

Al および Si を含有した Fe-10Cr 合金の腐食特性に及ぼす C の影響

樋尾 勝也*, 柴田 周治*, 家城 悌*

Effect of C on Corrosion Characteristics of Fe-10 Cr Alloys
with Al and Si

by Katsuya HIO, Shuji SHIBATA and Tei IEKI

The Effect of C added to Fe-10Cr alloys with Al and Si on the corrosion characteristics has been studied. The anodic polarization measurement and the electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR) test were carried out in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ aqueous solution. The immersion test of the sample which was cooled by air after being heated at 873, 1173, and 1373 K for 86.4 ks was made in 1% HCl aqueous solution. The critical current density for passivation increased when 0.05% C was added to Fe-10Cr alloys with Al and Si. Then the increase of C content had no effect on the critical current density for passivation. In EPR test which examines susceptibility to intergranular corrosion, the reactivation rate remarkably increased when being added more than 0.1% C to Fe-10Cr alloys. The precipitation behavior of the carbides is variable in the heat treatment temperature and is closely connected with the immersion corrosion.

Key word: Fe-Cr alloy, critical current density for passivation, EPR test, carbide, intergranular corrosion

1. はじめに

これまでに著者ら¹⁾は、Fe-10Cr 合金に 3mass% (以下, %で示す) 程度の Al および 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電気化学的特性を示すことを明らかにした。一方、これらの Fe-10Cr-3Al および Fe-10Cr-3Si 合金を実用材料として考慮した場合、他の不純物元素が腐食特性に影響を及ぼすものと思われる。特に、C は腐食特性に大きく影響を及ぼす。すなわち、耐食性を向上させるためには C 量はできるだけ少ない方が望ましい。しかし、鑄造品として本合金を使用する場合、C は鋼屑等の原材料から混入するため、その低減には限界がある。また、熱処理等の熱影響による組織変化によって粒界腐食等の耐食性も大きく変化する。粒界腐食は Cr 炭化物の

粒界析出による Cr 欠乏層の生成に起因すると考えられている²⁾。

そこで、本研究は Fe-10Cr-3Al および Fe-10Cr-3Si 合金の腐食特性に及ぼす C 量の影響を電気化学的測定と組織より検討した。また、種々の温度で熱処理を施した後、腐食試験を行い組織との関連についても調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

溶解原料は、電解鉄、電解クロム、高純度金属シリコンおよび純アルミニウムを使用し、C 量の調整は加炭材にて行った。これらを真空アーク溶解装置を用いて熔融し、約 200g のボタン状試料を作製した。C 量の影響を調べるため、Fe-10Cr-3Al および Fe-10Cr-3Si をベースとして、C を各々 0, 0.05, 0.10 および 0.15

* 金属センター研究グループ

%添加した．その化学組成を表1に示す．これらの合金について，1073K，1.8ks 保持後，空冷による熱処理¹⁾を施し，光学顕微鏡組織，SEM 観察および EPM A 分析を行った．

表1 溶製材の化学組成

試料	C	Cr	Al	Si	S
A0	0.003	10.03	3.01	—	0.002
A1	0.053	9.98	2.94	—	0.003
A2	0.099	9.88	2.92	—	0.003
A3	0.153	9.90	3.04	—	0.003
S0	0.002	9.97	—	2.99	0.002
S1	0.045	9.86	—	2.97	0.003
S2	0.096	9.95	—	2.96	0.003
S3	0.146	9.86	—	2.96	0.002

2. 2 電気化学的試験

ボタン状試料から 10 × 10mm，厚さ約 5mm を切り出した後，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(100mm²)だけ露出させた．パフ研磨で鏡面仕上げ後，純水中で超音波洗浄を施し試験片とした．

電気化学的試験は，N₂ ガスで十分脱気した温度 303K，0.5kmol・m⁻³ H₂SO₄ 水溶液中で，アノード分極曲線および電気化学的再活性化 (EPR) 分極曲線の測定を行った．アノード分極曲線は，自然腐食電位から貴方向に掃引速度 1mV・s⁻¹ で分極させた．一方，EPR 分極曲線は自然腐食電位から貴方向に掃引速度 1.67mV・s⁻¹ で 0.3V(vs. SCE)まで分極後，直ちに同じ速度で逆掃引した．

