Fig. 13 Effect of Grain Size.

VI. 初期滲炭増量について

滲炭温度になる迄に滲炭する量を初期滲炭増量とし、「次の1時間に増加する量を6で割り、これを平均滲炭増量」として Fig. 14 に示した。クロムの含まれている鋼は、炭素吸収の速度は著しく早い。ニッケルのこの程度の存在はそれ程阻止には有効でない。又それだけにクロムの含まれているものは飽和に到る時間は短かつた。

VII. 結 論

(i) 本報告では滲炭深さの測定の方法の比較を三方程式を中心として論じた。(a) 滲炭後徐冷する方法は滲炭技術の比較、滲炭理論の把握にはよい。一定炭素濃度差をよむ方法と一定炭素濃度差をよむ方法では食い違いがあるから何れで測定したか明記の要がある。一定炭素濃度差をよむ方法

Fig. 14 Relation of the Mean and Initial Weight Increase for Carb. Temp.

は焼入硬化深さとの関係づけには有利である。(b) 滲炭後焼入(焼戻)して比較するものでは試験片の太さは使用状態の部品の太さと同じ太さのものであることが望ましい。設計上この方法は硬度分布が要求する通りになっているかどうかを確かめるのによし、使用状態で組織が如何になっているかを検するのによし。

(ii) 滲炭の三方程式は850°以上で0.2% C以上の実用部品の太さの肌焼鋼(炭素鋼、クロム鋼、ニッケル-クロム鋼)に成り立つ。加熱により粗大化した試料では滲炭における結晶粒の差異は見られない。含クロム鋼は炭素の吸収は早い、がそれだけ早く飽和の傾向があり高温になるとこの作用は弱まる。

錫の腐蝕に関する研究(第6報)

錫基二元系合金の腐蝕 (II)

遠藤 彦造* 横山 五郎*

H. Endo and G. Yokoyama : Studies on the Corrosion of Tin. (VI) Tin-rich binary alloys, as Sn-Ag, Sn-As, Sn-Fe, Sn-Hg, Sn-Mg, Sn-Mn, Sn-Ni, Sn-P, Sn-S, Sn-Se and Sn-Si, were prepared and their corrodibilities in HCl, H₂SO₄ and HNO₃ solutions were tested. The results obtained are shown in Tables 1 to 5. Experiments on anodic behavior of Sn-Bi alloys in NaCl solution were also undertaken.

(Received April 11, 1949)

I. 緒 言

錫合金腐蝕の預備的研究として先に (i) Al, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, 及び Zn の 7 元素をそれぞれ添加した合金について酸腐蝕試験を行った。

本報では Ag, As, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, P, S, Se 及び Si をそれぞれ添加した錫基二元系合金について行つた腐蝕試験の結果を述べる。

試験方法は前報 (i) と同様、鑄造のまゝの合金から直径 5mm, 長さ 20mm の試片をつくり、腐蝕液中に全浸漬し

* 東北大学金属材料研究所
(1) 遠藤、横山、本誌、13(1949), NO. 6, p. 43.

室温で適當期間腐蝕の後重量減少を測定し、(減量%) / 毎日の單位で示した。また合金成分はすべて添加金屬を重量%であらばし、分析組成でなく、添加組成で示してある。従つて腐蝕は状態圖と完全に並行して論ずるわけにはゆかないが傾向はうかがえる。なお合金調整に當り、特殊なものはその都度述べておいた。

腐蝕液の撰擇に關しては前報に述べたと同じであるが、50% H_2SO_4 及び 64% HNO_3 の使用は中止し、主として 20% HCl を用い、これに 10% HCl , 30% H_2SO_4 及び 10% HNO_3 を併用した。この理由も前報に述べてある。

II. 試験結果

試験結果は以下に述べる如くであるが、添加量 0% 即ち純錫の腐蝕度が同じ腐蝕液でも各試験で異なるのは試験期日の違ふため、各合金系だけの腐蝕比較には差支えないが合金間の腐蝕比較は出来ないことになる。

Table 1

Duration Corrosives Ag(%)	1 Hr	10 Days		
	10% HNO_3	20% HCl	30% H_2SO_4	
0	85.31	3.44	0.032	
2	81.06	0.85	0.029	
4	85.96	2.39	0.028	
6	77.82	8.45	0.029	
8	75.57	Dissolve Out	0.032	
10	77.70	5.23	0.032	
15	48.43	2.17	0.031	
20	62.25	2.31	0.025	

