錫の腐蝕に關する研究(第7報)

腐蝕速度測定法について

遠藤彦造* 横山五郎*

Hikozō Endō and Gorō Yokoyama : Studies on the Corrosion of Tin (VII)
The Method to Measure the Corrosion Velocity. Hitherts, in order to obtain the corrosion velocity, weight decrease has been measured by frequent interruption in corrosion time.

In this paper, the corrosion velocities of tin in various corrosives were measured by intermittent and continuous methods to compare how differences exist between them.

Results obtained shows that the intermittent method with suitable calibration can be applied to measure the corrosion velocity, and it has better reproducibility than continuous method.

(Received September 30, 1949)

I. 緒 言

腐蝕に關する從來の研究はその中の二、三例へば腐蝕の分類や特徴に關するもの、或ひは反應方程式に關するもの等以外は大部分が腐蝕の速度的な過程を取扱つて議論してゐるにも拘らず腐蝕速度そのものゝ測定は稀である。例へば腐蝕が甚しいか否かは専ら1日なり1月なりの平均腐蝕速度を以て議論しその間で腐蝕速度が如何に變つてゆくかについては殆んど觸れてゐない。しかし腐蝕がこの様な永い期間の中を一定速度で進行する筈のものではなく單に平均速度だけで結論が得られないことは明かである。

腐蝕度を知るにはその金屬の消耗量を直接測定するか、或ひはその消耗に當量關係にある他の現象の觀測によつて間接に得られるか間接法はその觀測量が金屬消耗と完全な當量關係にあることが先づ知られてゐなければならない。換言すれば腐蝕機構が完全に判つてゐる場合でなければ間接法で腐蝕度を求めることは困難である。直接法ではこの様な制限はなく、(1) 金屬試料の重量減少を測るか、(2) 溶液中の金屬イオン量増加を測ればよい。

金屬イオン量の測定は重量減少法に比して連續的な測定が出来易い利點はあるが (i) 腐蝕生成物が可溶性であること(ii) 溶液濃度を均一にするため攪拌することが必要となるため静止液中での腐蝕などを連續的に觀測し難い。又、この方法の感度をよくするためには試片の大きさに比して少量の溶液で試験せねばならないので使用は更に制限される。この様な理由から現在までの腐蝕度測定の大部分は直接的な重量減少法によつてゐるが、この方法の中多くは次の様な測定をしてゐる。

即ち試片を腐蝕液に浸し一定時間腐蝕して引上げ、重量減少を測定してこれを再び元の腐蝕液に戻し、更に一定時

間腐蝕するといふ方法で數ヶの點をとつて曲線を書くので試料や腐蝕液は比較的少量で腐蝕速度を求めることが出来るのであるが、これは腐蝕を屢々中斷して試片を乾燥し、空氣と接觸するので表面状態は連續的な腐蝕の場合とはかなり違つてしまふ。特に腐蝕生成物が試片面に附着する様な場合は一度引上げる毎にこれを掻き取つて秤量するのでその差が著しくなるものと想像される。

今この方法を中斷法と呼び、中斷法が連續的な眞の腐蝕速度(これを連續法と呼ぶ)とどの程度の開きを持つたかについて簡単な實驗及び考察を行つた結果を述べる。

II. 實驗結果

(i) 硝酸に依る實驗

先づ室温の10%硝酸中で錫の腐蝕を見たものが Fig. 1 で、試験方法は全浸漬試験でこれまでと同様である。但し試片は直径4mm、長さ20mmの圓柱狀である。先に述

Fig. 1 Comparison between the corrosion losses measured by different method.

* 東北大學金属材料研究所

べた様な中断法の試験で1回の浸漬時間を10分間とし總浸漬時間が60分になるまで浸漬と引上を繰返して腐蝕減量對時間の關係を求めたものが Fig. 1 の下の曲線で、腐蝕途中で5回中断すると實際の連續腐蝕よりも腐蝕減量がずっと多く2倍弱にまで高まる。同様に時間々隔を1時間にして中断法による腐蝕曲線を求めた5時間の試験結果も Fig. 1 の上の曲線に示すやうにやはり連續的な腐蝕より大きく現れる。

先に第3報⁽¹⁾に述べた様に10%硝酸中で錫の腐蝕は活性化支配と擴散支配との中間型であることは判つてゐる。どちらの影響が大きいかは前には決定出来なかつたが Fig. 1 の様に中断の効果が腐蝕増加であることからすれば第2の擴散支配型に近いことが想像出来る。即ち、腐蝕機構の點から云へば腐蝕を中断することは次の様な意味がある。(1) 第3報⁽¹⁾によれば10%硝酸中で錫の腐蝕は NO_2^- の生成によつて自觸的な傾向があるから腐蝕の中断によつて錫面に生じた NO_2^- を分散させてしまへば次の浸漬での腐蝕は連續的な場合に比して幾分減少する筈である。(2) 錫面には次第に腐蝕生成物が堆積し硝酸の擴散を害するので中断によつて腐蝕生成物を除去し、溶液の均一化をはかれば次の浸漬での腐蝕は増加してくる。そしてこの相反する二つの傾向の中腐蝕増加が Fig. 1 で見られることは錫の10%硝酸中で腐蝕は1時間後頃までは擴散支配に近いものと云つて良いであらう。

次に同様な試験を64.5%の濃硝酸で行つてみた。これでは中断回数の影響を見るために60分間の中断を5回と2回のものを試験し、これを連續法と比較したものは Fig. 2 で中断2回では殆んど中断の影響が現れず、5回では腐蝕

Fig. 2. Effect of the number of times in interruption.

