錫の腐蝕に関する研究(第8報) 錫基二元合金の腐蝕(その3)

遠 藤 彦 造* 横 山 五 郎*

H. Endô and G. Yokoyama: Studies on the Corrosion of Tin (VIII). Corrosion of some kinds of tin base binary alloys has been described in previous paper. Their composition was changed by 5 percent or 20 percent by adding an element in that place.

This time, however, composition is divided finely by 1 percent or less and their corrosion rate is measured in various acid solution. Alloys used are Sn-Ag, Sn-Al, Sn-Bi, Sn-Cd, Sn-Cu, Sn-Hg, Sn-Pb and Sn-Zn.

Results obtained are as follows:

They show that corrosion rate of pure Sn given in previous paper is too high compared to the results from Sn-Ag and Sn-Pb alloys. Addition of Cd, Hg and Zn has good effects on acid-resistivity of Sn. Corrosion resistance of tin alloyed with 1 percent of alloy elements are measured in 1 percent HCl solution, and they show that addition of Zn, Hg or Bi increases the resistance of Sn, but decreases that of Pb, Cd, Fe, Ni, Sb or Cu. Next, corrosion rate of some tin base binary alloys is also measured in 3 percent NaCl solution. Alloys used are Sn-Al, Sn-Bi, Sn-Cu, Sn-Hg and Sn-Zn, and they have better resistance than pure Sn, except Sn-Al alloy. Sn alloyed by Al always produces the intercrystalline corrosion in acid and in salt solution.

(Received April 28, 1950)

I. 緒 言

錫基二元系合金の腐蝕については先に豫備的研究を行つた結果を述べた⁽¹⁾⁽²⁾がその後、二三の合金について更に再試験を行つたので茲に報告する。再試験の目的は、

(1) 前報での結果の中、耐酸性の良い合金系の性質が再現性のあるものか否かを調べる、(2) 前報の試験は合金組成の變化が大幅でこのため、他の研究者の結果と見掛け上違つたように見える場合が多かつたのでこの點を調べてみたいと思つたのである。

II. 實 験 結 果

實驗方法は前報と同じく直径 5mm、長さ 20mm の円柱狀試片を室温で 250cc の腐蝕液中で腐蝕し、腐蝕度は 1 日當りの重量減少率(%/day)で示した。腐蝕液は大部分は 20% HCl を使用し、この他に 10% HCl, 30% H₂SO₄, 10% HNO₃, 1% HCl 及び 3% NaCl を用い、腐蝕時間は 10 日間、1 時間及び 50 日間の 3 種でこれらはそれぞれの項に述べてある。實驗値は何れも 2 ケの試片の平均である。

(1) **Sn-Ag 合金** 第 6 報の結果では 20% HCl 中で 4% 以下の Ag の添加は耐酸性を増加した。然し Ag の水素過電壓は概ね Cu に近く Fe より大きいが Sn よりはかなり小さい。しかも Ag の腐蝕電位は Sn より貴であるから Ag が Sn 中に固溶せずに第二相をつくる限り Ag は

Sn の耐酸性を悪化させる筈である。よつてこの點を吟味するため第 6 報⁽²⁾で耐酸性の良くなつてゐる部分即ち 5%

Table 1 Corrosion of Sn-Ag.

Ag%	Corrosion Rate
0	1.09
0.1	1.10
0.5	1.11
1.0	1.44
2	1.99
3	2.53
4	3.15
5	4.01

以下について組成をやゝ細分して再試験をした。その結果は Table 1 の如くで耐酸性の増加は見られない。即ち前報の結果は純 Sn についての腐蝕度が大き過ぎたものと思われるためこゝで訂正しておく。

(2) **Sn-Al 合金** Sn に Al を多量に添加すれば腐蝕を増すことは第 4 報⁽¹⁾で實驗されたが、Al と同じく Sn に固溶せずに Sn より卑な金屬、Zn の少量添加が耐酸性を増加することから考えて、極く少量の Al の添加が如何なる影響を與えるかについて調べてみた。10% HCl 中で室温 10 日間の腐蝕の結果は Table 2 の如くで 0.1% Al 以下でやゝ腐蝕減少の

Table 2 Corrosion of Sn-Al.

Al%	Corrosion Rate
0	0.36
0.01	0.42
0.05	0.21
0.1	0.34
0.2	0.41
0.5	0.40
1.0	0.51

部分があるが、試験後の試片を見ると何れも膨脹し、腐蝕割れを生じ粒間腐蝕を起していた。即ち腐蝕度の減少は試片内部に腐蝕生成物が堆積するためと思われた。

(3) **Sn-Bi 合金** 第 4 報で 20% Bi 以下の添加は非常に耐酸性の増加を示した。これが再現性のある結果かどうかを見るために 20% HCl 中で室温 10 日間の再試験を行つた結果は Table 3 の如くで曲線の形は似ているが曲線全體が Bi 含量の少い方へ移つて、耐酸性を増加するのは

* 東北大學金屬材料研究所

(1) 遠藤, 横山, 本誌, 13 (1949), No 6, p. 43.

