合金の腐蝕に関する基礎的研究 (第5報) Fe-Si 系 α 固溶体の腐蝕度

大谷 南海 男*

N. Ohtani: Fundamental Studies on Corrosion of Alloys (5th Report). Corrosion Rate of α -Solid Solution in Fe-Si System. Using the normal electrode potentials, calculated thermodynamically from the activities of each component in molten state within the range of α -solid solution of Fe-Si alloys, and the heat of activation in hydrogen electrode reaction, obtained from the absorption amount of hydrogen, the author discusses the fact that the variation of the corrosion rate of the alloys with Si % consisted fairly with the experimental results.

(Received September 2, 1955)

I. 緒 言

第2報⁽¹⁾で述べたように固溶体型二元合金については水素溶解度 S と水素電極反応の標準活性化熱 ΔH^* との関係に合金成分の活量, 比熱などの測定値から推定した標準単極電位 E_M^0 の近似値の合金成分に対する変化を組合わせるとその腐蝕度の大體の傾向を察知できるはずである。すなわち ΔH^* , E_M^0 などの腐蝕現象に直接関係する量を測定せずとも水素の溶解度, 活量などから論じ得るわけである。本報告はその一例として極めて rough な取扱ひ方ではあるが, Fe-Si 系にこの方法を適用したものである。しかしこ

Fig. 1 Equilibrium diagram of Fe-Si alloy.

の系の状態図は Fig. 1 に示すように複雑で固溶体範囲は Si 15% 附近までであつて, Fe_3Si_2 (Si 25%), FeSi , FeSi_2 のような金属間化合物の生成によつて E_M^0 , ΔH^* などの組成に対する変化も複雑になることが豫想されるので Si 低濃度の α 固

II E_M^0 , ΔH^* の算出と腐蝕度

1. 生成遊離エネルギー

Fe-Si 系合金の生成は

ここに N_1 , N_2 はそれぞれ Fe, Si の mole fraction. この反応の遊離エネルギー変化を ΔF , エンタルピー変化を ΔH , エントロピー変化を ΔS とすれば

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{しかるに } \Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \int_{T_0}^T d\Delta C_p \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\begin{aligned} \Delta S(T) &= \Delta S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{d\Delta C_p}{T} \\ &= \frac{\Delta H(T_0) - \Delta F(T_0)}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{d\Delta C_p}{T} \quad \dots\dots\dots(4) \end{aligned}$$

2. 活量係数 γ と ΔF_{1803}

溶液中における ΔF はその中での各成分の活量係数 γ を求めれば計算できる。すなわち C. Wagner⁽²⁾, J. Chipman⁽³⁾ によれば

$$\begin{aligned} \Delta F &= RT[\gamma_{\text{Si}}(\ln \gamma_{\text{Si}} + \ln N_{\text{Si}}) + N_{\text{Fe}}(\ln \gamma_{\text{Fe}} \\ &\quad + \ln N_{\text{Fe}})] \quad \dots\dots\dots(5) \end{aligned}$$

ここに γ_{Fe} , γ_{Si} はそれぞれ合金溶液中における Fe, Si の活量係数で J. Chipman らが Si の liq. Fe-liq. Ag 間の分配実験⁽³⁾から求めた約 1530° での測定値は Fig. 2 に示す通りである (なお, この値は三本木, 大谷⁽⁴⁾⁻⁽⁵⁾の電気化学的方法による測定値とも一致する)。そこでこれらの値を (5) に代入して 1530° における ΔF_{1803} を求めると

(2) C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*, (1952), pp 48 ff.

(3) J. Chipman, J. C. Fulton, N. Gokcen and G. R. Caskey, *Act. Met.*, 2 (1954), 439.

(4) K. Sanbongi and M. Ohtani, *Sci. Repts R.I. Tohoku Univ.*, A5(1953), 350; 鐵と鋼, 39(1953), 683.

(5) 大谷, 1955 年 4 月日本金屬學會春期大會 B 講演.

* 東北大學金屬材料研究所

(1) 大谷, 本誌, 19 (1955), 677.

Fig. 3 のようになる⁽³⁾.

Fig. 2 Relation between $\log \gamma_{\text{Si}}$ and $(1 - N_{\text{Si}})^2$ at 1530° .

Fig. 3 Properties of Fe-Si solutions at 1530° .

