いで、摩耗量も少ないのであろう。

以上のように、同じカタサのクロムメッキとクロムメッキを組み合わせた場合、不均質組織であればカタサに関係なく耐摩耗性の良好なことを知った。

5. む す び

1. クロムメッキの耐摩耗性を調べる目的で、西原式試験機を用い、荷重 50 kg, スペリ 17.5% で摩耗試験を行なった。

2. カタサの高いクロムメッキを施した炭素鋼どうしを組み合わせた場合、乾性摩耗試験では焼付キを生じたが、水または機械油を潤滑剤に用いた場合は摩耗量少なく表面はなはだ平滑であった。200, 350, 500 および 650°C に加熱したクロムメッキどうしを組み合わせ、水を潤滑剤として用いた場合、500°C 以下に加熱した試験片は平滑で摩耗量が少ないが、650°C に加熱したものは焼付キを生じた。また条件を変えて得たクロムメッキどうしを組み合わせ水を潤滑剤とした場合、光沢クロムメッキは摩耗量が少ないが、60°C, 30 A/dm² で得た乳白色クロムメッキは焼付キによる摩耗量が多かった。このこ

とによって乾性摩耗試験においては表面温度が 650°C 以上になり焼付キを生じたものと考えた。このように同じカタサのクロムメッキとクロムメッキを組み合わせた場合、不均質組織であればカタサに関係なく耐摩耗性のよいことを認めた。

本実験についてご援助をいただいた大阪市立工業研究所奥田槌治氏にお礼申し上げる。(1962.11.20 受理)

文 献

- (1) R. J. Piersol, Met. Ind., London, **34**, 438(1929); **35**, 619 (1930); Trans. Amer. Electrochem. Soc., **56**, 371 (1929); 宮部, 機械, **14** (1941); 安藤, 応用物理, **16**, 129 (1947); 金属, **11**, No. 11-12, 30-31 (1948); 本誌, **1**, No. 1, 18 (1950); 岸, 機械技術協会報, **3**, 11 (1951); H. Wahl, K. Gebauer, Metalloberfläche, No. 2 (1948); J. M. Hosdwich, Proc. Amer. Electroplater's Soc., **36**, 103 (1949); W. Eilender, H. Arend, F. Sadrajil, Metalloberfläche, **3**, 32. (1949); R. Graham, K. R. Williams, R. W. Wilson, Engineering, Feb. March, **243**, 265 (1949)
- (2) 篠田, 応用物理, **9**, 304 (1940)

縮合リン酸に対する耐食性材料について†

向 正 夫*・佐 治 孝*・鷺 塚 孝 俊*

Studies on Corrosion Behaviors of Various Materials dipped in Condensed Phosphoric Acid

Masao MUKAI*, Takashi SAJI*, Takatoshi WASHIZUKA*

The corrosion rates of various metallic and nonmetallic materials dipped in the condensed phosphoric acid (CPA) which contains 72 or 85% of P₂O₅ were observed in the range of temperature from 50°C to 300°C by the methods described in the previous paper.

The results obtained are as follows.

- 1) The corrosion rate of Illium R (Ni-base alloy) is larger than those of Hastelloy B and C.
- 2) The corrosion rate of Hastelloy B polarized anodically is very small but larger compared with that of Ta.
- 3) The anticorrosivity of glass can be improved by increasing SiO₂-B₂O₃ and decreasing alkaline in its components.
- 4) The impervious graphite and polyfluoroethylene resin are sufficiently anticorrosive below their allowable temperature.

According to the results in the present and previous papers, Ta is the most anticorrosive material dipped in CPA below the temperature of 200°.

† 縮合リン酸による腐食に関する研究 (第2報)

* 東京工業大学 (東京都目黒区大岡山) Tokyo Institute of Technology, Tokyo

1. 緒 言

前報¹⁾に述べたように最近縮合リン酸はようやく研究用試薬としての域から脱し、わが国でも無機工業薬品として市販され一般の需要に応じ得る機運にあるが、この種試薬の烈しい腐食性はその使用にあたって容器材料の選択をきわめて困難ならしめ、このことは従来本試薬の用途開発に大きな障害となっている。したがってこの縮合リン酸に対してその製造化学装置または容器として十分な耐食性を有する新たな工業材料を見出すこと、あるいは既存の実用的工業材料についても使用可能な限界温度条件、あるいは防食の方法を見出すことの必要性が痛感される。

