

## SUH 31 合金の諸性質におよぼす添加元素の影響について\*

70546

西 義澈\*\*・松本嘉猷\*\*\*・菊地侃生\*\*\*・飯田 仁\*\*\*

## The Effect Alloying Elements on the Properties of SUH 31 Alloy

Yoshizumi NISHI, Yoshimichi MATSUMOTO, Kanoo KIKUCHI, and Hitoshi IIDA

## Synopsis:

For valve alloys are required higher tensile strength, creep-rupture and fatigue strength at elevated temperatures and high resistance to accelerated corrosion, by sodium, sulfur and vanadium in fuel. SUH 31 alloy has been developed as the most suitable alloy for exhaust valve.

We have tested the effects of alloying elements of Cr, Mn, Si, Nb and B of SUH 31 alloy.

The results obtained are as follows:

1. Short time tensile strength increased by 2.0~7.0 kg/mm<sup>2</sup> higher than SUH 31 alloy by adding a small amount of N and 6.0~8.0% Mn instead of Ni. There was no change in the tensile properties by increasing Cr to about 19% and by varying Si between 1.0% and 3.0%.
2. Creep-rupture strength increased remarkably by adding both B and N, but reduced by adding Cr, Mn and C respectively.
3. Cr was an effective element for the hot corrosion resistance. The optimum Cr content was about 19.0%. Si did not show a good effect on hot corrosion resistance by any immersion crucible tests at 800°C, but at 900°C. Replacement of Ni by Mn gave a good effect for the test in synthetic ash containing 20 wt % of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

(Received July 28, 1969)

## 1. 緒 言

近年、船用ディーゼル機関の高出力化にともない、これに使用する排気弁の作動温度は上昇する傾向にある。また一方では使用燃料の低質化もあり、排気弁はV, Na およびSなどに起因する加速腐食に対する抵抗および高温強度の向上が望まれている。

斯界において SUH 31 合金はその優秀な性能のゆえに永年にわたって賞用されてきた。その優秀性の一因を挙げれば、バナジウム・アタックに対する有効元素である Si を多量に含有し、また有害な Mo をさけてWを添加して耐食性を向上している。しかしわれわれは上述したような情勢に対処するため、本合金の改良に着手した。

本報においては、主として SUH 31 合金の高温強度ならびに耐食性におよぼす合金元素の影響について検討した結果を報告する。

## 2. 供試材および実験方法

35kVA 小型高周波炉で溶製した 8 kg 鋼塊を 16mmφ に鍛伸し、各種試験に供した。その供試材の化学組成を

Table 1 に示す。

試料 A-1 および 2 は SUH 31 合金の規格成分 Ni の約 8.6% をそれぞれ Mn で置換し、サルファー・アタックの軽減をはかったものである。試料 A-3 は A-2 の Si をさらに 1% 増量、試料 A-4 は W を約 1.5% に低め、Nb を約 0.5% 添加した。試料 A-5 は A-4 の Si 量を約 1% 増加したものである。試料 A-6 および 7 はともに Cr を 20% に増加し、A-7 においては W の一部を Nb で置換したものである。なお各試料とも Ni のかわりに 6~8% Mn を添加したことによる強度の低下を補うため少量の N を添加した。

B 系では耐食性、クリープ・ラプチャー強さの見地から 0.35C-19Cr-9Ni の基本組成を定めた。試料 B-1~5 は上記の基本組成に対して、Mn および Si をそれぞれ 6~0.8%, 2.3~1.0% の範囲で変動させたものであり、これらについて W の一部を Nb+B で置換した試料もある。

\* 昭和44年3月本会講演大会にて発表  
昭和44年7月28日受付

\*\* 日本特殊鋼(株)研究所 工博

\*\*\* 日本特殊鋼(株)研究所

Table 1. Chemical composition of specimens (wt %).

	Specimen No	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
S	SUH 31	0.37	2.27	0.47	0.012	0.019	14.38	13.75
Type A	A-1	0.40	2.62	7.75	0.011	0.012	13.85	5.83
	A-2	0.41	2.61	6.35	0.011	0.016	13.75	7.80
	A-3	0.41	3.34	6.16	0.011	0.011	14.10	7.85
	A-4	0.41	2.41	6.34	0.011	0.011	13.92	7.92
	A-5	0.40	3.52	6.13	0.011	0.014	13.97	7.80
	A-6	0.42	2.52	5.88	0.011	0.013	21.05	7.85
	A-7	0.40	2.49	6.34	0.011	0.012	20.67	7.87
	Specimen No	W	Nb	B	N	Note		
S	SUH 31	2.32			0.010			
Type A	A-1	2.50			0.086	6Ni-8Mn		
	A-2	2.50			0.090	8Ni-6Mn		
	A-3	2.50			0.075	8Ni-6Mn-Si		
	A-4	0.97	0.54		0.080	8Ni-6Mn-Nb		
	A-5	0.98	0.49		0.080	8Ni-6Mn-Nb-Si		
	A-6	2.50			0.088	8Ni-6Mn-20Cr		
	A-7	0.97	0.53		0.088	8Ni-6Mn-20Cr-Nb		
	Specimen No	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
S	SUH 31	0.37	2.27	0.47	0.012	0.019	14.38	13.75
Type B	B-1	0.33	2.31	6.31	0.011	0.011	18.60	9.12
	B-2	0.34	2.28	2.10	0.012	0.011	19.41	8.73
	B-3	0.35	1.05	2.05	0.014	0.012	19.07	9.05
	B-4	0.34	1.01	0.78	0.012	0.012	18.80	9.05
	B-5	0.34	1.01	0.83	0.013	0.012	18.59	9.05
	B-6	0.34	0.94	0.91	0.008	0.013	18.84	9.00
	B-7	0.34	0.96	0.95	0.011	0.019	18.93	9.00
	B-8	0.35	1.89	0.93	0.010	0.017	18.84	9.03
	B-9	0.33	2.90	0.91	0.009	0.016	18.93	9.00
	Specimen No	W	Nb	B	N	Note		
S	SUH 31	2.32			0.010			
Type B	B-1	0.90	0.21	0.0056	0.063	6Mn-Nb-B		
	B-2	2.40	—	—	0.018	2Mn-2.4W		
	B-3	0.91	0.21	0.0045	0.066	2Mn-1Si-Nb-B		
	B-4	2.30	—	—	0.016	1Mn-1Si-2.4W		
	B-5	0.95	0.22	0.0081	0.019	1Mn-1Si-Nb-B		
	B-6	1.06	0.21	—	0.041	1Mn-1Si-Nb-N		
	B-7	1.06	0.20	0.0065	0.042	1Mn-1Si-Nb-B-N		
	B-8	1.05	0.20	0.0061	0.046	1Mn-2Si-Nb-B-N		
	B-9	1.06	0.20	0.0061	0.044	1Mn-3Si-Nb-B-N		

試料 B-6~9 は B-5 に N を 0.04% 添加し, Si 量を 1~3% まで増加したものである。

これら 16 合金の溶体化硬さ, 顕微鏡組織, 時効硬さ, 常温および高温短時間引張特性, クリープ・ラプチャー強さおよび  $V_2O_5$ - $Na_2SO_4$  溶融合成灰に対する耐食性などの諸性質について SUH 31 合金と比較検討した。

