

# 塩素酸ソーダ-食塩混合溶液中における鉄鋼並びに不銹鋼の腐食および腐食抑制剤の効果について

崎 山 和 孝  
 藤 井 咲 美  
 藤 井 龍

## On Corrosion and the Effects of Inhibitors on Steel and Stainless Steel in NaClO<sub>3</sub>+NaCl Solution

Kazutaka Sakiyama  
 Sakumi Fujii  
 Toru Fujii

Studies on corrosion and the effects of inhibitors on steel and austenitic stainless steel in NaClO<sub>3</sub>+NaCl solution were made.

It was found that corrosion of steel was markedly reduced by an addition of caustic soda, but in place where the flow of the solution was storage or where solid deposits were present corrosion amounting to an average penetration degree of 0.02 mm/year occurred.

Austenitic stainless steel is subjects to pittings, but it was also found that it could be inhibited to a great extent by an addition of caustic soda. Stress corrosion cracking could also be prevented by the similar addition.

The above findings conclusively show that in the use of either steel or stainless steel for evaporator material it is advisable to have an addition of caustic soda which the best corrosion prevention measure.

### 1. ま え が き

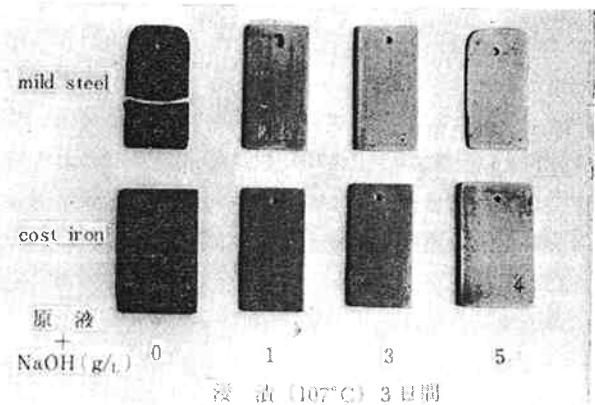
塩素酸ソーダ製造における難点は酸化性の塩素酸ソーダに食塩が共存するため装置の腐食が著しいことである。特に蒸発工程では液の温度が高くなるので材料は最もはげしく侵される。しかしこの蒸発工程は幸い閉回路であるので腐食抑制剤の使用が可能である。すでに塩素酸、溶塩液に苛性ソーダを添加してpHを増すと鉄の腐食は非常に抑制されることが知られているが、詳細な研究はまだ見られないので鉄鋼および不銹鋼について浸漬試験、陽極分極試験の測定を行い、さらに中間試験装置で実験を行って腐食抑制剤ならびに耐塩素酸ソーダ材質を検討したのでその結果を報告する。

溶液中で軟鋼の長時間(320日)常温浸漬試験結果を表1にまとめて示す。これによつて次のことが明らかになった。

- (i) 苛性ソーダ 5g/l 添加すると軟鋼の腐食は著しく抑制され、20g/l ではほとんど阻止される。
  - (ii) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の添加はほとんど効果がない。
  - (iii) 飽和食塩水溶液中では余り腐食されない。
- (2) 高温浸漬試験

軟 鋼 →

鑄 鉄 →



写 真 1

### 2. 実験結果ならびに考察

#### [1] 軟鋼および鑄鉄

##### (1) 常温静止浸漬試験

NaClO<sub>3</sub> 80g/l, NaCl 229g/l, pH=8.5 の

表 1 常温における軟鋼の浸漬腐食試験  $\text{NaClO}_3$ 80g/l,  $\text{NaCl}$ 229g/l

	試 験 液	試料重量 (g)	侵食度 (mm/year)	表 面 況 状
1	NaOH 無添加	15.3444	0.309	全面に発錆
2	同 上	28.8182	0.123	片面発錆, 孔食 他は黒色被膜
3	NaOH 添加 PH=11	9.3597	0.136	80%発錆 20%金属光沢
4	NaOH 5g/l 添加	21.4557	0.003	全面金属光沢 局部的発錆(多)
5	同 上 試料半分を液に浸漬	7.7122	0.066	液外: 発錆 液中: 金属光沢
6	NaOH 10g/l 添加	20.3283	0.002	全面金属光沢 局部的発錆(少)
7	NaOH 15g/l	20.6520	0.001	同 上
8	NaOH 20g/l	19.3987	0.001	同 上
9	同 上	20.1681	0.001	液中にコロイド状 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿
10	$\text{NaCO}_3$ 2.8g/l PH=10.8	19.1023	0.176	全面発錆
11	飽和食塩溶液	28.1602	0.007	30%発錆
12	カルゴン(ポリ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 1g/l PH8.5	16.6135	0.296	全面発錆