2. 3 浸漬試験

試料を 10 × 20mm，厚さ約 5mm に切り出し，873 ~ 1373K の温度範囲で 7.2ks マッフル炉内で加熱，保持後空冷した．次に，#1200 までエメリー紙で研磨し，アセトン中で超音波洗浄を施し浸漬試験片とした．試験方法は，温度 303K，1%HCl 水溶液中に 86.4ks 浸漬し，腐食による質量減を浸漬試験前との質量差から求めた．

3. 実験結果

3. 1 電気化学的試験

図1にアノード分極曲線より求めた Fe-10Cr-3Al および Fe-10Cr-3Si の臨界不動態化電流密度に及ぼす C の影響を示す．ボタンアーク溶解後，1473K によるホットプレスしたこれまでの報告¹⁾では，Fe-10Cr-3Al および Fe-10Cr-3Si の臨界不動態化電流密度はそれぞ

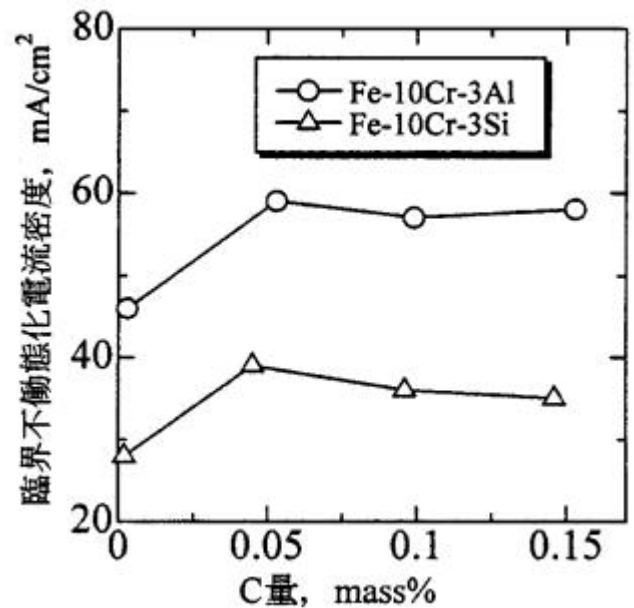


図1 臨界不動態化電流密度に及ぼす C の影響

れ 49mA/cm² と 30mA/cm² である．本実験ではホットプレスしていないが，Fe-10Cr-3Al および Fe-10Cr-3Si の臨界不動態化電流密度は 46mA/cm² と 28mA/cm² であり，ほぼ同じ値を示した．C を 0.05% 添加すると，両合金ともに臨界不動態化電流密度は増大したが，それ以上添加してもほとんど変化がなかった．臨界不動態化電流密度に及ぼす C 量の増加による影響は認められなかった．

粒界腐食感受性を調べるための試験法として，EPR 分極法³⁾がある．EPR 法は自然腐食電位より一定の速度でアノード分極させ，活性溶解，不動態化を経た後活性域へ逆掃引する方法である．活性域へ一定の速度で逆掃引する際，Cr 炭化物の析出により Cr 欠乏層上にできる不動態皮膜が健全な基地部の皮膜より不安定なため，破壊 (活性化) され Cr 欠乏層を起点として溶解が起こる．したがって，逆掃引時の溶解電流値の大小が Cr 欠乏の程度，すなわち腐食度の指標となる．EPR 法の評価に再活性化率を用いるが，以下の式で与えられる．

再活性化率 (%)

