

耐臭素材料に関する研究

——第一報、無脱水液体臭素中の耐蝕性について——

崎 山 和 孝
森 中 清

I 緒 言

臭素製造行程における装置材質に多くの問題があるのは強い酸化作用を有し、臭化物の溶解度が大きい臭素のはげしい腐蝕性によるため、それに依り装置構造は制約を受け、品質を劣化する。

又現在使用している特殊磁性の搬送容器は毀れ易く、高価であり、更に重量が大きという欠点があるので使用可能な耐臭素材料を見出す目的でここに一連の研究を開始した。この報告は脱水を行わない液体臭素溶液中における各種材質について耐蝕性を試験した基礎的研究の結果である。

II 試料および実験条件

この実験に使用した試料を Table 1 に示す。

Table 1 Specimens used

sampli	surface area (cm ²)	chemical composition
lead	26.96	
nickel	18.65	99.9%
Kanigen	29.18	92Ni—8P
8S—3	21.92	18.31Cr—11.08Ni—0.03C
84S	16.56	18Cr—12Cr—2 Mo—<0.08C
Ti	7.00	99.4%
eternal	20.98	
Kel—F	44.39	
nylon	21.50	
polyethylene	28.90	
vinylidene chloride	//	

ニッケル、鉛、8S—3、84S、等はエメリー紙で0.2まで研磨し、アルコール続いてエーテルにて洗滌後デシケーターで乾燥、一方カニゼン、合成樹脂は洗滌及び乾燥操作を行って使用した。

浸漬試験温度は20~20°Cとし、腐蝕液は液体臭素(Br99.4%, Cl0.4%)である。装置は一立広口瓶に約700ccの液体臭素を入れガラス棒に試料を吊して浸漬し、密封して外気との接触を絶つ。

III 実験結果および考察

1. 実験 I 比較的短期浸漬試験

Table 1 に示した試料を用いて比較的短期間の浸漬試験を行い大凡の傾向を調べた結果は次の通りである。

(1) 純 鉛

Table 2 から分る如く初期腐蝕量は著しいが直ちに減少し2日過ぎれば $\frac{1}{10}$ と腐蝕量は激減する。実験終了後の金属表面は白色の腐蝕生成物で覆われ、水洗によるも除去し難い。

Table 2 Pure Lead

time (hr.)	Weight loss	
	(g)	(g/m ² /day)
2	0.0658	282,790
8	0.0630	63,420
24	0.1555	57,677
48	0.0685	9,239

(2) 純ニッケル

鉛に比較すれば浸漬初期腐蝕量は非常に少なく、矢張り鉛の場合と同様に腐蝕量の急激な低下を来たす。1日以後は3g/m²/day程度の一定値となる。金属表面は黄緑色スケールにて覆われるが水洗により除去される。

表面の金属光沢はやや鈍くなる。

Table 3 に結果を示す。

Table 3 Pure Nickel

time (hr.)	Weight loss	
	(g)	(g/m ² /day)
2	0.0025	16,438
8	0.0052	8,364
24	0.0060	3,216
48	0.0117	3,216

(3) カニゼン、NTK 8S—3 及び NAS 84S

Table 4 にその結果を示す。三者いづれも著しく腐

Table 4 Kanigen, NTK 8S—3 and NAS 84S

Sample	time (hr.)	Weight loss	
		(g)	(g/m ² /day)
Kanigen	48	0.2237	36.0816
	48	0.2342	37.7736
NTK 8S—3	48	0.6720	139.2480
NAS 84S	24	0.2766	167.0290
	48	0.8078	293.9010

蝕される。カニゼン表面に化学鍍金されたニッケル及び鱗は全部溶解し地金の鋳鉄も腐蝕される。NAS 84S 並びに NTK 8S—3 共に腐蝕は著しくそれが加速的である。Fig. 1 は NAS 84S の腐蝕状況を写真に示したものである。

