

# 高温濃厚苛性ソーダ溶液中における金属材料の腐食

榊 孝  
清 水 要 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 austenitic 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,  $\text{NaClO}_3$  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中において、Fe は容易に不動態化し、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  $\text{NaClO}_3$  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はいる<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>

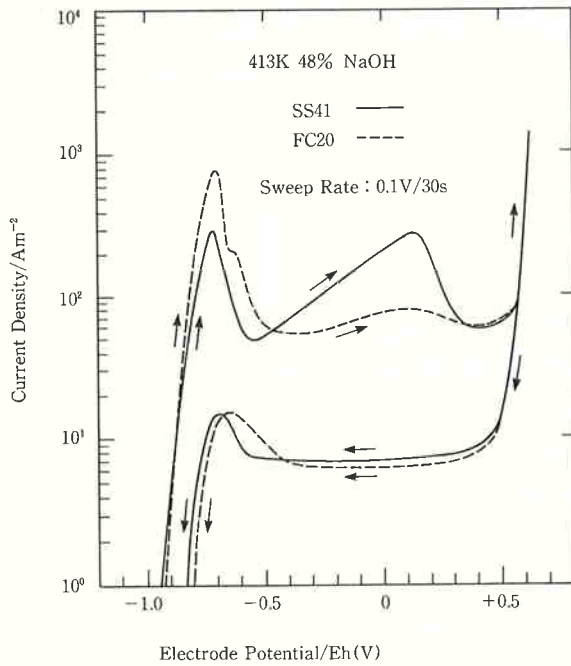


Fig. 1 Polarization curves of SS41 and FC20 immersed in a 48% NaOH solution at 413 K.

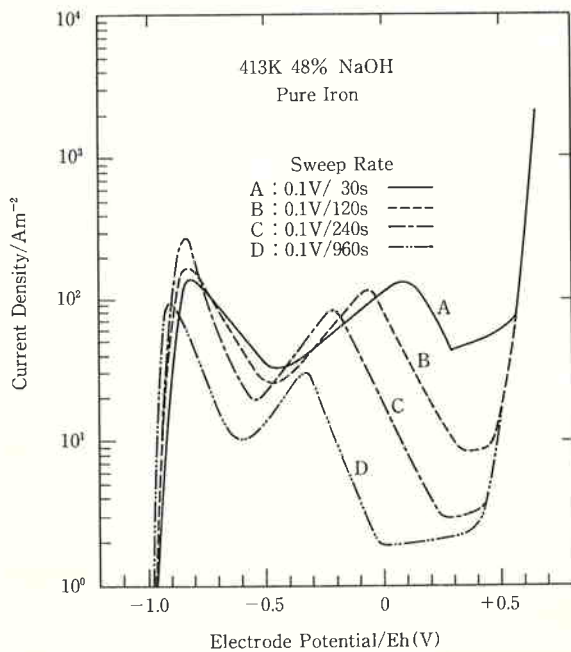


Fig. 2 Effect of sweep rate on the polarization curves of pure iron immersed in a 48% NaOH solution at 413 K.

140°C, 48% 苛性ソーダ溶液中の軟鋼 (SS41) 及び 鑄鉄 (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, 鑄鉄は臨界不動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, 不動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, 不動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, 不動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もあ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, 不動態化し易くなるのである。前述の軟鋼と鑄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

