

カセイソーダ溶液中におけるステンレススチールの耐食性 (第9報)

Fe-Cr-Ni 合金の陽極的挙動に及ぼす炭素の影響 *

崎 山 和 孝
藤 本 正 美

Corrosion Resistance of Stainless Steels in NaOH Solution [9]

Effect of Carbon on the Anodic Behaviour of Fe-Cr-Ni Alloys

Kazutaka Sakiyama
Masami Fujimoto

The effects of carbon content and heat treatments on the anodic behaviour of various stainless steels have been studied. The results obtained were as follows.

- (1) The quenched and the annealed alloys containing less than 0.25% carbon did not dissolve in active state.
- (2) The quenched alloys showed the same degree of Cr^{6+} dissolution as the annealed alloys. Even if the chromium and carbon content increased, Cr^{6+} dissolution did not show a great difference. But, Cr^{6+} dissolution became larger as NaOH concentration increased.
- (3) At the high potential of the oxygen evolution, the dissolution of homogeneous austenitic stainless steels was remarkably smaller than those containing martensitic and δ phases.

1. ま え が き

純鉄に Cr, Ni, Mo の単独および組合せ添加の影響についてはこれまでの実験によって明らかにした。18-8 オーステナイト不銹鋼は結晶粒界に炭化物が析出しやすく、そのため酸性あるいは中性溶液中において粒界腐食を起す欠点を有するが、強アルカリ溶液中においても同様であるか否かを知る目的で各種の Cr-Ni 鋼の陽極的挙動に及ぼす炭素量の影響を調べた。炭素の挙動がわかれば従来いわれている強アルカリ溶液中の不銹鋼の腐食は全面的に進行するかあるいは局部的に進行するかの問題が明白になるものと思われる。

2. 試料および実験法

試料としては15% Cr-8%Ni, 18% Cr-8%Ni および21% Cr-8%Ni の3系統の Cr-Ni 鋼にそれぞれ0.05%, 0.1%, 0.25%, 0.4% Cを配合した合計12種の不銹鋼を用いた。その分析結果は前の報告¹⁾に示し

てある。これら試料について 1100°C で20分保持後水焼入れを行った試料および900°C で5時間焼鈍した試料の陽極分極曲線を測定して析出炭化物の影響を求めた。

3. 実験結果並びに考察

〔I〕実験1

60°および80°C の45% NaOH 中における不銹鋼の陽極分極曲線はそれぞれ図1 および図2 に示すとおりである。図中の実線は焼入試料、破線は焼鈍試料の分極曲線である。これから次のことがわかる。

(1) 焼入試料

いずれの合金も Cr 量が多くかつ8% Ni を含んでいるから不働態化が容易で陽極として動作を始めるとただちに不働態化して活性が現われないので活性状態における炭素の影響は認めることができない。Cr⁶⁺溶解量は炭素量が多くなってもほとんど同じであり、また Cr 量が増すと 15%Cr-8% Ni-Fe 18% Cr-8%

* 1962年10月日本金属学会秋期広島大会に発表

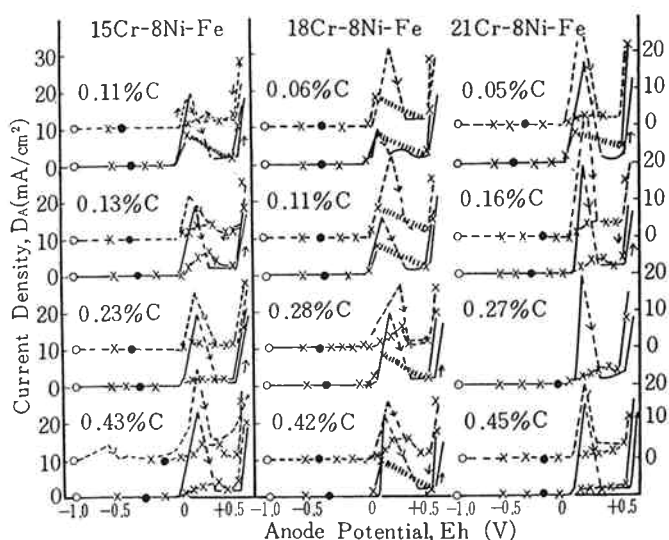


Fig. 1 Anodic polarization curves of Fe-Cr-Ni alloys containing varying amount of carbon in 45% NaOH Solution at 60°C. The full line indicate the alloys quenched in water from 1100°C (left scale), the broken line those annealed at 900°C for 5 hrs (right scale).

