實驗の如く熱浴が鉛浴で且試料が小さい場合は短時間にその温度に達するが、現場的には熱浴として爐を用ひ又材料も可成り太物であればその温度に達するまでには長時間かかる。従つて恒温處理に於ける保持時間はその鋼材の大きさにより適當に變更しなければならぬ。例へば Cr-W 鋼による自動車用パルプ等は約750°の恒温爐に約3時間保持し空冷すれば十分軟化することを確めてゐる。

V. 結 論

上述の結果を要約すれば次の如くである。

- (1) 0.4%C鋼は500°附近が變態速度最も大で數秒で變態開始し30秒附近で略終了する。硬度は700°で最も低下する。
- (2) 白紙二號及び特殊工具鋼第二種は450°以上に於て二段の凸起部を現す。これはCr及びWの影響によるものである。又硬度は何れも700°の場合が最も低い。
- (3) 高速度鋼第六種、Cr-W鋼、DC鋼及び Si-Cr-W鋼

は750~600°の温度範圍に於て變態速度は何れも750°附近が最も速く又硬度も低くなる。600~500°の温度に於ては變態速度は極めて緩慢にして本實驗範圍の8時間程度では變態を開始しない。

(4) Si-Mn-Cr鋼、Ni-Cr-Mn鋼及び Ni-Cr-W鋼では何れも650°附近が變態速度は大である。これを比較すれば Ni-Cr-W鋼が最も變態速度を遅延し曲線は前二者に比し著しく右に移行する。硬度は Si-Mn-Cr鋼及び Ni-Cr-Mn鋼共に700°の場合が最も低下するが、Ni-Cr-Mn鋼は短時間焼鈍の目的から寧ろ650°の方が適當である。又 Ni-Cr-W鋼は硬度の最も低下する650°に於ても焼鈍硬度を得るには可成り長時間を要する。

(5) 恒温變態を應用し焼鈍を行へば極めて短時間に軟化し且焼割等を完全に防止出来る。又流れ作業になるので作業時間を短縮し且爐の利用率もよく從來の爐冷法に比し遙かに作業能率を向上せしめることが出来る。

ニッケル-クロム-マンガン系オーステナイト不銹鋼の研究(第1報)

福家好太郎*

Yoshitarō Fuke : Researches on Austenitic Stainless Steel of Ni-Cr-Mn System. This research is made on stainless steels of the Ni-Cr-Mn system, alloying a quantity of nickel less than the 18/8 austenitic stainless steel. This is not inferior to the typical 18/8 S.S. not only in the mechanical and physical properties, but also in the chemical one, especially in corrosion resistance.

In this study the first step is to obtain the alloys which possess necessary mechanical and physical properties, from a metallurgic stand point.

The latter step is to improve the corrosion resistance of the said alloys. From the study, we were successful in obtaining a suitable alloy.

(Received June 2, 1948)

I. 緒 言

ニッケル-クロム系のオーステナイト不銹鋼としての代表鋼18-8 S.S.に對し、機械的・物理的性質が遜色なく尙その化學的性質特に耐蝕性に於ても劣性ならざるオーステナイト鋼を、ニッケル-クロム-マンガン系に於て求める目的でこの研究を行つた。本研究はこれを第一次研究と第二次研究に分け、第一次研究に於ては主として前目的の中、物理的・機械的性質に重點を置きこの實現を冶金學的に研究し斯くして得られた合金の中から優秀と考へられる鋼種を選び、これに第四元素を添加することにより耐蝕性を改良する第二次研究を行ふ方針で進んだ。そこで先づ(1)種々の%のニッケル-クロム-マンガン合金を熔製し、(2)そ

の各々に就いて物理的・機械的性質を探索し、一方(3)各合金試料について耐蝕試験を行つた。尙(4)二次研究の結果優秀なものについては現場テストを行ひ研究の全行程を終る豫定である。

II. 試料の熔製

本研究に使用した試料は下記の22種類で各々3坩の銅塊を高周波電氣爐により熔製した。インゴットは凡て40×40 mm 角としこれを12mm丸に鍛延した後1100°に1時間加熱した後空冷又は常温の油に焼入れして試料を製作した。尙原料としては、坩田鐵、電解鐵、金屬クロム、電解ニッケル、電解マンガンを用ひた。試料の配合割合及びその分析結果はTable 1の通りである。

Table 1 Analysis of Specimens.

