

- 151
- 2) H. Schrader, H. Wiester, H. Siepmann,
Arch. Eisenhüttenw. 21 (1950) 21/31
- 3) E. Houdremont, H. Schrader,
Arch. Eisenhüttenw. 21 (1950) 97/104
- 4) H. Benneck, Arch. Eisenhüttenw 9 (1935/36)
147/151
- 5) 萩原: 鐵と鋼, 28 (昭 17) 1209/1231
- 6) 今井, 石崎: 日本金屬學會誌, 13 (1948) 8
- 7) G. Vidal, Rev. Met. 42 (1945) 149/155
- 8) H. Jolivet, G. Vidal: Rev. Met. 41 (1944)
403/408, 41 (1944) 378/ 388
- 9) M. Baeyertz, W.F. Craig, J.P. Sheehan,
J. of Metals, 185 (1949) 535/543, 188 (1950)
389/396
- 10) L.D. Jaffe: J. of I. & S. Inst. (1950) 1/3

高クロム不銹鋼の耐酸性の研究 (II)

(昭和 28 年 4 月本會講演大會に於て發表)

多賀谷正義*・伊佐 重輝**

RESEARCH ON ACID RESISTANCE OF THE HIGH CHROMIUM STAINLESS STEELS (II)

Masayoshi Tagaya; Dr. Eng. & Shigeteru Isa

Synopsis:

In the 1st report (Tetsu to Hagané, 39, Nov. 1953, No.11, p. 1266-1270) we described that 27Cr-5Ni-1Mo-1Cu stainless steel had good acid resistance when heat treated at the temperature range from 700° to 1100°C and that content of 10% Ni in such steels helped the formation of sigma phase, so worsened the acid resistance.

Here, we researched on the effect of decreasing the Cr content on the acid resistance in such high-Cr steels containing 5%Ni, 1%Mo & 1%Cu by the same experimental method as in the 1st report. At the same time, research was made on the effect of heat treatment on the acid resistance of several austenite stainless steels which were made in Japan and foreign countries.

25Cr-5Ni-1Mo-1Cu steel had a tolerable good acid resistance when heat-treated at the temperature range from 700° to 900°C, but at 1000° and 1100°C the acid resistance worsened presenting a large r -phase accompanying a grain growth.

In 23Cr- & 20Cr-5Ni-1Mo-1Cu steel, the acid resistance worsened initially and more at the carbide-precipitating temperature, that is, at 700° and 800°C; but at 900°, 1000°C and 1100°C the acid resistance was better by re-dissolution of carbide. Accordingly, it was presumed that lower limit of Cr content on such high-Cr steels was 25% as far as the acid resistivity is concerned.

When these steels were heated for 200 hours at 800°C, even 25Cr steel formed no sigma phase but the aggregate of α and sigma. On account of this phenomena, the acid resistance worsened, but the weight loss by corrosion showed less than 20g/m²/hr which 27Cr steel showed in the same condition. 23Cr- and 20Cr steel did not form sigma or aggregate, thus the hardness and weight loss by corrosion did not vary.

The acid resistance of austenite stainless steels containing both Cu and Mo showed nearly no

* 大阪大學教授, 工博. ** 同講師

change by heat treatment. The weight loss by corrosion of the steels which did not contain both Mo & Cu or which contained Mo alone increased remarkably when heat-treated at the carbide-precipitation temperature.

