

鑄鐵の耐アルカリ性に就て

谷 村 熙^{*}
彌 吉 正 人^{*}

ON THE RESISTANCE OF CAST IRON AGAINST ALKALINE CORROSION.

Hiromu Tanimura, Masando Yayoshi.

SYNOPSIS:— The authors have carried out the corrosion test of cast iron in the molten bath of sodium hydroxide. Influence of several alloying elements on the corrosion resistance of cast iron was studied.

Silicon is the most important element; because the corrosion resistance of cast iron is markedly decreased with the increasing amount of silicon.

Nickel, copper and aluminium increase the corrosion resistance. For the use of these elements, however, care must be taken to keep the silicon content of the cast iron lower; otherwise the corrosion resistance may be worse.

Chromium and sulphur have the tendency to increase the corrosion resistance

Carbon and manganese have no influence, phosphorus has rather a favorable influence on the corrosion resistance.

I. 緒 言

鐵及鋼の耐酸性に就ては研究が盛んであり従つて耐酸性の金属材料が數多く知られて居るが、同じく化學工業材料として重要な可き耐アルカリ金属材料に關しては研究が少い、これはアルカリは酸に比して金屬に對する腐蝕作用が烈しからざる爲であらう。稀薄なるアルカリは却て鐵の腐蝕を防ぐ作用さへ有して居て、其理由は弱アルカリは鐵の腐蝕を促す炭酸の如きものを吸收中和する爲であると考へられて居る。

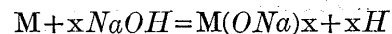
然るにアルカリの濃溶液乃至は熔融状態のものは鐵鋼に對して相當強き腐蝕作用を有して居る¹⁾。近年本邦に於て曹達工業、人造纖維工業が盛んとなり濃アルカリを處理す可き材料の要求せらるゝに於ては鐵鋼の耐アルカリ性を研究して置く必要がある。

II. 鐵とアルカリの反應

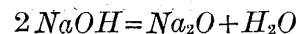
鐵がアルカリの濃溶液乃至は熔融液に侵蝕せられる化學作用は酸に於けるものとは餘程異つて居るが其反應は未だ充分に明かにされたとは言へぬ。

Zirnite,³⁾の研究に依れば鐵は濃アルカリに對しては酸化鐵となつて溶け込み其濃溶液を稀釋する時は濁濁を生じて黄色乃至は赤色の含水酸化鐵を生ずる、而して濃アルカリ中に於ては鐵は鐵酸ソーダ (Sodium ferrate) Na_2FeO_4 の如き態で溶けて居ると言ふ。

Le Blanc と Bergmann⁴⁾ 二氏は $400^{\circ}C$ より $720^{\circ}C$ に互り熔融狀アルカリの金屬に對する作用を研究した。此實驗は空氣中の酸素の影響を免れんが爲に窒素氣流中に行つて居る。其結果に依れば一般に



なる式で示さるる反應を以て金屬 M が酸化し、これが酸化ナトリウムと複化合物を作つてアルカリ中に溶け込み同時に H を發生する、又アルカリ自身も金屬の存在に於ては



に示すが如き分解が起り易いと云ふ。

而して鐵とアルカリとの反應の場合には FeO 及 Fe_2O_3 兩方の酸化物を生じ Na_2O と複化合物を作る、此反應が窒素氣流中に行はる場合には鐵の $2/5$ は二價の酸化物に $3/5$ は三價の酸化物になると述べて居る。

Wallace と Fleck⁵⁾ の兩氏は空氣中で熔融狀アルカリ

^{*}九州帝國大學

¹⁾ Heyn ü Bauer: Mitteilungen aus dem königlichen Material-prüfungsamte, 26 (1908) S 1.

²⁾ Scheurer ü Kestner: Chem Zentralbl. 1897, I. S. 221

³⁾ Zirnite: Chem. Zeit., 12(1888). S. 355.

⁴⁾ Le Blanc ü Bergmann: Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft. 42(1905). S. 4728.

⁵⁾ Wallace and Fleck: J. Chem. Soc., 119(1921), p. 1839.

