

Table 2. Pitting of various specimens in 3% NaCl at 25°C  
(Influence of surface treatment) pits/cm<sup>2</sup>

		Polished	Pickled	Passivated	Pickled + passivated
Hastelloy	B	0	—	—	—
Hastelloy	C	0	—	—	—
Hastelloy	F	0	—	—	—
SUS	33	87.8	22.4	117.1	96.8
SUS	28	99.4	80.6	69.4	258.4
AISI	321	128.0	163.6	187.5	170.4
AISI	347	143.1	277.6	146.0	293.6

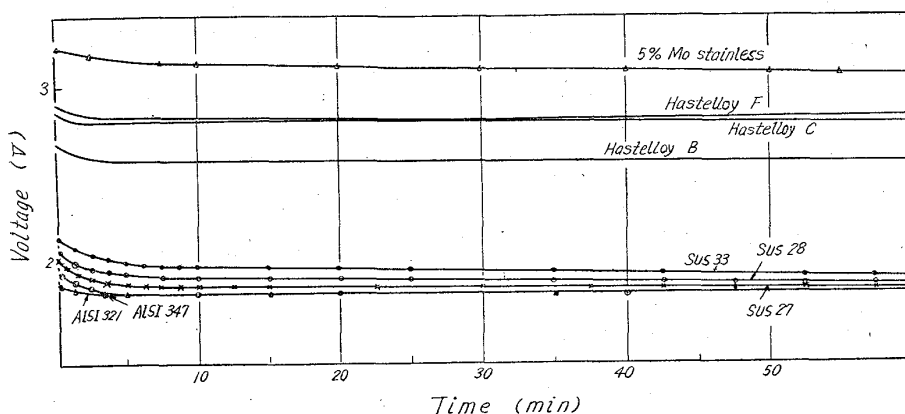


Fig. 4. Relation between voltage and testing time for various specimens at as polished.

腐食液 3% NaCl 水溶液, 液温は 25±1°C とし, 試験時間は 60 分とした。ハステロイ合金をのぞき各試料とも前にのべた4つの表面状態のものについて試験を行なった。Fig. 4 に研磨のままの各種試料の電圧変化を示す。5% Mo ステンレス鋼, ハステロイ合金は高い電圧を示しあまり時間とともに変化しないが, 他のものは, 通電と同時に孔食発生を認め低い電圧を示す。5% Mo を含む試料 M は他のものと異なつた孔を生じ, これは孔食とは別なものと考えられる。ハステロイ B は時間とともに表面に黒色の腐食生成物を生ずるが孔食発生は認められなかつた。ハステロイ C, F はいずれも表面に淡黄色の膜を生じ孔食の発生は認められなかつた。試料 SM は部分的に孔食を発生するが, 試料 L はその大きさが細くなりその分布も全面に広がる。試料 T および N は微細な孔が多数全面に分布する。

いずれの試料においても, 3% NaCl 水溶液中では, 孔食発生時間は, 酸洗, Passivation 処理により長くなる。すなわち研磨したままのものより酸洗して表面硬化層をのぞいたものの方がよく, さらに Passivation 処理を行なうことにより一層その時間を長くするようである。しかし AISI 321, AISI 347 に対してはこの効果は他のものに比べてあまり明らかではない。Mo を含むステンレス鋼においてもつとも敏感であるように思われる。

Table 2 に孔食発生数と表面状態の関係を示す。

この Table に示すようにハステロイ合金は最も耐孔食性がすぐれている。SUS 33 は SUS 28 と比べてやや耐孔食性はよく, 表面処理により孔食発生時間を長くす

ることは可能であるが, 耐孔食性を増加させる完全な手段のようには思われない。粒界腐食に強い Ti, Nb 入りのステンレス鋼はいずれも耐孔食性は劣る,

V. 結 言

以上の実験結果より, 孔食発生が心配される腐食環境でステンレス鋼を使用する場合, Passivation 処理を行なうことにより孔食発生開始時間を遅らせることは可能であるが, 孔食発生抵抗を増大させることはできない。Passivation 処理は Mo を含むステンレス鋼におい

てもつとも効果的で, Ti, Nb を含む耐粒間腐食性のステンレス鋼においては効果がなく, 孔食発生抵抗も低い。

(93) 26Cr-20Ni-5Mo-1.4Cu 耐酸耐摩耗合金鋼の研究

(耐酸合金鋼に関する研究—I)

日本特殊鋼

工博 澤 繁樹・○森 俊雄

On 26Cr-20Ni-5Mo-1.4Cu Acid and Wear Resisting Alloy Steels.

