耐 食 性 高 合 金*

E. D. Weisert**

1. 緒 言

高合金 (high alloy) という分類に入れなければならぬ合金の種類は沢山あるが、第1表にその代表的なもののみを掲げた。第1表の第1グループに属する合金は鍛造および鍛造用であるが、第2グループのものは鍛造用である。

第1表 高合金の代表的組成 (%)

	Mo	Cr	Fe	Ni	Co	W	C	Si	Mn	その他
第1グループ 鍛造, 鍛造用										
Ni-Mo	28	<1	5.5	65	—	—	<0.08	<1	<1	—
Ni-Mo-Cr	17	16.5	5.5	56	—	4.5	<0.12	<1	<1	—
Ni-Cr-Fe-Mo	6.5	22	22	45.5	—	—	<0.08	<1	<1	² Cb +Ta
Co-Cr-W-Ni	—	20	2	10	50	15	0.10	<1	1.5	—
Co-Cr-W-C	—	30	—	—	64	4.5	1.1	<1	<1	—
第2グループ 鍛 造 用										
Fe-Si	—	—	84	—	—	—	0.85	14.5	0.65	—
Fe-Si-Mo	3	—	81	—	—	—	0.85	14.5	0.65	—
Ni-Si	—	—	—	85	—	—	<0.12	9.5	1	⁴ Cu

2. 含モリブデン合金

純モリブデンは塩酸、弗酸に対しては著しい抵抗性を示すが、硝酸や熱濃硫酸のような強い酸化性の酸に対しては急速に侵される¹⁾。Mo を合金の添加元素として用いると、Mo の特性をその合金に付与する傾向がみられる。含 Mo の 18-8 ステンレス鋼は塩酸および他のハロゲン化合物に対しても酸類に対するのと同様にその抵抗性が改善される²⁾。28%Ni の鉄合金に、22% 以上の Mo が含有されると、29.8%の沸騰硫酸に対する抵抗性が非常に増加する³⁾。Ni に Mo を添加すれば、Mo によく似た耐食性を Ni にあたえる。

(1) Ni-Mo 合金

Ni 基合金に Mo を添加して、塩酸を取扱うための材料として最初の鍛造用合金が作られた。この種材料の詳細は他に述べられているが⁴⁾、結局 20% Mo と 20% Fe とを含む合金ができた。この合金は 70°C までのすべての濃度の塩酸に対して良好な耐食性を示した。その後⁵⁾、

第1表に示すような28% Mo の合金が作られ、沸騰点までのすべての濃度の酸に耐えうることがわかり、この合金のすぐれた抵抗性を利用する方がより経済的であるので、先の20% Mo は使われなくなった。

Ni-Mo 合金は塩類、アルカリ類、硫酸およびリン酸また各種の有機酸等種々の非酸化性のものに抵抗性がある。硫酸に対して、沸騰点の温度では60%まで、それ以上の濃度ではやや低い温度で抵抗性を示すということは、加工用材料としては異例である。Ni-Mo 合金の抵抗性についてすでに処々に述べられているので⁶⁻⁸⁾、ここでは二、三の応用例を掲げる。

Ni-Mo 合金は塩酸の製造あるいは塩酸を取扱う諸装置に用いられる。合成工業では、水素と塩素ガスとが直接反応するような所に用いられ、約 1300°F に達する反応炉の炉頂部にも用いられている。塩化ビニルから塩化水素を除去する反応塔中の部品にも用いられている。電解コンデンサー用の Al 箔は陽極

酸化処理に適した表面とするために、20%塩酸の203°Fの浴と、120°Fの浴との2浴に浸漬する工程が必要であるが、この浴の heating coil や浴中のロールはこの合金で作られている。従来使用した材料では約2,3ヵ月の寿命であった。この合金を用いると10年の寿命が予期されている。また薬剤工業における各種の装置や部品、エチレン・グリコールの製造におけるエチレン・クロロヒドリンの処理にこの合金は用いられる。

Ni-Mo 合金の独特の使用法は腐食性触媒と関連することである。この合金は Friedel-Crafts アルキル化に用いられる塩化アルミニウム型の触媒に対して抵抗性があり、またパラフィン炭化水素の異性化においても用いられる⁹⁾。クロロブレン合成ゴムの製造における塩化銅触媒の処理にも用いられる。硫酸を含んだ精練スラッジと再生コークスとを焙焼炉中へ送入するコンベヤー・スクリュエーに Ni-Mo 合金鑄物が用いられている。Ni-Mo 合金は、42%塩化マグネシウムの沸騰試験において応力腐食割れが認められなかった¹⁰⁾。

(2) Ni-Mo-Cr 合金

Cr の添加は、酸化条件下にある鉄の passivation を改善する。Cr は多くの金属に、酸化に対する抵抗性を

* 訳者: 上田重朋 早稻田大学

** Metals Research Laboratories, Union Carbide Corporation, Niagara Falls, N. Y.
High Alloys to Combat Corrosion: *Corrosion*, Vol. 13, No.10, 659t-671t (1957) Oct.

