資 料

酢 酸 に よ る 腐 食*

Corrosion by Acetic Acid (NACE Tech. Comm. Rept.)

H. O. Teeple**

Corrosion, Vol. 13, No. 11, 757t~766t (1957) Nov.

1. 緒 言

1.1 目 的

酢酸による腐食に関するNACEの専門委員会は純酢酸溶液の製造、貯蔵、輸送に含まれる腐食問題についての資料の連絡のために設置された。委員会は沸騰点以上の酢酸や他の腐食性薬品との混合物の作用のような複雑な腐食問題まで考えることはしない。しかし比較的純粋な酢酸溶液でも多くの構成材料に対し腐食作用をしたりしなかったりする場合があるから少量の不純物の影響は考えなければならない。酢酸製造者および使用者の経験と酢酸工業用の金属材料供給者の経験とを併せて提供するのがこの報告の目的であって、各種の腐食試験結果や腐食実例を示した。ここに述べた多くのデータには報告されていない少量の不純物の存在によって矛盾した結果を示すものがある。材料の選択にあたっては実地の使用条件のもとにおける試験が重要であることを強調したい。実験室の酢酸溶液による試験結果と実地の経験とは関連がないことがしばしばあるから実験室結果を実地スケールの作業に適用するには十分な注意が必要である。

1.2 酢 酸

酢酸はアセトアルデヒドの酸化、エタノールの酸化、アルコールの発酵、木材の乾留などによって造る。酢酸は製造法によって微量の蟻酸、酪酸、エステル、アルデヒド、硫酸塩、亜硫酸塩、塩化物、少量の酸化剤または還元剤を含み、これらは金属材料の耐食性に大いに影響する。

酢酸は普通に氷酢酸（98%以上）、80~85%、56%および28%水溶液として、酢酸セルロース、酢酸プラスチック、無水酢酸の製造並びに織物製造工業用に販売される。

今世紀初期の酢酸製造は木材乾留法によるのが主で銅製の製造装置や木製タンクが用いられ今日もなおついで用いられているが、製造法が酸化法に変わるにつれまた

アルミニウム工業が発達するにつれて製造装置にも貯蔵施設にもますますアルミニウムが用いられるようになってきた。

酢酸溶液製造で遭遇する複雑な腐食問題や圧力の条件などに応ずる最も多方面に有用な合金はオーステナイト不銹鋼の発達によって得られた。時折これらの材料を用いても解決できない腐食問題が起ってWorthite, Hastelloy C, 20級不銹鋼のような高級合金およびKarbateやHaveyのような非金属物質が特別に用いられることがある。

2. 総 括

この報文に提出したデータや経験は次のように総括される。

1) 精製氷酢酸の貯蔵用構成材料としてよい材料は次のごとくである。

タンクおよびタンクカー：アルミニウム 1100, 3003, 5052 および 5154

加熱用コイル、管類、バルブおよびポンプ：Type 316 不銹鋼

Type 316 不銹鋼は酢酸を最も高純度に維持するのに推奨される。少しの濁りや着色が許される場合にはType 304 不銹鋼も十分用いられる。

2) 純粋な薄い酢酸溶液（90%以下）貯蔵用にはタンク、タンクカー、および管類：Type 304 不銹鋼

バルブおよびポンプ：Type 316 不銹鋼

酸が汚染しているときや高温の場合にはType 316 不銹鋼の方がよい。

3) 装置用材料の選択は温度、不純物の存在、環境が酸化性か還元性かによって決まる。オーステナイト不銹鋼Type 304とType 316あるいは銅および銅合金が多くの酢酸工業の要求をみす。

4) 設計、材料の品質、熱処理、表面仕上、加工仕上、清浄によく注意すればどの材料でも腐食を少なくすることができる。

* 訳者 森岡 進 東北大学工学部金属工学科

** International Nickel Co. 委員長

5) 少量の不純物および環境の酸化性または還元性の違いは材料の耐食性を左右する。その影響は実験室的にも実地試験的にもまだ明確にされていない。従ってそのデータを酢酸製造工程にまで延長して適用することはむづかしいしまたそれら試験を実地の実用腐食試験に代用すべきでない。

3. アルミニウムおよびアルミニウム合金

3.1 氷酢酸溶液——貯蔵

比較的純アルミニウムおよび Al-Mg 合金 1100, 3003, 5052 および 5154 は常温氷酢酸溶液の貯蔵のためのタンクおよびタンクカーの構成材として最も普通に用いられる経済的な材料である。5154 のようなマグネシウムを含んだ強力アルミニウム合金は 3003 のような純アルミニウムよりも大きな貯蔵タンクや圧力を高めた貯蔵系において経済的な利点をもつ。氷酢酸は 16.6°C で凝固するから貯蔵タンクにはしばしば加熱の設備がある。

氷酢酸は普通 0.1~0.2% の水を含むがこの中のアルミニウムの腐食速度は温度が高くなっても増さない。しかし氷酢酸が無水の条件に近づくとき第 1 図に示すように高温でアルミニウム合金をひどく腐食する。加熱用コイル

第 1 図 酢酸中の 1100-H14 アルミニウム合金の耐食性に及ぼす濃度と温度の影響

には通常 Type 304 と Type 316 不銹鋼が用いられる。アルミニウムと不銹鋼が氷酢酸中で接しても電池作用に基づく腐食はまれであるからアルミニウムタンクと加熱用コイルとは絶縁を要しない。

アルミニウムおよびアルミニウム合金製の管、ポンプ、バルブが通常氷酢酸貯蔵系統に用いられるがその寿命はタンクとして用いられるよりも短いと報告されている。それで貯蔵系統の付属物には Type 304 または Type 316 不銹鋼の方がよく用いられる。アルミニウム製の付属物の寿命が短いのは主として次の理由に基づく。

