

6.3 Fe-10Cr 合金の電気化学的特性に及ぼす Al, Si, Mo の組合せ添加効果

Effects of Al, Si, and Mo on electrochemical characteristics of Fe-10Cr alloy

樋尾 勝也
Katsuya Hio

Abstract

The effects of Al, Si, and Mo contents on anodic polarization, pitting, and decay behavior of Cr-saving ferritic stainless steel has been investigated. In critical current density for passivation, Fe-10Cr-3Si-2Mo and Fe-10Cr-3Al-3Si-1Mo showed almost same current densities and lower values than other alloys. When 2%Mo were added, passive current densities increased except Fe-10Cr alloy. Fe-10Cr-3Si-2Mo indicated the most noble pitting potential among the alloys investigated, and it characterized the best stability of the passive film as a result decay curve. It is presumed that corrosion-resistance deterioration of Fe-10Cr-3Al-3Si-2Mo was caused by the precipitation of Laves phase.

Keywords: Fe-10Cr, anodic polarization, critical current density for passivation, passive current density, sulfuric acid concentration, pitting potential, decay curve, Laves phase, Al, Si, Mo

1 緒言

既報¹⁾において、著者らはCr元素を節約した省資源型ステンレス鋼の実用の可能性を見いだすために、Fe-10Cr合金をベースに資源的に有利なAlおよびSiを添加して、その耐食性を、アノード分極特性および孔食特性について検討した。その結果、Fe-10Cr合金に3mass%(以下、%で示す)のAl, Siを添加すると12%Crステンレス鋼と同等あるいはそれ以上の良好なアノード分極特性および孔食特性を示すことが明らかになった。

一方、ステンレス鋼の耐食性を向上させるために、極めて有効な合金元素としてモリブデン(Mo)が挙げられる²⁾。Moの添加は、ステンレス鋼で問題となる孔食に対して特に有効であることが知られている。ステンレス鋼のCr含有量が一定レベルに抑えられているときには、少量の添加でも耐孔食性を高める効果が大きい。

そこで本研究では、AlおよびSiを含有したFe-10Cr合金にMoを添加して、これらの合金元素の電気化学的特性に及ぼす組合せ効果を、酸性溶液中におけるアノード分極特性および塩化物溶液中での孔食特性の面から検討した。また、減衰曲

線の測定を行うことによって、不働態皮膜の安定性の評価も調査した。

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。

Table 1 Chemical composition of Fe-10Cr alloys.

	(mass %)					
	C	Cr	Al	Si	Mo	Fe
Fe-10Cr	0.01	9.98	—	—	—	Balance
Fe-10Cr-2Mo	0.002	10.04	—	—	2.00	Balance
Fe-10Cr-3Al	0.012	10.00	3.03	—	—	Balance
Fe-10Cr-3Al-1Mo	0.005	10.05	2.98	—	1.04	Balance
Fe-10Cr-3Al-2Mo	0.005	10.05	2.98	—	2.07	Balance
Fe-10Cr-3Si	0.005	10.06	—	2.95	—	Balance
Fe-10Cr-3Si-2Mo	0.004	10.05	—	2.96	2.03	Balance
Fe-10Cr-3Al-3Si	0.007	10.07	2.96	2.98	—	Balance
Fe-10Cr-3Al-3Si-1Mo	0.008	10.06	3.06	3.00	1.04	Balance
Fe-10Cr-3Al-3Si-2Mo	0.004	10.05	3.06	2.96	2.03	Balance

すべての試料において、Feの α 単相を得るために、1073 K, 1.8 ks空冷による溶体化処理を施した。各種電気化学的測定用の試料は、 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 cm^2) だけ露出させた。なお、エポキシ樹脂と試料とのすき間を防止するために、予め試料側に合成ゴム系樹脂でマスキングを施した。この試料をアルミナ懸濁液によるバフ研磨で鏡面仕上げし、純水中で超音波洗浄を行い、種々の実験に供した。

2.2 アノード分極曲線

試験溶液は十分窒素ガスで脱気した 303 Kの硫酸を 0.05 ~ 1 Mまで変化させて使用した。試料を電解槽にセットした後、電位を -0.7 V (V vs. SCE) に設定し 0.6 ksのカソード処理を行った。その後、電位設定を解除し試料を不通電状態で 0.6 ks放置した。次いでポテンシostatとファンクションジェネレーターを用いて、電位掃引速度を 1 mV/s で自然電極電位よりも少し卑な電位より動電位法にて測定した。得られたアノード分極曲線から、不動態化しやすさの目安となる臨界不動態化電流密度および不動態保持での最低となる電流密度を評価した。