と鐵との反應を研究し其結果鑄鐵は鋼よりは幾分多く腐蝕を受け、又各種の溫度に於て實驗したる結果は高溫度になる程腐蝕が甚だしいと報告して居る。然し鑄鐵の化學成分等が明かに示されて居らぬから此結果を以て直ちに鑄鐵と鋼の優劣を判斷する事が出来ぬ、次にアルカリ腐蝕の機構に就き兩氏の實驗せる處に依れば熔融アルカリが鐵を侵すと共に黄色乃至赤色の沈澱を析出しこれが漸次多くなるのであるがアルカリ熔融液内には餘り多くて鐵は溶けて居らぬ、其溶解量は溫度と共に幾分増加するが例へば 600°C に於ては 0.1% にも達せぬ程の少量である。

換言すればアルカリは鐵を溶かして更に結晶質の沈澱物を再析出せしむるが如き媒介作用をすると考へられる、此結晶質沈澱を分析した結果 $Na_3Fe_5O_9$ に近い組成であるが餘り簡単な比にはなつて居らぬ、又兩氏は更に強い酸化状態に於けるアルカリの腐蝕を實驗した。即ち熔融苛性曹達に過酸化曹達を 5% 加へたものを用ひた場合には其腐蝕作用は普通のアルカリよりも強く矢張赤色の結晶質沈澱物を析出した。此時の結晶質沈澱物の分析結果は $Na_2Fe_3O_6$ の如き組成に近い。孰れにしても之等の沈澱は餘り簡單なる分子式に當て嵌らぬ點より見て酸化鐵と酸化ナトリウムの混合體と考へるのが宜しからん。

扱て鐵鋼の内鑄鐵は價格の廉い事、鑄造の容易なる事等を理由として専ら苛性曹達の煮詰鍋に使用せられて居るが如何なる成分乃至は金屬組織を有する鑄鐵がアルカリに強いかと言ふに之等に関する文献は少い。例へば全炭素に對し黒鉛の割合が多い鑄鐵が耐アルカリ性が良しといふ報告⁶⁾や 1~3% Ni が鑄鐵の耐アルカリ性を良くすると云ふ報告⁷⁾があるが極めて斷片的である。近年獨逸アーヘン工科大学の Piwowarsky 教授の實驗室では鑄鐵の成分と耐アルカリ性に關し有益な實驗報告を出し⁸⁾最近には Sp を含む鑄鐵^{9) 10)}の耐アルカリ性が強い事を發表して居る。

III. 實驗の方法

此實驗には熔融アルカリを用ひ、空氣中にて各種の鑄鐵試料をこれに浸し腐蝕をせしめた。

6) Föhr: Fischers Jahresbericht, 1886, S 295

7) Fierz: Grundliegende Operationen der Farben chemie, 1920, S. 260.

8) Piwowarsky in Köttsche: Archiv für Eisenhüttenwesen, 2 Jahrg. S. 333.

9) Piwowarsky, Vladescu u Nipper: Archiv für Eisenhüttenwesen, 7 Jahrg. S. 323,

10) Piwowarsky: Giesserei, 1935 7 Juli. S. 277

鐵の試料には不純物の影響を避ける爲に P. S. Mn 等の少い雲伯鉄を用ひ其れに木炭、珪素鐵其他のものを配合してクリプトル電氣爐を以て黒鉛坩堝中に溶解し 11mm 角 21mm の長方形の棒に鑄造し後これを仕上げて 10mm × 10mm × 20mm なる寸法の試料を作成した。

一方苛性曹達は化學用の白色棒状のものを用ひこれを直徑 50mm 高さ 90mm の軟鋼製の圓筒状坩堝に入れ、之を更に直徑 90mm 高さ 180mm の軟鋼製圓筒に入れ其全部も堅型のニクロム電氣爐に入れて加熱を行つた。坩堝には約 450g の苛性曹達を熔融し各試料はニクロム線を以て此中に吊した。

熔融アルカリの溫度は常に 500°C に保ち溫度は二重の圓筒の中間に挿入せる高温計を以て測定した。

各試料は 100h 熔融アルカリに浸したる後、水洗をして表面に附着せる酸化鐵及酸化ナトリウムを落して乾燥し其減量を秤つた。實驗室の都合上連続加熱をせず夜間は放冷し翌日加熱すると云ふ様に行ひ所定の溫度に保たれたる時間が 100h となる時試験を終了した。

