沸騰酢酸中における SUS 329 J 1 の腐食挙動*

関 根 功**, 桃 井 一 光**

** 東京理科大学理工学部工業化学科

Corrosion Behavior of SUS 329 J 1 Stainless Steel in Boiling Acetic Acid Solutions*

Isao Sekine** and Kazumitsu Momoi**

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

The corrosion behavior of SUS 329 J 1 stainless steel composed of ferritic and austenitic phases in boiling acetic acid solutions was investigated by corrosion test, polarization curves, variation of natural electrode potential (NEP) with time, interfacial impedance, etc. The corrosion rate of the steel was very small in boiling aqueous acetic acid solution, and the corrosion resistance of the steel was superior greater than that of SUS 316 steel. But, SUS 329J1 steel in boiling nonaqueous solution (contained 135 ppm H₂O) was evidently corroded, and the corrosion rate was 7.8 mdd. From the results of electrochemical measurements and the surface analysis by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), the corrosion of SUS 329J1 steel in the boiling aqueous solutions is prevented by a protective film consisting of Cr₂O₃, CrOOH, and Cr(OH)₃ caused by passivation action of Cr. On the Contrary, in the boiling nonaqueous solution, such a stable protective film was not formed because the passivating ability of Cr was small. Consequently, the steel was corroded.

Key words: SUS 329 J 1 stainless steel, acetic acid, nonaqueous solution.

1. 結 言

化学工業、食品工業においては各種装置、機器類の有機物、特に有機酸による腐食が数多く報告されている。例えば、N 社が 1963~1973 年の 10 年間に取扱った全腐食事例 884 件のうち、有機酸によるものは 102 件にも達していた¹⁾。また、有機酸として比較的腐食性の高い酢酸で、しかも条件の厳しい沸騰酢酸中での鋼材の腐食では、前報の SUS 444 は²⁾ 酢酸非水近傍で腐食度が急増するという現象が見られ、SUS 316 は³⁾、低濃度側 (0~30%) および非水溶液で良好な耐食性を示したが、90% 酢酸で極大を示すことを報告した。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼の代表的なものである 18 Cr-8 Ni は、フェライト系ステンレス鋼に比

べ、耐食性や溶接加工性に優れている。しかし、微量の塩化物を含む環境で、孔食、すきま腐食、応力腐食割れなどを起こしやすい欠点を持っている^{4)~6)}。この対策の一つとして、フェライト (α 相)-オーステナイト (γ 相) を混相する二相ステンレス鋼が開発された。SUS 329 J 1 は典型的な $\alpha+\gamma$ 二相ステンレス鋼であり、塩化物環境下での耐孔食鋼および耐応力腐食割れ鋼として海水や工業用水を取り扱う熱交換器材料などに使用されている。今までに主として塩化物環境での孔食および応力腐食割れに関する研究が数多く報告されているが^{7)~12)}、最近では高濃度硫酸中の腐食挙動が検討されており¹³⁾、今後多くの環境下での工業用材料として使用されることが期待されている。そこで SUS 329 J 1 の腐食挙動を前報の SUS 444 および SUS 316 と比較するため、沸騰酢酸中で腐食試験、電気化学的測定および X 線光電子分光 (XPS) による表面分析などを行って詳細に検討した。

* 第 10 回国際金属腐食会議にて一部発表 (インド・マドラス)

** 〒278 野田市市崎 2641 (2641, Yamazaki, Noda, Chiba, 278 Japan)

2. 実験方法

2.1 試験片および試験液の調製

腐食試験には市販の SUS 329 J1 二相ステンレス鋼と、相比率の異なる No. 1, No. 2 二相鋼を用いた。No. 1, No. 2 鋼は、1000°C で 10 分間加熱後、空冷したものである。Table 1 に上記鋼材と、相比率においての比較材である SUS 444 および SUS 316 の化学組成を示す。試験片の大きさは、SUS 329 J1 は $50 \times 20 \times 0.5$ mm, No. 1 と No. 2 鋼は $44 \times 19 \times 2.4$ mm, SUS 444 は $50 \times 20 \times 0.85$ mm, SUS 316 は $50 \times 20 \times 0.8$ mm である。

