

微硫酸酸性溶液中における鉄系合金および Ti, Zr の腐食に及ぼすチオ硫酸ソーダ添加の影響

崎 山 和 孝
末 永 忠 行

The Effect of Sodium Thiosulfate on the Corrosion Behaviors of Stainless Steels, Metallic Ti and Zr in Dilute Sulfuric Acid

Kazutaka Sakiyama
Tadamichi Suenaga

We have studied concerning with the corrosion behaviors of various metals in dilute sulfuric acid mixed with sodium thiosulfate. The results obtained is as follows.

1. The depolarization of mild steel, cast iron and Cr type stainless steels in dilute sulfuric acid solution containing SO_2 is greater than that in pure sulfuric acid solution, while 18-8 stainless steels can keep their passive state and not corroded at all.
2. But, if we add free sulfur in suspended state to dilute sulfuric acid solution mixed with SO_2 , the passive state of 18-8 stainless steels is broken down and they are easily corroded.

It is noted that the cause, which 18-8 stainless steels are activated, is due to a trace of H_2S (0.24p.p.m) generated from free sulfur suspended in the solution.

3. 18-8 Mo stainless steels, Ti and Zr can keep their passive state completely and never subject to any corrosion in this solution.

1. ま え が き

硫酸溶液中における金属材料の腐食防食については実際的にも理論的にも広く研究が行なわれ、多くの報告が見られる。しかし硫酸にチオ硫酸ソーダを加えた液における研究は少い。そこで鉄合金ならびに金属Ti, Zrについて腐食試験を行ったのでその結果を報告する。

2. 試料および実験法

○試料：実験に用いた試料は軟鋼、鋳鉄及びクロム系、オーステナイト系実用ステンレス鋼7種ならびに金属Ti, Zr 合計11種である。ステンレス鋼の化学組成はTable 1に示してある。

○温度：室温とした。

○試験液：硫酸，チオ硫酸ソーダおよび水を次の割合で加えて作った。

| | |
|---|------|
| H_2SO_4 | 5.9g |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 3.0g |
| H_2O | 650g |

しかし次式の反応によって Na_2SO_3 , SO_2 , S などが生成する。



したがって液組成は結局次のごとくになる。すなわち

| | | |
|-------------------------|--------|--------|
| H_2SO_4 | 7.2g/l | (pH=1) |
| SO_2 | 1.2 // | |
| S | 0.6 // | |

Table 1 Chemical composition of sample

| Sample | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | Cu |
|------------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 13Cr Steel | 0.05 | 0.37 | 0.43 | 0.024 | 0.008 | 12.39 | | | |
| 18Cr Steel | 0.07 | 0.34 | 0.46 | 0.036 | 0.010 | 17.08 | | | |
| SuS 27 | 0.07 | 0.60 | 1.05 | 0.028 | 0.007 | 18.98 | 9.28 | | |
| SuS 28 | 0.023 | 0.70 | 1.44 | 0.031 | 0.006 | 18.72 | 10.80 | | |
| SuS 32 | 0.08 | 0.56 | 1.43 | 0.033 | 0.007 | 17.16 | 11.82 | 2.35 | |
| SuS 33 | 0.019 | 0.67 | 1.34 | 0.030 | 0.006 | 16.86 | 13.78 | 2.32 | |
| NTK-22A | 0.04 | 0.76 | 1.57 | 0.011 | 0.017 | 19.81 | 21.67 | 2.01 | 1.51 |

その他腐食機構を調べるため上記個々の成分を単独または組合わせて硫酸に加えた液も実験に使用した。なお各成分を添加する方法を簡単に述べれば次のとおりである。

(i) Na_2SO_4 は所定量を加えPH=1 とする。

(ii) SO_2 はまず 1.2 g/l の亜硫酸液を作った後に硫酸を加える。

(iii) Sは親水性ゾルとして液中に懸濁しているが、 SC_2 および H_2S なしに親水性ゾルとして調整することは困難であるので、疎水性ではあるがアルコールにSを溶解したものを硫酸に添加した。

