第 1 表

	凝 結 水	蒸 留 補 給 水	ボイラー給水	ボイラー水	過 熱 水 蒸 気
pH	8.5~9.0	6.0~7.0	8.5~9.0	8.5~9.0	8.5~9.0
伝導度 (脱ガスせず): m mhos	1.0~2.0	1.0~2.0	1.0~2.0	2~10	1.0~2.0
ヒドラジン: ppm N_2H_4	—	—	—	0.01~0.05	—
アンモニア: ppm NH_3	0.1~0.2	<0.1	—	—	—
銅: ppm Cu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
鉄: ppm Fe	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

るのが普通である。シリカは 94.5 atm のボイラーでは 3 ppm 以下に、また 129.5 atm の装置では 1 ppm 以下に調製する。ブローの代表的な割合として 0.23 t/hr を用いればこのような濃度に保つことは容易である。ボイラーを使用しはじめた短い期間以外には混濁は決して認められなかった。

ボイラーのブローの必要な割合がたとえ低くとも、絶えず行なうことが望ましいと著者は考えるのであるが、これはこのような操作によって水の状態を安定に保ち、かつボイラー水の試料採取点がブロー線にあるときに採取がたしかにうまくできるからである。しかし水の保存をきびしく要求されるような運転条件の時には、毎日のボイラー水試料採取のためフラッシュするに必要な量以外は数週間にわたってブローせずに運転したボイラーもいくつかある。このような期間にボイラー水中の固形物の増加することは認められなかった。

ボイラーの内面は毎年検査されるが、その表面は脆い粉状の被覆に覆われているのが普通で、その分析成分は Fe_3O_4 が約70%, Cu が25%であり、少量の Ni, Zn およびその他の金属を含有していた。ボイラーの缶胴にもこれらの物質はいくらかあった。

酸素腐食による管の破壊がここで取上げているボイラーのうちの二つにおこったが、それらはいずれも運転休止あるいは軽負荷などの運転期間のときに酸素が給水中に入ったことによることがわかった。酸素除去のための

薬品の残りはこの期間になくなってしまったのである。そこでボイラー給水中に酸素の入るのをなるべく少なくするような運転条件を採用し、また酸素除去剤がボイラー水中にいつでも残っているように極力注意することによって管の故障をなくすことができた。

運転をはじめる前にボイラーの各部はミルスケールを除くために化学洗浄をした。管の外観検査で酸化物付着を除く必要があると認められた時にはそれを除くために化学的洗浄を行なうのが著者の考えである。今日では腐食破壊を起した二つのボイラーだけに化学洗浄が行なわれた。一つは8年、他は7年間の運転後であった。そのほか数個のボイラーが近い将来に洗浄が行なわれると期待されており、これらのボイラーはおそらく約5年の期間で洗浄を必要とするようになるらしい。

これらのボイラーから蒸気を受け取るタービンで付着物の堆積のために段落圧力の増加が認められたり、給水加熱器が洗浄を必要とするようになったりしたことはなかった。タービンは通常3年間の運転後に検査され、翼の飽和点付近で少量の物質の付着がみられた。この物質は主としてシリカで、磁性酸化鉄を若干含んでいる。凝結水の pH は一貫して約8.5で、タービン部品は部分的に pH が低い状態になった様子はない。

ここで述べた運転経験によって、高圧蒸気ボイラーに固形物含量の比較的小さい水を用いれば長期にわたってなんらの困難なしに運転できることを知った。

亜硝酸塩による腐食防止の実際例*

Nitrite Inhibition of Corrosion: Some Practical Cases

T. P. Hoar**

Corrosion, Vol. 14, No. 2, 103t~104t (1958) Feb.