### 3. 試験結果

#### 3.1 溶体化硬さ

Fig. 1 および Fig. 2 は A 系および B 系合金を 900~1150°C の範囲で 50°C 間隔に 1 hr 保持後油冷した際の硬さ変化を示す。A 系各合金の溶体化硬さは各温度において SUH 31 に比し高い水準を示す。この原因は、

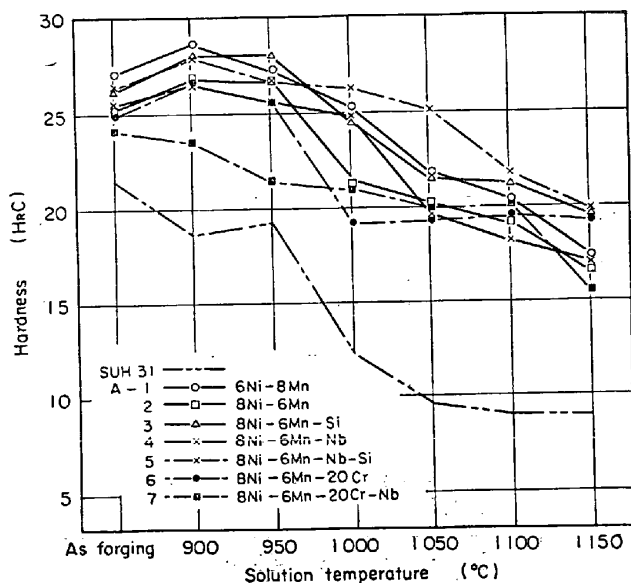


Fig. 1. Variation of hardness of type A alloys with different solution temperature.

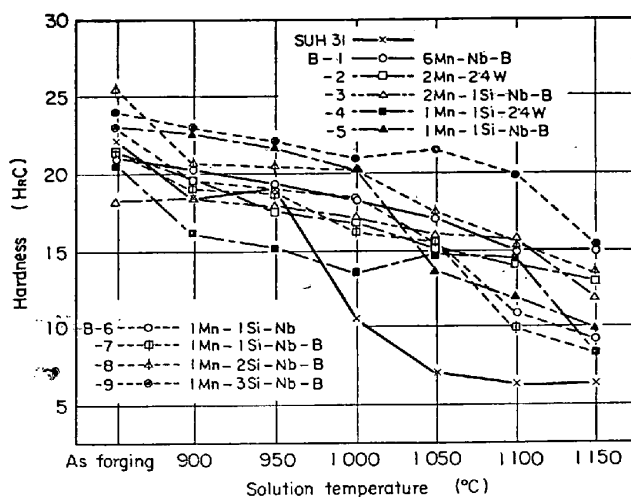


Fig. 2. Variation of hardness of type B alloys with different solution temperature.

A系合金は SUH 31 合金に比しCおよびN量が高いためである。

試料 A-1~6 では溶体化温度 900~950°C で析出硬化を生じ、これより温度が上昇するにつれて硬さは漸次減少する。また3% Si 試料 A-3 および5では高温側で若干高い硬さを示す。

B系各合金の硬さは各試料とも温度の上昇につれて漸減する。また溶体化温度 950°C までは SUH 31 合金と同一水準を示すが、1000°C 以上では高い水準を維持する。A系合金と同様3%Si 試料 B-9 は高温側で若干高い硬さを示す。SUH 31 合金が規格の機械的性質を満足するための硬さ範囲は H<sub>R</sub>C 18~22 である。この

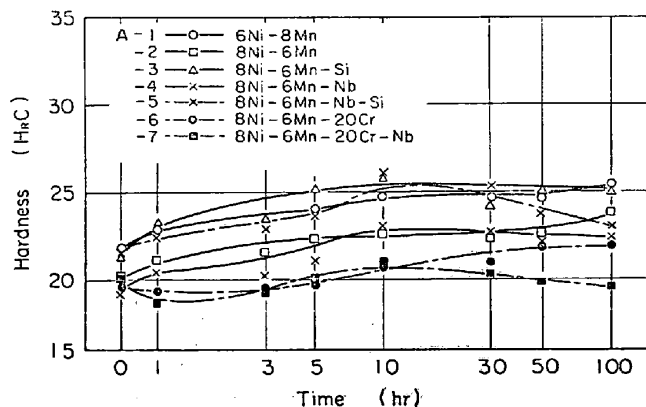


Fig. 3. Aging hardness of type A alloys at 750°C.

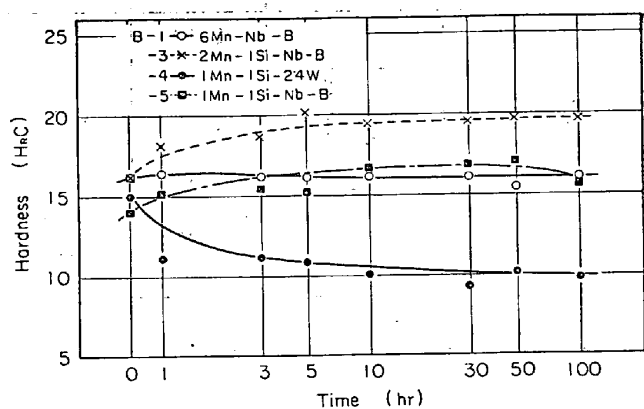


Fig. 4. Aging hardness of type B alloys at 750°C.

