

は加工度が増すと共に悪くなる。このことはオーステナイト化温度の低いほど、また対 H_2SO_4 の場合に顕著に認められた。

3. 一般にオーステナイト化温度が低く $900^\circ C$ の場合には耐食性がやや劣る。

4. 対 HNO_3 の場合、焼入後 $550^\circ C$ に焼戻すと普通焼入れの試料、加工後焼入試料ともに耐食性は非常に悪くなり、腐食率は焼入状態の約 20 倍に達した。

対 H_2SO_4 の場合には、普通焼入れ、 $450^\circ C$ 加工後焼入試料は焼戻温度の上昇につれて腐食率はやや増加し $550^\circ C$ の焼戻しにより約 2 倍程度となるが、 $650^\circ C$ 加工後焼入試料は焼入状態ですでに前二つの場合の 2 倍ぐらいの腐食率を示し、焼戻温度により腐食率はあまり変化しなかった。

以上の結果と前々報¹⁾の結果と考え併せれば、オーステナイト化温度を $950^\circ C \sim 1000^\circ C$ とし加工温度を $450^\circ C$ とすればオースフォーミング処理により低炭素 13Cr 鋼の耐食性を害することなく機械的性質を向上させ得ることがわかる。

終りに臨み本研究遂行にあたり熱心に実験に協力された金属材料技術研究所川上義人技官および千葉工業大学金属工学科中川吉勝氏(現日新製鋼株式会社)に厚くお礼申上げる。また種々有益な助言と御指導を賜わった金

属材料技術研究所伊藤伍郎第5部長、同所津谷和男室長ならびに清水義彦技官に深く感謝する。

(昭和37年1月寄稿)

文 献

- 1) Y. HOSOI, K. E. PINNOW: Trans. Amer. Soc. Metals, 53 (1961), p. 591
- 2) M. J. LAVIGNE: Corrosion, 14 (1958) 226 t
- 3) 長谷川編: ステンレス鋼便覧, (1960), p. 92
- 4) Zapffe, Stainless Steels, Amer. Soc. Metals, (1949), p. 147
- 5) 細井: 鉄と鋼 (第61回講演大会講演大要), 47 (1961), p. 446
- 6) U. S. Steel Co., Atlas of Isothermal Transformation Diagrams, (1951), p. 67
- 7) S. BHATTACHARYYA, G. L. KEHL: Trans. Amer. Soc. Metals, 47 (1955), p. 351
- 8) G. L. KEHL, S. BHATTACHARYYA: Trans. Amer. Soc. Metals, 48 (1956) 234
- 9) L. F. PORTER, P. G. ROSENTHAL: Acta Met., 7 (1959); p. 504
- 10) F. B. PICKERING: Precipitation Process in Steels, Iron & Steel Inst. (U.K.), (1959), p. 23
- 11) K. J. IRVINE, D. J. CROWE, F. B. PICKERING: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 195 (1960), p. 386

18-8 ステンレス鋼の耐食性におよぼす溶製雰囲気の影響*

(18-8 ステンレス鋼の諸性質におよぼす溶製雰囲気の影響—II)

田 中 良 平**・藤 本 六 郎***

Influence of Melting Atmospheres on Corrosion Resistance of 18-8 Stainless Steels.

(Influence of melting atmospheres on various properties of 18-8 stainless steels—II)

Ryōhei TANAKA and Rokurō FUJIMOTO

Synopsis:

Influence of melting atmospheres on corrosion resistance of 18%Cr-8%Ni stainless steels was studied. Main results obtained were as follows.

(1) The steels NM (0.158%N) and NNM (0.177%N) both melted in 600 mmHg nitrogen atmosphere showed a better resistance to boiling aqueous solutions of 1% HCl, 5% H_2SO_4 and 62.7% HNO_3 than those of the steels melted in vacuum (VM) or in air (AM) at both states of as solution-quenched and as sub-zero treated. After a cold-rolling at 30% reduction, the steels NM and NNM were found to have less resistance to both solutions of 1% HCl and 5% H_2SO_4 , and are still not inferior to the steels VM and AM against the 5% H_2SO_4 solution.

