FeAlの塩酸水溶液中における耐食性に 及ぼすCr濃度の影響

登丸 雅英*・八高 隆雄*

Effect of Cr Contents on Corrosion Resistance of FeAl in HCl Solution

Masahide TOMARU and Takao YAKOU

Synopsis : Addition of Cr in intermetallic compound FeAl improves its corrosion resistance protecting grain corrosion. At the same time it has been clarified that the addition of Cr in FeAl has the possibility to improve the corrosion rate to almost zero. The relationship between corrosion resistance of FeAl(Cr) and Cr contents has been proved.

The phenomenon of corrosion rate of FeAl(Cr) that was fast with little Cr addition but slow with much Cr addition was observed. Corrosion rate of FeAl(Cr) which is added until 8 at% Cr is faster than that of FeAl or same. It is getting late at added 10 at% Cr and then addition of 12 at% Cr makes it almost zero. The corrosion of not only FeAl but FeAl(Cr) starts from grain corrosion and it has become obvious there are much Fe at grain boundary of FeAl and FeAl(Cr).

Anodic polarization curves for the specimens in 0.1 mol/L HCl solution showed that addition of Cr increased corrosion resistance by forming protective film easily.

Key words: corrosion; iron aluminide; addition of Cr; HCl; grain boundary; passive film

1. 緒言

鋼の表面にアルミニウム (Al) をコーティングした後、900℃以上の温度でAlの拡散を行う「高温アルミナイズ処理」では、FeAlや α -Fe(Al)などからなるFe-Al系の合金層が鋼材表面に形成される。この高温アルミナイズ処理によって形成される合金層は、靱性が高く、耐摩耗性や曲げ加工性が向上することが報告されている¹⁾。また耐酸性に優れていることから、高温アルミナイズ処理鋼はステンレス鋼の代替材として活用されている。耐食性の面からもステンレス鋼の代替となることが望まれる。

高温アルミナイズ処理鋼の表面を構成する合金層である、Fe-Al系合金の酸に対する耐食性の研究は、電気化学的な計測にもとづくものが主であり、これまでにAl含有量が増すと耐食性が改善されること²⁾、Fe-Al系合金にCrを添加すると不動皮膜が形成されやすくなること³⁾などが明らかにされている。しかしそれらは硫酸水溶液を腐食液としたものであり、Fe₃AlにMoを添加すると塩酸水溶液中のピット形成が抑制されること⁴⁾が報告されているが、そのほかの塩酸水溶液中での耐食性に対してはほとんど不明な点が多い。前報⁵⁾において、FeAlやFeAl(Cr)を塩酸水溶液、塩化ナトリウム水溶液および水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬すると、塩化ナトリウム水溶液や水酸化ナトリ

ウム水溶液中では十分な耐食性が認められるが、塩酸水溶液中では皮膜層の形成を伴いながら腐食された。さらに表面に皮膜層が形成された後のFeAl(Cr)の耐食性はSUS316に近い値であった。FeAl(Cr)がSUS316に近い耐食性を示すことから、このような合金層を有する高温アルミナイズ処理ができれば、安価なステンレス鋼代替材として期待できる。

本研究では、より耐食性に優れた高温アルミナイズ処理鋼を開発するために、FeAlに含有するCr濃度の最適値を得る目的で、Cr濃度を変えたFeAlを作成し、塩酸水溶液中での腐食挙動を調べた。

2. 実験方法

実験には、金属間化合物FeAlにCr無添加、および1, 5, 8, 10, 12 at%のCrを添加した金属間化合物FeAl(Cr)を用いた。用いた6種類の金属間化合物の化学組成をTable 1に示す。表中の数値はat%の値である。金属間化合物FeAlは、状態図上でこの化合物が安定に存在するFeとAlの原子比率を55:45に調整し、Crを添加した金属間化合物はFeAlのFeサイトにCrが位置するとして、Crを所定のat%添加して、アルゴンガス雰囲気中でアーク溶解して合金化した。ここで以後FeAl-1at%Cr, FeAl-5at%Cr, FeAl-8at%Cr,

Table 1. Chemical composition of specimens.