No.	Charged			Analysed			
	Ni	Cr	Mn	Ni	Cr	Mn	C
1	5	16	6	4.93	15.89	6.88	0.03
2	"	"	7	4.93	16.05	7.48	0.03
3	"	"	8	4.93	15.19	8.02	0.03
4	"	"	9	4.93	15.97	9.48	0.05
5	"	"	10	4.93	16.35	11.10	0.03
6	"	"	11	4.93	15.19	10.42	0.26
7	"	"	12	4.96	15.66	11.89	0.08
8	"	12	10	4.94	12.97	10.86	0.04
9	"	13	"	4.88	13.23	10.03	0.12
10	"	14	"	5.00	14.29	9.24	0.05
11	"	15	"	5.01	14.92	10.21	0.12
12	"	17	"	5.00	16.91	9.33	0.04
13	"	18	"	4.89	17.86	9.15	0.04
14	3	16	"	2.73	15.51	10.01	0.56
15	3.5	"	"	3.46	15.98	10.65	0.04
16	4.0	"	"	3.95	15.98	10.58	0.05
17	4.5	"	"	4.42	16.26	10.33	0.04
18	5.5	"	"	5.48	15.97	9.52	0.04
19	6.0	"	"	6.02	16.17	10.06	0.05
20	4.0	"	6	3.78	15.77	5.82	0.05
21	"	"	8	3.94	15.99	8.73	0.06
22	"	"	12	3.80	15.59	11.79	0.05

No.1~No.7 はニッケル，クロムを一定にしてマンガンの影響を，No.8~No.13 はニッケル，マンガン一定にしたときクロムの影響を，No.14~No.19 はクロム及びマンガン一定にしたときのニッケルの影響を，尚 No.16 及び No.20~No.22 はニッケルを 4% としクロムを一定にしたときのマンガンの影響を知るための計画である。

Ⅱ. 研究結果

(1) 機械的物理的性質

硬度はロツクウエル B を用ひ引張試験片は日本標準規格第四號を用いた。但し材料の關係上 $L=4\sqrt{\alpha}$ に準據して $L=25\text{mm}$, $d=7\text{mm}$ とした。機械試験の結果は Table 2 の通りである。

Table 2 には $1100^\circ \rightarrow \text{W. Q.}$ のものにつき更に 700° , 750° , 800° に 1 時間熱した後冷水したものゝ値をものせてある。

これ等の結果から各元素の影響を知るために

$\left\{ \begin{matrix} \text{Ni } 4\% \\ \text{Cr } 16\% \end{matrix} \right\} + \text{Mn } (6, 8, 10, 12\%)$

$\left\{ \begin{matrix} \text{Ni } 5\% \\ \text{Cr } 16\% \end{matrix} \right\} + \text{Mn } (6, 7, 8, 9, 10, 11, 12\%)$

$\left\{ \begin{matrix} \text{Ni } 5\% \\ \text{Mn } 10\% \end{matrix} \right\} + \text{Cr } (12, 13, 14, 15, 16, 17, 18\%)$

$\left\{ \begin{matrix} \text{Mn } 10\% \\ \text{Cr } 16\% \end{matrix} \right\} + \text{Ni } (3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6\%)$

の 4 群に分類して各々に就き 1100° から空冷及び水冷したもの及びそれを尚 700° , 750° , 800° に各 1 時間熱して水冷したものに就いてのグラフを作つて比較

