

ねずみ鑄鉄の分極特性に及ぼす合金元素の影響

樋尾 勝也*, 金森 陽一*, 村川 悟*, 柴田 周治*

Effects of Alloy Elements on Polarization Characteristics of Gray Cast Iron

by Katsuya HIO, Yoichi KANAMORI, Satoru MURAKAWA, and Shuji SHIBATA

The effect was studied of Si, P, Cr, Cu, and Ni on the polarization characteristics of weathering cast iron in H₂SO₄ aqueous solutions. It was shown that the effects of Cr and Ni made these reactions promote. The addition of Cu and Ni helped improve the polarization characteristics. It was clear that the corrosion of weathering cast iron was estimated in a short time with electrochemical technique.

Key words : alloy element, corrosion, grey cast iron, polarization, weathering

1. はじめに

耐候性に優れた鋼として耐候性鋼がある。Cr, Cu, P などの合金元素が少量添加された鋼を大気中で使用すると、これらの元素が錆層と母材の界面に濃化し、母材の腐食反応を抑制する緻密な安定錆が形成され耐候性が向上する¹⁾。同じように、鑄鉄においても耐候性に有効な合金元素 (Cr, Cu, Ni など) を含んだ耐候性鑄鉄がある^{2,3)}。耐候性鋼と同様なメカニズムにより耐候性が向上するものと考えられる。これらの耐候性を評価するには、大気暴露試験により行われるが、この方法では非常に長い試験期間が必要とされる。一方、電気化学的手法を用いた評価方法では、試験時間が短く、多くの材料の腐食試験に用いられている。過去において、耐候性鋼の硫酸水溶液中における合金元素の影響について電気化学的試験により耐候性の評価がなされた研究⁴⁾がある。しかし、耐候性鑄鉄における電気化学的測定による評価についての研究はなされていない。そこで、本研究では耐候性を向上させるとされる合金元素を添加したねずみ鑄鉄を作製し、電気化学的手法

を用いて耐候性の評価を行うことを目的とする。

2. 実験方法

高純度銑鉄、鋼屑、電解マンガンおよび金属シリコンを適宜配合し、50kg 高周波誘導電気炉にて溶解した。合金元素にはフェロシリコン、フェロホスホル、電解クロム、銅、ニッケルを用い、それぞれ段階的に溶湯に直接添加し、丸棒作製のフェノールウレタン系有機鑄型に 1723K で注湯した。表 1 に各種ねずみ鑄鉄の化学組成を示す。丸棒から切出し断面を鏡面仕上げ後、ナイトールで腐食し組織観察を行った。

電気化学的測定用試料の調整は、φ 15mm に

表 1 鑄造材の化学組成 (mass%)

試料	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni
a	3.35	2.46	0.48	0.010	0.003	<0.05	<0.05	<0.05
b	3.29	2.72	0.47	0.010	0.003	<0.05	<0.05	<0.05
c	3.24	2.68	0.48	0.11	0.003	<0.05	<0.05	<0.05
d	3.25	2.65	0.45	0.11	0.003	0.33	<0.05	<0.05
e	3.22	2.70	0.47	0.12	0.002	0.30	0.65	<0.05
f	3.16	2.68	0.47	0.11	0.003	0.32	0.67	0.56

* 金属研究室 研究グループ

切り出した合金と絶縁物で被覆した銅線の先をはんだ付けをして、エポキシ樹脂に埋め込み測定面だけ露出させた。この試料をエメリー紙による研磨仕上げし、純水中で超音波洗浄を行い測定に供した。分極曲線の測定は、温度 303K、 $0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の硫酸水溶液中で自然電位よりカソード方向へ電位掃引速度を $0.67\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ で分極⁵⁾させた。引き続き、自然電位よりアノード方向へ同じ掃引速度で分極させた。なお、参照電極には Ag/AgCl 電極を用いた。

3. 結果と考察

3.1 カソードおよびアノード分極曲線

図1に分極特性に及ぼす Si の影響を示す。Si 量の増加は接種剤として添加したものによるが、この程度の Si 量の増加では、分極曲線における影響は表れなかった。鋼に Si を添加した場合⁶⁾は少量でも分極特性を著しく向上させるが、鋳鉄における約 0.3%の Si の増加ではほとんど影響がないものと思われる。

