

669.245'26'28'3.018.2
:620.193.41

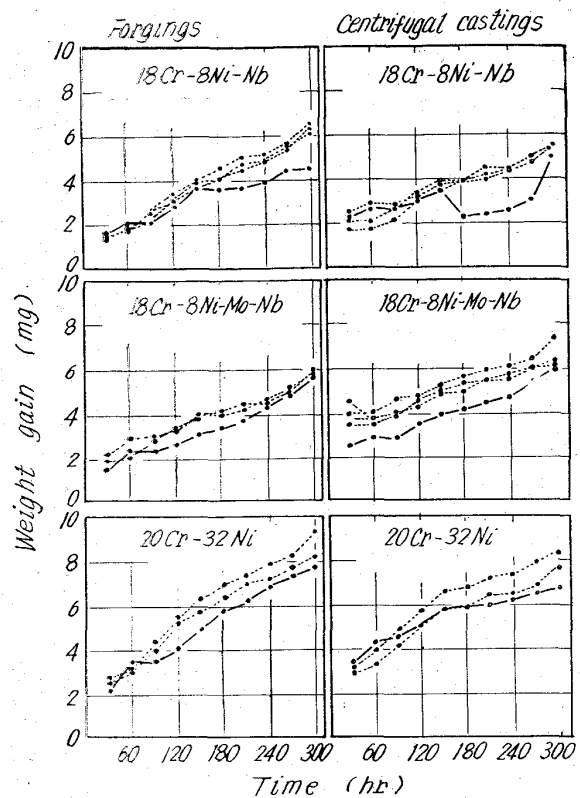


Fig. 3. Oxidation of centrifugally casted or forged stainless steels by intermittent heating at 900°C in air.

伸材には起らない。また沸騰 $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ 試験では、20Cr-32Ni の遠心鑄造材にのみ亀裂が発生する。このような現象は NbC あるいは Cr_{23}C_6 カーバイドの密集の析出と密接な関係があるように思われる。沸騰 5% H_2SO_4 、沸騰 70% NaOH 試験では、耐食性は製造方法の差よりもむしろ成分元素の影響を大きくうける。

4. 総括

遠心鑄造ステンレス鋼管の諸性質を調べ、鍛伸材と比較した結果次のことが判明した。すなわち、従来鑄造材の高温強度は鍛伸材と同等またはそれ以上といわれているが、今回の実験では鍛伸材の方が高温強度および延性の点で遠心鑄造鋼管よりすぐれている。しかしその差はあまり大きいものではない。このような遠心鑄造鋼管の性質は、組織が鑄造組織であるために、粒が巨粒で、カーバイドが密集して析出し、しかも porosity が多数あるためと考えられる。遠心鑄造鋼管のこのような欠点は、加工をいろいろと加えることより改良されると考えられ、現在改良を検討中である。

耐酸化性については、鋼種間、鑄鍛別による差はあまり認められず、両材とも十分な耐酸化性を示す。また全面腐食の点では鑄鍛の差はほとんどないが、遠心鑄造材は粒間腐食感受性が大きい。

(171) Ni 基 Cr-Mo-Cu 系耐酸合金について

(耐酸合金鋼に関する研究—III)
日本特殊鋼

工博○沢 繁樹・森 俊雄

On the Nickel Base Cr-Mo-Cu Acid Resisting Alloys.

(Studies on acid resisting alloy steels—III)

Dr. Shigeki SAWA and Toshio MORI.

1. 緒言

現在広く用いられている耐酸合金の耐食性を調べるとそれぞれの特色が認められる。しかし 100°C 前後の高温の硫酸に対する性能にはなお不満があり、ことに工業的に用いられる硫酸液には種々の夾雑物を含む場合が多いので、その適用は場合ごとに慎重な試験が必要である。著者などはさきに石油化学工業におけるアルキレーション用装置に適当と認められる耐酸合金を報告したりが、さらに硬度が高く耐食性のすぐれた析出硬化型合金の開発研究を行つた。本報告はその概要である。

