Fe-Cu-Sb, Fe-Cu-Se, Fe-Cu-Sn および Fe-Cu-As 合金の 硫酸中における電気化学的特性について*

寺 前 章** 門 智** 轟 理 市**

Akira Teramae, Satoshi Kado and Riichi Todoroki: Electrochemical Characteristics of Fe-Cu-Sb, Fe-Cu-Se, Fe-Cu-Sn and Fe-Cu-As Alloy Systems in Sulfuric Acid.

As mentioned in a previous report, antimony, selenium and arsenic were found to be effective elements on corrosion resistance of steel in sulfuric acid together with copper. In order to investigate electrochemically these behaviors of antimony, selenium, arsenic and tin together with copper, the polarization characteristics of these elements were determined by the rotating electrode method in 40% sulfuric acid at 60°C.

As for the individual effect, selenium was more effective and the others were less effective than copper. Selenium inhibited both anodic and cathodic reactions. Anodic inhibition by selenium was accelerated in coexistence with copper, but cathodic reaction was little affected. Antimony and arsenic inhibited the anodic reaction. In coexistence with copper, arsenic promoted the anodic inhibition by copper, but antimony showed the combined effect with copper and inhibited both anodic and cathodic reactions. The effect of antimony was strongest for the corrosion resistance of steel in sulfuric acid. Tin had no effect on polarization characteristics.

(Received April 9, 1968)

I. 緒 言

前報で⁽¹⁾, 重油専焼のボイラ低温部に見られる鋼材の腐食は燃焼ガス中から鋼表面に凝縮する硫酸に起因するものであるから, 比較的濃厚な硫酸中での鋼材の耐食性を検討することにより, 耐硫酸性低合金鋼の化学成分を決定することができることおよび Cu と共存する Sb, Se, As の 3 元素が耐食性を著しく向上させることを明らかにした。

硫酸中の鋼の腐食には Cu の添加が効果的であるが, これは Cu の再析出による Cu 皮膜の抑制による効果と考えられているが⁽²⁾, Cu と共存する Sb, Se, As および Sn の電気化学的特性については明らかにされていないので, 真空溶解により溶製した Fe-Cu-Sb, Fe-Cu-Se, Fe-Cu-As および Fe-Cu-Sn 合金系について分極測定を行ないこれらの合金系の電気化学的特性を検討した。

II. 実 験

1. 供 試 材

前報⁽¹⁾の Table 2 および Table 3 に示した試料を供試材とし Table 1 の Fe-Cu 合金系を比較材としたが, これらを Table 1 および Table 2 に示した。これらの供試材は他の合金元素の影響を少なくするため, Si, Mn などの添加は極力避けたが, Se 合金系については加工性をよく

するため Mn を約 0.3% 添加した。これらの供試材は 10 kg インゴットを鍛造後, 900°C 1 時間熱処理した後, 直径 15 mm の回転電極用試験片を製作した。供試材の金属組織を検討したが, いずれの場合にも各合金元素は粒界析出はしておらず, フェライト中に完全固溶しているものと考えられ, したがって, これらの供試材の腐食挙動に対して金属組織の影響はないものとみなし得る。

2. 実験方法

60°C, 40% 硫酸中のような腐食のはげしい環境では, 通常, 分極曲線の測定に用いられる被覆した板状試料では測定が困難なため, 北大・岡本研究室の考案した回転電極による測定方法⁽³⁾で, Fig. 1 に示した電極セルを用いて分極特性を測定した。試料は直径 15 mm の丸棒にネジ切りをつけて硬質塩化ビニール管にはめ込み, 露出表面積を 4.7 cm² とした。試料の前処理としては, 井 400 エメリ研摩後, 20% 硝酸に 30 秒, ついで, 10% 硫酸に 1 分間浸漬して表面加工層を除去し, 水洗いしてから試験液 (40% 硫酸, 60°C) に浸漬した。試料は 300 rpm で回転させ空気開放下で白金対極との間に定電流源よりアノードおよびカソード電流を印加し, その際の電流値を飽和カロメル電極を参照にして真空管電位計で 15 秒間以内に測定した。