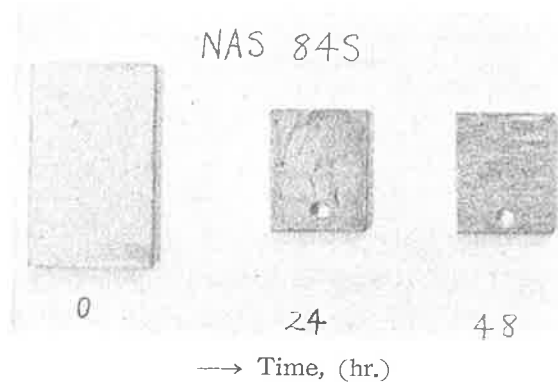


Fig. 1 NAS 84S

(4) チタニウム

腐蝕は最もはげしく試料として使用した 16gr の Ti は直ちに溶解し液体臭素表面にスケールとして浮く。Ti に就いては著者の一人は先に種々濃度の NaBr 水溶液中において Ti 及び Ti-Al 合金の陽極的挙動について研究を行い (崎山: 日本金属学会1957年春季大会に発表) Ti は臭素の放電々位約 1.0V (水素電極に換算) になると陽極の溶解による電流が急に増加することより臭素の存在する溶液中では腐蝕を受け易いという結論を得ており、液体臭素中での浸漬結果とよく一致している。

(5) エターナル、ナイロンおよびポリエチレン Fig. 2, 3, 4 図に夫々エターナル、ナイロン、ポリエチレンの実験結果の写真を示す。48時間浸漬によりエターナルは全部溶解し、ナイロンも又はげしく腐蝕され2時間で以って青色に変色し写真の如く表面の腐蝕生成物は割れを生ずる。ポリエチレンは2時間の結果には重量増加として現われるがこれは臭素吸収によるため

