

耐食耐熱合金鋼の研究*

水 野 誠**

Studies of Corrosion-Resisting and Heat-Resisting Alloy Steels.

Makoto Mizuno

I. 結 言

わが国の耐食耐熱鋼（主としてステンレス鋼）の成長は化学工業の進展とその歩みをともにしてきた。すなわち必要不可欠な生産資材として準貴金属的な取り扱いを受けてきたため、受入れ検査規格としても5%硫酸沸騰耐食試験のごとき厳しい独特な試験をも行なってきたわけである。

この点はアメリカ市場の化学工業向けステンレス鋼が全需要量の10~15%に過ぎない状態に比較すると、はなはだいちじるしい相違の下に長い期間高度の耐食性を要望されつつ、研究開発と併行して生産を続けてきたわけであるが、最近にいたりようやく消費資材としてのステンレスの需要も高まり企業として脱皮の時機を迎えるにいたった。

この機会に過去の開発研究の跡を大別して下記の4つのグループに分類し、各グループの有する特徴を耐食性常温および高温の材料強度、溶接性などの観点からその主要なものを概説することにした。

分類：

1. 低炭素型ステンレス鋼（含安定化元素）
2. 高 Ni 型ステンレス鋼
3. 高 Cr 型ステンレス鋼
4. 高 Mo 型ステンレス鋼

II. 需要の変遷

化学工業の耐熱耐食高合金に対する要求がその発展変遷とともに変化し、これに応ずるべく材料の開発研究が行なわれたわけであるので、わが国における化学工業の戦前戦後における主要な推移を参考のために記した。これらの化学工業の技術面からの強い要請がステンレス鋼工業の技術的水準を今日のごとく高めたしだいである。

戦前 硝酸工業

パルプ工業

戦時 航空機用耐熱鋼に移行

戦後 肥料工業復興（硫安、塩安、硝安、燐酸）

衣料工業復興（レイヨン、スフ、パルプ）

合成繊維工業（ナイロン、醋酸ビニール、アセテート、アクリルニトリル、テトロンなど）

食品工業（乳業、醸造）

石油精製工業

石油化学工業

天然ガス化学工業

ガス源転換（NH₃用）

原子炉用材料

その他、塩化ビニール、尿素、ソーダ工業など

III. 主要試料の化学成分

本報告に記載される鋼種の主成分は表1のとおりであるが、試料名は日本金属工業KKの名称を使用した。

IV. 各グループについての研究概説

A. 低炭素型（安定化元素を含む）について

オーステナイト型ステンレス鋼は、その耐食性、加工性などにおける優秀な性質を有するも特有の欠点がないわけではない。すなわち加熱にともなうクロム炭化物の結晶粒界への析出を主因とする粒間腐食と、中性溶液中に含まれる Cl⁻ イオンと材料に付加された張力の相互作用による応力腐食割れがある。ここではこれらに対する対策として採られてきた低炭素型ステンレス鋼について述べる¹⁾。

(a) 粒間腐食について²⁾

(1) 炭素量の変化による粒間腐食性： オーステナイト系のステンレス鋼は 450~850°C (650~700°C が最高) に加熱されると激しい粒間腐食を受ける性質がある。図1³⁾はその一例であり、ある温度条件が与えられると数分以内の加熱により発生する。

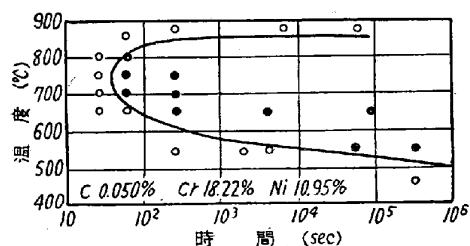
含有炭素量によりどの程度の粒間腐食の感受性を有するかを調査したのが図2⁴⁾であり、この場合はストラス試験結果をさらに定量的に表示するために、試片を引張試験の形状として試験前後の抗張力の減少率をもつて

* 昭和35年4月本会第59回講演会における
渡辺三郎賞受賞特別講演

** 日本金属工業株常務取締役

表1 試料の化学成分(%)

分類	試料名	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	その他
1	18-8型	NTK 302	0.10	0.59	0.98	8.16	19.14	—	—	—
		NTK 304	0.07	0.50	1.00	8.47	18.48	—	—	—
		NTK 304 (C0.06)	0.06	0.48	0.97	8.31	18.48	—	—	—
		NTK 304 (C0.04)	0.041	0.28	1.38	11.07	18.31	—	—	—
		NTK 304L	0.03	0.54	1.40	11.37	18.75	—	—	—
	18-12 Mo型	NTK 316	0.08	0.66	1.49	11.14	17.16	2.13	—	—
		NTK 316 (C0.06)	0.06	0.43	1.74	13.55	17.87	2.01	—	—
		NTK 316L	0.03	0.68	1.51	14.72	17.52	2.63	—	—
2	安定化型	NTK 321	0.06	0.63	1.25	9.57	18.37	—	—	N 0.027
		NTK 347	0.05	0.71	1.38	11.25	19.00	—	—	Nb 0.92
3	高Ni型	NTK 310	0.21	0.89	1.38	20.79	24.88	—	—	—
		NTK 22A	0.07	0.96	1.51	20.86	19.58	1.80	1.60	—
		NTK 30A	0.05	0.64	1.72	28.63	20.62	2.23	3.38	Nb 0.70
4	高Cr型	NTK 446	0.07	0.47	0.90	0.25	27.37	—	—	N 0.173
		NTK R-4	0.07	0.29	0.53	4.41	26.89	1.36	—	N 0.113
5	高Mo型	NTK M-5	0.03	0.62	1.47	16.21	17.64	5.12	—	—
		NTK M-7	0.038	0.69	1.38	16.95	10.11	7.40	—	—



硫酸銅—硫酸溶液中に 700時間沸騰後曲げおよび電気抵抗変化により測定

○ 粒間腐蝕なし, ● 粒間腐蝕

図1 18-8 鋼の粒間腐蝕におよぼす加熱温度, 時間の影響。

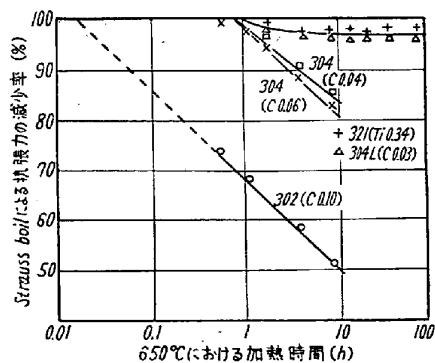


図2 炭素量の変化による粒間腐食性

示した。これによつても 304L (C<0.03%), 321 (Ti 0.34%) のごとく低炭素品あるいは安定化型の研究開発はオーステナイトステンレス鋼の欠点を大きく改良した