した結果を要約すると次の通りである(グラフ省略)。

(a) 磁性については No. 1, 2, 20 は相當に磁性強く No. 3, 13, 21 は弱磁性を有し，その他のものは磁性を有しない。以上を顯微鏡で見ても，磁性を有しないものは完全にオーステナイトになつてゐることを知る。

(b) $\left\{ \begin{matrix} \text{Ni } 4\% \\ \text{Cr } 16\% \end{matrix} \right\} + \text{Mn } (6, 8, 10, 12\%)$ について

Mn の含有量が増加するに従つて抗張力及び硬度は漸次減少し，伸，絞は大体増してゐる。今この値を標準の 18—8 のそれと比較すると，(18—8 の値は $1100^\circ \rightarrow \text{W. Q.}$ のものでは抗張力平均 60，硬度 80 R. B，伸 60，絞 70) 本合金の $1100^\circ \rightarrow$ 空冷のものに就いては抗張力や，高めで硬度はより低くて良好，伸に至つては極めて良好である。尚 Mn 6% のものゝ抗張力はあまりに大であるがこれは磁性を持ちオーステナイトになつてゐない故除外すべきである。次に $1100^\circ \rightarrow \text{W. Q.}$ は空冷に比べて抗張力及び硬度はやゝ高めであるが先づ良好で特に絞は空冷に比べて改善されて居る，伸の點はやゝ不足を感じる。尚 No. 22 は凡ての點に於て 18—8 よりも優秀であることを知る。次に 750° に於ける加熱については 1 時間と 8 時間とでは，Mn 8% のものゝ伸，絞りに僅かの變化があるだけで他に變化を認めない。此程度の加熱時間では炭化物の影響は大して現はれないと云へる。

(c) $\left\{ \begin{matrix} \text{Ni } 5\% \\ \text{Cr } 16\% \end{matrix} \right\} + \text{Mn } (6, 7, 8, 9, 10, 11, 12\%)$ について

Cr は (b) の場合と同一で Ni が 1% 高い故一般に機械的に物理的性質は良好である。唯 Mn 6% のものはこの組の他のものに比べて例外的値になつてゐる。これは分析結果から知られる様に炭素が高く且オーステナイトになつて

Table 2 ($1100^\circ \rightarrow \text{W. Q.}$, 700° , 750° , 800° —1hr $\rightarrow \text{W.}$)

Temp-ering Temp.	Tensile Str ($\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$)				Elongation (%)				Hardness (R.B.)			
	20°	700°	750°	800°	20°	700°	750°	800°	20°	700°	750°	800°
No.1	83	84	83.5	84.5	48	42.5	40.5	43.5	78.5	82.5	86.0	79.0
2	82	79	78	78.5	50.5	46.0	42.5	45.5	80.5	80.5	82.5	76.0
3	73	72.5	71.5	72.5	58.0	56	55	54	76	77	75.5	77
4	68.5	68	65	65	67	65	64	61.5	78.5	77	76.5	76.5
5	63	65.5	62.5	63	67.5	67.5	66.5	65	77.5	77	74	77
6	75	75.5	75.5	75.5	67	62	58.5	56	89	88.5	89.5	88.5
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	74	74	74	75.5	65.5	62	57.5	60	82.5	84.5	83	85.5
9	70	69.5	69	64	59	63	57.5	60.5	74	77.5	77.5	76.5
10	71	70.5	69	71	61	62	60.5	60	77.5	80	78.5	78.5
11	65	65	65.5	65.5	64.5	64	62.5	67.5	81	83.5	80.5	84.5
12	66.5	64.5	64.5	61	65.5	67	60	—	76	81.5	76.5	76.5
13	63.5	69.5	64	66	62.5	50	54.5	56	82	86	84	81.5
14	92	90.5	92	94	36.5	36	33	21	94	98.5	98	97
15	78.5	65	—	72.5	61.5	60	—	61.5	84	80.5	—	80
16	77	71	72	68.5	56	61.5	60	—	81	76.5	80	80.5
17	67.5	65	65	70.5	80	62	58.5	62	75.5	77.5	75	77.5
18	60.5	59	58.5	60.5	67.5	68	67	49.5	75	76.5	77.5	77
19	64	57	61.5	61.5	70	66.5	65	66.5	79	77	78.5	76
20	104	99.5	99	100	25.5	24.5	26	27	90.5	93.5	92	90.5
21	80.5	75.5	74.5	79	65	67.5	62	57.5	84.5	89	86	86
22	64	61	60	61.5	65	65.5	61.5	62.5	76.5	73	71	68.5

