

カセイソーダ溶液中における

ステンレス・スチールの耐食性 (第2報)

鑄鉄の陽極的挙動について*

崎	山	和	孝
藤	本	正	美
藤	井		龍

Corrosion Resistibility of Stainless Steel in NaOH Solution [2]

On the Anodic Behaviour of Cast Iron

Kazutaka Sakiyama

Masami Fujimoto

Tōru Fujii

Further studies were carried out on the anodic behaviours of cast iron in conc. NaOH and effects of Cl' and ClO_3' ions on it. The results obtained are as follows.

Recognized:

1. It was observed that the critical current density increases in proportion to the degree of temperature and concentration of electrolyte in the same manner as observed in the tests of mild steel.
2. In active state, cast iron was dissolved anodically easier than mild steel.
3. The cast iron was devoid of the extent of passivation as it underwent a sudden transition from the active state to anodic dissolution $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e$.
4. When we cut off the applied e.m.f. at a high temperature of electrolyte, the natural electrode potential indicated the low value owing to the reversion of the potential to the active state.
5. It was found that the critical current density was constant at various concentrations of Cl' and ClO_3' ions in electrolyte as shown on the graph.

1. まえがき

軟鋼に引き続き鑄鉄の NaOH 中における陽極的挙動並びに Cl' , ClO_3' イオンの存在の影響を調べた。さらに濃厚カセイソーダ溶液中における鉄の陽極的挙動を四域にわけ各域の鉄の挙動を推定した結果を報告する。

2. 試料および実験条件

◦試料 鑄鉄 (FC19) 50×20×3 %
エメリー紙で研磨後アルコール次にエーテルにて洗浄し 1cm^2 以外はビニレックスにて覆う。

◦温度 80°, 60°および40°C

◦電解液

(1) 45%, 40%, 35%, 30%, 25% NaOH

(2) 上記カセイ液に NaCl 添加

(3) 45%, 30%, NaOH 液に0.05%, 0.1%, 0.25 % , 0.5%, 1% ClO_3' イオンを添加

3. 実験結果ならびに考察

1) 実験 I 温度および濃度の影響

極間電圧を必ず 0.1V ずつ約 0.1/20sec. の速度で上昇, 次に下降して電流, 陽極電位を測定した結果を図1に示す。図中・印, ◦印はそれぞれ電解前後の自

* 1958年6月電気化学協会関西支部山口地方大会に発表。

然電極電位である。鑄鉄の陽極的挙動はカセイ濃度ならびに温度によって次のように変化することがわかる。

(1) 濃度が増し温度が上昇するにつれて活性における臨界電流密度は大きくなる。すなわち陽極的溶解は起り易くなる。

(2) 低温低濃度 (例えば40°C, 25% NaOH) 溶液中における軟鋼は浴電圧を加えることによって直ちに不働態化し活性が生じない (第1報参照) のに反して、鑄鉄には活性が現われ Fe^{2+} イオンとして溶出し易い。

