硫酸水溶液中における Fe-Al 系合金の陽極挙動*

長 崎 久 弥** 染 野 檀**
陳 超 明** 常 山 靖***

Kyuya Nagasaki, Mayumi Someno, Chou-Ming Chen and Hitoshi Tsuneyama :
Anodic Behavior of Iron-Aluminum Alloy in Sulfuric Acid Solution. The anodic behavior of annealed iron-aluminum alloys (3~20%) was investigated in various concentrations of deaerated sulfuric acid solutions at 30°C by means of a potentiostat. The anodic behavior of Fe-Al alloy is similar to that of Fe-Cr alloy. When sulfuric acid concentration is high, Fe-Al (<12%) alloys have two passivities: The first passivity is due to the formation of ferrous sulphate, and the second one can be considered due to the formation of oxide film. While Fe-Al (20%) has only one passivity, and there is no formation of ferrous sulphate.

(Received October 1, 1966)

I. 結 言

前報では硫酸水溶液中における Fe, Fe-Cr, Fe-Ni 合金の陽極挙動を調べ、陽極の不働態化が現われる前に硫酸イオンの作用が現われ、第一段不働態膜を形成することを報告した。本報は同様な意味において Fe-Al 系合金の陽極挙動におよぼす硫酸イオンの影響を調べたものである。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

Fe-Al 合金は電解鉄と市販純 Al を高周波真空溶解炉で溶製した。Al 含量は 3.4%, 6.5%, 12.5%, 20 wt% の 4 種類の試料を用い、使用に際しては 900°C で 1 時間焼鈍した。

実験装置および方法は前報⁽¹⁾同様で分極装置は真空管式定電位装置、フラード電位はシンクロスコープで調べた。

III. 実 験 結 果

1. 分 極 曲 線

Al 含量 3.4%, 6.5% の Fe-Al 合金は Fig. 1 のようにほぼ純鉄と類似の分極曲線を示し、自然電位から電位を上げると電流は増大するが第一段不働態化電位で電流は減少し、この第一段不働態化領域では電位を上げて電流はあまり変らない。電位をさらに上げて第二段不働態化電位に達すると不働態が現われ電流は急減する。本実験の硫酸濃度範囲では、硫酸濃度が高いほど第一段不働態化電位は卑の側に、第二段不働態化電位は貴の側に移る。また第一段不働態化後の電流は濃度が高いほど小さくなる。硫酸濃度が比較的低い場合には不働態化前に電流の振動が現われるが、濃度が高くなるとこの現象は現われない。

Al 含量が 12.5% の Fe-Al 合金では Fig. 2(a) のように

分極曲線も二段のピークがあるが 4N 以下の硫酸溶液では濃度が高いほど第一段ピーク、または第二段ピークの電流

Fig. 1 Polarization curves of Fe-Al (6.5%) alloy in sulfuric acid solutions.

は大きくなる。8N 以上では Fig. 2(b) のごとく Al 6.5% 以下の場合と同様、第一段ピーク後の電流は濃度が高いほど小さくなる傾向があるが、あまり著しくない。

Al 含量が 20% の Fe-Al 合金では Fig. 3 のように硫酸濃度がわりあい低い場合には分極曲線は一段のピークのみを示し、濃度が高いほどこの極大値は大きくなる。硫酸濃度をさらに高くすると、このピークのあとにしばらく平坦部が続く。

2. 自然電位

Al 含量一定の場合では Fig. 4-a のように硫酸濃度が高いほど自然電位は貴の側に移る。硫酸濃度一定の場合には Fig. 4(b) のように 12% Al 付近まで Al 含量とともに自然電位は徐々に卑の側に移るが、12~20% 付近で大きく卑の側に移る。

3. 不働態化電位

Al 含量 3.4%, 6.5% 合金では第一段不働態化電位は

** 東京工業大学金属工学科 (Department of Metallurgy, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

*** ジェコ株式会社 (Jeco K.K., Tokyo)

* 金属の陽極挙動におよぼす陰イオンの影響 (第 4 報)
(1) 長崎, 染野, 陳: 本誌, 29 (1965), 1015.

Fig.5(a)のように硫酸濃度が高いほど卑の側に移る.

第二段不働態化電位または不働態化電位は Fig.5(b)のよう
に 3.4%, 6.5% Al 合金では濃度とともに単純に貴の側に

Fig.2 Polarization curves of Fe-Al(12.5%) alloy in sulfuric acid solutions.

Fig.3 Polarization curves of Fe-Al(20%) alloy in sulfuric acid solutions.

移るが 12.5% Al では二段型の曲線を示す. これらの不働
態化電位はいずれもかなり接近している. とところが 20% Al

Fig.4 (a) Corrosion potential vs. sulfuric acid concentrations.
(b) Corrosion potential vs. Al contents.

Fig.5 (a) 1st passivation potential vs. H_2SO_4 concentrations.
(b) 2nd passivation potential vs. H_2SO_4 concentrations.

合金では不動態化電位は非常に卑の側に位置する。

4. フラード電位

Al 含量一定の場合フラード電位と硫酸濃度の関係は Fig. 6(a) のように不動態化電位の場合とはほぼ同じ傾向である。

Fig. 6- (a) Flade potential vs. H_2SO_4 concentrations. (b) Flade potential vs. Al contents.

Fig. 7 Passivation current vs. H_2SO_4 concentrations.

