パルプ、染色、漂白工業用不銹鋼の研究 (第 3 報)

遠 藤 彦 造* 板 垣 彰*

Hikoza Endô and Akira Itagaki: Studies on Stainless Steel Used in Pulp, Dye and Bleaching Industries (3rd Report).

The immersion corrosion test were carried out on five kinds of austenitic stainless steels. The specimens were alloys of 23% Cr-20% Ni-1.5% Cu-1.5% Si-0.5% Mn, 23% Cr-20% Ni-2% Si-0.5% Mn, 23% Cr-20% Ni-3% Mo-3% Cu-0.5% Mn (clumin M3MC), 20%Cr-23%Ni-1.4%Mo-1.4%Cu-3%Si-0.5%Mn and 23%Cr-20% Ni-3% Mo-3% Cu-2%Si-0.5Mn. The corrosives were aqueous solutions of HCl, H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH, (COOH)₂, HCOOH, Al₂(SO₄)₃, Ca(OCl)₂ and FeCl₃ at 27°C and boiling aqueous solutions of HCl, H₂SO₄ and mixture of H₂SO₄ and HNO₃.

Results are as follows. (i) Alloys of 20%Cr-23%Ni-1.4%Mo-1.4%Cu-3%Si-0.5% Mn, 23%Cr-20%Ni-3%Mo-3%Cu-0.5%Mn had good acid-resistivities against HCl at 27°C temperature. (ii) All alloys were not attacked at all in H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH, (COOH)₂, HCOOH and aqueous solutions of Al₂(SO₄)₃ and Ca(OCl)₂ at a constant temperature. (iii) Alloys of 23%Cr-20%Ni-3% Mo-3% Cu-2% Si-0.5% Mn and 23% Cr-20% Ni-3% Mo-3% Cu-0.5% Mn had good acid-resistivities against HCl at boiling points. (iv) Alloys of 23%Cr-20%Ni-3%Mo-3%Cu-0.5%Mn and 20%Cr-23% Ni-1.4% Mo-1.4% Cu-3% Si-0.5%Mn and 23% Cr-20% Ni-3% Mo-3%Cu-2% Si-0.5%Mn were not attacked at all in mixture of H₂SO₄ and HNO₃ at boiling points.

(Received February 4, 1952)

I. 緒 言

表題の研究第 3 報として資材の都合上系統的ではなかつたが

A: 23%Cr-20%Ni-1.5%Cu-1.5%Si-0.5%Mn

B: 23%Cr-20%Ni-2%Si-0.5%Mn

C: 23%Cr-20%Ni-3%Mo-3%Cu-0.5%Mn(Clumin M3MC)

D: 20%Cr-23%Ni-1.4%Mo-1.4%Cu-3%Si-0.5Mn

E: 23%Cr-20%Ni-3%Mo-3%Cu-2%Si-0.5%Mn

の 5 種類の高クロムニッケル合金鋼について鹽酸、硫酸、硝酸、醋酸、尿酸、蟻酸、硫酸アルミニウム、次亜鹽素酸カルシウム、塩化第二鐵、の各水溶液による恒温浸漬試験、鹽酸、硫酸および硫酸と硝酸との混酸の各水溶液による沸騰点浸漬試験を行つた。なお上記の試験の結果にもとづき追つて系統的に試料の配合をなして腐蝕試験を行い、耐酸耐蝕性の考察を行う考であるが、今回は上記の試験結果のみを記載する。

II. 試料および試験法

1. 試 料

上記 5 種類の成分の合金鋼を配合し、高周波誘導電気爐にて溶解、これを金型に鑄造後、恒温浸漬用の試料は鍛造後板に壓延してこれより 20×30×1mm の板状の試片とした。沸騰点浸漬試験の試料は直径 7 mm 位に鍛造後 900° で 1 時間焼鈍を行い、これより直径 5 mm、長さ 2 cm の試料を作り使用した。

2. 浸 漬 液

硝酸、醋酸、硫酸アルミニウム、次亜鹽素酸カルシウム

の外はすべて工業用の薬品を使用し水道水により 5, 10, 20% HCl, 5, 10, 20, 30% H₂SO₄, 10, 20% HNO₃, 10, 50% CH₃COOH, 5, 10% (COOH)₂, 10, 50% HCOOH, 10% Al₂(SO₄)₃, 10% FeCl₃, 比重 1.09 の Ca(OCl)₂ の水溶液などを作り使用した。

3. 試 験 方 法

第 1⁽¹⁾、第 2 報⁽²⁾に記載の如く恒温浸漬試験の場合は 27°C で 72 時間、沸騰点浸漬試験の場合は液が沸騰してから 5 時間浸漬試験を行つた。

III. 試 験 結 果

1. 恒温浸漬試験結果

A 5% HCl の場合 (Fig. 1 参照): 5% HCl に對する浸漬試験の結果耐酸性は合金鋼 D が最も良好で、以下 C (Clumin M3MC), E, A, B の順であつた。B の腐蝕量は D の約 4.3 倍であつた。

