論 文

硫安母液処理用 18-8 地金材質の良否判定 試験法に関する研究*

杉 林 和 夫**

Research on testing method for estimating corrodability of 18-8
stainless steel to the mother liquor of ammonium sulphate.

by Kazuo SUGIBAYASHI

When corrodability of 18-8 stainless steel to the mother liquor of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is tested by general testing method, the data of corrosion are not always the same in spite of our special attention to its experimental procedure. This arises from passivity of oxides on stainless surface.

In this paper the mechanism of corrosion of 18-8 specimen was discussed, and it is suggested that the testing method by pre-activation of specimen is best for estimating real corrodability of 18-8 material to mother liquor of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

1. 緒 言

18-8不銹鋼は硫安母液を処理する機械装置類の要部材料として多く使用されている鋼種であるが、母液中で18-8が耐蝕性を保持する根本の原因は、空中酸素の作用によつて地金の表面に安定緻密な不働態酸化膜を生成して、これが母液腐蝕から保護しているからである。しかし、なんらかの原因によつていつたん不働態酸化膜が破壊されると、18-8自体は母液中で不働態を回復する能力を持っていないため、速かに腐蝕が進行する。これは硫安製造装置の中でもホッパ導管(18-8製)のように、常時高温母液中に浸漬せられて空気との接触の機会が少い部分では腐蝕が割合に速く、一方遠心機ケーシング内側のように、空気との接触が充分な部分では、腐蝕が比較的遅い事実から明らかである。それは膜がいつたん破壊されても、空気との接触によつて直ちに修復されるからである。

このように18-8不銹鋼の耐母液性は、ほとんど表面不働態膜の作用に支配されているものであるから、膜が完全である限り、下層地金の良否は耐母液性に直接的関係を有していない。しかし使用中に不働態膜が破壊せられて、地金が直接、母液に接触すると、地金そのものの耐母液性の良否が最も重要となる。この研究

は18-8不銹鋼の表面不働態膜の影響を除去した場合、地金自体の耐母液性の良否を比較判定するための腐蝕試験方法について吟味、研究を行つた結果である。

2. 試 験 材 料

試験片、18-8、形状 30×50×2 mm

成分組成%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0.09	0.35	0.31	0.030	0.028	18.31	7.90

試験液、硫安母液(硫安飽和状態にある稀硫酸溶液、1回に20 l以上を工場現場から採取し、同種の実験を通じて同一の母液を使用した。)

その他、濃HCl(36%)、ビーカー(500 c.c.)。

3. 各種腐蝕試験方法による18-8の耐母液性比較実験

(1) 従来法(実験A)……試験片1枚を使用して、一定時間毎に腐蝕減量を測定、記録する方法

1. 試 験 方 法 試験片(02研磨)の初期重量を測定し、母液500 c.c.中に浸漬、1時間毎に試験片を引き上げて水洗、乾燥後秤量を行い、腐蝕減量を測定して腐蝕曲線をもとめる。試験温度は常温、および50°Cで、液は毎回更新した。

2. 試 験 結 果 Table 1およびFig. 1(Curve AおよびB)である。

* 原稿受付 昭和28年7月1日

** 正員 住友化学工業株式会社 新居浜製造所

Table 1

Corrosion tests of 18-8 stainless steel in the mother liquor of ammonium sulphate,—general testing method.
test conditions {specimen; 18-8, 30×50×2mm emery (02)
temperature; room temperature & 50°C
period; 7h.

		Corrosion loss by weight (mg)			
temperature		room temp.		50°C	
test No.		Test 1	Test 2	Test 1	Test 2
initial weight of specimens (g)		19.8916	19.4955	18.3165	19.1005
Test period (h)	0.5	—	1.1	—	—
	1	1.9	2.1	4.2	4.8
	2	4.2	4.8	5.0	6.6
	3	5.9	5.5	5.3	6.9
	4	6.4	5.5	5.3	—
	5	6.4	5.4	—	7.0
	6	—	5.6	—	—
	7	6.4	5.5	5.4	6.9

Fig. 1 Corrosion tests of 18-8 stainless steel in the mother liquor of ammonium sulphate,—general testing method.

