

モノクロル酢酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食

辻 内 孝 文
吉 田 節 夫
奥 村 フ サ 子
崎 山 和 孝

Corrosion of Stainless Steel in Aqueous Monochloroacetic Acid Solution

Takafumi TSUJIUCHI
Setsuo YOSHIDA
Fusako OKUMURA
Kazutaka SAKIYAMA

The corrosion behaviors of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys in undeaerated 1N aqueous monochloroacetic acid solution at 75°C have been investigated. In spite of its high degree of dissociation, the acid exhibited rather weak corrosion activity. However, it gradually underwent hydrolysis to generate hydrogen chloride, thus introducing the tendency of the metal to suffer pitting and severe uniform corrosion. Higher content of chromium in the alloy enhanced the corrosion resistance, while the addition of nickel was not beneficial but rather detrimental under the experimental conditions employed. Since hydrolysis is a commonly occurring process with chlorinated organic products, much attention should be paid in treating these materials.

1. 序 言

有機化学工業においては、有機酸は基礎原料として使用するかあるいは製造工程中に発生するため装置材料は著しく腐食される場合もある。そこでわれわれはその防食対策の基礎資料をうることを目的として一連の系統的研究を行なっている¹⁻⁶⁾。ところでモノクロル酢酸は有機酸の中でも腐食性の強い酸であると言われているが、これに関するステンレス鋼の腐食研究は少なく、わずかに25°C、0.01~1 N溶液中における18-8ステンレス鋼について述べているPoe & Vleet⁷⁾の報告が見られるにすぎない。比較的高温溶液中におけるステンレス鋼の腐食挙動を追求して一応の結論を得たので報告する。

2. 試料および実験法

試料は電解 Fe, Cr および Ni を配合して高周波真空溶解後鍛造圧延した Fe-Cr 二元合金および Fe-Cr-Ni 三元合金である。実験前に所定寸法に切り出し真空中で

900°C × 5 時間加熱した後空冷した。なお試料の分析組成はそれぞれの図中に示してある。

つぎに試験液濃度は1規定とし、特級試薬を用いて使用のつど調整した。また実験により試験温度に所定時間保持した。なお液の脱酸素処理は行なっていない。液温度は75°Cとした。

分極測定はポテンショスタットを用い、電位を上昇して求めた。

3. 実験結果

〔1〕分極曲線について

Cr および Ni 含有量を変化させた各種の合金について分極曲線を測定した結果を Fig. 1 に示す。Cr 含有量の増加に伴ない臨界電流密度は低下し、25% Cr では活性溶解域はほとんど認められない。Ni の添加は臨界電流密度にはほとんど影響をおよぼさず、少量の添加はかえってこれを増大させる。自然電極電位は Ni 含有量の増加に伴なって貴になる。

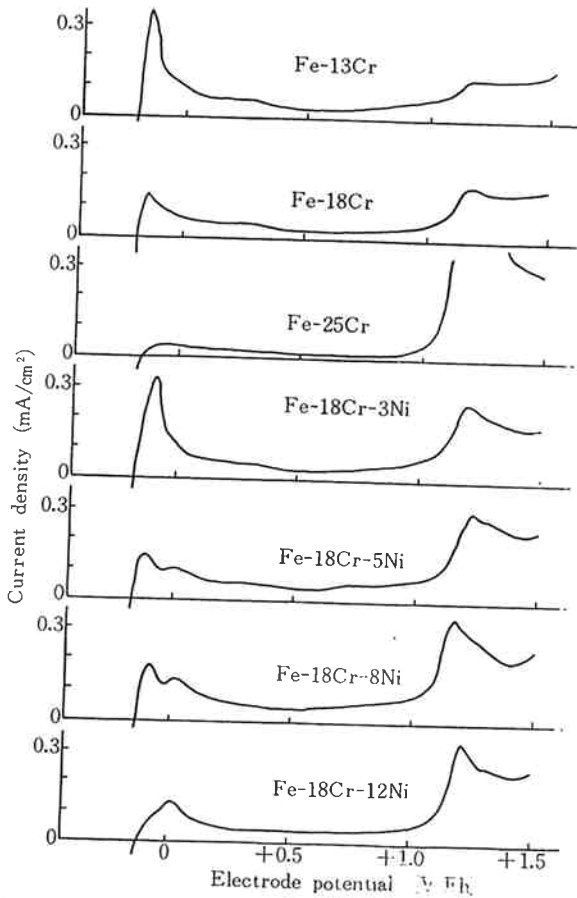


Fig. 1 Anodic polarization curves for various alloys at 75°C, sweep speed 270 mV/min