試料の回転速度の影響を見るため, A-4 試料 (0.27% Cu) を用いて, 回転数 50~500 rpm について分極測定を行ない腐食電流を測定した。その結果は Fig. 2 に示してあるが, 100 rpm ではわずかに小さい値を示すが, 200 rpm 以上では腐食電流値にはほとんど変化がないことが確かめられた。

** 富士製鉄株式会社中央研究所 (Central Research Laboratories, Fuji Iron and Steel Co. Ltd., Sagami-hara)

* 耐硫酸性低合金鋼に関する研究 (II), 1967 年 4 月本会東京大会および 1967 年 10 月第 14 回腐食防食討論会に発表

(1) 寺前, 門, 乙黒, 轟: 本誌, 32 (1968), 954.

(2) 遠藤, 森岡: 本誌, 3 (1939), 189.

(3) 岡本, 久保田, 永山: 電気化学, 22 (1954), 8.

またこの実験で用いる 40% 硫酸中でのカソード反応は と見なしうるので、上述のように、空気開放下で 300 rpm 水素の還元反応のみで溶液内の拡散の影響はほとんどない (線速度 23.5 cm/sec) で行なうことにした。

Table 1 Chemical composition of Fe-Cu and Fe-X alloys (X=Sb, Se, Sn, As)

	No. of specimen	Chemical composition						
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Others
Fe-Cu Alloys	A- 1	0.002	0.003	0.001	0.003	0.004	0.002	—
	2	0.002	0.003	0.001	0.003	0.004	0.050	—
	3	0.004	0.006	0.001	0.003	0.004	0.090	—
	4	0.003	0.005	0.001	0.003	0.004	0.27	—
	5	0.003	0.005	0.001	0.003	0.004	0.53	—
Fe-Sb Alloys	B- 1	0.002	0.005	0.001	0.003	0.004	0.01	Sb 0.010
	2	0.002	0.004	0.001	0.003	0.004	0.01	0.035
	3	0.002	0.004	0.001	0.002	0.004	0.01	0.055
	4	0.004	0.004	0.001	0.007	0.004	0.01	0.10
	5	0.001	0.005	0.001	0.007	0.004	0.01	0.29
Fe-Se Alloys	B- 6	0.002	0.004	0.28	0.003	0.005	0.01	Se 0.021
	7	0.002	0.006	0.28	0.003	0.005	0.01	0.036
	8	0.002	0.004	0.28	0.003	0.005	0.01	0.078
	9	0.003	0.003	0.28	0.002	0.006	0.01	0.18
	10	0.004	0.004	0.29	0.006	0.007	0.01	0.35
Fe-Sn Alloys	B-11	0.002	0.003	0.001	0.006	0.005	0.01	Sn 0.051
	12	0.001	0.003	0.001	0.003	0.005	0.01	0.11
	13	0.002	0.004	0.001	0.003	0.005	0.01	0.33
	14	0.002	0.002	0.001	0.003	0.005	0.01	0.47
Fe-As Alloys	B-15	0.002	0.004	0.001	0.003	0.004	0.01	As 0.031
	16	0.002	0.004	0.001	0.003	0.004	0.01	0.077
	17	0.002	0.004	0.001	0.012	0.002	0.01	0.236
	18	0.002	0.003	0.001	0.006	0.003	0.01	0.382
	19	0.002	0.003	0.001	0.005	0.005	0.01	0.500

Table 2 Chemical composition of Fe-Cu-X alloys (X=Sb, Se, Sn, As)

