

## 報 文

マレイン酸水溶液中における鉄の腐食に及ぼす  
Cr, Ni および Mo 添加の影響\*崎 山 和 孝  
林 茂 太 郎Effect of the Addition of Chromium, Nickel and Molybdenum  
on the Corrosion of Iron in Maleic Acid SolutionKazutaka Sakiyama  
Shigetaro Hayashi

The effect of the addition of chromium, nickel and molybdenum as alloy element on the corrosion of iron were studied in maleic acid solution.

It was found that the addition of chromium and nickel had a favorable effect on the diminution of the corrosion of iron and that of molybdenum increased the corrosion in maleic acid solution.

These were compared with the results obtained in concentrated caustic soda and sulfuric acid solutions.

## 1. 緒 言

有機酸溶液に対するステンレス鋼の耐食性に関する知見をうるための初めとしてマレイン酸水溶液を選び、温度あるいは濃度を変えたとき腐食挙動がどのように変化するかを系統的に調べた。

本報告は Fe に加えた Cr, Ni および Mo の単独添加が Fe の分極特性や腐食速度に影響する様子を追究した報告<sup>1)~3)</sup>を総括したものである。報告はこれら添加元素の及ぼす影響については大凡の傾向を述べるにとどめ、それよりもむしろ無機硫酸および濃厚アルカリ溶液中でのこれら元素の挙動との比較検討を主とした。

以下 Cr, Ni, Mo の順に述べる。

## 2. Fe の腐食に及ぼす Cr の影響

5%硫酸および濃厚苛性ソーダ溶液中における Fe-Cr 系合金の分極曲線を定性的に示したのが Fig.1 である。

Fe-Cr 合金は Fe のように過渡的な電流の振動はなく、Cr 量が多いほど不動態化しやすく、また不動態も安定である。しかし不動態化後さらに電位を上げると

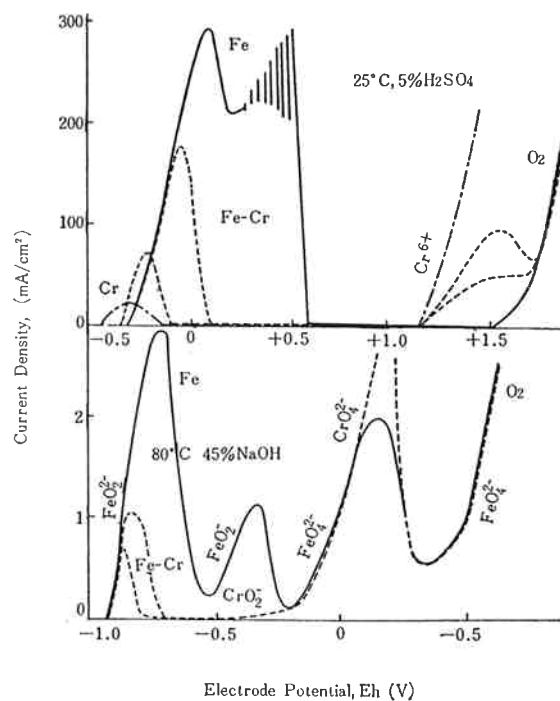


Fig. 1 Schematic diagram of polarization curves for Fe-Cr alloy

\* 日本学術振興会 第97委員会：第3回 腐食防止論文賞受賞記念講演（昭和43年1月，於東京大学学士会館）

$E_h \approx +1.2V$  から  $Cr_2O_7^{2-}$  イオンとして溶出するので Fe に比べると不動態は破れやすい。

つぎに濃厚アルカリ溶液中では Fe は  $-0.9V$  の低い電位から  $FeO_2^{2-}$  イオンとして積極的に溶解し始め、ほぼ  $-0.7V$  において不動態化する。そのときの臨界電流密度は約  $3mA/cm^2$  であって低温硫酸の  $300mA/cm^2$

に比べても非常に小さくアルカリ溶液中の Fe は腐食され難いことがわかる。さらに酸化力を増すと、 $FeO_2^-$  イオン次には  $FeO_4^{2-}$  イオンとして陽極溶解が起った後酸素発生電位に達する。 $+0.5V$  以上においては酸素発生と  $FeO_4^{2-}$  イオンの溶出という両反応によって電流が流れるが、その割合は液濃度と温度に依存する。

