

論 文

UDC 669.14.018.8 : 620.192.49 : 539.537

フェライト・ステンレス鋼の遷移温度と 475°C 脆性におよぼす不純物元素の影響*

長谷川正義**・武田 克彦***・竹下 一彦***

The Effect of Impurity Elements on Transition Temperatures and 475°C Embrittlement of Ferritic Stainless Steels

Masayoshi HASEGAWA, Katsuhiko TAKEDA, and Kazuhiko TAKESHITA.

Synopsis:

The brittle-to-ductile transition curves of a series of ferritic stainless steels containing carbon, nitrogen, silicon or manganese, respectively, were determined, and also the effect of aging at 475 °C on the transition curves of high purity ferritic stainless steels was discussed.

The main results obtained were as follows:

- (1) In 18% chromium steels, at the 0.002% carbon and 0.004% nitrogen levels, the indicated transition temperature is found to be -85 °C. However, there is a remarkable increase in transition temperature and a decrease in upper shelf energy, as carbon or nitrogen content increases. The effect on transition temperature and upper shelf energy is attributed to the existence of solute carbon or nitrogen atoms and the dispersed carbide or nitride precipitates.
- (2) Addition of aluminium as stabilizer is effective in lowering transition temperature.
- (3) Silicon and manganese additions tend to raise transition temperature.
- (4) In high purity 18% chromium steel aged at 475 °C, the upper shelf energy decreases, but the transition temperature has little change.
- (5) In 0.05% nitrogen-18% chromium steel aged at 475 °C, the upper shelf energy decreases, and the transition temperature is shifted toward higher temperatures.
- (6) The hardness increase with the aging time for high purity 18% chromium steel is less than for 0.05% nitrogen-18% chromium steel.
- (7) These phenomena caused by aging at 475 °C must be depended on the precipitation of chromium-rich bcc phase and chromium nitrides.

(Received Nov. 17, 1973)

1. 緒 言

周知のごとくフェライト・ステンレス鋼の特長は、オーステナイト・ステンレス鋼と比較して耐応力腐食割れ性に優れているほかに、ニッケルを含有しないので資源的に有利である。さらに耐食性、耐酸化性、耐硫化性、機械加工性なども良好であるため、ある条件下では有用な構造材料といえるが、一面常温における靱性が低く、また切欠感受性も大きいために、その溶接性が著しく劣り、適用範囲が制限されている。

このフェライト・ステンレス鋼の靱性に関する研究は、古く BINDER と SPENDELOW¹⁾の研究、あるいは

HOCHMANN²⁾の研究があり、侵入型元素の炭素、および窒素が常温における衝撃値に著しい影響のあることを示した。しかしこれら従来の研究のほとんどが実用上の観点から常温での衝撃値について行なわれたもので、延性-脆性遷移温度の挙動に関する研究は少なかったが、最近 SEMCHYSHEN ら³⁾は 17%Cr 鋼の遷移曲線におよぼす炭素、および窒素の影響について詳細に報告している。

本研究は固溶元素の靱性におよぼす影響が大であることに着目し、主として微量の侵入型固溶元素 C, N が延

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表

昭和48年11月17日受付

** 早稲田大学理工学部 工博

*** 早稲田大学理工学部

性-脆性遷移温度におよぼす影響を検討するとともに、実用フェライト・ステンレス鋼の主要添加元素である Si, Mn の遷移温度におよぼす影響についても検討した。

またフェライト・ステンレス鋼を 450~550°C の温度範囲で時効すると、かたさが増し、伸び、あるいは靱性が低下する、いわゆる 475°C 脆性が現われる。475°C 脆性は、その脆化温度域が温間加工温度、耐熱鋼としての使用温度、あるいは溶接熱影響部温度など実用温度域に重なるために、この脆化現象の機構が明らかになることが望まれているが、475°C 時効したフェライト・ステンレス鋼の諸性質についても現在まだ明確でない点が多い。とくに従来 475°C 時効による性質の変化を調べる場合、かたさの測定によるものが最も多かつたが、この研究では遷移温度の変化に注目し、主にシャルピー衝撃試験により、高純 12%Cr、および高純 18%Cr ステンレス鋼、ならびに 0.05%N を含有する 18%Cr ステンレス鋼について、それらの 475°C 時効にともなう変化を調べ、あわせて脆化現象の機構との関連性についても検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

小型高周波真空溶解炉を用い、真空中、および一部は低圧窒素ガス雰囲気中にて 2 kg の鋼塊を溶製した。これら鋼塊を 1000°C で 10 hr 均質化焼なましを行ない、10 mm 角に熱間鍛伸した後、最終的な標準熱処理（焼なまし、800°C で 30 min 保持後水冷）を行ない試験に供した。

Table 1 に試料の化学組成を示す。本実験の基本となる鋼の組成は、Cr ; 18%, C ; 0.002%, N ; 0.004% で

あり、No 1~3 の試料でフェライト・ステンレス鋼の靱性におよぼす Cr の影響を調べ、No 4~14 の試料でそれぞれ C, N, Si, および Mn の影響について検討した。また N を安定化するため Al を添加した試料が No 15~17 で、No 18 (実用フェライト・ステンレス鋼 JIS SUS 430) は比較試料として用いたものである。なお、No 1, 3, および 9 は 475°C 時効による靱性の変化を検討する場合にも使用した。

2.2 試験の方法

V ノッチ・シャルピー衝撃試験の試験片としては、5×5×55 mm, 1 mm V ノッチのサブサイズ試験片を採用し、この場合試験機には 10 kgm シャルピー衝撃試験機を使用した。また衝撃試験は同一条件で 1 本の試験片について行なつた。エネルギー遷移温度は吸収エネルギーの最大値と最小値の算術平均となる温度を採用した。

顕微鏡組織の検査は、(ピクリン酸+塩酸+エーテル)液で腐食した後、光学顕微鏡観察、2 段レプリカ法による電子顕微鏡観察を行なつた。また破壊形態を調べるため、衝撃破面を走査型電子顕微鏡により観察した。

なお 475°C 時効の影響を検討するためには衝撃試験のほかに引張試験（試験片は標点距離 25 mm, 平行部幅 5 mm, 厚さ 2 mm）、ビッカースかたさ試験（荷重 10 kg）、65% 沸騰硝酸腐食試験（ヒューイ試験）あるいは電解抽出分離残渣の X 線回折による析出物の同定などを併わせ行なつた。なお電解液は 10% クエン酸ソーダ+1% KBr を用い、電流密度は 5 mA/cm² とした。また pH=7 を保持するため H₂SO₄ 溶液を適時滴下した。

標準熱処理を施した低 C, 低 N の試料は単一フェライト組織で、結晶粒度は ASTM No 3~4 である。これに対して、C, N 含有量の高い試料では、炭化物あるいは

Table 1. Chemical composition of specimens (wt %).

