各種ステンレス鋼の耐硫酸性*

安保秀雄**, 上田全紀***, 野口 栄**

**新日本製鉄(株) 八幡製鉄所技術研究所

***新日本製鉄(株) 本社研究開発本部生産技術研究所

Corrosion Resistance of Various Stainless Steels
to Sulfuric Acid Solution

Hideo Abo,** Masanori Ueda*** and Sakae Noguchi**

**Technical Research Institute, Yawata Works, Nippon Steel Corp.

***Process Technology R. & D. Laboratories, Nippon Steel Corp.

It is well-known that some stainless steels are passive and others are active in dilute sulfuric acid solution. Corrosion behavior, especially passivation, of various stainless steels is investigated in sulfuric acid solution by the measurements of weight loss, corrosion potential and anodic polarization curves at various temperatures and concentrations. From these results, passivation is the most important factor for selecting a suitable stainless steel in sulfuric acid solution. Passivation is influenced by alloying element, temperature and concentration of sulfuric acid. Chromium is the most effective element for enlargement of passivation region. Molybdenum and copper are both effective. On the other hand, chromium increases dissolution rate in active state but molybdenum reduces it. With increase of temperature, passivation is difficult to occur and active dissolution rate becomes high. So temperature control is very important. In sulfuric acid solution, cathodic process is the reduction of hydrogen ions and this process is affected by temperature, concentration of sulfuric acid solution and alloying elements. In some cases, some stainless steels can be passivated by the cathodic hydrogen reduction process. High chromium and molybdenum containing stainless steels are desirable for passivation by the cathodic process. On the other hand, for stainless steels showing active dissolution, the corrosion rate is controlled by the cathodic hydrogen reduction process.

1. 緒 言

排煙脱硫装置の必要性に関連して各種ステンレス鋼の耐硫酸性を検討した。従来からステンレス鋼の耐硫酸性に関する研究は多いが、ステンレス鋼がどの程度の硫酸濃度、温度まで使用しうるか否かという点についての研究は少ない。そこで今回は、硫酸中での不動態域の広さという考え方で各種のステンレス鋼について硫酸濃度、温度を変えて検討した。不動態域の決定には浸漬腐食試験、自然電位の測定ならびに分極曲線の測定を用いた。

ステンレス鋼の耐硫酸性に関する従来の研究¹⁾を通して硫酸中でのステンレス鋼の耐食性に関する考え方はほぼ明らかであり、酸化剤の存在で不動態を生ずる場合には安定した耐食材料となりうる。一方、耐硫酸性のすぐれた材料の研究も多く、オーステナイトステンレス鋼に対する Mo や Cu の効果²⁾および 25% Cr 鋼での Ni, Mo

の効果³⁾などが報告されている。今回は材料側とともに腐食雰囲気の変動と不動態の成否を中心に、硫酸水溶液中のステンレス鋼の使用限界を検討し、鋼種による差を明らかにした。

2. 実験方法

実験に使用した供試材は Table 1 に示す 8 鋼種である。JIS 規定の含 Mo 鋼種を中心にし、合金元素の効果を調査するため Mo の高い 17 Cr-15 Ni-5 Mo (SUS 317 Mo), Si の高い 17 Cr-13 Ni-3.5 Si-0.8 Cu (YUS 110), Cr や N の高い 25 Cr-13 Ni-0.7 Mo-0.3 N (YUS 170) についても検討した。腐食試験片は 6~15 mm 厚板成品板の板厚中心部より 3×30×30 mm を切り出し、#600 までペーパー研磨後脱脂洗浄し腐食試験に供した。腐食液は試薬特級硫酸と蒸留水を用い、原則として 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 30, 50% 硫酸溶液を作成した。腐食試験は逆流コンデンサー付きのフラスコにて実施し、20, 40, 60, 80°C は恒温槽を使用し、さらに沸騰での試験も実施し

* 昭和 48 年 5 月、第 20 回腐食防食討論会に発表

, * 〒805 北九州市八幡区枝光 1-1-1 (1-1-1, Edamitsu, Yawata-ku, Kitakyushu, 805, Japan)

Table 1. Chemical composition of stainless steels used in corrosion studies.