2.3 孔食電位の測定

試料を 3.5% 食塩水の窒素ガス脱気水溶液中に浸し、0.6 ks放置後、ポテンシostatにて自然電極電位から電位掃引速度 0.33 mV/s の動電位法にて孔食電位の測定を行った。電流密度が $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達した電位を孔食電位とした。

2.4 減衰曲線

窒素ガスで十分脱気した 300 Kの 0.05 M硫酸溶液中で、試料の電極電位を 0.8 V (vs. Ag/AgCl) に設定し、0.3 ks保持して試料表面に不動態皮膜を生成させた。その後、外部電源を切断し経過時間に伴う電位の変化を測定した。不動態皮膜が完全に破壊され腐食電位がほぼ一定になるのを確認し測定を終了した。

3 結果および考察

3.1 アノード分極特性

Fig. 1に硫酸溶液中におけるアノード分極曲線に及ぼすAlおよびMoの影響を示す。不動態化電位は、Fe-10Crに比べAlおよびMoを添加することでやや卑な電位を示した。Fe-10Crで観察される活性態域での高電位側の2つ目のピークは、Moのみの添加では同じように観察されるが、Alを添加したものではこの2つ目のピークの高さが低下している。このピークは鉄の選択溶解³⁾によるものと言われているので、MoはFeの選択溶解には関与しないものと考えられる。過不動態域ではCr含有量によって電流密度が支配される¹⁵⁾が、すべての試料が10%のCr含有量と同じであるにもかかわらず、AlおよびMoを添加すると若干電流密度が上昇した。

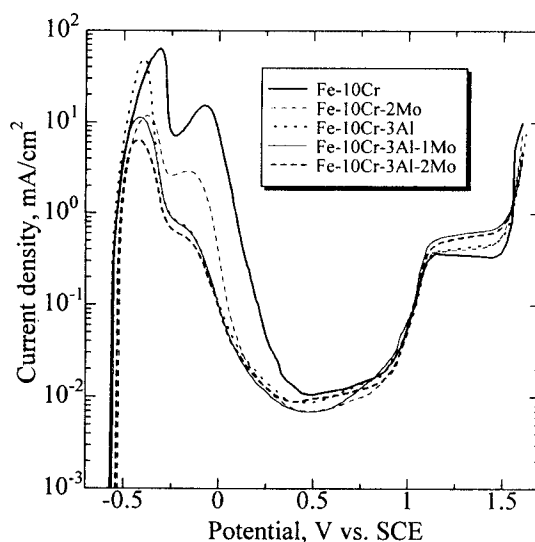


Fig.1 Effects of Al and Mo on anodic polarization curve ($0.5\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$)

Fig. 2に硫酸溶液中におけるアノード分極曲線に及ぼすAl, SiおよびMoの影響を示す。前述と同じように、AlおよびMoを添加すると不動態化電位は卑な方へ移行した。活性態域での高電位側の2つ目のピークはSiが添加されると消失した。このことはFeの選択溶解が無くても不動態化するためであると考えられる。過不動態域での急激な電流密度の上昇はSiの影響によるものと考えられるが、Moが添加されるとさらに上昇することがわかった。

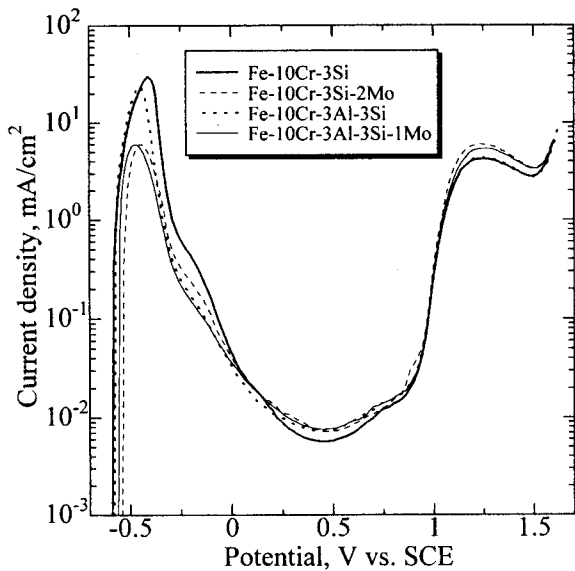


Fig. 2 Effects of Al, Si, and Mo on anodic polarization curve (0.5M H₂SO₄)