前項では常温で苛性ソーダ添加の影響を調べたが、ここではさらに高温で実験を行い温度の影響を比較した。実験に用いた溶液は表2に示す3種類であり、試

表 2

溶 液	$\text{Naace}$ (g/l)	$\text{NaClO}_3$ (g/l)	B.P.(°C)	s.g.
原 液	230	80	107	1.2
1号缶液	80	870	117	1.5
2号缶液	230	300	110	1.3

験温度はそれぞれの沸点とした。写真1は原液に苛性ソーダ1, 3, 5g/l 添加した時としない場合の72時間浸漬後の軟鋼および鋳鉄の表面状況である。原液中では鉄鋼ははげしく腐食され全表面は腐食生成物でおおわれるが、苛性ソーダを添加すると腐食は著しく阻止され3g/l 以上ではほとんど侵されなくなり実験終了後の試料表面は元の金属光沢を示す。1号罐および2号罐液においても同様に苛性ソーダ添加による防食効果が大きい。

以上から塩素酸ソーダ、食塩混合溶液に苛性ソーダ3g/l 以上添加すると100°C 以上の高温においても鉄鋼の腐食は著しく抑制されることがわかり、塩素酸ソーダ蒸発罐の装置材料に十分使用出来ることが明らかとなった。

### (3) 鉄鋼の陽極的挙動におよぼす添加剤の影響

2号罐液に加えた苛性ソーダ量によつて陽極分極性が変化する様子を 図1に示す。印加電圧を上昇すると、苛性ソーダの添加量が多くなるに従つて分極が著

しくなり陽極的溶解が起り難くなる。すなわち苛性ソーダ無添加の時は  $E_{11} = -0.2\text{V}$ , 15g/l 加えると  $+0.2\text{V}$ , 50g/l では  $+0.5 \sim 0.7\text{V}$  と次第に高電位になつて始めて電流の上昇が認められる。故に苛性ソーダ添加量が多いほど鉄鋼の腐食は抑制される。

次に種々の添加剤を10g/l 加えた液中における鉄鋼の陽極分極曲線を 図2にまとめて示す。図の最下段のカルゴンはリン酸系の腐食抑制剤である。これからもわかるとおり苛性ソーダよりすぐれた防食効果を有する添加剤は見出し得ない。

### (4) 苛性ソーダ添加による鉄鋼の防食機構について

塩素酸ソーダ、食塩混合溶液に苛性ソーダを添加すると鉄鋼の腐食は著しく抑制され侵されなくなる。その理由は  $\text{OH}^-$  イオンが増加するため酸素放電々位が低下し、塩素の放電々位より低い電位において酸素の吸着を生ずる、従つて塩素の混入しない完全な酸素吸着層を金属表面に形成して塩素の作用を受けなくなるからである。

### (5) 中間実験装置における鋼管の腐食試験

塩素ソーダの製法には種々の方法があるが、化学法、電解法、苛性法、の三方法がよく知られている、図3に示す中間試験装置の加熱缶において普通鋼の腐食試験を行い、図4に示すごとき溶出  $\text{Fe}$  量と腐食時間の関係を得た、ここに用いた腐食液は化学法によつて作つた下記組成の溶液である、すなわち