付与する。すなわち、Cr は合金添加元素として、非酸化性の媒質に対して抵抗性を有する Mo と、反対の効果を与えるものである。従ってこれら 両 元 素 を含む合金は、たとえば 18-8 Mo ステンレス鋼のように、より普遍的抵抗性をもつ傾向がある。

Ni 基 Cr-Mo 合金の研究の結果^{4,5)}、湿った塩素ガスに抵抗しうる金属材料の一つであることがわかり、危険な塩素ガスを取扱うような所に使用することができる。湿性塩素や次亜塩素酸塩に対する抵抗性は独特なもので、酸化あるいは非酸化の条件に対しても、予期された耐食性を示した。この合金の各種の媒質に対する抵抗性はすでに他に述べられている^{8,12,13)}。上述の外に、この合金は鉄や銅の塩化物、酸化性の塩、アルカリおよび有機酸や鉱酸によく耐える。

Ni-Mo-Cr 合金の純硫酸に対する抵抗性は、Ni-Mo 合金ほどよくないが、Cr を含む合金はこの種のものに対して広く用いられている。この好例は酸洗槽である。浸漬されたバーナーによって加熱と攪拌とを同時に行なう酸洗槽があるがこのバーナーはほとんど全部 Ni-Mo-Cr 合金製である。またこの種バーナーはスズ精練の塩化第二鉄溶液の濃縮工程に 3 年以上も使用されている。また塩化カルシウムや弗化水素酸、塩酸および硝酸のような腐食性物質の濃縮に用いられている。

Ni-Mo 合金は普通塩酸に対するものと考えられているが、Cr を含むとブドウ糖転化器のような所に使用してすぐれた結果をうるということがわかった。32ft の容器で pH 1.5, 0.04N 塩酸のブドウ糖液を連続的に 315~375°F, 100 psi で処理し、腐食率は約 4 mil/yr である。

Cr を含む合金は海水や海洋性雰囲気 に本質的に不活性である。1942年 3 月以来塩水を含んだ空气中にさらされた試片は、今日でも最初の鏡面仕上のままである¹⁴⁾。腐食性の条件で高反射率を残す能力はサーチライトの反射鏡として使用しうる。海水中に 10 年間浸漬した結果、重量減少も孔食もなかった。さらに、高速度の海水によるエロージョンによく抵抗するから、耐海水用材料として有用のものである。この性質はまた化学工業にも利用されている。

Ni-Mo-Cr 合金の湿性塩素に対する異常な抵抗性は、塩素ガスを水分と共に取扱うような所に利用されると有利である。代表的応用例は、塩素ガスの水系統中へのあるいは塩素化反応器中への注入である。またこの種合金で造られたポンプ、管、バルブ類はグリセリン合成工業における塩素の処理に用いられ、亜硫酸塩漂白工場においては 150°F の chlorinated pulp stock を処理するのに用いられる。

無水酢酸のストリップングにおける最終段塔の腐食率の高い部分を、Ni-Mo-Cr 合金でライニングしたステ

ンレス鋼製の塔を用いて避けることができた。¹⁾ この合金はまた酢酸製造における塔のトレーとして、激しい腐食条件の下で使用されている。Cr を含む合金は沸騰塩化マグネシウム試験に影響されない¹⁰⁾。それゆえこの合金は応力腐食割れが重要な問題であるようなところ、たとえば 200 ppm の塩化物を含むカーボンブラック・スラリーに用いられる。

硫酸をホタル石に作用させて弗化水素酸を造る場合に用いられるキルン状の炉の最初の 3 ft の部分は非常に腐食され易い。Ni-Mo-Cr 合金でこの部分をライニングして防ぐことができた。この例では、合金は腐食と同様に摩耗にも耐えなければならない。腐食-摩耗の結合した例では、熱リン酸-セッコウ・スラリーの処理におけるポンプの諸問題があり、この合金はそれを解決している。

Cr を含む合金は、V や U 鉱石の処理工程におけるように、鉱石浸出操作に使用できることがわかった。この合金製の熱交換器は、各種の金属イオンで汚れている硫酸浸出溶液の加熱に用いられる。また噴射ノズル管、ポンプ、leaf filter やバルブ等鉱石に関係する所にも用いられる。選択沈殿によって浸出した鉱石を精練するための高温、高圧の諸工程にも使用されている。

(3) Ni-Cr-Fe-Mo 合金

Ni-Cr-Fe-Mo 合金は高合金の分類に比較的新しく加わったもので、前述の Ni-Mo-Cr 合金と多くの点において類似しており、Cr と Mo の両者の添加元素としての効果を持っており、普遍的に抵抗性があるという特長がある。また Fe/Mo の比が高いので安価な材料となっている。腐食条件を大きく六つに分け、268 種の合金を評価した研究の結果は、強酸化性の条件に対するステンレス鋼のすぐれた抵抗性と、非酸化性条件に対する Ni-Mo 合金の高い抵抗性とを兼備していた。

この合金のすぐれた適用例の一つはパルプ工業であって¹⁶⁾、この合金は亜硫酸塩ダイジェスター用のすぐれた材料である。古いレンガ・ライニングの代りに 316-ステンレス鋼でライニングしたダイジェスターは、気相部分に激しい孔食を起しがちである。Fe 分の高い Ni-Cr-Mo 合金はダイジェスターの気相と液面との境界部分のライニングとして好結果を得ている。

