金属間化合物 FeAl および FeAl(Cr) の 塩酸水溶液中におけるアノード分極特性

登 丸 雅 英^a, 岡 崎 慎 司^{a,*}

^a横浜国立大学 大学院工学府 (〒 240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

Anodic Polarization Properties of Intermetallic Compounds FeAl and FeAl(Cr) in HCl Solution

Masahide TOMARU^a and Shinji OKAZAKI^{a,*}

^a Graduate School of Engineering, Yokohama National University(79-5, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501)

Corrosion behaviors of intermetallic compounds FeAl and FeAl(Cr) were investigated. Steady-state polarization curves of FeAl and FeAl(Cr) were measured in solutions of various pH (pH 0-3) containing chloride ions. Protective regions were observed for FeAl(Cr), even in the HCl solutions of pH 0 and 1. Furthermore, FeAl(Cr) showed a self-passive state in solutions of pH 2-7. In contrast, FeAl showed no protective behavior in a pH 0 solution. Its self-passive regions were smaller than those of FeAl(Cr). The passive film formed on FeAl(Cr) immersed in 1 M HCl solution for 432 ks caused a shift in the corrosion potential by about 130 mV to the noble direction. The potential width of the protective region increased from 160 mV to 300 mV. Moreover, a considerable decrease was observed in passive current density: more than one order. The passive current density of FeAl(Cr) after long-term immersion in HCl solution was less than that of SUS316 steel. Results suggest that aluminized steel with a coating layer of FeAl(Cr) and appropriate immersion treatment in HCl solution can show high corrosion resistance comparable to that of conventional stainless steels.

Keywords : Intermetallic Compound, Aluminizing of Steel, FeAl(Cr), Anodic Polarization, Corrosion Behavior

1. 緒 言

半導体シリコンウェハの製造において種々の反応性・腐食性高圧ガスが使用されている。不純物の混入や腐食を避けるために容器バルブの材質としては SUS316 や SUS316L が主に用いられている。このバルブを圧力容器に取り付けるための接合ネジ部分には、通常それぞれの材料が凝着しないようにテフロン製のシールテープが巻きつけられる。しかし、熱伝導性が低い上に熱膨張率が大きいうというオーステナイト系ステンレス鋼の特長から、接合時の凝着を 100% 防止することはできていない。シリコングリースをテフロンシールテープの上に塗布することで凝着防止効果を増すことも検討されたが、不純物混入の危険性が高いため現状ではグリースで対応できない場合も多い。そのため、凝着した容器と容器バルブはスクラップとして廃棄している。したがって、容器と容器バルブとの凝着が防止できれば、廃棄する容器や容器バルブの数を著しく減少させることができるので、資源の有効活用につながるものと考えられる。

凝着を防止するには接合する部材の表面硬度を上げることが有効であるが、腐食性ガス用の容器バルブは、回収した際に容器から取り外され、表面に生成したスケールを取るために塩酸水溶液中に浸して洗浄が行われるので、ネジ接合部は

耐摩耗性以外に十分な塩酸耐性も兼ね備えていなければならない。したがって、窒化処理など表面硬度を上げて凝着を防止する処理方法は、塩酸水溶液に対する耐食性がないため採用できない。また DLC, CrN や TiN などの表面被覆処理では、被覆層が薄いことや母材となる SUS316 や SUS316L が軟らかいために接合部分にかかる力で被覆層が割れてしまうため効果を発揮することができない。以上のような問題点を解決する表面処理方法の一つとして、アルミナライジング処理が期待できる。この方法は、構造材料として多用されている炭素鋼の耐摩耗性や耐酸化性を向上させるために主に用いられており、溶融めっきやアルミ箔を圧着した後に拡散処理を行うことで鋼表面にアルミニウム (Al) が導入される。このとき、鉄 (Fe) とアルミニウム (Al) からなる Fe-Al 系の金属間化合物層が炭素鋼表面に形成されることが知られている^{1),2)}。Fe-Al 系の金属間化合物の機械的性質は Fe と Al の組成比で異なり、Fe リッチな FeAl や α -Fe(Al) では靱性が高い。特に FeAl は耐摩耗性にも優れている³⁾。さらにクロム (Cr) を FeAl に添加すると、靱性や耐摩耗性がさらに向上することが示されている⁴⁾。さらに、近年ではステンレス鋼にアルミナライジング処理することで耐摩耗性が改善されたとの報告もなされている⁴⁾。したがって、ネジ部をアルミナイズ処理した容器バルブが塩酸水溶液中で十分な耐食性を示せば、容器バルブのネジ接合部に適用可能な新たな処理方法として用いることができる。