〔2〕 浸漬試験

数種の代表的組成の合金について測定した腐食速度の経時変化を Fig. 2 に示す。Fe-13Cr 合金は浸漬直後から激しい活性溶解を示し、腐食速度は時間とともに一様に増大する。Cr 18%以上を含む合金では、浸漬の初期においては合金組成による差はなく、腐食速度は時間とともに減少するが、8時間を過ぎると腐食速度は増大し、合金組成による差が顕著に現われるようになる。

このようにモノクロル酢酸の場合は、時間の経過とともに腐食挙動が著しく変化する。この変化を詳細に調べるために以下の実験を行なった。

〔3〕 液の経時変化に伴う腐食挙動

モノクロル酢酸は加水分解して塩酸とグリコール酸を生成する。本研究の条件下で分解速度を測定した結果を Fig. 3 に示す。生成塩酸量の分析は Volhard 法により行なった。加水分解は時間とともに直線的に進行し、75°C では速度はかなり大きい。このことから本研究の条件下では、加水分解が無視し得ない大きな要因となっていることがわかる。

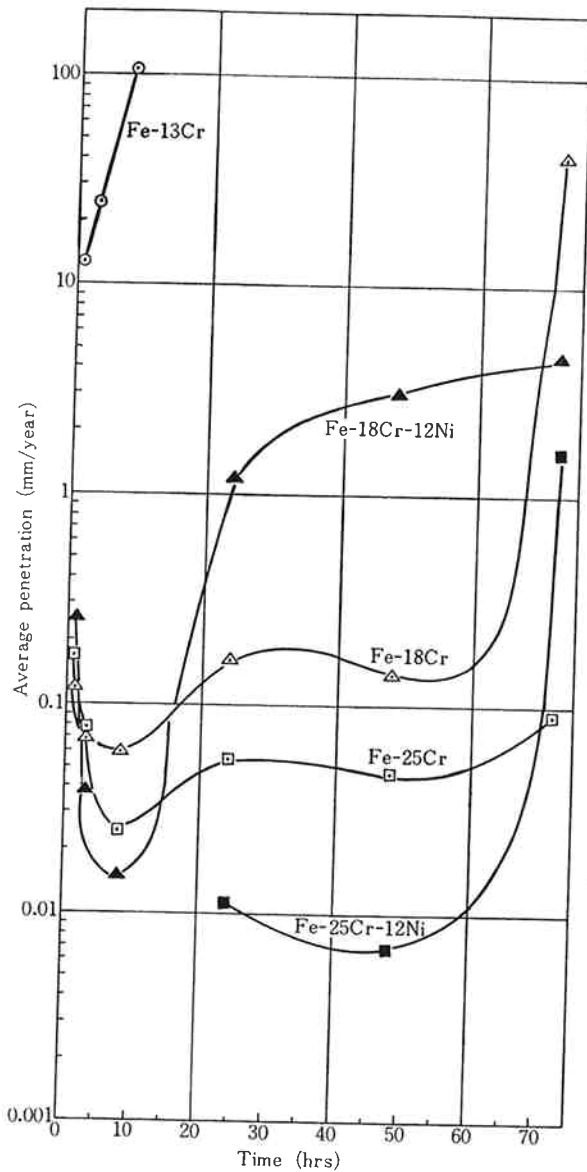


Fig. 2 Change in corrosion rate with time and alloy composition at 75°C

加水分解の進行に伴う分極特性および自然電極電位の変化を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。初期においては不動態は極めて安定であり、Cr⁶⁺ イオン溶解域に至るまで電流はほとんど流れず、自然電極電位も貴に保たれる。加水分解の進行に伴ない、孔食の発生による電流上昇が認められるようになり、孔食電位は漸次低下する。これと平行して自然電極電位も漸次低下する。一方加水分解があまり進行していない間は、測定前10分間の浸漬により自己不働態化し、分極曲線上に活性溶解域は認められないが、ある程度以上進行すると認められるようになり、臨界電流密度は漸次増大し、ついには活性溶解のみの曲線へと移行する。

