につれて停滯期が生じることを知った。尙 Mg が多い合金になると全く常温時効を示さない様になる。

3) 同様の合金を焼入後直に 50° 及 100° にて 5 時間焼戻して焼戻硬化の比較をなつた。其の結果は Cu と Mg の割合が 4:1.5 の断面の合金を境界にして其の硬化の現象を異にせることを知った。即ち Cu のみを含む合金では此の程度の焼戻では餘り硬化を示さない。併し Mg が少量含まれるとかなり焼戻硬化を示すが 50° の低温での焼戻の方が寧ろ硬化の程度が多い。Cu と Mg の割合が 4:1.5 以上に Mg が多々含まれると 100° に於ける焼戻の方が硬化が大きくなるもので Mg の含有量が多くなるとそれが顕著に見られたが併し Mg が一層多くなるとかかる焼戻しても硬化を示さない様になることを知った。

4) 以上の實驗結果よりして Cu 及 Mg を含む Al 合金

の常温時効が著しく生じるのは Cu と Mg の割合が 4:1.5 がその附近の合金であつて、この割合の断面に相當する合金を境界にして考へると Cu がこの割合より多い範圍にては Al-固溶體より CuAl_2 と S-化合物の析出すべき範圍の合金であり、それより Mg が多くなると S-化合物のみが析出する合金となる。而して CuAl_2 のみを析出すべく Cu のみを含む Al 合金が常温時効が著くないことより考へて Cu と Mg を含む Al 合金の焼入常温時効の原因が主として S-化合物 ($\text{Al}_3\text{Cu}_7\text{Mg}_8$) が焼入の爲に過冷せられたる Al-固溶體よりの析出過程に於ける現象として考へてよいかと思ふのである。例令 CuAl_2 が析出せんとしても S-化合物の析出によつて其の促進せられるに至つたものと考えたいのである。

(昭和 12 年 3 月 22 日稿)

酸性溶液中に於ける 21%Cr 不銹鋼の表面の不働性と内部洞侵蝕に就て

遠 藤 彦 造*
森 岡 進*

Hikoza Endo and Susumu Morioka:— Surface-passivity and Inner-corrosion of 21 %Cr Stainless Steel in Acidic Solutions containing Chlorine Ion and Cation of Higher Valency. An experiment of surface-passivity is made on 14% and 21%Cr stainless steels in a solution of 10% FeCl_3 , the former is severely attacked while the latter unattacked, retaining metallic lustre provided that the portion of the contact surface of the specimen and glass supporter is attacked to form a pit. When the specimen of 21%Cr stainless steel was immersed in the solution for a long time, the portion severely attacked formed a cavity, while the passive film on the surface of the inner-corroded portion slackened. The "inner-corrosion" of the 21%Cr steel occurs also in the case of the surface of the specimen in contact with non-conductive substances other than glass supporter, and a discussion of this phenomenon is also made, taking the non-metallic inclusions, pits and fissures on the surface of the specimen into account. These undesirable inclusions, pits and contact portion with non-conductive substances act as capillary crevices on the surface which becomes anodic while the other portions of the surface is subjected only to the action of oxidation and remain in a passive state. It is also ascertained that when the surface of the specimen is covered with glass cylinder having a capillary crevice and the specimen is held vertically, all the surface of the specimen was attacked and no passive film was formed. The interesting phenomenon of inner-corrosion occurs also in the solutions of (75 g/L CuSO_4 + 50 g/L HCl) and 10% CuCl_2 , while in the solution of 10% FeCl_2 , the surface of the specimen was attacked, and in the solutions of ($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) and ($\frac{1}{3}\text{M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 10 \text{ g/L HCl}$) all the surface

* 東北帝大金屬材料研究所

of the specimen became passive state. The activity or passivity of the specimen is, of course, depends on the amount of chromium content in the specimen and the kind of acidic solution, however, the cause of the passivity of the surface and the inner-corrosion on a special portion of 21% Cr stainless steel is due to the following factors, — (1) the passivity depends on the strengths of the acidity and oxidation-power of the solution used on the surface of the specimen. In this experiment the existence of metallic cations of higher valency in the solutions of HCl and H_2SO_4 , for example, Cu^{++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} and Hg^{++} give an oxidizing power to the solution, and therefore the passivity of the 21% Cr steel in the solutions of FeCl_3 , CuCl_2 , $(\text{CuSO}_4 + \text{HCl})$ and $(\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4)$ is produced. (2) The inner-corrosion of the specimen in which its surface is passive state is caused by the presence of capillary crevice on the surface which is in contact with the glass supporter, and it is also due to the existence of some amounts of chlorine ions in the solution. (3) The mechanism of the deep attack in the process of the inner-corrosion is elucidated by an experiment that if the portion on the surface, on which a capillary crevice is existing, is attacked by chlorine ions on account of poor oxidation of the solution, it will be dissolved by the solution and afterwards it cannot be so oxidized to form a passive state by the formation of reducing hydrogen, i. e. due to the impossibility of the formation of passive film on the portion of the specimen.

