

研究

耐塩素合金に関する研究

——第一報、濃塩酸溶液中に於ける高硅素鋼の耐蝕性——

崎 山 和 孝
森 中 清

I 緒 言

耐塩酸金属材料が少ないのは塩素イオンが不動態化を妨げる作用が強く、金属塩化物の水に対する溶解度が大きく、可溶性の錯塩を生じ易く、金属面の保護酸化物を溶解する作用が大きい事等の原因に依っている。

現在耐塩酸合金としては Mo—Ni 系, Ni—Si 系, Ni—Ta 系, Cu—Si 系等の二元合金及び Ni—Mo—CrW 系, Ni—Mo—W—Cu 系更に Durichlor, F.M. Metal 等が知られているが、以上の合金の塩酸溶液中に於ける腐蝕機構には当然何等かの差異がある筈と考えられるが、その点に関しては不明の処が多く、又電解並びに隔膜ソーダ製造に陽極より塩素の発生及びその利用に際して装置の耐塩素性は非常に重要と考えられるので耐塩素合金の系統的研究の初めとして、一般に耐蝕性優秀な高硅素鋼について濃塩酸溶液中で耐酸調節弁のインナーバルブとして使用可能か否かを調べた結果を報告する。

II 試料および実験条件

使用した試料はアリロン「ベシロン」と称する高硅素鋼で直径 10mm, 長さ 35mm の円筒でその化学成分、物理的性質を第 1 表に掲示する。エメリー紙で 02 まで研磨しアルコール次にエーテルで洗滌後デシケー

Table 1

(a) Chemical composition				
C	Si	Mn	P	S
0.45~0.55	15.00~15.80	0.30~0.50	0.06~0.09	0.010~0.030
(b) Physical properties				
tensile strength	hardness	electricresistance		
9~11 kg/mm ²	250~290 B.H.N.	70~73 μΩ/cm ²		
thermal conductivity	density	Poisson's ratio		
8~10 Kcal/mh°C	6.7~7.0	1/5~1/6		

ター中で乾燥して使用する。温度は 20°~22°C とし、液は 35% 濃塩酸で分析値を第 2 表に示す。

Table 2

Conc. HCl	35% over
residue (heat)	0.010 ~0.012
heavy metal (Pb)	0.0001~0.0002
As	00.PPm max
Fe	0.0004~0.00001

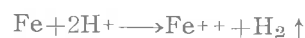
III 実験結果および考察

1. 実験 I 浸漬試験

一立広口瓶に 700 cc の濃塩酸を入れ、浸漬前後の重量変化より腐蝕減量を求めた。

得られた結果は Fig. 1 に示す通りで浸漬直後に於ては盛んに水素を発生して溶解するが、約 3 日を過ぎると表面は次第に青白色被膜で覆われ、水素の発生も次第に少くなる。7 日となると表面は殆んど青白色となり、水素の発生も殆んど認められなくなる。

浸蝕度も 0.2~0.3 mm/y という低い値を示す。上述より高硅素鋼の塩酸溶液中における腐蝕機構を考察してみるに、浸漬初期に於て水素を盛んに発生して溶解が盛んに行われているから次式の反応が主反応と推定される。



然し鉄中に固溶している硅素も同時に溶出し、液と作用して難溶性硅素化合物の青白色腐蝕生成物を生じ、時間の経過につれて次第に表面を覆い且つそれが固着性で緻密であるために溶解を抑制する所謂機械的不働態化により耐蝕的になるものと推察される。

更に次に述べる実験 II および III を行い一層明かにした。

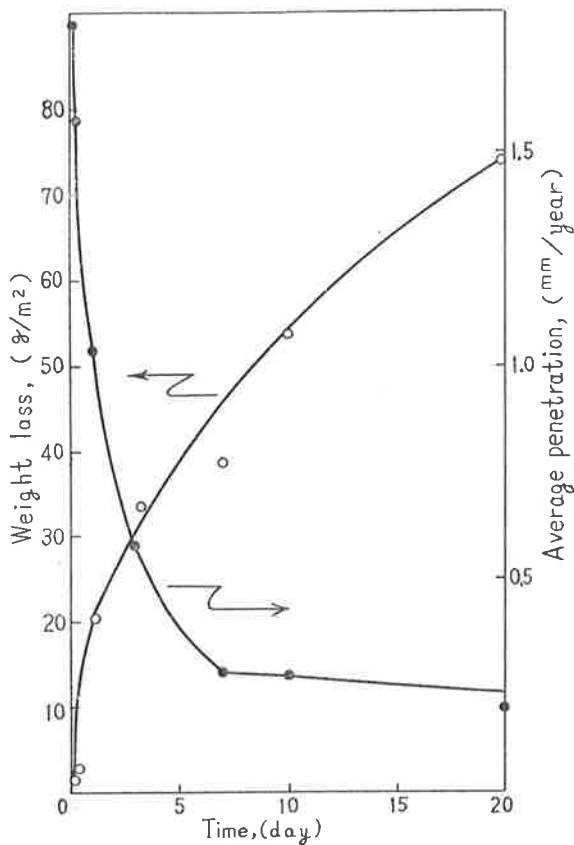


Fig. 1 Time-Weight loss and Average Penetration curves for Fe-Si Alloy in 35% HCl at 20°C

