研究報告

粗製りん酸中のステンレス鋼の腐食挙動

本田正春*, 小林泰男**

Corrosion Behaviour of Stainless Steels in Wet Process Phosphoric Acid

by

Masaharu HONDA[†] and Yasuo KOBAYASHI^{††}

Corrosion behaviour of stainless steels in wet process phosphoric acid has been studied by immersion tests and electrochemical measurements. Effects of fluoride, chloride, sulfate and other impurities, which are usually present in the wet process phosphoric acid, have been also investigated in the present work. The increases in chromium and molybdenum contents of the stainless steel generally improved a corrosion resistance to the wet process phosphoric acid, and in particular those containing chromium above 20% and molybdenum above 2% showed the highest resistance among the stainless steels tested.

The transition from passive to active corrosion can be induced by increasing the fluoride or chloride concentration to an overcritical level, which results in a high corrosion rate.

Key Words: Phosphoric acid, Corrosion behaviour, Stainless steels, Immersion test, Electro chemical measurement

1. 緒 言

肥料原料に大半の用途を持つ粗製りん酸は、そのほとんどが湿式プロセスで製造される。このプロセスでは硫酸でりん鉱石を溶解するため、粗製りん酸には多くの不純物が含有される¹⁾。このため純粋なりん酸に比べて粗製りん酸の腐食性は強く、SUS 304やSUS 316クラスの耐食性では不十分な場合が経験される²⁾³⁾。

粗製りん酸の高腐食性は不純物成分の影響であり、

F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻などは腐食促進成分ならびにCa²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺などは腐食抑制成分と考えられている⁴⁾⁵⁾。したがって、粗製りん酸の腐食性はそれら不純物元素の含有量に依存して大きく異なると推察される。また、ステンレス鋼の耐食性に関しては、CrとMoの含有量の増加によって粗製りん酸中での安定な不動態化が認められるので、耐食性の向上が示唆される⁴⁾⁵⁾。

粗製りん酸に対してはN08904 (904 L: 25% Ni-20% Cr-4.5% Mo-1.4% Cu), あるいは高Crステンレス鋼 (28% Cr-8Ni-2.5Mo-3Cu) が必要との報告もあるが⁶⁾⁷⁾ 上述の結果は合理的な材料を選択するためには環境側因子 (粗製りん酸の腐食性) と材料側因子 (ステンレス鋼の耐食性) の両方を考慮すべきであることを意味している。

本研究ではこのような観点から粗製りん酸の製造、

平成元年7月22日受付

* NKK 応用技術研究所津第二研究部, 〒514-03 津市雲出鋼管町1番地

** NKK 鉄鋼研究所 福山研究所, 〒721 福山市鋼管町1番地

† Tsu Research Labs., NKK, Engineering Research Center, Tsu 514-03 Japan.

†† Fukuyama Research Dept., NKK, Steel Research Center, Fukuyama 721 Japan.

輸送に使用するステンレス鋼の腐食挙動を観察するため、現場で製造されたりん酸と実験室で調製した粗製りん酸（以下、現場 WPA、実験室 WPA と記す）を用いて、各種ステンレス鋼の耐食性を比較した。その結果から耐食性に対する材料側因子（合金成分）の影響を検討するとともに、環境側因子（粗製りん酸組成）の影響についても調べ、腐食を支配する不純物種とその作用を明らかにした。また、実際の粗製りん酸の成分変動範囲をもとに代表的なステンレス鋼の使用限界不純物濃度を求めた。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材はフェライト系およびオーステナイト系、高

Ni 合金、二相系を合わせた12種類のステンレス鋼でそれらの組成をまとめて Table 1 に示す。これらは、いずれも熱間圧延により製造され、固溶化熱処理が実施された現場材である。試験片は、供試材の鋼板表面下 2 mm から、機械加工により採取して腐食試験に供した。

