銅、亜鉛及び黄銅の硝酸への溶解に及ぼす 磁力線の角度の影響

千葉 淳*, 小川 忠彦*

* 横浜国立大学工学部

Influence of Angle of the Line of Magnetic Force on the Dissolution of Copper, Zinc and Brass in Nitric Acid Solution

Atsushi Chiba* and Tadahiko Ogawa*

* Faculty of Engineering, Yokohama National University

The effect of direction of the magnetic force on dissolution of copper, zinc and brass (Cu/Zn=6/4) were examined. Their sample plates were dissolved in a 5 cm³ nitric acid solution and their dissolution rates were determined. Corrosion potential and corrosion current density also were determined by use of polarization curves. The specimens were examined by using an X-ray diffractometer to determine the crystal plane of preferred dissolution which were expressed in terms of the texture coefficient. On copper and brass, inhibition effects were enhanced with increasing magnetic flux densities. Inhibition was considered to be due to the formation of oxidation film. The relation between dissolution rate and angles of line of magnetic force was obtained as follows: $U_1 = U_0 / \sin |(90^\circ - \theta)|$, ($\theta = 0-45^\circ$, $135^\circ-225^\circ$, $315^\circ-360^\circ$) and $U_1 = U_0 \cos |(\theta - 90^\circ)|$, ($\theta = 45^\circ-135^\circ$, $225^\circ-315^\circ$), where θ was angle of line of magnetic force, U_0 was dissolution rate at $\theta = 90^\circ$ and U_1 was dissolution rate at other angles. It was considered that dissolution rate was not related to angle of the line of magnetic force, but was related to magnetic flux densities on a vertical component of metal surface. Corrosion potential shifted negative and corrosion current densities decreased with increase in magnetic force. Corrosion of the planes of metal surface was also affected. On zinc, corrosion rate, corrosion potential and corrosion current density hardly underwent the effect of magnetic field. It seemed that the solution was starved due to generation of hydrogen gas.

Key words: magnetic field effects, angle of line of magnetic force, metal, dissolution, nitric acid

1. 緒 言

磁場中の溶解, 腐食反応に関する研究は少ない^{1)~3)}。既報⁴⁾で, 銅の硝酸への溶解において 0.1 T 以上の磁束密度で溶解速度が抑制され, 溶解結晶面も影響を受け, 黄銅も同じような傾向をとることを報告した。磁場が金属あるいは溶液に影響を与えて溶解が抑制されたのかは不明であるが, 1) 金属の特徴から, 酸化物を作りやすく, 溶解の際に, ガスの発生を伴わない金属が磁場の影響を受けやすい。2) 磁場は飽和層, 拡散層にも影響を与えているが小さい。と推定した⁴⁾。本研究は磁場を強く

し, 2) の溶液側の影響を無視し, 1) の金属酸化物の生成による銅の抑制を確認した。また, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の電解で, 磁力線の方向と電解電流の関係が測定され, 電流値はほぼ $B \cos \theta$ (B : 磁束密度) に比例することが報告されている⁵⁾。磁場を溶解, 腐食の抑制に利用するためには金属に対する磁力線の方向が重要な問題になる。本研究は溶解速度, 溶解結晶面に与える磁力線の角度の影響についても検討し, 最も抑制効果のある磁力線の方向を明らかにしたので報告する。

2. 実 験

既報⁴⁾と同じ金属板を用いた。30 mm×9 mm に切り

* 〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156 (156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, 156 Japan).

Fig. 1 Influence of time elapsed on the dissolution rate (copper).

出し、エメリー紙 (No. 2000) で表面を研磨し、試験に用いた同濃度の硝酸に約 1 分間浸漬した後、25°C の硝酸 (5.0 cm³) の入ったセル (14 mmφ×40 mm) 中の中央に直ちに固定した。硝酸は銅及び黄銅板が 1.5 mol dm⁻³、亜鉛板が 0.015 mol dm⁻³ の濃度のものを用いた。一定時間経過後に金属板を取り出し、硝酸中の金属イオン濃度を吸光光度法で求め、溶解速度を計算した⁴⁾。金属板及びバリウムフェライト永久磁石の位置を Fig. 1 に示す。磁力線の角度 (θ) は金属板表面と平行な状態を零度 (∥) とし、磁束密度の大きさはすべて 90 度 (⊥) の位置で測定した。

