の電子の動きのそれとは反対である。エネルギー大なる方の金属體が電子を失なうと、陽イオン同志の結合の縁がなくなるので、陽イオンが電解質水溶液中にただよいで、電子のあらわれたエネルギーの小さい金属體の方へとすすむわけである。電解質水溶液は陽イオンをただよわせて動かす場所として役立ち、電解質は非電解質にくらべて水溶液の分子の運動を烈しくして陽イオンを通りやすくしている。いいかえれば電解質溶液は同じ分子の數を有しても非電解質よりもエネルギーが大きいのである。したがって陽イオンを通しやすいくと同じく氷點降下なども非電解質の場合よりも大きいのである。

金属體と能動態であるときには、それよりもエネルギーの小さい金属體を組合せるときには、エネルギー大なる能動態の金属體はイオン化によつて單獨の場合よりも早く消耗をする。この陽イオンを生じて早く消耗する方

を陽極といい、電子をうけいれて陰電氣をあらわす金属を陰極という。エネルギーのちがいは、電解質水溶液に接して陽極と陰極をつくり、電流を生じさせることになる。これを電池の構成という。金属材料の表面にエネルギーの分布の不同があり電解質水溶液に接すると電池ができて、陽極となるとところが早く消耗して深い孔を生じる。これを局部的腐蝕といい、金属製化学装置の使用上の困難の一つである。

有機合成化学装置用に金属材料を使う場合において、とくに材質の均一なるものをえらぶことが大切なのはこのためである。

以上において有機合成化学装置用材料についての綜説として、化学装置用材料とはいかなるものかをのべ、とくに金属材料の腐蝕についての私の見解を簡単に説明した。
(昭和27年2月23日受理)

有機合成に利用し得る機械の構成材料としての高珪素鑄鐵

Silicon Steel as a Constructing Material for
the Equipment applicable to Organic Synthesis

天 津 秀 雄*

Hideo Amatsu

1. 高珪素鑄鐵の一般的性質

現在、實用に供せられて居る高珪素鑄鐵は珪素10%以上を含有する鐵合金で其の中特に機械的強度並びに耐蝕性の點より珪素14~16%のものが廣く使用されて居る。

此種の合金は一般の金属材料と比較して優れた耐蝕性を持つて居る反面材質が脆く^{1,2)}、且硬度が高い爲普通鑄物としてのみ使用されて居る。又其の硬度が高い事は仕上加工を困難とし往時は専らグラインダー加工を行つて居たが、炭化タングステン焼結合金等の超硬工具鋼の出現を見たので旋盤加工も出來得る様になつた。

次に高珪素鑄鐵の耐蝕性は既に知られて居る如く弗化水素酸水溶液並びに熱濃鹽酸を除く殆ど總ての無機酸類水溶液に良く耐え一名耐酸鐵とも言われて居る位である。

本稿に於ては有機合成に利用し得る構成材料として高珪素鑄鐵の耐蝕性、利用價值並びに其の取扱ひの方法等に就て御紹介申上げる。

高珪素鑄鐵の化學成分並びに物理的性質を示せば第一表及第二表の通りである。

2. 高珪素鑄鐵の耐蝕性

*日産化学工業株式会社王子工場

第1表 高珪素鑄鐵の化學成分

成分%	C	Si	Mn	P	S
高珪素鑄鐵	0.5~1.0	14~16	0.4~0.8	<0.08	<0.03
普通鑄鐵	2.8~3.5	2.9~3.0	"	<0.2	<0.1

第2表 高珪素鑄鐵の物理的性質³⁾

項目	種類	高珪素鑄鐵	普通鑄鐵
熔 融 點 °C		1,220~1,250	1,150~1,200
比 重		7.0	7.2~7.3
硬 度 B. H. N		330~330	150~250
抗 張 力 kg/mm ²		9~11	18~25
熱傳導率 kal/mh°C		8~10	30~45
電 氣 抵 抗 μΩ/cm ³ (18°C)		70~73	70~120
鑄 造 收 縮 率 %		1.3~2.0	1.0
熱膨脹係數 /°C (0~100°C)		12.2×10 ⁻⁶	11.8×10 ⁻⁶