	No. of specimen	Chemical composition						
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Others
Fe-Cu-Sb Alloy	C- 1	0.003	0.003	0.001	0.002	0.005	0.29	Sb 0.011
	2	0.002	0.003	0.001	0.003	0.006	0.31	0.037
	3	0.002	0.003	0.001	0.003	0.006	0.31	0.051
	4	0.001	0.003	0.001	0.003	0.005	0.30	0.096
	5	0.001	0.003	0.001	0.003	0.005	0.31	0.29
Fe-Cu-Se Alloys	C- 6	0.002	0.006	0.29	0.002	0.007	0.31	Se 0.020
	7	0.002	0.005	0.29	0.002	0.005	0.30	0.032
	8	0.003	0.005	0.30	0.002	0.005	0.30	0.070
	9	0.003	0.004	0.28	0.002	0.005	0.30	0.12
	10	0.006	0.004	0.29	0.002	0.006	0.30	0.35
Fe-Cu-Sn Alloys	C-11	0.001	0.003	0.001	0.002	0.005	0.29	Sn 0.052
	12	0.002	0.003	0.001	0.002	0.005	0.28	0.11
	13	0.001	0.003	0.001	0.003	0.005	0.30	0.30
	14	0.001	0.003	0.001	0.003	0.005	0.31	0.51
Fe-Cu-As Alloys	C-15	0.002	0.002	0.001	0.003	0.005	0.29	As 0.038
	16	0.002	0.002	0.001	0.003	0.005	0.29	0.084
	17	0.002	0.005	0.001	0.003	0.005	0.32	0.221
	18	0.002	0.003	0.001	0.003	0.005	0.32	0.369
	19	0.002	0.004	0.001	0.003	0.003	0.33	0.498

Fig.1 Electrolytic cell

Fig.2 Effect of the number of rotation on the corrosion current of specimen in 40% sulfuric acid at 60°C (specimen : A-4)

III. 実 験 結 果

40% 硫酸中, 60°C で定電流法によりアノード・カソード分極特性を測定したが, まず浸漬時間の測定値におよぼす影響を検討するため, 0.3% Sb, 0.3% Cu+0.3% Sb, 0.35% Se, 0.3% Cu+0.35% Se, 0.5% Sn, 0.3% Cu+0.5% Sn など各合金系のうちもつとも合金元素量の多い試料について, 浸漬後, 1, 3, 5, 10, 20, 30 および 60 分分極特性を測定した。その結果, Fig.3 に示したように, 0.3% Cu+0.3% Sb, 0.3% Cu+0.35% Se は変化が大きく, 浸漬直後は腐食電流が大きいが速かに減少し, 10 分以後では一定値となる。とくに, 0.3% Cu+0.3% Sb の変化が著しいがその他の試料は変化が少ない。また, 0.3% Sb, 0.5% As, 0.5% Sn は腐食電流が大きく時間変化がほとんどないので Fig.3 には記載しなかった。

以上の結果から, 各試料について浸漬 60 分後に測定した分極曲線の結果を図に示すことにした。

Fig.3 Effect of immersion time on corrosion current (C 5 : 0.3% Cu+0.3% Sb, B 10 : 0.35% Se, C 10 : 0.3% Cu+0.35% Se, C 14 : 0.3% Cu+0.5% Sn, C 19 : 0.3% Cu+0.5% As)

Fig.4 Polarization curves of Fe-Cu alloys. Cu% (A1 : 0.002, A2 : 0.05, A3 : 0.09, A4 : 0.27, A5 : 0.53)

1. Cu の効果について

Cu のみを含有する試料 A-1~A-5 についての測定結果を Fig.4 に示す。Williams らの研究⁽⁴⁾では, Cu の効果はカソード反応の抑制としているが, 本実験では図に示されているようにアノード反応の抑制が大きく, カソード反応はほとんど影響されていない。したがって, Evans らが述べているように鋼中の Cu はアノード分極に影響を与えられ。

2. Sb の効果について

Sb 単独の効果は Fig.5 に示したように, アノード抑制であるが, Cu と共存する場合には Fig.6 に示したように, C-1~C-5 の比較から, アノード反応もさらに抑制されるが, カソード反応が抑制されている。Fig.7 に分極特性におよぼす Sb, Cu の効果を示したが, この図の B-1 と B-5 および C-1 と C-5 との比較から, Sb は Cu と共存すると, アノード反応の抑制については単独添加の場合と同様であるが, とくに, カソード反応を大きく抑制することがわかる。

(4) E. Williams, M.E. Komp : Corrosion, 21 (1965), 9.