腐食電位及び腐食電流密度は常法によって分極曲線から求めた。

用いた硝酸は市販特級品をそのまま蒸留水で希釈した。特に断わらない限り、実験は酸素溶存状態 (8 ppm) で行った。

3. 結果及び考察

3.1 銅

3.1.1 溶解速度

溶解速度に及ぼす溶解時間の影響を Fig. 1 に示す。溶解速度は磁場によって抑制された。溶解速度は浸漬後 12 時間までは増加したが、それ以後減少した。12 時間以後の銅板は表面が黒色を帯びていたため、X 線回折測定でこの物質の確認と銅の溶解結晶面の相対強度を調べた。各試料の最大強度の (200) 面を 100 とし、他の面の相対強度比を求めた結果を Fig. 2 に示す。5 時間までは (220) 面に磁場の影響が認められるが、他の面は同じような傾向をとり、(200) 面または他の面が磁場の影響を受けていると考えられた。理由は不明であるが、5 時間を経過すると、配向は一定になり磁場の影響はほとんど認められない。しかし、無磁場では 12 時間後、0.21 T では 11 時間後に酸化第一銅が認められ、時間の経過と共に、相対強度比が増加したことから、銅板を硝酸に浸漬後直

Fig. 2 Influence of time elapsed on the texture coefficient (copper).

ちに酸化第一銅皮膜が形成されると推定された。磁場によって溶解速度が抑制されたのを次の 2 つの理由による考えた。1) 電場がないのでローレンツ力の作用は小さいが、この作用⁴⁾と溶解した銅イオンの拡散、対流によって硝酸溶液が回転する。これは攪拌効果と同じであり、普通なら溶解速度を増加させるはずであるが、得られた結果は逆であった。これは硝酸のカソード還元反応が自己触媒的であるため、硝酸溶液の流れによって溶解反応が停止した。2) 磁場によって酸化第一銅が生成しやすくなったためと考えられた。しかし、溶解開始後約 15 時間経過後は共に酸化第一銅皮膜がほとんど同じ厚さになり、磁場の影響は少なくなってきたことを考えると、2) の作用によって溶解速度が抑制したと考えられた。

硝酸中の酸化還元反応を考えると、銅の酸化反応は (1) 及び (2) 式で示されるが、溶液の分析からは銅 (I) イオンは検出されなかった。これは (3) 式で生成された亜硝酸の強力な酸化作用によるものと考えられた。

硝酸の還元反応は複雑ではっきりしないが、一般に (3) 式で示される。

生成した亜硝酸はさらに一部が還元されて、次亜硝酸、ヒドロキシルアミンを経てアンモニウムイオンとなり、場合によってヒドラジン (N₂H₄ または N₂H₅⁺) が生成する。あるいは酸化窒素及び亜酸化窒素を経て窒素ガスのいずれかになると言われている⁹⁾。

酸化第一銅の生成は硝酸の還元で生成した亜硝酸イオンの酸化作用 (一種の腐食抑制剤)、溶存酸素が銅と反応、のいずれかまたは双方の影響と考えられた。

磁場が上記のどの反応に影響を及ぼすのか、まず窒素ガスで脱酸素した硝酸を用い、腐食電位 (E_{corr})、腐食電流密度 (i_{corr}) を測定した。脱酸素状態では E_{corr} は無磁場、有磁場ともほとんど変化が認められなかったが、i_{corr} は酸素溶存状態に比べ、無磁場で 5.5 mA cm⁻²、

0.13 T で 3.4 mA cm^{-2} 増加した。また溶解速度も無磁場、有磁場とも酸素溶存状態に比べ増加した。溶存酸素と銅が直接反応することも考えられるが、酸化第一銅を形成するには溶存酸素量は少なく考えられない。また、磁場によって大気から溶液への空気の溶解が相当に促進されたとも考えられない。溶存酸素は (4) 式のヒドrazinの酸化反応に関与し、亜硝酸イオンが生成すると考えられた。

磁場は (3) 式または (4) 式を促進させる作用を持ち、亜硝酸が溶液中に多くなり、この酸化作用で保護膜 (Cu_2O) を無磁場に比較して多く作り、銅の溶解を妨げたと考えた。以上の結果、磁場を銅の防食に利用する場合、ある一定量の不働態皮膜 (Cu_2O) を形成するまでの初期に効果があると考えられた。

3.1.2 磁力線の角度

溶解 2 時間後の溶解速度及び溶解結晶面に及ぼす磁力線の角度を Fig. 3 に示す。溶解速度はすべての角度で磁束密度が増加すると減少した。90° 及び 270° で最も抑制され、金属板に垂直に入る磁束密度の大きさに影響を受けると考えられた。90° の時の溶解速度を U_0 、他の角度の溶解速度を U_1 とすると、近似的に

$$U_1 = U_0 / \sin | (90^\circ - \theta) | \quad \text{但し, } \theta = 0 \sim 45^\circ, 135^\circ \sim 225^\circ, 315^\circ \sim 360^\circ \quad (5)$$

$$U_1 = U_0 \cos | (\theta - 90^\circ) | \quad \text{但し, } \theta = 45^\circ \sim 135^\circ, 225^\circ \sim 315^\circ \quad (6)$$

Fig. 3 Influence of angle of the line of magnetic force on the dissolution rate and texture coefficient (copper).

