Ni-Mo-Cr 合金の耐食性および機械的性質 におよぼすCの影響*

井上 繁 弘** 土 屋 隆**

Shigehiro Inoue and Takashi Tsuchiya: Effect of Carbon Contents on Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Ni-Mo-Cr Alloys. Effect of C contents on the properties of Ni-Mo-Cr alloys has been investigated by hardness, tensile, microscopic tests and corrosion tests, made with specimens in boiling 10 and 2 wt % HCl for 24 hours. The following results have been obtained: (1) With increasing content of carbon, both the corrosion loss and the hardness of solution-treated Ni-Mo-Cr alloys increased, but the elongation was lowered. This may be attributable to an increase of eutectic carbide (M_6C $a=11.03\text{\AA}$), the amount of which increased by addition of carbon. (2) After annealing at 700° and 800°C for 30 min, the higher carbon contents, the more appreciably deteriorated the corrosion resistance due to the continuous precipitation of carbide on grain boundaries.

(Received May 16, 1961)

I. 緒 言

Ni-Mo-Cr 合金は Hastelloy C, Chlorimet 3 などの商品名で知られ, Ni-Mo 合金に Cr を添加することにより酸化性の溶液に対する耐食性を改良したもので中でも第2鉄塩, 第2銅塩を含んだ硫酸, 塩酸溶液や塩素, 次亜塩素酸を含んだ溶液および塩素ガスなどに対して耐食性が優秀である。

最近各種化学工業の急速な発展により, オーステナイトステンレス鋼では耐食性が充分でないところからこの合金に関する研究も活発になつてきた。

Ni-Mo-Cr 合金については, Bloom ら⁽¹⁾による 1200°C

鈍温度および焼鈍時間が粒界腐食におよぼす影響についての報告, Prötze⁽⁴⁾ による析出挙動と性質の変化についての報告がある。しかしこの合金も Ni-Mo 合金と同様に, C 量の諸性質に対する影響は重要な問題であるにかかわらず従来ほとんど研究されていない。本研究はC量が熱処理条件により, 耐食性および機械的性質におよぼす影響について, これらの関係を求めることを目的とした。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

試料は 100 kg 高周波炉で熔解し, 鋳物試料は, 砂型キルブロックに鋳造し, 鍛造試料は 50□×300 Lmm インゴットから 28 φ×Lmm に鍛造した後, 各試料を採取した。

Table 1 Chemical composition.

Charge No.	Element(%)	C	Ni	Cr	Mo	Fe	Mn	Si
	Notation							
A	MC-1	0.03	65.05	16.40	16.66	0.34	0.95	0.63
	MC-2	0.07	64.80	16.42	17.00	0.34	0.95	0.63
	MC-3	0.12	65.05	16.40	17.00	0.34	0.90	0.40
B	MC-1	0.03	63.50	16.02	18.66	0.05	0.88	0.84
	MC-2	0.07	64.07	16.02	18.18	0.05	0.92	0.70
	MC-3	0.11	64.78	15.60	18.21	0.04	0.92	0.43
C	MC-1	0.03	65.15	15.70	17.36	0.14	0.90	0.65
	MC-2	0.06	65.15	15.31	17.97	0.11	0.86	0.52
	MC-3	0.11	65.15	15.48	17.69	0.10	0.80	0.59

C: cast specimen. F: forged specimen.

以上の Ni-Mo-Cr 3 元状態図の研究, Franke ら⁽²⁾ による溶体化処理後焼鈍した場合の析出に伴う耐食性の劣化や機械的性質の変化に関する報告, Gräfen ら⁽³⁾ による焼

試料の化学成分を Table 1 に示す。

腐食試験は 2%, および 10% 沸騰塩酸中で 24 時間浸漬して行なつた。顕微鏡組織試料は, 5% 塩酸中で電解エッチした。

III. 実 験 結 果

1. 溶体化処理後の腐食量と硬度

鍛造材料(CMC-F)を 1100°, 1150°, 1200°, 1230°, 1260°C で 3 時間溶体化処理して, 2% 沸騰塩酸中で 24 時間腐食試

(4) M. Prötzl: Arch. Eisenhütt., 29(1958), 945.

** 太平金属工業株式会社

* 1961 年 4 月本会東京大会に発表; Ni-Mo-Cr 合金に関する研究 (第 1 報)

- (1) D.S. Bloom and N.J. Grant: J. Metals, 2(1954), 261.
- (2) E. Franke: Werkstoffe u. Korrosion, 4(1951), 140.
- (3) H. Gräfen u. G. Böhn: Z. Metallk., 50(1960), 245.

験を行なつた結果を Fig. 1 に示した。

C 量の影響については、溶体化温度 1100~1260°C では

Fig. 1 Effect of solution-treatment temperature on corrosion loss of Ni-Mo-Cr alloys with various C contents.

Fig. 2 Effect of solution-treatment temperature (a) and holding time on hardness of Ni-Mo-Cr alloys with various C contents.