2. 試料と試験方法

供試材は小型高周波炉にて溶製し、シェルモールド鑄型 $\phi 25\text{mm} \times 120\text{mm}$ 下注湯押付に注入し、溶体化処理後 $\phi 22\text{mm} \times 6\text{mm}$ に旋削して中央部の鑄巣部分を避けるとともに腐食試験の懸吊に便利のように孔をあけた。腐食液は各濃度硫酸水溶液 300 cc に対して 1 コを逆流冷却器付の瓶中にガラスフックで吊し、24 hr, 85°C または 100°C に静置した。Table 1 は供試材の化学組成を示す。

3. 著名耐酸合金の耐食性

市場に出ている耐酸鋼の 6 種類を選び、耐食性について求めた試験結果は Table 2 に示される。実験の結論として

- a) 40% 以上の硫酸還元性の条件では Hastelloy B は完璧の性能を示し改善の余地を認めない。
- b) 30% 以下の濃度の硫酸において試験した合金は、全く耐酸性が不満足である。
- c) 酸化性の条件で強く腐食される Hastelloy B の改良として Laugloy 5R (Hastelloy C 相当) が製造されているが 85°C 20% 以上の硫酸に耐えない。

以上の耐硫酸性の問題を解決させるため著者らは次の 2 点に重点を置いた。

4. Ni 基 Cr-Mo-Cu 系合金の耐食性

Table 1 において No. 6985~6989 は "STC-85A" (前報) の組成を基準として、Ni 量を 10% 増量し、Si を変化させ Si の影響を、Si 1.5% に置き Zr 添加の効果を見たもの、および Ni をさらに 10% 増加せしめて Cu を 3% まで増量したもの、これに Cr を 31.5% にして Cr の効果を、そして Mo を 7.79~10.65% にした場合の耐食性について検討した。これら腐食試験の結果を Table 3 に示す。

40%Ni 系における耐食性は単に Ni を増加させただけでは STC-85A より劣り、Si の 4% までの添加は高濃度域の耐酸性を改善する傾向が認められる。しかしこの程度の値では到底実用に耐えない。Zr の添加は脱

Table 1. Chemical composition of Specimens. (%)

No.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	Zr
6985-1~3	0.032	1.14~4.29	—	25.80	39.50	5.45	1.59	0.14	—
6986-2~3	0.029	1.41	—	25.77	39.20	5.30	1.57	0.18	0.33~0.83
6987-1~3	0.029	1.23	0.33	28.19	49.30	5.55	2.05	0.15	0~1.27
6988-1~3	0.024	1.44	0.33	31.63	49.20	5.53	3.08	0.20	0.06~0.60
6989-1~3	0.020	1.28	0.33	31.40	49.70	7.79~10.65	3.06	0.22	—
8299	0.019	1.99	0.39	27.90	49.40	10.23	3.90	—	—
8342	0.019	2.06	0.40	27.90	49.20	10.06	0	—	—
8343	0.019	2.06	0.41	27.40	49.40	10.22	1.85	—	—
8347	0.022	2.04	0.39	27.48	49.40	10.16	6.40	—	—
8348	0.024	2.03	0.40	27.48	49.90	6.17	4.40	—	—
8350	0.024	2.06	0.39	26.85	49.70	8.30	4.20	—	—
8351	0.019	2.02	0.38	27.56	49.90	12.24	4.20	—	—
8360	0.019	2.00	0.39	25.70	49.40	10.33	4.20	—	—
8363	0.019	1.94	0.39	30.03	49.70	10.10	3.84	—	—
8452	0.019	2.17	0.41	31.59	49.40	9.33	4.20	—	—
8453	0.019	0.64	0.37	27.90	49.90	10.04	4.30	—	—
8454	0.019	1.21	0.37	27.72	49.40	9.78	4.08	—	—
8455	0.024	2.85	0.41	27.90	49.70	10.30	4.20	—	—
8457	0.099	2.18	0.41	27.31	49.40	10.16	4.08	—	—
8458	0.120	2.53	0.44	27.21	49.40	10.14	4.08	—	—
8459	0.130	2.01	0.38	27.56	49.40	10.30	4.40	—	—

