

耐塩素酸塩金属材料に関する研究

原 田 謹 次
嘉 藤 敦 巳

1. ま え が き

塩素酸塩は強酸化剤であり、これに耐え得る金属材料は少いが、塩化物と共存した場合には其の腐蝕性は更に激しくなる。金属材料に対する Cl^- の影響は種々研究されているが、 ClO_3^- が共存した場合どの様に変化するかを知る為に、Al, 鋳鉄, 18-8 不銹鋼, Ni, Pb 等を試料として Cl^- , ClO_3^- 溶液中に於ける陽極的分極性を調べ浸漬試験の結果と照合して其の耐蝕性を判断し、腐蝕溶液の水素イオン濃度変化に依る影響、及び、 Cr_2O_7^- の影響に就いて実験を行った。

2. 試料及び実験方法

(1) Al; 神戸製鋼より提供された高純度アルミを Na_2CO_3 15%, Na_3PO_4 5% を含む水溶液中で電解研磨して実験に供した。其の成分は次の通りである。

第1表 アルミニウム組成

種類	名称	組成 (%)			
		Al	Cu	Si	Fe
99.5Al	5 A-302	99.65	0.004	0.097	0.24
99.8Al	8 A-273	99.83	0.002	0.048	0.12

(2) 18-8 不銹鋼; 日本冶金及び、日本金属製の実用不銹鋼を使用し其の名称及び組成は次の様である。

第2表 18-8 不銹鋼組成

試料	名称	組成 (%)								
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
日本冶金製	NAS 8S	0.07	0.52	1.01	0.024	0.009	9.40	18.70	—	—
	NAS 84S	0.07	0.53	1.87	0.025	0.014	11.83	17.60	2.37	—
	NAS 84L	0.025	0.58	2.12	—	—	14.20	17.00	2.04	—
	NAS 85S	0.05	0.46	2.02	0.019	0.009	13.10	16.76	2.08	1.96
	NAS 175	0.042	0.53	2.17	—	—	21.00	17.38	1.98	2.10
日本金属製	NTK 8S	0.08	0.54	1.10	0.039	0.001	8.62	18.32	—	—
	NTK 8S-3	0.03	0.49	1.49	—	—	11.08	18.31	—	—

(3) Fe—Cr, Fe—Ni 合金; 18Cr 鋼と 8Ni 鋼を比較の為に使用し組成は次の様である。

第3表 Fe—Cr, Fe—Ni 鋼組成

名称	組成 (%)						
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
18 Cr 鋼	0.08	0.30	0.43	—	—	—	6.9
8 Ni 鋼	0.03	—	—	—	—	8.01	—

