

# 有機酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食に 関する研究 (第6報)\*

飽和モノカルボン酸中の Fe-Cr 合金について (その1)

崎 山 和 孝  
室 本 但  
吉 田 直 喜

## Studies on the Corrosion of Stainless Steels in Organic Acid Solution (6th Report)

On Iron-Chromium Alloys in Saturated Monocarboxylic  
Acid Solutions (Part 1)

Kazutaka Sakiyama  
Tadashi Muromoto  
Naoki Yoshida

Polarization and weight loss tests on iron-chromium alloys were conducted in saturated monocarboxylic acid solutions. The results obtained were as follows:

- 1) The critical current density and passive current density decreased as increasing the chromium content in alloys.
- 2) Alloys of high chromium content began to dissolve in the hexavalent condition of chromium at a potential of about  $E_h=1.2V$  in the same manner as in inorganic acid solutions.
- 3) The corrosion rate of alloys containing up to 18% Cr was greater than that of pure iron in formic and acetic acid solutions. But, in propionic and butyric acid solutions, the corrosion rate decreased gradually as chromium content increased.
- 4) The corrosion rate decreased as increasing the carbon content in saturated monocarboxylic acids.

### 1. 緒 言

有機酸の発生を伴う有機合成工場における装置材料の選定を目的とする、ステンレス鋼に関する系統的試験の始めとして、比較的腐食が激しいと言われている不飽和ジカルボン酸であるマレイン酸溶液中での Fe の腐食に及ぼす Cr, Ni および Mo の単独ならびに組合せ添加の影響を明らかにした<sup>1)~5)</sup>。しかし多種多様の有機酸に対してステンレス鋼がどのような耐食性を示すかを系統的に知ることも重要であるので、引き続き飽和モノカルボン酸すなわちギ酸、酢酸、プロピオン酸および酪

酸と炭素数の異なる有機酸を選び、ステンレス鋼の基本組成である Fe-Cr 合金について耐食性が液の種類、温度または Fe に加えた Cr 量によってどのように変化するかを調べようとした。

本報告は飽和モノカルボン酸中における Fe-Cr 合金の分極曲線の測定ならびに浸漬腐食試験の結果である。

### 2. 試料および実験法

本実験に用いた Fe-Cr 合金は電解 Fe および Cr を配合して高周波真空溶解後圧延して、900°C で3時間焼鈍、次に空冷した。合金の配合組成と分析組成を表1に示す。これから明らかなように両者には大きな差異がないので便利のため以後の図には配合組成で示すことにす

\* 防蝕技術, 22, 10 (1973) から再録

る。実験に供する場合、エメリー紙で03まで研磨し、アルコール次にエーテルで脱脂洗浄した。

試験液はいずれも特級試薬を使用して1規定に調合した。その液温度は25°C、50°Cおよび75°Cの三通りとした。またpHおよび比電気伝導度は図1のとおりで、有機酸の炭素数が増すにつれてpHは大きくなるが比電気伝導度は逆に減少する。

分極曲線はポテンシオスタットを用い、0.2V/minの掃引速度で上昇、次に下降して求めた。

表1 Fe-Cr合金の分析組成

| 配合組成 (wt %) | 化学組成 (wt %)<br>Cr |
|-------------|-------------------|
| Fe          | 0.00              |
| Fe-5Cr      | 4.92              |
| Fe-7Cr      | 6.85              |
| Fe-13Cr     | 13.48             |
| Fe-18Cr     | 17.76             |
| Fe-24Cr     | 24.00             |
| Fe-30Cr     | 30.43             |

