合金の電氣化學的性質に関する研究 (第2報) Fe-Cr 合金の硫酸水溶液中における陽極的動作*(その2)

森 岡 進** 崎 山 和 孝**

Susumu Morioka and Kazutaka Sakiyama : Electrochemical Properties of Alloys (II). On the Anodic Behaviour of Iron-Chromium Alloys in Sulphuric Acid Solution.

Following the first report, further studies were carried out on the anodic polarization of iron-chromium alloys. Results obtained are as follows:

(1) The voltage or the initial current density necessary to passivity was smaller, the higher the chromium content and the longer the time maintained at that voltage.

(2) It was deduced that the second passivation found in anodic polarization of alloys containing more than 23 % Cr was the same in mechanism as the first passivation of the active alloys.

(3) The formation of the ordered lattice (Fe_3Cr) in alloys reduced the anodic dissolution of the alloys.

(Received July 4, 1962)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾に引續き硫酸水溶液中における Fe-Cr 合金の陽極的動作を明かにする目的をもつて、(1) 陽極的分極の際

の各電壓における保持時間の影響について實驗し、(2) 前報に述べた Cr 23 % 以上の合金に現われる二段の不働態現象に關して實驗および考察を行い、また (3) 規則格子の生成が合金の陽極的溶解におよぼす影響について實驗した。その結果を報告する。

II. 試料および實驗法

試料および電流回路は第1報と同じである。實驗條件も

** 東北大學工學部金屬工學科

* 1950 年 9 月本會北海道大會に發表

(1) 本誌, 16 (1952), 596.

下記の實驗中に特に記載する點以外は第 1 報と同じである。

III. 實驗結果および考察

4. 實驗 III*, 時間の影響

實驗順序は第 1 報の場合と全く同じであるが、極間電壓を 0.1 V づつ上昇或は下降する際に必ずその電壓に 2 分間保持してその始めと終りに電位を測定し、電流を讀んで保持時間の影響を檢べた。この場合は全操作に約 90 分を要する。この方法で Fe 及び 8%, 16%, 26% Cr 合金について測定した結果を Fig. 6 に示す。圖において ○印と ●印は

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

Fig. 6 Effect of Maintaining Time at Each Voltage on the Anodic Polarization of Fe-Cr Alloys in 5% H_2SO_4 .

それぞれ極間電壓を上昇したときの始の値と 2 分間保持後の値、×印と×印は同じく下降の場合のそれぞれの値である。ただし圖が複雑になるから始めの値と 2 分後の値とが大差ないときは前者のみを示し、また下降の際の 2 分後の値は大部分省略し活性に戻るときの大きな変化の場合のみを示した。

圖において例えば Fe においては極間電壓を 0.6 V に上げたとき B 點 (電位 $E_h = +0.1678$ V, 電流 242 mA/cm^2) の値を示すが、2 分間保持中の或る瞬間に不働態化して不働態の分極曲線上の點 B' (電位 $E_h = +2.1122$ V, 電流 202 mA/cm^2) に飛躍し、極間電壓も 2.5 V に急變する。

* 實驗および圖面番號は第 1 報につづく。

この電壓を下げて次の極間電壓 0.7 V にすると不働態の分極曲線上の別の位置 C 點 (電位 $E_h = +0.7187$ V, 電流 0) に移り以後 CDE 曲線に沿つて變化する。電壓を降下する場合にも極間電壓を 0.4 V に下げたとき F 點 (電位 $E_h = +0.6605$ V, 電流 0) の値を示し、2 分間保持中に活性の分極曲線上の點 F' (電位 $E_h = -0.1783$ V, 電流 5 mA/cm^2) に飛躍し、次に極間電壓を 0.3 V にすると G 點 (電位 $E_h = -0.0453$ V, 電流 106 mA/cm^2) に移り以後 GA に従つて變化する。

第 1 報の實驗 I においては電壓上昇中に不働態化して極間電壓が急に増した時は元に戻して必ず 0.1 V づつ上昇し、下降のときも同様に測定したのであるから第 1 報の Fig. 2 および 3 の曲線は Fig. 6 における ABCDE, EDFGA の曲線を求めて比較したことになる。

この實驗によつて不働態化には一定の時間を要し、不働態化に要する極間電壓の大きさは温度、液の濃度を一定にしても保持時間の長短によつて變化するものであることが明らかである。

1% H_2SO_4 中における測定結果は Fig. 7 に示す通り

Fig. 7 Effect of Maintaining Time at Each Voltage on the Anodic Polarization of Fe-Cr Alloys in 1% H_2SO_4 Solution.