電気化学的測定用の試験電極として用いた金属の化学組成を Table 2 に示す。Cr の単金属は板状の電解クロムを角柱 (断面積 $A = 3.94 \times 10^{-2}$ cm²) に切断したもの、SUS 444 は直径 2.92 cm ($A = 6.70 \times 10^{-2}$ cm²)、それ以外は直径 2.0 mm ($A = 3.14 \times 10^{-2}$ cm²) の金属線を使用した。

試験液である酢酸は、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、蒸留精製した。これを非水溶液とした。非水溶液中の微量水分量はカールフィッシャー水分滴定装置 (京都電子工業製 Model MK-S) により定量した。その結果、約 150 ppm 以下の水分が含まれていた。電気化学的測定では、支持電解質として 0.5 M の酢酸カリウムを添加した。また、非水酢酸に 0.5 M の酢酸カリウムを添加した溶液は、約 350 ppm 以下の水分が含まれていた。実験前および後での水分量の変化は認められなかった。

2.2 腐食試験

腐食試験における試験片の前処理として、800, 1200

番エメリー紙で研磨後、アセトン中超音波洗浄により脱脂をした。試験片は試験液を 2 時間沸騰状態にして脱気したのち浸漬した。浸漬期間は 7 日間とし、室温試験の場合は 2 時間 N₂ 脱気後密閉状態で 70 日間とした。また試験液量は 450 ml とした。取り出し後の後処理として、1N-HNO₃ 中に 5 分浸漬後、アセトン中超音波洗浄した。その後乾燥し秤量した。

2.3 原子吸光分析

空気-アセチレンフラームを使用し、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。

2.4 電気化学的測定

試験電極はテフロン製の熱収縮チューブでシールドして断面のみが試験液に接するようにした。対極は白金線を使用し、参照極には $24 \pm 2^\circ\text{C}$ 条件下の飽和カロメル電極(SCE) を用いた。試験液の容量は 400 ml とした。測定の前直前に試験極表面を湿式 #1500 で研磨し、アセトン中で超音波洗浄した。

分極曲線の測定は、試験極を -1.0 V で 10 分間定電位還元後、ただちに開回路にし、その時点の自然電極電位 (NEP) から 50 mV/min の動電位法でカソード側に分極させ、その後アノード側に分極させて行った。

NEP の経時変化は沸騰溶液において還元処理後、20 時間測定した。

界面インピーダンス測定は NEP の経時変化を 20 時間測定した後、ほぼ電位が一定値に達したことを確認した上でポテンシオスタット (東方技研製 Model 2000) でその一定電位に設定し、周波数特性分析器 (NF Model

Table 1 Chemical compositions of various alloys used for corrosion tests (wt%).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Ti	$\alpha+\gamma$ phase(%)
SUS 329J1	0.011	0.54	0.39	0.032	0.008	4.42	24.68	1.82	0.12	0.13		60 + 40
No.1	0.022	0.79	1.15	0.005	0.008	2.59	22.69	2.15	0.02	0.13		68 + 32
No.2	0.022	0.86	1.24	0.004	0.008	7.44	23.26	2.07	0.05	0.11		45 + 55
SUS 444	0.009	0.44	0.24	0.020	0.008	0.03	18.30	1.99			0.49	100 + 0
SUS 316	0.06	0.56	1.77	0.33	0.007	11.5	16.9	2.31	0.28			0 + 100

Table 2 Chemical compositions of various materials for electrochemical measurements (wt%).

Element (wt%)	SUS 430	SUS 444	SUS 329J1	SUS 316	Iron	Chromium	Nickel	Molybdenum
C	0.06	0.008	0.017	0.05	-----	0.015	-----	-----
Si	0.33	0.09	0.34	0.26	0.002	0.007	<0.0001	-----
Mn	0.34	0.17	0.47	1.11	<0.0001	-----	-----	-----
P	0.020	0.026	0.030	0.029	-----	0.003	-----	-----
S	0.002	0.007	0.008	0.006	-----	0.022	-----	-----
Ni	-----	-----	6.54	10.06	-----	-----	BAL	-----
Cr	16.27	18.95	24.06	16.88	<0.0001	99.42	-----	-----
Mo	-----	2.05	2.05	2.04	-----	-----	-----	99.98
Cu	-----	-----	0.08	----	<0.0001	0.0005	<0.0001	-----
Fe	BAL	BAL	BAL	BAL	BAL	0.09	0.0003	0.006