この Fe 分の高い合金は沸騰せる 42% の塩化マグネシウム試験において、応力腐食割れに対して完全な抵抗性がある。応力腐食の点では、オーステナイト系ステンレス鋼が侵されるような条件においてもこの合金は割れを生じないようである。この点に多くの応用面が見出されるが、原子炉関係では 1350°F, 5,000 psi のような高温高圧水に対してすぐれた耐食性がある¹⁷⁾。

3. コバルト基合金

耐食性の高合金材料は一般的に高温における強さが良好である。このような二重の性質はステンレス鋼にみら

れる。前述の Ni-Mo, Ni-Mo-Cr 合金は、その高温強さの点で数多くの応用面が見出されている。米国において造られた初期のタービン・バケットは Ni-Mo 合金の鍛造品であった。

逆もまた真であって、たとえば 1800°F で使用するための高力板材料として発達した合金が¹⁸⁾耐食性のすぐれた材料であることがわかった。これが加工用 Co-Cr-W-Ni 合金である¹⁹⁾。この合金は発煙硝酸に対しても²⁰⁾、しかもエロージョンを生ずるような条件下²¹⁾でも異常な抵抗性を示す。実際に使用した経験では、より苛酷な条件で使用するためには、溶接構造は溶体化焼鈍が必要であることがわかった。実験室的試験では、熱影響部が侵されるのは、凝縮したものが存在する気相にさらされた場合に限られることがわかった²²⁾。

この合金の湿性塩素に対する異常な抵抗性は Ni-Mo-Cr 合金と比較することができ、ある場合にはよりすぐれたものである。塩素処理用バルブの心棒はコバルト材料が最良のものであることがわかっていて、耐塩酸性の点で、Ni-Mo 合金とすべてを比較するわけでないが、Co 合金がすぐれている特別の場合がある。すなわち 30%塩酸—飽和塩水 (pH 1~2)、圧力 60psi、温度約 220°F の場合である。

Co-Cr-W-C 型の耐摩耗用および工具用材料は一般的に耐食性がよく、普通の耐摩耗用材料では腐食されるような所に使用しても侵されない。ロウ付用フラックスの蒸気や、かん詰機械のスパッタにさらされる軸受や摩耗面は、代表的な使用例である。摩擦と腐食とが同時に行なわれる乾電池ペーストの充填機に應用して、数年間使用に耐えているものもある。高温の時には鉛分を含む排気ガスによるエロージョンと腐食とに耐えなければならない航空機用バルブトリムとしても使用されている。この合金のストリップは蒸気タービン羽根のエロージョン・シールドとして使われている。

4. 含ケイ素合金

Si は合金添加元素として Fe および Ni 基合金の耐食性に著しい影響を与える。Si は多くの材料の耐酸化性を増強する。最近の研究では Si はステンレス鋼の孔食防止に役立つことがわかった²³⁾。耐食を目的とする高ケイ素鉄は1912年に、高ケイ素 Ni は約1929年に作られた。

不幸にして十分な耐食性が得られるほどに Si を添加すると合金は加工できなくなり、鋳物としてしか用いられない。鋳物は強力であるが靱性がなく、機械的および熱的衝撃により破損する。これらの欠点があるにもかかわらずかなり利用されているのは、腐食ばかりでなく摩擦や機械的摩耗に対して独特の抵抗性を有するからである。

(1) 高ケイ素鉄

高ケイ素鉄合金は最も普遍的な耐食性合金であって、

ほとんどすべての酸に耐えるが、著しい例外は弗化水素酸、弗化物、亜硫酸および亜硫酸塩である。塩酸や塩化物を含む溶液に対する抵抗性は、Mo を 3%添加して改善することができる。これら合金の耐食性は別に報告されている^{24,25)}。

高ケイ素鉄はポンプやバルブ材料として広く用いられている。160°F の約10%硫酸の酸洗浴用のポンプとして7年以上も使用されている実例がある。合金本来の脆性を考慮に入れて設計すれば、管、加熱管、簡単な熱交換器、槽、釜および塔部にこの合金を使うことができる。また化学実験室の排気用ファン、ドレンおよびトラップとして広く用いられている。硫酸を取扱うところにもよく使用されるが、硫酸を製造するところにも同様によく使用される。耐摩耗性にすぐれているという点では、硫酸—酸化チタンスラリー用ポンプのような利用面を開拓している。この合金は硫酸濃縮工程における加熱管、管類、取付物および槽の出口として用いられている。熱濃硝酸とその蒸気にも特によく耐える。亜硝酸カリウム工程において、高ケイ素鉄製のレトリット、denitrator、塔、凝縮器、冷却器、管およびバルブ類が用いられている。

Mo で改善されたこの合金は、塩化物や塩酸用として用いられる。この種合金製のバルブは四塩化スズの処理に10年以上も使用されており、また塩化亜鉛フラックス用ポンプは5年の寿命であった。

