

# 鑄鐵・アルムコ鐵及び鋼が水中に於ける初期の點蝕現象と 受働態の關係に就て

(日本鐵鋼協會第 12 回講演大會講演)

日 下 和 治\*

ON THE RELATION BETWEEN PITTING AND PASSIVITY OF IRON AND STEEL IN WATER.

Kazuji Kusaka.

**SYNOPSIS:**—The experimental works were undertaken by the au her, dealt with phenomena of pitting and passivity upon specimens, Cast Iron, Armco Iron, Eutectoid Carbon Steel and Copper Bearing Steel, which were immersed both into artificial and natural water.

Using special measuring methods of potential under reference of  $O_2$  content in the water and heterogenousness of materials considering Ph value, electrolyte and current density.

Another method was used for researching of  $O_2$  and  $CO_2$  as a factor on pitting and passivity under moving aerated water.

Results were discussed and recognized as follows, viz. :—

- 1) Passivity of Iron and Steel in water is the formation of oxide film by direct oxidation.
- 2) Pitting is a result of the nonuniformity of passivity on the whole surface of the specimen.
- 3) Main causes for the lack of uniformity of passivity are two, viz. : One is the depolarisation of the passive part by the hydrogen generation, and the other is the partial passive state formation by the differential aeration.
- 4) Current sets up between the surface, which is protected by an oxide film as a cathod, and the other parts as an anode. With reference to current flow, special calcium magnesium silicate scales were deposited only on the cathodic area in the natural water.
- 5) The order of the initial pitting tendency of the specimens are copper bearing steel, armco iron, eutectoid carbon steel and cast iron, and these results are on account of the direct oxidation of the material by oxygen.

## 目 次

I 緒 言	
II 實驗試料	
III 電位差測定に依る諸現象の觀察	
(1) 測定理由及び方法	(2) 諸材料の電位差時間曲線
(3) 諸材料に及ぼす酸素の影響	(4) 水準下に於ける現象
(5) 材料自體の不均一性	
IV 點蝕と受働態の研究	
(1) 實驗理由及び方法	(2) 酸素と Ph 値の影響
V 諸實驗結果の考察	
VI 總 括	

## I. 緒 言

鐵又は鋼の腐蝕の研究は最近諸權威の論文<sup>1)2)3)</sup>によるも所謂一般腐蝕と部分的腐蝕とを明確に區別して、取扱はれる様になつた。

Evans 氏は先<sup>4)</sup>に鐵の點蝕に就いて酸素の濃淡電池説を主張して Whitney 氏<sup>5)</sup>の電氣化學説を補足し、更に最近<sup>6)7)</sup>は鐵は  $O_2$  の直接酸化に依りて、保護皮膜を生じ受働態になるが、此の弱い部分が點蝕を起す事、及び此の酸化皮膜の厚きものは、薄きものよりも却つて、弱い事等を報告されてゐる。

然に Pietsch 氏<sup>8)</sup>等は腐蝕と受働態の關係を Quantum の機構で説明し Tödt 氏<sup>9)</sup>は受働態を  $O_2$  の壓力によるものと考へてゐる。

我國でも、酸素の影響に就いては遠藤博士<sup>10)</sup>、受働態の問題に就ては、長谷川博士<sup>11)</sup>の有益なる研究が發表されてゐる。次に特種材料に就ては、無錫鋼の受働態と電位差の測

\* 滿鐵中央試驗所

<sup>1)</sup> G.O. Bengough: Proc. Royal. Soc. 140. 1933. 399.

<sup>2)</sup> U.R. Evans: Trans. Elec. Chem. Soc. 61 (Reprint) 1932.

<sup>3)</sup> 井口博士: 鐵と鋼 昭和 8 年 8 月

<sup>4)</sup> U.R. Evans: J. Inst. Metal. 30. 1923. 239.

<sup>5)</sup> W.R. Whitney: J. Am. Chem. Soc. 25 1903.

<sup>6)</sup> U.R. Evans: J. Flankline Inst. 208. No.1. 1929. 45.

<sup>7)</sup> U.R. Evans: Metal Ind. (London) 1931. 267. 295.

<sup>8)</sup> E. Pietsch: Z. Elek. Chemie 37. 1931. 823.

<sup>9)</sup> F. Tödt: Z. Physik. Chem. Abt. A148. 1930. 439.

<sup>10)</sup> 遠藤博士: 金屬の研究 昭和 5 年 605.

<sup>11)</sup> 長谷川博士: Ryojun College of Eng. 1930. 295.

定を研究したものに Strauss 氏<sup>12)</sup>の論文あり、含銅鋼が水中で防蝕作用のない事は Cassel 氏<sup>13)</sup>及び Carius 氏<sup>14)</sup>等に依り發表されてゐる。

如斯、點蝕又は受働態に就いての研究は、順次發表せられるに至つたけれども種々の材料に互りて、水中の酸素の量、點蝕乃至受働態の關係を具體的に比較研究したものは未だ少い様に見られる。

著者は鑄鐵、アルムコ鐵、共析炭素鋼及び含銅鋼が自然水及び人工水中に於ける點蝕乃至受働態の現象を電位差測定法及び特殊装置に依る酸素の影響に就て研究し、滿洲の特殊地方に於ける、水管又は汽罐の煙管の損傷甚しき原因を確める手段とすると同時に、前記諸材料の特性を見出す事に勉めた。

但し、此處に斷つて置くが、此の結果が直ちに水道用鐵管又は鋼管壽命の比較になるとは、著者も信じてゐないのであつて、此問題に就ては皮覆物や其の他種々の條件が更に加味せられなければならない事を明かにして置く。