Specimen No	Cr	C	Si	Mn	P	S	N	Al
1	12.0	0.003	0.03	0.02	0.03	0.03	0.004	—
2	15.3	—	—	—	—	—	—	—
3	18.2	0.002	0.03	0.02	0.03	0.03	0.004	—
4	16.9	0.010	—	—	—	—	0.004	—
5	17.1	0.10	0.03	0.02	0.03	0.03	0.006	—
6	16.9	0.13	—	—	—	—	0.005	—
7	18.2	0.002	0.03	0.02	0.03	0.03	0.006	—
8	17.2	0.002	—	—	—	—	0.041	—
9	17.8	0.002	0.03	0.02	0.03	0.03	0.054	—
10	17.9	0.002	—	—	—	—	0.070	—
11	17.9	0.002	0.50	—	—	—	0.004	—
12	18.0	0.002	0.70	—	—	—	0.004	—
13	18.2	0.002	—	0.35	—	—	0.005	—
14	17.8	0.002	—	0.45	—	—	0.004	—
15	18.8	0.002	0.03	0.02	0.03	0.03	0.002	0.005
16	17.9	0.002	—	—	—	—	0.067	0.077
17	17.7	0.002	—	—	—	—	0.057	0.086
18	16.3	0.08	0.59	0.29	0.03	0.01	—	—

窒化物の析出物が微細に分散している。また Si, Mn あるいは Al などの添加元素による組織への影響は全くない。

3. 実験結果および考察

3.1 遷移曲線

Cr 量を 12~18% に変化させたときの遷移曲線を Fig. 1 に示す。3 試料とも C < 30ppm, N < 40ppm の範囲の高純度鋼であるため、エネルギー遷移温度は 12%Cr 鋼が -62°C, 15%Cr 鋼が -68°C, 18%Cr 鋼が -85°C とかなり低温にある。すなわち 12~18%Cr の範囲では Cr 量の増加により遷移温度は低温側へ移行し、上部だなエネルギーが増加する。このことから実用高 Cr 鋼の靱性劣化は Cr 量増加により生ずるのではなく、主に他の不純物元素の存在によるものであることがわかる。

なお 3 試料とも光学顕微鏡観察では Cr 炭化物あるいは Cr 窒化物などの析出物は粒内、粒界ともに認められなかった。実用の 12%Cr 鋼ではしばしばフェライトとマルテンサイトの 2 相組織となるが、本実験に供した 12%Cr 鋼では、C, N 量がともに微量なためマルテンサイトは全く認められなかった。

ついで侵入型固溶元素である C および N の 18%Cr 鋼におよぼす影響について検討した。すなわち、Fig. 2 は C の影響について示したものである。この場合試料はすべて N 量 60ppm 以下であるが、JIS SUS 430 タイプの実用鋼を併せて示してある。C 量が 20ppm の微量の場合には、遷移温度は約 -85°C であるが、C 量の増加に伴い遷移温度は上昇し、0.10% C では約 60°C 高温側に移行する。上部だなエネルギーも C 量とともに減少し、試料 No 5 の上部だなエネルギーは試料 No 3 の約 1/2 となる。

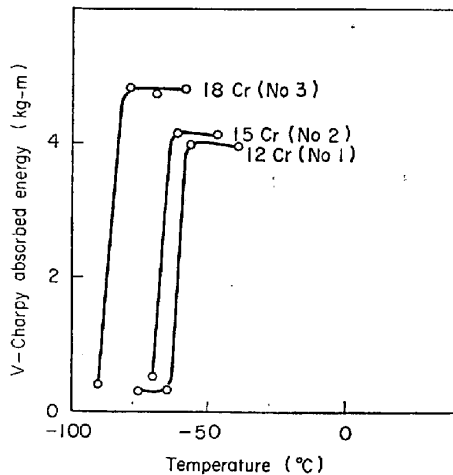


Fig. 1. Effect of chromium content on transition curve of ferritic stainless steel.

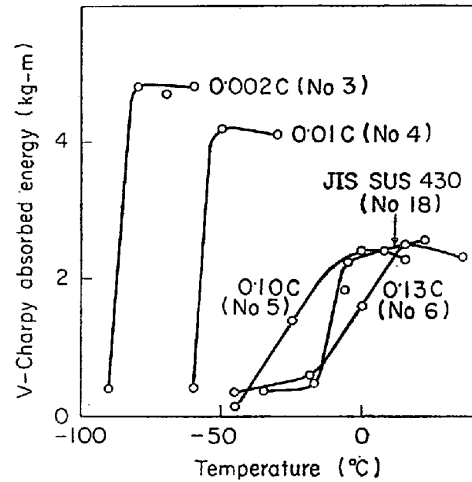


Fig. 2. Effect of carbon content on transition curve of 18% chromium steel (N < 0.004%).

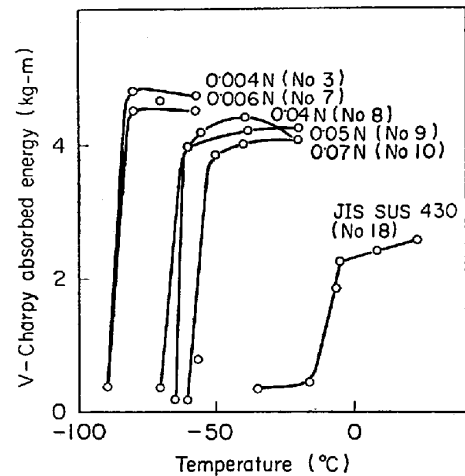


Fig. 3. Effect of nitrogen content on transition curve of 18% chromium steel (C < 0.002%).

