

Ti-Cr Stainless steel 冷延板の高温および低、中温域に於ける熱的挙動と耐蝕性に関する研究

岡村 俊一・浜崎 美智子

(受理 昭和45年5月31日)

STUDIED ON THE HIGH TEMPERATURE PHENOMENON AND CORROSION OF Ti-Cr STAINLESS STEEL

Shunichi OKAMURA and Michiko HAMASAKI

Studied on the high temperature phenomenon and corrosion of type 409 Ti-Cr stainless steel and obtained the following results: The most optimum treatment of type 409 Ti-Cr stainless steel which would not show fine precipitations in the matrix and would sustain the suitable mechanical properties of plastic deformation, is to heat-treat at 350°C for 30 min after 760°C×30 min annealing. The corrosive ratio for hydrochloric acid and perchloric acid is very large, but it has very highly corrosion resistant for nitric acid, acetic acid, 20% aqueous solution of sodium chloride, 20% aqueous solution of sodium hydroxide, 20% aqueous solution of potassium hydroxide and ammoniak wasser.

1. 緒言

Ti-Cr stainless steel は、パイプ材として同種用途の stainless steel あるいは copper, brass, aluminum 等に較べて耐蝕性、強度、熱損失、熱膨脹量、加工性その他に種々の利点を持つことはよく知られている通りであるが、Ti の添加に伴う Ti-Cr-Fe-C 系の高温に於ける材質変化が非常にあいまいであるため、例えば Solder flow temp, あるいは溶接温度で Matrix が α -相であり得るのか、或いは α - r 共存領域ではあるが普通の現場の冷却条件で常温迄マルテンサイト組織を持ち来る焼鈍条件が存在するのか等々不明瞭な点が多くある。

普通 Fe-Cr-C 系では高温に於いて安定な r 相は冷却途上で r - α 変態点を有し、常温での安定組織は α 相であるが、Cr の添加により溶質原子の拡散を抑制し、Cr および C の拡散を伴う r - α の変態は容易に阻止されて常温組織はマルテンサイトとなり得る。しかしこの種の鋼の基本は α - r 変態であるから高温に於いて r 相が存在し常温迄の間に変態点を通過することが必要である。従つてまず高温に於ける r 相の組成およびその他共存相の性質について本鋼種の組成と関連させて確認しておくべきである。

高温に於いて r 単相を得るには Cr 含有量に応じて C の一定濃度範囲が必要である。(Fig. 1 参照)

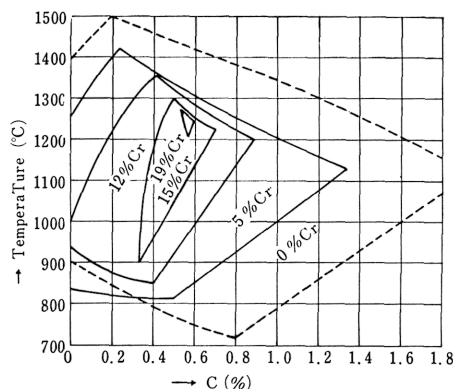


Fig. 1 The relation between r -phase range and the content of Cr. (W. Tofaute, C. Kütter, A. Büttinghaus)

実際の熱処理に於いてはいくらかの温度差はあるが、本鋼種に於ける Fe-Cr-C 系に於いてはわずかながら約 930~1010°C 付近に r 領域をもつ可能性があり、さらに 0.75% Ti 添加によつて実際にはこの領域がどの様に变化して来るか確認する必要がある。

又、非硬化性、溶接性付与、炭化物安定化と粒界腐蝕の防止を目的とする改良法には C 量を制限して Al, 又は Ti, Nb 等の添加法が用いられるが、この場合

Ti は C 量の約 5 倍, Nb 等でも約 C 量の 8 倍程度が普通である。本鋼種においては, C 量の約 10 倍弱の Ti が添加されているものとみなされ, この Ti による材質の変化を適確に究明しておくことは, さらに新しい材質の開発に非常に有用なことであろうと考える。

また, ステンレス鋼開発の最終目的は, (1) 耐酸化性, (2) 耐候性, (3) 耐硫化性, (4) 耐淡水ならびに耐海水性, (5) 耐摩耗性, (6) 応力腐蝕割れに対する抵抗性の改良にあり, 加えて次の 5 つの条件が要求される。(1) 耐水性 (気密性) の容器を作るのに成形, 溶接が容易であること。(2) 一般業務あるいは運送中の応力に耐えること。(3) 冷却効果を良くし, 腐蝕から保護するための塗装が容易で, 塗料が“よくなじむ”こと。(4) 又塗装がはげても局部的腐蝕に耐えられること。(5) いろいろな要素を考慮した場合低コストであることなどである。

特にこの材料が, (1) ボイラおよび各種熱交換器用鋼管 (大型ゴミ焼却ボイラの空気予熱器管, 石油精製および石油化学プラントのクーラーおよび熱交換器用鋼管) — (耐酸化性, 耐硫化性, 耐淡水および耐海水性), (3) 海水配管 および 工業用水配管 (火力発電設備の灰処理配管, 高炉冷却管 など 製鉄関係冷却水配管, その他各種プラントの冷却水配管) — (耐酸化性, 耐淡水および耐海水性, 耐摩耗性), (4) 船舶配管 (甲板蒸気配管, ヒーティングコイル, 居住区配管) — (耐候性, 耐淡水および耐海水性, 耐硫化性), (5) 集中暖房配管 (温湯暖房配管, 給湯浴場配管) — (耐淡水性), (6) 温泉配管 および ケーシング (温泉地における各種配管およびケーシング) — (耐候性, 耐硫化

性, 耐淡水および耐海水性), (7) 冷凍設備関係 (アンモニアコンデンサーおよびクーラー) — (耐淡水および耐海水性), (8) 屋外構造物 (特に海岸地帯の構造物, 燃焼ガス排気管, 煙突, フレアスタックなど) — (耐候性, 耐硫化性, 耐酸化性, 耐淡水および耐海水性) などに使用される際いずれも問題となるのはその耐酸化性, 耐硫化性および耐海水性等である。

本報はさらにこれらの要求にもとずいて本鋼種の耐酸化性, 耐硫化性, 耐海水性および耐熱性の問題を吟味し, 併わせて, 同種目的のために開発されつつある Olin 系合金 (Olin Alloy No. 194, Olin Alloy No. 638, Olin Alloy No. 688) 及び同種 フェライト系ステンレス鋼 Type-430 と比較検討するものである。

2. 実験方法

下記成分の Sheet より 15 mm×15 mm に試験片 11ヶを切り出し,

- (1) 760°C×30 min 焼鈍後空冷。
- (2) 760°C×30 min 焼鈍後空冷, 後 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C, 720°C, 740°C, 760°C, 800°C, 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C の各温度にそれぞれ 30 min づつ加熱した後水冷。

したものの各々について硬度変化 (Vickers Hardness (Lord 20 kg)), および組織変化 (腐蝕液, $\text{CuNO}_3 \cdot 4\text{g} + \text{HCl} \cdot 20 \text{cc} + \text{H}_2\text{O} \cdot 20 \text{cc}$) を詳細に観察した。

尚電顕観察は UH11-D 型, 観察直接倍率 10,000~

Table 1 The chemical composition of Ti-Cr stainless steel.

