

工業用硫酸溶液中の金属材料の耐食性 (第1報)

濃縮溶液中における鉄鋼の腐食について

崎 山 和 孝
橋 本 勉
藤 井 竜

Corrosion Resistibility of Metallic Materials
in Industrial H₂SO₄ Solution [1]On the Corrosion of Mild Steel and Cast Iron in Conc. H₂SO₄

Kazutaka Sakiyama
Tsutomu Hashimoto
Toru Fujii

With regard to mild steel and cast iron, several corrosion tests of immersion, shocking and anodic polarization have been made in various industrial H₂SO₄ solution.

The corrosion of iron and steel in 70% H₂SO₄ was not as great as in 98% H₂SO₄, particularly, in H₂SO₄ solutions in agitated state. Therefore, we decided that, from a commercial standpoint, the suitable concentration of sulfuric acid to be used in Br₂ manufacture was about 70%. The corrosion mechanism of iron and steel in H₂SO₄ solution has also been estimated.

I まえがき

純硫酸液中では60%以上の濃度になると鉄の腐食が急激に激少する。これは鉄表面に生成される FeSO₄ 被膜の溶解度が急に低下するからである¹⁾。そして60%以上の濃硫酸液中においては70%付近の濃度で腐食は最小になるが、FeSO₄ の溶解度や酸の粘性等からは説明しがたいので遠藤、横山²⁾は FeSO₄ の生成過程に FeS が出来ることを明らかにした。Fontana³⁾もまた70% H₂SO₄ において鉄が最も侵されなくなることを認めている。要するに鉄鋼が純硫酸溶液中で不働態化して腐食されなくなる条件は酸濃度が60%以上、温度 40°C 以下の場合である。次に含硝濃硫酸液中で鉄の腐食を調べた村上、山口⁴⁾は

- (1) 60°C では 75% H₂SO₄ 以上、3g/l N₂O₃ 以上の硫酸に鉄は安定であること
- (2) 低含硝硫酸中では非常に侵されること
- (3) 77~80% 含硝硫酸中において鉄は Pb よりも安定であること

等の結果を得ている。このときの実験条件は含硝度 0~20g/l(N₂O₃)、温度 45~90°C、酸濃度 72.5~80%、腐食時間 48hr. である。E. Yushmanov 等⁵⁾もまた同一の結果を得ている。次に高含硝度 (20~100g

/l N₂O₃) 工業用濃硫酸中においては

- (1) ある濃度硫酸の場合に鉄は非常に侵される。
- (2) 酸濃度が一定であれば鉄が安定である含硝度とそうでない含硝度の境界は温度の如何を問わず不変であること

等の結果が得られている。以上のごとく硫酸中の鉄の腐食に関しては現象的にはよく研究されているが、重要な保護被膜の性状についてはほとんどなされていない現状である。なお酸中に遊離硝酸が存在した場合の腐食については遠藤、三枝⁶⁾の研究がある。

この報告は臭素製造に使用する硫酸の濃度が98%から70%程度に変化した場合、硫酸貯そう用タンクや配管系統の腐食がどのように変るかを知る目的で、又硫酸中の鉄の腐食機構を明白にするために軟鋼ならびに铸铁を種々濃度の工業用濃硫酸溶液中で実験した結果である。

2. 実験条件および実験法

〔1〕 実験条件

- (1) 試料：軟鋼および铸铁 (FC19)
エメリー紙04まで研磨して実験に供する。
- (2) 温度：常温および30°Cの2通り。
- (3) 試験液：次に示す6種の各社硫酸以外に5%，

30%, 50%, 60% H_2SO_4 を調整して陽分極曲線に使用した。

- 日本鉱業社製硫酸 1) 98% H_2SO_4
 2) 70% H_2SO_4 : 48% H_2SO_4
 に98% H_2SO_4 を加えて作る。
 日産化学社製硫酸 3) 98% H_2SO_4
 4) 75% H_2SO_4
 宇部興産社製硫酸 5) 77% H_2SO_4
 住友化学社製硫酸 6) 73% H_2SO_4

