

化学機械材料便覧

幡野佐一
著

上海忠良書店

化学機械材料便覧

幡 野 佐 一
著

化学機械材料便覧

幡野佐一
著

上海忠良書店

化学機械材料便覧

幡 野 佐 一
著

原书缺页

原书缺页

原书缺页

原书缺页

原书缺页

原书缺页

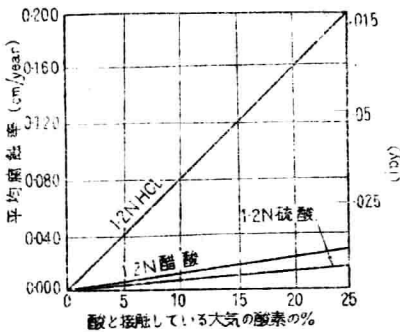


図 19 稀い酸による銅の腐蝕において不溶解炭素の影響 (室温, 24 時間) (毎分 10 気泡の割合で O_2-N_2 の混合体酸中に通す) (R. J. McKay and R. Worthington, Corrosion Resistance of Metals and Alloys, 406-439. Reinhold, N. Y., (1936))

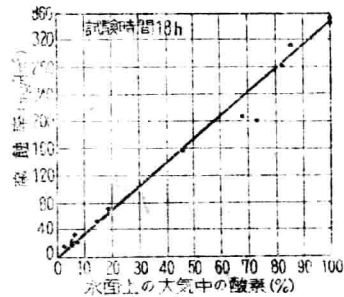


図 20 25°C 硫酸水に沈めた鉛の腐蝕に対する酸素の影響 (R. M. Burns, Bell System Tech. J., 15, 616 (1936))

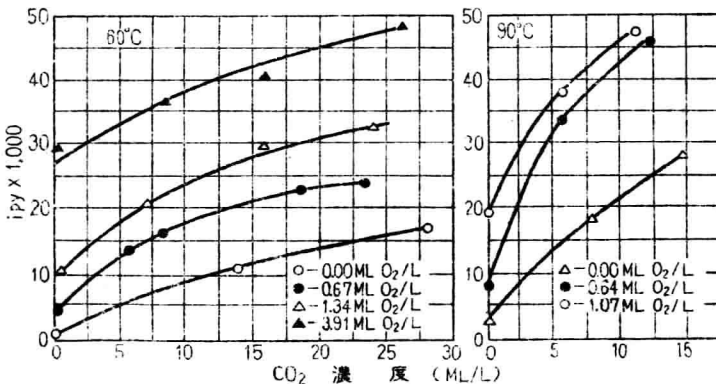
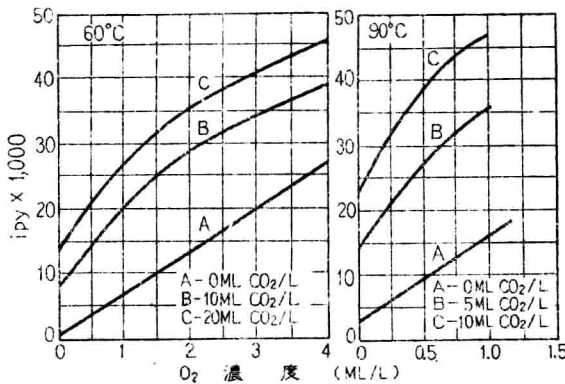


図 21 O_2 および CO_2 の濃度と軟鋼 (C 0.1) の腐蝕との関係 (5 時間 0.45 m/min. 6.3 × 2.5 × 0.378 cm) (G. Skaperdas and H. H. Uhlig, Ind. Eng. Chem., 34, 748 (1942))

慮するとき、酸その他の強弱に関係なく、酸素の存在を無視することはできない。

Whitman-Russel の実験における希酸中に酸素と水素をガスかくはんで飽和せしめた場合の結果は次の通り著しい差を示している。

金 属	酸	腐 蝕 率 $\text{mg/dm}^2\cdot\text{day}$	
		水素飽和(O_2 なし)	酸 素 飽 和
軟 鋼	6% H_2SO_4	1,700	20,000
	4% HCl	1,350	13,000
	4% HCl	1,050	86,000
ス テ ン	6% H_2SO_4	350	43,500
ニ ッ ケ ル	4% HCl	370	27,000
モ ネ ル メ タ ル	2% H_2SO_4	60	5,700

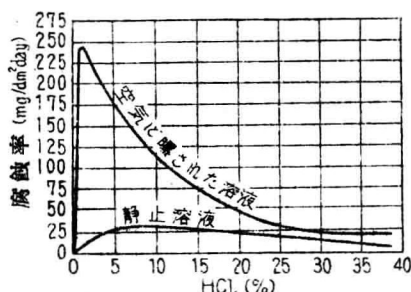


図 22 塩酸中における Ni 60, Mo 20, Fe 20 合金の腐蝕 (F. A. Rohman, "Resisting HCl Corrosion with Metals, Chem. Mer. Eng., 40, 646 (1933))