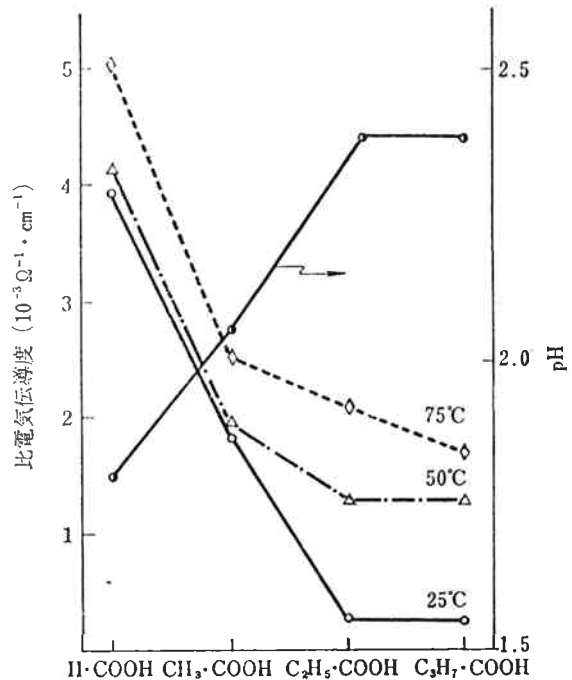


図1 各種温度における一塩基飽和酸のpHおよび比電気伝導度

25°C, 1N-H·COOH

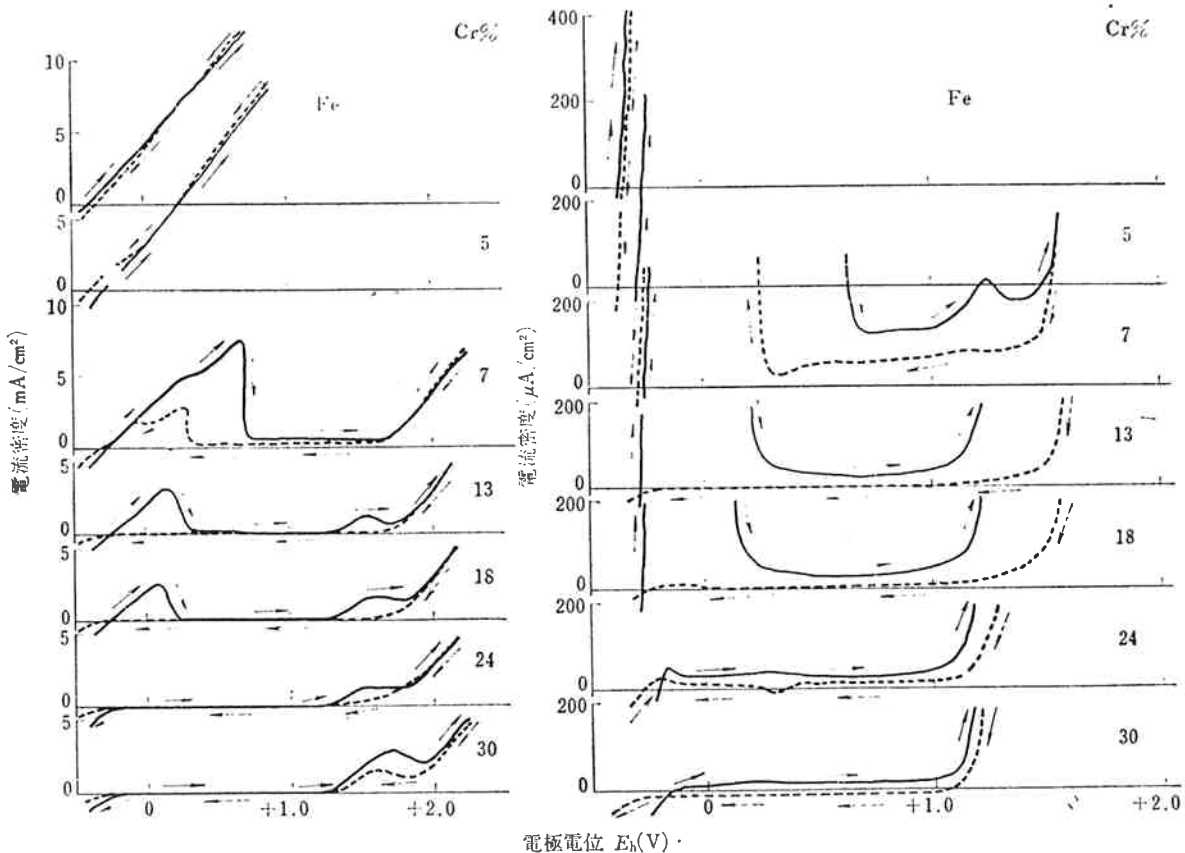


図2 25°C, 1N-H·COOH 溶液中における Fe-Cr 合金の分極曲線

