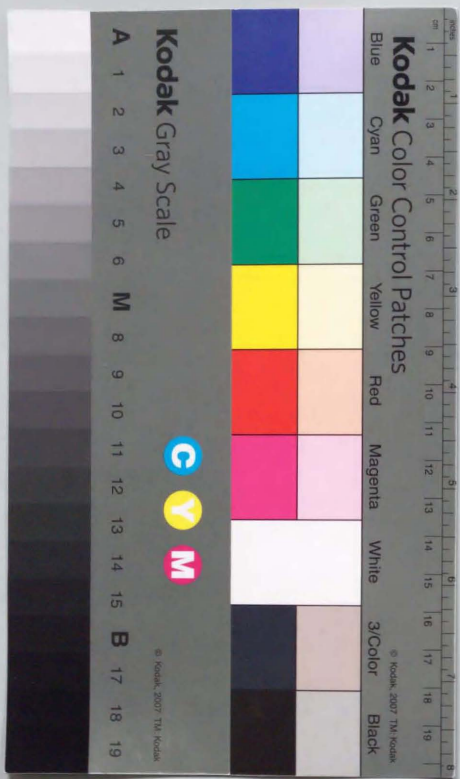


硫酸系環境中における
耐食ステンレス鋼の研究

松橋 浩



①

硫酸系環境中における
耐食ステンレス鋼の研究

平成9年7月

松 橋 亮

はじめに

本書は、耐食性研究という仕事を通して培われた平凡な人間のライフワークの一面的なまとめです。本書が価値があるかどうかということではなく、たとえ平凡でも、あきらめずに頑張る精神や興味を抱く心とそれに適した場が与えられれば、それなりに実を結ぶことができる証明だと思います。

今振り返って観ると、小学生時代に「化学反応」に興味をもったのがきっかけとなり、中学生、高校生時代には手に入る薬品や器具類を集め、薬品同士を反応させたり、火薬（花火）を作ったりして遊んでいました。また、当時問題になった「化学物質がひきおこす種々の公害」にも興味が惹かれました。

入社以来、「鉄鋼材料の耐食性に関する研究」に携われたこと、また、大学に入るチャンスを与えていただき、腐食現象を含めた物理化学的現象についてより深く考える心を養えたこと、この時期に鉄鋼材料の耐食性に関し「合金組成と耐食性」との関係に異常な「こだわり」を感じたこと、さらには良き理解者や機会にめぐり会え、その「こだわり」を貫きさせていただいたこと、これらの全てが本書の完成につながったと今、深く感じています。

始終一貫して、クリエイティブする心や考え方、探求心などの「研究哲学（コンセプト）」を教えて頂いた橋本 操氏、紀平寛氏、武藤 泉氏、宇佐見 明氏、佐藤栄次氏、阿部征三郎氏、安保秀雄氏ならびに伊藤 敷氏に真に心から御礼申し上げます。また、多くの腐食実験をこなし、無理を聞いて下さった研究アシスタントの林田洋子さんには迷惑をかけることが多かった。心から感謝いたします。さらに、大局的な立場から終始一貫して暖かく見守り御教示頂いた村田朋美氏、細井祐三氏に感謝いたします。

今後も、この「耐食性を合金元素量の関数として定式化する」ことのこだわりを持ち続け、現在と未来に生きてゆきたいと思います。

「過去にこだわる者は、未来を失う」
—Winston Leonard Spencer Churchill—

目 次

第1章 序論	1
1. 1 緒言	1
1. 2 耐硫酸性に関する従来の研究	2
1. 2. 1 各種鉄鋼材料の耐硫酸性	2
1. 2. 1. 1 軟鋼の耐硫酸性	2
1. 2. 1. 2 低合金鋼の耐硫酸性	3
1. 2. 1. 3 ステンレス鋼の耐硫酸性	4
1. 2. 1. 4 Ni 基合金の耐硫酸性	8
1. 2. 2 硫酸環境中におけるステンレス鋼の腐食機構	9
1. 2. 2. 1 硫酸濃度と腐食機構	9
1. 2. 2. 2 不純物イオンと腐食機構	12
1. 3 本研究の意義および概要	13
1. 4 本論文で使用する主な記号	17
第2章 ステンレス鋼の耐硫酸性に及ぼす合金元素量の影響	21
2. 1 ステンレス鋼の腐食速度と合金元素量との関係	21
2. 1. 1 緒言	21
2. 1. 2 供試材および実験方法	22
2. 1. 2. 1 供試材	22
2. 1. 2. 2 腐食試験および電気化学測定	22
2. 1. 3 実験結果および考察	24

2. 1. 3. 1 腐食挙動におよぼす硫酸濃度の影響	24
2. 1. 3. 2 腐食速度と合金元素量との定量的関係	28
2. 1. 4 本項のまとめ	44
2. 2 塩化物イオンを含む硫酸溶液中における ステンレス鋼の腐食挙動	46
2. 2. 1 緒言	46
2. 2. 2 供試材および実験方法	46
2. 2. 3 実験結果および考察	47
2. 2. 3. 1 腐食挙動におよぼす Cl^- 濃度の影響	47
2. 2. 3. 2 腐食速度におよぼす合金元素量の影響	53
2. 2. 4 本項のまとめ	63
第3章 硫酸露点環境中におけるステンレス鋼の腐食挙動	65
3. 1 緒言	65
3. 2 硫酸露点環境	66
3. 3 供試材および実験方法	67
3. 4 実験結果および考察	69
3. 4. 1 硫酸溶液中における腐食挙動	69
3. 4. 2 塩化物イオンおよび鉄(Ⅲ)イオンを含む 硫酸溶液中での腐食挙動	74
3. 5 本章のまとめ	87
第4章 濃硫酸環境中におけるステンレス鋼の腐食挙動	91
4. 1 濃硫酸中におけるステンレス鋼の腐食機構解析	91
4. 1. 1 緒言	91
4. 1. 2 供試材および実験方法	92

4. 1. 2. 1 供試材	92
4. 1. 2. 2 実験方法	92
4. 1. 3 実験結果および考察	94
4. 1. 3. 1 腐食速度の硫酸濃度および温度依存性	94
4. 1. 3. 2 腐食電位の振動現象とその解析	96
4. 1. 3. 3 アノード分極曲線の解析	100
4. 1. 3. 4 カソード分極曲線の解析	103
4. 1. 3. 5 表面反応生成物の解析と還元反応の推定	108
4. 1. 3. 6 高濃度硫酸溶液中におけるステンレス鋼の 腐食反応機構	114
4. 1. 3. 7 電気化学的挙動と腐食反応量との関係	116
4. 1. 4 本項のまとめ	118
4. 2 濃硫酸環境中におけるステンレス鋼の腐食挙動に 及ぼす Ni 量の影響	121
4. 2. 1 緒言	121
4. 2. 2 供試材および実験方法	121
4. 2. 3 実験結果および考察	122
4. 2. 3. 1 腐食速度の Ni 量および温度依存性	122
4. 2. 3. 2 腐食電位の経時変化	123
4. 2. 3. 3 アノード溶解挙動の解析	125
4. 2. 3. 4 表面反応生成物の解析	127
4. 2. 3. 5 カソード還元挙動におよぼす Ni 量と温度の影響	129
4. 2. 3. 6 腐食反応におよぼす Ni の影響	131
4. 2. 4 本項のまとめ	132
第5章 本研究成果の工業的応用	135
5. 1 火力発電所ボイラ煙突用耐食ステンレス鋼の開発	135

5. 1. 1 緒言	135
5. 1. 2 煙突環境の解析と耐食性評価の考え方	136
5. 1. 3 供試材および実験方法	143
5. 1. 3. 1 供試材	143
5. 1. 3. 2 局部腐食試験	143
5. 1. 4 実験結果および考察	146
5. 1. 4. 1 電気化学的試験結果	146
5. 1. 5 煙突用耐食ステンレス鋼(本項のまとめ)	152
5. 2 硫酸プラント用耐食ステンレス鋼の開発	156
5. 2. 1 緒言	156
5. 2. 2 粗製硫酸の成分	157
5. 2. 3 供試材および実験方法	159
5. 2. 3. 1 供試材	159
5. 2. 3. 2 実験方法	160
5. 2. 4 実験結果および考察	162
5. 2. 4. 1 粗製硫酸の腐食性	162
5. 2. 4. 2 市販ステンレス鋼の腐食速度に およぼす温度の影響	167
5. 2. 4. 3 粗製硫酸中における α/γ 二相ステンレス鋼の耐食性	170
5. 2. 5 硫酸プラント用耐食ステンレス鋼 YUS DX-3 (まとめ)	174
第6章 総括	181
[付記]	193

第 1 章

序 論

1. 1 緒言

「錆にくい」という特性をもった合金として、ステンレス鋼が実用化されて以来約85年が経過し、ステンレス鋼は、有機・無機薬品製造、石油精製、発電など各種産業用機器材料やビル・家屋の内外装材、各種家電用品などの構成部材に幅広く利用されるようになった。このような多岐に渡る用途のために、ステンレス鋼には非常に多くの種類がある。例えば、現在のJIS規格化されているステンレス鋼は70数種にのぼり、外国規格および各メーカーの鋼種を含めると、その3倍以上の種類があると推定される¹⁾。近年、人口の高年齢化にともなう人手不足や地球環境問題などの新しい社会変化に端を発し、製品や設備機器の長寿命化(メンテナンスフリー)、省エネルギー、省プロセスおよび低コスト化などの社会ニーズが強くなっている。これにともない、各種装置類・構成部材の信頼性向上の観点から、耐食性に優れたステンレス鋼に対するニーズが高まっている。

さて、ステンレス鋼の耐食性が優れているのは、その表面不動態皮膜が非常に安定であることに起因している。腐食はこの不動態皮膜が消失(還元型:全面腐食生起)するか、または、局部的に破壊(酸化型:局部腐食生起)するかのいずれかで起こることになる²⁾。したがって、ステンレス鋼の耐食性を論ずる研究の一つとしては、不動態化反応や不動態皮膜の組成・構造などを明らかにする基礎研究がおこなわれている。これは本来、ステンレス鋼は不動態金属であり、活性溶解を起こさないpH領域(脱不動態化pH以上)の例えば、海

水環境⁹⁾や大気環境^{43, 5)}などの塩化物イオン環境系で耐食性を発揮するためであり、これまで、かかる使用環境中における研究が広範囲、かつ、精力的におこなわれてきた。

これに対して、硫酸環境のように鉄鋼材料の多くが不動態化せず、全面腐食を示す環境中における耐食性に関する研究報告については、FeにCrやCuを0.1～2.0%程度含有させた耐硫酸用低合金鋼⁹³⁻⁹⁾やIncoloy Alloy 825 (22%Cr-42%Ni-3%Mo-2%Cu)^{97, 10)}などに代表される耐酸用Ni基合金に関する報告¹¹⁾が数多くなされている。ただし、化学組成的に低合金鋼とNi基合金との間に位置しているステンレス鋼の耐食性に関する研究報告は、比較的少ない。ステンレス鋼の化学組成においても、NiやMo, Cuなどの添加量を増加することによって、全面腐食速度をある程度低減することができ、実用に十分耐えうる耐食材料の提供も可能である。実際的にはそのようにしてAlloy 20 (20%Cr-30%Ni-3%Mo-4%Cu)¹²⁾などの高価な高合金ステンレス鋼が開発されてきた。以下に、各種鉄鋼材料の耐硫酸性(硫酸中での耐食性)について、従来の知見を述べる。

1. 2 耐硫酸性に関する従来の研究

1. 2. 1 各種鉄鋼材料の耐硫酸性

1. 2. 1. 1 軟鋼の耐硫酸性

硫酸は強酸であり、低温・低濃度では非酸化性の酸である。軟鋼は70%以下の硫酸濃度では激しい全面腐食を呈するが、それ以上の硫酸濃度であれば、金属表面上に保護性を有する硫酸鉄の皮膜を形成し、常温での使用に十分耐えるようになる。実用的に軟鋼は、78～98%の濃度範囲の硫酸中において、貯蔵タンク類、配管類などに頻繁に使用されている⁹⁾。図1. 1に軟鋼の硫酸濃度-温度マップ上における等腐食速度線図を示す¹³⁾。とくに、硫酸濃度が100%近傍の軟鋼の腐食挙動は特徴的であるが、本鋼は、室温では100%以上の濃度の硫酸(H₂SO₄+SO₃:発煙硫酸、別名:オレウムOreum)中でも優れた耐食性を示す。しかしながら、流動硫酸中では保護性硫酸鉄皮膜が形成されにくいため、エロージョン・コロージョンを起こしやすく、その耐食性は静止硫酸中に比較して劣化する。また、軟鋼は濃度の薄い硫酸溶液中では全く耐食性はない¹⁴⁾。

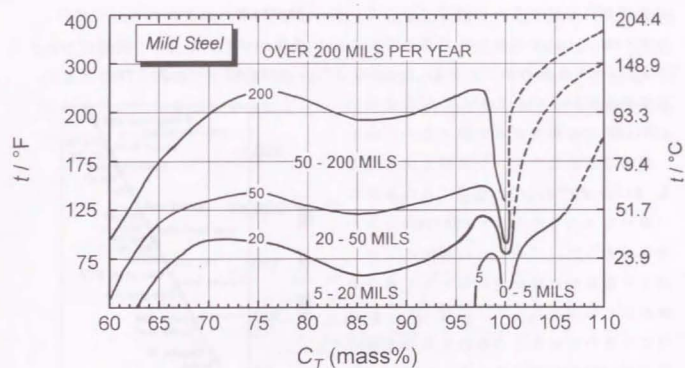


図1. 1 軟鋼の硫酸濃度-温度図上における等腐食速度線¹³⁾

濃硫酸は空気中の水分を吸収し、その濃度はおよそ35～40%程度まで時間的に低下する性質(自己希釈性:Self-Dilution)がある。このため例えば、空の鋼製硫酸貯蔵タンク内に湿った空気が入った場合には、タンク壁面に付着している濃硫酸がSelf-Dilutionによって希釈され、タンクに重大な腐食損傷を与えることが経験されている。なお、この希硫酸に溶解しやすい性質を利用して2～15%の熱硫酸中において軟鋼の酸洗処理がおこなわれている¹⁵⁾。

1. 2. 1. 2 低合金鋼の耐硫酸性

硫酸が生成する実環境の例としては、化石燃料やゴミなどの燃焼排ガス中に含まれているSO₂に起因する硫酸露点腐食の環境がある¹⁶⁾。この環境用の合金の開発は、歴史的には1950年代の重油専焼ボイラの運転初期において、ボイラ低温部材料として各種金属材料の耐食性比較試験がおこなわれたのが最初である。

図1. 2はJ.F.Barkleyら¹⁷⁾によって報告された各種材料の露点腐食試験結果である。試験片を実際の空気予熱器に取付て数100日間の試験を実施したものであり、CORTEN鋼(0.8%Cr-0.5%Ni-0.5%Cu-0.1%P)の腐食量を100とした場合

の各種材料の腐食量を相対値で示している。*CORTEN*鋼の耐食性は良好であり、*CORTEN*鋼のそれより耐食性が優れていたのは6種の材料だけで、*Hastelloy B* および *C* の腐食量の相対値は35、*Inconel Alloy 625* で50、*Alloy 20* で70であった。

炭素鋼を用いるのに比較して低合金鋼の *CORTEN* 鋼では腐食量が半減するのに対し、高価な高合金ステンレス鋼を使用しても *Alloy 20* で約1/3に低下するに過ぎないことからコストから見て *CORTEN* 鋼の方が有利であった。このような理由により、ボイラ低温部には防食対策として低合金鋼が広く使用されるようになった。わが国ではさらに耐食性の優れた低合金鋼の開発が1960年代後半頃活発になされ、腐食速度におよぼす *P, Cr, Ni, Cu, Sb, As* などの添加元素の影響¹⁸⁾ が種々検討され、*CR-1A* 鋼(住友金属工業社: 1.2%Cr-0.3%Cu)や *STEN-1* 鋼(新日鐵社: 0.3%Cu-0.1%Sb)

⁷⁾ などのいわゆる耐硫酸用低合金鋼が開発された。これらの耐硫酸用低合金鋼の耐食性は、溶出した金属イオンが Cu_2S あるいは Cu_2Sb から成る保護性を有する沈殿型皮膜を金属表面上に形成し、金属素地の溶解を抑制することによって確保されている^{6), 18), 19)}。ところで、図1、3に硫酸-水系(水分量10vol%)の気液平衡条件下における各種鉄鋼材料の腐食試験結果を示すが²⁰⁾、いずれの硫酸濃度-温度条件下においても耐硫酸用低合金鋼 *STEN-1* の腐食速度は汎用ステンレス鋼の *SUS 430* (17%Cr)、*SUS 304* (18%Cr-8%Ni) のいずれの腐食速度よりも低い値を示している。耐硫酸用低合金鋼は、汎用ステンレス鋼より優れた耐食性を有するとともに、コストのにも有利なことから、主として大型の煙突、煙道、空気予熱器などに大量に適用されるようになった。耐硫酸用低合金鋼の実用化にともない、硫酸露点腐食の問題は工業的に解決されたことから、その後、ステンレス鋼についての研究はほと

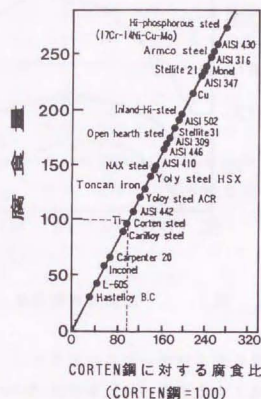


図1. 2 硫酸露点腐食と空気予熱器エレメント材料¹⁷⁾

んどこなわれていない。しかし、図1、2および図1、3の条件では耐硫酸用低合金鋼といえどもその腐食速度は非常に高く、例えば、硫酸濃度50%における *STEN-1* の腐食速度は約 $13\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}=130\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (およそ $143\text{mm}\cdot\text{y}^{-1}$ に相当する) と非常に大きな値を示しており、これは耐食材料と言える腐食速度のレベルではない。

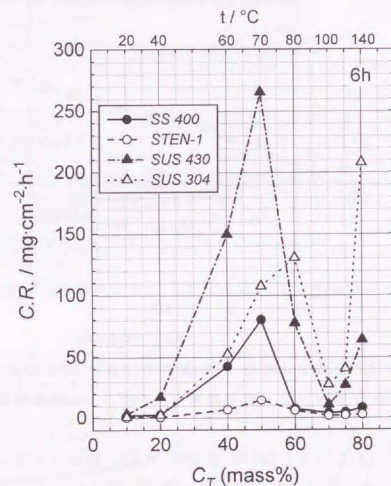


図1. 3 硫酸-水系(水分量10vol%)の気液平衡条件下における各種鉄鋼材料の腐食速度の比較²⁰⁾ ($1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}=10\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\approx 11\text{mm}\cdot\text{y}^{-1}$)

1. 2. 1. 3 ステンレス鋼の耐硫酸性

1892年、イギリスのHadfield²¹⁾は50%硫酸溶液中におけるFe-Cr合金の耐食性を検討した結果、Cr量が多いほど腐食減量が大きくなることを示した。その後、1911年にはMonnartzがFe-Cr合金の耐酸性について研究し、Cr量が12%以上になると HNO_3 溶液中での耐食性が顕著に改善されることを発見し、これ

が、不動態化現象に基づくことを明らかにした。図1. 4に50°Cの1N-H₂SO₄および1N-HNO₃溶液中におけるFe-Cr合金の腐食速度(C.R.)におよぼす鋼中Cr量の影響を示した²²⁾。また、W. Whitmanら²³⁾は6%硫酸溶液中でも50%硫酸溶液中と同様の挙動を示す事や溶液中の溶存酸素は不動態化剤として作用し、Fe-Cr合金の腐食速度を低減することなどを報告している。

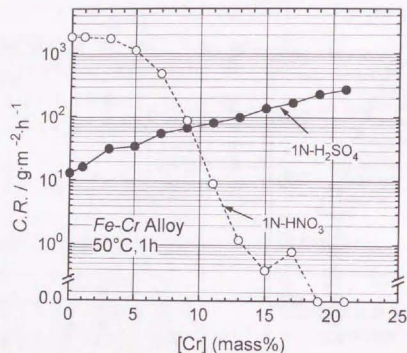


図1. 4 1N-H₂SO₄溶液および1N-HNO₃溶液中におけるFe-Cr合金の腐食速度におよぼす鋼中Cr量の影響²²⁾ (50°C, 1h, 空気解放条件下)

以上のように、Fe-Cr合金ではHCl溶液やH₂SO₄溶液などの非酸化性酸中ではCrの鋼中への添加は耐食性を劣化させるが、HNO₃溶液のような酸化性酸中や酸溶液中にO₂やCu²⁺などの酸化剤が存在すると、鋼中へのCrの添加は耐食性を向上することが次第に明らかにされた。

1910年代のはじめにステンレス鋼が工業材料として登場して以来、各種環境中における耐食性を把握する研究が盛んにおこなわれるようになる。とりわけ、硫酸の製造は工業的にも重要であり、ステンレス鋼の耐硫酸性についても種々検討された。Kiefferら²⁴⁾は汎用のステンレス鋼であるType 304, 310 (25%Cr-20%Ni), 316 (17%Cr-12%Ni-2%Mo) および 317 (19%Cr-13%Ni-3.5%Mo) ステンレス鋼の耐硫酸性を検討し、これらのステンレス鋼の優れた耐食域は、低硫酸濃度域と高

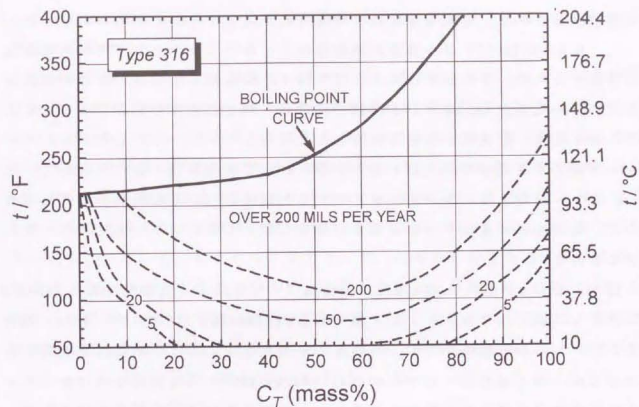


図1. 5 Type 316の硫酸濃度-温度図上における等腐食速度線²⁶⁾

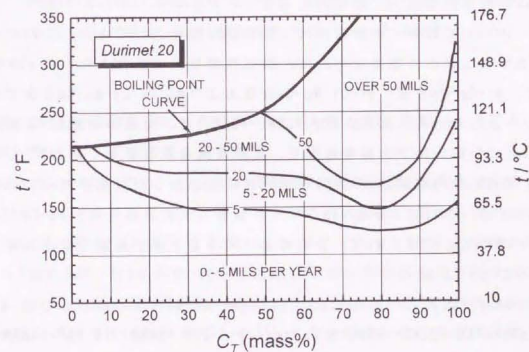


図1. 6 Durimet 20合金の硫酸濃度-温度図上における等腐食速度線²⁷⁾

硫酸濃度域にあり、中硫酸濃度域では耐食性が劣化することを明らかにした。また、H.Brearley²⁵⁾は中濃度の硫酸溶液中におけるステンレス鋼の耐硫酸性を改善するため、その耐食性におよぼすNi, CuおよびMoの合金元素添加効果について検討し、ステンレス鋼中にCuとMoとを複合添加することにより、ある程度、耐食性が改善されることを報告している。しかしながら、ステンレス鋼の主要成分であるCr量の影響についての検討は十分になされていない。また、腐食速度と合金元素量との定量的関係についても明らかにされておらず、耐食性におよぼす合金元素量の影響に関する検討は不十分であると言わざるを得ない。

図1, 5および図1, 6にM.G.Fontana^{26), 27)}によって報告されたType316ステンレス鋼と高合金ステンレス鋼であるDurimet20合金(組成的にAlloy 20合金と同一)の耐硫酸性を示す。中濃度の硫酸環境中における耐食性を改善するためには、Ni基合金の化学組成に近いAlloy 20のような高価な高合金ステンレス鋼でなければ良好な耐食性を得ることはできないことが明らかにされた。

1. 2. 1. 4 Ni基合金の耐硫酸性

Niは非酸化性環境中で耐食的であることが以前から知られており、この知見をベースとして数多くの耐酸用Ni基合金が開発されてきた。これらのNi基合金の中で工業的に重要なものは、酸化性環境用に開発されたCr含有のNi-Cr合金、Ni-Cr-Mo合金、Ni-Cr-Mo-Cu合金およびNi-Fe-Cr-Mo-Cu合金である。

Ni-Cr合金のInconel Alloy 600(76%Ni-16%Cr)は、室温の約60%の硫酸濃度までは $0.1\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 以下の腐食速度で、良好な耐食性を有している²⁸⁾。さらに本鋼は、 CuSO_4 や $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ のような酸化性塩を添加した硫酸溶液中では容易に不動態化する。これはJ.R.Myers²⁹⁾が報告しているように、Fe-Cr合金におけるCrの作用と同様にNi-Cr合金においてもCrが不動態化促進元素として作用することによる。

さらにMoを添加して耐食性を向上したNi-Cr-Mo合金の例としてはInconel Alloy 625(61%Ni-22%Cr-9%Mo)やHastelloy C-276 (54%Ni-15.5%Cr-16%Mo)などがある。これらの合金は室温においては、ほぼ全ての濃度の硫酸溶液中で使用できる。一方、温度が上昇すると60~85%の硫酸濃度範囲で最大の腐食速度を

示すが、この濃度範囲を除いた各種硫酸溶液では、80°Cまでの温度範囲で使用可能である³⁰⁾。

1915年、酸化性の酸と非酸化性の酸の両者に耐食性を有する合金の開発がなされた。McFarlandとHarder³¹⁾は種々の組成のNi-Cr, Ni-Cu, Cr-Cu二元合金およびNi-Cr-Cu三元合金を試作し、これらの合金の鋳込み性、物理的性質、機械的性質および室温(21°C)における1Nの HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , NaCl ならびに NH_4OH や85と105°Cの溶融脂肪酸中での腐食特性などを検討した。その結果、最も安定した諸特性を示す合金組成は、50~60%Ni-20~30%Cr-10~20%Cuであることを見いだしている。この研究がベースとなって、汎用の鋳物合金の開発が進展し、耐食性、強度、鋳込み性の面からCuの半分にMoに置換した、Ni-Cr-Mo-Cu系の一連のIllium合金³²⁾が開発された。その後、材料の熱間加工性や溶接性の改善研究の進展により、全体的にNi, Cu, Mo量を低減してFeを添加したIncoloy Alloy 825 (42%Ni-30%Fe-22%Cr-3%Mo-2.3%Cu)に代表されるNi-Fe-Cr-Mo-Cu合金³³⁾が開発されている。

以上に示したように、耐硫酸性を向上した低合金鋼およびNi基合金に関する合金開発は広範囲におこなわれてきたが、ステンレス鋼の合金組成と耐硫酸性に関する研究比較は少ない。これは、初期の研究によって中濃度の硫酸溶液中ではステンレス鋼は、良好な耐食性を得にくいと理解されてきたためと考えられる。

1. 2. 2 硫酸環境中におけるステンレス鋼の腐食機構

1. 2. 2. 1 硫酸濃度と腐食機構

前述したように、ステンレス鋼の良好な耐食性は、硫酸濃度が非常に低い場合かあるいは極端に濃度が高い場合に発揮される事が一般的に知られている。一例として、図1, 7にJ.O'W.Bockris³⁴⁾が示した40°Cの硫酸水溶液中におけるType 304とType 316の腐食速度におよぼす硫酸濃度の影響を示す。いずれのステンレス鋼とも腐食速度は硫酸濃度とともに上昇し、硫酸濃度が50%前後で最大に達したのち低下している³⁵⁾。この腐食速度の硫酸濃度依存性は、水溶液中における硫酸の解離状態と金属溶解反応とから以下のように説明されている。

硫酸は、水溶液中で次のように解離し、水素イオン (H^+)、硫酸水素イオン (HSO_4^-) および硫酸イオン (SO_4^{2-}) を生成する。

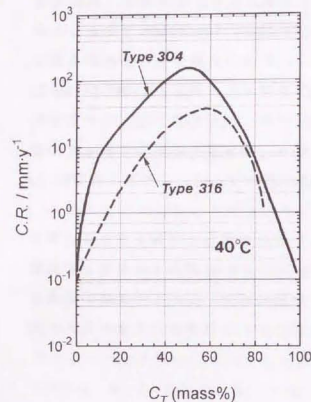
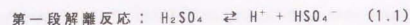


図 1-7 40°C の硫酸溶液中における
Type 304 および Type 316 の
腐食速度におよぼす硫酸濃
度 (C_T) の影響³⁴⁾

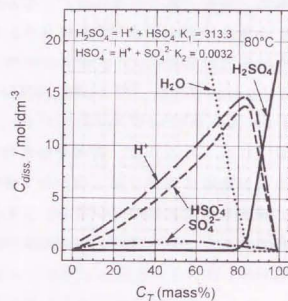
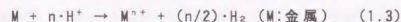


図 1-8 硫酸濃度 (C_T) と解離物質
濃度 (C_{diss}) との関係³⁵⁾

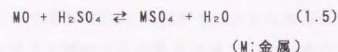
上記の解離平衡関係から熱力学的に計算した硫酸濃度 (式量濃度: C_T) と解離物質濃度 (C_{diss}) との関係を図 1-8 に示した³⁵⁾。硫酸濃度が低い領域では、硫酸はそのほとんどが HSO_4^- と H^+ とに解離しており、それらの濃度は硫酸濃度に比例してほぼ直線的に増加し、約 80% の濃度で極大値を示したあと、急激に減少する。硫酸濃度が 80% までの領域において、ステンレス鋼表面では水

素の発生反応が支配する活性態溶解型腐食(1.3)式を生ずることから、その腐食速度は硫酸濃度とともに増大することが予想される。



しかし、硫酸濃度が 50% 以上になると水の量が低下³⁶⁾することと、腐食反応によって溶出した金属イオンの溶解度が小さくなることから、金属表面上に主として金属酸化物の一種の保護皮膜が形成されるために、腐食速度が硫酸濃度の増加とともに低下すると考えられる。さらに、硫酸濃度が 80% 以上の領域では分子状の硫酸 (非解離の硫酸) 濃度が增大している。これは硫酸が解離するために必要とする水の量が著しく減少することによるが、かかる濃硫酸環境中のステンレス鋼の腐食機構については必ずしも明確になっていない。

Phelps³⁷⁾ は、高濃度側で硫酸濃度とともに腐食速度が低下するのは、硫酸の解離度³⁸⁾ が小さくなり溶液の pH が上昇した結果、硫酸の腐食性が低下するためであると報告している。その後、H.S. Tong³⁹⁾ は 99% 硫酸中における γ ステンレス鋼の電気化学的挙動を検討し、腐食電位が金属の活性態と不動態との間の電位を振動する特異な現象を示すこと、およびカソード反応として SO_4^{2-} が S , SO_2 , HS^- および H_2S のいずれかに還元する反応が生じていることを示唆している。また、根本ら⁴⁰⁾ は高濃度側での腐食速度の低下はむしろ硫酸自身の酸化力の増大が主原因であり、腐食反応は次式で示す 2 段階で進行すると考えている。



すなわち、(1.4)式において酸化物(MO)が形成され、酸化物が不安定な場合に(1.5)式が進行し、硫酸塩(MSO_4)が形成されるとしている。腐食速度が低下するのは、この酸化物あるいは硫酸塩のいずれか一方、または両方が金属表面上

に保護皮膜を形成するためと報告している。しかしながら、これまで濃硫酸中のステンレス鋼の腐食機構の解明研究において、電位振動挙動や反応生成物の分析などの具体的な定量的解析はなされておらず、必ずしも腐食機構は明確にされているとは言い難い。また、本環境中におけるステンレス鋼の基本的な耐食性向上指針につながる知見を得るには不十分であると考えられる。

1. 2. 2. 2 不純物イオンと腐食機構

腐食環境の観点からは、実硫酸環境においては硫酸に不純物が混入している場合が多い。これまで、各種の金属イオンやハロゲン化物イオンを含有する硫酸溶液中における鉄鋼材料の腐食挙動について種々検討されてきたが、とくに、本論文にかかわりの深い、ステンレス鋼の腐食挙動におよぼす Cl^- と Fe^{3+} の影響について、従来の知見を述べる。

まず、基本的な知見として、石川⁴¹⁾は硫酸溶液中におけるステンレス鋼の耐食性におよぼす各種の金属イオン種やアニオン種の影響を電気化学的に検討し、耐食性は金属のアノード溶解速度と、酸化性カチオン種およびアニオン種のカソード還元速度の相対的な大小関係によって決定されることを示した。すなわち、金属のアノード溶解反応の活性態のピーク電流密度（不動態化電流密度）とカソード還元反応の電流密度とを比較対照することにより、前者が後者より大きくなる場合にはステンレス鋼は活性溶解するが、前者が後者より小さくなる場合においてはステンレス鋼は不動態化状態になり良好な耐食性を示すようになると説明している。

次に森岡ら⁴²⁾は、5%硫酸溶液中におけるステンレス鋼のアノード分極挙動におよぼす F^- 、 Cl^- 、 Br^- および I^- などのハロゲン化物イオン濃度の影響を検討している。 Cl^- と Br^- が存在すると金属の不動態保持電流密度を増大させ、金属溶解速度が増大する。その理由として、 Cl^- および Br^- がアノード反応によって単体の塩素および臭素を生成し、これが直接金属の溶解反応を促進するためである事を述べている。

また、小倉ら⁴³⁾は Cl^- を含む5%硫酸溶液中におけるSUS 304 ステンレス鋼の腐食形態におよぼすC、CuおよびMo量(0~1%)の影響を検討している。鋼中のCuおよびMoの含有量の違いおよび Cl^- 濃度レベルによって、ステンレス

鋼の腐食形態や腐食挙動に対する作用が異なることを示している。具体的にはCu量が多く、Mo量が少ない鋼(<0.01%Mo)では Cl^- は腐食抑制剤(インヒビター)として働き、粒界腐食やSCCを誘起する。また、Mo量が多く、Cu量が少ない鋼(<0.01%Cu)において Cl^- は腐食促進剤(アクチベーター)として作用し、腐食形態は全面腐食や脱粒腐食となる。CuとMoをともに含有する鋼(>0.06%Cu, >0.1%Mo)では Cl^- は、それぞれ低濃度側で腐食促進作用、高濃度側で腐食抑制作用を呈することを述べている。

さらに、酒井ら⁴⁴⁾および松島ら⁴⁵⁾は Cl^- と Fe^{3+} とが共存する硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食挙動について検討している。 Cl^- の腐食抑制作用はカソード反応が Cl^- 濃度の増加とともに減少することに基づく現象であることを明らかにしている。また、ステンレス鋼の腐食形態は、 Cl^- 濃度と Fe^{3+} 濃度のレベルによって不動態、孔食、全面腐食および孔食と全面腐食との混合のいずれかの形態となり、ステンレス鋼の組成によってもこれらの腐食形態を示す Cl^- 濃度と Fe^{3+} 濃度が異なることを報告している。しかし、一旦、孔食が発生し、不動態皮膜がブレイクダウンすると腐食電位が卑方向に移行し、いずれは金属表面全体は全面腐食を呈するようになることを述べている。

以上に示したように、硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食挙動におよぼす不純物イオンとしての Cl^- や Fe^{3+} の影響については、これまである程度明かにされてきたが、ステンレス鋼の主要合金元素であるCr、Ni、MoおよびCuなどの組成と腐食速度との定量的関係についての検討は不十分であると考えられる。

1. 3 本研究の意義および概要

前述したように、これまで開発されてきた耐硫酸用低合金鋼の耐食性はSUS 430やSUS 304などの低級ステンレス鋼のそれよりは良好であるが、その腐食速度は非常に高く、とても耐食材料というイメージにはほど遠い。硫酸系環境中の耐食材料としては、高価な高合金ステンレス鋼やNi基合金が開発されているが、コストの観点から有利ではない場合も少なくない。やはり、経済的な耐食材料の可能性は、ステンレス鋼組成の材料にあるものと考えられる。しかしながら、従来のステンレス鋼の耐硫酸性の検討、とりわけ耐硫酸性と合金元

素量との定量的な関係については、必ずしも十分に検討されているとは言い難い。腐食速度と合金元素量との定量的関係を十分に明らかにすることは、腐食度合いの予測ならびに材料の寿命（耐用年数）推定を可能とし、要求される耐食性を確保するためには「どの程度の合金元素量配分にしたら良いか」の指針が得られ、さらなる効率的・経済的な耐食材料の選定や耐食合金の設計を可能にするものと考えられる。硫酸系環境に限らず、ステンレス鋼の耐食性研究の分野はその成分的な広がり、さらに時代の技術の進歩とともに使用環境が変化することを考慮すれば、未だ多くの課題が残された研究分野であり、そこに新たな耐食ステンレス鋼のニーズが生じる。そのニーズに的確・迅速に答えるために「ステンレス鋼の耐食性を合金元素量の関数として定式化する」という工学的意義は極めて大きいものであると考えられる。

本研究では、硫酸系環境中におけるステンレス鋼の全面腐食挙動の解析から、従来必ずしも明らかにされていなかった、本鋼の耐硫酸性におよぼす合金元素量の影響に関する研究結果および濃硫酸中における本鋼の腐食機構に関する研究結果をとりまとめた。さらに、これらの知見に基づき、工業的に非常に重要な使用環境である、硫酸露点環境（火力発電所ボイラ煙突）および濃硫酸環境（硫酸プラント）における本鋼の耐硫酸性をより改善することを目的とした。図1・9に本論文の構成を示す。

第1章序論に続く第2章では、硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食挙動に影響を与える硫酸濃度および Cl^- 濃度などの環境要因について検討する。とくに、腐食速度と合金元素量との関係に対する上記要因の影響について検討し、腐食速度を合金元素量によって定式化する。すなわち、第2章第1項ではまず、腐食挙動におよぼす硫酸濃度の影響を検討する。ここで、10%~80%未満の濃度の硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食電位は始終卑な電位に停滞するのに対し、80%以上の硫酸濃度では、卑な電位と貴な電位との間を周期的に振動する。これらの事実に基づき、硫酸濃度が80%以上の領域における本鋼の腐食機構を第4章で検討することにした。次いで、80°Cの10~97%硫酸溶液中におけるCr-Ni-Mo-Cu系ステンレス鋼の腐食速度におよぼす合金元素量の影響を検討する。また、50%硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度におよぼす温度

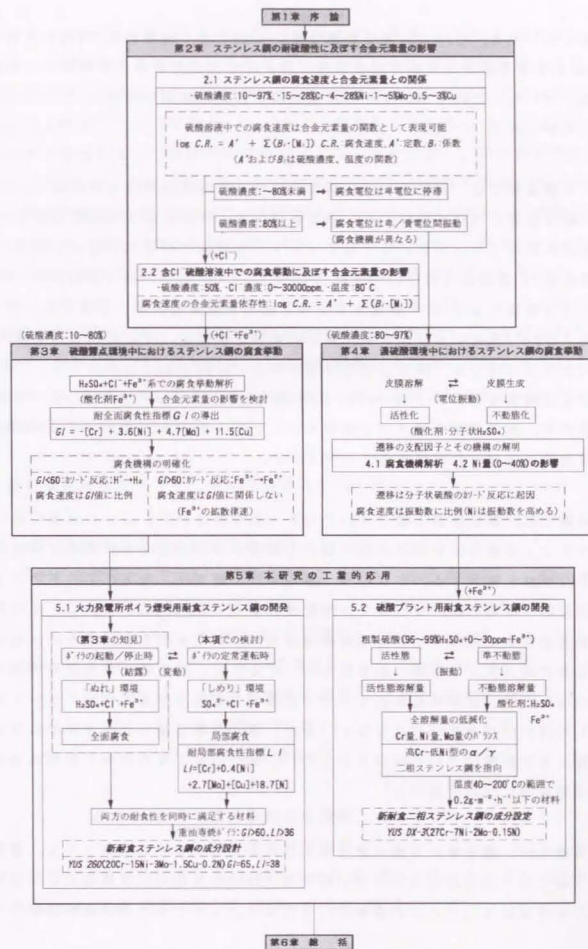


図1・9 本研究の概要

の影響を検討する。さらに、第2章第2項においては、硫酸濃度が50%の条件下で Cl^- が共存する場合の本鋼の腐食挙動におよぼす合金元素量の影響について検討する。そして、これらの結果から腐食速度を合金元素量の関数として定式化することができた。

続いて第3章では、典型的な実硫酸環境である硫酸露点環境中でのステンレス鋼の腐食挙動について検討する。第5章第1項で詳細に示す硫酸露点環境の分析結果からボイラの起動/停止時に出現する硫酸露点環境中(「ぬれ」環境—非定常運転)には硫酸の他に Cl^- や Fe^{3+} が存在し、ステンレス鋼は局部腐食に至らずに全面腐食を呈する。各種ステンレス鋼の全面腐食速度におよぼす、 Cl^- 濃度および Fe^{3+} 濃度ならびに合金元素量の影響を解析し、その結果と第2章で得られた知見に基づき、腐食速度を合金元素量の関数として定式化する。これより耐全面腐食性指標 $G I$ (General Corrosion Resistance Index) と呼ぶ指標を導出する。腐食速度を $G I$ 値で整理することにより、各種ステンレス鋼の耐全面腐食性の序列を明確にすることができた。

第4章では、第2章第1項で見いだした、硫酸濃度が80%以上の領域において、ステンレス鋼の腐食電位が活性態と不動態との間の電位を周期的に振動する特異な現象を検討する。すなわち、第4章第1項では、電気化学的挙動および表面反応生成物をレーザーラマン分光法によって *in-situ* に分析し、活性態/不動態遷移の支配因子とその電位振動機構について考察する。さらに濃硫酸環境におけるステンレス鋼の耐食性を向上するには、活性態での金属溶解量の低減のみならず、従来軽視されていた不動態での金属溶解量の低減についても考慮しなければならないことを示す。また、第4章第2項では腐食挙動におよぼす Ni 量の影響について検討をおこない、鋼中の Ni 量の増加が耐食性を劣化させる機構について調べた。

第5章では、第2章から第4章で得られた知見の工業的応用例として、第5章第1項では、火力発電用ボイラの煙突用ステンレス鋼の耐食合金設計をおこなう。本環境は火力ボイラの運転モードにより、ステンレス鋼が活性溶解する

環境(「ぬれ」環境—非定常運転時)と不動態化する環境(「しめり」環境—定常運転時)の2種類の環境が出現する環境であることを示す。活性溶解する環境におけるステンレス鋼の耐食性については、第3章において明らかにした耐全面腐食性指標 $G I$ で整理できる。一方、不動態化する環境については、材料の耐局部腐食性を電気化学的な再不動態化電位により評価し、耐局部腐食性指標 $L I$ (Localized Corrosion Resistance Index) と呼ぶ指標を導出する。これより、両方の環境中での耐食性を同時に満足するステンレス鋼の具体的成分を明らかにする。また、第5章第2項においては、硫酸プラント用ステンレス鋼の耐食合金組成の最適化をおこなう。具体的には第4章第2項の知見から、 Ni の存在は濃硫酸中の耐食性を劣化させるため、耐食性に優れ、しかも加工性、溶接性が良好なステンレス鋼は低 Ni 量の α/γ 二相ステンレス鋼にあることを示し、40~200°C の温度領域における粗製硫酸中における耐食性におよぼす Cr 量および Mo 量の影響について検討し、適正な耐食性を示す二相ステンレス鋼の具体的成分を明らかにする。

第6章は総括であって、本研究のまとめである。

1. 4 本論文で使用される主な記号

[記号]	[意味]	[単位]
$C, R,$	腐食速度	$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ($\approx \text{mm} \cdot \text{y}^{-1}$)
C_T	硫酸濃度(式量濃度)	mass%
C_i	イオン種濃度	$\text{ppm}, \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
[M]	鋼中の合金元素量	mass%
t	時間、(温度)	$\text{h}, \text{min}, \text{s}$ (°C, °F)
i	電流密度	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
ϕ	電位	V (vs. Ag/AgCl (KCl sat.))
$G I$	耐全面腐食性指標	-
$L I$	耐局部腐食性指標	-

* 本論文では質量百分率濃度 mass% はすべて単に % で表記する。また、電位は飽和 KCl の Ag/AgCl 電極基準 (+0.199V vs. SHE, 25°C) である。

参考文献

- 1) ステンレス協会編：「ステンレス鋼便覧 第3版」, 5, [日刊工業新聞社] (1995).
- 2) 腐食防食協会編：「防食技術便覧」, 27, [日刊工業新聞社] (1986).
- 3) 宇城 工：材料と環境, 41, 329 (1992).
- 4) 小林未子夫：防錆管理, 3, 66 (1984).
- 5) 腐食防食協会編：第97回腐食防食シンポジウム資料, 1 (1993).
- 6) 小若正倫、長野博夫：日本金属学会誌, 34, 32 (1970).
- 7) 寺前 章、門 智、乙黒靖男、轟 理市：富士製鉄技報, 17, 103 (1968).
- 8) 久保田広行、玉田明宏、福田 有、石津善雄、能勢二郎、寺沢三郎、門間玄恒：日本鋼管技報, 44, 140 (1968).
- 9) F. L. Laque & H. R. Copson: "Corrosion Resistance of Metals and Alloys", 2nd. Ed., p. 375 [Chapman & Hall, Ltd.] (1963).
- 10) R. K. Swandby: Chem., Eng., 69, 186, Nov 12 (1962).
- 11) WAYNE Z. FRIEND: "Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys", p. 8 [John Wiley & Sons New York] (1980).
- 12) M. G. Fontana: Industrial and Engineering Chemistry, 43, 107A (1951).
- 13) M. G. Fontana: Industrial and Engineering Chemistry, 43, 65A (1951).
- 14) R. Girard: Rev. Met., 23, 361, 407 (1926).
- 15) H. Bablik: Iron Age, 123, 879 (1929).
- 16) 松島 巖 日本鉄鋼協会監修：「低合金耐食鋼 開発, 発展, そして研究」 [鉄鋼技術の流れ第7巻], 139 [地人書館] (1995).
- 17) J. F. Barkley, H. Karlsson, A. A. Berk, C. F. Stark and R. U. Burdick: "Bureau of mines report of investigation", 4996, Aug. (1953).
- 18) 小若正倫、長野博夫：日本金属学会誌, 34, 1017 (1970).
- 19) 小若正倫、長野博夫：日本金属学会誌, 34, 1022 (1970).
- 20) 新日本製鐵株式会社カタログ：「耐硫酸露点腐食鋼 S-TEN」, 4, (1961. 10)
- 21) R. A. Hadfield: "Alloys of Iron and Chromium, Including a Report by F. Osmond", J. Iron Steel Inst. 42, part 2, 49 (1892).
- 22) 著者の実験室データ
- 23) W. Whitman & R. P. Russel: Industrial and Engineering Chemistry, 17, 348 (1925).
- 24) G. C. Kiefer & W. G. Renshaw: Corrosion, 6, 235 (1950).
- 25) H. Brearley: Iron and Steel, July, 309 (1950).
- 26) M. G. Fontana: Industrial and Engineering Chemistry, 44, 89A (1952).
- 27) M. G. Fontana: Industrial and Engineering Chemistry, 43, 107A (1951).
- 28) W. Rohn: Z. Metallk., 18, 387 (1926).
- 29) J. R. Myers, F. H. Beck & M. G. Fontana: Corrosion, 21, 277 (1965).
- 30) T. S. Lee III & F. G. Hodge: Material Performance, 15(9), 29 (1976).
- 31) D. F. McFarland & O. E. Harder: Trans. Am. Inst. Metals, 9, 119 (1915).
- 32) S. W. Parr: Trans. Am. Inst. Metals, 9, 211 (1915).
- 33) WAYNE Z. FRIEND: "Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys", p. 368 [John Wiley & Sons New York] (1980).
- 34) J. O' M. Bockris, D. Drasic & A. R. Despic: Electrochem. Acta, 4, 325 (1961).
- 35) ステンレス協会編：「ステンレス鋼便覧 第3版」, 335, [日刊工業新聞社] (1995).
- 36) 松橋 亮、佐藤栄次、伊藤 敷：硫酸と工業, 43, 187 (1990).
- 37) E. H. Phelps, et al: Corrosion, 13, 619 (1957).
- 38) T. F. Young: Record Chem. Prog., 12, 81 (1951).
- 39) H. S. Tong: ASTM Spec. Tech. Publ. (Am. Soc. Test Mater.), [727], 96 (1981).
- 40) 根本力男、藤原長仁：防食技術, 34, 708 (1985).
- 41) 石川達雄：北海道大学工学部研究報告, [31], 167 (1962).
- 42) 森岡 進、崎山和孝：電気化学, 25, 191 (1957).
- 43) 小倉伸一、杉本克久、沢田可信：防食技術, 21, 14 (1972).
- 44) 酒井潤一、松島 巖：防食技術, 25, 665 (1976).
- 45) 松島 巖、酒井潤一、清水義明、金指元計：腐食防食'76, A-110, 20 (1976).

