

新しい耐塩酸合金

日立造船KK技術研究所* 山根寿己**

1. 緒言

耐塩酸材料にはガラス、セラミック、耐塩酸合金その他無機材料などがあり、使用条件が限定されれば非金属材料で間に合うこともある。しかし非金属材料を用いると破損しやすく、工作しにくいなどの欠点があり実際上困ることが多い。このような無機材料の持っている欠点を補うことのできるのが金属材料であるが、安価な金属材料は耐食性が悪いのが通例で、特に塩酸に耐える金属材料はその種類が極めて少ない。

主要な耐酸合金はニッケル-モリブデン系の合金に限られており、しかもこの系の合金は塑性加工性が悪く実用合金としての利用価値が低かった。しかし製造技術の進歩に伴ってこの系の合金も漸次実用に供せられるようになってきている。しかしながら現在実用に供せられているのは Hastelloy B と当社で筆者らが研究開発した HZ 合金 CL があるのみと考えられる。

一般に化学装置の製造者側から金属材料に要求する事項は強度とか耐食性などの他に構造物に工作しやすいことである。すなわち溶接しやすく機械加工性、曲げ加工性が良いことである。このような要求に適するように化学装置・化学プラントメーカーである日立造船技術研究所で研究開発したのがニッケル基耐塩酸合金「HZ 合金 CL」である。

この合金の開発工業化のための研究費の一部は通産省鉦工業技術試験研究補助金によったものであり、この合金の組成はニッケルを基としてモリブデンを約25%添加し、さらに適量のタングステン、銅および鉄などを配合したものである。以下この HZ 合金 CL について説明する。