* E-mail : sokazaki@ynu.ac.jp

近年、筆者等は FeAl, FeAl(Cr) の耐食性を調べ、質量変化量の測定から FeAl(Cr) に優れた耐食性があることを実証した⁵⁾。この耐食性のメカニズムを定量的に検討するためには電気化学的な特性を明らかにすることが有効であると考えられる。FeAl の電気化学的挙動に関する研究は、硫酸水溶液や塩化ナトリウム水溶液で実施されている^{6),7)}が、塩酸水溶液ではこれまでほとんど検討されていない。

本研究では、塩酸水溶液中で FeAl, FeAl(Cr) のアノード分極測定を行い、得られたアノード分極曲線からこれらの金属間化合物の耐食性を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、金属間化合物 FeAl およびそれに 10 at% の Cr を添加した FeAl(Cr) を用いた。また、比較材として市販の SUS316 鋼と CrMo 鋼を用いた。それらの化学成分は、表 1 に示す通りである。金属間化合物 FeAl と FeAl(Cr) は Fe と Al を混合してアルゴンガス雰囲気中アークで加熱溶解して合金化した。FeAl は Fe と Al の原子比率を 55:45 に調整し、FeAl(Cr) は Fe と Al の混合比率を変えずに Cr を 10 at% 添加した。均質化処理は、合金化後 1373 K で 43.2 ks 施した。SUS316 鋼と CrMo 鋼は 1373 K で 10.8 ks 間加熱し、SUS316 鋼は σ 層の析出を防ぐため溶体化処理を、CrMo 鋼については焼鈍を行った。

2.2 試験電極(作用極)

4 種類の材料を 10 mm × 10 mm × t 2 mm のサイズに切断してはんだ付けでリード線を取り付けた。これらの試験片をポリプロピレン製のセリフォームの底に両面テープで接着して固定した。エポキシ樹脂で埋め込み、固化した後にセリフォームから取り外して試験電極とした。測定表面を SiC 耐水研磨紙を用いて、# 150 ~ # 4000 まで湿式研磨を行った後、アルミナ懸濁液を用いたバフ研磨で鏡面仕上げをした。次に表面を純水洗浄・エタノール脱脂を行いドライヤーでよく乾燥して測定に供した。

2.3 試験液

イオン交換水に塩酸水溶液および水酸化ナトリウム水溶液を加えて所定の pH (pH = 0 ~ 7) に調整したものを試験液として用いた。液量はすべて 400 mL とした。試験液の脱気方法としてガラスボールフィルターを通して水溶液に 99.999 % の高純度窒素ガスを通気する方法を用いた。また溶存酸素存在下での測定を行う際は、エアーを通気した。

2.4 測定方法

分極曲線の測定にはポテンショスタット(東方技研製 PS-14)を使用し、20 mV/30 s のステップ法を用いた。参照電極には飽和 Ag/AgCl 電極を用い、対極には白金電極を用いた。

Table 1 Chemical compositions of specimens. (mass.%)

	C	Mn	Ni	Cr	Mo	P	Al	Si	Fe
FeAl	-	-	-	-	-	-	28.3	-	71.7
FeAl(Cr)	-	-	-	11.9	-	-	24.9	-	63.2
SUS316 steel	0.08	2.00	14.0	18.0	3.00	0.045	-	1.00	Bal.
CrMo steel	0.35	0.80	0.25	1.1	0.25	0.030	-	0.35	Bal.

高純度窒素ガスで十分脱気した水溶液中で、- 800 mV (vs. SHE) で数分還元処理した後、自然電位から + 1200 mV (vs. SHE) までアノード分極させた。なお、電位はすべて SHE に換算して表示した。