(2) 遠藤, 横山, 本誌, 13 (1949), No 12, p. 23.

Table 3 Corrosion of Sn-Bi.

Bi%	Corrosion Rate
0	0.12
1	0.08
2	0.07
3	0.07
4	0.10
5	0.10
6	0.10
7	0.10
10	0.10
15	0.15
20	0.21

10% Bi 以下である。何れにしても少量の Bi の添加は Sn の耐酸性を高めることが確められた。

(4) Sn-Cd 合金 前の試験では Cd の添加は耐酸性を悪化した。しかし Al の添加の際に述べたように Sn-Zn 合金が Zn の少量添加で良い耐酸性を示すことから考えて、Zn に似た Cd でもこのような効果があるか否かを Cd 含量の少ない部分で吟味した。また

10% HNO₃ に對しては前報では 20% Cd 以下の實驗値がブランクとなつてをり、40% Cd の添加は耐硝酸性を減ずるが石田等⁽³⁾の結果では 10% Cd 附近で耐硝酸性は増加することになっているのでこの點も吟味してみた。何れも室温で 20% HCl 及び 30% H₂SO₄ の試験は 10 日間、10% HNO₃ だけは 1 時間で試験した結果は Table 4 の如くで 20% HCl 中では豫想した如く 10% Cd までの添加は腐蝕度を減少した。30% H₂SO₄ 中の腐蝕には 10% 以

Table 4 Corrosion of Sn-Cd.

Cd%	Corrosives Duration	Corrosion Rate		
		20% HCl	30% H ₂ SO ₄	10% HNO ₃
		10 dys	10 days	1hr
0		0.33	0.029	68.3
0.5		0.35	0.028	68.8
1		0.26	0.027	65.1
2		0.24	0.028	76.9
3		0.15	0.025	67.7
4		0.29	0.030	59.6
5		0.24	0.028	57.7
6		0.25	0.026	49.2
7		0.31	0.031	47.6
8		0.27	0.030	—
10		0.30	0.026	33.8
20		1.04	0.038	13.3

下の Cd 添加は影響ないように見え、この傾向も Zn 添加の場合に類似する。10% HNO₃ に對しては 20% Cd まで腐蝕減少で前報の結果と合せて考えると腐蝕の極小點は 20% Cd 附近にあるように思われ石田等の結果と一致する。Cd 添加の耐酸性向上の影響は興味深いもので Zn 添加の効果と併せて今後の研究對照に取上げたいと思ふ。

(5) Sn-Cu 合金 Centnerszwer⁽⁴⁾によれば Sn に Cu の添加は極めて耐酸性に悪いという。また腐蝕理論からしても Cu は Sn に對して Ag と同様な行動をする筈で前の試験で 5% Cu で僅か乍ら耐酸性を増した結果には疑問がある。よつて組成變化も小刻みにして室温 20% HCl 中で 10 日間の再試験を行つた。結果は Table 5 の如くで 2% Cu で極大を生じ 4~7% では殆んど純 Sn の腐蝕に近くなる。前の試験ではこの極小點で試験したので見掛け上

非常に異つて來たものと思われる。結局少量の Cu の添加は耐酸性には有害であるというべきであらう。

(6) Sn-Hg 合金 Hg の添加は室温 20% HCl 10 日間の再試験でも Table 5 の如く完全に有効であり良い再現性を持つ (Table 6)。室温の 20% HCl 10 日間の試験で耐

Table 5 Corrosion of Sn-Cu.

Cu%	Corrosion Rate
0	1.76
1	5.52
2	8.65
3	3.85
4	2.16
5	2.93
7	2.28
10	5.17
15	6.15
20	7.05

Table 6 Corrosion of Sn-Hg

Hg%	Corrosion Rate
0	0.35
1	0.13
2	0.09
3	0.07
4	0.06
5	0.08
6	0.08
8	0.08
10	0.23