(Received March 12, 1937)

I. 緒 言

よく研磨した鉄鋼の丸棒に硝子棒を接触せしめて水又は食鹽水中に入れると、その接触点から赤錆を生ずる。更に硝子棒の直径の大小色々の大さのものと接触せしめれば接触点で赤錆を生ずる確率は硝子棒の直径の大なるものほど大である。更に硝子リングで試片を嵌めれば接触面積の大なるだけ錆の発生し始まる確率は大となる。この事實は既に Evans と Mears 兩氏⁽¹⁾ の確證せる所で、Evans の differential aeration view で説明する事が出来る。硝子との接触点で毛細管状の間隙を作ると、この部分へは水中の酸素が擴散し難いからである。この酸素の擴散が困難である事を著者等は次の簡単な事實から認めてゐる。即ち研磨した銅鋼の丸棒試片を第1圖の(1)の如く硝子フックで支へて之を微弱酸性の硫酸銅水溶液に浸漬して銅を鍍金し、之を大氣中に出すと、直ちに表面の赤色銅が大氣中の酸素によつて酸化されて暗褐色となる。所が硝子リングに接した部分及び半纏も間隙のある硝子棒に隣る部分とが暫時赤色銅のまゝである。即ち酸素の擴散が大氣中に於てさへも硝子棒及びリングで幾分阻止される事が判る。水中に於ては硝子の接觸は其影響尙ほ一層大であると考へられる。更に赤錆の発生と例を別にして、鐵鋼試片を硝子リングの接觸に依て毛細管状の間隙を作つて或る濃度の硝酸中に入れるとする。即ち週期的瓦斯發生をなす 45~55% 濃度の硝酸中で、鐵鋼は硝

子との接觸部で著しく溶解せられる。之は毛細管状の間隙を形成する部分で容易に濃度が稀薄となり遂に連續的溶解となる。之に反して他の表面の部分では對流と擴散によつて新鮮な硝酸で常に 45~55% に保持せられるので週期的溶解を繼續する。即ち單位時間をとつて考へると毛細管的な間隙を形成する部分では溶解時間が長く且つ溶解は激しい⁽²⁾。斯く上述の二つの例で知れる様に硝子との接觸で毛細管や極めて狭い間隙を形成すると、その部分は中性の鹽類水溶液や水中では酸素の擴散が不十分で陽極となり侵蝕される。又濃硝酸中では、この部分の濃度が稀薄となる一方で擴散や對流で他の部分と同一濃度に保持されないから深く侵蝕される現象が認められる。

之と類似な現象が次の場合に認められた。即ち 21% Cr 不銹鋼試片を第1圖の如くして硝子フックで支へて 10% の鹽化第二鐵水溶液又は 1L 中に鹽酸 50g, 硫酸銅 75g の割合に溶解した溶液中に浸漬せしめておくと、數日にして硝子と接觸した部分即ち硝子リング又は底部から侵蝕され、之が内部へ内部へと進行し、表面は不働態のまゝで金屬光澤を保持してゐるにも拘はらず、侵蝕部は凹んで表面の不働皮膜がたるむ。勿論硝子と接觸しない所でも表面に非金屬性の夾雜物が介在し、溶液に直接に接觸すればこの部分に溶液が侵入して毛細管状の間隙を形成するから、この部分から侵蝕の起る事は當然に考へられる。更に内部侵蝕の日數を長く経過せしめれば底部は洞状に深く侵蝕され、表面では部分的に不働態皮膜

(1) R. B. Mears and U. R. Evans, Trans. Faraday Soc., **30** (1934), 417.

(2) 遠藤: 遠藤川瀬, 金屬の研究, **13** (1936), 316~332; 370~381.

がたんで波状となる。鹽酸と硫酸銅の混合水溶液の場合に試片の表面のみ袋となつて残り、内部は全部侵蝕され、不働態の表面皮膜が袋状になつて液面に浮んだ事も屢々経験する事が出来た。是等の興味ある現象は著者の一人が他の共同研究者と耐鹽酸=ツケル合金の探究を行つてゐた際にも鹽化第二鐵水溶液中で認める事が出来た。著者等は先づこの現象が硝子との接觸による毛細管又は微細間隙現象を起す事、又硝子と接觸せずとも非金屬性夾雜物が表面に存在する事によつて毛細管状の間隙を作る事、更に又表面にピンホールの如きものが存在すると毛細管間隙を作るものと考へて、色々の簡単な試験をなし、是等の現象に説明を與へんとした。この現象は勿論前述の水中又は硝酸中に於ける場合とその趣を異にするが、不銹鋼が硝子に接觸する事が基因となるも之が必要條件ではない。この現象の起る必要條件としては寧ろ溶液中に鹽素イオンが存在すると同時に液が酸性で 3 價鐵イオン、2 價銅イオンの如き高價陽イオンの存在によつて酸化能をもつ事(森岡學士の研究、後報)及び試片としてはクロム 20% 内外の不銹鋼でその表面は大氣中で既成の酸化クロム鐵皮膜で蔽はれ、溶液中で更にその表面が高價陽イオンによつて酸化され不働性になる程度のものたる事、以上がこの現象の起る根本原因であると考えた。是等の考察の下に以下簡単な實驗を行つてこの考察の正しい事を證してみた。