3. Se の効果について

Se 単独の効果は Fig.8 に示したように、他の Sb, As,

Fig.5 Polarization curves of Fe-Sb alloys. Sb% (B1: 0.01, B2: 0.035, B3: 0.055, B4: 0.10, B5: 0.29)

Fig.6 Polarization curves of Fe-Cu-Sb alloys. 0.3% Cu+Sb% (C1: 0.01, C2: 0.037, C3: 0.051, C4: 0.096, C5: 0.29)

Fig.7 Effects of antimony and copper on polarization characteristics (B1: 0.01% Sb, B5: 0.29% Sb, C1: 0.3% Cu+0.01% Sb, C5: 0.3% Cu+0.29% Sb)

Sn などより抑制作用が大きく、アノード・カソード両反応が抑制される。Fig.9 に Cu 共存時の結果を示したが、単独の場合ほど抑制作用は大きくはないが、アノード反応の抑制が見られる。Fig.10 に両者を比較してあるが、Se 単独の効果が大きくて Cu との相乗作用は明確ではない。

4. As の効果について

Fig.11 に As 単独の効果を示してあるが、As 量の増加

Fig.8 Polarization curves of Fe-Se alloys. Se% (B6: 0.021, B7: 0.036, B8: 0.078, B9: 0.18, B10: 0.35)

Fig.9 Polarization curves of Fe-Cu-Se alloys. 0.3% Cu+Se% (C6: 0.020, C7: 0.032, C8: 0.070, C9: 0.12, C10: 0.35)

Fig.10 Effects of selenium and copper on polarization characteristics (B6: 0.02% Se, B10: 0.35% Se, C6: 0.3% Cu+0.02% Se, C10: 0.3% Cu+0.35% Se)

につれてアノード反応抑制の効果が見られる。Cu と共存する場合を Fig.12 に示したが Cu によるアノード反応抑制の上にさらに As の抑制効果が重畳される。Fig.13 にこの As の重畳効果を明確にするため、0.03% および 0.5% As についての測定値をまとめて示してある。

5. Sn の効果について

Fig.14 に示したように, Sn の抑制作用は単独でも Cu

は Cu と共存する場合の Sb, Se, As, Sn の効果を示したものであるが, 前報で述べた浸漬試験の結果 (前報 Fig.3 お

Fig.11 Polarization curves of Fe-As alloy. As% (B 15 : 0.031, B 16 : 0.077, B 17 : 0.236, B 18 : 0.382, B 19 : 0.500)

Fig.12 Polarization curves of Fe-Cu-As alloys. 0.3% Cu+As% (C 15 : 0.038, C 16 : 0.084, C 17 : 0.221, C 18 : 0.369, C 19 : 0.498)

Fig.13 Effects of arsenic and copper on polarization characteristics (B 15 : 0.031% As, B 19 : 0.500 % As, C 15 : 0.3% Cu+0.38% As, C 19 : 0.3 % Cu+0.498% As)

共存時でも見られない。Cu 共存時にカソード反応に差異があるが, Sn の作用によるものかどうかは明らかでない。

上述の Fig.4~Fig.14 に示した分極曲線から腐食電流を求め添加元素の含有量と腐食電流との関係を Fig.15 および Fig.16 に示した。Fig.15 は単独添加について, Fig.16

Fig.14 Polarization curves of Fe-Sn and Fe-Cu-Sn alloys. Sn% (B 11 : 0.051, B 12 : 0.11, B 13 : 0.33, B 14 : 0.47) 0.3% Cu+Sn% (C 11 : 0.052, C 12 : 0.11, C 13 : 0.30, C 14 : 0.51)

Fig.15 Individual effects of alloy elements on corrosion current of alloys in 40% sulfuric acid at 60°C

Fig.16 Effects of alloy elements in coexistence with copper (0.3%) on corrosion current of alloys in 40% sulfuric acid at 60°C