$$= \frac{\text{復路の活性態における最大アノード電流密度}}{\text{往路の活性態における最大アノード電流密度}} \times 100$$

図2に再活性化率に及ぼす炭素量の影響を示す．

0.05% C では再活性化率は両合金とも 10% 前後で低かったが，C を 0.1% 以上添加すると 50% 以上となり急激に上昇した．

図3に 1073K，1.8ks 空冷による熱処理後の光学顕

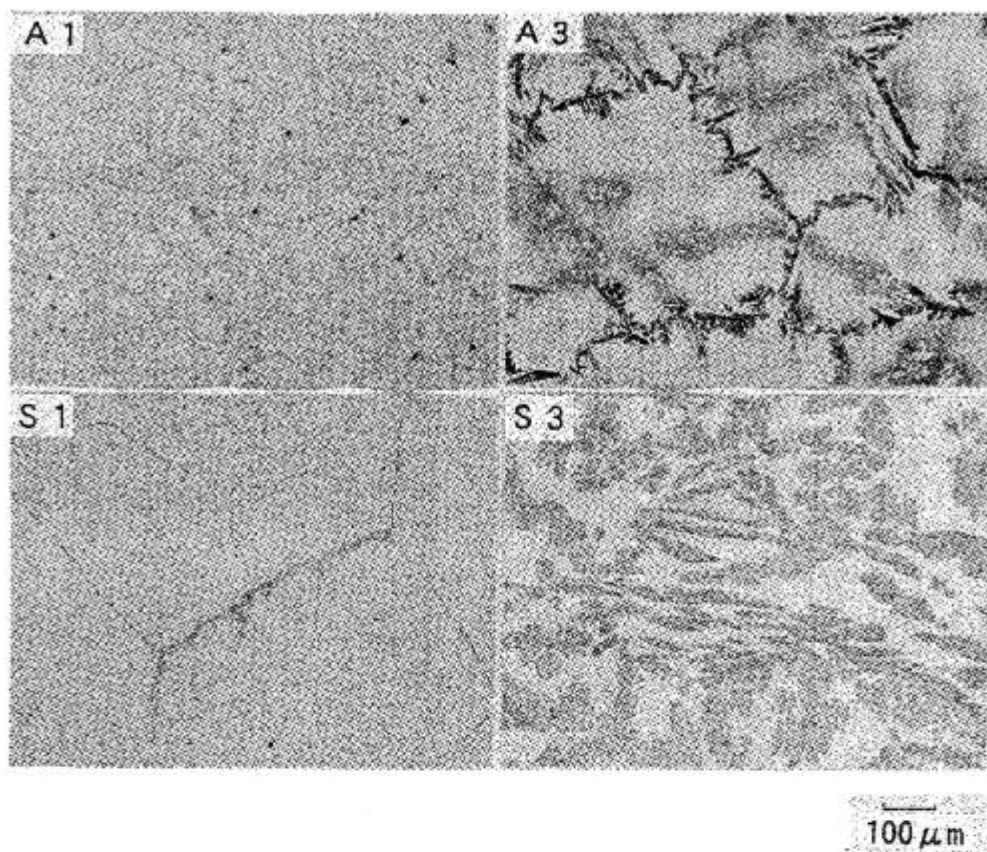


図3 熱処理後(1073K, 1.8ks)の光学顕微鏡組織
(腐食液: 5%酸性ピクリン酸アルコール)