光学顕微鏡組織は、0.01% C 以下の試料では単一フェライト相であるが、0.10% C 以上ではやや粗大化した粒状の Cr 炭化物がフェライト粒内および粒界に析出している。

さて N の遷移曲線への影響についても同様の傾向を示すことが推察されるが、Fig. 3 にその結果を示した。この場合にも N 量の影響をみるため、C 量をなるべく低く、約 20ppm に一定とした。N 量の増加に伴い遷移温度の上昇および上部だなエネルギーの減少の傾向を示しているが、C にくらべるとその効果は小さい。組織は試料 No 3 と 7 を除きフェライト粒内および粒界に Cr 窒化物の非常に微細な析出が認められ、これが遷移曲線の変化に影響をおよぼしたことは明らかである。そこで試

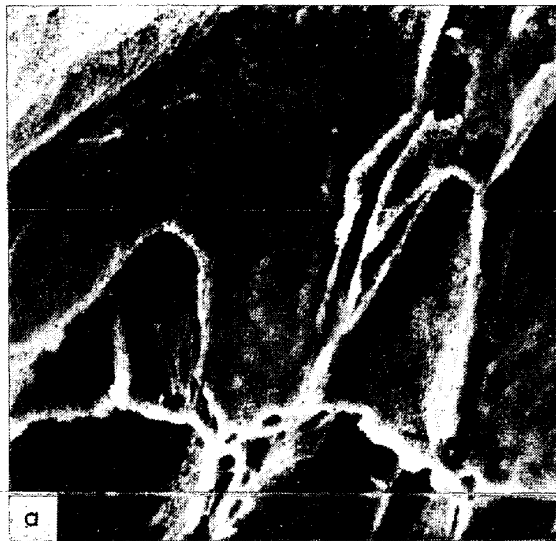
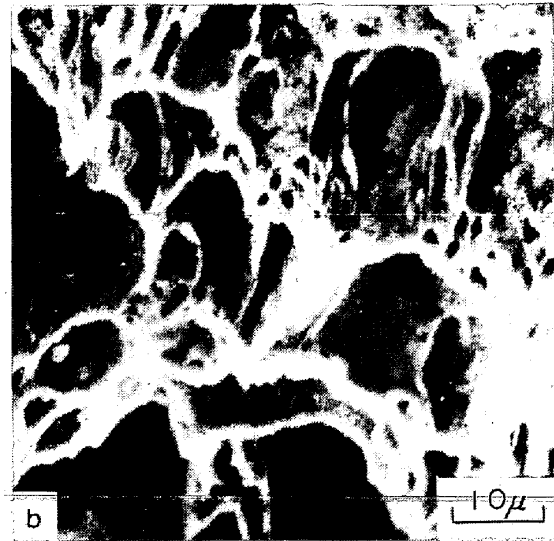
(a) high purity 18%Cr steel, No. 3 (tested at -80°C)(b) 0.05%N-18%Cr steel, No. 9 (tested at -39°C)

Photo. 1. Scanning electron microfractographs of Charpy specimens.

料 No 3 (40 ppmN) および No 9 (0.05%N) の衝撃延性破面を比較した。双方とも Photo. 1 に示すごとく典型的な dimple pattern を示しているが、No 3 の場合 dimple は相当大きく、かつ引き伸ばされているのに対し、No 9 の場合 dimple は小さくなり、dimple の先端部に微細な dimple も共存している。このことは Cr 窒化物の析出による延性の低下と対応している。また N 量の非常に低い試料 No 3 および 7 を比較すると、わずかではあるが遷移温度、上部だなエネルギーに変化があることから、固溶 N も遷移曲線に影響を与えることがわかる。

そこで N 安定化元素である Al の添加による効果を検討した。その結果を Fig. 4 に示す。試料 No 15 (0.002%N, 0.005%Al) の場合は顕著な効果は認められないが、試料 No 16 および 17 の場合には、Al 無添加と

くらべて明らかに遷移温度は低温側へずれている。

一般に純金属においては、固溶元素の脆性におよぼす影響が詳細に報告されており⁴⁾⁵⁾、マトリックスの塑性的性質すなわち転位に対する摩擦力、交差すべりの難易として説明されている。したがって実用鋼における添加元素としての Si あるいは Mn などの置換型固溶元素は純 Fe-18%Cr 合金に対しても何らかの作用があることを示唆しているので、本研究では実用鋼に含まれる程度の Si あるいは Mn 量について検討した。

Fig. 5 に遷移曲線におよぼす Si 量の影響を示した。すなわち 0.50%Si で一旦遷移温度は低温側へ移行するが、0.70%Si では逆に約 15°C 高温側へ移行する。また上部だなエネルギーは若干減少するが、0.5% 程度以下の Si 量であれば遷移曲線にはほとんど影響がないことが

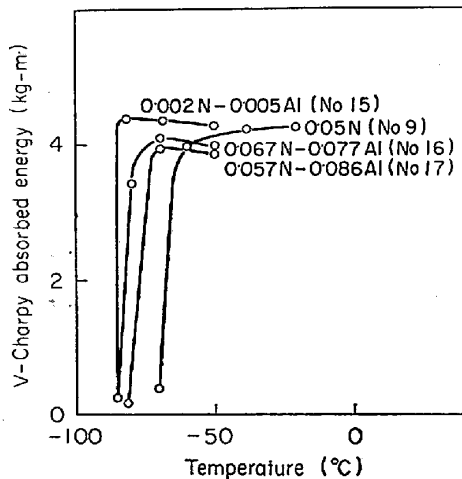


Fig. 4. Effect of aluminium content on transition curve of 18% chromium steel.

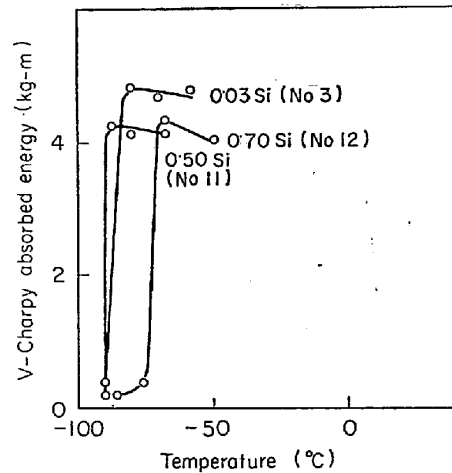


Fig. 5. Effect of silicon content on transition curve of 18% chromium steel.