* 昭和 35 年 10 月本会講演大会にて発表 ** 東京工業大学, 工博 *** 東京工業大学

(2) In steels containing martensite, irrespective of the formation process by solution quenching as in VM and AM, or by cold-rolling of all steels tested, the corrosion resistance of the steels was found to be markedly deteriorated by tempering at 600°C, but that of the steels consisting of austenite only as solution-quenched NM and NNM, was scarcely affected by the tempering treatment.

(3) The effect of high nitrogen content in 18-8 stainless steels on susceptibility to intergranular corrosion was investigated by corrosion in boiling 69% HNO₃ solution added with 6.2 g/l of CrO₃, and the amount of corrosion was found to be far less than the corrosion amount in commercial steel containing carbon.

I. 緒 言

前報¹⁾においては、大気中、真空中および窒素中の各雰囲気のもとで溶製した窒素含有量を異にする4種類の18-8ステンレス鋼について、窒素がそのオーステナイト安定度をいかに高く高めるとともに機械的性質をも改善することを報告した。ここではステンレス鋼の耐食性に対して窒素がどのような影響をおよぼすかについて詳細に検討した結果について報告したい。すでに TOFAUTE-SCHOTTKY²⁾は 23% Cr-3~5% Ni-0.3% N 鋼の耐酸性が 18-8 ステンレス鋼に比して遜色ないことを明らかにし、また UHLIG³⁾は 18-8 ステンレス鋼の粒間腐食感受性におよぼすNの効果はCよりも少ないことを報告しており、Nは耐食性の面でもオーステナイト系不銹鋼の有用なる合金元素としてかなり注目されてよいものと考えられる。本研究では今後の高窒素ステンレス鋼に関する研究の基礎資料を得るため、前報と同じ窒素含有量を異にする4種類の18-8ステンレス鋼について種々の熱処理状態における塩酸、硫酸、硝酸に対する耐酸性ならびに粒間腐食感受性をしらべて、窒素含有量の影響を検討した。

II. 試料と実験方法

実験試料は 18%Cr-8%Ni-1%Mn の配合組成のものを真空中(記号 VM)、大気中(記号 AM)および窒素中で各 6kg ずつ溶製したもので、窒素中溶解の場合とはくに含窒素母合金を添加しないもの(記号 NM)と 0.18%N を窒化フェロクロームを用いて添加したもの(記号 NNM)の2種類を溶製した。試料の溶製および化学組成は前報¹⁾と全く同じであるから、ここにはその詳細は省略し、各試料のC%, 全N%, 1050°C-1h 溶体化せる時の Ms 点, 1050°C-1h の溶体化後 30% 圧延時の Md 点を Table 1 に記すにとどめる。

腐食試験としては沸騰状態の塩酸、硫酸および硝酸による普通の全面腐食試験と、沸騰硝酸による粒間腐食試験とを行なったが、前者の腐食試験は各試料を(A)1050°C-1h 加熱水冷のままのもの、(B)これをさらに液体

Table 1. Carbon and nitrogen content, Ms and Md temperature of the 18-8 stainless steels used.

Mark	VM	AM	NM	NNM
C%	0.009	0.009	0.011	0.016
N%	0.006	0.042	0.158	0.177
Ms point *	120°C	0°C	—	—
Md point *	—	—	About 100°C	About 20°C

* Solution treatment: 1050°C for 1 h.

