

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4報)

Fe-Cr 合金の陽極的挙動について *

崎 山 和 孝
藤 本 正 美
矢 野 忠 文

Corrosion Resistance of Stainless Steel in NaOH Solution [4]

On the anodic Behaviour of Fe-Cr alloy

Kazutaka Sakiyama
Masami Fujimoto
Tadafumi Yano

We studied the anodic behaviour of Fe-Cr alloys in the concentrated caustic soda solutions.

The results are summarized as follows:

- (1) On increase in chromium favoured the onset of passivity of the Fe-Cr alloy, and its effects increased more than 18% Cr.
- (2) The electrode potential of active Fe-Cr alloys in conc. NaOH solutions was less noble as the Cr content increased, while that of alloy electrodes, after having been passivated once, retained noble potential.
- (3) The activation did not appear even at a high temperature of 80°C in 10% NaOH solution, but on increasing the concentration of NaOH, for example by 30% or 45%, the activation of the alloy electrodes which contain less than 13% Cr, occurred at temperatures more than 60°C and 40°C respectively. Cr⁶⁺ dissolution became larger, as the Cr content, and the concentration increased, and when temperature was higher.
- (4) On increasing the applied e.m.f. to passivated Fe-Cr alloy anodes, which began to dissolve as Cr⁶⁺ and Fe⁶⁺ ions from about $E_{11} = -0.12V$
- (5) The logarithm of time and initial current density necessary for the onset of secondary passivity showed the straight line.
- (6) The potentials of the onset of activity, Cr⁶⁺ dissolution and oxygen evolution of Fe-Cr alloy anodes in conc. NaOH solutions was remarkably less noble than their potentials in the acid solution.
- (7) In the acid solution, the formation of the ordered lattice (Fe₃Cr) in alloys reduced the anodic dissolution of the alloys. A similar relation was also found in conc. NaOH solution at high temperature.

1. まえがき

ステンレス鋼の基礎となる Fe-Cr 合金について強カセイソーダ溶液中において陽極的挙動を調べるとともに活性、不働態、第二段の不働態、酸素発生等について酸性溶液の場合と比較考察を行なった結果を報告する。用いた試料は純 Fe および 2%Cr, 6%Cr, 13%Cr, 18%Cr, 21%Cr, 24%Cr, 30%Cr の 7 種の Fe-Cr

合金である。

2. 実験結果

1) 陽極分極曲線

80°C, 4%NaOH 中の Fe-Cr 合金の陽極分極曲線は Fig. 1 のとおりである。Fe に Cr を添加するこ

* 1959年2月日本金属学会中国四国支部広島大会に発表

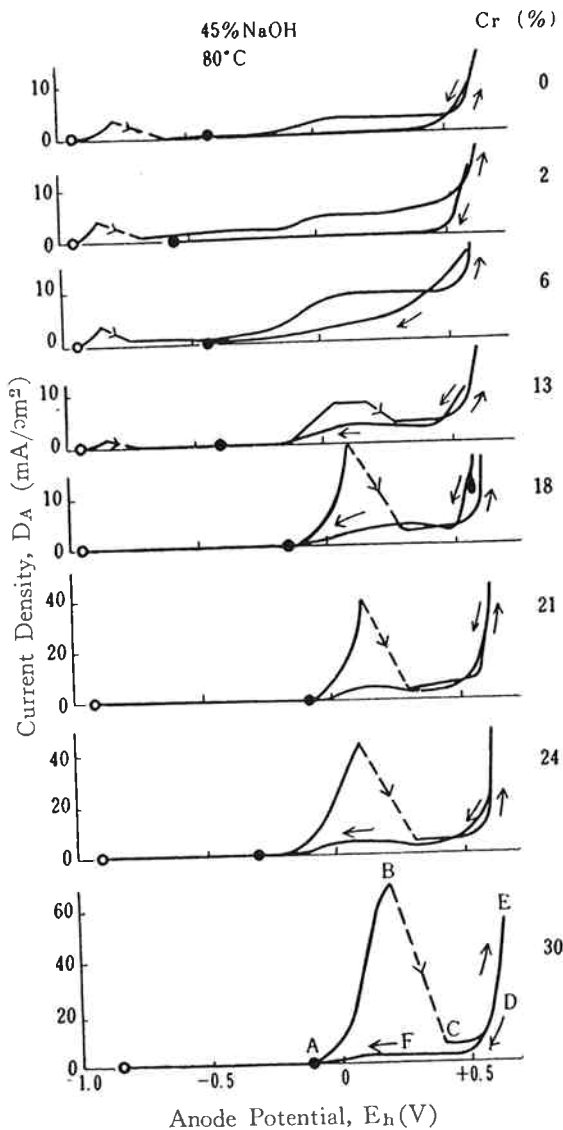


Fig. 1 Anodic polarization curves for Fe-Cr alloys in 45% NaOH at 80°C.

