

6.5 Fe-10Cr 合金の電気化学的特性に及ぼす合金元素の影響

Effects of alloying elements on electrochemical characteristics of Fe-10Cr alloy

樋尾 勝也

Katsuya Hio

Abstract

The effects of Al and Si contents on anodic polarization behavior of Fe-10Cr alloy has been investigated. Anodic polarization curves in 0.05-1M H₂SO₄ aqueous solution and pitting potentials in 3.5% NaCl aqueous solution were measured for Fe-10Cr, Fe-10Cr-3Al, -3Si, -3Al-3Si, and several related alloys. Critical current densities for passivation and passive current densities increased almost linearly with sulfuric acid concentration. In critical current densities for passivation, Fe-10Cr-3Si and Fe-10Cr-3Al-3Si showed little dependence on sulfuric acid concentration. Fe-10Cr-3Si had the lowest value in passive current densities. It was indicated that pitting potential rose with increasing Si content, while in Al addition, pitting potential rose with Al content until 3%, however it lowered by more than 3%. In repassivation behavior, Fe-10Cr-3Al-3Si showed the most noble potential among the alloys investigated.

Keywords: Fe-10Cr, anodic polarization, critical current density for passivation, passive current density, sulfuric acid concentration, pitting potential, repassivation, Al, Si

1. 緒言

鉄 (Fe) の耐食性は、クロム (Cr) 量が 12 mas s % (以下, % で示す) を超えると急激に改善される。これはこのCr量以上で安定な不働態皮膜が容易に形成されるためである。このような合金はステンレス鋼として知られているが、Cr量を12%以上必要とする。しかし、Crは資源的に局在化し比較的少ないとされている。そこで、Crの一部を資源的に有利な金属で代替し、Cr元素を節約した耐食合金の可能性について検討する必要がある。この資源的に豊富な金属元素としてアルミニウム (Al)、珪素 (Si) が挙げられるが、これらの金属は酸化物を生成し易いため、Feの不働態化を助長する可能性を有する。

Fe-Cr系合金へのAl、Siの添加の研究は、フェライト系ステンレス鋼をベースに添加の影響についての報告がある¹⁾。また、オーステナイト系ステンレス鋼にSiを添加すると水溶液中における鋼の耐食性が向上する報告がある²⁾。しかし、Cr

を節約したFe-Cr合金の耐食性に及ぼす添加の影響についての報告はされていない。また、Al添加においては、耐酸化性に及ぼす影響について数多く行われてきた³⁾が、溶液中の耐食性への影響についてはほとんど解明されていない。

そこで本研究では、Fe-10Cr合金をベースにAl、Siを添加して、Fe-12Cr合金(ステンレス鋼)と同等以上の耐食性を有する新しい耐食合金の開発を目的とし、酸性溶液中における耐食性を陽分極特性より評価した。また、塩化物イオンを含んだ溶液中での孔食挙動について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

真空アークボタン溶解により約200gを溶製し、熱間プレスによって約4mmの厚さにしたものを供試材とし、その化学組成をTable 1に示す。すべての試料において、Feの α 相の全率固溶体を得るために、1073 K、0.5 hr 空冷による溶体化処理を施

した。

測定用試料は 10 × 10 mm に切り出し、絶縁物で被覆した銅線をはんだ付けをして、エポキシ樹脂に埋め込み、測定面 (1 cm²) だけ露出させた。

次に、#1000 までエメリー紙で研磨し、0.05 μm のアルミナで最終琢磨仕上げを施し、純水中で超音波洗浄を行った。

Table 1 Chemical composition of Fe-10Cr alloy (mass%)

	C	Cr	Al	Si	Fe
Fe-12Cr	0.007	12.05	<0.001	-	Balance
Fe-10Cr	0.010	9.98	<0.002	-	Balance
Fe-10Cr-1Al	<0.01	10.00	0.96	-	Balance
Fe-10Cr-3Al	0.012	10.00	3.03	-	Balance
Fe-10Cr-5Al	0.008	10.04	4.96	-	Balance
Fe-10Cr-1Si	<0.01	10.08	<0.01	1.03	Balance
Fe-10Cr-3Si	0.005	10.06	<0.01	2.95	Balance
Fe-10Cr-5Si	0.006	10.05	<0.01	4.93	Balance
Fe-10Cr-3Al-3Si	0.007	10.07	2.96	2.98	Balance