II. 實驗の方法と結果

(i) 10%鹽化第二鐵水溶液

400 cc の瓶中にこの溶液を 300 cc 入れ、この中に第 1 圖の如く各様式の硝子フックをもつて試片を支えた。6 は試片が硝子管に挿入され周囲は毛細管となり、底部は三點で硝子突起で支えられ、上下の溶液は毛細管で僅に流通し得る。2 は試片の表面に極めて小さい穴を上下二ヶ所に穿孔して 1 の如く吊したものである。この實驗に使用した試片は 21% Cr, 0.1% C 以下の鋼で金型鑄造せるものを鍛鍊してから 730° に 1 時間焼鈍したものである。更に一方

1000° から油焼入したものによつても行つて見たが大體同様である。斯くの如き簡単な試験で先づ 12 日間放置しておいたものゝ減量を測定すると第 1 表の如くで硝子フックと試片の關係及び試験後の状況を寫眞にとつたものが第 2 圖～第 5 圖である。

第 1 表

吊す様式	減 量	減量(%)
① 普 通	2.1883	36.2
② 穿 孔	2.1833	36.3
③ 横	1.3113	21.7
④ 斜	1.4815	24.6
⑤ らせん	1.9130	31.7
⑥ 管	0.3946	6.58

是等の試験後の状況を見る

と試片 1 の如く吊したものでは底部に於て洞状に内部へ侵蝕し、又硝子リングに接觸せる所から内部へ侵蝕してゐる。頭上部は殆ど侵蝕せられてゐないが頭部に近い周邊の一部で同様に内部へ侵蝕してゐる。之は非金屬性夾雜物の介在によるものと思はれる。試片 2 は表面に上下二ヶ所に小孔を穿つたものであるが、12 日目には下部の小孔から内部へ侵蝕し、之が底部の硝子底と接觸した部分から洞状に侵蝕が進行して來たものと合同して大きく洞蝕してゐた。寫眞で小孔の部分が大きく口を開けてゐるのは後から人工的に内部をのぞくために大きくしたのである。上部の小孔の口はそのまゝの大きさで、内部へは侵蝕が進行し反對側へ貫通してゐるのが見られる。硝子リングとの接觸部は僅に孔蝕を示してゐる。この試片の侵蝕の激しい所は穿孔した二ヶ所と底部の硝子底との接觸部であつた。3 の如く

第 1 圖

吊したものでは硝子リングの接觸部の下部が二ヶ所とも侵蝕を開始し、一方は比較的浅く侵蝕してゐるが、他方は直径全部を貫通する迄に深く侵蝕してゐる。更に4の如く斜に試片を支へた場合にも硝子リングとの接觸點の下部より侵蝕を開始し、直径全部を侵蝕してゐるが、硝子支持棒の下方の硝子底の幾分折り曲つて試片に接觸した所で深く侵蝕が進行してゐる。5の如くリングの代りに螺旋状にした場合には、底部は1と同様に洞状に深く侵蝕してゐる。而して螺旋硝子に接觸した所には僅に斜に浅く侵蝕せられた箇所が認められる。次に6の如く毛細管で包んだ場合には前の場合と趣を異にして、寫眞で見られる様に内部への侵蝕はなく、寧ろ頭部と底部とより侵蝕が進んでゐる。又周囲の表面は部分的に極めて薄く光澤が消えた如くに腐蝕されてゐるが、内部への侵蝕は全然認められない。以上は21%Cr鋼の焼鈍したものに就て10%の鹽化第二鐵水溶液中に於て硝子との接觸狀況を變へて吊した場合の侵蝕狀況を述べたものである。焼鈍をしたものの代りに1000°から油焼入を行つたものに就ても行つたが、大體同様の結果が得られた。この21%Cr鋼の代りに炭素は同様に0.1%以下の14%Cr鋼を使用すると、表面から容易に侵蝕せられ部分的に斑點又は線條に深く侵蝕される。之を要するに表面の不動態は保持されないと同時に内部侵蝕も起らない。更に1000°から油焼入した18-8クロム=ツケル大洲田鋼を使用すると、その表面の光澤は消え、頭部に數箇の斑點蝕を示し底部も極めて浅いけれども一度洞蝕を起し、之が進行して平面的に侵蝕される。内部侵蝕は起らない。

(ii) 10%鹽化第一鐵水溶液

鹽化第二鐵の代りにカールバウム製の鹽化第一鐵を使用して10%の水溶液を作る様に秤量して水に溶解せる所、水酸化第二鐵を多量に生成した。仍て之を濾過して透明液のみを取つて使用し、21%Cr鋼と14%Cr鋼とを1の如くに吊して挿入した。勿論溶液は大氣中に直接に接觸してゐるので一部分は鹽化第二鐵となり、漸次この酸化は進行しつつあるが、大部分は鹽化第一鐵である。21%Cr鋼は表面が不動態で硝子リングとの接觸部も2日後でも光澤を保持してゐるが、硝子底と接觸した所は僅に洞蝕してゐた。之は鹽化第二鐵溶液の混在に基因するものと思考される。更に14%Cr鋼では表面は光澤を失つ