(2) Ni-Si-Cu 合金

Ni 基の高ケイ素鉄の研究中に、Ni-Si および Ni-Al 系の研究が行なわれた⁴⁾。Ni-Si 系合金では、10%Si までは強力であつたが激しい腐食には特によく耐えるというほどでなく、15%Si となると耐食性はすぐれているが極端に脆くなる。Ni-Al 系合金の場合も脆性について同様のことが見出されるが、良好な耐食性は20%Al で得られた。10%Si、5%Al の三元合金が有用であることがわかり、Al の大部分を Cu に置き換えるとさらに粘り強さが増加することがわかって、10%Si、3%Cu それに少量の Al の組成のものが市販されるようになった。後に Al は溶接性の点で有害であることがわかったため、耐食性を著しく悪くしない程度に減らすようになった。

高ケイ素ニッケル合金は耐食性の点で高ケイ素鉄よりすぐれたものでない。しかし多くの実例によって、強力であることと熱および機械的衝撃に対する抵抗性を考えた場合、耐食性を多少犠牲にしても有利であることがわかった。Simonson-Mantius の硫酸濃縮器の加熱管についてこれら両合金を比較したところ、高ケイ素鉄製の加熱管は腐食率は小であるが加熱媒質は熱衝撃を避けるために 100psi 以下の蒸気に限られ、高ケイ素ニッケル製の管は 300psi の蒸気あるいは Dowtherm を用いる

ことができ、生産率もかなり向上した。

高ケイ素ニッケル合金は主に硫酸を使用するところに用いられるが、各種の媒質に対して抵抗性がすぐれている^{8,26)}。Fe 基合金のように耐摩耗性にもすぐれていて、逆止め玉弁、ピストンロッド、軸スリーブおよびポンプ部品にも使われるようになった。Chemico-type 濃縮器における硫酸浴に加熱空気を送入する管としても使用されている。同様な使用例に、フェノール中間体としてベンゼン・スルホン酸の製造工程における熱濃硫酸中へ加熱ベンゼン蒸気を導入する downcomer がある。

(3) 腐食挙動に対する一般的考察

高合金材料は多くの腐食問題を解決するために使用することができるが、高級の材料を使用すればよいというわけではなく、工学的考慮の下に使用しなければならないのである。普通の材料と同じに高級材料も同じ腐食原理に支配されるということを忘れてはならない。

加工用 Co-Cr-W-Ni 合金は塩素を含む各種の環境にすぐれた抵抗性を有している。塩素と水とを含んでいる液状の炭化水素が流れている所に、この合金を6ヵ月さらした試験の結果、この合金は試験前の研磨のあとを残していた。Ni-Mo-Cr 合金の同じ試験を施した結果はエッチングと孔食を生じた。しかし Co 基合金も止め座金の下には激しい孔食を生じていた。もし Co 基合金の良好な抵抗性をこの環境で利用しようとするならば、設備の設計を十分注意深く行なって、間隙腐食が生じそうなところを避けるようにしなければならぬ。

電池作用腐食の可能性を見落すべきでない。一般的に高合金はカプルの貴金属側になる傾向があり、低電位となる合金に影響を及ぼすものである。しかし電池作用による高合金の腐食も起ることがある。炭素と接触したために5～6週間の使用で Ni-Mo 製の弁が破損した例がある。約50%の硫酸、各種の炭化水素および若干の二酸化Sからなっている275°Fの流れに使用されたもので、合金の選択はこのような硫酸について行なわれた。スラッジによる汚染、特に酸化剤を含んだ場合が破損の一つの説明になりうるが、この場合の激しい侵食を説明することはできないようである。エロージョン腐食は、

第3表 Ni-Mo 並びに Ni-Mo-Cr 合金の硫酸および塩酸中の腐食率に及ぼす酸性陽イオン汚染の影響

合 金	腐 食 媒 質	腐 食 率 mil/yr (24hr 腐食)							
		1回	2回	3回	4回	5回	6回	7回	8回
Ni-Mo	50% H ₂ SO ₄ , 沸騰	59	20	22					
Ni-Mo	同上に 0.01% Cu, CuSO ₄ として	171	119	123					
Ni-Mo	同上に 1.0% Cu, CuSO ₄ として	937	601	696					
Ni-Mo-Cr	98% H ₂ SO ₄ @ 200°F	4	5	8		11 ¹⁾	22	20	22
Ni-Mo-Cr	同上に 25ppm Cu, CuSO ₄ として	6	6	6	15				
Ni-Mo	1% HCl, 沸騰	6	10 ²⁾	13 ¹⁾					
Ni-Mo	同上に 0.02% FeCl ₃	23	40 ²⁾	30 ¹⁾					
Ni-Mo-Cr	1% HCl, 沸騰	35	40 ²⁾	78 ¹⁾					
Ni-Mo-Cr	同上に 0.02% FeCl ₃	8	8 ²⁾	8 ¹⁾					

1) 腐食時間 48hr

2) 腐食時間 41hr

侵食部分が激しい流れにさらされていないので考えなくともよい。結局、弁が carbon pipe liner と接触して設置されたということから、電池作用侵食の可能性が考えられる。

第2表は汚染とカプルの影響に関する試験結果である。汚染は主に銅であるが、スラッジの腐食率を純硫酸の場合の約10倍に高めている。しかし 40mil/yr の腐食率は激しい使用条件の下では法外な値ではなく、また観察された激しい侵食を説明できない。化学的に純粋な酸