(4) 鋳鉄; 当社で使用中の鋳物を切断して試料とし其の成分は不明である。

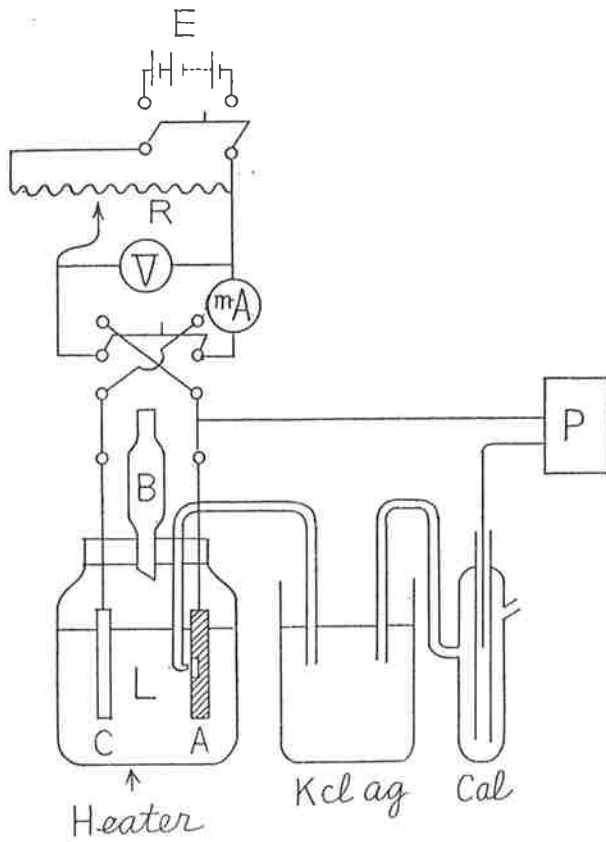
(5) Ni; 住友金属製の 99.9%Ni を使用した。

(6) カニゼン; 日本カニゼン研究室より提供された鋳鉄に厚さ 50μ カニゼン鍍金をした試料を用いた。

(7) 鉛 当社で実用中の鉛管を切断せるもので成分は不明である。

実験は陽極分極曲線の測定と浸漬試験を並行して行い、陽極分極曲線は Fig. 1 に示した様な回路で試料の 1cm^2 の極面を陽極とした他を耐酸塗料で覆って白金板の陰極と対応させ此の間に電圧をかけて電解を行い、 $0.2\text{V}/20\text{sec}$ の速度で電解電圧を増加し其の都度陽極電位を測定し電流の強さを読み、電圧下降の場合も同様に行った。この際不動態化或いは活性化の時電解電圧が急変しても電圧を元に戻さず自然の変化の儘にして、其れに 0.2V づつ増加又は減少して行く方法をとった。

浸漬試験は常温又は沸騰溶液に試料を浸し10~20時



- A ; anode (test Piece)
- C ; cathode (Pt Plate)
- L ; NaCl-NaClO₃ ag.
- Kcl ag ; Kcl S.S.
- Cal ; calomel electrode
- E ; battery
- R ; slide resistance
- P ; electro polymer

Fig.1 Circuit diagram of the Apparatus used.

間後の減量を測定し外観を観察した。

腐蝕溶液は KClO₃ 50g/l, KClO₃ 50g/l NaCl 50g/l, NaCl 300g/l, NaClO₃ 500g/l, NaClO₃ 90g/l NaCl 260g/l, NaClO₃ 600g/l NaCl 130g/l の水溶液を用い常温及び沸騰点に於て実験を行い Cl⁻にClO₃⁻が混った時の ClO₃⁻の動きを検べ、鋳鉄, 18-8 不銹鋼, Al に対しては Cr₂O₇⁼を添加した場合と溶液の PHを変化させた場合の影響に就いて検討した。

3. 実験結果及び考察

(1) アルミニウム

99.5Al, 99.8Al のどちらも陽極分極曲線は Fig. 2 に示す如くで高温の食塩溶液中では不働態化せず活性の儘溶解を続け、高温の塩素酸溶液中では比較的分極が大きくなるが不働態化の傾向なく耐蝕性に乏しい事を示している。

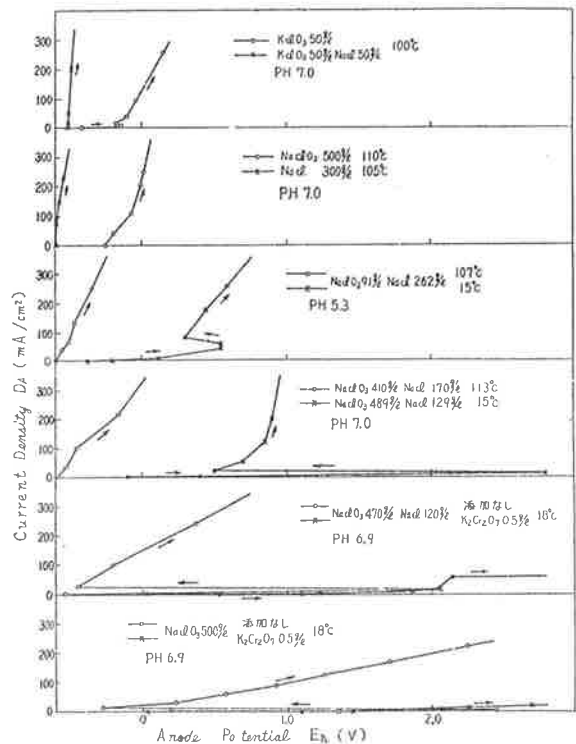


Fig.2 Anode polarization of 99.8% Al

食塩に塩素酸塩を混合すると分極が大きくなるが高温では不働態化せず低温の場合には電解開始直後不働態化して Eh=2.5V 迄電位が上昇するが直ちに活性に戻って溶解を始める。これはアルミの表面の薄い酸化皮膜が見せる耐蝕現象で電圧上昇と共に溶液中のCl⁻のために皮膜が破れて活性化するものと考えられる。

又低温状態では Cr₂O₇⁼を Inhibitor として添加すると電圧を増しても活性化せず不働態が安定になって Cr₂O₇⁼が有効な事を示している。

第4表は Al の test piece を NaClO₃500~700g/l NaCl110~140g/l の組成の液に浸漬した結果で、常温では全然侵蝕されず耐蝕性の良好なことを示し、沸点附近の高温度では浸漬時間が 100hr を越える頃から表面が点蝕され加速度的に侵蝕されて局部的に激しく腐蝕される。

