濃厚苛性ソーダ溶液中におけるステンレス鋼の腐食におよぼす ClO_3^- イオンの影響*

崎 山 和 孝** 藤 本 正 美**

Kazutaka Sakiyama and Masami Fujimoto: The Effects of ClO_3^- Ion on the Corrosion Behaviors of Stainless Steels in Concentration Caustic Soda Solutions. The corrosion tests on stainless steels in about 47% caustic soda solutions containing a varying amount of NaClO_3 at 90°C were carried out in order to find the effects of ClO_3^- ion. The results obtained are summarized as follows.

(1) The corrosion rate of mild steel is found to increase very severely by cathodic depolarization when the NaClO_3 content is 1% or less, while when the content increases up to 1.5%, corrosion decreases abruptly due to anodic passivation, and when the concentration exceeds 1.5%, the corrosion rate increases gradually. (2) Cast iron shows the same corrosion behaviors as mild steel. But the maximum corrosion rate of cast iron is markedly smaller than that of mild steel. (3) The corrosion rate of chromium-type stainless steels is smaller as the NaClO_3 content increases. (4) Austenitic stainless steel has excellent corrosion resistance in caustic soda solutions containing NaClO_3 . We must, however, pay attention to the deterioration effects of the molybdenum content which is added to the alloy.

(Received November 22, 1965)

I. 緒 言

さきに著者らは苛性ソーダ製造装置材料の選定資料を得るため高温強苛性ソーダ水溶液中でFeの腐食におよぼすCr, Ni, MoおよびCの単独ならびに組合せ添加を追究した⁽¹⁾。そのとき簡単ではあるが ClO_3^- イオンの挙動についても考察を加えた。その後も時々隔膜法電解苛性ソーダ蒸発缶に異常腐食が発生し、製品苛性ソーダ液の汚染が見られるので、原因の究明とその対策を目的として ClO_3^- イオンの影響を調べた。無機酸および無機塩類水溶液中のステンレス鋼の腐食におよぼす酸化剤の挙動についての研究は

II. 試 料 お よ び 実 験 法

実験に用いた試料は軟鋼、鋳鉄(FC 19)ならびにクロム系およびオーステナイト系ステンレス鋼計8種でステンレス鋼の分析組成はTable 1に示してある。

試験液は NaClO_3 約0.22 wt%含む隔膜電解法で製造した47%苛性ソーダ液を母液として、これに試薬1級の NaClO_3 を溶解して所要濃度に調整したものを用いた。

液温度は90°C一定である。

高温でしかも濃厚苛性ソーダ液であるから分極ならびに自然電極電位測定における照合電極には1N NaOH - HgO 電

Table 1 Chemical composition of specimens used.

Specimen	Chemical composition (%)										
	C	Cr	Ni	Mo	Cu	Si	Mn	Al	P	S	Fe
13 Cr steel	0.07	12.30	0.29	—	—	0.40	0.51	0.25	0.039	0.007	Bal
18 Cr steel	0.08	16.91	0.32	—	—	0.30	0.43	0.25	0.039	0.007	Bal
NTK-304	0.07	18.98	9.28	—	—	0.60	1.05	—	0.028	0.007	Bal
NTK-316	0.08	17.16	11.82	2.35	—	0.56	1.43	—	0.033	0.007	Bal
NTK-M5	0.04	17.96	16.06	5.20	—	0.63	1.40	—	0.013	0.002	Bal
NTK-22 A	0.06	19.45	20.78	2.22	1.27	0.51	1.40	—	0.016	0.027	Bal

多いが、濃厚アルカリ溶液についてはほとんど見られないことも本研究を行なった理由の一つである。

極、浸漬腐食試験では耐食性完全なKel-F(三弗化-塩化エチレン樹脂)製容器を使用した。

III. 実 験 結 果 な ら び に 考 察

1. 実験I 分極曲線

Fig.1は種々濃度の ClO_3^- イオンを含む苛性ソーダ液中における軟鋼および鋳鉄の分極曲線である。これによると

** 東洋曹達工業株式会社 研究部 (Research Division, Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd., Yamaguchi)

* 1964年第11回腐食防食討論会仙台大会に発表

(1) 崎山, 藤本: 東洋曹達研究報告, 3(1959), 2; 3(1959), 14; 3(1959), 20; 5(1961), 64; 6(1962), 50; 7(1963), 2; 7(1963), 7; 7(1963), 78; 7(1963), 81; 8(1964), 3; 8(1964), 6. 総括は崎山, 学位論文, 第3編

軟鋼の活性溶解は ClO_3^- イオンの大小ではほとんど影響ないが、強酸化状態ではその量が多くなるほど溶解電流は多く

密度は半減する ($1000 \rightarrow 500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。Cr の多い 18 Cr 鋼では ClO_3^- イオンの活性溶解の抑制効果は一そう大きく、

Fig.1 Polarization curves for mild steel and cast iron in 47% NaOH solutions containing varying amount of NaClO_3 at 90°C .