第2表 Ni-Mo 合金の耐硫酸性に及ぼすスラッジ汚染並びに黒鉛および炭素とのカプルの影響

媒 質	沸騰媒質中における腐食率 mil/yr	
	銅 造	鍛 造
ca. 50% 硫酸-炭化水素 スラッジ SO ₂ を含む	37 ¹⁾	41 ¹⁾
50% 硫酸, C.P. 級	6 ¹⁾	4 ¹⁾
50% 硫酸, C.P. 級, 黒鉛とカプル	531 ²⁾	507 ²⁾
50% 硫酸, C.P. 級, 炭素とカプル	1,960 ²⁾	1,850 ²⁾

1) 5回, 24hr の平均

2) 3回, 24hr の平均

3) 2回, 24hr の平均

を使った場合、合金と黒鉛とを組合せた場合は組合せない場合の100倍の腐食率となり、一方非晶質の炭素との組合せの場合は約500倍に増加する。黒鉛および炭素の面積は金属のその約18倍で、実際の使用条件ではそれよりいく分大きい割合になっているようである。これらのデータはこれと同じ条件の下で、Ni-Mo 合金と炭素あるいは黒鉛のいずれかとを組合せすることに対し警告を与えるものである。

Ni-Mo 合金はやや貴金属に類似している。腐食の割合は陰極反応に支配されるので、腐食は陰極面における復極によって激しい腐食が起る。過度の溶解酸素や酸化性陽イオンは腐食促進の効果がある。一方 Cr を含んだ Ni-Mo 合金の耐食性は一部分 anodic passivation によるものでステンレス鋼と似ている。酸素の存在や酸化性汚染物の存在は、passive condition の保持や補修によって抵抗性を向上させるものである。第3表のデータはこれらの影響を示すものである。硫酸中に第二銅イオ

ンがあるということは、Ni-Mo 合金の腐食率を増加するが、Cr を含んだ合金の腐食を抑制する傾向がある。塩酸中では第二鉄イオンがあると Ni-Mo 合金の腐食は加速されるが、一方 Cr を含んだ合金はこの場合にも腐食が抑制されるが、特に強く抑制される。

Si を含んだ合金は主に皮膜によって抵抗性を有している。汚染物が合金に形成されたスケールを侵すかある

いはその溶解度を増加させない限り、合金は汚染物によって影響を受けない。

5. 機械的および金属的特性

(1) 機械的性質

前述した諸合金の代表的な機械的性質を第4表に掲げたが、高ケイ素鉄を除きいずれも高力材料である。加工用合金は靱性があり、通常の冷間加工や変形が容易で、

第4表 高合金の代表的機械的性質

	第1グループ 鍛造および鋳造用合金								第2グループ 鋳造合金		
	Ni-Mo 鍛造 鋳造		Ni-Mo-Cr 鍛造 鋳造		Ni-Cr-Fe-Mo 鍛造 鋳造		Co-Cr-W-Ni 鍛造 鋳造		Co-Cr-W-C 鍛造 鋳造		Ni-Si Fe-Si Fe-Si-Mo
引張り強さ psi×10 ⁻³ (0.2%オフセット) psi×10 ⁻³	135	80	130	78	106	73	150	112	200	120	117 16 16
伸び %	57	57	55	57	50	37	68	—	—	—	— — —
ロックウェル硬さ (B)	52	8	45	8	52	21	55	35	5	1.5	0.1 — —
衝撃値(アイゾット値) ft-lb	95	94	95	98	84	83	98	90	Rc 43	Rc 46	Rc 34 520Brin 520Brin
弾性係数 psi×10 ⁻⁶	60	18	70 ⁹⁾	20	80	—	120	—	—	11 ¹⁾	1~2 — —
	30.7	26.5	28.5	26	29	—	35.3	—	30	30	— — —

1) ノッチなし

2) シャルビー

オーステナイト・ステンレス鋼によく似ている。しかし高力であるから、切削やせん断には普通鋼の約2倍の力を必要とする。この合金は面心立方格子であるから、かなりの加工硬化の傾向を示し、耐摩耗性を必要とするところに適用すると有利である。

Ni-Mo 合金および Ni-Mo-Cr 合金は ASME の Boiler and Pressure Vessel Code に採用され、各種の温度における最大許容応力が規定されている^{27,28)}。前述のごとくこれらの合金は高温において良好な強さを有しているので、高温腐食用材料として用いられる場合、強さの因子が問題になることはめったにない。

(2) 溶 接 性

高合金材料は通常の方法で溶接が可能である。被覆溶接棒を用いるアーク溶接および不活性ガスシールド溶接は加工用合金に最も好ましい方法でありかつ普通に用いられている。酸素—アセチレン溶接も可能である。第5表は溶接のままの代表的機械的性質である。溶接方法が良ければ効率のよいまた延性のある接合ができるということがわかる。加工用合金の最も適当な接合方法については他の文献²⁹⁾に詳細に述べられている。次に最も重要な事項を抄録してみる。

