

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5報)

Fe-Ni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 [5]

On the anodic behaviour of Fe-Ni alloy

Kazutaka Sakiyama

Masami Fujimoto

Tadafumi Yano

The effects of nickel content on the anodic behaviour of Fe-Ni alloys in conc. NaOH solutions were studied systematically. The results are summarized as follows.

- (1) Increases in nickel content had a favourable effect on the onset of passivity of the Fe-Ni alloys. The active current density of the Fe-Ni alloy anodes as in the case of Fe-Cr alloy was remarkably smaller than it was in the acid solution.
- (2) The Fe-Ni alloys containing more than 3%Ni inhibited the dissolution of Fe^{3+} and Fe^{6+} ions, when alloys have been passivated. But, on increasing Ni content, alloy electrodes began to dissolve as Ni^{3+} ion at below the Potential of oxygen evolution.
- (3) The natural electrode potential of α phase alloys became gradually larger as the content increased, and the potential of γ phase alloys showed constant value.
- (4) The formation of the ordered lattice ($FeNi_3$) reduced the anodic dissolution of the alloys.

1. ま え が き

金属 Ni はステンレススチールに対する主要な添加元素であるとともにアルカリ溶液にすぐれた耐食性を有し、50%以上のカセイソーダ製造装置材料として広く使用されている。純 Ni に関する電気化学的性質の研究は多いが Fe-Ni 系について強アルカリ溶液中の陽極的挙動についての系統的研究はまだ行なわれていない。そこで Fe-Ni 合金のカセイソーダ溶液中における陽極的挙動について実験した。すなわち Fe に Ni を添加することによって Fe の活性、不働態、 Fe^{3+} イオンさらに Fe^{6+} イオンの溶出がどのように変化するかを調べた。

使用した試料は、純 Fe、純 Ni および 3%、8%、12%、21%、30%、44%、61%、70%、89% Ni を含む 9 種の Fe-Ni 合金である。

2. 実験結果および考察

〔1〕 実験 I 陽極分極曲線

80°C、45% NaOH 中で Fe-Ni 合金を陽極として 0.1V/20秒の速度で 0.1V ずつ印加電圧を変化したときの陽極分極曲線を図 1 に示す。Fe の陽極的挙動は Ni を加えると次のように変化する。なお Fe-Cr 合金¹⁾ 並びに酸性溶液²⁾ の結果と比較しながら述べる。