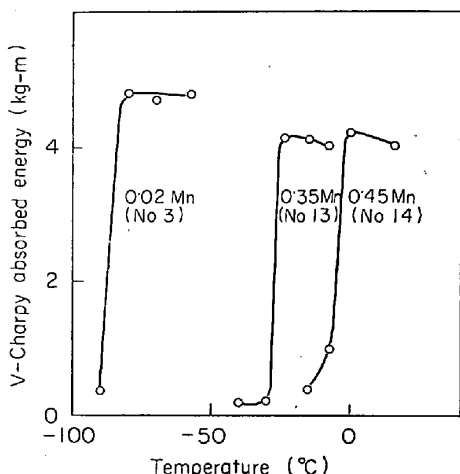


Fig. 6. Effect of manganese content on transition curve of 18% chromium steel.

わかる。

Fig. 6に Mn 量の遷移曲線におよぼす影響を示した。これによると 0.02~0.45%Mn の範囲で、すでに遷移温度は著しく上昇する。一般に Mn や Ni はフェライト鋼の遷移温度を下げる元素として知られている。この場合 Mn は粒界の炭化物を減少させるためと考えられる。しかし本実験のステンレス鋼試料は炭化物はほとんど析出しておらず、むしろ固溶 Mn による遷移温度の上昇として現われている。

3.2 475°C 時効

475°C 時効によるフェライト・ステンレス鋼の遷移曲線、あるいは引張性質の変化を検討するため、高純 12% Cr 鋼 (No 1)、高純 18%Cr 鋼 (No 3) および 0.05% N を含む 18%Cr 鋼 (No 9) を試料として採用した。

Fig. 7は試料 No 1 の遷移曲線を示したものである。

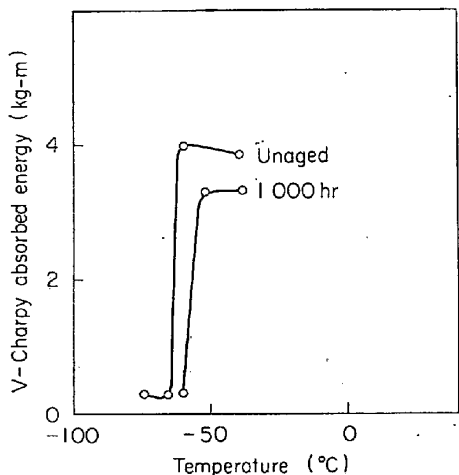


Fig. 7. Effect of aging time at 475°C on transition curve of high purity 12% chromium steel (No 1).

475°C, 1 000hr 時効によつて遷移温度は約 7°C 上昇し、また上部だなエネルギーは約 0.6 kgm 低下している。

Fig. 8には試料 No 3 の遷移曲線を示した。この図からわかるように 475°C, 1 000hr 時効では、遷移温度はほとんど変化しないが、上部だなエネルギーが時効前と比較し約 1/2と顕著な低下が認められた。

試料 No 9 は No 1 および No 3 と著しく異なつた遷移曲線を示した。その結果を Fig. 9 に示す。他の 2 試料では 1 000hr 時効後でも遷移温度にさほど大きな変化がなかつたのに対し、本試料では 30hr 時効ですでに大幅な遷移温度の上昇を示し、また上部だなエネルギーも約 0.8 kgm 減少している。この傾向はより長時間の時効により一層顕著になるが、500hr 以上の時効ではそれらの傾向は小さくなる。

つぎに 475°C 時効時間とビッカースかたさの関係を示す。Fig. 10 に示す。試料 No 9 の時効時間によるかたさの変

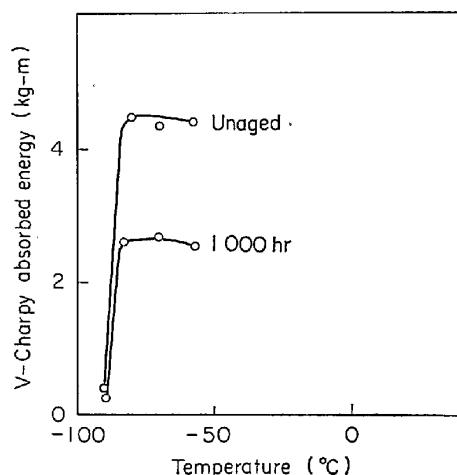


Fig. 8. Effect of aging time at 475°C on transition curve of high purity 18% chromium steel (No 3).

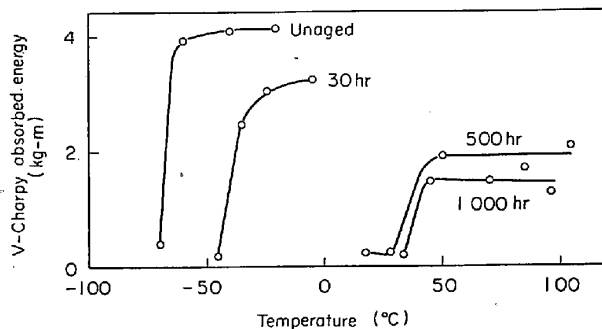


Fig. 9. Effect of aging time at 475°C on transition curve of 0.05% nitrogen - 18% chromium steel (No 9).

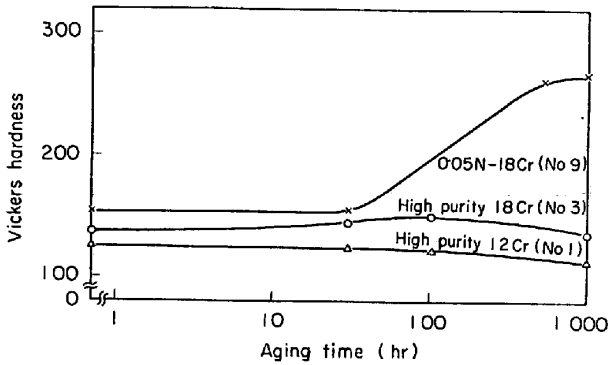


Fig. 10. Effect of aging time at 475°C on Vickers hardness of ferritic stainless steels.

