

カセイソーダ溶液中における
 ステンレス・スチールの耐食性 (第1報)
 軟鋼の陽極的挙動について*

崎 山 和 孝
 藤 本 正 美
 藤 井 龍

Corrosion Resistibility of Stainless Steel in NaOH Solution [I]

On the Anodic Behaviour of Mild Steel

Kazutaka Sakiyama

Masami Fujimoto

Toru Fujii

We have studied the anodic behaviours of mild steel in conc. NaOH solutions and effects of Cl^- and ClO_3^- ions. The results obtained are as follows.

- (1) As temperature of the electrolyte rises and the concentration increases, it was found that the critical current density becomes larger and the current in the passive state also increases.
- (2) At the high temperature of 80°C , we noted that the flow from the potential lower than the anion discharge potential of the current produced by the anodic dissolution $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{\text{IV}} + 6e$ suddenly increases.
- (3) It was found that larger the concentration of Cl^- ions in electrolyte, passivation is render more difficult.
- (4) It was noted that the critical current density reaches its maximum or 0.25% in a solution of ClO_3^- ion, and its maximum or 0.5% in a solution of ClO_3^- ion containing NaCl.

It was also noted that in a solution containing 1.0% ClO_3^- ion the critical current density is found to decline owing to the anodic polarization.

1. まえがき

濃厚アルカリ溶液中における鉄および鉄合金の耐食性についてはあまり研究されておらず、従来の研究はいずれも低温度、希薄溶液中での実験結果であり、しかも断片的なものである。Cr, Ni, Mo等の添加量の変化により合金組成の陽極的分極性すなわち陽極的溶解並びに不働態現象が如何に変わるかを確かめるため、浸セキ実験との関連についての系統的研究を開始した。その初めとして軟鋼をとりあげカセイ濃度あるいは液温度の変化による影響を試験し、更にまた液中に Cl^- イオン、 ClO_3^- イオンが存在する場合の陽分極性を調べ、隔膜電解蒸発カンに発生した異常腐食の原因を

推察した結果を報告する。

2. 試料および実験条件

◦試料 軟鋼板 $50 \times 20 \times 2\text{mm}$

エメリー紙で研磨後アルコール、エーテルにて洗浄し 1cm^2 を残し後は全部ビニレックスにておおい電解実験に使用する。

◦温度 80° , 60° および 40°C

◦電解液 45%, 40%, 35%, 30%並びに25% NaOH 上記各濃度 NaOH 液に NaCl を種々添加した液および 45%, 30% NaOH 液に0.05%, 0.1%, 0.25%, 0.5%, 1.0% ClO_3^- イオンを加へた液を電解液とした。

* 1958年6月電気化学協会関西支部山口地方大会に発表

。実験装置および操作 前報(東曹研究報告 Vol. 1, No. 2)と同様であるので省略する。ただし電解液が濃厚カセイソーダ液であるので補助電極は飽和甘コウ電極の代りに1N NaOH 酸化水銀電極を使用した。図中および以下述べる場合の電位は酸化水銀電極に照合したものである。

。電解そう ガラス容器を電解そうとして使用すると高温濃厚カセイソーダ液であるので浸されて溶出するが、分極測定に要する時間は液加熱時間を入れてもただか30分前後の短時間である。そこで40°, 60°, 80°Cの各温度で2時間保持し増加量を求めた結果は表1の通りである。

表 1

45% NaOH, 2 hrs

Temp. (°C)	Heat time (hr.)	SiO ₂ (%)
room temp.	0	0.003
40	2	0.004
60	2	0.004
80	2	0.007