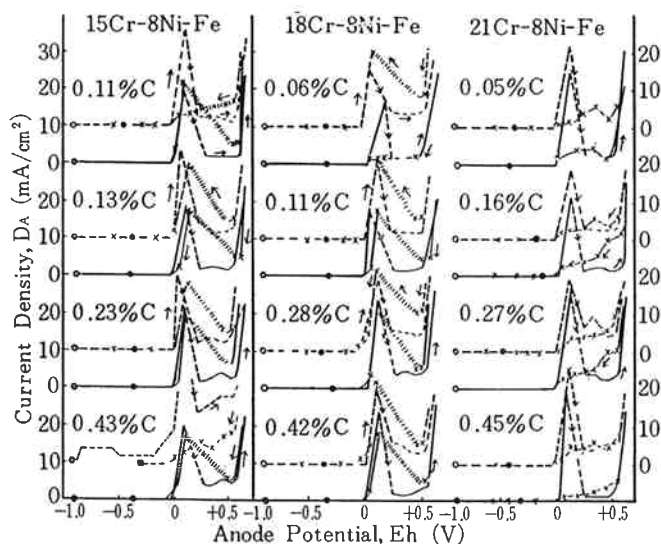


Fig. 2 Anodic polarization curves of Fe-Cr-Ni alloys containing varying amount of carbon in 45% NaOH Solution at 80°C.

Ni-Fe 合金は大体同じ、21% Cr-8%Ni-Fe 合金で少し増加する程度で炭素の影響は認められない。

(2) 焼鈍試料

15%Cr-8%Ni, 0.4% C 合金以外は焼入合金と同様に活性が現われない。しかしすべての合金は高電位から電圧を減少しても活性に戻らず印加電圧を取り除いた後も不動態の電位を保つ。これは活性化作用の炭素以上に Cr の存在が不動態化性を強め、また不動態性を維持する性質を大にするからであろう。Cr⁶⁺ 溶解量は焼入、焼鈍両試料ともほとんど同程度であって著

しい差は認められない。

(3) 60°C および 80°C では Cr-Ni 鋼の陽極的挙動は同じであって温度の影響は見られない。

〔2〕実験Ⅱ カセインソーダの濃度の影響
液温度を 80°C 一定にしてカセイ濃度を 10%, 30%としたときの陽極分極曲線をまとめて示したのが図3および図4である。これと図2の45% NaOHの結果から濃度の影響がわかる。すなわち15% Cr-8%Ni, 0.4% C 合金を除きどの合金も濃度が増加すると活性が現われないが、Cr⁶⁺ 溶解量は著しく多くなる。

〔3〕実験Ⅲ 酸素発生域における陽極溶解量

Cr-Ni 鋼を陽極として 電位+0.5~0.6V に保ち、電流密度 20 mA/cm² で10分間、80°C, 45% NaOH 中において電解を行い陽極溶解量と炭素含有量の関係を示すと図5のごとくである。これによって Cr-Ni 鋼の炭素含有量が増すにつれて陽極の溶解量は次のように変化することがわかる。

(1) 均一なオーステナイト組織の18%Cr-8%Ni 鋼の溶解量は炭素増加に伴ってわずかに多くなる。

(2) オーステナイト相に異相が混在すると炭素量の増加に伴って18% Cr-8%Ni 鋼以上に溶解量の増加をきたす。すなわちマルテンサイト相を含んだ15% Cr-8%Ni 鋼は18% Cr-8%Ni 鋼以上に、δ相を含んだ21% Cr-8%Ni 鋼は一そう著しく溶解量を増す。その増加の様子は0.25% Cまで急激で、それ以上ではほとんど増加しない傾向を示す。

(3) 焼鈍した試料の陽極溶解量は焼入れた試料の溶解量より大きい。21% Cr-8%Ni 鋼について実験後表面状況を観察すると結晶粒界がはげしく侵されているのが認められた。

それゆえ高温高濃度カセインソーダ溶液中における不銹鋼は結晶粒界が選別的に侵される局部腐食の可能性が十分あり、したがって合金中の炭素の含有量ならびにその存在状態に影響を及ぼす熱処理が重要な因子になると思われる。