Fig. 3 に臨界不働態化電流密度に及ぼす Al および Mo 添加による硫酸濃度の影響について示す。すべての試料において、硫酸濃度の増加に伴ってほぼ直線的に電流密度が上昇した。臨界不働態化電流密度は、Fe-10Cr に 3% の Al を添加するよりも 2% の Mo を添加した方が低下した。また、Fe-10Cr-2Mo と Fe-10Cr-3Al-1Mo がほぼ同じ電流密度を示し、臨界不働態化電流密度が低下した。Fe-10Cr-3Al に 2% Mo を添加することによってさらに電流密度が低下した。よって、Al と Mo の組合せによって耐食性が向上すると考えられる。

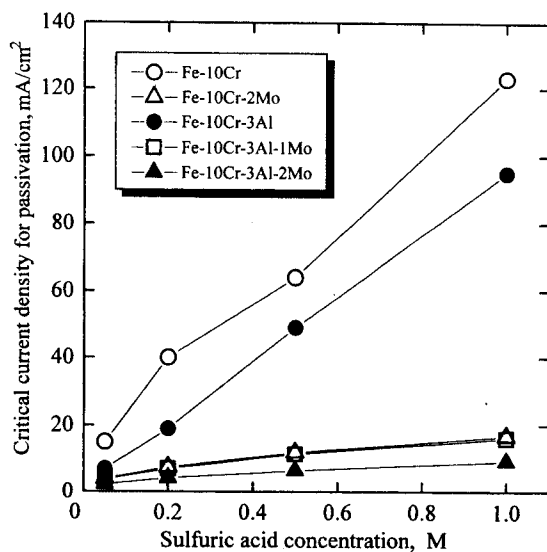


Fig. 3 Effect of sulfuric acid concentration on critical current density for passivation of Al and Mo added alloys in Fe-10Cr.

Fig. 4 は臨界不働態化電流密度に及ぼす Al, Si および Mo 添加による硫酸濃度の影響について示す。前述と同じく硫酸濃度の増加に伴いほぼ直線的に電流密度が上昇した。Fe-10Cr-3Si-2Mo と Fe-10Cr-3Al-3Si-1Mo がほぼ同じ電流密度を示し、他に比べて電流密度が著しく低下した。以上のことから、Al, Si および Mo の組合せ添加によって不働態化しやすくなることがわかった。

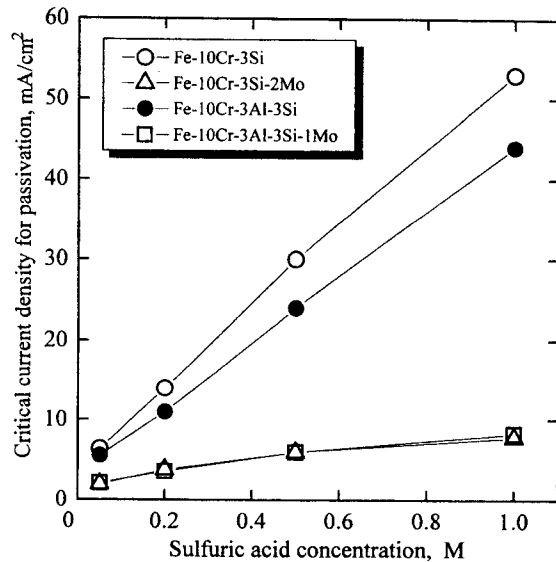


Fig. 4 Effect of sulfuric acid concentration on critical current density for passivation of Al, Si, and Mo added alloys in Fe-10Cr.

