

## 装置材料の腐食防食

伊 原 義 尚  
榑 孝

### Corrosion and Protection of Plant Materials

Yoshinao IHARA  
Takashi SAKAKI

The maintenance and management of plant materials are very important to keep safe and steady operations in chemical process industry. This paper introduces part of the management activities of our company to protect the plant materials from chemical corrosion. The corrosions of stainless steel by caustic soda solutions and of several metallic materials by hot gaseous hydrogen chloride or hydrogen chloride-oxygen mixture are presented as illustrations.

#### 1. 当社における腐食防食管理

最近の化学工業は装置産業と言われ、日常の装置運転に際しては、ほとんど人手を要さず製品が生産される。ところが、一たび装置材料の破損事故等が発生すると、その復旧に多大の人手を要し、その間製品が生産されず、事故個所のみならず、その生産ラインが広範囲にわたって支障をきたし、結果的に製品コストの上昇という形で集約される。従って化学工業における装置材料の管理は腐食防食はもちろんのこと、材料強度学的見地も含めて総合的に行ない、安全運転、定常運転の持続、さらには材料コストの低廉化を目的としている。

##### 〔1〕 組織（機構）

当社においては腐食防食に関する研究機能が化学研究所に存在する。ステンレス鋼を主とする耐食材料のユーザーである当社にこのような機能が存在する理由として

- 1) 当社固有の腐食環境の多様化に対処。
- 2) 腐食防食の評価、解析における敏速応答性。
- 3) 製造プロセス、Know How の保全。
- 4) 新プロセスに対する材料選定。

が挙げられ、研究所内での評価、解析部門に属する。また腐食防食に関する研究機能を研究所に有する理由として、

- 1) 腐食防食の評価解析力の速応性。
- 2) 評価、解析結果の客観性。
- 3) 背景基礎研究の必要性。
- 4) 全工場の集中的データ集積。

5. 外部機関とのコンタクト並びに情報収集整理。など列挙される。さらに腐食防食科学を実際の装置材料の腐食防食にいかに応用するかが、現場を抱えた当社の大きな命題である。

##### 〔2〕 業務内容

目的別分類では、

- 1) 新規プラントの材料選定。
- 2) 実機プラントの事故原因究明および対策。
- 3) コンサルタントサービス。
- 4) 背景基礎研究。
- 5) 現場技術者に対する腐食防食の啓蒙、教育。

が挙げられる。1～3項に関しては日常業務として当然行なわれるが、さらに当社固有の腐食環境、並びに腐食トラブルを整理することによりおのずから集約される解明しなければならない研究項目より背景基礎研究のテーマが設定され、1～3項と平行して同時に逐行される。この背景目的をもった基礎研究は腐食防食学と現場実装置への応用との橋渡しとして重要であり、腐食防食管理を体系的に整理していく上に欠くことができない。

#### 2. 腐食防食

当社における腐食環境は食塩電解を基礎とするため、濃厚苛性ソーダから各種ハロゲン誘導体、また各種酸性溶液を含み、さらには高温ハロゲンガスと非常に苛酷でしかも広範囲な腐食環境に装置材料がさらされている。そこで当社独自の腐食環境として、高温濃厚苛性ソーダおよび高温ハロゲンガスに対する装置材料の腐食機構を基

本的に把握し、また有機化学分野においては、有機酸および有機溶媒の腐食、さらにはハロゲン誘導体の製造プロセスにおいては、応力腐食割れを含めたステンレス鋼の局部腐食に対しても十分な対応が要求される。ここでは、アルカリ溶液中におけるステンレス鋼の腐食および高温ハロゲンガス腐食について述べる。

〔1〕 アルカリ溶液中におけるステンレス鋼の腐食

工業用アルカリ原料である苛性ソーダに対して鉄鋼材料は容易に不働態化し、比較的優れた耐食性を有する。これは、pourbaix の求めた腐食状態図<sup>1)</sup>からも明らかである。しかしながら、溶液の濃度が増し、温度が上昇するにつれて、鉄は腐食されるようになる。分極曲線によると、苛性ソーダ溶液の濃度が35%以上、温度が60℃以上になると活性溶解が明瞭に現われ<sup>2)</sup>、電位が上昇するにつれて、すなわち、酸化力が増すに伴って  $\text{HFeO}_2^-$ 、 $\text{FeO}_2^-$  さらに  $\text{FeO}_4^{2-}$  イオンとして順次、陽極的に溶出する<sup>3)</sup>。したがって、60℃以上の温度で使用する材料としては、一般にステンレス鋼、Ni 基合金および純 Niなどが用いられている。

近年、水銀問題に端を発したわが国のソーダ工業界はアルカリ製造法において、従来の水銀法 (M法) からアスベスト隔膜法 (D法)、さらにイオン交換膜法 (IM法) へと全面転換を迫られた。このD法あるいはIM法は食塩水を電気分解して生成される陰極流出生成液が低濃度

