沸騰 NaOH 溶液中の鉄の伝熱腐食に 関する電気化学的研究*

保 田 昌 樹** 日 根 文 男***
渡 辺 昌 英** 岡 田 尚 哉**

Electrochemical Behavior of Mild Steel in Boiling NaOH Solutions under Heat Transfer

by

Masaki YASUDA, Fumio HINE, Masahide WATANABE and Naoya OKADA
(Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

Electrochemical behaviors, mostly the static potentials and the polarization characteristics, of mild steel in hot concentrated NaOH solution were investigated to clarify the effects of heating on passivation and corrosion. The static potential of mild steel in boiling NaOH solution always lay in the active potential region when the specimen was accompanied with heat transfer even the passive film existed on the surface. The surface temperature of specimen was higher by 10°C at least than the boiling temperature of respective solution under normal pressure. This result suggests that active-passive transition of the static potential due to heat transfer is possible to initiate the caustic stress corrosion cracking of iron and/or steel whereas the detailed mechanism is still unclear.

(Received Apr. 16, 1980)

キー・ワード：鉄電極，沸騰 NaOH 溶液，伝熱，アルカリぜい化割れ

1 緒 言

高温高濃度 NaOH 溶液中の炭素鋼の腐食形態は、濃度が 5~50 wt.% 以上の NaOH 溶液中でしばしば観測されるアルカリぜい化割れ現象 (CSCC)^{1)~10)}と全面腐食¹¹⁾¹²⁾に分類できる。炭素鋼の CSCC については現象論的によく整理されており、静止電位が活性/不動態遷移領域 (臨界電位領域) に不安定に存在すると CSCC¹³⁾²⁴⁾⁶⁾が発生する。文献によれば、炭素鋼/NaOH 系の CSCC⁷⁾⁸⁾の割れの形態は、通常、粒界割れである。

CSCC および全面腐食ともに静止電位の位置に注目して研究されているが、これはアルカリ濃度と温度、不純物の種類と濃度、鉄の組成と熱処理法、応力の有無などの要因に依存して変化する値である。炭素鋼の CSCC 促進試験を行うために、0.1~0.2% PbO を含む沸騰した 35% NaOH 溶液がしばしば採用される¹⁴⁾⁸⁾が、これは試料の静止電位が臨界電位領域に安定に存在する性質をうまく利用した例である。純粋の沸騰した 35

% NaOH 溶液中では、静止電位が活性領域に安定に存在するので、割れ発生を観測することができない。

本研究は常圧下で沸騰した NaOH 溶液中の鉄の電気化学的特性を、伝熱操作を伴う鉄試料を用いて検討したものであり、とくに鉄の静止電位が伝熱の有無によって臨界電位領域を変動する現象に重点を置いて整理した。1950年代の末期から1960年代に数多くの伝熱腐食試験に関する報文が発表されているが、その多くは腐食速度の測定や試料の状態観察に限られている。^{13)~21)}伝熱腐食試験と電気化学測定を併用した研究は、著者らの調査した範囲内では、鉄の孔食に関する報文しか見当たらない。

2 実験方法

2.1 試料および電解槽

実験に使用した鉄試料は、直径 0.79 cm の摩き棒鋼 (SS 41B-D) を長さ 8 cm に切断したものである。この鉄試料をはんだごて (100 V-100 W) の加熱部に 5 cm 挿入して伝熱試料にした。伝熱効果を高めるために、はんだごての加熱部にガラス繊維製テープおよび石綿テープを巻き付けて断熱処理し、最終的にテフ

* 原稿受理 昭和55年 4月16日

** 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町

*** 正 会 員 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町

Fig. 1. Assembly of test specimen for heating.

ロン製シールテープを必要な面積を除いて全体に巻き付けた (Fig. 1).