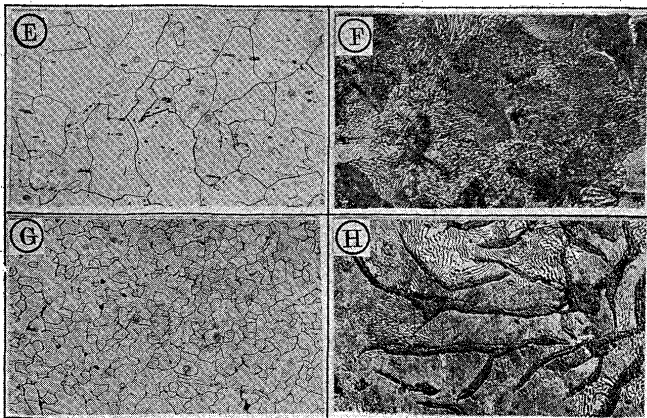
## II. 實驗試料

1. 供試水 次の表に示す自然水の外に、炭酸を驅逐した、蒸溜水及び N/100 NaCl 水を使用した。個々に就き Ph 値及び酸素量を測定した。

第 1 表

自 然 水	性 狀	Ph	全硬度	水 1 l 中 mg 數			比電導度 $K_{25} \times 10^4$ (Mho/cm <sup>2</sup> )
				O <sub>2</sub>	全固形物	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
A	大連水道水	7.0	5.6	12.8	139.6	2.8	2.07
B	奉天水道水	6.4	9.8	10.5	318.9	0.8	5.24
C	沙河口水道水	7.3	16.2	9.8	613.5	1.6	7.34

×100 (‰に縮寫) ×250



×100

×250

<sup>12)</sup> B. Strauss: Stahl u. Eisen. 1925.

<sup>13)</sup> H. Cassel: Metall Wirtschaft 10. 1931. 936.

<sup>14)</sup> C. Carius: Z. Metallkunde 22. 1930. 237.

2. 供試料 アルムコ鐵、共析炭素鋼、含銅鋼及びパーライトとグラハイト共に、良く發達した鑄鐵を 10×40×3mm に仕上げたものを使用す。但し切削及び鑄造に依る歪

第 2 表

成分 %	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni
試料								
E アルムコ鐵	0.04	0.005	0.01	0.01	0.03	—	—	—
F 炭素鋼	0.87	0.240	0.68	0.03	0.03	—	—	—
G 含銅鋼	0.14	0.020	0.20	0.02	0.03	0.26	—	—
H 鑄鐵	3.61	1.450	0.73	0.15	0.07	—	—	—

又は應力を除く意味にて、供試アルムコ鐵、炭素鋼、含銅鋼の試験片は、眞空電氣爐に依り、加熱し Chappel<sup>15)</sup>氏の說に従ひて Ac<sub>3</sub> 點を越え夫々 950°C, 780°C, 750°C に 20 分保熱したる後空中冷却を行ひ、又鑄鐵<sup>16)</sup>は同様な方法に依り 780°C に 1 時間保熱後、比較的急速な爐中冷却を行つたものを使用した。

尙何れの試料も表皮を充分研磨除却したる後佛國 Hubert 社製エメリー紙 #00 で、仕上げアルコール及びエーテル洗滌して普通一般に行はれてゐる方法を施した。

## III. 電位差測定に依る諸現象の觀察

1. 測定理由及び方法 金屬の腐蝕に就いては、先づ電化列を考えねばならぬが、電化列は金屬と或種の水溶液との電位差を比較する事に基礎を置いたものであつて Nernst 氏<sup>17)</sup>に依る有名な式は

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{P}{p} \dots \dots \dots (1)$$

簡單にして  $E = \frac{0.0002T}{n} \log \frac{P}{p} \dots \dots \dots (2)$

(2) 式に於て E は接觸電位差 (Volt), P は金屬の電溶壓 p は金屬イオンの滲透壓 n は原子價であるが n 及び p が一定の場合に E は電溶壓 P に正比例する。換言すれば E の高い事は金屬が溶易い事を意味し E の測定に依り其の大きさを決定出来る。

然し、水に酸素の溶存する場合は生成物が異つて來る爲腐蝕の關係も上式を適用出来なくなるかも知れぬ。

又此の電位差の實測に當つては、水の Ph 値、溶存鹽類の種類と其の量、又は組合せ電池に依る電流密度等の影響<sup>18)</sup>等があるので E の大きさの測定で金屬の溶ける難易を決

<sup>15)</sup> Chappel: Jour. Iron & Steel Inst. 1912.

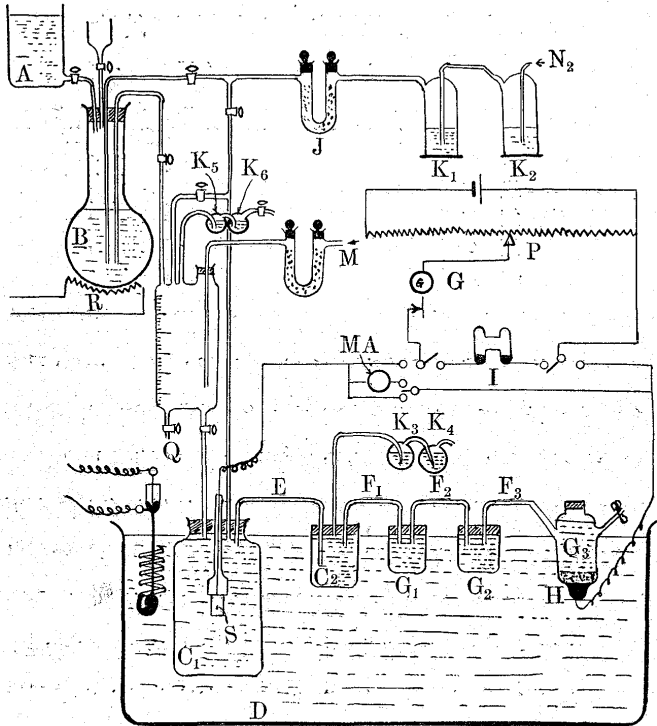
<sup>16)</sup> 谷村光平: 鐵と鋼 昭和 6 年 4 月

<sup>17)</sup> W. Nernst: Theoretische Chemie.