とによって Fe の陽極的挙動は次のごとく変化することがわかる。

(1) Cr 添加量が多くなるほど小さい電流密度から不働態化し、18%Cr 以上の合金は活性が現われなくなり不働態域が増大する。

(2) 不働態化後更に印加電圧を上げていくと $E_h \approx -0.12V$ から Fe の6価としての溶解に Cr 6価としての溶解が加わって電流が著しく流れ始め、Cr 量が多いほど多くの電流が流れる (図のAB)。

(3) 13%Cr 以上の合金はB点になると不働態化して以後CDEの経過をとり酸素を発生するが極の溶解も伴う。印加電圧を下降するとEDFに沿いしだいに電流は減少する。

(4) 不働態化後印加電圧を取り除いても元の活性電位にもどることなく 18%Cr 以上の合金は約 $-0.2V$ にとどまる。

2) 実験 I カセイソーダ濃度および温度の影響

液温度を $80^\circ C$ 一定にして濃度を変えた場合の陽分極曲線は Fig. 2 のごとくである。このうち 4% NaOH は比較のため Fig. 1 を再録した。これによれば $80^\circ C$ においては

(1) 10% NaOH 中では不働態化しやすく活性は現われませんが6価の溶解はCr量が増すほど著しくなる。

(2) 30% および 45% NaOH 中では 13%Cr 以下の合金は活性の溶解を示し、18%Cr 以上の合金は活性の溶解を示さない。6価の溶解はCr量の増加とともに増し特に 18%Cr 以上の合金に著しく、また 30% NaOH より 4% NaOH の方が大きい。

すなわち $80^\circ C$ という高温でもカセイソーダ濃度が 10%程度で酸化作用がなければ Fe-Cr 合金は耐食的である。

次に NaOH の濃度を 30%と 45%に一定にして温度を種々変化すると Fig. 3 および Fig. 4 のごとく分極曲線は変化する。

(1) 30% NaOH (Fig. 3)

活性は $60^\circ C$ 以下では全く現われず、 $80^\circ C$ で 13% Cr 以下の合金に現われる。6価の溶解は温度が高くなるほど、Cr 量が多くなるほど増す。

(2) 45% NaOH (Fig. 4)

活性の溶解は $40^\circ C$ 以下では現われず、 $60^\circ C$ で低Cr合金、 $80^\circ C$ で 13%Cr 以下の合金に現われる。6価の溶解は温度上昇とともに、Cr 量増加とともに増す。

以上によって Fe-Cr 合金のカセイソーダ溶液に対する耐食性がカセイソーダの濃度および温度によって変化する様子が明らかになった。液温 $80^\circ C$ 以下、濃度が 30%を越えないアルカリ液中では酸化作用が全くなければ不働態は安定であり、耐食性は良好である。しかし酸化作用が加わると容易にすなわち電位にして $-0.12 \sim 0V$ 位ですでに Cr^{6+} イオンおよび Fe^{6+} イオンの溶出が低温の 10% NaOH 中でも起り、温度、濃度の増加とともに起りやすいから耐アルカリ材料としての使用には注意を要する。

3) 実験 II 酸素発生域における濃厚カセイソーダ液中の Fe-Cr 合金

Fe-Cr 合金を陽極として $80^\circ C$ の各濃度 NaOH 中で $20mA/cm^2$ の電流密度で約 $+0.6V$ の高電位に保持して20分間電解を行ない酸素発生域における挙動を調べた。Fig. 5 に極溶解量とカセイ濃度との関係を示す。30% NaOH までの濃度では溶解量は $200 \times 10^{-5} g/cm^2$ 以下であるが、4% NaOH になると $300 \times 10^{-5} g/cm^2$ に増加する。その際電極表面は赤紫色の生成物でおおわれ酸素の発生は全く認められない。よって

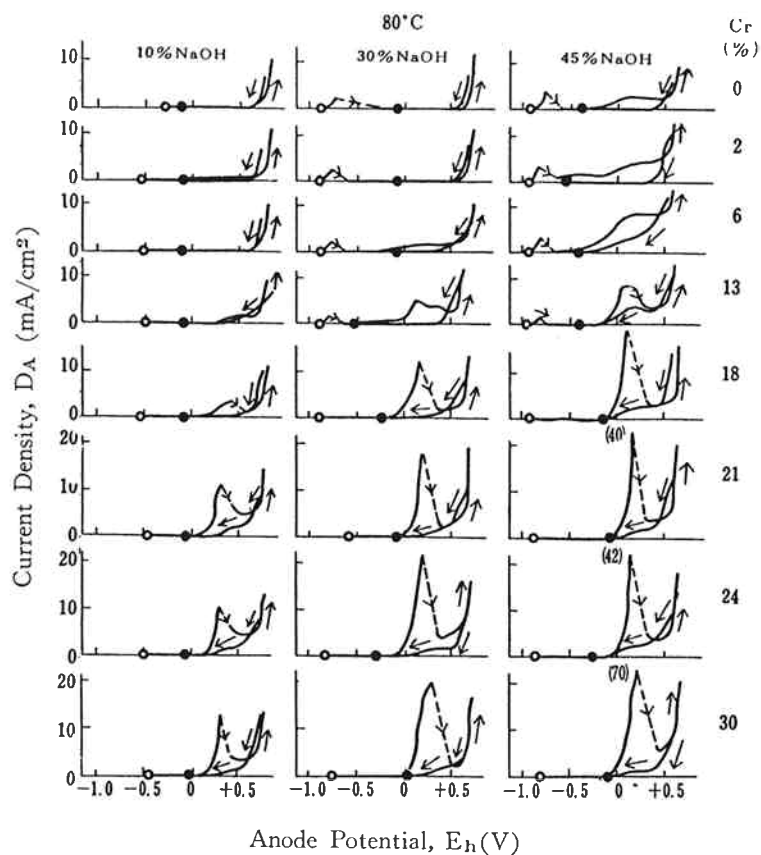


Fig. 2 Current Density-Anode Potential curves for Fe-Cr alloys in NaOH solutions at 80°C.