この観点にたって筆者らはすでにステンレス系、ニッケル基合金系、およびチタン、ジルコニウム、タンタルなどの金属材料を対象とし、その縮合リン酸に対する耐食性の有無を検討し、その結果上記の諸金属材料中では耐食材としてタンタルが最もすぐれ、72% P₂O₅ 濃度の縮合リン酸に対して 200°C まで十分な耐食性を有するこ

と、これについてハステロイ合金が良好で 150°C 以下で使用可能なこと、またある種のステンレスに対しては陽極防食法の適用によって 150°C 付近まで使用できることなどの諸事実を見出したことについてはさきに報告した¹⁾。

今回はさらにこれを補足する意味で次のような実験を行なった。

1) 耐食耐熱性合金材料として新たにニッケル基合金の一種（通称イリウム R）を追加した。また自然腐食時においてタンタルについてすぐれた耐食性を示したハステロイ合金に対して、陽極防食効果の有無を検討した。

2) 前報ではその対象を一応金属材料に限定し、入手可能な実用的金属材料のうち代表的と見なされる各種試料についてその耐食性に検討を加えたが、今回は金属材料と比較対照する意味で二三の非金属材料についてもその耐食性を観察した。すなわちこの試薬を実験室内で調製する際に手軽に使用に供せられるガラス類、さらに最近すぐれた耐化学薬品性材料として注目される耐熱不浸透性黒鉛ならびにフッ素樹脂を供試した。

2. 実験方法

以下の実験において使用した試験片の種類、形状ならびにその化学組成ないし物理的性質を一括して第 1 表に示す。これら各試験片のうち金属材料に関する実験方法、すなわち試片の前後処理、自然腐食ならびに電気防食の両者を含む腐食試験方法はすべて前報¹⁾の場合と全く同様であるので、それらの記述は省略する。

つぎに非金属材料の場合であるが、一般にその耐化学薬品性の判定は、これら試験材に固有な特性に基づいて、また使用環境因子などを考慮に入れた上で、適当な判定法が採用されなければならない。しかし本実験では、上述のように金属材料との比較観察を目的としているので、その耐食性の評価は金属材料の場合に準じて行なうこととし、腐食媒質中に一定時間浸セキして、その前後における重量変化を観察した*。この浸セキ時間は金属材料の場合にくらべてやや長く、5h 前後としその間の腐食媒質の着色現象の有無、あるいは試験終了後の試験片

* ガラスの耐薬品性については、JIS 規定の腐食試験法があるが、簡便な方法としては、このような重量変化法も採用されている¹²⁾。

第 1 表 供 試 試 料 一 覧

ニッケル基合金試料

名称	化学組成	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe	Mn	Si	比重
イリウム R		62.72	21.10	4.83	2.53	7.52	0.38	0.28	8.35
ハステロイ B		65.21	—	28.02	—	5.18	0.53	0.36	9.12
ハステロイ C		57.85	15.17	15.34	—	5.30	0.58	0.35	8.78

ガラス材料*

記号	化学組成	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	As ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	比重
G ₁		73	14	2.3	3.0			7.5		2.31
G ₂		74.6	18	1.0	—	0.3	—	5.9		2.34
G ₃ **										2.27
G ₄		80.6	11.9	2.0	1.1			4.4	—	2.23

* 東工大ガラス研究室の提供による。

** G₄（バイレックス）と類似組成をもつと思われるが詳細不明（国産品）。

耐熱不浸透性黒鉛試料

要目 記号	充 テ ン 剤 (含 浸 物 質)	形 状 (円筒形) 内径 外径 高さ (cm) (cm) (cm)	引張り強サ (kg/cm ²)	耐熱性 (°C)	かさ比重
C ₁	変性フェノール	2.2 3.4 2.5	約 140	160	約 1.76
C ₂	ジビニルベンゼン樹脂	2.2 3.4 2.5		160	
C ₃	同上	2.2 3.4 2.5		320	

フッ素樹脂試料

名 称	外 観	形 状 (矩形板) 幅 長さ 厚サ (cm) (cm) (cm)	引張り強サ (kg/cm ²)	耐 熱 性 (°C)	比 重
F ₁	4 フッ化エチレン樹脂 不透明白色	3.0 3.5 0.3	105~210	-100~+210	2.15~2.25
F ₂	3 フッ化塩化エチレン樹脂 半透明乳白色	3.0 4.0 0.13	399	-50~+180	2.08~2.16

の外観、強さなどの変化についても一応の考慮をはらった。

これら腐食減量の測定結果から、耐食性の有無を判定するに必要な規準となる許容限界の腐食率は（腐食が均一腐食—general corrosion—の形態をとって定常的に進行すると仮定する）、従来の文献例などを参考にした上で、金属材料に対しては一応 $0.02 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ と定めた*。