〔2〕実験法

- 浸せき試験：500cc 広口ビンに約 400cc の液を入れ試料を浸せきし、重量減を求める。
- フリマゼ試験：東洋口紙製フリマゼ機を使用し、1分間に120回位前後にゆり動かして液が流動した場合の腐食におよぼす影響を調べる。
- 陽極分極試験：試料の鉄鋼を陽極、白金を陰極として極間電圧を上昇次に下降して電流ならびに陽極電位を測定する（定電圧法）。

3. 実験結果ならびに考察

〔1〕日本鉱業社製硫酸

(1) 浸せきおよびフリマゼ試験

軟鋼および鋳鉄の濃硫酸溶液中における腐食減量と時間の関係は Fig. 1 に示すごとくである。鉄は70% H_2SO_4 液中に浸せきされるとただち

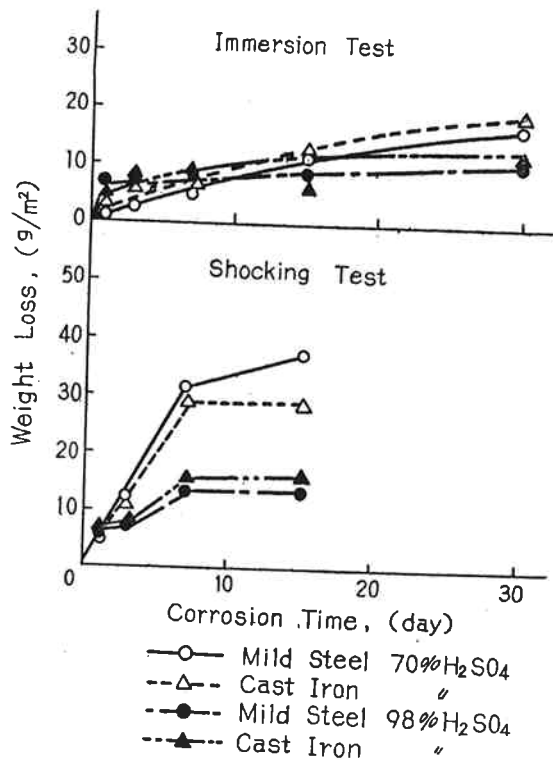


Fig. 1 Weight loss-corrosion curves of mild steel and cast iron in conc. H_2SO_4 at room temperature.

に黒色の被膜で被われるが、漸時白色に変化してゆく。一方98% H_2SO_4 中においては浸せき直後水素をはげしく発生して溶解が著しいが20~30分の短時間後には停止し、金属表面は白青色を呈する。そして腐食量は余り増加しない。初期腐食ははげしいので浸せき7日までは98% H_2SO_4 中における方が鉄の腐食は大であるが、それ以後になると逆に70% H_2SO_4 における方が大となる。フリマゼ試験においては(図の下段)初期にはげしく侵されるが、7日以降はほぼ一定になり腐食は余り変化しなくなる。Fig. 2 に示したのは侵食

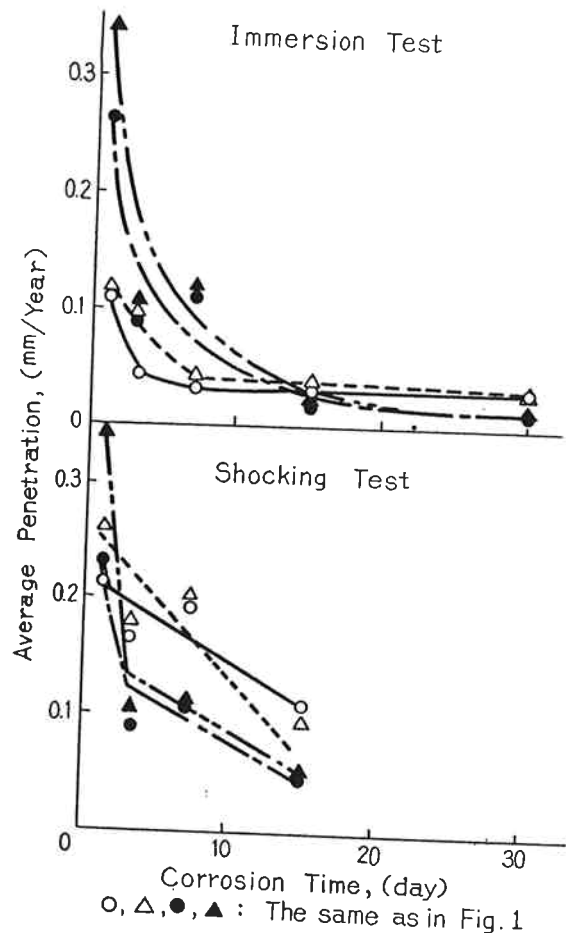


Fig. 2 Average penetration-corrosion time curves of mild steel and cast iron in conc. H_2SO_4 at room temperature.