高珪素鑄鐵は前記の如く無機酸、特に硫酸、硝酸等の處理に使用し得る最適構成材料として良く知られて居

るが、又種々な有機酸、有機化合物等の處理にも良好な耐蝕材料として使用されている。又更に此種の鑄鐵は土壤腐蝕に對しても高度の耐蝕性を持つて居る。

次に耐蝕性に就て一般に考えられて居る事は、酸に浸漬された場合所謂 Tammann の耐酸限理論に依りシリコフェライトを形成して居る Fe が溶けて Si の層を作り表面を護る。更に酸が酸化性の酸である時は Si 層の表面は酸化され SiO_2 の強固な被膜を作り高度の耐蝕性を有する様になる。要するにシリコフェライト其のものの耐蝕性に依るものであるが、遊離狀黒鉛として析出した炭素の量並びに形状も其の機械的性質並びに耐蝕性に少なからぬ影響を及ぼす。

尙、普通、此種鑄鐵の腐蝕現象として屢々起り得る事は初期の腐蝕が大きく徐々に緩慢となる事であるし〔第3表参照〕、これは前述の如き保護被膜の生成に依る不動態化が考えられる。又 Rhead は鑄造に際して鑄物表面に珪素の薄い層を生ずる爲最初それが腐蝕され内層の

第3表 15%珪素鐵の腐蝕に及ぼす腐蝕時間の影響⁵⁾

溶 媒	濃度%	腐 蝕 減 量 %		
		第1回 24時間	第2回 24時間	第3回 24時間
硫 酸	98	0.10	0.02	0.02
"	30	0.07	0	0
硝 酸	比重 1.4	0.03	0.01	0
"	" 1.1	0.01	0	0
醋 酸	60	0.03	0.01	0
ク ロ ム 酸	10	0.07	0	0
酒 石 酸	25	0.05	0.03	0.03
沃 素 水	飽和物	0	0	0
臭 素 水	"	0.01	0.01	0
晒 し 粉	"	0.04	0.01	0.01
硫 酸 銅 溶 液	—	0	0	0
ア ル カ リ 溶 液	—	0	0	0
硫酸第二鐵溶液	—	0.06	0	0
鹽 化 亞 鉛	30	0.03	0	0
鹽化アンモニウム溶液	—	0.05	0.02	0.01
熔 融 硫 黄	100	0.03	0.01	0
熔融硝酸アンモニウム	100	0	...	0

地金が露出された時に腐蝕が緩慢になると云う様に材質の均一性の問題からも論じて居る。

尙、實際に腐蝕試験を行つた場合、鑄放しの儘のもの〔腐蝕面鑄肌〕、厚さの薄い資料は腐蝕面を加工したもの、或は肉厚の鑄造品と比較して腐蝕が少い場合が屢々起り得る。これは鑄物表面がチルされ組織が密となり更に冷却速度が早い爲遊離狀黒鉛が片狀に伸びる事が出来ず微細となる爲耐蝕性が強くなるものと思われる。

次に有機合成に際して使用される主な化學藥品に對する高珪素鑄鐵の耐蝕性を示す。尙、種々の反應に於ける個々の耐蝕性の問題は主として其の使用される藥品に支配されると言う事が出来るものの複雑な反應過程に於て其の耐蝕性を推測する事は困難であり且危険を伴う場合もあり得るので、新規に装置を設計する場合等には試料を用いて腐蝕試験を実施し、然る後本來の耐蝕性の外に材料の成型性、機械的強度、熱的取扱等を含めた經濟的要素を併せて考慮し製造工程の設備に移すのが安全である。

2. 1. 無機藥品に對する耐蝕性 有機合成に使用される無機藥品の中特に繁用される硫酸、硝酸、鹽酸に就て其の耐蝕試験の結果を示せば下記の通りである。

第4表 高珪素鑄鐵の硫酸に依る腐蝕 (18~20°C)

