

が散在しているが、Al および N の少ない試料では、溶接熱のために AlN は溶解してしまう。Al および N を多量に添加すると熱影響部割れが減少するのは、AlN の一部分のみが溶解し、溶解しないで熱影響部に残留して散在している AlN が冷却時の変態を促進するためと考えられる。

5) 溶接熱影響部割れは酸可溶の Al が 0.01~0.02 %前後までは増加する場合があるが、これは、Al の添加によつて高温延性が低下する現象と関連があるものと思われる。溶接後の収縮量が大きい場合には、AlN の析出による悪影響がつよくあらわれて高温亀裂を発生させ、これが起点となつて熱影響部の低温割れを増加させるのではないかと考えられる。

6) 鑄造材では熱影響部割れの発生が鍛造材よりも多く、また、Al の添加が割れを減少させる効果も認められないが、これは、AlN の析出線と硫化物系介在物による高温延性の低下に関係があるものと思われる。

おわりに、本研究を行なうにあたり御指導を賜つた名古屋大学教授武田修三博士に対しあつく感謝の意を表します。また、住友金属工業株式会社中央技術研究所の

上司の方々の御指導と、和歌山製鉄所試験課柳沢陸郎および岩谷旭両君の協力により行なわれたことを記して感謝の意を表します。(昭和37年3月寄稿)

文 献

- 1) 長谷部: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 761~770
- 2) A. STRAKY: Stahl u. Eisen, 77 (1957), p. 778
- 3) H. WIESTER, W. BADING, H. RIEDEL u. W. SCHOLZ: Stahl u. Eisen, 77 (1957), p. 773~784
- 4) 長谷部: 溶接学会誌, 28 (1959), p. 511~516
- 5) C. E. SIMS a. H. M. BANTA: Welding J., 28 (1949), p. 178-s 178~192-s
- 6) M. A. GROSSMANN: Element of Hardenability, Amer. Soc. Metals, (1950), p. 150
- 7) 米谷: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 317
- 8) J. M. MIDDLETON a. H. T. Protheroe: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 168 (1951), p. 384~400
- 9) C. E. SIMS, H. A. SALLER a. F. W. BOULGER: Trans. Amer. Foundrymen's Assoc., 57 (1949), p. 233~248
- 10) W. J. PHILLIPS: Foundry, 97 (1940), p. 27~28, 87~88

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)

乙黒靖男**・河部義邦**・中川龍一***

Effects of Composition and Structural Conditions on Corrosion

Resistance of Cr-Ni Stainless Steels.

(Effect of Ni and Mo additions)

Yasuo OTOGURO, Yoshikuni KAWABE and Ryuichi NAKAGAWA

Synopsis:

In the previous report (Tetsu-to-Hagané, 48 (1962)6, p. 776), the authors reported the effect of Ni and Mo content on structures of Ni-Cr stainless steels and the effects of structures on mechanical properties.

This paper describes the effects of structures, mainly those of δ ferrite on corrosion resistance to nitric acid and sulfuric acid and also describes the relation between corrosion potential in both acids and compositions and structural conditions.

Precipitation of chromium carbide and decomposition of δ ferrite to σ phase resulted in an increase in corrosion rate in nitric acid.

* 昭和36年10月本会講演大会にて発表 ** 金属材料技術研究所 *** 金属材料技術研究所 工博

Corrosion resistance to sulfuric acid was increased with Mo content while that of specimens aged at 750°C was decreased with increasing Mo content when excess molybdenum was added.

It seems that δ ferrite had a bad effect on corrosion resistance to sulfuric acid. Potential of δ ferrite was higher than that of matrix in nitric acid but was lower than that of matrix in sulfuric acid.