(Studies on acid resisting alloy steels—I)

Dr. Shigeki SAWA and Toshio MORI.

I. 緒 言

著者らは故玉置正一博士の研究になる鉄基 25Cr-20Ni-Mo-Cu 系耐酸鋼\*について検討を加え, これを起点として鍛造用耐酸鋼\*\*, 鋳造用耐酸鋼\*\*\* および析出硬化型耐酸合金\*\*\*\*など一連の研究をおこなつた。これらは従来の耐酸合金とはやや異なる狙いをもつて計画され, それぞれ特色をもっているため, 以下数報に分けて報告する。第1報は 26Cr-20Ni-5Mo-1.4Cu 系の耐酸鋼における熱処理とミクロ組織, 耐食性および鍛錬性の関係に関する資料を取纏めたものである。

\* 特許 No. 237546(1955), \*\* No. 266200(1960), \*\*\* No. 406206(1962), \*\*\*\* No. 402899(1962).

Table 1. Chemical composition of specimens.

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
A	0.06	0.56	0.47	0.013	0.041	23.95	21.58	5.28	1.38
B	0.04	0.53	0.33	0.018	0.015	26.68	21.13	6.06	1.40
C	0.03	0.57	0.68	0.007	0.010	26.20	20.60	4.68	1.35
D	0.013	0.78	0.47	0.006	0.016	26.31	20.00	4.97	1.39

## II. 鍛錬性に表われる特異点

試料は Table 1 の化学組成をもつ、A および B は小型高周波炉にて溶製し、落槌試験用として 15mm  $\phi$  金型鑄込試料より 14mm  $\phi$   $\times$  13mm h の試片を切出し、余りは 8kg 鋼塊 (90mm  $\phi$   $\times$  75mm  $\phi$   $\times$  150mm h) とした。C および D は 300kg 高周波炉による溶解より 20mm  $\phi$  金型試料を鑄込み、18mm  $\phi$   $\times$  15mm h の試験片を削り出した。

試料をエレマ炉により所定温度に加熱し、37.5kg の落槌による圧潰試験をし、疵の発生状況、圧下率を測定した。試料を炉より取出し、圧潰までの時間 3sec その間の表面温度降下 20 $^{\circ}$ ~30 $^{\circ}$ C である。

試料 A は落槌高さ 100 cm および 50 cm 温度 1050 $^{\circ}$ ~1300 $^{\circ}$ C において全く亀裂を生じた。とくに 1100 $^{\circ}$ C 以下では 45 $^{\circ}$  の角度に剪断割れをしめた。試料 B は落槌高さ 25 cm, 温度 1100 $^{\circ}$ ~1320 $^{\circ}$ C において試験し、1100 $^{\circ}$ C は剪断割れ、1170 $^{\circ}$ ~1210 $^{\circ}$ C は完全、1270 $^{\circ}$ ~1320 $^{\circ}$ C は外側面に V 字型の亀裂を認めた。試料 C は落槌高さ 100 cm, 温度 810 $^{\circ}$ ~1250 $^{\circ}$ C において欠陥を発生せず、その際の圧下率と温度の関係は Fig. 1 のごとく 1000 $^{\circ}$ C に折点を生じ、それ以上の温度において比例的に圧下率が上昇し可鍛性の向上を示した。

試料 A および B の 8kg 鋼塊による鍛錬性の試験は、落槌試験の結果を証明し、試料 A は 1080 $^{\circ}$ ~1220 $^{\circ}$ C,

