- 4) F. C. Porter & S. E. Hadden: *J. Appl. Chem. (London)*, **3**, 385 (1953)
- 5) N. D. Greene & M. G. Fontana: *Corrosion*, **15**, 32 t (1959) Jan.
- 6) U. R. Evans: *Corrosion*, **7**, 238 (1951) July
- 7) M. Stern: *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 600 (1957)
- 8) M. Stern: *ibid.*, **102**, 609 (1955)
- 9) N. D. Greene: *Corrosion*, **15**, 369 t (1959) July
- 10) N. D. Greene, S. J. Acello & A. J. Greif: *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1001 (1962)
- 11) N. D. Greene & R. B. Leonard: *Electrochim. Acta*, **9**, 45 (1964)
- 12) N. D. Greene: *Corrosion*, **18**, 136 t (1962) Apr.
- 13) D. A. Shock, J. D. Sudbury & O. L. Riggs, Jr.: Proceedings of the First International Congress on Metallic Corrosion, p. 144. Butterworths, London (1962)
- 14) S. J. Acello & N. D. Greene: *Corrosion*, **18**, 286 t (1962) August.
- 15) H. J. Engell & N. D. Stolice: *Arch. Eisenhüttenw.*, **30**, 239 (1959)
- 16) *Chem. Eng.*, **60**, 300 (1953) May
- 17) *Chem. Eng.*, **60**, 302 (1953) June
- 18) E. D. Weisert: *Chem. Eng.*, **59**, 297 (1952) June.
- 19) M. G. Fontana: *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 103 A (1954) Jan.
- 20) W. G. Renshaw & P. R. Bish: *Corrosion*, **11**, 41 t (1955) Jan.
- 21) C. Edeleanu: *J. Iron Steel Inst.*, **188**, 122 (1958)
- 22) M. Prazak: *Corrosion*, **19**, 75 t (1963) Mar.

過テクネチウム酸イオンの防食性の研究*

V. I. Spitsin, I. L. Rosenfeld, V. P. Persiantseva,
N. N. Zamoshnikova & A. F. Kuzina

原子力技術、および中性子の強い流れを作り出す最新の大きく強力な原子炉の建造によって、たくさんの新しい元素の単離が可能になった。一つのそのような元素、Tc-99 は中性子の流れと Mo の衝撃によって^{1,2)}、あるいは Tc が小片として得られる U の崩壊によって、化学的にも放射線化学的にも純粋なものが得られる。

Physical Chemistry Institute, AN, SSSR で数 mg の Tc を得たことは過テクネチウム酸イオン TcO_4^- の防食性の研究を始めるために良い機会であった。Cartledge のデータによると、 TcO_4^- イオンは酸素や水素還元陰極反応を抑制することで、腐食反応を防止するのに非常に効果があるとされている⁴⁻⁶⁾。

この研究は TcO_4^- イオンの防食作用機構、および SO_4^{2-} または Cl^- を含む水溶液中の鋼の防食剤として、 TcO_4^- 塩使用の可能性を調べる目的で始めた。

腐食環境中の TcO_4^- の濃度による防食性の依存性、および腐食反応を制御する電気化学反応の動力学に及ぼす TcO_4^- の影響について研究を行なった。

TcO_4^- が作用する際の分子機構を明らかにするために、その放射性を利用して、溶液中から Tc の吸着について研究を行なった。

これらの研究において低濃度の Tc 金属の電気化学的性質、および吸着性を見きわめるために微小電気化学的方法、および放射化学的方法を用いた。

Tc の分離および精製

Tc を得るための原料である Mo に、中性子反応炉中で 1 年間、遅い中性子の流れ、 10^{13} 中性子/cm²・sec の

照射を与える。生成された Tc は Mo のアルカリ溶液中からアセトンで抽出を行なった⁷⁾。金属の最終精製は次のような方法をとった⁸⁻¹¹⁾。(1) 最初に Tc を 2~3 N HCl 中で H_2S によって七硫化物として沈殿させた。(2) 少量の H_2O_2 を添加した NH_4OH で沈殿を溶解する。過剰の H_2O_2 は沸とうによって除く。(3) 次に Tc をほぼ中性の酢酸アンモン溶液から難溶性の過テクネチウム酸テトラフェニルアルソニウムとして再沈殿させた。(4) 過テクネチウム酸テトラフェニルアルソニウムを分別し、水素気流中で 280~300°C (536~572°F) に熱する。アルカリ+ H_2O_2 に可溶な TcO_2 が得られた。最終生成物の化学的、および放射化学的な精度は放射線測定法、スペクトル法、および β 線-スペクトル法で調べた。

過テクネチウム酸カリ (KTcO_4) は、酸化による損失がなく H_2O_2 を取り除くことができるので、実験材料に選んだ。 H_2O_2 を完全に取り除くことは腐食実験を成功させるために非常に重要であった。

KTcO_4 の防食性の研究

KTcO_4 の防食性の研究は 70 mg/l Na_2SO_4 + 30 mg/l NaCl を含む電解質溶液を用いて行なった。円板状の市販鉄板を試験片とした。試験片を一般的な方法で洗浄し、次いで、5 ml の密閉容器中に入れる。10 日間の実験期間中、容器中の大気を 24 時間ごとに入れ替える。それぞれの容器中の電解質溶液の量は 2 ml である。初めの電解質溶液に一定間隔で順次 KTcO_4 を添加して行き、そしてそれぞれの KTcO_4 濃度に対する試験片の腐食速度を求めた。そして与えられた条件下での鉄の完全な防食に必要な最低 KTcO_4 濃度を記録した。

KTcO_4 の防食性の評価は試験片の重量減法を適用した。顕著な重量減に対して重量測定法、また、重量減が

* 訳者：小林賢三（慶大工学部）

(原文) Investigation of Inhibiting Properties of the Pertecnetate Ion. *Corrosion*, Vol. 21, No. 7, 211~221 (1965) July

図 1 70 mg/l Na_2SO_4 + 30 mg/l を含む溶液中の防食剤の濃度に対する防食効果

1: K_2CrO_4 , 2: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3: NaNO_2 , 4: KTcO_4