Alの耐薬品性が温度上昇と共に減少する事は知られ

第4表 アルミニウム浸漬試験

No.	試料	腐蝕液				浸漬時間	減量(%)	腐蝕率 (g/m ² /D)	侵蝕率 (mm/y)	外観
		NaClO ₃	NaCl	PH	温度					
1	99.5Al	470g/l	120g/l	6.9	18°C	120hr	0	0	0	変化なし
2	//	505	112	6.8	//	288	0	0	0	//
3	//	//	//	//	//	310	0	0	0	//
4	99.5Al	653	142	6.9	113	200	0.034	0.127	—	局部的に激しい腐蝕
5	//	//	//	//	//	//	0.024	0.089	—	//
6	//	//	//	//	//	//	0.015	0.058	—	//
7	//	//	//	//	//	//	0.018	0.066	—	//
8	//	//	//	//	//	//	0.008	0.031	—	//
9	99.8Al	691	138	6.7	115	200	0.712	2.55	—	//
10	//	//	//	//	//	//	0.337	1.39	—	//
11	//	//	//	//	//	//	0.426	1.57	—	//
12	//	653	142	6.9	113	//	0.025	0.090	—	//
13	//	//	//	//	//	//	0.027	0.104	—	//
14	//	//	//	//	//	//	0.025	0.091	—	//

ているが食塩—塩素酸塩溶液に対しても高温で耐蝕性に乏しく、低温では使用可能なる事が裏書きされ K₂Cr₂O₇ の添加で耐蝕性が増す事が認められた。

(2) 18-8不銹鋼

a. 陽極的分極性

18-8不銹鋼の陽極分極曲線は第3図の如くで高温の飽和食塩水中では不働態化しないが高温の塩素酸塩溶液中では活性の儘溶解する事なく直ちに不働態化して酸素発生電位迄電流が流れ耐蝕性優秀な事を表わしている。

従って食塩—塩素酸塩の混合溶液では ClO₃⁻/Cl⁻ の比が大きく影響し NaClO₃95g/l, NaCl270g/l では全然不働態化せず NaClO₃650g/l, NaCl130g/lの溶液中では不働態し ClO₃⁻/Cl⁻ の値が小さい時は ClO₃⁻ が復極剤として働き Cl⁻ の影響を受けて不働態化しないが ClO₃⁻/Cl⁻ の比が大きくなると ClO₃⁻ が酸化剤として働き不働態化し易くなると考えられる。

常温では塩化物—塩素酸塩の全混合比に渡って様に電解開始後不働態化し優秀な耐蝕性を示す。

高温溶液中で異種の18-8不銹鋼を試験すると Fig. 3 に示した様に ClO₃⁻/Cl⁻ の比が小さい場合は高カーボン鋼である NAS8S, NTK8S は Eh=0.1~0.2V 付近で活性の儘 Fe⁺⁺ を溶出し、低カーボン鋼及び NA

S84S, NAS85S 等の特殊18-8鋼は不働化し濃厚な Cl⁻ の為に不働態陽極から Fe³⁺ を Eh=0.4~0.5V で溶出する。ClO₃⁻/Cl⁻ の比が大きい時は高カーボン鋼が活性に於ける Fe⁺⁺ の溶出を経て不働態化するのに対して低カーボン鋼、特殊18-8鋼は陽極溶解の電流が流れず不働態化する。この様に18-8鋼の炭素含有量が影響する事は粒間腐蝕性の在る事を示していると考えられる。

又高温で ClO₃⁻/Cl⁻ の大きい溶液中で高カーボン18-8鋼が不働態化した時 Eh=1.2V 付近で Cr⁶⁺ が溶出し、其の同じ溶液を再使用して実験を行うと Eh=0.25V 付近で Fe⁺⁺ が溶出せず直ちに不働態化する所から溶液中の Cr⁶⁺ 量が影響すると思われる。そこで K₂Cr₂O₇ を Inhibitor として添加して見ると第3図に示した如く Cr₂O₇⁻ 量が多くなると明らかに有効である事が認められるが ClO₃⁻/Cl⁻ の小なる所では其の影響は現れない。

次に腐蝕液のPHをアルカリ性にするると ClO₃⁻/Cl⁻ の比が小さい所では不働態化の傾向を見せて PH10では活性の儘溶解する事なく不働態化してから Fe³⁺ を溶出する様になり、ClO₃⁻/Cl⁻ の値が大きいと直ちに不働態化して Cr⁶⁺ が溶出する迄電流が流れない。PH11 では二段に不働態化して Cr⁶⁺ が溶出するだけ

では極間にかけた電圧に相当する電流が流れ得ずして陰イオンの放電が起り極面に酸素が吸着して第二段の不動態化を引起すと考えられる。

b. 浸漬試験

18-8不銹鋼を ClO_3^- , Cl^- の共存溶液に浸漬すると

Cl^- の影響で点蝕を生じ, $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ の比が小さい程侵蝕が激しく陽極分極曲線の結果を裏書きしている。この点蝕は OH^- の増加と共に減少し腐蝕液の PH を 11 にすれば完全に防止される事が認められた。