であるため、これを濃縮する必要がある。このため、従来のM法に比べ、工程も複雑で、かつ高温で濃厚な苛性ソーダ溶液と装置が接し、特に、D法では陰極流出液中に多量の NaCl および  $\text{NaClO}_3$  などの不純物を含むため、M法と異なる激しい腐食を蒙っている状況である<sup>4)~6)</sup>。

Fig. 1 はM法によって得られた苛性ソーダとD法によって得られた苛性ソーダの腐食性を調べ、それらを比較したものである<sup>7)</sup>。実線がM法苛性ソーダ溶液中での結果であり、オーステナイト系ステンレス鋼については、Ni 含有量が増すほど、腐食速度は減少する。それに比べ破線で示したD法苛性ソーダ溶液中での結果では、14%以上 Ni を含有するステンレス鋼においてM法苛性ソーダ溶液中での結果より耐食性が著しく低下している。これは、電気化学的試験結果<sup>8)6)</sup>より、M法苛性ソーダに比べてD法苛性ソーダ溶液中での腐食電位が貴となり、その電位が  $\text{HNiO}_2^-$  イオンとしての溶出領域に留るためであると考察される。一方、フェライト系ステンレス鋼<sup>10)</sup>については、逆にD法苛性ソーダ溶液の場合の方が腐食速度が小さい。この現象は、 $\text{NaClO}_3$  の酸化力によって

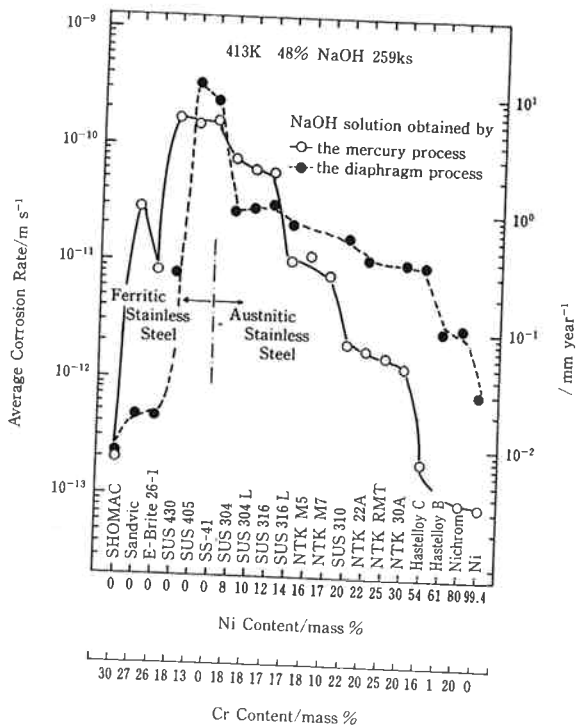


Fig. 1 Effect of Ni and Cr contents on the corrosion of various commercial alloys immersed in 48% NaOH solutions obtained by the mercury and the diaphragm processes at 413 K.

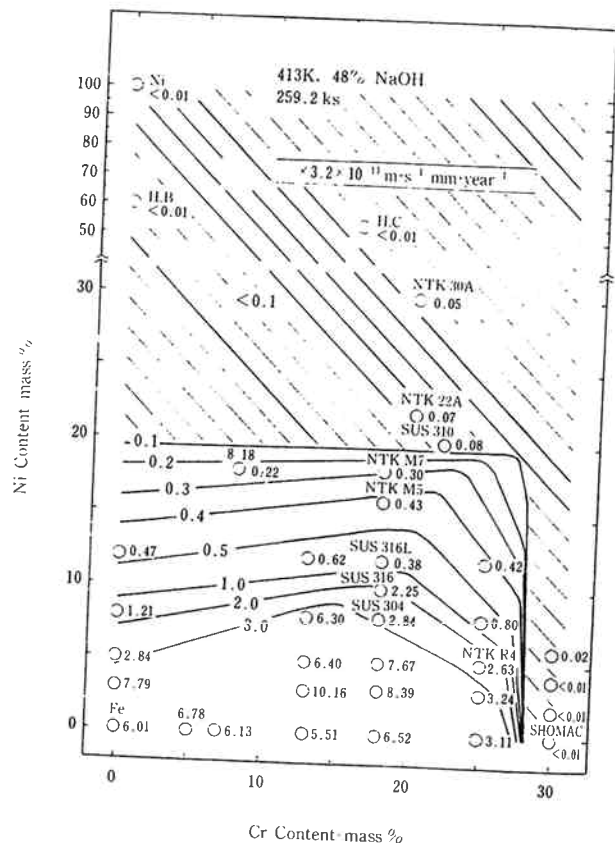


Fig. 2 Corrosion chart of Fe-Cr-Ni alloy in a 48% NaOH solution for 259.2 ks at 413k. This chart indicates zones of uniform corrosion rates of Fe-Cr-Ni alloy. The number in chart denotes the corrosion rates given in  $3.2 \times 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} (\text{mm}/\text{year})$