	Fe	Al	(at %) Cr
FeAl	55.2	44.8	—
FeAl-1Cr	52.4	46.6	1.0
FeAl-5Cr	48.2	46.7	5.0
FeAl-8Cr	44.5	47.6	8.0
FeAl-10Cr	42.5	47.7	9.8
FeAl-12Cr	40.2	48.0	11.7

Fig. 1. Optical micrographs of specimens. (a), (b), (c), (d), (e) and (f) are FeAl, FeAl-1Cr, FeAl-5Cr, FeAl-8Cr, FeAl-10Cr and FeAl-12Cr, respectively.

FeAl-10at%Cr, および FeAl-12at%Cr を, それぞれ FeAl-1Cr, FeAl-5Cr, FeAl-8Cr, FeAl-10Cr, および FeAl-12Cr と記すことにする。得られたいずれのインゴットも 1373K で 43.2ks 均質化処理を施した後, 10mm×10mm×t2mm のサイズに切断し試料とした。Fig. 1 にそれぞれの試料の金属顕微鏡写真を示す。6 種類の試料写真はヴィレラ液でエッチングした後のものである。いずれの試料も平均結晶粒径が約 500 μm の単相材であることが認められ, 後ほど XRD でもこのことが確認される。なお, ところどころに黒い点状のボイドの存在が認められるが, 後述の腐食試験においてボイド部が優先的に腐食する傾向は認められなかった。これらの試料を XRD 解析したチャートを Fig. 2 に示す。チャート上に示した黒丸は Powder Diffraction File より求めた FeAl の回折角, 白丸は同じく Powder Diffraction File より求めた $\text{Al}_{0.99}\text{Cr}_{0.02}\text{Fe}_{0.99}$ (これは Fe=49.5 at%, Al=49.5 at%, Cr=1 at% に相当する) の回折角の値である。Fig. 2(a) の FeAl では, FeAl のピークと一致し, 単相の FeAl であることが確認できる。Fig. 2(b)~(f) では, FeAl と FeAl(Cr)

Fig. 2. XRD analysis of specimens. (a), (b), (c), (d), (e) and (f) are FeAl, FeAl-1Cr, FeAl-5Cr, FeAl-8Cr, FeAl-10Cr and FeAl-12Cr, respectively.

のピーク値がほぼ一致するものが多いが, FeAl(Cr) 単独のピークも認められ, いずれも単相の金属間化合物になっていることがわかる。ここで Fig. 2(b)~(f) のチャート上で強度の低いピークが認められる場合と認められなくなる場合があるが, これは X 線のビームに対して結晶粒径が大きかったためと思われる。XRD で確認後, 各試料を SiC 耐水研磨紙で #220~#1000 まで湿式研磨を行った後, 表面を純水洗浄・エタノール脱脂を行い乾燥して実験に供した。

腐食試験には塩酸試薬を用い, これをイオン交換水にて希釈して 0.1 mol/L (以後 0.1 M と記す) 塩酸水溶液とした。実験は, 塩酸水溶液 400 mL を入れたプラスチック容器に各試料を所定の時間まで浸漬させ, 浸漬前後の単位表面積当たりの質量を求めその質量変化量と試料表面組織の変化を調べた。ただし, 試料の乾燥に伴って形成される皮膜の影響を除くため, 同一の試料で浸漬・乾燥・計測を繰り返すことはせず, 所定の浸漬時間に対してそれぞれ一つの試料を連続して浸漬させた。試料の浸漬時間を 50 ks, 100 ks, 150 ks, 200 ks とし, 一つの金属間化合物に対して 4 個の試料を用意した。なお, 腐食試験は 298 ± 1 K に保たれた恒温槽内で行った。

アノード分極曲線の測定には, 電極として, 試料にリード線を取り付け, エポキシ樹脂で埋め込んだものを用いた。

このときの試料表面はSiC耐水研磨紙を用いて、#220～#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。次に試料表面を純水洗浄・エタノール脱脂を行い乾燥して測定に供した。試験液は0.1 M塩酸水溶液400 mLとし、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して試験液の脱気を行った。分極曲線の測定にはポテンシオスタット（東方技研製PS-14）を使用し、20 mV/30 sのステップ法を用い、測定中も窒素ガスを通気した。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。