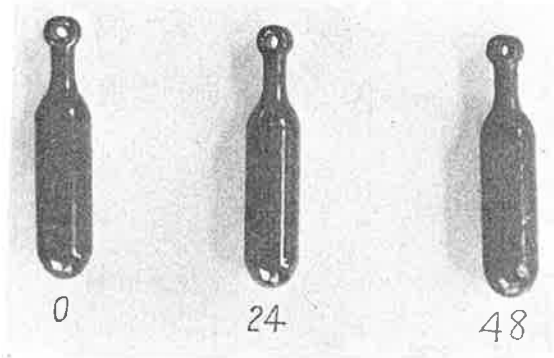


Fig. 2 Eternal

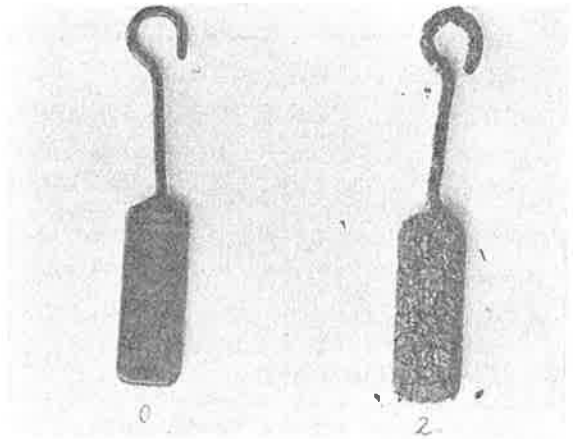


Fig. 3 Nylon

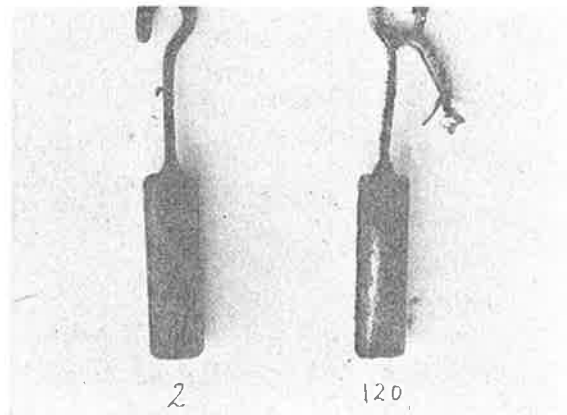


Fig. 4 Polyethylene

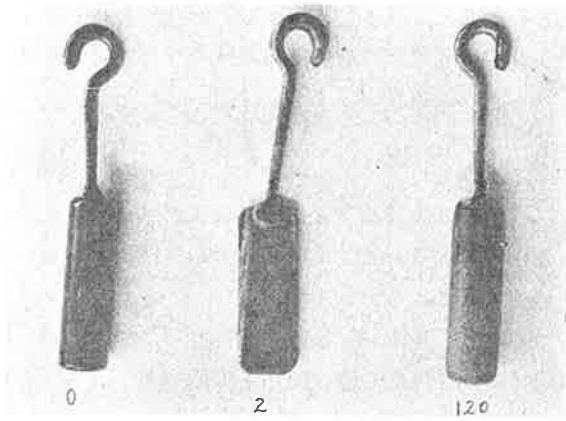
であり 120 時間では写真の如く上部は剥離して地金が露出する。

(6) 塩化ビニリデン

2 時間浸漬では重量は増加するが褐色を帯びるのは臭素の吸着のためで 120 時間になると臭素は地金まで滲透する。Fig. 5 にその結果を示す。

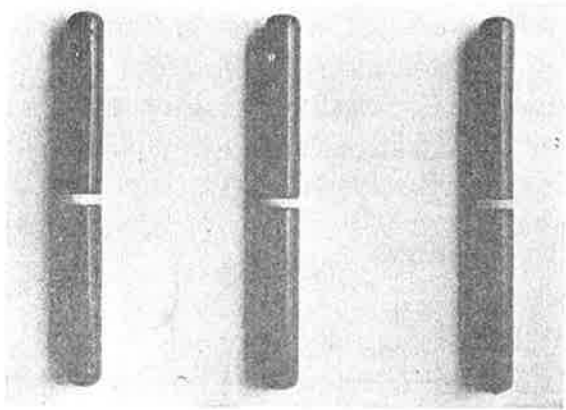
(7) Kel—F

Fig. 6 はその結果である。Kel—F の耐臭素性は良



→ Time, (hr.)

Fig. 5 Vinijdene chloride



→ Time, (hr.)

Fig. 6 Kel-F

好であることは既に知られているが本実験に於ても僅かに変色を来し、少量の重量増加を得る程度で優れた耐臭素材料であることを再確認した。

以上5日以内の短期試験結果を要約してみると次の通りである。

- 1) エターナル、ポリエチレン、ナイロン、塩化ビニリデン等は臭素の滲透性大であり、実験終了後も長期間に亘り吸収した臭素の発散が行われる事からして耐液体臭素材質としては不適當である。
- 2) 8S-3, 84S等の鉄系合金は加速的腐蝕を受け材質として使用不可能と断定される。
- 3) Kel-Fは非常に良好なる結果を得たが更に価格及び機械的性質について検討を加える必要がある。
- 4) 浸漬初期に於ける鉛、ニッケルは共に急激に腐蝕量を低下し良好であるので更に次に述べる長期試験を行った。

