

669.14.018.8  
 : 669.152426-194  
 : 669.111.3:620.193.0/  
 20.62.174

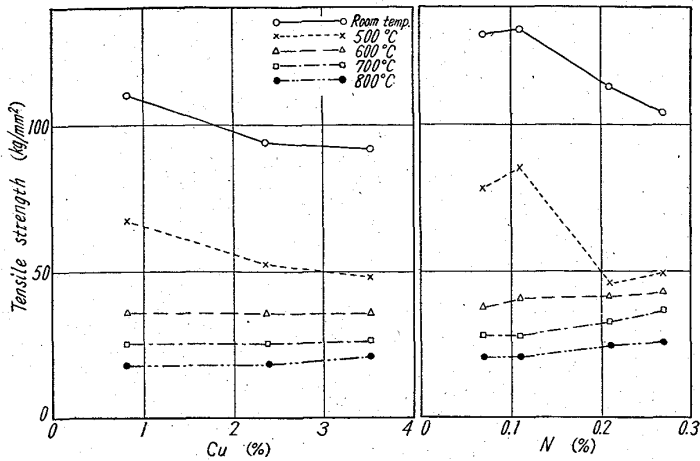


Fig. 3. Relation between tensile strength and Cu and N content.

までは  $\delta$  フェライトの存在する試料にくらべ、N量が増加し地がオーステナイト組織の試料はいちじるしく強度が低い。600°C 以上では引張り強さは N 量とともに増加しているが、これは N の影響の他に  $\delta$  フェライトが減少している影響も含まれていると考えられる。同一試料について溶体化処理温度の影響を見ると、いずれの系でも、いずれの試験温度とも溶体化処理温度の高いほど引張り強さは減少している。

(d) 腐食試験

腐食試験は硫酸中および硝酸中を行なつたが試験条件は 40% 沸騰硝酸中で 24 時間 1% 沸騰硫酸中で 4 時間行ない腐食減量を測定した。

試験結果の一部を述べると溶体化処理のままの試料では耐硫酸性は Cu 量、N 量の増加とともに改良されるが、その効果は Cu の方が大きく、N の影響は N 量の増加に伴う組織変化すなわち  $\delta$  フェライト量の減少によるものと思われる。耐硝酸性は Cu 系の試料についてはきわめて良好であり Cu 量の増加とともに腐食量はわずかに減少している。

N 系の試料では腐食量は N 量とともに増加している。Uhlig は粒間腐食に対する感受性は C だけでなく N によつても影響されることを確かめ、N は C の約 1/2 であることを報告しており、N 系試料における耐硝酸性の結果はこれによつて説明出来る。

IV. 結 言

- 1)  $\delta$  フェライト減少に対する Cu, N の Ni 当量はおのおの約 1/2 および 20 である。
- 2) C 系, N 系とも時効硬化は主に二次フェライトの析出による。
- 3) C 系, N 系とも 750°C で 500 時間時効によつて  $\delta$  フェライトから  $\sigma$  相への変化は起らず, Cu, N の添加は  $\sigma$  相の生成を遅らすと考えられる。
- 4) 500°C 以下では引張り強さは  $\delta$  フェライトによつて強化されるが, 600°C 以上では有害である。
- 5) 耐硫酸性は Cu 量, N 量とともに増大するが, 耐硝酸性は N 量の多い試料ほど悪化する。

(174) 18-8 ステンレス鋼の炭化物析出と耐食性

八幡製鉄所技術研究所  
 牟田 徹・○竹村 右・溝口 茂  
 Carbide Precipitation and Corrosion Properties of 18-8 Stainless Steel.  
 Tohoru MUTA, Susumu TAKEMURA and Shigeru MIZOGUCHI.

I. 緒 言

溶体化処理によつて過飽和に溶解せしめられた 18-8 鋼中の炭素は溶解度が小さかつ拡散が比較的容易な温度域において炭化物として析出する。その場合、18-8 鋼においては、ほとんどが  $M_{23}C_6$  型の析出物となり多量の Cr をその中に捕え、鋼中の Cr の拡散が遅いため Cr 欠乏層を生じ、鋼の耐食性を劣化させるものと考えられている。このような析出炭化物相の種類について、あるいは、析出の温度時間および耐食性との関係を表す T-T-S (time-temperature-sensitization) 曲線については数多くの研究がなされている。当研究の結果からも明らかのように、最初炭化物の析出とともに耐食性を減じ、さらに長時間の加熱によつて最初形成された Cr 欠乏層が Cr の拡散によつて Cr の濃度が母地と等しくなり、耐食性は増す結果になる。この両現象のずれが、鋼中の炭素の影響を強く受けることが予想されるので、実用的な濃度範囲の鋼について、その関係を明らかにしたいと考えた。この実験によつては、また T-T-S 曲線の形状におよぼす C の影響も明瞭になるものと期待される。今回はその予備的実験として実験方法の確認と挙動の一部について結果を得たので報告する。