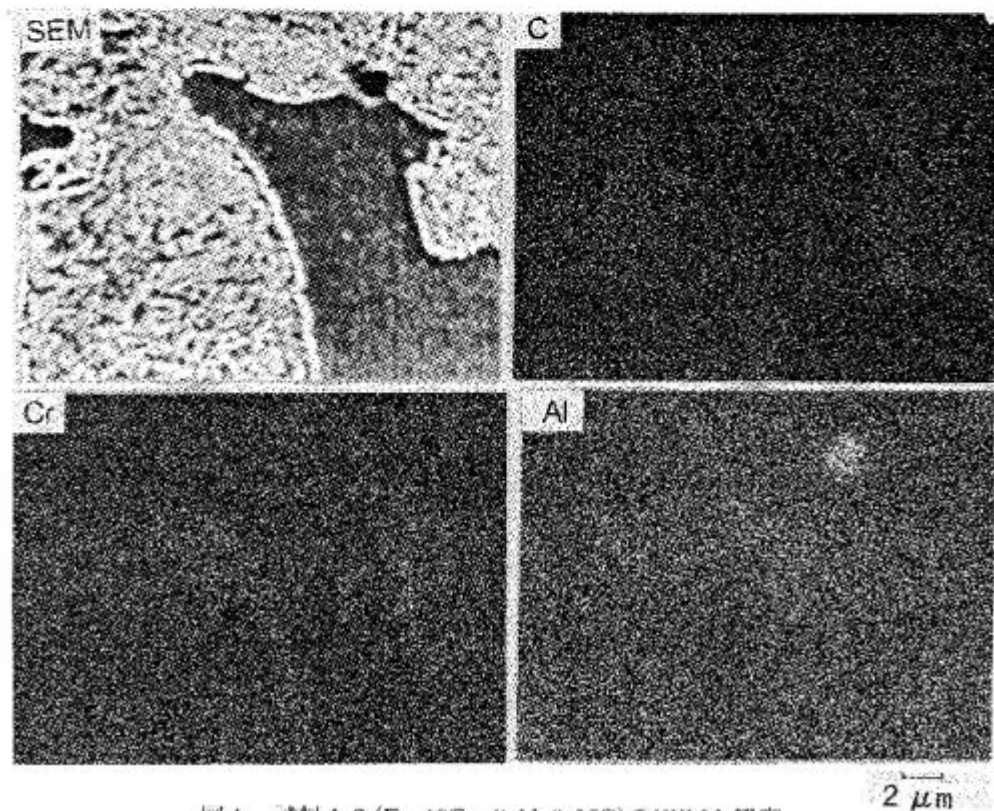


図4 試料A3 (Fe 10Cr-3Al-0.15C)のEPMA観察
(熱処理: 1073K, 1.8ks)

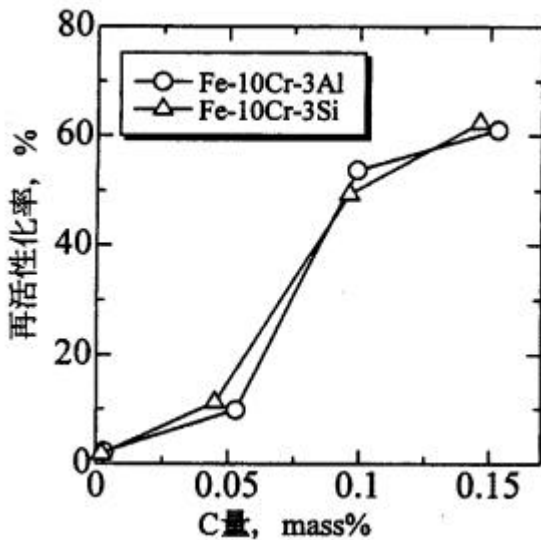


図2 再活性化率に及ぼすCの影響

微鏡観察の結果を示す。Fe-10Cr-3Al および Fe-10Cr-3Si とともに C が増加すると粒界への炭化物の析出量も増加した。また、C の増加に伴って粒内にも炭化物の析出が認められる。

図4に Fe-10Cr-3Al の EPMA による面分析結果を示す。粒界の析出物には C および Cr の濃縮が認められる。また、Al の分布は、一部偏析が認められるが、基地中に若干多く検出されるものの、析出物にも Al が検出される。この析出物は Al を含んだ Cr 濃度の高い Fe との複合炭化物と思われる。Fe-10Cr-3Si についても Fe-10Cr-3Al と同様に、表2に示すとおり析出物には C および Cr が多く検出され、Si は基地中と同じように検出された。Cr, Si を含む Fe との複合炭化物と判断される。

表2 EPMA 分析の元素カウント数

	(cps)	
	基地	析出物
C	130	200
Cr	530	580
Si	68	67

3.2 浸漬試験

図5に腐食減量に及ぼす C および加熱温度の影響を示す。873K では 1173K に比べて全体的に腐食減量が増大し、同じ C 量であれば Si を含有した Fe-10Cr-3Si の方が Al を含有した Fe-10Cr-3Al よりも腐食減量

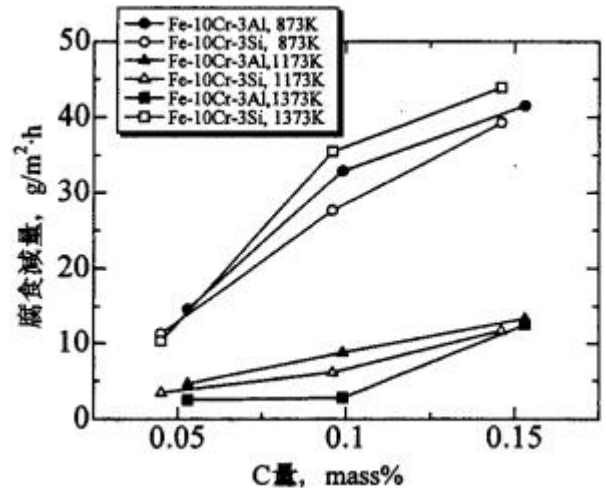


図5 腐食減量に及ぼすCと加熱温度の影響

が少なかった。1373K の場合、Fe-10Cr-3Al は腐食減量が他の合金に比べて低かった。しかし、Fe-10Cr-3Si は 873K および 1173K の場合とは逆に Al を含有した試料よりも腐食減量は増大した。また、C の増加に伴って腐食減量は増加し、特に、1373K の Fe-10Cr-3Si は 0.1% 以上添加すると急激に増大した。しかし、1373K の Fe-10Cr-3Al は 0.1% 添加してもほとんど変化がなく、0.15% の添加で腐食減量がやや増大した。

