材 料 の 水 に よ る 腐 食 の 基 礎 研 究

米国原子力委員会研究部門によって援助された計画の概要*

R. R. Nash**

1. ま え が き

米国原子力委員会の研究部門では物理現象の研究計画の一部として、物質の表面の化学と物理に関して広い分野の研究を計画している。これらの研究結果はすべて公開であり、研究の題目、範囲および方法などはすべて研究責任者の考えによってきめられる。また研究範囲は広く、たとえば表面反応の基礎的電気化学や熱力学、表面の挙動に対する表面構造や格子欠陥の役目、放射線照射の影響などが含まれている。

次にはそれらの研究について概説するが、説明の便宜上三つの項目に分類して説明する。すなわち、

- 1) 基礎的電気化学現象
- 2) 組織と表面挙動との関係
- 3) 材料と環境条件の影響

であり、これらについての問題の種類と研究方法について述べるが、詳しいことは研究者に問合わせるか、またこれらは前述のように公開であるから、いずれは論文として発表されよう。

2. 基礎的電気化学現象

本問題に関する研究で進行中のものには基礎的電極反応、表面反応の熱力学と動力学、腐食抑制の機構、受動態および相間の凝集エネルギーなどがある。

2.1 オークリッジ国立研究所

G. H. Cartledge とそのグループの研究の題目は腐食の化学であって電気化学的な腐食とその抑制に關した電極反応の基礎的な研究である。実験方法としては所要の環境での電流と電位との定量的関係を求めることで、それから理論的考察を行なっている。約7年前から始めた初期の研究は主として次の三つの互に関係のある題目に集中されている。すなわち、

- 1) 種々な腐食環境でのステンレス鋼とジルコニウムの電気化学。
- 2) XO_4^{n-} 形イオンによる無機質腐食抑制剤の作用。
- 3) 受動態の性質と受動態化の過程。

これらの結果は順次文献に発表されているが、これら

の実験から出てくる重要な結論によると、ステンレス鋼が腐食に関して本質的に鉄と異なっていると考えことは正しくなく、主な差異はステンレス鋼が酸素によって受動態化する場合が多いことで、この被膜のためにすぐれた耐酸性が得られる。

さらに最近の研究は腐食とその抑制の動力学に集中されており、ことに吸着が重要な役割をすること、抑制剤を含む媒質中での鉄電極の分極作用は競合吸着によること、ジルコニウムの陽分極による被膜形成の作用などに興味向けられている。そのほか抑制剤の存在によって受動態化したステンレス鋼、ジルコニウムおよび鉄などの電極における還元反応の解析、ことにウラニールイオンと第二銅イオンの還元が研究されている。

2.2 エモリー大学

本研究の表題はガラス電極による精密測定 (25° と 100°C の HCl と HBr 溶液に対する応用) であって、高温でのガラス電極による測定が E. L. Clever により行なわれている。それは 1) ガラス電極-HCl-AgCl-Ag と 2) ガラス電極-HBr-AgBr-Ag で 25~100°C の間 10~15°C 間隔で測定している。起電力はエレクトロメーター-ポテンシオメーターにより測定し、温度は室温付近では 0.01°C、高温では 0.05°C に保った。

2.3 ステッソン大学

同様に高温での起電力測定の研究が J. V. Vaughen により行なわれている。この場合は基準電極として臭化水銀-水銀極が用いられた。

2.4 ユタ大学

H. Eyring は腐食の電気化学なる題目で格子歪が腐食に及ぼす影響を研究している。固体はその材料と環境とに固有な表面被膜を形成する。ソ性変形や切削などによって得たきれいな金属が電解質に接すると過渡状態の電位を示し、それは次第に定常状態の値に変化する。この過渡期の電位は形成される被膜の特性を示すが、これは “Strain Electrometry” とよばれる。

2.5 インディアナ大学

Debye と Hückel によるイオン間引力の理論を極希薄電解質溶液の活量係数のイオン電荷、大きさ、濃度および温度による変化に応用して、F. T. Gucker は強電解質の性質を説明した。研究の表題は溶液の熱力学的性質となっている。

* 訳者: 伊藤伍郎 (金属材料技術研究所)

** Division of Research, U. S. Atomic Energy Commission
(原文) Fundamental Research in the Aqueous Corrosion of Materials. A Summary of Programs Sponsored by the Division of Research, USAEC, US-AEC-Rep. TID-7587 (1959)

2.6 オレゴン大学

W. N. Graven は原子炉材料の腐食の電気化学的研究として紫外線照射でジルコニウムやニオブに形成される陽極酸化被膜についての photogalvanic な影響を観察した。この影響をさらに詳しく調べるために紫外線の強さと波長が電極電位の変化に及ぼす影響を研究している。