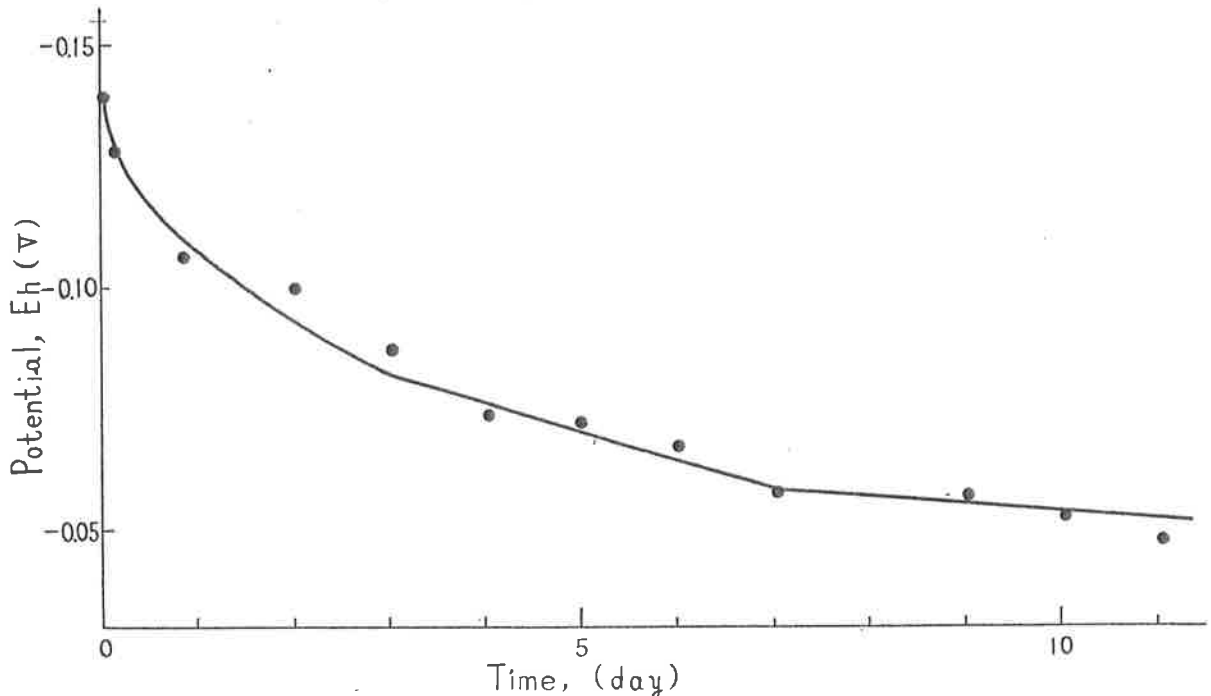


Fig. 2 Time-natural electrode Potential curve

の精密級、蓄電池は容量 60AH, 真空管電圧計は東亜電波製の PM-20 型を用いた。

分極曲線を求めるには 0.1V/2min, 0.1V/5min 等時間の因子のはいった方法, Tamman 等の用いた電流を一定に上昇して行く方法等色々があるが、時間の

2. 実験 II 自然電極電位の時間的变化

実験 I に於て高硅素鋼は時間の経過につれて水素発生量が少くなり、腐蝕量が減少するのは、塩酸に難溶性の腐蝕生成物を生ずる為であるとした。

表面に腐蝕生成物が出来るのであるから自然電極電位は当然変化があるべきと考え電位の時間変化を測定した。合金が溶け難くなるのであるから電位は貴の方向に移動すると予想される。結果を Fig. 2 に示す。

-0.14V の浸漬初期の電位から 3 日迄に -0.08V と電位は急に、著しく貴となり、7 日迄徐々に電位は貴の方向へと増し -0.05V 前後となり、以後一定値を示し、予期した通り浸漬試験の結論と一致する。自然電極電位を測定することにより高硅素鋼が次第に耐蝕的になる過程を明白にする事が出来た。