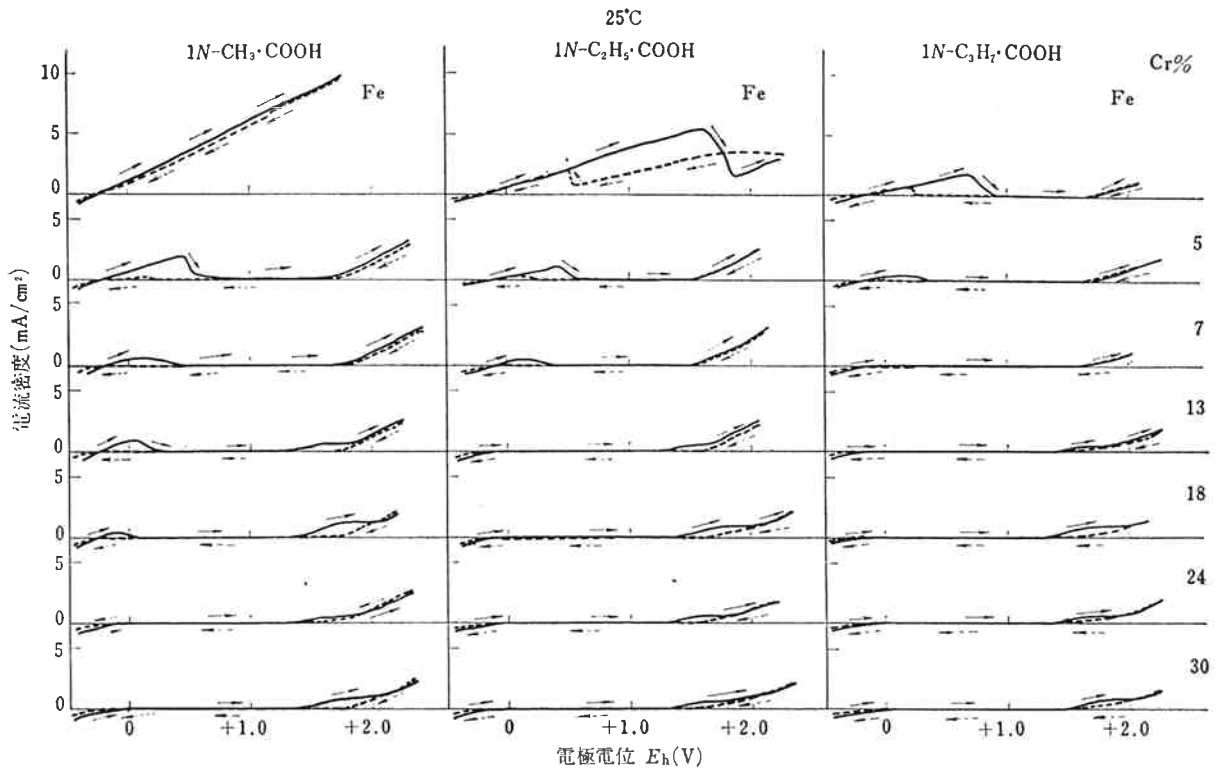


図3 25°C, 1N-CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH および C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH 溶液中の Fe-Cr 合金の分極曲線