第 2 章

ステンレス鋼の耐硫酸性に及ぼす 合金元素量の影響

2. 1 ステンレス鋼の腐食速度と合金元素量との関係

2. 1. 1 緒言

前章で述べたように、硫酸環境中におけるステンレス鋼の全面腐食速度は、硫酸濃度およびステンレス鋼を構成している合金元素の種類とその量に大きく依存する。Kiefer¹⁾は汎用のステンレス鋼である Type 304, 310, 316 および 317 ステンレス鋼の耐硫酸性を検討し、これらのステンレス鋼の硫酸溶液中での耐食域は低濃度かまたは非常に高濃度領域だけに存在し、中濃度領域では耐食性が劣化することを報告している。また、H. Brearley²⁾は Type 304 ステンレス鋼の耐硫酸性を改善する目的で、Ni 量の増加ならびに Cu および Mo を添加し、その耐食性を検討した。その結果、ステンレス鋼中に Cu と Mo を複合的に添加するとある程度、耐食性が改善できることを報告している。しかしながら、上記の報告では、腐食速度におよぼす合金元素量の影響については非定量的であり、硫酸環境中におけるステンレス鋼の腐食速度と合金元素量との関係を系統的に検討するには至っておらず、耐食性を向上する技術指針を得る上で十分な知見が得られているとはいえない。したがって、硫酸環境中におけるステンレス鋼の耐食性の向上を計るためには、腐食速度と合金元素量との定量的な関係を根本的に明確にすることが極めて重要である。

本項では以上の点を明確にする目的で、まずステンレス鋼の腐食挙動におよ

ばす硫酸濃度の影響を検討する。次いで10~97%の濃度の硫酸溶液中における各種ステンレス鋼の腐食速度と合金元素量との定量的関係の検討結果とともに、その定量的関係におよぼす温度の影響について検討した結果を述べる。

2. 1. 2 供試材および実験方法

2. 1. 2. 1 供試材

実験には、鋼中にCr, Ni, MoおよびCuを同時に含有する市販のステンレス鋼(SUS316L, YUS260, YUS270, ASTM625, Alloy20: YUS 新日鐵規格名)5鋼種を用いた。また、ステンレス鋼の腐食速度におよぼす合金元素量の影響を系統的に明らかにする目的で、純鉄にCrを15~27%, Niを4~28%, Moを1~5%およびCuを0.5~3%それぞれ単相的(中心成分: 18%Cr-12%Ni-2.5%Mo-1%Cu)に添加したCr-Ni-Mo-Cu系ステンレス鋼21鋼種(以後、実験室溶製鋼と呼ぶ)を用いた。これらはいずれも真空中で溶製(25kg鋼塊)し、板厚6mmに熱延後、1100°C×1h, W.Q.の固溶化熱処理を施した。これらのステンレス鋼の主な化学組成(mass%)およびフェライト相の体積分率(α %)を表2. 1. 1に示した。

2. 1. 2. 2 腐食試験および電気化学測定

試験溶液には試薬特級の硫酸(和光純薬製: 純度 97%)と蒸留水を用いて硫酸濃度を10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80および90%に調製した硫酸溶液を用いた。

腐食試験片は板材から4'×25' mmの形状にまた、電気化学測定用試験片は2'×10'×25' mmの寸法にそれぞれ切り出し、#400番まで湿式研磨をおこなった。その後、アセトン中で約600s間、超音波脱脂洗浄をおこない、乾燥後、腐食試験片については寸法および重量測定をおこなった。また、電気化学測定用の試料電極は、上部にエナメル導線をハンダ付けしたあと、試料面積0.5cm²を残してその他の部分をシリコン樹脂(信越化学社製: KE-45 RTVゴム)によって被覆し、一昼夜乾燥したのち試験に供した。

腐食試験はあらかじめ80°Cの温度に保持した腐食試験用セル内の硫酸溶液に腐食試験片を浸漬することでおこなった。また別途、腐食速度におよぼす温度の影響を明確にするために50%硫酸溶液を用いて40, 50, 60および70°Cの条件での腐食試験も並行しておこなった。これらの腐食試験はいずれも一条件当たり

表2. 1. 1 供試材の主な化学組成(mass%)と α 相の体積分率(%)

No	[Cr]	[Ni]	[Mo]	[Cu]	α (%)	cf.
1	14.91	11.90	2.49	0.99	0	-
2	18.15	12.03	2.52	0.94	0	-
3	20.93	12.11	2.57	0.99	11	-
4	23.94	12.09	2.56	0.99	32	-
5	26.71	12.00	2.53	0.99	46	-
6	17.90	3.98	2.52	1.00	83	-
7	17.92	7.92	2.51	0.98	19	-
8	18.13	16.01	2.55	0.98	0	-
9	18.21	20.05	2.56	0.99	0	-
10	18.11	23.97	2.53	0.99	0	-
11	18.30	28.02	2.57	1.01	0	-
12	17.82	12.01	1.04	0.96	0	-
13	17.99	12.06	2.04	0.99	0	-
14	17.97	12.03	3.03	0.97	1	-
15	18.04	12.09	4.04	0.99	5	-
16	18.01	12.07	5.02	0.96	8	-
17	17.93	12.00	2.50	0.49	0	-
18	18.07	12.06	2.55	1.49	0	-
19	17.94	11.99	2.52	1.97	0	-
20	17.96	12.01	2.55	2.50	0	-
21	17.87	11.95	2.52	2.95	0	-
22	17.43	12.36	2.27	0.32	0	SUS 316L
23	19.54	15.04	3.04	1.46	0	YUS 260
24	20.13	17.90	6.05	0.67	0	YUS 270
25	22.10	23.55	4.19	1.16	0	ASTM625
26	19.48	28.29	2.15	3.21	0	Alloy 20

*固溶化熱処理条件: 1100°C×1h, W.Q.

SUS: 日本工業規格, YUS: 新日鐵社規格, ASTM: アメリカ材料試験協会規格

2枚の試験片を用い、比液量30cm³、浸漬時間3~24hの条件でおこなった。

所定の浸漬時間の経過後、ただちに腐食試験用セル内から試験片を取り出し、表面の腐食生成物をガーゼを用いて除去しながら水洗し、アセトン中で超音波脱脂をおこない乾燥、秤量後、腐食速度を算出した。

分極曲線の測定はポテンショスタットとファンクションジェネレーター(いずれも東力技研製: MODEL-2000, FG-02)とを用いて腐食電位からそれぞれアノ

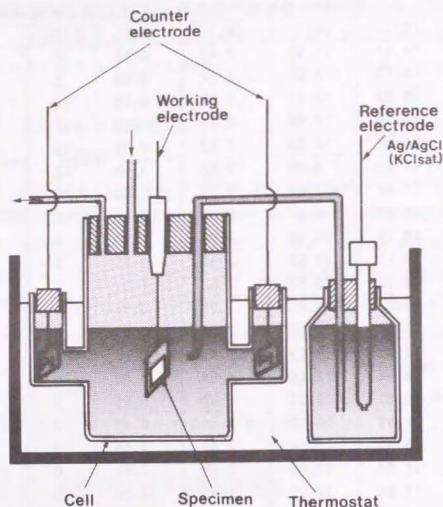


図 2. 1. 1 電気化学測定用セルの模式図

ード方向とカソード方向に100mV/minの電位掃引速度でおこなった。これらの電気化学測定は図2. 1. 1に示すような形状の電気化学測定用セルに試験溶液を満たしたのち、恒温水槽によって40~80°Cの温度に保持し、あらかじめ一昼夜Arガスにて十分脱気処理を施した試験溶液中でおこない、測定中もArガスをセルの上部から流し続けた。なお、参照電極には飽和KClのAg/AgCl電極を用いた。

2. 1. 3 実験結果および考察

2. 1. 3. 1 腐食挙動におよぼす硫酸濃度の影響

図2. 1. 2に市販ステンレス鋼(No.22~No.26)の腐食速度におよぼす硫酸濃度(C_T)の影響を検討した結果を示す。

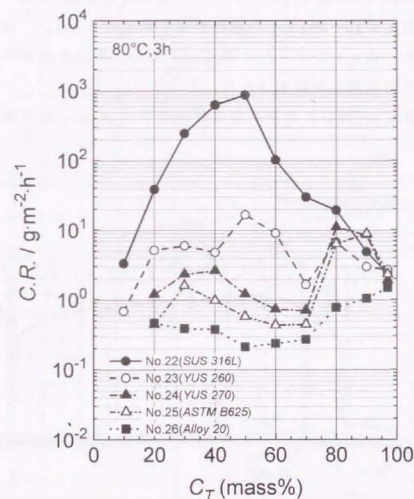


図 2. 1. 2 市販ステンレス鋼(No.22~No.26)の腐食速度におよぼす硫酸濃度の影響(80°C, 3~24h)

No.22(SUS316L)ステンレス鋼の場合、腐食速度は初め硫酸濃度の増加とともに増大するが、約50%の濃度で最大値を示したのち、硫酸濃度の上昇とともに減少することが観察された。一方、No.24(YUS270)およびNo.25(ASTM B625)の腐食速度に対する硫酸濃度の影響は類似しており、最大の腐食速度を示すのは硫酸濃度が80%付近である。No.26(Alloy 20)では低濃度から中濃度にかけてその腐食速度は低いレベルではほぼ一定であるが、硫酸濃度が70%以上の領域では濃度とともに徐々に増大した。

次に、電気化学的挙動におよぼす硫酸濃度の影響を No.22(SUS 316L)ステン

レス鋼を用いて検討した結果について述べる。図2. 1. 3に各種濃度の硫酸溶液中におけるNo.22(SUS 316L)ステンレス鋼の腐食電位($\phi_{corr.}$)の経時変化を示す。硫酸濃度が20~60%までの硫酸溶液中における $\phi_{corr.}$ は測定期間中、卑な電位(以後、 ϕ_{min} で示す)に停滞しており、常に金属表面から水素ガスと考えられる気泡の発生が観察された。

一方、硫酸濃度が80%以上の高濃度硫酸溶液中の $\phi_{corr.}$ は浸漬初期において

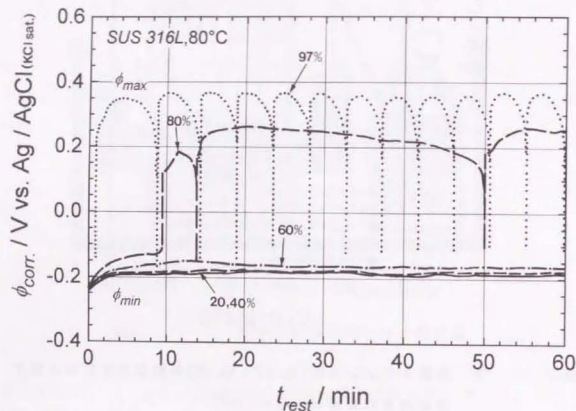


図2. 1. 3 各種濃度の硫酸溶液中におけるNo.22(SUS 316L)ステンレス鋼の腐食電位の経時変化(80°C, 60min)

は ϕ_{min} に停滞しているが、直ちに貴な電位(以後、 ϕ_{max} で示す)に移移するとともに ϕ_{min} と ϕ_{max} との間の電位を周期的に振動した。この場合、 ϕ_{min} では金属表面上から水素ガスの発生が観察され、 ϕ_{max} ではガスの発生は停止することを確認した。また、 $\phi_{corr.}$ の電位振動周期は硫酸濃度の上昇とともに増加することが観察された。

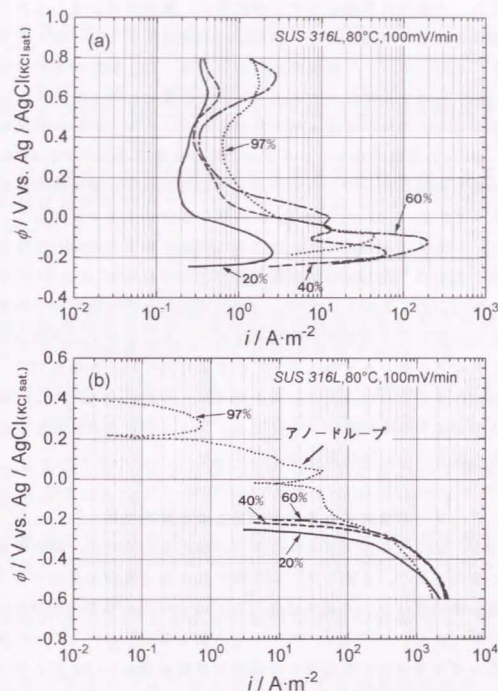


図2. 1. 4 各種濃度の硫酸溶液中におけるNo.22(SUS 316L)ステンレス鋼の(a)アノードおよび(b)カソード分極曲線(80°C, 100mV/min)

さらに、各種濃度の硫酸溶液中におけるNo.22(SUS316L)ステンレス鋼のアノードおよびカソード分極曲線を図2. 1. 4に示した。まず、アノード分極曲線については、いずれの濃度の硫酸溶液中においても ϕ_{min} の電位からアノード方向に電位を昇せると、初め活性溶解の電流の山(不動化電流密度)

が観察され、不動電位現象を示す一連の電位-電流曲線を呈しており、不動電位電流密度および不動電位保持電流密度は、硫酸濃度とともに増大する傾向を示している。また、カーブ分極曲線については、20~60%の濃度の硫酸溶液中では $\phi_{m,0}$ に相当する電位からカーブ方向に電位を降下させると、水素ガスの発生をともなう電位-電流曲線が観察される。一方、97%の濃度の硫酸溶液の場合、 ϕ_{max} の電位からカーブ方向に電位を降下させると0.4~0.2V vs. Ag/AgClの電位範囲において、上記の還元反応とは別種の還元反応が観察され、次いでおよそ0.2~0.0V vs. Ag/AgClの電位範囲で金属が溶解していることを示すアノードループが観察された。さらに電位を単方向に掃引すると、水素ガスの発生をともなう還元反応が観察されるようになった。

以上のNo.22(SUS 316L)ステンレス鋼の電気化学的挙動から、硫酸濃度がおよそ80%を境にしてその前後の硫酸濃度において、ステンレス鋼の腐食機構が基本的に異なるものと考えられる。この事実に基づいて本論文では、硫酸濃度が80%以上の領域における腐食機構を第4章で検討することとし、本章では主として各種濃度の硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度と合金元素量との定量的な関係について検討することにした。

2. 1. 3. 2 腐食速度と合金元素量との定量的関係

図2. 1. 2に示したようにステンレス鋼の腐食速度は、鋼の組成に大きく依存して変化するが、市販ステンレス鋼では合金元素の量が種々に変化しており、各種硫酸濃度における腐食速度におよぼす合金元素の影響を明確に把握することはできない。そこで、ステンレス鋼を構成しているCr, Ni, MoおよびCu量を系統的に変化させた実験室精製鋼(No.1~No.21)を用いて、10~97%硫酸溶液中における腐食速度の合金元素量依存性を検討した。表2. 1. 2に80°Cの各種濃度の硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度の測定結果を、また図2. 1. 5に腐食速度の硫酸濃度依存性を合金元素量別にプロットした結果を示した。Ni量を変化させたステンレス鋼(No.6~No.11)を除き、多くのステンレス鋼では、初め硫酸濃度の増加とともに腐食速度は指数関数的に増大し、硫酸濃度がおおよそ50~60%で最大値を示し、その後硫酸濃度とともに腐食速度は減少している。また、Ni量を変化させたステンレス鋼(No.6

表2. 1. 2 各種濃度の硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 80°C, 3~24h)測定結果

分類	No	変動成分組成*	硫酸濃度									
			10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	97%
実験室	1	14.91%Cr	7.061	21.345	76.720	338.481	611.030	252.293	40.181	22.093	3.482	1.701
	2	18.15%Cr	3.400	9.620	28.789	166.780	438.546	514.411	46.374	25.175	1.923	2.285
	3	20.93%Cr	0.131	4.915	12.940	80.289	233.131	365.975	49.939	24.405	3.716	2.239
	4	23.94%Cr	0.032	1.560	6.010	28.892	139.475	178.059	54.065	22.921	1.613	1.922
	5	26.71%Cr	0.006	0.578	3.042	11.117	37.374	87.694	55.333	16.323	2.070	2.207
	6	3.98%Ni	26.228	244.979	1228.715	2465.878	2455.677	389.190	62.532	35.077	3.986	0.766
	7	7.92%Ni	6.776	28.733	121.177	542.215	1282.364	286.925	35.946	18.827	4.467	1.065
	8	16.01%Ni	1.837	4.510	6.049	19.502	48.303	113.522	37.328	8.364	1.677	2.195
	9	20.05%Ni	1.150	2.043	2.274	2.372	4.546	15.635	10.969	9.657	1.593	2.372
	10	23.97%Ni	0.694	0.854	0.737	0.627	1.556	4.789	3.091	5.838	1.623	2.226
溶製鋼	11	28.02%Ni	0.501	0.495	0.416	0.424	0.849	0.909	0.667	6.848	1.963	1.524
	12	1.04%Mo	4.608	17.120	122.963	493.573	949.455	321.452	39.402	20.291	1.131	1.242
	13	2.04%Mo	3.408	9.861	46.493	213.217	548.242	590.276	42.663	23.377	1.690	2.277
	14	3.03%Mo	2.580	8.331	19.270	104.193	346.343	427.376	45.996	23.332	3.027	2.204
	15	4.04%Mo	1.087	6.235	11.945	26.906	92.764	102.301	10.230	19.798	4.233	2.017
	16	5.02%Mo	0.819	4.514	9.133	13.092	32.869	18.678	14.929	10.295	7.452	3.057
	17	0.49%Cu	2.613	11.300	107.044	531.085	1129.616	690.088	46.248	22.579	4.231	2.438
	18	1.49%Cu	2.550	8.721	16.802	66.743	291.515	316.641	45.263	11.031	1.660	1.987
	19	1.97%Cu	2.624	8.061	13.299	35.981	168.182	91.448	26.602	9.636	1.199	2.127
	20	2.50%Cu	2.539	7.882	12.303	24.177	70.485	23.995	9.637	6.727	1.020	2.217
市販鋼	21	2.95%Cu	2.492	7.522	10.629	16.451	48.707	20.729	6.848	5.555	0.970	2.273
	22	SUS 316L	3.280	38.010	241.160	617.390	861.012	100.740	29.610	19.130	4.861	2.360
	23	YUS 260	0.677	5.111	5.929	4.768	16.560	8.930	1.647	6.596	2.967	2.684
	24	YUS 270	-	1.183	2.301	2.581	1.200	0.720	0.699	10.893	8.433	1.889
	25	ASTM B625	-	0.441	1.591	0.968	0.570	0.430	0.441	6.312	8.758	2.312
	26	Alloy 20	-	0.457	0.382	0.371	0.209	0.235	0.269	0.772	1.042	1.479

*中心成分18%Cr-12%Ni-2.5%Mo-1.0Cu

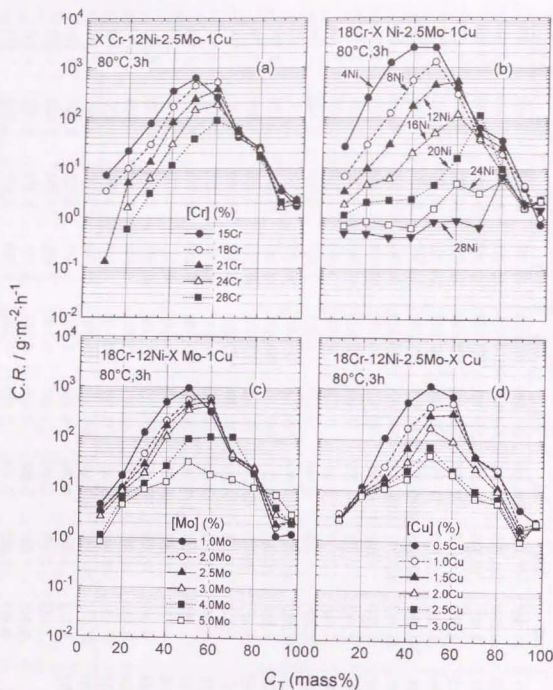


図2. 1. 5 実験室溶製鋼(No.1~No.21:Cr-Ni-Mo-Cu系ステンレス鋼)の腐食速度におよぼす硫酸濃度の影響
(a)Cr量、(b)Ni量、(c)Mo量および(d)Cu量の別プロット)

~No.11)では、図2. 1. 6に示すように、腐食速度が最大値を示す硫酸濃度($C_r(max)$)がNi量とともに高硫酸濃度側にシフトしてゆく特異な挙動を示している。

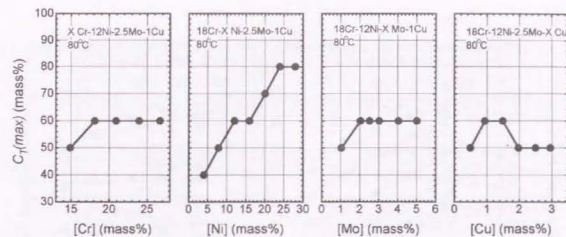


図2. 1. 6 腐食速度が最大値を示す硫酸濃度($C_r(max)$)と合金元素量との関係

図2. 1. 7~図2. 1. 10に、各種濃度の硫酸溶液中における実験室溶製鋼の腐食速度におよぼすCr量、Ni量、Mo量およびCu量の影響を示す。腐食速度におよぼす合金元素量の影響は、硫酸濃度および合金元素の種類によって異なった挙動を示している。腐食速度におよぼす各合金元素量の影響の特徴をまとめると次のようになる。

(a) 腐食速度におよぼすCr量の影響

硫酸濃度が10~60%の範囲ではCr量の増加とともに腐食速度は減少し、耐食性を向上させる挙動を示すが、硫酸濃度が70%以上の領域では腐食速度におよぼすCr量の影響は非常に小さい。

(b) 腐食速度におよぼすNi量の影響

97%の濃度の硫酸溶液を除いた他の濃度の硫酸溶液中において、腐食速度はNi量の増加とともに減少する。また、97%の濃度の硫酸溶液中ではNi量とともに腐食速度は増加する傾向を示す。なお、このNiの耐食性劣化機構を検討した結果については第4章第2項において述べる。

(c) 腐食速度におよぼすMo量の影響

硫酸濃度が10~60%の範囲ではMo量の増加とともに腐食速度は減少する。70~80%の濃度では腐食速度におよぼすMo量の影響は非常に小さい。硫酸濃度が90%以上の場合では腐食速度はMo量とともに増加する傾向が観察された。

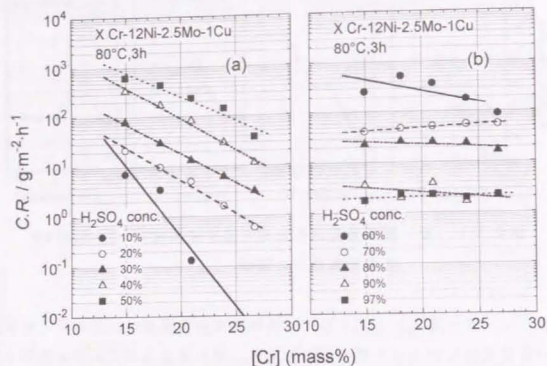


図2. 1. 7 各種濃度の硫酸溶液中における腐食速度のCr量依存性
((a)硫酸濃度:10~50%, (b)硫酸濃度:60~97%)

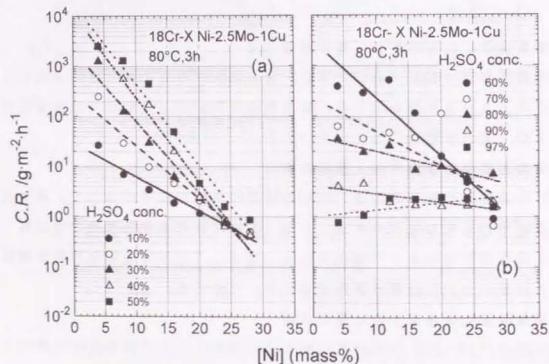


図2. 1. 8 各種濃度の硫酸溶液中における腐食速度のNi量依存性
((a)硫酸濃度:10~50%, (b)硫酸濃度:60~97%)

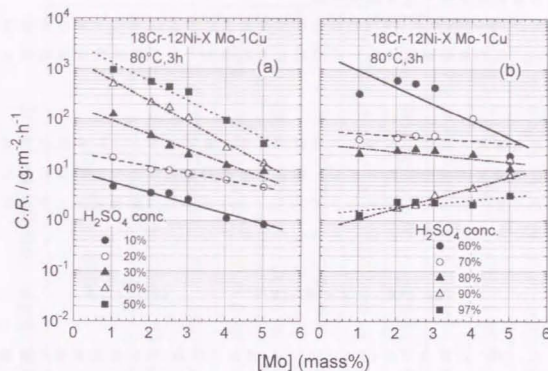


図2. 1. 9 各種濃度の硫酸溶液中における腐食速度のMo量依存性
((a)硫酸濃度:10~50%, (b)硫酸濃度:60~97%)

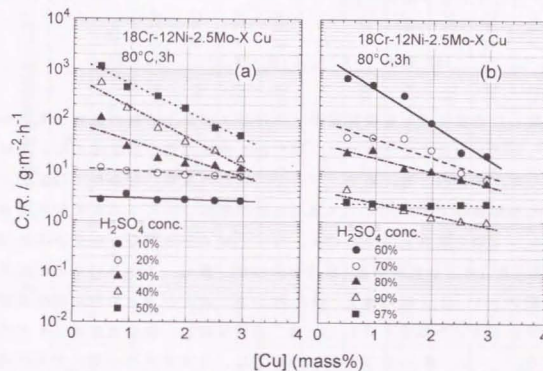


図2. 1. 10 各種濃度の硫酸溶液中における腐食速度のCu量依存性
((a)硫酸濃度:10~50%, (b)硫酸濃度:60~97%)

(d) 腐食速度におよぶCu量の影響

硫酸濃度が10~20%および97%の場合は腐食速度におよぼすCu量の影響は極めて小さい。他の硫酸濃度においてはCu量の増加とともに腐食速度は減少する。

一方、腐食速度と合金元素量との定量的関係に着目すると、いずれの合金元素および硫酸濃度の場合においても、腐食速度の対数値は合金元素量に対して直線近似が可能であることが明らかである。したがって、腐食速度と合金元素量との関係は次式の関数で近似できると仮定した。

$$\log C.R. = A + B \cdot [M.] \quad (2.1.1)$$

ここで、C.R. は腐食速度 ($g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)、A および B は合金元素量と硫酸濃度によって変化する定数および係数である。さらに、種々の合金元素の組み合わせからなるステンレス鋼の腐食速度の対数値は、次式で示す合金元素量の一次多項式で近似できると仮定した。

$$\log C.R. = A' + \Sigma (B_i \cdot [M_i]) \quad (2.1.2)$$

上式で仮定した各種濃度の硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度と合金元素量との関係を明確にするために、統計的な多重回帰分析手法を用いて検討をおこなった。具体的には、表2.1.2に示した温度一定条件下(80°C)における各種硫酸溶液中でのステンレス鋼の腐食速度について、その対数値に対して、ステンレス鋼を構成しているCr、Ni、MoおよびCu量を多重回帰分析し、定数(A')および回帰係数(B_i)を求めた。表2.1.3にその結果を示した。図2.1.1には表2.1.3のA'およびB_iの値を硫酸濃度に対してプロットした結果を示した。A'の値は概ね、硫酸濃度の上昇とともに低下する。一方、B_iの値はCrについては、硫酸濃度の上昇とともにその値は徐々に増加する傾向を示すが、Ni、MoおよびCuについては、硫酸濃度が40~60%の中間度領域でその値は最も低下している。

表2.1.3 各種濃度の硫酸溶液中における腐食速と合金元素濃度との多重回帰分析結果(80°C)

回帰 係数 C _r	A'	B _i				腐食速度式
		B _{Cr}	B _{Ni}	B _{Mo}	B _{Cu}	
10%	7.077	-0.306	-0.052	-0.194	-0.030	$\log C.R. = 7.077 - 0.306[Cr] - 0.052[Ni] - 0.194[Mo] - 0.030[Cu]$
20%	5.223	-0.141	-0.096	-0.145	-0.112	$\log C.R. = 5.223 - 0.141[Cr] - 0.096[Ni] - 0.145[Mo] - 0.112[Cu]$
30%	6.586	-0.127	-0.138	-0.285	-0.354	$\log C.R. = 6.586 - 0.127[Cr] - 0.138[Ni] - 0.285[Mo] - 0.354[Cu]$
40%	7.754	-0.114	-0.171	-0.340	-0.516	$\log C.R. = 7.754 - 0.114[Cr] - 0.171[Ni] - 0.340[Mo] - 0.516[Cu]$
50%	7.340	-0.085	-0.169	-0.355	-0.411	$\log C.R. = 7.340 - 0.085[Cr] - 0.169[Ni] - 0.355[Mo] - 0.411[Cu]$
60%	5.531	-0.023	-0.124	-0.305	-0.525	$\log C.R. = 5.531 - 0.023[Cr] - 0.124[Ni] - 0.305[Mo] - 0.525[Cu]$
70%	2.540	+0.019	-0.071	-0.036	-0.346	$\log C.R. = 2.540 + 0.019[Cr] - 0.071[Ni] - 0.036[Mo] - 0.346[Cu]$
80%	2.050	+0.002	-0.033	-0.058	-0.279	$\log C.R. = 2.050 + 0.002[Cr] - 0.033[Ni] - 0.058[Mo] - 0.279[Cu]$
90%	0.667	-0.016	-0.016	+0.190	-0.258	$\log C.R. = 0.667 - 0.016[Cr] - 0.016[Ni] + 0.190[Mo] - 0.258[Cu]$
97%	-0.254	+0.011	+0.010	+0.078	-0.155	$\log C.R. = -0.254 + 0.011[Cr] + 0.010[Ni] + 0.078[Mo] - 0.155[Cu]$

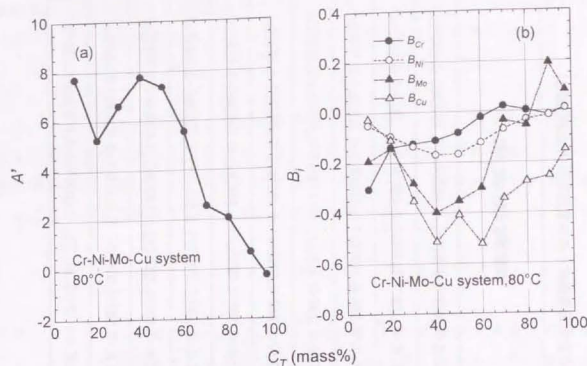


図 2. 1. 1. 1 80°Cにおける(a) A' の硫酸濃度による変化および
(b) B の硫酸濃度による変化

さらに、図 2. 1. 1. 2 には種々の硫酸溶液中における腐食速度と合金元素量の関数 $\Sigma(B_i \cdot [M_i])$ との関係を示した。図中の直線は表 2. 1. 3 で示した腐食速度式にそれぞれ対応しており、●印は実験室溶製鋼 (No. 1~No. 21) および○印は多重回帰計算に用いなかった市販ステンレス鋼 (No. 22~No. 26) の腐食速度を示している。いずれの硫酸濃度においても、 $\Sigma(B_i \cdot [M_i])$ の値の増加とともに腐食速度は増大する。したがって、 $\Sigma(B_i \cdot [M_i])$ の値が低いステンレス鋼ほど耐食性に優れていることを示している。また、市販ステンレス鋼 (No. 22~No. 26) の腐食速度はそれぞれの硫酸濃度で得られた腐食速度式と良好な対応を示しており、(2.1.2) 式に示した腐食速度と合金元素量との関数関係が成立しているものと考えられる。

一方、ステンレス鋼の腐食速度は、硫酸濃度以外に温度の影響も相当大きく受ける。ここでは、多くのステンレス鋼の腐食速度が最大となり、典型的に最も活性な状態にあると考えられる 50% 硫酸溶液中における腐食速度と合金元素

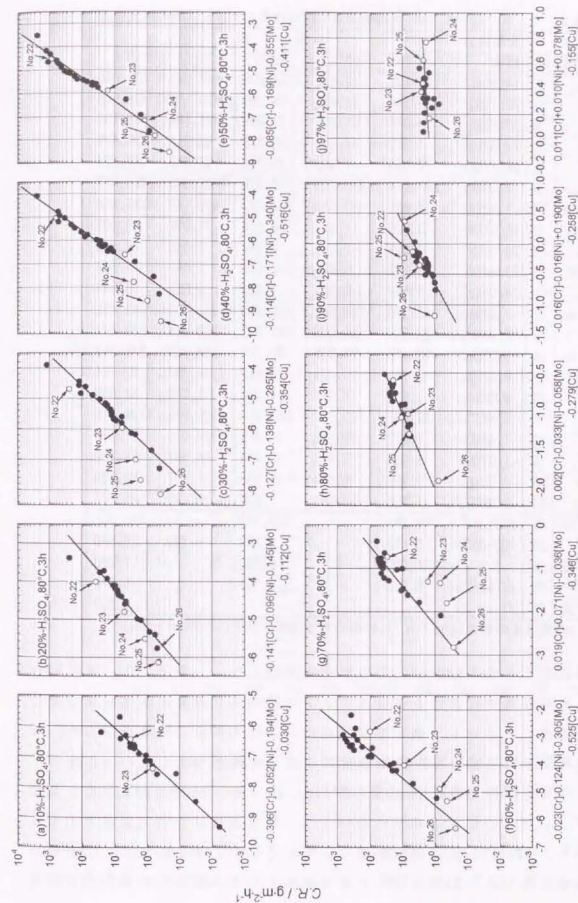


図 2. 1. 1. 2 各種濃度の硫酸溶液中における腐食速度と $\Sigma(B_i \cdot [M_i])$ との関係 (●: 実験室溶製鋼、○: 市販ステンレス鋼)

表2. 1. 4 40~80°Cの50%硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度*

分類	No	変動成分組成*	温度				
			40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
** Cr Ni Mo Cu	1	14.91%Cr	28.102	72.835	182.897	317.642	611.030
	2	18.15%Cr	15.343	52.491	96.906	230.152	438.546
	3	20.93%Cr	9.049	25.997	53.808	123.134	233.131
	4	23.94%Cr	4.363	11.641	26.339	58.911	139.475
	5	26.71%Cr	2.020	7.360	10.212	17.575	37.374
	6	3.98%Ni	187.656	400.253	776.370	1432.060	2455.677
	7	7.92%Ni	37.880	108.201	334.477	695.147	1282.364
	8	16.01%Ni	3.500	11.431	18.998	31.967	48.303
	9	20.05%Ni	0.889	1.515	2.384	2.950	4.546
	10	23.97%Ni	0.222	0.525	0.707	1.091	1.556
	11	28.02%Ni	0.182	0.323	0.404	0.626	0.849
	12	1.04%Mo	52.376	126.542	239.890	531.755	949.455
	13	2.04%Mo	22.571	56.025	117.692	270.048	548.242
	14	3.03%Mo	10.118	27.925	66.373	168.360	346.343
	15	4.04%Mo	2.743	9.420	19.672	49.382	92.764
	16	5.02%Mo	0.564	2.055	5.230	11.519	32.869
	17	0.49%Cu	33.697	103.917	262.314	609.376	1129.616
	18	1.49%Cu	7.517	18.166	50.315	124.070	291.515
	19	1.97%Cu	3.820	9.137	20.214	56.397	168.182
	20	2.50%Cu	2.306	5.584	11.006	31.697	70.485
	21	2.95%Cu	1.395	3.846	7.227	18.299	48.707
市販鋼	22	SUS 316L	66.257	—	307.172	—	861.012
	23	YUS 260	0.653	—	2.172	4.420	16.560
	24	YUS 270	0.083	—	0.290	—	1.200
	25	ASTM625	0.013	—	0.151	—	0.570
	26	Alloy 20	—	—	—	—	0.209

*腐食速度の単位 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), **中心成分18%Cr-12%Ni-2.5%Mo-1.0%Cu

量との関係に対する温度 (40~80°C) の影響を検討した。表2. 1. 4に40~80°Cの50%硫酸溶液中における各種ステンレス鋼の腐食速度の測定結果をまた、図2. 1. 13にステンレス鋼の腐食速度におよぼす温度の影響を示した。

いずれのステンレス鋼とも、腐食速度は温度とともに増大している。また、図2. 1. 14に腐食速度におよぼすCr量、Ni量、Mo量およびCu量の影響を示す。いずれの温度の場合においても、腐食速度は合金元素量とともに低下しており、(2.1.1)式の関係が成立しているものと考えられる。したがって、この場合にも(2.1.2)式に示した腐食速度と合金元素量との関係式を仮定

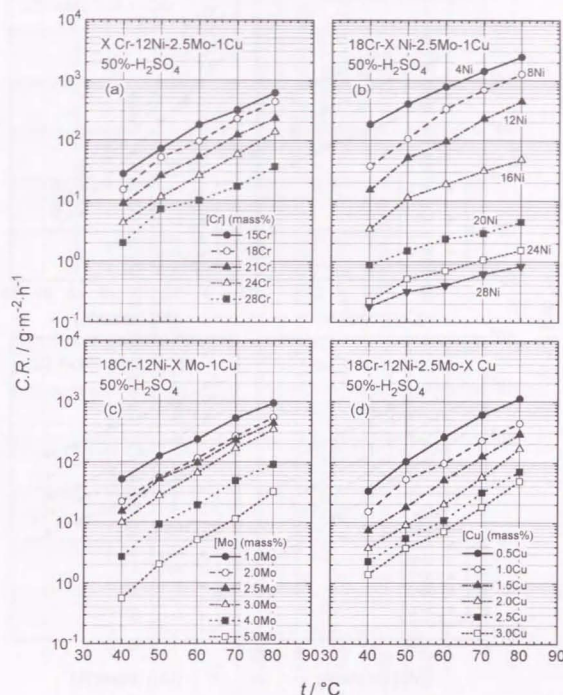


図2. 1. 13 各種ステンレス鋼の腐食速度におよぼす温度の影響
(a)Cr量、(b)Ni量、(c)Mo量および(d)Cu量別プロット)

し、統計的な多重回帰分析手法により、定数A'および係数B'を各温度ごとに求めることができるものと考えられる。表2. 1. 5に多重回帰分析結果を

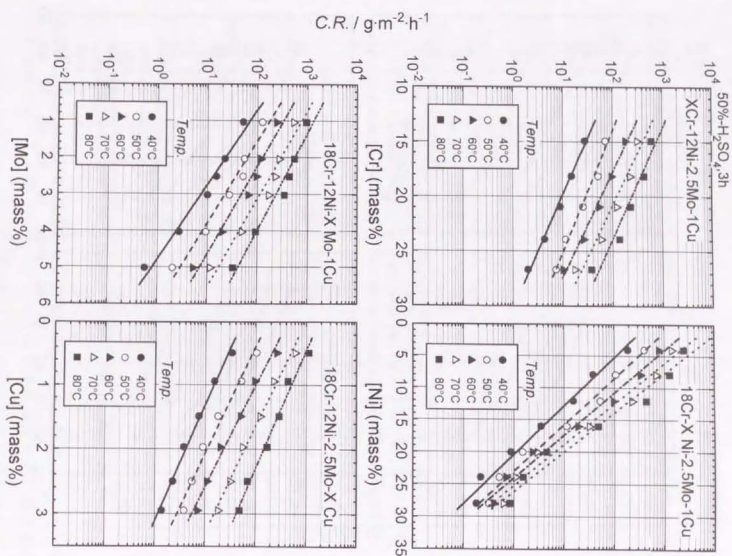


図2. 1. 14 各種ステンレス鋼の腐食速度におよぼす合金元素濃度の影響

また、図2. 1. 15に表2. 1. 5の A' および B_i を温度に対してプロットした結果を示した。 A' の値は温度とともにほぼ直線的に増加する。一方、 B_i の値は、 B_{Cr} では、温度の影響をほとんど受けないのに対して、 B_{Ni} は温度とともに低下傾向を示す。また、 B_{Mo} および B_{Cu} の値は、温度とともに増加

表2. 1. 5 40～80°Cの50%硫酸溶液中における腐食速度と合金元素濃度との多重回帰分析結果

回帰 係数 Temp.	A'	B_i				腐食速度式
		B_{Cr}	B_{Ni}	B_{Mo}	B_{Cu}	
40°C	5.969	-0.081	-0.128	-0.486	-0.578	$\log C.R. = 5.969 - 0.081[Cr] - 0.128[Ni] - 0.486[Mo] - 0.578[Cu]$
50°C	6.238	-0.075	-0.139	-0.451	-0.540	$\log C.R. = 6.238 - 0.075[Cr] - 0.139[Ni] - 0.451[Mo] - 0.540[Cu]$
60°C	6.490	-0.070	-0.150	-0.418	-0.505	$\log C.R. = 6.490 - 0.070[Cr] - 0.150[Ni] - 0.418[Mo] - 0.505[Cu]$
70°C	6.728	-0.065	-0.160	-0.387	-0.472	$\log C.R. = 6.728 - 0.065[Cr] - 0.160[Ni] - 0.387[Mo] - 0.472[Cu]$
80°C	7.340	-0.085	-0.169	-0.358	-0.441	$\log C.R. = 7.340 - 0.085[Cr] - 0.169[Ni] - 0.355[Mo] - 0.411[Cu]$

している。このように、硫酸濃度のみならず温度もまた、 A' や B_i を変化させることが明らかとなった。さらに図2. 1. 16には50% 硫酸溶液中における各種ステンレス鋼の腐食速度と合金元素量の関数 $\Sigma(B_i \cdot [M_i])$ との関係を各温度別に示した。図中の直線は表2. 1. 5において示した腐食速度式にそれぞれ対応しており、●印は実験室溶製鋼(No.1~No.21)および○印は多重回帰計算に用いなかった市販ステンレス鋼(No.22~No.25)の腐食速度を示している。いずれの温度においても市販ステンレス鋼(No.22~No.25)の腐食速度は、それぞれの温度で得られた腐食速度式と良好な対応を示しており、(2.1.2)式で仮定した腐食速度と合金元素量との関係式を満足しているものと考えられる。

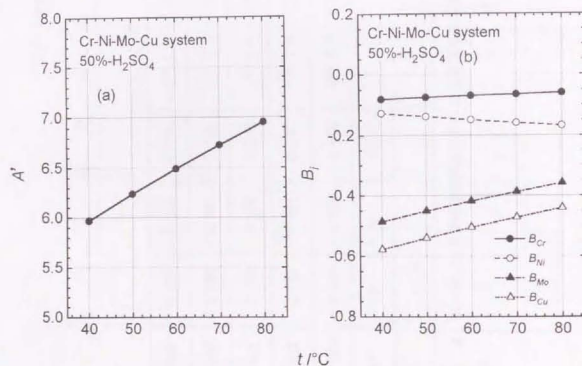


図2. 1. 15 50%硫酸溶液中における(a) A' の温度による変化および (b) B_i の温度による変化

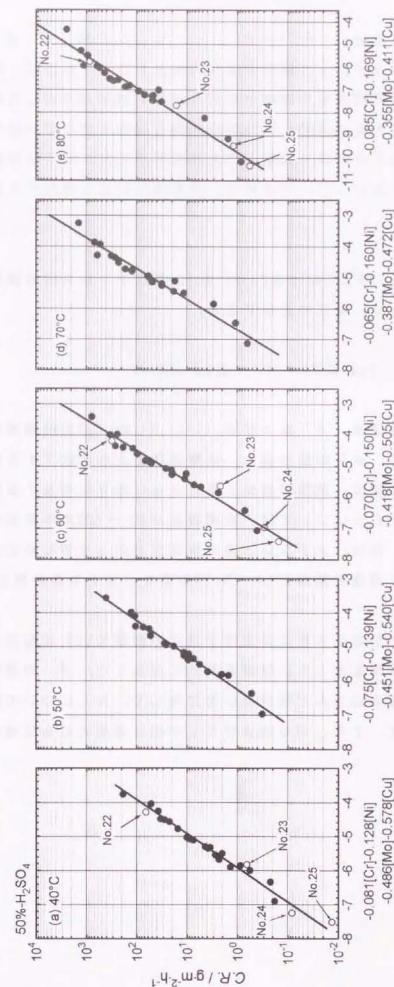


図2. 1. 16 各種温度の50%硫酸溶液中における腐食速度と $\Sigma(B_i \cdot [M_i])$ との関係 (●: 実験室溶製鋼、○: 市販ステンレス鋼)

2. 1. 4 本項のまとめ

硫酸環境中におけるステンレス鋼の耐食性の向上を計るためには、腐食速度と合金元素量との定量的関係を明確にすることが最も重要と考えられる。本項では以上の点を明確にする目的で、ステンレス鋼の腐食速度とCr量、Ni量、Mo量およびCu量などの合金元素量との定量的関係におよぼす硫酸濃度および温度の影響について検討した。その結果、得られた知見を要約すると以下のようになる。

1) 10~97%硫酸溶液、80°CにおけるCr-Ni-Mo-Cu系ステンレス鋼の腐食速度は合金元素量の関数として、次式で近似できる。

$$\log C.R. = A' + \Sigma (B_i \cdot [M_i])$$

ここでC.R. は腐食速度、A' および B_i ($i=Cr, Ni, Mo, Cu$)は硫酸濃度によって変化する係数である。A' の値は概ね、硫酸濃度とともに低下するが、一方、Crについては B_i の値は、硫酸濃度の上昇とともに徐々に増加する傾向を示す。Ni, MoおよびCuについては、硫酸濃度が40~60%の中濃度領域でその値は最も低下する。なお、ステンレス鋼の耐食性を向上するためには、上式の右辺第2項の合金元素量の関数 $\Sigma (B_i \cdot [M_i])$ の値を小さくする必要がある。

2) 腐食速度の合金元素量依存性におよぼす温度の影響を50%硫酸溶液で検討した結果、A' の値は温度とともにほぼ直線的に増加した。 B_i の値は、Crについては温度の影響をほとんど受けないのに対して、Niについては温度とともに低下傾向を示す。また、MoおよびCuの値は温度とともに増加する。

参 考 文 献

- 1) G.C.Kiefer & W.G.Renshaw: Corrosion, 6, 235 (1950).
- 2) H.Brearly: Iron and Steel, July, 309 (1950).

