

により全部の計器が同時に動いた日は殆どなかつたのでこの期間の測定結果のみを以て爐況の診断を云々することは早過ぎる。まして現場作業に於て得られるデータと言ふものは複雑なファクターによつて變化してゐて、數日間のデータで結論を出しても後にはそうでないと言ふことが生れる虞れさへ少くないのである。従つて本調査の目的を達するには長い期間と更に多くの研究とが必要である。元來一つの計器についても完全に運用するに至るには多大なる苦心が要るのである、況んや數多い計器を應用し綜合して爐作業を明にせんとするには、並々ならぬ努力と長期に亘る經驗とを積みねばならぬと切に感

じた。

終りに臨み 54 小委員會の各委員、及び日本製鐵株式會社輪西製鐵所首脳部殊に製銑關係職員各位の指導を受けたことに厚き感謝を捧げる。前後 2 回に亘れる輪西高爐調査に際し晝夜を分たず盡力せられた各大學その他よりの多數調査員の勞苦に對し感謝し、又本調査事業に好意を表し常に團員とその行を共にし激勵せられた元の日本製鐵株式會社取締役吉田豊彦氏に御禮を述べる。なほ本調査に際し特に熱心に測定を行ひ整理に當られた故鈴木淳友氏に多大の敬意を表したい。

## 特殊鋼の耐酸耐蝕性に就て

小柴定雄\*・原田健重郎\*

### ON THE CORROSION-RESISTING PROPERTIES OF SPECIAL STEEL

*Sadao Koshiha & Kenjuro Harada*

#### Synopsis:

The authors carried out the experiment of corrosion-resisting properties with several acid and salt solutions on the various special steels and ascertained corrosion-resisting properties of these special steels.

The results of this investigation are summarized as follows:—

- (1) The corrosion-resisting properties of Cr-Ni alloy steels were superior to others.
- (2) The resistance for corrosion of steels containing small amount of carbon were fairly good to any acid except for nitric acid.
- (3) The resistance for corrosion of steels containing large amount of carbon were comparatively small to any acids.

#### 〔I〕 緒 言

炭素鋼、肌焼鋼、強靱鋼、工具鋼、耐熱鋼及び不銹鋼等の各種特殊鋼は各々その使用目的に應じた特殊の性能を具備しているが、この中耐熱鋼及び不銹鋼はもとよりのこと其他孰れの鋼もその腐蝕に對する抵抗力の大なることは極めて望ましい。本研究に於ては前記各種特殊鋼に就て數種の酸及び鹽溶液による耐蝕試験を行ひ各鋼種の腐蝕に對する特性を究明し、又特殊鋼の實際取扱上の参考に供した。

#### 〔II〕 試料の調製並びに實驗の方法

實驗に供した試料の化學成分を第 I 表に示す。これ等試料中記號 D の低 W-Cr 鋼 (SA 1) は各種切削用刃物として、記號 G の低 C-W-Cr 鋼 (DC) は焼戻抵抗性大なる爲熱間用工具として、又記號 I の高 C-高 Cr 鋼 (CRD) は自硬性を有し焼入變形が少なく耐摩耗性大なる爲冷間ダイス等にそれぞれ使用されるものであ

\* 日立製作所安來工場。

第 1 表 試料の化学成分

記 號	鋼 種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Mo	V	Al	Cu
A	極軟鋼	0.07	0.17	0.19	0.008	0.006	0.66	0.08					0.37
B	中炭素鋼	0.38	0.30	0.35	0.015	0.025	0.04	0.18					
C	Al-Cr窒化鋼	0.37	0.34	0.64	0.029	0.017		1.49				0.87	
D	低W-Cr鋼	1.14	0.30	0.42	0.031	0.014		0.76	1.25				
E	90 kg Si-Mn-Cr鋼	0.37	0.92	0.87	0.026	0.026		0.84					
F	Si-Mn發條鋼	0.58	1.00	0.98	0.020	0.014							
G	低C-W-Cr-V鋼	0.24	0.13	0.22	0.024	0.012		2.46	10.18		0.44		
H	W-Cr-V鋼	0.74	0.20	0.12	0.004	0.009		3.92	11.28		1.77		
I	高C-高Cr鋼	2.03	0.28	0.42	0.037	0.007		13.78					
J	耐熱低C-Mn-Cr鋼	0.24	0.72	1.14	0.029	0.015		11.30	1.94	0.29			
K	耐熱Cr-Ni-W鋼	0.17	1.17	0.61	0.015	0.014	8.31	18.75	1.30	0.43	0.088		
L	耐熱Si-Cr-W鋼	0.43	1.56	0.36	0.017	0.013	0.13	11.88	0.90	Nil			
M	耐熱Ni-Cr-W鋼	0.41	2.28	0.45	0.020	0.019	14.11	15.22	2.26				
N	Cr-Ni不銹鋼	0.15	0.31	0.36	0.016	0.010	8.16	18.02					

