高温高压における腐食試験*

C. R. Bishop**

新製品や高能率の要求に応ずるために化学工業では高温高压にたよることが多い。Union Carbide の金属研究室やその他の研究者¹⁻⁵⁾による試験の経験によると、もっと苛酷でない環境では十分な耐食性をもつ多くの材料でもこのような条件では腐食度がはなはだしく高くなることがわかった。このような腐食性の強い条件で用いる構造材料としてもっと適当なものを求める研究がここ数年行なわれている。この研究問題には普通にはきわめて耐食性の大きい金属や合金についての高温高压での研究室的腐食試験が含まれる。ここに述べる試験は特定の工程または製品を目的とするものでなくて、特殊な要求に合うような材料を選ぶための指針として役に立つ十分に広範なデータを得ることを企てたものである。

試験方法

用いた試験法は Miller, Treseder および Wachter²⁾ のガラス管法を改良したものである。重量と寸法を測定した試片を腐食性の液 40 ml とともに長さ 12 in, 内径 3/4 in の厚肉の borosilicate glass の管内に封じこんだ。腐食性液⁶⁾の蒸気または金属との反応によって発生した水素によって管内には高压が発生するので、侵食が激しいと考えられる試片の寸法は小さくした。反応がわずかだと思われるときにはより大きい試片を用いても安全であった。内圧による管の破壊に対する別の予防策としては、オートクレーブ中で管の外部に窒素ガスを入れて 2,000 psi に保った。このようにした結果、試験中の管の破壊はきわめて少なかった。

316 型ステンレス鋼製オートクレーブは内径 5 in, 深さ 20 in で圧力 4,000 psi, 温度 350°C に耐えるように設計されており、ガラス管がたまたま破壊したときにその内壁が腐食されるのを防ぐために、薄肉のステンレス鋼製罐を用いてそのなかに試片を入れたガラス管を入れた。

試験温度は 190°C と 250°C であったが、比較のため液の常圧の沸点での試験も行なった。高压での試験時間は 65 時間で、沸点のときには 3 回の 48 時間の試験をした。

65 時間後にオートクレーブは噴気によって冷やし、窒

素による外圧を排出する前に管の内圧をへらすようにしたが、非凝結性ガスのために内圧が残って取扱者が危険にさらされるおそれがあるので、冷えた管は注意して取り扱い、できうるかぎり遠隔制御を用いた。管はほんの一部だけがオートクレーブから突き出るようにおき、一端を厚肉のプラスチックの箱で覆い、それについている蝶番でとめたドアから管の封じたところの小さな端部に向けて鉄棒を入れ、ハンマで鋭く棒を打って管を開いた。取扱者は適当な服装をして、吹き出す酸やとび散るガラスから保護するようにした。

材料と環境

高温試験に用いる材料は、常圧の沸点の条件で良い耐食性を示したもののなかから選んだ。Ni 合金とオーステナイト系ステンレス鋼は多くの腐食性の強い環境にきわめてよく耐えるので、高温のもっと苛酷な試験に供するのにまずこれらを用いた。しかし少数の例外を除いて、これらの材料はこれらははなはだ苛酷な条件には耐えられないので、もっと耐食性のある材料、すなわち Cr, Nb, Mo, V, Ta, Ti, W および Zr などを取り上げるようになった。すべての試料は市販の板の形であったが、W は加工棒の形であり、Cr は 3 価の電解浴⁷⁾からの電着物であった。合金成分は表 1 に示したようであり、供試した高融点金属はすべて純度 99% 以上であった。

表 1 供試合金の公称組成

	(%)								
	Ni	Mo	Cr	W	Fe	Mn	Si	C	Nb-Ta
Ni 基合金									
1	Bal.	28	—	—	5	1	0.5	0.05	
2	Bal.	16	15	4	5	1	0.5	0.05	
3	45	6	22	—	Bal.	1	0.5	0.05	2.0*
ステンレス鋼									
304	9	—	18	—	Bal.	1	0.5	0.06	—
347	10	—	18	—	Bal.	1	0.5	0.06**	—
316	12	2.5	17	—	Bal.	1	0.5	0.07	—