酸性の最も良いのは Hg 3~5% である。10% 以上の Hg を添加すると合金は軟化し、壓搾によつて Hg が滲出するようになるのでこれについては腐蝕試験を行はなかつた。耐酸性の良くなる原因については前報に述べたように不明であるが Hg は電極反應の研究で陽陰極としての性質が比較的詳細に研究されているので耐酸性及び再現性の良さと共に合金腐蝕の研究に適するので今後も研究の對照にしたいと思う。そのために Hg の影響が合金したものだけに特有なものかどうかを試験した。即ち (i) 5% Hg の合金 (ii) Sn 試片を Hg 中に浸して Hg 鍍金したもの (iii) 同じく面の下半分だけ鍍金したものと及び (iv) 溶液中に水銀鹽を添加し腐蝕中に鍍金されるようにしたもの 4 種について 5% H₂SO₄ 中で試験した。Hg の影響が最も大きく現れるのは 20% 以上の HCl 中であるがこれでは (iv) の試験のために Hg 鹽として HgCl また HgCl₂ を用いる必要がありこれは溶解度が小さくて不便であるので 5% H₂SO₄ を用いたのである。Hg 鹽としては Hg₂SO₄ を用い鹽濃度は 0.01%, 0.1% 及び 1% の 3 種とした。試片の大きさや試験方法は他のものと同様で室温で 10 日間腐蝕した結果は Table 7 の如く 5% Hg の合金は 30% HCl

Table 7 Corrosion of Sn-Hg

Specimen	Corrosives	Corrosion Rate
Sn	5% H ₂ SO ₄	0.98
5% Hg alloy	5% H ₂ SO ₄	0.70
Hg plating-whole	5% H ₂ SO ₄	0.91
Hg plating-half	5% H ₂ SO ₄	0.88
Sn	5% H ₂ SO ₄ +0.01% Hg ₂ SO ₄	1.01
Sn	5% H ₂ SO ₄ +0.1% Hg ₂ SO ₄	2.03
Sn	5% H ₂ SO ₄ +1% Hg ₂ SO ₄	0.36

中程ではないが耐酸性を増加する。全面鍍金及び半面鍍金では幾分耐酸性を増すようにも見えるが明瞭でない。そして腐蝕後の試片を見ると半面鍍金のものゝ表面は全面鍍金のものと殆んど區別がつかなくなつてをり全面が一様に腐

(3) 石田, 川口, 本誌, 8(1944), 389

(4) M. Centnerszwer, Z. Phys. Chem., A141(1929), 167.

蝕される。これに反して Hg 鹽を添加したものでは腐蝕は硝子鈎との接觸面にのみ集り、洞状腐蝕を生じた。これは Hg の鍍金が先ず硝子鈎で遮ぎられない部分に出来てこゝの腐蝕が抑制され、腐蝕が部分的になるものと思われる。この結果からすると Hg の析出は比較的早く終るし、溶液中の對流等の攪亂はかなり激しいものと想像出来る。Hg 鹽の影響は小量の中は腐蝕増加であるが1%になると急に腐蝕を減少する。この原因は不明であるが1%添加の場合にも腐蝕後の試片はかなり深い洞蝕をつくる。いずれにしても Hg の効果は金屬中に合金した場合に最も著しいことが判明したが、なお次の如き興味ある考察が出来る。即ち Sn は 5% H_2SO_4 中では完全な復極型腐蝕であることは第2報⁽⁵⁾に述べたが復極型腐蝕で速度を支配するものは溶液中の酸素含量である。従つて金屬中に少量の Hg を加えても腐蝕速度に變化がある筈はないのであつて、Hg 添加の影響の詳細な研究は合金腐蝕の研究だけでなく復極型腐蝕機構についても興味ある現象であると思われる。

Table 8 Corrosion of Sn-Pb.

Pb%	Corrosion Rate
0	0.70
1	1.38
2	2.24
3	1.72
4	1.82
5	1.99
7	1.80
10	2.38
15	1.82

(7) Sn-Pb 合金 前報では Pb を添加すると著しい耐酸性の向上を示したので再現性を調べた結果は Table 8 の如くで前報とは逆に 2.0% HCl 室温 10 日間の腐蝕で耐酸性に悪い結果を與えた。これも Ag の場合と同様に前報では純 Sn の腐蝕度が大き過ぎたものと思われるのでこゝに訂正する。

Table 9 Corrosion of Sn-Zn.

Zn%	Corrosion Rate	
	10% HCl	20% HCl
0	0.24	2.42
1	0.18	0.56
2	0.18	0.66
3	0.18	0.75
4	0.18	0.90
5	0.16	1.13
7	0.18	1.98
10	0.19	2.35

この合金については前報にも述べたように豫想に反して 10% 以下特に 5% 附近の Zn 添加で著しく耐酸性を増加したのでこれが再現性のある性質かどうかを見るために 20% HCl 中で室温 10 日間の再試験を行つてみた結果は Table 9 の如くで好影響は再現性があり腐蝕の極小は 1% 附近にある。次に先に述べた Cd

(8) Sn-Zn 合金

添加の影響と比較するため 10% HCl で 10 日間試験した結果は Table 9 の如くであり著しくはないが耐酸性を増すように見える。結局 Cd 及び Zn の添加の影響は水素発生型腐蝕では 1~5% の範囲で耐酸性がよく、復極型腐蝕でも幾分耐酸性を増すように見え、これは Hg の添加と同様に興味がある。