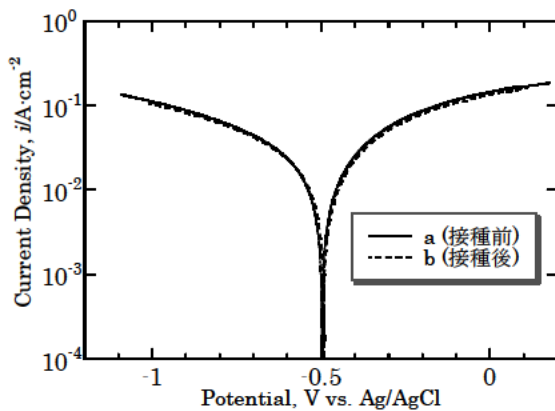


図1 分極曲線に及ぼす接種の影響

図2に分極特性に及ぼす P および Cr の影響を示す。P の増加により自然電位が貴側に移行した。Cr の添加についても同様な傾向を示した。また、P および Cr はカソードおよびアノード反応を促進させた。

図3に分極特性に及ぼす Cu および Ni の影響を示す。Cu の添加は自然電位を貴側に移行させ、アノード反応を抑制させた。しかし、カソード反応についてはあまり影響を及ぼさないことが判明

した。さらに Ni の添加によって、カソードおよびアノード反応ともに抑制された。

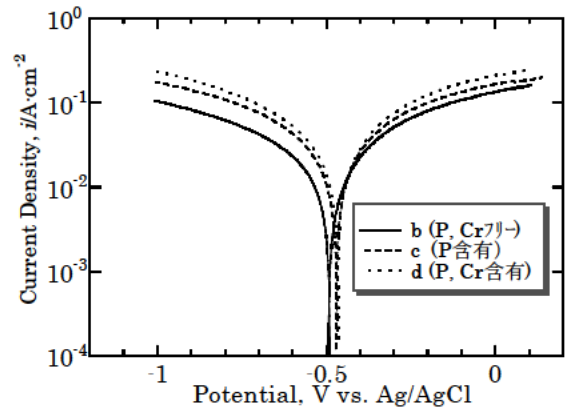


図2 分極曲線に及ぼす P および Cr の影響

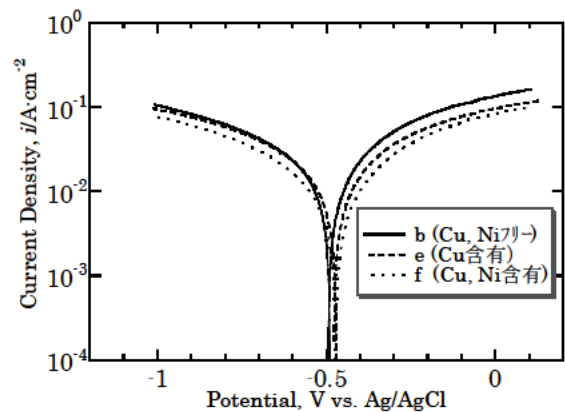


図3 分極曲線に及ぼす Cu および Ni の影響

3.2 組織と分極特性に及ぼす Si, P, Cr の影響

図4にフェロシリコンによる接種前の組織を示し、図5に接種後の組織を示す。図4では共晶状黒鉛と A 型黒鉛が混合した組織であったが、図5ではほとんど共晶状黒鉛となった。この黒鉛形状の相違による分極特性の変化はほとんどなかった。

P を添加するとカソードおよびアノード反応を促進させたが、このことは鋼に P を添加すると分極特性を低下させることと一致している。鋼中の P は他の元素との化合物として析出することによって耐食性を悪化させることがわかっている。



