クロムおよびクロム-モリブデン拡散被覆オーステナイト系 ステンレス鋼の分極挙動

原 泰弘*・香川 義治*・池上 宏平*

Anodic Polarization Behavior of Austenitic Stainless Steels with Diffusion-coated Cr and Cr-Mo

Yasuhiro HARA,* Yoshiharu KAGAWA* and Kohei Ikegami*

The influence of diffusion coating temperature, materials used, and the addition of Mo on the polarization behavior of austenitic stainless steels, SUS 304 and SUS 304L, diffusion-coated with Cr, was investigated by measuring anodic polarization curves of the steels in 1N-HCl and 1N-H₂SO₄ solutions. In an 1N-HCl solution, specimens diffusion-coated with Cr exhibited well defined critical current densities and passive range. Increase in the treatment temperature made the surface of the diffusion coating layer more rough and increased the amount of impurities (such as Fe, Ni, C) diffused from the base metal into the diffusion coating layer. This caused the critical current density and the passive current density to increase. SUS 304L diffusion-coated with Cr had a wider passive range and exhibited a better polarization behavior than SUS 304, although the treated SUS 304L had a higher critical current density. Mo added in the Cr diffusion coating treatment decreased the critical current density and passive current density.

1. 緒 言

フェライト系ステンレス鋼は耐熱材料として使用される場合が多いが、塩化物水溶液等の湿食環境において応力腐食割れを生じにくい¹⁾特性を有する。しかし、孔食および全面腐食に対する抵抗が少ないため、各種化学装置の構成材料をエンジニアリングする時その使用範囲は制限される。しかし、CrはHCl中で孔食や局部腐食を生じない不動態化²⁾を示す。Fe-Cr合金におけるCr添加量の増化は塩化物を含む環境に対し耐食性を改善することが考えられる。Steigerwald³⁾は13~42% Cr濃度のCr拡散被覆を軟鋼に施した時28%~30%濃度で塩化物溶液による孔食を生じないと報告した。また、近年C, N等の不純物元素を低くおさえた高純度CrおよびCr-Moフェライト系ステンレス鋼が商業化されてきた。特にMoの添加はHCl, H₂SO₄溶液中で安定した不動態状態^{4), 5), 6), 7)}を得ることができ、塩化物溶液による耐孔食、耐応力腐食割れ性を著しく改善^{8), 9)}する。Cr拡散被覆は処理条件を選定することにより被処理材(拡散被覆を施される材料)表面に90%以上の高Cr濃度拡散被覆層(処理層)が形成されるため耐食性を更に改善すると考える。これら試料の耐食性の検討について、特に分極挙動等の電気化学的挙動についての報告は見えない。

そこで、本研究においては高Cr化および添加元素の合金化の手段として、Cr拡散被覆およびCr-Mo 2元系拡散被覆を施した試料を用い、1N HCl, 1N H₂SO₄溶液中の分極曲線の測定を行った。得られた分極曲線からCr拡散被覆における処理条件および複合拡散元素Moによる分極挙動への影響を検討した。被処理材としてはオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 と SUS304Lを用いた。SUS304Lは処理層への不純物、特にC拡散による影響を検討するため使用した。

2. 実験方法

2-1 供試材および試験片

拡散被覆処理に用いた供試材は表1に示した化学組成を有する溶体化処理を施したオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304および SUS304Lである。分極曲線の測定は圧延方向を長手方向に150mm×15mm×2mmの寸法に加工した板状試験片を用いた。

2-2 拡散被覆処理

試験片は4/0までエメリー紙で研磨し、脱脂、水洗、

Table 1 Chemical composition of steels (wt%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS 304	0.08	0.77	1.02	0.025	0.009	8.75	18.33
SUS 304L	0.019	0.65	1.04	0.030	0.005	9.90	18.28

* 株式会社新潟鉄工所 (〒144 大田区蒲田本町1-9-3)
Niigata Engineering Co., Ltd.
1-9-3, Kamatahoncho, Ohta-ku, Tokyo 144

Table 2 Properties of Cr and Cr-Mo diffusion layer.