て一様に平滑に侵蝕せられた。又硝子リングとの接觸部も他と同様である。たゞ底部の硝子底と接觸した所で僅に洞蝕をなす傾向を示してゐた。之を要するに斯くの如き操作で試験をしたのでは鹽化第二鐵の混在を全く除去する事が出来ない。日數の経過と共に水酸化第二鐵を生じて液は混濁を増してゆくので14%Cr鋼は侵蝕され、21%Cr鋼の表面は不動態でも、10%鹽化第二鐵水溶液中に於けると同様に硝子との接觸で内部侵蝕を微に受ける。仍て鹽化第二鐵の混在を出来るだけ除去して行ふ目的で上記の如く濾過した10%鹽化第一鐵の水溶液にビヤノ線を適量入れて、之を溶解するだけの鹽酸を入れ大氣と遮斷し、炭酸瓦斯を通し乍ら加熱し、發生機の水素を作つて微量でも混在してゐる鹽化第二鐵を還元し、ビヤノ線を全部溶解した後、手早く硝子フックを附したゴム栓で蔽つて21%Cr鋼試片を入れ、14日間放置しておいた。その結果は洞侵蝕は少しも起らない。表面は侵蝕されて黒色となり硝子底及びリングに接した所は光澤を保持してゐた。表面の不動態、硝子と接觸箇所の洞侵蝕を起すのとは全く正反對であつた。表面が僅に侵蝕せられるのはビヤノ線を溶解した残りの酸によるためであらう。

(iii) 1L中に75gの硫酸銅と50gの鹽酸酸性水溶液

この水溶液中に21%Cr鋼を漬けると鹽化第二鐵水溶液に於けると全く同様な現象が認められる。第5圖の寫眞は數日後に内部侵蝕が完全に行はれて表面の不動態皮膜のみが残つて液面に浮んだものである。この溶液中に於て硫酸銅の解離による2價の銅イオンの一部が21%Cr鋼の表面で1價銅イオンに還元せられ、ために試片の表面がこの酸化によつて不動態となる(森岡學士研究後報)。酸化能を持ち且つ鹽素イオンを含有する酸性液であるから鹽化第二鐵水溶液に於けると同様な現象が認められるのである。

(iv) 10%の鹽化第二銅水溶液

鹽化第二銅の濃厚溶液は綠色で稀薄なものは青色である。10%溶液は青色でこの色は恐らくは解離による銅イオンに基因するのであらう。之に14%Cr鋼を入れると表面に微粒狀の銅を沈澱する。即ち溶液が酸性であると同時に14%Cr鋼面上に出来てゐるクロム鐵の酸化皮膜が銅イオンで完全に不動態化せられないで、酸によつて溶解し、銅が析出してしまふものと考へられる。二三

日後には液面に不溶解性の第一銅鹽が浮び或物は瓶底に沈澱する、そして液は濁る。然るに 21% Cr 鋼になると、2 價銅イオンでクロム鐵酸化皮膜が安定化せられ (i) (iii) に於けると同様な現象が見られる。即ち表面は不働態となるが、硝子リングとの接觸點及び硝子底との接觸點で内部侵蝕が起る。たゞ洞狀に侵蝕せられた所に部分的に銅の沈澱が認められた。液は透明であるが液面に油狀に白色又は薄い褐色のものが浮ぶ。時日の経過と共に白色の鹽化第一銅とも思はれるものになる。この場合の内部侵蝕は (i) (iii) に於けるほど激しくはないが同様な現象は明に認められる。

(v) 1/6 M の重クロム酸加里と 1L 中に 50 g の食鹽の混合溶液

14% Cr 鋼は表面が僅に曇り頭部二ヶ所と底部で硝子底と接觸せる所に赤褐色の赤錆を生成してゐた。21% Cr 鋼の場合には何等の變化をも認める事が出来なかつた。

(vi) 1/6 M の重クロム酸加里と 1L 中に 10 g の鹽酸を入れた溶液

この溶液へ 21% Cr 鋼を 1 の如くにして吊し浸漬せしめたが硝子底の接觸部に極めて僅に赤錆を認めたに過ぎない。1/6 M の重クロム酸加里を使用すると鹽酸にしる食鹽にしる混在せしめても内部侵蝕は起らない。之は重クロム酸加里の酸化能が十分に大で試片の表面は勿論毛細管中に於ても溶液が十分に酸化能をもつて試片の接觸面をも酸化して高級のクロム鐵酸化皮膜を形成せしめて不働態とするからである。