$\text{NaClO}_3$  300~400g/l

NaCl 170~190g/l

NaOH 5~20g/l

なお図の上部に塩素酸ソーダと苛性ソーダの時間に

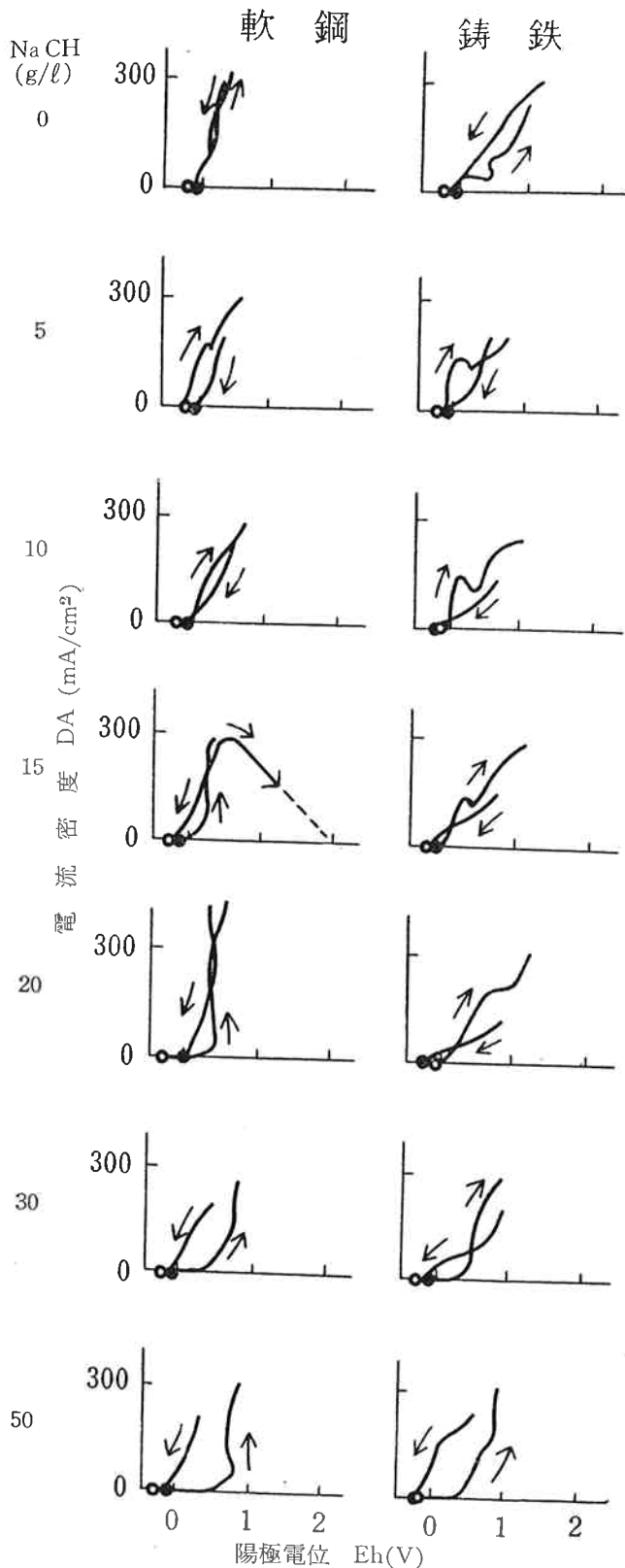


図.1 NaClO<sub>3</sub> 300g/l+NaCl230g/l 中における軟鋼及び鑄鉄の陽極的挙動に及ぼすNaOH 添加の影響

よる濃度変化を付記した。操作は昼間6時間だけ運転を行い、夜間に液を注入して運休する方法を採った。分析から求めた溶出 Fe 量を5日間の平均値として示したのが表3である。なおこの値には塩酸による洗管

表 3

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/6hr)	侵食度 (mm/Y.)	備考
1	295	0.023	
2	302	0.023	
3	318	0.025	
4	130	0.010	
5	144	0.011	
6	42	0.003	固形塩析出なし

の際の Fe 溶出量も含まれている。但し侵食度は運転時間から算出した。実験終了後の鋼管内面は灰色を呈し、かつ液中にはこの剥離物と思われる黒褐色の微粒子が浮遊している。鉄の溶出を抑制するに十分な苛性ソーダが存在し、しかも液の温度は60Cで比較的低温にもかかわらず、かように侵食度 0.02mm/year という全く予期しないはげしい腐食を起した理由としては主として次のような事柄が挙げられる。

(i) 表面状況の相違

前の浸漬試験の場合の試料は十分研磨されスケールもほとんど除去されて平滑であるが、本実験の場合の鋼管表面は凹凸があり局部電池の構成が容易である。

(ii) 流速の影響

金属表面をおおつて腐食を防止する腐食生成物は密着性が十分でないから管内の早い液の流動によつて、それに析出塩食による磨耗も加わり被膜が剥離される。従つて新しい金属の活性面が現われるので溶解が再び始まる。

(iii) ポンプにおける腐食

本実験装置は強制循環方式であるため、循環ポンプを使用する。従つてポンプのはげしい腐食が加わる。

(2) 不銹鋼

浸漬試験では苛性ソーダを添加すれば十分使用に耐えるが、液の流速等があると満足すべき耐食性は得られない。生じた鉄錆は大部分析出塩中に移つて除かれるのであるが、一部は塩素酸塩析出工程に入つて製品を汚染するから口過工程が必要となつて装置が複雑となる。故に耐食性の良好な不銹鋼を使用することが考えられるのでオーステナイト不銹鋼について種々の実験を行つた。