I. 緒 言

前報において、Ni-Cr ステンレス鋼の急冷組織のうち、Cr量の高い範囲であられる δ 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。

また耐食性の面から考えても、単相組織にくらべ、 δ フェライトが存在する二相組織の方が耐食性が劣化することは当然予想されるところであり、さらに焼戻しの際の δ フェライトの組織変化すなわち σ 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 δ 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 δ フェライト量を変化させ、顕微鏡組織と硝酸中および硫酸中での耐食性、腐食電位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。

目標成分は前報と同じとし、溶解は高周波溶解炉で6kg溶製し、80mm ϕ のインゴットとし、18mm ϕ の丸棒に鍛造した。溶体化処理は同一試料における δ フェライト量を変化させるため、1100、1150、1200、1250°Cの4段階で各1h行なった。また耐食性におよぼす σ 相の影響を調べるため、試料を750°Cで100および500h時効した。

III. 実験結果および考察

a) 硝酸試験

試験片は15mm ϕ ×7mmの円板状のものを使用し、40%沸騰硝酸中で24h保持後腐食減量を測定した。

Table 1. Chemical compositions of specimens (%).

		C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Fe
S	S 4	0.031	17.57	4.09	—	0.56	1.63	Bal
	S 5	0.034	17.81	5.05	—	0.52	2.27	"
	S 6	0.034	17.51	6.19	—	0.52	1.77	"
M	M14	0.028	16.40	11.31	3.43	0.49	1.96	"
	M15	0.028	15.61	11.29	5.15	0.49	1.76	"
	M16	0.028	16.50	11.15	7.41	0.46	1.43	"

Fig. 1に腐食減量とNi量およびMo量の関係を、Fig. 2にS5およびM15について溶体化処理温度と腐食量との関係を示す。

S系では硝酸中での耐食性はきわめて良好であり、またNi量による差もほとんどない。溶体化処理温度による影響すなわち δ フェライトによる影響もほとんど認められない。

これは硝酸中での耐食性がCr量に依存していること

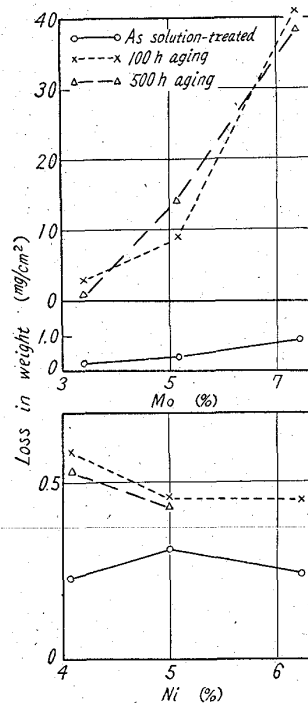


Fig. 1. Effect of the content of additive elements on corrosion of steels in boiling 40% HNO₃. (Testing time is 24 h.)

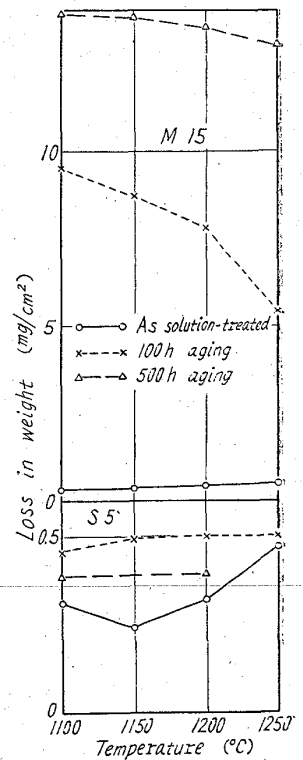


Fig. 2. Relation between corrosion of specimens S5 and M15 in boiling 40% HNO₃ and solution-treatment temperature. (Testing time is 24 h.)

を示している。

時効後の腐食量はきわめてわずかではあるが増加している。これは Cr_{23}C_6 の析出による Cr 濃度の低下によることは明らかである。100 h 後と 500 h 後の腐食量が変わらないことから、ある時間後はほぼ一定となると考えられる。