5020) と連動させて 20kHz~10 mHz の範囲で測定した。またアノード分極下でのインピーダンス測定では、分極電流がほぼ一定値になってから (約 1 時間後) 測定を開始した。

2.5 XPS による表面分析

SUS 329 J1 試験片を 2.2 の腐食試験と同様の前処理、および溶液への浸漬後試験片を取り出し、その表面を X 線光電子分析装置 (島津製作所製 ESCA-850 型) を用いて Ar^+ によりエッチングをし、深さ方向について分析を行った。エッチング時間は 0, 2, 4, 6, 8 分であり、O 1s, Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p, Cu 2p, Mo 3d スペクトルを測定した。化合物の同定は島津製作所の資料 (ESCA 標準化学シフト表) に基づいて行った。

3. 結果および考察

3.1 腐食試験

室温 (20~26°C) では、すべての酢酸濃度 1, 20, 40, 60, 80 および 100% において腐食重量減はほとんど見られず、SUS 329J1 は良好な耐食性を示した。

沸騰酢酸中での 7 日間浸漬における腐食試験の結果を Fig. 1 に示す。酢酸水溶液中では重量減少はほとんど見られなかった。しかし、非水酢酸 (135 ppm H_2O 含有) では重量減少が見られ、腐食度は 7.8 mdd を示した。この試験片表面は金属光沢を失い灰白色を呈していた。前報の SUS 444¹²⁾ および 316¹³⁾ の腐食度と比較すると、SUS 329J1 の非水溶液における腐食度の急増する現象は SUS 444 の挙動と類似していた。SUS 316 は酢酸濃度の増加と共に腐食度は徐々に増加し、90% 酢酸溶液で最大値 20.8 mdd を示し、非水溶液 (112 ppm H_2O 含有) になると 2.4 mdd に低下していた。このことから酢

Fig. 1 Corrosion rate vs. concentration of boiling CH_3COOH solution for SUS 329 J1, SUS 444 and SUS 316 stainless steels.

Table 3 Amounts of each element dissolved after corrosion test for SUS 329J1 in nonaqueous CH_3COOH solution at boiling point.

	Theoretical value (ppm)	Dissolved amount (ppm)
Fe	19.7	22.3
Cr	7.1	7.3
Ni	1.3	1.4

酸水溶液系では、SUS 329 J1 は SUS 316 よりも良好な耐食性を示すことがわかった。しかし、非水溶液では、SUS 329J1 と SUS 316 の腐食度が数 mdd と少ないが、SUS 329J1 は SUS 316 よりも耐食性が劣るといえる。

SUS 329J1 の 7 日間浸漬による腐食試験後の非水酢酸溶液は緑色を示し、金属の溶出が認められたので原子吸光により溶出元素の定量を行った。その結果を Table 3 に示す。Fe, Cr および Ni の各元素の濃度は、合金組成および重量減の結果から算出した溶出量とほぼ一致した値を示している。また、皮膜の存在は目視観察では認められなかったことから、非水酢酸中での SUS 329J1 の腐食は、Fe, Cr および Ni に関しては均一に溶出していると考えられる。

3.2 沸騰酢酸中における SUS 329 J1 の分極特性

0.5 M 酢酸カリウムを含む 50, 90 および 100% 酢酸溶液での SUS 329 J1 の沸点での分極曲線を Fig. 2 に示す。酢酸濃度の増加に伴って、 E_{corr} が貴な電位へ移行しているのがわかる。50% と 90% 酢酸水溶液では類似したアノード曲線を示し、活性溶解ピークは現れず、約 $-0.4 \sim +0.7$ V (50% 酢酸水溶液の場合) の広い電位域

Fig. 2 Polarization curves of SUS 329 J1 in $CH_3COOH+0.5$ M CH_3COOK solutions at boiling point.

Fig. 3 Anodic polarization curves of Fe, Cr, Ni, Mo and SUS 329 J1 in 50% $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.5 \text{ M } \text{CH}_3\text{COOK}$ aqueous solution at boiling point.