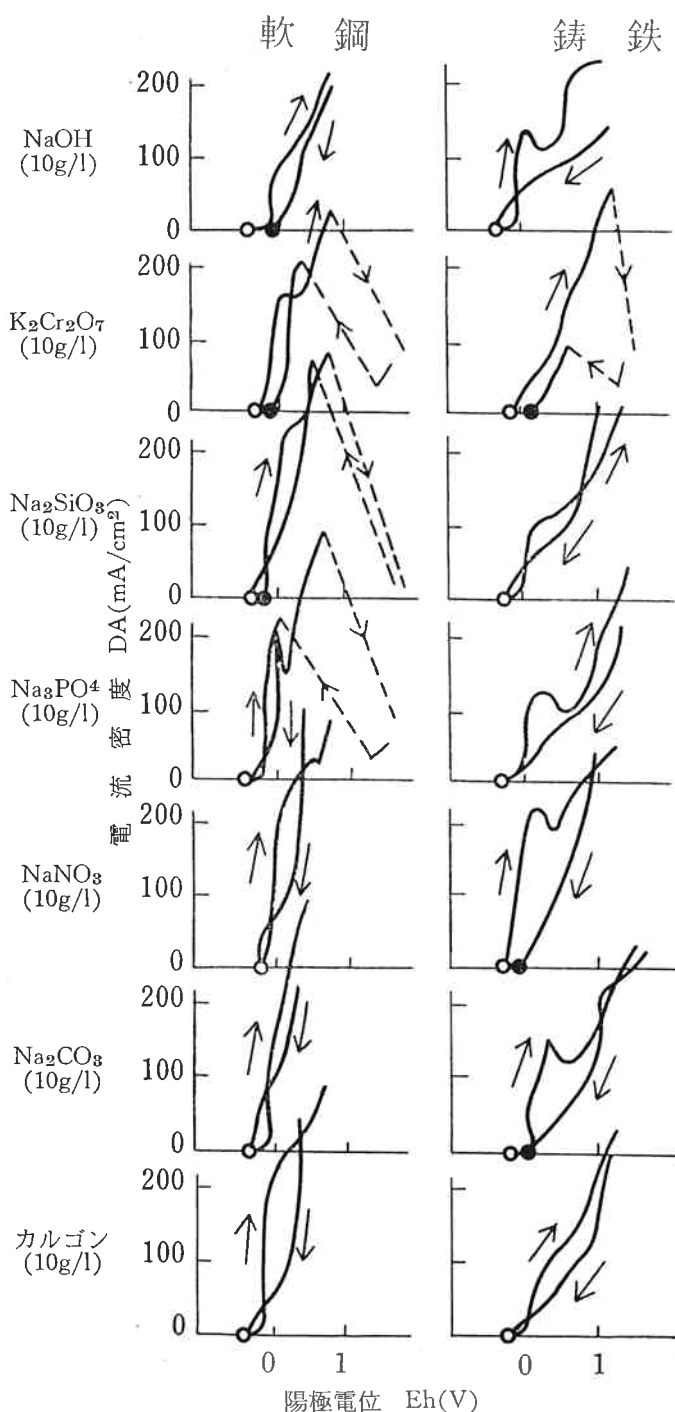


図 2 軟鋼及び鑄鉄の陽極的挙動に及ぼす腐食抑制剤の影響

(1) 不銹鋼の塩素酸ソーダ溶液中における陽極的挙動におよぼす添加剤の影響

図 5 は苛性ソーダの添加量を変えた 2 号缶液中におけるオーステナイト実用不銹鋼 3 種についての陽極分極曲線をまとめて示したものである。印加電圧を上昇すると SuS 27 では添加量が少ない場合 (5 g/l),  $E_h = +0.2$  V 以上になると陽極的に溶解し始め、 $100 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度から不動態化する。10g/l 以上に多くなると不動態は非常に安定になる。SuS 27 級の不銹鋼よりも Mo を加えた、また炭素量が少ない SuS 32 および SuS 33 級の不銹鋼になるとさらに耐食性が増すことが認められる。この実験から苛性ソーダの添加量が多くなるほど不銹鋼の耐食性は増加することが明らかとなった。

次に種々の添加剤を 10g/l 加えた 2 号缶液中で不銹鋼の陽極分極曲線を求めた結果を図 6 に示す。これによると  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  および  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  を添加しても耐食性には効果がないことがわかる。

(2) 塩素酸ソーダ、食塩混合溶液中における不銹鋼の浸漬試験

液組成  $\text{NaClO}_3$  80g/l  
 $\text{NaCl}$  230g/l  
 PH = 8.2  
 腐食時間 178日  
 温度 50~55°C

上記条件の下に実用不銹鋼の浸漬試験を行った結果を表 4 に示す。なお表中の腐食 Fe 量は液の分析から求めた。腐食は局部的なものである。

(3) 18-8 不銹鋼の点食ならびに応力腐食について

(i) 点食

18-8 オーステナイト不銹鋼は  $\text{Cl}^-$  イオンが存在すると点食を起しやすく 90°C, 4%NaCl 中では pH = 7 付近で点食数および深さが極大