3. 実験結果

3-1 イリウム R の耐食性

イリウム R 合金試料に関する P_2O_5 72% ならびに 85% の縮合リン酸中における腐食試験の結果をそれぞれ第1図、第2図に示すが、この試料のほか同図中には比較のため同じくニッケル基合金に属するハステロイ B および C に関する前報の腐食試験結果をも併記してある。これからイリウム R は 150°C 以上の温度領域においては耐食限界値を超える腐食率を示し、ハステロイ系にくらべその耐食性は劣る事実が明らかになった。

なお、これら3種の合金試料はいずれも一般にニッケルを主成分とするいわゆるニッケル基合金に属する試料で、耐熱耐食性合金と呼ばれる材料であるが、その組成中ニッケル以外の配合成分のいかんによって上図に示すように縮合リン酸に対する耐食挙動にかなりの差異を示している事実は興味深い。

3-2 ハステロイ合金の陽極防食

ある種のステンレス系試料に対して、陽極防食効果が存在する事実については、すでに報告したが、今回はハステロイ合金に対するこの種の電気防食効果の有無を検討した。すなわち第1, 2図から明かなように、この合金は 150°C 以下では耐食限界内の腐食率を示すが、これに電気防食を施した場合にこの使用可能な温度限界をさらに 150°C 以上に拡大できる可否を観察した。

この種の腐食系に対する電気防食法としては、陰極防食、陽極防食の両者があるが、前報の実験結果によれば後者の方法が一般に有効であることが判明している。そこでこの実験においては試験片を陽分極させた場合の腐食率の変化を前報と全く同じ方法によって定電流電解法によって求めた。

* この限界値をステンレス系の平均比重をおおよそ8と仮定して年間の侵食度に換算すると 0.2 mm/year となる。この値は従来の一、二の文献値（たとえば米国 TVA における縮合リン酸製造用装置のタンクやパイプの材料に対しては 1.52 mm/year の値を与えている¹³⁾）にくらべると、かなり厳しい値と見なしう。この許容限界内では腐食媒質の着色現象は全く認められない。

腐食媒質の温度は 200°C とし、試験片としてハステロイ B を用いた場合を第3図に示す。これから P_2O_5 濃度 72%, 85% のいずれの縮合リン酸中においても、その腐食率が許容限界以内に低下していることがわかる。すなわちハステロイ B に対して陽極防食を施せば、その使用限界温度を 200°C まで高めることが可能と考えられる。

一方、ハステロイ C を用いた場合を第4図に示すが、この試料においても陽極的な分極がその腐食率の抑制に効果を有することは明らかに認められた。しかしなお、

腐食媒質: P_2O_5 72% の縮合リン酸

第1図 ニッケル基合金の腐食試験 (その1)

腐食媒質: P_2O_5 85% の縮合リン酸

第2図 ニッケル基合金の腐食試験 (その2)

第3図 ハステロイ B の陽極防食試験

第4図 ハステロイ C の陽極防食試験

この場合もその腐食率を許容限界以下に低下させるまでに至っていないことは注意すべきであろう。

前項において、同一のニッケル合金系に属する試料においても、その自然腐食率にかなりの差異が存在することを示したが、陽分極のもとにおける腐食率においてもこのような明瞭な差異を生ずる事実は、材料選定の上から留意しなければならぬばかりでなく、学術的な見地からもきわめて興味深い。

3-3 ガラスの耐食性

実験に供した G_1 , G_2 , G_3 , G_4 の各試料はいずれもホウケイ酸ガラス（いわゆる硬質ガラス）に属する種類のもので、これらガラス試料の P_2O_5 72% および 85% の縮合リン酸中における腐食率と温度との関係を第5図、第6図にそれぞれ示す。これから明らかなように、ガラスの腐食率の対数は温度の上昇とともにおおそ直線的に増加する傾向がある。さらに試料の組成による違いが腐食率に及ぼす影響をみてみると、150°C以上では G_1 , G_2 , G_3 , G_4 の順序に腐食率の

減少が認められる。第1表の試料組成表をみると、この G_1 , G_2 , G_3 , G_4 の順に組成中のホウケイ酸分が増加し、これに対してアルカリ分は減少している。この事実から、一般的にいって耐酸性の組成を有するガラスは、また縮合リン酸に対しても良好な耐食性を示すものと理解してよい。しかしながら 100°C 以上ではかなりの腐食率を示し、かつ温度の上昇とともに指数関数的に急増する（第5図、第6図では腐食率の対数で目盛っているので比例的増加の傾向を示す）。従来実