で不動態が現れ、自己不動態化の分極挙動を示している。この不動態保持電流は $0.07 \sim 0.2 \text{ mA/cm}^2$ 程度である。0.7 V より貴な電位では皮膜破壊による電流上昇が見られる。一方、非水酢酸溶液では、水溶液系とは異なり明確な不動態域は見られず -0.1 V から急激な電流増加が観察された。

Fig. 4 Anodic polarization curves of Fe, Cr, Ni, Mo and SUS 329 J1 in nonaqueous $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.5 \text{ M } \text{CH}_3\text{COOK}$ solution ($\leq 350 \text{ ppm } \text{H}_2\text{O}$) at boiling point.

Fig. 3 に 50% 酢酸中の純金属類 Fe, Cr, Ni, Mo および SUS 329 J1 の沸点でのアノード分極曲線を示す。Fe は -0.6 V から急激に電流が増加し、 -0.5 V 付近から濃度分極および IR 降下によるものと考えられる分極現象が現れ、限界電流密度が観察できる。このことから Fe は 50% 酢酸中では不動態化しないことがわかる。Cr は -0.86 V 付近から大きな活性溶解電流が流れた後、電流が急減し、 -0.77 V からカソード電流が流れた。その後再び -0.55 V からアノード電流が流れ、不動態域が現れた後 0.7 V から電流が急増し過不動態溶解に

Fig. 5 Anodic polarization curves of Fe, SUS 430, SUS 444, SUS 329 J1 and SUS 316 in 50% $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.5 \text{ M } \text{CH}_3\text{COOK}$ aqueous (a) and nonaqueous $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.5 \text{ M } \text{CH}_3\text{COOK}$ solutions ($\leq 350 \text{ ppm } \text{H}_2\text{O}$) (b) at boiling point.

移っている。Ni は Fe に次ぐ大きな臨界電流密度を示し、電流密度の大きい不動態域が現れている。Mo は活性ピークが現れず、 E_{corr} 近傍で不動態域が現れた後、 -0.2 V 付近から急激な電流増加が見られ、過不動態溶解に移っている。SUS 329J1 と純金属の分極曲線を比較すると、SUS 329J1 の $-0.4 \sim -0.7$ V の電位域に現れている不動態のうち $-0.4 \sim -0.2$ V の不動態域は Cr および Mo が不動態形成に関与し、 $-0.2 \sim -0.7$ V では Cr が主に関与していると考えられる。

Fig. 4 に非水酢酸中の各種金属のアノード曲線を示す。Fe および Ni については、不動態域が見られず活性溶解型であることがわかる。また Cr については、電位域の広い活性溶解ピークが生じ、その後不動態化するが、不動態保持電流は微小振動を起こしながら電位上昇と共に増加している。この微小振動は不動態皮膜の破壊と修繕の繰り返しが起こっているために生じたものと思われる。SUS 329J1 の分極挙動は Mo の挙動に類似しており、 E_{corr} 近傍の $-0.2 \sim -0.05$ V で平坦な曲線を示し、 -0.05 V から電流が増加している。この $-0.2 \sim -0.05$ V の電位域は Mo が関与している不動態域と考えられる。また約 -0.05 V より貴な電位域で不動態が現れないのは、合金成分としての Cr の不動態化能が水溶液系に比べ低いためと予想できる。しかし、合金鋼の分極特性は単金属の分極特性との単純な比較から十分理解することはできないので、次に、組成の異なる各種鋼材の分極曲線を比較し、合金成分の影響を検討した。

