HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	固溶体合金の耐酸限に關する研究. 第三報 : 腐蝕性水溶液中に於ける耐酸限に就て
Author(s)	和田, 良澄
Citation	北海道大學工學部研究報告, 9, 125-136
Issue Date	1953-12-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40523
Type	departmental bulletin paper
File Information	9_125-136.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

固溶体合金の耐酸限に關する研究

第三報　腐蝕性水溶液中に於ける耐酸限に就て

和　田　良　澄

(昭和28年9月30日受理)

Studies on the "Einwirkungsgrenzen" of Binary Solid Solution Alloys

Part 3. On the Potential of Alloys in Corrosive Solution

Ryocho WADA

Abstract

When the solid solution alloy has superlattice, from thermodynamical calculation derived by the author, the potential of the alloy is shown increase about 20～30 millivolts at the en-noble composition and this results in close colincidence with the observed values.

In the case of the alloy in corrosive solution, however, the potential is found suddenly to rise as much as several hundreds millivolts. For the purpose to explain this reason, Mg-Cd system alloys are studied and following results are obtained.

On the Mg-Cd system alloys in the range of composition involved Mg_3Cd superlattice, the potential changes are measured in the electrolyte containing $MgBr_2$ dissolved in pyridine. Observed values show good agreements to theoritical values and the degree of order is $\log_{10} K = -3.5$. The potential changes in the corrosive solutions, i. e. dil. sulphric acid and 3% $MgSO_4$ solution, are measured on the same alloys. Observed values are greater than calculated values and the jump of potential is about ten times larger and these facts show clearly "Einwirkungsgrenzen". Inspite of the same alloys with superlattice, the "Einwirkungsgrenzen" can not recognize in the non-corrosive solution, i. e. 2% NaOH solution.

A newer equation on the potential of the metal in corrosive reagent was derived with consideration of "corrosion". When the alloys with superlattice are submerged in a corrosive reagent, the results of the calculation from this equation show the following conculusions. In the case of higher composition of alloy than en-noble point, the surface of the alloy is slightly dessolved so that the potential is suddenly increased to be noble and the corrosion stops. But in the case of lower, that is progressively dessolved, but the potential is no change so that the corrosion may be going on.

§1. 緒　　言

本報は腐蝕性水溶液中に於ける耐酸限を取扱う事を目的とする。

耐酸限現象は Tammann により合金の規則配列によるものである事が指摘され，その後多くの人々により金属の擴散が充分行われない様な低温に於てのみ觀察される現象である事が指摘された。所が筆者が第二報に於て理論的に導いた如く，若し水溶液中で耐酸限を觀察した場合には T_C/T (T_C は合金の critical point) が相當大きくなり，從つて固溶体合金は一般に相當規

則度の高い規則格子を形成していると考えられるが，例えば Cu-Au 系合金の場合よく燒鈍して充分平衡に達せしめた合金を 25°C の水溶液中で單極電位を測定したとすれば，その起電力の上昇は高々數十ミリボルトに止まる筈であり，水溶液中に於ては電位の變動ははげしく，この程度の上昇は殆んど誤差範圍に入つて耐酸限現象は認め難い筈である。然るに實際には腐蝕性水溶液中に於て數百ミリボルトの非常にはつきりした耐酸限が觀察されて居り，これは耐酸限なる現象が“腐蝕性”溶媒中で特に顯著に現われるからであると考えられる。即ち耐酸限現象としてよく知られている金銀の分離に於ては，硝酸を用い又 Nowark, Tammann 等により Pd-Ag, Ag-Au, Au-Cu, Cu-Pd 等に對して測定が行われた時にも腐蝕性溶媒に對する腐蝕量を測定すると云う方法がとられている。

耐酸限合金が耐蝕性合金として使用される場合，或いはその逆に溶出分離に使用される等工業的目的には比較的低溫に於ける腐蝕性溶媒中の擧動が問題となるわけで，この場合何故理論値の數十倍にも相當する起電力上昇を示すかと云う事は興味ある問題である。故に本報に於ては，この點を明らかにする目的をもつて Cd-Mg 系合金につき實驗を行い，又從來の測定結果との對比を行い考察を進めた。

§2. Pyridine (C_5H_5N) 溶液に於ける起電力

試　　料

市販のマグネシウム及びカドミウム地金を電極から切り出して作つた黒鉛坩堝中にて溶解し，これを徑 5 mm の金型に鑄造し直徑 4 mm, 長さ 70 mm の丸棒とし，これを 0/5 迄エメリーペーパーで磨き燒鈍を行つた。燒鈍は試料を各々ガラス管中に入れ，これを石英管に入れて水素氣流中で 250°C×10 時間燒鈍し後爐冷した。電氣爐の熱容量大なる爲めこれで 150°C 附近で 1°C/2分 位の冷却速度を示した。