2.2 試験溶液

湿式プロセスで製造されている粗製りん酸の化学成分は、それらの代表例を Table 2 に示すように鉱石の産地によって異なる⁸⁾。りん酸濃度は52～54%と比較的に狭い範囲にあるものの、鉱石産地による F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 濃度の変動範囲は広い、そこで、粗製りん酸の組成の影響を検討する目的で試薬特級の P_2O_5 と HF、NaCl、 H_2SO_4 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、脱イオン水で調製した

Table 1 Chemical composition of stainless steels tested (wt%)

Grade		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Nb
Ferritic	SUS444	0.006	0.10	0.24	0.034	0.009	NA	18.52	2.10	NA	0.012	0.15
	27Cr-4Mo	0.004	0.02	0.08	0.002	0.003	0.18	26.66	3.91	NA	0.003	NA
Austenitic	SUS316L	0.008	0.58	0.90	0.025	0.008	13.46	16.46	2.18	0.08	0.058	NA
	18Cr-13Ni-3.5Mo	0.013	0.58	1.09	0.025	0.001	13.16	18.52	3.65	0.19	0.129	NA
	SUS309S	0.07	0.66	1.68	0.025	0.001	14.36	22.70	NA	NA	NA	NA
	SUS310S	0.07	0.75	1.94	0.018	0.002	19.24	25.19	NA	NA	NA	NA
Ni alloy	DIN1.4465	0.018	0.29	1.69	0.020	0.001	27.40	24.75	2.26	0.04	NA	NA
	N08904	0.016	0.36	1.49	0.022	0.001	27.10	19.66	4.59	1.32	NA	NA
	N08020	0.04	0.51	1.17	0.013	0.001	29.16	19.90	2.37	3.53	NA	0.78
	20Cr-33Ni-4.6Mo	0.006	0.31	0.46	0.002	0.001	32.77	19.79	4.59	NA	0.013	NA
	N06600	0.03	0.2	0.4	NA	0.008	74.4	16.1	NA	0.1	NA	NA
Duplex	SUS329J2L	0.013	0.47	0.95	0.018	0.002	5.11	23.40	3.12	NA	0.133	NA

Note : NA = not analysed

Table 2 Typical analyses of phosphoric by wet process (wt%)

Constituent	South Africa	Mexico	United States of America	Spain	France	Morocco	Range
P_2O_5	52~54	52~54	53.5	52~54	52~54	54	52~54
F^-	0.5~0.8	0.5~1.0	0.6	≤ 0.5	≤ 0.9	≤ 1.0	≤ 1.0
Cl^-	0.01	≤ 0.02	—	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.05
SO_4^{2-}	2.0~4.5	2.0~4.0	2.6	≤ 3.5	≤ 4.0	≤ 3.0	≤ 4.0
Fe_2O_3	0.5~1.5	0.5~1.5	1.4	≤ 0.45	1.70	≤ 0.27	≤ 1.5
CaO	0.05~0.15	0.02~0.15	0.1	≤ 0.16	0.5	≤ 0.10	≤ 0.5
MgO	0.5~2.5	0.5~1.2	1.1	≤ 0.50	≤ 1.0	0.72	≤ 2.5
Al_2O_3	0.5~1.3	0.5~1.5	0.6	≤ 0.45	≤ 0.70	≤ 0.17	≤ 1.5
SiO_2	—	0.1~0.3	—	0.10	0.2	≤ 0.10	≤ 0.3

Table 3 Chemical composition of laboratory WPA and industrial WPA (wt%)

Constituent	Laboratory WPA		Industrial WPA
	Standard	Range	
P ₂ O ₅	50	40~57	43.4
F ⁻	0.5	0~1.3	0.45
Cl ⁻	0.03	0~0.10	0.0002
SO ₄ ²⁻	3	0~6.0	5.8
Fe ³⁺	0.5	0~1.5	0.56
Others	—	—	0.21Mg ²⁺ , 0.37Al ³⁺

