不銹鋼

東北帝國大學教授
金屬材料研究所々員
理學博士
遠藤彦造著

仙臺書院

不銹鋼

目次

第一章 不銹鋼の諸性質

§ 1 緒　言 1
§ 2 高クロム鋼の組成及び熱處理と硬度 12
§ 3 高クロム炭素鋼の熱處理と機械的性質 . . . 15
§ 4 高クロム高炭素鋼の熱處理と機械的性質 . . 17
§ 5 不銹鋼の耐酸性に及ぼす熱處理と加工の影響 21
(i) 燒入硬化 23
(ii) 燒　戻 24
(iii) 燒　鈍 27
(iv) 常溫加工 29
§ 6 不銹鋼とその成分の影響 29
(i) 炭素とクロム 29
(ii) 珪　素 32
(iii) ニッケル 35
(iv) 銅 36
(v) モリブデン 37
(vi) 黒皺 (Scale) の影響 39

第二章 不銹鋼と溶媒

§ 7 各種溶媒に對する不銹鋼の腐蝕抵抗性 . . . 40
(i) 空氣中に於ける腐蝕 41
(ii) 水道水及び其他の水 41
(iii) アンモニア,アルカリ及びアルカリの炭酸鹽 43
(iv) 鹽類の水溶液 43
鹽化アンモニウム 44
硫酸アンモニウム 44
明 礬 45
鹽化第二鐵 45
鹽化銅 46
鹽化第二水銀 46
硫酸曹達 47
酢と果實汁 47
§ 8 各種酸に對する不銹鋼の耐酸性 50
(i) 硫 酸 50
(ii) 鹽 酸 52
(iii) 硝 酸 52
(iv) 燐 酸 60
(v) 有機酸 61
§ 9 硫酸又は鹽酸と添加鹽類の混合溶液による各種クロム不銹鋼の腐蝕と不働態 62

789
82

(i) 不銹鋼の各種濃度の硫酸に依る腐蝕試験 63
(ii) クロム鋼の $H_2SO_4+CuSO_4$ 溶液に依る腐蝕試験 65
(iii) クロム鋼の硫酸＋硫酸鹽溶液による腐蝕試験 71
(iv) クロム鋼の硫酸＋鹽化物の混合溶液に依る腐蝕試験 79
(v) クロム鋼の鹽酸と銅鹽溶液に依る腐蝕試験 84
(vi) 實驗結果の考察による說明 89
§10 クロム鋼の $HNO_3+Fe(NO_3)_3$ 溶液に依る腐蝕試験 98
§11 硝酸鹽或は硫酸鹽を添加せる硝酸水溶液に依るクロム鋼の腐蝕試驗 100
§12 10％Cr及び12％Cr鋼の1規定硝酸溶液に依る腐蝕試驗 103

第三章 高クロム高ニッケル鋼(常燁鋼)

§13 高クロム鋼の性質に及ぼすニッケルの影響 . 111
§14 常燁鋼 115
§15 常燁鋼の熱處理加工による性質の變化 . . . 119
§16 常燁鋼の高溫加工 123
(i) 高溫プレス(Hot pressing)と常溫プレス(Cold pressing) 124

(ii) 燒　鈍 125
(iii) 鋲打 (Rivetting) 125
(iv) 鑞附 (Soldering) 125
(v) 熔接 (Welding) 127
(vi) 錫鍍金 (Tinning) 128
(vii) 酸洗滌 (Pickling) 128
(viii) 腐蝕 (Etching) 128
(ix) 常燁鋼の研磨 129
§17 常燁鋼の機械的性質と物理的性質 130
(1) 機械的性質 130
(i) 各種熱錬による影響 130
(ii) 常溫加工の影響 131
(iii) 常溫加工後の熱錬の影響 132
(2) 物理的性質 132
(i) 比　重 132
(ii) 熱膨脹 133
(iii) 電氣抵抗 133
(iv) 熱傳導 134
(v) 比　熱 134
(vi) 磁　性 134
(vii) 高溫に於ける抗張力 134
(viii) 酸化に對する抵抗性 135
§18 常燁鋼に對する酸の作用 135

醋　酸 135
安息香酸 136
硼　酸 136
石炭酸 136
枸櫞酸 136
蟻　酸 137
チアン化水素酸 137
鹽　酸 137
弗化水素酸 137
乳　酸 137
林檎酸 138
硫酸と硝酸の混合溶液 138
硝　酸 138
亞硝酸 139
オイレン酸 139
蓚　酸 140
燐　酸 140
ピクリン酸 140
ピロガロール 140
セバシン酸 140
ステアリン酸 140
硫　酸 140
亞硫酸 141

酒石酸 141
§19 常輝鋼に對する各種鹽類溶液及び其の他の物質の作用 141
§20 常輝鋼と他の金屬との接觸による腐蝕 . . . 145
§21 常輝鋼(18–8不銹鋼)の粒間腐蝕とその防止法 147
(i) 熱處理に依る性質の變化及び粒間腐蝕 (Intercrystalline corrosion) 147
(ii) 加熱溫度と時間の影響 150
(iii) 結晶粒の大さと粒間腐蝕との關係 . . . 155
(iv) 炭素含有量の影響 155
(v) 熱處理の影響 156
(vi) 常溫加工の影響 156
(vii) Ti其他の元素の添加に依る粒間腐蝕の防止法 159
(viii) 其他の粒間腐蝕防止法 162
§22 常輝鋼の製造 162
(i) 熔解作業 162
(ii) 不銹鋼鋼塊及び鑄物の鑄造法 164
(iii) 火 造 166
(iv) 鋼片よりの火造 167
(v) 壓延作業 168
§23 20～30% Crの高クロム高ニッケル不銹鋼 . . 171

第四章 低クロム高ニッケル不銹鋼其他
§24 15/30 Cr–Ni鋼 171
§25 15/30 Cr–Ni鋼に屬する種々の不銹鋼 173
§26 10/60 Cr–Ni鋼並に之に屬する種々の不銹鋼 . 173
第五章 クロム-ニッケル-マンガン大洲田鋼 (アームストロングメタル Armstrong metal)
§27 アームストロングメタルの諸性質 175
第六章 高クロム不銹鋼の不傳導體物質の接觸による洞侵蝕とその防止
§28 酸化能のある鹽酸酸性溶液中に於ける21% Cr不銹鋼の表面の不働態と硝子の接觸部より始まる內部の洞侵蝕 179
§29 洞侵蝕の防止 189
第七章 クロム鋼の組織圖と顯微鏡組織
§30 クロム不銹鋼の顯微鏡組織 191
§31 冷却速度とクロム鋼の組織圖 195
§32 常輝鋼の顯微鏡組織と二種の大洲田鋼 . . . 210
附 錄
本邦各種不銹鋼名とその成分 218
諸外國市販の不銹鋼名とその成分 222
不銹鋼の臨時日本標準規格 231

不銹鋼 (Stainless Steel)

第一章 不銹鋼の諸性質

§1 緒　言

鐵と云ふ金屬はそのまゝでは餘り有用なものではないが,これに炭素が入つて鋼となると,他の金屬では到底得られない強いものとなり,しかも熱錬加工によつて容易に吾々の望みうる性質に變へる事の出來る得點がある。その上製鐵作業は古くから發達して來てゐるので,現今に於ては極めて安價に得られる最も優秀な金屬である。隨つてこれを基礎として他の金屬を入れて耐酸性のよいものはないであらうかと考へる事は誰人しも同じで,昔から多くの學者によつて研究せられて來た。

所がこの鐵は相憎硝酸に對しては極めて弱いもので,硫酸中に於ける亞鉛の溶解の如く,一片の鐵も硝酸中では寸時にして消失してしまふ。然るに奇妙な事には,之にクロムと云ふ金屬を13%位も入れると,今迄非常に弱かつたものが激變して極めて強い耐酸合金となるのである。斯様な特性の存在してゐた事は,この數年來多くの學者が不斷に研究を續けて來た結果求め得られたもので,初めにクロムを鐵に添加してその性質を研究した初期に於ては,却つてクロムが耐蝕性(大氣中,水中等で)に有害であつたとも考へられた時代もあつた位で,今日の如く判然とクロムが有効金屬となる原因である事に決定するまでには幾多の年

月を費したものである。

玆に於てこの不銹鋼發見の歷史を回顧してみるならば,話は少しく異るが,古代化學者が鉛,銅,鐵等の金屬を變じて金に變へんと努力した所謂アルケミストは,要するに錆び易い金屬を錆びない金に變へんと試みたもので,勿論金の美麗な色彩と光澤を念頭に浮べて研究努力を續けた事は想像に難くない。錆び易い鐵を不變の光澤を持つ鐵合金に變へんと夢みた者は,アルケミストの心念に一脈相通ずるものがある。而してこの夢を逐つた化學者又は冶金學者は近代科學の粋に通じた人達で,これが實現は不可能な事ではないと信じてゐたものゝ,不銹鋼の發見に到るまでは夢を逐ふアルケミストと同一の道を突進しつゝあつたのである。この夢をとらへんと研究の先鞭をつけた人は有名な化學者 Faraday であつた。氏は鋼に白金,ロヂウム,パラヂウム,イリヂウム,オスミウム,金,銀,銅,錫及びクロム等を各々1% 以下又は3% 加へた鋼を作り,是等を弱酸又は加熱着色法によつてその耐蝕性を檢した處,白金鋼が比較的耐蝕性が大なる事を知つたに過ぎなかつた。有能有爲な Faraday にして思ひを此處に致し乍ら,遂にこの不銹鋼を發見し得なかつたのであるが,當時金屬組織學の進歩が今日の如く十分でなかつた事が Faraday をして名をなさしめなかつたものと思考される。

この不銹鋼を見出した動機は決して之が探究の結果求

められたものではなく,クロム鋼の各種の研究を行つてその試材を貯藏して置いた處1～2年後經過したもので,クロム量の多いものが少しも銹を附着してゐないで光澤を保持してゐた事を發見して,始めて本格的研究に取りかゝつたと云はれてゐる。卽ち英國 Sheffield の John Brown 會社と Thomas Firth 會社の共同經營に係る研究所の Harry Brearley が,この高クロム鋼の不銹性を見出したのである。

砲身鋼の研究に於ても亦クロムの多量を含有してゐる鋼の顯微鏡組織の研究中,そのエッチングの困難な事や實驗室の大氣中で研磨面が殆ど曇らなかつた事等の事實から,同氏が高クロム鋼の製品として最初に作られたものはナイフで,1914年 R. F. Moseley 會社の E. Stwart の協力で成功したと云はれてゐる。1915年にカナダ,1916年に米國の特許を得てゐる。そのパテントの範圍は9～16% Cr, 0·7% C 以下,ニッケル (Ni), コバルト (Co), 銅 (Cu), タングステン (W), モリブデン (Mo), 及びバナヂウム (V) 等はその不銹性を變へず1～2% 迄含有せしめ得ると記述されてゐる。

一方時を同じうして米國に於ては Elwood Haynes はコバルト,クロム,タングステン合金であるステライト (Stellite 例, 60% Co, 25% W, 15% Cr; 55% Co, 15～20% W, 20～23% Cr, 1·5～4% C; W の一部又は全部を Mo で置換したものもある)を發見し之が錆びない事を見出し,更に鐵を加へて可鍛性を附與せしめんと研究し, 10% Cr, 5% Co, 殘部鐵の合金