硬度が減少する。

つぎに溶体化温度 1230°C で保持時間が硬度におよぼす影響を Fig. 2-(b) に示したが、時間が長くなる程硬度は低下する。またいずれの溶体化処理条件でも C 量の低い程硬度も低くなる。

以上の結果より溶体化処理を 1230°C × 3 時間 → 水冷と定めた。

2. 熱処理条件と腐食量との関係

Ni-Mo-Cr 合金における粒界腐食を調べるために Bungardt⁽⁵⁾, Gräfen⁽³⁾ らは 10% 塩酸沸騰溶液中で腐食量を秤量し、また Prötze⁽⁴⁾ は 1% および 4% 塩酸の沸騰或いは 80°C 中で腐食試験を行ない、それぞれの結果を示している。

著者らはまず 10% 塩酸沸騰中で腐食試験を行なつたが、この試験では腐食量が大きく全面腐食が相当附加されている。

(5) K. Bungardt: Chem-Eng-Techn., 28(1956), 214.

と見られたので同一試料について腐食量の比較的少ない 2% 塩酸沸騰中での試験も行ない、比較検討した。

(1) 10% 塩酸沸騰中における腐食量

AMC-C, および AMC-F 試料を用いて溶体化処理後 500°, 600°, 700°, 800°, 900°, 1000°C で 10, 30, 60 分間焼鈍して、それぞれを 10% 塩酸沸騰中で 24 時間腐食試験した結果を Fig. 3-a, b に示した。鍛造材と鋳物を比較す

Fig. 3 Effect of annealing temperature on corrosion loss of cast (a) and forged (b) of Ni-Mo-Cr alloys with various C contents in 10 wt% boiling HCl.

ると C 量の低いものについてはほとんど変りがなく、いずれも非常に腐食量は少ないが、中炭素以上のものでは鍛造材の方が腐食量が多い。これは鍛造材が鋳物に比べて結晶粒が小さいため腐食を受ける粒界が長いことによるものと思われる。

鋳物、鍛造材とも焼鈍温度が 700°, 800°C で腐食が急に増大するが、900°C 以上では再び減少する。

焼鈍時間の影響については中炭素以下のものは 700°C 10 分間ですでにならかなり腐食量が増大し、30 分間で最大値を示すが、60 分間では反つて減少し、800°C では時間の差が殆んど認められない。高炭素では 700°C および 800°C のいずれの場合も 30, 60 分間のものが腐食量が多い。

C 量の影響については如何なる焼鈍条件でも C 量の多いもの程腐食量は大きく、特に 700°, 800°C では著しい。また低炭素のものでは、焼鈍時間および焼鈍温度にほとんど影響をうけず、腐食量は非常に少ない。

(2) 2% 塩酸沸騰中における腐食量

10% 塩酸試験と同一熱処理条件の CMC-F 試料を 2% 塩酸沸騰中で 24 時間腐食試験を行ない、その結果を Fig. 4 に示した。焼鈍温度、焼鈍時間、および C 量と腐食量の関係は 10% 塩酸試験とほぼ同様な傾向を示した。しかし 10

% 塩酸試験では 900°, 1000°C の腐食量は溶体化の差がなかったが, 2 % 塩酸試験ではかなり多くなった。また 800

Fig. 4 Effect of annealing temperature on corrosion loss of Ni-Mo-Cr alloys with various C contents in 2 wt% boiling HCl.

3. 熱処理条件と機械的性質の関係

鍛造材試料 BMC-F, 鋳物試料 BMC-C について, 1230°C×3 時間→水冷の溶体化処理したものと, 鋳物ではその後 700°C, 1 時間焼鈍したもの, および鍛造材では 700°C 25 時間焼鈍したものの機械的性質を Table 2 に示す。

Table 2 Mechanical properties.

Specimen No.	Heat* Treatment	BMC-1		BMC-2		BMC-3	
		C	F	C	F	C	F
Tensile strength kg/mm ²	Solution treated 700°C	57.8	75.9	56.7	79.0	52.2	83.8
		45.0	82.0	40.9	80.5	43.5	84.9
Yield strength kg/mm ²	Solution treated 700°C	33.5	34.9	32.1	37.6	30.7	40.2
		35.1	38.1	31.8	39.5	32.6	40.8
Elastic limit kg/mm ²	Solution treated 700°C	25.9	26.0	23.5	27.3	22.2	29.9
		29.8	31.1	25.0	28.8	32.6	32.4
Elongation %	Solution treated 700°C	38.0	70.4	26.2	60.8	12.4	55.0
		37.8	58.0	30.0	54.4	12.0	51.6
Hardness H _s	Solution treated 700°C	159	160	164	177	194	185
		170	175	179	180	210	198

* Cast specimen; 700°C×1 hr→A.C. forged specimen; 700°C×25 hr→A.C.

