酢酸中における SUS 304 鋼の腐食挙動

関 根 功*, 小 枝 正 博*

*東京理科大学理工学部工業化学科

Corrosion Behavior of Type 304 Stainless Steel in Acetic Acid Solution

Isao Sekine* and Masahiro Koeda*

**Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo*

The corrosion behavior of Type 304 steel in acetic acid was investigated by measuring the corrosion weight loss, the polarization curve and the impedance at the steel-solution interface. From these results, maximum corrosion rate was seen in 80 vol% acetic acid solution. The element contributing to the corrosion resistance of Type 304 steel in acetic acid solution was found to be Cr. The selective corrosion dissolution of Fe, Cr, and Ni from this steel was not observed.

1. 結 言

ステンレス鋼は家庭用、化学プラント用などに広く用いられており、その腐食挙動の研究は、化学プラントにおいて安全操業及び公害防止の観点より非常に重要である。実用的鋼材であるオーステナイト系 SUS 304 鋼については、従来高温水中の応力腐食割れに関する研究が多くなされている。しかし、有機溶媒中における SUS 304 鋼の腐食挙動についての研究例は少ない。Heitz¹⁾はモノカルボン酸中の非水近傍での SUS 304 鋼の腐食挙動について報告しているが、水溶液中で広い濃度範囲にわたっての研究は行われていない。前報ではギ酸溶液中における SUS 304 鋼の腐食挙動について検討した^{2),3)}。

本研究では、モノカルボン酸中におけるステンレス鋼の腐食挙動に関する研究の一環として酢酸中における SUS 304 鋼の腐食挙動について検討した。

まず、室温において酢酸濃度による腐食速度の違いを腐食重量減試験及び分極曲線を測定して検討した。また沸点での腐食重量減試験も行い、室温と沸点での温度による腐食速度の違いを比較した。SUS 304 鋼の耐食性に寄与する成分については Fe, Cr, Ni のそれぞれの純金属の分極曲線を測定して調べた。また SUS 304 鋼そ

のものの分極曲線及びインピーダンスを測定し耐食性を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料及び溶液

実験に用いた SUS 304 鋼, Fe, Cr, Ni の化学組成は前報³⁾と同じである。

電気化学的測定に用いた SUS 304 鋼は水素気流中 1,050°C で 30 分, Fe 及び Ni は 800°C で 3 時間の焼鈍を行った。

酢酸は特級試薬に過マンガン酸カリウムを加えて加熱蒸留後、無水リン酸を加え、振盪し、蒸留した。

支持電解質として用いた酢酸カリウムは特級試薬を真空乾燥した。

溶液は腐食重量減試験では 0, 5, 10, 20, 50, 60, 70, 80, 90, 100 vol% 酢酸溶液とし、電気化学的測定では 0, 20, 50, 80, 100 vol% 酢酸溶液に 0.5 M 酢酸カリウムを加えた。なお溶液はすべて溶存酸素の影響をなくするため N₂ で脱気した。

2.2 腐食重量減試験

試験片である SUS 304 鋼の大きさは 50×20×0.5 mm である。試験片の前処理は 1200 番までエメリー研磨後、メタノール、アセトン中で超音波洗浄した。試験片の浸漬時間は室温で 35 日間、沸点で 24 時間とし

* 〒278 野田市山崎東亀山 2641 (2641, Higashi-Kameyama, Noda, Chiba, 278 Japan)

た。

2.3 電気化学的測定

各電極は 1500 番で湿式研磨し、アセトン中で超音波洗浄した。各電極は Table 1 に示す条件で還元した後測定した。対極には白金を用い、参照極はすべて飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。測定はすべて室温で行った。

Table 1 Condition of cathodic reduction of specimens.

