

多量の塩素イオンを含む弱アルカリ溶液中における 実用不銹鋼の陽極的挙動について*

崎 山 和 孝
森 中 清

On the Anodic Behaviour of the Commercial Stainless Steel in Dilute Alkaline Solutions Containing a Large Amount of Chloride Ion

Kazutaka Sakiyama
Kiyoshi Morinaka

The anodic behaviours of mild steel, cast iron and various stainless steels in the solutions containing ammonium chloride, sodium chloride, ammonia and carbonic acid gas have been examined.

A big gap was found between the laboratory and the practical tests as to the corrosion resistance of mild steel and stainless steels. We have concluded that iron and stainless steels corrode locally owing to the direct oxidation reaction, Cr (passivity) $\text{Cr}^{6+} + 6e$ or Fe (passivity) $\rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e$, and to the indirect reduction reaction, $\text{Cr}^{6+} + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} - 3\text{Cl}$ or $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cl}$, of a large amount of chloride ion in the dilute alkaline solutions.

1. ま え が き

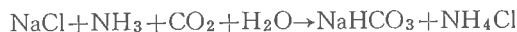
近年窒素肥料として硫化アンモンとともに塩化アンモンが重要視され、アンモニアソーダ工場において製造が行われている。その際の溶液は塩化アンモン、食塩、アンモニア等の混合溶液であって弱アルカリ性であるが塩素イオンが多量に含まれているため装置材料には局部腐食の発生が著しくその選定は非常に困難である。この種溶液に対して不銹鋼の使用の適否を知るにはその腐食挙動を明確にすることが必要と考えられるので、この溶液中における各種不銹鋼の陽極分極性を調べると同時に浸漬における、回転腐食試験等も行なって不銹鋼の腐食挙動について考察を行なった。

2. 試料および実験法

試料：軟鋼、普通鑄鉄 (FC19)、各種合金鑄鉄および実用不銹鋼数種を用いた。それ等の化学組成は Table 1 および Table 2 に示してある。

温度：現場条件を考慮して 30°、40° および 50°C の三とおりにした。

試験液：腐食液は次の過程で作られる現場溶液を使用した。すなわち沈殿、口過などによって精製した飽和食塩水に NH_3 ガスを吹き込み、さらに炭酸化塔で CO_2 ガスを吹き込んで次式の反応によって固体の重曹と塩化アンモンを作る。



析出した NaHCO_3 を口過すれば塩化アンモンの水溶液になるはずであるが、この反応は 100% 進行しないから得られる溶液の組成はほぼ次のごとくなる。

すなわち

F- NH_3	20g/L
C- NH_3	60 "
P-NaCl	70 "
CO_2	44 "

PH=7.8~8.0

上記溶液に NH_3 をさらに吹き込み、液を冷却し、次に食塩を添加して溶解度の差を利用して塩化アンモンを沈殿析出させる。したがって NH_3 ガスを吹き込むため母液よりも F- NH_3 が多くなり組成は次のごとくなる。

* 1962年10月腐食防食討論会に発表

F-NH ₃	60g/L
C-NH ₃	60 //
P-NaCl	70 //
CO ₂	44 //

PH=9.0~9.2

実験に供した腐食液は上記両溶液であるが、以後前者を母液、後者を単に NH₃ 母液と略称する。

3. 実験結果

(1) 軟鋼および鋳鉄

白金、軟鋼および鋳鉄の母液並びに NH₃ 母液中における陽極分極曲線を示せばそれぞれ図1および図2のごとくである。図から明らかに白金陽極を用いると母液では $E_h = +1.0 \sim 1.3V$, NH₃ 母液中においては

約 +1.0V から陰イオンの放電によって電流が流れる。母液中の軟鋼、鋳鉄は 30°C では分極が著しく +0.2V 付近まで電流はわずかで活性は認められがたいが、40°C 以上の液中では活性が現われ高温になるほど大になる。一方 NH₃ 母液中では電圧上昇の場合には両者ともに分極によって活性が見られないが、電圧下降すると鋳鉄は、40°C 以上になれば活性化を生ずる。しかし軟鋼はやや高電位にとどまり活性化しないという相違が認められる。

