

# 高温濃厚苛性ソーダ溶液中における金属材料の腐食

榎  
清 水 要  
孝  
樹

## Corrosion of Various Metallic Materials in Hot Concentrated Soda Solutions

Takashi SAKAKI  
Yoju SHIMIZU

The corrosion behaviors of iron, iron-chromium alloys, iron-nickel alloys, iron-chromium-nickel alloys with varying chromium and nickel contents, and several other commercial alloys toward a 48% NaOH solution at temperatures between 373 and 473 K were examined and the results obtained are briefly summarized. The corrosion resistance of stainless steels was improved by increasing nickel and chromium contents. Especially, immersion tests revealed that ferritic stainless steels containing 27-30% chromium and austentic stainless steels containing nickel more than 20% possess excellent corrosion resistance. On the other hand, the addition of molybdenum and copper to stainless steels gave no protective effects as to the alkaline corrosion. When the corrodant was a 48% NaOH solution obtained by the diaphragm process, NaClO<sub>3</sub> present in the solution acted as an oxidizer to increase somewhat the tendency of the high chromium steels to be passivated, but it also promoted dissolution of nickel.

### 1. 緒 言

一般に希薄なアルカリ溶液において、Fe は容易に不働態化し、優れた耐食性を示すため広く使用されている<sup>1)</sup>。しかしながら、溶液の濃度が増し、温度が上昇につれて Fe は腐食されるようになる<sup>2)</sup>。従って、60~100°C で使用する材料としては一般にステンレス鋼が用いられているのが現状である。

近年、水銀問題に端を発した我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からアスベスト隔膜法、あるいはイオン交換膜法への全面転換を迫られ、現在では、全工場が転換を終えた。このアスベスト隔膜法あるいはイオン交換膜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。このため従来の水銀法に比べて工程も複雑で、かつ高温で濃厚な苛性ソーダ溶液と装置が接し、

腐食面から眺めた場合、非常に苛酷な環境にある。また、アスベスト隔膜法では、陰極流出液中に多量の NaCl および NaClO<sub>3</sub> 等の不純物を含むため、従来とは異なる腐食を蒙っている状況である。また、苛性ソーダ溶液を用いて各種誘導製品を製造する工程においても、苛性ソーダ溶液と他の物質との混合溶液下にさらされる装置材料は、純苛性ソーダ溶液とは非常に異なる腐食を生じることがある。さらに、最近、省エネルギーに対する意識は強まり、色々な方面での省エネルギー化が進めば装置は高温化される傾向にあり、材料の選定の上で多くの問題が新たに発生することが予想される。

このような高温のアルカリ腐食問題についての研究は最近になり、いくつかの報告がなされている<sup>3)~8)</sup>。しかし、金属材料、特にステンレス鋼に関しては断片的な報告であって耐食性と合金組成との関連性ならびに溶液中の不純物等の影響について論じた報告はほとんど見ら

れない。

本稿では著者らが今までに得たアルカリ腐食に関する知見を中心に述べる。

## 2. 純苛性ソーダ溶液中における金属材料の腐食

### (1) Fe の腐食<sup>9)</sup>

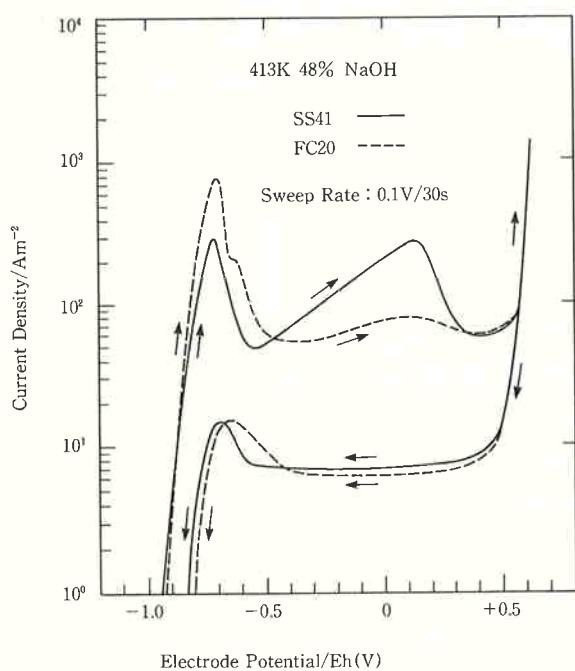


Fig. 1 Polarization curves of SS41 and FC20 immersed in a 48% NaOH solution at 413 K.

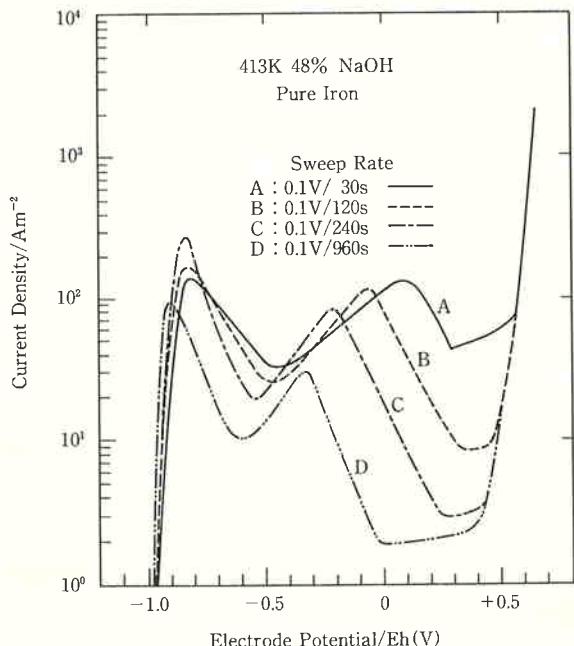


Fig. 2 Effect of sweep rate on the polarization curves of pure iron immersed in a 48% NaOH solution at 413 K.

140°C, 48%苛性ソーダ溶液中の軟鋼 (SS41) 及び鉄 (FC20) の分極曲線を Fig. 1 に示す。温度が 50°C, 濃度30%以下ではほとんど活性溶解はないが、かような高温になると活性溶解はいずれも大きくなる。しかし、両者の挙動には著しい相違が見られる。すなわち、鉄は臨界不働態化電流密度は軟鋼の2.5倍、約 800 A/m<sup>2</sup> の大きい値を示すが、不働態化後さらに電位を上昇すると活性電流は徐々に減少するだけであり、不働態は軟鋼のそれに比較して安定である。

次に、純 Fe を試料として掃引速度を変えて測定した分極曲線を Fig. 2 に示す。図のとおり、高温濃厚苛性ソーダ溶液中における Fe の分極曲線は時間に大きく左右され、分極測定に要する時間が長いほど活性溶解域での Fe の溶出量は増加する。一方、不働態化は時間が長いほど低電位において生じる。

この現象は濃度分極によるものと推定される。すなわち、溶出した Fe は濃厚アルカリ溶液中では溶液の粘性の大きいことによってイオン状態あるいは化合物として金属表面に蓄積され易く、初期の活性溶解電流が大きいほど表面の Fe イオン濃縮を生じ、不働態化し易くなるのである。前述の軟鋼と鉄の分極挙動の差異もこの理由から説明できる。