がこの目的に適することを確め,これに Festal なる商品名をつけた。同氏は又高クロム鋼系の合金についても研究し,Brearley が1915年米國特許を申請する少し以前に既にこの高クロム不銹鋼について特許申請を行つて1919年にその許可を得てゐる。同氏の特許は8～60%Cr, 1·0%C 以下で主に0·1～0·5%C が強靱で可鍛性がよいので使用範圍が多いと云つてゐる。

獨逸に於ても亦 Krupp 會社の研究員なる Strauss と Maurer 兩博士が,後述の如きクロムニッケル鋼につき1912年二種の特許を得てゐる。卽ち其一は0·5～20%Ni, 7～25%Cr, 1·0%C 以下,其二は 4～20%Ni, 15～40%Cr, 1·0%C 以下,この二つの特許を基として Krupp 會社では不銹鋼として二種の商品を販賣してゐる。その一つは "V1M" で12～14%Cr, 1·5～2·0%Ni, その二は "V2A" で 20%Cr, 7%Ni で後述の常輝鋼系統のものである。

上述の如く或種の元素を鐵鋼中に添加すれば,鐵鋼の腐蝕を減少せしめる,隨つて適當なものを選擇して鐵と合金を作りその添加量及び熱處理を適當にすれば,その合金の硬度や抗張力などを普通の鐵鋼と大差なく,しかも錆び難いものにする事が出來る譯である。一般に合金はその配合成分に依つて種々の性質を發揮せしめる事が出來るものであるから,金屬元素のまゝのものよりも工業上の材料として多く使用せられるものである。この不銹鋼はその

代表的なものと云へよう。現今市場にある不銹鋼と云はれてゐるものは大同小異のもので,大體に於て炭素量の少ないクロム鋼である。この單に錆びないと云ふ點ではニッケルの30%入つたニッケル鋼も錆び難いものであるが,之は不銹鋼とは呼ばれてゐない。從來不銹鋼と云はれてゐる鋼はクロム鋼であつたが,前述の如く1920年に Krupp 會社で少量のニッケルを加へたニッケル高クロム鋼が非常によいと云ふ事が知られてから,ニッケルを加へる樣になつた。獨逸產の物は大低ニッケルを含有してゐる。又米國に於ては珪素を2%位入れたものがある。珪素の効果は高溫で酸化が少く,空氣燒入の性質を減じ得るものであるが,一方高溫で粒子の成長を助長し,衝擊抵抗を弱める欠點ともなる。理想的なものは炭素量が0·3%以下クロムが13%內外のもので,之は普通にはフェロクロムと鐵とを原料とし作つてゐる。フェロクロムは5～10%の炭素を含有してゐるから,この樣なものを使用して不銹鋼を作るとすれば製品中には1%內外の炭素を含む虞れがある。炭素量が多くなれば錆び易くなり其上に硬くして脆い。隨つて炭素量の多い事は好ましくない。しかれどもクロム13%炭素量1%內外のクロム鋼もある方面には使用せられる事もあるが,加工が困難で脆いために刃物用としては不向きである。隨つて優良な不銹鋼を作るためには,原料として低炭素量のフェロクロムを用ひなければならない。之

は製造が困難で價が高いから,斯くして製造せられた製品も高價となる事はまぬかれない。炭素が0·6%位でクロムが13%内外のものも不銹鋼で,その原料も亦安價であるから普通市場にあるものはこの程度のものが多い様である。Kruppで行つた如く,ニッケルを入れるとよい影響を與へるので,現今では之を加へる様になつたが,其代り高價となる缺點がある。珪素は炭素よりも不銹鋼には惡影響があるものと考へられて,從來は之を取り除いてゐた位であつたが,近來に至つて附加せられる様になり,米國のものは2～3%位入つてゐるものもある事は前述の通りである。菊田博士[(1)]の實驗の結果によると,クロム含有量の多いものほど耐酸性が多く,炭素の多いものほど腐蝕せられ易いものである。單に錆びないと云ふ點だけから考へると,炭素の少ないほどよいものであるが,刃物としては相當な硬度を持たせる必要がある。0·5%位の炭素量のものでは燒入しても硬くならないから,刃物用として不適當であるが,0·5%以上になると燒入によつて硬度を出す事が出來るから,この位のものにクロムを17%内外入れて耐蝕性を減ぜずに刃物用として使用されてゐる。しかしこのものは幾分脆いから薄物用としては折れる虞れがある。炭素が多くなれば硬度を增し加工し難くなる。それ故に臺所用の器具には0·5%以下のものが適當である。

(1) 菊田, 金屬の研究, 1 (1924), 957.

次頁の表は炭素量0·1%内外, 0·3%内外及び0·6%内外に分けて,米國市場に販賣せられてゐるものを集めたもので,上述の如くその多くはニッケルを含有してゐる。第1の部類で(b)は多量のニッケルを含有した大洲田組織のもので之については別に後述する所がある。

表は炭素量で分けたが,成分で分けると(1)クロムを主成分として含有せるもの,(2)クロムとニッケルを主成分として含有せるもの,(3)クロム,ニッケル及びそれ以外の珪素,タングステン,銅,バナヂウム等の元素を主成分として含有せるものになる。更に之を其性質から分類すると,即ち炭素とクロムの含有量に關係するのであるが,(1)燒入によつて硬化するものと,(2)燒入によつて硬化しないものの2種になることは前述の通りである。硬化するものが麻留田組織となるもので12～16%Cr, 0·3%C以上のものである。硬化しないものは12～16%Cr, 0·15%C以下又は19%Cr以上の高クロム鋼で,含クロム地鐵からなるもの,或は又18%Cr, 8%Niの18—8大洲田不銹鋼である。

玆に不銹鋼について共通の注意すべき一般事項として次の如き事を掲げる事が出來る。即ち

(1) 熱錬を行ふ事が必要である。それはクロムが相當量入り炭素が少量存在する場合には,鐵とクロムの複炭化物[(1)]

(1) 村上博士其他の人々の研究によれば低炭素の場合には Cr_4C に鐵が溶解したもの,高炭素の場合は Cr_7C_3 に鐵が溶けたものであると云ふ. 村上博士,金屬の研究, 8(1931), 講義の部249～253, 參照

市販の不銹鋼の炭素量による分類

1. a. 炭素量 0·1% 內外でニッケル含量 2% 以下のもの

Ascoloy 33	Cr=12～16,	Ni<0·5,	Si<0·05,
Ascoloy 55	Cr=26～30,	Ni<0·6,	Si<0·6,
Defirust Rustless Iron	Cr=12～14,	Ni 痕跡	
Enduro S	Cr=14·5～15·5,	Ni=0·25,	Si<0·5 max,
Enduro KMI	Cr=13～14,	Ni=2,	
Colonial Steel Co. Stainless I	Cr=13·5,		
Sterling Stainless Steel T	Cr=12·5,	Ni=0·35,	

1. b. 同上 ニッケル含量 7～2%

Allegheny	Cr=17～20,	Ni=7～10,	Si<0·5,
Ascoloy 44	Cr=22～25,	N=10～13,	Si<0·5,
Carpenter Stainless 4	Cr=18,	Ni=9·5	
Defistain Rustless Iron	Cr=17～19,	Ni=7～10,	
Duraloy 18—8	Cr=18·0,	Ni=9,	
Enduro K A 2	Cr=16·5～19,	Ni=7～10,	Si=0·75 max,
Colonial Stainless N	Cr=18,	Ni=8,	
Colonial Stainless U	Cr=19,	Ni=9,	
Sterling Nirosta Steel	Cr=18,	Ni=8,	
Sweetaloy 17	Cr=18～10,	Ni=8～10,	
Krupp V. 2. A.	Cr=20·4,	Ni=8·6,	Si=2·5,
Staybright (Everlight)	Cr=18,	Ni=8,	
Anka	Cr=15·2,	Ni=11·4,	
Non-Corrodite	Cr=22·4,	Ni=12·14,	Si=0·61,

2. 炭素量 0·3% 內外

Carpenter Stainless 1	Cr=12～14,		
Carpenter Stainless 3	Cr=20,		
Sterling Stainless Steel A	Cr=13·5,		
Sweetaloy 16	Cr=16～18,	Ni =0·5,	
Uniloy 2825,	Cr=28·4,	Ni=0·17,	Si=0·13,
Silchrome	Cr=18·6,	Ni=0·39,	Si=2·89,

3. 炭素量 0·9% 內外

Colonial Steel Co. Stainless B	Cr=16·5,		
Sterling Stainless Steel B	Cr=16·5,		

Mn<0·5,	C<0·12	
Mn<1,	C<0·25	
Mn<0·5,	C<0·1	
Mn=0·4,	C=0·05～0·12	
Mn=0·3～0·5,	C<0·21	
	C=0·1	
Mn=0·35,	C=0·12	
Mn<0·5,	C<0·2	
Mn<0·5,	C<0·2	
	C=0·1	
Mn<0·50,	C=0·2	
Mn=0·5,	C=—	
Mn=0·5,	C=0·15 max	
	C=0·18	
Mo=1,	C<0·2,	Cu=1
Mn=0·35,	C=0·15	
Mn=0·5,	C=0·15	
Mn=0·4,	C=0·5	
	C=0·3	
	C=0·3	Cu=1
Mn=0·35,	C=0·35	
Mn=0·5,	C=0·35	
Mn=0·26,	C=0·30,	Cu=0·04
Mn=0·30,	C=0·33,	Cu=0·07
	C=0·65	
Mn=0·35,	C=0·65	

を作り,之と金屬との間に局部的の電流作用を起すために腐蝕せられ易くなる處れがある。隨つて之に熱錬を施して一相とする事が必要である。

(2) 炭素量が 0·3～0·4% 以上になると,この複炭化物の析出は熱錬によつても防止し難いが,材質を全部均一に調質するため同様熱錬を行ふ事がよい。隨つて炭素量はあまり多くしない事が肝要である。

(3) 金屬面に黑皺 (Scale) をつけておかない事。

(4) 金屬面は出來るだけ平滑となし荒磨きの儘にしない事。

(5) 不銹鋼は鐵が腐

蝕せられない無機酸の鹽類溶液中に於ても腐蝕せられる事實のある事。

このクロム鋼の耐酸性については色々に說をなす者もあるが, Tammann はクロムが鐵と同樣に體心立方格子をもつもので,その少量は鐵に溶解して固溶體を作るものであるから,クロム原子で鐵原子を全部圍つて溶媒と鐵原子との接觸を完全に防止してしまへばよいと云ふ,その耐酸限說によつて之を說明してゐる。之に關聯して同一組成の鐵クロム合金が,之を燒入したものと燒鈍のまゝのものとの間に耐酸性に差異があり,燒入れのまゝのものが一層耐酸性である事は興味ある事柄である。又不銹鋼の水中に於ける耐蝕性を說明するために次の如き說が提出されてゐる。

クロムはそれ自身水中に於ては不溶解性のものであるが,之よりも電溶壓の小さい金屬例へば鐵と同時に存在する時には溶解する。この溶解せられたクロムが水中の酸素によつて酸化せられてクロム酸を作ると考へる。但しクロムの相當量の溶解によつて始めてこれを生ずると見る。このものは酸化劑であるから鐵原子を直ちに酸化して保護皮膜を作る。卽ち

