

## 鑄鐵の腐蝕現象 (第三報)

## 鑄鐵の腐蝕機構に関する諸實驗

(日本鐵鋼協會第16回(昭11, 10)第17回(昭12, 4)講演大會講演)

多賀谷正義\*

THE CORROSION OF CAST IRON (3rd Report)  
ON THE MECHANISM OF CORROSION OF GRAY CAST IRON.

Masayoshi Tagaya

**SYNOPSIS:**—In the previous reports the corrosion tests of many kinds of cast iron having various compositions and structures were carried out, and determined that the corrosion amount in a dilute nitric acid solution (0.5 N) is very small with the gray cast irons these contain free ferrite or greater amount of sulphide in pearlite matrix, this kind of gray cast iron evolves a pretty amount of gas in such a dilute nitric acid while the gray cast irons of pearlite matrix do not evolve any gas in the nitric acid solution of the same concentration. Then the rate of evolution of gas was measured and the chemical composition of the gases were determined. The gases evolve always periodically and greater part of them are hydrogen. From this fact and other experimental results, the writer concluded as following. In a dilute nitric acid gray cast iron first evolves hydrogen as a result of the electrolytic action caused by graphite (Cathode) and ferrite (Anode) while the ferrite is anodically oxidized and temporarily brought to passive state, so that the dissolution ceases. In the next stage the passive state is destroyed by the acid and direct reaction between iron and nitric acid takes place, in this stage ferrite is severely attacked but non gas is evolved and instead of hydrogen ammonia and hydroxylamine these are soluble in the solution or complex iron salt are formed.

In the 3rd stage hydrogen is evolved again by electrolytic action as the former case. These changes are repeated periodically in the progress of dissolution of gray cast iron in a dilute nitric acid.

In another experiment the electrode potentials of various structural constituents of gray cast iron were measured in a normal ferrous chloride solution against the normal calomel electrode at 30°C. The results are as following; graphite cathodically treated in 1N hydrochloric + 0.2750<sup>v</sup>, Fe<sub>3</sub>C - 0.2357<sup>v</sup>, Fe<sub>3</sub>P - 0.2971<sup>v</sup>, MnS 0<sup>v</sup>, FeS - 0.3600<sup>v</sup>, [60% MnS+40% FeS] (solid solution) - 0.4407<sup>v</sup>. Also the E. M. F. of galvanic cells consist of ferrite and one of these constituents were measured in 0.5 N hydrochloric acid solution at 30°C, and the following results were obtained; graphite<sup>+</sup>-ferrite<sup>-</sup> 0.9810<sup>v</sup>, graphite<sup>+</sup>-ferrite<sup>-</sup> (containing 0.34% Cu) 0.9535<sup>v</sup>, Fe<sub>3</sub>C<sup>+</sup>-ferrite<sup>-</sup> 0.3508<sup>v</sup>, Fe<sub>3</sub>C<sup>+</sup>-ferrite<sup>-</sup> (containing 0.34% Cu) 0.3064<sup>v</sup>, Fe<sub>3</sub>P<sup>+</sup>-ferrite<sup>-</sup> 0.2100<sup>v</sup>, [MnS+FeS]<sup>+</sup>-ferrite<sup>-</sup> 0.3260<sup>v</sup>.

In the 1st and 2nd report the writer concluded that gray cast iron dissolves in a dilute hydrochloric acid mainly with the electrolytic reaction caused by local galvanic cells consist of ferrite and graphite or other noble constituents. These present experimental results agree with the former results of corrosion test as described in the previous reports.

ON THE PERIODIC DISSOLUTION OF GRAY CAST IRON IN A DILUTE  
NITRIC ACID. (Supplement Report)

**SYNOPSIS:**—An electrolytic iron and a graphite electrode both having 1 cm<sup>2</sup> of exposed area and 1 cm apart each other were immersed in the nitric acid solutions of various concentration, and an external E. M. F. was applied to acts the iron as anode and the graphite as cathode. The potential difference between two electrodes and the current in the circuit were measured. The current densities (mA/cm<sup>2</sup>) to cause the anodic passivity of pure iron in nitric acid solutions of various concentration were as following; 0.5N 300 mA, 1N 1.070 mA, 2N 1.320 mA, 3N 1.730 mA, 4N 1.230 mA, 5N 515 mA, 6N 220 mA. Self-E. M. F. and self short circuiting current of the iron and graphite cell above mentioned in 0.5N nitric acid solution were 0.95<sup>v</sup> and 65 mA/cm<sup>2</sup>.

From these experimental results, when ferrite and graphite are finely distributed such as gray cast iron, the density of current which naturally flows through a ferrite and graphite cell in a dilute nitric acid solution such as 0.5N, must exceed the previous value to cause anodic passivity of ferrite.

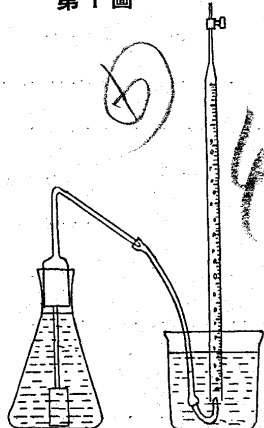
\* 大阪帝國大學

並 33

### I. 鑄鐵に對する硝酸の作用

純鐵或は炭素鋼に對する硝酸の作用に就いては 19 世紀の後半から今日に到るまで多數の人々によつて稍詳細に研究せられてゐるが、鑄鐵に就ては著名な發表は見當らない。著者は既報に於て、多種の鑄鐵の稀硝酸中の腐蝕量を調べた結果種々の事實を見出し得たが、これ等の事實を更に少しく追究して説明を試みたいと考へて先づ以上の實驗で使した 0.5N 硝酸の外種々の濃度の酸中に鑄鐵を浸漬しガス發生の狀況及び發生ガスの分析その他の實驗を行た。その結果顯著な事柄は從來知られなかつた 0.5N 附近の稀硝酸中に於ける周期的ガス發生現象が稀硝酸中に於ける腐蝕減量の少い鑄鐵に起り而もそのガスの組成は大部分水素であることである。以下此れに就いて詳細に述べたい。

第 1 圖



究せられてゐるが、鑄鐵に就ては著名な發表は見當らない。著者は既報に於て、多種の鑄鐵の稀硝酸中の腐蝕量を調べた結果種々の事實を見出し得たが、これ等の事實を更に少しく追究して説明を試みたいと考へて先づ以上の實驗で使した 0.5N 硝酸の外種々の濃度の酸中に鑄鐵を浸漬しガス發生の狀況及び發生ガスの分析その他の實驗を行た。その結果顯著な事柄は從來知られなかつた 0.5N 附近の稀硝酸中に於ける周期的ガス發生現象が稀硝酸中に於ける腐蝕減量の少い鑄鐵に起り而もそのガスの組成は大部分水素であることである。以下此れに就いて詳細に述べたい。

その結果顯著な事柄は從來知られなかつた 0.5N 附近の稀硝酸中に於ける周期的ガス發生現象が稀硝酸中に於ける腐蝕減量の少い鑄鐵に起り而もそのガスの組成は大部分水素であることである。以下此れに就いて詳細に述べたい。

1. ガス發生狀況 既報の實驗に供した試料の内代表的と考へられるもの數個を選び室温に於て 0.5N 及 1N, 2N, 3N, 4N, 5N 等の硝酸水溶液中に浸し發生するガス量を 5 分等に測定した。

實驗裝置は第 1 圖に示す様に容量約 300cc の摺合せ口三角フラスコに 300cc の酸液を入れ試料は前の實驗)と同様、その表面を 000 のエメリーペーパーで一様に仕上げ出入を便にするため上部の小孔に細い竹箸を差込み、表面の油脂を除いて酸液中に浸し直ちに蓋をして分析用ピュレットを逆立にし、その中に水と置換してガスを採取し、ピュレットにガスが充分すれば、豫め水を満てある豫備のピュレットにガスを導く、この實驗は昭和 10 年及び 11 年の 3 月中旬から 5 月上旬に行たもので、室温は 18~25°C である。但し硝酸の濃度が増すと反應は次第に激しくなり 3N 以上では急激な反應のため液温は加速度的に著しく上昇し。假へ恒温槽中に浸しても到底一定温度に保つことは困難である。第 1 表は各濃度の硝酸中に於ける 3 時間のガス發生量、及び 0.5N, 3N 5N 硝酸中の試料の減量を示す。表中 4N 或は 5N の欄で○印を附したものは 3 時間以内にガス發生が全く停止し受働態となつたもので

ある。

a. 0.5N.  $HNO_3$  Fig. 1~13 は各試料のガス發生速度測定の結果である。但し所報の試料の外に電解鐵及びそれに磷を加へた試料を追加した。前者は日本電解製鐵製でこれをタンマン爐で熔解し適當量の磷鐵を加へ 900°C で焼鈍し徐冷した、夫々の組成は次の如くである。

	C	Si	Mn	P	S
電解鐵	trace	trace	0.02	0.035	0.025
Fe-P1	—	—	—	0.85	—
Fe-P2	—	—	—	2.11	—

Fe-P1 は純鐵と同様固溶體で Fe-P2 は溶解曲線に沿ふて析出した多量の  $Fe_3P$  を含んでゐる。

測定の結果を見ると普通の鼠鑄鐵乃至パーライト鑄鐵或は炭素鋼、純鐵等はこの濃度では殆んどガスを發生しない然るに珪素含有量が多くて地鐵の出たもの或は特に焼鈍してパーライトを黒鉛化せしめたもの或は地がパーライトであつても硫黄量の多い鑄鐵は多量のガスを發生する。又ガス發生の速度は周期的に増減する。その最著しい例は Fig. 2-6 である。この様にガス發生の甚しいものは、その液の色は殆んど無色透明で實驗の終り頃に漸く黄綠色を帯びる程度である。然るにガスを發生しないか或はその量の少い場合は液は次第に着色し浸漬後數分或は數十分後黒褐色の錯鹽 [ $Fe(NO)$ ] ( $NO_3$ )<sub>2</sub> を器底に生じ、その量を増すと同時にその一部は分解して液全體が次第に褐色となつてくる炭素鋼、純鐵も同様である。又ガス發生量中間のもの例へば AI, KEI, SP6, KASP'6 等の如きものでは、ガス發生曲線の谷の部分に於て、錯鹽を生じ液は着色するが、再びガスが出始めると錯鹽は漸次分解して液も褪色してくる、或る時間後ガス發生が全く衰へると共に再び錯鹽を生じ液の色は次第に濃くなる。又注目すべきことは、ガス發生量の多い試料は何れも既報の實驗に於て硝酸中の腐蝕量の少なかつた試料である。即ち大體に於てこの實驗のガス發生の多少と既報の腐蝕減量とは逆の關係を保てゐる。

Fig. 7-9 はマンガ、磷、黒鉛含有量の變化とガス發生量の關係を見るため行た實驗の結果であるが、マンガは殆んど影響がない。磷の増加は多少ガス發生量が多くなる。黒鉛の影響は Fig. 1 の AI, KA, HO<sub>3</sub> と Fig. 9 の G2, KAC1, HC2 を比べると黒鉛の減少は稍ガス發生量を増してゐる。然しこれ等三成分の變化は 0.5N  $HNO_3$  中のガス發生量の多少には餘り關與しない。

Fig. 10 は組織の變化とガス發生の關係で黒鉛とフェラ

1) 鐵と鋼 23 (昭和 12 年) 656

イトからなる K1 は周期的に多量のガスを出す。パーライト地の K3, K5 は殆んどガスを出さないが K6 の如くレデブライトを含んだものは多少ガスを発生する。Fig. 11 は實地工場で作った鑄鐵であるが MA3, MA1 の可鍛鑄鐵及び硫黄を多く含む KU5 は多量のガスを出す。Fig. 12 では純鐵に燐を加へたものは、多量のガスを発生する。而も液は始終殆んど無色透明である。Fig. 13 は珪素を 5% 及び 8% を加へた鑄鐵で OS7 では OS6 と略同量のガスを出す。OS8 では全くガスは出来ない。又液は常に無色透明である。

b 1N.  $HNO_3$  Fig. 14-23 はガス発生曲線を示す。これを通覽すると 0.5N で多量のガスを発生したものはその量が減じて来る。一方浸漬時間の後半期に於て別途に激しいガスの発生が起る。この兩者は後述の如くガスの組成が異り、全く別個の反應に依るもので、今前者を第一段のガス発生、後者を第二段のガス発生と名づけておく。液の色は第一段のガス発生甚しい OS'5 SP'6 等の試料でも 0.5N の時よりも濃く底部に於ては、濃黄色となる。それよりもガス発生少い試料例へば KR4, SP6, OS6 等では更に濃く多少の錯鹽を生ずる。

その他全體のガス発生量の少いものでは多量の錯鹽を生じ液の色も濃くなる。

第二段のガス発生甚しいものは多量の錯鹽を生ずるのみならず液全體が褐色を帯びる一般に第一段のガス発生多量の試料は第二段の反應を起し難い、又黒鉛量の多いもの或は黒鉛の微細なものは第二段の反應が起り難い逆に黒鉛片の粗いもの ( $HO_3$ , KE1, KRI 等)、黒鉛量の少いもの (HC2, N3 等)はこの反應を起す、Fig. 17 で見る如くマンガン量が少いとこの反應を起し易い。Fig. 18 を見ると燐の含有はこの反應を多少増すが、その影響は少い。Fig. 19 では K1 は終始第一段の反應で経過するが普通のパーライト鑄鐵である K3 では後半期で第二段の反應が激しくなる。K5 では更に黒鉛が減ずるためこの反應を起し易くなり K6 K7 と游離セメントイト即ちレデブライトが出てくると、この反應は少くなる。

Fig. 22 に示す如く純鐵はガスを発生しないが多量の錯鹽を生じ液は褐色となり甚しく侵される。炭素鋼は後半期に於て相當ガスを出す。

Fig. 23 で OS7 は主として、第一段のガス発生を起すが終期に於て僅かに第二段の反應がある。従て多少の錯鹽

を生じ液も着色する。OS8 では液は殆んど無色で兩反應共に起り難い。

c. 2N  $HNO_3$  Fig. 24-28 は測定の結果である。第一段は反應は殆んど全くなり、第二段反應が更に激しくなり、後半期から前半期に擴がってくる。試料の組織及び成分とガス発生層の關係は 1N の第二段の反應と同様である。即ち焼鈍して黒鉛化せしめたもの、珪素量多く黒鉛化の進んだもの硫黄量の多いもの黒鉛片の微細なもの (OS 系試料) マンガン量の多いもの (M5, B2) 等はガス発生は少く、これと逆の KE1, A1, HO3 (黒鉛片大) O (低マンガン) SP1 (低硫黄) 等は多量のガスを出す、Fig. 28 に見る如く 2N になると純鐵の方が炭素鋼より反應が激しくなる。

d. 3N  $HNO_3$  Fig. 29-38 に示す如く、何れも激しい第二段のガス発生をなす。AI, KE1, O, HO3 等は後半期に於てガス発生は次第に衰へてくる、KA3 ではかゝることなくガス量も少い。これは銅含有量のためと思はれる。KM1, KM4 も同様である。第一段のガス発生多量ものは一般にこの場合ガス発生は少い、然しやや詳細に述べれば Fig. 30 の 31 に見る様に珪素含有量の多いもの焼鈍したもの硫黄の多いもの等は全期間を通じてガス発生は少い。然し高珪素のものは終り頃になってガス発生が甚しくなる (OS6) OS7 も OS6 と同様であるが OS8 ではガスは全く出ない又 Fig. 31 に見る如くガス発生量に對する硫黄の影響は顯著である。KA, SP'6 は硫黄を多く含むが銅含有のためかガス量は多い。

Fig. 32 ではマンガンの影響が表れてゐる。Fig. 33 を見ると燐共晶を多く含むものは後半期に入てガス発生量が多くなることが判る。Fig. 34 は Fig. 29 に比べると黒鉛量の少いものは全期間を通じて次第にガス発生が加速して行く一方で衰へることがないことを示してゐる。Fig. 35 に於ては黒鉛の少い K5 が最も激しく反應することが知られる。Fig. 36 では MA1, MA3 の可鍛鑄鐵は最初から激しく反應し制定することが出来なかつた。

Fig. 37 に示す様に純鐵は一旦激しく反應するが次第に衰へてくる。炭素鋼と含燐鐵は次第にガス発生を増す一方である。含燐鐵は 1N で一旦ガス量が少くなり、それから 2N 3N と次第にガス発生が激しくなる。3N の場合は液の色は何れの試料も最初錯鹽を生じ、次にこれが分解して液は褐色乃至、赤褐色となる。ガス発生量の多いもの程、錯鹽

の分解が速く行はれ、液の色は濃くなる。勿論總て第二段の反應によるものである。激しいガス發生が起り初めると液温に上昇し、その結果時間の経過と共にガス發生速度は次第に大となることが多い。

第1表にガス發生量測定後の試料の減量を記してあるがこれを見ると0.5Nの場合と異りガス發生量と減量とは全く平行的關係を保てゐる。

e. 4N HNO<sub>3</sub> Fig.39-48 は測定の結果である。この濃度になると鼠鑄鐵の或る種のものを受働態となつてガス發生は全く止る Fig. 39では黒鉛量が多くて細片となり珪素の少い O 及びマンガンの多い B2 が受働態となる一方珪素の多いもの或は黒鉛が粗い A1, KE1, HO3 等は激しく反應する KA 3 は銅を含むためか多量の黒鉛を含むに拘らず受働態とはなり難い Fig. 40 では珪素量の少い

OS1 は焼鈍したものも然らざるものも共に受働態になる。然るに OS5, OS6 と珪素量が増すと受働態となり難い Fig. 41 では硫黄量の多いものは短時間で受働態となる又これ等を焼鈍すると硫黄量の少いSP1は甚しく活性となるが SP6 では焼鈍したものでも受働態となる Fig 42 はマンガンの影響を示す。

この試料は一般に硫黄量が少いためガス發生は止り難いがマンガンの多い方が反應は緩慢である Fig.43 では燐の多いものは受働態となり難いことを示してゐる Fig.44 を Fig.39 と比べると黒鉛量の少いものの方が反應が激しく起ることが知られる Fig.45 では普通の砂型注入のパーライト鑄鐵である K3 は未だ受働態とならないがこれより早く冷却して黒鉛の細かくなつた K5 は既に受働態となる、それよりも黒鉛が減じてレデブライต์が出て來た K6 或ひは殆

んど白銑である K7 になるに及んでガス發生量が増す。Fig.46, 47 では MA1, MA3, Fe-P2, 0.9% C鋼等は何れも激しく反應してガス量の測定は困難である。これに反し鈍鐵は割合に緩慢である OS7 になると Fig.48 に見る如く OS6 と異り明かな周期的ガス發生が起てゐる。OS8 は全くガスを發生しない。又試料の溶解も少い。

4N では液の色は何れの場合も最初は錯鹽を生ずるが直ちに分解し赤褐色を呈してゐる。

f. 5N HNO<sub>3</sub> Fig.49-58 及び第1表は測定の結果である。

この濃度になると殆んど總ての鑄鐵は、受働態となる。唯燐の多い HP4 と白銑である K7 はガス發生が止らない外、可鍛鑄鐵、高珪素の OS7 は激しく反應する。各種