実験室 WPA を用いて腐食実験を行った。採用した実験室 WPA の基準組成と不純物の検出範囲は、前述した現場 WPA の代表組成を考慮して Table 3 に示すように決定した。なお粗製りん酸の腐食性を支配するイオン種の影響を明らかにするため、実験室 WPA には Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺ などの腐食抑制成分を加えていない。

また、粗製りん酸中の腐食抑制成分の影響については、実際の湿式プロセスで製造された現場 WPA を用いた腐食試験を行い、実験室 WPA による結果との比較により検討した。

2.3 腐食試験

2.3.1 浸漬試験

厚さ 3 mm × 幅 20 mm × 長さ 30 mm の試験片の全表面を湿式 320 番で研磨仕上げし、室温で約 24 時間以上放置した後、アルカリ脱脂剤（商品名ディブゾル）と脱イオン水で洗浄し、直ちに腐食試験に供した。これらの試験片とともに比液量 15 ml/cm² の試験液を容量 1000 ml のポリエチレン製のビーカーにいれて密閉して、恒温水槽を用いて 50°C、120 時間保持した。なおここで採用した試験温度は、粗製りん酸の搬送時の温度に概ね一致する。

浸漬後の試験片は、50°C の 30% HNO₃ に 10 時間浸して腐食生成物を取り除いた後水洗し、秤量して腐食試験前後の重量差から、腐食速度 [g/(m²・h)] を算出した。

2.3.2 電気化学試験

厚さ 3 mm 幅 10 mm × 長さ 15 mm の試験片（試験面積 4.4 cm²）の試験表面を湿式 600 番で研磨仕上げたあと、試験片に銅線をはんだ付けしてその部分が試験溶

液に触れないようにふつ素樹脂製テープで覆い、さらにふつ素樹脂製熱収縮チューブをかぶせ、試験電極とした。この電極は、浸漬試験片と同様に研磨仕上げ後、室温で一日以上放置し、試験直前にアセトン、脱イオン水の順で超音波洗浄して、試験に供した。

粗製りん酸の腐食性を考慮して、電解槽は容量 500 ml のポリエチレン製ビーカーとシリコンゴム栓とを用いて製作したものを、また塩橋にはポリエチレン製注射器の先端に多孔質ガラス（コーニングガラス社製バイコールチップ）を熱収縮チューブで取り付けたものを使用した。

電解槽に試験溶液を入れた後、恒温水槽に浸して 50°C に保持した。分極測定前、窒素ガスを約 200 ml/min、で 20 分間溶液に吹き込み、脱気した。ポテンシオ・スタットを用いて自然電極電位（浸漬後 15 分）から 1.4 V vs SCE までを 20 mV/min で変化させる条件でアノード分極曲線を測定した。また表面の酸化皮膜の影響をみるため、必要に応じて -0.7 V vs SCE で 60 秒のカソード処理を行った。

3. 結果と考察

3.1 耐食性に及ぼすステンレス鋼成分の影響

基準組成の実験室 WPA 中における供試材の腐食速度を Cr、Mo、Ni 含有量で整理してそれぞれ Fig. 1 (a), (b), (c) に示す。供試材全体の腐食傾向として、Cr と Mo の含有量が多い鋼種は組織によらず腐食速度は小さく、高耐食性を示した。一方、Ni 含有量の多い鋼種でも腐食速度はわずかに低下したが、高 Cr・高 Mo 鋼種ほどの高耐食性を得ることはできなかった。

粗製りん酸中のステンレス鋼の耐食性は主として Cr・Mo 含有量に依存することが明らかになったため、Fig. 2 においてステンレス鋼の腐食速度を Cr・Mo 組成に対してプロットし、実験室 WPA 中で高耐食性を示す鋼種を識別した。これより、20% 以上の Cr と 2% 以上の Mo をともに満たすステンレス鋼は Ni 含有量によらず、実験室 WPA 中で 1 g/(m²・h) 未満の腐食速度であり、優れた耐食性を示すことが分かる。試験片の腐食形態は全面腐食で、腐食速度が 1 g/(m²・h) 未満のものは金属光沢を示したが、1 g/(m²・h) 以上のものは黒色の腐食生成物の付着をとまっていた。

粗製りん酸中のステンレス鋼の耐食性改善には Cr と Mo、Ni が挙げられるが、これらの添加効果は Ni

Fig. 1 Effect of alloying element, (a) Cr, (b) Mo and (c) Ni, on corrosion rate in laboratory WPA at 50°C.