酸 濃 度 %	腐 蝕 度 cm10 ⁵ /week	酸 濃 度 %	腐 蝕 度 cm10 ⁵ /week
5	51	95	6
10	52	98.5	28
15	39	100	382
20	49	以下發煙硫酸	
30	12	7	465
40	4	10	375
50	1	20	420
60	0	30	465
70	0	40	375
80	0	50	17
90	0	60	40

2. 1. 1 硫酸 以上、硫酸に依る高珪素鑄鐵の腐蝕試験の結果を示すと第4表、第5表の通りであるが、腐蝕試験の結果は其の測定方法並びに測定者に依り一定の値を示す事は少い。

従つて測定値其の儘を個々に記述する事は實用上繁雜

をまねくと思われるので腐蝕度の順位を簡易に、鳥瞰圖的に表示する爲全腐蝕度を五段階に分けて等級並びに記號を以て示した。

第5表 硫酸に依る腐蝕 (70~80°C)

酸濃度 %	腐蝕度 cm10 ² /week	酸濃度 %	腐蝕度 cm10 ² /week
10	98	90	6
30	16	發煙硫酸	
50	3	20	761
70	3	60	80

腐蝕期間 { 18~20°C..... 7 日間
70~80°C..... 8 時間

化学成分 ; Si : 14.87, C : 0.72

此の方法として第6表に示す様な比較表示法を用いた。

次に第6表に準じて高珪素鑄鐵の硫酸に對する適用範圍を示せば第7表の通りである。

2.1.2 硝酸 普通鋼は比重 1.25 以上の濃硝酸中に於て不働態化すると言われて居るが、これに珪素を添加すればこの濃度範圍は廣くなり珪素量増加と共に硝酸中に於ける溶解度は減少する。

此種高珪素鑄鐵の硝酸に對する耐蝕性は硫酸の場合と同様に良好で實用上廣範圍に使用されて居る。

次に硝酸に對する腐蝕試験の結果を示せば第8表の通りである。

2.1.3 鹽酸 高珪素鑄鐵は一般の鐵合金と同様に鹽酸處理用構成材料として適さないとと言われて居る。併し實際問題として耐鹽酸合金と言われて居るニッケル、モリブデン合金、ハステロイ、クロリメット等を使用する事は特殊な條件でない限り其の價格が高價な爲經濟的に使用が制限される場合が多いものと思われる。故に必然

的に非金屬材料、或は琺瑯、グラスライニング等を施した金屬材料が使用されて居る様である。

次に高珪素鑄鐵は鹽酸に依りいかに腐蝕されるかと言うと實際腐蝕試験を行つた場合一般の鐵合金と比較してその耐蝕性は遙かに優れて居り常溫の場合には濃度に關係なくかなり良好な耐蝕性を有して居る。又熱鹽酸の場合にも濃度が低い時にはさしたる腐蝕も行われぬ。

特にこの鑄鐵に Mo を添加する事に依り其の耐蝕性は増加し、Mo が 3% 以上含まれれば其の耐蝕性は Mo を含まぬものの 3~8 倍程度のものとなる。

此場合前者よりも其の硬度が高くなり析出遊離狀黑鉛も微細なものとなる。Mo 添加に依る耐蝕性増加に就て

第7表 硫酸に對する適用範圍

硫酸濃度 %	溫度 °C	耐用度
5~30	50 以下
	50 以上
40 内外	50 以下
	50 以上
50~60	50 以下
	50 以上
95 内外	50 以下	~
	50 以上	~
100~發煙 40	50 以下
	50 以上
發煙 50~80	50 以下
	50 以上

