酸	鹽 酸	硝 酸
1	0.34	0.106	0.01306	0.01107	—
2	0.37	0.313	0.01755	0.01252	0.10492
3	0.39	0.544	0.02949	0.01668	0.10663
4	0.42	0.730	0.03454	0.02080	0.10892
5	0.41	1.00	0.09146	0.03061	0.11591
6	0.36	1.60	0.15872	0.06559	0.13332
7	0.38	3.28	0.19447	0.09149	0.18383
8	0.41	4.39	0.22192	0.09153	0.19421
9	0.35	5.38	0.25976	0.13657	0.20657

§ 79. 鋼の腐蝕に及ぼすニッケルとクロム兩元素の影響 前述の研究で、ニッケルとクロムが鋼の腐蝕に對して好影響を與へるものである事が知れた。是等の合金は實際工業上極めて有用なものであるが、若し兩元素が同時に含有せられる場合には果して一層よい影響を與へるものであるかどうか、之は誰人しも考へる事である。實際このニッケル・クロム鋼も亦工業上重要なものである。之が腐蝕に關する研究として菊田博士⁽¹⁾が金屬材料研究所に於て研究した實驗結果があるから茲に詳述しよう。

菊田博士の使用した試験材料を分類すれば次の如くで、鋼を炭素の含有量によつて更に分けると

第1種、0.1% 内外の炭素を含有するニッケル・クロム鋼

第2種、0.4% 内外の炭素を含むニッケル・クロム鋼

第3種、0.6 乃至 0.7% の炭素を含むニッケル・クロム鋼

第4種、0.9 乃至 1.0% の炭素を含むニッケル・クロム鋼

第5種、1.2 乃至 1.3% の炭素を含むニッケル・クロム鋼である。而して是等のニッケル・クロム鋼を作るに使用した材料は瑞典鋼、フェロクロム、金屬クロム及びニッケルであつて、その化學成分は第118表に示す如くであつた。

第118表

材 料	%C	%Cr	%Si	%Mn	%S	%P	%Al	%Cu
瑞典鋼 No. 1	0.10	—	—	0.38	0.021	0.021	—	—
" " No. 2	0.29	—	0.30	0.44	0.071	0.061	—	—
" " No. 3	0.40	—	0.33	0.43	0.021	0.023	—	—
" " No. 4	0.59	—	0.32	0.44	0.018	0.025	—	—
" " No. 5	0.89	—	0.34	0.21	0.019	0.028	—	—
" " No. 6	1.19	—	0.28	0.22	0.017	0.031	—	—
フェロクロム	5.30	71.2	1.34	0.13	0.021	0.014	—	0.13
金屬クロム	0.43	95.92	0.45	—	—	—	2.84	—
ニッケル	ニッケルは 98.5% 以上含有す							

此等の材料を適當に配合して、タンマンの電気抵抗爐で豫め加熱し置いた三保舎製熔融

(1) 金屬の研究、1 (大正 13), 957.

管に鐵、ニッケル、クロムの順序に熔融した所で全部熔融し、石英管或はマグネシア製の棒で良く混じた後、溫度を少し下げ適當の溫度で鐵型に鑄込み、直徑5耗長さ150耗の圓棒を作り、この圓棒の中部だけを約70耗切りとつて試験に供した。第119表は試験材料に含有せらるべきクロム、ニッケル及び炭素の量であつて總て計算の結果である。

第119表

試料番號	%C	%Cr	%Ni	試料番號	%C	%Cr	%Ni	
第1種	1	0.1046	1.92	2.00	第2種	31	0.3923	1.92
	2	0.1016	1.92	5.00		32	0.4330	4.96
	3	0.0966	1.92	10.00		33	0.4102	9.47
	4	0.0916	1.92	15.00		34	0.4252	14.55
	5	0.0866	1.92	20.00		35	0.4402	19.37
	6	0.1135	4.80	2.00		36	0.3800	1.92
	7	0.1105	4.80	5.00		37	0.3922	4.96
	8	0.1055	4.80	10.00		38	0.4077	9.47
	9	0.1005	4.80	15.00		39	0.4222	14.55
	10	0.0955	4.80	20.00		40	0.4372	19.37
	11	0.1310	9.60	2.00		41	0.3600	1.92
	12	0.1280	9.60	5.00		42	0.3872	4.96
	13	0.1280	9.60	10.00		43	0.4022	9.47
	14	0.1180	9.60	15.00		44	0.4172	14.55
	15	0.1130	9.60	20.00		45	0.4322	19.37
第2種	16	0.1610	19.20	2.00	第3種	46	0.5840	1.92
	17	0.1580	19.20	5.00		47	0.6614	5.00
	18	0.1530	19.20	10.00		48	0.6847	9.88
	19	0.1480	19.20	15.00		49	0.7075	14.72
	20	0.1430	19.20	20.00		50	0.7225	19.54
	21	0.1410	12.48	2.00		51	0.6100	1.92
	22	0.1510	15.37	2.00		52	0.6405	5.00
	23	0.1574	17.28	2.00		53	0.6817	9.88
	24	0.1845	24.00	2.00		54	0.6768	14.72
	25	—	—	—		55	0.6718	19.54
	26	0.1445	14.40	5.00		56	0.5360	1.92
	27	0.0816	1.92	25.00		57	0.6820	5.00
	28	0.0905	4.80	25.00		58	0.6767	9.88
	29	0.1080	9.60	25.00		59	0.6718	14.72
	30	0.1380	19.20	25.00		60	0.6668	19.54

第 119 表 (つゞき)

試料 番 號	% C	% Cr	% Ni	試料 番 號	% C	% Cr	% Ni		
第 1 種	61	0.9987	2.00	2.00	第 5 種	80	1.3213	20.00	2.00
	62	0.9170	5.00	2.00		81	1.2550	2.00	5.00
	63	1.1030	10.00	2.00		82	1.1204	5.00	5.00
	64	0.9428	15.00	2.00		83	1.2300	10.00	5.00
	65	0.9578	20.00	2.00		84	1.1900	15.00	5.00
第 4 種	66	0.9800	2.00	5.00	第 2 種	85	1.3172	20.00	5.00
	67	0.9720	5.00	5.00		86	1.1970	2.00	10.00
	68	0.9835	10.00	5.00		87	1.0724	5.00	10.00
	69	0.9398	15.00	5.00		88	1.2010	10.00	10.00
	70	0.9548	20.00	5.00		89	1.1860	15.00	10.00
第 5 種	71	0.9270	2.00	10.00	第 2 種	90	1.2132	20.00	10.00
	72	0.8638	5.00	10.00		91	0.3962	8.00	10.00
	73	0.9738	10.00	10.00		92	0.4042	10.00	8.00
	74	0.9148	15.00	10.00		94	0.3923	10.00	20.00
	75	0.9494	20.00	10.00		95	0.3800	5.00	15.00
第 5 種	76	1.2900	2.00	2.00	96	0.378	5.00	20.00	
	77	1.1920	5.00	2.00	0	0.100	—	—	
	78	1.2490	10.00	2.00					
	79	1.1854	15.00	2.00					

第1種の合金鋼は真空中で約 1000°C まで加熱した後爐の中で緩冷し、第2種以下の試料に対しては、1000°C より焼入して後試験に供した。それ故に熱処理の點に於て同種のもは總て同じ條件の下にあるものと見ることが出来る。第1種の試料と第2種以下のものと何故上記の如く處理法を變へたかと云ふと、第1種のもは炭素の量が少ない爲めに、その多くは焼入しても餘り硬くならないと考へ、なるべく同じ状態の下に比較試験をなさんとする方針から、第1種のものに對してだけ焼鈍をしたので、他種に屬する試料は炭素の量が焼入の目的を達し得る範圍にあるから、一樣に 1000°C より水中焼入を施したのである。而して焼入温度は 1000°C では餘り高過ぎはせぬかと云ふ疑問があるが、此鋼のクロムの含有量が多くなると、Ac₁ 變態點が高くなる故にその點を考へて總て 1000°C より焼入したのである。かくの如く熱處理を施した後、金剛砂のグラインダーで良く磨き、

その表面積を測り、又その表面を清淨にするため苛性曹達、蒸溜水、アルコール及びエーテルの順序で試料を洗ひ、次にその重量を測定して直ちに各種の酸に浸漬した。此の實驗に使用した酸は 50% 硫酸、10% 硝酸及び 10% 鹽酸の3種であつて、その濃度は比重計で其の比重を測りそれより求めた。即ち硫酸は 1.4、硝酸は 1.056、鹽酸は 1.05 の比重のものを使用した。酸の中に浸漬して置く時間は次の如く定めた。

酸の種類	50% H ₂ SO ₄	10% HNO ₃	10% HCl
浸漬時間	24 時間	2 時間	24 時間

此外二三特種のもは 10% の硫酸も使用して見たが、10% 硫酸に對する腐蝕度が著しく弱く長時間を要したから大抵のもは上記の如く 50% 硫酸を使用することにした。

第1種の合金鋼は總ての標準ともなるべきものであるから、これに對しては硫酸、硝酸及び鹽酸の3種にて試験し、その他のものに對しては主に硫酸に就てのみ試験した。斯く酸に浸した後所要の時間を經過したものは、それを取り出してよく水で洗ひ且つ刷毛でその腐蝕生成物を脱落せしめて、前の如く蒸溜水、アルコール及びエーテルで洗ひ再び重量を測り、酸に浸漬せる前後の重量の差より毎平方厘米に對する重量の減少、並に 0.1% の炭素を含む瑞典鋼を標準とせる腐蝕比 (Corrosion ratio) を計算した。

上述の如くして求めた重量の減少及び 0.1% の炭素鋼を標準とせる腐蝕比を挙げると第 120 表の如くなる。

第 120 表
第 1 種 合 金 鋼

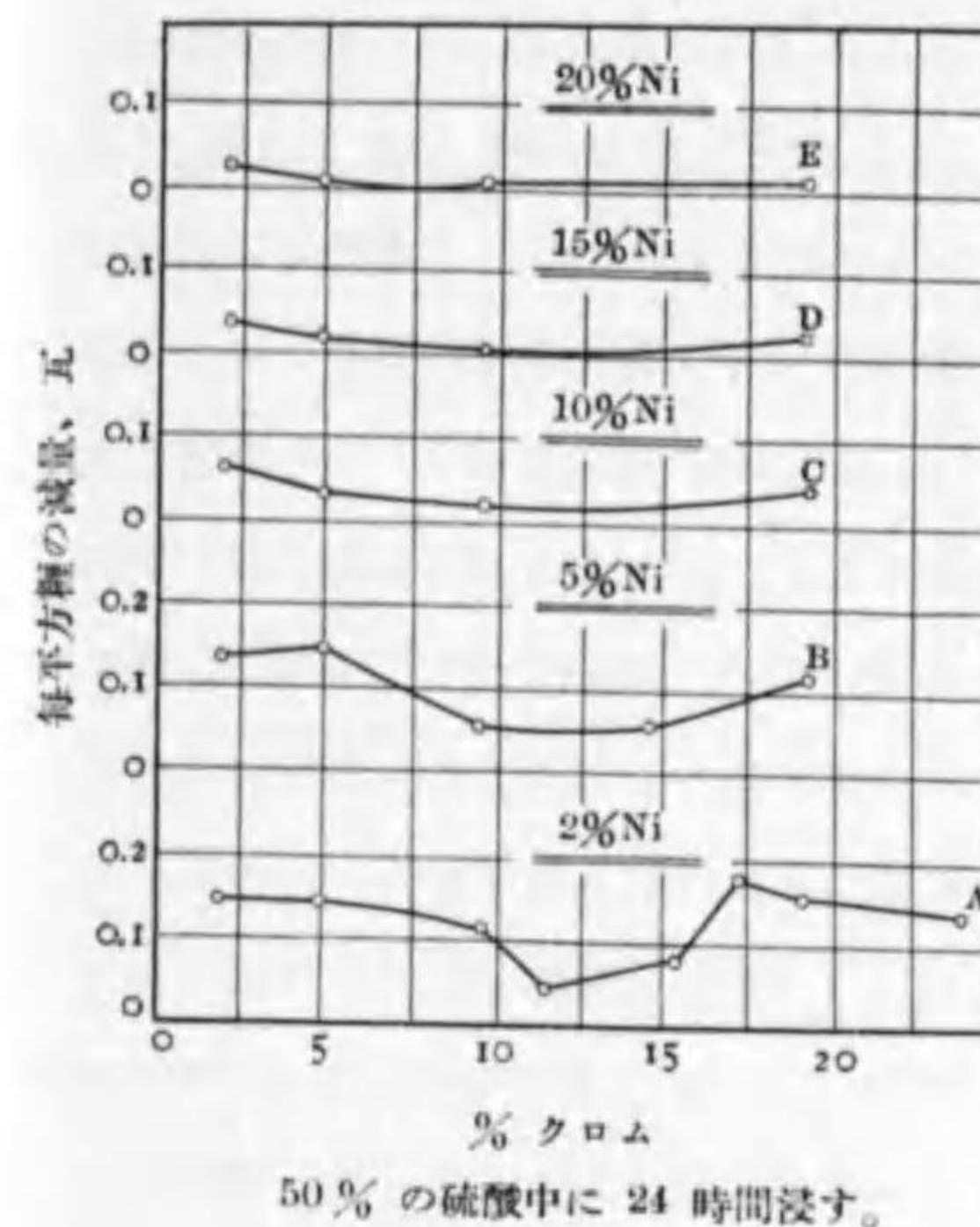
試料 番 號	50% 硫酸 (24時間)		10% 硝酸 (2時間)		10% 鹽酸 (24時間)	
	每平方厘米の減量、瓦	腐蝕比	每平方厘米の減量、瓦	腐蝕比	每平方厘米の減量、瓦	腐蝕比
0	0.1602	100.00	0.2920	100.00	0.0160	100.00
1	0.1415	88.40	0.2715	93.00	0.0490	306.00
2	0.1314	82.23	0.2823	26.70	0.0372	232.50
3	0.0665	41.50	0.2920	100.00	0.0105	65.70
4	0.0376	23.50	0.2990	102.40	0.0090	56.50
5	0.0240	15.00	0.2960	101.5	0.0068	42.20

第 120 表 (つづき)
第 1 種合金鋼

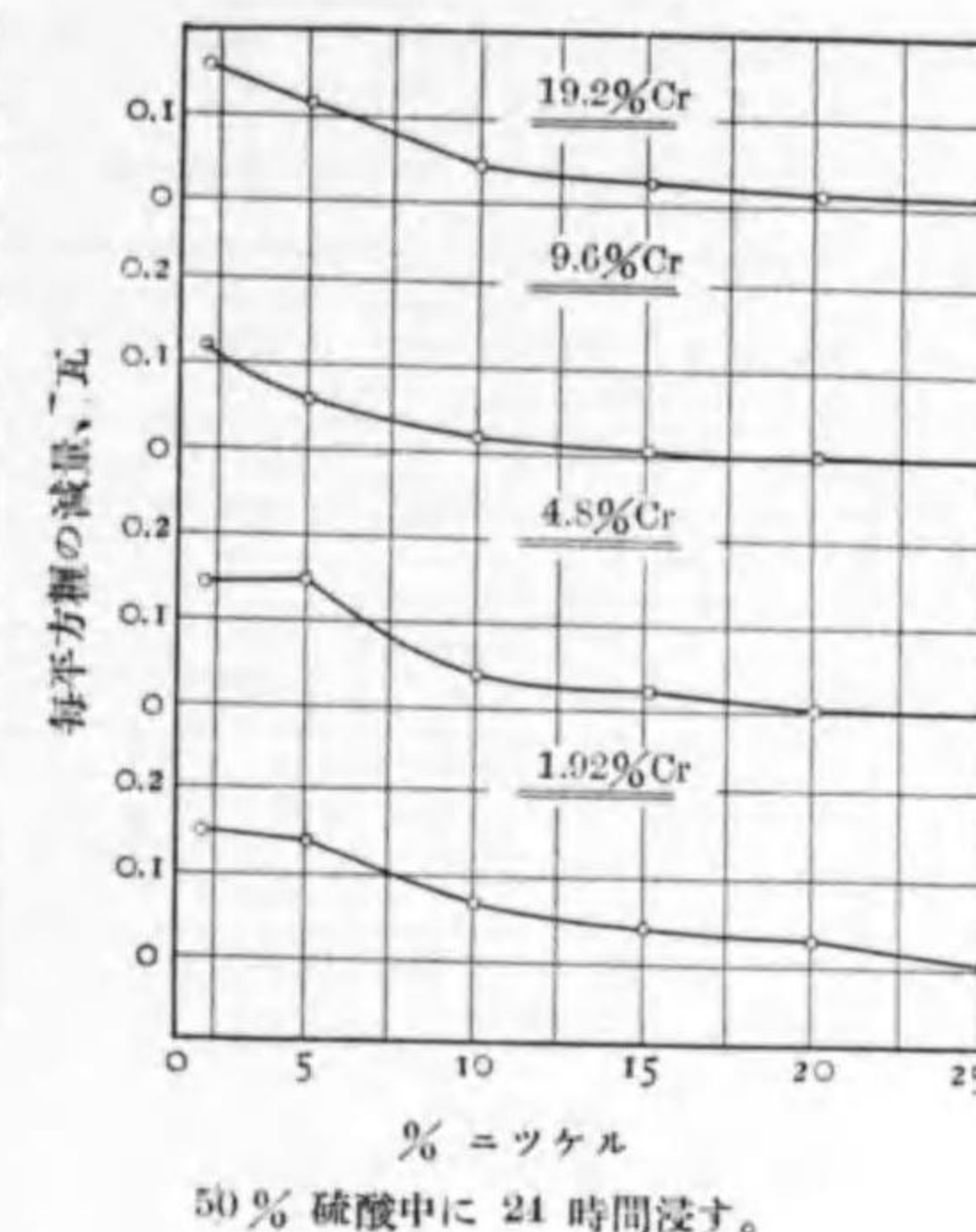
試料番號	50% 硫酸(24時間)		10% 硝酸(2時間)		10% 鹽酸(24時間)	
	每平方寸の減量、瓦	腐蝕比	每平方寸の減量、瓦	腐蝕比	每平方寸の減量、瓦	腐蝕比
6	0.1421	88.80	0.2565	87.80	0.0336	210.00
7	0.1425	89.00	0.1710	58.50	0.0357	223.00
8	0.0306	19.12	0.1370	46.90	0.0149	93.00
9	0.0173	10.81	0.1733	59.30	0.0073	45.30
10	0.0012	0.75	0.1278	43.75	0.0010	6.00
11	0.1173	73.30	0.0103	3.53	0.0181	113.55
12	0.0534	33.40	0.0040	1.37	0.0138	86.30
13	0.0172	10.75	0.0800	27.40	0.0061	38.00
14	0.0044	2.75	0.0219	7.50	0.0010	5.94
15	0.0024	1.50	0.0235	8.05	0.0083	5.19
16	0.1513	94.50	0.0002	0.07	0.0240	150.00
17	0.1122	70.20	0.00005	0.17	0.0493	308.00
18	0.0384	24.00	0.00008	0.03	0.00199	12.44
19	0.0238	14.88	0.00008	0.03	0.0019	11.81
20	0.0108	6.75	0.00009	0.03	0.0010	6.33
21	0.0453	28.30	0.00036	0.12	0.0166	103.80
22	0.0729	45.60	0.00014	0.05	0.0100	62.50
23	0.1750	109.40	0.00005	0.02	0.0338	211.40
24	0.1342	83.8	0.00000	0.00	0.0131	81.80
26	0.0530	33.10	0.0004	0.14	0.0095	59.70
27	0.0013	0.81	0.1600	54.80	0.0015	9.13
28	0.0008	0.50	0.1498	51.30	0.0009	5.75
29	0.0005	0.31	0.0378	12.95	0.0006	3.75
30	0.0054	3.37	0.0000	0.00	0.0006	3.75

上表の數値を用ひて曲線を描くと、各元素の腐蝕に對する影響を知ることが出来る。第 57 圖は横軸にはクロムの百分率をとり、縦軸には試料の表面積 1 平方寸に就いての重量の減少をとつたのである。之に依ればニッケル・クロム鋼内のクロムは、硫酸に對して良好なる効果を現はさない。次にクロムの代りにニッケルを横軸にとつて曲線を描いて見ると第 58 圖の様になる。これを見るとニッケルの影響は著しく現はれて居るが、又クロム

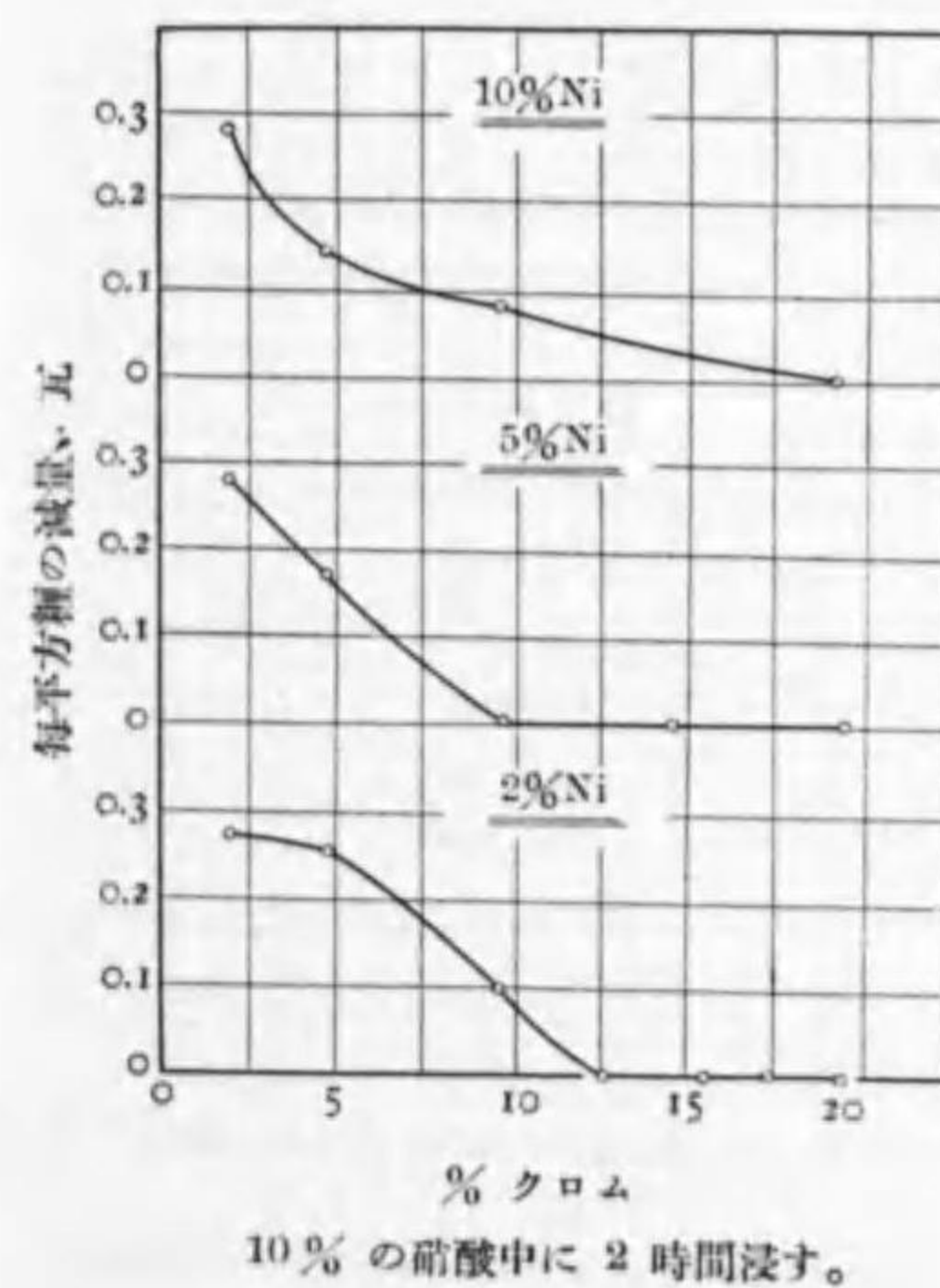
第 57 圖



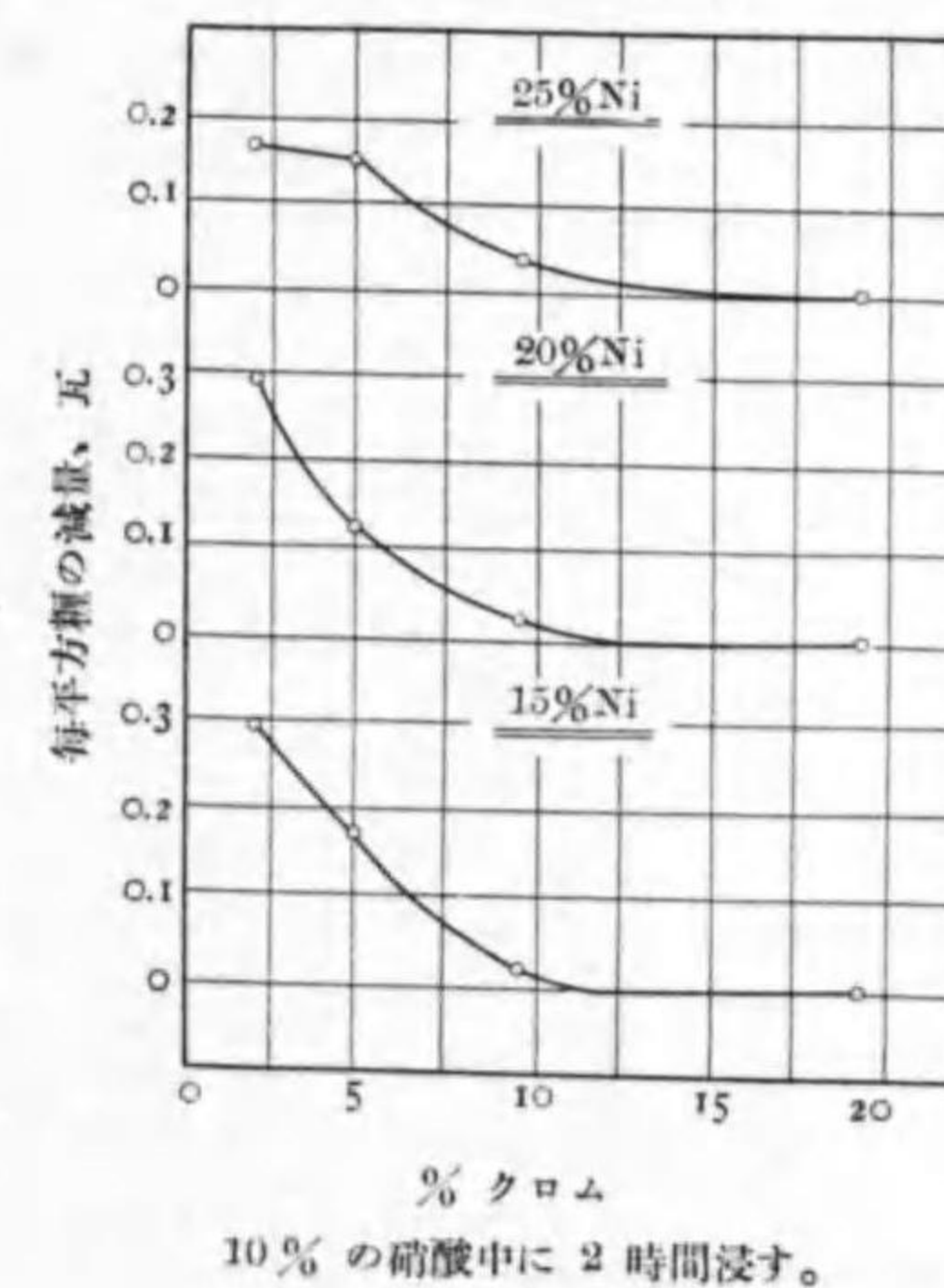
第 58 圖



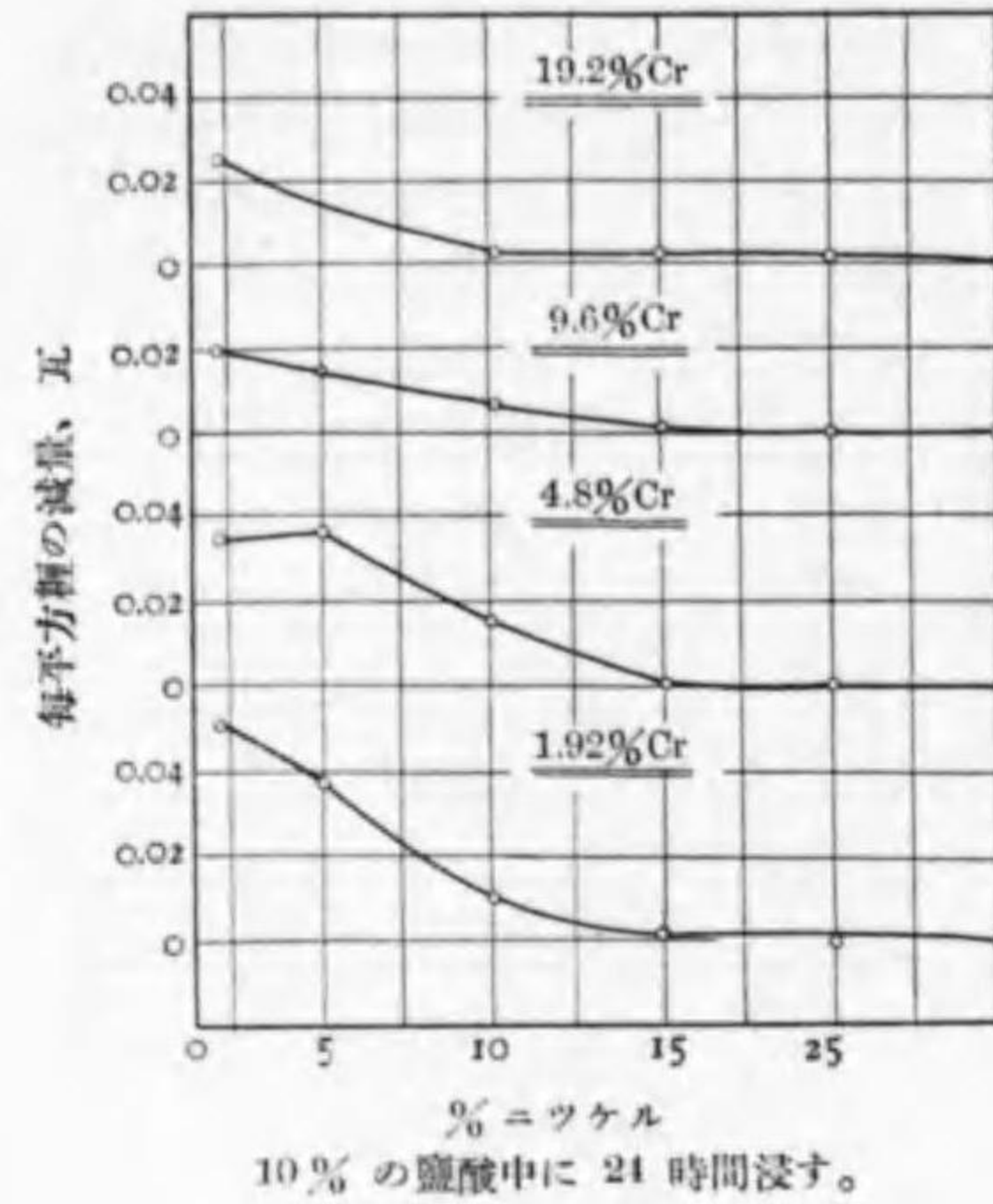
第 59 圖 (a)



第 59 圖 (b)



第 60 圖



10% の硫酸中に 24 時間浸す。

は此ニッケルの影響を助ける様な傾向がある。第 59 圖 (a) 及び (b) は硝酸の 10% 溶液を用いた時の結果で、横軸にはクロムの百分率をとり、縦軸には試料の表面積 1 平方厘米に就ての重量の減少を表はした。此の場合にはクロムの影響が顯著となり、ニッケルの方は餘り良い影響を與へない。鹽酸に對しては第 60 圖に示されてあるやうにクロム並にニッケルの孰れも良好なる効果を與へて居る。殊にニッケルの影響が著しい。これでニッケル・クロム鋼に含有せらるゝニッケル及クロムの各酸に對する抵抗性が知られる。

次に炭素含有量を増して行くと如何になるか、第 121~124 表以下は之等各種鋼の耐酸試験の結果を示したものである。

第 121 表

第 2 種 ニッケル・クロム鋼

試料番號	50% 硫酸 (24 時間)		試料番號	50% 硫酸 (24 時間)	
	每平方厘米の減量、瓦	腐蝕比		每平方厘米の減量、瓦	腐蝕比
31	0.1151	71.90	41	0.0416	25.70
32	0.1166	72.80	42	0.0390	24.40
33	0.1823	114.00	43	0.0045	2.81
34	0.1847	115.40	44	0.0060	3.75
35	0.3414	213.50	45	0.0127	7.93
36	0.1110	69.30	91	0.0212	13.20
37	0.9680	60.50	92	0.0313	19.55
38	0.0859	53.70	94	0.0016	1.16
39	0.0793	49.50	95	0.0101	6.30
40	0.1154	72.1			

第 122 表

第 3 種 ニッケル・クロム鋼

試料番號	50% 硫酸 (24 時間)		試料番號	50% 硫酸 (24 時間)	
	每平方厘米の減量、瓦	腐蝕比		每平方厘米の減量、瓦	腐蝕比
46	0.0916	57.30	53	0.0407	25.45
47	0.1020	63.80	54	0.0578	36.10
48	0.1435	89.60	55	0.0681	42.60
49	0.1618	101.10	56	0.0689	43.00
50	0.2355	147.00	57	0.0101	6.32
51	0.0898	56.10	58	0.0029	1.78
52	0.0643	40.20	60	0.01312	8.20

第 123 表

第 4 種 ニッケル・クロム鋼

試料番號	50% 硫酸 (24 時間)		試料番號	50% 硫酸 (24 時間)	
	每平方厘米の減量、瓦	腐蝕比		每平方厘米の減量、瓦	腐蝕比
61	0.1575	98.40	69	0.1584	99.10
62	0.0689	43.00	70	0.1282	80.20
63	0.1362	85.10	71	0.0488	30.50
64	0.1677	104.90	72	0.0133	8.33
65	0.1845	115.30	73	0.0103	6.42
66	0.0473	29.50	74	0.0157	9.83
67	0.0623	38.90	75	0.0109	6.84
68	0.0953	59.90			

第 124 表

第 5 種 ニッケル・クロム鋼

試料番號	50% 硫酸 (24 時間)		試料番號	50% 硫酸 (24 時間)	
	每平方厘米の減量、瓦	腐蝕比		每平方厘米の減量、瓦	腐蝕比
76	0.1456	91.00	84	0.1906	119.00
77	0.1708	106.90	85	0.2200	137.40
78	0.1372	85.80	86	0.0249	15.56
79	0.1760	110.00	87	0.0230	14.40
80	0.2128	133.00	88	0.0148	9.24
81	0.0977	61.00	89	0.0139	8.65
82	0.0623	38.90	90	0.0243	15.18
83	0.1380	86.30			

上表を圖示すれば第 61 圖乃至第 64 圖の様になる。是等の曲線は圖より明かな如く横軸にクロムの百分率をとり縦軸に試料の表面積 1 平方寸に就ての重量の減少を表はした。而して各曲線を比較對照して見ると炭素は 0.3% 乃至 0.7% 位までは耐酸性に對して良好な効果を呈するが、それよりも炭素含有量を増すときはその効果は稍不良になる、殊にニッケルの含量少ない鋼に對して顯著である。一般に焼きの良く入つたもの程酸に對して抵抗力が強大である。又鋼の耐酸性は炭素の含有量を増すに従つて不良となる、それ故この試験の場合の如く鋼を 1000°C より水中焼入した試料に對しては上の二つの効果が同時に起る結果或る一定の炭素量の所で最大の耐酸性を表すものであることは想像に難くないのである。

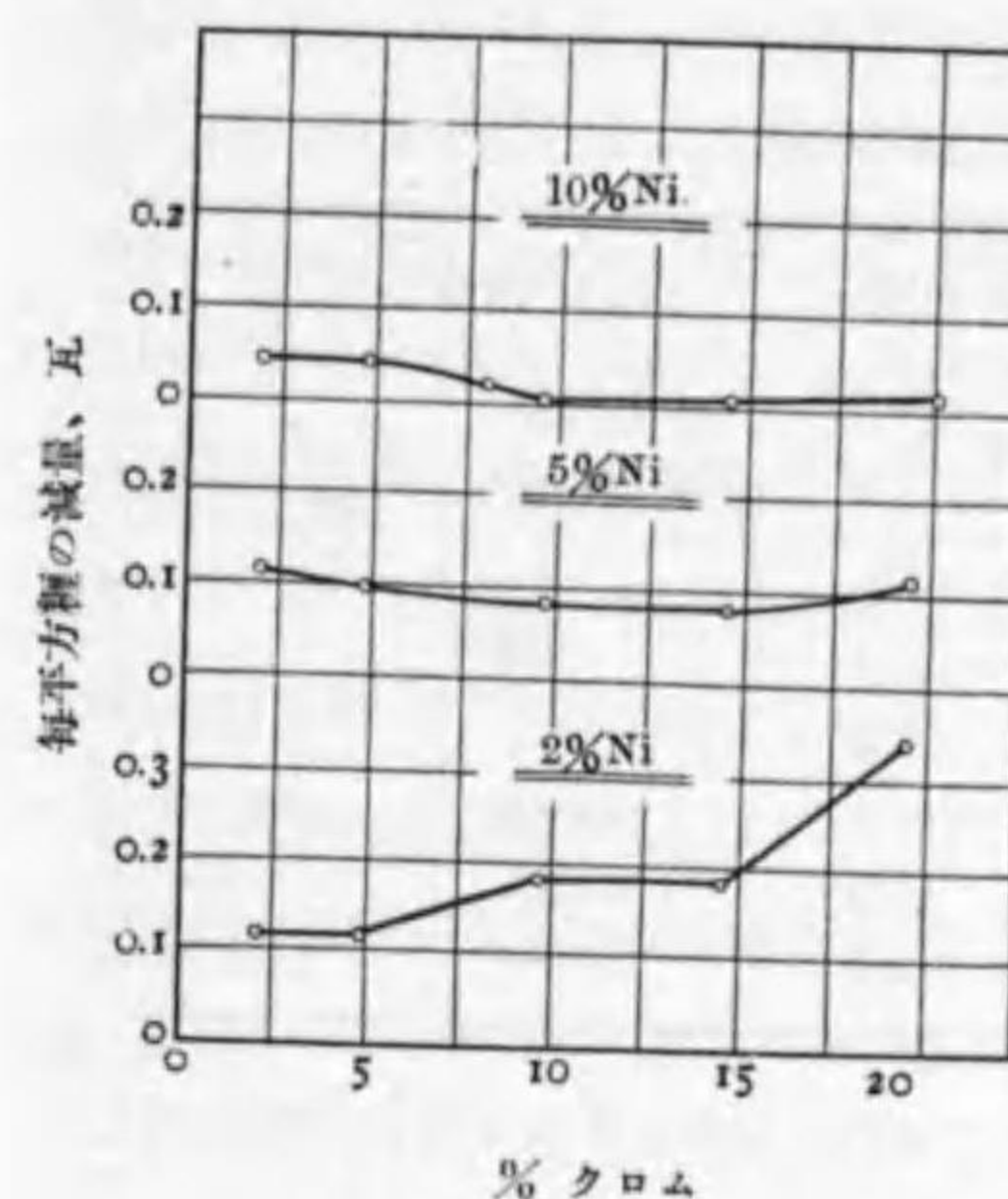
是等の試験の結果ニッケル 10%、クロム 10%~20% の鋼が優良な耐酸性を現はすことが知られる。そこでそれ等の試料の若干を採り更に 10% 硫酸、10% 硝酸及び 10% 鹽酸で試験して見た結果は第 125 表の如くである。

第 125 表

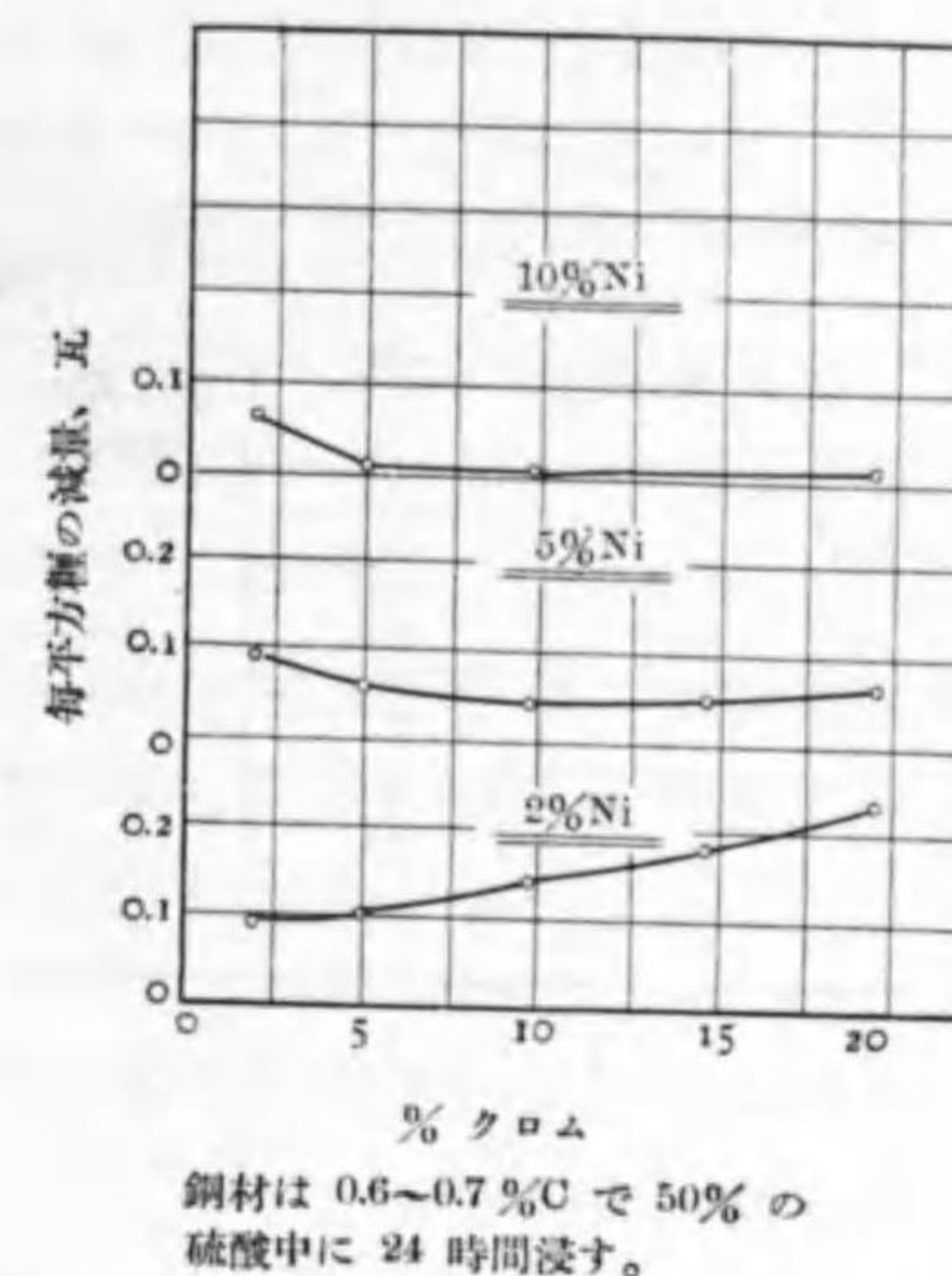
試料番號	10% 硫酸 (72 時間)		10% 硝酸 (2 時間)		10% 鹽酸 (24 時間)	
	每平方寸の減量、瓦	腐蝕比	每平方寸の減量、瓦	腐蝕比	每平方寸の減量、瓦	腐蝕比
0	0.0993	100.00	0.2920	100.00	0.0160	100.00
3	0.0340	34.25	—	—	—	—
4	0.0230	23.20	—	—	—	—
5	0.0124	12.50	—	—	—	—
8	0.0337	33.95	—	—	—	—
9	0.0094	9.47	—	—	—	—
13	0.0501	50.40	—	—	—	—
43	0.0024	2.42	0.0470	16.10	0.0013	8.13
44	0.0024	2.42	0.0002	0.068	—	—
58	—	—	0.1087	37.25	—	—

§ 80. ニッケル・クロム鋼に更に他の元素を加へた影響 上述のニッケル・クロム鋼に對し他の元素を含有せしめた時は如何なる影響を呈するか、先づ最初クロムを含まないニッケル鋼に就いて試験して見ると、次の結果が得られた。この鋼は 0.1% C の瑞典鋼に所要

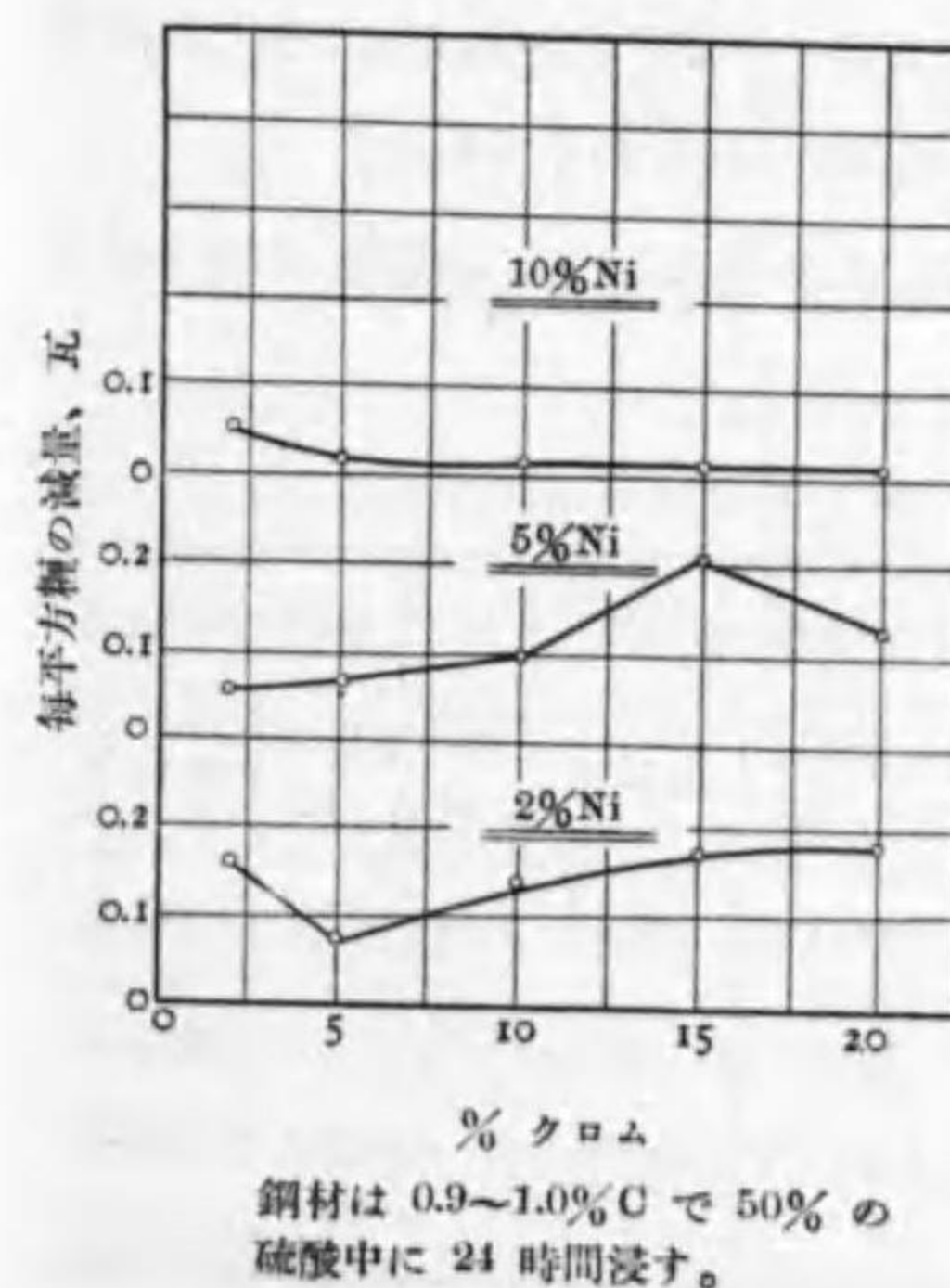
第 61 圖



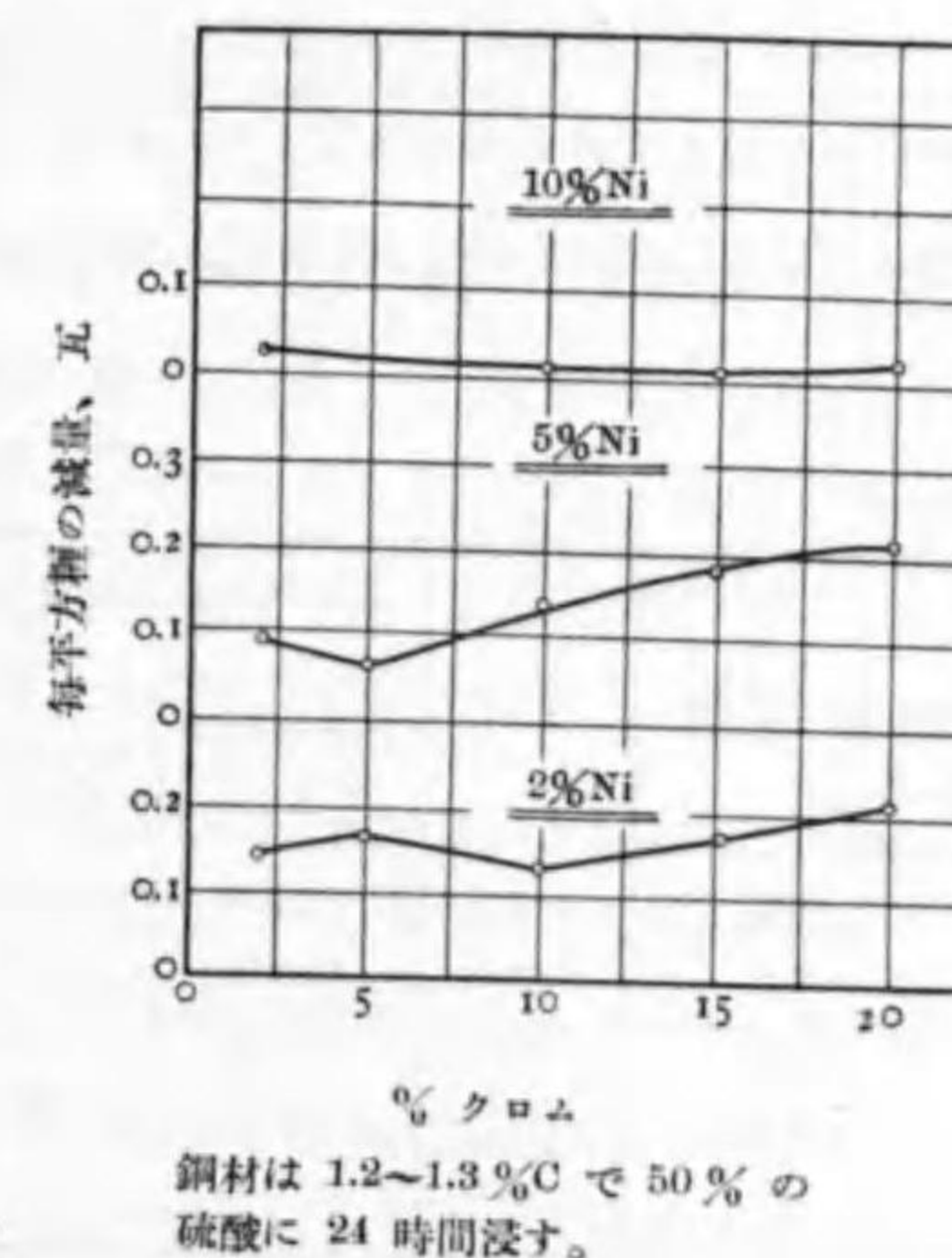
第 62 圖



第 63 圖



第 64 圖



の分量だけのニッケルを加へて作つたものである。

第 126 表
ニッケル鋼

試料番號	% Ni	50% 硫酸 (24 時間)		10% 硝酸 (2 時間)	
		每平方寸の減量、瓦	腐蝕比	每平方寸の減量、瓦	腐蝕比
N1	5.0	0.0910	56.80	—	—
N2	10.0	0.0262	16.37	—	—
N3	15.0	0.0240	14.98	—	—
N4	20.0	0.0068	4.25	0.2543	87.00
N5	25.0	0.0098	6.12	0.2165	74.20
N6	30.0	0.0013	0.81	0.3360	115.00

この結果より見るとニッケル鋼は硫酸に対しては優良な耐酸性を有するが硝酸に対しては極めて弱いものである。

次に著者の實驗 § 78 (xii) に於ける如く、菊田博士は珪素鋼に就て少しく試験して見た。この鋼は後述の如く古く 1913 年頃より知られたものでデュリロン (Duriron) 又はアリロン (Ariron) 等の名稱をつけて市場に出てゐるけれども、非常に脆弱なもので唯その耐酸性だけを試験して見たのである。その結果は 127 表に示された如くである。

即ち珪素鋼は總ての酸に對し抵抗力が強大である。しかれども極めて脆弱であつて耐酸

第 127 表
珪素鋼

試料番號	% Si	50% 硫酸 (24 時間)		10% 硝酸 (2 時間)		10% 鹽酸 (24 時間)	
		每平方寸の減量、瓦	腐蝕比	每平方寸の減量、瓦	腐蝕比	每平方寸の減量、瓦	腐蝕比
S1	5.0	0.0179	11.19	0.1955	67.00	0.0045	28.10
S2	10.0	0.0510	31.90	0.1370	46.90	0.0118	73.80
S3	15.0	0.0002	0.125	0.0001	0.034	0.0027	16.86
S4	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0006	3.75
S5	25.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0003	1.88

性の良好なもの程脆弱性が大きい。それでこの珪素をニッケルの代りに使用して見れば如何かと考へ、種々の配合で炭素・クロム・ニッケル・鐵の合金を作つて耐酸試験を行つて見ると、10% のニッケルの内 3% 位まで珪素を以て置換へることが出来る様に思はれるが、それ以上に珪素の量を増すと抗張力が減少し脆弱性を急に増す様である。

次にタングステン、コバルト、銅、及びアルミニウムを上記のニッケル・クロム・珪素鋼に混和して耐酸試験をしたが、タングステンは餘り良好の結果を與へず、硫酸に対してはタングステンは單獨に溶解して来る。即ちタングステンは耐酸鋼としては避けた方がよいと思はれる。コバルトもタングステンと同様に良好ではない。殊にコバルトを入れた時は融體の流動性を阻害する。アルミニウムも良い効果を與へない。獨り銅のみは非常に良好な結果を與へたが是等の事實に就ては次章を参照せられたい。

第十四章

耐錆鋼、常輝鋼及びヂュリロン

第一節 耐錆鋼 (Stainless steel)

§ 81. 耐錆鋼とその腐蝕 前述の各種實驗によつて知れる如く、或種の元素は之を鐵鋼中に添加すればその腐蝕を減退せしめる。随つて適當なものを選択して鐵と合金を作り、その添加量及び熱處理を適當にすれば、その合金の硬度や抗張力などを普通の鐵鋼と大差なく、しかも錆び難いものを作る事が出来る譯である。合金はその配合成分によつて種々の性質を發揮せしめる事が出来る。この點で金屬元素のまゝのものよりも工業上の材料として多く使用せられるものである。この耐錆鋼はその代表的なものと云へよう。現今市場にある耐錆鋼と云はれてゐるものは大同小異のもので、大體に於て炭素量の少ないクロム鋼である。又單に錆びないと云ふ點ではニッケルの 30% 入つたニッケル鋼も錆び難いものであるが、之は耐錆鋼とは云はれてゐない。この事實は前章の菊田博士の結果を参照すれば容易に知れよう。從來耐錆鋼と云はれてゐる鋼はクロム鋼であつたが、1920 年に

Krupp 會社で少量のニッケルを加へたニッケル高クロム鋼が非常によいと云ふ事が知られてからニッケルを加へる様になつた。獨逸産のものは大抵ニッケルを含有してゐる。又米國に於ては珪素を入れたものもある。理想的なものは炭素量が 0.3% 以下、クロムが 13% 内外のもので、之は普通にはフェロクロムと鐵とを原料として作つてゐる。このフェロクロムは 5~10% の炭素を含有してゐるから、この様なものを使用して耐錆鋼を作るとすれば製品中には 1% 内外の炭素を含む恐れがある。炭素量が多くなれば錆び易くなり其上に硬くして脆い。随つて炭素量の多い事は好ましくない。しかれどもクロム 12% 内外で炭素量 1% 内外のクロム鋼もある方面には使用せられる事もあるが、加工が困難で脆いために双物用としては不向きである。随つて優良な耐錆鋼を作るためには、原料として低炭素量のフェロクロムを用ひなければならぬ。之は製造が困難で價が高いから斯くして製造せられた製品も高價となる事はまぬかれぬ。炭素が 0.6% 位でクロムが 13% 内外のものも耐錆鋼で、その原料も亦安價であるから普通市場にあるものはこの程度のもが多い様である。Krupp で行つた如く、ニッケルを入れるとよい影響を與へるので、現今では之を加へる様になつたが其代り高價となる缺點がある。珪素は炭素よりも耐錆鋼には悪影響があるものと考へられて従來は之を取り除いてゐた位であつたが、近來に至つて附加せられる様になり、米國のものは 3% 位入つてゐるものもある。菊田博士の實驗結果より見られる如く、クロム含有量の多いものほど耐酸性が多く、炭素の多いものほど腐蝕せられ易いものである。單に錆びないと云ふ點から考へると、炭素の少ないほどよいものであるが、双物としては相當な硬度を持たせる必要がある。0.15% 位の炭素量のものでは焼入しても硬くならないから双物用として不適當であるが、0.5% 以上になると焼入によつて硬度を出す事が出来るから、この位のものが双物用として使用されてゐる。しかしこのものは幾分脆いから薄物用としては折れる恐れがある。炭素が多くなれば硬度を増し加工し難くなる。それ故に臺所用の器具には 0.5% 以下のものが適當である。

扱つてこの耐錆鋼について共通の注意すべき一般事項として次の如き事を掲げる事が出来る。即ち

(1) 熱錬を行ふ事が必要である。それはクロムが相當量入り炭素が少量存在する場合には、鐵とクロムの複炭化物を作り、之と金屬との間に局部的の電流作用を起すために腐

蝕せられ易くなる恐れがある。随つて之に熱錬を施して一相とする事が必要である。

(2) 炭素量が 0.3~0.4% 以上になると、この複炭化物の析出は熱錬によつても防止し難いから炭素量はあまり多くしない事が肝要である。

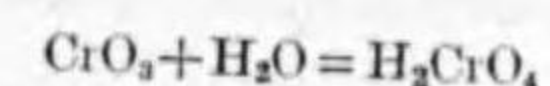
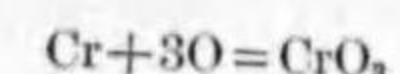
(3) 金屬面に黒錆 (scale) をつけておかない事。

(4) 金屬面は出来るだけ平滑となし荒磨きのまゝにしない事。

(5) 耐錆鋼は鐵が腐蝕せられない無機酸の鹽類溶液中に於ても腐蝕せられる事實のある事。

このクロム鋼の耐酸性については色々に説をなす者もあるが Tammann 氏はクロムが鐵と同様に體心立方格子をもつもので、その少量は鐵に溶解して固溶體を作るものであるから後章述べる所ある如く、その耐酸限説によつて之を説明してゐる。之に關聯して同一組成の鐵クロム合金が、之を焼入したものと焼鈍のまゝのものとの間に耐酸性に差異があり、焼入れのまゝのものが一層耐酸性である。この事實は本多博士の炭素鋼の焼入機構による組織の變化と同様に説明する事が出来よう。但しこの場合には炭素の代りにクロムを溶質とした麻留田組織⁽¹⁾が生成せるものと考へるもので、クロム鐵の可溶性と大なる關係がある。又耐錆鋼の水中に於ける耐錆性を説明するために次の如き説が提出されてゐる。即ちクロムはそれ自身水中に於ては不溶解性のものであるが、之よりも電溶壓の小さい金屬例へば鐵と同時に存在する時には溶解する。この溶解せられたクロムが水中の酸素によつて酸化せられてクロム酸を作ると考へる。但しクロムの相當量の溶解によつて始めて之を生ずると見る。このものは酸化剤であるから鐵原子を直ちに酸化して保護被膜を作る。

即ち



斯の如く考へると錆を作り難い事、又 scale が存在すれば耐錆鋼が腐蝕せられる事はクロム酸が成生せられても之が鐵を酸化する前に scale 中に混在する鹽によつて水素イオンを増大し無機酸⁽²⁾を生ずる。或は又局部的の電流作用を起すと見れば説明せられる。又荒磨

(1) 松下博士、鐵及鋼、15 (昭和 4)、40。

(2) § 47 參照。

ぎのものが腐蝕せられ易い事も亦酸化によつてその表面に均一的の保護被膜が出来難く、出来ても破れ易いと考へればよい。更に無機鹽が澤山に存在すると腐蝕せられる事も上記の反應によつて生じたクロム酸が直ちに鹽と作用して無機酸を作る。例へば重クロム酸と食鹽の混合作用 §9 (iv) 及び §47 の如くに考へれば之も説明出来ると云ふのである。しかれども上記の考へが果して是なるかどうかは極めて簡單なる事實のみとらへて説明したに過ぎないものであるから、之についてはなほ精しく研究してこの事實を明にすべき餘地が十分に存在すると考へられる。上述の説明によれば鐵とクロムが共存すればクロムが先に溶解すると考へてゐるが、この點は疑問としなければならない。随つてクロム酸の生成も果して眞なりや否や極めて疑はしい事である。著者はクロム金屬の表面を研磨しその酸化被膜を破壊し、之と鐵とを同時に $\frac{1}{100}$ 規定の極めて稀薄な酸及び水道の水に浸してクロムの溶解度を研究中であるが、多くの場合鐵が先に溶解し鐵面は著しく腐蝕せられて錆を生じ(稀薄酸の時は黒色になる)、クロム金屬面も亦鐵との接觸部分が水酸化第二鐵によつて蔽はれる事を認めた。稀薄酸の場合にはクロムも一部分は溶解するも、水道水の場合に於てはクロムは殆ど溶解せられなかつた。故に鐵よりもクロムが先に溶解すると考へる事は妥當でない様である。尤も一般にはクロム金屬は極めて密着性の薄い酸化膜によつて蔽はれてゐるものである。斯の如き状態では極めて貴金屬性である事は勿論であるが、著者の實驗に供したクロムはその表面を清淨にし金屬面を出しておく様に注意を拂つておいたものであつた。故に著者は上記の説を正しいものとは考へない。而して耐錆鋼の耐酸不錆性である理論については、著者は今の處 Tammann 氏の説を採用する者であるが、なほ不満足な點も多々あるので現に之について研究中である。

§ 82. 耐錆鋼の耐酸性に及ぼす熱處理と加工の影響 少量のクロムを鋼に添加すればその全部は鋼中のセメントイトと結合して複合炭化物になつてしまふ。その添加量を増大すると一部は鐵中に溶解して固溶體を作るが、その固溶體中のクロムの量は鋼中の炭素の量によつて變化する。耐錆鋼中に正規の状態で存在する複合炭化物の成分については十分に決定せられてゐない。即ち炭素とクロム及び鐵の含有量の比は熱鍊の條件によつて色々異なる様であるが、大體に於てクロムと炭素との比は 10:1 の割である。随つて鐵中に存在して耐錆鋼の基となるクロムの有効量は鋼中の炭素によつて著しく支配せられる事が明