2. 2 塩化物イオンを含む硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食挙動

2. 2. 1 緒言

実硫酸環境の最も典型的な例としては、化石燃料やゴミなどの燃焼排ガス中で生成される SO_2 が露点以下の温度で水と反応して硫酸を生成する硫酸露点の環境がある。本環境中には多くの場合、硫酸の他に Cl^- や Fe^{3+} が共存している¹⁾。これらのイオン種のうち Cl^- は、燃料やゴミ中に含まれており、 Fe^{3+} は例えば煙突の場合には、排煙脱硫装置などに付着する鋼製のダクト類や配管類から飛散して来ることが知られている。本環境中におけるステンレス鋼の腐食挙動は単純な硫酸溶液中でのそれとは異なった挙動を示す²⁾とともに、その腐食挙動におよぼす Cl^- の影響については、その濃度と鋼の組成によって変化することが報告されている³⁾。しかしながら、 Cl^- を含む硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度と鋼中のC r量、N i量、M o量およびC u量などの主要な合金元素量との具体的な定量的関係については必ずしも十分に明かにされていない。

第1項に引き続き本項では、第3章において詳細に示す Cl^- と Fe^{3+} とが共存する硫酸露点環境中での、ステンレス鋼の全面腐食挙動と合金元素量との関係を論ずるに先だって、硫酸溶液中における本鋼の全面腐食挙動におよぼす Cl^- 濃度の影響を検討する。また、腐食速度におよぼす合金元素量の影響を検討し、腐食速度を合金元素量の関数として定式化する。

2. 2. 2 供試材および実験方法

供試材は第2章第1項において用いた各種市販ステンレス鋼(No.22~No.26)ならびに実験室溶製鋼(No.1~No.21)と同じものを用いた。

試験溶液には試薬特級の硫酸、塩化ナトリウムおよび蒸留水を用いて5~50%の濃度の硫酸溶液中における Cl^- 濃度がそれぞれ、10~30000ppmになるように調整した $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cl}^-$ 混合溶液を用いた。

腐食試験片および電気化学測定用試験片は、それぞれ板材から4'×25"mmお

よび3'×16.5"mmの形状に切り出し、腐食試験片については全表面をまた、電気化学測定用試験片については、片面を#400番まで湿式研磨をおこなったあと、アセトン中において約10min超音波洗浄を実施した。さらに、腐食試験片については重量および寸法の測定をおこなったあと腐食試験に供した。腐食試験方法の詳細については第2章第1項と全く同様である。

電気化学的試験は以下の方法でおこなった。あらかじめテフロン製ホルダー(理経製:K-105)に取り付けた電気化学測定用試験片を試験溶液に浸漬したあと、ただちに腐食電位の測定を60min間継続しておこなった。また、別途、用意した電気化学測定用試験片のアノードおよびカソード分極曲線をポテンシostatおよびファンクションジェネレーター(東方技研製:MODEL-2000,FG-02)を用いて100mV/minの電位掃引速度で測定をおこなった。これらの電気化学試験には飽和KClのAg/AgCl電極を参照電極として用い、全ての試験は80°Cの温度でおこなった。

2. 2. 3 実験結果および考察

2. 2. 3. 1 腐食挙動におよぼす Cl^- 濃度の影響

図2. 2. 1に80°Cの5~50%硫酸溶液中における(a)No.22(SUS 316L)および(b)No.23(YUS 260)ステンレス鋼の腐食速度におよぼす Cl^- 濃度の影響を示す。

No.22(SUS 316L)ステンレス鋼の場合、いずれの濃度の硫酸溶液中においても腐食速度は、約100ppmの濃度までは Cl^- の影響をほとんど受けない(非影響領域と呼ぶ)。しかし、 Cl^- 濃度がさらに高くなると、5~10%および50%の濃度の硫酸溶液の場合では、およそ1000ppmの濃度まで、また、20~30%の濃度の硫酸溶液の場合では、約3000ppmの濃度まで、腐食速度は Cl^- 濃度の増加にしたがって減少した(腐食抑制領域と呼ぶ)。さらに Cl^- 濃度が高くなると、いずれの硫酸濃度においても腐食速度は Cl^- 濃度とともに増加する(腐食促進領域と呼ぶ)。鋼の組成が異なるNo.23(YUS 260)ステンレス鋼の場合では、例えば50%硫酸溶液中ではわずかに10ppmの Cl^- が存在するだけで、腐食速度は急激に低下し、その後、 Cl^- 濃度とともに腐食速度は増加した。

以上に示したように、従来から報告されている Cl^- の腐食挙動に与える特異挙動を本研究においても確認した。

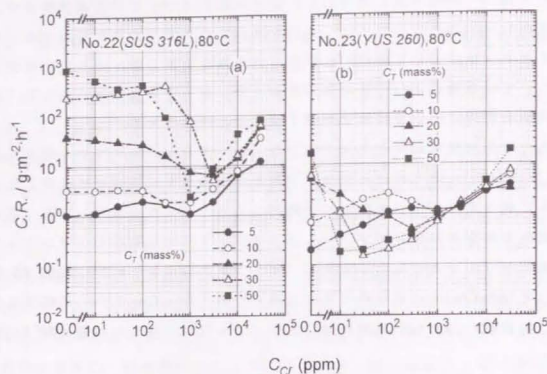


図2. 2. 1 5~50%硫酸溶液中における(a)No.22(SUS 316L)および
(b)No.23(YUS 260)ステンレス鋼の腐食速度におよぼすCl⁻濃度の影響

次に、腐食挙動におよぼすCl⁻濃度の影響をより明確にする目的でNo.22(SUS 316L)ステンレス鋼を用いて電気化学的な検討をおこなった結果について示す。

図2. 2. 2に一例として10%硫酸溶液中におけるNo.22(SUS 316L)ステンレス鋼の腐食電位(ϕ_{corr})の経時変化を示す。

いずれのCl⁻濃度においても浸漬直後における ϕ_{corr} は卑な電位を示すが、時間の経過とともに ϕ_{corr} は貴な電位に移動を続け、浸漬後約10min以内までにはほぼ一定の安定な電位を示すようになった。

各種の濃度の硫酸溶液中においてNo.22(SUS 316L)ステンレス鋼を60min間浸漬した後の ϕ_{corr} とCl⁻濃度との関係を図2. 2. 3に示す。いずれの硫酸濃度においてもCl⁻濃度の増加とともに ϕ_{corr} は卑な電位に移動するが、概ねCl⁻濃度が300ppm以上の領域において ϕ_{corr} の卑方向への遷移が著しい。この ϕ_{corr} のCl⁻濃度に対する挙動は後述するがごとくアノードの金属溶解速度がCl⁻濃度の増加とともに増大するか、あるいはカソードの水素イオンの還元反応速度がCl⁻濃度の増加にしたがって減少するかのいずれか一方、または両方

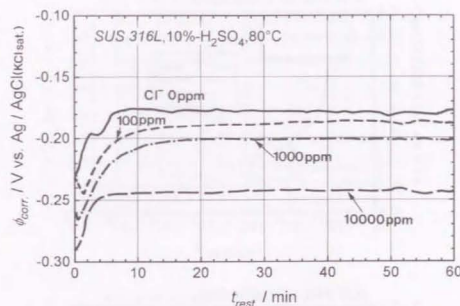


図2. 2. 2 10%硫酸溶液中におけるNo.22(SUS 316L)ステンレス鋼の腐食電位(ϕ_{corr})の経時変化におよぼすCl⁻濃度の影響

の可能性を示唆している。

図2. 2. 4~図2. 2. 6にNo.22(SUS 316L)ステンレス鋼のアノードおよびカソード分極曲線におよぼすCl⁻濃度の影響を示す。

いずれの硫酸濃度においても ϕ_{corr} 近傍の活性態~不動態領域に至るアノードの金属溶解速度はCl⁻濃度の増加とともに増大した。一方、これとは対照的にカソードの水素イオンの還元反応速度はCl⁻濃度の増加とともに減少している。これらのアノード反応速度およびカソード反応速度におよぼすCl⁻濃度の影響を明確にするために、アノードの活性溶解が進行

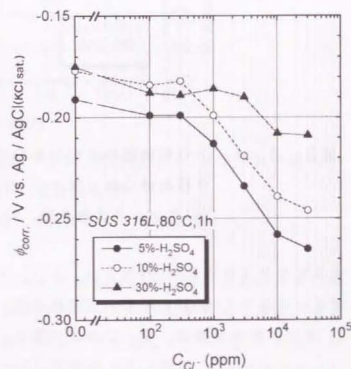


図2. 2. 3 No.22(SUS 316L)ステンレス鋼の腐食電位(60min間浸漬後)におよぼすCl⁻濃度の影響

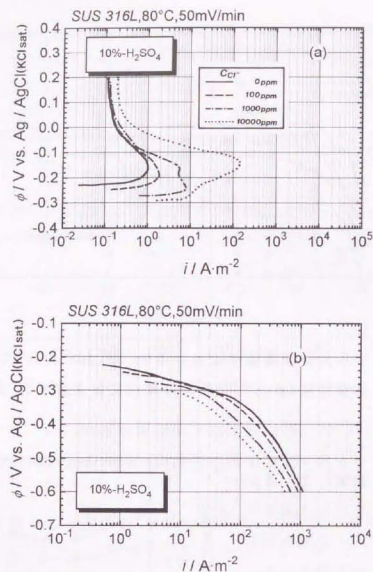


図2. 2. 4 10%硫酸溶液中におけるNo.22(SUS 316L)ステンレス鋼の分極曲線におよぼす Cl^- 濃度の影響
(a)アノード分極曲線、(b)カソード分極曲線)

する電位と見なせる -0.2V および、カソードの水素イオンの還元反応が進行する電位と見なせる -0.4V に対応する電流密度 $i_a(-0.2\text{V})$ および $i_c(-0.4\text{V})$ におよぼす Cl^- 濃度の影響を図2. 2. 7および図2. 2. 8にそれぞれ示した。

$i_a(-0.2\text{V})$ の Cl^- 濃度に対する挙動は5~10%の硫酸溶液中では、 Cl^- 濃度の増加にしたがって単純に増大するが、30%および50%の濃度の硫酸溶液中の場合では $i_a(-0.2\text{V})$ は Cl^- 濃度が約300ppm付近において最大値を示した。その後、硫酸濃度が30%の場合では約10000ppm以上の Cl^- 濃度および硫酸濃度が50%の場合で

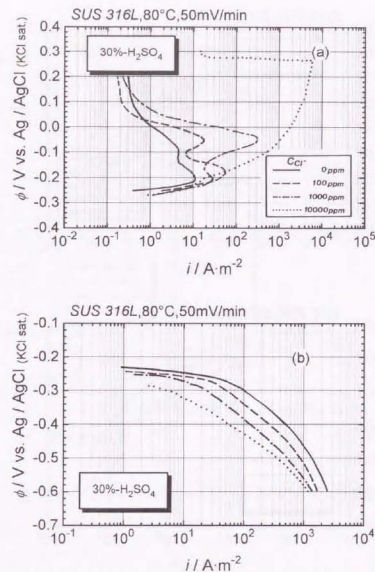


図2. 2. 5 30%硫酸溶液中におけるNo.22(SUS 316L)ステンレス鋼の分極曲線におよぼす Cl^- 濃度の影響
(a)アノード分極曲線、(b)カソード分極曲線)

は約1000ppm以上の Cl^- 濃度において、それぞれ $i_a(-0.2\text{V})$ は Cl^- 濃度とともに増大している。いずれにしても Cl^- の存在はアノードの金属溶解速度を増加させる。この Cl^- のアノード溶解促進機構については不明な点が多い。ただし、森岡ら⁴⁾はハロゲン化物イオンが存在すると金属溶解速度が増大するのはハロゲン化物イオンがアノード反応によって単体ハロゲン元素を生成し、これが直接金属の溶解反応を促進すると考えている。また、佐藤⁵⁾は Cl^- のような吸着性アニオン種(A^-)が存在する場合のアノード溶解機構について、金属表面上に吸

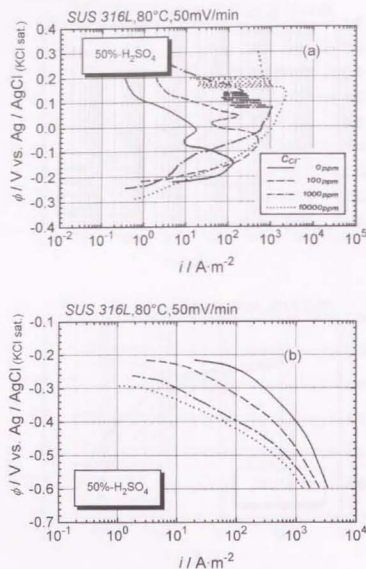


図2. 2. 6 50%硫酸溶液中におけるNo.22(SUS 316L)ステンレス鋼の分極曲線におよぼす Cl^- 濃度の影響
(a)アノード分極曲線、(b)カソード分極曲線)

着したA*が、金属溶解反応の途中で生成する吸着中間体(M-OH)_{ad}(M:金属)と結合して複合中間体{M-OH-A*}を形成し、これが電気化学的に酸化されて溶解する機構(Kelly機構)を報告している。一方、 $i_{c(-0.4V)}$ の Cl^- 濃度に対する挙動を観察すると、いずれの硫酸濃度においても Cl^- 濃度の増加とともに $i_{c(-0.4V)}$ は減少した。とくに、硫酸濃度が高くなるほど Cl^- 濃度の増加に対する $i_{c(-0.4V)}$ の低下する割合は大きい。

Cl^- 濃度がおよそ3000~10000ppmの範囲内では $i_{c(-0.4V)}$ の値は硫酸濃度の

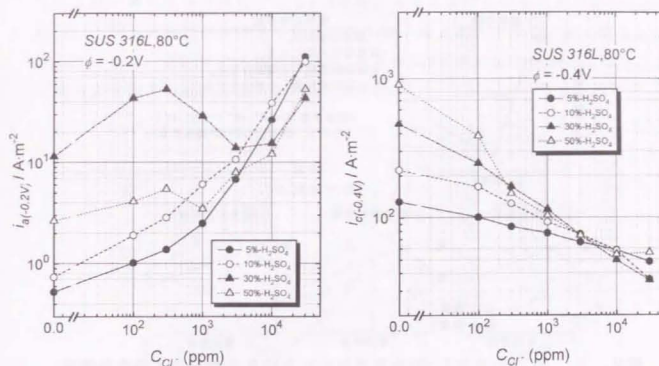


図2. 2. 7 $i_{a(-0.2V)}$ におよぼす Cl^- 濃度の影響
図2. 2. 8 $i_{c(-0.4V)}$ におよぼす Cl^- 濃度の影響

影響をほとんど受けていない。なお、 Cl^- のカソード反応抑制作用は、主として金属表面に吸着した Cl^- が H^+ の金属表面への供給を阻害するために生じるものと説明されている^{2), 6)}。

以上に示したように、 Cl^- はアノードの金属溶解反応を促進するが、一方、カソード反応である水素イオンの水素ガスへの還元反応を抑制する。また、腐食電位 ϕ_{corr} は Cl^- 濃度とともに卑な電位に移行する。これらの3種類の電気化学的な挙動と腐食速度におよぼす Cl^- 濃度の影響とから、図2. 2. 9に示すようなアノードおよびカソード反応の定性的な関係(分極図: エバンス図)を得ることができる。

2. 2. 3. 2 腐食速度におよぼす合金元素量の影響

Cl^- を含有する硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度とCr量、Ni量、Mo量およびCu量などの主要成分との定量的関係については、これまでほとんど検討されていない。本節ではこの点を明確にするために、多くのステ

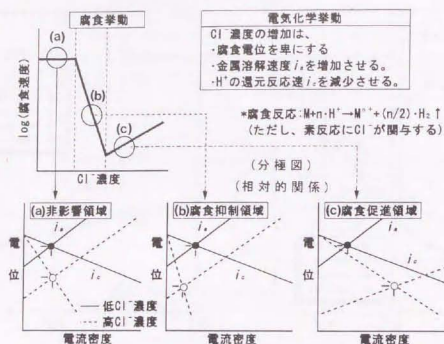


図2. 2. 9 Cl⁻を含む50%硫酸溶液中におけるステンレス鋼の分極図

(エバンス図: (a)非影響領域、(b)腐食抑制領域、(c)腐食促進領域)

表2. 2. 1 各種Cl⁻濃度の50%硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 80°C, 3h)測定結果

分類	組成成分	0ppm	10ppm	100ppm	300ppm	1000ppm	3000ppm	10000ppm	30000ppm
実験室	1 14.91%Cr	611.030	414.554	19.696	2.788	1.475	3.514	7.575	22.963
	2 18.15%Cr	438.546	339.979	54.187	5.152	1.940	3.697	7.698	27.093
	3 20.93%Cr	233.131	239.617	84.984	35.993	13.617	17.152	20.364	53.889
	4 23.94%Cr	139.475	147.518	129.141	208.499	56.578	58.911	53.040	110.603
	5 26.71%Cr	37.374	85.702	218.083	483.313	132.254	71.704	73.209	121.641
	6 3.98%Ni	2455.677	2204.407	1831.709	1521.765	132.244	14.027	40.247	139.864
	7 7.92%Ni	1282.364	876.893	625.834	103.325	21.237	12.545	26.295	72.900
	8 16.01%Ni	48.303	52.967	2.363	0.727	1.617	2.727	5.394	16.667
	9 20.05%Ni	4.546	3.091	1.030	1.030	1.819	2.787	4.304	10.910
	10 23.97%Ni	1.556	1.333	0.909	1.212	1.758	2.486	3.879	9.031
実用	11 28.02%Ni	0.849	1.212	0.545	0.970	1.677	2.485	3.091	6.060
	12 1.04%Mo	949.455	542.550	30.546	4.546	1.556	2.971	7.636	37.343
	13 2.04%Mo	548.242	367.789	45.156	3.577	1.657	3.273	8.061	29.705
	14 3.03%Mo	346.343	306.569	47.331	2.849	2.262	4.001	8.849	26.549
	15 4.03%Mo	92.764	49.098	10.486	3.030	3.294	5.637	11.516	15.394
	16 5.02%Mo	32.869	8.946	6.590	4.835	4.634	8.391	13.963	12.090
	17 0.49%Cu	1129.616	730.444	506.266	27.281	3.111	5.273	12.668	39.751
	18 1.49%Cu	291.515	90.971	7.456	1.273	1.536	2.546	6.001	20.975
	19 1.97%Cu	168.182	16.003	2.971	0.788	1.394	2.606	5.698	21.144
	20 2.50%Cu	70.485	2.667	0.849	1.091	1.192	2.424	4.668	17.517
市販	21 2.95%Cu	48.707	1.697	1.091	0.849	1.233	2.243	4.547	16.184
	22 SUS 316L	861.012	531.840	432.430	62.725	2.440	10.700	42.310	79.230
	23 YUS 260	16.560	0.182	0.303	0.601	1.019	1.660	4.520	18.910
	24 YUS 270	1.200	0.189	0.634	1.501	2.198	2.709	3.431	4.101
	25 ASTM625	0.570	0.194	0.367	0.863	1.690	2.265	2.946	4.064
	26 Alloy 20	0.209	-	-	-	0.897	-	-	-

*中心成分18Cr-12Ni-2.5Mo-1.0Cu

ステンレス鋼が最も活性な状態にある50%硫酸溶液中における実験室溶製鋼(No.1~No.21)の腐食速度におよぼすCr量, Ni量, Mo量およびCu量の影響を検討した。表2. 2. 1に各種濃度のCl⁻を含む50%硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度の測定結果を示す。

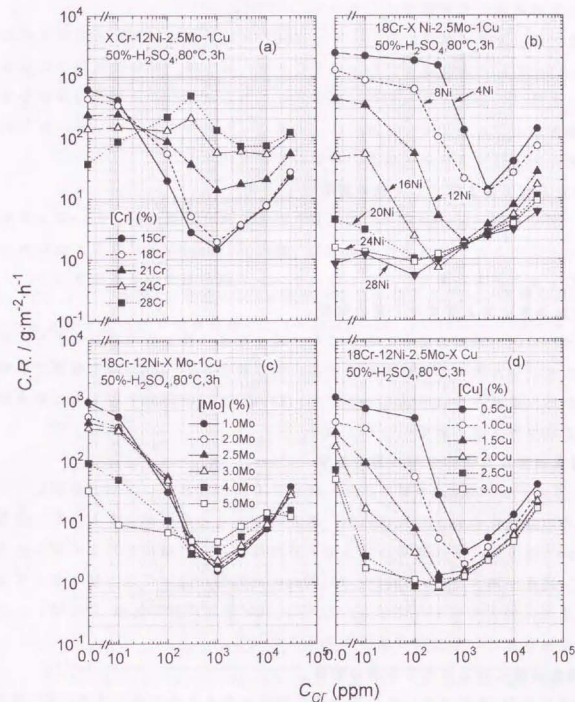


図2. 2. 10 50%硫酸溶液中における実験室溶製鋼の腐食速度に及ぼすCl⁻濃度の影響 ((a)Cr量, (b)Ni量, (c)Mo量, (d)Cu量別のプロット)

また、図 2. 2. 10 に実験室溶製鋼 (No.1~No.21) の腐食速度におよぼす Cl^- 濃度の影響を示した。いずれの実験室溶製鋼においても非影響領域、腐食抑制領域および腐食促進領域の 3 種の腐食挙動を示す Cl^- 濃度領域が検出されており、それぞれの腐食挙動を示す Cl^- 濃度領域は合金元素の種類とその含有量によって大幅に異なる挙動を呈している。

図 2. 2. 11~図 2. 2. 14 には 50% 硫酸溶液中における実験室溶製鋼 (No.1~No.21) の腐食速度におよぼす Cr 量、Ni 量、Mo 量および Cu 量の影響を各種 Cl^- 濃度別に示した。腐食速度におよぼす合金元素量の影響もまた、 Cl^- 濃度および合金元素の種類によって異なった挙動を示している。以下に腐食速度におよぼす各合金元素量の影響の特徴を列記した。

(a) 腐食速度におよぼす Cr 量の影響

Cl^- 濃度が 0~10ppm の場合、Cr 量とともに腐食速度は減少し、Cr は耐食性を向上することが検出されるが、 Cl^- 濃度が 100ppm 以上になると逆に腐食速度は Cr 量とともに増大し、Cr はステンレス鋼の耐食性を劣化させる。

(b) 腐食速度におよぼす Ni 量の影響

いずれの Cl^- 濃度の場合においても、腐食速度は Ni 量の増加とともに減少し、ステンレス鋼の耐食性は向上する。 Cl^- 濃度が 0~1000ppm の範囲では腐食速度の Ni 量依存性は非常に大きい、 Cl^- 濃度が 1000ppm を越えると腐食速度におよぼす Ni 量の影響は小さくなる。

(c) 腐食速度におよぼす Mo 量の影響

Cl^- 濃度が 0~100ppm の範囲では、Mo 量の増加とともに腐食速度は低下するが、その耐食性の向上作用は、 Cl^- 濃度の増加とともに減少する。 Cl^- 濃度が 300ppm になると、腐食速度の Mo 量依存性はほとんど検出されなくなる。さらに Cl^- 濃度が高くなり、1000~10000ppm の範囲においては、Mo 量とともに腐食速度は増大するようになる。しかし、 Cl^- 濃度が 30000ppm になると、腐食速度は Mo 量とともに再び低下するようになる。

(d) 腐食速度におよぼす Cu 量の影響

いずれの Cl^- 濃度においても腐食速度は Cu 量とともに低下する。 Cl^- 濃度が 0~300ppm の範囲においては腐食速度の減少に対する Cu の効果は大きい、 Cl^- 濃度が 1000ppm 以上になると腐食速度の Cu 量依存性は小さくなる。

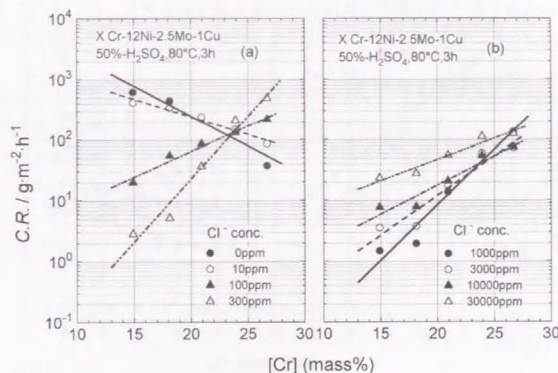


図 2. 2. 11 各種 Cl^- 濃度の 50% 硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度におよぼす鋼中 Cr 量の影響 ((a) 0~300ppm- Cl^- , (b) 1000~30000ppm- Cl^-)

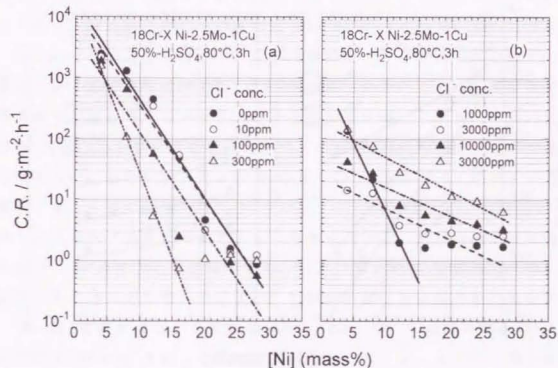


図 2. 2. 12 各種 Cl^- 濃度の 50% 硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度におよぼす鋼中 Ni 量の影響 ((a) 0~300ppm- Cl^- , (b) 1000~30000ppm- Cl^-)

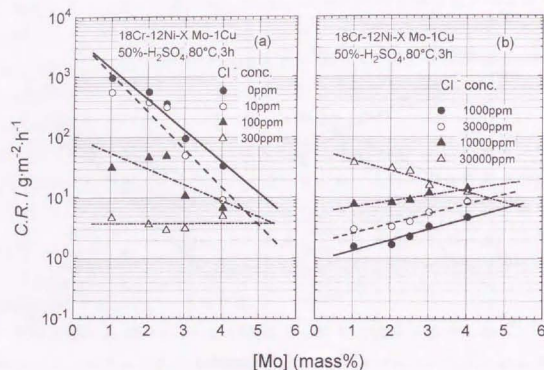


図 2. 2. 13 各種 Cl^- 濃度の 50% 硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度におよぼす鋼中 Mo 量の影響 (a) 0~300ppm- Cl^- , (b) 1000~30000ppm- Cl^-)

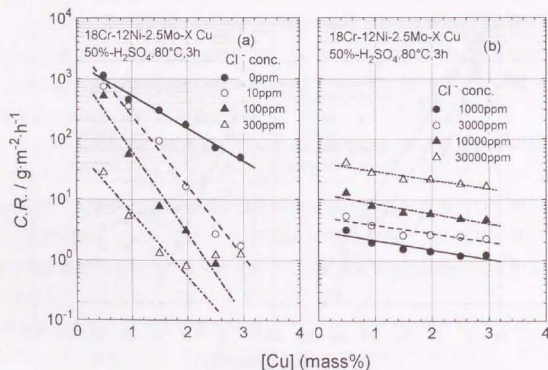


図 2. 2. 14 各種 Cl^- 濃度の 50% 硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度におよぼす鋼中 Cu 量の影響 (a) 0~300ppm- Cl^- , (b) 1000~30000ppm- Cl^-)

以上のように、腐食速度におよぼす合金元素の影響は Cl^- 濃度ごとに変化し非常に複雑な挙動を示し、それはとくに、Cr と Mo の影響について顕著である。

次に、上記の Cl^- を含む 50% 硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度と合金元素量との関係を明確にするために、第 2 章第 1 項において用いた Cl^- を含まない硫酸溶液中における腐食速度と合金元素量との関数関係が成り立つと仮定し、統計的な多重回帰分析手法から各 Cl^- 濃度別の腐食速度の推定式を導いた。今、 Cl^- 濃度一定の 50% 硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度の対数が (2.2.4) 式で示す合金元素量の一次多項式で近似できるものと仮定する。

$$\log C.R. \approx A' + B_{Cr} \cdot [\text{Cr}] + B_{Ni} \cdot [\text{Ni}] + B_{Mo} \cdot [\text{Mo}] + B_{Cu} \cdot [\text{Cu}] \quad (2.2.1)$$

$$= A' + \sum (B_i \cdot [M_i]) \quad (i = \text{Cr, Ni, Mo, Cu, } i \neq \text{Fe}) \quad (2.2.2)$$

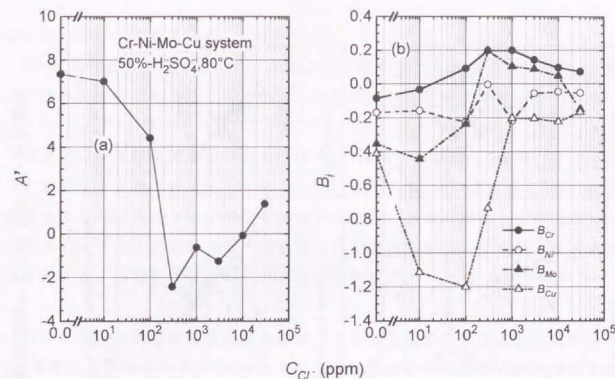
ここで、 $[\text{Cr}]$, $[\text{Ni}]$, $[\text{Mo}]$ および $[\text{Cu}]$ はそれぞれステンレス鋼中に含まれている Cr, Ni, Mo および Cu の含有量 (mass%) であり、 B_{Cr} , B_{Ni} , B_{Mo} および B_{Cu} はそれぞれの合金元素についての回帰係数ならびに A' は定数である。

表 2. 2. 2 に各種濃度の Cl^- を含む 50% 硫酸溶液中における実験室溶製鋼の腐食速度の対数に対して合金元素量を多重回帰分析した結果、得られた A' および B_i の値、ならびにその結果に基づいた (2.2.2) 式に対応する腐食速度の推定式を示した。また、 A' および B_i の値を Cl^- 濃度に対してプロットした結果を図 2. 2. 15 に示した。

A' の値は Cl^- 濃度の増加とともに急激に減少し、約 300ppm で最低値を示すその後、 Cl^- 濃度とともに増加する。一方、 B_i について観ると、 B_{Cr} は Cl^- 濃度とともに増加する傾向を示すが、1000ppm 以上では緩やかに減少する。また、 B_{Ni} は Cl^- 濃度に対する変動が少ない。 B_{Mo} は Cl^- 濃度が 10ppm から急激な増加を始め 1000ppm を越えると低下傾向を示している。さらに、 B_{Cu} は、 Cl^- 濃度が 100ppm までは急激な減少を示すが、100~1000ppm の範囲で急激に増加し、その後、ほぼ一定の値を維持している。このように、 B_i 値の Cl^- 濃度に対する

表2. 2. 2 各種Cl⁻濃度の50%硫酸溶液中における腐食速度と合金元素濃度との多重回帰分析結果

回帰係数 C(C ⁻)	A'	B _i				腐食速度式
		B _{Cr}	B _{Ni}	B _{Mo}	B _{Cu}	
0ppm	7.340	-0.085	-0.169	-0.355	-0.411	$\log C.R. = 7.340 - 0.085[Cr] - 0.169[Ni] - 0.355[Mo] - 0.411[Cu]$
10ppm	7.016	-0.034	-0.157	-0.443	-1.112	$\log C.R. = 7.016 - 0.034[Cr] - 0.157[Ni] - 0.443[Mo] - 1.112[Cu]$
100ppm	4.415	+0.092	-0.224	-0.237	-1.200	$\log C.R. = 4.415 + 0.092[Cr] - 0.224[Ni] - 0.237[Mo] - 1.200[Cu]$
300ppm	-2.415	+0.199	-0.003	+0.197	-0.735	$\log C.R. = -2.415 + 0.199[Cr] - 0.003[Ni] + 0.197[Mo] - 0.735[Cu]$
1000ppm	-0.621	+0.200	-0.218	+0.103	-0.201	$\log C.R. = -0.621 + 0.200[Cr] - 0.218[Ni] + 0.103[Mo] - 0.201[Cu]$
3000ppm	-1.241	+0.143	-0.055	+0.087	-0.203	$\log C.R. = -1.241 + 0.143[Cr] - 0.055[Ni] + 0.087[Mo] - 0.203[Cu]$
10000ppm	-0.074	+0.098	-0.046	+0.047	-0.222	$\log C.R. = -0.074 + 0.098[Cr] - 0.046[Ni] + 0.047[Mo] - 0.222[Cu]$
30000ppm	1.382	+0.073	-0.054	-0.150	-0.166	$\log C.R. = 1.382 + 0.073[Cr] - 0.054[Ni] - 0.150[Mo] - 0.166[Cu]$

図2. 2. 15 50%硫酸、80°Cにおける(a) A' のCl⁻濃度による変化および(b) B_i のCl⁻濃度による変化

る挙動は合金元素の種類ごとに種々複雑に異なっているが、腐食速度の合金元素量依存性は、硫酸濃度や温度と同様にCl⁻濃度についてもこれらの関数と考えられる。

次に、 $\Sigma(B_i \cdot [M_i])$ と腐食速度との関係を図2. 2. 16に示した。図中には、多重回帰分析に用いなかった市販銅(No.22~No.26)の $\Sigma(B_i \cdot [M_i])$ の値を計算し、腐食速度に対してプロットした結果(図中○印)も同時に示してある。また、図中の直線は表2. 2. 2で示した腐食速度の推定式に対応している。いずれのCl⁻濃度の場合においても、市販銅(No.22~No.26)の腐食速度は統計的な腐食速度の推定式に概ね適合しており、 $\Sigma(B_i \cdot [M_i])$ 値の高いステンレス鋼ほど腐食速度は増加している。したがって、ステンレス鋼の耐食性を向上するには $\Sigma(B_i \cdot [M_i])$ 値を低くする必要がある。Cl⁻を含んだ硫酸溶液中においてもCl⁻を含まない硫酸溶液中と同様に、ステンレス鋼の腐食速度の対数は合

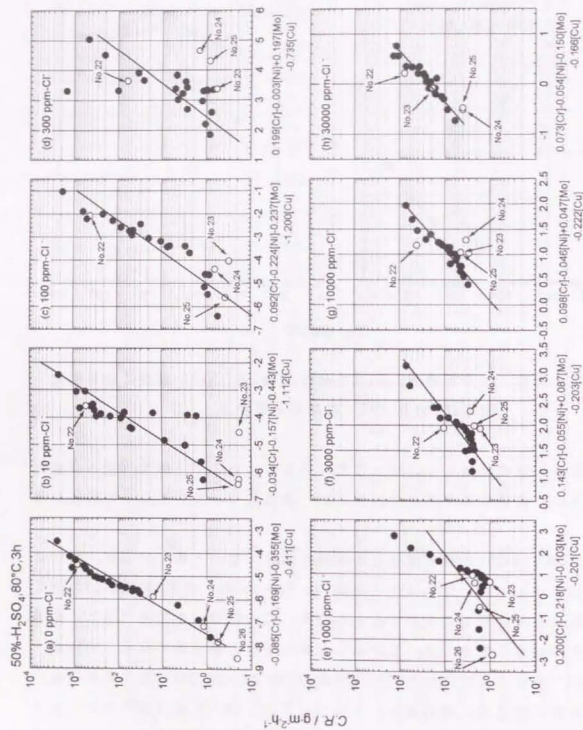


図 2. 2. 1 6 各種 Cl⁻濃度の 50%硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度と $\Sigma(B_i \cdot [M_i])$ との関係 (Cl⁻濃度別)

合金元素量の一次多項式 $\Sigma(B_i \cdot [M_i])$ によって整理できることが明確になった。

2. 2. 4 本項のまとめ

Cl⁻を含む硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食挙動におよぼす Cl⁻濃度および合金元素量の影響について検討した結果、以下に示す知見が得られた。

1) ステンレス鋼の腐食挙動におよぼす Cl⁻濃度の影響は Cl⁻濃度のレベルによって次に示す3種の特徴ある挙動を示す。すなわち、(a)腐食速度が Cl⁻濃度の影響をほとんど受けない「非影響領域」、(b) Cl⁻濃度の増加とともに腐食速度が減少する「腐食抑制領域」、および(c) Cl⁻濃度の増加にしたがって腐食速度が増大する「腐食促進領域」がそれぞれ現れる。

2) ステンレス鋼の腐食速度におよぼす合金元素量の影響は合金元素の種類と Cl⁻濃度によって異なる。Cl⁻を含む50%硫酸溶液中における腐食速度と合金元素量との関係は、Cl⁻を含まない硫酸溶液中と同様に、

$$\log C.R. = A' + \Sigma(B_i \cdot [M_i]) \quad (i = \text{Cr, Ni, Mo, Cu, i} \neq \text{Fe})$$

の関数で定式化することができる。ここで、A' および B_i は Cl⁻濃度によって変動する係数および定数である。

参考文献

- 1) 松橋 亮、佐藤栄次、安保秀雄、江原隆一郎、中本英雄、松本竹二：材料と環境、40,545 (1991)。
- 2) 酒井潤一、松島 巖：防食技術、25,665 (1976)。
- 3) 小倉伸一、杉本克久、沢田可信：防食技術、21,14 (1972)。
- 4) 森岡 進、崎山和孝：電気化学、25,191 (1957)。
- 5) 佐藤教男：日本金属学会Ⅱ分科会資料、「金属のアノード溶解シンポジウム」,19 (1970)。

第3章

硫酸露点環境中における

ステンレス鋼の腐食挙動

3. 1 緒言

火力ボイラの付帯設備として使用されている煙道や煙突などの部位の温度は、およそ室温～150℃と比較的低温であり、使用されている鉄鋼材料に硫酸露点腐食が生じる場合がある¹⁾。硫酸露点腐食が生じる部位においては、硫酸が生成し、その対策としてCuやCrなどを少量含有させた耐硫酸用低合金鋼^{2), 3)}が適用されており、SUS410やSUS304などの低級なステンレス鋼は不適切とされてきた。その理由の一つとしては、これらのステンレス鋼では、結露凝縮水中の硫酸濃度や温度条件によっては不動態化せず激しい全面溶解を生じ、腐食速度が耐硫酸用低合金鋼よりも非常に大きくなることによる⁴⁾。しかしながら、第1章序論でも述べたように、耐硫酸用低合金鋼といえども、その腐食速度は非常に大きく、とても耐食材料の腐食速度のレベルとは言い難い。加えて、最近では、火力ボイラの運転モードの変更によるきめの細かな電力供給がおこなわれるようになってきている。それにともない、昼間・夜間の電力需要／供給のバランスで、ボイラの起動・停止の頻度が高く、煙突ライニング用として使用されている耐硫酸用低合金鋼は、排ガスの圧力変動によって錆片が煙突外に飛散するなどの公害問題がクローズアップされるようになってきた⁵⁾。

本章では、第5章第1項で詳細に述べるように、実煙突の環境分析の結果、ボイラの起動／停止時に出現する硫酸露点腐食の環境（一結露凝縮水が生成す

る「ぬれ」環境—以後、この環境を硫酸露点環境と呼ぶ）の腐食性は、主として塩化物イオンと鉄（Ⅲ）イオンとが共存した硫酸環境に基づくことから、従来の耐硫酸用低合金鋼よりも耐食性に優れた煙突ライニング材として、ステンレス鋼にその可能性を見いだすべく検討を進める。具体的には、第2章で得られた腐食速度と合金元素量との定量的関係に関する知見に基づき、当該環境中における各種ステンレス鋼の腐食速度におよぼす合金元素量の影響について検討し、ステンレス鋼の耐食合金設計に活用しうる有用な知見を得た。

3. 2 硫酸露点環境

硫酸露点環境の最も典型的な例は、ボイラの発動（起動）直後および停止直後における煙突・煙道などの低温部にみられる。すなわち、煙突内壁の温度が低い場合に、燃焼排ガス中に含有されている SO_3 と結露凝縮水との反応によって硫酸溶液が生成される。この結露凝縮水中の硫酸濃度は、図3. 1 (a) に示すように、 SO_3 濃度と排ガス中の水分量との気液平衡関係から求められる⁶⁾。硫酸露点腐食は、この生成した結露凝縮水中の硫酸の作用によって設備用材料が腐食損傷を生ずる現象である^{1), 3)}。

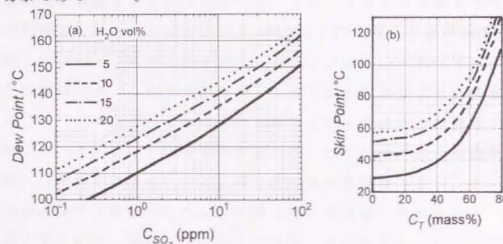


図3. 1 (a)排ガス中の SO_3 濃度と露点(Dew point)との関係
(b)壁面温度(Skin point)と硫酸濃度(C_T)の関係

一方、著者は約2～3年間使用した火力ボイラの煙突内壁面（頂部、マンホール、煙道）から付着物を採取し、付着物中の水溶性物質（ Cl^- , SO_4^{2-} , 全Fe等）

の化学分析（分析手法については第5章第1項で詳細に述べる）をおこなった⁷⁾。その結果、いずれの付着物中においても、多量の SO_4^{2-} が存在するとともに10～800ppm程度の Cl^- と20～1700ppm程度の鉄イオンを検出した。ここで検出された鉄イオンの濃度は Fe^{2+} 濃度と Fe^{3+} 濃度の総和であるが、温度の上昇による酸化や、過剰空気中の酸素などの酸化作用によって Fe^{2+} はほとんど Fe^{3+} の状態が存在するものと考えられる。したがって、本環境は単なる硫酸単独の環境ではなく、硫酸に Cl^- や Fe^{3+} が共存した環境であると推定される。それゆえ本環境中での耐食材料の選定には、 Cl^- と Fe^{3+} を含む硫酸溶液中における各種材料の耐食性を検討することが重要と考えられる。

本章では以上の観点から、硫酸に Cl^- および Fe^{3+} が共存する環境中における各種ステンレス鋼の腐食挙動について検討する。そして、従来から必ずしも明確になっていなかった、上記環境中におけるステンレス鋼の腐食速度におよぼす合金元素量の影響を検討した結果について述べる。

3. 3 供試材および実験方法

供試材には、表3. 1に示した低合金鋼(No.1:STEN-1)および各種の市販ステンレス鋼の15鋼種を用いた。また別途、腐食速度におよぼす合金元素量の影響を明らかにする目的で、電解鉄にCrを11～34%, Niを0～24%, Moを0～3.5%, Cuを0～4%およびNを0～0.3%それぞれ単相関的（中心成分18%Cr-8%Ni-2.5%Mo-1%Cu-0.15%N）に添加したステンレス鋼18鋼種を用いた。これらの実験室溶製鋼はいずれも真空中で溶製し（8kg鋼塊）、焼延後、固溶化熱処理（1100℃×1h W.Q.）を施し、試験に供した。腐食試験片は4'×25'mmの寸法にまた、分極曲線測定用試験片は3'×16'mmの寸法にそれぞれ板材より切り出し、#400番の研磨紙を用いて湿式研磨をおこなった。次いで、アセトン中で約5min間超音波洗浄を施した。乾燥後、腐食試験片については、寸法および重量を測定した後、腐食試験に供した。試験溶液は①蒸留水に試薬特級の濃硫酸（和光純薬製：純度97%）を加え、硫酸濃度を5～90%の範囲に調製した硫酸溶液と②硫酸溶液中における Cl^- 濃度と Fe^{3+} 濃度が、それぞれ0～3%になるようにNaClおよび $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ （いずれも試薬特級）を添加した硫酸溶液を用いた。腐食試験は、恒温水槽およびオイルバスを用いて、それぞれ40～160℃に保持した腐食試験用

表 3. 1 供試材の主な化学組成 (mass%)

No	鋼種名 ^{*1}	[Cr]	[Ni]	[Mo]	[Cu]	[N]
1	STEN-1	-	-	-	0.34	Sb:0.1
2	SUS 304	18.33	8.98	-	-	-
3	SUS 316L	17.43	12.36	2.27	-	0.031
4	YUS 316C	17.40	6.56	0.86	1.94	0.059
5	SUS 316J ₁ L	18.45	13.28	2.45	2.38	-
6	SUS 317L	17.28	13.67	3.18	-	0.012
7	YUS 317LN	18.49	13.18	3.49	-	0.140
8	SUS 317J ₂	24.46	13.01	0.72	-	0.330
9	YUS 260	19.54	15.04	3.04	1.46	0.152
10	YUS 270	20.13	17.90	6.05	0.67	0.217
11	DIN 1.4462	21.68	5.18	2.73	-	0.120
12	DIN 1.4563	28.71	31.87	3.38	1.11	-
13	ASTM B625	22.10	23.55	4.19	1.16	0.021
14	Alloy 20	19.48	28.29	2.15	3.21	-
15	Inco. 825	21.93	44.83	2.73	1.97	-
16	A	11.35	8.10	2.54	0.99	0.124
17	B	17.89	8.16	2.45	1.03	0.174
18	C	24.45	8.08	2.55	1.02	0.149
19	D	34.02	8.09	2.52	1.18	0.145
20	E	17.69	<0.08	2.57	1.00	0.157
21	F	17.68	3.95	2.50	1.08	0.134
22	G	17.70	15.88	2.52	1.02	0.099
23	H	18.08	23.94	2.56	0.95	0.151
24	I	17.91	8.08	<0.01	1.05	0.150
25	J	17.64	7.95	0.95	1.00	0.154
26	K	17.69	8.08	3.51	1.01	0.172
27	L	18.17	8.26	2.44	<0.05	0.155
28	M	17.78	7.97	2.42	2.03	0.160
29	N	17.78	8.06	2.44	3.04	0.170
30	O	17.61	8.04	2.44	4.25	0.106
31	P	17.65	8.15	2.47	1.03	0.002
32	Q	17.75	8.09	2.44	1.03	0.054
33	R	17.98	7.93	2.45	1.03	0.303

