

# 球状黒鉛鑄鉄の耐食性改善に及ぼす Sn, Sb, In, Ag 添加と Sn および Cu の複合添加の影響

## *Effects of Alloying Elements Sn, Sb, In, Ag and Combined Addition of Sn and Cu on Corrosion Resistance of Spheroidal Graphite Cast Iron*

橘堂 忠\* 武村 守\* 佐藤 幸弘\*\*  
Tadashi Kitsudo Mamoru Takemyra Yukihiro Satoh

(2005年6月1日 受理)

This study investigated effects of alloying elements to improve the soil corrosion resistance of spheroidal graphite cast iron. Considering the mechanism of microbially influenced corrosion, corrosion resistance was examined in acetic acid solution of pH 3.0 with small amounts of salts. Addition of more than 0.2 mass% Sn greatly improved corrosion resistance, but large amounts of eutectoid carbides remained in the matrix after full ferrite annealing treatment. Alloying In and Ag obtained slight improvements; addition of Sb decreased the corrosion resistance. Combined additions of Sn and Cu do not always engender improvements. It is necessary to maintain the Cu content at less than 0.10 mass% to obtain corrosion resistance improvements by Sn addition.

キーワード：球状黒鉛鑄鉄，土壤腐食，耐食性，合金化，錫，銅

### 1. はじめに

土中埋設下での球状黒鉛鑄鉄の耐食性改善を目的として、微量の塩を含む酢酸水溶液腐食環境下における腐食実験を行い、錫の合金化によって優れた耐食性改善効果が認められることを報告<sup>1)</sup>した。しかし、錫は球状黒鉛の球状化不良を促進する元素として知られている<sup>2)</sup>ことから、その添加量は 0.20mass%までに限定した。しかしながら、この添加量の範囲では、形状のくずれた黒鉛が全く認められなかったため、さらなる耐食性改善効果の増大を期して、錫添加量を更に増加して試料を溶製し、耐食性について検討を加えた。

また、耐食性改善が認められた元素(錫と銅)について、周期律表でこれらに近い新たな元素を添加して耐

食性を調査した。錫(IVb 族)についてはその近辺のアンチモン(Vb 族)とインジウム(IIIb 族)を、銅については同じ族(Ib)の元素である銀を添加した試料を溶製した。さらに錫と銅を複合添加した試料を作製し、それらの耐食性も評価した。

### 2. 実験方法

試料溶製法および腐食試験方法は前報<sup>1)</sup>の通りである。調査した錫添加量は 0.30, 0.40, 0.60mass%の3段階とした。アンチモン、インジウム、銀についてはこれらの純金属を用いて添加した。アンチモンについては 0.02, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20mass%の5段階、インジウムについては 0.03, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30mass%の5段階、銀については 0.05, 0.10, 0.20, 0.30mass%の4段階の添加量とした。

錫と銅の複合添加については以下の添加量(mass%)の組合せについて調査した。

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* 元 評価技術部 表面化学グループ

(現：八尾市中小企業サポートセンター)