これに反してM系では溶体化処理のままでの耐食性はきわめて良好であるが、時効後はいちじるしく腐食量は増加する。

また腐食量は Mo 量の多い程大であり、これは Mo の多い程 σ 相の量が多いことにもよるが、一方この傾向は溶体化処理のままでもわずかに観察されることから Mo が固溶するほど耐硝酸性は悪化する。また後述するように硝酸中での腐食電位はS系にくらべ低い値を示すことから、硝酸中では Mo を含有した試料の酸化被膜は安定度が低いことも原因と考えられる。時効後の耐食性の悪化は析出物主に σ 相に起因すると思われる。Fig. 2 に示したように 750°C で 100 h 時効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。一方前報において示した顕微鏡写真からも分るように δ フェライトから σ 相への変化は溶体化処理温度の低い程速いことと考え合せて σ 相の多い方が耐食性が悪いことになる。しかし σ 相自体は Cr 濃度の高いものであり、 σ 相が硝酸に対して耐食性が悪いのではなく、 σ 相析出による周囲の Cr 濃度低下によると考えた方が妥当である。500 h 時効後は溶体化処理温度による腐食量の差はきわめて少ない。これはおそらく δ フェライトから σ 相への変化がほぼ終了し、溶体化処理温度による変化の遅速が影響しなくなったためであろう。

b) 硫酸試験

試験片は硝酸の場合と同一形状のものを用い、5% 沸騰硫酸中でM系の試料については4 h、S系の試料は腐食がいちじるしいため1 h保持後腐食減量を測定した。

Fig. 3 に腐食減量と Ni 量および Mo 量の関係を、

Fig. 4 に S5 および M15 について溶体化処理温度と腐食量との関係を示す。Fig. 4 の図中の数字は δ フェライト量を表わしている。

S系では Ni 量の低いいため耐硫酸性はきわめて悪く、腐食量は Ni 量の多い程減少す

る。しかしこの中には δ フェライト量の影響も含まれていると考えられる。すなわち Fig. 4 から分るように溶体化処理温度の高い程腐食量は増大している。これは図中の数字から分るように溶体化処理温度の高い程 δ フェライト量が多いことから、 δ フェライト量に関連して

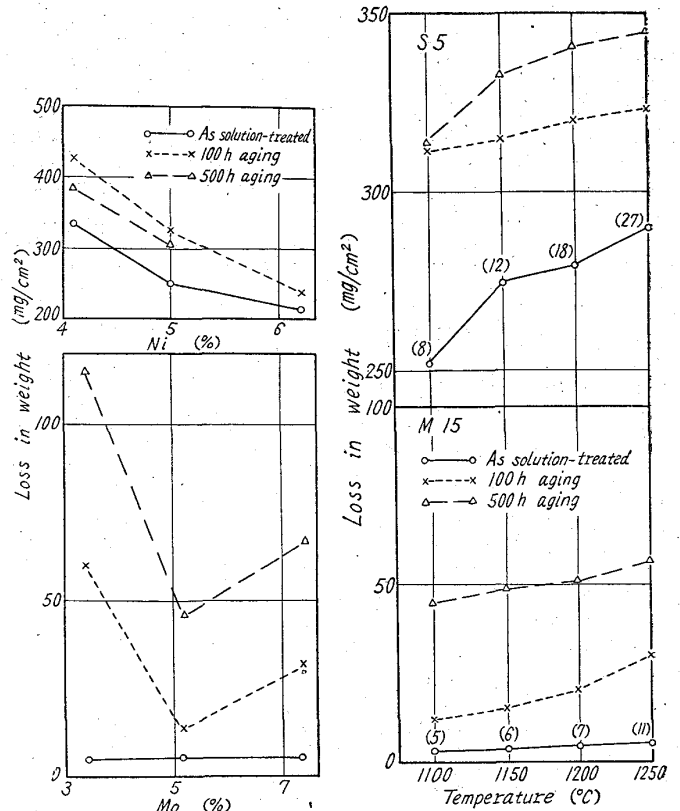


Fig. 3.