第 1 表

HNO <sub>3</sub> 濃度	0.5 N		1 N	2 N	3 N		4 N	5 N	
	試料	ガス量 cc	減量 g/cm <sup>2</sup>	ガス量 cc	ガス量 cc	ガス量 cc	減量 g/cm <sup>2</sup>	ガス量 cc	ガス量 cc
A 1	47.9	0.1018	29.4	676.5	3,698.7	0.5720	338.6	20.6	0.0614
KE 1	43.5	0.0700	199.0	785.6	2,343.7	0.5460	1852.0 (100分)中止	233.8	0.1232
W 3	7.2	0.1040	—	—	—	—	—	—	—
O	0	0.1140	207.0	1,047.0	458.8	0.2820	89.3	—	—
KA 3	0.4	0.1130	37.1	141.6	481.9	0.689	451.0	12.3	0.0707
A 2	1.6	0.0948	—	—	—	—	—	—	—
HO 3	0	0.1035	289.4	1,336.0	2,444.9	0.6080	2,129.0	28.9	0.0746
B 2	0.8	0.0993	3.4	27.0	39.2	0.1693	54.1	8.1	0.0023
B 3	3.6	0.0927	—	—	—	—	—	32.0	0.0778
T 3	0	0.1019	—	—	—	—	—	22.3	0.0642
OS 1	27.6	0.0975	0	128.8	150.1	0.2531	27.5	11.0	0.0547
OS 5	—	—	—	—	—	—	1,403.9	8.8	0.0600
OS 6	162.9	0.0930	21.3	128.1	384.5	0.3840	802.0 (25分)中止	18.8	0.0911
OS' 1 (anneal)	51.8	0.0990	—	—	95.3	0.2011	22.5	—	—
OS' 5 (anneal)	264.7	0.0970	82.0	53.2	344.0	0.3559	462.9 (75分)中止	113.0	0.1347
Sp 1	0	0.1020	8.1	1,527.0	2,580.7	0.5276	219.3	—	—
Sp 6	38.9	0.1110	9.2	126.3	357.2	0.3870	39.0	—	—
A3 SP1	0	0.1085	—	—	—	—	—	—	—
A3 SP6	157.0	0.0964	—	—	—	—	—	—	—
KR 4	114.8	0.0374	21.5	60.4	414.6	0.3710	96.3	—	—
SP' 1 (anneal)	6.1	0.1055	10.5	456.4	1,935.3	0.6160	135.0(60分) 中止	51.5	0.1137
SP' 6 (anneal)	436.2	0.0930	268.7	106.8	107.4	0.2137	41.2	9.1	0.1150
KASP'6 (anneal)	35.6	0.0915	49.0	278.7	895.0	0.5480	111.5	0	0.0314
M 1	0	0.1240	97.6	396.0	837.0	0.5021	2209.9	2.3(2分)	0.0505
M 5	0.7	0.1070	12.5	53.7	416.4	0.3396	451.3	0	0.0321
KM 1	1.7	0.1200	55.4	—	511.1	0.5817	2520.5	59.8	0.1280
KM 4	0	0.1125	21.0	—	368.0	0.4211	1851.8	34.0	0.1012

第 2 表

試料	6 N	7 N	8 N	9 N	10 N	11 N	12 N	13 N
K 7	ガス発生停止 ガス量 100 cc	ガス発生停止 ガス量 55 cc	受働態となり ガス発生せず					
OS 7	ガス発生激しく 測定不能	最初 3.8 cc 発生以後全く停止						
MA 1	行はず	行はず	約 40 秒にて 17 4 cc のガスを發 生し 10 分後に ガスの發生全く 止む液は綠色	行はず				
MA 3	電解鐵に同じ	電解鐵に同じ	浸漬後發生激し く測定不能衰へ ることなし、温 度高く、液は綠 褐色	周期的溶解なし 液は淡綠褐ガス 發生激し温度高 し	液は淡黃綠より 橙黃色に更に綠 褐色に變るガス の發生激しく浸 漬後約 1 分半に て中止	浸漬後約 5 秒に てガスの發生止 る時間短きため 測定不能		
電解鐵	浸漬後直ちにガ ス發生し猛烈に して測定不能。 溶液は綠色に褐 色あるものとな るに約 2 分間温 度高し	浸漬後直ちにガ ス發生す激しく 發生するため測 定不能。暫時も 衰へることなし 液は綠色にやゝ 褐色がかつたも のとなる約 2 分 間を要す。温度 高し	浸漬後約 30 秒 間に 15 cc のガ ス發生し暫時 (約 4 分) 中止せ る後猛烈に發生 し測定不能。液 は淡綠褐色温度 高し。周期的溶 解と見做し得べ き現象あり約 40 秒間	浸漬後約 1 分間 周期的溶解をな す。液は淡綠褐ガス 發生激し温度高 し	浸漬後約 15 秒 にて周期的溶解 を始め約 1 分間 にて止む。液は 淡綠より綠褐色 に變るガス發生 激しく測定不能 浸漬後約 2 分 にて中止	浸漬後約 5 秒 にて周期的溶解 を起し 45 秒後 に止む。液は黃 綠にて周期的溶 解の止んで後澄 黃色に變り更に 綠褐色となりて ガスの發生激し 2 分 15 秒後中 止	周期的溶解は 30 秒にして一旦止 り直ちに激しく ガス發生す中止	全くガス發生せ ず
0.9% C-鋼	電解鐵に同じ	浸漬後激しく發 生するも約 1 分 後には稍々衰へ それより約 3 分 後には猛烈に發 生し測定不能液 は淡綠褐色温度 高し	約 20 秒にて 1.4 cc のガス發生し 以後はガスの發 生全く止む試料 の表面に赤色の 酸化第二鐵の如 きものを生ず 液。淡黃綠色	ガス發生數秒間 にて止む。 液。淡綠褐色 8 N と同様赤色の 物質を生ず				
Fe-P 2		液。綠褐色とな りてガスの發生 激し中止	液。淡黃綠色→ 橙黃色→綠褐色 となる、ガスの 發生激しく約 1 分半にて中止	8 N のときと殆 んど同様				最初より激しく ガスを發生す (Fe-P1 も同じ)

鑄鐵が受働態となるまでに發生するガス量の多少及び時間の長短とその組織及成分との關係は 4 N の場合と同様である。純鐵は 4 N で一旦ガス發生が衰へるが 5 N になると再び激しくなる OS7 も 4 N の場合よりも非常に急激に反應が起る。

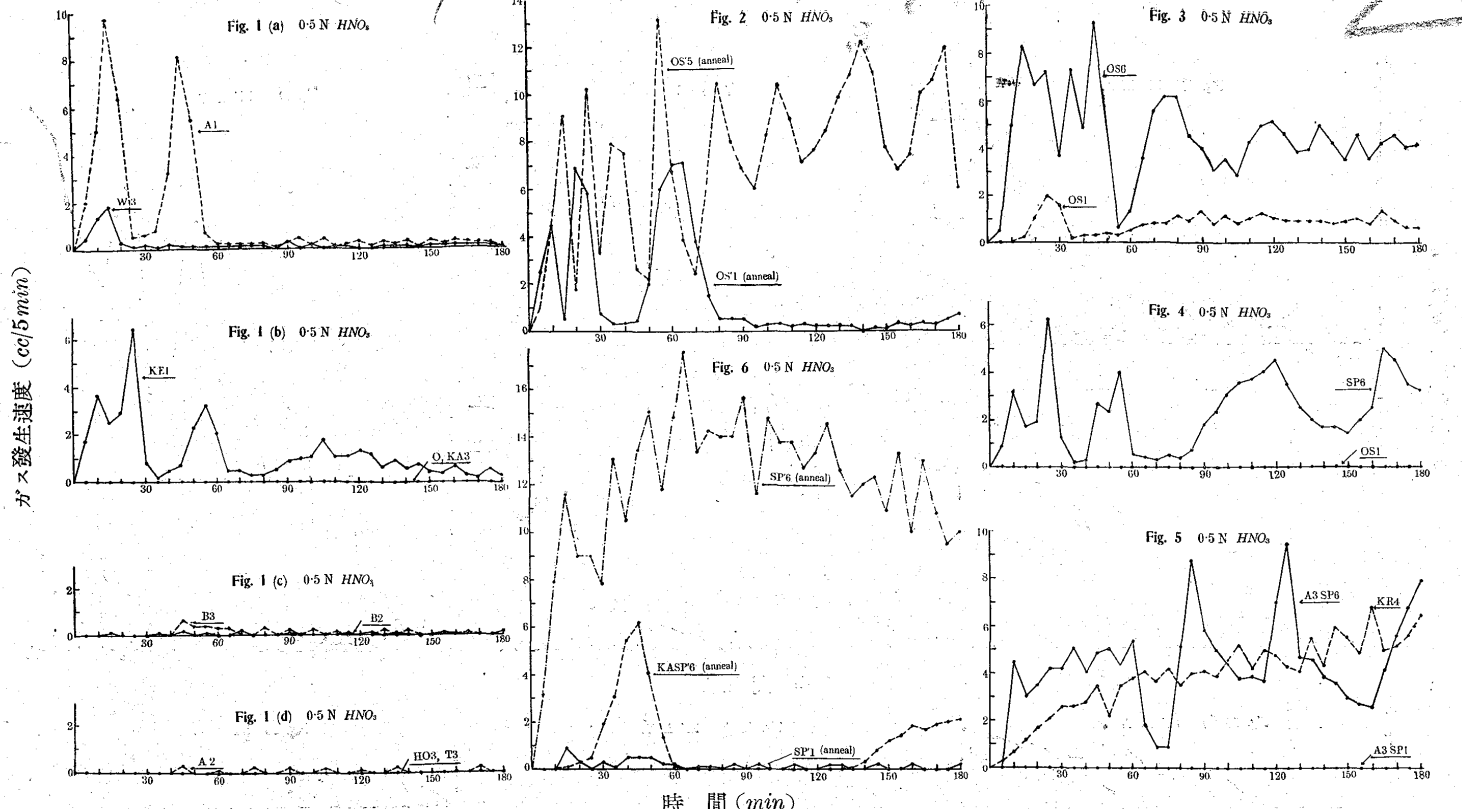
g. 6 N, 7 N, 8 N, 9 N, 10 N, 11 N, 12 N, 13 N,  $HNO_3$  以上に於て受働態とならなかつた K 7, OS7, MA1, MA3, 0.9% C-鋼, 純鐵 Fe-P2 に就いて夫々受働態となるまで試験を行た。その結果は第 2 表の如くである。炭素鋼, 白鉄及び可鍛鑄鐵でも黒鉛が細かく硫黄

量の多い MA1 とは 8 N でガス發生が止り黒鉛の荒い MA3 は 11 N で漸く受働態となる。純鐵は 13 N で止る。然るに純鐵に燐を加へたものは 13 N でも激しくガスを發生する。尙純鐵では 8 N-12 N で浸漬直後或は數秒後數分の 1 秒位の短い週期で周期的ガス發生の現象が起る。

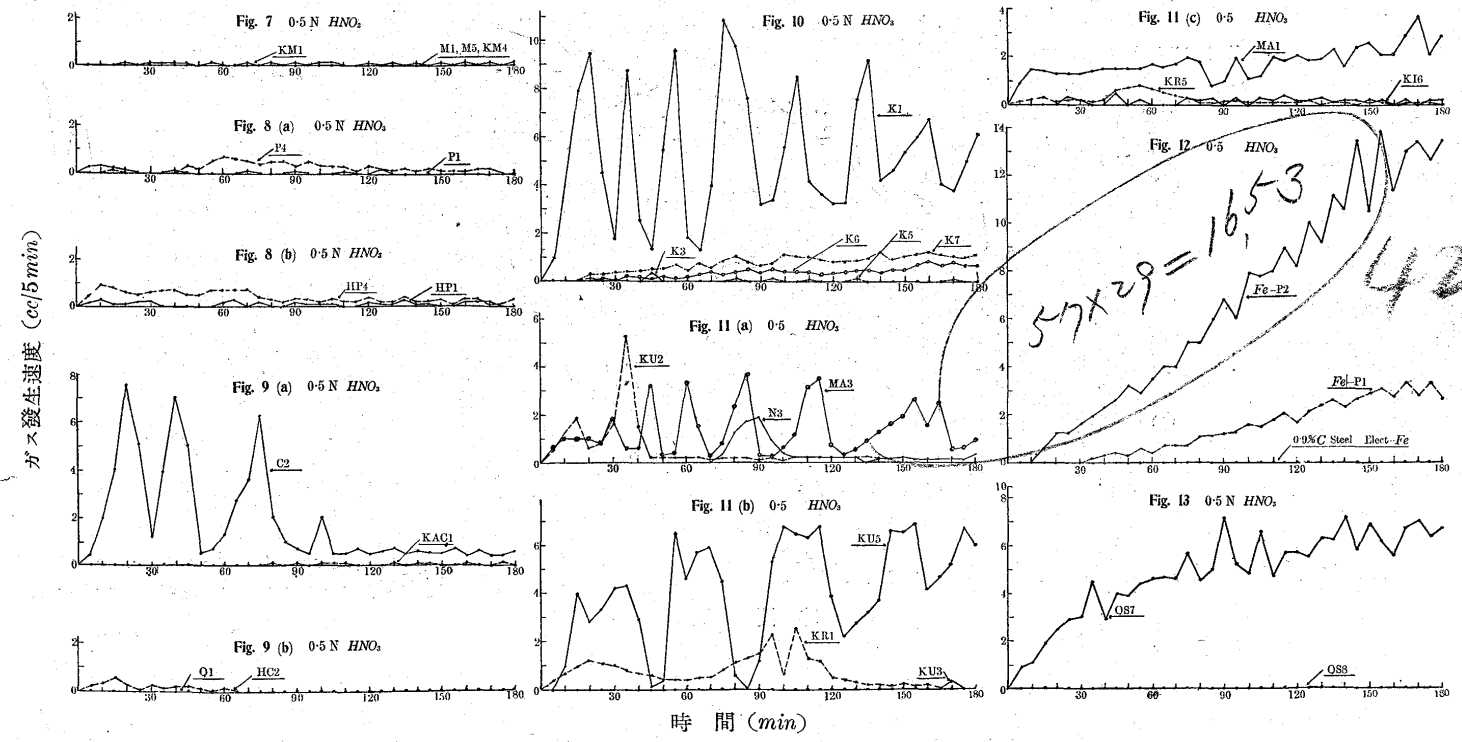
## 2. 發生ガスの組成

a. ガスの採取法 分析用ガスは上の實驗とは別個に採取した。即ち第 2 圖の左方はガス發生用の三角フラスコで、この容量は 300 cc の硝酸と試料を入れて上部に約 20 cc の空間を生ずる程度の摺合せ蓋を有するものである。右

57 X 32 = 18.24 41

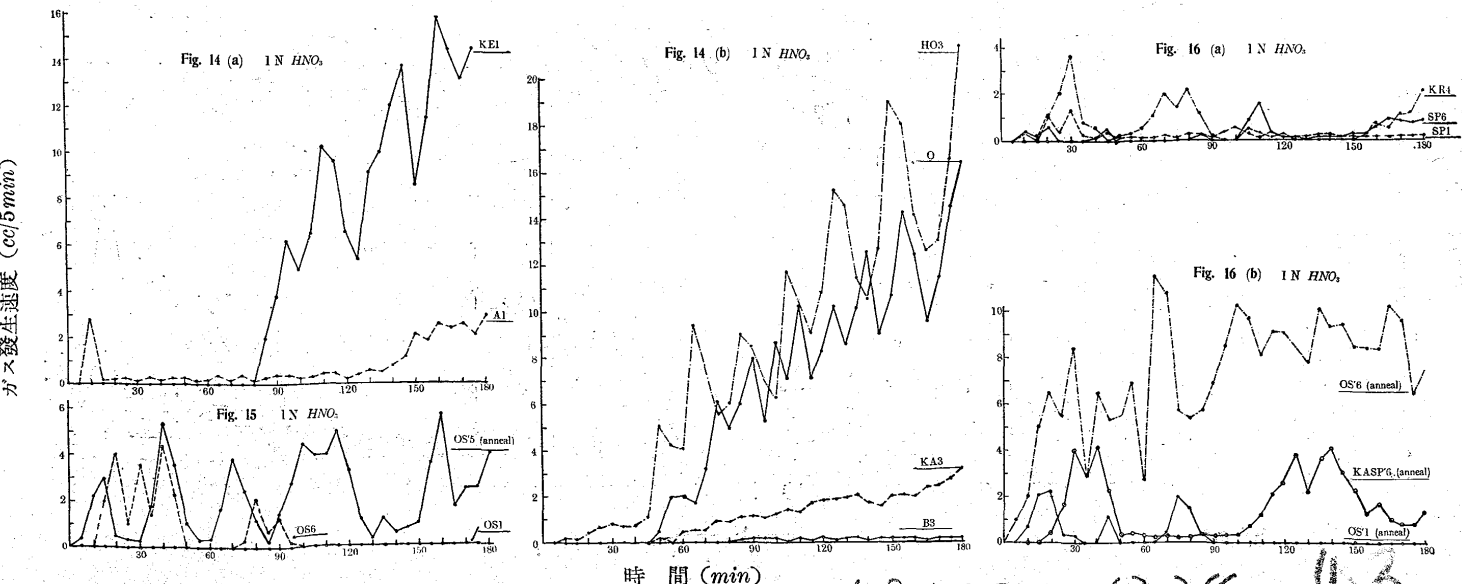


時間 (min)



ガス発生速度 (cc/5 min)

時間 (min)