- 1) スチーム導管に接する管の温度が高いこと。
- 2) 液の速度が大きいこと。
- 3) からの時に管壁に残る氷酢酸の層が大気中の

第 1 表 酢酸中の 3003 アルミニウムの実験室試験；貯蔵条件，40°C，5000 hr

酢 酸 濃 度	腐 食 速 度 (ipy)
15 %	0.010
80 %	0.006
99.5%	0.001

湿気で薄くなること。第 1 表および第 1 図に示すようにアルミニウムは酢酸が薄くなると濃い時よりも多く侵されるものである。

- 4) 銅製のスチーム管とアルミニウム管が凝縮した湿気のもとで接すると電池作用を生じてアルミニウム管の外部腐食を起すこと。

不銹鋼製のバルブ、ポンプ、管は氷酢酸溶液中でアルミニウムと接しても電池作用に基づく腐食を生じない。

3.2 希薄酢酸——貯蔵

アルミニウムおよびアルミニウム合金は繊維工業において 80% までの酢酸溶液の貯蔵設備に多量使われている。しかし 80~84% 酢酸貯蔵用のアルミニウムタンクについて破損の実例が多数報告されているから 90% 以下の濃度の場合にはアルミニウムの使用は注意すべきである。破損のある例では希薄にする水からくる不純物に原因があるとされている。

3.3 製造装置

蒸留器、凝縮器、管、バルブなどの製造装置にアルミニウムまたはアルミニウム合金が利用できるのは沸騰点またはその近くの 98% 以上の酢酸および低温のもっと薄い酸の場合に限られる。酸が薄くなり温度が上るにつれてアルミニウムの腐食速度は速かに増し、第 2 表に示すように 5% 酸で沸騰点の場合には 0.5 ipy に近づく。またアルミニウムは沸騰している無水酢酸には著しく腐食されるからその利用は製造条件の狭い範囲に制限され

第 2 表 沸騰酢酸溶液中の 1100 アルミニウムの実験室試験，82日*

酢 酸 濃 度 %	腐 食 速 度 (ipy)
5	0.48
10	0.42
19	0.42
33	0.41
48	0.36
57	0.31
71	0.22
90	0.004
99.5	0.006

* M.G. Fontana: Ind. Eng. Chem., 40, No. 7, 1948

る。

アルミニウムが有効に利用できるか否かは処理する溶液の純度に非常に関係するもので、酢酸製造および利用中に遭遇する無機ハロゲン化物、有機および無機還元性酸、エステル、アルデヒドなどが酢酸中にあるとアルミニウム合金は非常に腐食され易くなる。アルミニウムおよびアルミニウム合金によって有効に処理され得る製造過程中の条件は狭いから近代の酢酸製造装置はオーステナイト不銹鋼によって大部分置き換えられた。

3・4 一般腐食問題

アルミニウムおよびアルミニウム合金の酢酸腐食に関する実験室および実地試験のデータを第1～5表に示す。これらのデータはそれを行なった試験条件に対してのみ適用されるもので他の製造条件に外挿したりまたは実際条件のもとにおける実用試験に置き換えたりしてはいけない。これらのデータは結果に大きな影響を与える少量の不純物のような影響因子については考えていないのが普通である。試験条件は温度や圧力について同じであっても腐食速度には大きい差異があることが各表を比較すればわかるであろう。

第3表 氷酢酸中の 5154 アルミニウムの貯蔵条件 40° C のもとにおける実験室試験

酢 酸		腐 食 速 度 (ipy)	
高 純 度 酸 不 純 酸		0.00010	
		0.00001	
		高 純 度 酸	不 純 酸
酢 酸		99.95%	99.60%
蟻 酸		<0.01%	<0.01%
アセトアルデヒド		0.002%	0.014%
水		0.04%	0.38%

第4表 70%酢酸中のアルミニウム合金、40° C、振動、100 hr 実験室試験

合 金	腐 食 速 度 (ipy)
1100	0.0064
3003	0.0066
5052	0.0059
6061	0.0099
Type 316 不銹鋼	0.0004

通気や酸化剤の存在はアルミニウム上の酸化皮膜の維持または破れの修繕作用をして腐食速度に影響する。また少量の重クロム酸ソーダ、硝酸、磷酸のような酸化性インヒビターも酢酸溶液中のアルミニウムの腐食を有効

第5表 酢酸中の 3003 アルミニウムの実験室腐食試験、70° C、100～200 hr

酢 酸 %	添 加 混 入 物	腐食速度	備 考
100.0	な し	0.0001	点食なし
100.0	1%無水酢酸	0.2218	エツチ、点食
95.4	1%無水酢酸	0.0146	エツチ、点食
89.8	な し	0.0245	点 食
85.0	な し	0.0277	点 食
80.4	な し	0.0293	点 食
80.0	5 ppm Hg	0.0323	点 食
80.0	5 ppm 酢酸水銀	0.0307	点 食
80.0	5 ppm 酢酸第二鉄	0.0258	点 食
80.0	5 ppm 酢酸銅	0.0350	点 食
70.6	な し	0.0249	点 食
60.0	な し	0.0311	点 食

に防止する。

酢酸中のアルミニウムの腐食生成物は白色であるから着色を嫌うところにアルミニウムはしばしば用いられる。氷酢酸や希薄酢酸溶液を永く貯蔵したり輸送したりするとしばしば濁りを増す。

