Ni-Mo-Cr 合金の耐塩酸性に及ぼす添加元素の影響

遠藤彦造* 石原三郎*

Hikozô Endô and Saburô Ishihara: Effects of Various Elements on the Hydrochloric Acid Resistivity of Nickel-Molybdenum-Chromium Alloys. The purpose of this research is to improve the hydrochloric acid resistivity of molybdenum-chromium-nickel-base alloys by addition of various elements. Ferro-vanadium, ferro-tantalum, ferro-titanium, ferro-zirconium, copper-beryllium, wolfram, cobalt and copper were respectively added to various high-molybdenum-high-chromium-nickel-base alloys.

The corrosion tests were carried out in 10, 20 and 30 per cent hydrochloric acid at room

* 東北大学金属材料研究所

temperature and 10 and 20 per cent hydrochloric acid at boiling point. Ferro-vanadium was most effective and 30 per cent molybdenum-15 per cent chromium-0.5 per cent ferro-vanadium-nickel base alloy was not attacked at all for 15 days in 10 per cent hydrochloric acid at room temperature. Except ferro-vanadium, other elements gave rather bad effects, especially ferro-titanium was the worst of all.

(Received April 18, 1950)

I. 緒 言

Ni-Mo を基とする耐鹽酸合金については既に多くの研究がなされ、Hastelloy⁽¹⁾, Nemic⁽²⁾ 等の耐鹽酸度の高い合金が見出されているがこれらの合金は稀鹽酸には濃鹽酸より腐蝕され易く特に鹽酸中に酸化剤が存在する場合には耐酸度は著しく悪くなる。この欠点を改善するには Cr を合金することが有効である。然し乍ら Cr を合金すれば濃鹽酸熱鹽酸に對しては弱くなつてくる。濃度、温度及び酸化剤の有無等種々條件の異なる鹽酸溶液の何れに對しても全般的に耐酸度の優秀な金属材料は Ta 及びその合金以外には未だ見出されていない。著者の一人は Ta に代るべき耐鹽酸合金を見出すために研究を續けてきたが⁽³⁾本研究においては Ni-Mo-Cr 合金の耐鹽酸度を改善するために Fe-V, Fe-Ta, Fe-Zr, Fe-Ti, Cu-Be, W, Co 及び Cu 等をそれぞれ合金して耐鹽酸性に及ぼす影響を調べた。

II. 試料及び測定法

試料は電解ニッケル、金屬モリブデン (Mo 99.23%, C 0.06%) 金屬クロム (Cr 99.8%), Fe-Ta (Ta 69.12%, C 0.13%), Fe-V (V 84.84%, C 0.06%), Fe-Zr (Zr 69.2%, C 痕跡), Fe-Ti (Ti 36%), Cu-Be (Be 3.54%) 金屬タンゲステン (W 99.8%) 金屬コバルト (Co 98.7%) 電解銅を Table 1 に示すように配合し、更に鍛鍊を容易にする目的で脱酸剤として使用する Si, Mn の量を普通の場合より多くした。熔解は高周波誘導電氣爐で再熔解法によつて行い金型に鑄造した。試料は真空電氣爐で 850° において 1 時間加熱後爐中冷却しこれを直径 7mm, 長さ 4cm の丸棒に削り表面はエメリー紙 04 で研磨した。耐酸度試験は従來の方法を用いた。即ち室温における試験は鹽酸 350cc 中に試験片 1 本を硝子フックで吊して靜かに放置して 15 時間の腐蝕減量を化學天秤で測定した。沸騰点における試験

Table 1 Composition(%) of Samples.