(vii) 10% と 20% の硝酸水溶液

鹽化第二鐵の水溶液が酸性で酸化能を持つ溶液であるので同様な性質のある硝酸水溶液を使用してみた。たゞこの際には鹽素イオンを含有してゐない。勿論 21% Cr 鋼が硝酸に對して極めて強い事は十分に知れてゐるが、10% の硝酸中で 1 の如く、20% 硝酸中で 6 の如く試片の表面と硝子管とで毛細管を作つて試験をしてみた所、試片は光澤をすら少しも失はなかつた。之は硝酸及混在する亞硝酸の酸化作用が十分に大で 21% Cr 鋼の表面にクロム鐵の高級酸化物を作るから硝酸によつて溶解されない。毛細管狀の間隙中に於ても酸化能が十分に大で、其上に鹽素イオンが存在しないので皮膜の破壊能もないから試片に何等の變化をも認めない。

(viii) 10% 硝酸又は 20% 硝酸に尿素を飽和に入れた溶液

試料が 20% もクロムを含有してゐるので不働態となるが、之が主に亞硝酸によると考へれば、尿素を添加して之を分解せしめれば活性になると考へられる。山本學士⁽³⁾の研究及び著者の一人は先に 14% Cr 鋼が 10% 硝酸中で不働態となつたものを 10% $\text{HNO}_3 + 5\% (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ の混合溶液中で僅に侵蝕せられる事を確めた。仍で之と同様な試験を行ひ、1 の如くにして 21% Cr 鋼をこの溶液の中に入れて變化を驗べたが少しも變化を認める事が出来なかつた。6 の如くに毛細管を作ると氣泡が毛細管中で少しく見えた。即ち瓦斯の出来るのは 21% Cr 鋼が 20% $\text{HNO}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (飽和) 溶液の中に極めて僅でも侵蝕せられたのかとも考へられるが、恐らくは尿素だけの分解によるためであらう。何故なれば試片の表面の光澤は殆ど失はれなかつた。勿論内部侵蝕の起る様な事はない。

(ix) 20% の硝酸と 1L 中に 10 g の鹽酸混合溶液

21% Cr 鋼を 1 の如くに吊して溶液の中に入れた場合には表面は溶解せられて一時黒褐色の錯鹽の降下するのが見られる。瓶底の溶液が色づくも暫時にして綠色となり溶解も止む。この際硝子リングとの接觸點や底部にも變化なく、底部の中央部分は寧ろ溶液の侵入が阻止されて光澤を少しく残してゐた。6 の如くに毛細管を作つて入れると試片の底部より錯鹽の降下を認め暫時にして之が分解し試片の下部に瓦斯がたまつて試片を上になく押し上げる。又頭部は斑點狀に深く侵蝕せられ、管の中央部に接觸した試片の中央部に部分的に光澤を残してゐた。1, 6 何れの場合にも表面は溶解し随つて内部侵蝕も起さない。

III. 實驗結果の考察

21% Cr 鋼が 10% の鹽化第二鐵水溶液中に於てその表面が不働態となるも、硝子との接觸部又は非金屬性の夾雜物の介在する所で内部へ深く侵蝕される理由に就て次の事實が考へられる。

(i) 先づ表面が不働態になるか活性になるかと云ふ問題であるが、之は溶液中の酸性度の大小と酸化能の大

(3) 山本學士, 理研彙報, 13 (1934), 1446; 1492.

小によつて決定せられる。但し使用する不銹鋼試片の含有するクロムの量で異なる。本研究に於ては 21%Cr 鋼と 14%Cr 鋼を使用した。兩者の相違はクロムの含有量が 7% の相違で組織が違つて来る。即ち 14%Cr 鋼は焼鈍状態で $(F_\delta + F_\alpha) + (P + E_p)$ で地鉄以外に E_p 相 (Cr_4C に Cr の固溶體) と波來土とが存在する。然るに 21%Cr 鋼では $(F_\delta + E_p)$ で波來土は存在しないから同じ酸性度の溶液中に於て酸化能力の遙に少ない場合でも不働態になり得る。14%Cr 鋼では酸化能が相當に大でないと不働態になり難いと云ふ事が判る。而して鹽化第二鐵の 10% 水溶液は次式の如く鹽酸々性となり且つ酸化能を持つてゐる。即ち

14%Cr 鋼ではこの程度の酸化能で表面に既成されてゐるクロム鐵の酸化皮膜が高級な完全な保護皮膜とされない。波來土の存在によつて鹽酸によつて溶解し表面は不働態とならない。21%Cr 鋼ではこの程度の酸化能で表面の既成皮膜即ちクロム鐵の極めて薄い酸化皮膜が高級酸化皮膜とされて表面を完全に保護するので鹽酸によつて溶解せられない。尤も鹽酸が尙ほ一層多量に存在し酸化能がそのまゝなれば不働態にならないで表面が溶解する事も考へられるが、茲では 10% 鹽化第二鐵溶液の場合に就て述べたのである。