測　　定

Mg/Mg イオンを有する電解質 /Mg-Cd 合金

なる可逆電池を形成せしむる必要上，電解質としては Mg が非常に低い單極電位を有するが故に水溶液は使用出來ず，又熔融鹽は本合金の critical point 以下で充分の電氣傳導度を示すものなく，有機溶媒を使用するより方法がない。Mgの有機溶媒電解に關しては二三[1] の研究があるが，グリニヤー試藥によるもの及び Acetonitrilによるものは極の損耗はげしく用いる事が出來ず，Pyridine[3] に $MgBr_2$ を溶解したものが 60 °C 以下では安定であるのでこれを用いた。即ち Pyridine (特級品) 中に無水の $MgBr_2$ を粉末にして入れ，この中に極を入れて直ちに充分脫水した水素で容器中の空氣を置換し，K型ポテンショメーターを用いてその起電力を測定した。

測 定 結 果

測定容器を油の恒溫槽に入れて 40°C に保つた。容器中の溫度が上昇して 40°C に達してより約 50 分で電位はほぼ安定値に達する。この時の電位を Fig. 1 に示す。尙 Fig. 1 に示し

た如くこの合金の 75 atomic% 附近の狀態圖[2] は完全固溶体で 75 atomic % の所に Mg_3Cd なる規則格子があり，この critical point は 150°C である。

Fig. 1 の點は實測値を示したものであり，この實測値に適合すると思われる理論値[4] $\log_{10}K=-3.5$ を記入すると圖の實線の如くなり大体に於て一致していると考えられる。今 40°C の測定なる故

$$T/T_C=0.740 \qquad T_C: \text{critical point (150°C)}$$

$$\frac{V_0}{kT_C}=\frac{1}{0.205}\ ^{5)} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

これより $\log_{10}K$ を求めると −2.9 となり實測値は幾分高い規則度を示す様に思われるが (1) 式は面心立方格子に於て求められた式であり，この合金は六方晶系に屬する故にこの様な差が出たものと考えられる。

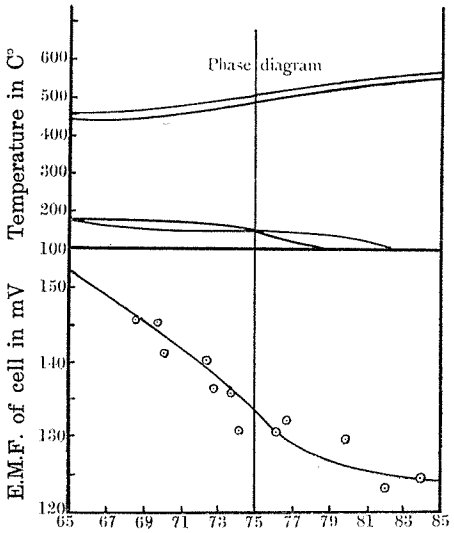

Fig. 1 E.M.F. of cells ($Mg/MgBr_2$ in Pyridine /Mg-Cd solid solution) at 40°C.
⊙ observed values.
full line = theoritical data.

§3. $MgSO_4$ 溶液に於ける起電力

前節と同様の方法により作製した試料を同じ様に燒鈍を行つて試料とした。測定は

Mg–Cd alloy /$MgSO_4$ 3% soln/Satd KCl/$HgCl_2$(S) Satd KCl/Hg
P_H 6.2　　20°C

なる cell の起電力をポテンショメーターにて測定した。$MgSO_4$ 溶液中に先ず充分水素ガスを導入して溶解酸素を除去し，表面に流動パラフィンを浮かせ燒鈍した極の表面を輕く 0/5 のエメリーペーパーでこすつて，表面に出來ていると思われる酸化皮膜を除去後その中に極を浸し時間と起電力との關係を求めた。

試料の分析結果は Table 1 の如し。

Table 1 Cmposition of sample.