- (1) 活性状態から不働態に移行するときの臨界電流

* 1959年2月日本金属学会中国四国支部広島大会に発表。

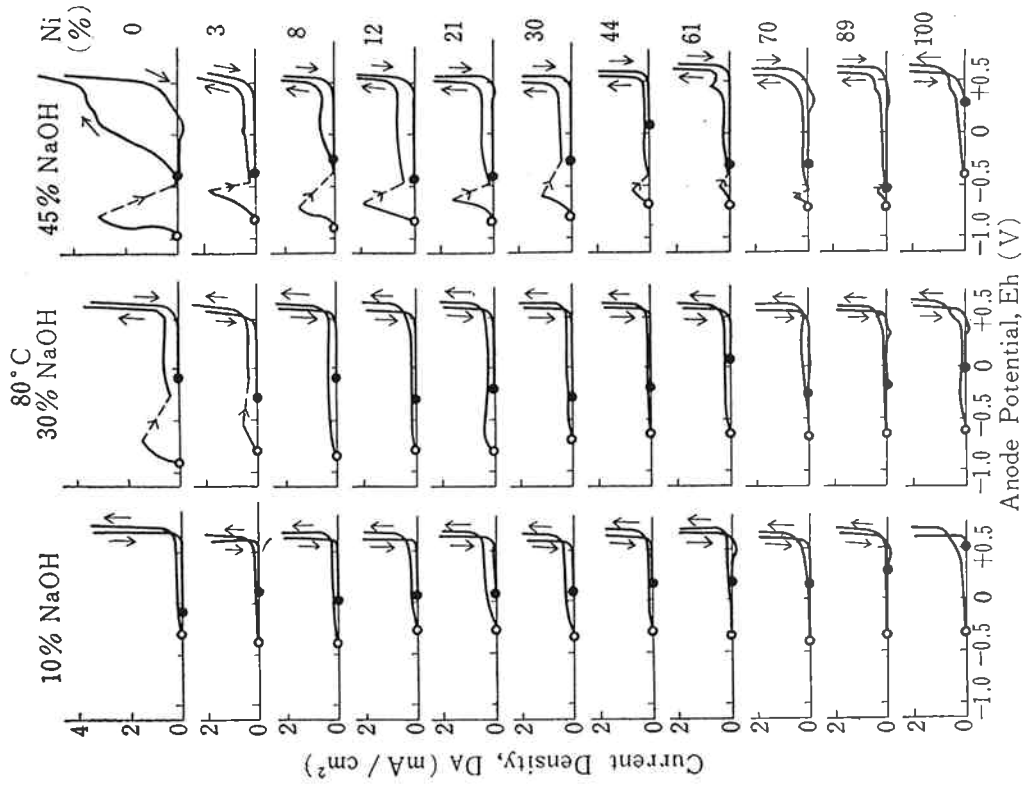


Fig. 2 Anodic polarization curves for Fe-Ni alloys in NaOH solutions at 80°C.

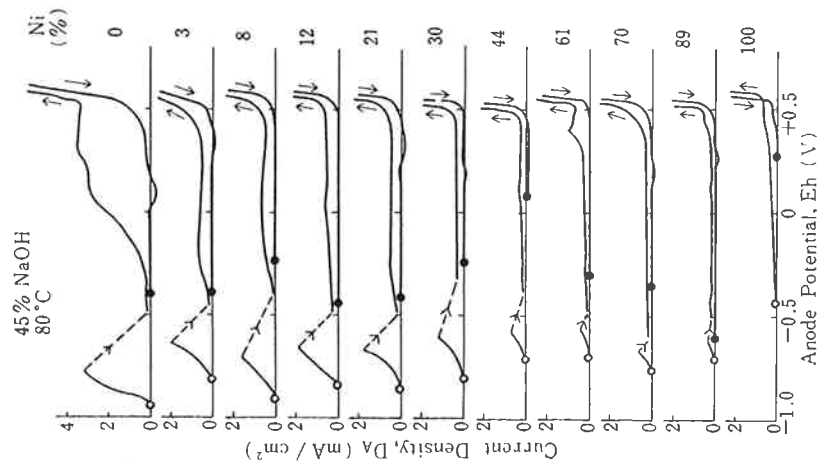


Fig. 1 Anodic polarization curves for Fe-Ni alloys in 45% NaOH at 80°C.

密度は Ni 量が多くなるにしたがって減少し不働態化しやすくなる。

(2) 不働態化後印加電圧を上昇する場合の電流は Ni 量が増すとともに減少する。すなわち Ni を合金すると Fe の Fe^{3+} Fe^{6+} イオンとしての溶解は著しく抑制される。

(3) さらに電圧を上げると $+0.5 \sim +0.6V$ から酸素が放電し始める。純 Fe の場合には同時に極の溶解が起って電流が急激に上昇する。ところが 3% および 30% Ni-Fe 合金を陽極として電流密度 $20mA/cm^2$ で 20 分間電解しても表面は電解後金属光沢を示し重量変化はなかった。したがって Ni 量は少なくとも 3% 添加すると酸素発生の高電位では鉄の溶解は全く起らなくなり酸素放電に基く電流だけとなる。

(4) 約 60% 以上に Ni 含有量が多くなると酸素発生電位に達する前に $+0.3V$ 付近から電流が流れる。こ

の電流は極の溶解によるもので硫酸溶液における実験²⁾ から Ni が Ni^{2+} イオンとして溶出するための電流であると考えられる。

[2] 実験 II カセイソーダ濃度および温度の影響

図 2 は温度 $80^\circ C$ 一定にしてカセイソーダの濃度を変えたときの分極曲線をまとめて示したものである。濃度の変化によって Fe-Ni 合金の挙動は次のようになる。

(1) 10% NaOH では印加電圧を上昇し始めるとただちに不働態化して活性は生じない。30% NaOH では 8% Ni 以上の合金は活性が現われない。45% NaOH では 90% Ni まで活性が現われ不働態は困難となる。