2. HZ 合金 CL の組成

ニッケルにモリブデンを添加すると耐塩酸性を増大することは古くから知られている。図1は20.2%の沸騰した塩酸水溶液中で100時間浸せきする腐食試験をニッケル

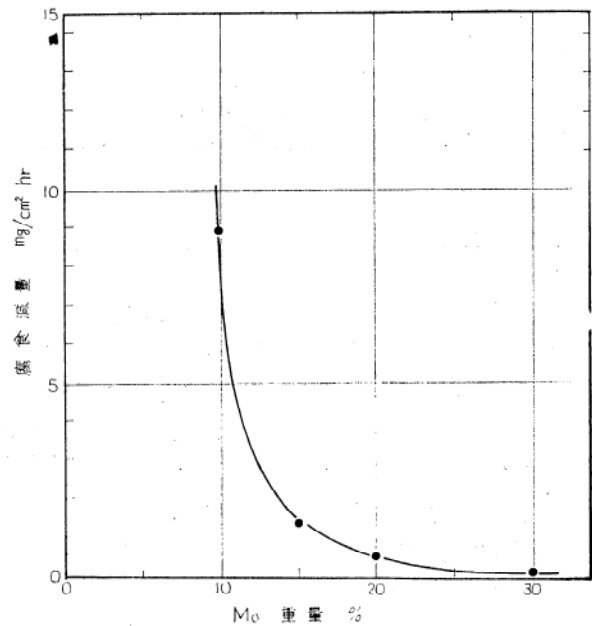


図1 沸とうした20.2%塩酸水溶液中で100時間腐食試験した Ni-Mo 合金の腐食試験結果

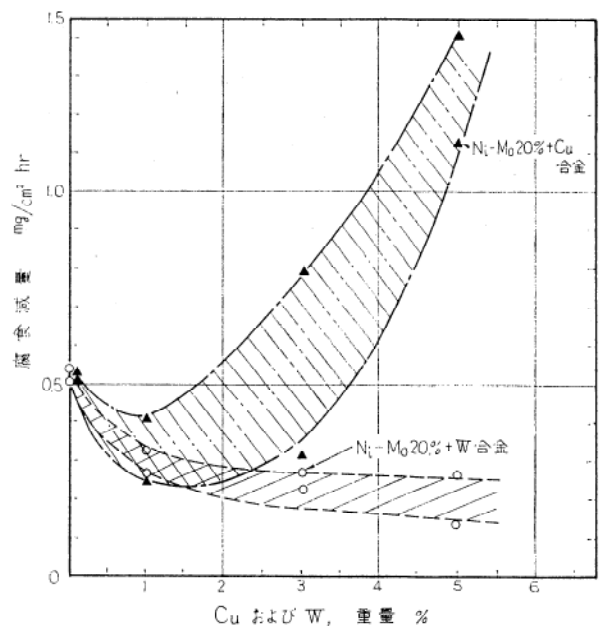


図2 Ni-Mo 20%+W と Ni-Mo 20%+Cu 合金を20.2%の沸とう塩酸中で腐食した試験結果

* 大阪市此花区桜島北之町60 ** 工事研究員 工博

ル-モリブデン合金について行なった結果を示す。モリブデンの添加を増大すると耐塩酸性を著しく向上するのは約20%以上のモリブデンを添加した場合であり、実用上は20-30%のモリブデン添加でその目的を達することができる。図2はニッケル-20%モリブデン合金のニッケルを銅およびタングステンでそれぞれ置換した合金の20.2%沸騰塩酸中における腐食量を示したものである。銅を添加すると約1%で腐食減量は極小を示し、タングステンは約3%以上の添加により良好な耐塩酸性をえることができる。このタングstenは溶融点が3000°C以上もあるため溶解時に単体で添加すると合金になりにくい。そのためフェロ・タングstenの形で添加すると溶製しやすい。このようにフェロ・タングstenで添加するため HZ 合金 CL にはタングsten 3%に対して約1%の鉄が混入している。この鉄は約5%以下であればこの合金の耐塩酸性を害することはほとんどない。図3はニッケル-20%モリブデン合金に鉄を添加した場合の耐塩酸性の劣化を示したもので5%以下の鉄を添加する場合には耐塩酸性はほとんど変わらない。このような実験事実から耐塩酸 HZ 合金 CL 合金の組成はニッケルを基としてモリブデン約25%、銅1%、タングsten 3%、鉄1%にした¹⁾。この組成の合金は α 相領域にある。ニッケル-モリブデン2元素の合金は18%以下のモリブデンであれば α 単体一相であるがそれ以上のモリブデンが添加されると β 相が出現する。

図4(a)^{2),3)}はニッケル-モリブデン合金の状態図を示したものである。ニッケル-タングsten合金は図4(b)^{2),3)}のように室温で30%まで α 領域でありモリブデン-タングsten合金は図4(c)^{2),3)}のように全率固溶する。このためニッケル-モリブデン合金の α 相領域はタングstenを添加することにより広がるものと想像される。銅はニッケルと全組成にわたって α 相を生成する。した

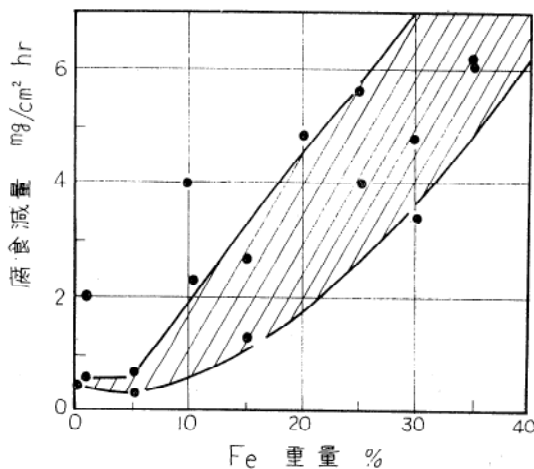
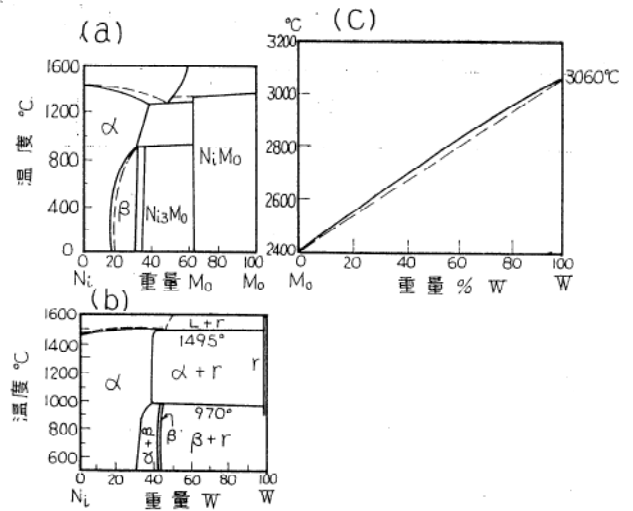