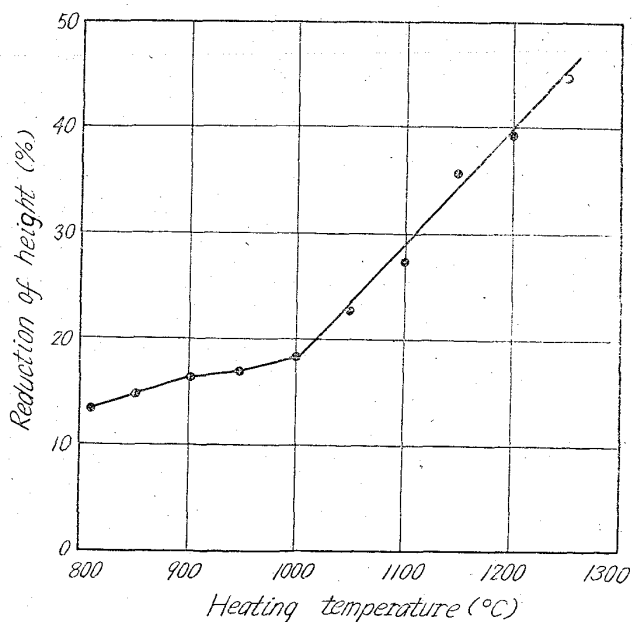


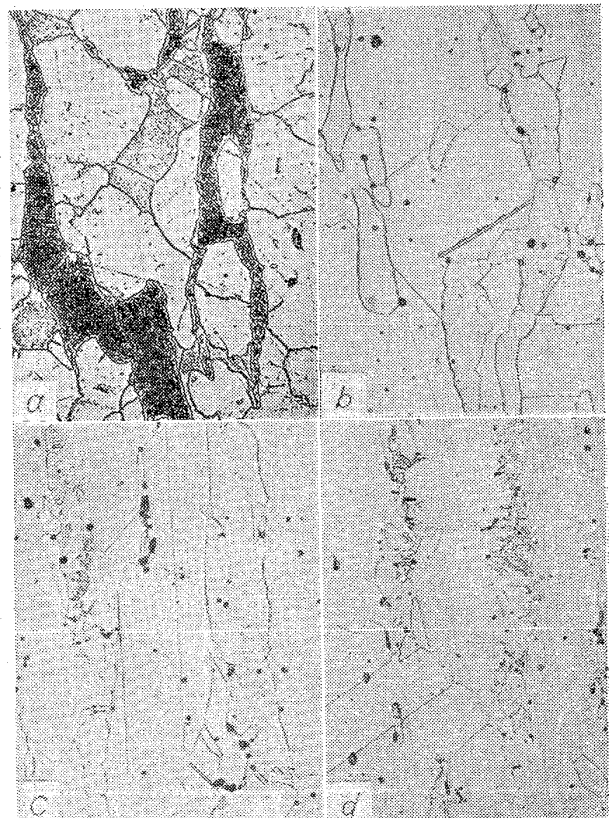
Fig. 1. Reduction of height by upsetting test of specimen C at various heating temperatures. size of specimen 18mm  $\phi$   $\times$  15mm h, load 37.5kg  $\times$  1m.

試料 B は 1100 $^{\circ}$ ~1220 $^{\circ}$ C が鍛錬最適温度で、試料表面温度が下限より降ると疵を発生した。試料 A の鋼塊頭部を 1050 $^{\circ}$ C において鍛伸すると、鋭利な 45 $^{\circ}$  の角度をもつ剪断面より破断した。試料 C および D による鍛造は鋼塊が大きいために下限温度が 1000 $^{\circ}$ ~1050 $^{\circ}$ C にあつた。

以上の試験により本鋼種は 1100 $^{\circ}$ C 以下において急速に脆化することが知られる。

## III. 熱処理とマイクロ組織

Table 1 の D 試料 (130kg 鋼塊より 80mm 角に鍛伸した鋼材より切り出した) について、熱処理とマイクロ組織の関係を調べた。鍛造のままの試料は Photo. 1 a のごとく、蓚酸電解エッチにより 3 種類の結晶を示す。通常の  $\gamma$  相は最もエッチされ難く Hv 192, 粒内に析出物があり灰色にエッチされる相 (仮りに  $\gamma_1$  とする), および粒状の析出物をもつ  $\sigma$  相はこれより硬度高く  $\gamma_1$  は



- (a) As forged and cooled in sand.  
 (b) Solution treated at 1200 $^{\circ}$ C  $\times$  6 min drawn to 1130 $^{\circ}$ C hold 30 min and ice water quenched.  
 (c) Ditto, but drawn to 1120 $^{\circ}$ C, showing small amount of sigma.  
 (d) Ditto, but drawn to 110 $^{\circ}$ C.