(3) 活性電流がある程度大きくなると鉄は不働態化

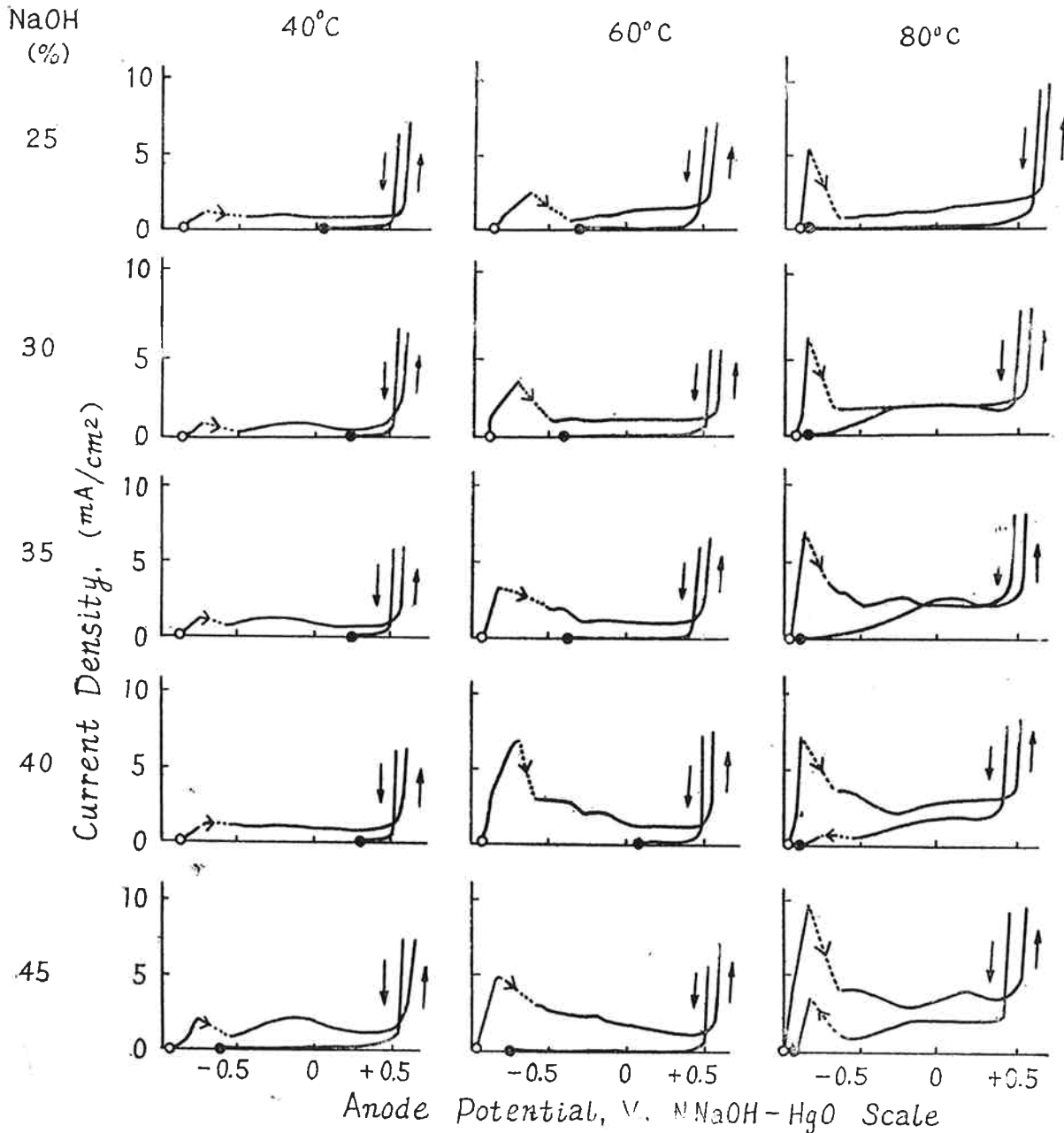


Fig. 1 Anodic polarization curves for cast iron in NaOH solutions.

して溶けなくなる。しかし鑄鉄は不働態化の傾向を示すが直ちに Fe^{3+} イオンの溶解曲線に移行し、依然極溶解のための電流が見出され、不働態域が全く存在せず、軟鋼の場合と著しく相違する。

(4) 電圧を下降し電解電圧を取り除いた時の軟鋼の自然電極電位は不働態の高い電位であるが、鑄鉄では

活性化し元の低い電位に戻る。温度が高くなる程それが顕著である。Fig. 2は鑄鉄および軟鋼の80°Cにおける電解前後の自然電極電位と苛性濃度の関係を示したものである。電解前の鑄鉄の電極電位は僅かではあるが軟鋼に比べて貴な値であるが、電解後は軟鋼は高い不働態の電位になるので逆に鑄鉄の電位は非常に卑