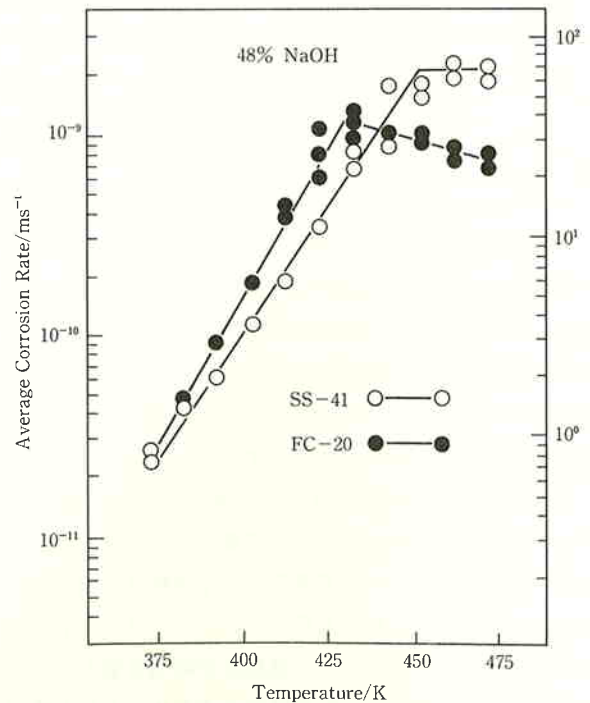


Fig. 3 Effect of temperature on the corrosion rate of SS41 and FC20 immersed in a 48% NaOH solution.

よび鉄について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。

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

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

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 140~150°C, 軟鋼においては 180°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は、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沖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、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、

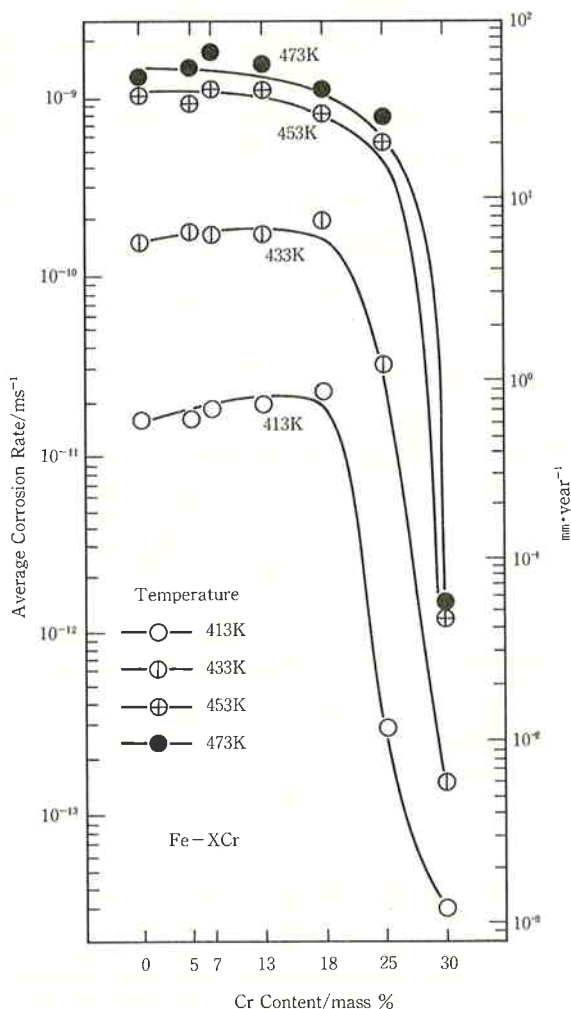


Fig. 4 Relationship between the average corrosion rate and Cr content of Fe-xCr alloys immersed in a 48% NaOH solution for 259 ks at various temperatures.

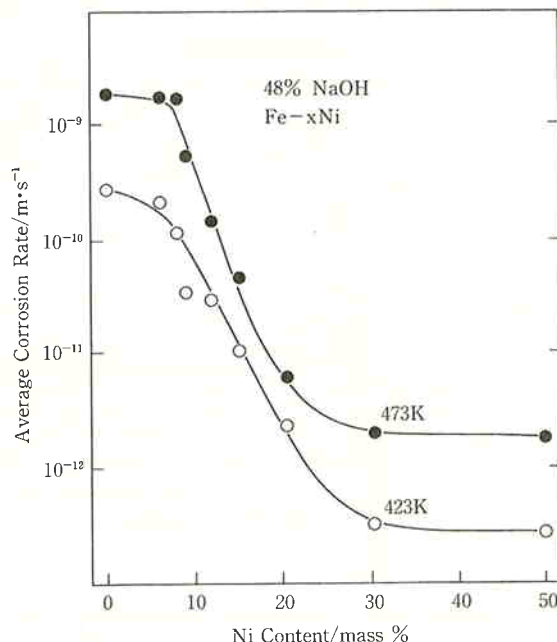


Fig. 5 Effect of Ni on the corrosion of Fe-xNi alloys immersed in a 48% NaOH solution for 86.4 ks at 423 and 473 K.

