

り高温では 309 が最もすぐれている。しかし C 0.01% 程度では逆に Ni の低いほど高温の検回値が劣っている。

③ 309 型においては C 約 0.2% までは C 量とともに検回値が増加しその後低下するが、310 型においては C 量とともに検回値が低下する。これらの傾向は高温になるほどいちじるしい。また C が低いものは最高検回値を示す温度が高い。

④ Si の添加は低温では影響が認められないが、高温では各鋼種とも検回値を低下する。

N を 0.2% 程度添加するとやや検回値が低下する。

Ni の増加は二相組織の場合は検回値を改善させるが、完全オーステナイトでは 1,200°C 前後の変形能を低下させる傾向が認められる。

Cr は 1,200°C 前後の検回値を低下させる。

Nb は高温の検回値を急減させる。また Nb の添加により最高検回値を示す温度が低温にずれる。

⑤ 真空溶解材と大気溶解材の比較では、成分の影響が強く現われ、決定的な差異は認められない。

Al の添加は少量では検回値を向上させるが、多量で

はかえつて低下させ、また B は検回値を向上させず、かえつて 0.01% 添加でも高温側の検回値が急減する。

⑥ 熱処理温度を高め、結晶粒度を大きくさせても低 C 鋼では検回値曲線に変化が認められないが、高 C 鋼では粒界の C 固溶量の増加の結果、低温側でも粒界破壊となるため、変形能が低下することが知られる。この結果結晶粒度そのものは検回値に影響しないことが結論される。

(昭和 36 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) F. BLOOM, W. CLARK JR, P. JENNINGS: Metal Progress, 9 (1951), Feb. 250
- 2) 森島: 鉄と鋼, 44 (1958), 660
- 3) R. PERKINS, W. BINDER: J. Metals, 9 (1957) 239
- 4) C. POST, D. SCHOFFSTALL, H. BEAVER: J. Metals, 3 (1951), 973
- 5) D. LAVELESS, F. BLOOM: Iron Age, 179 (1957) June, 20. 95
- 6) 加藤, 金井, 阿部: 鉄と鋼, 46 (1959) 10, 1268
- 7) C. CLARK, J. RUSS: Metals Technology, 12 (1945), Dec, 1839
- 8) 森島: 鉄と鋼, 42 (1956) 9, 928

30Ni-20Cr 系ステンレス鋼の機械的性質と耐食性におよぼす Mo, Si, Cu 単独添加の影響*

(30Ni-20Cr 系ステンレス鋼に関する研究—I)

井 上 繁 弘**

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

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

Shigehiro INOUE

Synopsis:

Changes of mechanical properties and corrosion loss were observed with specimens of 30Ni-20Cr stainless steels by varying Mo, Si and Cu contents, respectively.

The following results were obtained:

(1) The higher the Mo content, the higher the tensile strength, the yield strength and the elastic limit of forged specimens. But the maximum tensile strength of cast specimens was obtained by addition of 8.8% Mo.

(2) The minimum corrosion loss in a boiling solution of 5 wt. % H₂SO₄ and HCl was obtained by addition of 3~4% Mo, also the minimum grain-boundary corrosion loss was obtained by addition of 3~7% Mo.

(3) Effect of Si and Cu contents on mechanical properties and corrosion loss was less than that of Mo.

** 昭和 36 年 4 月本会講演大会にて発表 ** 太平金属工業株式会社

I. 緒 言

一般に 20 合金と称される耐食性高 Ni オーステナイトステンレス鋼は約 30% Ni, 20% Cr に Mo, Cu および Si を 2~4% 程度含有した合金で, Durimet 20, Carpenter 20, Alloy Co 20, Elcomet および Worthington などの商品名で知られ, 18-8系ステンレス鋼の耐食性, 特に耐硫酸性を改良したものである。

最近わが国における石油化学, 合成化学などの急速な発展によりこれら工業に使用される硫酸の濃度, 温度の条件が苛酷になったためその構造材料としてこれらの合金の使用が活発になったが, なおより優れた性質をも要求されるようになってきた。

しかしながらこれらの合金に関する研究は各製造会社の資料以外に見るべきものが少ないので本実験では, 30 Ni-20Cr を基とし, Mo, Si および Cu をそれぞれ単独に添加して, 添加元素の種類および量による機械的性質と耐食性におよぼす影響を鍛造材, 鋳物について調べた。