Specimen No.	Diffusion coating treatment	Substrate steel	Weight gain (mg/cm ²)	Surface concentration (wt%)				Thickness of diffusion layer (μm)
				Cr	Fe	Ni	Mo	
Cr-No. 1	850°C, 1h	SUS304	0.019	78.7	1.81	3.10	—	2~3
Cr-No. 2	950°C, 1h	SUS304	0.42	92.8	5.78	1.41	—	5~7
Cr-No. 3	1050°C, 1h	SUS304	2.12	89.9	8.20	1.81	—	22~25
Cr-No. 4	950°C, 1h	SUS304L	1.52	95.6	3.80	0.5	—	9~11
Cr-No. 5	950°C, 1h	SUS304L	2.02	92.1	2.80	0.5	4.41	10~15
Cr-Mo								

乾燥後、寸法および重量測定を行い Cr および Cr-Mo 拡散被覆処理を行った。拡散被覆は粉末バック法により水素ふんい気中(流量 100cc/min)で行った。

2-3 拡散被覆層の分析および観察

処理の終わった試料について拡散被覆層表面について、EPMA によるスポット分析を行った。また処理層断面についても線分析を行った。得られたX線強度データは補正計算を行い定量化^{9),10)}した。処理層表面状況におよぼす処理条件の影響について走査型電子顕微鏡により観察した。

2-4 分極曲線の測定

電極は十分水洗、脱脂、乾燥を行い、特別な前処理は行ななかった。絶縁物はエポキシ系樹脂を用い10mm×10mmを残し被覆した。測定にあたり試験片の電極面を試験液中で約5分間陰極処理($i_c = -1\text{mA/cm}^2$)を行い、次いで自然電極電位に2分間保持後、ポテンシオスタットによりほぼ自然電極電位から電位送り速度20mV/minの動電位法で陽分極曲線の測定を行った。標準電極は飽和甘コウ電極を用いた。試験液はN₂ガスにより十分脱気した1N HCl, 1N H₂SO₄を用いた。試験温度は25°Cとした。また一部の試験片については定電位法による自然電極電位に数分間保持後すばやく過不動態域に近い電位まで電位を移行し、14時間保持後の孔食および表面状況の変化を観察した。

3. 実験結果および考察

3-1 拡散被覆層の性状

表2に本研究に使用した試料の処理層性状を示す。拡

散被覆量、処理層厚さ、処理層組成などの処理層性状は処理温度、被処理材により大きく影響される。処理温度の上昇は処理層の被覆量および厚さを増した。

表2の処理層の化学組成は処理層表面からのEPMAによる分析結果であるが、表面Cr濃度は950°C処理で最も

高くなり、処理温度の上昇とともにFe量が増した。またNiは850°C処理で3.1%と最も高い値を示し、SUS304L試料では0.5%と最も低い値を示した。

図1にCr-Mo拡散被覆試料の処理層断面のEPMA面分析結果を示す。Moは処理層の表面に分布した。

3-2 分極曲線の測定

3-2-1 Cr 拡散被覆試料の分極挙動

図2に950°C, 1h Cr 拡散被覆 SUS304L および850°C, 950°C, 1050°C, 各1h Cr 拡散被覆 SUS304 試料の1N HClによる分極曲線を示す。Cr 拡散被覆 SUS304 試料はいずれも臨界電流ピークを示し、不動態領域を示した。処理温度は不動態化電位(E_{p-p})¹¹⁾にあまり大きな影響を与えないが、不動態化のための臨界電流密度(i_{crit})¹¹⁾、不動態電流密度(i_p)¹¹⁾に大きい効果を示した。処理温度の上昇は i_{crit} を増し、1050°C処理試料は最も高い i_{crit} を示し、850°C処理試料の約11倍であった。不動態における最小電流密度は950°C処理試料で得られ 10^{-2}mA/cm^2 程度であった。また、最も高い i_{crit} を示した1050°C処理試料の i_p は 10^{-1}mA/cm^2 で最大値を示した。一方、950°C, 1h Cr 拡散被覆 SUS304L 試料の E_{pp} は最も卑な-550mVを示し、また i_{crit} は同じ処理条件のSUS304処理試料の約21倍と最も大きな値を示した。 i_p は $4 \times 10^{-2}\text{mA/cm}^2$ 程度であったが、不動態領域は最も大きく通常の不動態域で終わった。

