

## 砒素被膜の耐酸性について

丹羽 貴知藏\* 川上 進\*\*

Kichizo<sup>^</sup> Niwa and Susumu Kawakami: On the Corrosion of Arsenic Coating Steels. In order to improve the corrosion resistance of steel, it was coated on its surface with arsenic film. Coating was made by cementation method and thus prepared samples

were immersed in various acid solutions. According to the results it is generally considered that arsenic coating steels have the strong corrosion resistance to acid solutions except concentrated solutions of hydrochloric acid.

(Received December 12, 1949)

## I. 緒 言

常に酸性溶液に接觸して使用される金属材料を腐蝕より防ぐために、その表面に耐酸性被膜を形成せしめて、その耐蝕性を増大させる実験については既に種々の報告があるが、砒素被膜においては未だあまり行はれていない。

砒素はイオン化傾向が水素よりも小であり、又可成り大きな水素過電壓を有しており、水素発生型の腐蝕に對して強いことが豫想される。

金屬表面に被膜を形成せしめる方法は種々あるが<sup>(1)</sup>著者等は試験片に砒素をセメンテーションする方法を用ひて實驗を行ひ、その結果についてここに報告する。

## II. 實驗方法

### 1. 被膜の作り方

被膜を施すべき試験片として直径約 1 cm、長さ約 3 cm の圓筒狀の鋼を用ひた。その化學成分はつぎのごとくであつた。

C 0.51 % Si 0.24 % Mn 1.62 %

S 0.15 % P 0.08 % As 0.02 %

この試験片を砒素蒸氣中にて熱して表面に砒素被膜を形成せしめた。その装置および操作はつぎのごとくである。

Fig. 1 に示すごとき装置において、活栓  $S_1, S_2$  を開き、

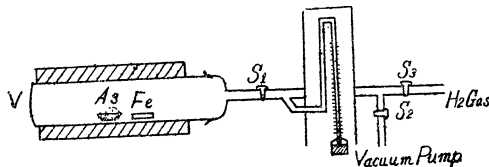


Fig. 1 Experimental Equipment.

$S_3$  を閉じて、真空ポンプにて容器管 V 内を排氣する。つぎに  $S_1, S_2$  を閉ぢ  $S_3$  を開いて、管内に乾燥せる水素ガスを導入する。それから  $S_3$  を閉じ、 $S_1, S_2$  を開いて水素ガスをポンプにより装置外に排除し、また水素ガスを加へる。この操作は管 V を加熱して乍ら行ふ。このような操作を 4-5 回繰返すことにより、管 V 内に置かれた砒素および鋼を乾燥させまたその表面より酸素を除いておく。以上の諸操作完了後、最後に水素ガスを完全に装置外に排除して、管 V 内を減壓の下に置き、活栓を  $S_1$  を除いて全部閉じる。ついで砒素粉末を加熱して管 V 内を砒素の蒸氣にて充し、700-750° の溫度にて鋼片に擴散せしめた。時間は 1 時間にとつた。この場合地金成分が擴散によつて被膜層の外表面にまで達する程加熱してはならない。そうでないと

\* 北海道大學理學部

\*\* 秋田大學鑛山學部

(1) G. Tammann u. H. Warrentrup, Z. anorg. allg. Chem., **228** (1936), 92.

砒素と鋼片との間に局部電池が構成され、却つて腐蝕作用を促進させる結果となる。以上のごとくして鋼片の表面に光澤ある灰色の砒素被膜を得ることが出來た。そしてこの被膜は緻密一樣に地金金屬を覆ひ、且つ地金との密着性も強固であつて、容易に剝離することはなかつた。この試験片をフェリシアン化加里溶液中に浸漬しても青色呈色反應を示さなかつたから表面は完全に砒素被膜によつて覆はれていることが判る。

### 2. 腐蝕の方法

以上の様にして得られた試験片をアルコールおよびエーテルにて良く洗ひ、その表面を清淨にしておき、これを乾燥させた後、腐蝕液 150 cc を入れた容器中に浸漬する。この際試験片は液中に水平に懸垂させる。實驗は全く室温 17.2-21.0° の下において行はれ腐蝕時間は 4 時間、液はこれを攪拌しない。比較試験の爲、砒素被膜を施さない鋼片の腐蝕も併行して同時に行つた。使用せる腐蝕液は諸種の無機酸、有機酸であり、鹽酸、硫酸、磷酸、醋酸、蟻酸、枸橼酸、酒石酸、尿酸などであつた。試験片は全て表面積の餘り差のないものを用ひこれらは直径、長さが夫々約 1 cm、3 cm の圓筒狀のものである。腐蝕による減量は毎平方 cm の減量 (mg) を以て表はした (mg/cm<sup>2</sup>/4hr)。

## III. 實驗結果

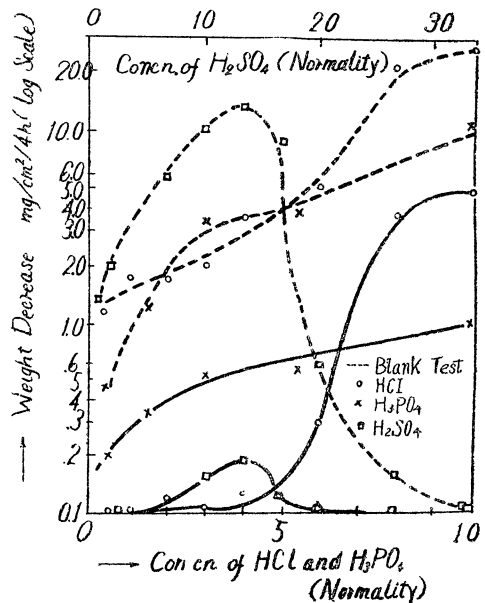


Fig. 2 Weight Decrease of Test Pieces during the Immersion Test in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Solutions.