$Cr+3O=CrO_3$　　$CrO_3+H_2O=H_2CrO_4$

斯くの如く考へると錆を作り難い事,又黑鈹が存在すれば不銹鋼が腐蝕せられる事は,クロム酸が生成せられても

之が鐵を酸化する前に黑鈹中に混在する鹽によつて水素イオンを增大し無機酸を生ずる。或は又局部的の電流作用を起すと見れば說明せられる。又荒磨きのものが腐蝕せられ易い事も亦酸化によつてその表面に均一的の保護膜が出來難く,出來ても破れ易いと考へればよい。更に無機鹽が澤山に存在すると腐蝕せられる事も,上記の反應によつて生じたクロム酸が直ちに鹽と作用して無機酸を作るから,之も說明出來ると云ふのである。しかれども上記の考へが果して是なるかどうかは極めて簡單なる事實をのみとらへて說明したに過ぎないものであるから,之についてはなほ新しく研究してこの事實を明かにすべき餘地が十分に存在する。例へば上述の說明によれば,鐵とクロムが共存すればクロムが先に溶解すると考へてゐるが,この點は疑問としなければならない。隨つてクロム酸の生成も果して眞なりや否や極めて疑はしい事である。著者はクロム金屬の表面を研磨しその酸化皮膜を破壞し,之と鐵とを同時に 1/100 規定の極めて稀薄な酸及び水道の水に浸してクロムの溶解度を研究した所が,多くの場合鐵が先に溶解し鐵面は著しく腐蝕せられて錆を生じ(稀薄酸の時は黑色になる),クロム金屬面も亦鐵との接觸部分が水酸化第二鐵によつて蔽はれる事を認めた。稀薄酸の場合にはクロムも一部分は溶解するも,水道水の場合に於てはクロムは殆ど溶解せられなかつた。故に鐵よりもクロムが先

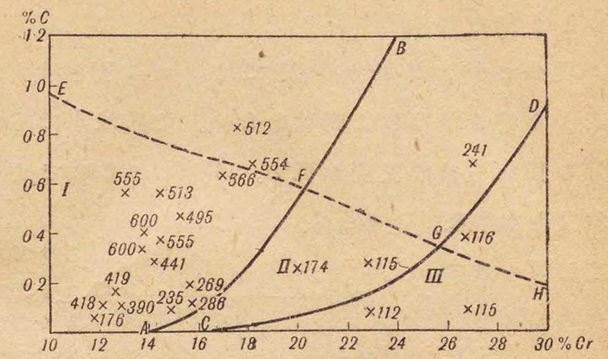
に溶解すると考へる事は妥當でない様である。又一般にはクロム金屬は極めて密着性の薄い酸化膜によつて蔽はれてゐるものである。斯くの如き狀態では極めて貴金屬性である事は勿論であるが,著者の實驗に供したクロムはその表面を清淨にし金屬面を出しておく様に注意を拂つておいたものであつた。但し水中の酸素で容易に表面が薄く酸化されて上記の結果を得たものと考へられるが,之を要するに著者は上記の說を正しいものとは考へない。而して不銹鋼の耐酸不銹性である理論については,著者は今の處Tammannの說を採用するか又は容易に不働性(1)になり易いからと說明する者である。卽ちクロムの比較的少い14%Cr鋼の組織は(Feδ+Feα)+(P+E_p)で地鐵以外にE_p相と波來土とが存在する。從つて耐蝕不銹性は十分でない。然るに20%Cr鋼にもなると,その組織は(Feα+E_p)で波來土は存在しないからクロムの多い鋼では一樣な酸化物皮膜が出來易いので不銹性と耐酸性が大である。尙クロム鋼の酸化物皮膜の强い原因は$Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$系が連續的な固溶體を造ると云ふ點に基因する。

§2 高クロム鋼の組成及び熱處理と硬度

高クロム鋼の硬度は其の組成及び熱處理に依つて著しく變化するもので,第1圖は其組成による燒入硬度の變化

(1) 不働態(Passive state)に就ては鐵鋼の腐蝕と防蝕の研究(內田老鶴圃發行)參照

を示したもので,圖に於て×印の側に記せる數字は,その其組成の鋼の燒入硬度を示すブリネル硬度數である。又曲線よりAB左方の組成卽ち界域Iのものは高溫度に於ては全部大洲田となり,燒入に依て麻留田組織となるもの,曲線CDより右方の組成卽ち界域IIIのものは高溫度に熱しても大洲田を生じない。從つて燒入しても麻留田組織とならないものである。又曲線ABとCDとの間の組成,卽ち界域IIのものは高溫度に熱すると一部分大洲田となり,一部分地鐵の儘で存在するもので,燒入すると一部分麻留田となるものである。又點線EFGHよりも高炭素のものは高溫度に熱しても,大洲田又は地鐵に全く溶解しない炭化物の存在する範圍を示すものである。



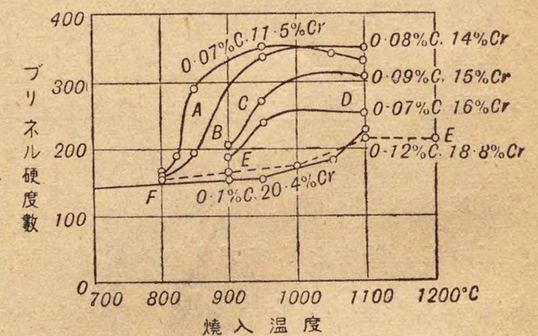
高クローム鋼の燒入硬度

第 1 圖

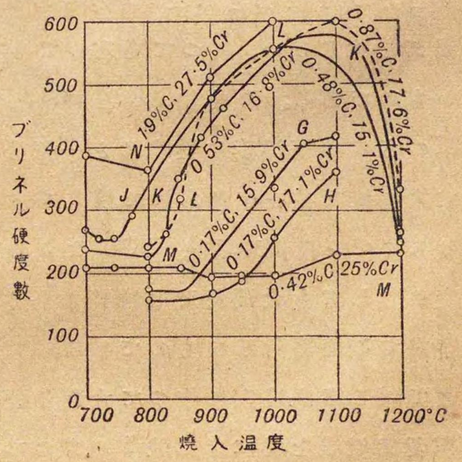
之で判る事は,燒入に依つて大なる硬度を得られるものは,麻留田組織を得べき界域Iのもので,界域IIIのものは燒入硬化なく,界域IIのものは一部硬化するに過ぎない

ことが知られる。

從つて14%Cr以上に於てはクロム量を增すに從て炭素量を增さなければ硬化しない。又界域Ⅰでも餘り炭素量の低いものは硬度が低い。14%Crのものでは0·3%C』で相當大なる硬度が得られるが,17%Crでは0·5%以上の炭素がないと充分の硬度が得られない。又クロム量の高い所の界域II及びIIIのものは可なり炭素が高くても硬化しないのである。卽ち高クロム鋼の燒入に依つて硬化するものは,第1圖の界域Ⅰに屬す



第　2　圖



第　3　圖

るもので,燒入に依つて硬化しないものは,界域II及びIIIに屬するもの及び界域Ⅰに屬する低炭素のものである。

又第2圖(低炭素)及び第3圖(高炭素)は燒入溫度に依る硬度の變化を示すもので,圖に於て燒入溫度の上昇に伴ひ急に硬度の增加するはA_4變態によるものである。其の急に增加する溫度はクロム量の高いものが高い事が知られる。又クロム量の餘り高いものは充分の硬度が得られない。卽ち第2圖低炭素鋼に於ては,クロム量16%以下ならば燒入溫度が高くなると硬化するけれども,18%以上のものは高溫度より燒入しても殆ど硬化しない。又第3圖高炭素鋼に於ては,燒入溫度高ければ充分の硬度が得られる。又25%Cr, 0·4%Cのものは硬化しないが,27·5%Cr, 1·9%Cの高炭素のものはよく硬化することが知られる。又曲線J,K,Lに於ては燒入溫度が1000°～1100°C以上になると却つて硬度が減少するのは,燒入溫度の上昇に依つて殘留大洲田の量が增加するためである。

§3 高クロム炭素鋼の熱處理と機械的性質

炭素量0·12%以下の高クロム鋼は耐蝕性大で,其の質軟かであるから之を軟質不銹鋼又は不銹鐵と呼んでゐる。此の種の鋼は高溫に於ても亦常溫に於ても鍛鍊壓延其他の處理加工が容易である爲に,近時タービン翼に廣く用ひられ,又ゴルフ用棍棒,フォーク,スプーン又は裝飾用器具等にも多く用ひられる。タービン翼材料として多く用ひら

れるものゝ組成はCr=12～13%, C=0·12%以下, Ni=0·5%以下で,次表は其一例に就て其の熱處理による機械的性質

C=0·11%, Cr=12·5%

熱處理	ブリネル硬度	彈性限 kg/mm²	降伏點 kg/mm²	抗張力 kg/mm²	延伸率 %	斷面收縮率 %	Izod 衝撃値 ft-lbs.
980°C より油燒入	401	4·22	124·5	141·0	18·5	56·5	50
980°C より油燒入 260°C 燒戻	398	66·4	116·0	133·0	17·5	60·6	60
同上 371°C 燒戻	398	82·5	116·0	131·5	17·5	62·6	60
同上 482°C 燒戻	402	74·2	116·0	131·4	19·0	64·2	59
同上 510°C 燒戻	402	74,2	116·0	133·4	22·0	63·0	38
同上 538°C 燒戻	392	70·0	118·2	139·0	20·5	62·1	34
同上 566°C 燒戻	371	61·5	110·0	125·5	20·0	63·8	26
同上 593°C 燒戻	313	57·5	101·2	110·0	20·0	65·6	36
同上 621°C 燒戻	260	59·6	74·2	86·6	22·5	69·7	60
同上 949°C 燒戻	252	53·0	72·0	84·4	22·5	70·1	99
同上 677°C 燒戻	230	51·0	61·5	76·6	25·0	71·9	106
同上 704°C 燒戻	220	42·2	59·5	73·0	25·0	69·9	118
同上 732°C 燒戻	211	43·5	57·5	72·0	27·0	71·6	111
同上 760°C 燒戻	202	42·2	55·2	69·5	26·0	72·9	117
同上 788°C 燒戻	196	36·5	49·7	65·7	30·0	74·1	118
同上 816°C 燒戻	297	23·8	82·5	101·5	18·5	55·2	32
燒鈍 (870°)	152	—		57·5	36·0	75·8	118

の變化を示したものである。

斯くの如く此の鋼は燒鈍狀態に於ては頗る軟かであるが,燒入燒戻を施すときは大なる强さと靱性を有し,500°～600°Cに熱してもなほ大なる强さを持つ。而も充分の耐蝕性があるからタービン翼材料として適當なものである。

此の鋼の加工及び熱處理には次の溫度が適當である。

鍛錬　630°～1100°C
軟化　760°～790°" (ブリネル硬度 200)
燒鈍　840°～870°" (ブリネル硬度 160)
豫熱　790°～820°"

硬化　970°～1000°" (ブリネル硬度 400, 但し大さに依つて異なる)

此種の不銹鐵は熱傳導率が小さいから高溫度に熱するには徐々に熱し,又所要溫度に達してから相當長く保持して一樣な溫度になつてから後鍛錬又は加工しなければならない。又此不銹鐵は其自硬性は餘り著しくない。油燒入しないと鍛錬後空中冷却しても餘り硬化しない。併し鍛錬後其歪みは暗褐色に熱して緩冷し除かなければならない。

