伝熱面腐食に関する試験方法と反応機構*

石川 達雄**, 緑川 林造***

北海道大学工学部 *北海道工業大学

Testing Method and Reaction Mechanism on Corrosion under Heat-transfer Condition

Tatsuo Ishikawa** and Rinzo Midorikawa***

**Faculty of Engineering, Hokkaido University

***Hokkaido Institute of Technology

A suitable equipment in which heat flux imposed perpendicularly to corroding surfaces was devised for corrosion test under heat transfer condition. A method for analysing experimental results was proposed in order to exclude effect of surface temperature and to evaluate heat transfer effect on corrosion rate. Using this equipment and according to this method, temperature changes and heat transfer effects on the corrosion rate of pure iron were investigated in nitrogen saturated acidic solutions. When the heat flux was in the same or the reverse direction as the metallic ion transfer in chloride and sulphate solutions, the corrosion rate increased or decreased at the same surface temperature. On the other hand, these heat transfer effects were negligible small in nitrate solutions. However, similar effect to that in the solutions of other anions was observed in the nitrate solution containing thiourea as a corrosion inhibitor. According to these experimental facts, a possible mechanism of corrosion reaction under heat transfer condition could be proposed. Changing the active sites on the surface, the heat transfer process affects indirectly to the rate of corrosion reaction. When the corrosion reaction is controlled by charge transfer process on the surface which is contaminated with adsorptive anions such as chloride and sulphate ions or with corrosion inhibitor such as thiourea, the corrosion rates in these solutions are affected by heat transfer process. On the other hand, presence of heat transfer does not affect the corrosion rate in the nitrate solutions in which the reaction rate is determined by hydrogen ion diffusion to the corroding surface, most of which is occupied by active sites.

1. 結 言

一般の実験室的腐食研究は、通常、恒温槽を使用し一定の温度のもとで行なっている。しかし、温度条件だけに限ってみても、実用環境の多くは非定常状態にあって、さらに、腐食金属面での伝熱を伴う場合が意外に多いのである。

著者らは、数年来いわゆる伝熱面腐食反応に対する熱貫流の効果を解明するため、微酸性溶液中の鉄鋼試片という腐食系を一つのモデルとして、実験的検討を進めてきた¹⁻³⁾。

以下で詳述するような、一定表面温度の腐食速度に対

する熱貫流効果は、初期の段階でたまたま見いだしたものであるけれども¹⁾、その後、各種アニオン溶液中での検討によって、この効果の顕著な場合とほぼ無視しうる場合とのあることが明確になり³⁾、さらに、適当な腐食抑制剤を添加することによって、この両者を逆に制御しうるようになったのである⁴⁾。

本報文は、これらの実験結果を述べるとともに、それらに基づいて、いわゆる反応律速の腐食反応における熱貫流効果は、何によって生ずるかを考察したものである。なお、腐食金属面において局部的に温度の異なる場合の問題は、通常、熱電池腐食 (thermogalvanic corrosion) と呼ばれているものであって⁵⁻⁷⁾、本研究で取り扱う伝熱面腐食 (corrosion with heat-transfer) とは区別すべきであろう。したがって、以下ではとくに、腐食金属表面に垂直方向の熱移動効果という意味から、熱貫流効果という表現を用いることにする。

