濃硝酸中におけるステンレス鋼のアルミニウムによる カソード防食及びアルミニウムを添加した 耐濃硝酸ステンレス鋼の研究*

三 木 正 義

**住友化学工業株式会社工務部

Studies on Cathodic Protection of Stainless Steel by Contact of Aluminum Metal and Aluminum Bearing Stainless Steel in Strong Concentrated Nitric Acid Solution*

Masayoshi Miki**

**Material Research Center, Engineering Department,
Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Nitric acid of 98% is very acidic and oxidizing, and therefore is severely corrosive for commercial anti-corrosive materials. In order to develop new stainless steel resistant to such corrosive media, several electrochemical measurements and corrosion tests were carried out. The results obtained in these tests are as follows.

(1) Platinized-platinum electrode potential was more noble by ca. 100 mV in 98% concentrated nitric acid solution than in 65% nitric acid solution containing 10 g/l CrO_3 (so-called "accelerated Huey Test Solution") at boiling temperatures.

(2) SUS 304L was more noble than aluminum in 98% nitric acid. Therefore corrosion of SUS 304L at transpassive corrosion potential was inhibited by contacting with less-noble aluminum.

(3) Addition of aluminum to stainless steel was resulted in inhibition of corrosion for stainless steels in liquid phase, but no inhibition effect in vapor phase of nitric acid was obtained.

1. 緒 言

有機化学工業分野のニトロ化反応に用いられる 98% 濃硝酸液は強酸で強酸化性のため腐食性が非常に強く、SUS 304L や SUS 310S ($C \leq 0.02\%$) 等の一般的な耐硝酸ステンレス鋼も著しい過不動態腐食と粒界腐食を受ける。現在、98% 濃硝酸液の貯蔵タンク等々に使用されている材料に工業用純アルミニウムがあるが、常温以上では耐食性が不十分であり、低強度のため大型機器への適用性にも欠ける（高力合金化アルミニウムでは粒界腐食を受けやすくなる）。チタンは完全耐食性を示すが、98%

濃硝酸の分解によって生成する N_2O_4 共存下において応力腐割食や発火・爆発を生じやすいとの致命的問題を有している¹⁾。更にグラスライニング鋼も完全耐食性を有しているが、構造（拘束）面からの熱衝撃やフランジ部からの濃硝酸の微量浸透による外面からの酸衝撃といった問題を避けることも非常に困難である。

そこでステンレス鋼の優れた機械的性質・加工性と、アルミニウムの 98% 濃硝酸液に対する耐食性に着目し、加工性・耐食性ともに優れた工業的に適用可能な“耐濃硝酸用アルミニウム添加ステンレス鋼”の開発を目指した。ここでは硝酸中での白金黒電位、アルミニウムとステンレス鋼の電気化学特性とガルバニック腐食挙動及びアルミニウム添加ステンレス鋼の耐濃硝酸性に関する試験結果について報告した。

*第 30 回 腐食防食討論会で発表（於・仙台市戦災復興記念館）

**〒792 新居浜市惣開町 5 番 1 号 (5-1, Sobiraki-cho, Niihama, 792 Japan)

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の種類と化学組成を Table 1 に示した。このうちアルミニウム (1050) と SUS 304L は市販材を受領のままで供試したが、試験溶製したアルミニウム添加ステンレス鋼については最終熱処理として $1,100^{\circ}\text{C} \times 15$ 分 A.C. の焼鈍を行った。

Table 1 Chemical composition of test specimens (wt%).

Specimen	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn		
1050 Aluminium	Res.	0.08	0.31	0.03	0.01	0.01	0.06		

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
SUS304L	0.02	0.53	1.49	0.019	0.013	18.85	10.77			
Z 675	0.010	0.10	1.24	0.006	0.015	16.96	14.01	0.26	0.18	
Z 676	0.018	0.22	1.26	0.006	0.017	17.37	14.08	0.25	0.23	0.69
Z 677	0.015	0.19	1.31	0.005	0.014	17.38	13.93	0.24	0.25	2.45
KV 80	0.018	0.05	1.22	0.006	0.011	17.71	14.28	0.24	0.19	4.10
Z 683	0.015	0.07	1.00	0.005	0.017	17.68	8.66	0.25	0.25	
Z 685	0.016	0.09	1.20	0.006	0.017	18.06	8.58	0.26	0.26	0.78
Z 684	0.020	0.06	1.27	0.006	0.016	18.12	8.66	0.26	0.24	1.98
KV 82	0.022	0.06	1.18	0.006	0.016	18.43	9.40	0.25	0.22	3.99
Z 682	0.020	0.10	1.08	0.005	0.017	24.40	20.42	0.27	0.25	
Z 681	0.015	0.17	1.26	0.005	0.017	24.73	20.26	0.25	0.25	1.01
Z 680	0.018	0.12	1.29	0.005	0.015	24.86	19.96	0.25	0.25	2.32
KV 81	0.016	0.10	1.31	0.006	0.016	24.71	19.84	0.23	0.17	3.78