度一時間関係曲線である。静止浸せき試験で0.03mm/yearの耐食性充分である鉄鋼は液が流動すると0.1mm/yearになり耐食性は十分とはいいきれなくなる。

(2) 陽極分極試験

硫酸溶液中における鉄鋼の腐食機構を考察するために98% H_2SO_4 を用いて調整した各種濃度の硫酸中で測定した軟鋼の陽分極曲線をまとめて示すと Fig. 3 のごとくである。温度の影響をし

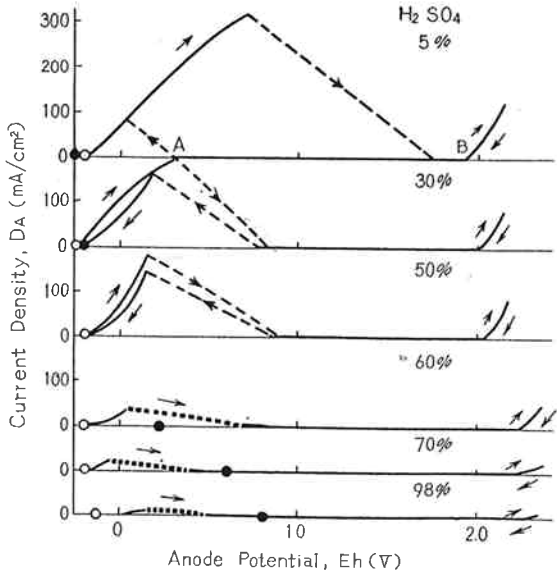


Fig. 3 Anodic polarization curves for mild steel in H_2SO_4 at room temperature.

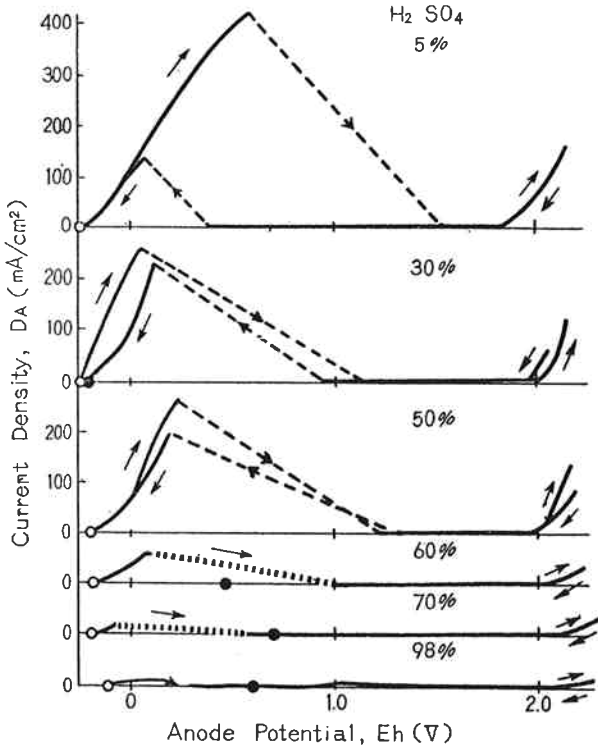


Fig. 4 Anodic polarization curves for mild steel in H_2SO_4 at $30^\circ C$.