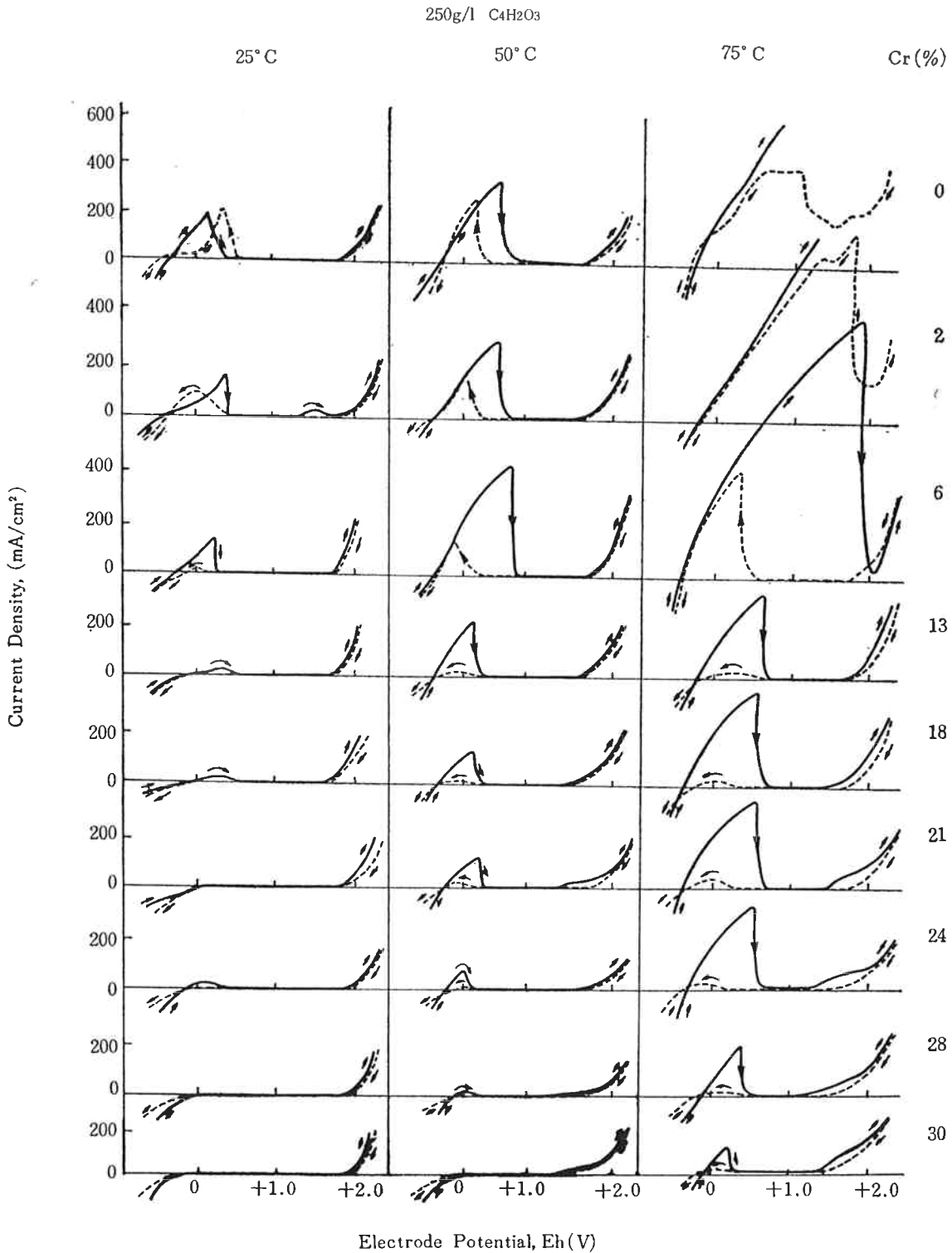


Fig. 2 Polarization curves

これに Cr が加わると不動態化しやすくなり、活性溶解の抑制は著しい。しかし低い酸化状態においても Cr は  $\text{CrO}_4^{2-}$  イオンとして溶出しやすいので不動態域は狭い。

マレイン酸溶液の濃度を 5g/l から 500g/l, 温度を 25°, 50° および 75°C など種々条件を変えて分極曲線の測定を行なった。Fig. 2 はその 1 例である。これから明らかなように、マレイン酸液中の Fe の臨界電流密度は相当大きく溶性溶解しやすい。しかし Cr が添加されると、特に 13% 以上になるとわずかな酸化力でも容易に不動態化するようになる。温度増加は活性溶解を促進する。温度の影響は次の腐食速度の測定からより明白である。すなわち、Fig. 3 は浸漬腐食試験の結果であって温度上昇に伴って腐食速度は対数的に飛躍するので

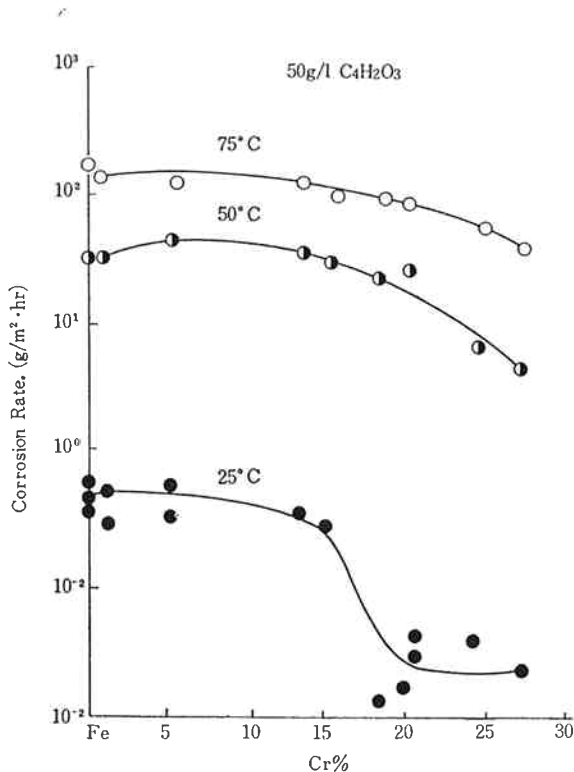


Fig. 3 Corrosion rate-Cr% curves

ステンレス鋼を高温雰囲気、たとえば蒸溜塔とか熱交換器などの材料に使用するさいには危険であり、注意する必要がある。

不動態化の難易は液の温度や濃度だけでなく保持時間によっても変化するものである。マレイン酸、硫酸ならびにアルカリ溶液中で対電流密度と不動態化に要する時間の対数を両軸にしてまとめてプロットしたのが Fig. 4 である。濃厚アルカリ液のときと同様にマレイン酸液中においても Fe の不動態化時間は初電流密度に対して直

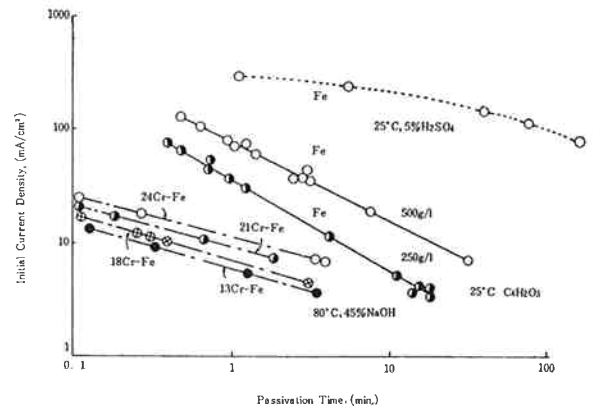


Fig. 4 Relation between passivation time and initial current density

線関係となる。しかし 5% 硫酸溶液では試料を水平にして自然拡散を防止しない限り直線とはならないから、拡散係数と逆比例関係にある粘度でもって説明しようとしても 25°C, 250g/l マレイン酸溶液と 5% 硫酸液の粘度がいずれも 1.5centi poise とほぼ等しいから単純にはできない。

高 Cr-Fe 合金には 475°C 付近に長時間加熱保持すると脆化することが知られている。加熱処理が耐食性に及ぼす影響を明らかにするため 24Cr-Fe および 28Cr-Fe 合金について分極曲線を求め、Fig. 5 のような結果をえた。490°C, 190 時間の焼鈍によって活性溶解がまったく消失する。硫酸ならびに濃厚アルカリ溶液あるいは酢酸、辛酸などの他の有機酸溶液においても活性溶解が減少することは認められているが、マレイン酸におけるほど顕著ではない。これは規則格子生成に原因があるのか、あるいは  $\alpha$  相の分解に基づいて生ずるのか、マレイン酸に限って著しいのかについては現在まだ明らかにしていない。

