錫の腐蝕に関する研究 (第5報)

遠藤彦造* 横山五郎*

H. Endo and G. Yokoyama : The Studies on the Corrosion of Tin (V)

In the present paper, the results of tin corrosion in phosphoric acid, acetic acid, sodium hycaroxide, and some neutral salt solutions are described.

(Received January 30, 1949)

I. 緒 言

錫の腐蝕の系統的研究の豫備研究として種々な試験を行つて来たが、⁽¹⁾⁽³⁾本報で一先づ打ち切り次に各個の腐蝕現象の解明に進みたいと思ふ。本報の試験では方法は第1報以來と全く同じである。簡単に述べると、錫試片は5mm 直径、20mm 長さの圓筒状でこれを腐蝕液中に全浸漬し所定期間腐蝕後重量減を測定する腐蝕度はすべて重量減少の%/day で示す。温度は特殊なもの以外は室温である。

腐蝕液は本報では硝酸、醋酸、苛性ソーダ及び種々な中性鹽溶液で大體の腐蝕傾向を知るだけの試験に止めた。

II. 磷酸による腐蝕

磷酸の濃度と錫の腐蝕度との關係を Fig. 1 に示した。比較のために書いてある H_2SO_4 の曲線と殆んど同じにな

Fig. 1 Corrosion in Phosphoric Acid.

る。Claus⁽⁴⁾等も部分的にはあるがこれを認めてゐる。また第2報⁽²⁾で述べたように硫酸中での腐蝕は3~80% H_2SO_4 の範圍で復極型のように見えるがよく調べると60%以上の濃度では復極型腐蝕とするには種々な疑問がある。従つて磷酸中でも當然これと同じような疑ひが起つてくる。これには40% H_3PO_4 以上の腐蝕度が不規則に上下する事が何かの手掛りになるかも知れない。

80% H_3PO_4 以上で腐蝕が急に増加することも硫酸の場合と同じで、結合水の不足に歸せられる。硫酸と違ふ所は硫酸では濃厚になると分解され易くなるのに磷酸では逆に

重合し易くなり、濃磷酸中で恐らく錫は錯鹽の形で存在するものと思はれる。

次に1, 30, 60 及び89% H_3PO_4 中で錫の腐蝕に及ぼす攪拌の影響を調べてみた。その結果は Table 1 の如くで攪拌効果は各濃度でかなり大きく、擴散支配を思はせる。60%で幾分小さくなるのは腐蝕機構が酸素の擴散から磷酸の

Table 1

H ₃ PO ₄ (Concentration(%))		1	30	60	89
Corrosion Rate	Stirring	0.196	1.60	1.81	1.28
	Stagnant	0.013	0.150	0.246	0.090
Ratio		15.6	10.2	7.4	14.2

擴散へと移つてゆくためこれも硫酸の場合と同じに説明される。試験方法は第1報⁽¹⁾に述べた様に試片を液中で約200 r.p.m.の速さで回転せしめるので強い攪拌状態である。室温50時間腐蝕の重量減を測定し、静止液での腐蝕と比較する。

次に温度の影響を試験した。恒温槽は $\pm 2^\circ$ で10時間腐蝕の結果を%/day で示したのが Table 2 でかなり不規則な結果を得たので考察は困難であるが、これを圖示する

Table 2

H_3PO_4 Concentration(%)		1	30	60	89
Temperature ($^{\circ}C$)	20	0.028	0.113	0.061	0.115
	30	0.056	0.126	0.083	0.084
	40	0.049	0.239	0.237	0.131
	50	0.077	0.301	0.301	0.219
	60	0.189	0.381	0.444	0.352
	70	0.341	0.755	0.683	0.600
	80	0.419	1.146	0.817	0.708

と各直線は概ね同程度の傾きを持ち、攪拌効果からの結論と矛盾しないようである。

III. 醋酸による腐蝕

醋酸の濃度による腐蝕度の變化を Fig. 2 に示した。室温10日間の全浸漬試験の結果で硫酸や磷酸の場合と違つて3~80%で腐蝕度の漸減が見られない。Calcott⁽⁵⁾なども同様な結果を得ている。30% 醋酸以上の腐蝕は研究者によ

*東北大學金屬材料研究所

(1)-(3) 遠藤, 横山: 本誌 11(1947)11~12號34, 35; 12(1948)7~12號37.