る。而してこれ等の試料の中熱処理後の硬度が高く機械加工の困難な D, H, 及びIを除き他の試料は直径 16mm の素材のまま第2表に掲げる如き實際使用する場合に施す熱処理を行つた。然る後機械加工に附し直径 10mm, 長さ 30mm の円筒状の試験片を作りその表面を研磨紙 0番にて仕上げた。試料D, H, 及びIは熱処理後の硬

度が高い爲素材のままにて熱処理を行はず一旦焼鈍軟化した後前記寸法の試験片を作り然る後筆者の一人が考案した特殊な焼入装置によつて光輝熱処理を施した。仕上げを終つた試料はマイクロメーター及びノギスを用いて寸法を測定しその表面積を出来るだけ正確に求めた。次にベンゾール, アルコール及びエーテルを以て順次洗滌しその表面を清浄にして重量を測定し, 然る後各種の腐蝕液に浸漬した。本實驗に於ては鹽酸, 硫酸, 硝酸, 醋酸及び食鹽の各 5% 溶液の5種類を用いた。食鹽の溶液を除く他の各液の濃度は比重計にてその比重を測定して求めた。即ち鹽酸は 1.024, 硫酸は 1.033, 硝酸は 1.027, 醋酸は 1.007 のものを使用した。これ等各腐蝕液は全試料の耐蝕度比較實驗に要する量を同時に作り腐蝕液の濃度による誤差を生じない様にした。各腐蝕液中への浸漬時間は食鹽水溶液には 6, 24, 48 及び 72 時間としその他の各液には 1, 5, 10 及び 20 時間とした。試験方法は E. Heyn, O. Bauer 及び W. S. Colcott 等の實驗結果を参考として次の通り行つた即ち直径 6cm, 深さ 8.5cm の 200 cc 入りビーカー中に満した腐蝕液中

第2表 試料の熱処理

記號	鋼 種	焼 入	焼 戻
A	極軟鋼	950°C 水	—
B	中炭素鋼	860°C 水	600°C 空
C	Al-Cr窒化鋼	920°C 油	700°C 油
D	低W-Cr鋼	830°C 油	200°C 空
E	90 kg Si-Mn-Cr鋼	880°C 油	630°C 油
F	Si-Mn發條鋼	880°C 油	500°C 油
G	低C-W-Cr-V鋼	1000°C 油	650°C 空
H	W-Cr-V鋼	1280°C 油	575°C 空(2回)
I	高C-高Cr鋼	1000°C 油	200°C 空
J	耐熱低C-Mn-Cr鋼	1050°C 油	—
K	耐熱Cr-Ni-W鋼	1050°C 油	—
L	耐熱Si-Cr-W鋼	1050°C 油	750°C 空
M	耐熱Ni-Cr-W鋼	950°C 油	—
N	Cr-Ni不銹鋼	1050°C 油	—