図3 Ni-Mo 20%+Fe 合金を20.2%沸とう塩酸中で腐食した試験結果



Ni-Mo, Ni-W および Mo-W 系の状態図

図4 Ni-Mo, Ni-W および Mo-W 系の状態図

がって銅も合金の α 相領域を広げる作用があるであろう。このような事実から HZ 合金 CL は α 単一相になっており析出相を生成しないことが想像される。

3. HZ 合金 CL の特長

3.1 耐塩酸性について

HZ 合金 CL は前項で説明したようにして組成を決

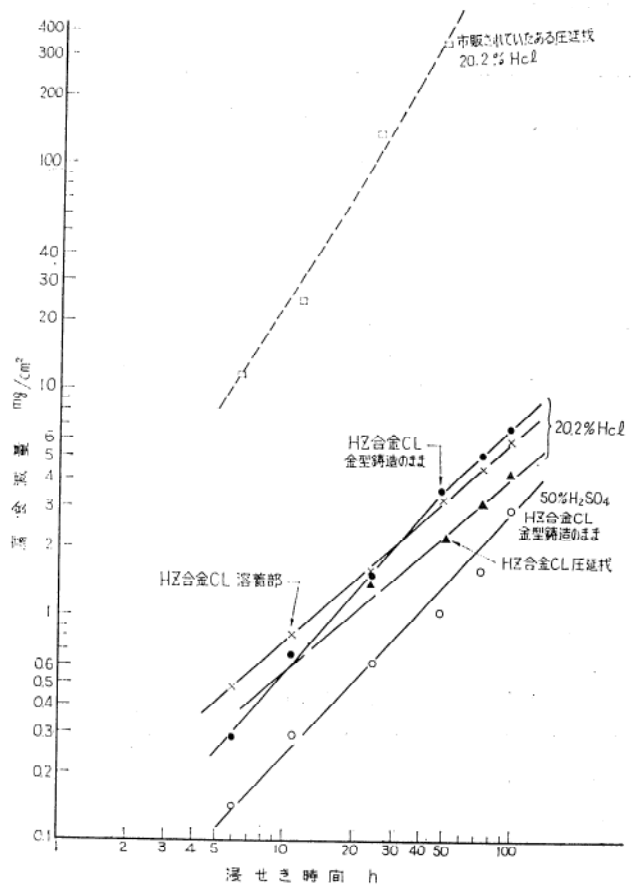


図5 20.2% HCL と 50% H₂SO₄ の液中での沸とう腐食試験結果

表1 新合金 (HZ合金CL) を溶加材として使用した溶接継手の機械的性質

(a) 引張試験結果

試番	料号	熱 処 理 (°C)	引張強さ (kg/mm ²)	伸 び (%)	溶 着 部 伸 び (%) G.L.=6.0
1		溶 接 の ま ま	77.4	25.5	35.8
2		"	79.3	32.2	36.0
3		400°C, 1h, W. Q	77.9	25.3	30.8
4		"	79.2	28.8	36.1
5		"	86.8	34.5	30.5
6		1,200°C, 0.5h, W. Q	87.2	22.3	20.3
7		"	87.3	24.7	27.7
8		"	87.2	22.9	20.3