表 4 不銹鋼の浸漬試験

試料	組成	重量 (g)	腐食 Fe 量 (mg)	外観
SuS-32	0.07C-18G-12Ni- 2 Mo	18.6484	0.6	点食
SuS-33	0.03C-18G-13Ni- 2 Mo	11.4524	0.8	同上
NAS-144M	18G-14Ni- 4 Mo	23.5744	1.1	金属光沢
NAS-175	18Gr-18Ni- 2 Mo- 2 Cu	13.3448	0.5	〃
NAS-305	20Gr-28Ni- 2 Mo- 3 Cu	32.7949	0.7	〃

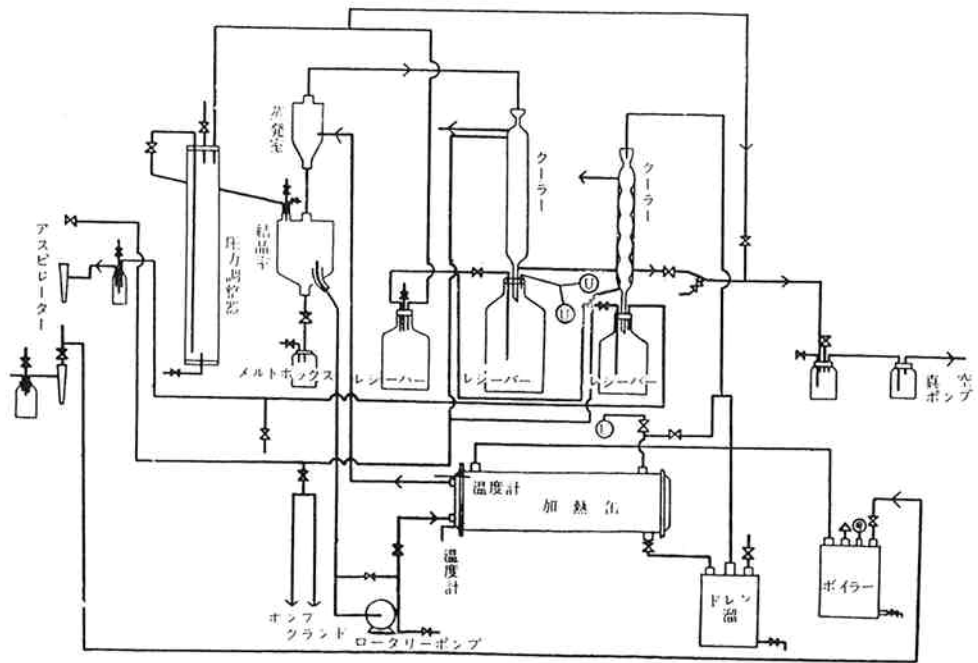


図 3 蒸発缶実験装置

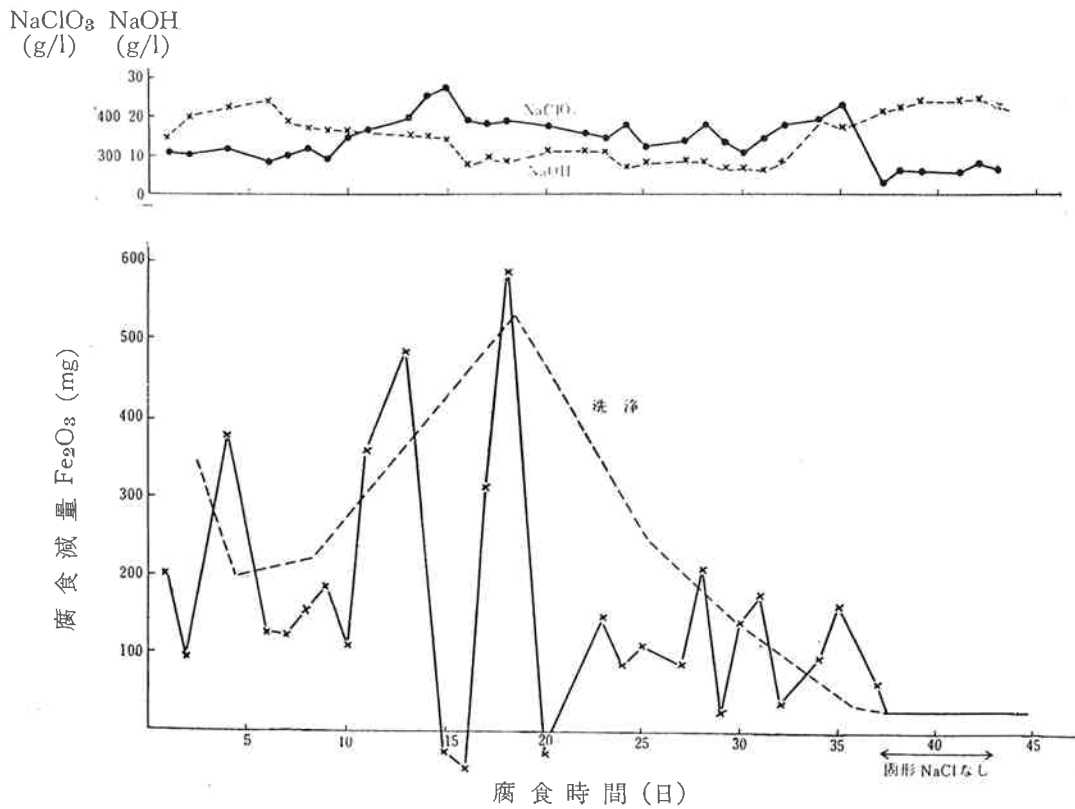


図 4 腐食減量-腐食時間関係曲線

表 5

試料	化学組成							
	C	si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
NAS-8 U	0.06	0.55	0.99	0.030	0.011	9.31	18.78	—
MAS-84S	0.07	0.55	1.97	0.029	0.012	11.99	17.27	2.50
MAS-84M	0.06	0.65	1.46	0.014	0.024	14.00	18.50	3.25