電解槽として内径 12 cm, 高さ 15 cm のフランジ付きチタン製容器を用いた。電解槽のふたは厚さ 8 mm の透明アクリル樹脂板に必要な数だけ孔を開けたものである。電解槽には白金板製相手極, テフロン製ルギン管, 還流冷却器, 精製水素ガス吹込み口などを, シリコンゴム栓を用いて取り付け付けた。試料を固定したはんだごては, テフロン製シールテープで保護したシリコンゴム栓で試料底面が液面下 1 cm になるよう断熱部分をアクリル樹脂板に取り付けた。照合電極として酸化水銀電極 (Hg/HgO/1M NaOH) を室温で用いた。沸騰した 1M NaOH 溶液中の酸化水銀電極の電位は, 室温 (26℃) の酸化水銀電極に対し約 7 mV 貴な値を示す。電解液は特級 NaOH 試薬と 2 回蒸留水で調整したものを用いた。電解槽の外側に巻き付けたリボンヒーター (500W) で, 電解液を沸騰状態に加熱した。

試料の切断面は #1200 研摩紙で水研ぎした。通常のトリクレン有機溶剤による脱脂および塩酸酸洗処理をした後, 試料鉄を電解槽にセットし, 同時に定電位装置を用いて電位を約 -1.1 V vs. HgO (全電流 -1 mA 以下) に保ち, 測定系が熱平衡に達するのを待った。

2.2 表面温度測定

Fig. 1 に示す鉄試料は, 側面が露出している場合, 表面温度が高さ方向に変化する。この表面温度分布を測定するために鉄試料の各部に直径 1 mm の細孔を開け, 直径 0.1 mm のアルメルクロメル熱電対を挿入し, 沸騰した純水中で, 試料の表面温度と中心温度の分布をはんだごてに加えた電圧とともに記録した。測定表面の反対側から挿入した表面温度測定用の熱電対先端の位置は, 表面から深さ約 0.7 mm のところにある。テフロン製シールテープで断熱された鉄試料部分の中心部における温度分布は高さ方向の位置に対して

Fig. 2. Temperature distribution on the surface of iron specimen immersed in boiling water.

良い直線関係を示したので, この温度こう配の値から試料の断面積当りの熱流束の大きさを計算した。Fig. 2 に試料側面の露出部が底面から 1 cm であるときの表面温度分布を示す。はんだごてに電圧を加えてから温度が定常値を示すまでの時間は, 15~20 分程度であった。

Fig. 2 より, 試料の側面を底面からの高さが 1 cm まで露出させた場合, シール際の温度が最も高く, 熱流束が $6.2 \times 10^5 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr}$ (100 V) のとき約 120℃であり, $4.2 \times 10^5 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr}$ (80 V) のとき約 117℃となった。シール際から底面へ近づくにつれて表面温度が低くなり, 底面では水の沸点に対し 2~3℃高い値となる。側面を全部シールし底部のみ露出させた試料の底面中心における表面温度は, 熱流束の大きさが同じであっても, 試料側面を露出させた場合のシール際の温度より 2~3℃低い値を示した。

本研究では, とくに断わらない限り, 試料の形状は露出側面が底面からの高さ 2 mm (全面積 0.99 cm^2) のものであり, 断面積当りの熱流束の大きさは $4.2 \times 10^5 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr}$ (80 V) と一定である。このとき試料の最高温度 (シール際) は, 水の沸点に対し少なくとも 15℃以上高く, 試料表面全体の平均温度は水の沸点に対して約 10℃高い。このような伝熱条件では, 蒸発に伴って発生する核沸騰気泡の挙動を充分観察することができる。なお場合によってはタイマーを用いてはんだごてに加える交流電圧の on-off 操作を, 自動的に行った。

3 実験結果

3.1 分極曲線

本研究における分極曲線は, すべて 125 mV/min の電位走査速度で測定した。はじめ試料極を -10 mA/cm² の電流密度で 15 分間陰分極させておき, 次に水素発生電位から電位走査させ, 酸素発生電位に達する

Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves of iron electrode in 0.1M NaOH solution under isothermal conditions. Sweep rate=125 mV/min.

と走査方向を逆転させた。

Fig. 3 に 0.1M NaOH 溶液中 (等温系) で測定した分極曲線の 1 例を示す。溶液温度が低いとき、酸化方向と還元方向にそれぞれ二つのピーク電流を観察することができるが、温度が約 50℃ より高くなると、水素過電圧が低くなるため、還元方向のピークⅣが認められなくなる。また 5M NaOH 溶液中 (等温系) では、約 80℃ 以上になると還元方向のピークⅣが観測不能になる。Fig. 4 は水素発生電位から陽分極方向に電位走査させて求めた分極曲線の NaOH 濃度依存性を、沸騰等温系と沸騰伝熱系についてそれぞれ整理したものである。アルカリ濃度が濃くなるか、あるいは伝熱すると、流れる電流の絶対値が明らかに大きくなる。常圧下の沸騰伝熱系では、試料近傍のアルカリ濃

Fig. 4. Polarization curves of iron electrode in boiling NaOH solutions. Sweep rate=125 mV/min.

