塩酸水溶液中における金属クロムの耐食性に及ぼす 合金添加元素の効果*

加 藤 雅 敏** 榊 孝**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 1 (1992), pp. 74-80

Effect of Alloying Elements on Corrosion Behaviour of Cr in HCl Solutions*

Masatoshi Kato** and Takashi Sakaki**

The corrosion behaviour of chromium-base alloys in HCl solutions with a concentration of more than 10% was investigated by measurements of the polarization curves, the change in corrosion potential with time and the average corrosion rate in the temperature range between room temperature and the boiling point.

The corrosion resistance of chromium-base alloys was improved by adding noble metals such as palladium and ruthenium. From the immersion test it was shown that the chromium-base alloys containing more than 0.05 mass% palladium and more than 0.2 mass% ruthenium revealed high corrosion resistance. The addition of molybdenum also improved the corrosion resistance, but its effect was smaller than that of the additions of palladium and ruthenium, even if about 10% molybdenum was added to the alloys.

The additions of palladium and ruthenium to chromium increased the cathodic current, and decreased the anodic dissolution current as the Cr^{3+} or Cr^{2+} ion in the active state. Accordingly the corrosion potential of the alloys shifted to the noble direction and the alloys were easily passivated.

The effect of the palladium and ruthenium additions on the corrosion behaviour of chromium is therefore caused mainly by cathodic depolarization.

(Received July 26, 1991)

Keywords: corrosion, chromium, chromium based alloy, HCl, electrochemical behaviour

I. 緒 言

金属 Cr は難加工性のため純金属としての使用が制限されてきたが、近年、高純度化粉末製造技術や圧延法の改良、あるいは新しい加工技術の開発により各種形状の加工材が開発されるに至った⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。

かような金属 Cr の耐食性、耐高温腐食性に関しては不明な点が多く、著者らは、一連の研究を高温ガス、熔融塩あるいは各種水溶液等の種々の環境で行ってきた⁽¹⁾⁻⁽³⁾⁽⁷⁾。

それによると金属 Cr は従来の低品位金属 Cr とは異なり有機酸等の還元性の酸においても高い耐食性を有する⁽⁸⁾。また、一般的に Cr めっき等が激しく腐食されると言われる塩酸あるいは硫酸中においても金属 Cr は、高い自己不働態化能力を有し、低温低濃度の環境中であればほとんど腐食を受けないことを明らかにした。しかしながら、高温あるいは高濃度の非酸化性酸環境になると、高純度金属 Cr であっても自己不働態化能力を失い水素発生を伴った激しい全面腐食を受ける⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。

本研究は、金属 Cr が全面腐食される高温高濃度の塩酸

水溶液環境において Cr の耐食性におよぼす合金添加元素の効果、また、その機構について調査、考察したものである。

II. 実 験 方 法

試料としては、Table 1 に示すような純 Cr 板材および Pd, Ru, Mo 等を種々添加した Cr 基合金を用いた。これらの試料は、Ar 雰囲気炉による高周波溶解法によって作製し、熱処理を行うことなく鑄造組織のまま所定の寸法に切出した。また、比較材料として真空溶解鑄造後に圧延処理を施した Fe-30Cr 合金ならびに市販の Ti 板(神戸製鋼製 KS50)を用いた。

浸漬試験では主に 30 mm × 20 mm × t 3 mm の寸法の試片を使用し、電気化学的測定には、樹脂シールドを施した 10 mm × 10 mm の電極面積を有する電極を用いた。

溶液はすべて特級試薬を用いて調整した。

実験は大気開放系で行った。

Cr 基合金についてはすべてが固溶合金であるため、それら合金の腐食速度は組成値から密度を仮定し、浸漬前後

* 1990年5月腐食防食'90に一部発表

** 東ソー(株)化学研究所 (Chemical Research Laboratories, TOSHO Corp., Yamaguchi)

Table 1 Chemical composition of specimens used. (mass%)