* Ta+Cb

** Cb 10×C min

試験した腐食環境は 4 種の普通の酸、すなわち硫酸、塩酸、硝酸および燐酸であった。試薬級の酸を 1% から濃酸までの種々の濃度で用い、温度は還流コンデンサのもとでの沸点および封じたガラス管中での 190 と 250°C であった。

結果の考察

硫 酸

* 訳者：伊藤伍郎（金属材料技術研究所）

** Technology Dep., Union Carbide Metals Co., Div. of Union Carbide Corp., Niagara Falls, N. Y.
(原文) Corrosion Tests at Elevated Temperatures and Pressures. *Corrosion*, Vol. 19, No. 9, 308 t~314 t (1963) Sept.

沸騰硫酸

沸騰硫酸溶液中での 3 種の Ni 合金と 316 型ステンレス鋼についての試験の結果を図 1 に示す。これらのうちで Ni 基合金 No. 1 (表 1 参照) が最も耐食性が良く、約 50% までの硫酸溶液中で腐食度は 2 mil/yr かそれ以下であった。しかし硫酸が 60% よりわずかに上になると、腐食度は急に増して過大な値となる。Ni 基合金 No. 2 と No. 3 の希薄酸中での腐食度はかなり低いが、20% およびそれより高濃度では高くなる。

図 1 沸騰硫酸中での Ni 基合金の腐食試験

316 型ステンレス鋼は沸騰 1% 溶液で過大な速さで侵された。

図 2 に沸騰硫酸中でのいくつかの希有金属の試験データを示している。

Ta は 70% までの硫酸を含む溶液中でほとんど完全な耐食性を示したが、80% では腐食度がわずかに増し、さらに 85 および 90% 溶液では少しずつ増加した。Ta は 85% 以上の硫酸を含む沸騰溶液中でひどく脆化した。このような条件での水素脆化を防ぐ方法はすでに提

図 2 沸騰硫酸中での高融点金属の腐食試験

案されている⁸⁾。

Zr もまた約 60% までの硫酸を含む溶液中での腐食度はきわめて低かったし、70% 溶液での腐食度は中位であったが、濃度がもっと高いと腐食度は急増し急速に溶解した。

W の沸騰硫酸に対する耐食性は Zr に次いでいて、約 40～50% までの濃度では腐食度は低かった。より強い溶液中では濃度が増すとともに腐食度は徐々に増した。

Nb は約 20% までの比較的弱い溶液中でだけ低い腐食度を示した。酸濃度が増すと腐食度は高くなり、70% で溶失した。Nb はまた硫酸中試験で水素脆性を特に起こし易かった。

V は Nb よりも耐食性が劣り、1% 溶液中でのみ相当良い耐食性を示した。濃度がもっと高いと、腐食度は酸濃度とともに増し、30% 以上の濃度では溶液中に溶失した。

Ti は 1% の硫酸中で高い腐食度 (100 mil/yr) を示し、5% ではその約 10 倍となった。

190°C の硫酸

沸点の硫酸中での試験データと 190°C 試験のときとを比べるとときに、190°C は 75% 硫酸が常圧で沸騰する温度にほぼ相当することを想起すべきである。従って、190°C での試験は 75% 以下の酸溶液中では沸点の場合よりも苛酷であろうと予期されるし、75% より濃い溶液中での試験では沸騰溶液中のときより苛酷でない試験であろうと思われる。図 3 のデータを図 1 や図 2 と比較すればこの一般的傾向が明らかである。

図 3 190°C の硫酸中での腐食試験

Ta は 190°C の全濃度の硫酸に事実上侵されなかった。

Zr は 10% までの硫酸を含む溶液中ではほんのわずかしが侵されず、また 30～50% の酸中での腐食度は比較的低い、酸濃度が増すとともに腐食度は漸次高くなり、80% では溶失した。

W は 1～40% 硫酸中では中位の速さで腐食したが、それより高濃度の酸中ではいくらか遅かった。

Mo は 1% 硫酸中でいくらか侵され、10% の酸濃度ではそれがすこし増加した。70% までの酸を含む溶液中での速さはほぼ一定で約 20 mil/yr であった。それより高濃度では Mo の腐食度は過大であった。