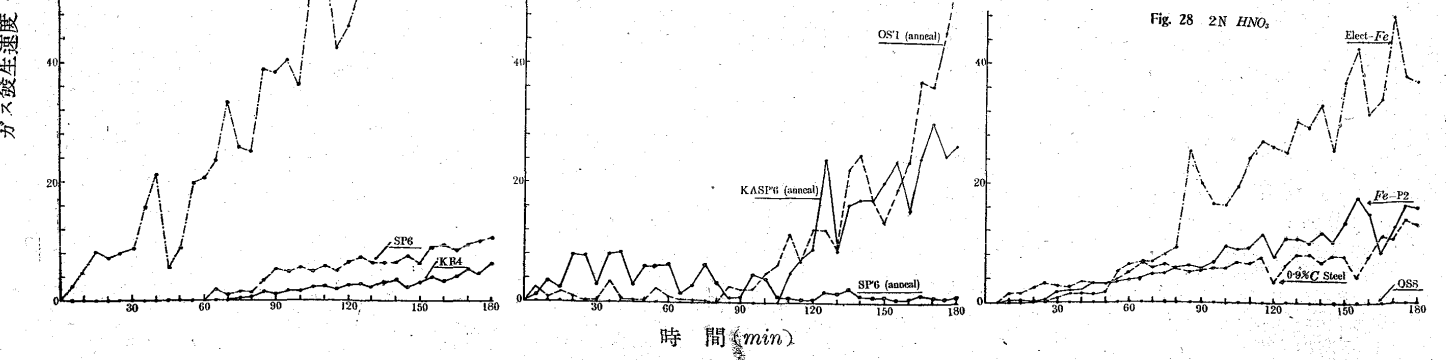
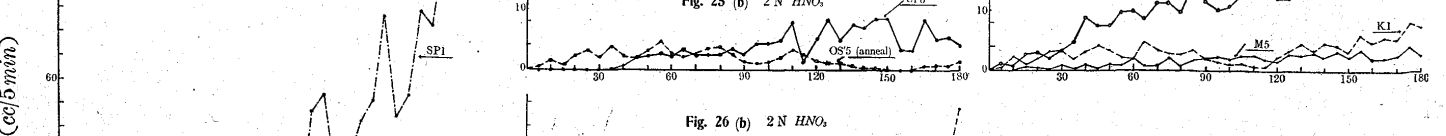
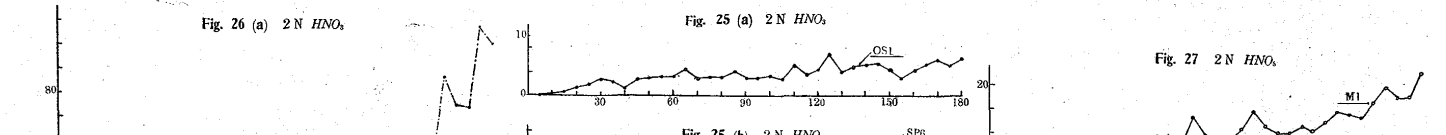
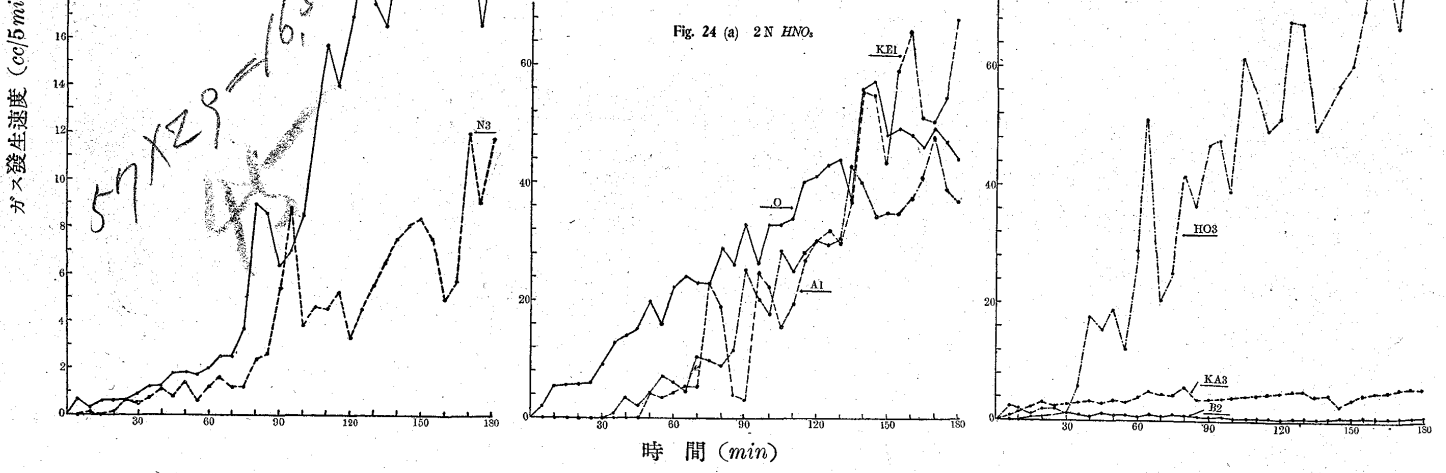
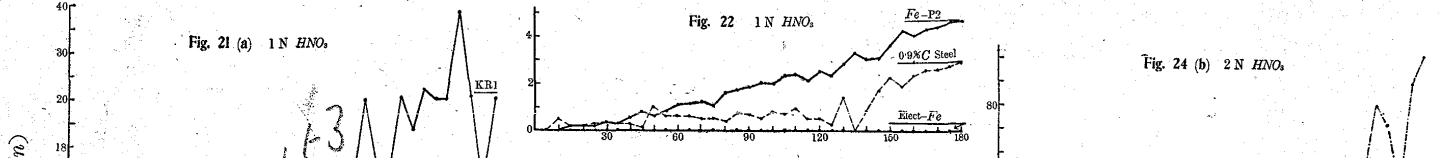
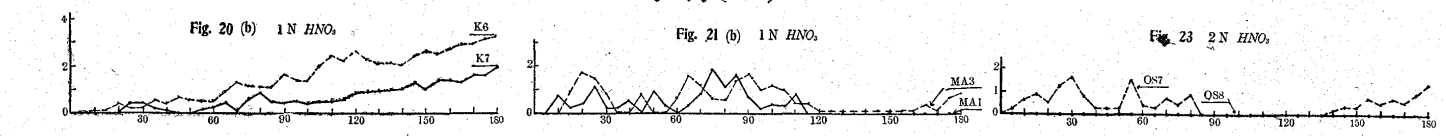
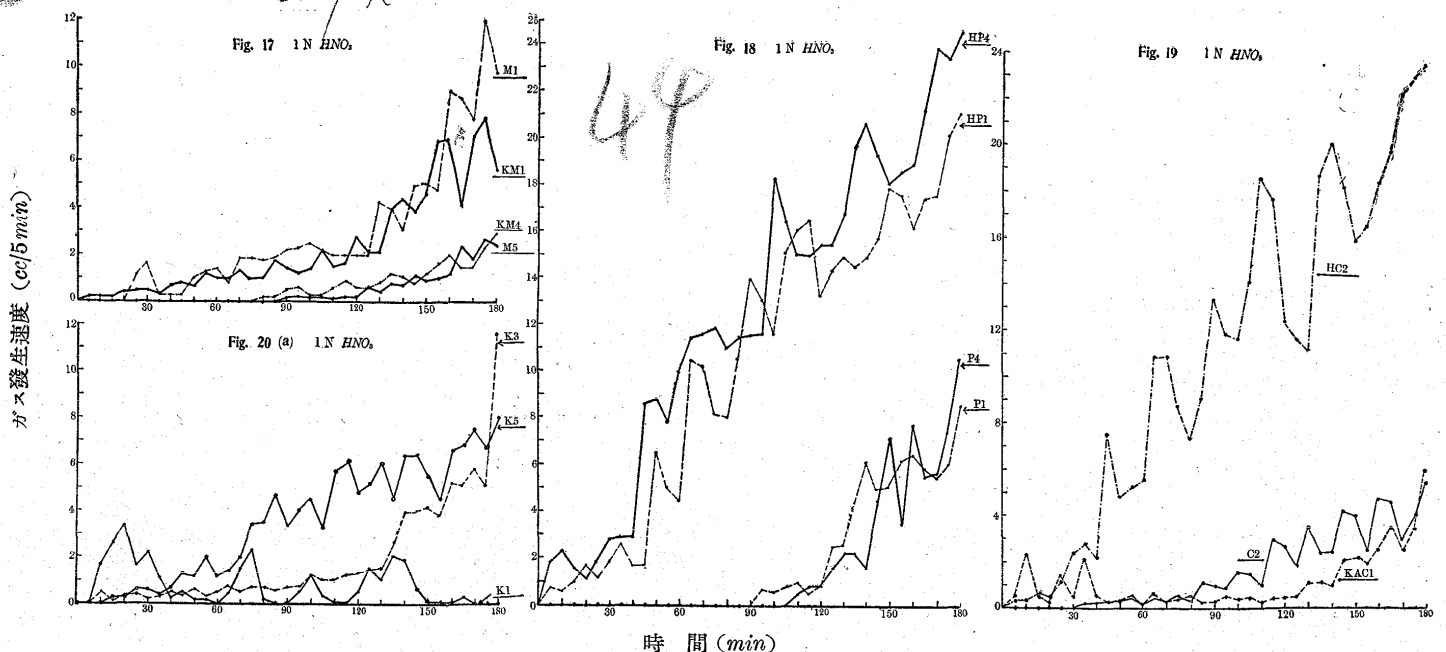


時間 (min)

57 x 29 = 1653 42

10 x 22 = 220 43

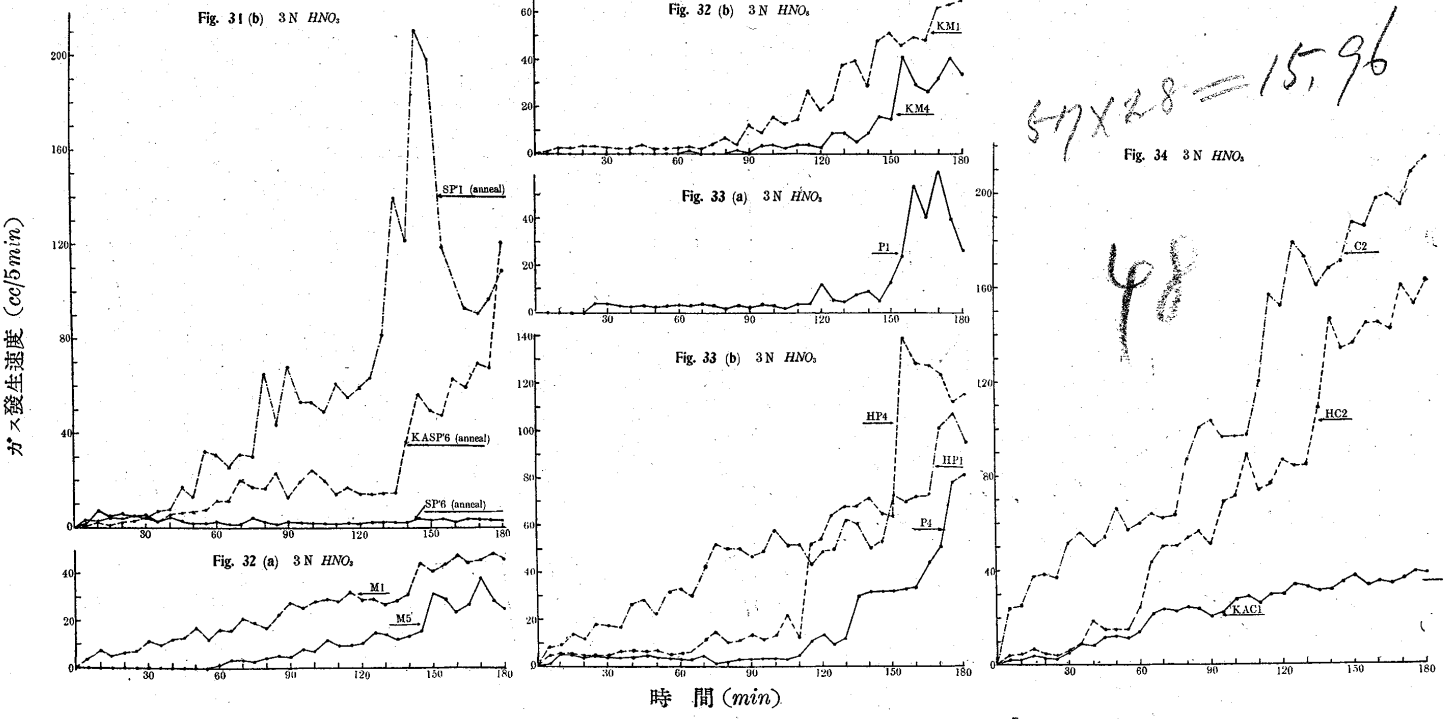
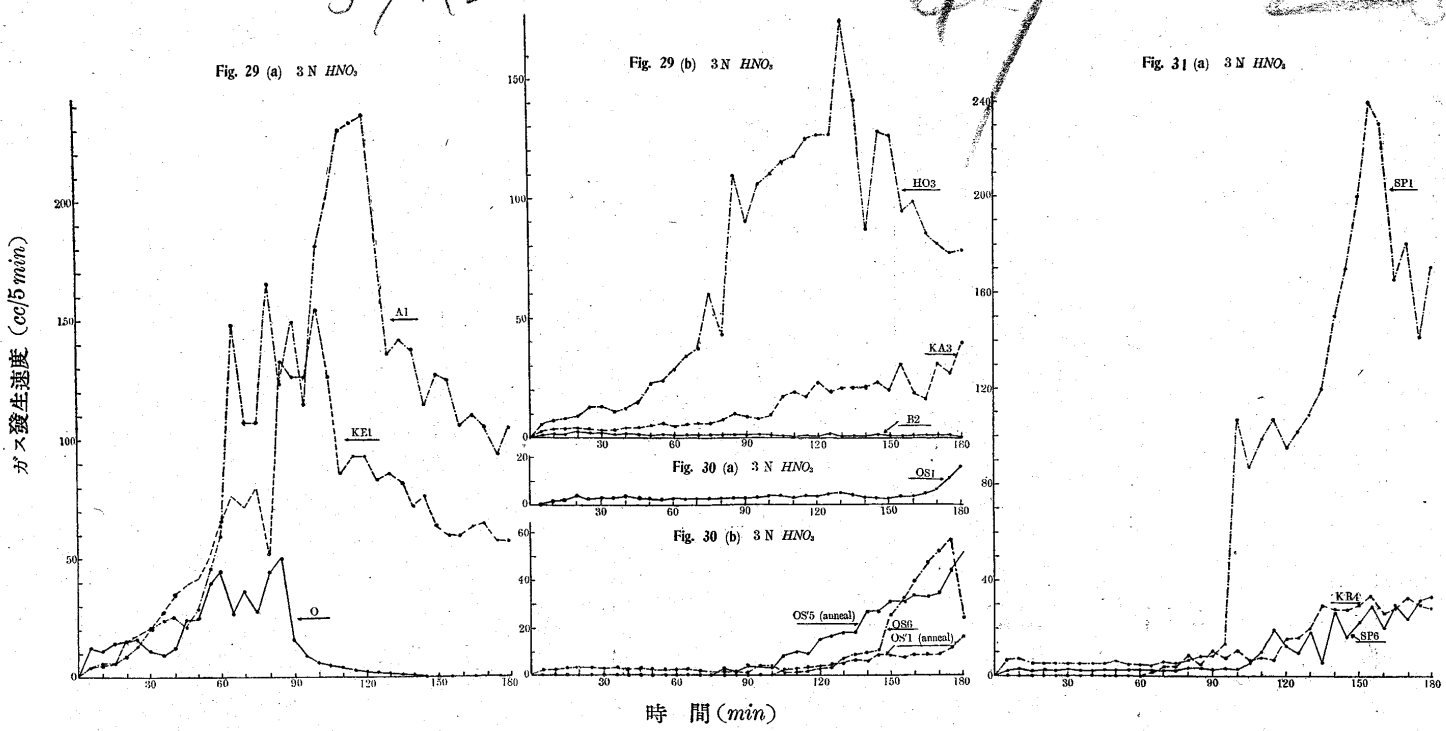
△ 2  $57 \times 25 = 14.25$



