合金の電氣化學的性質に關する研究 (第 5 報) Fe-Ni 合金の硫酸水溶液中における陽極的舉動*

森 岡 進** 崎 山 和 孝**

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

A series of anodic polarization tests on iron-nickel alloys with varying nickel content were carried out in sulphuric acid solution and the results obtained are summarized as follows: (1) The polarization for anodic dissolution of active alloys is the greater, the higher the nickel content, and an increase in nickel favoured the onset of anodic passivity of the alloy anodes. (2) Though, when a passive condition is reached the anodic dissolution of iron and iron-rich alloys of less than about 60 % Ni ceases almost entirely, nickel and nickel-rich alloys of more than about 60 % Ni does not cease entirely, the dissolution of the latter due to the anodic oxidation being greater, the higher the nickel content and the higher the anode potential. (3) Iron-nickel alloys passivated by anodic polarization are only temporarily passive. (4) The α -phase alloys containing less than 30 % Ni were found to be about 0.15 volt less noble than the γ -phase alloys containing more than 30 % Ni in sulphuric acid solution. (5) The formation of the ordered lattice Ni_3Fe in alloys reduced the anodic dissolution of the alloys.

(Received August 11, 1954)

** 東北大學工學部金屬工學科

* 1951 年 4 月本會東京大會に發表

I. 緒 言

第 1~4 報の Fe-Cr 合金に引き続き Fe-Ni 合金の硫酸水溶液中における陽極的挙動について実験した結果を報告する。純 Ni の電気化学的性質の研究は多いが Fe-Ni 全系合金について系統的に研究した結果は極めて少い。本実験では Ni 量の増加と共に Fe の陽極的分極性および不働態の現れ方が如何に變化するかを調べた。

II. 試料および実験法

試料合金は電解 Fe と電解 Ni を用いて第 1 報⁽¹⁾と同じ方法で造り 900° で 5 時間焼鈍した。組成(分析結果)は 0%, 6.04%, 12.22%, 15.29%, 21.56%, 23.76%, 27.09%, 36.56%, 38.93%, 44.06%, 49.85%, 60.95%, 69.95%, 78.85%, 88.89%, 100% Ni の 16 種である。

実験方法、実験条件ならびに電流回路も第 1 報⁽¹⁾と全く同じである。すなわち 25° の 5% H₂SO₄ および 1% H₂SO₄ 中で合金を陽極として電解電圧を 0.1 V づつ上昇及び下降して陽極分極曲線を求めた。

III. 実験結果および考察

1. 実験 I.

各 Fe-Ni 合金を 5% H₂SO₄ 中で陽極として電解電圧を必ず 0.1 V づつ約 0.1 V/20 sec の速度で上昇および下降した時の電流密度-電位曲線をまとめて示すと Fig. 1 のごとくである。図の一番下の純 Ni の分極曲線は 10 回求めたうちの二つの極端な場合を示した。すなわち Ni を陽極として電解電圧を上げてゆくと電位 0.2~0.3 V までは電位の上昇に比し電流の増加は極めて僅かである。更に電圧を上げるとこの状態から直ちに不働態に移る場合もあれば、0.2~0.3 V 附近から著しい Ni の溶解を示してそれまでとは逆に電位の上昇は僅かで電流の方が著しく増し高電流密度に達してから不働態に移る場合もあった。すなわち分極曲線は實線のごとく電解電圧上昇のとき ABCD, 下降のとき DCA の経過をとる場合と、破線のごとく電解電圧上昇のとき ABB'C'D, 下降のとき DC'C'B'A の経過をとる場合とがある(実験条件を出来るだけ同じにしても電解電圧上昇速度などの僅かの条件の違いで上のような差を生じた。)

さて Fig. 1 によれば Fe-Ni 合金の陽極的分極性は Ni 量の増加と共に次のように變化することがわかる。尚 Fe-Cr 合金の場合との主要な相違点も述べる。

(1) 活性から不働態に移る臨界電流密度はやゝ不規則ではあるが Ni 量を増すと共に小さくなり不働態化し易くなる。(36% Ni 附近の合金に限り固着性の黒色被膜を生じた。70% Ni 附近の合金の不働態化し易いのは実験 IV に述べる規則格子の影響と思われる。)

(2) 活性の分極曲線：陽極電流密度 D_A を圖のごとく

(1) 本誌 16 (1952), 596.

mA 単位で表わすと純鉄および前報 Fe-Cr 合金では陽極的溶解の過電圧 ΔE と D_A とは直線関係にあるが、純

Applied e.m.f. was always increased or decreased by every 0.1 volt with the rate of 0.1 volt/20 sec. Open circle: natural electrode potential before polarization. Solid circle: those after polarisation. Fig. 1 Current density-anode potential curves for Fe-Ni alloys in de-aerated 5% H₂SO₄ solution.