(1) **Sn-Ag 合金** 錫の腐蝕に及ぼす銀の影響を Table 1 に示した。10% HNO_3 に対する腐蝕は Ag 添加量増加によつて漸次減少するが 20% HCl 及び 30% H_2SO_4 中では 2~4% Ag の添加で極小をつくる。

(2) **Sn-As 合金** As の影響は Table 2 にあげてある。

Table 2

Duration Corrosives Addition.	Sn-As	Sn-Fe			Sn-Hg	
	10 Days	111r	10 Days		10 Days	
	20% HCl	10% HNO ₃	20% HCl	30% H ₂ SO ₄	20% HCl	30% HCl
0 (%)	2.70	94.6	1.13	0.034	0.346	8.246
1	1.08	95.6	1.87	0.034	0.150	3.288
2	1.01	121.7	2.34	0.034	0.075	2.610
3	—	137.4	3.52	0.040	0.067	2.288
4	—	143.8	3.63	0.039	0.057	1.836
5	—	117.6	6.09	0.042	0.069	1.630

この合金をつくるには、硝子管中で Sn と As を配合し、管は密閉し加熱し金屬を熔解して 5% As を含む母合金をつくり、これと純錫とを配合し、通常のように電熱爐で熔解し、金型に鑄造した。従つて As は配合量より幾分減じ

ているものと思われる。Table 2 によれば As は Sn の腐蝕を減少させる。これは Mantell も述べてゐる⁽²⁾。

(3) **Sn-Fe 合金** Fe の影響も Table 2 に示してある。この合金をつくるには、電熱爐中で錫を熔解し、約 1200° に保ちつゝ鐵細片を少量宛投入して熔解せしめた。Table 2 によれば Fe は Sn の腐蝕を促進するように見える。Fe は Sn より電氣化學的には卑であり、又平衡状態圖によれば Fe は Sn 中に殆んど固溶しないから、局部電池形成の點からすれば少量の Fe 添加はあまり影響しない筈である。しかるに Table 2 のようになるのには次のような點が考えられる。第一に Fe は酸中で Sn より電氣化學的に貴な場合があるといふのである⁽³⁾。第二の可能性としては Sn 中では $FeSn_2$ なる化合物として存在し、 $FeSn_2$ は Sn より貴であると考えるのである。⁽⁴⁾ 若し第二の原因だとすれば Fe 添加を増し、 $FeSn_2$ 部分をずつと増せば腐蝕は却つて減少してくる筈である。これらについてはもつと詳しく調べなければならぬ。

(4) **Sn-Hg 合金** 水銀の影響も Table 2 に示してある。水銀は錫より貴であり且つ固溶しないから局部電池の陰極になる。然し水素過電壓は高いから結果として少量の水銀添加は錫の酸腐蝕に影響しないことが豫想される。然し實際には Table 2 に示すように腐蝕抑制作用が著しい。この原因としては第一に水銀添加によつて試片全體の電極電位を貴くすることが考えられ、第二に添加した水銀が微量の不純物(例へば銅のようなもの)を溶解し、錫を純化することがあげられる。このような効果は純粹の水素發生型腐蝕で最も顯著になる筈であるから、特に 30% HCl を使用して試験した所 Table 2 のように効果が認められた。どの作用が大きいかについては未だ研究されていない。

(5) **Sn-Mg 合金** Mg の影響を Table 3 に示した。Mg も Al と同様粒界に集積するが特に Mg は共晶成分が Mg_2Sn と Sn であるから腐蝕に及ぼす作用は Al よりずつと大きい。10% HNO_3 に對しても重量減少は少くなる

(2) G. L. Mantell, "Tin" P. 186.

(3) E. F. Kohman & N. H. Sanborn Ind. Eng. Chem., 20 (1928), 76; 443.

(4) W. Hotherhall & N. Bradshaw, J. Iron & Steel Inst., 133 (1936), 225.

