

高耐食材料について

Highly Corrosion Resistant Materials

(化)技術部 技術第1課
宮崎 公志
Koshi Miyazaki

Selection of the suitable materials requires the intelligent recognition and appraisal of pertinent economic factors, as well as an understanding of corrosion performance.

With above factors in mind, below, high corrosion materials, which are being held in high opinion as maintenance-free alloys, are discussed primarily in terms of their characteristics of corrosion resistance.

適正材料の選定に際して一番要望されることは、材料の耐食性能と経済的な面での兼ね合いである。本稿ではこのような問題点をふまえて、最近のメンテナンスフリーな金属材料として注目されている、高耐食材料についてその耐食特性に主眼を置き説明する。

まえがき

最近の化学工業の進歩により、材料がさらされる腐食環境は益々過酷になってきた。装置に腐食事故が起るとその機器の停止にとどまらず、関連機器をとめる事故につながり、損害は単にその腐食事故が起った所のメンテナンス費用のみでなく、それによる機会損失の過大が重要視されるようになってきた。このためメンテナンスフリーをめざしてより安全な材料選定の立場より、高級な耐食材料の開発が進められており、同時にファブリエーターにおいても、より高温高压化するプロセスに対処する設計技術や、新しい材料を生かした装置・機器類の製作技術も年とともに高度化してきた。ユーザーの方々にとって、一番要望されることは、材料の耐食性能と、経済的な面との兼ね合いから生じる、いわゆる『適正材料の選定』である。本稿ではこのような問題点をふまえて、最近メンテナンスフリーな金属材料として注目されている高耐食材料について説明する。

第1表 化学成分

Table 1 Nominal chemical compositions

| Alloy | Wt % | | | | | | | | | | Others |
|--------------------------------------|---------------------|-----------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|-------------------------------------|
| | Ni | C | Mn | Fe | S | Si | Cu | Cr | Mo | Ti | |
| Nickel 200 | 99.5 ⁽¹⁾ | 0.08 | 0.18 | 0.2 | 0.005 | 0.18 | 0.13 | — | — | — | — |
| Nickel 201 | 99.5 ⁽¹⁾ | 0.01 | 0.18 | 0.2 | 0.005 | 0.18 | 0.13 | — | — | — | — |
| Monel ⁽²⁾ alloy 400 | 66.5 ⁽¹⁾ | 0.15 | 1.0 | 1.25 | 0.012 | 0.25 | 31.5 | — | — | — | — |
| Monel ⁽²⁾ alloy K-500 | 66.5 ⁽¹⁾ | 0.13 | 0.75 | 1.00 | 0.005 | 0.25 | 29.5 | — | — | 0.60 | Al-2.73 |
| Hastelloy ⁽³⁾ B | 61.0 | 0.05 max. | 1.00 | 5.50 | — | 1.00 | — | 1.00 | 28.00 | — | Co-2.50 |
| Hastelloy ⁽³⁾ D | 82.0 | 0.12 | 0.90 | 2.00 | — | 9.25 | 3.00 | 1.00 | — | — | Co-1.50 |
| Inconel ⁽²⁾ alloy 600 | 76.0 ⁽¹⁾ | 0.08 | 0.5 | 8.00 | 0.008 | 0.25 | 0.25 | 15.5 | — | — | — |
| Incoloy ⁽²⁾ alloy 800 | 32.5 | 0.05 | 0.75 | 46.0 | 0.008 | 0.50 | 0.38 | 21.0 | — | 0.38 | Al-0.38 |
| Hastelloy ⁽³⁾ C-276 | 57.0 | 0.01 | 0.5 | 5.5 | 0.02 | 0.03 | — | 15.50 | 16.00 | — | W-3.75, Co-1.25, V-0.2, P-0.02 |
| Inconel ⁽²⁾ alloy 625 | 61.0 ⁽¹⁾ | 0.05 | 0.25 | 2.5 | 0.008 | 0.25 | — | 21.5 | 9.0 | 0.2 | Al-0.2, Cb+Ta-3.65 |
| Incoloy ⁽²⁾ alloy 825 | 42.0 | 0.03 | 0.50 | 30.0 | 0.015 | 0.25 | 2.25 | 21.5 | 3.0 | 0.90 | Al-0.10 |
| Hastelloy ⁽³⁾ G | 44.0 | 0.03 | 1.50 | 19.50 | 0.02 | 0.50 | 2.00 | 22.25 | 6.50 | — | Co-1.25, W-0.50, Cb+Ta-2.10, P-0.02 |
| Carpenter No. 20 Cb-3 ⁽⁴⁾ | 34.0 | 0.04 | 1.00 | — | 0.02 | 0.50 | 3.5 | 20.0 | 2.50 | — | Cb+Ta-0.50, P-0.02 |

(1) Includes cobalt.

(2) Trademark of The International Nickel Company, Inc.

(3) Trademark of Cabot Corp.

(4) Trademark of Carpenter Technology, Inc.

占め、硫酸、ふっ酸およびブラインに対する抵抗性が Ni を上廻る。海水や塩分を含んだ水のハンドリングなどが主な適用分野で、この合金は塩素イオンによる SCC を起こさない。

1. 1. 3 Ni-Mo 合金

ハステロイ B は非酸化性酸に非常に優れた耐食性を示し、とくに塩酸に優れているのがこの合金の特長である。Ni や Ni-Cu 合金と同じように酸溶液中に強い酸化剤が存在すると腐食速度は著しく増加する。

1. 1. 4 Ni-Si 合金

ハステロイ D は硫酸に顕著な耐食性を有する鋳物合金である。66°C、2~96%濃度で 6 mpy の腐食速度を示す。

1. 1. 5 Ni-Cr-Fe 合金

インコネル 600 とインコロイ 800 は主として高温での強度と耐酸化性に使用される。水溶液環境では、この材料はしばしば耐塩素イオン SCC 用として使用される。インコネル 600 は、苛性ソーダに優れた耐食性を有する純 Ni の代わりや高温ハロゲンに使用される。インコロイ 800 の一般的な適用は、エチレン炉用チューブあるいはシーブヒーター用外覆に使用される。

