

## 耐塩素合金に関する研究(第2報)

## 濃塩酸溶液中における Fe-Si 合金の陽極的挙動

崎	山	和	孝
藤	本	正	美
森	中		清
藤	井		龍

## Studies on Corrosion Resistant Alloys for Chlorine [2]

On the Anodic Behaviour of Fe—Si Alloys in Conc. HCl Solution.

Kazutaka Sakiyama  
Masami Fujimoto  
Kiyoshi Morinaka  
Toru Fuzii

The anodic polarization of Fe—Si alloys in conc. HCl solution has been investigated and have found the following results;

- (1) The electrode potentials of Fe—Si alloys were measured and the results obtained are shown in Fig. 1.
- (2) Passivation is easier, the higher the silicon content in alloys and the property of keeping passivity is also stronger.
- (3) As the temperature increased, the passivation of alloys containing less than 20% Si was difficult. By anodic dissolution of an alloy containing about 15% Si, the current began to flow at a low potential.
- (4) We concluded that excellent corrosion resistibility of an alloy containing 20% Si arose by  $\epsilon$  phase.
- (5) Alloys containing more than 40% Si kept a passivity at high anode potential, however high the temperature was.

## 1 まえがき

濃塩酸溶液中のベシロンの耐食性に関してはすでに前報で述べた。Fe—Si 合金については系統的な研究が少く、また Fe—Si 元合金は図1からも分るように数種の金属間化合物が存在しており、これらが耐食挙動にどのように影響するかをより詳細に知る目的で Fe—Si 合金の陽極性を試験した結果を報告する。

## 2 実験条件

・試料：高周波電気炉を使用して溶製した 2.5%、5.5%、20%、43%、68%、82% Si—Fe 合金および 15% Si 以上を含むベシロン合計 7 種類を用いた。

・温度：25°、30°、40°、および 60°C

・試験液：濃塩酸（純塩酸）

## 3 実験結果並びに考察

## 1 自然電極電位

Si 含有量により、また温度によって自然電極電位は変化するが図1にその結果を示す。低温における  $\alpha$  相の電極電位は -0.2V 程度の卑なる値であるが、Si 量の多い 20% Si 合金は金属間化合物  $\epsilon$  相が存在するためにほぼ +0.4V に飛躍し著しく貴となる。しかし温度が上昇するに従ってその電位は次第に卑の方向に移り、60C における電位は  $\alpha$  相合金近くの電位まで低下する。40% Si 以上の合金は温度の変化によつ