(b) 曲げ試験結果 曲げ半径は板厚の1.5倍

試番	料号	熱 処 理 (°C)	G.L (mm)	溶着の部曲げ延性 (%)	曲げ角度	試験結果
表曲げ	1	溶 接 の ま ま	10.70	28.9	180	良
	2	"	11.30	28.3	180	"
裏曲げ	3	"	12.60	23.0	180	"
	4	"	9.05	25.8	180	"
表曲げ	5	400°C, 1h, W. Q	10.80	29.6	180	"
	6	"	10.05	28.4	180	"
裏曲げ	7	"	9.60	22.9	180	"
	8	"	10.00	30.0	180	"
表曲げ	9	1,200°C, 0.5h, W. Q	11.15	26.5	180	"
	10	"	11.40	29.8	180	"
裏曲げ	11	"	11.30	25.7	180	"
	12	"	11.80	26.3	180	"

定した合金であるからその耐塩酸性は極めてすぐれている。

図5は HZ 合金 CL の鋳物、板材および溶接部の溶着金属の耐食性を示したものでこれらはいずれもほとんど同じ程度の耐塩酸性を有している。この耐食量を厚さに換算すると1年当り0.3—0.8mm に相当する。

3.2 溶接性

HZ 合金 CL の次の特長は溶接性が良いことである。単に溶接して接合するだけの目的であれば固溶可能な

表2 新合金 (HZ合金CL) に新合金溶加材 (HZ合金CL) を用いた溶接継手の溶接のままの引張りおよび曲げ試験結果

引 張 試 験		曲げ試験180°	
引張強さ	溶着部伸び	曲 げ 性	溶着部伸び
79.2kg/mm ²	25%	良 好	18%
76.7kg/mm ²	26%	良 好	19%

生産と技術

材料はすべて溶接可能であるといえる。ある合金は溶接熱により析出が起ったり焼入れされたりして延性を著しく害する。このような現象が起ると溶接後に溶体処理あるいは焼なましをせねばならない。このような熱処理を構造物に対して行なうことはほとんどの場合不可能である。いま HZ 合金 CL の 3mm 中の線を溶加材にし 6mm 厚さの Hastelloy C を板にして Y 開先を施して TIG 溶接した継手の引張りおよび曲げ試験結果を表 1 に示す。

この合金の溶着部における引張り、伸びは溶接のままで約 35% の値を示しており延性はすぐれている。HZ 合金 CL を溶加材に使用すると合金の場合はもちろん市販されている板に対しても直流および高周波を重畳した交流を使った被覆棒アーク溶接も行ないえて健全な溶接部を得ることができる。その溶接継手の機械的性質は表 1 とほぼ同じである。

板と溶加材をともに HZ 合金 CL にした場合の引張り試験および曲げ試験結果を表 2 に示す。この試験は溶接のままの状態のものについて行なった結果で表 1 の溶接のままの引張強さとよく似た値を示している。