3.3 各種鋼材の分極曲線の比較

Fig. 5 に 50% および非水酢酸中での Fe と各種ステンレス鋼のアノード分極曲線を示す。Fe は活性溶解するだけで不動態を示さなかったが、SUS 430 (16 Cr-Fe) は不動態を示し、Fe との比較から Cr の不動態化作用が現れていることがわかる。Mo が添加された SUS 444 (18 Cr-2 Mo-Fe) では、 E_{corr} が SUS 430 に比べ貴な電位へ移行している。また活性ピークが現れず電流密度の小さい不動態が広い電位域で現れ、自己不動態化していることがわかる。Mo の添加は、活性域におけるアノード電流を小さくし、さらに不動態化電位には影響を与えないが、不動態保持電流を小さくし、不動態を安定強固にする¹⁴⁾。したがって、この極端な電流の減少は Cr 量が 2 wt% 増加したこと起因するのではなく、むしろ Mo の添加によるものと考えられる。 E_{corr} は SUS 444 < SUS 329 J1 < SUS 316 の順に貴な電位へ移行している。このことは、Ni の添加量の増加によるものと考えられる。また不動態の保持電流も Ni の添加量の増加によりわずかながら低下している。

一方、非水酢酸の場合、SUS 430 では不動態域が見られず、Fe と類似した分極特性を示し、50% 酢酸で見

られた Cr の影響による不動態化作用は見られない。SUS 444, SUS 329 J1 および SUS 316 も同様な分極挙動を示し、不動態の電位域は極めて狭く、Mo の過不動態溶解と類似して、 -0.05 V 付近から溶解電流の上昇が見られる。

以上 3.2 および 3.3 で述べた各アノード分極曲線の比較検討から、SUS 329 J1 の酢酸水溶液と非水溶液の分極曲線の形状が異なる原因は、非水溶液中では水溶液中に比べ、合金成分である Cr の不動態化能が低いことに起因すると考えられる。

3.4 自然電極電位 (NEP) の経時変化

50, 90 および 100% 沸騰酢酸溶液中での SUS 329 J1 の NEP の経時変化を Fig. 6 に示す。50% および 90% 酢酸水溶液では、浸漬直後から急激に貴な電位へ移行し、不動態域で一定値になった。一方、非水溶液において、浸漬直後、急激に NEP は貴な電位へ移行し、約 2 時間後、約 $+50$ mV まで上昇したが、それ以後は卑な電位へ移行し 20 時間後はほぼ -255 mV で一定になった。非水溶液中でこのように NEP が変化する理由は、一旦は Mo および Ni の作用により不動態域の電位に達することから、非水溶液で示す不動態は水溶液系で見られた不動態に比べ不安定であり、十分にアノード溶解反応を抑えず、さらには時間の経過と共にアノード溶解反応が促進したために、再び卑な電位へ移行したのと考えられる。

3.5 界面インピーダンス

50% 酢酸水溶液中における 190 mV および 500 mV での SUS 329 J1 のインピーダンス軌跡を Fig. 7 に示す。これらは SUS 329 J1 の分極曲線上の不動態の電位であり、190 mV は NEP が 20 時間後ほぼ一定した電位である。190 mV および 500 mV では高周波数側で小さな容量性の半円が見られ、低周波数側では大きな容量性の

Fig. 6 NEP vs. immersion time curves of SUS 329 J1 in $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.5 \text{ M CH}_3\text{COOK}$ solutions at boiling point.

Fig. 7 Complex impedance plane plots (a) and polarization curve (b) of SUS 329 J 1 in 50% $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.5 \text{ M CH}_3\text{COOK}$ solution at boiling point.

—○—: at NEP (190 mV) after immersion for 20 hours.

—△—: under anodic polarization at 500 mV.

半円の一部を示す曲線が現れている。高周波数側の容量性の半円から概算すると容量が数 $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ であったことより、この半円は電気二重層容量 (C_{dl}) と電荷移動抵抗 (R_{ct}) によるものと考えられる。活性態-不動態遷移の電位変化に伴うインピーダンス軌跡の変化についての杉本ら¹⁵⁾の研究によれば、低周波数側の半円は不動態皮膜形成反応によるものと考えられ、不動態化の程度はこの半円の大きさに明瞭に反映される。

非水酢酸中の SUS 329 J 1 のインピーダンス軌跡を Fig. 8 に示す。-255 mV は NEP が 20 時間後ほぼ一定した電位であり、-150 mV は分極曲線上の Mo が関与

