グを補い、週末にはまるごと取り替えねばならなかった。

工場の他の腐食性液のポンプのバックシムも程度は軽い
が、やはり腐食し、十分に耐えるものはなかったので、
結局平均毎週1人5時間はバックシム取り替えに食われ
た。バックシムだけではなく、スリーブもやはり痛んだ
(図9参照) スラリーポンプのステンレスのスリーブも
60~90日で取り替えを要した。

時には工程中に故障を生じて操業を停止させたことも
あった。いろいろの形のバックシムを試みたあげく角編み
のアスベスト紐に短期効力の滑剤をつけたものとした
ら、時々調節するだけで従来1週間だったものが6週間
も使えるようになった。同時に高価なスリーブの取り替
えも必要がなくなり、18ヵ月経過してもまだ良態である。
もちろんこのための操業停止も完全になくなった¹⁶⁾。

その他の起こりうる問題

このようにライニングや塗装や耐食材料などのよろし
きを得た選択などで各方面の産業界が成果を収めてきて
はいるが、まだポンプの腐食で未解決なものも少なく
ない。中には問題をあまり気にせずポンプの寿命は短かい
もの、時々取り替えるよりほかに方法はないものと決め
こんでいる人も少なくない。

メーカー側にも耐食性を考えて適切な材料を選定する
のは使用者側の責任だと考えているものも少なくない。
つまりそれぞれの用途にピッタリ適合した材料の判断に
は使用者が適しており、よりすぐれた権威者であると考
えている¹⁷⁾。しかし度々事故が繰り返えされることは、
必ずしも使用者がメーカーよりすぐれた判断を持つとは
限らないことの証拠である。

むしろ使用者は腐食事故を避けるためには時にはメー
カーの経験にたよる必要もあるのである。けれども、ポ
ンプの使用条件を十分詳細に使用者が与えないかぎり、
むしろこの経験を正しく活用することは不可能である。

引用文献

- 1) A Guide to the Selection of Durco Corrosion Resisting Materials for Severe Chemical Services, Bulletin A/5b. Duriron Company, Inc., Dayton, Ohio.
- 2) Thomas E. Johnson: Buying Chemical Pumps. *Chem. Eng.*, 138~142 (1963) Aug. 5
- 3) Private communication from Cecil O. Smith, Humble Oil & Refining Co., Tulsa, Okla., Oct. 9, 1963
- 4) Inter-organization correspondence on pumps for corrosive service B. F. Goodrich Chemical Co., Cleveland, Ohio, Oct. 11, 1963
- 5) Rubber Covered Pumps: Bulletin 981. Buffalo Pump Division of Buffalo Forge Co., Buffalo, N. Y.
- 6) Private communication from E. B. Backensto, Socony Mobil Oil Co., Inc., Paulsboro, N. J., Oct. 21, 1963
- 7) Private communication from R. McFarland, Hills-McCanna Co., Carpentersville, Ill., Oct. 3, 1963
- 8) Private communication with W. G. Frost, General American Transportation Corp., Chicago, Ill., Oct. 14, 1963
- 9) Fred H. Antunes: Understanding Pump Wear. *Plant Engineering*, 141~144 (1962) Oct.
- 10) Private communication with L. W. Gleekman, Wyandotte Chemical Corp., Wyandotte, Mich., Nov. 6, 1963
- 11) Private communications with William R. Brady, American Hard Rubber Co., Butler, N. J., Oct. 24, 1963
- 12) Private communication with Donald K. Gedman, Madden Corp., Chicago, Ill., Oct. 14, 1963
- 13) Private communication with K. R. Berggren, Buffalo Pumps Division of Buffalo Forge Co., Buffalo, N. Y., Oct. 8, 1963
- 14) Profit with Glassed Pumps. Bulletin published by Goulds Pumps, Inc., Seneca Falls, N. Y.
- 15) L. W. Gleekman: Discussion of Article by Jack E. Piccardo. Design and Materials for Reduced Pump Corrosion. *Corrosion*, 15, 473 t~476 t (1959) Sept.
- 16) News release date Sept. 30, 1963, prepared by Gray & Rogers, Inc., Philadelphia, Pa., for Raybestos-Manhattan, Inc., Packing Division.
- 17) I. John Niemkiewicz: Canned Pumps Solve Process Problems. *Chem. Eng.*, 69, 117~120 (1962) Feb. 19

鉄の陽極的活性化*

V. D. Kashcheev, B. N. Kabanov & D. I. Leikis**

すでに不動態化している金属を十分貴な電位から出
して陽分極させると、腐食速度の増加がみられる。これ
は金属の過不動態化するなか金属の陽極的活性化による
ものである。過不動態においては金属と酸化皮膜の両者

が高原子価イオンを形成して溶解するので、その結果と
して金属の溶解速度も増大する^{1~3)}。金属の陽極的活性
化にはそれに特有なある変った様相がある。Cl⁻ および
ClO₄⁻ イオンによる鉄の活性化はアルカリ性溶液の場合
だけ陽分極に関して研究されている¹⁰⁾。活性化はある定
まった十分貴な電位に達したときにだけ起こるものであ
ることが知られている。活性化は Cl⁻ が電極の一部に
吸着し電極表面で吸着している酸素あるいは水酸化物と
置換するときに起こる。これは Fe→Fe²⁺→Fe(OH)₂ の

* 訳者: 小林豊治 (金属材料技術研究所)

** B. H. Tytell (Consulting Engineer, 37 Oak Street, Greenwood, Massachusetts) による *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 147, No. 1, 143~145 (1962) からの英訳 (原文) Anodic Activation of Iron, *Corrosion*, Vol. 20, No. 2, 54 t~56 t (1964) Feb.