(4) W. Claus & H. Fincke: Z. Metallk., 24(1932)112

(5) Calcott & Wetzel, Mantellの著書"Tin" による。

つて種々な結果が得られている⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾が30%以下では皆一致している。Fig. 2 を見ても40%以上で腐蝕が少しづつ増

Fig. 2 Corrosion in Acetic Acid.

加し、80%以上で更に急増する。

次に換酸で行つたと同様に攪拌効果を調べてみると、これは各濃度とも非常に攪拌効果が大きく、他の酸での試験と著しい違いがあり、これらの原因は不明である。(Table 3 参照) 同様な結果は Whitman⁽⁹⁾ 等によつても得られてゐるが、注目すべきことであらう。なお Fuller⁽¹⁰⁾ が銅

Table 3

CH ₃ COOH Concentration		10%	60%	80%	95%
Corrosion Rate	Stirring	1.54	4.69	6.57	18.7
	Stagnant	0.043	0.083	0.159	0.271
Ratio		36	56	41	69

と醋酸との反応で逆の結果を得てゐるのは原因究明の助けになるかも知れない。

次に温度の影響を調べた結果は Table 4 の如くでこれも実験値が分散してゐるため考察は困難であるが直線の傾きは概ね一樣であるらしい。

Table 4

Conc (%)	10	60	80	95
Temp (°C)				
20	0.092	0.088	0.228	0.533
30	0.147	0.163	0.366	1.048
40	0.201	0.204	0.588	0.984
50	0.191	0.282	0.623	1.000
60	0.173	0.403	0.811	1.523
70	0.327	0.421	1.174	1.866
80	0.450	0.506	0.976	2.005

IV. 苛性ソーダ溶液による腐蝕

濃度對腐蝕度の曲線は Fig. 3, 4 の様になる。Fig. 3 からすれば腐蝕は0.5% NaOH で極大となり漸次減少する。

これは小藤氏等⁽⁸⁾の結果と一致する。瀧澤氏⁽⁷⁾の試験では極大點は10% NaOH 附近になつてゐるがこれは小濃度溶

Fig. 3 Corrosion in Alkaline Solution.

Fig. 4 Comparison of Corrosion in Acidic and Alkaline Solution.

液での試験を行はないためであらう。また腐蝕の始まる點は約0.01% NaOH で、これは Derge⁽¹¹⁾ の電位測定による研究と略々一致する。Fig. 4 で0.5%附近の小濃度ではHCl 溶液よりも腐蝕が多いことは注意を要する。

苛性ソーダ溶液中での腐蝕に對する攪拌の効果は Table 5 の如くで濃度増加と共に攪拌効果が小さくなるのは恐らく酸素溶解度の小さくなるためと思はれる。

Table 5

NaOH Concentration (%)		1	10	20	30
Corrosion Rate	Stirring	1.41	0.302	0.064	0.036
	Stagnant	0.016	0.019	0.008	0.009
Ratio		90	16	8	4