基準ならびに後述するマイクロ組織の観察結果にもとづいて、各試料の適正溶体化温度をつぎのように決定した。

試料 A-1~4 : 1050°C × 1 hr OC

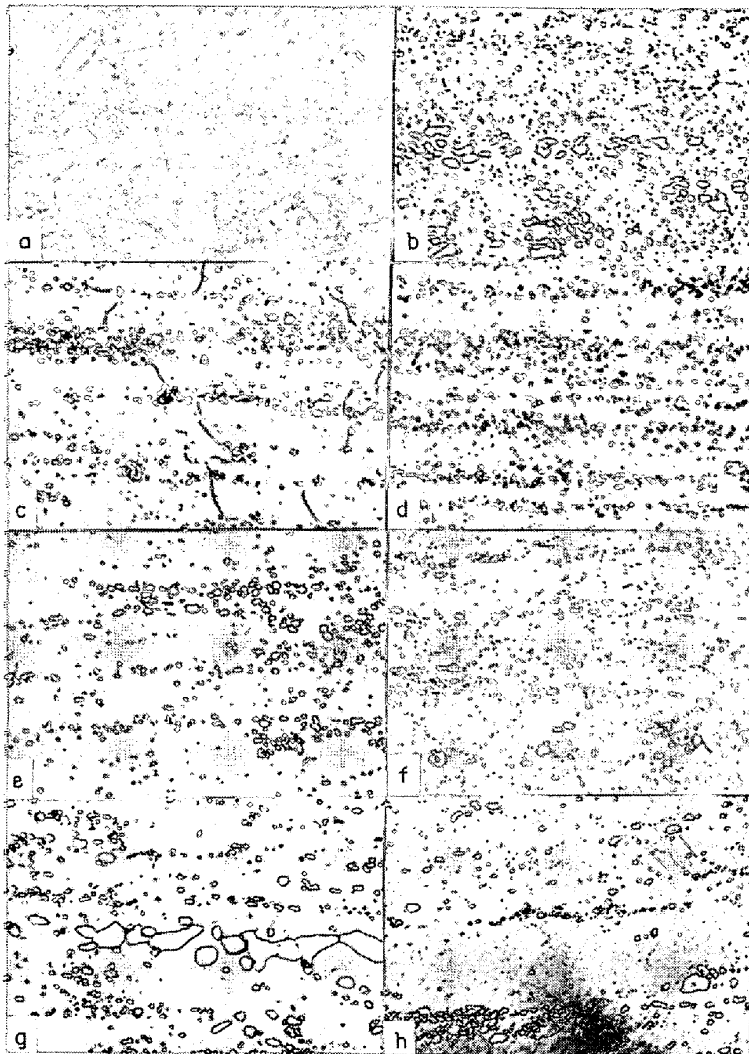
試料 A-5~7 : 1100°C × 1 hr OC

試料 B-1~9 : 1050°C × 1 hr OC

### 3.2 顕微鏡組織

Photo. 1 は SUH 31 合金およびA系合金の適正溶体化後の顕微鏡組織で、SUH 31 合金は 950°C では双晶が認められるが、1050°C では消失している。しかし1050°C 溶体化状態の未溶解炭化物の量は他の試料にくらべて多いが、これは Mn 量の少ないためと考えられる。Mn を6~8%含有する合金では SUH 31 合金に比較して、炭化物の固溶が促進されるため、残存する炭化物ストリンガーがめだつている。

試料 A-6 および7 はフェライト生成元素である Cr および Si 量が目標値より高くなったため、δフェライトの発生が認められたがその量は試料 A-6 で約0.8%、A-7 ではさらに僅少である。溶体化した試料に 800°C × 1 hr の時効処理をほどこして結晶粒度の測定を行なった、その結果は未溶解炭化物の多い SUH 31 合金、試



a) SUH 31 (950°C)                      b) SUH 31 (1050°C)  
 c) A-1 (1050°C)                        d) A-2 (1050°C)  
 e) A-3 (1050°C)                        f) A-4 (1050°C)  
 g) A-6 (1100°C)                        h) A-7 (1100°C)

Photo. 1. Microstructures of type A alloys after suitable solution treatment.  $\times 400$  (3/4)

料 A-1 および Nb を添加した試料 A-4 ではいずれも ASTM No 9 の細粒を呈したが、他の試料は No 6~7 を示しわずかに粗い。

Photo. 2 は B 系合金のミクロ組織で、試料 B-1~5 および 9 は A 系合金に比較すると炭化物ストリンガーは少量である。これは C および N 量の低いことによる当然の結果である。Mn 量のもつとも低い試料 B-4 および 5 では粒界炭化物が顕著に検出されたが、これは固溶速度が遅いために残存したものと考えられる。

結晶粒度は試料 B-2 および 4 では No 7.5 を示すが、試料 B-1, 3, 5 および 9 では No 8.0~9.5 の範囲できわめて微細化しており、Nb 添加による効果が顕著である。

なお、SUH 31 合金および Nb を添加した B 系試料

について、適正溶体化処理後、 $800^{\circ}\text{C} \times 20\text{hr}$  時効処理をほどこして電解残渣を採取し、X線回折により炭化物を同定した結果、SUH 31 合金の炭化物は  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  であり、Nb を含有する B 系合金の炭化物は Nb (C, N) および  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  であることを確認した。

### 3.3 時効硬さ

適正溶体化処理をほどこした各試料の  $750^{\circ}\text{C}$  における時効特性を Fig. 3 および 4 に示す。

Fig. 3 において、14% Cr 試料 A-1~5 の硬化量は、 $\text{H}_{\text{RC}} 2\sim 4$  であるが、20% Cr 試料 A-6 および 7 はそれぞれ  $\text{H}_{\text{RC}} 1$  および 2 で前者に比し少ない。SUH 31 合金、試料 A-1~3 および A-6 では硬さは時効時間 100hr まで徐々に増加するが、Nb を添加した試料 A-4, 5 および 7 では 10hr で最高に達し、以後過時効現象が生ずる。1W+0.5Nb の軟化抵抗への寄与は 2.5W に比し弱いことが認められる。

Fig. 4 において 2% Mn を含有し、W の一部を Nb+B で置換した試料 B-3 の硬化量はもつとも大で約  $\text{H}_{\text{RC}} 4$  を示す。これについて Mn 量を減じた試料 B-5 の硬化量は約  $\text{H}_{\text{RC}} 3$  である。試料 B-1 および B-4 では時効による著しい硬さ変化は認められない。

### 3.4 機械的性質

適正溶体化処理をほどこした各試料について、常温、 $700$  および  $800^{\circ}\text{C}$  で短時間引張およびシャルピー衝撃試験を行なった結果を Fig. 5, 6 に示す。

Fig. 5 において、A 系各合金の引張強さは常温で  $84.5\sim 91.5 \text{ kg/mm}^2$ 、 $700^{\circ}\text{C}$  では  $45.0\sim 49.0 \text{ kg/mm}^2$ 、 $800^{\circ}\text{C}$  では  $30.5\sim 32.6 \text{ kg/mm}^2$  であり、SUH 31 合金と比較して常温および高温でそれぞれ  $2.0\sim 5.0$ 、 $3.3\sim 7.0 \text{ kg/mm}^2$  高い。

耐力については、各合金ともほとんど同等の値を示し、SUH 31 合金と差が認められない。

伸びおよび絞りについても強度と同様、各試料の差異は認められず、 $700^{\circ}\text{C}$  において著しい極小があらわれた。SUH 31 合金と比較すると、いずれの試料も常温においては同等の引張延性を示すが、高温、とくに  $700^{\circ}\text{C}$  においてはかなり低い。シャルピー衝撃値は各試料間に顕著な相違が認められず、SUH 31 合金とほぼ等しい。

A 系合金の伸び、絞りが  $700^{\circ}\text{C}$  付近で劣化する原因は、引張試験後の試片についてミクロ組織を観察した結

果によれば、結晶粒は塑性変形せず、粒界および粒内破断が起きていることがわかった。800°Cにおいては結晶粒はかなり塑性変形を生じ、破断はすべて粒界である。このため靱性は回復している。

試験温度 700°C 付近における脆化現象は各種の超耐熱鋼にも認められるが、本合金では短時間引張試験中に生ずる時効および歪時効に起因する炭窒化物 ( $M_{23}(C, N)_6$ ) の析出によるものとも考えられる。SUH 31 合金がその挙動を異にするのは、Wを含んだ  $M_{23}C_6$  型炭化物の析出が遅いためと考えられる。また衝撃試験において脆化が生じなかつたのは歪速度が早いためと考えられる。