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>

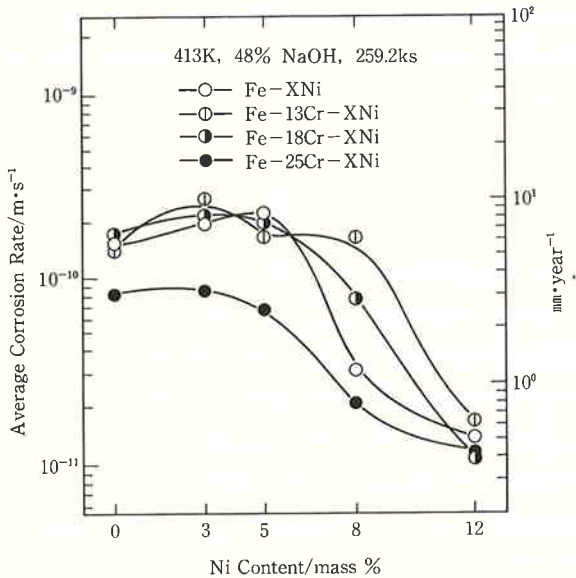


Fig. 6 Effect of Ni on the corrosion of Fe-Cr-xNi alloys immersed in a 48% NaOH solution for 259.2 ks at 413 K.

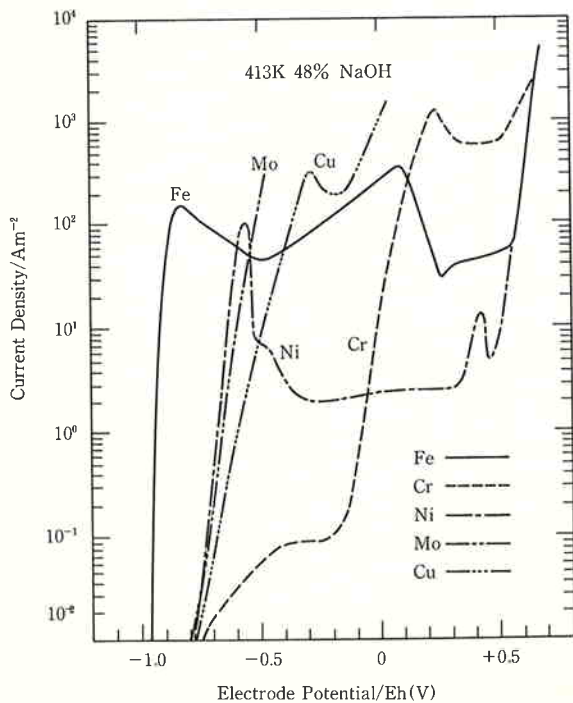


Fig. 7 Polarization curves of various pure metals immersed in a 48% NaOH solution at 413 K.

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動態域に入り、+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動態化する。そして、-0.2 V 付近まで不動態被膜が安定であること