Z: melted in atmospheric air

KV: melted in vacuum

電位・分極測定用には、2 mm 厚の試験素板から 2×15 mm 形状のリード線取り付け用の柄部を有し、かつ接液部が $10 \times 50 \times 2$ mm 形状の試料電極を切削成

1. in Liquid Phase (Boiling 98% HNO_3 Liquid)
2. in Vapor Phase
3. Cooling Water (40°C)
4. Test Specimens
5. Heater
6. Thermometer
7. Reflux Condenser

Fig. 1 Corrosion test apparatus under heat transfer conditions.

形して供試した。またガルバニック腐食試験では各種径の円板試験片 2 枚をテフロン製ボルト・ナットで組み合わせて、伝熱面腐食試験では Fig. 1 に示したような 70ϕ の円板試験片を単独またはガルバニックに組合わせて、供試した。更にアルミニウム添加ステンレス鋼に関する腐食試験では $25 \times 20 \times 2$ mm 形状の腐食試験片を用いた。なお、これら試験片はいずれもエメリー紙 #400 まで湿式研磨して供試した。

2.2 試験液

試験液は工業製品の 98% 濃硝酸液 (HNO_3 : 98% 以上, HNO_2 : 0.4% 以下, H_2SO_4 : 0.03% 以下, 比重 1.510 以上) をそのまま、あるいは蒸留水で所定濃度に稀釈・調製して、使用した。試験液の温度調整には恒温水槽と電熱ヒーターを用いた。また試験容器の上部には硝酸ペーパーの逸散を避けるため水冷全還流コンデンサーを取り付けた。なお、試験液に接液する試験容器等の試験装置はすべて、濃厚硝酸に安定なガラス製かテフロン (PTFE) 製とした。

2.3 測定法

2.3.1 白金黒電極の準備

温クロム混酸と蒸留水にて脱脂洗浄した白金線電極を一对にしてめっき浴 (塩化白金酸 3 g と酢酸鉛 0.02 g と蒸留水 100 g の混合液) に浸漬、電流密度 $20 \sim 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ にて約 30 秒間通電して負極側に薄い白金黒めっきを生成した。30 秒間ごとに電源の正負極を切り換えながら約 10 分間めっき操作を繰り返し、蒸留水でよく洗浄した。更に稀硫酸中でめっき操作と同じ要領で 2 分間ごとに交互に正負極を切り換えながら約 30 分間電解して白金黒に吸着されている白金液や Cl^- を除去したのち、再度蒸留水で十分洗浄して供試した。

2.3.2 電位・分極測定法

電解セル中の試験液に浸漬した試験電極の表面にチップ先端を近接させたルギン・キャピラリー管で、飽和カロメル照合電極を浸漬した飽和塩化カリウム水槽に連液し、ポテンシオメーターで試験電極電位を測定した。ここにルギン・キャピラリー管の照合電極浸漬槽側先端には、試験液と飽和塩化カリウム液の拡散混合を避けるため濾紙をつめこみ液含浸により電気的に導通させた。

また分極測定では上記電極のほか更に $20 \times 30 \times 1$ mm 形状の白金板電極を対極として試験電極に対面するように浸漬し、ポテンシオスタットで動電位法により分極曲線を測定した。

なお、試験液のオーム損 (IR ドロップ) や液温度差等の誤差因子については特に考慮しなかった。

2.3.3 腐食試験

通常の重量変化測定法により評価した。

3. 試験結果

3.1 硝酸液中での白金黒電位

所定濃度の硝酸液を 20°C に保ち白金黒電極を浸漬して1時間後の安定した電位を測定した。そのままの状態試験温度を 40°C に昇温後、再び白金黒電位の経時変化を追跡、1時間後の安定した電位を測定した。更にそのままの状態、試験温度を 60°C 、 80°C と上げ、同様の方法で1時間後の安定した電位を測定した。常圧沸騰温度については所定濃度の硝酸液を最初から沸騰させた状態で白金黒電極を浸漬し、1時間後の安定した電位を測定した。ここに白金黒電位の経時変化はいずれの条件下においても測定初期に安定化し、測定時間1時間までのその後はほぼ一定した電位を示した。

このようにして求めた白金黒電位の硝酸濃度及び温度による依存性を Fig. 2 に示した。硝酸濃度・温度の上

Fig. 2 Results of potential measurements for platinized-platinum electrode in nitric acid solutions.