II. 実験方法

試料としては Table 1 に示すごとき普通の 18-8 ステンレス鋼を選び、22mm  $\phi$  に圧延後、1050°C 15 分保定水冷の溶体化処理を行なつた。なお Ti は特に意図して加えられたものではない。その後、Table 2 に示すごとく 500~750°C の各温度に 1~1000 h 保定水冷の熱処理を与え各試験片を切出した。

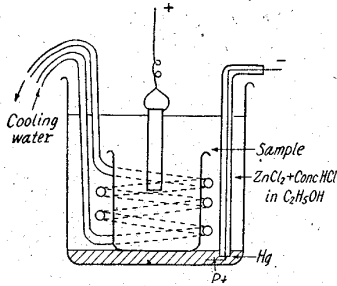
Table 1. Chemical composition of sample.

Component	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti
wt. %	0.07	0.50	1.41	0.033	0.011	9.19	18.44	0.05

Table 2. Sensitization schedule.

Time	Temp.			
	500°C	600°C	700°C	750°C
1 h	0	0	0	0
10 h	0	0	0	0
100 h	0	0	0	0
1000 h	0	0	0	0

腐食試験片は 20mm  $\phi$   $\times$  5mm の寸法で仕上、#500 研磨後、洗滌乾燥後秤量した。試験は 65%  $HNO_3$ ,  $CuSO_4 + H_2SO_4 + Cu$  および 5%  $H_2SO_4$  を腐食液とし煮沸後洗滌乾燥秤量を行ない、重量減で腐食度を表示す



Electrolyte:  
36g ZnCl<sub>2</sub>+Cl<sub>2</sub>+100ml HCl  
+900ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (95%)  
Current density:  
10~15 mA/cm<sup>2</sup> (D. C.)  
Cathode: Mercury  
Anode: Sample

Fig. 1. Electrolytic separator.

すと Fig. 2 のごとくなる。加熱温度が 600°C の時に、10h 以上の保定でいちじるしく大きな重量減を示すが、500°C では 1000h 保定の場合のみに、重量減の増大が見られ、その他の場合にはいずれも重量減は 0.3 g/m<sup>2</sup>·h 以下であった。また、700°C においては 100h 以上の保定では重量減が減少し、750°C においては、重量減の絶対値が減少するとともに同様な傾向が認められる。

Fig. 3 は 100 g/l CuSO<sub>4</sub>+100 cc/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+40 g/l Cu の沸騰液中に 8h 浸漬した場合の重量減を示すものであり、顕微鏡観察においては、重量減の大きい場合には粒間腐食が明瞭に認められた。

Fig. 4 は 5 vol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中に 8h 浸漬煮沸した時の

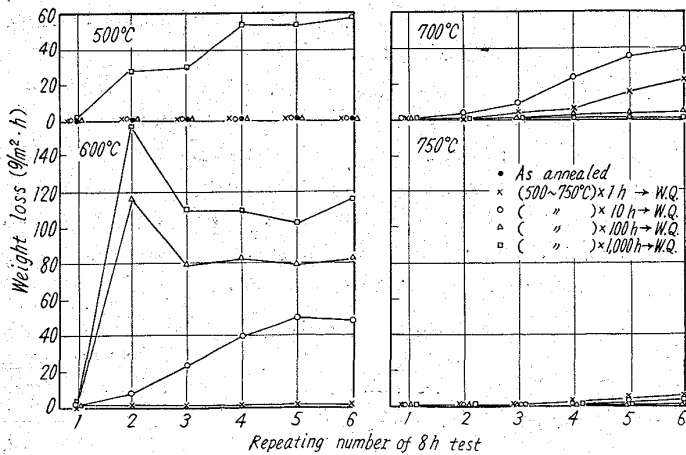


Fig. 2. Weight losses of each repeating number of 8 h boiling-HNO<sub>3</sub> test of samples sensitized at 500~750°C.