Table 2. Weight loss by corrosion in 10~80% sulphuric acid for various acid resisting alloys. (mg/cm² hr)

Testing alloys	Testing temp. °C	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%
Hastelloy B	85	0.0223	0.0170	0.0176	0.0042	0.0009	0.0011	0.0013	0.0030
	100	0.0335	0.0224	0.0185	0.0021	0.0080	0.0029	0.0049	0.0055
Langalloy 5R	85	0.0047	0.0406	0.0570	0.0480	0.0704	0.0528	0.0540	0.0540
	100	0.0587	0.1378	0.1680	0.1860	0.2731	0.3060	2.0890	0.5172
Langalloy 6R	85	0.0030	0.0140	0.0072	0.0138	0.0056	0.0062	0.0604	0.0319
	100	0.0256	0.0186	0.0256	0.0231	0.0166	0.0415	0.1292	0.0375
Illium G	85	0.0008	0.0275	0.0260	0.0266	0.0190	0.0139	0.0165	0.0646
	100	0.0373	0.0280	0.0291	0.0303	0.0333	0.0148	0.1111	0.1180
Worthite	85	0.0495	0.0325	0.0422	0.0307	0.0129	0.0141	0.0155	0.1580
	100	0.0582	0.0520	0.0417	0.0370	0.0261	0.0207	1.4230	0.3800
Hastelloy D	85	0.0257	0.0255	0.0225	0.0208	0.0166	0.0131	0.1857	0.0245
	100	0.1710	0.1340	0.1750	0.0233	0.0170	0.0200	0.2437	0.0534

酸と炭素の固定化に見るべきものがあるが耐食性に対してほとんど効果がない。

50%Ni 基にして Cr と Cu さらに Mo の増加は γ 生地 α 元素固溶量の増加を可能にし、 γ 生地への固溶元素濃度の増加による耐食性の向上を計るもので、結果的に 40%Ni 系より格段の進歩が見られ、Cr 30%、Cu を 3% 添加のものは低濃度域に対して大巾に改善される。Mo をさらに 10% に増量すると 60% 以下の硫酸に対し優秀な性能を発揮する。同時に 30%Cr-5%Mo で見られた inhibitor 特性が安定している。以上の試験結果から 6989-3 が本研究開発による析出硬化型耐酸合金の原型である。著者らはこの原型の組成に対し“STC-100A”と名付け、その組成範囲については、オーステナイト成分バランスを崩さないよう留意し、Si, Cr, Mo, Cu を変化させた腐食試験 (Table 1 以外に準備した試験材による) によると、28%Cr 水準で Mo は高

い程低濃度硫酸の特性がよく、Cu を高めると 70% の高濃度に有効であることから見当がついたことになり、次の如き組成範囲となる。

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	Fe
>0.08	>3.0	>1.0	28/31	48/51	9/13	3/5	0.1/ 0.3	残

通常の耐酸鋼では耐えることが困難といわれる石油化学関係の 75% H_2SO_4 , 60~65°C, イソプロピレンの硫酸エステル液への適用試験を行つた。740 時間の耐食試験の結果、次のごとき値を得て実用性が立証された。50ミクロン/年……(年間腐食減耗厚さ換算)。

エステルを含有する 75% 硫酸の強烈な腐食作用の状態において耐えたことは本合金がわずかな量の Fe による inhibitor 作用を捉えた結果にほかならない。

Table 3. Resistance to corrosion of Ni base Cr-Mo-Cu alloys. (100°C H₂SO₄ mg/cm²·hr)