Alloy	Chemical composition (wt %)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
SUS 304	0.06	0.76	1.08	0.027	0.008	18.30	9.00	—	—	—
SUS 316	0.06	0.56	1.64	0.022	0.011	16.60	13.00	2.36	—	—
SUS 316 J ₁	0.06	0.72	0.91	0.017	0.004	17.70	13.10	2.12	1.94	—
SUS 317 L	0.028	0.75	1.63	0.024	0.008	18.60	14.50	3.35	—	—
SUS 317 Mo	0.04	0.62	1.58	0.024	0.006	17.28	15.35	5.06	—	—
SUS 329 J ₁	0.04	0.89	0.60	0.011	0.011	23.60	6.50	1.28	—	—
YUS 110	0.04	3.29	0.63	0.010	0.004	16.38	12.51	—	0.74	—
YUS 170	0.05	0.73	1.54	0.015	0.005	24.33	12.88	0.71	—	0.33

た。鋼種によっては異なる濃度、温度の硫酸溶液中でも試験を追加した。試験時間は 24 hr であり、腐食減量から腐食速度を求めた。他方 SUS 304, SUS 316, SUS 316 J₁, YUS 170 を使用し、耐食域内外の硫酸濃度、温度を選んで自然電位や陽分極曲線、陰分極曲線の測定を実施した。掃引速度はいずれも 50 mV/min である。測定溶液は腐食試験と同様、試薬特級硫酸と蒸留水を用いて調合し空気開放の条件で測定した。硫酸水溶液中でのステンレス鋼の挙動に関して、電気化学的測定から主と

して次のような情報を得た。

- (1) 各種ステンレス鋼の種々の硫酸濃度、温度条件下での自然電位の測定。
- (2) (1) の測定後陽分極曲線の測定。
- (3) 自然電位の経時変化と陰極還元の効果。
- (4) 不働態化後の陰分極挙動。

これらをもとに硫酸溶液中でのステンレス鋼の腐食挙動を考察した。

3. 実験結果

3.1 浸漬腐食試験結果

Fig. 1 の (A)~(H) は、供試材の硫酸濃度-温度と腐食速度を図示したものである。各図の境界線は腐食速度が 0.1 g/m²·hr, 1 g/m²·hr, 10 g/m²·hr に相当するもので、ここでは 0.1 g/m²·hr 以下を十分使用可能範囲として、仮りに浸漬試験による不働態域と考えた。Fig.1 (A) は SUS 304 の結果である。0.1 g/m²·hr に相当する硫酸濃度-温度以下の条件ではすぐれた耐食材料となりうる。(B) は YUS 110 の結果で、Si, Cu, Ni の添加で不働態

Fig. 1. Resistance of various stainless steels to sulfuric acid solution.