小さく重量測定法が利用できない場合には、電解質溶液中の Fe を分光法によって測定した。

KTcO_4 の防食性と亜硝酸ソーダ、クロム酸カリ、重クロム酸カリの防食性の比較を同一条件で行なった。後者の化合物は冷却系、および他の多くの場所で防食剤に広く用いられている。実験結果を図 1 に示す。非常に微量の KTcO_4 を電解質溶液に添加することで腐食反応が本質的に抑制されることが示されている。それゆえ、 $\text{K} \cdot \text{TcO}_4$ はクロム酸塩、重クロム酸、亜硝酸塩の防食性に比べ、非常に低濃度で、はるかにすぐれていることを示している。 K_2CrO_4 では 2.3×10^{-3} , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ では 1.56×10^{-3} , NaNO_2 で 1.1×10^{-3} mol/l の濃度を必要とするのに対し、 KTcO_4 は 0.25×10^{-3} mol/l で効果がある。それゆえ、これらの化合物の防食性の順位は次のように並べられる。

完全防食のための防食剤濃度に対する腐食性イオン濃度の比を表 1 に示す。 KTcO_4 は K_2CrO_4 の 10 倍、 NaNO_2 の 4 倍も有効であることがわかる。 KTcO_4 の非常に重要な性質の一つとしてクロム酸、重クロム酸、亜硝酸イオンが有効に防食するためには、腐食性イオン濃度の数倍の濃度が必要なのに対し、 TcO_4^- イオンは腐食を事実上 0 にするときでも、腐食性イオン濃度より少なくてよいことに注目すべきである。

電極電位に及ぼす KTcO_4 の影響

KTcO_4 を含む溶液中の鉄の電気化学的挙動の研究をガラスで封じ、溶液の一滴 (0.05 ml) で湿潤した低炭素

表 1 同条件下の過テクネチウム酸カリと他の防食剤との比較効果

腐食性塩; $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$: イオン濃度 1 M/l $\times 10^{-3}$	
防食剤	必要濃度 M/l $\times 10^{-3}$
K_2CrO_4	2.28
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1.56
NaNO_2	1.08
KTcO_4	0.25

図 2 70 mg/l Na_2SO_4 + 30 mg/l NaCl 溶液中の Fe 電位に及ぼす KTcO_4 濃度 (a) と時間 (b) の影響

鉄で作った特製電極で行なった。

KTcO_4 濃度の関数としての Fe 電位を図 2 a に示す。電解質溶液に KTcO_4 の極微量の添加で金属の電位が正 (貴) 方向へ著しく変化する。正電位は KTcO_4 濃度とともに増加を続ける。 KTcO_4 濃度, 1.18×10^{-3} mol/l で, Fe の電位は約 400 mV 変化する。この場合の金属の不動態状態が非常に安定であることを指摘しなければならない。このことは KTcO_4 の添加および無添加の電解質溶液中の電位の経時変化の結果で確かめられる (図 2 b)。図で明らかなように, KTcO_4 無添加の溶液における Fe の電位が時間とともに卑の方向へ変化するのに対し, KTcO_4 を添加した溶液における電位は全く一定している。

Fe の定常状態における電位の正方向への著しい変化は金属のイオン化速度の減少に起因する。また、酸素還元あるいは TcO_4^- イオン自身の還元陰極反応の促進の結果であり得る。この系の高い平衡酸化還元電位のために、後者の反応は除外できない。それゆえ、電極反応の動力学的研究なしでは、これらの機構のいずれかを採択することは不可能である。しかしながら、定常状態電位の変化の方向に基づく、 KTcO_4 による陰極反応の抑制を確かめた Cartledge のデータは疑問である。陰

図3 KTcO_4 添加または無添加の $70 \text{ mg/l Na}_2\text{SO}_4$ + 30 mg/l NaCl 溶液中の Fe の陽極分極
1: KTcO_4 無添加, 2: $0.5 \times 10^{-3} \text{ M KTcO}_4$, 3: $1.08 \times 10^{-3} \text{ M KTcO}_4$

極反応の抑制は負(活性)方向への電位変化を助長しなければならない。

電気化学反応速度論的研究で、 TcO_4^- イオンは金属イオン化の陽極反応を強く抑制することがわかっている(図3)。もし、 KTcO_4 が存在しなければ、Fe は非常にゆっくり陽極に分極し、活性化状態の金属は比較的高い溶解速度を示し、そして微量の KTcO_4 の添加による正方向への些細な電位変化は金属のイオン化の陽極反応速度の急激な減少に帰着せねばならない。0~100 mV の電位においては活性領域からの Fe の溶解速度が著者の実験が示すように $75 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ であることを考えると、微量の KTcO_4 の添加は金属のイオン化速度を3~4 の桁で減少させると結論しなければならない。

著者の一人が得た実験結果によるとクロム酸および亜硝酸イオンは陽極の金属イオン化反応を強く抑制するが、 TcO_4^- イオンはこれらの抑制剤をはるかにしのぐ効果があることを指摘しなければならない。陰極反応の動力学に及ぼす TcO_4^- イオンの影響に関して(1)の反応の電位を考慮すると次のように言わねばならない。

金属の電位が反応(1)の平衡電位よりも負であるので外部分極の存在しないときでも、このイオンは鋼電極上で簡単に還元すると当然考えられる。

比較的高い負電位の陰極反応の研究で、中性電解質溶液中の TcO_4^- イオンの還元反応は高い過電圧を生じ、そして水素イオンの放電電位に達するまで、Fe 上のこのイオンはいかなる速度でも還元されない(図4)ことがわかる。このことは限定拡散電流値が TcO_4^- イオンの還元反応を示す陰極曲線の屈曲(酸素の還元反応の屈曲特性以外の)がなく、変化しないという事実から立証される。この系で酸素以外の新しい陰極復極剤の出現が

図4 KTcO_4 添加または無添加の $70 \text{ mg/l Na}_2\text{SO}_4$ + 30 mg/l NaCl 溶液中の Fe の陰極分極
1: KTcO_4 無添加, 2: $1.08 \times 10^{-3} \text{ M KTcO}_4$

限定拡散電流を顕著に増加させるであろうことは疑うまでもない。

この変化は金属イオン化の陽極反応の抑制のために定常状態電位に変化を生じた結果であるので、 KTcO_4 の存在で、正電位領域への陰極曲線の変化が陰極還元反応の関与の証拠と考えるべきでない。

同じ理由で、 KTcO_4 が過電圧の低下による酸素の還元反応に直接影響すると考えるべきでない。実際に、 KTcO_4 による電極の不動態化のために、電極は正電位となり、そしてもっと貴の金属のような陰極反応が進行する。

かくして、 TcO_4^- イオンは定常状態電位値に近い電位では中性電解質溶液中の Fe 電極上で還元しないと結論できる。その結果、それらは陰極復極剤ではない。 TcO_4^- イオンが通常文献に報告されるような酸素のイオン化の陰極反応を抑制できるということも見出せなかった。