Photo. 1. Electrolytic etched in oxalic acid.  $\times$ 200 (3/5)

Hv 235,  $\sigma$  は Hv 449 を示している。

鍛造試料を 1200°C×60min 溶体化し、引続き 1160°, 1150°, 1140°, 1130°, 1120°, 1110°C に各 30min 保持して氷水冷すると、Photo. 1 b~d のごとく、1130°C までは  $\gamma+\delta$  の 2 相組織であるが、1120°C において  $\delta$  の一部から  $\sigma$  が析出し、保持温度の低い程  $\sigma$  の析出量が多くなる。すなわち、本鋼は 1120°~1130°C 間で  $\delta \rightarrow \sigma$  の変化が開始する。前節に示した 1100°C 以下において急速に脆化する現象は  $\sigma$  の生成に因るものと説明されるが、さらに  $\gamma$  相自体に析出物を生ずる第 2 の変化が関連をもつと思われる。

すなわち Table. 2 のごとき熱処理を施してマイクロ組織および各相の硬度を測定すると次の通りである。

a) 1200°C に溶体化した試料を 900°~1100°C に保った炉内に移動し 5min 保持して氷水冷または空冷すると、 $\delta$  は典型的な  $\sigma$  組織を呈し Hv 442~631 となる。(Photo. 2 a)

b)  $\sigma$  消失温度域 (1130°C 以上) より空冷した試料は  $\delta$  相がトルースタイト状の微細層状構造をもつ特異な  $\sigma$  相に変化する。硬さは Hv 845 に達し、本鋼を最も有用ならしめる組織となる。(Photo. 2 b)

c) 1100°C および 1150°C より空冷した試料または 1050°C に保持した試料には高硬度  $\gamma_1$  が現われる。Photo. 3 a に示すように  $\gamma$  の劈開面に沿った析出物が認められる。

d) 900°~1000°C に保持すると、結晶粒境界および

双晶粒界に沿って粒状析出物が連続して認められるようになる。この粒状析出物は Photo. 3 b のごとく  $\sigma$  相と区別され、また劈開面析出物とも相異なる。炭化物と考えられる。

III. トルースタイト状  $\sigma$  相の生成条件

Jominy 試験片を作り 1180°C に溶体化して一端を水冷する。水冷端より 5mm までは  $\gamma+\delta$  組織を呈し、5.5mm 付近より  $\delta$  相にトルースタイト状  $\sigma$  相が混在し、7.5mm 付近から  $\delta$  相は全面的にトルースタイト状

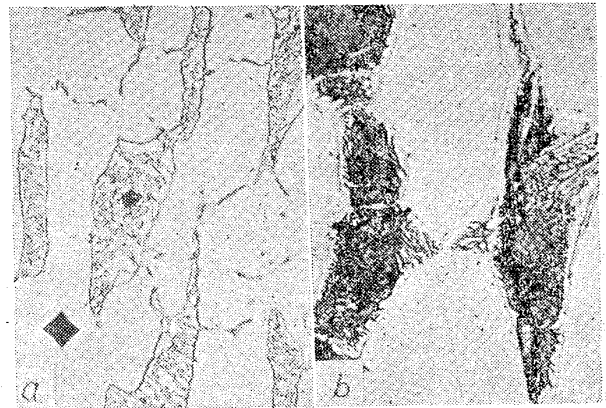


Photo. 2. (a) 1200°C×60min→1000°C×5min air cooled. ×200 (3/5)  
(b) 1200°C×60min air cooled troostitic sigma phase. ×800 (3/5)

Table 2. Heat treatment, microstructure and microvickers hardness of 25Cr-20Ni-5Mo-1.4Cu alloy steel.