域はやや広くなる。(C), (D) は SUS 316, SUS 317 L の結果で, Mo の添加は大幅に不働態域の広さを増し, 硫酸に対する使用可能域は大きくなる。(E), (F) は SUS 317 Mo, SUS 316 J₁ の結果である。Mo の効果で不働態域は広いが, Mo を単独に 5% まで増してもさほど不働態域を広げる効果はなく, むしろ 2% Mo+2% Cu の添加された SUS 316 J₁ のほうが不働態域は広くなる。この結果, 耐硫酸性, とくに不働態域の広さには Mo と Cu の添加が有効であることがわかる。Mo の高い鋼種は後述するとおり活性域での腐食速度を顕著に低下させる。Fig. 1 (G), (H) は高 Cr の二相鋼とオーステナイトステンレス鋼の結果で, これらは供試材中最も不働態域が広い。YUS 170 はオーステナイト組織であり, SUS 329 J₁ はオーステナイトとフェライトの二相組織であるが, これら組織の差は耐硫酸性には関係しないようである。こうして希硫酸中のような, ステンレス鋼に不働態が起ころうような条件下では, 耐硫酸性に対して Cr の効果が最も大きい。ただ別報⁴⁾で述べたとおり, 単に高 Cr だけではこのような Cr の効果は十分発揮されず, 必ず Mo や Ni の共存が必要である。一方, 高 Cr 鋼は活性域での溶解速度が大きく, 50% 硫酸では SUS 317L, SUS 316 J₁ 等のほうが腐食速度は小さい。すなわち, 従来より知られている Cr の耐酸性劣化は活性域での現象に限って成立するといえる。これらの図から明らかことは, 不働態域がせまい SUS 304 では腐食速度が徐々に増大する領域が明白に区別されるのに対して, 不働態域の広い鋼種では腐食速度の小さい領域と大きい領域とがきわめて近接している事実である。これはステンレス鋼の耐食性が不働態に依存するためで, したがって高 Cr 鋼の選定にあたってはこの点に注意する必要がある。これらの結果から, 不働態を生じないような 10% H₂SO₄ 沸騰, 30% H₂SO₄ 60°C, 50% H₂SO₄ 40°C のよ

Fig. 2. Effect of temperature on the corrosion loss of various stainless steels in sulfuric acid solution.

うな条件では, ステンレス鋼はいずれも耐食材料とはなりえない。Fig. 2 は 10% 硫酸溶液中での腐食速度に対する温度の影響を示しており, 各鋼種の不働態から活性態への移行の様子, したがって不働態の広さに対する温度の影響を示している。硫酸中での不働態生成の範囲や不働態をはみ出した場合の腐食に対して温度の影響はきわめて大きく, 温度 10°C の増大で 2 倍から 20 倍にも腐食速度が増大する。したがって使用時の温度管理は最もたいせつである。Fig. 3 はほぼ活性溶解域に相当する沸騰状態の硫酸溶液中の挙動で, 硫酸濃度の影響を示している。硫酸濃度が倍になれば腐食速度もほぼ倍になる。Mo の多い鋼種は他鋼種よりも活性域での腐食速度が小さい。

以上の結果から, 使用環境の硫酸濃度, 温度がわかれば使用可能なステンレス鋼の選択は可能となる。次に異種ステンレス鋼の接触の影響を検討した。結果は Table 2 のとおりで, 単独の場合には不働態になるステンレス鋼と不働態にならないステンレス鋼を接触させると, 不働態になるべきステンレス鋼が接触によって腐食を起こし, 他方のステンレス鋼は単独の場合よりも腐食速度は減少する。これは次節で述べる電位測定結果や分極曲線を考慮すれば十分考えられることである。したがって硫

Fig. 3. Effect of concentration of sulfuric acid solution on the corrosion loss of various stainless steels.

Table 2. Change of the corrosion loss when coupled with different stainless steels in sulfuric acid solution.

Steels coupled	Test condition	Corrosion loss when coupled g/m ² ·hr	Corrosion loss when separated g/m ² ·hr
SUS 304 SUS 329 J ₁	10% H ₂ SO ₄ · 60°C 24 hr	5.5	26.9
		0.3	0.0
SUS 316 SUS 329 J ₁	10% H ₂ SO ₄ · 80°C 24 hr	1.7	1.6
		0.5	0.0

酸中でのステンレス鋼の使用にあたっては、不働態化するものとし、耐食性の悪いものの接触は好ましくない。

3.2 電気化学的な測定結果

3.1 では硫酸溶液中の浸漬腐食試験にもとづき鋼種ごとに耐食域を決定した。この際われわれは、腐食速度 $0.1 \text{ g/m}^2\cdot\text{hr}$ 以下をかりに不働態と考えた。ここでは種々な硫酸水溶液中でのステンレス鋼の腐食挙動を電気化学的な手法で考察した。