達するまでは mA 計では電流の流れるのが認められないが純 Ni では不働態になつても圖の C 点に示すごとく微

* 電流密度の単位を擴大し例えば $\mu A/cm^2$ 単位にすれば純鉄や Fe-Cr 合金に對しても Tafel 式が当てはまると思う。

Ni では前記のごとく 0.2~0.3 V までは分極性が大きく、それ以後著しい陽極的溶解に移り、 $\Delta E = a + b \log D$ の Tafel 式が当てはまる (Fig. 1 の曲線では 150 mA/cm までこの式に当てはまる。) 故に活性合金の分極性は Ni 量を増すと共に大きくなり活性分極曲線は Ni 量を増すと共に直線関係から次第に對數關係に移る*。

(3) 不働態の分極曲線：不働態化後更に電解電圧を上げてゆくと純 Fe では H₂SO₄ の分解電圧すなわち酸素発生電位約 1.7 V に

小の電流が流れているのが認められる。Fe-Ni 合金においては約 50 % Ni までは純 Fe と同じであるがそれ以上 Ni 量が増すと 60.95 % Ni 合金では 1.6 V から、

Fig. 2 Current density-anode potential curves for Fe-Ni alloys in de-aerated 1 % H_2SO_4 solution.

るものであることは疑いない。電解液中には Fe^{3+} と Ni^{2+} とが検出されたが不働態金属が活性金属と同じく Ni^{3+} として溶解することは考えられないからまず Ni^{3+} として溶解し直ちに Ni^{2+} に還元するものと想像される。その證據には少量の硫酸マンガンを加えた 5 % H_2SO_4 を電解液とし純 Ni を陽極として陽極電位 1.6 V, 電流密度 3~4 mA/cm² で電解を行うと Ni 陽極表面は直ちに赤褐色の被膜で被われる。明らかに Mn^{2+} を Mn^{4+} 乃至 Mn^{7+} に酸化して難溶性の Ni-manganite あるいは permanganite 乃至過マンガン酸鹽を析出させるに足る強い酸化作用 $Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}$ が行はれていることを示すものである*。

(4) 約 18 % Cr 以上の Fe-Cr 合金の場合には一度陽極的に不働態化すると次に電解電壓を下降し電源を除いても元々の活性に戻らず不働態の高い電位を保っているが Fe-Ni 合金の場合には電解電壓を下げてゆく途中でみな元の活性状態に戻る。

(5) 圖に現はし得ない差違としては 5 % H_2SO_4 中において Fe-Cr 合金は活性から不働態にほとんど瞬間的に移るが Fe-Ni 合金の不働態化は緩慢であつて不働態電位に

69.95 % Ni 合金では 1.5 V から、78.85 % Ni 合金では 1.3 V から、88.89 % Ni 合金および純 Ni では 1.1~1.2 V から電流の流れるのが mA 計で認められる。(實驗 II の残余電流測定によりこの関係は一層明らかになる。) この mA 計で認められる電流は陽極の溶解によるものであり、陽極の溶解は Ni に原因す

達するまでに電圧計に数回の微小な振れがある。

次に 1 % H_2SO_4 中における分極曲線を示すと Fig. 2 のごとくである。5 % H_2SO_4 より電氣傳導度が小さいか

Fig. 3 Residual currents for passivated Fe-Ni alloy anodes in 5 % and 1 % H_2SO_4 solutions.

ら分極が大きい⁽²⁾ことと、活性から不働態への變化が 5 % H_2SO_4 中におけるよりも一層緩慢であることを除いては Fig. 1 と関係はほとんど同じである。

2. 實驗 II. 殘餘電流

Fig. 1 および Fig. 2 における分極曲線の不働態化後の

Fig. 4 Electrode potentials of Fe-Ni alloys in de-aerated H_2SO_4 solution.