* 本研究の一部は、昭和48年5月15日第20回腐食防食討論会(東京)において発表した

** 〒060 札幌市北区北13条西8丁目 (Kita 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, 060, Japan)

*** 〒061-24 札幌市西区手稲前田 (Teine, Maeda, Nishi-ku, Sapporo, 061-24, Japan)

2. 実験材料ならびに方法

2.1 試験片ならびに腐食試験装置

実験に用いた純鉄試料中の不純物成分の重量 % は、C: 0.009, Si: 0.005, Mn: 0.003>, P: 0.003>, S: 0.005, Ni: 0.003>, Al: 0.009 であって、厚さ 2 mm の熱間圧延板から、まず水冷マイクロ・カッターにより 7 mm の正方形を切り出す。ついで水中 No. 800 研磨紙により全表面を研磨後、室温 10 wt % HNO_3 溶液中で 30 秒間のエッチングを行なう。この試片をさらに厚さ 2 mm, 径約 45 mm の八角形鋳型中心部に設置し、これにエポキシ系埋込樹脂を注入して固化させる。その後、鋳型から取り出した腐食試験片の両面を、水中 No. 800 研磨紙で再び研磨し、中央部に埋め込まれた純鉄試片面を露出させる。以上の操作により調製した腐食試験片は、伝熱面腐食試験装置に取り付ける直前、20 wt % H_2SO_4 溶液 1 分間、ついで 10 wt % HNO_3 溶液 30 秒間のエッチング処理が施される。

本研究に用いた伝熱面腐食試験装置の模式図を Fig. 1 に示す。左右対称の二つの試験槽はそれぞれ 500 ml のトル・ビーカ型ガラス製容器であって、その中間開口部には、シリコンゴム・パッキングを介して、前述の腐食試験片が固定される。これを境にして、両者はおのおのの独立した腐食試験槽と恒温槽との機能を有し、アルミニウム板補強のプラスチック製ふたには、窒素ガス出入口、分析試液採取口ならびに、サーミスター温度検出端、石英管保護のヒーター、水冷蛇管などが試片に対称的に配置してある。なお、左右試片表面における溶液流動状態をもできるだけ等しくするように、また安定な速度調節が容易にできるように、直流モーター駆動の

Fig. 1. Schematic diagram of modified apparatus for corrosion test with heat transfer.

マグネティック・スターラーは、両者が歯車運動になっている。

腐食試験溶液は特記したものを除き、0.5 規定の各種ナトリウム塩溶液と 0.5 規定の各種酸溶液とを、再蒸溜水と特級試薬から調製し、この両者を所定の pH になるよう混合したものである。なお、通常 1 回の腐食試験には、左右両試験槽それぞれ 400~450 ml の腐食溶液を用いた。

2.2 腐食試験ならびに表面温度測定の実験操作

前述の伝熱面腐食試験装置において、両試験槽の溶液温度を等しく制御すると、両試片面で熱貫流を伴わない等温条件での腐食試験が行なえる。一方、左右の溶液をそれぞれ異なる温度に制御した場合には、両試片面に対し逆向きの熱貫流を伴った伝熱条件の腐食試験結果が同時に得られる。

Fig. 2 は、一つの試験片について行なう一連の腐食試験の代表的な実験手順を図式的に示したものである。所定の温度で腐食試験を開始してから 2 時間の窒素ガス導入後、まず、等温条件下の腐食速度を算定するため、少なくとも 5 個の比色分析用試料 5 ml を 10~30 分ごとに採取する。ついで、試片中心温度をできるだけ変化させないように、設定温度の変化量ならびに冷却水の導入量を調節しながら、両腐食試験溶液間に所定の温度差をもたせらる。その後、伝熱条件下の腐食速度を算定するための分析試料採取を左右両溶液につき同様に続ける。なお、鉄試片の腐食量は、常法にしたがい⁸⁾、オルソフェナソロリン法による比色分析結果から算出した。

ところで、伝熱条件下の腐食試験の結果を、伝熱方向

Fig. 2. Procedures during corrosion test and schematic figure of time vs. amount of corrosion.

あるいは伝熱量について量的に検討しようとするれば、当然、腐食反応が現実に行っている試験片表面の温度を知る必要がある。金属の表面温度の測定はそれ自身困難な場合が多く、その手法について種々工夫されているところであるけれども⁹⁻¹¹⁾、本研究では、伝熱状態および溶液流動状態をできるだけ乱さぬよう配慮しながら、最も直接的方法を採用した。すなわち、試験槽内の所定位置に装着された試片の両表面中央部にそれぞれ、直径 0.3 mm のクロメル線とコンスタンタン線とを 5 mm 以内の間隔で表面と直角に放電溶接する。さらに、腐食溶液の代りに蒸留水を用い、腐食試験とまったく同様の、各種の等温条件ならびに所定の伝熱条件を再現させ、微小電圧記録計で読み取れるこれら熱電対の起電力から、表面温度を算出した。