C	Si	S	Cr	Mn	Ti
<0.08%	<1.00%	<0.45%	10.50~11.75%	<1.00%	0.75%

Table 2 The chemical composition of specimens

	C	Si	S	Cr	Mn	Ti	N
1	409	<0.08	<1.00	10.50~11.75	<1.00	0.75	—
2	430	0.01	0.12	16.72	0.10	—	0.006

	Cu	Al	Co	Zn	Si	Fe	P
3	99.99	—	—	—	—	—	—
4	Cu	—	—	—	—	—	—
5	Olin Alloy 688	3.5	0.4	22	—	—	—
6	Olin Alloy 638	2.8	0.4	—	1.8	—	—
7	Olin Alloy 194	—	—	—	—	2.5	0.02

Table 3 Hardness and microstructure changes by annealing at high temperature.

annealing specimen (760°C×30 min.)

Hv				
1	534	544	539	128
2	508	523	515.5	139
3	520	513	516.5	139
4	506	521	513.5	140
5	519	510	514.5	140



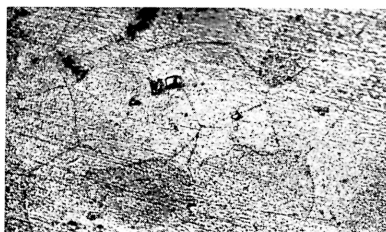
(1) 720°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min.

Hv				
1	520	511	515.5	139
2	512	516	514	140
3	517	510	513.5	140
4	504	508	506	145
5	514	517	515.5	139

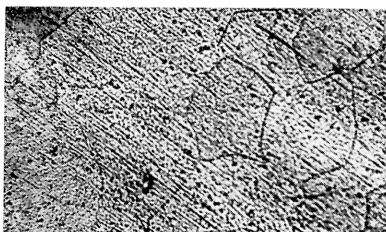


(2) 740°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min.

Hv				
1	518	522	520	137
2	513	520	516.5	139
3	526	519	522.5	136
4	517	527	522	136
5	514	527	520.5	137

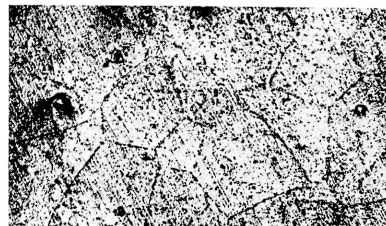
(3) 760°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min.
(760°C 1hr.)

Hv				
1	516	507	511.5	142
2	509	512	510.5	142
3	511	507	509	143
4	521	526	523.5	135
5	530	526	528	133
6	519	524	521.5	136
7	520	515	517.5	138
8	521	514	519.5	138
9	520	516	518	138
10	508	516	512	142



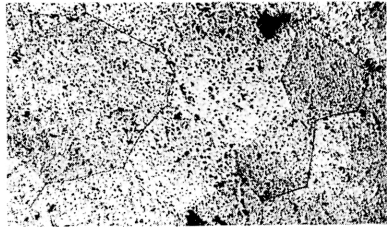
(4) 800°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min.

Hv				
1	516	528	522	136
2	515	510	512.5	141
3	517	520	518.5	138
4	520	521	520.5	137
5	522	521	521.5	136



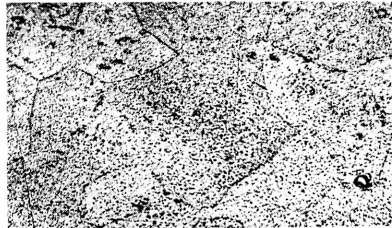
(5) 850°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min.

Hv				
1	502	505	504.5	146
2	514	514	513	141
3	520	504	517	139
4	510	502	506	145
5	506	506	506	145
6	509	501	505	145



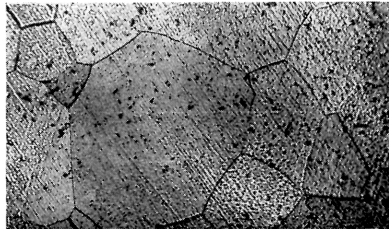
(6) 900°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min.

Hv				
1	521	521	521	137
2	501	501	501	148
3	500	517	508.5	143
4	508	514	511	142
5	514	503	508.5	143
6	503	514	508.5	143



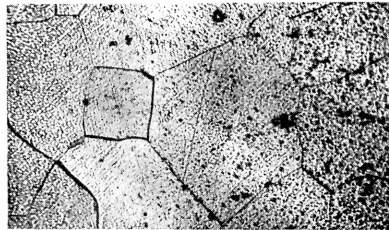
(7) 950°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min.

Hv				
1	514	533	523.5	136
2	520	517	515.5	138
3	519	507	513	141
4	507	507	507	144
5	507	509	508	143
6	507	507	507	144



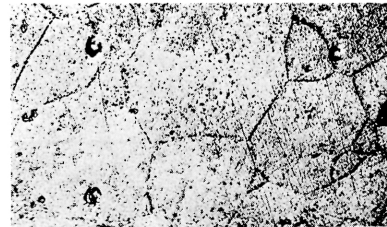
(8) 1000°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min.

Hv				
1	315	312	313.5	377.5
2	508	508	508	143
3	500	493	496.5	150
4	510	521	515.5	140
5	506	513	509.5	143
6	381	392	376.5	262
7	307	307	307	394
8	440	433	436.5	195
9	296	296	296	423
10	494	490	492	153



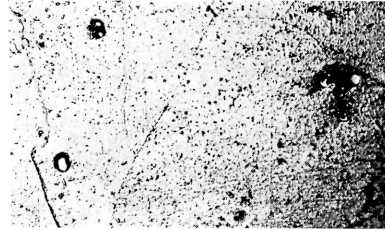
(9) 1050°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min.

Hv				
1	508	501	504.5	146
2	500	500	500	148
3	491	496	443.5	152
4	496	503	499.5	149
5	514	512	513	141
6	498	507	502.5	147



(10) 1100°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min.

Hv				
1	504	501	502.5	147
2	403	398	400.5	232
3	497	494	495.5	151
4	438	435	436.5	195
5	370	380	375	264
6	412	407	409.5	222
7	330	330	330	341
8	489	489	489	155
9	484	490	487	156
10	482	497	489.5	155



20,000倍, 二段レプリカ法を用いて行つた.

腐蝕試験は Table 2 に示す組成の合金についても併わせて行ない比較材となした.

各試験片は, 1. 硫酸, 2. 塩酸, 3. 硝酸, 4. 酢酸, 5. リン酸, 6. 過塩素酸, 7. 塩化ナトリウム 20%水溶液, 8. 水酸化ナトリウム 20%水溶液, 9. 水酸化カリウム 20%水溶液, 10. アンモニア水に各々 20分~40時間内の 6種の測定点を選んで浸し, その腐蝕量を浸蝕全表面積との比として表わした.

尚, 腐蝕生成物の除去法は JIS-H-0521 に基づき, 1lの水に 35ml のりん酸と 20g のクロム酸を含む沸騰液中に 10分以内浸せきすることにより除去した.

3. 実験結果とその考察

3-1. 高温域に於ける熱的挙動

Table 3 に 760°C×30 min 焼鈍材, および 760°C×30 min 焼鈍, 720°C×30 min, 740°C×30 min, 760°C×30 min, 800°C×30 min, 850°C×30 min,

900°C×30 min, 950°C×30 min, 1000°C×30 min, 1050°C×30 min, 1100°C×30 min 間加熱して水冷したものの硬度変化 (Vickers, Load 20 kg) および組織変化 (光学顕微鏡, 400倍) を示す.