### 3. Ni の影響について

続いて Ni 添加の影響について述べる。Fig. 6 のとおり硫酸酸性溶液中においては Ni 添加量が増すにしたがって分極性が大きくなり不動態化しやすくなる。Ni 30% 以上の  $r$  相合金の分極性はますます増大する。しかし 60% 以上の高 Ni-Fe 合金は +1.3V 付近から  $\text{Ni}^{3+}$  イオンとして溶出し始めるので不動態は不安定となる。

一方濃厚アルカリ液中でも Ni 増加につれて臨界電流密度の低下が見られ活性溶解が抑制される。Ni のすぐれた特性は高酸化状態において 3% 以上存在すると  $\text{FeO}_2^-$  イオンおよび  $\text{FeO}_4^{2-}$  イオンの溶出が完全に抑制され不動態が広い範囲にわたって保持されることであり、これが耐アルカリ材料として使用される理由である。

75°C, 250g/l, C4H2O3

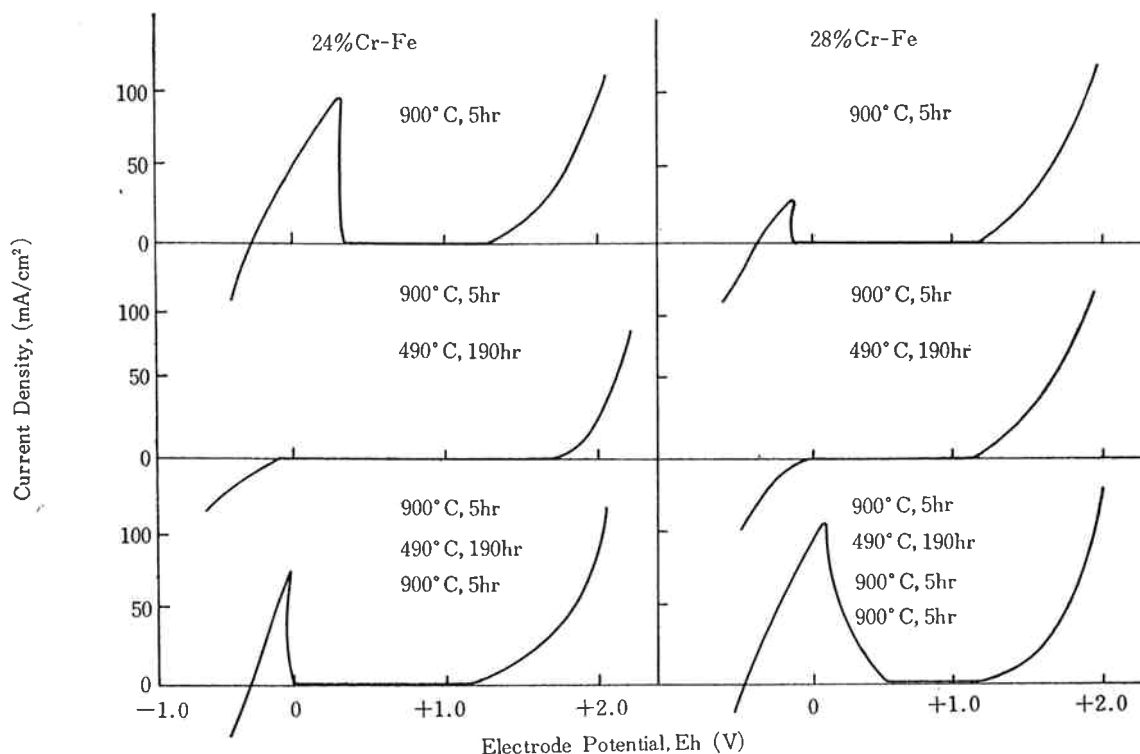


Fig. 5 Effect of heat treatment for polarization curve

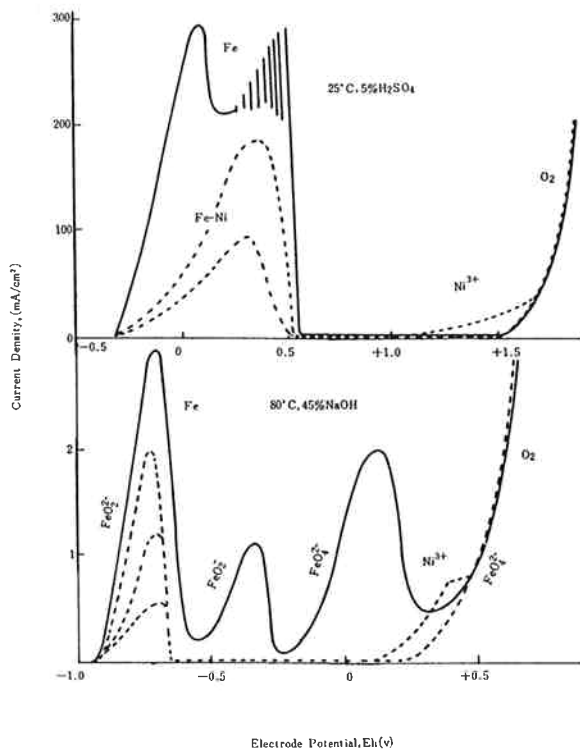


Fig. 6 Schematic diagram of polarization curves for Fe-Ni alloy

100g/l, 25°, 50° および 75°C の各温度のマレイン酸溶液中における Fe-Ni 合金の分極曲線を Fig. 7, 8 および 9 に示す。Ni 増加につれて分極性が増すのは硫酸およびアルカリ液の場合と同様である。Ni24% までの合金に活性曲線が二段に変化するものがあるが、これは合金が二相組織になるためで、12%および18% Ni-Fe 合金の铸造のままおよび鍛造した試料について実験を行ない明らかにしている。電位下降に際して活性化電流が臨界電流密度を越える大きい値を示して硫酸溶液中におけるヒステリシス曲線と異なる。しかし Ni が30%以上の合金になると活性化電流密度は著しく減少して硫酸と同じ挙動を示す。

結局、マレイン酸溶液中の Fe-Ni 合金の活性溶解が Ni 含有量によって変化するのはいは均一組織になるかあるいは  $\alpha+r$  二相組織になるかによって決定せられ試料の受けた熱履歴あるいは加工の大小が重要因子と解せられる。Cr の場合と同様に温度上昇は活性溶解を非常に促進する。これは浸漬試験の結果を示した Fig. 10 から明瞭に認められる。 $\alpha$ 相ならびに  $\alpha+r$  二相領域では Ni 増加につれて腐食量は次第に減少する。そして  $r$  単相の高合金になるとほぼ一定の腐食度となる。Ni 70%前後のバラツキは Fe-Ni 系で76%付近に存在する規