II. 試料ならびに実験方法

試料は 100 kg, 高周波誘導電気炉で熔製し, 鋳物は ASTM-B-190 の引張試験片採取用鋳塊に鋳込み, また鍛造材は 50□×300 に鋳造してから 28φ×L に鍛造

した。

試料の化学成分を Table 1 に示す。引張試験には JIS 4号試験片を用い, 耐力, (0.2%) 弾性限, (0.02%) を求めるための精密伸び測定には extensometer (0~150μ, 0~750μ) を用いた。腐食試験には試料を, 20mmφ×6mm に旋削し, エメリーで 500 番まで研摩して, 5% HCl 沸騰中で 24h, 5% H₂SO₄ 沸騰中で 6h, および 65% HNO₃ 沸騰中で 48h 3 回浸漬し, その重量減を求めた。また同一条件に対し試料 2~3 枚使用し, その平均を測定値とした。

III. 実験結果

1. 溶体化温度の影響

鋳物試料 S117 を 1,000°C から 1,250°C まで 50°C おきに 1h 加熱保持し水冷して機械的性質を測定した。その結果を Fig. 1-a に示すが, 引張強さ, 耐力, 弾性限は 1,150°C まで徐々に低下するがそれ以上ではあまり変化がない。伸びは温度が上昇するにつれて大きくなり, 硬度はいちじるしく軟化する。このことは Fig. 2 にしめすように, オーステナイト組織のほか inter-dendritic に現われている相が溶体化温度の上昇につれて, 急激に少なくなることによるものと思われる。

つぎに鋳物試料 S217 について前述と同様に試験した結果を Fig. 1-b に示す。引張強さ, 耐力, 弾性限は

Table 1. Chemical compositions. (%)

| Specimen No. | C | Ni | Cr | Mo | Mn | Si | Cu | Fe | Conditions |
|--------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-----|------------|
| S101, | 0.05 | 29.12 | 20.00 | | 0.90 | 1.00 | | Bal | F |
| S111, | 0.05 | 29.98 | 19.40 | | 0.84 | 1.00 | | // | C |
| S112, | 0.05 | 29.20 | 20.63 | 1.40 | 1.00 | 1.20 | | // | C |
| S113, | 0.05 | 29.05 | 18.93 | 3.00 | 0.83 | 1.00 | | // | C |
| S104, 114 | 0.05 | 29.30 | 20.60 | 3.80 | 1.00 | 1.05 | | // | F, C |
| S115, | 0.05 | 28.37 | 19.98 | 6.00 | 0.90 | 1.08 | | // | C |
| S105, | 0.05 | 29.52 | 18.50 | 6.60 | 0.83 | 0.90 | | // | F |
| S116, | 0.05 | 28.26 | 19.33 | 8.83 | 0.90 | 0.92 | | // | C |
| S107, 117 | 0.05 | 29.20 | 21.06 | 10.16 | 1.00 | 0.80 | | // | F, C |
| S108, | 0.05 | 28.48 | 19.50 | 13.00 | 0.90 | 0.80 | | // | F |
| S118, | 0.045 | 28.75 | 20.30 | 13.50 | 0.72 | 0.63 | | // | C |
| S119, | 0.045 | 27.45 | 20.24 | 18.00 | 1.40 | 0.77 | | // | C |
| S212, | 0.045 | 28.90 | 21.12 | | 1.08 | 2.00 | | // | C |
| S213, | 0.045 | 28.63 | 20.92 | | 1.04 | 2.95 | | // | C |
| S204, 214 | 0.05 | 28.48 | 20.63 | | 1.04 | 3.72 | | // | F, C |
| S215, | 0.05 | 28.97 | 20.33 | | 1.00 | 3.90 | | // | C |
| S216, | 0.045 | 28.43 | 20.07 | | 0.86 | 4.32 | | // | C |
| S207, 217 | 0.045 | 28.92 | 19.46 | | 0.77 | 5.03 | | // | F, C |
| S218, | 0.045 | 28.27 | 20.46 | | 0.77 | 5.22 | | // | C |
| S219, | 0.045 | 29.30 | 20.13 | | 1.02 | 6.23 | | // | C |
| S302, 312 | 0.05 | 30.71 | 20.37 | | 0.90 | 1.10 | 1.30 | // | F, C |
| S303, 313 | 0.05 | 30.20 | 20.03 | | 0.78 | 1.05 | 3.48 | // | F, C |
| S304, 314 | 0.05 | 29.67 | 19.62 | | 0.78 | 0.88 | 5.02 | // | F, C |
| S315, | 0.05 | 28.94 | 19.28 | | 0.83 | 0.76 | 7.21 | // | C |
| S316, | 0.05 | 28.22 | 18.48 | | 0.73 | 0.78 | 9.54 | // | C |