第 5 表 18-8 不銹鋼の浸漬試験

No.	試料	腐蝕液				浸漬時間	減量(%)	腐蝕率 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{D}$)	摘要
		NaClO_3	NaCl	PH	温度				
1	NAS 8S	470g/l	120g/l	6.9	18°C	120hr	0	0	変化なし
2	//	505	112	6.8	18	288	0	0	//
3	//	//	//	//	//	310	0	0	//
4	//	83	230	5.6	107	216	0.0068	0.051	点蝕あり
5	//	93	261	6.2	108	72	0.0023	0.017	//
6	NAS84U	//	//	//	//	//	0.0051	0.060	//
7	NAS 85S	83	230	5.6	107	216	0.0043	0.074	//
8	NAS 8S	89	230	9.7	108	240	0	0	1~2 点蝕あり
9	NTK 8S	//	//	//	//	//	0	0	//
10	NAS 84S	//	//	//	//	//	0	0	//
11	NAS 84L	//	//	//	//	//	0	0	//
12	NAS 85S	//	//	//	//	//	0	0	//
13	NAS 8S	95	265	11.1	108	200	0	0	変化なし
14	NTK 8S	//	//	//	//	//	0	0	//
15	NAS 84S	//	//	//	//	//	0	0	//
16	NTK8S-3	93	260	11.0	108	200	0	0	//
17	NAS 85S	//	//	//	//	//	0	0	//
18	NAS 8S	657	132	7.0	114	200	9.0032	0.037	点蝕あり
19	NAS 84S	//	//	//	//	//	0.0050	0.044	//
20	NAS 84L	655	131	6.9	114	200	0	0	変化なし
21	NAS 85S	//	//	//	//	//	0	0	//
22	NAS 8S	711	119	10.0	115	200	0	0	//
23	NAS 84S	//	//	//	//	//	0	0	//
24	NAS 85S	//	//	//	//	//	0	0	//
25	NAS 84L	//	//	//	//	//	0	0	//