昇とともに白金黒電位は急激に貴化した。ただ沸騰状態では硝酸-水系の共沸組成（約 68% 硝酸）を極大とし、より高濃度になると電位が逆に低下し 90% 硝酸濃度での極小値を経て、95% 及び 98% の非常に濃厚な硝酸液中では再び電位が急上昇した。

次に常圧沸騰温度の 65% 硝酸液及び 98% 硝酸液に白金黒電極を浸漬して1時間後の安定した電位を測定した。そのままの状態硝酸液中に所定量の CrO_3 試薬を添加し、再び1時間後の安定した白金黒電位を測定した。このようにして硝酸液中に順次 CrO_3 試薬を追加添加していき、それぞれ1時間後の安定した白金黒電位を測定していった。その結果を Fig. 3 に示した。98% 濃硝酸液中での白金黒電位は CrO_3 添加によってもほとんど変化せず、一方 65% 硝酸液中での白金黒電位は CrO_3 添加によって貴化するが、 CrO_3 を 10 g/l 添加しても 98% 濃硝酸液中の白金黒電位よりもまだ約 100 mV も

Fig. 3 Effects of CrO_3 addition on platinized-platinum electrode potential in atmospheric boiling 98% and 65% nitric acid solutions.

卑であった。

3.2 硝酸液中でのアルミニウムと SUS 304L の自然浸漬電位

40°C の各種濃度の硝酸液中での白金黒電位とアルミニウム・SUS 304L の自然浸漬電位（浸漬1時間後の安定した電位）の硝酸濃度依存性を Fig. 4 に示した。ア

Fig. 4 Results of corrosion potential measurements for platinized-platinum, aluminum and SUS 304L electrodes in 40°C -nitric acid solutions.

ルミニウムは 40% 以下の稀硝酸液中では約 -400 mV (vs. S.C.E.) とほぼ一定で卑な電位を示すが、60% 硝酸以上になると硝酸濃度の上昇とともに著しく貴化した。また SUS 304L は硝酸濃度の増大とともに一方的に貴化するが、その増大傾向は硝酸濃度の対数値にほぼ比例した。なお、いずれの硝酸濃度においても SUS 304L の方がアルミニウムよりも貴な自然浸漬電位を示した。

3.3 98% 濃硝酸液中でのアルミニウムと SUS 304L の分極挙動

40°C の 98% 濃硝酸液中でのアルミニウムと SUS 304L の分極曲線を Fig. 5 に示した。測定は試料電極を浸漬後直ぐさま約 $10^4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のカソード電流に相当

Fig. 5 Results of polarization measurements for aluminum and SUS 304L in 40°C-98% concentrated nitric acid solution.

する電位に約 3 分間定電位保持して試料表面の前処理還元を行った後、20 mV/min の掃引速度で貴方向に分極した。アルミニウムの分極曲線は電位の上昇とともにカソード電流値が減少、図中 A 点の電流値 0 を経てアノード電流値が増大、約 1,300~1,400 mV (vs. S. C. E) の極大電流ピークをとり、更により高電位に分極しても著しいアノード電流値の増大は認められなかった。ここにアルミニウム表面において、恐らく上記の極大電流ピークの低電位側では水酸化物主体皮膜が、高電位側では電気伝導性の少ない酸化物主体皮膜が生成するものと考えられた。一方、SUS 304L の分極曲線はアノード分極領域において一方的にアノード電流値が急増大し、いわゆる過不働態溶解挙動を示した。

3.4 98% 濃硝酸液中でのアルミニウムと SUS 304L のガルバニック腐食試験

40°C の 98% 濃硝酸液中にアルミニウムと SUS 304L のガルバニックカップルを浸漬し、それぞれの試験片の腐食速度に及ぼす表面積比の影響を試験した結果を Fig. 6 に示した。この結果からアルミニウムと SUS 304L の表面積比が 1:1 よりアルミニウムの方が大きい場合には、SUS 304L の 98% 濃硝酸液中での著しい腐食が顕著に抑制された。一方、アルミニウムの 98% 濃硝酸液中での腐食は SUS 304L との接触によって加速される

Fig. 6 Effects of surface area ratio on galvanic corrosion rate for aluminum and SUS 304L in 40°C-98% concentrated nitric acid solution.