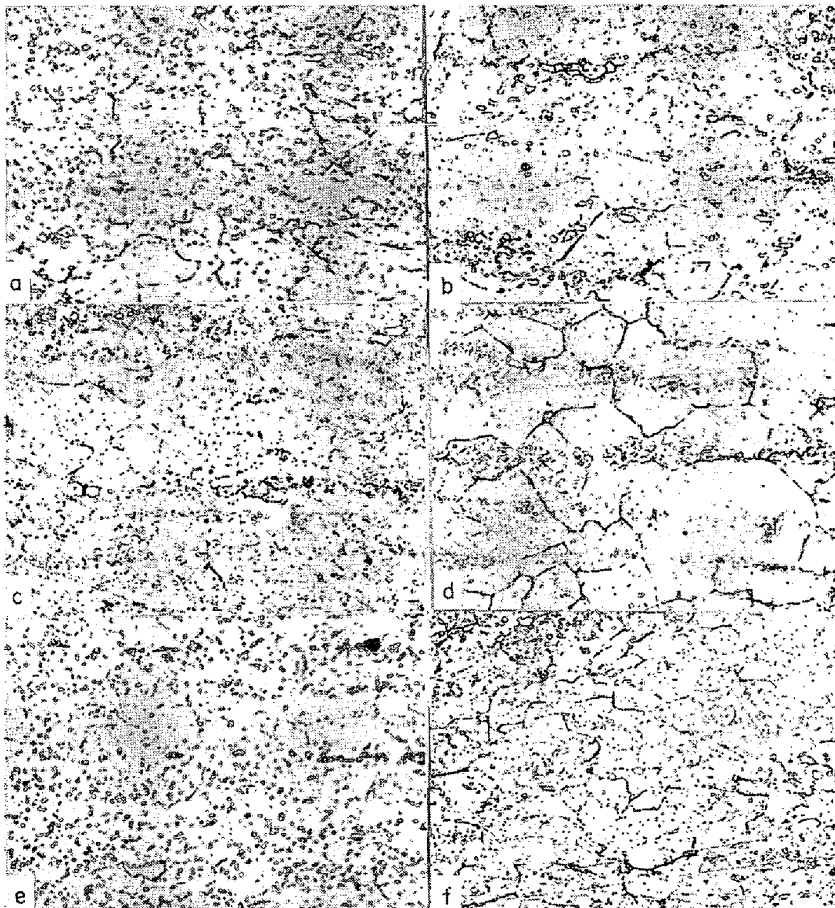
Fig. 6 で B 系合金の引張強さおよび耐力は試料 B-5, 8 および 9 が常温でやや低いが、他の試料は、A 系合金と同一水準を有し、SUH 31 合金よりややすぐれている。各試料の伸びおよび絞りについては、試料 B-1~5 はいずれも近似した値を示すが、Mn 量の高い試料 B-1 および引張強さの低い試料 B-5 ではややすぐれている。また Si 量の高い試料 B-8 および 9 では高温側ですぐれている。

SUH 31 合金と比較すると、引張強さおよび耐力ではいずれの試験条件においても、同等か 800°C ではむしろすぐれている。試料 B-1~5 の常温および 800°C における伸びおよび絞りはほぼ等しいが、700°C では劣化している。しかし A 系合金のような急激な低下はほとんど生じない。衝撃値は試料 B-2~5 および 8, 9 では常温、高温ともに約 10 kg·m/cm<sup>2</sup> の高水準を示し、SUH 31 合金よりも常温および 700°C ではすぐれ、800°C では同等である。衝撃値の挙動に注目すると、両系合金とも 700°C 脆化現象は生じない。

3.5 クリープ・ラプチャー強さ

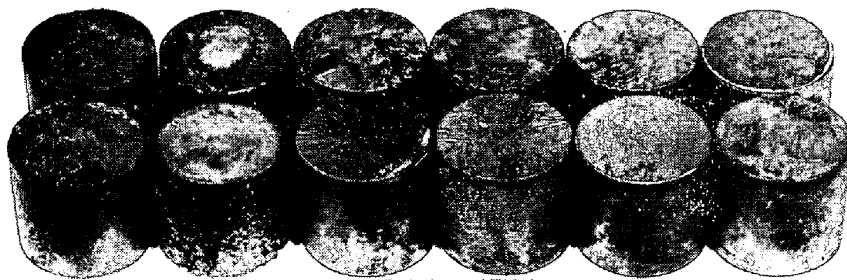
Fig. 7 および 8 に適正溶体化処理をほどこした試験片を用いて、700°C におけるクリープ・ラプチャー試験を行なった結果を示す。

Ni の一部を Mn で置換した A 系合金のラプチャー強さは短時間側では SUH 31 合金よりすぐれているが長時間側では劣化し、とくに 20Cr 試料 A-6 および 7 ではその傾向が顕著である。本系と類似合金のラプチャー強さに対する Cr の適正量は 12~14% であり、18% を超えるとラプチャー強さおよびオーステナイトの安定度に逆効果を与えるといわれている



a) B-1 (1050°C)                      b) B-2 (1050°C)  
c) B-3 (1050°C)                      d) B-4 (1050°C)  
e) B-5 (1050°C)                      f) B-6 (1050°C)

Photo. 2. Microstructures of type B alloys after suitable solution treatment. ×400(3/4)



SUH 31 B-1 B-2 B-3 B-4 B-5

Photo. 3. The surface conditions of type B alloys corroded at 800°C. (10%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