B. 10% HCl の場合 (Fig. 1 参照): 10% HCl に對する浸漬試験の結果耐酸性は合金鋼 E が最も大で、以下 CD, A, B の順であつた。B の腐蝕量は E の約 8 倍であつた。

C. 20% HCl の場合 (Fig. 1 参照): 20% HCl に對する浸漬試験の結果は E が最も耐酸性大で、以下 D, C, A, B の順であつた。B の腐蝕量は E の約 15 倍であつた。また A, B, C, D は HCl の濃度が増すほど腐蝕減量の増加を示すが E のみは逆に HCl の濃度が増すほど侵蝕度が少なかつた。

D. 10% FeCl₃ の場合 (Fig. 2 参照): 10% FeCl₃ 水溶液に對する耐蝕性は D が一番良好で、以下 E, C, A, B

(1) 本誌, B-14(1950), No. 8, 32

(2) 本誌, B-15(1951), No. 2, 90

* 東北大學金屬材料研究所

の順であつた。B の腐蝕量は D の 2 倍であつた。

□ その他の酸および鹽類水溶液の場合: 5, 10, 20, H_2SO_4 , 10, 20% HNO_3 , 10, 50% CH_3COOH , 5, 10%

Fig. 1

Fig. 2

$(\text{COOH})_2$, 10, 50% HCOOH , 10% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 比重 1.09 の $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ などに対しては 72 時間の浸漬時間内ではいずれも侵されず耐酸耐蝕性が良好であつた。

2. 恒温浸漬試験の考察

A. 耐鹽酸性 (Fig. 1 参照): 鹽酸に對し C, D, E の三

つが A, B に比較して耐酸性が大きいのは Mo+Cu の添加が有効に作用するものと考えられる。D の Mo と Cu の添加量は C, E の 1/2 であるのに耐鹽酸性がよいのは Ni 量が高いためであるかあるいは耐鹽酸性のためには 1.5% Mo+1.5% Cu で充分であるのかを検討する必要があることを知つた。また B に比し A の耐鹽酸性が大きいのは Cu の添加が有効に作用するものと思われる。

B. 10% FeCl_3 に對する耐蝕性 (Fig. 2 参照): D の耐蝕性が最も良いのは Ni 添加量が多いことによるものであり, A, B の耐蝕性が劣るのは Mo を含まないことによるものと考えられる。

C. その他の場合は耐酸耐蝕性がいづれも良いのは主として Cr+Ni 量が高いからである。鹽酸々性でない場合には常温においては Mo, Cu などの添加を要しないと思われる。

3. 沸騰點浸漬試験結果

A. 5% HCl の場合 (Table 1 参照): 耐酸性は合金鋼 E が最も大で、以下 C, D, A, B の順であつた。このうち E, C, D の耐酸性には大なる差なく A はその 4 倍, B は 25 倍も侵される。

B. 10% HCl の場合 (Table 1 参照): 耐酸性の順位は 5% HCl の場合と同じでただ腐蝕減量が E, C, D は約 7 倍に増加した。

C. 20% HCl の場合 (Table 1 参照): 耐酸性は C, E, D はやはり大差なく, A, B は著しく劣り 5 時間以内に全部溶解した。

D. H_2SO_4 の場合 (Table 2 参照): 5~30% のいずれの濃度の H_2SO_4 に對しても C の Clumin M3MC は全く侵されず、以下 D, E, A, B の順に耐酸性を減じた。D, E の差は少く A, B は著しく劣る。

E. 10% H_2SO_4 と 10% HNO_3 との等量混酸の場合 (Table 3 参照): この混酸には合金鋼 C, D, E は全く侵されず, A は僅かに侵され, B は著しく劣りほとんど全部溶解に近かつた。

4. 沸騰點浸漬試験の考察

A. 耐鹽酸性 (Table 1 参照): 恒温試験の場合と同様に高温の耐鹽酸性にも Mo+Cu の添加を必要とし, 合金鋼 B のやうに 2% Si のみの添加は全く効果がない。

B. 耐硫酸性 (Table 2 参照): いづれの濃度の高温硫酸に對しても合金鋼 C すなわち Clumin M3MC は侵されず, 次いで D, E が耐酸性が大であるから高温の耐硫酸性に對しても Mo+Cu の添加が有効なことを知る。C と E を比較すると 2% Si の添加は有害ということになり, E より D の方が耐酸性が大きいことは D の方が Ni が高いことによるのかあるいは Ni+Si が高いことによるのか, この點はさらに検討を要する。殊に Cr-Ni 鋼に Si を加えると耐硫酸性が良くなると、一般に言われているがこれは稀薄な低温の酸の場合に限るのであるか否かも確めねばなら