I. 緒 言

第I報に於いて Mo, Cu 各 1% を含む 27%Cr-5% Ni 不銹鋼が 700~1100°C の熱処理温度範囲に於て、非酸化性酸 (5% 沸騰硫酸) に対する耐蝕性が比較的変動少く優れていること及び、高 Cr 不銹鋼の Ni の添加による耐酸性の改善は Ni 5% 迄に留めるべきで、此れ以上の添加は無意味であると同時に、10% に及ぶ添加は 700~900°C の熱処理温度範囲に於て σ 相を生成し、著しく耐酸性を悪くすることを述べた。

II. 実験目的

茲に於いて、Ni 5%, Mo, Cu 各 1% を含む高 Cr 不銹鋼に於いて Cr 量を次第に低下せしめて第I報同様熱処理をした場合、耐酸性に如何に影響を及ぼして行くか、すなわち耐酸性に対し Cr 含有量をどの程度低下させることが可能かを検討することを目的とした。

III. 実験試料並びに実験方法

第1表に示す様な Cr 25, 23, 20% を含む3種の 5 Ni-1Mo-1Cr 不銹鋼を撰んで、前回と同様の方法にて熔製し、700~1100°C の温度で1時間加熱後水冷し、その硬度及び耐酸性の変動を測定し、又同様 800°C 長時間(100~200 時間) 加熱した場合、 σ 相が生成せられるか否か、従つて硬度及び耐酸性に影響を及ぼすか否かを検討した。

第1表 (試料成分)

試料	C%	Cr%	Ni%	Mo%	Cu%
No.1	0.11	25.77	5.05	1.01	1.07
No.2	0.09	22.65	5.28	1.16	1.03
No.3	0.09	19.99	5.21	1.02	0.98

又併せて外国製及び国産のオーステナイト系不銹鋼の数種(第3表参照)について高 Cr 系不銹鋼と同様の熱処理を施しその耐酸試験を行つてその結果を比較検討した。腐蝕試験方法は第I報に詳述した故省略する。

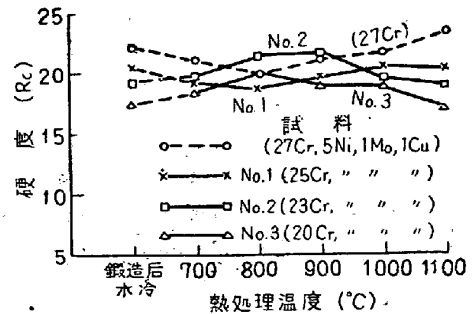
IV. 実験結果並びに考察

A. 高 Cr 系不銹鋼の実験結果

(1) 硬度に及ぼす熱処理温度の影響

各試料の硬度の熱処理温度による変化は第1図に示す

如くである。参考の爲第I報の同系統の 27Cr-5Ni-1Mo-1Cu の場合も併せ示す。



第1図 硬度と熱処理温度の関係 (高クロム不銹鋼系)

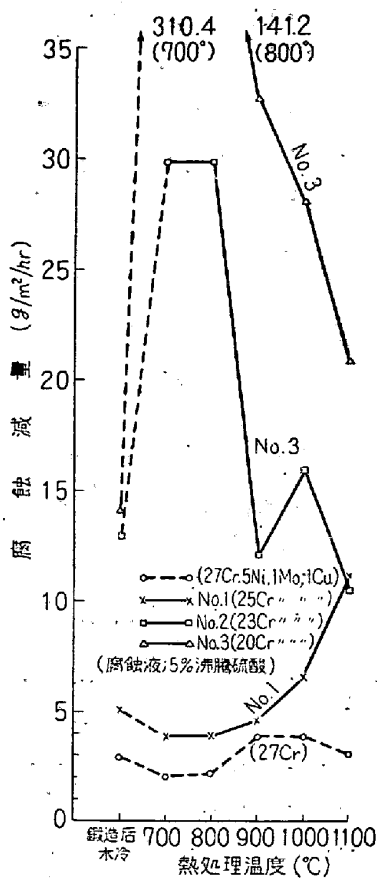
25Cr 不銹鋼は 27Cr の場合よりも少々低い硬度を示すが、大体同様の硬度の変化を示す。即ち 800°C では過飽和の炭化物が完全に析出し、 $r \rightarrow \alpha$ の変化も一部起つて安定化して硬度が低下する。900°C, 1000°C になると炭化物が再溶解して硬度は上昇する。この炭化物の α r 境界に析出しているのを 1000°C, 1100°C の熱処理温度で再溶解して行くのは、顕微鏡組織より明らかに認められる。