$58 \times 24 = 13.92$

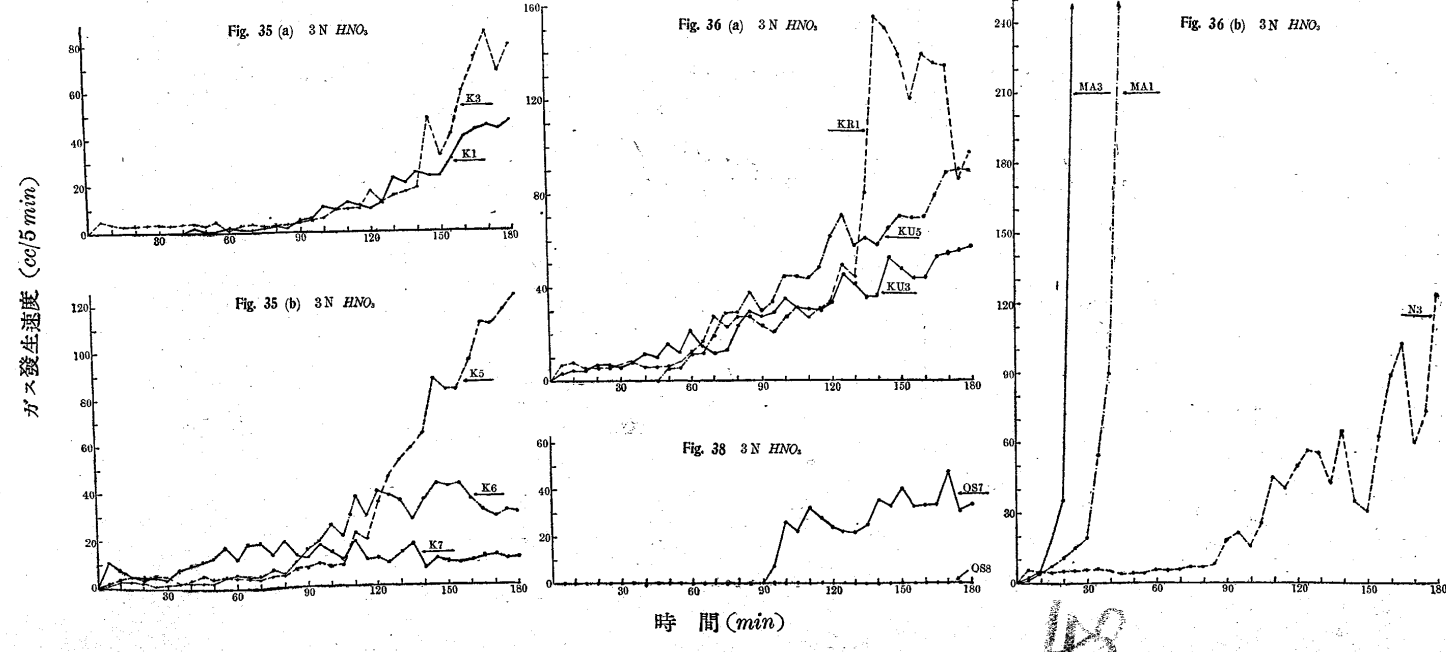
57 x 28 = 15,96

47



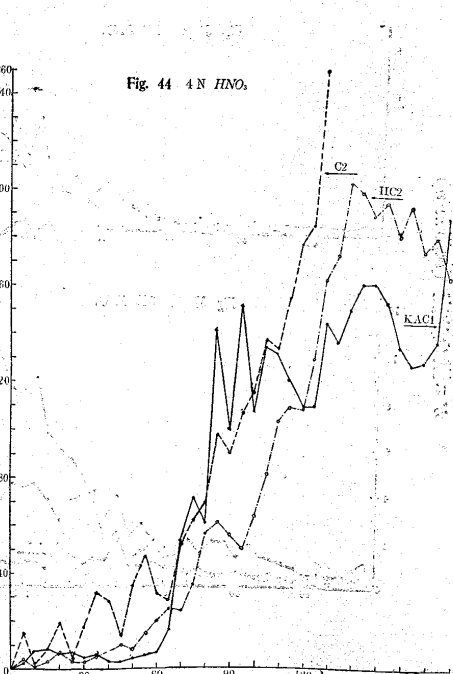
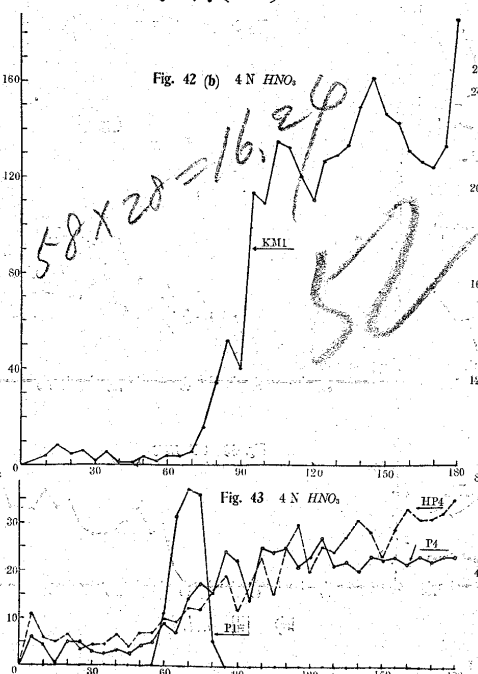
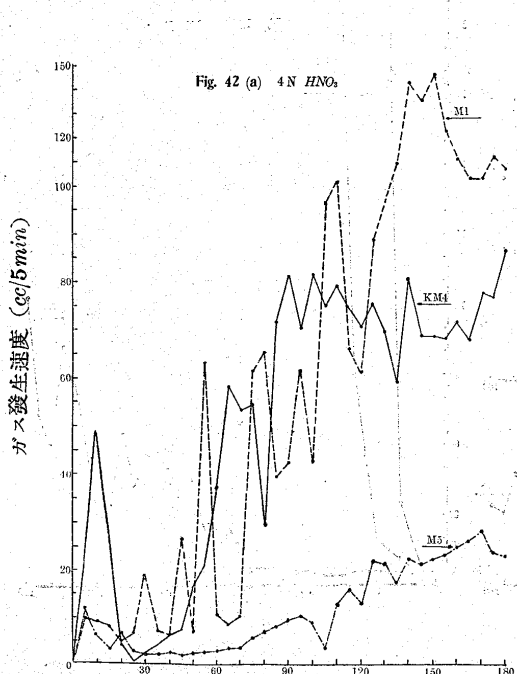
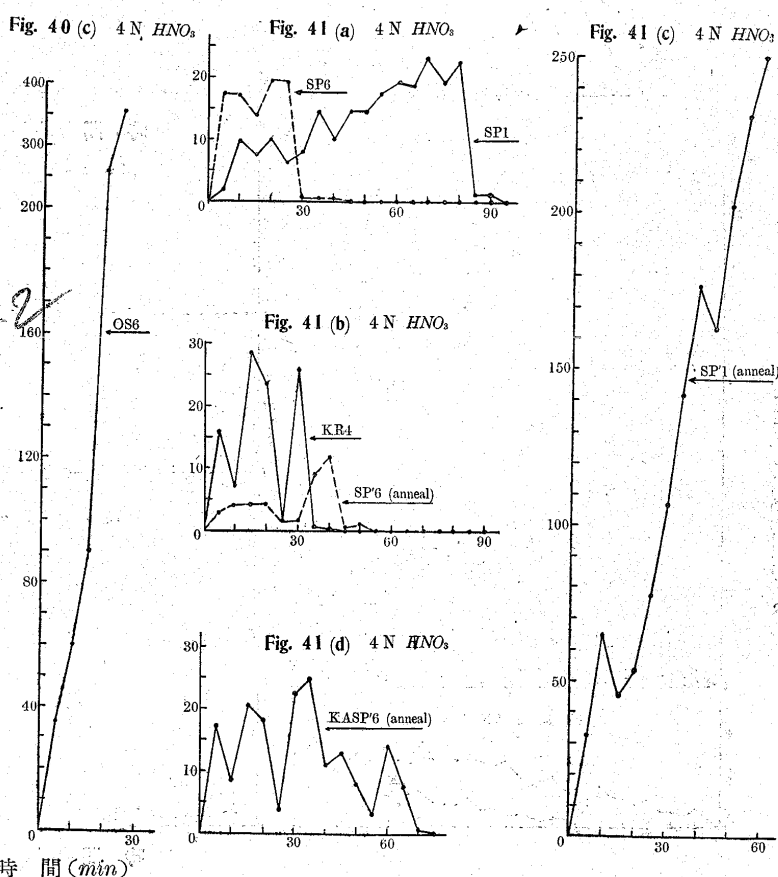
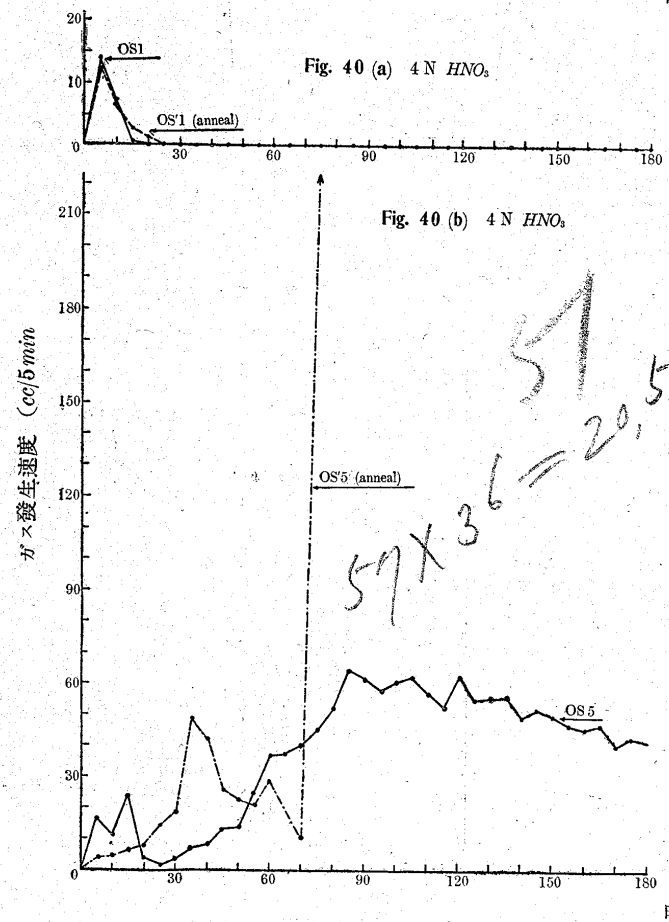
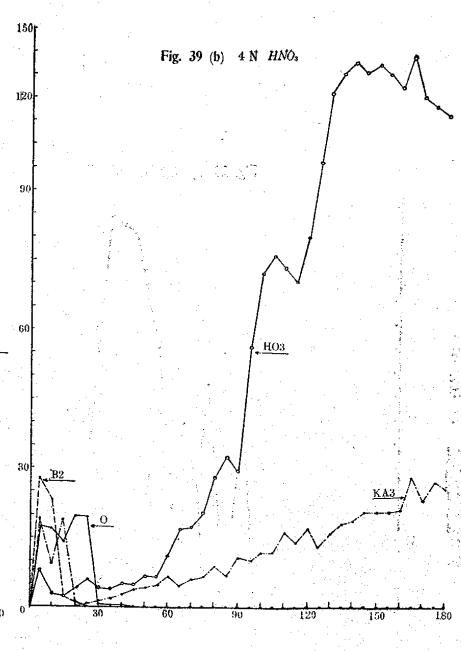
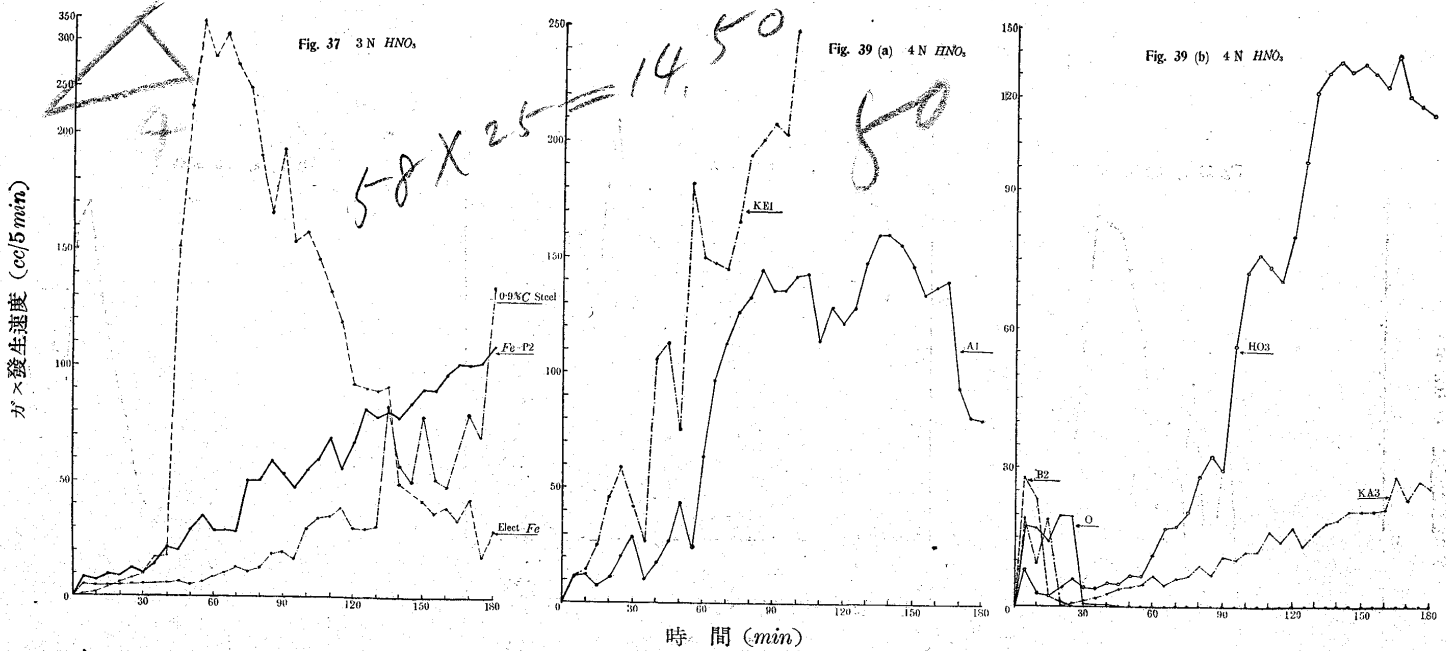
57 x 28 = 15,96

48

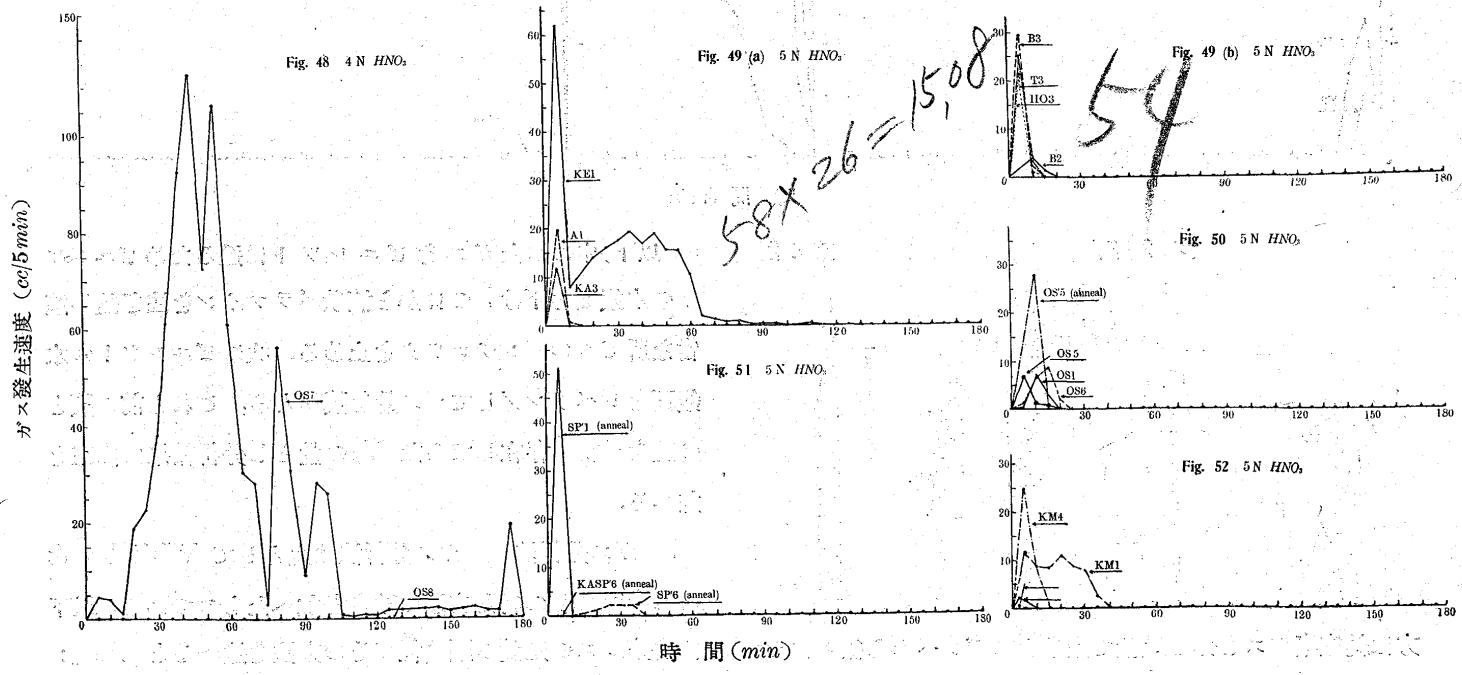
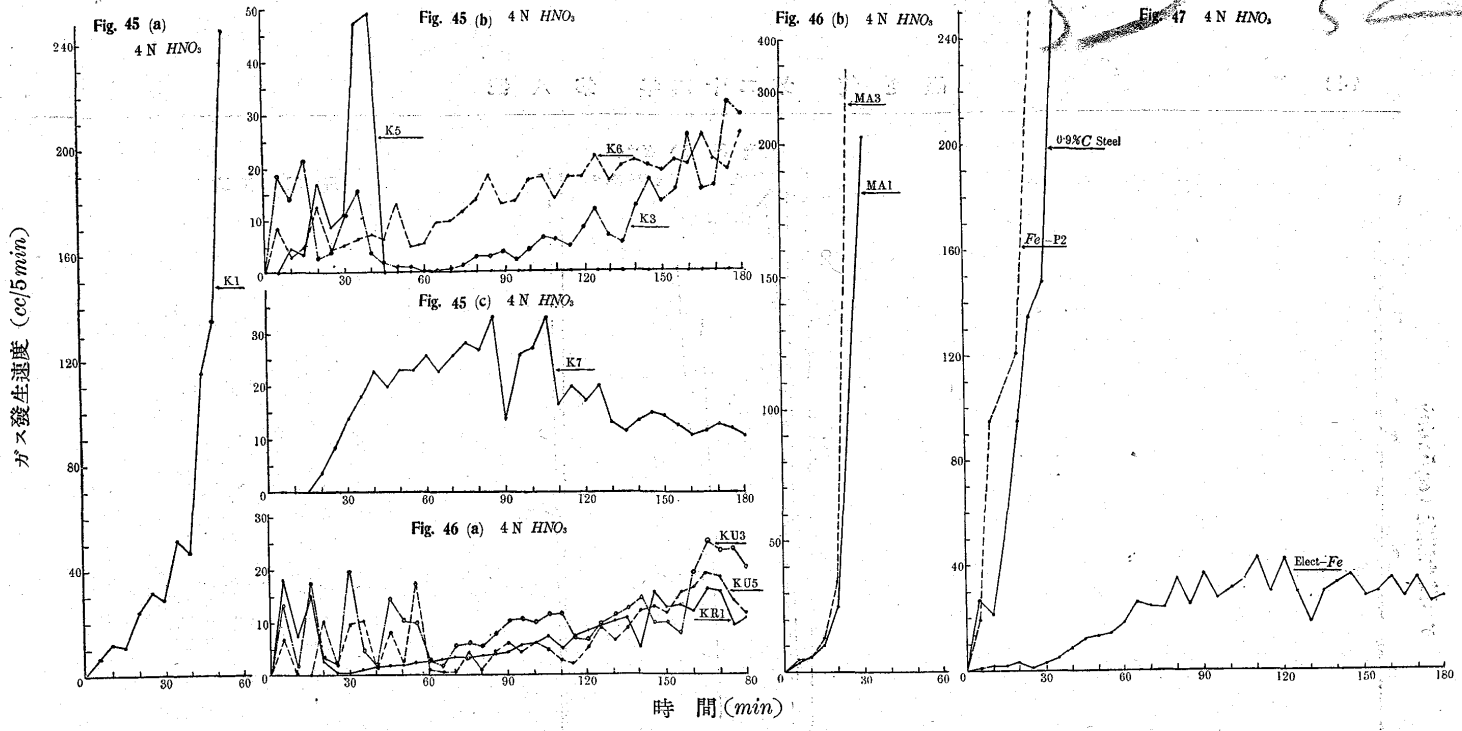


49



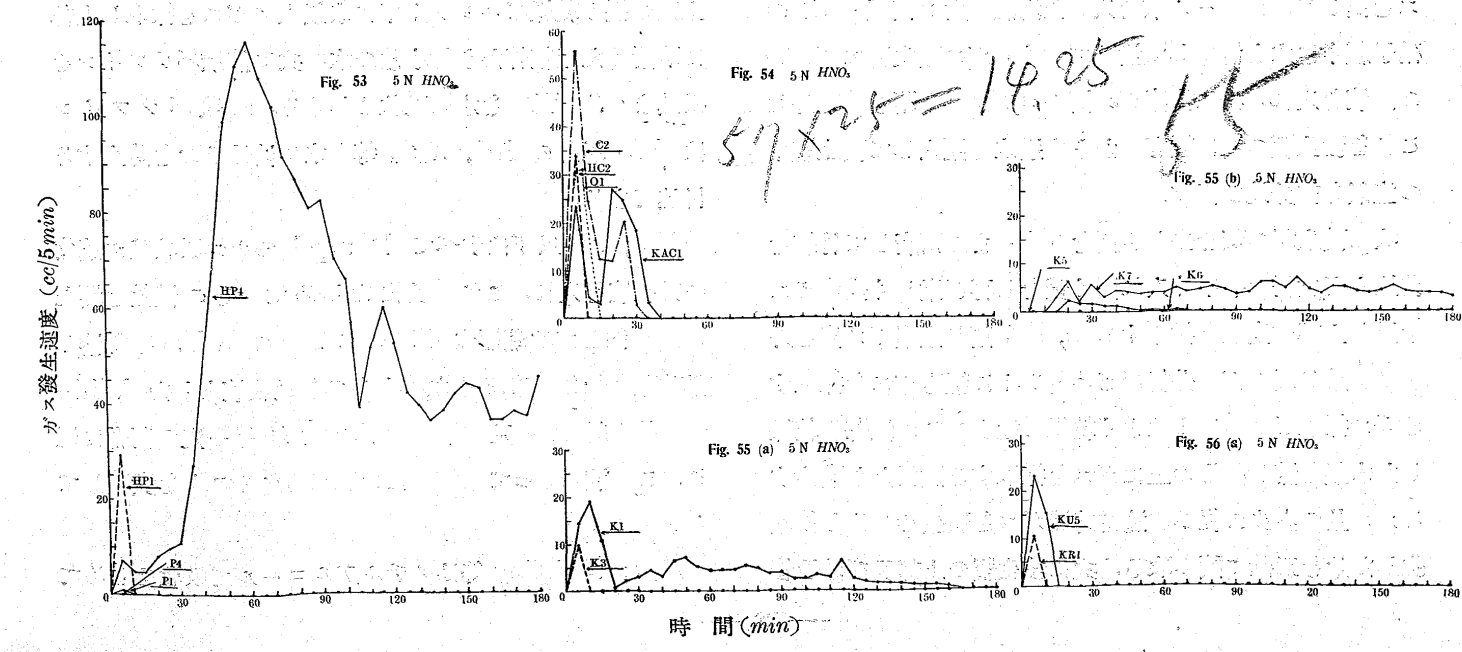


58 X 28 = 16.24



58 X 26 = 15.08

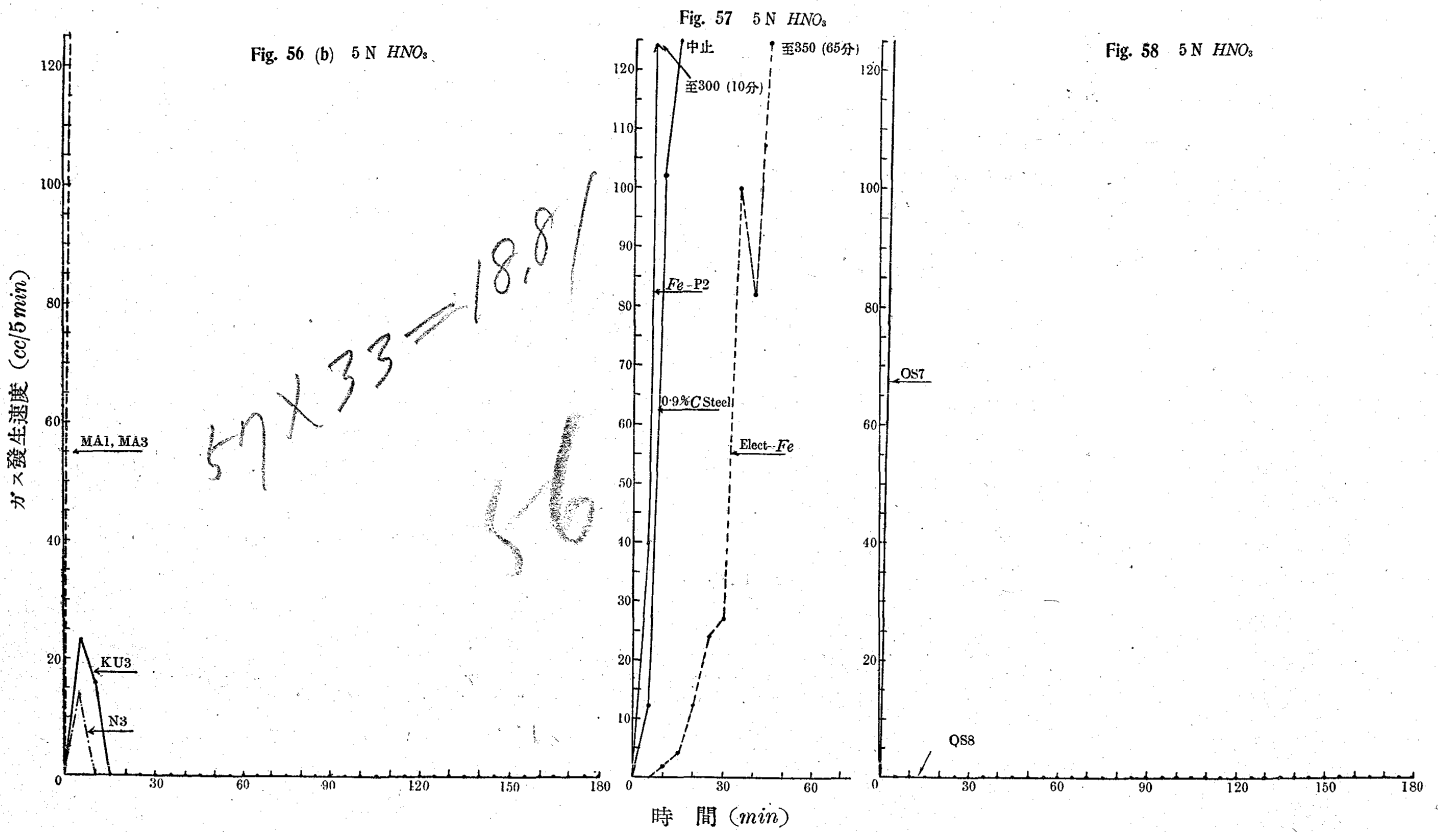
54



57 X 25 = 14.25

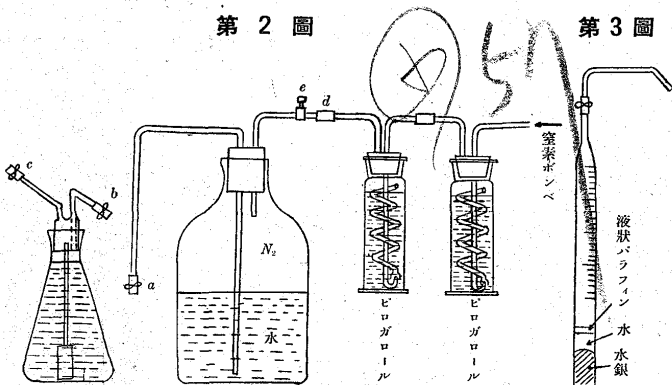
55

35並



第 2 圖

第 3 圖



方は純窒素ガスを作る装置で窒素ガスポンベから徐々にガスを出しピロガロール液を入れた洗滌瓶を2回通し 5l の硝子瓶中に水と置換して溜めておく、ガス発生瓶に 300cc の酸液を入れ、次に窒素ガス溜のコック e を閉ぢ d を外しこれを発生瓶の b に継ぎ a から水道水を壓入して発生瓶中の空気を充分追ひ出す。

