

(94) 鉄基 Cr-Ni-Mo-Cu 系耐酸合金鋼について

(耐酸合金鋼に関する研究—II)

日本特殊鋼

工博○澤 繁樹・森 俊雄

On the Iron Base Cr-Ni-Mo-Cu Acid Resisting Alloy Steels.

(Studies on acid resisting alloy steels—II)

Dr. Shigeki SAWA and Toshio MORI.

I. 緒 言

市場耐酸鋼として SUS 31~36 が規格化され、さらに高級な品種として Carpenter 20 または Dürimet 20 で代表される“20”合金、(20Cr-29Ni-2Mo-3Cu-Fe), Ni を減少して Si を高めた Worthite などが知られている。“20”合金は鍛錬性がよく、60°C 以下の硫酸に対して比較的均一な耐食性をもつが高温における耐食性に不満があり、また皮膜保護形式であるので、摺動部分に弱い、これらの耐酸鋼の性能を一步進めるためには、還元性酸に強い Mo の含有量を高め、その強い σ 形成作用を Ni その他の成分バランスで補う方針により新しい耐酸鋼の開発研究を行なった。過去の STC-60B 合金(第1報)の製造経験により、Mo 量は 5% 付近が適当であることが知られているので、これに対し Cr, Ni, Mn, Cu を変化させてその化学組成とマイクロ組織の関係を求め、鑄造材、鍛造材につき広範な研究を行なった。

II. 試 料

試験試料は 3kg 鋼塊より 20mm ϕ に鍛伸した鍛造

試料および鋼塊の鑄造と同時に 25mm 角の金型鑄造試料である。その化学組成は Table 1 に示す。

III. 鑄造組織とその熱処理による変化および耐食性

鑄造試料について、鑄造のまま、1200°C 溶体化水冷、1200°C 溶体化後 1150°C, 1100°C, 1050°C, 1000°C, 950°C に各 30min 保持して水冷した試料につき δ 相, σ 相の面積率, γ 相のマイクロ硬さ, 30% H₂SO₄ 60°C における腐食減量を求めた。

1) 20%Ni-5%Mo-1.5%Cu 系合金鋼における Cr の影響

この系の合金鋼の鑄造組織は少量の炭化物を含む γ と σ 相より成り、 σ 相は Cr が 21% を超すと急激に増加する。Cr 26% においては Cu を 5% まで増量しても σ の面積率は 29% に達する。また γ 相内部にも析出物があるため、鑄造状態のマイクロ硬さは高い。

これらの試料を 1200°C × 30min 溶体化処理すると、Cr 22% 以下の合金では σ 相は消失し、少量の δ を含む γ 組織となる。 δ の量は Cr 量と熱処理温度によつて変化しその量比は Table 2 のごとく数% 以下である。 σ 相の出現も Cr 量と熱処理に関係し、Cr 20% 以下の場合溶体化処理した試料は 950°C 以上において σ 相が出現しない。Cr 22% ではこの限界温度が 1050°C となり、26% Cr 合金では 1200°C においてもなお少量の σ 相を含み、1150°C にて 4.5%、1050°C ではさらに γ 晶劈開面に沿つた析出物が出現する。他の Cr% の試料でも 1050°C 加熱による γ 晶の若干の硬度上昇が認められるのは第1報の結果と一致する。耐硫酸性は溶体化処理した高 Cr の試料が良好である。

Table 1. Chemical composition of specimens. (%)