Fig. 5 に不働態保持電流密度に及ぼす Al および Mo 添加による硫酸濃度の影響について示す。Fe-10Cr-2Mo と Fe-10Cr-3Al-1Mo は硫酸濃度が高くなるに従って、電流密度の傾きがややなだらかになり、ほぼ同じ傾向を示した。Fe-10Cr-3Al に 2% Mo を添加すると電流密度が上昇し、臨界不働態化電流密度とは逆の傾向を示した。

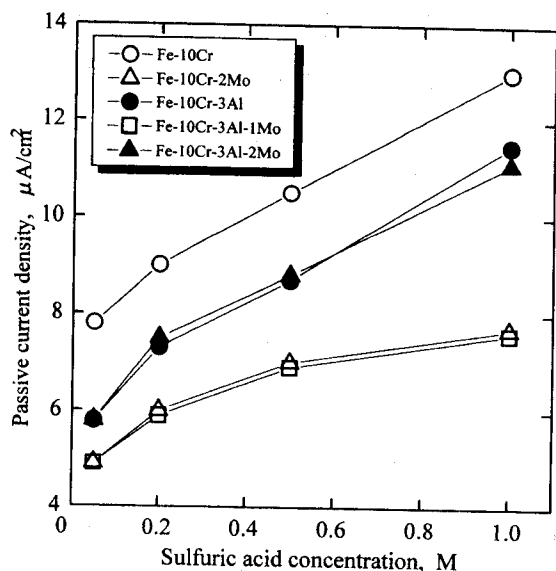


Fig.5 Effect of sulfuric acid concentration on passive current density of Al and Mo added alloys in Fe-10Cr.

Fig. 6 に不動態保持流密度に及ぼすAl, SiおよびMo添加による硫酸濃度の影響について示す。

Fe-10Cr-3Siは電流密度が最も低く, AlおよびMoを添加することによって電流密度が上昇した。

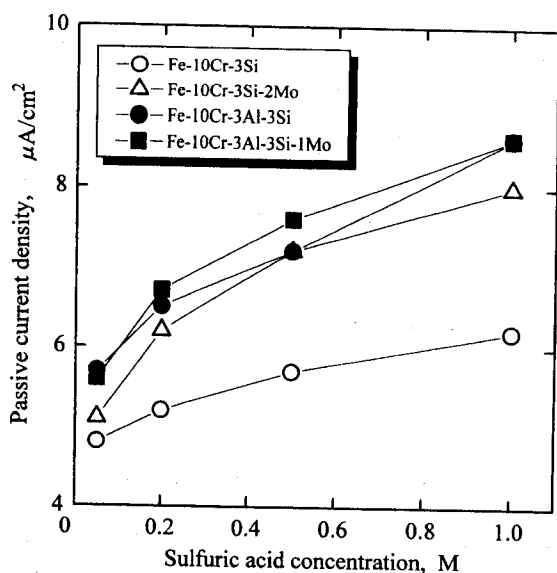


Fig.6 Effect of sulfuric acid concentration on passive current density of Al, Si, and Mo added alloys in Fe-10Cr.

Moは, 臨界不動態化電流密度を著しく低下させたが, 不動態保持電流密度は若干増加させた。

一般に酸性溶液中の不動態領域では, Moは MoO_4^{2-} として溶出すると言われているが, 本実験においても MoO_4^{2-} が溶出することによって電流密度が増加したと思われる。

3.2 孔食特性

3.5%食塩水溶液中における各種合金の孔食電位を比較したものをFig. 7に示す。AlとMoの組合せによって孔食電位は貴となった。また, SiとMoの添加によってさらに孔食電位は上昇し, Fe-10Cr-3Si-2Moが最も貴な孔食電位を示した。

Mo添加によって孔食電位が増加する理由は, 溶液中に溶解するMoが MoO_4^{2-} となり皮膜の最外層に陰イオン選択層を形成し, Cl^- イオンの侵入を抑制するために腐食抑制効果が大きくなるためである⁶⁾。しかし, 本実験ではFe-10Cr-3Al-3Siに1%のMoを添加すると電位は貴となったが, 2%のMoを添加すると逆に卑な電位を示した。

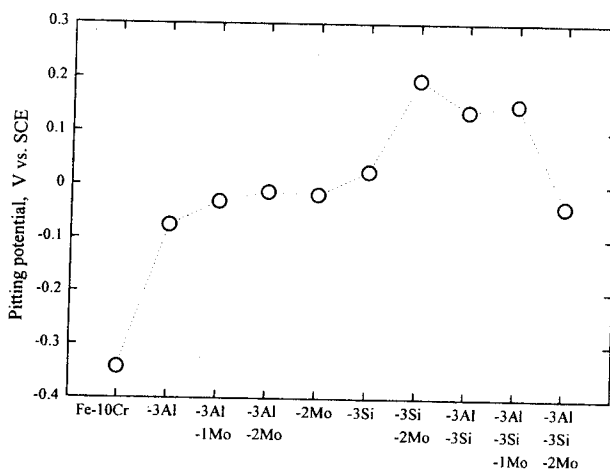


Fig.7 Effects of Al, Si and Mo on pitting potential of Fe-10Cr alloy (3.5% NaCl solution).