Cr 量の高いこの 27Cr, 25Cr 鋼は組織は地が α であるが、Cr 量の低くなつた 23Cr, 20Cr になると地は r になつて現われ、従つて硬度の変化も異なり、鍛造のものより 700~900°C で硬度は上昇する傾向を示す。特に 20Cr 鋼では 700°, 800°C で熱処理したものは顕微鏡組織では一部 r がマルテンサイトの如き針状組織を示し、硬度が上昇すると考えられる。23Cr, 20Cr 鋼共何れも 1000°, 1100°C では $r \rightarrow \alpha$ の変化が起つて硬度は下がる傾向を示す。

この $r \rightarrow \alpha$ の変化は顕微鏡観察でも明らかにせられたが、尚 X線廻折によつても明らかに判つた。即ち 23Cr 鋼では 700°, 800°C では r が多く、 α が少なく現われるが、1100°C になると α , r 略々同量で α が極く僅か多く現われてくる様になる。20Cr 鋼では r が既に非常に多いが 1100°C になると α の量が増加して $r \rightarrow \alpha$ の変化の起つていることを示した。

(2) 腐蝕量に及ぼす熱処理温度の影響

各熱処理温度の場合の試料の 5% 沸騰硫酸による腐蝕減量の変化は第2図に示す。(参考のため第I報 27Cr 鋼を併せ示す。)



第2圖 5% 沸騰硫酸による腐蝕減量と熱処理温度の関係 (高クロム不銹鋼系)

25 Cr 鋼では 27 Cr 鋼より腐蝕減量は少々増加するが、未だ 700~900°C の熱処理温度範囲では良好な耐酸性を示す。1000°, 1100°C になると $\alpha \rightarrow \gamma$ の変態は起るが γ が 27 Cr より多い為、27 Cr の様に γ が殆んど α に変態してしまわず γ が未だ残っており、高温の為結晶粒成長に伴つて γ が大きく現われて、そのためクロム濃度が不均一となり、腐蝕減量が急激に増加する様になる。この γ 相が大きく現われるのは顕微鏡で明らかに認められた。

23 Cr 鋼は 700°C, 800°C では顕微鏡でも明らかであるが炭化物の析出が著しく、為に地金中の Cr 量が減少し、本質的に耐酸性が悪くなり、腐蝕量が著しく大きくなる。900°C 以上になると炭化物が一部再溶解し、又 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の為組織が均一化して耐酸性はよくなるが、斯く Cr 量が減少してくると表面の不可視酸化膜の生成が不安定となり、従つて耐酸性も不安定となつてくる。

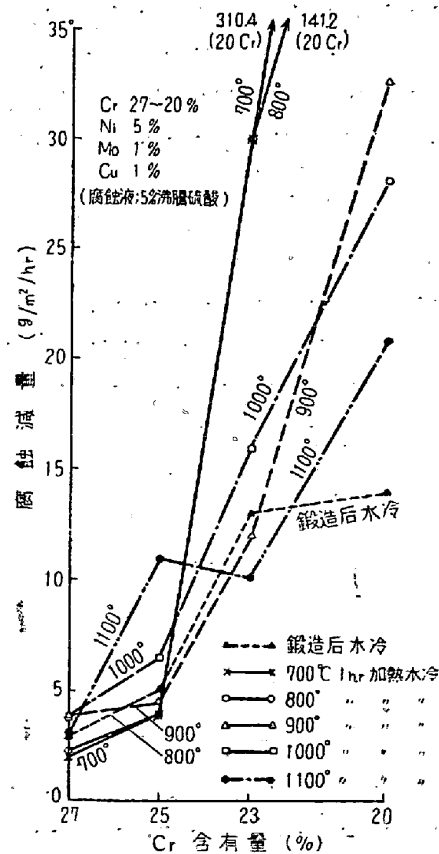
20 Cr 鋼は 700°C, 800°C では硬度の項にても述べた如く、 γ の一部がマルテンサイトの如き針状組織を呈するのと地中の γ から α と炭化物が共析の如くなつて析出しているため、著しく腐蝕量が大きくなる。900°C 以上で