酢酸溶液中に金属水銀があると重大な点食を生ずるから水銀温度計などを壊して水銀が入るようなことがないように注意しなければならない。

完全に無水の純酢酸は沸騰温度においてアルミニウムを著しく侵すと報告されている。しかし普通の貯蔵温度では高純度（水含量の少ない）酢酸の腐食速度は普通の工業用酢酸に比べて著しく大きいということはない。第3表はアルミニウム 5154 について貯蔵条件のもとで兩種酢酸の腐食作用を比較した結果を示す。

酢酸中に無水酢酸の少量（0.5～10%）が存在すると沸騰温度でアルミニウムおよびアルミニウム合金の著しい腐食を起すから水の添加はしばしば有効なインヒビターになる。酢酸銅や酢酸水銀のような重金属塩は工業用酢酸に普通に見出される位の濃度ならばアルミニウム製貯蔵容器の腐食にあまり影響しない。しかし塩化物が酢酸中に多いと侵され易くなる。

アルミニウムと銅またはクロムとの合金、すなわち2000 および 7000 系統の合金は多くの実用条件のもとでアルミニウムおよび Mg-Al 合金よりも腐食速度が大きいからその使用は制限をうける。第4表は種々のアルミニウム合金の70%酢酸、40° Cにおける腐食速度の比較を示す。

3・5 タンク破損の実例

80～84%酢酸溶液の貯蔵用アルミニウムタンクの破損が繊維工業から多数報告されている。最初の調査では著

しい点食で破損したタンク壁に水銀が存在することが示されたので酢酸中の水銀含量の多いことが破損の原因であろうと考えられたが酢酸の分析結果によると重金属不純物が特に高いということとはなかった。氷酢酸を取扱うアルミニウム製貯蔵タンクやタンクカーも調べたが少しも同様の侵食を示していなかった。また水銀塩や銅塩を多く加えた酢酸による実験室試験を行なったが破損タンクに見られるような著しい侵食を再現させることはできなかった(第5表)。結局酢酸を薄くする水の不純物、たとえば塩素イオンなどが多かったために、希薄酢酸溶液中のアルミニウムの普通の中程度の腐食が促進させられたのであろうと考えられるようになった。

アルミニウムおよびアルミニウム合金の酢酸溶液用タンクは析出沈殿物の下で点食を生じ易いから時々清浄にすると多くの場合タンクの寿命を永くすることができる。

4. 銅および銅合金

4.1 氷酢酸および希薄酢酸——貯蔵

脱酸銅、珪素青銅およびアルミニウム青銅が氷酢酸および希薄酢酸の貯蔵用に、特に貯蔵条件が中性または還元性でありまた酸が着色しても差支えない場合に、有効に用いられる。亜鉛を含む銅合金は強い脱亜鉛を生ずるから管、バルブ、ポンプなどに使えない。

銅および銅合金の酢酸溶液中の腐食は、温度や酸の濃度が主な因子ではなくて、取扱う酸の通気の種類によって大部分きまる(第6表参照)。このように適当に還元条件が保たれていれば常温から沸騰温度までの各温度であらゆる濃度の酢酸溶液を貯蔵することができる。しかし氷酢酸中で銅イオンは錯塩の強い緑色を与えるから目

的によっては望ましくない。

4.2 製造条件

銅および銅合金は一時は酢酸製造および取扱装置の主要な構成材料であった。特に酢酸が還元法で造られていた時はそうであった。多量の銅製装置が10～30年の使用後もなお利用されている。

酢酸の製造および取扱において普通に遭遇する環境の条件は四つある。すなわち

- 1) 中性環境。銅合金もオーステナイト不銹鋼もいづれも強く侵されない。
- 2) 還元性環境。銅および銅合金は腐食に耐えるがオーステナイト不銹鋼はひどく侵される。
- 3) 酸化性環境。銅および銅合金は著しく侵されるがオーステナイト不銹鋼は腐食されない。
- 4) 非常に酸化性が強いあるいは酸化性と還元性とが交互している環境。銅および銅合金もオーステナイト不銹鋼も腐食される。

普通は製造過程における酸化性または還元性の程度を分析から推定することは不可能である。また研究室スケールでこれらの条件を正確に再現させることも不可能である。操業中の装置中におけるスプールテストによってのみ酢酸中のある条件での適応性を判断することができる。

4.3 一般腐食問題

4.3.1 全面腐食

前述のごとく酢酸中の銅合金の全面腐食は第一に通気の種類によって左右される。銅合金製タンクは液面のところで著しい侵食を受けるのが普通である。この形式の腐食は次のいずれかの方法で軽減される。すなわち

- a) 不活性ガスまたは還元性ガスを入れる。
- b) 酸の上方に空間がないようにタンクを酸で満たして用いる。
- c) 液面のレベルが変動するようにして腐食が局部的に集中しないようにする。

4.3.2 点食および間隙腐食

酢酸中の銅合金の点食は特に他物質の多孔性沈着物の下、衝撃やエロージョンの高速の影響にさらされている面および熱交換器中のパッフルの下のクレパス中など起る。

銅製装置の溶接部ピンホールから酢酸が洩れあるいは滲透することも普通起る。酸が外部に洩れると空気にさらされるから直ちに封ずるか修繕しないと銅製容器の外部が重大な腐食を受けたり、元のピンホールが速かに拡大したりする。

4.3.3 応力腐食割れと腐食疲労

酢酸にアンモニアまたは水銀が混ざっており、特に銅合金が亜鉛を含み、また残留応力あるいは外部応力がか

第6表 酢酸溶液中の銅の実験室腐食試験

濃 度 %	温度 °C	通 気	腐食速度 (ipy)
5	室 温	な し	0.0015
5	室 温	な し	0.0035
7.2	22	N ₂ 清浄	0.0016
7.2	22	N ₂ +10.4%O ₂	0.0034
7.2	22	N ₂ +16.1%O ₂	0.0063
7.2	22	N ₂ +24.5%O ₂	0.0095
50	室 温	O ₂ 清浄	0.0715
50	室 温	H ₂ 清浄	0.0031
50	沸 騰	浸 漬	0.0074
50	沸 騰	蒸 気	0.0109
80	室 温	タンク上部	0.0209
80	室 温	タンク下部	0.0109
氷酢酸	室 温	O ₂ 清浄	0.0019
氷酢酸	室 温	H ₂ 清浄	0.0019