塩化物を含まない溶液中でのCr 拡散被覆試料の溶解挙動における処理温度の影響を検討するため、1N H₂SO₄中でも分極曲線の測定を行った。図3に1N H₂SO₄における各試料の分極曲線を示す。SUS304 Cr 拡散被覆試

Fig. 1 SEM photograph and characteristic X-ray patterns of Cr-Mo binary diffusion coating layer on SUS 304L stainless steel (a) SEI, (b) Mo-K α , (c) Cr-K α .

Fig. 2 Anodic polarization curves for austenitic stainless steel, diffusion-coated with Cr, in deaerated 1N HCl at 25°C.

料は 1N H₂SO₄ 中では、いずれの試料も完全に不動態化し、不動態域は通常の過不動態せいで領域近くまで広がった。 i_{crit} および i_p は 1N HCl で得られた値よりも減少する傾向にあった。しかし処理温度の上昇は 1N HCl で認められた分極挙動と同様な影響を示した。

SUS 304L Cr 拡散被覆試料の分極曲線は 1N H₂SO₄ で i_{crit} , i_p を若干減少するが、HCl で得られた分極曲線との間に大きな差異は認められなかった。

SUS 304 Cr 拡散被覆試料の分極曲線は 1N HCl 中での i_{crit} および i_p は処理温度を 850°C から 1050°C に上昇することにより、それぞれ、 $2.3 \times 10^{-1} \text{ mA/cm}^2 \sim 2.5 \text{ mA/cm}^2$, $10^{-2} \text{ mA/cm}^2 \sim 10^{-1} \text{ mA/cm}^2$ と約 1 オーダー変化した。これらの傾向は 1N H₂SO₄ でも同様な傾向であった。図 4 に i_{crit} におよぼす処理温度の影響を示す。Cr 拡散被覆試料の処理温度による i_p , i_{crit} の大きさにおよぼす因子としては処理層の表面状況、処理層中の不純物 Fe, Ni, C、および処理層から母材にかけての処理層構成元素の濃度勾配等が考えられる。図 5 に各処理温度における Cr 拡散被覆処理層表面の観察結果を示す。Cr 拡散被覆試料は一般鋼材と比較し、その表面状況は大きく異なる。950°C 処理試料は最も密な表面状況であったが、1050°C 処理においては処理層表面に微細な空孔状のものが観察された。処理層表面の不純物濃度は表 2 に示したように処理温度の上昇により Fe は増し 1050°C で 8.2% であった。また Ni は 850°C で 3.1% と最も高い値を示した。処理層断面における C

Fig. 3 Anodic polarization curves for austenitic stainless steel, diffusion-coated with Cr, in deaerated 1N H₂SO₄ at 25°C.

Fig. 4 Effect of Cr diffusion coating temperature on the critical current density of coated SUS 304 in 1N HCl and 1N H₂SO₄ at 25°C.

Fig. 5 Secondary electron image of Cr diffusion coating surface on SUS 304 stainless steel (a) 850°C, 1h, (b) 950°C, 1h, (c) 1050°C, 1h and on SUS 304L stainless steel, (d) 950°C, 1h treatment.

