

Fig. 3. Relation between tensile strength and Mn or Al content.

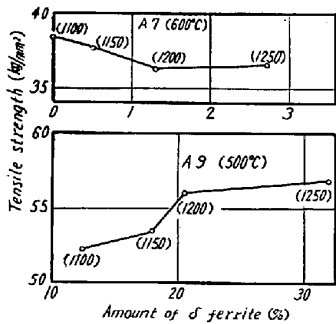


Fig. 4. Relation between tensile strength and amount of  $\delta$  ferrite.

に引張り強さは増加している。試験温度500°Cまでは $\delta$ フェライトの影響も含まれているが、それ以上の温度ではこの影響は引張り強さを減少させるように働くはずであり、結局Alを添加することにより短時間引張り強さが増大すると考えられる。

Fig. 4にA7, A9について、それぞれ600°Cおよび500°Cでの $\delta$ フェライト量と引張り強さとの関係を示す。図中の数字は溶体化処理温度を示している。試験温度500°Cでは引張り強さは $\delta$ フェライト量とともに増加しているが、600°Cでは試料A7の溶体化処理温度による $\delta$ フェライト量の変化がきわめて少ないため、あまり変化はないが傾向としては $\delta$ フェライト量とともに引張り強さは増大している。したがって $\delta$ フェライトとオーステナイトの強度の大小は500°Cと600°Cの間で逆になることになる。

d) クリープ・ラプチャー強さ

クリープ・ラプチャー試験はすべて650°Cで行ない、荷重はMn系では9kg/mm<sup>2</sup>, Al系では18kg/mm<sup>2</sup>で行なった。

試験結果の一部を述べると、Mn系ではクリープ・ラプチャー強さはあるMn量に対し、極大値を示す。これは丁度 $\delta$ フェライト量に対すると逆の傾向を示している。

Al系では引張り試験の場合と異なり、Al量とともに減少している。これは明らかではないが、Al量の多いほど $\delta$ フェライト量の多いことと試験温度650°Cでは析出物の効果があまり現われないこと、破断時間の短かいため充分析出がおこらないことなどに原因していると思われる。

(118) Cr-Ni ステンレス鋼の耐食性におよぼす成分および組織の影響 (Ni, Mo の影響)

金属材料技術研究所

○乙黒 靖男・中川 龍一

Effect of Composition and Structural Conditions on Corrosion Resistance of Cr-Ni Stainless Steels.

(Effect of Ni and Mo additions)

Yasuo OTOGURO and Ryuichi NAKAGAWA

I. 緒 言

前報において、Ni-Cr ステンレス鋼の急冷組織の中でCr量の高い範囲で現われる $\delta$ フェライトの影響を主として、組織と機械的性質との関係を報告した。

またオーステナイト1相でなく、オーステナイトと $\delta$ フェライトあるいはマルテンサイトと $\delta$ フェライトのような2相組織の場合は当然耐食性の劣化が予想されることであり、さらに焼戻しの際の $\delta$ フェライトの組織変化すなわち $\sigma$ 相の生成により耐食性にいちじるしい影響をおよぼす。

本実験においてはNi-Cr ステンレス鋼の組織主に $\delta$ フェライトと耐食性の関係を調べるため、前報と同様に18Cr-12Ni系にMoを添加し、また18Cr-8Ni系のNi量を減少させ、地がオーステナイト系とマルテンサイト系について $\delta$ フェライト量を変化させ、顕微鏡組織の観察とHNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中での耐食性との関連性を調べた。

II. 試 料

本実験に用いた試料の化学組成をTable 1に示す。

Mn, Si, Crは2, 1, 18%と一定とし、Ni量を変えたS系ではNiを4, 5, 6%添加し、Mo量を変えたM系ではNiを12%と一定とし、Moを4, 6, 8%添加した。Cはできるだけ低くおさえた。

溶解は10kg高周波溶解炉で6kg溶製し、80mm $\phi$ のインゴットとし、腐食試験用として13mm $\phi$ の丸棒

Table 1. Chemical composition of steels tested. (%)

| Steels | C     | Si   | Mn   | Ni    | Cr    | Mo   | Fe   |
|--------|-------|------|------|-------|-------|------|------|
| S 4    | 0.031 | 0.56 | 1.63 | 4.09  | 17.57 |      | Bal. |
| S 5    | 0.034 | 0.52 | 2.27 | 5.05  | 17.31 |      | //   |
| S 6    | 0.034 | 0.52 | 1.77 | 6.19  | 17.51 |      | //   |
| M14    | 0.028 | 0.49 | 1.96 | 11.31 | 16.40 | 3.43 | //   |
| M15    | 0.028 | 0.49 | 1.79 | 11.29 | 15.61 | 5.15 | //   |
| M16    | 0.028 | 0.46 | 1.43 | 11.15 | 16.50 | 7.41 | //   |