よび Fig.4) とよく一致した傾向を示し, 単独添加の場合には, Se, Cu, Sb, Sn, As の順であるが, Cu と共存する場合のこれらの元素の効果は $Sb > Se > As \gg Sn$ の順であつて Sn の効果はほとんど認められなかつた。

IV. 考 察

前述したように, Williams らの研究⁽⁴⁾によれば, 硫酸中

の鋼の耐食性におよぼす Cu の効果は、カソード反応の抑制によるものとしているが、彼らの測定はカソード分極曲線のみであつてアノード分極曲線の測定はしていない。また従来からよく知られている Evans の研究⁽⁵⁾⁽⁶⁾もアノード分極曲線のみの測定結果から Cu の効果はアノード反応の抑制効果によるものとしていた。著者らのアノードおよびカソード両分極曲線の測定から、鋼中の Cu 硫酸腐食に対する抵抗性は Evans の研究結果と一致して、アノード反応抑制が支配的といえる。

つぎに、Cu と共存する Sb の効果は、アノード反応も抑制するが、カソード反応が抑制されることが特徴的で、Sb を単独に添加した場合に見られるアノード反応の抑制からは容易に推測し得ない Cu-Sb の相乗作用によるものである。

このような Fe-Cu-Sb 合金系の電気化学的特性は、鋼表面に形成されるち密で密着性のよい腐食生成皮膜により、カソード反応が抑制されるものと考えられる。

Se の効果については、単独効果が大きいので、Cu と共存する場合には明白ではなかつたが、アノード抑制反応の方がより大きいようであり、Sb の場合とは腐食抑制の機構が異なるものと考えた方がよい。

As の効果については、Cu と同様、アノード反応抑制が支配的で、Cu の再析出効果と同じく As の再析出によるアノード部分の遮蔽効果によつて十分説明しうる。これは、溶液中に As イオンを添加すると鋼の腐食を著しく抑制しうるによつても理解しうるところである。鋼中の As の耐硫酸性におよぼす効果については最近の小若ら⁽⁷⁾の研

究が知られているが、As の効果は前述したごとく、Cu と共存する場合、付加的に働くから As を添加することは Cu 量を増すのと同じ意味をもつだけのことである。

V. 結 語

耐硫酸性低合金鋼の添加元素として効果的な Sb, Se, As などについて、Sn, Cu とともにその腐食挙動を 60°C, 40 % 硫酸中で回転電極法により分極特性を測定した結果、

(1) 耐硫酸性に効果のある元素は、Sb, Se, As であり、単独添加の場合と Cu 共存の場合とはその挙動は異なる。すなわち、単独作用では、Se の効果は Cu よりも強く、As, Sb は Cu よりも劣るが、Cu と共存する場合には Sb の作用は最も大きく、分極特性もアノード・カソード両反応の抑制が認められた。

(2) Se は単独効果が大きく、アノード・カソード両反応の抑制が見られるが、Cu 共存時にはさらにアノード反応は抑制されるが、カソード反応抑制の効果は弱く Sb の場合とは異なる。

(3) As はアノード反応を抑制し、Cu 共存時でも Cu のアノード反応の抑制をさらに助長することから、Cu と同様再析出によるアノード部分の遮蔽効果により耐食性の向上をもたらすものと考えられる。

(4) Sn の効果は、単独添加の場合では 0.05% 以上、および Cu 共存時には Sn 添加の効果は電気化学的にも認められなかつた。

ことなどが明らかとなり前報⁽¹⁾で述べた硫酸浸漬試験の結果とよく一致する。

本研究遂行にあたり種々御指導いただきました北海道大学工学部 岡本 剛教授ならびに東京大学工学部 久松敬弘教授に深甚の謝意を表します。

(5) U.R.Evans: *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Arnold Ltd. (London), (1960), 315, 878.

(6) U.R.Evans: *An Introduction to Metallic Corrosion*, Arnold Ltd. (London), (1960), 56.

(7) 小若, 諸石, 室谷: 1966 年 4 月本会東京大会講演概要, p.84.