は 23 Cr 鋼と同様炭化物の再溶解の為次第に腐蝕量は減少して来る。

概して 23 Cr, 20 Cr の如く Cr 量が少くなると組織の上からのみでなく、前述の如く表面に生成せられる不可視酸化膜が非常に不安定となり、最早や熱処理温度の影響のみから耐酸性は論じられなくなる

(3) Cr 量の減少の腐蝕量に及ぼす影響

以上の如き Ni 5%, Mo, Cu 各 1% を含有せしめた 20 乃至 27% Cr 不銹鋼の Cr 量と腐蝕減量の関係を各熱処理温度の場合について一括図示すると第 3 図の如くで、図にて明らかな如く Cr 量 25% を境としてそれ以下の Cr 含有量の鋼にあつては、腐蝕量は著しく大となつてくる。従つてかゝる高 Cr 不銹鋼にあつて、Cr を低下せしめ得られる最低限は 25% 迄で耐酸性に関する限りそれ以下に低下せしめることは不可能であると云い得る。

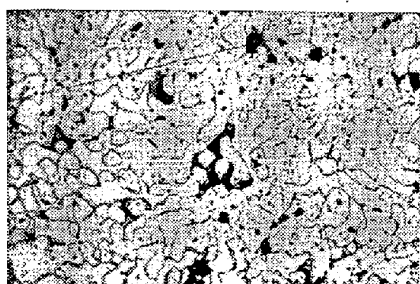


第3圖 クロム含有量と腐蝕減量の関係 (5%Ni, 1%Mo, 1%Cu を含む高クロム鋼系)

(4) 800°C 長時間加熱による硬度及び腐蝕量の変化 第 I 報同様 800°C で 100~200 時間加熱した場合の各試料の硬度及び腐蝕量の測定結果及び 200 時間後の組織は第 2 表に示す。第 I 報に於て述べた如く、27Cr-5Ni

第2表 800°C 長時間加熱の影響

試料	硬 度 Rc			腐 蝕 減 量 g/m ² /hr			200hr 加熱後の組織
	1hr	100hr	200hr	1hr	100hr	200hr	
No.1	19.1	19.0	19.7	3.8	10.9	13.4	$\alpha+r$ 及び α,σ のAggregate
No.2	21.2	19.0	16.9	29.6	26.3	32.6	$r+\alpha$
No.3	19.6	23.5	26.0	141.2	114.3	152.7	$r+\alpha$



写真—1.

25Cr, 5Ni, 1Mo, 1Cu 系試料
800°C, 200 時間加熱後
(組織; $\alpha+r$ 及 α,σ の Aggregate)
腐蝕; 10% 蔞酸電解 ×200 (2/3 縮寫)

-1Mo-1Cu 不銹鋼では 100 乃至 200 時間加熱で σ を生成し、硬度及び腐蝕量共著しく増加するが、25Cr 鋼になると 100~200 時間加熱では表の如く硬度に於いては殆んど著しい変化は認められず、腐蝕量が 800°C 1 時間加熱で 3.8g/m²/hr であつたのが 100 時間、200 時間加熱で夫々 10.9, 13.4g/m²/hr と次第に増加している。併し 27Cr 鋼の如く 200 時間加熱後で 22.8g/m²/hr という大きい値には達していない。これは 25Cr と Cr 量が低下すると、100~200 時間加熱位では未だ σ は完全に析出せず、写真—1. に示される如き所謂 α,σ の集合体 (Aggregate) が析出するに留まるためである。この集合体は σ と異り X 線廻折に現われて来ないのであるが、顕微鏡では写真の如く黒く現われ明らかに認められた訳である。