No.	Type	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N
6760	18-20-5-1	0.14	0.43	0.31	18.04	19.73	5.43	1.44	—
6761	19-20-5-1	0.03	0.43	0.33	19.29	19.92	5.38	1.41	—
6762	22-20-5-1	0.04	0.41	0.38	21.65	19.95	5.35	1.45	—
6763	18-25-5-1	0.07	0.46	0.34	18.04	24.52	5.32	1.46	—
6764	20-25-5-1	0.06	0.38	0.32	19.88	25.40	5.37	1.46	—
6765	22-25-5-1	0.06	0.41	0.33	21.65	25.20	5.43	1.50	—
6766	25-25-5-1	0.03	0.43	0.35	25.19	25.70	5.43	1.44	—
6767	25-30-5-1	0.06	0.44	0.33	25.00	29.41	5.43	1.42	—
6768	25-25-5-4	0.06	0.45	0.35	25.42	24.82	5.43	3.72	—
6769	25-30-5-4	0.02	0.65	0.35	24.45	29.47	5.24	3.56	—
6770	25-25-5-1-Mn	0.06	0.56	4.39	25.15	25.20	5.43	1.43	—
6771	25-30-5-1-Mn	0.06	0.52	4.64	25.62	29.75	5.43	1.44	—
6772	25-25-5-4-Mn	0.03	0.76	4.94	24.30	24.82	5.24	3.51	—
6773	25-30-5-4-Mn	0.06	0.52	4.66	25.25	30.60	5.32	3.48	—
9774	20-20-5-1	0.03	0.39	0.53	20.15	19.73	5.43	1.46	—
6805	25-25-5-4-Mn	0.03	0.76	5.23	24.15	24.65	4.93	3.62	—
6806	25-30-5-4-Mn	0.03	0.69	5.50	24.25	29.70	4.95	3.72	—
6807	25-25-5-1-N	0.03	0.71	0.35	25.22	24.82	5.43	1.46	0.178
6808	25-25-5-4-N	0.05	0.66	0.31	25.19	24.75	5.43	3.76	0.161
6809	25-25-5-1-Mn-N	0.05	0.75	4.97	24.99	24.60	5.43	1.46	0.380
6811	25-25-5-4-Mn-N	0.04	0.72	4.91	24.10	25.12	5.43	3.56	0.322
6837	22-25-5-5	0.03	0.49	0.40	21.69	25.05	5.32	4.92	—
6839	26-21-5-5	0.03	0.43	0.31	26.19	21.23	5.23	4.92	—
6841	20-15-3-1	0.04	0.35	0.82	20.21	15.13	3.14	1.49	—
6842	20-25-5-10	0.03	0.46	0.33	20.73	25.00	4.90	10.11	—
6911	20-25-5-1	0.02	0.60	0.47	20.59	24.55	5.02	1.49	—
6912	25-30-5-4-Mn	0.02	0.56	5.28	25.50	26.90	4.88	3.62	—
6913	25-25-5-1-Mn	0.02	0.62	5.23	25.59	24.75	5.03	1.49	—

Table 2. Effects of Cr on microstructure, resistance to corrosion by 30% H_2SO_4 at 60°C of 20%Ni-5%Mo-1.4%Cu-Cr-alloy steel.

No.	Type	Heat treatment	Hardness of γ phase	$\delta\%$	$\sigma\%$	Corrosion mg/cm ² ·hr.
6760	18-20-5-1	As cast	298	0	11.57	0.0124
		A	207	0.45	0	0.0101
		B	184	2.00	0	0.0108
		C	144	0.15	0	0.0155
		D	192	0.25	0	0.0129
		E	175	0.54	0	0.0154
		F	165	0.50	0	0.0154
6761	19-20-5-1	As cast	261	0	12.00	0.0035
		A	198	4.25	0	0.0083
		B	164	1.25	0	0.0080
		C	149	0.25	0	0.0103
		D	175	0.25	0	0.0093
		E	189	0.02	0	0.0119
		F	168	0.02	0	0.0116
6774	20-20-5-1	As cast	248	0	8.92	0.0040
		A	184	0.30	0	0.0083
		B	191	0.75	0	0.0116
		C	179	1.23	0	0.0124
		D	209	1.50	0	0.0147
		E	176	1.56	0	0.0079
		F	197	1.52	0	0.0141
6762	22-20-5-1	As cast	251	0	22.25	0.0037
		A	181	1.25	0	0.0045
		B	196	3.12	0	0.0037
		C	176	2.25	0	0.0110
		D	188	2.25	0	0.0053
		E	200	0.50	4.94	0.0061
		F	214	0	11.08	0.0151
6839	26-21-5-5	As cast	273	0	29.08	0.0054
		A	270	2.35	0.86	0.0037
		B	276	0	4.55	—
		C	259	2.65	14.5	0.0016
		D	331	0	55.5	0.0061
		E	308	0	29.75	0.0011
		F	360	—	—	0.0022

Heat treatment. A 1200°C×1/2 hr W. B 1200°C×1/2→1150°C→1/2 hr W. C 1200°C×1/2 hr→1100°C×1/2 hr W. D 1200°C×1/2 hr→1050°C×1/2 hr W. E 1200°C×1/2 hr→1000°C×1/2 hr W. F 1200°C×1/2 hr→950°C×1/2 hr Water cool.