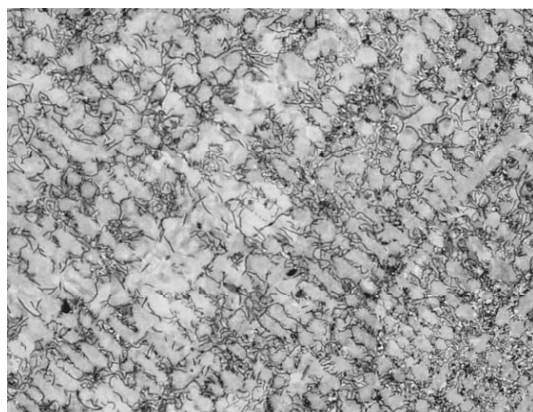
100 μ m

図4 試料 a の光学顕微鏡組織



50 μ m

図6 試料 c の光学顕微鏡組織



100 μ m

図5 試料 b の光学顕微鏡組織



20 μ m

図7 試料 d の光学顕微鏡組織

鋳鉄の場合も、図6に示すとおり Fe と C と P との化合物であるステダイトが析出しており、この組織の不均一さによって分極特性が低下したものと考えられる。P 単独の添加では耐食性を低下させるが、耐候性鋼あるいは耐候性鋳鉄中の P の有効性は他の合金元素との相互作用により耐候性を向上させるものと考えられる。そのメカニズムについては解明されておらず、現在のところ研究が活発に行われている⁷⁾。P の添加後、Cr を添加するとさらにカソードおよびアノード反応を促進させた。鋼あるいはステンレス鋼の場合、Cr の添加は耐食性を向上させるために有効な元素であるが、この場合は Cr が鋼中に固溶している。しかし、図7に示すとおり Cr 炭化物の析出が認められる。この析出物による組織の不均一性が、分極特性の低下を招いたものと考えられる。

3. 3 組織と分極特性に及ぼす Cu, Ni の影響

耐候性鋳鉄は通常のねずみ鋳鉄に比べて Si 量と P 量が高めであり、さらに Cr, Cu および Ni を少量含んだ組成を有している。前記の Si, P および Cr を含んだねずみ鋳鉄の分極特性は良好な結果が得られなかった。そこで、さらに Cu および Ni を添加して、その分極特性を調査した。

Cu を添加するとアノード反応が抑制された。すなわち、金属の溶解反応が低下し、Cu の添加により耐食性が向上したことが伺える。一般にねずみ鋳鉄への Cu の添加は耐食性を向上させる。また、耐候性鋼において Cu は P 並びに Cr との共存によって有効であるとされる⁸⁾。P および Cr の添加による組織の不均一性によって低下した分極特性が、Cu の添加によって向上した。基地中

に Cu が固溶し，図8に示すとおり組織が緻密になったことによるものと考えられる。



100 μ m

図8 試料 e の光学顕微鏡組織

さらに Ni を添加することで，カソードおよびアノード反応ともに抑制され，分極特性が改善された。Ni は鋼あるいはステンレス鋼の場合，Cr と同様に耐食性を向上させるために有効な元素である。しかし，鑄鉄中の Cr とは異なり，Ni は基地組織中に固溶し耐食性の向上に働いたものと考えられる。

ねずみ鑄鉄の分極特性に及ぼす合金元素の影響について，耐候性に有効とされる元素でも，P および Cr の添加では硫酸水溶液中における分極特性の低下が認められた。しかし，Cu や Ni との複合添加により分極特性が向上し，電気化学的測定の有効性が明らかになった。

4. まとめ

耐候性鑄鉄の耐候性の評価方法として，硫酸水溶液中の分極特性に及ぼす Si, P, Cr, Cu および Ni の影響について検討した結果，以下のことが明らかになった。

- (1) ねずみ鑄鉄の Si, P および Cr の複合添加はカソードおよびアノード溶解を促進させる。さらに Cu および Ni の添加により分極特性が改善される。
- (2) 耐候性鑄鉄の電気化学的測定による評価の有効性が明らかになった。

参考文献

- 1) 辻川茂男ほか（腐食防食協会編）．材料環境学入門．東京，丸善，63，（1993）
- 2) 市野健司ほか：“耐候性に優れた鑄鉄”．特許公開 平 7-23520
- 3) 市野健司ほか：“耐候性に優れた景観鑄鉄鑄物の開発”．素形材，36(6)，24-29（1995）
- 4) 轟 理市：“耐候性鋼の腐食に関する電気化学的研究”．北海道大学博士論文，11，（1969）
- 5) 田橋和典：“球状黒鉛鑄鉄の熱処理による電気化学的特性への影響”．第 140 回全国講演大会講演概要集，142-143(2002)
- 6) 遅沢浩一郎（腐食防食協会編）．防食技術便覧．東京，日刊工業新聞社，393，（1986）
- 7) 例えば，山下正人ほか：“17年間大気暴露した耐候性鋼さび層のキャラクタリゼーション”．材料と環境，50(11)，521-530(2001)
- 8) 渡辺常安（腐食防食協会編）．防食技術便覧．東京，日刊工業新聞社，224，（1986）