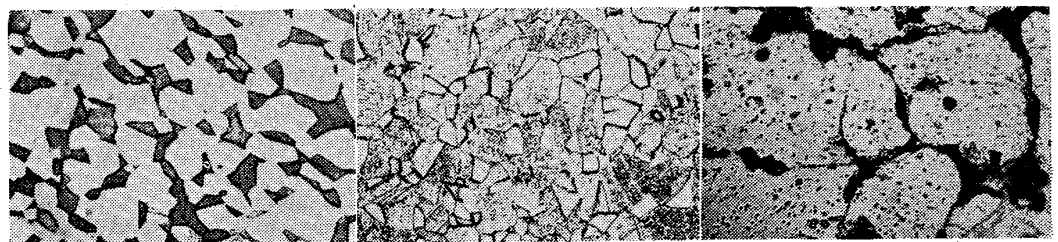
Fig. 4.

Fig. 3. Effect of the content of additive elements on corrosion of steels in boiling 5% H_2SO_4 .

(Testing time: 1 h for specimens of S group and 4 h for those of M group.)

Fig. 4. Relation between corrosion of specimens S5 and M15 in boiling 5% H_2SO_4 and solution-treatment temperature.

(Testing time: 1 h for specimen S5 and 4 h for specimen M15.)



(a) S1 1150°C×1h→W.Q. (b) M16 1200°C×1h→W.Q. (c) M15 1150°C×1h→W.Q. 750°C×100h→W.Q. After 4h in boiling 5% H_2SO_4

Photo. 1. Microstructures of specimens after corrosion test in sulfuric acid.

いると考えられる。1150°C で溶体化処理を行なったままの試料 S 4 について、硫酸中での腐食試験のごく初期における組織を Photo. 1 (a) に示したが、 δ フェライト部分が黒変しており、地に比べて δ フェライトが侵され易いことを示している。時効により腐食量はある程度増加する。いずれにしても S 系の試料は 5% 沸騰硫酸中にわずか 1 h 保持しただけで孔食を生じ、きわめて悪い表面状況を示している。

一方 M 系では試験後の表面状態はきわめて良好である。2% 以上 Mo を添加することにより耐硫酸性が改良されることはよく知られており²⁾、AISI 316 として規格化されているが、本実験においては時効した場合、過度に Mo を含有している試料は却つて耐硫酸性が悪化している。これはある程度以上 Mo が増加しても、Mo の効果が顕著でなくなるためと、Mo 量の多い試料では Fe₂Mo σ 相の析出量が多く、したがつてその周囲の Mo の不足した耐硫酸性の悪化する部分が增大することによるためと考えられる。

溶体化処理温度の影響は S 系と同じ理由により、溶体化処理温度の高い程腐食量は増加する。Photo. 1 (b) に 1200°C で溶体化処理を行なったままの試料 M16 について、硫酸中での腐食試験のきわめて初期の組織を示したが、S 系の場合とは若干異なり、 δ フェライトと地のオーステナイトの粒界が腐食され、時間がたつと δ フェライト内部へ腐食が進むようである。S 系の試験との相違は M 系の試料は Mo を含有し、しかも Mo はフェライト生成元素であり、著者らが X 線マイクロアナライザーで求めた結果(未発表)からも明らかであるが、 δ フェライト中により多く含まれるため、オーステナイトと δ フェライトの電位の差が少なく S 系ほどいちじるしくないためであろう。

溶体化処理温度の影響は時効した場合にその傾向は一層顕著である。Mo を含む 316 型ステンレス鋼は安定化焼なまし後粒界に σ 相を生じ、耐硫酸性が悪化する³⁾と云う説とフェライトの影響によると云う説もあり、この種の鋼では両者が共存するケースが多いため判然していない。

しかし本実験では Fig. 4 に見られるように腐食量は溶体化処理温度とともに増大しており、一方 δ フェライトから σ 相への変化は前述のように溶体化処理を低い温度で行なった方が速く、したがつて耐硫酸性が σ 相の影響によつて悪化するとは考えられない。また 18-8-Mo 鋼について焼入時に得た δ フェライトとこれを焼戻分解させて生成した σ 相の組成について電解抽出法により行な

つた Hoer⁴⁾、Shirley⁵⁾ らの研究によれば σ 相中の Mo 量は δ フェライト中の 2 倍以上であり、著者が X 線マイクロアナライザーによつて求めた結果(未発表)でも、Mo 量は σ 相の方が数%高い値を示しており、したがつて σ 相自体の耐硫酸性は悪くないと考えられる。さらにこれは後述するように Shirley の結果を用いてその組成の各相を溶製し、硫酸中での電位を測定した結果 σ 相の電位が最も高いことから明らかであるが、一方 σ 相は局部電池の陰極となり δ フェライトと共存して腐食を促進すると考えられる。