ないためである。磁性を有するNo.1及びNo.2を除けば抗張力、硬度、伸共に18—8に比べて優れてゐる。特にNo.4,5は良好である。一般の傾向としては、Mnの増加と共に抗張力及び硬度は幾分増加し伸、絞の増加することを知る。この事は(b)の場合と同じ傾向である。尚焼戻温度による影響は(b)と同様あまり明瞭ではない。熱処理が同じでMn量が同一である鋼種に就いて見るに(b)では伸が20%程度に過ぎないものに對し(c)に於ては40%を下るものはない。Ni1%の差が伸に大きくひびいて居ることを知る。

(d) $\left\{ \begin{matrix} \text{Ni} & 5\% \\ \text{Mn} & 10\% \end{matrix} \right\} + \text{Cr}(12,13,14,15,16,17,18\%)$ について
Ni5%, Mn10%を母材としCrを種々異にした場合でCrの増加と共に抗張力は稍減少するに反し硬度は僅かばかり上昇の形である。次に一般に伸が(c)の場合に比して大きく特にCr15—16%の所に最大の値をもつものがある。而して伸は18—8に比してはるかに良好である。熱処理に對しての變化としては、17%以上のものは伸、絞が共にその影響を受けて悪くなることを知る。この邊にクロムカーバイドの影響が現はれてゐるやうである。しかし組織は全体として完全なオーステナイトである。

(e) $\left\{ \begin{matrix} \text{Mn} & 10\% \\ \text{Cr} & 16\% \end{matrix} \right\} + \text{Ni}(3,3.5,4,4.5,5,5.5,6\%)$ について
Mn10%, Cr16%を母材とした時のNiの影響であるが、この場合Niが4%以上ならその機械的物理的性質は改善され18—8に對して遜色ない事が知れる。而してNiの極限值として3.5%を選ぶ事が出来る。特に注目される事は(b)の場合(c)の場合(d)の場合でも同様であるが1100°→空冷のものが水冷のものよりも良好な性質になつてゐる事でこの群の場合この關係は特に目立つてゐる。一般に空冷に比して水冷の方が抗張力及び硬度が高く伸が小である。この群に於てNi3%が異狀的値を示してゐることに氣付く、これは炭素含有量が大きいためである。

以上の結果から18—8に比べてその機械的物理的性質の上に於て遜色なきものとしては大体Ni4—5%, Cr15—16%, Mn9—10%程度に選ばばよい事を知る。そうして炭素含有量は0.1%以下成丈低きを良しとする。

(2) 耐 蝕 試 験

硝子製の保持棒を以つて直徑5mm長さ30mm(表面積約5.1平方厘米)の試片を支へ、300ccの腐蝕液を満した硝子ビン内に浸漬し常溫試験に於てはこれを更に恒溫槽中に保ち(25°)2時間毎に試片を取り出し水洗後アルコール、エーテルで漸次乾燥した後秤量して各2時間毎の重量減を測つた。又沸點に於ける試験は、前の硝子ビンを沸騰させる水槽内に入れて毎2時間の減量を測定した。その結果はFig.1からFig.4の通りである。圖に於て曲線の右端に試片番號を、括弧内には添加元素の%を記入している。尚腐蝕液としては5%及び10%硫酸、40%硝酸溶液を選び硝酸に就ては25°及び水の沸點について試験した。尚試片は1100°から油冷したもの及びこれを600° 650° 700° 900°の各温度に1時間保持した後空冷したものについて行つた。この4圖は

