

濃厚カセイソーダ水溶液中における各種金属材料の腐食におよぼす ClO_3^- イオンの影響*

藤 本 正 美
崎 山 和 孝

Effects of ClO_3^- Ion on the Corrosion of Various Metallic Materials in Concentrated Caustic Soda Solutions

On the Corrosion of the High Class Metals

Masami Fujimoto
Kazutaka Sakiyama

A series of electrochemical tests and immersion test on various metals were carried out to find the effects of ClO_3^- ion in about 47% caustic soda solutions containing varying amounts of NaClO_3 at 90°C. The results obtained were as follows. All the metals tested had a good corrosion resistance. The corrosion resistance of Nickel and Zirconium was, in particular, extremely high.

1. ま え が き

さきに著者らはカセイソーダ製造装置材料の選定資料を得るため、カセイソーダ水溶液中で Fe の腐食におよぼす Cr, Ni, Mo および C の単独ならびに組み合わせ添加の影響を追究した¹⁾。続いて濃厚カセイソーダ溶液中におけるステンレス鋼の腐食におよぼす ClO_3^- イオンの影響²⁾についての研究を行なった。

本研究は、高級純金属 Ni, Mo, Zr および Ti について ClO_3^- イオンの影響を調べた結果である。

2. 試料および実験法

実験に用いた試料は Table 1 に示した金属 Ni, Mo, Zr および Ti 計 4 種である。すなわち、Ni はスエソソカセイ蒸発缶用 International Nickel Co. 製 Ni チューブ、Mo は電解純 Mo, Zr は一般工業用純 Zr を、

また Ti は工業用高純度 Ti を使用した。

試験液は NaClO_3 約 0.22Wt% を含む隔膜電解法で製造した47%カセイソーダ液を母液として、これに試薬 1 級の NaClO_3 を溶解して所要濃度に調製したものをを用いた。

液温は 90°C 一定である。

高温でしかも濃厚カセイソーダ溶液であるから、分極ならびに自然電極電位測定における照合電極には 1 NNaOH-HgO 電極、浸漬試験では耐食性完全な Kel-F (三弗化一塩化エチレン樹脂) を使用した。

3. 実験結果ならびに考察

[1] 実験 I 分極曲線

(1) Ni

Fig. 1 は種々濃度の ClO_3^- イオンを含むカセイソーダ液中における Ni の分極曲線である。これによると、

Table 1 Typical chemical composition of specimens used

Specimen	Chemical composition (%)
Ni	Ni 99.4, C 0.06, Mn 0.25, Si 0.005, Fe 0.15
Mo	Electrolytic pure Mo
Zr	Zr >99.6, Fe 0.05~0.10, C 0.01, N 0.002~0.003, O 0.08~0.10, Hf 2~2.5, H --
Ti	Ti >99.6, C 0.02~0.08, Si 0.02~0.1, Fe 0.02~0.13, O 0.01~0.1, N 0.01~0.03, H max. 100ppm

* 1964年第11回腐食防食討論会仙台大会に発表, その1部は日本金属学会誌 Vol. 30, No. 7 (1966年)に掲載

Ni は ClO_3^- イオンを含む液中においても不働態化しやすく陽極にしても活性溶解は示さない。さらに電位を上昇しても +0.5V 付近から OH^- イオンの放電による電流が急増するだけである。NaClO₃ 1%までの範囲内で

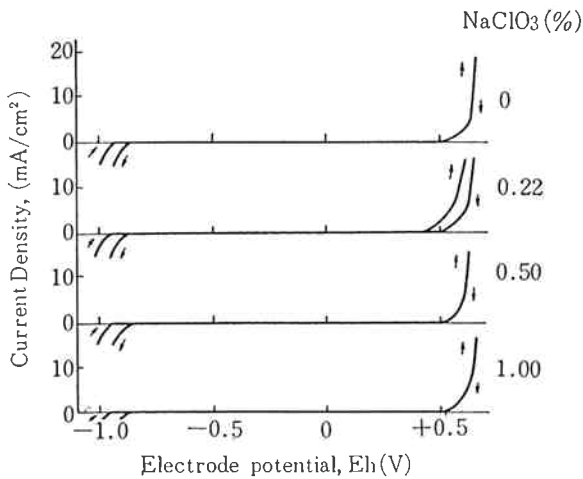


Fig. 1 Polarization curves for 99.4% Ni in 47% NaOH solutions containing varying amounts of NaClO₃ at 90°C.

