Fe-Ni 系合金の機械的性質と耐食性におよぼす Si の影響*

宇都善満** 北島兵馬** 貝 敏雄**

Yoshimitsu Uto, Hyoma Kitajima and Toshio Kai: Effect of Silicon Addition on Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Fe-Ni Alloys (Study on Corrosion-Resistant Alloy, 1st Report). Lead, high silicon cast irons and high nickel super alloys (Hastelloy D) have conventionally been used as materials corrosion-resistant against sulfuric acid. Since such materials, however, possess poor casting and mechanical properties as well as economical deficiencies, it has become necessary to produce a new Fe-Ni-Si alloy highly resistant to corrosion and abrasion. Various tests have been conducted adding silicon, copper, molybdenum, aluminium, chromium or their compounds to Fe-Ni alloy base. In the present paper the effects of silicon addition to Fe-Ni alloy is put in relief. Measurements of hardness, transverse breaking, micro structure and corrosion resistance in sulfuric acid or hydrochloric acid of the alloys were carried out. From the measurement, the following results have been obtained. (1) The mechanical properties of Fe-Ni-Si alloy were principally dependent upon silicon contents. In order to get alloys of which the mechanical properties are superior than or at least equivalent to Hastelloy D, it is necessary to keep the silicon contents below 10%. (2) The alloys with the composition of Fe 0~70%, Si 5~10% and residual Ni have been found usable in 0~85% sulfuric acid at the temperatures up to 80°C and in 0~10% hydrochloric acid up to 40°C.

(Received September 6, 1962)

I. 緒 言

高温高濃度高圧の H_2SO_4 , HCl などを使用される材料として、 H_2SO_4 に対しては一般に Pb が使用されているが、機械的強度が必要なもの、混酸として HCl がある場合には、安価な材料として 14% Si 鉄、高価なものとしては高 Ni 系高級ステンレス鋼が使用されている。ところで 14% Si 鉄は铸造性悪く、しかも靱性強度が著しく低いために動的強度を必要とする部分には使用できない。一方高 Ni 系高級ステンレス鋼は、わが国のように Ni 資源に恵まれない国では非常に高価であるという欠点がある。

本研究は Fe-Si 系の 14% Si 鉄、Ni-Si-Cu 系の Hastelloy D 合金の両者を併せた如き Fe-Ni 系に関して、主たる合金成分として Si, Cu, Mo, Al, Cr の単独あるいは複合添加の影響について研究し、耐食性および耐食耐摩耗性の秀れた合金を完成した。本研究は第 1 報として Fe-Ni 系合金におよぼす Si の影響について報告する。

II. 試料調整および実験方法

試料溶製は 20 KVA 高周波加熱炉 (溶解量 10 kg) で、電解 Ni, 金属 Si, アームコ鉄を原材料として使用し、20 mm × 250 mm を 6 本づつ鋳足状に同時に鋳込み試験片とした。化学成分は Fe, 0, 10, 30, 50, 70% の各々に Si を 5, 8, 10, 12.5, 15% を添加、残 Ni という合計 25 種類である。試料の分析値を Table 1 に示す。試験はすべて as cast で行ない、主として铸造性、機械的性質、組織、腐食試験を行なった。

** 三菱造船株式会社本社研究部 (The Laboratory of Mitsubishi Shipbuilding & Engineering Co., Ltd., Hiroshima)

* 1962 年 10 月本会広島大会に発表; 耐食用 Fe-Ni-Si 合金に関する研究 (第 1 報)

III. 実 験 結 果

1. 鑄 造 性

Si 10% 以下の場合は Fe 含有量に関係なく、鑄造に際しきほどの困難性は認められず健全な鑄物ができたが、12.5

Table 1 Chemical composition of specimens.