No. of Specimen	Ni	Mo	Cr	Other Elements	Remarks
1	55.0	30.0	15.0	—	Fe-Ta (69.12% Ta 0.13% C)
2	54.0	30.0	15.0	1 Fe-Ta	Cu-Be (3.54% Be)
3	52.0	30.0	15.0	3 W	Fe-Ti (49% Ti 0.005% C)
4	53.0	30.0	15.0	2 Cu-Be	Fe-V (84.84% V 0.06% C)
5	54.0	30.0	15.0	1 Fe-Ti	Fe-Zr (69.2% Zr C free).
6	54.5	30.0	15.0	0.5 Fe-V	Cr (99.8% Cr)
7	50.0	20.0	20.0	—	Mo (99.23% Mo 0.06% C)
8	49.0	20.0	20.0	1 Fe-Ta	Ni (99.8%)
9	48.0	20.0	20.0	2 Cu-Be	W (99.8%)
10	47.0	20.0	20.0	3 W	Co (98.7%)
11	49.0	20.0	20.0	1 Se-Zr	
12	49.0	20.0	20.0	1 Fe-Ti	
13	50.0	15.0	15.0	20 Fe-Ta	
14	40.0	15.0	15.0	30 Fe-Ta	
15	56.0	20.0	20.0	7 W 2 Cu	
16	53.0	25.0	25.0	3 W 2 Cu	
17	43.0	30.0	30.0	15 W 2 Cu	
18	60.0	6.0	23.0	2 W 6 Cu 1 Mn 1 Al 1 Si	Ilum
19	62.0	4.0	24.0	2 W 6 Cu 1 Si 1 Fe	G 60
20	58.0	20.0	—	20 Fe 2 Mn	Hastelloy A
21	58.0	17.0	14.0	6 Fe 5 W	Hastelloy C
22	—	—	—	15 Si 85 Fe 0.6 Mn	Duriron
23	69	30	—	1 Cu	Nemic
24	—	—	32	10 W 58 Co	} Stellite
25	—	—	30	17.5 W 50 Co 2.5 C	
26	—	—	28	15 W 55 Co 2 C	
27	40	30	20	10 Fe	
28	18	5	26	10 Fe 10 W 20 Co 1 Si 1 C 9 V	
29	40	40	20	—	
30	40	40	—	20 Fe	
31	40	20	—	20 W 20 Co	
32	24	10	25	10 Fe 10 W 20 Co 1 Si	

(1) Haymes Stellite Co. Kokomo, Indiana, Hastelloy, High Strength Alloys for Corrosion Resistance.

(2) 遠藤, 板垣, 鐵と鋼, 23 (1937) 573.

(3) 遠藤, 板垣, 本誌, 2 (1938), 162; 434; 3 (1939), 294.

には鹽酸 700cc を用い 5 時間の腐蝕減量を測定した。測定値としては 3 回の平均値を採用した。

III. 實驗結果及びその考察

腐蝕減量の測定結果は Table 2 に示す通りである。點

Table 2 Corrosion-weight-loss (g/cm²/hr).