食塩水の濃度を変化させて, Moを添加した合金の孔食電位の変化をFig. 8に示す。

孔食発生型アニオンの濃度と孔食電位との間には, 一般に次の式で表される関係が認められている。

$$E_{\text{pit}} = A - B \log C_{X^-} \quad (1)$$

ここで, E_{pit} はハロゲンイオン X^- による孔食電位であり, C_{X^-} は X^- の濃度, また, AおよびBは定数である。

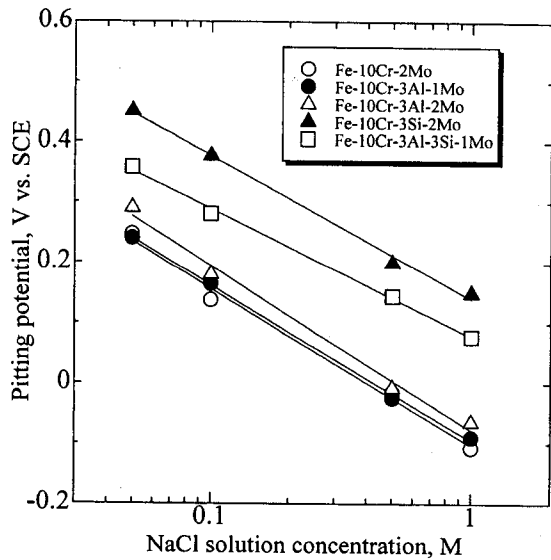


Fig.8 Effect of NaCl solution, concentration on pitting potential.

そこで、本実験においてそれぞれの合金の孔食電位とCl⁻濃度の関係を求めると次式が得られる。

Fe-10Cr-2Mo

$$E_{\text{pit}} = -0.10 - 0.26 \log C \quad (2)$$

Fe-10Cr-3Al-1Mo

$$E_{\text{pit}} = -0.095 - 0.26 \log C \quad (3)$$

Fe-10Cr-3Al-2Mo

$$E_{\text{pit}} = -0.078 - 0.27 \log C \quad (4)$$

Fe-10Cr-3Si-2Mo

$$E_{\text{pit}} = +0.14 - 0.24 \log C \quad (5)$$

Fe-10Cr-3Al-3Si-1Mo

$$E_{\text{pit}} = +0.078 - 0.21 \log C \quad (6)$$

塩原ら⁷⁾はFe-18Cr-8Ni合金のNaCl溶液中における孔食電位とCl⁻濃度の関係を以下のように求めている。

$$E_{\text{pit}} = +0.48 - 0.22 \log C \quad (7)$$

Fe-10Cr-3Si-2MoおよびFe-10Cr-3Al-3Si-1Moの比較的耐食性の良好な合金は、傾きが(7)式と近い値を示した。このことは、高耐食性合金ほど孔食電位のCl⁻濃度依存性が小さいということを表していると考えられる。

3.3 減衰特性

Fig.9はFe-10Cr-3Al合金の減衰曲線の一例を示す。得られた減衰曲線の結果より、それぞれの合金の不動態皮膜破壊時間をFig.10に示す。Fe-

10Cr-3AlあるいはFe-10Cr-3SiにMoを添加すると皮膜破壊時間は長くなり、Fe-10Cr-3Si-2Moが最も良好な皮膜安定性を示した。

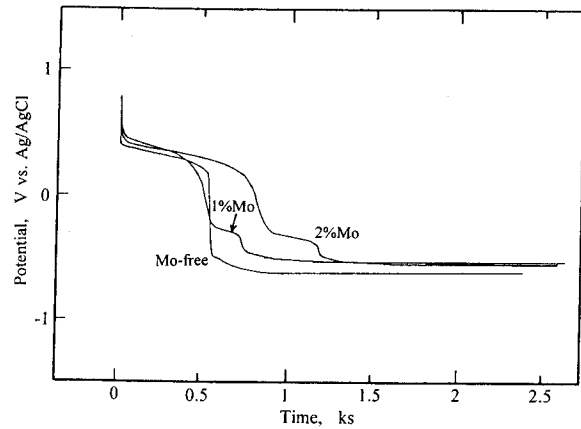


Fig.9 Potential-decay time for Mo-containing Fe-10Cr-3Al alloys.