ことが明らかである。

(2) 316Lにおける炭素量とストラウス試験: (a) — (1)と異なり Mo を含む 316L 級のオーステナイトステンレス鋼の場合, C, 0.025% より 0.034% にいたる 10 種について加熱条件を 4 種類に逐次強めた場合の試験結果を, A (完全合格), B (ヘア・クラックを認めるもの), C (肉眼的クラックの有るもの) として表示し合格率を示したのが表 2⁵⁾ である。この表より理解できるとく, C<0.03% の規格においても耐粒間腐食性に対して C のわずかな増減によつて変化が生じること, また熱処理条件が強くなればこれらの低炭素品も完全な耐食性を示し難く, 低炭素型といえどもある条件を越えることは不可能なことが理解される。

(3) 316 型における炭素量と 5% H₂SO₄ 試験: Mo 入り 316 型のごとき材料に対して JIS は 5% H₂SO₄ 耐食試験法を定めているが, この場合においてもある程度粒間腐食の傾向を知り得ることを図 3⁶⁾ は示している。

(4) 長時間加熱と粒間腐食: 粒間腐食の試験として加熱時間を数時間ないし数十時間において行なつたのが以上の結果であつたが, さらに長時間すなわち 1000 時間までの加熱を行ない 450°C~650°C までの影響を調査したのが図 4⁷⁾ である。

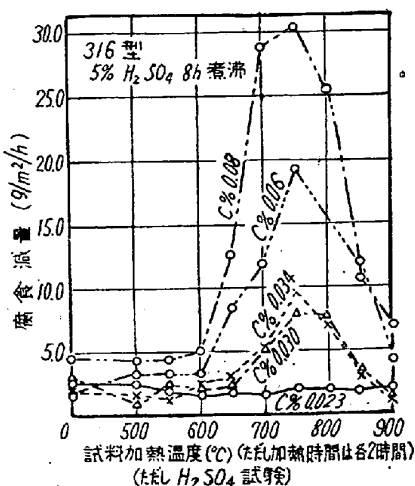
この場合の試験は図 2 の場合と同様に定量的表示のためストラウス試験前後の抗張力の比較によつて行なつ

表2 炭素量と粒間腐食 (316Lについて) (ストラウス試験)

C%	試験数 枚	650°C × 4h			650°C × 8h			650°C × 16h			650°C × 24h		
		A	B+C	合格率 %	A	B+C	合格率 %	A	B+C	合格率 %	A	B+C	合格率 %
0.025	2	2	0	100	2	0	100	2	0	100	2	0	100
0.026	20	20	0	100	20	0	100	19	1	95	18	2	90
0.027	20	20	0	100	20	0	100	18	2	90	15	5	75
0.028	9	9	0	100	8	1	89	8	1	89	7	2	78
0.029	17	17	0	100	14	3	82	9	8	53	7	10	41
0.030	14	13	1	93	9	5	56	7	7	50	4	10	28
0.031	11	11	0	100	9	2	82	6	5	54.5	3	8	27
0.032	8	8	0	100	5	3	62.5	2	6	25	1	7	12.5
0.033	7	7	0	100	6	1	86	3	4	43	1	6	14
0.034	5	5	0	100	3	2	60	0	5	0	0	5	0
0.025~0.034	113	112	1	99.2	96	17	85.0	73	40	64.6	58	55	51.3

た。すなわち 450°C においては各試料とも変化がないが、500°C—550°C—600°C においては 304L はもつとも激しく影響を受け、550°C—600°C では 321 型も影響を受ける。347 のみがほとんど変化を認めなかった。

以上の結果は、

図3 316 における炭素量と 5% H₂SO₄ 試験

これらの鋼種を高温条件において使用ししかも粒間腐食をともしなう場合の材料選定として重要である。

(5) 真空溶解による超低炭素製品について： 化学工業において主として用いられる 316L 型の含 Mo 系について 5 kg 液解炉によつて 20 回以上の溶解を行なつたが、そのさいの炭素含量が 0.008 < C < 0.025% の範囲におけるストラウス試験では、650°C × 24 h の熱処理試片において完全合格であつたが、65%ヒューイ沸騰試験では非常なバラツキを示した。

これは 650°C × 2 h 加熱による微小な σ 相の粒界析出も予想されるが、光学顕微鏡的には検出されず電子顕微鏡の調査は未完であるので、このいちじるしい粒間腐食の相違を現在では残念ながら未解明の状態である。

表3、図5⁸⁾はその一例であつてCとともにN添加によつてNの影響をも調べた。

(b) 低炭素ステンレス鋼の高温強度について

低炭素ステンレス鋼は上記のごとく特定温度に長時間加熱されると炭化物析出をある程度生ずるが、0.08% C 級に比較すると析出量が少ないので安定化鋼を用い得ないような事情の下に

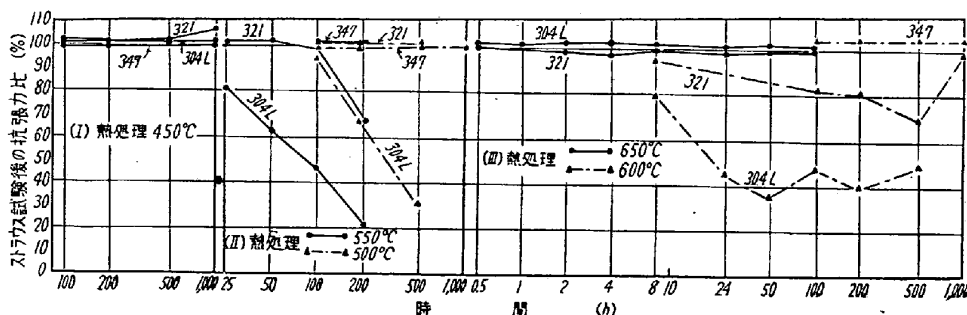


図4 長時間加熱と粒間腐食

表3 試料の化学成分 (%)

No.	C	N	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	P	S	Cu	備考
1	0.011	0.078	17.62	14.80	0.63	1.42	2.55	0.012	0.012	0.24	N 添加
2	0.017	0.100	17.48	14.73	0.71	1.51	2.43	0.012	0.013	0.24	〃
3	0.023	0.060	17.21	14.90	0.56	1.42	2.48	0.010	0.011	0.24	〃
4	0.008	0.017	16.87	14.71	0.54	1.50	2.55	0.011	0.011	0.23	—
5	0.016	0.021	17.13	14.92	0.57	1.51	2.45	0.010	0.012	0.23	—
6	0.022	0.034	17.41	14.83	0.61	1.45	2.44	0.009	0.011	0.24	—
7	0.024	0.017	17.06	14.78	0.55	1.57	2.52	0.009	0.011	0.24	—
8	0.025	0.017	17.16	14.80	0.57	1.56	2.54	0.009	0.012	0.24	—

において高温で使用されることがある。この場合ラプチャー強度および高温疲労強度の低いことが問題になる。

(1) 高温抗張およびラプチャー強度について:

短時間高温引張試験によると図6⁹⁾のごとく低炭素のゆえに抗張力低く、かつ600°C以上に

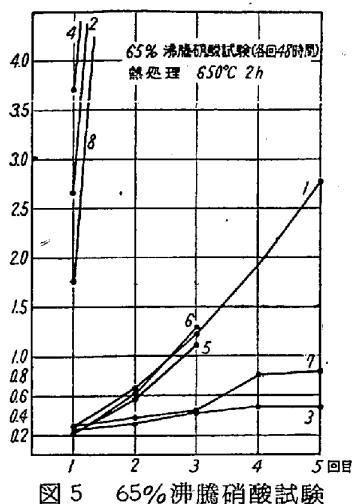


図5 65%沸騰硝酸試験

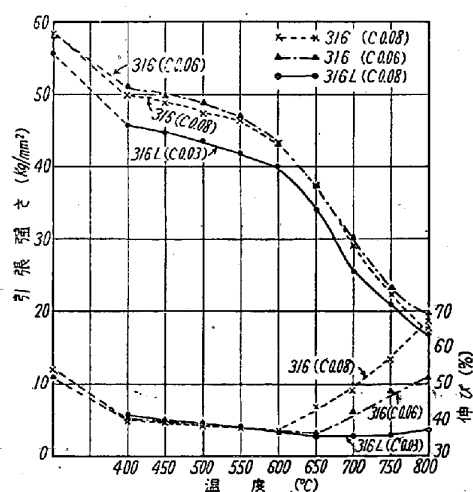


図6 短時間高温引張試験

において伸びが低い特徴を示したラプチャー試験の結果は表4のごとく破断応力の低い特徴を示す。

表4 ラプチャー強度

温度	破断応力 kg/mm ²			
	650°C		550°C	
時間	100 h	1000 h	100 h	1000 h
316-L	17.6	12.6	35	27
316	21.4	16.5	—	—

(2) 高温疲労について: 回転片持式 (1700 rpm) 疲労試験機を用いS-N曲線を求めたところ、図7¹⁰⁾のごとく316Lは304, 347, 22A, 30Aなどに比し低い疲労限を示し低炭素の影響が明らかである。

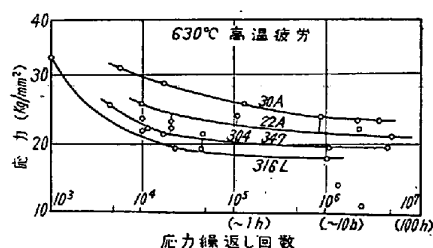


図7 高温疲労について

(C) 低炭素鋼の応力腐食割れ¹¹⁾

オーステナイトステンレス鋼はその材料に張力が加えられた場合、ある腐食条件下において【Cl⁻イオンを含む高温 (T>50°C) の中性に近い溶液】応力腐食割れと呼ばれる亀裂を結晶粒内に生じ破断にいたることがあり、応力、温度、塩素イオン濃度などの強さに応じてはなはだ短時間の中に事故を発生するにいたる。

この現象においても低炭素および低窒素のオーステナイトステンレス鋼はある程度優れた値を示したので、表5にその試料の化学成分を、表6¹²⁾に結果を示した。試料はすべて5kg真空溶解によつたものである。

B. 高Niステンレス鋼

(a) 高度耐食性

一般にステンレス鋼の耐食性はその腐食環境により差異のあるのは当然であるが、ほぼそのNi含量とともに向上する。したがって高度の耐食性を要望される場合に数種の高Niステンレス鋼が開発されるようになった。

(1) 高Ni合金との比較: 表7¹³⁾に示されるごとく、これらの高Ni含有の高級ステンレス鋼は高Ni合金に近い耐食度を示す。

(2) 316型との比較: 18-8型ステンレス鋼中のもつとも耐食性の高い316型のものと表7中の30Aとにつき耐硫酸耐食性を比較すると、図8¹⁴⁾のごとく等腐食線の間に大きな差が認められる。

表5 試料の化学成分

試料No.	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	P	S	
1	0.009	16.87	14.71	2.55	1.50	0.54	0.017	0.011	0.011	C量の 変化
2	0.018	17.35	14.69	2.56	1.47	0.54	0.036	0.009	0.012	
3	0.057	17.03	14.89	2.45	1.53	0.50	0.015	0.009	0.012	
4	0.016	17.11	14.79	2.55	1.48	0.55	0.014	0.010	0.012	N量の 変化
5	0.015	17.17	14.86	2.40	1.35	0.62	0.065	0.010	0.012	
6	0.017	17.48	14.73	2.43	1.51	0.71	0.100	0.012	0.013	

表6 撓み試験法による応力腐食試験結果
(溶液は 42% MgCl_2 沸騰) 試料: 10mm×
70mm×2mm 附加応力: それぞれの試料の耐力

試料 No.	肉眼割れ発生時間 (h)	破断または寸前 (h)	
1	230	283	Cの影響
2	51	144	
3	51	69	
4	25	144	Nの影響
5	45	69	
6	25	51	

高 Ni ステンレス鋼の高温強度はかなり 18-8 型と異なるので、加工上あるいは使用上留意する必要がある。

(1) 短時間高温引張強度: 図10¹⁶⁾に示されるごとく 316 型のものと比較して 500~800°C 間の伸びに大なる差が認められる。

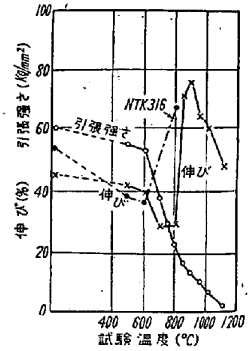


図10 NTK 30A 短時間高温引張試験 4mm 板

表7 高 Ni 系合金との比較

鋼 種	主 要 成 分				腐 食 減 量 $\text{g/m}^2/\text{h}$				
	Cr	Ni	Mo	Cu	10% H_2SO_4 8 h 沸騰	20% H_2SO_4 8 h 沸騰	30% H_2SO_4 8 h 沸騰	35% H_3PO_4 10% H_2SO_4 3% HF 8 h 100°C	39% H_3PO_4 3% H_2SO_4 3% HF 8 h 70°C
NTK MCS3	17.5	15	2	1.5	8.00	6.95	25.12	—	0.13
NTK 22A	20	21	2	1.5	1.21	0.88	2.04	4.52	0.09
NTK 30A	20	29	2.5	3.5	0.79	0.79	1.04	0.99	0.001
NTK NR (イリウム R)	22	64	5	2.5	0.29	0.58	0.74	0.38	—
NTK NC (ハステロイ C)	16.5	55	17	W4.2	0.14	0.61	0.77	0.059	—

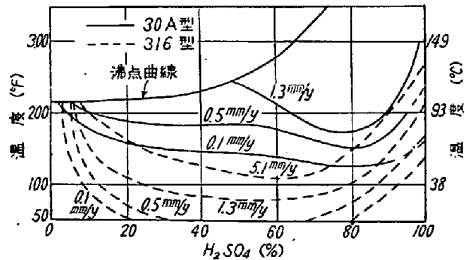


図8 30A型と 316型 との耐硫酸性比較

(3) 粒間腐食に対して: 上記のごとく高い耐食性を示すこれらの材質も粒間腐食感受性に対しては通常の 18-8 型と大差なく、これを改良する

ためには Nb の適当量 (C%×10 以上) を添加しなければならない。

図9¹⁵⁾はこれらの点を調査した結果

であつて炭化物析出は相当阻止されているが 800°C 近辺に ϵ 相と考えられるものの影響が認められる。

(b) 高温強度

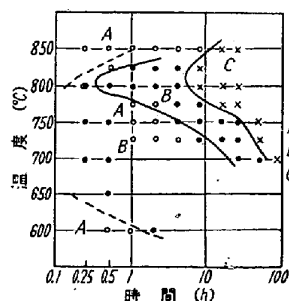


図9 粒間腐食試験 (ストラウス法による) 30A と (30A+Nb)