本鋼種は高温組織が一応 α -相とみなされるに拘らず 1000°C 以上の温度で著しい硬度差と, おびただしいピットの発生を見出した.

そこで念のため, 荷重を 20 kg に上げて測定を行つたが, それにも拘らず, Table 3 に見られる如く Matrix の 2~3 倍もの値を持つばらつきを生じ, 当然測定誤差とは考えられない, 何らかの第二相析出物の存在を想定せざるを得なくなつてきた.

この温度領域に於ける第二相析出物の存在は, 本鋼種の温間加工の問題に, はたまた溶接技術に, 或いはろう付けその他に種々の問題を持ち込むことの可能性は言を待たない. そこでこの硬度差と, ピットの成因をたしかめるため電子顕微鏡 (UH11-D 型) を用いてレプリカ観察を行つた.



Photo. 1 annealing specimen (760°C×30 min.) (×20,000×2)

Photo. 1. は試料を 760°C で 30 min 間焼鈍したものの電子顕微鏡組織である。

粒内に於ける組織はほぼ均一な α -相であるが、粒界部には溶質元素の Carbide 又は Oxide とおぼしき微細な析出物が見受けられる。

Photo. 2 はこの 76°C で 30 min 間焼鈍したものをさらに 720°C で 30 min 間焼鈍したものであるが、 α 相 matrix 中に微細な析出物が出現する。これは Photo. 3 に見られる様に大体 900°C での 30 min 焼

鈍付近迄組織上の変化はなく、その析出物の大きさは平均 0.05~0.1 μ であり、最も大きいもので 0.2 μ 程度のものである。

ところが、この析出物は 900~950°C の間で非常に活性なペルトライド状化合物の様相を呈し急速に成長して約 1~2 μ (長軸) にも達する。(Photo. 4, 5, 6 参照)

一方、この活性な凝集過程は同時に matrix 中の carbide, oxide, nitride 等の強力な吸着作用をなし、

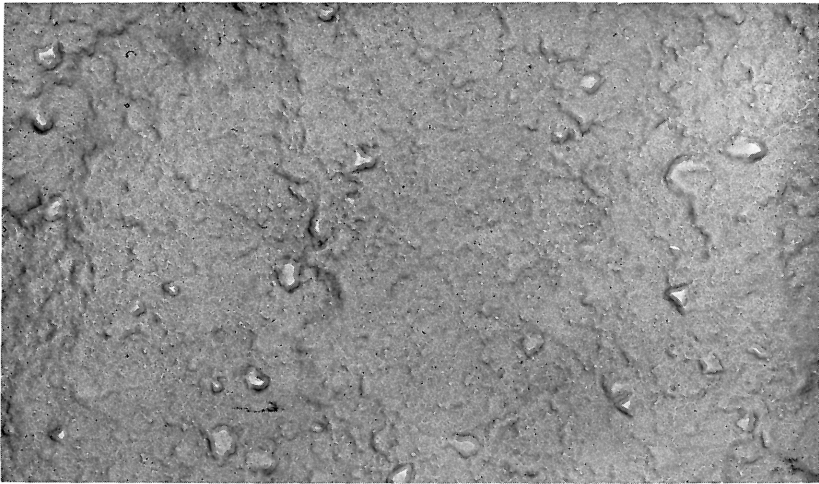


Photo. 2 720°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. (×20,000×2)

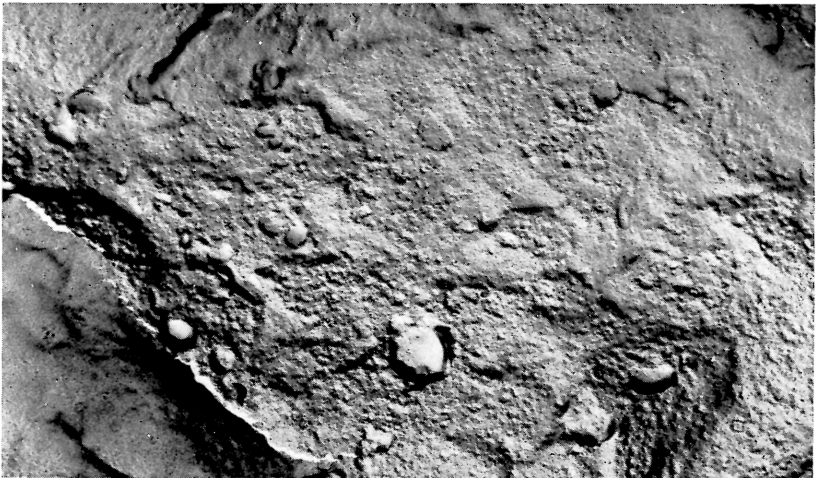


Photo. 3 900°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. (×20,000×2)

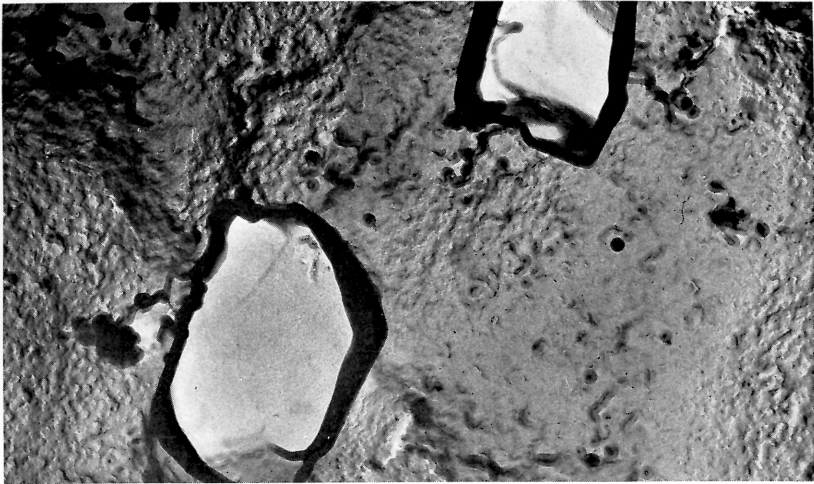


Photo. 4 950°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. (×20,000×2)

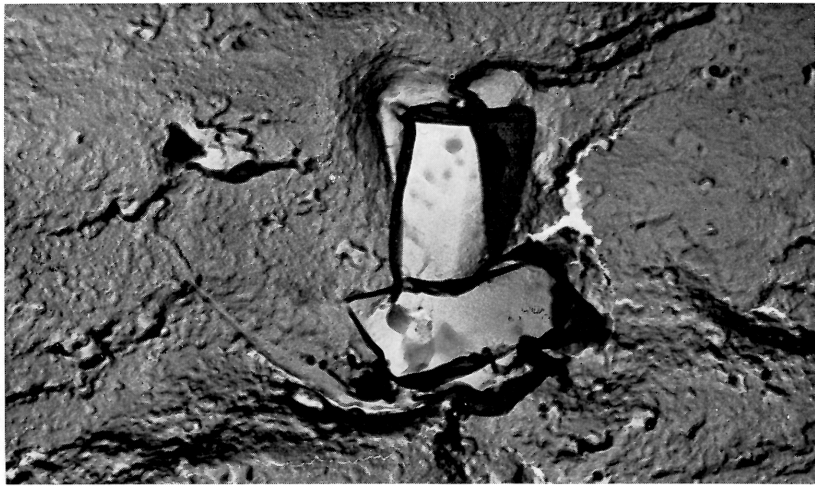


Photo. 5 950°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. (×20,000×2)

matrix 内の、特に粒界部の浄化に有効に効き、Ti-Cr Stainless steel 特有の強力な受働態被膜と共に本鋼種の示す強力な耐蝕性の要因の一つになっていることが判った。(Photo 7 参照)