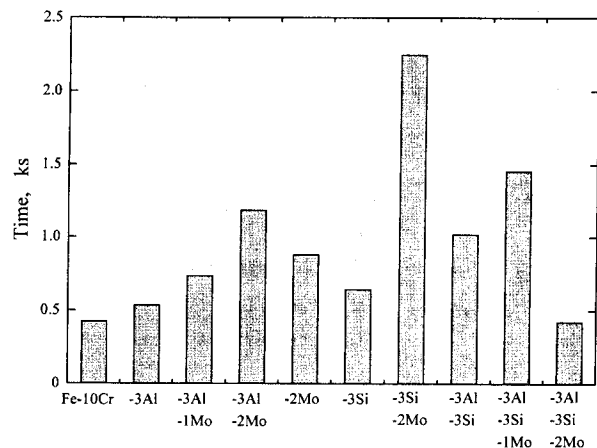


Fig.10 Effects of Al, Si and Mo on potential decay time of Fe-10Cr alloy (0.05H₂SO₄).

このようにMoは不動態被膜の安定性に寄与しているが、不動態皮膜中のMoはAES(オージェ電子分光法)では皮膜表面付近にほとんど存在が認められないが、SIMS(二次イオン質量分析法)ではMoは表面に富化している⁸⁾。Moの不動態皮膜中での挙動については明らかになっていないのが現状である。

一方、Fe-10Cr-3Al-3Siに2%のMoを添加すると、1%添加に比べて皮膜破壊時間は短くなった。このことは孔食電位の測定結果と同じ傾向を示し、何らかの原因があるものと思われる。そこで、この原因についての検討を行った。

3.4 サーモカルクおよびEPMAによる検討

統合型熱力学計算ソフトウェア (Thermo-Calc : Royal Institute of Technology 製) を用いて, Fe-Cr-Al-Si-Mo系の状態図を計算した. Fig.11に Fe-10Cr-3Al-3SiにMoを添加したときの計算状態図を示す. Moの増加に伴って, Laves相 (Fe_2Mo) の析出領域が高温側へ移行している.

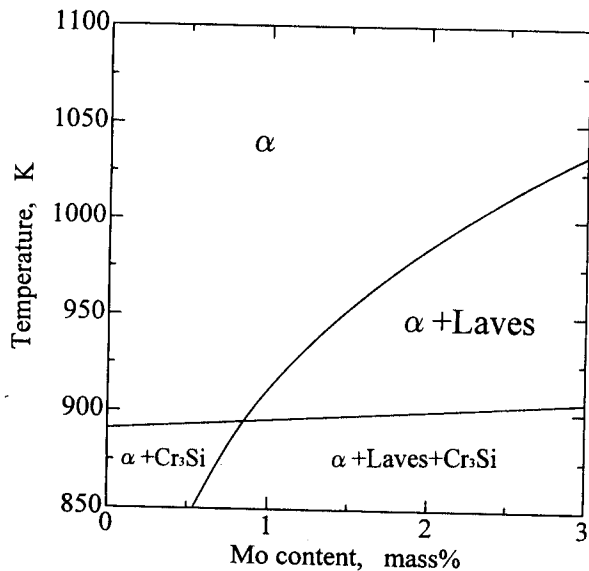


Fig.11 Effect of Mo content on Laves phase of Fe-10Cr-3Al-3Si-2 Mo alloy.

Fig.12にFe-10Cr-3Al-3Si-2MoのEPMAによる観察結果を示す. SEM像より, 粒界に沿って $1\mu\text{m}$ ほどの大きさの析出物が認められる.

この析出物は, Moが検出されることから Fe_2Mo のLaves相であると考えられる. この組織の不均一さと, Moの消耗がFe-10Cr-3Al-3Si-2Moの耐食性を劣化させたものと思われる.