なるほど80°Cで2時間加熱を行うと2倍以上に Si量が増加するがその量はごく微量であり、40°, 60°Cで

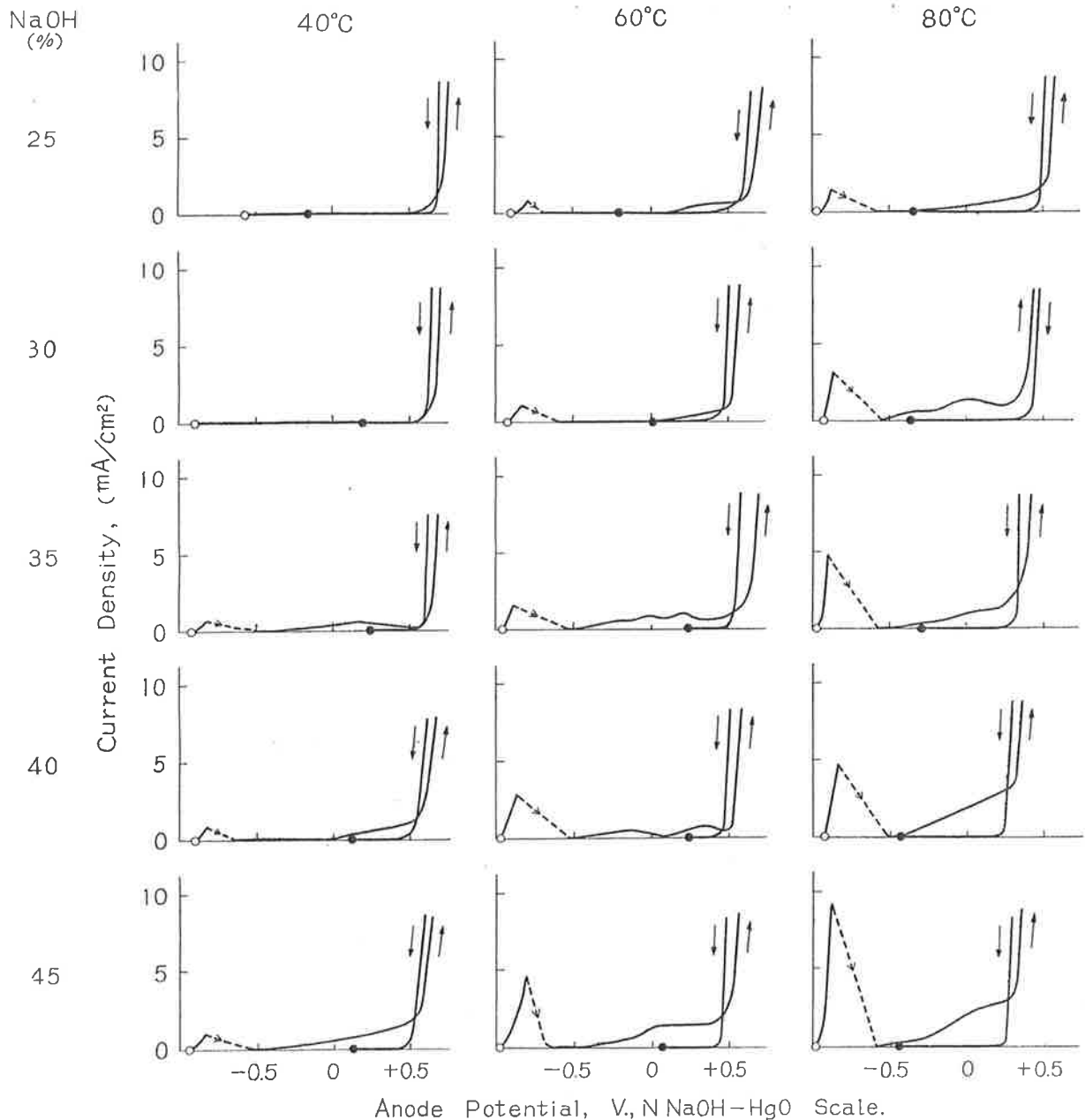


Fig. 1 Anodic polarization curves for mild steel in NaOH solutions.