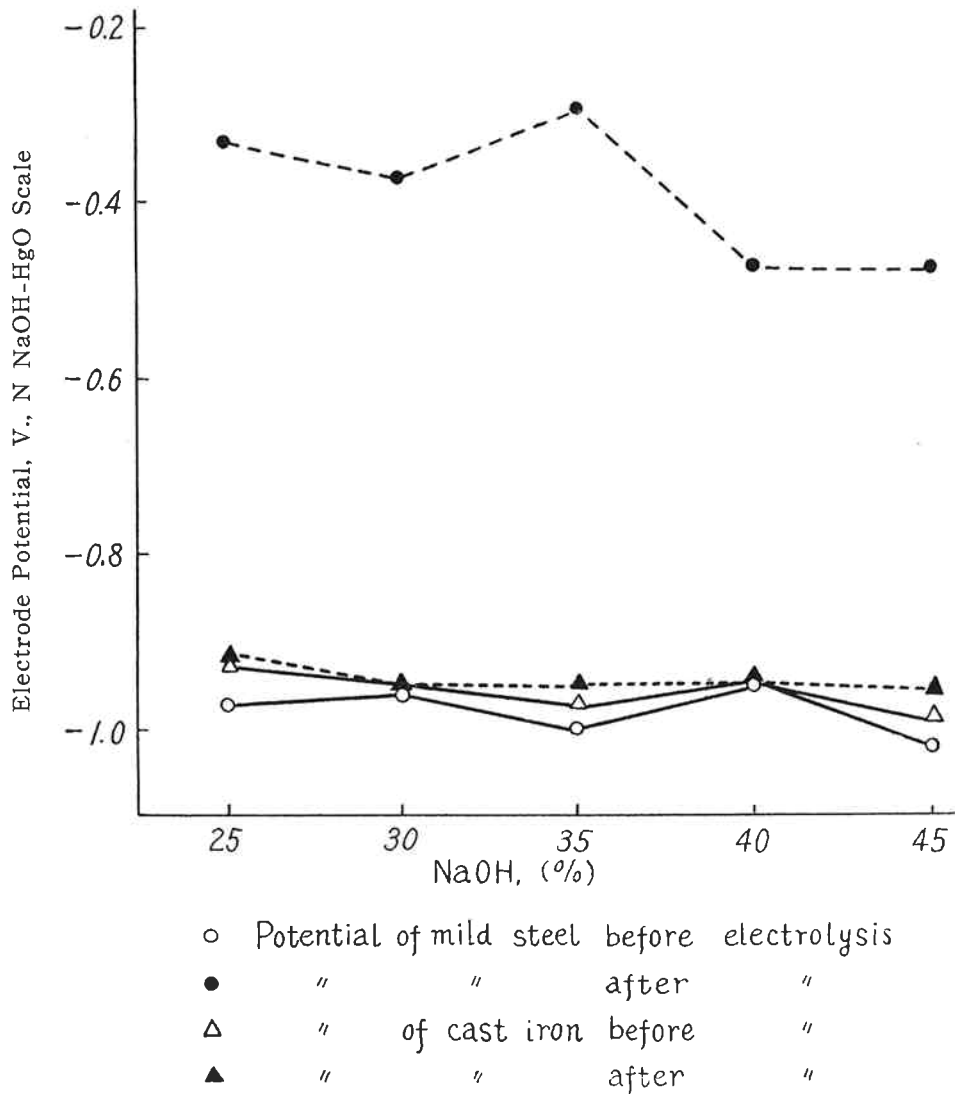


Fig. 2 Natural electrode potential of mild steel and cast iron in NaOH solutions.

となる。

2) 実験II Cl⁻ イオン添加の影響

25% NaOH に NaCl を種々の量 添加して軟鋼と同様に陽分極曲線に及ぼす Cl⁻ イオンの影響を調べた。Fig. 3 にその結果を示す。NaCl 量が増加するに従って軟鋼の臨界電流密度は次第に大となったが、鋳鉄においては殆んど変化はなく、NaCl 量によって影響されない。より濃厚カセイについても同じ結果を得たので図示は省略する。

3) 実験III ClO₃⁻ イオンによる陽分曲極線の変化

Fig. 4 および Fig. 5 はそれぞれ 45% NaOH ならびに 5g/l NaCl を含む 45% NaOH に ClO₃⁻ イオンを加えた場合の 80°C と 60°C における陽分極曲線である。鋳鉄では ClO₃⁻ イオンの多少によって臨界電流密度はほとんど変化なく一定であり、軟鋼のようにある添加量で極大となるようなことはない。

