

## 工業用硫酸溶液中の金属材料の耐食性 (第2報)

希薄硫酸溶液中におけるオーステナイト不銹鋼, Pb  
および Pb 合金の腐食について

崎 山 和 孝  
藤 本 正 美  
藤 井 龍

### Corrosion Resistibility of Metallic Materials in Industrial H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution [2]

On the Corrosion of Austenitic Stainless Steel, Pb  
and Pb Alloy at High Temperature in Dil. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Kazutaka Sakiyama  
Masami Fujimoto  
Toru Fujii

Corrosion tests were made on various commercial austenitic stainless steels and Pb and Pb alloy at high temperature in dil. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

The results obtained were as follows:—

1. The high classes austenitic stainless steel containing more than 18% of Ni and Mo, Cu had satisfying corrosion resistance.
2. Practically no difference was observed between pure Pb and impure Pb on corrosion resistance. Therefore, it has been estimated that about 99.8% Pb can be used as a corrosion resistant material.
3. In conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the corrosion resistance of Pb was improved by addition of less than 2% of Ag, but there was not any effect produced by addition of Ag in dil. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 1. まえがき

濃厚硫酸溶液中においては軟鋼や鋳鉄でも不溶性 FeSO<sub>4</sub> の保護被膜を金属表面に生成するため、常温では十分耐食性を有し装置材料として使用可能であることはすでに述べたとおりである<sup>1)</sup>。しかし酸濃度が 60%以下、温度が 80°C 以上に上昇すると腐食がはげしく装置材料としては適さなくなり、別の金属ないし合金を選択せねばならなくなる。近年硫酸溶液中における不銹鋼に関する詳細な腐食研究が行われ<sup>2) 3) 4)</sup>、その実用化とあいまってしだいに不銹鋼の使用範囲は拡大されてきた。その例として 18—8 オーステナイト不銹鋼の耐食性に及ぼす添加元素の影響について調べた Brearley<sup>5)</sup> によって Ni 含有量の増加、また Si, Mo および Cu を加えると耐蝕性が改良されることが認められた。特に Mo の添加が非常に効果を有するが、Cu を同時に加えるとすぐれた耐硫酸不銹鋼が得られ

る。硫酸中で不銹鋼の腐食を調べるに際して注意せねばならないことは液中の不純物の存在である。たとえば Cu<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup> 等の酸化剤があれば、不銹鋼はすみやかに不働態化して耐食性になる事実は今までによく知られている。しかし含有量が少なければ逆に腐食を促進させる。また Mn<sup>6+</sup> イオンの強酸化剤が存在すると強酸化状態において不銹鋼は直接酸化をうけ腐食されるに至る。かように液中に含まれる不純物の種類、量によって腐食挙動は非常に変化するのであるから不純な工業用硫酸中で耐食度を知るには実際に腐食実験を行う必要があり、その結果によって判定する手段を採ることが不測の事故をなくする最良の方法である。この報告は高温で希薄硫酸を使用する装置の材料を選定する目的で 77% 宇部興産製硫酸で調整した溶液中で各種の実用オーステナイト不銹鋼の耐食試験を行うと共に、耐硫酸材料として広く使用せられている Pb および Pb-Ag 合金について実験した結果である。

2. 試料および実験条件

〔1〕 試料

次に示す5種の実用不銹鋼を使用して実験を行った。

NTK—304	日本金属 (株)	18Cr-8Ni
NTK—316	〃	18Cr-12Ni-2Mo
NTK—316L	〃	0.03C-18Cr-13Ni-2Mo
NAS—175	日本冶金 (株)	18Cr-18Ni-2Mo-2Cu
NAS—305	〃	18Cr-30Ni-2Mo-2Cu

〔2〕 Pb および Pb 合金

Pb 試料としては純度の異なる3種の金属 Pb および Ag を微量加えた Ag-Pb 合金でそれらの組成は下記のとおりである。

- (1) 99.8% Pb
- (2) 99.9% 〃
- (3) 99.99% 〃
- (4) 0.7% Ag-Pb

〔3〕 実験条件

- (1) 90°C, 3g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- (2) 80°C, 90g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

浸セキ試料は以上のごとき腐食環境の下で実験を行った。しかし陽分極試験では常温, 50°C, 70°C の温度を追補して温度による分極曲線の変化を調べることによって腐食挙動を広く推定した。なお用いた希薄硫酸溶液は先に述べたように宇部興産製77% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と水道水によって調整したものである。