§4 高クロム高炭素鋼の熱處理と機械的性質

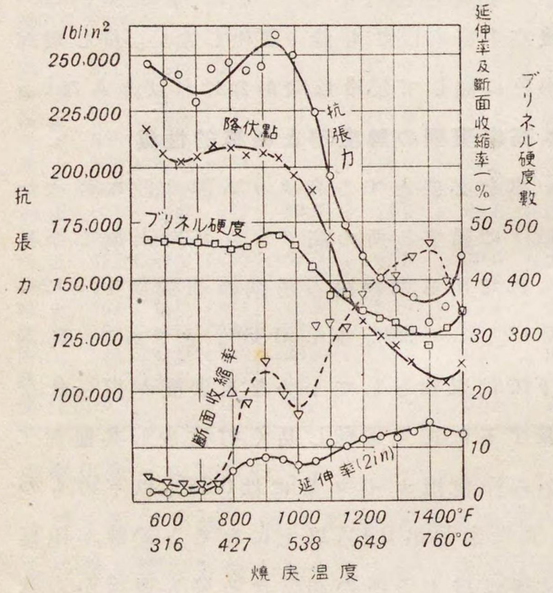
刃物用又は硬い事を必要とする高クロム鋼は,前に述べた如く第1圖界域Iに屬する所の高クロム高炭素鋼で,今日まで多く用ひられて居る刃物用不銹鋼の組成はCr=12～14%, C=0·25～0·4%, Si=0·25%, Mn=0·35%位である。炭素量が0·25%以下では刃物として十分なる硬度が得られないが,炭素量を減ずるに從て鍛錬し易く,打拔,成形其他加工が容易となるから洋食用ナイフ等には0·25%以下のものも用ひられる。又炭素量が0·4%以上になると鍛錬が困難となる。此鋼は後に述ぶる所の適當なる燒入溫度から熱入れても,高炭素鋼の優秀なるもの程には硬くならない。しかし普通の刃物としては充分で,日本刀としても充分の硬度及び切味が得られる。

又近時刃物用として更にクロム量及び炭素量の高い所のもの,即ちCr=16～18%, C=0·6～0·7%, Si=0·4%, Mn=0·45%位の組成のものが用ひられる。これは前者よりは一層大な

る硬度と一層よき切味をもつてゐる。

また海水用耐蝕性ベアリング用鋼としてCr=17%, C=1·0% 位のものが用ひられる。

第4圖は平均組成 13·0%Cr, 0·3%C の鋼10種に就て之を



13·0% Cr, 0·30% C, 1000°C より油燒入

第　4　圖

1000° C から油中に燒入れたる後種々の溫度に燒戻したものゝ機性質械的の變化を示したものである。斯くの如く此鋼は500°C位まで燒戻しても强さを減ずることなく,硬度も減少しない。それより燒戻溫度が昇るに從ひ次第に低下するが,600°C位でもなほ相當大きな强さと靱性を有するから構造用鋼としても優秀なるものである。

次表は刃物用高クロム鋼の處理加工に適當なる溫度及

高クロム鋼の熱處理溫度

鋼の組成	13·0% Cr, 0·3% C	16·5% Cr, 0·65% C
鍛錬溫度	930°～1100°C	930°～1100°C
軟化溫度	760°～790°C	760°～790°C
軟化後のブリネル硬度	220	230
燒鈍溫度	860°～890°C	890°～920°C
燒鈍後のブリネル硬度	165	200
豫熱溫度	790°～820°C	790°～820°C
燒入溫度	970°～1010°C	1020°～1050°C
燒入後のブリネル硬度	550	600

びそれによつて得べき硬度を示したものである。

これ等の鋼は普通の炭素鋼よりは鍛錬が困難であるが,930°～1100°C ではよく鍛錬することが出來る。900°C 以下になると强い打撃に依つて龜裂を生じ易いから更に加熱を要する。刃物の製作には餘り低い溫度に達するまで鍛錬するときは,一樣なる硬度を得難いのみならず,强い歪みを受け,少しの刺撃に依つて折れ易くなる。又耐銹性を減ずる。又此鋼は熱傳導度が小で加熱に依つて熱を吸收することが遲いから,質量大なるものゝ加熱に際しては直ちに所要の溫度に熱することなく,豫熱することが必要である。

これ等の鋼は自硬性が著しく,鍛錬溫度から空中放冷すると硬くなる。其程度は組成の外に最高加熱溫度及び鋼片の大きさに依つて異なる。例へば 13·9%Cr, 0·3%C の鋼ならば 760°C 以上に熱しなければブリネル硬度で 250 位,930°～1100°C から空中放冷すると 550 位, 1200°C 以上に熱するとブリネル硬度 300 位となり,溫度が餘り高いと大洲

田組織となり硬度を減ずる。

A_1 變態は 13%Cr, 0·3%C ならば 810°～830°C 位, 16%Cr, 0·6%C ならば 830°～900°C 位であるから,是れ以上の溫度に熱して空中放冷すると容易に硬化するのである。但し鍛錬其他加工による歪みを除くには780°C位に短時間加熱して空中放冷すればよい。

又充分燒鈍軟化するには 890°C 附近に數時間(鋼の大さに從つて異なる)加熱した後緩冷する事が必要である。併し軟化して切削其他機械作業を施すには A_1 點以上に高るむことなく, 780°C 位に數時間加熱し,爐中又は空中放冷するのがよい。餘りに軟か過ぎると表面が削り去られ難く,平滑なる仕上面が得難いのである。

燒入溫度は 1000°C 位が適當である。勿論鋼の組成及び大さによつて異なる。此鋼は自硬性があるから,薄いものならば空中放冷で充分硬化することが出來る。水又は油中に燒入れると歪曲し,又は燒割れを起す處れあるものは空中放冷の方がよい。併し一般に油中に燒入れると最高の硬度が得られる。又耐蝕性も燒入溫度が低いと充分でないが,1000°C 以上餘り高過ぎると組織が粗大となり,又は一部熔融して不良となるから注意を要する。此場合に於ても前述の如く此鋼は熱傳導度が小であるから炭素鋼よりも徐々に加熱し, 2 倍以上の時間を費して所要溫度に達せしむるか,又は一層低い溫度に豫熱して後所要溫度に熱

するのがよい。これは特に厚いものに對して必要である。

適當に燒入れたものはブリネル硬度數 550～600 の硬度を有し,刃物として充分なる硬度を得る。然るにステーンレスの刃物はよく切れないといはれることのあるのは,其鋼の組成が適當でないか,又は燒入操作が不適當なるためである。前に述べた如く刃物としては 0·25～0·40% 位の炭素が必要であるが,鍛錬,壓延其他の作業が容易であるために 0·25% 以下の低炭素のものを用ふるならば充分な硬度が得られない筈である。食卓用ナイフの如きは特によく切れなくとも差支へないので, 0·2% 位の炭素量のものが用ひられて居る。又燒入溫度は 1000°C 位が適當であるのに,普通の炭素鋼の如く 800°C 位から燒入れるとか,又は加熱中に脫炭を起すとか,又は過熱して粗大粒になるとかいふことのために,充分なる切味が得られないことが多いのである。

§5 不銹鋼の耐酸性に及ぼす熱處理と加工の影響

少量のクロムを鋼に添加すれば,その全部は鋼中のセメンタイトと結合して複合炭化物になつてしまふ。その添加量を增大すると一部は鐵中に溶解して固溶體を作るが,その固溶體中のクロム量は鋼中の炭素の量によつて變化する。不銹鋼中に正規の狀態で存在する複合炭化物の成分については十分に決定せられてゐない。卽ち炭素とクロム及び鐵の含有量の比は熱錬の條件によつて色々異る

様であるが,大體に於てクロムと炭素との比は10:1の割である。隨つて鐵中に存在して不銹性の基となるクロムの有効量は鋼中の炭素によつて著しく支配せられる事が明かである。なほ又炭化物の物理的條件も鋼の腐蝕に大なる影響を及ぼす事が知れよう。本項に於ては不銹鋼の腐蝕に對する抵抗性が熱錬によつて著しく影響せられる事を述べ,更に次項に於て成分の變化が如何なる影響をもつものであらうかと云ふ事を記述する。

一般の原則として不均一性のものは腐蝕せられ易い譯であるから,腐蝕に對して最も大なる抵抗性を附與するためには,試料を燒入して麻留田組織(炭化物は全部α鐵中に溶解した均一な組織)にすればよい事は容易に豫想せられる,又事實もその通りである。之に反して最も抵抗性の少ないものは,鋼を燒鈍して炭化物とフェライト(α鐵の事を云ふ)を十分に分離せしめた形のものである。この事も亦容易に想像せられる事實である。前者の麻留田組織の狀態に於てはクロムは炭素と同樣に總て鐵中に溶解してゐるから,添加クロムの全量が鋼を不銹ならしめるために有効に役立つてゐる譯である。然るに後者に於ては,炭化物が遊離するために異相の存在により,局部的の電流作用を生じて抵抗性を減少せしめるのみならず,又鐵中に溶解せるクロムの量を減少せしめる。之は炭化物が遊離する際にクロムの多量をとつて析出するためである。隨つて鋼

自體はクロムの全量を溶解してゐた場合よりも腐蝕に對する抵抗性が著しく減少せしめられる。

(i) 燒入硬化　燒入を行つて麻留田組織を出す爲には,存在する炭化物を十分によく溶解するに足る溫度に上昇せしめて,その溫度から燒入しなければならない。普通の鋼を900°～950°Cから燒入すれば,水中に於ては勿論又他の腐蝕液例へば酢又は果汁等に全く溶解せられないものとなる。然しこの溫度以上に上昇せしめても抵抗性を增進せしめる事がなく,却つて燒入の際に燒き割れを生ずる恐れが伴つて危險である。而して燒入した麻留田組織のみでは腐蝕には强いが脆くて實用に供し難いので,普通には之を更に燒戻をして一部吐粒洲組織とする。隨つて燒入硬化後に更に十分に燒戻をする樣な場合には,900°～950°Cに於て殘つてゐる炭化物を出來るだけ溶解する爲に燒入溫度を一層上昇せしめても,腐蝕抵抗性の點から考へて何等の利益がない。何となれば十分に溶解せしめた炭化物は燒戻をする際に再び固溶體から遊離せられるからである。この場合には耐酸性はこれ以上增す事が出來ないのであるから,燒入溫度は之を十分によく選擇して,機械的性質の最もよい條件を得られる溫度を見つけて行はなければならない。

燒入鋼の腐蝕抵抗性について,燒入溫度を上昇する事が如何なる影響をもつものであらうかと云ふ事を,普通の不

銹鋼中のクロムの含有量より少ない次の成分のクロム鋼をとつて記述してみる。斯くの如き鋼は不銹鋼よりも尙一層熱錬の影響を受け易いものであるから敢てこのものを例にとつた次第である。

炭　　素……0·53%　　珪　　素……0·73%

マンガン……0·21%　　クロム……8·60%

この試料を次の各種の溫度卽ち 950°, 1000°, 1050°, 1120° 及び 1200°C から燒入する。これ等の試料を No. 1, No. 2, No. 3, No. 4, No. 5, と名づければ, No. 1 は遊離の炭化物を十分に含有してゐる。No. 2 は之よりも少く, No. 3 は單に痕跡だけである。然るに No. 4 と No. 5 は全く麻留田組織になつてゐる。是等の試料を研磨してその表面に酢の一滴を滴下して漸次之を乾燥せしめる。次に乾燥殘留物を水洗ひして見ると, No. 1 は明かに酢によつて腐蝕せられてゐた。No. 2 は之よりも弱く, No. 3 はたゞ僅に腐蝕せられてゐる事が知れるのみであつた。然るに No. 4 と No. 5 とは全く侵されてゐなかつた。この實驗によつて次の事が知れる。卽ち腐蝕に對する抵抗性は燒入溫度の上昇と共に增加し,又その溫度の上昇によつて起る炭化物の溶解度の增大する事と正比例する事がわかる。