していると考えられる不動態の電位に相当する。高周波数側に小さな容量性の半円、低周波数側に大きな容量性の歪んだ半円が現れている。これらの半円は 50% 酢酸中と同様に高周波数側の半円は C_{dl} と R_{ct} に基づき、低周波数側の半円は皮膜形成反応によるものと考えられる。このことから、-255 mV および -150 mV の電位では皮膜形成が行われているものと考えられる。50% と非水酢酸のインピーダンス軌跡を比較した場合、非水溶液での低周波数側の半円は、水溶液の場合よりはるかに小さい原因は、非水酢酸中では皮膜形成が十分でないためであると考えられる。

3.6 XPS による表面分析

50% および非水酢酸中に 7 日間浸漬した後の SUS 329 J 1 の XPS スペクトルを Fig. 9 に示す。O1s スペクトルでは、50% および非水酢酸中に浸漬した場合のピークが大きく現れている。エッチング時間の増加と共に全体のピークは小さくなっているが、M-OH のピークは酸化物 (M-O) の酸素に相当するピークよりも小さくなることがわかる。このことより、50% および非水酢酸中で形成される SUS 329 J 1 の表面皮膜は、最外層は主に水酸化物から成り、内層は主に酸化物からなる多層皮膜であるか、あるいは、MOOH の形で表わされるオキシ水酸化物の単層皮膜であると思われる。皮膜の構成成分としては 50% 酢酸の場合は、Cr $2p_{3/2}$ スペクトルより、Cr が Cr_2O_3 、CrOOH および $\text{Cr}(\text{OH})_3$ として存在していることが認められる。しかし、他の元素のスペクトルでは最表面上でピークは認められず、2 分エッチング後に Fe, Ni および Mo の金属ピークが現れている。一方、非水酢酸の場合は Cr $2p_{3/2}$ にピークは認められず、2 分エッチング後には金属 Cr のほかに Cr_2O_3 、CrOOH およ

Fig. 8 Complex impedance plane plots (a) and polarization curve (b) of SUS 329 J 1 in nonaqueous $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.5 \text{ M CH}_3\text{COOK}$ solution ($\leq 350 \text{ ppm H}_2\text{O}$) at boiling point.

—○—: at NEP (-255 mV) after immersion for 20 hours.

—△—: under anodic polarization at -150 mV.

Fig. 9 Surface analysis of SUS 329 J1 after immersion for 7 days in boiling acetic acid solutions by XPS.

び $\text{Cr}(\text{OH})_3$ に相当するピークが現れている。しかしピーク強度は 50% 酢酸よりもかなり小さいことより、Cr の存在は 50% 酢酸の場合よりも非水酢酸の場合の方が少ないと考えられる。その代りに、Mo 3d スペクトルに MoO_3 および MoO_2 、また Cu 2p $_{3/2}$ スペクトルに金属 Cu および Cu_2O に相当するピークが現れている。

非水酢酸中で SUS 329 J1 の腐食が生じた理由は、上記の電気化学的測定および XPS の結果から次のように解釈できる。すなわち水溶液系では Cr 成分の不動態化作用により、 Cr_2O_3 、 CrOOH および $\text{Cr}(\text{OH})_3$ からなる保護皮膜が生成し、腐食を抑えた。その結果その下地に Fe、Ni および Mo が金属として検出されたものと考えられる。非水酢酸では、Cr 成分の不動態化作用の低下により安定な保護皮膜を形成することができず、Fe、Cr および Ni は溶出する。Mo および Cu は不溶性の MoO_3 および MoO_2 または Cu_2O として表面に残存したものと考えられる。また沸騰非水酢酸中で Cr の不動態化作用が低下する原因は明らかでないが、水分量の減少により、十分な Cr 酸化物や Cr 水酸化物を生成することができないこと、あるいは沸騰非水酢酸中でのそれら化合物の溶解度が高いためと想定される。

3.7 非水酢酸による腐食に及ぼす微量水分の影響

沸騰高濃度酢酸中での SUS 329 J1, No. 1 鋼, No. 2 鋼, SUS 444 および 316 の腐食試験の結果を Fig. 10 に示す。浸漬期間は SUS 444 が 5 日、他の鋼材は 7 日であった。No. 1 鋼の場合、2000 ppm の H_2O を含む酢酸中で腐食度は 0.4 mdd を示した。しかし、88 ppm に水分量が減少すると 22 mdd に増加した。SUS 329 J1 および No. 2 鋼の腐食度は、No. 1 鋼に比べ腐食度が

Fig. 10 Corrosion rate of SUS 329 J1, No. 1, No. 2, SUS 444 and SUS 316 in high concentration of boiling CH_3COOH solution.