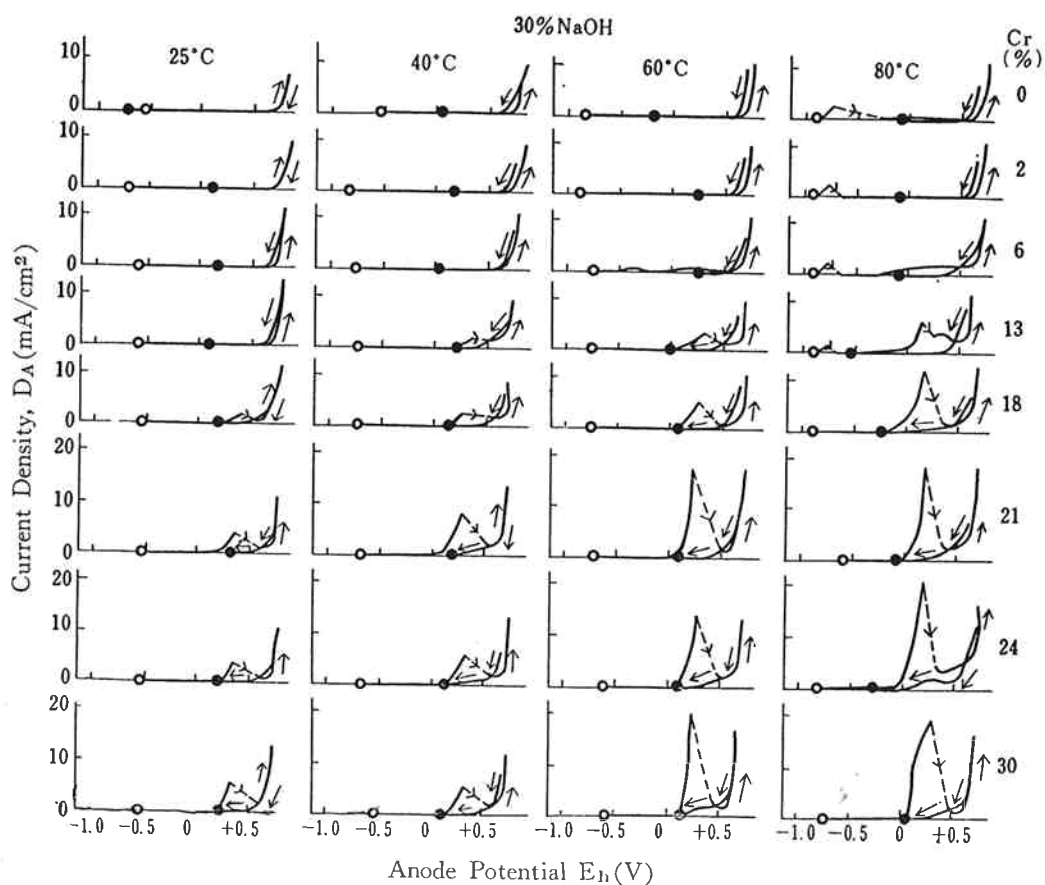


Fig. 3 Anodic polarization curves for Fe-Cr alloys in 30% NaOH at 25°, 40°, 60° and 80°C.