Photo. 1 (c) に 1150°C で溶体化処理の後、750°C で 100 h 時効した試料 M15 の硫酸中での腐食試験後の組織を示すが、 δ フェライト部分が腐食されているのが観察される。

(c) 硝酸中における腐食電位

電位は飽和カロメル電極を用いて、液温 30°C の 40% 硝酸中で測定した。

Fig. 5 に S 系試料の代表的なものについて、Fig. 6 に M 系試料の電位-時間曲線を示す。S 系の中では、1100°C で溶体化処理を行なうと δ フェライトがほとんどあらわれない試料 S 6 は他より低い電位を示す。これは硝酸中ではフェライトの電位が高いこと、すなわち陰極であることを示していると思われる。同じ試料を 1200°C で溶体化処理をした場合は電位が高いのも δ フェライトがあらわれるためと思われる。さらにこれは 1100°C で溶体化処理をした試料 S 6 を 750°C で 100 h 時効すると二次フェライトが析出するため、電位が高くなることによつても裏付けられる。したがつて耐硝酸性には δ フェライトはあまり関係がない。

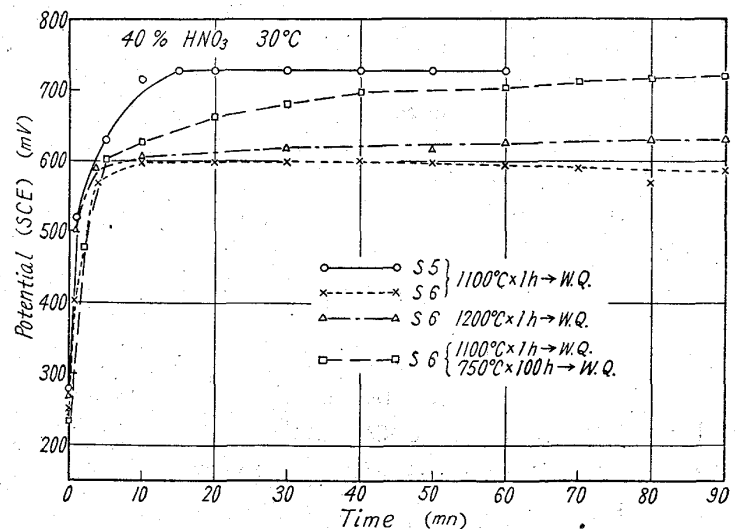


Fig. 5. Corrosion potential-time diagram in 40% HNO₃ with specimens of S group.

M系ではS系にくらべ溶体化処理のままの電位が低く、Moは耐硝酸性には好ましくないことが分る。Mo量による電位変化はほとんどないが、これはMo量増加による陰極である δ フェライト量の大きさと電位低下が打ち消し合っているためと思われる。試料M15について溶体化処理後750°Cで100h時効した試料の電位をFig. 6に示したが、時効すると電位がかなり上昇する。これは σ 相の生成によるため、 σ 相の電位が高いためと思われる。この点を確認するため、前述のようにShirleyの研究結果に基づいて各相を溶製して電位を測定し、予想の結果を得た。

(d) 硫酸中における腐食電位

電位は飽和カロメル電極を用いて、液温30°Cの1%硫酸中で測定した。

Fig. 7にS系試料について、Fig. 8にM系試料の電位-時間曲線を示す。S系ではNi量の多い程高い電位を示す。

試料S5について溶体化処理温度の影響を見ると1100°Cで溶体化処理をした場合にくらべ、1200°Cで処理をした方がやや電位が低い。これは δ フェライトは硫酸中では陽極であり、陽極部分の面積の増えることによるのではないと思われる。時効した場合は電位はかなり低下する。

