有機酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食に関する研究(第5報)

マレイン酸水溶液中における Fe-Cr, Fe-Ni および Fe-Cr-Ni 合金の耐食性に及ぼす Mo 添加の影響*

崎山 和孝** 林 茂太郎**

Studies on the Corrosion of Stainless Steels in Organic Acid Solution (5)

Effects of the Addition of Molybdenum on the Corrosion Resistance of Fe-Cr, Fe-Ni and Fe-Cr-Ni Alloys in Maleic Acid Solution

Kazutaka Sakiyama and Shigetarô Hayashi

Effects of the addition of molybdenum on the corrosion resistance of various alloys were investigated in maleic acid solution. The results were as follows.

(1) The critical current density of Fe-18% Cr alloy is depressed by the addition of molybdenum and this effect is remarkable when molybdenum content is 2%.

(2) Molybdenum added to Fe-18% Cr-(8% and 12%) Ni alloys has a favorable effect for the reduc-

tion of the active dissolution. But this effect is not so much as on Fe-18% Cr alloy.

(3) The polarization behaviour of Fe-(8% and 12%) Ni alloys containing molybdenum does not differ too much from that of Fe-Ni alloy.

(4) When Fe-18% Cr and Fe-18% Cr-Ni alloys contain 2% Mo, the corrosion resistance increases remarkably.

1. 緒 言

マレイン酸水溶液中における Fe の耐食性に対する Mo の単独添加の影響についてはすでに報告¹⁾している。本報告は Cr あるいは Cr, Ni と同時に加えた Mo の影響についての結果である。

2. 試料および実験法

実用ステンレス鋼には Mo を 3% まで含んだものが多いので試料として 18Cr-Fe 合金, 18Cr-8Ni-Fe および 18Cr-12Ni-Fe 合金に加えて考察に便なるように 8Ni-Fe および 12Ni-Fe 合金の 5 系統よりなる鉄系合金に Mo をそれぞれ 1%, 2% および 3% 配合した合計 15 種を選び実験に供した。

液濃度は 100 g/l 一定とし、液温度は 25°C, 50°C および 75°C の三通りである。

分極曲線の測定にはすでに前報²⁾でも簡単ではあるが述べているように、従来の XY レコーダーと並列に特殊 XY レコーダーを設置した。このレコーダーは過大電流はカットできるように、また電流は高感度直流増幅器をととしてレコーダーにはいるようにしてあるので微小電流のわずかな変化でも十分に追跡記録可能である。これ

によって活性から不働態への移行や不働態から活性化への変化、さらに不働態域における電流の大小、振れの様子などがより明瞭となって考察が非常に容易となった。

3. 実験結果ならびに考察

1) Fe-Cr 合金の分極曲線に及ぼす Mo の影響

25°C および 75°C の 100 g/l マレイン酸液中における 18Cr-Mo 合金の分極曲線は図 1 に示すとおりである。なお 50°C の結果は省略した。図から明らかなように Mo 量が 2% のとき臨界電流密度が小さく活性溶解の抑制が最も顕著である。Mo が 3% に多くなると再び臨界電流密度の増加が見られ活性的に溶解しやすくなる。不働態化後さらに電位を上げて行くと、+1.0 V 付近から Cr⁶⁺ イオンとして溶出するため電流が流れるが

図 1 Fe-Cr-Mo 合金の分極曲線

* 昭和 41 年 11 月 16 日第 13 回腐食防食討論会(松山)にて発表

** 東洋ソーダ工業(株)研究部(山口県都濃郡南陽町)

図 2 Fe-Cr-Mo 合金の分極曲線

Mo 2% 以上の合金の溶解量は多い。従って強酸化雰囲気におかれたステンレス鋼の耐食性は Mo の存在量によっては低下することがわかる。

図 2 は直流増幅器を使用して電流を拡大した分極曲線である。2% の Mo を含む 18Cr-Fe 合金は図では明らかでないが $700 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の臨界電流密度で、 -0.1 V の低い電位において不働態化し、不働態電流は $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の小さい値である。また電位下降の場合においては活性化するようなことはなく、 $+0.9 \text{ V}$ の高電位ですでに負電流となることなどから安定なすぐれた耐食性を有すると思われる。