3. 実験結果および考察

3.1 金属間化合物 FeAl のアノード分極曲線に及ぼす pH の影響

まず、金属間化合物 FeAl の電気化学的挙動に及ぼす pH の影響を評価した。高純度窒素ガスを連続通気した不活性雰囲気下におけるアノード分極曲線を図 1 に示す。

pH = 0 の塩酸水溶液中でのアノード分極曲線は、電位の上昇とともに電流密度が急激に上昇する活性溶解の様相を呈し、皮膜の形成を示す電流密度の急激な減少は見られなかった。分極試験後の試料の表面状態を観察したところ腐食形態は全面腐食であった。pH = 1 の水溶液中でのアノード分極曲線も - 200 mV までは電位上昇にともなって電流密度が急激に上昇する活性溶解を示したが、pH = 0 の場合と異なりその後電流密度が急激に減少し、皮膜の形成を示唆する挙動が現れた。しかしながら、不動態保持電流密度に相当する電流値は約 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と高いため、完全な不動態ではなく、腐食生成物の沈殿によって形成された拡散抵抗性の保護皮膜が形成されたものと考えられる。さらに、不動態に準ずる領域(以後「耐食性域」とする)は狭く、さらに電位を上昇させると再び電流値の増加が観察された。この電位に保持した試験片を分極試験後に表面観察すると孔食が多数発生していることが確認できたので、この電位は孔食電位に相当すると考えられる。pH = 2 の水溶液中でのアノード分極曲線では、不動態保持電流密度は同様のレベルであったが不動態に準ずる耐食性域が増大した。pH = 3 では電位の上昇にともない急激な電流密度の上昇は現れなかったので自己不動態化しているものと考えられる。なお、不動態保持電流密度は約 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と上述の 1/50 という小さな値となった。比較とし

Fig. 1 Anodic polarization curves for FeAl in various pH solutions.

て $\text{pH} = 4 \sim 7$ の水溶液中においても同様にアノード分極曲線を測定した。 $\text{pH} = 3$ と同様に電流値も小さく自己不動態化しているものといえる。これまでに FeAl は硫酸水溶液中におけるアノード分極により不動態域を示すことや、 $\text{FeO}(\text{OH})$ や $\text{AlO}(\text{OH})$ のオキシ水酸化物を表面に形成し、耐食性を示すことが報告されている^{6),7)}。本研究で対象とした高濃度の塩酸水溶液中でも、 $\text{pH} = 1$ 以上の溶液ではこれらのオキシ水酸化物などが腐食抑制に寄与しているものと考えられる。

3. 2 金属間化合物 FeAl(Cr) のアノード分極曲線に及ぼす pH の影響

次に、金属間化合物 FeAl(Cr) の電気化学的挙動を調べるために pH の影響を評価した。図 2 は図 1 と同様に不活性雰囲気下で採取したアノード分極曲線である。なお、自然電位に関しては -400 mV 付近にあり、FeAl と大きな差異は認められなかった。

$\text{pH} = 0$ の塩酸水溶液中でのアノード分極曲線は、 -100 mV 付近までは電位の上昇にともない電流密度が急激に上昇し、電極表面が全面溶解する活性溶解を示した。しかし、さらに電位を上昇させると電流密度が急激に減少し、FeAl では見られなかった皮膜の形成を示唆する挙動が現れた。不動態保持電流密度はこの場合も約 $700 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と大きな値であるが、不動態に準ずる耐食性域も現れた。さらに電位を上昇させると孔食にともない電流密度の上昇が現れた。 $\text{pH} = 1$ の水溶液中でのアノード分極曲線にも不動態に準ずる耐食性域が現れたが、その領域は $\text{pH} = 0$ の場合より非常に広く、不動態保持電流密度も 2 桁ほど小さい約 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となった。 $\text{pH} = 2$ の水溶液中では、その傾向がさらに顕著になるとともに、電位の上昇にともない活性溶解を示す急激な電流密度の上昇は現れなかったため自己不動態化しているものといえる。 $\text{pH} = 3$ では $\text{pH} = 2$ と同様に電位の上昇にともない急激な電流密度の上昇は現れず、不動態保持電流密度は $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と極めて小さい値を示した。さらに、比較のために行った $\text{pH} = 4 \sim 7$ の水溶液中では、 $\text{pH} = 3$ と同様

