3. Pb-Sb 系の腐蝕度

本系は $E_{Pb}^0 = -0.126$, $E_{Sb}^0 = +0.10$ の共晶合金で金子、藤田⁽⁵⁾ の 0.1 N HCl 中での研究は Fig. 5 に示す通りであつて佐野の H_2SO_4 中での研究⁽⁶⁾ も Pb 側で同一の傾向を示している。Fig. 5 の縦軸は 5 hr の腐蝕変を (腐蝕減量 ΔW / 元の重量 W) $\times 100$ で示し、43% Sb 附近に最大點をもつやゝ複雑な曲線を描くが、一般的傾向はやはり本文の結論に一致しこの最大點が Fig. 4 の極大點を示すものと思われる。なお、金子、藤田によれば 5% Sb の極大點は

Fig. 6 Hydrogen overvoltage of Pb-Sb alloy in 2N H_2SO_4 .

固溶体の単極電位、水素過電壓の變化に歸せられるものと

Pb 側の固溶限に、80% Sb の極大點は不安定な Sb_3Pb に関係するというのが、これを本研究の結果からみれば最初の假定 (3) が満足されないこと、すなわち成分金屬または

思われるが、M. G. Raeder と J. Brun⁽⁷⁾ のによれば $2NH_4SO_4$ 中における水素過電壓は Fig. 6 に示す通り Sb 5 原子 % で急増し、20% で急減するところから Sb 15% 附近の極小點はこれにもとづくものとして大體説明できるが、60% 附近の極小點については説明困難で詳細に關してはなお研究を要する。

IV. 結 論

共晶型二元合金において A, C 兩成分の接觸による影響が大きく表面皮膜の影響が餘り大きくないような場合の腐蝕電流と兩成分の電位差、溶液の比抵抗、分極、アノード、カソード數、組成比、皮膜の効果などの間の關係式を導き、組成の原子濃度の比を α/β とすれば (たゞし單なる方 α) 腐蝕電流は $\alpha=1$ と $\alpha/\beta=1$ との間に極大點を有し、粒の多いほど腐蝕電流が大きいが、皮膜が多くなると粒度との關係は不明瞭になることや、試料面内のアノード、カソード數を推定できることなどを示した。

最後に本研究について種々御教示戴いた東北大學 遠藤彦造、森岡 進兩教授はじめ遠藤、森岡兩研究室の方々に厚く感謝の意を表する。

(7) M. G. Raeder u. J. Brun, Z. Phys. Chem., **133** (1928), 15.

合金の腐蝕に関する基礎的研究 (第2報)

固溶體型二元合金 (その1) 腐蝕度と水素の吸着、吸収との關係*

大 谷 南 海 男**

Namio Ohtani: Fundamental Studies on Corrosion of Alloys (2nd Report). Binary Alloys of Solid Solution Type (Part I) On the Relation between Adsorption of Hydrogen and the Corrosion Rate. Investigating the relation between the binding energies among various metal atoms and the adsorption energy of hydrogen atoms, and that between the adsorption of hydrogen and the heat of activation in hydrogen electrode reaction on binary alloys of solid solution type, the author discusses the possibility of calculation on the change of corrosion rate in reference to the composition of alloys.

(Received May 20, 1955)

I. 緒 言

Fig. 1 Potential curves of adsorbed hydrogen atom and hydrogen ion. (Schematic)

第1報⁽¹⁾の共晶型二元合金に引續いて本報では固溶體型二元合金について特に水素の吸着、溶解と水素電極反應の標準活性化熱 ΔH^* との關係を求め、これを合金の標準單極電位 E_M^0 と組み合わせることによつて組成に對する腐蝕度を算出する方法を述べる。

II. 固溶體型二元合金の腐蝕度の算出

1. 水素の吸着ポテンシャルと ΔH^* の關係

Fig. 2 Relation between metallic bond energy and work function.

Fig. 1 に $H^+ \rightarrow H$ 反應に關する説明圖を示した。(a) は H^+ の溶液中におけるポテンシャル曲線、(b) は H の吸着ポテンシャル曲線で (a) の H^+ は放電して (b) の吸着原子状

水素に變ずるものとする。金屬の種類による吸着ポテンシャルの相違を全部定量的に計算することは困難だが、堀内、Polanyi⁽²⁾のように原子状水素の吸着を化學吸着と考えればはた金属結合のエネルギー W 、金属水素化合物の共有結合エネルギー W' 、原子の共有結合エネルギー W'' と同程度と思われる。しかるに Fig. 2 に示すように金属の仕事函数 ϕ に対して plot したこれら三者の値は大體同程度で、傾向、大きさの順序は Table 1 にも示すようにほぼ一致している。