3. 試験結果の考察 試験開始後間もなく少量の水素気泡の発生があり、表面にはうすい固着性の黒褐色被膜の生成が見られる。最初の第1時間目に試験片を取り出して水洗処理を行つても、膜の剝離は困難であるので、秤量後そのまま再浸漬して第2時間目の試験を続行した。水素ガスの発生はなお継続して膜は黒褐色の度を増す。この黒色膜は試験開始から第2時間目、または第3時間目の秤量の時、水洗を行うと自然に剝離して、その後に清浄な金属面を露出した。乾燥

秤量後しばらく空气中に放置して、再び試験を続行したが、それ以後は水素の発生は停止し、腐蝕減量はほとんど零に接近した*(Curve AおよびB)。7時間試験終了後の総減量は常温の場合 5.5mg、および 6.4mg (50°C では 5.4mg、および 7.0mg) で、同一条件の場合でも各試験ごととかなりの差を生ずる。

上記の試験結果、およびその経過状況を腐蝕機構の上から考察すると、試験に使用した試験片の研磨度は02で比較的粗であるから、その不働態酸化膜の生成状態はかなり不均一性が大きく、連続性を欠くものと考えられ、地金中に含まれている非金属性介在物(クロマイト、シリケート、シリカ、アルミナ、硫化マンガン、スラッグの巻込、熱間圧延中の微細スケール粉の喰込など……)の露頭部や、鉄原子に富んだ部分、微細突起などでは酸化物被膜の緻密性が甚しく害せられている。これらの諸点は母液中では局部電池構成の原点となつて腐蝕が開始され、水素気泡を発生する。しかし試験を続行して行くうちに、これらの諸原点、あるいは腐蝕的弱点は徐々に溶解されて、試験片の表面は均質化され、たまたま水洗処理操作中に腐蝕生成物(黒色被膜)が剝離して、清浄な地金が現われ、空気に接触(秤量、放置中に)したものとするれば、この際に生ずる不働態酸化被膜は最初(試験前)のものと異なつて、膜の状態は連続性に富み、安定度の大きいものでなければならない。Fig. 1の曲線の水平部分は、上記の二次的に生成した不働態酸化膜が母液腐蝕(たゞし常温および50°C)をほとんど完全に喰ひ止め得る程安定度の高いものであることを示している。

しかし、この二次的な不働態膜が完全に生長するまでの時間(大体黒色被膜が剝離を起す時期に相当している)は、同一試験片を使用しても各試験ごとと正しくは一致を示さない。よつて試験結果(7時間の総減量)にかなりの差を生ずることはむしろ当然と考えられる。

(2) 従来法(実験B)……(1)の場合と同様であるが、試験片の研磨度を变化した場合

1. 試験方法 荒仕上(コランダム4番仕上)と鏡面研磨仕上の2種類の試験片について前記と同様の試験方法によつて腐蝕曲線をもとめた。

2. 試験結果 Table 2およびFig.1 (Curve CおよびD)である。

註 *硫酸工場選機ケーシング内側や放出シートなどのように、母液と空気の接触が交互に繰返される部分では、18-8の腐蝕が比較的少いのはこの試験結果が明瞭に裏付けている。

Table 2

Corrosion tests of 18-8 stainless steel in the mother liquor of ammonium sulphate, — general testing method. (effect of polishing grade)

test conditions {specimen; 18-8, 30×50×2 m/m
temperature; room temp.
period; 7h.