のアノード分極曲線が得られ、それらの不動態保持電流密度は $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と極めて小さい値を示した。FeAl(Cr) の耐食性に関する既往の研究では、 200 ppm の塩化物イオンを加えた $\text{pH} = 4$ の希硫酸水溶液中において FeAl(Cr) の腐食速度が FeAl と比べ 2 桁小さくなることが報告⁷⁾されている。また希硫酸溶液中における FeAl の孔食および隙間腐食で、不動態皮膜の臨界孔食電位を上昇させる Cr 効果についての報告⁸⁾がされている。図 1 と図 2 から Cr を添加した FeAl(Cr) は FeAl よりも臨界孔食電位は高くなっていて濃厚な塩酸水溶液中でも挙動は一致している。さらに、本研究では塩化物イオン濃度が約 $36,000 \text{ ppm}$ で $\text{pH} = 0$ の水溶液中においてさえ、クロム(Cr)は FeAl の耐食性を改善する作用があることを明らかにできた。アノード分極曲線より確認できた金属間化合物 FeAl と FeAl(Cr) の実測された不動態域(不動態保持電流密度が $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下)と比較的小さい電流密度を示した耐食性域(不動態保持電流密度が $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下)の pH 依存性を図 3 に示した。FeAl(Cr) の不動態域と耐食性域は FeAl と比べて強酸性領域に広がっており、濃厚塩酸水溶液中での高耐食性が期待できるものといえる。

3. 3 他の耐食性金属との比較

次に、比較材の SUS316 鋼と CrMo 鋼について $\text{pH} = 0$ 、不活性雰囲気下でアノード分極曲線を測定した。結果を FeAl と FeAl(Cr) とともに図 4 に示す。FeAl と比較材の CrMo 鋼は活性溶解を示し、測定を行ったすべての電位領域で不動態域を示すことはなかった。FeAl(Cr) と SUS316 鋼は活性溶解の後に明らかに小さい電流密度を示す電位域が現れた。SUS316 鋼は不動態皮膜の形成能力が高く、塩化物イオンに対する耐性も評価されている⁹⁾。FeAl(Cr) は SUS316 鋼と比べて自然電位は 300 mV 程度卑であるが、不動態保持電流密度を示す電位域は 120 mV あった。

筆者らの既報⁵⁾では、これら 4 種類の材料を大気雰囲気下で 1 M 塩酸水溶液中に浸漬すると、浸漬 500 ks 以降は FeAl も FeAl(Cr) も腐食が抑えられ、特に FeAl(Cr) では腐食が初期の $1/50$ 以下になることを質量減少測定から示した。さらに、このときの FeAl および FeAl(Cr) 表面を XRD で解析したと

Fig. 2 Anodic polarization curves for FeAl(Cr) in various pH solutions.

Fig. 3 Passive regions and protective regions of FeAl(Cr) and FeAl in potential vs. pH-diagram.

ころ、FeAl 表面には $\text{AlO}(\text{OH})$ が、FeAl(Cr) 表面には $\text{AlO}(\text{OH})$ の他に $\text{CrO}(\text{OH})$ のオキシ水酸化物の皮膜が形成されていたことを報告した。そこで、長期間浸漬した材料表面に形成された皮膜がアノード分極曲線に及ぼす影響を検討するために、これら4種類の材料を1M 塩酸水溶液に浸漬して432 ks 後、水溶液から取り出して試験電極とし、 $\text{pH} = 0$ の水溶液中でアノード分極曲線を測定した。結果を図5に示す。FeAl, SUS316 鋼そしてCrMo 鋼は図4の長時間浸漬を行っていない試験電極で得られたアノード分極曲線とほぼ同一の形状であったが、FeAl(Cr)は長時間浸漬を行っていない試験電極で得られたアノード分極曲線と比べて、自然電位が -398 mV から -260 mV と貴側に、不動電位は -100 mV から -160 mV の卑側に移動した。さらに不動電位保持電流密度は $700 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ほどの値が $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ほどと一桁以上小さな値になった。浸漬初期の活性溶解時は皮膜形成能力が乏しいが、長時間浸漬によって腐食生成物が表面に蓄積することで耐食性皮膜の形成に有利な表面状態になったものと考えら

Fig. 4 Anodic polarization curves for FeAl, FeAl(Cr), SUS316 steel, and CrMo steel in $\text{pH} = 0$ HCl solution.

Fig. 5 Anodic polarization curves for FeAl, FeAl(Cr), SUS316 steel, and CrMo steel in $\text{pH} = 0$ HCl solution after immersion in 1 M HCl solution for 432 ks.