はわずかに増すだけで、陽分極性を左右するほど著しく影響するとは考えられないから、実験には使用に便利である 500cc の広ロビンを用いた。

3. 実験結果並びに考察

実験 I 温度および濃度の影響

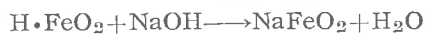
極間電圧を 0.1V 上昇し陽極電位、電流を測定してただちに 0.1V 上昇する方法によって求めた軟鋼のカセイソーダ溶液中における電流密度—電位曲線は図1のようである。図中の○印は電解前、●印は電解後の自然電極電位である。軟鋼の陽分極性は温度並びにカセイソーダの濃度によつて次の様に変化することがわかる。

(1) 濃度が増すにつれて臨界電流密度すなわち活性から不働態化し始める電流密度が大きくなる。30%以上の濃度になると25%カセイソーダ濃度に比べて著しく、特に80°Cではこの傾向が大きい。これはカセイソーダ濃縮の実際操業においてもカセイソーダの中の鉄分の増加が顕著となる事実とよく一致しており、カセイソーダ濃度と腐食量を求めた浸セキ実験の報告にも見られるが、装置の不備もあるのでここでは別に引用しない。温度の低い40°Cにおいても40%以上の濃度では活性が明白に現われる。軟鋼の腐食におよぼすカセイソーダ濃度の影響は大であることが分る。

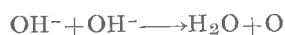
(2) 図から明らかな通り、温度が高くなるほど臨界電流密度は大きくなり不働態化し難くなる。

(3) 不働態化後さらに極間電圧を上げていくと濃度が増し、温度が高くなるほど不働態中でも電流が多く流れ始める。これは拡散電流のみでなく陽極の溶解による電流が加わるために生ずるのであり、図2に示すPtの結果からみても確かと思われる。この場合の軟鋼の溶解機構を考えると次の如くなるであろう。不働態化中であるから(1)、(2)の如く $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$ の ferrous ion の溶出、hypoferrite (Na_2FeO_2) として液に溶けるのではなく、より高級な原子価すなわち $Fe \rightarrow Fe^{+++} + 3e$ で示される ferric ion として溶解し、 $Fe(OH)_3$ の水酸化物を形成するが

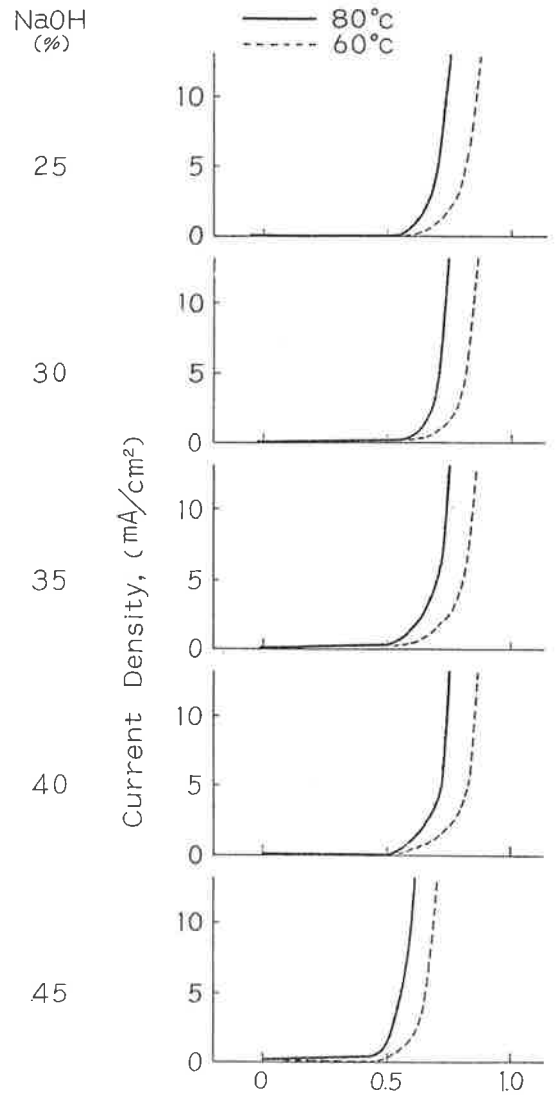
$H_3FeO_3 - H_2O = H \cdot FeO_2$ なる亜鉄酸 (ferrous acid) となり強アルカリ NaOH と作用して次式の如き sodium ferrite として溶解する。



(4) 更により電圧を上昇すると



なる反応で陰イオン放電による電流が+0.5V 附近から生ずる。図2に示す不溶性陽極 Pt の結果も同様である。しかし図から明らかな様に 80°C の高温にお



Anode Potential, V, N NaOH-Hg₀ Scale

Fig. 2 Anodic polarization curves of Pt in NaOH solutions at 60° and 80°C.