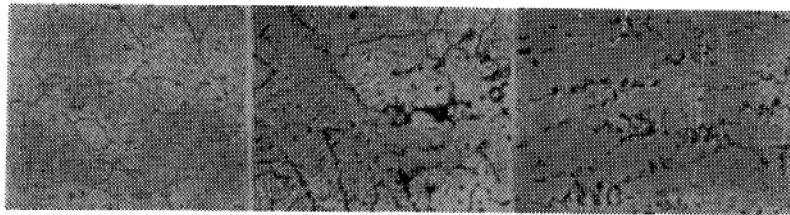


写真 1 板に Hastelloy C, 溶加材に HZ 合金 CL を用いた溶接部の溶接のままの組織 ×220/2

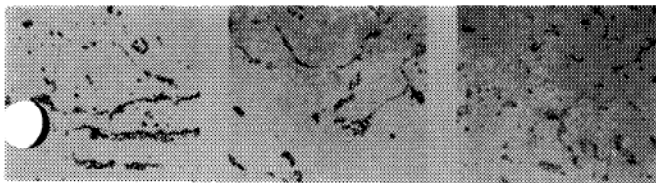


写真 2 板, 溶加材ともに HZ 合金 CL を用いた溶接部の溶接のままの組織 ×220/2

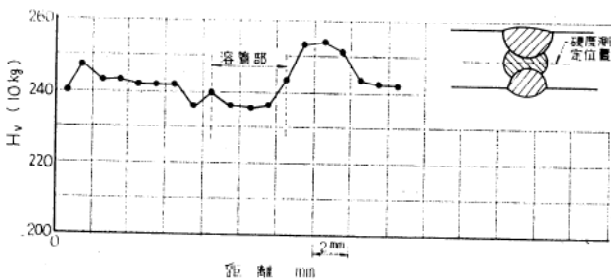


図 6 Hastelloy C を板にして HZ 合金 CL を溶加材に使用した溶接部の溶接のままのピッカースかたさ分布

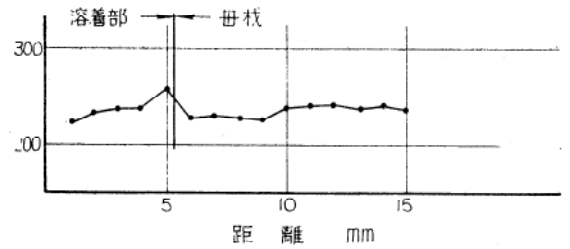


図 7 HZ 合金 CL の板と溶加材を使用した溶接部の溶接のままのピッカースかたさ分布

写真 1 と写真 2 はそれぞれ板に Hastelloy C および HZ 合金 CL を使い溶加材は両者ともに HZ 合金 CL を用いた溶接部の顕微鏡組織である。この組織に見られるように溶接したままの状態でも析出物が少ない。

図 6 と図 7 に写真 1 と写真 2 の組織のかたさ分布を示す。溶着部は組織に均一性が少ないためかたさにバラツキが生じやすいが、このかたさ分布からわかるようにそのような傾向は認められていない。溶着部の耐食性はすでに図 5 に示したとおりで HZ 合金 CL 板とほとんど同じで溶接による劣化はない。

3.3 塑性加工性

図 8 は高温における HZ 合金 CL の引張り性質を示したもので伸びは約 1000°C で最小値を示している。したがってこのあたりの温度を避ければ圧延、鍛造および線引きなどの塑性加工が可能である。