化は大きく、30hr 程度では時効前と大きな差はないが、500hr の時効により H_v 158 から H_v 263 へと増大する。しかしその後 1000hr 時効してもかたさの変化は非常に少ない。一方高純 Cr 鋼である試料 No 1 および 3 では、1000hr 時効後もかたさの変化がないことが大きな特徴である。

各試料の引張試験結果を Fig. 11 に示す。各試料とも引張強さは 475°C 時効時間によつてほとんど変化が認められない。また伸びの減少は試料 No 3 および 9 ともに 100hr 時効後に生じており、1000hr 時効後では約 1/2 にまで減少する。しかし No 1 の伸びの変化はほとんど認められない。

周知のごとく Fe-Cr 系合金は 475°C 時効にともな

い著しいかたさの増加を示す。しかし本研究において、0.05%N を含有する 18%Cr 鋼だけが著しいかたさの増加を示したのみで、高純 18%Cr 鋼および高純 12%Cr 鋼にはほとんど変化が認められなかつた。

低 Cr 鋼ではかたさの増加に対する潜伏期間の存在が認められたとしている報告もあるが、WILLIAMS ら⁶⁾によれば、その潜伏期間も 15%Cr 鋼では 200hr 程度であるという。したがつて本研究に使用した 2 種の高純 Cr 鋼の場合、1000hr 時効しているのに、かたさの変化が認められなかつたことは、潜伏期間中であるとは考えられない。

また TISINAI ら⁷⁾によれば、時効前の熱処理により炭化物を析出させた試料の方が、高温から水冷して炭化物の析出を阻止した試料よりも 475°C 時効中のかたさの増加率が大きいとしている。すなわちこのことは 475°C 時効中における炭化物の析出が硬化現象の主因とはなりえないことを示唆している。

以上のことから、とくに 0.05%N を含む 18%Cr 鋼における場合には、1000hr までの 475°C 時効硬化は主に N の存在によるものと考えられる。Fig. 10 から明らかのように、時効時間が 500 hr を越えるとかたさの増加はほとんどみられず、窒化物の析出が完了したことを示している。また Photo. 2 に試料 No 9 の時効前および 500 hr 時効後のレプリカ写真を示した。時効前では Photo. 2 (a) に示すように粒内、粒界ともにほとんど析出物は存在していないが、500hr 時効後では Photo.

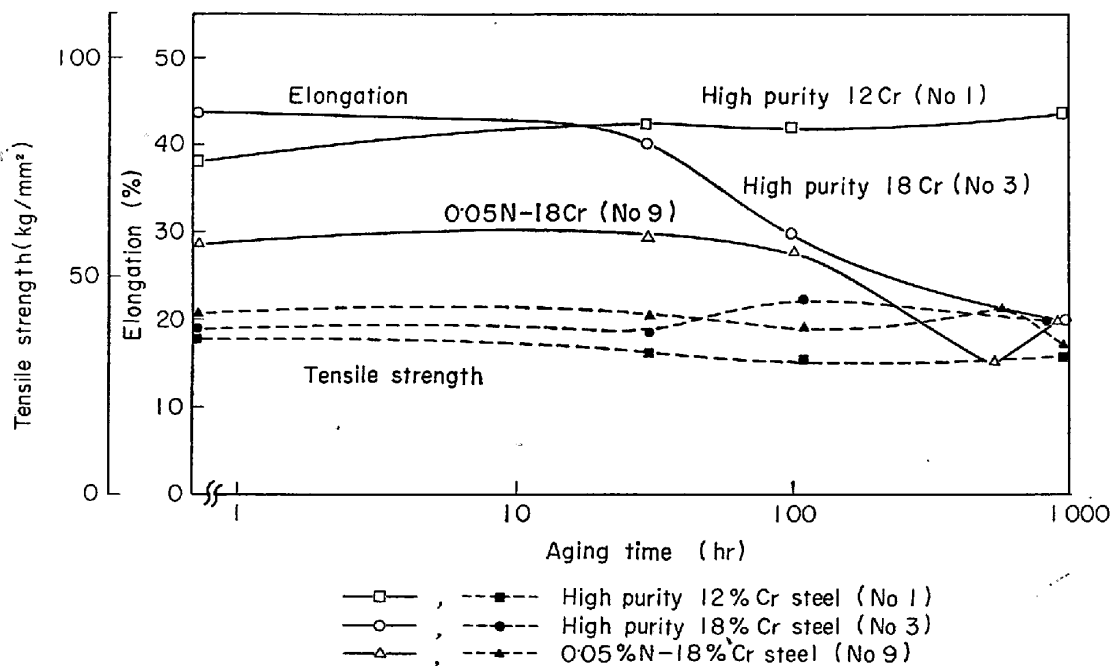
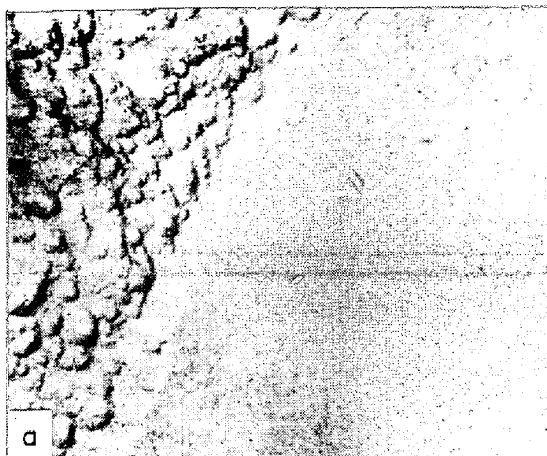
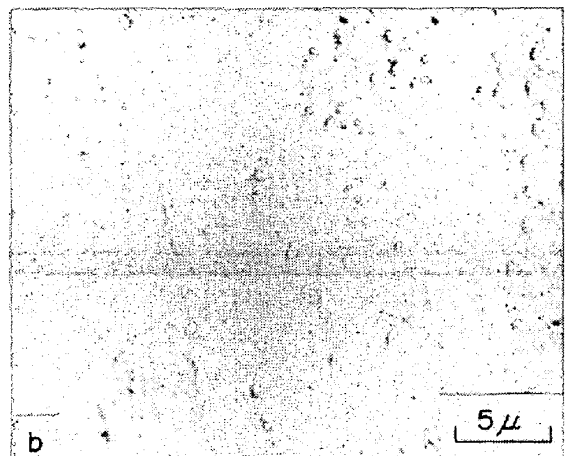


Fig. 11. Effect of aging time at 475°C on tensile properties of ferritic stainless steels.