IV. 珪素含有量とアルカリ腐蝕との關係

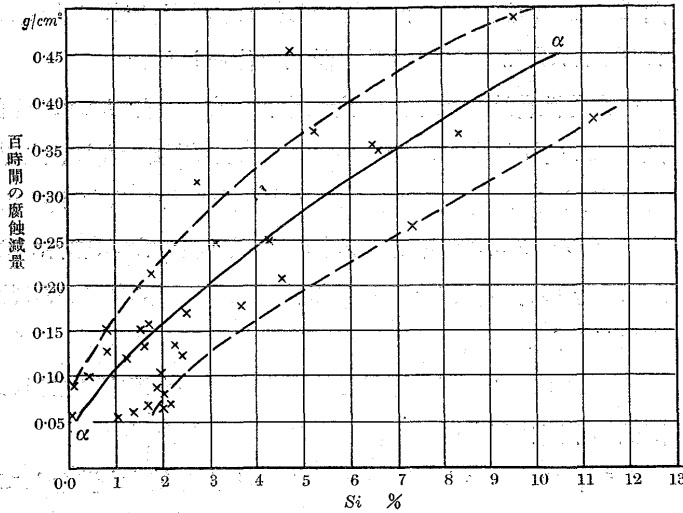
前記の如く不純物の極めて少い鉄鐵に珪素を種々變へて

第 1 表 炭素及珪素の含有量を異にする各種鑄鐵の腐蝕

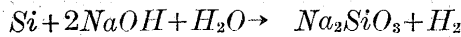
No.	T.C%	Si%	腐蝕減量% Δ/M × 100	腐蝕減量 g/cm ² /100 hrs
1	3.73	0.802	8.486	0.128
2	3.34	0.794	10.010	0.151
3	3.15	1.770	15.239	0.215
4	2.97	2.763	22.272	0.313
5	2.59	0.049	4.207	0.061
6	1.93	9.549	36.079	0.494
16	3.20	1.603	8.922	0.133
28	3.01	1.540	10.473	0.152
29	3.15	1.005	3.881	0.056
30	3.56	1.364	4.300	0.061
31	4.24	1.252	8.458	0.118
32	3.10	2.530	12.044	0.172
33	3.18	0.107	6.352	0.096
34	3.33	0.414	6.687	0.101
40	2.87	4.751	32.842	0.453
44	2.49	3.140	17.377	0.249
45	3.10	6.480	25.203	0.352
52	3.24	2.402	8.504	0.123
53	3.10	4.241	18.320	0.250
54	3.02	7.323	19.478	0.266
55	2.15	5.202	27.066	0.369
56	2.13	8.332	26.453	0.366
57	2.16	6.630	25.639	0.349
84	1.28	11.221	27.150	0.383
85	2.81	4.550	14.278	0.207
86	3.00	3.689	12.467	0.178
87	2.88	2.281	9.257	0.135
88	1.11	2.058	5.322	0.081
89	1.51	2.153	4.630	0.072
90	2.20	1.978	6.762	0.104
91	3.92	1.880	5.397	0.079
92	3.36	2.025	4.626	0.066
116	2.78	1.704	9.660	0.158
117	2.85	1.671	4.533	0.071

作れる試料に就て熔融アルカリの腐蝕と比較した。其結果を第1表に示す。腐蝕減量としては原重量に對し減量の比

第1圖 鑄鐵の珪素含有量と腐蝕との關係



率即ち $\Delta M/M \times 100$ と $100h$ に於ける一定面積に對する減量との二種を記載した。第1圖は Si と腐蝕減量との關係を示した線圖であるが此の如き腐蝕試験の結果は一般に平滑なる曲線上に來難い、然し其平均が略 (a) なる曲線となり、腐蝕減量は明かに珪素含有量と共に増加する事が知られる。 Si が酸化すれば酸性の SiO_2 を生ずるが故に



の如き反應を以てアルカリに溶け易い事が當然考へられる又 Piwowarsky 教授も同様の實驗結果を報告¹¹⁾ して居る。腐蝕後の試料を検するに第2圖寫眞に示す如く Si の高い鐵は四角の棒の角が丸くなり或は處々凹みを生ずる Si の少い白鉄組織を呈する如き試料は腐蝕の結果ピンホール (潜在せる) を示す事あるも腐蝕減量が少い。

次に實際問題として考ふる時耐アルカリ性と云ふ點より見れば出来る限り Si の低い鑄鐵を可とする事は上記の結果明かであるが他方面より考へる時 Si の餘り低い鑄物は收縮が大きかったり氣泡が出易かったり或は龜裂を生ずる等の困難がある。従て鼠銑組織を出し得る範圍で出来るだ