温度の影響も試験したがこれは全く不規則な結果となつた。第1報以來温度の影響を試験した結果は常に不規則で実験値が分散して考察を困難ならしめて來た。これは最大原因は試験方法の不備で、試験時間の経過と共に液は蒸發し、濃度を變ずる。(普通には、逆流冷却器を附するがこれでも濃度變化は免れずまた凝縮液の滴下によつて攪拌効果を來すので本試験では冷却器をつけず、試験時間を短くして濃度變化を最小限度にしようと試みだのである) しかも試験時間の短いため全腐蝕減量が小さく、精度を悪くした。もう一つの原因は腐蝕機構に基づくもので、温度の上昇によつて腐蝕機構が復極型から他のものへ變ることが屢々であるがこれは腐蝕曲線の連続性を害することになる。更に、初期腐蝕では腐蝕速度が一定しないことは屢々述べられてゐることで、試験期間が短いといふことは、この不安定な状態だけをとつて測定してゐることになる。このような種々の理由のために温度の影響が不規則となるので、これまでの多くの研究者によつて用ひられて來た方法ではあるが信頼性に乏しいもので試験方法の改善が必要である。

(6) 大倉, 本誌, 8(1944), 41.

(7) 瀧澤, 金屬, 15(1945)33.

(8) 小藤, 石原, 多々良, 本誌, 11(1947)33.

(9) W.G. Whitman & R.P. Russel, Ind. Eng. chem., 17(1925), 348.

(10) T.S. Fuller, Proc. A. S. T. M.

(11) G. Derge & H. Markus, Met. Tech., 6(1939)TP, 991.

V. 鹽類溶液中での腐蝕

種々な鹽類溶液中で錫の腐蝕試験を行つた結果は Table 6 の如くであつた。室温で10日間の腐蝕である。

中性に近い溶液中での錫の腐蝕研究はかなり多く行はれて居り⁽¹²⁾ 中性鹽溶液中では局部腐蝕を、酸性又は鹽基性鹽溶液中ではかなり強い全面腐蝕を生ずることが知られて

Table 6

Corrosives (Conc. %)	K ₂ Cr ₂ O ₇	NaCl	SnCl ₂	FeCl ₂	FeCl ₃
0.5	0.002	0.004	0.001	0.009	0.407
1	0.001	0.003	0.001	0.036	0.691
3	0.001	0.004	0.002	0.158	0.295
5	0.001	0.005	0.001	0.249	0.168
10	0.001	0.003	0.001	0.431	0.970

いる。

Table 6 によれば K₂Cr₂O₇ 溶液中では殆んど腐蝕が起らず完全に不働態であり、SnCl₂ 溶液は微酸性であるが腐蝕を起さないことは前人の研究と一致する⁽¹³⁾。NaCl 溶液中では點蝕を生ずる。特に硝子鈎との接觸部に大きい。FeCl₂ 及び FeCl₃ 溶液はかなり腐蝕度が大きく、特に FeCl₃ 溶液中で著しく、試片は10日後には細くなつた。また 1% 附近で極大腐蝕を生ずるのは何によるものか不明である。