2) 25%Ni-5%Mo-1.4%Cu系合金鋼におけるCrの影響

Cr 18~25%を含む試料 6763, 6911, 6765, 6766 について同様の試験をすると、鑄造状態においてはそれぞれ5%~14.8%の σ 相をもつが1200°C×30minの溶体化処理により σ は消失し、Cr 22%以下の試料はほとんど γ の一相組織となる。Cr 25%を含む6766は約5%の δ を混在する γ との2相組織を呈している。溶体化後950~1150°Cに30min保持する場合Cr 22%において950°Cの保持で2.15%の δ を認め、25%Crの場合は1050°C以下の温度で δ の量が増加し9~11%に達する。このとき950°Cでは δ の一部は σ 化している。

耐食性はCr 20%の6911が最も安定し0.002mg/cm²hrの台を維持する。Crが高いものは1100°C付近の保持でやや悪くなり0.010mg/cm²hrを越えるようになる。

3) 25%Cr基合金鋼に対するNi, Mn, Cuの影響

Crを25%に保ち、Mn 0.35%と5%、Cu 1.4%と3.7%、Ni 25%と30%の組合せ8種類12溶解(6766, 6768, 6770, 6913, 6772, 6805, 9767, 6769, 6806, 6771, 6773, 6912)について1)と同様の実験を行なった。25%Cr基合金に対するNiの影響が明らかに認められる。Ni 25%では鑄込状態で8.5~14.8%の σ が認められる。この σ は元来 δ 相より冷却の過程で変化したもので1200°Cの溶体化処理によつて σ の代りに δ が出現し組織は $\gamma+\delta$ の2相となる。熱処理温度が下るほど δ が多量となり、また1050°C付近で γ 相の硬度が高くなるのは第1報の合金と一致する。Niが30%になると鑄造のままでは25-30-5-1-Mnの6771が σ 2%を含む外は他の組成では少量の δ を含む γ 相となり、 σ の生成が著しく抑制される。溶体化処理により δ は一層少量となり均一 γ 組織に近い。

マイクロ組織におよぼす Cu の影響は Ni ほど顕著でない。Cu を 1.4% より 4% に高めると 25% Ni 合金中の δ または σ が若干減少する。鑄造のままおよび熱処理後の試料の耐食性は Cu の増量により若干向上する。

鑄造組織におよぼす Mn の影響は大きい、その 1 は δ または σ の量が Mn の増量とともに予期に反して増加すること、その 2 は熱処理後に Widman 組織を呈することである。Widman 組織は 25% Ni 合金鋼よりも 30% Ni 合金鋼に表われやすく、実験の範囲では Mn が高く熱処理温度の低いほど生成量も増大する。Widman 組織の出現により γ の硬さは Hv 100 程度上昇するのが認められる。

耐食性に関しては 25% Cr 基合金はいずれも良好であった。

4) 25%Cr-25%Ni-5%Mo 系合金鋼におよぼす窒素の影響

Cu 1.4% と 4% の 2 系列、Mn 0.35% と 5%、窒素特に添加しないもの (=0.02%) と 0.35% の組合せ 8 種類につき (6766, 6768, 6867, 6808, 6770, 6772 (6805), 6809, 6811) について同様の試験を行なった。この系に対する窒素の影響は明らかに γ 領域を拡大する。鑄込のままの試料の σ 相は窒素の添加によつて著るしく減少する。この場合は Mn も窒素と共同作用によつて γ 域を拡大するようであり Cu の効果も認められる。高 Mn 系では Widman 組織が出現し、窒素と Cu が共存するとこの傾向を助長する。耐食性はすべて優れている。

6841 は SUS 36 系統で比較のために溶製した。腐食量は 0.03~0.07mg/cm²hr である。

IV. 鍛 錬 性

鍛錬性を 3kg 鋼塊によつて調べた。Cr 20% 以下のものは鍛錬性がすぐれている。Cr 25% ではかなり疵が出易くなり、Cu 4% のものはきわめて困難となる。窒素を多量に配合したものは結晶粒界より破壊した。

V. 鍛錬材のマイクロ組織と耐食性

鋼塊を 18mm ϕ に鍛伸し、鍛伸のままおよびこれに溶体化処理を加えて 30% H₂SO₄ に対する耐食性を比較し、これを Table 3 に纏めた。

20% Ni 系では Cr 20% 以下で均一 γ 組織をもつが 22% を越すと鍛伸のままでは σ を生成する。耐食性は Cr の高い 6839 は多量の σ をもつがすぐれている。25% Ni 系では Cr 22% までは均一 γ 組織を呈し、25% Cr において γ の地に少量の δ または σ を含む 2 相組織となる。Cu 3.7% にしても組織の変化は少ないが、5% Mn, 3.7% Cu を加えた 6770, 6772 は σ が発達し、熱処理の条件によつては Widman は組織を生成する。耐食性も悪い。25Cr-25Ni 系における窒素の作用は興味ある結果を示し、 γ が安定化して δ や σ が減少し硬度が上昇する。耐食性も低 Mn 系がすぐれているが、鍛錬性が悪かったので十分検討できる試料が得られなかつた。25% Ni 系の Cr 25% を含む 6766, 6768, 6807 が 85°C においてもすぐれた耐食性を示している。30% Ni 系では 6767, 6806 がとくにすぐれている。組織はほぼ均一 γ 相で 85°C における耐食性は最も優秀である。Mn 5% 添加すると多量の σ を生成し耐食性も悪い。

6841, 6704 は比較のために撰んだ市場耐酸鋼である。6841 は SUS 36 に近く、6704 は "20" 合金である。

Table 3. Microstructure and corrosion by 30% H₂SO₄ of forged alloy steels.