Fig.2 Polarization curves for 13Cr steel and 18Cr steel.

なる。 ClO_3^- イオンは Fe が Ferrite, FeO_2^- イオンあるいは Ferrate, FeO_4^{2-} イオンとしての溶解反応を促進することがわかる。+0.5 V 付近から電流が急増するのは苛性濃度および温度から考えて大部分は極溶解に基づく⁽²⁾。一方鉄は不動態化の傾向は示すが、ただちに FeO_2^- イオン溶解曲線に移行し、高電位における溶解量は軟鋼より著しい。しかし ClO_3^- イオン量が多くなるほど溶解量が低下することは軟鋼の挙動と異なる。

つぎにクロム系ステンレス鋼の分極曲線は Fig.2 に示すとおりである。 ClO_3^- イオンがあると 13 Cr 鋼の臨界電流

0.22% NaClO_3 の存在で活性溶解は現われなくなる。しかしクロム鋼は強酸化雰囲気において $E_h \approx -0.2 \text{ V}$ から Cr が CrO_4^{2-} イオンとして容易に溶出するので Fe より侵される。約 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の最高電流密度から不動態化し、その後は比較的安定な過渡状態を経て極溶解または酸素発生曲線に達し再び電流が増す。

オーステナイト系ステンレス鋼の分極曲線は Fig.3 から明らかなように陽極にすると不動態化し活性溶解は示さない。しかし Cr があるから CrO_4^{2-} イオンとして容易に溶解するため強酸化状態においてはクロム鋼と同様に溶解量が多く Fe より腐食されやすい。NTK-304 以外は ClO_3^- イ

(2) 崎山, 藤本: 東洋曹達研究報告, 3 (1959), 14.

Fig.3 Polarization curves for austenitic stainless steels.

Fig.4 National electrode potential-immersion time curves.

オン量が増すほど高電位における陽極溶解量が増加するのは Mo に原因がある。これについては後で述べる。

2. 実験Ⅱ 自然電極電位の経時変化

自然電極電位の時間的変化を測定した結果の一例を Fig. 4 に示す。実験は 72 hr 行なつたが 50 hr 以後の変化は認められなかつたので図には示していない。なお括弧内の数字は NaClO_3 濃度 (%) である。軟鋼の電位は時間とともにそして ClO_3^- イオン量が多くなるほど貴になる。铸铁は軟鋼とはほぼ同電位であるが、 NaClO_3 が 0.5% および 1% あるとそれぞれ 40 hr および 10 hr 後 0.1 V 貴になり軟鋼より NaClO_3 の影響が大きい。13 Cr 鋼は -0.85 V の活性電位であるが、 NaClO_3 が 0.22% あると 40 hr 後急激に上昇し -0.45 V の貴な値となる。18 Cr 鋼およびオーステナイトステンレス鋼は $-0.2 \sim -0.3$ V の貴電位にただちに移行し不働態化しやすいことがわかる。しかし Mo 含有量の多い NTK-M5 は ClO_3^- イオンがあつてはじめて電位が上昇する。したがって高温強アルカリ溶液中においては 3% 以上の Mo の添加はステンレス鋼の耐食性を低下させるので好ましくない。これについては前の実験結果⁽³⁾、すなわち Mo 3% 以上の添加で Fe-Mo 合金の活性溶解が促進されたことから予想されよく一致している。

(3) 崎山, 藤本: 東洋曹達研究報告, 7 (1963), 2.

3. 実験 III 浸漬腐食試験

いままでの実験から、ステンレス鋼の腐食によぼす

添加量が増すと溶解は再び除々に増加する。鉄は軟鋼と同様の变化を辿るが、最大腐食量は 250 g/m^2 程度であつ

Fig.5 Weight loss-corrosion time curves for mild steel and cast iron.

Fig.6 Weight loss-corrosion time curves for 13Cr steel and 18Cr steel.