である。なほ又炭化物の物理的條件も鋼の腐蝕に大なる影響を及ぼす事が知れよう。本項に於ては耐錆鋼の腐蝕に対する抵抗性が熱鍊によつて著しく影響せられる事を述べ、更に次項に於て成分の變化が如何なる影響をもつものであらうかと云ふ事を記述する。

一般の原則として不均一性のものは腐蝕せられ易い譯であるから、腐蝕に對して最も大なる抵抗性を持たすためには、試料を焼入して麻留田組織(炭化物は全部 α 鐵中に溶解した均一的な組織)にすればよい事は容易に豫想せられる。又事實もその通りである。之に反して最も抵抗性の少ないものは、鋼を焼鈍して炭化物とフェライト(純鐵の事を云ふ)を十分に分離せしめた形のものである。この事も亦容易に想像せられる事實である。前者の麻留田組織の状態に於てはクロムは炭素と同様に總て鐵中に溶解してゐるから添加クロムの全量が鋼を不錆ならしめるために有効に役立つてゐる譯である。然るに後者に於ては炭化物が遊離するために異相の存在により、局部的の電流作用を生じて抵抗性を減少せしめるのみならず、又鐵中に溶解せるクロムの量を減少せしめる。之は炭化物が遊離する際にクロムの多量をとつて析出するためである。随つて鋼自體はクロムの全量を溶解してゐた場合よりも腐蝕に對する抵抗性が著しく減少せしめられる。

(i) 焼入硬化 焼入を行つて麻留田組織を出すためには、存在する炭化物を十分によく溶解するに足る温度に上昇せしめて、その温度から焼入しなければならない。普通の鋼を 900~950°C から焼入すれば、水中に於ては勿論又他の腐蝕液例へば酢又は果汁等に全く溶解せられないものとなる。しかしこの温度以上に上昇せしめても抵抗性を増進せしめる事がなく、却つて焼入の際に焼き割れを生ずる恐れが伴つて危険である。而して焼入した麻留田組織のみでは、腐蝕には強いが脆くて實用に供し難いので、普通には之を更に焼戻をして一部吐粒組織とする。随つて焼入硬化後に更に十分に焼戻をする様な場合には、900~950°C に於てなほ残つてゐる炭化物を出来るだけ溶解するために焼入温度を一層を上昇せしめても腐蝕抵抗性の點から考へて、何等の利益がない。何となれば十分に溶解せしめた炭化物は焼戻をする際に再び固溶體から遊離せられるからである。この場合には耐酸性はこれ以上増す事が出来ないのであるから、焼入温度は之を十分によく選擇して、機械的性質の最もよい條件を得られる温度を見つけて行はなければならない。

焼入鋼の腐蝕抵抗性について、焼入温度を上昇する事が如何なる影響をもつであらうか

と云ふ事を、普通の耐錆鋼中のクロムの含有量より少ない次の成分のクロム鋼をとつて記述してみよう。斯の如き鋼は耐錆鋼よりもなほ一層熱錬の影響を受け易いものであるから敢てこのものを例にとつた次第である。

炭素	0.53%	珪素	0.73%
マンガン	0.21%	クロム	8.60%

この試料を次の各種の温度即ち 950°, 1,000°, 1,050°, 1,120° 及び 1,200°C から焼入する。是等の試料を No. 1, No. 2, No. 3, No. 4, No. 5 と名づければ、No. 1 は遊離の炭化物を十分に含有してゐる。No. 2 は之よりも少く、No. 3 は單に痕跡だけである。然るに No. 4 と No. 5 は全く麻留田組織になつてゐる。是等の試料を研磨してその表面に酢の一滴を滴下して、漸次之を乾燥せしめる。次に乾燥殘留物を水洗ひして見ると、No. 1 は明に酢によつて腐蝕せられてゐた。No. 2 は之よりも弱く、No. 3 はたゞ僅に腐蝕せられてゐる事が知れるのみであつた。然るに No. 4 と No. 5 とは全く侵されてゐなかつた。この實驗によつて次の事が知れる。即ち腐蝕に對する抵抗力は焼入温度の上昇と共に増加し、又その温度の上昇によつて起る炭化物の溶解度の増大する事と正比例する事がわかる。

(ii) 焼戻 焼入耐錆鋼を 500°C 位に焼戻しても大なる硬度の減少がない事、又 500°C 位に焼戻した後に於ても、前もつて焼入した試料の組織は依然麻留田組織になつてゐる事實から判断して、斯の如き焼戻を行つても焼入鋼の腐蝕抵抗力には大なる影響を及ぼすとは考へられない。又事實大きな影響がないのである。この事實は大いに注目すべき事柄である。即ち焼入したものは内部歪を受けてゐるものであるから、この温度の焼戻によつて大部分の内部歪を取り去る事が出来、且つ又これによつて鋼に強靱性を與へる事が出来る。實際作業上 500°C に焼戻する事は必要缺くべからざる作業の一つである。焼戻温度を 500°C から 600°C に上昇せしめると、硬度も著しく急に減少すると共に腐蝕抵抗力も弱められる。斯の如き試料は前記の酢滴試験によつて腐蝕せられるが、なほ侵され方は緩慢である。この酢滴試験によつて腐蝕せられるかどうかは、鋼中のクロムと炭素の含有量によつて異なる。600°C に焼戻をすると、炭化物の全部ではないが、その大部分のものが固溶體より遊離して析出する。又これよりなほ一層高温で焼戻をすると、既に析出存在してゐ

る小さな炭化物の粒を凝集せしめるのみであるから、600°C で焼戻したものとそれ以上 700~750°C で焼戻をしたものとの間の腐蝕抵抗力に著しき差異があるとは考へられない。理論的に考察すると次の二つの反對の作用が考へられる。即ち

(a) 焼戻の温度を 600°C よりも高めると、固溶體中から炭化物がなほ僅かに析出し、随つて溶解クロムの量を減少せしめる。故に腐蝕抵抗力をも減少せしめる。

(b) 炭化物の微粒子を凝集せしめるから炭化物の全面積を著しく減少せしめる。随つて炭化物とフェライトとの間の局部的の電流作用を減少し、腐蝕抵抗力を増大せしめる。

この二つの反對の相互作用は同じ試料を使用しても腐蝕液によつて異なるもので、ある場合には高い温度で焼戻をしたものが、600°C のものよりも僅に腐蝕抵抗力を減少せしめる。今この腐蝕液をかへると今度は逆になる。その一例として次の如き試料を使用して焼戻し、色々の温度で焼戻をして 21 日間 5% の醋酸を含有した酢の中に浸して腐蝕試験を行

炭素	0.34%	珪素	0.13%
マンガン	0.26%	クロム	11.6%

つた。その實驗期間の終りに之を見ると、500°C までの温度で焼戻したものは何等侵されてゐる模様がないが、500°C と 600°C に焼戻したものは僅ではあるが、研磨した表面に腐蝕された模様が明に認められた。そしてその腐蝕減量は毎平方寸について 0.26 と 0.19 厩であつた。700°C に焼戻したものは腐蝕された程度が明に少く腐蝕減量は始めのもの $\frac{1}{3}$ で、毎平方寸について僅に 0.08 厩に過ぎなかつた。比較のために之をニッケル・クロム鋼即ち 3% のニッケルと 1% のクロム鋼の焼入後に焼戻したものについて、耐錆鋼と同様に共に實驗せる所が著しく腐蝕せられ、その減量は毎平方寸について 3.6 厩であつた。一方同じ耐錆鋼を再び研磨して 4 日間酢よりも腐蝕性の激しい 5% の醋酸中に浸して見た所が、腐蝕は高温で焼戻を行つたものほど大であつた。腐蝕減量は夫々毎平方寸について 550°C のものが 3.1, 600°C のものが 5.1, 700°C のものが 7.25 厩であつた。即ち一般的には 600°C に焼戻したものとそれ以上の温度で行つたものとの間に腐蝕抵抗力に差異があるとしても非常に小で無視しても差支へない位である。随つて耐錆鋼を實際上に 600~750°C に焼戻するには、夫々の試料に對して適當な温度を選んで機械的性質の最もよいものが得られる所を見出さなければならない。

(iii) 焼鈍 總ての炭化物を十分に溶解する温度以下即ち A_1 點よりは低く A_1 點より高い温度に耐錆鋼を焼鈍した試料の顯微鏡組織は、炭化物が粒状になつてゐて、焼入後に $700\sim 750^\circ\text{C}$ に焼戻をした試料とよく類似してゐる。たゞ粒状の炭化物が一層多いだけである。斯の如き状態の試料は、焼入後十分に焼戻をなした試料よりも一層軟く腐蝕抵抗性も弱い。十分に高い温度で焼鈍をして波來土組織となつたものの腐蝕抵抗性はあまりよいものではなく、且つ機械的性質もよくないから、斯の如き状態にして使用する事は決して望ましいものではない。寧ろ熱鍊を施した形の方がよい。今この焼鈍をしたものと焼入後に焼戻をした試料との間の差異を示すために次の如き酢滴試験の結果を記述しておく。

第 128 表

試料	% C	% Cr
A	0.31	11.1
B	0.32	12.2
C	0.33	13.3
D	0.31	14.4

上記 4 個の試料は總て $900\sim 950^\circ\text{C}$ から焼入した後は皆腐蝕せられなかつたのであるが、 750°C で十分に焼戻をした場合には、A は腐蝕せられ、B は極めて僅に腐蝕せられたが實際は殆ど侵されないと見てよろしい。然るに C と D とは全く腐蝕せられなかつた。 900°C に焼鈍をした後には、A、B 及び C は酢によつて腐蝕せられたが、D は全く腐蝕せられなかつた。又 1050°C に焼鈍をしたものについても同様の結果が得られた。顯微鏡試験を行ふために腐蝕液 (etching reagent) としてピクリン酸のアルコール溶液を使用して、焼入したもの又は焼入後に焼戻をした耐錆鋼を腐蝕して見たが、何等變つた事を認める事が出来なかつた。然るに同じ試料を焼鈍したものは、緩慢ではあるがこの腐蝕液によつて腐蝕せられた事を知つた。故に焼鈍をした試料は他の熱鍊を行つた形のものに比して、腐蝕抵抗性が弱い事が知れる。尤も焼鈍をしたものも錆びる事は非常に遅い。又兩者の抵抗性に差異があるが、その大きさは耐錆鋼と普通の炭素鋼との差に比して極めて小さい事は勿論である。

(iv) 常温加工 各種の炭素鋼を常温に於て捻ると、その試料は正規の試料に比較して

耐錆鋼と歪、No. 8.~No. 10. (§ 82 参照)

No. 8. 耐錆鋼にスタンプして稀薄硫酸に浸したものをスタンプした所が著しく腐蝕せられる事を示す。



No. 9. 耐錆鋼を荒削りしたもので、bite の道に垂直の方向に割目を示す。(×12)

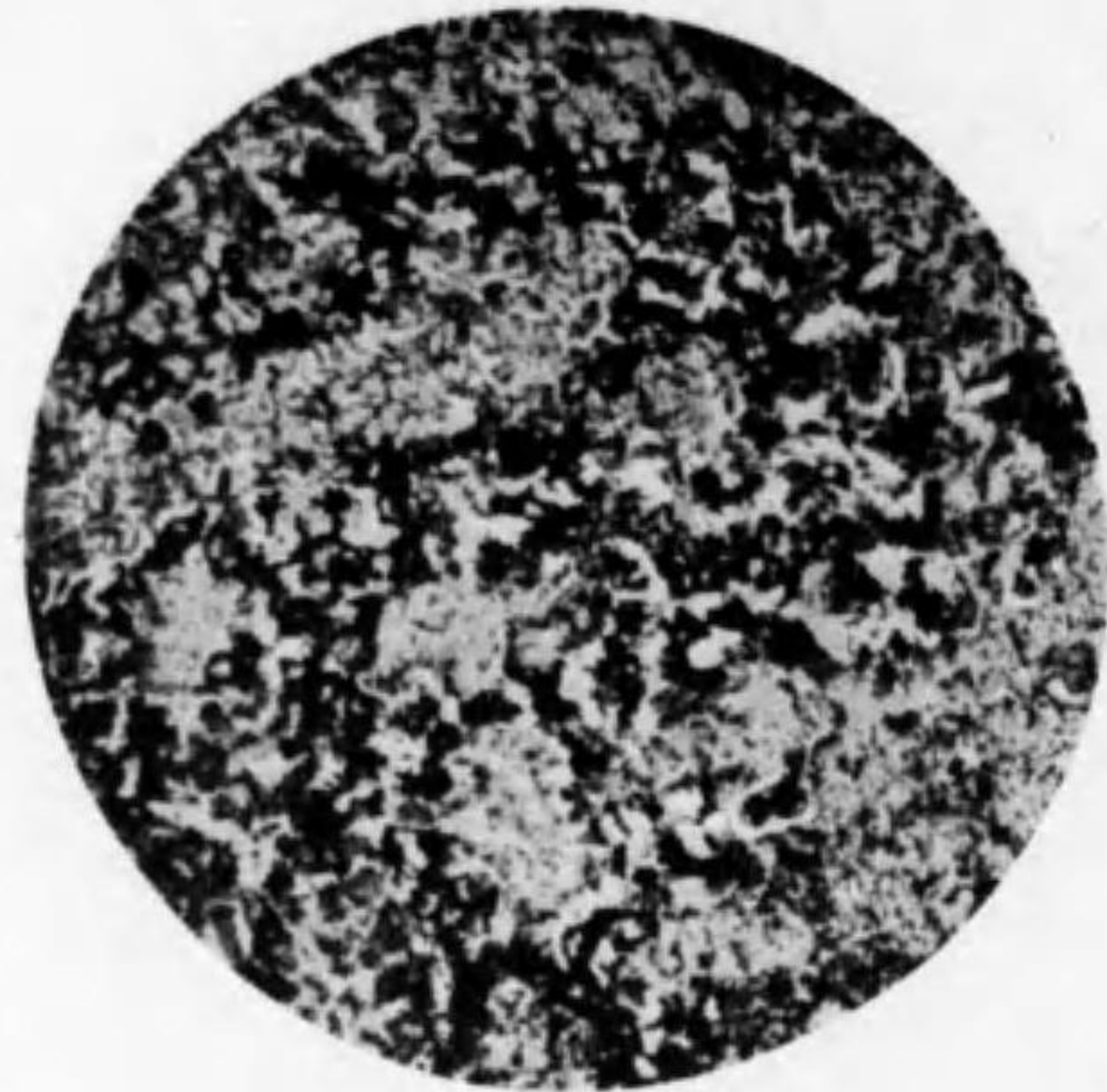


No. 10. No. 9 の荒削りしたものの横断面で、表面の近くが著しく歪んで捻られる事を示す。(×100)



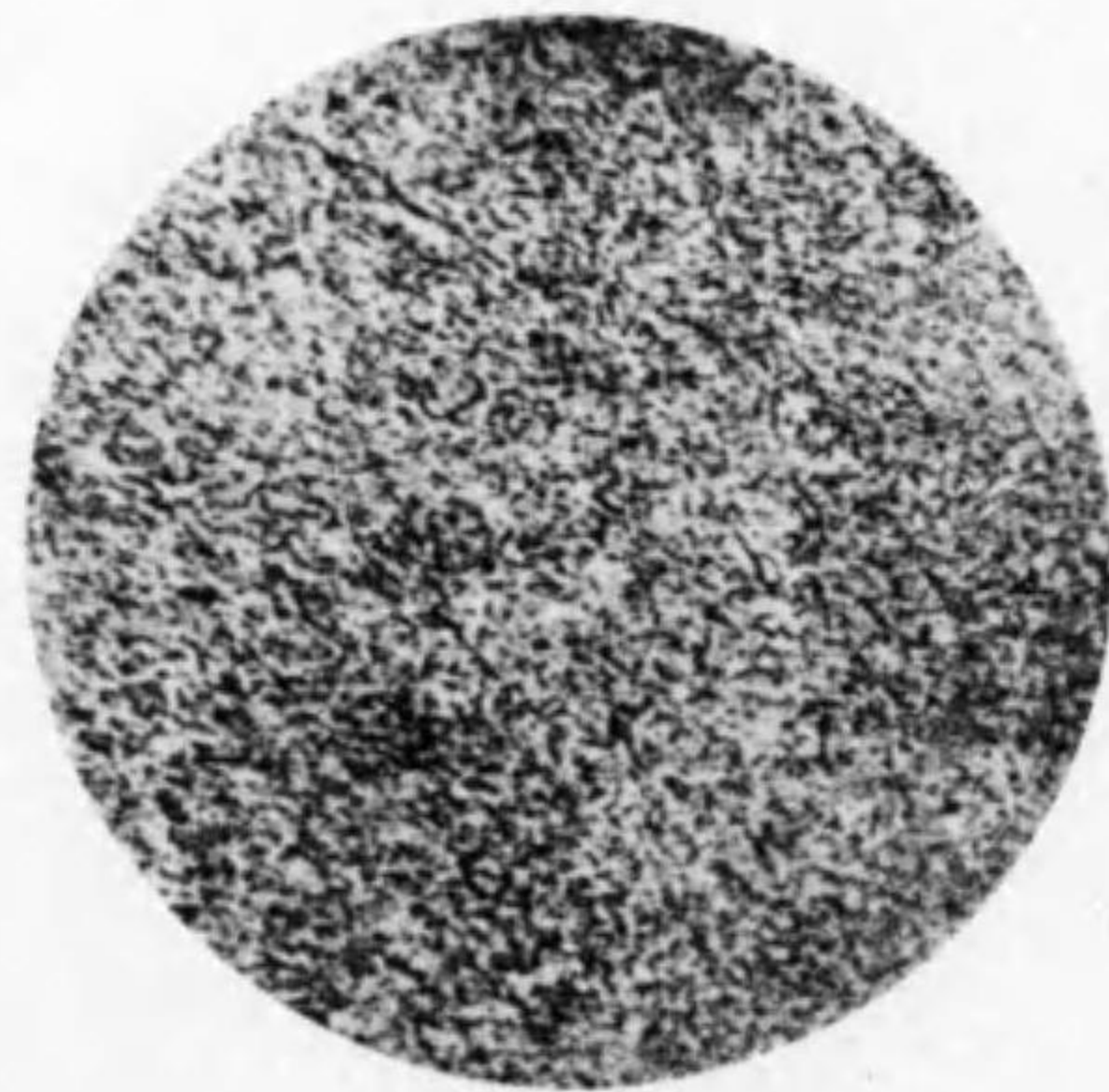
耐銻鋼とその遊離炭化物, No. 11. (§ 83 の (i) 参照)

No. 11. 多量の炭素を含有せる耐銻鋼中の遊離炭化物と之に接近せる部分が著しく腐蝕せる事を示す。(× 500)



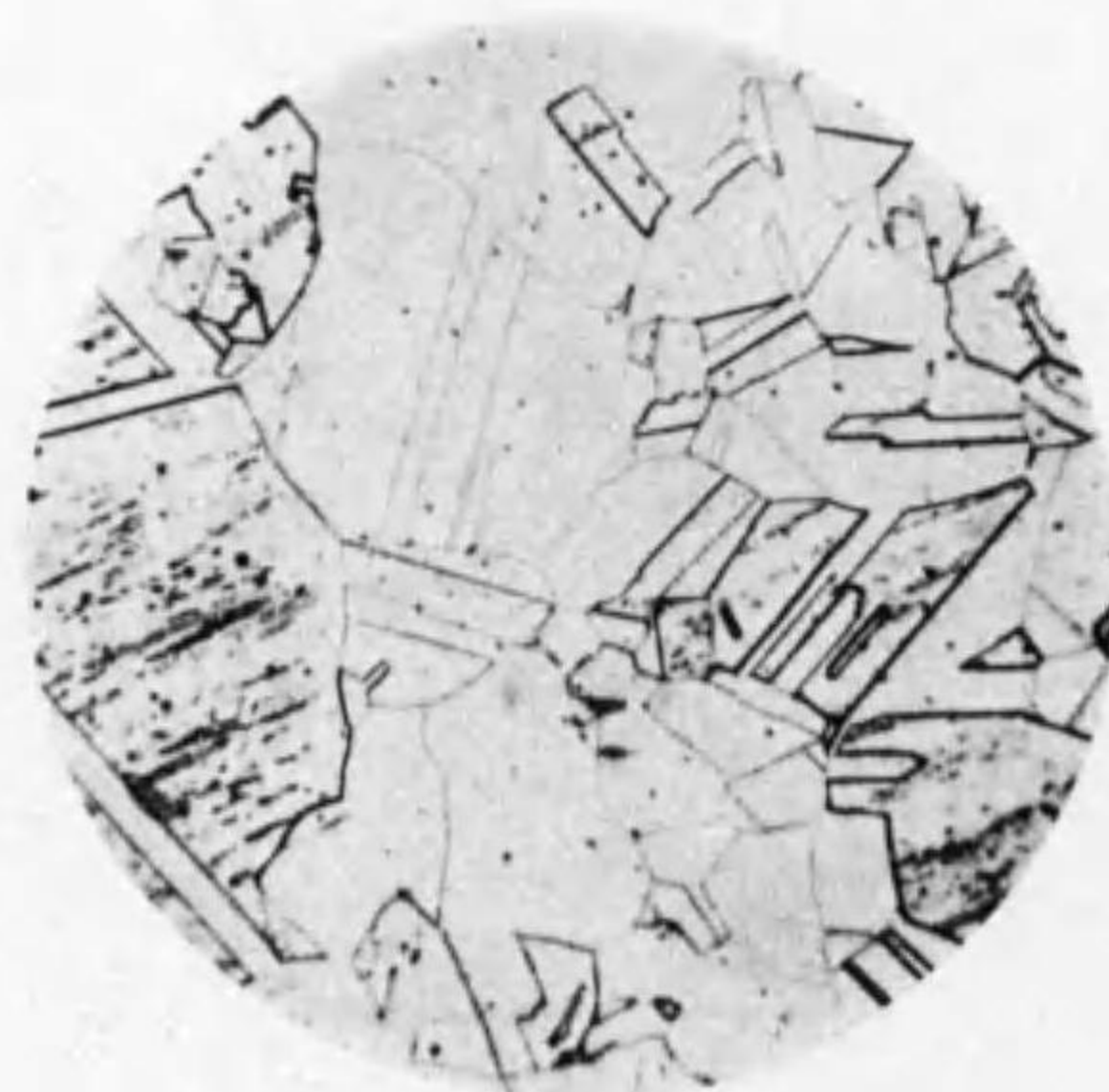
耐銻鋼と常輝鋼の組織, No. 13. (§ 84 参照)

13% 内外のクロムを含有したクロム鋼を 1000°C 近くより焼入をして之を 900°C 位に焼戻せるもの、炭化物の一部は吐粒組織となつて現はれてゐる。



耐銻鋼 (×500)

18% Cr と 8% Ni を含有した極軟鋼で大淵田組織となつてゐるもの、1000°C より焼入しても麻留田組織は得られず常に固溶體の大淵田となる。恰も非鐵合金に見る様な組織である。



常輝鋼 (×100)

著しく腐蝕せられる事實は § 91 に記述する所がある。耐銻鋼も亦之と同様で常温で激しく延伸した針金のコイルを數ヶ月間空氣中に放置すると銻を生ずる。寫眞 No. 8 は Monypenny 氏の示したもので、耐銻鋼板を焼入して焼戻したものである。その一方に 6 と 1 と云ふ文字を刻印してから、之を研磨して外觀的には全くその文字を除き去り、5% の硫酸溶液中に 8 時間浸したものである。寫眞に示された如く刻印せられた箇所は常温加工によつて歪を受けるために、他の正規の部分よりも著しく腐蝕せられて文字を現はしたのである。加工による歪が少量である場合に、その部分に先づ腐蝕が促進せられるかどうかと云ふ事は試料の成分によるもので、實驗によつて知るより外はない。但し腐蝕抵抗性を減少せしめる事は、焼入したものを焼戻すれば容易に抵抗性を減少せしめる如く極めて簡単に出来るものである。又表面をよく研磨したものが荒削りのまゝのものに比較して抵抗性の大なる事は、表面に凸凹がないためで、Evans 氏の説明によつて容易に首肯し得べく、又荒削りによつて生じた歪が取り去られる事によつても容易に了解出来よう。荒削りによつて如何に歪がかかるかは寫眞の No. 9 と No. 10 に示す如くで、前者は 12 倍に示した鋼板の表面で、bite の進行路に直角に小さい壊れが明瞭に現はれてゐる。しかもこの仕上げは決して亂暴に行つたものではなく、bite の送りを $\frac{1}{12}$ 吋にしたものである。勿論削り屑は著しく歪をうけてはゐるが、鋼板の方にも相當の厚さまで歪をうけるものである。寫眞 No. 10 は仕上げ面に直角の面を示して歪のかゝつた厚さを表はしたもので、その表面は著しく歪を受けてゐる。而してその歪のかゝれる厚さは $\frac{1}{100}$ 吋位にまで達してゐる。これ位の歪は荒削りによつて容易に生ずるものであるから、この寫眞はその典型的なものとも差支へないであらう。斯の如き表面を十分に研磨するためには、靜に機械仕上げをして歪のかゝれる部分を去りエメリー紙によつて研磨すれば歪は極めて小さく有効である。

§ 83. 耐銻鋼とその成分の影響

(i) 炭素とクロム 是等の兩元素は耐銻鋼の最も重要なもので、相互にも亦重大なる關係をもつ事は前述の通りである。或る一定量のクロムを含有した耐銻鋼を或る熱練を施す場合に、その腐蝕抵抗性は炭素量が少なければ少ないほど大である事が明である。一方又炭素量が一定の場合にはクロムの量が大ならば大なるほど抵抗性は大である。耐銻鋼の機械的性質も腐蝕抵抗性と同時に極めて重要なものであつて、この見地から成分を廣い

範囲に變へる事が出来ない。例へば前述の如く 8.6% のクロムを含有した鋼を適當に熱錬をすれば極めて強い抵抗性をもち、又機械的性質もよく、各方面に使用して有効である。同様にクロムの量を 20 又は 30% に増加すれば抵抗性を増し、多量の炭素による不均一性を減少せしめてよいものであるがこれらの合金は、炭素量を多く含まなければ焼入によつて硬化せしめる事が出来ない。随つて機械的性質は適當なものが得られない。斯の如き理由により、又高クロム鋼が高價であると云ふ理由によつて、耐錆鋼中のクロムの量は一般に 11 乃至 14% とされてゐる。随つて炭素量を 0.4% 以下にして適當に熱處理を行へば、酢に對して極めて強い耐錆鋼が得られる。炭素量が時として 0.4% 以上になる事があるが、是等の鋼は 900~950°C から焼入をしたものでも酢によつて腐蝕せられる。尤も焼入の温度を一層高めればクロムの含有量の少い鋼に於けると同様に抵抗性を増大する事は出来る。クロムの含有量が 11~14% の耐錆鋼中の炭素量には制限のある事は勿論で、普通の加熱によつて耐錆鋼中に溶解する炭素の量は、クロムのない普通鋼よりも少く、その溶解度はあまり多いものではない。随つて高温から焼入する事によつて耐錆鋼とする事は前述の通りである。1.0% の炭素と 11.8% のクロムを含有した耐錆鋼は 1,100°C から焼入れしてもなほ多量の遊離炭化物が存在してゐるために、酢滴試験によつても腐蝕せられる。之に反して 0.96% の炭素と 13.1% のクロムを含有した耐錆鋼は 950°C から焼入したものは酢滴試験によつて侵されるが、1,050°C から焼入したものはたとへ少量の遊離炭化物が存在してゐても侵され難い。これらの事實は含有されたクロムの量の差異によつて説明する事が出来る。高炭素の耐錆鋼中に存在する遊離炭化物が局部的の電流作用を起して腐蝕に大なる影響を及ぼす。その一例として寫眞 No. 11 は之を示してゐる。この試料は上記の 11.8% のクロムを含有し、酢滴試験を行つて腐蝕せしめた試料の面を示したもので、遊離炭化物の大粒に接近せる所が黒く深く腐蝕せられてゐる事が知れる。炭素の極めて少ない耐錆鋼は十分に焼入をした状態に於てもクロムの大部分が鐵に溶解して固溶體を作つてゐる。斯の如き鋼に存在する炭化物の實際の組成は現在よく判然とはしないが、クロムと炭素との比は約 10:1 であるから炭素が 0.1% 存在してゐるものとすれば、クロムの 1% で十分に炭化物を作り上げてしまふ。随つて斯の如き低炭素耐錆鋼は十分に焼入をしたものでも酢によつて腐蝕せられる事がない。又クロムが普通の含有量より

少量即ち 10~11% 含まれる時でさへも腐蝕せられない。炭素の存在しない耐錆鋼はクロムを 14% 又はそれ以上含有する時は如何なる熱處理を施しても腐蝕に對して極めて強いものである。低炭素のものは、高炭素のものに比して焼戻又は焼鈍の影響を受ける事が少ない。之は前者が炭化物を含有する量が遙に少く、この炭化物の物理的の條件が腐蝕抵抗性に影響する程度が極めて少いためである。又是等のクロムの含有量の多い炭素の少い鐵は十分に常溫加工しても腐蝕抵抗性に對して少しの變化も生じない。

(ii) 珪素 珪素が多量に入ると鐵炭素状態圖に於ける A_{c1} 點の温度を上昇せしめる。即ち 0.17% 入れると A_{c1} 點を 805°C に、1.85% 入れると 885°C に、又 3.5% 入れると 975°C 位に、夫々その温度を上昇せしめる。茲にクロムの含有量によつてもこの點が影響せられる事は勿論である。又炭化物を十分に鐵中に溶解するためには一層高温に上昇せしめなければならない。随つて珪素の多量に入つた耐錆鋼は、普通の耐錆鋼と同様な腐蝕抵抗性をうるためには、それに相當するだけの高い温度から焼入硬化せしめなければならない事が知れる。一般の腐蝕試験に對しては珪素が 1% 位入つてゐてもあまり影響はないと見てよろしい。第 129 表の如き成分の二つの耐錆鋼について第 130 表の如き結果が得られてゐる。

第 129 表

試料	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni
A	0.39	0.11	0.22	13.6	0.64
B	0.38	1.26	0.28	13.8	0.66

試料を 900°C より油の中に焼入して見ると試料 A の硬度はブリネルで 495、酢滴試験によつて腐蝕せられなかつた。試料 B は硬度が 286 で、酢滴試験によつて僅に腐蝕せられた。次に焼入温度を 950°C に上昇すると A は硬度が 555、B は 430 となる。この状態に於ては両者は共に酢滴によつて侵されなかつた。焼入後に焼戻をすると両者共に僅に侵されるが、B は A よりも少い。又焼鈍をしたものについても同様な結果であつた。試料を焼入してから 700°C に焼戻をしたものは、8 ヶ月間水道の水に浸しておいても両者共に全く腐蝕せられない。同様に 900°C に焼鈍をしたものも同様な實驗で少しも侵され

なかつた。次に焼入焼戻をした試料を色々の酸の中に浸してその減量を検した所が、第130表の如き結果が得られた。減量は毎時毎平方寸について睡にて表したものである。

第130表

酸	%濃度	A (0.11% Si)	B 1.26% Si)
硫酸	5	0.71	0.28
同	35	11.2	3.03
同	50	0.60	0.87
硝酸	1規定	0.56	0.24
鹽酸	1規定(10%)	0.25	0.265
醋酸	5	0.061	0.063
蕃酸	1規定	0.030	0.030
枸橼酸	6	0.11	0.05

是等の結果は1%の珪素を添加せる事によつて鐵に對する稀薄硫酸と硝酸の腐蝕作用を減退せしめるが、枸橼酸を除いた他の有機弱酸及び稀薄鹽酸或はなほ一層濃厚な硝酸に對して少しも影響がない事を示してゐる。上記の實驗結果から見て、珪素鋼は酢滴試験には僅に強いが、不錆にするために普通のものよりなほ一層高い温度より焼入する必要がある。又普通の腐蝕試験として水道の水に對しては何等の影響をもつてゐない。1%の珪素を入れて無機酸の作用を僅に減退せしめるのみである。然るに珪素が1%入つても機械的の性質に悪く、強靱性を著しく減少せしめるから工業的使用に堪へない缺點がある。1.4%又はそれより低い珪素量と0.43%の炭素の入つた耐錆鋼について H. H. Ab. am⁽¹⁾ 氏の行つた實驗結果からも同様な事が云はれてゐる。

(iii) ニッケル ニッケルは耐錆鋼に含有せられる元素の中クロムを除いて最も一般的东西のものであるが、その含有量は少量でしかも色々である。ニッケルを1~1 $\frac{1}{2}$ %位入れたものは機械的性質に好影響を及ぼすものであるが、腐蝕抵抗性に對して如何なる好結果を與へるかは十分に判然してゐない。ニッケルの影響を検した次の如き實驗結果があるから之を記述してみよう。

(1) "Metallurgical Data on Stainless Steels," Chem. & Met. Eng., 30 (1934), 430.

第131表

試料	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni
A	0.39	0.08	0.10	10.0	0.42
B	0.39	0.12	0.32	10.5	2.24

上表の試料 B 中のニッケルの含有量は耐錆鋼中に普通に含有せられる量よりはるであるから、その影響が著しく現はれる譯である。又クロムの量を稍々少量にする事も同様にニッケルの影響を大きくして知りたいためである。是等の試料を焼入のまゝ、及び焼入後十分に焼戻をなしたのものについて、4ヶ月間水中に浸してその腐蝕試験を行つた所、全く同様の結果が得られた。但し試料を支へた所に僅かに腐蝕せられた所が見へ、焼戻をした試料には焼入のまゝのものよりも、その部分の腐蝕が稍々激しい事が知られたのみで、他の部分は研磨した初めの状態のまゝであつた。又ニッケルの多い方のものは酢滴試験に於ても稍々強い様であるが、兩者の差異は殆どないと云ふても差支へない。次に二つの試料を焼入焼戻後に次の第132表の如き色々の酸に浸してその減量を検し、之を毎時毎平方寸について睡で表はしたものは次の通りであつた。

第132表

酸	%濃度	腐蝕期間	減量	
			試料 A (0.24% Ni)	試料 B (2.24% Ni)
硫酸	5	6時間	1.26	1.19
鹽酸	1規定	"	0.39	0.94
硝酸	"	"	9.34	8.66
醋酸	5	5日	0.051	0.042
枸橼酸	6	24時間	0.035	0.025

ニッケルを2%加へる事によつて、鹽酸を除いて他の總ての酸については僅によいが、鹽酸の場合には著しく腐蝕せられる事が知れる。即ちニッケル2%によつて酢又は他の多くの酸に對して僅に好影響を及ぼすに過ぎないものであるから、腐蝕抵抗性の増進と云ふ點から見てあまり役に立つものではないと云ふ事が出来る。

(iv) 銅 この元素は一般には耐錆鋼中に入れられてゐないが、Saklatwalla⁽¹⁾氏によつて初めて次の如く提唱せられたものである。即ち 0.5~1.5% の銅を耐錆鋼に添加すると、特に硫酸及び鹽酸に對して極めて強くなると云ふてゐる。實際次の如き試料について實驗せる結果は、硝酸を除いては總ての酸に對してよい影響を與へるものではあるが、耐酸性材料と云ふほどの事ではない。

第 133 表

試料	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Cu
A	0.16	0.28	0.17	12.1	0.44	0.08
B	0.22	0.28	0.17	12.1	0.47	1.20

上記試料を 950°C より焼入して 700°C に焼戻をしたものを、次の如き種々の酸中に適當の時間浸して前記の場合と同様にその減量を檢した所、その結果は次の第 134 表の通りであつた。

第 134 表

酸	%濃度	腐蝕期間	減量	
			試料 A (0.08% Cu)	試料 B (1.2% Cu)
硫酸	5	7 時間	2.21	1.05
"	35	6 "	26.5	4.5
"	50	6 "	0.88	0.64
鹽酸	1 規定	7 "	0.58	0.18
硝酸	1 規定	6 "	0.71	0.76
醋酸	5	24 "	0.032	0.016

(v) モリブデン 耐錆鋼にモリブデンを添加した影響についての研究は、前記の Monnartz と Borchers 兩氏の研究があるが、之によると、クロムの量を増大したクロム・モリブデン・鐵の三元合金で 10~60% Cr, 2~5% Mo の合金鐵が化學藥品に對して極めて強く、又機械仕上げも容易に出來て、工業上重要なものとなる事が報告されてゐる。又このモリブデンの一部をバナヂウムによつて代用してもよい事が知れてゐる。普通の耐錆鋼

(1) "Ferrous Alloys Resistant to Corrosion" Iron Age, (1924), April.

に 2% のモリブデンを添加すると無機酸及び有機酸に對する抵抗性を増大する。その結果は第 135 表の如くで、A, B 共に焼入後焼戻したものである。

第 135 表

試料	%C	%Cr	%Mo
A	0.32	12.2	nil.
B	0.23	11.6	2.3

酸	濃度 %	腐蝕期間	%減量		毎時毎平方寸の減量、延	
			A	B	A	B
硝酸	1 規定	6 時間	0.54	0.206	1.76	0.67
鹽酸	10	24 "	2.59	0.24	2.15	0.20
硫酸	5	24 "	4.90	1.65	4.09	1.37
"	35	6 "	3.16	0.525	20.5	1.72
醋酸	5	8 日	0.785	0.045	0.079	0.0045
"	33	10 "	1.15	0.109	0.093	0.0089
枸橼酸	6	7 "	2.08	0.071	0.24	0.008
酒石酸	25	13 "	0.68	0.34	0.043	0.022

2% 位のモリブデンを添加すると、 A_{c1} 點を上昇せしめる。又 A_{c1} 點以上より冷却せしめる時、鋼の空中冷却硬化 (air-hardening) の capacity を著しく減少せしめる。随つて硬度は普通の耐錆鋼より軟くなるが、普通のものを十分に軟化した状態のものよりは硬い。上述のクロム・モリブデン・鐵は獨逸の Patent No. 246,035 となつてゐる。

(vi) スケール (scale) の影響 之は耐錆鋼中の成分の一つと考へるべきものではないが、scale も亦極めて腐蝕抵抗性に重大なる影響をもつものであるから、茲に序に記述する次第である。耐錆鋼を加熱してから後に壓延又は鍛錬する場合があるにしても、一度高温に加熱すればその表面は鐵及びクロムの酸化物をもつて蔽はれる。そしてその酸化物は金屬に對して陰性となるものであるから、水中に於て局部的の電流作用を起して酸化物の周囲は腐蝕せられる。随つて pickling 又は砂噴法によつて是等の酸化物を除去しなければならぬ。尤も Monypenny 氏によると、砂噴法は之によつて酸化物の大部分を除去す

る事が出来るがあまり有効ではない。それは小さい砂粒が鐵面に打ち込まれて腐蝕の中心となるからであると云はれてゐる。scale と同様に不純物や小さい破壊即ち cracks や pits 等がその表面にあれば腐蝕を促進するものであるから、是等も除去しなければならない事は普通の金屬の腐蝕の場合と同様である。

§ 84. 常輝鋼 ニツケルを多量に添加せしめて、常溫に於て大洲田の状態にしておけば、機械的性質の點のみならず腐蝕に對しても極めてよい。即ちニツケルを多量に含むために硫酸と鹽酸に對しては、耐錆鋼よりも著しく優秀なものである。又硝酸に對しても耐錆鋼と同様に常溫或は 80°C 位に於ても全く侵されない。枸橼酸、酢酸、蟻酸及び酒石酸の如き有機酸は、耐錆鋼に對しては明に作用しても、この大洲田状態のニツケル・クロム・鐵合金に對しては全く作用しないか、又は作用しても極めて弱い。耐錆鋼は鋼又はその合金或は黒鉛と共に、電解質の溶液中に存在する時には、局部的の電流作用を起して腐蝕せられるが、この合金は、この様な状態にあつても局部電流作用を起す事が極めて少い。この大洲田状態のニツケル・クロム・鐵合金の腐蝕抵抗性は、クロムの出来るだけ多く、炭素の出来るだけ少ない普通の耐錆鋼を、熱錬によつて最も抵抗性を大きくしたものと同様の程度である。又この合金の加工によつて受ける影響は、普通の耐錆鋼の腐蝕抵抗性が受ける影響よりも遙に小さい。又耐錆鋼が硫酸アンモニウム、明礬、硫酸カリウム、及び硫酸ナトリウムの水溶液に於て侵されるが、この合金は是等に對して抵抗性が大である。斯の如く耐錆鋼よりも一層錆がたく、常に輝いてゐるので英國の Thos. Firth 會社では常輝鋼 (Staybright Steel) と名づけて所謂耐錆鋼と區別してゐる。

斯の如き合金として

Anka 合金 ⁽¹⁾	クロム 15.2%	ニツケル... .. 11.4%
V. 2. A 合金 ⁽²⁾	クロム 20.4%	ニツケル... .. 8.6%
Staybright 合金 ⁽³⁾	クロム 18%	ニツケル... .. 8%

の大洲田状態のものがある。次に是等の合金と普通の耐錆鋼即ち炭素 0.3%, クロム 12.2%

(1) Messrs. Brown, Bayley's Steel Works, Ltd.

(2) Messrs. Fried. Krupp.

(3) Messrs. Thos. Firth & Sons, Ltd.

のものを 900°C で焼入して 700°C に焼戻したものと、普通の軟鋼即ち炭素 0.35%, 珪素 0.23%, マンガン 0.71% のものを、種々の酸に浸して比較してみると第 136 表の如くである。但し減量は毎時毎平方寸について厩で表したものである。Thos. 社の常輝鋼 (微量の炭素を含有するので鋼と云ふて居る) は Krupp 會社の V. 2. A. とほぼ同様で、同時に比較した數値がないから茲には省略する。常輝鋼は耐錆合金として最も優秀なものであるから、之については附録の一に於てその製法、機械仕上げ、物理的性質と同時に化學的性質について詳述する所があるから参照せられたい。

第 136 表

酸	% 濃度	°C 温度	腐蝕期間	毎時毎平方寸の減量、厩			
				Anka	V. 2. A.	耐錆鋼	軟鋼
鹽酸	10	18~20	48時間	0.038	0.07	1.15	2.34
"	50	"	"	0.25	0.36	3.25	5.9
硫酸	5	"	"	0.065	0.087	2.7	4.2
"	35	"	24 "	0.155	0.304	8.7	6.7
"	50	"	48 "	0.35	0.39	0.16	0.08
"	10	60~65	6 "	4.6	4.2	—	93.5
"	20	"	"	10.3	11.9	—	122
"	30	"	"	17.6	17.7	—	—
硝酸	1 規定	18~20	6 "	ナシ	—	1.46	22.1
"	"	80~85	"	ナシ	—	1.39	85
"	5 "	"	"	ナシ	—	0.025	—
蟻酸	5	18~20	24 "	ナシ	—	0.05	1.10
"	"	"	8 日	ナシ	—	—	—
"	25	"	24時間	ナシ	—	0.20	2.60
"	"	"	8 日	ナシ	—	—	—
"	66	"	48時間	0.052	0.113	0.47	4.62
醋酸	5	18~20	14 日	ナシ	—	0.014	0.067
"	"	80~85	30時間	ナシ	—	—	—
"	15	18~20	14 日	ナシ	—	0.012	0.105
"	"	80~85	30時間	ナシ	—	—	—
"	33	18~20	14 日	ナシ	—	0.012	0.105
"	"	80~85	30時間	ナシ	—	—	—
"	氷醋酸	18~20	14 日	ナシ	—	ナシ	0.124

第 136 表 (つゞき)

酸	% 濃度	°C 温度	腐蝕期間	毎時毎平方厘の減量、延			
				Anka	V. 2. A.	耐 鋳 鋼	軟 鋼
醋 酸	氷醋	80~85	27時間	ナシ	—	0.015	0.89
枸 橼 酸	6	18~20	14 日	ナシ	—	0.011	0.260
蟻 酸	10	"	12 "	0.011	0.014	0.26	0.33
蓆 酸	6.3	"	7 "	0.013	—	0.021	0.036
酒石酸	7.5	"	14 "	ナシ	—	0.0085	0.062
"	25	"	14 "	ナシ	—	0.045	0.270

上記第 136 表の結果から、この大洲田状態のニッケル・クロム・鐵合金が空气中に於て、鹽酸及び硫酸の稀薄なものに對して極めて強い事が知れる。但し温度を上昇すると著しく弱められる事も知れる。是等の合金について Dr. Hatfield⁽¹⁾ 氏の結果も多々あるから参照せられたい。

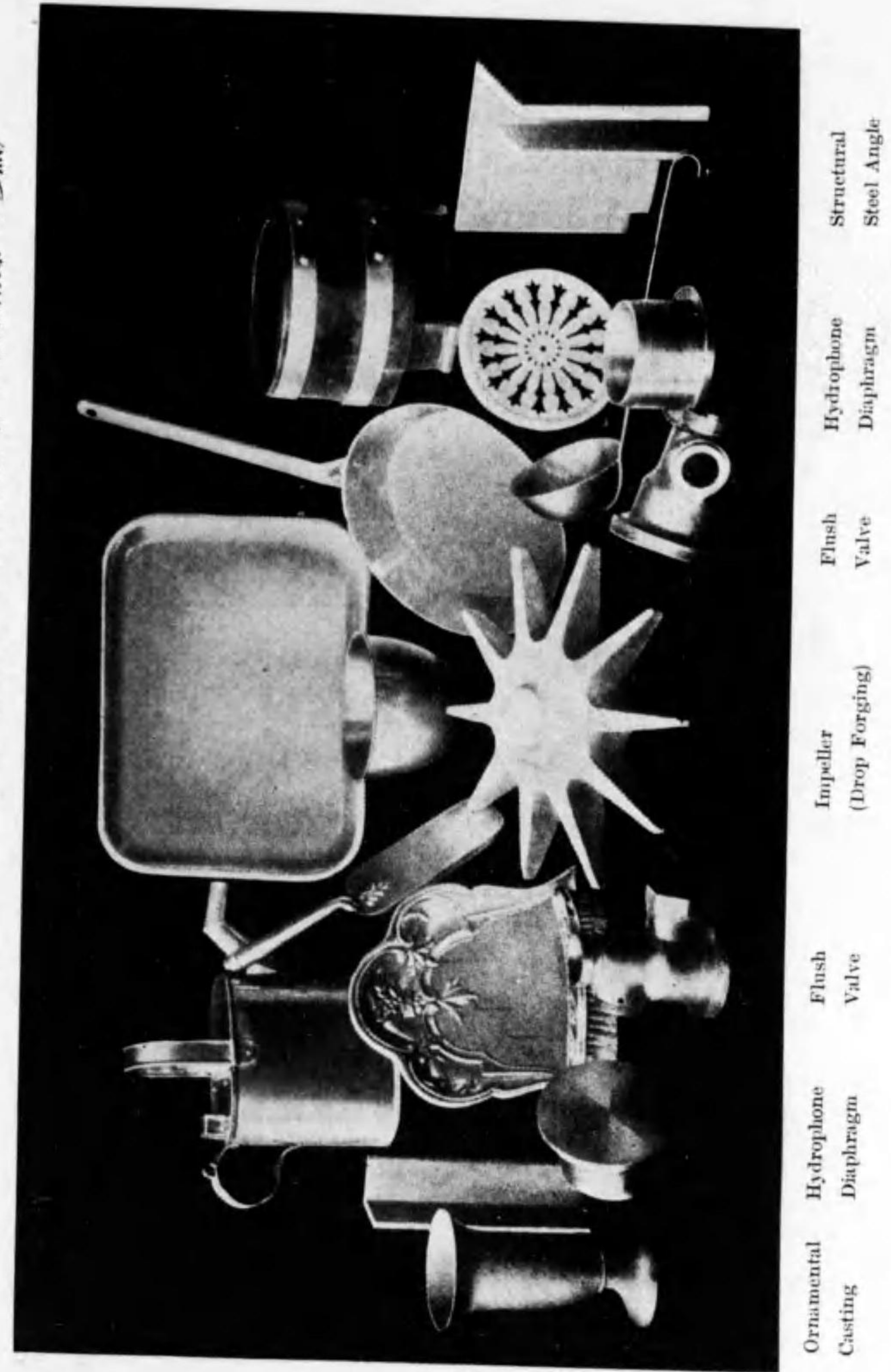
§ 85. 各種溶媒に對する耐鋳鋼の腐蝕抵抗性 本實驗に使用した耐鋳鋼は、特に記述しない限り總て皆普通のを焼入後に 650°~700°C に焼戻をして、抗張力は炭素量によつて異なるが大體毎平方吋につき 40~60 噸位の強靱性のあるものについて實驗し、その實驗温度は常溫に於て行つたものである。そして腐蝕減量は毎時毎平方厘について延で表はしてある。

(i) 空气中に於ける腐蝕 市中特に工業地帯に於て、酸の蒸氣又は鐵錆の様な塵芥の多くある大氣中に放置すると、その表面は暗褐色の被膜で蔽はれる。之を取り除く事は相當に困難であるが、之を取り除いた下面は少しも變化せられてゐない。時としては多少小さな孔 (fine pits) が出来る。Monypenny⁽²⁾ 氏は Sheffield の Attercliffe に於ける鐵工場の實驗室の窓の外側に、耐鋳鋼を 4 ケ年間大氣中に曝露せしめておいた所が、鐵錆の如き塵芥の厚い被膜で蔽はれた。之を取り除けば下面は其大部分は原通りであつたが、一部極めて小さな孔を生じて損傷せられてゐた。しかしこの部分は最後の 2 ケ年間と初めの 2 ケ年

(1) Hatfield, "The Possibilities of Stainless and Similar Corrosion Resisting Steels in the Chemical and Allied Industries."

(2) Monypenny, Stainless Iron and Steel, 175.

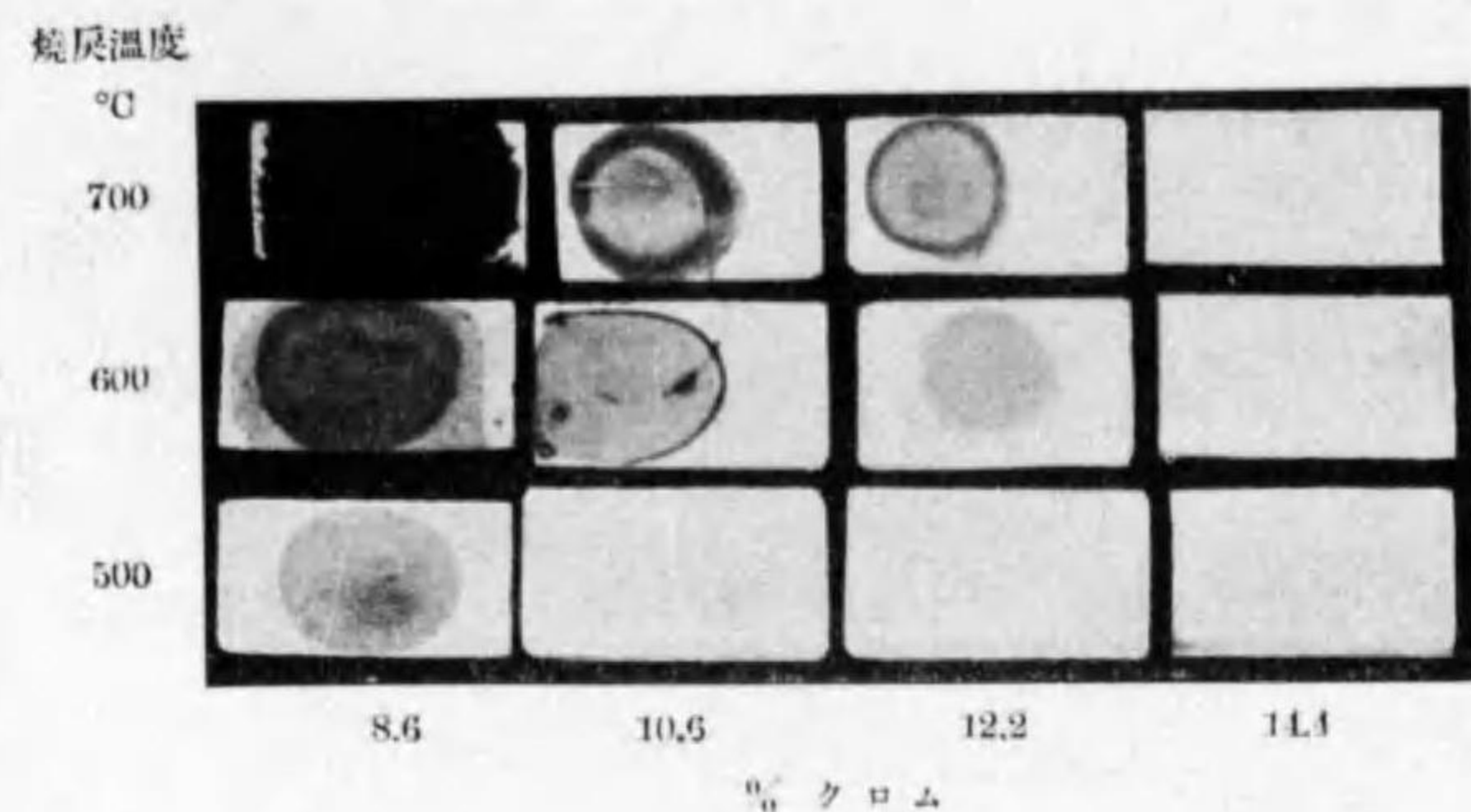
No. 12. Thos. Firth & Sons, Ltd. 製の常鋳鋼で作られた製品 (§ 84 及び附録 1. 参照)



酢滴試験による耐錆鋼中のクロム含有量と焼戻温度との関係

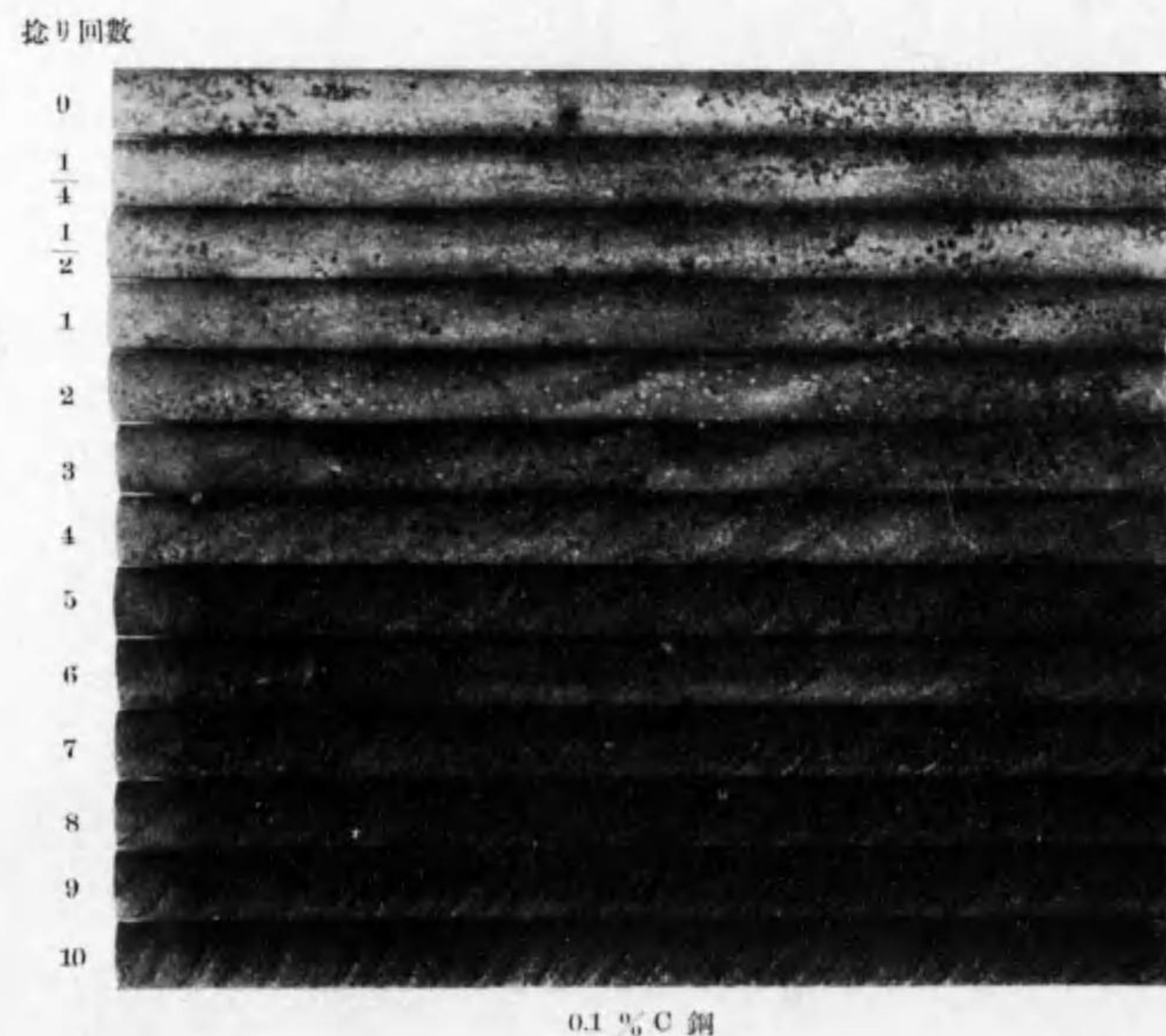
No. 14. (§85 の (iv) 参照)

No. 14. 双物用耐錆鋼を焼入してから焼戻したもので、クロムが9% 内外のものは焼戻温度の高いほど麻留田が吐粒洲となり腐蝕せられ易く、クロムの含有量がそれ以上のものになると500°C位まで焼戻しても酢によつて腐蝕せられない事を示す。又クロムが14%内外になれば焼入温度は低くして麻留田となり易く、700°Cに焼戻しても腐蝕せられない事を示す。



低温捻り加工を施せる鋼の歪による腐蝕, No. 15. (§91 参照)

No. 15. 0.1% C 鋼に捻り試験を行ひ、之を1%の硫酸中に72時間浸して腐蝕せしめたもので、歪の最も多くかゝれる處が最も多く腐蝕せる事と捻り回数の多いものほど多く腐蝕せる事を示す。



間とに變りはなかつたと云ふ事實を記載してゐる。この事實は多分何か特別の作用があつたと考へらるべきもので、若し耐錆鋼を時々その表面を布をもつて清淨にしてやれば、斯の如き孔は殆ど生じないであらう。随つて耐錆鋼は大氣中にあつて全く不錆であると云つても差支へないものである。又戸内或は純粹な空氣中に於ては、數十年間放置しておいても全く不錆である事は勿論である。

(ii) 水道及び其他の水 水道の水は、焼入硬化したもの又は焼戻したものに對して少しも作用しない。又河川や井戸の水も作用しない。この事實は、pump の棒其他に使用せられてゐるものが、少しも腐蝕せられてゐない事で大體判斷する事が出来る。海水中に於ても耐錆鋼は殆ど腐蝕せられない。又濕したり乾したり交互にしても同様で、耐錆鋼を木枠に入れて、之を潮の干満による海岸の水面の中間におき6ヶ月間放置した所が、その重量が150瓦で47平方寸の面積をもつた試料は、僅に0.01瓦の減量があつたに過ぎなかつたと云ふ事である。しかし海水を長期間吹きつける即ち spraying すると、腐蝕せられ易くなり、孔が出来る。又耐錆鋼中に不純物とか又は部分的の歪等がある時は、水道水中に於けるよりも海水中に於ては、そのために一層多く腐蝕せられる。是等の場合に於ても、腐蝕は主に孔となつて侵される。

次に過熱せられた水蒸氣に曝露する場合、例へば steam valves や boiler や steam pipe に附屬する部分品即ち blow-off valves, steam trap valves, steam cocks 等を使用せられる時に、耐錆鋼は著しき抵抗性を示すものである。又銅ニッケル合金の部分と接觸してゐても、局部的の電流作用によつて腐蝕せられる事もない。耐錆鋼と磷青銅及び普通鋼の三つの試料を木枠にはめ込んで、直徑 $\frac{1}{16}$ 吋の steam jet から $\frac{1}{8}$ 吋の距離に装置して、毎平方吋につき120封度の壓力をもつて蒸氣を200時間吹き當て機械的に腐蝕 (erosion) してゆく様子を檢した所が、焼入硬化せしめた耐錆鋼は殆ど作用せられないでたゞ僅に色づくに過ぎなかつたが、普通鋼及び磷青銅は蒸氣の當つた所が深く腐蝕せられた。

(iii) アンモニア、アルカリ及びアルカリの炭酸鹽 是等の溶液は如何なる濃度のものでも耐錆鋼には作用しない。アンモニアをもつた濕氣の多い大氣中に數ヶ月放置しても何等の變化も認められない。

(iv) 鹽類の水溶液 鹽類溶液中に於ける耐錆鋼の腐蝕試験の結果も、試験の條件によ

つて異なる事は普通の鐵鋼の場合と同様で、たゞその數値は比較的のものである事は勿論である。又耐鋳鋼が腐蝕せられる場合は、常に之を支へる硝子フツクとの接觸部より始まるもので、容器の硝子壁との接觸とか、支へるものが硝子の代りに綿絲類とかによつても異なるものである。随つて各種の鹽類溶液中で如何なる腐蝕現象が起るかを究めるものではなく、單に他の鐵鋼に較べて如何に腐蝕せられ難いかを示すに止まる。次の各種の鹽類溶液は、耐鋳鋼には直接作用しないものであるが、試料を支へる部分が溶液の水面下にある時に、その部分が腐蝕せられるものには*を附した。斯の如き溶液中では耐鋳鋼の部分的の缺點によつて、海水に於けると同様に腐蝕が増進せられる。試験溶液は5%で、4~5週間試料をその中に浸した結果である。

重炭酸曹達又は加里、炭酸曹達又は加里、磷酸アンモニウム、磷酸アンモニウム、醋酸銅、硝酸銅、硫酸銅、硝酸第二鐵、硫酸第二鐵、硫酸第一鐵、醋酸鉛、鹽化マグネシウム* 硫酸マグネシウム* 硫酸マンガン、重クロム酸加里、鹽素酸加里、鹽化加里* チアン化加里、食鹽*。

是等に反して次の如き鹽類の溶液は耐鋳鋼に作用する。

鹽化アンモニア この溶液は鐵の腐蝕劑としてよく知れたもので、耐鋳鋼を腐蝕し孔をあける性質がある。その濃度によつて異なる事は勿論であるが、1立に5瓦を溶解した稀薄溶液は、高温に於てもその作用は極めて緩慢である。小さい圓棒の試料をその溶液中に10日間浸して、80~90°Cにしておいた所が、試料は灰白色となり、2ヶ所に僅に孔を生じ、0.06瓦の減量があつたに過ぎなかつた。然るに軟鐵を同様に實驗すると著しく腐蝕せられ、減量について述べれば10倍も大であつた。然るに25%の溶液中に1ヶ月間常溫で試料を浸した所が、研磨した表面は黒くなり、試料を支へた所が部分的に又中央部が僅に腐蝕せられた。但しその減量は少く重量が31瓦で17平方寸の面積をもつた試料は、1ヶ月間に僅に2厘の減量に過ぎなかつた。

硫酸アンモニウム 稀薄溶液は作用しないが濃厚な溶液になると作用する。小さな圓棒を14日間5%と25%の溶液に浸した所が、前者の場合には少しも腐蝕せられなかつたのであるが、後者の場合に於ては表面が黒くなり僅かに腐蝕(etch)せられた外觀を呈した。そして全減量は0.01%に過ぎなかつた。之を1日毎平方寸について表せば、0.013

厘に過ぎない。同じ大さの軟鋼は5%溶液中では0.12%、25%の溶液中では0.082%の減量があつた。次に80~85°Cに溶液を加熱してその中に48時間浸した所が、5%溶液中に於ては少しも腐蝕せられなかつた。又25%の溶液中に於ては前記の減量以上に増進しなかつたのであるが、軟鋼について行ふと5%と25%の溶液中に於て夫々0.16%と0.18%の減量となつた。

明礬 加里又はアンモニア明礬の稀薄溶液は作用しない。即ち0.2%、1.0%の溶液中に耐鋳鋼を15日間浸しておいても少しも腐蝕せられない。然るに濃厚な溶液は緩慢ではあるが明に腐蝕する。耐鋳鋼と軟鋼を5%と飽和の15%溶液中に8日間浸した結果は第137表の如くである。