以上のごとき軟鋼および鋳鉄の陽極分極性から予想される腐食挙動はおおよそ次のとおりである。(i)軟鋼は 40°C 以上の母液中では腐食されるが、50°C 以下の NH₃ 母液には非常に耐食性があり、侵されない。(ii)鋳鉄は母液、NH₃ 母液の温度が 40°C 以上で

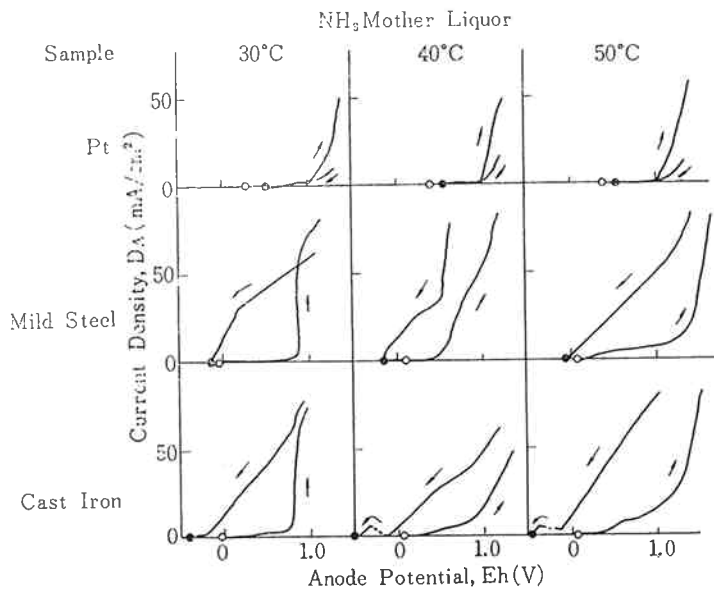


Fig. 2 Anodic polarization curves for Pt, mild steel and cast iron in NH₃ mother liquor at 30°, 40° and 50°C.

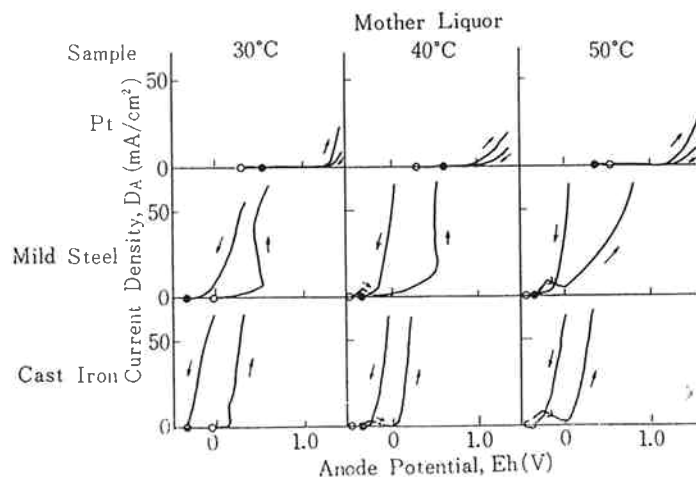


Fig. 1 Anodic polarization curves for Pt, mild steel and cast iron in mother liquor at 30°, 40° and 50°C.

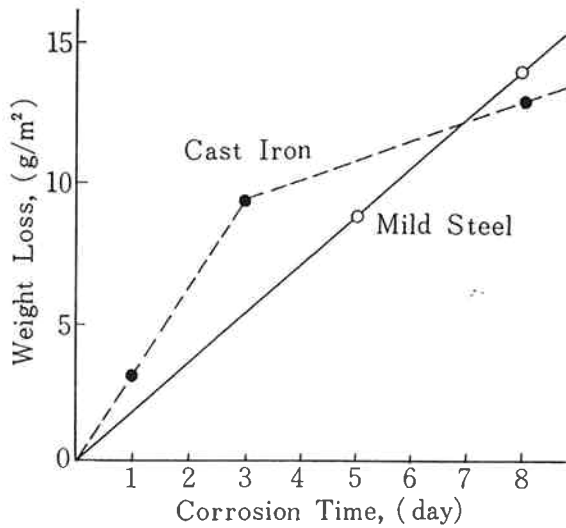


Fig. 3 Weight Variation with Time of Mild Steel and Cast Iron in NH₃ Mother Liquor at 50°C.

