

# 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7報)

Fe-Cr-Ni 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 [7]

On the Anodic Behaviour of Fe-Cr-Ni Alloy

Kazutaka Sakiyama

Masami Fujimoto

The anodic behaviours of Fe-Cr-Ni alloy in concentrated NaOH solutions have been studied. Fe-Cr-Ni alloys were found to attained passivity at a smaller current density than Fe-Cr alloys.  $\gamma$  phase alloys were found to attain passivity easier than  $\alpha$  phase alloys and martensitic alloys. The dissolution in the hexavalent condition decreased by the addition of Nickel to Fe-Cr alloys, and its effect was found to be greater, as the Cr content smaller. No anodic dissolution of Fe-Cr alloys containing more than 8% Ni took place even at the high potential of oxygen evolution. It was also found that in the case of the anodic dissolution, Fe-Cr alloys containing less than 8% Ni was smaller, as the austenitic phase was greater.

### 1. ま え が き

純 Fe に Cr を添加すると  $Fe^{2+}$  イオンとしての陽極溶解量が著しく抑制され臨界電流密度が減少し、18%Cr 以上の合金には活性が現われなくなる。不働態化後さらに電圧を上昇すると約  $-0.12V$  から  $Cr^{6+}$ ,  $Fe^{6+}$  イオンとして溶解するため不働態は消失し、Fe-Cr 合金は非常に侵される<sup>1)</sup>。

Fe-Ni 合金は Ni 量が多くなるにしたがって臨界電流密度はしだいに低下し活性における陽極的溶解は起りにくくなる。また強酸化状態における  $Fe^{6+}$  イオンの溶出も Ni をわずか 3%程度加えるとほとんど抑制される。

以上のように Fe のアルカリ液中の分極性に対する Cr, Ni の影響は異なるが、Cr および Ni 量を同時に加えると相互の影響によって分極性がいかに変化するかを知る目的で、Cr量を13~18%、Ni量を3~12%とする各種 Fe-Cr-Ni 三元合金の陽極分極曲線の測定を行なった。

### 2. 実験結果および考察

#### [1] 陽極分極曲線

印加電圧を 0.1V/20 秒の速度で 0.1V ずつ変化させたときの 80°C, 10%, 30%, 45%NaOH 中における陽極分極曲線を図1~図3に示す。Cr, Ni の添加によって Fe の分極曲線は次のように変化することがわかる。すなわち

(1) Cr 量を一定とした場合 Ni 量を増すとともに不働態化しやすくなり 3~5% Ni で活性の陽極的溶解は生じにくくなる。

(2) 不働態化後の  $Cr^{6+}$  イオンの溶解量は Cr の多い合金ほど大となるが、Ni を添加するとその溶解量は減少する。その際の Cr の少ない合金に Ni を加えるほど抑制効果は大である。

(3) 酸素放電電位において Fe-Cr 合金は陽極溶解が著しいが、8% Ni 以上の Ni を添加すると合金の溶解はまったく阻止される。

(4) 電圧下降の場合 Ni 量の多いオーステナイト組

\* 1962年10月日本金属学会秋期広島大会に発表。

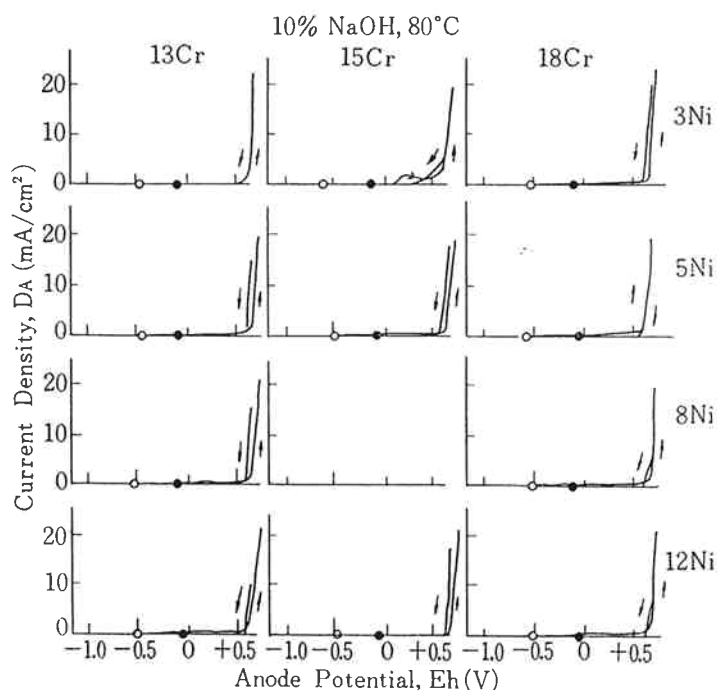


Fig. 1 Anodic polarization curves for Fe-Cr-Ni alloy anodes in 10%NaOH solution at 80°C.