1. 1. 6 Ni-Cr-Mo

ハステロイ C-276 やインコネル 625 における十分な Mo の添加は耐孔食性を与える。両者は高強度と高温での耐酸化性を有し、広く化学工業分野で使用されている。多くの場合、この合金は厳しい腐食問題のとき選択される。

1. 1. 7 Ni-Cr-Fe-Mo-Cu 合金

カーペンター 20 Cb3, ハステロイ G とインコロイ 825 は孔食、粒界腐食、塩化物イオン SCC および酸化性から、非酸化性の広い範囲にわたる腐食に対して優れた耐食性を示す。これらは硫酸あるいは磷酸を含む環境に使用される。

1. 2 腐食環境におけるニッケル合金の挙動

1. 2. 1 大気腐食

ほとんどの合金は田園・工業・海浜地帯で優れた耐食性を示す。これら材料のうち大気腐食については、もっぱらモネル 400 が使用される。その低い腐食速度ときれいな緑青のためにモネル 400 は屋根、とい、前垂板のような建築に使用される。

1. 2. 2 水による腐食

水の工業利用における主なる腐食問題はすき間腐食、孔食、SCC および均一腐食である。多くの工業材料は均一腐食問題を適当に取り扱っているが、局部腐食はしばしば寿命制限因子となっている。海水の場合、高濃度塩化物と海水微生物による汚染がすき間腐食を増加させる。海洋浸漬ではハステロイ C-276、インコネル 625 はこの環境に対して事実上免疫である。ハステロイ G、インコロイ 825、モネル 400 と K-500 は海水の有害な影響に対して免疫がないが、局部腐食や均一腐食には優れた耐食性を示す。(第 1 表) その他の合金は、海水にはめったに使用されない。蒸留水・純水・工業用水は表に示したすべての合金に良好な耐食性を有する。カーペンター 20 Cb3、インコロイ 800 と 825 およびハステロイ G を除くこれらの材料は、塩化物 SCC に対して事実上免疫である。

1. 2. 3 酸による腐食

1) 硫酸

Ni は曝気しない硫酸には十分な耐食性を示す。モネル 400 は還元状態のもとで硫酸のハンドリングに広く使用される。

室温では、85%までの濃度で空気を含まない場合の腐食速度は 10 mpy 以下である。沸騰硫酸試験で 5%では 3.4 mpy, 10%で 2.4 mpy, 19%で 7.5 mpy の腐食速度を示す。95°Cで60%までの濃度で、空気を含まない場合の腐食速度は 20 mpy 以下である。ハステロイ B と D は硫酸に対して異常な耐食性を示す。種々の濃度における試験結果と、第 2 表に示すインコネル 600 とインコロイ 800 は、室温で低濃度に使用される。ハステロイ C-276、インコネル 625、カーペンター 20 Cb3、ハステロイ G、インコロイ 825 は硫酸に優れた耐食性を示す。これら合金の組成的な相違が若干の腐食挙動に変化を与えるが溶液の温度が 49°C 以下のときすべての濃度で 5 mpy の腐食速度を示す。組成によりこれらの合金は 60°C 80%濃度で最大の腐食を示す。

2) 塩酸

ニッケル 200, 201, モネル 400, K-500 は、室温で 10%まで空気なしで 10 mpy 以下の腐食速度を示す。塩酸が一般に 0.5%以下であると、ニッケル 200 とモネル 400 は 204°C まで使える。空気が飽和した溶液中では腐食度は鋭く増加する。沸騰中ではモネル 400 は 0.5%で 29 mpy, 1%で 42 mpy, 5%で 44 mpy を示し、ニッケル 200 はより大きくなる。ハステロイ D はこの酸に良好な耐食性を示すが、ハステロイ B が突出している。150°F で 1~37%濃度の場合、ハステロイ B は 1.2 および 5%で 9 mpy の腐食速度を示す。37%では 2 mpy に低下する。沸騰塩酸中での腐食度は、1%で 2 mpy, 2%で 3 mpy, 5%で 7 mpy, 10%で 9

第 2 表 硫酸中のハステロイ B と D

Table 2 Hastelloy alloys B and D in sulfuric acid

| Sulfuric acid concentration | Temperature (F) | Corrosion rate (mpy) | |
|-----------------------------|-----------------|----------------------|-------------------|
| | | Hastelloy alloy B | Hastelloy alloy D |
| 2 | 150 | 5 | 6 |
| 2 | B.P. | 1 | 4 |
| 5 | 150 | 4 | 5 |
| 5 | B.P. | 1 | 7 |
| 10 | 150 | 3 | 5 |
| 10 | B.P. | 2 | 13 |
| 25 | 150 | 1 | 2 |
| 25 | B.P. | 2 | 9 |
| 50 | 150 | 1 | 1 |
| 50 | B.P. | 2 | 11 |
| 60 | 150 | 1 | 6 |
| 60 | B.P. | 7 | 8 |
| 77 | 150 | — | 2 |
| 80 | 150 | — | 2 |
| 80 | B.P. | — | 36 |
| 85 | 150 | — | 2 |
| 85 | B.P. | — | 91 |
| 90 | 150 | — | 2 |
| 90 | B.P. | — | 191 |
| 96 | 150 | — | 1 |
| 96 | B.P. | — | 86 |

mpy, 15%で14 mpy, 24%で24 mpyを示す。Crは塩酸にすみやかに侵食されるのでインコネル600, インコロイ800はこの酸に対して弱い。ハステロイC-276とインコネル625はMo含有量が高いため, 室温では全ての濃度が塩酸に対して耐食性がある。150°Fで5~37%濃度の場合, ハステロイC-276は20~50 mpyの腐食度を示す。150°Fの37%の試験で, インコネル625は15 mpyの腐食度を示した。カーペンター20Cb3, ハステロイG, インコロイ825は塩酸工業用に一般的に選択される材料ではないが, 室温で15%までの濃度で使用される。室温で10%濃度の場合, ハステロイGは10 mpyの腐食度を示し, 室温で試験するとインコロイ825は5%で4.9 mpy, 10%で7.2 mpy, 15%で7.3 mpyの腐食度を示した。