3. 実験結果ならびに考察

〔1〕 オーステナイト不銹鋼

80°C, 90g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中における不銹鋼の侵食度の経時変化は Fig. 1 のごとくである。これによると不銹鋼が高級になるほどその耐食性は増加しNAS—175 になると普通のオーステナイト不銹鋼に比較した場合著しく侵されなくなることがわかる。しかしその侵食度は約2mm/year であって使用不可能な状態である。また不銹鋼の炭素量の多少が腐食に影響を及ぼし、少ないほど耐食性が向上することは木島<sup>6)</sup>の実験と一致している。Fig. 2 は常

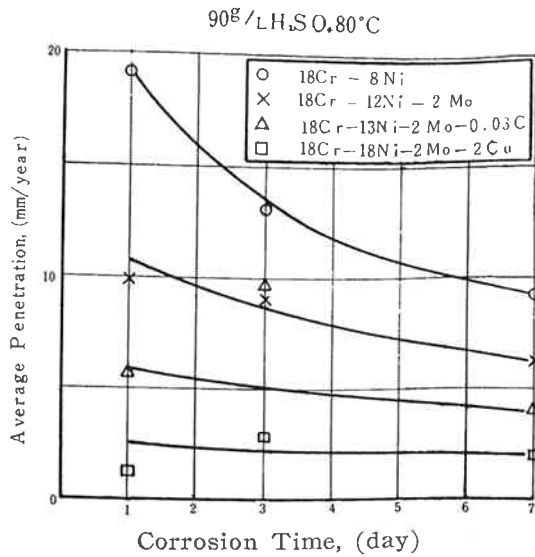


Fig. 1 Average penetration-corrosion time curves for austenitic stainless steels in 90g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 80°C.

温, 50°, 70° および 80°C の硫酸溶液中における陽極分極曲線をまとめて示したものである。常温においては活性は生じない, すなわち試料の陽極溶解による電流 (Fe→Fe<sup>2+</sup>+2e, Cr→Cr<sup>3+</sup>+3e, Ni→Ni<sup>2+</sup>+2e) は見られず不働態化が直ちに行われるのが, 50°C に温度が上昇すると活性が現われ始め, 80°C ではますます大となる。特にNTK—8Sでは著しく増加し, 臨界電流密度は 22mA/cm<sup>2</sup> を示す。そして高級な不銹鋼ほどこの電流は小さく不働態化しやすい傾向であるゆえ浸セキ試験の結果をよく説明することができる。高 Ni, Mo+Cu 合金であるNAS—305の活性電流は非常に小さく, 最も不働態化しやすい。しかし浸セキ試験を行っていないので確かなことはいえない

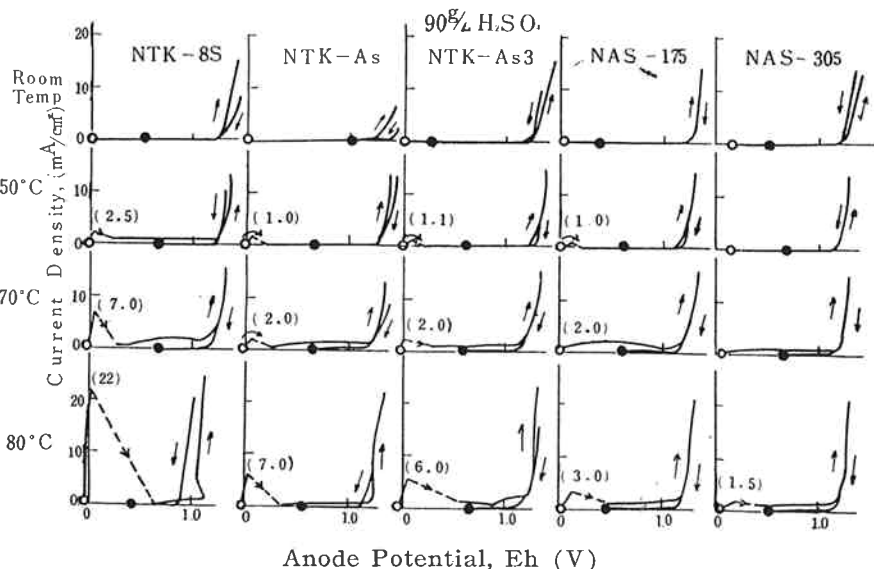


Fig. 2 Anodic polarization curves for austenitic stainless steels in 90g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at various temperatures.