窒素中(-196°C)に2h浸漬のサブゼロ処理を行なったもの、ならびに(C)1050°C 水冷後常温で30%の冷間圧延を行なったものの3種類の処理状態において実験し、また上記(A)および(C)の処理後さらに900°Cまでの各温度に1h加熱水冷した試料について硫酸試験を行ない耐硫酸性におよぼす焼戻の影響を検討した。試料寸法は4.4×4.4×16mm、表面積約3.2cm²とし、エメリー0/4まで研磨して水およびエーテルで洗い、乾燥秤量して腐食試験に供し、腐食による重量減を求めた。腐食液および試験時間は1%塩酸では5h、5%硫酸では2.5h、また62.7%硝酸では50hとし、いずれも沸騰状態において行なった。腐食容器としては逆流コンデンサーを附属せしめた2lフラスコを用いて12コまたは8コの試片を同一溶液中で同時に試験するようにし、このため腐食液量は試片1コ当り150cc、したがって試片の単位表面積当り約47cc/cm²とした。

粒間腐食試験に供した試料は1050°C-1h 水冷後、650°Cおよび750°Cに1~1000hの鋭敏化処理を施したものを使用して鋭敏化処理時間の影響もあわせ検討した。試験方法としては結果の定量的評価を行なうため69%硝酸沸騰試験を採用し、かつ促進剤⁴⁾としてCrO₃ 6.2g/lを添加し、腐食時間3hの腐食減量を求めた。腐食液は1コ当り100cc(約31cc/cm²)とし8コの試片を同時に同一容器中で試験した。なお粒間腐食試験には比較試料としてTable 2に示す市販の18-8ステンレス鋼1種類も使用した。

Table 2. Chemical composition of the commercial 18-8 steel used as comparing material.

C%	Si%	Mn%	Ni%
0.06	0.63	0.90	8.73
Cr%	Sol. N%	Insol. N%	Total N%
18.20	0.060	0.004	0.064

III. 実験結果

1. 沸騰1%塩酸に対する耐食性

沸騰1%塩酸に対する腐食試験結果をFig. 1に示す。1050°C-1h 水冷の溶体化状態、およびその後サブゼロ処理した状態ではAMのみ腐食減量がいちじるしく大きく、VM, NMおよびNNMの3者の間には大きな相違は認められないでAMよりはかなり少ない。冷間圧延の効果をみるに溶体化状態ですでに腐食量の多いAMではもはや圧延によつてほとんど腐食量を増さないが、NMおよびNNMの腐食減量は冷間圧延によつて溶体化のままよりかなり増加している。しかしVMのみは状態のいかにかわらず常に比較的よい耐食性を示した。

VMおよびAMでは前報りに述べたようにサブゼロ処理によつてマルテンサイトがかなり増加するのであるが、上記の結果から耐塩酸性はこれによつて何ら悪影響を受けず、また、全くマルテンサイトを生じないNMおよびNNMももちろんサブゼロ処理により耐食性に変化がないことがわかる。しかし冷間加工の影響はこれによつて多量のマルテンサイトを生ずるVM, AMではほとんど変化が認められないが、加工によつて比較的少量しかマルテンサイトを生じないNMおよびNNMにおいていちじるしい耐塩酸性の劣化を示しており興味ある現象

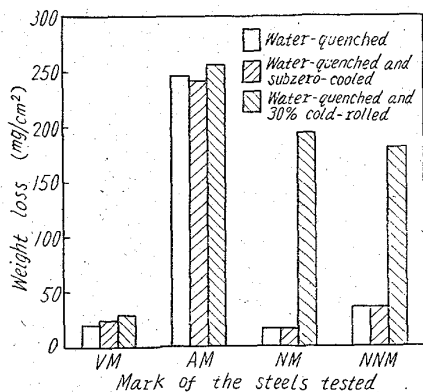


Fig. 1. Results of corrosion test for 5h in boiling 1% HCl solution.

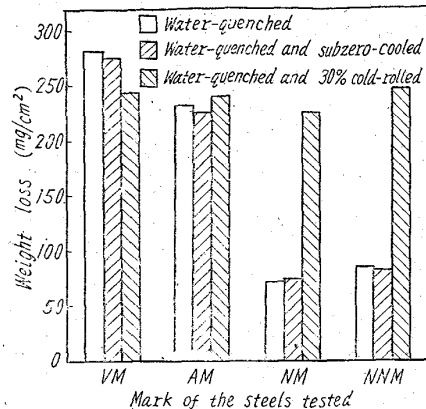


Fig. 2. Results of corrosion test for 2.5h in boiling 5% H₂SO₄ solution.