上記の各無機酸、有機酸について得られた結果を圖示すると Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 のごとくである。縦軸は

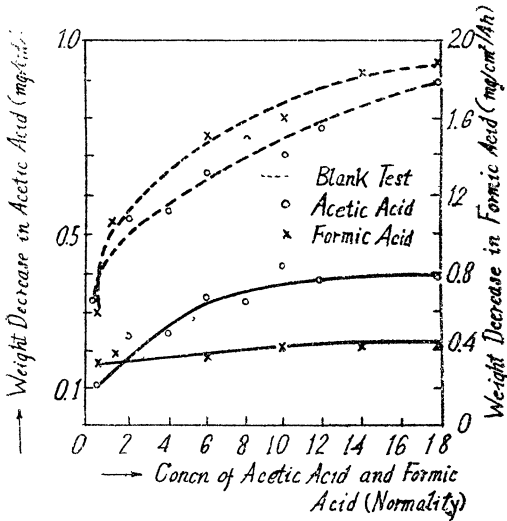


Fig. 3 Weight Decrease of Test Pieces during the Immersion Test in Acetic Acid and Formic Acid Solutions.

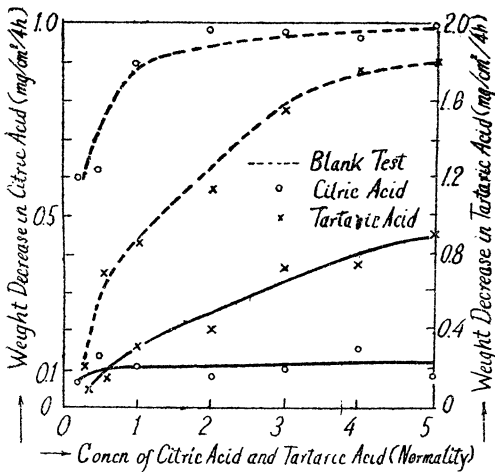


Fig. 4 Weight Decrease of Test Pieces during the Immersion Test in Citric Acid and Tartaric Acid Solutions.

腐蝕減量を示すが、鹽酸、硫酸、磷酸の場合のごとく腐蝕量が濃度の變化により著しい差異を示すものにおいては圖示の便宜上、特にその對數をとつた (Fig. 2)。圖中點線にて表はしたものは、何れの場合も白紙試験としての砒素被膜をつけざるものについての比較試験の結果を示す。各々の酸について個別的に考察して見るとつぎのごとくである。

1. 塩酸：濃度が5N 以下の場合には相當良く耐へることが認められる。更に濃度が大になり 5N から 6N 位までは被膜は可成り耐へるが、それ以上になると、殆んど耐

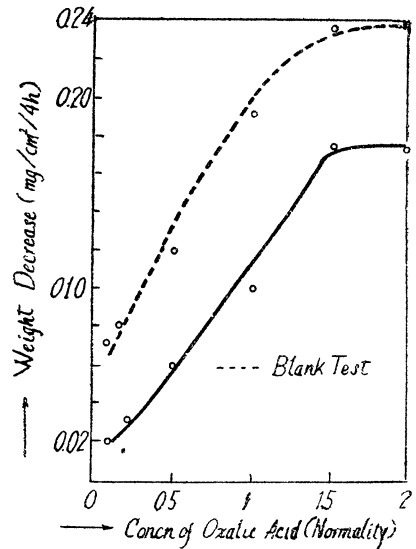


Fig. 5 Weight Decrease of Test Pieces during the Immersion Test in Oxalic Acid Solutions.

蝕性は失はれる。しかしこの場合でも被膜を施さないものと比較する時は、腐蝕量は大いに減じていることが判る。

2. 硫酸：硫酸に対しては被膜は各濃度に対して相當よく耐蝕性を示す。白紙試験と比較して見る時、その差が著しく大きいことが觀察される。

3. 磷酸：被膜は可成り耐蝕性を示すが、前の二者の場合程白紙試験との差は大きくない。又耐蝕性も劣る。

4. 醋酸：1N 以下の場合には被膜は充分耐蝕性がある。濃度の増大と共に耐蝕性は少しづつ減ずるが全般的に相當耐蝕性のあることが認められる。この場合にも白紙試験との間にはそれ程大きな差はない。

5. 蟻酸：各種の濃度範囲において相當耐へることが觀察される。白紙試験との差も可成り大で有機酸中では枸橼酸につぐ。しかし無機酸の場合程大ではない。

6. 枸橼酸：各濃度において全般的に充分な耐蝕性を示すことが判る。白紙試験との差も有機酸中最も大きい。

7. 酒石酸：相當耐へる。しかし白紙試験との差は餘りない。

8. 蓆酸：濃度の増大と共に減量は少しづつ増加するが、各濃度について充分に耐蝕性のあることが觀察される。殆んど腐蝕を受けない。白紙試験との差は餘りない。

#### IV. 總括

以上の實驗結果を總括するとつぎのごとくである。

(1) 砒素被膜は濃鹽酸の場合を除いて耐蝕性が大である。(2) 稀鹽酸、硫酸、磷酸の場合には白紙試験との差は可成り大きく、砒素被膜の使用が非常に効果的であることが判る。(3) 醋酸、蟻酸、枸橼酸、酒石酸、蓆酸などの有機酸については腐蝕減量は著しく小であるが、白紙試験との差は(2)の場合程ではなく、従つて効果の點では少しく減ずる。これらの中では枸橼酸が最も効果が大きく、磷酸に次ぐ結果を示している。