金屬及び合金の組織腐蝕に 關する新理論

會 員 關 口 春 次 郎

本編は下記論文を邦譯したものである。

G. Akimow, Moskau :—Eine neue Theorie der Strukturkorrosion⁽¹⁾; Korrosion und Metallschutz, 8 (1932), 197.

合金を種々の電解質溶液中に浸漬する場合起る現象と其合金の組織とを關聯せしめる理論、即ち組織腐蝕の理論を根本的に研究することは、耐蝕性合金を造るに當り必要なことである。組織腐蝕の理論は一般腐蝕學の一部門であるが、試験方法及び理論的研究の困難なことは此部門に於て特に甚しく、詳細に研究して得られた實驗結果は極めて少い。斯くして組織腐蝕の理論は構成の初期の段階にあり、此方面の理論に就て何等か確定的のことを茲に述べるのは今尙早計である。

耐蝕性金屬及び合金の探求は決して新しいことではない。不銹鋼、耐酸青銅、高珪素鐵合金、モネルメタル及び其他の耐蝕性合金の發見は此目的に對する立派な成果であつた。けれども此等の成果は無数の實驗往々にして非組織的な實驗に基き僥倖的に達成せられたものである。

耐蝕性合金の探求は指導的觀念及び理論を缺いてゐる。從つて外見上組織的ではあるが理論的には支持されてゐない根據に基いて、實驗し研究せられて今日に及んでゐる。

耐蝕性合金に對する時代の要求は、科學的探求法を切望して止まない。數種の金屬より成る無数の組合せに就き實驗を行ひ探求することを止め、科學的根據を有する理論に基いて研究を進むべきである。

組織腐蝕の理論は冶金學をして一方に於て金屬物理學と又他方に於て腐蝕學と關聯せしめるものであり、物質の金屬的狀態に關する一般論中の特に重要にして錯雜せる部門に就き吾人の知識を一層深めるであらう。

I.

近代の金屬物理學は金屬系（純金屬、固溶體及び金屬間化合物）はイオンと電子とより成る結晶格子であることを確めた。

(1) 此論文は 1931 年 4 月 Moskau に於て開かれた der 2. Korrosionskonferenz 及び同年 6 月 Wein の der Technischen Hochschule に於て發表された。

電子が金屬イオンの作用球から離れ他の金屬イオンの作用球内に移り行くこと⁽²⁾が、金屬的結合状態を持つ格子の特性である。Frenkel⁽³⁾の見解に従へば電子は常に其所有主を變換する。吾人は金屬の状態を次の如き形式によつて要約説明し得る。

茲で M_s は金屬原子を意味し、記號 s は原子が固體物質の格子に所屬することを示し、 M_s^+ は格子に在る金屬イオン、 $\ominus$ は電子を意味してゐる。

腐蝕現象に際し金屬イオンは結晶格子の表面より電解質溶液中に移行する。之を形式的に表はせば次の通りである。

茲で l は金屬イオンが液體原に屬することを意味する。金屬の表面中斯かる現象を起す部分を陽極部と稱してゐる。金屬イオンが電解質中へ移行すると、それに相當する數の電子が金屬格子内に過剰となる。此過剰は系の電氣的中性を破る。そこで電子は金屬表面の他の部分即ち陰極部に推移し、電解質溶液中の陽イオンと作用して放電し、系の電氣的中性は再び達せられる。形式的に示せば次の通りである。

即ち金屬イオンが格子表面より電解質溶液中に移行する總ての現象、即ち總ての腐蝕現象は必ず同時に金屬系内に於ける電子の推移即ち電流を生じつゝ進行する。電解質溶液中に於ける總ての腐蝕現象は、特殊の電氣化學的現象である⁽⁴⁾。斯かる根據に基いて考察すれば、電解質溶液中に於ける腐蝕現象を、電氣化學的現象と純化學的現象とに分類することは（吾人は今日尙腐蝕の部門に於ける多くの研究に於て、斯かる分類法を見るのであるが）原則的には誤謬である。

II.