不動態がより安定強化されるためであり<sup>11)</sup>、D法苛性ソーダ溶液中での高Crフェライト系ステンレス鋼の耐食性はNiに匹敵するか、あるいは、それ以上の耐食性を有する。

このように、不純物の存在によって各種金属材料の腐食性が著しく異ってくるが、D法苛性ソーダ溶液中に存在するNaClO<sub>3</sub>ならびにNaClの腐食におよぼす影響を酸化性オキシアニオンならびにハロゲン化物イオンとして系統的に整理してみると、その作用は次の通りである、すなわち、前者は、その酸化力に基づくものであり<sup>12)</sup>、後者はOH<sup>-</sup>イオンとハロゲン化物イオンの競争吸着、または優先放電<sup>13)</sup>から説明できる。

次に、アルカリ溶液中での腐食性をより一層明確にするため、等腐食線図を作成した例<sup>7)</sup>を示す。Fig. 2は140℃、48%M法苛性ソーダに対する等腐食線図である。この図から、約20%以上Niを含有するステンレス鋼の腐食速度は $3.2 \times 10^{-12} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $0.1 \text{ mm}\cdot\text{year}^{-1}$ )以下である。Crの効果については、27~28%が耐食域の境界で、それ以上Crを含有するステンレス鋼は優れた耐食性を示すが、それ以下であると耐食性は著しく低下する。し

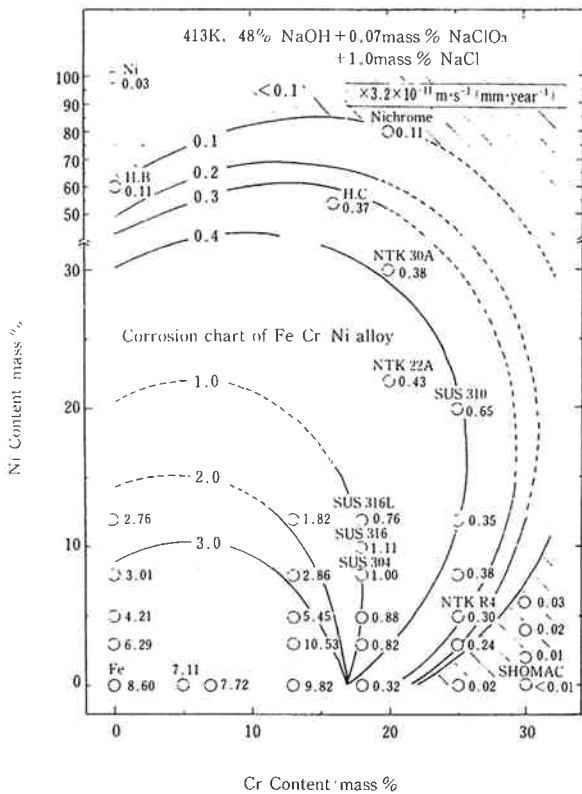


Fig. 3 Corrosion chart of Fe-Cr-Ni alloy in a 48% NaOH solution containing 0.07mass% of NaClO<sub>3</sub> and 1.0mass% of NaCl for 259.2ks at 413k. This chart indicates zones of uniform corrosion rates for Fe-Cr-Ni alloy. The number in chart denotes the corrosion rates given in  $3.2 \times 10^{-11} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (mm/year)