TcO_4^- イオンの電気化学的な挙動の研究でわかった唯一の効果は金属のイオン化の陽極反応を強く抑制することである。この事がらからこれは、陽極防食剤として分類すべきである。

Fe 上における KTcO_4 吸着の研究

KTcO_4 の吸着は腐食試験に用いたと同じ溶液、同じ試験片で研究を行なった。研究目的は電極が不動態状態になったとき腐食過程で吸着される KTcO_4 の量を測定することである。腐食試験の終了後、試験片を蒸留水で洗浄し、次いでデシケータ中で乾燥した。吸着した KTcO_4 の量を β 線-カウンターで定量した。試験片の活量を測定することによって、測定値の絶対活量への換算は 4P 計数管で標準試験片の活量を測定することで得られる係数によって行なった。Tc-99 の比活量は 17 millicuries/mg であった。測定結果を表2に示す。

この表でわかるように、すべての Fe 試験片は 10 日間暴露後、 TcO_4^- イオンを吸着した。しかしながら、Fe

表 2 Fe 試験片表面の KTcO_4 の吸着測定

溶液中の Tc 濃度		試験片の活量 (表面積: 1.56 cm^2)	
mg/l	$M \times 10^{-3}$	Impulses/min	Tc(mg)
11	0.11	27,435	10.97
16	0.16	18,637	7.45
36	0.36	26	10×10^{-3}
52	0.52	30	12×10^{-3}
68	0.68	28	11×10^{-3}

の防食が完全に行なわれた電解質溶液中で、吸着した防食剤の量（インパルスの数）が少ないことが重要である。腐食反応が激しく進行したとき、吸着した防食剤の量が非常に多くなった。金属の活量、および不動態状態における吸着した防食剤の量的差異は Tc を吸着する腐食生成物の性質に強く作用する。

腐食生成物への Tc の吸着を特に知るための実験を行なった結果、7 価の状態の Tc は腐食生成物および水和した 3 価の Fe の酸化物上には吸着されなく、酸化第一鉄に完全に吸着する。それゆえ、十分な量の KTcO_4 が存在すると、腐食生成物上の防食剤の吸着は TcO_4^- イオンによる 2 価の Fe の水酸化物への還元であると説明できる。

結果の討論

過テクネチウム酸イオンの不動態化性の研究で中性電解質溶液中の KTcO_4 は K_2CrO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ および $\text{Na}\cdot\text{NO}_2$ よりも鋼に対してより強い不動態化剤であることがわかる。同じ条件下で、鋼を完全に防食するのに必要な過テクネチウム酸塩の濃度は著者によって研究された他の防食剤に比べはるかに少なく、その濃度は電解質溶液中の腐食性イオン濃度以下にすることができる。なにゆえ過テクネチウム酸塩がすぐれた防食剤であるか、また高い防食作用を行なう機構がどんな性質のものか、この時点において重要な問題である。

現在、防食機構は根本的に二つの過程に結びつけられる。

- 1) 表面酸化皮膜または金属と防食剤との陽極反応による不溶性生成物の形成、これは電解質溶液と金属との反応を止める（簡単な遮蔽機構）。
- 2) 金属表面上の防食剤の吸着、これによって、電気二重層の構造、あるいは金属表面の性質を変え、金属の反応性を減じるか、あるいは完全に阻止する。

第 1 の場合、防食は生成される皮膜の連続性とち密性

と皮膜の破れたときの補充能力に依存する。 TcO_4^- を用いたときの金属表面の防食皮膜の形成は次の反応式で表わされる。

上記の式からわかるように、皮膜組成中に含まれる Tc は反応 (2) による TcO_4^- の還元、または陽極反応 (3) の結果、溶液に入ってくる Fe^{2+} の酸化を必然的に生じなければならない。

電気化学的測定および吸着測定の結果から、表面皮膜による遮蔽作用に基づいて、過テクネチウム酸塩の防食機構を説明することは非常に無理が生じる。まず、中性電解質溶液中で定常状態電位に近い電位では TcO_4^- イオンが Fe 電極上で還元しない。結局、反応 (2) のように表面皮膜に入る TcO_2 に対する条件が適当でないのである。

その上、反応 (4) による皮膜形成が同時に起こる TcO_4^- の還元と同様に TcO_4^- イオンを含む溶液に入ってくる Fe イオンの反応および溶液中に Fe の再沈殿を促進する。しかしながら、溶液中の Fe^{2+} イオンの酸化と 3 価の Fe の水和物の沈殿が高い防食性を有する皮膜の形成をまれに生じることがあることを心得ておかねばならない。

第 2 に TcO_4^- イオンの Fe 表面の被覆域の計算 (表 3) でわかるように、Fe が不動態状態にあるような条件下では、吸着した TcO_4^- イオンの量は金属表面に単分子層を形成するのに不十分なほど少ない量 (4%) である。それゆえ、このような TcO_4^- イオン層が金属表面を防食し、また電解質溶液との反応を阻止できることは考えられない。

過テクネチウム酸塩の還元反応中の電子と酸素間の反応を妨害しうる吸着イオンによって防食する Tc 化合物に基づく機構の概念は明らかに矛盾がある。

それゆえ、考えられる唯一の過テクネチウム酸塩の防食機構は金属のイオン化反応を抑制する吸着過程にある。

過テクネチウム酸イオンは他の同型列の MeO_4^- 型イオンと異なる。それは負電荷を帯びた表面に高い吸着能

表 3 過テクネチウム酸イオンによる鉄表面被覆度

Tc* mg/l	KTcO_4^* $M \times 10^{-3}$	吸着した Tc の全活量 impulses/min	Tc 吸着量 g	(吸着 TcO_4^- イオン数)/ cm^2	TcO_4^- イオン 被覆面積 cm^{2**}	防食剤による被覆面積 百分率
36.6	0.36	26	10×10^{-3}	38.4×10^{12}	38.4×10^{-3}	3.84
52.0	0.52	30	12×10^{-3}	46.1×10^{12}	46.1×10^{-3}	4.61
68.0	0.68	28	11×10^{-3}	42.3×10^{12}	42.3×10^{-3}	4.23

* 溶液中, ** TcO_4^- イオン 1 個の占める面積は 10^{-15} cm^2 とする

力を有することである。Tc 原子の価電子は酸素 (反応 4) に引かれ、ために TcO_4^- の中心は高い正電荷 (+7) を得ることがうなづける。この正電荷が負電荷を帯びた Fe 表面に防食剤を吸着させる。 TcO_4^- の吸着は順次に金属のイオン化反応を抑制する金属表面の電子濃度の減少および金属と電解質溶液との間に正の電位差の生成を導く。