この内1100°→O.Q.のものに就いての結果である。

(a) 5%及び10%の硫酸25°腐蝕液に於ける結果

Fig.1はNi4%, Cr16%を母材としこれにMnを6—12%添加したときの値で、5%及び10%を通じてMn10%を除き、それよりもMn量少なきもの及び多きもの共にその耐蝕性は良好である。

Fig. 1 Corrosion Test of Specimens Whose Mechanical Properties are Given in Group(b).

Fig.2はNi5%, Cr16%が母材で前圖同様Mnを添加したときのMnの影響を示すもので大体に於てMn10%以上は其耐蝕性比較的良好である。Mn12%は5%溶液と10%溶液の兩方を通じて特異性を示してゐる。以上2圖を比較すると同じ添加量のMnに就いてはFig.1の方が良好である。これによりCr16%, Mn8%以上(Mn10%を除く)に於てはNi含有量は5%よりも却つて4%の方が良結果を示してゐる。

Fig. 2 Corrosion Test of Specimens Whose Mechanical Properties are Given in Group(c).

Fig.3はNi5%Mn10%を基礎合金としこれにCrを12—18%添加したときの耐蝕性の變化を示すもので、5%硫酸に對してはCr15%以上ならば相當の耐蝕性に富むことを知る。尚10%硫酸に對してはCr13%が型破りの有様であるが、大体に於て5%硫酸溶液の場合と同様15%Cr以上は耐蝕性良好である。

Fig. 3 Corrosion Test of Specimens Whose Mechanical Properties are Given in Group(d).

Fig.4 は Mn10% Cr16%を基礎合金としこれに Niを 3.0~8.0%添加したときのNiの影響を示すもので、5%硫酸溶液に於てはNi3.5%及び4%が一吋型破りをしてゐるが大体に於てNi%の大きいもの程其耐蝕性は良好である。10%硫酸に於ては例外なくNi%の減少する程その耐蝕性は悪くなつてゐる。特に3%Niの耐蝕性は3%以上のものに比べて極めて不良であることが知られる。

Fig. 4 Corrosion Test of Specimens Whose Mechanical Properties are Given in Group(e).

以上4圖から8時間腐蝕減量 3mg/cm²以下のものは Fig.4では5%硫酸に就いてはNo.5,18,19又Fig.3ではNo. 5,11,12,13, Fig.2ではNo.1,2,4,5,6,7, Fig.4ではNo.20,21, 22となり、10%硫酸に就てはFig.4ではNo.18,19, Fig.3ではNo.9,11, Fig.2ではNo.6,7,4又Fig.1ではNo.20,21,22となつてゐる。5%硫酸に對しNiの最少量を4%としMn及びCrも出来る丈少量で代表的なものを選べばNo.20を擧げることが出来る。然しNo.20は磁性を有してゐる故當初の目的に對して除外する必要がある。5%及び10%硫酸を通じて耐蝕性良好なものとしては、No.6,7,11,20,21, 22が擧げられるが、No.20,21は磁性がありNo.7は機械試験の結果も不明である關係上これ等を除けば結局代表的なものとしてNo.6,11,22と云ふ事になる。

(b) 1100°→O.Q. 600° 650° 700° 800° 900°の各温度に焼戻したものの5%及び10% 25%硫酸に於ける結果は繁雜の爲圖面を省略するが(a)の場合よりも良好な結果となつたものとしては、5%硫酸については、No. 5,8,9, 10,13,14,16,17,18,19,22 又10%硫酸についてはNo.2,3,4,5, 7,8,10,12,13,14,15,17,18,19,22でこの内No. 5,8,10,13,14,17, 18,19,22は5%,10%硫酸の兩腐蝕溶液を通じて良好となつたものである。尙この内でNo. 5,17,18,19,22は低温焼戻の方が成績良好でNo. 8,10,14は高温焼戻の方が良好である。