4. 考察

4.1 電気化学的特性に及ぼす炭素の影響

EPR 法では、再活性化過程において、Cr 欠乏域の不働態皮膜の破壊を起点とし、その周辺へ溶解が広がっていく。したがって、この過程を反映する電流値は、Cr 欠乏域の活性溶解の程度を示すが、これは合金中の Cr 以外の合金元素によって影響を受ける。すなわち、再活性化過程での電流値は合金組成によって異なる。一方、アノード分極過程における活性溶解も合金組成の影響を受け、臨界不働態化電流密度も同様に变化する。したがって、再活性化率は合金元素による活性溶解の影響を消去することができる⁴⁾。

これまでの報告で Fe-10Cr に Al, Si を添加することにより、臨界不働態化電流密度を低下させ、活性溶解を抑え、不働態化反応に寄与する効果があることを明らかにした¹⁾。そして、Al よりも Si を添加した方が、臨界不働態化電流密度を低下させる効果があることを見いだした。図2より、再活性化率は Al および Si の添加による違いは認められず、同様な傾向を示した。Cr と C との親和力が、Al および Si と C との

場合より強い。したがって、Cの増加に伴う再活性化率の上昇は、Cr濃度の高い炭化物の析出によるCrの欠乏層の増加と考えられる。再活性化率とCr炭化物の析出との関係が反映した測定結果であると言える。

一方、図1より0.05%C以上では、Cを増加しても臨界不働態化電流密度はほとんど変化しなかった。桐野ら⁹⁾はFe-Ta-Cr-C合金にAlを添加すると耐食性が向上すると報告している。これは、Cr炭化物によるCrの欠乏域を、AlがFeの不働態化に寄与するため

あると考察している。また、Si添加による耐食性向上の効果も報告⁷⁾されている。本研究において、Cの増加による臨界不働態化電流密度の低下抑制は、Crの欠乏域をAlおよびSiが補充し、不働態化を助長したためではないかと推察される。