結晶格子から溶液へ金屬イオンが移行するのは、格子内の金屬イオンに對し、電解質溶液中の負に荷電せられたイオン（或は水溶液の水和イオン又は液狀媒質の極性分子）が作用するからである。

此現象の機構に就ては尙明瞭を缺くが、要するに溶液中の負に荷電せられた粒子（或は粒子系）が金屬表面に充分接近し、此等粒子の電場的作用によつて金屬表面の金屬イオンの電場に

(2) Hume Rothery, *Metallic State*, Oxford Ed. 1931. (3) *Theorie der metallischen Leitfähigkeit*, Fortschritte der physikalischen Wissenschaften, Bd. VIII (1928) S. 155. (4) 吾人は茲に於ては電解質中に於ける腐蝕に就てのみ考察してゐる。高温度に於ける瓦斯による腐蝕竝に一般に非電解質中に於ける腐蝕は是と根本的に異なる形式をなつてゐる。

於ける平衡が攪亂せられ、金屬イオン間の結合が緩み、従つて金屬イオンが格子より溶液中に移行し得るに至るのである。此際全系は電氣的に中性でなければならない。若し中性でなければ、イオンの移行前此系は移行後と全く逆の電場にあつたことになるからである。

電氣的に中性を持続する爲には次の要求が満足されねばならない。

1. 残留せる過剰の電子を金屬より除去すること。
2. 過剰の陽イオンを溶液中より除去すること。

此二つの要求は金屬表面の陰極部に起る現象によつて滿される。即ち過剰の電子は金屬表面の陽極部（イオンが溶液中に移行する部分）より陰極部（溶液中へイオンの移行が未だ起つてゐない部分）に向つて流れ、そこで溶液中の陽イオン（水溶液中の水素イオンは往々此役割を演ずる）と作用して放電する。

従つて金屬表面に及ぼす溶液中の陰イオンの作用は、相關聯せる全現象を進行せしめるに充分でなければならない。斯かる考察よりして、金屬表面が腐蝕現象中必ず陽極部と陰極部とに分たれることは明である。従つて全く均等なる金屬表面⁽⁶⁾は、電解質の全く均等なる作用の下にあつては、全く不變耐久的であるに相違ない。何となれば此場合金屬表面は陽極部と陰極部とに分れることは不可能なるが故である。

金屬表面（嚴密に言へば金屬と溶液との境界面）の異質性を電氣化學的に説明すると、[個々の部分は夫々相異なる電位を有する]と言はれる。金屬と溶液との境界面の各部に電位の差が存在するときのみ、腐蝕現象は進行するものである。

III.

不等方質體たる金屬單結晶の多くの境界面は、夫々相異なる電氣化學的電位を有してゐる。けれども計算によれば此等電位の差は、異種金屬間の電位の差に比し極めて小であり、後者と全く Order を異にしてゐる。此理論的豫想は二三の測定⁽⁶⁾（未だ斯かる實驗結果は僅少である）によつて確められた。

多結晶金屬⁽⁷⁾の表面は次の如く相異なる電位を有する部分から成つてゐる（第1圖参照）。

1. 多くの結晶粒の結晶軸は金屬表面に對し、種種の角度をなして横たはつてゐる。従つて金屬表面は種々の大いさの電位を有してゐる。此等電位の差は單結晶の相異なる境界面に就ての電位の差と同様である。

- a) 結晶粒の電位と他の結晶粒の電位との差
- b) 結晶粒の電位と結晶粒間の境界面の電位との差

(5) 實際には不可能である。(6) Straumanis, Z. phys. Chem. (1930). (7) 二三の金屬は極めて純粹な状態で實際的に得られる。例へば眞空中で蒸溜を繰返して得られ Zn の場合の如し。

2. 結晶粒間の境界面（特殊の物理的状態即ち歪んだ格子状態にある）の電位は、結晶粒の他の部分の電位と異り得るのである。此等電位の差は未だ判然とわかつてはゐない。けれども此差は單結晶の相異なる境界面に就ての電位の差よりも大であると豫想されてゐる。

純金屬、固溶體及び金屬間化合物は相異なる化學的性質を有する。従つて此等を組成成分とする合金と溶液との境界面は、甚しく異なる電位を有する部分から成つてゐる（第2圖参照）。

又金屬の個々の部分が物理的に不均一である場合にも電位の差が起る。加工によつて生ずるスリップ線、伸張、内部龜裂、空隙及び氣孔等は物理的不均一性を構成する。

吾人は固溶體及び金屬間化合物の電位を観察する前に、純金屬の電位に就て二三を述べる必要がある。既に述べた金屬と溶液との相互作用の形式から明な如く、金屬表面の電氣化學的電位は、金屬の本性のみならず其金屬を浸漬してゐる電解溶液の本性と關係を有すべき筈である。