Material	Cathodic Reduction Condition
Fe	$-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \times 30 \text{ min}$
Cr	$-10 \text{ mA}/\text{cm}^2 \times 20 \text{ min}$
Ni	$-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \times 20 \text{ min}$
SUS 304 steel	$-10 \text{ mA}/\text{cm}^2 \times 55 \text{ min}$

分極曲線は動電位法を用い、50 mV/min の速度で測定した。

インピーダンス測定は、腐食電位 (E_{corr}) がほぼ一定となった 24 時間後に行った。しかし非水酢酸溶液では 24 時間後の E_{corr} は一定にならず測定できなかった。測定は室温で行った。参照交流信号電圧は 3.5 mV (RMS) である。

2.4 原子吸光分析

分析は空気-アセチレンフレイムを使いランプ波長は Fe 2,483 Å, Cr 3,579 Å, Ni 2,320 Å, 定量には絶対検量線法を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 腐食重量減試験

Fig. 1 に各酢酸濃度における SUS 304 鋼の腐食重量減試験の結果を示す。室温と沸点では酢酸濃度に対する腐食速度は非水酢酸溶液を除いて類似の挙動を示した。すなわち、沸点では室温よりも重量減の値は大きい。沸点と室温とも酢酸濃度 50% 以下では他の濃度に比べて重量減は非常に小さく、酢酸濃度 80% で最大となり

Fig. 1 Corrosion weight loss vs. concentration of CH_3COOH .

(a) 50%

(b) 80%

(c) 100%

Fig. 2 Surface states of Type 304 steel in various concentrations of CH_3COOH at boiling point.

室温では 9 mdd, 沸点で 132 mdd となった。非水酢酸溶液では室温で 0.01 mdd, 沸点で 85 mdd となった。

Fig. 2 は沸点における腐食重量減試験後の表面写真である。重量減が最大である酢酸濃度 80% ではピットの数も大きさも他の濃度に比べて大きくなっている。

室温と沸点での腐食速度の違いは、温度が高いほど酢酸の解離が大きくなり、攻撃種であるプロトン及び酢酸イオンが増加するためであり、また溶液の流動により被膜が形成されにくいためであると思われる。80% で極大を示すのはカソード反応は水素の発生であり、攻撃種であるプロトンが濃度とともに増加することに基づいて重量減は増大するが、80% 以上の高濃度になるとプロトンがヒドロニウムイオンとして安定に存在するための水が不足し、解離が不十分になるために重量減は小さくなるとと思われる。

Fig. 3 に沸点における SUS 304 鋼のギ酸及び酢酸溶液中の腐食重量減試験の結果を示す。酢酸溶液中の重量減の値はギ酸溶液中のそれより小さい。ギ酸と酢酸溶液中でのこのような違いは解離度によるものと思われる。

3.2 分極曲線

Fig. 4 に室温での各酢酸濃度における SUS 304 鋼の分極曲線を示す。前報³⁾ ギ酸中では 1~99.5% で金属の活性溶解のピークが現れた。これに対し酢酸溶液中では 60~90% でしか活性溶解のピークを示さなかった。そのときに得られた E_{corr} はほぼ -0.4 V 近傍になった。また活性溶解のピークの大きさは重量減とよい相関

Fig. 3 Corrosion weight loss vs. concentration of HCOOH and CH₃COOH at boiling point.
—○—: HCOOH, —△—: CH₃COOH.

が見られた。これは酢酸濃度 80% で SUS 304 鋼は活性溶解しやすいものと思われる。

本研究は動電位法を用いているため掃引速度によって分極曲線の形状が変わる⁴⁾。しかし、酢酸濃度の違いによるアノード挙動の相対的比較はできるものと考えられる。

3.3 Fe, Cr, Ni および SUS 304 鋼の陽分極曲線の比較

Fig. 5 に酢酸の濃度における Fe, Cr, Ni 及び SUS 304 鋼のアノード分極曲線を示す。SUS 304 鋼の耐食性に寄与する成分について検討した。

各酢酸濃度での Cr, Ni のアノード電流密度は Fe のそれに比べて小さい。Cr のアノード電流密度は酢酸濃度

Fig. 4 Anodic polarization curves of Type 304 steel in deaerated CH₃COOH + 0.5 M CH₃COOK aqueous solutions at room temperature.
(a): 0~60%, (b): 70~100%.

Fig. 5 Anodic polarization curves of Fe, Cr, Ni, and Type 304 steel in CH₃COOH + 0.5 M CH₃COOK solutions with various concentrations of CH₃COOH.
(a): 50%, (b): 80%, (c): 100%.