いては+0.3Vの低い電位から電流が急に増加する。かように低電位から電流が流れるのは OH⁻ イオン以外の陰イオンの放電か極の溶解によって生ずる陽イオンのためである。しかし液組成並びに放電電位から OH⁻ イオン以外の陰イオンの放電は妥当でなく、陽極の溶解と推定され、次の実験を行い確認した。

電解液 45% NaOH

電流密度 5 mA/cm²

温度 80°C

以上の電解条件で極表面を観察すると陽極軟鋼附近は赤紫色となりまた陰イオン放電、ガスの発生は認められなかった。鉄がカセイソーダ液中で sodium ferrate を生ずるという事実はよく知られているから、酸化ふんい気中にある軟鋼が6価の鉄として、すなわち $Fe \rightarrow Fe^{VI} + 6e$ なる陽極反応により溶出し、

強カセイソーダと反応して Na_2FeO_4 として溶解する機構をとるためにかかる低電位で電流が増加するのであろうと解釈している。

(5) 電圧を下降すると次第に電流は減少し、電解電圧を取り除いても活性化することなく高電位を保持する。実験終了後の表面は大半は青色の酸化被膜でおおわれており、表面状態の差が自然電極電位の相違をも

たらしたものである。

実験II NaCl 添加の影響

アンモニア法および隔膜電解法カセイソーダ製造工程においては NaCl は必ず混入してくる。この混入した NaCl が如何に軟鋼の陽極的挙動に影響するかについて調べた。図3は25% NaOH 溶液について行った実験結果である。NaCl のない25% NaOH 溶液

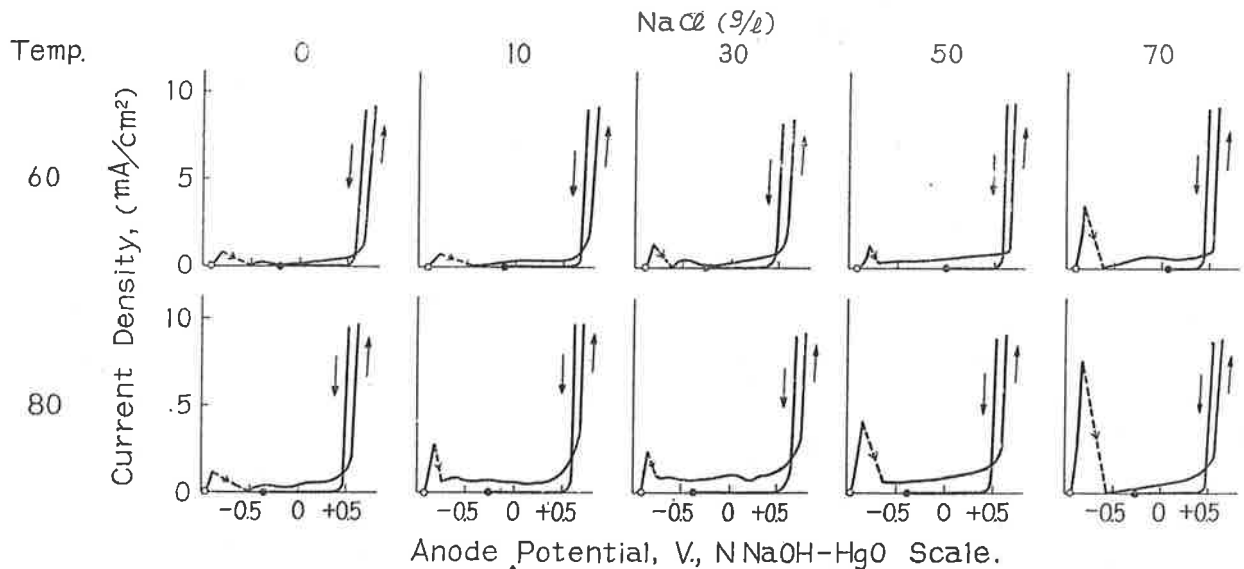


Fig. 3 Anodic polarization curves of mild steel in 25% NaOH solutions containing varying amount of Cl^- ions.