同様な結論が二重層構造の概念を引き合わせることなく到達できる。酸化剤の吸着が表面原子の遊離原子価力を満たすように働き、それによって金属の反応性を減じるのである。この吸着機構においては、防食剤が全表面をおおう必要はなく、また形成される遮蔽皮膜も必要でない。腐食反応を完全に防止するためには表面原子の反応性を減らすことで明らかに十分である。

概 要

SO_4^{2-} および Cl^- イオンを含む中性電解質溶液中の KTcO_4 の不動態化性の研究を行なった。 KTcO_4 はすぐれた防食剤であって、広く利用されているクロム酸塩、重クロム酸塩、亜硝酸塩の防食性をはるかにしのぐことが立証された。

電気化学的研究は過テクネチウム酸イオンが陽極の金属イオン化反応を強く抑制することを示した。

金属表面の防食剤の吸着の研究では、完全な防食に対して、吸着した TcO_4^- イオンの量が約 $38 \sim 116 \times 10^{12}$ ion/cm² であり、金属表面に単分子層を形成するのに必要な量よりはるかに少ないことがわかった。

吸着測定および電気化学的測定に基づくと、 TcO_4^- の防食の作用機構は金属のイオン化の陽極反応を妨害することになる防食剤の吸着機構であると結論できる。

文 献

- 1) E. G. Motta, G. E. Boyd & Q. V. Larson: *Phys. Rev.*, **72**, No. 12, 1270 (1947)
- 2) V. I. Spitsin & A. F. Kuzina: *Atomnaya Energia*, v. 5, 141 (1958)
- 3) G. W. Parker, J. Reed & J. W. Ruch: *A. E. C. D* 2043 (1948), Quoted in J. C. Hackney: *J. Chem. Ed.*, **28**, No. 4, 186 (1951)
- 4) G. H. Cartledge: *J. Phys. Chem.*, **59**, No. 9, 979 (1955); **60**, No. 1, 28, 32 (1956)
- 5) R. F. Simpson & G. H. Cartledge: *J. Phys. Chem.*, **60**, No. 9, 1037 (1956)
- 6) G. H. Cartledge: *Corrosion*, **15**, No. 9, 469 t (1959) Sept.
- 7) A. F. Kuzina, T. C. Tagil, N. N. Zamoshnikova & V. I. Spitsin: *DAN*, **145**, No. 1, 106 (1962)
- 8) A. F. Kuzina & V. I. Spitsin: *Zh. NKh*, v. 5, 1006 (1960)
- 9) V. F. Gillebrand, G. E. Lendel, G. A. Brait & D. I. Gofman: *Prakticheskoe rukovodstvo po neorganicheskomy analizu*. M. Goskhimizdat (1957)
- 10) A. F. Kuzina: *Zh. AKh*, 17 v. 4, 489 (1952)
- 11) S. Tribalats: *Rhenium et Technitium*. Paris (1957)
- 12) I. L. Rozenfeld: *Zamedliteli Korrozii v neutral'nykh sredakh*. M. Izd. AN. SSSR (1953)
- 13) G. H. Cartledge & W. T. Smith: *J. Phys. Chem.*, **59**, No. 10, 1111 (1955)

書 誌

- 1) G. H. Cartledge: *Corrosion*, **11**, No. 8, 335 t~342 t (1955) Aug.
- 2) G. H. Cartledge: *Corrosion*, **18**, No. 9, 316 t~321 t (1962) Sept.

討 論

G. H. Cartledge (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee) による討議

ソ連で刊行後¹⁾, この論文の翻訳の写しを私に送ってくれた Rosenfeld 教授に感謝する。また個人的な書簡で彼に現在の論評の要旨を伝えた。著者によって、研究の重複する限りにおいて、私の初期の論文の結果が確認されたことは喜ばしい。腐食速度の測定で、正確には前のセミ定量測定で示した²⁾ ようにクロム酸イオンの濃度の約 1/10 で効果的に働く過テクネチウム酸イオンの防食効果を示したことが目だっている。過テクネチウム酸イオンに不動態電位の領域へと Fe 電極が貴になることに注目し、また、以前に報告したごとく³⁾, 硫酸塩のような電解質溶液の活性化効果を立証した。しかしながら、この論文の一部分に対し異議を申立てる必要がある。

著者は洗浄した鋼試験片で測定された β 線-活量が吸着した過テクネチウム酸イオンから生ずると考えている。アルカリ溶液中の水酸化鉄 (II) は過テクネチウム酸イオンを還元することは事実であるが、このことは活性あるいは不動態表面上の非還元過テクネチウム酸イオンの真の吸着でない。測定された活量は初期の不動態化反応中に必然的に少量形成される $\text{Tc}(\text{OH})_4$ から生じたものである。すなわち、もし極微量の過酸化水素を過テクネチウム酸塩溶液に添加すると、その量は単分子被覆を表わすよりもはるかに少量に減らすことができる⁴⁾。洗浄した鉄、あるいは鋼試験片上の非還元過テクネチウム酸イオンを見出すためには次のことでわかる。クロム酸塩溶液中で形成される皮膜と異なり、過テクネチウム酸塩溶液中で形成される皮膜は試験片を少々洗浄した後でも不動態化性のアニオンをほとんど残さない。このことは不動態皮膜とクロム酸イオンとのイオン交換の研究と類似の未発表実験で立証している⁵⁾。

図 3, 4 で示される分極曲線は系の複雑性のために、それ自身、明確な動力学的説明を与えていない。活性鉄は必ず TcO_4^- を $\text{Tc}(\text{OH})_4$ に還元するので、電極表面は分極した $\text{Tc}(\text{VII-IV})$ カップルとして応答する。この中には、酸素が存在すれば、酸素の還元および効果のある鉄カップル両方が含まれる。それゆえ、測定された電位は複合電位であり、その値は大気や $\text{Tc}(\text{VII-IV})$ カップルの挙動に影響される。これは順次、析出物の生長、および陰極反応の触媒としての作用によって変化する。著者はこれらの若干について詳細に扱っている筆者の最近の論文⁶⁾ に気がついていないようである。