100~200°C の濃度48%苛性溶液中で軟鋼 (SS41) お

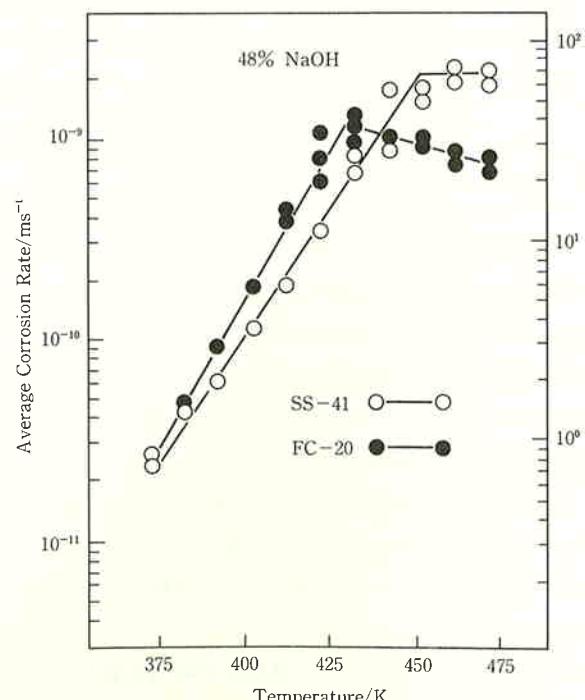


Fig. 3 Effect of temperature on the corrosion rate of SS41 and FC20 immersed in a 48% NaOH solution.

より鉄についての24時間浸漬腐食試験結果をまとめると Fig. 3 のようになる。腐食速度はいずれも温度に対して指数関数的に増加する。これを次式に示す。

$$\text{軟鋼の場合 } \log X = 0.0263t - 20.52$$

$$\text{鉄の場合 } \log X = 0.0286t - 21.24$$

ここにおいて  $X$  ; 腐食速度 ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $t$  ; 温度 (K) である。濃度48%苛性ソーダ溶液中では軟鋼より鉄の腐食速度が大きい。ところが、鉄では  $140\sim150^\circ\text{C}$ , 軟鋼においては  $180^\circ\text{C}$  から腐食速度が急激に減少し始める。かように腐食速度は温度により急に変化して折点を生ずる原因是、前述の分極挙動を考慮すると次のように説明できる。すなわち、活性溶解電流の大きい鉄表面では軟鋼に比べると溶出 Fe イオンが多く、そのためイオンの溶液冲合への拡散速度が溶出速度より遅くなる。その結果、拡散層の厚さが次第に増し、濃度分極あるいは  $\text{HFeO}_2^-$  イオンの加水分解により沈殿酸化物 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

を速やかに生成するためである。

このように、濃厚アルカリ溶液中における Fe の腐食は濃度分極現象を生じるので複雑な挙動を呈し、材質選定の上ではこの点を十分考慮する必要がある。従来、苛性煮詰め釜に鉄が使用されていたのも、高温下では表面の酸化物層 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を作り易く、それが比較的安定なためであったことによると推察される。

## (2) Fe 合金の腐食<sup>10), 11)</sup>

Fe の腐食におよぼす合金添加の影響として最初に Cr 添加の効果について示す。Fig. 4 に示すように、Fe の腐食に対して Cr を18%まで加えてもほとんど効果がない。Cr 添加による耐食性の向上は Cr 含有量が25%以上になって初めて現れる。特に、30% Cr 合金の腐食は著しく小さい。Cr 含有量が25%程度では、その効果は温度によって差がある。すなわち、低温での効果は大きいが、高温になるとほとんど消失する。

次に、Fe-Ni 合金の Ni 含有量と腐食速度の関係を Fig. 5 に示す。Ni 含有量が6%以下では腐食速度はほとんど変化しないが、それ以上になると腐食速度は著しく減少する。これは Ni のアノード分極効果に起因するものである。すなわち、Ni を加えると腐食電位が活性態域にとどまっていても Fe の溶出を抑える作用を有するために、耐食性が向上するのである。

さらに、Fe-Cr-Ni 三元合金の Ni 含有量と腐食速度との関係を Fig. 6 に示す。Ni 含有量が5%以下では、

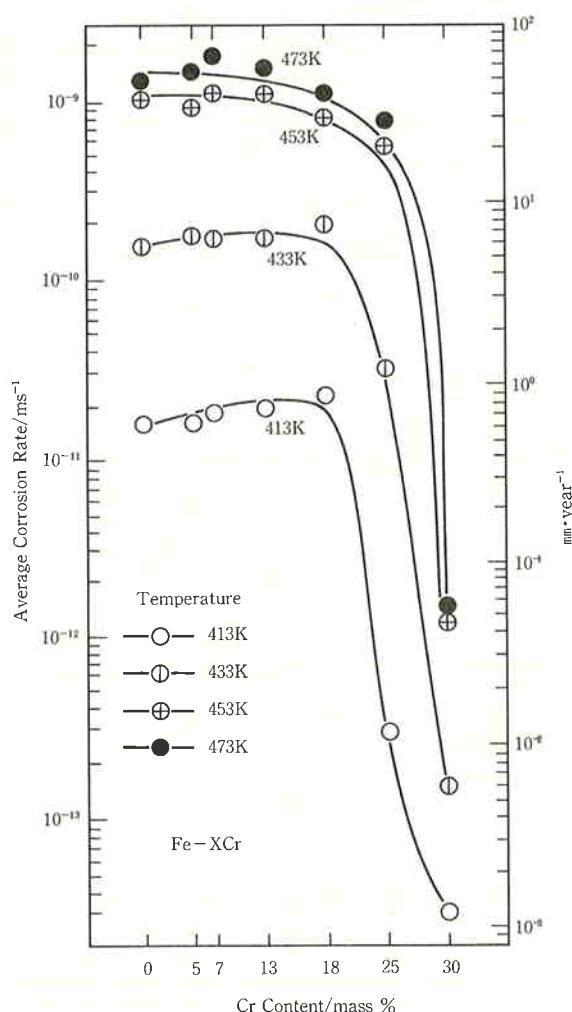


Fig. 4 Relationship between the average corrosion rate and Cr content of Fe-xCr alloys immersed in a 48% NaOH solution for 259 ks at various temperatures.

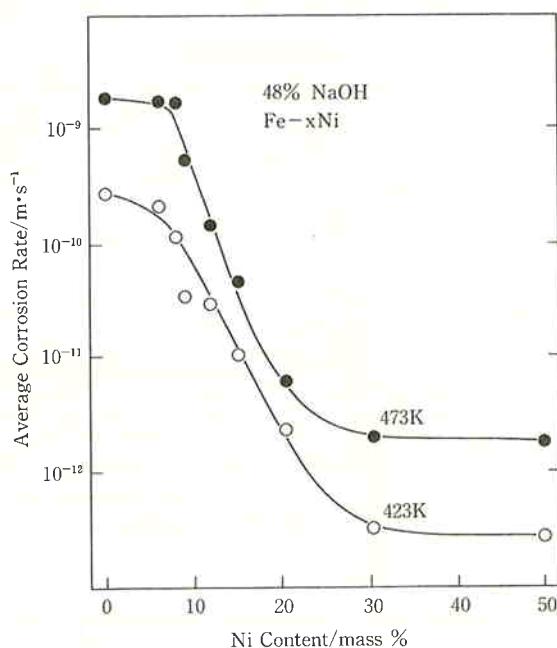


Fig. 5 Effect of Ni on the corrosion of Fe-xNi alloys immersed in a 48% NaOH solution for 86.4 ks at 423 and 473 K.