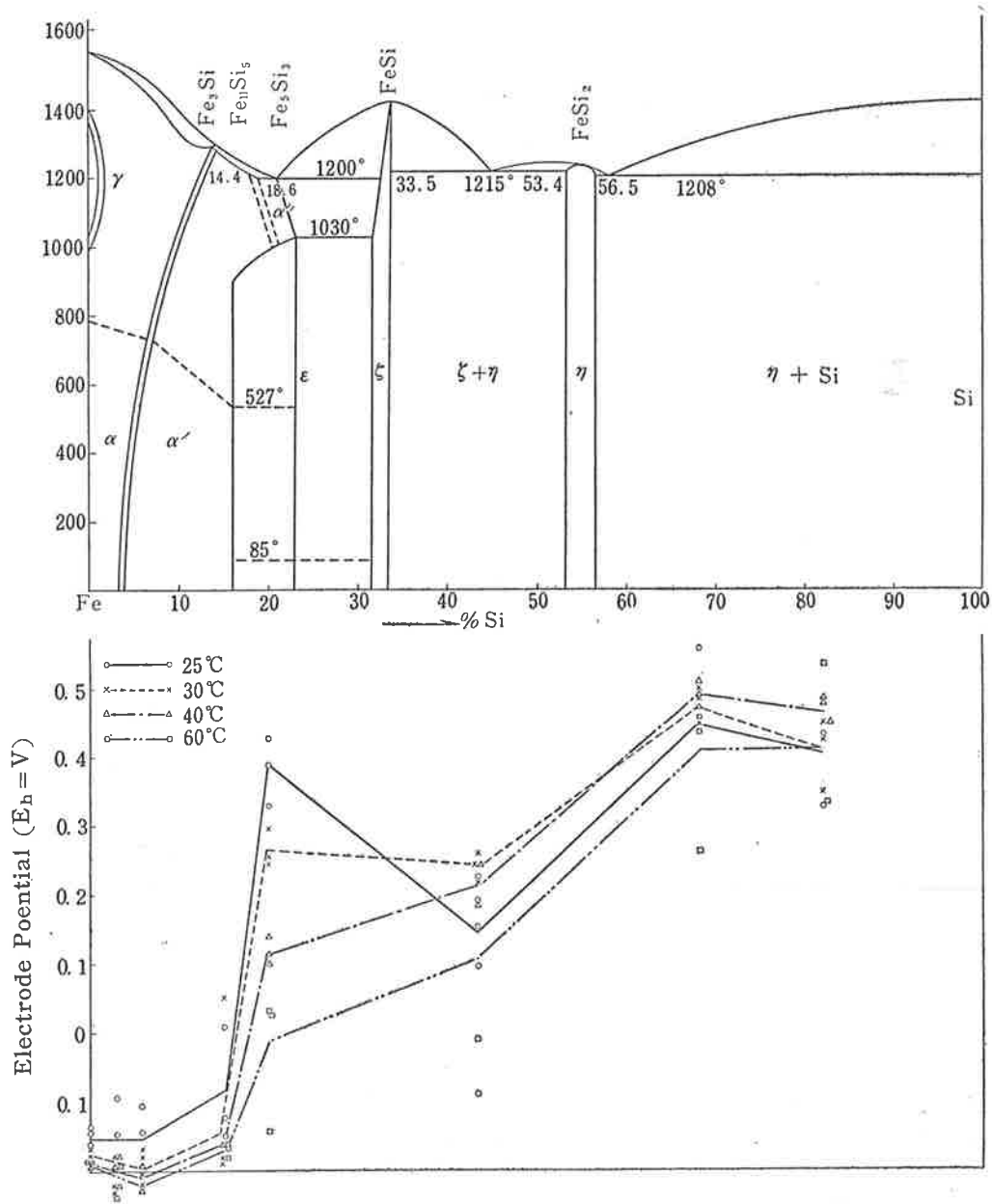


Fig. 1 Electrode potentials of Fe-Si alloys in conc. HCl.

て余り影響を受けず、高温においても高電位を保持していることから、Si 含有量と不動態化の難易および耐食性保護被膜  $\text{SiO}_2$  に関係しているものと推察される。

2 陽分極曲線

試料を陽極、白金を陰極として電解電圧を上昇あるいは下降して陽極電位並びに電流を測定した。0.1V/20sec の速度で電圧を変化したが、非常にメーターの振れがはげしかったので、より大きい速度で操作する機会が多かった。得られた結果は次の通りである。

(a) Si 含有量の影響

図2に25°C塩酸中におけるFe—Si合金の陽極的挙動を示し、これについてSi含有量の影響を述べ

る。Si量の少い2.5% Si合金は電圧を加へていくと $\alpha$ 相の溶解による電流が増加し、ついに臨界電流密度に達して不動態に移るのであるが、 $\text{Cl}^-$ イオンが存在することにより完全な不動態ではなく、 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+++} + 3e$ なる陽極反応により、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度の電流で溶解が引きつぎ生じ、電圧増加につれて次第に電位は上昇して酸素発生電位に達する。これは軟鋼とほとんど同様な挙動である。5.5% Si合金は活性において分極する。すなわち2.5% Si合金に比して電位の上昇のわりに電流の増加が少ないが、これは金属間化合物  $\text{Fe}_3\text{Si}$  相のために生じたものと考えられる。15% Si以上を含むベシロンはほとんど  $\text{Fe}_{11}\text{Si}_5$ なる組織であるとみなしてよく、この相は不動態化し易く、液に浸せきすると直ちに不動態化し、電圧を上昇すると+