2.7 コンペアー科学研究所

R. J. Good は液体表面の熱力学として液体間の表面と面間の張力を測定し、相間の凝集力のエネルギーを理論的に考察した。そのやり方は次の通りである。

- 1) 気泡圧力法または落下荷重法によって混合しない液体金属間の面間張力の測定。
- 2) 混合しない有機液体間および有機液体と液体金属間の面間張力の測定。
- 3) 熔融塩と熔融金属との間の面間張力の測定。
- 4) 面間張力の温度係数の測定。
- 5) 上記の各系、特に熔融塩の表面張力の測定。

2.8 バージニア科学研究所

H. Leidheiser は沸騰酸中での金属の腐食なる表題で金属がそれより陰極的な金属と電氣的に接触したり、または合金元素として添加することにより侵食率に及ぼす影響について研究した。たとえば白金族の金属は沸騰 2M 塩酸中でそれより陽極的な金属を著しく腐食するが、その程度は週期律表におけるその金属の位置が大きく影響する。問題としては次のような点がある。

- 1) 白金がそれより卑な金属と接触した時にその腐食を加速する程度が異なることがあるのはなぜか。
- 2) 沸騰塩酸中で鉛、錫またはカドミウムと接触した銀や金の表面の被膜形成の性質と機構。
- 3) 銀—パラジウム合金と接触したニッケル、コバルトおよび錫の腐食度が合金成分によって変化するかどうか。
- 4) 錫がクエン酸中で銅—ニッケル合金と接触したときにその合金成分によって錫の腐食度がどう変化するのか。

3. 組織と表面挙動との関係

この題目に関した研究には吸着現象、被膜形成の機構、欠陥が表面反応に及ぼす影響などがある。

3.1 アメス研究所

ここでの基礎的界面物理化学の研究は R. Hansen と L. S. Bartell の指導によるもので、field emission による金属面への吸着の研究、空気と水の界面における表面張力を界面活性剤により減らす研究、金属と電解質の界面の二重層のインピーダンスの測定による電極反応の研究、ellipsometer や可視および紫外のスペクトル写真および電子回折による金属表面被膜の研究、金属面に

吸着された極性の有機分子の紫外および可視スペクトルの研究などが行なわれている。

3.2 シカゴ大学

R. Gomer は水中腐食の生成物の構造を field and ion emission によって研究し、また腐食がどの結晶面から始まりそして方位によってその速さがどう変るかを調べようとしている。Field and ion emission 法を用いるにはまずその特性のよくわかっていないタンダステンとニッケルについて行ない、それに成功すればアルミニウムについて、たぶんその whisker についてやる計画をしている。

3.3 オークリッジ国立研究所

J. V. Cathcart は金属表面の化学的性質の研究として保護的酸化被膜の規準とそれに及ぼす放射線照射の影響についての研究をしている。従来の説によると金属とその酸化物の容積比が酸化物の保護性の程度をきめるとされているが、アルカリ金属あるいはニオブ、タンタルなどではこの考えはあてはまらないこと、また酸化中の拡散が容積比と少なくとも同程度に重要であることなどを電子光学的研究により追究している。また照射中にニオブの酸化に起こる変化や酸化速度に及ぼす影響なども研究中である。

F. W. Young, Jr. と L. H. Jenkins は金属表面の化学反応の機構と放射線照射の影響を研究中である。金属表面の反応速度はその結晶面によって異なるが、同一結晶面のなかでも速度が一樣ではないことから、結晶の欠陥の影響の研究が開始され、ガス中の酸化、高真空中での加熱食刻、水溶液中での溶解、食刻としての転位の観察などが研究されているが、特に転位の影響に重点がおかれている。

3.4 バージニア大学

A. T. Gwathmey は完全に近い単結晶の成長と性質について研究している。多くの結晶はある条件下では転位により成長するので、転位をなるべく減らす方法が望まれるが、このような研究は成長の機構解明に資するばかりでなく転位が物理的および化学的性質に及ぼす影響を明らかにするのに役立つ、理論的な興味ばかりでなく、多くの分野に実際的な重要性をもたらすであろう。

4. 材料と環境条件が表面挙動に及ぼす影響

4.1 アルゴンヌ国立研究所

J. E. Draley と協力研究者たちは原子炉材料の水による腐食の機構とその影響因子について研究している。取りあげた材料の耐食性がいずれも腐食生成物である酸化被膜に依存しているので、それを通して腐食が進行する過程の主な特徴を求めることが研究の最終目標となる。まず初めの研究対象はアルミニウム、ジルコニウム、ウランおよびマグネシウムに限られているが、この