液の pH は H_2SO_4 と NaOH とを用いて調整した。

3. 実験結果

[1] 分極試験

pH=1 の微硫酸溶液中中で得られた分極曲線を Fig. 1 にまとめて示す。これによって次のようなことがわかる。すなわち

(1) 軟鋼は電位上昇の場合、分極によって活性電流は非常に小さいが、 $E_h \approx +0.65\text{V}$ を越えると急に増加し、 $+1.35\text{V}$ で不動態化する。次に電位を下降すると $+1.25\text{V}$ で活性化し、 -0.25V で水素発生に移行する。

(2) 13Cr 鋼は軟鋼と大差なく活性電流は著しく流れるが、電位下降において $+0.15\text{V}$ の低い電位になってはじめて活性化し、不動態を維持する性質が強い。18Cr 鋼になると Cr 量がさらに多いから不動態化性も強く、不動態を維持する性質も一段と大きくなる。したがって耐食性は一層増加することが予想される。

(3) チオ硫酸ソーダを添加した硫酸溶液中中でフェライト系に比べてオーステナイト系ステンレス鋼が不動態化しやすいことは純硫酸溶液の場合と同じ¹⁾であるが、不動性が強く電位を下げたとき活性にもどることなく水素

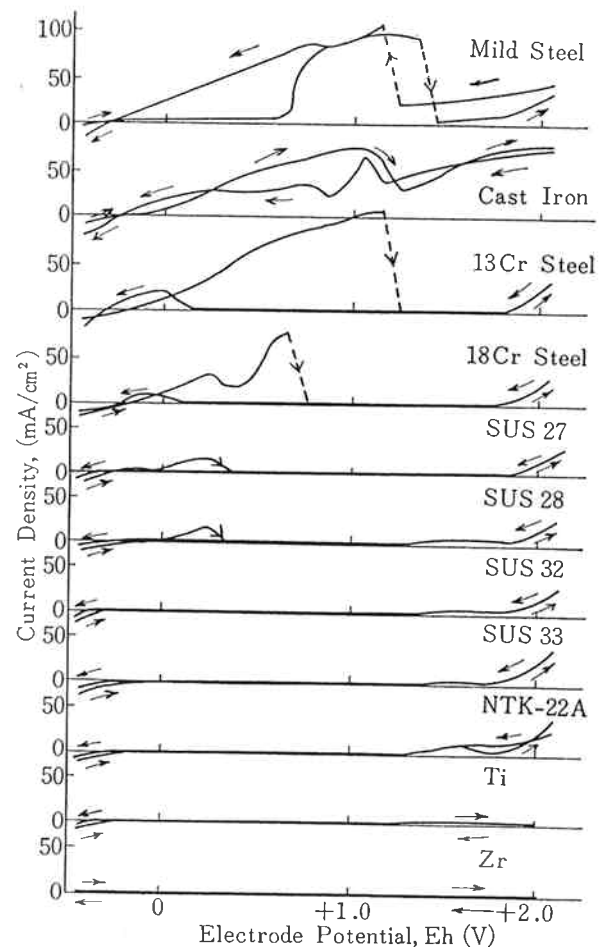


Fig. 1 Polarization curves of mild steel, cast iron, stainless steels and metallic Ti, Zr in PH 1 H_2SO_4 solution containing $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

発生に移ることは異なっている。

(4) 18-8系ステンレス鋼に Mo あるいは Cu が加わると不動態化性はさらに大きく、陽極にすると直ちに不動態化して活性溶解は現われない。

(5) 金属Tiおよび Zr は本実験範囲では全く陽極的溶解は認められない。

以上が pH=1 の硫酸液中における結果であるが、分極曲線に及ぼす pH の変化を知るため pH=2 の液で求めた結果を示すと Fig. 2 のとおりである。ただし Zr については実験していない。図から明らかなように

