高温水中におけるアルミナイズド鋼の耐食性

森永 卓一* 高橋 恒夫**
加藤 良雄*** 大森 梧郎***

On the resistance of aluminized steel in high temperature water

(UDC 669.169:669.721.5)

MORINAGA Takuichi* TAKAHASHI Tsuneo**

KATO Yoshio*** OMORI Gorou**

Due to its high anti-corrosion properties under room temperature and also to its high thermal resistance, the applications of aluminized steel has remarkably been increased in recent time. On its resistance to corrosion in high temperature water, however, no study has so far been made. If its high resistance in high temperature water is proved, it is well considered that the aluminized steel will get more promissible as a material for boilers, vessels for some chemicals and others.

In this connection, by use of aluminized steel plates which have deferent chemical compositions, an experiment has been made for studying on their resistance to corrosion in high temderature (250°C) distilled and city water respectively by way of measuring the degree of corrosion, electrode potential, X-ray diffraction and so on.

The findings are as follows:

- 1) The degree of corrosion in primary stage is different according to the chemical composition of base steel.
- 2) The corrosion resistance of the material in the distilled water at 245°C is little different from that in the city water at same temperature.
- 3) The corrosion film formed on the surface of the material is mostly composed of Böhmite ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), but Diaspore ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) is also formed a little both in distilled and city water at the temperature of 245°C.

(Received Dec. 28, 1959)

1. は し が き

アルミナイズド鋼は耐食（常温）および耐熱性に富むためにその用途は近頃拡大しつつある。しかし高温水中における耐食性については検討が行われていない。高温水中における耐食性が良好であるならば、さらに用途は汽罐や化学容器などの構成材として有望になると考えられる。本報告においては種々の化学組成をもつ鋼板にアルミナイズした鋼の高温純水および水道水中における初期の耐食性について述べる。

2. 試 料 の 調 整

母材鋼としては **Table 1** および **Table 2** に示すよう

な化学成分で **Table 1** の母材鋼は0.36mm厚の焼鈍板で、これを巾20mm、長さ80mmの大きさに切断し、また **Table 2** の母材鋼板は巾20mm、長さ50mmの大きさで、いずれも上端部に径2mmの孔をあけて吊りさげ

Table 1 Chemical composition of specimens.

No.	Chemical composition (%)				
	C	Si	Mn	P	S
1	0.10	0.07	0.46	0.068	0.030
2	0.22	0.01	0.52	0.018	0.029
3	0.32	0.06	0.50	0.008	0.034
4	0.50	0.24	0.59	0.013	0.025

* 東京工業大学教授 工博 Prof., Tokyo Institute of Technology, Dr. Eng.
** 東京工業大学 Tokyo Institute of Technology.
*** 信濃大学工学部助教授 Assist Prof., Faculty of Engineering Shishu Univ.

Table 2 Chemical composition of specimens.

Sample	Thickness of sheet	Chemical composition (%)							
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
SUS 3	1.1	0.30	0.65	0.05	0.022	0.010			13.00
SUS 7	0.5	0.05	0.51	1.21	0.017	0.006		9.15	18.65
SK 2	0.889	1.25	0.22	0.39	0.008	0.007			0.34
MSH 1	0.5	0.14	0.44	1.04	0.008	0.010	0.16		
SK 5	0.5	0.86	0.27	0.35	0.010	0.010			
SK 6	0.3	0.73	0.26	0.38	0.007	0.010			
S 55 C	1.33	0.55	0.23	0.61	0.010	0.013			
NTT	0.37	<0.08	4.20	<0.20	<0.020	<0.020			
NTB	0.35	<0.08	1.20	<0.25	<0.020	<0.020			

Table 3 Dipping condition.