3. ま と め

18% Cr-8%Ni を中心とした Cr-Ni 鋼に炭素を種々添加してその影響を調べた結果は次のごとくである。

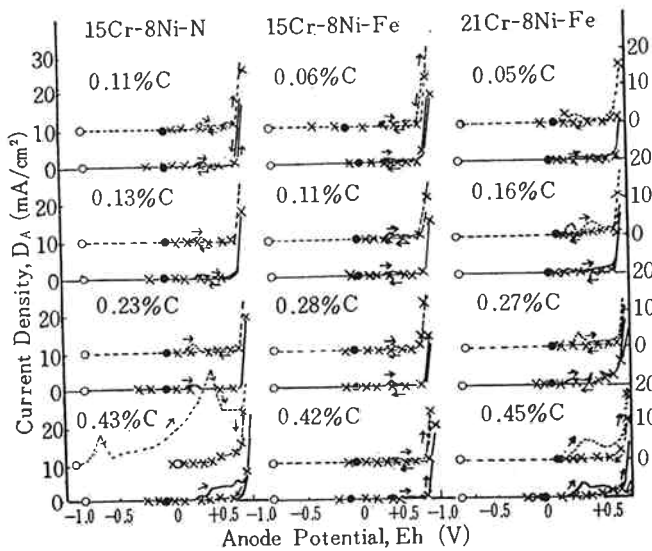


Fig. 3 Anodic polarization curves of Fe-Cr-Ni alloys containing varying amount of carbon in 10% NaOH Solution at 80°C.

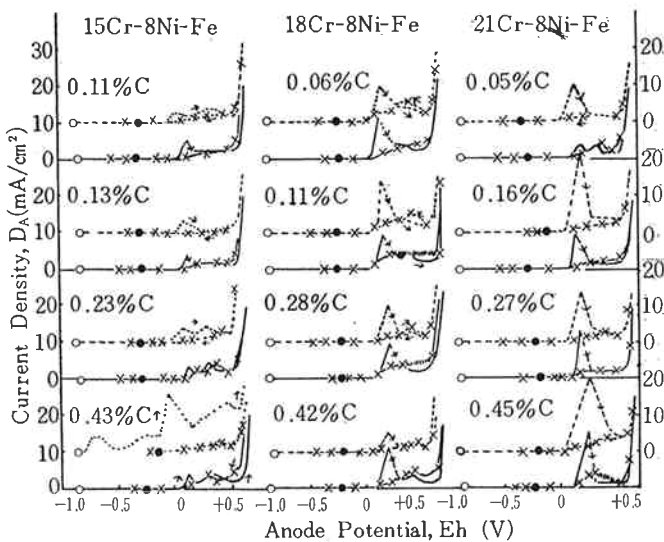


Fig. 4 Anodic polarization curves of Fe-Cr-Ni alloys containing varying amount of carbon in 30% NaOH Solution at 80°C.

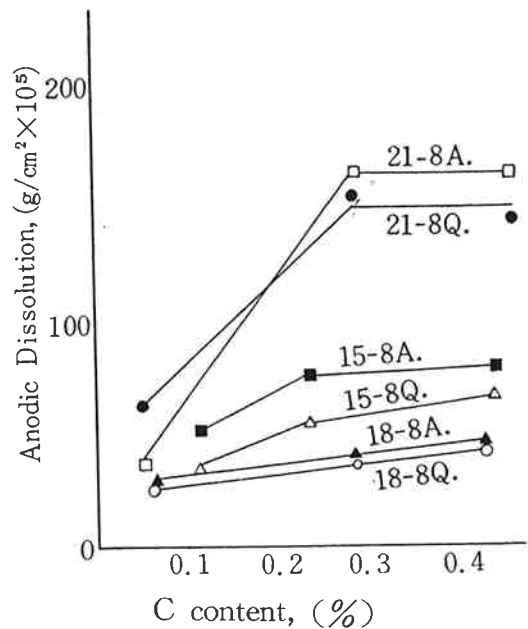


Fig. 5 Relation between carbon content and anodic dissolution.

(1) 焼入試料は活性溶解がなく炭素の影響は認められない。

(2) 焼鈍試料は0.25% Cまで活性が現われない。炭素の多い15%Cr-8%Ni合金ではその影響が現われる。

(3) 焼入、焼鈍いずれの場合も Cr^{6+} 溶解量はほとんど同じで差異は認められない。炭素量が多くなり、Cr量が多くなっても溶解量は余り増加しない。しかしカセイ濃度が濃くなるほど Cr^{6+} 溶解量が多くなる。

(4) 酸素発生の高電位における溶解量は均一なオーステナイト不銹鋼では少く、マルテンサイト相或は δ 相などの異相が混在すると多くなる。その溶解は全面でなく結晶粒界が侵される局部腐食である。

参考文献

(1) 森岡, 崎山: 日本金属学会誌, 19(1955)

732