緒 言

1943年 Wachter & Smith¹⁾ が、ガソリン・パイプ

ラインの腐食を亜硝酸ナトリウム溶液で防止して以来、腐食防止に亜硝酸塩を利用することが非常に発展した。亜硝酸塩の作用機構に関する研究も行なわれているが、その理論はまだ完全とはいえない。本稿は英国における

* 記者 村山健司 日本石油株式会社 中央技術研究所

** Cambridge Univ. 冶金学講師, 腐食関係の技術士

多数の応用例をながめ、さらに活用することを促し、また基礎的研究が進められることを希望して書かれたものである。

クロム酸塩との比較

亜硝酸塩を十分添加しておく、腐食電位が上昇したり、腐食部分が減少する^{2,3)}ことからわかるように、この塩類は、塩分を含んだほとんど中性の溶液中における鉄や鋼の腐食に対する陽極抑制剤である。このように亜硝酸塩はクロム酸と作用が似ているほか、錫の腐食に対して陽極抑制剤であることも似ている⁴⁾。クロム酸塩のように、亜硝酸塩は Fe^{++} を Fe^{+++} に、 Sn^{++} を Sn^{++++} に酸化する。これら両金属の高原子価のものは、低原子価のものより溶けにくい水酸化物を形成するから、Hoarらがクロム酸塩について唱え出した酸化沈殿説⁵⁾を亜硝酸塩にも応用するようなことがでてくる³⁻⁷⁾。亜硝酸塩溶液を第一鉄または第一錫塩の溶液に加えると、 Fe^{+++} または Sn^{++++} を含む沈殿ができる。この抑制剤が同様の沈殿を腐食陽極上に十分生成して、金属に密着した強固な固体障壁を作るものと考えれば、陽極抑制作用の説明がつく。この陽極障壁形成 (anodic blocking action) は、未還元亜硝酸塩⁸⁾ またはクロム酸塩^{9,10)} のイオンが、単分子層となって陽極金属上に吸着するのが主原因であるという人もある。これを今すぐ否認すべきものとは考えないが、化学的あるいは放射性トレーサ⁷⁾ による多数の研究結果はこの意見に対立しているようであり、一般の静電気的および電極反応の理論に適合させるのは困難である。

腐食抑制機構がどうであろうと、亜硝酸塩法はクロム酸塩法と実用上の長所短所を多少共有している。亜硝酸塩は共存する塩化物の濃度がかかなり高くても使えるが^{2,3,11-13)}、所要濃度は塩化物の濃度が増加するにつれて、自然に増す^{2,3)}。そのような時でもクロム酸塩の場合と同様に、腐食防止は完全にゆく。しかし亜硝酸塩があまりにも少ないと、局部的腐食が深く進行し、薄い金属部では危険になることもある。塩分の多い水による鉄鋼腐食を完全に防止するのに必要な亜硝酸塩の濃度は、クロム酸塩の場合と同じオーダーであるが、炭酸塩やリン酸塩に比べれば非常に少ない。

亜硝酸塩はまたクロム酸塩にない長所と短所も持っている。一般に有機物質に対しては、クロム酸塩より作用することが少ない。また毒性が少なく、皮膚に対してひどい作用を及ぼすこともない。亜硝酸ナトリウムは普通同級品のクロム酸ナトリウムより安価である。亜硝酸塩が無色であることは用途によっては重要である。系のpHが約6.5以下では、非常に揮発性で不安定な亜硝酸ができるため、このような系には使えない。さらに微生物反応にあずかり、分解するという多くの例証がある。し

たがって微生物のいる冷却水系には使われなくなった。

亜硝酸塩による腐食防止の実例

英国における最近の例をつぎに示す。

水圧波

系が水を使用する必要のある場合は、潤滑性を良くし腐食を防止する目的で、この液に1~5%乳化油を入れるのが習慣的になっている。この水が無機塩類を多量に含み、特に塩化物で汚染される可能性がある、海で容易に起るようにこの油の乳化破壊が起り、これで鋼の局部腐食がひどくなる可能性がある。これはスキマや電池作用につごうのよい場所に、特によく起る。このような腐食は、溶存塩化物の量で所要濃度は異なる¹⁴⁾が、普通亜硝酸ナトリウムを0.5W/V%添加すれば防げる。

著者の経験によれば、亜硝酸塩は乳化を破壊したり油に作用したりせず、有機洗浄剤に悪害を与えず、ホワイトメタル系軸受には腐食防止作用がある²⁾ので、クロム酸塩より優秀である。亜硝酸塩自体は銅または黄銅部に害作用はない^{2,14)}が、使用条件によってはアンモニアを生成するから、これらの金属を含む系で亜硝酸塩を使うには、まずどの程度アンモニアが出てこれらの金属を侵すかを確かめておくのが賢明である。