次に発生瓶の蓋を去り表面を 000 まで研磨して竹箸を差込んだ試料を手早く入れ固く蓋をし再び激しく窒素ガスを送り上部の空気を排除する b, c を閉じ窒素ガス溜を外し c を第 3 圖のガス分析用ビュレットに継ぎガスを採取するガス採取ビュレットはよく乾燥し置きこれに洗滌し乾燥した水銀を満し、その上にガスを採取する試料から発生するガス量の多少に従ひ、適當時間ガスを発生せしめた後発生した量を正確に読み取る。次に発生瓶の上部及び硝子管

(c 以下)中に残たガスをビュレットに送るためビュレットの水銀面を下げ b の口から液状パラフィンを注ぎ込み適當な所で c のピンチコックを止める。次にビュレットの水銀面をレペリングしてガス量を讀みとる、これと前の讀との差を最初に存在してゐた  $N_2$  の量とし分析結果に修正を加へる。

b. ガス分析法 ガス分析法は主として Whiteley & Hallimond の行た方法に改良を加へたものである。以下各成分ガスの定量の順に従てその方法を述べると  $NO_2$  ; 上記の通り乾燥ビュレット中に水銀上にガスを採取し上部に取附けた毛細管から極少量の水、次に液状パラフィンを吸込ませしめ  $NO_2$  を水に吸収せしめる、液状パラフィンは  $NO_2$  以外の  $NO$ ,  $N_2O_2$  等が水に溶けるのを防止する目的である。

$NO$  ; これ以下はすべて Hempel のガス吸収球に適當の吸収液を入れ、これに吸収せしめて、その減量を測た  $NO$  に對しては蒸溜水 450cc に 20g の  $KMnO_4$  を溶し稀硫酸 (1:3) 50cc を加へたものを吸収液とした Whiteley 等は純  $NO$  及  $N_2O$  を作てこれを一定の割合に混じ、この液によつて  $NO$  だけ収吸されることを實驗してゐる。

$N_2O$  ; Whiteley 等はメチルアルコールで吸収せしめて

るが  $N_2O$  の少い時には吸収後却てガスの容積を増す即ちメチルアルコールの氣體が混入するためである。依て他の吸収液を調べた所過去の文獻によれば次の様なものがある。

	メチルアルコール	エチルアルコール	アセトン	クロロホルム
液一容積に対する $N_2O$ の溶解容量	3.32	2.99	6.03	5.60

何れも、沸點が低いためその蒸氣がガスに入ってくる惧がある。然しこの内エチルアルコールは最も氣化し難い故日本藥局房エチルアルコールを使用した所この心配は除去された。然しその吸収量は少いから時々取換を要す。

$CO_2$ ; 普通使用する KOH 溶液

$O_2$ ; 使用するアルカリ性ピロガロール溶解

$H_2$ ; Winkler の方法即ち硝子管中にパラヂウム石綿を軽くつめこれを 200~300°C に熱し適當量の空氣を加へたガスを通過せしめて水素だけを燃焼せしめる。

$N_2$ ; 以上各成分ガスの容量の和を試料から發生したガ

スの容量から差引いたもの。

c. 分析結果 第3表は分析結果であるガス採取時間の所で最初試料浸漬後窒素ガスを送て空氣を追い出すため數分を要するためこれを5分と記しておいた。3N 位になると激しくガスを發生するため途中大部分のガスは捨て或短時間にガスをとった。この場合は勿論窒素ガスを用ひなかつた。ガスの取り初めの時刻が5分以上になつてゐるものは總て之である。又5N になると最初の數分でガス發生は止り受働態となるため、豫め液を發生瓶の口まで滿し上部の硝子管は、窒素ガスで空氣を排除しおき試料を液中加入すると同時に手早く蓋をしてガスを採取した。ガス量は下記の時間内に試料から發生した量で最初に發生瓶の上部に窒素ガスを入れたものはこの外に約 20cc 窒素ガスを加へたものを分析に供したことになる。

第3表を見ると OS6, OS5, KR4, SP'6 等 0.5N で多量のガスを出すものはその大部分は  $H_2$  でその他に相當

第 3 表

試料	酸濃度	ガス採取時間	ガス量	$NO_2$	$NO$	$NO_2$	$CO_2$	$O_2$	$H_2$	$N_2$
				cc	%	%	%	%	%	%
OS 6	0.5N	5~130	69.4	0	0	0	0	10.5	62.2	27.3
	1N	5~155	42.4	0	5.8	7.5	0	4.2	21.0	61.5
	3N	200~210	51.0	0	92.2	3.4	0	0.7	0	3.7
	5N	0~30	12.0	0.8	16.5	21.0	0	3.5	0	59.2
OS' 5 (anneal)	0.5N	5~70	62.6	0	0	0	0	4.3	87.3	8.4
	1N	5~40	28.0	0	0	0	0	6.0	50.0	44.0
	2N	5~110	42.3	0	1.4	9.5	0.7	1.8	56.7	31.3
	3N	10~50	53.6	0	26.7	13.3	0	8.9	0	51.1
	"	123~130	54.8	0	96.3	1.2	0	0	0	2.5
KR 4	0.5N	5~135	75.0	0	0	0	0	7.2	78.0	14.8
	1N	5~180	20.0	0	3.1	4.6	0	6.3	41.1	51.2
	2N	5~130	61.2	0	22.5	14.4	0	4.7	0	58.4
	3N	10~30	70.3	0	17.1	16.0	0	7.6	1.8	57.5
	"	190~195	64.4	0	86.5	3.2	0	0	1.9	8.4
SP' 6 (anneal)	0.5N	5~40	66.8	0	0	0	0.7	7.1	79.4	12.8
	1N	5~75	77.0	0	0	0	0	6.2	53.2	40.6
	3N	5~120	71.2	0	35.5	11.0	0	6.5	4.4	42.6
	4N	5~100	38.5	0	21.3	7.5	0	8.0	0	63.2
O	2N	80~95	89.3	0	95.8	0	0	0	0	4.2
	4N	5~30	72.0	0	4.4	11.0	0	9.9	0	74.7
KR 1	1N	100~120	65.5	0	47.3	3.0	0	2.3	0	20.4
	5N	0~5	11.0	0.5	10.2	6.6	0	7.2	0	76.0
0.9%C-鋼	1N	5~180	37.5	0	0	0	0	9.5	0.6	89.9
	5N	10~12	80.7	0	85.0	3.9	0	1.1	0	10.0
電解鐵	2N	80~100	78.9	0	53.2	21.6	0	0	0	25.2
	5N	30~32	87.3	0	66.5	5.9	0	2.2	0	25.4
Fe-P1	0.5N	5~95	64.2	0	0	0	0	0	99.7	0.3
K 7	5N	5~55	75.3	0	45.1	5.0	0	3.0	0	46.9

量の  $O_2$  を含んでゐる、1N になるとガス發生量は減り  $H_2$  は少くなり  $O_2$  の外に  $NO$ ,  $N_2O$  を多少伴ひ  $N_2$  は増す、3N になると  $H_2$  は全くなくなる唯稀硝酸で最も多量のガスを發生する SP'6 だけ少量  $H_2$  を含む、又  $O_2$  も 3N で初期の反應の緩慢な間は相當合れてゐるが後期に入て激しいガス發生が起てゐる時には全く合れてゐないで大部分  $NO$  である。更に 4N, 5N となつて受働態となるときは  $NO$  は減じ  $O_2$  は増し大部分は  $N_2$  である  $NO_2$  は殆んど認められない。

次に O, KR1 炭素鋼, 純鐵等は 0.5N で殆んどガスを發生しないが、1N 或は 2N になると急に上記のものより激しくガスを出すものであるがその時のガスの組成は大部分  $NO$  で  $H_2$  は全くなく  $O_2$  も極く少い。上記のもの 3N の後期と同様である。又液の色も上記のものは 1N, 2N では

黄綠色で極く僅かに錯鹽を生ずる程度であるが、これらの多量の錯鹽を生じ更にこれが分解して液全體が濃褐色となる但し炭素鋼だけは 1N ではガスの量は未だ少く  $NO$ ,  $N_2O$  は全くなく、相當量の  $O_2$  を含んだ  $N_2$  である  $Fe-P1$  は 0.5N でも多量のガスを發生するが、そのガスは  $H_2$  のみからなつてゐる。尙ほ溶液中のアンモニアの定量は行はなかつたが 0.5N 或は 1N の  $HNO_3$  中でガスを發生しないもの(減量は却て多い)はアンモニア、ヒドロキソルアミン及錯鹽を生じて溶解して行くものと考へられる

### 3. 稀硝酸中に於ける鑄鐵の溶解機構に関する實驗

0.5N 位の稀硝酸中で高珪素或は燒鈍の結果地鐵を含む鑄鐵及び硫黄量の多い鑄鐵は多量の水素を發生し、パーライトと黒鉛からなる普通の鑄鐵では殆んどガスを發生しない。而して 2N, 3N となると両者は大體同様の反應を起すことは上述の通である。

a. 硫黄の影響 既報で述べた通り硫化マンガンはかゝる稀硝酸によつても溶解され易いものである、従て最初  $H_2S$  を生ずることは明かである。依て今 0.5N の硝酸中に或る量の  $H_2S$  を豫め含ませしめおき、0.5N で全くガスを發生しない O 及び B2 の試料をこれに浸漬しその反應を觀察した。

以上の實驗と同様フラスコに 300 cc の 0.5N,  $HNO_3$  を入れおき  $H_2S$  はキップの装置から出たものを二回水中を通してよく洗滌しガス分析用ビュレット中に  $H_2S$  を飽和せしめた水と置換して一定量を採取し次に先端を細くした硝子管を通して 0.5N の硝酸の底部から 1 秒間に 1cc 位の割合で排出せしめた後、これに試料を浸漬し蓋をして 3 時間にガス發生量を測定した結果は Fig 59-61 の如く多量のガスを發生し又液の色も  $H_2S$  を通じなかつた時の様に錯鹽を生じ褐色を呈することなく、僅かに黄綠色で殆んど無色である唯溶解の進むと共に多少白濁(遊離 S)を生ずる。唯  $H_2S$  10cc の場合 O の試料に於て 3 時間の終の方で錯鹽を生じ、液の色が僅かに濃くなつた

のみである。

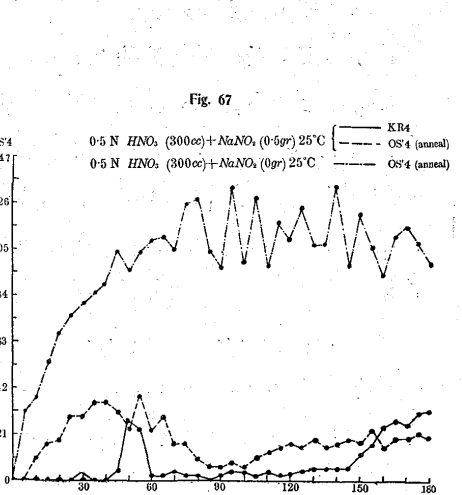
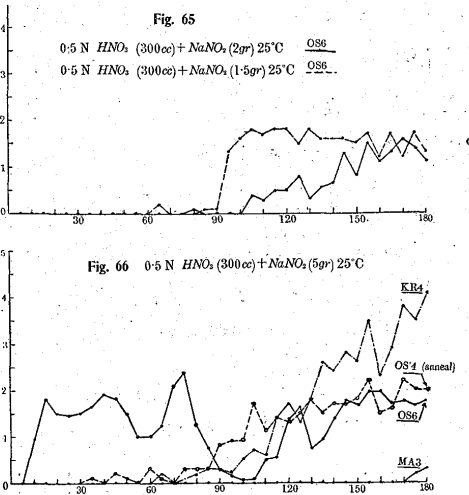
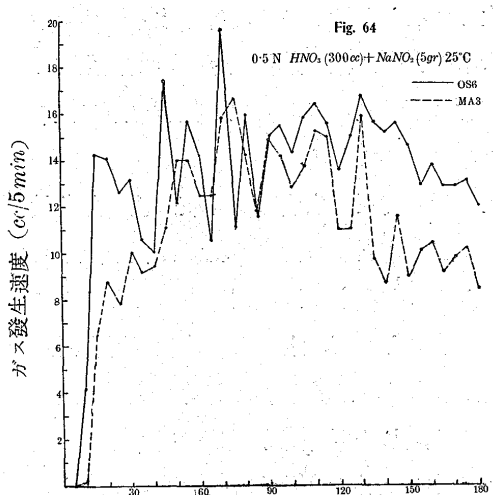
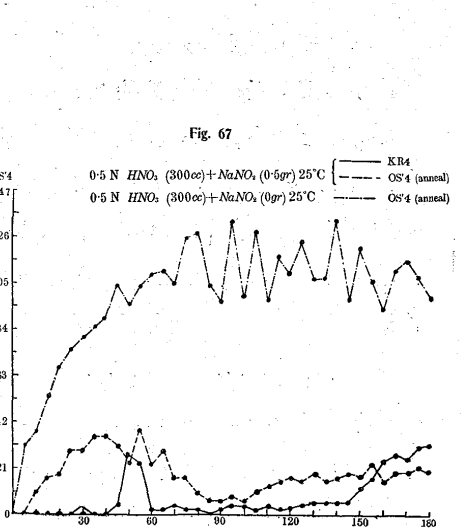
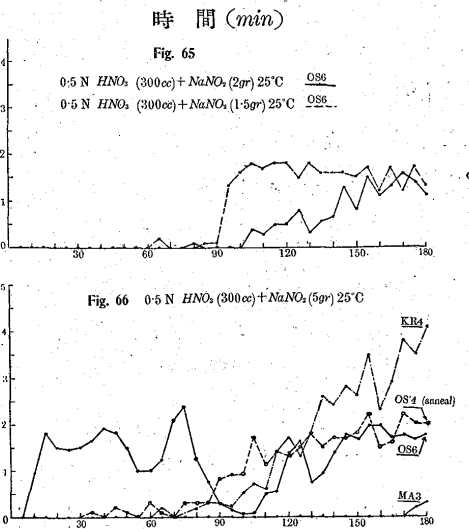
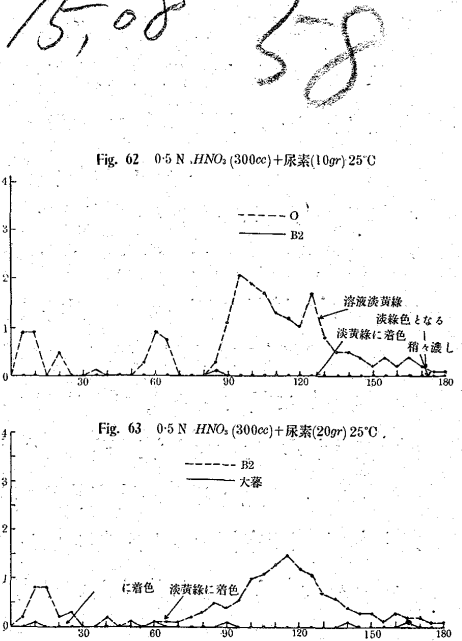
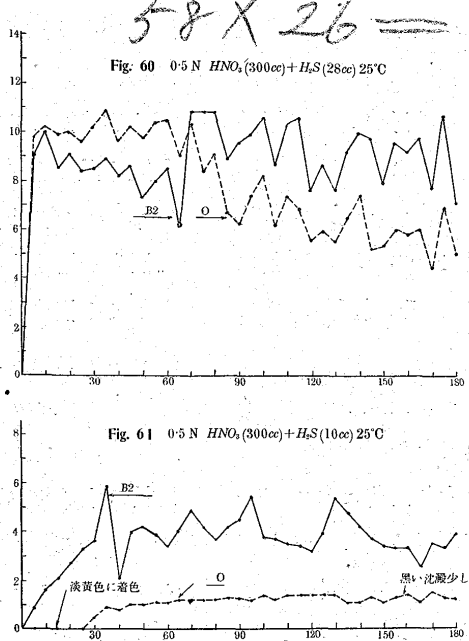
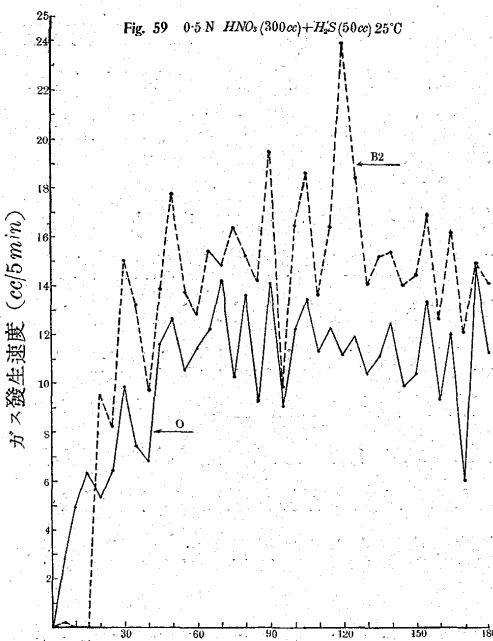
第 4 表は通じた  $H_2S$  の量 3 時間に發生したガスの量、試料の減量及ガス分析の結果である。實驗中の室溫は約 25°C であつた。

硝酸液中に實際溶解した  $H_2S$  の量は不明であるが大部分の  $H_2S$  は溶解せずに上部の口より逃れる故溶解した量は通じた  $H_2S$  の一部分である  $HNO_3$  に  $H_2S$  を通じた場合  $H_2SO_4$  の成生が考へられるが、この場合  $H_2S$  を最多く通じた液に於ても  $BaCl_2$  溶液を加へて少しも、反應がない。又試料の溶解進行と共に  $H_2SO_4$  を生じ、これがため電解的腐蝕が起り  $H_2$  を發生することも想像し得るがガスの發生は最初の方が却て盛であるから、この點から見てかゝる事は考へられない實際 3 時間の後に於てガスの存在を検した所  $H_2S$  10cc を通じた液は  $BaCl_2$  を加へても反應がない  $H_2S$  50cc の場合僅かに痕跡が認められる程度である。又試料の減量も  $H_2S$  を通じない場合に比べて遙に少い。

以上の様に稀硝酸中に少量の  $H_2S$  を溶解せしめおくと O, B2 等硫黄量少く又地鐵をも含まない鑄鐵が SP6, SP'6 或は OS6, OS'5 等と全く同じ現象を呈することが知られる。

第 4 表

試料	$H_2S$ の量	ガス發生量	試料の減量	NO	$N_2O$	$O_2$	$H_2$	$N_2$
O	50cc	369.9cc	0.0586g/cm <sup>2</sup>	%	%	%	%	%
	28	281.5	0.0797	0	0	5.3	86.5	8.1
	10	38.0	0.0646					
B 2	50	486.6	0.0597	0	0	6.4	79.2	14.4
	28	325.0	0.0736					
	10	131.8	0.0815					
O	尿素の量			分析行はず				
	10g	0.2	0.0768					
	20	0.5	0.0694					
B 2	10	18.6	0.0942					
	20	15.4	0.0662					
OS 6	$NaNO_2$ の量			76.3	2.0	1.0	0	20.7
	5.0g	477.0	0.4017					
	2.0	14.3	0.1515					
	1.5	28.4	0.1063					
	1.0	47.1	0	5.9	5.0	20.3	68.8	
			0	2.0	5.4	30.0	62.6	
OS' 4 (anneal)	1.0	31.0	0.1208	6.9	3.5	3.8	5.4	80.4
	0.5	32.8	0.1090	0	0	2.2	13.0	84.8
	0	224.9	0.0877	0	0	6.1	85.6	8.3
MA 3	50	396.0	0.3516	81.4	4.9	0.7	0	13.0
	10	0.5	0.0850					
KK 4	1.0	39.6	0.1058	11.6	8.0	4.0	21.2	55.2
	0.5	13.5	0.0971					