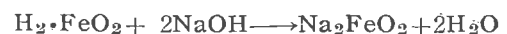
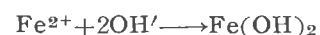
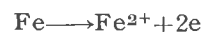
以上の通り、鋳鉄は Cl⁻, ClO₃⁻ イオン量でその陽

極的挙動が左右されないことは非常に興味ある事実であり、隔膜電解蒸発罐に生じた異常腐食は Cl⁻, ClO₃⁻ で陽極の溶解量が増減するチューブに原因していることがより明瞭となる。

4) 鉄の陽極的挙動

前報で概略述べたが、今までの結果から推察してカセイソーダ溶液中における鉄の陽極的挙動をまとめると定性的と思われるが、Fig. 6 のように四領域に區別し得ると考える。以下各領域について説明する。

I: 活性 (図の ABC) 鉄は Fe²⁺ イオンとして溶解し、液と作用して水酸化物を形成するが、酸となり強カセイソーダと反応して hypoferrite (Na₂·FeO₂) として液中に溶け出す。次式の通りである。



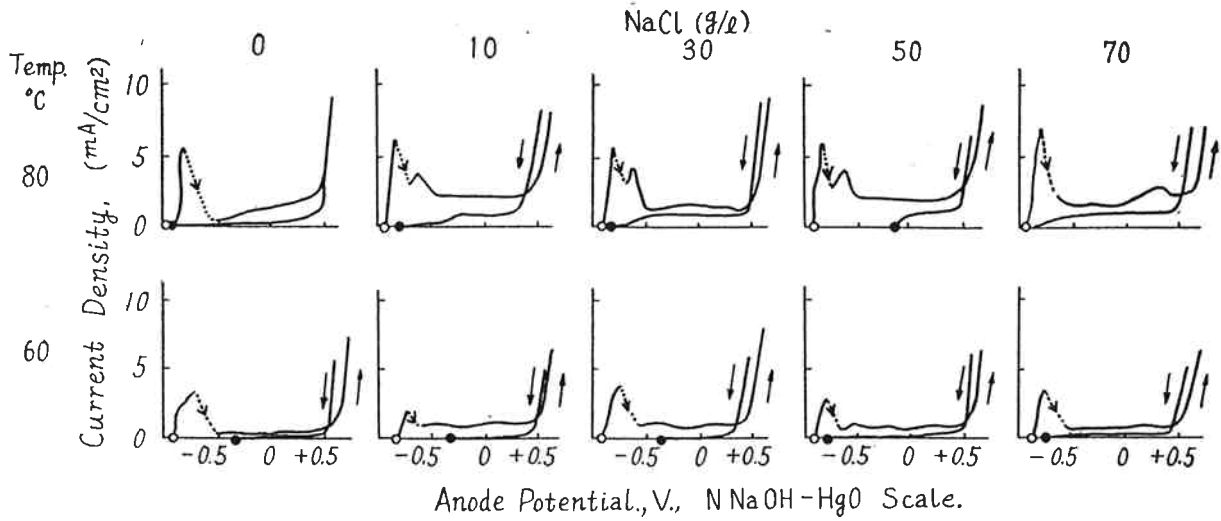


Fig. 3 Anodic polarization curves of cast iron in 25% NaOH solutions containing varying amount of Cl ions.