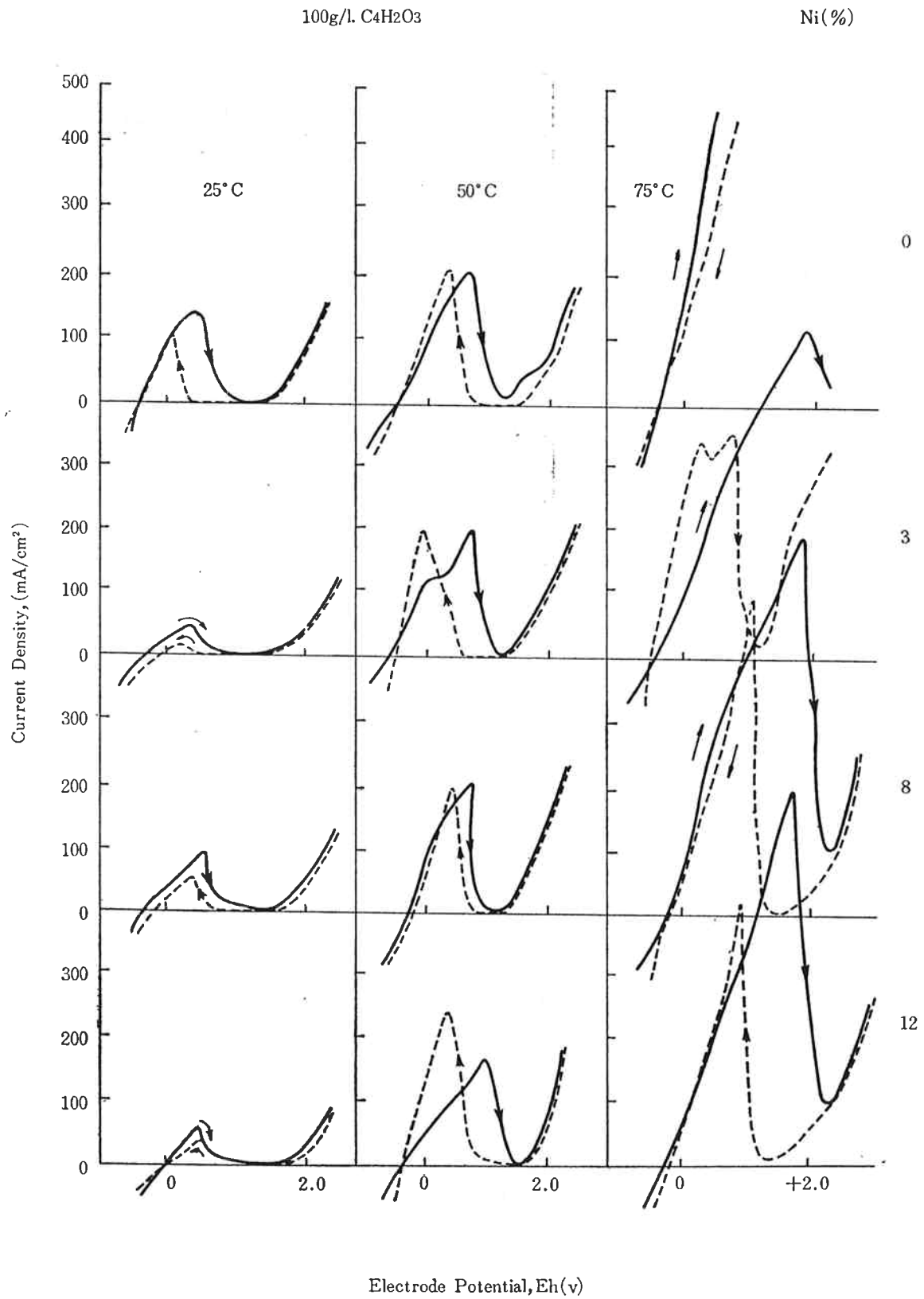


Fig. 7 Polarization curves

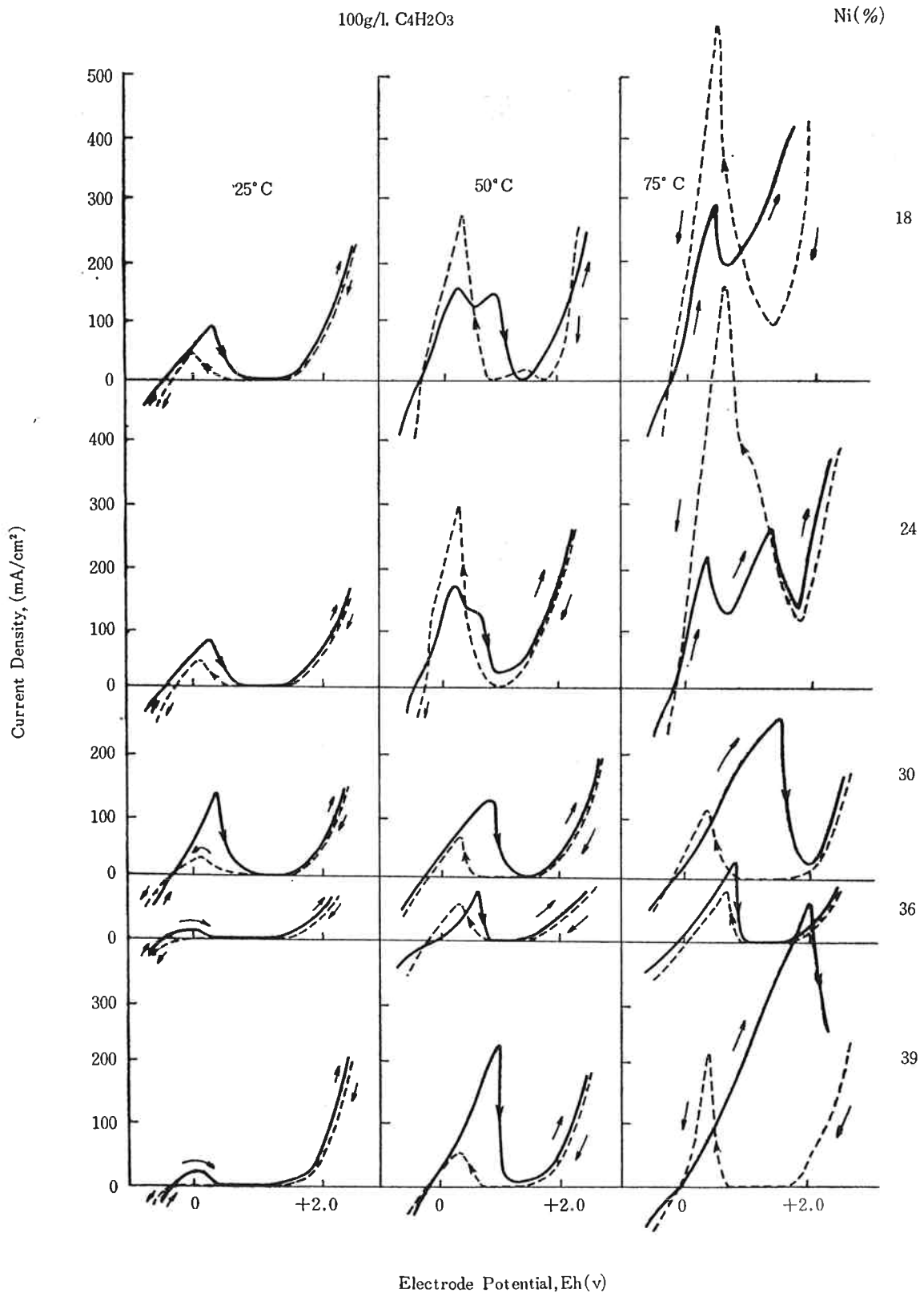


Fig. 8 Polarization curves

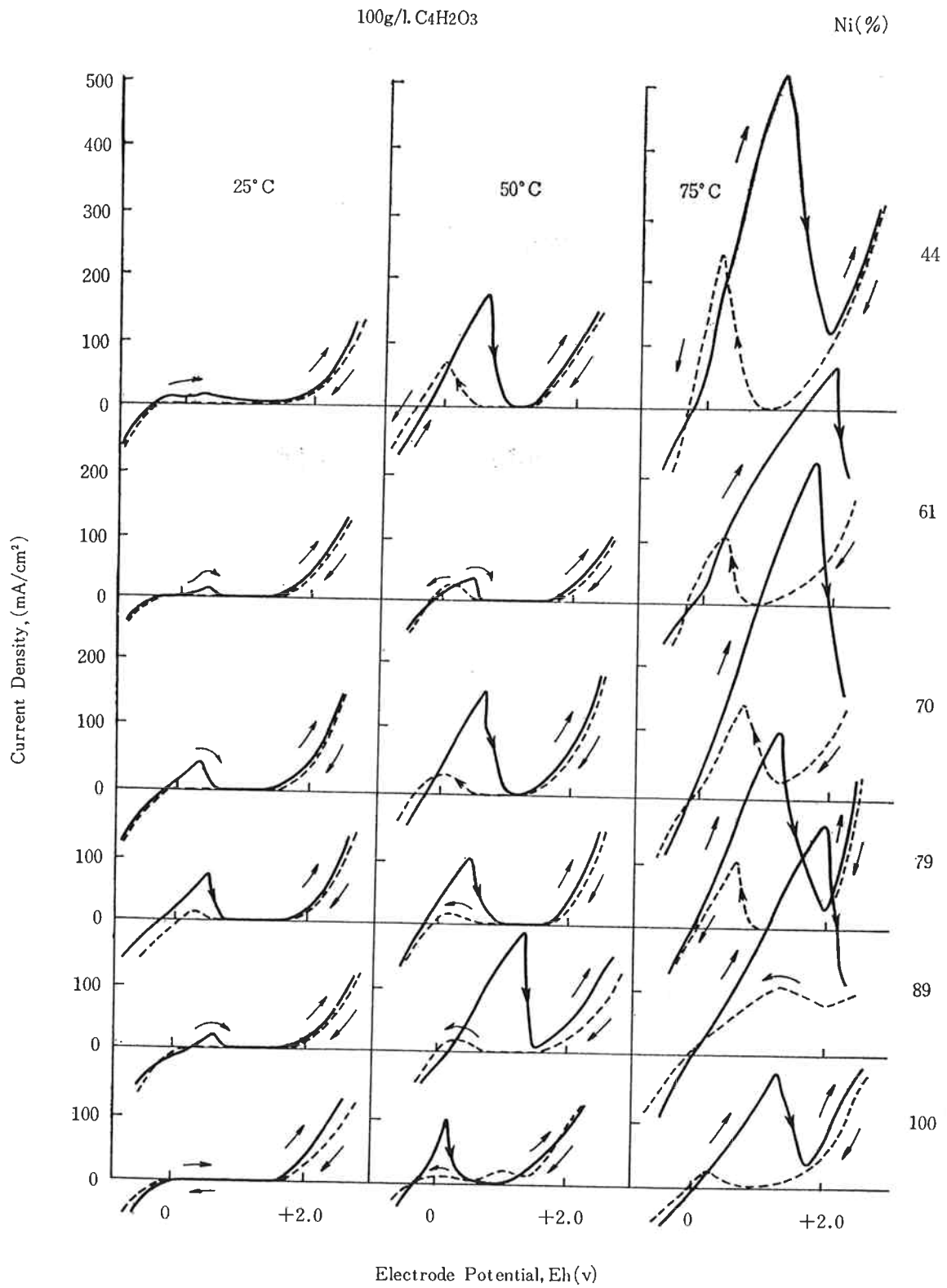


Fig. 9 Polarization curves

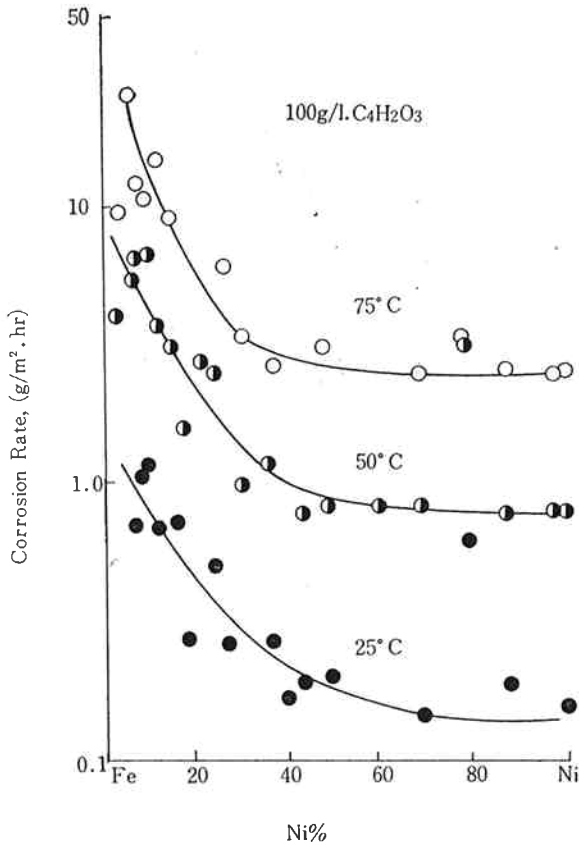


Fig. 10 Corrosion rate-Ni% curves

規則格子, FeNi<sub>3</sub> に原因があると思われる。そこで 450°C で27時間焼鈍処理を行ない分極曲線を測定した結果 Fig. 11 をえた。熱処理によって臨界電流密度は約 1/2 に低下するから金属原子の規則配列が陽極的溶解を阻止する作用を有することは明白である。図の右側には 24Cr-Fe 合金の熱処理結果を比較対照のため再記した。熱処理時間によって、換言すると規則化の程度に応じて分極曲線との関係を知るため処理時間を種々変えて分極曲線を求め、それぞれの臨界電流密度、活性化電流密度その外に硬度を同時にプロットしたのが Fig. 12 である。これによると10時間前後において 70Ni-Fe 合金の硬度が著しく増す。それにつれて臨界電流密度は逆に低下する。しかしそれ以上加熱を行なってもあまり変化は認められない。30時間後に900°C に加熱して規則格子を崩すと硬度減少とともに臨界電流密度は増加する。ところが図示はしてないが Ni 量のさらに多い 79%-Fe 合金では加熱時間を増すにつれて硬度は徐々に増加して明らかに規則化の進行は明らかであるにもかかわらず臨界電流密度は低下しないでわずかではあるが増加の傾向を示す。したがって規則格子と共存する他の相によっては分極曲線の活性溶解が促進する結果を生ずることは興味あ