ステンレス鋼とアルミニウムにはこの効果が現われない。酸化膜ができて陰極化または受動態化(反応性を失う)によって腐蝕率が低下するからである。空気中におけるアルミニウムも同様。

酸素の濃度が高いときは比例的に腐蝕が進む(5% H_2SO_4 , モネル)。

流動またはかくはん 腐蝕が進行すると表面の濃度は著しく低下して腐蝕率が減少するような場合、液の流動によって表面濃度が

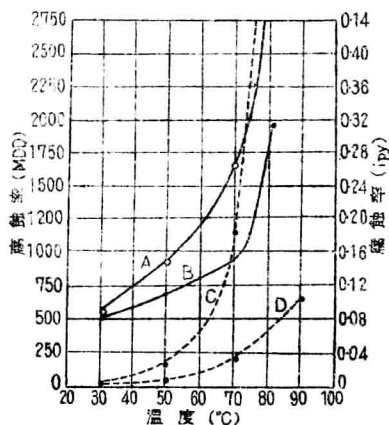
更新されるならば本来の速度の状態に戻る。金属の硬い皮膜が生成される環境では強いかくはんはその固着を妨げる。また陰極性の被膜を生じて受動態になろうとするのを妨害することになる。例えば 25°C, 10% HCl における鉛の侵蝕深さは静止で 1.6 mm/yr, かくはんの先端速度 2 m/min の状態では 6.6 mm/yr のように増加する。稀薄水溶液中に酸素が溶け込むのはきわめて容易に行われるが、金属の腐蝕面では酸素が消費されるから、腐蝕の進行には流動がこの補給の役目をはたす。

高速かくはんは濃淡電池の生成を防止できるが、遅い流動条件ではこれができない。また、流動液にふれている金属は静止液にふれている同じ金属よりも電位が高いから、これは溶解酸素の供給量が原因となる。

温度 温度が上昇すればイオン化を増し、粘度も低下して拡散速度が高くなるから腐蝕反応は進むわけである。また低温で表面にできた皮膜も高温では溶解され易くなる。

皮膜の生成と脱離のような二次的効果のない限り普通の反応速度に対する温度の影響と同様である。(高温侵蝕については後章にゆずる)

金属にふれる液の温度が部分的に異なるときは、温度の高い方が電位が低く陽極になり、電位差を生じて腐蝕電流が流れる。



- A: 70% Ni-30% Cu 空気を飽和させた溶液
B: 70% Ni-30% Cu, N_2 を飽和させた溶液
C: Ni, 空気を飽和させた溶液
D: Ni, N_2 を飽和させた溶液

図 23 5% 硫酸中の Ni および Ni 70-Cu 80 合金の腐蝕と温度の関係 (24 時間)

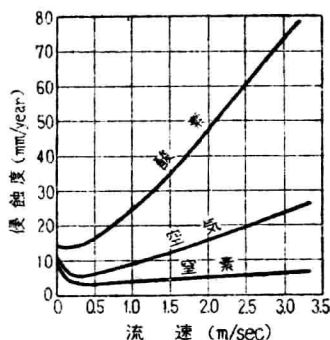


図 25 22°C, 0.33 N 硫酸中における種々の流速および各種ガス中での鋼の腐蝕 (H. H. Uhlig, "Corrosion Handbook")

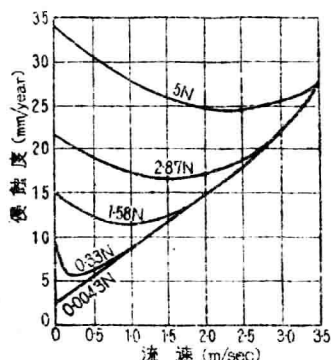


図 24 22°C, 硫酸中における鋼の腐蝕におよぼす流速の影響。

(低速では水素ガスの発生が腐蝕の要素となるが溶解酸素の分極作用が抑制されるような高速では酸の濃さによる腐蝕は同じである) (Whitman et. al.)

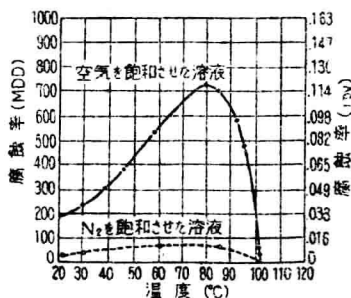


図 26 5~6% 硫酸中の Ni 70-Cu 30 合金の腐蝕と温度との関係 (6 m/sec, 24 h) (文献同左)

電解効果が腐蝕を促進することはすでに述べた。

腐蝕による皮膜の生成はそれが不溶性でしかも不透性であって材料の表面に固着しているならば以後は防蝕膜として働く。滲透性はあるが流動によって新しい腐蝕液のふれるのを防ぎ得るほどの密な膜は腐蝕の速さがある程度遅らせるが、大気中の水分が滞留して腐蝕する場合のように表面が不均一で濃淡電池を作るときは防蝕膜にならない。局部的に透過された膜部だけは陽極となり点蝕または局部腐蝕を起す。