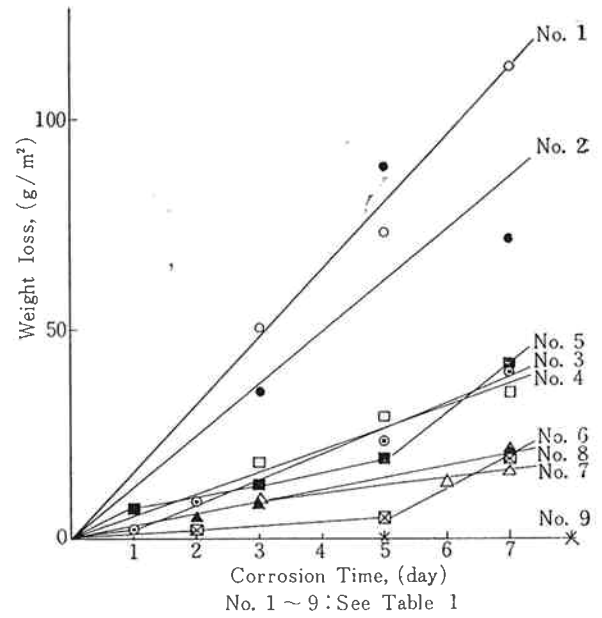


Fig. 4 Weight Variation with Time of Mild Steel and various Cast Irons in NH₃ Mother Liquor at 50°C.

あればいずれの溶液でも腐食される。

引きつづき浸漬試験を行なうことによってこれを確かめ得た。すなわち図3および図4は 50°C の母液並びに NH₃ 母液中における軟鋼と各種合金鑄鉄の腐食

量—時間曲線の関係を示したものである。この実験に用いた合金鑄鉄の組成は表1に示すとおりである。

Table 1

Sample	No.	Chemical Composition (%)									
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Al	Mo
Cast Iron	1										
FC23 Cast Iron	2										
Meehanite	3	3.23	2.97	0.44	0.085	—	0.83	—	—	—	—
Ductile	4	3.45	1.79	0.20	0.074	0.015	—	—	—	—	—
Niresist (1)	5	3.10	1.64	1.16	0.067	0.031	—	3.59	14.5	—	—
Niresist Containing Cu	6	2.95	1.63	1.10	0.065	0.019	4.82	3.55	14.5	—	—
5% AL Cast Iron	7	2.86	1.91	0.29	0.081	0.008	—	—	—	5.81	—
Niresist (2)	8	2.80	2.30	1.00	0.20	0.10	4.00	3.00	14.00	—	—
Mild Steel	9										

Table 2

Sample	Chemical Composition (%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Al	Mo
13 Cr	0.05	0.46	0.56	0.032	0.005	—	12.35	0.51	0.21	—
18 Cr	0.05	0.29	0.44	—	—	—	17.48	—	—	—
NTK- 304	0.08	0.54	1.10	0.039	0.0012	—	18.32	8.62	—	—
NTK- 304L	0.03	0.49	1.49	—	—	—	18.34	11.08	—	—
NTK- 316	0.07	0.60	1.51	0.029	0.014	—	17.60	11.04	—	2.10
NTK- 316L	0.03	0.70	1.56	—	—	—	17.68	13.84	—	2.30
NTK- 22A	0.04	0.85	1.56	—	—	1.59	19.78	22.11	—	2.02
NTK- M7	0.038	0.90	1.46	0.821	0.018	—	10.69	16.55	—	6.99

これによって鉄は母液， NH_3 母液いずれにも侵されるが軟鋼は NH_3 母液中で腐食されないで母液には侵されることがわかる。この事実はまったく陽極分極曲線から予想されたことであり，陽極分極曲線を求めることによって金属あるいは合金の耐食性の判定が可能であることを確かめることができた。

(2) クロム系不銹鋼

表2に示す組成の 13Cr および 18Cr 実用不銹鋼（いずれも日本ステンレス会社製）の母液および NH_3 母液中における陽極的挙動を示したのが図5である。これによると 13Cr, 18Cr 不銹鋼はともにかかる溶液中では活性が現われなく，また印加電圧を取り除いたときも活性化しないから耐食性はすぐれていることがわかる。浸漬試験の結果は全然侵されない。不働性の安定度は母液よりも NH_3 母液中における方が大きいように思われる。