である。

2. 沸騰5%硫酸に対する耐食性

Fig. 2は沸騰5%硫酸による試験結果を示す。各鋼の耐食性の優劣は1%塩酸の場合とかなり様子が異なり、1050°C-1h 水冷状態およびその後サブゼロ処理した状態ではVMの腐食減量が最も多く、AMがこれに次ぐ。他方、NMおよびNNMはともにかかなり耐食性にすぐれVMの約1/3の腐食減量を示すに過ぎない。しかしながらNMおよびNNMに冷間加工を施すとその腐食減量は1%塩酸の場合と同様にAMの腐食減量と同程度にまで増加する。他方VMおよびAMは冷間加工しても塩酸の場合と同様耐硫酸性もほとんど劣化しない。

3. 沸騰濃硝酸に対する耐食性

Fig. 3は62.7%沸騰濃硝酸による試験結果である。溶体化処理、サブゼロ処理、ならびに冷間加工状態のいずれにおいてもVMのみ他に比べて常に腐食減量がいちじるしく多く、AM, NMおよびNNMの3者の間には格別優劣は認められなかつた。しかしVMではサブゼロ処理によつて腐食量がわずかに少なく、冷間加工試片ではさらに減少することが認められたが、他の3者は

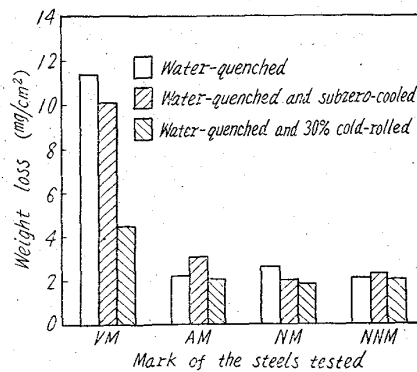


Fig. 3. Results of corrosion test for 50h in boiling 62.7% HNO₃ solution.

サブゼロ処理あるいは加工の有無にも関係なく常に比較的良好な耐食性を示した。

以上、腐食液の種類により必ずしも結果は一様でないが、Nは一般的に耐食性を害さず、溶体化焼入れされたオーステナイト単相の状態ではむしろNは耐食性を向上せしめる元素であるということが出来る。しかしNMとNNMとはすべての場合に殆ど同程度の耐食性を示し、N含有量の多少による差異を知ることが出来なかつた。

4. 沸騰 5% 硫酸に対する耐食性におよぼす焼戻の影響

Fig. 4 および Fig. 5 はそれぞれ 1050°C -1 h 溶体化したものを、およびその後さらに 30% の冷間圧延をほどこしたものについて 900°C までの各温度に 1 h 焼戻した試料の耐硫酸性の試験結果である。

Fig. 4 にみるように溶体化状態でマルテンサイトを含有するVMおよびAMはほぼ類似の傾向を示し 400°C までの焼戻しで耐食性はかなり改善されるが 500°C 附近からきわめて腐食されやすくなり、600°C で最も腐食量多く、800°C 附近の焼戻で溶体化状態とほぼ等しい値になる。それに対してオーステナイト単相であるNM、NNMは焼戻処理によつてほとんど耐食性の劣化をみないのは興味ある事実であろう。

溶体化焼入れ後 30% の冷間圧延を施せば 4 鋼種いずれも Md 点が室温以上にあるためそれぞれ多少のマルテンサイトを含有しているが、これらの試料は Fig. 4 におけるVM、AMと同様にそのすべてが 400°C までの焼戻しによつて耐食性の改善される傾向にあり、400°C 以上で耐食性が劣化して 600°C に焼戻すと最大の腐食量を示

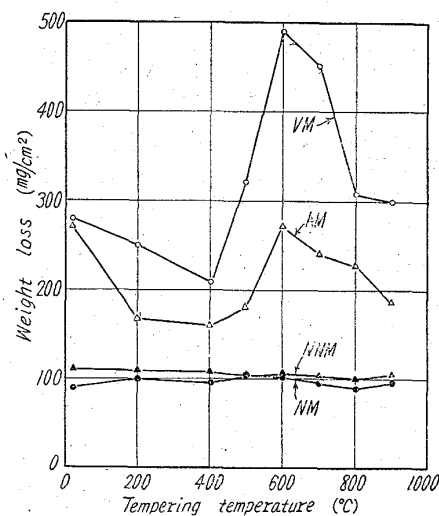


Fig. 4. Effect of tempering. Tempered for 1 h at each temperature after solution treatment at 1050°C for 1 h. Corrosive: Boiling 5% H₂SO₄. Testing time: 2.5 h.