80% 及び非水酢酸溶液において Ni のそれよりも小さくなっている。特に非水酢酸溶液では SUS 304 鋼と Cr のアノード分極曲線がほぼ同じ挙動を示している。前報^{2),3)}でギ酸溶液中での SUS 304 鋼の耐食性には Cr が寄与していることを報告したが、酢酸溶液中でも Cr が SUS 304 鋼の耐食性に寄与しているものと思われる。

Olefjord ら⁵⁾は SUS 316 鋼の表面分析を行い、不動態被膜中では Cr と Mo の含有率が高く、被膜下では Ni の含有率が高いことを報告している。また Lobb ら⁶⁾や Okamoto⁷⁾もステンレスの表面分析を行い被膜中では Cr の含有率が高く被膜下では Ni が多いことを報告している。これらの表面分析の結果及び本研究で得られた分極曲線を考慮すると、本研究における SUS 304 鋼の耐食性には Cr が少なからず寄与していることが想定された。

3.4 インピーダンス

腐食反応の研究には金属と溶液界面のインピーダンスを測定して検討されている^{8),9)}。Fig. 6 に室温でのインピーダンスの測定結果を示す。また Fig. 6 から求めた電荷移動抵抗 (θ) 及び腐食電流密度 (i_{corr}) を Table 2 に示す。なお θ は R_s 上に円弧を外挿し R_s との交点までの長さを円の直径として算出した。酢酸濃度が高くなるにつれて i_{corr} は小さくなっている。これは腐食重量減試験及び分極曲線と対応していない。腐食重量減試験と対応しなかったのは試験時間が違うためであると思われる。また分極曲線と対応していないのは分極曲線では還元後すぐに測定しているのに対しインピーダンス測定では還元後 24 時間経過してから測定しているためであると思われる。

Fig. 6 Complex impedance plane plot in Type 304 steel/ $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.5 \text{ M CH}_3\text{COOK}$ aqueous solutions at E_{corr} at room temperature. —○—: 20%, —△—: 50%, —□—: 80%.

Table 2 θ and i_{corr} obtained from impedance measurements.

CH_3COOH (%)	20	50	80
θ (k Ω)	87	99	196
i_{corr} (mA/cm ²)	4.7×10^{-3}	4.1×10^{-3}	2.1×10^{-3}

3.5 選択的腐食の可能性

Fig. 7 に常温での腐食重量減試験後の酢酸溶液中の Fe, Cr, Ni のそれぞれの溶出割合 (プロット) を示す。すべての濃度の酢酸溶液中でも Fe: 70, Cr: 18, Ni: 8% 程度で溶出している。これは SUS 304 鋼の組成割合 (実線) とほぼ一致している。前報²⁾のギ酸溶液中と同様酢酸溶液中でも Fe, Cr, Ni の 3 成分に限れば選択的腐食は認められなかった。

Fig. 7 Ratio of dissolved amounts of each element vs. concentration of CH_3COOH after weight loss at room temperature. —○—: Fe, —△—: Cr, —□—: Ni.

4. 結 論

- 1) 酢酸中の SUS 304 鋼の腐食速度は 80% で最大となり、50% 以下では非常に小さくなった。
- 2) 酢酸濃度 60~90% の分極曲線には活性溶解のピークが現れ、腐食重量減試験とよい相関が見られた。
- 3) SUS 304 鋼の耐食性はギ酸及び酢酸中ではおもに Cr が寄与していることが認められた。
- 4) 酢酸溶液中における SUS 304 鋼の腐食には Fe, Cr, Ni に限れば選択的腐食は認められなかった。

(Received March 29, 1984)

文 献

- 1) E. Constantinescu & E. Heitz: *Corros. Sci.*, **16**, 857 (1976).
- 2) 関根 功, 珍田 聡: 防食技術, **31**, 313 (1982).
- 3) I. Sekine & A. Chinda: *Corrosion*, **40**, 95 (1984).
- 4) 腐食防食協会, 金属防蝕技術便覧, p. 642, 日刊工業新聞社 (1977).
- 5) I. Olefjord & B.-O. Elfstrom: *Corrosion*, **38**, 46 (1982).
- 6) R. C. Lobb & H. E. Evans: *Corros. Sci.*, **23**, 55 (1983).
- 7) G. Okamoto: *Corros. Sci.*, **13**, 471 (1973).
- 8) 春山志郎, 水流 徹, 阿南正治: 防食技術, **27**, 449 (1978).
- 9) 杉本克久, 結城正弘: 日本金属学会会報, **23**, 19 (1984).