No.	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%									
6985-1	0.0021	0.0570	0.0584	0.0561	0.0479	0.0473	4.640	0.934									
// -2	0.0222	0.0600	0.0523	0.0475	0.0399	0.0483	1.487	0.995									
// -3	0.0592	0.0501	0.0496	0.0554	0.0508	0.0656	1.388	0.0452									
6986-2	0.0707	0.0609	0.0534	0.0510	0.0418	0.0254	0.0295	2.327									
// -3	0.1435	0.1032	0.0734	0.0629	0.0681	0.0696	0.0413	1.322									
6987-1	0.0388	0.0416	0.0521	45%	*45%Cu	**45%Fe	0.0401	—	0.356								
				0.0432	0.0059	0.0038											
				0.0134	0.0348	0.0056											
// -2	0.0330	0.0407	0.0495	0.0134	—	0.0651	0.0340	0.2504	0.374								
// -3	0.1034	0.0756	0.0859	0.0181	—	—	0.0459	0.4130	0.364								
6988-1	0.0012	0.00041	0.0424	0.0404	0.0347	0.0402	0.0309	0.1168									
									// -2	0.0067	0.000	0.0542	0.0446	0.0396	0.0386	0.4730	0.1596
									// -3	0.0033	0.0054	0.0602	0.0440	0.0379	0.0455	0.0303	0.0747
6989-1	0.0013	0.0005	0.0015	45%	*45%Cu	**45%Fe	0.0332	0.0810	0.0374								
				0.0410	0.0018	0.0024											
				0.0259	0.0039	0.0062											
// -2	0.0017	0.0020	0.0368	0.0259	0.0039	0.0062	0.0310	0.1240	0.1025								
// -3	0.0020	0.0187	0.0200	0.0044	0.0029	0.0025	0.0206	0.1515	0.0712								

* 45%Cu.....H₂SO₄ 45%Cu 0.2 g/l, ** 45%Fe.....H₂SO₄ 45%Fe 0.3 g/l.

5. 本合金の析出硬化能とマイクロ組織の関係

Table 1 の 8299 についてマイクロ組織と溶体化処理の関係を調べた。溶体化の温度を 1200°C 以上にすると Photo.1 a から d のごとく蔭酸電解エッチによる清澄な γ 組織と一部縞状の金属間化合物が点在する。1160°C または 1180°C とでは γ 生地に細かな析出物のようなものと 1200°C との場合と同様の縞状の組織が得られる。これらのマイクロ硬度を測定すると