一般に A, B 2 原子の共有結合エネルギー W'' は A-A, B-B の共有結合エネルギーの算術平均あるいは幾何平均に、イオン結合との共鳴エネルギーを加えて近似的に計算されるから水素の吸着ポテンシャル $-U$ の order とその順序は大體次のようなものであろう。

	Hg	Cs	Rb	K	Cd	Na	Zn	Ca	Sr	Ba	Mg	Tl	Li	Bi	Sb	Pb
Work function ϕ (ev)	4.53	1.4 1.8 1.9	1.5 2.0 2.18	1.6 2 2.24	— (4.0)	1.8 — 2.48	3.3 —	2.2 —	—	1.9 — 2.11	— 3.4 —	—	2.5 2.28	—	—	—
Metallic bond energy W (kcal/g. atom)	18.5	24	25	26.5	28	30	32.5	39	39	39	41	44	46	48.5	49	51
Covalent bond energy of metallic hydride W' (kcal/g. atom)	—	41	39	42.9	—	47	—	—	—	—	—	—	58	—	—	—
Covalent bond energy of atoms W'' (kcal/g. atom)	—	10.4	11.1	11.8	—	17.8	—	—	—	—	—	49	26	—	42	—
Heat of activation of hydrogen electrode reaction ΔH^* (kcal/mol)	19.1 (18.0)	—	—	—	18.5	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	17.5
Solubility of hydrogen S	×	(c)	(c)	(c)	×	(c)	×	(c)	(c)	(c)	×	×	(c)	(v)	(v)	(v)

Note : ○ : Solubility is large.

× : " " " small.

×× : " " " very small.

$$U \sim (W_{Me-Me} \cdot W_{H-H})^{\frac{1}{2}} + \Delta \dots \dots \dots (1)$$

Δ : イオン結合との共鳴エネルギー

そこで Fig. 1 の模型について考えると吸着ポテンシャル $(-U)$ の大小によつて標準活性化自由エネルギー ΔF^* の値が變化するが $-U$ が變化して (b) 曲線から (b') 曲線になれば ΔF^* は $\gamma \Delta U$ だけ變化し ΔH^* の變化を $\delta \Delta H$ と置けば近似的に

$$\delta \Delta H^* = \gamma \Delta U \dots \dots \dots (2)$$

この γ の値は Fig. 3 の $W-\Delta H^*$ の關係*從つて $U-\Delta H^*$ の關係を表わす直線の勾配から $\gamma \approx 0.12$ となる。すなわち吸着ポテンシャル 10 kcal/mol の變化に對して ΔH^* は僅々 1.2 kcal/mol の變化に過ぎないが律速段階を $H^+ \rightarrow H$ の反應におけば水素過電壓はそれに相應して増減する

(1) 大谷、本誌、19(1955)、674.

(附記) 本報提出後の 7 月、近着雑誌によつて本報内容の 1 部をなす「結合エネルギーと水素過電壓との關係」については P. Rüetschi and P. Delahay, J. Chem. Phys., 23(1955), 195. も同様の結論を得ていることを知つたが本研究はこれとは獨立に行われたことを附記する

(2) Horiuchi J. U., Polanyi M., Acta Physicochim. U. R. S. S. 2(1935), 505.

わけの一つの合金についてもこれが適用されるものとすれば各合金組成に對する ΔH の變化を求めるにはその時の U の變化が判ればよいので、次に水素の溶解度からの U の變化量の求め方を述べる。

2. 水素の吸着、擴散、溶解と腐蝕度との關係

いま金属表面の原子状水素吸着層内での 1 點の吸着ポテンシャルを $-U$ として吸着層内で等ポテンシャルと考えると、その點の原子状水素の密度 ρ は Boltzmann の式から

$$\rho = \rho_0 e^{U/kT} \dots \dots \dots (3)$$

ρ_0 : 表面から無限の距離における密度

壓力 P は

$$P = \rho RT = \rho_0 RT e^{U/kT} \dots \dots \dots (4)$$

Table 1 Values of binding energies, ΔH^* ,

Smithells の式によれば氣體の金属内への擴散速度 δ' は

$$\delta' = (k/d) \sqrt{P'} e^{-E_0/2kT} \dots \dots \dots (5)$$

k : Boltzmann 恒數
 d : 金属の厚さ, P' : 氣體分子の壓力, E_0 : 擴散に要する活性化エネルギー

$P = \sqrt{P'}$ だから

$$\delta' = \frac{k \rho_0 RT}{d} e^{(U - \frac{E_0}{2})/kT} \dots \dots \dots (6)$$

$d = 1\text{cm}$, 面積 1cm^2

の金属板の兩側の壓力差 1 氣壓のとき 1 秒間に擴散する水素の容積 δ' (cc) は

Fig. 3 Relation between ΔH^* and metallic bond energy.