まず各種濃度の硫酸水溶液中で 60 分浸漬後の自然電位を測定した。自然電位は陽分極曲線と陰分極曲線の相互関係で決まり、したがって鋼種や環境の影響を反映する。こうして自然電位の測定値をすでに求めた Fig. 1 の結果に記入したものが Fig. 4 である。自然電位が貴な場合には耐食性がすぐれ、浸漬腐食試験で求めた境界と自然電位測定値とはよく対応している。また合金元素の効果も明らかで、Cr, Mo, Cu 等を合金したものでは硫酸濃度、温度が高くても貴な自然電位を示す。Fig. 5 は自然電位と腐食速度の関係を SUS 304, SUS 316 について示したもので、自然電位が卑なほど腐食速度は大きく、 $2 \text{ g/m}^2\cdot\text{hr}$ 以上の腐食速度は自然電位がほぼ -0.30 V (SCE) 以下の卑な場合に対応し、一方 $0.1 \text{ g/m}^2\cdot\text{hr}$ 以

Fig. 4. Relation between corrosion potentials and corrosion loss of various stainless steels in sulfuric acid solution.

Corrosion potential V (SCE)	
●	more noble than -0.10
▲	$-0.10 \sim -0.20$
■	$-0.20 \sim -0.30$
×	less noble than -0.30
Corrosion loss boundary $\text{g/m}^2\cdot\text{hr}$	
—	less than 0.1
- - -	less than 1.0
.....	less than 10

Fig. 5. Relation between corrosion loss and corrosion potential of SUS 304 and SUS 316 in sulfuric acid solution.

Test condition		
Steel	Concentration of H_2SO_4	Temp $^{\circ}\text{C}$
SUS 304	0.1, 0.5, 1, 5, 10 %	40°C
	0.1, 0.5, 1 %	80°C
SUS 316	0.5, 1, 5, 10, 30 %	40°C
	0.5, 1, 5 %	80°C

Fig. 6. Change of corrosion potential in sulfuric acid solution showing influence of pre-cathodic reduction.

—○— pre-cathodic reduction at -0.8 V (SCE) .

下の腐食速度は、自然電位が -0.15 V (SCE) 以上の貴な電位に対応している。この関係は SUS 316 J1 になると若干ずれるようになるが、傾向はまったく同じである。

こうして自然電位が貴な場合には腐食速度は小さいが、Fig. 6 は硫酸溶液中での自然電位の経時変化を示している。SUS 304, SUS 316 では浸漬初期に卑な電位を示し、腐食を起こしたのち約 10 分後に貴な電位を示すようになる。SUS 329 J1 や YUS 170 は浸漬初期から貴

な電位を示し、多少挙動が異なっている。同図には測定前に陰極還元した場合も併記した。陰極還元は -0.80 V (SCE) で 10 分間おこない、その後電解回路を切って自然電位を測定した。陰極還元をしたものではいずれも初期に卑な電位を示したのちしだいに貴な電位を示し、これがない場合よりもむしろ貴な電位に落ちつくことを示している。このような条件では、途中で活性な面がさらされても、短時間で貴な電位に落ちつくことが判明した。

自然電位を 60 分間測定後陽分極曲線を測定した。すでによく知られているとおり、硫酸中での分極曲線は安定な不動態を示すもの、準安定な不動態で negative loop を示すもの、活性溶解を示すものがある。今回の結果の一例が Fig. 7 で、SUS 304 について硫酸濃度、温度の影響を示している。これにより温度、濃度の変化によって活性態から不動態へ移行する様子が明らかである。Fig. 8 は鋼種の影響を示したもので、前述した浸漬腐食試験の結果と同様 Cr, Mo, Cu 等の効果が明瞭にみられる。鋼種や雰囲気条件を変えて、陽分極曲線の形から不動態域の判定を実施した結果を整理すると Table 3 のとおりとなる。SUS 304 では硫酸濃度、温度ともごく

Fig. 7. Change of anodic polarization curves of SUS 304 with concentration of sulfuric acid and temperature.

