高温濃厚苛性ソーダ溶液中におけるFe-Cr合金の腐食に およぼすNaClO₃およびNaClの影響*

榊 孝** 崎 山 和 孝**

Takashi Sakaki and Kazutaka Sakiyama : Effects of NaClO₃ and NaCl on the Corrosion Behaviours of Iron-Chromium Alloys in Hot Concentrated Caustic Soda Solution. Effects of NaClO₃ and NaCl on the corrosion behaviour of iron-chromium alloys are studied by means of potentiodynamic polarization and immersion tests in 48%NaOH solutions at temperatures between 140 and 200°C, and the following results are obtained. With increasing chromium content in alloys, the passivation of iron-chromium alloys even takes place in caustic soda solutions containing small amount of NaClO₃ and the dissolution at active state of the alloys containing more than 18%Cr disappears. Natural electrode potentials of alloys that is 24%Cr or less are about $E_h = -0.9$ V. But, when 0.1%NaClO₃ is contained in solution, the corrosion potential of a 18%Cr-Fe alloy shows a high potential in the passive state. Therefore, we suppose that the effect of NaClO₃ on the corrosion behaviours is caused by the oxidation power of ClO₃⁻ ion. On the other hand, the corrosion of Fe-Cr alloys is invariable in 48%NaOH solutions containing NaCl that is up to 1%. At temperatures more than 160°C, high chromium-iron alloys that have a excellent corrosion resistance at 140°C are corroded. Especially, these alloys are severely attacked in solutions containing NaClO₃.

(Received June 11, 1979)

I. 緒 言

100~200°C で 48% 水銀法苛性ソーダ溶液中における Fe-Cr 合金の腐食について研究を行ない、既に報告⁽¹⁾している。近年苛性ソーダ製造プロセスが水銀法から隔膜法に転換したが、液中には NaClO₃ や NaCl を含む⁽²⁾装置材料は従来の水銀法苛性ソーダではみられない特異な腐食を蒙っている。ところで隔膜法苛性ソーダの腐食についてはいくつ報告^{(3)~(5)}がなされているが、実用ステンレス鋼の腐食に関しては断片的な報告であって Cr 量を種々変えた系統的研究はほとんどなされていないように思われる。

本研究の目的は腐食環境の変化により材料の腐食にどのように影響するかを知ることである。すなわちわずかの NaClO₃ や NaCl の単独ならびに複合添加によって濃厚 NaOH 溶液中における Fe-Cr 合金の腐食がいかに変化するか、また合金 Cr 量によってどのように変わるのかを明白にすることである。

II. 試料および実験法

Cr 量を 5, 7, 13, 18, 24, 25 および 30% の 7 種の Fe-Cr 合金ならびに E-Brite (26Cr-1Mo-Fe), SHOMAC (30Cr-2Mo-Fe) の実用高 Cr フェライト系ステンレス鋼、さらに硫酸電解法によって製造した純度 99.47% の金属 Cr、合計 10 種類を試料とした。この分析組成および実験法については報告⁽¹⁾しているので省略する。

III. 実験結果ならびに考察

1. 分極挙動について

高温濃厚アルカリ液中における Fe-Cr 合金は電位上昇につれ FeO₂²⁻, FeO₂⁻ また CrO₄²⁻ イオンとしてさらに高電位域では FeO₄²⁻ イオンとして順次溶出する。そして合金中の Cr 量の変化により FeO₂²⁻ および FeO₂⁻ イオンの溶出挙動が変わることなどはすでに述べた⁽¹⁾。苛性ソーダ液中に NaClO₃ および NaCl が存在した場合の分極曲線の変化は次のとおりである。

(1) NaClO₃ 添加の影響

Fig. 1 は種々の濃度の NaClO₃ を含む 140°C, 48% 苛性ソーダ溶液中における Fe-Cr 合金の分極曲線である。図の左端は NaClO₃ 無添加時の分極曲線であり、これについては既に報告⁽¹⁾した通り、Cr 含有量が増すにつれて臨界電流密度は減少する。これに 0.5% の NaClO₃ が存在すると純 Fe では臨界電流密度が増加する。5% および 7% Cr-Fe 合金では活性態における溶解電流は減少し、18% 以上の Cr を含む合金になると活性溶解が認められなくなる。さらに NaClO₃ 量が 1.0% では純 Fe においても活性溶解電流は減少し、Fe-Cr 合金も同様である。

以上の分極曲線の臨界電流密度と NaClO₃ 添加量との関係をまとめると Fig. 2 のようになる。この図は NaClO₃ 量が 0.05% および 0.1% の結果も併せて示している (Fig. 3 参照)。Fe-Cr 合金は Cr 量が増加するほど少ない

** 東洋曹達工業株式会社開発研究所 (Development Laboratories, Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd., Yamaguchi)

* 1977年 4 月日本金属学会東京大会および 10 月広島大会に一部発表

Fig.1 Polarization curves for Fe-Cr alloys in 48%NaOH solutions containing NaClO_3 at 140°C.