らべるため $30^\circ C$ における結果は Fig. 4 に示すとおりである。これ等から明らかのように酸濃度が50%から60%に増加すると、活性における臨界電流密度は急減に減少する。溶出した Fe^{2+} イオンが液と反応して不溶性 $FeSO_4$ を生成し鉄表面を覆うためすなわち機械的不働態化するため鉄が侵されなくなるその腐食機構をよく示しているものであり、浸せき試験(1)の結果と一致している。しかしながら5%よりも50% H_2SO_4 中に

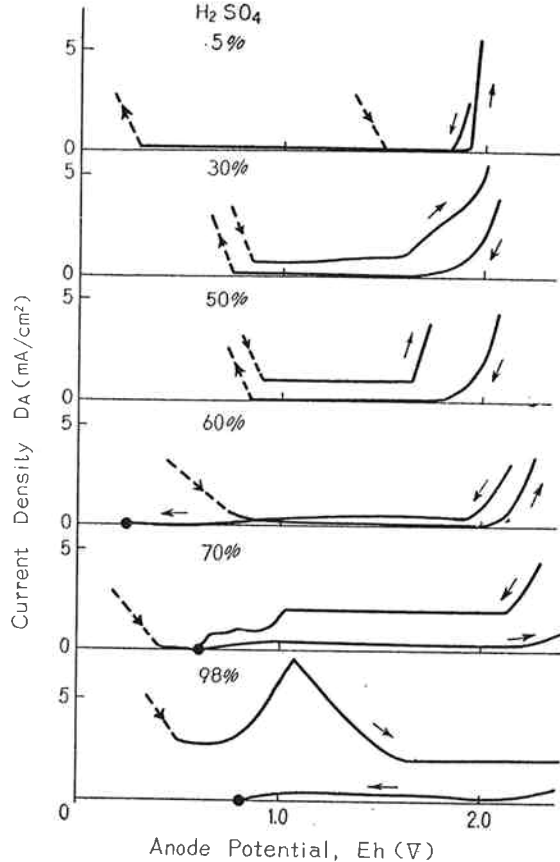


Fig. 5 Residual currents for passivated mild steel anode in H_2SO_4 at room temperature.

において臨界電流密度が小であることは酸濃度が58%位になるまで腐食が増大する浸せき試験結果と相反し、説明出来ない。別の説明が必要である。Fig. 5 の電流零の水平部 AB すなわち不働態化中の電流を μA 電流計を用いて測定することによって不働態保持の難易を調べた。Fig. 5 および 6 は常温ならびに $30^\circ C$ における陽極電位—電流曲線である。電解電圧下降に際しては、酸濃度50%までは大なるほど高電位から活性状態に飛躍する。不働態が次第に不安定になる。ところが60%以上になると電圧を取り除いても、活性化することなく不働態中の高い自然電極電位にとどまり不働態を保持する性質は非常に大である。以上から硫酸溶液中における鉄の腐食機構に関しては次の説明が可能であろう。すなわち60%以下の酸濃度にてはそれが増すほど鉄の腐食が大となるのは僅かに不働態化し易くなるが、不働態を保持する性質は弱くなり活性に戻り易くなるからである。そして60%以上の濃厚硫酸濃度中では不働態化が著しく容易であり、かつ不働態を維持する性質も一段と強くなるために鉄の腐食は急激に低下する。なお鋳鉄についても以上と全く同様な結果を得たので図示は省略した。

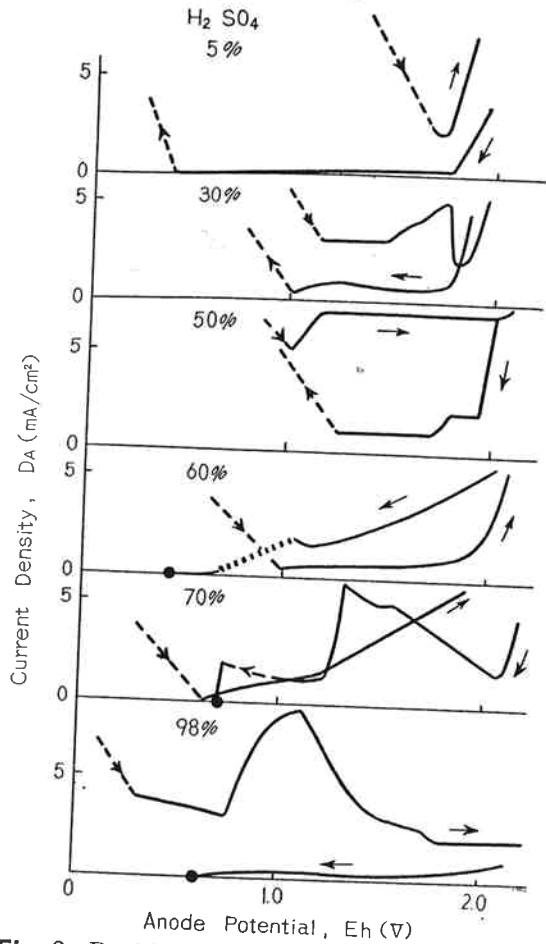


Fig. 6 Residual currents for passivated mild steel anode in H_2SO_4 at $30^\circ C$.