2. 実験 II 長期試験

純ニッケル及び鉛は浸漬初期の腐蝕量はすぐに著しく減少し耐蝕性良好なる結果を得たので更に長期間の試験を行い詳細に調べた。Fig. 7にその結果を示す。

(1) 純ニッケル

初めの浸蝕度 0.7mm/year であるが3日以後30日に及ぶも 0.1mm/year の略一定値の浸蝕度を示すの

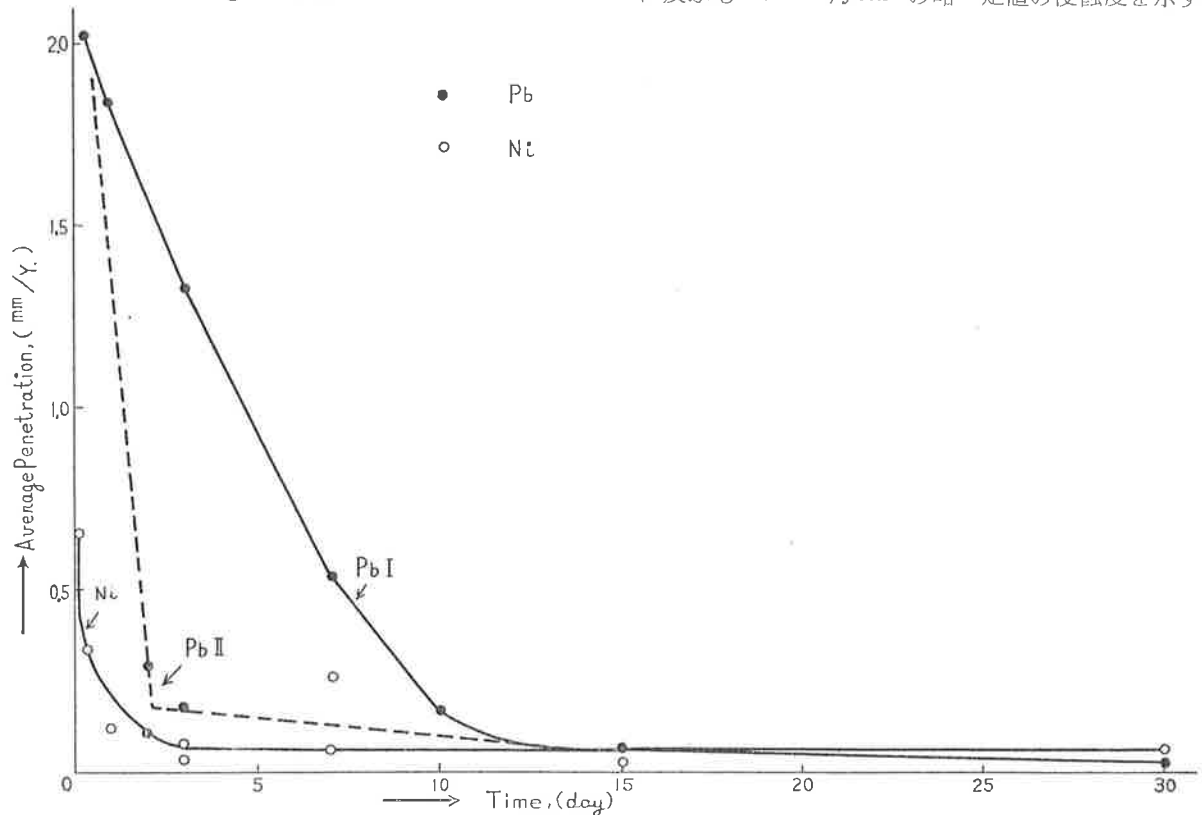


Fig. 7 Time-Average Penetration curves for pure Ni and Pb in liquid bromine.

は、Ni は臭素によって化学的にか電気化学的にか腐蝕されるが直ちに液と反応して難溶性被膜を生成しそれが金属表面を完全に覆えば被膜の溶解度により腐蝕速度は左右される即ち被膜の溶解度が腐蝕の律速段階となると考えられる。

(2) 純鉛

図で直ちに気づくことは15日迄に徐々に浸蝕度が減少する Pb I の場合と Pb II の如く2~3日以内に急激に浸蝕度の減少を来たす二つの異なった傾向があることで非常に興味ある結果と思われる。

かかる差異の生じたのは金属表面に生成した不溶性腐蝕生成物の出来る速度の差に基づくものと解せられる。

鉛は材質内部に存在する内的因子か又は液体臭素に起因する何かにより溶出し液体臭素と反応して不溶性生成物多分 $PbBr_2$ を金属表面に固着し腐蝕を低下するのではないかと推定されるが今後の研究により明らかになると思う。30日浸漬後も猶浸蝕度は減少を示し

ていることより生じる被膜は不溶性であると考えられる。鉛に関する実験結果は興味多く更に研究を進めて行く予定である。

IV 総括

種々なる金属及び合金更に合成樹脂について液体臭素中における耐蝕性を調べ次の如き結果を得た。

- 1) 塩化ビニリデン, ナイロン, ポリエチレン, エターナル, Kel-F 等の合成樹脂のなかで Kel-F のみが耐蝕性良好で他は使用不可能である。
- (2) NAS84S, 8S-3 等の不銹鋼鉄系合金は加速腐蝕を受け不適當である。
- (3) 純鉛及びニッケルの長期試験結果浸蝕度は共に 0.1mm/year という小さい値で優秀な耐液体臭素性を示したのは機械的不動態化のためである。

本研究においては藤井研究第二室長に種々御教を仰いだ、記して深謝の意を表する。