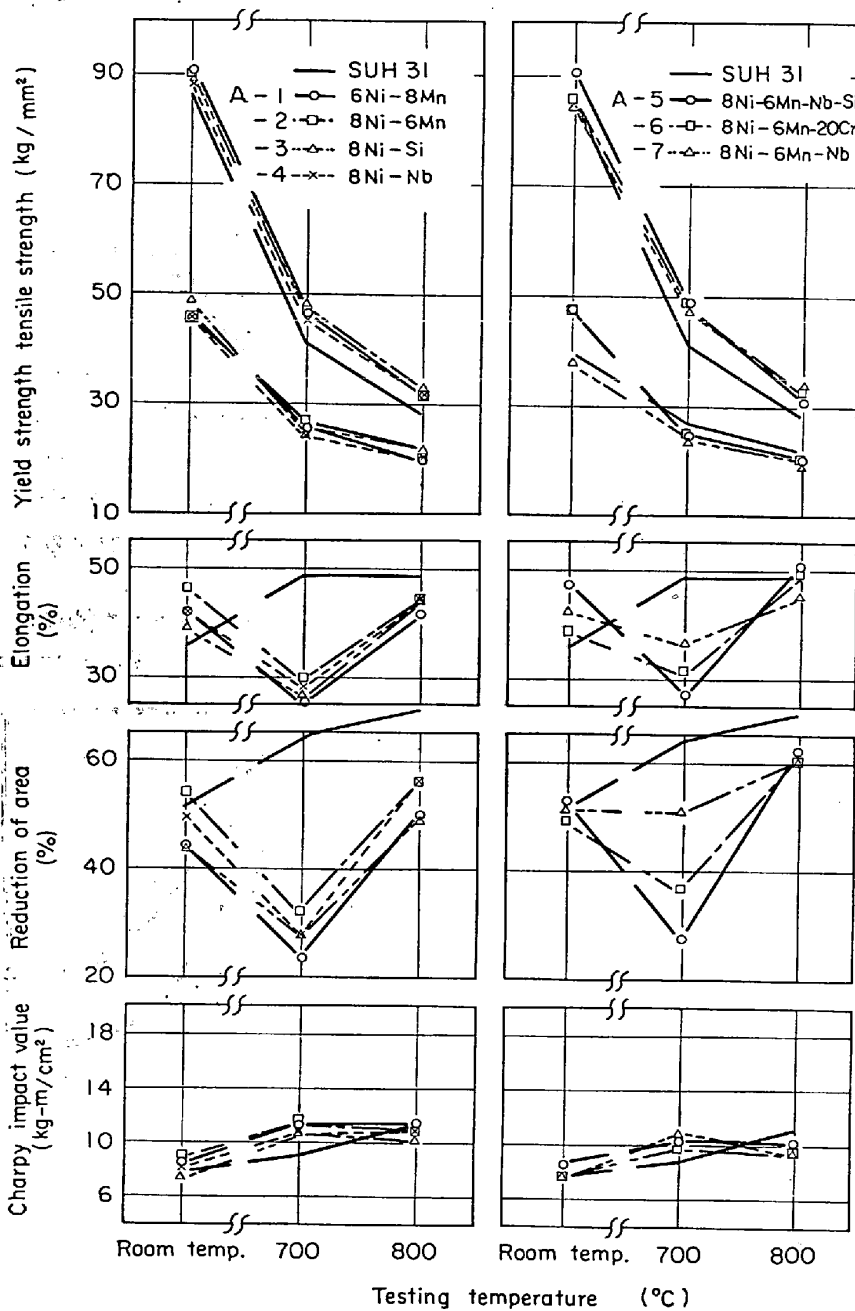


Fig. 5. Mechanical properties of type A alloys at room and elevated temperatures.

が<sup>1)</sup>、本実験においても試料 A-6 および 7 合金は前述したように  $\delta$ -フェライトが発生し、ラプチャー強さを減少する一因となっている。なお、ラプチャー強さが劣化する原因は C 量が高いために炭化物の凝集が促進されることによる。Si 量を増加した場合の効果は試料 A-2 と 3 ならびに試料 A-4 と 5 を対比すると前者では負、後者では正の効果を示し、はっきりした結論は見い出せない。W の一部を Nb で置換した目的は耐食性の向上と結晶粒度の微細化であるが、ラプチャー強さにおよぼす影響は明らかでない。

Fig. 8 に示した B 系合金のラプチャー強さは A 系合金と同じ傾向を示すが、試料 B-3 は SUH 31 合金に比してもはるかにすぐれている。これは B + N の効果と推定される。試料 A-4 と 5 の比較から B 単独添加の効果も認められる。試料 B-1 と 2 を対比すると、前者は B と N とを組み合わせて加えられているにもかかわらず、長時間の破断応力が低いのは Mn の逆効果によるものと考えられる。

### 3.6 $V_2O_5-Na_2SO_4$ 溶融合成灰に対する耐食性

#### 1) 試験方法および試験結果

腐食試験方法はるつぼを用いた全浸漬法を採用した。すなわち試験片は 12 mm  $\phi$   $\times$  12 mm の円柱状にし、表面をエメリーパー 04 (E 600) まで研磨し、アルコールで脱脂洗浄して重量測定後試験に供した。容量約 50cc のアルミナるつぼに  $V_2O_5-Na_2SO_4$  の混合物 60 g を充填し、この中へ試験片を埋め、所定の温度に設定した管状電気炉内にて 5hr 加熱したのち、試験片を取り出し水中に投入冷却し、濃塩酸で脱スケール後減量を測定した。

Fig. 9, 10 および 11 に試験結果を示す。なお試験値はいずれも 2 回以上の平均値である。平均値からの偏差は A 系合金では  $\pm 3\%$  程度であり、1 点のみ 10% である。B 系合金では 10%  $Na_2SO_4$  の場合の偏差が大きく、10% を超えたが、15 および 20%  $Na_2SO_4$  の場合にはそれぞれ 2 および 7% 程度であった。

本系合金について耐食性におよぼす試験温度の影響を検討したが、15%  $Na_2SO_4$  組成の場合に 700°C での腐食減量は 800°C の 1/10 以下であり、900°C の腐食減量は 10%  $Na_2SO_4$  の場合 800°C のそれに比し、約 10 倍にも達する。この結果から試験温度としては主として 800°C を常用した。

Fig. 9 に示したように  $Na_2SO_4$  の混合比 15% においては 20%Cr を含有する試料 A-6 および 7 の耐食性は SUH 31 合金および 14%Cr 試料 A-1~5 に比し良好である。Ni の一部を Mn で置換した 14%Cr 試