Fig. 8. Anodic polarization curves of various austenitic stainless steels in sulfuric acid solution.

Table 3. Passivation of various stainless steels in sulfuric acid solution.

Steel	Method	SUS 304		SUS 316		SUS 316 J ₁		YUS 170	
		A*	B**	A	B	A	B	A	B
40°C	0.1	○	0.013	—	0.012	—	—	—	0.00
	0.5	○	0.10	○	0.00	—	—	—	0.00
	1	○	0.63	○	0.060	—	—	—	0.00
	5	×	6.10	○	0.011	—	—	—	0.00
	10	×	15.8	○	0.036	○	0.023	—	0.00
	30	—	—	×	8.89	—	0.097	○	0.00
80°C	0.1	○	0.93	○	0.00	—	—	—	0.00
	0.5	×	2.25	○	0.018	—	0.013	—	0.00
	1	×	5.71	○	0.70	○	0.017	—	0.00
	5	—	23.9	×	1.11	×	0.98	—	0.00
	10	—	58.4	—	1.57	×	1.25	○	0.003

A*: Type of anodic polarization curve

B**: Corrosion loss by immersion test

○ means stable passivation
× means active dissolution

限られた条件でしか不動態化しないが、Mo を含んだ SUS 316 では不動態化する条件が広がり、YUS 170 になると測定した最もきびしい条件でも安定な不動態を示す。なお YUS 170 については 80°C 以上の条件でも測定したが、これは Fig. 4 に示してある。このように合金元素の不動態化に対する効果は顕著にみられ、3.1 で得られた鋼種による大きな差は不動態成立の難易に依存することが明らかである。同表には浸漬腐食試験結果も示したが、両者はほぼ対応している。ただずれる部分もみられ、たとえば分極曲線で不動態を示す条件においても、腐食試験で $1\text{ g/m}^2\cdot\text{hr}$ 程度の腐食を示すケースもある。

前述したとおり、 $0.1\text{ g/m}^2\cdot\text{hr}$ という腐食速度は自然電位が -0.15 V (SCE) 以上の貴な場合に相当した。今回の陽分極曲線の測定から、自然電位 -0.15 V (SCE) 以上の貴な場合はすべて分極曲線は安定な不動態を示している。したがって浸漬試験において $0.1\text{ g/m}^2\cdot\text{hr}$ という数値は、硫酸溶液中のステンレス鋼が電気化学的にも安定した不動態になっていることを示しており、局部腐食のない場合には完全耐食材料の判定基準として大きな意義を有している。

次に陰分極挙動を測定した。硫酸濃度、温度を変えた溶液中で、まず $+0.8\text{ V (SCE)}$ で不動態化処理したのち卑な方向に分極して、陽分極、ついで陰分極挙動を測定した。Fig. 9 は SUS 304, SUS 316 についての結果である。陰極反応としての水素発生反応には液温の影響が大きく、さらに硫酸濃度の影響もみられ、すでに 3.1 で述べた浸漬試験結果における環境側の影響とよく対応している。なお詳細に比較すると SUS 304 と SUS 316 では挙動が異なり、合金元素によっても陰極反応は影響される。すでに Fig. 5 で述べたとおり、活性域の腐食速度と自然電位とはよく対応していたが、この水素発生反応の電位依存性によってよく説明される。以上のとおり

Fig. 9. Cathodic polarization curves of SUS 304 and SUS 316 from +0.8 V (SCE) in various conditions of sulfuric acid solution.