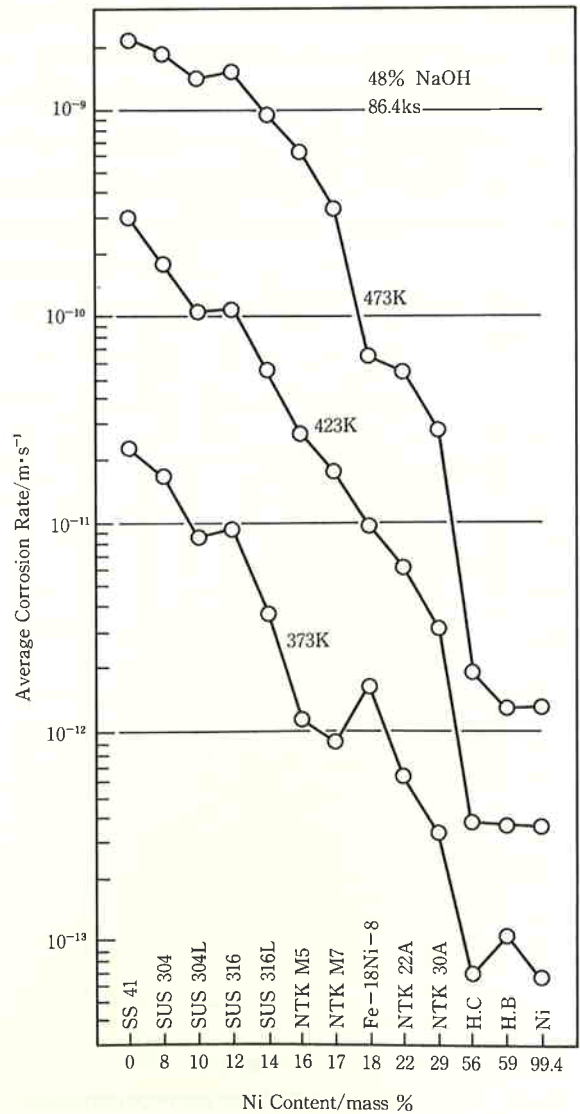


Fig. 8 Relation showing the average corrosion rate and Ni content of the specimens.

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、 $-0.8\text{ V}$  および  $-0.75\text{ V}$  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下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 より明らかとなり、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

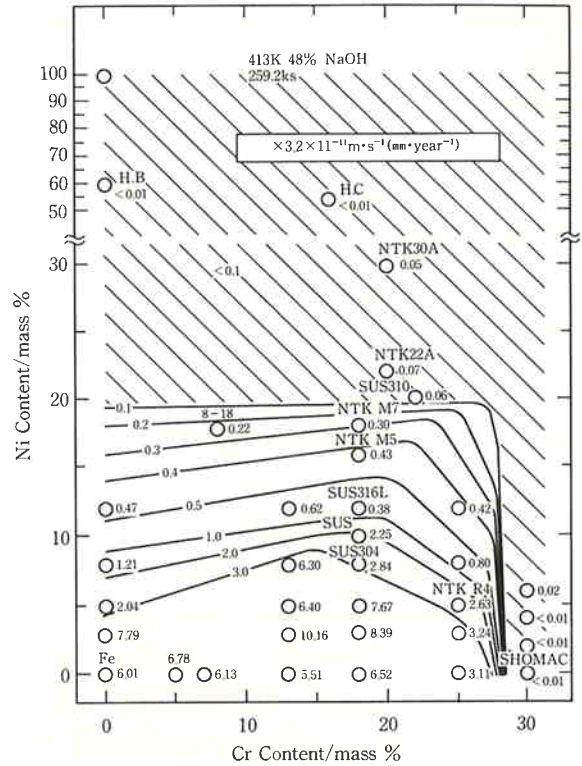


Fig. 9 Corrosion chart of Fe-Cr-Ni alloy in a 48% NaOH solution for 259.2 ks at 413 K. This chart indicates zones of uniform corrosion rates for Fe-Cr-Ni alloys. Corrosion rates are given in  $3.2 \times 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} (\text{mm} \cdot \text{year}^{-1})$