3. ΔH_{1803}

ΔH_{1803} も C. Wagner, J. Chipman らによれば次式から求められる。

$$\Delta H_{1803} = N_{\text{Fe}} \cdot N_{\text{Si}} [-36.0 - 2.5(N_{\text{Fe}} - N_{\text{Si}}) + 10.0(N_{\text{Fe}} - N_{\text{Si}})^2] \quad (6)$$

この ΔH は 1 g 原子の熔融状態の Fe, Si から 1 g 原子の熔融合金を作るとき吸収した熱量 (kcal) である。ただし以上の ΔF_{1803} , ΔH_{1803} は各元素が液態になっており

なる反応の ΔF , ΔH を求めたことになり, (1) なる反応に対しては生成系, 反応系について liquid→solid なる反応の ΔF , ΔH を計算しなければならないが, いま假りに Fe 側の Si 低濃度範囲では生成系, 反応系における liquid→solid の遊離エネルギー, エンタルピーの變化はほぼ等しくて (1), (7) の反応における ΔF , ΔH はほとんど相違がないものとしてその絶対値よりも寧ろ大體の變化の傾向を推察することを主眼とする。

4. C_p

Fe の分子熱 C_p は Chipman と Murphy, Wüst, Menthén と Durrer の値⁽⁶⁾ があるが K. K. Kelley の heat content の實測値⁽⁷⁾ から計算して大體

$$C_p = 4.18 + 5.92 \times 10^{-3} T (\alpha \text{ Fe}) \quad (8)$$

(6) Landolt-Börnstein, *Physikalisch Chemische Tabellen*, III (1936).

(7) K. K. Kelley, *Metals Handbook*, 27.

Fe-Si 系の各組成に亘つての C_p の測定値は見當たらな
いが, P. Oberhoffer と W. Grosse⁽⁶⁾ の 4.04% Si ($N_{\text{Si}} = 0.08$) の測定値から大體

$$C_p = 4.6 + 3.9 \times 10^{-3} T (1073^\circ \text{K 以下}) \quad (9)$$

$$C_p = 8.0 + 1.0 \times 10^{-3} T (1073^\circ \text{K 以上})$$

を得るので止むを得ず假りに Si 低濃度側 ($N_{\text{Si}} < 0.3$) においてはこれらの C_p の値は (8), (9) の値から漸次變化するものとすれば大體の値として

$$N_{\text{Si}} = 0.2, \quad C_p = 4.75 + 2.8 \times 10^{-3} T \quad (10)$$

$$N_{\text{Si}} = 0.3, \quad C_p = 4.85 + 2.3 \times 10^{-3} T$$

これらの値を用いて $\int_{1803}^T d\Delta C_p$, $\int_{1803}^T \frac{d\Delta C_p}{T}$ の値を求めた結果は前者については Table 1 に示す通りで, 参考まで

Table 1 Values of $\int_{1803}^T d\Delta C_p$

N_{Si}	$\int d\Delta C_p$ (kcal/mol)			
	25°	200°	500°	1000°
0.08	1.88	1.82	1.61	0.91
0.2	2.53	2.46	2.17	1.22
0.3	2.53	2.48	2.18	1.23

に種々の温度における値を掲げた。

勿論以上のような計算では誤差は相當大きいものと考えられる上に, Fig. 1 に示した通り本合金の状態圖

Table 2 Values of $\Delta F(T)$

N_{Si}	$\Delta F(T)$ (kcal/mol)			
	25°	200°	500°	1000°
0.08	-0.90	-1.11	-1.38	-2.43
0.2	-3.11	-3.38	-3.80	-5.03
0.3	-4.81	-5.02	-5.40	-6.49

は複雑で簡単な固溶體を作らないので電位の實測値と計算値とは

Fig. 4 ΔF of Fe-Si system at 25° , 500° and 1000° .