筆者の静電分極仮説が防食を行なうイオンの内部分極から生じる空間電荷の設定を基礎にしてきた。またこの場がイオン近傍の結合電子の影響があるであろうとの論文中で正しく述べている。しかし、筆者は同じ静電場が陽極反応でカチオンの脱出を含む腐食反応中に含まれるすべての電荷のキャリアーに影響するであろう⁷⁾という明確な説明を見落している。陽極反応における防食剤の効果は分極データで容易にわかるが、陰極腐食反応に対する効果は同様に説明され得ない。この目的に対し $\text{Tc}(\text{OH})_4$ の形成と触媒作用による過程を単純化して低電位で分極を行なわしめる必要がある。これは不可能のことである。しかし、防食剤によって生じる電荷分離は他の測定方法で明らかに証明されている⁸⁾。

著者と筆者は過テクネチウム酸イオンによる防食が界面で非還元イオンから生ずる静電効果に関係があるという点で明らかに意見が一致している。少なくとも米国においては Tc は今や非常に利用されているので、著者がこの肥沃な分野で沢山の材料を用いて今後も研究されることを望む。

文 献

- 1) V. I. Spitsin, I. L. Rosenfeld, V. P. Persiantseva N. N. Zamoschnikova & A. F. Kuzina: "Korroziya Metallov i Splavov" Gosudart. Nauchno-Tekh. Izd. Lit. po Chernoi i Tsvetnoi Metallurgii, Moscow, 1963, p. 129~140
- 2) G. H. Cartledge: *Corrosion*, **11**, 335 t (1955) Aug.
- 3) G. H. Cartledge: *J. Phys. Chem.*, **60**, 28 (1956)
- 4) G. H. Cartledge: *ibid.*, **59**, 979 (1955)
- 5) G. H. Cartledge & D. H. Spahr: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 644 (1963)
- 6) G. H. Cartledge: *J. Phys. Chem.*, **64**, 1877 (1960); **65**, 1361 (1961)
- 7) G. H. Cartledge: *J. Phys. Chem.*, **60**, 32 (1956); *Z. Elektrochem.*, **62**, 684 (1958)
- 8) A. R. Moore & H. Nelson: *R.C.A. Review*, **17**, 5 (1956); T. M. Buck & F. S. Mckim: *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 709 (1958)

I. L. Rosenfeld の Dr. G. H. Cartledge への回答

われわれはわれわれの過テクネチウム酸イオンの防食性の研究 "(Sbornik Korrozii Metallov i Splavov, Nauchno-Tekhnich. Izd-vo literaturi po chernoi i tsvetnoi metallurgii, Moskva 1963, str. 119) に対する Dr. G. H. Cartledge の論評の回答を Cartledge 自身の言葉から始めよう。すなわち、" ロシア人の著者とわれわれは過テクネチウム酸イオンによる防食が界面で非還元イオンに起因する静電効果に関連するという根本的な点で一致する" (彼の討議参照)。その上、" 私の送った最近の論文を見ていないように思われるので、貴方が考えている以上にわれわれの観点と一致すると信ずる"。

基礎的な問題では意見が一致している。しかし、研究結果の些細な点でわれわれと考え方が違っている。

本質的に二つの問題が関係している；

1) 金属表面上に吸着したテクネチウムがどんな状態であるか？

2) 過テクネチウム酸イオンの作用の電気化学的機構がどうなっているか？

Dr. Cartledge は洗浄した鋼試験片で測定された β 線-活量が $\text{Tc}(\text{OH})_4$ に起因する。すなわち、過テクネチウム酸イオンの還元に起因すると考える。われわれの研究において、自由に利用できる実験方法が結果的に同一の放射線を与えないとわれわれは考えるので、われわれは条件つきで TcO_4^- で記録されたのを活量とした¹⁾。生成物が水で洗い去られるか否かという簡単な基準によっても、4 価、あるいは 7 価のテクネチウム化合物が表面上に存在するかどうかを見きわめることはできないと信じる。確かに、不動態化した金属の表面上の Tc がどんな状態にあるかを確かめるために精度の高い実験方法が要求される。

Dr. Cartledge はクロム酸イオンのイオン交換を研究するときに得た結果と類似性がある未発表実験結果を引用しているが同意見であるように思う。

われわれはわれわれの論文の 132 頁で、" 系の高い酸化-還元電位を考慮して、後者の反応(過テクネチウム酸イオンの還元)が可能である" と述べたごとく、過テクネチウム酸イオンの部分還元の可能性を完全に除外できないことをついでに注目せねばならない。しかし実験で示されるように、この反応がある程度しか進行できず、また 4 価のテクネチウムの水和物が少量形成されるや否や反応が停止する (詳しくは Uhlig 教授への回答を参照されたい)。しかし、" 不動態化した金属表面上の少量の Tc がどんな状態にあるか?" という問題はわれわれが考えるように重要ではない。根本的な問題はこの少量の Tc が金属の不動態状態の原因になるかどうかである。われわれの高く評価する反対者と同意見をわれわれが持つことがおもな問題点である。それらは防食が非還元イオンによるという事実に存在する。

ここに、テクネチウムイオンの作用機構の問題が解決されていない。この問題に関して、Dr. Cartledge とわれわれとの間に、少なくとも討議の最初の段階で意見の相違がある。

Dr. Cartledge の論文 [*J. Phys. Chem.*, **59**, 979 (1955); **60**, No. 1, 35 (1956)] によると、" 感応分極は吸着エネルギーに寄与するであろうし、また腐食過程の陰極部をより扱いにくいものとするであろう"。そして" 分極が腐食反応の陰極部に必要な電子の結合および遮蔽効果を有するであろう。換言すれば、水素イオンか酸素分子のいずれかの陰極還元に対する活性化エネルギーが増大するであろう"。陰極反応が過テクネチウム酸イオンによって遅速されることはわれわれの実験結果

で示されていないので、生成する静電場が陰極反応を抑制するという著者の説に全面的に同意できない。

われわれの論文発表後、われわれに送ってくれた Dr. Cartledge の論文で、同じ静電場が陽極反応で生じるカチオンを含む腐食の原因となる全電荷キャリアーに影響することが示されているのに対し、われわれは彼と全く同意見である。陰極、陽極反応双方に及ぼす過テクネチウム酸イオンの活性効果の可能性が考えられる。

しかしながら、Dr. Cartledge の解釈に従えば陰極反応の問題点に防食の作用機構がどんなものによるかわれわれには理解できない。それは、過テクネチウム酸イオンが陰極反応を抑制する考えが正しいのか、あるいは過テクネチウム酸イオンが別の方法で作用する のかである。われわれに関して、中性電解質溶液中では過テクネチウム酸イオンは陰極反応を抑制せず、金属のイオン化の陽極反応を抑制する結果生じる酸素還元過電圧を低下させるため、わずかに陰極反応を促進すると考えている。