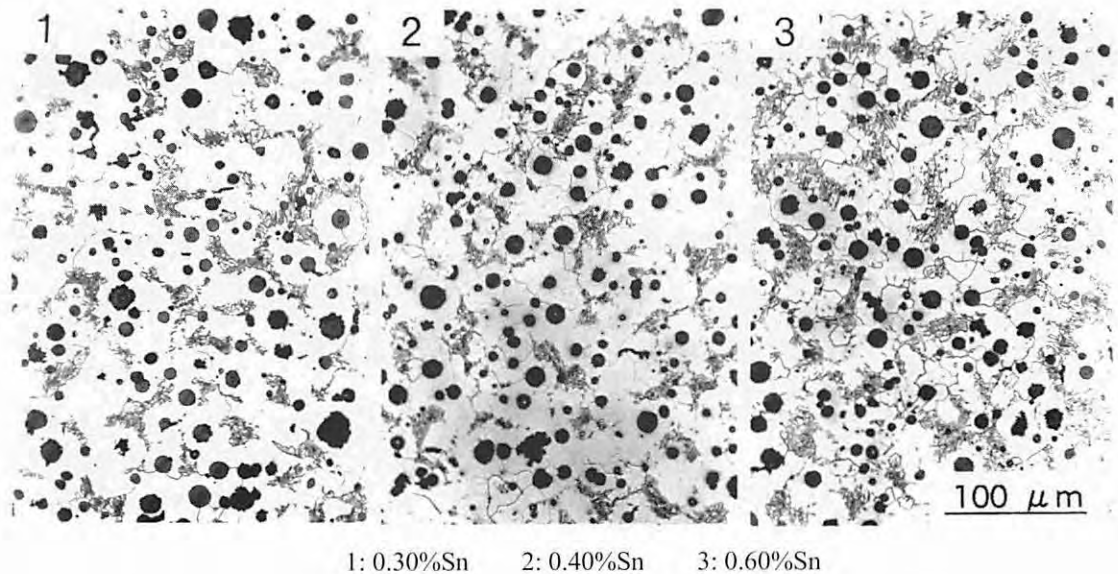


図1 光学顕微鏡組織に及ぼす錫添加量の影響  
Effect of amounts of Sn addition on optical microstructures

0.00%Sn: 0.04%Cu, 0.11%Cu, 0.20%Cu, 0.30%Cu,  
0.36%Cu, 0.53%Cu  
0.05%Sn: 0.04%Cu, 0.21%Cu, 0.38%Cu  
0.10%Sn: 0.04%Cu, 0.11%Cu, 0.21%Cu, 0.30%Cu,  
0.40%Cu, 0.54%Cu  
0.15%Sn: 0.04%Cu, 0.21%Cu, 0.39%Cu  
0.20%Sn: 0.04%Cu, 0.12%Cu, 0.20%Cu, 0.30%Cu,  
0.37%Cu, 0.60%Cu

### 3. 実験結果および考察

#### (1) 錫添加量の増加とアンチモン、インジウムおよび銀添加の影響

図1に錫添加量を増加した試料の顕微鏡組織を示す。0.60%Sn添加試料においても従来指摘されているような黒鉛形状に異常は認められず、十分に球状化した黒鉛のみが観察される。しかし、フェライト化焼鈍後においても共析炭化物(パーライト)が残存している。

図2に0.60%Sn試料のEPMA分析結果を示す。残存する共析炭化物領域の一部に錫の偏析が認められる。前報<sup>1)</sup>の0.20%Sn試料の分析結果と比較すると、錫の偏析箇所が錫添加量とともに増加していることは明らかである。この偏析箇所が単に錫の濃化した領域かあるいは化合物を形成しているかについては不明であり、今後詳細な検討が必要である。

図3にインジウムを添加した試料の顕微鏡組織を示す。今回添加した範囲内では形状不良の黒鉛は存在しない。しかし、錫よりも添加量は微量であるにもかかわらず残存する共析炭化物面積が大きい。アンチモ