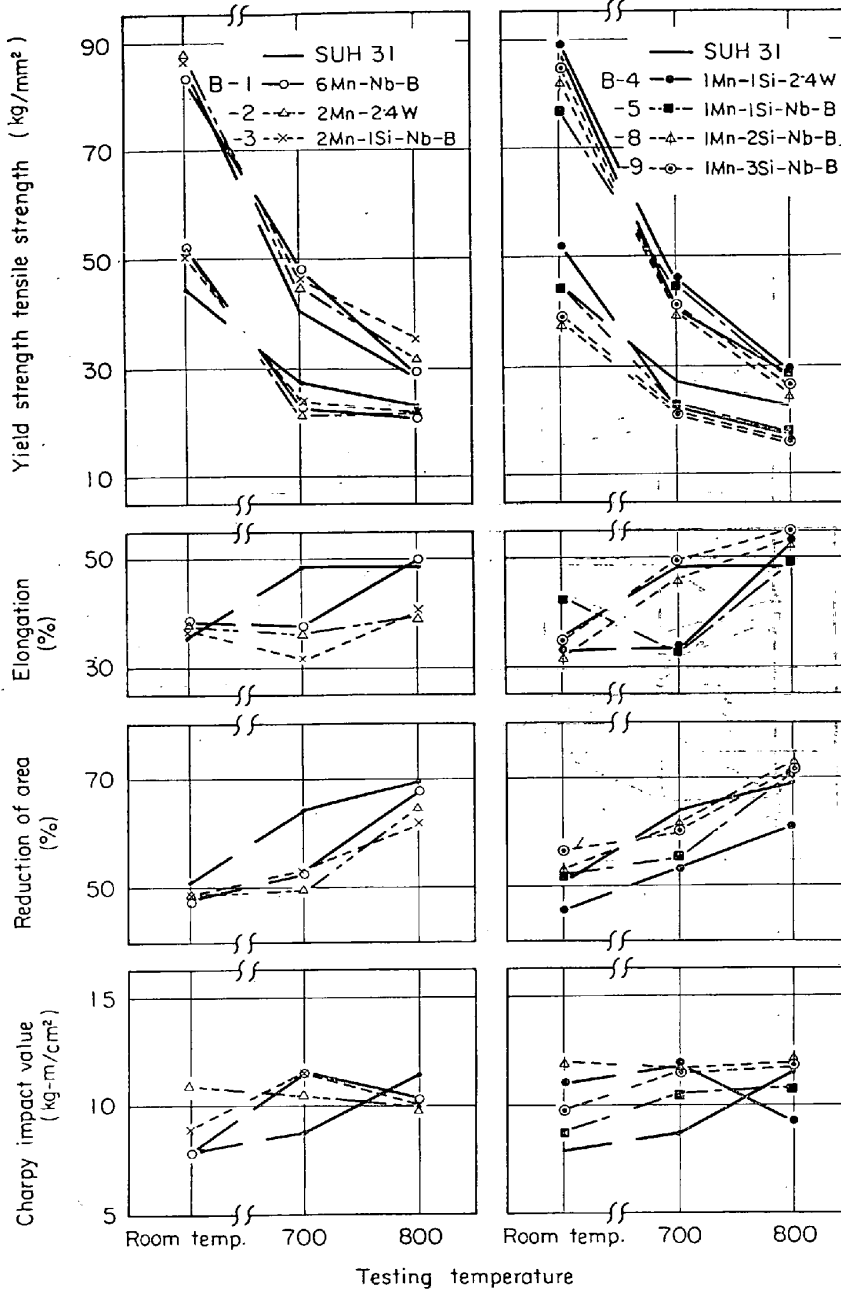


Fig. 6. Mechanical properties of type B alloys at room and elevated temperatures.

料の耐食性はいずれも SUH 31 合金にくらべて劣るが、とくに Mn 量の多い試料 A-1 がその傾向が著しい。試料 A-2 と 3 ならびに試料 A-4 と 5 を対比するといずれも差異が認められず、有効元素である Si 量を増加した効果は確認されない。

試料 A-2 および 3 の腐食減量に比し、W の一部を Nb で置換した試料 A-4 および 5 のそれは少なく、耐食性の改善がうかがわれる。同様の傾向は試料 A-6 と 7 についても認められた。

20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合には 20% Cr 試料の耐食性は 15

%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合と同様にすぐれている。試料 A-1~5 は 15% の場合に比し、腐食減量が低減するが、SUH 31 合金は逆に増加する傾向を示し、両者の優劣は逆転している。これは Ni を Mn で置換した効果と考えられる。また 15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合と同様、Si の効果は明りようでない。

Fig. 10 の B 系合金の結果では 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の混合比の場合、試料 B-1 (6Mn-Nb-B) は他の試料に比し腐食減量が多く、Mn の逆効果があらわれている。試料 B-2~5 の間では顕著な相違はなく、SUH 31 合金に比し約 43% の減少を示す。Mn 含有量が 2% 以下の場合には腐食減量による評価で有意差が認められず、また Si を約 1% まで低下せしめても、悪影響は生じない。しかし腐食試験片の外観 (Photo. 3) は、SUH 31、試料 B-1~3 などでは外周および上部端面にアバタ状の局部腐食が観察されたが、試料 B-4 および 5 では平滑な腐食を受けており、耐食性が良好である。試料 B-4 と 5 を比較すると Nb+B の置換効果は明らかでない。

15%Na<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> の混合比では各試料とも腐食減量が急激に増加するが、いずれの試料も SUH 31 合金よりすぐれた耐食性を示す。とくに Mn 量 2% 以下、1% Si を含有する試料 B-3~5 の腐食抵抗が強い。試料 B-2 と 3 の対比では Nb+B による置換の効果が察知されるが、試料 B-4 と 5 では差異がない。20%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> では SUH 31

合金の腐食減量は増加する傾向を示すが、B 系合金各試料では低減し、その腐食減量は SUH 31 合金の 50% 減である。

A 系合金の場合と同様に、20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> では Ni を Mn で置換することにより耐食性は改善される。

Fig. 11 に B 系合金の耐食性におよぼす Si 量の影響について試験温度 800 および 900°C において検討した結果を示す。

試験温度 800°C の場合、10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> では各試料とも腐食減量が少なく 20mg/cm<sup>2</sup>/hr 以下である。15 お

よび 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> においても腐食減量は各試料とも約 43mg/cm<sup>2</sup>/hr 台であり、Si 量増加による顕著な効果は認められず、むしろ、10 および 15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合では実験誤差を無視すれば逆の結果を示している。

試験温度 900°C の場合は Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の混合率のいかん

にかかわらず、いずれの試料も腐食減量は急激に増加し、800°C における腐食減量の変化と異なる。すなわち 800°C の場合は A 系および B 系合金ともに 15 および 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の腐食減量は 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> のそれに比し 50% 以上の増加を示したが、900°C になると Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

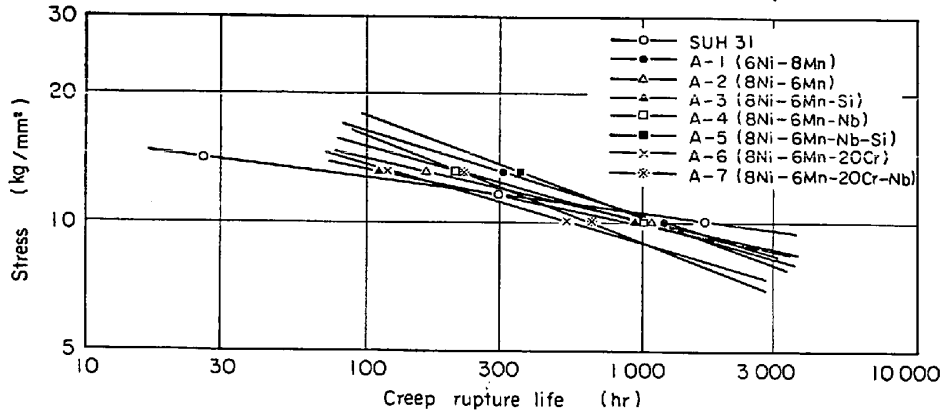


Fig. 7. Log-stress versus log-rupture time curves for type A alloys at 700°C.

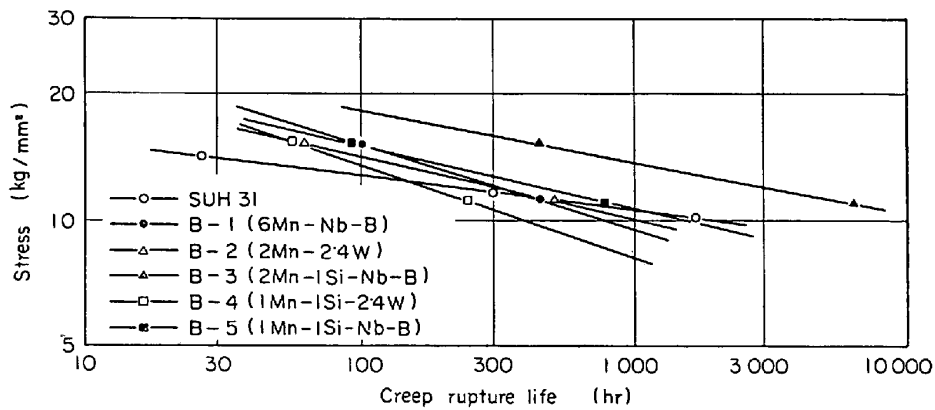


Fig. 8. Log-stress versus log-rupture time curves for type B alloys at 700°C.