(2) アルカリの濃度が増すほど活性の溶解電流も、

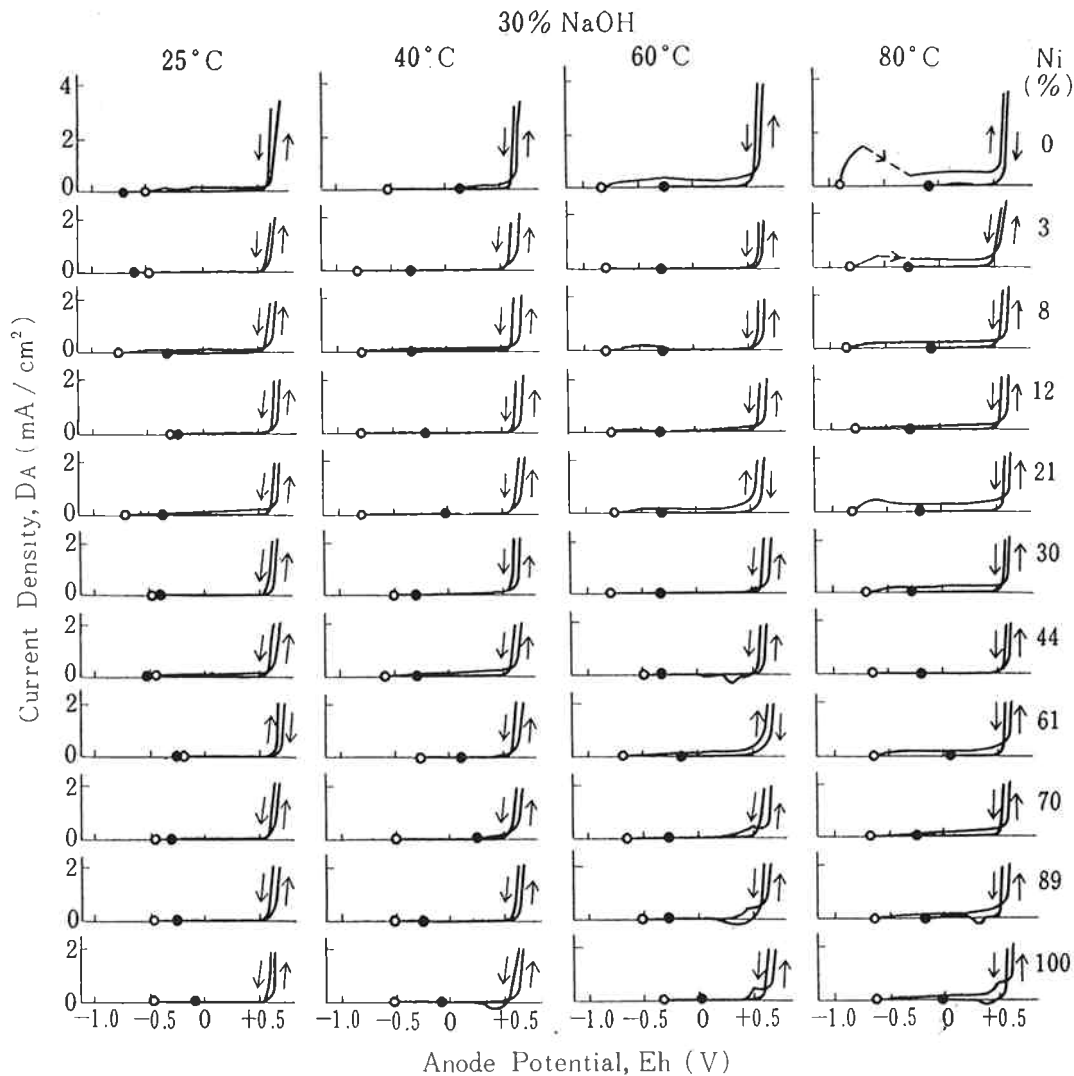


Fig. 3 Anodic polarization curves for Fe-Ni alloys in 30% NaOH at 25° , 40° , $60^\circ C$ and $80^\circ C$.

不動態中の電流も多くなり不動態は不完全になる。また Ni^{3+} イオン溶解による電流も多くなる。次にカセイソーダの濃度を30%, 45%として温度を25°, 40°, 60°, 80°Cと変化した場合の結果はそれぞれ図3および図4に示すとおりである。濃厚な45% NaOH 中でも液温が60°C以下になると活性がほとんど現われなくなり、また Fe^{6+} イオンの溶出も抑制されてFe-Ni合金は耐食的となる。

[3] Fe—Ni 合金の自然電極電位

図5は10%, 30%, 45% NaOH 中における Fe-Ni 合金の電解前の自然電極電位である。これによると30%以下の α 相合金の電位はNi量が多くなるに従って貴となり、30%以上の γ 相合金ではほぼ一定値を示す。カセイ濃度が低いほど貴な電位になる。図示しなかったが Fe-Ni 合金の電解後の電極電位は約-0.4V

であって Fe-Cr 合金の0Vと比較すれば非常に卑であって活性にもどり易い。

[4] 実験Ⅲ 規則格子生成の影響

Fe-Ni 系には規則格子 Ni_3Fe が560°C以下で存在し、酸性溶液²⁾ではこの規則格子が存在すると陽極的溶解量は減少することを認めた。アルカリ溶液に於いても同様であるか否かを試験した。結果を図6に示す。明らかに450°Cで5時間焼鈍すると70% Ni合金の電極電流は減少する。これを再び900°Cで5時間焼鈍して規則格子を崩した後650°Cから空冷すると、陽極電流は非常に増し、規則格子生成による分極曲線の影響は明瞭である。酸性、アルカリ性溶液において Fe-Cr^{1), 8)}あるいは Fe-Ni 合金のいずれもが規則格子生成によって陽極的溶解が起りにくくなる今までの多くの実験事実から考えると恐らく不動態化の難易に