腐食速度は 6~7 mm/year であって、ほとんど変化しない。Ni 含有量が 8% 以上になると、腐食速度は減少する。Cr 添加の効果は 25% 以上において初めて顕著に現れ、腐食低下が認められるが、12% Ni を含有する合金においては Cr の効果はほとんどない。

### (3) 実用金属材料の腐食<sup>12)</sup>

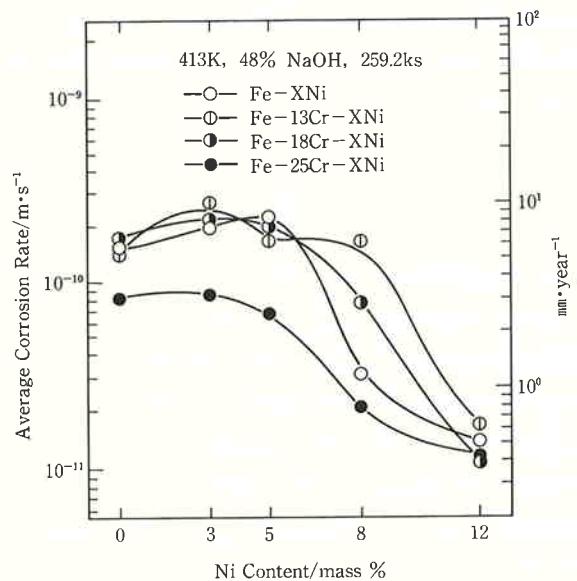


Fig. 6 Effect of Ni on the corrosion of Fe-Cr-xNi alloys immersed in a 48% NaOH solution for 259.2 ks at 413 K.

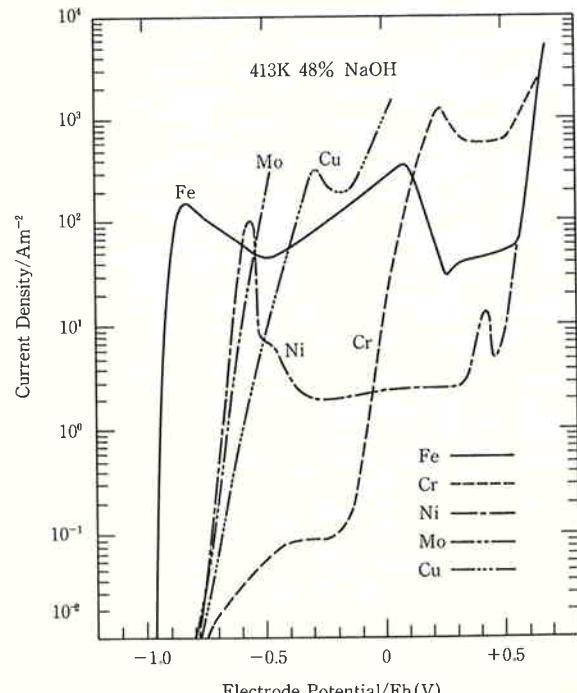


Fig. 7 Polarization curves of various pure metals immersed in a 48% NaOH solution at 413 K.

まず、実用金属材料の腐食を述べる前にステンレス鋼の化学成分である Fe, Ni, Cr, Mo および Cu の各純金属についての分極曲線を Fig. 7 に示す。純 Fe は電位上昇につれて  $\text{HFeO}_2^-$ ,  $\text{FeO}_2^-$  イオンさらに  $\text{Eh}=0.5$  V から  $\text{FeO}_4^{2-}$  イオンとして順次溶出し、+0.6 V 以上では酸素の発生を伴い電流が著しく増大する。純 Ni は Fe とは異なり、アノード分極性の強い金属であり、安定領域が存在する。しかし、-0.65 V という低電位域で  $\text{HNiO}_2^-$  イオンとして容易に溶解する。さらに電位を上昇させると不働態域に入り、+0.35 V の高電位では高次 Ni 酸化物の生成および酸素の発生域へと移行する。従って、Ni を添加元素とする場合、液の酸化力の強弱によりかなり耐食性が変化するものと思われる。純 Cr の場合は、ほとんど溶解することなく不働態化する。そして、-0.2 V 付近まで不働態被膜が安定であること

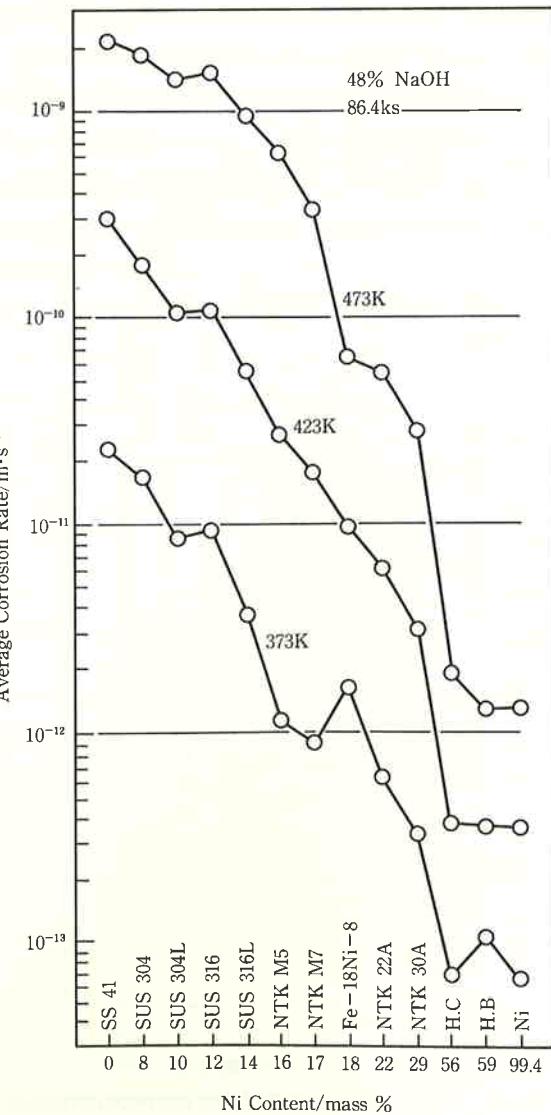


Fig. 8 Relation showing the average corrosion rate and Ni content of the specimens.