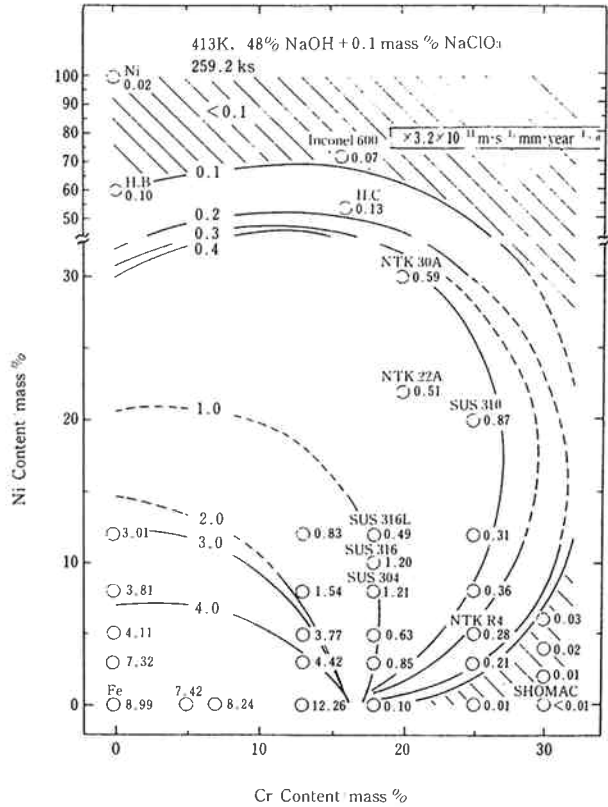


Fig. 4 Corrosion chart of Fe-Cr-Ni alloy in a 48% NaOH solution containing 0.1mass% of NaClO<sub>3</sub> for 259.2ks at 413k. This chart indicates zones of uniform corrosion rates for Fe-Cr-Ni alloy. The number in chart denotes the corrosion rates given in  $3.2 \times 10^{-11} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (mm/year).

たがって、Crの含有量は耐食材料を選定する上で十分考慮する必要がある。Fig. 3は140℃、48%D法苛性ソーダに対する等腐食線図であり、不純物としてNaClO<sub>3</sub>が0.07%およびNaClが1.0%共存する。Fig. 2に示したM法の結果に比べると、NaClO<sub>3</sub>が存在するD法苛性ソーダ溶液中では、明らかに腐食される領域が広がり、特に、Ni基合金ではNiを60%含有するものでも、その腐食速度は $3.2 \times 10^{-12} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $0.1 \text{ mm}\cdot\text{year}^{-1}$ )の比較的大きい値を示す。それに比べ、このような溶液中ではCr含有量が少なく、21~22%程度の合金でも腐食速度は十分小さい値を示すようになる。Fig. 4は食塩を含まず、NaClO<sub>3</sub>のみ0.1%添加した48%苛性ソーダに対する等腐食線図であるが、Fig. 3とFig. 4の比較から、アルカリの腐食に対してNaCl添加の影響はほとんどないことがわかる。

さて、金属の腐食に対しては、一般に液流速等の影響

を受ける。これは、アルカリ溶液中での腐食の場合でも例外ではない。実際にD法苛性ソーダを濃縮する場合には液中に約20%のNaCl スラリーが存在し、約  $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  の流速で液循環される。このような環境下で、 $\text{NaClO}_3$  等の影響は静的状態よりも液流動状態の方が大きく現われるが、材質によって、その現われ方が種々異なる。例えば、Ni は流速によって著しく加速され、激しいエロージョン・コロージョンを生じる場合があるが、高Crフェライト系ステンレス鋼は比較的那の影響を受けにくいという報告がなされている<sup>(14)~(16)</sup>。

アルカリ溶液中において最も優れた耐食材料はNiであるというのが定説であるが、アルカリ溶液中に種々の不純物が混入すると、Ni は高価な割には耐食性が低下する場合があります、逆に高Crフェライト系ステンレス鋼の方が適切材質となり得る場合もある。したがって、腐食の観点から考えると、思わぬ選定ミスにより大事故につながる可能性が大きいため装置材料の選定に対しては、きめ細かい充分な配慮が必要である。

## 〔2〕 高温ハロゲンガス腐食

一般に金属のハロゲン化物は、融点および沸点が低くまた揮発し易いため比較的低温においてもハロゲンガス流体にさらされた金属は著しく腐食される。従ってハロゲン雰囲気中使用される装置材料はきわめて狭い範囲に限定されると共に材料の腐食のために製造プロセスの変

更を余儀なくされる場合もしばしば発生する。この限定範囲が広がる材料の開発は、製造プロセスの改良、簡略化だけでなく省エネルギー的な画期的プロセスも可能となり工業の発展に大きく貢献することが期待される。

ここでは、ハロゲン種として塩化水素とし、さらに複合雰囲気として塩化水素も酸素混合ガス系を選び、かような雰囲気におけるステンレス鋼の腐食について述べる。ハロゲンガス腐食は、昇華を供なう腐食であるため、その評価解析手段として、静的な暴露腐食試験に、昇華物の回収、分析および石英マイクロバランスを使用した連続的の重量変化測定を加えることにより、腐食挙動に加えて、昇華挙動の解明、並びに腐食反応の速度論的取り扱いが可能となる。

ステンレス鋼の基本的元素であるFe<sup>(17)</sup>、Cr<sup>(18)</sup> およびNi<sup>(19)</sup>の腐食についてまず述べると、純HClガス中では、Fig. 5 に示すごとくFe およびNi はそれぞれ400°C および450°C を起ると温度の上昇に対して対数的に腐食速度が増加し、Cr は500~700°C にかけて緩慢な増加の