F = Forged specimens, C = Cast specimens

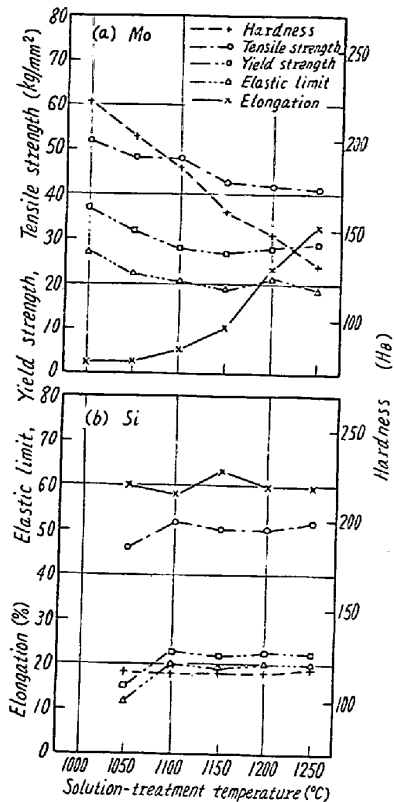


Fig. 1. Relation between mechanical properties and solution-treatment temperature with 30Ni-20Cr stainless steel containing 10% Mo (a) and 5% Si (b).

1,100°Cで上昇し、それ以上の温度ではあまり変化しない。また伸び、硬度はほとんど一定である。この場合顕微鏡組織はいずれもオーステナイト組織のみである。

2. 機械的性質におよぼす Mo の影響

Mo を添加した鍛造材試料 S101, S104, S105, S107, S108 について 1,100°C×1h→水冷の溶体化処理を行なつて、引張試験、硬度および衝撃値を

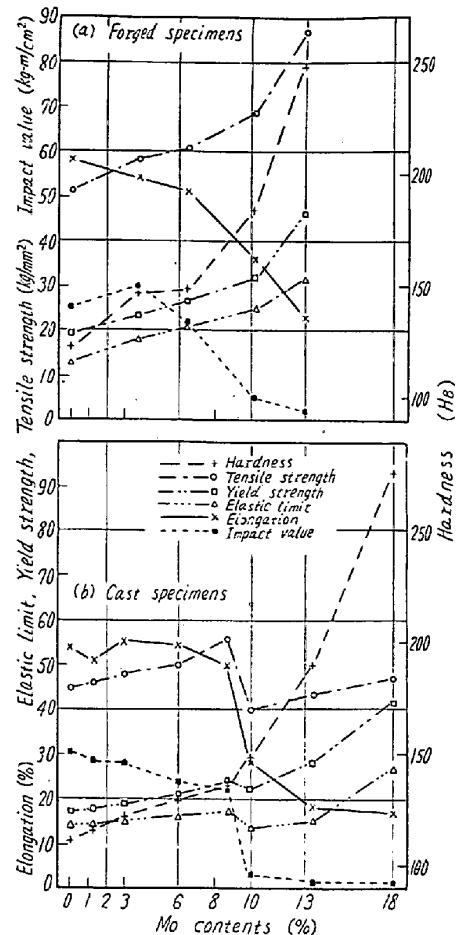


Fig. 3. Effect of Mo contents on mechanical properties of solution-treated 30Ni-20Cr stainless steels.

測定した結果を Fig. 3-a に示す。引張強さ、耐力、および弾性限は Mo 量が増すほどいぢるしく大きくなる。伸びは Mo 量 6% まで漸減し、10% 以上では急に低下する。また衝撃値も同様に Mo 量 10% を超えると急に低下し、硬度は Mo 量が増すほどいぢるしく硬化する。鍛造材は Mo 量約 4% までは均一なオーステナイト組織であるが、Mo 量約 6% を超えると Fig. 4-a に示すように明らかに異相が認められ、Mo 量が多くなると次第にその量が増加する。