Sample No.	1	2	3	4	5
Atomic %	83.89	82.03	79.86	76.73	76.10
Sample No.	6	7	8	9	10
Atomic %	74.08	73.68	72.77	71.44	70.23
Sample No.	11	12	13	14	15
Atomic %	69.80	68.64	64.23	62.11	61.72

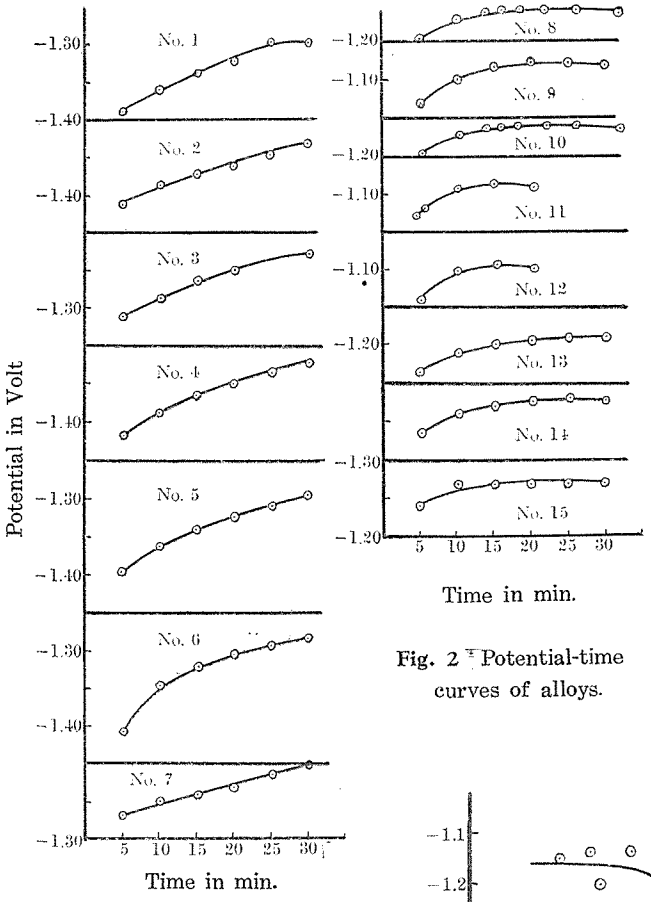

Fig. 2 Potential-time curves of alloys.

向を示すのに反して，Sample 8 ～Sample 15 迄はいずれも 10 分乃至 15 分で飽和曲線を示して時間がたつても電位に大きな變化が見られなくなる。

5 分後の電位及び 20 分後の電位を合金組成に對して圖示したのを Fig. 3 に示す。

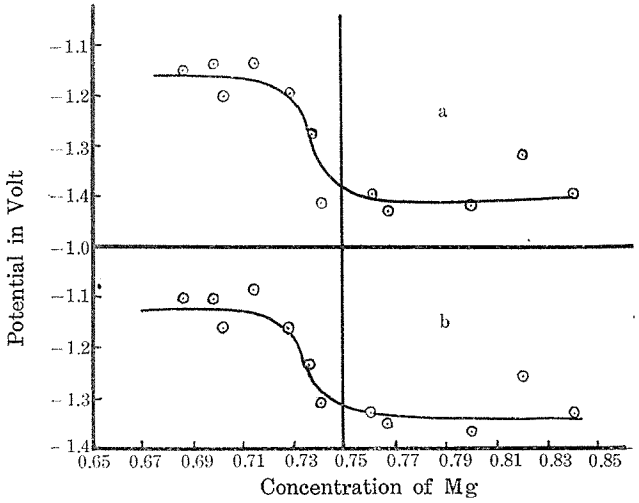

Fig. 3 Electric potential of Mg-Cd alloys.
a after 5 min. in 2% $MgSO_4$ soln.
b after 20 min.

§4. 稀硫酸溶液及び苛性ソーダ溶液に於ける起電力

i) 稀硫酸溶液の場合

§3 に述べた $MgSO_4$ 溶液は殆んど中性の溶液であり，從つて腐蝕性はあまり大きくないので腐蝕性が大きく，酸化性の少ない稀硫酸を電解質に選んで電位の測定を行つた。

稀硫酸濃度 1/10 N　　測定温度 25°C

尙分析はオキシンによる重量分析を行つた。

測定結果

數回の測定を行つたが測定値は相當大きなばらつきを示した。しかしながら各一回の測定については起電力—時間曲線は比較的きれいな曲線が得られた。尙この曲線の形そのものは殆んど完全に同様の形をとつた。時間は液中に Sample を入れた時からとり，値は水素電極を標準とした値に換算して入れた。Fig. 2 にこれを示す。