徐々に増加する傾向が見られた。SUS 444 は 370 ppm の H_2O を含有する酢酸中では 1.8 mdd を示したが、 $\text{H}_2\text{O} < 100$ ppm で腐食度は急増し、65 ppm では 28 mdd を示した。このことより、 α 相を含有するステンレス鋼は水分量の減少と共に腐食度が増加するといえる。いいかえれば、Ni 含有量の影響を示しているものと考えられる。Ni の添加量が二相鋼の中でも比較的少ない No. 1 鋼 (2.6 wt% Ni) は SUS 444 と類似した傾向を示し、微量水分量の減少に伴う腐食度の増加が大きいことから、Ni の添加量が少ないほど水分量の減少と共に腐食度が増加する。しかし、Ni のどのような効果が関与しているのかは詳しい検討が必要である。

4. 結 論

沸騰酢酸中の SUS 329 J1 の腐食挙動について検討した結果、次の知見が得られた。

- 1) 沸騰酢酸水溶液では、SUS 329 J1 の腐食度は極く低いものであった。しかし、沸騰非水酢酸では腐食度は急増する現象が見られた。これは SUS 444 の腐食挙動と類似していた。
- 2) SUS 329 J1 のアノード分極特性は、沸騰酢酸水溶液と非水酢酸溶液で異なっていた。この原因は、合金成分としての Cr の不動態化作用の相違によるものと考えられる。
- 3) 電気化学的測定および XPS の分析結果より、沸騰酢酸水溶液では合金成分の Cr の不動態化作用により、 Cr_2O_3 、 CrOOH および $\text{Cr}(\text{OH})_3$ からなる保護皮膜を形成して腐食を抑える。しかし、沸騰非水酢酸では Cr の不動態化作用の低下により十分安定な保護皮膜を形成できず、腐食が進行したと考えられる。
- 4) 沸騰高濃度酢酸中では、 α 相を含有するステンレス鋼は水分量の減少と共に腐食度の増加する傾向が見られた。しかし、オーステナイト鋼では逆に減少した。

終わりに、試料を提供していただいた日本金属工業(株)の金子 智氏、ならびに XPS による表面分析でご援助していただいた(株)島津製作所東京分析センターの関口晴男氏に感謝致します。

(Received March 7, 1988)

文 献

- 1) 久松敬弘: 鉄と鋼, **63**, 574 (1977).
- 2) 関根 功, 伊藤卓也, 藤田 剛: 防食技術, **34**, 500 (1985).
- 3) 関根 功, 増子亜樹: 防食技術, **36**, 759 (1987).
- 4) 小若正倫, 長野博夫, 鈴木英次郎: 鉄と鋼, **65**, 1953 (1979).

- 5) J. M. Drugli & E. Bardal: *Corrosion*, **34**, 419 (1978).
- 6) S. J. Acello & N. D. Green: *Corrosion*, **18**, 286 (1962).
- 7) 鈴木隆志, 長谷川博一, 渡辺三雄: 日本金属学会誌, **32**, 1171 (1986).
- 8) 原田憲二: 防食技術, **26**, 721 (1977).
- 9) 福塚敏夫, 下郡一利, 藤原和雄, 杉江 青: 神戸製鋼技報, **34**, 9 (1984).
- 10) 三沢俊平, 菅原英夫, 稲村 勉, 袁 宝 林: 防食技術, **34**, 492 (1985).
- 11) 金子 智, 栗本昭仁, 竹田誠一: 防食技術, **34**, 492 (1985).
- 12) 小若正倫: 日本金属学会会報, **17**, 657 (1978).
- 13) 松橋 亮, 安保秀雄, 阿部征三郎, 紀平 寛: 防食技術, **36**, 578 (1987).
- 14) 腐食防食協会編: 金属防蝕技術便覧, p. 298, 日刊工業新聞社, (1977).
- 15) 杉本克久, 細谷敬三: 防食技術, **34**, 63 (1985).