次に種々な鹽類で飽和溶液をつくり、その中に錫試片を浸漬して腐蝕後の外觀によつてこれら溶液の腐蝕性を分類した。その結果は Table 7 に掲げた如くであつた。

VI. 總 括

これまでの試験で次のようなことが知られてゐる。

Table 7

Class I	Class II	Class III	Class IV	Class V	Class V
AgNO ₃	Co(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	Bleaching Powder	MnSO ₄
CuSO ₄	CoSO ₄	KCN	BaCl ₂	CaO	Mn ⁺⁺ Oxalate
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Cr(NO ₃) ₃	KCl	CaCl ₂	Cr ⁺⁺ Acetate	(NH ₄) ₂ HPO ₄
HgCl ₂	Cr ₂ (SO ₄) ₃	KMnO ₄	CaF ₂	Fe ⁺⁺ Oxalate	NH ₄ -Oxalate
MnHPO ₄	FeSO ₄	Mn-Alum	K ₂ CO ₃	Hg ₂ Cl ₂	Na ₂ Cr ₂ O ₇
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	FeCl ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃	K-Alum	K ₂ SO ₄	NaAsO ₂
SbCl ₃	FeCl ₃	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	KF	KClO ₃	Na-Acetate
(NH ₄) ₂ Sx	Fe ⁺⁺ Acetate	NaF	KNO ₃	K ₂ CrO ₄	Na-selenite
	Fe ⁺⁺⁺ Oxalate	Na ₂ HPO ₄	MgF ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇	Na ₂ SO ₄
	Fe(NO ₃) ₃	NaCl	Mg(NO ₃) ₂	K-Ferricyanate	NaHCO ₃
	Roschel Salt	NaNO ₂	NH ₄ NO ₃	K-Ferrocyanate	Na-Borate
	MaCl ₂	NiSO ₄	NaNO ₃	MgSO ₄	Pb-Acetate
	NH ₄ Cl	SnCl ₂	Na ₂ SO ₃	MgCO ₃	ZnCO ₃
	(NH ₄) ₂ SO ₄	ZnHPO ₄	Na ₂ CO ₃	MgHPO ₄	
	NH ₄ -Molybdate	ZnSO ₄	Na-Antimonate		
	(NH ₄) ₂ NaPO ₄				
	Na ₂ SiF ₆				
	Na ₂ S ₂ O ₃				
	NaHSO ₃				
	Soda Lime				
	Ni-Alum				

Class I : Vigorous corrosion from just an immersion.

Class II : Corrosion after 1hr.

Class III : Slight corrosion after 1 day.

Class IV : Slight corrosion after 5 days.

Class V : No corrosion up to 5 days.

Class V : No corrosion up to 5 days.

(12) 1935年以後のものだけを掲げると、

C. E. Beynon & C. J. Leadbeater, Int. Tin Res. Dev. Council, D-1 (1935)

S. Brenner, Int. Tin Res. Dev. Council, D-2 (1935)

稻村, 大橋, 住友金工研報, 2(1934-37)858, 1081.

T. P. Hoar, Trans. Farad. soc., 33 (1937), 1152.

L. Guillon, Korros. u. Metalls., 13 (1937), 131.

G. Derge, Met. Tech., 5 (1938), TP 913.

J. A. Smithe, J. Inst. Met., 66 (1940), 355.

H. Markus & G. Derge, Met. Tech., 8 (1941) TP 1306.

中川, 櫻場, 造兵養報, 23(1945), 63.

(i) 鹽酸, 硫酸, 磷酸及び醋酸中では腐蝕對酸濃度の曲線は概ね三部分に分たれ, 第一の部分は酸濃度 0.01~3% 附近で濃度増加と共に腐蝕度の急増する部分, 第二は鹽酸以外のものでは 5~80% 附近で酸濃度を變へても腐蝕度は殆んど變らない。鹽酸ではこの範圍は 5~20% である。第三は鹽酸では 20% 以上, その他では 80% 以上で再び濃度増加と共に腐蝕度が急増する。

(ii) 第一の部分は腐蝕が酸の種類によらず, 明らかに水素イオン濃度のみに關係するもので第 1 報に述べたように不

(13) Mantell 著 "Tin" による。

態から復極型腐蝕を生ずるまでの過度状態と思はれる。

(iii) 第二の部分は恐らく復極型腐蝕機構によるものであるが硫酸では30%以上、磷酸及び錯酸では40%以上の腐蝕は単純な復極型腐蝕ではないようである。

(iv) 第三の部分は鹽酸では水素発生型腐蝕となり、硫酸では SO_4^{2-} の分解が起り、磷酸では醋鹽を生ずる。いずれも腐蝕増加作用があり、腐蝕機構は簡単でない。醋酸中の腐蝕増加は何によるか不明である。

(v) 硝酸中でも第一部分は他の酸と同様に約0.01~3%で見られるがそれ以後は他の酸よりかなり複雑で簡単に論じられない。また濃硝酸中では不動態現象もある。

(vi) アルカリ溶液中では0.5%NaOHで腐蝕の極大があり、腐蝕は溶解酸素によつて著しい影響を受けるようである。

(vii) 鹽類溶液の中腐蝕性の最も強いのは貴金属イオン、 Hg^{++} , Cu^{++} , Ag^{++} 等を含むものであり、また硫黄を含むものも比較的腐蝕性が強い。次に溶液が酸性を呈するもの、鹽酸性を呈するもの、次が中性の強電解質溶液、中性の酸化劑溶液の順序になつて居り、豫期される所である。