が、この程度の不銹鋼であれば経済性を除いて使用十分と思われる。なお陽極電位 1.2V 以上で電流が急増するのは  $\text{Cr}^{6+}$  イオンとして不銹鋼が溶出するための電流である。自然腐食の場合には酸化剤の存在等によって酸化性雰囲気にならなければかような高電位において、強酸化状態の下で直接酸化による陽極溶解は発生しないはずである。ゆえにこれを求めることによって活性と不働態化性ならびに不働態維持の状況がよくわかり、不銹鋼の性質からおおよその腐食挙動が予測できる。次に 3g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 90°C における実用不銹鋼の侵食度-時間曲線は Fig. 3 のごとくである。Fig. 1 と比較すると明らかなようにかように酸濃度が希薄になればたとえ 90°C と高温になっても腐食は非常に減少する。高級な不銹鋼ほど耐食性が增大するのは希薄酸中でも同じであるが、NTK-304, NTK

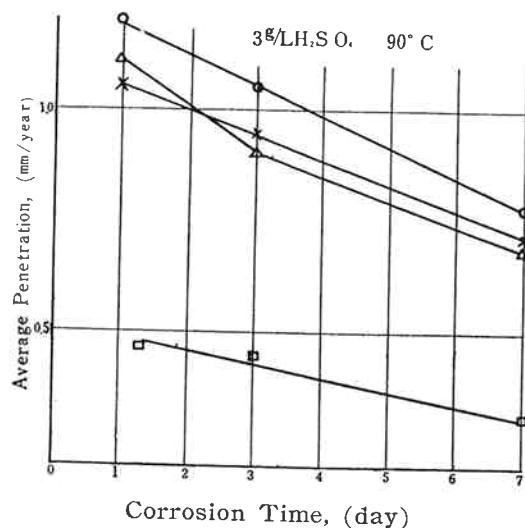


Fig. 3 Average penetration-corrosion time curves for austenitic stainless steels in 3g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 90°C.

○, ×, △, □: The same as in Fig. 1.

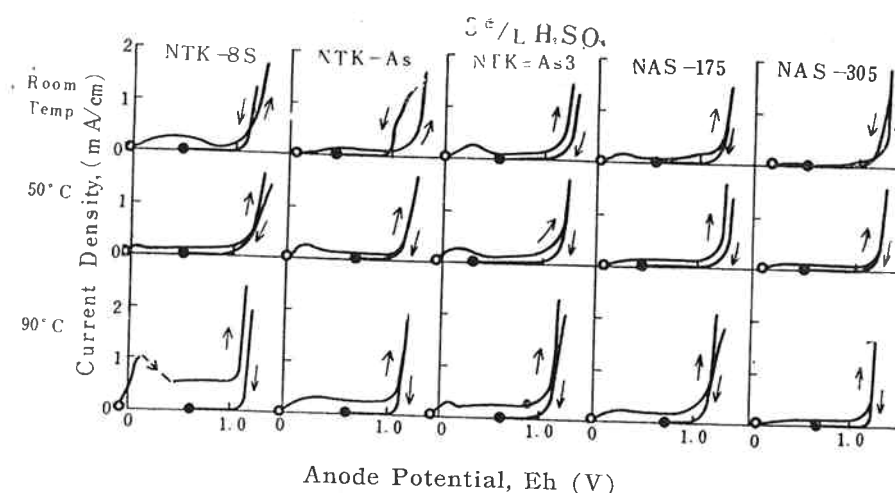


Fig. 4 Anodic polarization curves for austenitic stainless steels in 3g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at various temperatures.

—316, NTK—316Lいずれも約 1mm/year の侵食度でその差はあまり明瞭でなくなる。NAS—175 の侵食度は 0.1mm/year 程度であり十分耐食的となる。Fig. 4 は 3g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  液中の陽分極曲線である。90g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の場合と比較すると活性電流は非常に低下し、NTK—304でも 1mm/cm<sup>2</sup> であって、これは浸セキ試験の結果とよく一致している。濃厚溶液の場合と同様に 1.2V 付近から  $\text{Cr}^{6+}$  イオンとして溶解するため電流が流れる。以上から 90g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  以下の酸濃度、80°C 以上の高温に耐える材質として不銹鋼を用いるときは Ni 含有量が多くかつ Mo および Cu<sup>2+</sup> を含み、炭素量が少ない 18Cr-18Ni-2Mo-2Cu 型以上の高級不銹鋼たとえば日本における著名なステンレスメーカーでは日本金属 (株) NTK—30A, 日本冶金 (株) NAS—305 また Worthite, Alloyco-20 級の材質でなければならないと思われる。