の臨界電流密度はほぼ 1 mA/cm^2 であるのが NaCl 10g/l 存在すると 2 mA/cm^2 , 70g/l では 5 mA/cm^2 と次第に大きくなり、また不働態化する電位も高くなる。それ故カセイソーダ液中に NaCl が多く

なるにつれて軟鋼は不働態化が困難となる。換言すると腐食され易くなるという事が出来ると思われる。より高濃度カセイソーダ液についても NaCl 添加の影響を調べたが同様の結果を得たのでここでは図示しな

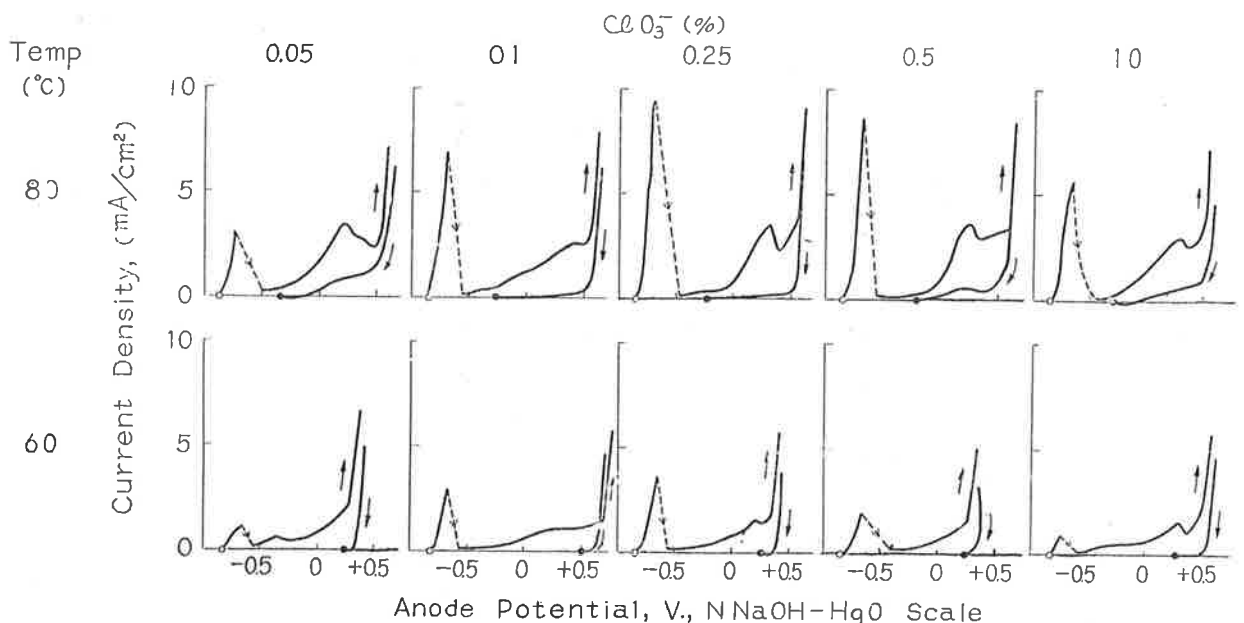


Fig. 4 Current density—anode potential curves for mild steel in 45% NaOH solutions containing varying amount of ClO_3^- ions at 60° and 80°C.