5. 材料自体の腐蝕特性

化学的親和力 二つの物質が結合する傾向を化学的親和力といい、反応の起る系の“遊離エネルギーの減少”によって判定できる。いま陽性であるところの金属と、陰性であるところの酸素（酸素以外のときも大体同じ）との間の親和力の大きい順序に配列すれば

Cs, Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Mo, Cr, W, Cd, Fe,

Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, As, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au, Ir, Rh, Os

のごとくである。列中、水素は唯一の非金属であるが便宜上ここに入れた。水素よりも前に位する金属は比較的活性強く（電位が高く）、酸あるいは水と反応して水素を発生する¹⁾。水素の後に位するものは不活性であって、酸化剤がないと酸との反応は直接に起らない²⁾。銀以下のものは特に強い酸化剤を含む場合以外に酸に侵されない。後になるほど化合物を生成し難く、したがって耐蝕性である。

しかし純化学腐蝕においてもこの親和力だけでは規定できない。腐蝕生成物が液体またはガスするとき、もしくは環境の水に溶解し性質のものであれば金属の腐蝕面からたちまち離れ去るゆえ反応は停止しない。しかし空気中におけるアルミニウム、硫酸中における鉛のごとく表面に堅い密な皮膜ができると腐蝕の速度は減って事実上停止する³⁾。

一般に金属は塩基性酸化物の膜を作ることが多く、空気中では腐蝕を阻止できても水があつたりことに酸性であればこの酸と中和反応を起し溶解してゆくゆえ腐蝕は継続する。金属が活性のとき、酸との反応は水素との直接置換ではなく、まず金属と水との間の反応生成物すなわち水酸化物が生じ、これと酸とが作用すると考えられる。水酸化物が水に不溶であれば反応はとまる。水に溶けるときは反応は進む。液の酸性あるいはアルカリ性また水酸化物の酸性、塩基性あるいは両性のいずれかによって腐蝕の進行するかどうかはき

1) 例えば、 $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$, $\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 1.5 \text{H}_2$.

2) $\text{Cu} + \text{O} \rightarrow \text{CuO}$, $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CuO} + \text{HNO}_2$, $\text{CuO} + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

3) $2 \text{Al} + 3 \text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ (不溶性、密), $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$ (不溶性、密) + H_2 .

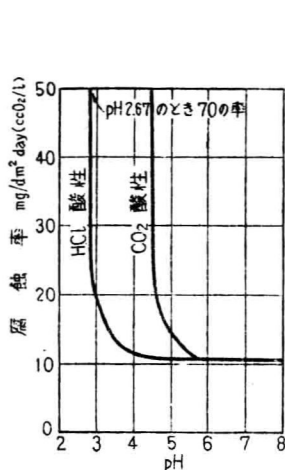


図 27 水溶液中における鉄の強酸性溶液および弱酸性溶液の限界
この曲線は適当に空気を含んだ塩酸においては大体 pH=3 に、炭酸の場合は pH=4 の附近にこれらの境界が存在する。
(Whitman, W. G., R. P. Russell and V. J. Altieri, "Corrosion of Steels in the atmosphere", *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 533-535 (1926))

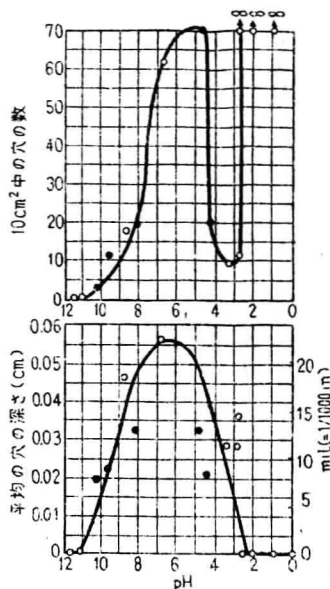


図 28 4% NaCl 水溶液 pH の変化による穴の数と侵蝕量の関係 (90°C) (18-8 ステンレス鋼) (H.H. Uhlig, *Corrosion Handbook*.)

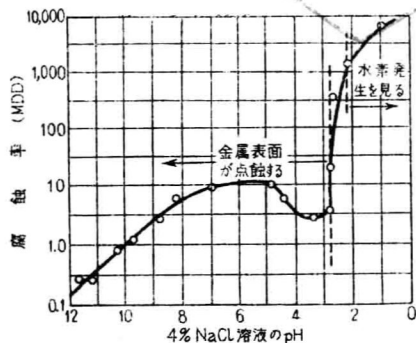


図 29 4% NaCl 溶液中の pH 変化による 18-8 鋼の腐蝕率 (90°C)
(H. H. Uhlig, *Corrosion Handbook*)

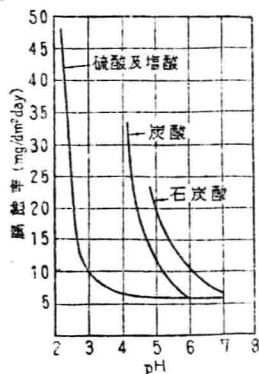


図 30 酸の増加と共に増加する水溶液中における鉄の腐蝕 (R. Girard, "Investigations on the Corrosion and Rusting of Iron and Steel", *Rev. Met.*, **23**, 361-407 (1926))