なお、上記手法により表面温度が正しく測定しうるか否かを検討する必要がある。本法においては、測定すべき金属表面に熱電対を離して溶接している。この点に関しては、長さ約 5 mm の純鉄線の両端に溶接した熱電対と通常の熱電対とが、同一温度において等しい熱起電力を与えることを、種々の温度の恒温槽溶液中で確かめた。また、本研究におけるように、腐食溶液に十分な攪拌流動を与えることにより、総括伝熱抵抗における金属内伝熱抵抗を、溶液～金属両界面の境膜伝熱抵抗とほぼ同程度にすることが可能である。このような定常伝熱条件のもとで、いま、溶液間温度差ならびに金属試片厚さを種々変化させた場合を考える。もし、金属試片の表面温度が正しく測定されているならば、その測定値から算出する金属内温度勾配は、試片厚さに関係なくほぼ一定となり、両溶液間の温度差だけに依存しなければならない。Fig. 3 は、4～8 mm 板厚のアームコ鉄試片につき上述の必要条件を検討した結果^{1,2)}を図示したものであって、25, 37 および 50°C の溶液間温度差に対応して、実測の表面温度から算出した金属内温度勾配は、試片厚さに関係なくほぼ一定であるといえる。なお、熱電

対を接することにより伝熱状態を乱すことの懸念については、熱電対の直径あるいは試片の大きさを変化させるなど、特別な検討を行っていないけれども、その熱起電力が伝熱のない場合と比べて安定であるのに対し、伝熱の存在とくに伝熱量の増大とともに、その時間的微小変動が顕著になるという興味ある事象が認められた。したがって、0.3 mm 直径の熱電対、試片の面積 0.5 cm² の場合でも、伝熱過程における微小変化をこの程度に感知しうるほど敏感に応答しうるものとみなしうる。

2.3 腐食速度に対する熱貫流効果の評価方法

前述の腐食試験により得られる等温条件下の腐食速度と伝熱条件下の腐食速度とを種々対比させて、腐食反応に対する熱貫流の効果を明らかにするためには、同じ表面温度において得られたそれらを比較することが望ましい¹²⁾。しかしながら、試片を貫ぬく方向に熱移動が存在する限り、けっして表裏両試片面の温度は等しくなりえない。したがって、通常、伝熱条件下で得られた腐食速度には、腐食反応に対する温度の効果と熱貫流の効果の両者が混入しているとみなさねばならない。

著者はこのような観点と必要性から、以下に述べるような熱貫流の効果の分離と評価の方法を提案するしだいである。すなわち、Fig. 4 にその手順を模式的に示してあるように、その左図は等温条件下ならびに伝熱条件下で得られた腐食速度の試片表面温度に関するいわゆるアレニウス・プロットである。図中、⊙印は熱貫流の存在しない場合の結果を表わし、⊗印は熱貫流を伴う場合のそれを表わしている。⊙印の各点が当面の温度域で直線関係を満足するならば、その勾配から腐食速度の温度依存性として見かけの活性化エネルギーを算出することができる。なお、⊗印の各点は熱貫流量がそれぞれについて等しいとは限らないので、相互の関連性を考えることは無意味である。

熱貫流効果の分離評価法の第 1 ステップは、⊙印各点

Fig. 3. Schematic profiles of temperature distribution under heat transfer conditions.

Fig. 4. A proposed procedure for evaluating net effect of heat transfer on corrosion rate.