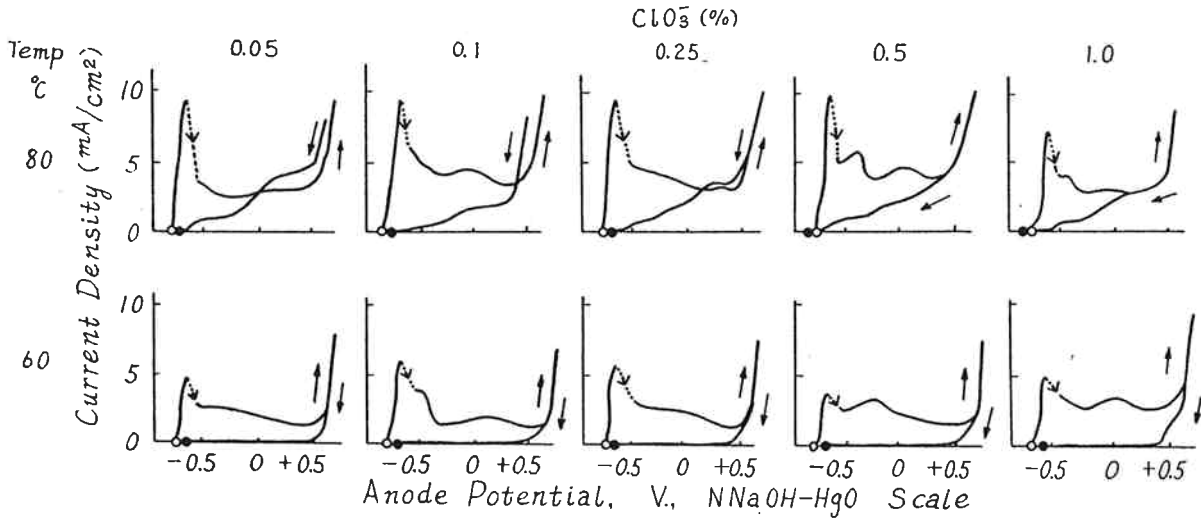


Fig. 4 Current density-anode potential curves for cast iron in 45% NaOH solutions containing varying amount of ClO_3^- ions at 60° and 80°C.

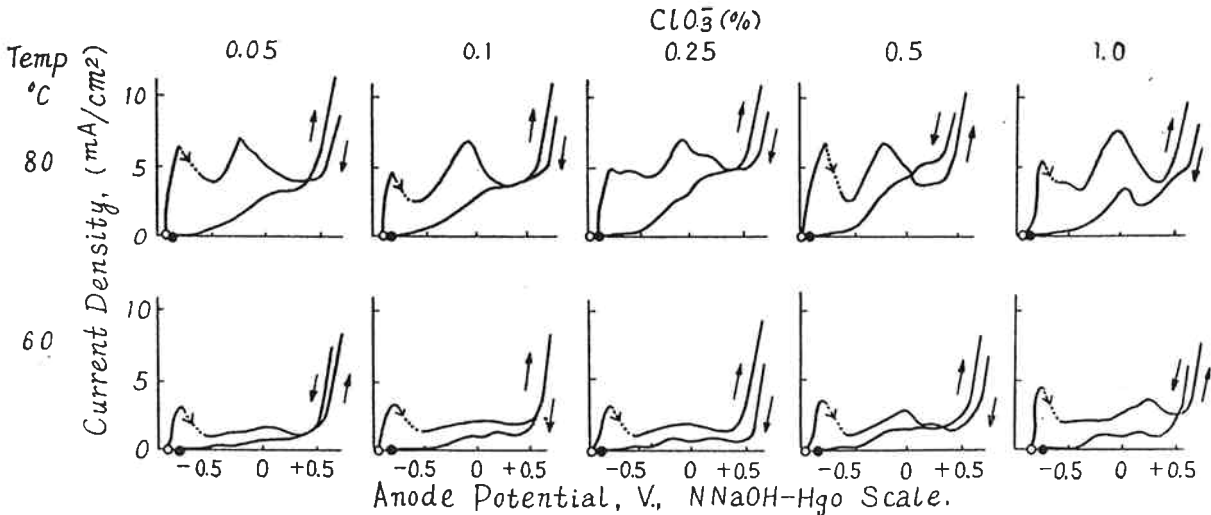


Fig. 5 Anodic polarization curves for cast iron in 45% NaOH dissolved 5g/l NaCl solutions containing varying amount of ClO_3^- ions at 60° and 80°C.