切削液

水溶性切削液としては、5~20%乳化油が使われる。工作機械の給油系統を通る間に、この液はいくぶん乳化破壊する。この段階で特に希釈水に塩化物や硫酸塩が含まれていると、鋳鉄製機械の台から鉄の削り粉に至るまで非常にさびる。このような腐食は、0.1~0.2 W/V%程度の亜硝酸塩で完全に防止でき¹⁴⁾、クロム酸塩と異なり健康上全く無害である。切削油濃厚液として、水相にセッケンと配合剤、さらに亜硝酸ナトリウムを溶解させた油中水型乳剤を造ることができる。

鉄鋼製品の貯蔵

鉄鋼製品の貯蔵に、亜硝酸塩利用による腐食防止が各種のものについて行なわれてきた。特に脱スケールあるいは酸洗いして、まだ何も有機のサビ止め材料を施していない鋼管、鉄板、溶接小モノ等で加工の過程にあるものに必要となることがよくある。このような場合、亜硝酸ナトリウムの0.5~1.0W/V%水溶液、さらに良いのはこれに少量の炭酸ナトリウム、またはリン酸ナトリウムを加えて弱アルカリ性としたものの中に貯蔵すると、効果的で好都合である。鋳鉄製部品をこのようにして貯蔵しようとする時は、pHを少なくとも10に保つべきである。小型鋼製品で、有機サビ止め材料を施したくないものを包んで長期貯蔵する場合、安息香酸ナトリウム含浸紙を用いるとよい。特に腐食性の強い塩分の多い気中

* 溶液 100 ml 中 0.5 g

(たとえば暑い海洋の状態)では、さらに亜硝酸塩に含浸することをすすめる。

消火器具

英国の消火器は鉛を多くした白亜鉄またはハンダをつけた軟鋼製で、その本体に長期間水を貯え、いつでも瞬間的に使えなければならぬ。普通 CO_2 の圧力で吹出される水はきれいでなければならぬ。またさびさせやすくてもいけない。そうでないと水に色がつく。最善の注意で鉛またはハンダ処理した内部でも被膜中に一つか二つのきわめて小さいキズがつきやすく、これが原因で腐食し、まれには穴があく。クロム酸塩による腐食防止は、その色が黄色で嫌われ好適でない。しかし 0.25~W/V% の亜硝酸ナトリウムを用い、少量の炭酸ナトリウムでアルカリ性に保つことは、多年実用されうまいっている。冷希薄亜硝酸塩溶液中でごくわずかつハンダが腐食しても、実用上差支えない。鉛の腐食生成物は原位置に留まっており、十分溶けている亜硝酸塩があれば、露出鋼部を全然侵さない。消火器の加圧部を水圧試験する際に、少量の亜硝酸ナトリウムと炭酸ナトリウムを試験用水に入れておけば、系の腐食を防止するのに非常に好都合である。未乾燥の試験終了容器がさびるのを防ぐのに、特に便利である。未熟者にも都合が良いように、その試験水にさらにフェノールフタレンを加えることが行われており、桃色が消えるならさらに少量のソーダを加えればよい。

缶詰食料品

ブリキ缶に少量の亜硝酸ナトリウムを入れておくと、地ガネも錫メッキされた部分も、共に塩分による腐食から守られる。弱アルカリの条件下塩素化有機化合物をカゼインで水中に乳化させた殺菌剤溶液が、軟鋼裸ドラムに詰められ、可溶塩化物含有量が普通より多い時には、腐食を起した。すなわちドラムの広い部分に陽極腐食を起し、沈殿したカゼインが盛り上ってくる。このトラブルは、亜硝酸ナトリウム 0.5W/V% の添加で完全になくなった¹⁴⁾。