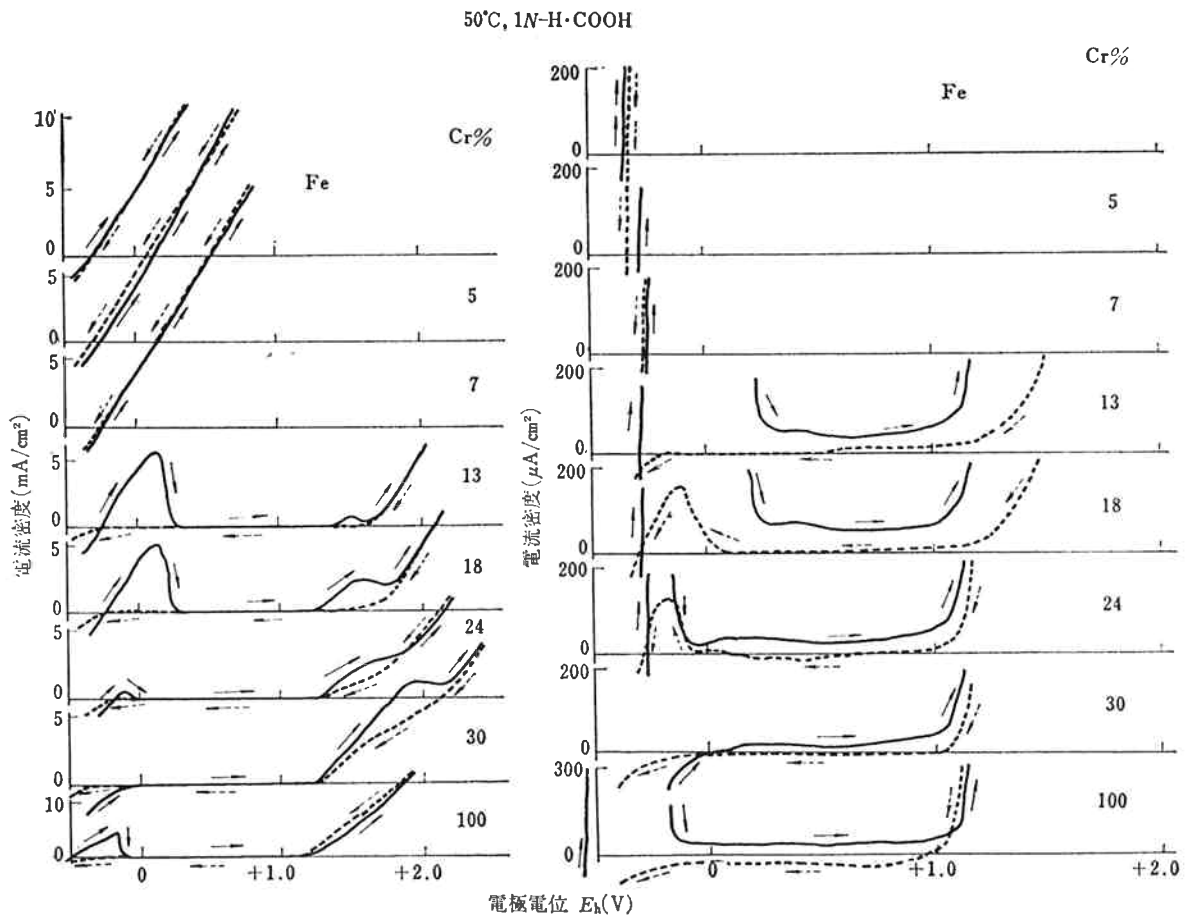


図4 50°C, 1N-HCOOH 溶液中における Fe-Cr 合金の分極曲線

75°C, 1N-H·COOH

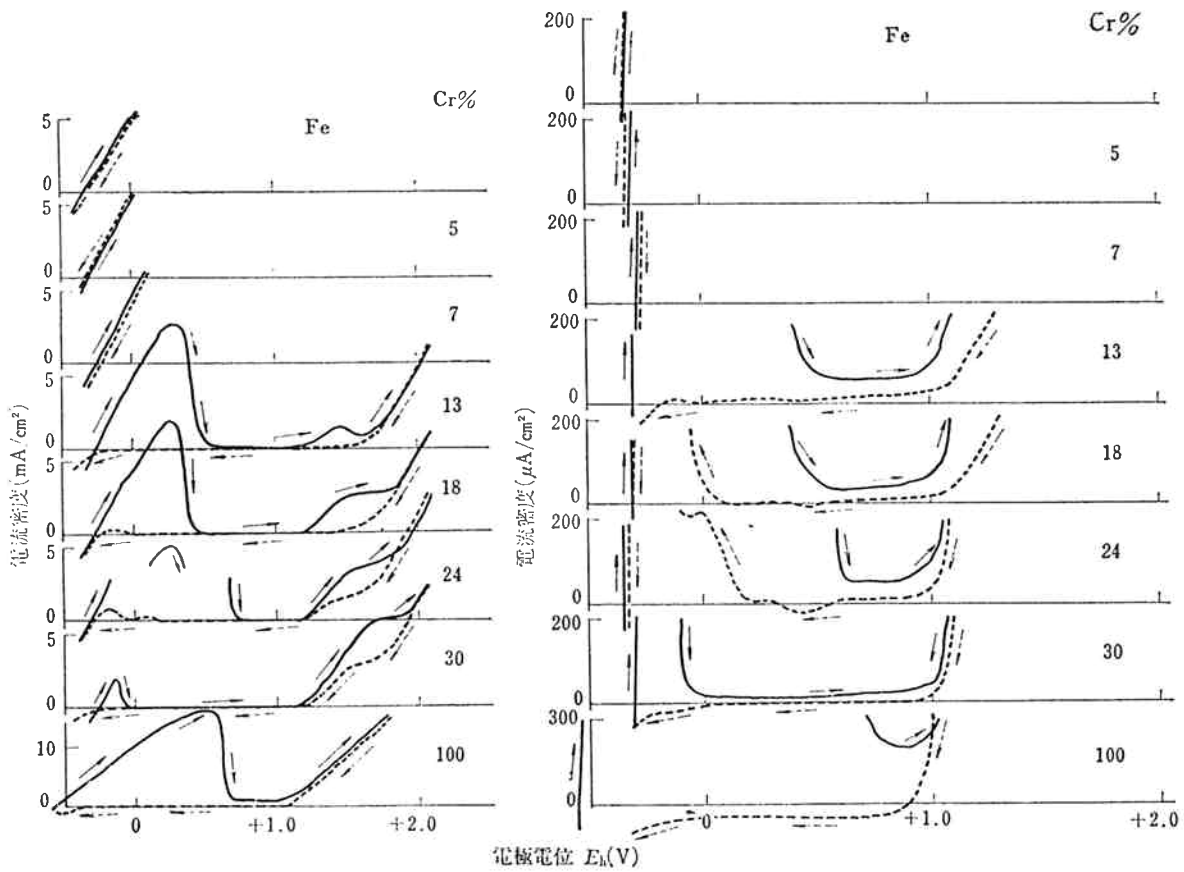


図5 75°C, 1N-H·COOH 溶液中における Fe-Cr 合金の分極曲線

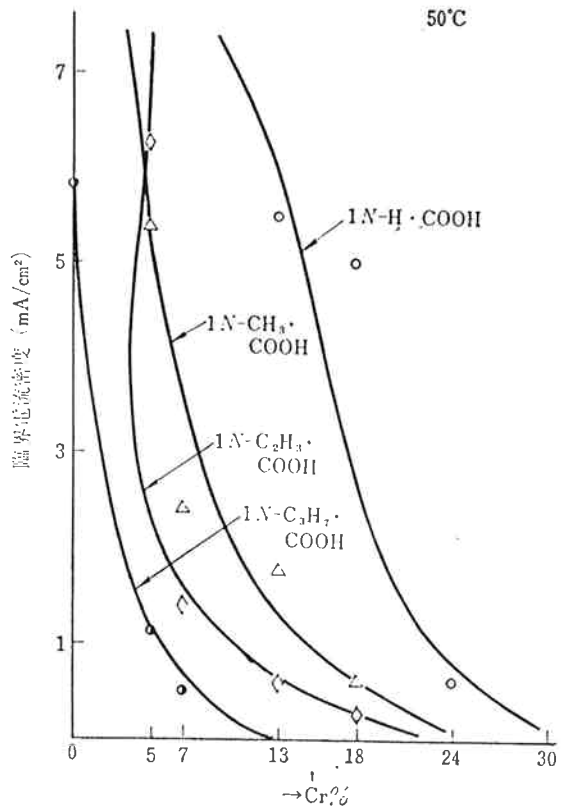


図6 50°Cにおける Cr 量と臨界電流密度関係曲線

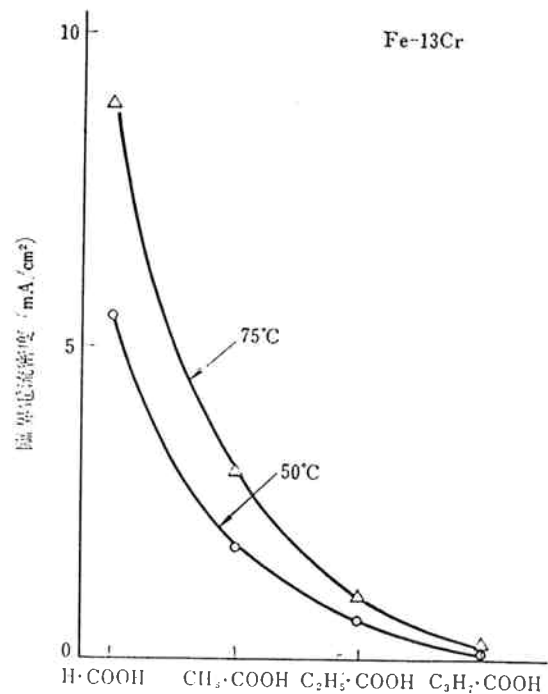


図7 各酸中の Fe-13Cr 合金の臨界電流密度

3. 実験結果ならびに考察

[1] 分極曲線について

図2は25°Cギ酸溶液中における Fe-Cr 合金の分極曲線をまとめて示したものである。2台のXYレコーダーを用いて、mA および  $\mu$ A と電流のスケールを変えて同時に測定し、それぞれを左側および右側に示した。実線は電位上昇、破線は下降のときの曲線である。これによると Fe および Fe-5Cr 合金は電位上昇につれて電流が増加するだけで不働態化するようなことはない。Cr 量が7%以上に多くなると不働態化し、Cr が13%以上の合金は低い不働態化電位、小さい臨界電流密度で不働態域に移行する。24Cr 以上の合金は陽分極するとただちに不働態化し活性溶解を示さない。