3) 磷酸

NiおよびNi-Cu合金とも, 高温高濃度の磷酸に使用され, 低温低濃度でも少ない腐食を示す。例えば, モネル400は94°C以下で試験すると, すべての酸濃度で10 mpy以下の腐食度を示す。10~85%沸騰磷酸でハステロイB, Dは低い腐食度を示す。インコネル600とインコロイ800は, 室温で純磷酸の全濃度にわたって耐食性を有する。腐食度は温度とともにすみやかに増加する。塩化物, ふっ化物, シリカのような汚染物が, 湿式プロセスによる磷酸製造中に存在する。

これらの汚染物は, 孔食やすき間腐食の傾向を増加させるので, 均一腐食の耐食性が局部腐食の耐食性によって影響される。水分を含んだ酸を取り扱う蒸留装置エバポレーターでは, ハステロイC-276とインコネル625が有用である。カーペンター20Nb3, ハステロイGおよびインコロイ825は, 全濃度の沸騰磷酸に優れた耐食性を有する。

4) 硝酸

Crを含有しない合金は硝酸に対して弱い。含Crニッケル合金はCr含有量の増加にともなって腐食度が低下するので, 優れた耐食性を示す。沸騰65%硝酸(Huey test)は合金の粒界腐食性を測定するのに用いられるが, カーペンター20Cb3, インコネル625, ハステロイGにおけるNbやインコロイ825におけるTiは, 炭化物析出を減少するために添加され, 粒界腐食が最小になるということが指摘されている。

5) 有機酸

NiとNi-Cu合金はモノカルボキシル酸の使用制限がある。110°Cの氷酢酸中で, モネル400は13 mpyの腐食度を示す。曝気すると腐食度は増加する。ハステロイBとDはほとんどの有機酸に非常に良好な耐食性を示し, 70°Cで酢酸, 蟻酸には最大で4 mpyである。インコネル600とインコロイ800は高温, 高分子有機酸に優れた耐食性を示す。ステアリン酸, オレイン酸, リノリン酸の塔は一般にインコネル600で製作され, ハステロイC-270とインコネル625は有機酸に対して優れた耐食性を示す。沸騰で全濃度の蟻酸の場合, ハステロイC-276とインコネル625は1~2 mpyの腐食度を示す。氷酢酸の高温蒸発コラムはこれらの材料が選択される。カーペンター20Nb3, ハステロイGおよびインコロイ825は有機酸に全くの耐食性である。

1. 2. 4 アルカリによる腐食

Niが最高である。ニッケル200は, 無水アンモニアや水

酸化アンモニウムが1%までの濃度では腐食されないが, 水酸化アンモニウムが高くなると侵食の原因となる。ニッケル200と201は, 水酸化ナトリウムや水酸化カルシウムの全濃度・温度に対して優れた耐食性を示す。これは溶融していても同じである。50%以下でニッケル200と201はほとんど腐食されない。濃度と温度が増加すると腐食度はわずかに増加する。溶融無水苛性ソーダでNiが応力割れを生じたという報告があるが, 応力を付加した試験片で長期間の実験室およびプラントでの試験では, 割れの感受性は現われなかった。塩素酸塩あるいは酸化性の硫黄化合物は腐食を増加する。Ni-Cu合金はアルカリに対してNiほどではないが沸騰50%濃度まで腐食度は1 mpy以下である。このことはより安価な材料がこの分野に広く適用される。ハステロイB, C-276, DおよびGはアルカリ環境に優れた耐食性を示すが, これらは他の腐食性物質が含まれたときに使用される。またカーペンター20Nb3, インコロイ825もアルカリ環境に優れた耐食性を有するが, これらはこの分野にはまれにしか使用されない。

高温でSが存在し高強度が要求されるようなアルカリの場合にはインコネル600がニッケル201の代りに使用される。インコネル600のCr含有量はS脆化の耐食性を向上させる。Niを除いてこれら合金と同じように, インコネル600は高温, 高強度アルカリのSCCに使用される。この場合, 装置は使用前に完全な応力除去を行い, 操業応力は最小に保たねばならない。

1. 2. 5 塩による腐食

ハロゲン塩を除いて, 塩による腐食性はその酸化力と酸あるいは塩基の加水分解に左右される。例えば硝酸に耐食性な材料は, ほとんど同じように硝酸塩にも耐食性がある。

ハロゲン塩, とくに塩化物は孔食, すき間腐食およびSCCのような局部腐食を促進する傾向がある。一般に高Mo含有量は孔食やすき間腐食をコントロールし, 高Ni含有量は塩化物SCCをコントロールする。ニッケル200とモネル400は塩化物のSCCを受けない。これらは非酸化性ハロゲンのすべてに優れた耐食性を有する。塩化第二鉄や塩化第二銅のような酸化性塩化物は, これらの合金に対して非常に腐食性を有する。亜塩素酸塩は孔食の原因となる。炭酸塩, 硫酸塩, 硝酸塩や酢酸塩のような中性塩やアルカリ性塩溶液, ニッケル200やモネル400では十分な耐食性がある。