から、Crは添加元素として有効であると考えられる。一方、MoおよびCuについては、それぞれ、-0.8 Vおよび-0.75 Vという低い電位から著しい溶出が始まることが認められた。

次に、各種金属材料の腐食速度とNi含有量との関係をまとめてFig. 8に示す。この図からNi含有量が増すにつれて耐食性は著しく向上するが、鋼中に含まれるMoおよびCu等は耐食性に対しあまり顕著な影響を与えないことがわかる。これは分極曲線においても示したようにMo, Cu等はアルカリ溶液中において比較的低電位下で溶出することからも理解できる。

#### (4) 金属材料の等腐食線図<sup>12)</sup>

今まで溶製合金ならびに実用ステンレス鋼のアルカリ腐食について述べたが整理する意味で等腐食線図としてまとめてみた。

一般に、等腐食線図の作成は環境因子を変動要因として作成されたものが多く、例えば、縦軸と横軸に温度、濃度、pH等をとるのが普通である。しかしながら、著者らは合金成分と耐食性との関係を重視しているので、両軸に合金組成としてNi量とCr量をとって作成した。

Fig. 9より明らかなどおり、耐食性はNi含有量が増すほど向上する。そして、約20%以上Niを含むステン

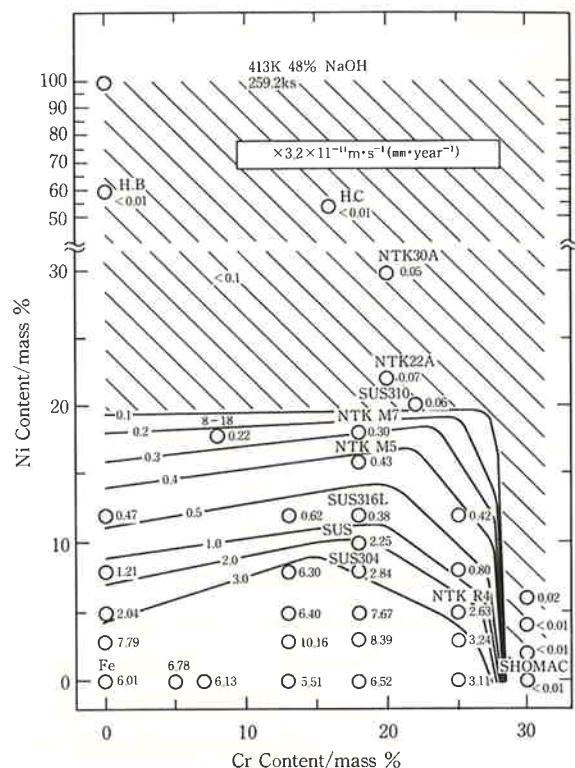


Fig. 9 Corrosion chart of Fe-Cr-Ni alloy in a 48% NaOH solution for 259.2 ks at 413 K. This chart indicates zones of uniform corrosion rates for Fe-Cr-Ni alloys. Corrosion rates are given in  $3.2 \times 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} (\text{mm} \cdot \text{year}^{-1})$

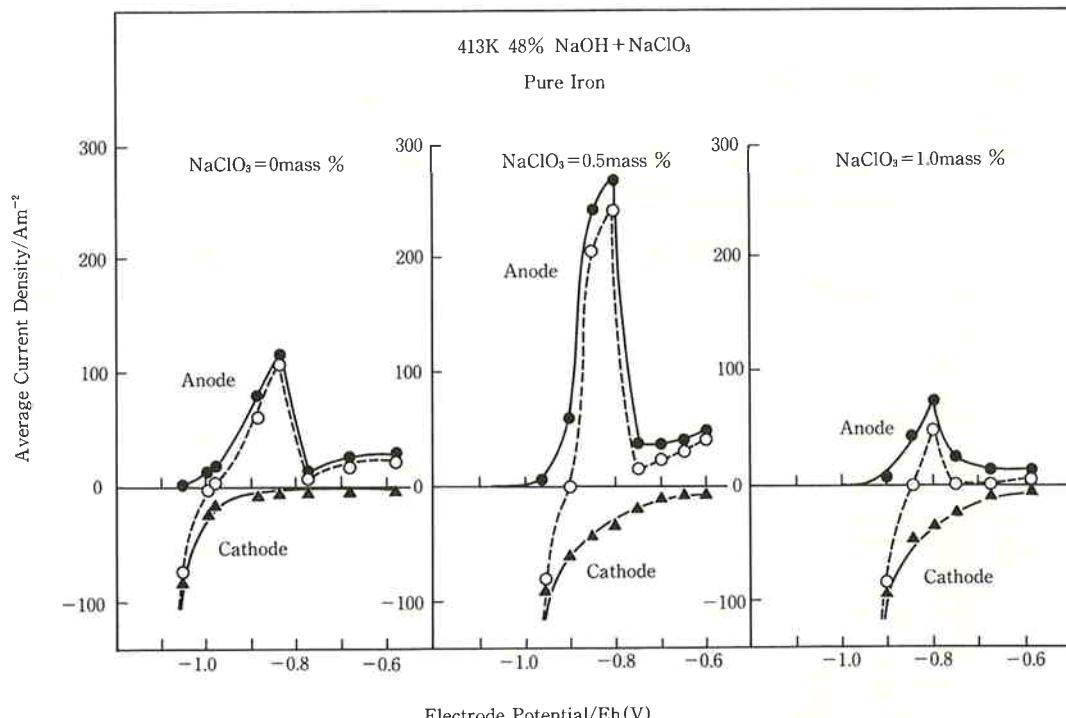


Fig. 10 Internal polarization curves of pure iron immersed in a 48% NaOH solution containing NaClO<sub>3</sub> at 413 K.  
full line: internal polarization curve  
dotted line: external polarization curve

レス鋼の腐食速度は 0.1 mm/year 以下であり、耐食性が良好である。また、Cr の効果については 27~28% が耐食域の境界で、それ以上 Cr を含有する合金は優れた耐食性を示すが、それ以下であると耐食性が著しく低下する。従って、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。

### 3. 苛性ソーダ溶液中に存在する各種イオンの影響

#### (1) NaCl および NaClO<sub>3</sub> 等の影響<sup>[13], [14]</sup>

隔膜法苛性ソーダ溶液中には不純物として NaCl および NaClO<sub>3</sub> 等を含んでいる。そこで、各種金属材料の腐食におよぼすこれらの影響について述べる。

Fig. 10 は NaClO<sub>3</sub> を含有するアルカリ溶液中の Fe の内部分極曲線である。Fe の分極挙動におよぼす酸化剤 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> の影響はそのカソード復極効果（酸化力）と合せてアノード復極効果、さらに腐食電位の上昇も加わって 0.5%まで添加した溶液中では溶解を促進するように作用する。しかしながら、1.0%添加した場合は不働態化剤として作用するので、逆に溶解は抑制される。

次に、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> の影響を調べた 24 h の浸漬腐食試験を Fig. 11 に示す。Fig. 10 に示した分極曲線から予想されたように、NaClO<sub>3</sub> を 0.5% 添加すると腐食速度は極