(c) 40%硝酸25°に對する耐蝕結果 この場合には凡ての試料に亘り完全に安定である。

(d) 40%硝酸の沸騰點に於ける1100°→O.Q.のものに就いての結果 8時間浸漬による腐蝕減量を示せば Table 3の通りである。

Table 3

Mother Alloy Add. Elem.	Ni4% Cr16%	Mother Alloy Add. Elem.	Ni5%,Cr16%
Mn%	Weight (mg) Decrease (cm ²)	Mn%	Weight (mg) Decrease (cm ²)
6	0.24	6	0.07
8	0.16	7	0.07
10	0.14	8	0.06
12	0.08	9	0.04
Mother Alloy Add. Elem.	Ni5%Mn10%	10	0.04
Cr%	Weight (mg) Decrease (cm ²)	11	0.06
12	0.36	12	0.04
13	0.22	Ni %	Mn10% Cr16%
14	0.10	3.0	1.06
15	0.04	3.5	0.14
16	0.04	4.0	0.16
17	0.04	4.5	0.08
18	0.08	5.5	0.10
		6.0	0.02

(e) 40%硝酸の沸騰點に於ける1100°→O.Q.の各温度に焼戻したものに就いての結果
焼戻温度は前と同様600° 650° 700° 800° 900°の5種類であるが一般的に凡ての鋼種に亘り單に焼入れしたものよりも耐蝕性わるく、しかも高温で焼戻したものの程耐蝕性は不良である。(圖面省略)

(f) 18—8の耐蝕性に就いて

こゝに選んだ18—8の化學成分は Table 4の2種類である。

Table 4

Component Kind of Steel	C	Ni	Cr	Ti	Mo
S. S. 1	0.01	9.83	17.46	0.17	—
S. S. 2	0.01	9.93	17.38	—	2.54

此兩鋼種の腐蝕狀況はTable 5の通りである。(8時間浸漬)

Table 5

Component Kind of Steel	5% H ₂ SO ₄	10% H ₂ SO ₄	40% NO ₃ H (b.p.)
S. S. 1	0.1	0.7	0.02
S. S. 2	0.04	0.08	0.06

(g) 研究に用いた鋼種と18-8 S.S.との比較

以上を通覧すれば、耐蝕性に関しては先づ硫酸に就いては18-8に匹敵出来るものは一つも存在しない事になるが硝酸に対しては相當數之を見出すことが出来る。之により第二次研究の母材として選擇して見ると No. 4, 5, 7,

11, 22であるが7, 11は機械的性質が思はしくない故結局に於て第二次研究の基礎合金としてはNo. 4, 5, 22の3鋼種であることを知る。

尙最後に附加すべき事は、これ等の鋼種の大部分が硫酸に對しては約2時間の浸漬に依つてその腐蝕減量は最大値に飽和される事で之は之等鋼種の表面に一種の安定な腐蝕膜を生ずるためであろう。此事については研究中である。尙二三の鋼種について30時間以上の試験を行つたが變化を生じなかつた。又硝酸に對する腐蝕曲線は硫酸に於けるそれとは異なり、時間と共に腐蝕は進み一定値に飽和すると云ふ事は認められなかつた。

品質斯ヲ隨一

日立

壓延能率を

著しく向上する

製鋼用ロール

チルドロール(普通成分式合金式)

★

特殊ロール・サンドロール

御用途に適合する各種類のロールを大量に製作してゐます

下記營業所へ御照會下さい

東京 大森

大阪 北濱

名古屋 水主町

福岡 今泉町

札幌 南一條

日立製作所