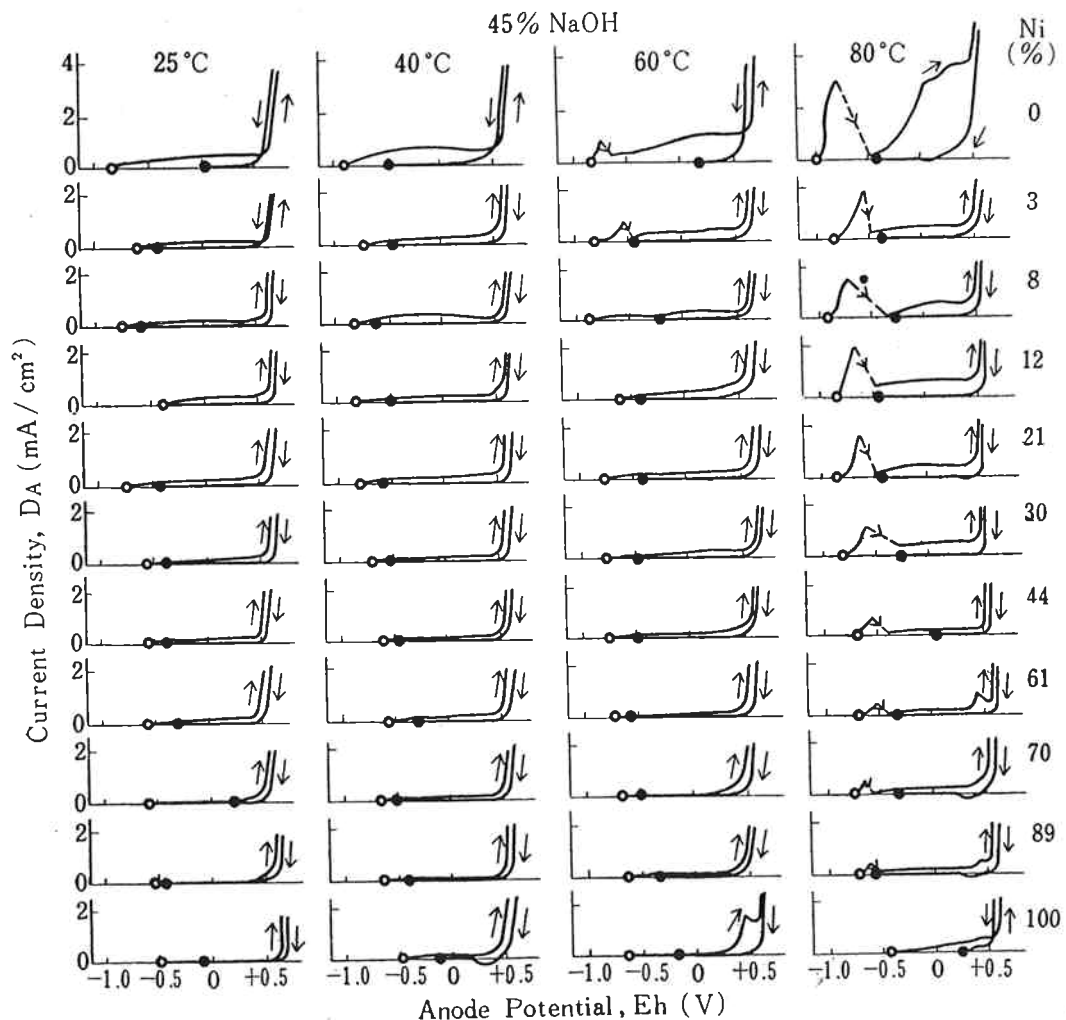


Fig. 4 Anodic polarization curves for Fe-Ni alloys in 45% NaOH at 25°, 40°, 60° and 80°C.