鍛造材は鋳物に比べて引張強さ, および伸びが著しく大きい, 耐力や弾性限はやや大きい程度である。

鋳物の場合は溶体化処理のままでは引張強さ, 耐力, 弾性限および伸びも C 量の少ないもの程大きい。次に 700°C で 30 分間焼鈍すると, 引張強さは溶体化の状態より低下し, 耐力, 伸びはほとんど差がなく, 弾性限はやや上昇気味であるが, 低炭素のものがいづれも最も大きい。硬度はやや上昇するが, C 量の多いもの程高い。

鍛造材の場合は溶体化処理のままでは C 量の高いもの程引張強さ, 耐力, 弾性限, および硬度が高く, 伸びはその

Photo. 1 Microstructure of AMC-2F.

1230°C×3hr→W.Q.
700°C×100hr→A.C.

時間が長い, Photo. 1 に示すような析出が一部おこっているためと思われる。

4. 熱処理条件と時効硬化性の関係

BMC-F 試料を用いて溶体化処理を行ないそれぞれ 600°, 700°, 800°C で 100 時間まで時効した結果を Fig. 5-a, b, c, に示した。時効温度の影響については, 溶体化温度, C 量の如何によらず 100 時間では 600°C が最も大きくなるが, 50 時間までは 850°C の方が硬化が著しい。700°C では 600°C の場合と殆ど変わらない。

600°C の場合の C 量の影響については, 保持時間が長くなる程溶体化処理後の硬度差が少なくなつて 100 時間で殆ど同じ値を示す。また溶体化温度の影響については, 50 時

間までは 1170°C のものがやや大きく, 1260°C のものがやや小さいが, 100 時間では非常に接近する。しかし全般的に Ni-Mo 合金に比べて時効硬化能は小さい。

5. 顕微鏡組織と諸性質との関係

溶体化処理のままでは Photo. 2-a, b, Photo. 3-a に示すように C 量が多くなる程鋳物, 鍛造材いづれも共晶が多量に晶出し, 鋳物では大きく塊つている。このうち Photo. 2-b の試料を選び, 10% 塩酸アルコール溶液で電解分

離を行ない、その残渣のX線回折を行なったが、Fig.6に示すように Ni-Mo 合金と同じような M_6C の回折線が認め

Fig.5 Effect of C contents on age hardness of Ni-Mo-Cr alloys aged at 600°C (a), 700°C (b) and 850°C (c).

600°C 30 分間焼鈍では Photo.3-b に示すように、かすかに粒界に炭化物の析出が認められる程度であるが、700°C、800°C 30 分間焼鈍では Photo.3-c, d に示すように粒界にはつきり析出が認め

(a) C: 0.03% (b) C: 0.12%
Photo.2 Microstructures of cast specimens solution-treated.

られる。これらを前と同様に電解分離し、その残渣をX線回折したが、溶体化処理の場合と変りがなかつた。しかしこれらのCr, Ni, MoをX線分光分析で調べたところ、700°Cで焼鈍したものは800°Cで焼鈍したものより、そのCr-K α 線の強度が大きかつた。すなわち700°Cで焼鈍した場合に800°CよりCrを含む化合物が多く析出していることを示すものと思われる。このような析出が連続的に粒界に認められた場合に腐食量は増大する。900°C、1000°C 30 分間焼鈍では Photo.3-e に示すように粒界の析出は不連続になり、粒状化して腐食量も減少してくる。

IV. 結 言

(1) 溶体化処理の影響についてはC量が約0.06%以下のものでは溶体化温度が高くなる程腐食量は少くなるが、

(a) Solution-treated (b) 600°C x 0.5 hr -> A.C.

(c) 700°C x 0.5 hr -> A.C. (d) 800°C x 0.5 hr -> A.C.

(e) 1000°C x 0.5 hr -> A.C.

Photo.3 Microstructures of AMC-3F.
(Electrolytic etched in 5% HCl) ($\times 550$)

Fig.6 X-ray diffraction pattern of solution-treated Ni-Mo-Cr alloy containing 0.12% C.

C量の多いものは減少しない。なお硬度は溶体化温度が高く、溶体処理時間が長い程、またC量の少ない程低くなる。

(2) C量および焼鈍温度と腐食量の関係については、700°Cおよび800°CでC量の多い程増加する。これは粒界に連続的に炭化物が析出するためである。しかしC量約0.03%ではわずかに増加する程度で実用上十分な耐食性を保っている。900°C以上の焼鈍では粒界の析出炭化物が球状化することにより腐食量は減少する。焼鈍時間についてはNi-Mo合金に比べて短時間で影響する。

2% 沸騰塩酸試験はNi-Mo-Cr合金の粒界腐食の検出に適しているように思われる。

(3) 機械的性質については、鍛造材は鋳物よりかなり引張強さおよび伸びが大きい。C量の影響については、鋳物はC量の少ないもの程引張強さ、耐力(0.2%)弾性限(0.02%)は大きく、伸びも大きい。これは鋳物の共晶 M_6C の形状が大きいことに関係していると思われる。鍛造材の引張強さ、耐力、および弾性限はC量の多いもの程大きくなり、伸びはその反対にC量の少ないもの程大きい。

(4) 時効硬化能は600°Cで100時間のとき最も大きくなるが、短時間の時効では850°Cが最も大きくなる。