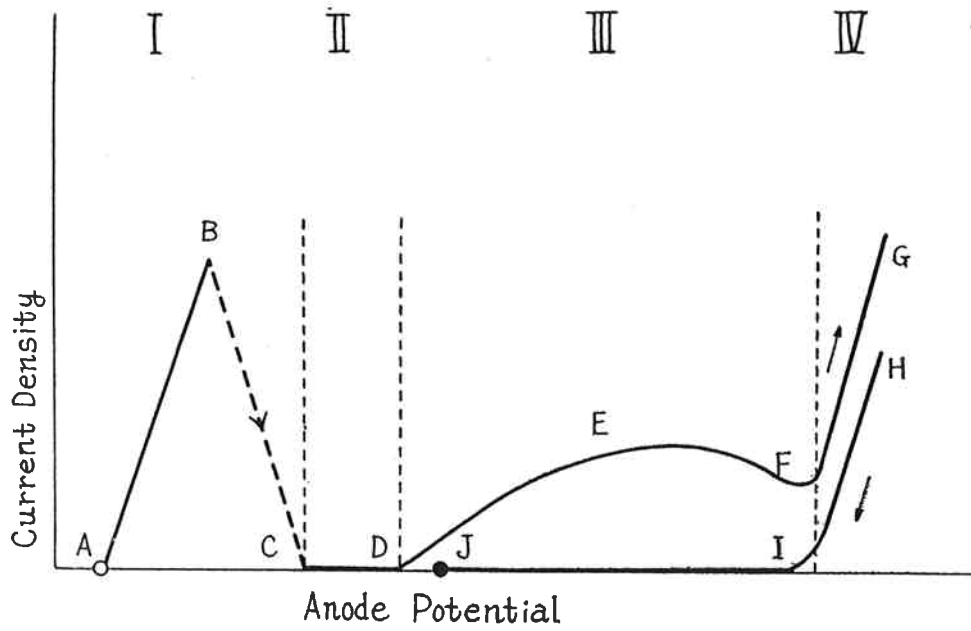
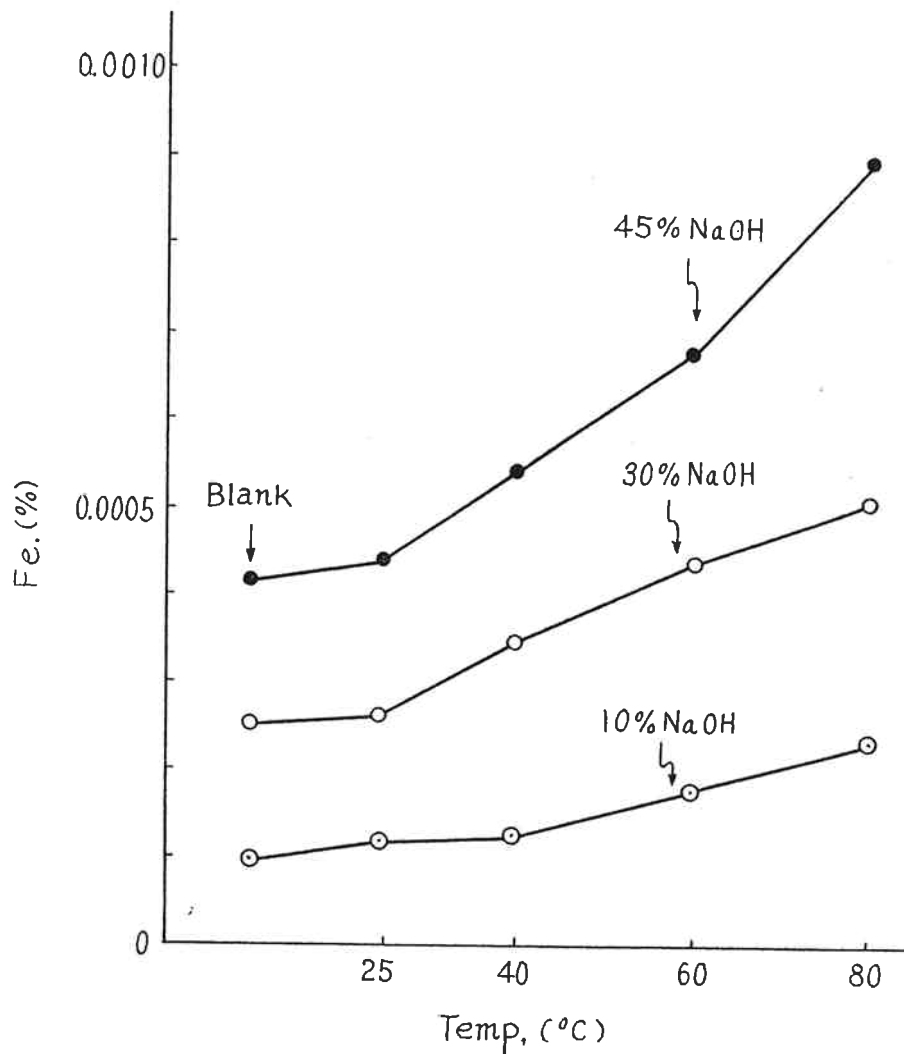