Fig. 5. Time dependency of the static potential of iron electrode in boiling 0.1M NaOH solution after cathodic polarization

度が沖合濃度と比較して幾分か濃くなっていることが示唆される。

3・2 静止電位 E_{st}

精製水素ガスで脱酸素した沸騰 NaOH 溶液中の鉄の静止電位を、NaOH 濃度 0.05~10M の範囲で測定した。測定前に鉄試料を 10 mA/cm² の電流密度で 15 分間陽分極または陰分極させた。静止電位の経時変化の測定は通常 24 時間から 50 時間続け、最終的に適宜三塩化チタン溶液あるいは四塩化チタンを測定溶液に添加し、これらが静止電位に影響しないことを確認した。

Fig. 5 に最初に陰分極処理した鉄試料の沸騰 0.1M NaOH 溶液中で測定した静止電位の経時変化の 1 例を示す。試料に伝熱をしていない沸騰等温系では、静止電位はゆっくりと不動態電位領域へ移行し、5~15 時間で定常値を示すが、伝熱を開始すると、比較的速やかに活性電位領域に落ち着いた。また 0.5M 以上の溶液中で予め鉄試料を陽分極させておくと、伝熱中の静止電位が活性領域に存在しても、伝熱操作をやめると再び不動態電位領域に移行した。この移行速度は、NaOH 濃度が大きいのか、あるいは長時間伝熱するほど、より遅くなる傾向が認められた。

Fig. 6 に測定開始後 25 時間後の静止電位の値を、試

Fig. 6. The static potential vs. NaOH concentration curves at boiling temperature.

料の予備分極処理と伝熱の有無に分けて整理した。沸騰伝熱状態下では、試料の予備分極処理条件に依存せず測定した濃度の全範囲に亘って活性電位領域に落ち着いているが、沸騰等温系では陽分極処理した電極の場合測定した全アルカリ濃度 (<10M) に亘って、また陰分極処理した電極では約0.4~0.5Mまでの溶液中で静止電位が不動態電位領域に安定に存在した。Fig. 6 に示した濃厚な領域における点線は仮想値である。文献²⁾によれば、50℃のときアルカリ濃度が約16M以上になると静止電位が不動態電位領域から活性電位領域に移行する。なお参考のために沸騰した純水中で測定した鉄の静止電位は、伝熱の有無にかかわらず $E_{st} = \text{ca. } -0.05 \text{ V vs. HgO}$ であった。

4 考 察

本稿に示した鉄/沸騰 NaOH 溶液系の静止電位に注目した電気化学測定において、著者らが最も苦心したのは不純物の混入防止である。電解槽材料であるチタンは、NaCl 結晶粒子を含む濃厚アルカリ溶液中では、TiO₂ 不動態皮膜の損傷が激しいため耐食性に劣るが、本研究で常用した最大濃度 (5M NaOH) では充分耐食性があり、かつ過去1年間におよぶ電解槽の使用中にはならぬ腐食損傷を認めていない。²²⁾²³⁾ 念のため三塩化チタンや四塩化チタンなどを測定中の NaOH 溶液に添加しても、その大部分がコロイド状の水酸化物になり、静止電位に影響しないことを確認した。溶存酸素の影響を除くために精製水素ガスを吹き込んだが、実際には水素ガス吹き込みを長時間止めても、静止電位にはほとんど影響がないことを経験的に知った。珪酸イオン (SiO₃²⁻) の静止電位に及ぼす影響についても検討を加えた。沸騰した純粋の 0.1M NaOH 溶液中の伝熱を伴う鉄の静止電位は、予備分極条件に依存せず常に活性電位領域に存在する。予め陽分極処理した鉄試料 (伝熱系) の静止電位が活性領域に安定するのを確認してから Na₂SiO₃ を 1.5 wt. % 添加したところ、静止電位が徐々に貴方向に変化し、約70時間後に不動態電位領域へ移行した。最初から Na₂SiO₃ を含む溶液中では、たとえ陰分極処理していても、伝熱状態下、数時間で不動態電位領域に移行した。この事実是不動態皮膜の生成過程に SiO₃²⁻ イオンが関与することを示唆するものと思われる。図7はガラス製電解槽を用いて測定した25時間後の静止電位の値を NaOH 濃度に対して整理したものである。伝熱の有無にかかわらず、約 4M NaOH の濃度まで静止電位が不動態領域に存在し、明らかに純粋な NaOH 溶液中で測定した結果 (Fig. 6) とは異っている。