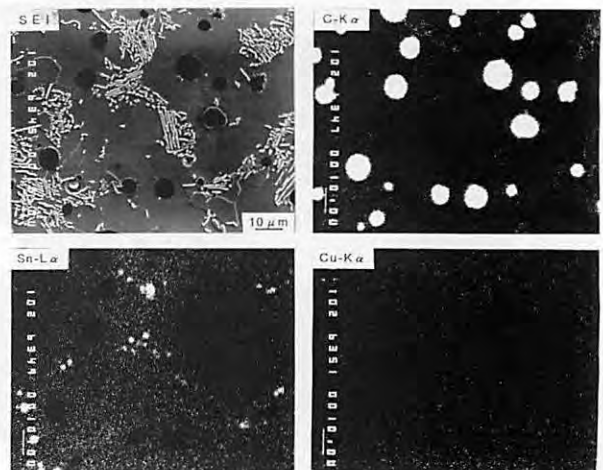
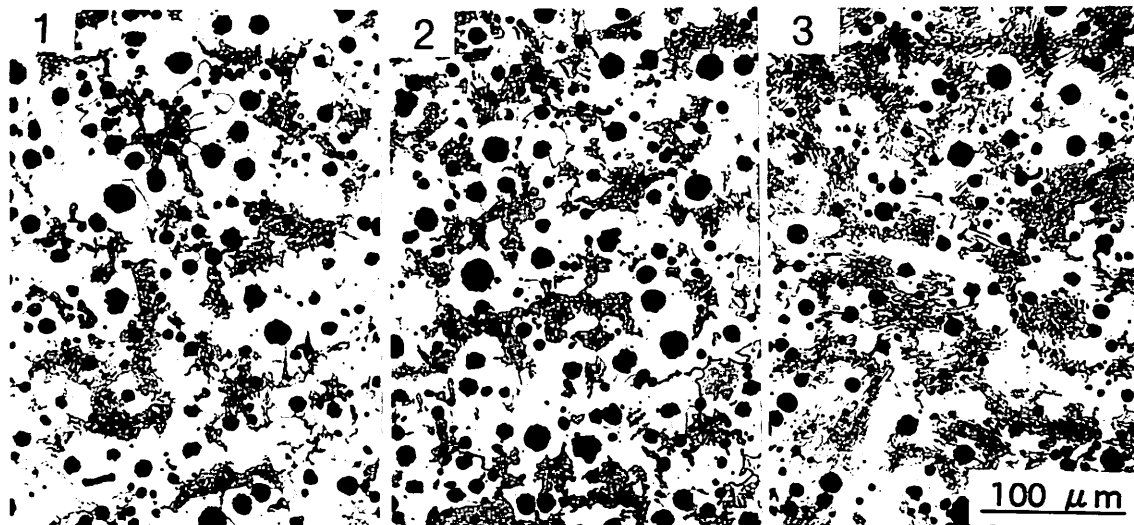


図2 0.60%Sn添加試料のEPMA分析結果  
EPMA results for 0.60%Sn specimen

ンを添加した試料の顕微鏡組織を図4に示す。黒鉛の球状化阻害とチル化による初晶セメンタイト(レーデブライト)の残存が認められる。この試料は920℃で2時間保持する熱処理を施した後のものであることから、アンチモンを添加することによって生じた初晶セメンタイトは熱処理による分解が困難であることが分かる。したがって、アンチモンの添加は組織、機械的性質の面から好ましくないと言える。

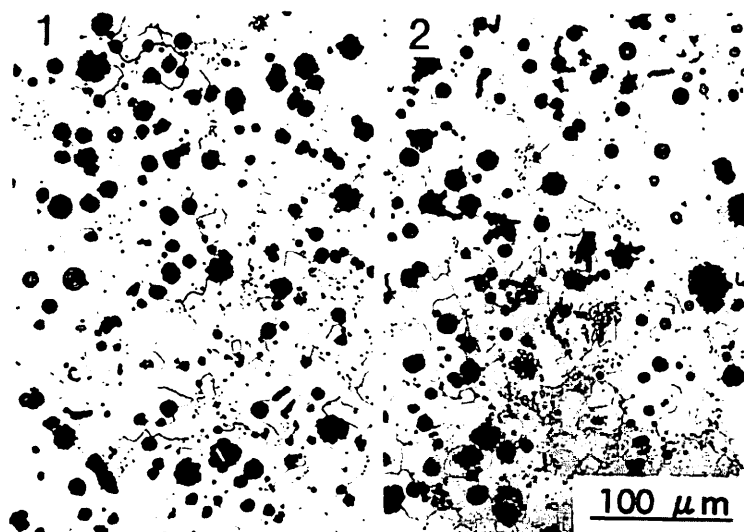
銀を添加した試料については、銅と同様に黒鉛形状に異常は全く認められず、基地組織も完全フェライトであった。

