

# 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6報)

Fe-Mo 合金の陽極的挙動について\*

崎 山 和 孝  
藤 本 正 美

## Corrosion Resistance of Stainless Steel in NaOH Solution [ 6 ]

On the Anodic Behaviour of Fe-Mo Alloy

Kazutaka Sakiyama  
Masami Fujimoto

The anodic polarization of Fe-Mo alloys has been investigated. We have found the following results.

- (1) Active Fe-Mo alloys containing molybdenum in solid solution show the same degree of polarization as pure iron, but the anodic passivity is rendered more difficult as the molybdenum content in alloys increases.
- (2) The critical current density of  $\alpha$ +Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> two phase alloys is greater than that of  $\alpha$  phase, owing to the addition of the anodic dissolution of the intermetallic compound Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>.
- (3) The two stages, the dissolution of the intermetallic compound Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> and the dissolution of  $\delta$  phase, are distinguished in the polarization of  $\delta$ +Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> two phase alloys.

### 1. ま え が き

少量の Mo の添加はステンレススチールの機械的性質の改善, 点食および孔食の防止などに効果がありステンレススチールの主要な添加元素の一つである。しかし Fe-Mo 二元合金の強カセイソーダ溶液中における電気化学的性質に関する系統的研究はないのでその陽極的挙動を調べた。Fe-Mo 系には金属間化合物 Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> が存在し, その電気化学的性質には特に注目した。

試料には, 純 Fe, 純 Mo および 1%, 2%, 3%, 6%, 10%, 20%, 30%, 40%, 60% Mo を含む Fe-Mo 合金を用いた。

### 2. 実験結果並びに考察

#### [ 1 ] 陽極分極曲線

80°C, 45% NaOH 中における Fe-Mo 合金の陽極

分極曲線は図1のとおりである。Mo 量の増加によって Fe-Mo 合金の電流密度—電位曲線は次のごとく変化する。

#### (1) 活性曲線

(i)  $\alpha$  相合金の活性における分極性は純鉄と大差ないが, 臨界電流密度は Mo 量が増すにつれて大きくなり不働態化しにくくなる。

(ii)  $\alpha$ +Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> 二相合金になると活性から不働態に移る電流の大きさは  $\alpha$  単相合金よりも大きくなり, Mo 量が増すほど大きくなって不働態化はますます困難になる。

(iii)  $\delta$ +Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> 二相合金 (60%Mo) になると初め  $\alpha$  相あるいは  $\alpha$ +Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> 二相合金とほとんど同電位から電流上昇によって電流が流れるが図のごとく B 点に達すると電流の低下, 電位の上昇をきたして C 点に移る。さらに電圧を増すと C D 線に沿って電流は急激に増す。