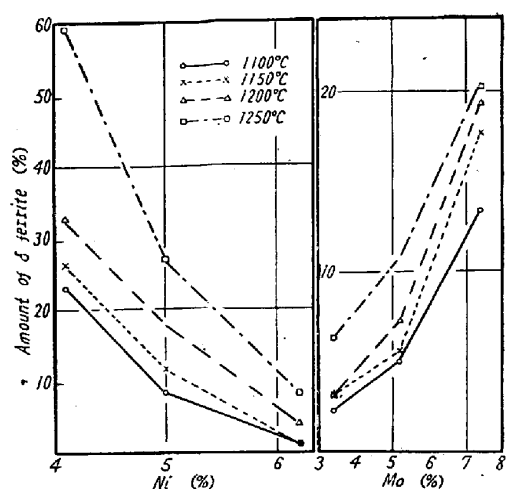


Fig. 1. Relation between amount of  $\delta$  ferrite and Ni or Mo content.

に、組織観察用には 10mm 角に鍛造した。

溶体化処理  $\delta$  はフェライト量と処理温度との関係を調べるため、1100, 1150, 1200, 1250°C の 4 段階で各 1 時間行なつた。

また時効は  $\sigma$  相生成が比較的高温で起りやすいので、750°C で 500 時間まで行なつた。

### III. 実験結果および考察

#### a) 顕微鏡組織

高温より急冷することによつてえられた  $\delta$  フェライト量を線分析法により測定した。

その結果を Fig. 1 に示す。

S系では  $\delta$  フェライト量は Ni 量とともに減少し、Ni 6% を含む試料 S 6 では 1100°C の溶体化処理ではほとんど存在しない。

一方 M系では  $\delta$  フェライト量は Mo 量とともに増加するが、いずれの場合もその量は溶体化処理温度とともに増加している。

S系では  $\delta$  フェライトは時効により、周囲に溶けこんで減少していき、かわりに地から二次フェライトが層状に析出してくる。

長時間時効後は Ni 量の少ない試料 S 4, S 5 では塊状に凝集してくる。その他炭化物としては  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  がもとの  $\delta$  フェライトの粒界に析出してくる。

地の組織はオーステナイトとマルテンサイトの混在組織であり、Ni 量の多いほどまた溶体化処理温度の高いほどオーステナイト量は増加する。

M系では  $\delta$  フェライトは時効により分解するが、時効初期には光学顕微鏡では黒く腐食されて見えるにすぎないが、電子顕微鏡で観察すると細かく分解し、一部オーステナイトとなり、残りの  $\delta$  フェライト部分からの  $\sigma$  相

の析出が始まっている。

長時間時効後はこの  $\sigma$  相は凝集する、 $\sigma$  相は  $\delta$  フェライトから変化したものの他に地から粒界に析出するものもある。

$\delta$  フェライトから  $\sigma$  相への変化は溶体化処理温度の低いものほど速くおこる。

その他オーステナイト地より  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  などが析出する。

#### b) 硝酸に対する耐食性

腐食用の試験片は直径 15mm, 高さ 7mm の円板状のものを使用した。

試験条件は 40% 沸騰硝酸中で 24 時間行ない腐食減量を測定した。

Fig. 2 に各試料の時効による腐食量の変化を示す。S系では全般に耐食性はきわめてよく、Ni 量または溶体化処理温度による差はほとんどない。すなわちフェライト量による影響はほとんどないといえる。これは  $\text{HNO}_3$  に対する耐食性は Cr 量に依存していることを示している。時効後の腐食量の増加はきわめて少ないがこれは  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  の析出による Cr 濃度の低下によるものであり、ある時間後はほぼ一定となる。

これに反し M系では溶体化処理のままの耐食性はきわめて良好であるが、時効によりいちじるしく腐食量は増加する。また腐食量は Mo 量の多いほど大であり、この傾向は溶体化処理のままでも観察されることから、Mo を合金した場合は酸化被膜が強固でなく溶解しやすいのではないと思われる。時効後の耐食性の悪化は析出物主に  $\sigma$  相によるものであると思われる。750°C, 100 時間あるいは 500 時間後の腐食量は同一試料では溶体化処理温度の高い方が少ない。一方 Fig. 2 より  $\delta$  フェライトから  $\sigma$  相への変化は溶体化処理温度の低いほど速いことと考え合せて  $\sigma$  相の多い方が耐食性が悪いことになる。しかし  $\sigma$  相は Cr 濃度の高いものであり  $\sigma$  相自体が硝酸に対し耐食性が悪いのではなく、 $\sigma$  相析出物による周囲の Cr 濃度低下によると考えた方が妥当であろう。

#### c) 硫酸に対する耐食性

試験片は硝酸における場合と同一形状のものを用い、試験条件は 5% 沸騰硫酸中で行ない、時間は M系が 4 時間、S系は腐食がいちじるしいために 1 時間である。

Fig. 3 に硫酸中での各試料の時効による腐食量の変化を示す。S系では耐食性きわめて悪く、腐食量は Ni 量すなわちオーステナイト量の少ないほど増加する。100 時間時効により、腐食量はある程度増大するがさらに長時間してもほぼ一定かやや減少の傾向を示す。これはおそらく  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  の析出が終了し、凝集したことによると