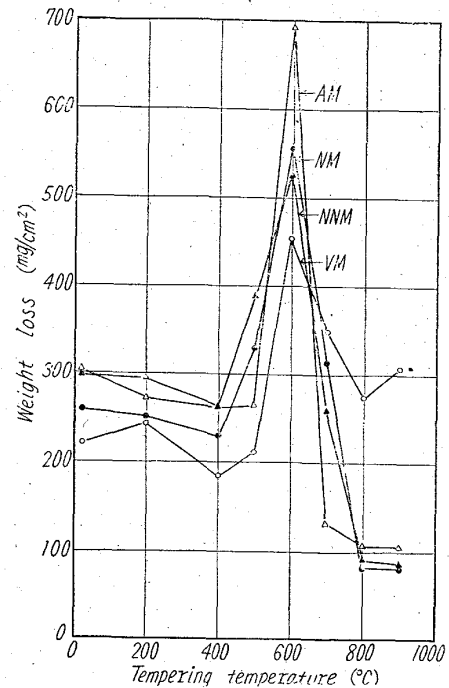


Fig. 5. Effect of tempering. Tempered for 1 h at each temperature after solution-quenching at 1050°C for 1 h followed by 30% cold rolling. Corrosive: 5% H₂SO₄. Testing time: 2.5 h.

すに至る。このようにマルテンサイトを含有する試料の耐食性が 400°C までの焼戻しによつて少しく改善され、また、600°C 附近での焼戻によつて著しく耐食性が劣化することは著者の一人がすでに報告したところである。

5. 粒間腐食試験

1050°C -1 h 加熱水冷した各鋼について 650°C および 750°C で 1~1000 h の鋭敏化熱処理を行ない、CrO₃ 6.2 g/l を含む沸騰 69% 濃硝酸で 3 h の腐食試験を行なつて各試片の重量減少を測定した。Fig. 6 はその重量減少を鋭敏化時間に対して図示したものである。比較材として用いた 0.06% C を含む 18-8 ステンレス鋼では 650°C での加熱時間が長くなるとともに最初急激に腐食量を増し、次いで 30 h ぐらいから腐食量を減じて粒間腐食性の回復を示す。しかしてこの比較材の鋭敏化試料の組織は Photo. 1 (b) にその 1 例をみるように粒界にそつて炭化物が比較的連続した網状を呈して析出しているのが認められる。これに対して他の 4 種の試料はいずれもかなり腐食量が少なく、とくに C および N の非常に少ない AM および VM は加熱時間による腐食減量の変化がほとんど認められず粒間腐食性を示さない。また NM および NNM は鋭敏化処理によつて腐食減量は少しく増加し、1000 h 加熱では再び少しく腐食量を減少す