3. 実験 III 電気化学的研究

陽極的挙動について

陽極電位、電流を測定して活性、不働態、液の分解電圧の変化を観察するのは材質の耐蝕性を判定するに便利な一方法であると考え、陽分極曲線を求めた。

使用した装置の配線図を Fig. 3 に示す。

電圧計、電流計はいずれも横河製作所の 17 range

因子を除去したそして活性、不働態、液の分解電圧の関係が最も明瞭で考察に便利である方法即ち外部電圧を 0.1V ずつ上昇してその時の電流、陽極電位を測定し、測定終れば直ちに 0.1V 外部電圧を上昇する方法を採用した。又分極曲線の解析に便である軟鋼並びに

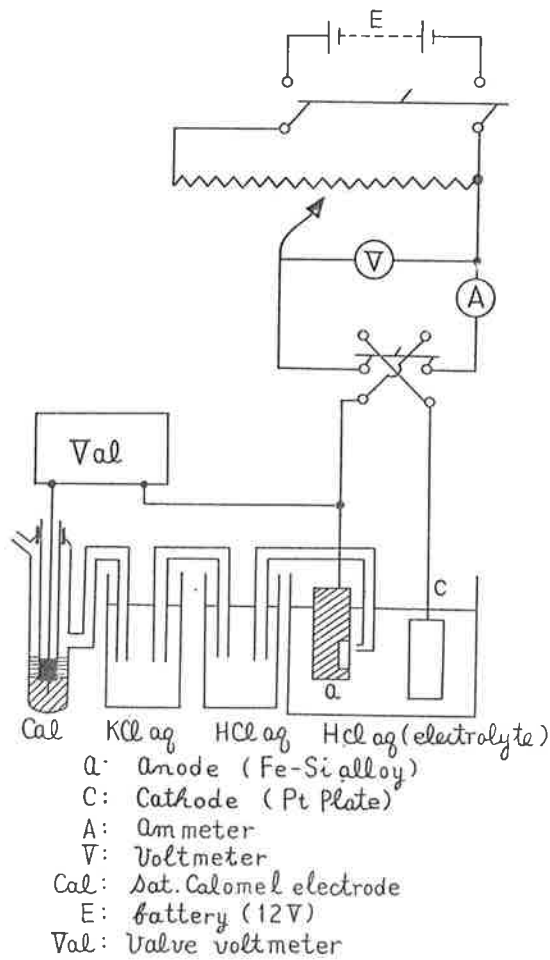


Fig. 3 Circuit Diagram of the Apparatus used.