Alloys	Fe	Ni	Si
5S-0	1.90	92.94	4.81
5S-10	12.40	82.43	5.12
5S-30	29.00	65.56	5.19
5S-50	51.39	43.03	5.09
5S-70	70.20	23.97	5.49
8S-0	1.15	90.45	8.36
8S-10	10.22	82.02	7.69
8S-30	28.43	63.36	8.06
8S-50	51.08	40.45	8.08
8S-70	71.41	21.52	6.38
10S-0	3.99	86.14	9.60
10S-10	10.00	79.92	10.04
10S-30	29.58	60.49	9.88
10S-50	51.08	40.45	8.08
10S-70	71.41	21.52	6.38
12.5S-0	1.26	90.51	7.98
12.5S-10	14.13	72.70	12.85
12.5S-30	31.30	55.44	13.06
12.5S-50	51.98	35.99	11.90
12.5S-70	69.84	16.59	13.19
15S-0	3.39	82.12	14.37
15S-10	13.67	71.85	14.20
15S-30	31.01	53.77	15.09
15S-50	52.47	32.46	14.88
15S-70	69.48	14.94	15.44

% Si 以上になると铸造性、とくに湯流れ不良を来し健全な鑄物が出来難い。とくに Fe 50% の試料は、鋳果、ピンホールなどの欠陥を生じやすい。Lange⁽¹⁾らが設計したオーバーフロー式の流動性試験本型を用い、Si 10% の試

(1) Lange, L. P., Porter, P. C., Rosenthal: Trans. AFA, 60 (1952) 735; 752.

料について流動長さを測定した結果, Fe 50% の外は 1.5 m 以上を示したが, Fe 50% のみは 1.0 m 内外であつた。

略 Fe 30% に抗折荷重, 硬度の最高値を有する. 以上のよう機械的強度を靱性のある Hastelloy D に匹敵させるた

Photo.1 Photograph of fluidity test pieces.

Photo. 1 に流動性試験後の外観写真を示す。

しかし Fe 50% の流動長さ 1.0 m というのを(2) 鋳鋼(C 0.08%)と比較すると鋳込温度 1650°C で 0.87 m であり, 本系合金の流動性は鋳鋼以上である。いづれにしても Fe 10% 以上で Si 10% 以下ならば Si 添加による鋳造性への悪影響はほとんど認められない。

2. 機械的性質

抗折試験および硬度測定結果を Fig.1 に示す。抗折試験は 3 本, 硬度は 5 点測定した結果の平均硬度である。Fig. 1 からわかるように機械的強度はほとんど Si 含有量によって決まる。すなわち抗折荷重は Si 含有量増加とともに漸次減少する。しかし 10% 以下であれば Hastelloy D と同等もしくはそれ以上の抗折荷重を有する。また撓量, 硬度も Si 量増加とともに撓量は低下, 硬度は上昇を示し両者とも 8~10% Si に折点を有する。すなわち撓量は 2% まで急激に減少し, 硬度も Rc 45 程度まで急増する。一方 Fe 含有量の影響は Si 含有量 10% 以下の試料に認められ, 大

Fig. 1 Relation of between chemical composition and mechanical properties.

めには, Si 含有量を 10% 以下に抑えなければならない。

3. 組織

Fe-Ni-Si 系状態図に関しては, Greiner⁽³⁾ の 600°C における恒温状態図, 武田⁽⁴⁾らが恒導磁率合金センプームに関連して作成した以外は報告されていないようである。武田らの状態図によれば, Fe-Ni 側に晶出した γ , δ (α) は, 大体 15~60% Ni, 5~15% Si 組成範囲で 2 元包析反応 $\alpha + \gamma \rightleftharpoons \sigma$ が起つて 3 元化合物 σ を生ずるとしている。本試料においても α , γ , σ および高 Ni 側に Ni_3Si (α'), Ni_2Si (α''), 高 Si 側に FeSi (ϵ) が認められ, 武田らの組織図と大略一致した。しかし著者らは as cast で試験したため全体に低 Si 側にずれた組織図を示した。Fig. 2 に著者らの常温組織図を武田らのそれと比較した。

(2) H. F. Taylor, E. A. Rominski, E. W. Briggs: Trans. AFA, **729** (1941), 1.

(3) Greiner: Trans. AIME, **152** (1943), 48.

(4) 武田, 岩間, 板倉: 本誌, **24** (1960), 534.