## 〔2〕 Pb および Pb 合金

金属 Pb は耐食材料として硫酸製造装置に広く使用されていることは周知のとおりである。M. G. Fontana<sup>2)</sup> の実験によると 100°C 以下の希薄硫酸液中における Pb の侵食度は 0.1mm/year 以下を示し十分に耐食性がある。Pb 純度の腐食に及ぼす影響ならびに Ag 微量添加による耐食性の変化改善を知る目的をもって Pb および Pb 合金の希薄硫酸液中において浸セキ、分極試験を行った。Fig. 5 は浸セキ 7 日までの侵食度と時間の関係曲線である。浸セキ初期では 1mm/year の侵食度は時間の経過に伴ってしだいに低下し 7 日後は 0.15mm/year と著しく減少する。そして Pb 純度の影響、Ag 添加の効果はいずれもほとんど認められない。この場合 Pb 表面は不溶性固着性保護被膜でおおわれるので実験終了後酢酸アンモンでそれを溶解して腐食減量を求めた。Fig. 6 は常温、

50°, 70°, 80°C の 90g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中の陽分極曲線である。99.8% Pb の活性電流がわずかに大きいこと以外は全く同じような陽極挙動である。すべて電圧を取り除いた場合活性にもどることなく不働態の高電位にとどまる。ゆえに一度 Pb 表面に不溶性の  $\text{PbSO}_4$  を生成しておおわれればそれ以後はその溶解は全く停止するので陽分極曲線に見られる活性電流の微小な差異は腐食挙動には影響はない、すなわ

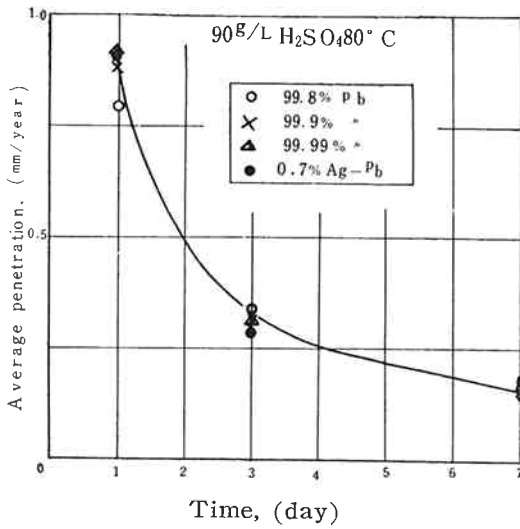


Fig. 5 Average penetration-corrosion time curves for Pb and Pb alloy in 90g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 80°C.

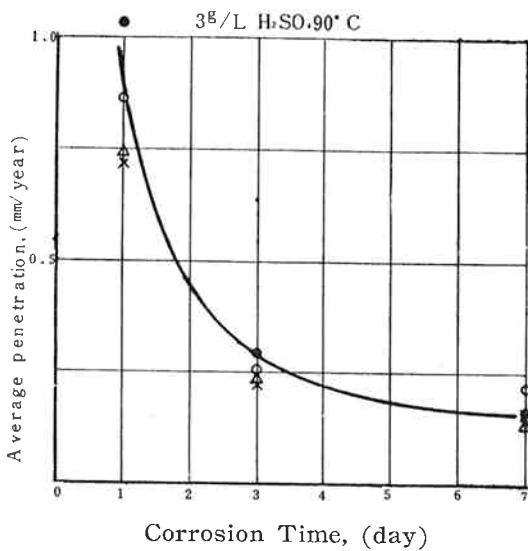


Fig. 7 Average penetration-corrosion time curves for Pb alloy in 3g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 90°C.  
○, ×, △, ●: The same as in Fig. 5.

ち不働性があまりに強く純度の少しの差や微量な Ag の添加では耐食性を大巾に変化することはできないと推定される。Fig. 7 から 90°C, 3g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中での腐食状況は 90g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合とほとんど同一であることはわかる。

Fig. 8 は常温, 50°, 70°, 90°C の 3g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中における Pb および Pb 合金の陽分極曲線である。Fig. 6 の 90g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合と同じ挙動であるが, 常温でも活性が現われ不働態化しにくいことを明らかにしている。以上のごとき結果から 99.8% 以上の金属 Pb であれば耐食性はあまり差異はなく純度の影響は見い出せない。そして Pb に Ag 2% 以下を添加す