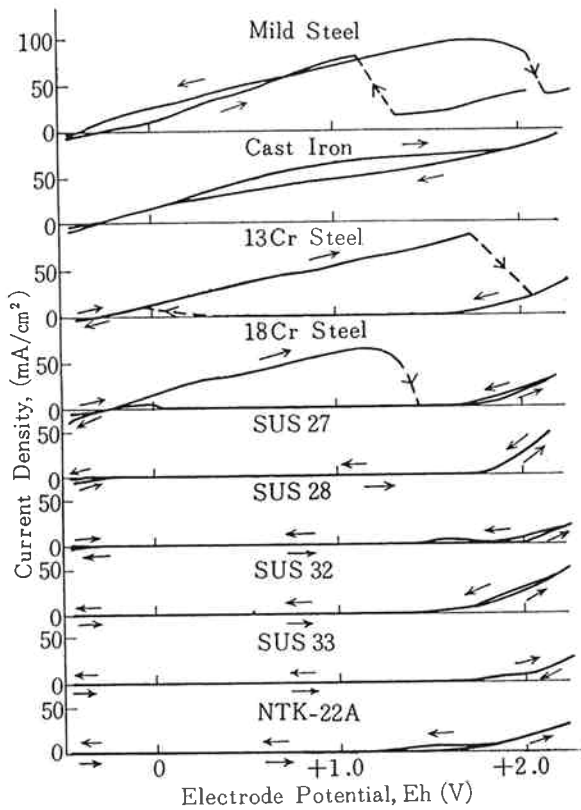


Fig. 2 Polarization curves of mild steel, cast iron and stainless steels in PH 2 H₂SO₄ solution containing Na₂S₂O₃.

軟鋼， 鋳鉄およびクロム系ステンレス鋼は PH の影響は僅かである。ところが SuS 27 及び SuS 28 においては活性に関して著しい違いが認められる。SuS 32 以上の高級ステンレス鋼になると、もともと活性が現われないから pH の影響は不明である。

Fig. 3 は pH の分極曲線に及ぼす影響を詳しく知る目的で SuS 27 について行った結果を示したものである。これによって pH が 2 以上になれば SuS 27 程度のステンレス鋼は活性が現われなくなるから耐食的になることが考えられる。これは次の浸漬試験を行うことによって明らかとなった。

[2] 浸漬腐食試験

pH=1 および 2 の液中におけるステンレス鋼ならびに Ti の侵食時間関係曲線を Fig. 4 に示す。分極試験で予想されていたとおり、pH が 1 から 2 に増すと、浸

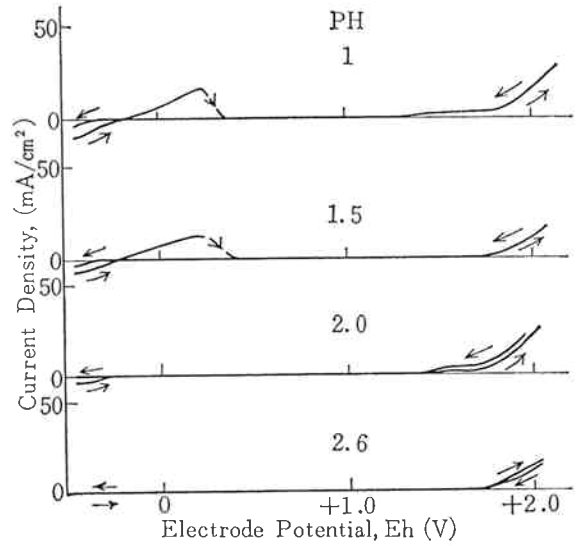


Fig. 3 Effect of PH on polarization curves of SUS 27.