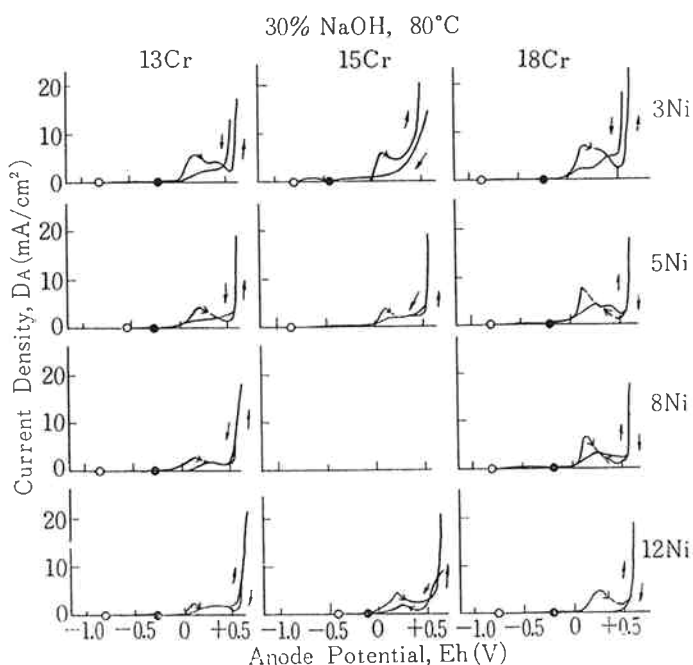


Fig. 2 Anodic polarization curves for Fe-Cr-Ni alloy anodes in 30%NaOH solution at 80°C.

織の合金は酸素発生曲線から6価溶解曲線に飛躍する。この変化はFe-Cr合金の挙動と相違する。

(5) 電解後の自然電極電位は $-0.4V$ 程度であってFe-Cr合金にくらべると卑である。

(6) カセイソーダ濃度の変化によって陽極分極曲線はおおよそ次のように変化する。

(i) 10%NaOH 中の分極曲線(図1)

10%NaOH 溶液においては $Cr^{6+}$ イオンの溶解は起りにくい。かような腐食環境におけるFe-Cr-Ni三元合金は非常に耐食的である。

(ii) 30%NaOH 中の分極曲線(図2)

活性における陽極的溶解はほとんど生じない。不働態化後さらに電圧を上げると $Cr^{6+}$ イオンとして溶解することは10%NaOHの場合と異なる。

(iii) 45%NaOH 中の分極曲線(図3)

Cr量が15%以下, Ni量が3%のFe-Cr-Ni合金は活性において溶解する。 $Cr^{6+}$ イオンの溶解量は30%NaOHに比較すると多くなる。

以上の分極曲線の結果からいえば13%, 15%, 18%Cr, Ni量が5%以上のオーステナイト組織の合金が耐カセイ材料として良好であると思われる。

## 〔2〕 酸素発生域における Fe-Cr-Ni 合金の陽極溶解量

Fe-Cr-Ni合金を陽極として, Fe-Cr, Fe-Mo合金の場合と同条件で定電流密度( $20mA/cm^2$ ), 20分間電解を行い, 試料の溶解量とNi%の関係を示したのが図4である。これによればFe-Cr合金の酸素発生域における溶解量はNi添加量が多くなるとしだいに減少し, 酸素発生がしだいに増し8%NiではCr量に関係なく極の溶解は全くなく酸素放電だけとなる。これからオーステナイト組織になるとその相が多くなれば不働態は完全になり, 酸素発生の高電位においても侵されなくなることがわかる。

## 〔3〕 Fe-Cr合金と Fe-Cr-Ni合金の性質の相違

これまでに断片的にFe-Cr合金とFe-

Cr-Ni 合金の高温高濃度のカセイソーダ液中における性質についてたびたび述べた。ここでは総括する目的で 13%Cr-Fe 合金と 13%Cr-12%Ni-Fe 合金および 18%Cr-Fe 合金と 18%Cr-12%Ni-Fe 合金を例にとりそれぞれ図5並びに図6に示して両者の違いについて述べる。なおこれに付随して酸性溶液との差異もあわせて述べる。