度が大きく現われる。即ち濃硝酸中の錫の腐蝕も擴散支配に近いものである。(ii) 鹽酸による實驗 次に30%鹽酸中で試験してみた。鹽酸中では硝酸の場合と違つて試片面に沈澱を生ずることはなく、腐蝕型も水素發生型である⁽²⁾。10分間隔で60分間に5回の中断を行つた場合及び1時間々隔で5時間に4回の中断を行つた場合をそれぞれ連續的な腐蝕度と比較したものは Fig. 3 で、圖に見られるやうに短時間に繰返し中断すると連續法の方が腐蝕が多いが1時間に1回程度の中断では連續法の方が腐蝕が多くなる。これは30%鹽酸以外には見られないことである。Fig. 3 から腐蝕

Fig. 3. Comparison between corrosion losses by different methods in 30% HCl.

速度を求めてみると Fig. 4 の様に極小及び極大が現れ

Fig. 4. Corrosion velocity in 30% HCl measured by intermittent method.

る。30%鹽酸中で錫の腐蝕は前述のように水素發生型であり、腐蝕速度は水素發生速度と當量關係があるから、水素發生速度を測つて腐蝕速度が簡単に求められ、この方法は連續的測定が容易である。Fig. 4 の中断法で測つた腐蝕速度曲線が正しいか否かを見るために、同じ大きさの試片及び容器、同量同温度の30%鹽酸で水素發生速度を測定した結果は Fig. 5 のごとくで一つの極大は現われるが

Fig. 5. Comparison between the corrosion velocity measured by different methods in 30% HCl.

Fig. 4 のような極小は現れない。即ちこの極小は水素發生型腐蝕機構で説明出来ない因子によるもので、恐らく溶液中の酸素濃度の減少のためと思はれる。今この溶液中での初期腐蝕速度を Fig. 6 の A 曲線のやうであつたとする。中断法では a' で試片を引上げて乾燥し、暫くして再び浸

(1) 遠藤、横山、本誌、12(1948)7-12 號, P37.

(2) 遠藤、横山、本誌、11(1947), No11-12P34.

Fig. 6

漬する。この時溶液状態及び試片表面の状態が第1回の腐蝕前の状態に戻つてゐれば第2回の腐蝕曲線は第1回と全く同様にB曲線の経過になる。若し何らかの状態変化があればC又はD曲線の様になり平均腐蝕速度 A' , B' , C' 及 D' 等に違いが出来、実際にはこれを測るのである。従つてあまり嚴密な議論は出来ないが、Fig. 4の極小は腐蝕初期に急激な状態変化があることを示してゐる。初期腐蝕で起る状態変化としては次のようなものが普通に考えられる。即ち表面状態では

(1) 浸漬前に生成した厚い酸化膜が溶去した場合。

(2) 試片面に溶解し易い歪層がありこれが第1回腐蝕で溶解した場合、

又溶液状態では

(3) 腐蝕によつて鹽酸濃度が減少し錫イオン濃度が増加する、等が豫想されるが

(1) 酸化膜の溶解が原因であるとすれば腐蝕減量の差から計算して腐蝕前に存在した酸化膜は $4000 \text{ \AA}$ 以上の厚さになる。これは錫研磨面の酸化膜としては厚すぎる。(2) の歪層は室温で錫の再結晶により大部分除かれる筈である。

(3) イオン濃度の増減は腐蝕減量から計算すると共に 0.001% 以下の變化で溶解速度を變化させる能力は少い。

従つて前述のように酸素濃度の減少が腐蝕を減少させる唯一の原因で、 30% 鹽酸中での腐蝕は水素發生型ではあるが浸漬初期には溶解酸素の多いために復極型腐蝕の範囲にまで機構がづれて居り、 20% 以下の鹽酸中では酸素消費と酸素補充とが釣合つた状態でも復極型であるが 30% 鹽酸中ではこの釣合に達する前に水素發生が起り、気泡による攪拌作用で酸素の擴散が強制される。従つて水素發生型腐蝕に落付いた際の溶液中の酸素濃度は單に擴散や對流だけから考へられるよりずっと少く、且つ短時間で到達する。

そして第2回目の腐蝕で溶液中の酸素濃度が第1回浸漬前と等しくなるには新に溶液面で酸素の吸収が行はれ、擴散及對流によつて溶液中央まで達する必要がある、これにはかなり長期間を要する。然るに鹽酸濃度減少や錫イオン増加による不均衡は鹽酸が溶液主部から錫試片のあつた部分へ擴散すれば浸漬前と 0.001% 以下の變化しかない状態になりこれは錫試片の引上げによつて直ちに達せられるから酸素の場合と比較にならない。そして酸素濃度變化によつ