*1 規格名 SUS : JIS規格, YUS : 新日鐵規格, ASTM : アメリカ材料試験協会規格
DIN : ドイツ工業規格

*2 基本成分 0.015%C-0.5%Si-1.0%Mn-0.015%P-0.005%S-0.0014%O

セル内の試験溶液に、石英ガラス製ホルダーに取り付けた腐食試験片を浸漬しておこなった (比液量 15cc/cm², 試験片数 2枚, 浸漬時間 3~24h)。これらの腐食試験は、試験片を試験溶液に浸漬すると同時に、SUS430ステンレス鋼製ワイヤーを接触し、表面から水素ガスを発生させる方法により、試験片を活性化させておこなった^{*)}。分極曲線は、ポテンシオスタットとファンクションジェネレーター (いずれも東方技研製: MODEL-2000, FG-02) とを用いて、腐食電位から、それぞれアノード方向とカソード方向に電位を掃引する方法でおこなった。これらの分極曲線は、恒温水槽によって 80±0.5°C の温度に保持した試験溶液中でおこない、あらかじめテフロン製ホルダー (理研製: K-105) に取り付けた分極曲線測定用試験片を試験溶液に浸漬するとほぼ同時に、-0.8V vs. Ag/AgCl の電位で約 1min 間定電位電解し、電極表面を活性化させ、数分間、腐食電位を測定したのち、50mV・min⁻¹ の電位掃引速度で分極を開始した。なお、参照電極には飽和 KCl の Ag/AgCl 電極を用い、対極にはグラシーカーボンを用いた。

3. 4 実験結果および考察

3. 4. 1 硫酸溶液中における腐食挙動

硫酸溶液中で典型的な腐食挙動を示す市販鋼の No.1(STEN-1), No.3(SUS 316L), No.7(YUS317LN), No.8(SUS317J₂), No.9(YUS 260), No.10(YUS 270) および No.13(ASTM B625) の腐食速度 (C_R) におよぼす硫酸濃度 (C_r) と温度の影響を硫酸濃度-温度図として図 3. 2 に示す。

いずれの鋼種とも、温度が高くなるほど腐食速度は増大した。各試験温度での腐食挙動を比較すると、低合金鋼である No.1(STEN-1) 鋼の場合、概ね 20~40% の硫酸濃度の範囲で腐食速度が高いが、その後、硫酸濃度の増加とともに腐食速度は低下し、60% 以上の硫酸濃度領域では硫酸濃度の増加に対してはほぼ一定の腐食速度を保っている。一方、No.3(SUS316L), No.7(YUS 317LN) および No.8(SUS317J₂) ステンレス鋼の場合、腐食速度は 50% の硫酸濃度まで増大し、50% より硫酸濃度が高い領域では、硫酸濃度の増加とともに腐食速度は減少した。とくに、硫酸濃度がおよそ 40~60% の領域においては低合金鋼の No.1(STEN-1) 鋼よりむしろこれらのステンレス鋼の方が腐食速度が大きい。この腐食速度の差異は、低合金鋼の No.1(STEN-1) については、この硫酸濃度領域で表面に保護性

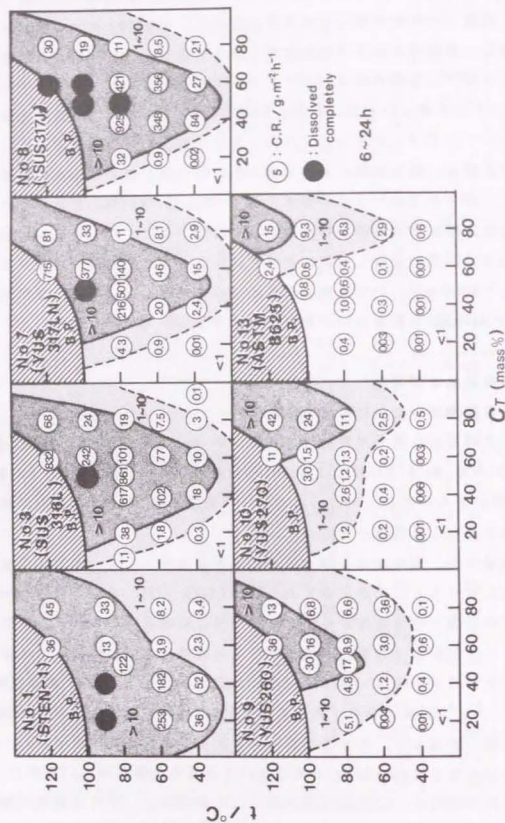


図3. 2 各種鉄鋼材料の硫酸濃度-温度マップ上における等腐食速度曲線図
(B. P. : 沸点)

を有する比較的厚い Cu_2S などの腐食生成物が生成し、金属素地がある程度防食されるが^{13, 23}、ステンレス鋼の場合には保護性を有する皮膜が形成されないためと考えられる。さらに Cu や Mo を比較的多量に含有したNo. 9 (YUS260), No. 10 (YUS 270)およびNo. 13 (ASTM B625)ステンレス鋼の腐食速度は、ほぼ全硫酸濃度領域にわたり前4鋼種よりも低い腐食速度を示すが、いずれの温度においても Ni 含有量が大きな鋼種ほど腐食速度の最大値を示す硫酸濃度領域が高濃度側に移動する傾向を示す。

一方、従来から現実の硫酸露点腐食は図3. 1 (b) で示した硫酸の気液平衡関係の硫酸濃度および温度の条件下で進行するものと考えられ、気液平衡条件下における各種鉄鋼材料の耐食性が検討されてきた¹⁰⁾。

本研究においても、硫酸の気液平衡条件下における各種鉄鋼材料の腐食挙動を把握するために検討をおこなった。

表3. 2および図3. 3にいくつかの鉄鋼材料の水分量10vol%における硫酸の気液平衡条件下における腐食速度を示す。図において、下の横軸は硫酸濃度およびその硫酸濃度に対応した温度を上横軸に示した。

いずれの鉄鋼材料とも、硫酸濃度/温度の上昇とともに腐食速度は急増し、No. 10 (YUS 270), No. 13 (ASTM B625), No. 14 (Alloy 20)およびNo. 15 (Inco. 825)を除いた他の材料の腐食速度は概ね、50%硫酸溶液/80°Cの条件下でピークを示し、その後硫酸濃度とともに低下するが、再び70%硫酸溶液/100°C以上で腐食速度は増加している。とくに、腐食速度がピークを示す50%硫酸溶液/80°Cの条件下におけるNo. 1 (STEN-1)の腐食速度は、No. 2 (SUS304), No. 3 (SUS 316L), No. 7 (YUS 317LN), No. 8 (SUS 317J2) およびNo. 11 (DIN 1.4462)のそれはより低いが、No. 9 (YUS260)よりは高い。

一方、No. 10 (YUS 270), No. 13 (ASTM B625), No. 14 (Alloy 20)およびNo. 15 (Inco. 825)では、概ね30%硫酸溶液/60°C~60%硫酸溶液/90°Cの範囲で腐食速度は大きな変動を示さず低いレベルにあるが、それ以上の硫酸濃度/温度条件下で腐食速度は急増している。このように、従来からおこなわれていた腐食試験法によれば、例えば50%硫酸/80°Cの条件下でNo. 1 (STEN-1)の耐食性は、比較的高価な高合金ステンレス鋼 (Alloy 20などを除けば、汎用ステンレス鋼 (SUS316Lなどの)のそれよりは耐食性に富んでいることを確認した。

表 3. 2. 水分量10vol%における硫酸の気/液平衡条件下における市販ステンレス鋼の腐食速度 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)

No.	鋼種名	C_T								
		20%	30%	40%	50%	60%	70%	75%	80%	85%
		40°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C	120°C	140°C	160°C
1	STEN-1	12.939	63.957	141.548	320.480	22.979	12.260	24.716	74.526	128.729
2	SUS 304	58.026	531.978	1687.505	3014.194	579.226	722.000	1525.742	2342.129	1046.452
3	SUS 316L	0.339	30.450	419.097	861.014	141.871	59.194	173.710	375.023	135.290
7	YUS 317LN	0.011	1.860	67.570	500.903	214.935	46.384	192.935	305.323	192.677
8	SUS 317J ₂	0.015	104.300	617.161	1046.470	586.935	306.097	1015.355	328.645	894.234
9	YUS 260	0.007	1.970	2.624	16.562	3.516	4.04	23.560	25.33	117.323
10	YUS 270	0.010	0.366	3.131	1.204	0.760	14.462	90.091	41.55	102.601
11	DIN 1.4462	0.007	13.970	226.414	1842.667	648.759	393.862	441.482	336.828	236.379
13	ASTM B625	0.013	0.312	0.946	0.430	0.871	15.247	58.226	33.677	98.839
14	Alloy 20	0.009	0.227	0.202	0.209	0.364	1.333	21.333	29.848	63.818
15	Inco.825	0.017	0.141	0.184	0.379	0.483	1.793	12.034	27.586	31.310

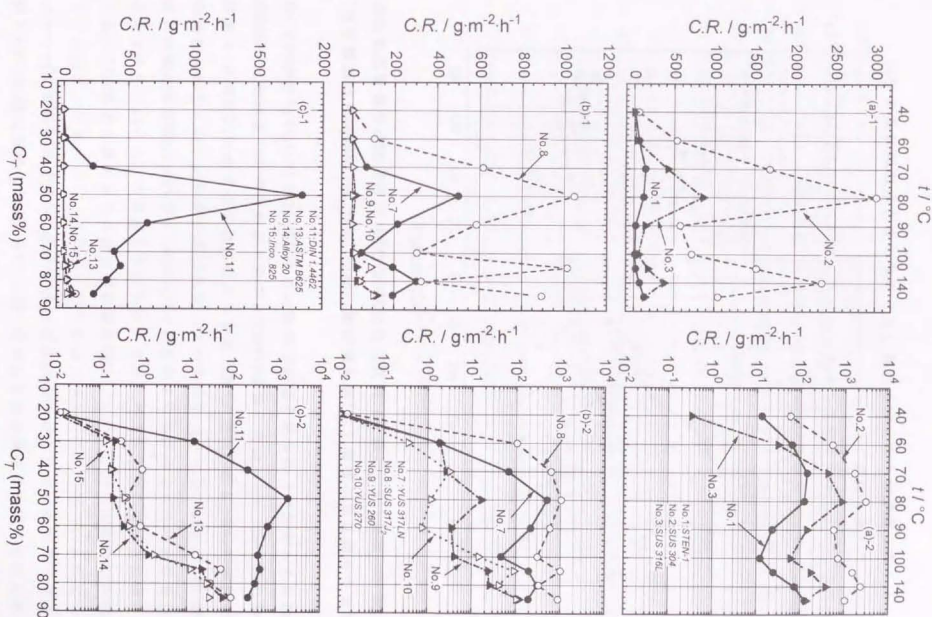


図 3. 3 水分量10vol%における硫酸の気/液平衡条件下における各種鉄鋼材料の腐食速度(縦軸の腐食速度:左図はリニアスケール、右図は対数スケール)

3. 4. 2 塩化物イオンおよび鉄(III)イオンを含む硫酸溶液中での腐食挙動

腐食速度におよぼす硫酸濃度の影響について、80°Cにおける(a)Cl⁻およびFe³⁺を含んでいない場合と、(b)それぞれ1000ppmの濃度のCl⁻とFe³⁺を含んで

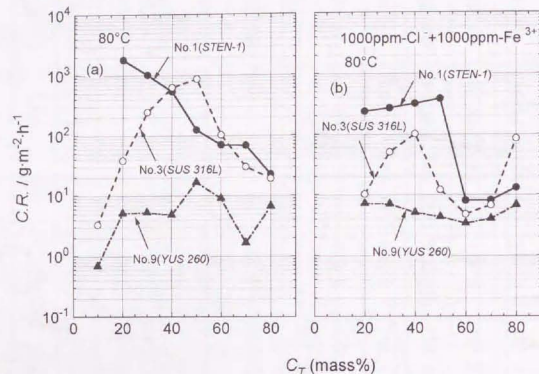


図3. 4 No.1(STEN-1), No.3(SUS 316L)およびNo.9(YUS 260)の腐食速度におよぼす硫酸濃度の影響 (a)純硫酸溶液, (b)Cl⁻, Fe³⁺を1000ppm含む硫酸溶液)

いる場合とを比較した結果を図3. 4に示した。(a)Cl⁻およびFe³⁺を含有しない場合に比較して、(b)Cl⁻およびFe³⁺を含有する場合には、硫酸濃度が80%の場合を除き、No.3(SUS316L)の腐食速度は低合金鋼であるNo.1(STEN-1)の腐食速度より低くなっている。このように、従来から硫酸環境ではステンレス鋼よりも低合金鋼の方が耐食性が良いとされているが、それは硫酸単独溶液中における耐食性評価の結果であり、実煙突の環境では硫酸にCl⁻やFe³⁺を含有するために低合金鋼よりもステンレス鋼の耐食性が優れている場合もあることが明らかとなった。

次に、多くのステンレス鋼の耐食性が最も劣化する50%硫酸溶液を用いて、各種鉄鋼材料の腐食挙動におよぼすCl⁻濃度とFe³⁺濃度の影響を検討した。50

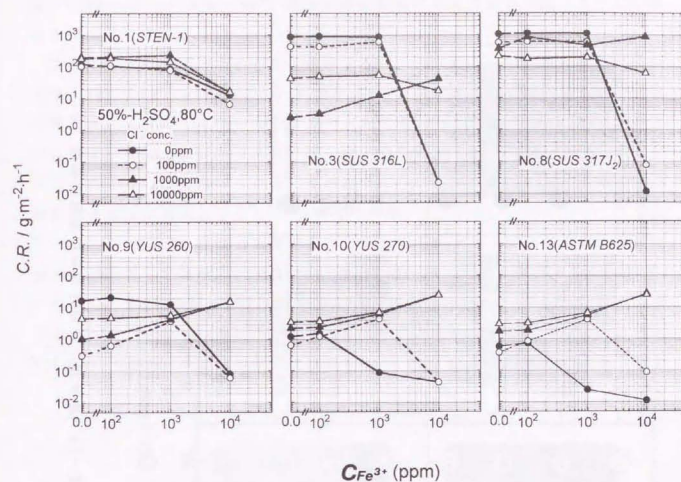


図3. 5 各種鉄鋼材料の腐食速度におよぼすFe³⁺濃度とCl⁻濃度の影響 (50%-H₂SO₄, 80°C)

%硫酸溶液中におけるNo.1(STEN-1), No.3(SUS 316L), No.8.(SUS317J₂), No.9(YUS260), No.10(YUS 270)およびNo.13(ASTM B625)の腐食速度におよぼすFe³⁺濃度とCl⁻濃度の影響を図3. 5に示した。また、図3. 6にNo.1(STEN-1), No.3(SUS316L), No.7(YUS317LN), No.8(SUS317J₂), No.9(YUS260), No.10(YUS270)およびNo.13(ASTM B625)のFe³⁺濃度-Cl⁻濃度図上における等腐食速度線図を示した。

No.1(STEN-1)の腐食速度は、いずれのCl⁻濃度においてもFe³⁺濃度が1000ppmまではほぼ一定値を示し、その後、Fe³⁺濃度の増加とともに緩やかに減少した。ステンレス鋼の場合ではCl⁻濃度が0および100ppmの場合には、各鋼種に固有の限界Fe³⁺濃度以上で、腐食速度は急激に減少し不動態化現象を示すが、Cl⁻濃

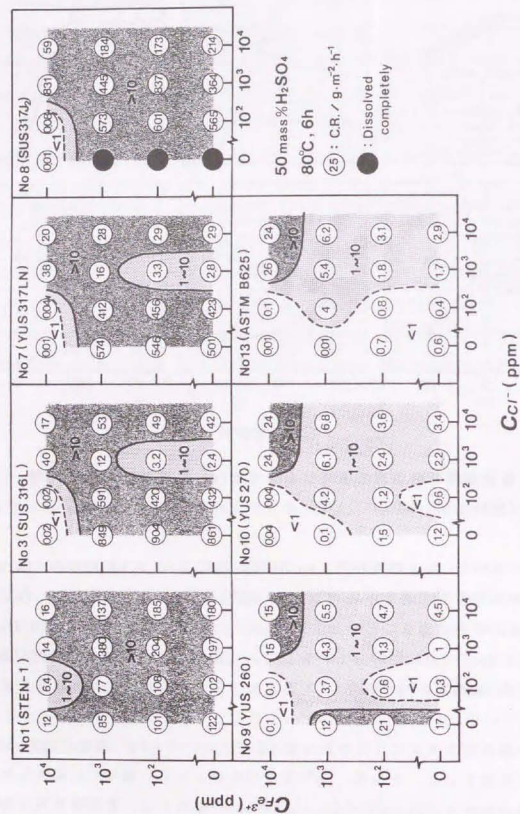


図 3. 6 各種鉄鋼材料の Cl^- 濃度 - Fe^{3+} 濃度図上における等腐食速度線図
(50% H_2SO_4 , 80°C, 6h)

度が1000ppm以上になると Fe^{3+} 濃度の増加にしたがって腐食速度は増加する傾向を示している。

これらの挙動は、以下のように説明できる。すなわち、 Cl^- 濃度が低い場合では、 Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元反応(拡散律速)の電流密度が金属溶解反応の不動態化電流密度より大きくなるためにステンレス鋼が不動態化現象を示す⁹⁾。また、 Cl^- 濃度が1000ppm 以上の場合では、 Cl^- 濃度とともに活性溶解速度が増大することおよび Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元反応速度が Fe^{3+} 濃度とともに増加する結果、腐食電流密度が増大するため¹¹⁾と考えられる。

一方、 Cl^- と Fe^{3+} を含む硫酸溶液中においても、ステンレス鋼の腐食速度は鋼の組成によって大きく影響される。図3. 7に1000ppmの Cl^- と1000ppmの Fe^{3+} を含んだ50%硫酸溶液中における各種市販鉄鋼材料(No. 1~No. 15)の腐食速度を示した。ステンレス鋼については、No. 2(SUS 304), No. 8(SUS 317J2)およびNo. 11(DIN 1 4462)の腐食速度がいずれも $400 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ を越える非常に大きな値を

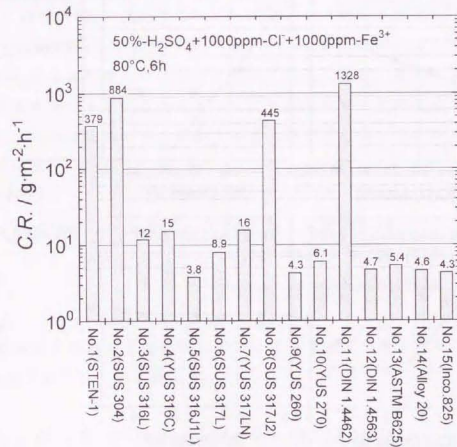


図 3. 7 各種材料の 50% H_2SO_4 + 1000ppm- Cl^- + 1000ppm- Fe^{3+} 溶液中における腐食速度の比較 (80°C, 6h)

示している。また、No.3(SUS 316L), No.4(YUS316C), No.6(SUS317L)およびNo.7(YUS 317LN)の腐食速度は $8 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 程度であり、その他No.5(SUS316J, L), No.9(YUS 260), No.10(YUS 270), No.12(DINI.4563), No.13(ASMEB625), No.14(Alloy20)ならびにNo.15(Inco. 825)はいずれも $7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下の低い腐食速度を示している。以上に示したように、ステンレス鋼の腐食速度はステンレス鋼の合金組成に大きく影響を受ける。しかしながら、従来 Cl^- および Fe^{3+} を含有する硫酸環境中におけるステンレス鋼中の合金元素量と腐食速度との定量的な関係については明らかにされていない。本項では、この点を明確にするために1000ppmの Cl^- と1000ppmの Fe^{3+} とが共存する50%硫酸溶液中におけるステンレス鋼(Cr-Ni-Mo-Cu-N系ステンレス鋼：実験室溶製鋼No.16~No.33)の腐食速度におよぼす鋼中Cr量、Ni量、Mo量、Cu量およびN量の影響を検討した。

図3. 8にその検討結果を示す。

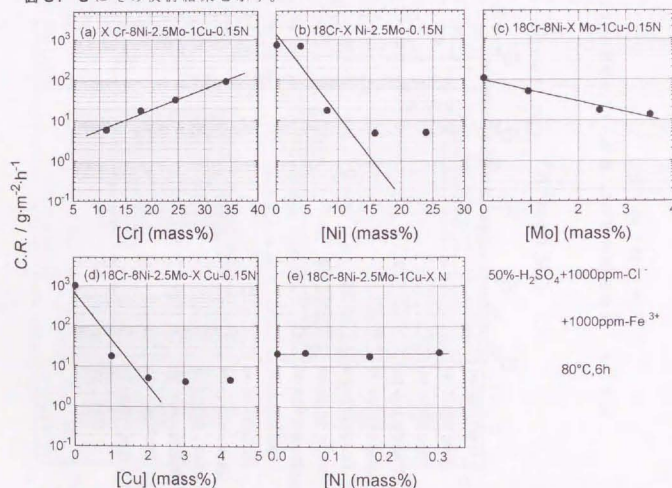


図3. 8 腐食速度におよぼす鋼中Cr量、Ni量、Mo量、Cu量およびN量の影響(Cr-Ni-Mo-Cu-N系ステンレス鋼)

本試験環境中においてステンレス鋼の腐食速度を低下させる合金元素はNi, MoおよびCuであり、Crのステンレス鋼中への添加は腐食速度を増加させる。一方、Nは腐食速度に対してほとんど影響しないことが明らかとなった。

実験室の環境が Cl^- と Fe^{3+} とを同時に含有する硫酸環境であることを考慮し、当該環境中において優れた耐食性を有するステンレス鋼の成分組成を明確する目的で、第2章で示した腐食速度と合金元素量との関係を仮定し、統計的な多重回帰分析により全面腐食に関する耐食性の指標を求めた。

今、腐食速度の対数値が(3.1)式に示した合金元素量の一次多項式で与えられるものと仮定する。

$$\log C.R. = A' + B_{Cr} \cdot [\text{Cr}] + B_{Ni} \cdot [\text{Ni}] + B_{Mo} \cdot [\text{Mo}] + B_{Cu} \cdot [\text{Cu}] \quad (3.1)$$

ここで $[\text{Cr}]$, $[\text{Ni}]$, $[\text{Mo}]$, $[\text{Cu}]$ はそれぞれステンレス鋼中に含有されている合金元素量(いずれもmass%)であり、 B_{Cr} , B_{Ni} , B_{Mo} および B_{Cu} はそれぞれ各合金元素に関する回帰係数ならびに A' は定数である。図3. 8のステンレス鋼の腐食速度の対数値が合金元素量に対して直線性を有する範囲の腐食データを用いて(3.1)式中の定数および各係数を多重回帰分析によって求めた結果、近似的に次式を得た。

$$\begin{aligned} \log(C.R./\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}) &= 3.042 + 0.044 \cdot [\text{Cr}] - 0.158 \cdot [\text{Ni}] \\ &\quad - 0.207 \cdot [\text{Mo}] - 0.506 \cdot [\text{Cu}] \quad (3.2) \\ R^2 &= 0.83668 \end{aligned}$$

ここで、経験的に合金元素量が増加するほど腐食速度が減少することを考慮し、(3.1)式を以下のごとく書き換える。

$$\begin{aligned} \log C.R. &= A' - B_{Cr} \cdot \{-(B_{Cr}/B_{Cr}) \cdot [\text{Cr}] - (B_{Ni}/B_{Cr}) \cdot [\text{Ni}] \\ &\quad - (B_{Mo}/B_{Cr}) \cdot [\text{Mo}] - (B_{Cu}/B_{Cr}) \cdot [\text{Cu}]\} \quad (3.3) \end{aligned}$$

$$= A' - B_{Cr} \cdot (b_{Cr} \cdot [Cr] + b_{Ni} \cdot [Ni] + b_{Mo} \cdot [Mo] + b_{Cu} \cdot [Cu]) \quad (3.4)$$

ここで、 b_{Cr} , b_{Ni} , b_{Mo} , b_{Cu} はそれぞれ、

$$b_{Cr} = -(B_{Cr} / B_{Cr}) = -1 \quad (3.5-a)$$

$$b_{Ni} = -(B_{Ni} / B_{Cr}) \quad (3.5-b)$$

$$b_{Mo} = -(B_{Mo} / B_{Cr}) \quad (3.5-c)$$

$$b_{Cu} = -(B_{Cu} / B_{Cr}) \quad (3.5-d)$$

であり、 C_r の係数を1とした場合の他の合金元素の耐食性におよぼす「寄与度」を示すものである。今、耐全面腐食性指標という耐食性に対する合金元素量の指標を考え、それを G/I (General Corrosion Resistance Index) という記号で表すことにする。そして G/I を次のように定義する。

$$G/I \equiv b_{Cr} \cdot [Cr] + b_{Ni} \cdot [Ni] + b_{Mo} \cdot [Mo] + b_{Cu} \cdot [Cu] \quad (3.6)$$

すると、(3.4)式は G/I を用いて、

$$\log C.R. = A' - B_{Cr} \cdot G/I \quad (3.7)$$

統計解析の結果、具体的な腐食速度は G/I を用いて次式で表わされることが判明した。

$$\log(C.R./g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}) = 3.042 - 0.044 \cdot G/I \quad (3.8)$$

$$G/I = -[Cr] + 3.6[Ni] + 4.7[Mo] + 11.5[Cu] \quad (3.9)$$

図3.9に、腐食速度の実測値($\log C.R. (obs.)$)と(3.8)式を用いて計算した腐食速度の計算値($\log C.R. (calc.)$)との相関関係図を示す。腐食速度の実測値と計算値との間には非常に良い相関性があり、(3.8)式を用いて当該環境中に

おけるステンレス鋼の腐食速度を推定できる。図3.10に1000ppmの Cl^- と100~10000ppmの Fe^{3+} とを同時に含んだ50%硫酸溶液中における各種市販材料の

腐食速度を G/I に対してプロットした結果を示す。腐食速度はいずれの Fe^{3+} 濃度においても、はじめ G/I 値の増加とともに減少するが(Region I)、概ね G/I 値が60以上の領域(Region II)においては腐食速度は G/I 値に依存せずほぼ一定の値を示し、 Fe^{3+} 濃度の増加によって腐食速度のレベルは増加する。

このことは Region II の領域では Fe^{3+} 濃度が一定の場合、いくらステンレス鋼中の合金元素量を増加しても耐食性は向上しないことを意味している。

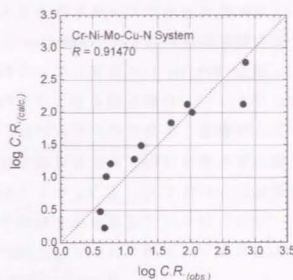


図3.9 腐食速度の実測値と計算値との相関関係

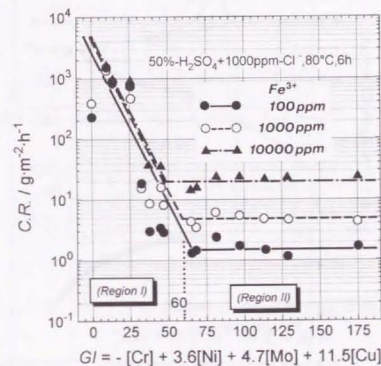


図3.10 各種材料の腐食速度と耐全面食性指標 G/I との関係
(50%-H₂SO₄+1000ppm-Cl⁻+100~10000ppm-Fe³⁺, 80°C)
(Region I: $G/I < 60$, Region II: $G/I \geq 60$)

したがって、限界 G / 値近傍の組成を有するステンレス鋼が、耐食性と同時に経済的にも最も妥当なステンレス鋼であると考えられる。

上記の腐食速度の G / 依存性を明らかにすることを目的として1000ppmの Cl^- を含む50%硫酸溶液中で、Region Iに位置しているNo.8(SUS 317J₂)ステンレス鋼とRegion IIに位置しているNo.9(YUS 260)ステンレス鋼のアノードおよびカソード分極曲線におよぼす Fe^{3+} 濃度の影響を検討した結果、図3. 11および図3. 12をそれぞれ得た。いずれのステンレス鋼ともアノードの活性態の電流密度は Fe^{3+} 濃度の影響をほとんど受けておらず、不動態領域に Fe^{3+} の還元反応が生じていることを示すNegative Loop(Cathode Loop)が観察された。一方、カソード分極曲線を観察すると、Region Iに位置しているNo.8(SUS 317J₂)ステンレス鋼ではいずれの Fe^{3+} 濃度の場合においても腐食電位近傍では

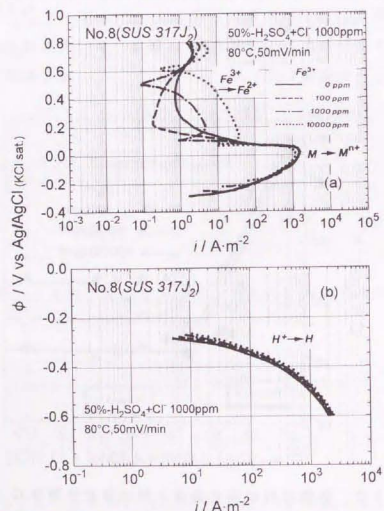


図3. 11 No8(SUS317J₂)ステンレス鋼の分極曲線におよぼす Fe^{3+} 濃度の影響
(50%- H_2SO_4 +1000ppm- Cl^- +0~10000ppm- Fe^{3+} , 80°C)

H^+ の還元反応が生じているのに対し、Region IIに位置しているNo.9(YUS260)ステンレス鋼の場合、カソード反応は Fe^{3+} を含まない場合ではNo.8(SUS317J₂)ステンレス鋼の場合と同様に腐食電位近傍で H^+ の還元反応が生じているが、 Fe^{3+} 濃度の増加とともに Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元反応の影響が増大していることが拡散限界電流として観察されている。

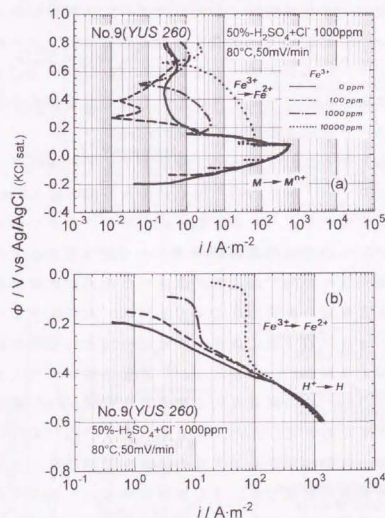


図3. 12 No.9(YUS 260)ステンレス鋼の分極曲線
におよぼす Fe^{3+} 濃度の影響

(50%- H_2SO_4 + 1000ppm- Cl^- + 0~10000ppm- Fe^{3+} , 80°C)

また、図3. 13にはそれぞれ1000ppmの Cl^- と Fe^{3+} を含有する50%硫酸溶液中における各種市販ステンレス鋼の腐食電位(試験片を溶液に浸漬後、1h経過

したあとの腐食電位)と G/I との関係を示す。腐食電位は、 G/I 値の増加とともに貴方向にシフトし、 G/I 値がおおよそ60以上の領域では緩やかに貴方向にシフトしている。

以上の分極曲線の測定結果および腐食電位ならびに腐食速度と G/I との関係から Cl^- と Fe^{3+} とが共存する硫酸溶液中でのステンレス鋼の腐食速度におよぼす G/I の効果は電気化学的に図3.14に示すように説明できる。

すなわち、 G/I 値の大きな材料ほど金属のアノード溶解活性が小さくなると仮定すると、Region Iに位置している G/I 値の小さなステンレス鋼の場合、カソード反応は水素イオンの水素ガスへの還元反応($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)であり、これと金属のアノード溶解反応とが平衡する点①において腐食反応が進行するものと考えられる(アノード反応支配による腐食)。

一方、 G/I 値が増大することによって、金属のアノード活性は小さくなり、アノード溶解反応とカソード反応との平衡点が①から②を経てRegion IIに位置する点③に移動するものと考えられる。Region IIにおけるカソード反応は主として、 Fe^{3+} から Fe^{2+} への還元反応($\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)である。この反応は溶液の沖合いから金属表面への Fe^{3+} の拡散が律速するため拡散限界電流密度がステンレス鋼中の合金元素量の影響をほとんど受けないと仮定すると、腐食反応が生じる平衡点③の速度は G/I 値に依存せずほぼ一定となる事が説明できる(カソード反応支配による腐食)。なお、 Fe^{3+} 濃度の増加につれて腐食速度が増加するのは、 Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元反応の限界電流密度が Fe^{3+} 濃度の増加とともに増大するためと考えられる。また、 H^+ の H_2 へおよび Fe^{3+} の Fe^{2+} へのそれぞれの還元反応速度は一般的には合金元素量の影響を受けるが、今回の実験に用いたステンレス鋼の組成の範囲では、その影響は少ないものと考えられる。

図3.15に水分量10vol%の場合における硫酸の気液平衡関係の硫酸濃度/温度条件下におけるNo.1(STEN-1)、No.2(SUS 304)、No.3(SUS 316L)およびNo.9(YUS 260)の腐食速度について、(a) Cl^- 、 Fe^{3+} を含まない場合と(b)1000ppmの Cl^- と Fe^{3+} とが共存する場合との比較を示した。 Cl^- と Fe^{3+} とが共存する場合においては、汎用ステンレス鋼のNo.3(SUS316L)ステンレス鋼の腐食速度は概ね、全硫酸濃度/温度条件下においてNo.1(STEN-1)より低いか、あるいは同等となり得ることを確認した。したがって、実硫酸露点環境が Cl^- や Fe^{3+} を含む硫酸

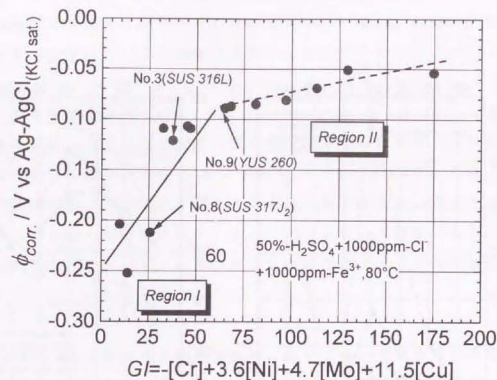


図3.13 各種ステンレス鋼の腐食電位(ϕ_{corr})と G/I との関係

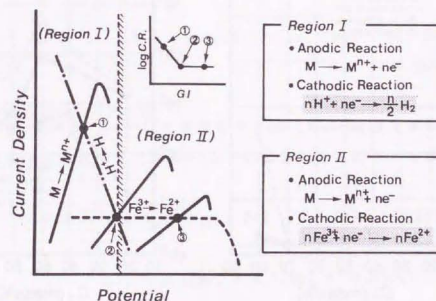


図3.14 Cl^- および Fe^{3+} を含む硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度の G/I 依存性に対する電気化学的イメージ
(G/I を金属のアノードの活性溶解の尺度と考える)

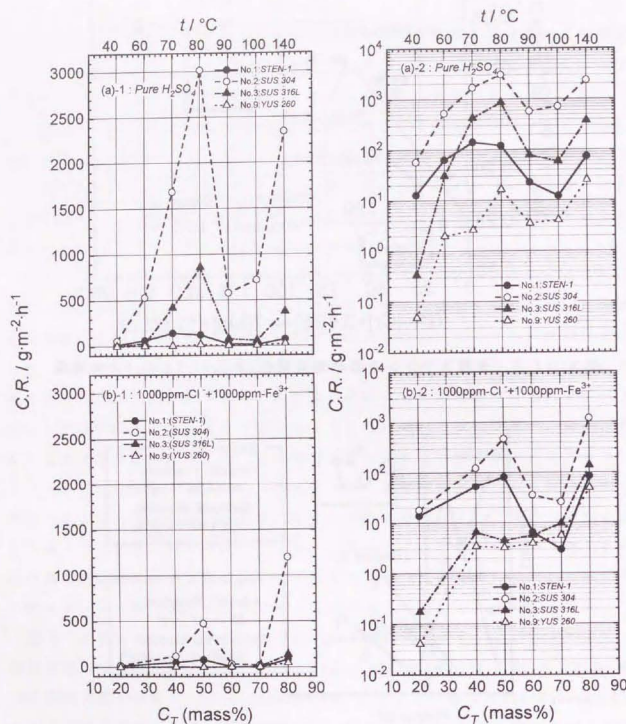


図3. 15 水分量10vol%における硫酸の気液平衡条件下での各種鉄鋼材料の腐食速度((a)Cl⁻, Fe³⁺を含まない場合、(b)1000ppmのCl⁻とFe³⁺とが共存する場合)

環境であることを考慮すると、従来から開発されてきた耐硫酸用低合金鋼であるSTEN-1の耐食性は汎用のステンレス鋼である例えばSUS 316Lと比較して、必ずしも耐食性に優れているとは言えないことが明らかになった。

3. 5 本章のまとめ

実硫酸環境の代表的な例として、煙突で経験される火力ボイラの起動/停止時に出現する硫酸露点の環境(非定常運転時-「ぬれ」環境)をとりあげ、当該環境の分析結果から、ステンレス鋼に生じる硫酸露点腐食は、塩化物イオンと鉄(Ⅲ)イオンとを含んだ硫酸溶液中において生じるものと同様であると考えた。当該環境におけるステンレス鋼の腐食速度におよぼす合金元素量の影響を検討した結果、以下の知見が得られた。

1) Cl⁻とFe³⁺とを含有する硫酸溶液中においても、それらを含まない硫酸溶液中と同様に、ステンレス鋼の腐食速度C.R.は合金元素量の関数として定式化できた。合金元素量の関数として耐全面腐食性指標G/を以下のように定義すると、

$$G/ \equiv b_{Cr} \cdot [Cr] + b_{Ni} \cdot [Ni] + b_{Mo} \cdot [Mo] + b_{Cu} \cdot [Cu] \quad (b_i: \text{係数})$$

それぞれ1000ppmのCl⁻とFe³⁺とを含有する80°Cの50%硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度は、G/値が60以下の場合、次式によって算出できる。

$$\log(C.R./g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}) = 3.042 - 0.044 \cdot G/ \quad (G/ < 60)$$

$$G/ = -[Cr] + 3.6[Ni] + 4.7[Mo] + 11.5[Cu]$$

腐食速度はステンレス鋼の組成によって決定されるG/値の増加とともに減少するが、G/値が60以上では腐食速度はG/値に依存せずほぼ一定となる。

2) G / を金属の活性溶解の尺度であると考え、 G / 値が60以下のステンレス鋼表面では、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ の還元反応が進行し、 G / 値が60以上のステンレス鋼表面では、 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の還元反応が生じていることから、腐食速度と G / との関係を電気化学的に説明することができた。

3) 実硫酸露点環境が Cl^- や Fe^{3+} を含む硫酸環境であることを考慮すると、従来から、ステンレス鋼よりも耐食性に優れるとされてきた耐硫酸用低合金鋼のそれは、必ずしもステンレス鋼より優れているとは言えない。

参 考 文 献

- 1) 腐食防食協会編：第43回腐食防食シンポジウム資料，1 (1982)。
- 2) 小若正倫、長野博夫：日本金属学会誌、34,32 (1970)。
- 3) 腐食防食協会編：「金属材料の高温酸化と高温腐食」，243 [丸善] (1982)。
- 4) J.F.Barkley, H.Karlsson, A.A.Berk, C.F.Stark and R.U.Burdick: Bureau of mines report of investigation 4996, Aug. (1953)。
- 5) 基 昭夫、坂上元男、高山恒一：清掃技報、第17号, 136 (1992)。
- 6) W.Grimm: Combustion, 35, 3, 38 (1963)。
- 7) 松橋 亮、佐藤栄次、安保秀雄、江原隆一郎、中本英雄、松本竹二：第36回腐食防食討論会講演集、C-301, 359 (1989)。
- 8) 松島 巖、酒井潤一、清水義明、金指元計：腐食防食'76講演集、A-110, 20 (1976)。
- 9) 酒井潤一、松島 巖：防食技術、25, 665 (1976)。
- 10) 新日本製鐵株式会社カタログ「耐硫酸露点腐食鋼 S-TEN」、4 (1961.10)。
- 11) N.D.Greene 森岡 進訳：防食技術、12, 241 (1963)。

第4章

濃硫酸環境中におけるステンレス鋼 の腐食挙動

4. 1 濃硫酸中におけるステンレス鋼の腐食機構解析

4. 1. 1 緒言

第2章第1項において示したように、硫酸濃度が80%より低い場合、ステンレス鋼の腐食電位は、始終卑な電位(ϕ_{min})に停滞しているのに対して、硫酸濃度が80%以上では ϕ_{corr} は卑な電位(ϕ_{min})と貴な電位(ϕ_{max})を周期的に振動する。この挙動は、約80%を境界としてその前後の硫酸濃度領域で、腐食機構が基本的に異なることを示唆している。しかしながら、濃硫酸環境中におけるステンレス鋼の腐食機構に関する研究は少なく、腐食電位の振動機構を含めて、定量的な腐食機構の解析はほとんどなされていない。また、耐食性向上指針につながる知見についても十分に明確になっていない。濃硫酸中におけるステンレス鋼の腐食機構を解明することは、本環境中におけるステンレス鋼の耐食性向上指針を得る上で極めて重要であると考えられる。

このような背景のもとに本章では、硫酸濃度が80%以上の領域(以後、高濃度硫酸溶液と呼ぶ)におけるステンレス鋼の腐食挙動について、電気化学的に詳細な検討をおこなうとともに、レーザーラマン分光分析などによる表面反応生成物の解析をおこなった結果をまとめた。

4. 1. 2 供試材および実験方法

4. 1. 2. 1 供試材

試験には、市販ステンレス鋼5鋼種(SUS444, SUS316LN, SUS317J₂, DIN 1.4462, SUS329J₄L)を用いた。その主な化学組成(mass%)を表4. 1. 1に示す。製品板から腐食試験用として4'×15'×30'mmおよび電気化学測定用として3'×15' mmの寸法の試験片をそれぞれ切り出した。いずれの試験片とも#400番の湿式エメリー研磨をおこなったのち、アセトン中で約5 min間超音波脱脂洗浄をおこない、乾燥後各試験に供した。

4. 1. 2. 2 実験方法

試験溶液には、試薬特級の硫酸(和光純薬製:純度97%)および硫酸と蒸留水とを用いて80, 85, 90および95%の濃度に調製した高濃度硫酸溶液を用いた。

腐食試験は、30, 40および50±0.5°Cの温度に保持した各種濃度の高濃度硫酸溶液中に腐食試験片を24h間浸漬することをおこなった。なお、腐食試験片1枚当たり約330cm²の試験液を用い、一条件当たり2枚の試験片を用いておこなった。

電気化学的測定には、テフロン製ホルダー(理経製:K-105)に装着した試験片を用いた。腐食電位の測定は、KCl飽和のAg/AgCl電極を用い、15h間継続しておこなった(以下、電位の基準は全てAg/AgCl電極基準であり、本項では単にVで表記する)。アノード分極曲線の測定は、ポテンショスタットおよびファンクションジェネレーター(いずれも東方技研製:MODEL-2000, FG-02)を用い100mV/minの電位掃引速度でおこなった。また、硫酸溶液のカソード反応を調べるために、Pt電極を用いてカソード分極曲線の測定もおこなった。なお、電気化学的測定をおこなうに際して、大気生成皮膜の影響を極力おさえるために、試験片を研磨後速やかに試験溶液中に浸漬し、少なくとも浸漬後5s以内に測定を開始した。これらの電気化学測定は30~60°Cの温度条件でおこなった。

一方、金属表面上に付着した腐食生成物をE P M Aおよびレーザーラマン分光法により解析した。レーザーラマン分光分析は以下の方法により *In-situ* 測定をおこなった。すなわち、2'×10'×15'mmの試験片を40°Cの95%硫酸溶液中

表4. 1. 1 供試材の主な化学組成(mass%)

	[C]	[Mn]	[Cr]	[Ni]	[Mo]	[N]	その他
SUS 444	0.004	0.07	18.84	-	1.90	-	Nb:0.15
SUS 316LN	0.019	0.85	17.88	11.00	2.61	0.180	-
SUS 317J ₂	0.049	1.48	24.18	12.70	0.80	0.315	-
DIN 1.4462	0.018	1.75	21.68	5.15	2.93	0.134	-
SUS 329J ₄ L	0.040	0.59	25.05	6.80	3.04	0.051	Sn:0.051

* SUS:JIS規格, DIN:ドイツ工業規格

に1hおよび120h間浸漬後、レーザーラマン分析装置(日本分光製:NR-1000型)を用いて表面生成物を硫酸溶液中で *In-situ* ラマン分光測定をおこなった。なお、照射光(励起光)としては、出力500mWのAr⁺レーザー光線(波長:514.5nm)を用いた。図4. 1. 1および図4. 1. 2にそれぞれレーザーラマン分析装置の外観およびラマン分析用セルの概要を示した。

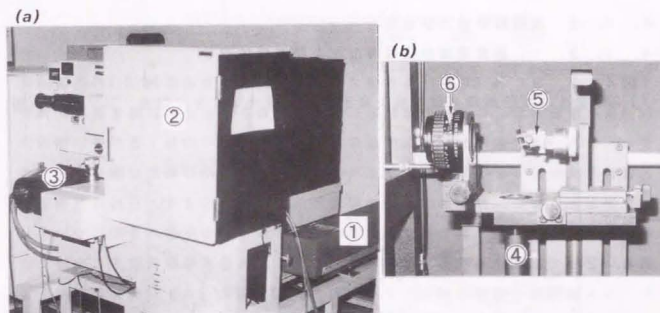


図4. 1. 1 (a)レーザーラマン分析装置の外観、(b)測定暗室内の外観
①励起光源(出力500mW, Ar⁺波長514.5nm)、②測定暗室、③マルチチャンネルアナライザー、④レーザー入射口、⑤セル取り付け用治具、⑥ラマン散乱光集光レンズ