3. 実験結果および考察

3・1 FeAlの腐食速度に及ぼすCr添加の影響

Fig. 3に0.1 Mの塩酸水溶液中へ浸漬した時の、6種の試料の単位表面積当たりの質量変化量、 Δm 、と浸漬時間、 t 、との関係を示す。実験は同一金属間化合物に対して4個の試料を用意し、それらを50 ks, 100 ks, 150 ks, 200 ksそれぞれの時間連続して浸漬した後の結果である。そのためデータにはばらつきが認められるが50 ksから200 ksの内はほぼ直線で近似できる。すなわち、原点から50 ksまでの間には試料の準備段階で形成された皮膜の影響がある可能性があるため、この部分を除いて考えると、いずれも直線的に質量が減量している。FeAlにCrを添加すると、FeAl-1Cr, FeAl-5CrおよびFeAl-8Crなどでは、ほとんど効果がないか、むしろ腐食量が増加している。FeAl-10Crでわずかに耐食性が改善され、FeAl-12Crになると明確に効果が現れている。Fig. 4に $\Delta m-t$ 直線の傾きから各試料の単位面積当たりの腐食速度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ks}^{-1}$) を求めCr濃度との関係を示した。試料の調製時に形成される皮膜の影響を考慮して、 $t=50$ ksから $t=200$ ksまでの間の腐食速度を求めた。Cr濃度が10%未満のFeAl(Cr)はFeAlよりも腐食速度は大

きい。一方、Cr濃度が10%以上になるとFeAlよりも腐食速度は小さくなる。またCr濃度12%のFeAl-12Crでは腐食速度はほぼゼロに抑えられている。これは合金組成が耐食性に影響する場合には、基底金属の1/8（約12%）あるいはその整数倍で耐食性が急変するTammannの耐酸限⁶⁾とも一致する。

なお、FeAlおよびFeAl-10Crを1 Mの塩酸水溶液中で腐食させた前報の実験⁵⁾では、同一試料を用いて、一定時間ごとに浸漬を中断し、試料を乾燥させて計測する事を繰り返すことによって、質量変化量と浸漬時間の関係を求めた。この場合には、FeAlやFeAl-10Crは浸漬後80 ksから質量変化が飽和する傾向が認められた。ところが、今回のFig. 3ではFeAlでもFeAl-10Crでもこのような傾向は認められない。このことは前報の飽和する現象は、実験を中断して計測する際に試料を乾燥させたことによって、耐食性を増す因子を導入した可能性がある。

3・2 FeAl(Cr)の腐食機構について

Crを添加したFeAl(Cr)の腐食速度がCr添加量に対して複雑な変化を示した原因を探るため、腐食後の表面の組織を調べた。Fig. 5に0.1 M塩酸水溶液に50 ks浸漬した後の各試料の表面組織のSEM写真を示す。Fig. 5(a)のFeAlは粒界部分が明確にわかり、粒内よりも腐食されている様子が認められる。Fig. 5(b)のFeAl-1Cr, Fig. 5(c)のFeAl-5CrおよびFig. 5(d)のFeAl-8Crは、FeAl同様に粒界部分の腐食が明確にわかり、さらに粒界の一部は亀裂状に深く腐食されている。Crを添加することで粒界が何らかの影響を受けて、その一部はより腐食されやすくなったものと考えられる。ところが、Fig. 5(e)のFeAl-10Crでは一部の深く腐食される粒界はなくなり、どの粒界もほぼ一様に腐食されている。FeAl-10Crの粒界部分の腐食はFeAlと同様である。さらにCr量が増し、Fig. 5(f)のFeAl-12Crでは表層部分に白く浸食されている部分は見られるが、はっきり腐食している様

Fig. 3. Relationship between the amount of mass change, Δm , and immersion time, t , in HCl solution.

Fig. 4. Relationship between corrosion rate and Cr content.

Fig. 5. SEM photographs of FeAl(Cr) specimens' surface after immersion for 50 ks in HCl solution. (a), (b), (c), (d), (e) and (f) are FeAl, FeAl-1Cr, FeAl-5Cr, FeAl-8Cr, FeAl-10Cr and FeAl-12Cr, respectively.

Fig. 6. Mass decreasing rates of specimens immersed for 50 ks and 200 ks.