<sup>18)</sup> H.L. Lochte: Elect. Chem. Soc (preprint) 64(34.5.)1933.

定する事は、周到なる注意を要すを事が明かになつてゐる。

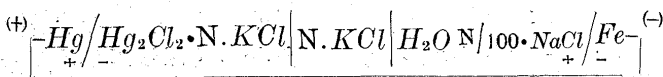
第1圖 電位差測定装置



- |                            |              |
|----------------------------|--------------|
| A 蒸溜水                      | J 鹽石灰及び普達石灰  |
| B 煮沸瓶                      | K 苛性ソーダ及びピロガ |
| C <sub>1,2</sub> 供試水       | S 試料         |
| D 恆温槽                      | M 酸素ガス       |
| E 供試水橋                     | P ポテンシヨメーター  |
| F <sub>1,2</sub> 寒天橋       | Q 供試水採取      |
| G <sub>1,2,3</sub> N規定 KCl | R 加熱装置       |
| H 甘汞電極                     | N 窒素ガス       |
| I 標準電池                     |              |

著者は第1圖に示す様な装置により、又は此の一部を利用し、種々の條件で各種材料の示す電位差と酸素の關係を觀察した。酸素の量は Winkler の方法で定量し、水に溶存せし酸素量に就ては特別な注意を拂つた事は申す迄もない。

但し此の装置は次に示す方法の電池で測定し、Eは



$\text{N} \cdot \text{H} / \text{H}_2$  (1A.p.) 尺度  $E_1$  にする爲 (3) 式を使ふべきであるが、便宜上 (4) 式を用ひ、單に溫度補正のみを行つた數字を列記する事にした。

$$E_1 = E - \{0.2822 + 0.00065(t-18)\} \dots (3)$$

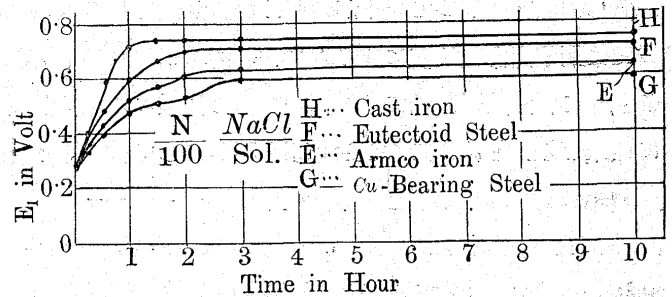
$$E_1 = E - 0.00065(t-18) \dots (4)$$

此處に今一つ特記して置く事は、測定は全部 Ph 値 6.5~7.1 間の水溶液で行ひ、又電流密度は 0.05 microamp./cm<sup>2</sup>

以下にして  $\text{H}_2$  の發生及び電解質の變化に留意した事であつて、爲に Lochte 氏<sup>19)</sup> 等の考へた、心配はないと云ふ事である。

2. 諸材料の電位差時間曲線 鐵の電位差の絶體値を出したも、又は酸素を除却する事に特別な装置を使用した實驗<sup>19)20)</sup>は相當あるが、自分の研究は供試各材料を比較する爲、第1圖(B)に蒸溜水を入れ煮沸し、次で  $\text{N}_2$  瓦斯を導入しつゝ冷却し一定溫度に至りて下方の瓶に導き、一部分の水に就き  $\text{O}_2$  量を定量した後實驗に供したが、残留  $\text{O}_2$  量は 1~1.5 c.c/l に留める事が出来た。此の蒸溜水に  $\text{NaCl}$  を溶かし N/100 で使用する事にした。尙全装置に互り空氣を  $\text{N}_2$  瓦斯で置換して置いた事は申すまでもない。代表

第2圖 諸材料の代表的電位差時間曲線



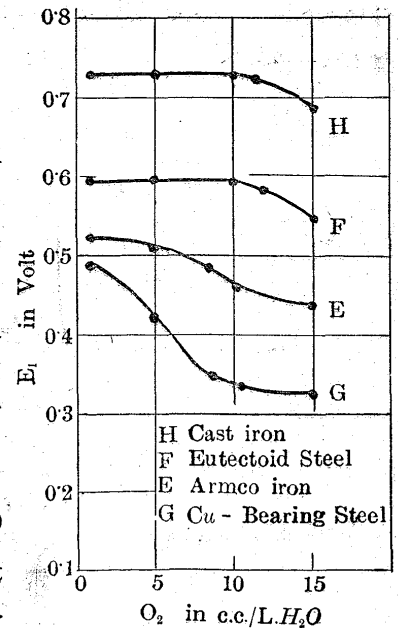
的結果は第2圖曲線に示す如くであつて、此の曲線の位置よりすれば鑄鐵は最も腐蝕し易く、反對に含銅鋼最も腐蝕し難い事となる。

第3圖 酸素と電位差曲線

3. 諸材料に及ぼす酸素の影響 前述1,2項に述べた注意を以て

此度は N/100  $\text{NaCl}$  水溶液中の溶存  $\text{O}_2$  量のみ種々に變へて、其の影響を研究するのであるが、酸素を含む場合は、酸化皮膜が出来る爲容易に一定値にならぬ。

即ちスタート直後20分位は、電位差の高低が相當著しいが40分前後に至りて安定し。



<sup>19)</sup> 村田廣次:工業化學會誌 vol 35. 1932. 589. 1755. 1291.

<sup>20)</sup> E. G. R. Ardagh: Ind. Eng. Chem. 1933. 1116.