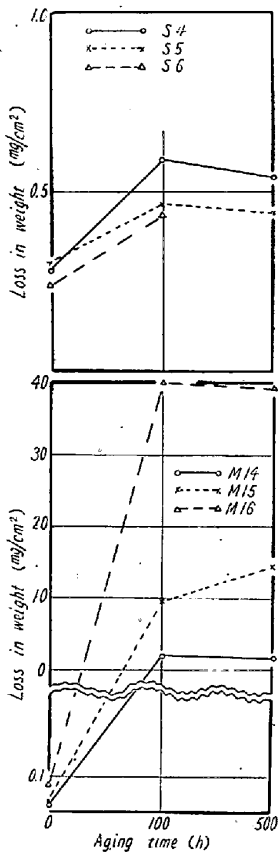


Fig. 2. Relation between loss in weight by corrosion in boiling 40% HNO<sub>3</sub> and aging time.

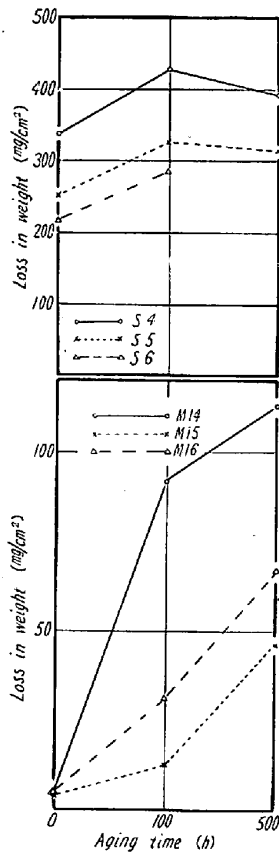


Fig. 3. Relation between loss in weight by corrosion in boiling 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and aging time.

思われる。いずれにしてもS系の試料は5%沸騰硫酸にわずか1時間おいただけで孔食を生じ、きわめて悪い表面状況を呈している。

M系では腐食量は時効時間とともに増加している。これは500時間までFe<sub>2</sub>Mo、σ相などの析出が続いているためであろう。また耐硫酸性はMoを添加することにより改善されることはよく知られていることであるが、本実験においては過度のMo添加はかえって耐硫酸性を悪加している。これは後述する溶体化処理温度の影響からも推察される所であるが、硫酸中での腐食はδフェライト部分においていちじるしいことから、ある程度以上にMo量が増加すると、Moによる耐硫酸性の増大以上にMo増加に伴うδフェライト量の増加により耐食性が悪化することが原因と思われる。

溶体化処理温度による影響はいずれの系でも温度の高いほど耐硫酸性は低下している。

これはFig.1に見られるように溶体化処理温度の高いほどδフェライト量が多くなることからδフェライト量に関係があると思われる。

σ相はFig.2に示したように溶体化処理温度の低い方が多いので直接耐硫酸性には関係がないと思われるがおそらくσ相は局部電池のカソードとして働き、腐食速度をいくぶん速めると思われる。

IV. 結 言

耐硝酸性はσ相、Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>などの析出によるCr濃度の低下により悪化するが、δフェライト量とは関係せずCr量に依存している。耐硫酸性はMo添加により改善されるが、過度の添加はδフェライト量の増加のためにかえって悪化する。溶体化処理温度の高いほど耐酸性が悪いことから、耐硫酸性にもつとも悪影響をおよぼす組織はδフェライトであると思われる。

(119) 30Ni-20Cr系ステンレス鋼の機械的性質および耐食性におよぼすMo, Si, Cu複合添加の影響

(30Ni-20Cr系ステンレス鋼に関する研究—II)

太平洋金属工業 井上繁弘

Effect of Combined Additions of Mo, Si and Cu on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of 30Ni-20Cr Stainless Steels.

(Studies on 30Ni-20Cr stainless steels—II)

Shigehiro INOUE

I. 結 言

前報において30Ni-20Crステンレス鋼の機械的性質および耐食性におよぼすMo, Si, Cuの単独添加の影響について報告した。その結果を考慮し、本報では30Ni-20Crステンレス鋼に(Mo+Si), (Mo+Cu)および(Mo+Si+Cu)を複合添加して機械的性質および耐食性におよぼす影響を調べた。

II. 供 試 材

供試材の化学成分をTable 1に示す。

供試材の製造方法及び試験方法は前報と同様である。

III. 実 験 結 果

1. 機械的性質

(Mo+Si)複合添加の鍛造材では(Fig.1(a)), Si量約3.5%でMoを4~10%添加すると、引張強さ、耐力、弾性限および硬さはいちじるしく大きくなるが、伸び、衝撃値はMo量約7%からかなり低下する。MoおよびSi単独添加のものに比べて引張強さ、耐力、弾性限および硬さはかなり高くなるがその反対に伸び、衝撃