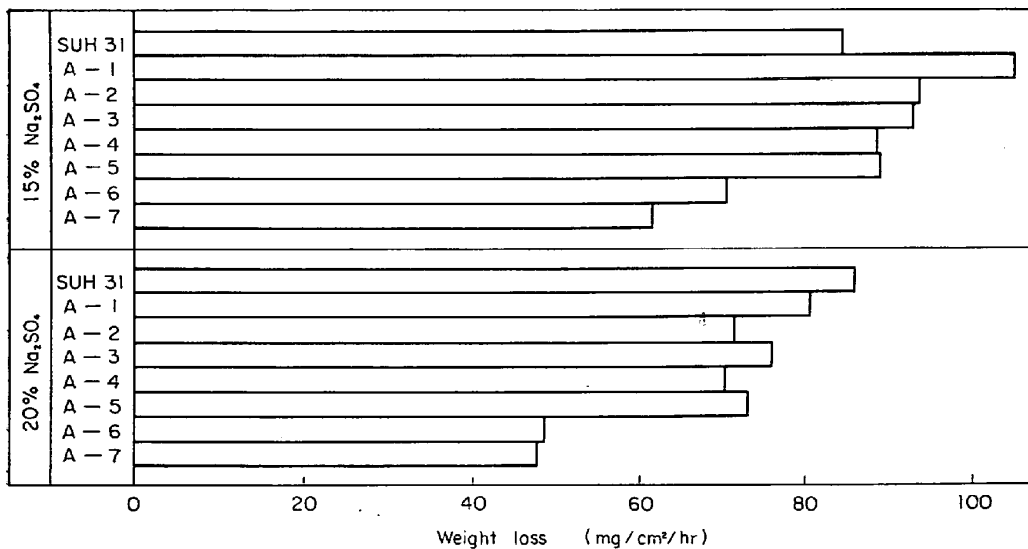


Fig. 9. Weight loss of type A alloys in molten V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixture for 5 hr at 800°C.



の混合率による差異が少なくなる。

腐食減量におよぼす Si 添加量の影響についてみると、10 および 15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  では 3% Si 試料 B-9 がもつとも腐食減量が少なく、ついで 2% Si 試料 B-8、1% Si 試料 B-6、7 の順であり、Si 量増加による効果が明りように認められる。20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  では Si 量に比例した

結果は得られないが、1% Si 試料よりも 2~3% Si 試料の方が腐食減量も少なく良好である。

これらの各試料と SUH 31 合金を比較すると、10%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  では 1% Si 試料 B-6 および 7 は SUH 31 合金より若干劣る。15 および 20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  では試験温度 800°C の場合と同様、各試料とも SUH 31 合金よりす

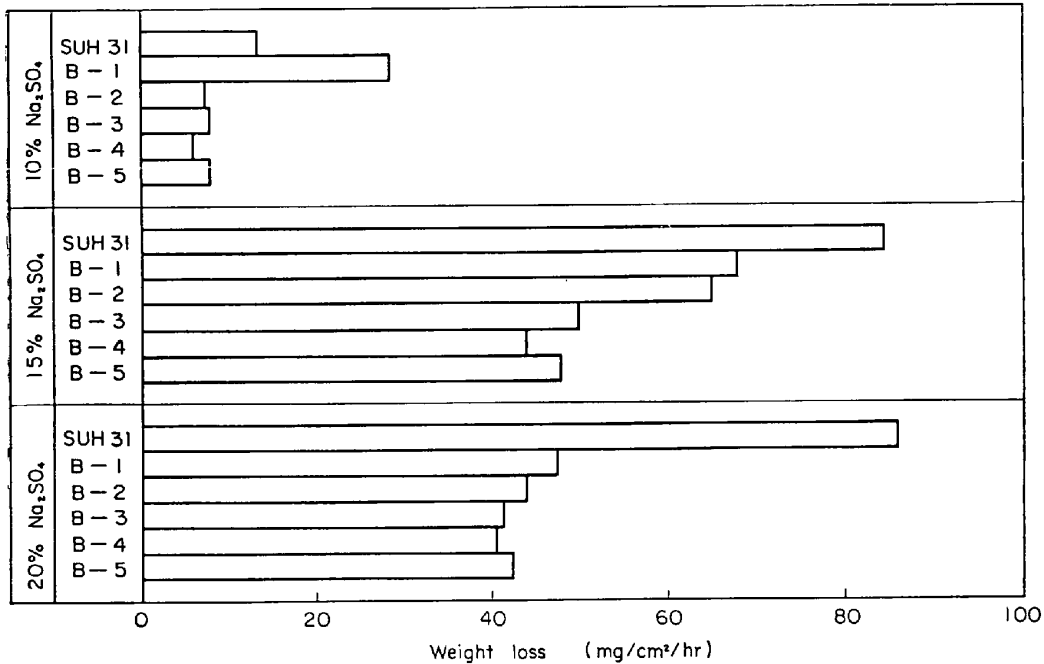


Fig. 10. Weight loss of type B alloys in molten  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$  mixture for 5 hr at 800°C.

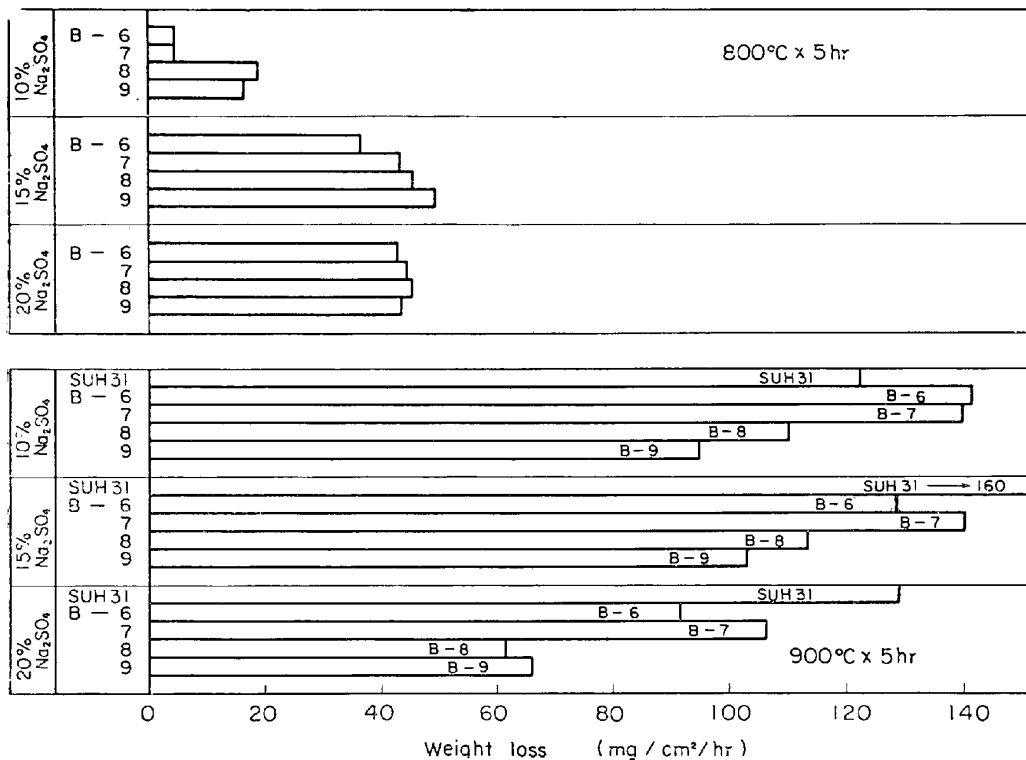


Fig. 11. Weight loss of type B alloys in molten  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$  mixture for 5 hr at 800°C and 900°C.