(a) unaged



(b) aged for 500hr at 475°C

Photo. 2. Electron micrographs of 0.05% nitrogen -18% chromium steel (No 9).

2 (b)のごとく粒内、粒界ともに微細な析出物が観察される。

また2種の高純Cr鋼が475°C時効による硬化現象を示さなかつたことは、不純物元素とくにNが微量であったことに起因する。そこでPhoto. 3およびPhoto. 4に試料No 1および3の1000hr時効後のレプリカ写真を示した。Cr量が12%の場合にはPhoto. 3にみられるように、非常に微細な窒化物がわずかに観察される程度で、硬化への寄与はさほど大きくないと推察できる。また試料No 3の場合に1000hrの時効によつて組織的にはほとんど変化が認められず、析出物もきわめて少量である。したがつてこの場合も硬化への寄与は考えられず、かたさ試験の結果とよく一致する。なお試料No 1および3の2試料とも時効前の組織はPhoto. 2 (a)と同様で、析出物は全く検出されなかつた。ちなみに光学顕微鏡による時効前後の組織観察では、3試料ともほとんど差がなかつた。

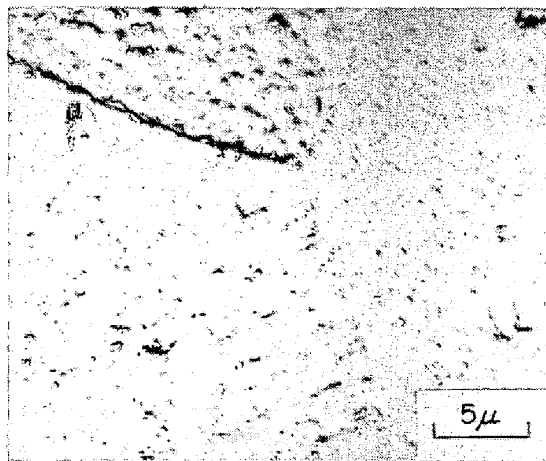


Photo. 3. Electron micrograph of high purity 12% chromium steel (No 1) aged for 1000 hr at 475°C.

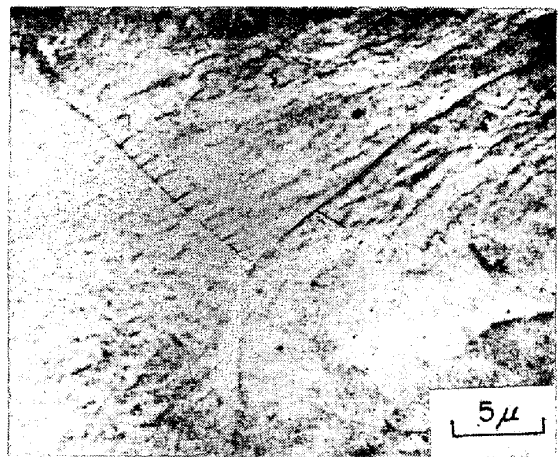


Photo. 4. Electron micrograph of high purity 18% chromium steel (No 3) aged for 1000 hr at 475°C.

かたさ試験では変化が認められなかつた高純12%Cr鋼および高純18%Cr鋼も、シャルピー衝撃試験により遷移曲線を求めたところ、明らかに475°C時効による変化が現われた。

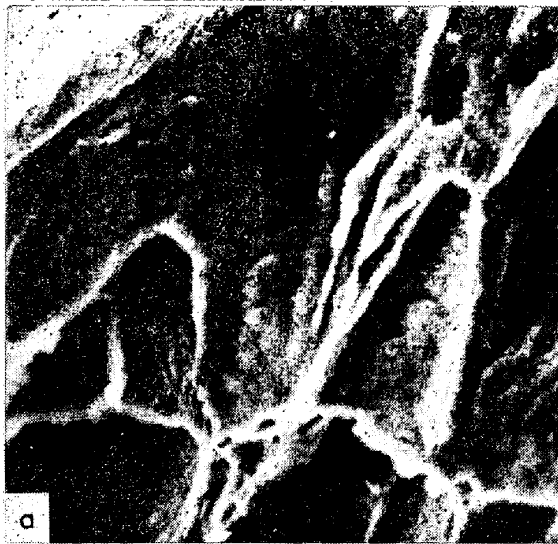
Fig. 7に示した高純12%Cr鋼の場合、475°C、1000hr時効処理により、上部だなエネルギーの低下と遷移温度の上昇がわずかに現われる。一方高純18%Cr鋼では、Fig. 8のように上部だなエネルギーの著しい低下があるが、遷移温度の移行はほとんど認められない。また高純12%Cr鋼の475°C、1000hr時効後の組織は、Photo. 3に示したように非常に微細な析出物がわずかに認められている。これらのことから判断すると、高純12%Cr鋼における1000hr時効後の上部だなエネルギーの低下と遷移温度の若干の上昇は、粒内および粒界に析出したCr窒化物によるものと考えられる。しかし高純18%Cr鋼の場合、Photo. 4に見られるように析出物は粒内、粒界ともにほとんど存在していない。にもかかわらず上部

だにエネルギーの著しい低下があり、またその上部だにエネルギーの低下の割合は、高純 12%Cr 鋼の場合よりもはるかに大きい。このことは 475°C 時効に伴う脆化現象が炭化物や窒化物の析出によるものだけではないことを推論させる。