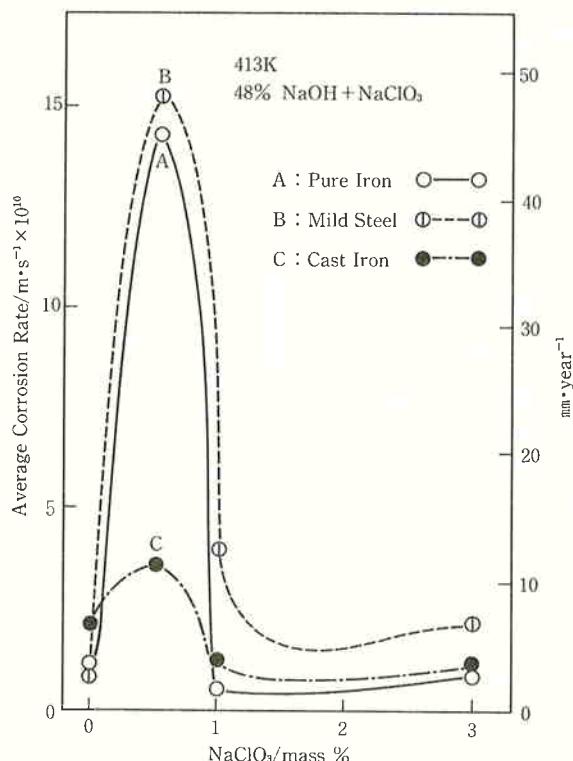


Fig. 11 Effect of NaClO<sub>3</sub> on the corrosion of iron immersed in a 48% NaOH solution at 413 K.

大となる。そして、純 Fe および軟鋼は、いずれも 40 mm/year 以上の大きい腐食速度を示す。鉄はこれに比べると小さく、1/4程度の腐食速度であるが、それでも 10 mm/year 以上の値である。しかし、NaClO<sub>3</sub> を 1% 以上添加すると腐食は著しく抑制されることから、NaClO<sub>3</sub> は少量添加の場合はその酸化力と合せて Fe を陽極復極させるため腐食を促進するが、多量添加した場合は Fe を不働態化させるので腐食を抑制する効果を示すという相反する作用を与える。

Fig. 12 は、Fe-Cr 合金の結果であり、NaClO<sub>3</sub> を 0.5% 添加した時、純 Fe の腐食速度は最高となるが、Fe-5Cr および Fe-7Cr 合金では純 Fe の場合より NaClO<sub>3</sub> の少ない濃度 0.1% で腐食速度は最大になる。それ以上 NaClO<sub>3</sub> 添加量が多くなると腐食速度は急速に低下する。Cr を 18 および 25% 含む合金では、0.1% の NaClO<sub>3</sub> 添加で腐食速度は約 1/100 に低下する。すなわち、Fe-18Cr 合金では 0.1 mm/year、Fe-25Cr 合金では 0.02 mm/year である。Fe-30Cr 合金は NaClO<sub>3</sub> が溶液中になくても自己不働態化するため 0.01 mm/year

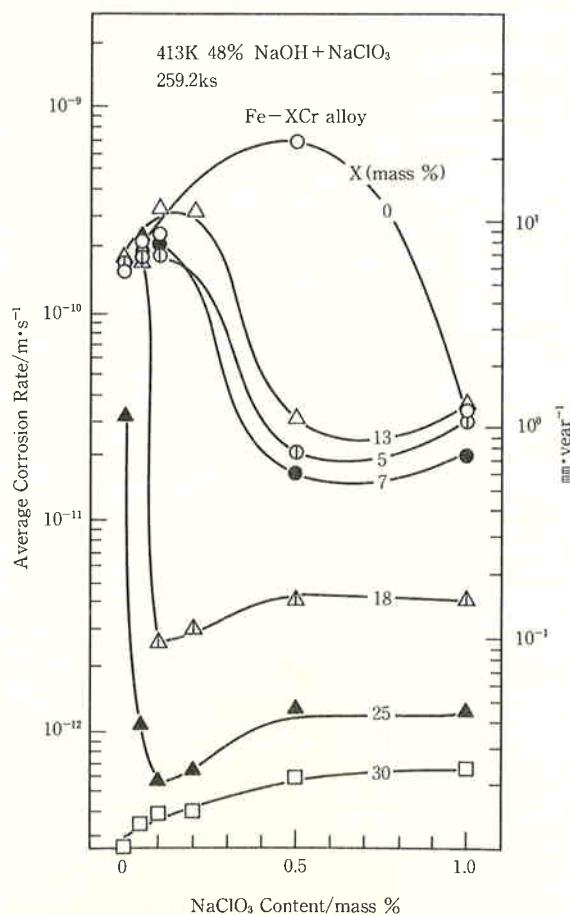


Fig. 12 Effect of NaClO<sub>3</sub> on the average corrosion rate of Fe-Cr alloys immersed in 48% NaOH solutions for 259.2 ks at 413 K.

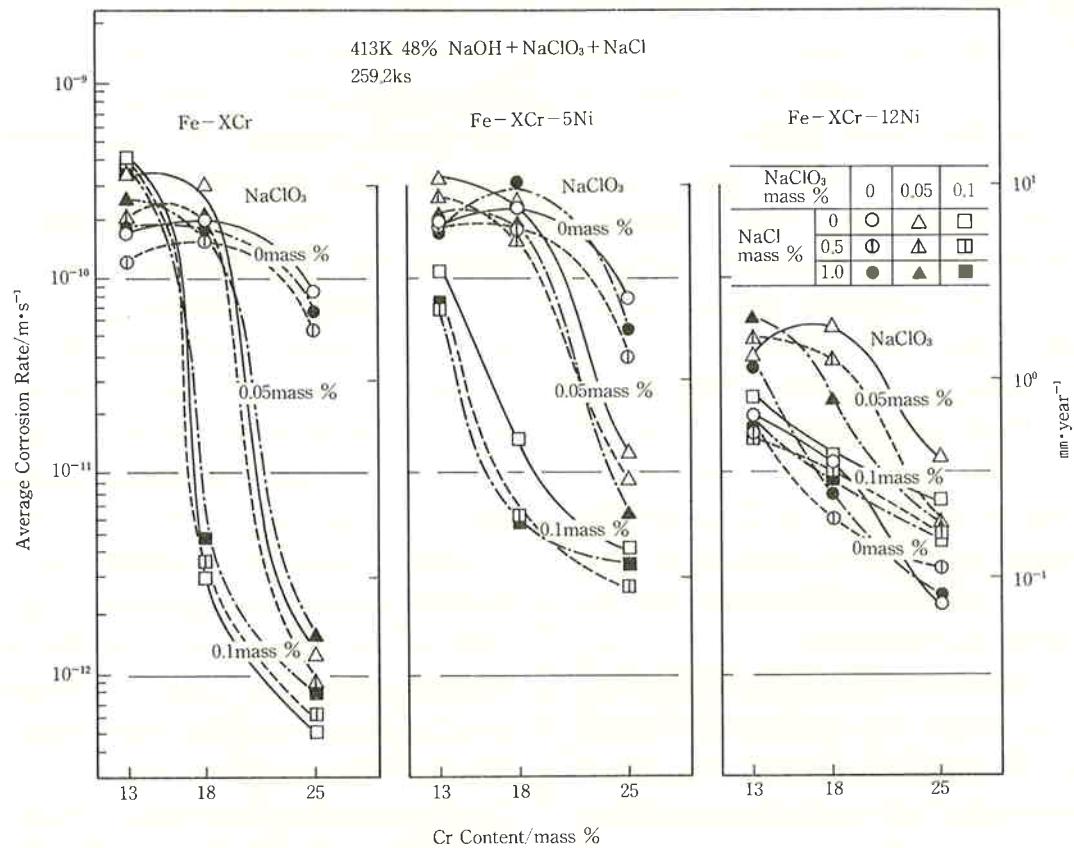


Fig. 13 Effect of  $\text{NaClO}_3$  and  $\text{NaCl}$  on the corrosion of  $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Ni}$  alloys immersed in 48%  $\text{NaOH}$  solutions for 259.2 ks at 413 K.