て生ずる腐蝕速度の違いは水素發生法のような間接的測定法では求められないが中斷法では出来ることになる。

次に Fig. 4 と Fig. 5 を比較してみると極大の現れる時間が中斷法の方が早いことが判る。Fig. 6 で見るように中斷法では a' , b' の腐蝕速度を中斷して引上げ、次の浸漬ではこれが b , c に高められてゐるので腐蝕量は一般に多くなり、試片の状態變化によるような現象は時間的に早く現れるのが當然で Fig. 4 又は Fig. 5 の極大は主として試片面の腐蝕によつて微小の凹凸を生じ、表面積増加と水素過電壓低下を來したことに依るものと思はれる。

(iii) 硫酸による實驗

次に濃硫酸中で錫の腐蝕を中斷法と連續法で比較すると Fig. 7 が得られた。即ち1時間に5回又は5時間に4回の中斷は腐蝕度をかなり増加させる。更にこれから腐蝕速

Fig. 7. Comparison between the corrosion velocities measured by different methods.

度曲線を求めると Fig. 8 のごとくでも小さい極大が見える。極大の原因は後報で詳細に述べるが硫酸が錫面

Fig. 8. Corrosion Velocity in conc. H_2SO_4

で還元されて生ずる SO_3^{2-} が強力な復極劑となつて自觸作用を起すためである。Fig. 8 で生ずる極大の位置が連續法の場合に比して早いか遅いかを見るためには連續法で完全な腐蝕曲線を書かねばならぬが實驗の結果は Table 1 のごとく全く不規則な結果を得る。濃硫酸中では濃鹽酸での水素發生法のごとき當量關係にある現象がないので間接法でも測定することが出来ず Fig. 8 の曲線の正否を吟味することは難かしい。しかし連續法で書けない曲線が中斷法では何故求め得るかは次のように考えられる。即ち中斷法では一つの曲線を書くのと同じ溶液及び

果は Table 1 のごとく全く不規則な結果を得る。濃硫酸中では濃鹽酸での水素發生法のごとき當量關係にある現象がないので間接法でも測定することが出来ず Fig. 8 の曲線の正否を吟味することは難かしい。しかし連續法で書けない曲線が中斷法では何故求め得るかは次のように考えられる。即ち中斷法では一つの曲線を書くのと同じ溶液及び

Table 1 Corrosion losses in conc. H_2SO_4 measured by continuous method.

Corrosion Time	Weight Loss
10 mins	3.3 mgs.
20	5.4
30	5.2
40	1.7
50	4.0
60	8.5

法の場合よりずつと悪くなる。このため連続法で書けなくても中斷法でならば書けることになる。これは中斷法の利點であるが中斷法でも一つの系列と他の系列との實驗値の間には連続法と同程度の再現性の制約があるからその絶對値については何等かの吟味が必要であり、更に Fig. 5 又は Fig. 8 のように極大や極小の現れる際にはその時間的な位置について注意すべきである。

最後に 5%硫酸、60%硫酸及び10%鹽酸中で兩法の比較を行つてみた。これらは何れも腐蝕生成物が可溶性であり腐蝕速度もあまり大きくない場合であるが實驗の結果5日間に4回程の中斷では全く中斷の影響が見られないことが判つた（圖は省略）。

同じ試片を繰返し使用するので各點の實驗値はその曲線の系列内で再現性が極めて良い筈である。これに反して連続法では一つの曲線の各點はそれぞれ別の溶液及び別の試片（勿論出来るだけ同一条件を保つように注意はするが、）で試験するのでその系列内でも各點の實驗値の値の再現性は中斷

III. 結 論

腐蝕速度測定の手段として從來屢々用ひられて來た中斷法が實際の腐蝕速度をそのまま示すか否かを吟味するために各種の腐蝕液中で錫の腐蝕速度を中斷法及び連続法で測定し比較した。その結果

(1) 10%硝酸、64.5% 硝酸のように腐蝕中厚い腐蝕生成物被膜を生ずるものでは中斷法の方が腐蝕度が大きく現れる。

(2) 30%鹽酸のように水素發生型腐蝕で途中で腐蝕速度に極大のあるものでは中斷法の方が極大點が早く現れる。

(3) 96%硫酸のように粘度が大きいものも中斷法の方が腐蝕度がずつと大きくなる。

(4) 5%硫酸、60%硫酸及び 10%鹽酸のように腐蝕生成物が沈澱せず腐蝕速度も大きくない場合には中斷法と連續物の差は見られない。

このように中斷法は絶對値は正しくないが腐蝕の傾向は忠實に現はすものと思はれるので適當な方法で檢度することによつて使用することが出来、特に實驗値の再現性が悪くて連続法で測定出来ないような場合に有利に用ひ得る。

この點を利用して錫の初期腐蝕速度を測定し、腐蝕機構を考察した結果については後報に詳細に述べる豫定である。

終りに本研究は文部省科學研究費によつてなされたもので附記して謝意を表する次第である。