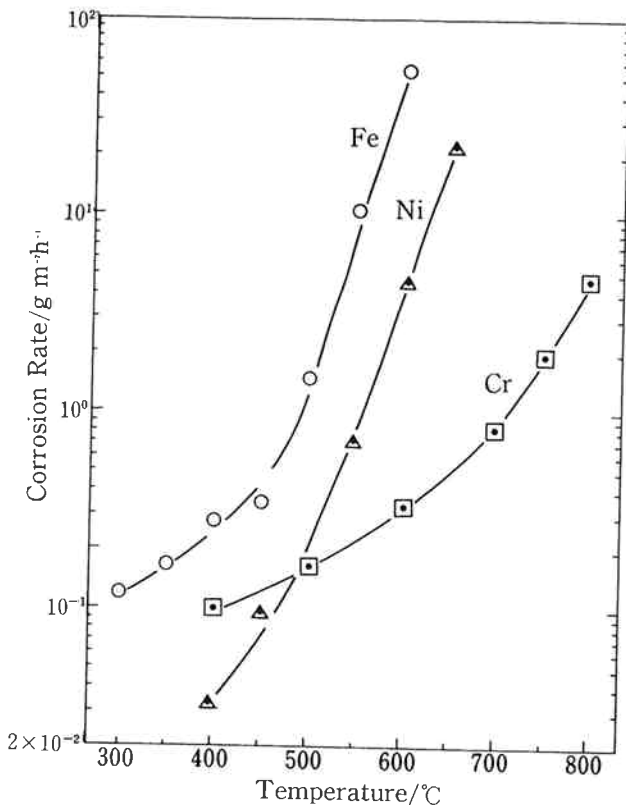


Fig. 5 Corrosion of Fe, Cr and Ni exposed to hydrogen chloride

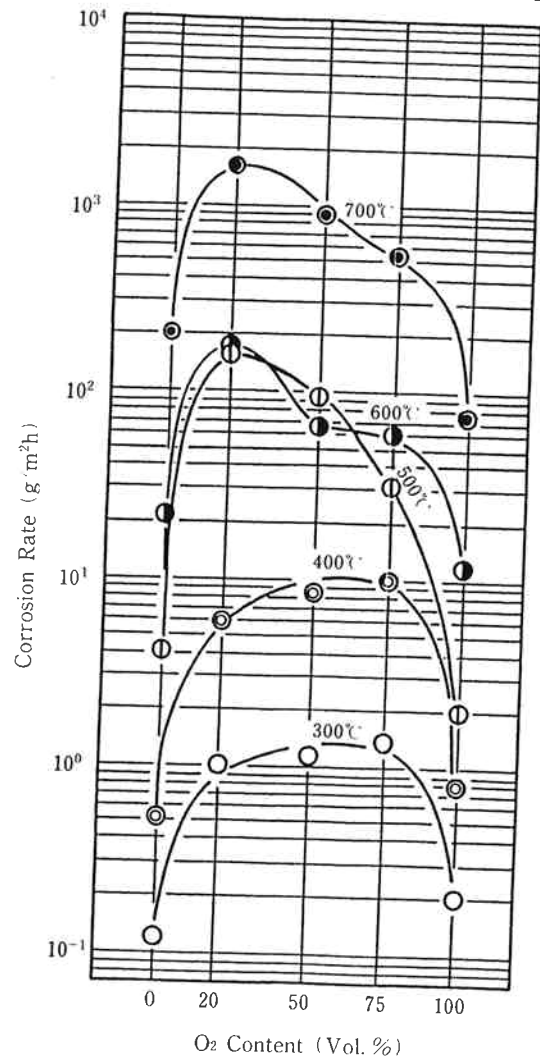


Fig. 6 Corrosion of pure Fe exposed to HCl gas and mixtures of HCl and  $\text{O}_2$  gases for 5 hrs.

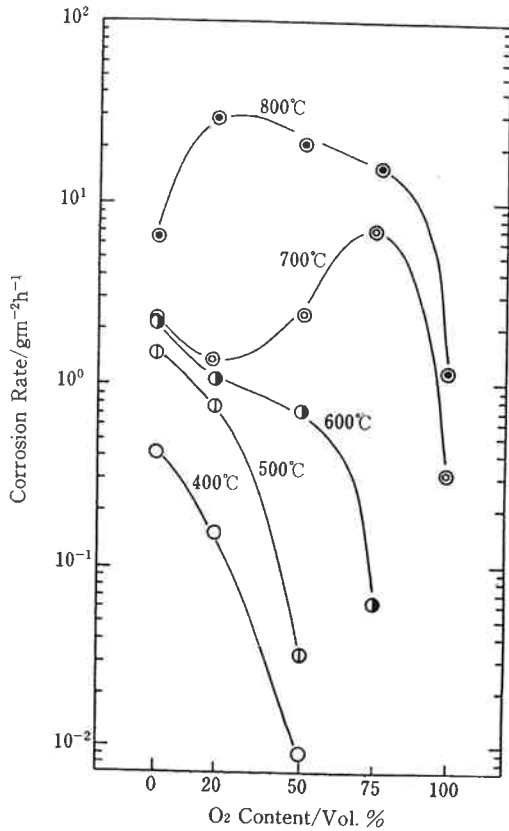


Fig. 7 Corrosion of pure Cr exposed to HCl gas and mixtures of HCl and O<sub>2</sub> gases for 5hrs