Materials	C	H	O	N	S	P	Si	Al	Pb	Cu	Cr	Fe	Ti	Pd	Ru	Mo
99.73Cr	0.012	0.0005	0.084	0.0048	0.0007	0.0017	0.0400	0.0050	0.0001	0.0011	bal.	0.1200	—	—	—	—
Cr-0.2Pd	0.009	—	0.051	0.0033	0.0001	—	—	—	—	—	bal.	—	—	0.22	—	—
Cr-0.4Pd	0.021	—	0.034	0.0027	0.0001	—	—	—	—	—	bal.	—	—	0.43	—	—
Cr-0.5Ru	0.011	—	0.055	0.0039	0.0001	—	—	—	—	—	bal.	—	—	—	0.50	—
Cr-1.6Ru	0.015	—	0.028	0.0034	0.0001	—	—	—	—	—	bal.	—	—	—	1.64	—
Cr-3Ru	0.009	—	0.045	0.0035	0.0001	—	—	—	—	—	bal.	—	—	—	3.30	—
Cr-5Mo	0.010	—	0.059	0.0041	0.0001	—	—	—	—	—	bal.	—	—	—	—	5.3
Fe-30Cr	0.002	—	—	0.012	0.018	—	—	0.002	—	—	30.43	bal.	—	—	—	—
Ti	—	0.0009	0.108	0.006	—	—	—	—	—	—	—	0.054	bal.	—	—	—

の重量変化より求めた。

金属 Cr の不働態皮膜の安定性を評価する方法としては 0 V(vs SCE) 以上の電位で定電位電解を実施し、電解後、溶液中の Cr 量をフレイムレス原子吸光法により分析定量することにより行った。

合金添加元素を選定するための 1 次評価として、10 mm×10 mm の電極面積を有する金属 Cr と同一電極面積を有する他の有望視される各種金属とのカップリング電位を測定し、その際の貴側への電位シフトの大きいものを合金添加候補材料とした。

各種合金に対する電気化学的な評価として、腐食電位の経時変化および分極曲線を測定した。アノードおよびカソード分極曲線は、SCE を参照極として用い、電位走査法により測定した。電位を $1 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ の掃引速度で貴側および卑側へ印加し、得られた分極曲線より不働態保持電流ならびに活性溶解のピーク電流を実測した。

III. 結果および考察

1. 合金添加元素の検討

金属 Cr は、10% 以下の低濃度塩酸中においてはほとんど腐食しない。しかし、10% 以上の濃度では Fe-30Cr と同様、高濃度塩酸中においては激しく腐食する。このような腐食は前報⁶⁾で示したように金属 Cr が不働態皮膜を保持再生できず活性溶解するためである。

金属 Cr のような不働態化し易い金属では、その不働態皮膜の安定性が耐食性の良否を左右する。そこで、不働態皮膜が安定に保持し得る 0 V(vs SCE) 以上の貴な電位において定電位電解を行い不働態皮膜の溶出量を測定した。

Fig. 1 Relationship between the mass loss and potential in HCl solution. The weight loss was calculated from the amount of dissolved Cr^{3+} and Ti^{4+} .

その結果を Fig. 1 に示す。金属 Cr は Ti に比べると塩酸溶液中での不働態皮膜の溶出量が小さい。このことから不働態皮膜が速やかに再生され安定に存在すれば塩酸中でも十分な耐食性が維持されることが示唆される。金属 Cr に自己不働態化能力を付与するためには、何らかの外的作用を加え、電位を活性領域より貴な状態に移行させることが必要である。Table 2 は、活性溶解している金属 Cr に、金属 Cr と同一電極面積を有する各種金属を接触させた時の混成電位を示す。表からも明らかなように Pt, Pd およ

Table 2 Galvanic potential between Cr and various metals in HCl solution. The ratio of surface area of Cr to the other metal was 1: 1.

Material	99.73 Cr Cast	Cr-Pt	Cr-Pd	Cr-Ru	Cr-Mo	Cr-Ag	Cr-Nb	Cr-Cu	Cr-In
Potential (V vs. SCE)	-0.63	-0.43	-0.46	-0.52	-0.59	-0.62	-0.63	-0.62	-0.70

び Ru は電位を貴な方向へ移行させた。すなわち、これらの元素は他の金属元素に比べ高い電位シフト能力を有し金属 Cr の不動態化能力を高める作用がある。

以上の結果を基に Ru, Pd の 2 元素を添加した Cr 合金を作製し、各種の耐食性評価ならびに電気化学的評価を行った。また、Mo についてもその電位シフト能力は小さいが、一般にステンレス鋼に添加される基本元素として興味深いところから基礎的評価に加えた。