Table 1 E_{corr} and i_{corr}

Metal	Angle* θ°	E_{corr}	i_{corr}
		mV vs. Ag-AgCl	$\mu\text{A cm}^{-2}$
Cu	0	111	11.3
	30	96	9.3
	45	90	8.5
	60	80	8.0
	90	68	7.6
Zn	0	-860	2.7
	45	-860	2.8
	90	-860	2.5
Brass	0	105	9.5
	45	105	9.0
	90	100	6.0

* 0.21 T ↓

の関係があった。

3.1.3 溶解結晶面

金属板に対する角度を変えても反応系全体は一定の磁場内にあり、その強さは変化することはない。溶解速度が磁力線の角度によって左右されることは、金属自身も影響を受けていると考えられる。そこで溶解結晶面に及ぼす磁力線の角度の影響を調べた。結果を Fig. 3 に示す。(220) 面の回折強度の強さは、磁力線の角度を変えても変化せず、この面を基準とした。磁場は (200), (111) 及び (311) 面の溶解速度を相対的に増加させていた。いずれも相対的なものであるため、それぞれ単結晶を調べないと断定できないが、磁場によって溶解速度が相対的に抑制される面があるのは、結晶面と磁力線の角度の関係で溶解速度が左右されると考えられる。磁場による防食法の 1 つとして、銅の結晶面を考える必要があることを知った。

3.1.4 腐食電位及び腐食電流密度

溶解速度に対応する腐食電位 (E_{corr}) と腐食電流密度 (i_{corr}) の結果を Table 1 に示す。角度の増加 (磁束密度の増加) に従い、 E_{corr} は卑に、 i_{corr} は小さくなり、Fig. 3 の結果と一致していた。また、磁場を与えるとアノード分極は無磁場に比べて小さくなり、顕微鏡で観察すると表面は無磁場に比べてより均一に溶解していた。

銅の硝酸への溶解において、磁場による抑制効果が亜硝酸イオンによる Cu_2O の生成によるものとの推定を確認するために、銅表面へ吸着して溶解を抑制する Na_2SO_4 や亜硝酸の還元剤 Na_2SO_3 を添加した時、溶解速度と i_{corr} に及ぼす添加剤の影響を Table 2 に示す。 Na_2SO_4 の添加では磁場を与えると無磁場に比べ約 20% 溶解速度が増加している。不働態皮膜を形成しない状態では、磁場は溶解を促進させる作用 (ローレンツ力による攪拌効果) を持っているとは推定される。また Na_2SO_3 によ

Table 2 Influence of inhibitors on the dissolution rate and i_{corr} of copper.

Solution	0 T		0.21 T	
	U^* $\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$	i_{corr} mA cm^{-2}	U^* $\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$	i_{corr} mA cm^{-2}
HNO_3	19.5	18.5	8.30	7.8
$\text{HNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$	5.09	1.7	5.92	3.3
$\text{HNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_3$	0.448	0.98	0.435	0.98
$\text{HNO}_3: 1.5 \text{ mol dm}^{-3}$				
$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_3: 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$				
*Dissolution time: 2 hours				

て亜硝酸を除去すると溶解速度はほとんど同じで磁場の影響は見られなかった。

3.2 亜鉛

3.2.1 溶解速度に及ぼす結晶面

亜鉛の酸化反応は

対する還元反応は亜硝酸の生成もあるが (6) 式の水素ガスの発生がある。

亜鉛の場合、酸化還元反応に溶存酸素はほとんど無関係と考えられた。

溶解速度に及ぼす溶解時間の影響は 0, 0.21 T とともにほとんど同じであり、時間の経過と共に減少した。磁場の影響がほとんど認められないのは、溶解の際に発生する水素ガスによる攪拌の影響の方がローレンツ力の攪拌効果よりも相当に大きいと、磁場及び溶存酸素の影響よりも大きいと考えられた。溶解結晶面に及ぼす時間の影響を Fig. 4 に示す。銅と異なり、一定の強度を持つ面はなく、それぞれの試料の最大強度 (100) を基準にとった。磁場の影響はほとんど認められなかったため、各結晶面はそれぞれ均一に溶解していると考えられた。溶解 2 時

Fig. 4 Influence of time elapsed on the texture coefficient (zinc).