したがつて鍛造材において Mo 量の増加に伴う伸び、衝撃値の低下はその相の発生および増加によるものである。Mo 量 13% についてはまだ鍛造が比較的容易であり、引張強さ、87 kg/mm²、耐力 46 kg/mm²、弾性限、31 kg/mm²、伸び、23%、Hb 250 を示し非常に強靱な性質を有している。

Mo を添加した鋳物試料 S111, S112, S113, S115, S116, S117, S118, S119 について 1150°C×4h→

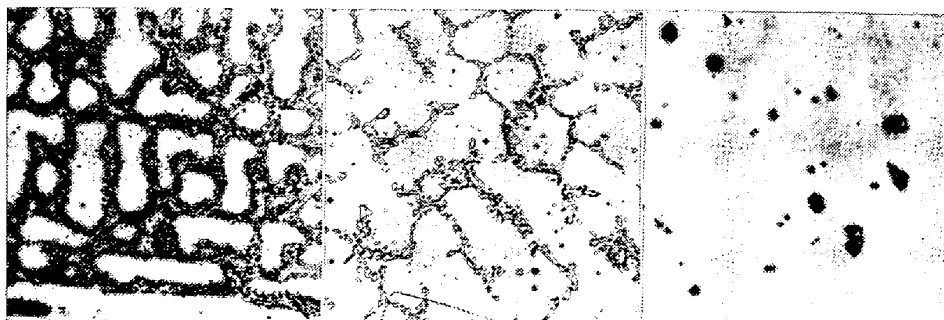
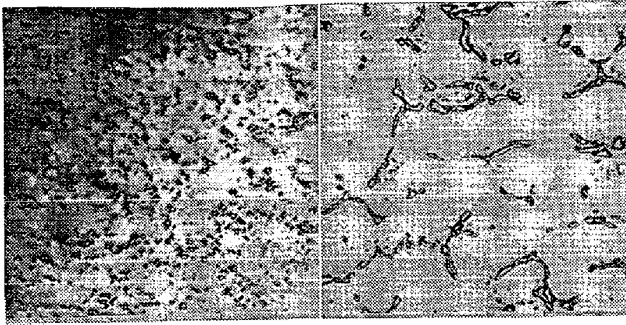


Fig. 2. Effect of solution-treatment temperature on microstructures of cast 30Ni-20Cr stainless steel containing 10% Mo. ×150 (2/3)

水冷の溶体化処理を行なつて引張試験、硬度および衝撃値を測定した結果を Fig. 3-b に示す。引張強さは Mo 量が約 9% まで増すと 45 kg/mm² から 55 kg/mm² まで増大して最大値を示すが、Mo 量が 10% になるとかえつて急激に低下し、それ以上 Mo 量が増加しても漸増する程度である。耐力、弾性限は Mo 量約 9% まで漸増し、



Forged specimen (a) 1,100°C×1h→W.Q. Cast specimen (b) 1,150°C×4h→W.Q.

Fig. 4. Microstructures of forged and cast 30Ni-20Cr stainless steel containing 10% Mo. ×150 (2/3)

10% でやや低下するが約 13% からいちじるしく大きくなる。伸び、衝撃値は Mo 量 10% から急に低下する。硬度は Mo 量が増すほど高く、Mo 量 10% 以上ではいちじるしく増加する。

鋳物も Mo 約 4% までは均一なオーステナイト組織である。Mo 約 6% を超えると Fig. 4-b に示すように異相が認められるが、Mo 量が増加してそれが連なるようになる。鍛造材よりも伸び、衝撃値がいちじるしく

低下してまつたく脆化し、それに伴って引張強さ、耐力、弾性限も一時的に低下する。

3. 機械的性質におよぼす Si の影響
鍛造材試料 S 204, S 207 について 1100 °C × 1h → 水冷の溶体化処理をして、前回と同様な試験を行い、その結果を Fig. 5-a に示す。Si 量 3.7% で引張強さ、耐力、弾性限はかなり大きくなるが、Si 量が 5% に増加してもそれほど強くなる。伸びは Si 量 5.0% で急激に増加するが、硬度はむしろ低下する。

