金屬細線の腐蝕 (I) 洋銀, ユーリカ, 銅, 鐵細線の海水による腐蝕

吉 崎 昊

Hiroshi Yoshisaki: Corrosion of Thin Wires. I. Corrosion of Thin Wires of German Silver, Eureka, Copper and Iron in Sea Water. Wires of german silver, eureka, copper and iron, from 0.12mm to 0.20 mm thick, were immersed in sea water at 25°C; and the manner of their corrosion was investigated, by means of tensile tests, carried out before and after moderate time elapses of immersion. In all cases, the corrosion took place in one mode; in the beginning very slowly, but, in course of time, with monotonous acceleration to the end. This mode of progress do not permit to assume that the reaction zone would propagate with a constant velocity through the substance. The cause of this phenomenon is discussed, and as a conclusion, it is attributed to the heterogeneity of distribution of the "chemically singular points", caused by the heterogeneous plastic flow which occurred in the interior of the wires when drawn.

(Received March 3, 1950)

I. 緒 言

金屬の細線が薬液に浸漬せられて長時間おかれる場合はその細線が受ける腐蝕の進行状態は、同じ金屬より成る大塊の表面が同じ薬液によつて受ける腐蝕と同じ傾向を示すかどうかは頗る疑わしく、寧ろ相當異なる様相を示すであらうことが想像せられる。而して細線の場合は腐蝕の進行状態がその用途の上に演ずる役割が塊状の場合に比して遙かに重要なもので、多くの場合その壽命を決定する第一の要因となると考えられるが、これに關する研究の報告は文獻にもあまり見られないようである。

本研究は細線が薬液によつて受ける腐蝕が時間の経過すると共に如何なる進行状態を示すかを實測によつて明らかにしようとして企てられたものである。供試材料として先ず洋銀, ユーリカ, 銅, アームコ鐵の徑 0.12 mm 乃至 0.20 mm の線を選び、腐蝕劑として海水を採用した。

II. 試 料

測定に用いた洋銀線は徑 0.12 mm のものと徑 0.20 mm のものとの2種の太さのもので、何れも金剛石ダイスで仕上げられた。而して線引した儘のものゝ外、約 700° で焼鈍した徑 0.12 mm の洋銀線も試料に加えた。ユーリカ線及び銅線は何れも徑 0.20 mm で、洋銀線を製するに用い

たと同じダイスで引かれたもので、線引の儘のものを用いた。アームコ鐵線は徑 0.20 mm の別のダイスで線引し、その儘で試験に供した。その内洋銀及びユーリカの組成は分析の結果 Table 1 に示すごときのものであつた。

Table 1 Composition of the Alloy Wires.

Kind of Alloy	Diameter mm	Treatment	Ni %	Zn %	Mn %	Cu %
German Silver	0.20	Drawn	16.26	24.59	—	Balance
	0.12		16.23	24.80	—	"
	0.12	Annealed	16.25	25.71	—	"
Eureka	0.20	Drawn	42.32	—	1.13	"

腐蝕劑として松島灣内の海水を採取して用いた。多少浮游物の混在が認められるので、これ等のものゝ化學變化による腐蝕速度の攪亂を避ける目的で3日を経過する毎に新

Table 2 Contents of Ions in the Sea Water.

State of the Sea Water	Ca ⁺⁺ N	Mg ⁺⁺ N	Cl ⁻ N	SO ₄ ⁴⁻ N	P. H.
Fresh	0.0062	0.023	0.48	0.012	7.3
After 3 day's Immersion	0.0050	0.023	0.46	0.012	6.9