け Si 含有量を下げる事が耐アルカリ性をよくする手段であらふと思はれる。

V. 炭素量と耐アルカリ性との關係

鑄鐵の C 量が多いのが耐アルカリ性に利か不利かと云ふ點に就て知らんとし第1表に示す如く各種の C 量を有する試料の試験を行つた。此結果 C の多少と腐蝕減量との關係が明瞭ではない Piwowarsky 氏の實驗に於ても C 量が腐蝕に餘り關係せぬと報告して居るが余の實驗結果からも同様に考へられる。又 C 量と關聯して黒鉛炭素の多少黒鉛組織の大小が腐蝕に及ぼす影響をも考へる必要がある。 C 及 Si の異なる試料を以てしては此影響が知り難いので余は熔銑爐の同じ鍋から最小 $1cm$ 角から最大 $10cm$ 角迄の各種鑄物を作り、これより前記の如き寸法の試料を採つてアルカリ腐蝕減量を検した、其結果は減量の差は僅少で黒鉛組織の大小の影響は認められなかつた。

VI. ニッケルの影響

Ni を加へた各種鑄鐵腐蝕試験の結果は之を第2表に示す。鑄鐵のアルカリ腐蝕は最も多く Si の影響を受くるが故に Ni を含む鑄鐵に於ても常に Si の含有量と關聯して考へねばならぬ。依つて第3圖は第1圖の a 曲線即ち標準

第2表 Ni を含む鑄鐵の腐蝕

No.	TC.%	Si %	Ni %	腐蝕減量% $\Delta M/M \times 100$	腐蝕減量 $g/cm^2/100 hrs$
10	3.25	2.31	2.02	13.730	0.195
41	3.72	1.60	0.39	4.199	0.058
42	3.74	1.56	1.18	4.673	0.068
43	3.70	1.59	1.10	4.531	0.063
46	2.93	1.22	1.13	5.657	0.085
47	3.32	0.94	0.47	6.098	0.091
58	3.60	2.74	0.78	25.550	0.343
59	3.39	2.41	1.30	12.758	0.177
60	3.08	2.38	1.84	13.199	0.186
63	2.77	1.38	1.11	3.456	0.048
64	2.98	1.92	0.54	4.392	0.064
96	3.14	0.92	4.49	1.967	0.029
97	3.07	0.83	4.74	2.158	0.031
98	2.75	0.81	4.57	19.744	0.288

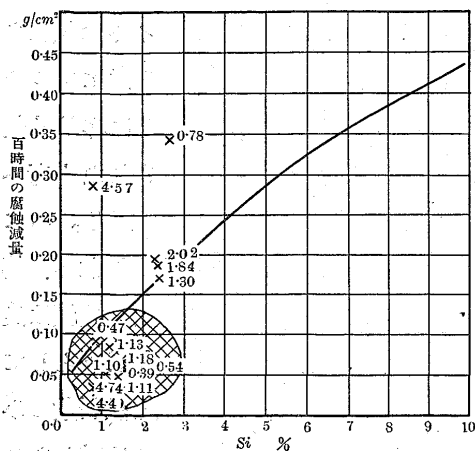
第2圖 Si を異にする數種の試料の腐蝕狀態

No.	33	34	1	28	32	44	45	57	56	84
Si %	0.107	0.416	0.802	1.54	2.53	3.14	6.48	6.63	8.332	11.221



¹¹⁾ Prwowarsky ü Köttsche: Archiv f. Eisenhüttenwesen 2 Jahrg., S. 333.

第3圖 Ni を含む鑄鐵の腐蝕
(圖中の數字は Ni の % を示す)



曲線に對して Ni を含む鑄鐵の腐蝕が如何なる位置に示さるかを示したものである。之に依れば一二の例外はあるが Ni を含む試料は單味の鑄鐵よりも腐蝕に強い事を明かに示す。

Ni の此作用は既に Piwowarsky⁸⁾ 氏も報告して居り又 Ni 情報局¹²⁾ の報告にも出て居る、此文獻には Ni を相當多量に必要とする様になされて居る、余の實驗では Ni 含有量少きものを取扱つたが矢張 1% 内外の少量でも相當効果がある、又成る可く Si の少い鑄鐵を使用せざれば Ni の効力が出ない事も知られた。

