

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3報) 鉄鋼の浸セキ試験

崎 山 和 孝
藤 本 正 美
藤 井 龍

Corrosion Resistibility of Stainless Steel in NaOH Solution [3]

Immersion Test of Mild Steel and Cast Iron

Kazutaka Sakiyama

Masami Fujimoto

Toru Fujii

The following results were obtained through a series of immersion tests of steel and iron in NaOH solutions.

1. At the initial stage the electro-chemical reaction, and in a longer period, pure chemical reaction controls the rate of corrosion.
2. The differences of corrosion behaviours between mild steel and cast iron at initial stage are caused by difficulty or facility of transition from active state to $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$ or high potential.
3. The increase in the weight loss due to changes in the NaOH concentration can be attributed, it is believed, to an increase in the solubility of the film formed.

1. まえがき

軟鋼あるいは鑄鉄の濃厚カセイソーダ溶液中における陽極的挙動および Cl^- , ClO_3^- イオン添加による影響についてはすでに報告した。鉄のカセイ液中における陽極的挙動は四域に区別され各域の溶解機構はほぼ明白になし得た。今回は鉄鋼の浸セキ試験を行い腐食挙動を電気化学的研究より考察した結果について報告する。

2. 試料および実験法

- 試料 軟鋼および鑄鉄 (FC 19)
大きさ 40×15×3 mm
エメリー紙で研磨後アルコール次にエーテルにて洗浄しデシケーター中で十分乾燥を行って秤量し実験に供する。
- 液温 80°C
- 腐食液 45%, 40%, 35%, 30%, 25% NaOH

◦ 装置 腐食液が濃厚で高温なカセイソーダ溶液であるからガラス製容器の使用は適当でないので耐食性完全な KCl—F 製の容器を用いた。しかし強度的に不十分であるため熱伝導の良好な銅製容器中に挿入した。その概略を Fig. 1 に示す。

腐食液量は約350ccとし試片1cm² 当り20ccとした。

3. 実験結果

(1) 軟鋼

Fig. 2 は各種カセイ溶液中における軟鋼の腐食量と浸セキ時間の関係曲線である。腐食の初期においては次に凸の曲線で溶解が進行するが、7日を過ぎると時間の経過につれて直線的に増加する。この腐食度から算出した侵食度 (mm/year) と浸セキ日数は Fig. 3 に示す通りである。初めの大きな侵食度は7日迄に著しく低下し (濃度大なる程この傾向が強い)、それ以降は水平となり腐食の進行は定常な状態に変化する。浸セキ7日を前後として腐食機構が相違することがわ

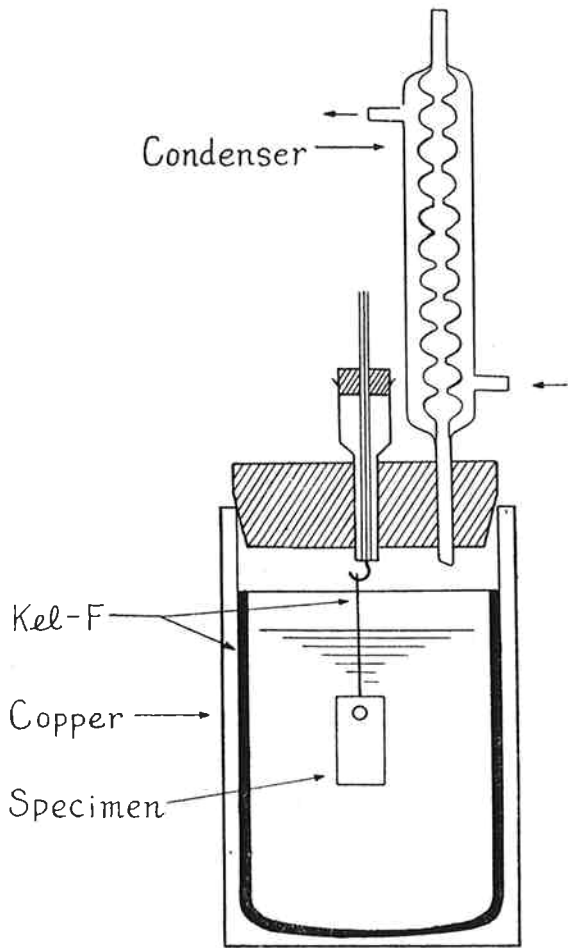


Fig. 1 Apparatus

かる。次に濃度によって腐食量がいかに変わるかを知る目的で腐食減量—NaOH(%) 曲線を求めると Fig. 4 のようになる。1~7日の短期間の浸セキでは明白でないが15日以上長期実験結果は30%から35%になると腐食量が急激に増加することを明示している。この事実は分極試験の結果から予想されていたことであり、またカセイ蒸発カンにその実例が見られ興味あることと思う。