よりもCr, Moのほうが強く、顕著な効果はCrとMoがともに含有される場合に限られることが分かった。粗製りん酸中でもステンレス鋼が不動態を保持できる場合、良好な耐食性が示されている⁹⁾。したがって、実

Fig. 2 Effect of Cr and Mo content on corrosion resistance to stainless steels in laboratory WPA at 50°C.

験室WPAのような強い腐食性の条件では、ステンレス鋼が不動態を保つのに20%Crと2%Moをともに満たす合金成分が必要と考えられる。

3.2 耐食性に及ぼす環境側因子の影響

3.2.1 粗製りん酸組成

ステンレス鋼の耐食性に及ぼす粗製りん酸組成の影響を P_2O_5 および F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Fe^{3+} について検討

Fig. 3 Influence of P_2O_5 content on corrosion rate of SUS316L and SUS329J2L in laboratory WPA at $50^\circ C$.

した。なお、本試験には実験室 WPA で激しい腐食を示す SUS316L、および優れた耐食性を示す SUS329J2L を用いた。

(1) りん酸の影響

実験室 WPA 中での SUS316L と SUS329J2L の腐食速度に及ぼす P_2O_5 濃度の影響を Fig. 3 に示す。また、比較のため P_2O_5 中での結果も併せて示す。実験室 WPA の場合には P_2O_5 が 40～57% の範囲内で、SUS329J2L に $0.01 \sim 0.05 g/(m^2 \cdot h)$ のわずかな腐食が生じたが、SUS316L の腐食速度は $10 g/(m^2 \cdot h)$ を越える大きな値であった。また、試験した P_2O_5 濃度の範囲では SUS316L と SUS329J2L の腐食速度はそれぞれほとんど変わらなかった。一方、40～60% P_2O_5 では、SUS316L と SUS329J2L に腐食は全く生じなかった。

これらの結果は、粗製りん酸の腐食性は F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Fe^{3+} などの不純物の影響が強いことを示すとともに、 P_2O_5 濃度の影響は弱いことを示している。

(2) ふっ素イオンの影響

実験室 WPA 中の F^- 含有量を 0～1.3% の範囲で変えた場合の SUS316L と SUS329J2L の腐食速度の変化を Fig. 4 に示す。0.03% Cl^- を含有する実験室 WPA

Fig. 4 Influence of F content on corrosion rate of SUS316L and SUS329J2L in laboratory WPA at $50^\circ C$.

でも F^- が含有されなければ、SUS316L と SUS329J2L はともに腐食せず優れた耐食性を示した。しかし、SUS316L では 0.2% 以上の F^- の含有により、また SUS329J2L では 1.3% の F^- の含有により、 $10 g/(m^2 \cdot h)$ を越える激しい腐食を示す。

(3) 塩素イオンの影響

実験室 WPA 中の Cl^- 含有量を 0～1.0% の範囲で変えた場合の SUS316L と SUS329J2L の腐食速度の変化を Fig. 5 に示す。 Cl^- の影響も F^- の場合と似ており、SUS316L は 0.5% F^- を含有する実験室 WPA でも Cl^- を含まなければ $0.5 g/(m^2 \cdot h)$ の軽度な腐食を示すのに対して、0.5% F^- と 0.03% Cl^- が共存する条件では $10 g/(m^2 \cdot h)$ を越える激しい腐食を示した。一方、SUS329J2L は、0.5% F^- と 0.10% Cl^- を含有する条件でも $0.02 g/(m^2 \cdot h)$ 以下の優れた耐食性を示した。

(4) 硫酸イオンの影響

実験室 WPA 中の SO_4^{2-} 含有量を 0～6.0% の範囲で変えた場合の SUS316L と SUS329J2L の腐食速度の変化を Fig. 6 に示す。 SO_4^{2-} の影響については、腐食速度にばらつきがみられるが、0～6% の範囲内で SUS316L と SUS329J2L の腐食速度はそれぞれ 10～

Fig. 5 Influence of Cl^- content on corrosion rate of SUS316L and SUS329J2L in laboratory WPA at 50°C .