この活性の由に複雑な結晶系をなすものと考えられる Ti の複合物は 1~2 μ 程度に成長すると活性であるにも拘らず非常に matrix から剝離し易く、Photo. 8 の 1100°C×30 min 焼鈍材に於けるものは、レプリカ作成中に matrix 表面から剝離してしまつた Ti 複

合物の痕跡を観察しているにすぎない。

したがつて 900°C 以上で長時間の溶接、ろう付け等には細心の注意を要し、Solder flow temp. には特に 900~950°C のものは適当でない。

また、この温度領域での細心の注意によつてこの Ti 複合物の剝離性による joint 部の強度低下、漏出ガス、flux による点孔及び応力腐蝕破れ等は非常に改善されるものと考えられる。さらにこの Ti 複合物の痕跡を利用すれば異種金属と非常になじみのよい接合

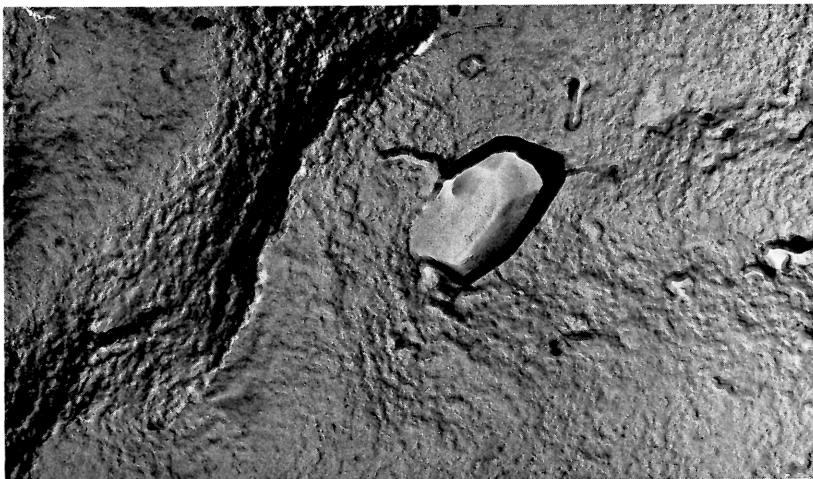


Photo. 6 950°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. (×20,000×2)

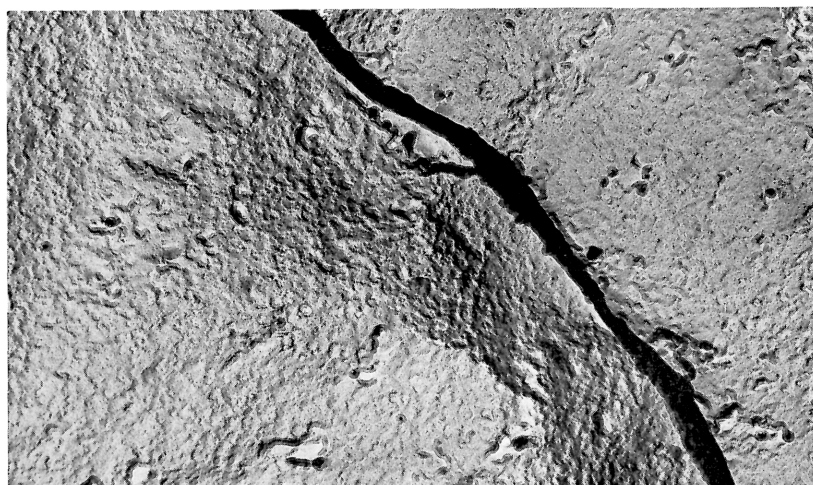


Photo. 7 950°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. (×20,000×2)

が可能なはずで、複雑な形状をなす joint 部には利用度の高いものと思われるが、この Ti 複合物は非可逆性のペルトライト状化合物であると考えられるため、matrix 部における matrix と Ti 複合物間の静電効果、flux に関する研究等併わせて考慮する必要があると考えられる。

しかしながら、この場合 Photo.1 と Photo.7 により明らかなように、粒界部における耐蝕性はかなり改善されていると考えられる。

また特に外観形状の美しさを要求される製品に関しては、その成形度に応じて 700°C 以下の各温度にそれぞれ適当な焼鈍温度を探してみることによつて、本鋼種の利用範囲を更に広域なものとし、coating 等のわずらわしさより解放されるのではないかと考える。

また本鋼種の加工法に関しては、加工による摩擦等の発熱量が 900°C 以下になることが好ましく、stainless steel の熱伝導度の小なるを利用すれば冷却庫(槽)等の併用によつてスピニング加工法等による



Photo. 8 1100°C×30min. w. q. after annealing at 760°C for 30min. (×20,000×2)

Table 4 Hardness by annealing from 350°C to 700°C for 30min heat treatment.

annealing specimen (760°C×30 min.) Hv				
1	521	533	527	134
2	527	528	527.5	133.5
3	524	535	529.5	132.5
4	528	530	529	133

(1) 350°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. Hv				
1	516	533	524.5	135
2	527	532	529.5	132.5
3	528	540	534	130
4	526	528	527	134

(2) 400°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. Hv				
1	517	529	523	136
2	524	522	523	136
3	523	519	521	137

(3) 450°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. Hv				
	523	519	521	137
	521	520	520.5	137
	523	520	521.5	136.5

(4) 500°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. Hv				
1	530	528	529	133
2	527	525	526	134
3	530	529	529.5	132.5

(5) 550°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. Hv

1	531	527	529	133
2	530	530	530	132
3	526	534	530	132

(6) 600°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. Hv

1	532	536	534	130
2	527	528	527.5	133.1
3	528	528	528	133
4	532	538	535	130

(7) 650°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. Hv

1	534	530	532	131
2	528	529	528.5	133
3	527	526	526.5	134

(8) 700°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. Hv

1	517	528	522.5	136
2	524	528	526	134
3	520	523	521.5	136.5

joint 部の加工も可能であると考えられる。この場合、温度の制御が工具寿命に大きく影響することは述べるまでもないことであるが特にこの Ti 複合物は通常の非金属介在物等と異なり共有結合をなす非イオン系の金属結合をなすものであるため、ダイスと材料間にこぼれるとダイスを損ねるだけでなく、材料自体の加工面の受働態被膜をも著しく損ねると思われる。このた

め摩擦面に於ける温度が 900°C 以下であるならばその Ti 複合物はほぼ $0.1\sim 0.2\ \mu$ 程度であるためグリース等によつて取り去ることの可能性もあると考えられるが、連続工程一貫作業の面より high speed の強制冷却水により洗い流す system の方が有利ではないかと考える。

3-2. 低、中温域に於ける熱的挙動

Table 4 に $760^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ 焼鈍後 $350^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$,