此豫想は實驗によつて證明せられた。重要な金屬の所謂標準電位並に3%食鹽溶液中で測定せる電位を第1表に示した⁽⁸⁾。表により明な如く金屬をその金屬イオンを含む溶液に浸した場合の電位と食鹽溶液中に浸した場合の電位と相異なるものである。溶液の本性の變化に伴ひ、電位は其

絶對値を變ずるのみならず、金屬の電位列に變化を生ずる。例へばZnは標準電位の表に於てはAlよりも大なる値を有してゐるが、3%食鹽溶液に於ては逆である。従つて吾人は組織成分の電位の研究に當り、必ず溶液の本性を顧慮し、此等組織成分と相接する溶液の實際の狀態に就て測定せる電位をとり考へねばならない。

相異なる溶液による電位の差は又金屬電極の表面に起る二次的現象（瓦斯狀、液狀、コロイド狀若くは固狀皮膜の生成）の影響を受ける。即ち此等皮膜の生成は金屬の電位を變ずる。瓦斯皮膜の生成に基く電位の變化は瓦斯の本性によつて異なる⁽⁹⁾。コロイド若くは固狀皮膜の生

第 2 圖

- A₁ A₂ A₃ … 固溶體 A の結晶粒
 B₁ B₂ B₃ … 金屬間化合物 B の結晶粒
 C₁ C₂ C₃ … 金屬間化合物 C の結晶粒
 a) 結晶粒の電位と同種の他の結晶粒の電位との差
 b) 結晶粒の電位と同種結晶粒間の境界面の電位との差
 c) 組織成分の電位と他の組織成分の電位との差

第 1 表

金 屬	標準電位	3% 食鹽溶液中の電位	
		始めの値	終りの値
Cu	+0.34	+0.02	+0.05
Cd	-0.40	-0.58	-0.52
Fe	-0.43	-0.34	-0.50
Zn	-0.76	-0.83	-0.83
Mn	-1.04	-1.05	-0.91
Al	-1.34	-0.63	-0.63
Mg	-1.55	-1.45	—

(8) Akimow, Mitteilungen aus dem Zentralen Aero-Hydrodynamischen Institut (ZAHl) Nr. 70 (1930). Akimow, Korr. u. Metallsch. 7 (1931) 113. (9) French u. Kahlenberg, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 52 (1927) 335.

成は電位を正の値の方向に推移せしめる。而して此事實は皮膜の多くが電解質溶液を透過し得ることと關係を有してゐる。多くの場合皮膜は、電解質溶液中のイオンが金屬面に到達する速さを減じ、又金屬面から溶液中へ金屬イオンが移行する速さを低下する(滲透速度の低下)。従つて金屬表面附近に於けるその金屬のイオンの濃度は大となり、ネルンストの法則に従ひ電位は大なる値をとるべきである。又皮膜が無数の小孔及び龜裂を有する場合には、斯かる缺陷部に於ける溶液の作用は大であり、そこに相當する金屬表面附近の其金屬イオンの濃度は増し、従つて電位は増大することゝなる。 SiO_2 及び Al_2O_3 皮膜の如く皮膜が完全であり、溶液の透過を許さなければ、金屬と電解質溶液とは全く隔離の状態にあるから、一般に電位は存しない⁽¹⁰⁾。金屬表面の陰極部に原子狀水素が吸着されて皮膜が生ずる、即ち水素分極が起り、金屬の電位は著しく低下する。

皮膜の生成及び其變化は組織成分の電位に相當の變化を與へ、組織腐蝕の現象を愈々錯雜せしめる。けれども根本的變化が起るわけではない。

皮膜の生成及びその變化に應じて電位は變化する。従つて電位は時と共に變じ得るものである。二三の金屬を3%食鹽溶液に浸して測定した場合の、時間と電位との關係を示せば第3圖の通りである⁽¹¹⁾。

次に固溶體及び金屬間化合物の電位に就て研究しやう。固溶體の電位は、成分金屬の電位と成分の量とに比例するものとして、計算して得られる値より大きい筈である。事實固溶體中の陰電性金屬 (electronegativen Metall) イオンは他のイオンの格子内に在り、従つて特殊の力で結合されてゐる⁽¹²⁾。それ故電極とその組成との關係を、Cu-Ni 系電極につき圖示すれば第4圖のやうになる。

實測の電位-組成曲線は、各組成に對する電

第 3 圖

縦軸は電位 (Volt)、横軸は時間 (時)

第 4 圖

縦軸は電位を示し其値は下方ほど大である
横軸は含銅量を原子百分率で示してゐる

(10) 皮膜自身が電位を有するやうな斯かる皮膜を茲では考へてゐない。(11) Akimow, loc. cit. S. 7. (12) Guertler, Trans. Am. Soc. Steel Treat. (1929). Tammann, Metallographie (1923). Kremann, Chem. Metallkunde. Guertlers Metallographie II (1929).