第 3 表 試料の機械的性質

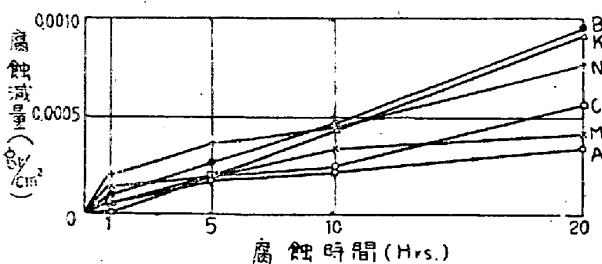
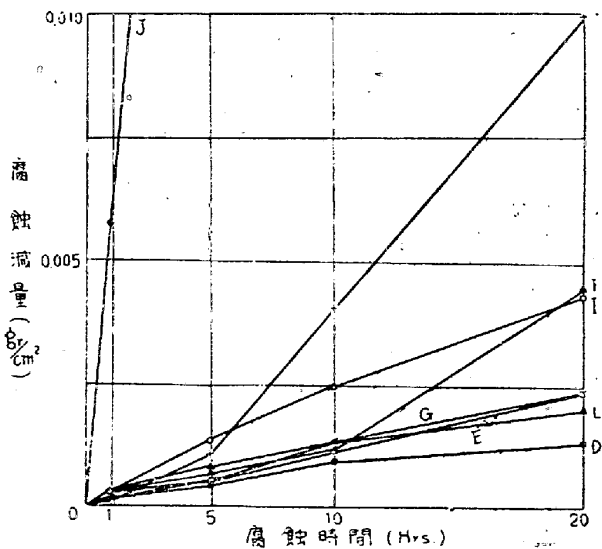
記 號	鋼 種	抗 張 力 (kg/mm <sup>2</sup> )	降 伏 點 (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 長 (%)	絞 縮 (%)	硬 度 (B.H.N)	衝 撃 値 (kg-m/cm <sup>2</sup> )
A	極軟鋼	63.8	45.7	27.4	71.4	172	26.75
B	中炭素鋼	90.9	81.8	21.0	57.8	259	11.04
C	Al-Cr窒化鋼	84.9	70.8	24.2	65.2	248(HRC)	17.77
D	低W-Cr鋼	—	—	—	—	59.6	—
E	90 kg Si-Mn-Cr鋼	102.5	90.3	22.3	55.8	277	6.95
F	Si-Mn發條鋼	135.1	122.8	11.6	33.7	388	3.28
G	低C-W-Cr-V鋼	140.0	125.8	8.6	20.4	402(HRC)	1.28
H	W-Cr-V鋼	—	—	—	—	61.8(HRC)	—
I	高C-高Cr鋼	—	—	—	—	61.3	—
J	耐熱低C-Mn-Cr鋼	84.7	36.7	61.0	64.0	200	29.02
K	耐熱Cr-Ni-W鋼	76.1	34.3	52.1	65.2	175	21.48
L	耐熱Si-Cr-W鋼	105.1	86.6	18.9	37.6	285	6.45
M	耐熱Ni-Cr-W鋼	78.3	41.6	37.5	52.4	183	11.21
N	Cr-Ni不銹鋼	74.8	30.3	56.9	65.2	100	20.78

に試料を硝子製フックの上に水平に乗せて浸漬した。而して試料浸漬の深度は試料上縁の位置を液面下 2.0cm に一定した。尙この場合試料表面毎平方糎に對し約 18cc の腐蝕液を使用したことになる。所要時間浸漬を終つた試験片は取り出して温水で良く洗い且刷毛にてその腐蝕生成物を脱落せしめ前述の如くベンゾール、アルコール及びエールを以て順次洗滌し乾燥した後再び重量を測定し腐蝕液に浸漬せる前後の重量の差より試験片毎平方糎に對する重量の減少を求めた。尙第 2 表に示した熱処理を行つた各試料の機械的性質を第 3 表に示す。

(III) 實驗結果

A. 鹽酸試驗

鹽酸は無機酸、有機酸を通じて金、白金等の貴金屬を除いた其他の金屬に對する溶解力の最も大であることはよく知られてゐる。而して鐵鋼に對しても同様で硫酸等とは異り鹽酸はその濃度を増すと共に腐蝕作用は益々激しくなりその溶解量を増大する一方である。酸化能を有しない鹽酸中に於ける鐵鋼の溶解機作は硫酸等と同様に電氣化學的に行はれる。又鹽酸が硫酸に比して其侵蝕作用の激しい理由としては硫酸根イオンに比して鹽素イオンの貫通力が大であること、又一般に多くの金屬の鹽化物が硫酸鹽に比して水に對する溶解度が一層大である爲