Fig. 6 Influence of SO_4^{2-} content on corrosion rate of SUS316L and SUS329J2L in laboratory WPA at 50°C .

$24\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, $0.04\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以下の値を示し、 SO_4^{2-} の存在およびその濃度の増加の影響は認められない。

(5) 第二鉄イオンの影響

実験室 WPA 中の Fe^{3+} 含有量を 0～1.5% の範囲で変えた場合の SUS316L と SUS329J2L の腐食速度の変化を Fig. 7 に示す。0.5% 以上の Fe^{3+} は SUS329J2L の腐食を抑制させる効果を示したが、SUS316L については 1.5% までの Fe^{3+} の添加によっても腐食速度に有意な変化は認められなかった。すなわち、 Fe^{3+} を含有しなければ SUS316L と SUS329J2L はともに $10\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ を越える激しい腐食を示した。しかし、 Fe^{3+} を添加した場合、SUS316L では Fe^{3+} 含有量が 1.5% まで増加してもそれと同程度の腐食を示すのに対して、SUS329J2L では 0.5% Fe^{3+} の含有により、腐食速度は $0.04\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ へと顕著な減少を示した。

以上の結果から SUS316L と SUS329J2L の耐食性に顕著な影響を及ぼす粗製りん酸の成分は F^- 、 Cl^- 、 Fe^{3+} であることが分かる。また F^- と Cl^- が腐食促進成分であり、両者が共存する場合にその作用が最も強くなることが明らかになった。一方、SUS329J2L での結果で明らかのように、 Fe^{3+} は粗製りん酸の腐食性

Fig. 7 Influence of Fe^{3+} content on corrosion rate of SUS316L and SUS329J2L in laboratory WPA at 50°C .

を抑制する効果がある。ただし、そのような現象が SUS316L では認められないため、 Fe^{3+} の腐食抑制効果はステンレス鋼の Cr, Mo 量によっても異なると考えられる。

3.2.2 実験室 WPA の腐食性

実験室 WPA による腐食試験の妥当性と Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} などの腐食抑制成分の影響を検討するため、Table 3 に示す組成の現場 WPA を用いて SUS 316L の腐食挙動を調べた。なお、現場 WPA の Cl^- 濃度が 0.0020% と低いため、実験室で NaCl を加えて 0.0320% Cl^- としたものを用いた。Fig. 8 に示すように SUS 316L については Cl^- 含有量を 0.0020% から 0.0320% に増すことにより、腐食速度は $0.01\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ から $1.7\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ に増加した。

これらの結果は、実験室 WPA のそれと定性的に一致する。ただし、SUS316L の腐食速度は実験室 WPA より現場 WPA の方が小さくなっているが、この原因としては、現場 WPA が含有する Mg^{2+} , Al^{3+} などによる腐食抑制作用が考えられる。この作用としては、ふっ化物の形成による有効 F^- 量の減少によると考えられる^{5),10)}

本結果から、実際の粗製りん酸中でのステンレス鋼の腐食挙動は実験室 WPA を用いた腐食試験によって模擬することができ、その結果は安全側の評価を与えることが確認された。

3.3 ステンレス鋼の溶解挙動

以上述べた浸漬試験の結果から、粗製りん酸の腐食性を増す不純物成分は、 F^- と Cl^- であることが明らかになったため、ここではそれらの存在によるステンレス鋼の腐食挙動の変化をアノード分極曲線の測定によって検討した。なお、以下の電気化学試験では 50%

Fig. 8 Comparison between corrosion behaviour of SUS316L in industrial WPA and that in laboratory WPA at 50°C.