\* 1962年10月日本金属学会秋期広島大会に発表

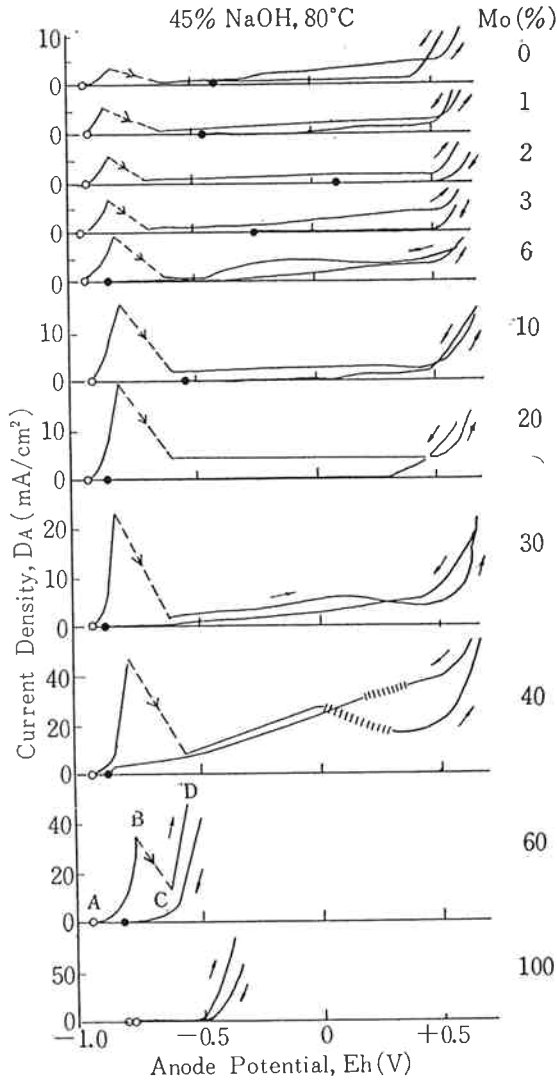


Fig. 1 Anodic polarization curves for Fe-Mo alloys in 45%NaOH at 80°C.

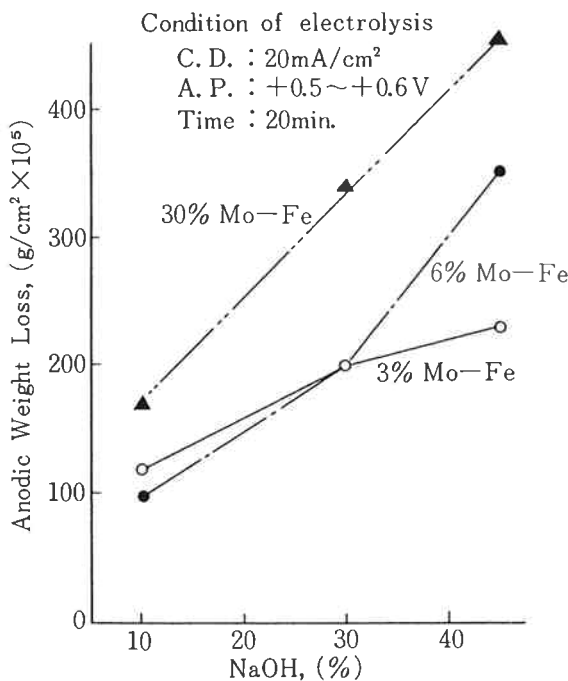


Fig. 2 Relation between anodic weight loss and NaOH concentration.