2.2 電気化学的測定

溶液は 0.05 ~ 1 M H₂SO₄ および 3.5% NaCl 溶液を使用し、いずれも温度 303 K、脱気後窒素雰囲気中でアノード分極曲線および孔食電位の測定を行った。電位の掃引速度は、H₂SO₄ では 60 mV/min、NaCl 溶液では 20 mV/min で自然電位より少し卑な電位より分極させた。

また、再不働態化電位の測定を 0.05 M H₂SO₄ + 0.05 M NaCl 溶液中で行った。操作方法は、掃引速度 60 mV/min で分極させ、電流密度が 1 mA/cm² に到達後、逆方向に分極させた。

3. 結果および考察

3.1 アノード分極曲線に及ぼす Al, Si の影響

Fig. 1 に硫酸溶液中におけるアノード分極曲線の一例を示す。Fe-10Cr では活性態域に 2 つのピークが存在する。2 つ目のピークは鉄の選択溶解⁴⁾であり、合金元素が添加されると 2 つ目の

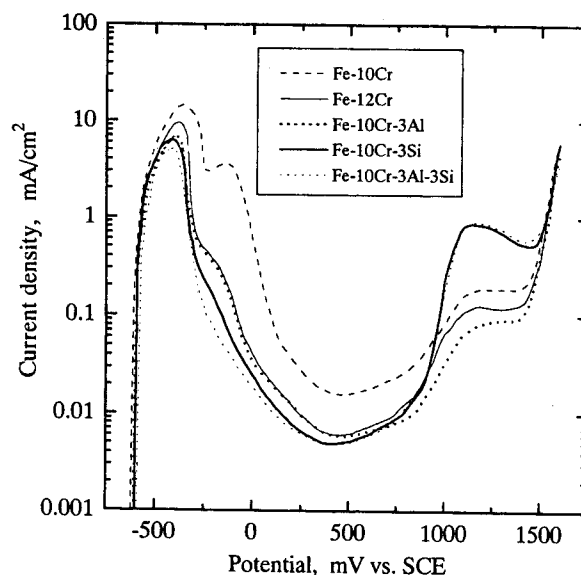


Fig. 1 Effects of Al and Si on anodic polarization curve (0.05 M H₂SO₄)

ピークの高さが低くなる傾向にある。この高電位側の 2 つ目のピーク高さは Cr 量が増加するに伴い低くなる⁵⁾ことが知られている。今回 Al, Si を添加することで、このピーク高さが低くなった。このことより、Cr 同様に Al, Si が不働態化反応に大きな影響を及ぼしていると考えられる。また、1 つ目のピークでの異なる元素の優先溶解が起こる可能性を調べるため、高周波誘導結合プラズマ発光分光装置 (ICP) により金属元素 (Fe, Cr, Al, Si) の溶出量を測定した。試料には Fe-10Cr-3Al-3Si を用い、0.5 M H₂SO₄ 水溶液中で保持時間を 2.4 ks とした。その結果、溶出量を mass % で表すと Fe : 85.2, Cr : 9.5, Al : 3.0, Si : 2.3 が得られた。Fe-10Cr-3Al-3Si の組成比率に比べて、Al は等しく Cr, Si は少なく、Fe は若干溶出量が多かったが選択溶解といえる差とは考えられない。

Fig. 2 に臨界不働態化電流密度に及ぼす Al, Si の影響を示す。Al と Si の添加量の増加に伴って、臨界不働態化電流密度は低下し、その傾向は Al よりも Si の効果が大きいことが分かった。すなわち、Si を添加した方が Al を添加した方よりも不働態化し易いことが明らかとなった。Fig. 3 に不働態維持電流密度に及ぼす Al, Si の影響を示す。Si は