4.2 浸漬腐食に及ぼす熱処理温度とCの影響

各温度における熱処理後の主な試料の光学顕微鏡組織を図6に示す。また、組織と状態図との関係を調べ

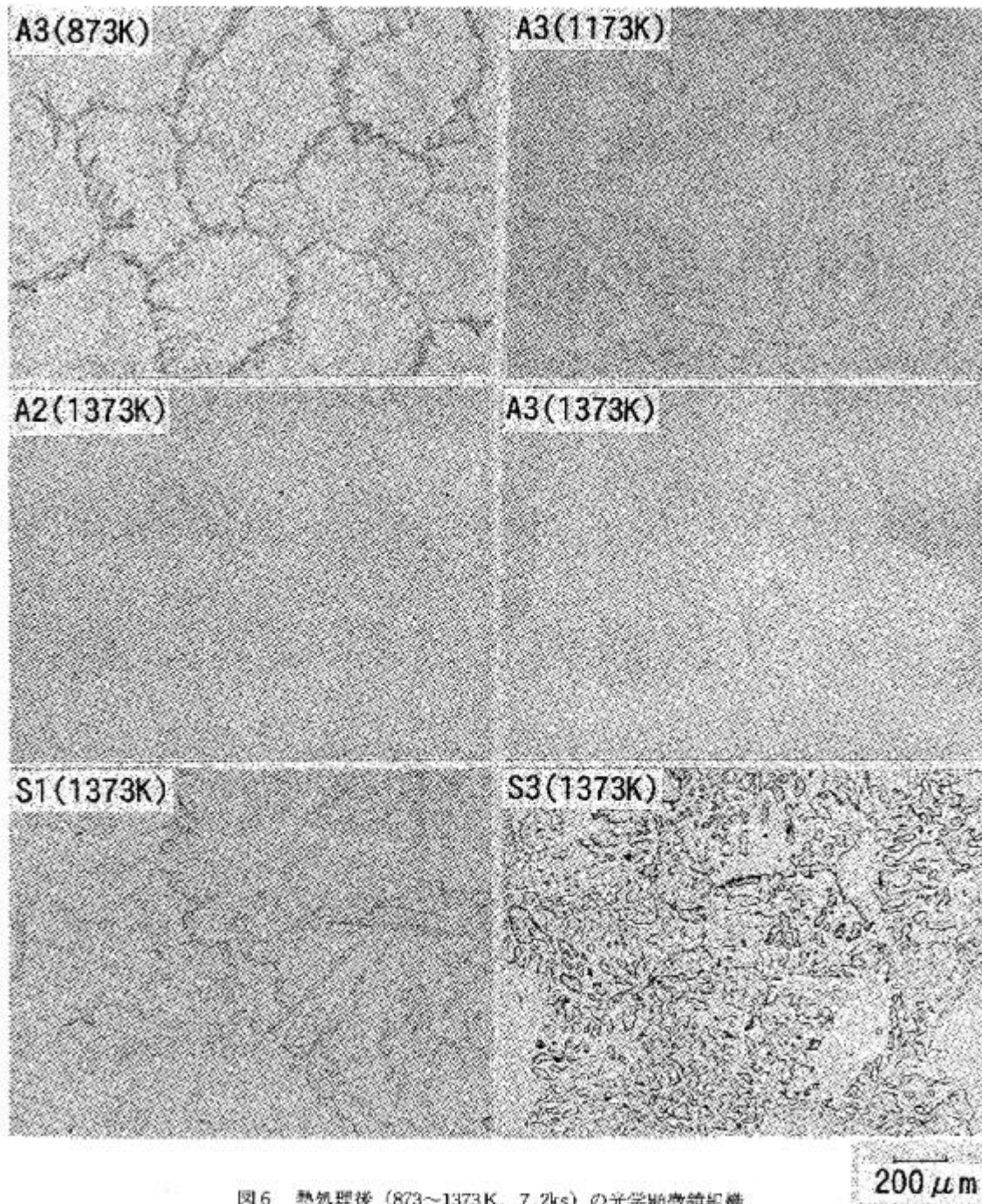


図6 熱処理後(873~1373K、7.2ks)の光学顕微鏡組織

図6 熱処理後(873~1373K、7.2ks)の光学顕微鏡組織
(腐食液:5%酸性ピクリン酸アルコール)

るために、統合型熱力学的計算ソフトウェア (Thermo-Calc : Royal Institute of Technology 製)⁵⁾を用いて作成した。Fe-10Cr-3Al-C および Fe-10Cr-3Si-C 系の計算状態図をそれぞれ図7および図8に示す。