(ii) 次に表面が不働態となるが内部侵蝕を起すかどうかの問題に就て考察しなければならない。之には試片の表面が硝子と接觸して極めて狭い間隙又は毛細管を形成するかどうか、更に試片の表面に非金屬性の夾雜物が介在してその部分に液が侵入して毛細管状の間隙を形成するかどうかと云ふ事が原因となる。この極めて狭い間隙に於ても液の酸化能が十分に大で他の表面の部分と大差なければ内部侵蝕は起らないが、この部分に於ける酸化能が弱いと、即ち溶解酸素の擴散が困難となると、全面極めて薄い酸化皮膜でも不働態の部分に比してこの部分の酸化物が幾分低級で陽極性となる。但しこの程度ならば大なる弱點とはならない。即ち硫酸々性で酸化能をもつ溶液中では上記の事實があつても内部侵蝕は起らない。仍てどうしても鹽素イオンの存在と云ふ事に原因がなければならない。たゞ鹽素イオンが存在しても上記間

隙があつて始めて起るので、鹽素イオンと毛細管又は、極めて狭い間隙の存在と云ふ二つの條件が入らなければならない。然らば鹽素イオンは間隙に於て如何なる動きをするかと云へば、鹽素イオンは單原子で容積が小さく硫酸根や酸素などに比して如何に小さい間隙でも侵入し得るものと考へられる。そして間隙に於ける試片の表面の酸化皮膜が上記の理由で幾分陽極性であると考へるとこの部分で鹽素イオンがその酸化皮膜を貫通破壊すると考へる事が出来る。酸素の供給さへ十分なれば破壊されても直ちに酸化修理し得るも酸素の擴散が不十分なために修理しきれない中に酸によつて皮膜の下面が溶解される。非金屬性夾雜物の存在によつて毛細管状の間隙を形成する場合には肉眼的に見て皮膜は殆ど破壊されてゐないが皮膜の下部のみが侵蝕されてゐる。之に反して硝子支持棒の硝子底に接觸した試片の底面は周圍は酸素の供給が比較的に大であるから原の金屬光澤を残してゐるが、酸素の供給の極めて少ない中央部に近い所では皮膜も全部溶解してゐる。6の場合では試片の周の全面が硝子管の内壁と毛細管状の間隙を形成すると酸素の供給が少いので不働態とならないで溶解する。之は大氣中で既成されてゐるクロム鐵酸化皮膜だけでは安定でなく、液の酸化によつて液中で安定になるのである。然るに酸化能の弱い部分では鹽素イオンで先づ皮膜が破壊され酸によつて金屬が溶解され同時に水素で皮膜も還元され溶解せられる。以上の機構で間隙の存在と鹽素イオンとによつて内部侵蝕の起點となる事が説明し得る。

(iii) 更に内部深く侵蝕してゆく機構に就て考えねばならない。酸化皮膜がこの毛細管又は間隙部で鹽素によつて貫通破壊され金屬面が直接液に接觸して溶解すると皮膜の下部に間隙が出来る。この部分に溶液が供給される。即ち新しい鹽酸によつて内部金屬は愈々溶解されて侵蝕は内部へ進行する。生成される溶液は鹽化第一鐵である。假りに酸素が新しく供給されるとしても内部の金屬が溶解するので水素を發生するから之によつて酸素は還元されて水になる。更にこの間隙部で一部分溶解が起り後から供給される鹽化第二鐵から酸素を出して金屬面を酸化すると考へても内部の金屬面は溶解によつて表面は一樣に平滑でないから一樣に酸化する事は出来ない。故に保護皮膜を作らない。之を要するに酸素は試片の表

面で既成の酸化皮膜を更に酸化して不働態とするも毛細管状の間隙部では、その供給が少いので酸化による保護効果が少い。一度この部分で溶解が起つて假りに間隙や毛細管が擴つて酸素の供給が幾分多くなつても、も早間隙部の表面を酸化しないで發生水素で還元されてしまふと考へるのである。而してその間隙部には鹽化第一鐵が多くなり鹽酸も供給され、之によつて内部侵蝕が進行すると考へればよい。

斯くの如き考によつて鹽化第二鐵の 10% 水溶液中に於ける 21% Cr 鋼の試験結果は十分によく説明する事が出来る。

鹽化第二鐵の代りに鹽化第一鐵の水溶液を使用すると之が純粹で空氣と接觸を斷つと 21% Cr 鋼は殆ど變化されず内部侵蝕も勿論起らない。即ち微弱鹽酸々性としてピアノ線を入れて少しく加熱し混在する鹽化第二鐵を還元し、液面に炭酸瓦斯を送つて空氣と遮斷して、鹽化第一鐵溶液とした中に 21% Cr 鋼を入れると試片全部が不働態である。大氣中で既成された表面の酸化皮膜が安定であるからである。但酸性が増すと表面が溶解する。更に大氣と遮斷せずして實驗すれば第二鐵の混在する事によつて硝子との接觸部に於て内部侵蝕を起す。たゞ鹽化第二鐵の分量が少いので内部侵蝕は弱い。又硝子底との接觸せる試片の底面に於ける洞蝕の程度も浅い。時間の經過と共に溶液は水酸化第二鐵の生成によつて混濁となる。