ClO_3^- イオンの挙動についてはほぼ明らかになった。引き続いて浸漬試験を行なった。結果はつぎのとおりである。

(1) 軟鋼および鉄鉄

NaClO_3 が 5% までの重量減少と時間との関係は Fig. 5 に示す。軟鋼の腐食量は添加量によって非常に大きい値となるので 100 g/m^2 以上は対数で示した。図から明らかなように軟鋼は ClO_3^- イオン量が増すにしたがつて溶解の増加は著しいが、1% 以上になると急速に減少する。さらに

て軟鋼の 3000 g/m^2 に比べると非常に小さい。

(2) クロム系ステンレス鋼

クロム鋼についての結果は Fig. 6 に示すとおりである。予想のように ClO_3^- イオンによつて腐食は著しく抑制される。とくに 18Cr 鋼に対する ClO_3^- イオンの抑制効果は大きい。試験後の液の色は ClO_3^- イオンを含まないときは青緑色、含む場合は淡黄色を呈する。そして前者は試料表面の荒れがはげしいが後者は金属光沢が黄金色の薄い被膜で

覆われているにすぎないという違いがある。苛性ソーダ液中のクロム鋼は三価イオンとして、すなわち Cr であれば

で $3000 \text{ g/m}^2 \cdot 30 \text{ days}$ の最高値に達し、それ以上に加えると急速に低下し、1.5% 濃度では $40 \text{ g/m}^2 \cdot 30 \text{ days}$ になる。

Fig. 7 Weight loss-corrosion time curves for austenitic stainless steels.

CrO_2^- イオンで溶出するが、酸化剤があると CrO_4^{2-} イオンとして溶ける。しかしその量はわずかであつて ClO_3^- イオンの抑制効果は著しいことを示すものとして興味がある。

(3) オーステナイト系ステンレス鋼

腐食量の時間的変化は Fig. 7 のとおりである。クロム鋼より腐食量がさらに小さいのでスケールは拡大して図示した。この種ステンレス鋼は Ni の添加によつて組織の変化、分極性の増加のため不動態化しやすくなり耐食性は一段と増す。ところで前にも述べたとおり Mo の挙動には注意する必要がある。すなわち 18-8 Cr-Ni 鋼に Mo を添加すると苛性ソーダ液中での耐食性は向上するが、 ClO_3^- イオンがあるとその酸化作用により腐食量は逆に多くなる。

4. 考 察

塩素酸ソーダ添加量と腐食度 ($\text{g/m}^2 \cdot 30 \text{ days}$) との関連を明示するため前者を横軸、後者を縦軸にとりまとめて示したのが Fig. 8 である。軟鋼の腐食度は NaClO_3 1% の添加

Fig. 8 The effects of NaClO_3 on the corrosion of mild steel, cast iron, 13 Cr steel, 18 Cr steel and austenitic stainless steels.

その後は徐々に増加し $100 \text{ g/m}^2 \cdot 30 \text{ days}$ 一定になる。

以上のように鉄がクロレート量によつて腐食速度が変化するのには前の分極試験および自然電極電位の経時変化などから考え合わせてつぎのような説明ができるものと思う。すなわち

(1) ClO_3^- イオン量で分極曲線における活性溶解の変化がないことから、 ClO_3^- イオン量が少量の場合に腐食が非

常に促進する理由は陰極復極作用による。

(2) 1% 以上になり、酸化力が増すと軟鋼は陽極的に不動態化するため腐食は著しく抑制される。

(3) さらに添加量が多くなり、より酸化性雰囲気になると FeO_2^- または FeO_4^{2-} イオンとして溶出するので腐食は再び増大する。

以上のように Fe は苛性ソーダ液中の ClO_3^- イオン量によつて著しく影響を受けることから、隔膜苛性ソーダ蒸発缶に使用した冷却鋼管に発生した異常腐食は苛性ソーダ製造時に生成された NaClO_3 に原因があり、この点に留意すれば十分に解決できるものと思う。

つぎに 鋳鉄は NaClO_3 0.5% で最大腐食度を示すが、軟鋼に比較すると小さく 1/10 以下である。しかし高電位においては、すなわちクロレート量が多いほど侵されやすく腐食度は軟鋼の 2 倍程度である。

クロム系ステンレス鋼は Cr の不動態化性によつて耐食性が増す。したがつて酸化剤が多くなるほどまた Cr 含有量が増すほど侵されなくなる。

つぎに Cr, Ni を同時に含有するオーステナイトステンレス鋼はさらに不動態化しやすく耐食性が向上する。酸化性雰囲気では Mo は 6 価イオンとして溶解するから NaClO_3 量が多いものほど侵されやすい。なお 18 Cr 鋼 304 型および 316 型ステンレス鋼については、酸化剤 10% まで試験を行なつたが 5% のときとほとんど変りなかつた。

IV. 結 論

濃厚苛性ソーダ溶液中におけるステンレス鋼の腐食におよぼす ClO_3^- イオンの影響を調べるため軟鋼、鋳鉄、クロム系およびオーステナイト系ステンレス鋼について種々試験を行ない、ステンレス鋼の腐食挙動は ClO_3^- イオン量によつても、また合金添加元素の種類ならびに量によつて異なることを明らかにした。

最後に本研究において試料の提供を戴いた日本金属工業株式会社に対して厚く謝意を表する。