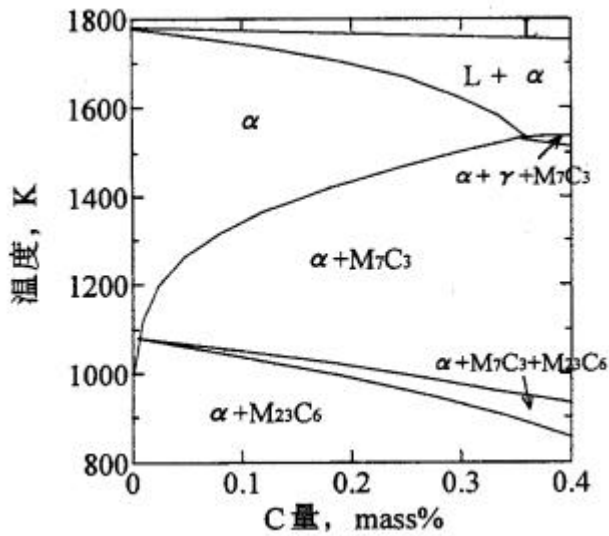


図7 Fe-10Cr-3Al-C系の計算状態図

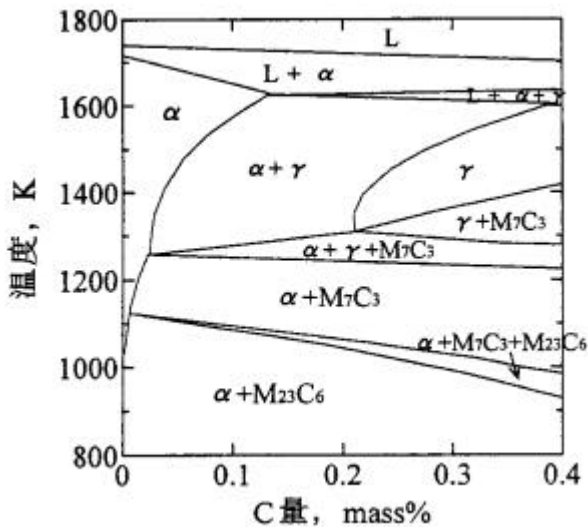


図8 Fe-10Cr-3Si-C系の計算状態図

873K の場合、試料 A3 は腐食減量が多く、組織を見ると粒界に沿って多量の炭化物が析出している。図7の計算状態図より 0.15% C, 873K の領域では $\alpha + M_{23}C_6$ (M : Fe, Cr, Al, Si など) であり、この炭化物は $M_{23}C_6$ であると思われる。よって、この組織の不均一さと Cr 欠乏層により腐食が進行したものと考えられる。

1173K の場合、試料 A3 は 873K の場合に比べて腐

食減量が少ない。計算状態図では $\alpha + M_7C_3$ の領域であり、顕微鏡組織からも粒内に析出した M_7C_3 と思われる。873K の場合の粒界に析出した $M_{23}C_6$ は Cr を 75 ~ 94% 含むが、 M_7C_3 は $M_{23}C_6$ よりも多量の Cr を含まない。したがって、 M_7C_3 隣接部の Cr 欠乏層をあまり生じることはないため、腐食減量が少なかったものと思われる。

1373K の場合、試料 A1, A2 は腐食減量が少ない。図7よりこの温度域では 単相であり、顕微鏡組織からも炭化物の析出はほとんど認められない。試料 A3 では M_7C_3 の析出領域となり、腐食減量がやや増大したと思われる。試料 S1 では顕微鏡組織から炭化物の析出が少なく、腐食減量も比較的少ない。一方、試料 S3 では完全に α 領域で、常温では炭化物を多量に析出した組織となり、腐食減量が大幅に増大した。

フェライト系ステンレス鋼は、結晶構造が体心立方格子であるため、オーステナイト系ステンレス鋼の面心立方格子に比べて C および Cr の拡散速度が大きい。よって、高温では固溶化しているが、冷却時に急冷しても炭化物が急速に粒界等に析出する。しかし、高純度の Mo 含有フェライト系ステンレス鋼は、0.01% 以上の C を含有していても粒界腐食感受性を示さない。これは Mo を含んでいるために C の拡散が遅くなる⁸⁾ためであると説明されている。本実験では、86.4ks の十分時間をかけて加熱後、空冷しているが、高温時の状態図とほぼ近い組織である。すなわち、Mo 含有フェライト系ステンレス鋼の Mo と同様に、Al および Si が C および Cr の拡散を妨げて遅くさせることに起因しているのではないかと考えられる。

5. まとめ

Fe-10Cr-3Al および Fe-10Cr-3Si に C を添加して、電気化学的試験、浸漬試験よりその腐食特性について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 不動態化の目安となる臨界不動態化電流密度は 0.05% C を添加すると増大するが、それ以上添加しても電流密度に影響を及ぼさない。
- (2) 粒界腐食感受性を調べる再活性化試験において、炭素が 0.1% を越えると再活性化率が著しく増大する。すなわち、炭化物の析出に伴う基地との境界の増加によって、腐食感受性が増加したものと考えられる。
- (3) 熱処理温度によって、炭化物の析出挙動が異なる。

り，腐食特性とは密接に関係する．

謝辞

本研究を行うに際し，終始ご指導頂きました大同工業大学細井祐三教授に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) 竹田元彦、吉岡啓一、小野 寛、大橋延夫：鉄と鋼， 63(1977)，622．
- 3) P. Novak, R. Stefec and F. Frong：Corrosion，31 (1975)，344．
- 4) 梅村文夫，明石正恒，川本輝明：防食技術，29 (1980)，163．
- 5) TDB-SSOL データベース．
- 6) 桐野文良，大友茂一，小磯良嗣，矢野史子：日本金属学会誌，60(1996)，1251．
- 7) 長谷川直也，小池文人，小西孝弘，中村徳男，新田敦己：日本電子情報通信学会技術報告，MR93-72 (1994)，9．
- 8) H. H.Uhlig,R.W.Revie：腐食反応とその制御（第 3 版），松田精吾，松島 巖訳，産業図書，(1989)，310．