次に鹽化第二銅の水溶液を使用した場合に就て考へると、この液も亦酸性であり且つ金屬の表面で酸化能を持つと考へられる。即ち

硫酸第一銅は不安定で容易に硫酸第二銅(銅が存在すれば之に銅が沈澱する)になるが、鹽化第一銅の場合は安定である。21% Cr 鋼の表面で勿論銅は沈澱しないが第二銅鹽が第一銅鹽となつて酸化すると試片の表面は不働態となる。之を要するに 21% Cr 鋼は表面が不働態になり生成される濃度の鹽酸で溶解せられないだけ十分に酸化せられると考へればよい。硝子との接觸による毛細管状の間隙や夾雜物の介在による毛細管状間隙の部分に於ては前述の如き機構によつて内部侵蝕を起してよい譯である。この溶液の場合に酸性が減ずるに従つて不溶解性の鹽化第一銅が瓶底に沈澱したり或は液面に白色に層を

なして浮ぶ。この事實は上記化學式から見て容易に首肯し得る。21% Cr 鋼の代りに 14% Cr 鋼を使用すると表面の酸化がこれ位では不十分なるために、酸によつて溶解せられて不働態にはならない。随つて表面に銅が沈澱する。勿論内部侵蝕は起らない。

次に硫酸銅と硫酸の混合溶液中では 21% Cr 鋼は不働態で毛細管状の狭い間隙を作つても内部侵蝕は起らない。不働態になる理は試片の表面で硫酸第二銅が一部第一銅鹽となり之が硫酸中で溶解してゐる。即ち 2 價銅イオンが 1 價銅イオンに還元されると考へれば試片の表面は酸化せられる事になる。この事實の詳細に就ては著者等の一人森岡學士の論文で後報する所がある。この溶液中では鹽素イオンが存在してゐないから不働態のみで内部侵蝕は起らない。今硫酸の代りに鹽酸を使用すると表面は同様に不働態となり、内部侵蝕を起す。即ち

鹽酸の鹽素イオンの存在と見てもよいし又鹽化第二銅の硫酸々性溶液と見てもよいので、毛細管状の間隙に於て内部侵蝕を起す事は前述の機構によつて明である。勿論この際添加する鹽酸の量が一定の硫酸銅に對して或割合の量を越せば不働態とはならない。随つて内部侵蝕も起らない。(森岡學士後報論文参照)

次に十分に酸化能を持ち且つ鹽素イオンを含有する($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaCl}$)の混合溶液中では試片と硝子と接觸した毛細管状の間隙に於ても溶液は十分な酸化能を持つてゐるので 14% Cr 鋼でも 21% Cr 鋼でも同様に表面に高級な酸化クロム鐵の保護皮膜を作る。食鹽が入つて僅に酸性になつても酸化能が十分であるから鹽素イオンの破壊作用に打ち勝ち溶解せられない。随つて不働態で内部侵蝕は起らない。更に($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl}$)の混合溶液中で $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を 1/6 M, HCl を 10g とした溶液では重クロム酸加里の酸化能が十分に大で酸に溶解せられない。前の($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaCl}$)で重クロム酸加里 1/6 M としたのはこの濃度の溶液に食鹽を添加するとアルムコ鐵を最も激しく侵蝕するので選んだもので、更に食鹽は 100g とすれば侵蝕は最も激しかつた⁽⁴⁾しかし食鹽は 50g を入れて實驗した。鹽酸 10g を入れた場合には不働態であるが今酸化能を弱めて、重クロム酸加里を 1/6 M の代りに

(4) 遠藤, 金屬の研究, 4 (1927), 359.

1 L 中に 0.1g, 0.5g と夫々加へ鹽酸は 10g として試験した所何れも 21%Cr 鋼は溶解してしまふ。故に重クロム酸加里と鹽酸の量を適當に選べば表面の不働態で硝子との接觸部で内部侵蝕を起してよい場合がある譯である。

次に 20% 硝酸中に於ては 21%Cr 鋼は全く不働態となる。この中に尿素を飽和に入れる。即ち硝酸中に混在するか又は光、不純物其他で生成される亞硝酸を分解してその強い酸化作用を消失せしめても、硝酸によつて不働態となる。14%Cr 鋼の場合には僅に光澤を失つて侵蝕された。更に 20% の硝酸中に 1 L に 10g の割合に鹽酸を入れると、何れの方法によつて吊しても 21%Cr 鋼は侵蝕せられる。之は酸化能が十分でなく酸性が強すぎたからである。この場合にも鹽酸の量を適當にすれば不働態にする事が出来る。21%Cr 鋼が侵蝕せられる場合に試片から重い黒褐色の錯鹽⁽⁵⁾の降下するのが見られ暫時にして溶解は停止して不働態となる。斯くなつた溶液中に新しい 21%Cr 鋼を入れると今度は溶解しないで全く不働態で非結晶的金屬光澤を保持してゐる。この事實は硝酸中に於ける不銹鋼の侵蝕が硝酸第二鐵を添加する事により、又硫酸中に於て侵蝕されるが之に硫酸銅を添加すると、同一の不銹鋼が不働態となる事實等と一致するもので、前述の如く森岡學士の後報研究を参照せられたい。