また Photo.2~4 に 5S~30, 10S~30, 12.5S~30 の光学および電子顕微鏡組織を示す。

さに換算した方法で材料の耐食度を便宜上 A, B, C さらに D, E~H の 8 つの等級に別けて判定した。

Fig. 2 Structural diagram of Fe-Ni-Si alloy at room temperature.

Photo.2 Micro structures of 5S-30 specimens.

Photo.3 Micro structures of 10S-30 specimens.

Photo.4 Micro structures of 12.5S-30 specimens.

4. 耐食性試験

(1) H_2SO_4 に対する耐食性

現場での耐食性を評価する場合、普通の実験室での腐食試験結果からは腐食量を真に判定することは不可能であるが、一般にいわれている⁽⁵⁾侵食度すなわち腐食率を侵食深

〔A級〕腐食による材料寸法変化は極めて軽微で酸化、還元、攪拌などの条件が付帯しても本質的に変化のないもので侵食率は 0.125 mm/year 以内である。

〔B,C級〕重要部以外に広く使用できる材料であつて、多少の腐食は許し得るところに使用可能である。侵食率は 0.125~0.625 mm/year を B 級, 0.625~1.25 mm/year を C 級とする。

〔D,E,F,G,H級〕適材と認められない材料で各々の腐食率はつぎの通りである。

Fig. 3 Corrosion resistant diagram of Fe-Ni-Si alloys in H_2SO_4 at 40°C .

(5) Herbert H. Uhlig: Corrosion-handbook (1948), 748.

D 級 1.25~6.25 mm/year

E 級 6.25~12.5 mm/year

Fig. 4 Corrosion resistant diagram of Fe-Ni-Si alloys in H_2SO_4 at $80^\circ C$.

F 級 12.5~62.5 mm/year

G 級 62.5~125 mm/year

H 級 125 mm/year 以上

以上のように腐食率を分類し整理した結果を Fig. 3~5 に示す。

H_2SO_4 濃度が低く (5% 程度), 使用温度 $40^\circ C$ の場合の耐食性は, Si 含有量 5% の試料が最もよい。Si 含有量が増加するにつれて耐食性は劣化する。しかし高濃度の H_2SO_4 になれば逆に Si 含有量が増加することにより耐食性は向上する。いづれにしても温度が $40^\circ C$ 以下の方は二, 三の合金を除いて本研究の 3 元合金はすべて使用可能の耐食性を有する。この二, 三の合金とは 8S-50, 8S-70, 10S-70 で, いづれも Fe 含有量 50~70% で Fe 含有量の高い合金である。しかしこれら Fe 含有量の高い合金も H_2SO_4 濃度が高くなると (60% 以上) 耐食性は向上し, 実用合金としての耐食性を示すようになる。このことは後述する組織と密接な関係がある。一般に Si 含有量 5% の場合は Fe 含有量の高い合金が, 8% の時は逆に Fe 含有量の低い合金が, また 10% になると中間の 30~50% Fe が秀れた耐食性を有する。これらの耐食性は, Hastelloy D 合金と同等もしくは僅かに秀れた程度の耐食性である。

(2) HCl に対する耐食性

H_2SO_4 と同様侵食度を A, B, C……H に分類し整理した。耐食図を Fig. 6~8 に示す。

Fig. 5 Corrosion resistant diagram of Fe-Ni-Si alloys in H_2SO_4 at Boiling point. Fig. 6 Corrosion resistant diagram of Fe-Ni-Si alloy in HCl at $40^\circ C$.

Fe-Ni-Si 合金は HCl に対しても優れた耐食性を示した。すなわち HCl 濃度 5% 以下で温度 40°C 以下ならば、

Fig. 7 Corrosion resistant diagram of Fe-Ni-Si alloys in HCl at 80°C.

Fig. 8 Corrosion resistant diagram of Fe-Ni-Si alloys in HCl at Boiling point.