しかし不働態化後さらに電位を上げて行くと、無機酸と同様に Cr 量が多いほど+1.2V付近から  $Cr^{6+}$  イオンの溶出電流が増加する。電位下降の場合は、Cr 量が少ないときは不働態化電位より卑な電位から活性化し、Cr の多い合金は活性溶解を示すことなく水素発生曲線に移行して不働態は安

定である。不働態\*については図の右側の  $\mu$ A スケールの不働態電流からよくわかる。酢酸、プロピオン酸および酪酸溶液中における Fe-Cr 合金の mA スケールの分極曲線をまとめて図3に示す。図からただちにわかるように酸の炭素数が増すにつれて Fe でも不働態化し、酪酸では臨界電流密度は著しく小さく  $2mA/cm^2$  程度である。そして13%Cr以上の合金は陽分極すると不働態化し、活性溶解は生じない。電位下降では、5%以上の Cr 添加ではほとんど活性化することなく不働性は著しく大きい。

飽和モノカルボン酸溶液中における Fe-Cr 合金の分極挙動は以上の結果によっておおよその推定はできるが、温度によってどのようになるかを知るため、50°C および75°Cにおいて同条件で分極曲線を求めた。ギ酸溶液での結果のみを図4および図5に示す。これらと図1とから温度の影響がよくわかる。すなわち、電位上昇によって低 Cr 合金は不働態化することなしに活性溶解のまま電流が増加するだけであり、活性溶解が見られなかった Fe-24Cr 合金でもわずかではあるが活性溶解が