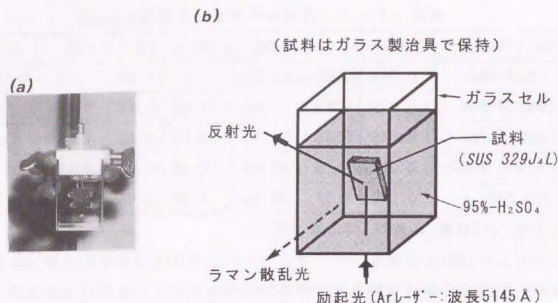


図4. 1. 2 ラマン分析用セルの概要
(a)測定用セルの外観、(b)測定セルの模式図

4. 1. 3 実験結果および考察

4. 1. 3. 1 腐食速度の硫酸濃度および温度依存性

図4. 1. 3に40°Cにおける各種ステンレス鋼の腐食速度($C.R.$)の硫酸濃度(C_T)依存性を示す。いずれの鋼種とも硫酸濃度の上昇とともに腐食速度が減少する。また、本実験の40°Cの温度条件においては、鋼中のNi量が多い鋼種ほど腐食速度が低下する傾向が観察されるが、これは希薄な硫酸溶液中における腐食挙動と同様に、Niの活性溶解抑制作用によるものと考えられる(濃硫酸中におけるステンレス鋼の腐食挙動におよぼすNi量の影響の詳細については第4. 2項で詳細に述べる)。本項ではとくに、高濃度硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食機構を明かにするために、SUS 329J₄Lステンレス鋼を用いてその腐食挙動を検討した。

図4. 1. 4にSUS 329J₄Lの腐食速度におよぼす硫酸濃度と温度の影響を検討した結果を示す。いずれの温度においても腐食速度は、硫酸濃度の上昇とともに低下する。一方、腐食速度の温度依存性については、80%硫酸溶液中における腐食速度は温度とともに増加するのに対し、85%以上の濃度の硫酸溶液中では、本試験での温度範囲においては腐食速度の温度依存性は非常に小さい。

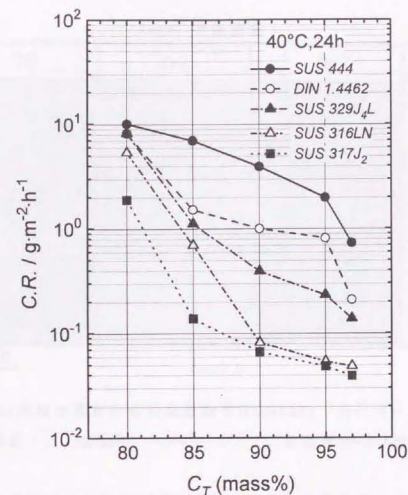


図4. 1. 3 各種ステンレス鋼の腐食速度におよぼす硫酸濃度の影響(40°C)

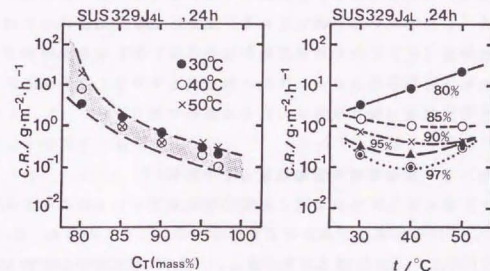


図4. 1. 4 SUS 329J₄Lの腐食速度におよぼす硫酸濃度(C_T)と温度の影響

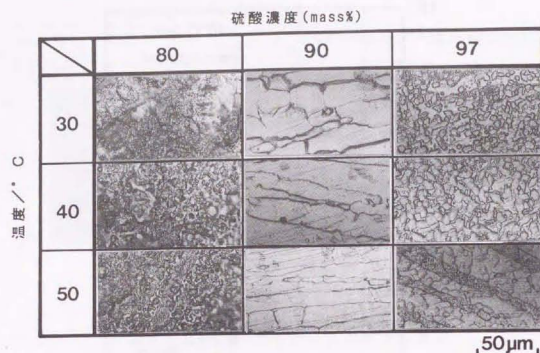


図 4. 1. 5 SUS329J₄Lの腐食試験後の表面の状態(24h)
(G: 激しい全面腐食、E: エッチング状腐食、L: 島状腐食)

また、図 4. 1. 5 に腐食試験後の SUS 329J₄L 表面の腐食形態を観察した結果を示した。高濃度硫酸溶液中における腐食形態は、80% 硫酸溶液中の場合ではいずれの温度においても激しい全面腐食 (G) を呈しており、腐食反応が全面に渡って均一に生じていると推定される。また、90% 硫酸溶液中ではエッチング状の腐食形態 (E) となり金属組織が観察され、97% 硫酸溶液中ではエッチング状腐食の上に局所的な島状の不均一腐食 (L) が生じている。いずれの場合においても、腐食形態は巨視的には全面腐食であった。

4. 1. 3. 2 腐食電位の振動現象とその解析

図 4. 1. 6 に示した各種濃度と温度の硫酸溶液中における SUS 329J₄L の腐食電位 ϕ_{corr} は硫酸濃度と温度により変化するが、多くの場合、約 $-0.2V$ (以下、 ϕ_{min} と呼ぶ) と約 $0.2V$ (以下、 ϕ_{max} と呼ぶ) の電位の間で周期的な電位振動を示している。腐食電位が ϕ_{min} に停滞している場合には試験片表面より

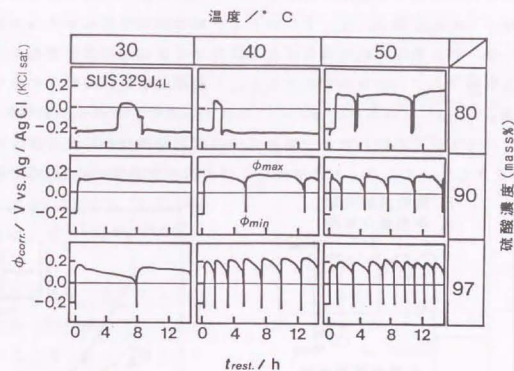


図 4. 1. 6 SUS 329J₄Lの腐食電位 (ϕ_{corr}) の経時変化におよぼす硫酸濃度と温度の影響 (t_{rest} : 浸漬電位)

気泡が発生し、 ϕ_{max} では気泡の発生が停止することが観察された。これらの観察結果は、 ϕ_{min} の電位においては水素ガス発生反応をとまなう金属の活性溶解反応が進行し、 ϕ_{max} の電位では一種の不動態化状態になっていることを示唆している。この電位振動は硫酸濃度が高く、温度が高いほど激しくなった。次に、回転電極を用いて浸漬初期の腐食電位の回転速度依存性を測定したところ、97% 硫酸溶液中では電極回転速度の上昇につれて腐食電位の ϕ_{max} への遷移が観察されず不動態化現象が消失した。この結果は、5% 硫酸溶液中における腐食電位が電極の回転速度に依存せず、一定の不動態電位に停滞する事実と対称的である。一般に、5% 硫酸溶液のような希薄な水溶液中におけるステンレス鋼の不動態皮膜は、主に Cr 酸化物あるいは Cr 水酸化物より成っていることが知られている¹⁾。その皮膜の生成は電極の回転速度に依存せず進行すると考えると、高濃度硫酸溶液中において電極回転速度の上昇につれて不動態化現象が観察されなくなる事実は、希薄な硫酸溶液中における不動態化機構とは本質的に異なることを示唆している。

高濃度硫酸溶液中で観察されるステンレス鋼の腐食電位の振動挙動を定量的に把握するために図4. 1. 7に示すような電気化学的パラメータを求めた。すなわち、静止電極の腐食電位が浸漬直後から ϕ_{max} に遷移するまでの時間を活性溶解時間 T_a （いわゆる見かけの自己不動態化時間²⁾に相当する）、腐食電位が ϕ_{max} に達したのち再び ϕ_{min} に遷移するまでの時間を不動態化時間 T_p （見かけの自己活性化時間）および腐食電位の測定時間(14h)内における電位振動回数 N を求めた。ここで、それぞれ、 T_a は皮膜形成速度に、 T_p は皮膜溶解速度に

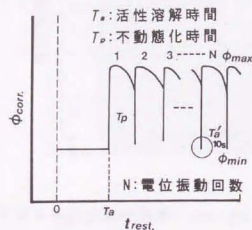


図4. 1. 7 腐食電位の経時変化から求められる電気化学パラメータ

にまた、 N は皮膜形成—皮膜溶解の過程の頻度に関係するパラメータである。

図4. 1. 8に T_a におよぼす硫酸濃度と温度の影響を示す。 T_a は硫酸濃度の増加および温度の上昇とともに減少した。 T_a が皮膜生成速度の逆数に比例するものと考え、硫酸濃度と温度がそれぞれ高いほど不動態皮膜の生成速度が増大し、金属は速やかに不動態化することを意味している。

一方、 T_p におよぼす硫酸濃度と温度の影響を示したのが図4. 1. 9である。 T_p もまた、 T_a と同様に硫酸濃度の増加および温度の上昇にともなって減少した。

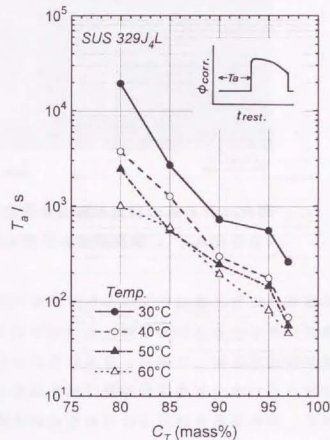


図4. 1. 8 T_a と硫酸濃度との関係

T_p が皮膜溶解速度に比例すると考えると、硫酸濃度の増加および温度の上昇は皮膜の溶解速度を加速することを示唆している。また、図4. 1. 8に14h間当たりの電位振動回数 N におよぼす硫酸濃度と温度の影響を示す。 N は硫酸濃度ならびに温度が高いほど増大しており、皮膜形成—皮膜溶解の一連のプロセスの頻度が増大する。

高濃度硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食が活性溶解のみにより進行していると考え、図4. 1. 2および図4. 1. 3に示したように、硫酸濃度の上昇にともなって腐食速度が減少する事実と T_a の減少とは一見良い対応を示すが、硫酸濃度あるいは温度の上昇にしたがって図4. 1. 10に示すごとく活性溶解を生じる回数（すなわち、電位振動回数 N ）も増加することから後述するごとく、腐食速度との関係では試験時間中における ϕ_{min} および ϕ_{max} でのアノード溶解反応に参与する総電流量をパラメータとして考慮する必要があると考えられる。

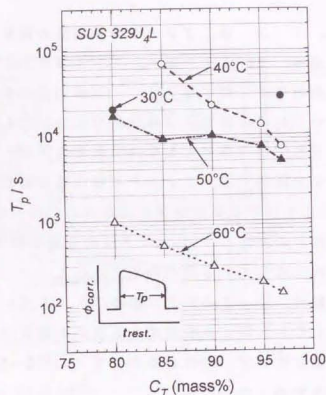


図4. 1. 9 T_p と硫酸濃度との関係

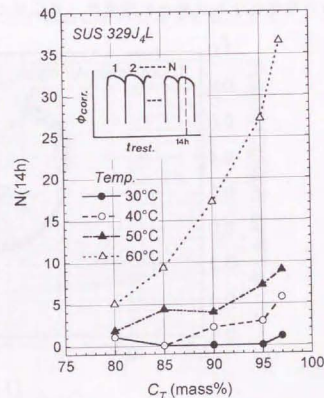


図4. 1. 10 電位振動回数 N と硫酸濃度との関係

4. 1. 3. 3 アノード分極曲線の解析

図4. 1. 11～図4. 1. 13にSUS 329J₄Lについて30～50°Cの80～97%硫酸溶液中におけるアノード分極曲線の測定結果を示す。

いずれの温度および硫酸濃度においても活性態のピーク電流が観察され、続いて電位の上昇とともに不動態化現象を示した。前述した腐食電位の振動現象との関係では、アノード分極曲線で観察される一連の溶解曲線において、 ϕ_{mss} における金属溶解速度は近似的に活性態のピーク電流密度 i_p (不動態化電流密度)に対応し、 ϕ_{mss} における金属溶解速度は不動態保持電流密度 i_b にそれぞれ対応しているものと考えられる。

図4. 1. 14および図4. 1. 15にはそれぞれ、 i_a と $\phi_{mss}=0.2V$ における i_b および i_p は硫酸濃度と温度の影響を示した。 i_a および i_b は硫酸濃度と温度に依存性せず、全ての条件下で $i_a=10\sim50A\cdot m^{-2}$ 、 $i_b=0.07\sim0.3A\cdot m^{-2}$ 程度の大きさであった。

また、図4. 1. 16にはアノード分極曲線の測定結果から求めたSUS 329J₄Lの電気化学的状态を硫酸濃度-電位図として示した。図中で示した ϕ_{corr} 、

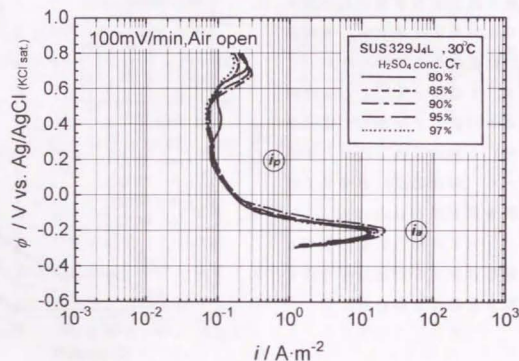


図4. 1. 11 30°CにおけるSUS 329J₄Lのアノード分極曲線
(i_a :不動態化電流密度、 i_b :0.2Vにおける不動態保持電流密度)

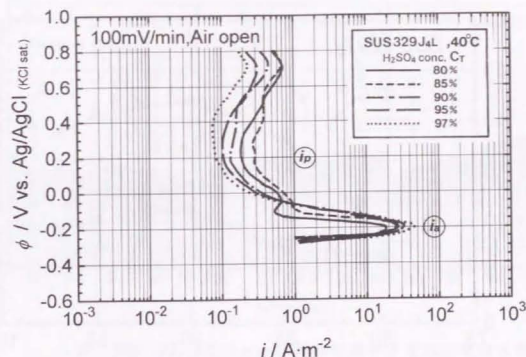


図4. 1. 12 40°CにおけるSUS 329J₄Lのアノード分極曲線
(i_a :不動態化電流密度、 i_b :0.2Vにおける不動態保持電流密度)

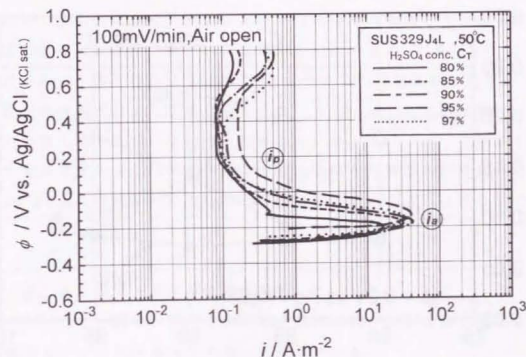


図4. 1. 13 50°CにおけるSUS 329J₄Lのアノード分極曲線
(i_a :不動態化電流密度、 i_b :0.2Vにおける不動態保持電流密度)

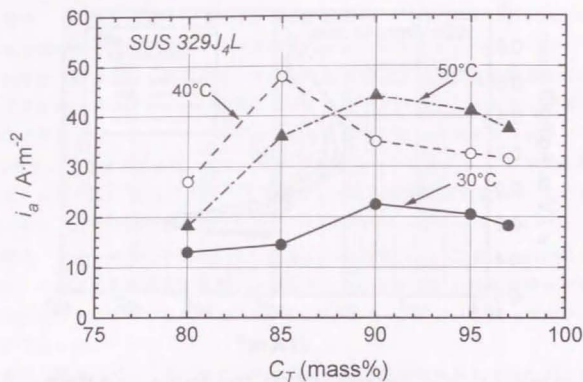


図4. 1. 14 不動態化電流密度 i_a におよぼす硫酸濃度と温度の影響

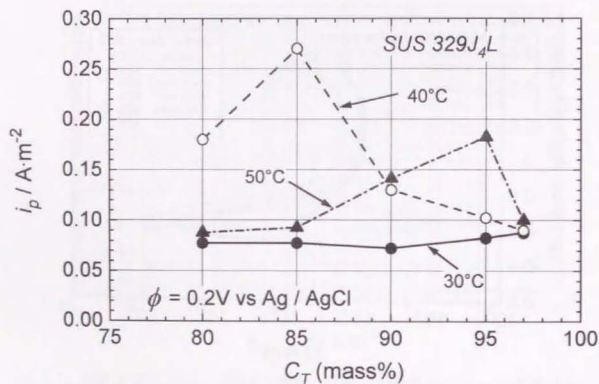


図4. 1. 15 不動態保持電流密度 i_p におよぼす硫酸濃度と温度の影響

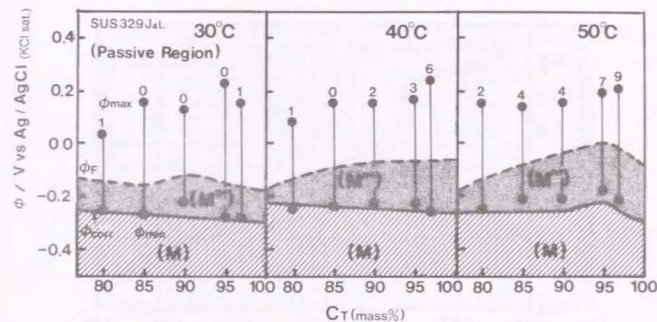


図4. 1. 16 SUS 329J4Lのアノード溶解に関する電気化学的状態と腐食電位の変動 (M):金属安定領域、(M⁺):活性領域)

の実線は腐食電位 (T_a の時間内での腐食電位)、 ϕ_F はアノード電流密度が $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ に対応した電位である (おおよそ、この電位より貴側では不動態状態にあると近似できる)。また、●印は腐食電位の振動で ϕ_{min} と ϕ_{max} (いずれも平均値) に対応し、●印付近に示す数字は14h当たりの電位振動回数である。

いずれの硫酸濃度および温度の場合においても、 ϕ_{min} は活性態ならびに ϕ_{max} は不動態の電位領域にそれぞれ対応している。これより、全金属溶解量は、不動態化電流密度 i_a と ϕ_{min} に停滞している時間との積および不動態保持電流密度 i_p と ϕ_{max} に停滞している時間との積の和によって近似されるものと考えられる。

4. 1. 3. 4 カソード分極曲線の解析

図4. 1. 17～図4. 1. 19に30～50°Cの80～97%硫酸溶液中におけるPt電極のカソード分極曲線を測定した結果を示す。

まず、80%硫酸溶液中においては約 $0.6 \sim 0\text{V}$ 、80%より硫酸濃度が高い場合には約 $0.6 \sim 0.4\text{V}$ の電位範囲で限界電流が観察される。この限界電流は図4. 1. 20に示すごとく、硫酸溶液をAr脱気すると低下した。また、種々の濃度の

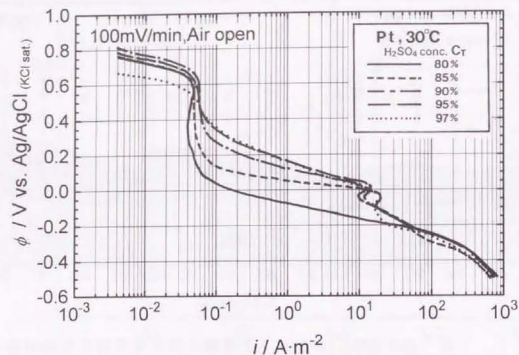


図 4. 1. 17 30°CにおけるPtのカソード分極曲線におよぼす硫酸濃度の影響

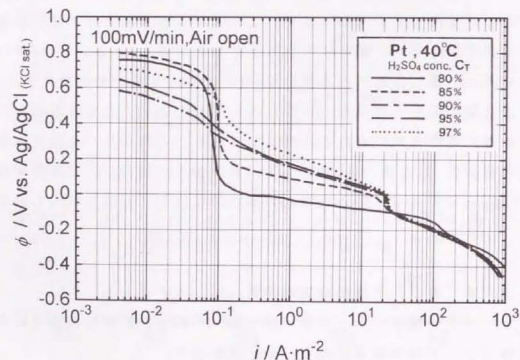


図 4. 1. 18 40°CにおけるPtのカソード分極曲線におよぼす硫酸濃度の影響

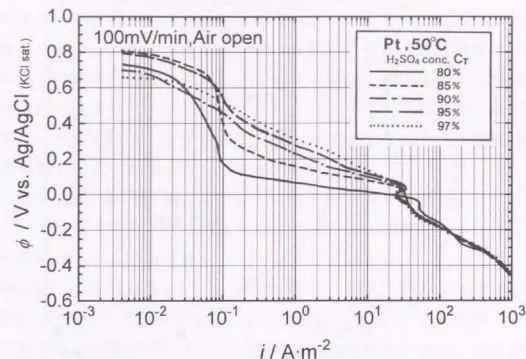


図 4. 1. 19 50°CにおけるPtのカソード分極曲線におよぼす硫酸濃度の影響

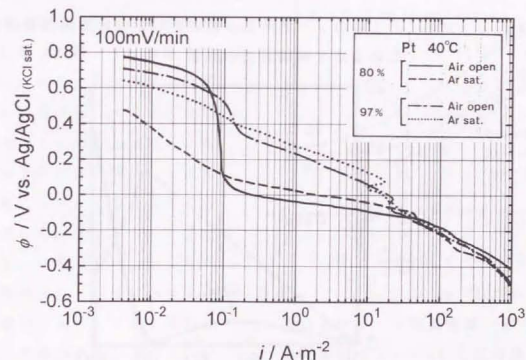


図 4. 1. 20 Ptのカソード分極曲線におよぼすAr脱気の影響 (80%と97%の硫酸濃度における比較)

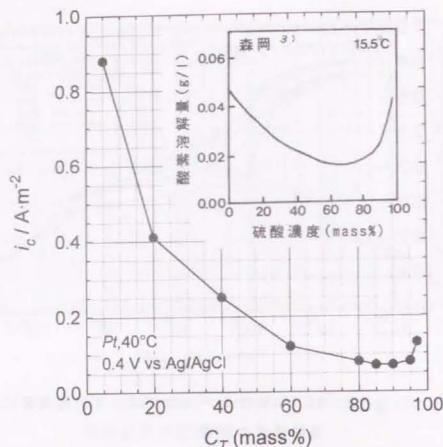


図 4. 1. 21 Pt のカソード分極曲線の 0.4V における限界電流密度
におよぼす硫酸濃度の影響

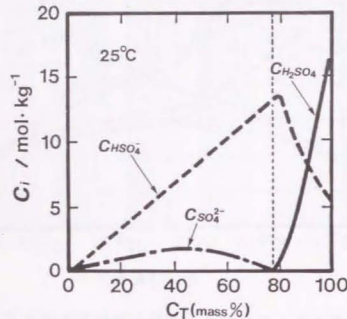


図 4. 1. 22 各種解離物質濃度 (C_i) と硫酸濃度 (C_T) との関係⁴⁾

硫酸溶液中 (5~97mass%) における Pt 電極のカソード分極曲線を測定し、0.4V における限界電流密度を求めた結果を図 4. 1. 21 に示した。限界電流密度は硫酸濃度の増加とともに急激に減少し、約 90% の濃度の硫酸溶液まで極小値を示すが、その後硫酸濃度の上昇とともに限界電流密度は増加する傾向を示した。この挙動は森岡ら³⁾の示した硫酸溶液中における溶存酸素量の硫酸濃度依存性とはほぼ一致している。これらのことから、本限界電流密度は硫酸溶液中の溶存酸素の還元反応に起因するものと考えられる。

一方、図 4. 1. 17~図 4. 1. 19 において硫酸濃度の上昇にともなって約 0.4~0 V の電位領域で別種の還元反応によるものと考えられるカソード電流が観察され、その値は硫酸濃度とともに増加を示した。

T.F.Young⁴⁾ によれば図 4. 1. 22 に示すごとく、解離硫酸濃度は全硫酸濃度が 80% 以上になると急激に減少し、逆に分子状硫酸 (非解離硫酸: $C_{H_2SO_4}$) 濃度が急激に上昇すると報告されている。この分子状硫酸濃度の値を参考にして、分子状硫酸濃度に対して ϕ_{max}

の電位 (0.2V) におけるカソード電流密度 (i_c) をプロットした結果を図 4. 1. 23 に示した。硫酸濃度が 85% 以上ではいずれの温度においても、明らかに分子状硫酸濃度の上昇に依存してカソード電流密度が増加しており、 ϕ_{max} の電位では分子状硫酸に関与した還元反応が起こっているものと考えられる。さらに、図 4. 1. 17~図 4. 1. 19 において 0V より卑な電位領域では、いずれの濃度の硫酸溶液中においても Pt 電極表面より、大量の水素ガスの発生が観察されることから、 ϕ_{min} の電位

においては、カソード反応として水素イオンの還元反応が進行しているもの

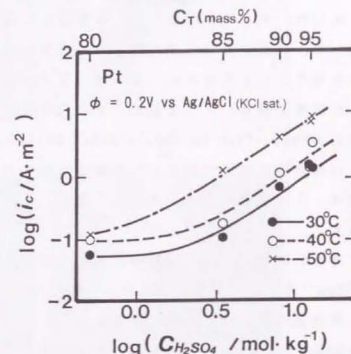


図 4. 1. 23 0.2V vs. Ag/AgCl におけるカソード電流密度と分子状硫酸濃度 ($C_{H_2SO_4}$) との関係

と考えられる。なお、ステンレス鋼表面においてもPt電極表面上と同様に、それぞれの還元反応の過電圧については若干の差異が生じることが予想されるが、その反応過程において本質的な差は生じないものと考えられる。

4. 1. 3. 5 表面反応生成物の解析と還元反応の推定

とくに、 ϕ_{max} における還元反応過程を解析するために表面反応生成物の解析をおこなった。40°Cの95%硫酸溶液中においてSUS329J4Lを浸漬後、 ϕ_{max} の電位、0.2V vs. Ag/AgClにおいて1h間定電位電解し、水洗、乾燥した試料表面のEPMAによる面分析結果を図4. 1. 24に示す。

試料表面上には白色の海面状の付着物が観察されたが、この付着物にはステンレス鋼の金属成分はほとんど含まれておらず、Sの濃化を示す特性X線像が顕著に現れていることが明らかとなった。また図4. 1. 25には、Pt電極を用いてカソード分極曲線を測定したあと、その表面をEPMA分析した結果を示した。Pt上に付着している物質にもSの濃化が確認された。

一方、高濃度硫酸溶液中において腐食反応が進行している過程での反応生成物を明らかにするために、レーザーラマン分光法によりIn-situ分析をおこなった結果を図4. 1. 26に、また表面反応生成物を同定するために別途標準試料の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Sおよび95%硫酸溶液を用いて測定した各標準ラマンスペクトルを図4. 1. 27および図4. 1. 28に示す。さらに、図4. 1. 26の解析結果を表4. 1. 2に示す。

浸漬1h後においては硫酸に起因する以外のラマンシフト（ラマン活性）が 975cm^{-1} のところで観察された。このラマンシフトは表4. 1. 2より完全な一致は見られないが FeSO_4 が最も近い。このことから、1hの浸漬後に検出された 975cm^{-1} のラマンシフトは、Feが関与した金属硫酸塩(MSO_4 :M金属)に帰属したものであると考えた。また、120h浸漬後の試料表面には単体のSによる明瞭なラマンシフトが検出された。このことから、高濃度硫酸溶液中でのステンレス鋼表面には金属硫酸塩および単体Sが反応生成物として生成することが明らかとなった。

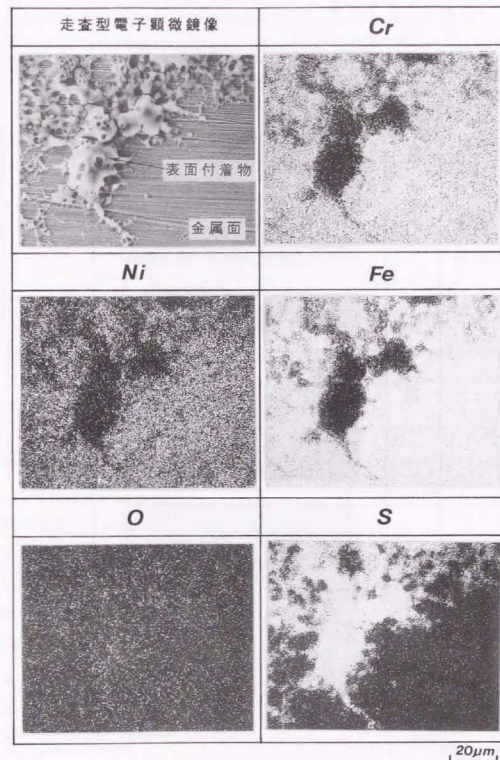


図4. 1. 24 SUS 329J4L表面上の腐食生成物のEPMA分析結果
(0.2V vs. Ag/AgClの電位にて1h間定電位電解後、水洗、乾燥した試料)

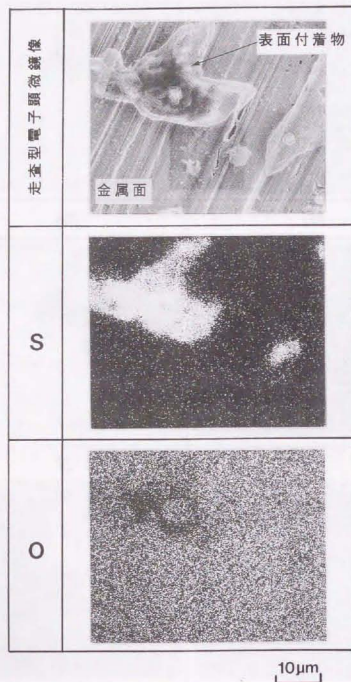


図4. 1. 25 Pt表面上の生成物のEPMA分析結果
(95%硫酸溶液、40°C中にてカソード分極曲線測定後、水洗、乾燥した試料)

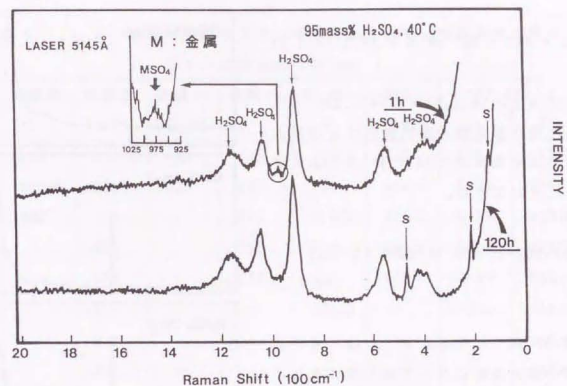
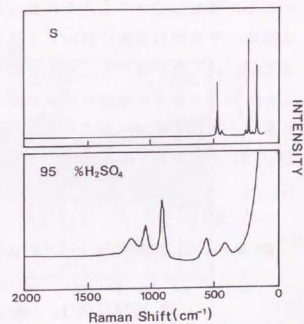
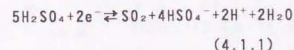


図4. 1. 26 SUS 329J4Lの腐食生成物のラマンスペクトル測定結果
(95%硫酸溶液、40°C中にそれぞれ1h間と120h間浸漬したあとIn-situ測定した)

以上の表面解析結果から、 ϕ_{max} における還元反応として、以下のような反応が考えられる。

分子状硫酸は相当強い酸化力を有しており、(4.1.1)式の反応を起こすことが知られている⁵⁾。

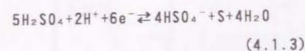


さらにレーザーラマン分析により、金属表面上に単体Sの析出が認められたが、図4. 1. 27 Sおよび95%硫酸の標準ラマンスペクトル

とができる¹¹⁾。



したがって、(4.1.1)式と(4.1.2)式とにより、分子状硫酸の還元反応により単体Sを生成する反応は(4.1.3)式のように表すことができる。



(4.1.3)式で注目されることは、分子状硫酸の還元反応においては単体のSとともに水が生成することである。ところで ϕ_{max} の電位(0.2V)で定電位電解をおこなうと、硫酸溶液の電導度が時間の経過とともに増加してゆくことを確認した。これは、不動態化状態において金属表面上で(4.1.3)式が進行し、水が生成することによって分子状硫酸が解離することに基づく現象であると考えられる。

(4.1.3)式に対応するNernstの式は、

$$\begin{aligned} \phi = \phi^* - \{2.303RT/(6F)\} \cdot \log \{a(\text{HSO}_4^-)^4 \cdot a(\text{H}_2\text{O})^4 \cdot a(\text{S})\} \\ + \{2.303RT/(6F)\} \cdot \log a(\text{H}_2\text{SO}_4)^5 - \{4.606RT/(6F)\} \cdot \text{pH} \quad (4.1.4) \end{aligned}$$

ここで、 ϕ は平衡電位(V vs. SHE)、 ϕ^* は標準電極電位(V vs. SHE)、Rはガス

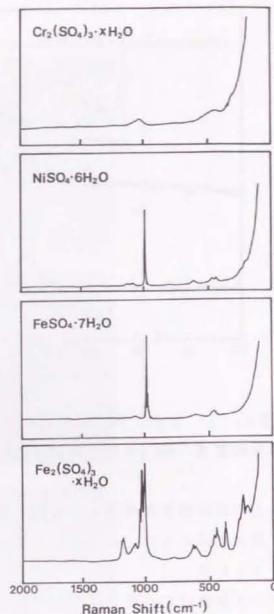


図 4. 1. 28 各種金属硫酸塩の標準ラマンスペクトル

表 4. 1. 2 各種標準物質のラマン活性と SUS 329J4L の表面生成物のラマン活性との比較 (cm⁻¹)

	硫酸鉄 (I)	硫酸鉄 (II)	硫酸クロム λ(III)	硫酸ニッケル λ	単体 S	95% 硫酸	SUS 329J4L	
							1h	120h
*1	460	215	435	438	150○	420	385	150○
2	980●	238	1025	470	185	560×	560×	215○
3	990	375	-	613	215○	915×	915×	420×
4	-	450	-	988	245	1045×	975●	473○
5	-	625	-	1085	438	1160×	1045×	560×
6	-	1015	-	-	473○	-	1160×	915×
7	-	1035	-	-	-	-	-	1045×
8	-	1085	-	-	-	-	-	1160×
9	-	1180	-	-	-	-	-	-

*ラマン活性：低エネルギー側から出現する順番

●：FeSO₄·7H₂O, ○：単体S, ×：95%硫酸

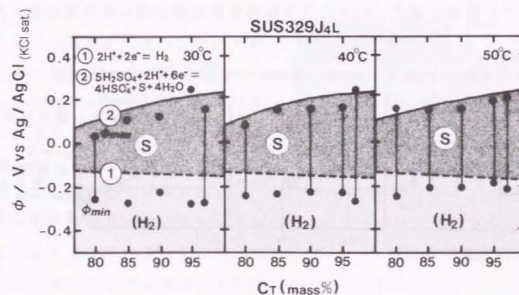


図 4. 1. 29 硫酸濃度－電位図上における SUS 329J4L の腐食電位の振動

定数 ($8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T は絶対温度 (K), F は Faraday 定数 ($96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$) であり, $a(\text{HSO}_4^-)$, $a(\text{H}_2\text{O})$, $a(\text{S})$ および $a(\text{H}_2\text{SO}_4)$ は, それぞれの化学種の活量である。S の活量を 1 とし, 熱力学的解離平衡計算から活量係数を 1 とした $a(\text{HSO}_4^-)$, $a(\text{H}_2\text{O})$ および $a(\text{H}_2\text{SO}_4)$ を算出し, (4.1.4) 式の平衡電位を求めた結果を硫酸濃度-電位図として図 4. 1. 29 にまとめた。図中に同時に ϕ_{min} の電位で生じると推定される $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ の平衡電位の計算結果も示した。

図中には SUS 329J₄L のそれぞれの硫酸濃度において実測した ϕ_{min} と ϕ_{max} の電位を●印で表示した。 ϕ_{min} は, 水素電極反応 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$) の平衡電位よりも卑な電位に位置し, ϕ_{max} は, (4.1.3) 式の平衡電位よりも概ね卑な電位を示しており, 単体の S の生成電位領域にはほぼ一致している。これより, 図 4. 1. 23 に示した ϕ_{max} の電位 (0.2V) におけるカソード電流密度 i_s は, 分子状硫酸の還元反応に関与した電流密度であると考えられる。

4. 1. 3. 6 高濃度硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食反応機構

これまで明らかにしてきた, 腐食電位の振動現象と金属のアノード溶解挙動およびカソード還元挙動との関係を図 4. 1. 30 にまとめた。

高濃度硫酸溶液中において, ステンレス鋼の腐食電位は ϕ_{min} と ϕ_{max} との間で電位を周期的に振動する。この腐食電位振動と金属のアノード溶解挙動との関係を検討した結果, ϕ_{min} の電位は金属の活性溶解が進行する電位域に, ま

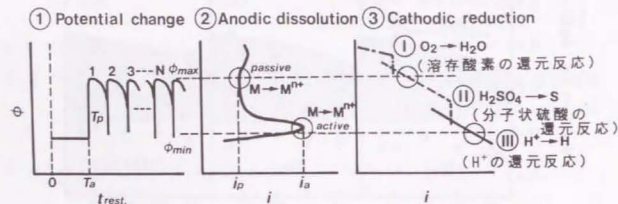


図 4. 1. 30 高濃度硫酸溶液中におけるステンレス鋼の電気化学的挙動 (まとめ)

た ϕ_{max} の電位では金属の不動態溶解が進行する電位域にそれぞれ位置していることが明らかになった。

一方, Pt 電極上におけるカソード還元反応を詳細に検討するとともに, 表面反応生成物を解析した結果, 高濃度硫酸溶液中で生じるカソード還元反応は溶存酸素の還元反応, 分子状硫酸の還元反応および水素イオンの還元反応の 3 種類あり, 腐食電位振動とカソード還元反応との関係を検討した結果, ϕ_{min} の電位では水素イオンおよび ϕ_{max} の電位では分子状硫酸の還元反応がそれぞれ進行していることが明らかになった。

以上の解析結果より, 高濃度硫酸溶液中でのステンレス鋼の電気化学的挙動および反応生成物の解析結果から, 考えられる腐食反応機構モデルを図 4. 1. 31 および図 4. 1. 32 に示す。

(a) 活性状態 (ϕ_{min}) における腐食反応機構 (図 4. 1. 31)

ϕ_{min} における電極反応として, アノード反応は金属の活性溶解反応, カソード還元反応は主として水素イオンの水素ガスへの還元反応が進行する。この場合, 硫酸の粘性が高いため³⁾に溶出した金属イオンは溶液沖合いに拡散しにくく, 金属表面に停滞したまま腐食反応が進行する。活性溶解反応の進行につれて金属イオン濃度が高まり, 金属硫酸塩の溶解度積を越えると金属イオンは飽和析出型金属硫酸塩皮膜を形成し, あたかも不動態皮膜が生成した場合

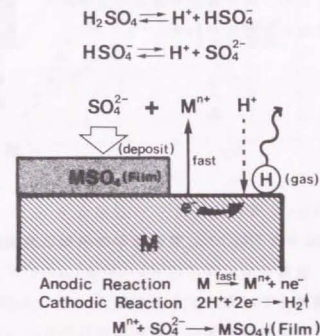


図 4. 1. 31 活性状態 (ϕ_{min}) における腐食反応機構モデル

と同様に腐食電位は貴な電位 (ϕ_{max}) へ移行する。高濃度硫酸溶液中において電極を回転すると腐食電位の ϕ_{min} から ϕ_{max} への移行が観察されなくなるのは, 電極の回転のため溶出した金属イオンが, 電極表面から速やかに逸散す

るために、金属硫酸塩の飽和析出濃度に達しないことによると考えられる。

(b) 不動態状態 (ϕ_{max}) における腐食反応機構 (図4. 1. 32)

ϕ_{max} における電極反応として、アノード反応は、金属硫酸塩皮膜を通しての金属の不動態溶解反応と考えられる。また、カソード反応としては (4.1.3) 式に示したごとく、分子状硫酸から単体のSと水とが生成する還元反応が進行する。このカソード反応で生成した水によって、金属硫酸塩皮膜が徐々に溶解(解離)し、金属はその不動態化能を失い、露出した金属面は ϕ_{min} の電位に移行するとともに前述した同一プロセスを繰り返すことで、腐食電位が周期的に振動するものと考えられる。

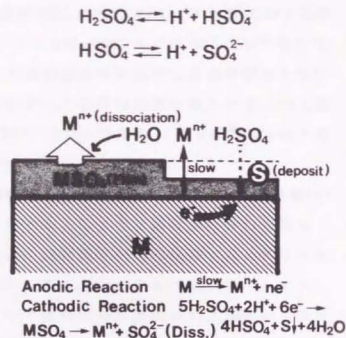


図4. 1. 32 不動態状態 (ϕ_{max}) における腐食反応機構モデル

4. 1. 3. 7 電気化学的挙動と腐食反応量との関係

金属の溶解反応は ϕ_{min} と ϕ_{max} のいずれの電位領域においても進行するが、図4. 1. 6に示したごとく、 ϕ_{min} に停滞している総時間よりも ϕ_{max} に停滞している総時間の方が圧倒的に長い。

今、腐食電位振動が浸漬時間中継続的に起こることを前提にして、 ϕ_{min} における金属溶解量を $P(\phi_{min})$ (活性溶解量) および ϕ_{max} における金属溶解量を $P(\phi_{max})$ (不動態溶解量) とすると、 $P(\phi_{min})$ と $P(\phi_{max})$ はそれぞれ (4.1.5) 式および (4.1.6) 式によって近似的に与えられる。

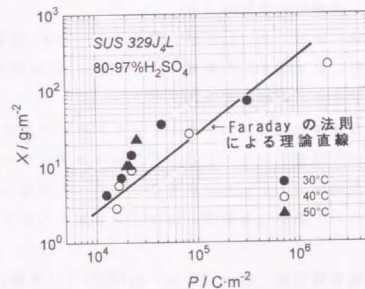
$$P(\phi_{min}) \approx i_a \cdot (T_a + T_a' \cdot N) \quad (4.1.5)$$

$$P(\phi_{max}) \approx i_p \cdot \{t_{rest} - (T_a + T_a' \cdot N)\} \quad (4.1.6) \quad (\text{C} \cdot \text{m}^{-2})$$

ここで、 i_a は不動態化電流密度 ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)、 i_p は不動態保持電流密度 ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)、 T_a は浸漬初期の活性溶解時間 (s)、 T_a' は電位振動時の平均活性溶解時間 (≈ 10 s)、 N は電位振動回数および t_{rest} は浸漬時間 (s) である。したがって、全溶解量 P は (4.1.7) 式で表示される。

$$P = P(\phi_{min}) + P(\phi_{max}) \quad (4.1.7)$$

(4.1.5) ~ (4.1.7) の各式にそれぞれの実測したパラメータを代入して求めた全溶解量 P と実測した腐食反応量 (腐食減量) X との相関性を調べた結果を図4. 1. 33に示す。図において、実線で示す直線は Faraday の法則⁷⁾ から求めた理論値を示している。 P 値



の増加とともに腐食反応量 図4. 1. 33 全溶解量 (P) と腐食反応量 (X) とのはほぼ理論値通りに直線的 関係 (実線は Faraday の法則¹³⁾ による理論直線) に増加し、電気化学的な測定から腐食反応量を推定することができた。また、図4. 1. 34には全溶解量に対する活性溶解量の割合と硫酸濃度との関係を示した。いずれの温度においても、硫酸濃度の低下とともに活性溶解の割合は増加し80% 硫酸溶液中ではその値はほぼ100%に達する。一方硫酸濃度の上昇とともに活性溶解の割合は低下し、97% 硫酸溶液中では活性溶解と不動態溶解の割合はほぼ等しくなる。以上に示したように、高濃度硫酸溶液中におけるステンレス鋼の耐食性を向上するには、活性領域での溶解量の低減のみならず、従来から軽視されていた不動

態域での溶解量の低減についても考慮することが非常に重要であり、不動態を長時間維持しうる合金元素成分のステンレス鋼への添加が重要と考えられる。

4. 1. 4 本項のまとめ

硫酸濃度が80%以上の高濃度硫酸溶液中におけるステンレス鋼の耐食性向上を計る観点から、主として腐食挙動におよぼす硫酸濃度および温度の影響を電気化学的な腐食電位の経時変化、アノード分極挙動およびカソード分極挙動の詳細について検討するとともに、EPM Aおよびレーザーラマン分光法による表面反応生成物の *in-situ* 分析をおこない、腐食電位の振動機構および腐食反応機構について検討した結果、以下に示す新たな知見が得られた。

1) 腐食電位は、約-0.2V vs. Ag/AgCl (活性態) と約 0.2V vs. Ag/AgCl (不動態) との間の電位を周期的に振動するが、カソード反応は前者では水素イオンの還元反応、後者では分子状硫酸から単体のSと水とを生成する還元反応、



がそれぞれ進行し、アノード反応としては前者では金属の活性溶解反応、後者では金属の不動態溶解反応がそれぞれ進行する。

2) 腐食電位の振動は、まず活性態で溶出した金属イオンが飽和析出型金属硫酸塩皮膜となって金属表面を覆い不動態化させるが、不動態状態では、カソー

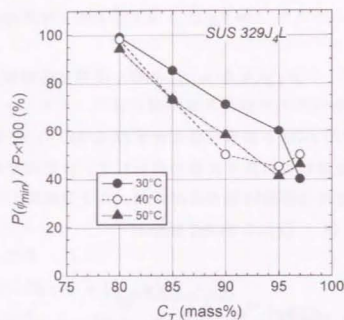


図4. 1. 3.4 全溶解量(P)に対する活性溶解($P(\phi_{mv})$)の割合におよぼす硫酸濃度の影響

ド反応の結果生成する水によって硫酸塩皮膜が徐々に溶解(解離)し、金属が再活性化することによって生ずる。

3) 全金属溶解量は、活性態における不動態化電流密度と活性溶解している合計時間との積および不動態における不動態保持電流密度と不動態溶解している合計時間との積の両者の和として近似することができる。硫酸濃度が高いほど全溶解量に対する活性溶解量の割合は減少し、不動態溶解量の割合が増加する。このため高濃度硫酸溶液中におけるステンレス鋼の耐食性の向上を計るには、活性態域での溶解量を低減させるのみならず、不動態域での溶解量を低減する必要がある。

参 考 文 献

- 1) J.ウェスト 岡本剛、石川達雄、柴田俊夫訳：「電析と腐食」、87(1977)。
- 2) 前田正雄：「電極の化学」、223 [技報堂] (1967)。
- 3) 森岡 進：日本金属学会誌、2,247 (1938)。
- 4) T.F.Young:Record Chem. Prog.,12,81 (1951)。
- 5) 朝倉祝治：電気化学、49 [11] 733 (1981)。
- 6) M.Pourbaix:「Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution s」,545,[Pergamon Press Ltd] (1966)。
- 7) 腐食防食協会編：「材料環境学入門」、270 [丸善] (1993)。