鋳物試料 S 212, S 213, S 215, S 216

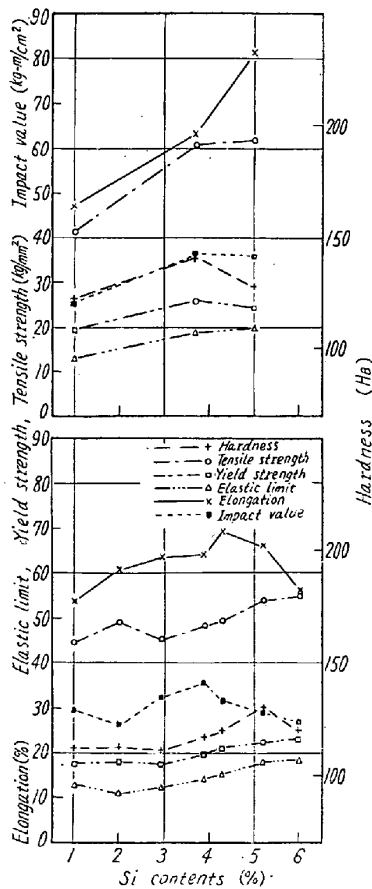


Fig. 5. Effect of Si content on mechanical properties of solution-treated 30Ni-20Cr stainless steels.

について 1,150°C × 4h → 水冷の溶体化処理をして、前回同様の試験を行い、その結果を Fig. 5-b に示す。引張強さは Si 量 2.0% で 50 kg/mm² を示すが、4% から増大して 6% では 55 kg/mm² となり、Mo を添加した鋳物の最大値と同じ値を示す。耐力、弾性限は Si 量 3% を超えると漸増する。伸びは Si 量 4.3% で最大値 70% を示し、硬度は 5.2% で最高値を示し、衝撃値は 4.3% 以上で低下し始める。

Si を添加した試料の顕微鏡組織は Si 量の多少によらず均一なオーステナイト組織である。したがって Si が固溶することによってオーステナイト相の強度が変化していると考えられるが、Mo 添加の場合のように異相が存在しないので溶体化処理後の機械的性質におよぼす Si 量の影響は Mo に比べて小さいことがわかる。

4. 機械的性質におよぼす Cu の影響

鍛造材試料 S 302, S 303, S 304 について 1,100°C × 1h → 水冷の溶体化処理をして、前回同様の試験を行い、その結果を Fig. 6-a に示す。引張強さ、耐力、弾性限および硬度はやや大きくなる傾向が見られる程度でほとんど影響がない。伸び、衝撃値もやや低下の傾向が見られる程度であり影響がない。

鋳物試料 S 312, S 313, S 314, S 315, S 316 につい

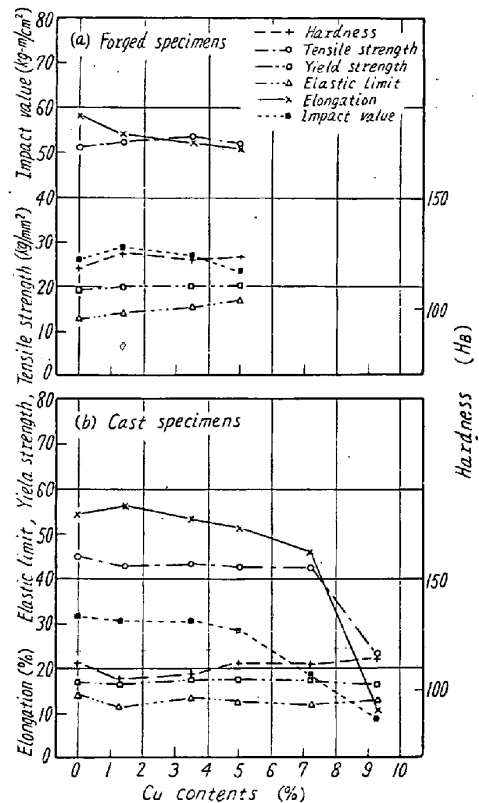
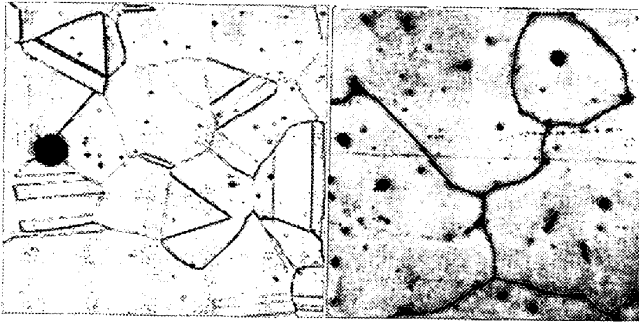


Fig. 6. Effect of Cu content on mechanical properties of solution-treated 30Ni-20Cr stainless steels.