添加量の増加に伴って、不働態維持電流密度が低下したが、Alは1%では低下しその後ほとんど変化がなく、むしろ5%では若干増加した。このことから、不働態皮膜の安定性は、Siを添加することによって向上するが、Alは添加量が増加してもほとんど向上しないことが明らかとなった。

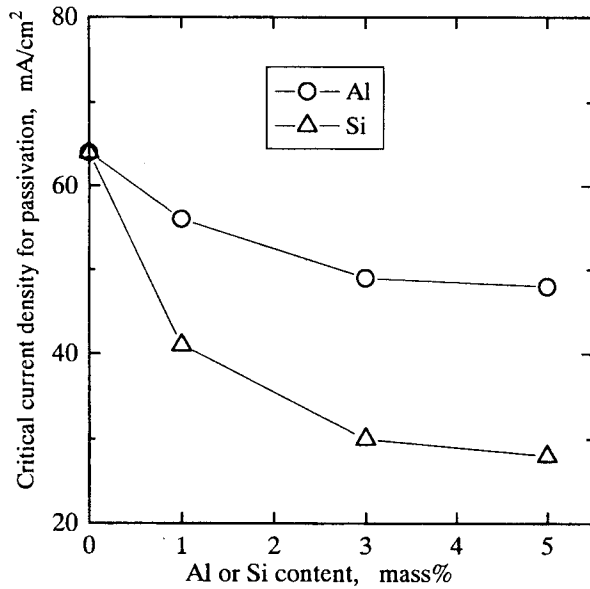


Fig. 2 Effects of Al and Si on critical current density for passivation (0.5 M H₂SO₄)

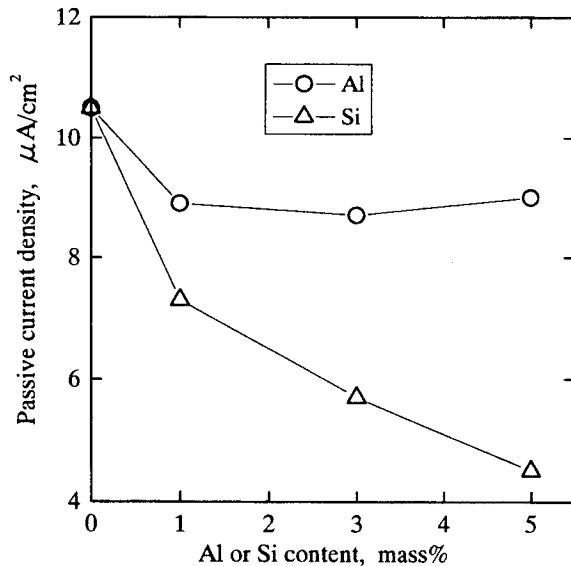


Fig. 3 Effects of Al and Si on passive current density (0.5 M H₂SO₄)

3.2 酸濃度依存性に及ぼすAl, Siの影響

Fig. 4 に臨界不働態化電流密度に及ぼす硫酸濃度の影響について示す。濃度の増加に伴って、ほぼ直線的に電流密度が増加した。Fe-10Crに次いで、Fe-12CrとFe-10Cr-3Alが同じ傾向を示し、Fe-10Cr-3Si, Fe-10Cr-3Al-3Siの順に低下した。Fe-10Cr-3SiとFe-10Cr-3Al-3Siは他の材料に比べて濃度依存性が小さいことが分かった。

Fig. 5 に不働態維持電流密度に及ぼす硫酸濃度の影響について示す。

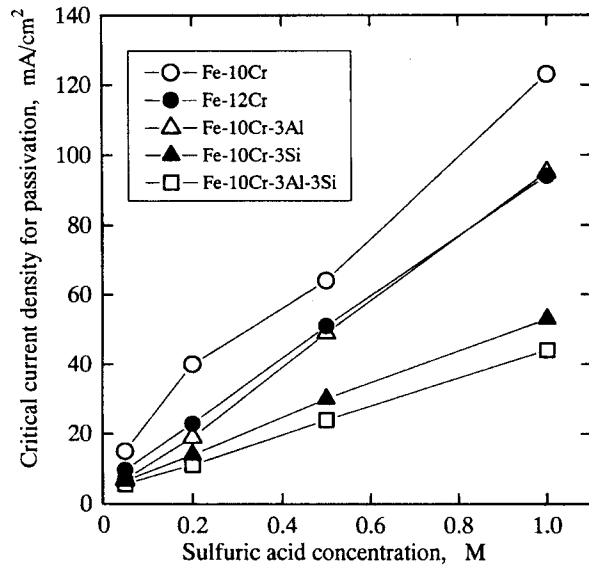


Fig. 4 Effect of sulfuric acid concentration on critical current density for passivation