時間—電位曲線は Sample 1～Sample 7 迄はいずれも 30 分迄時間と共に電位は高まる傾

方法は §3 の場合と全く同じである。測定結果は Fig. 4 に示す如く非常に明瞭な耐酸限を示している。

ii) **苛性ソーダ溶液の場合**

苛性ソーダ溶液は腐蝕性極めて小さく 5 時間極を液中に浸しても殆んど變化を認められない。從つて硫酸の如く腐蝕性の大きい溶媒と對比する意味で電解質に選んだ。

NaOH 溶液濃度 2%　測定温度 15°C

方法は §3 の場合と全く同じである。測定結果は Fig. 5 に示した。

苛性ソーダ溶液中では Cd は Mg より卑になる事が報告されており，圖に見る如く電位は他のものとは逆に幾分 Mg の增加と共に高くなつている。しかしながら耐酸限は殆んど認められない。

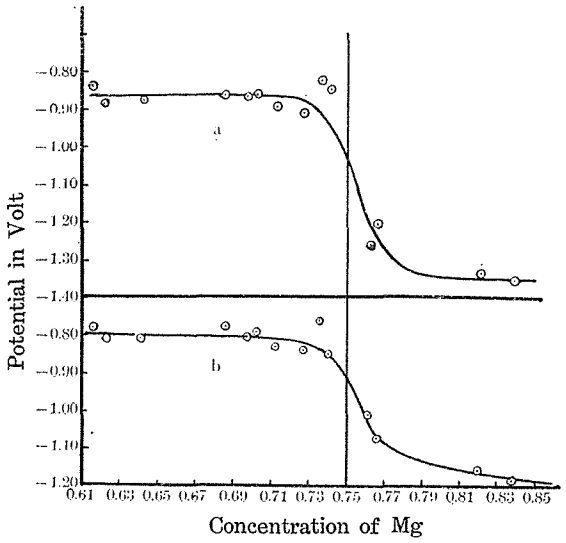

Fig. 4　Electric potential of Mg-Cd alloys in 1/10 *N* sulphric acid.
a　after 1 min.　b　after 3 min.

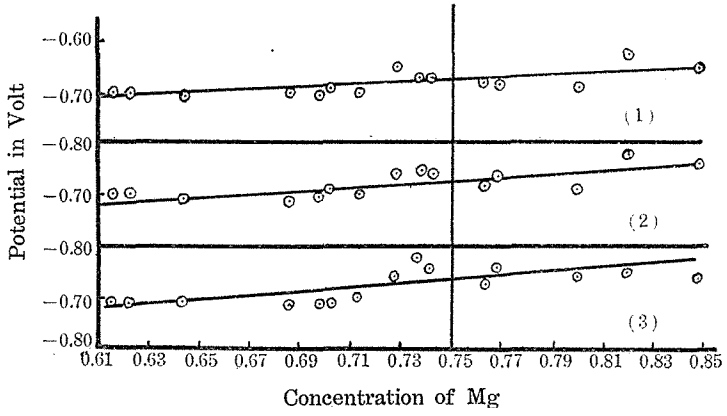

Fig. 5　Electric potential of Mg-Cd alloys in 2% NaOH soln at 15°C.
(1) after 4 hr　(2) after 3 hr　(3) after 2 hr

§5. 考　　察

今一般に A, B 二元合金に於て，これが固溶体型合金で A_pB_q なる規則格子を有するとすれば第 1 報 (9) 式及び (23) 式より

$\frac{p}{p+q} \geqq \theta > 0$ なる時

$$\left.\begin{matrix}\left[\frac{A}{I}\right]\\ \left[\frac{A}{II}\right]\\ \vdots\\ \left[\frac{A}{p}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}\theta\left(1+\frac{q}{p}S\right)\qquad \left.\begin{matrix}\left[\frac{B}{I}\right]\\ \left[\frac{B}{II}\right]\\ \vdots\\ \left[\frac{B}{p}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}\left\{1-\theta\left(1+\frac{q}{p}S\right)\right\}$$

$$\cdots\cdots (1)$$

$$\left.\begin{matrix}\left[\frac{A}{p+I}\right]\\ \left[\frac{A}{p+II}\right]\\ \vdots\\ \left[\frac{A}{p+q}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}\theta(1-S)\qquad \left.\begin{matrix}\left[\frac{B}{p+I}\right]\\ \left[\frac{B}{p+II}\right]\\ \vdots\\ \left[\frac{B}{p+q}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}\left\{1-\theta(1-S)\right\}$$