が、アルミニウムと SUS 304L の表面積比が約 8:1 よりもアルミニウムが大きい場合には $0.1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ 以下であった。

3.5 98% 濃硝酸液中での伝熱面腐食試験

Fig. 1 に示した装置を用いて、常圧沸騰温度の 98% 濃硝酸の液相部と気相部に試験片を取りつけ、裏面を 40°C の水道水で循環冷却しながら、試験時間 24 h の伝熱面腐食試験を実施した。ここに試験片としては、アルミニウム単独・SUS 304L 単独のほか、アルミニウムと SUS 304L のガルバニックカップル (98% 濃硝酸に接するアルミニウム試験片の中央に外径 10 mmφ の穴を開け、その背面の SUS 304L 試験片表面も 98% 濃硝酸に接するようにしてカップルを形成した) も供試した。試験結果を Table 2 に示したが、ここに水側表面は外観上全く変化の認められなかったことから、腐食速

Table 2 Results of corrosion tests under heat transfer condition for aluminum and SUS 304L in boiling 98% concentrated nitric acid solution.

Specimens		Corrosion Rate ($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$)	
		in Liquid Phase	in Vapor Phase
Aluminium alone		0.11	0.12
SUS304L alone		0.26	6.83
Galvanic Couple	Aluminium	0.55	0.20
	SUS304L	0.00	0.00

度の計算には水側からの重量変化を無視した。またアルミニウムと SUS 304L のカップル接触面には腐食試験後にわずかの 98% 濃硝酸液の侵入が認められたが、外観上その腐食程度は少なく、腐食速度の計算にはこの接触面の重量変化も無視した。なお、試験後の 98% 濃硝酸側の表面腐食状況を Fig. 7 に示した。

Fig. 7 Visual outer surface of specimens after heat transfer corrosion tests in boiling 98% concentrated nitric acid solution.

Fig. 8 Results of corrosion tests for effects of aluminium addition on corrosion rate for 17% Cr-14% Ni, 18% Cr-8% Ni and 25% Cr-20% Ni stainless steels in boiling 98% concentrated nitric acid solution.

Table 2 の結果から、98% 濃硝酸に接する側の SUS 304L 母材上にアルミニウムを組合わせることによって、仮りにアルミニウム表面に欠陥があって SUS 304L 母材が露出しても、あるいはアルミニウムの長期腐食損耗によってある程度の SUS 304L 母材が露出しても、SUS 304L 母材はアルミニウムによって防食されることがわかった。

3.6 98% 濃硝酸液中でのアルミニウム添加ステンレス鋼の耐食性

一般に機械的性質・耐食性・加工性に優れる 17% Cr-14% Ni, 18% Cr-8% Ni, 25% Cr-20% Ni 各ベース組成のステンレス鋼にアルミニウム合金元素を添加した試験片を溶製 (Table 1 参照)、常圧沸騰温度の 98% 濃硝酸液による腐食試験を行った結果を Fig. 8 に示した。この結果から、液相中ではいずれのベース組成のステンレス鋼ともアルミニウム添加によって耐食性が著しく改善されることがわかった。ステンレス鋼のベース組成間では 17% Cr-14% Ni が最も耐食性に優れ、次いで 18% Cr-8% Ni, 25% Cr-20% Ni の順であった。一方、気相中ではいずれのベース組成鋼ともアルミニウム添加による耐食性改善効果は認められなかった。

4. 考 察

4.1 硝酸液の酸化力

硝酸液の白金黒電位は Fig. 2 から、硝酸濃度及び温度の上昇とともに著しく貴化し、その電位レベルも非常に高くなる。ここにステンレス鋼は一般に適度の酸化力によって表面に保護性のある酸化皮膜、いわゆる不動態皮膜を生成、その安定性により優れた耐食性を発揮するが、高温・高濃度の硝酸液中ではその過大な酸化力によっていわゆる過不動態溶解と呼ばれる高次イオン価での腐食溶解を生ずるようになる。

ここに Fig. 2 に示した常圧沸騰温度での試験結果に関し、共沸組成の硝酸濃度 (約 68% HNO_3) を極大ピークとしてより高濃度硝酸側では白金黒電位が低下している。この電位低下は次式に示す熱濃厚硝酸の分解反応とその還元生成物の NO_2 共存が大きく影響しているものと考えられ、この NO_2 共存がなければ沸騰温度においても硝酸濃度の増大とともに白金黒電位も一律に貴に上昇するものと考えられる。

次に本報で目的としている 98% 濃硝酸液に耐食的なステンレス鋼の開発を考える場合に重要な 98% 濃硝酸液の酸化力 (白金黒電位) は、Fig. 3 からわかるように、高電位域での粒界腐食試験法の一つである JIS G 0573 (1980) “ステンレス鋼の 65% 硝酸腐食試験方法” (いわゆる Huey 試験) に CrO_3 を 10 g/l 添加してよ