第137表

% 濃度	毎時毎平方寸の減量、厘		% 減量	
	耐鋳鋼	軟鋼	耐鋳鋼	軟鋼
5	0.012	0.065	0.125	0.09
15	0.008	0.035	0.085	0.37

鹽化第二鐵 極めて稀薄なものでも作用する。即ち水1立中にこの鹽を8瓦を溶解した溶液中に耐鋳鋼の試料を24時間浸した所が、1時間に毎平方寸について0.27厘の割合で侵された。そして全減量は全量の0.41%であつた。その外觀は恰も酸をもつて強く腐蝕した様であつた。然るに之に反して、同一試料を硫酸第二鐵と硝酸第二鐵及び硫酸第一鐵の5%の溶液中に5週間浸しておいた所が少しも腐蝕せられてゐなかつた。又硫酸及び硝酸の第二鐵鹽の濃厚溶液も作用しない。且つ又この硫酸第二鐵はその多量が硫酸中に存在すれば、硫酸の腐蝕作用を却つて防止する性質さへ有するものである。同様に硝酸第二鐵も硝酸の腐蝕作用を弱める。然るに硫酸第一鐵は第二鐵の如き作用をしない事は奇妙な現象で、この事實に關してはなほ十分な研究を要する事と思ふ。

鹽化銅 この溶液も耐鋳鋼に作用する。濃厚な溶液中では、鐵が溶解して銅がその上に沈澱する。稀薄溶液は孔をあけ、少量の銅を沈澱せしめる。次の如き溶液中に24時間浸した結果は第138表の如くであつた。之に反して硫酸、硝酸及び醋酸の銅鹽の溶液は作用

しない。特に硫酸銅は硫酸の作用を著しく防止する。同様に硝酸銅が硝酸の作用を、又醋酸銅が醋酸の作用を防止する。3%の醋酸は耐錆鋼に緩慢乍ら作用するものであるが、之に10%の醋酸銅を加へるとその溶液中に耐錆鋼を24時間浸しておいても侵されない。

第138表

% 濃度	% 減量	腐蝕の性質
0.1	0.02	一點だけ深く孔があき他部は侵されない。
1.0	0.77	孔をあけ部分的に侵される。
10.0	28.0	一般的には侵され鋼を厚く沈澱する。

鹽化第二水銀 この溶液は耐錆鋼を激しく腐蝕する。5%の水溶液中に試料を24時間浸すと、その重量の1.64%を減少する。

硫酸曹達 5%位の稀薄溶液は作用しないが、試料を支へる所が溶液中にあると、その部分が腐蝕せられ易い傾向がある。濃厚溶液は作用する。即ち飽和溶液中に試料を28時間浸した所が、全量の0.16%の減量があつた。毎時毎平方寸について0.0043gの減量に相當する。但し斯の如き濃厚な溶液はリトマス紙に對して強い酸性反應を呈するものである。硫酸加里の溶液も同様である。

酢と果實汁 耐錆鋼の双物の腐蝕試験には、この上に酢を一滴たらしてそれが乾燥するまで放置し、その腐蝕の度を検する事は衆知の事柄である。著者は前述の如く之を酢滴試験と名づけておいた。市販の酢はその腐蝕作用が色々である事は、その純度によるためである。茲に使用するものは、醋酸を4~5%を含有した市販で最純のものを用ひた。ある物は硫酸を含有するため上記最純粋のものよりも腐蝕の著しく激しい場合がある。

上記の如く酢滴試験は、研磨した耐錆鋼の表面に酢を滴下して之を自然に乾燥せしめるものであるが、大概は一夜之を靜に放置しておいて、酢が全く乾ひてから、水をもつて之を洗ひ、乾してからその表面の侵されてゐる様子を調べる。滴下せられた所は灰白色に色づき腐蝕せられてゐる。この方法は酢の中に試料を12~24時間浸しておく方法よりも激しく作用するものであるから便利である。クロムを9%又はそれ以上と、炭素を0.3~0.4%含有した耐錆鋼を適當に焼入硬化したものは、この酢滴試験によつても全く腐蝕せられな

い。この焼入温度はクロムが9%位のものは1,000°C近くで、クロムの含有量が増加するに従つて降下してよしい。又炭素量が少なくなればそれだけ焼入温度を下げてよい譯である。この硬化した耐錆鋼を焼戻をする際に、500°Cまでは温度を上げてても酢滴試験に對する抵抗性に變化を及ぼさないが、その成分如何によつては腐蝕せられたり或は腐蝕せられなかつたりする事もある。クロムを十分に含有したものを焼戻すれば、酢滴試験によつて腐蝕せられる事はないが、これよりクロムが少くなれば焼戻温度が低くなるに従つて腐蝕せられる。又酢に對して全く侵されない様にするためのクロムの分量は、炭素が多ければ多しだけ多くしなければならぬ。炭素が0.3~0.4%の時にはクロムの分量は13%位がよしい。

寫眞 No. 14 は、クロムの分量と焼戻の温度をかへた時の、双物に使用する耐錆鋼の腐蝕抵抗性を示したものである。耐錆鋼を焼鈍をした状態に於ては、一定の炭素量のものについて云へば、クロムの多いものほど抵抗性が大で、この事實に關しては前々項に於て詳述する所があつたから参照せられたい。クロムの13%以下のものは、之を十分に焼戻をしたものでも酢滴試験によつて極めて緩慢ではあるが腐蝕せられる。双物用の耐錆鋼の試験には、酢は最もよい腐蝕液であるが、双物以外に使用する材料に對しては、酢を使用した試験で直ちにかれこれと批判する譯にはゆかないが、その成分や熱處理の影響等による材料の適否は之によつて大體は知る事が出来る。但し酢滴試験によつて侵されたものが、他の溶媒例へば水道の水によつて侵されるかどうかを之が決定する手段とはならない。例へば炭素0.32%とクロム12.2%を含有した試料を十分によく焼鈍をしたものは、酢滴試験によると著しく腐蝕せられるが、水道の水の中に10ヶ月間放置しておいても何等侵された様子もない。

果實の汁も亦酢に似て耐錆鋼に作用するが、腐蝕度は果實によつて色々異なる事は勿論である。

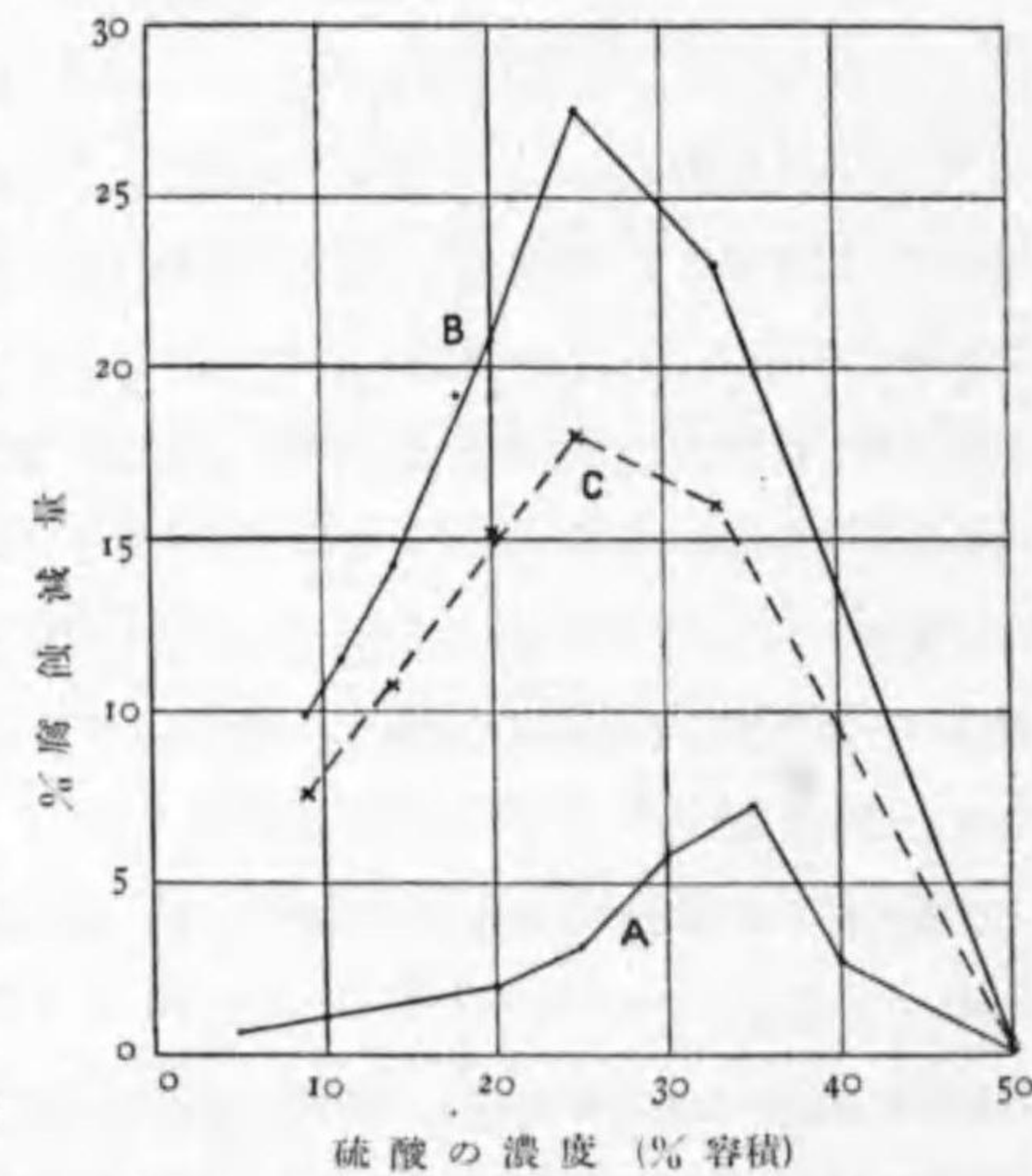
酢又は果實中に存在する酸が、純粋な溶液として耐錆鋼に作用する時には、自然のままに存在する時よりも著しくその作用が激しい。この事實は確であり又興味ある問題である。後述する所がある如く、水溶液中の純醋酸の溶液は、酢の中にある同じ濃度の溶液よりも耐錆鋼に對してその作用が激しく、同様にレモンの果汁は耐錆鋼に作用しないが、同

濃度の純粋な枸橼酸は緩慢ではあるが作用する。是等の差異は自然に産する時、是等の酸中に有機物の膠狀質を含有する。之がその酸の腐蝕作用を防止するためであらうと考へられる。澱粉又は卵の白味の稀薄な水溶液は、有機物を膠狀質として含有してゐるために、その鐵に對する腐蝕作用は普通の水よりも弱い。この膠狀質の防止作用は、膠狀質の量が多くなるに従つて益々増大する。耐錆鋼について最も注意すべき事は、斯の如き防止作用があると云ふ事よりも寧ろ、耐錆鋼を適當に熱處理すると果實汁の作用を全く受けない様にする事が出来ると云ふ點にある。

(v) 各種酸類及び酸と或種鹽類との混合作用 耐錆鋼に對する硫酸、鹽酸及び硝酸の作用については第四章に於て略述した所があつた。本項に於ては一二重複する所があるか知れないが、之について詳述し、特に酸の腐蝕作用に及ぼすその鹽類の毒作用(酸の溶解防止)についても述べる所が多々ある。

硫酸 硫酸が耐錆鋼に作用する事は前述の著者の實驗によつても明であるが、耐錆鋼のクロムの量と硫酸の濃度によつて著しく影響せられる事は論を俟たない。酸の濃度による變化は、第 65 圖の炭素 0.25%、クロム 12.1% の耐錆鋼を焼入後焼戻した試料について、常溫及び 90~95°C に於て實驗せる結果の示す如くである。但し常溫に於ては腐蝕時間を 4 時間とし、高温に於ては 15 分とし、酸の濃度は容量百分率で表はした。圖によつて明な如く、腐蝕速度の最も大なるものは、常溫の場合には 35% の所であるが、高温の場合にはこれよりも稍々薄い所が最も激

第 65 圖



曲線 A 耐錆鋼、大氣中に於ける 4 時間の腐蝕
 曲線 B 耐錆鋼、90~95°C の硫酸中に於ける 15 分間の腐蝕
 曲線 C 軟鋼、90~95°C の硫酸中に於ける 15 分間の腐蝕

しい。曲線 C は比較のために炭素 0.35%、珪素 0.23%、マンガン 0.71% の軟鋼について、曲線 B と同様な條件によつて腐蝕せしめた結果である。曲線の傾向は略ぼ同じであるが、耐錆鋼の方が軟鋼よりも著しく腐蝕せられてゐる。両者は共に酸の濃度が 35~40% になると、その腐蝕が急激に減少してゐる。第 139 表は 5%、35% 及び 50% の濃度の硫酸中に於ける常溫の腐蝕を掲げたもので、試料は上記の耐錆鋼と軟鋼である。

第 139 表

% 濃度	腐蝕期間 (時間)	毎時毎平方厘米についての減量、mg	
		耐 錆 鋼	軟 鋼
5	6	1.98	3.16
35	6	15.8	11.55
50	6	0.50	0.23
50	24	0.26	0.10

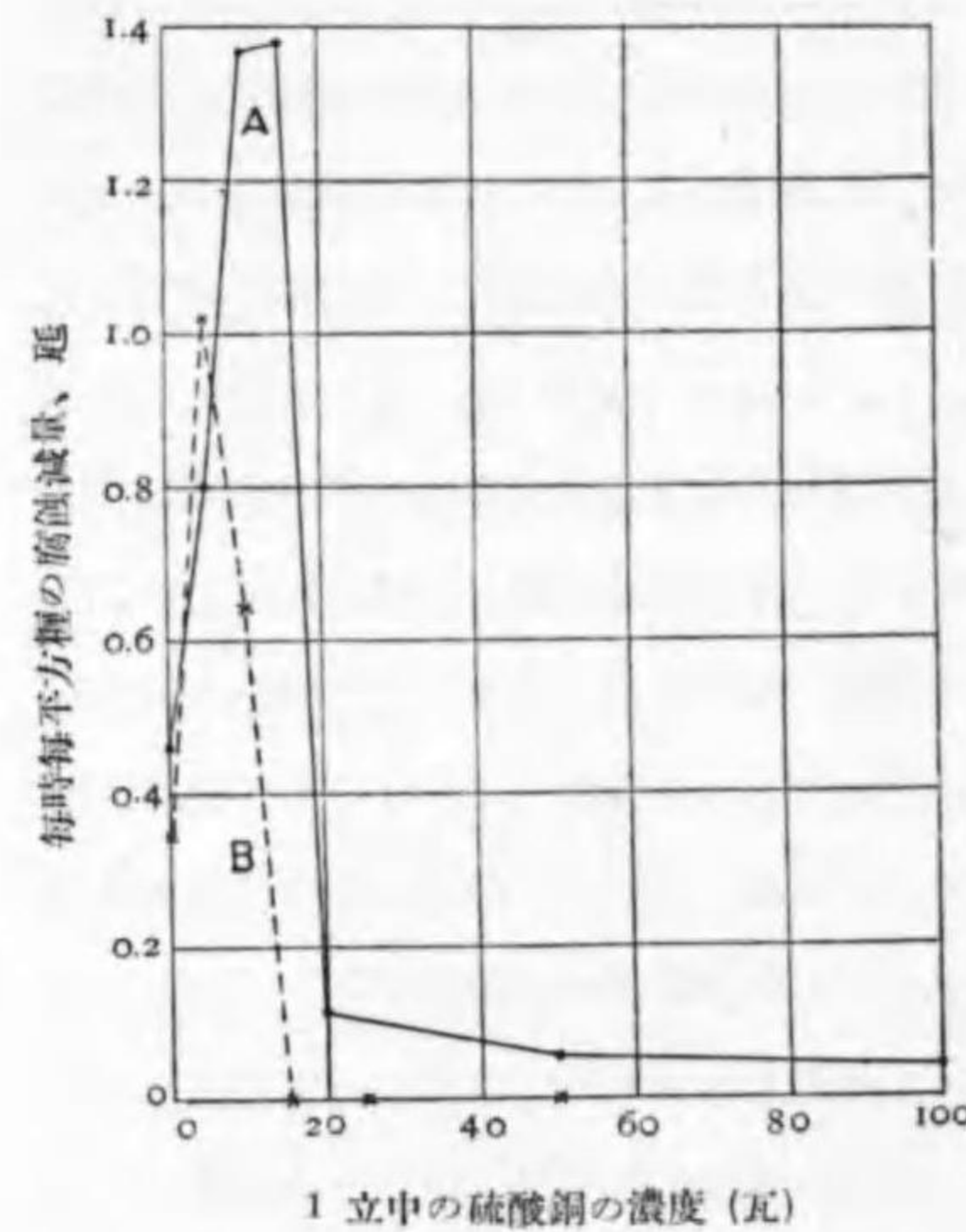
50% のものについては、初めの 3~4 時間を經過した後は兩者共に腐蝕速度は著しく減少する。この事實は 6 時間の期間の代りに 24 時間にして行へばよく認められ、表に示された如く、平均減量は共に半減してゐる。斯の如き著しき減少は、稀薄酸の場合にはない。

次に前項に於て記述せる如く、硫酸銅又は硫酸鐵が存在する場合には、耐錆鋼に對する硫酸の作用を防止する。この事實は化學的に極めて興味のある問題であると同時に、工業的にも重大なる事實である。多くの鑛山の水は遊離の硫酸を含むために腐蝕性が大で、普通の鋼又は他の金屬を直ちに腐蝕するが、耐錆鋼に對しては作用しない。この事實は上記の如く、この水が是等の鹽類を多量に含有するためである。随つて是等の鹽の作用を研究する事は重要な事實であるから、以下 Monypenny 氏の實驗結果を詳述する。

前項に既述せる如く硫酸銅の溶液は耐錆鋼には作用しないものであるが、之に硫酸を添加してゆき、ある量に達すると作用する。その硫酸の添加量は試料中のクロムの量又は硫酸銅の濃度による事は勿論である。その臨界點とも見るべき點以上では、硫酸の量が増加すればするほど腐蝕性は激しくなる。この事實は第 66 圖に示した通りで、溶液は常溫で 1 立に 100 瓦の硫酸銅を溶解し、硫酸の量は色々異にした溶液中に、炭素 0.3%、クロ

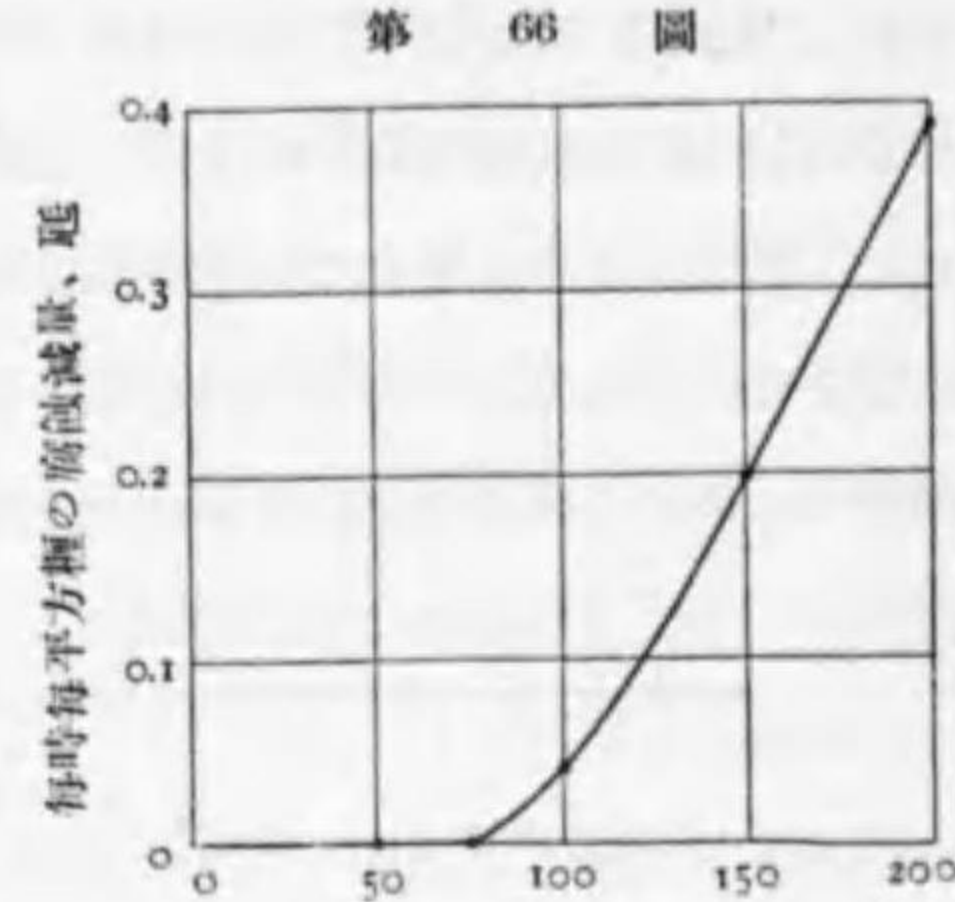
μ 12.6% の耐錆鋼の焼入焼戻した試料を浸して実験したものである。腐蝕の始まる濃度は、遊離の酸が 1 立中に 100 瓦存在する所である。硫酸の中に極めて少量づゝ硫酸銅を添加してゆくと、その溶液の作用は初めに急激に増大する。斯の如き場合には銅が鐵面に沈澱し、そのために局部的の電流作用も伴つて著しく腐蝕を増進するためである。次に硫酸銅の濃度を増加してゆくと、今度はその作用が急に弱くなり、硫酸銅の量が多量になると遂には止む。是等の事實は第 67 圖の A, B

第 67 圖



耐錆鋼に對する稀薄硫酸の作用に及ぼす硫酸銅の影響

曲線 A 1 立中遊離硫酸 100 瓦
 曲線 B 1 立中遊離硫酸 50 瓦



第 66 圖
 1 立中の硫酸の濃度 (瓦)
 1 立中に硫酸銅 100 瓦を含有した硫酸溶液の耐錆鋼に對する作用

二つの曲線をもつて示した通りである。A は 1 立中に 100 瓦の硫酸を、又 B は 1 立中に 50 瓦の硫酸を含有し、硫酸銅は色々の分量を含有した溶液中に、24 時間上記耐錆鋼の試料を浸した時の曲線である。酸の腐蝕作用を防止するに要する硫酸銅の量は、遊離酸の量によつて異なる。又遊離酸の濃度が小なれば小なるだけ、その硫酸銅の量は少なくてよい事が知れる。Monypenny 氏によれば、斯の如く耐錆鋼が多量の硫酸銅を含有した硫酸によつて腐蝕せられない事實は、第十二章に記述せる如き鐵の受働態に基因するものであると云ふてゐる。しかも次の如き點に於にも受働態と類似した事實があると云ふのである。それは斯の如くして受働性となつた耐錆鋼は、液より取

り出した後暫時はなほ受働性であるからである。次にこの取り出した試料を、硫酸銅の含有量の少ない溶液に移す場合について記述しよう。例へば 1 立中に硫酸と硫酸銅を 50 瓦づゝ含有した溶液中に耐錆鋼の試料を入れると、之は少しも腐蝕せられない事は上圖で明である。1 日又は 2 日の後に、之を硫酸は前記と同量ではあるが硫酸銅は 2.5 瓦しか溶解しない溶液に移しても、腐蝕しないで原通りになつてゐる。しかるに普通のまゝの耐錆鋼は、硫酸銅 10.0 瓦又はこれ以下の 50% 硫酸溶液中では腐蝕せられるのである。次に硫酸銅の含有量を 2 瓦とした溶液に、上記取り出した試料を入れると、この溶液中で始めて、甚だ緩慢ではあるが、腐蝕せられる。そしてその表面は黒くなる。この溶液中に試料を 7 週間放置しておいた所が、表面は黒く輝いて、恰も普通の鋼が酸化せられて黒くなつた様であつた。そして 7 週間の減量は僅に 0.014% で、毎時毎平方厘米について 0.00024 厘に過ぎなかつたのである。

次には上記の実験と同様に、1 立中に 100 瓦の硫酸を含有した硫酸銅の溶液中に、同様な試料を浸してから、之を硫酸銅の含有量を 250 瓦から 7.5 瓦まで減少せしめて硫酸混合液中に浸して見た所、何等の腐蝕をも受けなかつたが、硫酸銅を 5 瓦に減少した混合溶液に入るとその溶液で始めて、甚だ緩慢ではあるが、腐蝕せられた。1 立に硫酸 50 瓦又は 100 瓦に硫酸銅を色々の量に入れた是等の二種の腐蝕溶液中に於ては、正規の耐錆鋼は 7 週間の中にその全量の 50% までは腐蝕せられる。然るに一度受働態となつたものは、少しも腐蝕せられないで極めて強くなる事が知れる。又硫酸銅の硫酸溶液中で受働態とせられた耐錆鋼は、溶液から取り出しても數時間はそのまゝでゐる。例へば 1 立中に硫酸 50 瓦と硫酸銅を 25 瓦含有した溶液中に 24 時間浸した試料 (B 曲線のもの) を洗濯して乾し、2 ケ月間箱の中に置いておいた。其後 A 曲線に於ける如く、1 立中に硫酸 100 瓦と硫酸銅 10 瓦の溶液中に浸した所、3~4 日の間は變化はなく、其後黒色となつた。但し正規の耐錆鋼はこの溶液中では激しく腐蝕せられるものである。34 日後に之を取り出して見た所が暗緑黒色に輝いてゐた。そして 34 日間の減量は 0.009% に過ぎなかつた。然るに正規のものは、上記溶液中に 24 時間浸してさへも、上記受働性としたものの 34 日間の減量の半分以上も多く腐蝕せられてゐたと云ふ事實がある。

次に硫酸銅の溶液中で出来る受働態は、試料中のクロムの含有量によつて如何に影響せ

られるかを調べた実験がある。

試料としては次の如きものを使用し、直径は 1 吋で、0.25 吋の厚さの圓板とした。是

第 140 表

試料	% 濃 度			
	% C	% Si	% Mn	% Cr
A	0.16	0.12	0.73	nil
B	0.14	0.14	0.12	4.72
C	0.12	0.24	0.28	6.2
D	0.09	0.17	0.11	7.5
E	0.18	0.15	0.14	8.8
F	0.16	0.17	0.12	10.0
G	0.15	0.86	0.29	10.9
H	0.09	0.77	0.24	12.0
J	0.14	0.64	0.21	13.1
K	0.09	0.30	0.17	14.0
L	0.10	1.10	0.17	15.5
M	0.13	0.90	0.27	17.5

等を硫酸銅の 5% 溶液中に 20 時間浸した所が、A, B, C は著しく腐蝕せられたが、残りのものは皆腐蝕せられなかつた。仍で試料の D より M までのものを、硫酸銅 5% と硫酸 1% の溶液中に浸した所 D は直ちに、又 E は之より稍と緩に腐蝕せられた。5 時間の後には夫々 0.6267 瓦と 0.1040 瓦の減量があつた。F は極めて僅に腐蝕せられ、27 時間後に 0.0683 瓦の減量があつたに過ぎなかつた。然るに G より M までのものは腐蝕せられなかつた。次に硫酸の量を漸次増加してゆき、5% の硫酸を含有した溶液中に於て、G は 6~8 時間は耐へてゐたが其後に激しく腐蝕せられた。然るに他の残りの試料は、この溶液又は 10% の硫酸の含有せられた溶液中に於て、3 日間浸しておいても少しも腐蝕せられなかつた。更に残りのものを 15% の硫酸溶液中に 2 日間、次に 20% の硫酸溶液中に 5 日間浸した所が、試料 H は僅に腐蝕せられた様に見へたのみであるが、減量には現れなかつた。他のものは何等の變化もなかつた。次に 25% の硫酸溶液中に 3 日間浸した所が、H の表面は僅に黒くはなつたが減量はなく、他のものは變化がなかつた。上記の溶液はその中の硫酸銅の濃度を 5% に保つて、硫酸の量を種々に變へたのであつたが、

次には硫酸を 25% に保つて、硫酸銅の濃度を變へて実験せる所が、第 141 表の如き結果が得られた。

第 141 表

% 濃 度		腐蝕期間 (日)	試 料				
H ₂ SO ₄	CuSO ₄ ·5H ₂ O		H	J	K	L	M
25	4	4	僅に黒變す	腐蝕せず	腐蝕せず	腐蝕せず	腐蝕せず
"	3	2	變化なし	"	"	"	"
"	2	1	腐蝕す	"	"	"	"
"	1	"	—	"	"	"	"
"	0.5	4	—	腐蝕す	"	"	"
"	0.25	35	—	—	腐蝕す	"	"
"	0.125	8	—	—	—	"	"
"	0.062	16	—	—	—	"	"
"	0.04	12	—	—	—	"	"
"	0.02	8	—	—	—	"	"
"	0.01	2	—	—	—	"	"
"	nil	3	—	—	—	"	"

次に試料の L と M とを、硫酸銅を含有しない硫酸中へ、即ち 20%, 15%, 10%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4% 及び 2% と順次に稀薄なものへ、14 週間浸した所が、兩者共に全く原通りに輝いてゐて、少しも腐蝕せられなかつた。即ちクロムが 15% 以上のものは全く受働態となるが、斯の如き合金が受働化せられない時には硫酸によつて著しく腐蝕せられるものである事は實に注目すべき事實である。

Hatfield⁽¹⁾ 氏は又硫酸第二鐵が、硫酸の腐蝕作用を防止する事を述べてゐる。同氏の結果によると、防止するに要する硫酸第二鐵の分量は、試料の條件と遊離硫酸の量によつて異なる。例へば試料が焼入後焼戻したものでなれば、硫酸第二鐵の量は遊離硫酸の 2 倍あればよいが、焼入のままのものなれば遊離硫酸の $\frac{1}{5}$ あれば足りると云ふてゐる。Mony-penny 氏は炭素 0.3%, クロム 12.6% の耐錆鋼を、焼入焼戻した試料について同様な実験を行ひ、第 142 表の如き結果を發表してゐる。

(1) "The Development of Stainless Steel," published by Messrs, Thos. Firth & Sons, Ltd.

第 142 表

濃 度 (1 立中の瓦數)		腐 蝕 期 間	% 減 量	毎時毎平方厘 の減量、厘
H ₂ SO ₄	FeSO ₄ ·7H ₂ O			
100	nil	24 時間	0.76	0.56
"	5	"	0.86	0.62
"	10	"	0.94	0.66
"	15	"	1.0	0.73
"	20	36 日	腐蝕せず	—
"	40	"	"	—
"	60	"	"	—

硫酸第二鐵の分量が極めて少量の時には腐蝕速度は僅に増大してゐるが、増大量は硫酸銅の場合に於けるほど著しくはない。又斯くして受働態となつた試料が、溶液から取り出されてもなほその性質を保つてゐる事は、硫酸銅溶液の場合と同様である。但しその程度は遙に劣つてゐる。例へば上記の試料を硫酸と硫酸第二鐵を各々 100 瓦づゝ含有した溶液中に 24 時間浸した。この時は試料は勿論腐蝕せられない。之を更に硫酸は 100 瓦として、硫酸第二鐵を夫々 1 立中に 50, 25, 15, 10, 5, 及び 2.5 瓦 含有した溶液に移した所、各々の場合皆腐蝕せられなかつた。是等の試料を 24 時間その溶液中に浸しておいてから、更に 1 立中に硫酸第二鐵を 2 瓦含有した同様な溶液に移した所、數分にして試料は激しく侵され、同溶液中に於ける正規の耐錆鋼が腐蝕せられる場合と同じ速度で腐蝕せられた。次に硫酸第一鐵は第二鐵の如き作用がない事は又注目すべき事實で、1 立中に硫酸 100 瓦と硫酸第一鐵 200 瓦を含有した溶液中に、耐錆鋼を 24 時間浸すと著しく腐蝕せられ、硫酸第一鐵を含有しない硫酸溶液中の腐蝕と同様で、その速度は毎時毎平方厘につき夫々 0.39 と 0.46 厘位であつた。

上記受働態の起因についてはなほ十分に研究を要する事實で、果して受働態となるものか、他の原因によるものか判然しないが、この事實は前述の如く鑛山に於ける水が遊離の硫酸を多く含むものであるから、之を處理する際に應用すれば大なる効果をもたらす事は云ふまでもない。鑛山の水には上記の鹽類も又含有せられてゐるものであるから、普通鋼

の代りに耐錆鋼を使用すれば大なる利益がある。今鑛山水中に含有せられる上記の鹽類の分量をその一二の例について記述すれば次の如くである。但し全量を 100,000 としたものである。

表 143 第

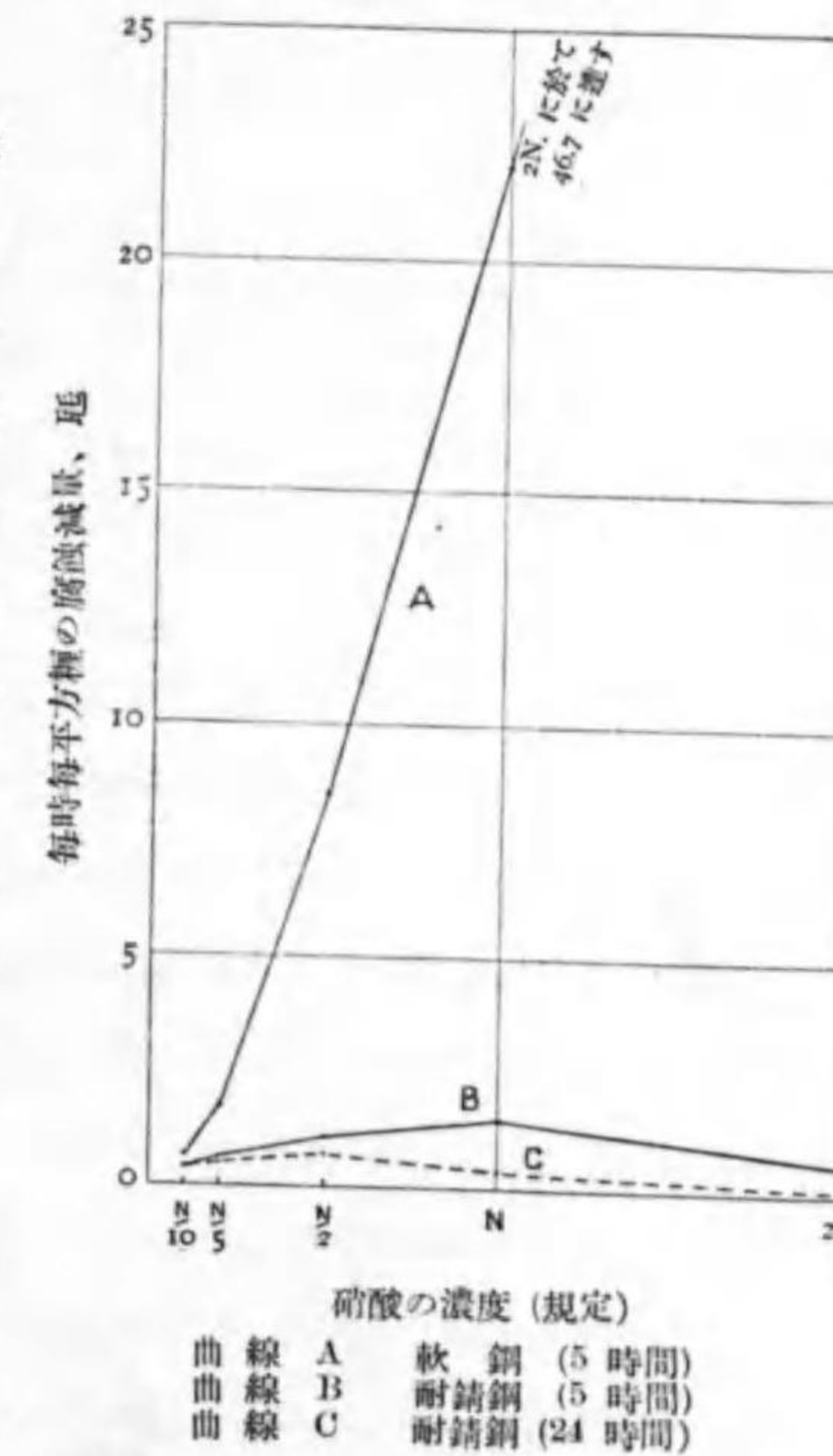
鑛山水	銅	硫酸第二鐵	硫酸第一鐵	遊離硫酸
A	16	188	160	30
B	14.7	71.2	—	14

上記の鑛山水は共に普通の軟鋼を著しく腐蝕するものであるが、耐錆鋼には全く作用しない。しかし鑛山水を處理する場合には、硫酸銅又は硫酸第二鐵の量を、遊離硫酸に對して常に多量に安全範圍内にする様注意を拂はなければならない。

鹽酸 鹽酸が耐錆鋼に對して作用する事は著者の實驗の示す通りで、その速度はその濃度によつて變る事も明である。Mony-penny 氏の實驗によると、10% のものが 24 時間に於て耐錆鋼については毎時毎平方厘に 0.82 厘、軟鋼は 1.84 厘を減量せしめる。又 50% の鹽酸中に於ては夫々 5.00 厘と 6.80 厘の減量がある。硫酸又は鹽酸に腐蝕せられた表面は、鑄物の樹狀組織がよく現はれ、壓延した小片に於ては、壓延の方向に線が現はれる。亞硫酸も又普通には硫酸を含有するために耐錆鋼を腐蝕する。

硝酸 耐錆鋼が硝酸に對して極めて強い事は屢々述べた所であるが、酸の濃度をかへた場合に、比較的に作用の最も激しいも

第 68 圖



のは1規定のものである。斯の如き濃度は稀薄なもので、比重 1.42 の濃硝酸 1 と 15 倍の水とより出来る。濃度による腐蝕量の變化は、第 68 圖 B に示す如くである。この際使用した試料は、炭素 0.32%、クロム 12.2% の耐錆鋼を焼入焼戻したもので、濃度は $1/10$ 規定より 5 規定溶液まで變へた。前者は濃硝酸 1 に対して 160 倍の水に相當し、後者は 3 倍の水に相當したものである。又比較のために、炭素 0.35%、珪素 0.23%、マンガン 0.71% を含有した普通の軟鋼についても、同様な實驗結果を A に示した。腐蝕期間は 5 規定の溶液中に軟鋼を浸した場合は 50 分であるが、他の場合は總て 5 時間とした。又温度は常溫で行つたのであるが、5 規定溶液中に軟鋼を浸した場合には、鐵が溶解して熱を發生し、温度を上昇するために、溶液を入れたビーカーを更に多量の水を入れたビーカーの中に入れて實驗したものである。第 144 表はその結果を示したものである。

第 144 表

濃 度 (規定)	毎時毎平方厘米の減量、毫	
	耐 錆 鋼	軟 鋼
$1/10$	0.40	0.68
$1/5$	0.65	1.74
$1/2$	1.11	8.5
1	1.53	22.1
2	0.61	46.7
5	0.01	600(約)

普通の鋼が、比重 1.25 以上の濃硝酸中に於て受働態となる事は既述せる如くであるが、耐錆鋼の場合には濃度の範囲はもつと廣い。即ち 5 規定或は比重として 1.20 の硝酸中に於て全く腐蝕せられない。之よりもなほ一層稀薄な溶液中に於ては、初めの腐蝕は極めて速であるが、直ちに止まつてしまふ。第 145 表はこの事實を示した實驗結果で、上記實驗に使用した耐錆鋼をそのまま研磨して試料とし、24 時間溶液中に浸したものである。

2 規定と 5 規定の溶液は 5 時間たゞぬうちに其作用は止むが、一方 1 規定と半規定の溶液は、5 時間の腐蝕量に比して 24 時間も浸しておくとその腐蝕速度は著しく減少する。 $1/5$ 規定のものに於ては、その減少は極めて僅である。随つて腐蝕期間が 24 時間になると

第 145 表

濃 度 (規定)	5 時間の減量		24 時間の減量	
	%	毎時毎平方厘米、毫	%	毎時毎平方厘米、毫
$1/10$	0.102	0.40	0.430	0.355
$1/5$	0.167	0.65	0.607	0.50
$1/2$	0.287	1.11	0.878	0.72
1	0.395	1.53	0.481	0.395
2	0.154	0.61	0.140	0.115
5	0.003	0.01	0.003	0.002

最大腐蝕濃度は 5 時間の場合の 1 規定と異つて、 $1/2$ 規定の所にある。なほ一層腐蝕期間が長くなれば、受働態は稀薄溶液中で有効に生じ、最大腐蝕濃度が $1/2$ 規定より以下 $1/5$ 又は $1/10$ になると考へて差支へない。この事實は次の如き實驗によつても明である。即ち 1 規定の溶液中に焼入焼戻した耐錆鋼を、3, 6, 24 及び 72 時間づゝ夫々浸した所、その減量は第 146 表の如くであつた。

第 146 表

腐蝕期間 (時間)	% 減量	毎時毎平方厘米 の減量、毫
3	0.33	2.14
6	0.575	1.89
24	0.70	0.57
72	0.726	0.197

初めの三つの試料の減量は第 4 の試料の同時間に於ける減量に等しくあるが、時間の長くなると共に減量の百分率は減少する。今初めの 3 時間と次の 3 時間又其次の 18 時間及び 48 時間についての減量を檢すると第 147 表の如くである。

第 147 表

時 間	% 減量	毎時毎平方厘米の減量、毫
初めの 3 時間	0.33	2.14
3 時 ~ 6 時	0.245	1.64
6 時 ~ 24 時	0.125	0.13
24 時 ~ 72 時	0.026	0.007

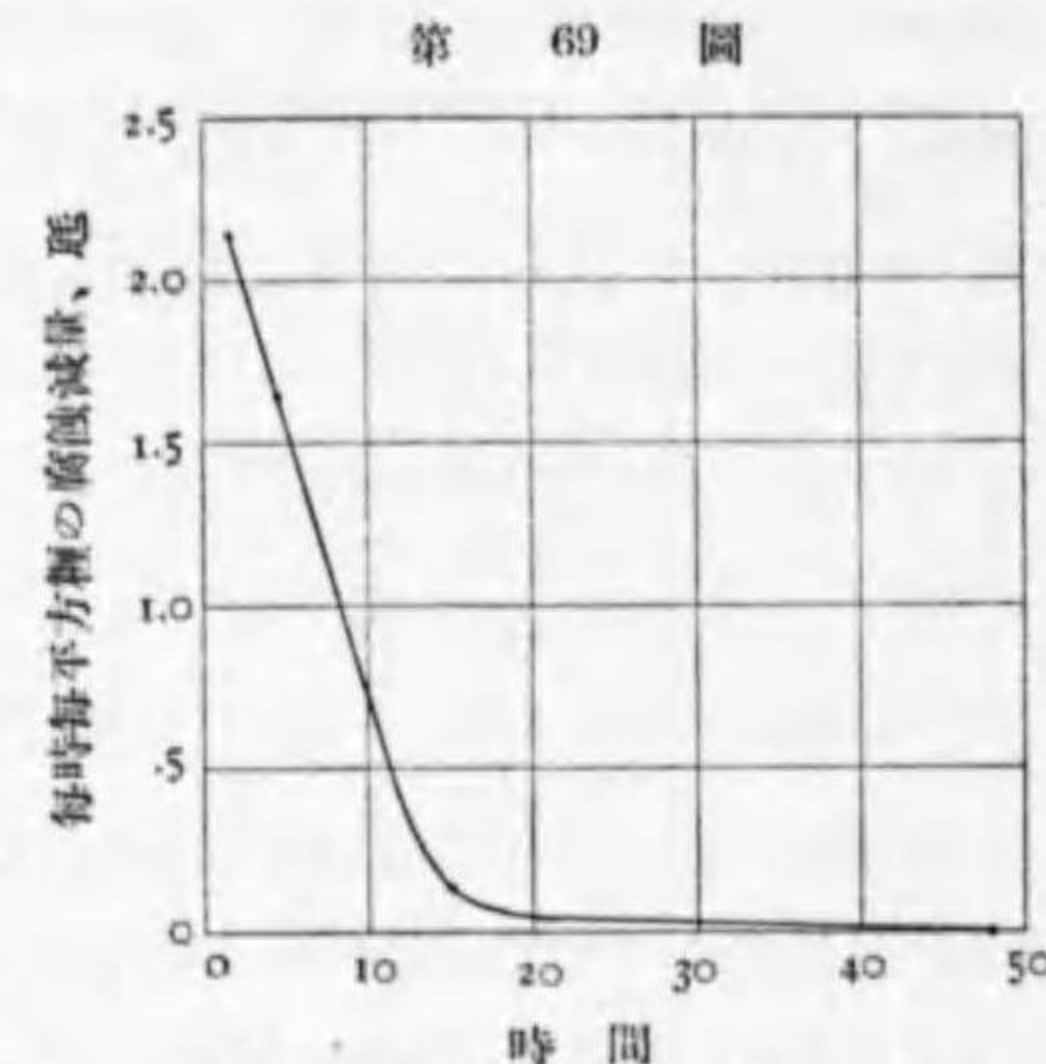
上記の結果を圖示したものが第 69 圖で、之によつて硝酸溶液の腐蝕速度が、腐蝕期間の長さと共に如何に著しく減少するものであるかがよく了解せられる。實際 24 時間も試料を浸しておけば作用は殆ど停止してしまふ。

硝酸によつて受働化せられた耐錆鋼は、之を稀薄な硫酸又は鹽酸中に浸せば、一時はその作用を幾分は防止するものであるが、長い時間には正規のものと同様に腐蝕せられる。

1 規定の硝酸溶液で受働化したものを 5% の硫酸中に浸すと、初めは極めて緩に腐蝕せられるが、腐蝕速度は漸次に増大して 3~4 時間の後には正規のものと同様になる。又之を 10% の鹽酸に浸せば、2 時間で受働化の影響は全くとれてしまふ。

耐錆鋼を硝酸の 5 規定溶液又はそれよりも濃い溶液中に 1 ヶ月又は 6 週間も浸しておくと、その表面は紫色に色づいて、恰も焼戻色の如くなる。しかれどもその重量には變化がない。又その表面を顯微鏡試験に使用する如くよく研磨してから同様に處理すると、フェライトの地は色づくが、炭化物は色がつかずに白く光輝を放つてゐる。上記の事實は代表的耐錆鋼即ち炭素 0.32%、クロム 12.2% のものについて記述したものである。クロムの含有量の變化による影響は著者の實驗によつて既に明であるが、稀硝酸に對してクロムと炭素の影響について茲に纏めて記述しておこう。Monnartz⁽¹⁾ 氏の研究によると、クロムを 4% まで含有した合金は、クロムの量が増加すると共に稀硝酸に對する腐蝕抵抗性は減少するが、濃硝酸に對しては増大する。クロムを 4~14% 含有する場合には、稀硝酸に對してはクロムの増量と共に急激に抵抗性を増大する。更にクロム 14~20% までのものは、クロムの増量と共に抵抗性が徐々に増大するに過ぎないと云ふ結果が與へられてゐる。この事實は第十三章 §78 の (iv) に記述せる著者の結果と一致してゐる。Monypenny

(1) Metallurgie 8 (1911), 161—176, 193—201.



1 規定の硝酸の腐蝕作用と時間との關係

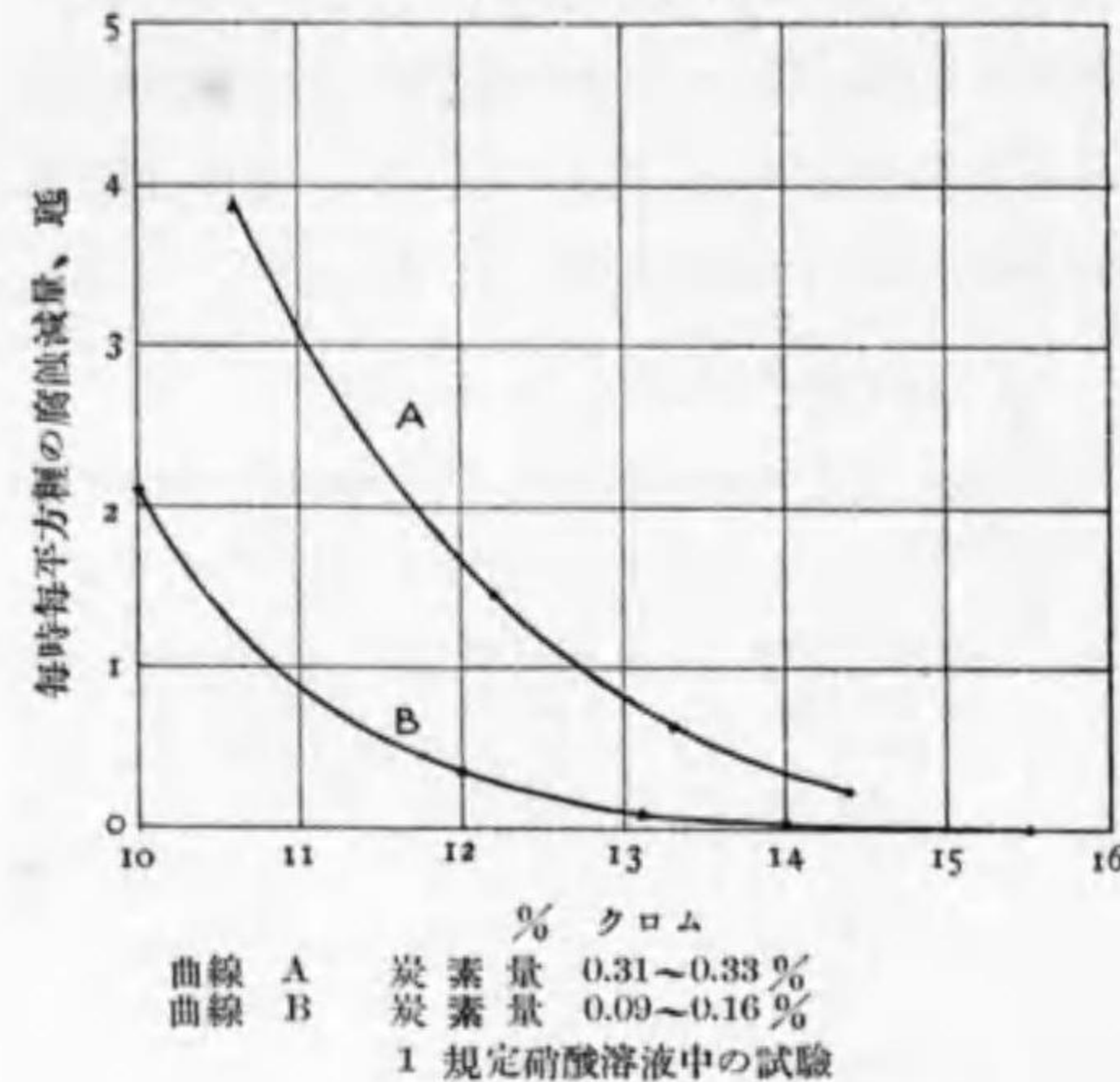
氏も亦 1 規定の硝酸と比重 1.20 の溶液についての實驗結果を報告してゐる。稍々重複の觀があらうが同氏の耐錆鋼に關する研究を一貫して記述する上に於て茲に述べる次第である。第 148 表はその實驗結果を示したもので、腐蝕期間は稀薄酸の場合は 5 時間、濃溶液の場合は 24 時間とした。但し軟鋼の場合は著しく腐蝕せられるので僅に 20 分とした。

第 148 表

鋼の成分		1 規定溶液		比重 1.20 の濃溶液	
% C	% Cr	% 減量 (5 時間)	毎時毎平方厘の減量、毫	% 減量 (24 時間)	毎時毎平方厘の減量、毫
0.16	nil	5.57	16.2	39.9	1,250 約
0.14	4.72	4.95	15.65	2.0	1.64
0.12	6.2	4.60	13.5	0.082	0.064
0.09	7.5	2.07	6.15	0.006	0.005
0.16	10.0	0.785	2.1	trace	trace
0.15	10.9	0.295	0.88	nil	nil
0.09	12.0	0.122	0.35	"	"
0.14	13.1	0.026	0.08	"	"
0.09	14.0	0.0097	0.03	"	"
0.10	15.5	nil	nil	"	"
0.13	17.5	"	"	"	"

この結果も亦濃硝酸に對してはクロム 4.72% の少量を含有したものが、軟鋼に比して著しく抵抗性が大である事、又稀薄酸に對してクロムが 6% 以上になると急激に抵抗性を増加する事を示してゐる。第 70 圖の曲線 B は 1 規定の硝酸溶液の結果を圖示したものであるが、曲線 A はクロムが前記材料と同程度で、炭素を 0.31~0.33% とした時の結果を示したものである。兩曲線の差は炭素 0.2% の差異によつて生じたものである。兩曲線の腐蝕速度は略々等しい。この兩曲線より炭素が約 0.2% 位な耐錆鋼についての腐蝕速度も大體知れる譯である。上記の如く炭素 0.10%、クロム 15.5% の耐錆鋼は兩溶液に腐蝕せられなかつた。仍で之を更に $\frac{1}{10}$ ~5 規定の硝酸溶液に浸した所、常溫に於ても 80~85°C に於ても總て腐蝕せられなかつた。更に上記の 1 規定溶液中に於ける常溫の實驗を、80~85°C に於て行ふと、クロムが 12~13% 以上の耐錆鋼に對して腐蝕速度に大

第 70 圖



なる差異が認められなかつた。之に反してクロムが12%以下のものに對しては、腐蝕速度は著しく増大した。5規定の溶液を使用した場合に於て、温度を80~85°Cに上昇すると僅に腐蝕する。炭素0.3%の下記各種のクロム鋼の試料を1規定及び5規定の硝酸溶液中に80~85°Cに6時間浸した所第149表の如き減量を示した。

第 149 表

試料	% Cr	毎時毎平方厘の減量、延	
		1 規定溶液	5 規定溶液
A	10.6	115	0.03
B	11.1	16.5	—
C	12.2	1.09	0.025
D	13.3	0.41	0.01
E	14.4	0.27	0.005

上記の結果は上圖のA曲線に示したものである。次に温度は80~85°Cとして、硝酸の濃度を變へた場合について、炭素0.32%、クロム12.2%の耐錆鋼を試料として6時間

第 150 表

濃度 (規定)	%減量	毎時毎平方厘の減量、延
1/5	2.69	8.82
1/2	4.56	15.13
1	0.35	1.09
2	0.056	0.20
5	0.008	0.025

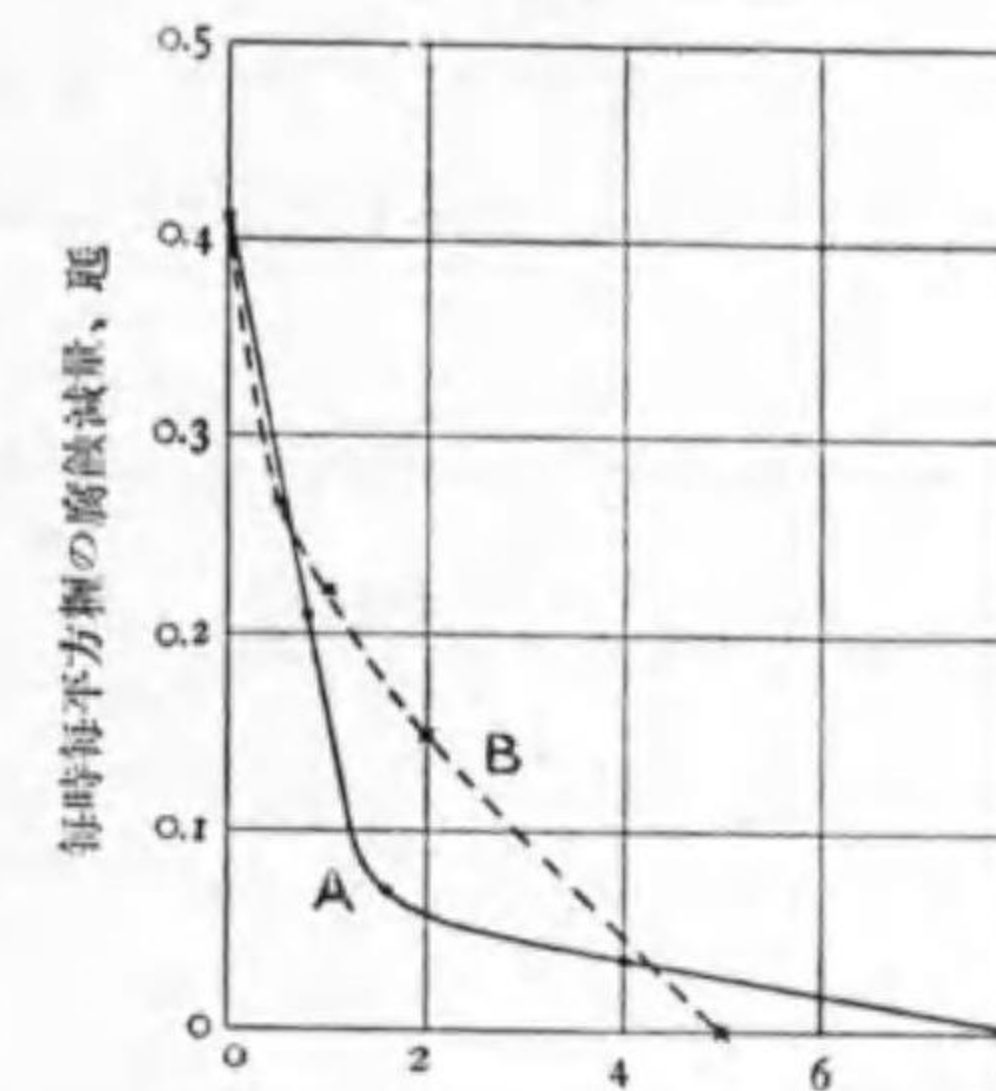
溶液中に浸した結果が第150表の如くである。

上記の結果を第145表の結果と比較すると、1/2規定までの稀薄酸の腐蝕速度は温度の上昇即ち常溫より80~85°Cも上昇する事によつて著しく促進せられるが、1規定溶液以上の場合には、温度の上昇によつて大なる影響が認められない。尤も是等の濃度の限界は試料中の炭素とクロムの量によつて異なる事は勿論である。

硝酸銅又は硝酸鐵が稀硝酸の腐蝕作用を防止する事實は前述した所であるが、この事實は硫酸に於ける硫酸銅又は硫酸第二鐵の作用と類似するものである。その防止作用の程度及び鹽類の量については、炭素0.3%、クロム12.6%の耐錆鋼を焼入焼戻したものを試料とし、1規定の硝酸を使用して實驗した結果第71圖に示す如くであつた。實驗は常溫で行ひ、腐蝕期間を6時間としたものである。圖によつて明な如く、1立中に硝酸銅は8瓦、硝酸鐵は5瓦存在すれば耐錆鋼に對する硝酸の作用を全く防止する。この結果も亦工業上に應用して大なる効果を期待する事が出來よう。

磷酸 磷酸は耐錆鋼に對して緩慢ではあるが作用する。第151表は耐錆鋼を24時間磷酸溶液中に浸した時の腐蝕減量で、軟鋼と比較したものである。

第 71 圖



1 立中の硝酸銅(硝酸鐵)の濃度(瓦)
耐錆鋼に對する1規定硝酸の作用に及ぼす硝酸銅又は硝酸第二鐵の影響
曲線 A 硝酸銅
曲線 B 硝酸第二鐵

第 151 表

%濃度	%減量		毎時毎平方厘の減量、延	
	耐錆鋼	軟鋼	耐錆鋼	軟鋼
5	0.067	1.51	0.050	1.11
25	0.27	3.56	0.20	2.60
66.3	0.66	6.19	0.47	4.62

有機酸 果實汁に存在する有機酸は純粋なものに比して腐蝕性の弱い事は前述の如くであるが、純粋なる數種の有機酸の作用を第 152 表に纏めておく。軟鋼についても比較のため掲示しておいたが、耐錆鋼が腐蝕せられてゐる總ての場合に、その腐蝕速度は軟鋼よりも遙に緩慢である。タンニン酸の場合に於ては、軟鋼の溶解する量は極めて少量ではあるが、溶液はインクの如き黒色に変化する。然るに耐錆鋼を浸しても溶液に何等の変化がない。石炭酸中に浸した耐錆鋼の試料を取り出して乾燥し、秤量してから再び 80~85°C の石炭酸溶液に戻して 48 時間浸しておいたが、耐錆鋼は少しも腐蝕せられなかつた。然るに軟鋼は毎時毎平方寸について 0.21 厘の減量があつて、之を百分率に換算すると 48 時間中に 0.55% の減量である。オレイン酸の場合に溶液を 60°C に保つて、この中に 14 日間試料を浸しておいたが少しも腐蝕せられなかつた。

第 152 表

有機酸	%濃度	腐蝕期間 (日)	耐 錆 鋼		軟 鋼	
			%減量	毎時毎平方寸 の減量、厘	%減量	毎時毎平方寸 の減量、厘
醋酸	5	14	0.275	0.014	1.26	0.067
"	15	"	0.23	0.012	1.92	0.105
"	33	"	0.23	0.012	2.19	0.115
氷醋酸	—	"	腐蝕せず	—	2.46	0.124
石炭酸	5	"	腐蝕せず	—	0.09	0.005
枸橼酸	6	7	0.107	0.011	2.48	0.260
蟻酸	10	12	2.92	0.26	4.25	0.33
オレイン酸	純粋	14	腐蝕せず	—	試験せず	—
蓚酸	1 規定	10	0.27	0.021	0.42	0.036
タンニン酸	10	14	腐蝕せず	—	0.078	0.0042
酒石酸	1 規定	"	0.16	0.0085	1.17	0.062
"	25	"	0.437	0.022	2.63	0.14

(vi) **黒鉛又は銅合金と接觸する際の腐蝕** 黒鉛又は銅合金は、耐錆鋼に對して貴金屬性 (electro-negative) であるから、若し是等のものと耐錆鋼とが鹽類溶液中に於て接觸して存在する時は、局部的の電流を生ずる。但し普通の水の場合に於ては、鹽類溶液中に於て

るよりもその作用は極めて弱いものである。實際耐錆鋼を眞鍮、青銅、砲金等と接觸せしめて水中に數週間放置しておいても、殆どその影響は認められない。斯の如き局部的電流作用は腐蝕を促進する事は明であるが、鋼中の成分を變化してこの作用を出来るだけ減少せしめる事も出来る。耐錆鋼中のクロムの量を増加すると、局部電流作用を減少せしめるものであるから、斯の如き恐れのある場所には、鋼の機械的性質のよい範圍内に於て、クロムを増加せしめて使用するとよい。クロムを 15% 位にして、炭素量を適當に調節すれば、各種の工業上の使用に適した機械的性質をもち、且つ銅合金との接觸によつて起る局部電流による腐蝕作用に對して抵抗性の大なるものが得られる。このものは又黒鉛との接觸によつて、低クロム鋼が腐蝕せられるより遙に腐蝕せられ難いものである。又前節に記述せるクロム・ニツケル鋼は斯の如き場所に最も適した合金である。(附録の一参照)

第二節 チュリロン (Duriron)

§ 86. **チュリロン、イロナツク、タンチロン等の珪素鋼** 著者の實驗からも知れる如く、鐵に珪素を約 15% 入れると耐酸性合金が得られる。しかしこの合金の缺點は、珪素が多量に入るために極めて脆くなり、機械仕上げが困難であり、又鑄物が極めて難しい事である。是等の缺點を補ひ得る事が出来れば工業家にとつて極めて重要なものとなるのであるが、不幸にして未だ之を十分に改良するに到らない。しかれども今日に於ては既に使用の域に達してゐる。そして商業上之に各種の品名が附されてゐる。例へば米國に於ては Duriron, Corrosiron, 英國に於ては Ironac, Tantiron, 佛國に於ては Métilure, 伊太利に於ては Elianite, 獨逸に於ては Neutrleisen と名づけられ、何れも珪素が 13~15% 入つたもので、耐酸性合金である。その組成と性質は次表の如くである。

Tantiron は 12% Si と 4~6% Al を含むものもある。この合金の熱傳導は鉛の 2 倍で、水晶の 4~5 倍である。是等の合金の特性は珪素による事は勿論であつて、脆くある事も耐酸性である事も共にこの元素に基因するものである。珪素が 15% 以上に存在すれば耐酸性が強いが、脆くて到底機械仕上げが出来ない。然るに 10% 以下の時はあまり脆くはないが、その代り各種の酸に腐蝕せられ易い。珪素が 15% 入つたものは鑄物も非常

第 153 表

成分元素と性質	Duriron	Ironac	Tantiron	Elanite
Si	14.0~14.5	13.5	14.0~15.0	14.8
S	less than 0.05	—	0.05~0.15	—
P	0.16~0.20	0.7	—	0.0
C	0.20~0.60	2.7	0.75~1.25 graphite	1.1
Cu	—	trace	—	0.0
Fe	—	82.5	—	83.1
Mn	0.25~0.35	trace	2.00~2.50	0.0
Melting point	1370~1400°	—	1232°	—
Specific gravity	7.00	—	6.8	—
Tensile strength	25% less than cast iron 5~6 tons per sq. in.	—	6~7 tons per superficial inch.	—

Cast iron の tensile strength は 5~9 ton per sq. inch 位。

に困難であるが、現今鑄造工業上重要な問題の一つとなつてゐる。

Tantiron を製造した所では、10% の硫酸中に 100 瓦のこの合金を 17 時間浸しておいた所が 0.13 瓦溶解せられたのみであると云つてゐる。即ちその結果は第 154 表の如くである。

第 154 表

日数 硫酸	日数		
	1日の減量、瓦	2日の減量、瓦	3日の減量、瓦
98%	0.10	0.02	0.02
30%	0.07	—	—

§ 87. デュリロン其他の珪素鋼の腐蝕 Duriron は製造者の云ふ所によれば、25% の硫酸に 1 年間浸しておいても少しも溶解せられなかつたと云ふ事である。又第 72 圖は硫酸 25% のものを 90~100°C にして、之に Duriron を浸した時の腐蝕量と珪素量との關係である。

尤も發煙硫酸に對しては鑄鐵と同様で、爆發的の破壊を生じてよくないと云はれてゐる。この事實は多分遊離の SO₂ によつて珪素が酸化せられて SiO₂ を生じ、之が容積を増大するために金屬内で内部歪を起すためであらう。珪素鐵合金が硝酸に對しても亦極めて強い事は、前章に記述せる著者の實驗の示す如くである。Duriron Castings Co. の發表せる所によると第 155 表の如き結果が得られてゐる。

第 155 表

% 硝酸の濃度	試験期間	温度	毎時毎平方米の減量、瓦
71	1 年	常温	0.0058
10	5 週間	80~85°	0.0595

次に市販の珪素鐵合金に對する鹽酸の作用は、硫酸及び硝酸の場合よりも大で、次の第 156 表如き結果が得られてゐる。

第 156 表

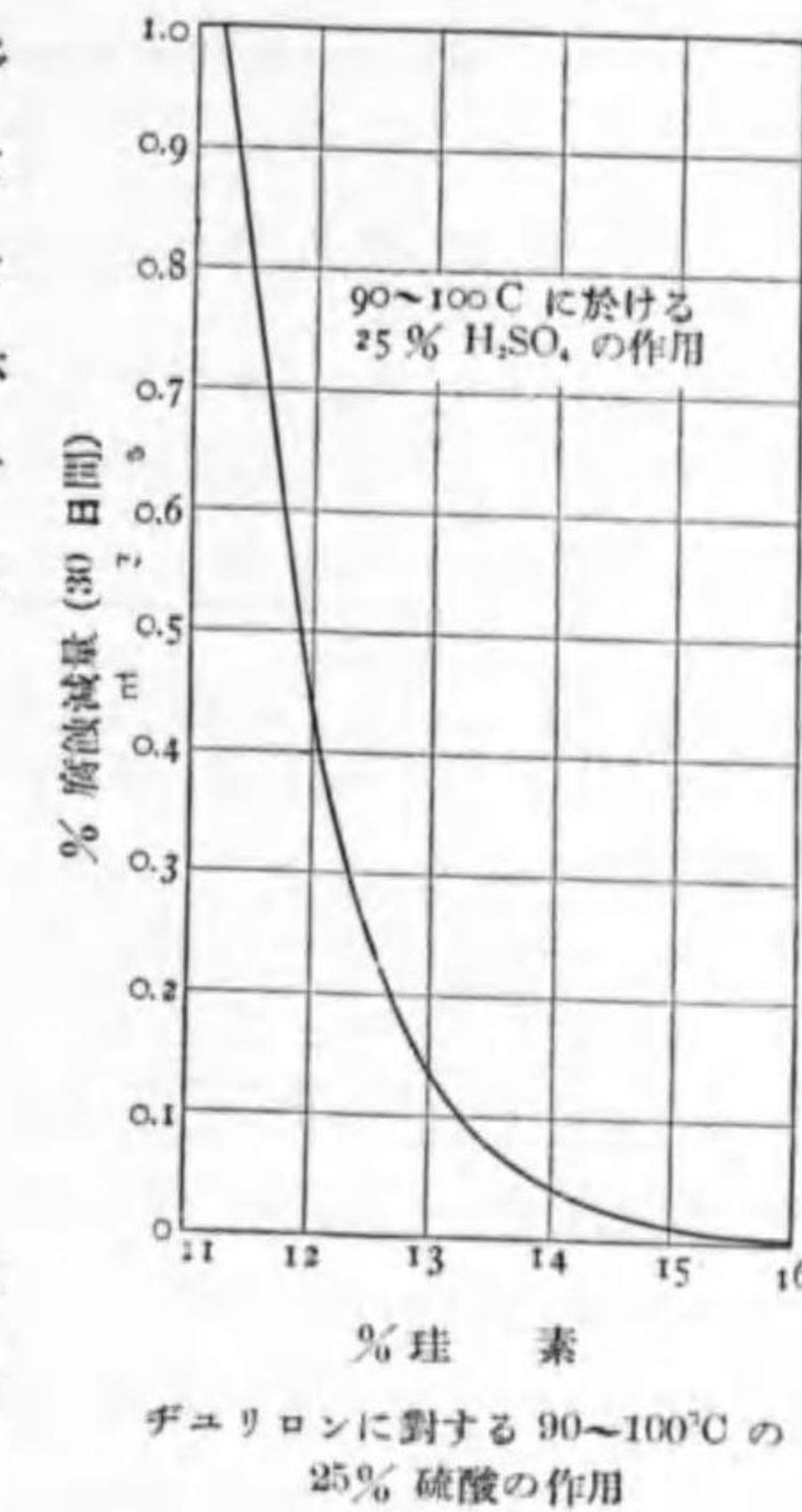
% 鹽酸の濃度	試験期間	温度	毎時毎平方米の減量、瓦
3~4	5 週間	80~85°C	0.111

今硫酸、鹽酸及び硝酸について腐蝕の深さを表せば第 157 表の如くである。但し期間は 120 日間で、毎年の深さを極 (毎平方極の減量を毎立方極の重量と腐蝕期間年數の相乗積で除したもの) で表はしたものである。

第 157 表

酸	% 濃度	腐蝕の深さ、極
硫酸	95	0.0000523
硫酸	25	0.0001176
硫酸	10	0.0001740

第 72 圖



第 157 表 (つゞき)

酸	% 濃度	腐蝕の深さ、種
硝酸	70	0.000477
硝酸	25	0.000523
硝酸	10	No loss
鹽酸	25	0.0205
鹽酸	5	0.0082

是等の合金について精しい事は次に文献を掲げておくからそれについて参照せられたい。

Duriron:

- Carnell, Chem. Trade Journ., (1916), 182.
 Duriron Co, Chem. Eng. Cat., (1921), (1922); Duriron Co.'s pamphlet.
 Tungay, Journ. Soc. Chem. Ind., **37** (1918), 87.
 Duriron Castings Co., Private Communication or Schenck, Chem. Met. Eng., **28** (1923), 678.
 Bangian, Journ. Ind. Eng., Chem., **14** (1922), 323.