濃度・温度・攪拌や曝気のような厳しい状態のもとでも腐食度は一般に5 mpyである。ニッケル200のチューブが塩化ナトリウムや硫化ナトリウムのエバポレーターに使用され, ニッケルクラッド鋼が, 塩のロータリードライヤーに使用されている。モネル400はエバポレーター, 結晶化, フィルターやパイピング用に広く使用されている。

ハステロイBは非酸化性塩に優れた耐食性を示す。塩化第二銅や塩化第二鉄は非常に腐食性があり, 塩化アンモン, 塩化アルミ, 塩化亜鉛は比較的害がない。この合金は硝酸塩, クロム酸塩や他の酸化性塩に弱い。Ni-Mo合金の代表的な使用例は, スチレン製造におけるベンゼンのアルキル化に使用されるような, アルミニウム塩化物型の触媒と関係があり, 沸騰塩化マグネシウム中では2 mpyである。塩化物溶液中での孔食に強く, インコネル600の塩に

対する耐食性は、ニッケル 200 やモネル 400 と同様であるが、酸化性塩の場合、インコネル 600 が優れている。インコネル 600 は、写真に使われる硝酸銀や熱塩化マグネシウムに対して優れた耐食性を示す。43°C 以上のニトロジルクロライドでは、この合金はニッケル 200 より良好である。インコイ 800 は強い塩化物溶液中で孔食を受ける。ハロゲン以外の塩ではこの合金は酸化、非酸化性薬品に対して優れた耐食性を示す。インコネル 625 とハステロイ C-276 は、塩のすべてのクラスに耐食性がある。カーペンター 20Nb3、ハステロイ G やインコイ 825 は高 Mo 含有合金のような耐孔食性はないが、インコイ 800 より強い。これらの合金は酸化性ハロゲンを除いてすべてのクラスの塩に対して優れた耐食性を有する。

1. 2. 6 ふっ素素、塩素および塩化水素による腐食

室温で Ni, Cu, Mg および Fe はふっ化物被膜を形成し、低温でのふっ化物のハンドリングに用いられ、ニッケル 201 とモネル 400 はこれらの構造材料となる。ニッケル合金のすべては乾燥塩素および塩化水素に耐食性を有し、モネル 400 はシリンダーやバルブで塩化物を調整するための標準材料である。湿潤塩素はハステロイ C-276 で十分ハンドリングでき、ニッケル 201 とインコネル 600 は高温での塩素や、塩化水素の機器用の材料として最も広く使用されている。

2. 最近のスーパーアロイ

Ni 基合金では時効により金属間化合物や炭化物が析出しやすく、耐熱合金ではこの析出を利用して高温特性を向上している。一方耐食合金ではこの析出がいわゆる鋭敏化につながり、耐食性を劣化させることになる。オーステナイト系ステンレス鋼では、この熱影響による鋭敏化を低炭素量 (0.03% 以下) にすることで解決しているが、高 Ni 合金では炭素の固溶限が低いことから同程度の低炭素量では鋭敏化を避けることができない。そこで種々の微量添加元素が検討され、併せて溶解法も改良され、最近のハステロイ合金が誕生した¹⁾。これらの合金は、それぞれハステロイ B, C, G が改良された合金であり、個々の合金に関し、その特性と用途を以下に示す。代表的な合金組成を第 3 表に示す。

2. 1 Ni-Mo 合金

Ni-Mo 合金の代表的なものがハステロイ B とハステロイ B-2 である。ハステロイ B は 26~30% Mo と 4~7% Fe を含有した Ni 基合金であり、1930 年代に市販され、化学工業や石油化学工業に使用された。この合金は Cr を含有していないので他の耐食合金と異なった特性を示す。主として Mo の添加合金で、還元性環境で優れた耐食性を示す。ハステロイ B は塩酸用に開発されたもので、この酸の蒸発、凝縮、ハンドリング用として使用されている。ハステロイ B は 70~100°C で全濃度の塩酸や湿潤塩化水素を取り扱う分野に推奨される。ハステロイ B は 100°C までの温度では沸点 60% まで全濃度の硫酸に良好な耐食性を有し、ま

第 3 表 化学成分 %

Table 3 Chemical composition %

| | Ni | Co | Cr | Mo | Fe | C | Si | Mn | W | Cu | Others |
|----------------------|-----|--------------------|------------------|---------|------------------|----------------------|---------------------|------------------|------------------|---------|----------------------|
| Hastelloy alloy B | Bal | 2.5 ⁽¹⁾ | 1 ⁽¹⁾ | 26-30 | 4-6 | 0.05 ⁽¹⁾ | 1 ⁽¹⁾ | 1 ⁽¹⁾ | — | — | |
| Hastelloy alloy B-2 | Bal | 1.0 ⁽¹⁾ | 1 ⁽¹⁾ | 26-30 | 2 ⁽¹⁾ | 0.02 ⁽¹⁾ | 0.1 ⁽¹⁾ | 1 ⁽¹⁾ | — | — | |
| Hastelloy alloy C | Bal | 2.5 ⁽¹⁾ | 14.5-16.5 | 15-17 | 4-7 | 0.08 ⁽¹⁾ | 1.0 ⁽¹⁾ | 1 ⁽¹⁾ | 3-4.5 | — | |
| Hastelloy alloy C276 | Bal | 2.5 ⁽¹⁾ | 14.5-16.5 | 15-17 | 4-7 | 0.02 ⁽¹⁾ | 0.05 ⁽¹⁾ | 1 ⁽¹⁾ | 3-4.5 | — | |
| Hastelloy alloy C-4 | Bal | 2.0 ⁽¹⁾ | 14-18 | 14-17 | 3 ⁽¹⁾ | 0.015 ⁽¹⁾ | 0.08 ⁽¹⁾ | 1 ⁽¹⁾ | — | — | 0.7Ti ⁽¹⁾ |
| Hastelloy alloy G | Bal | 2.5 ⁽¹⁾ | 21-23.5 | 5.5-7.5 | 18-21 | 0.05 ⁽¹⁾ | 1 ⁽¹⁾ | 1-2 | 1 ⁽¹⁾ | 1.5-2.5 | Db+Ta 1.75-2.5 |