又 $\frac{p}{p+q}\leqq\theta<1$ なる時

$$\left.\begin{matrix}\left[\frac{A}{I}\right]\\ \left[\frac{A}{II}\right]\\ \vdots\\ \left[\frac{A}{p}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}\left\{1-(1-\theta)(1-S)\right\}\qquad \left.\begin{matrix}\left[\frac{B}{I}\right]\\ \left[\frac{B}{II}\right]\\ \vdots\\ \left[\frac{B}{p}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}(1-\theta)(1-S)$$

$$\cdots\cdots (2)$$

$$\left.\begin{matrix}\left[\frac{A}{p+1}\right]\\ \left[\frac{A}{p+II}\right]\\ \vdots\\ \left[\frac{A}{p+q}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}\left\{1-(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}S\right)\right\}\qquad \left.\begin{matrix}\left[\frac{B}{p+I}\right]\\ \left[\frac{B}{p+II}\right]\\ \vdots\\ \left[\frac{B}{p+q}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}S\right)$$

但し A は B より electro negative とし θ は A の濃度 S は long range order の parameter I, II は格子點

$\left[\frac{A}{I}\right]$, …… は A atom が I の sublattice にある數

この合金が腐蝕性水溶液中に浸されるとその表面に於ては electro positive な metal A が優先的に水溶液中にとけ出す。この場合溫度が低くて atom の diffusion が行われないとすれば

$\frac{p}{p+q}\geqq\theta>0$ なる場合

A metal がとけ出した爲に

$\left[\frac{A}{p+I}\right]=\cdots\cdots=\left[\frac{A}{p+q}\right]=\frac{N}{p+q}\theta(1-S)$ であつたものが

$$\frac{N}{p+q}\left\{\theta(1-S)-\gamma\theta(1-S)\right\} \quad \cdots\cdots (3)$$

に減少したとすれば "nearest neighbour assumption" により

$\left[\frac{A}{I}\right]=\cdots\cdots=\left[\frac{A}{p}\right]=\frac{N}{p+q}\theta\left(1+\frac{q}{p}S\right)$ であつたものが

$$\frac{N}{p+q}\left\{\theta\left(1+\frac{q}{p}S\right)-\gamma\theta(1-S)\right\} \quad \cdots\cdots (4)$$

になる筈である。一方 B atom は變化しないからこの様な合金の表面層の 1 モルあたりの各 atom の數は從つて

$$\left.\begin{matrix}\left[\frac{A}{I}\right]'\\ \left[\frac{A}{II}\right]'\\ \vdots\\ \left[\frac{A}{p}\right]'\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}\left\{\theta\left(1+\frac{q}{p}S\right)-\gamma\theta(1-S)\right\}\beta \qquad \left.\begin{matrix}\left[\frac{B}{I}\right]'\\ \left[\frac{B}{II}\right]'\\ \vdots\\ \left[\frac{B}{p}\right]'\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}\left\{1-\theta\left(1+\frac{q}{p}S\right)\right\}\beta$$

$$\cdots\cdots (5)$$

$$\left.\begin{matrix}\left[\frac{A}{p+I}\right]'\\ \left[\frac{A}{p+II}\right]'\\ \vdots\\ \left[\frac{A}{p+q}\right]'\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+I}\left\{\theta(1-S)-\gamma\theta(1-S)\right\}\beta \qquad \left.\begin{matrix}\left[\frac{B}{p+I}\right]'\\ \left[\frac{B}{p+II}\right]'\\ \vdots\\ \left[\frac{B}{p+q}\right]'\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}\left\{1-\theta(1-S)\right\}\beta$$

但し $\{1-\gamma\theta(1-S)\}\beta=1$

となる。

かくて θ の變化のあまり大きくない範圍に於て，この合金の表面層を近似的に完全固熔体と考えると

$$\begin{aligned}
&\beta\left\{\theta\left(1+\frac{q}{p}S\right)-\gamma\theta(1-S)\right\}=\theta'\left(1+\frac{q}{p}S'\right)\\
&\beta\left\{\theta(1-S)-\gamma\theta(1-S)\right\}=\theta'(1-S')\\
&\beta\left\{1-\theta\left(1+\frac{q}{p}S\right)\right\}=1-\theta'\left(1+\frac{q}{p}S'\right)\\
&\beta\left\{1-\theta(1-S)\right\}=1-\theta'(1-S')
\end{aligned} \quad \cdots\cdots (6)$$

と置く事が出來，この (6) 式を解けば θ', S' が unique に求められる。この θ', S' より第2報に示した如く partial molal free energy が求められる。