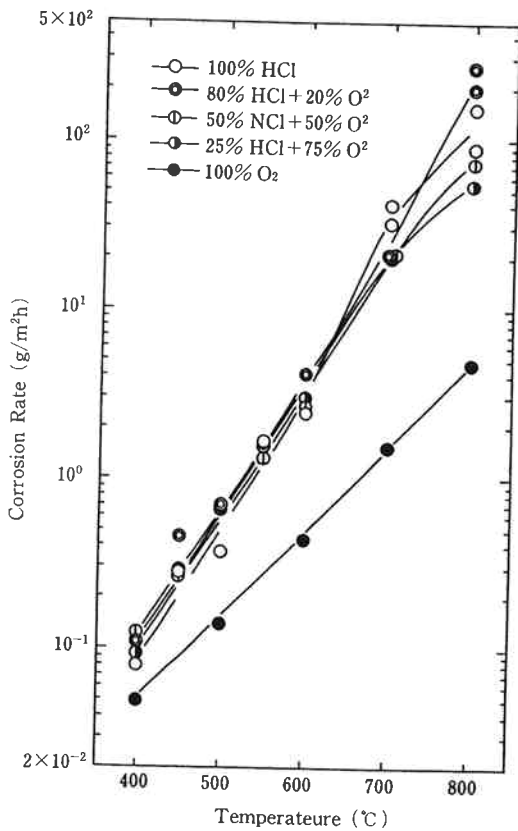


Fig. 8 Corrosion of pure Ni exposed to HCl gas and mixtures of HCl and O<sub>2</sub> gases for 5hrs.

後, 700°C 以上で腐食速度が増加し始める。これは金属表面に生成されるスケールの昇華に起因するもので, 各々の金属は, 放物線則に従って2価の塩化物が生成され, 直線則に従ってその生成塩化物が昇華する。Fe は 400°C, Ni は 450°C, さらに Cr においては 700°C まで生成塩化物が昇華することなく放物線則に従うスケール生成が腐食反応を決定するため時間とともに腐食速度は減少するのに対し, それぞれの温度を越えると直線則に従うスケール昇華速度が増加し, 温度の上昇と共に, その昇華速度は対数的に増加する。このように, 腐食反応が放物線則から直線則へ移行する温度は, 各金属の2価塩化物の平衡蒸気圧が  $10^{-6}$  気圧に達する温度と一致する。

純 HCl ガス中での純金属の腐食機構は比較的単純であるが, HCl に O<sub>2</sub> が混合された複合雰囲気においては, Fig. 6, 7 および 8 に示すごとく, 特に Fe および Cr において非常に複雑な腐食挙動を示す。Fe は HCl + O<sub>2</sub> 混合ガス中で<sup>1)</sup> Oxychlorination 反応の結果, 揮発性の強い FeCl<sub>3</sub> が生成され, それが速やかに昇華することにより低温においても著しく腐食が進行する。また Cr<sup>18)</sup>は低温において, O<sub>2</sub>濃度の増加と共に, 安定な酸化物が生成され, 腐食は抑制されるものの, 500°C 以上では, 特に高 O<sub>2</sub> 雰囲気中で, oxychlorination 反応の結果, より高価な昇華性 Cr 化合物が生成, 昇華し, 腐食が著しく促進される。ところが, Ni<sup>19)</sup>は, 純 HCl ガスから広範囲な混合ガス組成にわたって700°C 付近まで, NiCl<sub>2</sub> のみが生成されるため, Fe および Cr と異なり

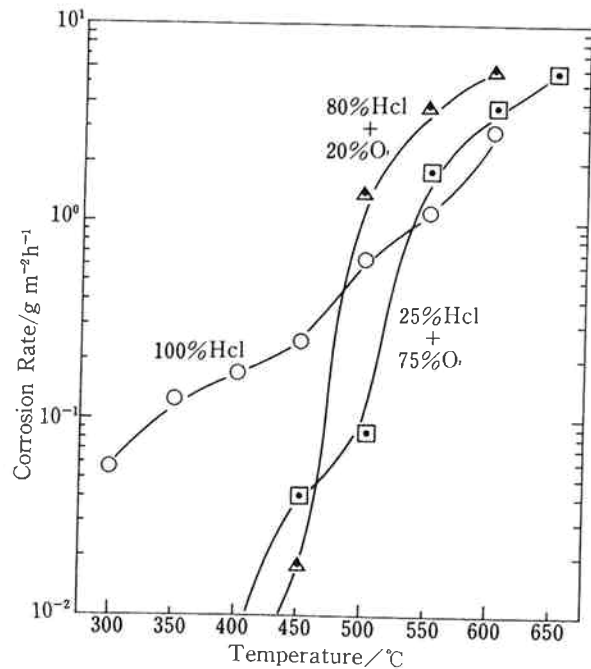


Fig. 9 Corrosion of SUS 304 exposed to HCl gas and gas mixtures of HCl and O<sub>2</sub> for 24 hrs.