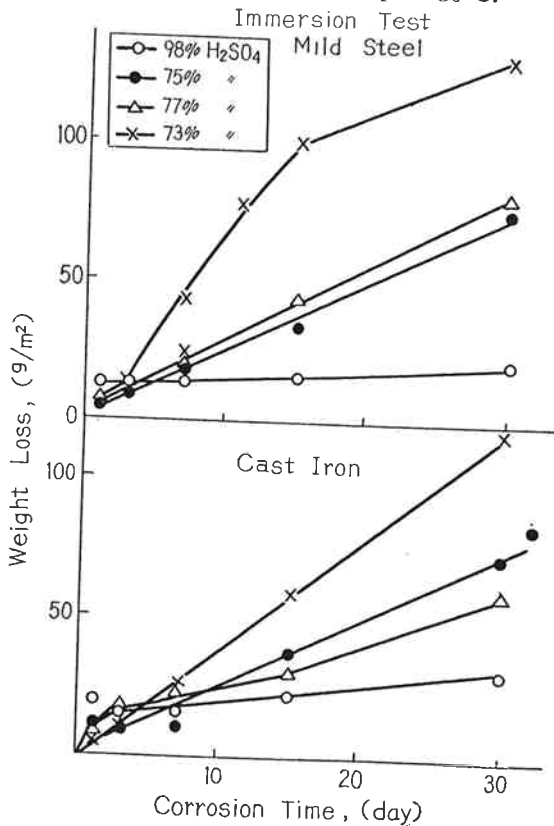


Fig. 7 Weight loss-corrosion time curves of mild steel and cast iron in conc. H_2SO_4 at room temperature.

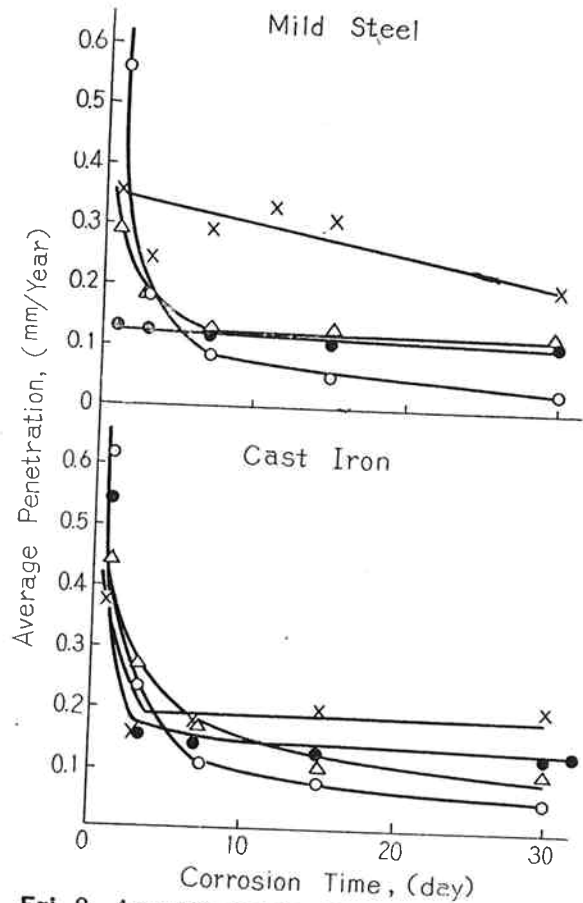


Fig. 8 Average penetration-corrosion time curves of mild steel and cast iron in conc. H_2SO_4 at room temperature. $\circ, \bullet, \Delta, \times$: The same as Fig. 7.