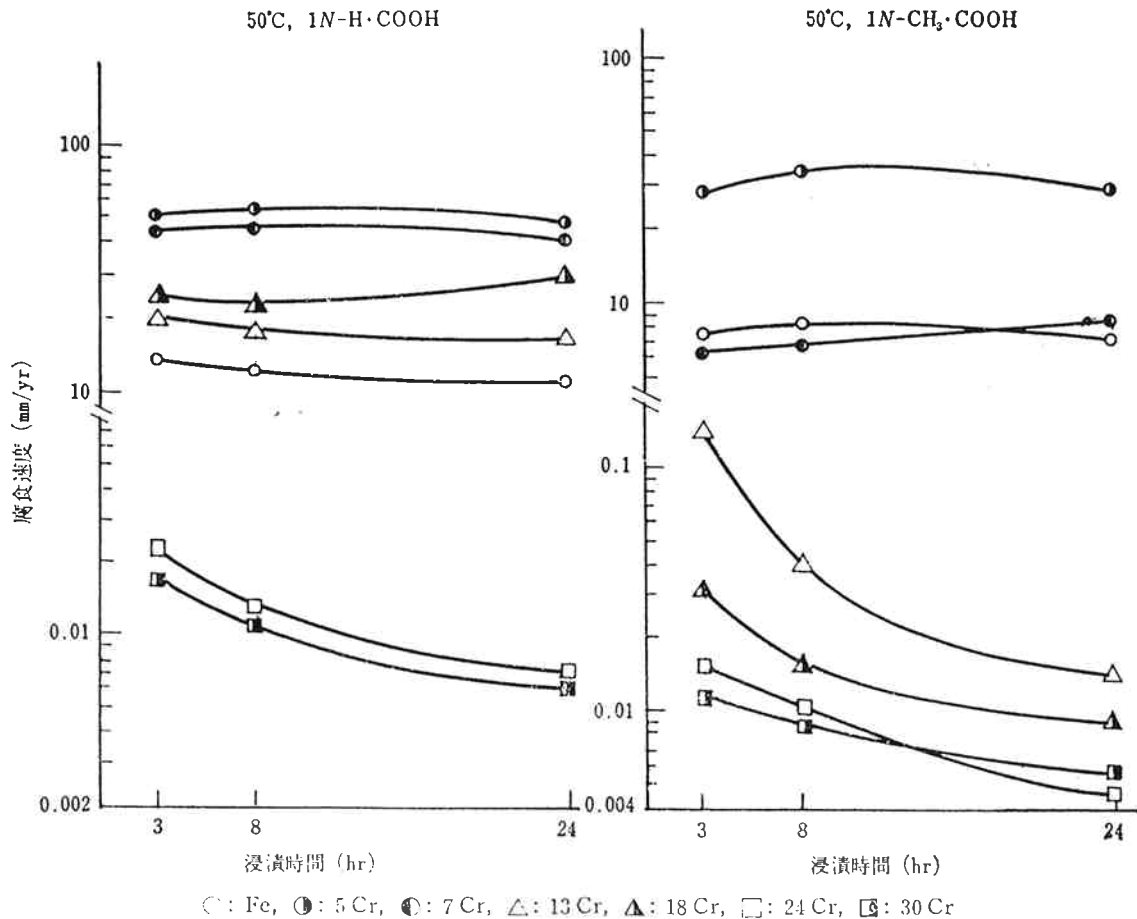


図8 50°Cの H·COOH および CH<sub>3</sub>·COOH 溶液中における Fe-Cr 合金の腐食速度-浸漬時間曲線

\* 不働態を維持する性質

生ずるようになり、さらに75°Cの高温ではFe-30Cr合金にも活性溶解が認められるなど温度上昇に伴って活性溶解が著しい。ギ酸以外の酸も同じ傾向であるので結果の図示は省略し、それから得られた臨界電流密度とCr添加量との関係を図6に示す。有機酸の炭素数が多くなるほど、そしてCr量が増すほど臨界電流密度は減少し耐食的になる。図7には酸の種類および温度によって臨界電流密度の変化の様子をとくにFe-13Cr合金を選んで示した。

## 〔2〕浸漬腐食試験

前項の分極試験の活性状態および不働状態における陽極溶解の様子からは、FeへのCr添加によって耐食性が向上することが予想される。しかし強制的に酸化性雰囲気にした状態と自然腐食との場合は当然異なるはずである。しかし、もともと非酸化性無機酸性溶液たとえば硫酸、塩酸中においてはFeに加えたCrは耐食性を減ずることはよく知られている事実である\*。したがってかような有機酸溶液中でもFe-Cr合金の耐食挙動を更に明白にする必要があるので引き続いて浸漬腐食試験を行

なった。図8は50°Cのギ酸および酢酸溶液中における3時間、8時間および24時間試験の結果を示す。これによると、ギ酸溶液中でCr18%までの合金は純鉄以上に腐食され、しかも10mm/yr以上の大きい侵食度である。そして試験時間によって腐食速度はほとんど変化しない。Crが24%以上に多い合金になると腐食は急激に減少する。そして時間とともに侵食度は低下するなどCrが18%を境として腐食挙動は著しく相違する。次に酢酸溶液中では5%Crの添加で純Fe以上の非常に大きい侵食度を示すが、さらにCrが多くなると、とくに13%Cr以上の合金では添加量の増加による腐食速度の減少が著しく大きい。Crが24%以上では0.01mm/yr程度の小さい値でほとんど差がみられない。プロピオン酸および酪酸中での結果を図9に示す。このように炭素数が多い酸中ではCr量が増すにつれて腐食量は減少しFe以上に腐食されることはない。しかしCr7%までの合金は試験時間の経過につれて侵食度が変らないのに対し13%以上の合金はこれが次第に減少し、さらに侵食度が著しく相違する。酪酸中では18%以上Crがあるととほ