次に

$\frac{p}{p+q}\leqq\theta<1$ なる時

同様に考えて

$\frac{p}{p+q} \leqq \theta' < 1$ なる範圍に於ては

$$\left[\left\{1-(1-\theta)(1-S)\right\}-\gamma\left\{1-(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}S\right)\right\}\right]\beta=\left\{1-(1-\theta')(1-S')\right\}$$

$$\left[\left\{1-(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}S\right)\right\}-\gamma\left\{1-(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}S\right)\right\}\right]\beta=\left\{1-(1-\theta')\left(1+\frac{q}{p}S'\right)\right\}$$

$$\left\{(1-\theta)(1-S)\right\}\beta = (1-\theta')(1-S') \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (7)$$

$$\left\{(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}S\right)\right\}\beta = (1-\theta')\left(1+\frac{p}{q}S'\right)$$

但し $\left[1-\gamma\left\{1-(1-\theta)(1+3S)\right\}\right]\beta = 1$

$\frac{p}{p+q} \geqq \theta' > 0$ の範圍に於ては

$$\left[\left\{1-(1-\theta)(1-S)\right\}-\gamma\left\{1-(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}S\right)\right\}\right]\beta = \theta'\left(1+\frac{q}{p}S'\right)$$

$$\left[\left\{1-(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}S\right)\right\}-\gamma\left\{1-(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}S\right)\right\}\right]\beta = \theta'(1-S')$$

$$\left\{(1-\theta)(1-S)\right\}\beta = \left\{1-\theta'\left(1+\frac{q}{p}S'\right)\right\} \qquad \cdots\cdots \quad (8)$$

$$\left\{(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}S\right)\right\}\beta = \left\{1-\theta'(1-S')\right\}$$

但し $\left[1-\gamma\left\{1-(1-\theta)(1+3S)\right\}\right]\beta = 1$

(7)式, (8)式より θ', S' が unique に求められ, この θ', S', より同様にして partial molal free energy が求められる。

次に A, B, 二元合金の兩成分金屬の單極電位を $\varepsilon'_A, \varepsilon'_B$ とすれば

$$\varepsilon'_A = RT/nF \log k\, a_A/P'_A$$
$$\varepsilon'_B = RT/nF \log k\, a_B/P'_A \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (9)$$

a_A, a_B はそれぞれ溶液中のイオンの活量 P'_A, P'_B はそれぞれ A, B, 成分金屬の部分電溶壓 P_A, P_B, は各金屬の純粹な場合の電溶壓とすれば

$$P'_A = P_A a^m{}_A \qquad P'_B = P_B a^m{}_B \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (10)$$

$a^m{}_A, a^m{}_A$ はそれぞれ合金中の A, B, 金屬の activity. 平衡狀態に於ては $\varepsilon'_A = \varepsilon'_B = \varepsilon$ なる故

合金の單極電位 ε は

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \log k\,(a_A + a_B) \Big/ P_A a^m{}_A + P_B a^m{}_B \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (11)$$

これで合金の單極電位が求められる事になる。Fig. 6 に上の式より計算した AB type の

合金の $\log_{10} K = -4.0$, $n=2$, $T=298°K$ の時の電位の變化と $\Delta\theta$ との關係を示した。

Fig. 7 に同様に計算した A_3B type の合金の $n=2$, $T=298°K$ の時の電位の變化と $\Delta\theta$ との關係を示した。但し

$$\Delta\theta = \theta - \theta' \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (12)$$

である。

これでわかる如く A metal の溶出により，はじめは殆んど potential の上昇は認められず，或る組成に至つて極めて急激なる potential の上昇を示すものである事がわかる。この様な傾向は組成が變化しても又規則度が變化しても殆んど變らない。

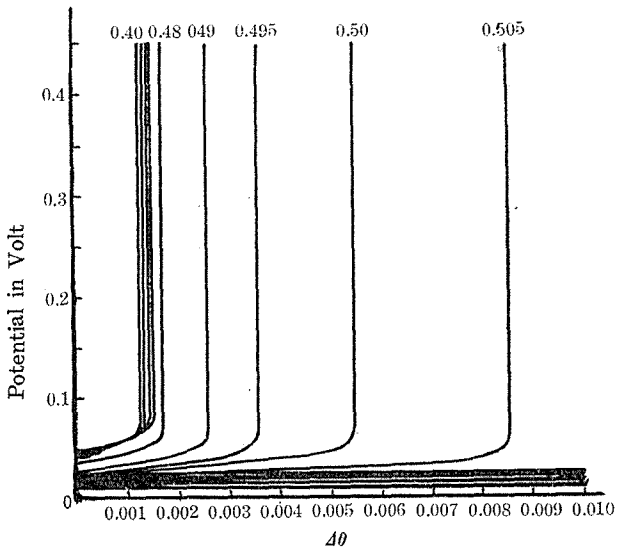

Fig. 6 Potential change of alloys. AB type alloys. $\log_{10} K = -4.0$, 25°C $n=2$