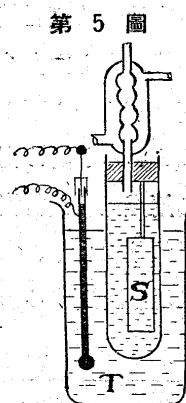
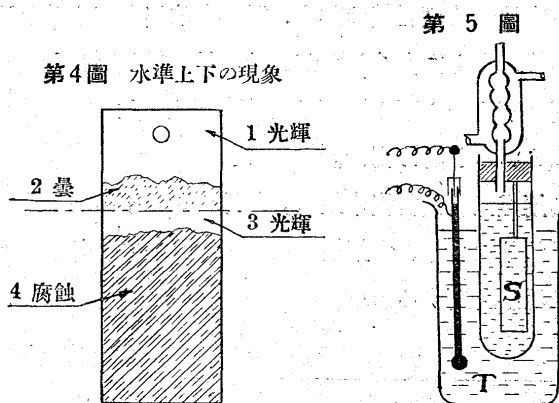
之より 10 時間目頃迄は、水中  $O_2$  量が漸次減少するに従ひ、電位差は漸次高位になる。然るに個々の材料に就き  $O_2$  量を變へると、時間電位差曲線が特殊な位置を持つ曲線が出来る。假にスタート後 1 時間目の電位差を採用して酸素との關係を曲線に描くと、第 3 圖の様になり、鑄鐵は酸素 10 c.c/l 程度迄影響が少ないが含銅鋼は 5 c.c/l 程度で既に相當な影響あり、酸素多くなるにつれ益々此の現象を呈する事となる。又酸素の少なき時は、共析炭素鋼はアルムコ鐵より酸素の影響を受ける事少ない。

4. 水準下に於ける現象 水準下に於ける鐵面の酸素の濃淡及び電位差の研究の一部は既に夫々 Evans 氏<sup>21)</sup> 及び McAuley 氏<sup>22)</sup> によつて發表されて居るけれど、之に關連しては受働態の問題は説明されて居らない。又鑄鐵含銅鋼等に就ては何等の實驗がせられて居らぬ。

著者は第 1 圖の装置 F<sub>3</sub> の直下に種々な條件で、處理した試片を持ち來して、電位差を測定すると同時に金屬の水準下の現象を觀察した。即供試水を三角瓶に取り、試験片の一部を水に挿入せしめ、瓶の表面からの水の蒸發を少くし、室溫で 10 日間放置した後取出し吸取紙を以て試片の測面より、水分を吸はせたものを水平にして 1/2 mm 大の N.KCl 水滴を中間體とし、直ちに電位差を測定したが、茶褐色及び光輝部に就き夫々 5 個の平均値を採り、第 3 表の如き結果を得た。但第 4 圖に於て何れの試片も (3) の部分はスケールが、沈澱し下地が光輝の状態又は、スケール無く、光輝のまゝであつて、(4) の部分が腐蝕して居る。

(3) の部即ち酸素の多い所が腐蝕せず、(4) の部即ち酸素の少い所が腐蝕せる事は、前述 Evans<sup>21)</sup> 並に McAuley<sup>22)</sup> 氏の研究と一致してゐるが、自然水では此の部分にスケールが存在してゐる事、及びスケールの性状が多少水質に依り異なる事、更に (4) と (3) との電位差の差が含銅鋼が最も大にして鑄鐵が最小である事は見逃せぬ重要な點である。

5. 材料自體の不均一性 何等かの理由に依り、材料が不均一であるならば、之が水に接觸した場合、各部の電位差が異なる爲に、所謂流電作用を起し部分的腐蝕をやる事は當然あり得る事<sup>23)</sup> であるけれど、特殊な場合即ち此等の異常な存在のある場合は別として、供試材料程度の様な場合に、材料自體の不均一性が點蝕に如何程影響するか、又 Evans 氏<sup>24)</sup> が提唱した酸素の濃淡差の影響がより大きいかを比較する爲の一方法として、第 5 圖の恒溫装置により常溫度に於ては 5 日間又 60°C に於ては 10 日間試片 (S) を水に挿入した後の表面數箇所の電位差を測定した。



第 3 表

材	料	水(室溫)		自然水(A)		自然水(C)		自然水(B)		蒸溜水		
		ゾーン	E <sub>1</sub>	状態	E <sub>1</sub>	状態	E <sub>1</sub>	状態	E <sub>1</sub>	状態	E <sub>1</sub>	状態
G	鑄鐵	3	0.7164	スケール薄層	0.7244	スケール薄層	0.6050	スケール緻密	0.6487	光輝		
		4	0.7331	大部分茶褐	0.7570	大部分茶褐	0.7244	大部分茶褐	0.7244	大部分茶褐		
		4-3	0.0167		0.0326		0.1194		0.0757			
E	アルムコ鐵	3	0.5816	スケール薄層	0.5447	スケール薄層	0.4327	スケール緻密	測定不能	光輝帯狭小		
		4	0.6907	大部分茶褐	0.6916	大部分茶褐	0.6698	大部分茶褐	0.6663	大部分茶褐		
		4-3	0.1091		0.1467		0.2371		—			
F	共析炭素鋼	3	0.7112	スケール薄層	0.6734	スケール薄層	0.4567	スケール緻密	測定不能	光輝帯狭小		
		4	0.7253	大部分茶褐	0.6734	大部分茶褐	0.6607	大部分茶褐	0.6670	大部分茶褐		
		4-3	0.0171		0.0000		0.2040		—			
H	含銅鋼	3	0.4362	スケール薄層	0.5034	スケール薄層	0.3567	スケール緻密	0.3821	光輝		
		4	0.6052	大部分茶褐	0.6734	大部分茶褐	0.6443	大部分茶褐	0.6066	大部分茶褐		
		4-3	0.1690		0.1700		0.2876		0.2245			

<sup>21)</sup> U. R. Evans: 前掲

<sup>22)</sup> A. L. McAuley: Trans. Chem. Soc. 1925. 2605.