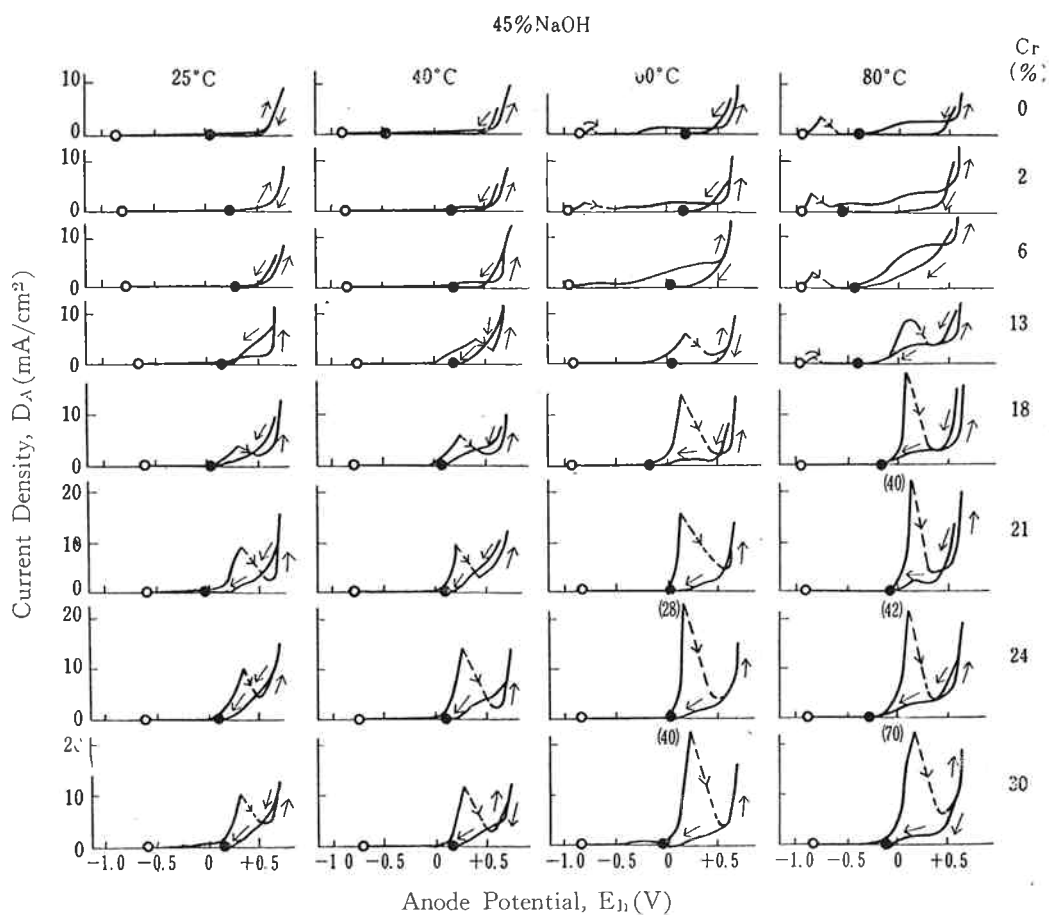


Fig. 4 Current Density-Anode Potential curves for Fe-Cr alloys in 45% NaOH at 25°, 40°, 60° and 80°C.

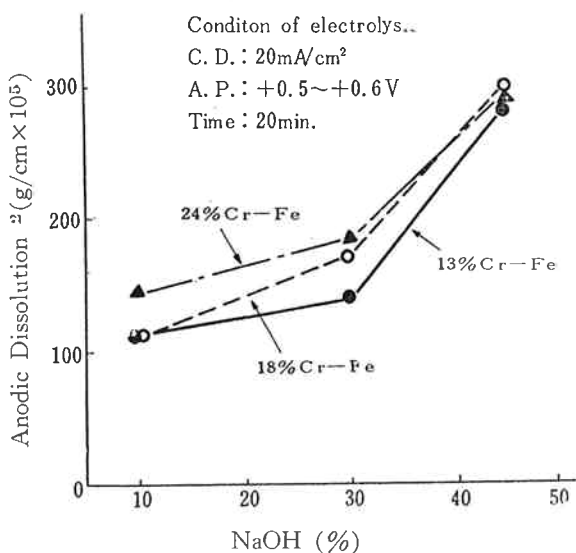


Fig. 5 Relation between anodic dissolution and NaOH concentration.

80°Cにおいて約+0.6Vで流れる電流はすべてFe-Cr合金陽極の溶解によるものであり、その溶解量は13Cr鋼でも18Cr鋼でも大差がない。

4) 合金極の自然電極電位

実験に供した各合金試料を20mA/cm²の電流で15

秒間陰極的に清浄してから自然電極電位を測定するとFig. 6のごとく、Cr量が増すにつれて卑になる。酸性溶液でもそうであったが¹⁾アルカリ溶液中にお

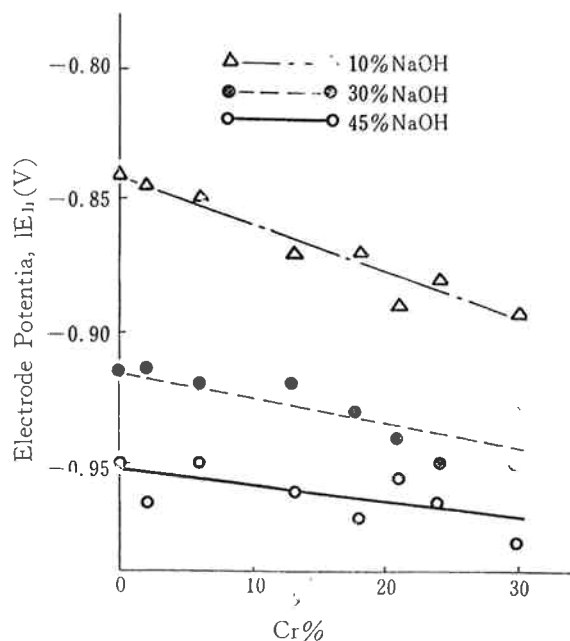
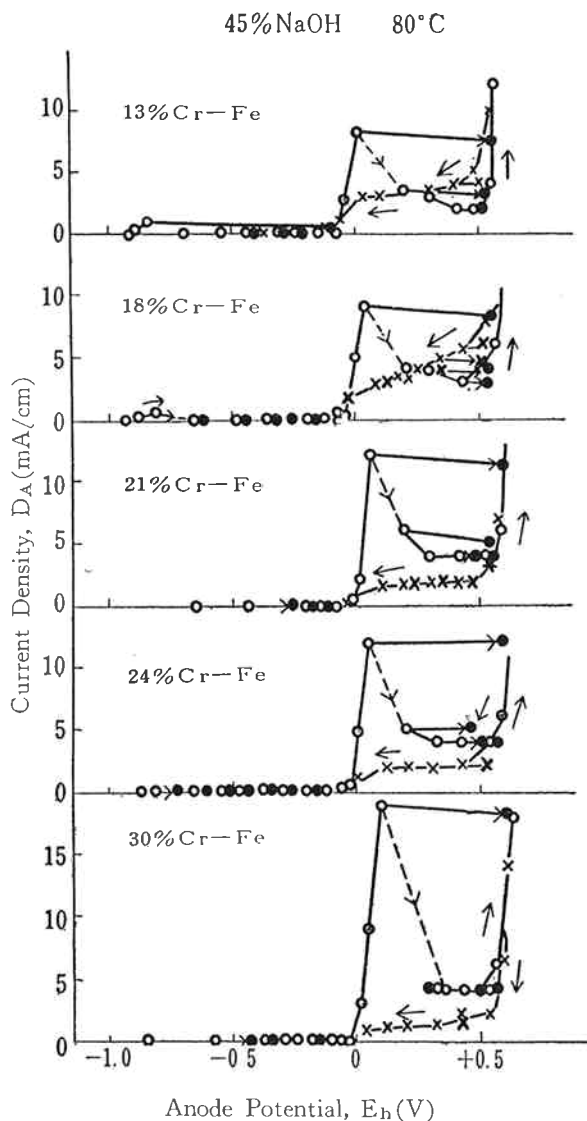