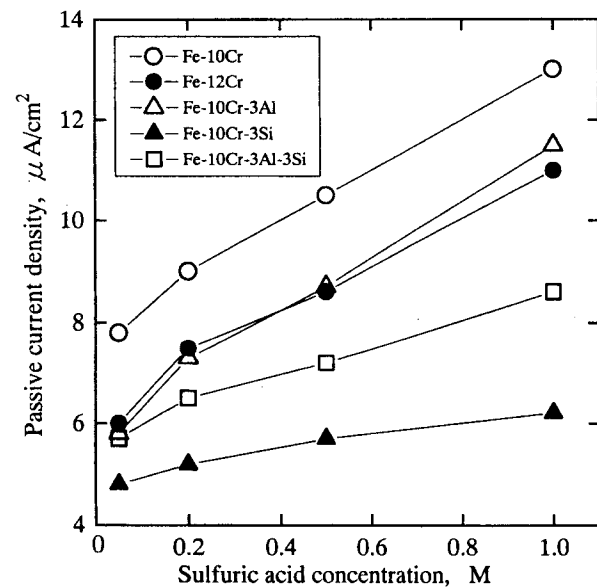


Fig. 5 Effect of sulfuric acid concentration on passive current density

臨界不働態化電流密度と同様に、ほぼ直線的に増加したが、Fe-10Cr-3Si と Fe-10Cr-3Al-3Si が逆転しており Fe-10Cr-3Si に Al が添加されると、不働態皮膜の安定性が Fe-10Cr-3Si に比べて悪化すると考えられる。

以上の結果より、Fe-10Cr-3Al と Fe-12Cr がほぼ同等の耐食性があり、それ以上に Fe-10Cr-3Si と Fe-10Cr-3Al-3Si が高耐食性を示すものと判断できる。

3.3 孔食電位に及ぼす Al, Si の影響

Fig. 6 に 3.5% NaCl 溶液中におけるアノード分極曲線の一部を示す。孔食電位は、電流密度が $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達したときの電位とした。

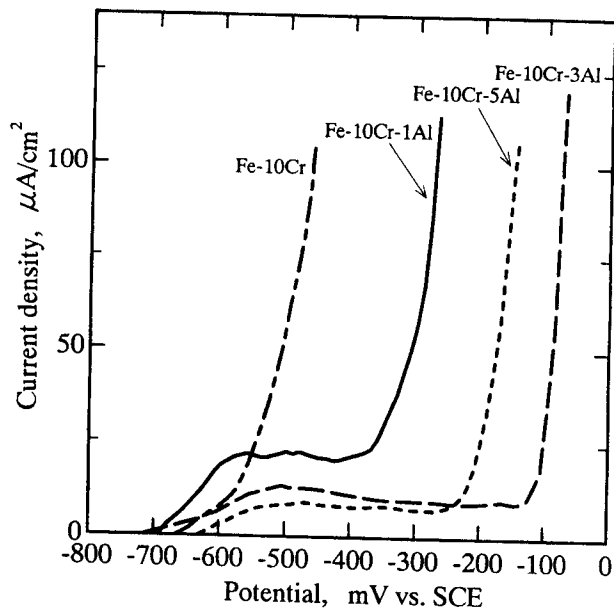


Fig. 6 Effect of Al on anodic polarization curve (3.5%NaCl solution)

Fig. 7 に孔食電位に及ぼす Al, Si の影響を示す。Si の添加量の増加に伴って孔食電位は増加したが、Al では 3% までは増加し 5% では逆に減少した。ステンレス鋼の孔食電位に及ぼす合金元素の影響について、Si は孔食電位を上昇させ、Al は電位を下げるとされている⁹⁾。しかし、Fe-10Cr 合金の場合、Fe-12Cr 程度の耐食性があれば、5% の Al の添加は逆に Al などの溶解を引き起こすと思