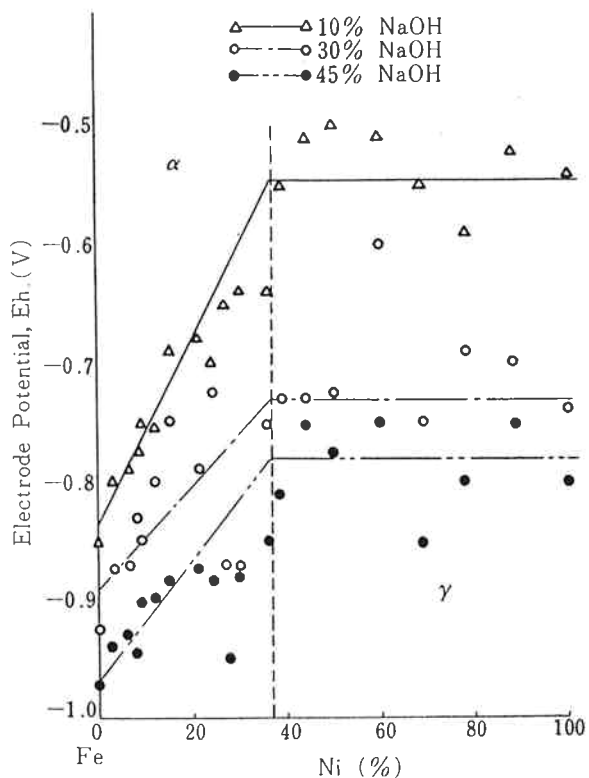


Fig. 5 Relation between electrode potential before electrolysis and Fe-Ni alloys in NaOH solutions at 80°C.

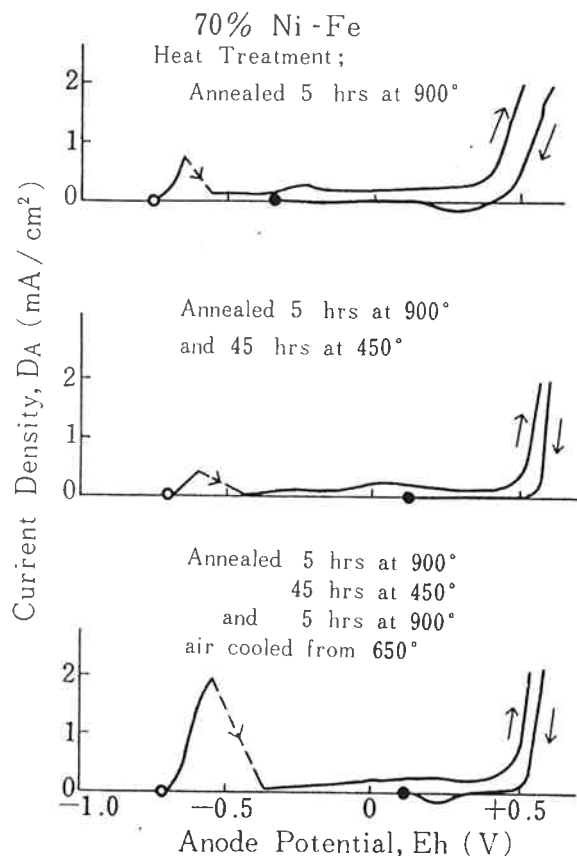


Fig. 6 Effect of heat treatment on anodic polarization of Fe-Ni alloy in 45% NaOH at 80°C.

は合金の性質いにかえると合金中の原子の配列の仕方も関係することが明らかである。

3. むすび

カセイソーダ溶液中で Fe-Ni 合金の陽極の挙動を調べた結果を要約すると次のとおりである。

(1) 酸性溶液の場合と同様に強アルカリ液中における Fe-Ni 合金は Ni 量が増すにしたがって臨界電流密度はしだいに減少して不動態化しやすくなる。また Fe-Cr 合金と同じく活性電流の大きさは酸性溶液のときと比較にならない位に小さい。

(2) 3%程度のおわずかな Ni 添加によって Fe^{3+} イオンおよび Fe^{6+} イオンの溶出はほとんど抑制され不動態中の Fe-Ni 合金極の溶解は全くない。しかし Ni 量が多くなると酸素放電位以下で Ni^{2+} イオンとし

て溶出する。

(3) 酸性溶液中の電解前の自然電極電位は α 相合金から γ 相合金になると不連続的に貴電位に移るが、強アルカリ液においては Ni 量が増すとともに α 相合金では貴となり、 γ 相合金の電位は Ni 飽和濃度の α 固溶体に等しい一定値を示す。

(4) 規則格子生成によって強アルカリ溶液中の陽極的溶解量は減少する。

文 献

- 1) 崎山, 藤本, 矢野; 東洋曹達研究報告第5巻第2号 (1961)
- 2) 森岡, 崎山; 日本金属学会誌, 19巻(1955), 31
- 3) 森岡, 崎山; 日本金属学会誌, 16巻(1952), 599