Ironac:

- Pelegrin, Rev. Chim. Ind., 27 (1918), 33.

Tantiron:

- Carnell, Chem. Trade Journ., (1916), 182.
 Lunge, "Sulphuric Acid and Alkali," Suppl., I, 263.

Elianite:

- Pelegrin, Rev. Chim. Ind., 27 (1918), 33.

第十五章

固溶體の耐酸限と Tammann の説

§ 88. 金屬固溶體 水に砂糖又は食鹽を溶解すれば砂糖水又は食鹽水が出来る。この溶液の一部を何れの部分から取つても他の部分と全く同様で均一相をなしてゐる。然るに水に油又は炭素の細粉を投入すれば、水と油とは二相に分れる。又炭素粉の一部は水中に浮游して恰も膠狀液の如き水溶液を作るが、この溶液は水と炭素粉との二相からなり、上記砂糖水とはその趣を異にしてゐる。即ち均一相をなしてはゐない。上記の例は液體についての溶解作用を述べたもので、吾人は之について明瞭な觀念をもつてゐる。然るに上記液體の場合と同様な溶解現象が、固體の場合にも存在する。固體に於ける砂糖水の如き均一相をなすものが、固溶體と名づけられるもので、水と油、又は水と炭素細粉の如きものは機械的混合物と云はれてゐる。例へば銅に亜鉛を入れて眞鍮と云ふ合金を作る際に、常溫乃至 450°C 位までの溫度範圍に於て亜鉛は約 35% (重量) 位まで銅中に溶解して固溶體を作る。然るに之以上亜鉛を入れる時には、恰も食鹽水になほ多量の食鹽を加へたるため、容器の底に固體食鹽が溶けきれず存在する如く、も早均一相とはならないで、固溶體と亜鉛との二相が機械的に混合せる状態となる。即ち亜鉛の量が 35~60% 位までは兩者の混合物である。昔は斯の如き固溶體は、兩物質の微細な結晶が、吾々が區別し得ない程度に混合してゐるものと考へて、之を混晶 (mischkrystal) と名づけてゐたのである。若し斯の如く如何に微細な結晶にしても混合物とすれば、X 線分析によつて廻折圖をとれば各結晶に特有な廻折線が二組は現はれる譯である。然るに何れの固溶體にも斯の如き現象を見ないから、固溶體とは原子的な混合状態である事が知れる。

總ての物質は特有な原子配列をなした格子型をもつてゐる。今之に他の異なる原子が溶解して原子的混合物を作る際に、即ち溶質原子が溶媒原子の格子中に入る際に、次の如き三つの場合が考へられる。其一は溶質原子が溶媒原子格子の間に不定に隨所に入りうる場所に入る場合と、其二は溶質原子が溶媒原子の位置を不規則的に置換した場合と、更に其

三は溶質原子が規則的に置換した場合とである。然るに一般に金属固溶体に於ては第一の場合の如く、格子の空間に不規則的に溶質原子が分布されてゐるとすれば、固溶体の比重はそれらの混合物の比重よりも大でなければならぬのであるが、その比重を實測すると置換してゐるものとして計算した値とよく一致するので、第一の考は事實に適合しないと考へなければならぬ。尤も鐵に炭素が溶解せる固溶体の如く、溶質原子が非金属の時は別である。實際上記の α 眞鍮の場合は、その空間格子常数は 3.688\AA で、純銅と全く同一の原子配列で、純銅の格子常数は 3.610\AA であるから、亜鉛の溶解によつて常数が擴大した事が知れる。次に金属固溶体は斯の如く溶質原子が溶媒原子を置換したものとすれば、この置換の方法が第二の如くなるか第三の場合の如くなるかは X 線分析によつても判然としないが、一般には第二の場合の如く不規則的の置換によるものと見なし、規則的の置換をなせるものを金属間化合物と見なしてゐる。即ち化合物は固溶体の特別な場合であると考へられてゐる。然るに Tammann 氏は後述の如く、全く別方面より固溶体も完全に平衡状態を得た場合には、規則的置換をなしてゐると考へてゐる。今次の如き極端な場合を考へれば之も廣義の意味に於て固溶体と見て差支へないであらう。即ち規則的置換をなした単位格子を上下前後左右に無數に並べた格子(金属間化合物である)の中で、ごく少數の部分の溶質原子と溶媒原子を相互に置きかへて見る。然る時には全體として化合物と見らるべきものに(化合物を純金属の場合と同様に考へてみる)溶媒原子が溶解した固溶体とも考へられるので、規則的置換したものが部分的に不規則になつたものも固溶体と見なしても差支へない。斯の如き場合は殆ど化合物と見てもよいが又固溶体とも考へられる。何となれば實際上金属合金を全く平衡状態にする事は困難な場合が多々あるので、上記の如く規則正しき置換が理想的にゆかぬとも、大部分の原子配列が規則正しい置換をなせるものが化合物と見なされてゐるからである。之を要するに固溶体と金属間化合物とを原子配列状態より判然と區別する事は出来ない。随つて Tammann 氏の如く固溶体も完全に平衡に達すれば規則的置換をなすと考へても之を積極的に不可であるとは云へない。

上述の如く固溶体は、溶媒原子と溶質原子とが不規則的の置換によつて出来たものと考へるとしても、水溶液に溶解限度が存在する如く、固体結晶間にも水と油の如く全く固溶体を作らない物と、水とアルコールが互にある限度宛溶解する如く、或程度迄は一方又はは

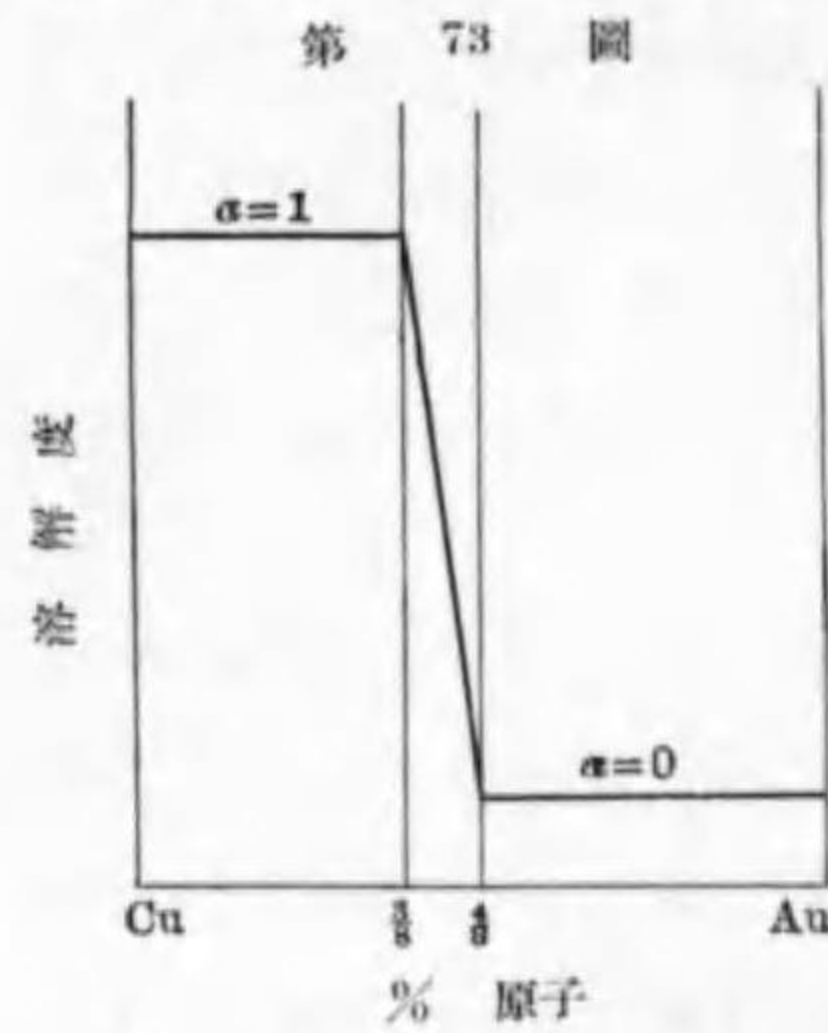
互に固溶体を作る物、或は總ての割合に固溶体を作る物とがある。斯の如く、溶解度の異なる原因は色々あるが、先づ溶媒原子と溶質原子との化學親和力によると考へられる。即ち親和力の大なるものが化合物を作り、少しもないものは固溶体を作らない。その中間の親和力即ち原子引力がある場合に固溶体を作ると考へられる。随つて同種の原子間の引力よりも異種原子間の引力が大でなければならぬ。次にその溶解度の大小は、溶媒原子と溶質原子の大きさが同じ程度のもは溶解度が大で、共差の大なるものは置換しがたいであらうから、小であると考へられる。更に兩金属の空間格子が同型である事も溶解度に大なる影響をもつ。例へば總ての割合に固溶体を作る場合は、兩金属が全く同じ型の空間格子をもたなければ連続的の置換は行はれない譯である。但し空間格子が同型のもは常に總ての割合に固溶体を作ると云ふ逆は成立しない。ニッケル、銅、銀、金は皆面心立方型でこの中 Ni—Cu, Au—Cu, Ag—Au は互に 100% の溶解度をもつが、Ni—Au, Cu—Ag は或程度までしか固溶体を作らない。

次に水に砂糖を溶解する場合に、温度が高いほど溶解度が大であるが、固溶体の場合も温度によつて溶解度を異にする。例へばセメントイトが鐵中に溶解する如く、温度が上昇すると溶解度を増す。溶質原子が溶媒原子中に擴散する現象であるからエネルギーの吸収となり、水溶液の場合と同様となつてよい。しかれども銅に亜鉛を溶解して α 眞鍮を作る場合の如く、温度の上昇によつて溶解度を減ずる事が金属合金の場合にはよくある。斯の如き場合は、過飽和状態より析出するものが他の別な固溶体である。亜鉛が銅にとけて α 固溶体を作ると同時に、銅は化合物 CuZn に溶けて β 固溶体を作るものであるから、同一組成で α, β 二固溶体が考へられる譯である。この場合の兩相は同一である故に擴散の度合を區別し難い。 α より β への變化がエネルギーの吸収か否かによつて、 α 相の溶解度が減じたり或は増したりする。但し實際はエネルギーを出すから温度と共に α の溶解度は減ずる。

次に固溶体として化合物が溶解する場合、例へば鐵にセメントイト Fe_3C が溶けて固溶体を作つてゐる場合に、セメントイトは分子として入つてゐるか、或は原子に分れて入つてゐるかの問題がある。固体の結晶中に、分子の如き大なるものが格子中を擴散する事は困難と考へられるから、セメントイトは炭素原子として移動すると見られてゐる。随つて

化合物が固溶する事は分子の分離を伴ひ、析出する事は其生成を伴ふものであると考へてゐる。

§ 89. 耐酸限と Tammann の固溶體説 二つの金属が總ての割合で固溶體を作り、其擴散が完全に十分迅速に行はれる場合には、その合金の電溶壓と原子濃度の百分組成との關係曲線が連続的となるべきものであるが、事實は擴散が容易に行はれ難いので、耐酸限を境として非連続となる。例へば銅と金との二元状態圖は完全に固溶體を作るものであるが、之を十分に軟化して硝酸にとかし、銅の溶解度と組成との關係を検べてみると第 73



圖の如く、金 $\frac{4}{8}$ 原子 % 以上を含む固溶體合金の銅は、金の原子のために保護せられて少しも溶解しない。然るに金が $\frac{3}{8}$ % 以下の合金中の銅は、殆ど全部が溶解せられてしまふ事實がある。圖の縦軸 α は合金の中に含まれる銅の量と溶解せられた銅の量との比である。同様な事實が銀と金の合金系に於ても起り、實際冶金學上に於て、金の中に含まれた少量の銀を分別するために、わざわざ金の 3 倍に相當する銀を加へて熔融し、之を硝酸にとかして銀の全部を溶解してしまふ方法がある。Tammann 氏は $\frac{4}{8}$ 原子 % 即ち銅の全然とけなくなる境を作用限 (Wirkungsgrenze) と名づけて、耐酸限と同一のものとした。

又十分に軟化した銅・銀の合金を硫化アンモニウムの溶液の中に浸して數日間放置しておく、組成によつて表面が黒色に變るものと、全く作用せられないで原のまゝの物とがあり、其限界が 0.255% の所にある。即ち

0.23% Au	}	... 全部黒色に變る物
0.24% "		
0.245% "		
0.255% "	}	... 黒色の斑點を現はす物
0.26% "		
0.27% "		

$\frac{2}{8}$ 原子 % 以上の金を含む合金は、20ヶ月以上數年間放置しておいても硫化アンモニウム溶液に侵されない。其他の化學試薬を作用させても常に斯の如き作用限があり、しかも是等の限度が常に $\frac{1}{8}$ 原子 % の整数倍に相當する所に存在してゐる。其他の二元系の固溶體に於ても次の如く同様な限界がある。

二成分	Ag—Au	Cu—Au	Pd—Cu	Pd—Au	Pd—Ag
限界(原子%)	$\frac{2}{8}, \frac{4}{8}$ Au	$\frac{1}{8}, \frac{2}{8}, \frac{4}{8}$ Au,	$\frac{2}{8}, \frac{4}{8}$ Pd,	$\frac{4}{8}$ Pd,	$\frac{4}{8}$ Pd
二成分系	Zn—Au	Mg—Ag	Fe—Si	Fe—V	
限界(原子%)	$\frac{4}{8}$ Au	$\frac{7}{8}$ Ag,	$\frac{2}{8}$ Si,	$\frac{4}{8}$ V.	

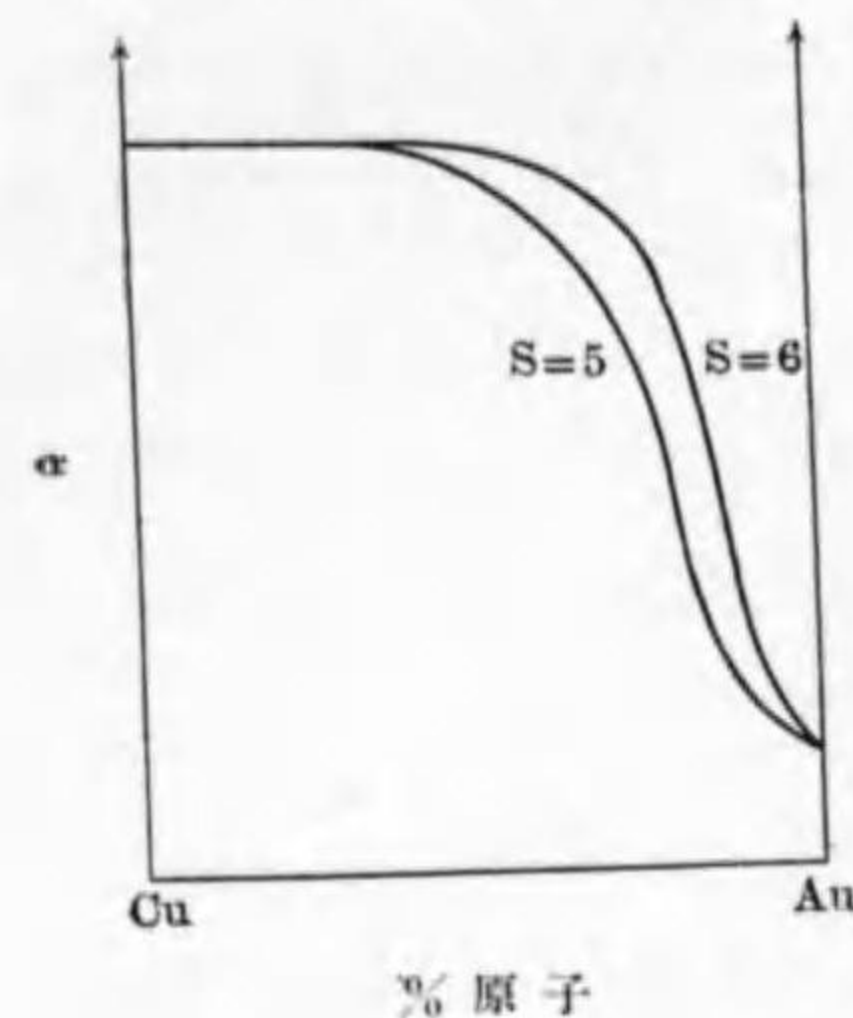
一般に金属の 2 原子を取つて 1 分子を作る場合に現はれる限界は $\frac{2}{8}$ にあるが、金属の 1 原子を取つて 1 分子を作る場合には $\frac{1}{8}$ 原子 % にあるとされてゐる。Tammann 氏の説によれば、斯の如く作用限が $\frac{n}{8}$ 原子 % に相當する所にある事は、固溶體の内部に於て、溶質となる原子が規則的に置換をなすからである。即ち銅の原子が全く溶解せられないと云ふ事實は、金原子によつて圍まれて其保護をうけるからであつて、若し銅の原子が不規則的に金の原子を置換するものとすれば、保護せられる銅の量は公算率 (Probability) によつて計算せられるであらう。そして斯の如き限界が生じない事がわかると云ふのである。例へば合金中 8 個の原子を考へて此中の 1 個を銅の原子、(S-1) 個を金の原子と考へると、その並び方は種々あるであらうが、此中に銅の原子が金の原子に保護せられる公算率は、 p 及び q を合金の原子組成とすると、 $p^{S-1} \times q$ となり、S 中 2 個の銅の原子が (S-2) 個の金の原子に保護せられる公算率は $p^{S-2} \times q^2$ である。随つて全體を通じて銅の原子の保護せられる公算率 W は次式によつて表はされる。

$$W = p^{S-1} \times q + p^{S-2} \times q^2 + p^{S-3} \times q^3 + \dots$$

$$\therefore \alpha = \frac{q-W}{q}$$

今 S=6, S=5 の場合について α と組成 $\frac{p}{p+q}$ の關係を求めれば第 74 圖の如くに連続的の曲線となり、事實電解的に作つた銀・金合金について測定すると、其置換が不規則なために、この様な電溶壓對原子組成曲線を現はす。次に十分に軟化した固溶體の置換が

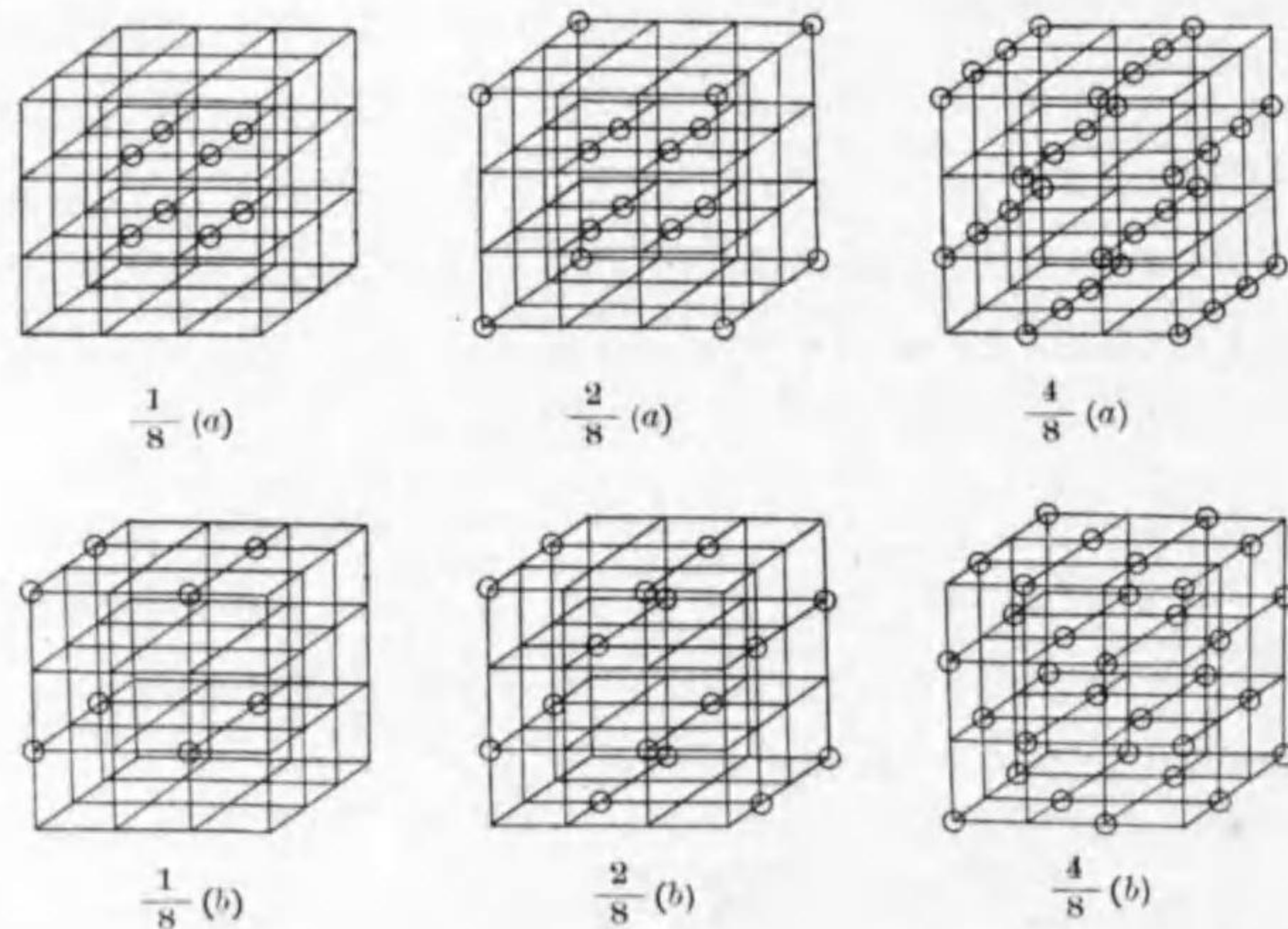
第 74 圖



規則的であるとした場合でも、又種々の並び方がある譯で、例へば第 75 圖に示す如く、64 個の原子の中 8 個 ($\frac{1}{8}$ 原子%) が溶質の原子であるとした場合に、(a) の如く規則的置換をなす場合もあれば、(b) の如き規則的置換をなす事も出来よう。其他に $\frac{2}{8}$ 或は $\frac{4}{8}$ に對しても夫々 (a) と (b) に示す如き規則的な並び方がある譯である。

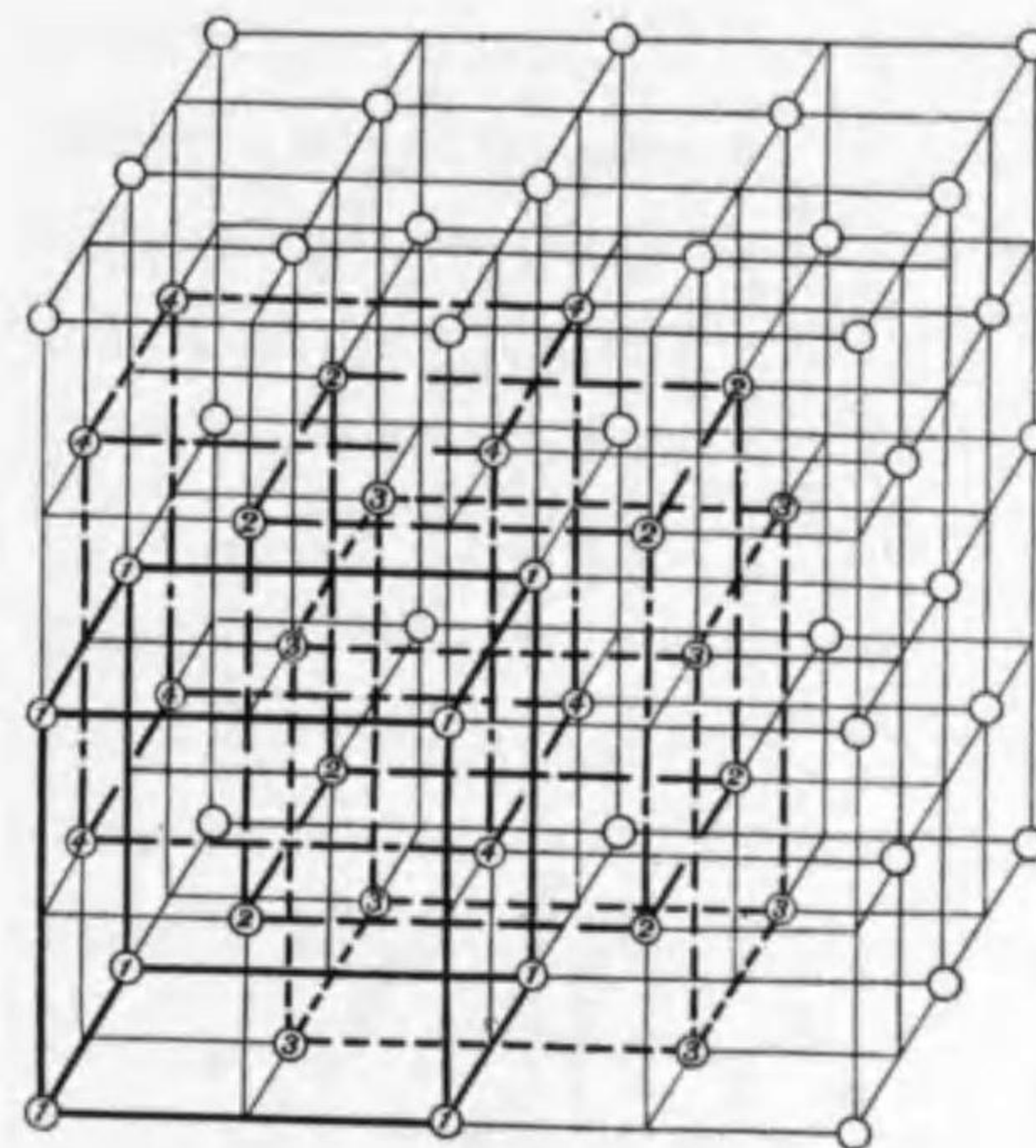
然るに固溶體は成分と同一の格子型をなす外、結晶學的に同等な方向へは同一の物理的性質をもつものであるから、例へば $\frac{4}{8}$ の置換に於ても (a) の如

第 75 圖



き配列をとる事は出来ない。なぜならば (a) の配列によると、同じく立方稜の方向であつても上下前後左右の稜によつて並び方が異つてゐるから、その物理的性質が違ふと云ふ不都合が生ずるからである。又熱力學的に考へても、種々の並び方の中で最も安定な並び方は最もよく混合した状態である。是等の條件を満足する物は唯一つ次の如き分格子的混合

第 76 圖



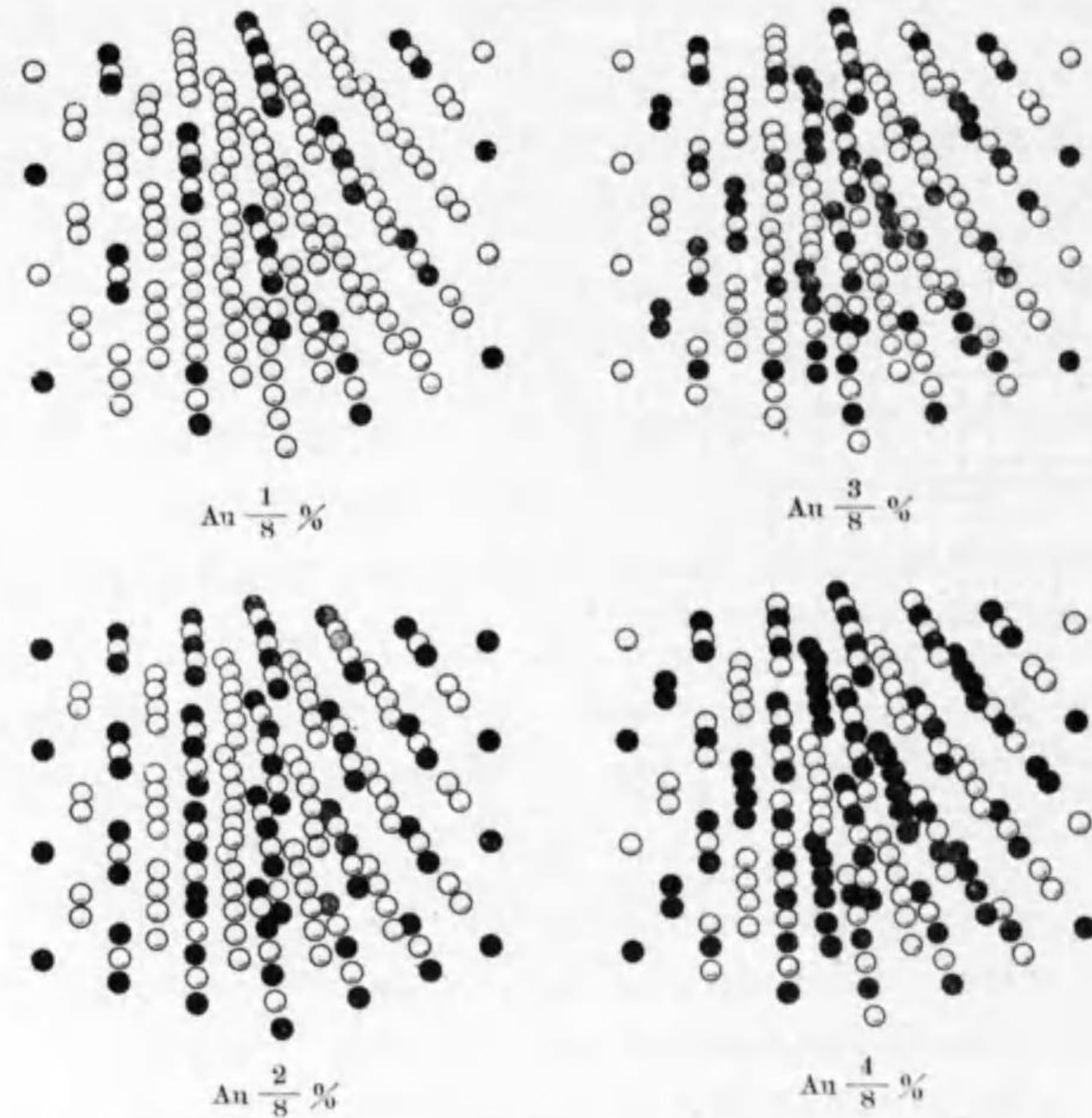
をなすものである。第 76 圖は面心立方格子で 1, 2, 3, 4 と書いた数字は之を作る 4 つの單一立方格子を示してゐる。或は又面心立方格子の組合せからも作る事が出来る。斯の如き分格子を組み合わせる方法によると、格子常数が a なる面心立方格子は次の如き分格子から構成する事が出来る。

例へば、金、銀又は銅は面心立方格子 (14Pg_a) をもち、4 個の單一立方格子 (8Pg_a) の組み合わせによつてなると考へられるから、 $\frac{2}{8}$ 原子

分格子の種類	分格子の数	格子常数
8 原子よりなる單一立方格子 (8Pg_a)	4	a
14 原子よりなる面心立方格子 (14Pg_{2a})	8	$2a$
9 原子よりなる體心立方格子 (9Pg_{2a})	16	$2a$
8 原子よりなる單一立方格子 (8Pg_{2a})	32	$2a$
14 原子よりなる面心立方格子 (14Pg_{4a})	64	$4a$

% Au の固溶體では 1 個の (8Pg_a) を金が占め、残りの 3 個の (8Pg_a) を銅原子が占める如くに並ぶ事が出来る。斯の如き並び方を固溶體の正規の配列と名づける。勿論熔融状態から晶出したまゝの固溶體は斯の如き配列にはならないであらうが、之を高温に於て十分に軟化すると結局はこの配列にならなければならない譯である。第 77 圖は原子組成が、 $\frac{1}{8}$, $\frac{2}{8}$, $\frac{3}{8}$ 及び $\frac{4}{8}$ % の面心立方固溶體が正規の配列を示したもので、稜の長さが $3a$ なる立方體を空間對角線の方に透視畫的に見たものである。固溶體が斯の如く正規の置換配列をなし、しかも常温で原子の擴散が全く起り得ないものと假定すると、電溶對原子組成曲線の非連續的變化或は化學試薬の作用限なる物は、配列上から見て之を次の如く説明す

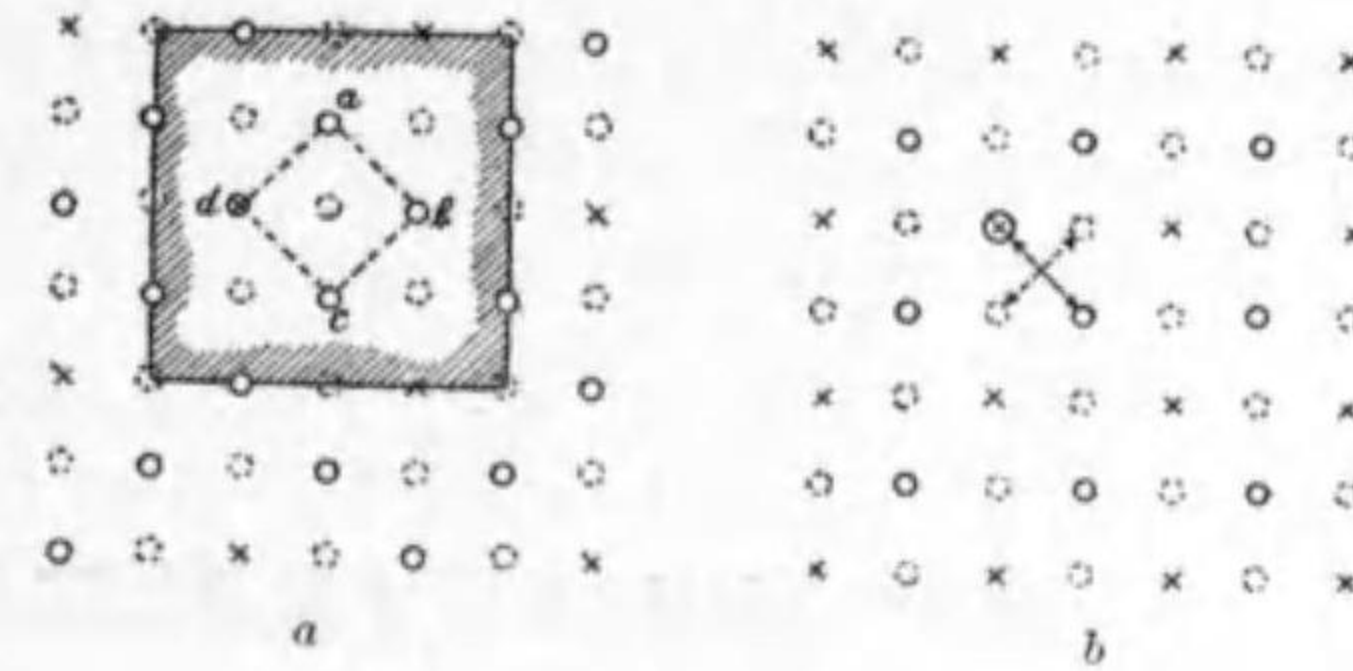
第 77 圖



る事が出来る。例へば銅・金系の作用限は、試薬の種類によつて $\frac{1}{8}$, $\frac{2}{8}$ 或は $\frac{4}{8}$ % Au の所にある。試薬の種類によつて限界が異なる譯は、試薬の原子價即ち固溶體中幾個の銅原子を得て1分子を作るかに因るものである。試薬が作用して1分子を作るために4個の銅原子を要する場合には、作用限は $\frac{1}{8}$ % Au にある。随つて金の含有量が $\frac{1}{8}$ % 以下に下つた時に始めて銅の原子を保護する能力を失つてしまふ。今 $\frac{1}{8}$ の正規配列を見ると (14Pg)₄ は又 32 個の (8Pg)₂₄ からなるとも考へられる。この中4個の (8Pg)₂₄ が金の原子によつて占められる物であつて、固溶體の (100) 面上の配置は第 78 圖 a の如く × 印を金原子、○ 印を銅原子とすれば、上下、左右の格子直線上では交互に並び、對角線方向へは銅原子のみからなる格子直線と交互にある格子直線とが交替してゐる。所で此面

第 78 圖

上には $\frac{a}{\sqrt{2}}$ の距離にある4個の銅原子は存在しないから、試薬は銅原子を侵す事が出来ないが、もし假りに面の中の1個の × (d) が銅で置換せられる即ち $\frac{1}{8}$ % Au 以下に下つたとすると、試薬は a b c d 4 個の銅原子を得て1分子を作り、こゝ



Au $\frac{1}{8}$ % (100)

からこの面の破綻を生ずる事になる。この層の裏の (100) 面は圖中の點線の圓で示す如くに全部銅原子のみからなるから、試薬は上記の破綻部を通して第2層に浸入して是等を使し、順次斯の如くして全部の銅を溶解する。(100) 面のみならず (111) 或は (110) 面について見ても同様で、1 個の金の原子を銅原子で置換すれば、又破綻部が出来る。又試薬が1 分子を形成するために、銅の原子を 2 個要する時は、作用限は $\frac{2}{8}$ Au% にある。この $\frac{2}{8}$ Au % の正規の配列は第 77 圖の如く、(100) 面上の銅と金の原子配置は第 78 圖の b に示してある如く、上下左右格子直線は銅のみ又は金のみからなり、對角線の上では銅と金とが交互に配列せられ、第2層の (100) 面は $\frac{1}{8}$ と同様に全部銅原子からなつてゐる。第1層の (100) 面内には $\frac{a}{\sqrt{2}}$ なる距離にある2個の銅原子は存在しない。随つて試薬は作用する事が出来ないが、若しこの面の中1個の金原子が銅の原子によつて置換せられれば、こゝに破綻を生じて、順次に銅の原子は溶解せられてしまふ。この事實は (111) 面又は (110) 面についても全く同様である。

若し初めより第2層の (100) 面を露出する時は、この面上の銅原子又は試薬によつて溶かされる譯であるが、其量は全體に比して極めて僅少で無視し得られる程度である。其他の作用限も同様に配列の上から説明する事が出来るが、たゞ試薬の種類によつて時には $\frac{n}{8}$ % 以上又は以下の半端の所に限界の來るものがある。例へば硫化物やセレンの化合物試薬は銀・金系に對して $\frac{2}{8}$ 以上にあるが、銅・金系に對しては $\frac{2}{8}$ 以下になる。後者では作用生成物が被膜を作つて之がある程度に合金を保護し、試薬の作用を防げるからである。然るに前者に於ては、生成物の Ag₂S 或は Ag₂Se の被膜は試薬を滲透せしめる故に

漸次浸蝕し、或厚みになると膜内にある金の原子と諸共に脱落して新たに又作用を始めるからである。この理論によつて耐酸鋼の如きものをある程度まで説明する事が出来ようと思ふ。

第十六章

鐵鋼の腐蝕に及ぼす常温加工と熱處理の影響

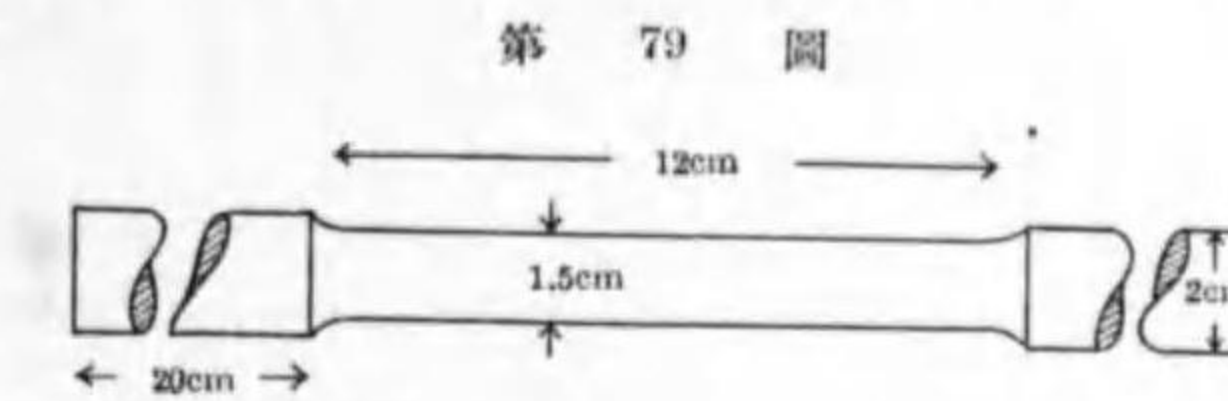
第一節 常温加工

鐵及び鋼の腐蝕に及ぼす歪の影響については Andrews,⁽¹⁾ Hambuechen,⁽²⁾ Richards と Behr,⁽³⁾ Heyn と Bauer⁽⁴⁾ 及び Burgess⁽⁵⁾ 氏等によつて研究された。是等の人々の中 Andrews 氏は古く、各種の鐵及び鋼を色々の形にして之に各種の方法によつて歪を與へて、その腐蝕に及ぼす歪の影響を起電力の差によつて研究した。即ち標準状態にあるものと歪を受けたものとの間に起る起電力を測定した結果は、標準状態にあつて歪を受けないものが、之を受けてゐるものよりも一層陽性 (more electro-positive) であつた。之を換言すると、歪を受けないものの方が、受けてゐるものよりもよけいに腐蝕され易い傾向にあると云ふ結果に到達した。しかし其後になつて Hambuechen 氏は Andrews 氏と同様な實驗を行つた所が、之と全く反對な結果を得た。Heyn と Bauer 及び Burgess 氏等も亦 Hambuechen 氏と同様な結果を得た。Richards と Behr 兩氏は前二者と同様な實驗をなして、兩者の矛盾を次の様に説明した。即ち標準状態にあるものと歪を受けたものとの間の起電力は極めて小さく、寧ろ試料の極部的の他の條件の差異によつて大きく影響されて、歪の影響は之に打ち消されてしまふと云ふのである。著者⁽⁶⁾は議論されてゐる是等の點を

- (1) Min. Proc. Inst. Civil Engineers, **118** (1894), 356.
- (2) Bull. Univ. Wisconsin, Engineering series, **8** (1900).
- (3) Publication Carnegie Inst., Washington, (1906).
- (4) Journ. Iron & Steel Inst., (1909), 109.
- (5) Trans. Amer. Electrochem. Soc., **13** (1908), 17.
- (6) 金屬の研究, **5** (昭和 3), 335.

更に明にするため、改めて牽引、捻り、壓縮及び鈍撃による歪を試料に與へて、稀薄な硫酸水溶液中に於ける 72 時間の溶解度の差異を検した。其結果は Hambuechen や Burgess 氏等と同じ結果を得た。一般に金屬及び合金の腐蝕現象はその表面の磨き方が重要な因子となる、即ち表面の平滑度によつて違ひ凸凹の多いものはその腐蝕が著しい事は既に多くの人の知る所である。故にこの實驗に於ては試料の表面の磨き方は一定とした。

§ 90. 牽引試験にかけた影響 張力をかける試験棒の大きさは第 79 圖に示した通りのもので、之を Olsen 氏の試験機で牽引して、試料に粘性的な變形を起させた。この試料は縦の方向にのみ應力を受ける。そしてある程度の断面收縮を起すが、その收縮率がある一定の値に達すると遂に破壊する。牽引は毎分 0.12 輻で、張力をかけて切斷するまで 10~15 分を要した。最大の抗張力は 20°C でおよそ次の様なものであつた。



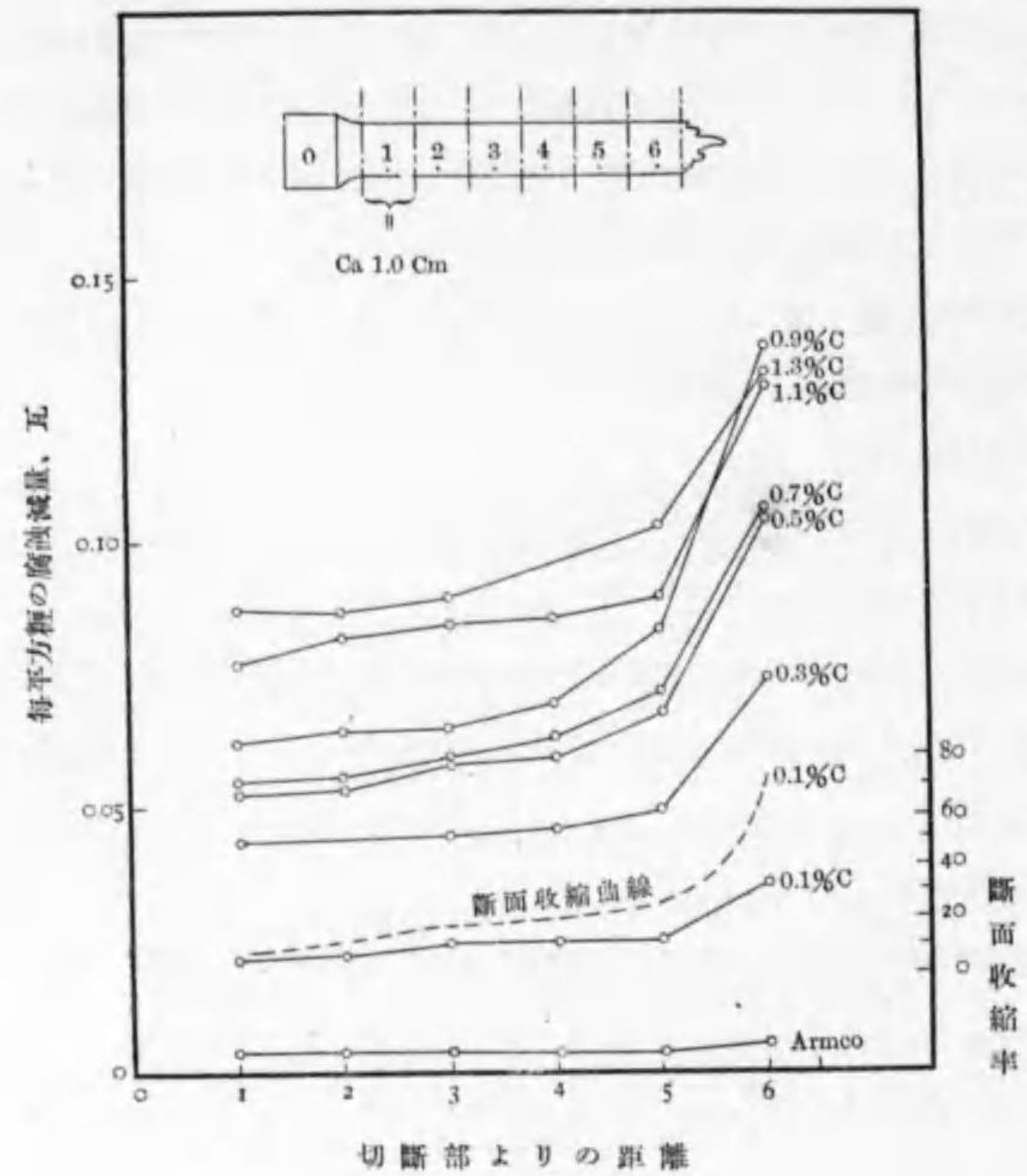
第 158 表

試料	アルムコ	0.1% C	0.3% C	0.5% C	0.7% C	0.9% C	1.1% C	1.3% C
最大抗張力、 kg/cm ²	3260	3600	5140	5560	7360	8600	7970	7660

試片は略々中央から切斷して 5~7 輻の長さの試料からとつたものであるが、切斷の尖端部から他端までを 6 等分して夫々に番號を附して、これらの小試片の表面積を各々について精確に測定して實驗に供した。實驗は 4~5 回行つた。その代表的のものが第 159 表及び第 80 圖に掲げたものである。圖に於ける破線で示した曲線は、0.1% C 鋼の各部に起つた断面收縮率の量で、比較のために描いたものである。

第 80 圖を見れば知れる様に、試料の各試片が腐蝕によつてその重量を減少する割合は、その變形の量と大體に於て平行して、變形が大なれば大なるだけ減量が增大してゐる。又試片の 1 から 5 までのものに於て、鋼の腐蝕減量は其の炭素含有量と共に増大してゐる事も注目せられる事であるが、各試料に於てその變形の最も激しく起る箇所即ち試片 6 にあ

第 80 圖



つては、最大腐蝕減量が炭素量 0.9% のものであつて、之は第 85 圖 ×印によつて示しておいた。この 0.9% の炭素鋼は最大歪力のかゝつたもので、第 158 表に於て最大抗張力を持つ事によつて知れる。この事實は次項に記述せられる現象と極めてよく一致する。即ち歪力が大きければ大きいだけ結晶の歪もそれに相當して大となる。そしてこの結晶の歪は腐

第 159 表

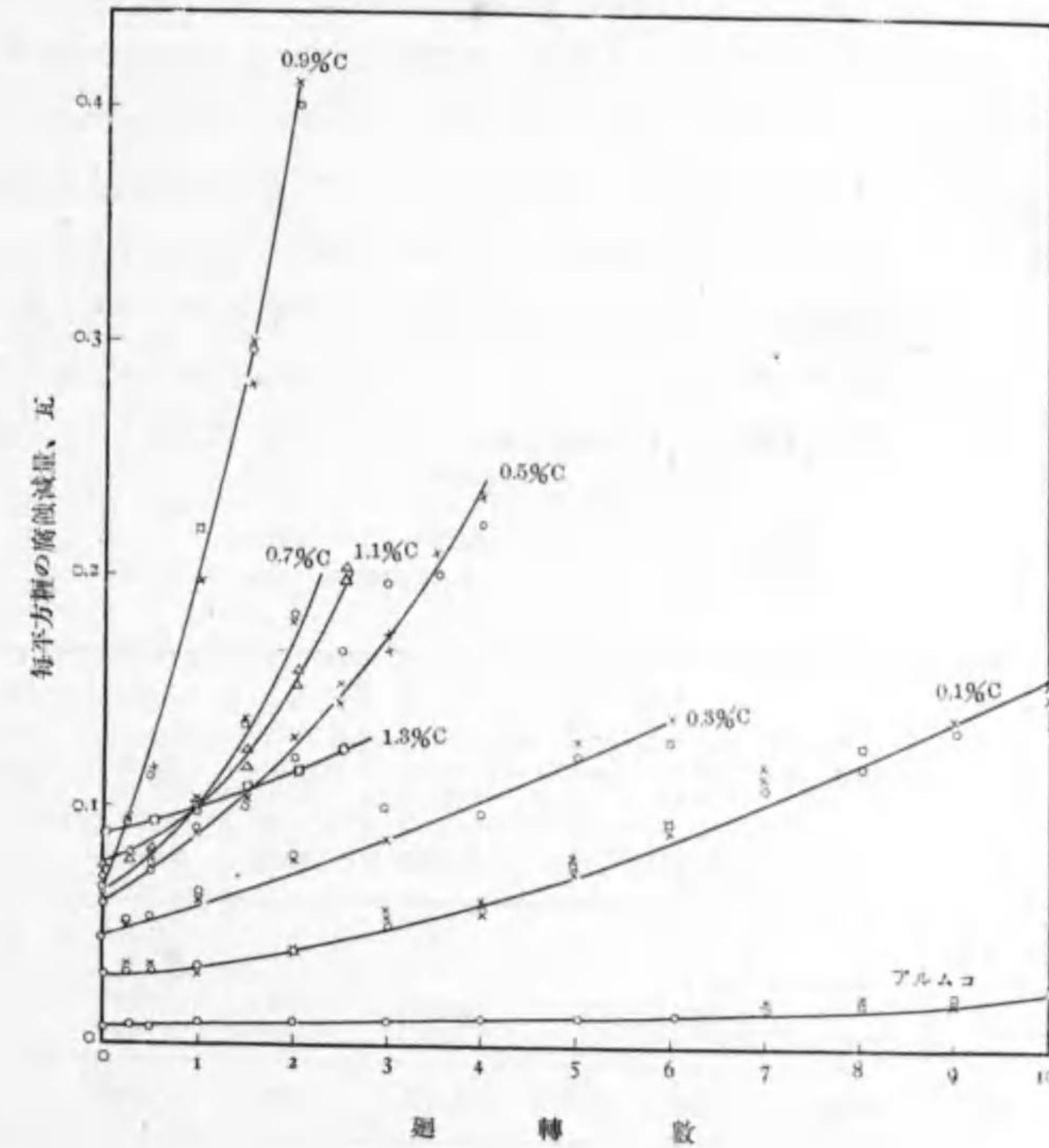
牽引試験をなせる鋼
1%硫酸溶液中に於ける 72 時間後の腐蝕減量 (瓦/平方)

鋼	アルムコ	0.1% C	0.3% C	0.5% C	0.7% C	0.9% C	1.1% C	1.3% C
試片番號								
0	0.0034	0.0204	0.0435	0.0522	0.0550	0.0618	0.0766	0.0874
1	0.0035	0.0210	0.0440	0.0528	0.0550	0.0620	0.0770	0.0875
2	0.0040	0.0218	—	0.0540	0.0560	0.0650	0.0825	0.0870
3	0.0038	0.0250	0.0450	0.0590	0.0600	0.0653	0.0850	0.0900
4	0.0040	0.0252	0.0460	0.0600	0.0640	0.0700	0.0860	—
5	0.0042	0.0250	0.0500	0.0680	0.0720	0.0840	0.0900	0.1030
6	0.0047	0.0360	0.0750	0.1050	0.1067	0.1378	0.1303	0.1325

蝕現象を促進すると云ふ事實とよく適合する。

§ 91. 捻り試験にかけた影響 各種の試料は鍛鍊後に焼鈍をして、之を直径 0.6% 寸、長さ 10 寸の丸棒に仕上げてから、Andrews 氏の捻り試験機にかけて夫々數種の廻轉數だけ捻つた。そして捻りによつて造られた肉眼的の表面の變化を機械仕上げをして取り去り、直径を 0.4 寸に削つて表面を總て一樣にした。又長さの方は中央から 3 寸宛即ち 6 寸にして兩端を切りとつてそのチアツクによつて生じた歪を全く除去して、各試料について同様な實驗を 3 回行つた。第 160 表及び第 81 圖はその代表的のものを掲げたもので、

第 81 圖



各炭素鋼について破壊しない程度で捻り得る任意の回数に捻つたものであるが、之を各材料について見るに、歪の大きいかいれるものほど、即ち捻り回数の多いものほど腐蝕減量は大きくなる。而してその歪によつて最も著しく影響せられるものは、0.9% C 鋼であるが、アルムコ鋼より 0.9% C 鋼に到る迄は、その炭素量の増加と共に増大してゐる。而して其後は炭素量が 1.1%, 1.3% と増大しても却つて減少してゐる。廻轉数の極めて少ない場合にはその炭素量の影響が依然現はれてゐて、全く歪をかけない時と同様に、炭素量の増加と共に腐蝕量を増大してゐるが、廻轉数を少しく多くして僅に歪を大きくすれば、その歪の影響は十分に現はれる。即ち廻轉数が 1 回を僅に超へれば上述の如く 0.5~1.3% C までの鋼に於て、0.5, 0.7, 1.3, 1.1, 0.9% の順に腐蝕量を増し、0.9% C に於て最大となつてゐる。720° の捻りを行った各試料の腐蝕減量と炭素量との関係は、後に掲げる第 85 圖の○印によつて示されてゐる通りである。寫眞 No. 15 は 0.1% の炭素鋼について、少しも捻りを與へないものから 10 回捻りを與へたものについて、是等を腐蝕せしめた所を示したものである。之で見られる様に腐蝕液によつて強く浸蝕された箇所は螺旋状をなしてゐる。この腐蝕の状況から考へて見ても、腐蝕作用は一つの試料に於て、明に捻りの最も激しくあつた箇所に起る事が認められる。そしてこの事實が前の牽引試験にかけたものについて得られた結果の眞實なる事を確證するものである。(§ 93 末項参照)

第 160 表
捻り試験をなせる鋼
1% 硫酸溶液中に於ける 72 時間後の腐蝕減量 (g/cm²)
アルムコ

廻轉數	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2	3	4
減量	0.0075 0.0070	0.0082 0.0075	0.0078 0.0083	0.0080 0.0085	0.0098 0.0102	0.0105 0.0105	0.0106 0.0110
平均	0.0073	0.0079	0.0081	0.0088	0.0100	0.0105	0.0108
廻轉數	5	6	7	8	9	10	
減量	0.0120 0.0130	0.0125 0.0132	0.0162 0.0178	0.0195 0.0201	0.0230 0.0198	0.0262 0.0242	
平均	0.0125	0.0129	0.0170	0.0198	0.0214	0.0252	