り高酸化性としたいわゆる“加速 Huey 試験液”の場合よりも²⁾、更に約 100 mV も貴である。従ってこのような強酸化性の 98% 濃硝酸液系での過不働態腐食作用に耐えるステンレス鋼を開発することは至難の術といわざるを得ない。

4.2 アルミニウムと SUS 304L のガルバニック腐食挙動

Fig. 5 に示した 98% 濃硝酸液中での分極曲線から、自然腐食電位がアルミニウムよりも SUS 304L の方が貴であり、両者をガルバニックに接触することによって SUS 304L は卑方向（過不働態電位領域から不働態電位領域へ）に分極されて防食されるものと考えたが、Fig. 6 に示したガルバニック腐食試験結果からアルミニウムと SUS 304L の表面積比が 1:1 よりアルミニウムが大きい組合せにおいて、上記考察通り SUS 304L がアルミニウム接触によってガルバニックに不働態化されることが確認された。

このようなテスト結果から、98% 濃硝酸液を取り扱う装置材料として、本体を SUS 304L とし、アルミニウムを犠牲アノードとした複層構造、例えばアルミニウムのライニング構造や表面処理法（めっき・溶射ほか）が期待される³⁾。ここにアルミニウム犠牲アノードは、その使用条件に適した肉厚と寿命の設計を行う必要がある。

4.3 アルミニウム添加ステンレス鋼の 98% 濃硝酸に対する耐食性

ステンレス鋼にアルミニウムを添加すると、Fig. 8 に示したように液相中で顕著な腐食抑制効果のあることが確認された。このような効果は Fig. 5 から考えられた通りアルミニウム添加によってステンレス鋼の自然腐食電位が不働態域に移行することによるものと推察される。当知見をもとに追加試験を実施し、市販のアルミニウムを含有する析出硬化型ステンレス鋼 SUS 631 (16~18% Cr, 6.5~7.5% Ni, 0.75~1.5% Al, C≤0.09%) も 98% 濃硝酸の液相中で非常に優れた耐食性を有することを確認している。ここにこれまでこのようなアルミニウム合金元素の防食効果に着目した例は全くなく⁴⁾、98% 濃硝酸液を取り扱う装置の液相部で効果的に適用されうことは特筆される⁵⁾。なお、気相中ではアルミ

ニウム添加による防食効果が認められなかったが、これは 98% 濃硝酸液の気液平衡関係から形成される気相中条件が、液相中より更に高濃度のほとんど 100% に近い硝酸条件であり、更に液相中の 98% 濃硝酸が分解 ($4\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) して還元体の NO_2 や O_2 が雰囲気成分として共存していると考えられるところから、これらの気相部の腐食性要因が液相部とは異なっているためにアルミニウム添加による防食効果が認められなかったものと考えられる。

5. 結 論

(1) 98% 濃硝酸液の酸化力は著しく高く、常圧沸騰温度において、高電位域でのステンレス鋼の粒界腐食試験液としてよく知られている 65% 硝酸液（いわゆる Huey 試験液）に更に CrO_3 を添加した加速 Huey 試験液の場合でも、98% 濃硝酸液の白金黒電位にまだ約 100 mV も及ばない。

(2) 98% 濃硝酸液によって SUS 304L は著しい腐食を受けるが、SUS 304L にアルミニウムを接触させるとアルミニウムの犠牲アノード作用によりカソード分極されて、SUS 304L の著しい腐食が不働態化抑制される。

(3) ステンレス鋼に合金元素としてアルミニウムを添加すると、ステンレス鋼の 98% 濃硝酸液に対する耐食性が非常に顕著に改善されることが見出された。ただ気相中ではアルミニウムを添加しても耐食性改善効果はなく、今後の課題として残された。

謝辞：当研究の遂行にあたり多くの適切な助言を給わり、またアルミニウム添加ステンレス鋼の溶製サンプルを御提供いただいた日本ステンレス（株）直江津研究所の皆様様に心から感謝申し上げます。

(Received June 4, 1983)

文 献

- 1) L. L. Gilbert and C. W. Funk: *Metal Progress*, **69**, No. 11, p. 93, (1956).
- 2) 木島 茂: 材料, **17**, No. 179, p. 729 (1968).
- 3) 特公 昭 50-40386 (住友化学).
- 4) J. S. Armijo: *Corrosion*, **24**, p. 24 (1968).
- 5) 特開 昭 53-156122 (住友化学, 日本ステンレス).