No.	Dipping time (sec)	Dipping temperature (°C)	Thickness FeAl ₃ (μmm)
11 21 31 41	5	700	20~30
12 22 32 42	30	700	55~65
13 23 33 43	60	700	70~80

Table 4

Chemical composition of city water (ppm)	
Free CO ₂	7.8
O ₂	6.9
Residual Cl ₂	11.6
SO ₄	16.6
KMnO ₄	0.7
Fe	0.04

られるようにしてある。そして酸洗後、溶剤中に浸漬してからアルミナイズした。調整条件は **Table 1** の母材鋼板については **Table 3** に示す。ここで試料番号の左側の数字は **Table 1** に示した化学組成を表わし、右側の数字はアルミニウム浴中に浸漬した時間などの条件を示している。例えば No. 12 は **Table 1** に示した No. 1 の化学成分の鋼材をアルミニウム浴中に 30 sec. 浸漬したことを意味する。アルミニウムの厚さおよび生成化合物の厚さは溶剤の種類、アルミニウム浴の温度、浸漬時間ならびにアルミニウム浴より鋼板を取出す速さなどに

Table 5 X-Ray diffraction date.

Target, Filter	Cu, Ni
Voltage	40 KVP
Current	20 mA
Scale Factor	16
Count Factor	1
Time Constant	800 CPS
Scanning Speed	1/2° 2θ/min
Chart Speed	1/3 cm/min
Divergence Slit	1
Receiving Slit	0.2 mm
Scatter Slit	1

よつて変化する^{1, 2)}。これらの試料では表面に付着したアルミニウムの厚さは約 20~70 μmm の範囲であつた。また **Table 2** の母材鋼板をアルミナイズした時の調整条件はすべてアルミニウム浴温 700°C で浸漬時間 60 sec. である。

3. 試験方法

試験は腐食量および腐食電位測定、X線回析により行なつた。

高温腐食試験には電熱式加熱により 300 atm まで使用できる容量 1,000cc の不銹鋼製のオートクレーブを用いた。容器の中心部に温度計挿入用の不銹鋼管(径18mm)があつて、この管を支柱として三段に試料を吊り下げるように金具を設けた。このような装置で試料を純水中および水道水中に浸漬した。

高温水中の腐食では温度だけでなく特にその水質が問題になる。本実験においては実験前で純水は比抵抗値 $500 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ のものを、また水道水は **Table 4** に示すような化学成分で、pH 6.73 の水を使用した。

腐食試験温度は 245° および 260° C で加熱し始めて所定

ムを除去して FeAl_3 があらわれた試料ではアルミナイズしたままの試料より幾分腐食量は増加している。すなわちアルミニウムの方が AlFe_3 よりも一応耐食性がよいということが考えられる。この AlFe_3 のあらわれた面は試験後の外観は幾分暗灰色を呈した。これは水道水中に含まれている種々の成分の影響によるものと思われる。245°C の純水中にて前述と同様の試験をした結果を **Fig. 2** および **Fig. 1 (c)** に示す。この場合も **Table 1** に示すような母材鋼ではあまり変化がなく、表面アルミニウムによる保護があることがわかる。また **Fig. 1 (c)** から純水の方が水道水中におけるよりも腐食量が少ないということがわかる。外観的には水道水中の腐食と同様で

あるが幾分明い灰色を呈している。**Table 2** のアルミナイズド鋼を純水中260°Cにおいて腐食試験を行なった結果を **Fig. 3** に示す。この場合は母材鋼により腐食量は幾分変化が認められた。例えば NTT, S55C のアルミナイズド鋼は比較的耐食性は良好であるが SK2 などは劣るようである。これによると Si の含有量の多い母材鋼板のアルミナイズド鋼は耐食性が良好のようであるが、C の含有量の多い母材鋼板ではあまりよくないことになる。これは C および Si のアルミナイズに対する影響と考えられ C はアルミナイズを阻止する働きをなし、Si は FeAl_3 なる化合物の生成を抑制するという結果¹⁾ がアルミニウム表面相に影響して高温水中の腐食に対する優劣を生ずる原因となつているようである。

4.2 腐食電位

腐食電位を測定した結果を **Fig. 4** に示す。NTT および S55C は卑な電位でかつ滑らかな曲線となりアルミナイズ皮膜相が安定であることを示している。これに対して SK5, MSH1 などは初期腐食より安定化するまで比較的長時間を要し、膜の一部分の剥離、生成が繰り返えされながら安定状態になり、SK6 では膜がわずかずつ

(upper) **Photo. 1** Pure aluminium in city water at 245°C.