0.1% C

廻轉數	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2	3	4
減量	0.0290 0.0295	0.0300 0.0322	0.0311 0.0320	0.0313 0.0324	0.0405 0.0397	0.0515 0.0540	0.0595 0.0608
平均	0.0293	0.0311	0.0316	0.0319	0.0401	0.0528	0.0602
廻轉數	5	6	7	8	9	10	
減量	0.0772 0.0740	0.0950 0.0902	0.1102 0.1141	0.1205 0.1281	0.1354 0.1402	0.1402 0.1543	
平均	0.0756	0.0926	0.1122	0.1243	0.1348	0.1473	

0.3% C

廻轉數	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2
減量	0.0445 0.0452	0.0521 0.0503	0.0535 0.0538	0.0640 0.0604	0.0798 0.0782
平均	0.0449	0.0517	0.0537	0.0622	0.0790
廻轉數	3	4	5	6	
減量	0.1002 0.0862	0.0984 0.0960	0.1225 0.1297	0.1302 0.1401	
平均	0.0932	0.0972	0.1261	0.1532	

0.5% C

廻轉數	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2
減量	0.0603 0.0609	0.0752 0.0760	0.0917 0.0896	0.1063 0.1401	0.1207 0.1303
平均	0.0605	0.0755	0.0907	0.1202	0.1255
廻轉數	$2\frac{1}{2}$	3	$3\frac{1}{2}$	4	
減量	0.1680 0.1543	0.1960 0.1655	0.2105 0.2100	0.2220 0.2345	
平均	0.1612	0.1808	0.2103	0.2283	

0.7% C						
廻轉數	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2
減量	0.0660 0.0635	—	0.0778 0.0803	0.1401 0.1392	0.1345 0.1392	0.1825 0.1805
平均	0.0648	—	0.0791	0.1397	0.1369	0.1815

0.9% C						
廻轉數	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2
減量	0.0705 0.0693	0.0928 0.0962	0.1140 0.1175	0.2180 0.2177	0.2981 0.3010	0.4005 0.4100
平均	0.0699	0.0945	0.1158	0.2179	0.2996	0.4053

1.1% C							
廻轉數	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{2}$
減量	0.0760 0.0780	0.0815 0.0785	0.0895 0.0833	0.1012 —	0.1180 0.1242	0.1533 0.1595	0.1995 0.2020
平均	0.0770	0.0800	0.0864	0.1012	0.1211	0.1564	0.2008

1.3% C						
廻轉數	0	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{2}$
減量	0.0892	0.0937	0.1007	0.1083	0.1150	0.1242

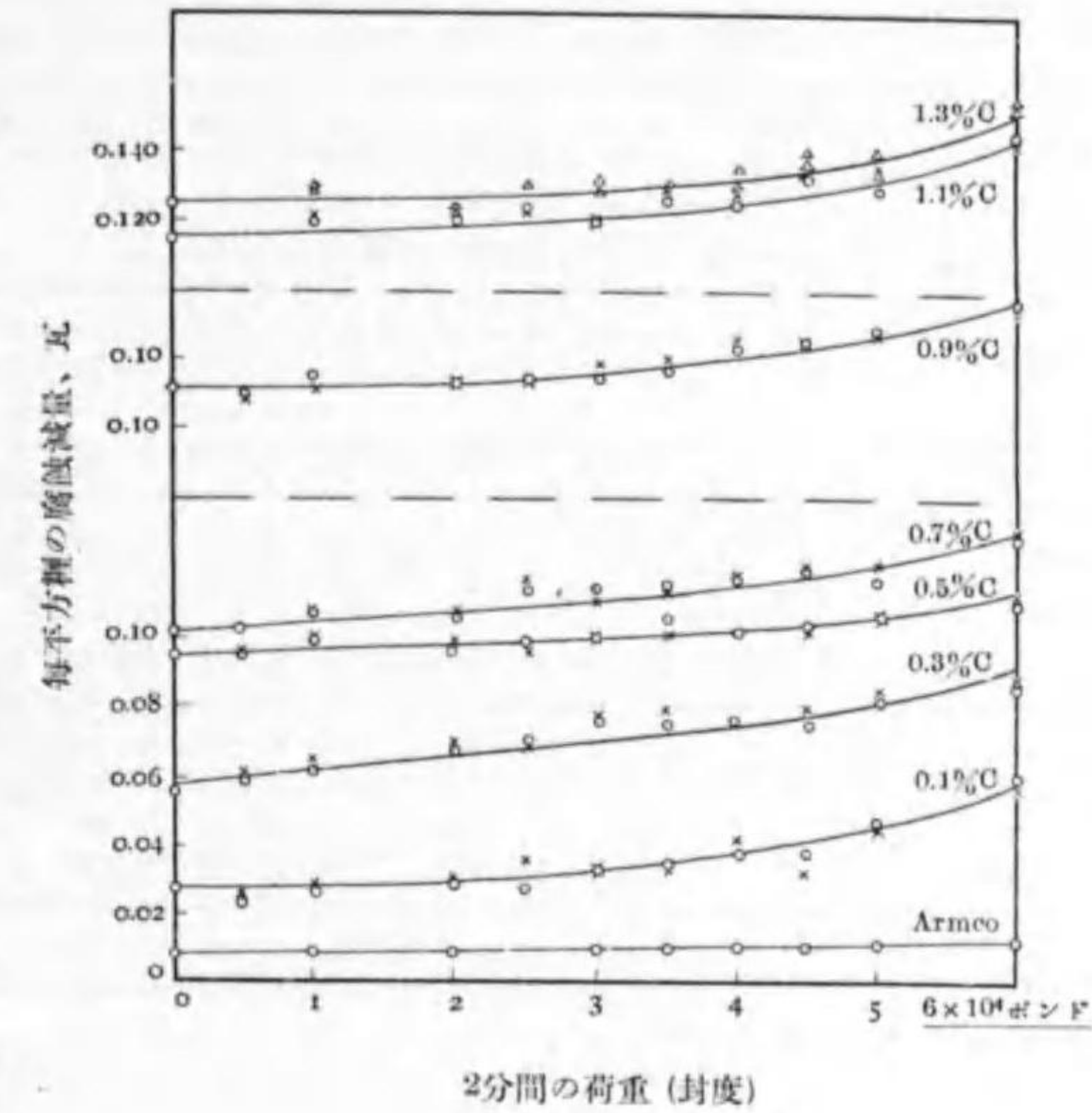
§ 92. 壓縮試験にかけた影響 各種の炭素鋼を直径2種、高さ2.5種の圓筒を作つて、之を16,000封度のOlsen氏の試験機にかけて壓縮した。この際に實驗の注意として厚さ1種、長さ及幅が8種の焼入炭素鋼板二枚を作りその表面をよく平滑に磨いて、試料をこの間に挟んだ。更にこの二枚の鋼板とOlsen機の臺及び壓縮面との間には夫々薄い鉛の板を挿入して焼入炭素鋼板の破壊を防いだ。壓縮は總て所要の重量をかけてから2分間荷重をして之を取り出し、これから直径2種、高さ1.5種の試片に仕上げて研磨紙で磨いてから腐蝕試験を行つた。實驗は總て5回行ひ、第161表及び第82圖はその中の代表的のも

のを二つ選んで圖表したものである。前の二つの場合に於ける様に、荷重が増加されると鋼の腐蝕減量は漸次に増してゐる。30,000~35,000封度の荷重で始めてその影響が認められるが、それ以下の荷重

では試片の内部にまで變形が十分に起つてゐなかつたものと考へられる。兎に角荷重と共に腐蝕量の増加してゐる事は第82圖で認められるが、上記の荷重によつては0.9%の炭素鋼が最大腐蝕減量を表はしてゐない。之はこの壓縮試験で上記の荷重位では、その最大腐蝕量を現すだけ試料に十分大きな變形を與へなかつたものと考へら

れる。茲に歪力を少しもかけない試片の腐蝕減量が他の場合に比較して多少とも大きくなつてゐる譯は、1%の硫酸溶液と云へるも濃度が少し濃くあつたためである。

第 82 圖



第 161 表

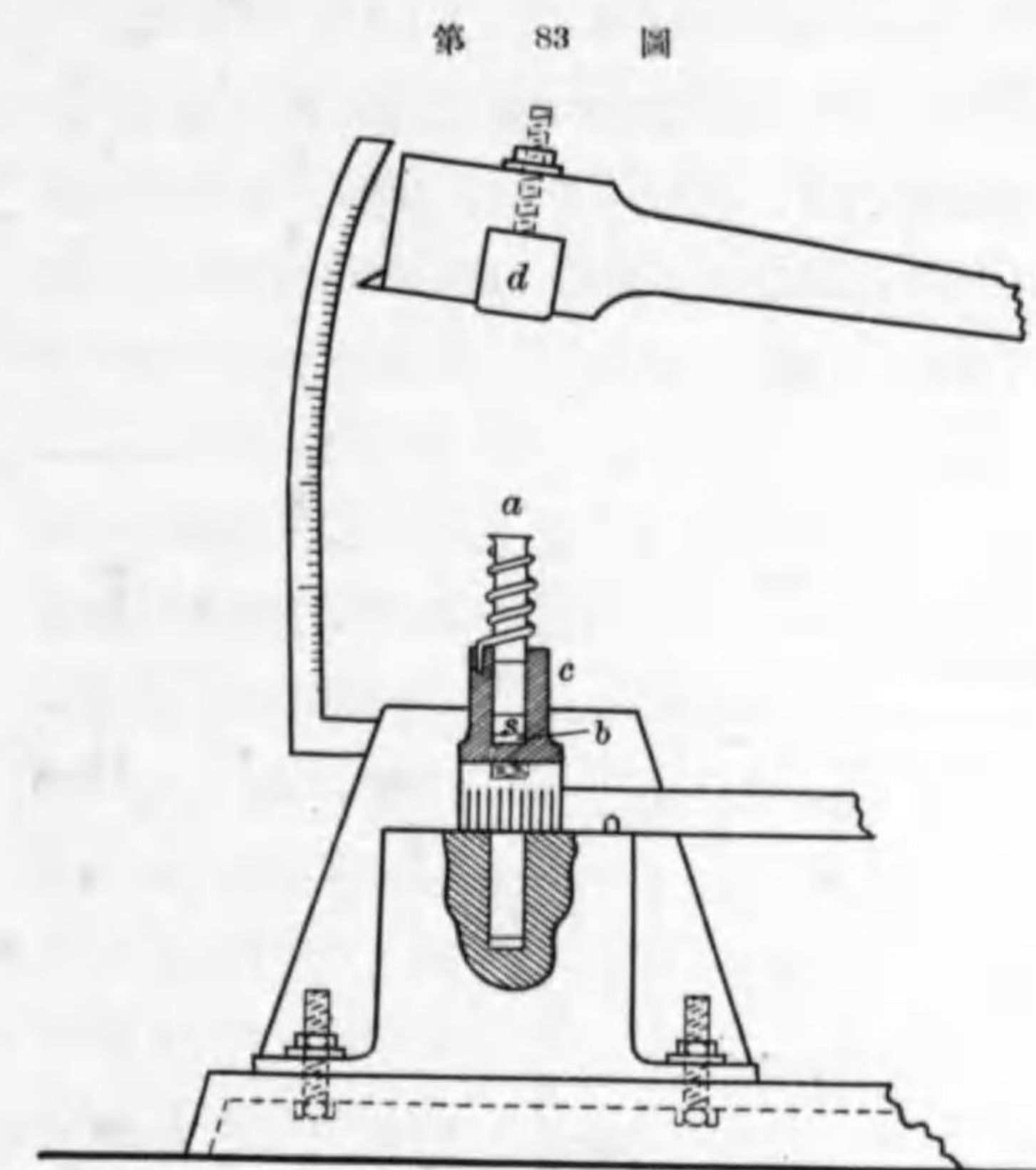
壓縮試験をなせる鋼
1% 硫酸溶液中に於ける 72 時間後の腐蝕減量 (瓦/種²)

荷重封度 %C	0	5,000	10,000	20,000	25,000	30,000	35,000	40,000	45,000	50,000	60,000
アルムコ	0.0088	—	0.0095	0.0098	—	0.0102	0.0102	0.0101	0.0122	0.0127	0.0135
0.1% C	0.0208	0.0255 0.0261	0.0276 0.0295	0.0293 0.0308	0.0280 0.0350	0.0330 0.0336	0.0351 0.0343	0.0395 0.0428	0.0391 0.0323	0.0472 0.0455	0.0593 0.0571
平均	—	0.0258	0.0286	0.0301	0.0315	0.0333	0.0347	0.0412	0.0357	0.0464	0.0582

荷重割合 %C	0	5,000	10,000	20,000	25,000	30,000	35,000	40,000	45,000	50,000	60,000
0.3% C	0.0563 —	0.0585 0.0601	0.0620 0.0652	0.0679 0.0698	0.0712 0.0675	0.0770 0.0783	0.0753 0.0797	0.0771 0.0748	0.0759 0.0800	0.0812 0.0840	0.0853 0.0879
平均	—	0.0593	0.0636	0.0689	0.0694	0.0774	0.0775	0.0760	0.0770	0.0826	0.0866
0.5% C	0.0950 —	0.0951 0.0960	0.1001 0.1000	0.0975 0.0990	0.1000 0.0963	0.1005 0.1001	0.1060 0.1050	0.1019 0.1035	0.1032 0.1018	0.1055 0.1062	0.1100 0.1157
平均	—	0.0956	0.1001	0.0983	0.0982	0.1003	0.1055	0.1027	0.1025	0.1059	0.1129
0.7% C	0.1025 —	0.1030 —	0.1072 0.1080	0.1058 0.1081	0.1135 0.1170	0.1140 0.1103	0.1145 0.1118	0.1172 0.1183	0.1190 0.1205	0.1162 0.1208	0.1290 0.1300
平均	—	—	0.1076	0.1070	0.1153	0.1122	0.1132	0.1178	0.1198	0.1185	0.1295
0.9% C	0.1118 —	0.1098 0.1079	0.1150 0.1122	0.1131 0.1139	0.1152 0.1139	0.1145 0.1193	0.1172 0.1198	0.1320 0.1354	0.1350 0.1359	0.1381 0.1362	0.1460 0.1449
平均	—	0.1089	0.1135	0.1135	0.1146	0.1169	0.1185	0.1337	0.1355	0.1372	0.1455
1.1% C	0.1158 —	—	0.1191 0.1218	0.1198 0.1183	0.1243 0.1225	0.1200 0.1203	0.1260 0.1300	0.1242 0.1281	0.1327 0.1340	0.1301 0.1369	0.1442 0.1450
平均	—	—	0.1205	0.1191	0.1234	0.1202	0.1280	0.1262	0.1334	0.1331	0.1446
1.3% C	0.1253 —	—	0.1278 0.1305	0.1240 0.1213	0.1308 —	0.1300 0.1311	0.1303 0.1362	0.1405 0.1367	0.1398 0.1342	0.1393 0.1335	0.1520 0.1555
平均	—	—	0.1292	0.1227	—	0.1306	0.1333	0.1385	0.1370	0.1364	0.1536

§ 93. 繰り返し鈍撃試験にかけた影響 第 83 圖に示した様に試験機は松村式衝撃試験機を目的に適する様に改良したもので、試料の S の大きさは直径 1.6 種、高さは 1 種の丈の低い圓筒状のものを作つて、之を焼入した圓筒型の C に入れて、試料の下敷には同じ直径の焼入鋼板 b をおいた。又試料の上にはスプリング仕掛けの堅い圓筒棒 a を挿入して、この上を鐵錘 d をもつて打撃したのである。又機底にとりつけた焼入圓筒型 C は、1 回の打撃毎にその垂直軸の周に 180° 廻轉する。そして 1 回の鐵錘の打撃エネルギーは約 31 瓦種で、毎分 60 回の打撃を持つてゐる。100~300 回おきに打撃して 2000 回まで數種の打撃を與へた試片を作つて、是等を腐蝕せしめた。その結果は第 84 圖に示された通りで、何れの炭素鋼に於ても打撃による腐蝕減量の變化は殆ど認める事が出来ない。即ち横軸に打撃回数をとり、縦軸に腐蝕減量をとつた曲線を見ると、何れも殆ど横軸に平

行で何等の變化もない。この事實は斯様な小さな歪力では、試料に何等の變形を與へない

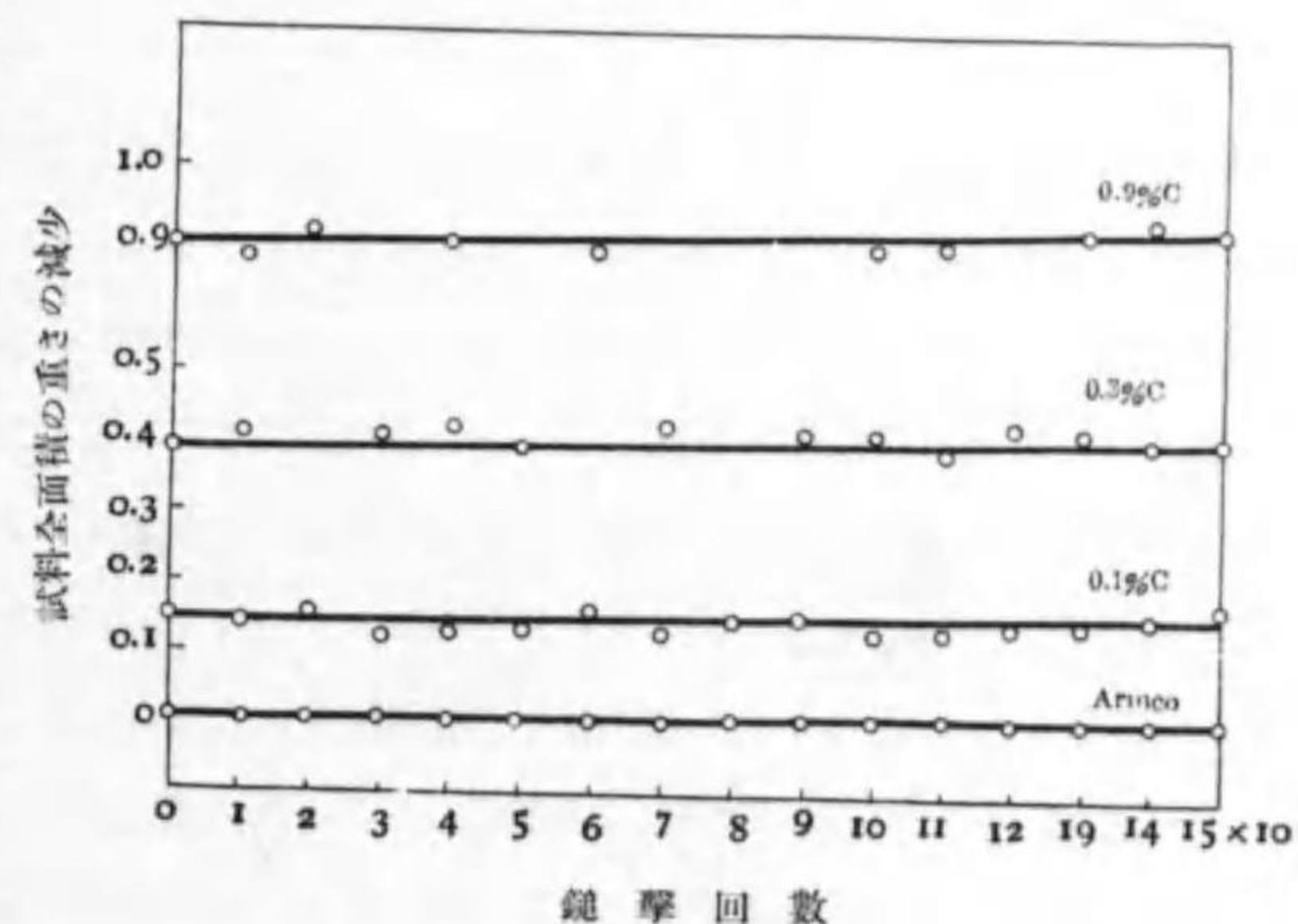


第 83 圖

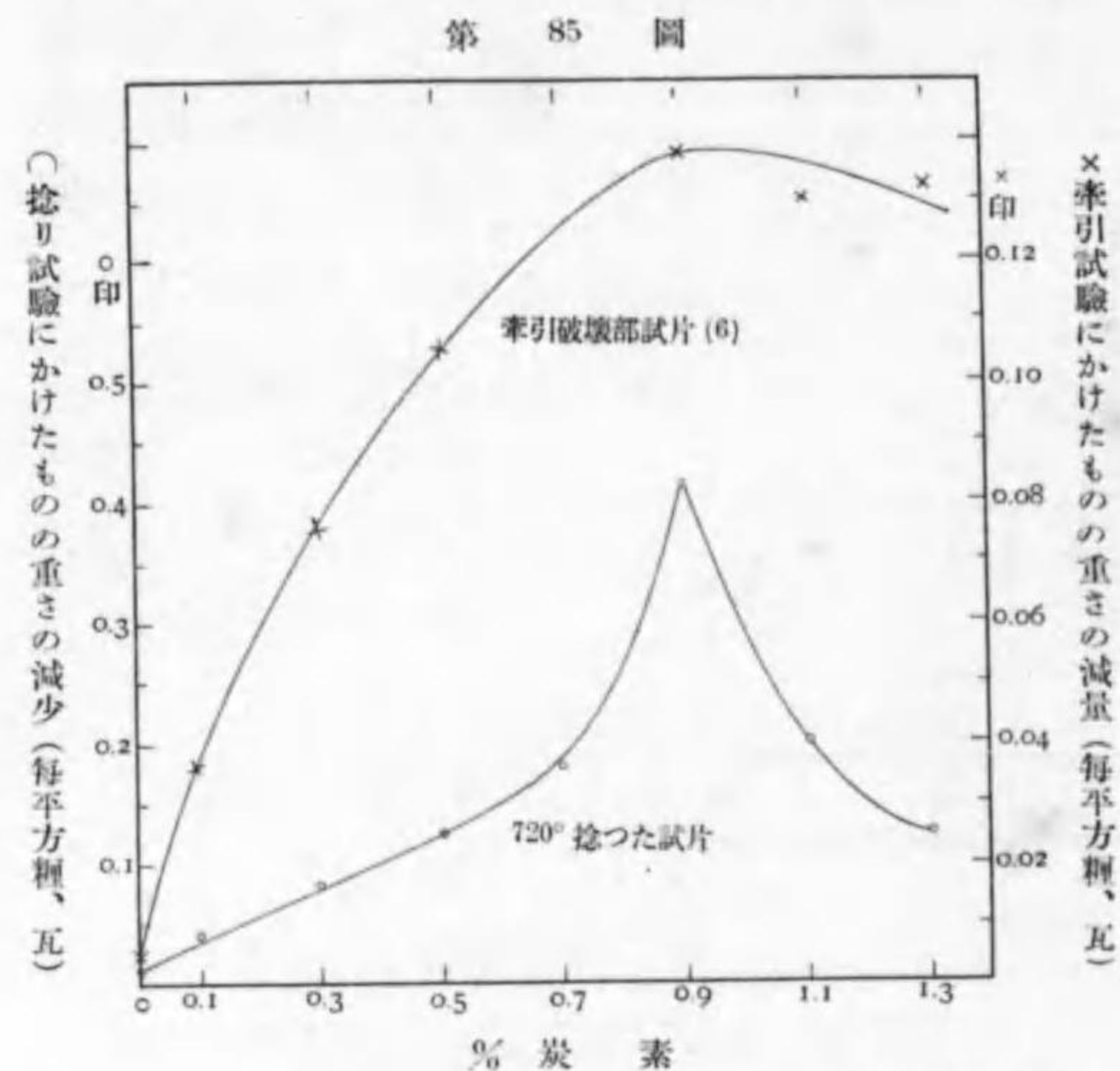
ために鋼の腐蝕に影響を及ぼさなかつたものと考へられる。但し普通の衝撃試験で行はれる様に、ノッチを入れた鋼に繰返し衝撃を行つて試料を破壊せしめて、その破面を研磨して鹽化第二銅の鹽酸溶液で數分間腐蝕せしめて檢鏡すると、歪の多くかゝつたと思はれる部分が明に深く腐蝕せられる事實がある。この事は著者等のよく經驗する所である。

以上簡単な 4 種の異つた常溫加工を行つた試料の腐蝕を見ると、試片に變形の伴はない場合には、その歪の影響を全く認める事が出来なかつたが、之に反して變形の最も著しく内部にまで及ぶ捻り試験にかけたものが、その影響最も大であつ

第 84 圖



た。前述の様に著者の実験では、歪力をかけた後にその表面を總て同一條件にするため機械仕上げ後研磨紙で磨いたまゝであるから、その仕上げ面にまで變形が及んでゐる事と仕上げ面の單位面積に起つてゐる變形の度によつて、腐蝕に及ぼす影響は著しく變化する。又第 85 圖に示されてゐる様に牽引試験に於て、破壊面に最も近い試片についての腐蝕減量と炭素量との關係では、0.9% の共析鋼が最大値を持つ事が、最大歪力と炭素量との關係



と同様に共析鋼が最大である事と一致する。この事實は捻り試験を行つた試料の腐蝕減量と腐蝕量との關係に於ても同様な結果に到達してゐる。即ち最大歪力のかゝれる部分が、他の部分に比して最も腐蝕され易く、明に結晶内部の原子配列の大きな歪(distorsion)に基因する事が確證された譯である。茲に特に附言して置かなければならない事は、この結晶原子間の變形以外に、常温加工によつて附隨して起る破壊、即ち小さいものは顯微鏡的のものから大きいものは肉眼的のものによつて、腐蝕液に接觸する試料の表面積を増大せしめて、一定時間の腐蝕減量を増大する。實際炭素鋼を捻つてその捻られた箇所を見ると小さい破壊が見られる。前述の様に捻つてからその表面を機械仕上げ後に研磨紙で研磨したものでもなほ之を認めた。是等の小さい破れは、表面積の増大によつて腐蝕を増進せしめるのみならず、又腐蝕溶液中にあつて unacrated portion となり、陽極となつて益々溶けて腐蝕減量を大ならしめる作用をなす事は、既に多くの人の知る所である。斯様に附帶原因にもよるために、捻り場合は他の牽引、壓縮等の場合に比較してその腐蝕減量は著しい譯である。次に繰返し錘撃試験をかけた場合の

て置かなければならない事は、この結晶原子間の變形以外に、常温加工によつて附隨して起る破壊、即ち小さいものは顯微鏡的のものから大きいものは肉眼的のものによつて、腐蝕液に接觸する試料の表面積を増大せしめて、一定時間の腐蝕減量を増大する。實際炭素鋼を捻つてその捻られた箇所を見ると小さい破壊が見られる。前述の様に捻つてからその表面を機械仕上げ後に研磨紙で研磨したものでもなほ之を認めた。是等の小さい破れは、表面積の増大によつて腐蝕を増進せしめるのみならず、又腐蝕溶液中にあつて unacrated portion となり、陽極となつて益々溶けて腐蝕減量を大ならしめる作用をなす事は、既に多くの人の知る所である。斯様に附帶原因にもよるために、捻り場合は他の牽引、壓縮等の場合に比較してその腐蝕減量は著しい譯である。次に繰返し錘撃試験をかけた場合の

様に、弾性限以内の歪力ではそれによつて起る影響が、斯様な溶解現象による方法では見出されないのは當然の事である。仍でこの様な小さい歪力による影響を何れかの方法によつて知らなければならない。腐蝕現象がその試片の表面の現象であつて、一様に處理したつもりでも、なほ結晶粒の大小即ち單位面積中の粒の数の多少(溶解現象にはその影響は認められない)及び微量の不純物の含有量等が、斯様な小さい歪力の影響を見る上に何等かの影響を及ぼす事があらうと豫想し得られる。故に是等の條件を同一にして然る後に小さい歪力をかけながら、直接にその腐蝕に及ぼす影響を見るべきである。斯様な方法によつて溶解作用の様な方法では見られなかつた歪力又は弾性限以内の歪力の影響を始めて知る事が出来よう。之が事實に關しては第十八章を参照せられたい。

§ 94. フェロオキシル、インジケーター (Ferroxyl Indicator) による實驗 一般に不純物を含んだ鐵を水又は稀薄電解質の中性溶液で、しかも之にフェノールフタレン(phenolphthalein)を相當量入れた溶液中に浸すと紅色が現れる。而してこの溶液を動かさずに静止しておくと、この紅色は鐵の表面の定まつた局部的の數箇所に限られる。この紅色を示したところは、明に鐵が溶解しない所即ち陰極となる所である。純鐵の代りに銅を使用すると、この現象が急激に現はれる。このフェノールフタレンは單に陰極を示すだけであるが、Walker⁽¹⁾氏は更に之にフェリチアン化加里を少量入れれば、第一鐵イオンの存在を示す。即ち鐵が溶解する所換言すれば陽極を示すのに便利であらうと提言した。鐵が溶けて第一鐵イオンを生ずると、そこにフェリチアン化加里を作つて藍色(Turnbull's blue)を呈する。更にゼラチン溶液とすれば擴散を防止するので、鐵の各所に紅藍色を呈し、陰陽兩極を示すのに便利である。一般に鐵中に不純物が偏析すれば、そのためにその部分が多く腐蝕せられて藍色を呈する。この溶液がフェロオキシル、インジケーターで、この製法は Cushman⁽²⁾氏によると次の如くに作ればよい。

先づ 1.5% のゼラチンの水溶液を作り、之を 1 時間沸騰して、蒸發によつて失はれた水分は新しく補足する。この熱せられた溶液を濾過して、100 立方寸について 2 立方寸の

(1) Journ. Amer. Chem. Soc., 29 (1907), 1257.

(2) Journ. Iron & Steel Inst., (1909), 33.

標準フェノールフタレン溶液を加へ、 $\frac{1}{10}$ 規定の苛性加里又は鹽酸で滴定して十分に中性溶液とする。100 立方厘のこの溶液に、1% のフェリチアン化加里の溶液を7立方厘加へる。この暖い溶液を浅い容器に少量入れ底部を冷却して先づゼラチンのチェリーを作り、之に試料の鐵片を入れてから更に溶液をもつて之を蔽つて靜かに冷却すると、直ちに局部的に色づき、12時間乃至24時間には完全にこの色が發達する。ゼラチンの上部をアルコールで蔽へば、之を數ヶ月も保存する事が出来る。このフェロオキシル、インヂケーターによつて不純物のみならず加工によつて出來た歪が如何に分布されるかを、大略乍ら知る事が出来る。

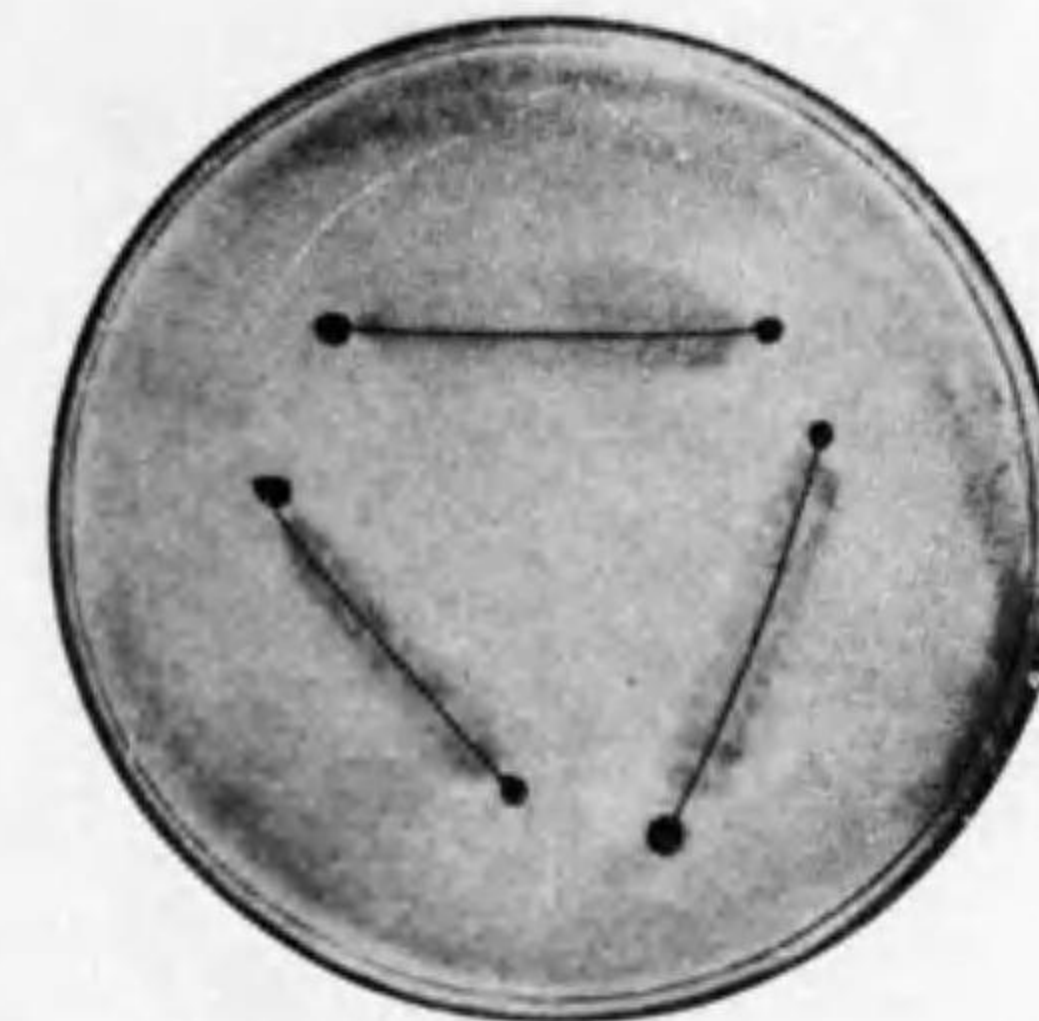
一本の純鐵について部分的に歪をかけると、この部分が歪のかゝつてゐない部分に較べて電溶壓が異なる。この事實はフェロオキシル試薬を使用すると容易に認められる。寫眞 No. 16, 17 及び 18 は純鐵の細い針金を鉄みでつけた各試片を示したもので、No. 16 は各端が鉄みによつて shearing の力を受けた所である。随つて電溶壓 (第十八章参照) が他の部分に較べて大であるから藍色を呈してゐる。No. 17 は各片の中央部を激しく打撃して扁平となしたもので、この部分が藍色を呈し、兩端よりも一層電溶壓が大なる事を示してゐる、これは兩端よりも著しく歪を受けた事を物語るものである。更に No. 18 は中央部を前後に數回屈曲せしめたもので、No. 17 と同様に中央部が藍色を呈してゐる。特に歪の大きくかゝつてゐるものは藍色が濃く、その部分が大きくなつてゐる。

斯の如き局部的の内部歪は鐵を製作してゐる間とか使用中に種々な方法によつて作られる。即ち加工中及び使用中に起る事は必然的にまぬかれないものである。近來高速度鋼を製造して之を加工してゐるが、之は偏析のあるものには特に著しく歪を起し、又切斷、壓延及び機械仕上げによつても著しく歪を起すものである。故に之を消失するために、十分に焼鈍をして歪をとり去る必要がある。又加工の際には十分によく焼鈍してから靜かに加工して出來るだけ歪を起させない様にする事が必要である。多孔質の金屬を直ちに壓延したものは特に腐蝕せられ易い。この事實は如何なる點から考へても容易に首肯せられる事柄である。鐵鋼板に孔をあけると、その周は腐蝕の始まる箇所となり、又屈曲せしめた溝や、rivet の頭部に起る pitting 等も、同様に歪によつて腐蝕せられ易くなるためである。鋼板等は屈曲又は rivetting の前に十分に加熱せられるが、加工後は急冷せられるために、

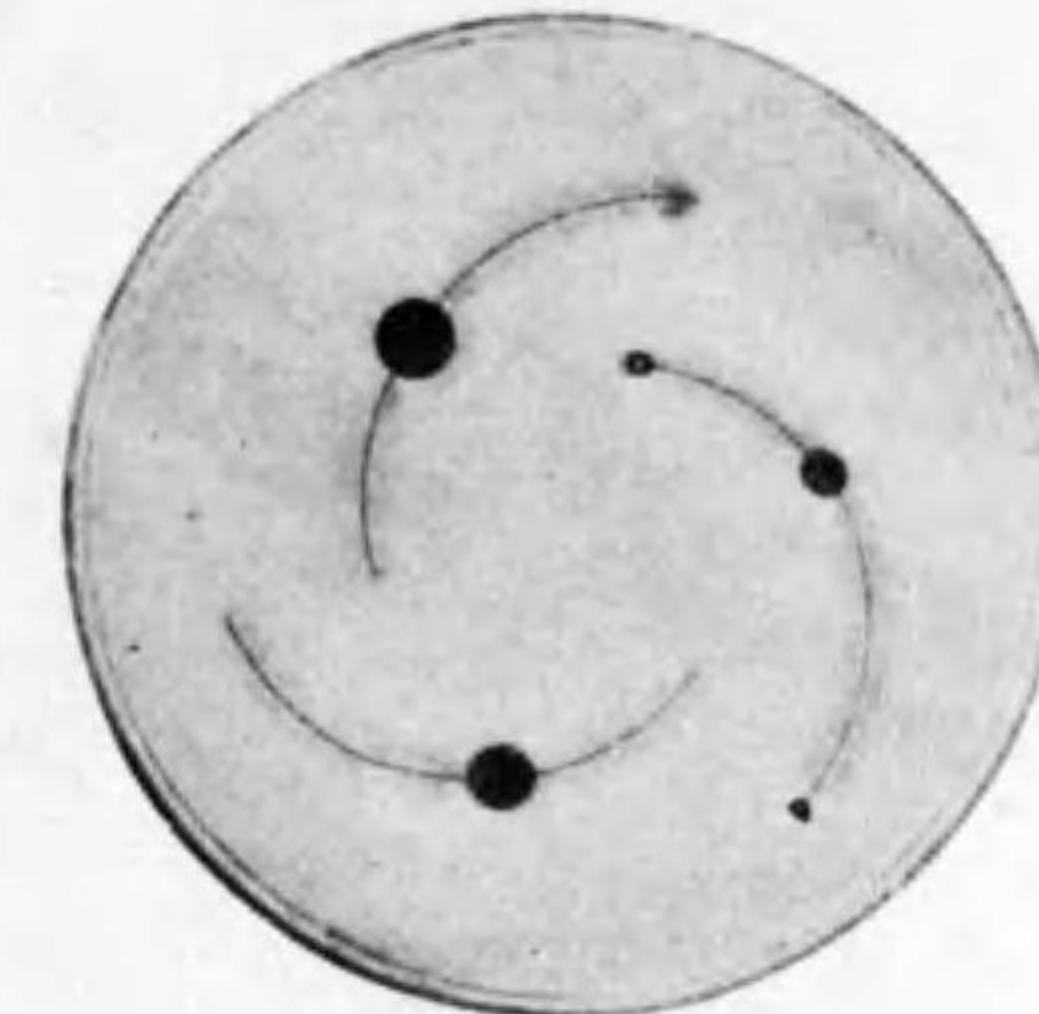
低温加工を施せる鐵線の歪とフェロオキシルインヂケーター

No. 16.~No. 18. (§ 94 参照)

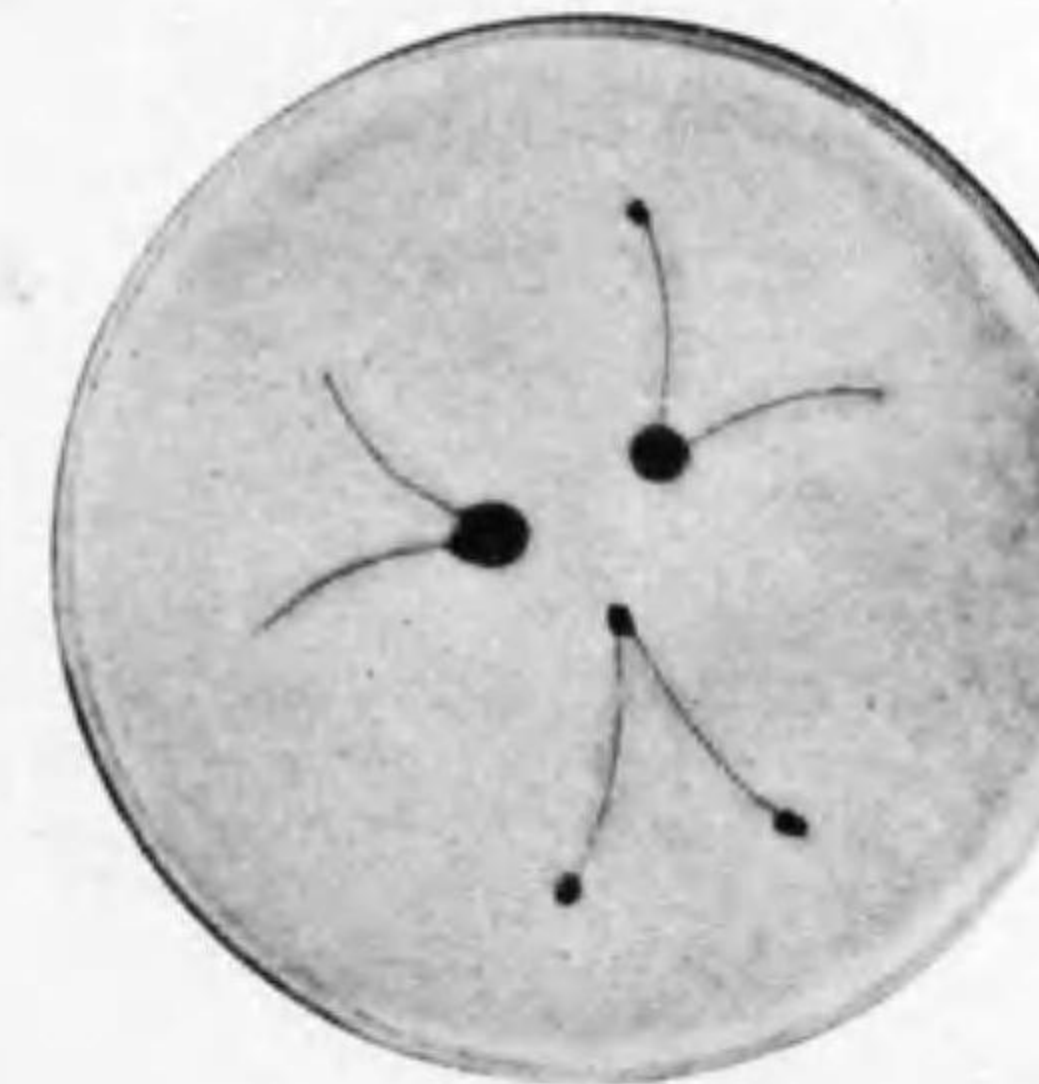
鐵線に加工を施し歪の著しくかゝれる處が多く腐蝕せられる事はフェロオキシルインヂケーターを入れると藍色を呈する事によつて知れる。ゼラチン中にこの試薬を入れ更に鐵線を入れたもので、實物は黑色圓形部が藍色で線に沿うた薄色は赤色を呈する。



No. 16. 兩端は鉄みによつて切斷され歪の多くかゝれる部分である。



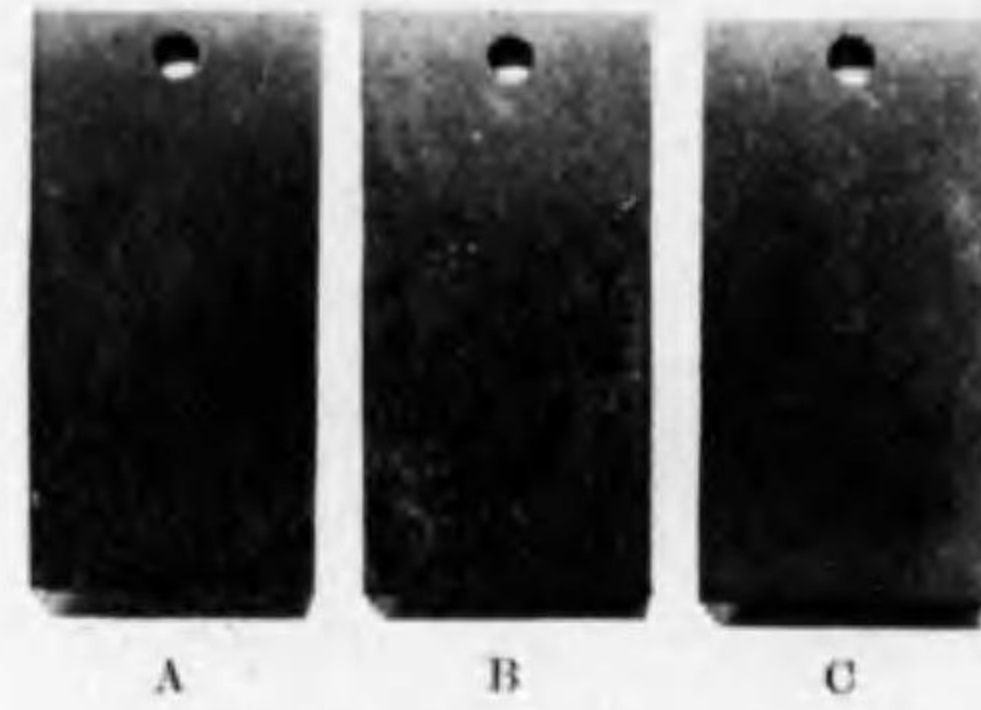
No. 17. 針金の中央部は鈍撃して壓縮され歪の多くかゝれる部分である。



No. 18. 針金の中央部は數回屈曲せしめられ、歪の最も多くかゝれる部分である。

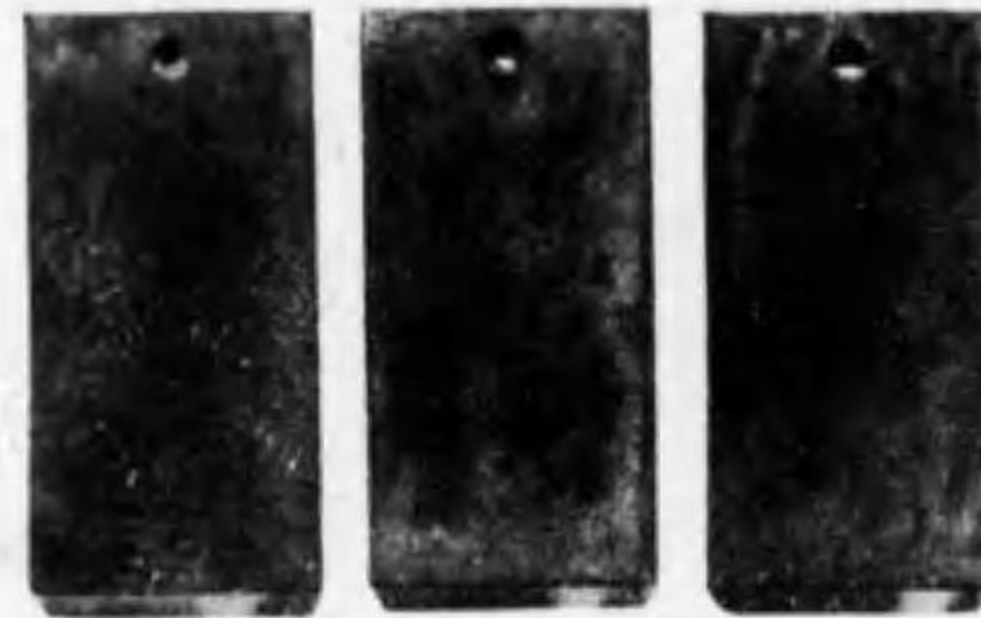
各種の防錆被覆を施せる鋼の大気中一ヶ年腐蝕試験成績、

No. 19. (§ 118~§ 123 参照)



A B C

A, B, C... 著者の方法によるもの (Endosed)



D E F

D..... パーケライズしてからピツチを焼き付けせるもの

E..... Parker 法によるもの (Parkerised)

F..... Coslett 法によるもの (Coslettised)

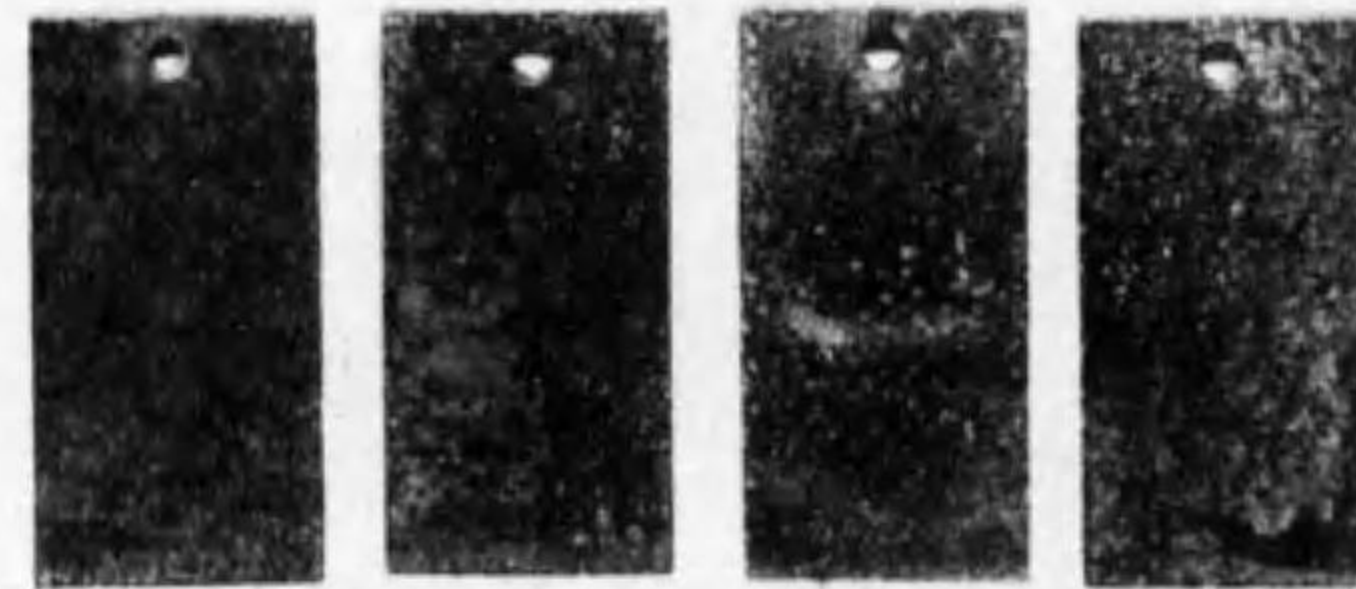


G H I J

G, H..... $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2$ で酸化後還元する著者の過マンガン酸加里法を施してからベンキを塗布せるもの

I, J..... 電気爐中で加熱して黒色酸化膜を作つてから之にザボンエナメルを塗布せるもの

K, L..... 藍色の焼戻色を出してからザボンエナメルを塗布せるもの



K L M N

M, N..... 鈍身劍縮着色法を施してからザボンエナメルを塗布せるもの

歪は少しもとれてゐない。この歪をとるために焼鈍をする事をしないから、この部が著しく腐蝕せられる事は當然である。

一般に常温加工したり又再結晶が始まる温度以下で加工する事は、結晶粒間に非結晶質の膜を作り、之が結晶粒に對して陽性であるから、この非結晶質の腐蝕の第一階段は、多少定まつた結晶粒間の線に沿ふて特に著しく發達し、之に加ふるに歪をうけてゐるので、局部的電流作用によつて腐蝕は増進せられるものである。鐵面が傷いてゐる、例へば凹み、引掻き、磨耗等によつて傷のある面は、その部分が腐蝕の中心となる事は一般に知れてゐる事實である。之は局部的の歪によるものと見れば直ちに了解せられる。

第二節 熱處理

同じ炭素量の鋼でも熱處理によつてその組織が色々に變化すると同時に、之を腐蝕 (etching) して顯微鏡でみる際に、その組織によつて容易に腐蝕せられ易いものと然らざるものがある事は、よく人の知る所である。随つて同一の炭素鋼でもその處理の如何によつて、酸による腐蝕も著しく異なる事は容易に豫想し得られる事實である。著者は次の如く2種の鋼を焼入れして、之を各種の温度に焼戻し、その組織を變化せしめて之が研究を行つてみた。

§ 95. 焼入焼戻の影響 本實驗に使用せる鋼は炭素量 0.5 及び 0.9% の瑞典鋼で、不純物としては珪素 0.22%, 燐 0.24%, 滿侖 0.19%, 硫黄 0.065%, 銅 0.037% を含むものである。之を直径 1.0 寸、長さ 15 寸の丸棒に鍛鍊して、次の様な數種な熱鍊をしてから、之から更に直径 0.5 寸、長さ 2.5 寸の丸棒の試料を數個作つて、1% の硫酸中に浸して 24, 48, 72 及び 120 時間後に、その重量の減少を測定した。各時間毎の試料は別個のもので、同一の實驗は 3 回繰返した。熱鍊は 20 寸の長さの間が一樣な電気爐中に材料を入れて、900°C に 45 分間加熱して、之を 0°C の水中へ焼入した。其後之を夫々 100°, 200°, 250°, 300°, 350°, 400°, 450°, 500°, 550°, 600° 及び 700° に 1 時間焼戻をしたものである。實驗の操作は單に試料を 400 立方寸の 1% の硫酸中に浸して常温に放置したもので、其他の處理は前節の實驗と全く同様で、腐蝕による減量を秤量して、單位面積についての腐蝕量を掲

げた。第 162 及び 163 表と第 86, 87 の兩圖は 0.5 及び 0.9% C についての夫々の結果である。この二つの圖は大體に於てよく似た曲線を示し、常溫から 100°C 近くまでは少

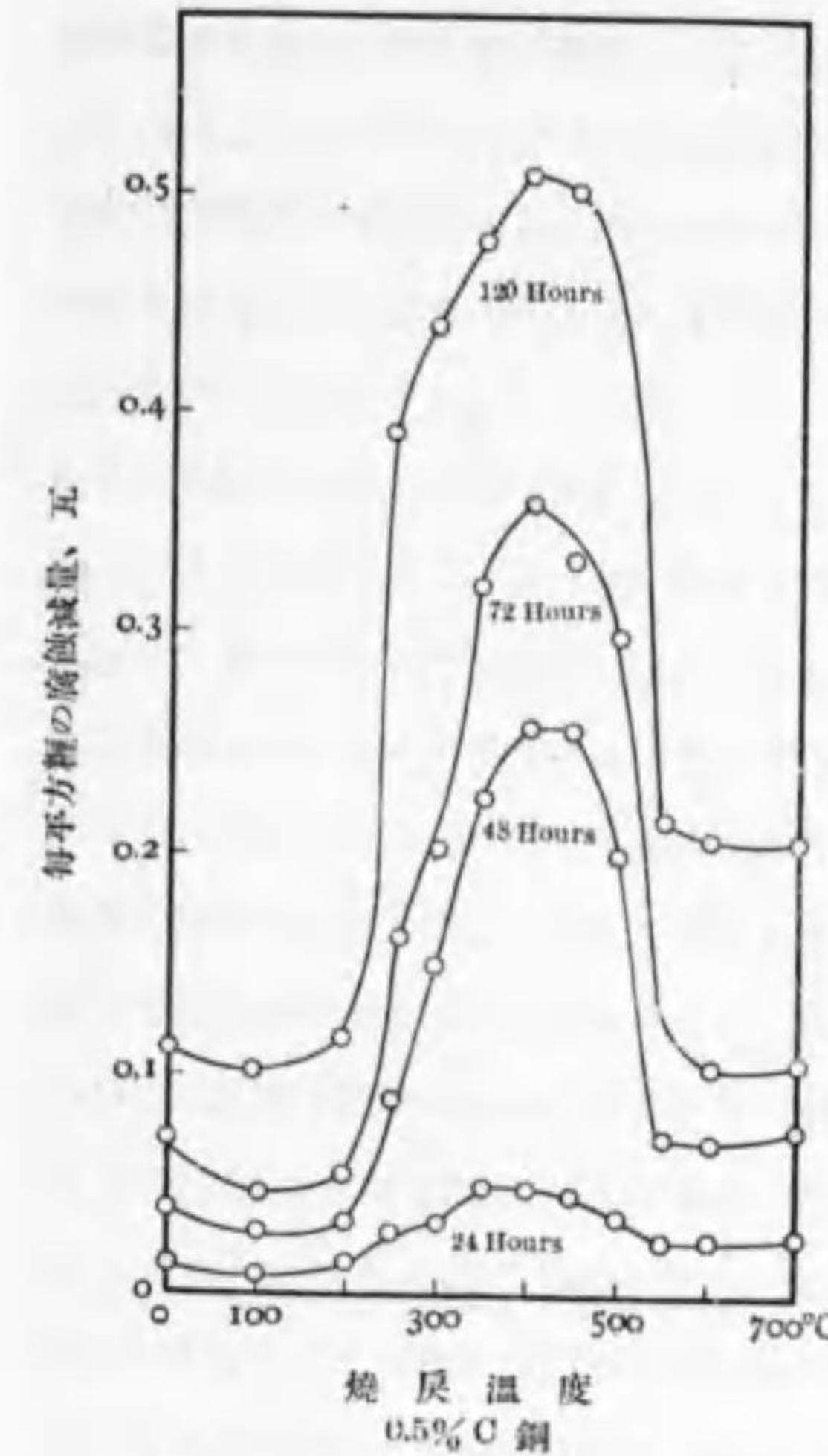
第 162 表 (0.5% C)

時間 焼戻 温度 °C	每平方寸の腐蝕減量、瓦			
	24	48	72	120
焼入のまま	0.011	0.039	0.068	0.110
100	0.009	0.029	0.046	0.101
200	0.012	0.032	0.055	0.116
250	0.029	0.047	0.131	0.391
300	0.032	0.144	0.200	0.439
350	0.048	0.226	0.322	0.466
400	0.047	0.257	0.357	0.508
450	0.044	0.256	0.331	0.501
500	0.036	0.201	0.302	—
550	0.024	0.072	0.124	0.216
600	0.021	0.070	0.104	0.207
700	0.028	0.075	0.105	0.205

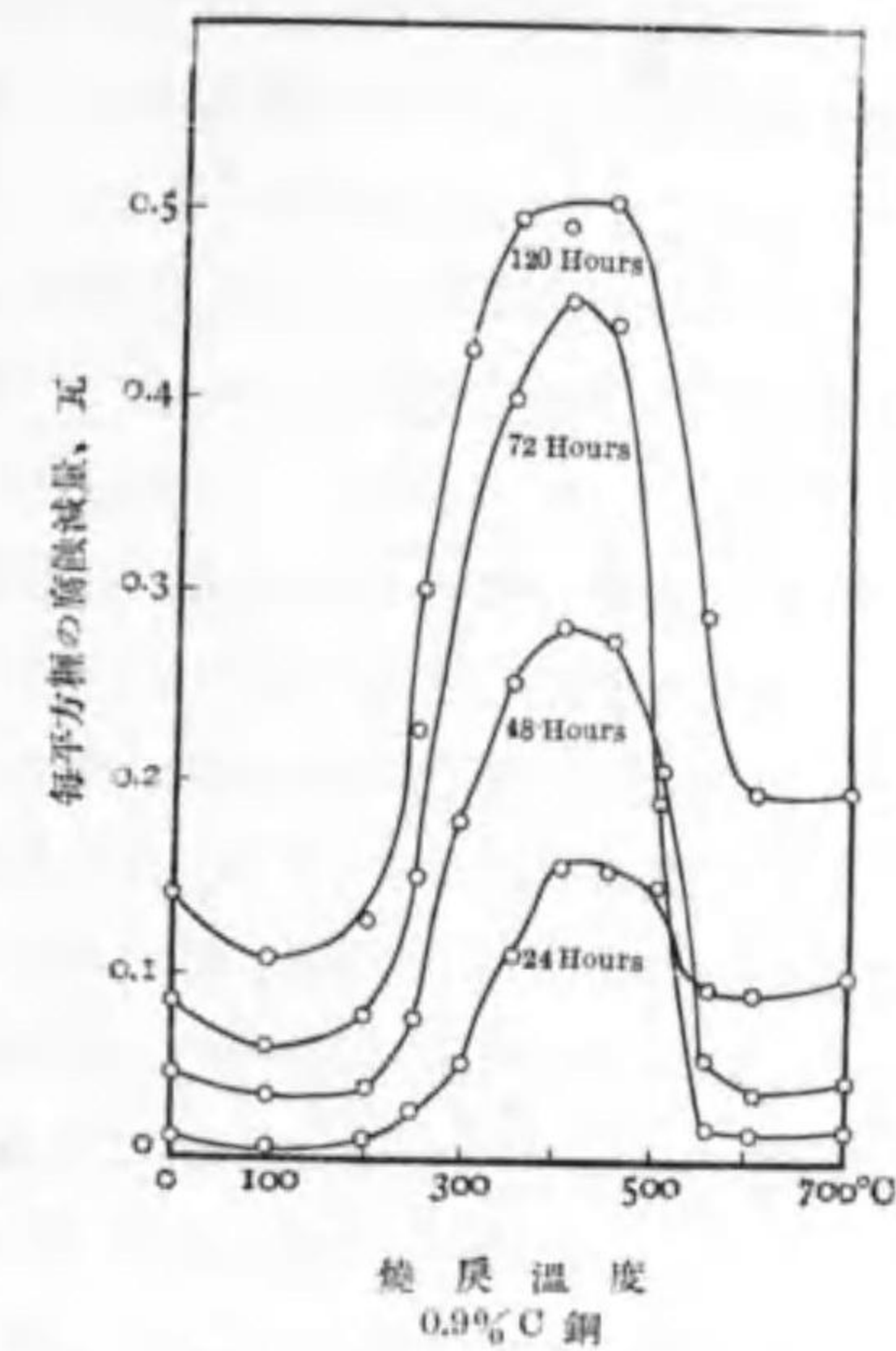
第 163 表 (0.9% C)

時間 焼戻 温度 °C	每平方寸の腐蝕減量、瓦			
	24	48	72	120
焼入のまま	0.010	0.042	0.081	0.141
100	0.005	0.036	0.057	0.105
200	0.010	0.037	0.075	0.125
250	0.022	0.068	0.150	0.300
300	0.045	0.172	0.305	0.425
350	0.043	0.250	0.400	0.496
400	0.155	0.281	0.450	0.492
450	0.150	0.275	0.490	0.505
500	0.145	0.202	0.191	—
550	0.018	0.053	0.092	0.291
600	0.016	0.037	0.090	0.196
700	0.020	0.043	0.100	0.197

第 86 圖



第 87 圖



しく溶解度を減ずるも、100°C から上昇して 400°C で極大に達してゐる。而して 100°C から 400°C までの増加を精細に見ると、2 段の増加を示してゐる。450°C 以上からは溶解度は再び急激に減少する。是等の現象は本多博士の説によつて次の如く説明することが出来る。即ち最初 100°C 以下の溶解度の減少は、殘留大洲田から麻留田への変化に基因する溶解度の減少（麻留田は大洲田より多少腐蝕され難いため、大洲田が麻留田に変化するに従つて溶解度は減少する）と、既に生じた麻留田組織の安定化 ($\alpha \rightarrow \beta$) による溶解度の減少と、もう一つはこの麻留田から炭素原子の析出による溶解度の増大する事の三つの合成効果によるもので、前二者の作用が著しくあるためである。そしてこの麻留田の安定化は 170°C まで繼續するのであるが、温度の上昇と共に後者第三の作用の増加によつ

て圖の様な曲線となるのである。次に 100°C から 400°C までの 2 段の溶解度の増大に於ける第一段の増加は、前記の合成効果に於ける後者の作用が前者より大である事即ち麻留田よりの炭素原子の析出 (β 麻留田の分解) によるもので、之が 300°C までつくためである。又第二段の溶解度の増大は、最近松下博士によつて見出された事實で、析出した炭素原子と鐵原子とよりセメントタイトの成生によるものであるかも知れない。この説明はなほ疑問の餘地を存するが、事實は圖の通りである。今これをセメントタイトの生成と假定すればこのセメントタイトの成生は、多少其容積を減ずるためにセメントタイト粒の周圍に多少の空隙を生ずる。随つて酸に腐蝕され易く、溶解度を増大すると考へられて都合はよい。次に 400°C から 550°C までの急激な溶解度の減少は、この温度間に於てフェライトが再結晶して、内部歪が全く取り去られた新しい結晶粒を生じ、その結果セメントタイト粒子が互により集まる現象が、溶解度を減少せしめるものと考へられる。又 550°C 以上のセメントタイトの凝集は、溶解度には影響がないものと見られる。400°C の最大點は之を鋼の組織から云へば所謂オスモンドイトと呼ばれる組織で、丁度吐粒洲と粗粒波の中間組織で、酸に最も腐蝕され易いものである。0.5, 0.9% C 鋼で 550°C 以上殆ど溶解度が變化しないのは、組織が全部粗粒波から波來土に變化し終つたからである。(第六編第六、七節参照)

炭素が鐵の腐蝕に及ぼす影響の大なる事は、第十三章の著者の實驗 §48 の (f) から知れるのであるが、又その一部分の結合炭素即ちセメントタイトとして存在する炭素の多少によつて腐蝕量の大小を簡単にきめる事が出来ない事は、この研究によつて明である。

第十七章

耐酸と耐アルカリ鑄鐵

本問題の研究は極めて少く、然も實際に於ては甚だ必要なものである。最近獨逸の Günther Haase⁽¹⁾ 氏が之が研究を行ひ、Clausthal の工科大学に學位論文として提出せるものがある。以下この論文を抜萃して参考としよう。

(1) Stahl u. Eisen, 47 (1927), 2112.