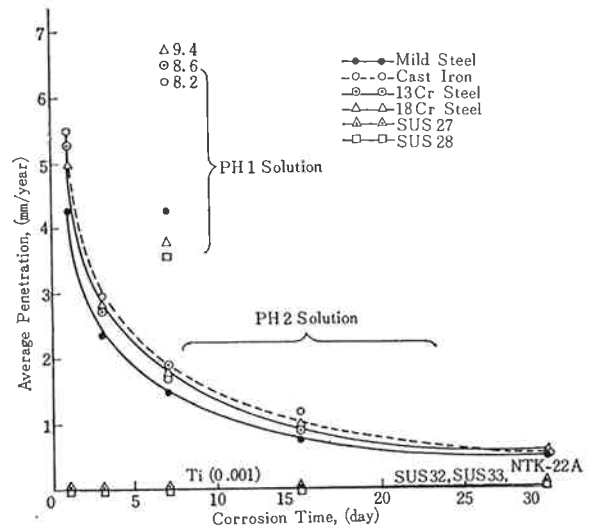


Fig. 4 Variations of average penetration with time in PH 1 and 2 H₂SO₄ solutions containing Na₂S₂O₃.

漬 7 日の結果と比較した場合軟鋼， 鋳鉄， クロム系ステンレス鋼の侵食度は 1/3 ~ 1/2 に低下し， SuS 27 および 28 は 3.5mm/year の侵食度が全く腐食されなくなる。

4. 考 察

今までは微硫酸にチオ硫酸ソーダを加えた液中における結果， すなわち， Na₂S₂O₄， S および SO₂ などの総合作用の結果について述べてきた。しかし腐食機構を明らかにするためには各組成の挙動を知る必要があると思われる。そこで各組成の単独あるいは組合わせ添加した液で 18Cr 鋼の分極曲線を求めた結果 Fig. 5 を得た。

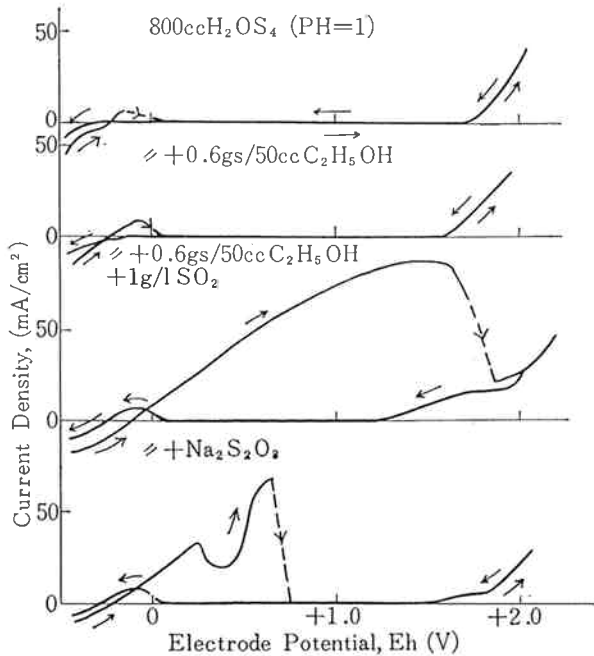


Fig. 5 Effect of various additions on polarization curves of 18 Cr steel in dilute H₂SO₄ solution.

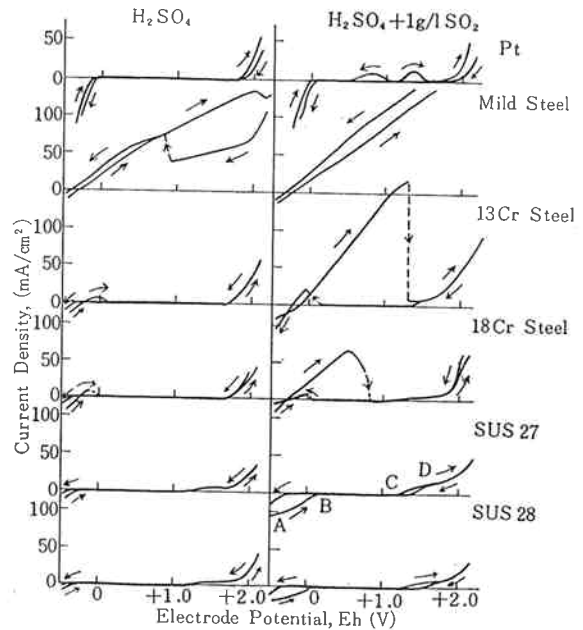


Fig. 6 Effect of SO₂ on polarization curves for stainless steels in H₂SO₄ solution.