図5に腐食速度に及ぼす合金元素添加量の影響を示す。錫については添加量の増加とともに腐食速度は漸減し、耐食性の向上が認められる。0.60%Sn添加試料



1: 0.05%In 2: 0.10%In 3: 0.30%In

図3 光学顕微鏡組織に及ぼすインジウム添加量の影響  
Effect of amounts of In addition on optical microstructures



1: 0.05%Sb 2: 0.10%Sb

図4 光学顕微鏡組織に及ぼすアンチモン添加量の影響  
Effect of amounts of Sb addition on optical microstructures

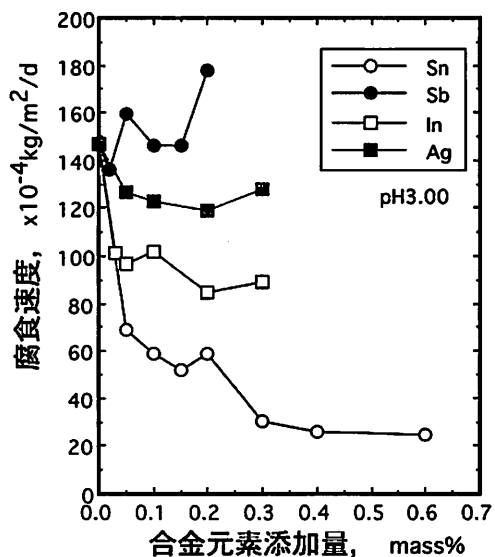


図5 腐食速度に及ぼす合金元素添加量の影響

Effect of amounts of addition elements on corrosion rate

の腐食後の表面形態を観察すると前報<sup>1)</sup>のような著しい腐食による表面の凹凸は認められず、黒鉛基地界面と共析炭化物周辺での著しい腐食も観察されなかった。

また、インジウムについても錫ほど顕著ではないが腐食速度の減少が生じている。上述したように、これらの試料の顕微鏡組織には共析炭化物が多く残存していることから耐食性は低下するものと推定された。しかし、腐食速度は減少し、これまでの結果<sup>3)</sup>と相反している。このことは、これらの両元素が基地に固溶されることによる基地の耐食性改善効果が、炭化物の存

在による腐食速度の増加を上回ったことによるものと考えられる。しかし、アンチモン添加については、耐食性は改善されず、むしろ0.20%Sb添加試料で腐食速度は増加している。銀添加については腐食速度の低下が認められるが、銅ほどに改善効果は顕著ではない。