$400^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$, $450^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$, $500^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$, $550^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$, $600^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$, $650^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$, $700^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ 間焼鈍したものの硬度変化を示す。表に知る如く、ほとんど測定にかかる様な第二相析出物は存在しない。

しかしながら、次に示す電顕写真でよく判るように $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 付近の焼鈍材にはおびたしい微細析出物が見受けられた。

Photo. 9 は as-obtained specimen の組織である

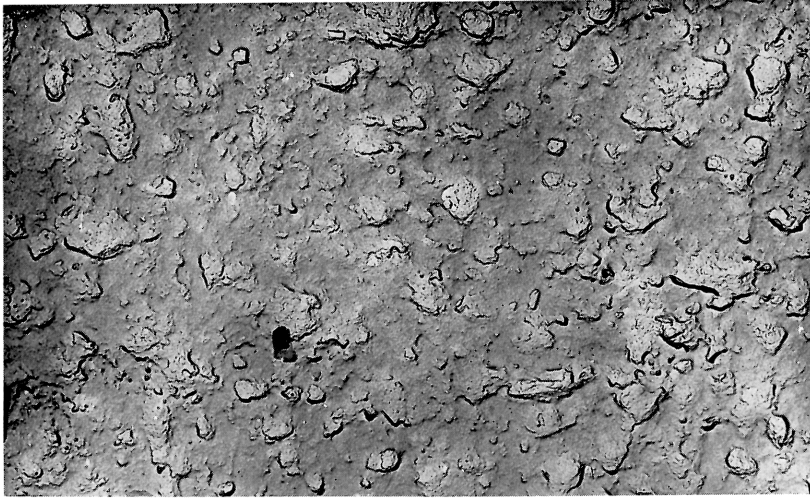


Photo. 9 as-rolled specimen ($\times 10,000\times 2$)

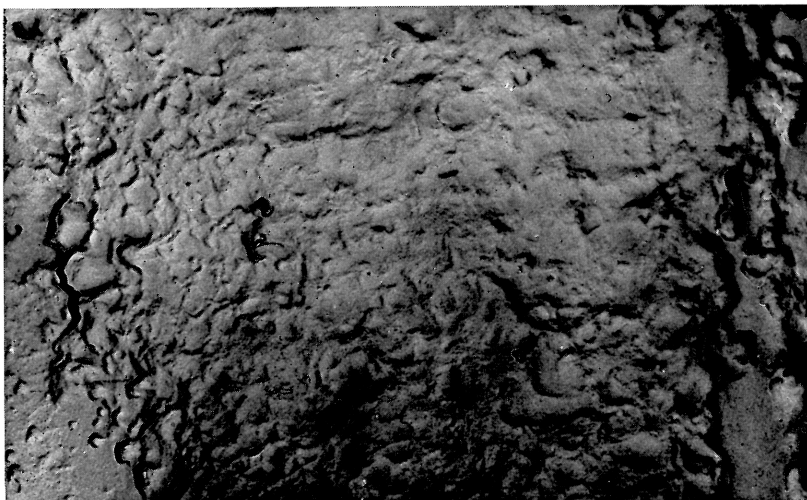


Photo. 10 annealing specimen ($760^{\circ}\text{C}\times 30\text{min.}$) ($\times 10,000\times 2$)



Photo. 11 350°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. (×10,000×2)

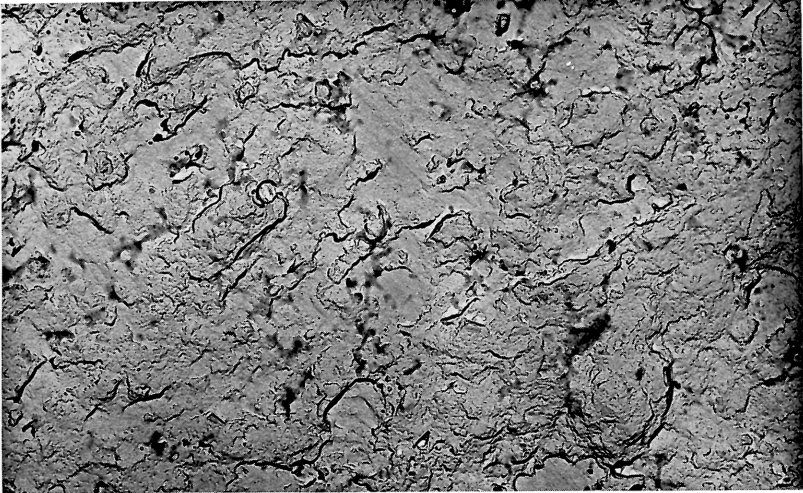


Photo. 12 400°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. (×10,000×2)

が微細な析出物が多く、このままの状態では成型加工は非常に困難であろうと考えられる。

Photo. 10 はこれを 760°C で 30 min 焼鈍したもので、かなり均一なめらかな Matrix になって来る。

Photo. 11 はこの 760°C で 30 min 焼鈍したものをさらに 350°C で 30 min 間焼鈍したものの組織である。

matrix は一層均一な組織になり、冷延板の焼鈍温度あるいは温間加工温度としてはこの 760°C×30 min →350°C×30 min の焼鈍法はかなり有望と考えられる。

Photo. 12 は 760°C×30 min 焼鈍後、400°C×30 min 焼鈍したものの組織であるが、微細な析出物があり、matrix が非常に不均一になって来る。この傾向は 400~500°C 付近 (Photo. 13) まで続き、Photo.

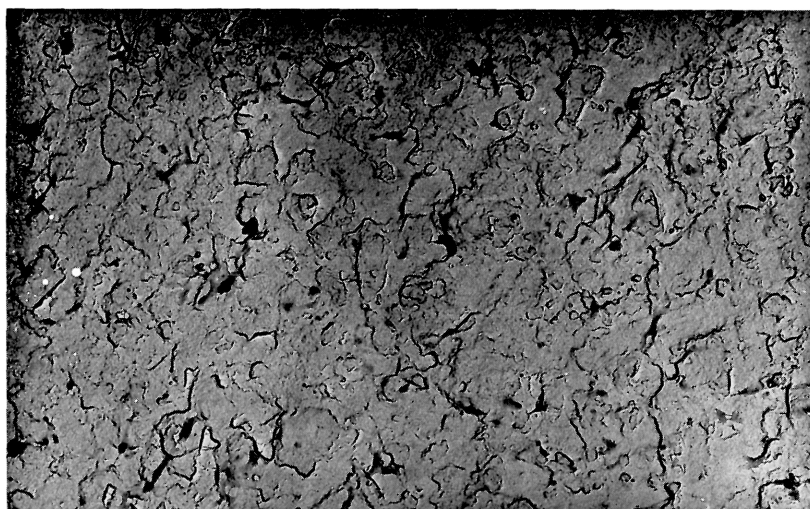


Photo. 13 500°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. (×10,000×2)