* $\Delta F^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$ として Eyring に從つて電極に關係する ΔH^* の値を圖示した。

Table 2 ** に示す通りで E_0 の値は大體 U の大きいものほど小さい傾向にあるようである。

さらに原子状水素の金屬内部への溶解度 S も單純溶解の場合は G. Borelius によれば、氣體の S は

Table 2 Diffusion velocity δ' of hydrogen in various metals.

0°	
δ'	E_0
Fe 6×10^{-6}	Small
Ni 1×10^{-11}	
Pt 5×10^{-15}	
Cu 4×10^{-15}	
Mo 2×10^{-16}	
Al 2×10^{-23}	Large

$$S = C e^{-E/2RT} \dots (7)$$

E : 分子溶解熱

Sieverts によれば

$$S = K \sqrt{P} \dots (8)$$

と與えられるから原子状水素の場合

$$S = C \sqrt{P} e^{-E/2RT} = C_0 RT e^{(U-E/2)/RT} \dots (9)$$

となつて δ' と同じ形になり、 E の値は Table 3 に示す通り大體

solubility of hydrogen in various metals.

Fig. 4 Changes of absorption amount of hydrogen in moeten copper with addition of metals.

Fig. 4 の場合(4)もこの關係を示している。そこで任意組成の合金の液中での S を實測することによつて (9), (2) から合金の組成に對する ΔH^* の變化を求め

Al	As	Ge	Mn	Ag	Cu	Se	Sn	B	Mo	W	Cr	Au	Ni	Cu	Fe	Pt
3.0	—	—	—	4.65 4.74	4.0 4.3	—	—	—	3.3 4.15	4.58 4.54	—	4.75 4.90	4.4 5.03	4.3 4.2	4.0 4.72	5.5 6.30
60			63	64.5	76		76	80				83	83	101	105	108
							67									
	39	39.2					50									
13.8				12.4	13.9		16.8 (16.4)			10.2	12.0	9.0	10.9		11.7	10.0 (10.0)
×			×	○	○		(v)	(v)			×	○	○	○	○	

(c): Compound.

(v): Volatile compound.

E_0 の傾向と似ており、 δ' の大きいものは矢張り S も大きい關係にあるようである。

すなわち S は E , U の値によつて定まり、この E , U は金屬の種類によつて異なるけれども上記のように U の大きい金屬が一般に E は小さい傾向にあるので U の増大に

Table 3 Heat of dissolution of hydrogen in various metals.

	E (kcal/mol)
Fe	15.6
Ni	5.4
Pt	35.4
Mo	13.5
Cu	28.6
Ag	11.6
Al	45.5

つて S は大きくなるであろう。

化學吸着が非可逆的なことから吸着ではなくて溶解であるとする學

者もあり、吸着、溶解の現象は密接

不可分の場合が多かろうと思われ

る。そこで U が大きく水素過電

壓または ΔH^* の小さいものほど

水素吸収量も大きいはずであるが

單純溶解の場合 Table 1 最下欄

に示すように、固體金屬中に吸収される水素ガスの測定においてもなおこの關係は満足されているように思われる。

また W. Himmeler (3) の Cu に對する各種金屬添加による水素吸収量の測定結果や、熔融銅に種々の元素を添加した

と

$$dS = C_0 e^{(U-E/2)/RT} dU$$

$$\therefore dU = RT dS / S \dots (10)$$

(2) で $\Delta U < 0$ ならば $\delta \Delta H^* < 0$ だから

$$\delta \Delta H^* = \gamma \Delta U = -\frac{\gamma RT dS}{S}$$

$$\therefore \Delta H^* = \text{const} + \gamma RT \log \frac{1}{S} \dots (11)$$

たとえば常温で溶解度が $S = 1$ (cc/100g) から $S = 1.5$ に増加すれば $dS = 0.5$ で

$$\delta \Delta H^* = -0.03 \text{ (kcal/mol)}$$

となり、 ΔH^* の變化の概略を知ることができる。

ところが一般に金屬の腐蝕度 v はその金屬の標準單極電位 $E_{1/2}^0$ 、陰極反應を水素電極反應と考えた場合、その水素過電壓 V 、溶液の pH および ΔF^* (從つて ΔH^*) などの函數であつて

(3) W. Himmeler Z. Phys. Chem., 195, 1950, 244, 253., 196(1950), 205.

(4) 河上, 金屬理化學, 上巻, 233.