(ii) **燒戻**　燒入不銹鋼を 500°C 位に燒戻をしても大なる硬度の減少がない事,又 500°C 位に燒戻をした後に於ても, 前以つて燒入した試料の組織は依然麻留田組織になつてゐる事實から判斷して,斯くの如き燒戻を行つても燒入鋼の腐蝕抵抗性には大なる影響を及ぼすことは考へられない。又事實大きな影響がないのである。この事實は大いに注目すべき事柄である。卽ち燒入したものは內部歪を受けてゐるものであるから,この溫度の燒戻によつて大部分の內部歪を取り去る事が出來,且つ又これによつて鋼に强靱性を與へる事が出來る。實際作業上 500°C に燒戻する事は必要缺くべからざる作業の一つである。燒戻溫度を 500°C から 600°C に上昇せしめると,硬度も著しく急に減少すると共に腐蝕抵抗性も弱められる。斯くの如き試料は前記の酢滴試驗によつて腐蝕せられるが,なほ侵され方は緩慢である。この酢滴試驗によつて腐蝕せられるかどうかは,鋼中のクロムと炭素の含有量によつて異る。

600°C に燒戻をすると炭化物の全部ではないが,その大部分のものが固溶體より遊離して析出する。又これよりなほ一層高溫で燒戻をすると,旣に析出存在してゐる小さな炭化物の粒を凝集せしめるのみであるから, 600°C で燒戻したものとそれ以上 700°～750°C で燒戻をしたものとの間の腐蝕抵抗性に著しき差異があるとは考へられない。理論的に考察すると次の二つの反對の作用が考へられる。卽ち

(イ) 燒戻の溫度を 600°C よりも高めると固溶體中から炭化物がなほ僅かに析出し,隨つて溶解クロムの量を減少

せしめる。故に腐蝕抵抗性をも減少せしめる。

(ロ) 炭化物の微粒子を凝集せしめるから炭化物の全面積を著しく減少せしめる。隨つて炭化物とフエライトの間の局部的の電流作用を減少し,腐蝕抵抗性を增大せしめる。

この二つの反對の相互作用は同じ試料を使用しても腐蝕液によつて異るもので,ある場合には高い溫度で燒戻をしたものが,600°C で燒戻したものよりも僅に腐蝕抵抗性を減少せしめる。今この腐蝕液をかへると今度は逆になる。その一例として次の如き試料を使用して燒入し,色々の溫度で燒戻をして21日間5%の醋酸を含有した酢の中に浸して腐蝕試驗を行つた。

炭　素	0·34%	珪　素	0·13%
マンガン	0·26%	クロム	11·6%

その實驗期間の終りに之を見ると,500°C までの溫度で燒戻をしたものは何等侵されてゐる模樣がないが,500°C と600°C とに燒戻をしたものは僅かではあるが,研磨した表面に腐蝕された模樣が明かに認められた。そしてその腐蝕減量は毎平方糎について0·26瓦と0·19瓦であつた。700°C に燒戻をしたものは腐蝕された程度が明かに少く腐蝕減量は始めのものの三分の一で,毎平方糎について僅かに0·08瓦に過ぎなかつた。比較のために之をニッケル·クロム鋼卽ち3%のニッケルと1%のクロム鋼の燒入後に燒戻をしたものについて,不銹鋼と同樣に共に實驗せる所が

著しく腐蝕せられ,その減量は毎平方糎に就て3·6瓦であつた。一方同じ不銹鋼を再び研磨して4日間酢よりも腐蝕性の激しい5%の醋酸中に浸して見た所が,腐蝕は高溫で燒戻を行つたものほど大であつた。腐蝕減量は夫々毎平方糎について500°C のものが3·1,600°C のものが5·1,700°C のものが7·25瓦であつた。卽ち一般的には600°C に燒戻しをしたものとそれ以上の溫度で行つたものとの間に腐蝕抵抗性に差異があるとしても非常に小で無視しても差支へない位である。隨つて不銹鋼を實際上に600°～750°C に燒戻をするには,夫々の試料に對して適當な溫度を選んで,機械的性質の最もよいものが得られる所を見出さなければならない。

(iii) **燒鈍**　總ての炭化物を十分に溶解する溫度以下卽ち A_3 點よりは低く,A_1 點より高い溫度に不銹鋼を燒鈍した試料の顯微鏡組織は,炭化物が粒狀になつてゐて,燒入後に700°～750°C に燒戻をした試料とよく類似してゐる。たゞ粒狀の炭化物が一層多いだけである。斯くの如き狀態の試料は,燒入後十分に燒戻をなした試料よりも一層軟かく腐蝕抵抗性も弱い。十分に高い溫度で燒鈍して波來土組織となつたものの腐蝕抵抗性はあまりよいものではなく,且つ機械的性質もよくないから,斯くの如き狀態にして使用する事は決して望ましいものではない。寧ろ熱錬を施した形のものがよい。今この燒鈍をしたものと燒入

後に燒戻をした試料との間の差異を示すために次表の如

試　料	%C	%Cr
A	0·31	11·1
B	0·32	12·2
C	0·33	13·3
D	0·31	14·4

き試料につき酢滴試驗の結果を記述しておく。

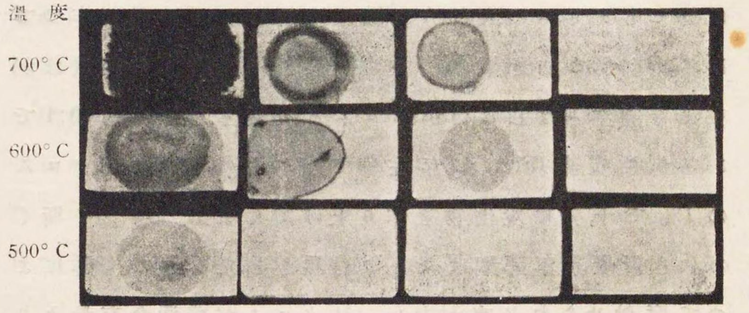
上記4個の試料は總て900°～950°Cから燒入した後は皆腐蝕せられなかつたのであるが,750°Cで十分に燒戻をした場合には,Aは腐蝕せられ,Bは極めて僅かに腐蝕せられたが實際的には殆ど侵されないと見てよろしい。然るにCとDとは全く腐蝕せられなかつた。900°Cに燒鈍をした後にはA,B及びCは酢によつて腐蝕せられたが,Dは全く腐蝕せられなかつた。又1050°Cに燒鈍をしたものについても同様の結果が得られた。顯微鏡試驗を行ふために腐蝕液(Etching reagent)としてピクリン酸のアルコホル溶液を使用して,燒入したもの又は燒入後に燒戻をした不銹鋼を腐蝕して見たが,何等變つた事を認める事が出來なかつた。然るに同じ試料を燒鈍したものは,緩慢ではあるがこの腐蝕液によつて腐蝕せられた事を知つた。故に燒鈍をした試料は他の熱錬を行つた形のものに比して,腐蝕抵抗性の弱い事が知れる。尤も燒鈍をしたものも錆びる事は非常に遲い。又兩者の抵抗性に差異があるが,その大さは不銹鋼と普通の炭素鋼との差に比して極めて小さい事は勿論である。

(iv) 常溫加工　各種の炭素鋼を常溫に於て捻ると,その試料は正規の試料に比較して著しく腐蝕せられる。鋼も亦之と同樣で常溫で激しく延伸した針金のコイルを數ケ月間空氣中に放置すると錆を生ずる。不銹鋼板を燒入してから燒戻したものの一方に6と1と云ふ文字を外觀的に全くその文字を刻印してから之を研磨して除き去り,5%の硫酸溶酸中に8時間浸した所,刻印せられた箇所は常溫加工によつて歪を受けるために他の正規の部分よりも著しく腐蝕せられて6と1と云ふ文字を現はした。加工による歪が少量である場合に,その部分に先づ腐蝕が促進せられるかどうかと云ふ事は試料の成分にもよるもので,實驗によつて知るより外はない。但し加工によつて腐蝕抵抗性を減少せしめる事は,燒入したものを燒戻すれば容易に抵抗性を減少せしめる如く極めて簡單に出來るものである。又表面をよく研磨したものが荒削りのまゝのものに比較して腐蝕抵抗性の大なる事は,表面に凸凹がないためで,Evansの酸素の濃淡電池形成の說明によつて容易に首肯し得べく,又荒削によつて生じた歪が取り去られる事によつても容易に了解出來よう。

§6 不銹鋼とその成分の影響

(i) 炭素とクロム　是等の兩元素は不銹鋼の最も重要なもので,相互にも亦重大なる關係をもつ事は前述の通りで

ある。或る一定量のクロムを含有した不銹鋼を或熱錬を施す場合に,その腐蝕抵抗性は炭素量が少なければ少ないほど大である事が明かである。一方又炭素量が一定の場合には,クロムの量が大なれば大なる程抵抗性は大である。不銹鋼の機械的性質と同時に腐蝕抵抗性は極めて重要なものであつて,この見地から成分を廣い範圍に變へる事が出來ない。例へば前述の如く8·6%クロムを含有した鋼を適當に熱錬をすれば極めて强い抵抗性をもち,又機械的性質もよく,各方面に使用して有効である。同樣にクロムの量を20又は30%に增加すれば抵抗性を增し,多量の炭素による不均一性を減少せしめてよいものであるが,これらの合金は炭素量を多く含まなければ燒入によつて硬化せしめる事が出來ない。隨つて機械的性質は適當なものが得られない。斯くの如き理由により,又高クロム鋼が高價であると云ふ理由によつて不銹鋼中のクロムの量は一般に11乃至14%とされてゐる。隨つて炭素量を0·3%以下にして適當に熱處理を行へば,酢に對して極めて强い不銹鋼が得られる。炭素量が時として0·3%以上になる事があるが,是等の鋼は900°~950°Cから燒入をしたものでも酢によつて腐蝕せられる。尤も燒入の溫度を一層高めれば,クロムの含有量の少い鋼に於けると同樣に抵抗性を增大する事は出來る。クロムの含有量が11~14%の不銹鋼中の炭素量には制限のある事は勿論で,普通の加熱によつて不銹鋼中に溶解する炭素の量は,クロムのない普通鋼よりも少く,その溶解度は餘り多いものではない。隨つて高溫度から燒入する事によつて不銹鋼とする事は前述の通



燒入後燒戻せる刃物用不銹鋼の酢滴試驗に及ぼすクロムの影響

第 5 圖

りである。通常はクロムが12~14%ならば炭素量は0·3%より多くないこと,又クロムが15~17%になれば炭素量は0·6%位にまでしてもよいとされてゐる。1·0%の炭素と11·8%のクロムを含有した不銹鋼は1100°Cから燒入してもなほ多量の遊離炭化物が存在してゐるために,酢滴試驗によつて腐蝕せられる。之に反して0·96%の炭素と13·1%のクロムを含有した不銹鋼は950°Cから燒入したものが酢滴試驗によつて侵されるが,1050°Cから燒入したものはたとへ少量の遊離の炭化物が存在してゐても侵され難い。これらの事實は含有されたクロム量の差異によつて說明