$\text{P}_2\text{O}_5 - 3\% \text{SO}_4^{2-} - 0.5\% \text{Fe}^{3+}$ を基準組成とする実験室 WPA (以下、基準 WPA と記す) に対して F^- と Cl^- を単独であるいは複合して加え、腐食挙動の変化の大きな SUS316L についてその影響を検討した。

3.3.1 アノード分極曲線に及ぼす F^- の影響

基準 WPA に 0.2~0.9% の範囲で F^- を加えた実験室 WPA 中の SUS316L のアノード分極曲線を Fig. 9 に示す。 F^- および Cl^- を含まない基準組成の溶液中の SUS 316L の自然電極電位 (以下、 E_{cor} と略す) は、0.6V vs SCE の貴な電位にあるので不動態にあると思われる。その後、試験片電位を貴にしても E_{cor} から 1V vs SCE までの範囲では、 $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の不動態保持電流が測定され、1V vs SCE を越えると急激な電流の増加が観察された。一方、基準 WPA に F^- のみを 0.2% 含有させると、 E_{cor} は卑な方に移行して 0V vs SCE を示すとともに、アノード分極曲線では約 0.2V vs SCE での電流ピーク、不動態保持電流の増大および約 0.8V vs SCE での溶解電流の増加による不動態電位域の減少が観察された。 F^- 濃度をさらに増すと、 E_{cor} は

Fig. 9 Anodic polarization curves for SUS316L in laboratory WPA containing F^- at 50°C.

変化しなかったものの、 F^- 濃度の上昇に対応して電流ピークと不動態保持電流の増加が認められる。

カソード処理により SUS316L の酸化皮膜を除去した後、0.2% F^- が添加された条件でアノード分極曲線を測定した場合には、 E_{cor} は約-0.3 V vs SCE の卑な電位へ移行してアノード分極曲線で0.2 V vs SCE 付近に電流ピークが観察された。しかし、その他は、研磨したままの試料のアノード分極曲線と同じであった。この結果から、 F^- は不動態化の難易には影響せず、不動態状態の溶解にのみ影響すると考えられる。

3.3.2 アノード分極曲線に及ぼす Cl^- の影響

基準 WPA に0.1% Cl^- のみを加え、SUS316L のアノード分極曲線に対する Cl^- の影響を Fig.10に示す。0.1% Cl^- を加えても、研磨のまま SUS316L の E_{cor} は約0.4 V vs SCE の貴な電位にあり、また分極曲線も Cl^- を含有しない条件と同じであった。一方、カソード処理により、 E_{cor} は単方向へ移行して約-0.3 V vs SCE になるとともに、アノード分極曲線では約-0.2、約0 V vs SCE に電流ピークを持つ顕著な活性態が現われた。ところが、カソード処理を実施した条件でも

0.2 V vs SCE より貴な電位では、 Cl^- を含有しない条件の分極曲線と同様であった。

以上の結果より、 Cl^- は不動態化電流を増すが、初期の表面状態（例えば、酸化皮膜などの有無）によってその作用を示さない場合があることが分かった。このような現象は Fe^{3+} 、 Cl^- を含む硫酸中のステンレス鋼でも認められており、ステンレス鋼の表面状態（不動態皮膜の有無）によって容易に不動態化する場合と不動態にならない場合があるためと報告されている¹¹⁾

3.3.3 アノード分極曲線に及ぼす F^- と Cl^- の影響

F^- と Cl^- とが共存する基準 WPA 中の SUS316L のアノード分極曲線を Fig. 11に示す。0.03% Cl^- に0.2~0.9% F^- が共存するとカソード処理によらず E_{cor} は-0.2~-0.3 V vs SCE の卑な電位となり、顕著な活性態が現れる。不動態保持電流は F^- 濃度の増加に対応して増すものの、0.5%を越えるとその増加は緩慢になっている。また、0.2% F^- -0.03% Cl^- 条件と0.2% F^- -0.10% Cl^- 条件とでアノード分極曲線を比べると、不動態保持電流は同じであったが不動態化電流は0.1% Cl^- のほうが大きい。すなわち、 F^- と Cl^- とが

Fig.10 Anodic polarization curves for SUS316L in laboratory WPA containing Cl^- at 50°C.