(3) 18-8 オーステナイト不銹鋼

18-8 オーステナイト不銹鋼の母液および NH_3 母液中における陽極的挙動をそれぞれ図6および図7に示す。試料の化学組成は表2に示す。活性が現われなから耐食性が良好であること，不働性の安定度は炭素含有量が少なくなるほど，また Mo を添加した鋼種ほど耐食性が大であることなどがわかる。浸漬および回転腐食試験を行なったが全く腐食されない。

(4) 特殊不銹鋼

図8は表2に示した NTK-22A および NTK-M7 の陽極分極曲線をまとめて示したものである。両者とも活性が現われないから耐食的である。浸漬試験によってもまったく侵されない。

4. 考 察

以上から明らかなように実験的浸漬，回転腐食試験では不銹鋼はアンモニアソーダ法の母液および NH_3 母液にたいしてすぐれた耐食性を示す。しかしながら実際の装置材料として使用すると腐食がはげしくドライヤー，クーラーなどの特定の場所以外は余り使用されていないのが現状であって実験室的試験結果に相違

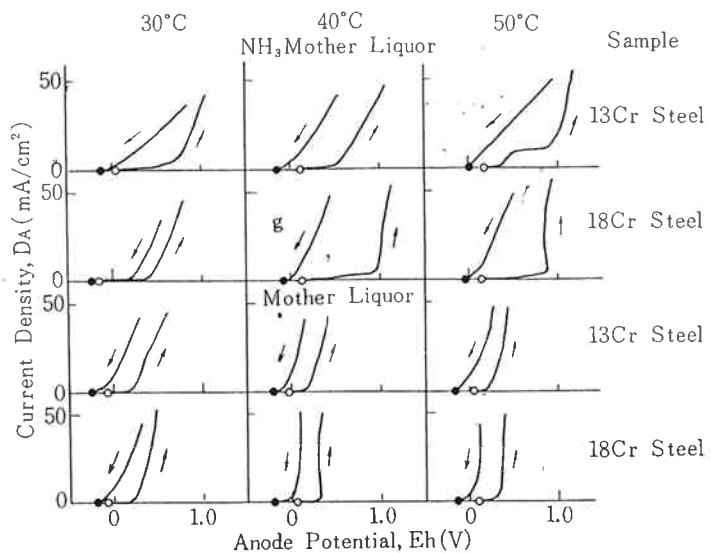


Fig. 5 Anodic polarization curves for 13Cr and 18Cr steels in NH_3 mother liquor and mother liquor at 30°, 40° and 50°C.

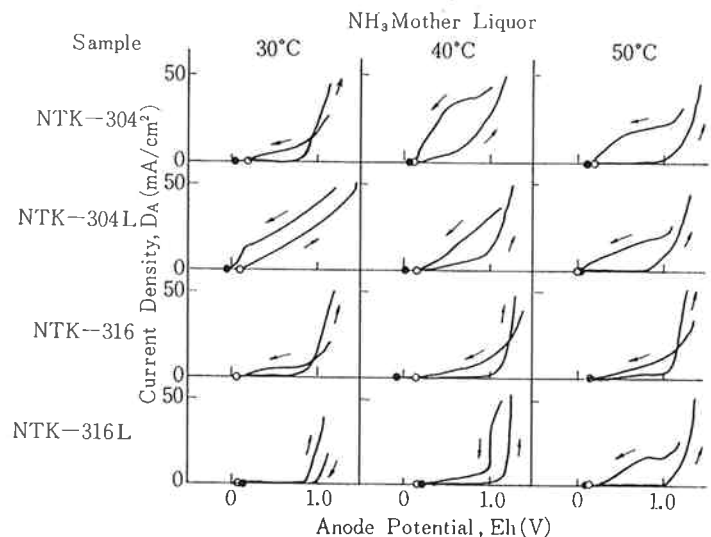


Fig. 6 Anodic polarization curves for 18-8 austenitic stainless steels in mother liquor at 30°, 40° and 50°C.