時間 (min)

時間 (min)

時間 (min)

58 X 26 = 15.08 58

57 X 21 = 11.97 57

Mellor<sup>2)</sup>の著書に依れば  $H_2S$  は  $HNO_2$  に對し還元劑として作用し硫黄を遊離すると述べてゐる。本實驗で白濁を生じたのは恐らくこれによるものであらう又 Hefei & Schilt<sup>3)</sup>に依れば  $H_2S$  は  $HNO_2$  と作用しチオ硫酸鹽、硫黄、アンモニアを生ずる、又一方 Vogel<sup>4)</sup> 及び Millon<sup>5)</sup>に依れば  $H_2S$  は常溫では  $NO_2$  を含まない硝酸と反應しないと云ふ。同様に Kemper<sup>6)</sup> も  $H_2S$  は比重 1.18 の硝酸によつて分解されない。然し硝酸中に  $NO_2$  が僅かに存在し而も空氣中に置かれる時は  $25^\circ C$  に於ても反應が起ると述べてゐる。

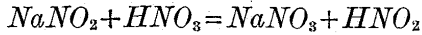
b. 尿素添加の影響 この様に  $H_2S$  が  $HNO_2$  を還元する作用を有するものとすれば  $H_2S$  以外の  $HNO_2$  を壊す作用を有する物質の存在に依ても同じ結果となるべきである。

尿素、アミノ酸、アミドの類はかかる作用を有するとせられてゐる<sup>7)</sup> 而して山本氏<sup>8)</sup> は鐵の硝酸中に於ける受働態の出現に關し尿素を取扱てゐられる。

これに於て B2 及 O の試料の尿素を加へた 0.5N  $HNO_3$  中に於ける反應を觀察して見た。その結果は Fig. 62-63 及第4表の如くである。又液の色も僅かに黄綠色を帯びる程度で試料の減量も少い。唯ガス發生量は  $H_2S$  の場合より少い。これは尿素も  $H_2S$  も  $HNO_2$  を分解するが多少その機能を異にするものと思はれる。

C.  $NaNO_2$  添加の影響 以上の様に  $HNO_2$  を分解せしめる物質の存在が鐵と硝酸との劇しい直接反應を妨げ電解的腐蝕によつて水素を發生する様な結果となることは認められるが、今逆に稀硝酸中でガスを發生し腐蝕減量の少い試料に對し  $NaNO_2$  を加へて溶液中に  $HNO_2$  を成

生せしめて實驗を行て見た。山本氏のも硝酸に  $\text{NaNO}_2$  を色々の量に添加し鐵の受働態出現に就いて研究せられた  $\text{NaNO}_2$  は次の反應によつて  $\text{HNO}_2$  を生ずる。



300cc の 0.5N  $\text{HNO}_3$  に適當量の  $\text{NaNO}_2$  を加へ。その溶解後これに試料を浸漬し室温に於て (25°C) ガス發生量、試料の減量の測定ガス分析等を行つた。その結果は Fig. 64-67 及第4表の如くである。

Fig. 64 に於て OS6, MA3 は 0.5N 硝酸中に於て多量の水素ガスを發生し液は殆んど無色であるが、これに 5g  $\text{NaNO}_2$  を加へると浸漬直後錯鹽を生じ同時にこれが分解し始め液は赤褐色を呈し劇しい反應が起る。ガスは大部分  $\text{NO}$  である  $\text{H}_2$  は全くない又腐蝕減量も大きく、その作用は 3N 位の  $\text{HNO}_3$  に相當してゐる。

$\text{NaNO}_2$  の量が 2—1g と減ずるとガスの量も減り、錯鹽を生ずるが、その分解は徐々に液の褐色となる程度も少くなる。即ち 2N, 1N 硝酸の場合に似てくる、ガスも  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  は少くなり  $\text{H}_2$  が混じてくる。又 MA3 の如きはパーライト地の鑄鐵が 0.5N,  $\text{HNO}_3$  に溶ける場合の様子に殆んどガスの出さない  $\text{NaNO}_2$  が 0.5g になると液の色は淡くなり  $\text{H}_2$  の量を更に増し減量も少くなり常態に近づいてくる MA3 は  $\text{NaNO}_2$  添加量 1g の時はガスを殆んど出さないが他の試料に於てもこの中間の所で適當量の  $\text{NaNO}_2$  に依つてガスが殆んど出ない點があると考へるべきである。

かくの如く少量の  $\text{NaNO}_2$  を加へて  $\text{HNO}_2$  を與へると  $\text{HNO}_3$  と  $\text{NaNO}_2$  の反應によつて  $\text{HNO}_2$  の濃度が減するにも拘らず、遙に濃厚な  $\text{HNO}_3$  と同様な作用をする。又ガス發生を殆んど停止せしめ 0.5N  $\text{HNO}_3$  中でガスを發生しない試料と同じ現象を呈することが判る、

#### 4. 實驗結果考察

a. 稀硝酸中に於ける溶解機構 以上の實驗並びに既報の結果から著者は 0.5N 附近の稀硝酸中に於て  $\text{H}_2$  ガスを發生する鑄鐵は黒鉛の存在によつて周期的に一種の anodic passivity を起し受働膜を生ずる事を信するものである。その理由は

1) 既報の實驗に於てかゝる種類の鑄鐵はその腐蝕減量が常に小さい、若し單なる電解的腐蝕によつて溶解するものとすればかくも  $\text{H}_2$  を發生する傾向の大なるものは減量が多かるべきである、又黒鉛の存在を度外視した地鐵と硝

酸との直接反應が起てゐるものとすれば、純鐵或は炭素鋼の場合の如く多量の錯鹽を生じ、液も濃褐色となるべきであるが、かゝる事實はない、尙發生した  $\text{H}_2$  の量は溶解した鐵の量の當量よりも遙に少い。

2) ガス發生曲線を見るに 0.5, 1, 2, 3N と  $\text{HNO}_3$  の濃度が増すと共に  $\text{H}_2$  發生量は減じ 3N (鑄鐵の種類によりこの濃度は多少異なる) になると全くなくなる。而して 3N では何れの鑄鐵もガス發生量と腐蝕減量とは大體比例してゐて、明かに硝酸と鐵との直接反應が起てゐることが窺はれる。即ち錯鹽の生成分解が急速に行はれる。この間に於て水素ガス發生型の鑄鐵は容易に直接反應を起さない。何者かこの直接反應を喰止める役目を有するものが存在せねばならぬ。

3) ガス發生曲線に於て水素ガス發生と直接反應による酸化窒素ガス發生とは明かな境がある。即ち水素發生が濃度の増加と共に次第に衰へた後に酸化窒素ガスの發生が起る。上述に於て前者を第一段のガス發生、後者を第二段のガス發生と稱したのはこれである。

又水素ガス發生の間は錯鹽の生成もなく液の色は無色乃至淡黄綠色である。即ち水素ガス發生の現象は從來鐵鋼と硝酸の反應で考へられてゐるものは別個のものである。

4) ガス分析の結果によれば、水素ガス發生の場合同時に稍多量の酸素を伴てゐる。硝酸の濃度が増し  $\text{H}_2$  の量が減ると共に  $\text{O}_2$  の量は減じ 3N 附近で劇しい溶解のおこる時は全くなくなり更に普通の受働態出現の濃度になると  $\text{O}_2$  の量が増してくる而してこの  $\text{O}_2$  は受働態となつた鐵面から出てくるものと考へる。

5) かゝる稀硝酸中に於て鐵と硝酸の反應を阻止する物質は錯鹽でないことは明である。即ち炭素鋼、純鐵或は  $\text{H}_2$  ガスを發生しない鑄鐵等多量の錯鹽を生ずるものは却て腐蝕減量が多い。

ガス發生曲線に見る様に、この受働態と水素ガス發生は交互に周期的に起るものである。而して水素ガス發生停止して後暫時にして錯鹽を生ずることが屢ある。この事實から見て黒鉛 (陰極) 上に  $\text{H}_2$  を發生して電解が起てゐる間に鐵面 (陽極) 一種の受働膜を生じて電解作用は停止し次に硝酸殊にその際生ずる亜硝酸によつてこの受働膜は次第に侵され鐵と硝酸との直接反應が起り次に再び電解作用が行はれることが繰返されて行くものと考へられる Hedges<sup>10)</sup> は色々の濃度の硝酸中に於て純鐵と白金板を兩極と

並 38

して之に外部から電流を流し鐵の Anodic Passivity の研究をしてゐる。それによると比重 1.42 の  $HNO_3$  中では電流を通ずる前に受働態となるが 90% 溶液 (比重 1.42  $HNO_3$  の容積比) で激しく反應する、然し稀硫酸中に於けると同程度の相當大きな電流を與へれば受働態となる。40~20% の溶液では周期的に受働態となり、兩極の電位差は 1.6 と 3.4 ボルトの間を往復し低電位差の時は鐵面は褐色で受働態となる時は光澤を有する 20% 溶液の時の電流密度は 1,800 m.A.P. (電極は  $2 \times 3$  cm, 距離 2 cm) を用ひた 10, 2.1% となると共に一層容易に受働態となる。次に著者は稀硝酸と鐵鋼の反應に於て電解的作用によつて生じた水素が硝酸を還元して亞硝酸を生ずるとする、從來の反應式に疑問を抱くものである。その理由は水素發生型の鑄鐵に於ては多量の水素が出てゐるにかゝらず亞硝酸は殆んど或は全く成生されてゐない。それは稀硝酸に少量の  $NaNO_2$  を加へる事に依り、水素ガスは全く外部に出なくなり、多量の錯鹽を生じ更に進んで  $NO$  ガスを盛に發生し腐蝕減量も激増し、その數倍の濃度の硝酸と同様な作用をする事實から見て明である。又逆に亞硝酸を分解する尿素  $H_2S$  等を添加すれば稀硝酸中で水素ガスを發生しないパーライト鑄鐵でも水素ガスを生じ溶解速度は減少する。これから見て純硝酸の鐵に對する作用は餘り劇しいものでなく、亞硝酸を含む硝酸の鐵に對する作用は極めて強いものと考へられる。而して亞硝酸は鐵と硝酸の直接作用によつて生ずるもので水素發生型の鑄鐵の如く電解的作用による水素ガス發生及びこれに繼ぐ受働膜の生成の結果鐵と硝酸の直接反應の阻止が行はれてゐる時は亞硝酸は殆んど生じないのであると考へられる。而して一旦亞硝酸を生ずれば鐵に對すと強い作用をなし更に多量の亞硝酸が生成される。その結果は一層反應を加速することになり所謂 auto-catalytic-action を起す、これはガス發生曲線に於て 3N 位の  $HNO_3$  の場合のガス發生速度が時間の経過と共に益々激しくなる數多の事實によつても判る。

古くから亞硝酸を含まない純硝酸は金屬に對し激しい作用をするものでないと云はれてゐる。例へば Veley & Manley<sup>11)</sup> は硝酸は純鐵と沸騰點に於ても反應しないと云ひ、又 Banerji & Dhar<sup>12)</sup> Quartaroli<sup>13)</sup> も鐵と硝酸の反應は亞硝酸の存在によつて著しく促進されるもので亞硝酸を生成する様な物質の存在によつて硝酸の作用は激しくなり又亞硝酸を分解させる物質があれば反應は著しく

阻止されることを述べてゐる。

かくの如く亞硝酸を含む硝酸は強い作用を有するもので鐵と硝酸の直接作用によつて亞硝酸を生ずるか、或は外部から之を與へると稀硝酸中に於ける受働膜が破壊されるか又はその生成が困難になること及び逆に亞硝酸を分解してやれば、直ちに受働態が達せられることは、以上の實驗によつて知られる。硫黄含有量の多い鑄鐵がかゝる現象を呈するのは硫化物の溶解によつて生ずる、 $H_2S$  の作用で鐵と硝酸の直接反應が起り難く電解作用が長く續き次第に受働膜が擴大して強固になるため試料の腐蝕減量が少くなるのであると考へられる。

次に高珪素鑄鐵及び燒鈍した鑄鐵が同様の現象を呈する理由は未だ確定的につきとめる事は出來ないが次の様に考へるものである。この兩者は共に黒鉛の周圍に或は地全體がフェライトからなるもので一方、かゝる現象の餘り認められない鑄鐵の地は殆んど全くパーライトより成るものである。而して受働膜が陽極面に生成される場合は一般に陰極に接した部分に先づ生じ、これが漸次陽極全面に擴大して行くのが普通である。かく考ふればパーライトの如く、フェライトに比べて遙に電氣傳導度の悪いセメントイトが板狀となつて幾枚も接近して存在してゐれば黒鉛から少し離れて局部電流が流れる場合は局部電池の外部抵抗 (金屬内) は急に増してくるため局部電流は流れ難くなり、又地金の表面も不均質である。従て受働膜の成長擴大が阻止される結果となり、地金と硝酸の直接反應が起り易くなるのである。然るに地が均質なフェライトである場合にはかゝる事がないから受働膜の順調に速く黒鉛を中心として遠方に發達して行くため地金と硝酸の直接反應が阻止し得るものと考へられる。尤も珪素の影響はこれのみでなく、固溶體としてフェライト中に入るため耐硝酸性もあることは既述の通である。

パーライト地の鑄鐵に於ても多少この受働態と直接反應が交互に起てゐることはガス發生曲線から覗はれる。硝酸の濃度が 0.5N から次第に濃くなると共に、この現象は衰へてくるが、受働態とこれに抗する作用が交互に起てゐることは周期的ガス發生の事實から見て推定される尙次に稀硝酸と鑄鐵の反應に於て、セメントイト燐共晶或は  $Fe_3P$  が如何なる役割をするかに就ては鑄鐵の如く、顯著な作用をする、黒鉛の存在する時は明瞭に認め難いため、炭素鋼及鐵燐合金に就いて見れば大體知られる炭素鋼は 0.5



N  $HNO_3$  中では殆んどガスを発生しない。後にも述べる如く純鐵中にセメントイトの多量に介在する時は腐蝕減量は次第に減少する。又 1N  $HNO_3$  との反應に於て發生するガス中に相當量の  $O_2$  を含有してゐる。尙又中濃度の硝酸中に於ける受働態の現出を著しく容易ならしめる等の事實から見て唯單に不溶解性物質介在といふ機械的作用のみでなく多少黒鉛と似た作用をするものと考へられる。尤も鑄鐵に於てはパーライトとして含まれてゐるセメントイトは上述の如く黒鉛の受働化作用を妨げるからこれは主としてレデブライイトとして存在してゐるセメントイトの事である。鑄鐵合金は 0.5N  $HNO_3$  中で多量の  $H_2$  ガスを發生する又錯鹽も生じない。然しこのガスは全く  $H_2$  のみで  $O_2$  を少しも含まない  $Fe-P2$ ,  $Fe-P1$  共に同様の現象を呈する。 $Fe-P2$  は多量の遊離  $Fe_3P$  を含むが  $Fe-P1$  は一様な固溶體である。即ちこの場合約 1% 近くの磷が鐵中に固溶體として入つてゐるため、その溶解の進むと共に次第に磷酸を生じ（鑄鐵中の  $Fe_3P$  の稀硝酸中に於ける溶解率は極めて少いことは既報に述べた通りである）電解的作用が次第に盛んになってくるものと思はれる、これはガス發生曲線に於て見られる所である。然るに鑄鐵の場合は鐵中に固溶體として入つてゐる磷の量は極く少いのであるから、この結果を直ちに適用し得ないことは明かである。後に述べる如く  $Fe_3P$  と  $Fe_3C$  の電溶壓は略同じ位である所から見て、鑄鐵の場合  $Fe_3P$  も  $Fe_3C$  と同じ様な作用があると見て然るべきと考へられる。然しこの兩者の作用は黒鉛に比ぶれば、それ自身の電氣傳導度も極めて低いものであるから甚だ微小なもので寧ろ機械的作用が主であらう。

#### b. 中濃度硝酸中に於ける受働態出現に對する各組織成分の役割

黒鉛； 黒鉛は最も重要で多量に存在する程又其形が細いもの程受働態となり易い。然し普通鼠鑄鐵中に含れる量の範圍では其量及び形狀の變化は受働態出現の硝酸の濃度には餘り大きな影響がない。唯可鍛鑄鐵の様に其量が 2% 附近にもなると受働態の出現は甚だ困難となる。

セメントイト； セメントイトは黒鉛に次で相當受働態の出現を容易ならしめる、地がフェライトからなる鑄鐵は受働態となり難いのもセメントイトが存在しない爲であると考へられる。即ちこの場合は稀硝酸の場合と異なりセメントイトに依る受働化が相當明瞭に現れてくる様である。

磷共晶； 磷共晶或は  $Fe_3P$  は受働態の出現を阻止する事を示してゐる。これは恐らく  $Fe_3P$  はかゝる濃厚な硝酸中では稀硝酸の場合と異り、それ自身が相當激しく溶解し、更に磷酸を生ずる結果と想像される、然し鑄鐵の様に黒鉛存在の許に於てはその作用はそれ程著しくはないが鐵磷合金では多量の磷は鐵中に固溶體として入つてゐるから、これは容易に磷酸に變り得る。又一方遊離の  $Fe_3P$  も鑄鐵の場合と同程度に溶解し行くため、一層受働態となり難いのであると考へられる。

硫化物； 硫化物は既報に記した如く稀硝酸に依つても容易に溶解するものであるからこの場合に於ても當然完全に溶解されるものと思はれるが、これが存在は鑄鐵の受働態の出現を容易ならしめ、受働態となる直前の濃度の硝酸中の激しい反應をも阻止する作用が非常に大きいことを示してゐる。又硫黄含有量が多ければ、焼鈍した試料でもパーライト地のものと同じ濃度の硝酸で受働態となる。

マンガン、珪素、銅； 之等は全部或は大部分が鐵中に固溶體として入ってくるものであるが、マンガンの含有量が増すと受働態出現前の激しい反應は起り難くなる。然し受働化の難易には餘り影響がない様である。尤もマンガン量の増加はフェライトの部分なくなりパーライトに變り更に黒鉛の減少といふ結果になってくるから、その方面の作用もある筈であるが、この實驗の範圍ではそれ程大きな變化はなかつた。

珪素はその含有量が増すと共に地にフェライトが出てくるため上述の様に受働態となり難くなる外フェライト中に固溶體として入るため受働化を妨げる如くである。又 3% 位までは受働化出現前の反應もその含有量の増加と共に激しくなる。然し 5% 位になるとこれは衰へ 8% となると硝酸との反應は殆んど起らなくなる。

銅は受働態出現の難易には餘り影響はないが、その前に激しい反應を起さしめることを示してゐる。

尙ガス發生曲線を見ると受働態となる前にはガス發生狀況は明瞭に周期的に起てゐることが觀察される。これから見て受働態と活性状態が交互に繰返されてゐることが考へられる。

## II. 純鐵及炭素鋼の腐蝕と成分の關係

この實驗は鑄鐵中の黒鉛レデブライイト磷共晶を除いた地金だけの腐蝕傾向がその組成の變化によつて如何に變るか

1) 鐵と鋼 20 (昭和9年) 522

並 40

を確め、これによって既報の實驗で得た鑄鐵に就いての結果を吟味する目的で行たものである。

腐蝕試驗は總て既報に於けると同じ方法で行た。腐蝕減量は同一成分のもの2個の平均を取た。

試料の調製は約 1kg 宛をクリプトル爐でアルミナを塗た黒鉛坩堝中で熔解し直径 20mm の金型に鑄入しこれを夫々の成分に應じて變態點以上の温度で1時間焼鈍し爐中冷却を行た後一定寸法の試料を切りとり規定寸法に仕上げた。

1. 珪素の影響 炭素鋼はスエーデン Fagersta 會社製徑 1" の丸棒で第7表の 0.41% C のものを使用しこれに珪素鐵を加へた。腐蝕試驗の結果及珪素含有量は第5表及び Fig. 68, 69 の如くである。

次に日本電解製鐵電解鐵に珪素を加へた場合は第5表及び Fig. 70, 71 の様になつた。

鹽酸の場合炭素鋼、純鐵共に腐蝕量は珪素量 1% と 2% の間に最大點を生ずる、それより更に珪素が増すと炭素鋼では再び腐蝕量が急に増す、これは遠藤博士<sup>14)</sup>の結果と