(a) forged specimen (Cu 3.5%)
 1,100°C×1h→W.Q.
 (b) As cast specimen (Cu 9.5%)
 1,100°C×2h→W.Q.
 Fig. 7. Microstructures of forged and cast 30Ni-20Cr stainless steel containing Cu ×150 (2/3)

て1,100°C×2h→水冷の溶体化処理をして、前回同様の試験を行い、その結果を Fig. 6-b に示す。引張強さは Cu 量 7% までほとんど変わらないが、それ以上になると急に低下する。耐力、弾性限は Cu 量9.5% まで変化がない。伸びは徐々に低下し Cu 量 9.5% では急激に低くなり、衝撃値は Cu 量 7% から低下し始める。Cu を添加すると Fig. 7-a に示すように黒銅色の球状介在物が認められ、Cu 量が増加するにつれて多くなる。

鋳物の場合には、これが結晶粒内の最終凝固部分に存在し、Cu 量が増加すると粒界にも現われ、Fig. 7-b に示すように 9.5% になると全粒界を覆うようになる。したがって Cu 量を増加しても固溶することが少なく析出する傾向があるのでオーステナイト相の強度にはほとんど影響を与えないばかりでなく、伸びを減少させるようである。特に鋳物のように粒界が全部 Cu で覆れると伸び、衝撃値、引張強さが急激に低下する。したがって Cu の影響は多量になるとむしろ機械的性質を低下させる。

5. 耐食性におよぼす Mo, Si, Cu の影響

a. 硫酸に対する影響

酸腐に対する Mo, Si, Cu の影響を調べるために各元素を添加した鍛造材試料を 1,100°C×1h→水冷した後に JIS によるステンレス鋼の腐食試験、すなわち 5% 沸騰硫酸中で 6h の腐食試験を行い、その結果を Fig. 8 に示す。Mo の影響については、4% で最小値を示しそれ以上 Mo 量が増加しても耐食性は改良されないが、Mo 量 13% では最小値に近い値を示している。Si および Cu の影響についてはいずれも腐食量は減少せずかえって増加する傾向がある。

b. 塩酸に対する影響

塩酸に対する Mo, Si, Cu の影響を調べるために各元素を添加した鍛造材および鋳物試料をそれぞれ 1,100

°C×1h→水冷、
 1,150°C×4h→水冷した後に、5% 沸騰塩酸中で 24h の腐食試験を行い、その結果を Fig. 9 に示す。

Mo の影響について鍛造材試料は Mo 量 4% で急激に腐食量が少なくなり、Mo 量 6.6% で最小値を示すが、Mo 量 10% ではかえって増加し 13% で再び最小値に近くなる。鋳物では Mo 量 3% で最小値を示し、それ以上ではやや増加し、18% で再び減少する。すなわち Mo 量 3~4% ではほぼ最小値を示し、それ以上 Mo を増加しても耐食性はよくなる。Si の影響については、Si が増すにつれて腐食量は減少するが、Mo 添加の試料に比べてかなり大きい。

Cu の影響については、Cu 量 1% で腐食量はいちじるしく低下するが、それ以上 Cu を増加してもわずかに低下する程度であり影響がない。またその腐食量は Mo 添加の試料の最小値よりやや大きい。

c. 粒界腐食に対する影響

粒界腐食におよぼす Mo, Si, Cu の影響を調べるために各鍛造材を 1,100°C×1h→水冷の溶体化処理後、650°C×2h→空冷で sensitize したものについて Huey Test (硝酸 65% 沸騰 48h, 3周期) を行い、その結

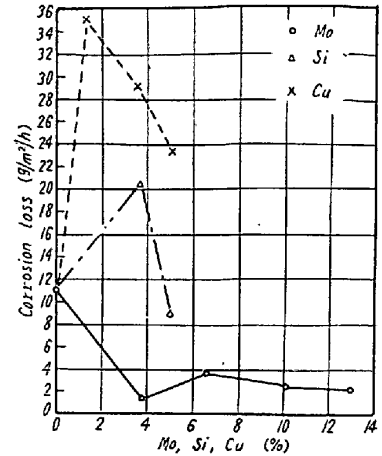


Fig. 8. Effect of Mo, Si, and Cu contents on corrosion loss of 30Ni-20Cr stainless steel in boiling solution of 5wt. % H₂SO₄.