Fig.2 Relationship between critical current density of Fe-Cr alloys and NaClO_3 content.

Fig.3 Polarization curves for Fe-Cr alloys in 48%NaOH solutions containing NaClO_3 and NaCl at 140°C.

NaClO_3 量で不働態化し、Cr 量が 18% 以上になるとわずかの量で活性溶解はなくなる。これは ClO_3^- イオンの酸化力に起因するものであり、以前の 90°C の報告⁽⁶⁾⁽⁷⁾ともよく一致している。すなわち Fe は保護性酸化皮膜を形成するにはある程度以上の酸化力を与える必要があり、それ以下であると溶解を促進する働きがある。その NaClO_3 の限界濃度は 0.5% である。Fe に Cr が 5% および 7% 入った低 Cr 合金の限界濃度は 0.1% と低く、酸化皮膜形成濃度が低いことがわかる。それ以上 Cr 量の高い合金はわずかの ClO_3^- イオン濃度で不働態化する。

(2) NaCl 添加の影響

隔膜法苛性ソーダ液中には NaClO_3 とともに NaCl があ

ることから引き続きその影響を調べた。Fig.3 は NaClO_3 量を 0.05% および 0.1% にしてそれぞれに NaCl を 0.5% および 1.0% 添加した 48% 苛性ソーダ液中で測定した Fe-Cr 合金の分極曲線である。図は NaCl 濃度を変えたときの分極曲線を重ねて示している。純 Fe においては既に報告⁽²⁾したようにほとんど変化はみられない。Fe-Cr 合金においても同様に NaCl を 1% まで添加しても分極挙動に対し影響は現われない。横軸 Cr 量に対してこの臨界電流密度をプロットしたのが Fig.4 である。これから活性溶解における臨界電流密度は NaClO_3 量によっては著しく

Fig. 4 Effect of NaClO_3 and NaCl on the critical current density of Fe-Cr alloys in 48% NaOH solution at 140°C.

変化するが NaCl を添加してもほとんど変わらないことが認められる。7Cr-Fe 合金で臨界電流密度が最大となるのは本研究では掃引速度を 0.1 V/0.5 min のみに限定しているからである。掃引速度を 0.1 V/2 min あるいは 0.1 V/4 min にすると臨界電流密度は小さくなる (Fig. 3 参照)。

以上のとおり濃厚 NaOH 溶液中における Fe-Cr 合金は酸性液中の場合と非常に異なっている。すなわち pH が 1.5~2 以下の場合では Lorenz⁽⁸⁾ が述べているようにハロゲンイオンは抑制効果を持つ。あるいは強塩酸 (10%) 中では NaCl , LiCl のようなハロゲン化物は抑制はせず腐食を加速している⁽⁹⁾。また中性溶液中では不動態形成酸化皮膜の破壊による孔食の研究がいろいろ報告^{(10)~(12)} されている。このように酸性および中性液中においてハロゲンイオンは金属の腐食に大きく影響する。これに対し高温濃厚苛性ソーダ溶液中において NaCl の影響がないのは前の Fe の場合に述べたとおり⁽²⁾。Fe-Cr 合金でも共存アニオンの電極面への吸着効果、すなわち OH^- イオンが多量に存在するアルカリ液中では OH^- イオンが優先吸着するか、または Cl^- イオンより OH^- イオンの放電が優先するからであると推察される⁽¹³⁾。

2. 自然電極電位の経時変化

続いて腐食の様子を明らかにするため自然電極電位の経時変化を測定した。まず -100 A/m^2 で陰極還元を 2 分間行ない実験を開始した。8 h まで測定を行なったが、4 h 以降電位変化は認められないことからその電極電位と Cr 量の関係を Fig. 5 に示す。純苛性ソーダ液の場合、Cr 量が 18% までは自然電極電位は $-0.9 \sim -1.0 \text{ V}$ すなわち分極曲線での活性領域にあたる低い電位である。しかし Cr 量が 24% 以上では約 -0.3 V の著しく貴な電位となる。液

Fig. 5 Change in natural electrode potential with the amount of Cr in 48% NaOH solutions containing NaClO_3 and NaCl at 140°C for 4 h.