反応を抑制していた不動態を還元するが、電極を完全に活性化する程度までには還元しない⁴⁾。Cl⁻・O₂⁻ イオンの活性化作用は Cl⁻ イオンの活性化作用よりかなり弱いけれども、その効果は ClO₄⁻ イオンが鉄面に吸着し酸素と置換する能力によって説明される。

筆者らは鉄の陽極的活性化が酸性溶液中においても起こるものかどうかを確かめ、さらにこの現象のよってきた原因を究明することが興味あるものと考えた。反応の正しい理解が金属の不動態化機構を確立し、不動態の性質を正しく理解するうえの助けとなるという点からみて、この問題は重要である。

既に知られているとおり、ある研究者は鉄系金属の不動態化は金属表面における皮膜の形成によるものとしており⁵⁻⁷⁾、また他の研究者は不動態は金属表面における酸素の吸着によって起こるものと主張している^{8,4)}。

本研究の電極材料には電解鉄を使用し、これを精製水素気中で再溶融し、直径 0.2 mm の線に引延した^{*1}。鉄線は十分に脱脂し、真空中でガラス内に封入した。測定前に細かい研磨剤でガラスを取り除いて長さ 1~4 mm の線を裸にし、湿潤したガラスの微粉末で研磨した。次いで 2 N 沸騰アルカリで脱脂し蒸留水で水洗した。測定はすべて濃度 1~5 N の H₂SO₄ および HClO₄ の蒸留水溶液中で行なった。

鉄電極の陽極的挙動は分極曲線の作製と容量測定によって研究した。電位は増幅度 50,000, 時定数 $T=10^{-5}$ sec を有するポテンシオスタット^{*2}を用いて設定した。

陽極領域への電位の移動は 100 mV の間隔で断続的

図 1 定電位法による陽分極曲線

図 2 電位の毎移動(定電位)後にオシログラフで観測された陽極電流密度の時間的变化

に行なった。電位の毎移動後における電流の時間的变化はオシログラフ ENO-1 に記録した。容量測定と電極インピーダンスの抵抗成分の測定は分極曲線の測定と同時に実施し、通常のブリッジ装置によって行なった。

1 N H₂SO₄ 中の鉄に対する電位・電流関係曲線を図 1 A に、1 N HClO₄ 中のそれを図 1 B に示す。両曲線の a-b 部分では、電位の毎移動ごとにおける電流の時間的変化の状況が他の研究者によって得られた結果^{3,5)}に類似している。電流が瞬間的に増加したのち(図 2 A, a), 電極の不動態が増大するにつれ急速にもとの値に低下する(図 2 A, b)。電位の断続的増加がさらに進むと、曲線の形状はそれぞれの酸で異なるようになる。

硫酸の場合、電流の初期増加は上述のようにほとんど瞬間的に起こり(図 2 A, c), 不動態化に基づく電流の減少は弱まる(過不動態化)(図 2 A, d)。電流と電位の定常値は Tafel 則に従う(図 1 A)。HClO₄ の場合には、毎回断続的な増加と急速な減少ののち(図 2 B, c, d), 電流の著しい増加が観測される。0.05~0.1 V の電位の断続的変化ごとに電流が 100~1,000 倍増加する(図 2 B, e)。陽極的活性化による電流の増加は硫酸中における過不動態開始の電位より卑な電位で始まる。新しい電

*1 鉄線は 0.005% Ni と 0.003% Cu を含有する。他の不純物は分光分析の検出感度以下の量であった。

*2 ポテンシオスタットは V. N. Alekseev と L. L. Konts が作製した。

流値は0.1秒で安定化する。比較的緩慢な電流変化は電極表面における化学変化⁹⁾を示すもので、初めは鉄の溶解をわずかに抑制し、次いで著しく促進させる。このように酸性溶液中では陽極的不動態化に伴って鉄の陽極的活性化が起こりうることが認められた。HClO₄ 溶液中ではアルカリ性溶液中におけると同様に¹⁰⁾、陽極的活性化後における Fe→Fe²⁺ 反応の速度は同じ電位差に対して陰極的に活性化した鉄の Fe→Fe²⁺ 陽極反応の速度よりもずっと低い。

HClO₄ 中における鉄の陽極的活性化は吸着性のものと考えることができる³⁾。この事実はわずかな電位変化で以上のような反応速度の大きな増大が起こることからわかる。先に活性化を受けたのちの不動態化においては鉄の微分容量の変化が小さいことからみて、HClO₄ 中における鉄の不動態化が吸着性のものであることは確実である。酸化皮膜の生成やその金属からの離脱はかなり大きな容量変化を生ずべきである⁸⁾。