験室内において少量の縮合リン酸を製造する際、ガラス容器が手軽に使用せられ、リン酸を 250~300°C 付近で加熱して脱水を行なうことが試みられているが、上述の結果からみて、この種の操作は純粋な試料の調製が要求されるような場合にはこれを避け、他の適当な方法、たとえば減圧による低温加熱脱水操作などの方法を採用す

腐食媒質: P_2O_5 72% の縮合リン酸

第5図 ガラスの腐食試験 (その1)

腐食媒質: P_2O_5 85% の縮合リン酸

第6図 ガラスの腐食試験 (その2)

第2表 ホウケイ酸ガラスライニングの
耐用年数（推算）

媒質 \ 温度	100℃	150℃	200℃	250℃
P ₂ O ₅ 72%	6年	2年	1ヶ月	5日
P ₂ O ₅ 85%	10年以上	6年	4ヶ月	10日

（注）ライニング厚サ1mmとする。

べきであろう。

なお、工業的規模の装置としては、ガラスライニング容器の使用が考えられるが、ガラスライニング技術の現状では、ライニング厚サ1.0～1.5mmが限度とされている¹²⁾。いま、参考までに以上の測定値を利用して1mm厚サのガラスライニングの耐用年数を試算してみると第2表のようになる。

この表からも明かなように、ガラスライニング容器の耐用年数は150℃以上から急激に低下するから、この種の容器を150℃以上の温度で使用に供することは（特に比較的低濃度の縮合リン酸を取扱う場合において）、適当でないと推定される。

3-4 耐熱不浸透性黒鉛の耐食性

不浸透性黒鉛は基材の人造黒鉛のもつ気孔にフェノール系または変性フェノール系樹脂などを充テン、焼成処理して不浸透性を賦与したものであって¹⁴⁾、耐食性のすぐれた化学工業材料として近年硫酸、塩酸工業その他の分野における化学装置に広く使用せられるようになった。しかしながら、従来不浸透性黒鉛と呼ばれるこの種製品の多くは160～170℃がその使用限界温度であって、一般に耐熱性が良くない。しかるに最近ではさらに耐熱性のすぐれた製品が開発されるに至って使用温度限界が300℃付近の試料も入手できるようになった。

そこで本試験においてもこの種の材料について、その縮合リン酸に対する耐食性を観察した。その結果を第7図に示すが、比較のために耐熱温度限界が160℃の試料に関する試験結果も併記した。C₁C₂はいずれも耐熱温度限界が160℃の試料であるが、その含浸物質（充テン剤）が異なるものである。C₁は60～150℃の温度域においてかなりの重量減少率を示し（0.06～0.17 mg/cm²・h）、C₂も同様な傾向が見出されるが、この試料は60℃のP₂O₅縮合リン酸中において重量の増加（+0.16 mg/cm²・h）をきたしているのが認められる。この原因は不明であるが、一般に不浸透性黒鉛が腐食媒質と反応する場合はこのような重量増加の現象が認められることが多いといわれ、この種材料の耐食挙動の判定にさいして、好ましくない現象として重量減少よりもむしろ重視される傾向がある。これに対して、耐熱限界320℃と称せられる試料C₃は60～200℃の広い温度領域において、前述の2試料に比較してP₂O₅72%および85%の

第7図 耐熱不浸透性黒鉛の腐食試験

いずれの縮合リン酸に対してもその重量減少率は少なく、0.01～0.02 mg/cm²・hであって、その耐食性は一見明らかに良好であるが、250℃となると重量の増加が認められる事実が注意される。すなわち、200℃以下においては、黒鉛と縮合リン酸との間の反応生成物に起因する重量増加と、腐食による重量減少が重畳的に起こっているため見かけ上わずかな変化率を示す可能性が考えられる。さらに、この試料を試験中、100℃付近の温度においても腐食媒質が淡カッ色に着色する事実が見出されているので、この種の耐熱限界が比較的高い不浸透性黒鉛についても、その縮合リン酸に対する耐食性についてはさらに検討しなければならない疑問が含まれていると思われる。

3-5 フッ素樹脂の耐食性

近年耐化学薬品性の最もすぐれた合成樹脂としてフッ素樹脂が挙げられるが¹⁵⁾、これには4フッ化エチレン樹脂と3フッ化塩化エチレン樹脂がある。その物理的性質の二三は第1表に示すようであるが、一般に耐化学薬品性および耐熱性は4フッ化エチレン樹脂がすぐれ、機械的強さおよび成型加工性は3フッ化塩化エチレン樹脂がまさっているという。ここでは国産の前述2種のフッ素樹脂を試片として縮合リン酸に対する耐食性を検討した。試験結果を第8図に示す。