以上の様にして各種の腐蝕劑に對する錫の腐蝕性は概ね分類された。従つて次には各個の場合についての腐蝕機構を詳細に調べて行くべき段階に來た。これらについては現在研究中で錫合金については豫備的研究と共に漸次推進してゆくつもりである。

終りに第1報以來本研究を援助された立田愛子、鈴木幸子及び綿引君子の三嬢並びに研究費を援助された學術振興會第五(腐蝕防止)小委員會に深く深謝する。

鐵鋼中の窒素の簡易迅速定量法(第2報)

フェノール及び次亜鹽素酸による比色定量法(その1)

柿 田 八 千 代*

Yachiyo Kakita : Rapid Determination of Nitrogen in Iron and Steel. Part II. Studies on the Colorimetric Determination with Phenol and Hypochlorous Acid(I).

A suitable condition for the blue coloration of ammonia in alkalis solution with phenol and hypochlorite was studied by using Palfich's photometer. Applying this coloration, a colorimetric determination of nitrogen in iron and steels has been studied after iron and other metals were separated by using sodium hydroxide, and accurate results for several kinds of steels were obtained. The time required for this analysis is about 26-52 minutes.

(Received January 21, 1949)

I. 緒 言

前報においてフェノール及びクロラミンによるアンモニアの青色の呈色を用ひ、ウケナ比色計による窒素の迅速定量法を報告した。この方法は幾分鋭敏度が低いためと色調に黄色をおびるため比色がやや行ひにくい欠點があつた。本報においては、アルカリ性溶液におけるフェノール溶液及び次亜鹽素酸溶液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾によるアンモニアの青色の呈色を用ひ、ブルフリッヒ光度計及びウケナ比色計による窒素の定量を行つた。鐵その他の金属との分離は前報⁽⁴⁾と同様に苛性ソーダを使用した。これ等の結果を報告する。

II. 基礎實驗

弱アルカリ性溶液において NH_3 のフェノール及び次亜

鹽素酸による青色の呈色は既に數多く報告せられてゐる⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。著者はこの方法につきブルフリッヒ光度計を使用して検討を行ひ、適當な條件を定めた。 NH_4Cl 溶液をとりフェノール溶液及び次亜鹽素酸溶液を加へ全量25ccとして湯浴中に浸し、加熱し發色せしめる。次に水で冷却後ブルフリッヒ光度計を用ひ吸光係數を測定する。

1. 試藥

NH_4Cl 溶液: NH_4Cl 0.0832g を水に溶解して1Lとする。本溶液1cc は0.01mg のNを含有する。

フェノール溶液: 精製フェノール25gを40%NaOH50ccに溶解し、水にて稀釋して100ccにする。

次亜鹽素酸溶液: 強力晒粉50gを温水500ccに溶解し、これに K_2CO_3 50gを冷水200ccに溶解したものを加へCaを沈澱せしめ、濾過して後1Lとする。

2. 使用する濾光板の決定

實驗に使用する濾光板を決定するために各濾光板につき透光率を求める。N 0.03mg (NH_4Cl 溶液3cc)をとりフェノール溶液3cc、次亜鹽素酸溶液10ccを加へ全量25ccとなし、70°にて約10分間加熱して發色せしめ、これを光度

*東北大學金屬材料研究所

(1) A.L. Bernoulli, Hevr. Chem. Acta., **9**(1926)834.

(2) D.D. Van Slyk, A. Hiller, J. Biol. Chem., **102**(1933)499.

(3) H. Borsook, J. Biol. Chem., **110**(1935)481.

(4) 柿田, 本誌, **9**, No. 11(1947)35.