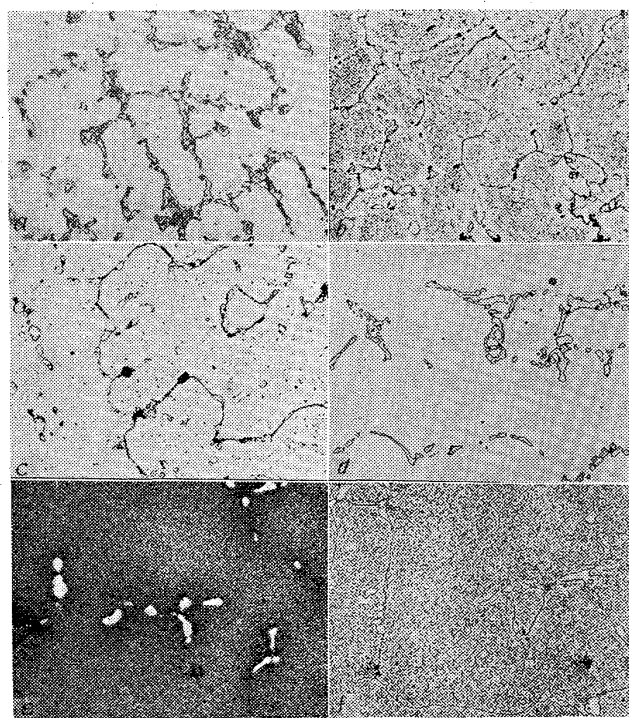
縞状の異相 Hv 513~725 生地 Hv 218~234

のごとく、σ 相または Mo₂Si 系の化合物のように思われる。1220°C では Photo.1 (d) のごとく結晶粒界が局部的に溶融する場合があります。包共晶組織が出現する。溶体化は 1200°C が上限である 1180°C×3 hr→700°C×16 hr の時効組織は Photo.1 (e) のごとく γ の地に微細な析出相が認められ、組織は Sorbite 状になる。硬度は HB321 を示し、かなり析出硬化を呈している。この現象は Fig. 1 の析出硬化におよぼす化学組成の関係の時効硬度曲線で明らかである。基準組成の 1160°C~1220°C の 4 段階の溶体化と 700°C~1050°C×1 hr 時効は Fig. 1 (f) のごとく 1160°C の溶体化では時効の硬化量がわずかしかない。1180°C 以上の溶体化では 750°C 附近と 900°C 附近の 2 点を峠とする双峰特性を示し、溶体化温度が高い程明瞭に認められる。マイクロ組織とこの Fig. 1 (f) の関係から溶体化の温度は 1180°C 以上 1200°C が適当である。析出硬化におよぼす各成分の硬化能は 1180°C×3 hr の状態において Fig. 1 (a~e) のごとく Si と Mo が最も強く影響し、Cr, Cu も若干の効果を示す。

Photo.2 は時効温度差による組織の変化を示す低温度における析出は微細な劈開面に沿う板状相である。高温ではそれが丸味をていしてくる。

6. 本合金の耐食性におよぼす熱処理の影響

Table 1 の 8299 に 1160°C~1220°C の溶体化と 700°C~1100°C×1 hr の時効を加えた試料について 10~80% H₂SO₄ 85°C の腐食試験を行なった。時効硬化の最



×200 (1/2)

- a: As cast.
- b: 1160°C×3hr AC.
- c: 1180°C×3hr AC.
- d: 1220°C×3hr AC.
- e: 1180°C×3hr AC → 700°C×16hr.
- f: 1180°C×3hr AC → 950°C×1 1/2 hr.

Photo. 1. Microstructures of as cast, solution treated and aged specimens.

大を示す 750°C の場合 1180°C~1220°C との試料は硬化現象に伴って高濃度域において腐食量が増大する。2 次硬化の 900~950°C では 750°C の場合と同様の傾向が見られるがそれより弱く表われ、40~60% 硫酸に対して若干耐食性が低下する場合がある。80% 硫酸に対しては逆に向上する。時効温度 1050°C に達すると、本合金の挙動は特異のものがある。70% 硫酸に対して実用限界

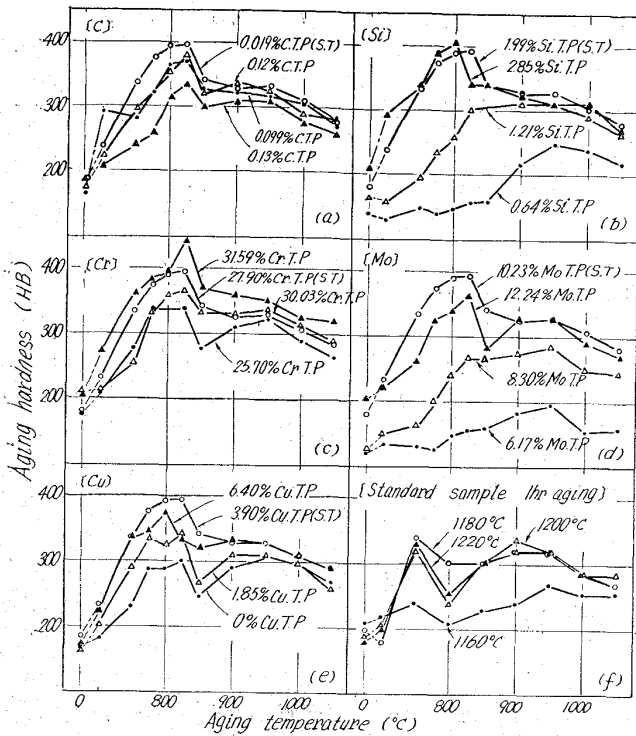
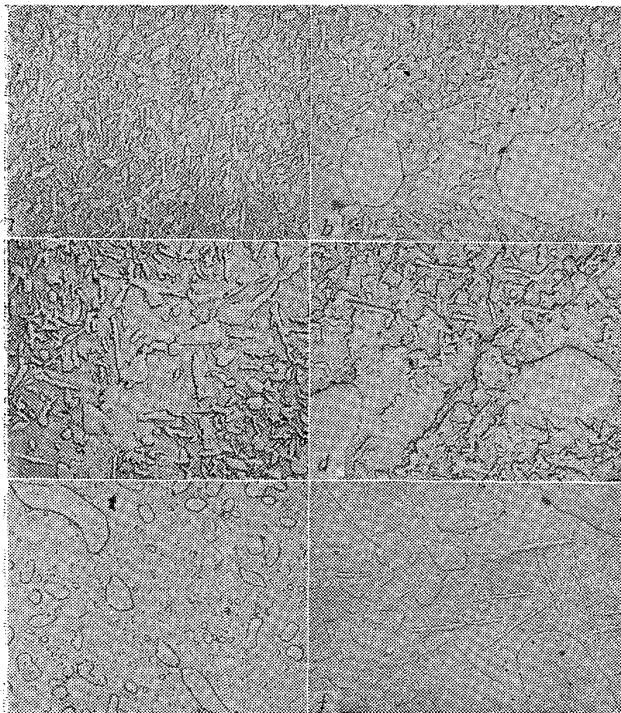