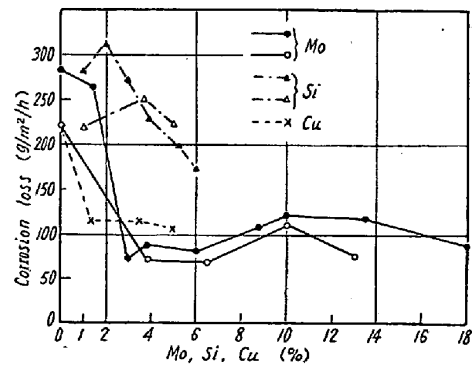


Fig. 9. Effect of Mo, Si and Cu contents on corrosion loss of 30Ni-20Cr stainless steel in boiling solution of 5wt. % HCl.

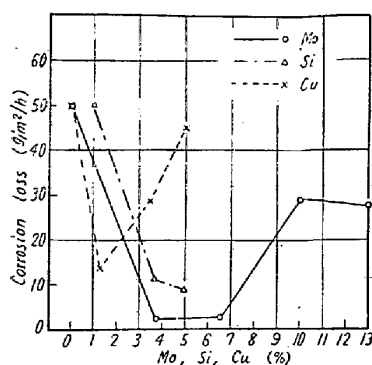


Fig. 10. Effect of Mo, Si and Cu contents on corrosion loss of 30Ni-20Cr stainless steel in boiling solution of 65% HNO₃.

Cu 量 1% で少なくなるが、それ以上では Cu 量が増加するほど腐食量も増加する。

IV. 結 言

以上の諸結果を要約するとつぎの通りである。

(1) 溶体化温度が機械的性質におよぼす影響については、Mo 量 10% の鋳物では温度が高くなるにつれて硬度がいちじるしく低下し、伸びは大きくなるが、引張強さ、耐力、弾性限は 1,150°C まで漸減し、それ以上の変化は認められない。Si 量 5% の鋳物は 1,100°C 以上ではほとんど変化がない。

果を Fig. 10 に示す。

Mo の影響については 4% から 7% の間で腐食量は少なく、10%以上で再び増加する。Si の影響については、Si 量が増加するほど腐食量は少なくなるが、Mo 量 4~7% の場合よりも多い。Cu の影響については

(2) 機械的性質におよぼす Mo の影響については、鍛造材では Mo 量が増加するにつれて引張強さ、耐力、弾性限および硬度は、次第に向上し、とくに Mo を 13% 含んだものはまだ鍛造加工も十分可能で、これらの性質がいちじるしく大きくなる。また鋳物では引張強さは Mo 量 8.8% で最大となり、それ以上ではかえって低下するが硬度はさらにいちじるしく高くなる。

(3) Si の影響については、Mo ほど顕著な影響はないが、鍛造材、鋳物のいずれも Si : 4~5% で引張強さ、耐力、弾性限および伸びを向上するのに役立つ。また Cu の影響については 5% までほとんど変化がなく、それ以上になるとかえって機械的性質はかなり低下する。

(4) 腐食量に対する Mo の影響については、溶体化処理のもので、5% 沸騰硫酸、5% 沸騰塩酸中では Mo : 3~4% で最小値を示し、それ以上 Mo を増しても改良されずやや増加の傾向を示す。また粒界腐食試験(Huey Test) では、650°C で焼鈍したものは Mo : 3~7% でかなり減少する。

(5) 腐食量に対する Si および Cu 添加の影響は Si : 約 5% で粒界腐食をやや減少せしめ、Cu : 1% で耐塩酸性を若干改良する程度であまり効果はない。

(昭和 36 年 5 月寄稿)

γ型 Fe-Co-Cr-Ni 基耐熱合金, LCN-155 の時効析出相の化学組成および時効による各元素の挙動について*

(γ型耐熱合金の時効過程に関する研究—IV)

今井勇之進**・増本 健**

On Chemical Composition of Secondary Phases and Behavior of Each Element by Aging in the Gamma-Type Fe-Co-Cr-Ni Base Heat-Resisting Alloy, LCN-155.

(Study on tempering process of γ-type heat-resisting alloys.—IV)

Yūnoshin IMAI and Tsuyoshi MASUMOTO

Synopsis:

In the present study, the chemical compositions of secondary phases and the behavior of each element by aging after solution-treatment with the LCN-155 type heat-resisting alloys were examined by chemical analyses of residues extracted electrolytically.

* 昭和 33 年 4 月本会講演大会にて発表 ** 東北大学金属材料研究所, 工博