かっていると応力腐食割れを生ずる。この割れはしばしば粒界割れであって腐食疲労のような加工硬化の影響は示さない。腐食疲労は過度の振動からくるもので特徴のある貫粒割れを示し加工硬化の効果がみられる。

4・3・4 応力割れ

強力銅合金には応力腐食割れとは違った単なる応力からくる割れもかなり普通である。たとえばアルミニウム青銅製酢酸塔に熱膨脹割れを生ずることがある。これは応力腐食割れの一つの形式であるかもしれない。その機構についての研究は近く発表されるであろう。銅合金容器の設計においては銅合金の膨脹係数が高いことに注意しなければならない。また珪素青銅を使うときは高温脆性特性に注意しなければならない。

4・3・5 脱亜鉛腐食

酢酸工業においては銅合金に栓型並びに層型脱亜鉛現象の起ることは普通であるから、砒素、アンチモンあるいは磷で適当に処理した黄銅を用いるべきである。

4・3・6 電池作用による腐食

アドミラルティー管と不銹鋼の管板とを使ったコンデンサーのように銅合金と不銹鋼とを組合わせることがあるが、酢酸工業においてはこのような場合に電池作用によって腐食が起ることは経験されていない。銅合金と炭素鋼の組合せであると希薄酢酸中で電池作用によって腐食を起すが炭素鋼は酢酸工業に不適当な材料であるからこのような害は普通には見ない。

5. オーステナイト不銹鋼

5・1 氷酢酸溶液——貯蔵

酢酸貯蔵系統において有機不純物、塩化物、重金属塩の存在、高温、高速、あるいは湿気の混入などがあってアルミニウム装置の使用が制限される所に Type 304 と Type 316 不銹鋼とがしばしば用いられる。普通の貯蔵温度における代表的な腐食速度は第7表に示す通りで精製酢酸中では事実上侵されない。

第7表 酢酸中の実地腐食試験*
貯蔵温度 30~35°C

不 銹 鋼	腐 食 速 度 (ipy)	
	24% 酢 酸 115 日	98% 酢 酸 157 日
Type 304	0.0001	0.0001
Type 316	0.0001	0.0001
Type 317	0.0001	0.0001

* H.O. Teeple: *Corrosion*, 8, No. 1, 1952

モリブデンを含む Type 316 不銹鋼は65°C以上の温度で用いるのによく、あるいはまたこの材料は微量混入物に対する抵抗が増しているがその抵抗が保証されるような所で用いるのによい。従って Type 316 不銹鋼は加熱管あるいはスチーム導管のように金属壁の温度が高い

所でも酢酸に濁りを与えることが少ないであろう。オーステナイト不銹鋼の粒間侵食は精製酢酸中では高温においては普通は起らない。Type 321 あるいは Type 347 あるいは加工後熱処理により安定化した鋼種などはめったに用いられない。

5・2 希薄酢酸溶液——貯蔵

Type 304 不銹鋼が希薄酢酸の貯蔵および輸送のため、しかも着色や濁りの増加が許されない場合に、タンク、管、ポンプ、パルプ用の材料として最も経済的である。高温の場合や、塩化物、無機または有機酸、還元性不純物などが存在する場合には不適当で、Type 316 不銹鋼の方がよい。第4表は Type 316 不銹鋼が希薄酢酸の少し高温での貯蔵に対しアルミニウム合金よりもすぐれていることを示す。

5・3 製造条件

Type 304 と Type 316 不銹鋼の高温圧延、焼鈍、酸洗条件および良好な溶接技術で造られたものは酢酸製造装置用に最も普通に用いられる材料である。Type 304 不銹鋼は温度が比較的低く、また還元性化合物が混ざっていないかぎり酢酸のあらゆる濃度に氷酢酸まで満足以用いられる。第7表は低温酢酸に Type 304 が適することを示し、第8表は沸騰温度では腐食速度が増す程度を示す。

第8表 沸騰99+%酢酸による実用腐食試験, 21日*

不 銹 鋼	腐 食 速 度 (ipy)
Type 304	0.018
Type 321	0.047
Type 347	0.041
Type 308	0.053
Type 310	0.039
Type 316	0.0006

* H.O. Teeple: *Corrosion*, 8, No. 1, 1952

不銹鋼の粒間腐食は純酢酸溶液中ではめったに起らないから安定化鋼もほとんど用いられない。微量混在物のために粒間腐食が起るところには安定化鋼よりも Type 304 または Type 316 不銹鋼の極低炭素級のものの方が好まれる。耐食性がまさり(第8表参照)、価格が安く、直線状粒間侵食を生じないからである。

5・4 材料選択

5・4・1 400系統の不銹鋼

400 系統の単味のクロム不銹鋼は時には第9表に示すように実験室試験で希薄酢酸によく耐えるが、実用の経験では著しい腐食速度と点食をうけ易く、酢酸製造装置への使用は制限される。Type 304 不銹鋼は普通に用いられる最低級のものである。

第9表 Type 430 不銹鋼の酢酸溶液中の実験室腐食試験, 45~500 hr

温 度	酢 酸 %	腐 食 速 度 (ipy)
室 温	100	な し
100°C	100	0.018
沸 騰	100	0.024
室 温	20	な し
100°C	20	な し
沸 騰	20	な し