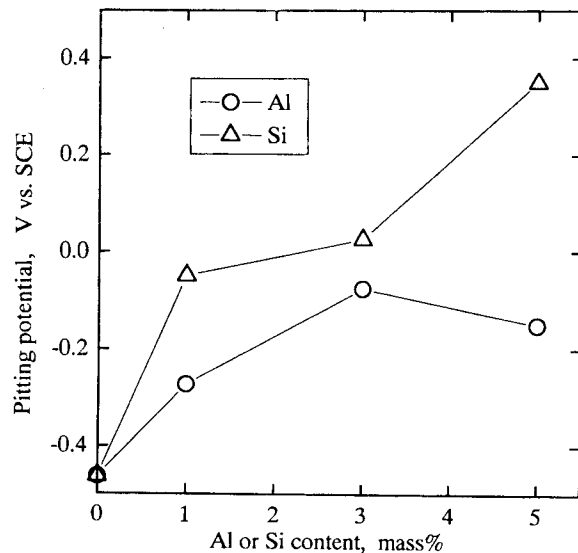


Fig. 7 Effects of Al and Si on pitting potential (3.5%NaCl solution)

われる。このことにより、Al の過剰の添加は耐孔食性を悪化させると考えられる。Fig. 8 に Fe-10Cr, Fe-12Cr, Fe-10Cr-3Al, Fe-10Cr-3Si, Fe-10Cr-3Al-3Si の孔食電位を比較した結果を示す。Fe-10Cr-3Al-3Si が最も電位が貴となり、Al, Si の複合添加により相乗効果が得られたと思われる。

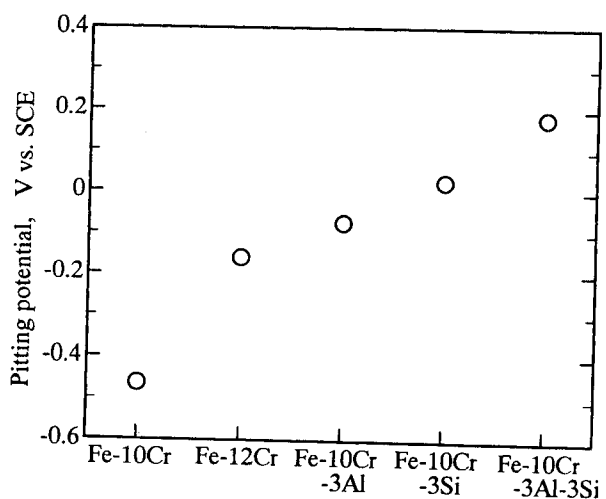


Fig. 8 Effects of Al and Si on pitting potential (3.5%NaCl solution)

3.4 再不働態化挙動

孔食発生後の再不働態化挙動を調べるため、硫

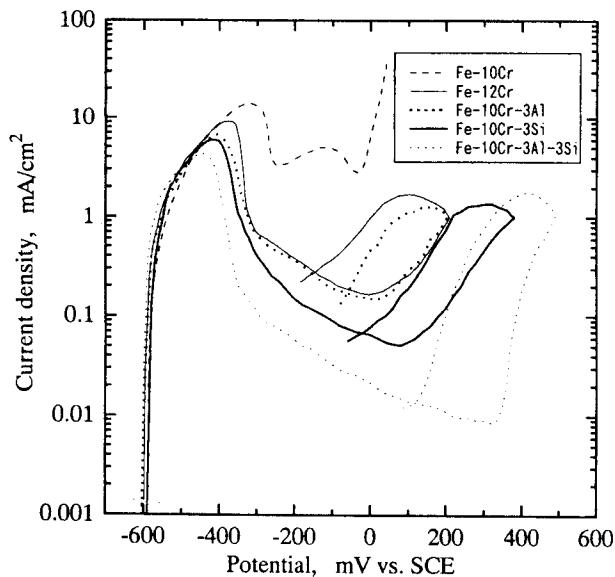


Fig. 9 Effects of Al and Si on anodic polarization curve
(0.05 MH₂SO₄+0.05 MNaCl)

酸溶液中に塩化物イオンを入れて再不働態化電位を測定した. Fig. 9 およびFig. 10 に測定結果を示す. Fe-10Cr は不働態化せず, 全面溶解を呈した.