C 結果の考察

耐塩素酸塩材料としては 18-8 不銹鋼は優秀であるが Cl^- の量が多くなるに従って耐蝕性を減じ点

蝕を生ずる様になり, 溶液中の OH^- 濃度を上げると不動態化し易くなり耐蝕性を増加する事が確認された。

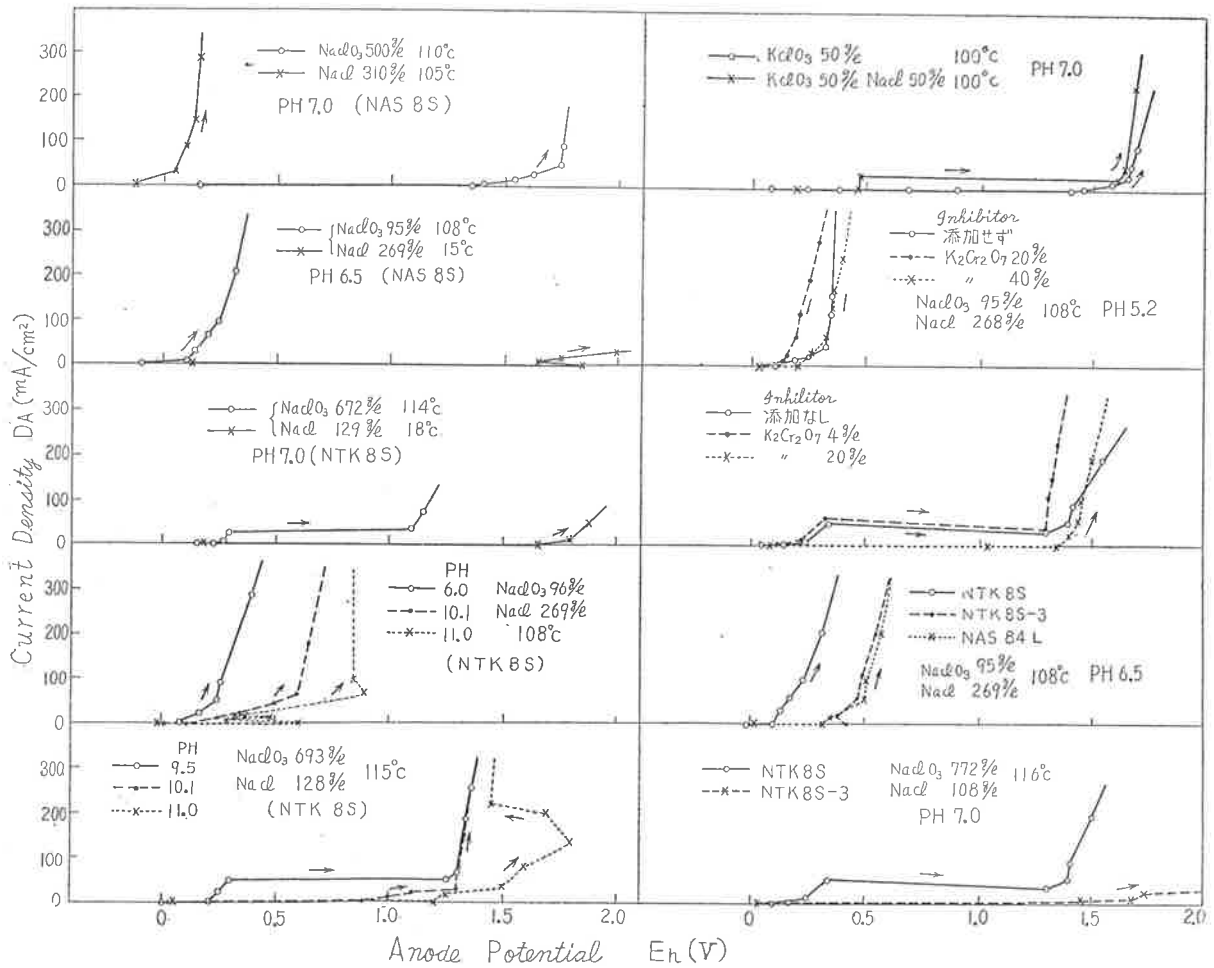


Fig. 3 Anode polarization of 18-8 stainless steel.

(3) Fe | Cr, Fe-Ni 合金

参考の為に 18Cr 鋼と 8Ni 鋼の陽極分極曲線を検べると Fig. 4 の様になり $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ の比の大きい溶液中では 18Cr 鋼が不動態化せず 8Ni 鋼が不動態化して Fe 合金中の Ni 含有量が耐蝕性に影響する事を示している。

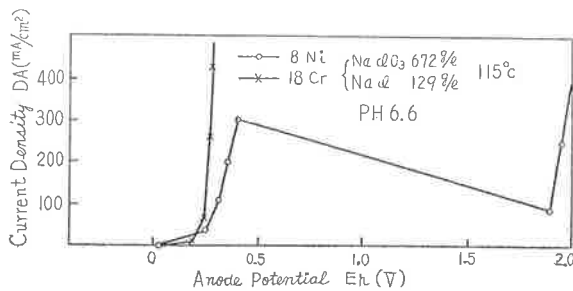


Fig. 4 Anode polarization of 18Cr-Fe alloy, 8Ni-Fe,

(4) 鋳鉄

a. 陽極的分極性

鋳鉄は高温な食塩溶液中で不動態化しないが、高温の塩素酸塩溶液中では二段に不動態化し最初鉄表面が

ClO_3^- に酸化されて電位が上昇して $E_h=0.5\text{V}$ 付近で Fe^{3+} を溶出し更に表面が酸化皮膜で覆われると酸素放電電位に飛躍する。

Cl^- と ClO_3^- の混合溶液中では低温の時は不動態になつて Fe^{3+} を溶出し或る程度溶けると酸化皮膜を生じて第 2 段の不動態化を見せて耐蝕性を増すが、高温溶液では Cl^- の影響の為に第 2 段の不動態化が起らず第 1 段の不動態極面から Fe^{3+} を溶出し酸化皮膜が侵蝕される事を示している。 $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ の比が大きい程活性な時の分極が大きい。腐蝕液をアルカリ性にするると ClO_3^- 酸化作用が弱まる為活性極面の分極が小さくなる。Inhibitor として $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を添加すると $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ の比が小さい時は其の添加量に比例して分極が大となり耐蝕性の増す事を示しているが Cl^- の複極作用を受けて酸化皮膜が侵され Fe^{3+} を溶出して第 2 段の不動態化をするには至らない。 $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ の比が大きいと $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ は酸化皮膜を保護して第 2 段の不動態極面を生じて酸素放電電位に至り著しく耐蝕性を増加する。