5・4・2 18%Cr-8%Ni 不銹鋼. Type 304, 304L, 321 および 347 不銹鋼

これらの合金は中程度の温度の比較的純酢酸に対し非常に広く用いられる。他の不銹鋼についても同様であるが酢酸工業で用いるには材質およびその加工処理について標準の品位を保つよう十分な注意を払う必要がある。焼鈍状態でのみ用いるべきで特に 425~820°C の粒間腐食敏感温度にさらさないようにし、また表面をきれいに保つべきである。

5・4・3 モリブデンを含むオーステナイト不銹鋼。

Type 316, 317 および 318 不銹鋼

Type 316 不銹鋼は酢酸工業における化学的製造装置に用いられる主要な構成材料である。純酢酸にはすべての濃度に沸騰温度まで耐え、また酢酸製造中に入ってくる有機無機混入物がモリブデンを含まない不銹鋼に対して許容し得る量よりもかなり多くまで存在しても不動態を保ってよく耐える。

Type 316 不銹鋼の標準組成を第10表に示す。特定の場所における腐食のデータを示すと第11表のごとくでニッケルおよびモリブデン含量の高い方がよく耐えるが、多くの酢酸製造工場での試験結果によれば酢酸施設に対しては一般に通用している ASTM および A I S I 規格成分で満足であることが示されている。しかし特定の場

第10表 酢酸工業で用いられる Type 316 不銹鋼の代表的組成

元 素	ASTM A240 M級%	会 社 標 準 %
C, max	0.08	0.06
Mn, max	2.50	2.50
P, max	0.035	0.035
S, max	0.030	0.030
Si, max	0.85	0.85
Cr, min	17.00	17.50
Ni, min	10.00	10.00
Mo, min	2.00	2.50

第11表 沸騰80%酢酸からの凝縮液中の不銹鋼の耐食性に及ぼす組成の影響。100°C, 500 hr 実地試験

組 成 (分 析)			%C	腐 食 速 度 (ipy)
%Mo	%Cr	%Ni		
—	18.04	9.69	0.08	0.0400
1.29	18.25	12.09	0.08	0.0396
1.72	18.04	13.73	0.06	0.0081
2.67	16.75	12.35	0.08	0.0026
2.18	18.02	13.75	0.07	0.0014
3.30	17.92	13.61	0.08	0.0002

合、特に蟻酸や希薄硫酸のような還元性混入物が存在するときには規格組成の改良したものがよい。第2図は Type 316 不銹鋼の酢酸中の耐食性に及ぼすニッケル、クロム、モリブデン、炭素の影響の一般的傾向を示すもので、酢酸は還元性環境であるが成分の変化はあまり重大でない。ある特定の場合にはクロムおよびモリブデン含量の高いことは有害であることがある。

第2図 酢酸溶液中の Type 316 不銹鋼の耐食性に及ぼす組成の影響

組成が正当でないために少量のフェライトが組織中に存在しても Type 316 不銹鋼の酢酸中耐食性にはほとんど影響がないようで、実際にも二相合金が用いられている。

Type 318 (コロンビウムで安定化した Type 316) は Type 316 不銹鋼の粒間腐食が問題となる所に限り用いられる。Type 316 の極低炭素級は粒間腐食に対し同様の耐食性を与える。

Type 317 不銹鋼は酢酸工場において作業条件における酸化能容量が Type 316 の不動態を維持するのに十分な所で時々用いられる。

5・4・4 25%Cr-12~20%Ni, Type 309, 310 および 314 不銹鋼

酢酸工業施設においてすぐれた高温の機械的性質を必要とするところに特別に用いられる。これらの合金にモ

リブデンを加えると酢酸に対する耐食性を増す。

5.4.5 25~30%Cr-3~5%Ni, Type 329 不銹鋼

この合金はヨーロッパで広く用いられているがアメリカでも注意をひくようになってきた。Type 329 は第13表に示すように50%以下の沸騰酢酸溶液にすぐれた耐食性を示す。また希薄酸中の還元性不純物に対して耐食性がよい。

第12表 沸騰99.9+%酢酸（高純度）による実地腐食試験, 360 hr

材 料	腐 食 速 度 (ipy)
Type 316	0.0035
Type 317	0.0021
Type 329	0.0022
Type 410	0.5850
Type 430	0.2690
“20” Alloy	0.0027
Admiralty	0.0024
Nickel	0.0024
Nionel	0.0017
Hastelloy C	0.0001
Titanium	0.0001

第13表 Type 329 不銹鋼の沸騰酢酸による実験室腐食試験

酢 酸 %	腐 食 速 度 (ipy)
2	0.000
30	0.000
40	0.000
50	0.000
70	0.119
100	0.145
100*	0.002
100**	0.005

* Type 316 不銹鋼, 比較のため示す。

** 同上敏感処理, 比較のため示す。

第14表は Type 316 不銹鋼製のサーモサイホンタイプのリボイラー中の実地腐食試験の結果を示す。このリボイラーは6ヵ月ごとに修理を要したが管および管板を Type 329 不銹鋼で置換してからは3年後もなんら腐食を生じない。しかし残念ながら Type 329 は管、鍛造物および鋳物に限られ板材や薄板の形では得られない。

5.4.6 20%Cr-29%Ni, Cu, Mo, 不銹鋼, “20” 級合金, Worthite

これらの合金の酢酸工業での利用は限られている。硫酸を含んだ酢酸のように Type 316 では十分に耐えない

第14表 0.5%蟻酸を含む12%酢酸中の実地腐食試験, 138°C, 4000 hr。 中程度の高压下のリボイラー

材 料	腐 食 速 度 (ipy)
Type 316	0.0137
Type 329	0.0001
Type 310	0.0033
“20” Alloy	0.0088
Hastelloy B	0.0087
Nickel	0.1
85/15 Red brass	0.0417
70/30 Cu-Ni	0.0259
3%Si Bronze	0.0202
Admiralty	0.0228