(1) 13%Cr-Fe 合金と 13%Cr-12%Ni-Fe 合金 (図5)

印加電圧を掛けてまず陰極白金と陽極試料との間の自然電位差を消去した後電圧を上げると 13%Cr-Fe 合金は  $1\text{ mA/cm}^2$  程度の陽極電流が流れて後始めて不動態化する。不動態化後さらに電圧を上昇すると約  $-0.12\text{ V}$  から  $\text{Cr}^{6+}$  イオン,  $\text{Fe}^{6+}$  イオンとして溶出するために電流が流れ  $10\text{ mA/cm}^2$  位から第二段の不動態化によって電流が減少する。そして比較的安定な過渡状態を経て  $+0.5\text{ V}$  から電流が上昇するが、この電流は酸素の発生と極の溶解とによるものである。この Fe-Cr 合金に 12%Ni を添加すると自然電位差消去後電圧を上げてもただちに不動態化して活性の溶解は示さない。不動態化後の 6 価イオンの溶解も Fe-Cr 合金に比べると少なく、また  $+0.5\text{ V}$  から流れる電流は酸素発生だけによるもので極の溶解は全くない。Fe-Cr 合金は Ni 添加によって耐食性が増大する。

(2) 18%Cr-Fe 合金と 18%Cr-12%Ni-Fe 合金 (図6)

印加電圧を掛けて自然の電位差を消去した後電圧を上げると 18%Cr-Fe 合金はわずかの電流が流れた後不動態化する。不動態化後さらに電圧を上げると  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{6+}$  イオンとして溶出するのは 13%Cr-Fe 合金の場合と同様である。これに 12%Ni が加わると電圧上昇によってただちに不動態化して活性が生じなくなる。さらに印加電圧を  $0.1\text{ V}/20$  秒の速度で上昇すると電位は徐々に貴になり、酸性溶液におけるごとく貫通電位近くまで急速に上昇し、しばらく停止するようなことはない。引きつづき電圧を増すと 6 価イオンの溶解が始まり不動態が

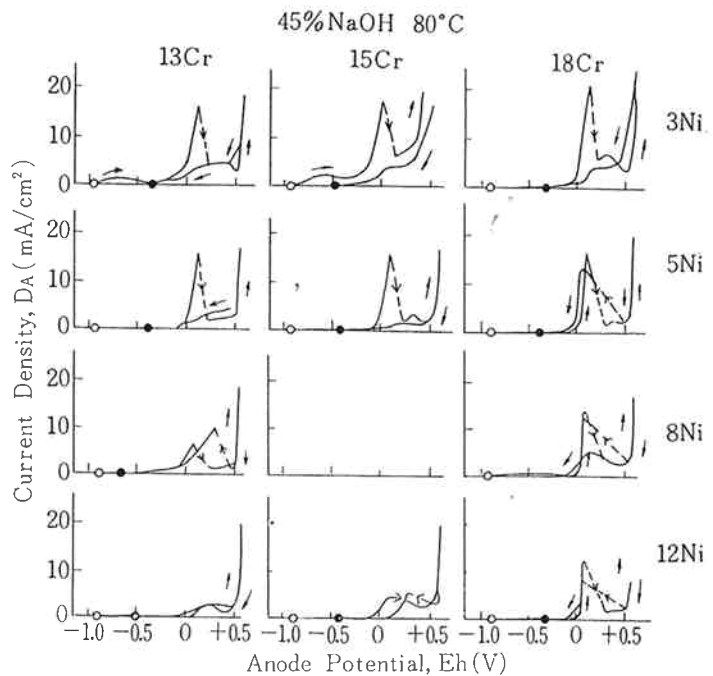


Fig. 3 Anodic polarization curves for Fe-Cr-Ni alloy anodes in 45%NaOH solution at  $80^\circ\text{C}$ .