<sup>23)</sup> 水道研究会: 水道研究資料 第 13 号 昭和 6 年 10 月

<sup>24)</sup> U. R. Evans: 前記

測定方法は4項記載の如く、試片を取出して水分を取り去つた後、直ちに實驗したが、此の結果供試材料程度の所謂金屬の不均一と謂ふ問題は第4表記入の如く、影響が極めて小さいのを認め得た。

即ち鑄鐵又は共析炭素鋼の各部分の如く不均一組織の材料の電位差は少く、含銅鋼又はアルムコ鐵に、却つて大きい事は注意を要する。

第 4 表

材	水		自然水(A)		自然水(C)		自然水(B)		N 食鹽水	
	温度	料	60°C		室温		60°C		室温	
			60°C	室温	60°C	室温	60°C	室温	60°C	室温
鑄 鐵			0.7066	0.5117	0.7482	0.6558	0.7092	0.6305	0.7067	0.6416
			0.7066	0.5117	0.7482	0.6352	0.7482	0.6305	0.7067	0.6416
			0.6827	0.5995	0.7403	0.6352	0.7482	0.5376	0.7067	0.6416
			0.7066	0.5995	0.7482	0.6590	0.7482	0.6350	0.7067	0.6416
			0.6827	0.5117	0.7482	0.6352	0.7100	0.5876	0.7067	0.6416
	Max.-Min.		0.0239	0.0818	0.0079	0.0238	0.0390	0.0429	0.0000	0.0000
アルムコ鐵			0.6552	0.3958	0.7061	0.5558	0.6990	0.5955	0.6511	0.3560
			0.6552	0.4685	0.6770	0.6034	0.5671	0.5590	0.6511	0.3100
			0.6770	0.3954	0.7061	0.6034	0.6990	0.2382	0.6352	0.4049
			0.6552	0.4685	0.6770	0.5558	0.6443	0.5590	0.6511	0.4049
			0.6752	0.3398	0.6770	0.6034	0.6543	0.2382	0.6352	0.3100
	Max.-Min.		0.0218	0.1287	0.0291	0.0476	0.1219	0.3203	0.0159	0.0949
共析炭素鋼			0.6664	0.4303	0.7403	0.6352	0.6129	0.4605	0.6670	0.4315
			0.6788	0.5002	0.7403	0.6987	0.6129	0.4601	0.6590	0.5209
			0.6888	0.4303	0.7482	0.6352	0.7323	0.5098	0.6590	0.4315
			0.6550	0.5002	0.6981	0.6987	0.7323	0.5098	0.6590	0.5209
			0.6629	0.4303	0.6981	0.6352	0.6607	0.4601	0.6670	0.4315
	Max.-Min.		0.0333	0.0699	0.0501	0.0635	0.1194	0.0794	0.0080	0.0954
含 銅 鋼			0.6118	0.3303	0.6770	0.3176	0.6993	0.4940	0.4266	0.3414
			0.6543	0.3303	0.6407	0.6479	0.5671	0.3590	0.4266	0.3414
			0.6543	0.5161	0.6770	0.3176	0.7070	0.5012	0.5955	0.2620
			0.6235	0.5161	0.6407	0.6392	0.6843	0.5009	0.5955	0.2620
			0.6543	0.3303	0.6770	0.3176	0.6543	0.3580	0.5955	0.3414
	Max.-Min.		0.0425	0.1858	0.0363	0.3295	0.1399	0.1429	0.1689	0.0794

此處に水質から来る沈析物の影響は當然あるけれども、此の様な状態でも如上の結果は試料と酸素の関係から發生した結果であると考へる事を餘儀なくせられる。

IV. 點蝕と受働態の研究

1) 實驗理由及び方法 IIIの諸實驗に於て、材料表面の電位差が高低を示す原因は、酸素による影響が其主要なるものである事及び酸素の少い部分が却つて腐蝕する事を確めた。然し今迄の實驗方法は酸素の分布又は供給が一定でない、従つて受働態乃至點蝕の關係の研究には充分でない。

最近 Roetheli 氏<sup>25)</sup>は水中で試験片を回轉し、酸素と腐蝕の關係を研究して居るけれ共尙ほ Heyn 及び Bauer<sup>26)</sup>又は Friend 氏<sup>27)</sup>と同様な實驗及び考察の範圍を出て居らぬ

又 Groesbeck 氏<sup>28)</sup>等によると鐵の腐蝕は酸素量に比例して多くなるが或る酸素量以上では逆に蝕損量が減じると報告してゐる。

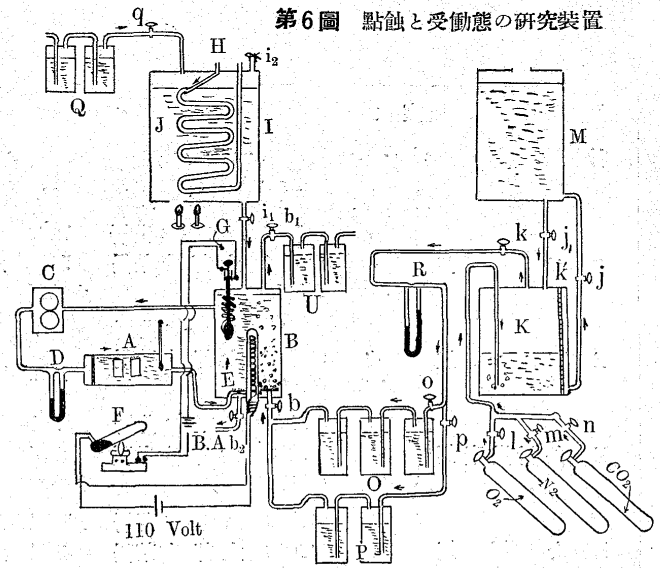
著者は第6圖に示す装置により、水中の酸素量を 2-20 cc/l H<sub>2</sub>O 範圍内で、點蝕及び試片の表面の變化等を時間的に觀察して今迄明になつてゐない點を研究した。