第5表 Ni-Mo および Ni-Mo-Cr 合金の溶接状態における機械的性質²⁹⁾

合 金	溶 接 方 法	試片厚さ in	引張り強 psi	耐力 0.2% オフセ ット psi	伸 び 2 in., %	180°曲げ 後におけ る曲げ角 度	溶接欠陥	硬 度		
								母 板	溶接後	溶接部
Ni-Mo	Metallic Arc	3/4	121,600	67,500	16	166	NO	R _A 62	R _A 61	R _A 53
Ni-Mo	" "	3/4	123,900	55,500	40	OK	NO	R _A 91	R _A 92	R _A 93
Ni-Mo	" "	3/4	121,100	59,600	37	OK	NO	R _A 97	R _A 97	R _A 93
Ni-Mo	Inert-gas-shield-arc	3/4	117,200	58,800	30	172	NO	R _A 57	R _A 59	R _A 55
Ni-Mo	Inert-gas-shielded-arc	3/4	115,000	60,100	30	OK	NO	92	93	95
Ni-Mo	" "	3/4	124,900	48,500	42	OK	NO	92	94	90
Ni-Mo	Min. Prop. fully-annealed base alloy ASME Case 1173	to 3/4	115,000	48,000	45					
Ni-Mo	" "	to 3/4	100,000	45,000	40					
Ni-Mo-Cr	Metallic Arc.	3/4	116,900	68,300	19.5	167	NO	R _A 59	R _A 60	R _A 60
Ni-Mo-Cr	" "	3/4	128,500	66,500	23	OK	NO	R _A 87	R _A 90	R _A 91
Ni-Mo-Cr	" "	3/4	118,000	65,900	22	OK	NO	R _A 52	R _A 51	R _A 54
Ni-Mo-Cr	Inert-gas-shield-arc	3/4	121,000	66,000	25	178	NO	R _A 60	R _A 57	R _A 60
Ni-Mo-Cr	Inert-gas-shielded-arc	3/4	113,200	58,900	32	OK	NO	97	97	96
Ni-Mo-Cr	" "	3/4	116,500	64,000	25	OK	NO	R _A 54	R _A 56	R _A 56
Ni-Mo-Cr	Min. Prop. fully-annealed base alloy. ASME Case 1194	to 3/4	115,000	50,000	40					
Ni-Mo-Cr	" "	to 3/4	100,000	45,000	30					

(3) 溶接前の考慮

被溶接面にはグリース、汚れ、チョークあるいはクレヨンによる記号その他異物等が存在しないこと。接合の設計は鋼の場合と同じでよいが、すきまは普通大きめにとること。腐食作用があるようなところで使用される場合には、裏あてリングをさけ、濃淡電池ができそうな間隙を作らないようにすること。12番以上の厚い材料の場合には、はす縁を用い両面から溶接する。これよりも薄

い場合には片面でよい。

エッジは機械加工によるのが最も良い。加熱切断や開先加工は可能であるが、溶接の際の熱影響以上合金を局部的に敏感化するので推奨できる方法でない。剪断したエッジはそのまま溶接してはいけない。3/4 in の丸味を付けるか、あるいは完全に焼鈍する。剪断したエッジに残留している過剰の応力分布は溶接亀裂を生ずる強力な因子である。

エッジの心合せは大切である。心合せが狂うとビード輪郭が変わり、ギャップ巾、溶接部の応力が変り亀裂を生ずる原因となる。心合せを適当にするには仮付け溶接によって得られる。治具、取付具は心合せを良好にし溶接を容易にするものである。

(4) 溶 接 法

一般的に、オーステナイト系ステンレス鋼と同じ溶接法で差支えない。注意事項をあげると次の通りである。

- 1) 直線ビードを終始用いること (ウイーピングしないこと), 2) 予熱あるいは後熱しないこと, 3)

溶接物をできるだけ冷却する。焼入操作を応用すること, 4) 可能な所には点弧用小片を用いること。

亀裂はまれに溶接ビード中にできることがある。最も普通にできるのは、母材の近くに生じ溶接のビードを横切っている。高合金用として研究された被覆溶接棒を用いると無孔のビードを溶着させることができる。不活性ガスシールドアーク溶接の場合には、シールドガスが分散するかあるいはガス中の窒素量が多いと多孔性の溶着となる。高ケイ素鉄は酸素アセチレン炎で溶接できる^{8,24)}。予備加熱は、鉄基合金の場合は 1600°F、ニッケル基合金には 1200°F が必要である。溶接後は徐冷がよい。高ケイ素 Ni では過剰のアセチレン炎がよい。特別のフラックスも時々用いられる。鉄基合金の場合、等量の石灰と重亜硫酸ナトリウムとが用いられる。含モリブデン高ケイ素鉄は高ケイ素鉄より溶接が難しく、製造業者より溶接技術についての意見を求めるべきである。

(5) 加工に対する一般的考慮

Mo を含有する合金の機械加工性はオーステナイト系ステンレス鋼のそれに類似しているが、加工硬化の割合が高いのでいくぶん困難のようである。機械加工やグライインディングの詳細について記述された文献がある⁸⁾。

熱処理によるスケールを除去するには、鍛造用合金の場合には熔融アルカリ^{*1)}—あるいは水素化ナトリウム^{*1)}—浴による。合金をこの浴から取出し水焼し、酸浴に浸漬して最終の洗浄をする。Ni-Mo 合金には 12% 硫酸を 135°F で、Cr を含む合金に対しては 10% 硝酸、1~2% 弗酸を 175°F で用いる。槽等の大きなものを合金で作ることは困難であるので合せ板が最近用いられるようになった。合せ板の作り方には特許になっているものもある^{*2)}。また 亜硫酸ダイジェスターの頂部を Ni-Cr-Fe-Mo 合金の合せ板で造った例がある。合せ板の分野にお