No. of Specimen	Room Temperature			Boiling Condition		Remarks
	10% HCl	20% HCl	30% HCl	10% HCl	20% HCl	
1	4.12×10 ⁻⁹	2.73×10 ⁻⁶	4.57×10 ⁻⁷	5.40×10 ⁻⁵	2.87×10 ⁻⁴	Illum G 60 Hastelloy A Hastelloy C Duriron Nemic Stellite
2	7.43×10 ⁻⁷	3.27×10 ⁻⁶	8.32×10 ⁻⁷	2.22×10 ⁻¹	3.20×10 ⁻⁴	
3	1.25×10 ⁻⁸	3.07×10 ⁻⁶	7.44×10 ⁻⁷	1.74×10 ⁻⁴	4.28×10 ⁻⁴	
4	8.34×10 ⁻⁹	3.75×10 ⁻⁶	6.70×10 ⁻⁷	7.04×10 ⁻⁴	1.24×10 ⁻³	
5	8.83×10 ⁻⁶	3.21×10 ⁻⁵	2.42×10 ⁻⁴	2.03×10 ⁻³	4.06×10 ⁻²	
6	0.00	1.58×10 ⁻⁶	5.82×10 ⁻⁷	3.53×10 ⁻⁴	1.89×10 ⁻³	
7	1.25×10 ⁻⁸	3.29×10 ⁻⁶	5.78×10 ⁻⁷	8.07×10 ⁻⁴	2.42×10 ⁻³	
8	8.33×10 ⁻⁹	3.96×10 ⁻⁶	9.10×10 ⁻⁷	9.79×10 ⁻⁴	2.46×10 ⁻³	
9	8.28×10 ⁻⁹	4.80×10 ⁻⁶	2.42×10 ⁻⁶	8.68×10 ⁻⁴	5.66×10 ⁻³	
10	1.24×10 ⁻⁸	3.86×10 ⁻⁶	7.57×10 ⁻⁷	6.50×10 ⁻⁴	1.16×10 ⁻³	
11	2.92×10 ⁻⁸	4.07×10 ⁻⁶	8.40×10 ⁻⁷	7.89×10 ⁻⁴	1.35×10 ⁻³	
12	1.66×10 ⁻⁸	3.13×10 ⁻⁶	7.30×10 ⁻⁷	1.71×10 ⁻³	2.58×10 ⁻³	
13	8.76×10 ⁻⁶	1.21×10 ⁻⁵	1.71×10 ⁻⁵	7.19×10 ⁻³	3.22×10 ⁻³	
14	1.07×10 ⁻⁵	2.67×10 ⁻⁵	2.53×10 ⁻⁴	1.01×10 ⁻²	4.25×10 ⁻²	
15	1.33×10 ⁻⁶	2.71×10 ⁻⁶	1.67×10 ⁻⁸	6.98×10 ⁻⁴	2.22×10 ⁻³	
16	4.97×10 ⁻⁷	3.12×10 ⁻⁶	2.81×10 ⁻⁶	2.43×10 ⁻³	5.62×10 ⁻³	
17	7.68×10 ⁻⁶	1.42×10 ⁻⁵	3.85×10 ⁻⁵	1.26×10 ⁻²	4.64×10 ⁻²	
18	9.70×10 ⁻⁶	1.26×10 ⁻⁵	4.15×10 ⁻⁵	2.13×10 ⁻²	2.61×10 ⁻²	
19	8.48×10 ⁻⁶	7.41×10 ⁻⁶	1.40×10 ⁻⁵	4.66×10 ⁻³	1.14×10 ⁻²	
20	6.68×10 ⁻⁶	3.37×10 ⁻⁶	8.78×10 ⁻⁷	7.22×10 ⁻⁴	6.92×10 ⁻⁴	
21	5.60×10 ⁻⁶	4.23×10 ⁻⁶	1.01×10 ⁻⁶	5.20×10 ⁻⁴	6.34×10 ⁻⁴	
22	2.26×10 ⁻⁵	1.90×10 ⁻⁵	2.22×10 ⁻⁵	2.94×10 ⁻³	2.73×10 ⁻³	
23	7.30×10 ⁻⁶	2.20×10 ⁻⁶	1.10×10 ⁻⁸	3.00×10 ⁻⁵	3.10×10 ⁻⁵	
24	4.50×10 ⁻⁵	7.88×10 ⁻⁵	2.54×10 ⁻⁵	1.39×10 ⁻¹	1.14×10 ⁻¹	
25	3.77×10 ⁻⁵	2.16×10 ⁻⁵	7.60×10 ⁻⁶	6.62×10 ⁻²	4.51×10 ⁻²	
26	5.42×10 ⁻⁵	4.10×10 ⁻⁵	5.30×10 ⁻⁶	7.66×10 ⁻²	6.34×10 ⁻²	
27	9.05×10 ⁻⁶	1.80×10 ⁻⁵	1.14×10 ⁻⁴	9.96×10 ⁻³	2.62×10 ⁻²	
28	2.92×10 ⁻⁵	1.70×10 ⁻⁴	3.78×10 ⁻⁴	4.91×10 ⁻²	9.01×10 ⁻²	
29	4.36×10 ⁻⁶	1.46×10 ⁻⁶	5.70×10 ⁻⁶	1.50×10 ⁻³	1.38×10 ⁻³	
30	9.20×10 ⁻⁶	5.63×10 ⁻⁶	1.00×10 ⁻⁶	7.55×10 ⁻⁴	3.76×10 ⁻⁴	
31	4.76×10 ⁻⁶	1.04×10 ⁻⁶	1.67×10 ⁻⁶	1.40×10 ⁻⁴	1.90×10 ⁻⁴	
32	3.46×10 ⁻⁵	1.95×10 ⁻⁴	2.56×10 ⁻⁵	4.08×10 ⁻²	9.26×10 ⁻²	