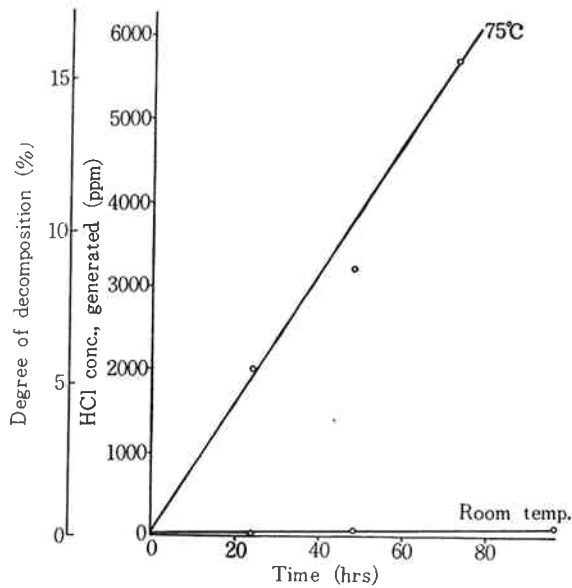


Fig. 3 Progress of hydrolysis in IN-monochloroacetic acid

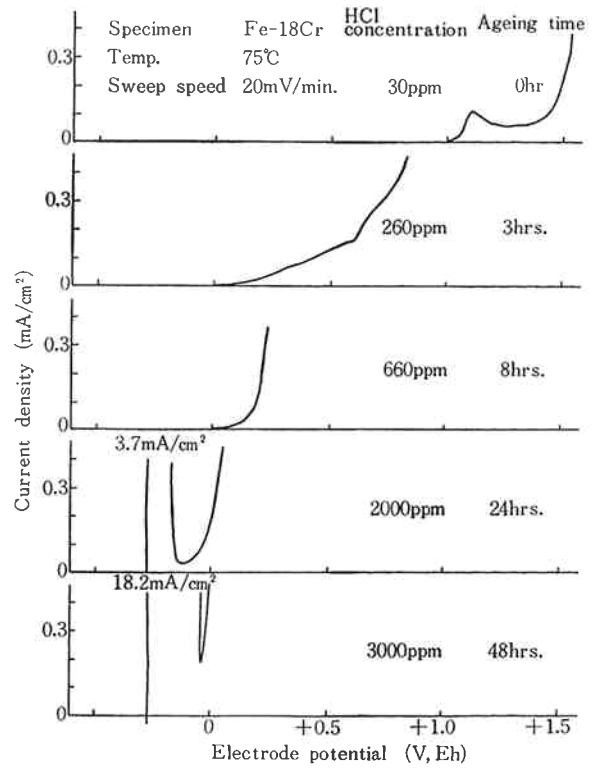


Fig. 4 Effect of hydrolysis on anodic polarization characteristics

Each solution was kept at test temperature for suitable time prior to measurement.

Sweep was started after immersing the specimen in the solution for 10 min.