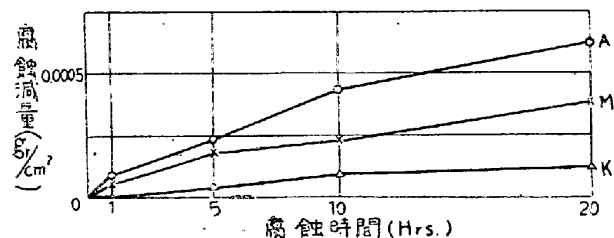
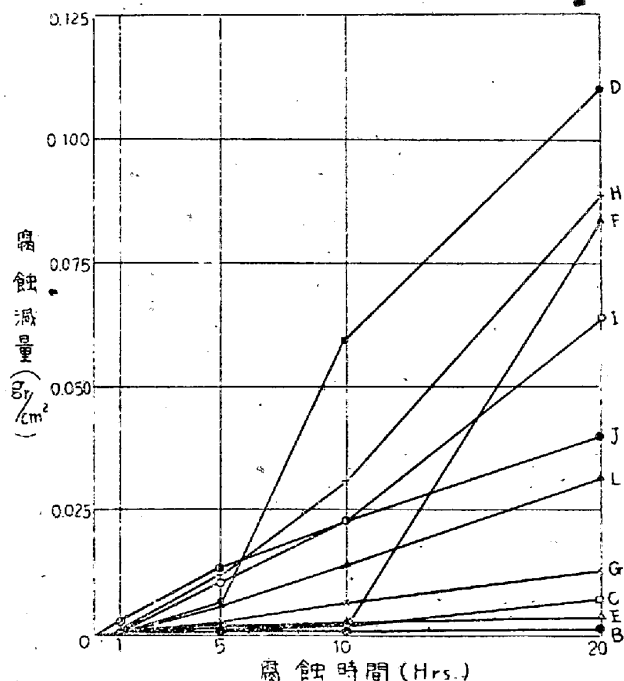


(上) 第 1 圖 鹽酸試驗結果  
(下) 第 2 圖 鹽酸試驗結果(良好なるもの)

と考へられる。鹽酸による本實驗結果を第 1 圖及び第 2 圖に示す。第 2 圖には試料中耐蝕度の比較的良好なるものゝ結果を示す。尙この結果より鹽酸以外の腐蝕液に於ては 20 時間浸漬した後も少しも侵蝕されない試料もあるが鹽酸では孰れの試料も侵蝕されており鹽酸の腐蝕作用の強烈なことが窺へる。試料中鹽酸に對して最も耐蝕度大なるものは記號 A の極軟鋼で、20 時間浸漬後の腐蝕減量は試料表面積毎平方糎に於て 0.33mg である。極軟鋼に次いで記號 M, C, N, K, 及び B 等の耐熱 Ni-Cr-W 鋼, Al-Cr 窒化鋼, Cr-Ni 不銹鋼, 耐熱 Cr-Ni-W 鋼及び中炭素鋼等である。記號 J 及び H の耐熱低 C-Mn-Cr 鋼及び W-Cr-V 鋼は試料中耐蝕度最も悪い部に屬する。就中記號 J の耐熱低 C-Mn-Cr 鋼の 20 時間浸漬後の腐蝕減量は表面積毎平方糎につき 362mg で極軟鋼の約 1100 倍にも達している。

B. 硫酸試驗

硫酸は稀薄なものと濃厚なものとは鐵鋼に對する溶解作用が異なる。即ち 50% 以上の濃硫酸中では鐵鋼は一部分僅かに溶解すると濃硫酸に不溶の硫酸鹽の皮膜を作り侵蝕を防止する。然し乍ら 50% 以下の稀薄硫酸は鹽酸と同様酸化能を有する腐蝕を電氣化學的に進める。硫酸