23Cr, 20Cr 鋼の如く Cr 量が減少すると 200 時間加熱しても上記の集合体は現われず組織に変化はなく、従つて硬度、腐蝕量共著しい変化は見られない。

二、三の文献¹⁾²⁾³⁾にある Fe-Ni-Cr 状態図を参照すると、800°C では 27Cr-5Ni は $\alpha+r$ 域と $\alpha+r+\sigma$ 域の境界直下であり、25Cr-5Ni は最早や $\alpha+r$ 域にあることになるが、この不銹鋼ではすべて Mo1% を含有せしめている為、 σ 生成が助長せられ、長時間加熱によつて 27Cr 鋼では完全に σ を生成し、25Cr 鋼では α,σ の集合体が生成せられたものである。従つて耐酸性を向上せしめるために Mo 1% 以上を添加したかゝる高 Cr 不銹鋼にあつては、Mo の σ 生成の助長の為 800°C 長時間加熱によつて σ 生成の可能性が大となるが、耐酸性は稍々劣るが Cr 量を最低限の 25% にすれば、 σ 生成の速度が遅れ、かゝる特殊条件に対しては腐蝕量が少くなることが判る。

B. オーステナイト系不銹鋼の実験結果

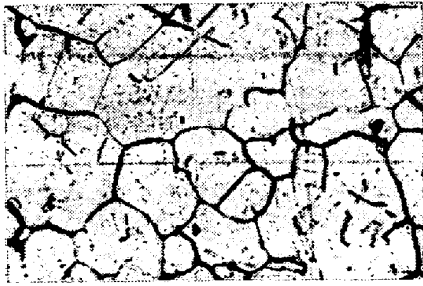
第3表に示す様なドイツ製、カナダ Atlas 社製、及び国産 2 社製の JIS ステンレス鋼等の数種を同様に熱処理してその硬度及び耐酸性の変動を比較検討した。

(1) 硬度と熱処理温度との関係

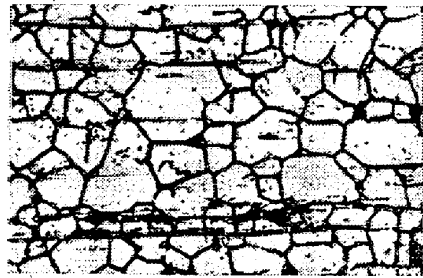
図は省略したが、何れの試料も 700°C 1 時間加熱水冷では炭化物が完全に析出して硬度は低くなる。写真—2 及び写真—3. は一例として Type 316 (Atlas 社製) 及び SEC11B (国産) の 700°C 1 時間加熱後の組織を示したもので、粒界に大きく炭化物が析出している。他のすべての試料も此等と全く同じ組織である。900°, 1000°C と熱処理温度が高くなるにつれ、炭化物が一部再溶解して行つて硬度は一般に上昇してくる。即ち 900°C では粒界への炭化物析出程度が写真に示した 700°C の場合に比し非常に少なくなつている。1000°C, 1100°C に

第3表 オーステナイト系試料成分

オーステナイト系不銹鋼試料	C%	Cr%	Ni%	Mo%	Cu%
Remanit (ドイツ製)	0.07	18.42	12.46	—	—
AISI Type321 (Atlas Co. 製)	0.06	19.10	8.17	—	—
AISI Type316 (Atlas Co. 製)	0.06	18.49	11.16	2.54	—
JIS SEC11B (国産 a 社製)	0.13	19.46	11.38	1.91	—
JIS SEC11B (" b 社製)	0.09	18.75	11.55	2.25	—
JIS SEC12B (" a 社製)	0.11	18.59	11.53	1.90	1.49
JIS SEC12C (" a 社製)	0.06	19.54	10.75	1.62	1.66