沸騰した純粋なアルカリ溶液中の不動態電位領域に安定な静止電位の値は $-0.4 \sim -0.6 \text{ V vs. HgO}$ であ

Fig. 7. Static potential of iron specimen in boiling NaOH solutions contaminated with silicate.

り、電位走査法で求めた分極曲線の酸化ピーク電位Ⅱより若干貴な電位である。また活性電位領域 ($-0.9 \sim -1.0 \text{ V vs. HgO}$) とは、還元ピークⅢ近傍の電位域のことであり、予め陽分極処理を行って不動態皮膜を生成させた試料の静止電位が、たとえば本研究で示した伝熱操作によって活性電位領域に落ち着いた場合、不動態皮膜の還元反応が徐々に進むことを示唆する。試料表面に不動態皮膜が存在せず、鉄が溶液中に露出している場合は、鉄は活性溶解して可溶性の HFeO_2^- を生成するであろう。^{24)~32)}

文献によれば、鉄/NaOH 溶液系の酸化ピークⅠは還元ピークⅣと対応しており、可溶性の中間体 HFeO_2^- の生成を経て鉄試料表面に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 皮膜を形成する反応に相当する。

また酸化ピークⅡは還元ピークⅢと対応しており、ピークⅠにおいて生成した $\text{Fe}(\text{OH})_2$ あるいは下地金属である鉄から、可溶性の HFeO_2^- や FeO_2^- の生成を経てゼラチン状の FeOOH あるいは水和した $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の不働体皮膜を形成する反応に相当するといわれている。

FeOOH が熟成するか、または電位をピーク電位Ⅱの位置に長時間保つと、 FeOOH が Fe_3O_4 に変化するともいわれ、実際にX線回折法およびSEM観察によって両者の存在することが確認されている。高温になれば、Schikkor 反応によって Fe_3O_4 が生成する可能性もある。³³⁾³⁴⁾

本研究で明らかにした試料の伝熱操作に伴う静止電位の臨界電位遷移現象は、炭素鋼のCSCCに関連してとくに興味深い。われわれはFig.3に示したピーク電位のNaOH濃度依存性 (5M NaOH濃度まで) および温度依存性 (室温~沸騰伝熱) を詳細に検討し、

*1 沸騰した 10M NaOH 溶液中ではチタンの腐食損傷を認めた。

常圧下の沸騰伝熱状態では, 試料表面近傍のアルカリ濃度が溶液沖合濃度と比較して幾分か濃縮していると結論した. 表面温度が既知であると, 常圧下のアルカリ濃度/沸点曲線から濃縮度の最大値を推定することができる. たとえば沸騰した 0.1M NaOH 溶液中では, 試料の表面温度が沸点よりも10℃高いと約8Mに¹²⁾, また20℃高いときには約12Mにまで不働態皮膜内で濃縮する可能性がある. このような濃い NaOH 溶液中では, たとえ試料に不働態皮膜が生成していても, 静止電位が活性電位領域に落ち着き, 不働態皮膜の還元反応を促進することであろう.

われわれは本稿に示した沸騰伝熱状態下の鉄試料の電気化学測定と併行して, ささまざまな実験条件下で処理した不働態皮膜の表面および断面を SEM 観察した. たとえば沸騰 0.1M NaOH 溶液中, 非伝熱下でできた不働態皮膜の厚さは薄く緻密であるが, 試料に6時間ごとに伝熱の on-off 操作を加えて作成した50時間後の不働態皮膜は約 10 μm と厚く, かつ場合によっては, 無数のひび割れを観測することができる. 伝熱の on-off 操作により静止電位が臨界電位領域を変動するので, 不働態皮膜の溶解/析出反応が周期的に起り, 同時に下地金属の鉄と不働態皮膜の熱膨脹率の差に基づく熱応力が, 不働態皮膜の特性に影響するものと思われる.