位が兩成分の電位及び成分の量に比例するものと假定して描いた電位-組成直線よりも下方に位置し、曲線の示す電位は直線の示す値より大である。

金屬間化合物に於けるイオンは、固溶體に於ける場合よりも一層強固に結合してゐる。従つて金屬間化合物の電位は、成分の電位と量とより比例的に計算せる値より一層遠ざかり、遙に大なる電位を有すべきである。けれども此等組織成分の格子の構造並に其の格子に在るイオンの性質と、此等組織成分の電極電位との關係に就ての研究は、極めて少く、Tammann 及び Kremann の研究を除いては殆ど存在しない。金屬結晶格子の構造に關する最近の學術は、未だ冶金學中の此重要にして同時に錯雜せる部分に研究を進めてゐない。従つて吾人は實際の試験に基いて、組織成分の電極電位値を判定せねばならない状態にある。

IV.

電解質溶液中に於ける合金の状態を察知するには次のことを知る必要がある。

1. 金屬學的研究によつてその合金の組織を知ること。
2. 組織成分の電極電位を實測すること。斯くして得られた知識を根據として、次のことを解決せねばならない。
 - a. 相異なる電位を有する種々の組織成分の複雑なる組合せに於て、如何なる成分が陽極となり、如何なる成分が陰極となるか。
 - b. 陰極及び陽極の表面積の比が、金屬崩壞の現象に如何なる影響を及ぼすか。

従つて多極電池及び陰極、陽極の表面積の割合に就ての研究を進める必要があり、更に進んで皮膜の生成、電極電位の變化並に種々の第二次的現象を顧慮しつつ、極めて正確に問題を解決せねばならない。

V.

多極電池の問題は次の方法で解決し得られる。電解質溶液中に在る金屬の各組織成分は電極として作用する。今電解質溶液中に在る電極系を $I, II, III, IV \dots N$ とし夫々 $V_1, V_2, V_3, V_4 \dots V_n$ なる電位を有とする。此等の電極は互に短絡してゐる（金屬内に於ける組織成分の結合）。吾人は此等電極を任意の方法（例へば電位の大いさの順序）に排列し行に結んだ場合の電池系に就ての既知の法則を利用し、何れの電極が陽極となり、又何れが陰極となるかを判定し得られる。

今上述の電位が次の如き關係にあるとする。

$$V_1 < V_2 < V_3 < V_4 < \dots < V_n$$

任意の電極 X を考へると、 X は之より小なる電位を有する電極系の外項となり、同時に又之より大なる電位を有する電極系の外項となる。而して X は兩電極系に於て反對の作用を爲

すこととなる。外項の間の電位の差は極大であるから、吾人は此場合外項の作用のみを考へる。若し $V_n - V_x > V_x - V_1$ であるならば電極 X は陽極となり、此逆も亦真である。若し $V_n - V_x = V_x - V_1$ であるならば、電極 X は全電極系を二分し、 $N \cdots X$ は陰極となり、 $X \cdots 1$ は陽極となる。上の等式を V_x に就て解くと

$$V_x = \frac{V_n + V_1}{2} \quad .$$

となる。此規則は多くの實例に就て確證された⁽¹³⁾。

VI.

陽極及び陰極表面積の相對的關係が腐蝕現象に及ぼす影響は、次の如き理論的陳述並に實驗に基いて決定された。酸素によつて復極される電氣化學的槽内に起る現象は I. 章の陳述に基き、相關聯せる次の七つの過程形式で述べられる。