(2) 高温ラプチャー強度について: 表8¹⁷⁾に示すごとく Ni の増加は Mo の共存によつてラプチャー強度を高め耐熱鋼としての性質を増す。

表8 高温ラプチャーの強度比較

	650°C × 100 h	650°C × 1000 h
304	17.4	12.0
316	21.4	16.5
310	17.6	11.6
30A	27.3	20.3

(3) 高温疲労強度について: ラプチャー強度より示されるごとく 30A の高 Ni 含有鋼は高い疲労限を示す。図11¹⁸⁾は測定結果であるが、試験方法は図7の場合と同様であつた。

(c) 応力腐食割れに対する高 Ni ステンレス鋼

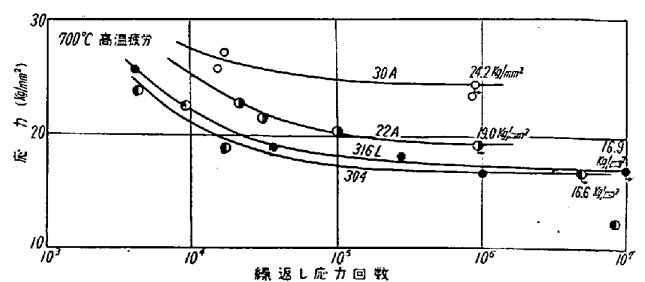


図11 高温疲労強度の比較

オーステナイトステンレス鋼中では高 Ni 鋼種ほど割れ感受性が少ないことは今までの実験により明らかで、高 Ni ほどオーステナイトが安定なことより、これが擬似マルテンサイト説の有力な根拠となつている。いわゆる“20”アロイと称される含 Cu, Mo の 20 Cr-30 Ni 合金 (例 NTK 30A) は表 9 に示すように応力腐食割れの抵抗性が大きく工業的に有用である。同様に 330 型 (15Cr-35Ni) や Incoloy (20Cr-35Ni) も抵抗性大きく、さらに高 Ni のたとえば Nionel (20Cr-40Ni-3Mo-1.75Cu) や Inconel (75Ni-16Cr) ではほとんど応力腐食割れを生じない。

42% MgCl₂ 沸騰溶液中において 316 型とこれら高 Ni 型を U-bend test により比較したところ、表 9¹⁹⁾ のとき結果を得、Ni 含量は大きな効果を示しとくに Ni 30% 近くのところ飛躍的な向上が見られる。

表 9 U—bend test に対する比較

(U—bend R=3.0mm 板厚 3mm 42%MgCl₂ 沸騰溶液中に浸漬)

	検鏡的初期割れ (h)	肉眼的割れ (h)		検鏡的割れの観察
		開始	破断または直前	
NTK 30A	なし	334 h	に至るも割れず	なし
NTK 310	5.5~7.5	190	262	貫粒型割れ
NTK 22A	3.5	190	262	〃
NTK 316	1.5	5.5	9.5	〃

C. 高 Cr ステンレス鋼²⁰⁾²¹⁾

ステンレス鋼中の主体元素である Cr は Ni に比し安価であるので、13Cr, 18Cr などが消費資材的に用いられるがその耐食性は化学工業用としては期待できない。しかしながらこの点を改良し 18-8 型オーステナイト鋼に劣らぬ材質を開発することは Ni 資源を持たないわれわれとしては絶えず念頭を去らない一つの課題である。

そこで比較的耐食性の良好な 25 Cr を選び、一応 25 Cr-2.5Ni-2Mo-0.08C を標準成分として採用し (以後これを標準高 Cr 鋼と呼ぶ)、(a) 耐食性、(b) 材質強度および脆性、(c) 応力腐食割れなどについて各元素の

およぼす影響を求めた。

(a) 耐食性について

(1) 標準高 Cr 鋼に対する各元素がおよぼす耐食性への影響: 耐食性試験の環境としては 5% H₂SO₄ 沸騰, 65% HNO₃ 沸騰, 75% CH₃COOH 沸騰を選び、

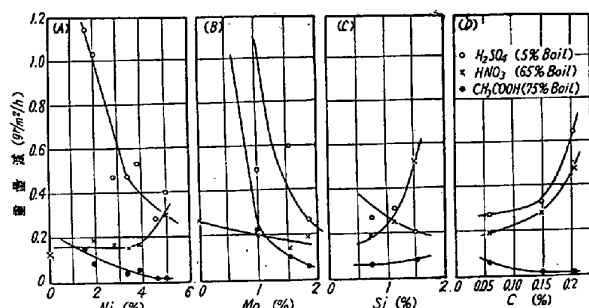


図 12 高 Cr, 低 Ni, Mo 合金に対する各元素がおよぼす耐食性の影響

Ni, Mo, Si, C の 4 元素の影響を調査したのが図 12²²⁾ である。この中で Mo はもつともいちじるしい改良を示し、Ni はこれにつぐようであり、一応 Mo は 1.5% mn, Ni は 4% max, C は 0.15% max, Si は 1.0% max を考えることができる。

(2) 高 Cr 鋼に対する Ni, Mo 添加の耐食性への影響: (1)において高 Cr, 低 Ni, Mo 鋼を基準とし、Mo, Ni の強い影響を見たが、さらに 25Cr 鋼を基準とし Ni を逐次増加した結果と、これにさらに Mo を添加した結果を調査した。すなわち表 10²³⁾ によると Ni のみの添加はほとんど改良の跡を示さないが、Mo の併

表 10 27 Cr 鋼に対する Ni, Mo 添加の耐食性への影響

鋼 種	化 学 成 分 (%)				5%硫酸沸騰腐食減量 (g/m ² /h)
	C	Ni	Cr	Mo	
T. P. 446	0.07	0.25	27.37	—	3685
446A	0.06	1.14	26.15	—	3030
446B	0.06	2.65	25.40	—	2940
446C	0.06	4.10	25.99	—	2120
高 Cr 標準鋼	0.06	2.53	25.23	1.84	1.39

備考: T. P. 446A~C は 1 時間試験, 高 Cr 標準鋼は 8 時間試験である。

用により飛躍的向上が知られた。

(b) 高 Cr 鋼における各種材質強度と加熱および元素の影響

高 Cr 鋼は前述のごとく Ni, Mo の適宜添加によりオーステナイトステンレスに優る耐食性を示すが、すでに知られているごとく材料強度の諸点において多くの問題を含んでいる。

すなわち常温における脆性遷移点, 475°C 脆性, σ 相析出による脆性, 高温の結晶粒粗大化にともなう脆性などである。なおここに述べる実験においては試料の標準焼鈍として温度 900°C 水冷とし, 各種加熱実験の場合も冷却は水冷とした。