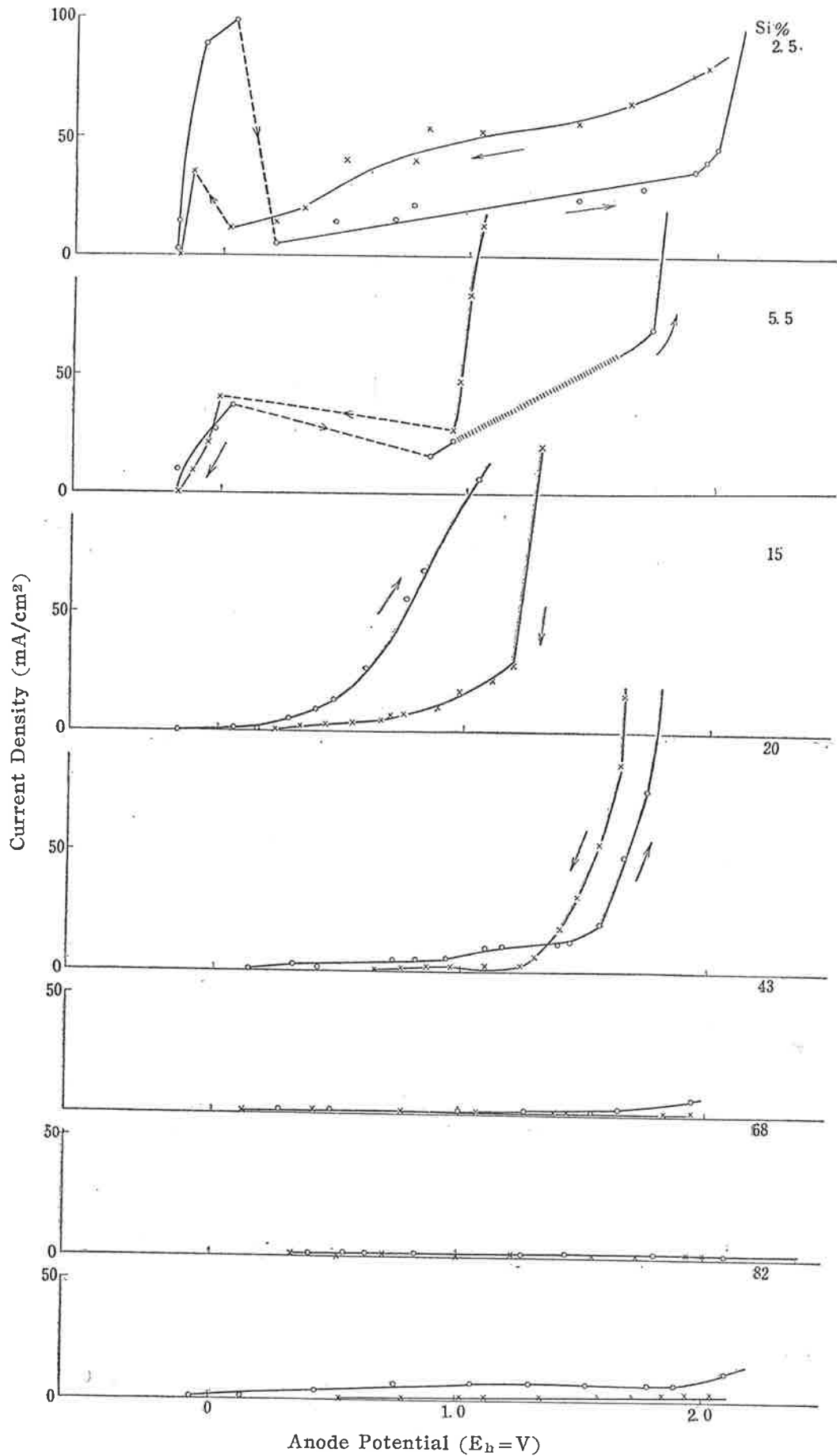


Fig. 2 Anode polarization curves for Fe-Si alloys in conc. HCl solution at 25°C.

0.2V 付近から溶解を始め電流が急に増加する。 $Fe_{11}Si_5$  相と  $\epsilon$  相の二相からなる20% Si 合金は  $\epsilon$  相存在によりさらに不働性がつよくなり、電圧を上昇すると +1.5V から電流が急に増し始める。しかしこの電流はベシロンのように試料の溶解による電流ではなくて、電位から考へ<sup>1)</sup>(主として) Cl<sup>-</sup> イオン放電によるものである。これは次の実験によつて確かめた。すなわち 30°C, 60°C の温度で10分間定電位 (30°C : 1.8V, 60°C : 1.6V) に保ち、電解を行うとガスが盛んに発生し、実験完了後試料の表面は白色被膜で被われ、また液も白色から淡黄色に変化する。次に60°C で10分、20分と保持時間を変え液中に溶解した鉄を分析すると表1の通りであり、鉄が液中に溶解するた

Table 1

60°C, Conc. HCl 中に保持した時間 (min)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	電極電位 E <sub>h</sub> (V)	溶出した Fe の量 (mg)
10	140	+1.60	1.7
20	140	+1.60	4.2