Fig. 6 Relation between electrode potential before electrolysis and Fe-Cr alloys in NaOH solution at 80°C.



- Anode potentials immediately after each increasing voltage by 0.1V.
- Anode potentials after 2 min. maintaining.
- × Anode potentials immediately after each lowering voltage by 0.1V.
- ✕ Anode potentials after 2min. maintaining.

Fig. 7 Effect of maintaining time at each voltage on the anodic polarization.

いても Fe-Cr 合金は Cr 量が多くなると不働態化しやすくなり、液に浸せば少しの実験条件の相違によって直ちに高電位に移行して真の活性電位を示さない。

5) 実験Ⅲ 分極測定時間の影響

印加電圧を 0.1V 変化させるときに各電圧に 2 分間保持して始めと終りの陽極電位、電流を測定して陽極分極曲線に及ぼすおのおのの印加電圧に保持する時間の影響を調べた。Fig. 7 は 13%, 18%, 24%, 30% Cr-Fe 合金についての結果である。図の○印と●印はそれぞれ電圧を上昇した時の初めと終りの値、また×印と✕印とは下降した場合の初めと終りの値である。

これから次のことがわかる。

(1) 18%Cr 合金は液に浸して短時間で分極を進めると活性が生じなかったが液に浸してから保持時間を長くすると溶解電流はわずかであるが活性が現われる。

(2) 分極測定に時間をかけることによって第二段の不働態化の臨界電流密度は次のとおり極端に減少する。

試料	分極速度	
	0.1V/20sec.	0.1V/2min.
18%Cr-Fe合金	20(mA/cm ²)	9.2(mA/cm ²)
21%Cr	40	12
24%Cr	42	12
30%Cr	70	19

(3) 6価溶解曲線と酸素発生曲線との間の水平部 (Fig. 1 の CD) は比較的安定な過渡的狀態であって保持時間を長くすれば酸素発生曲線と一致すべきことが明らかとなった。

6) 実験Ⅳ 第二段の不働態化に要する時間と初電流密度の関係

実験Ⅲからわかることは不働態化するには一定の時間が必要であり、たとえ液の温度、濃度を一定にしたとしても保持時間の長短によって不働態化性は変化する。よって低い電流密度であっても時間をかけてやれば不働態化するはずであるので 4 種の Fe-Cr 合金についていろいろの初電流密度に保持して不働態化に要する時間を求めた。結果は Fig. 8 に示すとおりである。ただし酸性溶液の場合と異なり瞬間的に電位が上昇しないで +0.3V 付近で暫時停止 (5 秒~15 秒) した後徐々に高電位に移行する。図に記載した時間は実験開始直後から不働態に移る瞬間までの時間である。初電流密度と不働態化時間を両軸にとってプロットすると Fig. 9 のごとく双曲線関係を示し、両者の対数は Fig. 10 のとおり直線関係となる。すなわち $I_0^n = B$ の関係にある。

- ここに t_p : 不働態化に要する時間
- I_0 : 初電流密度
- n : 直線の勾配
- B : 恒数

硫酸の場合¹⁾と違って不働態化時間と初電流密度の対数が直線関係を示すのは濃厚カセイソーダ液の粘度が大きく自然拡散を妨げているからであろう。

7) 実験Ⅴ 二回分極試験

Fig. 11 は 18%, 21%, 24%Cr-Fe 合金の 80°C, 45%NaOH 中における陽極分極曲線である。図の上段は第一回の分極曲線を示し、図の下段は第一回の分極測定後引きつづいて行なった第二回目の分極曲線を