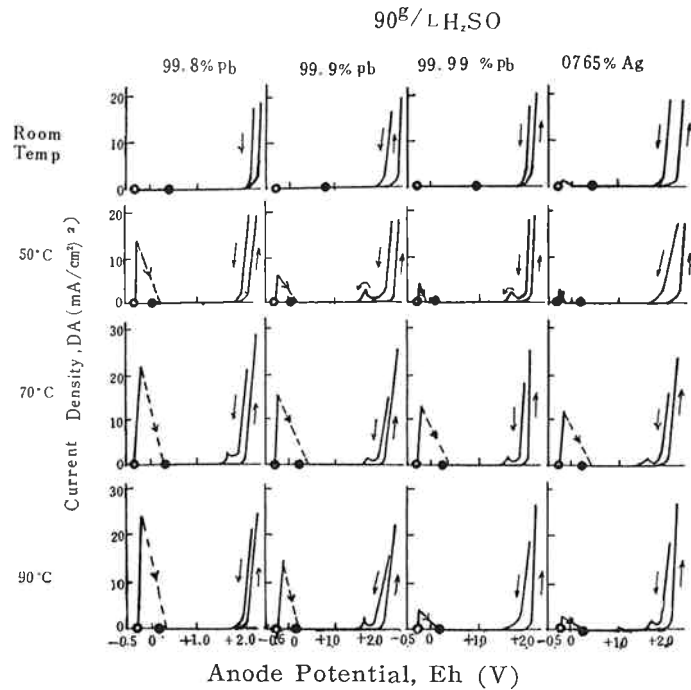


Fig. 6 Anodic polarization curves for Pb and Pb alloy in 90g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at various temperatures.

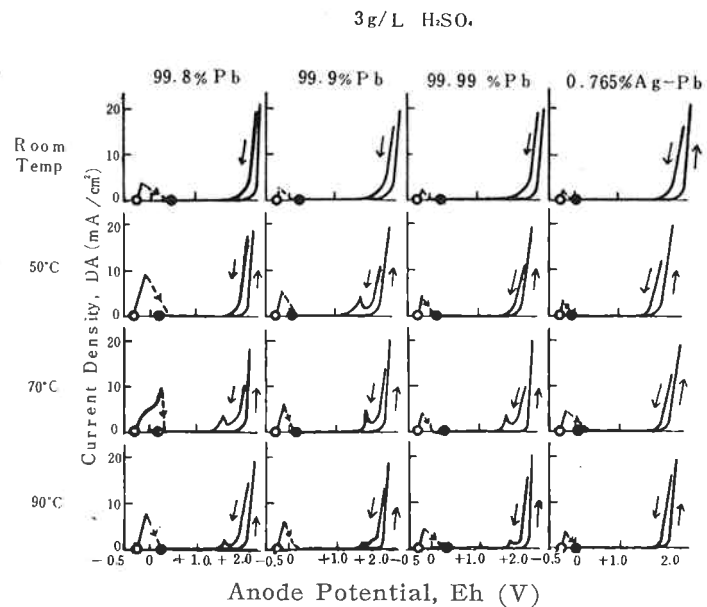


Fig. 8 Anodic polarization curves for Pb and Pb alloy in 3g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at various temperatures.

ると Pb の耐食性が非常に増加する (約 2 倍) という報告もあるが, これは 50% 以上の濃厚硫酸の場合であって希薄硫酸液にたいしては耐食性の改善には有効でないとは断定する。

#### 4. むすび

実用オーステナイト不銹鋼, Pb および Pb 合金の高温希薄硫酸溶液中における耐食性を調べた結果を要約すると次のとおりである。

(1) 普通の18—8不銹鋼では耐食性が十分ではなく、Ni量が多くかつMo, Cuを含有する一段と高級な不銹鋼たとえばNAS—305, NTK—30A, WorthiteあるいはAloyco-20等が装置材料として適当である。

(2) Pb純度の影響はほとんど見出すことができないので99.8%程度のPbでも十分耐食材料として使用可能である。

(3) 2%以下のAgの添加は濃硫酸液中におけるごとくPbの耐食性の改善には効果はない。

### 文 献

- 1) 崎山, 橋本: 東曹研究報告 Vol. 4, No. 2 (1960)
- 2) M. G. Fontana: I. E. C., 43 (1951)  
No. 9, 105A  
" " No. 10, 107A

- |   |           |              |
|---|-----------|--------------|
| " | "         | No. 11, 113A |
| " | 44 (1952) |              |
|   | No. 1,    | 91A          |
| " | "         | No. 2, 85A   |
| " | "         | No. 3, 89A   |
| " | "         | No. 4, 89A   |
| " | "         | No. 11, 89A  |
| " | 45 (1953) |              |
|   | No. 1,    | 91A          |
| " | "         | No. 7, 91A   |

3) G. A. Nelson: "Corrosion Data Survey",  
Shell Development Co., 1954

4) E. Rabald: Werk. u. Korr., 7 (1956) 652

5) H. H. Brearley: Iron & Steel,  
July (1950) 309

6) 木島: 1956年4月 日本金属学会春期大会に発表