めの電流と Cl<sup>-</sup> ガス発生による電流の比を概略計算すると 1/6~1/6 となり、鉄が溶解するための電流は非常に小であることがわかる。以上のことから20% Si 合金の陽極的挙動を考えると、初め溶解して表面に白色の不溶性被膜を生じるため不働態化し、Cl<sup>-</sup> イオンを放電するいわゆる Evans 等の被膜説ではわずかな Si 量の増加により性質が急変することに対する説明は困難であり、それよりも材質の性質の変化すなわち  $\epsilon$  相の出現が不働態化し易くなったとする方が妥当と思われる。一度不働態化し表面に出来た被膜は発生する塩素によつてもまた温度によつてもその状態は変化をうけ不働態を維持する性質となる。40%以上 Si を含有する合金は 5 mA/cm<sup>2</sup> 程度の電流が流れるだけで不働性が強く耐塩酸性がすぐれている。今までは電圧上昇の場合を述べたのであるが、下降の場合は Si 含有量の少い2.5%, 5.5%の  $\alpha$  相合金は活性化するに反して、15% Si 以上の合金は電圧を取り除いても高電位にとどまるのは、不溶性被膜である白色の SiO<sub>2</sub> が表面に生じ機械的不働態によるものである。陽極処理により耐塩酸性が増すことについてはすでに前報で述べた。

(b) 温度の影響

30°, 40°および60°Cの液中における Fe—Si 合金の陽分極曲線を図3, 4, 5に示す。40% Si 以上の

1) 濃塩酸中の Pt 陽極では1.1Vから 25°~60°C 温度範囲においては電流が急に流れ始める。

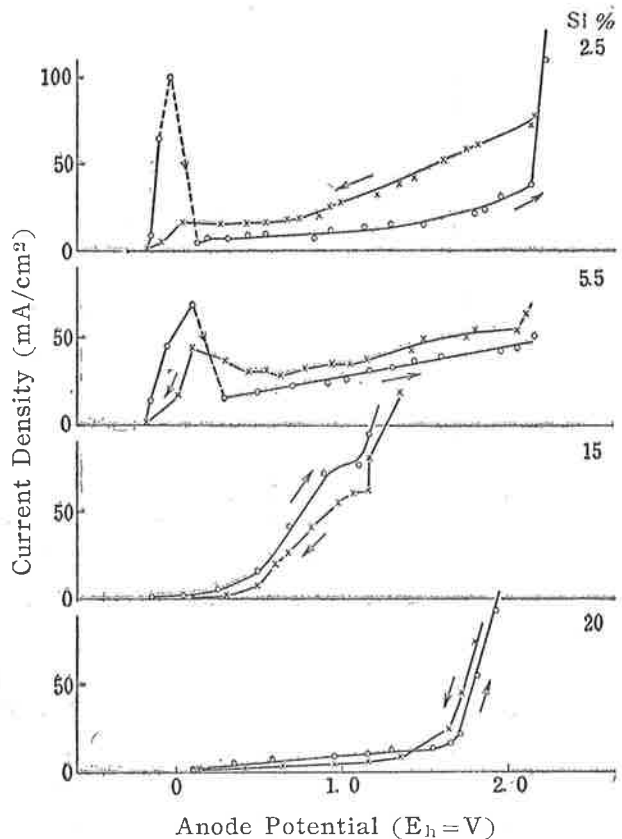


Fig. 3 Anode polarization curves for Fe-Si alloys in conc. HCl solution at 30°C.

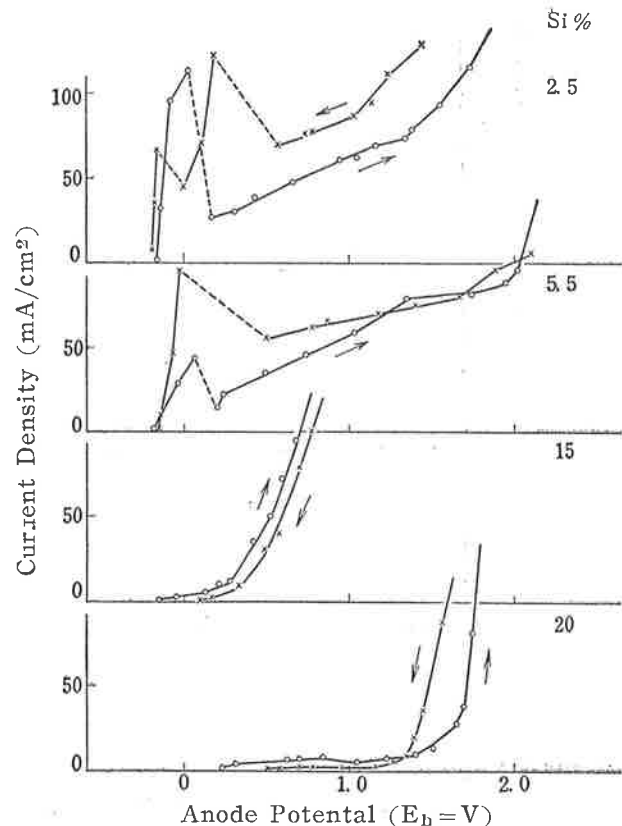


Fig. 4 Anode polarization curves for Fe-Si alloys in conc. HCl solution at 40°C.