第 4 表 10% HCl によるハステロイ B の使用限界

Table 4 Utility limits for Hastelloy alloy B in 10% hydrochloric acid

| Temperature | Maximum allowable concentration of ferric ions ppm |
|-------------|--|
| Room | 1 290 (0.13%) |
| 150 F | 330 |
| Boiling | 26 |

Note: Penetration rates for Hastelloy alloy B were found to increase at a linear rate with increasing percentages of ferric ions. The amounts shown above were the limits beyond which resistance would be unsatisfactory (greater than 50 mpy). Ferric ions are in the ratio of 1 to 2.9 with ferric chloride concentration.

た 100~110°C で濃縮した硫酸 (76~96%) にも良好な耐食性を示す。また、ハステロイ B はふっ酸、リン酸のような非酸化性環境や酢酸、蟻酸のような有機酸や塩化アルミ、塩化銅、塩化アンモンのような塩 (非酸化性) を含んだ多くの塩化物にも耐食性を示す。ハステロイ B は高 Ni 合金 (大体 7% Ni) であるため塩化物を含んだ環境による応力腐食割れ (SCC) に対して免疫性がある。代表的な適用例としては、塩化マグネシウム乾燥器用のスプレーノズルがあり、この合金は塩化物環境での孔食に対しても強く、ハステロイ B は、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムのようなアルカリ物質にも優れた耐食性を示し、Cr を含有していないが 760°C までの高温で使用できる。高温の酸化雰囲気では、MoO₃ が形成され緑色の酸化スケールが生じる。ハステロイ B は高 Mo 含有量のため高温での機械的性質に優れ還元性雰囲気にも使用され、760°C で塩素や塩化水素に対して優れた耐食性を示す。またハステロイ B は、その優れた機械的性質のために真空炉の内部ライニングや構成材料として使用される。しかしハステロイ B は酸化性環境に弱く、この合金は硝酸、クロム酸のような酸化性酸、あるいは塩化第二鉄、塩化第二銅で示されるような酸化性塩に耐食性がなく、大ざっぱにいうと、酸化性酸にハステロイ B は使用してはならない。例えば、ハステロイ B の表面上に 10% 硝酸を滴下するとたちまち反応してグリーンカラーを生じる。この方法はハステロイ B と C を識別するスポットテストであり、Cr を含有する合金は反応を示さない。還元性酸 (塩酸や硫酸) 中の酸化性塩の存在は慎重に考慮

しなければならぬ。塩化第二鉄・硫化第二鉄・塩化第二銅のような酸化性塩は、たとえppmの範囲でも腐食度を著しく増加させる。第4表は Hastelloy B の耐食性に及ぼす10%塩酸中の鉄イオンの影響を示したものである。50mpyの腐食度を用いて、塩化第二鉄イオンの実用制限とすると、室温では1290 ppm、66°CにHClの温度が上昇すると330 ppmとなる。沸点(104°C)では塩化第二鉄の26 ppmが50mpy腐食度に許される。Hastelloy Bは腐食性触媒に対する耐食性も良い。ハロゲン(Cl, F, Br)を含む塩酸、弗酸、臭素酸あるいは硫酸のような還元性型酸にも適用される。この合金はエチルベンゼンに対す、ベンゼンのアルカリ化に使用する塩化アルミ触媒に優れた耐食性を示す。Hastelloy Bは、クロロレン合成ゴムの製造における塩化銅触媒の取り扱いに使用される。物理冶金学的研究で Hastelloy B は Hastelloy C より熱処理性が良く、実際に1177°Cの固溶化処理で良好な耐食性を得るために、3分以内に482°Cまで冷却しなければならない。このことは一般に焼鈍後の水焼入によって実現される。しかし Hastelloy C は45秒以内に冷却しなければならない。TiGあるいはメタルアーク溶接では溶接熱影響部に炭化物析出が生じる。Hastelloy B が使用されるような強い還元性酸の場合には、溶接のままの状態では粒界腐食を受ける。

第1図は局部腐食が生じる二ヶ所の部位を示した。まず第一は以前に論じたHAZ(熱影響部)である。溶接熱は粒界に Mo_6C 型炭化物の析出の原因となる。この炭化物はMo含有量が高く炭化物に隣接する部分が減少し、酸による局部腐食を受ける。第二はKLA(ナイフラインアタック)として知られている。この腐食は溶着金属と母材の溶融線で生じ、大きな Mo_6C 炭化物を分解させる部分的な溶融ゾーンがある。G. N. Flint¹⁾によると Mo_6C は Mo_2C に分解するとしている。この型の炭化物は耐食性に乏しくこの溶接溶融ゾーンで選択腐食が生じる。この問題を解決するには Hastelloy B 製品を完全に固溶化熱処理しなければならないが、最近 Hastelloy B-2 が開発され溶接のままの状態で使用できる。KLAとHAZを防止するためCとSiを低くして、Feを低くしMoを増加している。結論的に Hastelloy B-2 は溶接による局部腐食や均一腐食に対する耐食性を改善したものである。新しいB-2合金の詳細については他の技術資料に示す²⁾。