第 5 表

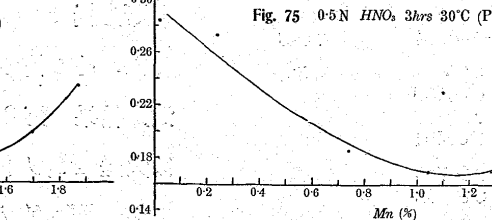
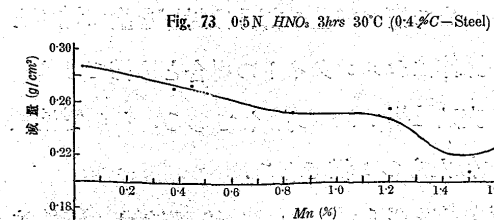
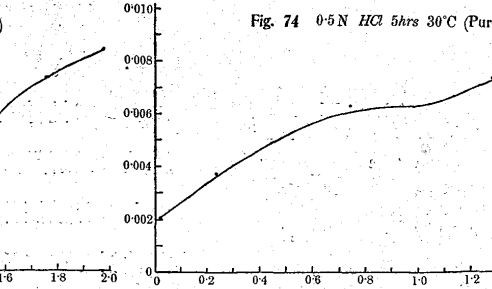
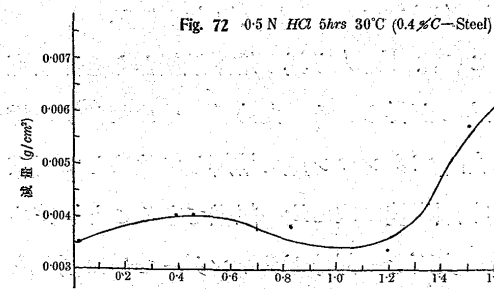
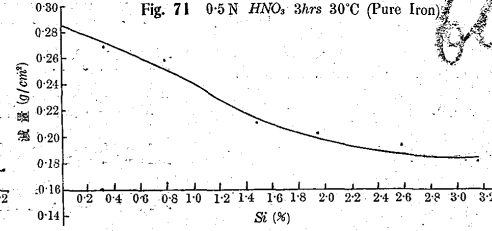
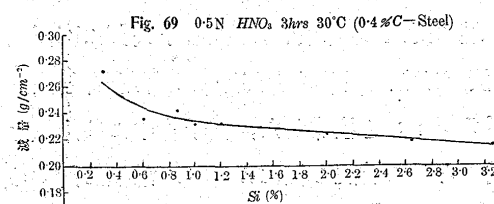
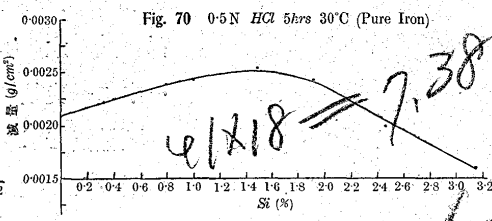
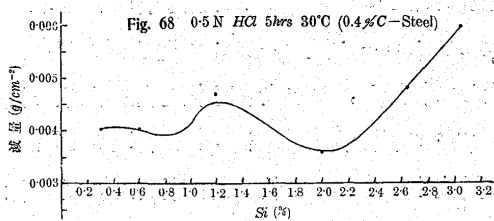
種類	S	減 量	
		0.5N HCl	0.5N HNO <sub>3</sub>
0.4% C 鋼	0.30%	0.00407 g/cm <sup>2</sup>	0.2721 g/cm <sup>2</sup>
	0.59	0.00409	0.2376
	0.82	0.00367	0.2408
	1.01	0.00390	0.2325
	1.18	0.00472	0.2327
	2.00	0.00360	0.2246
	2.63	0.00480	0.2190
電 解 鐵	3.04	0.00595	0.2162
	0.00	0.00209	0.2857
	0.32	0.00222	0.2703
	0.79	0.00238	0.2581
	0.98	0.00243	0.2474
	1.48	0.00253	0.2110
	1.90	0.00240	0.2027
2.46	0.00200	0.1950	
3.14	0.00151	0.1829	

一致してゐる。然るに純鐵では減する一方である。炭素鋼に於ては2以上珪素が入て腐蝕され易くなるのは明かにセメンタイトの黒鉛化の結果激しい局部電池が形成されるものと考へられる。

然るに硝酸の場合屢々述べた如く黒鉛が存在しても腐蝕量を増すことはないから炭素鋼、電解鐵共に同じ影響をもたらすものと考へられる。

2. マンガンの影響 使用材料は上と同じもので、これに金屬マンガンを適當に加へた。分析及び試驗結果は第6表及び Fig. 72~75 に示す。但し炭素鋼の場合マンガンの最も少い試料は電解鐵に白銑を加へて作たものである。

鹽酸の場合炭素鋼ではマンガン1%附近まで殆んど影響がなくそれ以上になると急に侵され易くなる。純鐵では腐蝕量は増す一方である。硝酸中では兩者共にマンガンを増すと耐酸性を増しマンガン1~15%を最低



47 x 21 = 987

61

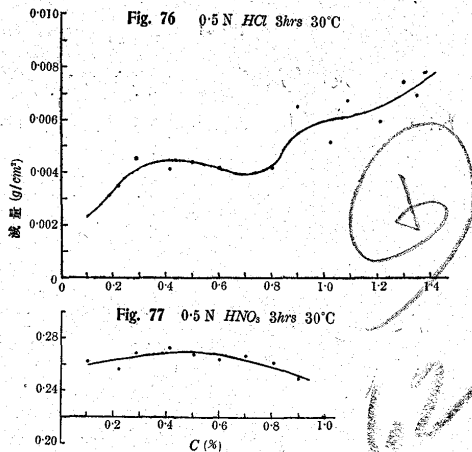
第 6 表

種類	Mn	減 量	
		0.5N HCl	0.5N HNO <sub>3</sub>
0.43% C 鋼	0.03%	0.00355g/cm <sup>2</sup>	0.2886g/cm <sup>2</sup>
0.4% C 鋼	0.38	0.00407	0.2721
	0.45	0.00403	0.2731
	0.82	0.00385	0.2524
	1.18	0.00346	0.2550
	1.50	0.00574	0.2073
	1.75	0.00670	0.2570
電 解 鐵	1.97	0.00823	0.2733
	0.28	0.00376	0.2725
	0.74	0.00631	0.1857
	1.03	0.00666	0.1691
	1.28	0.00737	0.1694
	1.54	0.00802	0.2082
	1.77	0.01045	0.2246

としてそれ以上になると腐蝕量を増す。

炭素鋼の場合マンガン1%附近までは鹽酸中の腐蝕量は餘り變化なく不規則となるのはマンガンのために起る、組織の變化に因るものと推定される。従て鐵中に固溶體として入ったマンガンの影響としては純鐵の場合を探るべきであると考へる。

3. 炭素の影響 鐵中にセメントイトが介在する時腐蝕量は如何になるかを見るためスエーデン Fagersta 會社製標準炭素鋼の徑 1" の丸棒を前と同様夫々の變態點以上の溫度で焼鈍したものに就いて腐蝕試験を行った試料の分析及試験結果は第7表及び Fig. 76, 77 の如くである。鹽



第 7 表

C	Si	Mn	P	S	減 量	
					0.5N HCl	0.5N HNO <sub>3</sub>
0.10%	0.03%	0.38%	0.009%	0.021%	0.00234g/cm <sup>2</sup>	0.2617g/cm <sup>2</sup>
0.22	0.05	0.49	0.015	0.023	0.00346	0.2574
0.28	0.29	0.41	0.022	0.018	0.00447	0.2689
0.41	0.30	0.38	0.024	0.016	0.00407	0.2721
0.50	0.30	0.40	0.023	0.012	0.00438	0.2780
0.60	0.27	0.25	0.022	0.012	0.00415	0.2638
0.70	0.25	0.22	0.026	0.009	0.00390	0.2672
0.78	0.27	0.21	0.022	0.009	0.00414	0.2616
0.91	0.34	0.21	0.023	0.014	0.00448	0.2501
1.02	0.31	0.23	0.026	0.008	0.00509	
1.09	0.23	0.25	0.022	0.014	0.00672	
1.21	0.30	0.23	0.022	0.009	0.00591	
1.30	0.30	0.20	0.021	0.010	0.00740	
1.35	0.31	0.25	0.024	0.020	0.00693	

酸に對しては炭素量の増加と共に大體腐蝕量を増すが硝酸中では影響は極めて小さく炭素量0.5%以上になると却て腐蝕量は多少減少する。

III. 鋼鐵中の各組織成分の電溶壓測定

Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>P, MnS, FeS, [FeS+MnS] 固溶體, 銅固溶鐵, マンガン固溶鐵, 珪素固溶鐵等の電溶壓をカロメル電極に對して測定した鐵鹽は鹽化第一鐵を用ひた, 即ち Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KCl (1N) FeCl<sub>2</sub> (0.5N) 試料なる電池の起電力を測定したのである。方法は遠藤博士<sup>15)</sup>の著書に依た。即ち溫度 25°C の恒溫水槽中に浸し, 水素ガスを通して鐵鹽の酸化を防ぎつゝ, リードノースラップ式ポテンシヨメーターとガルバノメーターに依て大體一定値となる迄讀を取た。

1. セメントイト 純セメントイトを得る方法は Arnold の著書<sup>16)</sup>及び渡瀬博士<sup>17)</sup>の行たのと同様である。1.3% C の前記の瑞典鋼を陽極として比重 1.02 の鹽酸中で白金を陰極として 0.075 A/cm<sup>2</sup> の電流密度で約 7 時間電解を行ひ陽極面上に残たセメントイトを硝子棒でかき取り稀鹽酸, 水, 次にアルコール及エーテルで洗ひデシケーター中に一晚放置して乾燥し, これを極小糊を加へた水で濕し壓縮機で 1.5 t/in<sup>2</sup> の壓を加へて徑 13mm 厚さ, 1.5mm の圓板とし次に真空中 100°C で約 3 時間乾燥し, その縁に近い所に小孔を穿て細い銅線を通して括りつけ, 銅線の先は硝子管の一端に封入し, 試料の片面の中央部に直徑約 5mm の圓形面積だけを露出し他の部分は全部封蠟を塗り更にその上にパラフィン塗布した, 硝子管中には水銀を入れ, これを電極として前記の様にカロメル電極に對する電位差を測た。

その結果は第8表及び Fig. 78 の如くである。

2. Fe<sub>3</sub>P これは Fe<sub>3</sub>C と異り熔融狀態から包晶反應によつて純粹なものが得られる。ため Fe<sub>3</sub>P に相當する様燐鐵に電解鐵を加へてタンマン爐で溶解して徐冷して同様ものを數個作り顯微鏡に依て均一組織であることを確めた試料を取てその表面を一部分グラインダーで平に削り取り研磨紙で 000 まで磨いて他の部分は封蠟を塗て電極とした。その他の操作はセメントイトの場合と同様である, 測定結果は第8表及 Fig. 78 の如くである。その電溶壓は大體 Fe<sub>3</sub>C に似たものゝ様である。

3. MnS, FeS 及び [MnS+FeS] 固溶體 FeS は

電解鐵と硫黄と用ひて製した。即ち電解鐵の粉末を磁製ポートに取り、これを磁製管に入れ管狀電氣爐に挿入し水素氣流中にて 500°C に 2 時間加熱し含有せる酸化鐵を還元した後冷却し Kahlbaum 製純硫黄華を當量よりも若干過剰に加へ充分混合し、これを磁製ポートに入れて前と同様磁製管中で水素を通しつつ、加熱して化合せしめ冷却後粉末となして再びポートに入れ  $H_2S$  氣流中にて 800°C 約 1 時間加熱して殘存する酸化鐵を  $FeS$  に變じ次に水素氣流中にて約 500°C に加熱し餘剩の  $S$  を除去した。

冷却後粉末にしてこれを壓縮して徑 13mm 厚さ 1mm 位の板狀となしセメントタイトと同様にして電極を作た、測定結果は Fig.78 及び第 8 表の通りである。即ち  $FeS$  は純鐵よりも却て大きな値を示してゐる、測定中に於ても鹽化鐵溶液中でそれ自身が分解して硫化水素を生ずるのが見られる。

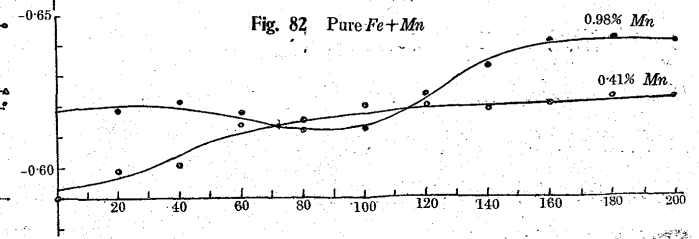
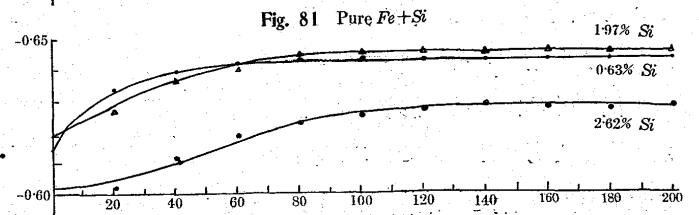
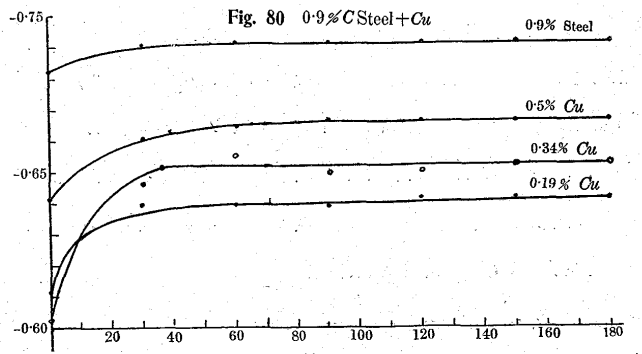
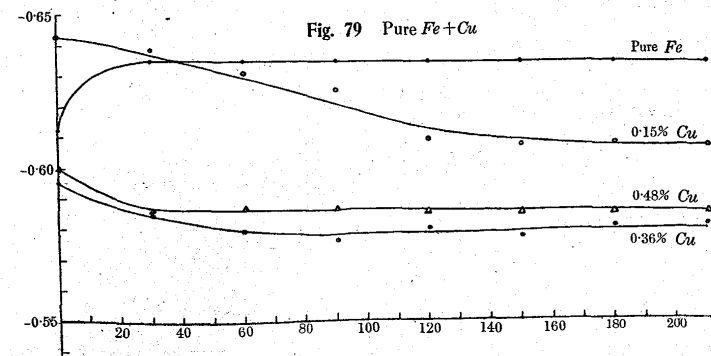
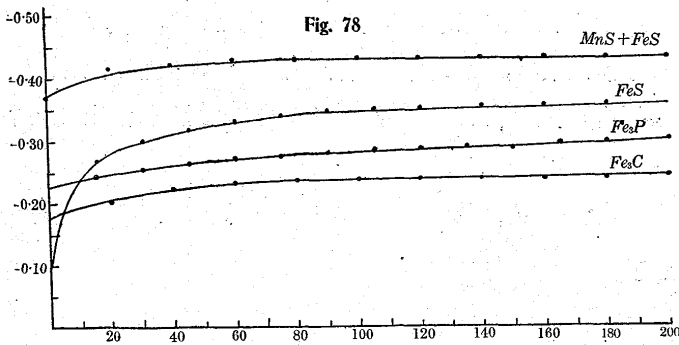
$MnS$  は和製の粉狀硫化マンガンを使用しこれを一旦タンマン爐で熔して電極とした。その他は上と同様である。溶液は 0.5 M  $MnCl_2$  を蒸溜水 1l 中に含むものを用ひた。然しこの場合は全く電流を生ぜず電位は零である。外部から電壓を加へても電流を生じない Beijerinck<sup>18)</sup> に依れば Alabandite 即ち  $MnS$  の電氣傳導度は殆んど零であると述べてゐる。即ち  $MnS$  はその電位が極めて小

第 8 表

名 稱	組 成	$E_c$
セメントタイト	$Fe_3C$	-0.2357 ボルト
燐 化 鐵	$Fe_3P$	-0.2971
硫化マンガン	$MnS$	0
硫 化 鐵	$FeS$	-0.3450
硫化物固溶體	$MnS \sim 60\%$ $FeS \sim 40\%$	-0.4407
含 銅 鐵	$Cu$ 0%	-0.6355
	" 0.15	-0.6184
	" 0.36	-0.5818
	" 0.48	-0.5865
含 銅 鋼 (0.9% C)	$Cu$ 0%	-0.6910
	" 0.19	-0.6417
	" 0.34	-0.6524
	" 0.50	-0.6688
珪素固溶鐵	$Si$ 0.63%	-0.6438
	" 1.97	-0.6442
	" 2.62	-0.6234
マンガン固溶鐵	$Mn$ 0.41%	-0.6225
	" 0.98	-0.6401

さいか或はその電氣抵抗が極めて大きいため鐵中に介在してゐても局部電池を作る作用が殆んどないことが判る。

次に  $MnS$  と  $FeS$  の平衡状態圖<sup>19)</sup>に依れば  $MnS$  中に  $FeS$  は約 40% まで固溶體として溶け得る故前記の  $MnS$  と  $FeS$  をこの飽和固溶體となる様配合してタンマン爐で熔解し顯微鏡に依て均一組織であることを確めた上、前と同様にして電極を作た、溶液  $FeCl_2$  及び  $MnCl_2$  を夫々 0.25 M 宛蒸溜水 1l 中に溶したのものを用ひた、測定結果は Fig. 78 及び第 8 表の通りである。以上の結果によれば純粋な  $MnS$  は鐵との間に局部電池を構成して鐵の腐蝕を促



57 x 33 = 1881 63

進せしめる作用は極めて小さいが  $FeS$  及び普通鐵鋼中に存在してゐる、硫化物の形として一般に考へられてゐる兩者の固溶體<sup>20) 21)</sup> は鐵よりも貴性で鐵の腐蝕を促す作用を有することを示してゐる。然しその電氣傳導度は低いものとせねばならぬから黒鉛の様な激しい作用はないと考へられる。

4. 含銅鐵, 珪素固溶鐵, マンガン固溶鐵 前記の電解鐵約 30g に電氣銅, 珪素鐵, 金屬マンガン等を夫々適當に配合してタンマン爐で熔解しそのまま爐中で冷却した, 即ち鑄造状態に近くするためである。

以下  $Fe_3P$  の場合と同様露出面を 000 まで磨き試料の上部に銅線をハンダ付して電極を作た。尙含銅鐵の場合は電解鐵の外に第 7 表の 0.91% C の瑞典鋼に銅を添加したものに就いても電溶壓を測定した。

第 8 表及び Fig. 79~82 は得た結果である。Pushin<sup>22)</sup> は  $Cu-Sn, Sn-Ag, Sn-Au, Sn-Bi, Zn-Cd, Zn-Cu, Zn-Ag, Zn-Au, Cd-Cu$  等の二元系に就て, 合金の組成と電溶壓との關係を研究し, 一般に貴金屬が固溶體として加はれば電溶壓は正の方向に, 卑金屬が固溶體として入ると負の方向に變化するといふ結果を得てゐるが鐵合金に就いては測定は行はれてゐない。依て著者は既報の實驗に關して必要な上記の固溶體の電溶壓を測たのであるが, その結果によると鐵中に少量の銅が固溶すると相當著しく電溶壓が下る。純鐵の場合は 0.35%  $Cu$  を最低としそれ以上銅が入ると少しく上る Buchholtz u. Körster<sup>23)</sup> は電氣抵抗測定によつて  $\alpha$ -鐵中の常溫に於ける銅の溶解度は 0.4% 以下とし又村上博士 遠藤博士<sup>24)</sup> 等は銅を含む軟鋼の腐蝕の研究に於て溶解度は常溫で 0.35% と述べられてゐる。著者の實驗に於ても銅固溶鐵の電溶壓が最低となる點が恰もこれと一致してゐる, 従て銅の量がそれより増すとその一部は遊離して出てくるためその影響が少くなるものと考へるべきである, 然るに 0.9% C 鋼では最低點は 0.2%  $Cu$  附近となる, これは恐らく炭素のため銅の溶解度が減少するに歸因するものと思はれる。