硫酸水溶液中の陰分極曲線から、陰極反応としては水素発生反応の影響がきわめて大きく、それ以外のたとえば溶存酸素還元反応等の寄与はきわめて小さいといえる。

4. 考 察

今回の浸漬腐食試験結果ならびに電気化学的な測定結果から、各種硫酸溶液中のステンレス鋼の挙動を考察してみた。浸漬腐食試験によって鋼種や腐食環境の影響が明らかになったが、自然電位の測定や陽分極曲線の測定からも、鋼種と硫酸溶液との関係が判明し、不働態の成否によって耐食性が左右されることが確認された。自然電位が -0.15 V (SCE) 以下になるような鋼種と環境の組み合わせでは、活性溶解を示し、その腐食速度は自然電位が卑であるほど大きく、たとえば -0.30 V (SCE) 以下では 2 g/m²·hr 以上の腐食を示す。一方、自然電位が -0.15 V (SCE) 以上になるような鋼種と環境の組み合わせでは、電気化学的にも安定な不働態を示し、腐食速度も 0.1 g/m²·hr 以下になる。不働態の成否には硫酸濃度、温度も影響するが、合金元素ではとくに Cr と Mo の効果が顕著である。

今回の硫酸溶液中の不働態の成立について考えてみると、すでによく知られているとおり、いわゆる不働態化指数⁵⁾ p が 1 以上でなければならない。

$$p = i_{o(E_p)} / I_p$$

$i_{o(E_p)}$: 不働態化電位 E_p における陰極電流密度。

I_p : 金属の不働態化電流密度。

今回のような水素還元反応が主体をなす環境においてもステンレス鋼が不働態化する事実は、硫酸濃度や温度ならびに鋼種によっては、水素還元電流密度が鋼の不働態化電流密度以上になっていることを示している。すなわち水素還元反応が不働態化作用を発揮するケースが

硫酸濃度や温度、さらに鋼種によっては十分ありうることが判明した。さらにこのような水素還元反応による不働態化に対して、高 Cr 鋼や Mo, Cu 等の合金元素の効果が著しいことが判明した。

5. 結 言

JIS 規格の含 Mo オーステナイトステンレス鋼を中心に耐硫酸性を検討して次のことが判明した。

(1) 浸漬腐食試験、自然電位の測定、陽分極曲線の測定から、鋼種ごとに使用可能な硫酸濃度-温度条件を決定した。すぐれた耐硫酸性は不働態の成立によってもたらされ、鋼種と環境条件の組み合わせでまざる。硫酸溶液中でのステンレス鋼の使用にあたっては、不働態になる鋼種選択が重要で、この観点から不働態成立条件の広い高 Cr 含 Mo 鋼が有利である。

(2) 硫酸溶液中での不働態の成立に対しては、合金元素の影響が大きく、高 Cr が最も効果的で、ついで Mo や Cu の効果が大きい。不働態を阻害するものとしては、環境側では温度上昇の影響が最も大きく、ついで硫酸濃度が影響する。一方活性域の腐食速度は高 Cr 鋼で大きく、高 Mo 鋼では小さくなる。

(3) SUS 304, SUS 316 等のオーステナイトステンレス鋼は、硫酸溶液の濃度や温度いかなんでは陰極反応の水素還元反応によって不働態化するものと思われる。また活性域の腐食速度も水素還元反応によって支配される。

(4) 硫酸溶液中の浸漬腐食試験で 0.1 g/m²·hr 以下の腐食を示す場合には、自然電位も 0.15 V (SCE) 以上の貴な値を示し、分極曲線も安定な不働態の成立を示す。逆に分極曲線の型が安定な不働態を示す条件においても、浸漬腐食試験でほぼ 1 g/m²·hr 程度の腐食を示す場合がある。

(Received January 18, 1974)

文 献

- 1) 長谷川正義編: “ステンレス鋼便覧” (日刊工業新聞社), p. 146.
- 2) H. Brearley: *Iron & Steel*, July, 309 (1950).
- 3) 水野 誠: “岡本剛教授退官記念論文集”, p. 51 (1969).
- 4) 安保秀雄ほか: 防食技術, **23**, 303 (1974).
- 5) 荒木 透ほか編: “鉄鋼腐食科学” (朝倉書店), p. 118.