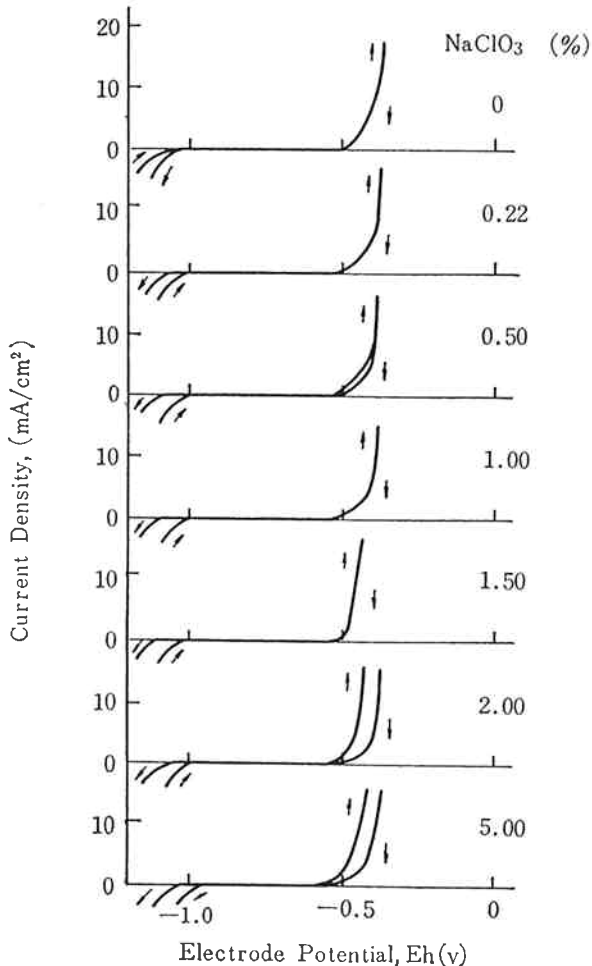


Fig. 2 Polarization curves for Mo.

はまったく活性溶解は現われないから分極曲線だけからは ClO_3^- イオンの影響は不明である。

(2) Mo

つぎに純 Mo の分極曲線は Fig. 2 に示すとおりである。Mo は、Ni と同様に不働態化しやすく、活性部分は現われないが、その不働域は狭く、不働態 Mo は低い電位、-0.5V 付近から直接酸化で Mo^{6+} イオンとして陽極的に溶解するので酸化作用が強くなると腐食を受けやすくなることは容易に予測される。また ClO_3^- イオンが多くなると僅かに低い電位から Mo^{6+} イオンの溶解がおこる傾向を示す。

(3) Zr および Ti

Fig. 3 は Zr および Ti の分極曲線をまとめて示したものである。濃厚アルカリ溶液中では Zr および Ti はいずれも少しの酸化作用があればその表面に緻密な酸化被膜 ZrO_2 、あるいは TiO_2 を形成し容易に不働態化する。図の分極特性からもわかるように陽極酸化状態にしても活性は現われず、いずれも広範囲な不働態域を維持し陽極的溶解は極めて起り難い。このとき流れる電流は電流値スケールの関係上図には明示してないが、Zr の 20~30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の微小電流に比較すると、Ti の場合はわずかに高い電流値 80~90 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示す。ただし Zr は高電位の +1.0V 付近から電流の増加が認められ、かつ電流計指針ははげしく振れる³⁾。これは Zr の陽極的溶解が生じているものと思われる。したがって強酸化状態の環境における Zr の使用は注意すべきである。しかしそれ以外は、Zr は NaClO₃ として 1% 範囲内の

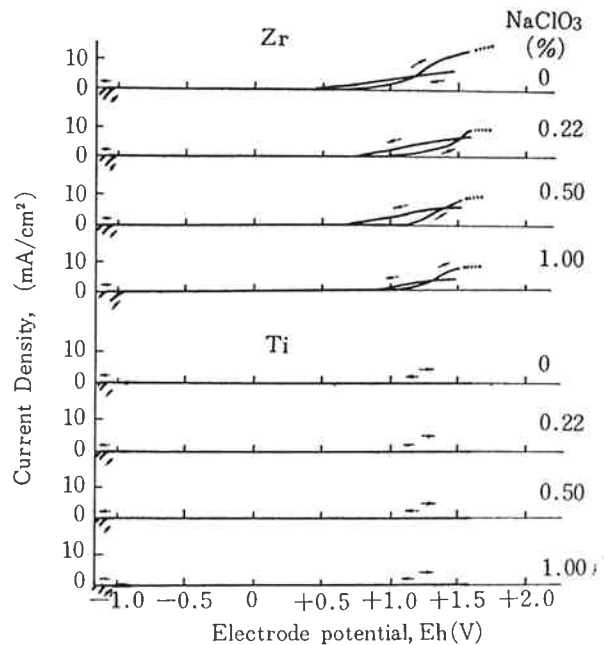


Fig. 3 Polarization curves for Zr and Ti.