Fig. 6 Anodic polarization curve for iron.

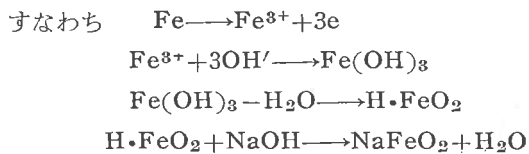


Condition of anodic polarization
 C. D. : 20mA/cm²
 A. P. : +0.5~0.6V
 Time : 20min.

Fig. 7 Fe%-Temperature curves for pure Fe in NaOH solutions.

II: 不働態域 CD この範囲においては保護被膜によって鉄は全く溶解しない。

III: DEF 鉄は Fe^{3+} イオンとして溶解し I と同様な経過によつて最後は sodium ferrite ($\text{Na}\cdot\text{FeO}_2$) となる。

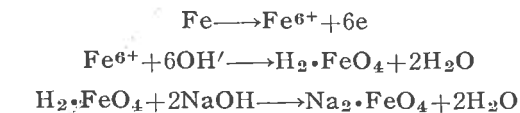


IV: FG 鉄の溶解ならびに陰イオンの放電の二電極反応が生ずる。

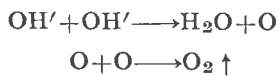
(1) 鉄の溶解

酸化性雰囲気にある陽極の鉄は高電位において G. Grube & H. Gmelin

の研究で明らかのように Fe^{6+} イオンとして陽極的に溶出する。水酸化物の生成、脱水次に sodium ferrate ($\text{Na}_2\cdot\text{FeO}_4$) となり液中に行くそれを次式で示す。



(2) 陰イオンの放電



次に(1)と(2)の関係をj知る目的でIV域(陽極電位: +0.5V ~ +0.6V)で電解時間および電流密度を一定にして液中の鉄量を比色法で求めた。Fig. 7はその結果

である。

なお Blank とあるのは電解前の鉄量である。

低温では電解によつて鉄量の変化は非常に少ないが、これは陰イオンの放電反応が主として起っていることを現わしている。温度が高くなるにつれて、そして濃度が大になる程鉄の溶出量は次第に増加(80°Cを例にとると10%で0.0001%, 30%:0.00025%, 45%:0.0005%)し(1)の反応が漸時優先してくる。このように酸素発生と鉄溶解の両反応はカセイ濃度および温度によつて変化する状態がこの実験から明瞭になる。

4. むすび

濃厚カセイソーダ溶液中における鑄鉄の陽極的挙動を調べ、次の諸点で軟鋼と相違することを明らかにした。

- (1) 鑄鉄は Fe^{2+} イオンとして溶出し易い。
- (2) 不働態化の傾向を示すが、活性から直ちに Fe^{3+} イオン溶解へと移行し不働態域が存在しない。
- (3) 高温では電解電圧を取り去ると自然電極電位は元の活性に戻り低い値となる。
- (4) 活性における臨界電流密度は液中に Cl' および ClO_3' イオンが存在しても殆んど変化しない。

さらにカセイ溶液中の鉄の陽極的挙動を四つに区別しそれぞれの領域における電極反応、鉄の溶解機構について説明を加えた。以後鉄に Cr, Ni, Mo 等を合金した場合この四域が如何に変化するかについて述べていくつもりである。