間の上述の直線関係を利用し、 $\otimes$ 印の各点をそれに平行に任意の表面温度 T_s まで外挿させることである。図中、矢印で示すように、温度 T_s 軸上には、それぞれに対応して交点 V_s が定まる。第2ステップとして、 $\otimes$ 印の各点につき、試片厚さ l 、試片表裏の表面温度差 ΔT_s および試片金属の熱伝導度 κ を用い、あらかじめ熱貫流量 Q を算出しておく。なお、熱貫流量の符号によってその方向を表わすように、ここでは、金属内部から溶液内への熱移動を正、逆方向の熱移動を負とした。

つづく第3のステップは、Fig. 4の左図から中央図へ、すなわち、第1ステップで得た交点 V_s を、一定表面温度における腐食速度 $V_s \sim$ 熱貫流量 Q のグラフ上に平行移動させることである。腐食反応に対する温度効果から分離された熱貫流効果は、Fig. 4中央図の作製により一応明らかになるけれども、より一般性をもたせるために、第4ステップとして、熱貫流を伴わない場合の腐食速度 $V_{Q=0}$ を基準にし、種々の熱貫流条件で得られた腐食速度 V_s を、腐食速度比 ($N = V_s / V_{Q=0}$) で表わし、Fig. 4右図を得る。この図のように、各点が直線関係をほぼ満足するならば、その直線の勾配は任意の一定表面温度で評価したものであるが、その温度にはまったく関係しない“熱貫流効果”を表わすものといえる。なお、Fig. 4におけるすべての図の縦軸は対数目盛になっているので、各点の移動は横軸に平行である。

3. 実験経過ならびに結果

3.1 腐食溶出量の時間変化

Fig. 2に示した腐食試験手順に準じて $\text{pH}=1$ の窒素飽和硫酸系溶液中で得られた典型的な腐食試験結果をFig. 5に示す。縦軸の腐食量は、腐食試験開始後2時間における初回分析試料採取時点の結果を基準にしてある。予備実験で種々検討したところであるが、この時点における腐食試片の表面は、ほぼ定常的な腐食状態になっていて、腐食量は時間の経過とともに直線的に増加している。また、横軸2～3.5時間の前半部分は等温条件下の腐食試験結果に対応しており、表面および裏面につき2組の腐食量～時間変化を示してあるが、それらの傾斜から得られる腐食速度の再現性は比較的良好なことがわかった。一方、横軸4～5.5時間の後半部分は伝熱条件で得られた結果であって、図中の数字は両試験槽溶液の設定温度を表わし、数字の下線によって、その温度の溶液と接していた試片表面につき得られた結果であることを示す。伝熱条件下においても、腐食量はそれぞれ時間とともに直線的に増大し、これらの傾斜から定常的な伝熱面腐食速度を算出することが明らかである。なお、図中、点線部分は所定の伝熱条件を形成しつつある時間帯であって、この前後における腐食量の不連続さ

は、温度調節操作のいかににより大幅に変わりうる。

3.2 等温腐食速度の温度変化に対するアニオン効果

本節では、Fig. 5の前半部分で示した等温条件下の定常腐食速度に対する温度依存性を問題にする。Fig. 6は、各種の腐食溶液において、そのアニオン規定度が等しく、 pH の値も一定な条件で得られた純鉄の腐食速度のアレニウス・プロットであって、縦軸対数目盛の腐食速度はFig. 5における直線関係の傾斜から算定したものである。

Fig. 6から明らかのように、硝酸系溶液中における純

Fig. 5. Typical examples of time vs. amount of corrosion without and with heat transfer.

Fig. 6. Effect of temperature on corrosion rate of pure iron under no heat transfer condition. (anion dependency)

鉄の腐食反応は $30^{\circ}\sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲で、硫酸系および塩酸系溶液中のそれに比較し 100 倍以上の速度で進行する。また、おのおのの溶液中における腐食速度の温度変化には、よくアレニウスの直線関係が成り立ち、図中に併記した見かけ活性化エネルギーの値から、硝酸系溶液中の腐食は拡散支配の反応系、硫酸系および塩酸系溶液中のそれは反応支配の腐食反応系とみなしうる。

なお、窒素飽和の微酸性溶液中の純鉄の腐食反応は、通常最も基本的な水素発生型腐食反応系であって、水素イオン活量の等しい溶液中の腐食速度ならびにその温度変化に対し、Fig. 6 に示すような著しいアニオン効果が認められたことはきわめて興味深いものがある。