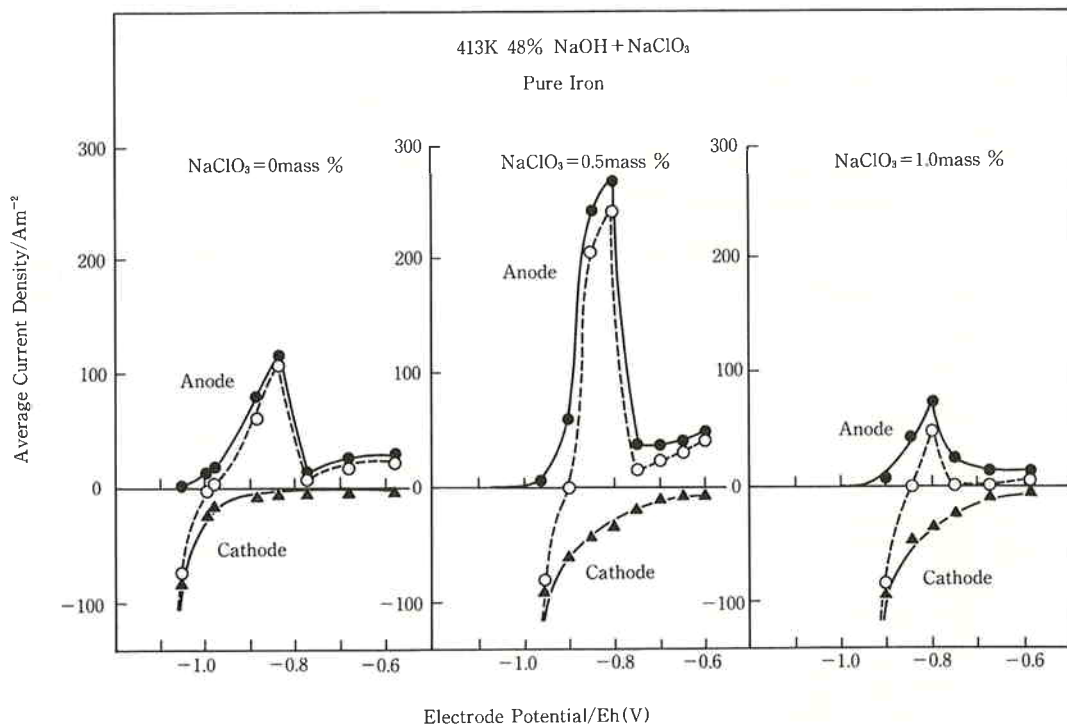


Fig. 10 Internal polarization curves of pure iron immersed in a 48% NaOH solution containing  $\text{NaClO}_3$  at 413 K.

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での 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

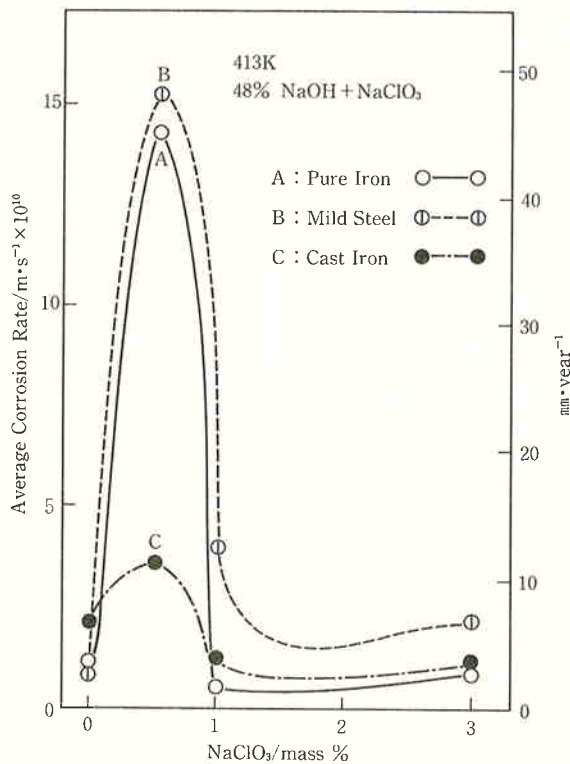


Fig. 11 Effect of NaClO<sub>3</sub> on the corrosion of iron immersed in a 48% NaOH solution at 413 K.

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。铸铁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