第6表 侵蝕比較表示法 ⁷⁾

等級	記號		μ で表した侵蝕度の近似的な大小			1mm 侵蝕に要する		1mm 侵蝕に要する限界日數
			μ/時	μ/年	μ/日	年數	日數	
0		充分な耐蝕性を有す	1μ/年	1	1/365	1000	365000	100000
1		實用上良好な耐蝕性	1μ/日	12	1/30	63.3	30000	10000
2a		或程度侵蝕を防止する 耐蝕性尠い	1μ/日	365	<1	274	> 1000	1000
2b					>1		< 1000	
3		耐蝕性無し	1μ/時	8760	24	0.1142	41.6	100
4		烈しく侵蝕される	1μ/分	525600	1440	0.019	0.7	10

第 8 表 高珪素鑄鐵の硝酸に依る腐蝕

酸濃度 %	温 度 °C	腐 蝕 度 cm10 ² /week	耐 用 度
10	常 温	5	
	80~100	7	
20~25	常 温	3	
	80~100	7	
30~35	常 温	2	
	80~100	5	
50	常 温	0.7	
	80~100	1	
70~80	常 温	0.5	
	80~100	1	

腐蝕期間 { 常温……7日間 化學成分 Si : 14.87
 { 80~100°C……8時間 C : 0.72

は一般に、Mo が合金中の炭素と化合し炭化モリブデンを形成しシリコフェライト中に混入して耐蝕性を増加せしめると言われて居るが明らかではない。

尙、高珪素鑄鐵は實際に鹽化鐵製造用反應釜等に相當長期間使用されて居る。又有機合成に於ける鹽素化反應時其の機器構成材料として使用される場合がある。但し

第 9 表 高珪素鑄鐵の鹽酸に依る腐蝕 (1)

酸濃度 %	温 度 °C	腐 蝕 度 cm10 ² /week	耐 用 度
10	15~25	20	
	80~100	848	
20~25	15~20	100	
	80~100	2016	
30~35	15~20	128	
	80~100	4200	

(2)

含 Mo (Mo:3%)

酸濃度 %	温 度 °C	腐 蝕 度 cm10 ² /week	耐 用 度
20~25	15~20	13	
	80~100	840	

腐蝕期間 { 18~20°C……100時間
 { 80~100°C……10時間

化學成分(%), Si:14.5~14.8, C : 0.7

第 10 表 高珪素鑄鐵の有機溶媒に依る腐蝕

有 機 溶 媒	液温度°C	腐 蝕 度 cm10 ² /week	耐 用 度
酒 精	5~15	0	
	78	1	
ベンゾール	5~15	0	
	80	0	
モノクロル醋酸 8%ベンゾール 溶液	5~15	0	
	80±2	0	
石 油	5~15	0	
	80±2	3	
35%フォルマリン	5~15	1	
	80±2	5	
10%酢酸	30±2	3	
	80±2	219	
氷 酢 酸	30±2	0	
	80±2	2	
無 水 酢 酸	80±2	0	
	80±2	7	
8%蓚酸	30±2	618	
	30±2	103	
20%酒石酸	30±2	52	
	80±2	—	—
50%尿 素	30±2	0	
	80±2	1	
モノクロールベンゾール	30±2	0	
	80±2	2	
オルソクレゾール	30±2	5	
	80±2	10	
アルキルベンゼンスルホン酸	30±2	0	
	80±2	3	

腐蝕期間 { 15~30°C……7日間
 { 70~80°C……8時間

化學成分, Si : 15.37%, C : 0.72%

此の場合には常に乾燥状態にある事が必要である。

次に高珪素鑄鐵の鹽酸に依る腐蝕試験の結果を示せば第9表の通りである。

2. 2. 有機薬品に對する耐蝕性

次に有機合成に於て繁用される有機溶媒に對して高珪素鑄鐵の耐蝕試験結果を示せば第10表の通りである。

第10表に示した外、高珪素鑄鐵はアセチレン、アルカリ金屬の有機酸鹽、安息香酸、エステル、クエン酸水溶液、四鹽化炭素、タンニン酸、乳酸、ピクリン酸、石炭酸、沒食子酸、酪酸等の處理にも適して居る。