れる。

したがって、容器バルブのネジ部にアルミナ化処理を施してFeAl(Cr)層を形成させ、塩酸水溶液でその表面を全面溶解処理すると、FeAl(Cr)に塩酸耐性の保護性皮膜が形成され、SUS316 よりも表面硬度が大きく、容器との凝着を防止することが可能な表面となりうる。

3. 4 アノード分極曲線に及ぼす溶存酸素の影響

1 M 塩酸水溶液に浸漬して432 ks 後、水溶液から取り出して試験電極としたFeAl(Cr)のアノード分極曲線が、長時間浸漬を行っていない試験電極で得られたアノード分極曲線と比べて耐食性が大きく向上したことから、水溶液中の溶存酸素が耐食性向上に関与しているかを検討した。 $\text{pH} = 1$ の塩酸水溶液で、大気雰囲気と不活性雰囲気下で採取したFeAlとFeAl(Cr)のアノード分極曲線を比較した。結果を図6に示す。

FeAl, FeAl (Cr)の浸漬初期における分極曲線においては、溶存酸素の有無による形状の違いが見られなかった。おそらく溶存酸素による腐食生成物層の化学的酸化反応などは急激には起こらないものと考えられる。すなわち、濃厚塩酸水溶液では、浸漬直後から急速に耐食性皮膜の形成が起こるのではなく、活性溶解時に溶解したアルミニウムがまずオキシ水酸化アルミニウムとして表面に形成し、次に鉄およびクロムが徐々にオキシ水酸化鉄やオキシ水酸化クロムとなりオキシ水酸化アルミニウム表面を覆い、皮膜の保護性が徐々に増すことで腐食速度が低下していくものと推定される。また、これらの物質の溶解・析出挙動は pH に強く依存しているものと推測されるが、この点に関しては今後詳細な検討を行う予定である。

4. 結 言

高圧ガス容器用容器バルブのネジ部をアルミナ化処理して、容器と容器バルブの凝着防止効果を形成することを視野に入れ、表面に形成されるFeAlおよびFeAl(Cr)の耐食性について、FeAlとFeAl(Cr)単体の材料を使い高濃度塩酸水溶液中でのアノード分極曲線を測定して電気化学的評価を行った。

Fig. 6 Anodic polarization curves for FeAl, FeAl(Cr) in HCl solutions ($\text{pH} = 1$) saturated with N_2 and air.

その結果,

- (1) FeAl は, pH = 0 で活性溶解だけで耐食性域を示さなかったが, その他の pH では耐食性域を示し, pH = 3 では自然電位においても自己不動態化しており, 不動態保持電流密度は $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度であった。
- (2) FeAl(Cr) は, FeAl よりも耐食性を示すアノード分極挙動を呈し, pH = 0 の水溶液においても耐食性域が現れ, 自己不動態化する pH 領域も広がり pH = 2, 3 で自然電位において自己不動態化していた。なお pH = 3 における FeAl(Cr) の不動態保持電流密度は FeAl よりも 1 桁小さい $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度であった。
- (3) 1 M 塩酸水溶液中で形成された Cr や Al のオキシ水酸化皮膜により, FeAl(Cr) は pH = 0 の水溶液中における自然電位が 130 mV 貴化し, さらに不動態に準ずる耐食性を示す電位域は 160 mV から 300 mV と約 2 倍に広がり, 不動態保持電流密度は約 $700 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ から約 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と一桁以上小さくなった。
- (4) FeAl, FeAl(Cr) において得られたアノード分極曲線から

は水溶液中の溶存酸素の影響は現れなかった。

謝 辞

本研究の実験結果をまとめるにあたり助言いただいた, 横浜国立大学工学研究院 八高教授に感謝いたします。

(Received October 15, 2009 ; Accepted May 9, 2010)

文 献

- 1) T.Sasaki and T.Yakou ; *ISIJ International*, **47**, 1016 (2007).
- 2) T.Sasaki and T.Yakou ; *Surface and Coating Technol.*, **201**, 2131 (2006).
- 3) K.Kamasaki and T.Yakou ; *Tetsu-to-Hagané*, **94**, 290 (2008).
- 4) K.Kamasaki and T.Yakou ; *Tetsu-to-Hagané*, **94**, 258 (2008).
- 5) M.Tomaru and T.Yakou ; *Tetsu-to-Hagané*, **95**, 640 (2009).
- 6) S.Frangini, N.B.De Cristofaro, A.Mignone, J.Lascovich and R.Giorgi ; *Corrosion Science*, **39**, 1431 (1997).
- 7) V.Shankar Rao ; *Electrochimica Acta*, **49**, 4533 (2004).
- 8) J.G.Kim and R.A.Buchanan ; *Corrosion*, **50**, 658 (1994).
- 9) 日本金属学会編 ; 金属便覧, p.536 (丸善株, 2000).