子は認められない。

以上の組織観察の結果は、この材料はCr添加量が少ない場合には全面腐食ではなく、粒界の局部腐食が生じていることがわかる。そこで、粒界の腐食量を含む質量減少率と、マイクロメーターで測定した寸法変化より求めた粒界の局部腐食を除いた質量減少率を求めた。浸漬時間50 ksと200 ksでの、各試料の質量減量率をFig. 6に示す。50 ksでも200 ksでも、粒界を含めた質量減量率ではFeAl-1Cr, FeAl-5CrおよびFeAl-8Crの場合の値がFeAlよりも大きくなり、腐食しやすくなることを示している。これに対して、粒界を含めない場合の値はFeAl-1Cr～FeAl-8Crと、FeAlとの値にほとんど差がない。1～8 at%のCrの添加は全面腐食にはほとんど影響しないが、粒界の局部腐食を増加させる結果、粒界腐食が増加し、結果的に1～8 at%のCr添加が

Table 2. Chemical composition calculated by ions in 0.1 M HCl solution.

	(at%)		
	Fe	Al	Cr
FeAl	57.1	42.9	—
FeAl-5Cr	52.2	44.0	3.8
FeAl-10Cr	47.0	45.2	7.8
FeAl-12Cr	40.5	47.3	12.2

Fig. 7. The difference of content of chemical composition between one calculated by ions in 0.1 M HCl solution and specimens before immersion.

FeAlの耐食性を劣化させたものと思われる。ところで、粒界腐食によって溶出した物質の割合を算出するため、腐食後の溶液に存在する金属の量を分析した。すなわち、FeAl, FeAl-5Cr, FeAl-10CrおよびFeAl-12Crを50 ks浸漬した0.1 M塩酸溶液中に溶解している金属イオンをICP-AESで分析し組成値を求めた。その結果をTable 2に示す。Table 1の各金属間化合物の化学組成値と比較し、その差を求めるとFig. 7のように、FeAl-12Cr以外ではAlやCrが減少しFeは増加している。このような組成の差はFeAl-5CrやFeAl-10Crで著しい。しかもこれらの材料ではFig. 5で見たように粒界が腐食され、さらに粒界ごとに腐食の程度に差が現れている。これらの原因は粒界と粒内の組成の差および粒界の性格の差に起因しているものと思われる。

3・3 Crを添加したFeAlの電気化学的挙動

金属の腐食は複合電極の局部電池からなる電気化学反応として理解され、簡便な腐食試験としても利用されている。腐食によって局部間に流れる電流は、白金電極をカソードとして外部より強制的に電位を与え、試料片全面をアノードにして分極させることで測定することができる。このときに得られるアノード分極曲線から電極試料の耐食性を評価することができる⁷⁾。

そこで0.1 M塩酸水溶液中で、6種類の金属間化合物に関し、ポテンショスタットにより白金を対極として各試料を自然電位から+1000 mVまでアノード分極測定を行った。得られたアノード分極曲線をFig. 8に示す。なお試料をアノード分極する前に-800 mVで数分間還元処理を行い試料調製中に試料表面に形成される酸化皮膜を除去した。また、電位はすべて標準水素電極基準(SHE)に換算し

Fig. 8. Anodic polarization curves of specimens.

て表示した。

FeAlのアノード分極曲線は、自然電位から電位の上昇に伴って電流密度が急激に上昇する活性溶解の様相を呈した。さらに電位を上昇させ -120 mV を過ぎると電流密度が急激に減少し、皮膜の形成を示唆する不動態化の挙動が現れた。しかしながら、不動態保持電流密度に相当する電流密度は 1.5 mA/cm^2 程度と大きいため、完全な不動態皮膜ではなく腐食生成物の沈殿によって形成される拡散抵抗性の保護皮膜が形成されたものと考えられる。さらに電位を上昇させると再び電流密度は増加した。一方Crを添加したFeAl(Cr)は、FeAlと同様に活性溶解の後不動態化を呈した。FeAlよりも卑な電位で不動態化し、不動態保持電流密度はFeAlより小さな値であった。Cr 1%のFeAl-1Crの不動態化電位は -240 mV で、FeAlの -120 mV より 120 mV 卑な電位となり、不動態保持電流密度は $250\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ とFeAlの $1/6$ であった。添加Crの濃度が増加すると不動態化電位はさらに卑になり、10%のFeAl-10Crは -360 mV 、12%のFeAl-12Crでは -380 mV となり、FeAlよりも 240 mV 以上卑となり不動態化しやすいことを示した。さらに不動態保持電流密度はCrを10%以上添加した場合 $100\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 未満となりFeAlよりも1桁以上小さな値となった。