試料としては 60 瓦、表面積 2800 平方耗の物を用ひ、溶液の強さによつて 44~164 時間溶液中に浸した後に乾燥秤量してその重量の減少を測つた。表面黒皮の作用は別に試験する事として之を除去し、きれいに研磨した物を用ひ、試料の成分としては唯其中の一分丈けを種々に變化し、他の成分は出来る丈け一定にした。試験し様とする成分に就ては重量減の外に、最後に溶液に就て其成分を分析して鑄鐵中の含量と比較し、腐蝕度を計算した。

例へば Si 5.4% を含む鑄鐵 60 瓦の試料を溶液から取り出して秤量すると 56.585 瓦あつたとすれば、減量は 3.415 瓦 = 5.68% に相當する。然るに溶液から分別した全 SiO₂ 量は 0.24 瓦であつて、Si 0.112 瓦に相當し、3.415 瓦の 3.28% にしか當らない。随つて鑄鐵の表面からは他の部分が多く溶かされ、Si は表面に残つた事となる。即ち Si が耐酸性があると云ふ事になる。之を量的に表はすために、5.4% 溶けた場合を 100 とし、3.28% とけた場合は $\frac{3.28}{5.4} \times 100 = 60.8$ とけたと云ふ事とした。故に溶解度が 100 以上と云ふ事は溶け易い場合、100 以下と云ふのは耐久性のある事を示すものである。

鑄鐵の耐酸又は耐アルカリ性は時間、液の濃度、温度、表面の平滑度、化學組成に關係するのであるが、此研究では化學組成に就て研究し、他の條件は皆一定にしてある。成分としては C, Si, Mn, P, S 及び Ni の 6 元素に就て行ひ、酸液としては硫酸、硝酸、鹽酸、アルカリとしては苛性曹達及苛性加里液を用ひた。酸の場合にはイオンの濃度の濃い程作用が強いので、酸の濃度其物には關係しない。アルカリの時はアルカリの濃度其物が濃い程作用が強いのである。

§ 96. 耐酸鑄鐵

(i) 炭素 純鐵は非常に酸に侵され易く、其溶解度は 100 以上である。黒鉛は絶體に酸に侵されないが、之が多量になると組織を粗くして、酸の作用する表面を多くするので缺點となるのである。白鉄は緻密で其中のセメントタイトは濃酸でなければ侵されないが、鑄物にする譯には行かない。故に中庸を取つて黒鉛：化合炭素の比で加減する。鑄物が餘り硬くない程度で、非常に細く分布した黒鉛を含むのが好いのであつて、實驗の結果によると、化合炭素の 2.5~3 倍の黒鉛がある場合が最も好い。随つて出来る丈け全炭素量を少くして黒鉛を微細にし、且つセメントタイトを多く含ませるのが好い。

(ii) 珪素 第 88 圖は Si 0~12% を含む鑄鐵を硫酸で試験した結果であるが、之で見ると 1.3~1.4% 程度が最も耐酸性に富み、7%

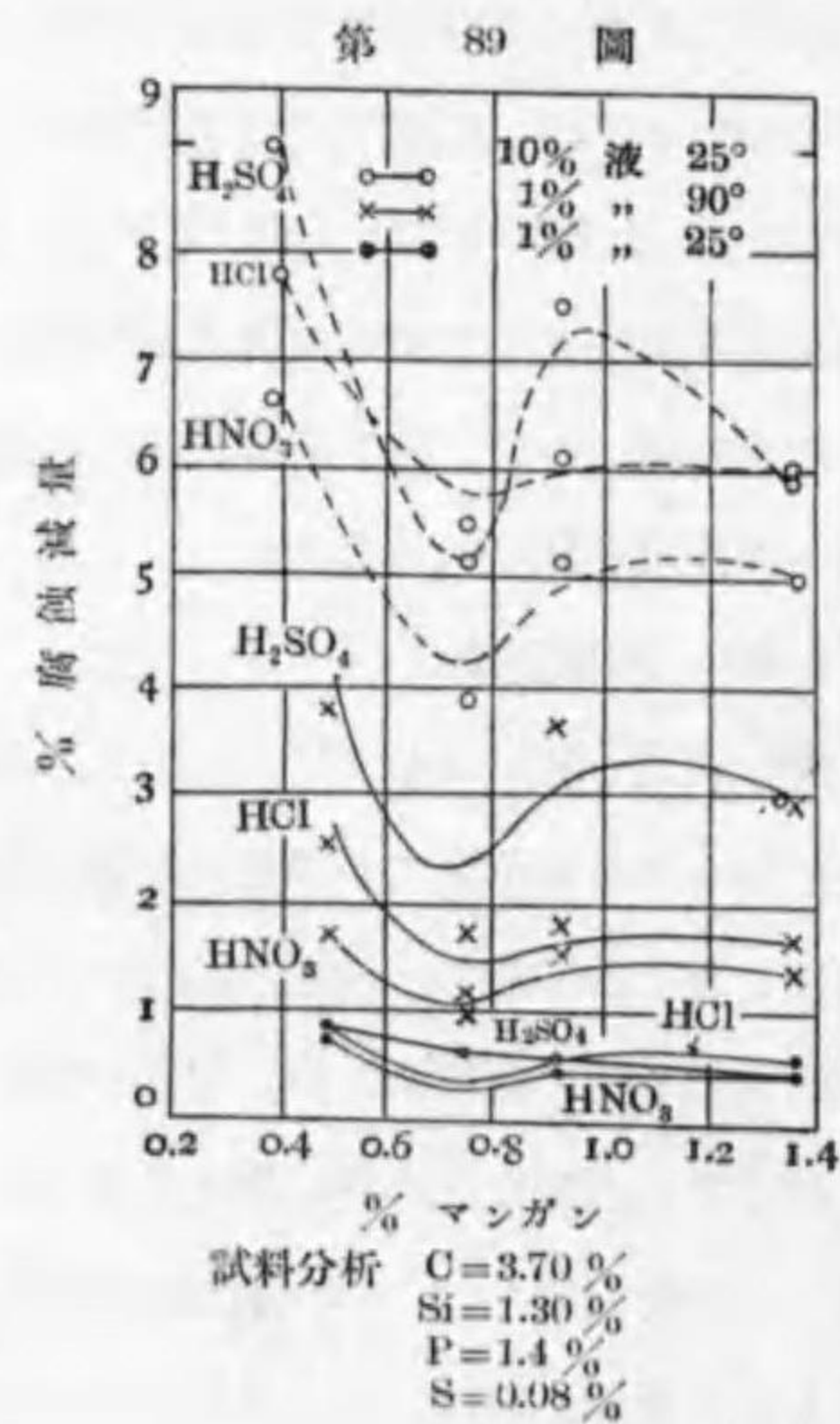
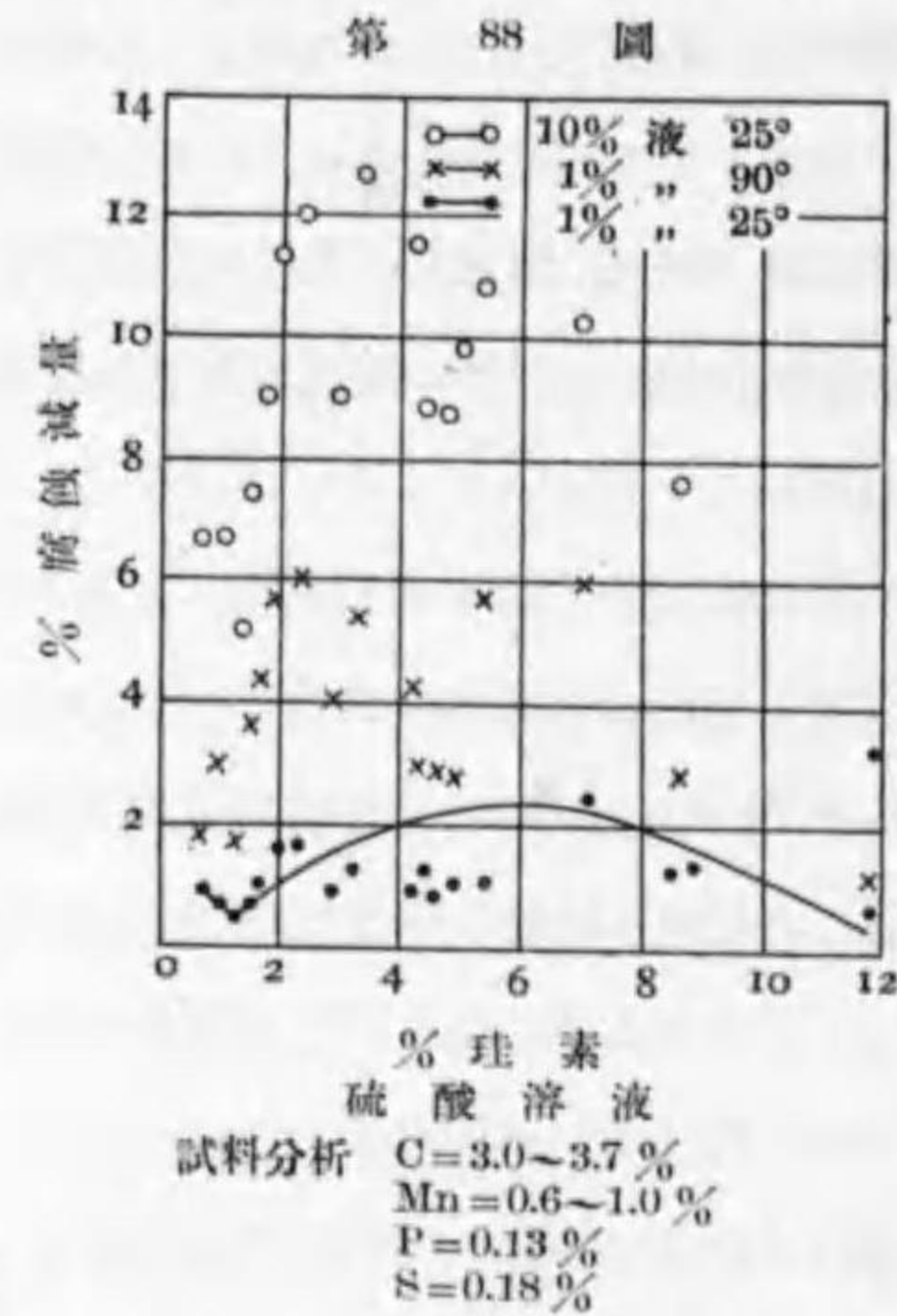
以上でも又耐酸性があるが、之はも早普通の鑄鐵ではない。鹽酸及び硝酸に就ても略同様である。Si 自身の溶解度は常に 100 以下であるから耐酸性は好い方で、鑄鐵の表面には Si が残る譯である。

(iii) 滿侖 Mn は S の影響を除くだけでも非常に好い。普通鑄鐵中の Mn は 1.2% 以下で、耐酸鑄鐵は屢々高温に曝される事があるから此意味から Mn の餘り多いのはよくない。

第 89 圖は 0.2~1.4% Mn を含む試料に就て試験した結果であるが、0.75% Mn を以て最も好いとする。Mn 自身の溶解度は 100 位であつて可もなく不可もない所である。

(iv) 磷 P が耐酸性を増すと云ふ人とそうでないと云ふ人とあるが、先づ P の溶解度を試験して見ると、皆 100 以下で耐酸性が強い。Si 1.5%, Mn 0.75% を含む試料を用ひ、之に P 0.35~1.60% を含有せしめて減量を測つた結果によると、P は 0.2~0.3% 以下が好く、耐酸性からは多い方が好いけれ共、高温に耐え難い。

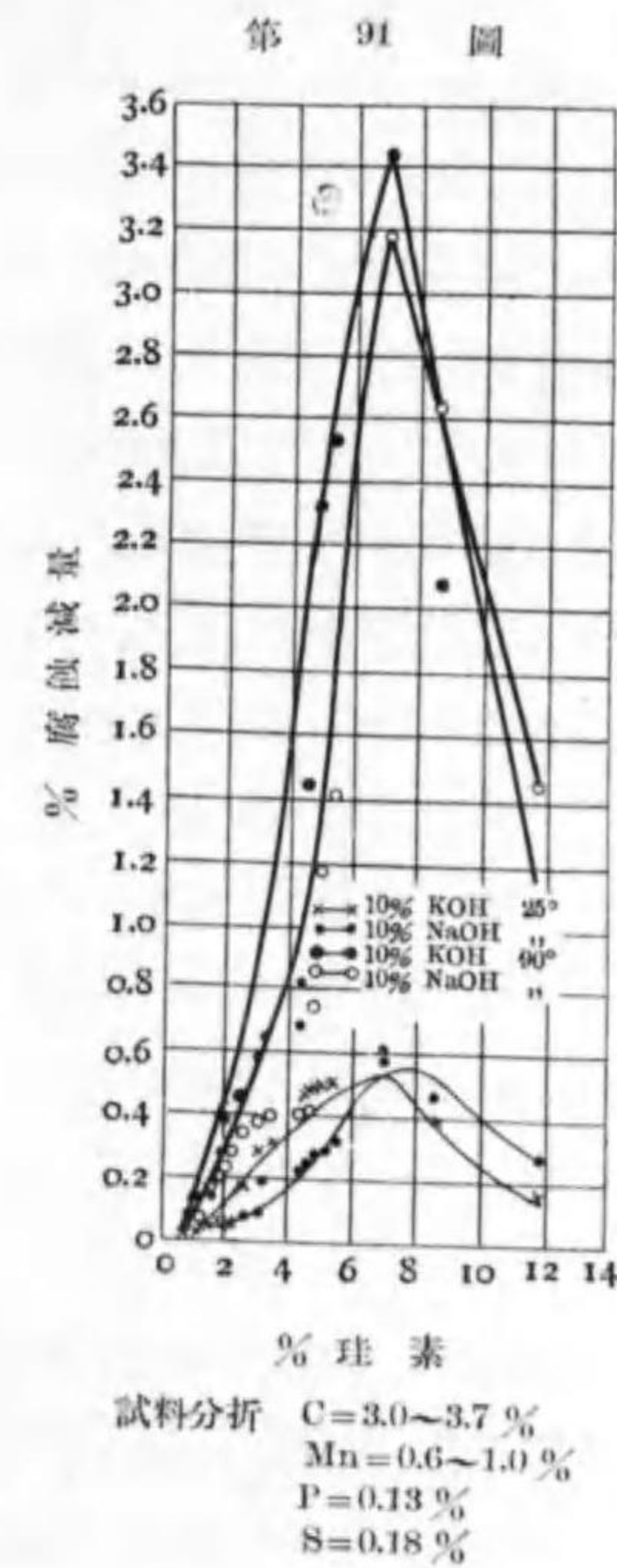
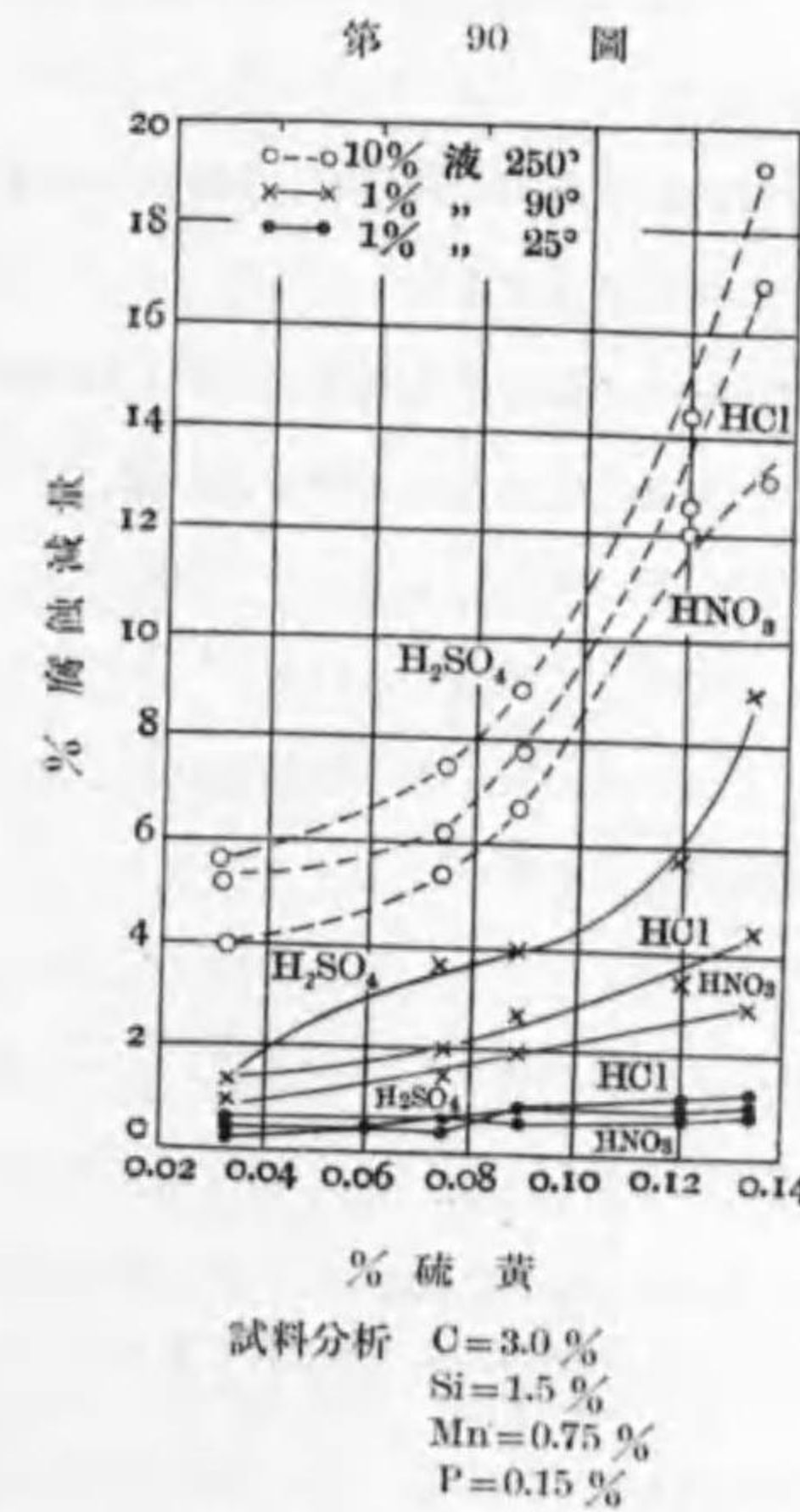
(v) 硫黄 S は最も悪い物であつて、之を多く含む物は實に表面が汚く侵される。其溶解度は 100 より遙に以上で、第 90 圖は減量を示



す。先づ 0.07% 位までは大して悪くはないが、0.08% 以上では急に耐酸性が減る。故に S は 0.07% 以下に止むべきである。

(vi) ニッケル Ni 自身の溶解度は硝酸に就ては 300 以上、硫酸の場合で 70~90、鹽酸では 40~50 位の物である。然し Ni を入れると非常に耐酸性がよくなり、Ni 0.85% 含む物は減量が $\frac{1}{2}$ になる。Ni の此好影響は Ni 自身の直接作用でなく、鑄鐵の黒鉛を微細にし、其組織を緻密にするからである。随つて Ni は 0.3~0.5% 位含ませる方が好い。

之を要するに耐酸鐵鑄としては C 3.3~3.5%; Si 1.3~1.4%; Mn 0.75%; P 0.2~0.3% 以下、S 0.07% 以下、Ni 0.3~0.5% を含む物が好い。



§ 97. 耐アルカリ鑄鐵

(i) 炭素 純鐵はアルカリに侵されない。炭素とアルカリの關係は酸の場合と全く同様である。

(ii) 珪素 Si はアルカリに侵されるから多く含ませるはならない。第 91 圖に見る如く、Si 含量 1.2% 位までは徐々に増し、夫から 7% 位まで急に増加し、7% 以上になると全炭素量も減り、随つて黒鉛量も減るから組織が緻密になつて耐アルカリ性を増す。Si の溶解度は 100 以上である。此結果から見ると Si は出来るだけ少いのが好く、1.2~1.4% 位が適度であらう。

(iii) 其他 Mn は Fe 同様アルカリには餘り侵されないけれども、アルカリ溶液を褐色にするので嫌はれる。出来るだけ少く 0.3~0.4% 位が好い。P は温いと殊によくアルカリに侵され溶解度は 600 から 800 に上る。先づ 0.4% 以下に保つとよく、高温に弱い事から考へれば 0.2~0.3% に止むべきである。S はアルカリには侵されない。Ni は好影響を與へ 0.3~0.5% 含むのが好い。

以上の結果から見て耐アルカリ鑄鐵は C 3.3~3.5%; Si 1.2~1.4%; Mn 0.3~0.4%; P 0.3% 以下, S 0.08% 以下, Ni 0.3~0.5% 程度の物を可とする。

最後に黒皮の事であるが黒皮があると夫が平滑緻密で一樣にある場合には 35~40% 程度に侵され方が減少する。しかれども之が部分的に附着してゐると却つて悪い事はアルムコ鐵⁽¹⁾及び其他の鋼の場合と同様である。

(1) 第四章 § 25, 第六章 § 42, 第十章 § 62, 第十六章 § 90~§ 93 及び次章 § 101 に於て著者が使用するアルムコ鐵 (Armed Iron) とは American Rolling Mill & Co. の製造になる不純物の極めて少い鑄鐵 (Wrought Iron) で、夾雜物として 0.03% C, 0.008% P, 0.23% S, 0.01% Si, 0.02% Mn, 0.03% Cu, trace Al を含有するものである。

第四編

鐵の電氣化學

第十八章

鐵の電溶壓と電氣分解

第一節 電溶壓

§ 98. 金屬の電溶壓と滲透壓 鐵の一片を硫酸第一鐵又は鹽化第一鐵の溶液中に浸すと、鐵は一部分イオンとなつて溶液中に溶解する。この鐵が鐵イオンを液内に送つて溶解する力を Nernst 氏は鐵の電溶壓と名づけた。始めに鐵若しくはその溶液は電氣的に中性であるから、鐵はイオンを液中に送つたために負の電荷を帯び、溶液はイオンを得たために陽電荷を帯びる譯である。而してある量だけ溶解した時に、鐵の負電荷は液中のイオンを引く力を生じて釣合ひを保つ様になる。即ち鐵とその溶液との接觸面には電位差を生ずる。次に鐵の代りに銅を硫酸銅の水溶液中に浸すと、液中にある銅イオンは銅の表面に遊離してくる。この際には溶液内で銅イオンを減じようとする力がある譯である。斯の如き力はその液の滲透壓と名づけられてゐる。即ち銅は陽電氣を荷ひ、液内には陰イオンが過量となつて銅と陰イオンとの間に互に引き合ふ力を生ずるから、ある量の銅イオンが遊離析出すれば、釣合の状態になる。随つてこの場合にも又銅と液との接觸面に電位差を生ずる譯である。以上の二つの電溶壓と滲透壓とは性質は全く同じものであるが、たゞ其方向が相反するに過ぎない。即ち金屬を其鹽類溶液中に浸す時は、常に此二つの相反する力が作用し、電溶壓を P 、滲透壓を p とすれば $P > p$ なる時に金屬は溶解し、 $P < p$ なる時にイオンは溶液より遊離し、 $P = p$ なる時は何れにも移動しないで釣合の状態にある。所で上の如く接觸面に於てある電位差をもつて釣合ふ以上は、金屬の接觸電位差と同様に電

氣的引力に對し釣合ひを保つ相手の力は電溶壓 P と滲透壓 p との差に相當する壓力である。

實驗によると溫度 T 、體積 v の溶液中に 1 瓦分子の溶質を溶解した時に滲透壓を p とすると、液の濃度が稀薄な時に限つて、理想氣體の場合と同じ關係が成立する。

$$p = \frac{R \cdot T}{v}$$

即ち一定の溫度に於ける滲透壓 p は v に逆比例する。随つて濃度に比例する。又液内で等温でしかも可逆的に滲透壓 p_1 から p_2 に變化した時の仕事 A は、瓦斯の場合と同様に次の式で表はされる。

$$A = R \cdot T \ln \frac{p_1}{p_2}$$

然るに電溶壓 P と滲透壓 p とは同じ性質のものであるから、イオンが P から p になつた時のなす仕事 A は上式と同様に表はされる。

$$A = R \cdot T \ln \frac{P}{p}$$

今接觸面に於ける電位差を ϵ ボルト、金屬の原子價を n 、1 瓦當量の電解に要する電氣量即ち Faraday の常數を F とすると、1 瓦分子がイオン化した時の最大仕事量 A は次の如くして計算する事が出来る。

$$A = \epsilon \cdot n \cdot F = RT \ln \frac{P}{p}$$

$$\epsilon = \frac{R \cdot T}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

然るに $F = 96500$ クーロム、 $R = 1.985$ カロリー = 8.316 ボルト・クーロム
 $\log = \frac{\ln}{2.303}$ であるから之等の値を上式に代入すると

$$\epsilon = \frac{0.0002}{n} \cdot T \cdot \log \frac{P}{p}$$

而して $P > p$ なる時は金屬は負に帶電するから負號を附すると

$$\epsilon = -\frac{0.0002}{n} T \log \frac{P}{p}$$

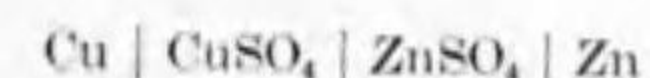
式中の n と P は金屬に特有な恒數で、 T も亦一定になし得るものであるが、滲透壓 p は溶液の濃度に關係し、前述の如く稀薄溶液に對してはほぼ之に比例するから、1 立中の

液の中に含まれるイオンの量を瓦分子濃度で表はしたものを c とすると $p = k c$ であるから

$$\begin{aligned} &= -\frac{0.0002}{n} T \log \frac{P}{k c} \\ &= -\frac{0.0002}{n} T \log \frac{P}{k} + \frac{0.0002}{n} T \log c \\ &= -\epsilon_0 + \frac{0.0002}{n} T \log c \end{aligned}$$

$-\epsilon_0$ は $c=1$ 即ち 1 瓦分子即ち 6.07×10^{23} 個のイオンが、1 立の中に存在する時の液と金屬間の電位差であつて、之を金屬の標準電位と云つてゐる。上式を見て知れる如く、イオンの濃度が増加するに従つて電位差は減少する。種々の金屬について其標準電位を測定して其大さの順に配列した物を金屬の電位順と名づける。(第 164 表参照)

§ 99. **ダニエル電池と濃淡電池** 2 種の金屬を各々其鹽類溶液の中に浸して、二つの金屬を導線で連結した物が電池であつて、兩金屬の電位差の和は其電動力である。例へばダニエル電池は



からなり銅と亜鉛間の電位差 ϵ は

$$\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2 = \frac{0.0002}{n} T \log \frac{P_2}{p_2} - \frac{0.0002}{n} T \log \frac{P_1}{p_1}$$

若し兩液を適當に調整して、 $p_1 = p_2$ なる様にするると

$$\epsilon = \frac{0.0002}{n} T \log \frac{P_2}{P_1}$$

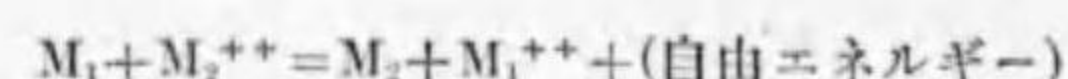
となつて、電池の電動力 ϵ は兩金屬の電位差のみに關係する事となる。

又電位差の ϵ は同じ金屬で同じ溶液であつても、其濃度によつて大きさを異にするから、一つの金屬を濃度の異なる溶液に浸すと次式が得られる。

$$\begin{aligned} \epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2 &= -\frac{0.0002}{n} T \left(\log \frac{P}{k c_1} - \log \frac{P}{k c_2} \right) \\ &= -\frac{0.0002}{n} T \log \frac{c_2}{c_1} \end{aligned}$$

これが所謂濃淡電池となるものである。

金属 M_1 を其鹽類溶液中に浸した場合は上記の如くであるが、次に M_1 なる金属を M_2 なる金属の鹽類溶液中に浸す時にも、 M_1 の電圧の大きい時は、 M_1 はイオン化して溶解すると同時に、溶液中の M_2 イオンは電荷を失つて遊離する。この場合に M_1 を M_2 よりも卑金属で、 M_2 を M_1 より貴金属であると云ふ。電圧順に従へば、電圧の大きい物ほど卑金属であつて、小さい方の金属イオンを其溶液から驅逐する。この際に起る化學變化は



イオンの置換は同時にエネルギーの變化を起し、このエネルギーの變化は大約熱量變化に等しいものである。單に M_1 を M_2 の鹽類溶液中に浸せば、このエネルギーは熱となつて發生し、是を局部作用と名づけるのであるが、ダニエル電池の如く、素焼をもつて兩金属イオンの混合を防ぐ時は、兩極を連結して電氣的のエネルギーに變化させる事が出来る。この電氣的のエネルギーは、 CuSO_4 から ZnSO_4 へ變へるための化學的エネルギー變化に基くものであつて、この際にエネルギーとして測定した Q と、電流として測定したエネルギーとは一般には等しくない。

一般に一つのエネルギーから他の形のエネルギーに變化するに、可逆的方法と不可逆的方法とがあつて、可逆的に變つた分は仕事として利用出来るから、Helmholtz 氏は之を自由エネルギーと名づけた。Gipps と Helmholtz 氏によると、全エネルギー變化 Q と自由エネルギー A との差は次式によつて與へられる。

$$Q - A = -T \frac{dA}{dT}$$

上記の電氣エネルギーは自由エネルギーの A に相當する。随つて

$$1 \text{ ジュール} = 1 \text{ ボルトクローム} = 0.239 \text{ カロリー} \quad \text{とすると}$$

$$A = 0.239 \epsilon \cdot n \cdot F \quad \text{であるから}$$

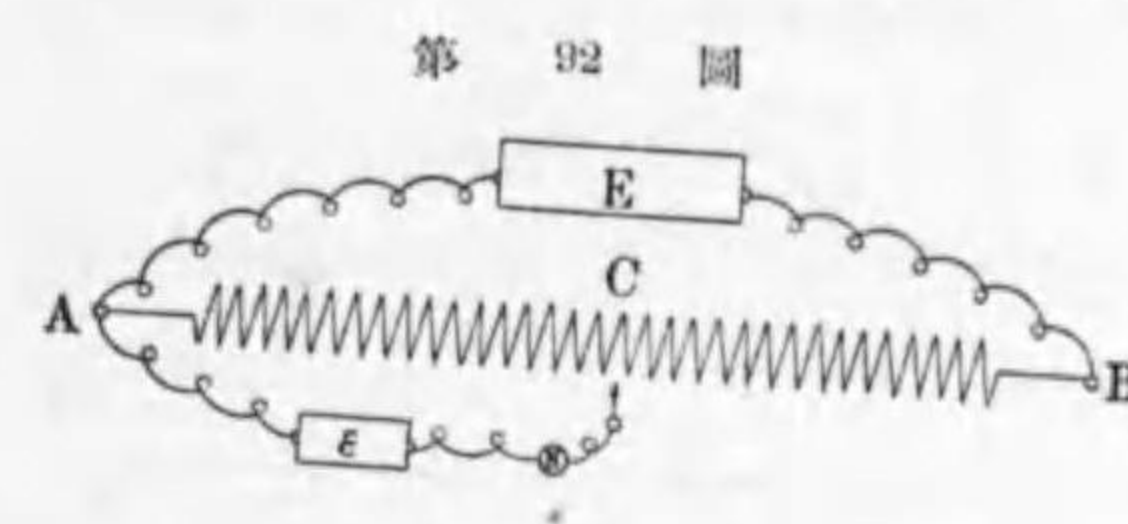
$$Q - 0.239 \epsilon \cdot n \cdot F = -T \frac{0.239 n \cdot F \cdot d\epsilon}{dT}$$

$$\epsilon = \frac{Q}{23063 n} + T \frac{d\epsilon}{dT}$$

となり温度係数 $\frac{d\epsilon}{dT}$ が正か負か或は零に等しいかによつて、電池は周圍から熱を吸収

して電流に變へ、若しくは熱を發生しながら同時に電流を起し、或は全部エネルギーが電流に變る。ダニエル電池では $\frac{d\epsilon}{dT} = +0.34 \times 10^{-4} \neq 0$ であつて、 Q と電氣的エネルギーとは略々等しい。

§ 100. 單極電位差 扱て金属と溶液の接觸電位差を測定するには、是と他の極とを組み合せて電池を作り、其電動力から間接に定めるのである。今電動力の知れてゐる E なる電源を用ひ、第 92 圖 EABE の如き電路を作り、EA 及び EB 間の抵抗は無視する事が出来る物とし、 E なる電位差は全部



AB なる抵抗線によつて落ちるとする。この回路に岐路 AεNCA を設けて ϵ を電池の電位差、 N を電流計をして C 點を移動し乍ら岐路に電流の流れなく

くなぐ様な長さ AC を見出す。そうすると AC 間の電圧と ϵ なる電位差とは釣合ふものであるから

$$E : \epsilon = AB : AC$$

随つて $\epsilon = E \frac{AC}{AB}$ となり、之から電池の電動力 ϵ を計算する事が出来る。

而して ϵ は電池の兩端に於ける電位差 ϵ_1 と ϵ_2 との差に相當するから、求める接觸電位差 ϵ_2 を知るためには、電池の電動力 ϵ の外に、 ϵ_1 を知らなければならない。このために $\epsilon_1 = 0$ なる如き電極、例へば毛細管電位計 ($\text{Hg} | \text{H}_2\text{SO}_4$) 或は滴水銀電極を用ひて、之と連絡して ϵ_2 を見出す。之を單極電位差又は絶對電位差と云ひ、 ϵ_0 をもつて表はす。斯くして測定したカロメル標準電極 ($\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \frac{1}{N} \text{KCl 溶液}$) の絶對電位差は $+0.56$ ボルトであつて、之を屢々標準として之に準據して他の電位差 ϵ_0 を表す場合が多い。之を ϵ_0 をもつて表はす。又 Nernst 氏の考に従ふと、水素電極を標準として、之と電池を作つてその時の ϵ_0 を用ふる事もある。水素電極の絶對電位差は 0.274 ボルトである。随つてカロメル標準電極の水素電極に対する電位差は $\epsilon_0 = 0.56 - 0.274 = 0.286$ ボルトである。

第 164 表は各金属とイオンについての値を掲げたものである。

第 164 表

15°C に於ける各金屬の電溶壓

金屬とイオン	ϵ_a	ϵ_c	金屬とイオン	ϵ_a	ϵ_c
Li → Li ⁺	-3.02	-3.31	Co → Co ⁺⁺	-0.29	-0.58
K → K ⁺	-2.93	-3.21	Ni → Ni ⁺⁺	-0.22	-0.51
Na → Na ⁺	-2.71	-3.10	Pb → Pb ⁺⁺	-0.10	-0.41
Mg → Mg ⁺⁺	-1.55	-1.84	Sn → Sn ⁺⁺	-0.10	-0.39
Mn → Mn ⁺⁺	-1.00	-1.29	H ₂ → 2H ⁺	≐ 0.00	-0.285
Zn → Zn ⁺	-0.76	-1.05	Cu → Cu ⁺⁺	+0.34	+0.06
Cr → Cr ⁺⁺	-0.60	-0.89	Ag → Ag ⁺	+0.80	+0.52
Fe → Fe ⁺⁺	-0.43	-0.72	Hg → Hg ⁺⁺	+0.86	+0.58
Cd → Cd ⁺⁺	-0.40	-0.69	Au → Au ⁺	+1.50	+1.22
Tl → Tl ⁺	-0.33	-0.62			

上記の表中の任意の二つの値の代数的差 ($\epsilon_1 - \epsilon_2$) は、其兩極を組み合せた電池の電動力を示すものである。但し液體の電位差は無視してゐる。そして ($\epsilon_1 - \epsilon_2$) が正であれば初めの極が陽極となる。又負なれば後の極が陽極となる。又上表の値は 1 氣壓の水素と、1 規定の水素イオンとの電位差を標準としたものであるから、 ϵ_a の値は直ちにその極を作る物が 1 規定の強酸より水素を遊離するかどうかを示すものである。即ち ϵ_a の負號の金屬例へば鐵の如きものは水素極と組合すと陰極となり、酸に溶解して水素を發生するものである。反對に ϵ_a の正號の金屬例へば金の如きものは水素によつて沈澱するものである。

§ 101. 鐵の電溶壓とその測定法 鐵の電溶壓はカロメル標準電極を使用して -0.72 と云ふ値が得られてゐる。この値は鐵の製法及び履歴等によつて著しく異り、少量の不純物、酸化被膜又は歪の存在によつて著しく影響せられるものであるから、測定者によつて色々異つた値が提出せられてゐる。1907 年 Richards と Behr⁽¹⁾ の兩氏は、純粹の酸化第二鐵を 600~1100°C の溫度で水素氣流をもつて還元せる純鐵を、1 規定の硫酸第一鐵溶液を使用して測定せる結果、0.16~0.19 ボルトの値を得てゐる。勿論カロメル電極の値は -0.560 ボルトとして計算したものである。その値の變化する譯は、主に酸化鐵の還元溫度によるものと考へられ、低溫で還元せられたものは高い電溶壓を示してゐる。真空中で

(1) Zeits. phys. Chem., 58 (1907), 301.

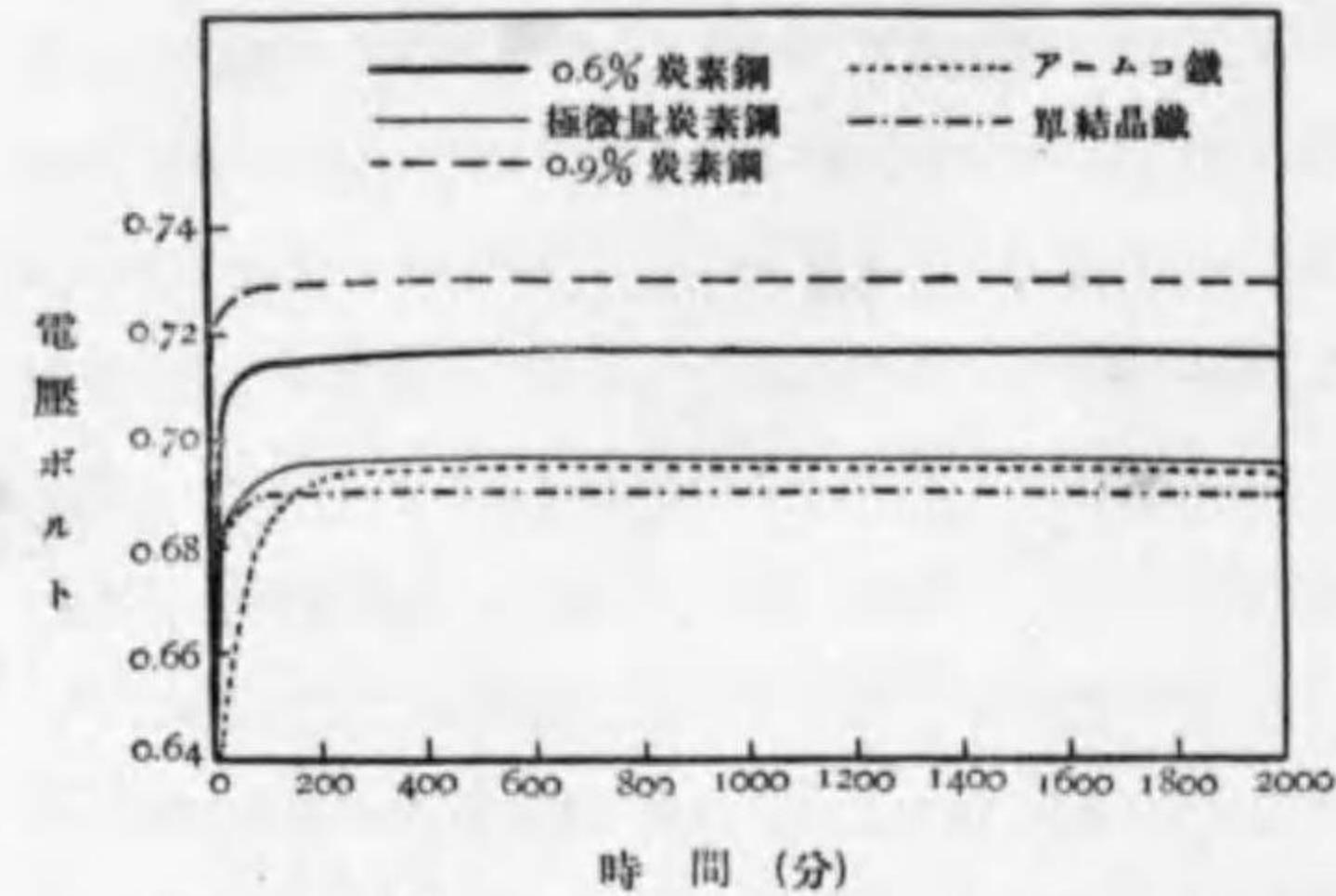
熔融した純鐵について測定した値は、上記の値よりなほ僅に小さく 0.15 ボルトとなり、ピアノ線も亦之と同じ値が示されてゐる。又兩氏は歪の影響についても研究してゐるが、その結果は歪力が破壊點に達する迄は電溶壓の變化に現はれる影響は測定の誤差の範囲内にあつて、十分に審にする事が出来なかつた様である。著者は第 95 圖の (b) に示せる如き装置を使用し、硫酸第一鐵の 1 規定溶液は出来るだけ酸素を除去せるものを作り、之を試料の入つてゐる容器に入れる際に、容器を眞空にして空氣を除去してからサイフォンによつて導入せしめた。其後アルカリの電解装置を 3 個列に連結せしめて、水素を發生せしめ、十分に清淨にせるものを試料の入れる容器中に吹き込んで還元状態として之を測定した。而して上記水素氣泡は直接試料に當てない様に注意した。試料としては先づ最も純粹なる鐵の單結晶を作り、之について測定した。電解鐵については電解のまゝで水素を吸收せるものと、之を眞空中で加熱して水素を追ひ出したものと、更に眞空中で再熔融せるものについて測定した。又還元鐵を細粉にしたものを焼入鋼製の型 (5 耗角 2 種の長さ) の中につめて之に 60000 キロの壓力を加へて棒状とせるものについて測定した。鋼は純鐵と砂糖を焼いて作つた炭素とより作れる純粹な鐵炭素合金の各種のものについて測定せるもので、その結果は次表と第 93 圖に示した。鋼は標準組織としたものであるが、その組織の大小と部分的に炭素量の多少があるために測定値は常に同一に出る譯がないが、大體の平均を掲げたものである。その結果によれば炭素の影響は明に鐵の電溶壓を増大せしめるが、吾人の豫想するほど大なる影響をもたない事が知れる。

第 165 表

鐵	電 溶 壓	鋼 %C	電 溶 壓
アルムコ鐵	0.694	0.005	0.696
電 解 鐵		0.39	0.743
平滑面研磨せるもの	0.733	0.62	0.760
同上、水素を追出せるもの	0.730	0.9	0.774
結晶の凸凹ある面	0.748	1.07	0.764
再熔融後焼鈍せるもの	0.69	以上標準組織	
單 結 晶	0.68		
還元鐵の粉末を壓縮棒状とせるもの	0.730		

カロメル標準電極に使用せる鹽化加里の濃度は 1 規定

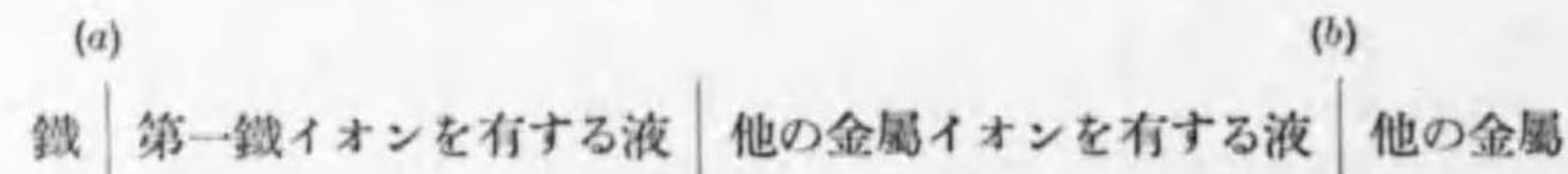
第 93 圖



0.6% と 0.9% C 鋼の曲線は 0.05 ボルト下にづらせてある

次に小なる歪の影響について著者も亦次の如き方法によつて之を検した。即ち単結晶を極めて静かに兩分して同一面積のみ出して、他の部分はパラフィンをもつて蔽ひ、上記の装置と略々同様なものを 2 個併用し、歪力をかける試料には下部にパラフィンを塗つた銅線をハンダして、之を容器の底部にあるゴム管を通して荷重する様にした。ゴム管は氣密に銅線にくくりつけ、容器中の溶液が漏れない様にした。斯の如く歪力のかゝるものとかゝらぬものとを連結して示差的方法によつて歪の影響を検した。荷重は漸次に重くしたのであるが永久變形を起すまでは殆どその影響はないものと考へられた。尤も一時に荷重する際その瞬間に僅に電溶壓を高めた。然れども時間と共に再び原の値となるから、恐らくは之が歪の影響で電溶壓が高められたものではなく、他の原因によつたものであらうと考へられる。之を要するに極めて小なる歪の影響は電溶壓測定によつても判然と現はれないと云ふ事が出来る。尤も之について著者は今なほ研究中である。

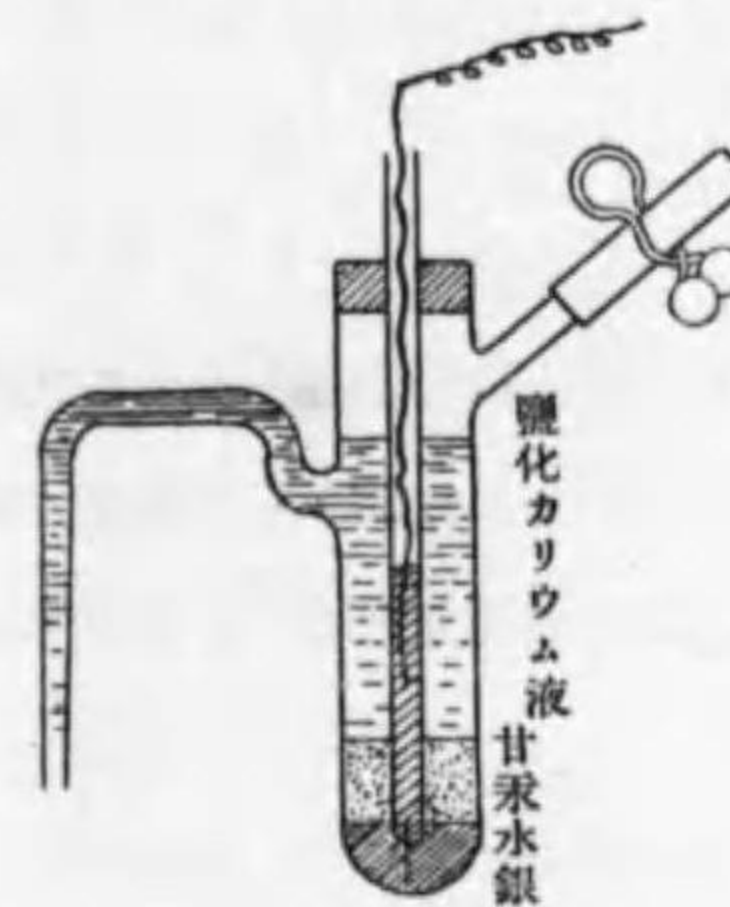
鐵の電溶壓を測定するには、次の如き型式の電池を造つて、その單極電動力を測定すればよい。即ち



この二つの液の接觸する面に於ても多少の電動力は起るが、これは一般に小さい値である。随つて上の如き電池の主な電動力の起る所は a と b の二ヶ所で、この電池の電動力は a の電動力と b の電動力との代数和になる。今 b 點の電動力が既知なものであれば、上の電池の電動力を測つて、他の半電池即ち a の電動力が知れる譯である。この既知の半電池

として普通にはカロメル即ち甘汞標準電池が使用せられる。之は第 94 圖の如き器に純粹な水銀を少量入れて、その上に甘汞 (Hg_2Cl_2) と水銀と鹽化加里液の混合物を置く。但しこの混合物は甘汞と少量の水銀と 1 規定の鹽化加里の溶液とを小さなフラスコ中に入れて激しく振蕩して、甘汞と水銀の細粒とをよく混合して灰色にする。之を暫時靜置して灰色の

第 94 圖

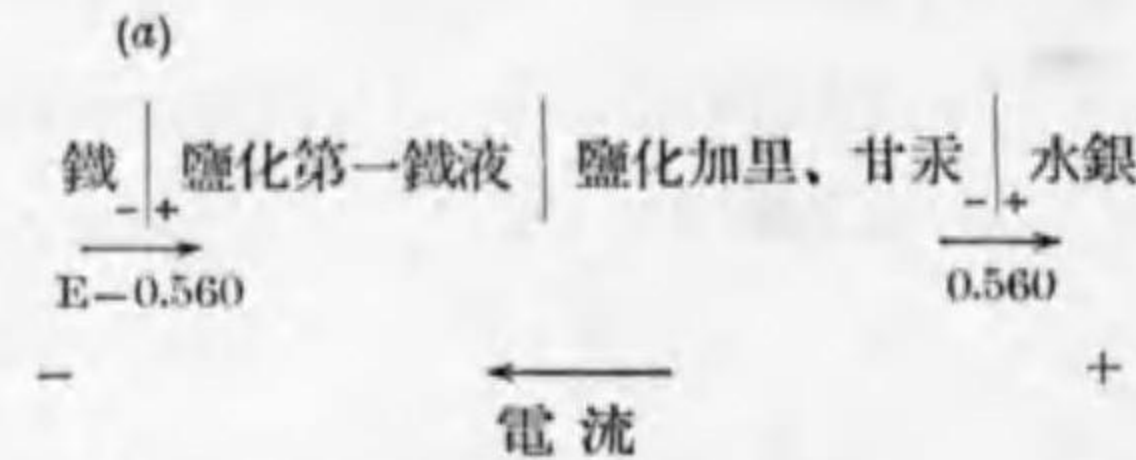


細粉が沈んでから、その上澄の液を流し去る。之に再び鹽化加里の液を加へてまた振蕩する。斯の如き方法を 2~3 回繰り返して、可溶性の不純物をよく洗ひ去る。後に多量の鹽化加里の液を加へてよく振蕩し、甘汞に飽和せしめた液を作つて、それを保存する。斯の如くして造つた甘汞と水銀と鹽化加里液との糊状の物を水銀の上に入れる。その上に又上記の甘汞に飽和せしめた 1 規定の鹽化加里液を注入する。電極は圖に示せる如く硝子管に白金を熔着せしめたものである。この

器の右方の側管にゴム管をはめて之をピンチコックで挟み、液が左方の側管から流れ出す事を防止する。左方の曲つた側管は之を鐵の半電池と接続するために用ひるものであるから、この管の端の所の液は不純になる事がある。この時には右方の側管のピンチコックをゆるめて液を少量流し去ればよい。又器内にある液の量があまり減じた時には、更に上記の保存してある鹽化加里液を側管から吸ひ込ませればよい。斯くして製したカロメル標準半電池は 18°C で 0.5600 ボルト、25°C で 0.5648 ボルトの電動力をもつてゐる。溫度が 1°C 上昇すれば 0.00065 ボルトだけ電動力が增加する。但しこの際に水銀の極が正電氣を帶び、液が負電氣を帶びる。之は水銀と液と接する接觸面で電位差があるので、この面に於て水銀は正に、液は負に帶電し、そこに電氣的に二重の層を形成するものである。時としては 1 規定の鹽化加里の液を用ひる代りに $\frac{1}{10}$ 規定の同じ液を用ひる事もある。この場合に於ては、その電動力は 18°C で 0.613 ボルトで、溫度の 1°C の上昇に對して 0.0008 ボルト宛増加する。

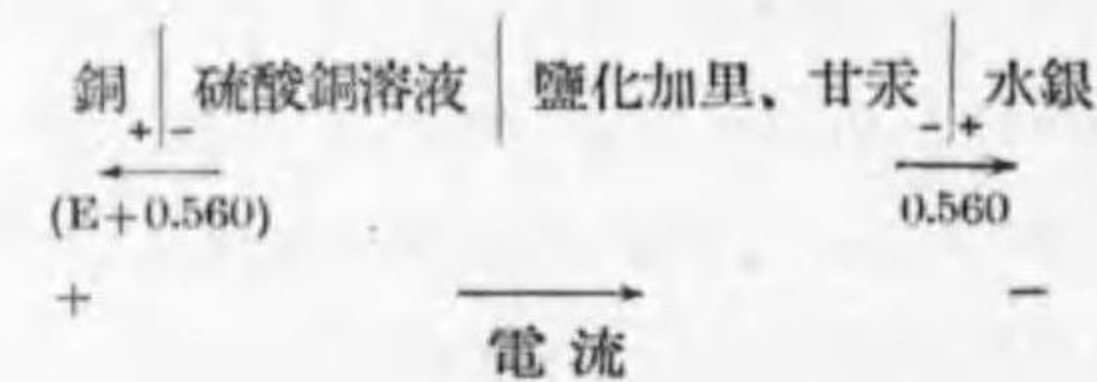
この標準半電池を第一鐵イオンの溶液中に於ける鐵の半電池に組み合せて、上記の如き 1 個の電池を造り、この電動力を測定する。この値から 0.560 ボルトを引けば求むる鐵の

半電池の電動力を得る譯である。この際電流の方向は最も注意すべき事で、0.560 を引く事又は -0.560 を引く事にもなる。例へば次の組み合わせの時には水銀が陽極となり、鐵が陰極となる場合で、この電池の電動力を E とすれば、電池の内部に於ては甘汞が負に、水



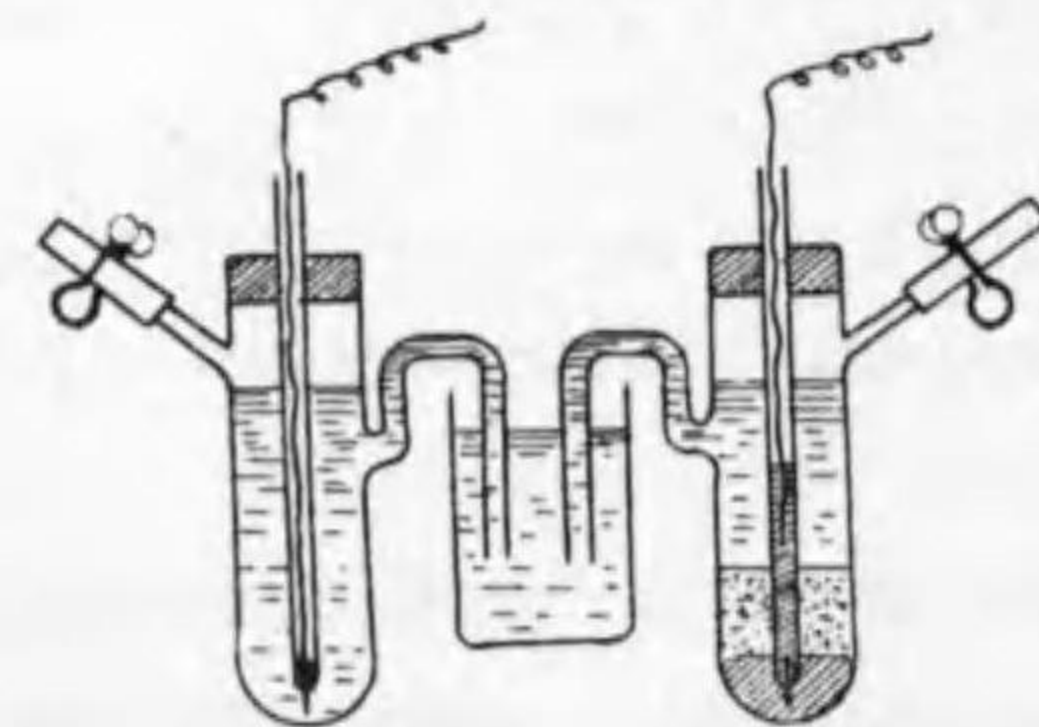
銀は正電氣を帯びて、その電位差は 0.560 ボルトであるから、左の鐵の電極と液との接觸面に於ける電位差は $(E - 0.0560)$ ボルトである。若しこの値が正なれば液が正電氣を、電極が負電氣を帯び、 $(E - 0.056)$ が負なれば電極が正電氣を、液が負電氣を帯びる事を示してゐる。

又次の如き組み合わせの如くすると、水銀が陰極になり、銅が陽極になつて、電流は



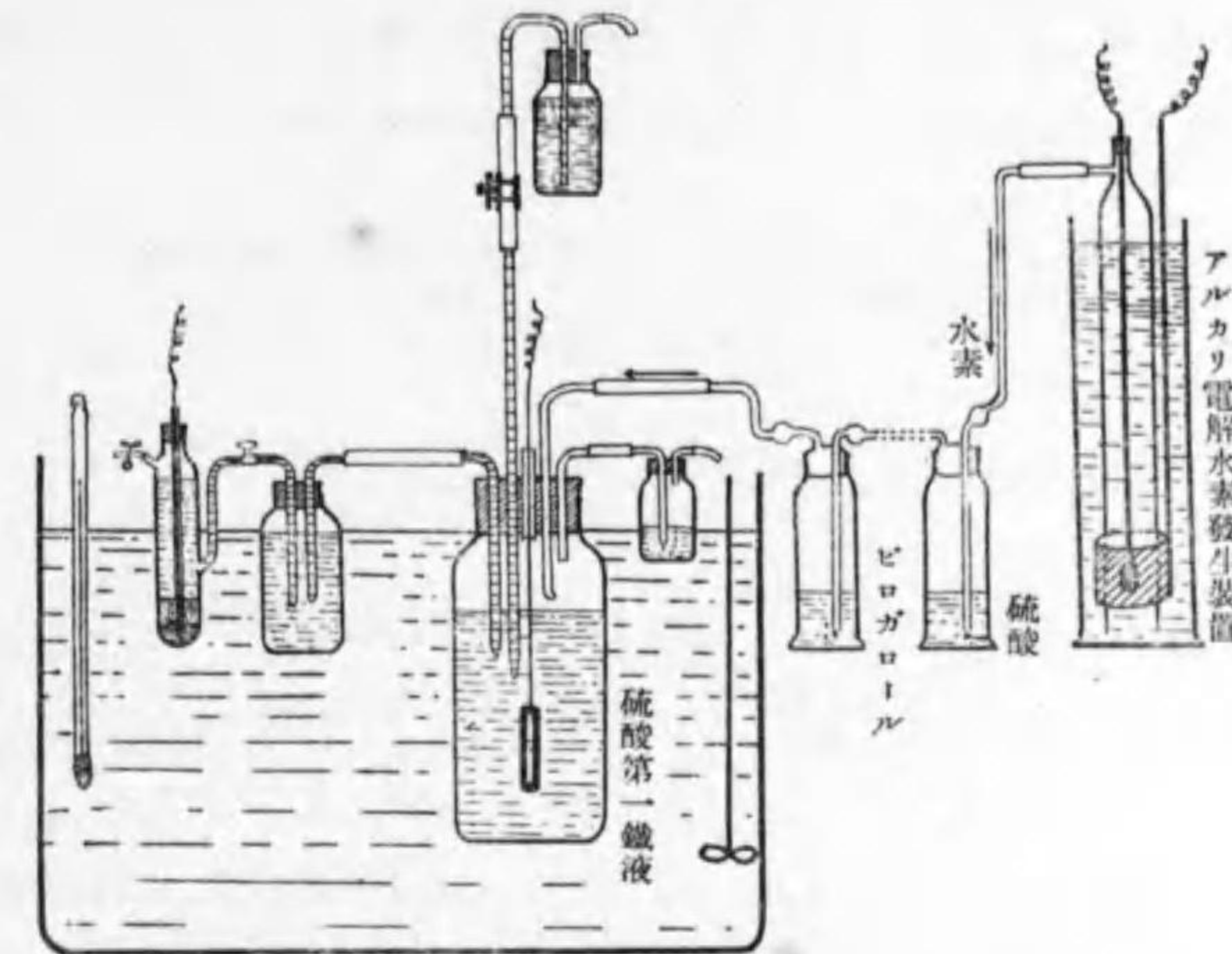
矢の方向に流れる場合で、銅極が液との接觸する所の電位差は $(E + 0.560)$ ボルトであつて、電極が正電氣を、液が負電氣を帯びる。半電池をつくる方法は色々あるが、カロメル

第 95 圖 (a)

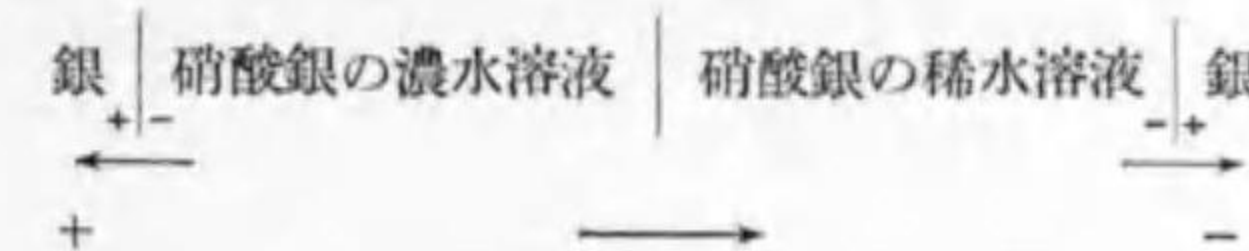


半電池と同様な器を使用するのが便利である。第 95 圖 (a) の如く之とカロメル半電池とをつなぐには、ビーカーに 1 規定の鹽化加里又は 1 規定の硝酸加里の液を満したものを置くとよい。第 95 圖 (b) は著者の使用した装置の概略を示したものである。

第 95 圖 (b)



§ 102. 水素イオンの濃度測定⁽¹⁾ 濃淡電池の電動力を測定すれば、之を作つてゐる溶液中のイオンの濃度を知る事が出来る。例へば



なる濃淡電池に於ては、濃厚な溶液に接してゐる銀電極が陽極になり、稀薄液と接してゐる銀電極が陰極になる。この電動力は次式で表はされる。

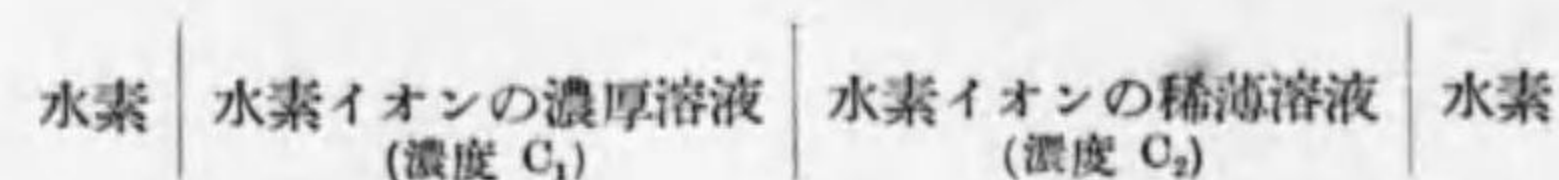
$$E = \frac{2v}{u+v} \frac{2.303 RT}{2F} \log \frac{C_1}{C_2}$$

但し u を陽イオンの動く速さ、 v を陰イオンの動く速さとすれば $\frac{u}{u+v}$ はその陽イオンの輸率、 $\frac{v}{u+v}$ は其陰イオンの輸率である。又 C_1 と C_2 は濃淡二溶液中のイオンの濃度である。

水素イオンの濃度を測定する事も亦濃淡電池の電動力を測定すると同様にすればよい。

(1) Clark, The Determination of Hydrogen Ions, (1925) (Williams & Wilkins Co.)