くれた耐食性を示す。

## 2) 試験結果の総括

(1) るつぼを用いた全浸漬法によって耐食性を検討したが、上述したように試験値のバラツキは腐食減量の非常に少ない 10%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の場合には±10%を超えるが、他の試験条件では±10%以下で小さい。

バナジウム・アタックは溶融酸化物と酸素との相互作用によって腐食が進行するために全浸漬試験では酸素量の変動により非常に不均一な腐食を生ずるといわれ、FITZER ら<sup>2)</sup>は浸漬と加熱の交互試験を行なった。その結果では平均値からの偏差は最高±10%である。今回の全浸漬試験においても上記のような問題が生じたが、試料間の相互比較は可能であると考えられる。

(2) 本実験において Cr 量を 14 から 19% に増加した場合の耐食性は著しく向上した。高温腐食におよぼす Cr の影響については、FITZER ら<sup>2)</sup>は Cr は好ましい影響を与えるがその割合は少ないと述べている。VISWANATHAN<sup>3)</sup>は Ni-Cr 2 元系合金および市販合金について高 S ディーゼル燃料による高温腐食を全面的に検討した結果、Cr は腐食抵抗を向上するもつとも重要な元素であり、適正 Cr 量は Ni-Cr 2 元系合金においては 20~30% の範囲にある。6% から 20% まで Cr 量が増加するにつれて、腐食抵抗が増大するのは、Cr 濃度に富む酸化物のスケールが形成されるためであると解説している。

また BERGMAN<sup>4)</sup>はサルファー・アタックに対する Cr の効果について同様の見解を述べている。すなわち Cr は高温腐食から合金を防護するために必要不可欠な元素であり、最低 15~20% が要求される。この効果の機構についてはまだ十分解明されていないが、つぎのことは明らかである。

Cr は S と結合し、低融点の Ni 硫化物を形成する反応を阻止する。また Cr は合金中への S の侵入を低減しあるいは調節する酸化被膜を形成するために重要である。

(3) バナジウム・アタックに対して Si が有効であるおもな理由は、 $\text{SiO}_2$  は  $\text{V}_2\text{O}_5$  よりも強酸として作用し、溶融 vanadate に対して安定であるためである。

本実験においては試験温度 800°C の場合には、A 系合金に対し Si 量を 3.5% 添加した場合も、また B 系合金に対して Si 量を 1% まで低減した場合にもその効果はあらわれなかったが、試験温度の高い 900°C の場合には明りようにその効果が認められた。

(4) Ni の一部を Mn で置換した目的は、Ni は S とともに低融点 (約 650°C) の共晶 ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ -Ni) を形

成するので、高融点 (約 1620°C) の硫化物を作る Mn によりサルファー・アタックを軽減するためである。

実験結果では A および B 系合金とも  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の混合率 20% では耐食性の向上が認められたが、混合率 10 および 15% では逆の結果を示した。

(5)  $\text{WO}_3$  は約 800°C で揮発性大となり、またスケールの容積比が大きいので、 $\text{MoO}_3$  について加速損傷の原因となる。そこで本研究では W の一部を Nb+B で置換した。

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  の融点は 1460°C であり、高い点に着目した。また Nb は炭化物の析出を遅延せしめ、結晶粒の粗大化を抑制する作用をもつので、機械的強度を向上させる目的も含んでいる。B を添加した目的はクリープ・ラプチャー強さの向上のためである。W の一部を Nb で置換した A 系合金では耐食性の改善がうかがわれるが、B 系合金では明らかでなかった。耐食性におよぼす B 添加の効果は認められなかった。

(6) 本系合金においても CUNNINGHAM ら<sup>5)</sup>が指摘したように  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の濃度が 15wt% のとき、もつとも強い腐食を受けた。

## 4. 結 言

SUH 31 合金の高温強度ならびに耐食性におよぼす各種元素の影響について検討した。得られた結果はつぎのとおりである。

### 高温強度に対する影響

(1) SUH 31 合金の Ni 量を約 6~8%Mn で置換し、少量の N を添加すると短時間引張強さはやや向上するが、長時間ラプチャー強さは低下する。Mn の添加は高温強度に対し逆効果を与える。

(2) Cr 添加量を 15% から 19% に増した場合、短時間引張強さに対する影響は認められないが、長時間ラプチャー強さは劣化する。

(3) W の一部 (約 1.5%) を 0.5%Nb で置換しても、強さに対する影響は認められない。

(4) Si 量を 1~3.5% の範囲で増減した場合も短時間引張強さに対する影響は認められない。

(5) C 量の低下は長時間ラプチャー寿命に対し有効であった。

(6) B+N の複合添加はラプチャー強さを著しく向上した。

### 耐食性 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶融合成灰) に対する影響

(1) Ni を Mn で置換した場合、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の混合率 10 および 15% では腐食減量が増大するが、20% では減少し SUH 31 合金より良好な耐食性を示した。

(2) Cr 量の増加 (約 19% 添加) は耐食性の向上にもつとも有効であつた。

(3) 有効元素といわれる Si の効果は試験温度 900 °C の場合のみ明りように認められた。

(4) W 量を約 1.5% 減少し, 0.2~0.5Nb を添加した場合, 耐食性はある条件下では改善される傾向を示した。

終わりにのぞみ, 本研究の実施にあたりご指導, ご便宜を賜わつた社長早川種三氏ならびに研究所長沢繁樹氏に対し深く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) R. K. PITLER, AIBANY, and W. E. BLATZ: United States Patent, 2 948 603, Aug. 9 (1960)
- 2) E. FITZER and J. SCHWAB: Corrosion, 12 (1956), 459 t
- 3) R. VISWANTHAN: Corrosion, 11 (1968), p. 359
- 4) P. A. BERGMAN, C. T. SIMS, and A. M. BELTREN: Observation on the High Temperature Sulfur-Oxygen Corrosion of Nickel and Cobalt, Presented at the ASTM Symposium on Hot Corrosion, Atlantic City, N. J. June 30, 1966
- 5) G. W. CUNNINGHAM and A de S BRASUNAS: Corrosion, 12 (1965), 389 t