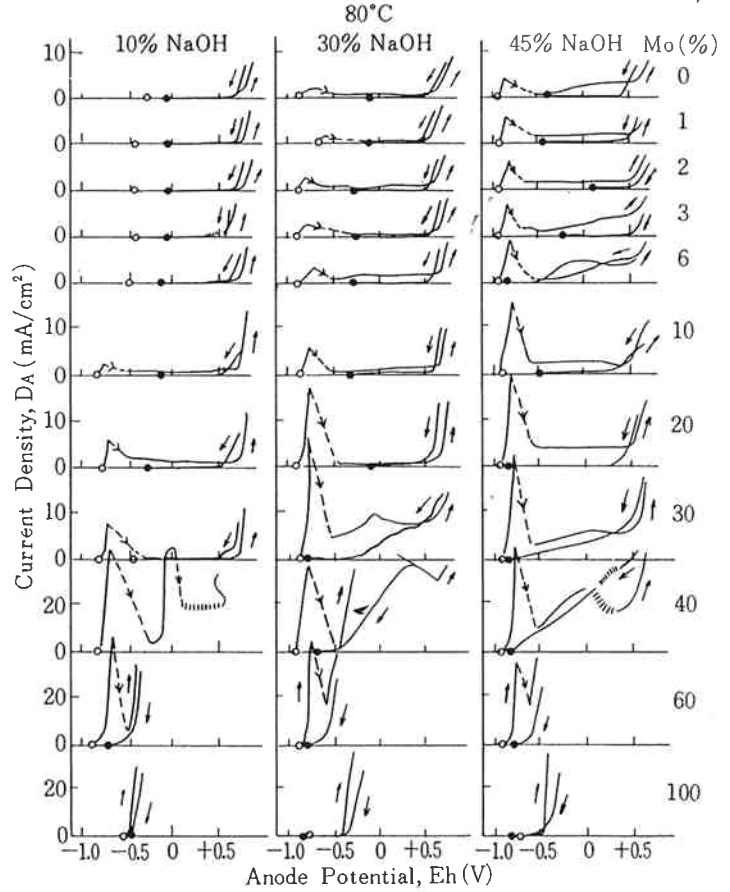


Fig. 3 Anodic polarization curves for Fe-Mo alloys in NaOH solutions at 80°C.

(iv) 純 Mo は不働態化しやすく活性は現われな  
いで-0.5V付近から不働態 Mo が陽極的に溶解し  
始める。

(2) 不働態化後電圧を上げていくと Mo 量が多  
くなるほどだいたい電流が増えて極の溶解が増す。強酸  
化状態の下では高温濃厚アルカリの作用に耐えない。

(3) +0.6Vの高電位では純鉄は酸素の発生並びに  
Fe<sup>6+</sup> イオンとして溶解するのであるが、Mo が合金  
されると Fe の溶出が促進される。すなわち Fe-Cr  
合金<sup>1)</sup>の場合と同条件で3%, 6%および 30%Mo-Fe  
合金の陽極溶解量を求めたのが図2であって Fe-Cr  
合金より溶解量が多い。

〔2〕 実験 I カセイソーダ液の濃度および温度の  
影響

カセイソーダの濃度と温度を変えて Fe-Mo 合金の  
陽極分極曲線を測定した結果を図3~図5に示す。

(1) 濃度による分極曲線の変化 (図3)

10%NaOH中ではα相合金の活性は生じないが10%  
Mo 以上の二相合金には活性が現われる。30%および  
45%NaOHではどの合金も活性溶解を示しカセイソー