装置は圖面に詳細説明記號を附してあるが、主要構造部

分は④なる檢體を挿入したる硝子瓶 ⑤なる恒温水槽、⑥なる無鑄鋼製送水ポンプよりなる。⑦中には不絕 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 又は O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 瓦斯混合物を流入せしめ、過剰は洗滌瓶⑧より逸出する。

斯て炭酸を驅逐した蒸溜水は④⑤⑥間を循環するのであるが、此の様にして水速 1 秒 1 cm の速さで、一定の氣體を溶存水を不絕、試料面に送ると謂ふ仕掛けになつてゐる特長を有するのである。即ち(3)に於ける實驗よりも遙かに正確に酸素の濃度に依る影響を研究する事が出来る筈である。又水は適當に處理した蒸溜水を使用し、鑄鐵、アルムコ鐵及び含銅鋼3種類の試片を取りて、各材料に就き種々の酸素濃度にて一つの

第6圖 點蝕と受働態の研究装置



- A 試験片挿入器
- B 瓦斯溶解槽
- C ステンレス製ポンプ
- D 流量計
- E 加熱器
- F リレー
- G レギュレーター
- H 冷却管
- I 煮沸容器
- J 供試水
- K 混合瓦斯容器
- O 洗滌瓶
- P 同上
- Q 同上
- R 瓦斯流量计
- S 試料
- T 温度計
- U 瓦斯逸出瓶
- M 水頭

<sup>25)</sup> B. E. Roetheli: Ind. Eng. Chem. 1931. 1010.

<sup>26)</sup> Heyn, & Bauer: Mitt. Kgl. Mat. Prüf. 28. 1910. 62.

<sup>27)</sup> J. N. Friend: J. Chem. Soc. 1921. 932.

<sup>28)</sup> E. C. Groesbeck: Proc. A S T M. (preprint) 1931.

試験期間を 48 時間とし、連続作業を行ひ、此の間温度は  $28 \pm 0^\circ\text{C}$  に保つ事が出来た。

**2. 酸素と Ph 値の影響** 結果に付いて見る時は、酸素の少ない場合は各試片全面に互り、一様に腐蝕せられ酸素量 8cc 以上になると部分的腐蝕が起つて居り、20cc にもなると點蝕の現象が起つて居て、腐蝕せざる面は緻密な酸化皮膜面で蔽はれ、紫色に變じてゐる事が明かに觀察出来たのである。

次に時間的に腐蝕の状態を觀察せしものを、アルムコ鐵に就て記載すると  $\text{O}_2$  量 2cc の場合は一様に侵されるから、問題はないが 8cc の場合は実験のスタート後 3 時間目頃より試片表面に點蝕が起り、此の蝕損面は、漸次擴大して 48 時間目には、約 70% の面積を占めるに至り、腐蝕せられぬ部分は金屬光澤を保有してゐる。然るに  $\text{O}_2$  16cc の場合は點蝕が 8cc の時よりも遅れて起り、最終時に於ける腐蝕面積は 8cc の場合より少い。更に 20cc  $\text{O}_2$  の場合は點蝕が遅れて 7 時間目頃に初めて見られる。此の數も少く、腐蝕せられない部分は淡紫色になる。

其の結果は第 5 表の如くであるが、表中第 3 行の腐蝕量

第 5 表

番號	材 料	全減量 $\text{mg}/\text{dm}^2$			$\text{O}_2$ 量 $\text{cc}/\text{l}$	Ph	腐蝕面 概算%	眞正腐 蝕量 $\text{mg}/\text{dm}^2$	備 考
		1	2	平均					
I	E アルムコ鐵	63.3	68.6	65.9	1.5~2.0	7.0	85~95	73.2	略一様腐蝕 同上
	G 含銅鋼	50.5	56.5	53.5	1.5~2.0	7.0	85~90	60.0	
	H 鑄鐵	113.3	110.2	111.7	1.8~2.2	7.0	100	111.7	
II	E アルムコ鐵	252.8	262.0	257.9	6.5~7.5	7.0	65~75	367.7	部分腐蝕 點
	G 含銅鋼	65.1	75.4	70.2	6.5~8.0	7.0	15~25	351.0	
	H 鑄鐵	310.0	312.4	311.2	5.0~8.0	7.1	85~95	345.7	
III	E アルムコ鐵	211.5	222.3	216.9	14~16	7.0	45~55	433.8	點 蝕
	G 含銅鋼	73.7	85.0	79.3	14~16	7.1	15~20	440.5	
	H 鑄鐵	308.2	315.1	311.6	14~16	7.1	75~85	389.5	
IV	E アルムコ鐵	153.9	179.2	166.5	20~22	7.0	35~45	416.7	何れも點蝕又は 部分腐蝕、腐蝕 せぬ部分紫色
	G 含銅鋼	97.3	85.4	91.3	20~22	7.1	15~20	500.7	
	H 鑄鐵	160.7	195.2	177.9	20~22	7.1	45~55	355.8	

は試片全面に互り腐蝕せられたものと假定して計算したものであつて、含銅鋼を除くものは Sine 曲線を描くのであるが、事實腐蝕せられた面を概算して之を基礎として算出する時は、眞正の面積當りの蝕損量が出る。之等の關係を第 7 圖及び第 8 圖で表はすと實に面白い結果が得られる。

外見上鑄鐵は蝕損多く、含銅鋼が少ないが、正確な意味から言ふと第 8 圖の様子に正反對の結果となる事が判る。即ち此の場合、酸化皮膜で蔽はれた面、言ひ換へれば、腐蝕に對して受働状態になつてゐる面積を計算せねばならぬ事が判る。

最後に炭酸を含む水の影響であるが、此の実験は前と同様な装置に依り  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  互斯混合物を使用した。即ち酸素量を 8~10cc に保ち Ph 値を 5.6~6.0, 5.0~5.2 及び 4.1~4.5 の状態で全腐蝕及點蝕の關係を研究した結果、各材料を通し、一般腐蝕量は Ph 5~7 では變化がなく Ph 4.5 に至り増加する結果を得た。即結局 Whitman 氏<sup>29)</sup>の結果と同様であつた。