いて³⁰⁾、必要な厚さの合金板を構造用鋼にロウ付して、ロールにかけないで合せ材を作る方法がある^{*3)}。そしてまた、ある種の鍛造合金をロールにかけて合せ材にする考えもあり^{*4)}、合せ材料が標準品として市場へ出回るのも近い将来のことであろう。

(6) 熱処理と顕微鏡組織

第 1 グループに属する合金がオーステナイト系ステンレス鋼に似ていることは熱処理についても同様である。これらの合金は、Ni あるいは Co に富んだ固溶体である面心立方格子の地に、若干の不溶性成分でできている。温度が十分高いと合金成分の最大量を地へ溶解する傾向がある。第 6 表は各種合金の溶体化焼鈍の温度範囲である。溶体化焼鈍した合金の組織は、オーステナイト地と M_6C 型の不溶性炭化物との二相からできている。

第 6 表 第 1 グループの合金の溶体化焼鈍温度

Ni-Mo	2100~2150°F
Ni-Mo-Cr	2210~2160°F
Ni-Cr-Fe-Mo	2100~2150°F
Co-Cr-W-Ni	2225~2275°F
Co-Cr-W-C	2150~2225°F

1200°~1900°F の温度では、地は過飽和の状態で、第 2 の成分の析出が生ずる。Cr を含む合金の場合は主に $Cr_{23}C_6$ の立方型炭化クロムである。金属間化合物も析出することができる。冷間加工の影響がある場合を除き、Ni-Mo 合金の析出は非常に遅く、析出物は主に Ni-Mo の金属間化合物である。

上述の温度で析出させることは合金を敏感化することになり腐食され易くなる。敏感化の程度は温度と保持時間によってきまるものである。非常に腐食しやすいような環境では敏感化の影響は大きいものである。Ni-Mo-Cr 合金を 10% 塩化鉄の沸騰液に 6 hr 浸漬した場合、溶体化焼鈍したものは表面に変化は認められなかったが、敏感化された試片は点食がはなはだしかった。

適当な耐食性と機械的性質は赤熱状態からできるだけ急速に冷却する溶体化焼鈍によって得られる。急冷は水中焼入れが最もよく、次いでファンを用いて強制空冷するのがよい。空中放冷は避けるべきである。溶体化処理は可能であるすべての場合に推奨できる方法であるが、組立てられた構造物等の場合には焼鈍することが不可能である。おそらく多くの場合に合金は溶接された条件で用いられていて、大多数の場合それで不都合はない。しかし激しい腐食性環境では熱影響部と溶接物の両者にあるいはいずれか一方に選択的侵食が生ずるかも知れない。それゆえ溶接のままの構造物を特に難しい媒質中で用いる場合は溶接のままの試料を用いてあらかじめ試験を行なって確かめるのがよい。溶接のままの構造物で成功するにはすぐれた溶接技術によることが大きい。

Ni-Mo-Cr 合金を例にとって、溶体化焼鈍をした代

注 *1) Caustic—Hooker Electro Chemical Co., Niagara Falls, New York. Sodium hydride—E. I. du Pont de Nemours and Co., Birmingham, Alabama.

*2) Smithlining: A.O. Smith Corporation, Milwaukee, Wisconsin.

*3) Horton Clad: The Chicago Bridge and Iron Co., Birmingham Alabama.

*4) Development by Luksens Steel Co., Coatesville, Pa.

表的な顕微鏡写真をみると、粒界に析出が認められず無ひずみの地と不溶性の炭化物とである。もし通常の溶体化焼鈍温度 2230°F より約 150~300°F 低い温度で焼鈍が行なわれると、粒界および粒内の析出物が認められる。

合金が過熱されると粒界、そしてわずかではあるが一次品の炭化物に溶解現象が生じ、この組織があまりよく発達しない場合は、敏感化温度から過度に徐冷した際に生ずるところの粒界析出物が連続した組織と混同されやすい。金属組織学的に不明瞭の場合は溶体化焼鈍して水焼入れをすれば、前者の組織は残るが後者の組織は消滅するので区別ができる。

溶接構造の溶体化焼鈍は焼鈍温度に少なくとも 1 hr 保持する必要がある。これは溶着金属の均一化に役立ち、樹枝状的偏析をなくするものである。完全焼鈍の場合には (1) 溶接のままの状態では認められた物質が固溶し、(2) 炭化物が塊状に集まって球状化するという二つの効果がある。Mo を含んだ合金の焼鈍の際、局部酸化が急速に行なわれることに注意すべきである。この現象は、揮発性の三酸化モリブデンの濃度が大きくなるような炉内の停滞した雰囲気、加工物がさらされると発生するものである。雰囲気を十分に攪拌して、揮発性酸化物を表面から除去すれば急速な酸化が防止できる。第 7 表は Ni-Mo 合金について表面の Mo の消耗を求めた結果で、試片表面を 0.0002in ずつ除去して X 線蛍光分析したものである。Mo の消耗は、表面より約 0.8mil に