伊勢田ら⁹⁾は9Cr-2Mo鋼において, Si含有量がLaves相の析出に関与していると報告している. すなわち, Si量が増加するとMoの平衡固溶量が低下し, Laves相の析出を促進する. 今回の実験ではFe-10Cr-3Al-3Siに2% Moを添加することによってLaves相の析出が確認できたが, Laves相の析出にSi以外にもAlが関与しているかどうかは今後の課題である.

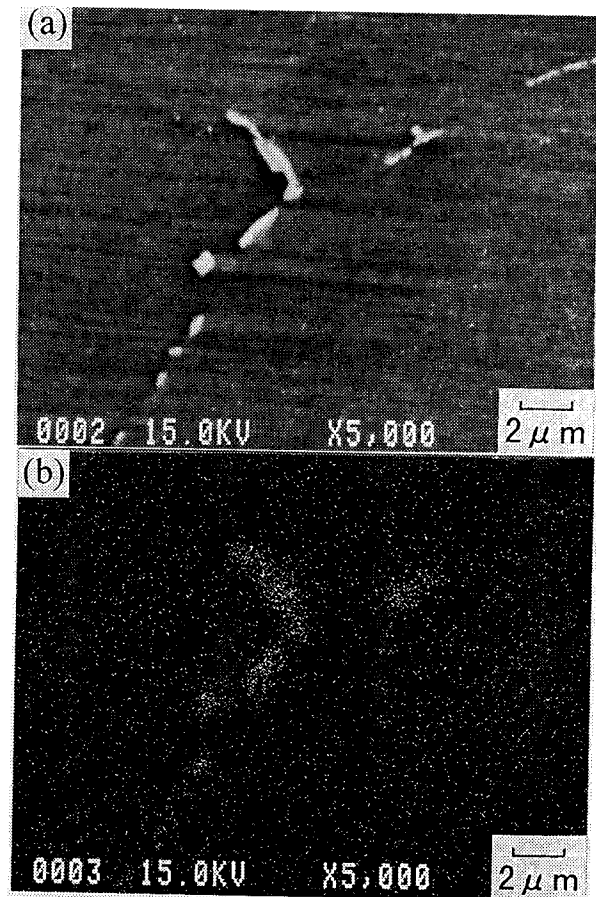


Fig.12 Scanning electron micrographs and X-ray image of Fe-10Cr-3Al-3Si-2Mo alloy. (a) SEM, (b) Mo X-ray image.

3.5 省資源型ステンレス鋼の最適合金組成

以上の結果, アノード分極特性, 孔食特性, 減衰特性より判断して, Cr元素を節約した省資源型ステンレス鋼に, 最も良好な合金組成としてFe-10Cr-3Si-2MoおよびFe-10Cr-3Al-3Si-1Moを提案する.

4 結言

Cr元素を節約したFe-10Cr合金に, Al, SiおよびMoを添加した合金の耐食性を調べるため, 陽分極特性, 孔食特性および減衰特性より評価した結果, 以下のことが明らかとなった.

(1) 臨界不働態化電流密度では, Fe-10Cr-3Si-2MoとFe-10Cr-3Al-3Si-1Moがほぼ同じで, 最も電流密度が低下する.

- (2) 不働態保持電流密度では, Fe-10Crを除いて, 2% Mo を添加すると電流密度が増加する.
- (3) Fe-10Cr-3Si-2Moは孔食電位が最も貴で, 減衰曲線の結果より不働態被膜の安定性が最も良好である.
- (4) Fe-10Cr-3Al-3Si-2Moの耐食性を悪化させる原因は, Laves相の析出によるものと考えられる.

謝辞

本研究の遂行にあたり, 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の意を表します. また, 実験の一部をご協力頂きました名古屋市工業研究所 山田隆志氏に深く感謝いたします. さらに, 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いたします.

参考文献

- 1) 樋尾勝也:平成8年度三重県金属試験場業務報告(1997) 46
- 2) 腐食防食協会編:防食技術便覧(1992) 1033
- 3) 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
- 4) 塩原国雄, 沢田可信, 森本進:日本金属学会誌, 27(1963) 419
- 5) N. Sato: Corrosion Science, 31(1988) 301
- 6) M. Sakashita and N. sato: Corrosion Science, 17(1977) 473
- 7) 塩原国雄, 森本進:日本金属学会誌 36(1972) 385
- 8) 細井祐三:金属 61(1991) 2
- 9) 伊勢田敦朗, 寺西洋志, 吉川州彦:鉄と鋼 76(1990) 132