寫真—2
Type 316 (Atlas 社製)
700°C, 1時間加熱水冷
腐蝕; 10% 硫酸電解 ×200(2/3 縮寫)



寫真—3
SEC11B (國産 a 社製)
700°C, 1時間加熱水冷
腐蝕; 10% 硫酸電解 ×200(2/3 縮寫)

なるとC含有量の高いSEC11Bを除いて粒界には炭化物の析出は全く認められず、普通のオーステナイト組織を示す。但し 1100°C になると結晶粒成長を起し硬度は一般に少々下る。唯 Type 321 は Ti-stabilized 18-8 系の為、700°C でも粒界への炭化物析出程度は他に比較して非常に少く、900°C で殆んど認められなくなつてくる。

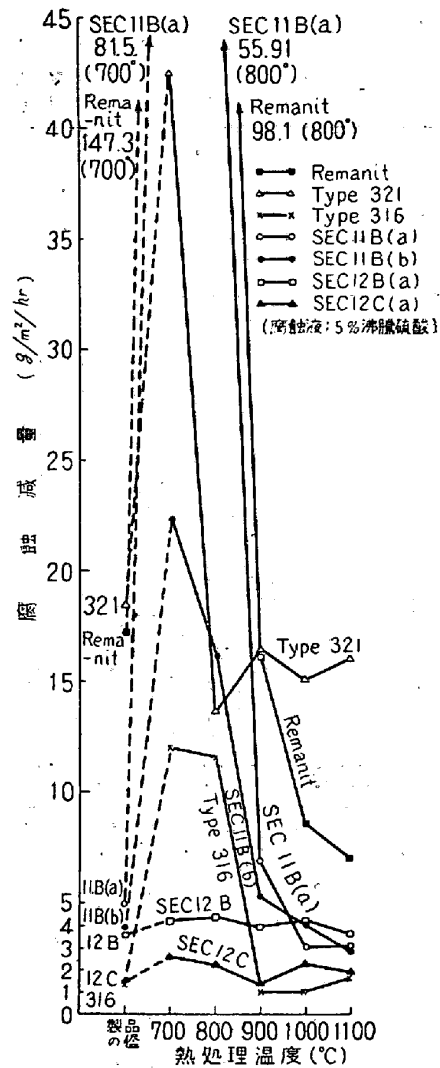
(2) 腐蝕量と熱処理温度の関係

各試料について一括示した結果が第4図である。

Remanit は Mo, Cu を含まず、又 Ti 等による stabilize もされていない為、700°C, 800°C では炭化物析出の影響が著しく、ために 100g/m²/hr 以上の腐蝕減量を示すが、900°C, 1000°C, 1100°C と熱処理温度が上昇するにつれ次第に良くなつてくる。

Type 321 は Ti-stabilized 18-8 の為、Remanit 程大きい値ではないが、未だ 700°C では相当の腐蝕量を示す。併し stabilized treatment の温度である 800°C では他の熱処理温度に比し最もよい耐酸性を示す。

Mo を含む SEC11B の内、C量の多い、11B(a) の方は炭化物析出の影響が著しく現われ (写真—3 参照)、700°C, 800°C では夫々約 80, 56g/m²/hr の大きい腐蝕量を示すが、炭化物の再溶解する温度の 1000°C, 1100°C では良くなつてくる。C量の少い、11B(b) の方は



第4図 5% 沸騰硫酸による腐蝕減量と熱処理温度の関係 (オーステナイト系)

700°C, 800°C で前者程の大きい腐蝕量は示さないが未だ相当の減量を示す。併し前同様 900°C, 1000°C, 1100°C と熱処理温度が高くなるにつれ腐蝕減量は安定してくる。何れもC量が未だ多いため、1000°C 以上でないとならぬ耐酸性は安定して来ない。