ClO_3^- イオンの存在する液中においては非常に耐食的であることがわかる。

また、Ti は約 +1.0V 以上の強酸化状態においても電流の増加は極めて少ない。したがって液中の ClO_3^- イオン量によって耐食性に著しい影響はないものと思われる。Ti は還元性雰囲気中では腐食をうけやすいが、カセイ溶液中においてはある程度の酸化作用が加われば耐食性は著しく向上するものと考えられる。

〔2〕 実験Ⅱ 自然電極電位の経時変化

自然電極電位の時間的変化を測定した結果の一例を Fig. 4 に示す。実験は72時間行なったが50時間以後の変化は認められなかったので図示していない。なお括弧内の数字は NaClO_3 (%) 濃度である。

Ni の電位は約20時間経過後急激に貴となる。すなわち不動態となる。したがって高い電位域で徐々に腐食が進行することがわかる。しかしながら Ni は液中の微量の不純物の相違により不動態化時間を著しく異にするので、図中 NaClO_3 0.22% で非常に短時間で不動態化を示すのは母液中の不純物の影響が加わっており、その不動態化電位は一定しない。

Mo, Zr および Ti は特に ClO_3^- イオンの著しい影響は自然電位の経時変化に現われないが、Ti では ClO_3^- イオンが多量になると僅かに貴電位に移行する。

〔3〕 実験Ⅲ 浸漬腐食試験

これまで、分極試験ならびに自然電極電位の経時変化から ClO_3^- イオンの影響をしらべた結果について述べたのであるが、さらに実際の腐食におよぼす挙動をしらべるため浸漬腐食試験を行なった。その結果を Fig. 5 にまとめて示す。図中 Ni および Zr の腐食量は小さいのに比して、Mo ならびに Ti の場合の腐食量ははるかに大きい値であるためスケールは縮小して示した。これから次のことがわかる。すなわち、

(1) Ni は、 ClO_3^- イオンが少量の液中においては復極作用をうけやすく、さらに強い酸化作用が加わるとアルカリ液中では強固な酸化被膜形成のため腐食は抑制されて侵され難くなる。

(2) Mo は、 ClO_3^- イオンが増加すると復極作用により溶出しやすくなり、 NaClO_3 1.5% で腐食量は最高を示すが、これ以上さらに ClO_3^- イオンが増加しても腐食速度にはあまり変化はない。

(3) Zr の浸漬試験結果は、適度の酸化作用の下ではすぐれた耐アルカリ性はさらに向上する。

(4) Ti は、 ClO_3^- イオンの微量存在によって腐食は促進されるが、 ClO_3^- イオンがある濃度以上に増加すると侵されなくなる。

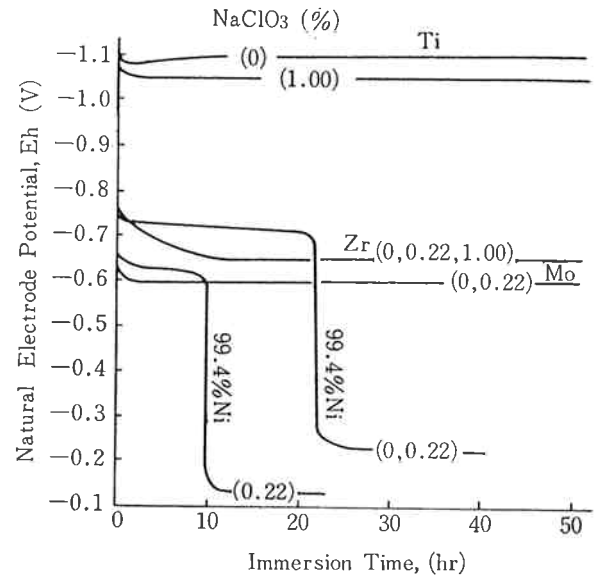


Fig. 4 Natural electrode potential-immersion time curves.