たに採取した海水と取替えた。その新鮮なものと浸漬3日を経過せるものとが含む重要なイオン濃度を比較して Table 2 に示すとき結果を得た。

III. 測定方法

腐蝕液は容量5Lの硝子器に入れ恒温槽を用いてその温度を $25 \pm 1^\circ$ に保ち、この液の中に試料を浸漬し適当な時間の後取出して腐蝕の進度を検査した。腐蝕度の値は通常塊状の試験片を用いて腐蝕前後に秤量を行い、その減量から腐蝕の平均深さを算出するようであるが、今の場合は試料の量全が極めて小さいために減量を正確に測定することが極めて困難である。よつて試料の引張強度を測定し、その減少率を以つて腐蝕進度の目安として取扱ふこととした。この方法は細線の實用試験の方法として最も適切な方法と思われる。唯注意を要する點は、この方法では試料の内部に偶然に存在する缺陷が強度の上に致命的な重要さを持つといふ大きな缺陷があること、及び細線においては線引による加工の効果が表面と内部とは必ずしも均等でなく、寧ろ複雑な分布状態にあると考ふべきで、假令内部に全く缺陷がない場合でもこの方法によつて得られた結果は、秤量法によつて得られた結果とは異なる傾向を示す可能性が多分にあるということである。併し乍ら測定値の偶然偏倚は同一種類の試料について測定を繰返すことによつて或る程度避けることが出来るであらう。また粒界腐蝕或いはこれに似た不均一な腐蝕が起るような場合はこの方法は秤量法に比して遙かに事實に忠實な測定法であるということが出来る。

Fig. 1 Testing Apparatus.

引張試験の装置としては、模型的に Fig. 1 に示すとき構造のものを使用した。試料の両端は圓錐の巻軸 CC' に巻き付け、軸面と試料の面との間の摩擦抵抗のみにもたせた。通常の試験機に用ふるようなチャックは今の場合は使用することが出来ない。而して圖に見るごとく上方の巻軸 C は固定し、下方の巻軸 C' はゼンマイ秤 B を経て牽引装置に連絡せしめた。この牽引装置を手動で静かに作用させ、試料の破断直前の秤の讀みに秤の自重の補正を加えた値をもつて試料の全強度とした。ゼンマイ秤は市販のもので、秤量 7 kg、感量 100 g のものを用いたが、目盛の目測によつて、30 g の差は充分判別可能であつたから、讀取られた強度の値は、讀みが 300 g の時 10%，1 kg の時 3%の精度と見ることが出来る。延伸率の測定は、試料の下端近く紙片の小目標 P を附し、測微顯微鏡を使用して破断に至る迄の P の移動距離を観測し、これの CP の長さに對する比を以つて延伸率とした。かくして得られた延伸率の値の精度は、試

料の固定部 C における寸りの可能性が考えられる爲、確認は困難であるが、略々強度の値のそれと同程度の精度は得られたと考える。

偶發的原因による測定値の偏倚を防ぐ目的で一測定に三試料を充て、偶然性の明らからしきものは除外し、眞實らしき結果を平均して採用した。

IV. 測定結果

上に述べたとき方法で測定を行い、得られた結果を強度浸漬時間の座標系に圖示して Fig. 2 が得られた。又延

Fig. 2 Change in Total Strength by Immersion.

伸率と浸漬時間との關係は Fig. 3 に示す曲線として得られた。Fig. 2 に見るごとく金屬の細線の腐蝕による強度の減少は浸漬開始後少時は殆んど認められないが、時間が経過するに従つて少しづつ強度の減少が始まり、それが漸次加速せられて最後迄減少速度が單調に加速せられるのが認められた。尤も腐蝕末期に近い微小な強度は測定出来なかつたので、この段階における詳細な變化の有様は著者の得た結果からは伺ふことが出来ない。次に Fig. 3 に見るごとく、延伸率が強度と同様、浸漬時間の経過に従つて單調加速的に減少して行くことは興味ある現象である。而してこれ等の傾向は本研究の結果に關する限り、金屬の種類が異なる場合も變らない。