Fig.11 Anodic polarization curves for SUS316L in laboratory WPA containing F^- and Cl^- at 50°C.

Fig.12 Effect of F^- and Cl^- content on transition from passive state to active state of SUS316L in laboratory WPA at 50°C.

共存するりん酸中ではSUS316Lは直ちに活性状態で激しい溶解が生じる。また、 F^- による不動態保持電流の増大、および Cl^- による不動態化電流の増大、などそれぞれのイオンの作用が加算されて現われている。

Cl^- と F^- が含有された基準WPAでSUS316Lは活性状態で腐食することが示されたため、不動態から活性状態への移行に及ぼす F^- 、 Cl^- 量の影響を調べた。0.2%と0.5%の F^- を含有する基準WPAに Cl^- を0.005%ずつ増したときのSUS316Lの E_{cor} の変化をFig. 12に示す。0.2% F^- では、0.02% Cl^- を境にして E_{cor} は約0.1V vs SCEから-0.25V vs SCEの卑な値に変化し、不動態から活性状態へ移行を示している。また、0.5% F^- では0.005% Cl^- の添加で不動態から活性状態への移行を示している。このように F^- と Cl^- が含有された粗製りん酸でも、それらの濃度が低ければSUS316Lは不動態にあり耐食性を示すが、 F^- あるいは Cl^- の濃度が増すと活性状態へ移行することが分かった。活性状態から不動態への移行する時の限界 Cl^- 濃度は、 F^- 濃度の増加とともに少なくなる。

以上の結果から、WPA中のステンレス鋼の腐食に

Fig.13 Influence of F^- and Cl^- content in laboratory WPA on corrosion resistance to stainless steels at 50°C.

及ぼす F^- 、 Cl^- の影響としては、 F^- が不動態状態の溶解を増すこと、また Cl^- が活性溶解を顕著に増すことが挙げられる。これは F^- と Cl^- はともにハロゲン族イオンであるが、 F^- は結晶学的イオン半径が小さいため皮膜を貫通し易く^{12),13)} Cl^- は不動態化に必要な酸素の吸着を阻害するためと思われる¹⁴⁾また、活性状態から不動態への E_{cor} の変化は、浸漬試験による腐食速度とともにステンレス鋼の耐食限界を表す指標と考えられる。

3.4 粗製りん酸中のステンレス鋼の耐食限界の予測

ここでは浸漬試験と電気化学試験とを併用してステンレス鋼の耐食限界と F^- と Cl^- 濃度の関係をさらに詳しく調べて、粗製りん酸におけるステンレス鋼の使用限界の予測を試みた。

F^- (0~1.3%)と Cl^- (0~0.1%)の量を様々に変化した実験室WPA中で、浸漬試験と電気化学試験によって求めたSUS316LとSUS329J 2L, 18Cr-13Ni-3.5Moの耐食限界をFig.13に示す。なお、ここでは耐食限界を腐食速度では1g/(m²·h)、電気化学試験で