1. $M_s^+ \rightarrow M_l^+ \cdots \cdots$ (陽極に於ける) 金屬の溶解。
2. $A_{陰極}^- \rightarrow A_{陽極}^- \cdots \cdots$ 陰極より陽極へのイオンの移動。
3. $\ominus_{陽極} \rightarrow \ominus_{陰極} \cdots \cdots$ 金屬内に於ける電子の流動⁽¹⁴⁾。
4. $H^+ + \ominus \rightarrow H \cdots \cdots$ (陰極に於ける) 分極作用。
5. $H_{陽極}^+ \rightarrow H_{陰極}^+ \cdots \cdots$ 陽極より陰極へのイオンの移動。
6. $\frac{H}{H} + \frac{H}{H} + O_2 \rightarrow 2 H_2O \cdots$ (陰極に於ける) 復極作用。
7. $O_2(\text{大氣}) \rightarrow O_2(\text{溶液}) \rightarrow O_2(\text{陰極面}) \cdots$ 大氣中より陰極への酸素の滲透。

1~6 の現象は異なる速度を有するが、常に著しく大なる速度を以て進行する。7 の現象は、大氣-電解質溶液-陰極面なる系の各部に於ける相異なる酸素の濃度によつて制約せられ、且液體及び陰極に於ける吸着層の抵抗に逆つて進行する所の滲透作用であるから、1~6 の現象に比し其速度極めて小である。即ち現象 7 は相關聯せる諸現象中最小の速度を有し、従つて此速度が一般に相關聯せる全現象の全的速度を決定するのである。

此ことから直に、陽極面及び陰極面の相對的大いさの金屬の崩壞(即ち腐蝕)に關する法則が生じて來る。

陽 極:

陽極表面積の變化は上述の現象の速度に影響を與へない。何となれば酸素の滲透速度及び復極現象は、此變化に無關係なるが故である。陽極表面積の變化は、陽極面の單位面積に對する崩壞量を變ずるが、陽極全面に就ての崩壞全量に變化を與へない。

(13) Akimow, loc. cit. S. 7. (14) 導體内の抵抗は極めて小であるを豫想されてゐる。

陰 極:

陰極表面積の増すに従ひ、酸素を溶解してゐる電解質溶液と陰極との接觸面は増大し、單位時間に陰極面に達する酸素分子の量は増加する。従つて陰極に於て單位時間に酸素によつて酸化される水素原子の数は、酸素分子の量に比例して多くなる。斯くして相關聯せる現象の全連鎖は速度の大なる方向に推移するのである。

要するに現象の全速度は陰極表面積の増加につれ増大し、此逆も亦眞である。陽極表面積は金屬の崩壊に關係なく、陰極表面積が崩壊量に比例すると云ふ法則の實驗的證明を圖示したものが第5圖及び第6圖である。

第 5 圖

縦軸：一電流 (mA)、金屬の崩壊量は之に比例す
横軸：一陽極面積 (qcm)、此場合陰極面積は一定とす

第 6 圖

縦軸：一電流 (mA)、金屬の崩壊量は之に比例す
横軸：一陰極面積 (qcm)、此場合陽極面積は一定とす

VII.

復極現象の制限的作用の法則から、金屬崩壊の速度と其系（電解質溶液）内に於ける内部抵抗との關係を導き出すことができる。此系に於て若し復極の速度が一定であるならば、内部抵抗の増加及び減少は金屬の崩壊速度に影響せぬ筈である。此推定は實驗的に證明された。實驗形式を示すと第7圖の通りである。

固定陰極と可動陽極との間の距離を變じて、此系の内部抵抗の増加及び減少を起した。第8圖に實驗結果を示した⁽¹⁵⁾。

曲線は横軸に平行であり、即ち内部抵抗は變化しても金屬崩壊の速度は變化しない。復極速度は陰極附近の溶液中に例へば H_2O_2 を添加すると著しく大きくなる。従つて電流計の読みと電極間の距離との關係を示す線は、 H_2O_2 を添加せず陰極の状態が一定なる場合の線と相違するのである（第9圖参照）。此場合内部抵抗の増加は Ohm の法則に相應して、金屬崩壊の速度を減少する、而して此逆も亦眞である。

(15) 茲で金屬崩壊の速度は電流の測定によつて求められた。Faraday の式に従つて電流の値より、金屬崩壊の速度を換算することができる。

第 7 圖

第 8 圖

縦軸は電流計の読み、横軸は電極間の距離 (cm)

第 9 圖

縦軸は電流計の読み、横軸は電極間の距離 (cm)、實線は H_2O_2 を添加しない場合、連鎖線は陰極附近に H_2O_2 を添加した場合を示す

VIII.