硫酸濃度一定の場合のフラード電位と Al 含量の関係は Fig. 6(b) のように 12% 付近までは Al 含量とともに徐々に卑の側に移るが 12~20% Al 付近で大きく卑の側に移る。この傾向は自然電位の場合に類似している。

5. 第一段不動態化後の電流密度

3.4%, 6.5% Al 合金の第一段不動態化後の電流密度は Fig. 7 のように硫酸濃度が高いほど小さくなる。

IV. 考 察

以上の諸結果から 7% 以下の Fe-Al 合金は鉄と類似の陽極挙動を示し、自然電位から電極電位を上げると電流は増大するが、第一段不動態化電位で陽極と硫酸イオンの反応が起き、そのために電流が減少するものと思われる。実際前報同様無水エチルアルコールで取り出した第一段不動態膜は X 線マイクロアナライザーで多量の硫黄が検出され、またイオン反応により赤血塩でタンブル青を、塩化バリウムで硫酸バリウムの白色沈澱を得た。またこれの X 線回折によれば硫酸第一鉄水和物の混合回折像が得られた。この場合の第一段不動態化機構は純鉄の場合⁽¹⁾と類似して考察される。すなわち

これにより硫酸濃度が高いほど第一段不動態化電位は卑の側に移り、第一段不動態化後の電流も小さくなって実験結果と定性的に一致する。

Fig. 8 Flade potential vs. $\log (a_{H^+}) / (a_{H_2O})^{1/2}$.

つぎに鉄の不動態膜は酸化膜説^{(2)~(5)}によれば保護性のある Fe_2O_3 と考えられているが

により求まる理論値と実験値との間に大きな差異があるため G6hr, Lange, Vetter⁽³⁾ (4) らは可溶性の Fe_3O_4 から不溶性の Fe_2O_3 になるものとして

なる反応を考えた。これらの平衡電位はいずれも

$$E = E_0 + 0.059 \log \frac{[a_{\text{H}^+}]}{[a_{\text{H}_2\text{O}}]^{1/2}} \quad (3)$$

で表わせる。

ところで硫酸濃度が高い場合では不動態化前に硫酸第一鉄水和物が形成されるので、可溶性の硫酸第一鉄水和物から不溶性の Fe_2O_3 への移行過程として前報⁽⁶⁾では

$$E = E_0^1 + 0.059 \log [a_{\text{H}^+}]^3 [a_{\text{SO}_4^{--}}] [a_{\text{H}_2\text{O}}]^{11/2} \quad (5)$$

を考え、純鉄の不動態化機構を考察した。本報も同様な考え方で Fe-Al 合金の第二段不動態化機構を考察してみた。

まずフラード電位と $\log [a_{\text{H}^+}] / [a_{\text{H}_2\text{O}}]^{1/2}$ の関係をみると Fig. 8 のようになり 3.4%, 6.5% Al 合金では 4 N 付近以下の硫酸水溶液ではその勾配は約 50 mV であるが、8 N 以上では約 100 mV の値を示す。12.5% Al 合金では 8 N 以下では約 50 mV を示し、12 N 以上では約 100 mV の勾配を示すが、この両者の間にはかなりの差異があり、二段型の曲線を示す。また 20% Al 合金では実験した全硫酸範囲 (1/2~16 N) にわたって約 46 mV の勾配を示す。これらの結果から 7% Al 以下の合金では 4 N 以下、また 12.5% Al 合金では約 8 N 以下、また 20% Al 合金では全濃度範囲にわたって不動態化機構は (1) または (2) のような陽極と水に

よる不溶性酸化物の形成で説明されるのに対し、12% Al 以下の合金では、硫酸濃度の高い場合にはもはやこのような機構では説明されない。これは分極曲線、X線回折などから明かなように不動態化前に可溶性の硫酸第一鉄水和物が形成され、不動態化過程は前報⁽⁶⁾でのべた Fe, Fe-Cr (Cr<10%), Fe-Ni (Ni<30%) と同様に (4) 式のような陽極反応を考えた方が妥当である。この場合のフラード電位と $\log [a_{\text{H}^+}]^3 [a_{\text{SO}_4^{--}}] [a_{\text{H}_2\text{O}}]^{11/2}$ の関係をみると Fig. 9 のよう

Fig. 9 Flade potential vs. $\log [a_{\text{H}^+}]^3 [a_{\text{SO}_4^{--}}] [a_{\text{H}_2\text{O}}]^{11/2}$

にその勾配値は約 50 mV を示す。もし不動態化過程が (4) 式にしたがうとすれば、この勾配値は 59 mV であるべきであるから、このような不動態化過程を考えても無理ではないように思われる。

V. ま と め

Fe-Al 合金は Fe-Cr 合金⁽⁶⁾ に似ている。Al 含量が少ない合金の場合には硫酸濃度が高いと不動態化前に硫酸イオンの影響が現われるが、Al 含量の多い合金ではこの影響は現われない。この合金の不動態化機構は Fe, Fe-Cr, Fe-Ni 合金などと類似して考察された。

- (2) K.G. Weil: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **59** (1955), 711.
- (3) H. G6hr and E. Lange: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **61** (1957), 1291.
- (4) K.J. Vetter: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **62** (1958), 642.
- (5) G.H. Cartledge: J. Phys. Chem., **60** (1956), 1571.
- (6) 長崎, 染野, 陳: 本誌, **30** (1966), 714.