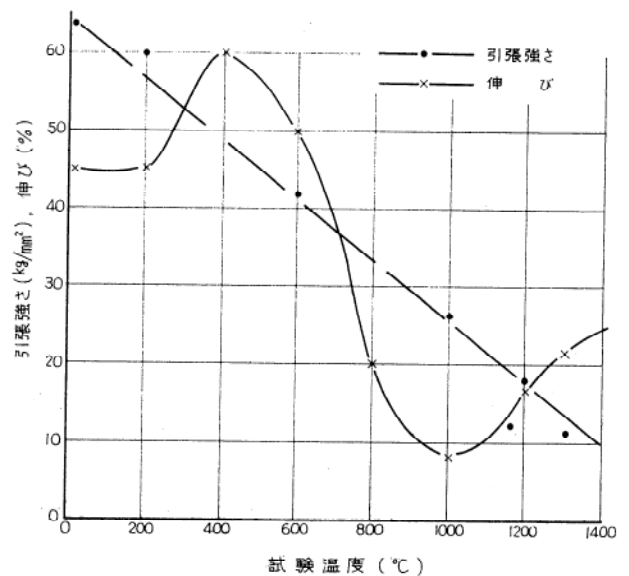


図 8 高温引張り試験結果

3. 試験片および製品実物例

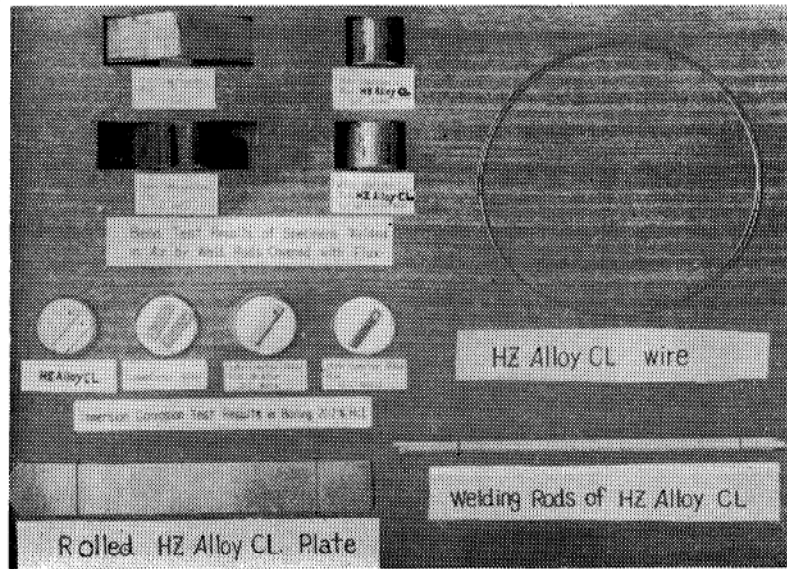


写真3 曲げ，腐食試験片，被覆溶接棒，線材の一例

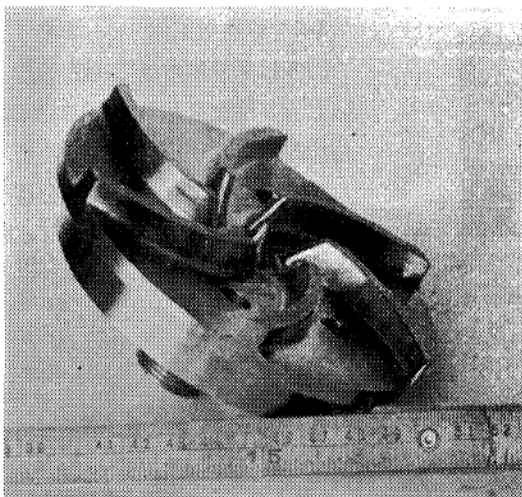


写真4 ポンプインペラ casting

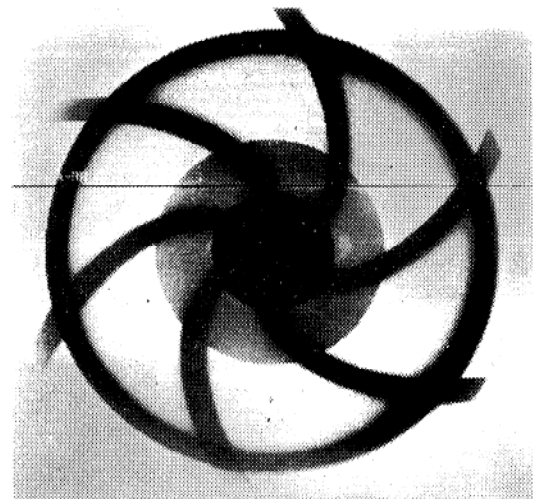


写真5 インペラのX線透過写真

写真3に曲げと腐食試験片と製品例を示している。曲げ試験は被覆溶接棒を用い直流および交流に高周波を重ねさせたアークで溶接した試験片について行ったもので HZ 合金 CL を溶加材に使用した溶接部は溶接後の熱処理なしに無欠陥に曲げられている。(曲げ試験片右側の2個左側の2個は市販されていた溶接棒によるもの) 沸騰した20.2%塩酸溶液中での腐食試験を行なった HZ 合金 CL の試験片はほとんど侵されていない。(腐食試験片の一番左側)。溶接部を切り出した腐食試験片は溶加材である HZ 合金 CL の溶接部のみ侵されていない。(腐食試験の右側の2個)。写真3に示す製品は溶接棒と線材である。写真4はある製薬会社に納入したポ

ンプのインペラである。このインペラは鑄造によって作られたものでその翼の肉厚は厚いところで 5mm、薄いところで 4mm で鑄造品としてはかなり高度の鑄造技術を要するものうちに入るが無欠陥の製品をつくることができているが無欠陥であるが無欠陥である。

写真5にこのインペラのX線で透過撮影した写真を示す。なお、この鑄物の溶解鑄造は大気中で行なったものである。

また、このインペラを7箇月間実際の装置で連続運転したあとの腐食摩耗量は 0.056mm 程度であった。従来使用されている輸入品では同じ7箇月の連続運転で 4.7 mm 腐食されている。(以下47頁へ続く)