以下の腐食速度であるが、 $\text{NaClO}_3$  添加量が増すとその酸化力により逆に腐食速度は増大していく。それでも1%の $\text{NaClO}_3$  添加で高々 0.03 mm/year の腐食速度である。

続いて、 $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Ni}$  の結果を Fig. 13 に示す。本データには  $\text{NaCl}$  の効果についても合せて示している。各種合金の腐食速度は  $\text{NaCl}$  添加にはあまり依存せず、合金元素である Ni および Cr の含有量ならびに溶液中に添加した  $\text{NaClO}_3$  量に大きく影響される。Ni 含有量の少ない合金の場合、 $\text{ClO}_3^-$  イオンを添加することによって耐食性が著しく向上するが、Ni 含有量の多い 12% Ni 合金では耐食性は逆に低下する。これは Fig. 7 の説明で述べた電気化学的試験結果ともよく一致しており、酸化性環境では Ni が  $\text{HNiO}_2^-$  イオンとして溶出しやすいからである。それも  $\text{NaClO}_3$  濃度が 0.05% までであり、0.1%になるとその強い酸化力で不働態化して腐食は抑制されるようになる。

次に、水銀法と隔膜法苛性ソーダ溶液 ( $\text{NaClO}_3 : 0.07\%$ ,  $\text{NaCl} : 1.0\%$  含有) による腐食性の比較データを Fig. 14 に示す。イオン交換膜法苛性ソーダ溶液の腐食挙動は水銀法とほぼ同様であったので割愛する。こ

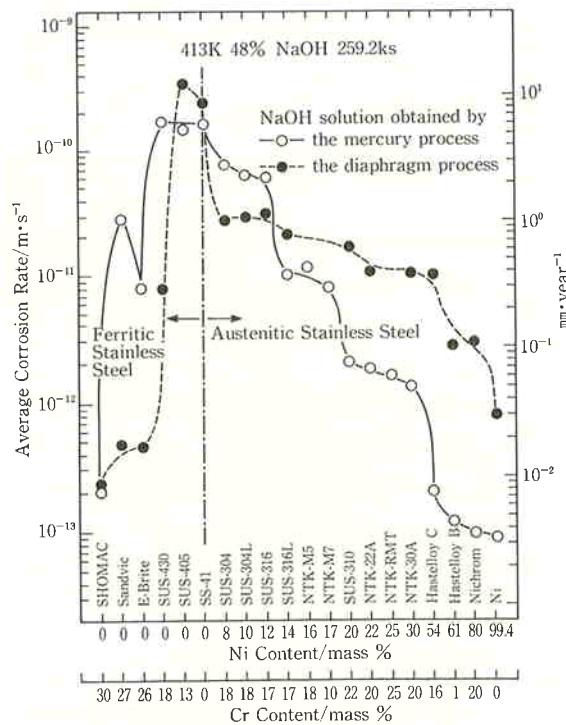


Fig. 14 Effect of Ni and Cr content on the corrosion of various commercial alloys immersed in 48%  $\text{NaOH}$  solution obtained by the mercury and the diaphragm process for 259.2 ks at 413 K.

の図は SS41を中心にして Ni および Cr 含有量の異なる各種ステンレス鋼を Ni 含有量の多いオーステナイト系とフェライト系とに区分して整理したものである。水銀法苛性ソーダ溶液中での浸漬試験結果を実線で示す。これによると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小さくなる。破線で示す隔膜法苛性ソーダ溶液中での浸漬試験では、14%以上 Ni を含有するステンレス鋼の場合、水銀法のそれと比べて腐食速度が増加していることがわかる。

これは、 $\text{NaClO}_3$  を含む溶液中では腐食電位が  $\text{HNIIO}_2^-$  イオンとしての溶出領域に近づいているためである。一方、フェライト系ステンレス鋼の場合は  $\text{NaClO}_3$  の酸化力により不働態化し易くなり、また不働態がより安定強化されるため、例えば 26% 以上 Cr を含有するステンレス鋼では純 Ni に匹敵するか、あるいはそれ以上の耐食性を示すようになる。

純苛性ソーダ溶液中の等腐食線図を Fig. 9 に示したが、ここでは  $\text{NaClO}_3$  および  $\text{NaCl}$  が共存する苛性ソーダ溶液中の等腐食線図を作成した。Fig. 15 は  $\text{NaClO}_3$  が 0.07% または  $\text{NaCl}$  が 1.0% 添加した 48% 苛性

ソーダ溶液中の等腐食線図である。

純苛性ソーダ溶液に比べると  $\text{NaClO}_3$  が存在する溶液中では明らかに腐食される領域は広がり、特に Ni 基合金では Ni を 60% 含むものでもその腐食速度は 0.1  $\text{mm/year}$  の大きい値を示す。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。

以上から、純苛性ソーダ溶液に対して Ni を含有するオーステナイト系ステンレス鋼あるいは Ni 基合金、純 Ni は優れた耐アルカリ材料であるが、隔膜法苛性ソーダのような  $\text{NaClO}_3$  を含む溶液中においては、その酸化作用により Ni を溶出し易く高価な割りには耐食性に優れておらず、逆に高 Cr フェライト系ステンレス鋼の方が溶液中の  $\text{NaClO}_3$  により不働態化し易くなり、また不働態も安定かつ強化されるため適切な材質と言える。

但し、高 Cr フェライト系ステンレス鋼も 160°C 以上の高温になると粒界腐食により激しく侵される<sup>13)</sup>。したがって、現状かような高温環境で完全な耐食性を示す材料はなく、今後の材料開発が待たれる。

## (2) オキシアニオンおよびハロゲンイオンの影響<sup>15), 16)</sup>

前項で  $\text{NaClO}_3$  および  $\text{NaCl}$  の影響について述べたが、それらの影響をさらに明確化するために  $\text{ClO}_3^-$  および  $\text{Cl}^-$  以外の他のオキシアニオンならびにハロゲンイオンの効果を追究した。