Fig. 1. The effects C, Si, Cr, Mo and Cu on the precipitation hardening of STC-100A alloy (2 hours aging): Relation between aging hardness and solution temperature (1180°C×3hr).



a and b: 1190°C×3hr AC→800°C×2hr AC ×4000
 c and d: 1190°C×3hr AC→800°C×2hr→800°C×1hr AC ×4000
 e : 1190°C×3hr AC→950°C×2hr AC ×4000
 f : 1190°C×3hr AC→1050°C×1hr AC ×3000 (1/2)

Photo. 2. Electron microstructures of the specimen No. 8299.

の耐食性 (0.014 mg/cm² hr 程度) を示し 50~80% 硫酸に対して平均した耐食性をもつ。40% 以下の硫酸に対してはほぼ完全な耐食性を発揮する。この状態における硬度は H_B 255~258 を示している。全体を通じ 1220°C の処理は不規則な腐食量をしていずる。これはミクロ組織で述べたとき粒界の異状によるものである。

7. 結 言

(1) 50%Ni 基の耐酸合金として Hastelloy C または Illium G 系統の Cr-Ni-Mo-Cu 系合金を研究し、これらよりはるかにすぐれた合金成分に到達し、STC-100A と名付けた。STC-100A の各種濃度の硫酸に対する耐食性を検討し、低濃度の硫酸に対し、100°C でほぼ完璧に近い耐食性を示し、また酸液中に微量の Cu または Fe イオンがある場合、強い inhibitor 特性を発揮する。

(2) STC-100A は耐酸合金として最初の析出硬化型合金である。その硬化性を検討し、溶体化後 750°C~800°C に起る 1次析出硬化と 950°C 附近を頂点とする 2次析出硬化の生ずることを示した。

(3) 1次析出硬化はγの素地に微細な析出物が劈開面に沿って析出することを認め、硬度は最高約 H_B 400 に達する。2次析出硬化は析出物が針状に粗く析出し、γ生地よりさらに微細な析出物があるように見受けられ、硬度は H_B 300 附近である。これは従来のγ系耐酸合金の硬度 H_B 150~200 と比較して著しく硬い値である。

(4) STC-100A の析出硬化におよぼす成分元素の影響を検討し、本合金の標準組成が析出硬化特性も最良である。標準組成は単に耐食試験の結果より決定したものであり、この一致は全く偶然である。

(5) Si および Mo は析出硬化に最も強く影響する。

(6) STC-100A 熱処理と耐食性の関係を求め、1180°C~1200°C 溶体化、1050~1100°C 時効処理のものが 70~80% 硫酸に対して最良の耐食性を示した。この場合の硬度は H_B 250~280 である。60% 以下の硫酸 85°C においては最高硬度を示す熱処理においても十分実用性ある耐食性能をもっている。

(7) 以上の特性に鑑み、STC-100A はバルブの主要部、流量計、ポンプの主要部等化学工業において耐食性と耐摩耗性を要求される部分に使用して好結果が期待される。

文 献

- 1) 沢, 森: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 571