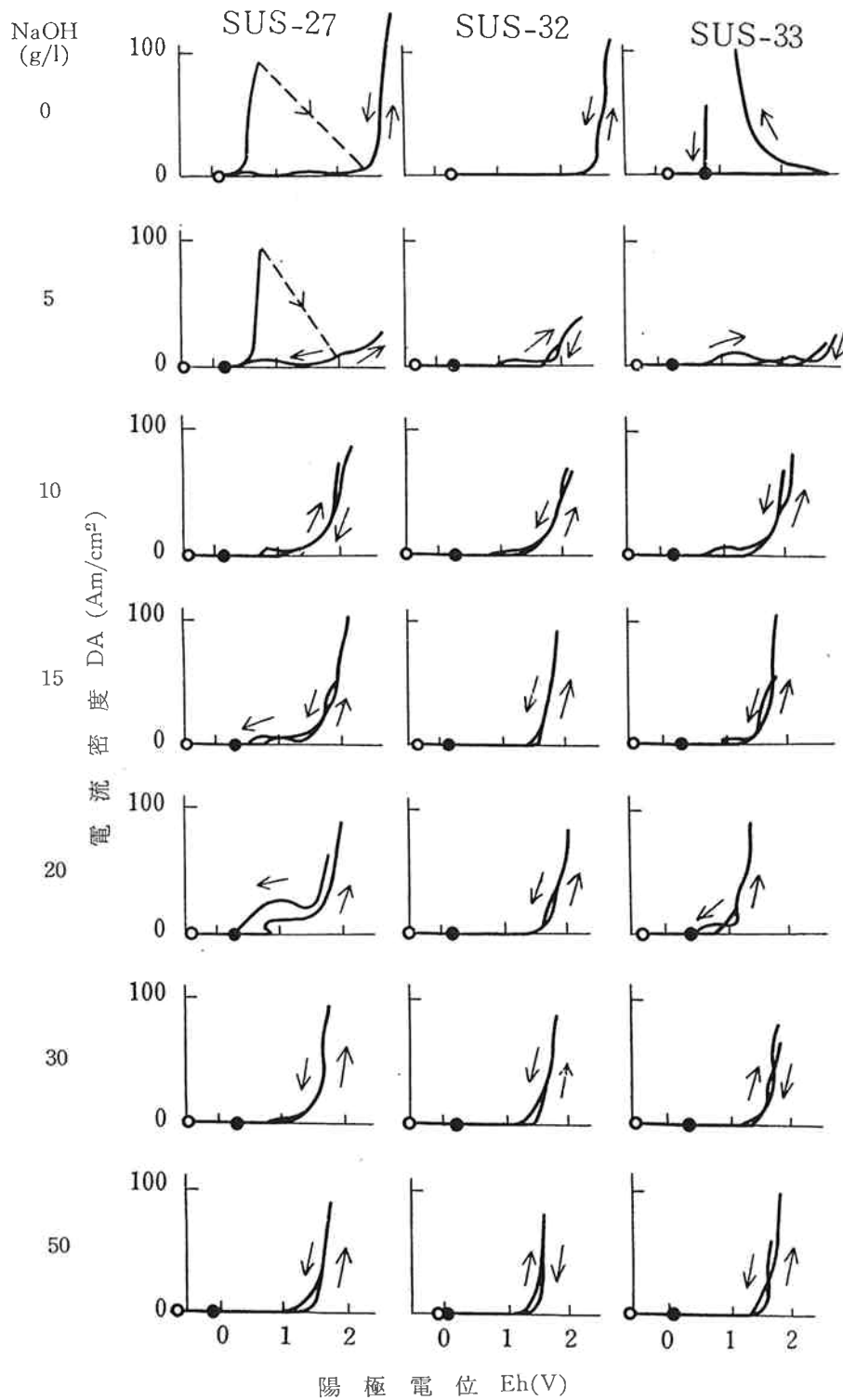


図 5  $\text{NaClO}_3$  300g/l +  $\text{NaCl}$  230g/l 液中における不銹鋼の陽極的挙動に及ぼす苛性ソーダ添加の影響

である。pH=11 のアルカリ性溶液になるとその数ならびに深さは急激に減少することが報告<sup>2)</sup> されている。そこで表 5 に示すとき組成のオーステナイト不銹鋼について pH=11 に調整した 2 号缶液で腐食実験を行った。その結果は表 6 のとおりである。また熱処理の影響を知る目的で 650°C で 2 時間焼鈍して冷