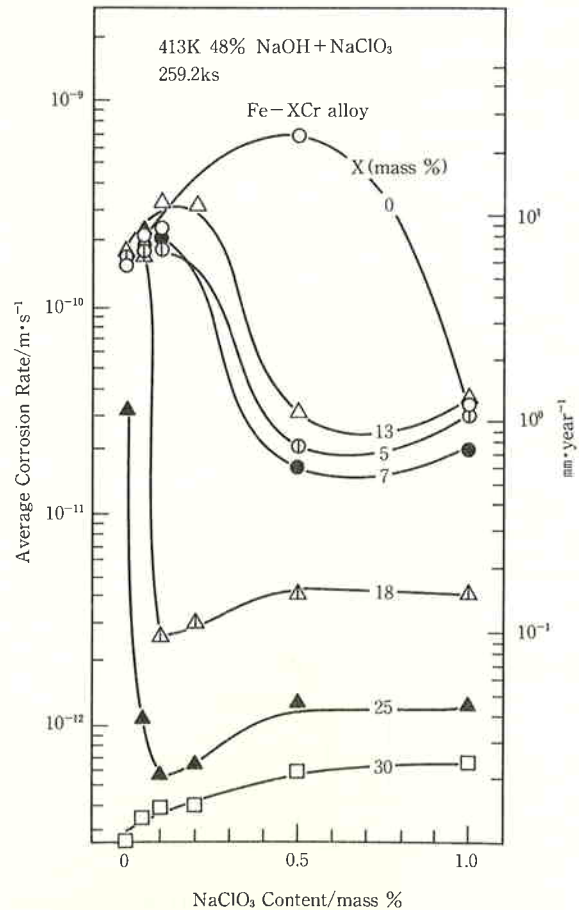


Fig. 12 Effect of NaClO<sub>3</sub> on the average corrosion rate of Fe-Cr alloys immersed in 48% NaOH solutions for 259.2 ks at 413 K.

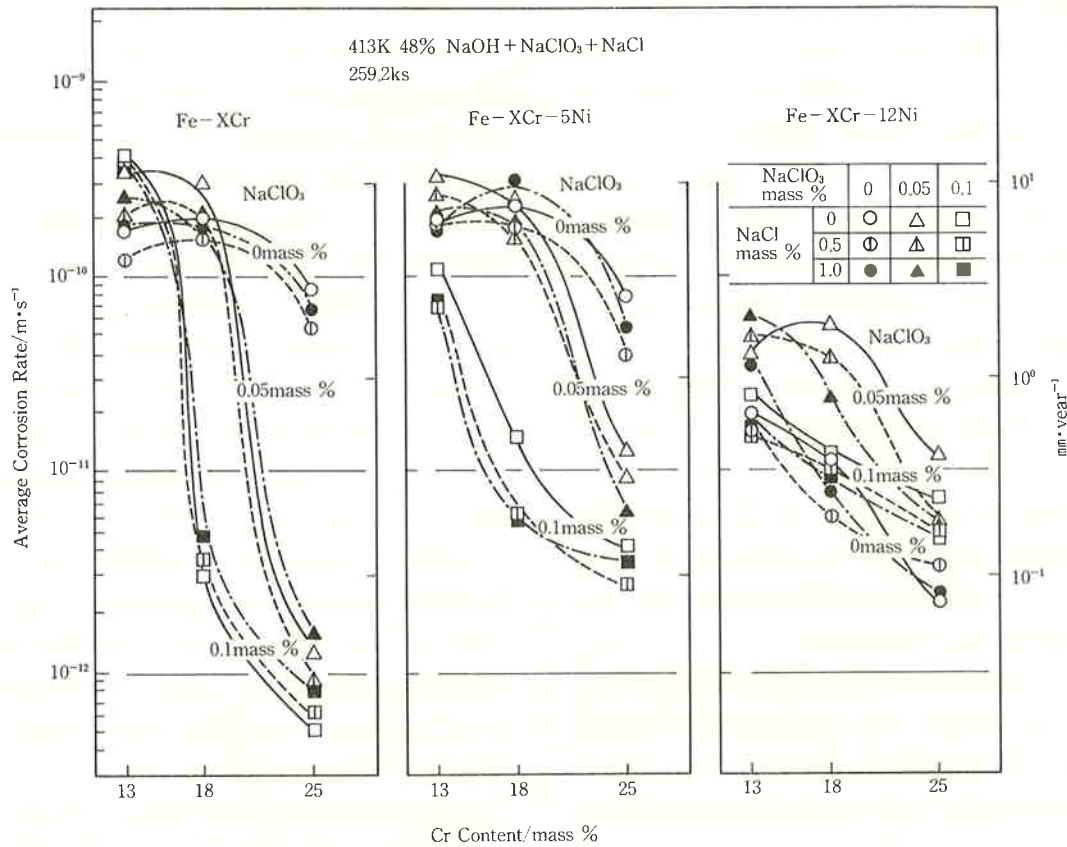


Fig. 13 Effect of NaClO<sub>3</sub> and NaCl on the corrosion of Fe-Cr-Ni alloys immersed in 48% NaOH solutions for 259.2 ks at 413 K.