		Corrosion loss by weight (mg)	
grade of polishing		Kolundum No. 4	glassy surface (Cr ₂ O ₃ powder)
initial weight of specimens		18.8639	18.6131
Test period (h)	0.5	1.2	0.3
	1	2.3	0.4
	2	5.2	—
	3	7.9	0.2
	4	9.4	—
	5	10.1	0.4
	6	10.1	—
	7	10.0	0.2

3. 試験結果の考察 荒仕上のものを前記02研磨仕上のものと比較すると、総減量（7 時間後）ははなはだ大であり、10 mg に達する（Curve c）。

これは研磨度が低い場合には、腐蝕面（内部表面）が大となるから、表面地金の溶解によつて均一な表面状態に達するまでには相当量の地金の溶解が必要であること、また黒色被膜の剝離時期が遅いため、二次的不働態酸化膜の早期生成が困難となるからであると考えられる。

鏡面研磨仕上のものでは、試験開始後水素の発生は*

*ほとんどなく、7 時間後の総減量は 0.2~0.4 mg で、零に近い値を示す（Curve D）。この原因について、一般金属の研磨面の構造に関する French¹⁾ G. T. Beilby²⁾ などの説によると、研磨の初期過程では、表面の多数の微細突起片は磨滅され、研磨をさらに継続すると、地金の金属構造とは本質的に性質の異なる、いわゆるピールビー層（Beilby layer）が生ずることを提唱している。この層は結晶性でなく、液体類似の無定形金属物質から成つて、地金表面の凹所、あるいは非金属介在物などを埋没して全面に拡がり、金属面の鏡面光沢が保持されているのであるが、もしこの説が 18-8 試験片（鏡面研磨仕上）の場合にも適用できるものとすれば、ピールビー層の上部に形成（空気との接触により）される不働態酸化膜は、はなはだ緻密で連続性の大きいものでなければならぬ。したがつてこの膜が根本的に破壊されない限りは^{a)}、母液腐蝕はほとんど起り得ないこととなる。

（3）多数の試験片使用による方法

1. 試験方法 5 個のビーカー（500 c.c.）中に同一母液を満し、同種の 18-8 試験片（02 研磨仕上）5 枚を別々に、各 1 枚づつ、同時に浸漬した。試験開始から 1, 2, 4, 6, および 7 時間目毎に 1 枚宛順次に試験片を取り出して、前記と同様に処理し、腐蝕曲線を求めた。

2. 試験結果 Table 3 および Fig. 2 である。

3. 試験結果の考察 この試験方法の目的は、試験途中の秤量の際に生ずる二次的不働態酸化膜の影響**

Table 3

Corrosion tests of 18-8 stainless steel in the mother liquor of ammonium sulphate, — testing method by many specimens.

test conditions {specimen; 18-8, 30×50×2 m/m emery (02)
temperature; room temp.
period; 7h

Test 1				Test 2			
No. of specimens	test period (h)	initial weight of specimens (g)	Corrosion loss by weight (mg)	No. of specimens	test period (h)	initial weight of specimens (g)	corrosion loss by weight (mg)
1	1	18.3164	3.6	6	1	17.3361	3.1
2	2	17.3341	5.7	7	2	18.0891	6.4
3	4	19.0110	10.7	8	4	19.0165	14.1
4	6	18.9065	15.3	9	6	18.7301	16.6
5	7	18.3163	19.3	10	7	16.3151	20.8

**を除去して、地金の腐蝕速度を試験するためである。試験開始後、各試験片は水素ガスを発生し、黒色被膜を生ずる。7 時間目（連続浸漬）のものは膜の厚さはますます増加するが、最後まで不働態化は起らず、ガスの発生は続く。腐蝕曲線は前記従来法の場合と異な

つて大体直線的傾向を示し、7 時間後の総減量は 19~20 mg で、はなはだ大きい^{b)}。

a) 本試験の母液条件（常温、7時間）では膜は安定であつたが、さらに母液温度が上昇して沸点附近に達すると、この膜は根本的に破壊されるから、その後は前記と同様に腐蝕は開始せられる。

Fig. 2 Corrosion tests of 18-8 stainless steel in the mother liquor of ammonium sulphate, testing method by many specimen