ような還元性条件のもとでバルブ、ポンプ等として用いられるにすぎない。完全には探究されていないが“20”タイプ合金は少量の有機塩化物の混ざった酢酸中の応力腐食割れに対して非常にすぐれた抵抗をもつ。

5.5 一般腐食問題

5.5.1 全面腐食

Type 316 不銹鋼は酢酸のほとんどあらゆる濃度に対し沸騰点まで広範囲の耐食性をもつがある種の混入物、特に蟻酸、硫酸、塩酸があると速かな全面腐食を起す。混入物を除くか、希薄にしてその濃度を減じなければな

第15表 実地腐食試験, 空気注入による不銹鋼の腐食の抑制, 作業中の蒸留塔の基部への空気導入

材 料	位 置		
	頂 部	中 央	基 部
	99°C	110°C	121°C
酢 酸	24%	40%	88%
蟻 酸	1%	1.5%	2%
プロピオン酸	—	—	4%
酪 酸	—	—	2%
水	75%	58.5%	4%
材 料	空気導入前の腐食速度 (ipy)		5000hr
Type 304 不銹鋼	0.051	試片破壊	0.013
Type 316 不銹鋼	0.006	0.009	0.003
Admiralty	0.002	0.007	0.001
	空気注入後の腐食速度 (ipy)		1000hr
Type 304 不銹鋼	0.0001	0.045	0.0150
Type 316 不銹鋼	0.0003	0.0002	0.0002
Admiralty	0.040	0.009	0.002

らない。無機酸が触媒として存在するような場合には磷酸のような酸性化酸で置換するのが有利である。温度を下げることも全面腐食軽減に有効である。

過マンガン酸塩、重クロム酸塩、第二銅あるいは鉄塩、または空気注入のような酸化剤の導入による全面腐食の抑制も時には有効である。第15表は Type 316 不銹鋼の腐食軽減のために作業中の酢酸塔の基部に 1 hr に 200 ft³ の空気を導入したときの効果を示す。

酸化性インヒビターの適用には非常に注意を払わなければならない。使用量が不十分であると点食や酸素濃淡電池侵食が起る。またその系に銅製の装置があるとその腐食速度が増す。強い酸化剤($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ または $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、高純度の酢酸 (99.9%)、沸騰温度、高い流速などが組合さって作用するときは Type 316 その他のオーステナイト不銹鋼に対して特に腐食作用が強く、その腐食速度は 0.5 ipy に近づくとも報告されている。

水酢酸中に 0.3~5% の無水酢酸が存在すると不銹鋼

第3図 酢酸、酢酸—無水酢酸混合物による Type 316 不銹鋼の実験室腐食試験

第4図 酢酸—無水酢酸混合物による Type 316 不銹鋼の実地腐食試験、沸騰

に強い全面腐食を起し、特に沸騰温度で著しい。第3, 4図は酢酸—無水酢酸腐食曲線におけるこのピークを示したものである。

工場においてしばしば起る失敗は、高温酢酸装置の Type 316 不銹鋼を用いるべきところに Type 304 不銹鋼を用いることである。供給者の倉庫であるいは製造加工中などに両者の区別が混乱することがよくある原因であって、Type 304 の腐食のために思いがけなく早く破損を生ずる。この高価な誤り为了避免するためには価の安い Type 304 が用いられる部分があっても Type 316 不銹鋼だけを用いるか、あるいは購入材料のすべてについて Mo に対するテストを行うべきである。

5.5.2 点食

オーステナイト不銹鋼はある種の酢酸溶液中で点食型の侵食を受けるもので、酸が無機塩化物あるいは塩酸、硫酸のような無機酸を混入している時に最も普通にかかる。また点食は鋼滓その他の介在物または他物質の沈殿物の下などのような金属表面の不連続部分と組合って最もしばしば起る。不銹鋼を酢酸工業に用いるには適当に滑らかに、焼鈍された、きれいな表面でないといけない。

点食は次のような原因から生ずる。すなわち加工前に板の上を職工が歩いたり錆のついた工具鋼で取扱ったりすることによって鉄の小粒子が表面に押し込まれること。グラインダー、針金ブラシ、金槌から鉄の混入。溶接フラックスやハンダ飛沫の除去不完全。溶接金属中の鋼滓や多孔性。前に炭素鋼の酸洗に用いた汚れた塩酸浴で酸洗すること。油性ペイントやクレヨンで塗装したり記号を付すること。

棒状の材料は“蜂の巣状”侵食といわれる一種の点食をうけ易い。炭化物、鋼滓介在物、その他の不純物が圧延の方向に集って並び易いからである。よく焼鈍焼入すればこのような害は避けられる。

点食は次のようにして大部分抑制することができる。すなわち

ハロゲンイオンあるいは無機酸の除去あるいは濃度を薄めること。温度低下。表面清浄。不動態化剤添加。酸素濃淡電池の生ずる原因の除去。モリブデンを添加した不銹鋼の使用。

5.5.3 粒間侵食

オーステナイト不銹鋼の、特に溶接で熱影響を受けた部分の粒間腐食の現象については現在の技術書に十分に述べられている。この形式の侵食は酢酸工業に対する主要な問題ではないが実際には起った例がある。

比較的純粋な酢酸溶液を扱う場合には、規格炭素量の Type 304 および Type 316 不銹鋼は焼鈍状態で、母材への熱影響を極小にした溶接技術で造られているときには粒間腐食を起さない。加工後の熱処理、溶接中の急冷