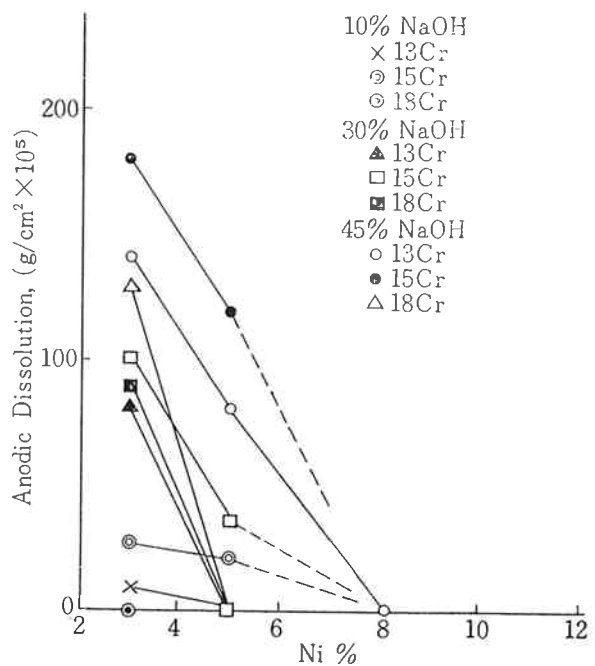


Fig. 4 Variation of anodic dissolution of Fe-Cr-Ni alloys with Ni content (%) in NaOH solutions at  $80^\circ\text{C}$ .

失われるのであるが(1)と同様に低い電流密度から不動態化し安定な過渡状態を経て  $+0.5\text{ V}$  付近から酸素放電による電流が急に増加する。電圧下降の場合は酸素発生曲線から 6 価溶解曲線に飛躍し Fe-Cr 合金と相

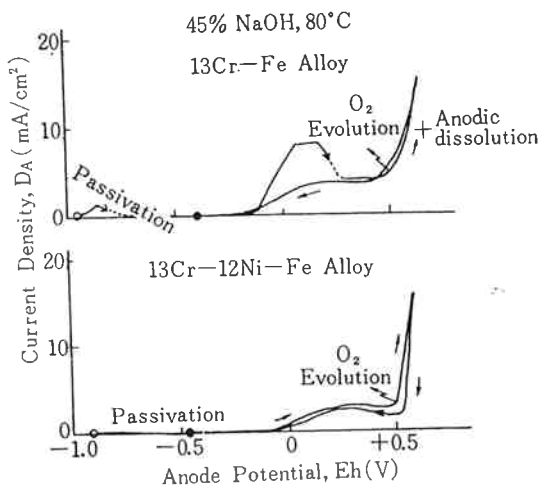


Fig. 5 Anodic polarization curves for 13Cr-Fe and 13Cr-12Ni-Fe alloy electrodes in 45% NaOH solution at 80°C.

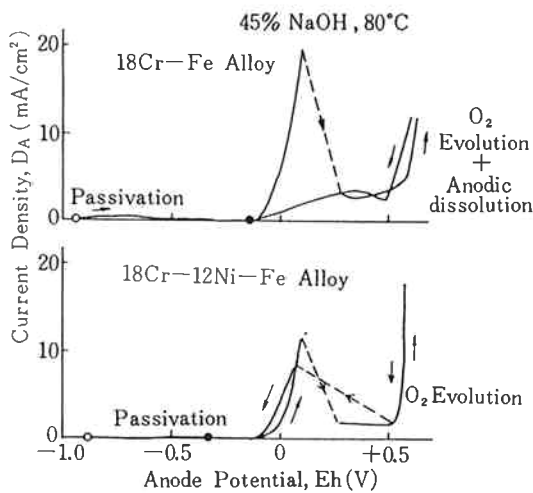


Fig. 6 Anodic polarization curves for 18Cr-Fe and 18Cr-12Ni-Fe alloy electrodes in 45% NaOH solution at 80°C.

違する。これまでの実験結果から一般に強カセイソーダ溶液中における Fe-Cr 合金は 6 価イオンとしての溶解量が非常に大きく、また高電位においても 6 価イオンの溶出が著しいから酸化状態における使用はよくない。使用するとすれば Ni を加えた三元合金がよいと断定し得る。

### 3. まとめ

Fe-Cr(13~18%)~Ni(3~12%) 三元合金の強カセイソーダ溶液中における陽極の挙動を調べたとき結果を得た。

(1) Fe-Cr 合金に Ni を添加すると臨界電流密度は小さくなり不働態化しやすくなる。均一な  $\gamma$  相合金は最も不働態化しやすい。

(2) 6 価イオンの溶解量は Ni を加えることによって減少し、その効果は Cr 量が少ないほど大きい。

(3) 酸素発生の高電位における Fe-Cr 合金の陽極溶解は Ni 8%以上添加するとまったく阻止される。また Ni 量の少い Fe-Cr-Ni 合金の陽極溶解量はオーステナイト相が多くなるほど少なくなる。

(4) 電解後の自然電極電位は Fe-Cr 合金より卑である。

### 文 献

- 1) 崎山, 藤本, 矢野: 東洋曹達研究報告第5巻第2号 (1961)