4. 2 濃硫酸環境におけるステンレス鋼の腐食挙動に

およぼすNi量の影響

4. 2. 1 緒言

前項において、硫酸濃度が80%以上の高濃度硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食反応機構を検討し、耐食性の向上には活性態域での金属の溶解量を低減するばかりでなく、従来から注目されていなかった不動態域での金属溶解量をも低減させる必要があることを明らかにした。

一般に、5%硫酸溶液のような非酸化性環境中におけるステンレス鋼の耐食性改善には、鋼中にNiを添加すれば良いことが知られており^{1)~3)}、Alloy20などの高Ni含有ステンレス鋼が適用されている。一方で、硫酸濃度が80%以上の高濃度硫酸溶液中においては、環境の酸化性が強くなることからステンレス鋼中へのNiの添加が耐食性を向上するのに有効であるか否かについては不明な点が多い^{4)~6)}。

本項では、これまでに十分に検討されていなかった濃硫酸中におけるステンレス鋼の腐食挙動におよぼすNi量の影響について、主として電気化学的手法を用いて検討する。また、本項で得られた知見の一部を実際の硫酸プラント用耐食ステンレス鋼の合金設計に応用した例について、第5章第2項で述べる。

4. 2. 2 供試材および実験方法

供試材には、電解鉄に18%のCrと2.5%のMoを添加したステンレス鋼を基本成分として、これにNiをそれぞれ0.4, 8, 16, 24, 32 および40%添加したCr-Ni-Mo系ステンレス鋼7鋼種を用いた。これらはいずれもAr雰囲気中で溶製し(1kg鋼塊)、熱延後、固溶化熱処理(1100°C×1h, W.Q.)を施したあと各種試験に供した。その主な化学組成(mass%)を表4. 2. 1に示す。

試験溶液には、試薬特級の濃硫酸(和光純薬製：純度97%)を用いた。腐食試験および電気化学的試験(腐食電位測定、分極曲線の測定など)は前項と全く同様の方法によって、40.60および80°Cの温度に保持した恒温水槽中でおこなった。

腐食生成物の解析はEPMA、レーザーラマン分光分析およびXPSを用いておこなった。XPSによる分析は以下の方法によった。すなわち、 $3 \times 6 \text{ mm}$ の試験片を 40°C の97%硫酸溶液中に50時間浸漬後、水洗、乾燥後XPS分析装置(島津製作所製:ESCA-750型)により分析した。なお、各元素のXPSスペクトルの測定には励起X線として出力8kV、30mAのMg-K α 線を用いた。

表4. 2. 1 供試材の主な化学組成(mass%)

	[Cr]	[Mo]	[Ni]	Fe
0 Ni	18.73	2.49	0.08	78.67
4 Ni	18.61	2.52	4.21	74.63
8 Ni	18.99	2.54	8.46	69.98
16 Ni	17.52	2.48	16.61	63.36
24 Ni	17.39	2.43	23.53	56.62
32 Ni	17.96	2.56	32.12	47.33
40 Ni	17.48	2.58	39.27	40.64

*基本成分: 0.003C-0.01Si-0.01Mn-0.002P

-0.004S-0.00140

4. 2. 3 実験結果および考察

4. 2. 3. 1 腐食速度のNi量および温度依存性

図4. 2. 1に示したa)図は、市販材料の腐食速度を 80°C の場合について20%と97%の硫酸濃度で比較したものである。20%硫酸溶液中では、鋼中に含有されているNi量の増加とともに腐食速度は減少するが、97%の濃硫酸中の場合には腐食速度に対するNi量の影響が小さく、むしろ高Ni含有鋼の腐食速度が増加する傾向が認められている。しかし、この腐食速度に対するNi量依存性については、市販材料ではそれぞれNi成分以外の合金元素量が同一ではないために、耐食性の劣化がNiの作用のみによるものか否かは明確には判別できない。そこで、Ni量を系統的に変化させた18%Cr-0~40%Ni-2.5%Moステンレス鋼を用いて腐食速度におよぼすNi量の影響を検討した。その結果を図4. 2. 1のb)図に示した。

腐食速度のNi量依存性は、温度によって異なる挙動を示し、 40°C の場合の

腐食速度はNi量の増加とともに減少するのに対し、 60°C では約24%Ni、 80°C では約8%Niまで腐食速度は減少し、その後Ni量の増加にしたがって腐食速度は緩やかに増加した。濃硫酸中では温度の上昇につれて僅ではあるが、ステンレス鋼中へのNi添加は耐食性を劣化させることを検出した。

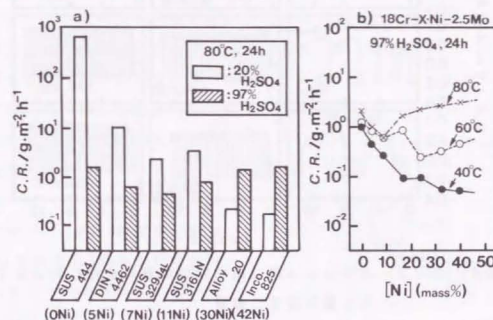


図4. 2. 1 97%硫酸中における腐食速度におよぼす鋼中Ni量の影響

a):硫酸濃度が20%と97%における各種市販材料の腐食速度の比較

b):18Cr-0~40%Ni-2.5%Moステンレス鋼の腐食速度におよぼす温度の影響

4. 2. 3. 2 腐食電位の経時変化

図4. 2. 2に97%硫酸中における18%Cr-2.5%Moステンレス鋼の腐食電位の経時変化におよぼすNi量と温度の影響を示す。0%Niの場合、いずれの温度においても腐食電位は測定期間中単なる電位に停滞しているのに対し、Niを含有したステンレス鋼では単なる電位(以下、 ϕ_{min} と呼ぶ)と貴な電位(以下、 ϕ_{max} と呼ぶ)の間の電位領域で振動し、振動回数は温度が高くなると急激に増加した。ただし、第5. 2項で示す为本実験温度条件よりもさらに高温($>100^\circ\text{C}$)になった場合には、Niを含まないステンレス鋼においても電位振動が観察される。また、図4. 2. 3には、ステンレス鋼を97%硫酸中に浸漬した直後に観察される腐食電位の振動挙動を、 40°C と 80°C の場合について示した。いずれのステンレス鋼とも浸漬直後には腐食電位は ϕ_{min} に停滞しているが、4~16%Ni

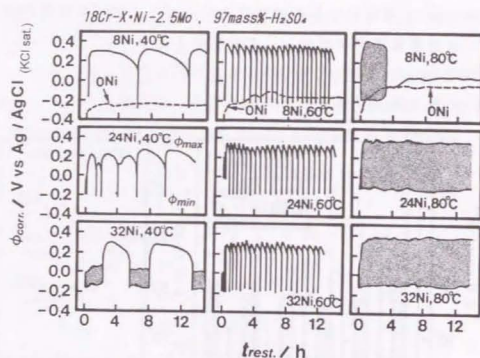


図 4. 2. 2 ステンレス鋼の腐食電位の経時変化におよぼす Ni 量と温度の影響

(97% H₂SO₄中 長時間測定結果)

では浸漬時間の経過によりその後、 ϕ_{max} の電位に遷移した。一方、16%Ni以上のNiを含むステンレス鋼では、 ϕ_{max} に達する前の電位(以下、 ϕ_F と呼ぶ)と ϕ_{min} との間の電位で小刻みな電位振動が生じ、その後 ϕ_{max} の電位に遷移する一連の挙動が観察された。これらの腐食電位の振動現象は、前項で詳細に述べたごとく、基本的には金属表面上における不動態皮膜の形成とその溶解の一連の過程を示していると考えられる。また、後述するごとく電位振動挙動とNi量との関係では、活性態—不動態遷移領域における金属のアノード溶解反応と分子状硫酸の還元反応を考慮する必要がある。

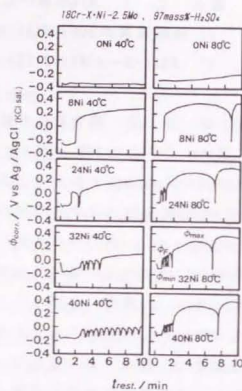


図 4. 2. 3 ϕ_{corr} におよぼす Ni 量と温度の影響

4. 2. 3. 3 アノード溶解挙動の解析

図 4. 2. 4 に 97% 硫酸中における 18Cr-2.5%Mo ステンレス鋼のアノード分極曲線におよぼす Ni 量と温度の影響を示す。

いずれの温度においても、分極の初期には活性溶解のピークが現れ、続いて Ni 量に依存する活性態—不動態遷移領域でのアノード溶解を経て、不動態化状態に移行する一連の過程が観察された。図 4. 2. 5 にはアノード分極曲線および腐食電位の測定から得られた結果を Ni 量—電位図として示した。図 4. 2. 5 において実線と破線との間に囲まれた電位領域でステンレス鋼は活性溶

解し、破線より貴な電位領域においては不動態化状態にある。前述した、金属のアノード溶解と腐食電位(図中●印 ϕ_{min} 、 ϕ_{max} および○印 ϕ_F 、数字はそれぞれ15h当たりの振動回数を示す)の振動現象との関係は、いずれの温度においても、Ni 量が 16%未満のステンレス鋼では腐食電位の振動は金属が活性溶解する電位(ϕ_{min})と不動態溶解する電位(ϕ_{max})との2つの間の電位領域で生じている。一方、Ni を 16% 以上含有するステンレス鋼では上記の ϕ_{min} および ϕ_{max} の電位に加え、 ϕ_{min} と活性態—不動態遷移領域で金属が溶解する電位(ϕ_F)との間の電位領域での振動が加わっている。以上の事実により、濃硫酸中でのステンレス鋼のアノード溶解は ϕ_{min} 、 ϕ_F および ϕ_{max} にそれぞれ対応した3種の金属溶解速度、すなわち、不動態化電流密度 i_a 、活性態—不動態遷移

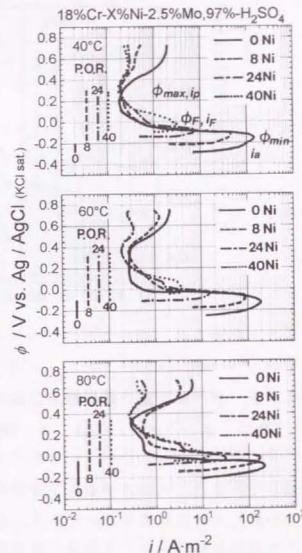


図 4. 2. 4 アノード分極曲線におよぼす Ni 量の影響 (P.O.R.: 腐食電位の振動範囲)

領域におけるアノード電流密度 i_F および不動態保持電流密度 i_P によって特徴づけられるものと考えられる。

図 4. 2. 6 に、アノード分極曲線から得られた i_a , i_F および i_P におよぼす N i 量と温度の影響を示す。

i_a は N i 量の増加とともに減少し、温度の上昇にしたがって増大する。これは希薄な硫酸溶液中における活性溶解現象と同様で、N i の活性溶解抑制作用によるものと考えられる。一方、 i_F は N i 量の増加および温度の上昇とともに

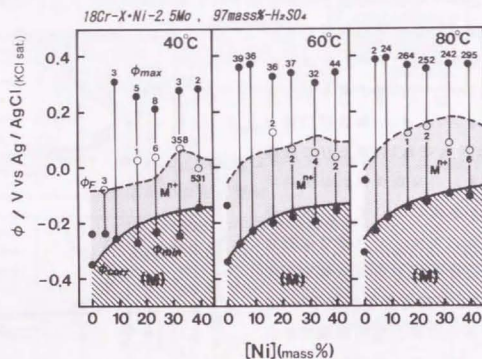


図 4. 2. 5 N i 量—電位図上における各種ステンレス鋼の腐食電位の振動
(●印: ϕ_{min} , ϕ_{max} ○印: ϕ_F (M): 金属安定領域 M⁺⁺: 活性態領域)

増加した。また、 i_P に対する N i 量および温度の影響は非常に小さく約 $0.2 \sim 0.35 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の範囲に落ち着いている。濃硫酸中でのステンレス鋼の金属溶解量を、上記の 3 種のアノード溶解反応速度とこれらの反応に対応した腐食電位に停滞している時間、および腐食電位の振動回数との関数として前項のごとく近似できると考えると、高温度で N i 量の高いステンレス鋼ほど腐食速度が増加するのは、 i_F が N i 量の増加にしたがって増大すること、ならびに腐食電位の

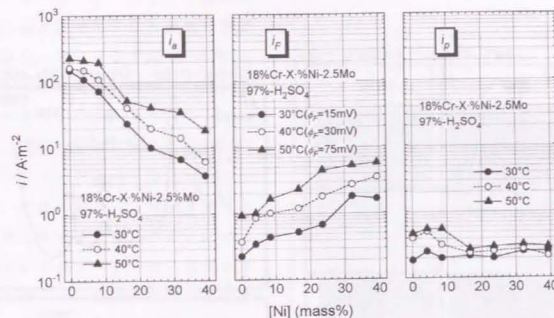


図 4. 2. 6 アノード分極曲線から求めた i_a , i_F および i_P におよぼす N i 量と温度の影響

振動回数が温度の上昇とともに急増するためと考えられる。これが N i の耐食性劣化作用の間接的原因と推定される。

4. 2. 3. 4 表面反応生成物の解析

40°C の 97% 硫酸中にステンレス鋼を 3h 浸漬したのち水洗、乾燥後のステンレス鋼表面の EPMA による面分析結果を図 4. 2. 7 に示す。0%Ni の試料表面には S の存在は確認されなかったが、16%Ni の試料表面上の生成物には S の濃化を示す特性 X 線像が顕著に現れている。

一方、97% の硫酸中において腐食反応が進行している過程での反応生成物を明らかにする目的で、レーザーラマン分光法により *in-situ* 分析をおこなった結果を図 4. 2. 8 に示す。

0%Ni の場合には溶液中に存在する硫酸の結合状態に帰属したラマンシフトのみが検出されたが、16%Ni 含有鋼の試料表面には硫酸のほか単体の S による明瞭なラマンシフトが観察されている。

さらに図 4. 2. 9 には、40°C の 97% 硫酸中に N i 含有量 0%, 16% および 40% の

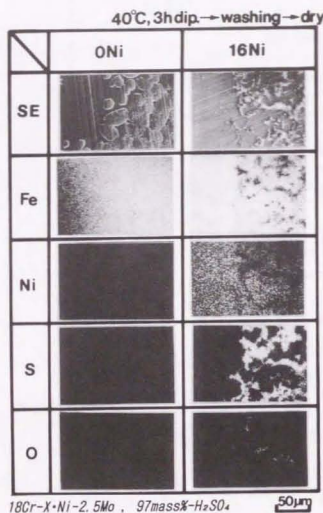


図4. 2. 7 0%Niと16%Niの試料表面のEPMA分析結果
(97%-H₂SO₄, 40°C×3h間浸漬後)

ステンレス鋼を50h浸漬し、水洗・乾燥後、XPSにより表面分析をおこなった結果を示す。いずれのステンレス鋼とも、表面反応生成物中の金属元素は酸化物、水酸化物および硫酸塩として存在しているものと推定されるが、Niの有無による皮膜組成および皮膜上での分子状硫酸の還元反応特性の詳細は今のところ不明である。また、Niを含有するステンレス鋼の試料表面にはレーザーラマン分析結果と同様に単体のSの存在が確認された。

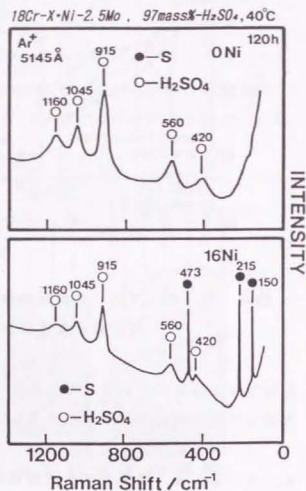
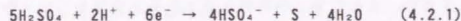


図4. 2. 8 0%Niと16%Niの試料表面のレーザーラマン分析結果
(97%-H₂SO₄, 40°C×120h間浸漬後)

4. 2. 3. 5 カソード還元挙動におよぼすNi量と温度の影響

図4. 2. 10に80°Cの97%硫酸中で測定した、0%Niと24%Niのサイクリックボルタモグラムの示す。0%Niの場合、腐食電位(●印)からアノード方向に電位掃引すると、活性態のピーク電流を経て不動態化現象を示し、次いで0.4Vの電位にてカソード方向に電位を逆掃引すると、往路の電位-電流曲線とはほぼ同じ経路をたどって水素ガスの発生をとまなうカソード還元反応に移行した。一方、24%Niの場合には、0.4Vの電位でカソード方向に電位を逆掃引した場合、往路で観察された不動態の電位域(0.1~0.3V)にNegative Loopが観測された。このNegative Loopは、その観察される電位域から判断すると、前項で示したごとく(4.2.1)式で表される分子状硫酸の還元反応に基づくカソード電流である。



また、0%Niおよび24%Niの両者とも、復路の電位-電流曲線において、約-0.2Vの電位よりも卑な電位域で観察されるカソード反応は水素イオンの水素ガスへの還元反応と考えられる。

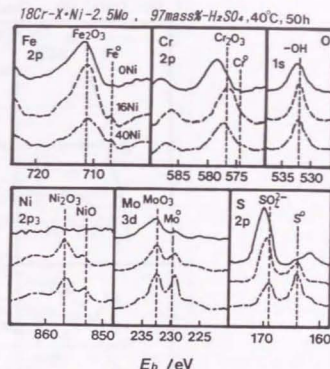


図4. 2. 9 0%Ni, 16%Niおよび40%Niの試料表面のXPS分析結果
(97%-H₂SO₄, 40°C×50h浸漬後)

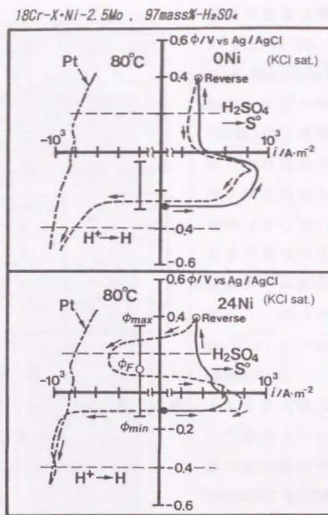


図4. 2. 10 0%Niおよび24%Niの97% H_2SO_4 , 80°C 中におけるサイクリックボルタモグラム(Ptのカソード分極曲線も示してある)

図4. 2. 11には、上記の分子状硫酸の還元反応が進行している0.2Vの電位におけるカソード電流密度および水素イオンの還元反応が生じている-0.4Vの電位におけるカソード電流密度におよぼすNi量と温度の影響を示す。分子状硫酸の還元反応は、0%Niの場合には進行せず、4%Ni以上のNi含有ステンレス鋼で観測されるとともにその反応速度はNi量の増加につれて緩やかに増加した。また、水素イオンの還元反応速度はNi量の増加にともなって上昇した。このことからNiの存在は分子状硫酸および水素イオンの還元反応の過電圧を低下させる作用を有することが確認された。

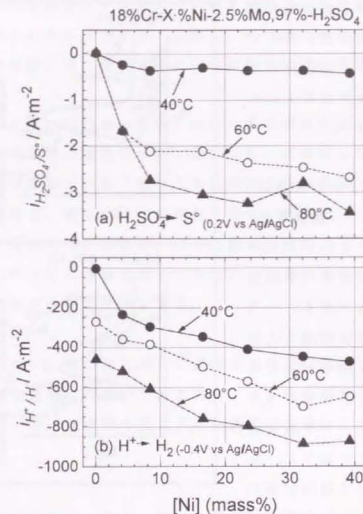


図4. 2. 11 カソード電流密度におよぼすNi量の影響

- (a) 分子状硫酸の還元反応のカソード電流密度
(b) 水素イオンの還元反応のカソード電流密度

4. 2. 3. 6 腐食反応におよぼすNiの影響

以上に示した濃硫酸中におけるステンレス鋼の電気化学的解析および表面反応生成物の解析結果ならびに前項の結果から、腐食反応におよぼすNiの影響を図4. 2. 12のごとく推定した。

(a) 0%Niステンレス鋼の腐食反応

金属の活性溶解反応と水素イオンの還元反応とが平衡する単な電位 ϕ_{me} で腐食反応が進行する。溶出金属イオンは金属表面上で酸化物および硫酸塩の皮

膜を形成するが、分子状硫酸の還元反応の過電圧が充分高いために貴な電位には至らず不動態化しない。したがって、金属表面上には単体のSは生成しない。

(b) 4~40%Ni含有ステンレス鋼の腐食反応

Ni量の増加とともにアノード側では活性溶解反応速度（不動態化電流密度） i_a は低下する。一方、活性態—不動態遷移領域での溶解反応速度 i_F はNi量の増加とともに上昇する。カソード側ではNi量の増加にともない、分子状硫酸の還元反応の過電圧が低下し、反応速度が増加するので浸漬初期に ϕ_{min} の電位で溶出した金属イオンが金属表面上で酸化物および硫酸塩皮膜を形成し、上記の分子状硫酸の還元反応と平衡する電位である ϕ_F あるいは ϕ_{min} に停滞し、金属表面上に単体のSが生成される。腐食電位の振動は、単体のSとともに生成される水が皮膜を溶解することによって生じる。

4. 2. 5 本項のまとめ

40~80°Cの97%硫酸中におけるステンレス鋼の腐食挙動におよぼすNi量と温度の影響について主として電気化学的に検討した結果、Niの耐食性劣化作用について新たな知見を得た。その結果を要約すると以下のごとくである。

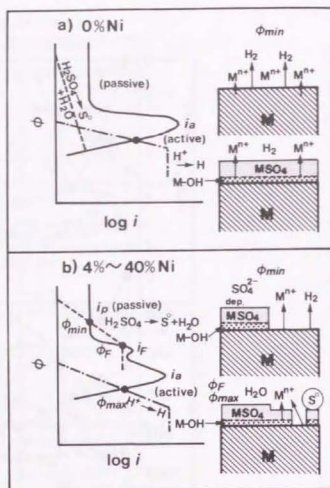


図 4. 2. 12 腐食反応機構におよぼす Ni の影響（モデル図）

a) 0%Niの腐食反応モデル

b) 4~40%Niの腐食反応モデル

1) 97%硫酸中におけるステンレス鋼の腐食速度は、温度が40°Cと低い場合にはNi量の増加とともに減少する。しかし、40°C以上の温度においてはステンレス鋼の腐食速度は、Ni量の増加とともに徐々に増大する。

2) 金属溶解反応は、活性態の電位ではNi量の増加によって減少する金属の溶解反応、また不動態の電位ではNi量にほとんど依存しない $0.2 \sim 0.35 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度の金属溶解反応およびNi量とともに増加する活性態—不動態遷移領域の金属溶解反応である。鋼中にNiが存在すると、腐食電位は活性態の電位と不動態の電位との間の電位を振動し、その回数は温度の上昇とともに急激に増大する。腐食反応が上記の金属溶解反応をたどって進行すると考えると、Niの耐食性劣化作用が定性的に説明できる。

3) Niを含有していないステンレス鋼の腐食電位が振動しないのは、分子状硫酸の還元反応の過電圧が高いためであり、Ni含有ステンレス鋼の腐食電位が振動するのは、分子状硫酸の還元反応の過電圧が低いことに起因している。

参 考 文 献

- 1) 梶野秀夫：防食技術、1,157 (1952)。
- 2) 篠田 肇：防食技術、1,383 (1952)。
- 3) 森岡 進：防食技術、9,320 (1960)。
- 4) J.R.Crum and M.E.Adkins:CORROSION/85,No.299 NACE (1985)
- 5) Sven Sjogren and Ladislav Novak:CORROSION/85,No.300 NACE (1985)。
- 6) N.Sridhar:Materials Performance,March,40 (1988)。
- 7) 根本力男、藤原最仁：防食技術、34,708 (1985)。
- 8) H.Inoue,T.Ogawa and R.Matsushashi: 3rd International Conference on Trends in Welding Research,1-5 June (1992)。
- 9) 松橋 亮、佐藤栄次、伊藤 毅：硫酸と工業、40,187 (1991)。
- 10) 松橋 亮、佐藤栄次、伊藤 毅：第37回腐食防食討論会講演集、D-207,339 (1990)。

第 5 章

本研究成果の工業的応用

5. 1 火力発電所ボイラ煙突用耐食ステンレス鋼の開発

5. 1. 1 緒言

火力発電所ボイラ（以後、火力ボイラと略称する）の付帯設備には、電気集塵機、脱硫装置、煙突などがある。とくに煙突は、大気汚染防止機器および化学プラントなど各種生産設備の補助設備として重要であり、安全性、耐久性および経済性などの諸性能が要求される。ボイラから煙突内に導入される燃焼排ガス中には通常、 SO_2 、 CO_2 、 HCl などの各種腐食性ガスおよび水分が混入しており、露点条件が満足されると、煙突の内面に腐食性の結露凝縮水を生じる。鋼製煙突の場合には、その内面に激しい全面腐食を生じることが経験されている^{1)~4)}。従来から腐食を防止するために無機系および金属系ライニングが煙突内面に施工されているが、鋼製煙突用の吹き付けキャストブル・ライニングの場合では、結露凝縮水によって表層劣化による飛散脱落が生じることから、定期的な補修を要することが多い。一方、金属系ライニング材は主として、**STEN** 鋼（新日鐵社）や **CR** 鋼（住友金属工業社）などの耐硫酸用低合金鋼^{5), 6)} が使用されている。耐硫酸用低合金鋼では、ボイラーの起動・停止の頻度が高い場合や長期間の停止後再びボイラを稼働した場合に、錆片が煙突外に飛散することなどが経験されている⁷⁾。また、第1章および第3章で述べたように、これらの耐硫酸用低合金の腐食速度の絶対値は非常に大きく、耐食材料の範疇を著しく

逸脱するものである。したがって、上記の各種ライニング材の劣化状況に応じて適切なメンテナンス（通常10年毎に更新・補修）が必要となるが、相当の費用と補修期間を要する場合やプラントの操業停止による機会損失を生じる場合も少なくない⁹⁾。著者は、工業材料として耐久性に優れた新しい火力ボイラ煙突用耐食材料を提供する目的で、経済性、加工性、溶接性あるいは工場生産性の観点からステンレス鋼についてその可能性を追求した。具体的には、①実煙突内の腐食環境を把握するとともに腐食現象を整理し、②環境の解析結果に基づく実験室での模擬腐食評価液を考案した。そして、③当該環境中における各種ステンレス鋼の耐食性におよぼす合金元素量の影響を種々検討した。その結果、煙突に適用可能な金属系ライニング材料として煙突用新耐食ステンレス鋼：YUS260（YUS:新日鐵社商標20%Cr-15%Ni-3%Mo-1.5%Cu-0.2%N鋼）を開発するに至った⁹⁾。本項では本研究の工業的な応用の一例としてYUS260の開発に関する研究について述べる。

5. 1. 2 煙突環境の解析と耐食性評価の考え方

近年、重油および石炭を燃料としたボイラの煙突排ガス中の SO_2 および SO_3 の濃度は、排煙脱硫装置の設置などにより、1960～1970年代のそれに比較して低濃度となっており、硫酸露点も100℃近傍と低温度にシフトしてきている。これに対し、排ガスの温度は100℃以上となる場合が多く、定常運転時において硫酸露点腐食が著しく生じる場合はむしろ少ない。すなわち、硫酸露点腐食は主にボイラの起動（発動）・停止時における煙突壁面温度の低い状態（非定常状態）において主として生じるものと推定される。図5. 1. 1

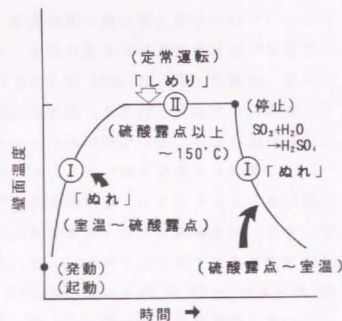


図5. 1. 1 火力ボイラの発動から停止までの煙突内壁(マンホール)の温度の概略

に、火力ボイラの発動から停止までの煙突内壁（マンホール付近）の温度の概要を示す。

ボイラの発動（起動）直後と停止後の「状態Ⅰ」では、定常運転時に燃料中のS化合物が高温で燃焼し生じた SO_3 が、比較的低温の低い煙突や煙道で共存する水分と反応して硫酸を生ずる⁹⁾。この硫酸がその露点以下の温度の金属ライニング材に接触するとその表面に硫酸溶液を生成する。この硫酸については、既に第3章の図3. 1に示したように、 SO_3 濃度と排ガス中の水分量から露点が決まり、壁面温度と排ガス中の水分量から生成する硫酸濃度が推定される⁹⁾。硫酸露点腐食は、金属ライニング上に生成した硫酸によって生ずる全面腐食と理解されている⁹⁾。

著者は、実煙突内の環境を把握する目的で約2～3年間使用した種々の火力ボイラの煙突内壁面に堆積している付着物（以後、煙突内付着物と呼ぶ）を採取し、①ICP発光分析法による定性分析、②X線回折による物質の同定および③種々の湿式定量分析や機器分析による付着物内の水溶性成分の分析をおこなった。表5. 1. 1に煙突内付着物の採取位置、採取物およびその色調をま

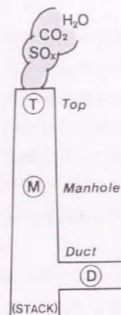
表5. 1. 1 煙突内付着物の採取位置、採取物およびその色調

燃料	記号	採取位置 ^{*1}	ライニング材	採取物	色調
重油	A1	煙道 14m	SS400	錆	茶褐色
	A2	煙道 14m	SS400	煤	黒灰色
	A3	煙突中部170m	無機キャスト ⁹⁾	煤☆	黒色
石炭 LNG 混焼	B1	集煙部	SS400	錆	茶灰色
	B2	集煙部	SS400	灰	黒褐色
	B3	煙道	無機キャスト ⁹⁾	灰☆	灰白色
	B4	煙道	無機キャスト ⁹⁾	灰☆	灰白色
	B5	煙突中部115m	無機キャスト ⁹⁾	灰	灰白色
	B6	煙突中部170m	無機キャスト ⁹⁾	灰	灰色
石炭	C1	煙突中部 60m	?	錆+煤	白褐色
	C2	煙突中部110m	?	錆+煤	白褐色
	C3	煙突中部	?	錆+煤	白褐色

*1:m数は地上高さ

☆:ライニング材混入

表5. 1. 2 採取した煙突内付着物のICP発光分光分析(定性)結果



	(A) Heavy oil						(B) Coal+LNG						(C) Coal					
Sample	A1	A2	A3	mean	B1	B2	B3	B4	B5	B6	mean	C1	C2	C3	mean			
Position	D	D	M	-	T	T	D	D	M	M	-	M	M	M	-			
Color	Brown	Black	Black	-	Gray	Gray	Gray	Gray	Gray	Gray	-	Yellow	Yellow	Yellow	-			
Si	×	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×
Al	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×	×	×
Ca	×	×	×	×	○	△	△	△	△	△	△	△	○	×	×	×	×	×
Mg	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
Mn	△	△	△	△	△	×	△	×	×	×	×	△	△	△	△	△	△	△
Fe	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Na	×	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
K	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
C *	0.65	9.30	18.7	9.55	0.79	0.29	0.70	0.21	0.26	3.50	0.96	?	0.92	2.10	1.51			
S *	3.60	9.10	16.3	9.67	2.30	1.20	4.40	2.70	1.60	9.30	3.58	?	1.80	10.6	6.20			

○: >1%, △: 0.1, 1% ×: <0.1%, * 燃焼法による分析結果 (mass%)

とめた。付着物は、煙突の集煙部(頂部:T)、煙突中部(マンホール:M)および煙道(ダクト:D)などの数ヶ所の内面の金属ライニング材(SS400製)や無機キャスト表面から数グラム程度採取し、めのう乳鉢を用いて粉末状としたのち各種分析をおこなった。

表5. 1. 2に、付着物のICP発光分光分析による各元素の定性分析結果および燃焼法によるCおよびSの定量分析結果を示した。各付着物中には、無機キャスト材やフライアッシュ(灰)の成分であるSi, Mg, Al, Ca, Na, Kなどの他に、煙突の前段階にある付帯設備材料から飛散してきたと推定されるFeがかなりの濃度で検出されている。また、燃焼排気ガスからの未燃カーボンやSも比較的多量に存在していることが判明した。

これらの成分元素がどのような化合物に由来するかを確認する目的で、粉末法によるX線回折により同定をおこなった結果を表5. 1. 3に示した。いずれの付着物においても、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ もしくは Fe_3O_4 が同定されている。また、付着物には多くの場合、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ などの硫酸塩やNaClが含有されていることが検出された。

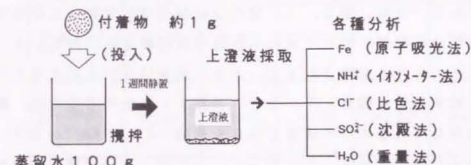
他方、鉄鋼材料の腐食に影響を与えるのは基本的に付着物中に含有されている水溶性の腐食性物質であるとの考えから、上記の煙突内付着物の粉末約1gを

表5. 1. 3 採取した煙突内付着物のX線回折による物質同定結果

燃料		主な同定物質					
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Na_2SO_4	NaCl
重油	A1	○	×	×	○	○	○
	A2	○	×	×	×	×	×
	A3	○	○	○	○	○	×
石炭 LNG	B1	○	○	×	×	○	×
	B2	○	○	×	×	×	×
	B3	○	○	○	○	○	○
	B4	×	○	○	○	×	○
	B5	×	○	○	×	×	○
	B6	○	○	○	×	○	○
石炭	C1	○	○	×	○	×	×
	C2	○	○	○	○	×	×
	C3	○	○	○	×	×	○

○: 存在確実、×: 存在しないもしくは存在不確実

*無機ライニング材の成分である $\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgOは省略。



付着物中に含まれている各水溶性物質の割合 (mass%)

	(A) 重油						(B) 石炭 / LNG						(C) 石炭			
物質	A1	A2	A3	平均	B1	B2	B3	B4	B5	B6	平均	C1	C2	C3	平均	
Total Fe	0.173	0.027	0.004	0.068	0.002	0.003	0.160	0.123	0.070	0.003	0.060	0.003	0.012	0.011	0.009	
NH_4^+	1.053	0.354	4.821	2.076	0.058	0.068	1.185	0.809	0.207	0.090	0.370	?	0.252	0.440	0.346	
Cl^-	0.022	0.015	0.056	0.031	0.080	0.057	0.002	0.001	0.003	0.007	0.025	?	0.047	0.067	0.057	
SO_4^{2-}	1.288	9.365	11.238	7.497	2.446	0.144	9.453	7.034	3.758	4.778	5.022	?	3.332	25.190	14.261	
H_2O	7.130	10.640	7.640	8.470	13.480	10.070	4.300	4.110	1.700	7.540	6.667	?	10.950	4.750	7.850	
その他*	1.345	24.420	11.678	12.481	15.104	0.056	1.853	1.282	1.377	3.779	3.509	0.317	1.832	10.815	4.322	
総量	11.011	45.421	35.437	30.623	31.170	10.398	16.953	13.159	7.115	16.197	15.833	?	16.425	41.274	26.845	

* $[\text{Na}^+]+[\text{Ca}^{2+}]+[\text{Mg}^{2+}]$

図5. 1. 2 煙突内付着物中の水溶性成分の定量分析結果

蒸留水100g中に投入し、マグネチックスターラーにて十分に攪拌後、約1週間静置したのち、上澄液中に存在するTotal-Fe、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} および Na^+ を定量分析した結果を図5. 1. 2に示す。ここで、Total-Feは原子吸光法、 NH_4^+ はイオンメーター法、 Cl^- は比色法および SO_4^{2-} は BaSO_4 沈殿法によりそれぞれ定量分析をおこなったものである。また別途、付着物を約400°Cに加熱し、付着物中に含有される付着水、配位水および結合水などの構造水を完全に蒸発させたのち、その前後の重量差から付着物中に含有される H_2O の量を求めた（この場合、 H_2O 以外の物質は蒸発や熱分解しないと仮定した）。これより、付着物中に含有されている水溶性物質のうちとくに、金属の腐食に影響を与える SO_4^{2-} 、 Cl^- およびFeについて観ると、いずれの場合にも多量の SO_4^{2-} が存在するとともに10～800ppm程度の Cl^- および20～1700ppm程度のFeが水溶性物質として煙突内付着物中に存在していることが確認された。ここで検出されたTotal-Fe濃度は Fe^{2+} 濃度と Fe^{3+} 濃度の総和であるが、煙突内の温度の上昇や過剰空気中の酸素など酸化力によって Fe^{2+} はほとんど Fe^{3+} の状態で存在しているものと考えられる。なお、図5. 1. 2の分析結果は付着物中に存在する全ての水溶性物質の分析結果ではなく真の水溶性物質の総量は、図5. 1. 2の結果よりも若干多いものと推定されるが、大きな差異はないものと考えられる。

以上の解析結果から、図5. 1. 1の「状態Ⅰ」における環境は、第3章でも述べた通り単なる硫酸のみの環境ではなく硫酸に Cl^- や Fe^{3+} が共存した「ぬれ」環境であると推定される。したがって、「状態Ⅰ」の環境中での耐食性材料の選定には、 Cl^- と Fe^{3+} とが共存する硫酸溶液中における耐食性を検討することが妥当であると考えられる。従来の耐硫酸用低合金鋼は、試験溶液として硫酸単独の溶液を用いて開発されたものであるがこれは定性的には Cl^- や Fe^{3+} が低合金鋼の耐食性にほとんど影響しないためと考えられる。しかしながら、実際の環境中には Cl^- や Fe^{3+} が共存しており、ステンレス鋼の耐食性はこれらのイオンの影響を大きく受ける。第3章は、この「状態Ⅰ」におけるステンレス鋼の全面腐食挙動について種々検討したものである。

火力ボイラが定常的に稼働している場合には、煙突内壁面の表面温度は高温（～150°C）に保持されている（図5. 1. 1の「状態Ⅱ」）。この場合、前述した金属ライニング上の結露硫酸溶液中の水分の蒸発が促進されることによっ

て、硫酸、 Cl^- 、 Fe^{3+} および金属硫酸塩などは高濃度化し、排ガスから飛散してくる未燃カーボン、フライアッシュなどの不揮発性物質とともに金属ライニング上に残存濃縮、固着した「しめり」環境になるものと考えられる。このため、金属ライニング材がステンレス鋼の場合、これらが濃縮、固着した湿った付着物とライニング材とのすきま部では薄い液膜条件下で Cl^- の作用による局部腐食を誘発する可能性が考えられる。上記の考え方を前提に「状態Ⅱ」の腐食環境は付着水、配位水および結合水などの構造水までもが蒸発する温度域に達しないことから、図5. 1. 2の煙突内付着物の分析結果から得られた H_2O 量に水溶性物質の全てが溶解している「しめり」環境であると推定した。

表5. 1. 4 各煙突内付着物の水溶性物質の構造水中における濃度

付着物中に含まれている水分に水溶性成分が全て溶解していると仮定した場合の各物質の換算濃度の平均値（mass %）

Thermal Power Plant	Cl^-	Fe^{3+}	NH_4^+	H_2O	SO_4^{2-}
(A) Heavy Oil	0.102	0.221	6.78	27.66	24.48
(B) Coal LNG	0.157	0.379	2.33	43.35	29.08
(C) Coal	0.213	0.033	1.29	29.24	53.08

表5. 1. 4に、付着物中の構造水に水溶性物質が全て溶解していると仮定した場合の各物質の換算濃度（各付着物の採取位置における平均値）を各燃料別に示した。 Cl^- 濃度については、重油専焼（A）、石炭／LNG混焼（B）および石炭専焼（C）の順に濃度が高くなっており、この順に環境の腐食性が増加することが予測される。

以上の煙突内付着物の化学分析結果および煙突内温度条件ならびに金属ライ

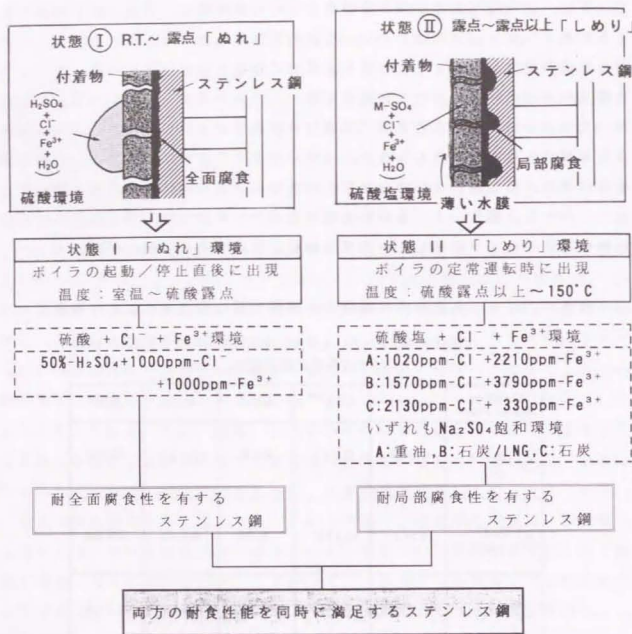


図5. 1. 3 想定される煙突内の腐食現象と煙突用ステンレス鋼開発の考え方

ニング材の腐食現象の推定からステンレス鋼の耐食性評価には図5. 1. 3に示すように、

①低温の結露硫酸溶液が生成すると予測される火力ボイラの発動直後と停止後の「状態Ⅰ—ぬれ」では、硫酸と Cl^- と Fe^{3+} とが共存した腐食試験溶液中での各種材料の「耐全面腐食性」を評価するのが妥当である。

②高温の結露硫酸溶液中の水分が蒸発する火力ボイラの定常運転時の「状態

Ⅱ—しめり」では、硫酸塩(Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)を基本とし、これに Cl^- と Fe^{3+} とを共存させた腐食試験溶液中での各種材料の「耐局部腐食性」を評価するのが重要である。

と考えられる。したがって、ステンレス鋼の耐食性を評価するには上記2種の耐食性能(耐全面腐食性と耐局部腐食性)の観点からの検討が重要と考えられる。このうち、①に示したステンレス鋼の耐全面腐食性については、第3章でその詳細を述べた通りである。本項では、②の環境をシミュレートした模擬腐食環境中における種々のステンレス鋼の耐局部腐食性について検討し、第3章で得られた知見と合わせて煙突用耐食ステンレス鋼の合金開発をおこなった結果について述べる。

5. 1. 3 供試材および実験方法

5. 1. 3. 1 供試材

供試材には、第3章表3. 1で示した低合金鋼No.1(STEN-1)および各種の市販ステンレス鋼の15鋼種を用いた。また別途、耐局部腐食性におよぼす合金元素量の影響を明確にする目的で、電解鉄にCrを11～34%, Niを0～24%, Moを0～3.5%, Cuを0～4%およびNを0～0.3%をそれぞれ単相関的(中心成分:18%Cr-8%Ni-2.5%Mo-1%Cu-0.15%N)に添加した実験室にて溶製したステンレス鋼18鋼種を用いた。

5. 1. 3. 2 局部腐食試験

①局部腐食試験液の調製

局部腐食試験に用いた腐食液は次の手順で調製した。すなわち、表5. 1. 4の計算結果に基づいて、 Cl^- 、 Fe^{3+} はそれぞれ NaCl および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の試薬で、また、 NH_4^+ は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の試薬で、さらに SO_4^{2-} には Na_2SO_4 の試薬で所定の成分値になるように調合し、蒸留水に溶解させた。表5. 1. 5に表5. 1. 4の液組成になるように計算した(SO_4^{2-} 濃度は除く)各種試薬の調合量を示した。この場合 SO_4^{2-} 濃度については計算結果からも明らかなく、非常に濃度が高いために実質的に表5. 1. 4で示した SO_4^{2-} 濃度には達しない。したがって、できるだけその SO_4^{2-} 濃度条件に近づけるために Na_2SO_4 を飽和させた。局

部腐食試験に用いた腐食液は重油腐食液（以後、A液と呼ぶ）、石炭／LNG腐食液（以後B液と呼ぶ）および石炭腐食液（以後C液と呼ぶ）の3種についてそれぞれ以下の方法で調製をおこなった。

まず、60℃に保温した蒸留水に試薬特級のNaCl、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を完全に溶解させ、次いで Na_2SO_4 を飽和させたのち、この溶液を常温に冷却し、その上澄液を局部腐食試験溶液（以後、局部腐食試験液と呼ぶ）として用いた。なお、pHについては濃硫酸を用いて調製をおこなった。

表5. 1. 5 各種局部腐食液の試薬調合量(g)

	pH	H_2O	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NaCl	Na_2SO_4
①重油	1.28	276.61	7.90	248.71	1.69	飽和
②石炭 LNG	0.61	433.51	13.57	85.63	2.59	飽和
③石炭	1.31	292.41	1.12	47.32	3.51	飽和

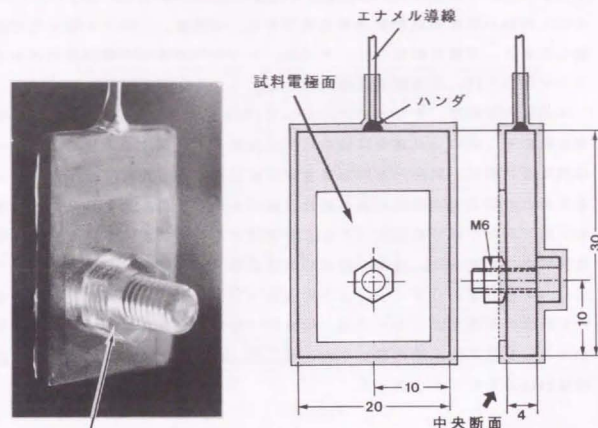
*pHは97%- H_2SO_4 で調製

②電気化学的測定^{10)~12)}

各種ステンレス鋼の耐局部腐食性を評価する目的で、局部腐食試験液中におけるすきま腐食の再不動化電位 $E_{sp}^{10),11)}$ を電気化学的な往復アノード分極法により測定した。試料電極は、中心付近に6mmの穴を持つ20×30×4mmの試験片の片面をエメリー#320番まで湿式研磨し、その後、穴部にポリカーボネイト樹脂製のボルト・ナットを取り付け、金属面とポリカーボネイト樹脂との間にすきま部を設けた。次いで、試料の電極面積2.72cm²を残して外周部をシリコン樹脂シーラ剤（信越化学社製：KE-45RTV）で被覆し、一昼夜空气中で乾燥したのち電気化学的測定に供した。図5. 1. 4に、試料電極の外観および形状を示す。