以上より、有機酸水溶液下という腐食環境下での耐食性改善に働く元素を周期律表に基づいて単純に分類・推定することは困難といえる。

(2) 錫—銅複合添加試料の耐食性について

図6に錫を0.20%添加した試料に銅を複合添加した

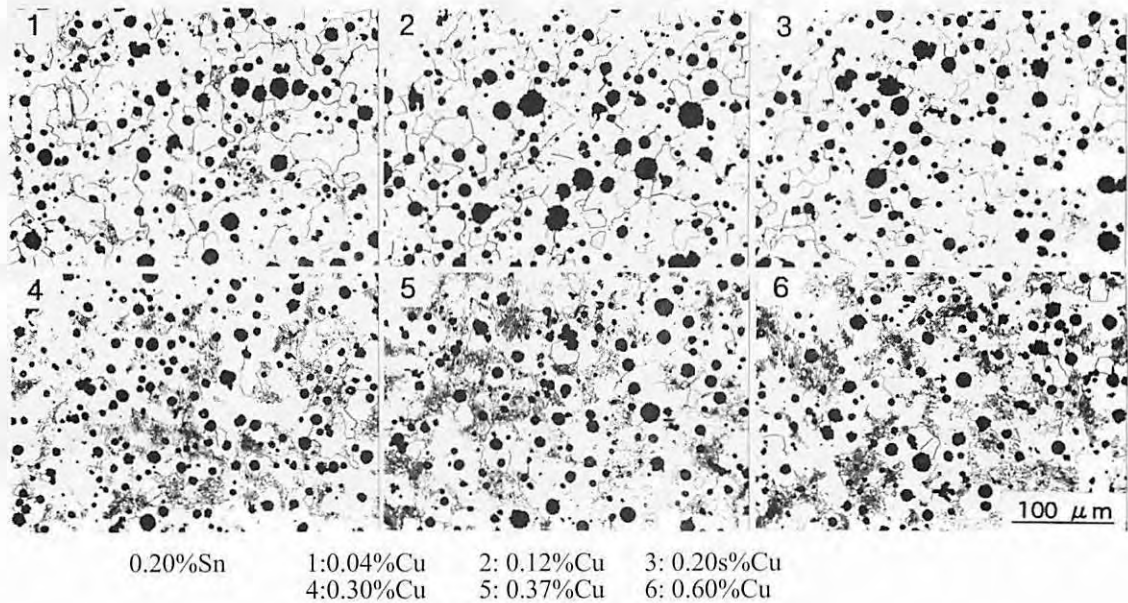


図6 錫を添加した試料の光学顕微鏡組織に及ぼす銅量の影響  
 Effect of Cu contents on microstructures of 0.20%Sn specimens

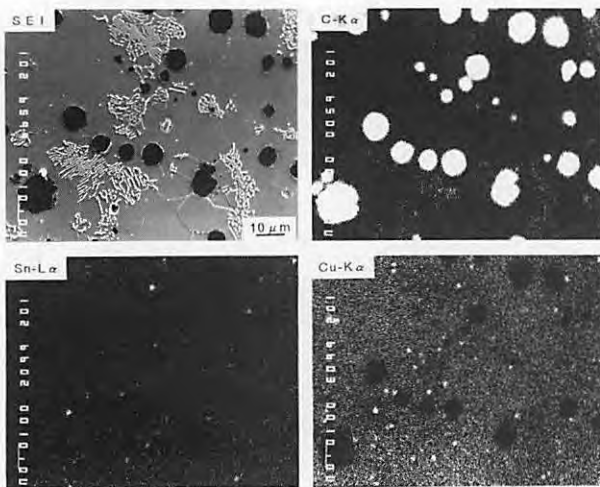


図7 0.10%Sn-0.54%Cu 試料の EPMA 分析結果  
 EPMA results for 0.10%Sn-0.54%Cu specimen

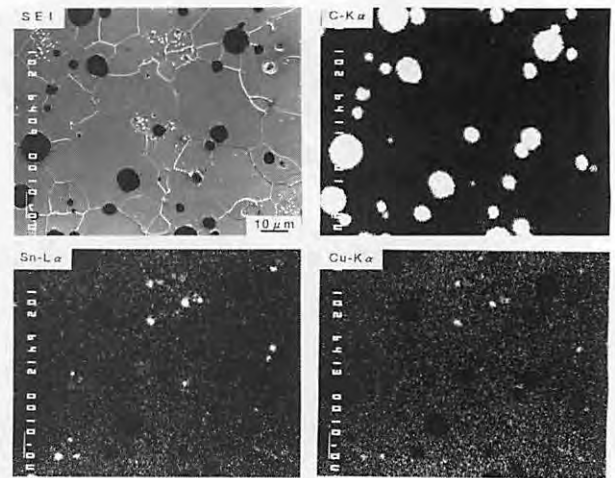


図8 0.20%Sn-0.20%Cu 試料の EPMA 分析結果  
 EPMA results for 0.20%Sn-0.20%Cu specimen

場合の顕微鏡組織を示す。銅量が 0.12%および 0.20%では、完全フェライト基地であり、錫単独の試料にみられたパーライト炭化物が消失している。このことは、マンガン量が低い場合に、微量の銅は基地のフェライト化を助長するとの報告<sup>4)</sup>と同様の現象と考えられる。しかし、0.30%Cu 以上になるとふたたび共析炭化物の残存が認められるようになり、銅量の増加とともにその面積は増加する。したがって、銅量の増加は耐食性の面からはあまり好ましくないことが推測される。