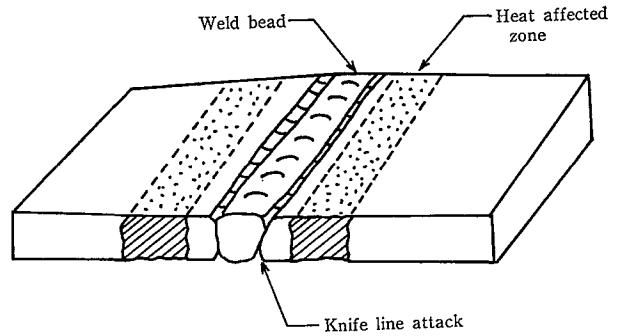
2.2 Ni-Cr-Mo 合金

2.2.1 Hastelloy C

Hastelloy Cは16% Moと4% Wを含有するNi基合金である。この独特の化学成分バランスは1930年代の始めにRussell Frankによって開発された。酸化性と還元性の両方の環境に優れた耐食性を示すので、化学工業に広く知られており、塩素あるいは塩化水素、塩酸を含むプロセスに使用される。この合金は中性および酸化性塩に耐食性を示し塩化物SCCに免疫である。また、海水や海洋雰囲気にも優れた耐食性を有し、それに加えて、この合金は塩化第二鉄・塩化第二銅・アルカリ・有機酸などに良好な耐食性を有する。

2.2.2 Hastelloy C-276

Hastelloy C-276はHastelloy Cと比較して低C(0.02% max)、低Si(0.05% max)である。C-276はハステロ



第1図 KLAとHAZ腐食の部位

Fig. 1 Cross-section of welded sample showing locations of KLA and HAZ corrosion attack.

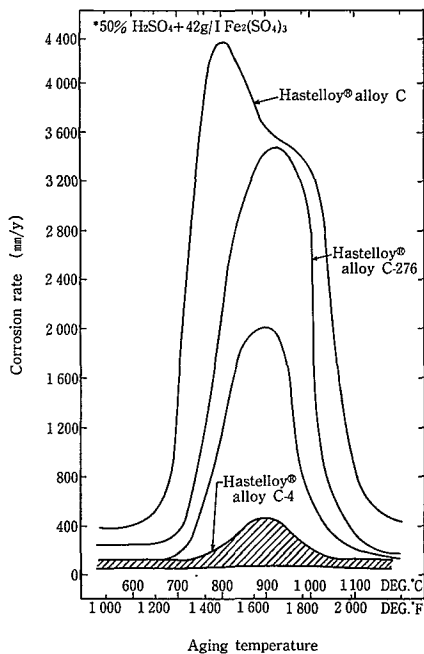
イCの溶接による耐食性を改善するために開発された³⁾。溶接のままの状態で使用すると、Hastelloy Cは多くの酸化性や塩化物を含んだ環境においてしばしば粒界腐食を生じ、低C、低SiのHastelloy C-276は溶接熱影響部における連続的な結晶粒界の析出を防止する。このようにC-276は厳しい粒界腐食を受けることなく溶接のままの状態で使用することができる。Hastelloy C-276の一般耐食性はHastelloy Cと同じである。Hastelloy Cの顕微鏡組織はわずかの大きさの炭化物を有し、このことが塩酸のような還元性型環境における耐食性を改善しているように思える。Hastelloy C-276の孔食とすき間腐食は良好である。

2.2.3 Hastelloy C-4

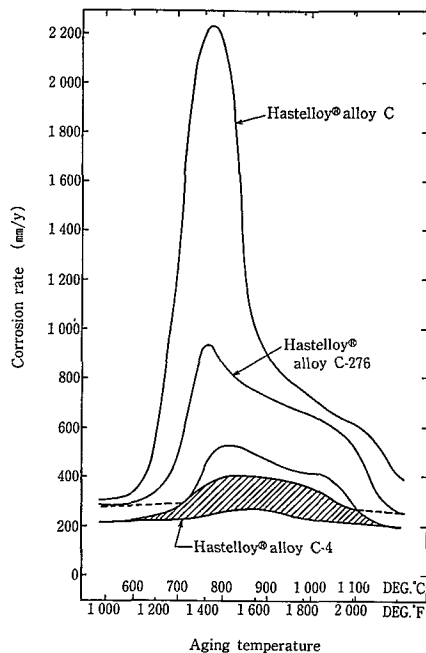
Hastelloy C-4は、炭化物と金属間化合物相の析出を改善したものである⁴⁾。この第二相のコントロールは優れた高温特性を生じ、熱的時効状態における耐食性と機械的性質は焼鈍状態の性質と同じになる。鋭敏化は(1)不適当な焼鈍(2)溶接(3)熱間成形や圧延時(4)クラッド材の応力除去や焼鈍(5)鋭敏化範囲での装置の運転などで生じ、Hastelloy Cが有効な合金となる。第2図は硫酸第二鉄によるASTMG 28の耐食試験結果を示す。Hastelloy C、C-276およびC-4の試験片は試験前に鋭敏化温度で1時間の時効を与え、多量の炭化物と金属間化合物(Mu相)が析出したため腐食が著しい。Hastelloy C-276は炭化物析出が少ないため腐食度は小さいが、Mu相の析出が腐食の原因となっている。これに反しHastelloy C-4は鋭敏化範囲で比較的腐食現象は安定しており、腐食度のわずかの増加は少量の炭化物の析出による。第3図は沸騰10%塩酸の結果を示す。Hastelloy C、C-276、およびC-4は前図と同様である。第4図は3つの合金の鋭敏化を比較するT-T-P(時間-温度-相)ダイヤグラムを示す。Hastelloy Cは30秒で炭化物が析出し、Hastelloy C-276は6分かかかる。また、Hastelloy C-4は850°Cで8時間かかると、Mu相の析出がないがCおよびC-276とも比較的高温で短時間に析出する。

3. チタニウム

Tiは強度/密度が高いために、航空機、深海艇、化学機器、電極、原子力発電所復水器、海水淡水化装置などに広く利用されている。Al, V, Mg, Cr, Sn, Mo, Fe, Nb, Taを添加したTi合金は機械的性質が向上する一方、工業用純Ti, Pdを少量添加した合金や、Ti-Mo合金は最高の



第2図 ハステロイ C, C-276, C-4の熱処理による耐食性の変化
Fig. 2 Hastelloy alloy C-4, effect of aging 1 hour on corrosion resistance in ferric sulfate test.