した試料についても実験を行った。これからわかることは焼入試料と敏感処理試料の点食数にはほとんど差が認められない。

#### (ii) 応力腐食

18-8 不銹鋼によく問題となるのは塩化物溶液（特に  $\text{MgCl}_2$  溶液中では顕著である）中で急に割れを生

塩素酸ソーダ-食塩混合溶液中における鉄鋼並びに不銹鋼の腐食および腐食抑制剤の効果について

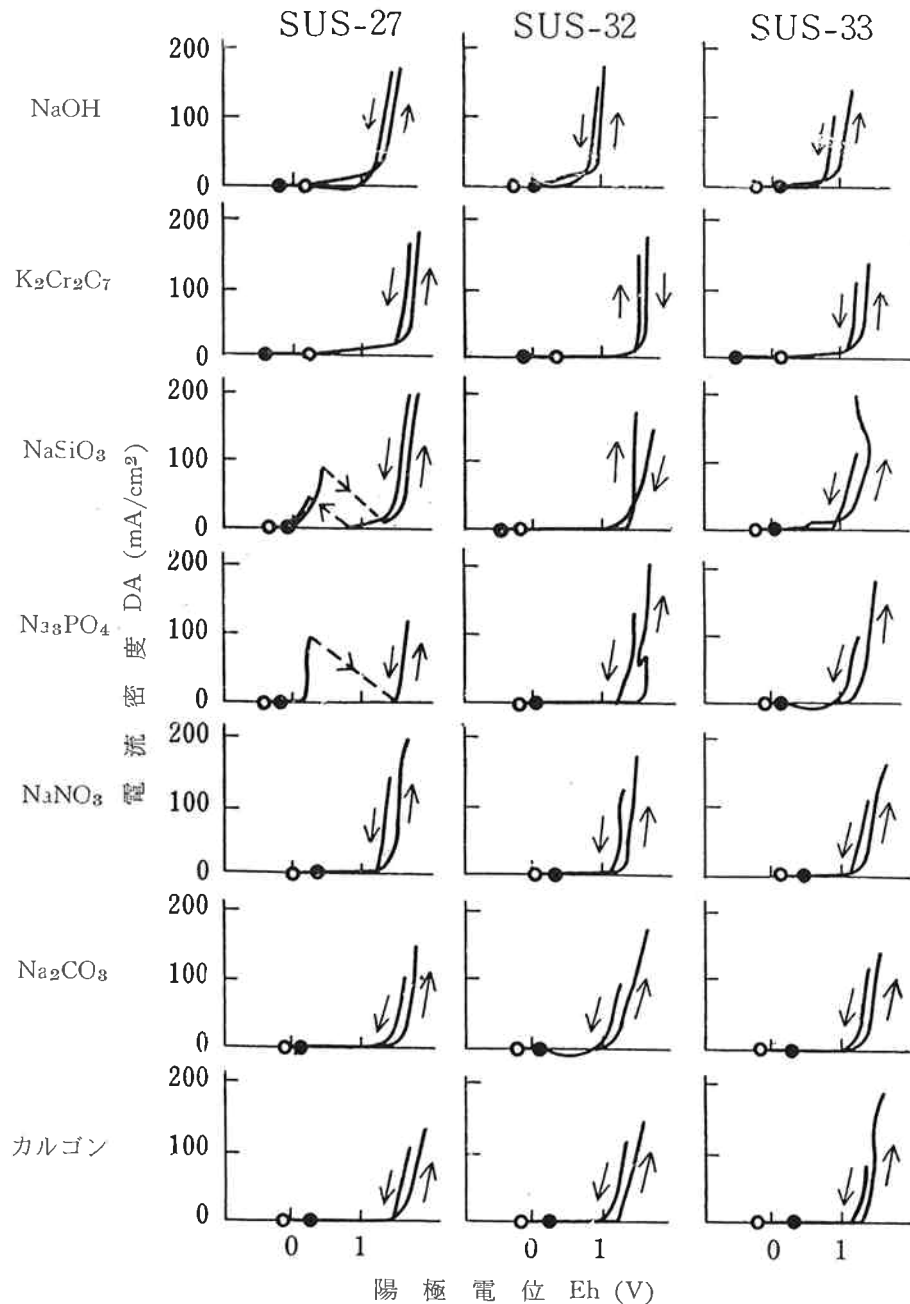


図 6 NaClO<sub>3</sub> 300g/l+NaCl230 g/l 中における不銹鋼の陽極の挙動に及ぼす腐食抑制剤の影響

表 6 NaClO<sub>3</sub> 300g/l PH=11  
NaCl 230 " 109°C

試料	熱処理	腐食減量 (g/m <sup>2</sup> /192hr)	点食数/cm <sup>2</sup>	表面外観
NAS-8U	1100°C 5分	0.2	3.3	やや曇る
	水焼入	1.0	2.9	〃
	650°C 2時間 空冷	0.0 0.5	2.2 2.4	〃 〃
NAS-84S	1100°C 5分	0.1	0.8	〃
	水焼入	0.1	1.0	〃
	650°C 2時間 空冷	0.2 +0.6	1.1 0.3	〃 〃
NAS-84M	1100°C 5分	0.5	2.4	〃
	水焼入	0.0	3.6	〃
	650°C 2時間 空冷	0.0 0.3	1.3 0.0	〃 〃

じて危険を招く応力腐食<sup>3)</sup>である。塩化物溶液による不銹鋼の応力腐食割れは粒内性が多く、残留応力だけでなく塩化物の局部的な濃縮、温度の上昇が影響をおよぼし、また中性付近に起りやすいこと等が知られている。そして応力腐食防止法としては不銹鋼のNi量を高めるか或は逆にNi量を少くしてフェライト相が混在する組織にすると有効であることが知られている。また苛性ソーダを加えてpH=10,8~11以上ではほとんど発生しなくなることも報告<sup>4)</sup>されている。そこで15×20×2%寸法の18-8不銹鋼に180°の曲げを施して同種の不銹鋼の針金でおさえた試料について(i)と同じ2号缶液(pH=11)中で実験を行った。その結果を表7に示す。Cl<sup>-</sup>イオンの含まれている塩素酸ソーダ溶液中に苛性ソーダを添加すれば応力腐食割れは発生しない。