水素イオンの濃度を測定するには、電極も水素にしなければならないのであるが、水素のみでは電気を導かないから、水素を他の電気をよく導く物質に吸ひつけておく様な電極即ち白金鍍金した白金を使用する。斯の如くして次の濃淡電池を作る。



この電動力は

$$E = \frac{2v}{u+v} \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{C_1}{C_2}$$

で表はされる。15~20°C に於ては $\frac{RT}{F}$ の値は 0.058 位で、前記銀イオンと同様であるが、 $\frac{v}{u+v}$ の値は違ってくる。即ち水素イオンの移動速度 u は、他のイオンの移動速度に比して極めて大である。随つて $\frac{v}{u+v}$ の値は通常 0.2 前後になるのである。しかもこの値は陰イオンの種類によつて變るものであるから、この係数を不必要になる様に實驗する事が最もよい。それには二つの液の接觸する所に於ける電位差を省くために、兩液の中間に鹽化加里の濃厚な水溶液を挿入する。その時の電動力は

$$E = \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{C_1}{C_2}$$

である。今 C_1 を 1 とし C_2 を x とすれば

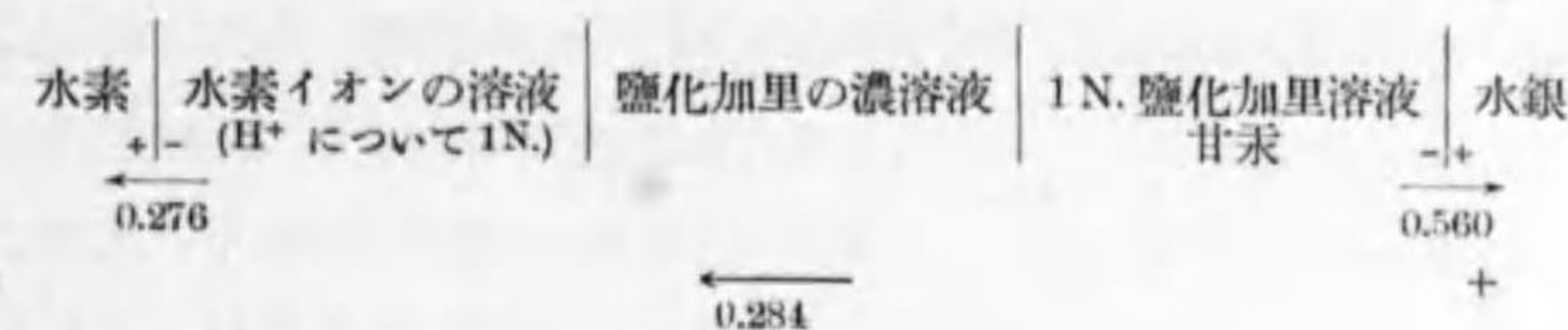
$$\frac{EF}{2.303 RT} = -\log x = P_H$$

この値を通常 P_H なる記號で記載せられてゐる。これは水素イオンの指數 (Power) と云ふ意味である。今水素イオンの濃度が 0.1 即ち 1 立の液中に 0.1 モルの水素イオンの存在する時には $P_H=1$ である。

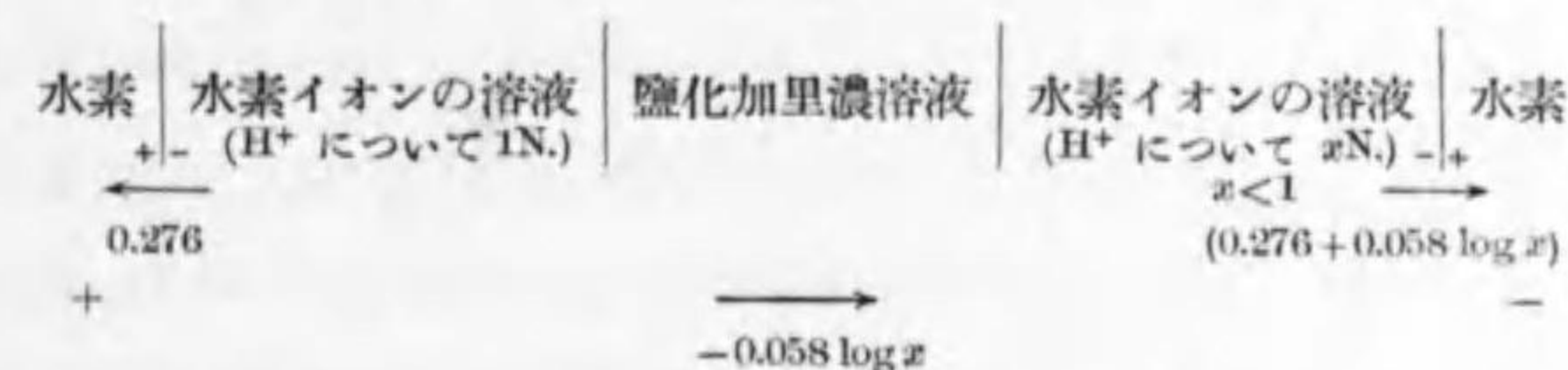
同様に $x=10^{-5}$ ならば $P_H=5$ 、又 $x=1$ ならば $P_H=0$ 、 $x=10$ ならば $P_H=-1$ である (§ 14 参照)。溫度が 18°C に於て上式は次の如くなる。

$$\frac{E}{0.058} = -\log x = P_H$$

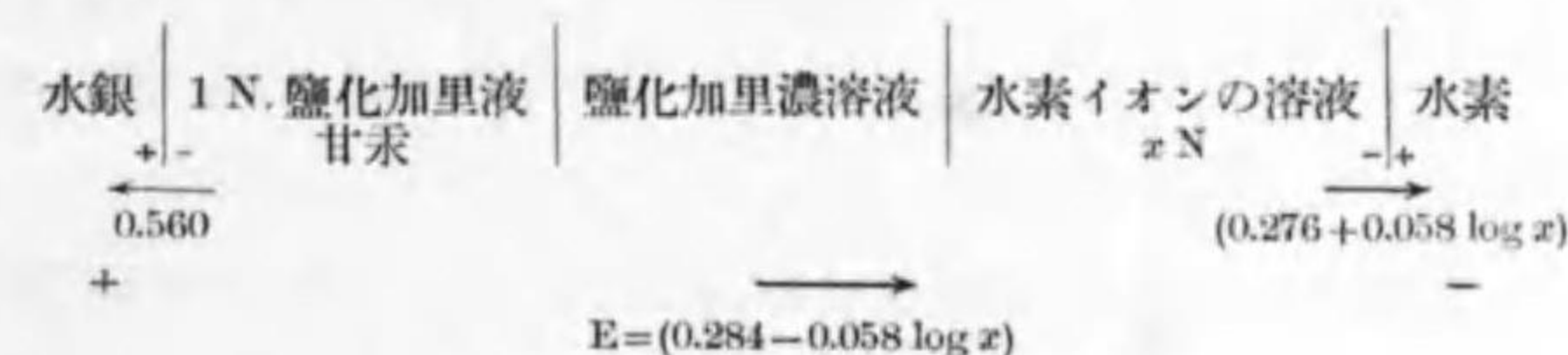
今甘汞標準半電池と水素半電池とを組合せて次の如き電池を作る。



この時には水銀は陽極となり、0.284 ボルトの電動力を表はす。随つて水素半電池の電壓は 0.276 ボルトである譯である。次に下の如き濃淡電池を考へると



水素の任意の濃さの H^+ イオンの溶液との間に於ける電位差を知る事が出来る。更に次の如き電池を考へると



この電動力は $E = (0.284 - 0.058 \log x)$ ボルトなるべきである。

即ち

$$\frac{E - 0.284}{0.058} = -\log x = P_H$$

$$\frac{E - 0.284}{\frac{2.303 RT}{F}} = \frac{E - 0.284}{0.0001986 T} = P_H$$

となる。但し T はこの電池の絶対溫度である。即ち斯の如き電池を作つて、其電動力を測定すればすぐに P_H の値を求める事が出来る。水素イオンの液に、若し銀其他のものを含んだ鹽化加里溶液と接觸すると、化學反應を起す場合には、硝酸加里又は硝酸アンモニウム液を代用する。この際にナトリウム鹽を使用してはならない。これは陰イオンの傳導度の値が略々等しいものである事を要するためである。

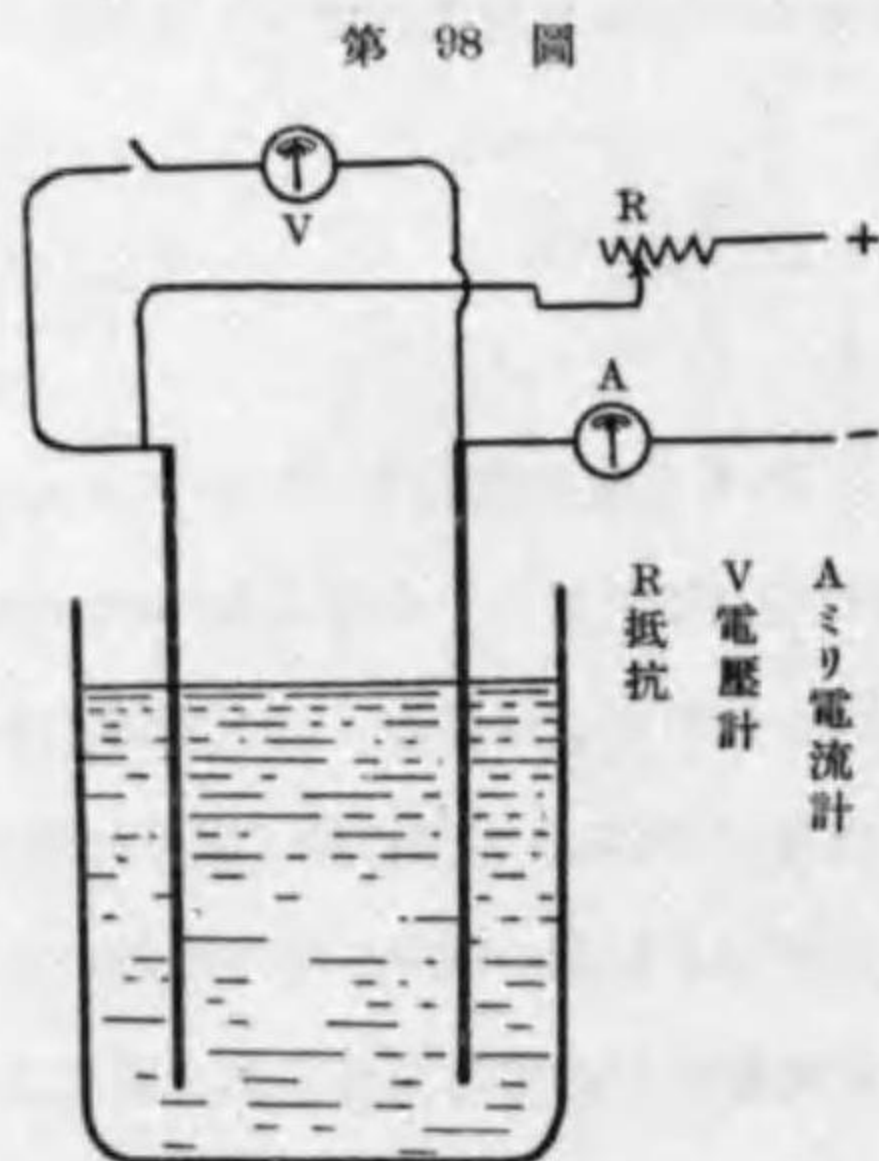
§ 103. 水素半電池の製法 装置は第 96 圖の如きものが簡單で、これは白金の板を短

である。随つて各金属が、其鹽類の規定溶液から電流によつて遊離せられるために要せられる分解電圧は、單極電位差と相等しい譯である。但しこの分解電圧は分解を起すための電位差の最低限度のものであるから、實際に金属の分解を起すためには勿論これ以上の電圧を要する。陰極上に或金属が析出する時は、一般に其極の種類によらないで常に同一の電圧によつて析出する。

§ 105. 鹽類水溶液の電解と分極電圧 上記の如く考へると水溶液に電流を通じて分解を始めるべき電圧は、單極電位差より容易に計算する事が出来る。しかれども實際の場合には更に次の如き色々複雑な現象が存在するために、斯の如き簡単な計算によつて求めた値とはよほど違つたものである。今硫酸亞鉛の1規定溶液中に白金の極を挿入して始めに低い電圧を加へると、何等の變化を認めない。たゞ極めて弱い電流が流れるのみである。次に次第に電圧を高めてゆくと、或る一定値の電圧に達して始めてオームの法則に従つて、電圧と共に電流の上昇する事を知る。同時に又陰極には亞鉛の代りに水素を發生し、陽極上には酸素を發生する。之よりも更に一層電圧を高くして電流を強くすると、始めて陰極上に亞鉛が析出する。斯の如く亞鉛の代りに陰極上に水素を發生する事は、其溶液内に水素イオンが存在するためである。硫酸亞鉛の溶液は酸性となり、青色リトマス紙を赤變する事によつて水素イオンの存在を確證する事が出来る。又前項の單極電位の第164表に掲示された如く、亞鉛は水素に比して其單極電位

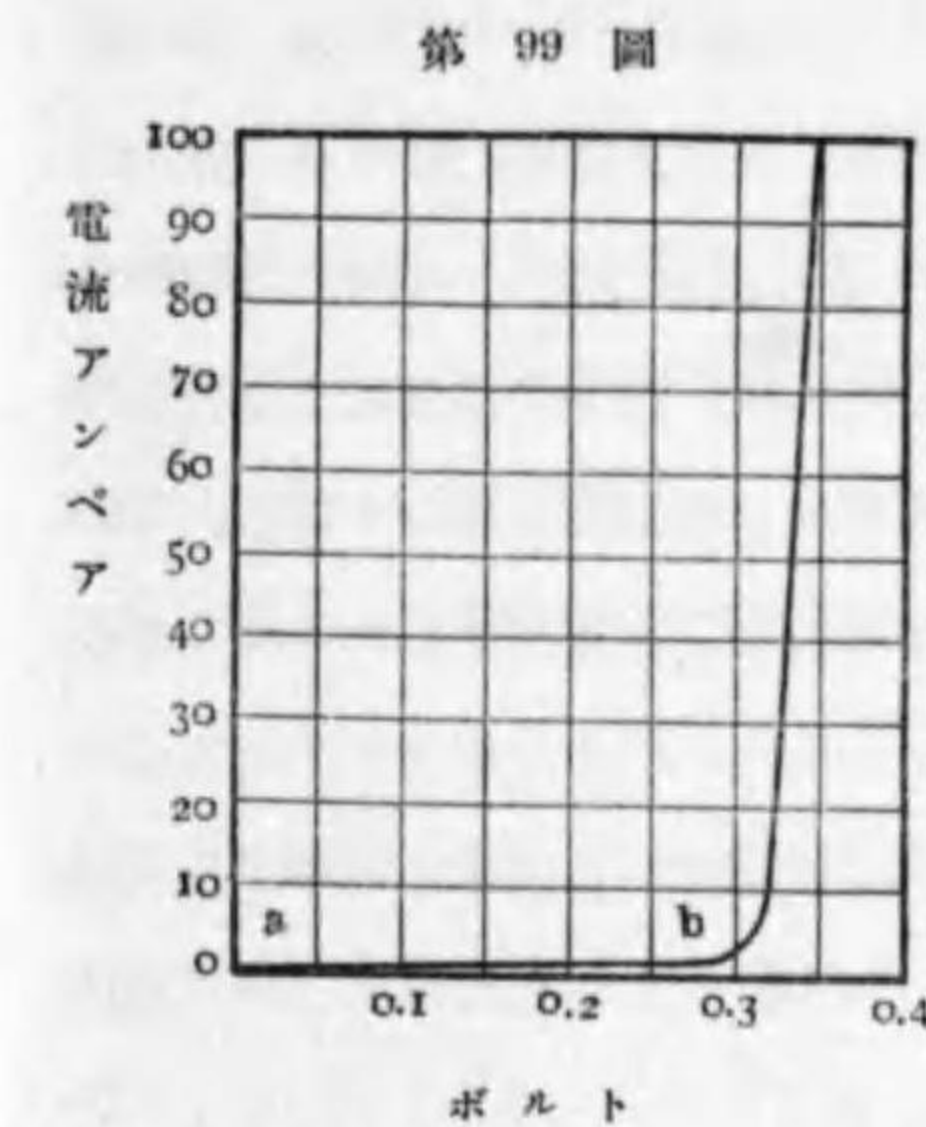
差は遙に高いものであるから、この溶液より水素が遊離し易い事が知れる。又陽極上に酸素の發生する事に關しては本章に於て後述する所があるから茲には暫く省略する。

硝酸銀の溶液について之を測定するとすればこの溶液を第98圖の如く、ミリアンペアメーター A 及び抵抗 R を溶液の白金極と直列に連結し、別に又兩電極の間にボルトメーターを連結する。始めに抵抗を大にし、兩極間を低電圧となして次第に抵抗を少しづつ減じ、漸次その



第 98 圖

電圧を高くし、其都度之と電流とを讀む。そして電流對電圧曲線を求めると第99圖の如きものを得る。この曲線は $\frac{1}{2}$ 規定の硝酸銀と、1 規定の硝酸とを含む液につき、小さな白金陰極と大きな白金陽極とを用ひて測定せる結果を示したもので、この第99圖に於て直線をなす部分 ab を延長すると約 0.31 ボルトで交る。これは上記の濃度を有する液の



第 99 圖

分解電圧である。ab間に於ては電圧が上つても電流の増加する事は極めて少い。即ちこの間はオームの法則は成立しないで、單に甚だ弱い電流が流れるのみである。そしてこの法則の成立するのは電圧がより更に大きくなつた場合である。

單極に對する分解電圧も測定出来る。即ち上記の測定と同時に標準電極を組み合せて、各極について別々の測定を行ふのである。又氣體が電極から發生する場合には、氣泡が始めて認められる點を測つて、分解電圧を知る事も出来る。

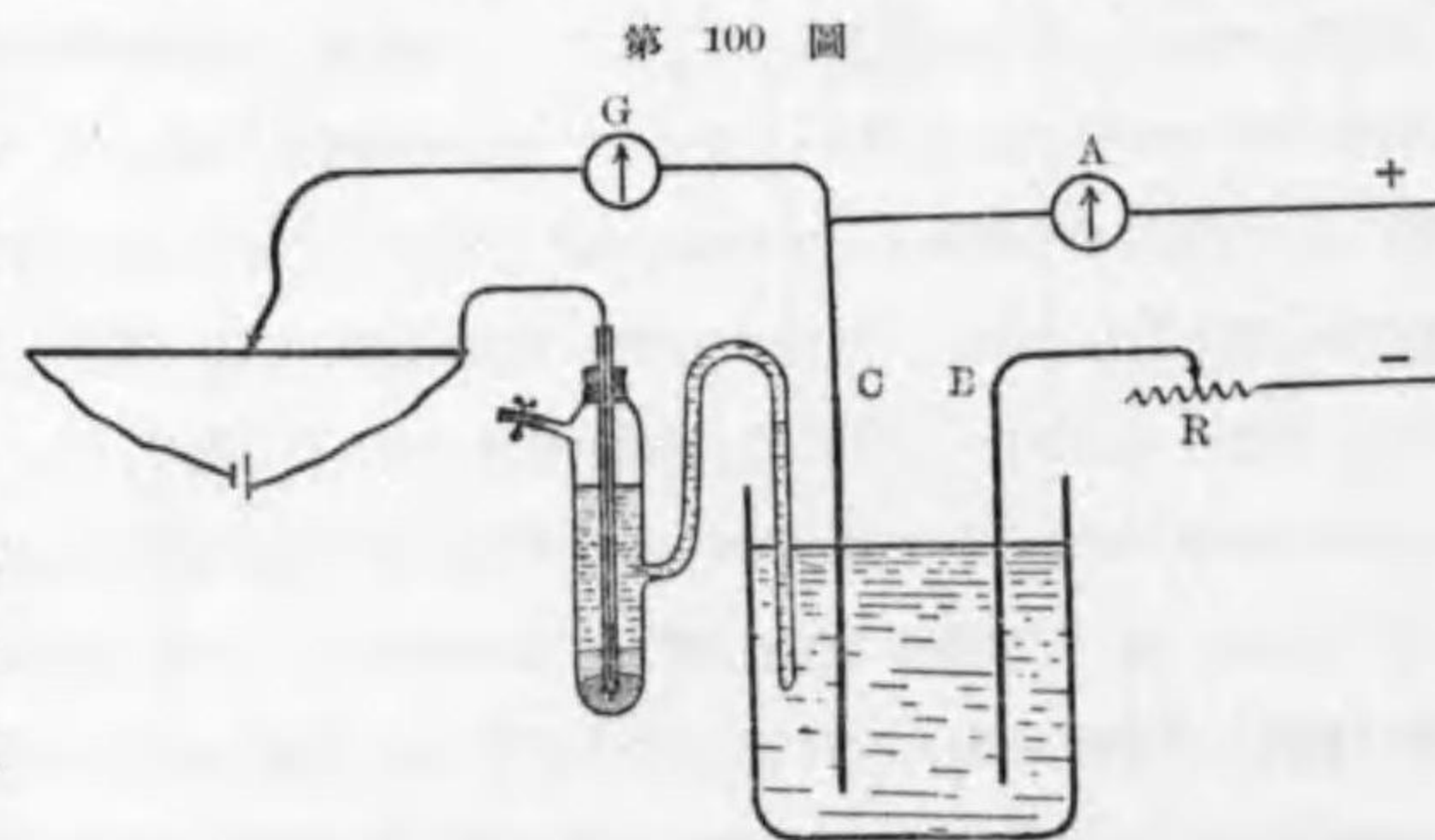
次に硝酸銀の溶液をとつて之に銀極を挿入すると、極めて小さな電動でも電流は通じて、其強さは略電動力に比例する。この場合には一方の銀極は溶解し、他の銀極は増大するが、兩極は常に銀である。たゞ陽極の近傍に於てはイオンの移動によつて液は濃厚となるが、陰極の近傍に於ては稀薄となる。即ち茲に濃淡電池を生ずる。この電動力は外部の電動力と反對の方向に働く事は明である。しかれどもその値は比較的に小であるから、全體に大きな影響を及ぼさない。随つてこの際の電動力と電流とは殆どオームの法則に従ふ。たゞ電流密度の極めて大きな場合には、電極の性質には變化がないが、濃淡電池の逆電動力が稍々著しくなる。又液は抵抗熱のために熱せられて傳導度を増加する。是等の色々の影響によつてオームの法則に精確に適合しない事となる。更に又稀硫酸の中に二つの白金極を挿入する場合には、外から小さな電動力を用ひても殆ど電流は通じないが、約 1.67 ボルト以上の分解電圧に達して著しく電流を増す。この際にも亦硫酸亞鉛の溶液の場合と同様に、兩極に水素と酸素とが生ずる。且つその電動力は外よりの電動力と反對の方向である。故にもしこの極が可逆的なれば、水素、酸素電池の電動力即ち 1.23 ボルトに於

て著しく分解を初める可きである。しかれども實際は不可逆的であるから、上述の如く更に稍と大きな電動力を要する。なほ電流を強くすると濃度の變化其他の複雑な影響が伴はれて起つてくる。斯の如く電解によつて極の性質を變じ、逆電動力を生ずる事を分極(Polarisation)と云ふてゐる。電流密度の極めて小さい時に分解電壓を測定すれば、溶液の抵抗に費される電位差も、又濃度の變化による電位差も無視する事が出来る。即ち電解電壓は單に極の變化による電動力と見なしてよい譯である。又或る電解に費される電動力より、電解質の抵抗によつて費される電動力を減じたる値を分極電壓 (Polarisation Voltage) と呼んでゐる。即ち電極の變化するための電位差と、濃度の變化による電位差との和である。しかし電流密度の小さい場合には分極電壓は分解電壓と等しくなる。Le Blanc 氏は 1890 年にこの分極につひて研究し、金屬がその鹽より電解せられる時の分解電壓は、其が電池の電極として呈する電壓に等しい事を知つた。即ち金屬とイオンとの間の變化は、可逆的であると云ふ事である。随つて或る濃度の溶液から金屬を電解するに要する電壓は、其極のみについては標準電位 ϵ_a とイオンの濃度 C とから計算する事が出来る。即ち

$$\epsilon_a = \epsilon_a^0 + \frac{RT}{nF} \ln C$$

但し n はイオンの原子價である。金屬が電解せられる時にアマルガムとなり、或は他の合金となる場合には其の電位差は、合金中の濃度によつて變化する。斯の如き電解に於ては、分解電壓はイオンの濃度のみならず又極の液の濃度をも考へに入れて計算すべき事は勿論である。

§ 106. 溶液の分解電壓測定 第 100 圖の如き装置を使用して初に R の抵抗を大となし、兩電極間 BC の電壓を極めて小とし BC 間に流れる電流をよむ。そし

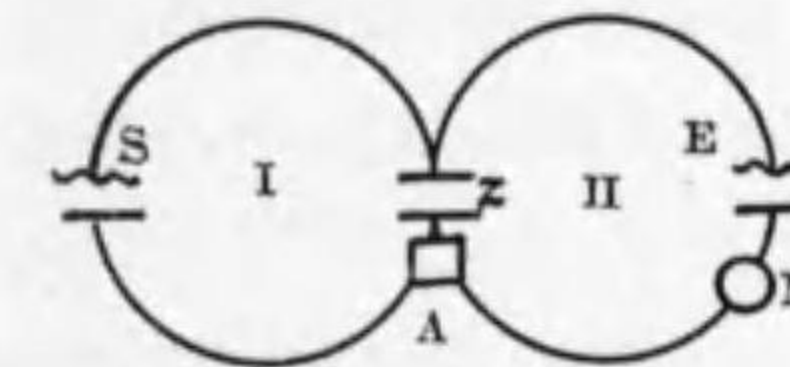


第 100 圖

て同時に C とカロメル電極の電壓を測定し(單極電位差の測定法の如くする)、この電壓よりカロメル極の電壓を減じて、溶液と C との間の電位差を計算する。次に R を次第に小となし其の變化毎に上記の如く BC 間の如く電流と溶液と C との間の電位差を測定する。この電流對電壓曲線をとると第 99 圖と同様な曲線が得られる。そして其曲線の急に彎曲する點に應ずる電壓は、此單極 C に對する分解電壓である。 C を硫酸溶液にある陰極白金とすれば、かくして得た分解電壓は水素のこの電極上に分解する分解電壓である。同様にして酸素の陽極上に分解して析出する分解電壓をも定める事が出来る。この兩單極上の分解電壓の和が上記兩極間の分解電壓に相當するもので、恰も單極電位差の和が電池の電動力に相當する事と同様である。

§ 107. 分極電壓の測定 第 101 圖は分極電壓を測定する略圖で、 ϵ は電解せられる兩

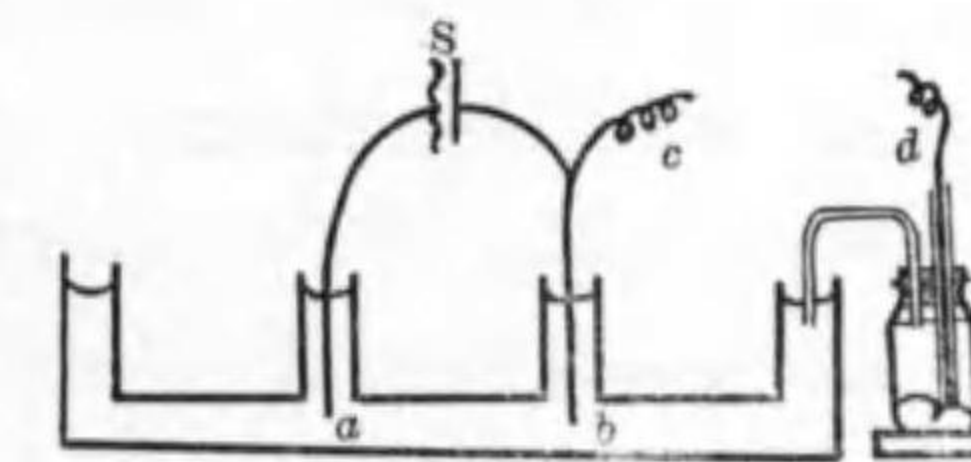
第 101 圖



極を表し S は外より働かず電池を示すものである。又 E は任意に變へる事が出来る電動力を表はし、 N はガルバノメーターである。而して A は音叉の兩面に針を附して組み立てた装置であつて、 I と II との輪道を極めて短い時間を期して交互に開閉する様に働く。

今 II の輪路のみを閉じたとすれば、 ϵ の示す電動力は其分極電動力である。而して N に電流が通じない様に E を加減すれば、 E の電動力即ち ϵ の分極電動力に相當する。然るに分極電動力は短時間の後に變じ得るものであるが、この装置に於ては極めて小時間の後に I 輪路は再び閉じられ、分極を回復して一定値を示す事になる。分極の電位差を各極について別々に測定するには第 102

第 102 圖



圖の如くする。即ち圖中 a, b は電解せられる兩極を表はし、 S は外より働かず電池である。今 b 極の右方に示したものは標準電極で、之と b とを組み合せて、 c, d 間の電位差を測定する。然る時はこの電解中に b 極と液との間に如何なる電位差があるかを知る事が出来る。たゞこの方法による時は、 b の極近く液の抵抗による電位差を含むだものを測定する事となる。この値は電流密度の大きい時

は無視する事は出来ない。斯の如き時は標準電極の口をり極に密接せしめて測定する事が肝要である。

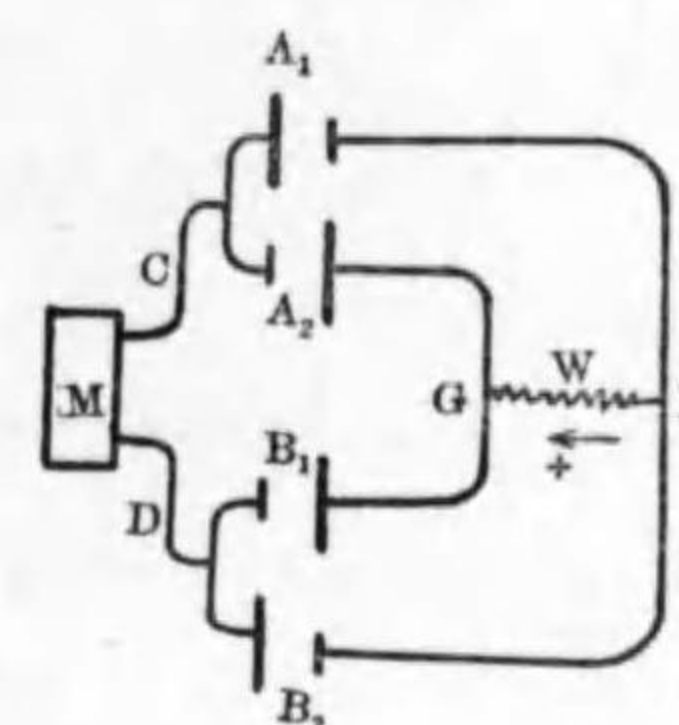
§ 108. 電解に及ぼす各種の因子

(a) 溶液の抵抗 (Resistance of Solution) 或る電解系が平衡状態に於て電解せられる場合は總て可逆的である。平衡状態で電解せられると云ふ事は、測り得る程度に電流を通じない場合、即ち分解電圧が單極電位差と等しい場合である。然るに實際電解をする際には有限のある電流を通ずるものであるから、それのみによつて既に不可逆的となる、即ち電解質の抵抗を R とし、電流を I とすると、毎秒 RI^2 だけの仕事は熱に変化する。この量は極に於て化學變化を起すに必要な仕事以外に費されるものであつて、電流の通ずる方向に關係なく、たゞ其の數値と液の抵抗のみによつて支配せられる。

(b) 沈澱物の抵抗 (Resistance of Deposit) 附アルミニウム電解装置の整調器、極に於て起る變化によつて其面に沈澱を生ずる場合には、抵抗を増して不可逆的の發熱を大きくする。或場合には沈澱が又た傳導性を持ち、著しく抵抗を増さない事もある。鉛鹽類の電解に於て陽極に生ずる黒褐色の過酸化鉛は傳導性であるが、之に反してアルミニウムを陽極として、硫酸又は硫酸鹽類を電解質として普通の電圧で電解せしめる時には電流は急に減じ、極めて大なる電圧を加へなければ電解する事が出来なくなる。この場合は沈澱によつて著しき不可逆的現象を起す場合である。即ち陽極面に鹽基性のアルミニウム鹽を沈澱して、其が極めて大きな抵抗を生ずるためである。この際なほ十分に電流を通ずるだけの電圧を保つとすると、抵抗のために陽極の近くは著しく熱せられて遂に沸騰する。之と同時に膜は破れて大なる電流が通ずる様になる。斯の如くして達し得られる最大の電圧は、酸性に於ては 27 ボルト、中性或はアルカリ性の溶液に於ては 100 ボルトにも達し得られる。又電極を冷却して沸騰を防ぎ、或は枸橼酸の鹽類を加へると、500 ボルトにも達し得る。この現象は不働態と外見上は甚だよく類似してゐるが、この場合は其原因が沈澱膜に基因する事が實驗上明である。茲に注意すべき事實は、上記のアルミニウムの現象を應用して、之を交流を直流に変ずる整流器 (Rectifier) とする目的に使用し得られる事である。第 103 圖は其方法の大略で、M を一つの交流機として之を圖の如く A_1, A_2, B_1, B_2 の電解装置に連結する。圖の各電解装置の長い線は炭素極とし、短い線極をアルミニウム

とする。今ある瞬間に於て C 線が正となり、D 線が負となつたとすると A_2 の槽は電流は通じない、同様に B_2 にも電流は通じない。随つて電流は CA_1H-GB_1D の順序に通ずる。之と反對の周期に於ては、電流は DB_2H-GA_2C の順序に通じ、HG 間は常に矢の方向の直流が得られる譯である。

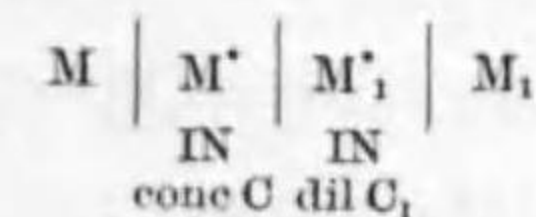
第 103 圖



(c) 反應速度の影響 (Effect of Reaction Velocity) イオンが放電して金屬となる時を考へると、

その作用は電氣的のものであるから、その速度は極めて早いものと考へる事が當然である。然るにイオンが電極に放電してしまへば、その電極の近傍に於ける溶液のイオンの濃度は減少する。この濃度を補ふためには金屬のイオンが其處へ擴散して行くか、或はその電極の近くにある中性鹽が電離するか、或は又錯鹽が電離する事によつてイオンを供給する譯である。若しこの際にイオンの供給せられる方法が單に擴散のみによる場合には、この溶液を攪拌する事が、電解に際し極めて大なる影響を及ぼす事になる。又温度は普通の化學反應に大なる影響を及ぼす如く、電解にも極めて大なる影響をもつものである。温度が上昇すれば温度の差を小ならしめる。即ち電極の近くに於て中性鹽又は錯鹽を電離せしめて容易にイオンを供給せしめる。電解に際し攪拌又は温度を上昇せしめれば、その影響は極めて大である事は容易に想像し得られる。

(d) 濃度分極 (Concentration Polarisation) 電解系が實際は不可逆的の現象となる事は、上述の如く溶液の濃度が變化するからである。§ 105 に於て記述せる如く、銀を電極として硝酸銀を電解する場合には、電解が進むと同時に陽極の近傍は濃厚となり、陰極の近くは稀薄となる。即ちこゝに濃淡電池を生ずる。この現象が濃度分極で、斯の如くして出来るこの濃淡電池の電動力が、外部より働く電動力に反對の方向に働く事は容易に了解出来る。一般に如何な電解に於てもイオンが移動して濃度が變化する事は、外部の電動力に反對する方向に起るものである。



今上記の電解に於て左の極の近くに於て、濃度がこく C となり、右の極の近くに於て稀薄となつて C_1 となつたとすれば、濃淡電池の電動力 ε は

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln C - \varepsilon_0' - \frac{RT}{nF} \ln C_1$$

故に

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_0' + \left(\frac{RT}{nF} \ln C - \frac{RT}{nF} \ln C_1 \right)$$

始めには両極のイオンの濃度は共に等しく 1 で、濃度に變化がなかつた時に於ては

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_0'$$

であるが、茲に濃度の差が出来るると第二の因子が入ってくる。 C が大、 C_1 が小であれば勿論この値は正で、電動力は減少する様な影響をもつ。即ちこの第二の項が正なれば、濃度分極が増大する事である。即ち之が正なれば左の極の濃度が原よりも増し、右の極の濃度が原の 1 よりも小になる事である。換言すれば、右の極で金属イオンが沈澱し、濃度が減少する譯である。單極について考へれば第二の項は各々別々に考へてよい譯である。

即ち

$$-\frac{RT}{nF} \ln C_1 = -\frac{1.985 \times 4.189 \times (273+18) \times 2.303}{1 \times 96540} \log C_1$$

始めに C_1 は 1 規定であつたが、今 $C_1=0.1$ になつたとすれば

$$\log C_1 = -1$$

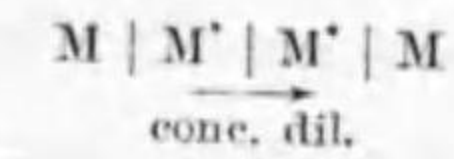
となり右邊は次の如く正となる。

$$-\frac{RT}{nF} \ln C_1 = 0.0577 \text{ ボルト } (C_1=0.1 \text{ 規定})$$

電圧が 0.0577 ボルト増加すれば、單極のところで濃度は 1 規定より 0.1 規定に減少する事となる。斯の如くして濃度を大體推量する事が出来る譯である。

實際上に於ては、溶液は氣泡の發生により、或は攪拌によつて濃度の差はある程度まで防ぎ得る事が出来る。しかれども極に密着した部分の濃度は常に均一ではない。殊に電流密度が大なる時は、其影響は著しくなる。随つて極に密着した液の濃度を測定しなければ全電圧の幾個が正規の電圧に屬するものか、又幾何が濃淡電池に歸するものかわからない。而して極に密着した液相のみの濃度を知る事は實際不可能であるから、この問題は一般的には判然とした解決が與へられないものである。

極の表面が一樣でなく粗雜又は多孔性であると、孔中にある溶液は殆ど攪拌せられない。又この部分の濃度は全く知り得ないが、單にイオンの擴散によつて濃度分極を補ふに過ぎない。随つて陰極に於て、凹入部は濃度が稀薄となり、凸部は比較的濃厚となる。故に濃度分極より之を考へれば、稀薄な處で金属を遊離析着させるためには仕事を多く要するが、之に反して凸部の濃厚な處に於て金属を析着せしめれば少量の仕事でよい譯であるから、陰極に於て凹部は益々凹となり、凸部は益々凸となる。又陰極のみを考へても凹部の濃度は稀薄で、凸部は比較的濃厚であるから、電解とは全く離れて、次の様に一つの同じ金

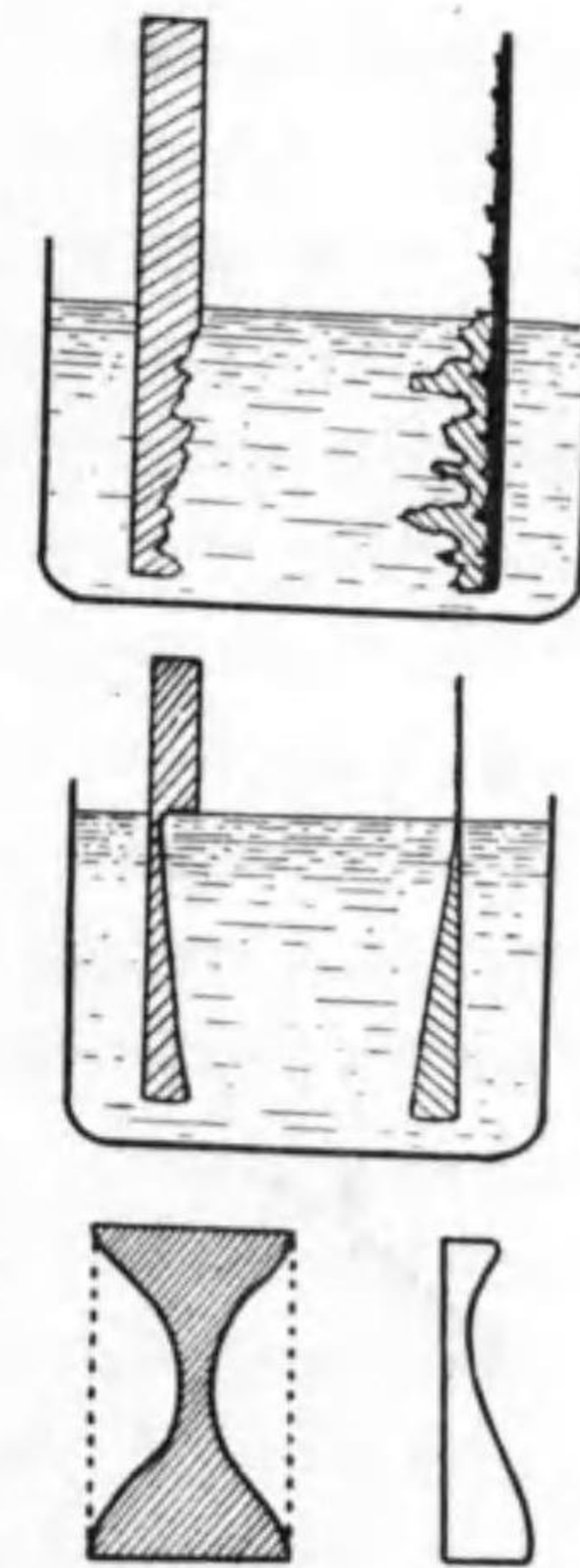


屬が同一のイオンと接觸する時に相當し、濃淡電池を生じ、稀薄溶液に接する金属は溶解し、濃厚溶液に接する所に析着する。この事實から見ても亦第 104 圖に示す如く凸部は益々凸に、凹部は益々凹になる。

炭素を陽極として鹽化物を電解する際に、發生する氣體中に酸素或は炭酸瓦斯を含むが、白金極を用ひた場合には酸素の發生は少くなる。この場合には後述の過電壓の關係も勿論重大な原因をなすものであるが、又炭素の小孔中にある液が速に鹽素を失つて、水酸イオンの方が放電し易くなる事も、其の一つの原因と認められる。

極の面積の大きい時には、同じ極に接觸する溶液が部分的に濃度を異し得る事が考へられる。例へば銀極を使用して硝酸銀を電解する時に、陽極の近くの液は密度が大となつて沈下する。随つて大きな極なれば、其上部は稀薄な液に接し、下部は濃厚な液に接する。しかる時は、一つの濃淡電池を生じ、上部の金属は溶解して下部に析着する譯である。今陽極について考へると、圖の如く液の最上部に接する部分は最も早く溶解し、極は切れて落

第 104 圖



ちんとする傾向を示す。又陰極に就て考へれば、液の上部には最も析出し難く下膨れとなる傾向がある。

(e) 残餘電流 (Residual Current) と復極作用 (Depolarisation) 一つの溶液の電解に於て電壓の値がその分解電壓に達すると急に電流を増加する事は § 104 に於て既述した所である。單に斯様に考へれば第 99 圖に示した線は、電動力が分解電壓に相當する點から急に上昇する線のみであるべきである。然るに實際は分解電壓に達しない中になほ極めて小さい電流を認める事が出来る。斯の如き電流を殘餘電流と呼んでゐる。金屬の場合にはこの殘餘電流は極めて小さい。今 A の金屬が B の金屬の表面に析着するとすれば、その最初の瞬間に於ては未だ純粹な A 金屬の表面とはなつてゐない。或る厚さだけ析着した後に初めて眞の A 金屬に相當する電壓を示すべきである。この厚さは極めて小さなもので、例へば亞鉛に於ては $\frac{1}{2.7} \times 10^{-4}$ 耗位であると云はれてゐる。この層に相當する微量の金屬が遊離する間は、分解電壓よりは小さい電壓でも電流を通ずる事が出来るが、斯の如き電量は極めて小さいものである。随つて殘餘電流などは認める事が出来ない程小さい。しかれども若し析出する A 金屬が B 金屬と合金を作る時はこの殘餘電流は増加する。又アマルガムを作る場合はこの殘餘電流が本電流の如く大となる。

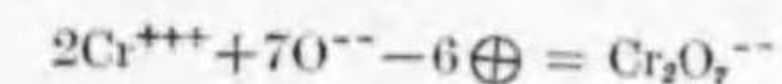
又氣體が極に於て析出する場合には殘餘電流は稍々著しいものである。之は氣體が極から液中に擴散する事に基因する。例へば鹽化物を電解する際に陽極に鹽素が氣泡となつて出る迄は、其周圍の溶液は鹽素瓦斯をもつて飽和しなければならない。然るに氣體は色々の濃度をもつ事が出来る。随つて今分解電壓よりは小さい電壓を作用すれば、夫に相當するだけ濃度の小さい鹽素が析出する事が出来る。若しこの鹽素が其のまま極に附着するものなれば、更に續く電流によつてすぐに其濃度を増す譯である。然るに氣體は水に溶解されるものであるから、初めに現はれた小さな濃度の鹽素は液中に擴散してしまふ。又續いて現はれる部分も亦擴散し、其近傍が全く一氣壓の鹽素について飽和した状態になつて初めて活潑な電解を始めるのである。この電壓に達しない電壓でも、擴散を補給するだけの電流は幾時間でも通じうるものであつて、是が即ち殘餘電流である。第二の氣體の電壓電流曲線は緩慢な析點を示し、殘餘電流の強さは析出する物質の溶解度と液の攪拌の有様によつて異なる。若し攪拌と擴散の條件が同一であれば、溶解度の大きな物質程殘餘電流は大き

い。この現象は氣體のみに限られない。例へば液體として臭素が析出し、又固體として沃素が析出する場合にも同様で、特に是等の場合には溶解度が大きいので殘餘電流も大である。

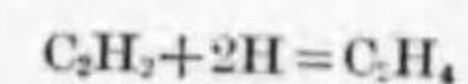
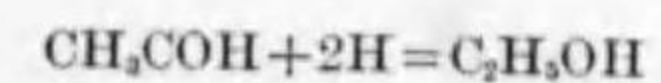
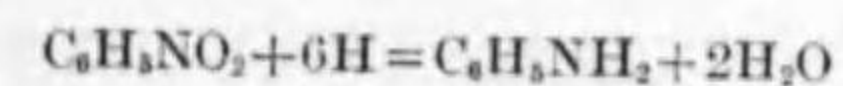
電解によつて析出した物質が、化學反應によつて極より直ちに除去せられる場合にも殘餘電流は又た著しく大になる。例へば水素の析出すべき陰極の近傍に硝酸、クロム酸等の酸化剤があると、小濃度の水素が初めに現はれるとしても、酸化剤によつて直ちに酸化せられて水となる。斯の如く化學反應によつて水素が除去せられる速度は、單に擴散によつて除去せられる場合に比して非常に速いものである。クロム酸電池又はブンゼン電池で陰極の周圍に酸化剤を加へておく譯は、水素の分解電壓以下に於て電流を通じて逆電動力を小にするためである。

一般に極に析出する或る物質を假定して、之についての殘餘電流を増す事を復極作用 (Depolarisation) と云ふてゐる。即ちこの物質の分極作用を減じて更に小さい電壓で電解せしめる事である。氣體が液中に溶解する事によつて、殘餘電流を生ずるのは擴散による復極作用である。又水素に酸化剤を加へる事は化學反應による復極作用である。斯の如く復極作用を起すために電解質に加へる物質を復極劑 (Depolariser) と云ふてゐる。

陰極の近くの溶液の中にある酸化剤は、復極劑となつて還元せられる。之と同様に陽極の近くに於ては還元劑は酸化せられる。この還元と酸化は復極の目的以外に應用の廣いものである。例へば陽極に於て硫酸クロムは酸化せられて重クロム酸となる。



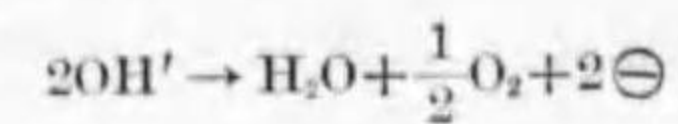
又黄血鹽は同様にして赤血鹽となり、鹽化カリウムは鹽素酸カリウムとなる。是等の酸化は共に工業的に應用せられるものである。陰極に於ては有機物で還元せられるものが多い。例へばニトロベンゼンはアニリンに還元せられ、アルデヒドはアルコールに還元せられ、又アセチレンはエチレンに還元せられる。即ち



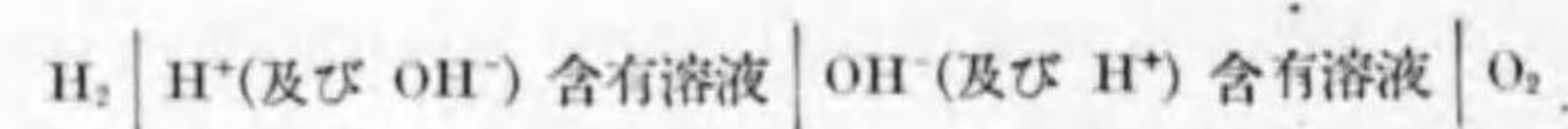
斯の如く電流によつて酸化又は還元が起る際に、是等は何れも後述の電極の過電壓又は

電極の接觸作用の影響をうける事が多い。

§ 109. 水の分解 電流によつて水素と酸素が発生する事實は、酸類の溶液には限らない。單極電位差の高い金屬鹽、即ちアルカリ又はアルカリ土金屬の鹽類の溶液に電流を通じても亦同様の現象がある。一般に酸又は鹽基の水溶液に電流を通ずると水素と酸素とを發生する。斯の如く酸、鹽基及びアルカリ又はアルカリ土金屬鹽の溶液を電解して陰極に水素を生じ、陽極に酸素を生ずる事實は、單に水の分解と見做す事が出来る。即ち是等の瓦斯の發生は水の解離によつて生ずる水酸イオンと水素イオンとの放電せるものと見做す事が出来る。上記の溶液の中に白金電鍍した白金を兩極として電流を通ずると、陰極及びその近傍は水素に飽和せられて、陰極は水素電極となり、陽極及びその近傍は酸素に飽和せられて、陽極は酸素電極となる。即ち

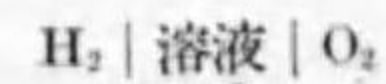


随つて



上記の如くダニエル電池と同型の電池を形成する。但しこの電池の電動力は、之と反對の電動力が加つて始めて起るものである。

上記の電池は又次の如くしても成立する。即ち1規定の硫酸溶液内に白金電鍍をなした白金を兩極となして、一方の電極の近傍に水素を吹き込んで飽和せしめ、同様に他の電極近傍へは酸素を吹き込んで飽和せしめる。然る時には



この電池に於ては矢の示す如き電流によつて水を生成する。而してこの電池の電動力は各瓦斯の大氣壓下に於て約 1.14 ボルトである。随つて水の分解壓も 1.14 ボルトである。又水素電極の單極電位差を零とすれば、酸素の單極電位差は 1.14 ボルトなるべき譯である。但し之は酸素極上に於ける變化が可逆的變化と見なし、酸素の大氣壓下には單極電位差は 1.14 なる事を示したのである。しかし乍ら之が可逆であるかどうかは審でない。實際この單極電位差は其實測者によつて多少の差違がある。この事實は之を測定する條件によつて異なるからである。白金電鍍をなした白金を陽極となして、上記の如く電解する際に

は、白金は其酸化物となり、上記單極電位差は此酸化物の電位差で、之をもつて酸素電壓とする事は誤であると主張する者もある。

次に酸、鹽基又はアルカリ鹽類の稀薄溶液内に白金電鍍をなした白金電極を使用し、次第に電壓を高めて 1.14 ボルトを越すと、電流は増加する。更に 1.67 ボルトに於て電流は一層上昇する。之は第二の分解壓と見るべきものである。工業上水を分解して水素と酸素とを製造するには此價を標準としてゐる。水の 1 モルの生成熱は 68,400 カロリーで、今之から分解壓の大略を求めれば

$$\begin{aligned} \text{分解壓} &= 4.2 \times 68400 / (2 \times 96540) \\ &= 1.48 \text{ ボルト} \end{aligned}$$

この値は上記の兩分解壓の中間である。

§ 110. 水素及び酸素の過電壓 硫酸の溶液内に陽極は白金極となし、陰極は純亜鉛又は白金電鍍をなした白金となし、之に電流を通ずる際に抵抗を小となして、漸次に兩電極間の電壓を高めて行つて、水の電解を行ふと、この陰極上に水素を發生する。この水素の發生は陰極金屬によつて電壓を異にする。白金陰極上には低電壓で起り、亜鉛極上には更に高い電壓で起る。亜鉛極上に水素が発生し始めるのは、白金極上に水素が分解して析出する電壓より更に 0.70 ボルト上昇した時である。

白金電鍍をなした白金極上に水素の發生する事は、之が水素によつて飽和せられた後である。随つてこの極上に水素の發生する事實は、水素極上に水素の發生する事と見なす事が出来る。之に要する電壓は水素の分解壓即ち其單極電位差である。随つて電流によつて水素が亜鉛の陰極上に分解するためには、水素の分解壓よりは更に 0.7 ボルト高い電壓を要する。この 0.70 ボルトを亜鉛電極に對する水素の過電壓と云ふてゐる。次の第 166 表は陰極に使用する各金屬についての水素の過電壓で、單極分解壓の測定に於て記述せる如く、電流を殆ど流さずに測定したものである。

第 166 表

金屬	Pt	Au	Ag	Cu	Ni	Fe	graphite	Cd	Zn	Pb	Hg
海綿狀	0.000	0.017	0.097	0.135	0.138	0.087 (NaOH)	0.335	—	—	—	—
平滑	0.80	—	0.498	0.415	0.29	—	—	0.48	0.70	0.78	0.8

過電圧の値は電流の密度によつて異なるもので、電流電圧曲線の折點を表すものと、水素気泡の初めて生ずる點とは電流密度を異にするものである。随つてその過電圧の値にも差異を生ずる。又この外に溶液の擴散等も電壓に影響を及ぼすものであるから、過電圧の値が測定者によつて一致しない事は當然で怪むに足らない。次に稍々著しい電流密度をもつて 12°C に於て電解せる時の過電圧を示すと次表の如くである。

第 167 表
2 規定の硫酸の過電圧、ボルト

電流密度 アンペア/平方厘米	Pb	Hg	Sn	Cu	Ni	Pt
0.01	—	1.18	0.98	0.57	0.56	0.05
0.05	—	1.26	1.11	0.70	0.68	0.06
0.1	1.30	1.30	1.16	0.79	0.74	0.08

斯の如く電流密度の大なる時には過電圧は 1 ボルト以上に達する事もある。又同じ金属でも其表面の有様によつて異なる事は第 166 表に示せる通りである。

酸素も亦水素の如く、陽極の金属によつて其分解電圧を異にする。苛性加里の溶液内に於ける陽極の分解電圧を示すと第 168 表の如くである。

第 168 表

金属	Ni(海绵)	Ni(平滑)	Fe	Pt	Cu	Ag	Pt(平滑)	Au
過電圧、ボルト	1.28	1.35	1.47	1.47	1.48	1.63	1.67	1.75

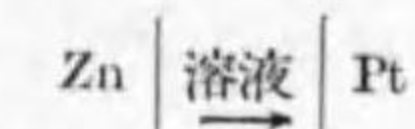
尙電流密度を大にすれば分解電圧は皆増加するが、その順序は凡そ上表の如くである。

鹽素と臭素の場合には白金電鍍した白金を使用すると、電解は殆ど可逆的に起り得る。しかれども平滑な白金極に就ては、酸素と同様に過電圧を生ずる。鹽素については 0.6 ボルト、臭素に就ては 0.2—0.3 ボルト、過大な電圧を加へる時に初めて活潑な電解が起るものである。

§ 111. 純亜鉛の溶解と水素の過電圧 過電圧の作用は金属の溶解に際しては極めて興味のある問題である。亜鉛の硫酸亜鉛溶液に對してもつ單極電位差は、水素の酸溶液に對してもつ單極電位差に比して極めて大で、其差は 0.77 ボルトである。又亜鉛は硫酸溶液

に對しては、硫酸亜鉛溶液に對してよりは更に大きな電位差をもつ。これは硫酸溶液中に於ける亜鉛のイオン濃度が小であるからである。而して亜鉛は水素よりも其親和力が大であるから、水素は之によつて置換せられる。然るに亜鉛の水素に對する過電圧は 0.7 ボルトで、殆ど上記の 0.77 ボルトに近い。亜鉛が硫酸に溶解するには水素の發生を見なければならぬ。今亜鉛の過電圧を考へるに、之は水素がこの上に發生するために、特に過剰に加ふ可き電圧であるから、亜鉛の一部が溶解し水素が發生するに際して、其進む力は 0.77 ボルトで、其瓦斯の亜鉛面上に發生するには特に 0.7 ボルトを要する。そしてこの兩者は互に反對で、其値が接近するものであるから、純亜鉛は純硫酸に溶解し難き事は自明の理である。

純亜鉛に白金線を巻き之を硫酸中におくと、水素瓦斯は白金線上に發生して亜鉛は盛に溶解する。この時亜鉛は 2 價のイオンを生ずるために陰性となり、白金線は水素イオンの放電によつて陽性となる。随つて下記に如く白金より亜鉛に向つて電流を生ずる。



若し亜鉛中に過電圧の低い金属が含有せられておれば、上記の白金線的作用をなして亜鉛は所謂局部電流 (Local current) を起して溶解する。

§ 112. 水素過電圧の原因と影響 水素が亜鉛の電極面上に瓦斯として發生するには、之が先づ亜鉛上に堆積して被膜を形成し、外電圧が加はると初めて水素を發生する。普通の水素電極内の水素氣壓 P_2 が大氣壓に等しいものと見なせば、上記の水素被膜の電位差は濃淡電池の理によつて、次の式をもつて表はす事が出来る。即ち

$$E = 0.7 = \frac{0.0002}{n} T \log \frac{P_1}{P_2}$$

茲に P_1 は亜鉛上の水素被膜の氣壓で 10^m の大氣壓となる。

斯の如く電極面上に大きな氣壓の水素が存在する事は首肯し難いものであるから、亜鉛は電荷を失つた水素原子を吸着するか又は合金を作り、之が溶液に對して水素電極よりは高い電圧をもつものであらうと考へられる。實際金属には之を陰極として其上に生ずる水素を吸着又は合金を作る例は少くない。例へばパラジウム又はタンタルはその最も著しい例である。鐵も之を陰極となすときは、自己の容積の 100 倍位の水素を含有する事がある。

常温に於て電解によつて製造した所謂電解鐵は水素を吸収せるために脆く粉碎し易いもので、この水素を除去するには高温に於て加熱しなければならない。

1 原子の水素は不安定なものであるが、遊離して存在し得るものであるから、之が固體の表面に吸着せられて存在し得る事は實驗によつても明である。随つて過電壓は、この原子水素の堆積に基因するものであらうと主張する者もある。發生機の水素も斯様なものであらう。即ち過電壓の低い金屬は $2H=H_2$ の反應の好觸媒であり、其高いものは然らざる事が知れる。

次に食鹽の電解によつて苛性曹達と鹽素との製造を行ふ際に、陽極に鹽素を生ずる。随つて其分解壓は前記の單極電位差表によつて 1.4 ボルトとなるべきである。苛性曹達の 40 瓦と鹽素の 35.5 瓦とを製するには、96540 クーロムの電氣量を要する。今この電解に要する電力を計算して見ると

$$\begin{aligned} \text{電力} &= \text{電壓} \times \text{電氣量} = 1.4 \times 96540 \\ &= 135,156 \text{ ワット秒} \\ &= 2,253 \text{ キロワット分} \\ &= 3.02 \text{ 馬力} \end{aligned}$$

然るに若し上記の電解に亜鉛陰極を使用する時には、更に過電壓即ち 0.70 ボルトの電壓を増す事が必要である。随つて分解壓には、50%の増加がある。依つてこの電解に要する電力は5割の過分の増加となる事が知れよう。斯の如き事は工業上極めて不利益の事であるから、陰極（陽極も同様）に使用する金屬の選擇には注意を拂はなければならない。

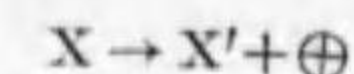
又硫酸溶液を電解するに際して、陰極近傍に硫酸第二鐵溶液を加へると、第二鐵は第一鐵に還元せられる。斯の如く陰極に還元起るに當つて、其陰極に於ける過電壓が之に及ばず影響が又大である。例へば ケトン ($R-CO-R$) の如く、 $-CO-$ 基をもつた化合物を硫酸溶液内の陰極の近傍で還元する際に、其陰極が過電壓の高い金屬であれば其還元は容易である。而してこの原因は過電壓の原因より自ら明な事柄である。

§ 113. 陽イオンの分離と多くのイオンを含む溶液の電解 一つの金屬鹽類の水溶液を電解する場合に、陰極に現はれる陽イオンとしては其金屬及び水素である。今その金屬を析出分離するに要する陰極電壓を E_1 とする。即ち 1 瓦當量を分離するに要する仕事は

次式で與へられる

$$E_1 = \epsilon_x - \epsilon_1 = \epsilon_x - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_1}{p_1}$$

但し ϵ_x は陰イオンの單極電壓で



金屬の單極電壓即ち $M_1^+ \rightarrow M_1$ になる時の ϵ_1 は負となるものであるから、鹽類溶液の電壓 E_1 は ϵ_1 を負として加算すればよい。

又水素を析出するに必要な陰極電壓を E_h とすれば、上と同様に次の如くなる。

$$E_h = \epsilon_x - \epsilon_h = \epsilon_x - \frac{RT}{F} \ln \frac{P_h}{p_h}$$