組織腐蝕に関する新理論の輪廓、並に化學的不變性と組織との關係を究明する方法に對する暗示を、吾人は既に前章に於て述べた。實驗的根據に基き、更に此理論の研究を進むる爲めには、次のことを行はねばならない。

1. 金屬系内に存する組織成分の電極電位を嚴密に測定すること。
2. 組織の變化、金屬表面に起る陽極部及び陰極部の分配及び組織成分の崩壞現象を、直接觀察すること。

吾々⁽¹⁶⁾は 1 の研究を Al-X 系合金に就て行つた。茲で X は Cu, Fe, Mn, Mg 及び Si である。Al を含む二成分系合金に就ては、各國の諸研究所並に吾々の試験室に於て、根本的研究が行はれた。それ故此等の系に就ては種々の實驗的根據がある。該研究に際しては此點を考慮し、試片として此等合金系を用ひた。Al 含量大であり且最も多く使用されてゐる Al 合金の組織成分 $CuAl_2$, $FeAl_3$, $NiAl_3$, $MnAl_3$, Mg_2Si 及び Si に就て、3% 食鹽溶液中に於ける電位の測定を行つた。純 Al 並に Cu-Al, Al-Zn 及び Al-Mg 固溶體の電位は既に著者並に共同研究者によつて研究せられ、又 Bosshard によつても測定せられた⁽¹⁷⁾。腐蝕現象は Al-Zn, Al-Cu, Al-Mg, Al-Mn, Al-Fe 及び Al-Si 合金に就て觀察した。然し此研究は未だ完了してゐない。從つて最終の結果に就て何等か述べることは早計であるが、實例として二三の實驗的根據を擧げて置かう。上述の金屬間化合物の電位は、特殊の方法で作つた單結晶に就て測定した。試片が果して單結晶であるか否かは、X 線寫眞によつて檢查した。試片 $CuAl_2$ に就て

(16) A. S. Oleschko と著者との共同研究。 (17) Erste Mitt. Neue Intern. Verb. f. Materialprüf. Abt. A, S. 293 (1930), vgl. Korr. u. Metallsch. 7 (1931) 113.

のラウエ法による X 線寫眞⁽¹⁸⁾を示せば第10圖の通りである。此寫眞により眞の單結晶を用ひて電位を測定したことが認められる。3% 食鹽溶液を用ひ 25 時間に互り測定した電位の値を示せば第2表の通りである。

組織の腐蝕状態は次の方法で觀察された。即ち研磨せる試片を研磨面が上向になるやうに平底の皿に入れ、此皿を顯微鏡の試片臺上に置き、然る後電解質溶液として 3% 食鹽溶液を此皿に注ぎ、

斯くして起る腐蝕現象を顯微鏡によつて觀察した。又標準カロメル電極の尖端を皿内の溶液中に浸し、顯微鏡的觀察と同時に電位の測定を行つた。次に電解質溶液中に指示薬としてアリザリンのアルコール溶液を加へた。アリザリンは $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及

び Al_2O_3 と結合し赤色を呈し陽極面を指示する。此場合陰極部は紫青色を呈する。てん草を添加して溶液の粘度を増し、着色部の消散を阻止した。

二三の實驗結果を示せば第11圖 a、第11圖 b 及び第12圖の通りである。90 Al, 10 Zn 合金は約 -0.7 V の電位を有し、純 Al の電位 (Bosshard によれば約 -0.50 , 吾々の測定によれば -0.63) より小である。Al は 18% Zn (15°C に於て) 迄固溶體を作る。從つて激しい腐蝕は豫想し得られないのであるが、實際上此合金は著しく小なる耐蝕性を有してゐる。組織腐蝕を觀察して此現象が明となつた。即ち腐蝕は結晶粒の境界に起り、境界及び其附近が陽極である。斯かる現象は合金中に於ける Zn の不均一なる分布に基くと考へられる。境界面附近に於ける Zn の濃度が、結晶粒の内部よりも大なる可能性は、Al-Zn 状態圖により暗示される。

90 Al, 10 Cu 合金の腐蝕を顯微鏡的に研究して次のことを確めた。介在物 CuAl_2 は正の電位を有してゐるから陰極となり、固溶體 Al-Cu (Cu 含量小なる爲に此電位は純 Al の電位に著しく近接してゐる) の結晶粒面は一般に合金の陽極部となる。三つ或はそれ以上の組織成分を有する合金に就て觀察せる現象は、多極電池の法則に基いて説明されねばならない。興味ある現象の詳細なる觀察と、個々の現象に關する力學的考察は、此報告の目的の範圍外にあるから、茲には述べることを略する⁽¹⁹⁾。多極電池の法則竝に陽極面及び陰極面の大きさの影響に