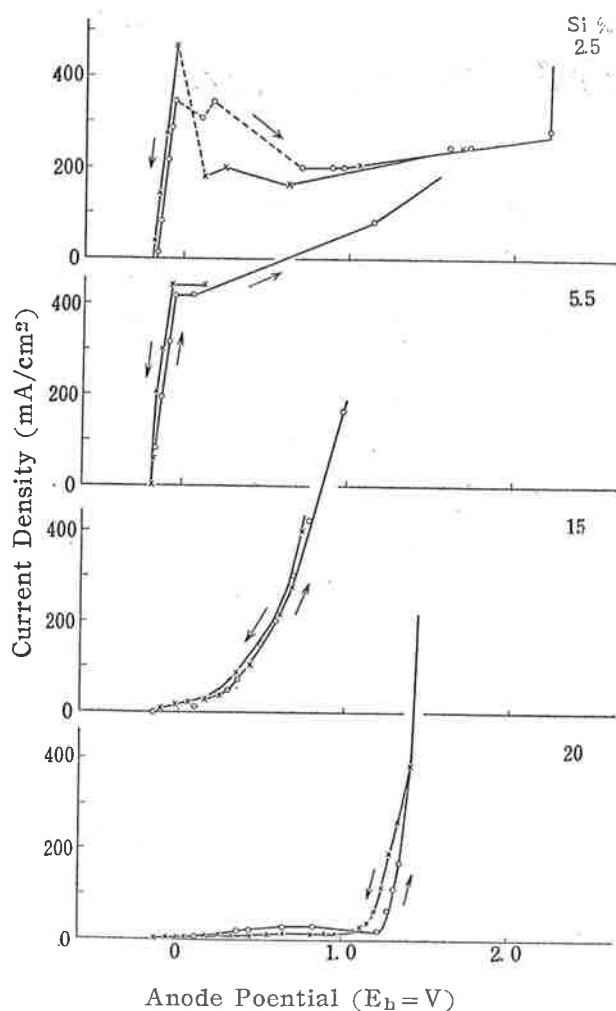


Fig. 5 Anode polarization curves for Fe-Si alloys in conc. HCl solution at 60°C.

合金は不働性が強く、高電位でも電流がほとんどなく、25°Cにおける結果と同様であったので、図から省略した。低Si合金は30°C、40°Cと温度が高くなるに従って不働態化し難くなり、60°Cになると現在の試験法では不働態化は起らない程、 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2e$ の反応で電圧上昇につれて電流が増加する。ベシロンは不働態の範囲が狭くなる。低い電位から溶解が

始まる。すなわち液に漬けると直ちに不働態化していたベシロンは30°Cの塩酸中では図4のように+0.10Vから、また60°Cでは-0.15Vから5mA/cm<sup>2</sup>程度流れ、+0.1Vから急に増加する。20%Si合金は+1.5VからCl<sup>-</sup>イオンの放電と鉄の溶解により電流が急増していたが、図5の如く60°Cでは1.2V付近から流れ始め、また1.2Vに至るまでの残余電流も著しく多くなる。電解電圧を取り除いた時の電位も卑となり、液温度の上昇は不働態を維持し難くする。

#### 4. むすび

Fe-Si合金の濃塩酸中における陽分極性について研究を行い次の結果を得た。

(1) 20%以下の合金の電位は-0.2V位で卑であるが、20%以上になると急に貴となる。20%合金の電極電位は温度の上昇により次第に卑の方向に移る。

(2) Siの添加量が増すにつれてすなわち、Si量の多い金属間化合物が存在するほど不働態化し易く、また不働態を維持する性質もつよくなり、耐塩酸性が大となる。

(3) 20%以下の合金は温度上昇によって不働態化が困難となる。ベシロンは低電位において金属間化合物の電気化学的性質が現われ溶解による電流が流れる。

(4) 20%Si合金のすぐれた耐食性はε相によるためと推定する。

(5) 40%以上の合金は温度にかかわらず常に高電位においても依然不働態を維持する。

終りに臨み試料を恵与された東北大学金属材料研究所の大谷南海男氏並びに住友機械(株)に対して感謝の意を表する。

#### 5. 文 献

- (1) 崎山, 森中, 東曹研究報告 Vol. 1 No. 2 p. 2