但し、特記して置く事は Ph 5~6 の間で含銅鋼には酸化皮膜の面を残してゐたが、鑄鐵及びアルムコ鐵に至りては前回と異なり金屬光澤面及び酸化皮膜面が殆んどなかつたと言ふ事である。

### V. 諸實驗結果の考察

以上可成り廣範圍に亘つた實驗結果を纏めて多少推理を加へ考察を試みる事とした。

#### 1) 酸素と電位差及び保護皮膜關係 實驗 III の③に於ける結果

は酸素の濃度高き程初期の電位差は低位になる。

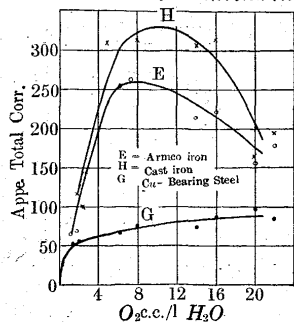
之と同じ現象を④の實驗水準下に於ける現象で見受けられる。

然るに IV の實驗結果を表した第 7 圖によると、含銅鋼アルムコ鐵及び鑄鐵は夫々酸素濃度 3cc, 7cc, 10cc 程度で曲線上大きな偏差を起してゐる、之以上では特種な酸化皮膜で奄はれてゐて其の面積も算出出来るのである。

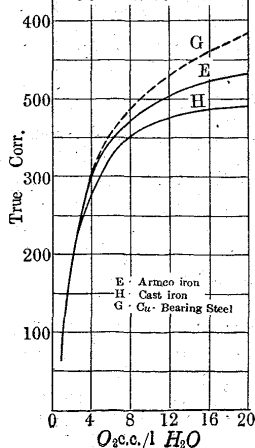
此の 3 つの現象を比較考究する時は、酸素の濃度大なる程材料表面の電位差が低位になる事即ノールになると云ふ事は、特種な皮膜の生成によるものなるべく、鐵の溶出

<sup>29)</sup> N. G. Whitman: Ind. Eng. Chem. 16. 1924.

第 7 圖 見掛の酸素腐蝕曲線



第 8 圖 眞の酸素腐蝕曲線



に對して保護皮膜を作つてゐて、所謂受働状態になつてゐると推定せられる。

然し其の受働状態の程度は酸素が試片の表面を包む量、時間、及び材料の特性に關係する事勿論であつて、此點を考へた著者の實驗結果よりすれば受働状態は酸素の直接酸化によるものと見られる。

2) 點蝕は不均一受働状態の結果 上述 III 及び IV の諸實驗に於て、部分腐蝕乃至點蝕は何れも酸化皮膜面の存在せし場合に起つて居た。

此結果より點蝕は酸化保護皮膜の不均一換言せば受働状態の不均一結果と云ふ事になる。

唯何故如斯き結果となるかと云ふに IV の實驗結果より見る時は一度出來た皮膜が  $H_2$  の爲に複極せし點が考へられる。又 III の實驗結果よりする時は酸素の不均一分布によるものと考へられる、従つて材料により酸素の濃さに感受性の多い含銅鋼が此現象著しく。鑄鐵は相反すると云ふ事になる。

何れにしても不均一受働状態は流電作用を伴ひ陽極の腐蝕は助長される。自然水中で陰極面即受働状態の面にスケールの沈析せしは此の流電作用を證明するに足ると思ふ。

3) 受働状態と一般腐蝕 受働状態の面積を測定し之を考慮に入れると、此の場合流電作用の影響はあるけれ共、とにかく酸素量に比例して、鐵の腐蝕量は多くなると云ふ事は、第 8 圖に示す如くであつて前記 Groesbeck 氏<sup>30)</sup>又は Heyn 及び Bauer 氏<sup>31)</sup>の實驗、更に Friend 氏<sup>32)</sup>のコロイド説を稱へた原因が皆見解の相異であると思ふ。

## VI. 總 括

以上述べ來つた事柄を一括して簡明に記載する。

1) 此の研究は滿洲の特種地方に於ける水管又は汽罐の煙管等が、部分的腐蝕乃至點蝕現象の甚しい原因を探究する目的で行つたものであるが、同時に種々な材料を使用し其特性を見出す事に努めた。但し 10 日間迄に於ける諸現象の測定又は觀察の結果であるから、之が直ちに水道用材料の選擇になるとは思はない。

2) 金属材料としてはアルムコ鐵、鑄鐵、共析炭素鋼及び含銅鋼を適當に熱處理して研磨面に就て、又水は自然水

三種の外に蒸留水及び食鹽水を使用した。

3) 研究の一方法として種々な條件で材料表面各部分の電位差の測定を行ひ又同時に觀察を試みた。

4) 電位差の測定に就ては、水の Ph 値、含存鹽及測定時に於ける、電流密度に特別な注意を拂つた。

5) 水中に酸素の溶存しない場合の電位差測定の結果は順次溶け易いものより、鑄鐵、共析炭素鋼、アルムコ鐵及び含銅鋼となつて從來研究された順序と變る所はなかつた。

6) 然るに、水の Ph 値を 6.5~7.1 にし、食鹽 N/100 溶液中にて電位差測定時の電流密度 0.05 Micro Amp./cm<sup>2</sup> 以下の條件に制限して、酸素の濃度が諸材料の電位差に及ぼす影響を研究した結果は、特種な現象を明にする事が出來た。

7) 即之等多數の時間電位差曲線に於て、或る時間の斷面を採つて、材料別に酸素、電位差曲線を作ると、酸素 2~15 cc/l. H<sub>2</sub>O の間では、含銅鋼の電位差、酸素關係は略々直線的に大きな變化があるに反し、アルムコ鐵は同じく直線で示せるけれ共變化が小さい。