これに関連して、電気化学的測定、および、特にわれわれの“図 3, 4 に示す分極曲線が系の複雑性のために完全に動力学的に論じえない”という Dr. Cartledge の説に決して同意できない(討論参照)。陽極曲線に関して、Dr. Cartledge は“陽極反応に及ぼす防食剤の効果は分極曲線データから容易に理解できるのに対し、腐食の陰極反応に及ぼす可能な影響を同じ方法で示すことはできない”と論じているが明らかに若干の誤解がある。

かくして、陽極曲線によって防食剤の作用機構が判断できると認められている。

陰極分極の結果の説明について異論のみが考えられる。実際、系が複雑であるというわれわれの反対者の意見に賛成せざるを得ない。しかし注意して実験を行ない結果を分析することによって、陰極曲線から結論を導き出すことができる。われわれの実験で、Fe イオンが陰極反応に関与するという懸念はまぬがれない。実験は陽極反応が完全に抑制されるときの高い負電位で行なわれたと思われる。さらに、 $Tc^{7+}-Tc^{4+}$ 反応の可能性の論評も、7 価から 4 価への適当な還元が還元反応の分極曲線の平坦部特性の状態と限定拡散電流の著しい増加とによって行なわれるべきであるので、根拠のないものである。これらの現象のいずれも注意しなかった。

低電位で分極測定を行なうことは好ましくないという Dr. Cartledge の注意には賛成である。しかし、このような方法が結果を変えるかどうかは疑わしい。防食剤がより卑の電位で還元されなければ、金属が不動態状態にあり腐食が完全に抑制されているときには、もっと貴の電位でもこの反応はほとんど起こらないであろう。その

上、分極曲線の測定結果が正しいかどうかを、外部分極のない自然電極電位の測定で常に調べている (I. L. Rosenfeld: *Ingibitori Korrozii v neitralnikh sredakh* Izd-vo AN SSSR, Moskva, 1953, str. 30)。

かくして、われわれの考え方の場合たとえば、完全な防食を行なう過テクネチウム酸イオンの影響で銅電位が非常に貴になることを陰極反応の抑制によって説明し得ないことが容易に示される。同様に、陽極反応が抑制されないとすれば $Tc^{7+}-Tc^{4+}$ 反応による陰極反応の顕著な促進が定常電位の増加と防食に同時に帰着することはできない。

防食剤が陽極反応を抑制し、同時に自身が簡単に還元されるときに定常電位が貴になることの説明はもっとむずかしい。しかし、われわれの実験では幸にもこのことは観測されなく、必然的に得られた結果で確実に説明されうるのである。

防食剤を研究するときによく用いられる電気化学的方法は測定結果の適切な説明によって防食剤の作用機構に関する確実な結果を常に与えている (A. N. Frumkin, V. S. Ragotski, Z. A. Iofa, B. N. Kabanov: “Kinetika elektrodnykh protsessov”, Iz-vo Mosk. Universiteta (1952); I. L. Rosenfeld: “Zamedliteli Korrozii v neitralnykh sredakh” Izd. AN SSSR (1953); Suetaka Wataru & Shimodaira Saburo: *Sci. Res. Inst. Tohoku Univ.*, A 15, No. 6, 313~318 (1963); H. Uhlig & P. King: *J. Electrochem. Soc.* 106, No. 1 (1959); Legault & N. Hackerman: *Corrosion*, 15, No. 10, 23~32 (1959)。

最後に、われわれの研究に興味を持ってくれた Dr. Cartledge に心から敬意を表す。USSR も USA と同様 Tc が利用されるようになったので、この分野の研究が広げられ、またわれわれ双方が興味のある問題点について討論する機会を多く持てるよう期待する。

H. H. Uhlig (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts) による討議

Spitsin, Rosenfeld 等の過テクネチウム酸塩による Fe の防食結果は、過テクネチウム酸塩の少量で効果があり、その結果より考えられる機構の問題であるので興味深い。これらの結果は Dr. Cartledge が数年前、テクネチウム化合物の研究を発表した興味ある重要な結果と根本的には一致している。

過テクネチウム酸塩が不動態化剤と呼ばれる防食剤に分類されるべきであるということは確かであろう。これは過テクネチウム酸塩溶液中で Fe の高い貴電位、他の不動態化剤¹⁾で生ずると同じフラード電位および腐食をかなり減じるのにわずかな量しか要しないことによる。それゆえ、過テクネチウム酸塩による不動態化機構

がクロム酸塩、亜硝酸塩等と同様であるように思う。私のもっともだと考え、また事実から比較的妥当である機構は不動態電位以上での陽極部の同時分極と不動態皮膜の形成を伴う陰極部での不動態化剤の瞬間的な速さの還元にある。Spitsin らは不動態皮膜を表面酸化皮膜、あるいは金属と防食剤との不溶性陽極反応生成物²⁾と表現している。しかし、それが OH^- の放電あるいは H_2O の酸化によって生成する吸着した酸素または酸素錯体の代りに存在することも明らかである。どんなときでも、不動態化環境に関係なく、測定されたフラード電位が同様であることは、不動態皮膜がすべての場合に、同様な構造と組成であり、おそらく過テクネチウム酸塩で形成される皮膜もこの範疇に入るであろうことを暗示している。

Spitsin らの結果は過テクネチウム酸塩が鉄の不動態表面上で容易に還元されないことを示唆している。しかし、Dr. Cartledge が述べているように、Fe が不動態になる前に活性表面上ですでにいくらか還元が起こっている。還元した TcO_4^- の化学当量は全不動態皮膜 ($0.015 \text{ coulomb/cm}^2$ または $1.5 \times 10^{-7} \text{ equiv./cm}^2$ 見かけの表面積) の形成を説明するのに十分であろう²⁾。一方、 TcO_4^- は MoO_4^{2-} や WO_4^{2-} の作用と同様、溶存 O_2 によって Fe の不動態化を助ける作用をするであろう。また安息香酸塩でさえも、 $10^{-4}M$ 濃度で不動態化剤のような作用をする³⁾。そして Cl^- の測定によると Fe の不動態表面で検知される残存安息香酸イオンは単分子よりはるかに少ない量である⁴⁾。

過テクネチウム酸塩溶液中の Fe の顕著な陽極分極は普通の不動態金属の電気化学的な性質と一致する。これが過テクネチウム酸塩がいわゆる不動態化剤である証拠の一部である。