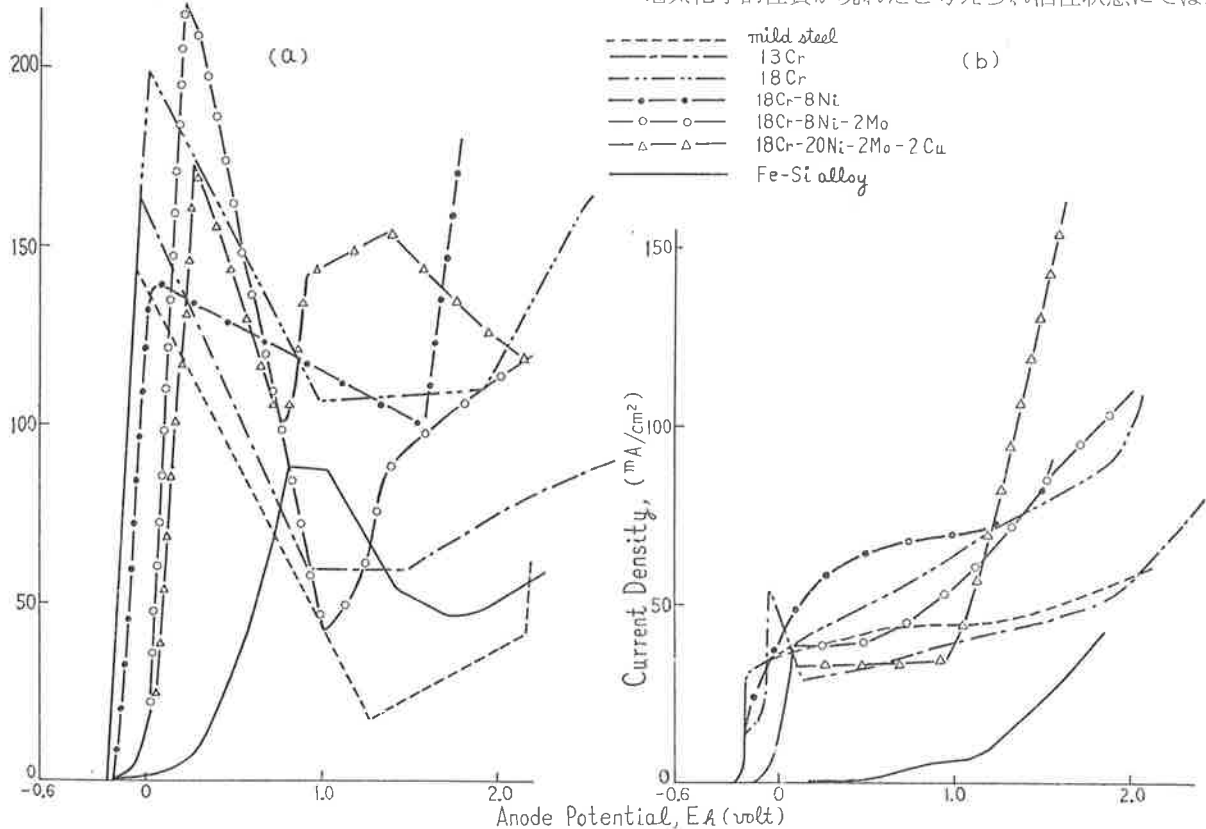


Fig. 4 Anode potential-Current Density curves for Fe-Si Alloy, mild steel and various stainless steels.

各種不銹鋼 5 種についても行い比較対照した。Fig. 4 はその結果である。

(i) 電圧上昇 [Fig. 4 (a)]

軟鋼及び不銹鋼は外部電圧を加えると直ちに電位の変化は余りなく陽極の溶解による電流が急に増加する。著者の一人は先に硫酸水溶液中における Fe-Ni 合金の陽極的挙動について研究し Ni% が増すにつれて分極性が次第に大きくなる事を見出したが塩酸溶液においても明らかに同様である事が分る。

電流が増し臨界電流密度に至って不働態化するが電流が零になる完全な不働態化は生じない。更に電圧を増加すると酸素発生曲線に達する。一方高硅素鋼は電位に比例して電流は殆んど流れず著しく分極する。+0.2V 附近より電流が直線的に増すが軟鋼さらには不銹鋼に比較すれば非常に低い電流密度から酸素発生曲線に移行する。

以上の如く高硅素鋼が軟鋼、不銹鋼に比して分極性が著しいのは次の様に説明されよう。

Fe-Si-C 三元系状態図に就いては高硅素側は Hanemann と Tass, 低硅素側は佐藤の研究があり更に铸造並びに焼鈍状態の組織図は本多, 村上の研究があるが, Si 15%, C 0.5% を含有しているアリロンは铸造, 焼鈍状態いづれにしても Fe-Si の固溶体と Fe-Si-C 固溶体との二相が存在し, この二相の電気化学的性質が現れたと考えられ活性状態にては二

段に変化するためと推定される。

一方軟鋼及び不銹鋼では α 相或いは γ 相の単相であるから唯 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}$ なる反応が主反応で陽極的に溶解し一段の変化のみである。

(ii) 電圧下降 [Fig. 4 (b)]

アリロンは電圧下降につれて次第に電流も減少し $+0.4\text{V}$ で電流は殆んど零となり外部電圧を取除いても $+0.16\text{V}$ に止まり不働態を保持するが、軟鋼及び不銹鋼は不働態化することなく活性に戻り著しく相違する。

高硅素鋼は不働性強く耐塩酸合金として優秀であることが更に明らかとなった。分極実験終了後も試料表面は依然青白色の被膜で覆われていた。

第1表から分る通り機械的性質は良好と言えないが、余り機械的性質の要求の高くない所例えば耐塩酸調節弁のインナーバルブ等に使用するには充分可能な材質と思われる。その際予め陽極処理を施し先に難溶性被膜を表面につけておけば size の変化は少く流量の調節は充分に出来るものと判定する。

IV 総括

高硅素鋼について浸漬試験、自然電極電位及び陽分極曲線の測定を濃塩酸中で行い次の如き結果を得た。

- 1) 耐塩酸性強く初め水素を発生して溶解するが次第に青白色被膜にて表面は覆われ、水素も発生しなくなる。
- 2) 耐蝕性が生ずるのは機械的不働態化によるためである。
- 3) 耐塩酸調節弁のインナーバルブに充分使用は可能であり、その際陽極的処理を行えば更によいと思われる。
- 4) 陽分極曲線の活性状態に第二相の電気化学的性質が現れる。

終りに臨み本研究遂行に当り御配慮を給った計器係長山口純氏に深く感謝の意を表する。

- (1) 森岡, 崎山 日本金属学会誌19 (1955) 31
- (2) Hanemann and Tass 東北大学理科報告 本多記念号 (1936) 793
- (3) 佐藤 金属の研究 7 (1930) 202 254
- (4) 本多 村上 東北大学理科報告 12 (1923) 257