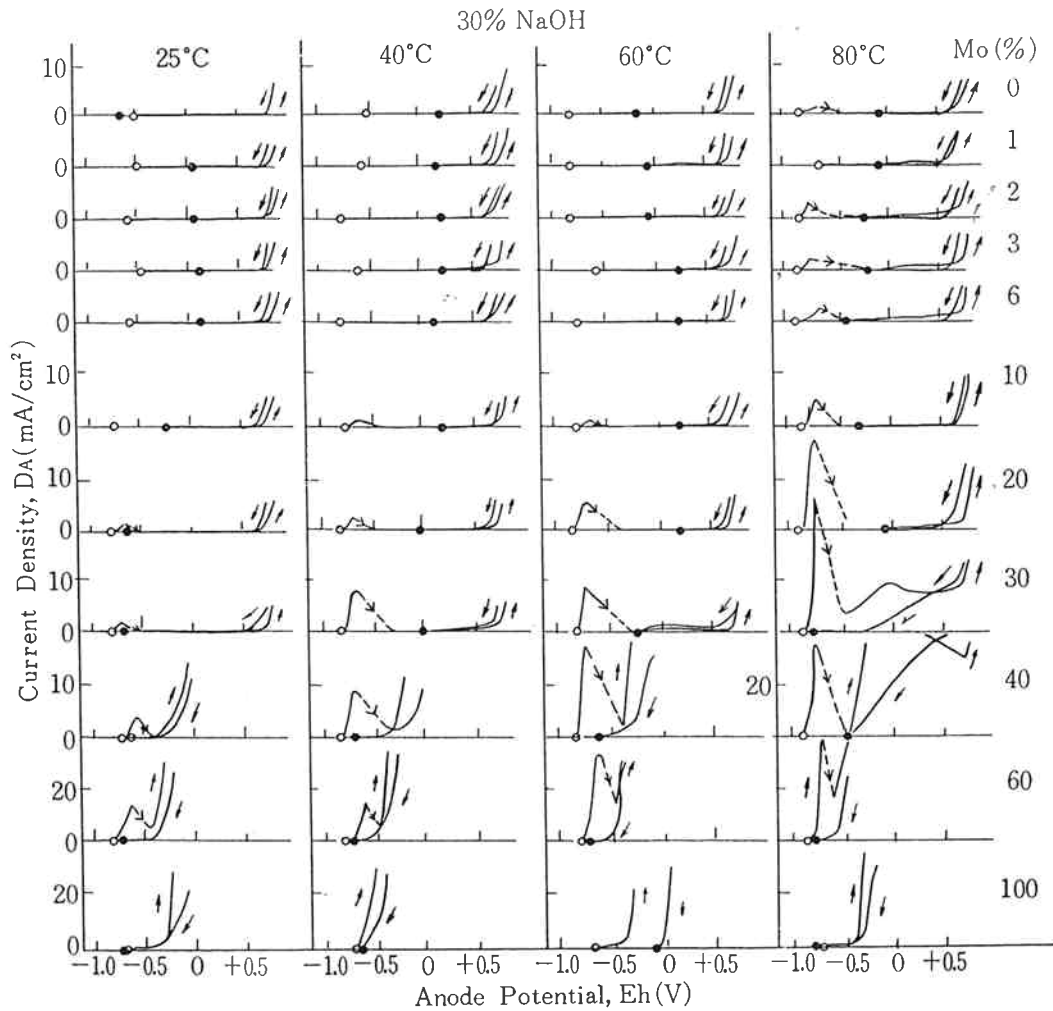


Fig. 4 Anodic polarization curves for Fe-Mo alloys in 30%NaOH solution.

ダが濃いほど溶解量が多い。いずれの液においても 60%Mo の合金の活性曲線は二段になる。

### (2) 温度の影響

カセイソーダ液の濃度を30%および45%と一定にして液温を25°, 40°, 60°, 80°Cと変えたときの Fe-Mo 合金の分極曲線はそれぞれ図4と図5に示すとおりである。 $\alpha$ 相合金は80°Cで活性溶解を示す。二相合金は25°Cでも活性溶解を示し温度が高いほど、Mo量が多いほど溶解量は著しくなる。したがって Mo含有量の多い二相合金は低温、低濃度のカセイソーダ溶液においても普通の鉄以上に侵されることがわかる。

### 〔3〕 活性曲線の考察

上述のごとく 10%Mo 以上の二相合金は活性が現われやすかつ活性から不動態化する電流の大きさが非常に大きい。図6は印加電圧を0.1V/2分速度で0.1Vずつ上昇する方法で求めた分極曲線である。Mo量が多くなるほど臨界電流密度が大きくなり、60%Mo-Fe合金では活性曲線が分極することがわかる。

酸性溶液中における Fe-Mo 合金の活性曲線<sup>2)</sup>は $\alpha$ 相と  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  相とが陽極的に溶け出す電位が異なるため二段になったが、カセイソーダ溶液中ではそのようなことはないこと、60%Mo合金の活性曲線は $\alpha$ 相が存在しないにもかかわらず第一段の曲線は $\alpha$ 相溶解曲線と一致することなどを考えあわせると  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  相に関しては次のようなことがいえると思う。 $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  相は溶解しやすかつ溶解し始める電位は2相と判別できないほどのわずかの差である。ゆえに  $\alpha + \text{Fe}_3\text{Mo}_2$  二相合金の臨界電流密度が $\alpha$ 相合金に比べて大きいのは $\alpha$ 相と同時に  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  相が溶解に加わるからである。

以上から 60%Mo合金の活性曲線は電圧上昇の場合にはまず  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  相が溶解し、極面に $\delta$ 相のみが残るために電流が一時減少するが、-0.7Vに達すると $\delta$ 相が溶解し始めるため再び電流が増加して活性曲線は二段に変化する。