以上のことからクロム系ステンレス鋼の耐食性改善に加えられる Mo 量は 2% が限度であるが、高酸化状態において Cr の 6 価溶出を促進する作用があるからこの点注意しなければならない。

2) 18Cr-Ni-Fe 合金に対する影響

Mo を 1%, 2% および 3% 添加した 18Cr-8Ni-Fe および 18Cr-12Ni-Fe 合金の 25°C および 75°C における分極曲線をそれぞれ図 3 ならびに図 4 にまとめて示す。ところでこの図では Cr および Ni の相互添加作用によって活性溶解電流が非常になくなるため Mo の効果については述べることはできない。そこで直流増幅器

図 3 Fe-Cr-Ni-Mo 合金の分極曲線

図 4 Fe-Cr-Ni-Mo 合金の分極曲線

図 5 Fe-Cr-Ni-Mo 合金の分極曲線

を用いて電流を拡大して示したのが図 5 である。これによると前項の Fe-Cr 合金におけると同様に Mo 2% の添加で臨界電流密度は著しく小さく、不働態域に流れる電流は非常に小さく、また振れもまったく見られない安定な不働態であることがわかる。

次に $+1.0 \text{ V}$ 以上の高電位において Cr の 6 価としての陽極的溶解は Mo 2% 添加した合金が最も少なく $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ から第二段の不働態化を生じて電流は減少し、さらに電位を上げると酸素発生曲線に到達して電流が急増する。この不働態化は黒色被膜の生成が観察されるところから機械的なものであって、濃厚アルカリ溶液³⁾の場合と同様である。これは試験液が硫酸溶液ほど強い酸ではないことに基因するものと思われる。

3) Ni-Fe 合金に及ぼす Mo の影響

Mo を加えた 8Ni-Fe および 12Ni-Fe 合金の分極曲線をそれぞれ図 6 および図 7 に示す。すでに報告⁴⁾したように Ni は Fe の不働態化性には影響はなく分極性を増す元素であるが、12% 程度の添加ではほとんど効果はなくこれに Mo を 3% さらに加えても図のとおり影響

図6 Fe-Ni-Mo合金の分極曲線

図7 Fe-Ni-Mo合金の分極曲線

は認められない。25°C と 75°C の分極曲線を比較すると活性溶解や不働態化電位に関して著しい相違があり、温度の分極挙動に及ぼす影響がこれからよく理解される。

4) 浸漬腐食試験

25°C, 50°C および 75°C の各温度における各系統の合金に加えた Mo 量を横軸、腐食度を縦軸にして浸漬腐食試験の結果をまとめて示したのが図8である。いままで述べた分極特性の結果とまったく同様に、18Cr-Fe, 18Cr-8Ni-Fe および 18Cr-12Ni-Fe 合金においては Mo 添加量が2%のとき腐食速度が最も小さく耐食的であるが、Ni-Fe 系合金では Mo の影響は認められない。

4. 結 論

Fe-Cr, Fe-Ni および Fe-Cr-Ni 合金の耐食性に及ぼす Mo 添加の影響を調べた結果を要約すると次のとおり

○: 25°C, ×: 50°C, △: 75°C

図8 腐食速度

である。すなわち

(1) 18Cr-Fe 合金の不働態化性を増し、不働態を安定にする効果の最も大きい Mo 量は2%である。

(2) 18Cr-Ni-Fe 合金に対しても活性溶解の抑制および不働性に最も効果のある Mo 添加量は同じく2%である。

(3) Ni-Fe 合金の耐食性には Mo の影響はほとんど認められない。

(4) 18Cr-Fe および 18Cr-Ni-Fe 合金の耐食性は Mo 2% 添加のとき最もすぐれている。

(昭和43年2月12日受理)

参 考 文 献

- 1) 崎山, 林: 防蝕技術, 15, 112 (1966)
- 2) 崎山, 林: 防蝕技術, 17, 13 (1968)
- 3) 崎山, 藤本: 東洋曹達研究報告, 7, 78 (1963)
- 4) 崎山, 林: 防蝕技術, 14, 256 (1965)