ることである。以上から Ni70% 前後において腐食度にバラツキを与えたのは規則格子が関与し、その程度も問題になると思う。

#### 4. Mo 添加の影響

硫酸および濃厚アルカリ溶液中における定性的な分極特性を Fig. 13 に示す。

硫酸液中においては Mo は3%まで添加しても純 Fe と大差ないがそれ以上 Mo が多くなると活性溶解がはげしくなり、10%以上の  $\alpha + \text{Fe}_3\text{Mo}_2$  二相域においては  $\alpha$  相と  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  相の溶出電位を異にするため活性曲線は二段に変化する。さらに Mo の多い60%以上の合金は陽極にするとただちに不働態化して活性溶解は現われない。しかし +0.3V 付近から  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  相、純 Mo は +0.5V から  $\text{Mo}^{6+}$  イオンとして溶出するため電流が急増する。

つぎに濃厚アルカリ液では Mo 量が増すにつれて活性溶解もはげしくなる。これは硫酸と同じであるが、 $\alpha + \text{Fe}_3\text{Mo}_2$  二相域の合金では活性曲線の二段の変化が認められないことは異なっている。 $\alpha$  および  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  相の溶解電位にほとんど差がないことに原因している。純 Mo は不働態化性が強く活性的には溶解しない。

マレイン酸溶液の結果を Fig. 14 にまとめて示す。硫酸およびアルカリ液と同じように3%までの Mo 添加はほとんど Fe の分極挙動に変化を与えない。 $\alpha + \text{Fe}_3\text{Mo}_2$  二相合金においては不働態化電位が高く不働態化しがたい。そして 0.1V/30秒の sweep velocity では明白な活性曲線の二段の変化は見られない。Mo の多い  $\delta + \text{Fe}_3\text{Mo}_2$  二相合金および純 Mo になると不働態化は非常に容易である。液温度が50°あるいは70°C に上昇すると不働態化はなくなり溶解のまま酸素発生電位に達する。

硫酸のときと分極挙動に顕著な相違があるのは電位下降時に  $\alpha + \text{Fe}_3\text{Mo}_2$  二相合金の溶解曲線が明らかに二段に変化することである。これは硫酸と同程度の陰極脱脂を行なってもマレイン酸では十分でなくかえって強い酸化雰囲気を経過して初めて金属面が清浄になるので合金の性質が現われたものと推定される。

Fig. 15 は浸漬試験結果である。腐食速度が温度により著しく変化することは Cr あるいは Ni の場合と同様である。Mo 20%-Fe 合金が最も侵される理由を明らかにするため、Mo 飽和  $\alpha$  固溶体として 6%Mo-Fe 合金、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  相には 60%Mo-Fe 合金を試料にして面積比を変化させて接触腐食試験を行ない Mo20% 付近に腐食速度の最高があることから、 $\alpha$  相に  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  相が増す