### 〔4〕 実験Ⅱ 自然電極電位

10%, 30%および45%NaOH中で今までと同様に

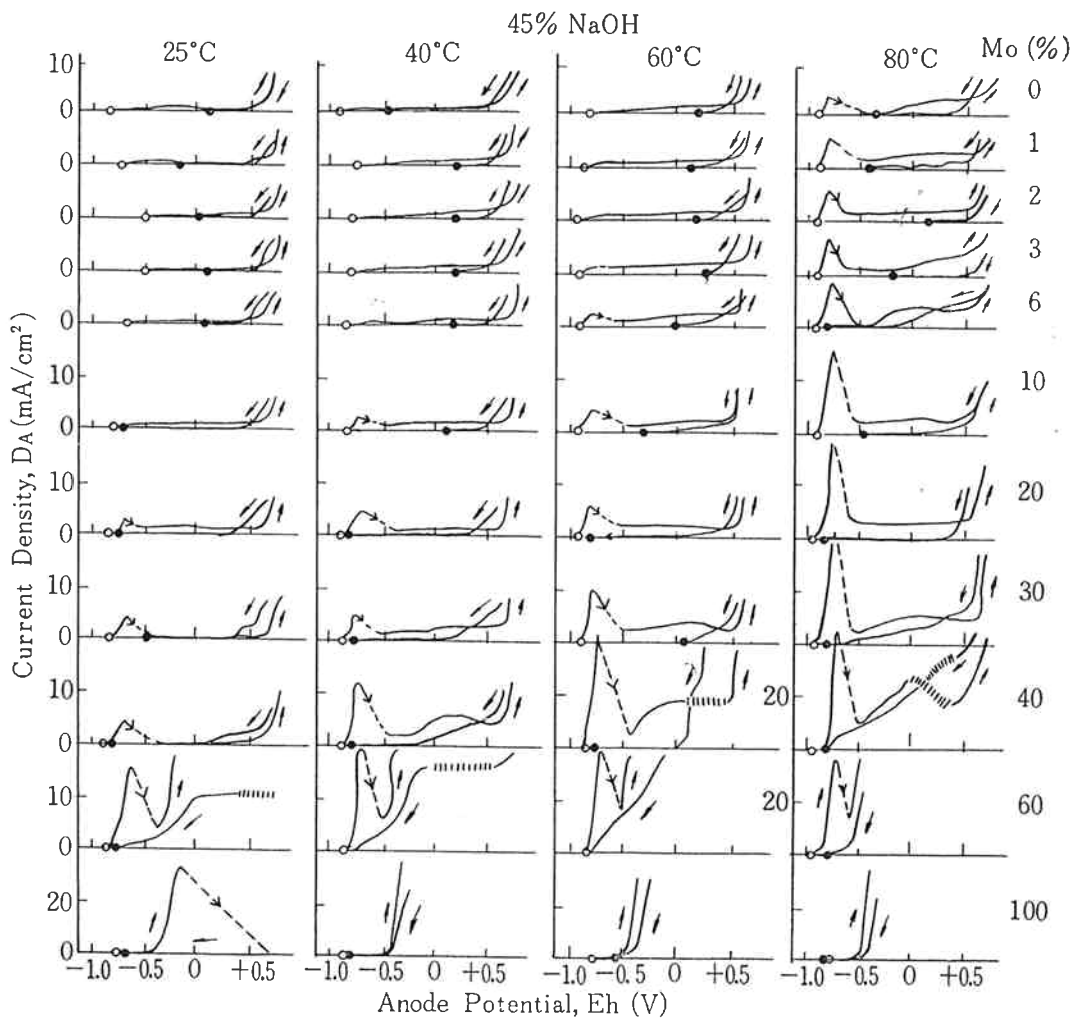


Fig. 5 Anodic polarization curves for Fe-Mo alloys in 45%NaOH solution.

