高温濃厚苛性ソーダ溶液中における Fe-Cr-Ni 合金の 腐食におよぼす NaClO_3 および NaCl の影響*

榑 孝** 清水要樹** 崎山和孝**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 3 (1981), pp. 296~303

Effects of NaClO_3 and NaCl on the Corrosion Behavior of Iron-Chromium-Nickel Alloys in Concentrated Caustic Soda Solutions

Takashi Sakaki**, Yozyu Simizu** and Kazutaka Sakiyama**

The corrosion behavior of iron-chromium-nickel alloys in 48%NaOH solutions containing NaClO_3 and NaCl was investigated mainly by means of potentiodynamic polarization and measurement of the average penetration at temperatures between 140 and 200°C, and the following results were obtained. In 48%NaOH solutions containing NaClO_3 , anodic dissolution of iron-chromium-nickel alloys in the active state decreased with increasing the nickel and chromium content, and the NaClO_3 content. However, the anodic dissolution as NiO_2^{2-} ion at a low potential of $E_h = -0.65$ V was unchanged with and without NaClO_3 in NaOH solutions. Then, the natural electrode potential of the alloys showed a noble potential with increase in the NaClO_3 content. The immersion test showed that the alloys containing low chromium had a comparatively good corrosion resistance by addition of nickel in alkaline solutions containing NaClO_3 , but high chromium alloys having self-passivation ability decreased the corrosion resistance by addition of Ni in those solutions. The effect of NaClO_3 on corrosion of the alloys is caused by its oxidation power. The corrosion behavior of iron-chromium-nickel alloys was invariable in 48%NaOH solutions when the NaCl content was less than 1%.

(Received September 2, 1980)

I. 緒 言

苛性ソーダ製造法が水銀法からアスベスト膜を使用する隔膜法へ転換されるに伴ってアルカリ液中には多量の NaCl や NaClO_3 を含み、それがフェライト系ステンレス鋼の腐食にどのように影響するかについては Fe に添加される Cr の効果を調べることにによりほぼ明らかにした⁽¹⁾。一方、Ni の効果については基本的な純苛性ソーダのデータ⁽²⁾や断片的な材質組成について研究された文献⁽³⁾が主で未だ不明な点が多い。実際に隔膜法濃縮缶材料としてよく使用されている SUS304, 316 あるいは純 Ni 等の腐食問題は後を絶たない⁽⁴⁾。

本研究はオーステナイト系ステンレス鋼および高 Ni 合金の腐食機構の解明を目的として、その基本となる Fe-Cr-Ni 3 元合金のアルカリ腐食におよぼす NaClO_3 および NaCl の影響を調べたものである。

II. 試料および実験法

Cr 量を 13, 18 および 25%†, Ni 量を 3, 5, 8 および 12

%とする 12 種類の Fe-Cr-Ni 合金、ならびに Fe-30Cr-2Mo-Ni (Ni 量=0, 2, 4, 6%) 合金、合計 16 種類を試料とした。これらの分析組成については前報⁽²⁾と同様であるので省略する。

試験液は水銀法で製造した 48%NaOH を母液とし、これに特級試薬の塩素酸ソーダおよび食塩を単独または複合添加溶解して所定の濃度に調製した。

実験法はすべて既報⁽¹⁾と同様であり、分極測定での掃引速度は 0.2 V/min (約 3.3 mV/s)、実験は大気開放下で行なった。

III. 実験結果ならびに考察

1. 分極挙動について

高温濃厚苛性ソーダ溶液中における Fe-Cr-Ni 合金は電位上昇に伴い、 FeO_2^{2-} , Ni^{2+} (NiO_2^{2-}) また FeO_2^{2-} , CrO_4^{2-} イオンとして、さらに高電位領域では Ni^{3+} (NiO_2^-) および FeO_4^{2-} イオンとして順次溶出する。そして、合金中の Ni および Cr 量の変化により、 FeO_2^{2-} および FeO_2^- イオンの溶出挙動が変わることなどは既に述べた⁽²⁾。

苛性ソーダ液中に NaClO_3 および NaCl が存在した場合の分極曲線の変化は次の通りである。

† 本報で示す組成はすべて質量百分率である。

** 東洋曹達工業株式会社研究管理部 (Division of Research Administration, Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd., Yamaguchi)

* 1978 年 10 月日本金属学会富山大会および 1979 年 4 月東京大会に一部発表

(1) NaClO_3 添加の影響

種々の濃度の NaClO_3 を含む 140°C (413 K), 48% 苛性ソーダ溶液中における Fe-Cr-Ni 合金の分極曲線をまとめたのが Fig.1 である。図中に記入した値は高感度電流計から読み取り、換算した電流密度を示す。図の左端は

NaClO_3 無添加時の分極曲線であり、これについては既に報告⁽²⁾したとおり Ni および Cr 量が増加するにつれて臨界電流密度は減少する。そして、 $E_h = -0.65\text{ V}$ (以後すべて水素電極基準値) 近傍では Ni 量の多い 8% あるいは 12% Ni 合金において Fe-Cr 合金にはみられないピーク、す

Fig.1 Polarization curves for Fe-Cr-Ni alloys in $48\% \text{ NaOH}$ solutions containing NaClO_3 at 140°C (413 K).