この図から明かなように、P₂O₅72%、85%の両縮合リン酸中におけるこの2試料の腐食減少率は200℃以下では0.005 mg/cm²・hを超過せず、著しく小さいことがわかる。しかしこの試料においても、前述の不浸透性黒鉛試料C₃の場合と同じように250℃以上の高い温度域では逆に重量増加の現象が認められる。この事実から推して、200℃付近では見かけ上重量変化がゼロである

第8図 フッ素樹脂の腐食試験

にかかわらず、すでにこの温度付近から試料中に何らかの変化が生起しているものと推定される。したがってこの種試料の使用限界温度は150°C付近と見なすのが安全と考えられる。

従来、このようなフッ素樹脂の耐熱限界は第1表に記載してあるように180~260°Cといわれているが、縮合リン酸のような腐食媒質中における使用温度限界はこれよりかなり低いと考えられる事実が明らかにされたことは、これら材料の実際使用にあたって十分留意しなければならない点であろう。

4. 総 括

以上今回新たに供試したニッケル基合金のイリウムRに関しては、従来リン酸系統の腐食媒質に対して比較的良好な耐食性を有するとも報告されているイリウム合金系の試料であるが⁹⁾、本実験の結果は期待に反し、100°C以上の縮合リン酸中における使用は好ましくない事実が判明した。

一方、ハステロイBは陽極防食法によって200°C付近まで使用可能であるが、しかしその腐食率はなおすでに報告した自然腐食のもとにおけるタンタルの腐食率より大きく、その耐食性はタンタルに及ばない。

これら金属材料に対して、今回試みた非金属材料の実験例は数少ないが、一応耐化学薬品性の点において優秀な材料とされている耐熱不浸透性黒鉛ならびにフッ素樹脂を試料として、縮合リン酸に対する耐食性が観察された。しかしその実験結果によれば、その腐食率は著しく小さいにかかわらず、これら材料を100~150°C以上の温度において実用に供するためには、なお周知な検討を必要とすることが明らかにされた。

結局、今回新たに補足ないし追加実験に供した金属材料ならびに非金属材料の両者を通じて、前回すでに見出したタンタル以上の縮合リン酸に対する良好な耐食材料を見出すことはできなかった。したがって現在のところ200°Cまでの温度領域において十分な耐食性を有する工業材料はタンタルをにおいて他にないことが一応結論されたといつてよい。

以上、前報の結果を含めて、ここに得られた一連の研究成果は、きわめて巨視的な腐食量の観察にもとづくものである。これと類似の研究報告は縮合リン酸の普及がわが国に比べて進んでいる外国、とくに米国において散見されるが、わが国において現在実際に入手可能な工業材料を対象として行なわれた研究はまだ接していない。したがってこの種の研究は本試薬を取扱う際に必要な耐食性工業材料を選定し、その使用限界温度に一応の目安を与える指針として役立ちうるものと考えられる。

一方、このような無水リン酸中におけるこれら各種の金属材料の比較的高い温度領域における耐食挙動の差異は、学術的見地からも興味ある多くの事実を含むものと思われ、この問題に関しては現在電気化学的手法、あるいはX線回折、電子線回折などの方法を利用して検討中である。

最後に、今回の試験結果を要約すると、つぎの通りである。

1) ニッケル基合金に属するイリウムRの耐食性は同一系統の合金であるハステロイBおよびCに劣り、その使用限界温度は100°C以下とすべきである。

2) ハステロイBに対して陽極防食を施せば、その使用限界を150°Cから200°Cまで拡大することが可能である。

3) ガラスの耐食性は、組成中のホウケイ酸分の増加、アルカリ分の減少とともに良好となるが、100°C以上では実用性に乏しい。

4) 耐熱不浸透性黒鉛ならびにフッ素樹脂の使用限界温度は、その公称耐熱温度よりかなり低い値をとることが明らかにされ、今回供試の試料(第1表参照)に関しては一般に100~150°C以上の温度における使用は避けるべきことが示された。(1962.11.17 受理)

文 献

文献番号は前報からの通し番号とする。

- (11) 向, 佐治, 鴛塚, 本誌, **13**, 395 (1962)
- (12) 金属防食技術便覧(下巻) p. 586, 日刊工業新聞社(1952)
- (13) M. M. Stripin et al., Agriculture & Food Chem., **6**, 301 (1958)
- (14) 石川, 化学と工業, **14**, 12 (1961)
- (15) たとえば, 幡野, 化学装置用材料(工業化学全書41) 日刊工業新聞社(1961)