これによると、アルコールに溶解したSの添加は活性化に影響を及ぼし、オーステナイトステンレス鋼に重要な意義をもつものであるが、これについては後で論議する。Na₂SO₄ はほとんど影響しないが、また多量あるときはやや抑制効果があることがすでに知られている²⁾, ³⁾ ので実験は行わなかった。次に SO₂ の影響は大きく活性溶解が著しく促進され、不動態化が非常に困難となる。また電位下降の際も過不動態域における電流が増加する。以上のごとく 18Cr 鋼の分極曲線に及ぼす SO₂ の効果は大きいことが明白となったので引き続き SO₂ の挙動について考察を進めた。

[1] SO₂ の分極曲線に及ぼす影響

SO₂ を吹き込み pH=1 に調整した硫酸液における分極曲線は Fig. 6 のごとくである。なお図の左側に純硫酸液での結果を掲示して比較対称の便とした。SO₂ が存在することによって、Cr 系ステンレス鋼の活性電流が増し不動態化しにくくなること、オーステナイトステンレス鋼は陰極電流が増しかつ +0.25V の高い電位まで流れること、また過不動態域における電流が多くなることなど顕著な変化が見られる。以下これらについて順を追って述べる。

(1) 活性域における SO₂ の挙動

Fig. 6 から軟鋼, Cr 系ステンレス鋼に対しては活性溶解を促進し、不動態化を困難にするが、オーステナイトステンレス鋼に対しては活性溶解を生ずるとき作用

はない。SO₂ の作用は活性化するしないには関係なく、活性を生ずるCrステンレス鋼などのごときものに対しては(活性)溶解を促進するが、活性を生じないオーステナイトステンレス鋼には影響がないと要約できる。

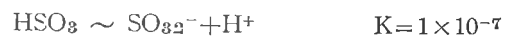
(2) オーステナイトステンレス鋼の陰分極曲線

SuS 27 の陰極電流は曲線 A B で示されるように +0.25V の高い電位まで流れる。しかし電位を下げて行くと 0V 以下になって初めて水素発生が生ずるのであるから、多分電極表面の異常性に基因すると思われるが明らかではない。

(3) 過不動態域における電流

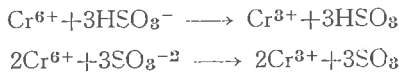
18Cr 鋼, SuS 27, SuS 28 などの Cr の多いステンレス鋼は Eh = +1.2V 以上になると Cr⁶⁺ イオンとして容易に溶出するため不動態が消失することはよく知られている。SuS 27 は純硫酸に比べて SO₂ があると図の曲線 C D で示されるように著しく電流が多くなる。明らかに SO₂ が水と反応して生ずる亜硫酸に関係している。

ところで亜硫酸は



に電離している⁴⁾から HSO₃⁻ 及び SO₃²⁻ イオンにその原因が求められる。図の最上段のPt分曲線からも明らかのように過不動態域ではこれらイオンの放電は十分に行われるから電流の一部はこれらイオンによって運ばれる。ステンレス鋼は高電位の酸化状態では Cr⁶⁺ イオンとして溶出するが、これらイオンの放電によって不動態

Cr の溶解は促進され、また溶け出した Cr^{6+} イオンは次のごとく液中のこれらイオンで還元されるので Cr (不動態) \rightarrow Cr^{6+} の反応はますます容易になるものと思われる。



要するに SO_2 によって過不動態域の電流が増加する理由は HSO_3^- , SO_3^{2-} イオンの放電と Cr^{6+} イオン溶解の促進にあると解してよいであろう。

[2] H_2S の影響

前にも述べたとおりアルコールに溶解した S を加えると臨界電流密度に変化が生ずること、あるいは酢酸鉛紙を煮沸 $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4$ 溶液の蒸気にさらすと容易に黒変する事実などから H_2S による活性の難易が予想される。そこで SuS 27 の H_2S を含む硫酸液での分極曲線を求めた。これ前に得られた結果をまとめて示したのが Fig. 7 である。純硫酸液ではオーステナイトステ