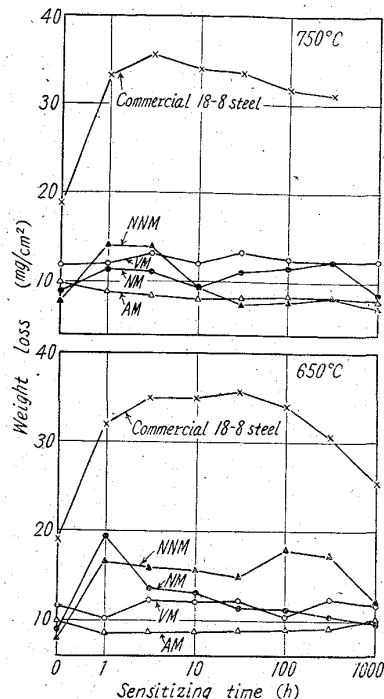


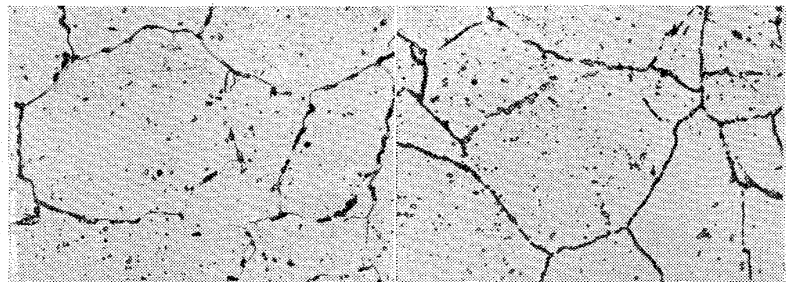
Fig. 6. Intergranular corrosion as a function of sensitization time at 650°C and 750°C measured by weight loss of the steels immersed for 3 h in boiling 69% HNO₃ containing CrO₃ of 6.9 g/l.

るが、比較材にくらべれば耐粒間腐食性はいちじるしくすぐれていることがわかる。750°Cで鋭敏化処理を行なったものも650°Cの場合とほぼ同様の傾向が認められる。このNMおよびNNMは約0.16%あるいは0.18%のかんりのNを含み、鋭敏化処理によつてPhoto. 1(a)にみるように γ 粒界に窒化物と思われる切れ切れの粒状析出物が明らかに観察されるにもかかわらず、ごくわずかな粒間腐食性しか示さない。NがCと異なりほとんど粒間腐食の原因とならないことは興味ある事実であつて、その理由についてはなお明らかでないが、UHLIG²⁾も指摘している通り前述のような炭化物と窒化物の析出形態の相違もこの粒間腐食性に重要な関係をもつものと考えられる。

IV. 結 言

真空溶解、大気中溶解および窒素中溶解によつて溶製した4種類の18-8ステンレス鋼について、1%塩酸、5%硫酸および62.7%硝酸に対する耐食性および粒間腐食性と溶製雰囲気との関係をしらべ、主として鋼の窒素含有量が耐食性におよぼす影響について検討した。これらの結果を要約すると

(1) 真空溶解材と大気溶解材とを比較すれば、前者は耐塩酸性ではかなりすぐれているが、後者は耐硫酸性



(a) NNM (b) Commercial alloy
Photo. 1. Microstructures of steel NNM and commercial 18-8 steel both sensitized at 750°C for 300 h. Etched electrolytically with 10% oxalic acid. $\times 400(2/3)$

において少しくよく、耐硝酸性ではさらにすぐれている。しかし両鋼とも、サブゼロ処理によつてマルテンサイトを増加しても、あるいは冷間加工を施しても各種酸に対する耐食性はほとんど劣化しない。

(2) 窒素雰囲気中で溶製して0.16~0.18%のNを含む鋼は前記3種類の沸騰酸溶液に対して溶体化状態および、その後サブゼロ処理を行なった状態のいずれにおいても大気中溶解材あるいは真空溶解材と同等もしくはかなりすぐれた耐食性を示した。しかし冷間加工を行なえばこの含窒素鋼にも耐塩酸性および耐硫酸性の劣化が認められたが、それでも大気中溶解材に対しては勿論、塩酸試験をのぞいては真空溶解材にくらべても何ら遜色のない耐食性を示した。

(3) 溶体化焼入ですでにマルテンサイトを含む真空溶解材および大気溶解材は焼戻による耐硫酸性の変化がいちじるしく、とくに600°C焼戻で腐食減量が最大となる。それに対して窒素中溶解材は溶体化焼入でオーステナイト単相となり600°C以上に焼戻せば窒化物が析出するにもかかわらず耐硫酸性の劣化はほとんど認められない。溶体化焼入後30%の冷間圧延をほどこせばすべての試料はマルテンサイトを含むようになり、これを焼戻せば耐硫酸性の変化も大きく、600°C焼戻で最大の腐食量を示すに至る。