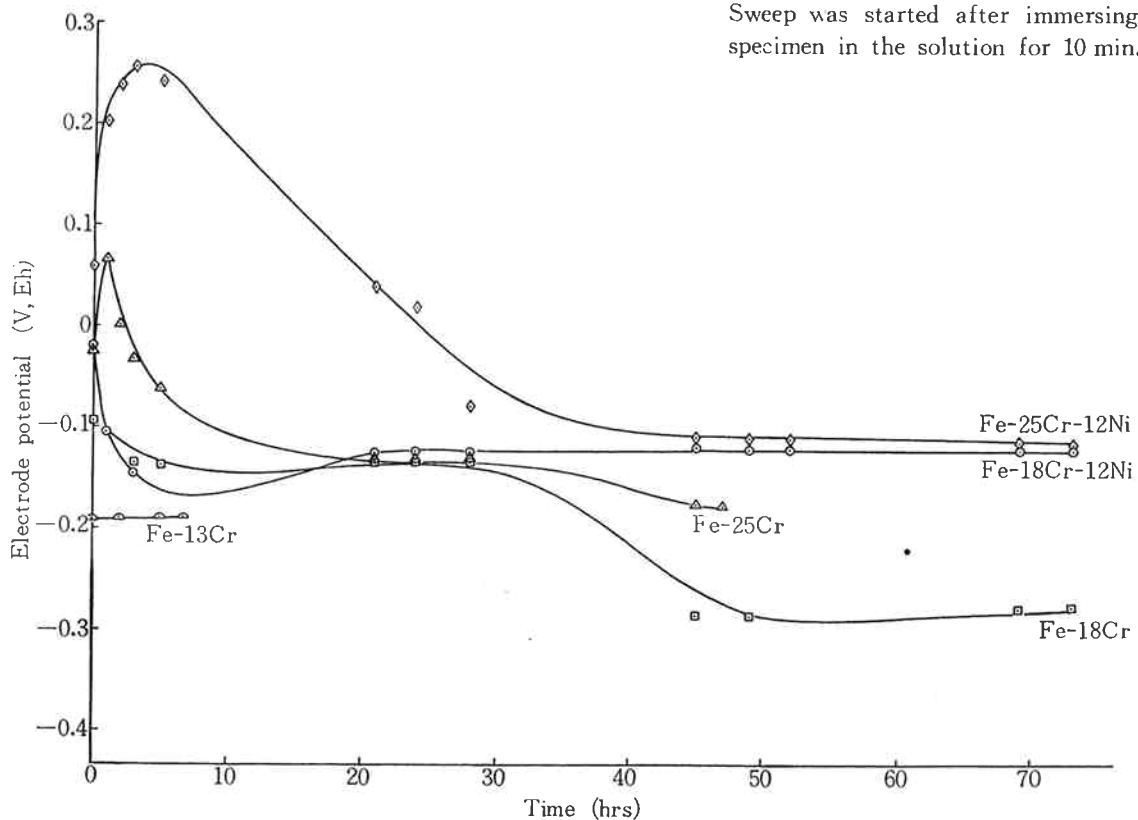


Fig. 5 Change in natural electrode potential of various alloys with time at 75°C

4. 考 察

モノクロル酢酸水溶液中のステンレス鋼の腐食には、加水分解により生成した塩酸が、大きな影響をおよぼしている。前記の Poe と Vleet⁷⁾ も、間欠的な煮沸が腐食を増大させると述べている。また ASM のデータ⁸⁾によれば、110°C の99%酢酸中における316ステンレス鋼の腐食は、20~2000 ppm の塩素イオンの添加により著しく増大する。ここでは加水分解の進行に伴う腐食挙動の変化を以下の3段階に分けて考えてみる。

〔1〕 加水分解がほとんど進行していない段階

モノクロル酢酸自体の腐食性を示し、18%のCr含有量で十分な耐食性が得られるため、それ以上の合金元素量の増加は影響をおよぼさない。この段階の腐食速度を、関連する他の有機酸のデータ⁶⁾と比較した結果を、Fig. 6 に示す。モノクロル酢酸は、酢酸よりは腐食性が強いが、ギ酸よりは弱い。一方モノクロル酢酸は、アシル基中に電気陰性度の大きい塩素原子を含むため、Table 1 に示す通り電離度はギ酸より大きい。このことは、有機酸水溶液中におけるステンレス鋼の腐食の大

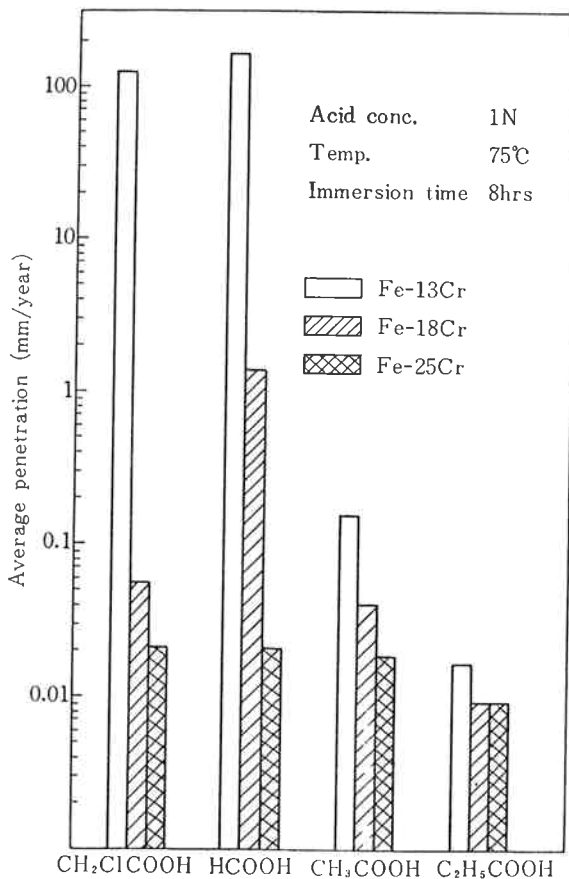


Fig. 6 Comparison of corrosive activity with other relating organic acids

Table 1 Dissociation constants of monochloroacetic acid and other relating organic acids⁹⁾

Acid	pKa(25°C)
Formic acid HCOOH	3.75
Acetic acid CH ₃ COOH	4.76
Propionic acid C ₂ H ₅ COOH	4.87
Monochloroacetic acid CH ₂ ClCOOH	2.87
Dichloroacetic acid CHCl ₂ COOH	1.29
Trichloroacetic acid CCl ₃ COOH	0.1
Glycollic acid CH ₂ (OH)COOH	3.83