(1) 標準高 Cr 鋼の常温機械的強度におよぼす各種元素の影響: Ni, Mo, C について標準鋼を基準として行なった結果は図 13 のごとくで, とくにいちじるしく

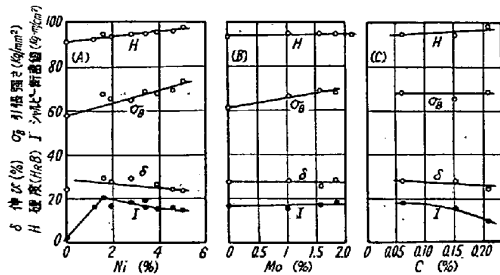


図13-(i) 高クロム鋼 (25Cr-2.5Ni-2.0Mo) における各種脆性と元素の影響
常温機械的強度 (脆性を含む)

考えられる点は Ni 1% 強添加による衝撃値の急激な向上, および徐々ではあるが C の減少にともなう衝撃値の増大並びに Ni 増加と比例する抗張力の増大である。

そこで Ni がこれらの鋼の脆性遷移点に与える影響を調査した結果,

Ni, 0 と Ni, 1.6% の間に 50°C 以上の差異が求められた。図 13 の (i) および (ii) はこれを図示したものである²⁴⁾。

(2) 標準高 Cr 鋼の各種脆性について: 高 Cr 鋼を 475°C 付近に加熱すると非常に短時間の中に完全な脆性破壊を示し, またさらに高温部すなわち 700°C 内外に長時間加熱された場合も σ 相析出にともなう脆性を生ずることはよく知られている。この 2 点に関して, 加

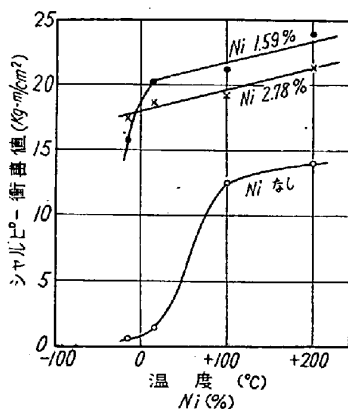


図13-(ii) 低温における衝撃値におよぼす Ni 量の影響

熱温度とその時間につき調査したのが(2)-(i)であり, 脆性におよぼす元素量の影響を求めたのが(2)-(ii)である。

(i) 標準高 Cr 鋼の衝撃値におよぼす加熱温度の影響: 図 14²⁵⁾(i) により明

らかなごとく 475°C 脆性は 30 分以内には, また σ 脆性は 30 分加熱では認められなかったが 3 時間加熱で強く認められた。また 1000°C を越える高温部に脆性が生じている。

以上のごとく各脆性に対する加熱時間の影響はいちじるしいものがあるので図 14-(ii) および図 14-(iii)²⁶⁾ ではこれにつ

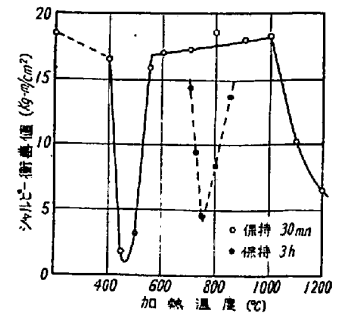


図14-(i) 高クロム鋼の 475°C および σ 脆性 25Cr-2.5Ni-2Mo 鋼の場合
この際の試料の分析値
Cr 24.87, Ni 2.78
Mo 2.13, Ti 0.17
C 0.07

いて調査した。ただしこれに使用した試料は下記成分を有し図 14-(i) の場合より若干 Mo の低いことが特徴である。

Cr	Ni	Mo	Ti	C
25.23	2.53	1.84	0.12	0.06

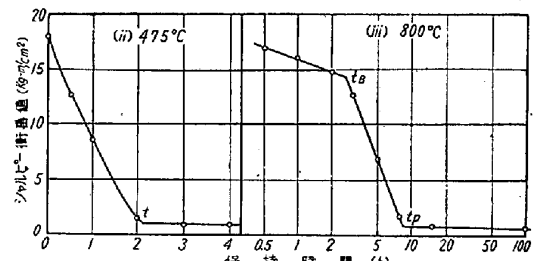


図14-(ii) (iii) 475°C ならびに 800°C における衝撃値におよぼす保持時間の影響

(ii) 475°C 脆性, σ 脆性および高温脆性におよぼす各元素量の関係: 上記のごとく標準高 Cr 鋼の 475°C および σ 脆性並びに高温脆性は大きな問題であるから, これに対する Ni, Mo, Si, C, Ti のおよぼす影響を調査した。475°C 脆性に対しては脆性完了の時間を, σ 脆性に対しては開始点および終了点 (図 14-(iii) の t_B および t_P) を求めたのが図 15²⁷⁾である。ここで明らかに認められるのは 475°C 脆性に対しては Ni がいちじるしく阻止効果を有し, Mo および Ti は逆にある限度を越すとこれを促進せしめるようである。 σ 脆性に対しては Mo および Si が強くこれを促進し, Ni もまたある限度を越してこの傾向がいちじるしい。

高温脆性としては標準鋼に対する Ni, C, Ti の影響を取り上げ 1200°C 30 分加熱の結果を見たのが図 16²⁸⁾で

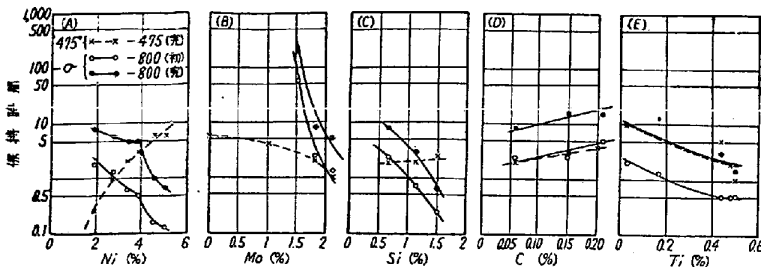
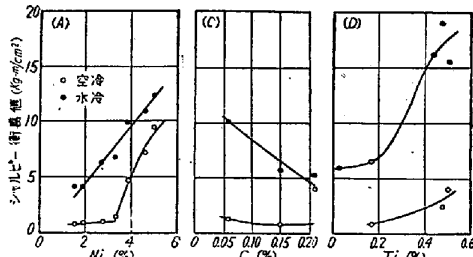


図15 475°C および σ 脆性におよぼす各元素量の関係
25Cr-2.5Ni-2Moの場合

あるが、Ni および Ti がこれがある程度阻止する。Ni の場合はフェライト中にオーステナイトの量が増すこと、Ti の場合は TiC 生成にもとづく結晶粒度微細化にもとづくものと考えられる。