する事が出來る。高炭素の不銹鋼中に存在する遊離炭化物が局部的の電流作用を起して腐蝕に大なる影響を及ぼす。炭素の極めて少ない不銹鋼は十分に燒戻をした狀態に於てもクロムの大部分が鐵に溶解して固溶體を作つてゐる。斯くの如き鋼に存在する炭化物の實際の組成は現在よく判然とはしないが,クロムと炭素との比は約10:1であるから,炭素0·1%が存在してゐるものとすればクロムの1%で十分に炭化物を作り上げてしまふ。隨つて斯くの如き低炭素不銹鋼は十分に燒戻をしたものでも酢によつて腐蝕せられる事がない。又クロムが普通含有量より少量卽ち10～11%含まれる時でさへも腐蝕せられない。炭素の存在しない不銹鋼はクロムを14%又はそれ以上含有する時は如何なる熱處理を施しても腐蝕に對して極めて强いものである。低炭素のものは,高炭素のものに比して燒戻又は燒鈍の影響を受ける事が少い。之は前者の炭化物を含有する量が遙に少く,この炭化物の物理的の條件が腐蝕抵抗性に影響する程度が極めて少い爲である。又これ等のクロムの含有量の多い炭素の少い鐵は十分に常溫加工しても腐蝕抵抗性に對して少しの變化も生じない。

(ii) 珪素 珪素が多量に入ると鐵炭素系狀態圖に於けるAc_1點の溫度を上昇せしめる。卽ち0·17%入れるとAc_1點を805°Cに,1·85%入れると885°Cに,又3·5%入れると975°C位に,夫々その溫度を上昇せしめる。玆にクロムの含有量によつてもこの點が影響せられる事は勿論である。又炭化物を十分に鐵中に溶解するためには一層高溫度に上昇せしめなければならない。隨つて珪素の多量に入つた不銹鋼は,普通の不銹鋼と同樣な腐蝕抵抗性をうるためには,それに相當するだけの高い溫度から燒入硬化せしめなければならない事が知れる。一般の腐蝕試驗に對しては珪素が1%位入つてゐてもあまり影響はないと見てよろしい。次表の如き成分の二つの不銹鋼について

試　料	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni
A	0·39	0·12	0·22	13·6	0·64
B	0·38	1·26	0·28	13·8	0·66

次表に示す如き結果が得られてゐる。卽ち試料を900°Cより油の中に燒入して見ると,試料Aの硬度はブリネルで495,酢滴試驗によつて腐蝕せられなかつた。試料Bは硬度が286で,酢滴試驗によつて僅に腐蝕せられた。次に燒入溫度を950°Cに上昇するとAは硬度が554,Bは430となる。この狀態に於ては兩者は共に酢滴によつて侵されなかつた。燒入後に燒戻をすると兩者共に僅に侵されるが,BはAよりも少い。又燒鈍をしたものについても同樣な結果であつた。試料を燒入してから,700°Cに燒戻をしたものは,8ヶ月間水道の水に浸しておいても兩者共に全

く腐蝕せられない。同様に900°Cに燒鈍をしたものも同様な實驗で少しも侵されなかつた。次に燒入燒戻をした試料を色々の酸の中に浸してその減量を檢した所が,次表の如き結果が得られた。減量は毎時毎平方糎について瓦

酸	濃度(%)	毎時毎平方糎の減量(瓦)	
		A(0·11% Si)	B(1·20%Si)
硫酸	5	0·17	0·28
〃	35	11·2	3·03
〃	50	0·60	0·87
硝酸	1規定	0·56	0·24
鹽酸	1規定(10%)	0·25	0·265
醋酸	5	0·061	0·063
蓚酸	1規定	0·030	0·030
枸櫞酸	6	0·11	0·05

にて表したものである。

是等の結果は1%の珪素を添加せる事によつて,鐵に對する稀薄硫酸と硝酸の腐蝕作用を減退せしめるが,枸櫞酸を除いた他の有機弱酸及び稀薄鹽酸或はなほ一層濃厚な硝酸に對して少しも影響がない事を示してゐる。上記の實驗結果から見て,珪素を入れた鋼は酢滴試驗には僅に強いが,耐錆にするために普通のものよりなほ一層高い溫度より燒入する必要がある。又普通の腐蝕試驗として水道の水に對しては何等の影響をもつてゐない。1%の珪素を入れて無機酸の作用を僅に減退せしめるのみである。然るに珪素が1%入つても機械的の性質に惡く,强靱性を著しく減少せしめるから,工業的使用に堪へない缺點がある。

1·4%又はそれより低い珪素量と0·43%の炭素の入つた不銹鋼についてH. H. Abram(1)の行つた實驗結果からも同様な事が云はれてゐる。

(iii) ニッケル　ニッケルは不銹鋼に含有せられる元素の中クロムを除いて最も一般的のものであるが,その含有量は少量で,しかも色々である。ニッケルを1～1·5%位入れたものは機械的性質に好影響を及ぼすものであるが,腐蝕抵抗性に對して如何なる好結果を與へるかは十分に判然してゐない。ニッケルの影響を檢した次の如き實驗結果があるから之を記述してみよう。

試料	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni
A	0·39	0·08	0·10	10·0	0·42
B	0·39	0·12	0·32	10·5	2·24

前表の試料B中のニッケルの含有量は鋼中に普通に含有せられる量よりは大であるから,その影響が著しく現はれる譯である。又クロムの量をやゝ少量にする事も同様にニッケルの影響を大きくして知りたいためである。是等の試料を燒入のまゝ及び燒入後十分に燒戻をなしたものについて,4ケ月間水中に浸してその腐蝕試驗を行つた所,全く同様の結果が得られた。但し試料を支へた所に僅

(1) "Metallurgical Data on Stainless Steels," Chem. & Met. Eng., **30** (1924), 430.

かに腐蝕せられた所が見え,燒戻をした試料には燒入のまゝのものよりも,その部分の腐蝕がやゝ激しい事が知られたのみで,他の部分は研磨した初めの狀態の儘であつた。又ニッケルの多い方のものは酢滴試驗に於てもやゝ強い樣であるが,兩者の差異は殆どないと云ふても差支へない。次に二つの試料を燒入燒戻後に次表の如き色々の酸に浸してその減量を檢し,之を毎時毎平方糎について瓦で表はしたものは次の通りであつた。

酸	濃度(%)	腐蝕期間	毎時毎平方糎の減量(瓦)	
			A(0·24% Ni)	B(2·24% Ni)
硫　酸	5	6 時間	1·26	1·19
鹽　酸	1 規 定	〃	0·39	0·94
硝　酸	〃	〃	9·34	8·66
醋　酸	5	5 日	0·051	0·042
枸櫞酸	6	24 時間	0·035	0·025

ニッケルを 2% 加へる事によつて,鹽酸を除いて他の總ての酸については僅によいが,鹽酸の場合には著しく腐蝕せられる事が知れる。卽ちニッケル 2% によつて酢又は他の多くの酸に對して僅に好影響を及ぼすに過ぎないものであるから,腐蝕抵抗性の增進と云ふ點から見てあまり役に立つものではないと云ふ事が出來る。多量のニッケルを添加した所謂ニッケルクロム鋼の大洲田組織のものについての詳細は章を別にして後述する所がある。

(iv) 銅　この元素は一般には不銹鋼中に添加せられてゐないが, Saklatawalla[1] によつて初めて次の如く提唱せられたものである。卽ち 0·5～1·5% の銅を不銹鋼に添加すると,特に硫酸及び鹽酸に對して極めて强くなると云ふてゐる。實際次の如き試料について實驗せる結果は硝酸を除

料　試	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Cu
A	0·16	0·28	0·17	12·1	0·44	0·08
B	0·22	0·28	0·17	12·1	0·47	1·20

いては總ての酸に對してよい影響を與へるものではあるが,耐酸性材料に必ず添加すべきものと云ふほどの事ではない。上記試料を 950°C より燒入して 700°C に燒戻をしたものを前の如き種々の酸中に適當の時間浸してその減量を檢した所,結果は上表の通りであつた。

酸	濃度(%)	腐蝕期間	毎時毎平方糎の減量(瓦)	
			A(0·08%Cu)	B(1·2%Cu)
硫　酸	5	7 時間	2·21	1·05
〃	35	6 〃	26·5	4·5
〃	50	6 〃	0·88	0·64
鹽　酸	1 規定	7 〃	0·58	0·18
硝　酸	1 規定	6 〃	0·71	0·76
醋　酸	5	24 〃	0·032	0·016

(v) モリブデン　不銹鋼にモリブデンを添加した時の影響については前記の Monnartz と Borchers 兩人の研究があ

(1) "Ferrous Alloys Resistant to Corrosion," Iron Age, (1924), April.

るが,之によると,クロムの量を增大したクロム-モリブデン-鐵の三元合金で,10～60% Cr, 25% Mo の合金鐵が化學藥品に對して極めて强く,又機械仕上げも容易に出來て,工業上重要なものとなる事が報告されてゐる。又このモリブデンの一部をバナヂウムによつて代用してもよい事が知れてゐる。上述のクロム-モリブデン-鐵合金は獨逸の Patent No. 246,035 となつてゐる。

普通の不銹鋼に2%のモリブデンを添加すると無機酸及び有機酸に對する抵抗性を增大する。その結果は次表の如くで,A,B共に燒入後燒戻したものである。2%位の

試　料	%C	%Cr	%Mo
A	0·32	12·2	ナシ
B	0·23	11·6	2·3

酸	濃　度 (%)	腐　蝕 期　間	減　量　(%)		毎時毎平方糎の減量　(瓦)	
			A	B	A	B
硝　酸	1 規定	6 時間	0·54	0·206	1·76	0·67
鹽　酸	10	24 〃	2·59	0·24	2·15	0·20
硫　酸	5	24 〃	4·90	1·65	4·09	1·37
〃	35	6 〃	3·16	0·525	20·5	1·72
醋　酸	5	8 日	0·785	0·045	0·079	0·0045
〃	33	10 〃	1·15	0·109	0·093	0·0089
枸櫞酸	6	7 〃	2·08	0 071	0·24	0·008
酒石酸	25	13 〃	0·68	0·34	0·43	0·022

モリブデンを添加すると Ac_1 點を上昇せしめる。又 Ac_1 點以上より冷却せしめる時,鋼の空中冷却硬化(Airhardening)

の能力を著しく減少せしめる。隨つて硬度は普通の不銹鋼より軟くなるが,普通のものを十分に軟化した狀態のものよりも硬い。著者はこのモリブデンの好影響は7%添加をもつて確實であると考へてゐる。2%ではその効果の出現しない事がある。しかも 20～30% Cr の高クロム鋼に於て有効である。この高クロム鋼が稀薄鹽酸に侵蝕されると同時に鹽化第二鐵の如き鹽酸々性の水溶液に於て,硝子やゴム,砂礫,泥土等の電氣の不傳導體物質が接觸すると,その部分に於て深く侵蝕を起し,時間の經過と共にその侵蝕が深くなつて洞侵蝕を起す,而して不傳導體に接觸せぬ他の部分は原通りの金屬光澤を保持して不働態でゐる。特にパラフィンとか封蠟又は黑鉛がその表面に接着でしてゐる場合でもこの現象が現はれるのである。この意味から見ても黑鉛の殘存は避けねばならない。尙ほこの高クロム鋼の表面が荒く磨かれて部分的に凹部を作つてゐたり,孔が出來てゐたり,或は非金屬性の夾雜が存在してゐる所でもこの洞侵蝕を起すので,鋼管などに作られたものに就ては深い注意を要する。これにモリブデン7%を添加して燒入しておくとその現象は著しく防止されるか全く起らないのでこの元素の添加は有効である。