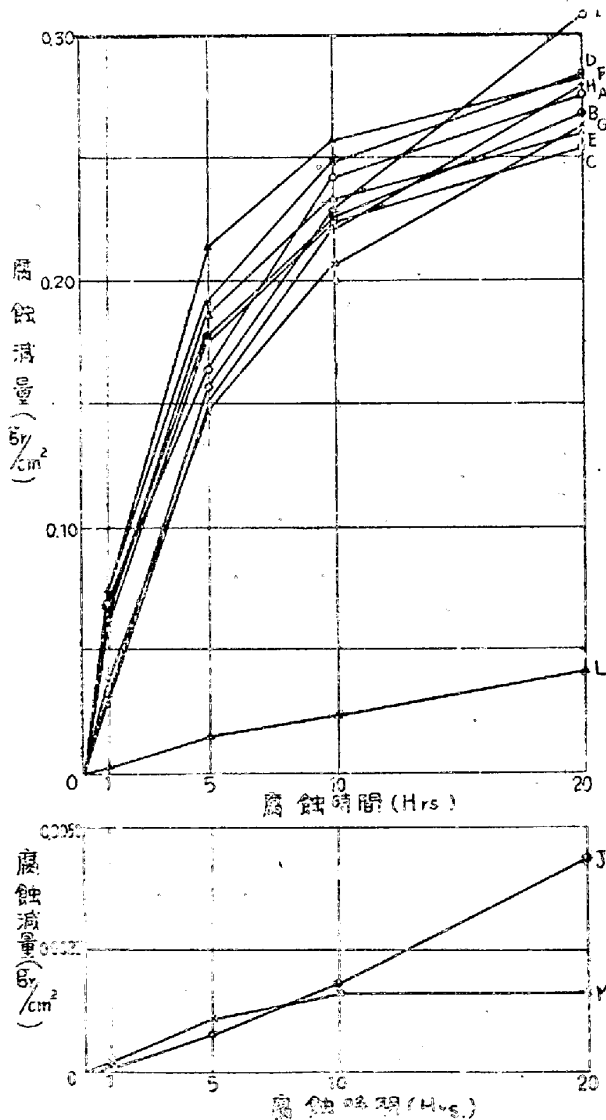


(上) 第 3 圖 硫酸試驗結果  
(下) 第 4 圖 硫酸試驗結果(良好なるもの)

試験結果を第3及び4圖に示す。第4圖は前同様耐蝕性良好なるものの結果を示す。記號NのCr-Ni不銹鋼は20時間浸漬した後も少しの異状も認められなかつた。これに次いで記號K, M及びAの耐熱Cr-Ni-W鋼, 耐熱Ni-Cr-W鋼及び極軟鋼等が良好である。炭素含有量の比較的高い記號D, H及びIの低W-Cr鋼, W-Cr-V鋼及び高C-高Cr鋼等は浸漬時間を増すと共に急激に侵蝕され耐蝕性は良好でない。

**C. 硝酸試験**

硝酸は前二者の鹽酸及び硫酸と異り強力な酸化能を有しており、その溶解作用も異なる。この硝酸の溶解機作はその濃度によつて色々異り生成物質とその分量等も違い反應は極めて複雑である。5%程度の稀薄な液の中では水素イオンの置換と同時に鐵鋼の表面は不電離のHNO<sub>3</sub>により直接酸化され鹽基性の酸化物を作り之が酸に逢つて酸の第一鐵鹽と水とになり第一鐵鹽は出來ると直ちに

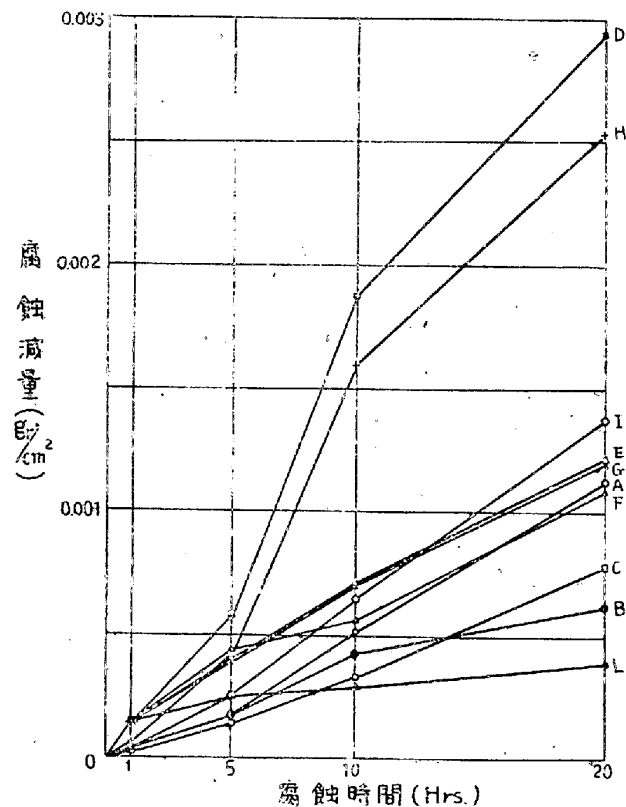


(上) 第5圖 硝酸試験結果  
(下) 第6圖 硝酸試験結果(良好なるもの)