** 河上, 金屬理化學, 211.

$$v = f(V, \Delta H^*, E_M^0, \text{pH}) \dots\dots\dots (12)$$

この函数形はすでに第 1 報で述べたように下平によつて次式であらわされる (詳細については前報参照)。

$$\log v = -a\Delta H^* - bE_M^0 + c \dots\dots\dots (13)$$

従つて合金の v は一定腐蝕液においては ΔH^* , E_M^0 の合金組成に対する変化を求めれば與えられる。たゞし (13) に含まれる金属イオンの原子價 n の値は固溶體の場合純金属の n から mol fraction に従つて變化させた値をとるものと假定する。 E_M^0 はたとえば和田、長崎⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾の統計力學的方法、向坊、笛木⁽⁸⁾の用いた合金組成と蒸気壓、比熱の測定値または合金成分の活量⁽⁹⁾と比熱の測定値などから熱力學的に電位差を計算して、純金属の E_M^0 と組み合わせて求め、更にこれを上述の水素溶解度から得られる ΔH^* と組み合わせれば腐蝕度 v の算出または判定ができるはずである (勿論 ΔH^* は水素過電壓 V の温度係数または $V=0$ のときの電流から求めることもできる)。こうして水素溶

解度から判定した鐵合金の腐蝕度に関する實例については次報に譲ることにする。

III. 結 論

固溶體型二元合金について金属の結合エネルギーと水素原子の吸着エネルギーとの関係や、水素溶解度と水素電極反應の標準活性化熱との関係を求めることによつて、合金組成に対する腐蝕度の變化を算出する可能性について述べた。

最後に本研究に關して種々御教示戴いた東北大學 遠藤彦造、森岡 進兩教授、討論して下さいた遠藤、森岡兩研究室の方々に深謝する。

- (5) 和田、長崎、北海道大學工學部彙報, No. 7(1952), 291.
- (6) 和田、長崎、北海道大學工學部研究報告, No. 8(1953), 87.
- (7) 和田、北海道大學工學部研究報告, No. 9(1953), 125.
- (8) 向坊、笛木、電氣化學, 22(1954), 11.
- (9) 大谷、未發表。

固態アルミニウムの諸性質におよぼす水素

ガスの影響について*

大河原謙二郎**

Kenjiro Okawara: On the Effect of Hydrogen on the Properties of Solid Aluminium. Hydrogen dissolves considerably in molten aluminium and there are many studies on its gas content, but few on the gas content in solid aluminium. So, the author measured the gas content (by the electron impact method), the electric resistance, the grain size and the hardness to investigate whether hydrogen is absorbed by solid aluminium, and the following results were obtained: (1) The hydrogen absorption by solid aluminium began at about 620° by measuring the change of gas content and at about 640° by measuring the change of the grain size, of the electric resistance and of the hardness. (2) The specimen kept for 5 hours at the temperature above 620° in hydrogen gas indicated a finer grain size and a higher value of electric resistance and of hardness than the specimens kept at a temperature under 620° or not kept in hydrogen gas. (3) The absorbed hydrogen content was 1.61 cc per 100 g Al after keeping for 5 hours at 655° in hydrogen gas. So, it was confirmed that hydrogen was absorbed by solid aluminium at a temperature higher than 620°.

(Received March 19, 1955)

I. 緒 言

熔融アルミニウムの水素吸収は活潑であり、その地金中のガス含有量についてはすでに幾多の研究がなされている。しかるに固態アルミニウム中の水素の挙動についてはまず F. Müller⁽¹⁾および H. G. Deming & Hendrick⁽²⁾らは水素の吸着透過はおこらぬとしており、Siverts⁽³⁾の週期律表にもほとんど吸収しない類にあるが、その後 Smihell および Ransley⁽⁴⁾は少量可能であることを認めている。これらは水素透過法による判定であつて、完全透過せずともアルミニウム中に滲入したまゝの状態も當然考えられるところである。

また熔融アルミニウム中の水素含有量も真空抽出法などでは 100g Al 中約 20 cc ガス程度であつたが、その後、Claudron⁽⁵⁾らにより電子衝撃法あるいは Schmid & Schweiniss⁽⁶⁾によるイオン衝撃法によると約 200 cc ガス/100 g Al となり含有量が非常に多いとされている。

元來ガス含有量測定結果の差違はアルミニウム表面の酸化物その他の附着物によるものと、測定法によるものとから考えられる。このうち表面附着物は適當に除去すれば大體同條件下になり得るが、測定方法による差異はその原理から根本的に異なるものであるから、測定法が異なればガス量の正確な判定は困難である。しかし一定の測定法を用うれば相對的ガス量の判定は可能となる。従つて固態アルミニウム中の水素含有量も衝撃法を用うれば測定可能ではないかと考え、著者は固態アルミニウム中の水素につき研究

** 東海金屬株式會社

* 1952 年 11 月本會福岡大會に發表