(4) 真空溶解材および大気中溶解材はともにC、Nの含有量がいちじるしく少なく粒間腐食感受性はほとんど認められなかつた。また窒素中溶解材も650°Cあるいは750°Cでの鋭敏化処理によつてごくわずかな粒間腐食性を示すのみで、NはCと異なりほとんど粒間腐食の原因とはならない。その理由はなお明らかでないが、窒化物と炭化物の析出形態の相違にも深い関係があるものと推察される。

終りに臨み終始御懇篤な御指導を賜りました岡本正三先生に深く感謝いたします。また、試料の溶製につい

て御援助賜りました金属材料技術研究所第1部耐熱合金研究室長依田連平博士ならびに同研究室の吉田平太郎氏に厚く御礼申し上げます。 (昭和36年12月寄稿)

文 献

1) 岡本, 田中, 伊藤: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1405

- 2) W. TOFAUTE, H. SCHOTTKY: Stahl u. Eisen, 14 (1940), p. 71
 3) H. H. UHLIG: Trans. Amer. Electrochem. Soc., 87 (1945), p. 193
 4) 田中(小高): 日本金属学会誌, 18(1954), p. 396
 5) 木島, 原: 日本金属学会講演概要(昭和32年春) p. 55

Zr 添加 18-12 ステンレス鋼におよぼす熱処理の影響*

(Zr 添加 18-12 ステンレス鋼の研究—I)

盛 利貞**・時実正治***・安達 豊****

Effect of Heat-Treatment on 18-12 Stainless Steel Containing Zirconium.

(Study of 18-12 stainless steel containing zirconium—I)

Toshisada MORI, Masaharu TOKIZANE and Yutaka ADACHI

Synopsis:

Thirteen kinds of austenitic 18-12 stainless steels containing zirconium up to 2.81% were melted in vacuum. The behaviors of carbide, nitride and some other phases in the forged specimens of these steels during heat treatments were studied by examining the austenite grain size, hardness and microscopic structures.

At the same time, these phases were extracted from these specimens electrolytically and identified by the X-ray analyses or electron-diffraction method. Results obtained are as follows;

(1) Austenite grain size of 18-12 stainless steel is refined by the addition of a small amount of zirconium such as 0.02%.

(2) The microstructures of each ingot containing zirconium shows the precipitation of ZrC and the quantity of ZrC is increased as the content of zirconium is increased. An intermetallic compound Fe_2Zr is found in the steels containing zirconium higher than 1.15%. In addition to these phases, some zirconium nitrides of cubic structure are found in each steel.

(3) In the specimens solution-treated at 1100°C for 3 h, $M_{23}C_6$ dissolves into the matrix, but, even in steels containing a small amount of zirconium, a part of ZrC remains as the undissolved carbide.

Though the solution treatment at higher temperature such as 1300°C causes the austenite grain growth and decreases hardness, it is impossible to dissolve ZrC completely.

(4) Burning structures are found on the austenite grain boundaries and the intermetallic compound Fe_2Zr is dissolved by the solution treatment at 1300°C for 3 h.

(5) The precipitation of $M_{23}C_6$ is observed in the specimens containing a small amount of zirconium by annealing at 600°C for 100 h, but the quantity of this precipitant is decreased as the content of zirconium is increased, and this carbide is not observed microscopically in the specimen containing 0.87% zirconium.

(6) The precipitation of $M_{23}C_6$ is accelerated by annealing at 900°C and the carbide is already observed at this annealing temperature within 5 h.

(7) $M_{23}C_6$ cannot be observed in the specimens annealed at 1000°C while ZrC seems to be precipitated at this temperature within 100 h.

(8) This carbides $M_{23}C_6$ is identified to be $(Fe-Cr)_{23}C_6$ from the results of electron-diffraction pattern.

* 昭和35年10月本会講演大会にて発表 ** 京都大学工学部, 工博 *** 京都大学工学部
 **** 防衛庁技術研究本部