3.3 各種酸性溶液中の腐食速度に対する熱貫流効果について、伝熱条件下の腐食試験結果を問題にする。

Fig. 5 後半部から得られる腐食速度は、前節で述べたような表面温度で決まる部分と熱貫流の量とその向きに依存する部分とから成っている。この両者から後者熱貫流効果だけを分離して評価する方法は、2.3 節において提案したところであるが、この手法に準じ、各種アニオン溶液中の腐食速度に関して得られた最終的結果を示したものが Fig. 7 である。

Fig. 7 において右上がりの相関性が認められることは、腐食試片表面を通過する正方向の熱移動が共存すると、共存しない場合に比べ腐食反応は促進され、逆方向の熱貫流共存により抑制され、その度合は熱貫流量の増大とともに増加するということを意味する。しかし、Fig. 7 の結果が示すように、この効果は pH ならびにアニオンの規定度が等しい溶液中でも、溶存するアニオン種に依存している。とくに、硝酸系溶液中においては、硫酸系および塩酸系溶液中とは著しく異なり、ほとんどその効果が認められないという事実は注目すべき点である。換言すれば、硝酸系溶液中における伝熱条件下の腐食速度は、その表面温度だけで定まり、熱貫流方向にもその量にもまったく依存しないことを意味する。

Fig. 7. Effect of heat transfer on corrosion rate of pure iron. (anion dependency)

ところで、2.3 節で提案した熱貫流効果評価方法においては、Fig. 4 中央図から右図へと第 4 ステップで、縦軸の一定表面温度における腐食速度 V_x を非伝熱等温条件の腐食速度 $V_{Q=0}$ で規格化している。もしここで、規格化する腐食速度の大きさが Fig. 6 に示すように溶液中のアニオン種によって大幅に異なり、さらに、腐食速度における熱貫流量と向きに依存する部分に限界があるとすれば、Fig. 7 に示す結論が変わってくることもありうる。

次節では、熱貫流効果評価方法の検討を兼ねて、とくに硝酸系溶液中の腐食速度を種々の方法により制御し、他の溶液中のそれと同程度にして、このような条件のもとで再度、この系の溶液における熱貫流効果を調べることとした。

3.4 硝酸系溶液中における腐食速度の制御

硝酸系溶液中の腐食反応において、硝酸イオンは一般に、複極剤または酸化剤の作用を有しているとみなされている。したがって、この溶液中における純鉄の腐食反応速度を低下させる第 1 の方法として、pH を一定に保ちながら、硝酸イオンの濃度を減少させてみるのが考えられる。

一方、酸性水溶液中における鉄の腐食反応は前述のように、典型的な水素発生型腐食反応であって、その速度は溶液の pH に著しく依存するものと予想される。このような観点からすれば、腐食反応を制御する第 2 の方法として、硝酸イオンの濃度を一定に保ちながら、溶液の pH だけをしだいに大きくしてみることもありうる。

Fig. 8 の上半部は、前記第 1 の方法にしたがい、pH

Fig. 8. Effect of nitrate concentration and of pH on corrosion rate of pure iron.

=1.7 の硝酸系溶液中の純鉄の腐食速度におよぼす硝酸イオン濃度の影響を示したものである。実験結果が示すように、硝酸イオンの濃度を大幅に変化させても、腐食速度はむしろ予想に反してほとんど変わらないと結論しうる。これらの場合、溶液中の硝酸イオンはカソード複極剤としての直接的な機能を果たさず、したがって、腐食反応を律速している拡散イオン種は、硝酸イオン以外のものでなければならない。

Fig. 8 の下半部は、前述第2の方法にしたがい、腐食溶液調製に際し、硝酸溶液と硝酸ナトリウム溶液との混合比を種々変化させ、この溶液系における腐食速度の pH 依存性を検討したものである。図から明らかなように、純鉄の腐食速度は、溶液中の水素イオン活量に比例して変化する。

さらに、硝酸イオン濃度を 0.1 規定とした種々の pH の溶液において、非伝熱等温条件下の腐食試験を種々の温度で行ない、腐食速度の温度変化ならびに pH 依存性をアレニウス・プロットで整理してみる。