以上の結果より、各試料電極に行ったアノード分極曲線により、添加するCrの濃度にかかわらずCrを添加することで不動態皮膜が形成されやすくなり、FeAlの塩酸水溶液に対する耐食性は改善されることがわかった。FeAlおよびFeAl(Cr)には不動態皮膜を形成する電位域が存在し、Crの濃度が増えるに従ってその電位域は増加した。Crを12%添加したFeAl-12Crは不動態化保持電流密度が $30\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ とFeAlの $1/50$ となり、安定した不動態を形成することがわかった。

以上のように電気化学的な試験によってはCrが腐食を抑える効果は明らかであるものの、粒界部分の腐食に対する情報は与えないことがわかる。

3・4 ステンレス鋼の腐食挙動との比較

FeAl(Cr)と実用のステンレス鋼との比較を試みた。ステ

Fig. 9. Relationship between the amount of mass change, Δm , and immersion time, t , in HCl solution.

ンレス鋼はオーステナイト系のSUS304およびフェライト系のSUS430を用いた。

実験はFeAl(Cr)と同様に、浸漬後の計測のため試料を乾燥させることによって表面に皮膜が形成され、結果に影響を及ぼすことを除くために、同一の試料で浸漬・乾燥・計測を繰り返すことはせず、4個の試料を用意し、所定の浸漬時間に対してそれぞれ一つの試料を浸漬させた。Fig. 9に0.1 Mの塩酸水溶液中へ浸漬した時の、ステンレス鋼とFeAl(Cr)の単位表面積当たりの質量変化量、 Δm 、と浸漬時間、 t 、との関係を示す。ステンレス鋼の場合もデータにばらつきが認められるが50 ks以降はほぼ直線に近似できる。この結果から、FeAl-10Crはフェライト系のSUS430と同程度かそれよりも耐食性が劣るが、FeAl-12Crはオーステナイト系のSUS304より優れることがわかる。

以上の結果から、Crを12%添加したFeAl-12Crはオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304よりも優れた耐食性のあることがわかった。

4. 結言

高温アルミナイズ処理鋼をステンレス鋼の代替としての適用を視野に入れ、この処理鋼表面に形成される金属間化合物FeAlの塩酸水溶液中における耐食性に及ぼすCr添加の影響を調べ以下の結果を得た。

- (1) FeAlにCrを添加するとCr 1~8 at%の範囲で耐食性は劣化するが、12 at%では優れた耐食性を示した。
- (2) Crを10%未満含むFeAlでは粒界腐食が生じやすく、特に1 at%から5 at%Crの添加では、FeAlよりも粒界腐

食が活性になる事が耐食性劣化の原因である。

(3) FeAl(Cr)のアノード分極曲線から, FeAlの耐食性は添加するCr濃度が増すに従ってより改善されることがわかった。しかし, 電気化学的には粒界腐食の情報は得られなかった。

(4) FeAl-10Crはフェライト系ステンレス鋼SUS430と同程度またはそれ以下の耐食性であったが, FeAl-12Crはオーステナイト系ステンレス鋼SUS304よりも優れた耐食性を示すことがわかった。

本研究を進めるにあたり電気化学的検討に助言頂いた,

横浜国立大学岡崎慎司准教授に謝意を表します。

文 献

- 1) T.Sasaki and T.Yakou: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), No. 12, 1227.
- 2) D.Schaepers and H.H.Strehblow: *Corros. Sci.*, **39** (1997), 2193.
- 3) J.G.Kim and R.A.Buchanan: *Corrosion*, **50** (1994), 658.
- 4) H.C.Choe, H.S.Kim, D.C.Choi and K.H.Kim: *J. Mater. Sci.*, **32** (1997), 1221.
- 5) M.Tomaru and T.Yakou: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), No. 9, 649.
- 6) 伊藤 伍郎: 改訂 腐食科学と防食技術, コロナ社, 東京, (2005), 114.
- 7) T.Kitamura, M.Yoshinari and Y.Oda: *The Shika Gakuho*, **102** (2002), No. 8, 665.