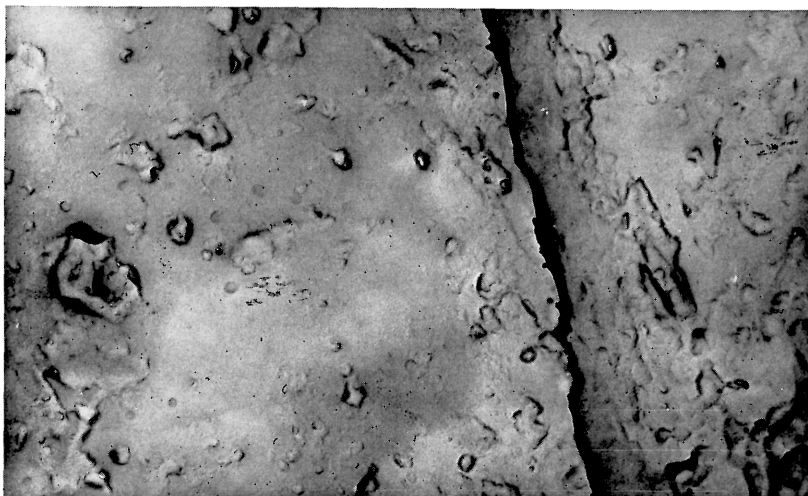


Photo. 14 550°C×30 min. w. q. after annealing at 760°C for 30 min. (×10,000×2)

14の550°C×30 min 焼鈍材になるとやや回復に向い始め、700°C 焼鈍材まで次第に回復して行く傾向がうかがわれる。

この400~500°C付近には stainless steel 特有の脆性域があり、含有C量の約10倍弱のTiを持つ本鋼種にあつてもこの脆性挙動はいかんともしがたく、温間加工あるいは溶接等との問題にこの熱間挙動を充分に考慮に入れておく必要があろう。

さらに本鋼種は鑄込時、或いは熱間鍛造時に生成したと考えられるTiCのため低温域においてもかなりのピットがあり、さらに加工性の良好な製品を得るためにはこの方面の開発も併わせて考えねばならないと考えられる。

3-3. 耐酸化性、耐硫化性、耐海水性について
耐酸化性、耐硫化性、耐海水性の腐蝕試験には、

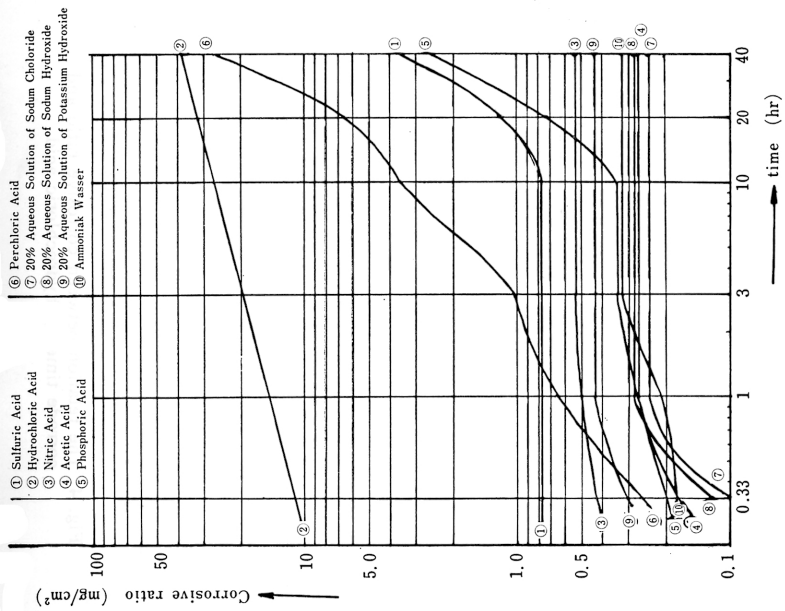


Fig. 2 The relation between corrosive ratio and corrode time by several etching acid of Ti-Cr stainless steel.

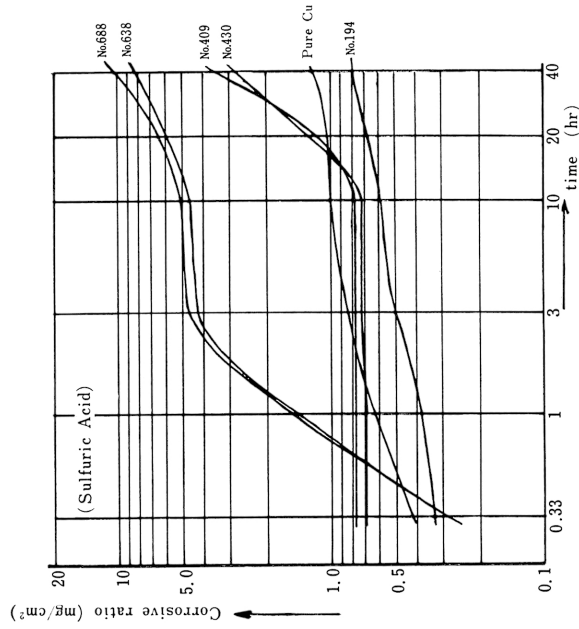


Fig. 3 The relation between corrosive ratio and corrode time by sulfuric acid.

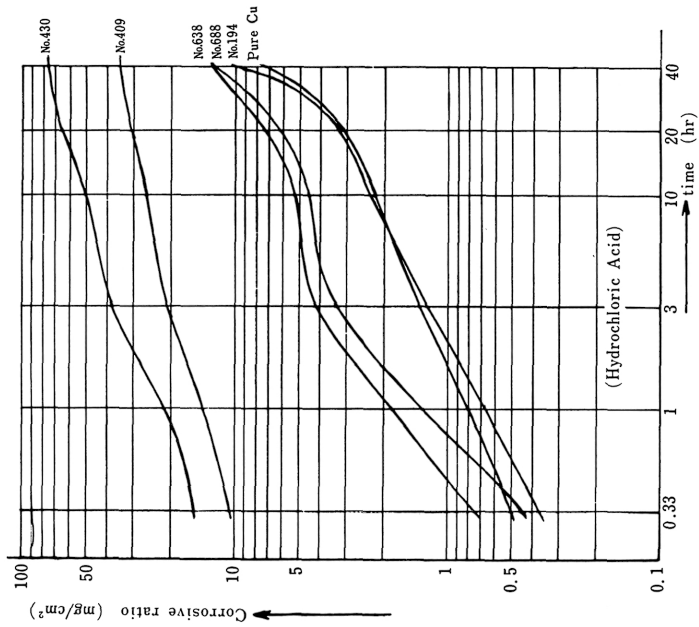


Fig. 4 The relation between corrosive ratio and corrode time by hydrochloric acid.

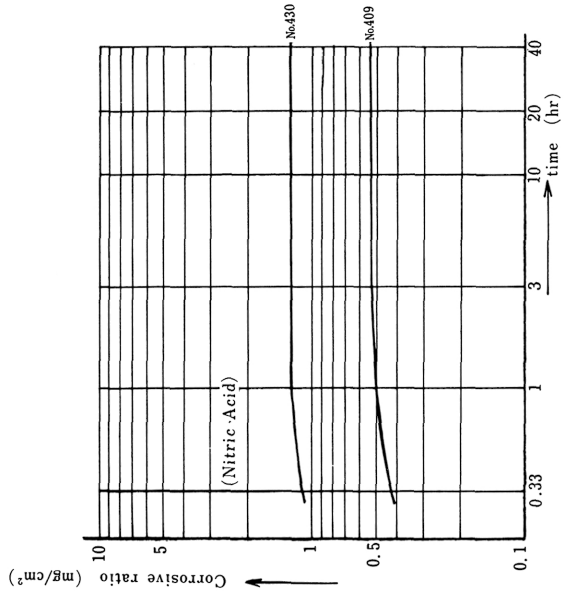


Fig. 5 The relation between corrosive ratio and corrode time by nitric acid.