著しい相違があるはずであるが, 特に Si 低濃度側の E_M^0 の變化の大體の傾向を求めるために電位變化を求めてみると (2) に上記の値を代入することによって $\Delta F(T)$ が求められ, Table 2 および Fig. 4 に示すような結果が得られる。

5. ΔE

この ΔF を用いて合金中の成分 Fe についての遊離エネルギー $-\Delta F_{\text{Fe}}$ を Fig. 4 から求め $-\Delta E = \frac{\Delta F_{\text{Fe}}}{2F}$... (11) から ΔE_{Fe} を得る。その結果を Table 3 に示す。すなわち計算によれば Si 0~20% 附近では Si % の増加による E_M^0 の變化は極めて微小であることが示されるが, 實測の自然電極電位では金屬間化合物

Table 3 Values of ΔF_{Fe} and ΔE_{Fe}

t N_{Si}	25°		500°		1000°	
	$\Delta F, \Delta E$ (kcal/mol)	ΔE (V)	ΔF	ΔE	ΔF	ΔE
0.08	0	0	0	0	0	0
0.2	0	0	-0.5	0.01	-2	0.04
0.3	-1	0.02	-2	0.04	-3	0.06

Fe_3Si_2 を生ずる範囲で急變して著しく貴になる。勿論計算ではこれを考慮していないのでこの變化は現れない。計算途中における省略や假定のために極めて rough な結果しか得られないが、結局 $N_{Si}=0.2$ までは $E_{Fe-Si}^0 \approx E_{Fe}^0$ と考えてよさそうである。

6. ΔH^*

すでに第2報で指摘した通り水素電極反應における標準活性化熱 ΔH^* と水素吸収量 S との關係は次式で示される。

$$\Delta H^* = \text{const} + \gamma RT \log \frac{1}{S} \quad (12)$$

ところが岩瀬、福島⁽⁸⁾による本合金の水素吸収に関する測定値は Fig. 5 に示す通りで、これは水溶液中での測定値

Fig. 5 Absorption amount of hydrogen in Fe-Si alloy.

ではないけれども近似的には (12) を満足するものと考えられる。たゞし測定値は 500° 以上で常溫のものはないのでやむを得ず 500° における S の値を用いて (12) から ΔH^* を計算した結果を Fig. 6 に示す。 (12) の

定数 C は純鐵の $\Delta H^* = 11.7 \text{ kcal/mol}$ として $C = 11.57 \text{ kcal/mol}$ を得るが常溫で用いれば當然溫度による誤差を生ずるはずである。

7. 腐蝕度

従つて第2報、第4報⁽⁹⁾に述べたようにして上記の ΔH^* , E_{Fe-Si}^0 の値から本合金の腐蝕度の $Si\%$ に対する變化が次式によつて算出される。たゞし $E_{Fe}^0 = -0.44 \text{ V}$ (詳細は前報を参照されたい)。

$$\log i = 0.485 - 0.573 \Delta H^* - 6.734 E_{Fe-Si}^0 \quad (13)$$

腐蝕量 $\Delta W (\text{mg/cm}^2 \cdot \text{t} \cdot \text{sec})$ は

(8) 岩瀬、福島、本誌、1 (1937), 202.

(9) 大谷、本誌、19 (1955), 729.

$$\Delta W = \frac{10^3 M i t}{n F} \quad (14)$$

Fig. 6 Variation of ΔH^* with $Si\%$ in Fe-Si alloy.

Fig. 7 Corrosion loss of Fe-Si alloy.

り、従つて ΔH^* は前記の値よりも小さいはずであつて腐蝕量の計算値は實際より小さく出ることになるが、確かに一般的に言えば ΔW の計算値は測定値よりも小さい結果になっている。また $E_{Fe-Si}^0 \approx E_{Fe}^0$ としたことが特に $Si > 10\%$ での計算値と測定値との相違の主要原因であつて、結局腐蝕度の $Si 8\%$ 附近での極大は ΔH^* の極小に關係し、 $Si 20\%$ 附近での減少は主として電位の急變つまり金屬間化合物生成の影響によるものと推察される。

III. 結 論

Fe-Si 合金の α 固溶體範囲において分配實驗から得られる熔融狀態での各成分の活量の測定値を用いて、熱力學的に計算した合金の標準單極電位の變化に、水素の吸収量から算出した水素電極反應の標準活性化熱の變化を組合わせて求めた腐蝕度の組成に対する變化は實測結果とよく一致することから、活量その他の熱力學的諸量に關するデータが得られさえすれば一般合金特に固溶體型二元合金の腐蝕度を算出することによつて腐蝕現象を定量的に吟味できることを示した。

最後に種々討論して下さい東北大學森岡 進教授、便宜を與えてくれた大谷正康助教授に深謝する。

(10) 村上、佐藤、本誌、2 (1938), 535.

(11) 遠藤、鐵鋼の腐蝕と防蝕の研究、304.