3. 高珪素鑄鐵を材料とした有機合成化学機器

有機化学製品の製造に使用される化学機械の構成材料としての高珪素鑄鐵はその熔解、鑄造技術に於て幾分異なるが、普通鑄鐵と殆ど同様に總ゆる種類の鑄物製品を熔製する事が出来る。

茲で現在一般に使用されて居るこれ等化学機器の實例を示し材料使用上の参考とする。

3. 1. 高珪素鑄鐵製品

反應槽、蒸溜釜、分溜塔、凝縮器、貯藏槽、濾過器、配管、ポンプ、バルブ、コック、冷却器、瓦斯送風機、酸酵槽、煮詰釜並四、混和機、ノズル等其の製品は各方面に多數使用されて居る。

3. 2. 高珪素鑄鐵取扱上の注意

前述の諸事項に依り明かな如く此種鑄鐵は普通鑄鐵と比較して機械的強度、並熱傳導度が小さく逆に熱膨脹係數が大きい爲熱衝擊に對しては普通鑄鐵より弱い。勿論磁器等に比較すれば此の點遙かに優れて居るが、取扱いに際し急激な熱變化を與えぬ事が必要である。一般に熱變化は40°C/mm以下に保つべきであると言われて居る。

尚、材質の脆性が大きい爲外見より受ける潜在意識に依りややもすると機械取付時又は運搬時、槌打、ボルトの片締め等に依る局部荷重が破損の主因となる故特に注意すべきである。(昭和27年2月29日受理)

参 考 文 献

- 1) M. G. Corson, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, **80**, 249 (1928)
- 2) Anon, *Chem. Met. Eng.*, **36**, 541 (1929)
- 3) S. J. Tungay, *J. Soc. Chem. Ind.*, **37**, 87 (1918)
E. Whitaker, *Foundry Tr. J.*, **38**, 189 (1928)
W. C. Carnell, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **9**, 105 (1916)
J. D. Yenson, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, (1924)
H. E. Diller, *Foundry*, **51**, 47 (1923)
Catalogue of Duriron Co., No. 11 (1949)
化学機械, 第8巻, 第4~6號
硫酸, 第1巻(昭和23年)
- 4) E. L. Rhead, *J. Municipal College Tech., Manchester*, **12**, 41 (1926); *Abst., J. Iron Steel Inst.*, **114**, 666 (1926)
- 5) Anon, *Tantiron Engineering*, **106**, 154 (1918)
- 6) Mass, G. Fontana, *Ind. Eng. Chem.*, **43** (1951)
A. Tourve, *J. Iron Steel Inst.*, **38**, 310 (1908)
G. A. Drysdal, *Foundry*, **51**, 952 (1923)
W. H. Hatfield, *Engineer*, **134**, 639 (1922)
P. D. Schench, *Chem. Met. Eng.*, **28**, 678 (1923)
- 7) W. Guerther, *Metall Technisches Taschen Buch*, **114** (1939)
- 8) 遠藤彦造, 耐酸, 耐蝕金屬及合金, 259
- 9) Catalogue of Duriron Co. (1949)

グラスライニング耐酸化学機器について

Glasslined Chemical Ware

佐 藤 政 男*

Masao Sato

1. 緒 言

最近有機合成化学工業の進歩發達は目覺しきものがあり、醫藥染料中間體諸種の合成纖維、合成樹脂或は可塑劑等優秀なる新製品の出現又レヴェ反應の工業化も實現せんとしている。これに伴ない一般化学機器も又新なも

のが必要とされ特に耐酸性機器は一段と高度性能のものが絶對的に要求されるに至つた。從來耐酸材料材質はニッケルおよび其の合金、鉛モネルメタル、高珪素鑄鐵等の金屬類、硝子、耐酸珪瑯或は硬質ゴムライコング等が使用されているが、陶磁器、硝子を除き他は何れも酸類の種類、濃度、温度その他の條件によつて、その耐酸性能は著しく異り耐用度はもとより製品の品質收量の低下等多

*保土谷化学工業株式会社研究所