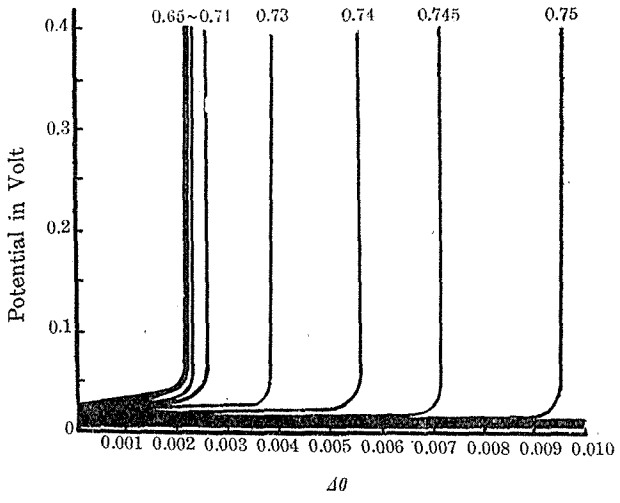

Fig. 7 Potential change of alloys. A_3B type alloys. $\log_{10} K = -3.0$, 25°C $n=2$

次にこの potential の急激なる上昇を示す $\Delta\theta$ を $\Delta\theta_{max}$ とし，この $\Delta\theta_{max}$ と θ との關係を合金の規則度について求めると Fig. 8 及び Fig. 9 の如くなる。

この圖より知れる如く合金組成 θ が $\frac{p}{p+q} \geqq \theta > 0$ の範圍では $\Delta\theta_{max}$ は非常に小さく θ が $\frac{p}{p+q}$ より大になると $\Delta\theta_{max}$ は非常に大になる。即ちその組成が $\frac{p}{p+q}$ より小なる範圍の合金は腐蝕性水溶液中に浸した場合その表面の A metal が當然液中にとけ出すが，これが少し溶け出すと急激なる電位の上昇が起り腐蝕はも早や進行し得なくなる。

これに反してその組成が $\frac{p}{p+q}$ より大なる範圍の合金は腐蝕性水溶液中で，その表面の A metal が少し溶け出しても $\Delta\theta_{max}$ は大きいのでとてもこの値に達せず，從つて電位は殆んど上昇しない。故に腐蝕はどんどん進行する。

この様な傾向は圖に明らかな如く $-\log K$ の大なる程，即ち規則度の高い合金程顯著にあ

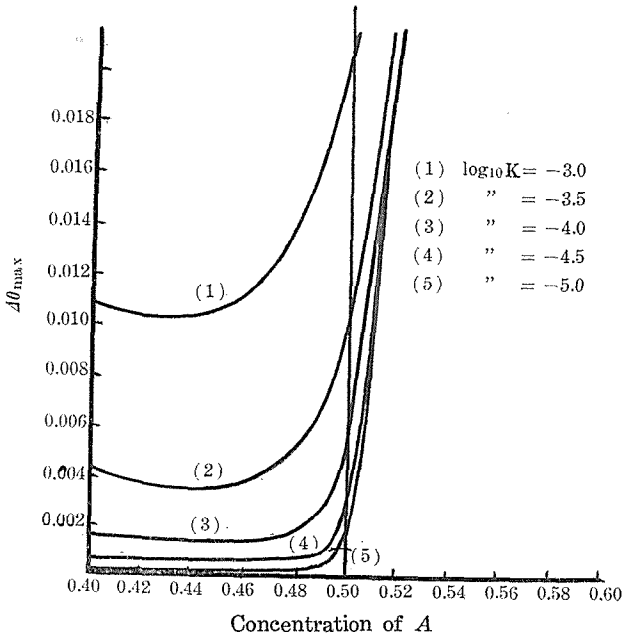

Fig. 8 Relation between $\Delta\theta_{max}$ and concentration. AB type solid solution.

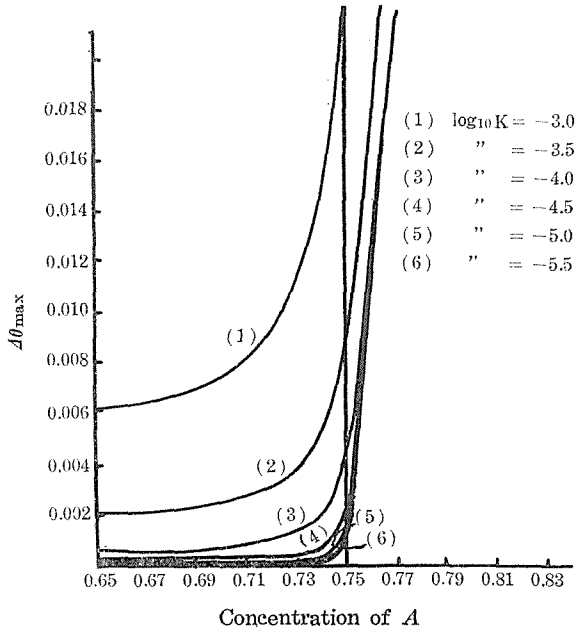

Fig. 9 Relation between $\Delta\theta_{max}$ and Concentration. A_3B type solid solution.