法、安定化鋼の使用、あるいは極低炭素鋼の使用などは一般酢酸工業には不必要である。

しかし炭素量が0.08% C以上の不銹鋼を、過度の熱影響を及ぼすような溶接をして焼鈍しないで使用すると粒間侵食を受け易い。還元性または非常に強い酸化性を与える混入物が酢酸中に存在するときも粒間侵食を受け易くする。このような条件の場合には安定化鋼よりも極低炭素級の不銹鋼を用いた方が一般によい。

5・5・4 間隙腐食

間隙、接触、酸素濃淡電池、金属イオン濃淡電池などに基づく侵食は酢酸溶液中で普通に観察される。このような侵食は不銹鋼表面の一部が接触または沈殿物によって覆われ、環境が覆われた面と覆われない面との間に電位差を生ぜしめるような時に起り、覆われた面積と覆われない面積の比が小さい時に侵食はひどく起る。間隙腐食は間隙を少なくするような正当な設計によりまた全面に液が十分流れるような流速の調節によって大部分抑制される。接合はネジ止めより溶接がよく、銲合せ法より折り重ね法がよい。溶接後の表面をきれいにすることもこの侵食を軽減する。

不銹鋼のガスケット表面腐食は酢酸工業に普通な間隙腐食の特別の形式である。これはアスベストガスケットが燈心のような作用をする。すなわち溶液の一部をガスケット表面に静止接触状態に保つ作用をするのが原因であると考えられている。その状態でガスケット材料中の特に塩化物、硫酸塩のような不純物、あるいはその面への通気の欠乏などが陽極部を造って間隙腐食を起らせるのである。

よく洗浄したアスベストガスケットを用い、しかもその結合用には燈心のような作用を極小にするものを用いることにより、あるいは不透過ガスケット表面を用いることによりガスケット表面腐食は軽減することができる。テフロンやネオプレンはガスケット下の侵食を軽減することができる。しかし縁の周囲の侵食は除くことができない。

5・5・5 応力腐食割れ

酢酸溶液に有機または無機塩化物が混入するとオーステナイト不銹鋼に応力腐食割れが起るようになり、温度が沸騰点に近づくほどひどく起る。また液相中よりも蒸気中の方がひどく起ることがしばしばある。しかし他の形式の腐食ほどよく探究されていない。現在の知識によれば応力腐食割れの軽減には塩化物の除去または希薄、温度低下、あるいは応力腐食割れに強い材料の使用などのいずれかによるよりほかない。

応力腐食割れによる不銹鋼製酢酸装置の外部腐食もまた普通に起る。その原因の主なものによく洗浄しない絶縁物を不適当に使用したり、熱交換器の不適当な設計な

どがある。第一の場合には水分が絶縁物を透過して塩化物を溶かし出しこれが管、タンク、容器表面の高温の部分に運ばれて、水分が一部蒸発して不銹鋼表面に応力腐食割れを生ぜしめるような塩化物濃度になるのが原因である。第二の場合にも管が完全にまたは連続的に冷却水で洗われないためスプラッシュエリアで水分を蒸発して応力腐食の起り得るような塩化物濃度に濃縮されることが原因である。

6. その他の材料

6・1 金 属

6・1・1 鉄鋼、鋳鉄、高珪素鋳鉄

鋼と鋳鉄は沸騰温度ではすべての濃度の酢酸中で非常に高い腐食速度を示す。常温50%以下でも腐食速度は比較的高い。第16表に代表的数値を示した。

第16表 酢酸溶液中による鉄鋼および鋳鉄の実験室腐食試験, 1~48 hr

材 料	酢酸 %	温度 °C	腐食速度 (ipy)
ノジュラー鋳鉄	5	99	12.000
鼠 鋳 鉄	5	99	9.500
軟 鋼	5	99	2.250
ノジュラー鋳鉄	100	35	0.053
鼠 鋳 鉄	100	35	0.080
軟 鋼	100	35	0.067
軟 鋼	99.8	室 温	0.030
軟 鋼	95.5	室 温	0.040
軟 鋼	49.7	室 温	0.008
軟 鋼	20.5	室 温	0.008

ジュリロンのような高珪素鋳鉄はすべての濃度に沸騰温度まで耐える。酢酸工場でポンプその他の鋳物部品に使われることがある。

6・1・2 モネル、インコネル、ニッケル

ニッケル合金の酢酸工業における用途は通気、濃度および温度の低いところに制限される。モネルが一般に通気のないところに使われる。その腐食速度は約50%酢酸で極大になり氷酢酸では約0.008 ipyに減少する。強く通気されたり強酸化剤が含まれるところには使えない。インコネルは酸化条件のもとですぐれているが高温では酸の薄いときにかぎる。

6・1・3 ハステロイ B, C および D

種々のハステロイ合金が純酢酸溶液にすべての濃度および温度で耐える。これらの合金は酢酸工業において酢酸が有機酸を混じていて不銹鋼や銅合金ではよく耐えない場合に使われることがある。ハステロイ B と D は硫酸を含んだ酢酸のような還元性条件のもとで用いられ、ハ

ステロイ C は硫酸銅、クロム酸、重クロム酸塩、過マンガン酸塩などを含んで酢酸が酸化性条件であるときに最も普通に用いられる。

6・1・4 銀および鉛

欧州の工場ではあらゆる濃度および温度の酢酸溶液を取扱うのに銀がしばしば用いられるが米国では銀、銀被せ金、または銀メッキした装置がわずかに用いられるにすぎない。銀のコンデンサーチューブが99.7%酢酸および無水酢酸用に9年間も用いられている例がある。

鉛は酢酸にあまり耐えない。主として温度、通気、流速の低い場合に氷酢酸を貯蔵および取扱うのに用いられる。希薄酢酸溶液には常温においても0.050 ipy 以上の速度で侵される。通気や流速によって腐食速度は著しく増加する。