第 7 表 Ni-Mo 合金の加工中における Mo の消耗

合金の状態 ¹⁾	表面層中の % Mo, X 線分光分析				
	表面よりの深さ				
	表面	0.0002in	0.0004in	0.0006in	0.0008in
As-Rolled	25.50	26.65	26.95	27.15	27.35
2150°F 焼 鈍	22.95	24.65	26.25	27.05	27.25

注: 1) 分析 27.23% Mo

及んでいることがわかる。Cr を含んだ Ni-Mo 合金の場合には Mo の消耗がない。この結果はテーパーをつけた試片による発光分光分析の結果と一致した。高ケイ素ニッケル合金の熱処理は応力の除去が目的である。1800°~1825°F に加熱炉冷でよい。耐磨耗性のための最高硬度を得るには、1100°F で 2 hr 保持し炉冷する。

6. 将来の動向

工業が高温高圧に進んでゆくという傾向があるので、このような条件での腐食の研究が特に行なわれるようになってきたがこれらの研究によると高圧という条件は現在用いられている諸材料を非常に傷つけるものであることがわかった^{31,32)}。たとえば、フルフルール残留物を含んだ約 10% の硫酸の場合、216°F の温度では種々の合金の腐食率は非常に少ないが、オートクレーブ中で 100psi,

340°F となるとある合金では約 5,000 倍の腐食率となり、低温では最も悪い成績を示した合金が最も良い結果を得た。普通の材料を用いて困難な条件を克服する方法を見出すのが防食技術の目的である。この努力は維持と経済の点で利益をもたらすものであるが、工業の製造工程における将来の要求を満足させるためには十分であるとはいえない。高合金の利用は増加すると期待されていて、新しい特種の材料の発達は新しい工程の経済的利益を保証するものである。

参 考 文 献

- 1) W. J. Kroll: Corrosion Handbook, John Wiley and Sons, New York, p. 252 (1948)
- 2) R. Franks: *ibid.*, p. 155
- 3) M. Schmidt & L. Wetternick: *Korrosion und Metallschutz*, 13, 184 (1937)
- 4) B. E. Field: *Trans. Am. Inst. Mining & Metallurgical Engineers*, 149~159 (1929)
- 5) F. T. McCurdy: *Proc. Am. Soc. Testing Materials*, 39, 698~710 (1939)
- 6) E. D. Weisert: *Chem. Eng.*, 59, 314 (1952) July.
- 7) W. A. Luce: *ibid.*, 61, 246 (1954) Feb.
- 8) Hastelloy High-Strength, Nickel-Base Corrosion-Resistant Alloys. Haynes Stellite Company, Kokomo, Indiana, Sept. 1, 1951.
- 9) R. S. Treseder & A. Wachter: *Corrosion*, 5, No. 11, 383 (1949)
- 10) M. A. Scheil: Corrosion Handbook, John Wiley and Sons, New York, p. 181 (1948)
- 11) J. M. Hilyard: *J. Electrochem. Soc.*, 97, 367~376 (1950)
- 12) E. D. Weisert: *Chem. Eng.*, 59, 297 (1952) June.
- 13) W. A. Luce: *ibid.*, 61, 254 (1954) March.
- 14) Catalog of Specimens on Display in Kure Beach. International Nickel Company, New York.
- 15) Hastelloy Alloy F. Haynes Stellite Company, Kokomo, Indiana March, 1953
- 16) M. A. Scheil: *Tappi*, 36, 241~7 (1953)
- 17) H. A. Pray & W. K. Boyd: Corrosion of Stainless Steels in Supercritical Water: *Corrosion*, 13, 375t (1957) June.
- 18) W. O. Binder & H. R. Spendlow, Jr: *Metal Progress*, 57, 321~326 (1950) March.
- 19) Haynes Alloy No. 25. Haynes Stellite Company, Kokomo, Indiana, October 15, 1951.
- 20) M. G. Fontana: A. F. Technical Report 6519, Part 2, Nov. 1952, and Part 4, May 1955.
- 21) J. F. Wilgeng et al: *Corrosion*, 11, No. 2, 71t (1955)
- 22) C. R. Bishop: Unpublished Data, Metals Research Laboratories, Union Carbide Corporation, Niagara Falls, New York.
- 23) T. N. Rhodin: *Corrosion*, 12, No. 3, 123t~135t (1956)
- 24) W. A. Luce: *Chem. Eng.*, 61, 246~260 (1954) Jan.
- 25) General Catalog No. 54. The Durion Company, Incorporated, Dayton 1, Ohio.
- 26) E. D. Weisert: *Chem. Eng.*, 59, 258 (1952) Aug.
- 27) *Mechanical Engineering*, 76, Case 1173, 377 (1954) April.
- 28) *Mechanical Engineering*, 77, Case 1194, 185 (1955) Feb.
- 29) R. P. Culbertson: *Welding J.*, 34, 220~230 (1955) March.
- 30) R. C. Bertossa: *Welding J.*, 31, 441s~447s (1952) Oct.
- 31) F. H. Beck & M. G. Fontana: *Corrosion*, 9, No. 8, 287~293 (1953)
- 32) R. F. Miller et al: *Corrosion*, 10, No. 1, 7 (1954)