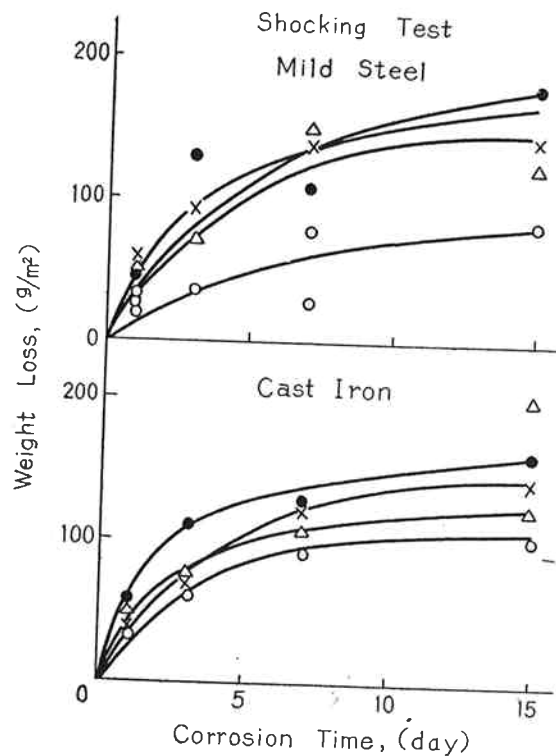


Fig. 9 Weight loss-corrosion time curves of mild steel and cast iron in conc. H_2SO_4 at room temperature. $\circ, \bullet, \Delta, \times$: The same in Fig. 7.

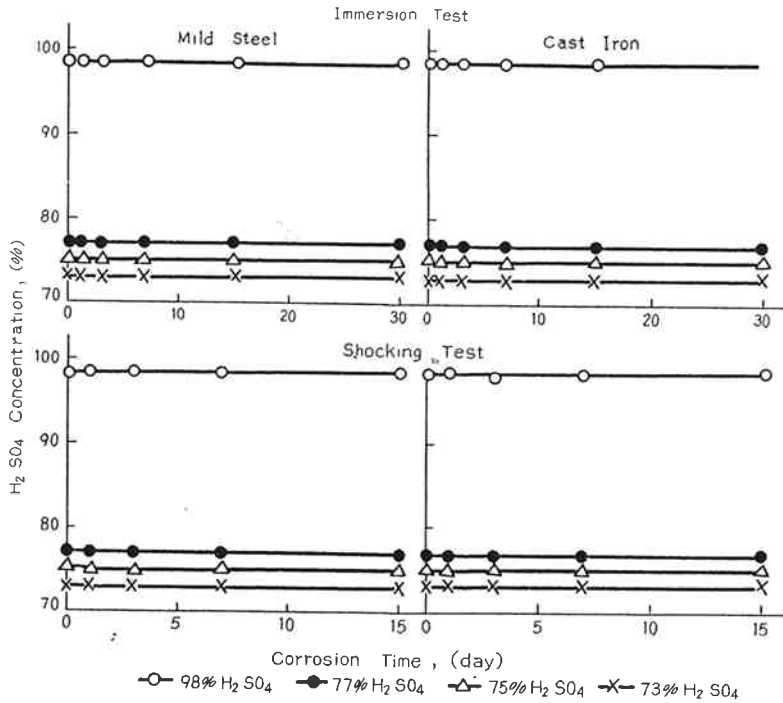


Fig. 10 Relations between H₂SO₄ concentration and corrosion time at room temperature