(註) 図中 (C)(D) は (B)(C) の誤り

図16 高温脆性について (25Cr-2.5Ni-2Moの場合)
1200°C 30 分保持による脆性変化

上記標準鋼種と若干成分を異にするがこの系統のものにNを添加することが高温脆性に有効であることが知られている。図17²⁹⁾はその一例である。

試料成分

Cr	Ni	Mo	N	C
26.89	4.11	1.36	0.113	0.07

これらの場合組織上の変化と曲げ試験の関係を求めると曲げ角度 170° 以上ではフェライト中のオーステナイトは粒内に並んでいるが、これ以下の角度を示す場合には粒界にオーステナイトが析出し、かつ粒粗大化とともに高温部ではオーステナイトは針状組織を示すにいたる。この問題は高 Cr 系の脆性解明に残された問題の一つと考えられる。

(3) 446 型の高温脆性について: (b)項においては耐食鋼としての高 Cr 鋼を取り扱ったが、耐熱鋼としての 446 型における成分の若干の

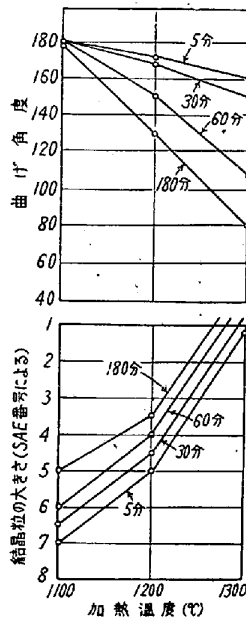


図17 曲げ試験および結晶粒度

変化が材質の高温脆性に与える影響を図18³⁰⁾に示した。

すなわち 446-1 と 446-2 を比較すると 446-1 は C, N, Ni などのオーステナイト安定元素がやや少なく反対にフェライト安定元素 Cr が多いので、446-2 に比べて 446-1 は、よりフェライト安定型となりこれが衝撃値の上に現われているようである。

そこでオーステナイト安定元素 Ni をさらに

増加した 446-A および 446-B について調査したところ、Ni 2.65% 含有の B は高温脆性において非常な向上が認められた。図19³¹⁾はこの結果である。しかしながらこれらの試験は常温の衝撃試験によつて行なわれたので、成分の変化とともに生じる脆性遷移点の変動がこの試験値の主体をなすのか、あるいは組織の変化に重点があるのかを確認するためにはさらにほかの調査をまたねばならない。

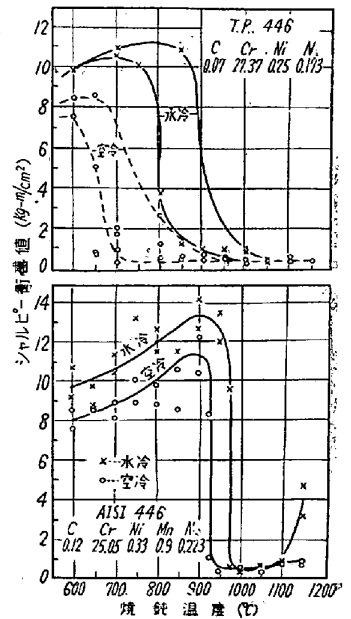


図18 446 type 高温脆性

(c) 高 Cr 耐食鋼の応力腐食割れ

オーステナイト型ステンレス鋼は低炭素鋼の項においても述べたごとくある環境において応力腐食割れを受け易い。しかしながらフェライト型の場合はその感受性があるに少ないことが知られているので、この点について 316 型のものと比較を試みた。試験液は 42% MgCl₂ 沸騰液を使用した。表11³²⁾は試片に一定の各種張力を加えて行なつた結果であるが、316 型よりもはるかに良好な結果を示している。

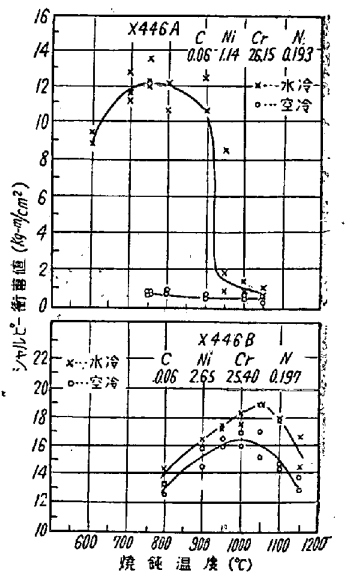


図19 446 type 高温脆性

表 11 高 Cr 耐食鋼の応力腐食試験結果

材 質			付加張力 kg/mm ²	15.6	16.3	22.0	29.2	33.6
316	Cr 18 Ni 12 Mo 2.5 C 0.05	初 期 割		46	46	45	27	
		貫 通 割		70	94	69	70	
R-4	Cr 27 Ni 4 Mo 1.5 N 0.2	初 期 割		割れず	割れず	割れず	割れず	割れず
		貫 通 割						

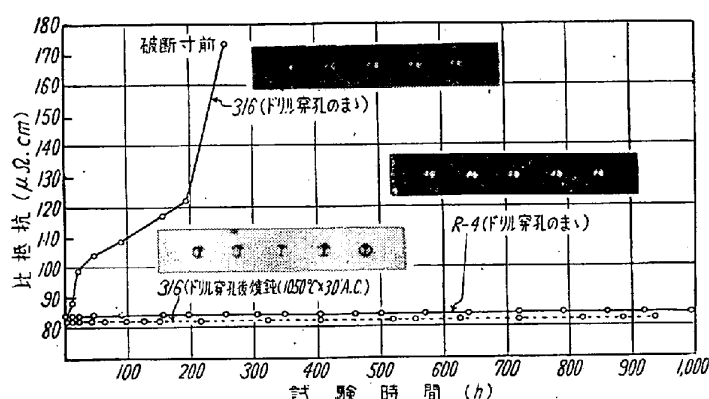
図20 ドリル穿孔したものの応力腐食割れ試験結果
(42% MgCl₂ 沸騰溶液)

図20³³⁾においては試片にドリル加工を行なつたまま浸漬して抵抗値の測定を時間的変動によつて求めたところ 316 型は亀裂発生とともに抵抗値の上昇を示し R-4 にはまったく変化を認めなかつた。また 316 を焼鈍した場合は歪除去処理の効果が明らかに認められた。これらの点は高 Cr 型耐食鋼の特徴と考えてよい。

D. 高 Mo ステンレス鋼

316, 317 型などの呼称で知られている Mo 含有ステンレス鋼はその耐食性の優秀性が認められているが、われわれはさらにほかの目的の下に、より Mo 含有度の高い鋼種を研究開発した。それは下記成分を有する M-5, M-7 であるがこれらの特徴は通常のステンレスの欠点である耐塩酸、耐漂白液の特性を有するとともに溶接性も他のステンレスと異なりその溶着部組織が完全オーステナイトでありながら溶接亀裂を生じない溶接信頼度の高い点にある。

	C	Ni	Cr	Mo%
M-7	<0.08	16—18	9—11	6.0—8.0
M-5	<0.04	15—17	17—19	4.5—6.0

ただし実験に供した試料は M-7, M-5 とともに表 1 の中に記載した。

(a) M-7 の耐食性

ステンレスの主体元素である Cr の相当量を Mo で置

換した型で、Mo の耐塩酸性を活用している。

(1) 耐塩酸性: 表 12³⁴⁾ はその耐塩酸試験結果の一例で、ほかの高級ステンレス鋼に優るがさらに高温部に対しては有効ではなく 50°C 内外に限界がある。

表 12 耐塩酸性の比較 (3mm 板)