Test 1 と Test 2 の結果が割合に一定しないが、これは同一の18-8鋼板から採取したもののでも、各試験片の物理的性状その他で多少の差があり、1枚の試験片を使用する場合（従来法）よりも、試験条件を均一に保つことが困難なためと考えられる。多数の試験片と手間を要する割合に、本法ではあまりよい腐蝕曲線が得られなかった。

4. 活性化前処理による18-8の耐母液性試験法

以上の各種試験法によって18-8の耐母液性試験を行った結果によると、一定時間後の総減量および腐蝕曲線はほぼはなはだ異なる結果を与える。この原因は前記した不銹鋼特有の不動態酸化膜の影響によることは明らかである。

母液処理に使用する18-8不銹鋼の材質の良否を判定比較するためには、試験片の浸漬開始に先立って、不動態酸化膜の影響を予め除去した状態から試験を始めることが適当と考えられ、それによって18-8地金自体の母液による真の腐蝕速度を知ることができるはずである⁹⁾。よって腐蝕試験を行う前に、予め試験片に

活性化前処理を加えた。

18-8の活性化処理法 不銹鋼の不動態酸化膜を破壊して表面を活性とする方法には、(a) H_2SO_4 液中に浸漬し、さらにこれに一片のZn片を投入し、発生機水素を発生せしめて酸化膜を還元、破壊する方法、(b) HF 混液を使用する方法³⁾などが報告されている。しかし、これらの方法は操作上手数を要し、また薬液の取扱に不便がある。最も手近かな試薬として、塩酸を使用して、18-8試験片の活性化を行った。

1. 試験方法 小形ビーカー中に15% HClを入れて約85°Cに保ち、18-8試験片(02研磨)を浸漬する。表面を熟視して、細かい水素気泡が全面に附着し、上昇し始めた時(約数秒)、試験片を引き上げ、手早く静水中に投じ、HClを水洗、除去し、直ちに試験母液の中に入れた。実験操作中は常に試験片の表面を液(または水)で潤し、直接空気との接触を避けた。

母液中の試験片は1時間後に取出して水洗後、稀塩酸で1~2秒間処理して黒色被膜を除去する⁴⁾。水洗、乾燥、秤量によって腐蝕減量を測定した。次に、再びこの試験片を前記HCl中に入れ、同様に活性化処理を加え⁵⁾、第2時間目の腐蝕試験を行った。以下1時

Table 4

Corrosion tests of 18-8 stainless steel in the mother liquor of ammonium sulphate, — testing method by pre-activation of specimen.

test conditions specimen; 18-8, 30x50x2 mm, emery(02)
temperature; room temp.
period; 8h

		Corrosion loss by weight (mg)		
test. No.		Test 1	Test 2	Test 3
initial weight of specimens(g)		18'6959	18'5311	17'3190
test period (h)	1	2'8 (A)	3'1 (A)	2'1 (A)
	2	5'7 (A)	6'5 (A)	4'1 (A)
	3	9'1 (A)	9'5 (A)	6'4 (A)
	4	12'7 (A)	9'7 (I)	8'6 (A)
	5	15'7 (A)	9'7 (I)	10'4 (A)
	6	18'6 (A)	13'2 (A)	12'3 (A)
	7	21'0 (A)	—	15'1 (A)
	8	22'9 (A)	18'7 (A)	—

Notes (A).....activation treatment

(I).....no treatment

Chemical Composition of specimen of Test 3

Cr = 18'62%
Ni = 9'01%
C = 0'07%

b) 硫安工場マッパー導管などのように、常時母液中に浸漬(空気との接触がない場合)されて連続的に使用せられる場合の腐蝕はげしいのはこの結果から明らかである。

c) (3) 多数試験片による方法で、最初試験片を母液中に浸漬したとき、母液によって不動態酸化膜が破壊されて水素ガスが発生するまでの時間は、各試験片毎に多少のずれがある。これが(3)(3)の方法による試験結果が一定しない理由の1つで、最初の不動態の状態に関係がある。全腐蝕量から見て、上記のずれを無視することができるように試験するためには、よほど長時間(連続)試験を行わねばならぬこととなる。短時間試験では正確な結果は得られない。