Nb は 1~10% の硫酸中ではわずかに侵されるだけであったが、この濃度以上では濃度が増すとともに腐食度は徐々に増していた。

Ni 基合金 No. 1 は 1~5% 溶液中では中位から低い腐食度を示したが、孔食を著しく起こした。それより高濃度での試験は行なわなかった。

Ni 基合金 No. 2 と 3 は 1~5% 硫酸中での腐食度ははなはだしかった。

250°C の硫酸

190°C の試験で有望な耐食性を示した材料のいくつかを密封ガラス管中 250°C で試験した。図 4 に示したように、大抵の曲線はグラフの左の方に明瞭に移っているが、これは 250°C での比較的弱い溶液が 190°C またはそれらの沸点での場合よりはるかに腐食性が強いことを示している。

図 4 250°C の硫酸中での腐食試験

Ta は約 60% までの硫酸に事実上侵されず、また 70 と 96% との間の濃度での腐食度は 10 mil/yr であった。

Nb は 10% までの硫酸を含む溶液中ではわずかに侵されただけであったが、20% の酸中では約 10 mil/yr で、30% 溶液中では 50 mil/yr で侵された。これらの値は 190°C のときと大差はない。

Mo は 1~20% 硫酸中でかなり良い耐食性 (5~10 mil/yr) を示したが、酸濃度がますますともに腐食度は漸次増加し、50% で溶失した。

Zr は 10% までの濃度ではかなり低い速さで侵された (1~10 mil/yr) が、30 または 50% 溶液中では約 100 mil/yr で腐食した。

W の腐食度は 1~5% 硫酸中で全く高かった (20 mil/yr)。この速さは酸濃度とともに増し、30% では約 200 mil/yr であった。

図 5 沸騰塩酸中での腐食試験

図 6 190°C の塩酸中での腐食試験

沸騰溶液中では侵食がもっと急速であった。

Ni 基合金 No. 1 は濃度 10% まででは良い耐食性 (<10 mil/yr) を持っていたが、15 または 20% ではいくらか速く侵された。

V と Ni 基合金 No. 2 は 1% では腐食度が低かったが、5 または 20% でははるかに速く侵された。

塩酸 沸騰塩酸

濃塩酸は沸点で安定でなく、塩酸約 22% で共沸混合物を形成するので、沸騰試験の最高濃度は 22% に制限した。図 5 に塩酸を 1, 5, 10, 15 および 20% 含む沸騰溶液中での種々の材料の挙動を示す。

Ta, W, Mo および Zr は沸騰状態の酸のすべての濃度に対して 1 mil/yr 以下であった。

Nb は 1 と 5% の溶液中ではほんのわずかに侵され、10% では良い耐食性 (4 mil/yr) を持っていたが、15 または 20% 沸

Ti は 1% で耐食性不良であり、それより以上の濃度では著しく急速に侵された。

190°C の塩酸

1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 および 37% の塩酸を含む 190°C の溶液を入れた密封ガラス管中で試験をした。結果は図 6 に示した。

Ta は 25% までの塩酸中での腐食度は 1 mil/yr 以下であったが、30% で 3 mil/yr, 37% (濃) で 12 mil/yr であった。しかし腐食度が数 mil/yr 以上になるとひどく水素脆化を起こした。前述したようにこれを防ぐ方法が提案されている⁸⁾。

Zr もまた 10% までの溶液中での腐食度はきわめて低いが、酸濃度がますます従って漸次増加し、遂に 37% で約 100 mil/yr に達した。

Nb は 1% でごくわずかに侵されるだけであるが、10 または 15% で非常に速く腐食された。

W は 1~37% の全濃度にわたってかなり低い腐食度 (5~10 mil/yr) を示した。

Mo は耐食性で W よりわずかに劣り、10~20 mil/yr であった。

Ni 基合金 No. 1 は 1% 以外の全濃度に対して耐食性不良 (>100 mil/yr) であった。

図 7 Cr 含有合金の沸騰硝酸中での腐食試験

図 8 沸騰硝酸中での高融点金属の腐食試験

硝 酸 沸 騰 硝 酸

オーステナイト系ステンレス鋼 (304 と 347 型), Ni 基合金 No. 2 と No. 3, 電解 Cr, Nb, Ta, Ti, W および Zr を 1~70% 硝酸を含む沸騰溶液中で試験した結果を図 7 と図 8 に示す。