Fig. 16 は各種オキシアニオンについて酸化剤濃度と腐食速度の関係をまとめたものである。純 Ni については、あるオキシアニオン濃度で最大腐食速度を示すが、その濃度は  $\text{CrO}_4^{2-}$  イオンを添加した場合が最も低く、次に  $\text{BiO}_3^-$  イオンさらに  $\text{ClO}_3^-$  イオンの順に高くなる。これらの効果の強さを比較検討する場合 mole 数を同じにする必要があるが、それを考慮にいれても  $\text{CrO}_4^{2-}$  イオン添加の場合が最も低い濃度で最大腐食速度を示すことがわかる。低い濃度で最大腐食速度を示すオキシアニオンほど酸化力が強いと考えられる。オーステナイト系ステンレス鋼である NTK 22A (20Cr-22Ni 鋼) についても、同様の傾向がみられる。E-Brite 26-1 (26Cr-1Mo 鋼) については、これとは逆に最低腐食速度を示すことになり、不働態化するに十分なオキシアニオン濃度はやはり  $\text{CrO}_4^{2-}$  イオン添加の場合が一番低く、続いて  $\text{BiO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  イオンの順になっている。無添加でも自己不働態化する SHOMAC 30-2 (30Cr-2Mo 鋼) の場合は増加曲線のみを示すが、増加度の一番高いのは  $\text{CrO}_4^{2-}$  イオンであり、強力な酸化剤

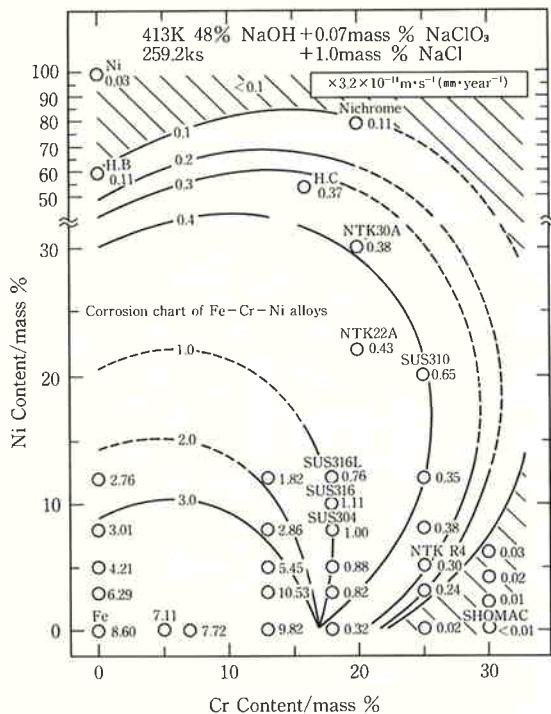


Fig. 15 Corrosion chart of Fe-Cr-Ni alloy in a 48%  $\text{NaOH}$  solution containing 0.07% of  $\text{NaClO}_3$  and 1.0% of  $\text{NaCl}$  for 259.2 ks at 413 K. This chart indicates zones of uniform corrosion rates for Fe-Cr-Ni alloys. Corrosion rates are given in  $3.2 \times 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\text{mm} \cdot \text{year}^{-1}$ ).

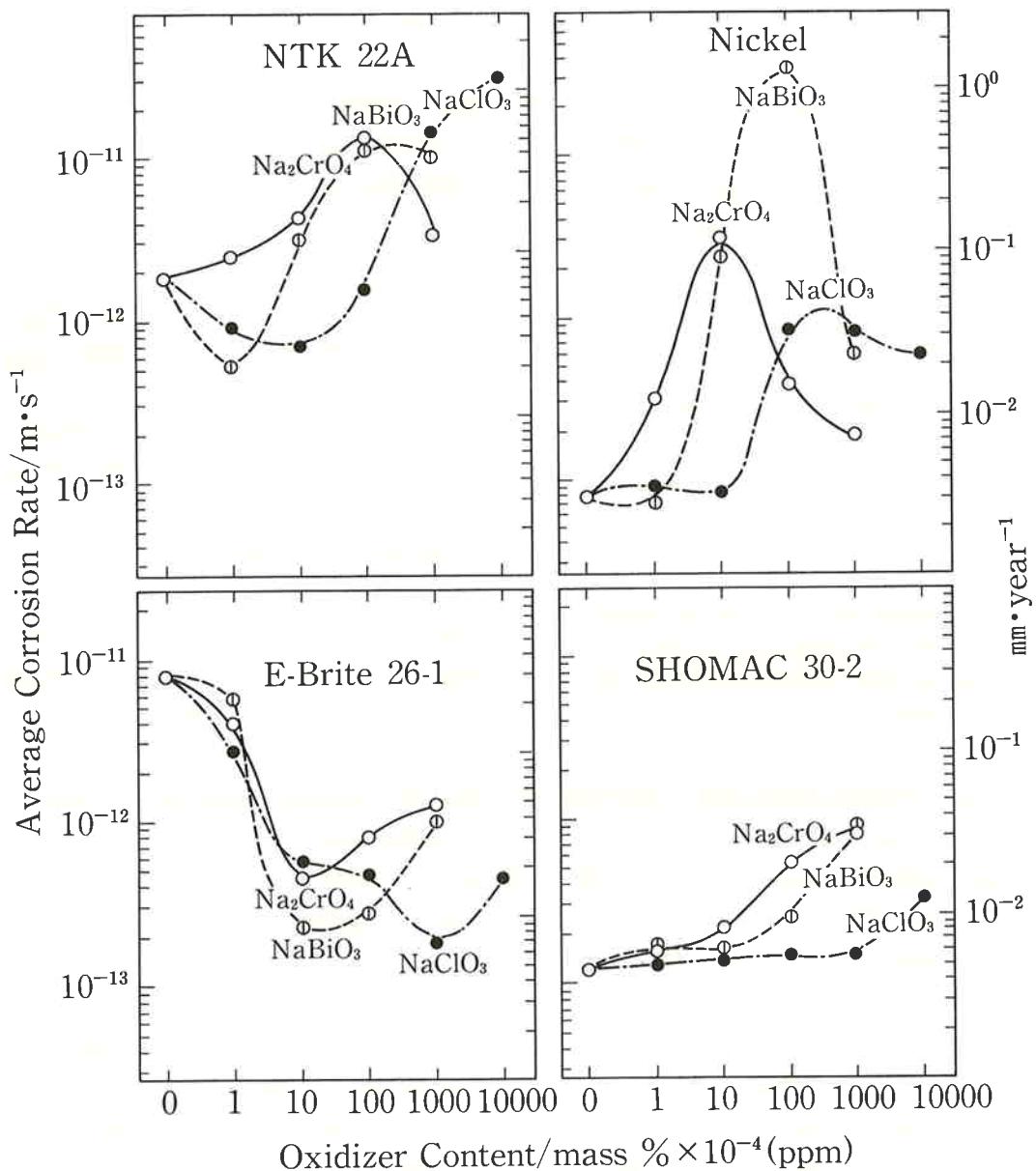
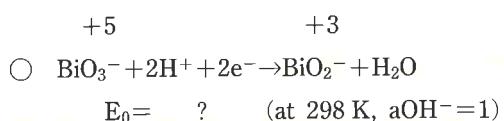
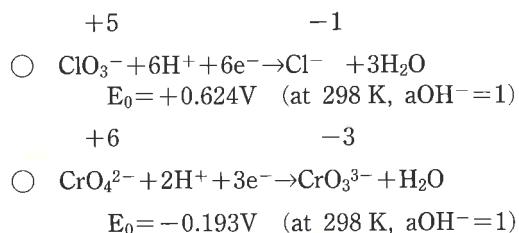


Fig. 16 Effect of various oxidizer on the corrosion of Ni and stainless steels immersed in 48% NaOH solutions at 413 K.