d) 従来法では、黒色被膜が附着したまま秤量したため、その重さだけ腐蝕量が小さくなる。これを防ぐため、稀塩酸の瞬間的処理によって膜を除去した。

e) 活性化処理回数を重ねるうちに、不動態酸化物被膜の安定性が漸次に増加して、活性化が困難となる。この場合には、HCl液の温度を少し高めると活性化が容易となった。要は、試験片の全面から水素気泡が現われ少し上昇を始める時期を目標として処理を行うこととし、数回繰り返して一定の要領を得た。

間毎に同様の方法を繰り返して、減量を測定記入し、腐蝕曲線をもとめた。なお液は1時間毎に更新した。

2. 試験結果 Table 4 および Fig. 3 である。なお、このデータは活性化処理によって生ずる地金の溶解損失の補正を施したものである。

平均補正值 各人によつて多少の差を生ずることはもちろんであるが、数回実験を注意深く繰り返すことによつてほぼ一定範囲の平均補正值を得ることができた。(Table 5)

3. 試験結果の考察 活性化処理を行ったもので

Fig. 3 Corrosion tests of 18-8 stainless steel in the mother liquor of ammonium sulphate, testing method by pre-activation of specimen.

Table 5

Calibration on the weight loss of specimen by pre-activation

{ specimen; 18-8, 30x50x2mm, emery (02)
{ activation treatment; 15% HCl (85~90°C)

initial weight of specimens	weight of specimens after pre-activation (g)	weight loss of specimens (mg)
18.1652	18.1643	0.9
18.1921	18.1905	1.6
19.8516	19.8503	1.3
18.4321	18.4310	1.1
17.3151	17.3138	1.3
19.1152	19.1137	1.5
18.3156	18.3148	0.8
		mean value 1.2

は、腐蝕曲線 (Fig. 3, Test 1, Test 3) はほとんど正しく直線に乗り、前記 (3) Fig. 2 の場合のような測定結果のはらつきが少い。Test 2 は第3時間目の秤量を終った試験片を一昼夜デシケーター中に置き、翌日そのまま (活性化処理を行わず) 腐蝕試験を継続した場合で、水素ガスの発生はやみ、減量は0.2 mg (2時間の総減量) で、腐蝕はほとんど停止した。しかし再び活性化処理を加えると、最初と同様に腐蝕が進行することを現わしている。

本腐蝕試験方法によつて、2種類の異なる18-8試験片 (No. 1 および No. 2) の腐蝕曲線を求めて比較して見ると、明かにその傾斜角から、No. 2 地金は No. 1 地金よりも母液用不銹鋼材料として性質が優れていることが明確に区別せられる。

附記 活性化前処理による腐蝕試験方法で、長時間試験を継続すると、終期では直線が少し不規則に下向する傾向がみとめられたが、この原因は次のごとく解釈することができる (Fig. 3)。

Evans の腐蝕の電気化学説に従うと、大部分の腐蝕は電気化学的過程によつて進行するものであり、その腐蝕進行の速度は次式によつて与えられている。

$$\rho = kn \frac{\varepsilon - \eta}{r}$$

ρ : 腐蝕速度 (腐蝕量)

n : 表面の単位面積中に生ずる局部電池数

ε : 陽極面の溶解電位 } 故に $\varepsilon - \eta$ は局部電池の起電力 (E.M.F.)