鋼 種	酸	濃 度 %	温 度 °C	腐食減量 mm/year
M-7	HCl	10	40	0.31
30A	"	"	"	0.96
316	"	"	"	8.89
M-7	"	36	"	0.43
30A	"	"	"	1.12
316	"	"	"	

(2) 溶着鋼の耐食性: ASTM の全溶着金属試片作成法にしたがい試料を作成し、溶接のまま表 13³⁵⁾のごとき条件において試験を行なつた。これにより判明するごとく酸化性強き環境の下においては、Cr 成分の不足により耐食性は劣るが塩酸中においては優れた耐食性を示す。

表 13 溶着鋼の耐食性

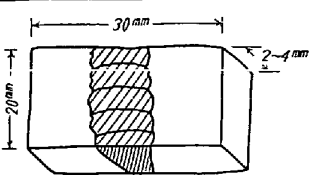
試片 No.	硫酸試験 5% H ₂ SO ₄ 8 h 沸騰 (g/m ² /h)	塩酸試験 30% HCl 6 h 40°C (g/m ² /h)	硝酸試験 65% HNO ₃ 48 h 沸騰 (g/m ² /h)
1	1.3	0.43	69.5
2	1.0	0.41	
3	0.8	0.38	

(3) 衝合溶接試片耐食性: 衝合溶接の場合異種材溶接あるいは異種溶接棒の使用がある。これらの点について下図のごとき試片をもつて表 14³⁶⁾のごとき結果を得た。

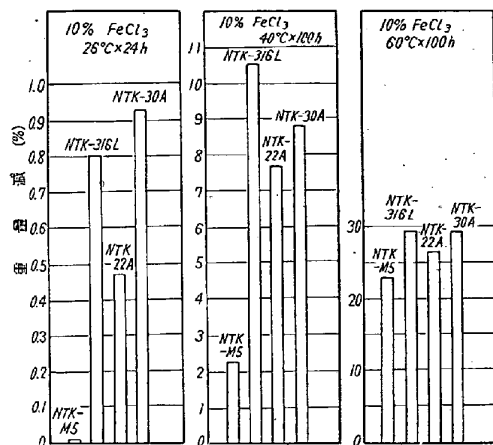
(b) M-5 の耐食性

この鋼種は漂白液など孔食を予想される使用環境に対しての耐食性向上を目的として作られたので、試験としても下記のごとき塩化第二鉄溶液および亜塩素酸ソーダを用いた。

表 14 衝合溶接試片耐食性

	試 験 片 種 類		5% 硫酸 8h 沸騰 (g/m ² /h)		30% 塩酸 6h 40℃ (g/m ² /h)		
	M 7 鈮	M 7 熔接棒	1・1	1・0	0・14	0・13	
	M 7 鈮						
	316L 鈮	M 7 熔接棒	3・2	3・2	4・6	4・0	
	316L 鈮						
	M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9	
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							
M 7 鈮	M 7 熔接棒	2・0	2・0	8・4	8・9		
316L 鈮							

(1) 塩化第二鉄による孔食試験: 図21³⁷⁾にその結果を示したがこのように 40°C まではほかの高級鋼よりもいちじるしく優るが 60°C においてはその差は僅少となる。

図 21 FeCl₃ による孔食試験

(2) 亜塩素酸ソーダ気相中の耐食性: 亜塩素酸による漂白は近頃さかんに用いられるが、この場合の孔食は激しくとくに気相中の凝縮液による腐食はいちじるしく、主として Ti “ライニング” が用いられる。

この条件において M-5 を用いた場合、表15³⁸⁾に示すごとく1日の使用で発錆したが、これを表面処理として記されているように行なうといわゆる不動態化現象が強く生じることを認めた。

ここに記した不動態化処理の問題は、ほかに多くの実

験を行なつたが、この処理によつて同一材質の表面状態をいちじるしく変化せしめ活性化状態にあるステンレスの表面をその環境下において強く分極せしめて、貴電位下の不動態領域へ移行せしめることが明らかになつた。

この問題は将来ステンレス鋼の陽極防食とともに重要な工学上の技術として発達するものと考えられる。

(c) 高 Mo 鋼の溶接性

オーステナイト型ステンレス鋼の特性の一つはその優秀な溶接性にあるが、この場合にも重要な問題が伏在している。それは被溶接材のステンレス鋼は安全なオーステナイト組織を有しているが、その溶着鋼は必ず 5~10% のフェライトを含有するように心線成分を調節されていることである。

これは溶着鋼に発生する亀裂 (高温の粒界割れ) 防止のためであつてもし完全なオーステナイト組織の心線を用うれば溶接時の内部応力のためにクラックを生じて重大な事故を発生する。しかしながらここに述べる高 Mo 鋼においては完全なオーステナイト組織を示しながら上記ステンレスの溶接亀裂を発生しないことが知られた。

(1) 供試材の成分

供試材の成分は表 16 に示す通りである。

(2) 多層盛全溶着鋼による試験結果

(i) 曲げ試験による亀裂感受性: 試片の作成は表17下図のごとく被覆アーク溶接棒により層間温度300°C として行なつた。表17³⁹⁾の結果より判明するように 308,

表 15 不動態化処理による M-5 の耐食性

試験液	試験時間	試験温度	表面処理	発錆開始
亜塩素酸ソーダ 30 g/l (シルブライト) 酢酸 1 g/l 硝酸ソーダ 25 g/l	4 時間 × 5 回の繰返し試験。	70 ± 2°C	研磨のまま (エメリー #05)	2 回目発錆
			50% 硫酸 50°C × 5 分後 30% 硝酸 50°C × 5 時間	4 回目で変色、発錆なし
	各回ごとに試験液更新。	80 ± 2°C	研磨のまま (エメリー #05)	2 回目発錆
			50% 硫酸 50°C × 5 分後 30% 硝酸 50°C × 5 時間	4 回目で変色、発錆なし

表 16 供 試 材 の 成 分

NTK記号	C	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	P	S	$\alpha\%$ (計算値)
308A 〃 B	0.037 0.038	17.82 20.42	11.34 11.28	0.55 0.57	1.18 1.19	— —	0.040 0.038	0.040 0.038	3.5 7.0
316A 〃 B 〃 C 〃 D 〃 E	0.045 0.042 0.045 0.051 0.048	18.61 19.22 20.54 21.51 22.48	13.83 13.85 13.83 13.83 13.79	0.46 0.49 0.51 0.51 0.50	1.43 1.41 1.55 1.55 1.57	2.30 2.34 2.31 2.35 2.33	0.019 0.021 0.022 0.019 0.020	0.022 0.022 0.022 0.022 0.020	1.0 3.0 5.5 6.5 9.5
M 5	0.04	15.80	16.59	0.61	1.21	5.15	0.015	0.018	0
M 7	0.04	11.47	17.56	0.67	1.00	7.28			0