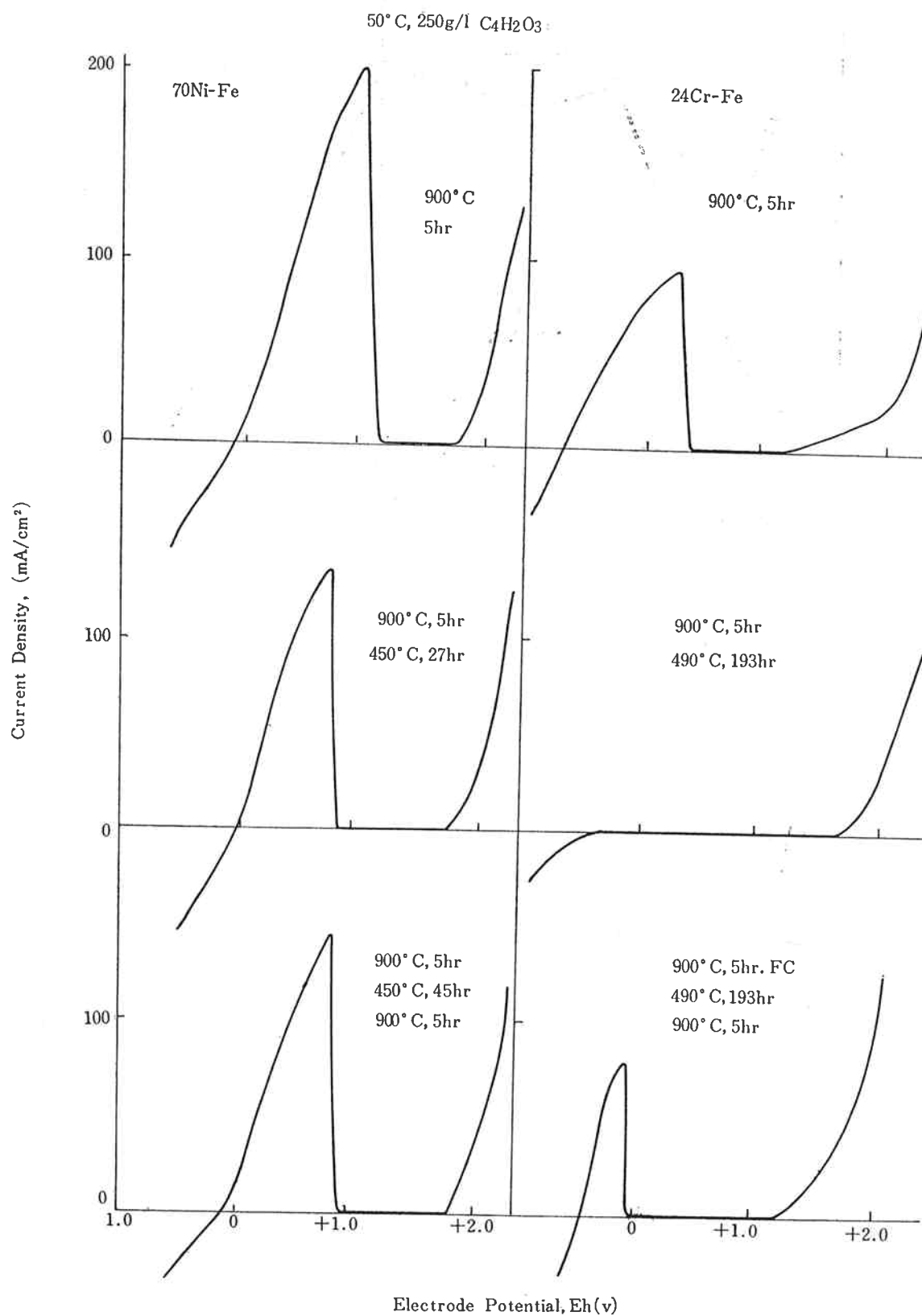


Fig. 11 Effect of heat treatment for Fe-Ni alloy

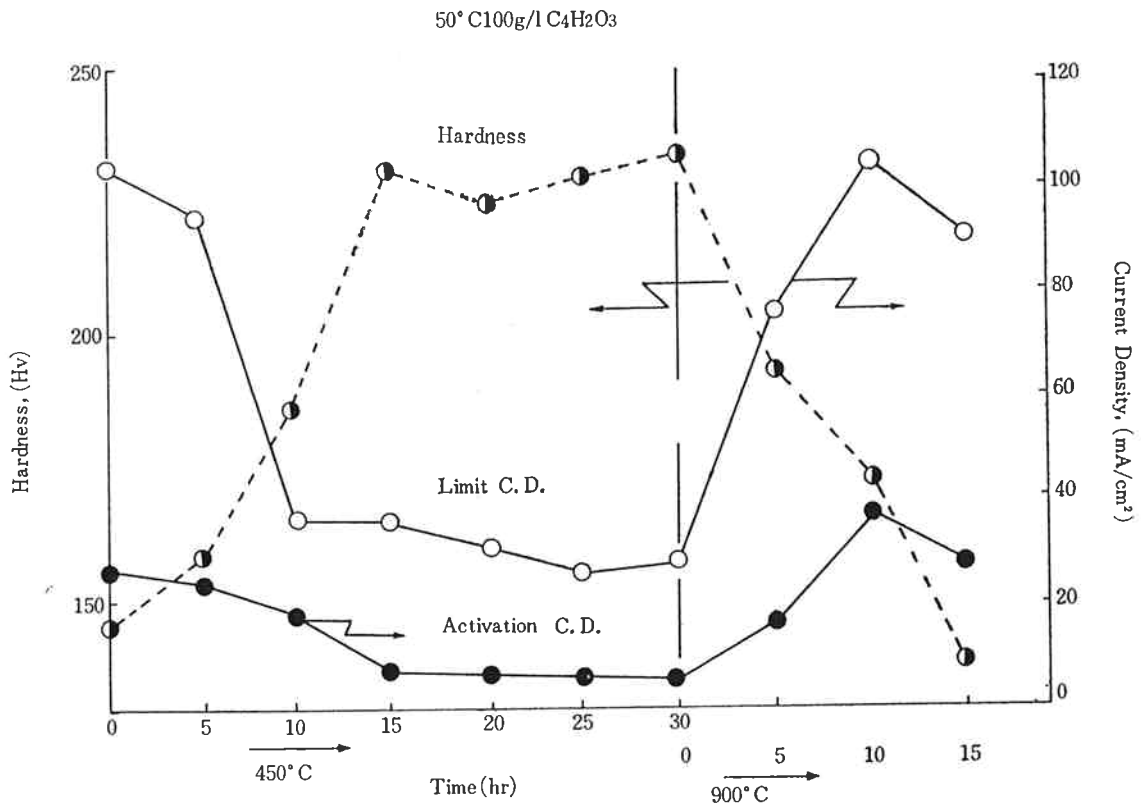


Fig. 12 Relation between heating time and limit and activation current density and hardness