一方、M系では試料は硝酸中にくらべいちじるしく低電位で不安定であるが、硫酸中でも不働態化する。Mo量による電位変化はあまり認められないが、溶体化処理温度の影響はS系と同様に温度の高い方がやや低い値を示す。前述のごとく σ 相の電位は他の相にくらべ高い値を示すが、量的に少ないためか時効後の電位は溶体化処理のままとほとんど変わらない。

しかし溶体化処理の影響については同じ傾向を示す。

IV. 結 言

i) 耐硝酸性は Cr_{23}C_6 、 σ 相などの析出による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。

ii) 耐硫酸性はMo添加により改善されるが時効を受けた試料では過度の添加によつて却つて悪化する。S系ではNi量とともに耐硫酸性は向上する。

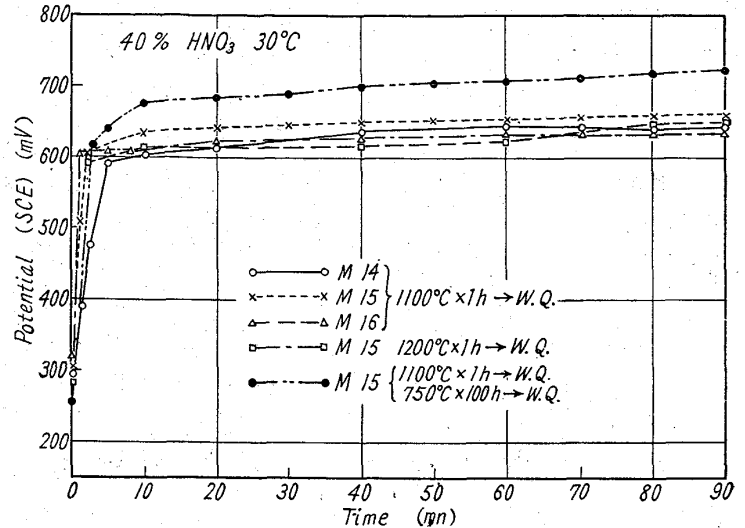


Fig. 6. Corrosion potential-time diagram in 40% HNO_3 with specimens of M group.

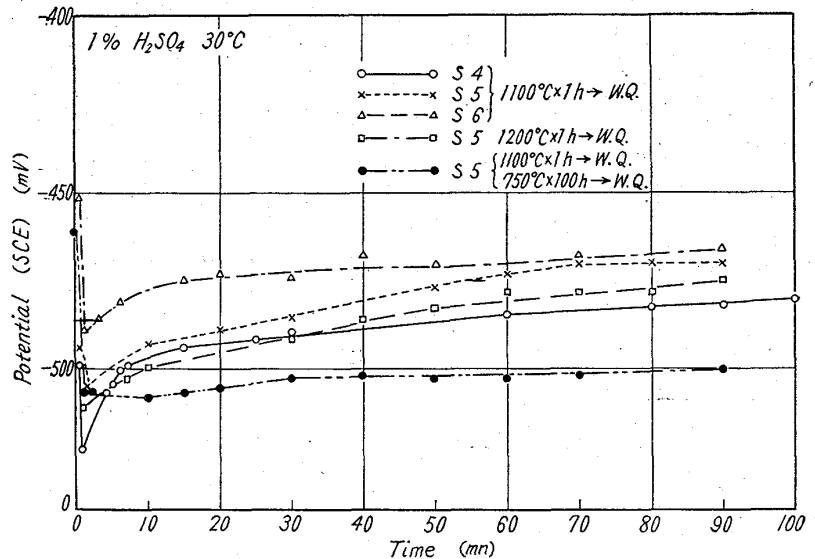


Fig. 7. Corrosion potential-time diagram in 1% H_2SO_4 with specimens of S group.