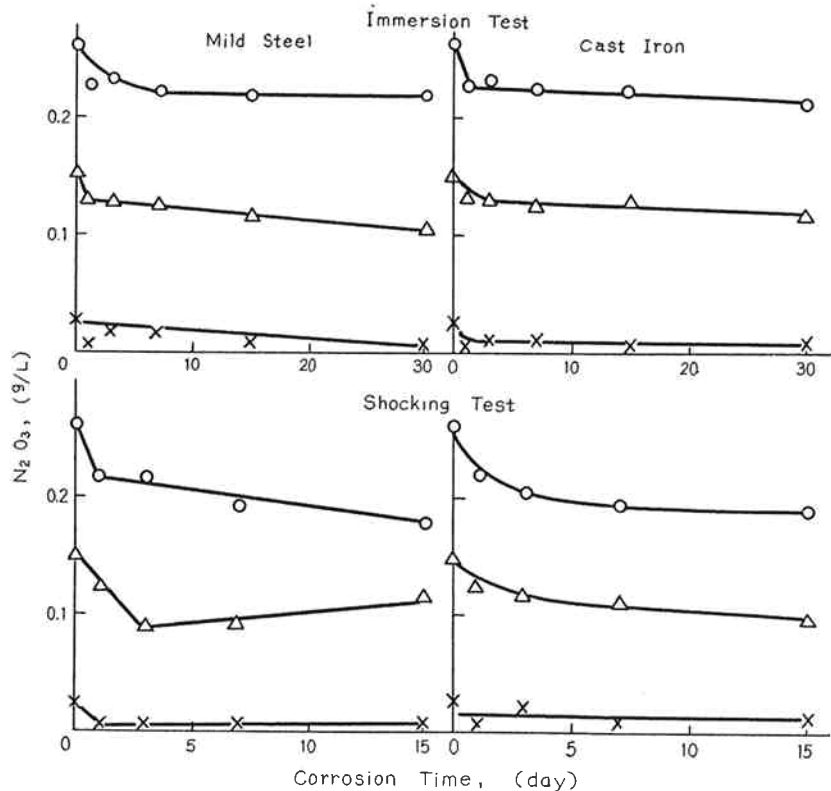


Fig. 11 Relation between N₂O₃ (g/L) and corrosion time at room temperature.

〔2〕日産化学, 宇部興産, 住友化学各社硫酸

(1) 浸せき試験

Fig. 7 に日産化学社の98%, 75%, 宇部興産社77%, 住友化学社73% H₂SO₄ 中における鉄鋼の浸せき試験結果を示す。鉄鋼の腐食は73%

H₂SO₄ 中で最もはげしく, 77%, 75% H₂SO₄ 中では同程度で少なくなり, 98% H₂SO₄ 中においては最も少なく耐食的になる。次に Fig. 8 は侵食度と時間の関係を示したものである。浸せき初期における侵食度は非常に大であるが, 7日を過ぎるとほぼ一定になり定常腐食に達することがわかる。そして 0.1mm/year をわずかに越える侵食度に低下して十分な耐食性であることが判定出来る。

(2) フリマゼ試験

フリマゼ試験による腐食減量-時間曲線は Fig. 9 に示すごとくである。液が流動しているため98% H₂SO₄ では著しく腐食量が静止の場合に比べると増加するのに対して, 70% H₂SO₄ 中においては余り増加しない。故に浸せき試験に見られたほど酸濃度による腐食量の差異はないので, 実際に98% H₂SO₄ に代えて70%程度の硫酸を用いても支障はないものと推察する。

(3) 硫酸濃度ならびに含硝度の变化について

腐食実験中に若しも酸濃度の変化が著しければ腐食に及ぼす影響は大きいと思われるので, 上記試験において終了後の濃度を測定した。その結果は Fig. 10 に示す通りである。明らかに酸濃度の変化は全く認められず, 腐食には影響を及ぼさないことがわかった。引きつづき含硝度の变化を求めたのが Fig. 11 である。初期において含硝度は減少するが, その量はわずかで

あるので含有量から推測して腐食には影響ないであろう。

4. むすび

各種工業用濃硫酸溶液中で鉄鋼の腐食試験を行い

98% H_2SO_4 に比べて70% H_2SO_4 中における鉄の腐食は著しく増加するようなことはなく、とくに液流動の場合、その差は非常に少いことを認めた。故に経済的見地よりみて70% H_2SO_4 を使用することが妥当であると断定した。また陽極分極曲線を測定して硫酸溶液中における鉄の腐食機構を明らかにした。

文 献

1) 遠藤, 森岡: 日本金属学大系, Vol. 8, p. 10.

2) 遠藤, 横山: 日本金属学会誌, 18 (1954) 11, 14

3) M. G. Fontana: I. E. C., 44 (1952) No. 4, p. 189A.

4) 村上, 山口: 化学機械, 12 (1948) 116

5) E. Yushmanov: J. Chem. Ind. (U.S.S.R.) 14 (1937) No. 14, 1019

E. Yushmanov, A. Popova: *ibid.*, 14 (1937) No. 20, 1987.

6) 遠藤, 三枝: 1959年日本金属学会秋期大会に発表