(2) 鋳鉄

Fig. 5は鋳鉄の実験結果である。図から直ちにわかることは軟鋼の場合と相違して浸セキ初期における腐食減量が少く、かつ下に凸なる曲線で腐食が進行するというのである。Fig. 6は侵食度の時間的変化を示したものである。浸セキ7日以後は水平な直線で定常腐食を示すのは軟鋼と同様である。

次に浸セキ日数を一定にしたときのカセイ濃度と腐食減量の関係を示すとFig. 7の通りである。30%から35%へ濃度の変化が生じてても軟鋼に見られたような急

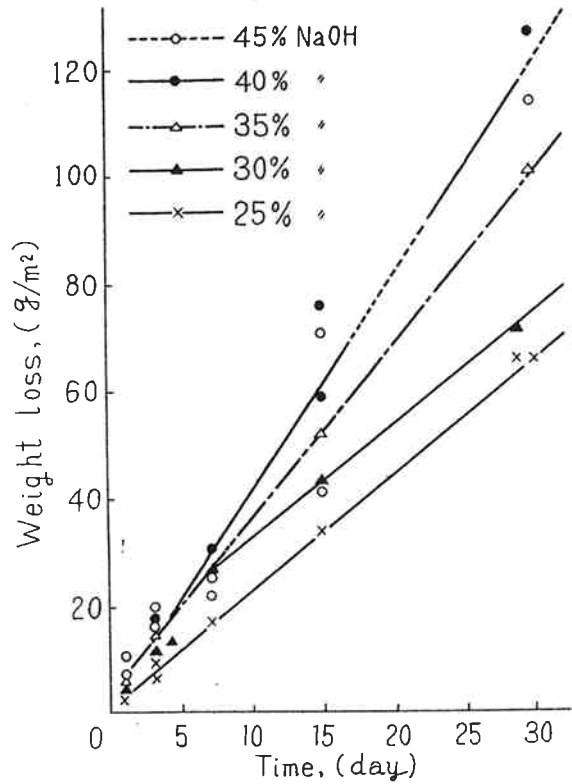


Fig. 2 Corrosion time-weight loss curves for mild steel in conc NaOH solutions at 80°C

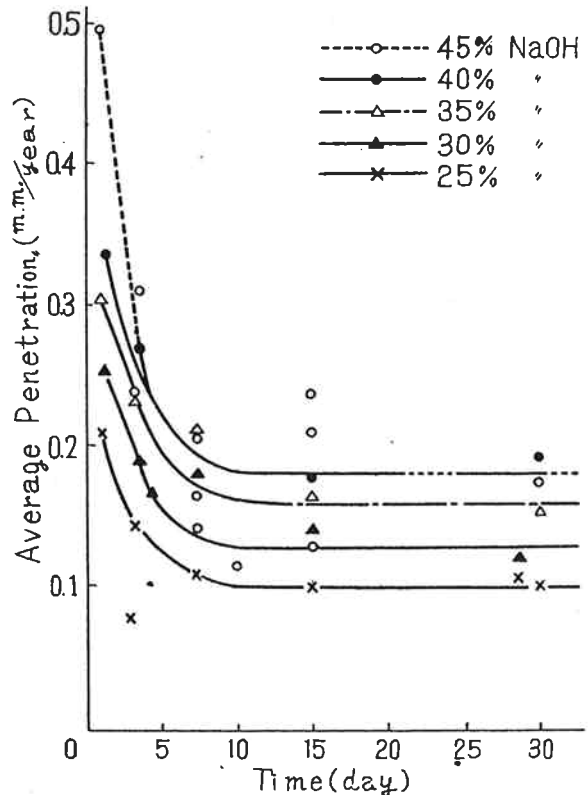


Fig. 3 Corrosion time-Average penetration curves for mild steel in conc. NaOH solutions at 80°C.