2. Cr-Pd 合金の腐食挙動

298 K で種々の濃度の塩酸水溶液中における Cr-Pd 合金の腐食速度を金属 Cr と比較して Fig. 2 に示す。Pd を 0.2% 添加した合金は金属 Cr が激しく腐食する 10% 以上の濃度の塩酸水溶液中においても十分な耐食性を維持している。腐食速度におよぼす温度の影響を Fig. 3 に示すが、Cr-Pd 合金は金属 Cr に比べるとより高温まで耐食性を維持することが出来る。しかし、Cr-0.2 Pd 合金あるいは Cr-0.4 Pd 合金のいずれにおいても 20% 以上の高濃度塩酸あるいは 373 K 以上の高温域においては金属 Cr と同様に水素発生を伴った活性溶解による激しい全面腐食を受ける。

ここで Pd 添加の効果を定量的に検討するため、合金中の Pd の添加量を種々変化させた時の 323 K 10% 塩酸中における腐食速度を測定した。Fig. 4 には Ti 合金についての結果も併せて示している。Cr 合金は Ti 合金と同様、ある臨界濃度以上の Pd が添加されると腐食速度は急激に減少する。しかし、Pd 添加による防食作用は同一ではない。Pd を添加しない時の金属 Cr の腐食速度は Ti に比べ

ると 100 倍以上の大きな値を示すのに対し、Pd が 0.05% 以上添加された合金においては Cr の方が Ti に比べると 1/100 以上の小さい腐食速度を示す。これらのことから、Cr 合金は Ti 合金に比べると Pd 添加による腐食速度低減の効果が大きく、この環境において、0.05% 程度の極微量の Pd 添加でも金属 Cr の耐食性向上には十分な効果が得られる。

Fig. 3 Effect of temperature on the corrosion rates of Cr-Pd alloys immersed in HCl solution.

Fig. 2 Relationship between the corrosion rates and HCl concentration.

Fig. 4 Effect of Pd content on the corrosion rates of Cr-Pd and Ti-Pd alloys immersed in HCl solution.

3. Cr-Pd 合金の電気化学的挙動

Cr-Pd 合金は金属 Cr に比較すると種々の環境で高い耐食性を保持するが、この高耐食性は、Fig. 5 の 298 K, 10% 塩酸水溶液中における各種金属の腐食電位の経時変化に見られるように、Cr-Pd 合金は長時間にわたり、金属 Pd と同様、安定でかつ貴な腐食電位を維持するためである。これに対し金属 Cr は短時間で電位が卑側に移行し、活性溶解し再び不動態化することはない。そして、図中に示した Cr-0.05Pd 合金の挙動からも明らかなように Pd の添加量の少ない Cr-Pd 合金は自然浸漬状態において浸漬開始直後の初期の腐食電位が不安定であり、 -0.6 V 前後の卑な電位にシフトすることがあるが、活性溶解反応を生じて短時間で再び自己不動態化し貴な腐食電位に復帰し再不動態化する。そしてこの後は長時間にわたり貴な不動態領域の腐食電位を安定に保持する。この Cr-Pd 合金の不動態皮膜の優れた再生能力が高い耐食性を維持する理由の一つと考えられる。

次に塩酸中でのアノード分極曲線を Fig. 6 に示す。金属 Cr は大きな活性溶解のピークを有しているが、速やかに不動態化しその保持電流も小さい。これに対し、Cr-0.2 Pd 合金は、Pd の作用により活性溶解のピーク電流が 1/100 程度に減少し、後に続く不動態化反応も速やかに起こる。不動態保持電流については金属 Cr と同程度の値であり、Pd の作用は金属 Cr の不動態皮膜そのものを改質してはいない。むしろ 0.2 V 付近においては電流値の増加している領域も見られ、見かけ上不動態の安定性は若干低下する。しかしながら、この電流は吸蔵水素の酸化によるものである。これは Fig. 7 に示す掃引開始の電位を -0.5 V と 0 V に変化させて測定した金属 Pd のアノード分極曲線の相違からも分かる。 -0.5 V から電位掃引を開始し、カソード反応により十分な水素発生を行わせた金属 Pd はカソード領域で水素吸蔵反応を生じ、これにより吸

蔵された水素が水素イオンに酸化され、0 V 以上の貴な電位領域においてアノード電流を生じる。この反応により Cr-Pd 合金の見掛けの不動態保持電流が大きくなる。

次にカソード領域での Pd の効果は、水素発生過電圧を低下させ、カソード電流を増加させる。このため、見掛け

Fig. 6 Polarization curves of various metallic materials in HCl solution.