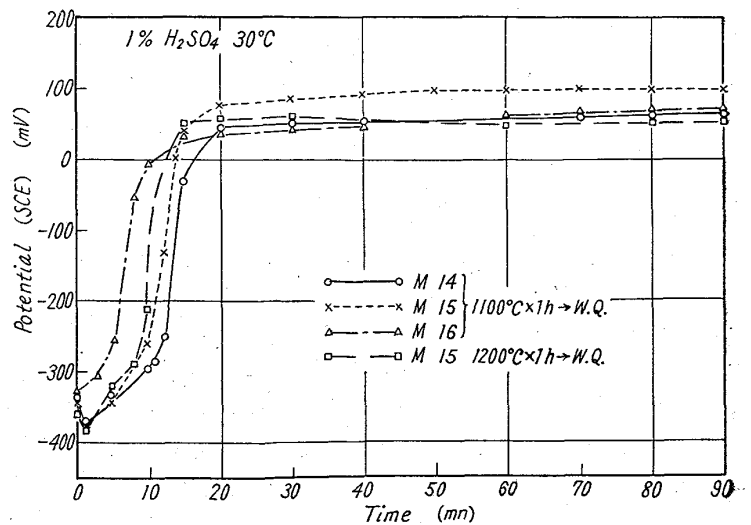


Fig. 8. Corrosion potential-time diagram in 1% H_2SO_4 with specimens of M group.

iii) 溶体化処理温度の高い程耐硫酸性が悪いことから耐硫酸性は δ フェライトによつて悪影響を受ける。M系試料における σ 相はMo量の高いこと、硫酸中での電位が高いことからそれ自体は耐硫酸性に悪影響を与えない。

iv) δ フェライトは硫酸中での電位は地より卑であるが、硝酸中では貴の電位を示す。(昭和37年2月寄稿)

文 献

- 1) 乙黒, 中川: 鉄と鋼, 48 (1962) 6, p. 776
- 2) R. FRANKS: "Corrosion Data Survey", Shell Development Co., 1954.
- 3) M. STERN: Corrosion 13 (1952), 775 t / 781 t
- 4) T. P. HOER & K. W. J. BOWEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 45 (1953), p. 443~475.
- 5) H. T. SHIRLEY: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 174 (1953), p. 242~249.

耐熱鋼 A286 の時効組織と高温破壊について*

長谷川太郎**・寺崎富久長***

On the Aged Structure of Heat-Resisting Alloy A286 and Its Fracture Process at Elevated Temperature.

Taro HASEGAWA and Fukunaga TERASAKI

Synopsis:

Relations of aged structures to the fracture process in the heat-resisting alloy A286 were studied by means of microscopic observation on the ruptured specimens at 650°C. The effect of melting procedures and natures of rupture tests on the fracture process also was investigated. The results obtained in the present experiment were summarized as follows:

Contributions of the surface between G phase and grain boundary to crack nucleation were significant. Although the contributions were also recognized with η phase, the contributions from η phase were less important than those from G phase. Intergranular precipitates such as TiC and Laves phase had no essential effect on the propagation of crack so long as these precipitates had no continuous arrangement.

Difference between creep rupture and tensile rupture was notable, that is, nucleation and propagation of crack was less structure-sensitive in the case of tensile rupture, while crack was much correlated with G phase, η phase, grain boundary and so on in the case of creep rupture.

Effect of melting procedure on the fracture process was remarkable, that is, the resistance to crack nucleation and propagation was more increased with the vacuum-melted alloy than with the air melted one. It was supposed that the phenomena as abovementioned might be due to an existence of boron atoms which had come into the solution from the crucible during the melting process.

I. 緒 言

耐熱鋼 A286 は強析出硬化型合金であり、金属組織と機械的性質の間には密接な関係があると思われる。この意味から本合金の高温強度を金属組織の面から調査することを試み、相の同定、析出相の生成と成長の概要および溶解法の時効特性におよぼす影響についてはすでに報告したり。その結果真空溶解材は大気中溶解材に比して時効現象が遅延することがわかった。特に粒界析出相で

ある G 相、 η 相などについてはこの傾向がいちじるしく、また析出初期段階ほどこの差異は明らかである。しかるに機械的性質については高温強度や延性において真空溶解材は非常に優れた性質を示すことはすでに報告した通りである²⁾。

* 昭和36年4月本会講演大会にて発表

** 住友金属工業株式会社技術部, 工博

*** 住友金属工業株式会社中央技術研究所