られる。勿論 $S=0$ 即ち完全不規則の場合には從つて耐酸限は現れない事になる。

以上述べた理論により合金の規則度と關係づけて腐蝕性溶媒中の耐酸限現象の内容が明らかになつたわけであり，又 Mg-Cd 系合金に於てピリヂン溶液中では理論値によく一致する耐酸限が得られたのに，腐蝕性溶媒たる硫酸溶液及び硫酸マグネシウム溶液中では理論値の數十倍の耐酸限曲線を示し，腐蝕性の殆んどない NaOH 溶液中では規則格子が完成されているにかかわらず，耐酸限を示さなかつた理由が明らかになつたわけである。所で $\Delta\theta_{max}$ で電位がどの程度迄上昇するかと云う事は (11) 式に於て $a^m{}_A$ が小になつた場合で，この時 P_B が大きな factor になる問題であり，この P_B 及び溶媒中の各イオンの活量によつて定まる。しかしこの値は金屬表面に腐蝕生成物が出來た場合には，これによつても變化する相當複雜なものなる故定量的に定める事はむつかしく，理想的な場合にのみ B metal の電位に一致する。

この理論は平衡論にもとずいた定性的なものであるが，この考え方は例えば Fe-V 系の FeV 規則格子，Fe-Cr 系の Fe_3Cr 規則格子等酸化物皮膜による耐蝕性合金に對しても當然適用出來ると思われる。

然しながら規則格子が見出されていない金屬に對する耐酸限に關しては適用出來ないので，この點に關しては更に研究の必要がある。

§6. 結　　言

固溶体合金が規則格子を有する場合，熱力學的に計算するとその組成で合金電位が數十ミリボルト急激に上昇する事がわかり實測値にもよく一致するが，腐蝕性水溶液中ではこの上昇が數百ミリボルトにも及ぶ。この理由を明らかにする目的で研究を行つて次の様な結論を得た。

(1) Mg-Cd 系合金の Mg_3Cd なる規則格子を有する成分範圍の合金について，ピリヂン中に $MgBr_2$ を溶かした電解質中で電位の變化を測定した處，理論値とよく一致する値が得られその規則度は $\log_{10}K=-3.5$ であつた。

(2) 同様の合金を腐蝕性溶媒たる硫酸及び硫酸マグネシウム溶液中で電位を測定した處，理論値の數十倍に相當するはつきりした耐酸限を示す事がわかり，しかも硫酸マグネシウム溶液の場合 Mg 約 75 atomic %以上の合金では，電位は時間と共に高まるのに 75 atomic %以下の合金では，電位は急激に上昇し間もなく飽和に達した。

(3) 同様の合金を腐蝕性の殆んどない NaOH 溶液中で電位を測定した處，規則格子が出來ているにかかわらず耐酸限は認められなかつた。

(4) 上述の事實にもとずいて第2報で行つた計算に腐蝕と云う點を考慮に入れて腐蝕性溶媒中の電位の式を導き，これを計算した結果規則格子を有する合金を腐蝕性溶媒中に入れると貴化點以下の組成を有する合金では，表面が極く僅か溶出する事により急に電位が貴になり腐蝕が止まつてしまうのに貴化點以上の組成を有する合金では，表面の溶出によつて電位は上昇せず腐蝕は進行すると云う計算結果が得られた。

(5) 斯くて腐蝕性水溶液中に於ける耐酸限現象をその合金の規則度と結びつけて内容を說明する事が出來た。

終りに臨み本研究に對し終始御指導を賜つた幸田成康教授に心からなる感謝を捧げるものである。

引用文献

1) Gmelins: Hand. der. Anorg. Chem., Mg Teil A. 293.
2) G. Grube, E. Schiedt: Z. anorg. Chem., 194, 190, 1930.
3) R. Müller, W. Knaus: Z. anorg. Chem., 130, 180. 1923.
4) 和田, 長崎: 工學部報告. 第8號 昭和28年9月
5) 永宮健夫: 固体論 p. 15.