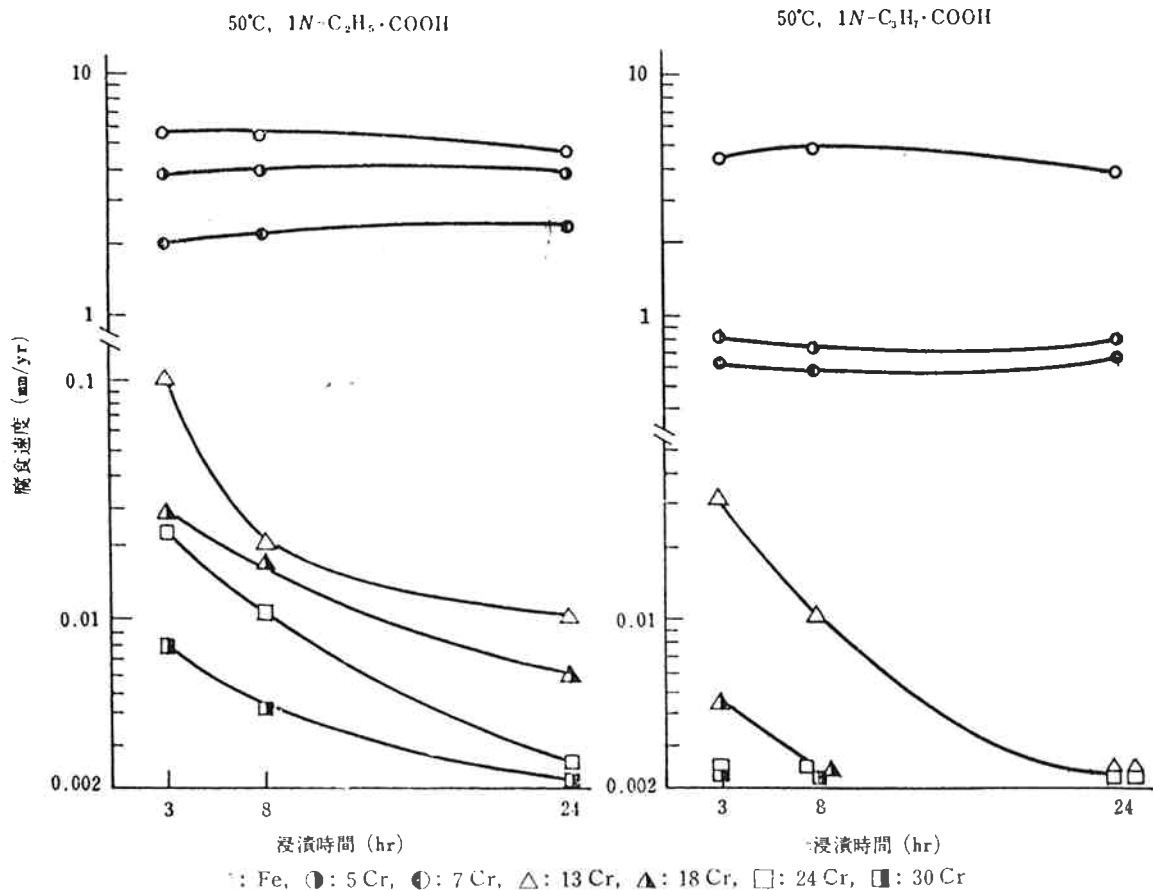


図9 50°CのC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·COOHおよびC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>·COOH溶液中におけるFe-Cr合金の腐食速度-浸漬時間曲線

\* たとえば日本金属学会編：新制金属講座新版材料篇，p. 31

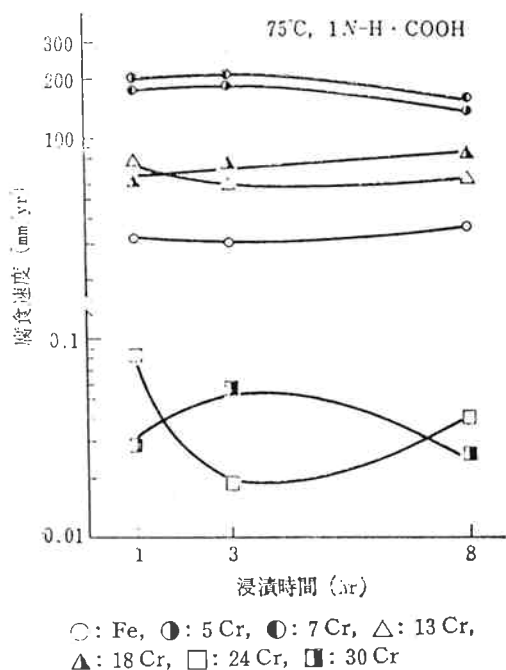


図10 75°C, H·COOH 溶液中における Fe-Cr 合金の腐食速度-時間曲線

んど侵されない。続いて温度の影響を明らかにするため 75°C において試験を行なった。図10はギ酸溶液における侵食度-浸漬時間曲線である。腐食速度が大きいので浸漬時間を最大8時間にとどめた。図から明らかとなり、Cr 18% までの合金は純 Fe 以上に侵され、5Cr および 7Cr 合金はいずれも 200 mm/yr 程度の大きい値を示し、しかも時間の経過につれてその値は変わらないが、24%以上 Cr を含む合金の侵食度は 0.1 mm/yr 以下と急激に低下する。この傾向は50°C の場合と同じである。ギ酸以外の結果は省略し、図11 および 図12 にそれぞれ 50°C および 75°C における一定浸漬時間(3時間)の腐食速度と Cr 量との関係を各酸についてまとめて示した。50°C ではギ酸および酢酸溶液中において 5~13% で腐食速度が最高になるが、75°C になるとギ酸を除いて Cr 量が増すにつれて腐食速度は減少するだけである。

〔3〕考 察

以上のように分極曲線からは Fe に添加する Cr 量が増すにつれて活性域における陽極溶解、不働態電流は減少するが、浸漬腐食試験によるとギ酸ならびに酢酸溶液で Cr 18% までの合金が Fe より侵され、5~18% Cr 範囲に腐食速度の最大が生ずる。これは次のような理由によ