Fig. 5 Change in the corrosion potential with time in HCl solution.

Fig. 7 Polarization curves of Pd in HCl solution. The starting potentials for the sweep were changed from 0 V (—) to -0.5 V (---).

の活性溶解領域での電流値が下がるカソード復極剤として作用している。

以上のように金属 Cr に添加される Pd の作用は、主にカソード復極剤的役割を有し、電位を貴に移行させることにより、不働態化能あるいは不働態皮膜の再生能力を高めていると言える。

4. Cr-Ru 合金の腐食挙動

Pd の効果に続き、次に Ru の効果について述べる。

Fig. 8 は 10% 塩酸中における Cr-Ru 合金の腐食速度である。

金属 Cr は本環境下で激しく腐食されるが、Cr に 0.5% Ru を添加すると常温から 373 K までの広い温度範囲において全く腐食されなくなる。1.6% Ru 合金では、さらに耐食領域が高温側まで広がる。Fig. 3 に示した Cr-0.4 Pd 合金の耐塩酸性と Cr-0.5 Ru 合金を比較すると、その耐食領域は Ru 合金の方が高温側側へシフトし、金属 Cr の耐食性改善効果は Ru の方が大きいと言える。

さらに Ru 添加の効果を明らかにするため Ru 添加量を種々変化させた合金試料を作製し、10% 塩酸水溶液中における浸漬腐食試験を行った。

Fig. 9 から明らかのように、373 K においては 0.5% 以上の Ru 添加、393 K においては 1.2% 以上の Ru 添加により著しく耐食性の向上がみられる。しかしながら、塩酸濃度が 15% 以上になると 393 K では Ru を添加しても、もはや耐食性改善を期待することはできない。また、373 K において塩酸濃度を種々変化させた際の Cr-1.6 Ru 合金は、塩酸濃度が 15% を越えると腐食速度の急激な上昇

Fig. 8 Effect of temperature on the corrosion rates of Cr-Pd alloys immersed in HCl solution.

Fig. 9 Effect of Ru content on the corrosion rates of Cr-Ru alloys immersed in HCl solution at various temperatures.

を生じることが分かる。このような高塩酸濃度領域では Cr_2O_3 自身が化学溶解するといわれており、Cr ならびに Cr を基とする合金での耐食限界と位置付けることができる。

5. Cr-Ru 合金の電気化学的挙動

まず初めに金属 Cr, Cr-0.5 Ru 合金および金属 Ru の 10% 塩酸中における自然浸漬電位の経時変化曲線を Fig. 10 に示す。金属 Ru の浸漬電位は 0.5 V 以上の貴な電位を有する。このため、Cr-0.5 Ru 合金は金属 Cr とは異なり、比較的安定な 0.2 V 以上の貴な電位を示す。この Cr-0.5 Ru 合金の値は Fig. 5 に示した Cr-Pd 合金系より

Fig. 10 Change in the corrosion potential with time in HCl solution.

Fig. 11 Polarization curves of Cr and Cr-Ru alloys in HCl solution.

も貴であり、金属 Cr の不動態化能力を付加するためには Ru を添加する方が有利であると言える。

次に、Cr-0.5 Ru 合金、Cr-1.6 Ru 合金および金属 Cr のアノード分極曲線を Fig. 11 に示す。0.5% の Ru 添加により金属 Cr の活性溶解の電流ピークは消滅しており、不動態保持電流もきわめて小さい値を示している。Cr-Pd 合金については Fig. 8 に示したように吸蔵水素の酸化に伴う不動態保持電流の増加が認められたが、Cr-Ru 合金では全くみられない。

Ru の添加効果をさらに詳細に検討するために、 -0.3 V と 0.1 V に掃引開始電位を変化させて金属 Ru のアノード分極曲線を測定し、得られた結果を Fig. 12 に示す。金属 Ru は金属 Pd と同様にカソード電流が大きく観測される。このため Cr-Ru 合金のカソード電流も金属 Cr に比べるとはるかに大きく、活性溶解の電流ピークはすべて消滅してしまう。また、金属 Ru は金属 Pd と異なり卑な電位から掃引を開始し、カソード反応を十分に生じさせても水素の吸蔵を生じないため Fig. 12 に示すように 0 V 以上の電位領域において水素の酸化によるアノード電流の増加は見られない。そして、金属 Ru は、Fig. 7 に示した金属 Pd の分極曲線に見られるような 0.5 V 付近からのアノード溶解反応も生じない。このため金属 Ru は 1.0 V 以上の貴な領域までほとんど溶解しない。

金属 Ru は、Fig. 12 に示すように引続き貴な電位領域から卑な方向へと分極させると、 0.3 、 1.0 V 付近にいくつかのカソード電流ピークが観測される。これは、Ru の酸化還元反応が可逆的に 2 段階で生じているためと考えられる。

Fig. 12 Polarization curves of Ru in HCl solution. The starting potentials for the sweep were changed from 0.1 V (.....) to -0.3 V (—).