(vi) 黑皮 (Scale) の影響　之は不銹鋼中の成分の一つと考へるべきものではないが,黑鉛も亦腐蝕抵抗性に極めて重大なる影響をもつものであるから,茲に序に記述する次

第である。不銹鋼を加熱してから後に壓延又は鍛錬する場合があるにしても,一度高溫に加熱すればその表面は鐵及びクロムの酸化物をもつて蔽はれる。そしてその酸化物は金屬に對し陰性となるものであるから,水中に於て局部的の電流作用を起して酸化物の周圍は腐蝕せられる。隨つて酸洗滌(Pickling)又は噴砂法によつて是等の酸化物を除去しなければならない。尤も Monypenny によると,砂噴法は之によつて酸化物の大部分を除去する事が出來るがあまり有効ではない。それは小さい砂粒が鐵面に打ち込まれて腐蝕の中心となるからであると云はれてゐる。黑鈹と同樣に酸化物,硫化物及び珪酸鹽等の介在物や小さい破壞即ちクラック (Cracks) や孔 (Pits) 等がその表面にあれば腐蝕を促進するものであるから,是等も除去しなければならない事は普通の金屬の腐蝕の場合と同樣である。

第二章 不銹鋼と溶媒

§7 各種溶媒に對する不銹鋼の腐蝕抵抗性

本實驗に使用した不銹鋼は特に記述しない限り總て皆普通のものを燒入後に 650°~700°C に燒戻をして,抗張力は炭素量によつて異るが,大體毎平方吋につき 40~60 噸位の强靱性のあるものについて實驗し,その實驗溫度は常溫に於て行つたものである。そして腐蝕減量は毎時毎平方糎について瓦で表はしてある。

(i) 空氣中に於ける腐蝕 市中特に工業地帶に於て酸の蒸氣,鐵銹又は塵芥の多くある大氣中に放置すると,その表面は暗褐色の皮膜で蔽はれる。之を取り除く事は相當に困難であるが,之を取除いた下面は少しも變化せられてゐない。時としては多少小さな孔 (Fine pits) が出來る。Monypenny[1] は Sheffield の Attercliffe に於ける鐵工場の實驗室の窓の外側に,不銹鋼を 4 ケ年間大氣中に曝露せしめておいた所が,鐵銹の如き塵芥の厚い皮膜で蔽はれた。之を取り除けば下面は其大部分は原通りであつたが,一部極めて小さな孔を生じて損傷せられてゐた。しかしこの部分は最後の 2 ケ年間と初めの 2 ケ年間とに變りはなかつたと云ふ事實を記載してゐる。この事實は多分何か特別の作用があつたと考へらるべきもので,若し不銹鋼を時々その表面を布をもつて淸淨にしてやれば,斯くの如き孔は殆ど生じないであらう。隨つて不銹鋼は大氣中にあつて全く不銹であると云つても差支へないものである。又戶內或は純粹な空氣中に於ては,數十年間放置しておいても全く不銹である事は勿論である。

(ii) 水道水及び其他の水 水道の水は燒入硬化したもの又は燒戻したものにに對して少しも作用しない。又河川や井戶の水も作用しない。この事實は,ポンプの棒其他に使用せられてゐるものが,少しも腐蝕せられてゐない事で

(1) Stainless Iron and Steel, (Chapman & Hall, Ltd.) (1926), 175.

大體判斷する事が出來る。海水中に於ても不銹鋼は殆ど腐蝕せられない。又濕したり乾したり交互にしても同樣で,不銹鋼を木枠に入れて,之を潮の干滿による海岸の水面の中間におき6ヶ月間放置した所が,その重量が150瓦で,47平方糎の面積をもつた試料は僅に0·01瓦の減量があつたに過ぎなかつたと云ふ事である。しかし海水を長期間吹きつける卽ち噴霧(Spraying)にすると腐蝕せられ易くなり孔が出來る。又不銹鋼中に不純物とか又は部分的の歪等がある時は,水道水中に於けるよりも海水中に於ては,そのために一層多く腐蝕せられる。是等の場合に於ても腐蝕は主に孔となつて侵される。

次に過熱せられた水蒸氣に曝露する場合,例へば蒸氣弁(Steam valves)やボイラーや蒸氣を通す鋼管に附屬する部分品卽ち弁,コック等に使用せられる時に,不銹鋼は著しき抵抗性を示すものである。又銅ニッケル合金の部分と接觸してゐても,局部的の電流作用によつて腐蝕せられる事もない。不銹鋼と燐青銅及び普通鋼の三つの試料を木枠にはめ込んで,直徑1/16吋のスチームヂエットから1/8吋の距離に裝置して,毎平方吋につき120封度の壓力をもつて蒸氣を200時間吹き當て機械的に磨耗蝕(Erosion)して行く樣子を檢した所が,燒入硬化せしめた不銹鋼は殆ど作用せられないで,たゞ僅に色付くに過ぎなかつたが,普通鋼及び燐青銅は蒸氣の當つた所が深く腐蝕せられた。

(iii) アンモニア,アルカリ及びアルカリの炭酸鹽 是等の溶液は如何なる濃度のものでも不銹鋼には作用しない。アンモニアをもつた濕氣の多い大氣中に數ヶ月放置しても何等の變化も認められない。

(iv) 鹽類の水溶液 鹽類溶液中に於ける不銹鋼の腐蝕試驗の結果も,試驗の條件によつて異る事は普通の鐵鋼の場合と同樣で,たゞその數値は比較的のものである事は勿論である。又不銹鋼が腐蝕せられる場合は,常に之を支へる硝子フックとの接觸部より始まるもので,容器の硝子壁との接觸とか,支へるものが硝子の代りに綿絲類とかによつても異るものである。隨つて各種の鹽類溶液中で如何なる腐蝕現象が起るかを究めるものではなく,單に他の鐵鋼に較べて如何に腐蝕せられ難いかを示すに止まる。次の各種の鹽類溶液は不銹鋼には直接作用しないものであるが,試料を支へる部分が溶液の水面下にある時に,その部分が腐蝕せられるものには*印を附した。斯くの如き溶液中では不銹鋼の部分的の缺點によつて,海水に於けると同樣に腐蝕が增進せられる。試驗溶液は5%で4~5週間試料をその中に浸した結果である。

重炭酸曹達又は加里,炭酸曹達又は加里,蓚酸アンモニウム,燐酸アンモニウム,醋酸銅,硝酸銅,硫酸銅,硝酸第二鐵,硫酸第二鐵,硫酸第一鐵,醋酸鉛,鹽化マグネシウム*,硫酸マグネシウム*,硫酸マンガン,重クロム酸加里,鹽素酸加里,鹽化

加里*,チアン化加里,食鹽*。

是等に反して次の如き鹽類の溶液は不銹鋼に作用する。

鹽化アンモニウム　この溶液は鐵の腐蝕劑としてよく知られたもので,不銹鋼を腐蝕し孔をあける性質がある。その濃度によつて異る事は勿論であるが,1立に5瓦を溶解した稀薄溶液は,高溫に於てもその作用は極めて緩慢である。小さい丸棒の試料をその溶液中に10日間浸して,80°～90°Cにして置いた所が試料は灰白色となり,2ヶ所に僅に孔を生じ,0·06瓦の減量があつたに過ぎなかつた。然るに軟鋼を同樣に實驗すると著しく腐蝕せられ,減量について述べれば10倍も大であつた。然るに25%溶液中に1ヶ月間常溫で試料を浸した所が,研磨した表面は黑くなり,試料を支へた所が部分的に又中央部が僅に腐蝕せられた。但しその減量は少く重量が31瓦で,17平方糎の面積をもつた試料は1ヶ月間に僅に2瓱の減量に過ぎなかつた。

硫酸アンモニウム　稀薄溶液は作用しないが,濃厚な溶液になると作用する。小さな丸棒を14日間5%と25%の溶液に浸した所が,前者の場合には少しも腐蝕せられなかつたのであるが,後者の場合に於ては表面が黑くなり,僅かに腐蝕(Etch)せられた外觀を呈した。そして全減量は0·01%に過ぎなかつた。之を1日毎平方糎について表はせば,0·013瓱に過ぎない。同じ大さの軟鋼は5%溶液中では0·12%,25%の溶液中では0·082%の減量があつた。次に80°～85°Cに溶液を加熱してその中に48時間浸した所が,5%溶液中に於ては少しも腐蝕せられなかつた。又25%の溶液中に於ては前記の減量以上に增進しなかつたのであるが,軟鋼について行ふと,5%と25%の溶液中に於て夫々0·16%と0·18%の減量となつた。

明礬　加里又はアンモニウム明礬の稀薄溶液は作用しない。卽ち0·2%,1·0%の溶液中に不銹鋼を15日間浸して置いても少しも腐蝕せられない。然るに濃厚な溶液は緩慢ではあるが明かに腐蝕する。不銹鋼と軟鋼を5%と飽和の15%溶液中に8日間浸した結果は次表の如くである。

濃度 (%)	毎時毎平方糎の減量(瓱)		減量 (%)	
	不銹鋼	軟鋼	不銹鋼	軟鋼
5	0·012	0·065	0·125	0·69
15	0·008	0·035	0·085	0·37

鹽化第二鐵　極めて稀薄なものでも作用する。卽ち水1立中にこの鹽8瓦を溶解した溶液中に不銹鋼の試料を24時間浸した所が,1時間に毎平方糎について0·27瓱の割で侵された。そして減量は全量の0·41%であつた。鹽酸々性で酸化能をもち且つ鹽素イオンを含有するのでその外觀は恰も酸をもつて强く腐蝕した樣であつた。然るに之に反して同一試料を硫酸第二鐵と硝酸第二鐵及び硫酸

第一鐵の5%溶液中に5週間浸しておいた所が少しも腐蝕せられてゐなかつた。又硫酸及び硝酸の第二鐵鹽の濃厚溶液も作用しない。且つ又この硫酸第二鐵はその多量が硫酸中に存在すれば,硫酸の腐蝕作用を却つて防止する性質さへ有するものである。同様に硝酸第二鐵も硝酸の腐蝕作用を弱める。然るに硫酸第一鐵は第二鐵の如き作用をしない事は酸化能をもたない事で判る。

鹽化銅　この溶液も不銹鋼に作用する。濃厚な溶液中では鐵が溶解して銅がその上に沈澱する。稀薄溶液は孔をあけ,少量の銅を沈澱せしめる。次の如き溶液中に24時間浸した結果は次表の如くであつた。之に反して硫酸,硝

濃度(%)	減量(%)	腐　蝕　の　性　質
0·1	0·02	一點だけ深く孔があき他部は侵されない
1·0	0·77	孔をあけ部分的に侵される
10·0	28·0	一般的に侵され銅を厚く沈澱する