VII. 銅 の 關 係

銅を加へた鐵の試驗結果は之を第3表に示す。又標準曲

第3表 銅を含む鑄鐵の腐蝕

No.	T.C.%	Si%	Cu%	腐蝕減量% ΔM/M × 100	腐蝕減量 g/cm ² /100hrs
9	3.34	2.21	0.89	21.770	0.311
17	3.58	1.43	0.49	3.506	0.049
18	3.52	1.36	0.72	3.379	0.048
19	3.48	1.26	0.95	3.446	0.051
20	3.52	1.36	0.99	3.417	0.049
61	3.44	2.45	1.08	22.384	0.315
62	2.71	2.31	0.77	16.654	0.224
65	2.85	1.66	0.66	1.643	0.024
66	2.90	1.58	1.03	3.302	0.046
67	2.89	1.62	0.66	3.412	0.050
68	3.01	1.24	0.72	4.105	0.060
69	3.22	1.73	0.69	3.468	0.049
70	3.19	1.90	0.68	3.178	0.045

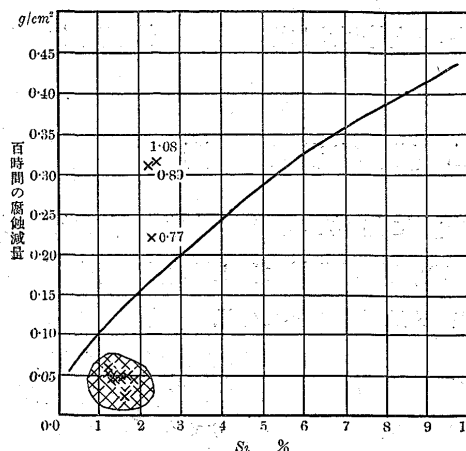
線に對し含銅鑄鐵の腐蝕量の占める位置を第4圖に示す。之に依れば少量の銅は Ni 同様耐アルカリ性を増加する事を知る。以前當教室にて含銅鑄鐵の研究を行つた時 9% のアルカリ稀溶液を以て腐蝕試験を行つたが¹³⁾ Cu が 0.25% 以上入るときは耐蝕性を増す事を知つた Wallace, Fleck⁵⁾ 氏等の研究に於ては純銅は鐵よりも熔融アルカリ

12) 日本ニッケル情報局：技術彙報 B-19, 苛性アルカリ處理用としてのニッケル及ニッケル合金の性質 p. 13.

13) 帆足：九州帝國大學工學部彙報、第3卷、第4號 p. 169

5) Wallace and Fleck：前掲

第4圖 銅を含む鑄鐵の腐蝕
(圖中の數字は Cu の % を示す)



を含むと同様に固溶體となつて耐アルカリ性を増加するものと考へられる。Cu も又 Si の低い場合には其効力を現はすもので Si の高い場合には成績が却て不良である。

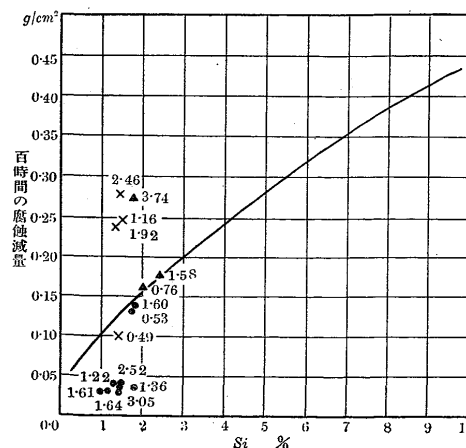
VIII. Cr, Mn, Al の影響

Cr, Mn, Al 等を各々加へたる鑄鐵の試驗結果は第4

第4表 Cr, Mn, Al を含む鑄鐵の腐蝕

No.	T.C.%	Si%	Cr%	Mn%	Al%	腐蝕減量 ΔM/M × 100	腐蝕減量 g/cm ² /100hrs
24	3.70	1.39	0.49	—	—	7.499	0.108
25	3.58	1.51	1.16	—	—	16.935	0.246
26	3.66	1.36	1.92	—	—	15.663	0.237
27	3.50	1.46	2.46	—	—	18.878	0.279
13	3.22	1.74	—	3.74	—	16.710	0.275
14	3.30	2.397	—	1.58	—	12.513	0.178
15	3.27	2.04	—	0.76	—	11.751	0.163
21	3.46	1.73	—	—	0.53	8.980	0.131
22	3.38	1.83	—	—	1.60	9.813	0.138
23	3.38	1.50	—	—	2.52	2.950	0.041
108	3.16	1.32	—	—	1.22	2.230	0.040
109	3.15	1.47	—	—	2.18	2.636	0.037
110	3.05	1.45	—	—	3.05	2.800	0.028
111	3.06	1.82	—	—	1.36	2.459	0.035
112	3.56	1.08	—	—	1.61	2.204	0.031
113	3.33	1.17	—	—	1.64	3.357	0.035