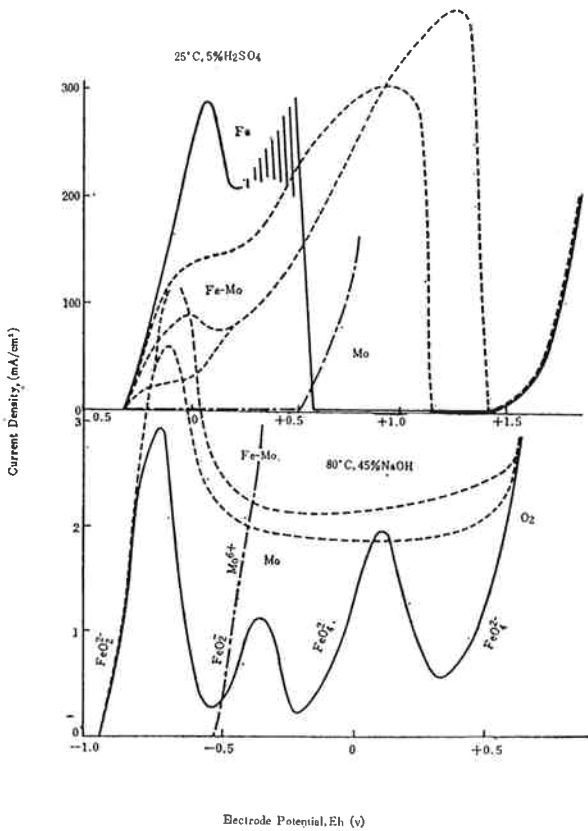


Fig. 13 Schematic diagram of polarization curves for Fe-Mo alloy

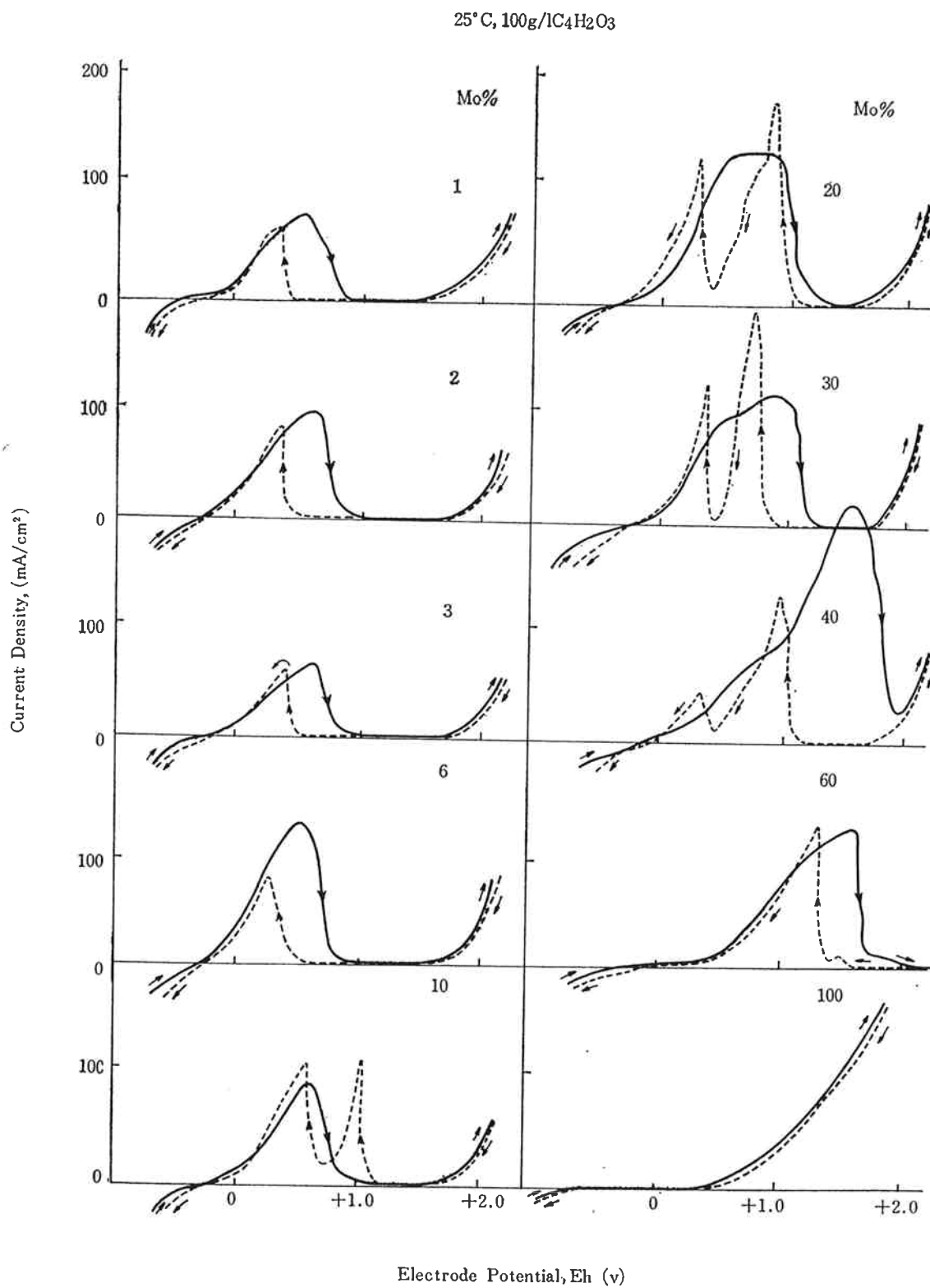


Fig. 14 Polarization curves

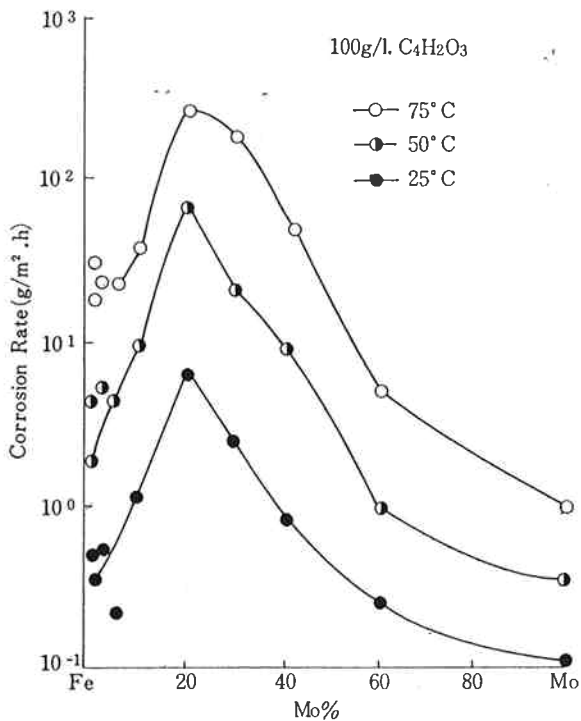


Fig. 15 Corrosion rate-Mo% curves

につれて局部電池の形成が多くなり腐食が促進する。しかし20%を越えると耐食性  $Fe_3Mo_2$  相が多くなるの

で逆に腐食速度は減少すると推定した。

以上からわかるように Mo は Fe に単独添加しても耐食性改善に対して有効ではなく、Cr あるいは Ni との同時添加によって耐食効果を生ずる。たとえば硫酸溶液では Fe-18Cr 合金<sup>4)</sup>に、濃厚アルカリ溶液においては 8~12 Ni-Fe 合金<sup>5)</sup>に Mo 2~3% の添加が非常に有効である。

## 5. 結 言

鉄の分極挙動あるいは耐食性がマレイン酸溶液の温度および濃度によっていかに変化するか、また、Cr, Ni および Mo の単独添加がどのような影響を及ぼすかについて明らかにした。そして硫酸ならびに濃厚アルカリ溶液における結果と比較検討した。

## 文 献

- 1) 崎山, 林; “防食技術”, 13, 252 (1964).
- 2) 崎山, 林; *ibid*, 14, 256 (1965).
- 3) 崎山, 林; *ibid*, 15, 112 (1966).
- 4) 森岡, 崎山; “日本金属学会誌”, 19, 598(1955).
- 5) 崎山, 藤本; “東洋曹達研究報告”, 7, 78, (1963).