のEPMA線分析結果¹²⁾1050°C処理試料は母材と処理層との境界部にCのピークが認められた。950°C処理試料は処理層表面および母材との境界部の2ヶ所にCのピークが認められ、850°C処理試料においては処理層と母材との境界部のCのピークの勾配が処理層表面にまで影響をおよぼしていた。しかし、950°C SUS304L Cr拡散被覆試料ではCによる影響が極めて少なかった。Feの i_{crit} におよぼす影響を検討するためSUS304に対し、950°C、1hでCr-Fe拡散被覆を施し、1N HCl、1N H₂SO₄中の分極曲線を測定した。Fe添加量とともに活性溶解が増しFe 5%添加で1N HClおよび1N H₂SO₄の i_{crit} は無添加試料と比べそれぞれ3倍、2.5倍となった。また i_p もFe添加量とともに増加した。CはWildとGreenによりSUS304における研究において1N H₂SO₄中の i_{crit} を著しく減少¹³⁾することを示した。また、高濃度Cr-Fe合金におけるNi添加が i_{crit} におよぼす影響は不明であるが、2~3% Moを固溶した高純度18~25% Cr フェライト系ステンレス鋼への1%~2.5%のNi添加は1N H₂SO₄中で活性溶解が消失し、 i_{crit} が認められなくなると報告された^{5), 6)}。

処理温度の上昇は活性溶解を生じやすい処理層表面が形成され、処理層が厚くなるため母材との境界部に生ずるCのピークからの影響が少なくなる。また、処理層表面のFe量が増すため i_{crit} が大きくなると考えられる。一方850°C処理試料は i_{crit} の最小値を示したが、これは生成される処理層が2~3 μ mと薄いため被処理材から処理層表面に拡散したC, Niによる影響が大きいものと考えられる。一方、SUS304L Cr拡散被覆試料の i_{crit}

は同一処理条件でのSUS304処理試料の値と比べ大きい値を示した。これは、高純度フェライト系ステンレス鋼は一般のコマーシャル鋼より大きい i_{crit} を示すと¹⁴⁾いわれるが、これと同様にSUS304L処理層表面においてもC等の不純物の影響が少ないためと考えられる。

3-2-2 Cr-Mo 拡散被覆試料の分極挙動

Mo添加による分極挙動に対する影響を検討するため、SUS304を被処理材としてCr拡散被覆を行った時、最も大きい不動態化のための臨界電流密度(i_{crit})および不動態電流密度(i_p)を示した1050°C、1hの処理条件においてCr-Mo拡散被覆処理を施した。またSUS304Lに対しては1N HCl、1N H₂SO₄で良好な分極挙動を示した950°C、1hの処理条件でCr-Mo拡散被覆処理を行った。図6にこれら試料の1N HClによる分極曲線を示す。Cr-Mo処理におけるMoの添加量は拡散剤中のCrに対する割合で示した。SUS304 Cr拡散被覆試料はMo添加により不動態域が広がり、+0.8Vの通常の過不動態域を示すようになる。Mo添加による不動態化電位(E_{pp})への影響はほとんど認められなかったが、 i_p はMo添加量とともに減少し、Cr-10% Mo試料は約 $1/10$ に減少した。 i_{crit} もMo添加とともに減少し、10% Mo添加により $1/3$ に減少した。SUS304L Cr拡散被覆における5%のMoの添加は i_p に対しては大きな効果を示さなかったが、 i_{crit} を $1/10$ に減少させた。図7に1N H₂SO₄による分極曲線を示す。Mo添加量とともに活性溶解速度が著しく減少し、SUS304 Cr拡散被覆試料では5% Mo添加により、 i_{crit} は観察されなくなった。また i_p もMo添加により減少した。図8に1N HCl、1N H₂SO₄におけ

Fig. 6 Anodic polarization curves for austenitic stainless steel, diffusion coated with Cr and Cr-Mo, in deaerated 1N HCl at 25°C.

Fig. 7 Anodic polarization curves for austenitic stainless steel, diffusion-coated with Cr and Cr-Mo, in deaerated 1N H₂SO₄ at 25°C.

Fig. 8 Effect of Mo added on the critical current density of the Cr coated austenitic stainless steel in deaerated 1N H₂SO₄ and 1N HCl at 25°C.