η : 陰極面の電位

r : 表面に生ずる局部電池の抵抗 (各電池の平均)

k : 恒数

この試験では、1時間目の秤量の都度試験液を更新するから、母液の平均濃度 (1時間ごとの) は大体一定と見做され、よつて r は一定、また同一母液に対しては、局部電池の起電力、 $\varepsilon - \eta$ も一定しているから、(1) 式は

$$\rho = Kn$$

したがつて、18-8の母液による腐蝕曲線は、不働態酸化膜の影響がない限り (活性化処理によつて除去) 局部電池数に比例して直線的関係を示す (Fig. 3)。一方、局部電池数は地金の清浄度 (介在物の数)、またはその他の不均質原点の多少に左右されるから、試験を長時間継続すると、地金表面に露出している介在物やその他の腐蝕原因が漸次に溶解、除去せられて、 n の値が小となり、したがつて ρ (腐蝕量) が小さくなるからであると解釈することができる。

18-8不銹鋼の地金材質はその成分分析の結果だけか

ら判断して、C量が低く、NiおよびCr量が、高いもの、必ずしもよい地金とは限らない。成分以外に地金の清浄度が重大な関係を有することはもちろんであるから、本試験方法によつて母液に対する地金の質の良否を比較するためには、試験片の表面部から、介在物や腐蝕的弱点があり除去されないまでの時期（腐蝕曲線が下向しない直線部分）の試験データを18-8地金本来の腐蝕速度と考えるのが妥当であると考えられた。

5. 結 論

硫安工場で母液処理に使用される18-8不銹鋼の地金材質の良否を判定するための試験方法について研究した。

従来一般に採用されている試験方法、多数の試験片を使用して行う方法、および活性化前処理（不働態酸

化膜の影響を除去する）を加えて試験を行う方法。以上3種類の場合について、18-8の母液腐蝕曲線を求めて比較した結果によると、曲線の形状、および総減量（同一時間内の）などに大きな差を生ずることが認められた。

この原因に関し、試験進行状況の些細観察と腐蝕機構の考察の結果などから、総合的に判断すると、母液用18-8地金材質の良否（耐母液性）を判定する方法として、前記3種類中では、活性化前処理による方法が、理論的にも、また実際の試験データの上からも、最も合理的な試験方法であると考えられた。

註：—

1) French, Nature, 129, 169 (1932)

2) G. T. Beilby, "Aggregation & Flow of Solid"

3) G. Kiefer, "Surface treatment of Metals" (1940)

粉体剪断力試験の耐火煉瓦製造への応用*

郡 利 矩** 谷 哲 郎***

Application of the shearing test of powder to brick making

by Toshinori KōRI and Tetsuo TANI

The shearing stress of a brick is thought to have great influence on the porosity of it, which is very important to brick making. This paper is the description about the newly designed shear testing machine and the test result by it

1. 緒 言

耐火煉瓦の気孔率は、その品質に大きな関係を有し、適正なる粒度配合とともに、気孔率を低下することによつて、その使用時における耐摩耗性、耐侵蝕性、耐荷重軟化性などを著しく増強することができる。したがつて将来主として高圧圧縮により気孔率を低下して、品質を改善しようとするすう勢にある。しかるに気孔率に影響する因子は極めて複雑であつて、たゞ単に高圧を加えることのみで目的を達することは困難である。

筆者らはこれらの気孔率に影響する因子のうちで、特に影響が大きいと考えられる粉体の剪断力について試験機を試作し、

1) 煉瓦坯土のごとき粉体の高圧力下における正確

なる剪断力を求め、

2) これと、粉体の気孔率との定性的、定量的関係を調べて、煉瓦の気孔率を低下させる方法を研究した。

2. 実験装置および実験方法

剪断力試験機、試験機に生ずる誤差、試験粉体の圧縮係数、および圧縮指数、試験粉体に分けて述べる。

(1) 剪断力試験機 粉体の剪断力試験機は、従来土木工学方面において、数多く製作され¹⁾、土などの内部剪断力も種々測定されているが、それらは大部分30kg/cm²以下の範囲しか測定され得ないものであり、煉瓦のごとく1000kg/cm²以上の高圧力下におけるものではない、粉末冶金においては1000kg/cm²の場合も測定されているが²⁾、これも簡単な装置によつたものであり、正確とは言えない。

Fig. 1 は試作した試験の概要を示す。Fig. 2 は金

* 原稿受付 昭和28年6月15日

** 正員 京大教授

*** 正員 品川白煉瓦、岡山工場