TcO_4^- の吸着性は不動態化剤としての挙動に対して必要であり、これは Fe よりもむしろ不動態皮膜におもに吸着するであろう。不動態皮膜上の不動態化剤イオンの吸着は皮膜が破れたときに上記のように不動態化イオンの還元と陽極分極によって不動態を補修するためである。すなわち、吸着はクロム酸塩や他の不動態化剤²⁾について前に述べた方法によって熱力学的に不動態皮膜を加えて安定化するであろう。

鉄に過テクネチウム酸イオンの直接の吸着が金属原子の化学活性を減らし不動態の原因となるというのは好ましくない。このような提議に対する証拠はすべての不動態化剤が同様なフラード電位であることに存在する。種々の不動態化イオンに対する吸着剤の量と吸着エネルギーの差異はそれら自身の間のフラード電位の相違だけでなく、陽極分極または HNO_3 によって不動態になった鉄のフラード電位との相違を生ずると考えられよう。ま

た、諸種の不動態化剤が不動態表面に違った残基をのこしたり全く残基を残さぬ場合もある、事実は不動態皮膜が不動態化イオン自身で構成されていない証拠である。ある量の不動態化イオンが不動態を保つために必要であるが、その濃度は通常不動態皮膜の形成に必要な量以下である。たとえば、クロム酸塩によって不動態化した鉄に見られる Cr 原子は不動態が生じる以前に生成する酸化鉄の反応生成皮膜の一部となるクロム酸塩の還元生成物である。それらが不動態皮膜の下地になるとは考えられないが不動態化剤の還元が不動態皮膜の形成途中で起こったことは明らかである。

過テクネチウム酸塩の還元生成物 $[\text{Tc}(\text{OH})_4]$ を溶かすのに H_2O_2 が用いられ、またそれによって不動態表面上の Tc の量を減らすという Dr. Cartledge の実験を還元生成物が不動態に必要なでなく、不動態性を起こす初期の陰極反応の徴候であるという点で支持する。また彼は不動態皮膜の部分として TcO_4^- の適当な濃度を見出していない。報告のように、その全部が不動態化機構に関係する。しかし、最小量の TcO_4^- が不動態性を持続させるために常に不動態皮膜に吸着しなければならない。 TcO_4^- の表面還元生成物を含む不動態皮膜の大きさは Spitsin, Rosenfeld らの表 2 にある。 TcO_4^- の濃度が不動態化の限界濃度以下であるとき、還元は急速に進行し、それに平行して鉄は腐食を起こす。そして TcO_4^- 還元生成物の表面濃度は、たとえ鉄が不動態化しなくとも、非常に多くなる。

文 献

- 1) G. Cartledge & R. Symson: *J. Phys. Chem.*, **61**, 973 (1957)
- 2) H. Uhlig & P. King: *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 1 (1959)
- 3) S. Matsuda: D. Sc. Thesis, Dept. of Metallurgy, M. I. T. (1960)
- 4) H. Gatos in "Sym. Sur Les Inhibiteurs de Corrosion, p. 257, Univ. of Ferrara, Italy (1961)

I. L. Rosenfeld による H. H. Uhlig への回答

われわれは実験結果で過テクネチウム酸イオンが不動態化剤の分類に入ると考える Uhlig 教授の意見に賛成である。しかし、彼の論評で理解に苦しむ部分がある。

Uhlig 教授は表面酸化皮膜、あるいは金属と防食剤の陽極反応の不溶性生成物で、この代りに吸着した酸素、酸素錯体よりなっていることは明らかであるような不動態皮膜を考えることを求めている。

ここに若干の誤解がある。たぶん、米語翻訳の不正確さのために起こったのであろう。われわれの論文 p. 137 に [Sbornik Korrozija Metallov i Splovov, Nauchno-technich. Izd. Literat. po Chernoy i Tsvetnoy Metallugii, Moskva (1963) 参照] 防食剤による防食機構を考察して、防食機構を説明するのに次のような二つの観点があることを記した。

1) 表面酸化膜,あるいは陽極反応の不溶性生成物の形成。

2) 金属表面による防食剤の吸着とこの事実による電気二重層の構造変化。

そしてわれわれの立場を支持して“電気化学的な測定,および吸着測定の結果が表面皮膜の遮蔽作用の立場から防食機構を論ずるのは困難である…。過テクネチウム酸イオンの効果の機構は金属のイオン化反応を抑制する結果となる吸着機構である”と書いた。

われわれの考えはむしろ Uhlig の考えに近く,またそれとは違ってないと思われる(上記論文の p. 138 と論文の英訳を参照)。

次のような実験結果が防食の吸着機構を考えるに役立つ。

1) 不動態化イオンの酸化性と防食性とは直接関係がない。高い酸化能力を有する多くのアニオン (MnO_4^-) は酸化能力の低いアニオン (NO_2^- , NO_3^- 等) よりも金属を防食しない。

2) アニオンの不動態化性は吸着現象に特有の電極電位に依存する。

3) 不動態化する物質は中性電解質溶液中の定常電位で鋼電極上で還元されにくいと知られている。金属表面上に見られる還元された形の防食性アニオンの量は,金属表面を腐食性環境から守るであろうと考えられる量よりも少ない(単分子層の 1/100,あるいは 1/10)。

4) 表面皮膜による金属の防食がたとえば, HNO_3 -HF 系のように一般にいかなる立場からも説明され得ない系が沢山ある。

5) 防食剤の作用機構は電気二重層の構造の変化と種々の化合物で影響下の金属のゼロ電荷の点で説明される。

表面皮膜の役割が何であるか考えて見よう。還元された形の防食剤の酸化物と水酸化物の少量をときどき皮膜は含んでいることがある。そして防食がそれらによってなされるかどうかを考えて見よう。

皮膜自身は防食を保証し得ないとわれわれは考える。還元された TcO_4^- の化学当量が金属表面に存在する酸化皮膜の性質を変えるに十分であろうが,明らかに長期的防食を行なうには不十分である。防食剤の入っていない電解質溶液中に防食剤によって生成した酸化皮膜を浸漬すると,金属は即座に腐食されはじめることは単に偶然でない。表面皮膜理論の支持者の立場から,この実験結果は,後者の場合,腐食性イオンによって破壊された酸化皮膜が補われる条件ではないためと説明できる。そこで連続的な防食剤の還元と経時的に活量の生成が測定されるべきである。実際には金属が不動態状態にあるときは測定されない。

金属表面の不動態化および活性化過程の吸着現象の役割はトレーサーを用いて 1957 年の昔に Rosenfeld および Maximchuk の実験で説明されている。[I. L. Rosenfeld & V. P. Maximchuk: *DAN SSSR*, **119**, No. 5, 986 (1958); *Z. Physik. Chem.*, **215**, Nr. 3, 42 (1960) 参照]。多くのアニオン [その中には酸化性を有しないものもある (SO_4^{2-} , OH^-)] は競争吸着によって金属表面から活性化イオンと置換する。溶液中に SO_4^{2-} が存在するとき,鋼の活性化電位は貴方向に 0.4~0.5 V まで変化する。