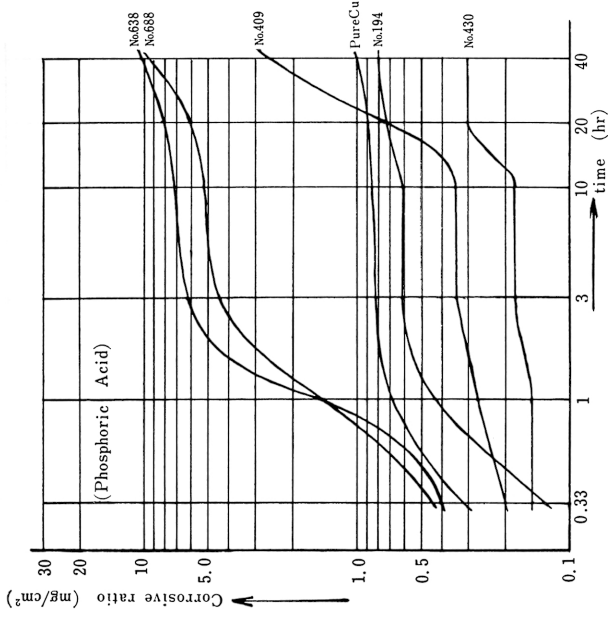


Fig. 7 The relation between corrosive ratio and corrode time by phosphoric acid.

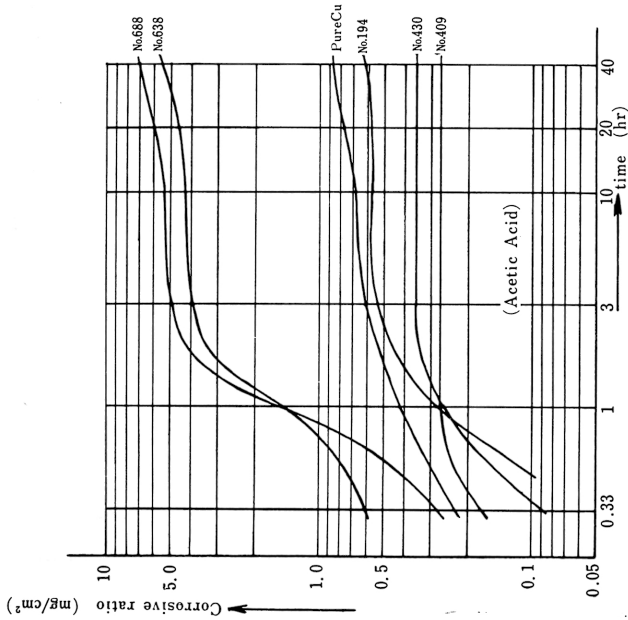


Fig. 6 The relation between corrosive ratio and corrode time by acetic acid.

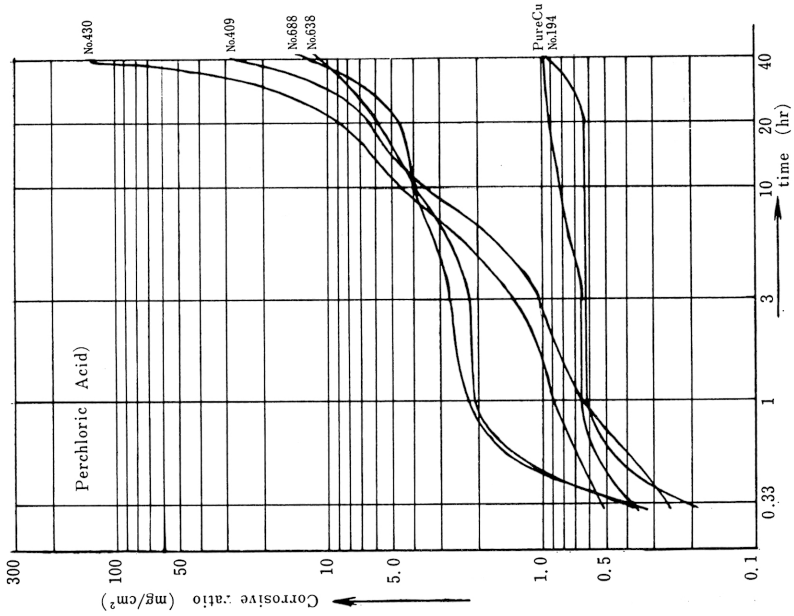


Fig. 8 The relation between corrosive ratio and corrode time by perchloric acid.

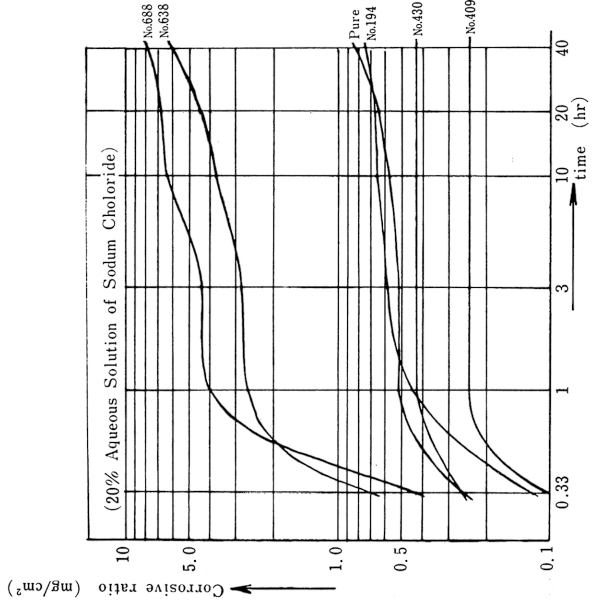


Fig. 9 The relation between corrosive ratio and corrode time by 20% aqueous solution of sodium chloride.

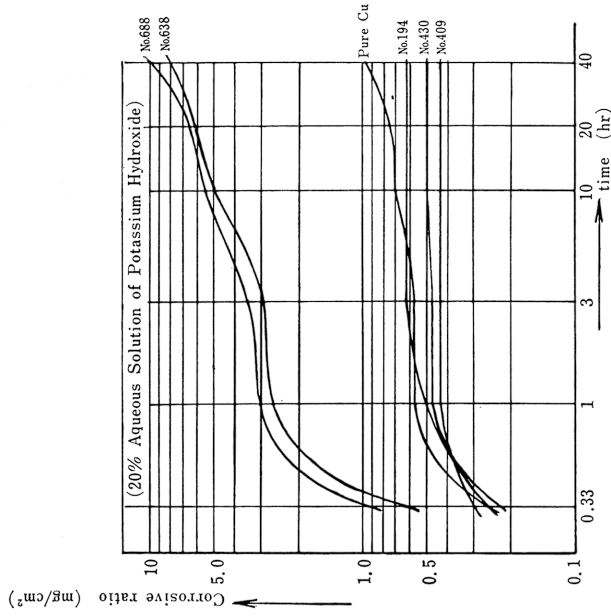


Fig. 11 The relation between corrosive ratio and corrode time by 20% aqueous solution of potassium hydroxide.