第5圖 × Cr を含む鑄鐵の腐蝕
▲ Mn を含む鑄鐵の腐蝕
● Al を含む鑄鐵の腐蝕



には弱いが過酸化ナトリウムを含む熔融アルカリに對しては銅は Fe, Ni の孰れよりも腐蝕に強いと述べて居る。

余の取扱つた試料の如く少量の Cu を含む場合は Fe に Ni

表の如く又第5圖は標準曲線に對し各元素を含む鑄鐵の腐蝕量の占める位置を示す。之に依れば Cr は鑄鐵の耐アルカリ性を低下する事が知られ

Mnを含む鑄鐵は大體此曲線の上に来り良くも悪くも無い事を示し、Alを含む鑄鐵の位置は全部此曲線の下に来りNi, Cuと同様か寧ろ之等以上に耐アルカリ性を良くする事が知られる。

IX. 磷、硫黃の影響

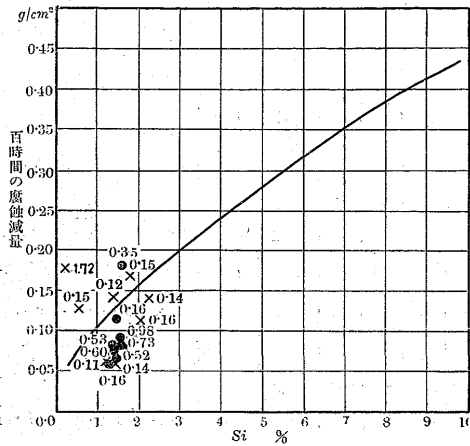
P及Sを各々故意に加へたる鑄鐵の試験結果は之を第5表に示す。又第6圖は標準曲線に對し各鑄鐵の腐蝕量の

第5表 S及Pを加へた鑄鐵の腐蝕

No.	T.C%	Si%	S%	P%	腐蝕減量% ΔM/M ×100	腐蝕減量 g/cm ² 100 hrs
36	3.35	1.41	0.142	—	4.092	0.059
37	3.22	1.18	0.113	—	4.128	0.061
38	3.43	0.21	1.720	—	14.143	0.177
39	3.42	1.38	0.123	—	9.458	0.143
48	3.33	0.54	0.151	—	8.341	0.126
49	3.36	2.02	0.148	—	7.821	0.111
50	3.35	2.28	0.137	—	10.020	0.141
51	3.38	1.78	1.230	—	11.736	0.168
99	3.02	1.25	—	0.16	3.869	0.056
100	3.00	1.45	—	0.52	4.408	0.064
101	3.04	1.36	—	0.53	5.468	0.081
102	3.02	1.39	—	0.60	5.122	0.074
103	2.69	1.55	—	0.73	5.545	0.080
104	3.02	1.54	—	0.98	6.147	0.091
114	3.14	1.48	—	0.17	7.557	0.114
115	2.99	1.59	—	0.35	11.882	0.182

占める位置を示す。之に依て見るにPは寧ろ耐アルカリ性を良くして居る。余の最初の豫想としてPは酸化して磷酸根PO₃を作る爲に耐アルカリ性を低下するならんと考へたが結果は反對であつた、其理由は深く追究して居ら

第6圖 ● Pを含む鑄鐵の腐蝕
× Sを含む鑄鐵の腐蝕



ぬがPの多くはステッドイトの態にある爲にアルカリに容易く侵されぬと考へて居る。次にSを加へた鑄鐵の成績は良否區々として此試料數のみでは確かなる

判断を下し難い、然し乍らSは良い影響を與へるとは思はれぬ。

X. 結 尾

以上の結果を總括するに珪素は鑄鐵の耐アルカリ性を最も多く減退せしめNi, Cu, Alは之を良好ならしむ。之等三元素の効果は1%以下の少量でも現はれる、又其効果は同時にSiの低い事を必要條件とする。C及Mnは耐アルカリ性に對しては明かなる影響を認めず、少量のPは耐アルカリ性を害せず寧ろ良い方の影響を認めた。