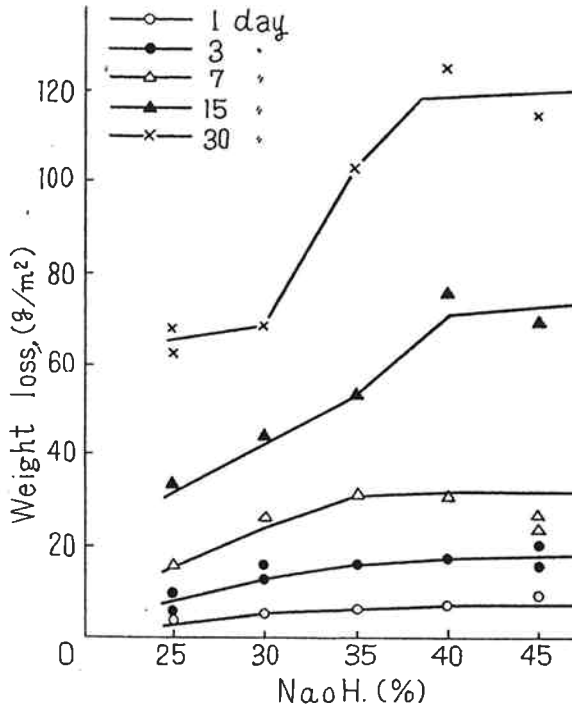


Fig. 4 Relation between weight loss-NaOH(%) for mild steel at 80°C.

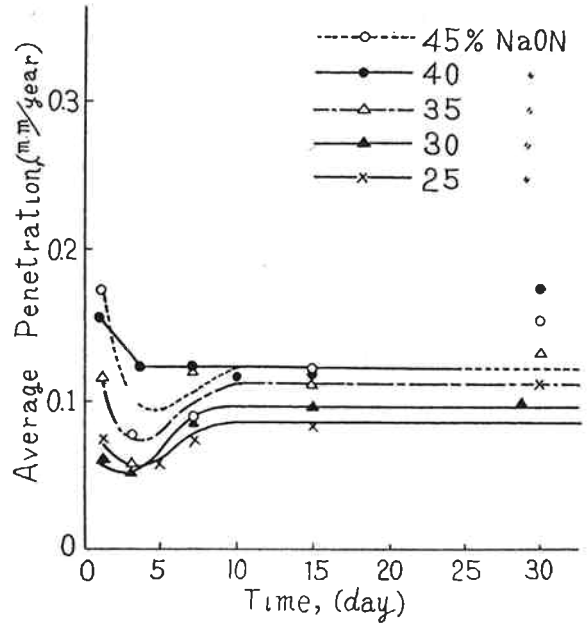


Fig. 6 Corrosion time-Average penetration curves for cast iron in conc. NaOH solutions at 80°C.

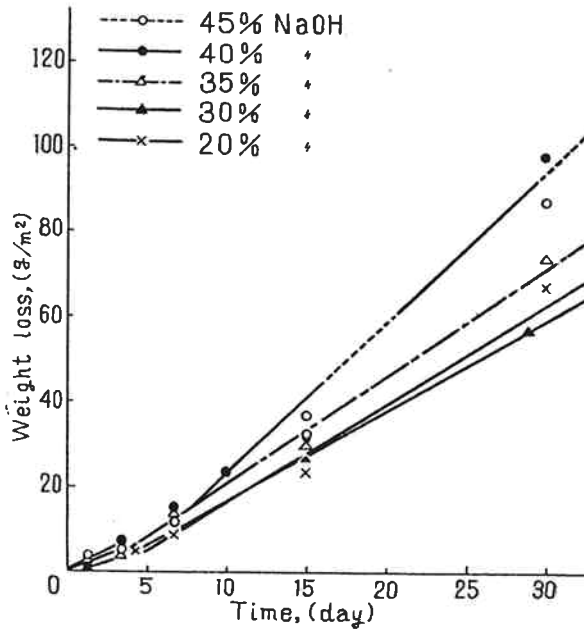


Fig. 5 Corrosion time-weight loss curves for cast iron in conc. NaOH solutions at 80°C.