電流零あるいは零に近い水平部分の電流を μA 電流計によつて測定した結果を Fig. 3 に示す。さきに (3) に述べたごとく Ni 60 % を越えると殘

餘電流が著しく増し殊に不働態化した純 Ni は電位が 1 V を越えると陽極的酸化作用による溶解が著しい。

* 陽極に Fe あるいは Fe-Cr 合金を用いた場合には Mn^{2+} の酸化は起らず赤色は現はれないから Mn^{2+} イオンの單なる陽極酸化ではないと思う。

3. Fe-Ni 合金の自然電極電位

Fig. 1 および Fig. 2 に記入してある白丸と黒丸は合金電極を液につけて陰極的清淨を行いまたスキッチを切り未だ陽極の結線をしない時の電位, および分極曲線を求めた後再びスキッチを切った時の電位を示す. この自然電極電位と合金中の Ni 量との関係を求めたのが Fig. 4 である. 前述のごとく Fe-Ni 合金は陽極的に不働態化しても電解電圧を下げる途中で元の活性に戻り電解後の自然電極電位は電解前より少し卑になる位である. Ni 量の増加と共に貴電位になり, 又 30 % Ni 以下の α 相合金と 30 % Ni 以上の γ 相合金とで平均約 0.15 V の電位の差がある.

4. 実験 III, 時間の影響

陽極的不働態化は時間的現象であり実験法により異なる分極曲線が得られることは第 2 報⁽³⁾ Fe-Cr 合金の場合に示したが Fe-Ni 合金でも全く同様である. Fig. 5 は Fig. 1

Applied e. m. f. wns increased or decreased by every 0.1 volt with the rate of 0.1 volt/2min. without regulating to the value before the abrupt change due to either the passivation or the activation.

Fig. 5 Current density-anode potential curves of Fe-Ni alloys in 5 % H_2SO_4 .

電解電圧上昇曲線に相當する.

5. 実験 IV. 規則格子生成の影響

以上の実験は 900° で 5 時間焼鈍した試料について行つたのであるが Fe-Ni 系には規則格子 Ni_3Fe (約 76 % Ni) が 560° 以下に存在することが知られている. そして Fe-Cr 合金の場合に規則格子 Fe_3Cr が生ずると陽極的溶解量が減ることを報告⁽³⁾したが Fe-Ni 合金でも同様であるか否かを試験した. その結果は Fig. 6 に示す

(3) 第 2 報, 本誌, 16 (1952), 599.

(4) W. J. Müller, Z. Elektrochem., 34 (1928), 847.

* 実験 I では抵抗を調節して急變する前の値に戻してから 0.1 V ずつ増加又は減少した.

ごとくである. すなわち 69.95 % Ni-Fe 合金を 450° で 27 時間焼鈍して規則格子を生成させると明らかに陽極電

Fig. 6 Effect of ordered lattice Ni_3Fe formation on the anodic dissolution of Fe-Ni alloy.

流が約 1/2 に小さくなり, これを再び 900° で焼鈍して規則格子を崩し 600° 以下を急冷すると陽極電流が 3 倍以上に大になる. Fig. 1 において 69.95 % Ni-Fe 合金の臨界電流密度が小さいのは 900° 爐冷試料であるため 600° 以下の爐冷中に幾分規則格子が生じたからであるかもしれない. 以上のように Fe-Cr 合金でも Fe-Ni 合金でも規則格子が生ずると陽極的溶解が起り難くなる.

IV. 総 括

Fe-Ni 合金(0~100 % Ni)の硫發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) Ni 量を増すほど分極性が大になり不働態化し易くなる.

(2) 不働態化後の陽極酸化による溶解量(殘餘電流)は純 Fe に比し純 Ni の方が著しく多い. 従つて Fe-Ni 合金では 60 % Ni 以上の合金は陽極溶解量が多い.

(3) Fe-Ni 合金の陽極的不働態は電解電圧を下降する途中で元の活性に戻り Fe-Cr 合金のように電解後も不働態の高い電位を保つことはない.

(4) Fe-Ni 合金の自然電極電位は Ni 量の増加と共に貴になり, 又 30 % Ni 以下の α 相合金と 30 % Ni 以上の γ 相合金とで平均約 0.15 V の差がある.

(5) 規則格子 Ni_3Fe を生成させると陽極的溶解量は減少する.

本研究は昭和 25 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る.

第 3 報 第 4 報 正誤表

第 18 卷 第 12 號	誤	正
643 頁右下より 4 行目	mol	g/L
" " 5 行目	mol	g/L
" " 6 行目	mol	g/L
647 頁上 13 行目	to from	to form
649 頁右下より 4 行目	**Fe ³⁺	Fe ³⁺
" " 5 行目	酸化作用が	酸化作用**が
650 頁左上より 2 行目	殘餘**電流	殘餘電流
" " 3 行目	弱いから	弱い**から
" " 8 行目	Or ⁶⁺	Cr ⁶⁺