図7, 8にそれぞれ0.10%Sn-0.54%Cu, 0.20%Sn-0.20%Cuの試料の EPMA 分析結果を示す。錫と銅を複合添加した試料では、錫の偏析した部分に銅の偏析も認められる。また、これらの偏析は必ずしも炭化物の存在する

箇所に対応していない。同じ錫添加量で比較すると、銅を多く添加した試料で錫の偏析が激しくなる傾向が認められた。

図9, 10に錫一銅複合添加試料の腐食速度に及ぼす銅量、錫添加量の影響を示す。錫と銅の複合添加で耐食性が改善されるのは、0.20%Sn 添加系列で、0.11%Cuとした場合にのみ複合添加の効果が認められるに過ぎない。そして銅量が 0.40%のように高い試料では錫量を増加することにより、錫単独添加試料の場合よりも耐食性は低下する。前述したように、複合添加で合金量が増加した場合、共析炭化物が多く残存することが耐食性を低下させた原因とも考えられる。しかし、添加量が微量の範囲では、基地はフェライトであるにも

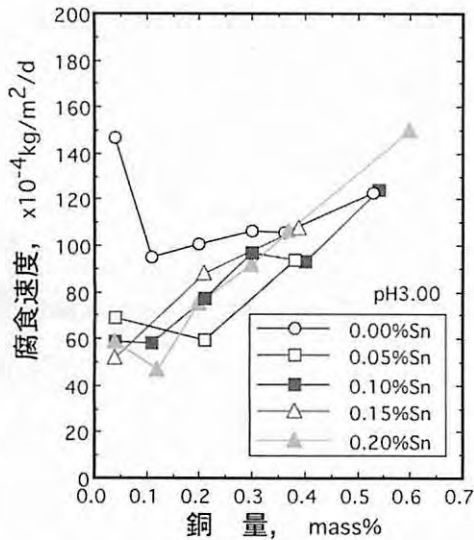


図9 腐食速度に及ぼす銅量と錫添加量の影響  
Effects of Cu contents and amounts of Sn addition on corrosion rate

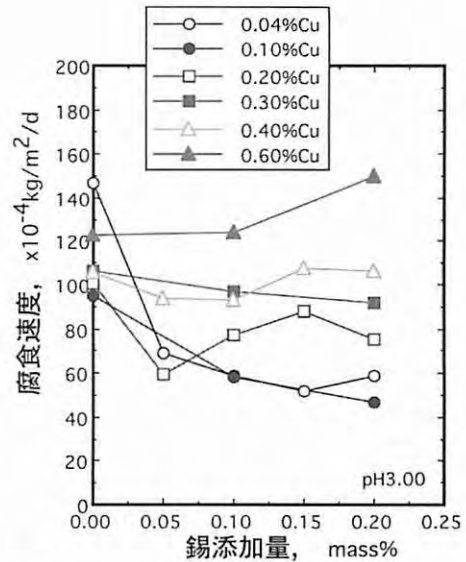
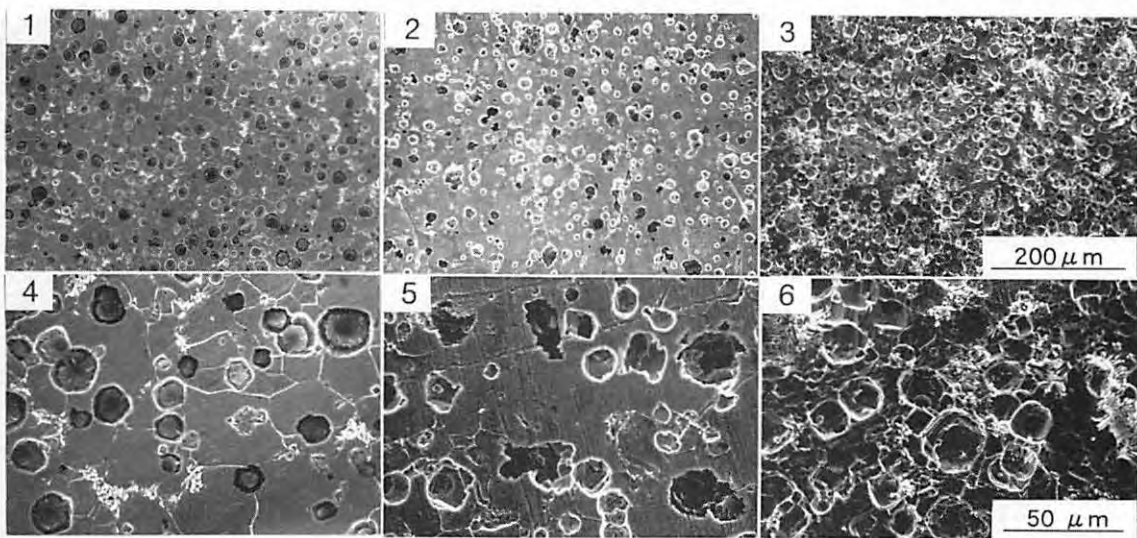