Fe-10Cr-3Al-3Si が最も電位が貴で, 電流密度は最も低くなった. また, 酸性溶液中に塩化物イオンが入ると, 約-300 mVから塩化物イオンの影響を受けて材料によって差が出ていた. さらに, Fe-12Cr とFe-10Cr-3Al の孔食発生電位はほぼ同じであったが, Alの影響を受けることでFe-10Cr-3Alの方が早く再不働態化した. 孔食発生後Alの溶解が起こり, Alイオンが孔食の修復の役割を果たしているのではないかと推測されるが, このことについては, Alが両性金属であるという観点よりさらに検討を進める必要があると思われる.

4. 結言

Cr元素を節約したFe-10Cr合金に, その代替としてAl, Siを添加した合金の耐食性を調べるため, 陽分極特性および孔食挙動について検討した結果, 以下のことが明らかとなった.

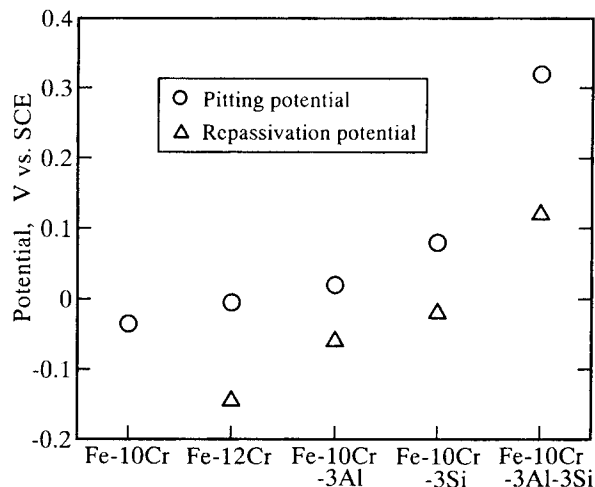


Fig. 10 Effects of Al and Si on pitting and repassivation potential
(0.05 MH₂SO₄+0.05 MNaCl)

(1) 臨界不働態化電流密度は, Al, Siの添加量の増加に伴って低下し, その傾向はSiの方が著しい. また, 不働態維持電流密度は, Siの添加量の増加に伴って低下するが, Alは1%では低下するが, それ以上はほとんど変化がない.

(2) 硫酸濃度の増加に伴って, 臨界不働態化電流密度および不働態維持電流密度はほぼ直線的に増加し, Fe-10Cr-3Si, Fe-10Cr-3Al-3SiはFe-10Cr, Fe-10Cr-3Alに比べて, 濃度依存性が小さい.

(3) 孔食電位は, Siの添加量の増加に伴って貴な方向に移行するが, Alは3%までは貴な方向に移り, その後卑な電位方向へ移行する. 再不働態化電位はFe-10Cr-3Al-3Siが最も良好である.

謝辞

本実験は長期派遣研修の一環として, 大同工業大学において遂行したもので, 終始ご指導頂きました大同工業大学教授細井祐三先生に深く感謝いたします. また, 供試材のご提供を頂きました大同特殊鋼株式会社に対し深く感謝の意を表します.

参考文献

- 1) 飯久保知人, 江川篤雄: 鉄と鋼 70
(1984) S 1342
- 2) 松田史朗, 杉本克久: 防食技術 32
(1983) 512
- 3) 例えば, 平松直人, 植松美博: 鉄と鋼 81
(1995) 1001
- 4) 三沢俊平他: 第 104 回腐食防食シンポジウム
資料 (社団法人腐食防食協会) (1995) 30
- 5) 木島 茂: 防食工学 (日刊工業新聞社)
(1982) 66
- 6) 細井祐三: 金属 61 (1991) 2