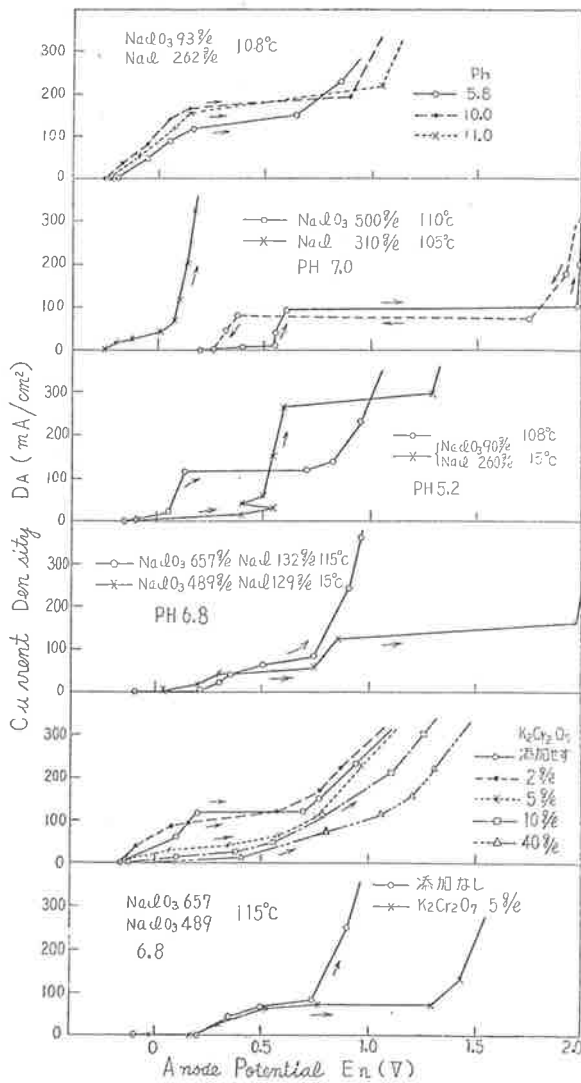


Fig 5 Anode polarization of cast iron.

b, 浸漬試験

高温の食塩と塩素酸塩の混合溶液に鋳鉄を浸漬した結果 Fig. 6 の様な傾向を示した。

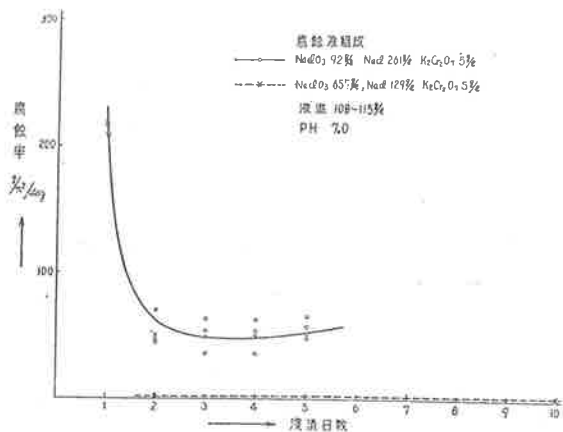
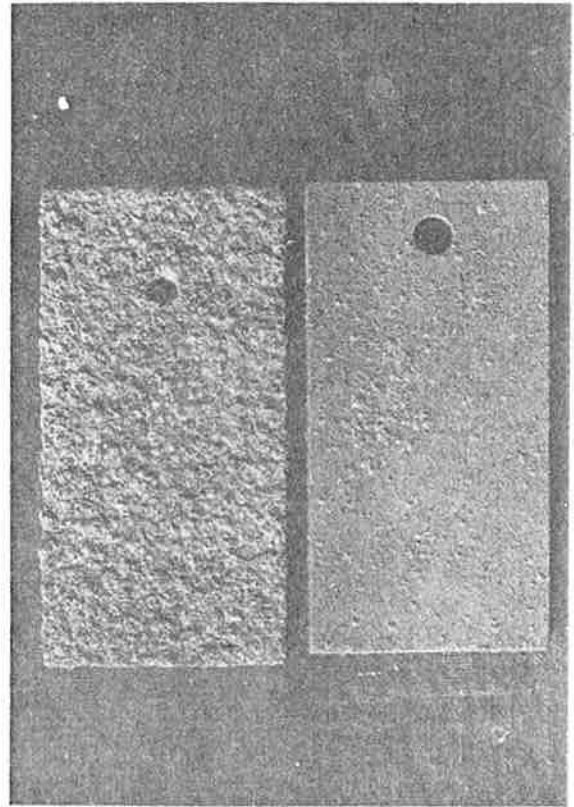


Fig 6 食塩—塩素酸塩溶液中の鋳鉄の腐蝕

即ち、 $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ の比の小さい所では鋳鉄表面は侵

されて内部まで侵蝕されたのに、 $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ の比の大きい溶液中では鉄表面は酸化されて錆びるが、この酸化皮膜が破れず腐蝕率は $1\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 程度に止まる。



NaClO_3 92g/l NaClO_3 657g/l
 NaCl 261g/1108°C NaCl 129g/l 115°C
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 5g/110hr. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 5g/124hr.