種の研究はさらに広い範囲に広がるものと考えられる。高温水腐食に関する初期の研究によるとアルミニウム、ウランそしておそらくジルコニウムの腐食は腐食生成物として発生する水素の一部によって加速される。そこで金属表面に強く陰極的な第二相が少しばかり存在して水素ガスを発生するようにすればこの種の腐食は減るかまたはとめることができる。これらの研究は文献にすでに発表されている。

最近では高流速で高温 (200°C 以上) の水中のアルミニウム合金の腐食を研究し、腐食挙動の変化を説明しようとしている。それには鉄の裏金をつけたアルミニウムのダイアフラムを通して腐食で生成した水素が拡散する速度を測って、水素が腐食生成物被膜を透過する速度と腐食挙動との関係を求めようとしている。また問題になる合金元素の電溶圧に及ぼす分極電流の影響を求めて、上に述べた防食の電気化学的理論の合理性をためそうとしている。ジルコニウムとその合金の腐食を腐食で生成した酸化物の性質、すなわちその電気抵抗と下地金属の組成や酸化物生成状況との関係を求めることによって研究している。また金属表面の構造と腐食被膜とを電子顕微鏡および回折で研究し、その関係を求めようとしている。

4.2 ジェネラルアトミック研究所

M. T. Simnad は放射線照射が金属の表面反応に及ぼす影響について研究している。研究の対象は金属、金属の酸化物および水素化物で、放射線としては中性子線、ガンマー線、陽子および電子線などである。特に力を入れているのは下記の三つの現象に及ぼす照射の影響である。

1) ガス—金属およびガス—金属—酸化物反応：これらの反応速度は反応生成物である固体被膜を通してのイオンの移動に依存するので、イオン化性放射線照射によ

り強く影響される。

2) 種々の溶液中での金属および固体酸化物の腐食度：腐食度は電極電位の測定に関連させて求めることができる。すなわち局部陰陽極部の分極の変化はそれらの腐食電流の変化と関係があるとするものである。

3) 水溶液中での金属の電極電位：金属の電位はその組織の変化に敏感に対応するので照射による自由エネルギーとエントロピーの変化を測定するのに使えそうである。

4.3 ジョンホプキンス大学

H. E. Hoelscher は固体と液体との界面に起こる反応の化学的動力学の理論および実験について研究している。実験としては流体のトンネル内での平板の溶解速度が板の位置、流速、流体の力界、温度濃度などによってどう影響されるかを、復極剤を含む無機酸（たとえば塩酸）または硫酸第二鉄溶液中での亜鉛の溶解、塩化銅アンモン溶液中での銅の溶解、希硝酸中での錫の溶解および塩化第一錫と塩酸水溶液中での沃素の溶解などについて検討している。理論的解析としては適当な化学反応速度方程式を仮定し、それによって濃度境界層を通しての濃度勾配を表わす常数を求めている。

4.4 ミソーリー大学

M. E. Straumanis と W. J. James は Hoelscher と似た研究を行なっている。この研究の目的は Hf, Zr, Ti, Be, V, Th などの金属とそれらの酸化物や窒化物が弗酸その他の酸中での挙動に関連して添加塩や分極の影響、溶解速度、溶解の基礎反応などを求めることにある。この研究の結果は必ずしも実用に結び付かないが、腐食反応の基礎的知識を与えるものである。実験には金属または腐食剤中の不純物の影響の定量的研究も含まれている。

電気メッキブリキの耐食性 (第1部)

空気のない酸性液中における錫、錫鉄合金、鋼の電気化学的研究*

G. G. Kamm** & A. R. Willey**

まえがき

大抵の食品容器のなかにおけるような、空気のない体系では、錫は鋼を電気化学的に保護するということが Kohman, Sanborn¹⁾ および Lueck, Blair²⁾ によって発

見されて以来、ブリキの腐食のメカニズムについて、非常に多くの研究がなされてきた。Culpepper, Moon³⁾, Hoar⁴⁾, Morris, Bryan⁵⁻⁶⁾ の報告はブリキ腐食の因子をさらによく理解するのに貢献した。その他の多くの研究者が各種の食品中におけるブリキの挙動に関した知見を報告している。1949年の終りまでのこの問題についての文献の完全な展望が Hartwell⁷⁾ によって行なわれている。

* 訳者：北村 一 (東洋製缶，東洋鋅鉄総合研究所)

** American Can Co.

(原文) Corrosion Resistance of Electrolytic Tin Plate (Part 1) Electrochemical Studies of Tin, Iron-Tin Alloy, and Steel in Air-Free Acid Media, *Corrosion*, Vol. 17, No. 2, 77 t~84 t (1961) Feb.