第3図 ハステロイ C, C-276, C-4の熱処理による耐食性の変化
Fig. 3 Hastelloy alloy C-4, effect of aging 1 hour on corrosion resistance in boiling 10% HCl.

耐食性を示し化学工業界に多大の関心を持たせている。Tiの化学薬品に対する耐食性は、ち密で化学的に不活性な酸化皮膜の形成による。酸化性薬品においては、この被膜は破壊してもすみやかに再形成される。しかし、Tiは還元環境には期待されるほどの耐食性がない。

1 水素脆化

化学プラントへの適用で、煩わされるTiの性質の一つは水素との親和力がある。腐食反応により遊離したいくらかの水素の一部は室温で吸収される。いくつかの場合これは水素化合物の形成を経て、表面層の脆化をみちびく。また製作時にTiの表面にかみ込んだ鉄が室温でTiの急速な水素化を招く⁵⁾。

2 発火性

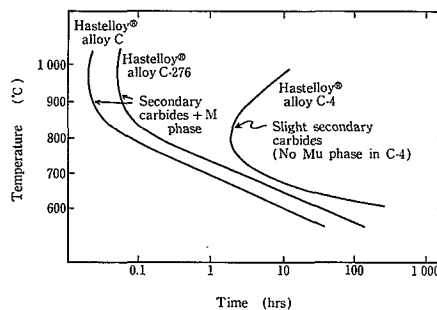
Tiは多くの環境で発火反応を示す⁶⁾。これらの一つに無く赤熱硝酸がある。約2%の水を添加すると発火反応の危険性を除くことができる。またTiは高圧時の酸素の存在するいくつかの条件で激しく反応する。Tiは液体酸素中で強い衝撃感受性を有し、もしも新鮮な表面が存在すると変圧50 psi、室温で発火燃焼を起こす。

3 応力腐食割れ

Tiとその合金は塩化物水溶液と他の溶液中で応力腐食割れ(SCC)に対して高い耐食性を有している。四酸化塩素、発煙硝酸、メチルアルコール、塩素処理した溶剤、高温乾燥塩、HClおよびいくつかの合金では海水と有機液体などでSCCが起こる。

4 すき間腐食

化学工業用におけるTiの弱点はすき間腐食の感受性である。Tiの腐食度がテストにおいてDを示すような多くの系で激しい腐食が起きる⁷⁾。例えばすき間腐食は海水中では120°Cで発生し、すき間腐食を起こすところにはTi-0.2%Pd合金やTiの陽極酸化が有用である。



第4図 Ni-Mo-Cr系合金のT-T-P曲線
Fig. 4 Relationship of time and temperature to beginning of carbide precipitate in Ni-Mo-Cr corrosion-resistant alloys.

4.5 腐食の挙動と適用

多くの環境中でのTiの耐食性に関しては多くの文献で紹介されている^{8)~10)}。Tiの腐食特性の一つは、ステンレスや他の一般構造材料を腐食する無機性塩化物を含む環境に強い事である。塩水、温・冷海水の環境は、Tiにとって最も良い条件である。例えばTi製の熱交換器は熱塩水中ですぐれた寿命を示し、海水中での性能はすばらしい。高温高濃度のAlCl₃、CaCl₂、MgCl₂、ZnCl₂を除いてTiは事実上金属塩化物の環境では腐食されない。例えばステンレスが孔食、粒界腐食、SCCなどを起こす塩化鉄や塩化銅の製造に使用されている。Ti合金で最も成功した適用例は湿潤塩素ガス、亜塩素酸塩を含む漂白剤、ハイポや過酸化塩素などであるが、Tiは乾燥塩素には腐食される。安定化には約50%の湿気が必要であり、Tiは紙、プラスチック、洗剤など大量の漂白剤や湿り塩素を使用する工業で広く使用されている。Tiは鉍酸に腐食され、実際Tiが耐食性をもつ酸は硝酸のみである。Tiは200°C以上の温

度で強硝酸を取り扱う装置に多く使用されており、塩酸、硫酸は低温、低濃度で Ti を腐食し、磷酸と蟻酸は高温、高濃度で Ti を腐食する。酸の環境下での Ti の挙動は、酸化剤の存在により改善できる。Ti は生水に腐食性がある。それに加えて低濃度の銅イオンや鉄イオンは酸溶液による腐食を阻止する。実際に銅イオンと鉄イオンの防食効果は硫酸を用いるニッケル鉱石の化学ろ過プロセスに Ti が使用される。Ti-0.2Pd 合金も酸溶液に耐食性を示す。一般に Ti は無毒で食品工業用材料としても注目される。

4. ジルコニウム

Zr の主な用途は原子力への応用である。Zr は二つのグレードに分けられる。(1) Hf フリーのリアクターグレードと(2)約2.5% Hf のコマーシャルグレードである。強度を向上させるために Zr に Sn, Fe, Cr, Ni を加えた合金をジルカロイ II と呼ぶ。Zr と姉妹金属である Hf は非常に良く似た化学特性を有するので、コマーシャルグレード中の微量の Hf は機械的にも腐食性能にも重大な影響をおよぼさない。

4. 1 応力腐食割れ

Zr は SCC から免れられなく、その挙動は Ti のそれと良く似ている。Ti が SCC を起こす環境では Zr も同様に SCC を起こす。

4. 2 水素脆性

Zr は Ti に似て腐食反応から発生する水素の一部を吸収する。もし十分な水素が吸収されたら展延性は著しく低下する。一般に水素吸収量は 150°C までは少ない。