るとともに顕微鏡観察も併用した。

また、一方では、Fig. 1 に示すような装置で析出物を電解分離し、X線解析によつて析出物相の同定と析出物相の化学成分を分析を行なつた。

III. 実験結果および考察

65% 沸騰硝酸に 8h 毎の浸漬試験を、腐食液を取替えて 6 回繰返した。その場合の重量減を加熱温度別に表わ

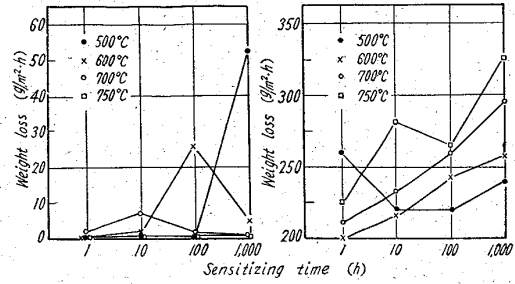


Fig. 3. Weight losses of accelerated stress test. Fig. 4. Weight losses of boiling H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> test.

重量減を示し、この場合は前二者と様相が異なり、500°C ではほとんど加熱時間の影響を受けず、それ以上の温度では、温度が高く時間が長いほど重量減を増す傾向が認められる ( $\sigma=10\text{g/m}^2\cdot\text{h}$ )

以上の腐食試験の結果を顕微鏡組織と対応させると、炭化物はまず粒界に析出し、以後粒内にも析出し、粒界析出→粒内析出の変化は温度が高いほど短時間でおこり、いわゆる粒界腐食試験においては、重量減の減少を伴うのであるが、硫酸に対する場合には、このような変化が重量減と無関係である。

Table 3 は電解抽出残渣の X 線による同定を行なつた結果である。すなわち、ごく少量含まれている Ti はほとんど炭化物として存在し、溶体化処理によつても溶解しないであろうと考える。(表中 ⊗ とあるのは残渣の顕微鏡観察で確認した。) 従来の研究通り (Fe,Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 以外の炭化物は存在しない。

また、抽出残渣の化学分析の結果では 600°C 100h 以上および 700°C、750°C の各時間保定の場合に Ni の存在が確認されたが、顕微鏡下で見られる金属質の小片の正体が確認出来ないで由来は知られない。

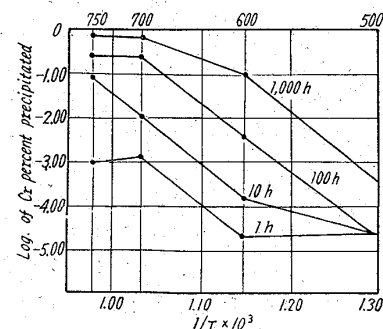


Fig. 5. Cr percent-sensitizing temp.-sensitizing time.

抽出残渣の化学分析値から炭化物となつた Cr の量を鋼中の Cr 量に換算したものは (0.009~0.860%) と加熱の温度、時間との関係を見ると Fig. 5 のようにな

Table 3. Result of X-ray identification of residues of electrolysis.

Temp.	500°C		600°C		700°C		750°C		
	Carbide	TiC	(Fe, Cr) <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	TiC	(Fe, Cr) <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	TiC	(Fe, Cr) <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	TiC	(Fe, Cr) <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
Time									
1 h		0		0		0		0	0
10 h		0		0		0		0	0
100 h		0		0		⊗		⊗	0
1000 h		0	0	0		⊗		⊗	0

る。  
 前述のように、粒界腐食をおこす条件の各点は、Cr の拡散を考えると、きわめて良好な特性の一致を示しているので、この部分と粒内析出のおこる場合とは容易に分離出来る。Fig. 5 から粒界に炭化物の析出する時の活性化エネルギーを計算すると、 $Q = 31.8 \times 10^3 \text{ cal/mol}$  となる。この値は鋼中のCの量によつていちじるしく変化するのではないかと考えられ、これらを明らかにすることによつて、炭化物の析出に伴う粒界腐食のおこる温度時間の条件を決定する因子が明らかに出来るのではないかと考える。

IV. 結 言

18-8 鋼の 500~750°C, 1~1000h の sensitization によつておこる腐食挙動について、電解分離法による抽出残渣の分析結果から考察し、T-T-S 曲線の形状と C との関係を示すことを明らかにしたいと考える。当実験の結果では一応推測したような結果が得られたので、さらに実験を続けたい。

(175) 18-8 系ステンレス鋼塊における柱状晶の特性に関する 2, 3 の考察

日新製鋼徳山地区研究所

山本大作

〃 呉工場

〇三溝 裕三・片岡 暉幸

Some Studies on Characteristics of Dendrite Columnars in 18-8 Stainless Ingots.