同じく Mo を含む Atlas 社製 Type 316 はC量が 0.06% で低い為、前二者より腐蝕量は少い。併し 700°C 800°C では同様炭化物が析出している為 (写真2 参照) 相当大きい腐蝕量を示すが、900°C, 1000°C となるにつれ炭化物が再溶解し始めて非常に優れた耐酸性を示す。1100°C になると結晶粒成長を起し、少々腐蝕量が増加する。

SEC12B, SEC12C は何れも Mo と共に Cu も含有している為、耐酸性はよくなり、又熱処理温度の相異による腐蝕量の大きい変化は認められない。即ち炭化物の

折出温度の700°C, 800°Cに於てもその折出程度は同じであるが, その耐酸性に及ぼす影響は極く僅かしか現われない様になる. すなわち Cu の併せ添加による耐酸性の良好さがよく現われている. SEC12B は SEC12C より C 量が大のため一般に腐蝕量は大きい.

写真-4は国産 SEC12C の製品の儘の顕微鏡写真であるが, 国産のものは概してこの様に介在物が非常に多い。(写真-3 にても判る) 写真は略したが, Atlas 社製 Type 316 等は殆んど介在物は認められない程である. この点は5% 沸騰硫酸でのかゝる腐蝕試験では余り差は現われないが, 腐蝕試験後の試料では Type 316 は少々光沢を失う程度であるのに反し(高 Cr 系不銹鋼の 27Cr, 25Cr 等の場合も同様), 国産のものはすべて表面に黒い滓を生ずる.

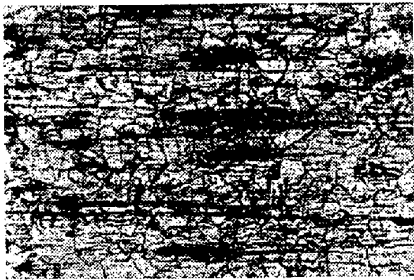


写真-4
SEC12C (国産 a 社製)
製品の儘
腐蝕; 10% 蔘酸電解 ×100(2/3 縮寫)

V. 結 論

以上 5% Ni, 1% Mo, 1% Cu を含む高 Cr 不銹鋼

系に於て Cr 量を減少せしめた場合, 種々の熱処理温度によつてその硬度及び耐酸性が如何に変化するかを調べ併せて外国製及び国産のオーステナイト系不銹鋼数種について同様その耐酸性を検討したが, 要するに次の如く結論し得る.

1) 第 I 報に述べた如く高 Cr 不銹鋼の耐酸性改善のための Ni の添加は 5% に留めるべきであるが, 今度は Ni 5%, Mo, Cu 各 1% を含む高 Cr 不銹鋼に於て Cr 含有量を低下せしめ得る最低限界は 25% 迄で, これ以下に Cr を低下せしめると表面不可視酸化膜の生成も不安定となり耐酸性は著しく悪化する.

2) Mo, Cu の添加は著しく耐酸性を向上せしめるが, Mo 1% 以上の添加は 800°C 長時間加熱に於て σ 生成を助長する故, かゝる条件では Cr 量を最低限の 25% にもつて行く方が σ 生成速度は遅くなる.

3) オーステナイト系不銹鋼では Mo, Cu を共に含有したものが, 比較的熱処理温度の高低の耐酸性に及ぼす影響が少い. 即ち炭化物折出等による耐酸性の劣化を防げる.

4) 国産不銹鋼は未だ介在物の多い点に於て外国製のものより見劣りがするが, かゝることが局部腐蝕の原因を誘致し易いと考えられる。(昭和 28 年 7 月寄稿)

文 献

- 1) K. Zimmermann: Die Neue Giesserei, 37 (1950), s. 236
- 2) P. Schafmeister u, R. Ergang: Archiv. Eisenhüttenw. 12 (1939), s. 459
- 3) Metal Progress. 62 (1952)2, Feb, p. 963