HClO₄ 中の鉄の陽極的活性化において観察される電流の緩慢な時間的変化は、金属表面で ClO₄⁻ イオンによって置換される不動態化性の酸素の吸着速度が緩慢なことを示している。

したがって HClO₄ 溶液中では鉄の陽極的活性化が起

こるが、それはある定まった電位において ClO₄⁻ イオンの特定な吸着があり、金属表面で吸着している酸素と可逆的に置換するからであると結論することができる。同時に酸化皮膜は表面から非可逆的に離脱する。吸着した ClO₄⁻ イオンは鉄の溶解反応を抑制するが、その抑制作用は酸素の吸着による不動態化よりもかなり小さい。水素イオン化反応の場合にはこれと逆の影響がみられる¹²⁾。

文 献

- 1) V. P. Batrakov & G. V. Akimov: *DAN*, **89**, 321 (1953)
- 2) N. D. Tomashov & G. S. Chernova: *DAN*, **89**, 121 (1953); I. Epelboin, M. Froment & P. Morel: *Corr.-Anticorr.*, **8**, 383 (1960)
- 3) Y. M. Kolotyrtkin, V. M. Knyazheva & N. Ya. Buene: *Tr. N. Soveshet po elektrokhim. Izd. AN. SSSR*, **549** (1959)
- 4) B. N. Kabanov, D. I. Leikis: *DAN*, **58**, 1685 (1947); *Zh. F. Kh.*, **20**, 995 (1946)
- 5) K. F. Bonhoffer, K. G. Weil: *Z. Phys. Chem.*, **4**, 175 (1955)
- 6) Yu. F. Frank: *Z. Naturforsch.*, **4a**, 378 (1949)
- 7) K. Vetter: *Z. Elektrochem.*, **58**, 230 (1954)
- 8) B. V. Ershler: *Zh. F. Kh.*, **22**, 1390 (1948)
- 9) V. V. Losev, B. N. Kabanov: *Zh. F. Kh.*, **28**, 914 (1954)
- 10) L. V. Banyukova, B. N. Kabanov: *DAN*, **59**, 917 (1948); *Zh. F. Kh.*, **28**, No. 6, 1025 (1954)
- 11) M. A. Gerovich & R. I. Kaganovich: *Tr. Saveshch po elektrokhim. Izd. AN. SSSR*, **277** (1959)
- 12) E. A. Aikazyan: *Dissertatsia* MGU (1955)

訳者注: 英訳文に掲載されている図1および図2は英訳者が誤って修正しているので、邦訳文では露語原報の図を採録した。これに関連して文中の記事も原報によって若干の訂正を加えた。

³⁾ 白金の場合この電位領域において ClO₄⁻ の強い吸着があることは「電気化学的方法および放射性元素法による H₂SO₄ および HClO₄ 中の Pt における陽極的酸素発生反応機構の研究」に関する M. A. Gerovich および P. I. Kaganovich¹¹⁾ の実験結果によって知られている。

バクテリア腐食における硫酸塩還元*

Gerald A. Trautenberg**

自然界では硫化水素や黒色硫化鉄の広範な生成は珍しいことではない。しかし、多くの人々はこれらの化合物が硫酸塩還元バクテリアとして知られているある種の微生物の代謝の結果であることを実感していない。

硫酸塩還元バクテリアによる硫黄化合物の変化は生物学的現象において実用上非常に重要である。

ここでは種々の工業においてこれらのバクテリアに起因する二三の腐食問題を検討することにする。しかし、大部分は硫酸塩還元バクテリアの代謝の際の酵素およびエネルギー機構に関するものである。

これらの代謝の二三の過程は酵母や哺乳類の肝臓中の硫酸塩活性化と部分的に一致する¹⁾。ほとんどの生体は

細胞体の合成に必要な少量の硫酸塩を還元し得る。これは同化硫酸塩還元といわれている²⁾。

検出できる量の硫化物は同化硫酸塩還元によって硫酸塩から直接還元されない。しかし、生体の死滅や自然分解は硫化水素を放出させることができる。一方、嫌気性硫酸塩還元バクテリアは大量の硫化水素を生成するさらに小さい群に属している。これらの同化硫酸塩還元バクテリア中で硫酸塩は末端の電子受容体として嫌気性バクテリアに作用する³⁾。

経済上の重要性

鉄および鋼の非通気性腐食はこれらの微生物による最も広範な問題である。硫酸塩還元バクテリアはいかなる非通気条件下でも繁殖する。たとえば、これらは好気性バクテリアが作った陰極に蓄積した水素（電池作用腐食によって放出された水素）が環境を分極すると考えられ

* 訳者: 荒牧国次 (慶応義塾大学工学部)

** Drew Chemical Corporation, Boonton, New Jersey. (原文) Sulfate Reduction in Bacterial Corrosion. *Mater. Prof.*, Vol. 3, No. 2, 30~34 (1964) Feb.