がこれは見掛けの上のもので腐蝕は粒界で撰擇的に起るから使用には耐えない。

(8) Sn-P 合金 この合金は次のように製する。約 2% の赤磷を錫片と混じて一端を封じた硝子管の中に入れ他端から

Table 3

Addition	Duration Corrosives	Sn-Mg				Sn-Mn	Sn-Ni		
		1 Hr		10 Days		10 Days	1 Hr	10 Days	
		20% HCl	10% HNO ₃	20% HCl	30% H ₂ SO ₄	20% HCl	10% HNO ₃	20% HCl	30% H ₂ SO ₄
0 (%)		0.71	85.3	3.44	0.032	0.046	9.46	1.13	0.034
1		—	—	—	—	—	18.9	6.76	0.035
2		1.01	64.8	3.84	—	—	29.2	5.75	0.039
3		—	—	—	—	2.65	28.6	6.95	0.047
4		3.56	67.3	6.68	0.021	—	32.1	6.01	0.046
5		—	—	—	—	6.26	36.8	8.19	0.052
6		3.47	47.7	6.96	0.043	—	—	—	—
8		4.90	33.6	8.22	0.042	—	—	—	—
10		6.78	29.9	8.23	2.20	—	13.9	9.17	0.123
15		42.87	36.6	8.78	2.22	—	—	—	—
20		1497.0	57.0	Dissolve Out	Dissolve Out	7.70	—	—	—

(6) Sn-Mn 合金 少量の Mn は錫中で SnMn 化合物として存在する。従つてこの化合物が電氣化學的に貴な性質を持つていけば少量では腐蝕を高め、多量添加では却つて腐蝕を減少することになる。これは前に述べた鐵の場合と同じように考えられる。Table 3 によれば Mn 7% までは腐蝕を増加し、以後腐蝕度が變化しないのはこの傾向を示しているものであらう。SnMn 化合物は Mn 32% であるから Table 3 より多く Mn を加えれば腐蝕減少が見られるかも知れない。なおこの合金の調整にはタンマン爐を用い、約 300° の金型へ鑄造してつくつたものである。

(7) Sn-Ni 合金 Ni の影響は Table 3 に示した如く一般に腐蝕増加作用をする。この合金の製造は鐵-錫合金の場合と同じでその腐蝕的性質もよく似ている。10% HNO₃ 中で 10% Ni 合金の腐蝕がやゝ小さいのは何のためか不明である。これは石田氏等の結果⁽⁹⁾と一致しない。

Table 4

Addition	Daration	Sn-P		Sn-S
	Corrosives	10Days		10 Days
		10% HCl	20% HCl	20% HCl
0 (%)		0.134	1.15	0.986
0.01		0.129	1.33	—
0.05		0.136	1.62	—
0.1		0.116	1.49	2.02
0.2		0.120	1.61	—
0.3		0.130	2.02	—
0.4		0.198	—	—
0.5		0.238	2.10	2.36
1.5		—	—	8.15

ポンプで真空に引きつゝ、徐々に加熱する。これでも溶解中白煙を生じ磷の飛散が見られるから磷含量はかなり減少していると思われる。溶解後の塊を取出して検鏡すると磷は巨大な塊(恐らくは Sn₄P₃)として偏析している。これを粉碎し 2% P の母合金として適量配合して所要の試片をつくつたから實際の磷含量はかなり低いものと思われる。分析はしていないが検鏡すれば Sn₄P₃ らしい塊が全面に分散している。この試料によつて腐蝕試験を行つた結果は Table 4 の如くである。P 含量の増加に伴つて腐蝕度を増加している。10% HCl で腐蝕してみると腐蝕度は殆んど變化しない。この二つの結果からすれば Sn₄P₃ 化合物は Sn より貴であらう。

(9) Sn-S 合金 この合金は硫黄粉末と錫片を用い、P 添加と同様にして製した。状態圖も Sn 側では P に近い組織を持つてゐる。しかし P のように融液で二相に分れないから P 程偏析は起らず、大きな針状で全面に分散している。(恐らく SnS) 腐蝕性も 0.5% S まで殆んど P と同様な傾向にあり、腐蝕を促進する。10% HCl 中でどのような腐蝕をするかは試験しなかつたがこれも P のようになるものと思われる。

(10) Sn-Se 合金 この合金は前に述べた Sn-As 合金の調整と同じ方法でつくり試験した。Se の影響は Table 5 の如く腐蝕度を減少させる効果がある。この原因は深くは分らないが普通に云われるように Se の再析出被覆によるものと考えてもよいかも知れない。As 及び Se にこのような作用があることはよく云われることである。

(11) Sn-Si 合金 この合金はタンマン爐を使用し、Sn を約 1500° に保ちこれに Si 碎粉を添加し、水素氣中で溶解し 300° の金型へ鑄込んで造つた。Si は大きな棒状に析出し研磨しただけで肉眼で認められる。腐蝕試験の結果は Table 5 の如く腐蝕促進作用がある。

(5) 石田、川口、本誌, 8 (1944), 389.