電気化学的測定は、まず局部腐食試験液を満たした水冷却管付き電気化学測

定用セル内に試料電極を浸漬し、外部ヒーターにより沸点（約120℃）まで加熱後、試料電極の自然浸漬電位 $E_{sp}^{12)}$ を1h間測定した。続いてポテンシオスタ



ポリカーボネイト樹脂製ボルト・ナット

網かけ部: シリコン樹脂シーラ剤

図5. 1. 4 電気化学測定用電極（試料電極）の外観および寸法

ット（東方技研製：MODEL-2000）を用いて、試料電極が示している E_{sp} からアノード方向に20mV・min⁻¹の電位掃引速度で分極をおこなった。試料電極に流れるアノード電流密度が10mA・cm⁻²に達した電位において、10min間定電位電解をおこなったあと、電位掃引方向を逆転させ、試料電極に流れるアノード電流密度が零となる電位をすきま腐食の再不動化電位 E_R として求めた。

以上の測定により求めた各種ステンレス鋼の E_{sp} と E_R との比較から、局部腐食が自然に生起するか否かの判定をおこなった。すなわち、 $E_{sp} \geq E_R$ の場合は、局部腐食は自然に生起する可能性が大きく、 $E_{sp} < E_R$ の場合には、局部腐食は自然に生起しない¹¹⁾ものと判断した。

③ 浸漬法による局部腐食試験^{1,2)}

4×50²mmの寸法の試験片を板材より切り出し、中心に6⁴mmの穴を設けたあとに#320番の研磨紙を用いて試験片の全面を湿式研磨した。次いで、アセトン中にて約5min超音波脱脂洗浄をおこない、乾燥後、ノギスを用いて寸法を測定したあと、重量を測定した。その後、ポリカーボネイト樹脂製のボルト・ナットを取り付け、局部腐食試験に供した。

局部腐食試験は、オイルバスを用いて120±5⁵°Cに保持された水冷却管付き腐食試験用セル内の局部腐食試験液に腐食試験片を浸漬する方法でおこなった。局部腐食試験は、試験片を局部腐食試験液に浸漬する前に、ボルト・ナットと金属面との間のすきま部に局部腐食試験液を十分に浸み込ませたあと、ボルトを手動でかたく締めたのち(トルク管理はとくにおこなっていない)、局部腐食試験液に浸漬した。所定の浸漬時間経過後、直ちに試験片をセル内から取り出し、水洗しなからガーゼおよび真鍮製ブラシを用いて試験片表面に附着している腐食生成物を除去し、脱脂、乾燥後、重量測定をおこない腐食速度を算出するとともに腐食形態の観察をおこなった。なお、比液量は40cc/cm³、浸漬時間は240hの条件でおこなった。

5. 1. 4 実験結果および考察

5. 1. 4. 1 電気化学的試験結果

(a)各種ステンレス鋼の往復アノード分極挙動

前述した実態突内の付着物の解析結果を基に調製した局部腐食試験溶液中における種々のステンレス鋼の E_n を、電気化学的な往復アノード分極法により検討した。図5. 1. 5に一例として、No.3(SUS316L)およびNo.10(YUS270)ステンレス鋼のA液(重油)とC液(石炭)中における往復アノード分極曲線の測定結果を示す。A液およびC液中ではNo.3(SUS 316L)ステンレス鋼の E_n はいずれも E_{sp} より卑な電位を示し、自然浸漬状態において局部腐食が生起すると判断される。一方、No.10(YUS270)ステンレス鋼の E_n はいずれの局部試験溶液中においても E_{sp} より貴な電位を示しており、自然浸漬状態では局部腐食は生起しないものと考えられる¹⁰⁾。これらは、局部腐食液中における Cl^- 濃度、 Fe^{3+} 濃度およびステンレス鋼中の合金元素濃度の相違に起因した挙動である。

硫酸塩を少量に含んだ局部腐食試験溶液中においても、一般の Cl^- 環境と同様に E_n を用いてステンレス鋼の耐局部腐食性を評価できると考えられるが、本環境で測定された E_n の値は通常の塩化物イオン環境に比較して非常に貴な電位を示している。これは、 SO_4^{2-} による作用と考えられる。

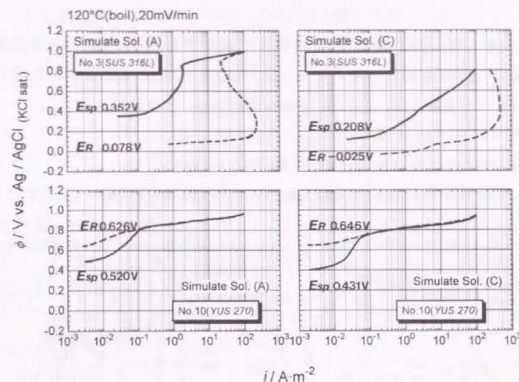


図5. 1. 5 No.3(SUS316L)およびNo.10(YUS270)ステンレス鋼のA液(重油)およびC液(石炭)中における往復アノード分極曲線と E_{sp} および E_n の値

(b)耐局部腐食性におよぼす合金元素量の影響

次に、各種局部腐食試験液中におけるステンレス鋼の耐局部腐食性におよぼす鋼中Cr量、Ni量、Mo量、Cu量およびN量などの合金元素量の影響を明確にするために、実験室溶製鋼(No.16~No.33)を用いて E_n を測定した結果を図5. 1. 6に示す。

ステンレス鋼中に含有される、Cr量、Ni量およびMo量の増加とともに E_n は貴な電位となり、局部腐食が生起しにくくなる。また、 E_n におよぼすCu量およびN量の影響は他の合金元素量の影響と比較して、さほど顕著に現れていない。さらに、局部腐食試験液中の Cl^- 濃度が高いほど E_n は卑な電位となり、局部腐食は生起しやすくなる。

以上の実験結果から、 E_R の合金元素量依存性および Cl^- 濃度依存性が次式の関数型で近似されるものと仮定した。

$$E_R = A' + B_{Cr} \cdot LI + C' \cdot \log C(Cl^-) \quad (5.1.1)$$

ここで、 A' 、 B_{Cr} および C' は定数および係数であり、 $C(Cl^-)$ は局部腐食試験液中の Cl^- 濃度(ppm)である。また、 LI は(5.1.2)式で定義される耐局部腐食性指標(LI :Localized Corrosion Resistance Index)である。

$$LI = [Cr] + (B_{Ni}/B_{Cr}) \cdot [Ni] + (B_{Mo}/B_{Cr}) \cdot [Mo] + (B_{Cu}/B_{Cr}) \cdot [Cu] + (B_N/B_{Cr}) \cdot [N] \quad (5.1.2)$$

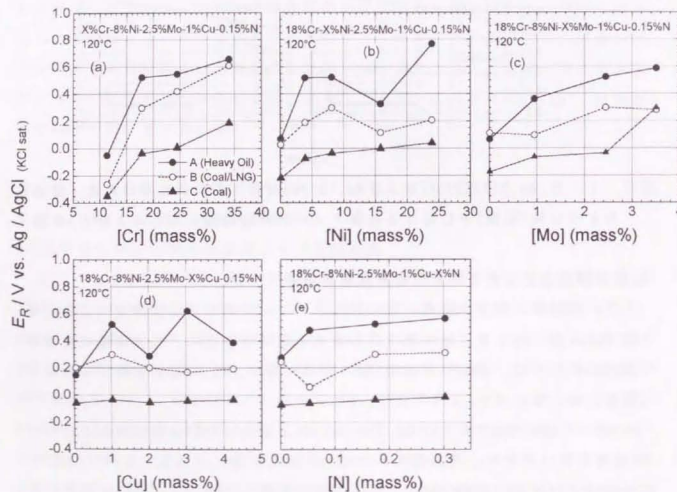


図5. 1. 6 各種局部腐食液中における E_R におよぼす合金元素濃度の影響
(a)Cr量、(b)Ni量、(c)Mo量、(d)Cu量および(e)N量の影響)

$[Cr]$ 、 $[Ni]$ 、 $[Mo]$ 、 $[Cu]$ および $[N]$ はステンレス鋼中に含まれている合金元素量(mass%)であり、 B_{Ni} 、 B_{Mo} 、 B_{Cu} および B_N は係数である。(5.1.1)式および(5.1.2)式の関係を統計的な多重回帰分析によって求めた結果、

$$LI = [Cr] + 0.4[Ni] + 2.7[Mo] + [Cu] + 18.7[N] \quad (5.1.3)$$

$$E_R/mV \text{ vs. } Ag/AgCl = 3494 + 25 \cdot LI - 1297 \cdot \log C(Cl^-) \quad (5.1.4)$$

$$R^2 = 0.74981 C(Cl^-)(ppm)$$

が得られた。図5. 1. 7に各種ステンレス鋼の各種局部腐食試験液中における E_R および E_{sp} を LI に対してプロットした結果を示した。

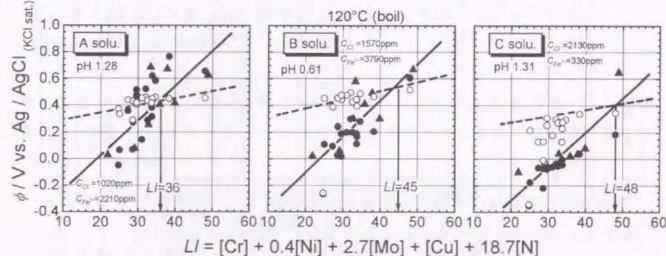


図5. 1. 7 各種ステンレス鋼の E_R および E_{sp} の LI によるプロット
(●印および○印:実験室溶製鋼の E_R および E_{sp} 、▲:市販鋼の E_R)

いずれの局部腐食試験液中においても、 E_R は LI の増加とともに貴方向に移動している。一方、 E_{sp} の LI 依存性は非常に小さい。 E_R と E_{sp} との交点の LI 値は、自然浸漬状態では局部腐食が生じない限界の LI 値を示している。その結果、それぞれA液(重油)では LI 値 ≥ 36 、B液(石炭/LNG)では LI 値 ≥ 45 およびC液(石炭)では LI 値 ≥ 48 の値を有するステンレス鋼が、局部腐食を生じない耐局部腐食性が高い材料と判断される。また、図5. 1.

7から明らかなごとく、 E_{sp} はステンレス鋼が不動態化している場合、 L/I 値にはあまり依存しないが、局部腐食試験液中に含まれる Fe^{3+} 濃度によってほぼ決まっている。局部腐食試験液中における各種ステンレス鋼の E_{sp} の平均値と Fe^{3+} 濃度との関係を求めた結果、(5.1.5)式が得られた。

$$E_{sp}/mV \text{ vs. } Ag/AgCl = -77 + 152 \cdot \log C(Fe^{3+}) \quad (5.1.5)$$

$$C(Fe^{3+})(ppm)$$

局部腐食が生起しない条件は $E_R \geq E_{sp}$ であることから、(5.1.4)と(5.1.5)式の両辺を等しいとして各式を整理すると、局部腐食が自然浸漬状態で生起するか否かを示す限界 L/I 値と Cl^- 濃度および Fe^{3+} 濃度との関係が得られる。

$$\log C(Fe^{3+}) = 23.5 + 0.164 \cdot L/I - 8.531 \cdot \log C(Cl^-) \quad (5.1.6)$$

$$C(Fe^{3+}), C(Cl^-)(ppm)$$

図5. 1. 8に(5.1.6)式を基に作成した Fe^{3+} 濃度- Cl^- 濃度図上における等 L/I 線と各種局部腐食液の位置を示す。このように環境中の Fe^{3+} 濃度と Cl^- 濃

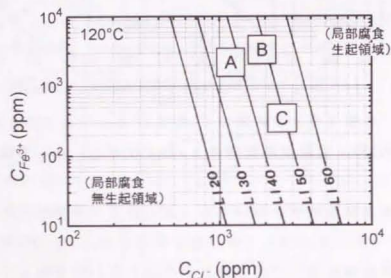


図5. 1. 8 $C(Fe^{3+})-C(Cl^-)$ 図における等限界 L/I 線と各種局部腐食試験液の位置 (A: 重油, B: 石炭/LNG, C: 石炭)

度が明らかになると、局部腐食が生起しないと判断されるステンレス鋼の限界 L/I 値を推定することが可能である。

5. 1. 4. 2 浸漬腐食試験結果

各種局部腐食試験液中における各種ステンレス鋼の腐食速度および腐食形態の観察結果を表5. 1. 6にまた腐食速度を L/I 値に対してプロットした結果を図5. 1. 9にそれぞれ示した。

表5. 1. 6 各種局部腐食試験液中におけるステンレス鋼の腐食速度および腐食形態観察結果

No	鋼種名*	L/I**	A 重油		B 石炭/LNG		C 石炭	
			C.R.	M	C.R.	M	C.R.	M
1	STEN-1	0.34	453.752	G	452.361	G	449.623	G
2	SUS 304	21.92	0.472	L	2.163	G	0.807	G
3	SUS 316L	29.08	0.307	L	0.416	GL	0.485	G
4	YUS 316C	25.40	0.200	L	0.543	GL	0.640	GL
5	SUS 316J ₁ L	32.76	0.053	L	0.204	L	0.631	GL
6	SUS 317L	31.56	0.043	L	0.062	L	0.868	GL
7	YUS 317LN	35.80	0.008	L	0.052	L	1.207	GL
8	SUS 317J ₂	37.78	0.002	N	0.122	L	0.539	GL
10	YUS 270	48.76	0.002	N	0.005	N	0.001	N
11	DIN 1.4462	33.37	0.004	N	0.001	N	1.762	GL
12	DIN 1.4563	53.25	0.001	N	0.001	N	0.001	N
13	ASTM B625	44.75	0.001	N	0.001	N	0.006	L
14	Alloy 20	39.81	0.001	N	0.049	L	0.273	L
15	Inco. 825	49.20	0.002	N	0.003	N	0.001	N

*1 規格名 SUS: JIS規格, YUS: 新日鐵規格, ASTM: アメリカ材料試験協会規格
DIN: ドイツ工業規格

*2 L/I : 耐局部腐食性指標 $L/I = [Cr] + 0.4[Ni] + 2.7[Mo] + [Cu] + 18.7[N]$

*3 C.R.: 腐食速度 $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
M: 腐食形態 G: 全面腐食, L: 局部腐食, N: 腐食なし, GL: GとLの混在

腐食速度は L/I 値の増加とともに減少した。また局部腐食試験液中に含有されている Cl^- 濃度が高い溶液ほど、腐食速度は大きくなる傾向が認められる。腐食形態は多くの場合、以下のごとくとなる。すなわち、低 L/I 値の腐食速度が大きな材料のそれは全面腐食(G)となる。また、腐食速度が $0.005 g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ 以下の比較的高い L/I 値を有する材料については、実質的に腐食は生じていない(N)。GとNの腐食形態を示す中間の L/I 値の材料については金属とポリカーボネイト製ボルト・ナットとの間に生じるすきま腐食があるいはすきま腐食と全面腐食が混在した腐食形態となっていた。

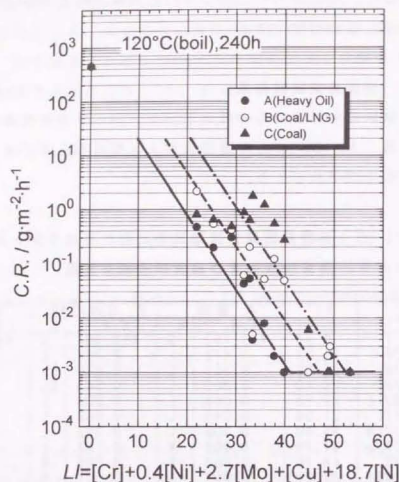


図5. 1. 9 各種局部腐食試験液中におけるステンレス鋼の腐食速度の耐局部腐食性指標 L による整理

5. 1. 5 煙突用耐食ステンレス鋼(本項のまとめ)

以上に示したように、煙突の金属ライニング材に適用しうる新しい組成のステンレス鋼を開発するために実煙突内の腐食環境の解析をおこない、実験室における模擬評価液を考案し、当該環境中におけるステンレス鋼の耐食性におよぼす合金元素量の影響を明確にした。そして、耐全面腐食性指標 G / (第3章参照) および耐局部腐食性指標 L / (本章) を得た。図5. 1. 10に、耐局部腐食性指標 L / 耐全面腐食性指標 G / マップ上における各種鉄鋼材料の位置と煙突用材料として適用しうる適性範囲を示した。すなわち、材料の耐全面腐食性は、例えばそれぞれ1000ppmの Cl^- と Fe^{3+} とが共存する50%硫酸溶液中では G / 値 \geq 約60で飽和する(腐食速度が合金元素濃度に依存せず一定となる)。

一方、材料の耐局部腐食性については、環境中に含まれている Cl^- 濃度およ

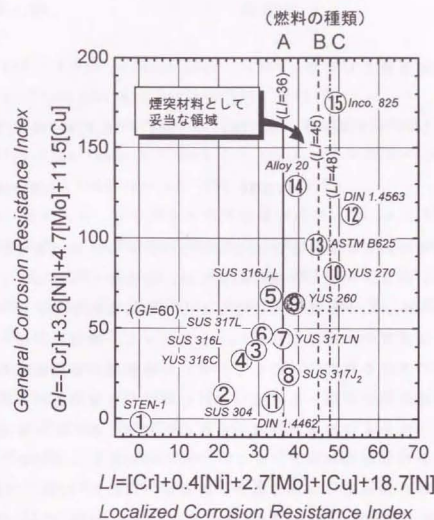


図5. 1. 10 耐局部腐食性指標 L / 耐全面腐食性指標 G / マップ上における各種材料の位置と煙突用材料として適用可能な範囲(重油専焼ボイラA: $G/\geq 60, L/\geq 36$ 、石炭/LNG混焼ボイラB: $G/\geq 60, L/\geq 45$ 、石炭専焼ボイラC: $G/\geq 60, L/\geq 48$ の材料が適用可能と判断される)

び Fe^{3+} 濃度により局部腐食が生じするかを示す限界の L / 値が異なる。煙突用金属ライニング材として適性な実用材料は G / 値 \geq 約60でかつ燃料の種類、操業条件などによって決まると考えられる限界 L / 値以上の材料である。例えば、重油専焼ボイラ用煙突材料に適した材料の場合では、まず、耐全面腐食性としては、

$$G = -[\text{Cr}] + 3.6[\text{Ni}] + 4.7[\text{Mo}] + 11.5[\text{Cu}] \quad (5.1.7)$$

$$G/\geq 60$$

(5.1.8)

また、耐局部腐食性としては、

$$L/I = [\text{Cr}] + 0.4[\text{Ni}] + 2.7[\text{Mo}] + [\text{Cu}] + 18.7[\text{N}] \quad (5.1.9)$$

$$L/\geq 36$$

(5.1.10)

上記条件を同時に満足する合金組成を有するステンレス鋼の適用が妥当である。

一方、新しい耐食ステンレス鋼の開発には、耐食性のみならず工業的に安定に生産可能であり、しかも煙突建設時にともなう溶接性などが良好なステンレス鋼でなければ実質的に適用されない。したがって、熱間加工性（ステンレス鋼の製造工程における熱間圧延のしやすさ）や溶接部の金属組織の安定性（溶接後の金属凝固組織の種類）も考慮に入れた緻密な合金開発が必要であり、耐食性、熱間加工性および溶接部組織安定性をもれなく満たす合金成分が工業材料として最も妥当な耐食材料と言える。これらの耐食性以外の特性を検討した結果、工業的にも安定的に生産可能で、溶接性も良好な 20%Cr-15%Ni-3%Mo-1.5%Cu-0.2%N ($G/I=65$, $L/I=38$) 鋼 - YUS260 (No.9) - の成分を選択した。本ステンレス鋼は、現在、実機火力煙突（高さ200m級）のライニング材として適用（約5年経過）されており、また一部煙道などの補修用、排煙脱硫装置、硫酸ミスト除去用電気集塵機電極板などの用途にも適用されている。これまでの煙突への適用後の調査から煙突頂部、マンホール、煙道部のいずれにおいても、母材部および溶接部ともに全面腐食および局部腐食の痕跡は観察されず極めて良好な耐食性を有する結果が得られている¹³⁾。

参 考 文 献

- 1) D. Flint and K. W. Kear: J. Appl. Chem., 1, 388 (1951).
- 2) H. D. Taylor: Trans. Faraday Soc., 47, 1114 (1951).
- 3) J. R. Ryland and J. R. Jenkinson: J. Inst. Fuel, 27, 299 (1954).
- 4) J. F. Barkley, H. Karlsson, A. A. Berk, C. F. Stark and R. U. Burdick: Bureau of Mines Report of Investigation 4996, Aug. (1953).
- 5) 小若正倫、諸石大司、長野博夫: 日本金属学会誌, 34, 23 (1970).
- 6) 腐食防食協会編: 「金属材料の高温酸化と高温腐食」, 239 [丸善] (1982).
- 7) 基 昭夫、板上元男、高山恒一: 清浄技報, 第17号, 136 (1992).
- 8) 江原隆一郎、中本英雄、松本竹二、佐藤栄次、松橋 亮、小関敏彦: 三菱重工技報, 27, 5, 1 (1990).
- 9) W. Grimm: Combustion, 35, 3, 38 (1963).
- 10) B. E. Wilde: Corrosion, 28, 1283 (1972).
- 11) 辻川茂男、久松敬弘: 防食技術, 29, 37 (1980).
- 12) 腐食防食協会編: 「材料環境学入門」, p. 29 [丸善] (1993).
- 13) 佐藤栄次、松橋 亮、小関敏彦、江原隆一郎、中本英雄: 日本金属学会会報, 32, 5, 355 (1993).

5. 2 硫酸プラント用耐食ステンレス鋼の開発

5. 2. 1 緒言

工業的に製造される硫酸は、多くの場合鉄(Ⅲ)イオンが不純物として存在し、表5. 2. 1¹⁾に示すような分類がなされ、同表の最右欄に示した用途にかかせない重要な化学物質である。

表5. 2. 1 製造される硫酸の種類、純度および用途の概要¹⁾

	硫酸濃度 (mass%)	Fe ³⁺ 濃度 (ppm)	主な用途
薄硫酸	60~80	< 50	肥料、繊維、酸洗
濃硫酸(粗製)	90~100	< 300	肥料、石油精製
精製硫酸	90~100	< 10	蓄電池、医薬
試薬1級硫酸	95~97	< 5	試薬
発煙硫酸	遊離SO ₃ :13~35	< 300	火薬、有機合成

現在の硫酸製造法では、銅や亜鉛鉱石の焙焼ガス、重油脱硫の際の副生いおうの燃焼排ガスおよび火力発電所の排ガスなどに多量に含有されているSO₂ガスを空気中のO₂を用いてV₂O₅などの触媒によりSO₃(三酸化いおう)ガスに酸化(転化)し、次いでSO₃ガスを水に吸収させて硫酸を得る(三井-MONSANT式、三菱-Lurgi式などの二重接触式)のが主流である¹⁾。

上記の硫酸製造設備(以下、硫酸プラントと呼ぶ)の主要構成設備であるプラント缶体(吸収塔)用材料は、従来から炭素鋼に耐酸レンガをライニングしたものを使用されてきた。しかし、近年のエネルギー効率の改善、要素機器の小型化および軽量化などのニーズのために、硫酸プラント全体を、耐酸レンガや炭素鋼に替わって、幅広い温度範囲(常温~200°C)で使用できる金属材料が要望されている²⁾。

量産品としての入手性や溶接性を考慮すると、硫酸プラント用材料には、ステンレス鋼を適用するのが妥当と考えられる。しかしながら、炭素鋼などで経験されている酸漏洩事故などの主原因である装置の全面腐食損傷によるプラントの操業停止も考えられることから、使用材料の信頼性の確保が非常に重要

である^{3)~6)}。

著者は、硫酸プラント用材料に適用しうる耐食ステンレス鋼を提供することを目的としてその開発を進めた。具体的には、実硫酸プラントにおいて製造された粗製硫酸(不純物を取り除く前の精製されていない硫酸)中におけるステンレス鋼の腐食挙動におよぼす温度(40~200°C)および合金元素量の影響を種々検討した。その結果、硫酸プラント用材料に適用可能な新しい耐食ステンレス鋼:YUSDX-3(YUS:新日鐵社商標、27%Cr-7%Ni-2%Mo-0.15%N鋼)を開発するに至った。本項では本研究の工業的な応用の一例としてYUSDX-3の開発に関する研究について述べる。

5. 2. 2 粗製硫酸の成分

実硫酸プラントの環境を把握する目的で、種々の硫酸プラントにおいて製造された粗製硫酸の成分調査をおこなった。粗製硫酸中には通常、銅や亜鉛鉱石および付帯設備に由来するものと考えられるFe, As, Zn, Hg, Pb およびSO₂などの微量成分が混入している。表5. 2. 2にいくつかの実硫酸プラント(a~fの記号で示す)において製造された粗製硫酸の成分の分析結果を示す。本表では、硫酸とFe以外の物質の分析はほとんどおこなわれていないが、いずれも極めて微量であることから、主としてステンレス鋼の耐食性に影響を与える物質は硫酸とFeであると考えられる。ここで分析されたFe濃度は鉄(Ⅱ)イオン濃度と鉄(Ⅲ)イオン濃度の総和であるが、高温・高濃度の硫酸によって、鉄(Ⅱ)はほとんど酸化され、実質的には鉄(Ⅲ)イオン:Fe³⁺の形で存在しているものと考えられる。

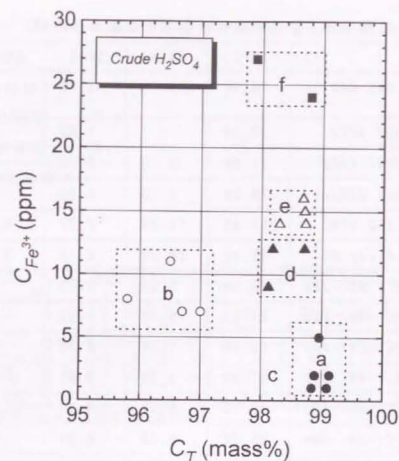
図5. 2. 1には、表5. 2. 2に示した各種粗製硫酸中の硫酸濃度とFe濃度(Fe³⁺濃度)のレベルを示した。各硫酸プラントで製造された粗製硫酸中の硫酸濃度とFe³⁺濃度はそれぞれ異なると同時に、同一の硫酸プラントでさえも硫酸濃度とFe³⁺濃度は製造のロットごとに変動している。本調査の結果から粗製硫酸中の硫酸濃度は、おおよそ95%~100%またFe³⁺濃度は30ppm以下の範囲にあるものと推定される。

表5. 2. 2 実硫酸プラントで製造された粗製硫酸の分析例

	採取時期	硫酸濃度(%)	微量成分濃度(ppm)					
			Fe	As	Zn	Hg	Pb	SO ₂
a	'85.02.25	98.89	2	-	-	-	0.37	8
	'85.02.26	99.09	1	-	-	-	<0.1	9
	'85.02.27	99.13	2	-	-	-	0.14	8
	'85.02.28	98.96	5	-	-	-	<0.1	9
	'85.03.01	98.84	1	-	-	-	<0.1	9
b	'88.07.12	96.5	11	.062	0.05	0.87	-	13
	'88.07.13	96.7	7	.042	0.05	0.79	-	8
	'88.07.14	97.0	7	.350	0.20	0.17	-	8
	'88.07.15	95.8	8	.070	0.20	0.13	-	16
c	'88.12.07	98.2	2	-	-	-	-	-
d	'83.04.05	98.19	12	-	-	-	-	-
	'83.04.06	98.71	12	-	-	-	-	-
	'83.04.07	98.12	9	-	-	-	-	-
e	'79.08.03	98.30	14	-	-	-	-	-
	'79.08.04	98.71	15	-	-	-	-	-
	'79.08.05	98.72	14	-	-	-	-	-
	'79.08.06	98.68	16	-	-	-	-	-
f	'84.11.08	98.80	24	-	-	-	-	-
	'84.12.06	97.90	27	-	-	-	-	-

(a～fは硫酸プラント名、一印は未分析であることを示す)

本項では、硫酸プラント用耐食ステンレス鋼を開発するために、主として実硫酸プラントにおいて製造された粗製硫酸中における各種ステンレス鋼の40～200°Cの温度範囲における耐食性および耐食性におよぼすCrおよびMoなどの合金元素量の影響を検討し、耐食性が最も高めになる具体的成分を明らかにする。

図5. 2. 1 実硫酸プラントで製造された粗製硫酸中における硫酸濃度とFe³⁺濃度の範囲

5. 2. 3 供試材および実験方法

5. 2. 3. 1 供試材

供試材には、表5. 2. 3に示した市販のステンレス鋼(No.1～No.6)を用いた。また、別途、腐食速度におよぼすステンレス鋼中のCr量およびMo量の影響を検討するために0.02%C-0.5%Si-1.5%Mn-0.01%P-0.001%S-0.03%Al-0.003%Caをベースとして、これに22～30%Cr-5～9%Ni-3%Mo(No.7～No.11)および27%Cr-6～8%Ni-0～4%Mo(No.12～No.16)の成分をそれぞれ実験室にて溶製したα/γ二相ステンレス鋼10鋼種(以後、実験室溶製鋼と呼ぶ)を用いた。これらの実験室溶製鋼はいずれも真空中で25kg鋼塊に溶製し、熱延後、α相とγ相との相比が1:1になるように固溶化熱処理(1050～1200°C×30min, W.Q.)を施し、試験に供した。

表5. 2. 3 供試材の主な化学組成 (mass%)

組*	No		[Cr]	[Ni]	[Mo]	[Cu]	[N]
市販鋼	F 1	SUS 444	19.00	-	1.78	-	Ti:0.12 Nb:0.29
	F 2	SUS 447J ₁	30.38	-	1.82	-	0.0097
	F + A 3	DIN1.4462	21.68	5.18	2.73	-	0.12
	A 4	SUS 329J ₄ L	25.22	7.10	3.09	-	0.148
	A 5	SUS 316L	17.43	12.36	2.27	0.23	0.031
	A 6	Alloy 20	19.48	28.29	2.15	3.21	-
実験室溶製鋼	F 7	22Cr-5Ni-3Mo	22.06	5.08	2.93	-	0.120
	F 8	24Cr-6Ni-3Mo	23.21	6.12	3.02	-	0.175
	+ 9	26Cr-7Ni-3Mo	25.68	7.24	2.99	-	0.148
	A 10	28Cr-8Ni-3Mo	27.34	8.34	3.01	-	0.135
	11	30Cr-9Ni-3Mo	30.16	9.51	3.11	-	0.144
	F 12	27Cr-6Ni-0Mo	26.72	6.02	0.01	-	0.136
	+ 13	27Cr-6.5Ni-1Mo	26.69	7.00	1.04	-	0.138
	A 14	27Cr-7Ni-2Mo	26.84	7.03	2.00	-	0.137
鋼	A 15	27Cr-7.5Ni-3Mo	26.43	7.58	2.99	-	0.134
	16	27Cr-8Ni-4Mo	26.43	8.06	3.98	-	0.135

*1 F:フェライト系(α), F+A:フェライト/オーステナイト二相(α/γ), A:オーステナイト系(γ)

*2 基本成分: 0.02%C-0.5%Si-1.5%Mn-0.01%P-0.001%S-0.03%Al-0.003%Ca

5. 2. 3. 2 実験方法

試験溶液には通常の試薬特級として市販されている硫酸(和光純薬社製・97%硫酸、以下、本項では純硫酸と呼ぶ)および実硫酸プラントで製造された粗製硫酸(表5. 2. 2に示したプラントfから採取)2種の合計3種類の硫酸を用いた。これらの硫酸の化学分析結果を表5. 2. 4に示した。また、別途、ステンレス鋼の腐食速度におよぼす硫酸濃度と Fe^{3+} 濃度の影響を検討するために純硫酸と蒸留水および試薬特級の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いて93.5~96.8%の濃度の硫酸中における Fe^{3+} 濃度が0.5ppm未満~790ppmの試験液を調製した。表5. 2.

表5. 2. 4 試験に用いた各種硫酸の化学組成 (ppm)

記号	分類	Cr(%) [*]	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Cl^-	F^-	NO_3^-
A	純硫酸	96.7	<0.5	<0.5	<0.6	<1.0	<0.5
B	粗製硫酸	97.9	27	<0.5	1	<1.0	<0.5
C	粗製硫酸	98.8	24	<0.5	1	<1.0	<0.5

*Cr:硫酸の式量濃度

表5. 2. 5 腐食試験に用いた $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}^{3+}$ 系試験液の組成

No	1	2	3	4	5	6	7
H_2SO_4 (%)	95.7	93.3	95.7	95.7	93.5	96.2	96.2
Fe^{3+} (ppm)	<0.5	6.1	60.5	790	0.7	7.2	40.4
No	8	9	10	11	12	B*	C*
H_2SO_4 (%)	93.6	96.8	96.8	96.8	96.7	97.9	98.8
Fe^{3+} (ppm)	500	<0.5	4.7	62.8	487	27	24

*実硫酸プラントで製造された粗製硫酸

5にその試験液の分析結果を示した。腐食試験片は4×25mmの寸法に、また電気化学試験片は3×16mmの寸法にそれぞれ板材より切り出し、#400番の研磨紙を用いて湿式研磨を施した。次いで、アセトン中にて約5min間超音波脱脂洗浄をおこない、乾燥後、腐食試験片については寸法および重量を測定した後、腐食試験に供した。

腐食試験は、試験温度が40~80°Cの場合は恒温水槽を用い、試験温度が10~200°Cの場合はシリコンオイルバスを用いた。約1200ccの石英ガラス製腐食試験用セル内に試験溶液を500cc満たし、所定の温度に昇温したのち、石英ガラス製ホルダーに取り付けた腐食試験片を浸漬後、試験セル上部にテフロン膜を用いて蓋をおこなった。これらの腐食試験は、比液量15cc/cm²、試験片数2枚、浸漬時間24hの条件でおこなった。所定の試験時間の経過後、直ちに腐食試験片を試験セル内から取り出し、腐食生成物を取り除き、十分水洗、乾燥後、試験後の重量を測定し、腐食速度を算出した。

電気化学測定にはテフロン製ホルダー(理経製:K-105)に装着した試験片を用いた。基準電極には、KCl飽和のAg/AgCl電極を用いた。

5. 2. 4 実験結果および考察

5. 2. 4. 1 粗製硫酸の腐食性

図5. 2. 2に、それぞれ80°Cの純硫酸A中および粗製硫酸BならびにC中における市販ステンレス鋼の腐食速度を比較した結果を示す。いずれのステンレス鋼とも、純硫酸A中に比較して粗製硫酸BおよびC中の方が腐食速度が低い。また、Ni量の低いα系ステンレス鋼(No.1: SUS 444, No.2: SUS 447J₁)や

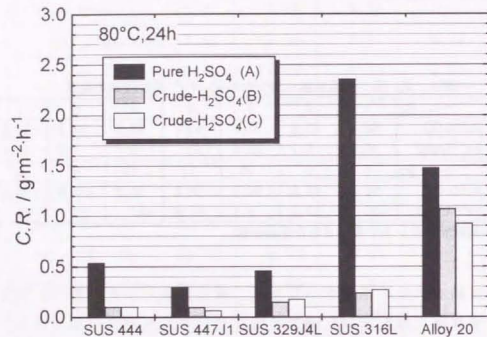


図5. 2. 2 80°Cの各種硫酸中における市販ステンレス鋼の腐食速度の比較

α/γ二相ステンレス鋼のNo.4(SUS 329J₄L)の腐食速度に比較して、それよりNiを比較的多量に含んだγ系ステンレス鋼のNo.5(SUS 316L)およびNo.6(Alloy 20)の腐食速度の方が、概して大きい。このような純硫酸Aと粗製硫酸BおよびC中の市販ステンレス鋼の腐食速度の差異を明らかにするために、腐食電位の経時変化の測定をおこなった。

図5. 2. 3~図5. 2. 5に80°Cの各種硫酸中における市販ステンレス鋼の腐食電位($\phi_{corr.}$)の経時変化を示す。まず、α系ステンレス鋼であるNo.1(SUS 444)とNo.2(SUS 447J₁)の挙動については、純硫酸A中での $\phi_{corr.}$ は比較的長い時間卑な電位(以後、 ϕ_{min} で表記する)に停滞したあと、徐々に貴方向に向かう。とくに、No.2(SUS 447J₁)では $\phi_{corr.}$ の電位振動が観察された。

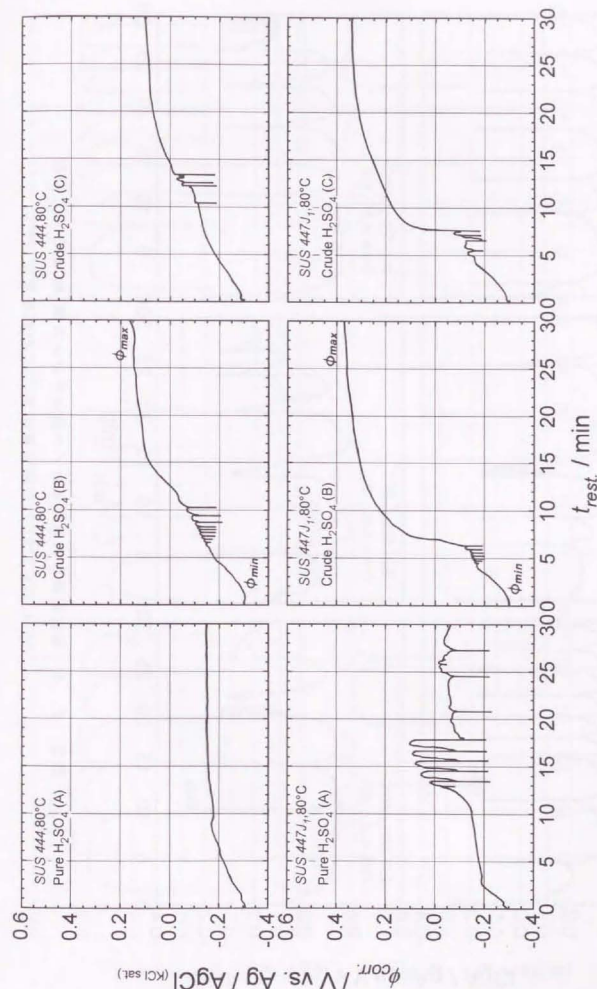


図5. 2. 3 各種硫酸中におけるα系ステンレス鋼(No.1: SUS 444 No.2: SUS 447J₁)の腐食電位 $\phi_{corr.}$ の経時変化(80°C)

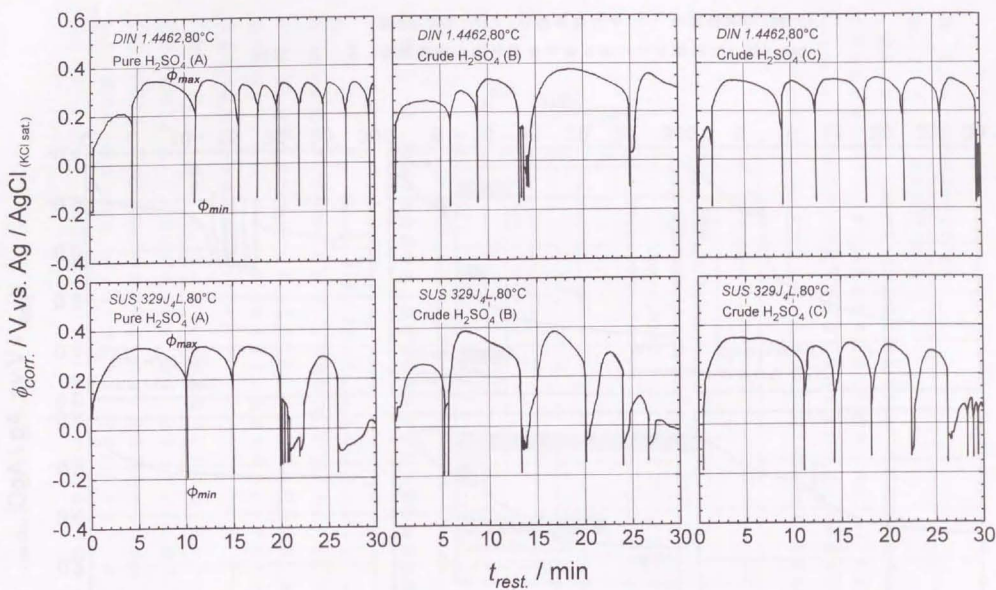


図 5. 2. 4 各種硫酸中における α/γ 系ステンレス鋼 (No. 3: DIN 1.4462
No. 4: SUS 329J4L) の腐食電位 ϕ_{corr} の経時変化 (80°C)

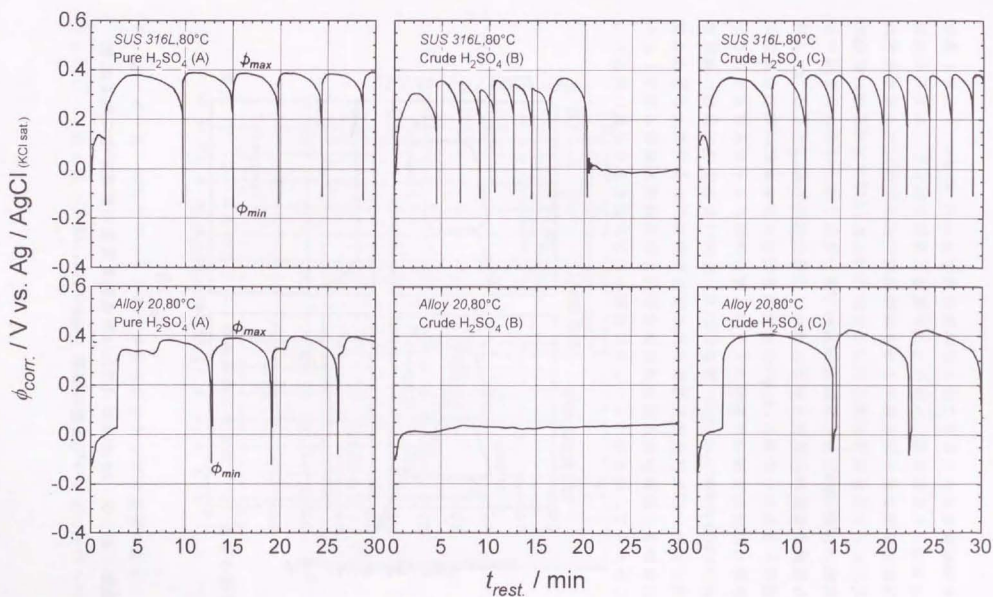


図 5. 2. 5 各種硫酸中における γ 系ステンレス鋼 (No. 5: SUS 316L
No. 6: Alloy 20) の腐食電位 ϕ_{corr} の経時変化 (80°C)

一方、粗製硫酸BおよびC中では、短時間の間に $\phi_{corr.}$ は ϕ_{min} から貴な電位（以後、 ϕ_{max} で表記する）へ移行し、不動化現象を示した。おそらくこの事が、本鋼の腐食速度が純硫酸中よりも粗製硫酸中の方で低い理由と考えられる。また、 α/γ 系および γ 系ステンレス鋼のNo.3(DIN 1.4462), No.4(SUS 329J4), No.5(SUS 316L)およびNo.6(Alloy 20)の場合では、いずれの硫酸中においても試験片を硫酸に浸漬直後では ϕ_{min} の電位であるが、すぐに ϕ_{max} の電位に移移するとともに ϕ_{min} と ϕ_{max} の間の電位で振動するようになった。この電位振動の周期は硫酸の種類やステンレス鋼の種類によって異なっている。

$\phi_{corr.}$ の振動機構については第4章において述べたとおりであり、金属の溶解量は ϕ_{min} における活性溶解速度と活性溶解している時間との積および ϕ_{max} における不動態溶解速度と不動態溶解している時間との積の和で与えられる。したがって、純硫酸中よりも粗製硫酸中の方が腐食速度が低い理由とし

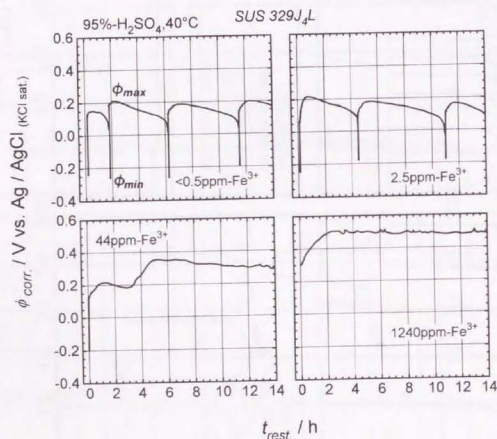


図5. 2. 6 No.4(SUS 329J4)鋼の腐食電位の経時変化におよぼす Fe^{3+} 濃度の影響 (95%- H_2SO_4 , 40°C)

ては、 ϕ_{max} の電位に停滞している総時間が純硫酸中よりも粗製硫酸中の方が圧倒的に長いことによるためと考えられる。一方、図5. 2. 6に腐食電位の経時変化挙動におよぼす Fe^{3+} 濃度の影響を示す。ステンレス鋼の腐食電位は Fe^{3+} 濃度の増加とともに、 ϕ_{max} に停滞している時間が長くなった。これは、図5. 2. 7に示したPtのカソード分極曲線におよぼす Fe^{3+} 濃度の影響から明らかのごとく、0.6V~0.2Vの電位にかけて観察される Fe^{3+} の還元反応の拡散限界電流密度が Fe^{3+} 濃度とともに増加するために、ステンレス鋼が不動化しやすくなるものと考えられる。したがって、純硫酸と粗製硫酸におけるステンレス鋼の腐食速度の差異(腐食性の差異)は、それぞれの硫酸中の Fe^{3+} 濃度の相違に基づくものであり、純硫酸に比較して粗製硫酸の方が Fe^{3+} 濃度が高いため、ステンレス鋼は容易に不動化し、腐食性が低くなるためと考えられる。

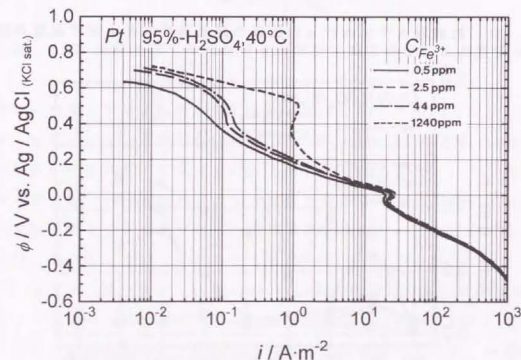


図5. 2. 7 Ptのカソード分極曲線におよぼす Fe^{3+} 濃度の影響 (95%- H_2SO_4 , 40°C)