Fig. 8 Changes of Passivation Time by Initial Current Density in 5% H_2SO_4 Solution.

で電流が小さいことを除いては關係は大體同様である。

上の結果によればもつと低い電流密度においても保持時間を一層長くすれば不働態化することが想像され、これを實驗で確めた。Fig. 8 は Fe および 12 % Cr-Fe 合金についての結果である。初電流密度と不働態化時間の關係を求めると Fig. 9 のごとくで、双曲線的でないから兩者の

Fig. 9 Relation between Initial Current Density and Passivation Time.

對數を兩軸にとつても W. J. Müller のいうように直線關係にならない。W. J. Müller の用いたような擴散から保護した特別な陽極でないからであらう。また垂直な極で自然な擴散が行われるからそれ以下では不働態の起らぬ臨界電流密度が存在する筈である (Fig. 8 によると 5 % H_2SO_4 中においては約 100 mA/cm²)。しかしこれ等の點はこれ以上追求しなかつた。

5. 實驗 IV

實驗 III と同様に 0.1 V 上昇或は下降毎に 2 分間保持するが不働態化或いは活性化の際に極間電壓が急に變化しても、もとへ戻らずに自然の變化のままにしてそれに 0.1 V づつ増加または減少してゆく方法を探ると、Fig. 6 における ABB'E, EDFF'A に相當する曲線が得られるわけである。Fe および 8 %, 12 %, 26 % Cr 合金についてこの方法によつて測定した結果は Fig. 10 に示す通りで、W. J. Müller⁽²⁾の報告にある電流密度電位曲線はこれに相當する。1 % H_2SO_4 中においても同様であるから結果の圖示は省略する。

6. 實驗 V, 二段の不働態

第 1 報の Fig. 2, 3 に示したように Cr 23 % 以上の合金には二段の不連続變化が現われる。この第二段の變化の現象を明かにする目的で、先づ極表面に 6 價の Cr イオンの飽和した液層が生ずべきことを豫想して CrO_3 , K_2CrO_4 或いは $K_2Cr_2O_7$ を飽和させた 5 % H_2SO_4 を電解液として電流密度-電位曲線を求め Fig. 11 に示す結果を得た。この結果について考えてみると第二段の不働態化に關係するのは 6 價の Cr イオンの飽和とか CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ 等の酸化力とかではなくてそれよりも液の酸性の變化であると思われる。すなわち H_2SO_4 に $K_2Cr_2O_7$ を加えた液においては酸の濃度に變化がないから液の電氣傳導率にも變化がなく従つて分極曲線も 5 % H_2SO_4 の場合と變りがない。 K_2CrO_4 を加えた液においては $K_2Cr_2O_7$ を生ずるために酸が消費され、液の電氣傳導率が減ずるから電流が非常に

減少し第二段の變化がない。 CrO_3 を加えた場合は水分子と結合して H_2CrO_4 , $H_2Cr_2O_7$, $H_3Cr_3O_{10}$ 等の酸を生ずるか

Fig. 10 Current Density-Anode Potential Curves of Fe-Cr Alloys in 5 % H_2SO_4 Solution.

Fig. 11 Current Density-Anode Potential Curves of 26% Cr-Fe Alloy in 5 % H_2SO_4 Solution Saturated with CrO_3 , $K_2Cr_2O_7$ or K_2CrO_4 .