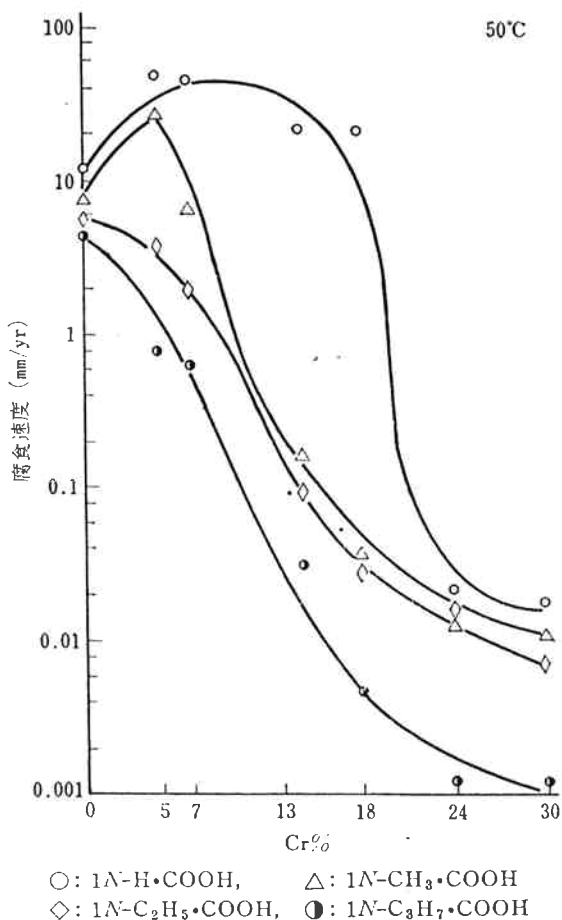


図11 50°C における Cr 量と腐食速度の関係曲線

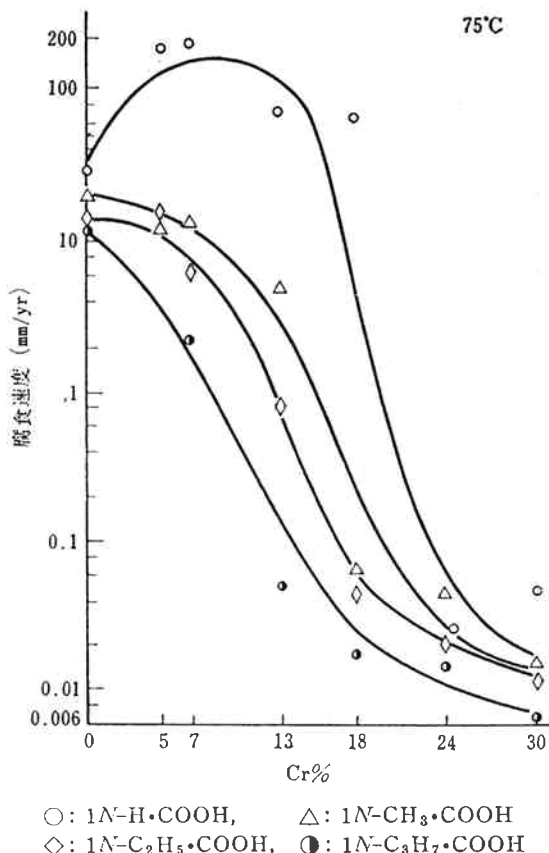


図12 75°C における Cr 量と腐食速度の関係曲線

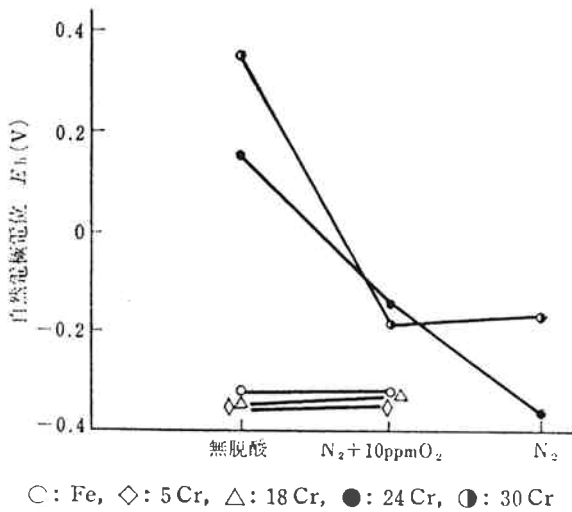


図13 脱気による自然電極電位の変化

るであろう。すなわち、同じ非酸化性酸でもかよなう有機酸は無機の塩酸、硫酸に比べると腐食性は小さくわずかな陽極酸化状態にさらされるとCrの存在で容易に不働態化し活性溶解は抑制される。一方、試験は脱気操作を行っていないので酸素は必ず存在している。したがってこれら有機酸の中でも腐食性の激しいギ酸、酢酸の場合には、Cr量が少ないと酸素による保護性酸化被膜の生成は十分でなく、逆にそれが存在するため局部電池の形成で腐食は促進されるが、Crが24%以上に多くなると保護性酸化被膜が全面をおおい、無機塩酸や硫酸ほど被膜を侵す作用は強くないため耐食的になる。そのために腐食速度に最大が生ずるものと思われる。そこでこれを確かめる一方法として次の実験を行なった。もし酸素がなければ高Cr合金でも腐食されるはずであるから、実験前にN<sub>2</sub>でもって脱気した50°C、ギ酸液中で24Cr

および30Cr合金の自然電極電位の変化を求めたところ図13をえた。明らかにN<sub>2</sub>による脱気によって自然電極電位は卑方向に移動し、そしてピロガロールを通すことでN<sub>2</sub>の純度を上げると24Cr合金ではさらに自然電極電位は卑となる。これからも上述の説明は誤りないものと思われる。

#### 4. 結 論

ギ酸、酢酸、プロピオン酸および酪酸など炭素数の異なる4種類の飽和モノカルボン酸溶液中においてFe-Cr合金の耐食性を調べて次の結果をえた。

- 1) いずれの酸においても臨界電流密度および不働態電流はCr量が増すにつれて減少する。
- 2) 無機酸と同じく  $E_h = 1.2$  V 付近からCrの多い合金ほどCr<sup>6+</sup>イオンとしての溶出電流は大きい。
- 3) 飽和モノカルボン酸でも腐食性の大きいギ酸、酢酸中では5~18%Cr範囲に侵食度の最大が生じCr添加は耐食性を減ずるが、炭素数の多いプロピオン酸および酪酸中ではCr量の増加とともに耐食性は向上する。
- 4) 腐食速度の最大が現われるのは、生成する酸化被膜の多少と液の腐食性の強弱による。

#### 文 献

- 1) 崎山, 林; "防蝕技術", **13**, 252 (1964).
- 2) 崎山, 林; "防蝕技術", **14**, 256 (1965).
- 3) 崎山, 林; "防蝕技術", **15**, 112 (1966).
- 4) 崎山, 林; "防蝕技術", **17**, 13 (1968).
- 5) 崎山, 林; "防蝕技術", **17**, 163 (1968).