Daisaku YAMAMOTO, Yūzō SAMIZO and Teruyuki KATAOKA.

I. 緒 言

High alloy 系特に 18-8 系ステンレス鋼の鋼塊において、柱状晶 (dendrite columnar) の発達の一は周知の事実であり、またこの鋼塊組織が事後の熱間加工によつて破壊されない場合、マクロ偏析、ミクロ偏析などに起因して、直接的、間接的にその後の品質に有害な影響を与えることは、充分予想される所である。したがつて、これら柱状晶の特性を明らかにすることは、ステンレスを研究する上に有意義なことと思われるが、従来これに関して調査した文献はあまり見当たらない。よつて筆者らは high alloy に対する検討の第一歩として、18-8 系ステンレス鋼塊について、実験室的に試料を鍛造し、圧下率、鍛造仕上り温度と柱状晶との関係を調査し、その破壊される状態を考察し、さらに、その冷間曲げ加工性、結晶粒度などにおよぼす影響を調べた。

II. 実験方法

(1) 予備実験 (均熱条件の決定)

Table 1 に示すような化学成分の鋼塊コーナーサンプルについて、鋼塊 δ-フェライト量の時間、温度別の固溶過程を調査し、その結果および R. H. HENKE, 並びに HERBERT BUCHHOLTZ の報告<sup>2)3)</sup>に基づき、実

験の均熱条件を、1000°C 1h 保持後、1300°C, 2 $\frac{1}{2}$ h 均熱することに決定した。

Table 1. Chemical composition. (%)

Ch. No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
A	0.07	0.64	1.23	0.027	0.020	9.47	19.23
B	0.08	0.47	1.22	0.026	0.023	9.03	18.26

(2) 実験準備

予備実験と同一のコーナーサンプルより、40mm 立方の試料を採取し、一方実験装置として、1/4t エヤーハンマー式鍛造機、およびエレマ製管状炉 (容量 15 kW) を準備した。

(3) 実験方法

予備実験で決定した均熱を行なつた後、事前に準備した標準高さの金型により試料を 1/2, 1/3, 1/4, 1/5 となるように鍛造し、鍛造仕上り温度をオプティカル高温により測温した。

(4) 試料の作成

鍛造品より冷間曲げ試料として 5×20×60mm の試片を削り出し、残材をマクロ試料、検鏡試料とした。

III. 本実験結果ならびに考察

(1) 圧下率の柱状晶におよぼす影響

註 柱状晶の残留度は、鍛造後の切断試料を研磨後、工業用塩酸で 80°C, 10mn 間マクロエッチし、肉眼判定により残留度の少ないものから 0, 1, 2, 3, 4 と類別した。

(2) 鍛造仕上り温度の柱状晶におよぼす影響

Fig. 1, Fig. 2 からあきらかなごとく、柱状晶残留度は鍛造圧下率、鍛造仕上り温度によりほとんど決定的に影響され、圧下率の大なるほど、また仕上り温度の高いほど残留度は少ない。

- イ. 圧下率 1/2 では、仕上り温度 1030°C で残留度 3, 1100°C, 1150°C でそれぞれ残留度 2, 1 となる。
- ロ. 圧下率 1/3 の場合、仕上り温度 1000°C 以下では残留度 2, 3 であるが、1050°C となると 1, 2 となり、さらにそれ以上となると 1 となる。しかし 1/3 では

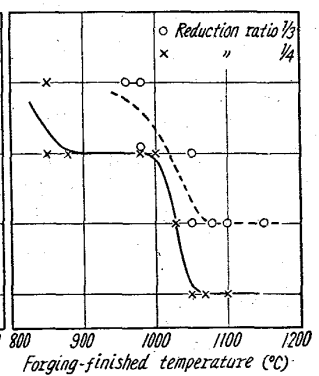
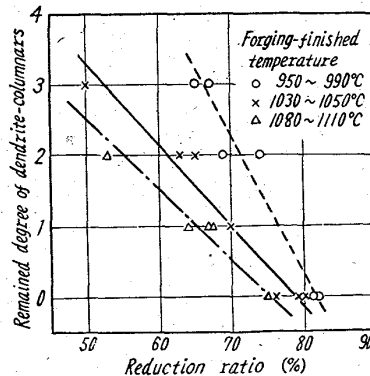


Fig. 1. Relation between reduction ratio and the remained degree of dendrite columnars.

Fig. 2. Relation between forging-finished temperature and the remained degree of dendrite columnars.