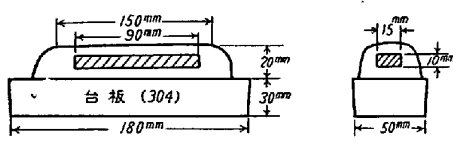
316 型など通常のステンレスにおいてはフェライト含有量 5% 以下のものは亀裂を発生しているが、5% 以上のものでは各種の検査によつても亀裂は認められなかつた。しかし M-5、M-7 などの高 Mo 型では完全オーステナイトでも何ら異状が無い。

表 17 溶接ビードの曲げ試験による亀裂感受性

記号	$\alpha\%$	肉眼 検査	検鏡 検査	X線 探傷	曲げ試験 (割れの長さの集計)
308A 〃 B	3.5 7.0	×	×	×	破 断 0mm
316A 〃 B 〃 C 〃 D 〃 E	1.0 3.0 5.5 6.5 9.5	○ ○ ○ ○ ○	×	○ ○ ○ ○ ○	79〃 58〃 0〃 0〃 0〃
M 5	0	○	○	○	0〃
M 7	0	○	○	○	0〃

×: クラックが発生しているもの

○: クラックの認められないもの



屈曲は台板側
を内側にして
 $R=15\text{mm}$
 180° 曲げ

(四) 引張試験結果

ASTM, AWS, あるいは JIS のオーステナイトステンレス鋼被覆アーク溶接棒規格の全溶着鋼の引張試験は拘束状態の多層盛のために一種の亀裂試験と見なされ、溶接金属の健全性の試験に適用されるのでこれを用いた。その結果は表18⁽⁴⁾のごとく一般にフェライト量の少ないものはミクロ・クラックのため伸びが少ない傾向にあるが、M-5、M-7 は伸びが大で健全なビードであることを示している。

なおこの結果の中で 308A がいちじるしく伸びの少ないのは明らかにフェライト不足によるクラック発生に起

表 18 多層盛試片の引張試験

記号	$\alpha\%$	引張強 さ kg/mm^2	耐 力 kg/mm^2	伸び %	衝撃値 (U ノッチ シャルピー)
308A 〃 B	3.5 7.0	46.6 55.1	32.9 37.1	16.3 46.0	12.2 10.3
316A 〃 B 〃 C 〃 D 〃 E	1.0 3.0 5.5 6.5 9.5	54.5 56.7 59.9 60.7 62.6	36.0 38.1 42.8 44.0 45.4	34.6 35.7 38.8 37.2 35.7	10.5 9.6 9.6 8.4 6.6
M 5	0	62.3	—	38.9	12.8
M 7	0	63.3	—	37.7	12.5

因し、316A が割に伸びの大きいのは Mo のクラック発生阻止の効果が認められ、シャルピー値がフェライト量とともに減少するのはクラックのためではなく多層盛に起因する $\alpha-\sigma$ 変態による σ 脆性と考えるとよく、M-5、M-7 はともにこれらの欠点を有しないことがわかる。

V. 結 言

以上ステンレス鋼の研究開発について、低炭素型、高 Ni 型、高 Cr 型および高 Mo 型に分類してその足跡をたどりつつ概説を試みた。以上の中には超低炭素型や高 Cr 型のごとく今後に多くの分野を残しているものはなはだ多い。かつまた耐熱性の問題については触れる所が僅少であつたが、高温強度と組織変化や、いわゆる乾食の問題などについては別にその機会を得ることと期待している。

湿食の問題にしても金属の面からこれを取り上げねばならないのであるが、現在は未だ微視的な研究方法の確立が不十分で今後に待たねばならない。

生産および実用の面においては一応の段階に達したわれわれもこれからの研究開発には今までと比較にならない努力を要することと考えるが、各方面の諸大家の御指導、御協力を仰いで微力を尽したいと念じている。

(昭和35年6月寄稿)

文 献

- 1) H. F. EBLING & M. A. SCHEIL: Metal Progress, 76 (1959), 87
- 2) H. J. WIESTER & G. PIER: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), Heft 5, 293
- 3) W. O. BINDER, C. M. BROWN, R. FRANKS: Trans. Amer. Soc. Metals, 41 (1949), 1301
- 4) 日本金属工業技術資料: 「低炭素ステンレス鋼の粒間腐食について」
- 5) ~7) 水野 誠: 硫安技術, 9 (1956), No. 3, No. 4
- 11) H. H. UHLIG: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, A.I.M.E. April 1959
- 13) 日本金属工業技術資料: 「化学工業用高級ステンレス鋼について (特にNTKに30Aについて)」
- 14) J. BÜNGER: Werkstoffe u. Korrosion, (1956), Heft 6, 322
- 19) 日本金属工業技術資料: 「化学工業用高級ステンレス鋼について (特にNTK30Aについて)」
- 20) H. D. NEWELL: Metal Progress, 66 (1949), 977
- 21) A. E. NEHRENBURG & P. LILLYS: Trans. Amer. Soc. Metals, 46 (1954), 1176
- 39) ~40) 日本金属工業研究報告: 「原子炉用ステンレス鋼の溶接等に関する研究」
- 8) 10), 12), 15)~18), 22)~38) は社内技術報告である。

日本鉄鋼協会編集刊行物一覽

書 名	刊行年月	判型	ページ数	定 価	発行所
鉄 鋼 便 覧 (4 版) (近く改版の予定)	29. 4	A 5 版	956	1,600 円	丸 善
鉄 鋼 製 造 法 (上)	ユ・エス・スチール社編 “The Making, Shaping and Treating of Steel” を日本鉄鋼協会	31. 6	520	900	丸 善
“ (中)	で翻訳したもの	31. 8	468	900	“
“ (下)		31.10	420	900	“
鋼の熱処理—基礎と作業標準—(第4版・改編, 改称)	32. 3	“	670	2,000	“
工 業 計 測 (熱経済技術要覧計測篇の改題, 第2版)	29.11	“	468	850	“
俄国一先生を偲ぶ	34. 7	“	472	—	協 会
鉄鋼技術講座		“			地人書館
第1巻 製鉄製鋼法	34. 6	“	337	600	“
第2巻 鋼材製造法	34. 8	“	297	650	“
第3巻 鋼材の性質と試験	34.10	“	397	890	“
第4巻 鋼材の加工	34.12	“	254	600	“
第5巻 鋳鉄の性質と加工	35. 4	“	288	700	“
最近における平炉製鋼法の進歩	昭.30. 5	B 5 版	527	650	共 研

新らしく寄贈された図書

金属工学講座

冶金物化学と製錬基礎論 (第6巻)

A 5 版 349ページ 900円 朝倉書店発行

鉄鋼材料 (第8巻)

A 5 版 328ページ 900円 朝倉書店発行

可鍛鑄鉄鑄物に関する実験的研究

A 5 版 210ページ 非売品 堤 信 久著

日亜製鋼 50 年史

B 5 版 240ページ 非売品 旧日亜製鋼 50 年史編纂会

井坂彦治君の思い出

A 5 版 117ページ 非売品 日新製鋼株式会社

鑄鋼品ハンドブック—需要家のための一

A 5 版 242ページ 非売品 日本鑄鋼会