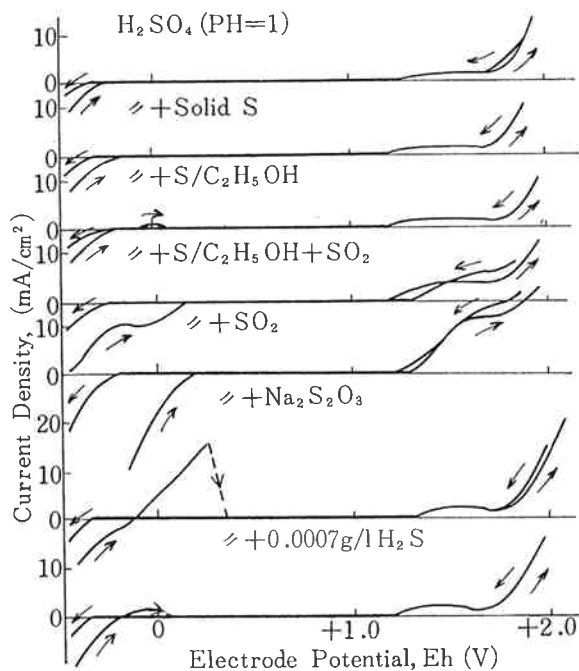


Fig. 7 Effect of various additions on polarization curves of SUS 27 in H_2SO_4 solution.

ンレス鋼は不動態化性が強く活性を生じなかったのが、固体 S の僅かの添加で活性化を示し、アルコール溶解 S を加えると活性が現われる。 H_2S は 0.0007 g/l の少量存在しても容易に SuS27 を活性化する図には示さなかったが 0.00024g/l の H_2S でも SuS27, SuS28 を活

性化するので強い復極剤であるといえる。しかし過不動態域の電流にほとんど影響しない。

[3] 腐食機構について

以上の実験の結果から鉄およびその合金がチオ硫酸ソーダ添加によって微硫酸溶液中で侵され易くなる機構は次のとおりであると考えられる。

まず軟鋼および Cr 系ステンレス鋼は活性を生ずるので SO_2 の溶解加速作用によってはげしく腐食される。陰極では放電析出した水系が SO_2 あるいは S によって除去される。そのため腐食は促進される結果となる。



次に 18-8 オーステナイトステンレス鋼になると不動態化性が強いので純硫酸液中では侵されないが、チオ硫酸ソーダ添加により微量ではあるが H_2S が生成し、活性化する。それに SO_2 の溶解促進作用が加わるのではげしく腐食されるようになる。陰極反応も強められることは勿論である。しかし液の pH が 2 以上高くなれば不動態化性が強められるので耐食性が急増する。SuS 32 以上の高級ステンレス鋼は不動態化性がより強固であるのでチオ硫酸ソーダが存在しても侵されるようなことはない。

5. ま と め

微硫酸溶液中における鉄系合金ならびに金属 Ti および Zr の腐食に及ぼすチオ硫酸ソーダの挙動を明白にする目的で分極ならびに浸漬腐食試験を行い、軟鋼及び Cr 系ステンレス鋼は著しく侵されること、SuS 27 程度のステンレス鋼は pH 2 以上になれば腐食されなくなる、あるいは SuS 32 以上の高級ステンレス鋼ならびに金属 Ti および Zr は完全耐食性であることなどを見出すとともに腐食機構についても考察を加えた。

終りに臨み種々御討議を賜った木佐木尚氏に対し深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) 森岡, 崎山: 日本金属学会誌, 19 (1955), 438
- 2) 倉貫: 昭和35年日本金属学会春期大会に発表
- 3) 森岡, 崎山: 日本金属学会誌, 18 (1954), 643
- 4) Wendell M. Latimer: Oxydation potential, p. 74

* 液を分析すると Cr^{6+} イオンは検出されないから $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ の反応は明らかである。