(9) 1% HCl による腐蝕 次にこれまでより酸の弱い所での耐酸性を見るため 1% HCl 中で試験した。腐蝕が小さいため試験時間は 50 日間とし試料はこれまでの試験で耐酸性の良いことが判つた合金 (As, Bi, Cd, Hg 及び Zn) 通常よく用いられる合金 (Cu, Pb 及び Sb), それに Al, Fe 及 Ni を含んだ合金を作つて試験した。添加量は各 1% に固定し、これまでと同じ方法で試験した結果は Table 10 の如くで Ratio は合金の腐蝕と純 Sn の腐蝕との比である。この結果からすれば Sn 中に 1% の添加により耐稀酸性を増加するものは Zn, Hg, Bi 及び Al であり Pb, Cd, As, Fe, Ni, Sb, Cu の順序に悪くなる。Al での結果は 1% HCl でも粒界腐蝕を生じ腐蝕減量は小さいが試片の膨張が起り腐蝕割れを生じたものもある。

(10) 食塩水による腐蝕 次にこれまでの結果を参照して 3% NaCl 中で腐蝕試験を行つた。添加金屬としては Al, Bi, Cu, Hg 及び Zn を選んだ。Al を入れたのは中性鹽溶液中でも粒間腐蝕が起るかどうかを見るためである。試験方法はこれまでと同様であり試験時間は 50 日間とした。試験結果は Table 11 の如くでいずれも浸漬 3 日目頃から點蝕を生じ始め、腐蝕は次第に深い孔状に進行し、陽極支配型腐蝕の特徴を示している。腐蝕孔には白色乃至黒色の沈澱があり腐蝕後の試片を歯刷子で擦つただけでは沈澱がとれないので次の様な酸洗・処理によつて沈澱を除去した。即ち 10% HCl 中に Zn を投入して還元性雰囲気にした溶液中で試片を振盪して沈澱を溶解してから水、アルコール、エーテルで順次洗つて乾燥した。銀は 10% HCl 中では復極型腐蝕であるから Zn によつて溶液中の酸素を除けば金屬状態は溶解せずに沈澱だけを溶解するからである。Table 11 より腐蝕量だけからすれば Al 添加の合金が良いがこの合金は 3% NaCl 中でさえ粒間腐蝕と腐蝕割れを生ずる。また Bi, Hg 及び Zn の添加は酸中と同じく食鹽水中でも耐蝕性を増加し、Cu の添加は耐蝕性には悪いが食鹽水には良い影響を與える。しかしこれらの合金の

Table 10 Corrosion in 1% HCl.

Added Metal*	Corrosion Rate	Ratio**	Added Metal	Corrosion Rate	Ratio	Added Metal	Corrosion Rate	Ratio
None	0.18	1.00	Cd	0.20	1.12	Ni	0.26	1.50
Al	0.17	0.98	Cu	0.37	2.10	Pb	0.19	1.08
As	0.21	1.18	Fe	0.25	1.43	Sb	0.31	1.75
Bi	0.09	0.51	Hg	0.08	0.47	Zn	0.05	0.30

** Ratio = (Corrosion rate of alloy) / (Corrosion rate of pure Sn).

* Amount of adding is 1%.

中耐蝕性の最も良いものでも局部的な洞状腐蝕が出来る。

Table 11 Corrosion in 3% NaCl.

Adding Metal Amount of Adding	Corrosion Rate				
	Al	Bi	Cu	Hg	Zn
0	Every Specimens	0.27	0.27	0.27	0.27
1		0.17	0.28	0.23	0.17
2		0.13	0.25	0.25	0.07
3	Increase	0.13	0.22	0.19	0.14
4		0.14	—	0.21	0.15
5	Their Weight	—	0.24	0.18	0.23
10		—	0.23	—	—
20		—	0.15	—	—

III. 結 言

前報で試験された錫基二元合金の中で若干のものについて

て再試験を行い、Ag, Bi 及び Pb を含む合金について訂正を加え、Al, Cd, Cu, Hg 及び Zn を含む合金について前の結果を再確認し幾分詳細な実験値を得た。

次に各金属を 1% 宛加えた錫基二元合金を 1% HCl 中で腐蝕試験し Bi, Hg 及び Zn を含む合金が耐酸性の良いことが判つた。

次に 3% NaCl 中で数種の錫基二元合金の腐蝕試験をし Al を含む合金は粒間腐蝕をすること及び Bi, Cu, Hg 及び Zn を含む合金は耐蝕性の良いことが判つた。

なお本研究は文部省科学研究費によつてなされたもので附記して感謝の意を表する。