は不動態から活性態への移行をそれぞれ耐食限界として用いた。

SUS316Lの耐食領域は F^- と Cl^- が単独の場合にはそれぞれ0.5%以下, 0.03%以下となったが, F^- と Cl^- が共存する場合にはそれぞれの限界含有量は, それらよりさらに少ないと予想される。SUS316Lに比べて18Cr-13Ni-3.5Moの耐食領域は高 F^- , 高 Cl^- 側へ広がり, F^- あるいは Cl^- が単独で存在する場合それぞれ0.9%以下, 0.1%以下, またそれらが共存した場合でも0.2% F^- で0.1% Cl^- までの範囲となっている。SUS329J 2Lの耐食領域は, それよりさらに高 F^- 側へ広がり, F^- と Cl^- が単独でそれぞれ1.3%以下, 0.9%以下, また F^- と Cl^- が共存した場合でも0.9% F^- で0.1% Cl^- までの広い範囲になっている。これらの結果にTable 2に示す各産地別の粗製りん酸中の F^- , Cl^- 濃度を当てはめるとSUS316L, 18Cr-13Ni-3.5Mo, SUS329J 2Lの順にその適用範囲は高 F^- , 高 Cl^- 濃度へ拡大し, SUS329J 2Lは最も高濃度の F^- と Cl^- とを含有する粗製りん酸でも優れた耐食性を示すことが期待される。なお, 前述のように Mg^{2+} , Al^{3+} などのイオンが含まない実験室WPAは現場WPAに比べて腐食性が強いことから, 前者を用いた腐食試験の結果は材料の耐食性に関して安全側の評価を与えられると思われる。

4. 結 言

粗製りん酸におけるステンレス鋼の腐食挙動について検討し, 以下の結論を得た。

- (1) 粗製りん酸中のステンレス鋼の耐食性の向上には, CrとMoの含有量の増加が効果的である。20%以上のCrと2%以上のMoを満たすステンレス鋼は, 腐食性の強い実験室WPA中でも優れた耐食性を示す。
- (2) 粗製りん酸の腐食性は F^- と Cl^- の含有量によって決定される。 F^- と Cl^- がそれぞれ単独で含有されると, F^- は不動態保持電流を増大, Cl^- は不動態化電流を増大させる。 F^- と Cl^- が共に含有されると, それらの作用は重畳するためそれぞれが単独で存在する場合と比較して低 F^- , 低 Cl^- 濃度でも腐食性は強い。
- (3) 実験室WPAを用いた腐食試験結果は, 実際の粗製りん酸中のステンレス鋼の腐食挙動を再現している。しかし, 現場WPAには腐食抑制成分が含まれるため, 実験室WPAによる結果は安全側の評価を与える。

(4) 粗製りん酸中のステンレス鋼の耐食領域は, 主として F^- , Cl^- 量で表すことができる。CrとMo含有量が多いステンレス鋼の耐食限界は高 F^- 濃度側へ広がる。

References

- 1) W.L. Hill, H.L. Marshall, and K.D. Jacob : INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY., 24, 1064 (1932).
- 2) Okubo Masao : Boshoku Gijutsu., 34, 623 (1985).
- 3) F.H.HAYNIE, P.J.MORELAND, W.K. BODY, and W.B.KRAUSKOPF : Material Performance., 9, 31, (1970).
- 4) Umemura Fumio and Kawamoto Teruaki : Boshoku Gijutsu., 31, 275 (1982).
- 5) T.SYDBERGER and S.NORDIN:CORROSION., 34, 16 (1978).
- 6) J. PAUTHIER : Technical Report (TECHNIGAZ, 1985) p.1.
- 7) T.E. Johnson : Materials Protection., 58, February (1975).
- 8) Usuki Iron Works Ltd. : Private communication.
- 9) Bengt Wallen and Inge Andersson : Proceedings Marichem., 171 (1977).
- 10) A.C.Hart : Br. Corros. J., 8, 66 (1973).
- 11) Sakai Jun-ichi and Matsushima Iwao : Boshoku Gijutsu., 25, 665 (1976).
- 12) Denkikagaku Kyokai : DENKIKAGAKU BINRAN (MARUZEN, 1969) p. 32.
- 13) A.ALON and J.YAHLOM : CORROSION., 31, 315 (1975).
- 14) H.H. UHLIG and R.W. REVIE : CORROSION AND CORROSION CONTROL., (JOHN WILEY and SONS, 1985) 3rd Edition, p. 74.