No.	Type	Micro structure of as forged bar			Weight loss in mg/cm ² ·hr		
		Hv of γ	δ %	σ %	Ⓔ 60°C	1100°C Ⓔ 60°C	1150°C Ⓔ 85°C
6760	18-20-5-1	208	1.58	0	0.0049	0.0203	0.115
6761	19-20-5-1	—	—	—	0.0018	0.0010	—
6774	20-20-5-1	209	0.32	0.32	0.0018	0.0208	0.275
6762	22-20-5-1	162	0	8.52	0.0129	—	0.139
6839	26-21-5-5	—	—	—	—	0.0009	0.0024
6763	18-25-5-1	181	0.25	1.58	0.0035	0.0031	0.0716
6911	20-25-5-1	—	—	—	0.0020	0.0021	—
6837	20-25-5-5	—	—	—	—	0.0007	0.0150
6765	22-25-5-1	196	0.93	0	0.0069	0.0021	0.111
6766	25-25-5-1	219	1.83	2.92	0.0095	0.0020	0.0011
6768	25-25-5-4	221	1.75	2.29	0.0017	0.0028	0.0010
6913	25-25-5-1-Mn	—	—	—	0.0012	0.0011	0.1045
6770	25-25-5-4-Mn	214	0.92	10.83	0.0133	0.0021	0.1030
6772	25-25-5-4-Mn	224	—	13.32	0.0168	—	0.1070
6807	25-25-5-1-N	218	2.08	1.75	0.0014	0.0017	0.0005
6767	25-30-5-1	188	1.08	0	0.0011	0.0019	0.0007
6806	25-30-5-4	198	0.38	0.94	0.0133	—	0.0013
6771	25-30-5-1-Mn	183	1.00	0.50	0.0056	0.0173	0.0632
6773	25-30-5-4-Mn	241	0	W 18.08	0.0060	0.0147	0.0346
6841	20-15-3-1	—	—	—	—	0.0804	0.740
6704	20-29-2-4	—	—	—	—	0.0200	0.0236

W. Widmanstructure. Ⓔ As forged. Ⓔ Air cooled. 60°C or 80°C is temperature of 30% H₂SO₄

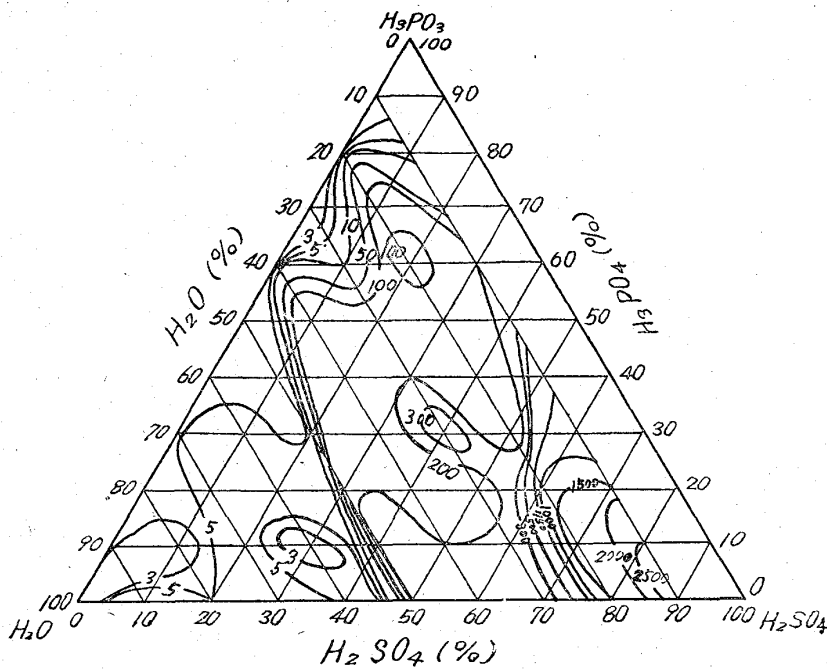


Fig. 1. Loss of thickness μ /year in H_2O - H_2SO_4 - H_3PO_3 at $85^\circ C$ of STC-85A alloy (25Cr-30Ni-5Mo-1.4Cu-Fe)