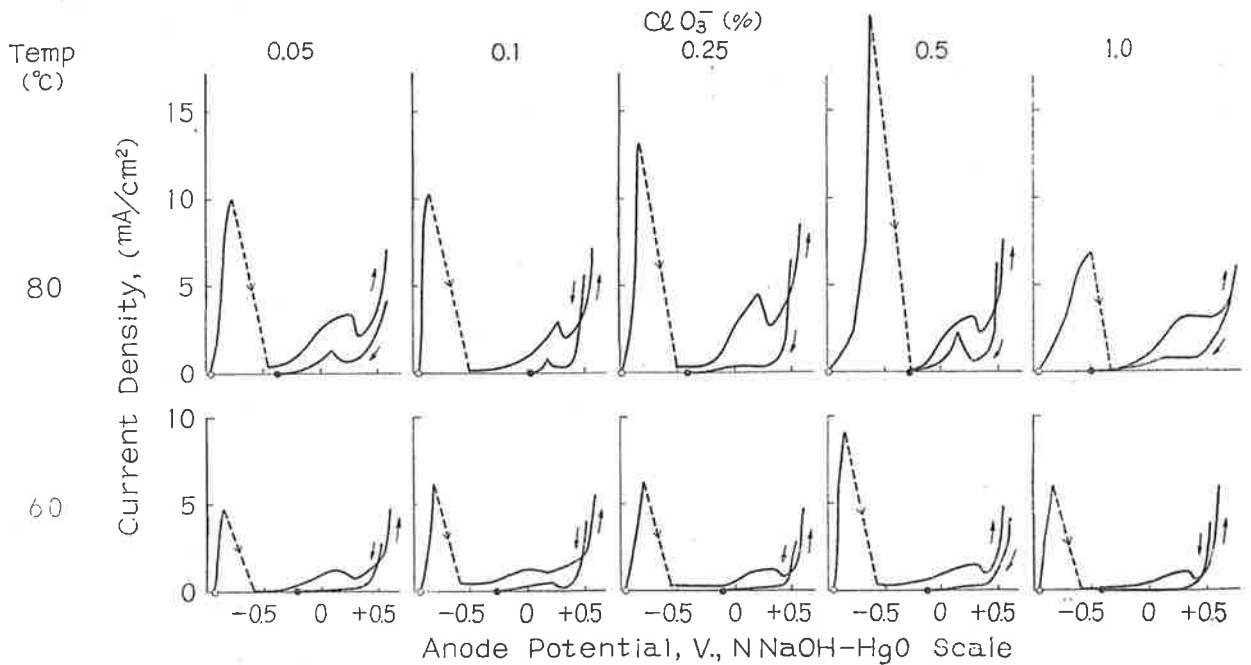


Fig. 5 Anodic polarization curves for mild steel in 45% NaOH dissolved 5g/l NaCl solutions containing varying amount of ClO_3^- ions at 60° and 80°C.

い。

実験Ⅲ ClO_3^- イオン存在による陽分極曲線の変化
カセイソーダ液は製造工程中に実験Ⅱで述べた NaCl 以外に ClO_3^- イオンが共存する。例えば隔膜カセイは ClO_3^- イオンが存在し、操業条件によりその含有量が変動する。

ClO_3^- イオン量の変化が分極性におよぼす影響を明らかにし、隔膜蒸発カンチエープに起る異常腐食現象を解明する目的で 45% NaOH 液に ClO_3^- イオンを種々の量添加し分極曲線を測定した。図 4 および図 5 はその結果である。 ClO_3^- イオンが多くなるにつれて活性における電流は次第に大きくなり、0.25% ClO_3^- イオンのとき最大となる。一方 NaCl が 5g/l 共存すると 0.5% ClO_3^- イオンで最高を示し興味ある結果を得た。 ClO_3^- イオンがより多くなると分極が著しくなり逆に電流は低下する。以上の実験事実から考え、定性的にはあるが蒸発カンチエープの異常腐食は ClO_3^- イオンの多少が大きな因子であることが推定される。

4. むすび

濃厚カセイソーダ液中の軟鋼の陽分極性および NaCl, ClO_3^- イオン添加の影響を調べ次の如き結果を得た。

(1) 温度が高く、液濃度がますますほど臨界電流密度が大となり、また不働態化中に流れる電流も次第に増加する。

(2) 80°C の高温では陰イオン放電電位より低い電位から $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{\text{VI}} + 6e$ なる陽極的溶解による電流が急増する。

(3) NaCl 添加量が多くなるほど不働態化し難くなる。

(4) ClO_3^- イオン 0.25% また NaCl が共存するときは 0.5% で臨界電流密度は最高となり、 ClO_3^- イオンがより多い 1.0% の存在では逆に陽分極のため低下する。

終りにのぞみ種々教授をいただいた高木分析室長並びに技術 2 課原田謹次氏に深く感謝の意を表す。