Fig 7 Test piece of Cast iron.

C, 結果の考察

鋳鉄の耐蝕性は表面を覆う酸化皮膜の状態決定し、鋳鉄表面は活性な時に Fe^{2+} を溶出し ClO_3^- の酸化作用を受けて不働態化し安定な酸化皮膜を造って酸素放電電位まで電位が上昇する。

所が Cl^- が混在すると、その復極作用のため $E_h = 0.5\text{V}$ 附近で Fe^{3+} が溶出し腐蝕が内部に浸透し低温の場合はある程度の厚い膜になると機械的不働態を生じて侵蝕が減少するが、高温では侵される。Inhibitor として $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を添加すると ClO_3^- の濃厚な溶液中では高温でも酸化皮膜を保護して安定な不働態となる、 Cl^- が優勢な場合は分極は大きくなるが、 Cl^- の復極作用を打消すに至らないため腐蝕が内部に浸透する。従って鋳鉄は $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ の比が大きい溶液中であれば $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を Inhibitor として高温部でも使用可能なことが認められる。

(5) ニッケル

a, 陽極的分極性

Ni は Fe 合金同様高温の場合、食塩水中では不働化しないが、塩素酸塩中では活性な部分がなく不働態化して侵蝕されない。ClO₃⁻ と Cl⁻ の共存溶液では常温の場合 Cl⁻ の濃度が低い程分極は小さいが、ある程度以上の電流を流すと Ni はイオン化が起り難い金属であるため、かけた電圧に相当する電流が流れ得ずして陰イオンを放電し不働態化する。高温の場合には不働態を造らず活性のまま溶解する。然し PH 5 以上のアルカリ性では溶け難い Ni(OH)₂ の皮膜に保護されて不働態となる。

b, 浸漬試験

第 6 表の様高温な ClO₃⁻、Cl⁻ 混合液中では多少侵されるが全面腐蝕であり殆んど問題にならない程度で、低温では完全に耐蝕性を有する。

c, 結果の考察

分極曲線では Ni は高温の場合不働態化しないが浸漬試験の結果も侵蝕され其れを裏書きしている。然し Ni はイオン化し難いから侵蝕度は比較的少く、且つ全面腐蝕であるから実用上充分耐蝕性を有すると思われる。

(6) カニゼン

Ni と比較する為に カニゼンの浸漬試験を行った結

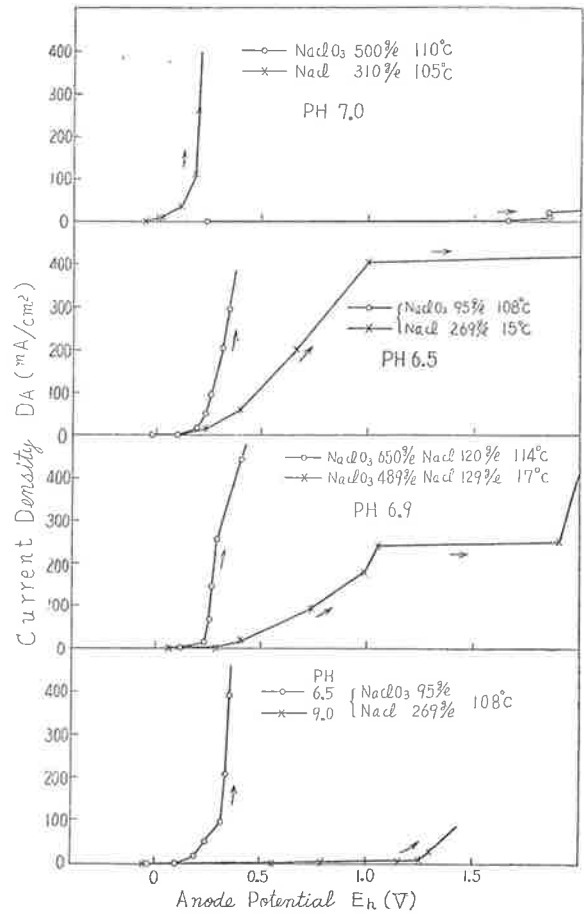


Fig. 8 Anode polarization of 99.9% Ni

第 6 表 ニッケル浸漬試験

No.	材質	腐蝕液				減量(%)	腐蝕率 (g/m ² /D)	侵蝕度 mm/y	浸漬時間	外観
		NaClO ₃	NaCl	PH	温度					
1	99.9 Ni	470g/l	120g/l	6.9	18°C	0	0	0	120hr	変化なし
2	〃	505	112	6.8	〃	0	0	0	310	〃
3	〃	95	270	7.0	108	0.002	0.02	0.0010	200	〃
4	〃	〃	〃	〃	〃	0.006	0.061	0.0029	〃	〃
5	〃	655	132	6.8	114	0.021	0.084	0.0039	〃	〃
6	〃	〃	〃	〃	〃	0.031	0.118	0.0055	〃	〃
7	〃	691	121	6.9	115	0.048	0.174	0.0071	〃	〃
8	〃	〃	〃	〃	〃	0.042	0.160	0.0061	〃	〃