中に 0.1% の NaClO_3 を添加するとより Cr 量の少ない 18Cr-Fe 合金から電極電位の昇がみられるから NaClO_3 は不動態化能を増大させる性質があることが了解できる。また液中に NaCl を 0.5% および 1.0% 加えた時の腐食電位も同様に示しているが、 NaCl 添加による電極電位の変化はほとんど認められない。

3. 浸漬腐食試験

これまでの電気化学的試験から NaClO_3 および NaCl の影響をほぼ明らかにしたが、引き続き浸漬腐食試験を行なった。48% 苛性ソーダ液中に NaClO_3 を 1.0% まで添加し、オートクレーブ内で 3 日間、140°C における浸漬腐食試験の結果を Fig. 6 に示す。Fig. 2 の分極曲線からも予想された通り純 Fe では NaClO_3 0.5% の添加で侵食度は最高となる。5Cr および 7Cr-Fe 合金ではより NaClO_3 の少ない濃度で腐食速度は最大になるが、それにもかかわらず 0.1% 程度でそれ以上多くなると急速に低下する。18% および 25% Cr を含む合金では 0.1% の NaClO_3 添加で侵食度は約 1/100 に低下する。すなわち、18Cr-Fe 合金では 0.1 mm/year、25Cr-Fe 合金では 0.02 mm/year である。30Cr-Fe 合金は自己不動態化するため 0.01 mm/year 以下の侵食度であるが、 NaClO_3 量が増すとともにその酸化力により逆に侵食度は増大している。それでも 1% の添加でただか 0.03 mm/year の侵食度である。

次に NaCl の影響を調べた試験結果を Fig. 7 に示す。Fig. 3 の分極曲線からも推測されるように NaCl 添加による侵食度の変化はほとんどみられず、 NaClO_3 添加だけが著しく影響していることがわかる。

Fig. 6 および Fig. 7 から明らかなように 25% 以上 Cr を含む Fe-Cr 合金はすぐれた耐食性を示すことから続いて市販材、E-Brite (26Cr-1Mo-Fe) および SHOMAC 302

Fig. 6 Effect of NaClO_3 on the average penetration of Fe-Cr alloys in 48% NaOH solutions for 3d.

Fig. 7 Effect of NaCl on the average penetration of Fe-Cr alloys in 48% NaOH solutions containing NaClO_3 for 3d at 140°C .

Fig. 8 Relationship between average penetration and NaClO_3 content at various temperatures.

鋼も 140°C 以上の高温になると著しく腐食されることがわかる。また液中の NaClO_3 によっても腐食性が激しく変化する。もし実用可能な耐苛性材料の限界侵食度の値を 0.1 mm/year 以下とすると、 160°C 以上の高温下で使用できる材料は金属 Cr 以外にないと思われる。しかし NaClO_3 が 0.2% 存在する 180°C の苛性ソーダ液中では純 Cr でも 0.1 mm/year 以上の腐食が進行する。これは Fig. 1 に示した 140°C での分極曲線および Fig. 5 の自然電極電位から考えると、腐食電位は CrO_4^{2-} イオン溶解領域にあり、活性溶解ではなくて過不動態溶解によって腐食が増大するものと推定される。

IV. 結 論

140 から 200°C の 48% 苛性ソーダ溶液中における Fe-Cr 合金および実用高 Cr フェライト系ステンレス鋼ならびに金属 Cr の腐食におよぼす NaClO_3 および NaCl の影響を調べた結果を得た。

- (1) Cr 量が増加するほど少ない NaClO_3 量で不動態化し、Cr 量が 18% 以上になるとわずかの量で活性溶解はなくなる。
- (2) Cr 量が 24% 以下の合金の自然電極電位は -0.9 V 程度の電位で活性域にある。液中に 0.1% の NaClO_3 が存在すると Cr 量の少ない 18Cr-Fe 合金でも不動態化するため貴な電位を示す。
- (3) NaClO_3 の影響は ClO_3^- イオンの酸化力に起因するものである。
- (4) NaCl は 1% までは腐食にほとんど影響しない。

(30Cr-2Mo-Fe)ならびに純 Cr、比較のため溶製合金である 25Cr と 30Cr-Fe 合金を含めた各種金属材料について試験し、温度の影響を調べた。結果を Fig. 8 にまとめて示す。 140°C においてすぐれた耐食性を示す 25Cr および 30Cr-Fe 合金ならびに実用高 Cr フェライト系ステンレス