Fig. 5 Influence of angle of the line of magnetic force on the dissolution rate and texture coefficient (zinc).

間後の溶解速度及び結晶面に及ぼす磁力線の角度の影響を Fig. 5 に示す。溶解速度は磁場によって若干抑制されたが、ほとんど磁場の影響を受けなかった。結晶面は (101) 面の回折強度の強さは角度を変えても変化せず、(103), (002) 面の溶解速度を相対的に増加させた。また、銅の場合と異なり、表面に酸化物は検出されなかった。

3.2.1 腐食電位及び腐食電流密度

腐食電位は $-860 \text{ mV vs. Ag-AgCl}$ で磁場の影響は認められなかったが、腐食電流密度は磁力線角度の増加に従い、若干小さくなり、Fig. 5 の結果と一致していた。

Fig. 6 Influence of time elapsed on the dissolution rate (brass).

Fig. 7 Influence of time elapsed on the texture coefficient (brass).

Fig. 8 Influence of angle of the line of magnetic force on the dissolution rate and texture coefficient (brass).

3.3 黄銅

磁場の影響が大きく現れた銅とほとんど現れなかった亜鉛の合金について検討した。

3.3.1 溶解速度及び結晶面

溶解速度及び結晶面に及ぼす溶解時間の影響を Fig. 6 及び Fig. 7 に示す。溶解速度は溶解開始 5 時間後に急激に増加した。磁場によって黄銅、黄銅中の銅、亜鉛とも溶解速度は抑制された。溶解結晶面⁷⁾には磁場はあまり影響を及ぼさないが、5 時間及び 12 時間で溶解速度に変化が見られるのは (020)β 面の影響と考えられた。

3.3.2 磁力線の角度

溶解速度及び結晶面に及ぼす磁力線の角度の影響を Fig. 8 に示す。黄銅及び黄銅中の銅の溶解速度は単一銅と同じ傾向を持ち、磁力線の方向が金属板に垂直な時に最も抑制されていた。黄銅中の亜鉛の溶解速度はほとんど影響を受けていなかった。

溶解結晶面は (121)β 及び面不明の回折強度の強さが

Fig. 9 Influence of magnetic flux density on the dissolution rate (brass).

ほとんど変化しなかった。(020)β 及び (101)β 面の溶解速度が相対的に増加していた。

3.3.3 磁束密度

溶解 2 時間後の溶解速度に及ぼす磁束密度の影響を Fig. 9 に示す。黄銅及び黄銅中の銅は磁束密度が大きくなるに従い抑制されたが、亜鉛はほとんど同じか若干増加した。磁場は脱亜鉛腐食を増加させる作用を持っているかも知れない。

3.3.4 腐食電位及び腐食電流密度

角度の増加 (磁束密度の増加) に従い E_{corr} は若干卑に、 i_{corr} は若干小さく、溶解を抑制しており、Fig. 8 の結果と一致していた。アノード分極電流は外部磁場を与えると小さくなり、表面は銅表面と同じように無磁場と比較してより均一に溶解していた。

4. 結 論

(1) 金属板と磁力線の角度によって溶解速度が異なり、金属板に垂直の場合が最も抑制された。また、磁束密度が大きくなると抑制された。銅の溶解速度が抑制されるのは金属酸化物の形成と考えられた。

(2) 亜鉛は水素ガスの発生による攪拌作用のため磁場の影響をほとんど受けず、溶解の際にガスが発生する金属-溶液系には磁場の効果はないと考えられた。

(3) 磁場は特定の結晶面の溶解速度を減少させると考えられ、防食には結晶面を考える必要がある。

[謝 辞]

本研究を行うにあたり、協力された卒業研究生原田慎太郎君に感謝します。

(Received January 19, 1988)

文 献

- 1) M. Sagawa: *Trans. Jpn. Inst. Metals*, **23**, 38 (1982).
- 2) J. G. Bellingham, M. L. A. Macvicar, M. Nisenoff & P. C. Searson: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1753 (1986).
- 3) M. E. Ghabashy, G. H. Sedahamed & I. A. S. Mansour: *Br. Corros. J.*, **17**, 36 (1982).
- 4) 千葉 淳, 岡田真人, 小川忠彦: 防食技術, **37**, 259 (1988).
- 5) F. Takahashi, Y. Sakai & T. Tamura: *Electrochem. Acta*, **28**, 1147 (1983).
- 6) J. M. West 著, 岡本 剛監修, 石川達雄, 柴田俊夫訳: 電析と腐食, p. 52, 産業図書, (1968).
- 7) ASTM カード 19-179.