第 7 表 カニゼン浸漬試験

No.	材質	腐蝕液				減量(%)	腐蝕率 (g/m ² /D)	侵蝕度 mm/y	浸漬時間	外観
		NaClO ₃	NaCl	PH	温度					
1	カニゼン	470g/l	120g/l	7.0	18°C	0	0	0	120hr	変化なし
2	〃	505	112	6.8	18	0	0	0	310	〃
3	〃	682	125	7.0	114	-0.0015	-0.019	-0.0008	200	〃
4	〃	〃	〃	〃	〃	0.0005	0.016	0.0006	〃	〃

果は第7表の如くで純 Ni よりも耐蝕性を有すると考えられる。

(7) 鉛

鉛の陽極分極曲線は Fig. 9 の様で不働態化せず活性の儘溶けて浸漬試験の結果は第8表の様に全面腐蝕であるが浸蝕が激しく使用不能と考えられる。

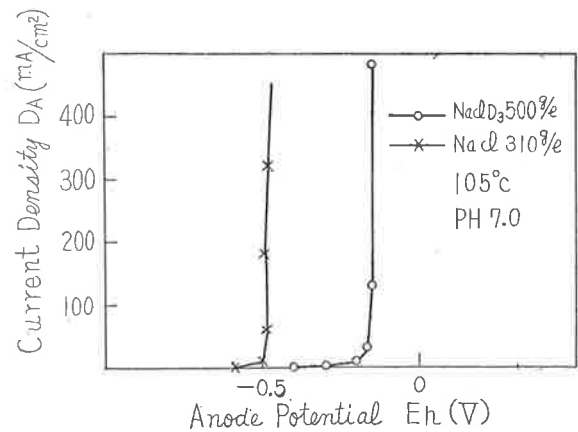


Fig 9 Anode polarization of pb

第8表 鉛の浸漬試験

№	材質	腐蝕液				浸漬時間	減量(%)	腐蝕率 (g/m ² /d)	侵蝕度 mm/y	外観
		NaClO ₃	NaCl	PH	温度					
1	p b	82g/l	231g/l	6.2	107°C	1 hr.	0.023	79.1	2.56	変化なし
2	//	//	//	//	//	//	0.016	55.2	1.79	//
3	//	89	249	5.9	108	120hr.	2.44	69.7	2.25	//
4	//	//	//	//	//	//	2.33	62.8	2.02	//

4. むすび

耐塩素酸塩金属材料を陽極的分極性及び、浸漬試験から検討して次の結果を得た。

(1) 高温の食塩溶液中では Al 鋳鉄, 18—8 不銹鋼, Ni 等いずれも不働態を作らない。

(2) 高温の塩素酸塩溶液中に於ては Ni, 18—8不銹鋼は完全な耐蝕性を有し, 鋳鉄は幾分錆びてから不働態になり使用不能で, Al は耐蝕性が無い。

(3) 食塩と塩素酸塩の混合溶液では常温の場合, Al 18—8不銹鋼, Ni, カニゼンが優秀な耐蝕性を示し, 鋳鉄も多少侵されるが使用出来る。高温の場合は Al と鉛が激しく侵され鋳鉄は塩素酸塩濃度が高い所では K₂Cr₂O₇ を Inhibitor として加えると多少侵されるが実用可能となる。然し食塩濃度の高い液では Cl⁻の復極作用を受けて侵蝕が進行する。

18—8 不銹鋼は酸性又は中性では点蝕を生ずるがアルカリ性になると点蝕が減少する。

Ni は多少侵されるが全面腐蝕であり殆んど問題にならない。カニゼンは Ni より秀れた耐蝕性を有している。

本研究を行うにあたり、御指導を賜った日比野課長、崎山和孝氏に対し深甚なる感謝の意を表す。また実験に際しては河畑礼三君の協力を得た。併記して感謝の意を表す。

文献

Ulmann 3. P 278

Uhlig ; Corosion Hand book. 1948.

森岡, 多賀谷 ; 耐蝕合金

森岡, 崎山 ; 合金の電気化学的性質に関する研究。

日本金属学会誌第16巻第11号～第19巻第12号