Fig. 9. Effect of temperature on corrosion rate of pure iron in nitrate solutions. (pH dependency)

Fig. 9 にそれらの結果を示すように、pH の等しい条件では、腐食速度の温度変化においてアレニウスの直線関係をよく満足し、その勾配すなわち見かけ活性化エネルギーをほとんど変えることなく、腐食速度は pH の増大とともに比例的に低下している。Fig. 8 下半部および Fig. 9 の実験結果にもとづき、硝酸系溶液中における純鉄の腐食反応は、硝酸イオンのそれだけでなく、水素イオンの拡散過程によって律速されていると結論しうる。

3.5 硝酸系溶液中の腐食速度に対する熱貫流効果

Fig. 6 および Fig. 9 の実験結果を比較してみると、pH=3 の硝酸系溶液中における純鉄の腐食速度は、pH=1 の硫酸系および塩酸系溶液中におけるそれとほぼ同程度になることがわかる。そこで、pH=3 の硝酸系溶液中において前述と同様の熱貫流腐食試験を行ない、腐食速度に対する熱貫流の効果を分離して評価してみる。

Fig. 10 は、最終的に得られた結果を示したものである。3.3 節後半部分で考察したところであるけれども、たとえ同程度の腐食速度について熱貫流効果を算出してみても、硝酸系溶液中における効果は、Fig. 7 の結果と同様、硫酸系および塩酸系溶液中の場合と異なり、ほぼ無視しうる程度であることが明らかになった。

Fig. 10. Effect of heat transfer on corrosion rate of pure iron in nitrate (pH=3) solution.

3.6 硝酸系溶液中の腐食挙動に対する抑制剤の効果

以上述べてきたような、むしろ特異な硝酸系溶液中における純鉄の腐食速度を数 1/10 程度に低下させるには、第3の方法として適当な腐食抑制剤の添加がある。腐食抑制剤としてチオ尿素を選び、まず、この系の腐食速度に対する抑制効果を検討してみる。

Fig. 11 は、添加したチオ尿素の濃度と 50°C における腐食速度との関係を示したものである。図から明らかなように、その腐食抑制作用はきわめて顕著であって、数 mm の添加によって腐食抑制率が 99% 以上に達する。

つぎに、種々の温度において、この腐食抑制剤チオ尿素の抑制効果を調べてみる。Fig. 12 は、pH=2 に調製した 0.1 規定硝酸系溶液中に 0.05 mm のチオ尿素を添加した際の腐食速度を、添加しない場合のそれと対比させて示したアレニウス・プロットである。Fig. 11 の結果と同様、チオ尿素はこの系における純鉄の腐食反応を種々の温度で大幅に抑制するばかりでなく、いわゆる腐食反応の見かけ活性化エネルギーにも大きな差異を生じせしめる。すなわち、拡散支配の腐食反応系は、チオ尿素の存在によって、反応支配の腐食系に変化するのである。

Fig. 11. Effect of thiourea on corrosion rate of pure iron in nitrate (pH=2) solution.

Fig. 12. Effect of temperature on corrosion rate of pure iron in nitrate solution containing 0.05 mM thiourea.

さらに、チオ尿素を含む硝酸系溶液中において、前記同様の熱貫流腐食試験を行ない、純鉄の腐食速度に対する熱貫流の効果を求める。最終的な結果は Fig. 13 に示すように、Fig. 7 の硫酸系および塩酸系溶液中の腐食に認められたのと同様程度の効果が見いだされた。換言すれば、硝酸系溶液中におけるチオ尿素の存在は、腐食速度を低下させ、その温度依存性を変えるばかりでなく、ほとんど無視しうる程度であった熱貫流効果をきわ

Fig. 13. Effect of heat transfer on corrosion rate of pure iron in nitrate solution containing 0.05 mM thiourea.