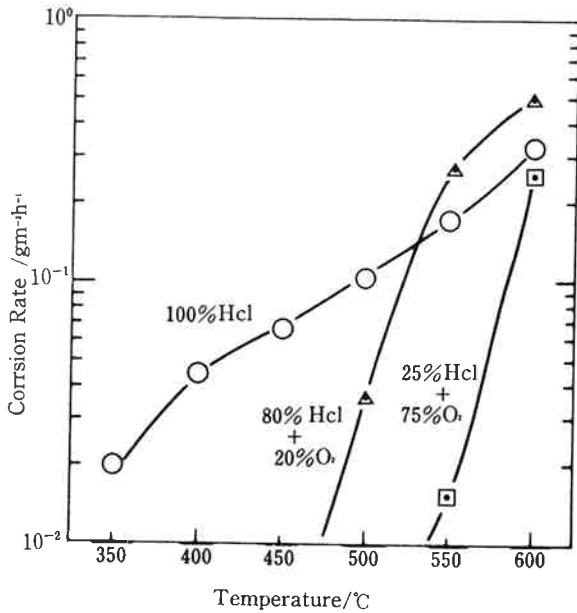


Fig. 10 Corrosion of Inconel 600 exposed to HCl gas and gas mixtures of HCl and O<sub>2</sub> for 24 hrs.

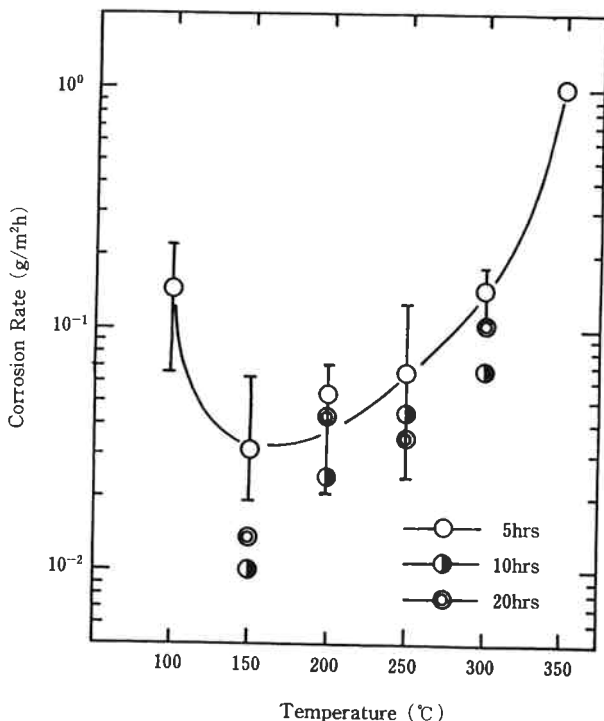


Fig. 11 Corrosion of SUS 304 exposed to wet mixture of 50% HCl and 50% O<sub>2</sub> gases for 5, 10 and 20 hrs

ガス組成の影響をほとんど受けない。

以上のごとく、純金属の腐食機構より、実用金属材料について検討すると、純金属の腐食挙動が組み合わされたものであり、それらの腐食機構を拡張することができる。例として SUS304 (Fe 基-18% Cr-8% Ni)<sup>20)</sup> および Inconel 600 (Ni 基-15% Cr-5% Fe)<sup>21)</sup> の腐食挙動を Fig. 8 および Fig. 10 にそれぞれ示す。純 HCl ガス中