次に珪素が純鐵中に固溶體として入ると  $Si$  2% 附近まで電溶壓

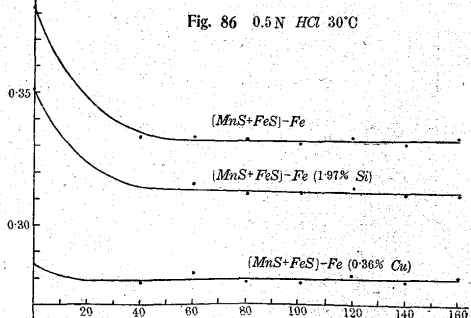
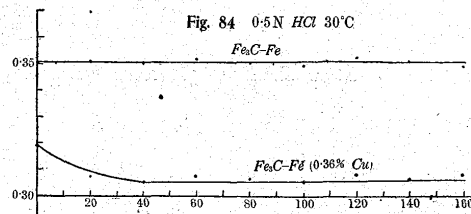
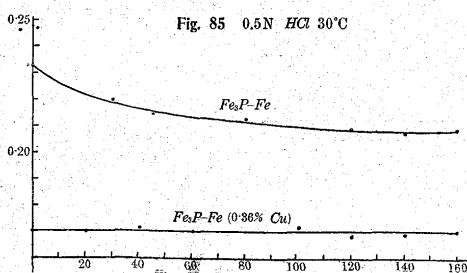
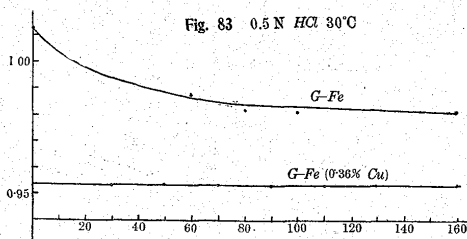
は多少上り, それ以上では下る, 然しその影響は銅に比べて極小さい, 而してこの傾向は前記の純鐵-珪素合金の鹽酸中の腐蝕試験の結果とよく一致してゐる。マンガン固溶鐵の場合もマンガンの影響は小さいがマンガンが多くなると電溶壓は少し増す。

#### IV. 0.5N 鹽酸中に於ける局部電池の起電力測定

既報の腐蝕試験装置を用ひて 0.5 N.  $HCl$  を 11l 硝子器に入れ, 溫度を  $30^{\circ}C$  とし試料を括りつける金屬環に上の實驗で用ひた各種の電極を 2 個宛組合せて 1cm の距離に對立せしめ, 絹巻線で固く括りつけ鹽酸中に浸し中央の攪拌器を回轉しながら兩極間の電位差をポテンシヨメーターで測定した, その結果は第 9 表及び Fig. 83~86 の通りである。

黒鉛は獨逸 Siemens Plania Werke 製の徑 10mm のアーク燈用炭素棒を長さ 10mm 位に切りとり, その一方の斷面を研磨紙で軽く磨き, この面だけを露出し, 他の部分はパラフィンを塗布して電極とした, 測定の前に 1N.  $HCl$  中に於て, これを陰極とし陽極として白金線を用ひて  $3.2 A/cm^2$  (黒鉛について) の電流を與へてその面上に水素を發生せしめて黒鉛に吸着せられてゐる酸素を除去し, 尙鹽酸中に暫く浸して置いて溶解性の灰分をも取り去る様にした, 電解時間は約 5 時間である。然る後に起電力の測定を行た, この處理を行た黒鉛極の電位を上記と同様鹽化第一鐵溶液中に於てカロメル電極に對して測定した所  $+0.2750v$  を示した。

黒鉛,  $Fe_3C, Fe_3P [MnS+FeS]$  固溶體は何れも鐵に



40x23=9.20

並丸

第 9 表

組 合 せ	起電力	組 合 せ	起電力
+ G-Fe	0.9810	+ Fe <sub>3</sub> P-Fe(0.36%Cu)	0.1702
+ G-Fe(0.36%Cu)	0.9535	[MnS+FeS]-Fe	0.3260
+ Fe <sub>3</sub> C-Fe	0.3508	+ -Fe(0.36%Cu)	0.2790
+ Fe <sub>3</sub> C-Fe(0.36%Cu)	0.3064	+ -Fe(1.97%Si)	0.3140
+ Fe <sub>3</sub> P-Fe	0.2100		

對して正電位を有し局部電池の起電力は時間と共に減少するが、銅固體ではかゝる事がなく多くの場合一定である、これ等局部電池の起電力の大小は上の各單極電位の大小とよく一致してゐる。

V. 實驗結果の考察

II-IV までの實驗の結果を綜合して見ると鑄鐵中に存在する黒鉛、セメント、燐化鐵、硫化物等は地鐵との間に極部電池を作て腐蝕を促進する、而して黒鉛はその作用が最も強い、然しセメントは黒鉛より遙に微力であることは種々の炭素量の鋼の鹽酸中の腐蝕量及びこれ等炭素鋼と鑄鐵の鹽酸中の腐蝕量とを比ぶれば明白である。燐化鐵はセメントと大體同じものと思はれる又硫化物に就いては上述の通りである。これ等の結果は既報の實驗とよく一致してゐる、次に鐵中に固溶した銅の影響に就いては村上博士遠藤博士<sup>24)</sup>は銅に依て鐵面の水素過電壓が高められる結果、非酸化性酸液中に於ける腐蝕が減衰すると述べてゐられるが、これは同じ鐵面上に於てかゝることが考へられるが、鑄鐵の様に黒鉛その他鐵よりも貴性の組織成分が陰極を構成し鐵面は陽極となつて溶解して行く場合はその説明が困難の様に考へられる。

然し以上の實驗に於て鐵の電溶壓が少量の銅によつて著しく下り又稀鹽酸中に於て黒鉛、セメント等との間の電位差が小さくなることは明に判る。

然しこの程度の電溶壓の變化だけでは少量の銅に依て鑄鐵の稀鹽酸中の腐蝕量が十數分の一にも減する事實は了解し難いが兩氏等の云はれる微量の銅に依る水素過電壓の上昇が事實とすれば鑄鐵の場合に於ても地鐵中に固溶して入た銅が地鐵と共に溶解しこの微量の銅が黒鉛その他の陰極面上に極めて微粒となつて附着し、その水素過電壓を増すため、腐蝕が阻止されるのであらうと思はれるがこの實驗だけでは確言出来ない。

以上の實驗結果に見る様に含銅鐵の單極電位が普通の場合

合と異り時間の経過と共に下てくる傾向があること及び IV の稀鹽酸中に於ける局部電池の起電力が純鐵の場合の様に時間と共に減少しない事等の事實に就いて追求して行けば含銅鐵の腐蝕機構が更に明瞭となるのではなからうかと考へるものであるが、これ等の點は今後先輩諸氏の御指導によつて更に研究を續けたいと思ふ。

VI. 結 論

以上の諸實驗の結果は既報に於て多數の成分並に組織の異なる鑄鐵の腐蝕量の多少、顯微鏡下に於ける腐蝕進行の觀察等から得た鑄鐵の腐蝕機構に關する著者の見解とよく一致してゐる。以上の諸實驗を一先づ終るに臨み、御指導を賜た東北帝國大學遠藤彦造博士並びに有益なる御助言を賜た同教授石原富松博士に謹んで謝意を表す。亦實驗に際し助力下さつた茨木正雄工學士、魚谷巖君、島野宏君に謝す、尙 本實驗の費用は財團法人谷口工業獎勵會の補助によることを附記し深謝する。

- 1) Jour. Iron & Steel Inst, Carnegie Scholarship memoirs 9 (1918), 1.
- 2) An comprehensive treatise on Inorganic & theoretical chemistry Vol. 8 (1928) 468.
- 3) D. R. P. 4:2726. 1923.
- 4) Jour. Phys. 82 (1816) 329.
- 5) Jour. Pharm. Chirn. (3), 2 (1841) 179.
- 6) Liebig. Ann. 102 (1857) 342.
- 7) Gazz. Chem. Ital. 53 (1923) 315.
- 8) 理研彙報, 第 13 輯(昭和 9 年) 1445.
- 9) 同上 1501.
- 10) Jour. Chem. Soc. 1926, 2878.
- 11) Proc. Roy. Soc. 62 (1897) 223.
- 12) Zeit. Anorg. Chem. 122 (1922) 73.
- 13) 前 掲
- 14) 鐵鋼の腐蝕と防錆の研究 1930.
- 15) 同上 309.
- 16) Steel works analysis 1895 p. 326.
- 17) 金屬の研究 5 (昭和 3 年) 83頁
- 18) Neues Jahrb, Min. B.B. 11 (1897) 430.
- 19) Levy; Jour. Iron & Steel Inst. Carnegie Scholarship Memoirs 3 (1911) 260.
- 20) Benedicks; Nonmetallic Inclusion in Iron & Steel, 1930.
- 21) 佐藤知雄, 鐵と鋼, 第 20 年 (昭和 9 年) 155.
- 22) Zeit. Auorg. Chem. 56 (1908) 1.
- 23) Stahl ü. Eisen 56 (1930) 688.
- 24) 金屬の研究 12 (1935) 430.

4. 並

鑄鐵の腐蝕現象 (補遺)

稀硝酸中に於ける鑄鐵の周期的溶解に就て 鼠鑄鐵中遊離フェライトを含むもの乃至地の大部分がフェライトのもの及びパーライト地の鑄鐵でも S 含有量の多いものは 0.5 ~ 1 N の稀硝酸中に於て周期的に水素ガスを發生しその溶解減量が他の鑄鐵よりも少い。この理由として著者は黒鉛とフェライトの局部電池を作り電解作用に依り黒鉛上に水素を發生しその間フェライト (陽極) 面上に一種の陽極受働膜を生じ電解作用は一旦停止し次に硝酸によって、この受働膜が破られ鐵と硝酸の直接反應が起る。この三つの作用が繰返されて行くのである。而して鐵と硝酸の直接反應に於て鐵は最急速に侵されるものである。従て水素發生型の鑄鐵が他の鑄鐵よりも溶解減量が少いのであると説明した。既にこれを證明する色々な實驗を行たが尚ほこゝに補遺として次の諸實驗を行た。

I 硝酸水溶液中に於ける純鐵の陽極受働化

色々な濃度の硝酸水溶液中に純鐵と黒鉛を兩極として外部から電流を與へて鐵が受働態となるに必要な電流密度と酸の濃度との關係を求めた、鐵は電解鐵を溶解しその表面を 000 まで研磨し黒鉛は乾電池用の炭素極板を切取て既報の稀鹽酸中に於ける電位差測定の場合と同様の處理を施したものをを用ひた。何れもその露出面積  $1\text{cm}^2$  とし兩極間の距離を  $1\text{cm}$  とした。これを常溫 300 cc の硝酸液中に浸し鐵を陽極、黒鉛を陰極とした第 I 圖の様に接続し抵抗を減じつゝ蓄電池から兩極間に電壓を加へて行て兩極間の電位差及回路の電流を讀みとつた。色々な濃度の硝酸中に於ける兩極間の電位差と電流との關係は第 II 圖の様であ

る。何れの場合も最初は電壓と電流は連続的に増加し鐵面は黒褐色の錯鹽で覆れてゐるが或電流密度に達すると電壓は飛躍的に上昇し電流は却て減る。同時に鐵面は光澤面となり所謂陽極受働化を起す、引續いて電流を増すとその面から酸素を發生する。

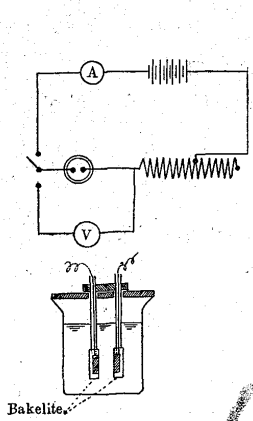
鐵が受働態となるに必要な電流密度は 3 N 附近で最大となりそれより薄くても濃くてもより小さい電流密度で受働態となる。0.5 N では僅に  $320\text{mA}/\text{cm}^2$  である。一方色々な濃度の硝酸中に上と同様の鐵及び黒鉛電極を  $1\text{cm}$  の距離に置きその自己電位差及び電流を測た結果は第 III 圖の様である。尤も自己電流は回路を作れば漸次減衰するがこの値は最大値である。

以上の結果から見て鑄鐵の如く黒鉛が微細に分布してゐる場合黒鉛とフェライトの局部電池の内抵抗は上の實驗に比べれば極めて小さいものであるからその間に生ずる自己電流は 0.5 N 位の硝酸中で鐵が陽極受働化を起すに充分な値に達することは容易であると考へられる。

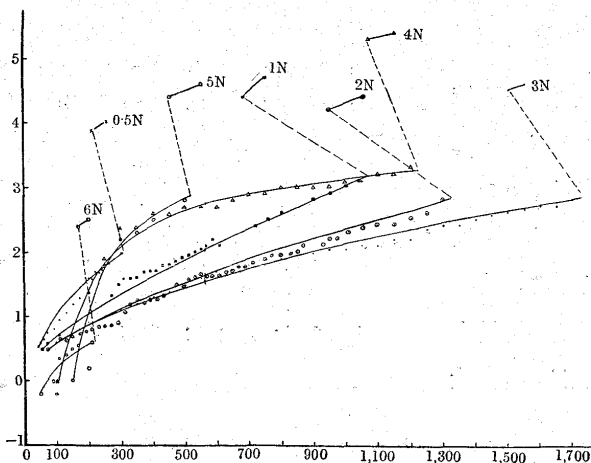
II 稀硝酸中に於ける鐵の陽極受働化と添加物との關係

既報に於て 0.5 N 硝酸中の鑄鐵の溶解に及ぼす  $\text{NaNO}_2$ , 尿素,  $\text{H}_2\text{S}$  等添加の影響を述べたが今上と同様にして 0.5 N 硝酸中に於ける鐵の陽極受働化とこれ等添加物との關係は實驗の結果第 IV ~ VI 圖の様である。これに依ると何れの添加物も鐵の陽極受働化を多少容易にする傾向がある。然し一旦受働化した後外部電源を切離し兩極間の自己電流を時間の経過と共に測て見ると最初は殆んど電流を生じないが受働態が破れて鐵面が侵され出すと第 III 圖の場合の値に近づいてくる。而してこの受働態持續時間は第 VII 圖の如く添加物の種類に依て非常に異り  $\text{NaNO}_2$  を

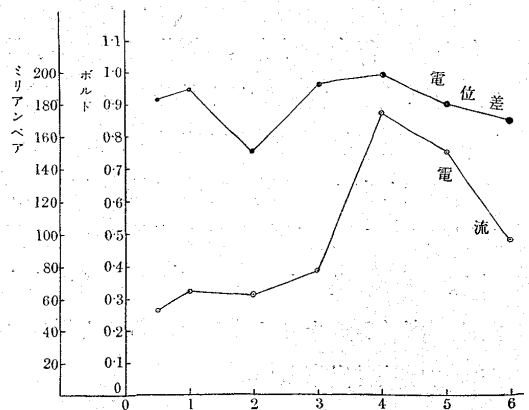
第 I 圖



第 II 圖 各硝酸濃度に於ける純鐵と黒鉛間の受働態出現點



第 III 圖 純鐵と黒鉛間の電位差及自己電流と硝酸濃度との關係



57 x 19 = 1083

57 x 22 = 12,54

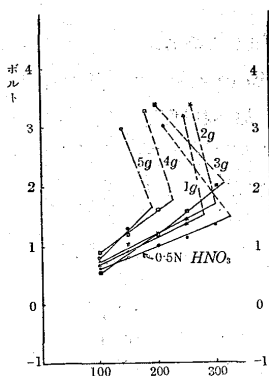
66

45

在

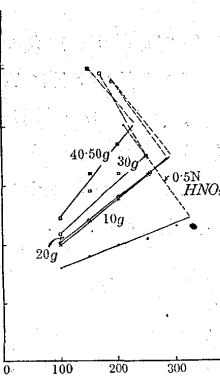
第IV圖

0.5N  $HNO_3$  + xg  $NaNO_2$  液中の受働態出現點



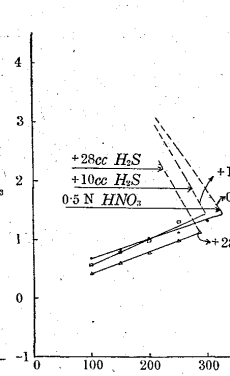
第V圖

0.5N  $HNO_3$  + xg 尿素液中の受働態の出現點

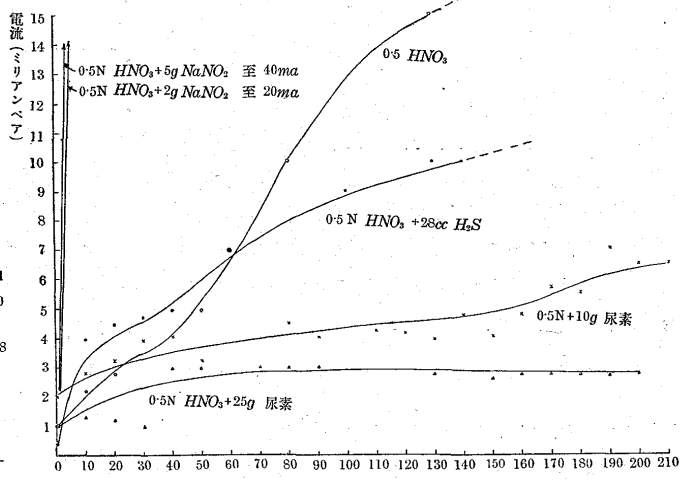


第VI圖

0.5N  $HNO_3$  + 硫化水素液中の受働態の出現點



第VII圖



加へた場合は外部電源を切ると直ちに鐵は活性となるが尿素,  $H_2S$  を加へた場合は容易に活性化されないで受働態を持続する。

以上の補遺實驗の結果から見て稀硝酸中に  $HNO_2$  が存在すると地鐵の受働化を多少容易にするがそれよりも受働膜を破て鐵と  $HNO_3$  の直接反應を起さしめる作用の方が

大きいために鑄鐵全體の溶解量を増すことが判る。これに反し尿素,  $H_2S$  等の存在は地鐵の受働化を多少助けると同時に一旦生じた受働膜の  $HNO_3$  による破壊を阻止する作用があるため鑄鐵全體の溶解量を減するものであると考へて差支ない。

**日鐵砂鐵製鉄試驗** 砂鐵利用は製鐵界多年の研究對象であつたが、今日鐵は酸性操業法に基き大量の砂鐵を燒結して、普通の熔鑄爐で製鉄することに成功し、我國で豊富な砂鐵資源利用上劃期的研究を完成した

即ち日鐵では昨年3月始めから4月10日までに約1ヶ月間に互り八幡製鐵所の1號試驗熔鑄爐を使用して北海道噴火灣八雲産の砂鐵燒結鑄(鐵分37, 珪酸34, 酸化チタン4.6の貧鑄)を100%投入し、所謂酸性操業法により石灰石を少くし、銑湯の硫黄は冷却の前に曹達によつて燃燒する裝置を施し出銑疏通をよくしたところ完全に成功をみた。次いで昨年11月から本年2月まで4ヶ月間、輪西第3熔鑄爐(日産225噸爐)で同様八雲砂鐵鑄(噴火灣沿岸、輪西鑄山所有で埋藏量1,000萬噸と稱せらる)を前回同様の方法により、燒結砂鐵鑄(鐵成分50, 珪酸12, 酸化チタン6.5)約5,000噸を普通の鐵鑄石と一緒に處理し、約5,000噸の製鋼用銑鐵を製造し、これが市販化に成功した。

以上の方法は砂鐵のみならず、滿洲國熱河の埋藏量3,000萬噸と稱されるチタン含有量の多い鐵鑄石にも利用さるべく、また酸性操業法は出銑率向上方法としても普及しつゝあり、本年12月竣工の日鐵釜石製鐵所700噸爐にも採用する筈である。(中外8.20)

**日滿鐵鋼販賣業務を開始** 日滿鐵鋼販賣會社では先月20日より營業を開始したが、今回指定商、指定問屋が決定し本格的に業務を開始することになった。即ち指定商は従來の日銑會、共販會を合併して新たに銑友會を結成せしめ、日滿商事、三井物産、三菱商事、岸本商店、日印通商、日商、大倉商事を指定した。而して銑鐵の輸入については爲替管理による許可があつたので日滿鐵鋼を通じての初めての配給を近く行ふことになった。(中外8.20)