酸化されて第二鐵鹽となる。實驗結果を第5及び6圖に示す。20時間浸漬しても少しも侵蝕されない試料は記號N及びKのCr-Ni不銹鋼, 耐熱Cr-Ni-W鋼であつた。これに次いで記號M, J及びこれ等より稍耐蝕度劣るL等の耐熱Ni-Cr-W鋼, 耐熱低C-Mn-Cr鋼及び耐熱Si-Cr-W鋼等の孰れもCrを含む合金鋼が良好である。其他のものは孰れも激しく侵蝕されているが就中比較的炭素含有量の高いものが耐蝕度が小さい。

**D. 醋酸試験**

醋酸による腐蝕は鐵鋼表面に於ける局部電池の構成によつて助長される。實驗結果を第7圖に示す。Crを合



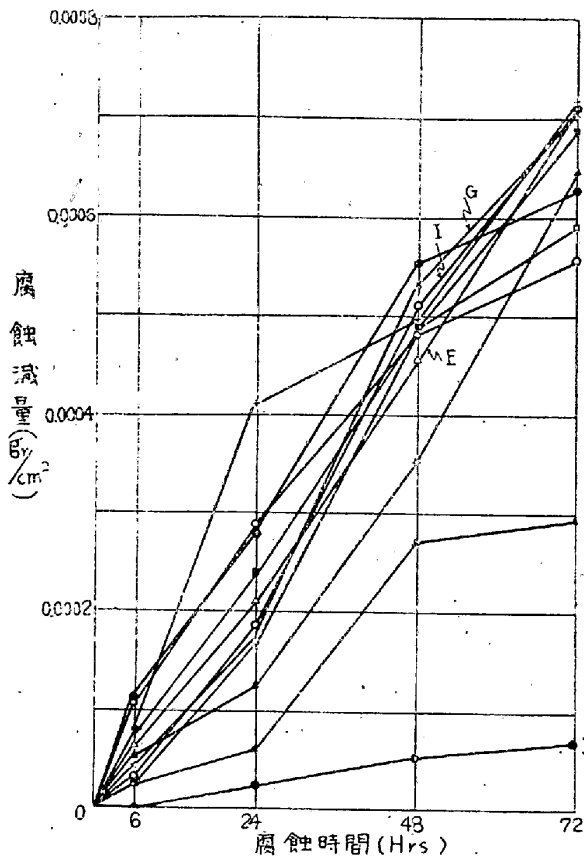
第7圖 醋酸試験結果

有する合金鋼即ち記號N, M, K及びJのCr-Ni不銹鋼, 耐熱Ni-Cr-W鋼, 耐熱Cr-Ni-W鋼及び耐熱低C-Mn-Cr鋼等は20時間浸漬した後も少しの異状も認められなかつた。炭素含有量の高い従つて電池作用による腐蝕助長の程度の大なる記號D, H及びIの低W-Cr鋼, W-Cr-V鋼及び高C-高Cr鋼等は他の試料に比較して耐蝕度小さくその程度は浸漬時間を増すと従つて著しい。

**E. 食鹽水試験**

食鹽水中では液中の電離せる水素イオンと金屬との置換による腐蝕は起り難い。食鹽水中に於ける鐵鋼の腐蝕は食鹽水中の溶解酸素によつて鐵鋼表面に生成する酸化物が更に水と作用して水酸化物となることによつて進行

するものと考へられる。而して食鹽水中に電離せる Cl<sup>-</sup> イオンは鉄鋼表面の酸化物を粗くし、緩密な保護的酸化物被覆の生成を阻止することによつて腐蝕を促進する。