では、スケールの生成速度が小さく、さらに生成スケールの昇華速度が小さいことが、腐食抑制に望ましく、基合金においては、それぞれの効果に対して、Ni<sup>22)</sup> および Cr<sup>23)</sup> の添加が有効である。しかし、Ni 基合金に対しては、15% Cr の添加では昇華速度の抑制にわずかに効果が見られるだけである。一方、HCl+O<sub>2</sub> 混合ガス中では O<sub>2</sub> 共存下で、安定な酸化物の形成が oxychlorination 反応による加速腐食の抑制に効果があり、Cr 添加が最も有効な抑制手段である。また、ステンレス鋼にしばしば添加される Mo は、かような腐食雰囲気下で、昇華性の著しい化合物が形成され、腐食を促進する<sup>20)</sup>。HCl+O<sub>2</sub> 混合ガス中のごとく、Cr を主とする酸化物スケールの形成により、きわめて効率的に腐食が抑制されるが、その限界温度を越えると、急激に腐食が促進されるため、ガス組成と使用材料との間の詳細な使用上限温度を把握しておく必要がある。他方、水分を含有するハロゲンガスにおいては、特に低温において露点 (又は潮解) 腐食に注意する必要がある<sup>24)</sup>。すなわち Fig. 11 に示すごとく金属表面に生成されるハロゲン化合物が水分を吸収して潮解が起こるような温度においては、電気化学的な wet corrosion が著しく進行する。この潮解温度は、水蒸気分圧およびハロゲン化合物の種類、状態によって異なるが、この腐食が懸念される低温域での運転に際しては、完全な dry corrosion のみが進行する下限温度を慎重に検討しておくべきである。

実装置への適用に際しては、温度、ガス組成、微量不純物はもちろんのこと、ガス流速、層流および乱流、反応系からの析出物、さらには金属表面または腐食生成物の反応系への触媒作用も考慮に入れると共に選択された材料の使用限界範囲を十分認識しておく必要がある。

### 3. 終りに

装置材料の腐食防食について述べたが、ここで紹介した腐食防食例は当社で扱ったほんの一部に過ぎず、現実を直視すると腐食問題は未だ跡を絶たない。

化学工場内での腐食は原因を解明してみると事前の策、あるいは僅かな注意をしておれば防ぎ得たものも多く、腐食防食管理においては保全的な消極的考え方から脱却し、腐食研究の立場から、その基礎研究およびプラントメーカー、材料メーカーとの情報交換を密にし、少しでも適切な材料選定を図り得るならば、より良い装置製作がなされ、安全な保全に連るものと考えている。

本稿が装置材料の腐食防食に関して、何かの参考になれば幸いに思う。

## 文 献

- 1) M. Pourbaix : "Atlas Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press Ltd (1966)
- 2) 崎山和孝, 藤本正美 : 東洋曹達研究報告, 3(1959),
- 3) 尾上英雄, 崎山和孝, 藤本正美 : 日本金属学会 '73 秋期大会講演予稿集
- 4) 大橋淑男, 梶山裕久 : ソーダと塩素, 26(1975), 307
- 5) 大久保勝夫, 徳永一弘 : ソーダと塩素, 26(1975)313
- 6) 梶山裕久, 粟屋裕 : 防食技術, 25 (1976), 149
- 7) 榊 孝, 清水要樹, 崎山和孝 : 日本金属学会誌, 49 (1985), 202
- 8) 榊 孝, 清水要樹, 崎山和孝 : *ibid*, 44 (1980), 582
- 9) 榊 孝, 清水要樹, 崎山和孝 : *ibid*, 45 (1981), 296
- 10) 榊 孝, 崎山和孝 : *ibid*, 43 (1979), 527
- 11) 榊 孝, 崎山和孝 : *ibid*, 43 (1979), 1186
- 12) 榊 孝, 崎山和孝 : *ibid*, 49 (1985), 209
- 13) 榊 孝, 清水要樹, 崎山和孝 : *ibid*, 投稿中
- 14) 鈴木紹夫 : 腐食防食協会, 第42回腐食防食シンポジウム資料, (1982), 17
- 15) 吉村亮一, 広瀬洋一, 平野忠男 : ソーダと塩素, 34 (1983), 557
- 16) 榊 孝, 清水要樹 : 日本金属学会 '84秋期大会講演予稿集 (1984, 10月)
- 17) Y. Ihara, H. Ohgame, K. Sakiyama and K. Hashimoto : *Corros. Sci.*, 21 (1981), 805.
- 18) Y. Ihara, H. Ohgame, K. Sakiyama and k. Hashimoto : *Corros. Sci.*, 23 (1983), 167.
- 19) Y. Ihara, H. Ohgams, K. Sakiyama and K. Hashimoto : *Corros. Sci.*, 22 (1982), 901.
- 20) Y. Ihara, K. Sahiyoma, and K. Hashimoto : High Temperatmre Corrosion of Metals and alloys, Proc. 3rd JIM Int. Symp. Suppl. to Tarns. Japan Inst. Metals, 24 (1983), p.669.
- 21) Y. Ihara and K. Hashimoto : to be Published
- 22) Y. Ihara, H. Ohgame, K. Sakiyama and K. Hashimoto : *Trans. JIM*, 23 (1982) 682.
- 23) Y. Ihara, H. Ohgame and K. Hashimoto : *Trans, JIM*, 25 (1984) 96.
- 24) M. H. Brown, W. B. DeLong and J. R. Anld : *Ind. Eng. Clem.* 39 (1947) 839.