4. 3 腐食の挙動と適用

Zr の酸の耐食性は Ta に似ている。苛性ソーダの環境では Ta より優れた耐食性を有する^{11)~13)}、塩酸の耐食性に優れているのも目立った特長の一つである。コマーシャルグレードは沸騰を含むすべての温度で、すべての濃度の HCl に対して 1 mil/Year 以下の腐食度を示す。温度の上昇にともなって腐食度も増加するので、Zr は低濃度で利用される。例えば 5 mil/Year 以下の腐食度は 121°C で 27%、163°C で 25%、204°C で 15% の濃度になる。しかし 149°C 以上の温度での水素吸収は脆性を起こすに十分である。Zr は塩酸中の不純物には敏感で、例えば鉄イオンや硫酸イオンは一般の腐食を増加させ孔食を促進する。50 ppm 程度の鉄イオンは沸点で 20% HCl 中では量に応じて腐食度が増加する。Zr は沸点までのすべての濃度の硝酸に対して優れた耐食性を有し、0.5 mil/Year 以下の腐食度を示すし、また、硫酸に対する耐食性もよい。室温では 75% 以上の濃度に対して 1 mil/Year 以下の腐食度を示し、150°C で 30~40% 硫酸で Zr は急速に腐食される。

Zr はクロム酸、磷酸、有機酸に対して濃度と温度の条件付きで優れた耐食性を示す。沸点において 50% 磷酸は 10 mil/Year の腐食度を示す。塩化第二鉄と塩化第二銅を除いて Zr は大抵の無機塩には耐食性を有する。アルカリ溶液に対する Zr の耐食性は一般に Ti, Ta, ステンレス鋼よりも優れている。

5. タンタルとニオブ

Ta と Nb はいつも共存しそれらの性質も同類である。しかし 2 つの中で Ta は化学工業に広く利用されており、Ta も Nb も共にすぐれた物理特性を有している。Ta は優れた耐食性のほかに高い熱伝導性を有する。両方の金属の熱伝導係数は Ti の 2 倍以上、Zr とステンレス鋼の 3 倍である。

5. 1 脆性

Ta は水素および酸素と急激に反応する。例えば酸素の存在下で 315~370°C の温度中に少しさらすだけで Ta は激しく脆化をうける。Zr と Ti の場合と同じように腐食で生成した水素の一部は Ta も吸収し水素脆化を生じる。

5. 2 腐食の挙動と適用

Ta と Nb は酸溶液と有機化合物に優れた耐食性を示す。しかし Nb は Ta よりも耐食性が劣り^{12)~15)}、Ta が腐食される環境では Nb も腐食する。Ta の耐食性はガラスの耐食と比較される。すなわちふっ酸、珪ふっ化水素酸、ふっ素、SO₃ を含む発煙硫酸によって腐食され、強アルカリ溶液にも腐食される。例えば Ta は沸点で 5% の水酸化ナトリウムには全く腐食されないが、40% になると急激に腐食される。一般的に Ta は強いアルカリまたは、pH 値が 9 以上の水溶液には使うべきでない。Ta は HCl にはすべての濃度、高温高圧において完全な耐食性をもつ。

Ta は塩酸と硫酸の両方の存在する環境では、高温において水素脆性を起こす傾向がある。このような脆性は白金の薄片を Ta に電池を形成するように接触させれば防ぐことができる¹⁶⁾¹⁷⁾。Ta の耐食性は硝酸と水中では優れている。酢酸に対しては 177°C までの温度ではすべて不活性である。良好な耐食性は沸点までのモノクロル酢酸、蔞酸、蟻酸に対しても示される。クロムメッキ液は少量のふっ化物を含んでいるにもかかわらず Ta を腐食しない¹⁷⁾、Ta は 175°C までの温度で濃縮された磷酸中で使用できる。しかし 5~10 ppm 以上のふっ化物を含む市販の磷酸は Ta を腐食する。Ta は 650°C までの温度ではほとんどの液体金属に優れた腐食性を示す¹⁸⁾。

む す び

最近のメンテナンスフリーな金属材料として注目されている高耐食材料についてその耐食特性に主眼を置き、多数の文献を引用して解説した。このつたない解説がユーザーの方々にとって適正材料の選定の立場から少しでもご参考になるならば幸甚に思う。

【参考文献】

- 1) G. N. Flint: J. I. M. Vol. 87, p. 303 (1959)
- 2) F. G. Hodge *et al.*: NACE Corrosion/75, April 14-18, (1975)
- 3) R. B. Leonard: Corrosion, Vol. 25, p. 229 (1969)
- 4) R. W. Kirchner *et al.*: Werkstoffe und Korrosion (1974)
- 5) R. I. Jaffe *et al.*: Pergamon Press, London (1970)
- 6) D. W. Stough *et al.*: TML Report, No. 84 (1957) September.
- 7) L. W. Gleekman: Defense Metal Information Center, Memo No. 234 (1968) April
- 8) J. D. Jackson *et al.*: DMIC Memo 218 (1966) September
- 9) ANON: DMIC Memo 234, Bettelle Memorial Institute (1968) April
- 10) P. J. Gegner *et al.*: Corrosion, Vol. 15, p. 341t (1959)
- 11) L. R. Scharfstein: Zirconium Association, Cleveland, Ohio (1960)
- 12) F. L. LaQue *et al.*: Reinhold, New York (1963)
- 13) W. K. Boyd *et al.*: Proceeding Short course on Process Industry Corrosion, NACE (1960)
- 14) F. H. Vorhis: Materials Protection, Vol. 5, p. 21 (1966) August
- 15) F. G. Cox: Corrosion Technology, Vol. 7, p. 379t (1961)
- 16) C. R. Bishop *et al.*: Corrosion, Vol. 17, p. 379t (1961)
- 17) C. A. Hampel: Corrosion, Vol. 14, p. 29 (1958) December
- 18) Liquid Metal Handbook, Atomic Energy Commission (1952) June