する。これは実際装置の腐食条件を実験室では十分に再現できないためであると思われる。すなわち複雑な構造をなし，操業も単純でない実装置では液の温度，酸素濃度，腐食液の流速あるいは材料のヒズミや応力の局所的な差などを生じ，そのため局部電池が構成せられるであろう。電位差を生ずれば陽極となった部分は接する液が $\text{pH} = 8 \sim 9$ の弱アルカリ性であるから Cl^- イオンの酸化力は酸素の酸化力より大きくかつ多量の Cl^- イオンが存在するので放電析出する塩素量が多いから陽極的酸化作用が少し加われれば溶解

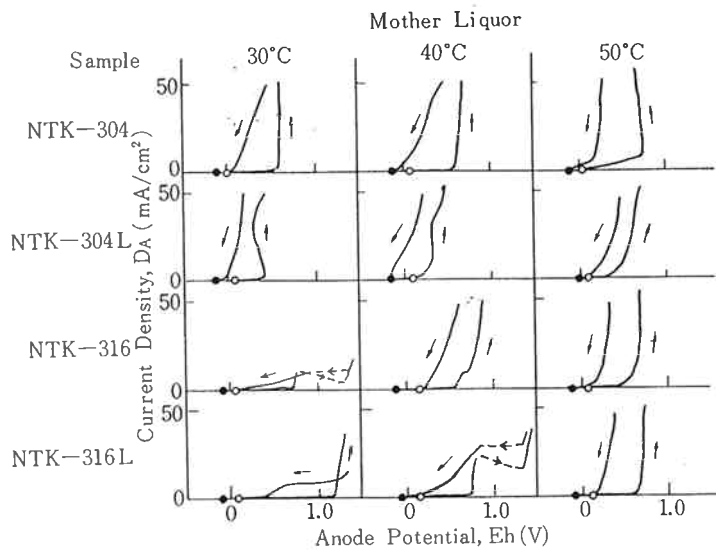


Fig. 7 Anodic Polarization curves for 18-8 austenitic stainless steels in NH_3 mother liquor at 30°, 40° and 50°C.

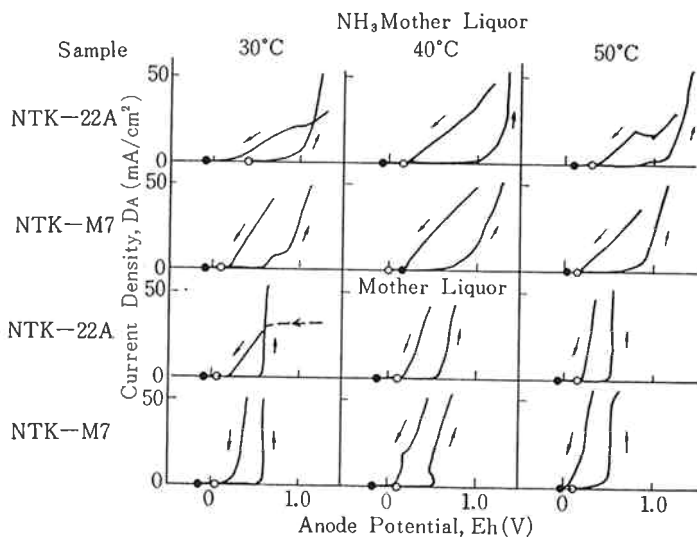


Fig. 8 Anodic polarization curves for NTK- 22A and NTK- M7 in NH_3 mother Liquor and mother liquor at 30°, 40° and 50°C.

し、固定化して不銹鋼の局部腐食が進行するものと思われる。したがってアンモニアソーダ法関係の装置材料には SuS27 級のオーステナイト不銹鋼は用いられない。用いるとすればオキシモリブテングロライドを生成するため局部腐食を防止するといわれている耐塩素性の SuS 32 級の不銹鋼、あるいは Mo をさらに多量に含有した不銹鋼たとえば NTK-M5 (18Cr-16Ni-5Mo-Fe 合金) などが適した材料であり、実地試験を行なって確かめている。

5. まとめ

塩化アンモン、食塩、アンモニアおよび炭酸ガスの混合溶液中で軟鋼、鋳鉄、および各種不銹鋼の陽極的挙動を調べるとともに浸漬、回転腐食試験を行い次の結果を得た。軟鋼、鋳鉄および不銹鋼の試験結果から陽極分極曲線を求めることによって耐食性の判定が可能であることを認めた。軟鋼および不銹鋼の耐食性は実験室的試験と実際装置とでは著しい差異がある。複雑な実装置では温度、酸素濃度などの局所的な差によって陽極部を生じやすく、液に含まれる多量の Cl^- イオンの直接酸化作用および間接還元作用によって局所的な溶解をうけ鉄および不銹鋼が侵される。