Table 5

Duration Corrosives Addition	Sn-Se	Sn-Si
	10 Days	10 Days
	20% HCl	20% HCl
0 (%)	0.346	0.330
1	0.111	—
2	0.099	—
3	0.078	—
5	0.084	1.009
7	0.087	—
10	0.083	9.07

III. 総 括

以上の試験結果から次のことが云える。

(i) 4% 以下の Ag 及び 15~20% Ag は耐鹽酸性を向上する。6% 以下の Ag 及び 15~20% Ag は耐硫酸性を高める。また 20% 以下の Ag は幾分耐硝酸性を高める。

(ii) 2% 以下の As は耐鹽酸性を増す。(iii) Hg の添加は耐鹽酸性を高める。(iv) 8~15% Mg は耐硝酸性を増す。(v) 1% 以上の Se の添加は耐鹽酸性を増す。

また次のようなことも注目される。

(i) Ag の影響は Table 1 に示されるように複雑であるがこれは再現性ある結果か否かは注意すべき事で実験の誤りでないとすればこの合金の腐蝕性は興味がある。(ii) As, Hg 及び Se の耐酸機構も注意すべきで、勿論同一機構のものとは思われない。特に Hg は合金試料の製作が簡単に研究材料として便利であらう。

錫基二元系合金についての豫備的研究としては今後、中性溶液中での試験を行つたのち、興味ある合金系について再現性を調べ腐蝕機構究明に進んでゆきたいと思つてゐる。

IV. 追 加 試 験

前報の結果によれば Sn-Bi 系合金では Bi 含量の少い部分で耐鹽酸性が著しくよくなつてゐる。若し外部電壓を加えてこの合金を陽極にした時にも耐蝕性があるならば食鹽水電解の際の陽極としてこの合金を用い得る事になる。よつて次の 4 種の合金棒を陽極として適否を試験してみた。

陽極材料 ; Sn, Sn-Bi (Bi 4%), Sn-Bi (Bi 40%), Bi
陽極面積 ; 0.2411, 0.2290, 0.2043, 0.1809 cm²

電 解 液 ; NaCl 溶液 200g/L.

電解電圧 ; 6V 以下

陰 極 ; 白金線コイル

Sn-Bi 系として 4% 及び 40% Bi を選んだのは前者は腐蝕試験の極小組成、後者は原子比が 1 対 1 になるような組成である。

電極間距離は概ね一定 (約 35 mm) として電圧変化によつて初電流密度を変えて試験した結果は Fig. 1 及び Table 6 に見る如くである。電極の種類を変えても電流-時間曲

線の傾向は類似しているから代表例として Bi 40% の合金の場合をあげたのが Fig. 1 である。

Fig. 1

初電流密度の大きい場合には直ちに分極が起り電流が減少する。分極が陽極で起つて判ることは陰極面積を変えても曲線が変化しないことから知る。分極してから電流の起伏は電極面に生成した被膜が剥落するため、分極はこの被膜生成によつて生ずる機械的な遮蔽作用によるものである。分極後しばらくして電流を止め少時して再び電流を通すと、再開電流密度は初電流密度の殆んど近くまで上昇する。しかし分極は初めより速かである。

外部電圧を変えて初電流密度を小さくすれば分極時間は次第に長くなる。これでは電流を中断しても変化が起らない。電解の間中陽極では金属の溶解が起り、酸素または鹽素の析出は起らない。

電極の種類及び初電流密度の変化によつて分極または平衡の起り方の違いは Table 6 に示す如くである。

Table 6 Anodic Behavior of Sn-Bi Alloys in NaCl Solution.

Anode	Initial Current Density	Polarizing Time	Time up to Equilibrium	Equilibrium Current Density
Sn	1.91	0 min.	>10min.	<0.33
	0.57	2	>2	<0.21
Sn-Bi (Bi 4%)	1.86	0	12	0.17
	0.66	6	>18	<0.18
Sn-Bi (Bi 40%)	1.72	0	1	0.11
	0.42	4	6	0.11

すなはち初電流密度は大きい程分極が早く、平衡に達する時間も短い。又 Bi 含量の多い陽極ほど分極が早く、平衡に達する時間も早く、平衡電流密度も小さい。Table 6 に

は Bi 陽極のデータは載っていないがこれも上に述べたような傾向は見られるがその外に週期的溶解などの面白い現象も現れる。これらは本報の範囲外なので詳細は省略する。兎もあれ、以上のように陽極の溶解があり、被膜分極を起すから Sn-Bi 合金は食鹽水電解の陽極材料として

は不適當であらう。

終りにこれらの研究を援助された鈴木幸子嬢並びに研究費を援助された學術振興會第 5 小 (腐蝕防止) 委員會に深く感謝する。

磷酸鹽防銹劑の殘渣及び廢液の利用

遠 藤 彦 造* 二 瓶 一 郎*

Hikozō Endō and Ichirō Nihei : Protective and Art Film of Iron and Steel by means of Oxalate with Small Amount of Phosphate. The research was carried out to utilize the aqueous solution and precipitation of hydrophosphate (containing Zn, Mn and Fe), which decreased the activity of film-formation. And it was found that the precipitation containing phosphate is possible to be used again as rust preventitive by the addition of a hot solution of 2~3 percent of oxalic acid in finely powdered state. The film thus formed is applied as a basis for a coating of paint or other materials.