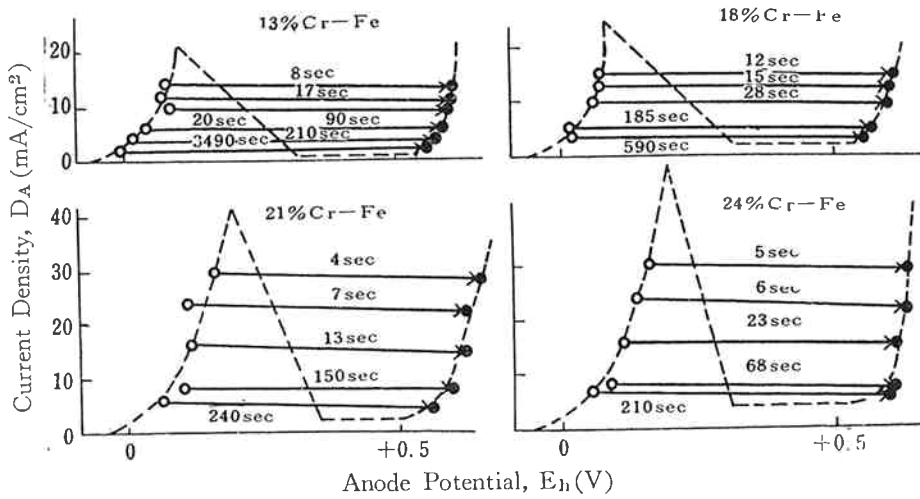


Fig. 8 Changes of passivation time by initial current density in 45% NaOH solution.

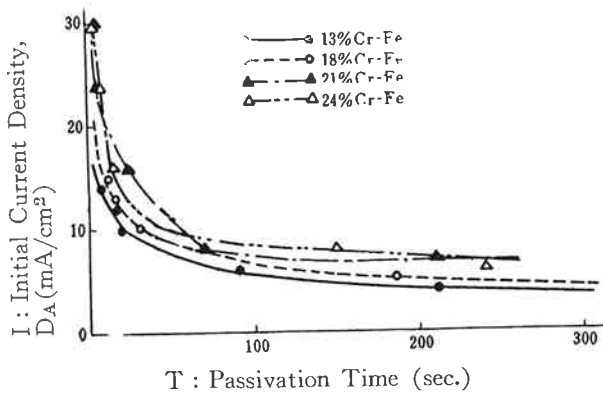


Fig. 9 Relation initial current density and passivation time.

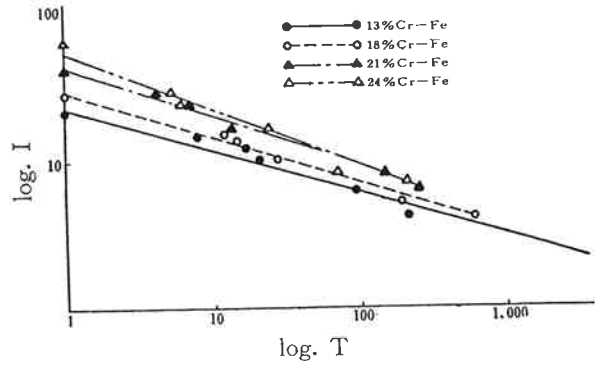


Fig. 10 Log. I-log. T curves for Fe-Cr alloys.

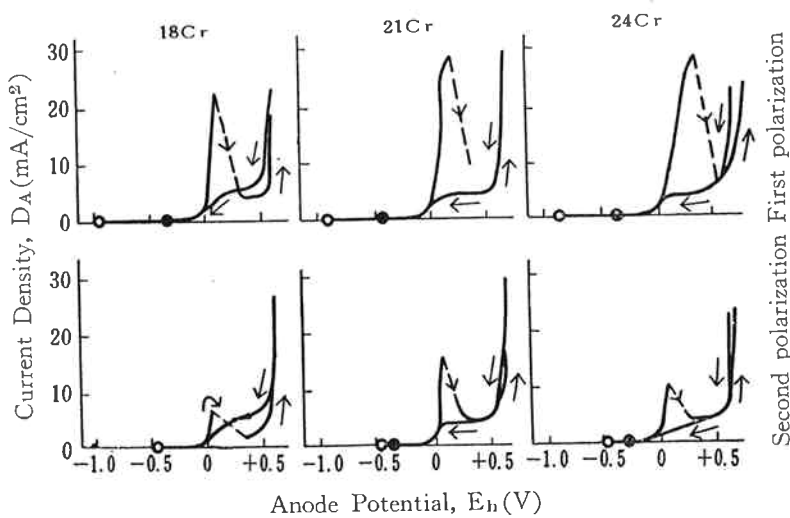


Fig. 11 Double anodic polarization curves for Fe-Cr alloy anodes in 45% NaOH solution at 80°C.