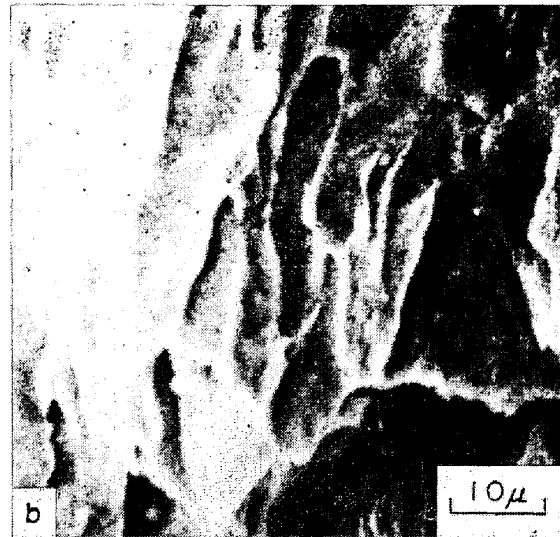
そこで 475°C, 1000hr 時効した 0.05%N-18%Cr 鋼、および高純 18%Cr 鋼の電解抽出残渣を X線回折により同定した。0.05%N-18%Cr 鋼の場合、同定相のほとんどが Cr_2N であったのに対し、高純 18%Cr 鋼の場合には Cr_2N 相は検出されず、Fe- α 相に非常に類似した相 ($d=2.039\text{\AA}$) が認められた。この相は FISHER⁸⁾ や GROBNER⁹⁾ が報告している微細な高 Cr 含有の体心立方

構造をもつ析出物 (Cr-rich bcc 相) とよく一致する。475°C 時効に伴うこの析出物は透過電子顕微鏡を用いた多くの研究者により認められており、本研究でもその存在が確認されたわけである。

また高純 18%Cr 鋼、および 0.05%N-18%Cr 鋼の衝撃破面を走査型電子顕微鏡で観察した。Photo. 5 は高純 18%Cr 鋼の時効前と 1000hr 時効後の延性域での衝撃破面を比較したものである。双方とも析出物はほとんど認められないが、1000hr 時効後の破面では時効前にくらべて dimple は浅く、かつ小さくなっており、また若干細長く引き伸ばされている。このような変化が上部だにエネルギーの異常な低下の原因と考えられるが、本研究

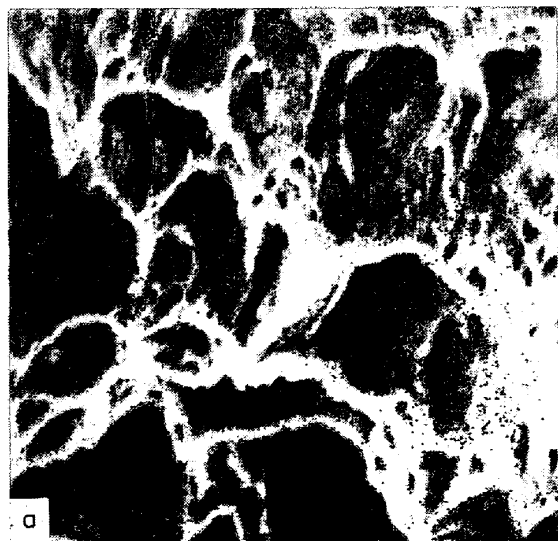


(a) unaged (tested at -80°C)

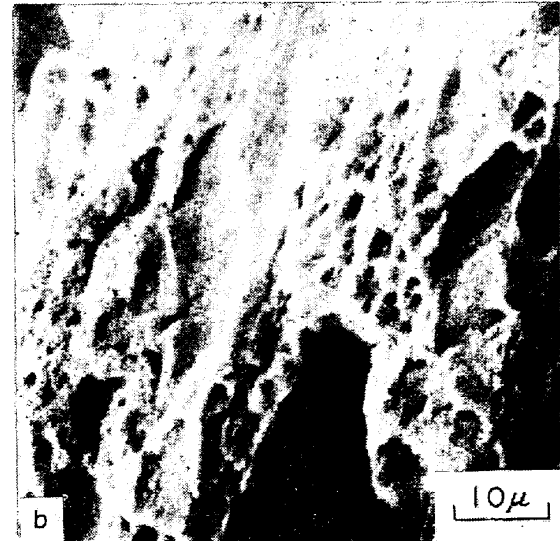


(b) aged for 1000 hr at 475°C (tested at -83°C)

Photo. 5. Scanning electron microfractographs of Charpy specimens of high purity 18% chromium steel (No 3).



(a) unaged (tested at -39°C)



(b) aged for 500 hr at 475°C (tested at 96°C)

Photo. 6. Scanning electron microfractographs of Charpy specimens of 0.05% nitrogen - 18% chromium steel (No 9).

では破面形態と Cr-rich bcc 相との相関性を明確にするまでには至らなかった。

また Photo. 6 に 0.05%N-18%Cr 鋼の時効前と 500hr 時効後の延性域での衝撃破面を示した。時効前の破面にも一部窒化物によるものと考えられる微小な dimple が存在しているが、500hr 時効によりその数は相当増加し、かつ全体的に dimple も小さくなっている。したがって遷移温度の上昇、および吸収エネルギーの減少はこのような破面形態の変化と密接な関係があり、また窒化物が脆化に大きく寄与していることが破面観察によっても実証されたことになる。

以上のことから判断すると、高純 18%Cr 鋼の上部だなエネルギーの異常な低下は、Cr-rich bcc 相の析出が主要な原因と考えられ、また 0.05%N-18%Cr 鋼の時効による遷移曲線の変化に示されたごとく、遷移温度の上昇は主に Cr_2N の粒内、粒界への析出によるもので、上部だなエネルギーの低下は、 Cr_2N 、および Cr-rich bcc 相の析出が重量的に寄与したものではないかと考えられる。従来より Cr-rich bcc 相の析出は、475°C 付近の温度で α 相が 2 相に分離するためとされており、また析出物はマトリックスと整合関係にありながら、その格子定数がマトリックスの格子定数よりも 0.2% 程度大きいこと、析出物のまわりに整合歪を生じ、それが転位の運動を阻止し、硬化あるいは脆化の原因になつていとされている。

さきに示した引張試験結果から、475°C 時効処理により高純 18%Cr 鋼では伸びの減少がみられるのに対して、高純 12%Cr 鋼では伸びの変化がなかったという事実も、前記の理論によつて矛盾なく説明される。すなわち高純 12%Cr 鋼の場合、WILLIAMS¹⁰⁾による Fe-Cr 系状態図において、475°C 付近では miscibility gap ぎりぎりの内側であり、そのため 2 相分離した Cr-rich bcc 相の析出量が高純 18%Cr 鋼にくらべて少ない。したがつて転位の運動を阻止する作用が小さくなり、伸びに変化が現われなかつたと推察される。