なわち NiO_2^{2-} イオンの溶出が認められる。次に液中に NaClO_3 が存在すると活性域における溶解電流は減少し、13Cr-3Ni 合金でも 0.05% の NaClO_3 を含有する液中でその時の臨界電流密度は無添加時の約 1/2 の 22 A/m^2 となる。しかし、 NiO_2^{2-} イオンの溶出電流は NaClO_3 の存在量によってあまり変化しない。

以上の分極曲線における臨界電流密度および NiO_2^{2-} イオンの最大溶出電流と NaClO_3 量との関係をまとめたのが Fig.2 である。この図から NaClO_3 量が増すほど臨界電流は減少することが明白に理解できる。しかし NiO_2^{2-} イオンの溶出量は NaClO_3 量にあまり影響されない。また Cr 量の多い合金ほど不動態化性が強いから Ni 添加量が増しても、その溶出量は小さいことが推測される。

そこで、これをさらに明らかにするため Fe-30Cr-2Mo 合金に Ni を加えた種々の合金について分極曲線を測定した結果が Fig.3 である。 NaClO_3 無添加時の結果は既に

報告⁽²⁾しているが、 NaClO_3 0.1% 添加時とほとんど変化が認められない。すなわち Ni 含有合金では -0.65 V 付近にピークを生じ、ピークの大きさは 4%Ni では 1 A/m^2 、6%Ni 合金では 3 A/m^2 の電流密度である。 NaClO_3 添加により分極曲線に変化を生じないのは高 Cr 合金が強い不動態化能を有するためであろう。

(2) NaCl 添加の影響

隔膜法苛性ソーダ溶液中には NaClO_3 とともに NaCl を含むことから引き続きその影響を調べた。Fig.4 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% 添加した 48% 苛性ソーダ液中で測定した分極曲線から臨界電流密度、最大 NiO_2^{2-} 溶出電流および不動態保持電流密度をまとめてプロットしたものである。図から明らかなように臨界電流密度は Cr 量、Ni 量が増すにつれて、また液中の ClO_3^- イオン濃度が増加するに伴い減少するが、 NaCl 添加によりほとんど影響されない。また

Fig.2 Critical and maximum current density of NiO_2^{2-} dissolution vs NaClO_3 content curves.

Fig.3 Polarization curves of Fe-30Cr-2Mo-Ni alloys in 48%NaOH solution containing 0.1% NaClO_3 at 140°C(413 K).

Ni の溶解量は合金中の Cr および Ni 量に左右されるが、液中の ClO_3^- および Cl^- イオンに対しては影響が少ない。不動態保持電流についても NaCl 添加による変化はほとんど認められない。

このように高温苛性ソーダ液中において NaCl の影響が現われないのは Fe-Cr 合金でも述べた⁽¹⁾ように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⁽⁵⁾と推察している。

2. 自然電極電位の経時変化

腐食挙動の様子を明らかにしようと自然電極電位の経時

変化を測定した。得られた結果を Fig.5 に示す。 NaClO_3 無添加時には前報⁽²⁾にも述べたとおり、Ni 含有量が增大するとともに電極電位は貴になる。次に NaClO_3 を 0.1% 添加すると自然電極電位はさらに貴な方向へ移行する。これは明らかに ClO_3^- イオンの酸化力によることを示している。フェライト系ステンレス鋼の場合、この酸化力が不動態化性を与えるため陽極防食作用となるが、Ni を含むオーステナイト系ステンレス鋼では低電位領域での NiO_2^{2-} イオンの溶出を助長することがあるため腐食を促進させる懸念がある。

以上の実験結果を基にして Ni および Cr 量と電位との関係を NaCl を含む苛性ソーダ液系で整理して定性的に示

Fig.4 Critical and maximum current density of NiO_2^{2-} dissolution and passive current density vs NaCl content curves.