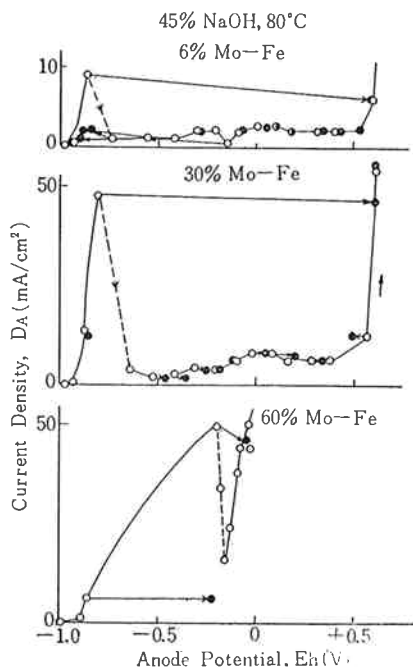


Fig. 6 Effect of maintaining time at each voltage on the anode polarization.

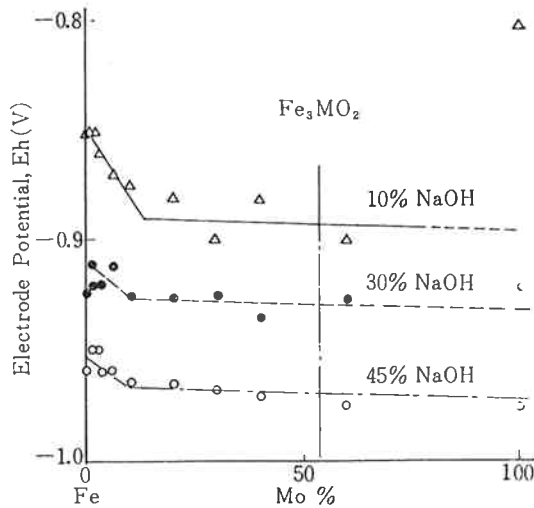


Fig. 7 Relation between electrode potential before electrolysis and Mo% in NaOH solutions at 80°C.

陰極脱脂後の電解前の自然電極電位は図7に示すごとくである。 $\alpha$ 相合金の電極電位は Mo 量が増すにつれてしだいに卑になる。Mo10% 以上の二相合金の電位は Mo 飽和 $\alpha$ 固溶体に等しい一定値を示す。純Moは不働態化しやすいからその値はばらつき一定値を示さない。図に記載したように 10%NaOH 中では特にその傾向が強く、貴な電位となる。純 Mo がその表面履歴によって非常に異なった値を採り、不安定であることは酸性溶液の場合と同様である。

### 3. ま と め

Fe-Mo 合金および純 Fe, 純 Mo の強カセイソーダ溶液中における陽極的挙動を調べたとき結果を得た。

- (1)  $\alpha$ 相合金の分極性は純鉄と同様であるが、Mo 量が増すにつれて不働態化しにくくなる。
- (2)  $\alpha + \text{Fe}_3\text{Mo}_2$  二相合金の 臨界電流密度が大になるのは  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  相の溶解が $\alpha$ 相の溶解に加わるから

である。

(3)  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  相が陽極的に溶解し始める電位は $\alpha$ 相とほとんど同様であるため  $\delta + \text{Fe}_3\text{Mo}_2$  二相合金の活性曲線は  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$ 相の溶解と $\delta$ 相の溶解の二段に分れる。

(4) 純 Mo は不働態化しやすく、不働態 Mo は約  $-0.5\text{V}$  から  $\text{Mo}^{6+}$  イオンとして陽極的に溶解する。

(5) Mo 量が多くなると Fe-Mo 合金の不働態中の電流が多くなり強酸化状態では著しく侵される。

(6) Fe-Mo 合金の自然電極電位は Mo 量が増すにつれて $\alpha$ 相合金の電位はしだいに低下するが、二相合金ではほぼ一定値を示す。純 Mo の電位は不安定である。

### 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 (1955), 157