きさは、単に水素イオン濃度のみに依存せず、アニオンにも大きく影響されていることを示していると思われる。

〔2〕 加水分解がある程度進行した段階

モノクロル酢酸溶液に塩素イオンを添加した場合の腐食挙動を示し、分極曲線上に孔食域が認められる。本研究の場合は、孔食電位の低下に伴ない自然電極電位も低下するので、孔食の発生は認められなかったが、条件の変化例えば酸化剤の共存などがあれば、孔食が発生するものと考えられる。

〔3〕 加水分解がかなり進行した段階

ほとんど生成塩酸のみによる腐食挙動を示していると思われる。いずれの合金もある時点から腐食速度は急激に上昇し、合金元素量の影響が顕著に現われる。

Cr量の増加は腐食の抑制に極めて有効であり、合金中のCr量の増加によって不動態被膜中のCr分が増加し耐食性が向上する¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾ことを示している。Niの添加は複雑な影響をおよぼす。すなわち、腐食が増大し始める段階では腐食を増加させ、腐食速度が極めて大きくなった段階では腐食を抑制する効果を示す。後者は陽極分極を増大させるためと容易に理解でき、前者についてはつぎのように考えることができる。すなわち、オーステナイトステンレス鋼中のNiは、不動態化を容易にするが、このことと不動態の安定性とは別の問題である¹³⁾¹⁴⁾。不動態被膜の主成分はCrのオキソ水酸化物であるが、合金中のNi含有量が多くなると、被膜中にも若干のNiが混入する¹⁰⁾。また5%硫酸溶液中では、18Cr-8Niステンレス鋼よりも18Crステンレス鋼の方が、いったん生成した不動態は安定である¹⁴⁾。これらのことから、多量のNiの添加は、不動態被膜の安定性そのものには有害であると考えられる。従って本研究におけるよ

りに、加水分解がほとんど進行していない段階から連続して浸漬した場合には、加水分解が進行して不動態が不安定になって行く過程において、Ni が負の効果を示したものと考えられる。このことは、非酸化性の無機酸に対しては Ni の添加が有効であるとする通説と矛盾しているので、今後さらに検討すべき課題であろう。

5. 結 言

75°C, 1 Nモノクロル酢酸溶液中におけるステンレス鋼の腐食挙動を調べた結果、モノクロル酢酸は水溶液中では加水分解によって塩酸を生成するため、ステンレス鋼の腐食挙動は著しく変化することを認めた。すなわち、加水分解があまり進行しない初期段階ではステンレス鋼の不動態化能によって十分な耐食性を保持するが、さらに分解が進み、塩酸が多くなると、局部腐食つづいては全面腐食にまで進展して、ステンレス鋼ははげしく侵されるようになる。従って耐食材料選定には試験期間に留意する必要がある、短期間の試験では選定を誤る恐れがある。なおこのような加水分解による塩酸の生成は、他の有機塩素化物にも起ると考えられるので注意が必要である。

文 献

- 1) 崎山, 林; “防蝕技術”, 13, (6), 252-256 (1964).
- 2) 崎山, 林; “防蝕技術”, 14, (6), 256-260 (1965).
- 3) 崎山, 林; “防蝕技術”, 15, (3), 112-116 (1966).
- 4) 崎山, 林; “防蝕技術”, 17, (1), 13-17 (1968).
- 5) 崎山, 林; “防蝕技術”, 17, (4), 163-165 (1968).
- 6) 崎山, 室本, 吉田; “防蝕技術”, 22, (1), 10-17 (1973).
- 7) C. F. Poe, E. M. Van Vleet; *Ind. Eng. Chem.*, 41, (1), 208-210 (1949).
- 8) “ステンレス鋼便覧”, 日刊工業新聞社, 276(1973).
- 9) 日本化学会; “化学便覧 基礎編 II”, 丸善, 995 (1977).
- 10) 原, 杉本; “防蝕技術”, 27, (8), 402-411 (1978).
- 11) H. Ogawa, et al.; *Corrosion*, 34, (2), 52-60 (1978).
- 12) 塩原, 沢田, 森岡; “日本金属学会誌”, 27, (9), 419-423 (1963).
- 13) 森岡; “応用金属学大系(6)” ステンレス鋼・耐熱合金, 誠文堂新光社, 75-77 (1963).
- 14) 森岡, 崎山; “日本金属学会誌”, 19, (7), 438-442 (1955).