以下の腐食速度であるが、NaClO<sub>3</sub> 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くる。それでも1%のNaClO<sub>3</sub> 添加で高々0.03 mm/yearの腐食速度である。

続いて、Fe-Cr-Niの結果をFig. 13に示す。本データにはNaClの効果についても合わせて示している。各種合金の腐食速度は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に添加したNaClO<sub>3</sub>量に大きく影響される。Ni含有量の少ない合金の場合、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>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HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンとして溶出し易いからである。それもNaClO<sub>3</sub>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(NaClO<sub>3</sub>: 0.07%, 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

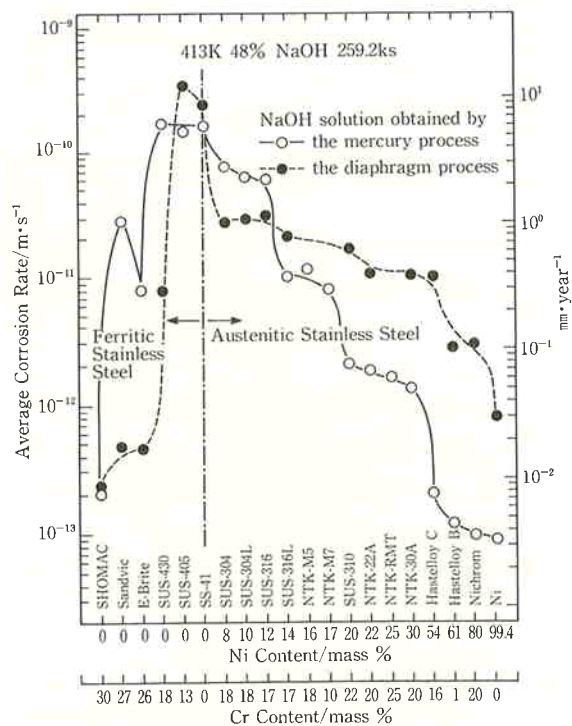


Fig. 14 Effect of Ni and Cr content on the corrosion of various commercial alloys immersed in 48% NaOH solution obtained by the mercury and the diaphragm process for 259.2 ks at 413 K.

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  $\text{HNiO}_2^-$  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での等腐食線図を 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での等腐食線図を作成した。Fig. 15 は  $\text{NaClO}_3$  が0.07%また  $\text{NaCl}$  が1.0%添加した48%苛性

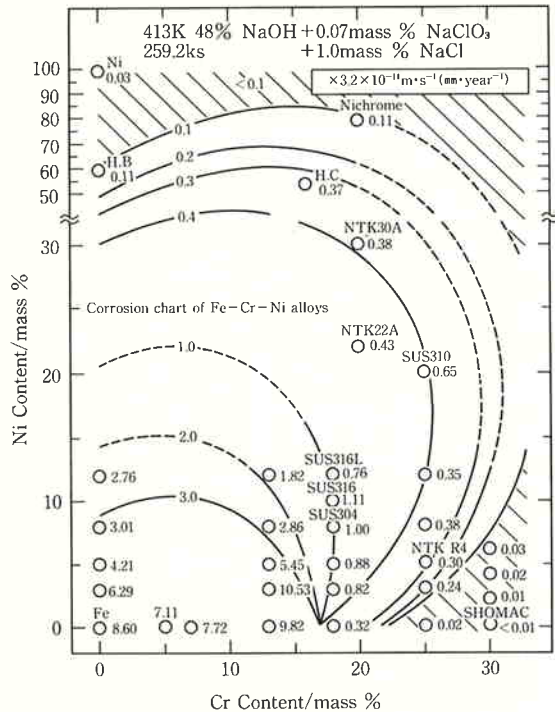


Fig. 15 Corrosion chart of Fe-Cr-Ni alloy in a 48% NaOH solution containing 0.07% of  $\text{NaClO}_3$  and 1.0% of  $\text{NaCl}$  for 259.2 ks at 413 K. This chart indicates zones of uniform corrosion rates for Fe-Cr-Ni alloys. Corrosion rates are given in  $3.2 \times 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}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

ソーダ溶液中で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  $160^\circ\text{C}$  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