(Received April 23, 1949)

Ⅰ. 緒 言

鐵鋼防被膜として磷酸鹽被膜の耐蝕性の優秀なことは既に知られている。この磷酸鹽防銹劑⁽¹⁾被膜處理後、活性の度著しく減衰すると廢棄せられていたので、磷酸節減の一助として、廢棄せられた廢液並びに殘渣の復活利用を企てた。先に鐵鋼防銹用として、磷酸鹽被覆劑⁽²⁾のあることに気づきこれを利用して修酸を主として更に添加劑によつて防銹力を添えるべき方法を考究した。先ず修酸單獨による殘渣の復活性について、次いで添加劑の影響について實驗した次第を述べる。

Ⅱ. 試 料

先に特許を得た修酸鹽被膜處理は修酸第二鐵飽和溶液に補助劑として修酸または磷酸、若しくは兩者を混合したものを少量添加して酸性を與えた處理液中に鐵または鐵合金の試料を浸漬煮沸して目的物の表面に修酸第一鐵及び修酸第二鐵の混合被膜を形成させるものである。本法においては修酸第二鐵よりも比較的入手容易な修酸を使用しこれにフェルバの殘渣、廢液を添加して修酸第二鐵の代用となすことを企てた。

即ちフェルバ法⁽²⁾において磷酸鹽被覆處理を繰り返して行かう時は處理液中の有効全磷酸量は漸次減少し終に形成された被膜の防銹力が著しく減退し、この状態に至ると處理液は廢棄されるがこの廢棄された處理液中の沈澱物即ち殘渣とその溶液即ち廢液とを利用することを企てた。殘渣の組成%中に含まれる亞鉛、滿俺、及び鐵の量によつて異

なるが、殘渣は主として磷酸鐵、磷酸滿俺、磷酸亞鉛から成る。廢液は濃縮して 15% 乃至 20% の濃度とした。本實驗に供せる試料は工業的に使用後廢棄され長く放置されていたもので堅い固形の板状をなし濃緑乃至黒色をなしている。これを粉碎し微粉末として用いた。修酸は工業用のものを用いた。試片は 0.1~0.3 C の低炭素鋼を用い大いさ 40×25×2mm とした。これをエメリーペーパーで 0 番號にまで仕上げ清淨にし脱脂して用いた。

Ⅲ. 實 驗 結 果

(1) 修酸 2, 3, 5% 及び 8% (常温における飽和濃度) を含むる水溶液を造り、殘渣はそれぞれ水溶液 1L に對し 2g を添加、加熱し處理液とした。殘渣は難溶性であるので處理液を 98° に煮沸しつつ 1/2~1 時間保持してから浸漬處理を行なつた。この處理液 200 cc に對して試片を 1 枚宛被膜處理を行なつた結果、水素の發生が止まるまでに要する時間は 98° において次の如くである。

修酸の濃度	2%	3%	5%	8%
處 理 時 間	10分程度	15分程度	20分程度	
水素の發生	3~5分	5~8分	5~8分	約25分

處理時間が長くなると共に粗鬆が目立つて多くなる。

本處理法による被膜形成の過程を考えて見ると、殘渣はその含有する鐵にて修酸より修酸第二鐵を形成し、一部はそれ自體にて磷酸鹽被膜を形成することとなる。これに廢液を少量添加する時は廢液の一部はその含有する磷酸にて處理液に酸性を附與し、その一部は磷酸鹽被膜の形成を助けるのに役立つ。斯くして修酸水溶液にフェルバ殘渣を添加した處理液を煮沸して鐵片を浸漬する時は、鐵の表面は酸のため一部溶解されて清淨となり、處理液が修酸鐵を

* 東北大學金屬材料研究所

(1) 遠藤、關口、特許第 98580 號 (1932)

(2) 遠藤、特許第 103071 號 (1935) ;

遠藤、特許第 113521 號 (1935)