5. 2. 4. 2 市販ステンレス鋼の腐食速度におよぼす温度の影響

図5. 2. 8~図5. 2. 10に、それぞれ純硫酸Aおよび粗製硫酸B, C中における各種市販ステンレス鋼の腐食速度におよぼす温度の影響を示した。

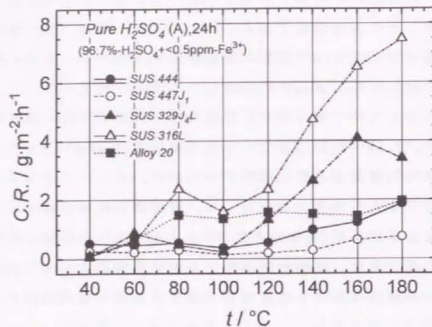


図5. 2. 8 純硫酸Aにおける市販鋼の腐食速度におよぼす温度の影響

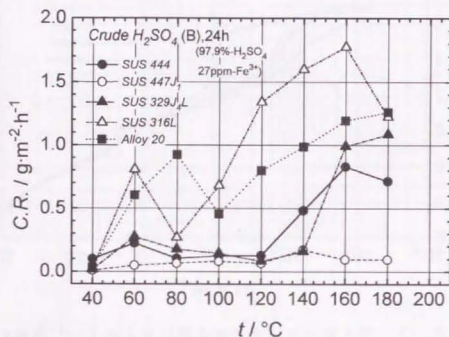


図5. 2. 9 粗製硫酸Bにおける市販鋼の腐食速度におよぼす温度の影響

いずれの硫酸中においても、 γ 系ステンレス鋼である No.5(SUS 316L)および No.6(Alloy 20)では、温度が40°Cと低い場合には腐食速度は低い。しかし、温度の上昇にともなって腐食速度は増加し、60~80°Cの温度で一度、ピークを示

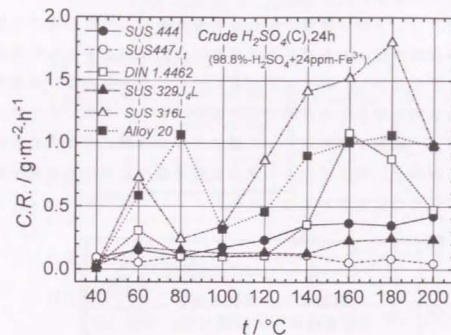


図5. 2. 10 粗製硫酸Cにおける市販鋼の腐食速度におよぼす温度の影響

したのち一端低下するが、再び100°C以上では温度とともに増加している。

一方、 α 系ステンレス鋼のNo.1(SUS 444)およびNo.2(SUS 447J₁)の場合では40°Cの温度条件を除き、 γ 系ステンレス鋼より腐食速度のレベルは低い。これは高温の濃硫酸（熱濃硫酸）のような強酸化性環境においてCrが安定な酸化物型不動態皮膜を形成する⁷⁾事と、第4章第2項において明らかにしたように、鋼中にNiを含有していないためと考えられる。

また、 α/γ 二相ステンレス鋼のNo.4(SUS 329J₄L)の腐食速度は40~140°Cの温度まであまり大きく変化せず、低い値を保っているが、140°C以上の温度領域では腐食速度は温度の上昇とともに緩やかに増加している。本鋼の腐食速度はいずれの温度においても、ほぼ γ 系ステンレス鋼と α 系ステンレス鋼のNo.2(SUS 447J₁)との中間に位置している。

このように濃硫酸中におけるステンレス鋼の腐食速度のレベルは金属相によってある程度分類可能である。この金属相を変化させている主要元素は第4章第2項でも述べたように、濃硫酸中の耐食性を劣化させるNiであることを考慮すると、高Cr含有の α 系ステンレス鋼を硫酸プラント用材料に適用すれば良いものと考えられる。しかしながら、これらの鋼種の実硫酸プラントへの適

用は、耐食性以外の面から制約がある。というのは、現段階においては高Cr含有の α 系ステンレス鋼は厚板の製造は困難であり、低温靱性にも問題があると同時に、溶接構造物とする場合の溶接施工の問題があるからである。これらの相反する性質を解消し、耐食性に富みしかも工業的製造性や溶接諸特性も良好なステンレス鋼が存在する可能性は、図5. 2. 11のシェフラー状態図上に示した高Cr-低Ni型の α/γ 二相ステンレス鋼に存在するものと考えられる。以後、 α/γ 二相ステンレス鋼の粗製硫酸中における腐食挙動について検討し、適正成分の探索をおこなった結果について述べる。

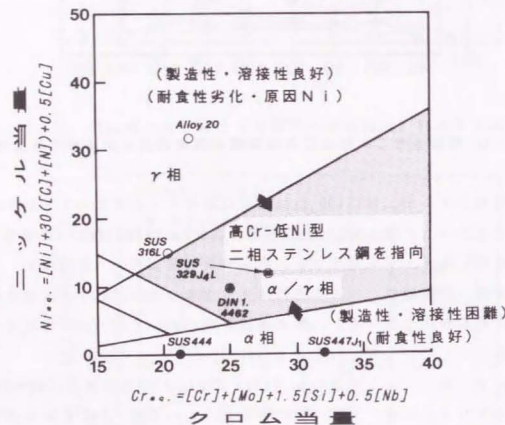


図5. 2. 11 シェフラー状態図上における市販鋼の位置と諸特性および合金開発の方向（イメージ図）

5. 2. 4. 3 粗製硫酸中における α/γ 二相ステンレス鋼の耐食性 (a)腐食速度におよぼすCr量の影響

図5. 2. 12および図5. 2. 13に、 α 相と γ 相の相比を1:1に保つためにCr量とNi量を変化させた、22~30%Cr-5~9%Ni-3%Mo鋼（実験室溶製

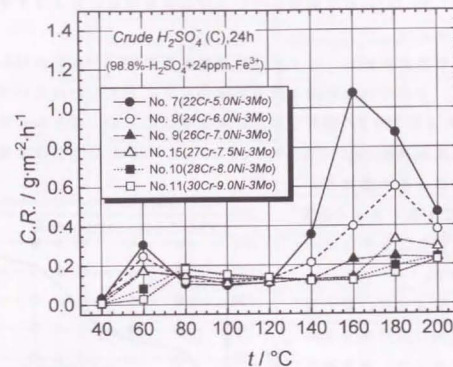


図5. 2. 12 No.7~No.11, No.15鋼の腐食速度に及ぼす温度の影響

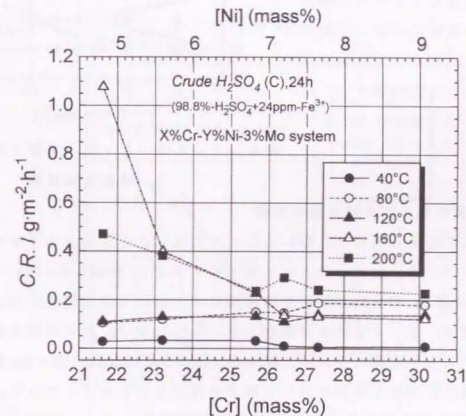


図5. 2. 13 各温度における腐食速度におよぼすCr量の影響

鋼No.7~No.11, No.15)の粗製硫酸C中における腐食速度におよぼす温度およびCr量の影響を示す。

腐食速度の温度依存性については、比較的低温の60°Cと高温の160~180°Cの温度において、それぞれ特徴的な腐食速度のピークがあらわれている。また、温度が40, 80および120°Cの場合では、腐食速度はCr量にほとんど依存せず一定であるが、腐食速度のピークを示す60°Cおよび160°C以上の温度領域において腐食速度はCr量の増加とともに低下し、Cr量がおおよそ27%以上ではCr量によらずほぼ一定となっている。

図5. 2. 14には、Cr量一温度図上における等腐食速度線(腐食図)を示した。腐食速度が $0.2\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 以下の高耐食性を示す領域はCr量が高くなるほどより高温域に広がっており、ステンレス鋼中へCrを添加することにより二相ステンレス鋼の耐食性は大幅に向上する。

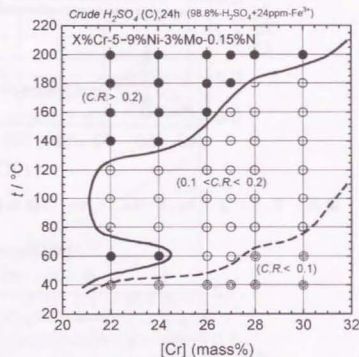


図5. 1. 14 Cr量一温度上における等腐食速度線

(b)腐食速度におよぼすMo量の影響

次に上記の結果に基づき、27%のCr量をベースとして α 相と γ 相の相比を1:1に保つために、Mo量とNi量を変化させた27%Cr-5~8%Ni-0~4%Mo鋼(実験室溶製鋼No.12~No.16)の粗製硫酸C中における腐食速度におよぼす温度の影響を図5. 2. 15および図5. 2. 16に示す。腐食速度の温度依存性はMo量によって大幅に異なる。Mo量が高いNo.12(0%Mo)鋼とNo.13(1%Mo)鋼では80~180°Cの温度範囲において腐食速度が非常に大きくなるが、No.14(2%Mo)鋼の場合には全ての温度領域において腐食速度は $0.2\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 以下の低い値となり、優れた耐食性を示している。さらに、Mo量が高いNo.15(3%Mo)鋼

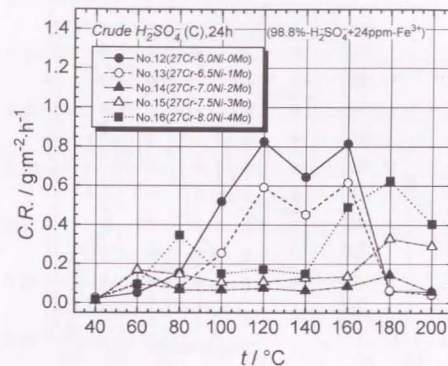


図5. 2. 15 No.12~No.16鋼の腐食速度に及ぼす温度の影響

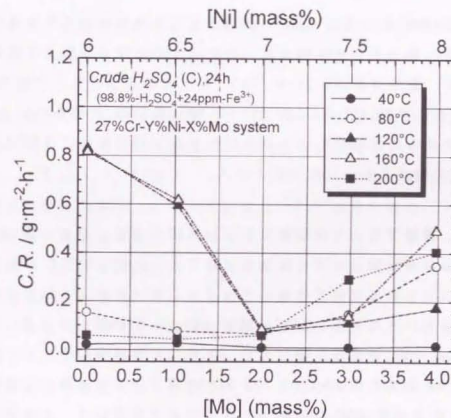


図5. 2. 16 各温度における腐食速度におよぼすMo量の影響

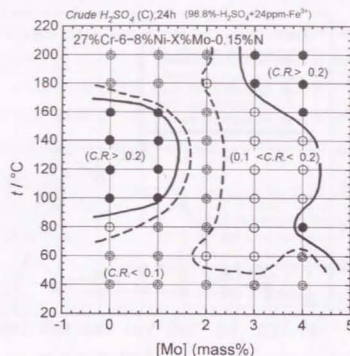


図5. 2. 17 Mo量-温度図上における等腐食速度線

およびNo.16(4%Mo)鋼の場合では、140°C以上の高温において腐食速度は増加している。図5. 2. 17にはMo量-温度図上における等腐食速度線（腐食図）を示したが、腐食速度が $0.2\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 以下の高耐食性を示す領域は、Mo量が0~1%の場合には80°C以下と180°C以上、Mo量が2%の場合には全温度領域、Mo量が3%の場合には160°C以下およびMo量が4%の場合には60°C以下と100~140°Cの温度範囲にそれぞれ存在している。

5. 2. 5 硫酸プラント用耐食ステンレス鋼YUS DX-3(まとめ)

以上に示した実験室における耐食性試験により、40~200°Cの温度範囲の粗製硫酸中において良好な耐食性を示す α/γ 二相ステンレス鋼の具体的成分が明らかとなった。すなわち、27%Cr-7%Ni-2%Mo-0.15%N鋼-YUS DX-3-(YUS:新日鐵社商標)である。図5. 2. 18に粗製硫酸C中における市販ステンレス鋼のNo.4(SUS 329J4L)とYUS DX-3の腐食速度を比較した結果を示す。YUS DX-3の腐食速度は60°Cと180°Cの温度で腐食速度のピークを示すものの、全ての温度において $0.2\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 以下の腐食速度を示している。

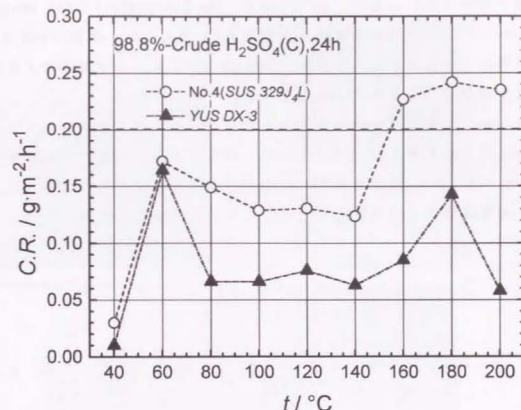


図5. 2. 18 粗製硫酸C中におけるNo.4(SUS 329J4L)と新耐食ステンレス鋼YUS DX-3の腐食速度におよぼす温度の影響(耐食性の比較)

ところで、前述したように実硫酸プラントにおいて製造される粗製硫酸は、同一の硫酸プラントでさえも硫酸濃度と Fe^{3+} 濃度は製造のチャンスによって変動している。したがって、硫酸プラント用材料にステンレス鋼を適用するに当たり、本鋼の耐食性の限界としての硫酸濃度や Fe^{3+} 濃度を明確にする必要がある。そこで、種々の硫酸濃度および Fe^{3+} 濃度条件下における各種ステンレス鋼の耐食性を検討した。試験温度は、腐食速度のピークが観察される60°Cと180°Cの条件を選択した。図5. 2. 19および図5. 2. 20にそれぞれ60°Cと180°Cにおける各種ステンレス鋼の腐食速度を硫酸濃度- Fe^{3+} 濃度図上の等腐食速度線図として示す。図において測定点内の数値は腐食速度($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)を表し、測定点近傍の英数字記号は表5. 2. 5に示した試験溶液の記号にそれぞれ対応している。いずれのステンレス鋼とも硫酸濃度が高く、 Fe^{3+} 濃度が高

いほど腐食速度は低くなるが、60°Cの場合、No.2(SUS447J₁)とYUS DX-3の耐食域(0.2g・m⁻²・h⁻¹以下の腐食速度を示す領域)が最も広い。温度が180°Cになると、両鋼種とも耐食域が狭くなるが、YUS DX-3の場合、より高硫酸/高Fe³⁺濃度側に耐食域がシフトすることがわかった。

本鋼は工場での製造性や溶接性なども良好であり、実硫酸プラントにおける暴露試験においても例えば200°Cの温度で母材部および溶接部ともに腐食速度が0.04g・m⁻²・h⁻¹以下(試験時間2640h)の高耐食性を示すことが実証され、実硫酸プラント吸収塔内張用材料として実用化の方向で検討が進んでいる。

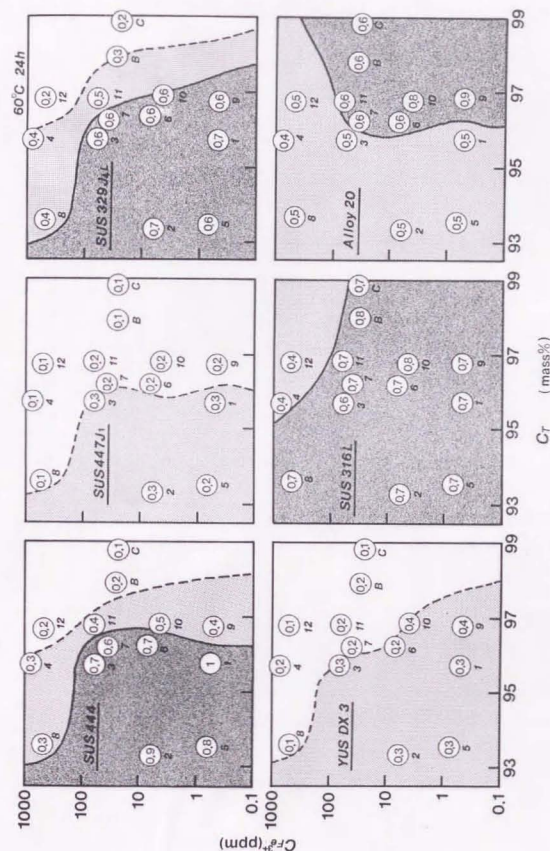


図 5. 2. 1 9 60°Cにおける各種ステンレス鋼の硫酸濃度-Fe³⁺濃度図
上における等腐食速度線図

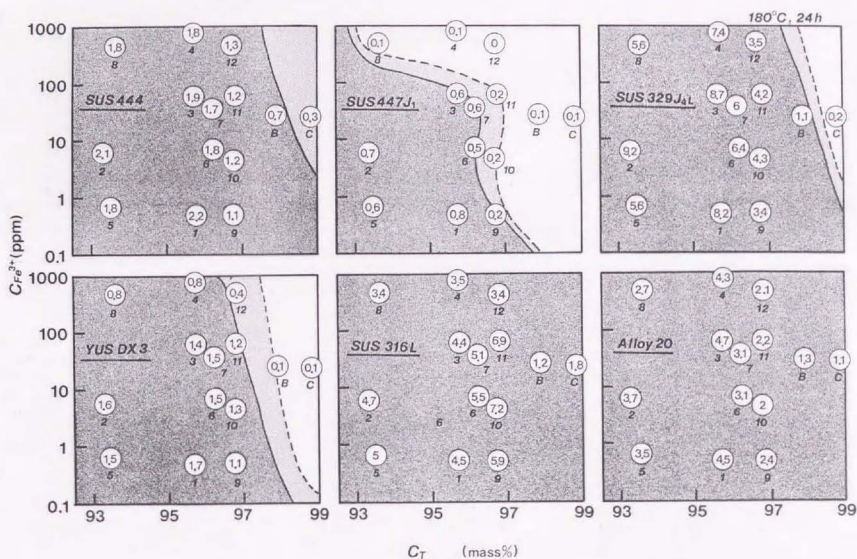


図 5. 2. 20 180°Cにおける各種ステンレス鋼の硫酸濃度- Fe^{2+} 濃度図
上における等腐食速度線図

参考文献

- 1) 安藤淳平、佐治 孝：「無機工業化学」、21, 90 [東京化学同人] (1973)。
- 2) 荒井公雄：硫酸と工業、74 (1987)。
- 3) 山本昇三、植田圭昭：硫酸と工業、101 (1983)。
- 4) 服部道夫、平井美敏：硫酸と工業、23 (1985)。
- 5) 松田宗一、水上 徹：硫酸と工業、100 (1985)。
- 6) 植田利行：硫酸と工業、133 (1988)。
- 7) 松橋 亮、佐藤栄次、伊藤 毅：第37回腐食防食討論会講演集、D-207, 339 (1990)。

第 6 章

総 括

ステンレス鋼はその優れた耐食性を發揮して、化学プラントや種々の構成部材に多種、多様に幅広く利用されている。ステンレス鋼が耐食性に優れている一般的環境は、表面の不動態皮膜が安定な中性環境であることから、耐食性に関する研究もステンレス鋼が活性溶解しない pH 領域、例えば海水環境や大気環境などの主として塩化物イオンを含む環境中について広範囲になされてきた。これに対して、硫酸環境のように pH が低く、多くの鉄鋼材料が活性溶解する環境中におけるステンレス鋼の耐食性に関する研究は、比較的少ない。これは Kiefer らや H. Brearley らの研究で明らかにされたように、ステンレス鋼の耐食性は硫酸濃度が非常に薄い場合か極端に濃い場合にのみ限られ、広範な中濃度硫酸中では十分な耐食性が得られにくいと理解されてきたためと考えられる。

硫酸環境中で使用しうる耐食材料としては、例えば高価な Ni 基合金などが開発されているが、これらは経済的には有利でない場合が少なくない。使用環境条件によっては、ステンレス鋼組成の材料が経済的な耐食材料となることも多からう。それゆえ本研究では、ステンレス鋼の耐硫酸性の検討とりわけ耐食材料の合金設計やその開発につながる合金元素成分の定量的効果について検討した。そして得られた知見を利用して、ステンレス鋼の耐硫酸性をより改善し、これらを実際に実用化することを目的とした。本研究の各章で取り扱った環境条件を、硫酸濃度と低濃度塩化物イオン濃度とについて図 6. 1 にまとめた。

以下に本論文の要約について述べる。

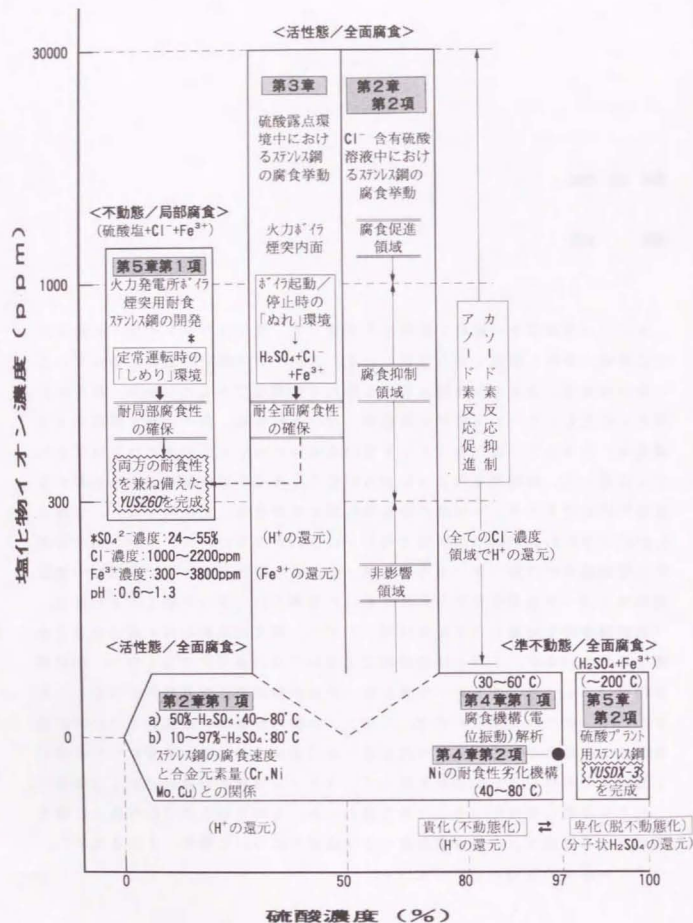


図6. 1 腐食環境から見た本研究のまとめ

まず、第2章では、硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度におよぼす硫酸濃度、塩化物イオン濃度および合金元素量の影響について検討し、腐食速度と合金元素量との定量的関係を導出した。図6. 2に本章で得られた結果の概要を示す。

第2章第1項においてCr-Ni-Mo-Cu系ステンレス鋼を用いて、腐食速度におよぼす硫酸濃度および合金元素量の影響を検討した。多くのステンレス鋼は初め、硫酸濃度の増加とともに腐食速度が増大し、およそ40~60%の硫酸濃度で腐食速度の最大値を示すが、それ以降は硫酸濃度の増加にしたがって腐食速度が減少するという挙動を示した。

また、ステンレス鋼の腐食電位は、10~80%未満の濃度の硫酸溶液中では、終始単なる活性態の電位に留まるが、80%より硫酸濃度が高い場合は、単なる活性態の電位と貴な不動態の電位との間を周期的に振動した。すなわち、80%の硫酸濃度を境にして、その前後でステンレス鋼の腐食機構が基本的に異なることがわかった。硫酸濃度が80%以上の領域におけるステンレス鋼の腐食挙動については第4章において詳細に検討した。

次に、80°Cの10~97%の濃度範囲の硫酸溶液中における腐食速度と合金元素量との関係および多くのステンレス鋼の腐食速度が最大値を示す50%硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度におよぼす温度(40~80°C)の影響を検討した結果、腐食速度の対数は合金元素量の一次多項式で近似可能であることを見出した。これより、腐食速度と合金元素量との定量的関係は、次式で近似できることが明らかとなった。

$$\log C.R. \approx A' + \sum (B_i \cdot [M_i]) \quad (i=Cr, Ni, Mo, Cu, i \neq Fe) \quad (6.1)$$

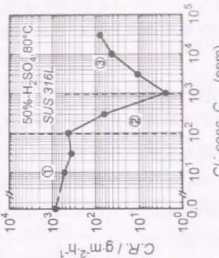
ここで、C, R. は腐食速度(g・m⁻²・h⁻¹)、A' および B_i は温度および硫酸濃度によって決まる係数、[M_i] は合金元素量(mass%) である。

第2章第2項では、50%硫酸溶液、80°C中におけるステンレス鋼の腐食挙動におよぼす塩化物イオン濃度(0~3000ppm) および合金元素量の影響について検討した。ステンレス鋼の腐食挙動は、Cl⁻濃度のレベルによって3種類の挙動を示した。すなわち、Cl⁻濃度の増加に対し、(a)腐食速度がほとんど影響を

第2章 ステンレス鋼の耐硫酸腐食性に及ぼす合金元素量の影響

第2章第1項 ステンレス鋼の腐食速度と合金元素量との関係

[腐食挙動に及ぼすCl⁻濃度の影響] 50%-H₂SO₄-0-3000ppm-Cl⁻, 80°C



(1) 非腐食領域
(2) 腐食抑制領域
(3) 腐食促進領域

各領域を示すCl⁻濃度の増加は、腐食速度を増加させる。

腐食速度は、Cl⁻濃度の増加により、腐食電位を単にする。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

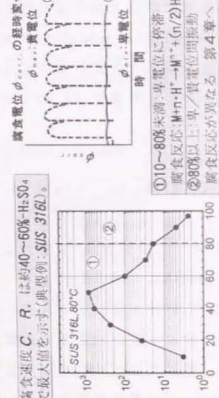
腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

第2章第2項 Cl⁻を含む硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食挙動

[腐食挙動に及ぼすCl⁻濃度の影響] 50%-H₂SO₄-0-3000ppm-Cl⁻, 80°C



(1) 非腐食領域
(2) 腐食抑制領域
(3) 腐食促進領域

各領域を示すCl⁻濃度の増加は、腐食速度を増加させる。

腐食速度は、Cl⁻濃度の増加により、腐食電位を単にする。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

第2章第3項 Cl⁻を含む硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食挙動

[腐食挙動に及ぼすCl⁻濃度の影響] 50%-H₂SO₄-0-3000ppm-Cl⁻, 80°C

(1) 非腐食領域
(2) 腐食抑制領域
(3) 腐食促進領域

各領域を示すCl⁻濃度の増加は、腐食速度を増加させる。

腐食速度は、Cl⁻濃度の増加により、腐食電位を単にする。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

腐食速度を増加させる。

図6.2 第2章で得られた知見の概要

受けない「非依存領域」、(b)腐食速度が減少する「腐食抑制領域」および(c)腐食速度が増大する「腐食促進領域」がそれぞれ現れた。電気化学的挙動について検討した結果、腐食電位はCl⁻濃度の増加とともに卑な電位方向に移動した。また、金属のアノード溶解速度はCl⁻濃度の増加とともに増大するが、カソード反応すなわち水素イオンの還元反応速度は、Cl⁻濃度の増加とともに減少する。これらの事実から、腐食速度におよぼすCl⁻濃度の影響は、腐食電位におけるCl⁻濃度の増加に対する金属溶解速度の増加する割合と水素イオンの還元反応速度の減少する割合との大小関係によって決まるものと考えた。また、各種Cl⁻濃度の50%硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度と合金元素量との関係は、(6.1)式と同様の関数型で示すことができた。この場合、A'およびB'はCl⁻濃度によって決まる係数となる。これらの知見は第3章で応用される。

次に第3章では、実硫酸環境の代表的な例として煙突で経験される硫酸露点環境(50%-H₂SO₄+Cl⁻+Fe³⁺)を取り上げ、当該環境中におけるステンレス鋼の腐食挙動について検討をおこなった。図6.3に本章で得られた結果の概要を示す。

Cl⁻を含有しない場合、高Fe³⁺濃度側でステンレス鋼は不動態化した。一方、Cl⁻濃度が1000ppm以上存在する場合には、Fe³⁺濃度とともにステンレス鋼の腐食速度は増大した。この現象は、Cl⁻濃度とともにアノードの金属溶解速度が増大することと、Fe³⁺濃度とともにカソードのFe³⁺のFe²⁺への還元反応速度が増加するという事実から説明できる。また、第2章で得られた知見と同様に、Cl⁻とFe³⁺とが共存する50%硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度を合金元素量の関数として(6.1)式と同様に定式化する事ができた。ここで、新たに耐全面腐食性指標G I (General Corrosion Resistance Index)と呼ぶ合金元素量の関数を以下のように定義した。

$$GI = \sum b_i \cdot [Mi] = b_{Cr} \cdot [Cr] + b_{Ni} \cdot [Ni] + b_{Mo} \cdot [Mo] + b_{Cu} \cdot [Cu] \quad (6.2)$$

(b_i:係数, b_i = -(B_i/B_{Cr}))

第3章 硫酸露点環境におけるステンレス鋼の腐食挙動

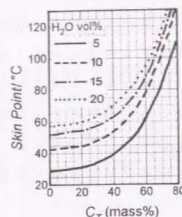
[硫酸露点環境]

例：火力ボイラ煙突内面：低温：常温～150°C程度

ボイラの起動／停止時

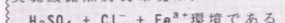
→ 「ぬれ」環境（結露凝縮水）の出現

（露点条件成立時）



- ・ 内面壁の温度と水分量から結露水中の硫酸濃度が推定される。
- ・ 腐食生成物中には Cl^- と Fe^{3+} が存在する Cl^- の由来：燃料、海塩粒子など Fe^{3+} の由来：ボイラ設備（鋼製）からの飛散（詳細は第5章第1項で述べる）

実硫酸露点腐食環境は、



[腐食速度に及ぼす合金元素量の影響] 50%- H_2SO_4 +0～1000ppm- Cl^- +0～1000ppm- Fe^{3+} , 80°C

第2章で得られた知見（腐食速度と合金元素量との関係）

$$\log C.R. = A' + \sum (B_i \cdot [M_i])$$

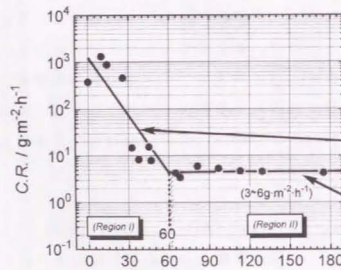
↓ $b_i = -(B_i/B_{Cr})$ として変形する

$$\log C.R. = A' - B_{Cr} \cdot \sum (b_i \cdot [M_i])$$

耐全面腐食性指標 G/I の定義

$$G/I = \sum (b_i \cdot [M_i]), \therefore \log C.R. = A' - B_{Cr} \cdot G/I$$

▷ 第5章第1項で応用



$$G/I = -[Cr] + 3.6[Ni] + 4.7[Mo] + 11.5[Cu]$$

$C.R.$ は Fe^{3+} 濃度に比例

50%- H_2SO_4 +1000ppm- Cl^- +1000ppm- Fe^{3+} の例

$$\log C.R. = 3.04 - 0.044 \cdot G/I$$

領域Ⅰ ($G/I < 60$ 未満)
・ $n \cdot \text{H}^+ + ne^- \rightarrow (n/2) \cdot \text{H}_2$
(電荷移動律速)

領域Ⅱ ($G/I > 60$) 非依存領域
・ $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
(拡散律速)

G/I 導出式の合金元素量 $[M_i]$ の係数 b_i は、 B_i を B_{Cr} で割った値であり、 C_r の耐食性への寄与度に対する他の合金元素の寄与率を表している。具体的には、1000ppmの Cl^- と Fe^{3+} が共存する 80°C の 50%硫酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食速度は、 G/I 値が 60 以下の場合、(6.3) 式および (6.4) 式で推定できる。

$$\log (C.R./\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}) = 3.042 - 0.044 \cdot G/I \quad (G/I \leq 60) \quad (6.3)$$

$$G/I = -[Cr] + 3.6[Ni] + 4.7[Mo] + 11.5[Cu] \quad (6.4)$$

腐食速度は、ステンレス鋼の組成によって決まる G/I 値の増加とともに減少するが、 G/I 値が 60 より大きい場合においては、腐食速度は G/I 値に依存せずほぼ一定となる。これは、 G/I 値を金属の活性溶解の尺度と考えると、 G/I 値が 60 以下のステンレス鋼では、主として電位依存性がある $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ の還元反応が、また G/I 値が 60 より大きなステンレス鋼では、主として電位依存性が無い $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の還元反応がそれぞれ生じている事実から、腐食速度の G/I 値に対する挙動を電気化学的に説明することができた。これらの知見は第5章第1項の火力発電所ボイラ煙突用耐食ステンレス鋼の開発に応用した。

続いて第4章では、第2章で明らかとなった腐食電位が周期的に振動する 80% 以上の硫酸濃度領域（濃硫酸と呼ぶ）におけるステンレス鋼の腐食挙動について検討した。図 6. 4 に本章で得られた結果の概要を示す。

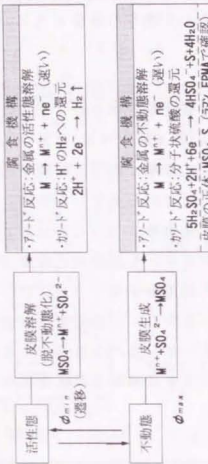
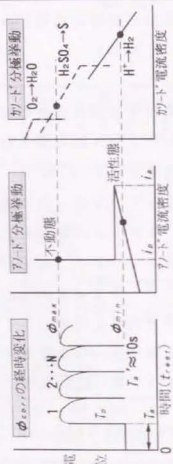
第4章第1項では、従来から必ずしも明確になっていなかった濃硫酸中におけるステンレス鋼の腐食機構について解析した。ステンレス鋼の腐食電位は、金属の活性態域と不動態域とを周期的に振動する。この場合、活性態電位では金属表面から水素ガスが発生することおよびレーザーラマン分光法による金属表面の *In-situ* 分析などから、不動態電位における反応生成物として単体の S が存在することを見いだした。これらの結果に基づき、活性態と不動態とでそれぞれ異なる以下に示す 2 種類の還元反応が進行していると推定した。

図 6. 3 第3章で得られた知見の概要

第4章 濃硫酸環境中におけるステンレス鋼の腐食挙動

第4章第1項 濃硫酸中におけるステンレス鋼の腐食機構解析

【電化学的挙動】 80~97% H₂SO₄, 30~60°C, SUS 329J4L (253Cr-7%Ni-3%Mo-N)

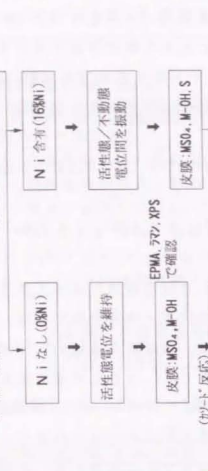
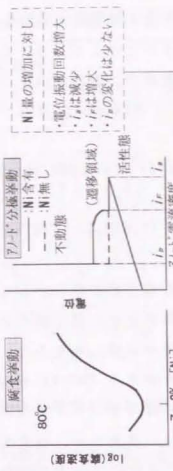


(まとめ) 腐食電位変動機構

まず活性態で溶出した金属イオンが飽和析出型金属硫酸塩皮膜となり、金属表面を覆い、金属を不動態化させる。不動態化状態では分子状硫酸の還元反応の結果生ずる水によって硫酸塩皮膜が徐々に溶解(剥離)し、金属が再び活性化する。これらの一連のプロセスの繰り返しで腐食電位の振動する原因である。

第4章第2項 ステンレス鋼の腐食挙動に及ぼすNi量の影響

【Niの耐食性劣化機構】 97% H₂SO₄, 40~80°C, 18%Cr-0.40%Ni-2.5%Mo鋼

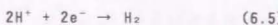


(まとめ)

Niをステンレス鋼中に添加すると耐食性が劣化する。これは、Niが分子状硫酸の還元反応を引き起こすこと、アノードの活性態/不動態遷移領域の金属溶解速度*i_a*を高めるためと考えられる。

図 6. 4 第4章で得られた知見の概要

【活性態】：水素イオンの水素ガスへの還元反応



【不動態】：分子状（非解離）硫酸のSへの還元反応



アノード反応としては、前者では金属の活性態溶解反応、後者では金属の不動態溶解反応の組み合わせによって、それぞれ腐食反応が進行することが電気化学的に推定された。腐食電位の振動は、活性態で溶出した金属イオンが飽和析出型金属硫酸塩皮膜となって金属表面を覆い、その結果不動態化したあと、分子状硫酸の還元反応の結果生じる水によって硫酸塩皮膜が徐々に溶解し、金属が再び活性態化することを繰り返す過程によって生じることを明らかにした。

これらの知見を基に、第4章第2項において濃硫酸中におけるステンレス鋼のNi添加による耐食性劣化機構について検討を進めた。Niを含有していないステンレス鋼表面においては、分子状硫酸の還元反応は起こりにくいが、Niを含有しているステンレス鋼では、分子状硫酸の還元反応が起こりやすい。一方、アノード反応である金属溶解反応は活性態電位ではNi量の増加によって減少するが、活性態-不動態遷移領域での金属溶解反応はNi量の増加とともに増大し、腐食電位の振動回数もNi量や温度の上昇とともに急激に増加する。このため、結果的にNi量の増加は腐食速度の増加につながるものと考えた。これらの知見は第5章第2項で示した硫酸プラント用耐食ステンレス鋼の開発に応用した。

最後に第5章では、第2章から第4章で得られた知見の工業的な応用例について述べた。図 6. 5 に本章で得られた結果の概要を示す。

第5章第1項においては火力発電所ボイラ煙突用耐食ステンレス鋼(YUS 260 20%Cr-15%Ni-3%Mo-1.5%Cu-0.2%N鋼)の開発について述べた。火力発電所ボイラ煙突の金属ライニング材に適用しうるステンレス鋼の合金設計をおこなうため

に、実煙突内の環境分析(付着物分析)を種々実施し、その結果に基づいて模擬評価液を調製した。そして、当該環境中におけるステンレス鋼の耐食性におよぼす合金元素量の影響を検討した。本環境は、ボイラの起動、停止時における煙突壁面温度の低い状態(常温～硫酸露点:非定常状態-「ぬれ」状態)では Cl^- や Fe^{3+} を含む結露硫酸環境となり、材料の耐全面腐食性の確保が重要である。一方、ボイラが定常的に稼働し、煙突壁面温度が高い状態(硫酸露点以上:定常状態-「しめり」状態)では Cl^- や Fe^{3+} を含む高濃度の硫酸塩環境となり、材料の耐局部腐食性の確保が重要である。したがって、煙突材料としては、上記の耐全面腐食性と耐局部腐食性の両方を兼ね備えたステンレス鋼が必要であり、これらの観点から種々検討を進めた。その結果、①耐全面腐食性が良好となるのは第3章で得られた知見から、耐全面腐食性指標 G / 値が60以上の材料であること、また、②耐局部腐食性は、模擬評価液中における材料のすきま腐食の再動態化電位 E_R におよぼす合金元素量の影響から、 E_R は次式で近似できることを見出した。

$$E_R/\text{mV vs. Ag/AgCl (KCl sat.)} = 3494 + 25 \cdot L / -1297 \cdot \log C(\text{Cl}^-) \quad (6.7)$$

ここで、 $C(Cl^-)$ は環境中の Cl^- 濃度(ppm)、 $L / (Localized\ Corrosion\ Resistance\ Index)$ は耐局部腐食性指標と呼ばれる合金元素量の関数であり、

$$LI = [Cr] + 0.4[Ni] + 2.7[Mo] + [Cu] + 18.7[N] \quad (6.8)$$

で示される。これより、自然ポテンシャル E_{ss} と E_n との対比から、例えば重油専焼ボイラの場合には L 値が 36 以上であれば局部腐食を生じしない材料と推定した。これらの知見および材料の熱間加工性ならびに溶接性の検討結果から、工業的にも安定に生産可能で、溶接施工性にも優れた 20%Cr-15%Ni-3%Mo-1.5%Cu-0.2%N (G)=65, L (=38) 鋼—YUS260—(YUS:新日鐵の規格名)を開発することができた。

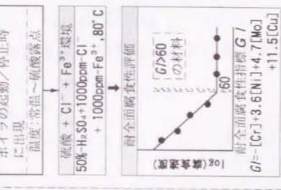
さらに、第5章第2項において硫酸プラント用耐食ステンレス鋼(YUS DX-3:

第5章 本研究の工業的応用

第5章第1項 火力発電所ボイラ煙突用耐食ステンレス鋼の開発

[煙突環境と耐食性評価]

状態！「ぬれ」環境



100



胃發

環境



第5章第2項 硫酸プラント用耐食ステンレス鋼の開発

〔硫酸プラント環境と耐食性評価〕

硫酸ナラ

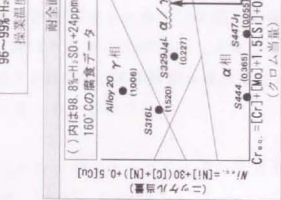
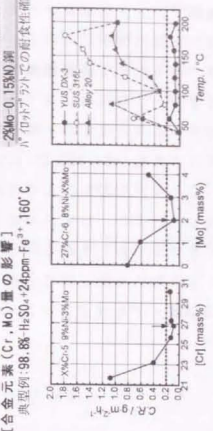


図6.5 第5章で得られた知見の概要



火力発電所ボイラ用煙突材料
YUS26O(20%Cr-15%Ni-3%Mo
-1.5%Cu-0.2%N)鋼(GI=65, L/1=38)
※火力発電所内筒材に適用

27%Cr-7%Ni-2%Mo-0.15%N鋼)の開発について述べた。従来の耐酸レンガに代わる硫酸プラント用耐食ステンレス鋼を開発するために、実硫酸プラントで製造された粗製硫酸中における各種ステンレス鋼の耐食性を検討した。とくに、第4章で得られた「濃硫酸環境ではステンレス鋼中へのNiの添加は耐食性を劣化させる」との知見に基づいて、Ni量の比較的低い α/γ 二相ステンレス鋼の耐食性におよぼすCr量とMo量の影響について検討を進めた。その結果、いずれの温度(40~200°C)においても、腐食速度はCr量の増加とともに低下し、Cr量が約27%以上では腐食速度はCr量によらずほぼ一定となることを見出した。また、いずれの温度においても腐食速度はMo量が2%で最低になることを見出した。これらの知見および熱間加工性ならびに溶接性の検討結果から、工業的にも安定的に生産可能であり、溶接性にも優れた27%Cr-7%Ni-2%Mo-0.15%N鋼-YUSDX-3-(YUS:新日鐵の規格名)を開発するに至った。

〔付 記〕

本論文は、下記に示す既報告論文をもとにまとめたものである。

第2章

1)「ステンレス鋼の耐硫酸腐食性」

硫酸と工業、43,187 (1990)。

共著者：佐藤栄次、伊藤 敏

2)「硫酸水溶液中におけるステンレス鋼の全面腐食速度に及ぼす合金元素濃度の影響」

材料と環境、40,747 (1991)。

共著者：伊藤 敏、佐藤栄次

3)「腐食反応の活性化エネルギーと合金元素濃度との関係」

材料と環境、42,521 (1993)。

共著者：伊藤 敏、佐藤栄次

4)「各種濃度の硫酸水溶液中におけるステンレス鋼の耐食性指標」

材料と環境、42,708 (1993)。

共著者：伊藤 敏、佐藤栄次

第3章

1)「塩化物イオンおよび鉄(III)イオンを含む硫酸水溶液中におけるステンレス鋼の腐食挙動」

材料と環境、40,545 (1991)。

共著者：佐藤栄次、安保秀雄、江原隆一郎、中本英雄、松本竹二

第4章

1)「高濃度硫酸中におけるステンレス鋼の腐食機構解析」

防食技術、36,578 (1987)。

共著者：安保秀雄、阿部征三郎、紀平 寛

2) 「高濃度硫酸中におけるステンレス鋼の腐食挙動に及ぼすNi量の影響」

防食技術、39,71 (1990)。

共著者：佐藤栄次、阿部征三郎、安保秀雄

第5章

1) 「煙突用新耐食ステンレス鋼の開発」

三菱重工技報、27,5,1 (1990)。

共著者：江原隆一郎、中本英雄、松本竹二、佐藤栄次、小関敏彦

2) 「煙突・煙道用耐硫酸露点腐食ステンレス鋼の開発」

日本金属学会会報、32,5,355 (1993)。

共著者：佐藤栄次、小関敏彦、江原隆一郎、中本英雄

Thesis for the Degree of Doctor Engineering
(Submitted to Tokyo University)

【謝辞 吉辛】

本研究論文の作成にあたり、終始一貫した御懇切な御指導を賜った、東京大学教授辻川茂男先生に心から厚く御礼申し上げます。さらに、東京大学教授吉田豊信先生、同教授柴田浩司先生、同教授前田正史先生、同助教篠原 正先生には御懇切な御助言を賜りまして厚く御礼申し上げます。

また、本研究の一部において熱心に討論して頂き、貴重な御助言ならびに有益な御指導を賜った新日本製鐵株式会社鉄鋼研究所鋼材第一研究部主任研究員紀平 寛博士、同武藤 泉氏、同社同研究所接合研究センター主任研究員井上裕滋氏、同社八幡製鐵所技術研究部主任研究員阿部雅之氏、同社大分製鐵所技術研究部主任研究員小関敏彦博士、同社光製鐵所技術研究部主任研究員中田潮雄氏ならびに同社先端技術研究所部長代理橋本 操博士に厚く御礼申し上げます。

さらに、本研究の機会を与えて頂き、研究の遂行ならびに論文作成に際し、深い御理解と御高配、御協力を賜った、太平洋金属株式会社常務取締役安保秀雄氏、パーカーコーポレーション研究調整部部长佐藤栄次博士、日鐵テクノロジーサーチ研究開発部技術主幹阿部征三郎博士、新日本製鐵株式会社鉄鋼研究所鋼材第一研究部部长伊藤 敏博士、同社同部ステンレス・チタンGr統括山本章夫博士、同社顧問村田朋美博士、三菱重工業株式会社広島研究所物質工学研究室主査江原隆一郎博士に心から御礼申し上げます。

本研究の過程において多大な御指導と有益な討論を頂きました新日本製鐵株式会社鉄鋼研究所鋼材第一研究部ステンレス・チタンGrの諸先輩ならびに同僚の方々をはじめ研究の遂行にともなう種々の実験に御協力を頂きましたTSセンター・試験室、ならびに協力会社の皆様心から深く御礼申し上げます。

最後に、常日頃から生活面において精神的に支えて頂いた、わが妻と子供たちに深く感謝いたします。

(1997年7月)

「老兵は死なず...ただ去りゆくのみ」

— Douglas MacArthur —