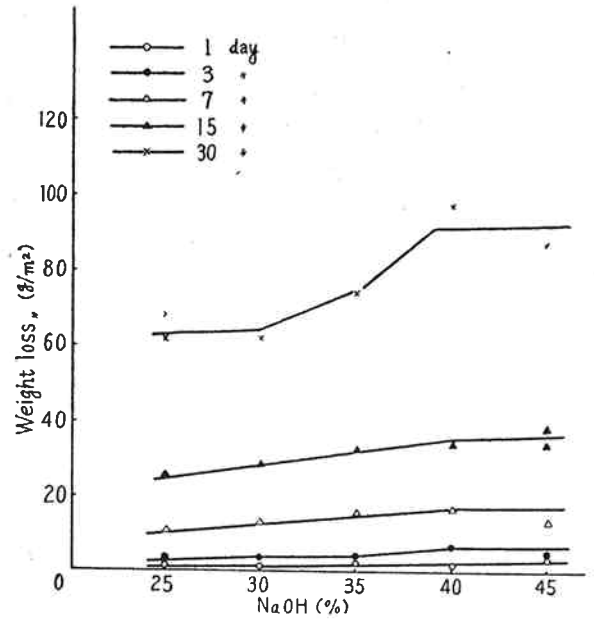


Fig. 7 Relation between weight loss-NaOH(%) for cast iron at 80°C

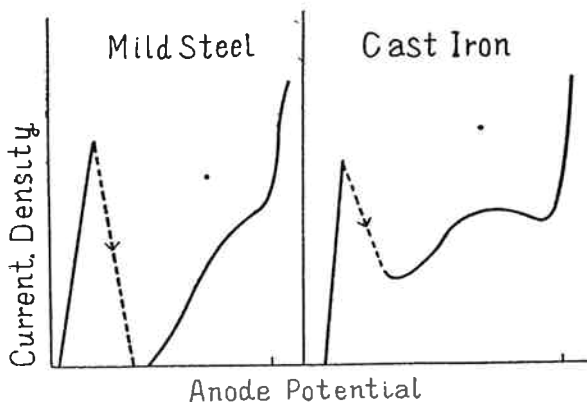


Fig. 8 Anodic polarization curves.

激な腐食量の増大はない。

4. 考 察

今まで述べた通り軟鋼ならびに鋳鉄はカセイ濃度あるいは腐食時間の長短によってその腐食挙動は非常に相違する。80°C、45% NaOH 中の陽分極曲線をまとめて示したのがFig. 8である。浸セキ初期における腐食速度は電気化学的溶解反応によって支配されることは明らかである。まず両者の初期における腐食(7日まで)の違いから述べる。

カセイ液中に浸セキされた軟鋼は局部電池の形成($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$, $\text{H}^+ + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$)によって電流が流れ腐食される、そして表面は腐食生成物で次第に被われそのため電流すなわち腐食量が低下する。しかし陽極的挙動からみて活性より高電位に移行する変化は起り難く、ある程度の時間を経て不働態化が行われ、高電位における溶解反応($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}$, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{6+} + 6\text{e}$)のために腐食が進行するようになる。一方鋳鉄は図に見られる通り、活性域から容易に Fe^{3+} イオン

の溶解曲線に飛躍するから腐食量が低減し、下に凸なる曲線をへて定常腐食状態に達する。このように浸セキ7日までの腐食に生ずる両者の挙動の違いは活性状態から高電位での溶解(直接酸化による溶解)に移る難易に基因するものと思われる。

次に7日以後腐食量がほぼ一定になり、定常状態になるのは金属の溶出によって表面に生成した被膜が液と作用してふたたび液中に溶解する純化学反応($\text{H} \cdot \text{FeO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na} \cdot \text{FeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)によって腐食速度が支配されるためであると解せられる。それゆえ鉄鋼のカセイ液中の腐食においては初めは電気化学的反應、長期になれば純化学反應が腐食の律速段階になる。

30%から35%にカセイ濃度が変わると軟鋼の腐食量が非常に増加する理由としては、表面の生成被膜の溶解度が急激に大になることが挙げられる。この事実はカセイ液中の不純物の Fe 含有量が濃度の僅かな増加によつて著しく増す原因がカセイ蒸発コンのコン体からではなく、加熱鋼管の溶解によることを明示している。

5. む す び

カセイ溶液中の鉄鋼の浸セキ試験を行い次のような結果を得た。

- (1) 初期(7日まで)においては電気化学的反應、長期では化学反應が腐食速度を支配する。
- (2) 初期における軟鋼と鋳鉄の腐食挙動の相違は活性状態から高電位の溶解に移行する難易に基因する。
- (3) カセイ濃度の変化は(30%→35%)によって腐食減量が著しく増加する理由は生成被膜の溶解度が急増するからであろう。