示す。一回目の曲線に比べ第二段の不動態化は非常に低い電流で起ることがわかる。しかし試料を取り出して新しいカセイソーダ液で測定した二回目の分極曲線

は Fig. 12 のごとく一回目の曲線と大差がない。

8) 実験VI 規則格子生成の影響

結晶格子中の Fe イオン, Cr イオンの配列の仕方

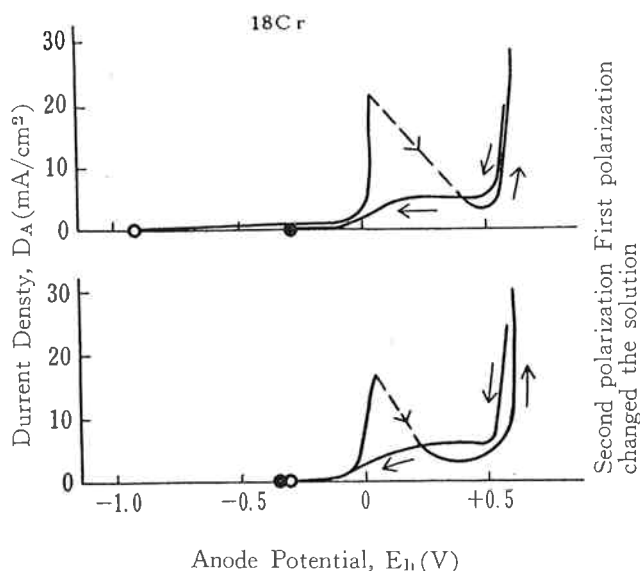


Fig. 12 Double anodic polarization curves for 18% Cr-Fe alloy anode in 45% NaOH solution at 80°C.

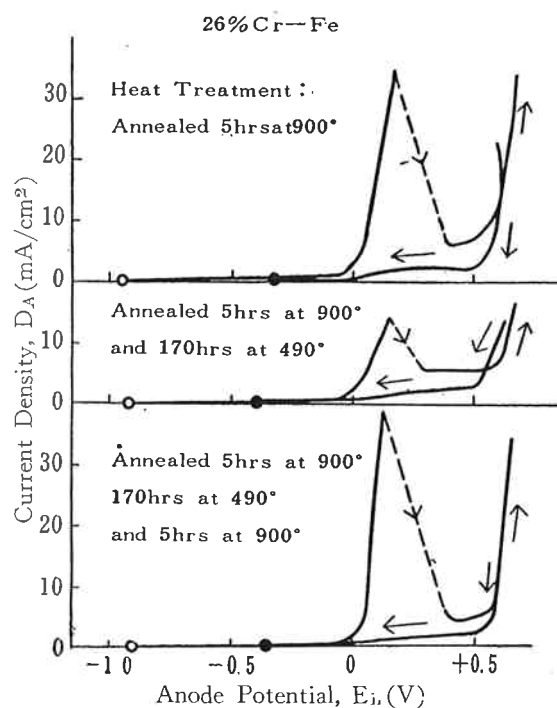


Fig. 13 Effect of heat treatment on the anodic dissolution of Fe-Cr alloy in 45% NaOH at 80°C.

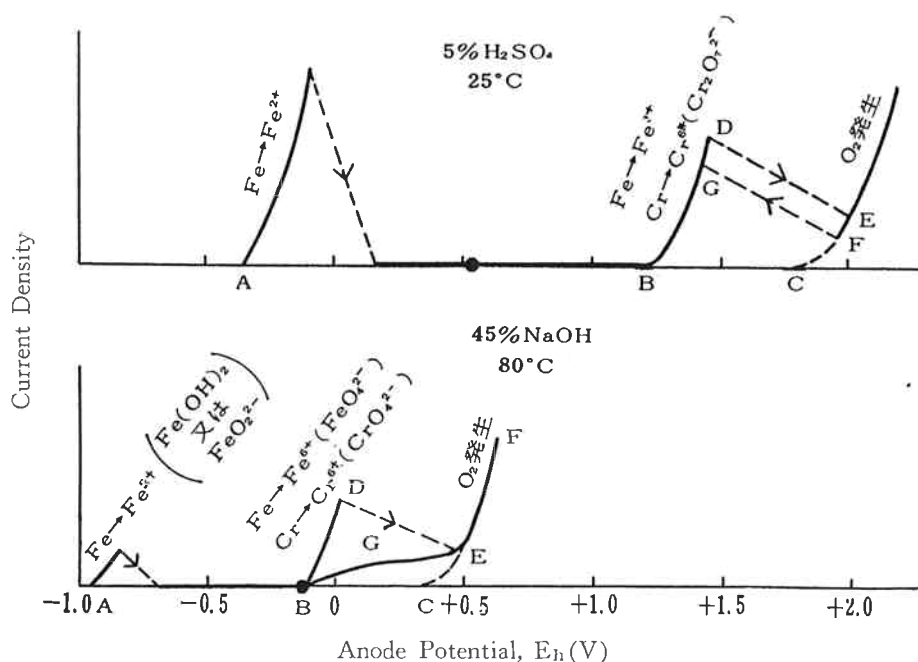


Fig. 14 Anode Polarization curves of Fe-Cr alloys in acid and alkaline solution.