めて顕著なものに変えたのである。

4. 考察ならびに結論

以上の実験結果を要約しながら、以下で微酸性溶液中の純鉄の腐食系につき、その伝熱面腐食反応機構を考察してみる。ある金属面を通して熱の移動が存在する場合、その面における腐食速度は同一表面温度において比較すると、金属イオンの移動方向と等しい向きの伝熱の存在により促進され、逆向きの熱移動共存により抑制される。この腐食促進、抑制の割合は熱貫流密度が増大するほど顕著になる。ただし、硝酸系溶液中の純鉄の腐食の場合には、表面温度だけによってその速度が決まり、熱移動の向きおよび密度に無関係である。

従来から著者は、熱貫流による腐食速度の変化を説明しうるものとして、熱移動に伴う金属表面の反応活性部位の増減に対し熱拡散現象の関与をあげてきた。本報文に述べた実験事実はいずれも、それに起因して生じた結果とみなすことができる。すなわち、腐食性水溶液中における塩素イオンあるいは硫酸イオンは、硝酸イオンにくらべ金属表面への吸着性ははるかに大である。塩酸系および硫酸系溶液中の腐食速度に比較して、pH およびアニオン濃度が等しい条件でも、硝酸系溶液中のそれはほぼ 100 倍にも達し、水素イオンの拡散過程が律速段階になるほど活性部位の表面占有割合が大きく、不活性の部分はほとんど零の状態といえる。したがって、硝酸系溶液中の腐食金属面に熱貫流が重畳したとしても、それに対応して増減しうる不活性部位の余地はすでにないことになる。

一方、塩酸系あるいは硫酸系溶液中の場合のように、アニオン自身が多少とも吸着性を有する場合には、金属表面のかかなりの部分は、不活性の状態になっている。さらに、硝酸系溶液中においても、チオ尿素のような金属

表面に吸着しやすい腐食抑制剤を人為的に添加しておく
と、腐食表面の大部分は不活性な状態にある。このよう
な場合にはいずれも、熱貫流の向きに応じて、活性・不
活性部位の表面占有割合を変えうるのである。

なお、腐食表面と沖合溶液との温度差を考慮すると、
界面溶液側のいわゆる拡散層内における温度勾配は実
に数 $100^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ のオーダーになりうる。したがって、伝熱
面腐食における熱貫流密度の影響については、拡散層内
温度勾配の増加に伴い、脱吸着平衡をずらす熱拡散関与
割合が増大していくものと理解できよう。

最後に、本研究経費の一部は、昭和 48 年度文部省科
学研究助成金によっている。また、実験の一部に、高橋
千春、浅川益雄両君の労をわずらわせた。ここに記して
謝意を表するしだいである。

(Received October 8, 1973)

引用文献

- 1) 佐藤知敏, 石川達雄, 緑川林造: 北大工学部研
究報告, No. 48, 145 (1968).
- 2) 石川達雄: 第 2 回化学装置材料 シンポジウム
(化学工学協会関東支部) テキスト, p. 5 (1970).
- 3) T. Ishikawa & R. Midorikawa: *Proc. 5th
ICMC.*, in press (1972), Tokyo.
- 4) 石川達雄, 緑川林造: 第 20 回腐食防食討論会
要旨集, p. 193 (1973), 東京.
- 5) N. E. Berry: *Corrosion*, **2**, 261 (1946).
- 6) H. H. Uhlig & O. Noss: *ibid.*, **6**, 140 (1950).
- 7) H. H. Uhlig: "Corrosion and Corrosion Con-
trol," p. 12, John Wiley & Sons., New York
(1963).
- 8) 日本 分析化学会 北海道支部編: "増補分析化学
実験", p. 309, 化学同人, 京都 (1965).
- 9) N. D. Groves & C. M. Eisenbrown: *Metall
Progress*, **75**, No. 5, 78 (1959).
- 10) D. T. Porter, M. Donimirska & R. Wall:
Corrosion Science, **8**, 833 (1968).
- 11) P. J. Boden: *ibid.*, **11**, 353 (1971).
- 12) T. K. Ross: *Brit. Corr. J.*, **2**, 131 (1967).