Cr は 50% までの沸騰溶液に対しきわめて耐食性が良いが、それより強い溶液中ではいくらか速く侵食され、70% 酸で 10 mil/yr に達した。

304 型と 347 型のステンレス鋼は 40% までの沸騰溶液中での腐食度は低く、70% ではいくらか増加して 13 mil/yr となった。

Ni 基合金 No. 3 の 30% までの溶液中での腐食度はきわめて低かったが、酸濃度とともにわずかに増加し 70% で約 17 mil/yr に達した。

Ni 基合金 No. 2 は 10% までの硝酸中ではかなり良い耐食性を示したが、酸濃度が増すとともに腐食度がきわめて大きくなった。

図 8 に示したように、Ta, Nb および Zr は試験した全濃度にわたって事実上侵されなかった。

Ti は 20% までの希薄溶液には良い耐食性を示したが、約 50% まででは腐食度が次第に増加し、もっと濃くなるとわずかに減少した。Ti の挙動は試片の表面積対酸の容量の比によって著しく影響されることが観察された。大量の酸中で小さな試片を試験するとその逆のときよりはるかに腐食度が高かった。²⁾ また新しい Ti 試片を、以前に Ti を試験するに用いた酸中で試験すると腐食の起きないことが見られた。また 65% 沸騰硝酸の凝結水のように Ti が蓄積しない液中で Ti の試片を試験すると腐食度が普通の場合よりはるかに高いことが観察された。同様なデータは Powell⁹⁾ により報告されている。

W は 30% までで 5~15 mil/yr 腐食されたが、酸濃度が増すとともに漸次遅くなった。

190°C の硝酸

結果は図 9 に示したようで、Ta, Nb および Zr は試験した全濃度にわたって事実上侵されなかった。

Ti は沸騰溶液中のときと同じ形の曲線となった。すなわち腐食度は 20% までではきわめて低いが、約 50% まででは酸濃度とともに著しく増加し、それより強い液では減少した。

W は 20% までの液中では 5~8 mil/yr で腐食したが、もっと濃い液中では 1 mil/yr 以下に減少した。

Cr, Ni 基合金 No. 3 およびオーステナイト系ステンレス鋼 (304 型と 347 型) は最も希薄な場合以外すべて著しく高い腐食度であった。Truman¹⁰⁾ によって指摘されたような 6 価の Cr の促進効果がこれらの Cr 含有

合金の高い腐食度に寄与していることは疑いない。

図 9 190°C の硝酸中での腐食試験

図 10 250°C の硝酸中での腐食試験

図 11 沸騰磷酸中における Ni 基合金および 316 型ステンレス鋼の腐食試験

250°C の硝酸試験

図 10 に示したように、Ta, Nb, Zr および Ti の腐食度は 1 mil/yr 以下であった。

Ti は 190°C または沸点のときより 250°C の方が腐食度が低いことは興味深い。密着性の良いスケールができるために高温での腐食度が低いのであろう。

W はここでも 40% 以上の時よりも希薄な酸で速く侵された。

磷酸

沸騰磷酸

304 型と 347 型のステンレス鋼を 316 型に代えただけで前に使用したと同種の材料について 1 ~ 85% の磷酸中で試験した。

図 12 沸騰磷酸中における refractory metal の腐食試験

図 13 190°C の磷酸中における Ni 基合金と 316 型ステンレス鋼の腐食試験

図 11 に示したように Ni 基合金 No. 1 は 50% までの溶液中では腐食度が低いが、この濃度以上では腐食度が増加し、85% 磷酸で約 25 mil/yr であった。Ni 基合金 No. 2 は No. 1 よりわずかに耐食性が悪かった。316 ステンレス鋼は 30% までの液中では Ni 基合金とほぼ同じ速さであったが、より高濃度では増加がより著しかった。

図 12 に示したように Ta, W および Mo は全濃度になたって腐食度がきわめて低かった。Zr もまた約 50% までの溶液中では腐食度が低いが、それより強い液中では急激に増加した。Ti は全濃度について耐食性が不良であった。