ら液の電氣傳導率は非常に増し電流は著しく流れる。

Fig. 11 と第 1 報の Fig. 2 とを對照して明らかになったことは (1) Fe-Cr 合金中の Cr 量が少いか (Fig. 2 の Cr 22 % 以下の合金) 或は液の電氣傳導率が小さくて (Fig. 11 の H_2SO_4 + K_2CrO_4 液の

場合) 陽極的に溶解する Cr^{3+} 量がある程度以下に少いと第二段の不働態は現われない。(2) Fe-Cr 合金中の Cr 量がある程度以上多くて陽極的に溶解する Cr^{3+} 量がある程度以上に多いとき第二段の不働態が現われる。(3) 純 Cr は電極に接する液層が最も容易に CrO_4^{2-} で飽和すると考えら

(2) W. J. Müller, Monats. Chem., 48(1927), 61; 293.

れるのに第二段の不働態は現れない。

以上の三つの点から考えると結局陽極的に Cr^{3+} として溶けることによって極間にかけた電圧に相當する電流を流し得なくなつたとき陰イオンの放電が必然的に起り、これは極面に原子状酸素の吸着を生ぜしめると説明するべきであらう。この酸素分極が極の全表面に均一に擴つたときが不働態にほかならない。従つて第二段の不働態化 ($E_h = 1.5 \sim 1.6 \text{ V}$ と 1.8 V の間の不連続變化) も第一段の活性合金の不働態化 (たとえば Fig. 6 の $B \rightarrow B'$ の變化) と同様の機構によると考えられる。なお Foerster⁽³⁾ によると Cr が Cr^{3+} として溶解する速度は Cr^{6+} として溶解する速度より非常に大きい。故に純 Cr の場合には Cr^{6+} として溶解することによつて常に極間にかけた電圧に相當する電流を流すことが出来る。従つて第二段の不働態が現れないと思われる。このことは Fe-Cr 合金においては Fe の存在が Cr の溶解を妨げていることを示すもので、もしそうであるとすれば結晶格子中の Fe イオンと Cr イオンの配列の仕方では合金の溶解が影響されることが想像される。そして次の実験によつてこのことが證明された。

7. 實驗 VI, 規則格子生成の影響

以上の實驗はすべて 900° で 5 時間焼鈍した試料について行つたが $15\% \text{ Cr}$ 以上の高 Cr 合金は 500° 前後に長時間焼鈍すると規則格子 Fe_3Cr (約 $23.7\% \text{ Cr}$) を生ずることが報告⁽⁴⁾されている。そこで 23% , 24% および $26\% \text{ Cr}$ 合金を 490° に 150 時間焼鈍して規則格子を生成させ分極性におよぼすその影響を試験した。 $26\% \text{ Cr}$ 合金についてその結果を示すと Fig. 12 のごとくで規則格子が生成すると明らかに電流が小さく、再び 900° で焼鈍して規則格子を崩すと元の電流の大きさに戻る。 Cr は $E_h = 1.2 \text{ V}$ 附近から 6 價イオンとして溶解するが Fe はほとんど溶解しないから規則格子が生成すると電流が小さいこと、すなわち

(3) F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 3. Aufl., (1922), 425.

(4) 今井, 熊田及び増本, 齋藤, 杉原, 1950 年 4 月本會東京大會講演。

陽極的溶解が起り難いことは Tammann の作用限の説によつて説明出来ると思う。活性状態においては逆に Fe は

Fig. 12 Effect of Heat Treatment on the Anodic Dissolution of Fe-Cr Alloy.

溶解するが Cr は溶解しない。 23% および $24\% \text{ Cr}$ 合金でもまた $1\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中においても同様であるから結果の圖示は省略する。

IV. 總 括

Fe-Cr 合金 ($0 \sim 30\% \text{ Cr}$) の硫酸中における陽極的分極性について研究し次の結果を得た。

(1) 不働態化に要する極間電圧の大きさ或いは不働態に移る時の電流密度、電位の大きさ等は實驗條件によつて變り、殊に時間の影響が大きい。極間電圧が大きいほどまた合金中の Cr 量が多いほど短時間で不働態化する。

(2) Cr 量約 23% 以上の合金には二段の不働態が現れるが活性の状態の合金が不働態化(第一段の不働態化)するときの機構も Cr が Cr^{6+} として溶解し始めてから現れる第二段の不働態化の機構も同じである。

(3) 規則格子を生成させると陽極的溶解量が明らかに減少する。

本研究は昭和24年度文部省科學研究費の補助によつて行われたものであることを附記して謝意を表す。