今外部より加へる電壓を漸次増加するものとすれば、最低電壓即ち最も小なる仕事を要する變化が最初に起る。貴金屬、水銀、銅等の場合には其電溶壓 P_1 は極めて小であつて、普通のイオン濃度では E_1 は E_h より小である。随つて單極電壓の大なる金屬が先づ遊離する。この電壓の差は勿論其金屬イオン及び水素イオンの濃度によつて異なる。今水素イオンの濃度が一定なれば、 E_h の値は一定である。そして電解がすすめば金屬の濃度は減じて其電溶壓 p_1 は減じ、遂に E_1 と E_h とが等しくなる。茲に於て水素を發生する。是等の金屬は E_1 と E_h が等しくなる濃度迄は分離する事が出来る。例へば 1 規定の水素イオンと 1 規定の銀イオンとを含む溶液を考へると、この場合の兩電壓の差は 0.80 ボルトである。今銀鹽が $\frac{1}{10000}$ 規定であるとしても、放電析出に必要な電壓は僅に $0.0002 T \log 10^4$ ボルトを増すのみで、この値は常温で約 0.25 ボルトである。即ち銀の濃度が 0.0001 に減じても、水素の發生する迄にはなほ 0.55 ボルトの餘裕がある。即ち實際上には完全に銀を分離析出せしめる事が出来る。中性の液に於ては水素イオンの濃度は約 10^{-7} であるから、 ϵ は更に大となつて一層分離は安全となる譯である。

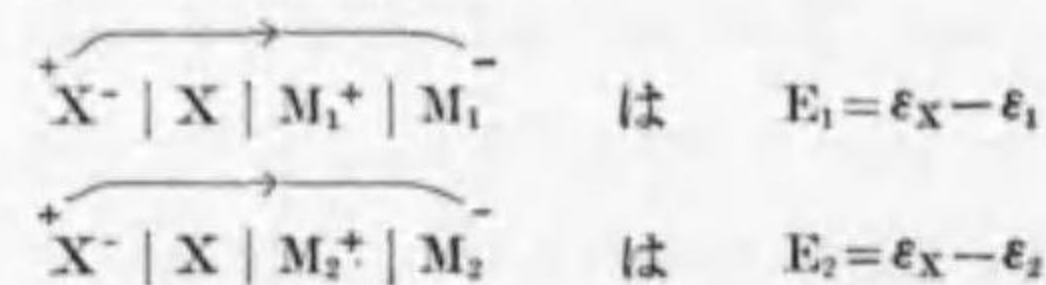
電溶壓の大きな金屬に於ては、水素の方が先に發生する事も多い。この際に水素の濃度及び過電壓も重要な影響を生ずるものである。例へばカドミウムの如きものは、その電溶壓 P_1 は水素より大であるが、このカドミウムは水素の過電壓が極めて大きな金屬であるために、實際に於ては 2 規定の硫酸を含む溶液よりも殆ど完全に析出分離せしめる事が出来る。即ちカドミウムの面に水素を發生せしめるに要する仕事は、其金屬を析出分離する

に要する仕事よりも実際は大となるのである。斯の如き場合には水素極の電圧 E_h としては次の形となるのが正常なものである。

$$E_h = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_h}{p_h} + \pi_H$$

但し π_H は與へられた金屬面に於ての水素の過電圧を示すものである。水銀はカドミウムよりも更に大きな水素過電圧を生ずる。ナトリウム鹽を電解する際に水銀を陰極とする時はナトリウムはアマルガムとなり、稀薄溶液となし其の電圧を減ずる。一方水素は大なる過電圧を生じて、其値は電流密度の多い程増大する。その結果實際陰極に於ては稀薄なナトリウムアマルガムを生じて殆ど水素を發生しない様に電解する事が出来る。この事實を應用して工業的に食鹽溶液を電解してアルカリと鹽素とを得てゐる。

次に數種のイオンを含む溶液を電解する際に、果して如何なるイオンが先づ析出するものであろうか、之も上記の考によつて同様に考察する事が出来る。今二つの鹽 M_1X と M_2X を含む溶液を電解する際に、何れの金屬が先に析出するかを考へて見よう。各鹽の元素の單極電圧を ϵ_x , ϵ_1 及び ϵ_2 とすれば



今初めに低電圧より漸次に上昇せしめれば、この中一番小さな仕事によつて析出するものが最も早く析出する。即ち E の小なるものが析出して来る。即ち若し

$$E_1 < E_2 \quad \text{なれば} \quad \epsilon_x - \epsilon_1 < \epsilon_x - \epsilon_2 \quad -\epsilon_1 > -\epsilon_2 \quad \epsilon_1 > \epsilon_2$$

之を換言すれば、單極電圧の大なる ϵ_1 の方が陰極に先に析出するもので、この事實は前述の場合と同様である。随つて色々の金屬イオンを含む場合には、この單極電圧の最大なるものより順次に析出する譯である。之が電氣分析に應用せられる原理となるもので、例へば銅とニッケルを含有する酸性溶液に於て之を電解する場合に

$$[Cu^{++}] = 0.015, [Ni^{++}] = 0.23, [H^+] = .72$$

の濃度であるとする之を

$$\epsilon_h = \epsilon_A + \frac{RT}{nF} \ln C$$

の式に代入すれば

$$\epsilon_{Cu} = +0.34 + \frac{0.058}{2} \log 0.015 = +0.287 \text{ ボルト}$$

$$\epsilon_{Ni} = -0.22 + \frac{0.058}{2} \log 0.23 = -0.239 \text{ ボルト}$$

$$\epsilon_H = \pm 0.00 + 0.058 \log 0.72 = -0.008 \text{ ボルト}$$

即ち銅の電動力が最も高く、水素、ニッケルの順である。稀薄溶液であるに拘はらず銅が先に析出し、次に水素が出て最後にニッケルが析出する。しかし乍らこれがどの程度まで析出するものであろうか。今 1 規定の銅の鹽類溶液中に銀が含有せられてゐると假定すると、銀の濃度がどの程度になるまで銅は析出しないのであると云ふ事を考へてみると

$$\epsilon_{Ag} = +0.80 + 0.058 \log C_{Ag^+}$$

$$\epsilon_{M(Cu)} = +0.34$$

今

$$\epsilon_{Ag} = \epsilon_{Cu}$$

になる時に銅は析出する譯であるから

$$\epsilon_{Ag} = 0.34$$

となる時に銅は析出する、即ち

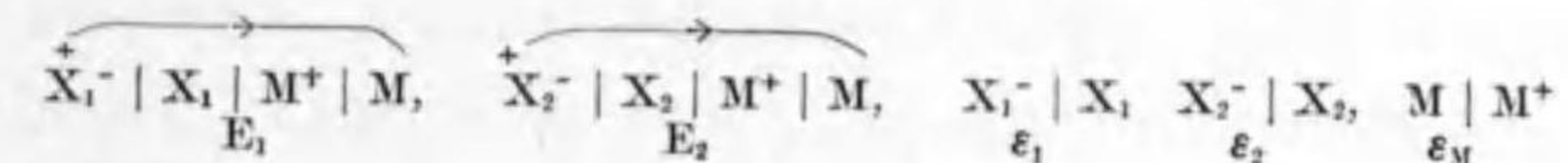
$$+0.80 + 0.058 \log C_{Ag^+} = 0.34$$

故に

$$C_{Ag^+} = 5.25 \times 10^{-9}$$

即ち實際上には全部銀が先に析出してしまふものである。

次に MX_1 , MX_2 の混合溶液を電解する際に於ける陽極について考へると



とすれば

$$E_1 = \epsilon_1 - \epsilon_M, \quad E_2 = \epsilon_2 - \epsilon_M$$

今假りに $E_1 < E_2$ とすれば、即ち E_1 の方が先に電氣分解が始まるとすれば

$$\epsilon_1 - \epsilon_M < \epsilon_2 - \epsilon_M$$

$$\epsilon_1 < \epsilon_2$$

即ち陽極に於ては初めに起る反応は、單極電壓の低い方のものが先である。

例へば NiI_2 の溶液を電氣分解をする際に、ニッケルの陽極を使用する時に、その陽極に起る反応は、ニッケルがとけてニッケルのイオンとなる。又他の反応としては沃度イオンが放電して沃度が遊離する事である。この遊離沃度は陽極のニッケルと化合して NiI_2 になるとも云はれてゐる。是等の二つの反応が考へられるが、果してどちらが眞であるか、之を單極電壓より求めて見れば次の如く考へられる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Ni}|\text{Ni}^{++}} &= \varepsilon_a + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (\text{Cation}) \\ &= -0.22 + 0.029 \log [\text{Ni}^{++}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{I}^-|\frac{1}{2}\text{I}_2} &= \varepsilon_a - \frac{RT}{nF} \ln C \quad (\text{Anion}) \\ &= 0.54 - 0.058 \log [\text{I}^-] \end{aligned}$$

この際に沃度とニッケルの濃度をかへる。即ち沃度加里 KI を入れて沃度の濃度を極めて大にすると假定する、即ち

$$[\text{Ni}^{++}] = 0.001, [\text{I}^-] = 1$$

になつたとすれば、沃度が放電し易い様に考へられるが

$$\varepsilon_{\text{Ni}} = -0.307 \text{ ボルト}$$

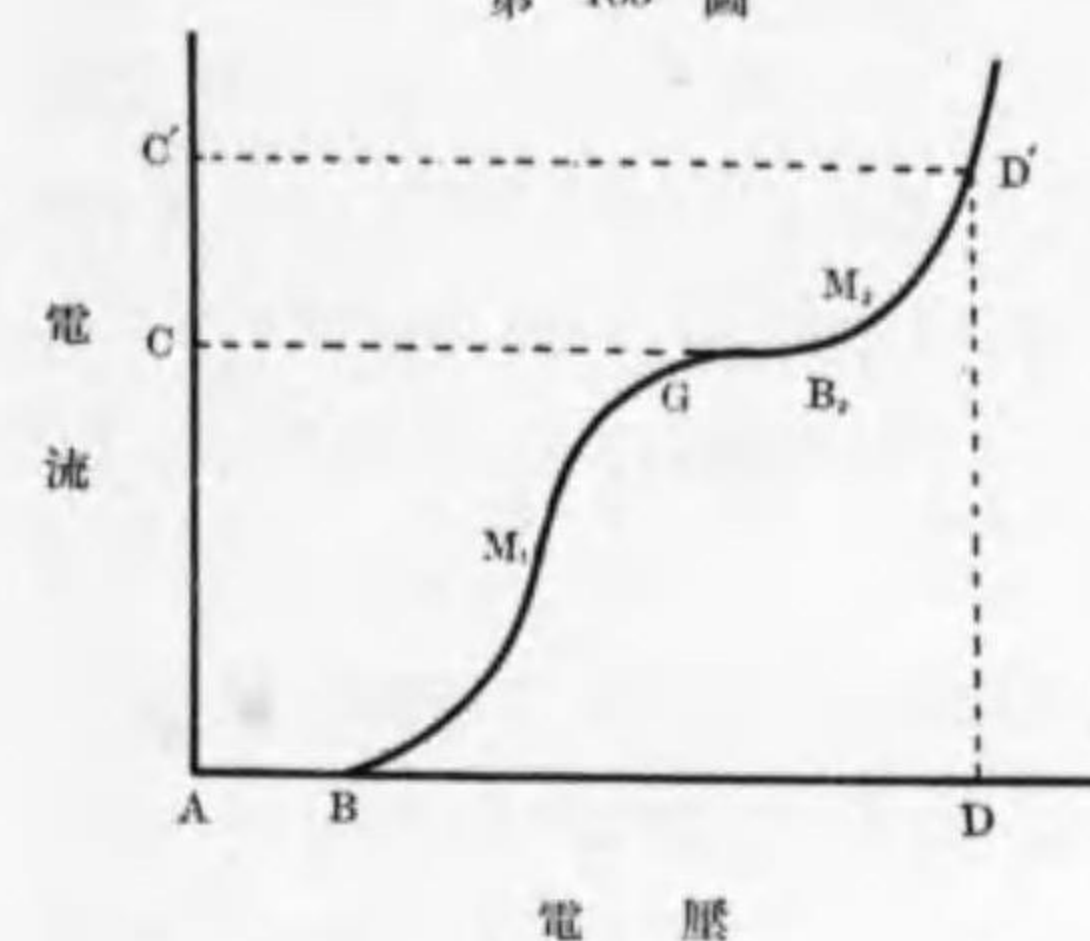
$$\varepsilon_{\text{I}} = +0.54 \text{ ボルト}$$

$$\varepsilon_{\text{Ni}} < \varepsilon_{\text{I}}$$

ニッケルの單極電壓の方が沃度のそれよりも小であるから、ニッケルの陽極が直接溶解する。即ち第二反応は起らない事が知れる。

上述の考は小なる電壓より漸次に大なる電壓に上げ、ある物質の分解電壓に達する迄上げた場合を考へたものであるが、然らば初めより極めて高い電壓即ちその分解電壓より大なる電壓を與へた場合には如何になるか、この事實も又問題となる。低い分解電壓をもつたものと、高ひ分解電壓をもつたものがある割合に同時に析出する時の曲線を描くと、第 105 圖の如くで、徐々に電壓を上昇せしめる時は BG に沿ふて電流が流れるが、なほ一層電壓を高めれば電流は不通となる。次の金屬の分解電壓になつて又電流が流れる。AD の電壓を電解槽に與へる場合には、その時に流れる電流は AC' である。この中 AC は M_1

第 105 圖



を析出するに使用せられる。而して CC' は M_2 を析出するに使用せられる。次に M_1M_2 の兩金屬の分解電壓よりなほ一層大きな電壓を與へた場合には、兩金屬は同時に析出し、その割合は液中の金屬イオンの割合と同じになる。故に眞鍮鍍金を施す場合には銅と亜鉛の電解電壓以上の電壓を與へればよい譯である。

第五編

防 錆 法

§ 114. 防錆緒論 鐵が腐蝕する原因は要するに大氣及び水分等が鐵面と直接に接觸するために化學的作用を起すためであるから、之を防ぐには水及び空氣自身の腐蝕作用を消失せしめるか、又は之に對して大きな抵抗力をもつ物をもつて鐵を蔽つて密着せしめ、鐵面の直接曝露する事を防止すればよい譯である。然るに實際に使用する水の處理とか又は或種の防錆被膜を施しても、鐵に接觸する溶液の如何によつて、その處理法又は被膜の價値は著しく左右せられるものである。故に接觸する溶液を何等かの方法によつて大別して之について防錆法を云々しなければならぬ。即ちアルカリ性、中性及び酸性溶液について、鐵が是等の溶液中にあつて腐蝕せられる際に如何なる因子が最も大きな働をするかを考へて、その最大因子に打ち勝つ様な處置を施さなければならぬ。

(1) P_H の値が 10 より以上のアルカリ性溶液中に於ては、鐵は一般に腐蝕され難い。この事實は衆知の事である。故に鐵を暫時錆びない様に保つためには、石灰の如きものゝ中に入れておけばよい。随つてこの溶液中に於ては、鐵にアルカリ性又はその適當な保護被膜を施せば、この被膜の影響は極めて大である。この際溶液中の酸素の濃度は、被膜につぐ因子であるから、酸素を除去する事は勿論よい事ではあるが、實際は之を除去しなくとも鐵は腐蝕され難い。随つて敢て斯の如き面倒をする必要はない。アルカリ性溶液に於ては鐵の成分又は組織、水素イオンの濃度、水素の過電壓等の因子は全く働かないから、是等については考へる必要はない。

(2) 次に P_H の値が 4.3~10 の間にある中性溶液中に於て働く最大因子は、酸素の濃度、次に保護被膜、水素イオンの濃度の順であるが、成分組織及び水素の過電壓等はその影響が極めて少い。故にこの水溶液中に於ては、酸素を除去する事が最も必要で、更に適當の保護被膜を施し、又水素の過電壓を大ならしめる如きもの、例へば砒素化合物を入れ

れば極めて有効である。

(3) 然るに P_H の値が 4.3 以下の酸性溶液に於ては、腐蝕に及ぼす最大因子は水素イオンの濃度、水素の過電圧、成分及び組織、酸素の濃度と云ふ順序になり、保護被膜はあまり役に立たない。但し稀薄な酸に對しては不溶解性の物質によつて鐵面を全く蔽ひ、酸との接觸を遮断して保護する事が出来るが、一般には前の二つの溶液に較べて被膜の保護効果は最も少い。其外他の金屬を接觸せしめない様にする事も、この溶液中に於て特に心掛けなければならない。故にこの溶液に於ては水素イオンの濃度を弱める、即ち酸を弱めて中和し、水素の過電圧を大ならしめて水素原子を分子として發生せしめない様にする。更に鐵は出来るだけ純粹なものを使用し、溶解酸素をも出来るだけ小ならしめれば、腐蝕を防止する事が出来る譯である。尤も酸を中和すれば (2) の場合となる事は明で、斯の如く中和する方法は實際問題には出来ない場合が多い。

上記各種の因子を考慮し防錆法を施すべきものであるが、又使用する材料の鐵については前章までに記述して來た所を見て知れる様に、次の注意を拂ふ事が必要である。

- (a) 他の金屬と接觸せしめない事
- (b) 適當なる焼鈍によつて内部歪を取り去る事
- (c) 鐵器と水中の酸素との隔壁となつて局部的の電流作用を惹起せしめる様な多孔質の被膜又は腐蝕生成物(錆)を鐵器より丁寧にとる事
- (d) 鐵器の表面にあつて un-aerated anodic area となる様な pits をなくす事
- (e) 腐蝕の原因となる不純物を出来るだけ含まない様にする事

是等の事は防錆に關聯して使用する鐵材に拂はるべき注意である。

特に鐵錆は大抵の鐵には附着してゐるものであるから、防錆法を行ふに先つて之を除去する必要がある。これには色々の方法があるが、先づ砂を吹きつけて錆を取る方法は費用も割合に少く、しかも有効であるので大規模に行はれてゐる。小さい鐵器の場合には刷毛をかけるか、又は樽中に砂を入れて之を廻轉して荒どりを行つてから、炭酸加里の稀薄な温い溶液に浸して錆を軟化した後で、刷毛でこすり取る。又鹽化第一鐵の溶液中に入れると、鐵器を損傷せしめないで錆だけを取り除く事が出来て、更に酸で之を洗滌するとよくとれる。

しかれども之を空氣中におくと早く錆び易くなるものであるから、鍍金を施す場合の外は酸による洗滌は行はれない。又上記の酸洗滌をしてもすぐ水洗ひをしてから、吸収せられてゐる酸を完全にとるためには、石灰水又は曹達水溶液で洗つて再び水洗ひをして乾燥すればよい譯である。

扱て防錆法は次の如く之を三大別する事が出来るが、完全に防錆し得ると云ふよりは寧ろ出来るだけ防錆に効果あらしめる方法と見るべきで、一つの方法を行つて之を如何なる方面にも防錆し得ると云ふ様な好都合なものは全くないと云つても過言ではない。

- I. 腐蝕の原因となる水及び空氣の處理を前もつて行ふ方法
- II. 鐵の表面に非金屬的物質の保護被膜を密着せしめる方法
- III. 金屬被膜を密着する方法(浸漬法、鍍金法、セメンテーション法、其他)

第 十 九 章

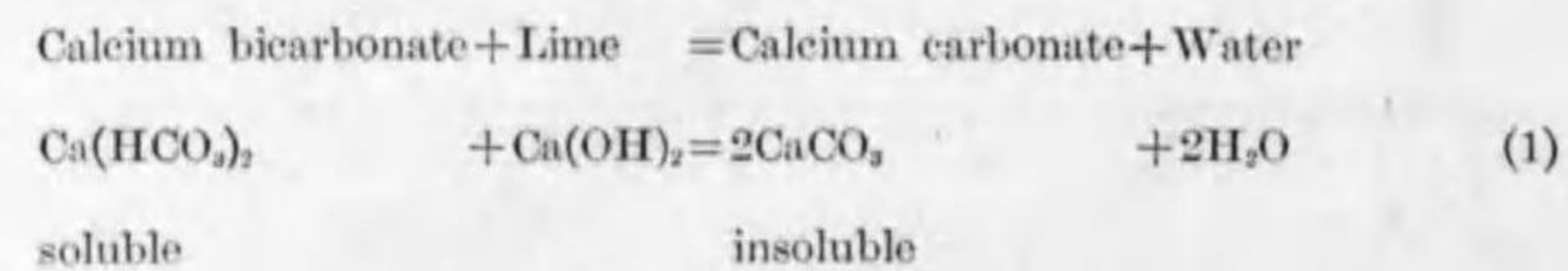
空氣及び水を處理する方法

空氣中に酸の蒸氣又は石炭煤煙が存在する時は、鐵の腐蝕を増進せしめる事は明であるから、是等の悪い瓦斯が使用する水に入らぬ様にする事は勿論である。しかれどもアルカリ工業に於ける廢棄鹽酸瓦斯とか、各工業會社又は家庭に於て使用せられる石炭の燃焼による亞硫酸瓦斯の發散は案外大なるものであるから、是等の毒瓦斯を含む空氣は之を清淨にする装置を通して、直接に鐵又は之に觸れてゐる水面に觸れしめない事が肝要である。現今に於ては空氣の處理についてあまり實行せられてゐないが、使用する水、特に boiler とか condenser tube に供給する水を次の如くに處理して効果をあげてゐる。

- (1) 水中の酸素を除去する方法
- (2) カルシウム又はマグネシウムの炭酸鹽のために硬質となつてゐる水を軟質にするために、又は遊離の酸を中和するために石灰又は炭酸曹達の如きアルカリを添加する方法
- (3) 鐵を受働性にするか又は保護被膜を作る如き物質を添加する方法と電解法

§ 115. 酸素を除去する方法 酸素を除去する方法⁽¹⁾については色々の設計が記載せられてゐるが、要するに減壓のもとで水を豫め熱すればよいので、アルカリの存在する場合には多く硫酸第一鐵の如き還元剤を添加してゐる。又最も普通に行はれてゐる方法は豫め使用する水を安價な、しかも容易にとりかへる事の出来る鐵屑や多孔の鐵板を槽中に入れて、この中を通して、水に含まれてゐる酸素を是等を十分に酸化し腐蝕せしめて、水中の酸素を消費しつくしてしまふ方法である。鐵屑や多孔の鐵板が腐蝕しつくされれば再び之を新しくする事は極めて簡單で安價であるから、直接に酸素を十分に溶解してゐる水を高價な boiler や condenser tube に送つて、之を腐蝕せしめるよりは數等効果のあるものである。Speller 氏⁽²⁾によれば、普通 boiler に供給せられる水中の酸素の量は、86°C に加熱して、1 立の水に約 2 立方寸位にまで減少せしめる事が出来るから、その残りのものは上記の如く、鐵鋼で處理して取り除けばよい。溶液中に溶解せられる酸素の量は既述した如く限られてゐるものであるが、普通には供給水その目的物に入れる時に急速に流し込ますために、空氣泡を深山に運ぶものであるから、豫め水中の酸素を消費しても、すぐ之が酸素を水中に供給するものである。この點は大いに注目しなければならない。水中の溶解酸素だけなれば大なる損傷を起さないものが、同時に運びこまれる空氣泡の存在するために非常な損傷を起す場合があるから、この方面でも設計に細心の注意を拂はなければならない譯である。

§ 116. 硬質を軟質にかへる方法 既に第十一章に於ても大略記述せる如く、一時的の硬水として呼ばれるものは重炭酸カルシウムを含むものであるから、この水に石灰を加へて不溶解性の炭酸カルシウムを沈澱せしめる。即ち



又マグネシウム鹽が存在すれば、その大部分を水酸化物として沈澱せしめて軟質とする。

即ち $\text{Magnesium bicarbonate} + \text{Lime} = \text{Magnesium and Calcium carbonate} + \text{Water}$

(1) P. Kestner, Journ. Soc. Chem. Ind., 40 (1921), 67; Power, 53 (1922) 645.

(2) F. N. Speller, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 39 (1921), 141.

欠

熱を止めて、テレピン油1ガロンで稀釋して之を塗布するのである。

鐵器は砂噴法又は酸洗滌法によつて清淨にすれば鐵板に於て約4%、鑄鐵に於て0.3%の減量となるが、その表面は多少粗雜となつて珐瑯が凹部に充填して熔融密着する利益がある。扱て鐵器珐瑯は、鐵面を被覆する珐瑯質が一般の陶磁器の釉と化學的には差異はない一種の不透明硝子と見られるもので、陶磁器に於ては焼成後の冷却は緩であるが、この場合は比較的急冷するものである。又地鐵と珐瑯との膨脹係數の差が大であるから、陶磁器の釉に比して製造上に極めて困難の點が多い譯である。珐瑯質の備へらるべき要件は大體次の如きものである。

- (イ) 素地に十分に熔融密着して罅裂又は離脱しない事
- (ロ) 上掛けの珐瑯は表面が平滑で光澤をもち研磨等を要しない事
- (ハ) 稀薄醋酸等の酸に侵されぬ事
- (ニ) 家庭用食器類には鉛を含有しない事
- (ホ) 融點は1000°C以下で容易に熔融し得る事

珐瑯質の原料の成分は長石、硅砂、粘土、白堊、曹達灰、硼砂、氷晶石、硝石、鉛、硝子屑及び顔料を混合し、可成融點の低いものを得る様適宜に混和せるもので、之を均一にするために豫めその大部分を坩堝で熔融し、熔融塊を水中に注ぎ落して所謂坩屑として之を粉碎して使用する。之に不透明材料として酸化錫又は螢石、氷晶石、酸化アンチモン、砒素、メタアンチモン酸曹達等を一部分代用する事がある。是等不透明材料は珐瑯質が融態となつてゐるも不熔融の状態で浮遊して乳白ならしめるもので、添加量は重量にて約7~10%を加へればよろしい。顔料としては普通コバルトグリーンの青色を使用する。アルカリ原料に於て、曹達の代りに加里の多い程光澤がよく出る。この加里は長石として添加せられる。石灰は必要成分であるが多量を添加すると熔融し難くなる。礬土は長石と粘土の形で添加せられるもので、融着性を増すものであるが、同時に熔融性を減少する。珪石は螢石、硅砂、長石、粘土の形でその成分となるが、珐瑯の硬度を増加するものであるから、之が多量に過ぎる時は屢々罅裂を起す。硼砂は珪石と同様の作用をもち特に熔融性を増し、同時に光澤を増すものであるから、珐瑯成分として最も重要なものである。弗素化合物の氷晶石は不透明性を與へると同時に熔融性を増すものである。

欠

次に珪瑯の成分として之を二つに區別する。即ち下地珪瑯と上掛珪瑯とである。下地珪瑯は鐵素地と上掛珪瑯の中間層となるもので、鐵と密着して膨脹係數も出来るだけ鐵に近似せしめたものでなければならない。一般に使用せられてゐる成分は

Na ₂ O 0.540	SiO ₂ 14.362
K ₂ O 0.026	Al ₂ O ₃ 0.316
CaO 0.434	B ₂ O ₃ 1.645
	F ₂ 4.408

上記の成分に相當するものは珪石 10 分、硼砂 4 分、螢石 0.5 分を熔屑となし、この物を 5.5 分に對し、粘土 5 分を加へて粉碎したもので、百分率より云へば珪酸 74 %、硼酸 8~9 %、アルカリ 4~6 %、礬土 5~6 % である。鉛を含有するもの即ち主に鐵管等鑄物用の下地珪瑯としては次の如き成分のものが用ひられる。

PbO 0.33	SiO ₂ 14.20
Na ₂ O... .. 0.65	Al ₂ O ₃ 0.28
K ₂ O 0.28	B ₂ O ₃ 1.30

即ち珪石 22 分、硼砂 13 分及び鉛丹 4 分を熔屑となし、之を 20 分に對し 12 分の珪石並に粘土を混和して粉碎したものである。

下地珪瑯の融點は 950~1000°C で、多くは 0.5 % 内外の酸化コバルトを加へて青色とする。下地珪瑯の最も大切なる要件は融點近くに於て長く粘稠せる軟化状態に保ち易い事である。即ち熔融範圍が廣く、上掛珪瑯の如く容易に流動して稀薄融液とならない事が肝要である。

上掛珪瑯は白色と青色とあり、時として他の色彩をもつものもあるが、成分は皆同じである。白色のものは主に酸化錫を添加し、青色のものには酸化コバルトを添加したものである。

鑄鐵用として

PbO & BaO... .. 29	SiO ₂ 72
K ₂ O 11	Al ₂ O ₃ 11
Na ₂ O 19	B ₂ O ₃ 14
ZnO 4	SnO ₂ 14

鐵板用として

K ₂ O 7	SiO ₂ 72
Na ₂ O 27	Al ₂ O ₃ 9
CaO 11	B ₂ O ₃ 18

一般には硼砂 25~30 分、珪石及び長石 45~60 分、氷晶石 12~18 分、硝石 2~3 分及び曹達灰 3~6 分を熔屑となし、この物に對して 8~10% の粘土並に 5~10% の酸化錫を加へて粉碎し、捏ね合せて製したものである。青色珪瑯も殆ど之と同様で、酸化錫と硝石を減少して約 1 % 内外の酸化コバルトを添加する。

扱へ上記の粉碎した材料を捏ね合せたものを糊状となして鐵面に塗布し、爐中で融着せしめる。又時としては赤熱せる鐵面に材料を乾燥状態のまま撒布して融着せしめる事もあるが、多くの場合は糊状塗布の方法である。熔屑を細粉にするには少量の粘土を加へて圓筒形の粉碎器で行ふ。熔屑のみでは糊状物の粘性が小であるから、熔屑が液の底部に沈澱して鐵器上に均一に塗布する事が困難である。仍て粘土を添加すると粘性を増加し、熔屑を浮遊せしめる事が出来、比較的厚い層を塗布する事が出来る。又時として粘土の外に食鹽、硫酸苦土、芒硝、鹽化アンモニウム、炭酸アンモニウム等を加へ、下地珪瑯には尙ほ時として鹽化コバルトをも添加する事がある。是等の鹽類は珪瑯の熔融點附近に於て、全部又は一部が分解してアンモニア、炭酸瓦斯、鹽酸、硫酸等の揮發性の物質を生じて發散し、珪瑯質中に残留するものは少く、別に珪瑯實質に影響を及ぼさない。

今硼素酸珪酸曹達を使用して珪瑯引きをする際に、之に綠色をつけるためには、加熱に先つてその珪瑯質の 10 に對して酸化クロム 1~2 を混合すればよろしい。更に藍色を出すには、純粹なコバルト 1 に對して鉛丹と硝石を各 1 オンス混合して製出する。黄色を付けるには鉛及び錫灰、黃丹、アンチモンの各 1 オンスと硝石 4 オンスを混合する。赤色を出すには金を使用し、紫色には金と錫よりなる紫金粉を使用する。更に黒色には酸化鐵、コバルト各 1 オンス又は不純の酸化コバルト 2 オンスと過酸化滿脛 1 オンスを混合するとよい。

塗布方法としては乾式の撒布する方法と、濕式の浸し掛け法とある事は上述せる如くである。撒布する方法は鉛を含有して熔融點の比較的到低いものに限られ、米國に於て行は

れてゐるもので、浴槽や鐵管等の大型器物に應用せられて厚い層が得られる。珓瑯を塗布する操作は熟練を要するもので、下地掛けでは先づ鐵器を糊狀液中に浸して直ちに取り出して、振蕩によつて均一に塗布し乾燥する。更に之を爐中で臺上において焼き付けるのであるが、その1回の時間は10分内外で、温度は980~1000°C位で行ふ。下地掛けと上掛けとは焼き付け方法は全く同様で、何れも珓瑯が熔融する程度で終ればよい。之を爐より引き出し赤熱状態にある間にその形状を矯正する。これは鐵板物に於ては多少焼き付け中に歪曲する事を免れないため、模型中に入れて軽く押しつけて矯正するもので、所謂型直しである。珓瑯層の厚さは必要に応じて2~3回塗布焼き付けを繰り返して所要のものとする。

§ 121. コンクリートとセメントの塗布 鹽化マグネシウムの如き酸性鹽の混入する恐れのない所には、コンクリートの被覆は相當に効果のあるものである。但しセメントは2の砂と4の小砂利に對して1以上入れなければならない。之はコンクリートの多孔性を少くする事と、アルカリ性被覆とするためとである。腐蝕性の大なる大氣、例へばトンネル内の大氣に曝される鐵鋼に被覆するために最も適した被覆と考へられる。之を施す際に最も注意すべき事は、コンクリートを極めてよく混合する事である。然らざる時には部分的に著しく腐蝕される恐れがある。海岸近くの鹽風に曝されたコンクリート中に没埋せられた鋼が、海水に十分に浸されたコンクリート中の鋼よりも一層侵される事があるが、之は濕氣のある空氣がコンクリートの多孔を通つて鐵面に達するため、一方海水はコンクリート中に浸入し難いためである。2吋乃至4吋の厚さでコンクリートを蔽つた補強鐵材が、海水中 concrete piers の海面以上で腐蝕せられる事が Wig と Ferguson⁽¹⁾ 兩氏によつて報告せられてゐる。錆の容積が鐵の容積の3倍も大であるために、その膨脹する力によつてコンクリートを破壊する。然るに海水中にある部分は、腐蝕によつて起る面倒が少しも起らないと云ふ事である。大抵の大氣中に於てはよく混合せるコンクリートならば、2~4吋の厚さの被覆でよい。又直接大氣に觸れない場所、即ち建築物中に於ては2吋の厚

(1) "Reinforced Concrete in Sea Water Fails from Corroded Steel," Eng. News-Record, 79 (1917), 689.

さで十分保護効果がある。又海水を含む大氣に觸れる場所で補強を要する場合には China-wood oil と spar varnish で作つた辨柄ペイントを塗布すか、又は瀝青性塗料を塗布してから行へばよい。

水道鐵管にセメントを lining して使用した事實は、1859 年米國 Brooklyn 市で初めて行はれたものらしく、最近には或地方では家庭用の水道管に盛に用ひられてゐる。米國の Norfolk 市の水道鐵管に鑄鐵のまゝの管と、セメントを塗布した鋼管を20年間同じ條件のもとに使用して試験した結果、鑄鐵管内は錆をもつて蔽はれ、その内径は25%も減少せられ、その結果流速が50%以上も減退せられた。しかもその内壁には肉厚の半分にも達する孔を生じてゐたが、セメントを塗布した鋼管は原のまゝで、少しも變つてゐなかつたと云ふ事が、Maury⁽¹⁾ 氏によつて報告せられてゐる。又この方法を應用した管は、鑛山で酸性の水を通す鐵管に使用しても効果がある。但し温度の變化があまり大なる所ではよくない。又前記の如く、コンクリートを破壊する様な硫酸マグネシウム其他の鹽類を含む水に曝される所には、應用せられない事は勿論である。鐵管を相當によく清淨にすればセメントはよく密着するものであるが、鐵管の重量を増大する事と、運搬の間に破損する恐れがあるので、未だ一般的には使用せられてゐない。又鐵管の外部を防錆する場合には、土壤中に木製の溝を埋没して、之に鐵管を入れて溝と鐵管との間をコンクリート又はセメントで埋める方法もあるが、費用を増大する缺點をまぬかれない。此外セメントに石灰を混合するとか又は瀝青性を混じて塗布する方法もあるが、要は防錆効果を大にするための加工に外ならない。セメント又はコンクリートを塗布した鐵管を漏電の恐れある場所に使用してはならない。之が水分を吸収してゐれば漏電によつてアルカリ溶液中の鐵の電解と同様な狀況に置かれるからである。

§ 122. ベンキとベンキ塗布 paint 即ちベンキは金屬の酸化物を顔料即ち基礎劑として之に乾燥質の油脂及び水の混合物である溶劑と更にテルペン油又は揮發油等を乾燥劑として混合したものである。なほ一種の助乾料即ち俗名カハキ⁽²⁾ (drier) として醋酸鉛を亞

(1) Journ. Amer. Water Works Assoc., 12 (1924), 1-41.

(2) Eng., 96 (1903), 264, 288; J. G. Bearn, Chemistry of Paints, Pigments, and Varnishes (Benn). R. S. Morrell, Varnishes and their Components (Froude).

麻仁油で捏ね合せた物又はこれに類似なものを入れる場合がある。着色顔料は之を充分に粉末としてからペンキに混和すべきもので、混和した場合には充分に研磨して緻密な液状とする事が必要である。又溶剤は之に配合する顔料に対して少しもその性質を變ずる事がなく、之を平滑な面に塗布すると乾燥固化して耐久性をもち、外物のために破壊せられない弾性のある薄い膜を作る様なものを使用する。上記性質を満足する様な完全なものはないが、現今使用せられてゐるものは亞麻仁油、麻實油、落花生油、罌粟油等の⁽¹⁾である。一般に重合せるものが生油よりもよいと云はれてゐる。次に乾燥剤にはテルペン又は揮發油が使用せられる。これは塗料の加工を容易ならしめる外に樹脂類其他の溶媒となり如何なる物質の表面に塗布しても 24 時間以内には乾了する。ベンゼン油やナフタ油もこの代用に使用せられる事がある。

扱てこのペンキを鐵材に塗布して防錆をする事は既によく知れてゐる事實であるが、ペンキが鐵材に往々ある作用⁽²⁾をする事實は全く顧慮せられてゐない。

防錆用として塗布するペンキは濕氣を透さず、腐蝕作用に對して抵抗性を持つてゐるものでなければならない。而して腐蝕原理から考へて顔料は鹽基性であり、水分の存在に於て水酸イオンの濃度を増大する様なものを使用しておけば、そのペンキの被膜が一部腐蝕され又は破壊されても好影響を與へる。之に反して顔料に酸性のものを使用すれば、その被膜が一度破壊せられれば腐蝕を促進する恐れがあるから、斯様なペンキは避けなければならない。随つて水をはじくと同時に水素イオンの生成を防止する能力の大なるもので、鐵面に氣密について弾力性の被膜を作るものがよい譯である。

ペンキの持つ必要欠くべからざる性質

鐵材に塗布せらるべきペンキは雨や濕氣を透過しない上に、下部の鐵が膨脹收縮しても充分に弾性をもつて之に影響せられず少しも剝脱せぬ事が必要である。亞麻仁油の被膜の弾性は永久性がないのであるが、之に適當量の顔料を添加したものはこの性質が保持せ

(1) J. A. N. Friend, Journ. Oil Colour Chem. Assoc., 15 (1922), 275; H. Ingle and A. Woodmansey, Journ. Soc. Chem. Ind., 38 (1919), 101; M. Toeh, Journ. Soc. Chem. Ind., 34 (1915), 592.

(2) J. A. N. Friend, Carn. Schol. Mem., 5 (1913).

られる。又雨水の不透過性は顔料の細粉の大きさが均一のものよりも細粉のものと比較的粗い粉末を混合せられたものの方が大であるので、顔料の粉末を色々の程度にして之を適宜に混合して作られてゐる。次に保護被覆性 (hiding power) 又は不透明度 (opacity) もなければならない。金屬面を適當に蔭くす事は保護の點からも亦裝飾的の意味からも必要である。この不透明度は太陽の作用を防止し、使用した顔料と溶剤の屈折率の差で異る。この兩者の屈折率の大なるものほど不透明の度は大きい譯である。顔料はその溶剤に對する働きで區別せらるべきもので、不活性 (Inert) なものは溶剤の油に對して作用しないし、又その不透明の度も比較的弱いものであるが、他の顔料は油を鹼化し、随つてペンキの被膜を破るものがある。この活性 (active) なものは hiding power の非常に強い顔料であるが、アルカリ性⁽¹⁾が大であるために之を相殺し脱色又は他の缺點を誘引する。多くの顔料は工業地に於てその空氣例へば亞硫酸瓦斯を含む空氣によつて變色する。鉛白即ち鹽基性の炭酸鉛は容易に硫化鉛となつて黒變する事實はその一例である。之に反して亞鉛華又は鹽基性硫酸鉛の如きものは影響せられない。随つて使用される場所によつて如何なる顔料を選ぶべきかは當然問題とならなければならない。總ての白色顔料の中で lithopone は最も純白であるが空氣中に於て黒色となるので永久性がない。

次にペンキのノビであるが之はあまり大でも小でもよくないが、顔料によつて充分適宜にする事が出来る。ある顔料は covering value が弱い、他のものは又非常に大きいものもある。後者のものを選ぶ場合には、見た目では充分によく塗布されてはゐるが、非常に薄いので空氣中で抵抗性が非常に弱いものがある。随つて色々のノビをもつた顔料を組合せて適當なものにする事が必要である。又ペンキの被膜に強靱性をもたせるために補強剤として asbestine と talcose を使用する事がある。asbestine 即ち珪酸マグネシウムは針狀の粉末であるが、talcose 即ち珪酸アルミニウムは扁平狀の粉末である。是等のものは重量の重い顔料の沈下するのを防止する目的に入れられる譯である。又ある顔料は鐵と接觸して電流作用を起す性質をもち、腐蝕を促進するものがあると同時に又之を防止するものもあるから、是等について簡単に記述しよう。第 170 表は普通に使用せられてゐる顔料

(1) "Latex" Chem. Age, 4 (1921) 367.

を三つに分けたもので、indeterminate としたものは色々變つた作用をしたり又判然しないものをこの部に入れた。

第 170 表

Inhibitors	Indeterminates	Stimulators
Zinc lead chromate	White basic carbonate lead	Lampblack
Zinc oxide	White sulphate lead	Barium sulphate (precipitated, Blanc Fixe)
Zinc chromate	Blue lead (sublimed)	Ochre
Zinc barium chromate	Lithopone	Bright red oxide
Zinc lead white	Orange mineral (American)	Carbon black
Prussian blue (inhibitive)	Red lead	Graphite No. 2
Chrome green (blue tone)	Litharge	Barium sulphate (Barytes)
White lead (Dutch process)	Venetian red	Graphite No. 1
Ultramarine blue	Metallic brown (Prinoc's)	Prussian blue (stimulative)
Willow charcoal	Calcium carbonate (whiting)	
	Calcium carbonate (precipitated)	
	Calcium sulphate	
	China clay	
	Asbestine	
	American vermilion ⁽¹⁾	
	Chrome yellow (medium)	

一般には indeterminate の鉛丹や鉛白に強い inhibitive のものを混和したものが使用されてゐる。その上に更に inhibitive でなくとも水をはちいて直ちに乾燥せしめる様なペンキを上塗りするのがよい譯である。

Asbestine—珪酸マグネシウム或は普通のアスベスト細粉である。被膜の補強をすると同時に重量の大きな顔料の沈下する事を防止するために添加せられる。腐蝕の點から見て之は中性で inhibitive でも又 stimulative でもなく。又凝集性がない。

Barium Chromate—鹽化バリウムとクロム酸曹達の置換によつて出来るもので淡黄色である。普通不純物を含むために inhibitor としてよいものではない。

Barium Sulphate, Barytes—硫酸バリウムは自然に産する。之を細粉にして硫酸で處理

(1) J. Boeck, Zeits. angew. Chem., 27 (1914), 224.

して純白にする。極めて安定なものであるが凝集性がない。一般に鉛白と混合して使用するが、鉛白自身よりはよくないが値が安い。又鉛白が黒色に變ずる事を防ぐため少量入れる場合もある。バリウム鹽から人工的に硫酸バリウムとして沈澱せしめたものが Blanc Fixe であつて、自然のものより上等であり凝集性の body もある顔料となる。しかし乍ら時として酸性を呈する事があるから十分に酸をとつたものを使用しなければならない。本邦に於ては模倣白鉛と呼ばれてゐるものである。

Blue Lead—galena と石灰の混合物を燃焼して作られるもので、多くアメリカに製産せられてゐる。昇華沈澱したものを集める。この顔料は航海用のペンキによく、その被膜を丈夫に、しかも不透過性のものとする。又酸化鐵及び油煙と混合して使用せられる。その色は藍黒色で比重は 6.396 位である。

Bone Black—骨を數時間高温に於て焼いて残つたものを粉末にしたもので、炭素と磷酸カルシウムがその大部分である。よい inhibitor となる。

Carbon Black⁽¹⁾—天然瓦斯を燃焼して得る所の純粹の炭素で、鉛白と混じて使用される。しかれども stimulator であるから鐵鋼の下塗りに使用してはよくないが、上塗りの防水被膜を作るには適してゐる。

Lamp Black—之は油を燃焼して得る純粹炭素で carbon black と同様に導體であるから下塗り用にはよろしくない。

Willow Charcoal—樹木のある種のを炭化したもので、樹木の含有するアルカリを少量持つてゐるためによい inhibitor として使用せられる。

Ivory Black—象牙を密閉器中で焼いたものを粉末にしたもので骨灰黒とほぼ同様である。

Vegetable Black—植物性の燃焼物を燃焼して成生した油より得た黒色材料である。

(1) A. S. Cushman and H. A. Gardner, Corrosion and Preservation of Iron and Steel (Mc Graw Hill).

H. A. Gardner, Paint Technology and Tests (Mc Graw-Hill).

H. A. Gardner, Paint Researches and their Practical Application (Mc Graw-Hill).

H. A. Gardner, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 39 (1921), 232; Journ. Franklin Inst., 179 (1915), 313.

一般に黒色物は酸及びアルカリに対して安定で抵抗性をもつものである。

Calcium Carbonate—天然産の白亜と人工的のもの2種あるが、後者は天然産のものより軽く、捏ね合す時に油を多量に要する。又不純物を含み保護被膜を作るに適しないものがある。少量添加する事はペンキ中の遊離酸を中和するからよいものであるが、多量入れる事はよろしくない。之は油脂の鹼化が起り易くペンキ被膜を破る恐れがある。

Calcium Sulphate—天然産の石膏を粉末にしたもので純白にするため酸で処理する事もある。極めて白色なもので多くのペンキを作る際に多量に使用せられる。保護用には適したものと云ひ難い。即ち水に極めて僅か溶解して酸性を興へる一大缺點をもつからである。

China Clay—白陶土即ち珪酸アルミニウムとして天然に産するもので、硫酸バリウムの代用として多く使用せられる。耐久性のある白色の細粉で、重い顔料の沈下する事を防止するために屢々入れられるものである。

Chrome Green—酸化クロムから出来てゐるもので、耐久性のある安定なものである。inhibitor ではあるが高價である。普通のもは chrome yellow と prussian blue の混合で色は藍から黄までである。この顔料は鉛の硫酸鹽、クロム酸鹽、鉛白、支那藍から出来、之に鉛及びナトリウムの硝酸鹽も入れられるものであるから inhibitive であるかどうかは問題である。Brunswick green とは chrome green と大部の barytes から出来たものである。

Chrome Yellow—普通に呼ばれてゐるものは種類も色も種々あるが、純粋のものは中性のクロム酸鉛で、醋酸鉛又は硝酸鉛の稀薄溶液と重クロム酸加里とを混合して作つたものである。極めてよい inhibitor であるが、不純物を伴ひ易いものであるからこの點は十分に注意して純粋なものとしておかなければならない。橙色のものは中性と鹽基性の鉛のクロム酸鹽の混合物で、アルカリの存在のもとで鉛の鹽をクロム酸曹達で沈澱すれば出来る。之は不純物を相當量含有してゐてもよい inhibitor となる。レモン色のものは鉛の硫酸鹽とクロム酸鹽の混合物で、橙色のものと同様に作る事が出来るが、アルカリの代りに硫酸と重クロム酸曹達を使用する。酸を使用した場合にはよくこの酸を除去しておく事が必要である。

Graphite—天然産と人工的の二種類ともペンキに使用せられるが、人工的のものが純粹で90%の炭素を含んでゐる。顔料として色をつけるにはよいものであるが、導體であるので下塗り用にはよろしくない。之は非常に擴り易い性質があるので極めて薄い膜を作り易い。随つて他の重い顔料を混じて之を防止してゐる。上塗り用としては非常に耐久性があり油に反應し難いので好適なものである。天然産のものはシリカを比較的に多量含んでゐるので、このペンキは被膜の耐久性を増加し且つ水をはちく性質が大である。故に上塗り用としては極めてよいものである。

Indian Red—第一硫酸銅又は第一硫酸鐵より人工的に作つた第二酸化鐵 96% のものである。又よいヘマタイト礦の粉末も同様である。Indian red のみ或は鉛白又は barytes を混合して色々の色を作つてゐる。之も亦よい inhibitive paints となる。

Venetian Red—昔は鐵礦から作つたものであるが、現今では第一硫酸鐵と石灰とを加熱して作つたもので、硫酸カルシウムと酸化第二鐵から出来てゐる。前述の如く硫酸カルシウムは酸性を興へるために鐵面にこのペンキを塗布することはよろしくない。但し單に酸化鐵と炭酸カルシウムとの混合せるものは酸性がないから安全である。

酸化鐵そのものもよく顔料として使用せられる。硫酸鐵を燃焼して作られたものには硫酸鹽の痕跡が残る恐れがあるから、この點を試験してから下塗りする事が必要である。

Litharge—重い顔料で黄色から赤色まで變つたものがある。空氣中で鉛を強く熱すると出来る。廣く使用せられてゐる顔料で純粹なものは極めてよい inhibitor である。

Lithopone—70%の硫酸バリウムと30%の硫化亞鉛からなるもので、硫酸亞鉛と硫化バリウムの溶液を混合すれば出来る。この沈澱を濾過して強熱の間に水中に落して粉細する。更に水洗ひ後に濾過し乾燥して再び粉細とする。耐久性のある極めて安定なもので又純白であるが、空氣中で黒變する傾向がある。之もよい inhibitor ではあるが、上塗りには不適當であるので、多くは更に之に亞鉛又はカルシウムの炭酸鹽を混じて使用せられてゐる。

Raw Umber—酸化鐵によつて彩色された粘土の一種で耐久性のあるもので、他の顔料を混入しても影響せられない褐色のものである。之に黒色を帯びしめたものが burned umber である。

Yellow Ochre—之も酸化鐵によつて彩色された粘土で前者と同じ性質のものである。

Orange Mineral—鉛白を酸化したもので鉛丹とほぼ同じものである。inhibitive の性質があると云はれてゐるが、不純物が色々混在するために疑はしいものである。

Prussian Blue—チアン化第二鐵加里を鐵の鹽類に混合して製するもので、共チアン化鐵加里は古皮、血類、獸蹄其他の動物質を炭酸加里及び鐵屑類と共に燃焼した殘灰物を煮て製したものである。この顔料は溶解性鹽類の痕跡を含む事があるが、之を十分に取り去つたものは inhibitive である。然らざるものは却つて stimulator となる。chinese blue はこの最純なものである。

Red Lead—保護被膜となるベンキとしては最もよい價值のある顔料で、酸化鉛を更に爐中で又は硝石と共に加熱酸化して製するもので、鉛丹と呼ばれるものである。純粹なものは極めてよい inhibitive なものであるが、不純物が混在すればその性質は減退せられる。鐵材等の下塗りに使用せられる時はこの純粹なものがよい。油に混じて別に他のカハキを入れる必要がない。このものが既に強力なカハキであるからである。亞硫酸によつて脱色せられて褐色となる。極めて重いもので比重は 8.86 もあるから、普通には他の顔料を混じてその沈下する事を防止せられてゐる。

Ultramarine Blue—シリカ、china clay、硫黄及び曹達灰を燃焼して之を細粉にしたもので、美しい藍色の顔料である。硫黄を含むため inhibitive ではない。即ち鐵に塗布すれば硫化第一鐵を作つて黒變する。亞鉛華と混じて同種の色を出す。アルカリが存在しない場合には耐久性がある。鉛白と混合して使用してはならない。

White Lead—白色顔料として最も重要なもので、組成は少しは變化があらうが、大體は $2PbCO_3 + Pb(OH)_2$ と考へらるべきもので、鹽基性の炭酸鉛である。この製法は古い Dutch 法によれば、鉛板又は格子を稀薄な醋酸と炭酸瓦斯に適當な溫度で作用せしめ、同時に鉛と酸とを入れた壺を規那皮で蔽つて之を醗酵せしめてからその成生物を集め、水洗して乾燥せしめる。この方法は2ヶ月以上もかかるが、もつと早く製造する Quick 法は、鉛を細粉にし、炭酸瓦斯はコークス又は石灰より製し、之と稀薄醋酸とを使用する事は前法と同様である。廻轉圓筒器中で造るので2週間位で出来る。又 Mild 法と云ふ第三法は、細粉にした鉛を水中に浮遊せしめて之に空氣を吹き込んで水酸化鉛を作り、更に之を炭酸鹽

とする。この際には酸を使用しないから inhibitive なものが出来るが、前記二法で造つたものには酸を残留する恐れがある。鉛白は亞硫酸瓦斯によつて直ちに黒變し、アルカリによつて容易に胡粉となる。又空氣中の炭酸瓦斯や海水によつて作用せられるので之のみ單獨で使用せられる事はない。即ち亞鉛華等を混じて是等の性質を緩和する。方鉛礦を揮發せしめて昇華した鉛白は鹽基性硫酸鉛で安定な細粉である。亞硫酸瓦斯によつて黒變する事なく、よい inhibitor としての顔料である。

Zinc Barium Chromate—亞鉛とバリウムの鹽化物の混合溶液からクロム酸曹達で沈澱せしめたもので、亞鉛の鹽類のみから出来たものよりも不溶性であるが、極めてよい inhibitor である。

Zinc Chromate—前記の方法でバリウム鹽を使用しないもので黄色顔料である。之は亞鉛華と重クロム酸加里と硫酸とによつても製する事が出来る。他のクロム鹽や不純物を含む事があるが、遊離酸を十分に除いたものはよい inhibitor である。水に稍と溶解するもので高價な代りに少量使用しても保護被膜用ベンキとして極めて有効なものである。

Zinc Yellow—亞鉛のクロム酸鹽と水化物の混合物で、凝集性のある非有毒性なもので、亞硫酸によつて黒變しない。又他の顔料と混じても作用しないものである。

Zinc Lead White—亞鉛華と硫酸鉛が等量に混合せるもので、亞硫酸鉛と亞鉛礦を燃焼して昇華せしめて作つたものである。屢々亞鉛華と鉛白とを混じたものもあるが、非常に安定で一般によい inhibitor である。

Zinc Oxide—亞鉛を過度に加熱し又は亞鉛礦を燃焼して昇華して造つたもので、非常に白い細粉で非有毒性のものである。他の顔料と共に混合して使用せられてゐる。金屬亞鉛から造つたものは非常に純粹である。不透明性でよくのびる性質がある。白色ベンキには一般に鹽基性の炭酸鉛と混じて使用する。それは鉛顔料ののびを増す事と他には亞鉛華のみ添加したベンキ被膜が乾いた時に硬くなり易いので、之を防止する二つの相互作用を應用したものである。之も亦よい inhibitor である。

Titanium Iron Ore—チタニウム鐵礦を細粉にしたものが近來使用せられて有効なものであると云はれてゐるが、之はヘマタイト鐵を使用すると同様の所に用ひられるものであらう。

Barytes, Barium carbonate, Siliceous carbonate, China clay, Asbestine, Calcium sulphate 及び Charcoal は顔料として使用せられるが、是等は油と捏ね合しても凝集性の body が殆どないのであるから、顔料とするより他の目的に添加されるべきものである。

顔料の作用はその組成のみならず又製法及びそれに含まれる不純物によつて定められる。例へばクロム酸の化合物は inhibitive の部に入るべきものと見てよいのである。實際多くのはそうであるが、時としては stimulative である事がある。又 prussian blue で酸の痕跡をそれから取り去る事が出来ない様な製法で作られたものは同様に stimulative の部に入れなければならない。實際濕氣が少し存在すると之にとけて電離し易い顔料は、その水溶液が酸性、中性、アルカリ性によつて非常に異り、その電氣的の性質が重大な影響をもつ。又電氣の良導體である顔料は電解作用を促進する。斯の如き顔料が亞麻仁油中に存在してゐるものであるから亞麻仁油の被膜を多少は多孔質にする。随つて水分や炭酸瓦斯等を吸収して他の腐蝕因子と共に之を促進せしめる。之に反して不良導體のものは腐蝕を防止するものであるから導體の顔料は stimulative group に入り、不良導體のものは inhibitive group に入るものとならう。

又顔料は上記の各個の特性以外に油脂膜の性質を著しく變化するものである。而して亞麻仁油の被膜は相當に多孔質であるから、濕氣や空氣中の瓦斯が之を通して下面の金屬面に達する。仍で腐蝕が起ると鐵面と同様にペンキ膜に悪い作用を及ぼすもので腐蝕の進行してゐる所に斑點を作り、そこに凸瘤をつくつてペンキの保護被膜を破壊する。随つてペンキにゴム又は假漆を入れると、この多孔性を十分に補つて防水性の被膜が出来る。即ちゴムは孔をうづめて防水するのである。之と同時に水をはじいて常に乾燥の状態におく事が望ましいものである。ゴムを添加しても水をはじく性質は得られない。然るにある顔料は油脂被膜に前記二つの性質を附與する。即ち水の侵入を防ぐと同時に濡れても直ちに乾いてしまふ。水の乾き難いペンキはその表面に水分を蓄へ、之を吸収する傾向があるので被膜を破り腐蝕を起すものである。一般に顔料の粉末の大きさは被膜の透過性に對して大なる影響をもつもので粉が細かければ細まかい程孔の數を少くしその大きさを小さくする。

(1) L. E. Andrès, Iron Corrosion, Anti-fouling, and Anti-corrosive Paints (Scott, Greenwood).

上記の事實から見て stimulative 又は導體である顔料を含んだペンキは始めの下塗りに使用してはよくない。即ち inhibitive なクロム鹽又は亞鉛華を含有したものを使用するのがよい。

次に溶剤の主要條件は配合する顔料によつて毫も其の性質が損せらるゝ事なく、之を平滑な面に塗布すれば乾燥固化して弾力性の被膜を作る性狀のものたる事である。生亞麻仁油はその性を稍々具備せるもので亞麻の種子を壓搾して製したもので、その種子より絞り取つて始めの油は上澄をするまで静止しておく。良質のものは蒼白の透明なもので稍々甘味を有する無臭の油で、その色が黒く乾燥の遅きものは劣等なものである。一般に亞麻仁油は長く貯藏せるものがよく、少くとも6ヶ月経過せざるものはよくない。生油は硝子等に薄く塗布すれば天候の如何に拘はらず2, 3日にして乾燥する。生油の乾燥の程度及び其色澤のよいものを得るためには油1ガロンに對し鉛白を1ポンドの割合に混合し、之を1時間静置して其油を汲み出して使用する。煮沸亞麻仁油は生油をそのまま或は鉛丹又は黃丹と共に煮沸するか又は生油中に空氣を送入して製造するもので、生油より濃厚で黒色である。之は硝子板に塗布すれば12~24時間にして乾燥する。生油は内部の細工用又は顔料を捏ね合す際に使用せられ、煮沸油は専ら外部の細工用にあてられ、顔料を捏ね合すためには使用せられない。

乾燥劑としてはテルペン、揮發油が使用せられ、北米南部地方に産する黃松の松脂質を蒸溜して製せるもので、優良なるものは無色の刺戟性の馥郁たる香氣を有するものであるが、模造品は臭氣をもつてゐる。これは塗料としての加工を容易ならしめるためのみならず、樹脂其他のものを溶解する溶剤としても應用せられる。優良なるものは如何な物質の表面に塗布しても24時間以内に乾了すべきもので、時に鏽物油を混入して使用する事もある。又代用品としてベンチン油、ナフタ油が使用せられてゐる。

次にペンキそのものゝ性質と同様にペンキを塗る前の鐵面の處理にも注意を拂はなければならない。即ち塗布する前に鐵の表面を加熱して水分を充分に取り去つてしまふ事が必要である。濡れてゐるもの又は表面は乾燥してゐる様に見へても孔などに濕氣を貯へてゐる事を知らずにはゐる場合がよくあるから、是等の點にも深甚な注意を拂つておくべきである。斯の如きものにペンキを塗つた場合に濕氣は温度の少しの變化によつても水分とな

るから鐵の表面に所謂汗(Sweat)として出るため、ペンキの下で水がたまつて悪い影響を興へる事は當然である。又鐵面に附着してゐる油脂を取り去る事もペンキを塗る際には必要な事で、同時に錆が少しでも附着してゐれば腐蝕を促進する事は屢々記述した通りであるから、之も出来るだけ取り去つてしまはなければならない。普通には砂噴法によつて表面を清浄にしてからペンキを壓縮空氣で霧の如くにして吹きかけると如何なる表面へも均一的によく塗布せられる。

茲に注意すべき事はある種のペンキで海水⁽¹⁾又は工業廢棄瓦斯⁽²⁾に曝される時極めて不適當なものがある事と、亜鉛引した鋼板に塗布する事は一見簡單で保護膜を作る事は容易に出来るが直ちに凸瘤を起したり又破壊され易い事である。亜鉛板にペンキを塗布する事は防錆と裝飾とを兼ねるためかなり實行せられてゐる。この際亜鉛の表面を平滑でなく荒くすればペンキはよく塗布せられる。之がために亜鉛引をして更に酸及び鹽類の混合液に順次に pickling してゐるが、この手段は決してよい方法とは考へられない。仍で次の様な方法が施行せられてゐる。即ち假漆に鋭角をもつた細粉の珪酸鹽を顔料として混入したものを下塗りして珪酸鹽のトゲトゲした粉を假漆でセメントして、この上に色のついたペンキを上塗りするとよく密着せしめる事が出来る。之に反して錫引きしたものは亜鉛引きしたものゝ様に別に困難がないためによい inhibitive なものを直ちに下塗りしても差支ない事が経験によつて知られてゐる。

次に海水に浸す船腹等に塗布するペンキについては色々な注意を拂はなければならない。海水はペンキを離脱せしめると同時に海洋の微生物又は貝類が蓄積して腐蝕を促進せしめるものであるから、之に使用せられるペンキは防水性のもので inhibitive な顔料を使用し、しかも海洋の微生物に対して有毒で、その蓄積を防止する化合物である事が必要である。下塗りの溶剤には充分に防水性であるものを使用し非常に乾き易い假漆を入れて

- (1) Principles and Practice of Upkeep Painting, E. L. du Pont de Nemours & Co., (1923).
A. A. Pollitt, Causes and Prevention of Corrosion (Benn).
J. A. N. Friend, Carn. Schol. Mem., 5 (1913), 8.
J. A. N. Friend, Journ. Oil Colour Chem. Assoc., 5 (1922), 281.
(2) "Latex" Chem. Age, 4 (1921), 367.

ゐる。又上塗りには貝類除けの顔料として銅及び砒素石鹼⁽¹⁾ $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ (銅又は砒素の溶解性鹽類で油を鹼化して沈澱せしめたもの) 又は酸化水銀を溶剤中に入れたものを使用する。又酸化鐵を顔料としてアルカロイドを含んでゐる松脂又はその生油を溶剤として半乾性のペンキも上塗り用としてよい事が知れてゐる。

次にトンネルや鑛坑内等に使用せられる鐵材が著しく腐蝕せられ、塗布せられたペンキが離脱せられ易いのは鹽化物其他の溶解鹽が水中又は濕氣中に存在するためである。トンネル内の空氣には亞硫酸又は炭酸瓦斯があり、是等のものがその濕氣に飽和せられてゐる。斯様な場所には海水中に於けるものと同様にペンキにゴムを添加して特別に防水性をよくしたものを塗布しなければならない。又精製したコールタールや石灰を含んだタール又はアスファルトの如きものも有効である。

是等の特種の場合以外に於ても兎に角最も有効なペンキは下塗り用として inhibitive な不導體である顔料を入れて、鐵面に腐蝕の起るのを防止し、次に上塗りには下塗りを保護するために防水性で水をはちいて乾燥性の強いものである事が必要條件である。鉛丹は indeterminate に入れてあるが、下塗り用の顔料として優秀なもので、その粉末は細く直ちに沈下する性質があるが、asbestine や barytes を添加すればこの性質を緩和し、ペンキの密着性を増大する。zinc chromate や鐵の酸化物も下塗り用の顔料としてよいものとされてゐる。

§ 123. コールタール及び瀝青性塗料⁽¹⁾ 瀝青性のもは絶縁體即ち不良導體であるから鐵管等に塗布すればその腐蝕を防止する譯である。瀝青性の他の性質等をよく知つて之に加工を施せば安價で操作も極めて簡單であるから、現今盛に應用せられてゐる方法である。

コールタールは種々の酸類を含有してゐるから之を煮沸してそれらのものを驅逐するか

- (1) P. E. Bowles, Journ. Soc. Chem. Ind., 41 (1922), 492.
N. E. Adamson, Mar. Eng., 27 (1922), 511, 574.
(2) L. T. A. Hanssen, Trans. Soc. Eng., 4 (1913), 359.
R. H. Gaines, Trans. Electrochem. Soc., 13 (1908), 55.
C. S. Hathaway, Chem. Age, 7 (1922), 265.
"Latex", Chem. Age, (1921), 367.
Stewart & Loyd, Journ. Iron & Steel Inst., 91 (1915), 626.