る i_{crit} におよぼす Mo 添加の影響を示す。Mo を添加した試料について定電位法により、1N HCl 中で自然電極電位に数分間保持後すばやい電位送りで過不動態入口である +0.8V まで電位を移行し、その電位に14時間保持したところ、いずれの試料においても電流の増加は認められずまた SEM による観察結果、孔食は認められなかった。

フェライト系ステンレス鋼への Mo 添加による効果については多く研究されているが、その正確な機構は不明の点が多い^{4), 14)}。Cr 拡散被覆処理における Mo 添加による分極挙動への影響は活性溶解域で最も明白であったが、不動態域における電流密度を減少させ、不動態領域を広げる効果を示した。

4. 結 論

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 および SUS304L に粉末パック法により Cr, Cr-Mo 拡散被覆を施した。これらの試料を用い 1N HCl, 1N H₂SO₄ 溶液による分極曲線を測定し、分極挙動におよぼす処理温度、被処理材および Mo 添加による効果について検討した。本研究における結果を要約すると次のようである。

(1) Cr 拡散被覆試料はいずれも 1N HCl 溶液中で不動態域を示す。

(2) 処理温度の増加は処理層表面状況および処理層表面への不純物元素の拡散に影響を与え、不動態臨界電流密度 (i_{crit}) および不動態電流密度 (i_p) を増す。

(3) SUS304L Cr 拡散被覆試料の分極挙動は i_{crit} を

増すが不動態領域を広げる。

(4) Cr 拡散被覆処理における Mo の添加は活性溶解速度および不動態電流密度を減少させ、不動態域を広げる効果を示した。

終りに、本研究を遂行するにあたり御指導、御配慮いただきました早稲田大学教授 上田重朋先生に深く感謝致します。
(1978-6-2 受理)

文 献

- 1) H.H. Uhlig ; Corrosion handbook, 181 (1948, John Wiley and Sons, New York)
- 2) N.D.Green, C.R.Bishop, M.Stern ; Corrosion and Electrochemical Behavior of Chromium-Noble Metal Alloys, Journal Electrochemical Society, **108**, 836 (1961)
- 3) R.F.Steigerwald ; Effect of Cr Content on Pitting Behavior of Fe-Cr Alloys, Corrosion, **22**, 107(1966)
- 4) M.B. Rockel ; The Effect of Molybdenum on the Corrosion Behavior of Iron-Chromium Alloys, Corrosion, **29**, 393 (1973)
- 5) E.A. Lizlovs, A.P. Bond ; Anodic Polarization Behavior of High-Purity 13 and 18% Cr Stainless steels, Journal of Electrochemical Society, **122**, 719 (1975)
- 6) E.A. Lizlovs, A.P. Bond ; Anodic Polarization Behavior of 25% Chromium Ferritic Stainless Steels, Journal of Electrochemical Society, **118**, 22 (1971)
- 7) E.A. Lizlovs, A.P. Bond ; Anodic Polarization of Some Ferritic Stainless Steels in Chloride Media, Journal of Electrochemical Society, **116**, 574 (1969)
- 8) R.F. Steigerwald ; New Ferritic Stainless Steels to Resist Chlorides and Stress-Corrosion Cracking, the Journal of TAPPI, **56**, 107 (1973)
- 9) J. Philibert ; X-ray Optics and X-ray Microanalysis, 379 (1963, Academic Press)
- 10) S.J.B.Reed, J.V.P.Long ; X-ray Optics and X-ray Microanalysis, 317 (1963, Academic Press)
- 11) N.D. Green ; Predicting Behavior of Corrosion Resistant Alloys by Potentiostatic Polarizations Methods, Corrosion, **18**, 136 (1962)
- 12) 原 泰弘, 香川義治 ; 本誌 (投稿中)
- 13) B.E. Wilde, N.D. Green, Jr ; The Variable Corrosion Resistance of 18 Cr-8 Ni Stainless Steels ; Behavior of Commercial Alloys, Corrosion, **25**, 300 (1969)
- 14) T.N. Rhodin ; Oxide Films on Stainless Steels, Corrosion, **12**, 41 (1956)