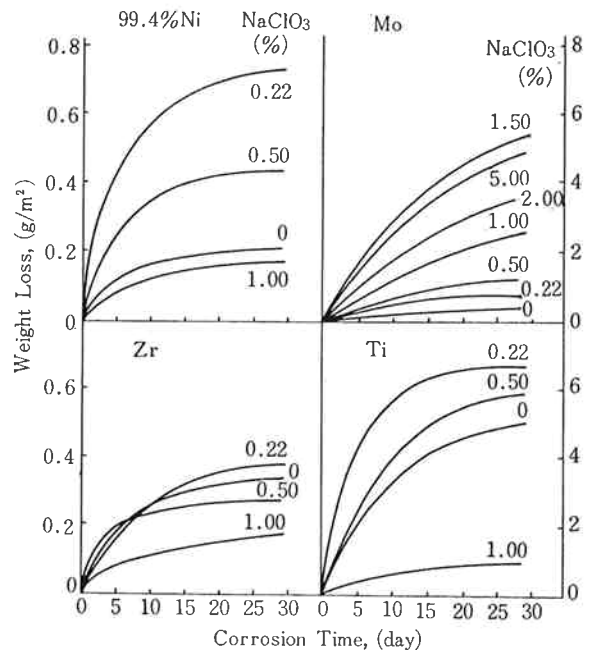


Fig. 5 Weight loss-Corrosion time curves for Ni, Mo, Zr and Ti.

図中、30日間浸漬後の結果で腐食量の最高を示した NaClO_3 0.22% を含む液中における Ti の侵食度は 0.018 mm/year, 0.5% NaClO_3 の場合では 0.016 mm/year, その他はいずれも 0.01 mm/year 以下のさらに小さい侵食度を示し殊に Zr の場合は非常に低い侵食度であった。

〔4〕 考 察

塩素酸ソーダ添加量と腐食度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 30 \text{ days}$) との関連を明示するため前者を横軸、後者を縦軸にとりまとめ

て示したのが Fig. 6 である。

前述の分極試験ならびに自然電極電位の時間的変化の結果などとあわせ考え、Ni と共に Zr がすぐれた耐カセイ材料である。Mo は ClO_3^- イオンの影響を受け酸化状態の系においては侵されやすく、次に Ti は ClO_3^- イオンがある濃度以上すなわち、酸化力がある程度以上加わってはじめて侵されなくなることは図からよく了解できる。また、濃厚カセイソーダ溶液中における Ti の腐食度は他の純金属に比し大きい値を示すが、著者らはその後さらに $100^\circ\sim 160^\circ\text{C}$ の高温条件下でこれらの純金属について腐食試験を行ない Ti が最も侵されやすいという結果を得ている。

以上の実験結果と、ステンレス鋼に関するさきの研究結果の一部を再録した Fig. 7 とを対照すると、高級純金属の腐食は鉄鋼およびステンレス鋼に比較し著しく小

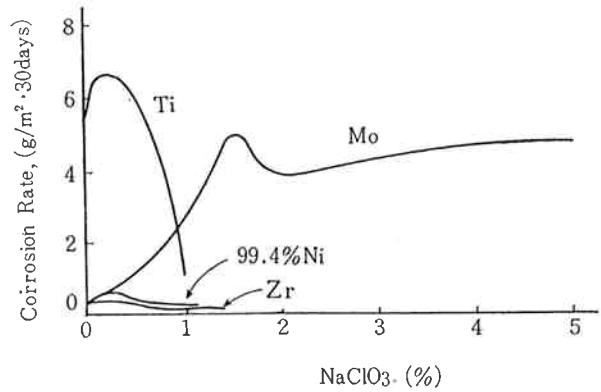


Fig. 6 Effects of NaClO_3 on the corrosion of 99.4% Ni, Mo, Zr and Ti.