本研究のほとんどの試料は実用合金となり、HCl 濃度 10% になつても Fe 10~50%, Si 5~8% の材料は 1.25 mm/year 以下の侵食度で充分実用になる耐食性を示した。

IV. 検 討

以上、Fe-Ni-Si 系合金の諸性質について実験結果を記

したが総合的に少しく検討してみた。

抗折力および硬度は Si 含有量 8% 以下の場合、Fe 含有量 30% に最高値を有していた。これを顕微鏡組織と対比してみると、Fe 30% では $\gamma + \alpha'$ (Ni_3Si) で α' が最も多い組織を示している。すなわち抗折力は α' の量に比例して高くなっている。Fe 含有量が 50% と高くなると σ 相 ($\text{Fe}_{11}\text{Ni}_{15}\text{Si}_4$) を生成し撓量からもわかるように脆化する。さらに Fe 含有量が増加すると α 相を晶出するが、Si を多量に固溶するためシリコフェライト化し、そのため靱性は乏し

Photo. 5 Micro structure of 8S-30 specimen after corrosion test in H₂SO₄. ($\times 80$)

い。Si 含有量が 10% 以上になると Ni_2Si なる相が析出してくる。したがって高 Ni 側においても脆弱であり、Fe 側においても FeSi 相のために靱性強度は著しく低い。以上のことより強度的に最も望ましい成分は、組織をマトリックスは γ でその中に適当量 α' 相を分布させるために Fe 0~50%, Si 10% 以下、残 Ni なるものである。

耐食性と組織との関係は大略つぎの如くである。5~20% H_2SO_4 の範囲で 80°C 以下の時は γ 相はほとんど侵されず、30% Fe では α' が、50% Fe では σ 相が侵され耐食性が劣化するが、B, P になると、40°C, 80°C の場合とは逆に γ 相が選択的に侵食される。8 S-30 の H_2SO_4 による腐食試験後の表面組織を、Photo. 5 に示す。40% H_2SO_4 においても $\gamma + \alpha'$ あるいは $\gamma + (\alpha + \alpha'')$ なる組織は充分実用になる耐食性を 80°C までは有するが、Fe 50% を含有する試料は σ 相が生成されているために耐食性が劣化する。5% Si のみは Fe 70% でも組織が $\alpha + \gamma$ で形成され、 σ 相がないので耐食性は劣化しない。

Table 2 Adequate chemical composition and applied condition.

Temp. (°C) H_2SO_4 (wt %)	40	80	BP
5	A	A	—
20	A	B	—
40	A	C	—
60	A	D	—
85	A	A	—

A: 0~70% Fe, 5~10% Si, 95~20% Ni

B: 50~70% Fe, 5% Si, 45~25% Ni

C: 30~70% Fe, 5~10% Si, 65~20% Ni

D: 70% Fe, 5~10% Si, 30~25% Ni

以上のように 80°C 以下の場合には σ 相が存在すると耐食性は悪くなるが、B, P になると却つて σ 相の存在する合金

の方が、実用にはならないが、 σ 相のないものよりも秀れた耐食性を有する。HCl に対しても H_2SO_4 の場合と同様 $\gamma + \alpha'$ あるいは $\gamma + (\alpha' + \alpha'')$ 組織の方が、 σ 相の存在する試料よりも秀れた耐食性を有している。

以上のことより、Fe-Ni-Si 3 元系合金は Si 含有量を 5~10% に抑えらるにより、鋳造性、強度、耐食性の秀れた実用合金にすることが可能である。Table 2 に適用条件と適正化学成分を示す。

V. 結 言

耐硫酸材として Fe-Ni-Si 系合金に関して 研究した結果つぎの結果を得た。

(1) 抗折荷重、撓量、硬度共に Si 含有量により左右され 8% 以下の Si 含有量では Fe 30% が最高抗折荷重を有する。最もすぐれた機械的強度にするためには、 $\gamma + \alpha'$ 組織にしなければならない。 α'' (Ni_2Si), σ ($Fe_{11}Ni_{15}Si_4$), ϵ (Fe Si) の生成は材料を脆化させる。

(2) 耐硫酸性は Fe 0~70%, Si 5~15%, 残 Ni の組成範囲内で適正成分を選ぶことにより、80°C までの 85% H_2SO_4 まで使用できる。また耐塩酸性は 40°C 以下であれば、10% HCl まで実用合金となりうる。

(3) Fe-Ni-Si 合金で秀れた鋳造性、強度、耐食性を総合的に付与させるためには Si 5~10% に抑えなければならない。