又共析炭素鋼及び鑄鐵は 2~10 cc 範圍内では殆ど酸素濃度の影響差なく 15 cc に至つて急に變化を示す。

8) 含銅鋼、鑄鐵及びアルムコ鐵に就て、水準直下部とより下方部の電位差を測定した結果は、何れの材料も直下部の方がノーブルである事、特に含銅鋼が此の現象の著しい事及各材料共、自然水の場合には此のノーブルな部分にスケールの沈析してゐる事實を確めた。

9) 材料自體の不均一性による表面各部の電位の差違は特種な例外はあるとしても供試材料の範圍では極めて小さい事を知つた。

10) 自然水では其の水質が之に挿入した試片表面各部の電位差を異にする一原因となる事を確めた。

11) 研究の他の方法として、一定時間に亘り恒に一定の氣體を溶存する水を供給する装置により Ph 値及酸素の濃さを種々に變へた水が、保護皮膜面の生成乃至點蝕現象に及ぼす影響を研究した。

12) 一般腐蝕及び酸素濃度の關係は、何れの材料もある酸素濃度迄は腐蝕は直線的に増加するけれ共、遂に偏差を起す點に到達して、此點以上に於ては試片が特種な酸化皮膜で奄はれてゐる事を確め又其の保護皮膜のある面積を測定した。

13) 結果より見ると酸化皮膜面が著しかつた材料に限り

<sup>30)</sup> E. C. Groesbeck: 前掲

<sup>31)</sup> Heyn. & Bauer: 同

<sup>32)</sup> J. N. Friend: 同

點蝕現象を伴つてゐる事及時間的に見ると酸素の濃度高きもの程點蝕のスタートが遅れる事を知つた。

14) アルムコ鐵に於て酸素 8cc 前後の場合 Ph 6~7 では點蝕を起したが、炭酸の存在で 5~6 Ph 値に於ては酸化皮膜の面も出來ず従つて點蝕も認め得なかつた。

15) 保護皮膜のある面を算出して酸素と鐵の蝕損關係を圖表にすると、直線ではないが、蝕損は酸素の濃度に比例して多くなる事が分つた。

16) 以上諸實驗による測定又は觀察の結果より考察を試み、次の推定を下し得た。

即鐵及鋼が水中に於ける初期の受働状態は、酸素の直接酸化による皮膜の生成であらうと云ふ事、點蝕は材料表面に於ける不均一な受働態の結果であると云ふ事。

不均一受働態の生成原因の主なるものは2つ考へられ、

其の1つは一度出來た受働態面の一部が水素により還元復極せられると云ふ事、其の2は酸素の不均一分布により部分的受働態を起すと云ふ事。

何れにせよ不均一受働態は流電作用を起し陽極面の蝕損を助長させるが、自然水中に於ては陰極面及受働態面にスケールを沈析する、之は流電作用の一證明になると云ふ事、點蝕現象を供試材料に就て見る時は含銅鋼、アルムコ鐵共析炭素鋼及鑄鐵の順序になつて含銅鋼が最も甚しいが、之等の順序の出來た原因は酸素の直接酸化に關係してゐると云ふ事。

此の研究に當つて實驗の援助をせられた千葉喜美、蘆田春行及山田謙二郎君の勞を多とし此處に感謝の意を表す。  
(昭和8年1月31日、滿鐵、中試、沙研、化學冶金室)

## 電弧溶接法による溶着金属の電磁氣的性質に就て

(日本鐵鋼會第 11 回講演大會講演)

岡 田 實\*

ON THE ELECTROMAGNETIC PROPERTY OF THE DEPOSITED METAL IN ARC WELDING.

Minoru Okada.

**SYNOPSIS** :—In this experiment author used various type of commercial electrodes and special made electrodes which were added Silicon, Aluminum, Phosphorus and Manganese in the coating material. The deposited metal from these electrodes were tested to find the electromagnetic property, mechanical property and change of these properties before and after aging and annealing. The results of this investigation are as follow:

1. The electric resistivity of the deposited metal from the low carbon bare electrode was comparatively small. Therefore it is suitable to weld the electric circuit. But the mechanical quality of the weld metal deposited from the bare electrode was inferior to that deposited from the covered electrode.

2. In the case of the magnetic circuit welding the deposited metal must have high permeability, low hysteresis loss and high electric resistivity. For these purpose it was applicable to use the electrodes that were coated with the proper quantity of silicon and manganese. However manganese itself is not directly to afford the good effects to the magnetic property of the deposited metal but it reduces the contamination of air to the deposited metal.

3. The deposited metal from the phosphorus coated electrode was a little better than that from the bare electrode. It was, however, so brittle that was readily cracked by light hammering. The iron aluminum alloys were similarly to the iron phosphorus alloys except under the critical quantity of aluminum.

4. The deposited metal in arc welding possessed in general the conspicuous aging property. However it was so much improved that hysteresis loss increased with time as little as negligible if the electrode had coated with silicon and manganese.

5. The magnetic characteristics of the deposited metal were much affected by the cooling rate of the metal, especially, below 500°C.

6. The deposited metal from the manganese coated electrode developed the high tensile strength and that from the silicon coated electrode developed the high impact resistance. The deposited metal from the covered electrode with silicon and manganese had the superior mechanical properties.

7. Author indicated the microstructure of deposited metals from the various type of the coated electrode. In the presence of silicon, the grain size was large. But if the manganese had been added to the electrode, grain-size of the deposited metal was fine. Up to the quantity of phosphorus reached 0.5% in deposited metal, author found the characteristic sharp needle structure in it.

8. The welded metal of the low carbon steel by the atomic hydrogen welding process possessed the good electromagnetic and mechanical properties. But it had a considerable aging effect in magnetic characteristics.

9. The silicon coated electrode was practically impossible to be deposited by the electric arc process on account of the large globule of the electrode dropped down. However the silicon and manganese coated electrode was possible to obtain the deposited metal with some difficulties.

\* 大阪帝國大學工學部