図10 腐食速度に及ぼす錫添加量と銅量の影響  
Effects of amounts of Sn addition and Cu contents on corrosion rate



1, 4: 0.10%Sn-0.04%Cu    2, 5: 0.10%Sn-0.11%Cu    3, 6: 0.10%Sn-0.40%Cu

図11 腐食試験後の試料表面形態に及ぼす銅量と錫添加量の影響  
Effects of Cu contents and amounts of Sn addition on surface morphologies of specimens after corrosion test

かかわらず、錫と銅の複合添加による耐食性改善の相乗効果は今回の腐食条件下では認められない。換言すると、錫を添加して耐食性の改善を図る場合、試料に含有される銅量に配慮する必要があると言える。

図11に錫-銅複合添加試料の腐食試験後の表面観察結果を示す。上段に低倍率、下段に高倍率で観察した形態を示す。0.04%Cu試料と僅かに銅量を増加させた0.11%Cu試料との間には、図10から腐食速度に差は認められない。しかし、両者の腐食形態は異なり、後者の試料には黒鉛-基地界面で腐食が進行したことが明らかである。このことは前報<sup>1)</sup>で報告した銅のみを

添加した場合の腐食形態と酷似している。さらに銅量を増加させた0.40%Cu試料では、ほとんど腐食が進行していない領域と著しい腐食が生じた領域に二分される。この腐食が進行した領域は黒鉛基地界面での腐食が拡大した結果と考えられる。

#### 4. 結論

球状黒鉛鋳鉄の耐食性を改善する元素の探索範囲を拡大して、また耐食性改善元素である錫と銅を複合添加して試料を溶製した。これらについてpH3.00に調

整した酢酸水溶液下における耐食性を調査した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 耐食性改善元素である錫を 0.60%まで添加量を増大させた場合でも球状化不良の黒鉛は認められない。一部に共析炭化物が残存するが、腐食速度は錫添加量とともに漸減した。
- (2) インジウムと銀を添加することにより耐食性が僅かであるが改善されることが認められた。なお、銀添加試料はフェライト地であったが、インジウム添加試料にはかなりの共析炭化物が認められた。
- (3) 錫と銅を複合添加した場合、相乗効果による耐食性の顕著な改善は認めらなかった。両者の添加量

を増大させた場合、耐食性はむしろ低下したことから、錫添加による耐食性改善には銅量を 0.10mass%以下にする必要がある。

#### 参考文献

- 1) 橘堂 忠, 武村 守, 佐藤幸弘:大阪府立産業技術総合研究所報告, No.16 (2002) p.63
- 2) 日本金属学会鑄造分科会編:球状黒鉛鑄鉄の理論と実際, 丸善 (1966) p.121
- 3) 橘堂 忠, 佐藤幸弘:大阪府産業技術総合研究所報告, No.1 (1991) p.5
- 4) 井ノ山直哉, 川瀬欣也, 山本 悟, 川野 豊:鑄物, 62 (1990) p.5