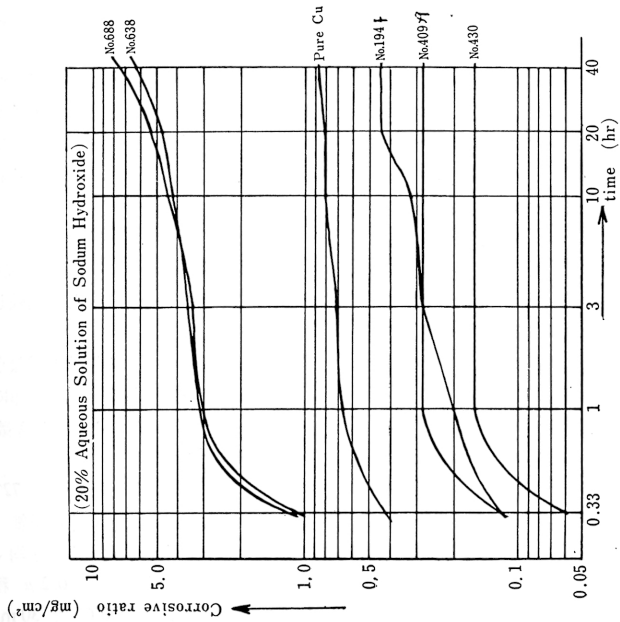


Fig. 10 The relation between corrosive ratio and corrode time by 20% aqueous solution of sodium hydroxide.

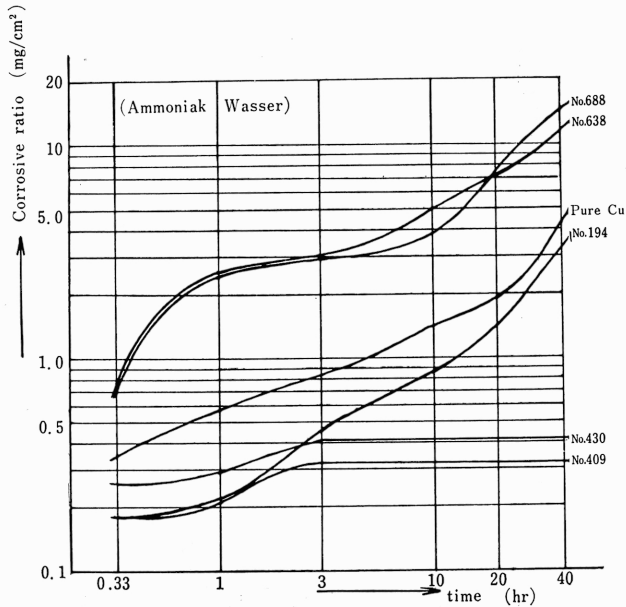


Fig. 12 The relation between corrosive ratio and corrode time by ammoniak wasser (33%).

1. 硫酸, 2. 塩酸, 3. 硝酸, 4. 酢酸, 5. リン酸, 6. 過塩素酸, 7. 塩化ナトリウム 20%水溶液, 8. 水酸化ナトリウム 20%水溶液, 9. 水酸化カリウム 20%水溶液, 10. アンモニア水の十種類について, 又比較材としては, 現在同種目的のために開発されつつある Olin 系合金 (Olin Alloy No. 194, Olin Alloy No. 638, Olin Alloy No. 688) 及び同種フェライト系ステンレス鋼 Type-430 を用いた。

Fig. 2~Fig. 12 に腐蝕試験の結果を示す。

フェライト系ステンレス鋼 Type-409, 430 は他の比較試料として用いた Pure Cu, Olin Alloy No. 638, No. 688, No. 194 と比較して塩酸, 過塩素酸を除く腐蝕液に対しては腐蝕割合は小さい。

409 については②塩酸, ⑥過塩素酸に対しては腐蝕割合は非常に大きく, 更に腐蝕時間を延長すると腐蝕割合は更に増加すると思われる。また①硫酸, ⑤リン酸に対しては 10 hr までは大体一定の腐蝕割合であるが 20 hr, 40 hr と時間を延ばすと急激に増加する傾向にある。しかし耐海水性, 耐アルカリ性は非常に良い。

430 については傾向は大体 409 と同じであるが, ⑤リン酸, ⑧水酸化ナトリウム 20%水溶液に対するデ

ータを除いては, 常に腐蝕割合-腐蝕時間曲線は 409 の曲線の上に位置し, 総体的に 409 の方が耐蝕性は優る。

409, 430 は③硝酸, ④酢酸, ⑦塩化ナトリウム 20%水溶液, ⑧水酸化ナトリウム 20%水溶液, ⑨水酸化カリウム 20%水溶液, ⑩アンモニア水に対しては時間的な腐蝕割合の変化はあまりみられない。

4. 結 言

Ti-Cr stainless steel の高温および低, 中温域における熱的挙動と耐蝕性に関して実験した結果, 次のことが判つた。

- 1) 760°C で 30 min の焼鈍を行なうと, 粒内はほぼ均一な α -相であるが, 粒界部には溶質元素の carbide 又は oxide とおぼしき微細な析出物が見受けられる。
- 2) 760°C で 30 min 焼鈍の後, 720°C で 30 min 焼鈍する α 相 matrix 中に微細な析出物が出現する。この析出物の大きさは平均 0.05~0.1 μ であり最も大きいものでも 0.2 μ 程度のものである。この大きさは 900°C で 30 min 間焼鈍付近迄変らない。

3) この析出物は 900~950°C の間で非常に活性なペルトライド状化合物の様相を呈し急速に成長して約 1~2 μ (長軸) に成る。

この活性な凝集過程は同時に matrix 中の carbide, oxide, nitride 等の強力な吸着作用をなし, matrix 内の, 特に粒界部の浄化に有効に効く。

この第二相析出物は Ti 複合物であると考えられる。

4) この析出物は 1~2 μ 程度に成長すると非常に活性であるに拘らず matrix から剝離し易くピットの原因になる。

5) 400~500°C 付近の焼鈍材にはおびただしい微細析出物が見受けられ, 含有 C 量の約 10 倍弱の Ti を持つ本鋼種にあつてもこの脆性挙動はいかんともしがたく, 温間加工あるいは溶接等との問題にこの熱的挙動を充分に考慮する必要がある。

6) 冷延板を 760°C で 30 min 焼鈍して, さらに

350°C で 30 min 間焼鈍すると matrix はかなり均一な組織となる。したがって冷延板の焼鈍温度あるいは温間加工温度としては, この 760°C×30 min→350°C×30 min の焼鈍法はかなり有望と考える。

7) 腐蝕試験の結果②塩酸, ⑥過塩素酸に対しては腐蝕割合は非常に大きい。

①硫酸, ⑤リン酸に対しては 10 hr までは大体一定の腐蝕割合であるが, 20 hr, 40 hr と時間を延ばすと急激に増加する傾向にある。

8) 総体的に他の試料と比較して, 耐海水性, 耐アルカリ性は非常に良いと思われる。

9) 同種フェライト系ステンレス鋼 Type-430 に比べて, 総体的に耐蝕性は優れている。

10) ③硝酸, ④酢酸, ⑦塩化ナトリウム 20% 水溶液, ⑧水酸化ナトリウム 20% 水溶液, ⑨水酸化カリウム 20% 水溶液, ⑩アンモニア水に対しては時間的な腐蝕割合の変化はあまりみられない。