3 試料の耐食性におよぼす 475°C 時効時間の影響を 60% 沸騰硝酸による腐食試験により検討した。その結果を Fig. 12 に示す。

0.05%N-18%Cr 鋼、および高純 18%Cr 鋼では粒界腐食の形態を呈し、高純 12%Cr 鋼では全面腐食の形態を呈した。高純 18%Cr 鋼では時効時間にもなつて腐食減量はわずかに増加する程度であり、これに対して 0.05%N-18%Cr 鋼の腐食減量は若干変動している。また高純 12%Cr 鋼の場合、全面腐食を呈しているため腐食減量は他の 2 試料に比較して大きく、100hr 時効まで

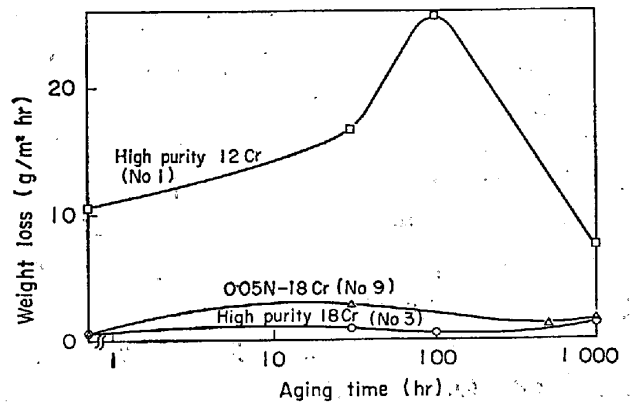


Fig. 12. Effect of aging time at 475°C on corrosion resistance of ferritic stainless steels immersed in 60% boiling nitric acid.

著しい増加を示しており、その後時効時間が長くなるにしたがつて減少する傾向にある。

2 種の 18%Cr 鋼の場合、時効時間によつて腐食減量に多少のばらつきが生じているが、時効時間にもなつて腐食減量は増加する傾向にあるといえよう。0.05%N-18%Cr 鋼の方が高純 18%Cr 鋼より耐粒界腐食性においてやや劣るようであるが、その理由としては窒化物の粒界への析出による粒界付近の Cr 欠乏のためと考えられる。高純 18%Cr 鋼を 1000hr 時効しても粒内、粒界ともに析出物がほとんど認められなかつたことは Photo. 4 に示すとおりである。このように粒界析出物が観察されない場合の粒界腐食は、時効にともない粒界への不純物の集合による結晶配列の不整、あるいは Cr 濃度の不均一による Galvanic Couples が形成されるためなどの原因が推察される。

4. 結 言

真空溶解したフェライト・ステンレス鋼の延性-脆性遷移温度におよぼす C, N および Si, Mn の影響について衝撃試験により検討し、次の結果を得た。

(1) 固溶 C, N 量の増加および炭化物、窒化物の析出は上部だなエネルギーの減少、遷移温度の上昇に顕著な影響をおよぼすが、Al 添加の場合 N 安定化により上記の現象を抑制することが認められる。

(2) 実用鋼に含まれる程度の Si, Mn でも遷移温度の上昇に作用する。したがつて一般のフェライト鋼と同様、フェライト・ステンレス鋼においても固溶元素が遷移曲線に著しく影響している。

また 475°C 時効によるフェライト・ステンレス鋼の諸性質の変化を検討するため、高純 12%Cr 鋼、高純 18%Cr 鋼および 0.05%N-18%Cr 鋼の 3 試料を用い

下の結果を得た。

(3) 475°C, 1000hr 時効により, 40ppmN 含有の 12%Cr および 18%Cr 鋼の遷移温度はほとんど変化せず, 上部だなエネルギーが著しく低下する. 一方 0.05%N 含有の 18%Cr 鋼の場合は上部だなエネルギーが著しく減少すると同時に遷移温度も高温側へ移行する.

(4) 475°C 時効時間によるかたさの変化は 0.05%N-18%Cr 鋼が最も著しく, 高純 12%Cr 鋼, 高純 18%Cr 鋼ともに大きな変化はない.

(5) 475°C 時効時間による引張強さの変化は 3 試料とも小さく, 伸びの減少が 0.05%N-18%Cr 鋼, および高純 18%Cr 鋼に認められる.

(6) 時効後電解抽出残渣の X 線回折により, 高純 18%Cr 鋼では Cr-rich bcc 相が, 0.05%N-18%Cr 鋼では Cr₂N が同定されることから, 上記の変化はこれら析出物が相加的に寄与すると考えられる.

(7) 60% 沸騰硝酸による腐食試験によると, 0.05%N-18%Cr 鋼, および高純 18%Cr 鋼では粒界腐食, 高純 12%Cr 鋼では全面腐食の形態を呈し, 時効に伴う腐食減量の変化は高純 12%Cr 鋼が最も著しい.

終わりに, 本研究の遂行にあたり終始熱心に協力された高田紘君および増井忠男君に感謝いたします.

文 献

- 1) W. O. BINDER and H. R. SPENDELOW, Jr : Trans. ASM, 43 (1951), p. 759
- 2) J. HOCHMANN : Rev. Met., 48 (1951), p. 734
- 3) M. SEMCHVSHEN, A. P. BOND, and H. J. DUNDAS : Toward Improved Ductility and Toughness, Kyoto (1971), p. 235
- 4) Y. NAKADA and A. S. KEH : Acta Met., 16(1968), p. 903
- 5) W. C. LESLIE, R. J. SOBER, S. G. BABCOCK, and S. J. GREEN : Trans. ASM, 62 (1969), p. 690
- 6) R. O. WILLIAMS and H. W. PAXTON : JISI, 185 (1957), p. 358
- 7) G. F. TISINAI and C. H. SAMANS : Trans. AIME, 201 (1957), p. 1221
- 8) R. M. FISHER, E. J. DULIS, and K. G. CARROLL : Trans. AIME, 197 (1953), p. 690
- 9) P. J. GROBNER : Met. Trans., 4 (1973), p. 251
- 10) R. O. WILLIAMS : Trans. AIME, 212 (1958), p. 497