以上色々の實驗事實が上述の著者等の考へる機構によつてよく説明し得られる。之を要するに大氣中で既に形成せられてゐる 21%Cr 鋼の表面のクロム鐵の酸化皮膜を液中で更に完全な酸化保護皮膜となす様に (a) 液が酸化能を持つ事 (b) 酸性であるがこの保護皮膜を溶解するだけに強くない事 (c) 更に部分的にこの酸化能が何かの理由によつて阻止され液中の酸によつてその部分の皮膜が溶解される事、この酸化の阻止と云ふ事は硝子との接觸或は非金屬性夾雜物の存在で毛細管狀の間隙を形成してこの部分に於ける酸化能が微弱となり他の部に比して酸化膜が薄く陽極性となる。(d) 鹽素イオンが存在すると、この陽極部に於て既成の酸化膜を貫通する。仍で皮膜の下部にあるクロム鐵固溶體は直接酸に接觸して溶解される。斯くして皮膜の下で溶解が始り、新しい溶液がこの部分に供給されても生成水素によつて幾分でも供給される酸素を還元して水とするから、酸化能はこの部分

で愈々弱り、液は第一鐵鹽と鹽酸とが増大してゆく。随つて溶解は益々内部的に侵入して行く。この現象は試片が 21%Cr 鋼で、波來土組織の存在しない鋼に於て起る。21%Cr 以上の鋼に於ても勿論起り得る譯であるが、クロムの含有量が多くなると液中の酸化能が少しく弱くなつても安定な皮膜が出来るから、酸性度は一層濃くならなければ起らない。クロムの含有量が幾%以上よりの鋼は 10% 鹽化第二鐵水溶液中で内部侵蝕が起らなくなるか、このクロム量と鹽化第二鐵の濃度との關係に就ては今後の研究に俟つ事とした。本論文の目的が 21%Cr 鋼の表面の不働態と内部侵蝕の起る機構に就て色々の實驗によつて之を考察するためであつたからそこまで研究は進めなかつた。

VI. 總 括

14%Cr 鋼及び 21%Cr 鋼に就て 10% の鹽化第二鐵水溶液中で侵蝕される狀況を検した所、14%Cr 鋼は表面から侵蝕せられるが、21%Cr 鋼では表面が不働態となるも硝子フツクのリング又は底と接觸して毛細管の間隙を作る所で内部へ深く洞狀に侵蝕を起す事を認めた。

21%Cr 鋼の不働性と内部洞侵蝕の機構に就て考察して、溶液が或程度の酸化能をもち、酸性で且つ鹽素イオンを持つ事が必要條件と考へた。

硝子又は他の物體と接觸して毛細管的の間隙を形成せしめるか非金屬的夾雜物の表面に介在すると、この部分で溶液の酸化能が弱く、鹽素イオンで既成の酸化皮膜を破壊し、金屬面が直接に酸に接觸して溶解が始まる。即ち毛細管狀の間隙が試片の表面で機械的、又は物理的に形成されて内部侵蝕を誘發すると考へた。

上記考察によつて 10% の鹽化第二鐵水溶液の代りに鹽化第二銅、鹽酸と硫酸銅の混合液に就て行つて同様の現象の認められる事を確めた。

更に酸化能が十分にある重クロム酸加里と鹽素イオンを含有せしめ僅に酸性とした ($K_2Cr_2O_7 + NaCl$) 又は ($K_2Cr_2O_7 + HCl$) の溶液に就て試験した。 ($K_2Cr_2O_7 + NaCl$) を使用した場合には 21%Cr 鋼は不働態であるが ($K_2Cr_2O_7 + HCl$) 溶液の場合には重クロム酸加里が多く鹽酸の少い場合は不働態となるが前者が少く鹽酸が多いと表面から溶解してゆく。重クロム酸加里を一定にした時又は鹽酸を一定にした時に相手方の添加量を適當にす

(5) 遠藤, 金屬の研究, 13 (1936), 316.

れば表面の不動態で内部洞侵蝕の起る場合のある事を豫想した。

本研究を遂行するに當り東北帝大總長本多光太郎先生

と所長村上教授の御助言を深謝し、併せて學術振興會第 5 小委員會第 1 分科會よりの御援助による研究の一部分である事を記し茲に同會及同小委員會に謝意を表する。

10 % FeCl_3 水溶液による腐蝕 (第 1 圖参照)

第 2 圖

矢印は侵蝕された所を示す 第 2 圖の硝子フックを除去した所

第 3 圖

1L 中 75 g 硫酸銅と 50 g 鹽酸の混合水溶液によつて 21 % Cr 鋼内部が全部侵蝕され不働態皮膜の残つた所を示す

支持棒の硝子底と接觸した試片の底部が凹狀に侵蝕せられた所を逆に立てて示したものである

第 4 圖

第 5 圖