さいこと、ならびに各種金属材料の ClO_3^- イオン量による腐食挙動の相違が明瞭になる。

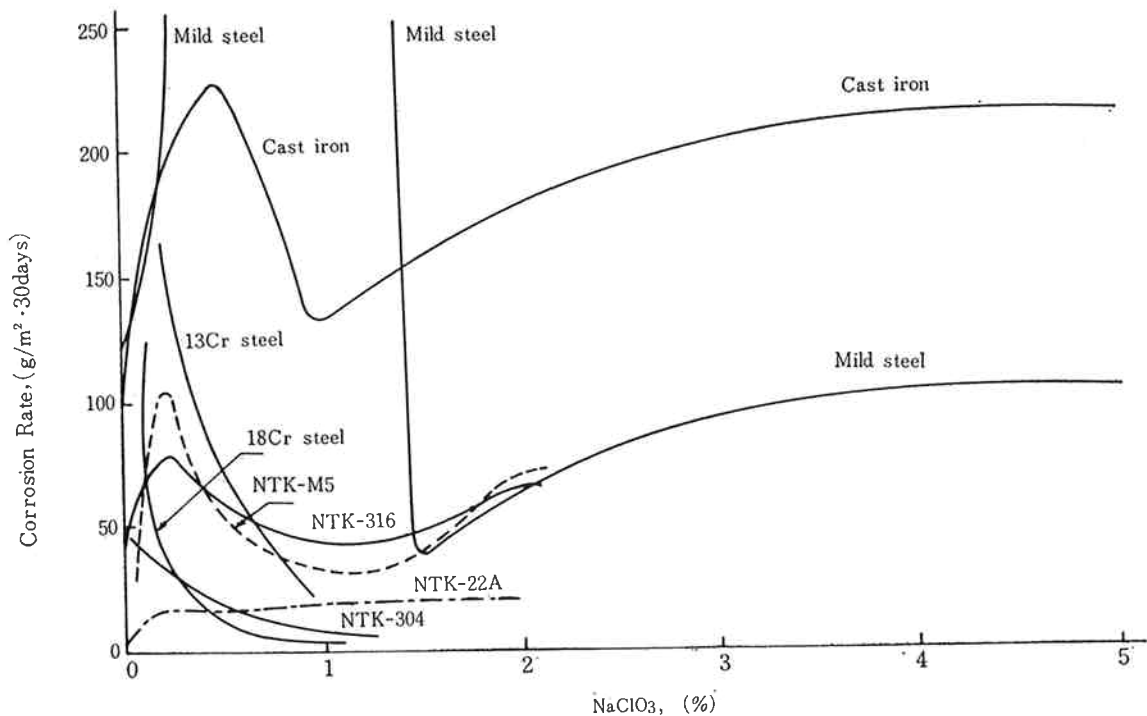


Fig. 7 Effects of NaClO_3 on the corrosion of mild steel, cast iron, and stainless steels.

4. まとめ

濃厚カセイソーダ溶液中における高級金属材料特に金属 Ni, Mo, Zr および Ti の腐食におよぼす ClO_3^- イオンの影響を調べ次のような結果を得た。

(1) Ni は、 ClO_3^- イオンが少量の液中においては復極作用のため腐食されやすく、さらにその量が増すと酸化作用が加わり侵され難くなる。

(2) Mo は、 ClO_3^- イオンの存在によって侵されやすくなる。

(3) Zr は、Ni と共に ClO_3^- イオンの存在する液中においてすぐれた耐食性を有し、殊に Zr は適度の酸化作用の下では耐アルカリ性はさらに向上する。

(4) Ti は、 ClO_3^- イオンが微量存在する液中では腐食はわずかに増加するが、 ClO_3^- イオンがある濃度以上になると侵されなくなる。

文 献

- | | |
|---|--------------------------------------|
| 1) 崎山, 藤本; “東洋曹達研究報告”, 3, [1], 2 (1959) | 崎山, 藤本; 同 誌, 7, [1], 7 (1963) |
| 崎山, 藤本; 同 誌, 3, [2], 14 (1959) | 崎山, 藤本; 同 誌, 7, [2], 78 (1963) |
| 崎山, 藤本; 同 誌, 3, [2], 20 (1959) | 崎山, 藤本; 同 誌, 7, [2], 81 (1963) |
| 崎山, 藤本; 同 誌, 5, [2], 64 (1961) | 崎山, 藤本; 同 誌, 8, [1], 3 (1964) |
| 崎山, 藤本; 同 誌, 6, [2], 50 (1962) | 崎山, 藤本; 同 誌, 8, [1], 6 (1964) |
| 崎山, 藤本; 同 誌, 7, [1], 2 (1963) | 総括は崎山学位論文第3篇. |
| | 2) 崎山, 藤本: “日本金属学会誌”, 30, 617 (1966) |
| | 3) 梅園, 森岡; 同 誌, 24, 680 (1960) |