6. Cr-Mo 合金の腐食挙動

10% 塩酸中における 5% および 10% Mo 添加合金の腐食速度の温度依存性を Fig. 13 に示す。 5% Mo 添加合金は金属 Cr に比較すると耐食性に優れ、高温にも耐えられる

Fig. 13 Effect of temperature on the corrosion rates of Cr-Mo alloys immersed in HCl solution.

ようになる。しかし、350 K 以上になると10%Mo 添加合金でも激しい腐食を生じる。Cr-Mo 合金はMo の固溶量が高く10%添加しても単一固溶合金を得ることが出来、腐食形態としても均一な全面腐食を呈し、選択的な腐食を生じない点では有望な添加元素である。しかしながら、Pd, Ru 等の貴金属ほどの耐食性改善効果は期待できない。

ここでは図示していないが、Mo の添加効果をさらに調べるためにアノードおよびカソード分極曲線を測定した。分極測定の結果から Cr^{3+} または Cr^{2+} としての活性溶解ピークを減少させる作用はあるが、Mo 合金ではPd やRu 合金ほど大きな抑制効果はみられない。ただし、Pd 添加合金でみられたような不働態領域における吸蔵水素の酸化に伴う不働態保持電流の上昇を生じることはない。

IV. 結 論

塩酸中でのCr-Pd, Cr-Ru 合金およびCr-Mo 合金の腐食挙動を調査解析し以下の結論を得た。

(1) Cr はTi に比べると、塩酸中における不働態皮膜の溶出量が少なく、不働態皮膜自体は十分安定である。

(2) Cr は極微量のPd あるいはRu の添加により、活性溶解を生じることなく塩酸中でも安定に不働態化する。

(3) Pd の効果はCr のカソード電流を増加させ、電位を貴に移行させるものであり、不働態皮膜自体の改質には寄与していない。

(4) 金属Cr の耐食性向上のためのRu 添加はPd 以上

の添加効果があり、高温で10%以上の高濃度の塩酸中においても0.5%以上の添加で十分な耐食性を維持する。

(5) 合金添加元素としてRu はPd 同様、金属Cr に対シカソード復極剤として作用するが、ほかに不働態保持電流を低減させる効果がある。

(6) Mo 添加合金も金属Cr の耐塩酸性の向上に寄与するが、Ru に比較するとその効果は小さい。

文 献

- (1) H. P. Martinz, R. Eck, J. Eiter, M. Kato and T. Sakaki: Werkst. Korros., **40**(1989), 715.
- (2) R. Eck, H. P. Martinz, T. Sakaki and M. Kato: Materials Science and Engineering, **A120**(1989), 307.
- (3) 清水要樹, 榊 孝, 加藤雅敏: 東ソー研究報告, **33**(1989), 148.
- (4) 大森正信, 賀屋 章, 原田泰典, 吉田総仁, 伊藤 操: 日本金属学会誌, **52**(1988), 223.
- (5) 原田泰典, 大森正信, 吉田総仁, 伊藤 操: 日本金属学会誌, **53**(1989), 201.
- (6) 原田泰典, 大森正信, 吉田総仁, 伊藤 操: 日本金属学会誌, **53**(1989), 921.
- (7) 吉葉正行, 和田 浩, 榊 孝, 加藤雅敏: 日本金属学会誌, **54**(1990), 794.
- (8) 加藤雅敏, 榊 孝: 日本金属学会誌, **55**(1991), 564.
- (9) 加藤雅敏, 榊 孝: 日本金属学会誌, **55**(1991), 1108.
- (10) 加藤雅敏, 榊 孝: 腐食防食討論会講演集, (1989), 179.
- (11) 加藤雅敏, 榊 孝: 日本金属学会誌, **56**(1992), 67.