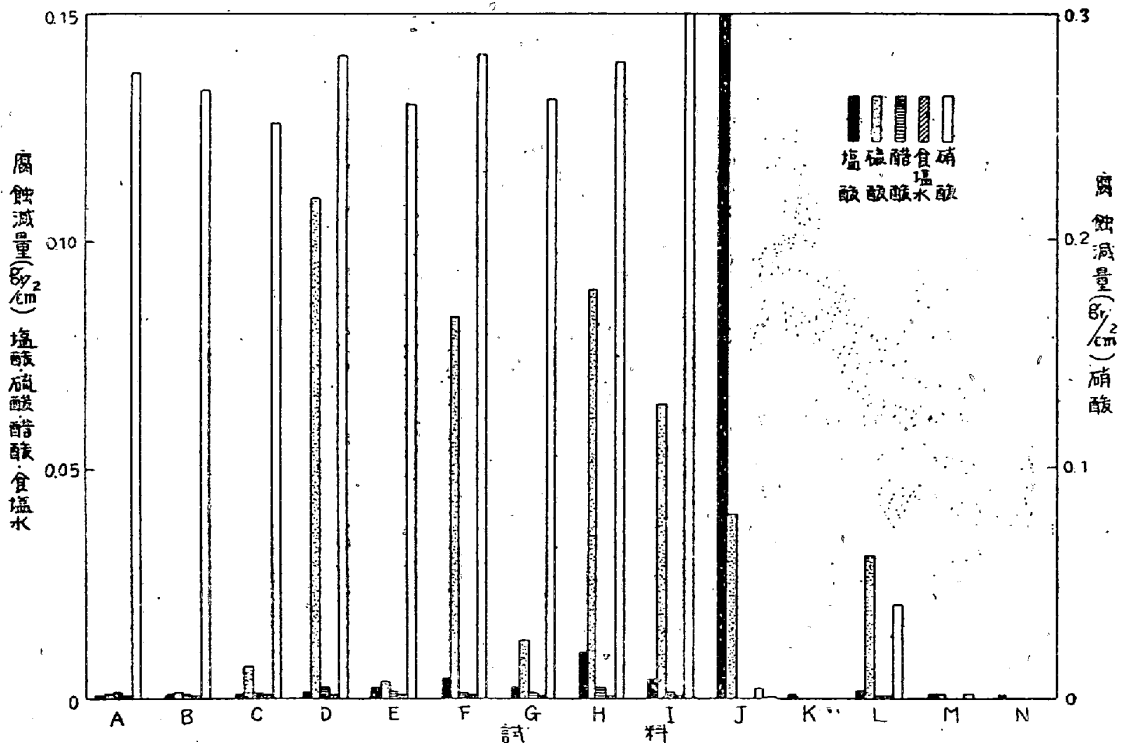
第8圖 食鹽水試験結果

實驗結果を第8圖に示す。食鹽水による耐蝕試験結果は醋酸の場合と略々同様の傾向を示す。即ち Cr 合金鋼の記號 N, M 及び K の Cr-Ni 不銹鋼, 耐熱 Ni-Cr-W 鋼及び耐熱 Cr-Ni-W 鋼は 20 時間の浸漬に對しても少しも侵蝕されなかつた。

記號 J 及び L の耐熱低 C-Mn-Cr 鋼及び耐熱 Si-Cr-W 鋼も前記諸鋼種に次いで良好である。其他の試料はこれ等耐蝕度大なるものに比較すると孰れも格段に悪く浸漬時間を増すに従つて殆んど直線的に腐蝕減量を増大する。而してこの場合も含有炭素量の高きものが然らざるものより侵蝕され易い。

(IV) 實驗結果の考察

通常の炭素鋼は Cr を多量に含有するものを除いた其他の特殊鋼に比し鹽酸に對する耐蝕性は可成り良好である。而して炭素鋼でもその含有炭素量の少ないもの程その耐蝕度を増す。この主な理由の一つとしては鋼中のセメントイト生成量の異なる場合、即ち含有炭素量の異なるは強く、その逆に含有炭素量の小なる時は弱く作用する電池作用によるものと考へられる。Cr 合金鋼は孰れも略々中炭素鋼と同程度の耐蝕度を示して良好である。尙鹽酸に對しては Cr と共に Ni を含有したものがより一層耐蝕性を良好ならしめる。Al を約 0.9% 含有する Al-Cr 窒化鋼の耐鹽酸性は頗る良好である。Cr を共に約 12% 含有する記號 L 及び J の耐熱 Si-Cr-W 鋼及



第9圖 各種特殊鋼の耐蝕度の比較

(腐蝕減量は食鹽水は 72 時間其他のものは 20 時間浸漬した後のもの)