であることがわかる。それぞれの酸化剤の酸化還元反応式および酸化還元電位を下記に示すが、電位のみによって酸化力は決定されるものではなく、それらの還元反応速度を考慮する必要があることは以上のことからも明らかである。



このように、オキシアニオンの効果はその酸化力に基づくものであるから、酸化剤の種類および濃度によってステンレス鋼が活性溶解で腐食されるのか、あるいは  $\text{HNiO}_2^-$  イオンとしての溶出領域で腐食が進行するのか、それとも不動態域にあるため安定であるのか等が決定され、腐食機構が自然に異なってくる。

次に、ハロゲンイオンの影響の一例として Fe-Cr 合金での試験結果を Fig. 17 に示す。これによると、純 Fe および低 Cr 合金では、無添加ならびに NaCl を添加した場合、その腐食速度はいずれも 6 mm/year であ

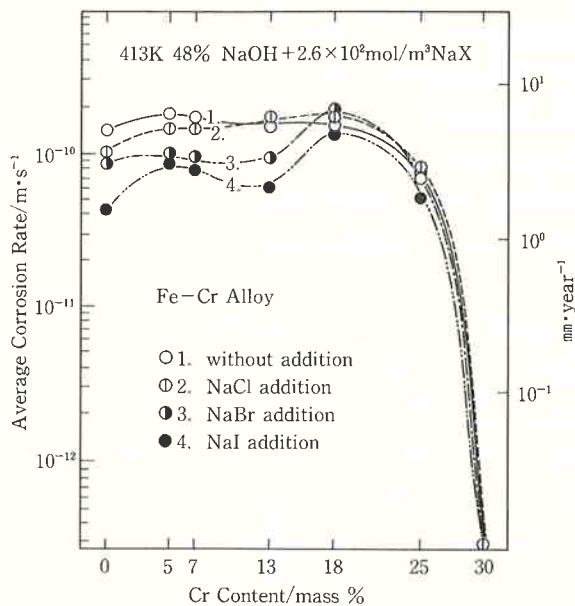


Fig. 17 Effect of equivalent amount of halogen ions on the corrosion of Fe-Cr alloys immersed in 48% NaOH solutions for 432 ks at 413 K.

るが、NaBr を添加した場合約 4 mm/year、さらに NaI を添加した場合 2~3 mm/year と減少し、Br<sup>-</sup> ならびに I<sup>-</sup> イオンは腐食抑制効果がある。それに対し、18% 以上 Cr を含有する合金 Cl<sup>-</sup> イオンを初めとして Br<sup>-</sup> ならびに I<sup>-</sup> イオンの影響はほとんど見られなくなる。この理由としては、高 Cr 合金では不働態化し易いので、Br<sup>-</sup> や I<sup>-</sup> イオンの吸着などによるわずかな腐食抑制作用は耐食性を左右するほどの影響を示さないためと推察される。Cl<sup>-</sup> が影響せず、他のハロゲンイオンに影響がみられたことについては、OH<sup>-</sup> イオンとの競争吸着能力の違い、溶解平衡の相違、または、放電電位の違いによって決定されると考えられる。

#### 4. まとめ

高温濃厚苛性ソーダ溶液中における各種金属材料の腐食挙動についてまとめると次のとおりである。

- 純苛性ソーダ溶液に対して推奨できる材料は Fe-Ni (20%) - Cr (0~18%程度) 合金の如く Ni 含有量を多くしてアノード分極性を高めることにより溶解を抑制しようとするか、または、Fe-Cr (28~29% 以上) 合金のように Cr を28%以上加えて強固かつ安定な不働態被膜を形成させたものである。
- 隔膜法苛性ソーダのような酸化剤を含有する溶液に対する耐食材料としては、Fe-Cr (25%以上) 合金の如く Cr を25%以上加えて NaClO<sub>3</sub> の酸化力により強

化かつ安定な不働態被膜を全面に亘り形成させ溶出反応を阻止するか、または Ni (60%以上)-Cr-Fe 合金のように Ni 量を極端に多くし、アノード分極性を高めた合金のいざれかがかのような雰囲気の耐食材料として推奨できる。

但し、Ni は -0.65 V 付近において HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup> として溶出し易いので NaClO<sub>3</sub> 濃度によっては著しく腐食される場合があること、140~150°C において安定な高 Cr フェライト系ステンレス鋼も 160°C 以上の高温になると粒界腐食により激しく侵されるので、現在完全な耐食性を示す材料はなく、材料開発が待たれるが、使用に際してはこの点を十分考慮する必要がある。

3) Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> や NaBiO<sub>3</sub> 等のオキシアニオンの影響については、NaClO<sub>3</sub> と同様、主にその酸化力が腐食に関与するから、酸化剤の種類、濃度によりアノード復極剤、あるいは分極剤、またはカソード復極剤ともなり、アルカリ腐食に対して著しく変化を与える。

ハロゲンイオンの影響は、Cl<sup>-</sup> ではみられないが、Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> では腐食抑制効果がある。これは OH<sup>-</sup> イオンとの競争吸着、溶解平衡、または OH<sup>-</sup> イオンとハロゲンイオンのどちらの放電が優先するか、いわゆる放電説から説明できる。

#### 文 献

- M. Pourbaix; "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", NACE (1960)
- 崎山和孝、藤本正美; "東洋曹達研究報告", 3, 2 (1959)
- 大橋淑男、梶山裕久; "ソーダと塩素", 26, 307 (1975)
- 大久保勝夫、徳永一弘; "ソーダと塩素", 26, 313 (1975)
- 梶山裕久、栗屋 裕; "防食技術", 25, 149 (1976)
- 日根文男、大久保勝夫; "防食技術", 25, 506 (1976)
- 下平三郎、森村利男、平野忠男、佐藤光明; "第42回腐食防食討論会予稿集", 131 (1977)
- 日根文男、西山邦治; "材料", 27, 377 (1987)
- 尾上英雄、榎 孝、崎山和孝; "日本金属学会誌", 43, 258 (1979)
- 榎 孝、崎山和孝; "日本金属学会誌", 43, 527 (1979)
- 榎 孝、清水要樹、崎山和孝; "日本金属学会誌", 44, 582 (1980)

- 12) 榊 孝, 清水要樹, 崎山和孝; “日本金属学会誌”, 49, 203 (1985)
- 13) 榊 孝, 崎山和孝; “日本金属学会誌”, 43, 1186 (1979)
- 14) 榊 孝, 清水要樹, 崎山和孝; “日本金属学会誌”, 45, 296 (1981)
- 15) 清水要樹, 榊 孝, 崎山和孝; “日本金属学会: 80 秋期大会講演予稿集”, (1980, 10月)
- 16) 榊 孝, 崎山和孝; “日本金属学会誌”, 49, 209 (1985)



著 者

氏名 榊 孝  
Takashi SAKAKI

入社 昭和49年4月1日

所属 研究本部化学研究所  
第五研究室  
主任研究員



著 者

氏名 清水要樹  
Yoju SHIMIZU

入社 昭和49年3月15日

所属 研究本部化学研究所  
第五研究室