190°C の磷酸

データは図 13 および図 14 に示す。

Ni 基合金 No. 1 は 10% の酸中で 20 mil/yr であったが、もっと濃い液中では腐食度が高く、85% の液中では 50 mil/yr であった。

図 14 190°C の磷酸中における refractory metal の腐食試験

Ni 基合金 No. 2 と 3 および 316 ステンレス鋼の腐食度は No. 1 より高く、これら 3 種の材料はこれらの条件でいずれも不満足ではあったが、Ni 基合金 No. 2 が最も耐食的であり、次は No. 3 で、最後が 316 ステ

ンレス鋼で、これが最も高い腐食度を示した。

図 14 に示すように Ta は 190°C の全濃度の磷酸中で実質的に侵されなかった。

Zr は約 30% までの磷酸を含む溶液中で腐食度が低いが、それより濃くなると急に腐食が増加した。

W と Mo は似た挙動を示し、高濃度の溶液中でよりは弱い溶液中での腐食度が速く、約 40% まででは約 10 ~ 20 mil/yr で、もっと濃い溶液中では漸次低い値を示した。

ま と め

高温高压における密封ガラス管中の腐食試験によると、Ta, Zr, Mo, W, Nb および Ti は硫酸、塩酸、硝酸および磷酸に対して、オーステナイト系ステンレス鋼または Ni 基合金よりも概してはるかに耐食性がある。しかし、予想されるように、これらのなじみの薄い材料でもすべての条件に対して耐食性があるわけではなく、最適の材料の選択はそれに関係した環境と経済によるのである。

文 献

- 1) F. H. Beck & M. G. Fontana: *Corrosion*, **9**, No. 8, 287 ~ 293 (1953) August
- 2) R. F. Miller, R. S. Treseder & A. Wachter: *Corrosion*, **10**, No. 1, 7 ~ 12 (1954) January
- 3) N. D. Greene: *Chem. Eng.*, **63**, No. 4, 175 ~ 180 (1956) April
- 4) F. S. Badger: *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1608 ~ 1611 (1958)
- 5) A. Orman Fisher: *Corrosion*, **17**, No. 5, 215 t ~ 221 t (1961) May
- 6) Edward Wichers, William Schlecht and Charles Gordon: *J. Research N.B.S.*, **33**, 363 ~ 381 (1944)
- 7) M. C. Carosella & J. D. Mettler: *Ductile Chromium*, *Am. Soc. for Metals*, 75 ~ 91 (1957)
- 8) Claude R. Bishop & Milton Stern: *Corrosion*, **17**, No. 8, 379 t ~ 385 t (1961) August
- 9) R. L. Powell: *Titanium Behavior in Nitric Acid*, *18th Annual NACE Conference, Kansas City, Missouri*, March 19 ~ 23 (1962)
- 10) J. E. Truman: *J. Appl. Chem.*, **4**, 273 ~ 283 (1954)

塩水用エポキシ系高濃度亜鉛塗装の促進試験*

G. R. Somerville**, J. A. Lopez** & J. P. McGuigan**

ま え が き

エポキシ系高濃度亜鉛プライマーの使用は船舶の腐食防止の分野に重要な進歩を約束するものの一つである。一般高濃度亜鉛プライマーは多年一般産業の防食塗装に

使われてきたが、海洋環境の海水からこれらを保護するには化学的に強い密封塗装 (seal coat) を要するので、その使用は多少制限を受けてきた。この種の密封塗装は強い溶剤を必要とするので、一般の結着剤を使用する高濃度亜鉛プライマーに適用するときは、これらを軟化させ密着不良となる。しかしエポキシ樹脂結着剤は塩水と強い溶剤に対する抵抗が大である。この理由によって、エポキシ樹脂は船舶用の高濃度亜鉛プライマーの結着剤

* 訳者: 福谷英二 (中川防蝕工業)

** Shell Chemical Co., New Jersey.

(原文) Accelerated Tests on Zinc Rich Epoxy Coatings for Salt Water Service, *Mater. Prot.*, Vol. 2, No. 11, 58 ~ 66 (1963) Nov.