6・1・5 チタン、タンタル、ジルコン

これらの合金は純酢酸にあらゆる濃度および温度で侵されない。酢酸と塩酸のような無機酸との混合物を取扱う特別の装置用として利用することができる。

6・2 非金属材料

6・2・1 ガラス、ガラスライニングおよび磁器

ガラスライニングを施したタンク、ガラスパイプおよび磁器製装置がしばしば製薬級の酢酸の貯蔵および取扱いに、および普通の合金では耐えない腐食性薬品を含んだ酢酸の取扱いに用いられる。

6・2・2 プラスチックス

酢酸製造装置に各種のプラスチックが金属では耐食性不十分なところに用いられる。ポリエチレンやポリビニルは低温に限られ、40°C になると応力割れを生ずるようになる。酢酸にケトン、エステルなどの有機化合物が混入するとプラスチックの寿命は短くなる。

6・2・3 ゴム

硬ゴムも半硬ゴムも酢酸貯蔵タンクなどのライニングに有効に用いられる。天然ゴムおよびネオプレンはあらゆる濃度の酢酸に、ただし酸が少し着色しても差支えないならば、50°C まで満足である。

6・2・4 木材

木材製貯蔵タンクは希薄酢酸貯蔵用に広く用いられる。近代の設計ではオーステナイト不銹鋼の使用を要求するが多数の木製タンクが10~30年を経てなお引続き用いられている。このようなタンクは酸がしみ出て酸の損失や鉄帯金またはコンクリート土台の腐食を生ずる。しみ出るのを防ぐためにいろいろのワックスやライニングが試みられたけれどもそれほど効果はない。

6・2・5 コーティング

自然の通気状態のもので次のようなタイプのコーティングが用いられ効果を示している。すなわち、フェノリックス、ポリビニル塩化物、ビニリデン塩化物重合体、エポキシ樹脂、合成または天然ゴムペイント。どのコーティングも酢酸中浸漬に完全には満足でないが、焼付けたフェノールタイプのものが最も有望である。

第2回原子力平和利用国際会議発表腐食関係論文

液体金属腐食関係

- 25 流動ナトリウム中での原子炉材料の適合性(英)
- 270 液体金属燃料の技術(英)
- 452 ナトリウム試験原子炉の運転経験(米)
- 457 溶融金属燃料: $\text{UO}_2\text{-NaK}$ スラリー(米)
- 459 Brookhaven National Laboratory におけるウラン-ビスマス原子炉燃料の取扱いに関する工学的経験(米)
- 703 溶融プルトニウム燃料炉における材料の適合性(米)
- 705 ナトリウム-黒鉛炉用材料の技術に関する最近の発達(米)
- 1032 溶融金属原子炉部品の信頼性の研究(米)
- 1091 Be の液体 Na および NaK 動的装置に対する適合性(オーストラリア)
- 1434 液体金属燃料炉の化学における最近の発達(米)
- 2173 Bi 中に溶解せるウラン(UBi)による腐食(米)
- 2174 Bi および Bi 中に溶解せるウラン(UBi)中の溶解現象(米)
- 2194 材料の Na と Li に対する耐食性(米)
- 2291 原子炉発電所における Na の技術(米)

水腐食関係

- 30 ステンレス鋼の硝酸による腐食に及ぼす核分裂生成物汚染の影響(英)
- 46 水均質炉の化学的問題(英)
- 58 照射ループの設計経験(英)
- 194 高温水中のジルコイ-2とアルミニウムニッケル合金に関するチョークリバーの経験(カナダ)
- 449 均質炉試験(米)
- 456 EBWR に関する化学的問題(米)
- 714 アルミニウム合金の高温水腐食(米)
- 766 高温水中のアルミニウムの腐食の研究(米)
- 767 Fe と Si を添加した Al の高温水中の腐食(米)

- 931 高温水溶液の基礎的性質(米)
- 939 α 粒子による水溶液の分解(米)
- 946 直接サイクル沸騰水原子炉の水化学(米)
- 951 照射した水の反応に関する最近の研究(米)
- 952 静止および発泡状態の水の照射分解(米)
- 1271 Al および Fe と Ni を含む Al 合金の高温水中腐食の機構と合金の耐食性に関する組織的研究(仏)
- 1403 高エネルギー放射線照射による水の分解(米)
- 1430 加圧水炉の燃料被覆への Al の使用(米)
- 1992 均質炉技術における水溶液(米)
- 1994 均質炉における冶金学的問題(米)
- 2022 水溶液およびその他の無機系の放射化学の研究(ソ連)

溶融塩腐食関係

- 448 溶融非化物原子炉の化学的観点(米)
- 940 溶融塩の化学(米)
- 1989 溶融非化物による金属の腐食(米)
- ガス腐食およびその他
- 699 プルトニウムとウランの腐食挙動(米)
- 704 数種の原子炉用金属の酸化特性(米)
- 712 ニオブの酸化の動力学に関する合金化の影響(米)
- 1077 高温ガス冷却炉における腐食の考察(米)
- 1146 Mg とその合金の原子炉冷却ガス中での腐食(仏)
- 1147 Be 酸化物の腐食(仏)
- 1450 IV, V および VIA 族金属の炭酸ガスに対する適合性と耐酸化性 Zr 合金の開発(英)
- 1990 高温循環燃料炉の冶金学的研究(米)
- 1991 水均質炉に対するスラリー燃料(米)
- 2042 イオン化した空気中での構造用材料の腐食挙動(ソ連)
- 2044 高温の水、水蒸気およびガス中での Zr とその合金の機械的性質と耐食性(ソ連)