で合金の溶解がいかに変化するかを知るために490°Cで170時間焼鈍し Fe₈Cr を生成させた 26%Cr-Fe 合金について陽極分極曲線を求めた。Fig. 13 に見られるごとく明らかに規則格子生成によって不働態化の際の臨界電流密度が小さくなり、900°C で再び5時間焼鈍して規則格子を崩すと初めの電流の大きさにもどる。これは結晶格子中の Fe イオン、Cr イオンの配列の状態に合金極の溶解速度が左右されることを示すも

ので酸性溶液の場合と同様な結果を得た。

3. 濃厚アルカリ溶液と酸性溶液中における Fe-Cr 合金の陽極的挙動の差異

25°C, 5%H₂SO₄ および 80°C, 45%NaOH 中における Fe-Cr 合金の陽極的挙動を定性的に示したのが Fig. 14 である。これから次のようなことがわかる。

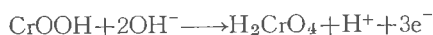
(1) 活性において Fe が2価として溶出し始める電

位 (図のA点の電位) は液がアルカリ性になるほど卑になる。ただし酸では $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の電位, アルカリでは $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}_2^{2-}$ の電位である。13Cr-Fe 合金を例にとって示すと次のとおりである。

溶 液	電位 (V)
25°C, 5% H_2SO_4	-0.35
25°C, 1% H_2SO_4	-0.35
25°C, 2% NaCl	-0.60
25°C, 4% NaCl	-0.75
80°C, 10% NaOH	-0.75
80°C, 30% NaOH	-0.92
80°C, 45% NaOH	-0.96

80°C, 45% NaOH 中における電位は 25°C, 5% H_2SO_4 中の電位に比べると 0.6V 卑である。活性における電流は 80°C 45% NaOH 中では $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ であり, 酸のときの $120\text{mA}/\text{cm}^2$ に比較すると著しく小さい。

(2) 不働態 Fe-Cr 合金は 25°C 5% H_2SO_4 中では陽極的に溶出した Cr^{6+} イオンは重クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) として存在し, このイオンの酸化力は大きい ($E_h \approx +1.36\text{V}$) が, 80°C, 45% NaOH の場合は次式のごとくクロム酸イオン (CrO_4^{2-}) として存在し, このイオンの酸化力は弱い ($E_h \approx -0.12\text{V}$)。



したがって硫酸中では強い酸化力が働かなければ (あるいは高電位に達しなければ) 6価イオンとして溶解しないが, 濃い高温のアルカリ中では酸化力が特に働かなくても (あるいは高電位にならなくても) 6価イオンとして溶解する。また前者では Cr^{6+} イオンの溶解とともに Fe は Fe^{3+} イオンとして溶出するのに対して後者では高温, 強アルカリ液であるから Fe^{6+} イオン (FeO_4^{2-}) として 40°C, 35% NaOH から陽極的溶解に加わる (図のB点の電位 (貫通電位))。

(3) 酸性溶液とアルカリ性溶液とでは酸素発生電位の差が著しい (図のC点の電位)。すなわち 25°C, 5% H_2SO_4 では SO_4^{2-} イオンの放電によって $E_h \approx +1.7\text{V}$ から酸素が発生し始めるのが強アルカリ溶液中では $E = E_0 - RT/F \ln a_{\text{OH}^-}$ により OH^- イオンが放電して $E_h \approx +0.4\text{V}$ から発生する。

(4) 印加電圧を下降すると Fe-Cr 合金は酸性溶液中では E 点よりわずかに低い F 点から 6価溶解曲線に飛躍して DEFG なるヒステレシス曲線を描く。一方 80°C, 45% NaOH 中においては FEGB に沿ってほしいに電流は減少し印加電圧を取り除いても B 点にとどまる。強アルカリ溶液中で 6価溶解曲線に飛躍しない理由は Fe-Cr 合金が酸素発生域で著しく溶解するためであろう。すなわち溶出した金属イオンはただちに液と作用して不溶性または難溶性の反応生成物とな

り, それに液の粘度大きく拡散しがたいことも加わって電極表面をおおい Cr^{6+} あるいは Fe^{6+} イオンの溶出が抑制されるからであると思われる。

4. むすび

強カセイソーダ溶液中で Fe-Cr 合金の陽極的挙動を調べた結果を得た。

(1) Cr 量が多くなるほど不働態化しやすくなり, 18%Cr 以上の Fe-Cr 合金は液にひたし, 電圧を加え始めるとただちに不働態化して活性が現われない。

(2) 自然電極電位は Cr 量が増すにつれて卑となり, 電解後の電位は不働態中の電位を示す。

(3) 10% NaOH 中では不働態化しやすく 80°C の高温でも活性は現われないが, カセイ濃度が 30% および 45% に増すとそれぞれ 60°C および 40°C 以上になると 13%Cr 以下の合金に活性が現われる。6価の溶解は温度が高くなるほど, Cr 量が増すほど多くなりことに 18%Cr 以上の合金に著しく, また濃度が増すほど大となる。

(4) 不働態化後電圧を上げていくと Cr^{6+} , Fe^{6+} イオンとして溶出し始める電位は約 -0.12V である。

(5) 第二段の不働態化に要する時間と初電流密度の対数は直線関係を示す。

(6) 酸性溶液に比べると活性, 6価溶解, 酸素発生が始まる各電位は非常に卑である。

(7) 高温アルカリ液中においても酸性溶液の場合と同様に規則格子生成によつて陽極溶解量は少なくなる。

文 献

- 1) 森岡, 崎山・日本金属学会誌 16(1952) 596