自動車の冷却系

ラジエータは、その中の冷却水に各種の金属が同時に接触するように作られている。腐食で主として問題になるのは鋳鉄製のシリンダーブロックで、特に氷結防止剤としてグリコールを水に入れておく場合である。このさびつきは熱伝達を害するだけでなく、ラジエータ・チューブの狭い通路をふさぐ。この良い腐食防止法の一つは Wormwell ら^{15,16)} によって工夫されたもので、冷却液に 0.1% の亜硝酸ナトリウムと 1.5% の安息香酸ナトリウムを添加することだ。前者は鉄面の腐食を防止し、後者は亜硝酸塩によってハンダが特に高温で侵されやすくなるのを防ぐ。このような系をリン酸塩、炭酸塩または

ホウ酸塩でアルカリ性に保つこともまた非常に良いことである。

船用潤滑系統

第2次大戦中駆逐艦が行動中冷却系が漏れ、タービン潤滑系中の水がひどい塩化物汚染を受けた。このため、ジャーナル軸受の孔食が起った。これ自身特に重大問題ではなかったが、このため水酸化第二鉄が多くでき、系の油と水を乳化してうまく分離しなくなった。この事故は当研究所で調査され^{2,3,11,12)}、系に亜硝酸ナトリウムを添加することで解決した¹³⁾。亜硝酸塩の添加は決して害がなく、ホワイト・メタル軸受には有利であった。

結 論

上述の実例は各方面から集めた代表的のものである。亜硝酸塩による腐食防止のクロム酸塩に比べての有利性は、例示したことでわらう。微生物学的に亜硝酸塩がダメになってしまう欠点は、開放式循環冷却水系に、大々的に亜硝酸塩を用いて遂に失敗した原因である。この問題は、恐らく殺菌剤の併用でできると思われるが、亜硝酸塩による腐食防止には、さらに大きな分野が開かれるであろう。亜硝酸塩の腐食防止機構の細部がはっきりすれば、この方法の信頼性は大いに増加しよう。これは腐食反応に関心をもつ人々にとって、物理化学および冶金学の一部としての問題である。

文 献

- 1) A. Wachter et al: *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 358 (1943).
- 2) T. P. Hoar: *J. Soc. Chem. Ind.*, **69**, 356 (1950).
- 3) T. P. Hoar: *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 683 (1949).
- 4) T. P. Hoar: *Ibid.*, **33**, 1152 (1937).
- 5) T. P. Hoar & U. R. Evans: *J. Chem. Soc.*, 2476 (1932).
- 6) T. P. Hoar et al: *Trans. Electrochem. Soc.*, **99**, 212 (1952).
- 7) T. P. Hoar: Corrosion Symposium, Univ. of Melbourne, 1956, p. 124.
- 8) R. Pyke et al: *J. Electrochem. Soc.*, **93**, 63 (1948).
- 9) H. H. Uhlig et al: *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 215 (1954).
- 10) R. F. Symptom et al: *J. Phys. Chem.*, **60**, 1037 (1956).
- 11) D. Wyllie et al: *J. Soc. Chem. Ind.*, **68**, 165 (1949).
- 12) D. Wyllie et al: *Ibid.*, **68**, 209 (1949).
- 13) S. E. Bowery: *Trans. Inst. Mar. Eng.*, **61**, 57 (1949).
- 14) T. P. Hoar: Unpublished work.
- 15) F. Wormwell et al: *J. Appl. Chem.*, **3**, 22 (1953).
- 16) F. Wormwell et al: *J. Appl. Chem.*, **3**, 133 (1953).

計 論

問 塩化物イオンの増加と亜硝酸塩所要量は比例するか
答 鉄系の腐食を完全に防止するには、環境中の塩化物含有量と亜硝酸塩所要量は直接関係する。この関係は直線的でなく、特殊の条件で変る。たとえば数滴の純 NaCl 溶液を軟鋼に落した場合³⁾,

{0.001M 亜硝酸塩では 0.001M 塩化物,
{0.01M 亜硝酸塩では 0.1M 塩化物が存在して
いてもよい。しかし軟鋼が希釈海水に浸っていると、

もっと多くの亜硝酸塩が必要となり、

{0.002M 亜硝酸ナトリウムで 0.001M 塩化物
{0.3M 亜硝酸ナトリウムで 0.1M 塩化物となる²⁾。