No.	Heat treatment*			Micro structure	Microvickers hardness			
	1st Stage	2nd Stage	Cooling		$\gamma$	$\gamma_1^{**}$	$\delta$	$\sigma(+\delta)$
1	As forged	—	Sand	$\gamma, \gamma_1, \sigma(+\delta)$	192	235	—	449
2	1230°C×60min	—	Ice water	$\gamma, \delta$	195	—	260	—
3	〃	900°C×5 min	〃	$\gamma, \sigma(+\delta)$	192	—	—	442
4	1200°C×60min	—	Ice water	$\gamma, \delta$	191	—	301	—
5	〃	—	Air	$\gamma^{***}, \text{Troostic } \sigma(+\delta)$	195	—	—	678
6	〃	1150°C×5 min	Ice water	$\gamma, \delta$	181	—	391	—
7	〃	〃	Air	$\gamma, \gamma_1, \text{Troostic } \sigma(+\delta)$	181	254	—	845
8	〃	1100°C×5 min	Ice water	$\gamma, \sigma(+\delta)$	200	—	—	503
9	〃	〃	Air	$\gamma_1, \sigma(+\delta)$	—	228	—	508
10	〃	1050°C×5 min	Ice water	$\gamma, \sigma(+\delta)$	—	250	—	563
11	〃	〃	Air	$\gamma_1, \sigma(+\delta)$	—	255	—	518
12	〃	1000°C×5 min	Ice water	$\gamma, \sigma(+\delta)$	201	—	—	631
13	〃	〃	Air	〃	181	—	—	611
14	1150°C×60min	—	Ice water	〃	187	—	—	379
15	〃	900°C×5 min	〃	〃	181	—	—	408
16	1100°C×60min	—	〃	〃	188	—	—	468
17	〃	900°C×5 min	〃	〃	206	—	—	367
18	〃	900°C×10min	〃	〃	179	—	—	489
19	1050°C×60min	—	〃	$\gamma_1, \sigma(+\delta)$	—	256	—	579
20	〃	1000°C×5 min	〃	〃	—	238	—	587
21	〃	1000°C×20min	〃	〃	—	236	—	526
22	〃	950°C×5 min	〃	〃	—	260	—	548
23	〃	950°C×20min	〃	〃	—	244	—	580
24	〃	900°C×5 min	〃	〃	—	272	—	587
25	〃	900°C×10min	〃	〃	—	261	—	492

\* 1st stg. — 2nd stg. — cool.

\*\* Precipitation harden  $\gamma$  phase.

\*\*\* Photo. 2b.

Table 3. Heat treatment microstructure and corrosion test. (25% $H_2SO_4$ +sat.  $Na_2SO_4$ solution)

Photo. No.	Heat treatment	Micro structure	Corrosion test	Remarks
4a	1200°C × 1hr Water cool	$\gamma, \delta$	95°C + 5 hr	Good
4b	1200°C × 1hr Air cool	$\gamma$ , Troostic $\sigma(+\delta)$	"	Good
4c	1200°C × 1hr → 900°C × 5min Water cool	$\gamma, \sigma(+\delta)$	85°C × 0.5 hr	$\sigma$ etched, some pitting on grain boundary
4d	1200°C × 1hr → 1100°C × 5min Air cool	$\gamma, \gamma_1, \sigma(+\delta)$	"	$\sigma$ etched, some pitting on boundaries and $\gamma$

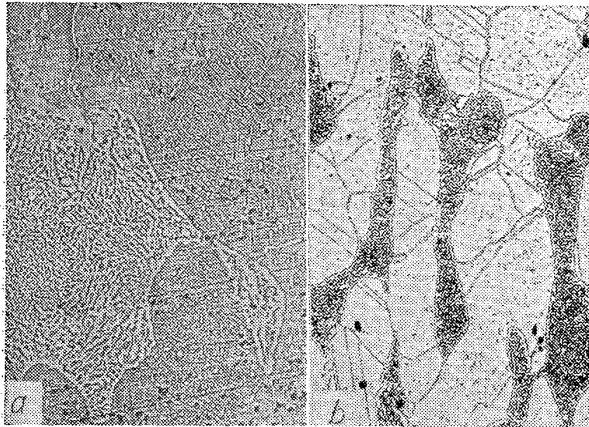


Photo. 3. (a) 1050°C × 60min, ice water cooled. ×400 (3/5)  
(b) 1050°C × 60min → 950°C × 20 min ice water cooled. ×200 (3/5)

$\sigma$  相に移行する。この組織の推移は Jominy 試験片の中心断面においても同様である。

#### IV. ミクロ組織と耐酸性の関係

$Na_2SO_4$  飽和 (室温において) 25%硫酸水溶液に対する各組織の抵抗性を調べた。その結果は Table 3 および Photo. 4 に示す通りである。 $\gamma+\delta$  2相組織 (1200°C 水冷) および  $\gamma$ + トルースタイト状  $\sigma$  (1200°C 空冷) の組織は 95°C × 5h ではほとんど腐食されず、わずかに前者の  $\gamma$  地にミクロ的ピッチングを少量認める程度である。 $\gamma+\sigma(+\delta)$  組織のものは Photo. 4c に示すように 85°C, 30min にてすでに  $\sigma$  相が着色し、 $\gamma$  にピッチングを発生する。 $\gamma+\gamma_1+\sigma(+\delta)$  組織における  $\gamma_1$  のピッチングは一層甚しくなる。(Photo. 4d)