第 10 圖

結晶 CuAl_2 のラウエ法による X 線寫眞

第 2 表

組 織 成 分	始めの電位	終りの電位
CuAl_2	-0.38	-0.37
FeAl_3	-0.15	-0.20

(18) 總ての試片に就ての X 線的研究は、E. F. Bachmeteff によつて行はれた。(19) 此研究結果は研究完了後發表する豫定である。

第 11 圖 a. $\times 150$

90% Al, 10% Zn 合金を腐蝕せざる場合

第 11 圖 b. $\times 150$

90% Al, 10% Zn 合金を63時間腐蝕せしめた場合、暗い部分は淡赤色を呈す

第 12 圖 $\times 200$

90% Al, 10% Cu 合金を40時間腐蝕せしめた場合、地は赤色、介在物は青色を呈す

第 13 圖

Kristallgrenze	結晶境界
CuAl ₂ Einschlüssungen	介在物 CuAl ₂
Feste Lösung	固溶體

就ての法則を利用する一つの實例を示さう。W. O. Kroenig はデュラルミンの組成と耐蝕性との關係を研究し⁽²⁰⁾、Al-Cu 合金は激しい粒間腐蝕（結晶粒の境界に著しく行き互る腐蝕）を示すが、此合金に Mg（極めて小なる電位を有す）を添加すると耐蝕性に明瞭なる變化が起る、即ち腐蝕は結晶粒内に進行し、粒間腐蝕は殆んど全く認められなくなると云ふ結果を得た。

電解質溶液中に在る Al-Cu 合金の組織を形式的に示せば第13圖の通りである⁽²¹⁾。

(20) Korr. u. Metallschu. 6 (1930) 25/34. (21) 茲では加工及び熱處理を施した合金に就て記述してゐる。然るに少し前に述べた 90 Al, 10 Cu 合金に就ての研究は鑄放しの合金に就て論じてゐる。故に兩者の場合は組織腐蝕状態を異にする。

此場合恐らく $V_2 > \frac{V_1 + V_3}{2}$ なる関係があり、金屬表面の分配は次の如く起る。

陰極：—介在物 CuAl_2 , 固溶體 Cu-Al

陽極：—結晶粒間の境界面

Al と固溶體を作る Mg を添加すると、結晶粒の内部に於ける電位は減少し（固溶體 Al-Cu-Mg を生成す） $V_2 < \frac{V_1 + V_3}{2}$ となり、表面の分配は次の如くなる。

陰極：—介在物 Cu-Al_2

陽極：—固溶體 Cu-Al-Mg 結晶粒間の境界面

斯くして金屬の崩壊は、結晶粒間の境界のみならず結晶粒（固溶體の）内にも起り、陽極面積は増し陰極面積は減じ兩者の割合は變化する。

Mg を添加しない場合には、小なる面積を有する CuAl_2 が大なる面積を有する固溶體に接する境界を認めた（介在物 CuAl_2 + 固溶體の結晶粒）。兩者は共に陰極であり其境界は腐蝕されない故である。従つて固溶體結晶粒間の境界（陽極）の單位面積に對する腐蝕は極めて大であり、腐蝕の際立つて著しい粒間現象が起つたのである。 Mg を添加して表面の分配が變ずる場合には、大なる陽極面（固溶體結晶粒 + 結晶粒間の境界）が比較的小なる陰極面（介在物 CuAl_2 ）と相接して認められた。而して金屬の崩壊は大なる陽極面に分布して起り、粒間腐蝕の現象は消滅して認められなかつた。

著者は此論文に於て組織腐蝕の理論を構成した。此理論は廣く多方面より研究考察せられ、今日尙存する缺陷の補足に對する暗示を與へられねばならない。實驗的根據の蒐集、研究方法の改善及び多面的觀察によりて得られる結果の考察が重要である。金屬系の組織腐蝕の理論を構成することによつて、合金腐蝕の研究に一定の觀念を與へ、耐蝕性合金の製造に關する問題を、計算によつて解決し得る他の工學的問題の程度に、向上せしめたい希望を有してゐる。吾人が如何なる程度まで進み得るかは、今後の實驗に俟たねばならない。