したのが Fig.6 である。これから明らかとなり、Ni を含む合金は NiO_2^{2-} および NiO_2 イオンとしての溶解領域が現われ、不動態領域が狭くなり、耐食性が低下することがわかる。

3. 浸漬腐食試験

NaClO_3 および NaCl を含む高温濃厚苛性ソーダ液中で

の Fe-Cr 合金について電気化学的試験からその耐食性を推測したが、引き続き浸漬腐食試験を行なった。Ni 無添加合金と 5% および 12% Ni 添加合金の結果を Fig.7 にまとめて示す。各種合金の侵食度は NaCl 添加にはよらず合金元素である Ni, Cr 量および液中の NaClO_3 量に非常に影響される。Ni 量の少ない合金は特に ClO_3^- イオン添加で耐食性は著しく向上するが、Ni 量の多い 12% Ni 合金

Fig.5 Change in natural electrode potential of Fe-Cr-Ni alloys with immersion time in 48%NaOH solutions containing NaClO_3 at 140°C (413 K).

Fig.6 Schematic diagram on the relation between electrode potential and chromium content in 48%NaOH solutions containing NaCl at 140°C (413 K).

Fig.7 Effect of NaClO₃ and NaCl on the corrosion of Fe-Cr-Ni alloys in 48%NaOH solutions for 3 d (259.2 ks) at 140°C (413 K).

では耐食性は逆に低下している。これは1, 2項で述べた電気化学的試験結果ともよく一致しており、腐食電位がClO₃⁻イオンの酸化力によりNiO₂²⁻溶出領域にまで貴になったことに基づくものであろう。それも500 ppm濃度までであり、1000 ppmになると逆にその酸化力で腐食は抑制されるようになる。これらの結果からみても明らかな通り、NaClO₃を含む液中では高クロム合金が依然としてすぐれた耐食性を有している。続いて高Cr合金である30Cr-2Mo-Ni鋼の腐食におよぼすNaClO₃および温度の影響を調べたのがFig.8である。140°Cにおいてすぐれた耐食性を有する30Cr-2Mo鋼もNiが添加され、NaClO₃量が增大すると耐食性は低下する。また温度が180°C(453 K), 200°C(473 K)に上昇するとその影響もさらに顕著である。このように自己不動態化能が強い高Cr合金へのNiの添加は腐食領域を拡げ、反対に不動態化性を妨げる方向へ作用する。平野らも同じような示唆を与えている⁽⁶⁾。液中のClO₃⁻イオンの効果および温度上昇因子については腐食電位がNiO₂²⁻イオン溶出領域にあるのか、あるいは過不動態域にあるのかなどにより決定され、その時のNi量との相互関係により腐食性は非常に変化するのでこ

れが現在不明な点はまだ多い理由であらう。

IV. 結 論

140 から 200°C の 48%苛性ソーダ液中における Fe-Cr-Ni 合金および Fe-30Cr-2Mo-Ni 合金の腐食におよぼす NaClO₃ ならびに NaCl の影響を調べ、次の結果を得た。

(1) 分極曲線において、Fe-Cr-Ni 合金の活性溶解は Ni および Cr 量が増すにつれ、また液中の NaClO₃ 量の増加に伴い減少する。しかし、 $E_h \approx -0.65$ V でおこる NiO₂²⁻ イオンの溶出は NaClO₃ の有無にあまり影響されない。

(2) 自然電極電位は NaClO₃ の添加により貴になる。

(3) ClO₃⁻イオンが存在するアルカリ液中において低Cr合金はNiを添加することにより腐食量は減少する。一方、Cr量の多い合金では活性溶解ではなくNiO₂²⁻イオンとして溶出し易いからNiの添加は耐食性を低下させる。また、160°C以上の高温になると30%Cr-Fe合金でも腐食は激しく、Niが加わるとさらに増大する。

(4) これはClO₃⁻イオンの酸化力に起因する。

(5) NaClは1%までは腐食にほとんど影響しない。

Fig.8 Relationship between the average penetration of Fe-30Cr-2Mo-Ni alloys and the NaClO_3 content at various temperatures.

最後に本研究において試料を提供していただいた昭和電工株式会社金属熔業開発部の吉村亮一氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- (1) 榑 孝, 崎山和孝: 日本金属学会誌, **43**(1979), 1186.
- (2) 榑 孝, 清水要樹, 崎山和孝: 日本金属学会誌, **44**(1980), 582.
- (3) たとえば
大橋淑男, 梶山裕久: ソーダと塩素, **26**(1975), 307.
大久保勝夫, 徳永一弘: ソーダと塩素, **26**(1975), 313.
梶山裕久, 栗屋 裕: 防食技術, **25**(1976), 149.
日根文男, 大久保勝夫: 防食技術, **25**(1976), 509.
日根文男, 西山邦治: 材料, **27**(1978), 377.
- (4) 鈴木 脩, 尾崎秀夫, 池田昭夫: ソーダと塩素, **27**(1976), 289.
- (5) 森岡 進, 崎山和孝: 電気化学, **25**(1957), 191.
- (6) 下平三郎, 森村利男, 平野忠男, 佐藤光明: 第24回腐食防食討論会予稿集, (1977), 131.