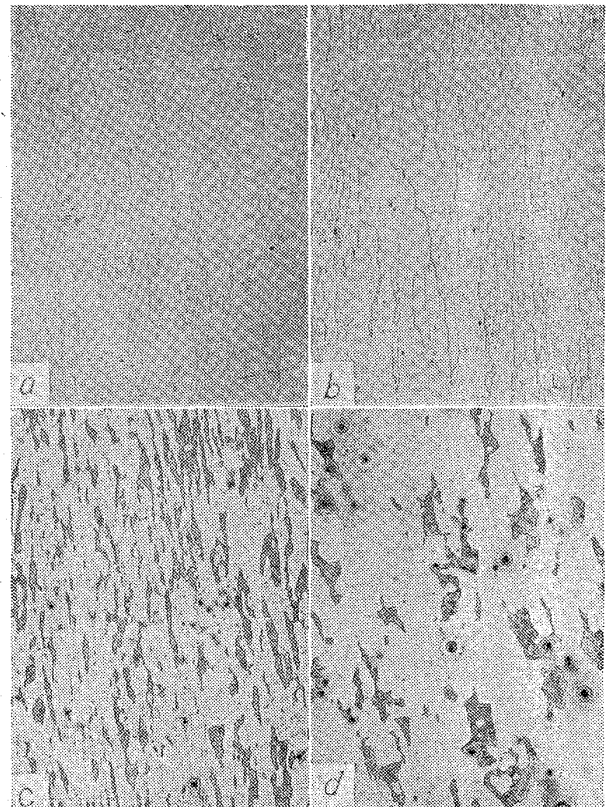
$\sigma(+\delta)$  相が耐食性を著しく害することはすでに知られた事実であるが、 $\sigma$  の生成条件を調製して、 $\sigma$  析出温度区間を比較的速い冷却速度で通過させるとき生成するトルースタイト状  $\sigma$  相は、通常の  $\sigma$  相と異なり強い耐食性を示すことが明らかになった。トルースタイト状  $\sigma$  相は硬度が Hv 800 を超すので、耐摩耗性が大きく、摺動部に使用して噛りの防止にも役立つ有用な組織である。

#### V. 結 言

26Cr-20Ni-5Mo-1.4Cu 鋼について鍛造性、熱処理とミクロ組織の関係およびミクロ組織と耐食性を調べた結論をえた。

1. 本鋼は 1100°C 以下において急速に可鍛性が悪くなる。その原因は  $\sigma$  の生成および  $\gamma$  粒界に生ずる析出物による。

2.  $\delta$  より  $\sigma$  の析出は 1120°C ~ 1130°C 間より開始す



(a) 1200°C × 60min water cooled,  $\gamma+\delta$ , after 5hr at 95°C.  
(b) 1200°C × 60min air cooled,  $\gamma$ +Troostic sigma structure, after 5hr at 95°C.  
(c) 1200°C × 60min → 900°C × 5min water cooled  $\gamma+\sigma(+\delta)$  after 0.5hr at 85°C.  
(d) 1200°C × 60min → 1100°C air cooled,  $\gamma+\gamma_1+\sigma(+\delta)$ , after 0.5hr at 85°C.

Photo. 4. Microstructure after corrosion test, in  $Na_2SO_4$  saturated 25%  $H_2SO_4$  solution ×200 (3/5)

る。この析出区間を空冷程度のやや速い速度で冷却すると、 $\sigma$  は Troostic な微細構造をもつ層状に析出し、Hv 800 に達する高硬度組織となる。

3. トルースタイト状  $\sigma$  は、遅い冷却または  $\sigma$  析出区間に長時間保持した場合に生ずる一般の  $\sigma$  組織と異なり、耐食性が良好で硬度が高いため、本組成の鋼に耐酸耐摩耗鋼としての特質を与える。

4. 1050°C 付近に保持すると  $\gamma$  相の劈開面に析出物を生成し、 $\gamma$  相の硬度が高くなり腐食試験においてピッチングを生じやすい。