一般に金屬表面の腐蝕の速度は局部における反應速度とその近傍における腐蝕液中の反應物質の擴散速度とによつ

て決定せられ、しかも各々の逆数の和に反比例すると考えられているが、今の場合は反応が極めて緩慢なものであるから、これが腐蝕速度を支配すると考えて差支ないであら

Fig. 3 Change in Elongation by Immersion

う。今假りに線の内部の構造が均一であると假定すれば、腐蝕層が材質の内部に向つて進入する速度は巨視的には時間の経過に無關係に一定であると考えられるから、線の半径は時間の経過に比例して減少することとなり、従つてその強度に相似の法則が成立つ限り、次の關係式が成立つ管である。

$$Z = A(t_b - t)^2$$

茲に Z は線の全強度、 A , t_b は常數、 t は時間を表わす。これを $Z-t$ 座標系に圖示すれば Fig. 4 に示すごとく曲線になる。この曲線は點 V においても軸に切する拋物線で上凹單調な曲線である。然るに實測の曲線は Fig. 2 に見るごとくこれと趣きを異にする下凹單調な曲線である。この不一致が何に基因するか、換言すれば如何なる機構に従つて腐蝕が進行するかについては、上述の結果のみからは詳

Fig. 4

細に亘つて即斷することは許されないが、兎に角線の内部の組織の不均一性によつて起るものであらうということだけは略々確實と見てよいであらう。何となれば若しこれを所謂誘導期の現象と考えるならば、初め下凹の曲線も何時

かは上凹の曲線に變曲する筈であるが、斯かる傾向は Fig. 2 の實測曲線には見られない。しかのみならず均一であるとすれば Fig. 3 に示すごとく延伸率も時間の経過に従つて減少することが納得し難い。

この不均一性が如何なる範疇に屬するものであるかについては次に擧げる三つの場合が考えられる。

1. 線引加工による残存歪の分布の不均一
2. 塑性變形の不均一性による結晶の粒度、形状、及び排列の不均一
3. 2 の場合と同じ原因による缺陷又は反應核となる可き著者の所謂化學的特異點⁽¹⁾の分布の不均一

これ等三つの場合の内、第一の殘存歪が腐蝕速度に影響を及ぼすということはあり得べきことで文獻にもその事實が見出される。併し試料を焼鈍する時は内部の歪は消失してその影響はなくなる筈であるが、事實は Figs. 2, 3 に見るごとく焼鈍した試料においても強度、延伸率共に時間の経過すると共に同じ傾向で加速的に減少するのが認められる。従つて少くとも殘存歪がこの現象の主原因ではないということが出来るであらう。第二の結晶粒の状態の不均一性によるという考え方も同じ理由によつて妥當でないと思われる。従つてこの現象は第三の考え方即ち反應核となり得る特異點が表皮に疎に内部に入るに従つて密に分布し、反應層がかかる點の間を辿つて内部に進入して不均一な進行速度をとる爲に上に述べたごとく實測結果が得られると考へべきであらう。併しこれに對する實驗的根據はまだ得られていない。

著者は將來この問題に對し、更に検討を試みたいと思つている。

V. 結 語

金屬の細線は藥液に浸漬せられて腐蝕を起す場合に、その腐蝕の進行する様子が同じ金屬の大塊の平滑な面における場合と異なるかも知れぬとの豫想の下に、洋銀、ユーリカ、アームコ鐵及び銅の細線を 25° の海水に浸漬し、その強度が時間の経過に従つて減少する様子を觀測して、豫想のごとき結果を得た。即ち細線の表面の腐蝕は極めて緩慢で、腐蝕が内部に及ぶに従つて單調に加速せられるのが認められた。この現象は腐蝕層が等速度で内部に向つて進入するという假定には調和しないもので、その原因は著者の考えに従えば、細線の内部には著しい組織の不均一が存在し、反應の核となるような化學的に特異な點が表面に疎に、内部に密に分布し、腐蝕がこれ等の點の間を辿つて内部に向つて進入して行く爲であると考えられる。

(1) Yoshisaki, Sci. Rep. Res. Inst. Tōhoku Univ., 1(1949), 63.

この報告を了るに當つて、問題を著者に提供せられ、且つ研究の進行に多大の協力を與えられた東北大學教授理學博士廣根德太郎氏、並びに多くの有益な助言を賜つた東北大學教授理學博士遠藤彦造氏に衷心より深甚の感謝の意を

表明する。又終始熱心に實驗の進行の爲に努力せられた砂野豊治朗君の勞をねぎらう。本研究は文部省科學研究費による補助を仰いで行つた。