び耐熱低 C-Mn-Cr 鋼の耐蝕度の小なる理由は J は約 15% もの多量に含有する Mn に、又 L は含有炭素量の高いことに起因するものと考へられる。硫酸に對しても鹽酸の場合と同様 Cr-Ni 合金鋼及び含有炭素量の低い炭素鋼等が耐蝕性が良好である。Cr を多量に含有していながら他の Cr 合金鋼に比して耐蝕度の悪い記號 J 及び L の耐熱低 C-Mn-Cr 鋼及び耐熱 Si-Cr-W 鋼等に對しては鹽酸の場合と同様に解される。又炭素含有量の高いものは孰れも耐蝕性は不良である。硝酸に對して Cr-Ni 合金鋼が強いことは從來よりよく知られているが同じ Cr-Ni 合金鋼でもその含有炭素量の低いもの程又 Ni を多く含むものが耐蝕性は優れている。Cr-Ni 合金鋼以外の他の特殊鋼は孰れも硝酸に激しく侵され耐硝酸性は著しく弱い。特殊鋼に對する醋酸及び食鹽水の作用は他の鹽酸、硫酸及び硝酸等に比し甚だ微弱である。これ等に對してもやはり Cr-Ni 合金鋼が最も強いことが知られる。而して炭素含有量の高いものが耐蝕性最も劣る。第 9 圖に特殊鋼の各腐蝕液に對する耐蝕度を比較圖示する。孰れの腐蝕液に對しても Cr-Ni 系合金鋼即ち Cr-Ni 不銹鋼 (N)、耐熱 Ni-Cr-W 鋼 (M)、耐熱 Cr-Ni-W 鋼 (K) 等が最も耐蝕性が優れている。これに次いで耐硝酸性は Cr-Ni 系合金鋼以外のものに比し可成り良好であるが耐硫酸性に於ては炭素鋼より劣る耐熱 Si-Cr-W 鋼 (L) が大體に於て良好な結果を示す。Mn を多量に含有する耐熱低 C-Mn-Cr 鋼 (J) は耐硝酸性は前記 L より可成り良好であるが耐硫酸、鹽酸性特に

耐鹽酸性に於て他のものに比し著しく劣る。極軟鋼及び中炭素鋼は硝酸以外の酸に對しては可成り良好な耐蝕性を示す。含有炭素量の比較的高い低 W-Cr 鋼 (D)、Si-Mn 發條鋼 (F)、W-Cr-V 鋼 (H) 及び高 C-高 Cr 鋼 (I) 等は硝酸、硫酸、鹽酸及び醋酸等孰れの酸に對してもその耐蝕性は可成り悪い。Al-Cr 窒化鋼 (C)、90 kg Si-Mn-Cr 鋼 (E) 及び低 C-W-Cr-V 鋼 (G) 等は炭素鋼に比し耐硝酸性は稍々良好の様であるが耐鹽酸、硫酸性は稍々劣る。尙試料の各腐蝕液による腐蝕狀況を第 10 圖に示す。

〔V〕 結 言

炭素鋼、肌燒鋼、強靱鋼、工具鋼、耐熱鋼及び不銹鋼等の各種特殊鋼に就て鹽酸、硫酸、硝酸、醋酸及び食鹽水による耐蝕試験を行い、各種特殊鋼の腐蝕の特性を明らかにした。研究の結果大約次の事柄を結論し得た。

- (1) 試料中 Cr-Ni 系合金鋼が孰れの腐蝕液に對しても最も強く耐蝕性良好である。就中含有炭素量の低く Ni 含有量の高いものがより一層耐蝕度が大である。Mn を多量に含有する Cr 合金鋼は極度に耐鹽酸性を悪化せしめる。
- (2) 含有炭素量の比較的低い炭素鋼は硝酸以外の他の酸に對して可成り良好な耐蝕性を示す。
- (3) 炭素含有量の比較的高いものは孰れの酸に對してもその耐蝕度を可成り低下する。

(昭. 24. 2 月寄稿)

試料記號 腐蝕液	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
5% HCl														
5% H2SO4														
5% HNO3														
5% CH3CO2H														
5% NaCl														

第 10 圖 試料の各腐蝕液による腐蝕狀況  
(食鹽水には 72 時間、その他の液には 20 時間浸漬したもの)