表7 応力腐食試験(96時間)

試料	熱処理	応力腐食割れの有無
NAS-8U	1100° 5分 水焼入 650° 2時間 空冷	無 〃
NAS-84S	1100° 5分 水焼入 650° 2時間 空冷	〃 〃
NAS-84M	1100° 5分 水焼入 650° 2時間 空冷	〃 〃

### 3. むすび

塩素酸ソーダ食塩混合溶液中で鉄鋼ならびにオーステナイト不銹鋼の腐食および腐食抑制剤の効果を調べ

て次の結果を得た。

すなわち、鉄鋼の腐食は苛性ソーダ添加によって非常に減少するが液の流動のはげしい場所、固形析出物が存在する場合には侵され、0.02mm/yearの侵食度を示す。しかし塩素酸ソーダ蒸発缶材料として使用するには十分な耐食性であり、もし高純度の製品が要求される場合には口過再結晶の工程を付加すればよい。

オーステナイト不銹鋼は点食によつて侵されるが苛性ソーダを加えることによつて著しく抑制され、また応力腐食割れも発生しなくなる。

以上の結果から塩素酸ソーダ蒸発缶材料として鉄鋼あるいは不銹鋼のいずれを使用するにしても必ず苛性ソーダを腐食抑制剤として添加する必要がある、そうすることが最良の防食であると結論できる。

終りに臨み本実験に御協力を賜つた日本冶金(株)にたいして深甚なる謝意を表する。

### 文 献

- 1) Chem. Abst., 31 (1937), 5113.
- 2) "Corrosion Handbook", edited by H. H. Uhlig, John Wiley and Sons: New York, p. 169 (1948).
- 3) 例えば H. R. Copson, C. F. Cheng: Corrosion, 13 (1957), 397.
- 4) U. R. Scharfstein, W. F. Brindley: Corrosion, 14 (1958), 588.