蝕あるいは洞侵蝕は実験を通じて全く認められなかつた。室温においてはすべての場合に No. 5, 17, 19, 24, 25, 26, 28 及び 32 は表面の金属光澤が全く消失したがその他の合金は完全に光澤を保つていた。沸騰状態においては10% 鹽酸に對して No. 1, 2, 3, 4, 6, 27 及び 29, 20% 鹽酸に對して No. 1, 2, 3 及び 29 が僅かに曇つた程度で光澤を保つたがその他の合金は全面黒色に變色した。

従來の研究によれば Mo, W, Ta, V は室温においては 10% 鹽酸には全然腐蝕されないが 20% 以上の濃鹽酸には極く僅か乍ら侵される。Zr は熱鹽酸にのみ僅かに作用される。Fe, Be, Ti, Cu は冷及び熱鹽酸と容易に反應する。Ni は室温において 10% 鹽酸に對しては Cu より強いが高温においては却つて Cu より侵され易くなる。Cr は 10% 鹽酸に對して室温においては Ni の 4000 倍、高温においては 400 倍も腐蝕され易く鹽酸に對して極めて弱い金属である。本實驗の結果はこれら元素の性質と大體一致するが、Fe-Ta の添加が甚だ有害であるのは Ta のみの影響であるかあるいは Fe の影響であるかは Fe-Ta を用いた本實驗によつてはわからない。微量の V の添加が有効であるのは單に脱酸劑として働らく結果であるかあるいは合金表面に V 化合物の保護皮膜を生ずるためであるかは今後の研究を要する。Ni-Mo-Cr 合金の耐鹽酸性は Mo に負うものであるが Mo は鹽酸中に酸化劑が存在する場合には甚だしく腐蝕される。この欠點を改善するために酸化作用が十分存在する場合には耐酸度の大きい Cr を添加するわけで

ある。然し乍ら前述の如く Cr は鹽酸に甚だ弱い金属であるから Cr 量を増せばそれに従つて Cr のこの脆弱性を補償するために Mo 量を増さなくてはならぬ。純鹽酸と酸化劑が存在する鹽酸に對する Mo と Cr のこの相反する性質のために Ni-Mo-Cr 系合金において濃度、温度の異なる種々の鹽酸及び酸化劑を含有する鹽酸等何れに對しても耐酸性の優れた合金を見出すことは困難である。

Ni-Mo-Cr 三元合金において Mo, Cr の量が多くなれば不均一相の領域に入り (本實驗の範圍では顯微鏡組織からおそらく Ni-Mo-Cr 固溶體と Ni-Mo 化合物の二相と思われる)、従つて機械的性質は固溶體領域の合金に劣るようになり鍛鍊は困難である。然しある範圍においては 1150° に加熱して後急冷すれば鍛鍊することが出来る。

IV. 總 括

Ni-Mo-Cr 合金に種々の元素を合金して耐鹽酸性に及ぼす影響を調べた。

(1) Fe-V は有効である。(2) Fe-Ta, Fe-Zr, Cu-Be, W, Cu の影響は概して小さい。良い場合は少く Fe-Ta はある場合には甚だ有害である。(3) Fe-Ti はすべての場合に有害である。(4) 30% Mo-15% Cr-0.5% Fe-V-Ni 合金は室温の 10% 鹽酸には 15 日間全然侵されず従來發表された Ni-Mo 系耐鹽酸合金の何れよりも優秀である。

終りに臨み本研究の遂行に御援助をいただいた松山芳治博士、板垣彰氏並に研究費を援助された東京芝浦電氣株式會社に對して深く感謝の意を表する。