(lower) **Photo. 2** Sample 31 dipped in city water at 245°C, for 2.5 hr.

(upper) **Photo. 3 (a)** Sample 31 as aluminized in city water at 245°C.

(lower) **Photo. 3 (b)** Sample 31 removed the aluminium coat in city water at 245°C.

(upper) **Photo. 4 (a)**

(middle) **Photo. 4 (b)**

(lower) **Photo. 4 (c)**

Dipped in distilled water at 260°C for 72 hr.

溶出して行く傾向がある。このような結果は高温水中腐食試験の結果と一致している。腐食電位測定の結果からも高ケイ素鋼板の母材にアルミナイズしたものの耐食性がよいことがいえる。

4.3 X線回折

Photo. 1 には純アルミニウムを 245°C の水道水中で生成した表面相のX線回折であり解析の結果はBöhmite ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) と Al の回折のみである。これに対してアルミナイズド鋼の表面アルミニウムの生成物は**Photo. 2** に示すように Böhmite の外に Diaspore ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) が認められた。従来この温度では Diaspore は生成されず Böhmite のみがあらわれるといわれており⁸⁾ アルミナの相転移を考える場合に興味ある事実である。この Diaspore の生成は純水245°Cにおいても認められ中間相 FeAl_3 中の Fe が一種の触媒作用をなすのではないかと考えられる。この Diaspore は長時間の試験後もあまり量的に増加せず、アルミナの初期生成の際のみが問題になるようである。これに対して Böhmite は時間と共にその生成量を増していることが認められた。**Photo. 3 (a)** および **Photo. 3 (b)** は試料31のアルミナイズしたままのものおよびアルミニウム相を除去した腐食試料で**Photo. 3 (b)** では Al の回折線が弱くなっている。腐食生成物はやはり Böhmite と Diaspore とである。**Photo. 4(a)**, **4 (b)** および **4 (c)** は260°C の純水に72 hrs 浸漬したSUS 3, NTB および NTTのX線回

折で Böhmite の生成はX線的にはほぼ同量であるが Diaspore の生成量が異なっている。

5. む す び

以上種々の化学組成をもつ鋼板にアルミナイズした鋼板の250°C近傍の高温純水および水道水中における初期腐食を腐食量、電極電位を測定し、また腐食生成物をX線回折により調べた。その結果次のようなことがわかった。

- 1) 母材鋼の化学組成により初期腐食量および電極電位がことなる。これは母材鋼の化学組成によりアルミナイズの難易さが異なるためである。
- 2) 純水と水道水中とではわずかに耐食性が異なる。これは水質の差によるためである。
- 3) 250°C近傍の水中ではアルミナイズド鋼表面の腐食生成物の大部分は Böhmite ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) であるが Diaspore ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) も生成される。

なお本研究は文部省科学研究費によつたことを付記する。

参 考 文 献

- 1) 森永, 加藤: 日本金属学会誌, **19** (1955), 57.
- 2) 嵯峨, 佐藤: 同上 **21** (1957), 110.
- 3) R. Tertian, D. Papée: J. Chim. Phys., **55**, (1958) 341

軽金属研究会入会手続

軽金属研究会は軽金属(アルミニウム, マグネシウム, チタニウム等)事業に關歴又は關係ある個人は誰れでも入会できます。会員は「軽金属」に投稿し無償頒布を受け各種会合催し物にも出席出来ます

御希望の方は, (1)氏名, 生年月日, (3)自宅, (4)勤務先の住所, 名称, 地位, (5)主な学歴(最終卒業年月)日, 学位称号, (6)主な職歴を記入した入会申込書(様式適宜)に費金600円を添えて御送付下さい。会費は小為替又は振替口座(東京1187番)軽金属協会を御利用下さい。