Table 1

Specimens	Solutions	Total Weight Decrease (g) at 5 Hours in Boiling Solution of			
		5 % HCl (For industrial use)	Ranking	10 % HCl (For industrial use)	Ranking
A	23 % Cr-20 % Ni-1.5 % Cu-1.5 % Si-0.5 % Mn, 900°, 1 hour anneal	0.3309	4	1.5858	4
B	23 % Cr-20 % Ni-2 % Si-0.5 % Mn, 900°, 1 hour anneal	2.2139	5	2.8301	5
C	23 % Cr-20 % Ni-3 % Mo-3 % Cu-0.5 % Mn, 900°, 1 hour anneal	0.0882	2	0.5343	2
D	20 % Cr-23 % Ni-1.4 % Mo-1.4 % Cu-3 % Si-0.5 % Mn, 900°, 1 hour anneal	0.0956	3	0.5640	3
E	23 % Cr-20 % Ni-3 % Mo-3 % Cu-2 % Si-0.5 % Mn, 900°, 1 hour anneal	0.0783	1	0.5284	1

Table 2

Specimens	Solutions	Total Weight Decrease (g) at 5 Hours in Boiling Solution of							
		5% H ₂ SO ₄ (For industrial use)	Ranking	10% H ₂ SO ₄ (For industrial use)	Ranking	20% H ₂ SO ₄ (For industrial use)	Ranking	30% H ₂ SO ₄ (For industrial use)	Ranking
A	23 % Cr-20 % Ni-1.5 % Cu-1.5 % Si-0.5 % Mn, 900°, 1 hour anneal	0.1582	4	0.2498	4	0.4366	4	0.6594	4
B	23 % Cr-20 % Ni-2 % Si-0.5 % Mn, 900°, 1 hr anneal	0.5186	5	0.6764	5	1.0299	5	1.8541	5
C	23 % Cr-20 % Ni-1.34 % Mo-3 % Cu-0.5 % Mn, 900°, 1 hour anneal	0.0000	1	0.0000	1	0.0000	1	0.0000	1
D	20 % Cr-23 % Ni-1.4 % Mo-1.4 % Cu-3 % Si-0.5 % Mn, 900°, 1 hour anneal	0.0063	2	0.0079	2	0.0129	2	0.0178	2
E	23 % Cr-20 % Ni-3 % Mo-3 % Cu-2 % Si-0.5 % Mn, 900°, 1 hour anneal	0.0095	3	0.0123	3	0.0166	3	0.0215	3

Table 3

Specimens	Solutions	Total Weight Decrease at 5 Hour in Boiling Solution of	
		Mixed Solution of equal Volume of 10 % H ₂ SO ₄ and 10 % HNO ₃ (For industrial use)	Ranking
A	23 % Cr-20 % Ni-1.5 % Cu-1.5 % Si-0.5 % Mn, 900°, 1 hour anneal	0.0009	2
B	23 % Cr-20 % Ni-2 % Si-0.5 % Mn, 900°, 1 hour anneal	2.8382	3
C	23 % Cr-20 % Ni-3 % Mo-3 % Cu-0.5 % Mn, 900°, 1 hour anneal	0.0000	1
D	20 % Cr-23 % Ni-1.4 % Mo-1.4 % Cu-3 % Si-0.5 % Mn, 900°, 1 hour anneal	0.0000	1
E	23 % Cr-20 % Ni-3 % Mo-3 % Cu-2 % Si-0.5 % Mn, 900°, 1 hour anneal	0.0000	1

ない。

C. 硫硝酸混酸に対する耐酸性 (Table 3 参照). 沸騰硫酸には Table 2 のやうに合金鋼 C のみが全く侵されなかったが硝酸が混ざると C, D, E の 3 種が全く侵されない。やはり Mo+Cu の添加は有効である。硝酸が混在すれば

Cu のみの添加でも著しく有効なことは A と B を比較すれば明かである。

IV. 総 括

上記の恒温浸漬試験の結果から下の如く言い得る。すなわち 5 % 位の鹽酸に対する耐酸性は D と C の Clumin M3MC がよく、20 % 位の鹽酸には E が比較的良好また硫酸、硝酸および醋酸、蓆酸、蟻酸、硫酸アルミニウム、次亜鹽素酸カルシウムなどには本試験の浸漬時間内ではいづれのものも侵蝕なく良好であつた。鹽化第二鐵の水溶液に對しては D が良好であつた。次に沸騰點浸漬試験の結果から耐鹽酸性には C と E と D の三つは多少の差はあるも耐酸性良好、耐硫酸性には C はいづれの濃度の場合においても侵蝕なく他のものと比較し耐酸性良好であつた。硫酸と硝酸との混酸に對しては C, D, E の三つは侵蝕なく 5 時間の浸漬時間内ではその差が表われず、いづれも良好であつた。これに反し B はいづれの酸に對しても侵蝕大で、良好でなかつた。これらの 5 種類の合金鋼の中高温の各種の酸に共通して比較的耐酸性大であつたのは C の Clumin M3MC であつた。

終りにのぞみ文部省よりの科學研究費に對し深謝申し上げます。