鉄/アルカリ溶液中の CSCC の機構は今なお不明であるが, 現象論的には静止電位の活性/不働態臨界電位領域の遷移現象に注目されている. 本研究ではこのような電位の遷移現象に, 試料の伝熱操作が大きく影響することを電気化学測定を主体に明らかにしたものであるが, 詳細についてはなお検討中である.

参 考 文 献

- 1) Humphries, M. J., and R. N. Parkins, *Corr. Sci.*, **7**, 747 (1967).
- 2) Reinhoehl, J. E., and W. E. Berry, *Corrosion*, **28**, 151 (1972).
- 3) Bignold, G. J., *Corrosion*, **28**, 307 (1972).
- 4) Mazille, H., and H. H. Uhlig, *Corrosion*, **28**, 427 (1972).
- 5) Sutcliffe, J. M., R. R. Fessler, W. K. Boyd, and R. N. Parkins, *Corrosion*, **28**, 313 (1972).
- 6) Hoar, T. P., and R. W. Jones, *Corr. Sci.*, **13**, 725 (1973).
- 7) Poulson, B., *Corr. Sci.*, **15**, 469 (1975).
- 8) 小若正倫, 北村昌章, 日本金属学会誌, **39**, 381 (1975).
- 9) Swandby, R. K., *Chem. Eng.*, **12**, 186 (1962).
- 10) Diegle, R. B., and D. A. Vermilyea, *Corrosion*, **32**, 353 (1976).
- 11) 福井三郎, 白川精一, 工藤良夫, 防食技術, **13**, 165 (1964).
- 12) 福井三郎, 厚川麻須美, 火力発電, **11**, 537 (1960).
- 13) Fisher, A. O., and F. L. Whitney, Jr., *Corrosion*, **15**, 257 t (1959).
- 14) Wanklyn, J. N., and D. Jones, *J. Nuc. Mat.*, **1**, 154 (1959).
- 15) Fisher, A. O., *Corrosion*, **17**, 215 t (1961).
- 16) Groves, N. D., C. M. Eisenbrown, and L. R. Scharfstein, *Corrosion*, **17**, 173 t (1961).
- 17) 黒沢辰雄, 谷津博光, 織田健一, 防食技術, **13**, 347 (1964).
- 18) Steigerwald, R. F., *Trans. Met. Soc. AIME*, **245**, 2175 (1969).
- 19) Griess, J. C., J. H. DeVan, and W. A. Maxwell, *Material Performance*, **17**(1), 9 (1978).
- 20) Zarubin, P. I., L. A. Poruboyartseva, and L. N. Yorlova, *Zashchita Metal*, **2**, 241 (1966).
- 21) Riskin, I. V., B. Ionakh, and A. V. Turkovskaya, *Protection of Metals*, **2**, 556 (1966).
- 22) Gegner, P. J., and W. L. Wilson, *Corrosion*, **15**, 341 t (1959).
- 23) Sheppard, R. S., D. R. Hise, P. J. Gegner, and W. L. Wilson, *Corrosion*, **18**, 211 t (1962).
- 24) Guzmán, R. S. S., J. R. Vilche, and A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, **24**, 395 (1979).
- 25) Andersson, B., and L. Öjefors, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 824 (1976).
- 26) Öjefors, L., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1691 (1976).
- 27) Bignold, G. J., *Corr. Sci.*, **12**, 145 (1972).
- 28) Doig, P., and P. E. J. Flewitt, *Corr. Sci.*, **17**, 369 (1977).
- 29) Macdonald, D. D., and D. Owen, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 317 (1973).
- 30) Salkind, A. J., C. J. Venuto, and S. U. Falk, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 493 (1964).
- 31) Silver, H. G., and E. Lekas, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 5 (1970).
- 32) Jones, R. L., L. W. Strattan, and E. D. Osgood, *Corrosion*, **26**, 399 (1970).
- 33) Jelinek, J., *Corr. Sci.*, **18**, 947 (1978).
- 34) McEnaney, B., and D. C. Smith, *Corr. Sci.*, **18**, 591 (1978).