(5) ClO_3^- イオンが存在する 160°C 以上の高温苛性ソーダ液では 30Cr-Fe 合金でも 0.1 mm/year 以上のはげしい腐食をうける。

文 献

- (1) 榑 孝, 崎山和孝: 日本金属学会誌, **43**(1979), 527.
- (2) 尾上英雄, 榑 孝, 崎山和孝: 日本金属学会誌, **43**(1979), 258.
- (3) 大橋淑男, 梶山裕久: ソーダと塩素, **26**(1975), 307.
- (4) 大久保勝夫, 徳永一弘: ソーダと塩素, **26**(1975), 313.

- (5) 日根文男, 大久保勝夫: 防食技術, **25**(1976), 509.
- (6) 崎山和孝, 藤本正美: 日本金属学会誌, **30**(1966), 617.
- (7) 崎山和孝, 藤本正美: 東洋曹達研究報告, **13**(1969), 107.
- (8) W.J.Lorenz: Corrosion Sci., **5**(1965), 121.
- (9) M.H.Jones and B.D.Oakes: Materials Protection, **7**(1968), 38.
- (10) 塩原国雄, 森岡 進: 日本金属学会誌, **36**(1972), 471.
- (11) 藤井政夫, 熊田 誠: 日本金属学会誌, **34**(1970), 666.
- (12) J.Brenet, T.Markovic und E.Alic: Werkst. Korros., **17**(1966), 119.
- (13) 森岡 進, 崎山和孝: 電気化学, **25**(1957), 191.

L₁₂型金属間化合物 Ni₃Alのホウ素添加による常温延性の改善

青 木 清* 和 泉 修*

Kiyoshi Aoki and Osamu Izumi: Improvement in Room Temperature Ductility of the L₁₂ Type Intermetallic Compound Ni₃Al by Boron Addition. The room temperature ductility of the L₁₂ type intermetallic compound Ni₃Al which has been accepted to be brittle so far was improved considerably by a small addition of boron. Binary Ni₃Al polycrystals without boron did not exhibit any ductility at room temperature in agreement with previous reports, while those to which boron was added showed considerable ductility as determined from the bending, cold-rolling and tensile tests. Improvement of the room temperature ductility by boron addition did not bring about lowering of the yield strength of Ni₃Al. Fracture mode changes from the intergranular one which is typical for the alloy without boron to the transgranular type in the alloys containing a small amount of boron. Boron appeared to be the effective element which suppress the intergranular fracture. The mechanism of the improvement of the room temperature ductility was discussed based on impurity segregation to grain boundaries or the peculiarity of the grain boundary structure.

(Received July 12, 1979)

I. 緒 言

金属間化合物には融点や高温強度が高く、耐酸化性や耐クリープ性などがすぐれ、高温構造材料として有望なものがあるが⁽¹⁾、一般に著しく脆いため塑性加工が困難で、信頼性にも欠けるため、現在のところ構造材料としては実用に供せられていない。金属間化合物のすぐれた高温強度特性を高温構造材料として活用するためには、高温のみならず常温においてもある程度の延性を具備させることが信頼性の観点から不可欠と考えられる。

最近、金属間化合物の機械的性質が注目を集めているが、従来の研究は活動すべり系や降伏応力の異常な正の温度依存性などに集中し、破壊挙動の解明や延性の改善を目的とした研究は少ない。著者らは高温構造材料としての実

用性の観点から金属間化合物の変形および破壊挙動を調べ、ある種の金属間化合物の常温における脆さは改善される可能性がある知見を得た⁽²⁾。すなわち、従来、Ni基超合金の主要な強化相である L₁₂ 型金属間化合物 Ni₃Al(いわゆる γ' 相)は高温強度特性がすぐれているにもかかわらず、常温のみならず高温でも著しく脆いため、それ単独での使用は不可能とされていた。しかし、著者らは凝固したままあるいは均質化焼鈍した Ni₃Al 多結晶材は確かに脆いが、単結晶は常温でも展延性を有することに着目し、単結晶を冷間圧延し、高温で焼鈍、再結晶させて得た Ni₃Al 多結晶が常温で 10 数%の伸びを示すことを見出した。この事実は Ni₃Al 多結晶は必ずしも本質的に脆くはなく、凝固材の結晶粒界に脆さの原因があり、それを何らかの方法で除去することができれば、常温延性が改善される余地が

* 東北大学金属材料研究所(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)