、'20' 合金はミクロ組織は良好であるが $60^\circ C$ および $85^\circ C$ の 30% 硫酸に犯され不働態化することがない。SUS 36 は $60^\circ C$ において発泡して溶解する。

以上の検討により著者らは 9767 に相当する合金鋼が鍛錬用耐酸合金として、鍛造性、耐蝕性の両面より最も適当なもの1つと認めこれを STC-85A と名付けた、STC-85A の他の特性については別に報告する機会があると思うが、 H_2SO_4 - H_3PO_3 水溶液系における $85^\circ C$ の耐蝕性を年間腐蝕量 μ /year で表わし Fig. 1 に示す。

IV. 結 言

18~25%Cr, 20~30%Ni, 5%Mo, 1~4%Cu 系統の耐酸合金鋼につき鑄造品および鍛造品についてミクロ組織、熱処理、耐酸性に検討を加え、さらに数種のものについては Mn, N の影響を調べた。得られた結論は次の通りである。

1. Cr, Ni 量と δ または σ 生成の限界は、Cr 19% Ni 20% と Cr 25.5% Ni 30% を結ぶ直線を境界として、低 Cr, 高 Ni 側では安定な γ を、高 Cr, 低 Ni 側では δ または $\delta \rightarrow \sigma$ を生成する。 γ 区域は熱処理によりやや拡大するが、5% Mn は反つて σ 形成作用をもつ。窒素は安定な γ 相形成に有利であり、25% Cr-25% Ni-5% Mo-Cu の組成でも γ が安定となる。Mn と Cu は、Widman 組織を形成しやすい。

2. 耐蝕性、鍛造性をあわせ考慮して、25%Cr-30%Ni-5%Mo-1.4%Cu の組成をもつ STC 85A が実験範囲では最もすぐれているものと認めた。

(95) 蛍光 X 線分析法による低炭素フェロクロム中の Cr および Fe の定量

昭和電工, 秩父工場

鈴木 正一・安藤 正順
草間 文彦・吉村 亮一

Determination of Cr and Fe in Low-Carbon Ferro-Chromium by X-Ray Fluorescence Analysis.

Masaichi SUZUKI,

Masanori ANDO,

Fumihiko KUSAMA,

and Ryoichi YOSHIMURA.

I. 緒 言

蛍光 X 線分析法の近年の普及は著しく、鉄鋼をはじめ多くの分野において、広く利用されている。しかし、フェロアロイの分野となると、その例はきわめて少ない。フェロクロムについては、J.

BRUCH¹⁾, 嶋貫他²⁾の報告があるが、いずれも分析試料の成分偏析、多孔性を理由に、溶液法、粉末法で行なわれている。

工程管理分析としての蛍光 X 線分析を考えた場合、迅速性と精度の両面が要求されるのは、当然のことである。そこで、著者らは迅速性を生かすために、非破壊分析を行なうことを目標とし、そのために必要な、偏析、気孔の少ない分析試料の作製に努力した。低炭素フェロクロムについての数多くの実験の結果、比較的、簡単な方法で、偏析、気孔のほとんどない試料を作することに成功した。この結果、得られた試料について、主成分、Cr, Fe の蛍光 X 線分析を検討したところ、良好な精度が得られたのでこれについて報告する。

II. 試 料

この種の機器分析に使用する試料の採取は、炉内より溶湯を汲取り、金型に鑄込むのが、通常、一般に行なわれている方法である。しかし、低炭素フェロクロムにおいては、鋼などの場合と様子は少々異なる。Photo. 1-a は、分析試料とするために、低炭素フェロクロムを金型に鑄込んだものであるが、内面には気孔があり、特に底面にはスラグの巻き込みが多く、被検試料にはなり得ない。これらの現象は、溶湯を汲取つて鑄造するという操作の間にかかる湯温の降下による。鑄造性の悪化にもとづくものであると考えられる。

そこで、著者らは湯温の降下が起こらない間に、湯を型の中に注入するために、型を直接、湯溶に差し入れ、型で湯を汲取るという方法を採用した。Fig. 1 は、このための試料採取用スプーンで、適当な長さの丸鋼棒の先端に、軟鋼製の型を溶接しただけの単純なものである。このスプーンで採取した試料は、Photo. 1-b にその一例を示すように、内面に気孔がなく、スラグの巻き込みは、まったく見当たらない。