それゆえ,不動態化イオンの吸着は基本的な部分を演じ,またこの現象が不動態を維持するに必要なであるとわれわれは考えている。しかし,不動態化イオンの還元が防食に必要な条件であるとはわれわれは確信できない。還元で生ずる電流は完全不動態化電位(フラード電位)以上に定常電位を変化する必要がある。

中性電解質溶液中の鉄の不動態電流は比較的高い (~150~300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 見かけ表面積) [I. L. Rosenfeld, V. P. Persiantseva & P. B. Terentiev: *Mechanism of Metal Protection by Volatile Inhibitors, Corrosion* (1964) July 参照]。

それゆえ,腐食が防食剤還元電流消費によるとすれば,われわれが不動態金属表面 (~40 $\times 10^{12}$ ion/ cm^2) で見出した還元された防食剤の量では,完全な不動態化の電位へ金属電位を変化させるに必要な電流密度を得るには,明らかに不十分である。もし,このすべての活量が Tc^{4+} に寄与し,還元反応が瞬時に行なわれると考えれば,電流密度は 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を越えることはないことが計算される。この電流は不動態化電流より約 4 桁ほど小さい。かくして,すべての不動態化反応が 10^{-4} sec で終るかあるいは金属のイオン化の陽極反応速度を低下させる防食剤の他の独得の影響のいずれかを認めるだけとなる。

一般に吸着は陽極分極を変化させることが実験的に示される。 Tc 還元生成物が全電極表面の 2~4% をしめるだけであるから,表面の活性部分の変化を論ずることはむずかしい。

明らかに特別な静電氣的な防食剤効果あるいは防食剤と金属表面の弱い化学結合による金属と溶液との間の正の電位差の結果, TcO_4^- の吸着が生じる。われわれは互にそんなに違わないと考えている。これらの二つの観点の一つを選択するような研究が要求される。

以上の点から,防食剤の還元が不動態の必要条件でないといわれわれは思っている。

防食剤の存在するときの不動態状態の形成問題はこの討論の範囲外であることはいままでもない。この問題を考えるとき, U. R. Evans のこの分野での研究を考慮

すべきであり、また彼の最近の著書 [U. R. Evans: The Corrosion and Oxidation of Metals, London, Edward Arnold (1960) p. 142 参照] によると、その考えは進歩している。

著者の皮膜不動態理論の立場から防食剤効果の機構を

考えると、皮膜組成の直接の成分である防食剤がなくても、水の酸素の消費で表面酸化層を作る可能性が生じる。

最後にわれわれの研究に興味を示した Uhlig 教授に感謝の意を表する。

技術トピック

特殊金属 (Exceptional Metals)*

Materials Protection, 4, No. 1, (1965) Jan. は特殊金属 (Exceptional Metals) の特集号である。過去3年間の *Corrosion Abstracts* のなかで、2,589 編の抄録は特殊金属に関するもので、腐食防食上きわめて重要である。

特殊金属として編集者らが考えているのは付表のとおりである。特に、Be, Nb, Mo, Ta, Ti, Zr などに抄録の数が多いことに注意すべきである。

これらの特殊金属は、耐食材料として使用されることが増加したため、製造方法が改善され、経済的に製造さ

粉末からの直接圧延で純コバルトの連続箔ができるようになり、この薄板は切断やその他の成型加工ができるものである。この技術は、ある限定条件のもとで、Ta や Nb あるいは Ti のようなものにも適用できる。

金や銀のような、いわゆる貴金属は特殊用途に耐食材料として使用されることが、次第に増加した。貴金属の美しさ、かたさ、耐食性および電気的特性から、これらは通常下地金属とは考えられない。金の上に Rh のメッキは電気接点として耐摩耗性にすぐれ、Rh 上の金メッキは印刷配線に用いて、いわゆる電氣的なノイズを減少することができる。銀メッキ接点の上にさらに金をメッキすることは電子部品に実施されている。高温で銀が変色するので金メッキを必要とするが、銀が金析出物中へ移動するのを防ぐために、金の下地に Pd をメッキする。白金上の Rh、銀上の Rh などのメッキのほか、Battelle Memorial Inst. では低エネルギー回路の貴金属電気接点として金、白金、Pd 属のメッキの研究を開始した。

ボロン・ファイバーとエポキシとのアマルガムが開発され、これで作った軸受は垂直離陸用飛行機 VTOL に用いられている。

宇宙空間用原子力材料としてニオブのパイプが製作され、V と Zr とを含む新ニオブ合金も開発された。熔融金属、特に Al, Fe, Cu などの溶金に耐えるものとして二硼化ジルコニウムの被覆、月ロケット・サタン V 用のガイダンス・コンピューターとして Mg-Li 合金とその陽極処理、その他 Mo, Ti の新しい開発状況などが述べられている。

引用文献のほか、特殊金属に関する文献多数が記載されていて、特集号の巻頭論文としてばかりでなく、この方面に関心を持つ人達に資料を提供している。

(S. U.)

付表 特殊金属に関する抄録の数

元 素	1962年	1963年	1964年	計
バリウム	1	4	2	7
ベリリウム	42	40	58	140
セシウム	2	5	13	20
タングステン	4	1	12	17
コバルト	24	27	32	83
ニッケル	127	82	157	366
金	1	0	3	4
	20	20	22	62
ハフニウム	7	8	14	29
イリジウム	6	1	13	20
リチウム	1	3	19	23
モリブデン	82	98	92	272
パラジウム	18	10	2	30
白金	26	31	36	93
レニウム	10	2	8	20
ロジウム	10	10	9	29
ルビジウム	2	0	1	3
ルテチウム	4	3	2	9
銀	27	30	37	94
タンタル	68	69	99	236
チタン	164	87	162	413
イットリウム	6	2	4	12
ジルコニウム	149	168	290	607
合 計	2,589			

れるようになった。爆発成型法も採用されている。L-, T-, Z-および H-型断面の精密圧延法は、Ha, Zr, Mo, Ta, W およびそれらの合金に用いられるようになった。

* 訳者注: 普通と異なる(例外的な)腐食挙動を示す金属、ここでは“特殊金属”と訳したが、special metals と混同のおそれがある。何か適当な訳語、例外金属、異例金属……を考えたが、一応特殊金属としておいた。