酸及び醋酸の銅鹽の溶液は作用しない。特に硫酸銅は硫酸の作用を著しく防止する。同様に硝酸銅が硝酸の作用を,又醋酸銅が醋酸の作用を防止する。3%の醋酸は不銹鋼に緩慢乍ら作用するものであるが,之に10%の醋酸銅を加へるとその溶液中に不銹鋼を24時間浸しておいても侵されない。

鹽化第二水銀　この溶液は鹽酸々性で酸化能をもつが,鹽素イオンを含有するので不銹鋼を激しく腐蝕する。5%

の水溶液中に試料を24時間浸すとその重量の1·64%を減少する。

硫酸曹達　5%位の稀薄溶液は作用しないが,試料を支へる所が溶液中にあるとその部分が腐蝕せられ易い傾向がある。濃厚溶液は作用する。卽ち飽和溶液中に試料を28時間浸した所が,全量の0·16%の減量があつた。毎時毎平方粍について0·0043瓱の減量に相當する。但し斯くの如き濃厚な溶液はリトマス紙に對して強い酸性反應を呈するものである。硫酸加里の溶液も同樣である。

酢と果實汁　不銹鋼の双物の腐蝕試驗にはこの上に酢を一滴たらしてそれが乾燥するまで放置し,その腐蝕の度を檢する事は衆知の事柄である。著者は前述の如く之を酢滴試驗と名付けておいた。市販の酢はその腐蝕作用が色々である事はその純度によるためである。玆に使用するものは,醋酸を4~5%を含有した市販で最純のものを用ひた。ある物は硫酸を含有するため上記最純粹のものよりも腐蝕の著しく激しい場合がある。

上記の如く酢滴試驗は研磨した不銹鋼の表面に酢を滴下して之を自然に乾燥せしめるものであるが,大概は一夜之を靜に放置しておいて,酢が全く乾ひてから水をもつて之を洗ひ,乾してからその表面の侵されてゐる樣子を調べる。滴下せられた所は灰白色に色付き腐蝕せられてゐる。この方法は酢の中に試料を12~24時間浸しておく方法よ

りも激しく作用するものであるから便利である。クロムを9％又はそれ以上と,炭素を0·3～0·4％含有した不銹鋼を適當に燒入硬化したものは,この酢滴試驗によつても全く腐蝕せられない。この燒入溫度はクロムが9％位のものは1000°C近くで,クロムの含有量が增加するに從つて降下してよろしい。又炭素量が少なくなればそれだけ燒入溫度を下げてよい譯である。この硬化した不銹鋼を燒戻をする際に,500°Cまでは溫度を上げても酢滴試驗に對する抵抗性に變化を及ぼさないが,その成分如何によつては腐蝕せられたり或は腐蝕せられなかつたりする事もある。クロムを十分に含有したものを燒戻すれば酢滴試驗によつて腐蝕せられる事はないが,これよりクロムが少くなれば燒戻溫度が低くなるに從つて腐蝕せられる。又酢に對して全く侵されない樣にするためのクロムの分量は,炭素が多ければ多いだけ多くしなければならない。炭素が0·3～0·4％の時にはクロムの分量は13％位がよろしい。不銹鋼を燒鈍をした狀態に於て一定の炭素量のものについて云へば,クロムの多いものほど抵抗性が大で,この事實に關しては前に詳述する所があつたから參照せられたい。クロムの13％以下のものは,之を十分に燒戻をしたものでも酢滴試驗によつて極めて緩慢ではあるが腐蝕せられる。刃物用の不銹鋼の試驗には酢は最もよい腐蝕液であるが,刃物以外に使用する材料に對しては,酢を使用した

試驗で直ちにかれこれと批判する譯にはゆかない。その成分や熱處理の影響等による材料の適否は之によつて大體は知る事が出來る。但し酢滴試驗によつて侵されたものが,他の溶媒例へば水道の水によつて侵されるかどうかを之で決定する手段とはならない。例へば炭素0·32％とクロム12·2％を含有した試料を十分によく燒鈍をしたものは,酢滴試驗によると著しく腐蝕せられるが,水道の水の中に10ヶ月間放置しておいても何等侵された樣子もない。

果實の汁も亦酢に似て不銹鋼に作用するが,腐蝕度は果實によつて色々異る事は勿論である。

酢又は果實中に存在する酸が純粹な溶液として不銹鋼に作用する時には,自然のまゝに存在する時よりも著しくその作用が激しい。この事實は確であり又興味ある問題である。後述する所がある如く,水溶液中の純醋酸の溶液は酢の中にある同じ濃度の溶液よりも不銹鋼に對してその作用が激しく,同樣にレモンの果汁は不銹鋼に作用しないが,同濃度の純粹な枸櫞酸は緩慢ではあるが作用する。是等の差異は自然に產する時,是等の酸中に有機物の膠狀質を含有する。之がその酸の腐蝕作用を防止するためであらうと考へられる。澱粉又は卵の白味の稀薄な水溶液は,有機物を膠狀質として含有してゐるために,その鐵に對する腐蝕作用は普通の水よりも弱い。この膠狀質の防止

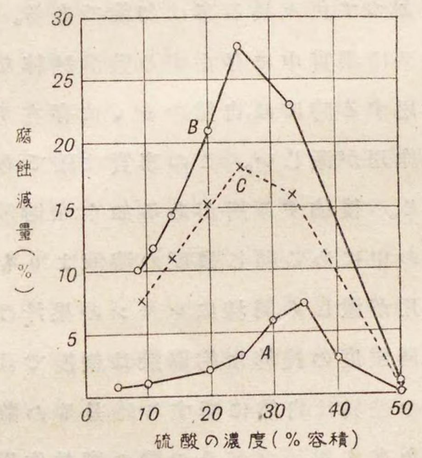
作用は膠狀質の量が多くなるに從つて益々增大する。不銹鋼について最も注意すべき事は,斯くの如き防止作用があると云ふ事よりも寧ろ不銹鋼を適當に熱處理すると果實汁の作用を全く受けない樣にする事が出來ると云ふ點にある。

§8　各種酸による不銹鋼の耐酸性

不銹鋼に對する硫酸,鹽酸及び硝酸の作用については現在まで色々誤まられてゐた事が多いから之について詳述し,特に酸の腐蝕作用に及ぼすその鹽類の防止作用(酸の溶解防止)についても次項に於て述べる所が多々ある。

(i)　硫酸

硫酸が不銹鋼に作用する事は多くの實驗によつても明かであるが,不銹鋼のクロムの量と硫酸の濃度によつて著しく相違する事は論を俟たない。酸の濃度による變



曲線 A　不銹鋼, 大氣常溫る 4 時間の腐蝕
曲線 B　不銹鋼, 90°～95°C の硫酸中に於ける 15 分間の腐蝕
曲線 C　軟鋼, 90°～95°C の硫酸中に於ける 15 分間の腐蝕

第　6　圖 (64 頁 10 圖參照)

化は第 6 圖の炭素 0·25%, クロム 12·1% の不銹鋼を燒入後燒戻した試料について常溫及び 90°～95°C に於て實驗せる結果の示す如くである。但し常溫に於ては腐蝕時間を 4 時間とし,高溫に於ては 15 分とし,酸の濃度は容量百分率で表はした。圖によつて明かな如く,腐蝕速度の最も大なるものは常溫の場合には35%の所であるが,高溫の場合はこれよりもやゝ薄い所が最も激しい。曲線 C は比較のために炭素 0·35%, 珪素 0·23%, マンガン 0·71% の軟鋼について,曲線 B と同樣な條件によつて腐蝕せしめた結果である。曲線の傾向は略ぼ同じであるが,不銹鋼の方が軟鋼よりも著しく腐蝕せられてゐる。兩者は共に酸の濃度が 35～40% になると,その腐蝕が急激に減少してゐる。次表は 5%, 35% 及び 50% 濃度の硫酸中に於ける常溫の腐蝕を揭げたもので,試料は上記の不銹鋼と軟鋼である。

濃　度 (%)	腐蝕期間 (時間)	每時每平方糎の減量 (瓦)	
		不銹鋼	軟鋼
5	6	1·98	3·16
35	6	15·8	11·55
50	6	0·50	0·23
50	24	0·26	0·10

50% のものについては,初めの 3～4 時間を經過した後には兩者共に腐蝕速度は著しく減少する。この事實は 6 時間の期間の代りに 24 時間にして行へばよく認められ,表に示された如く平均減量は共に半減してゐる。斯くの如

き著しき減少は稀薄酸の場合にはない。

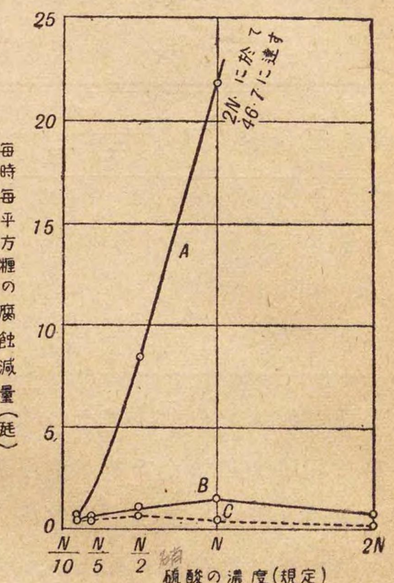
鐵の耐酸性に及ぼすクロムの影響に就ては著者が0·5% C鋼に就て行つたが,クロムを增すほど悪かつた。純鐵にクロムを2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30 % と15種のクロム鐵合金を作つて之をよく燒鈍したものを20%の硫酸に室温で浸漬せしめると22%Crまではクロムを增すと溶解量を增し, 22%Cr 以上で急に不溶解性となる。

硫酸 5%, 10%, 15%, 25%, 30%, 35% のものに就ても22%Cr 以上のものは強く變化がない。但し高温に熱すると或時間の後に急に反應を起す。これは SO_2 の生成によつて試片の表面の酸化皮膜が還元されるためである。

(ii) **鹽酸** 鹽酸が不銹鋼に對して作用する事は衆人の知れる所である。而してその速度はその濃度によつて變る。Monypenny の實驗によると, 1 規定のものが24時間に於て不銹鋼については毎時毎平方糎につき0·82瓦,軟鋼は1·84 瓦を減量せしめる。又 5 規定の鹽酸中に於ては夫々5·00 瓦と 6·80 瓦の減量がある。硫酸又は鹽酸に腐蝕せられた表面は鑄物の樹狀組織がよく現はれ。壓延した小片に於ては壓延の方向に線が現はれる。鐵にクロムを添加しその量を增すに從つて溶解量を增す。又浸漬時間を增すに從つて溶解量は直線的に增加する。亞硫酸も亦普通には硫酸を含有するために不銹鋼を腐蝕する。

(iii) **硝酸** 不銹鋼が硝酸に對して極めて强い事は屢々

述べた所であるが,酸の濃度を變へた場合に比較的に作用の最も激しいものは 1 規定のものである。斯くの如き濃度は稀薄なもので,比重 1·42 の濃硝酸 1 と15倍の水とより出來る。濃度による腐蝕量の變化は第 7 圖のBに示す如くである。この際使用した試料は炭素0·32%, クロム12·2% の不銹鋼を燒入燒戻したもので,濃度は 1/10 規定より 5 規定溶液まで變へた。前者は濃硝酸 1 に對して 160 倍の水に相當し,後者は 3 倍の水に相當したものである。



曲線 A　軟鋼 (5 時間)
曲線 B　不銹鋼 (5 時間)
曲線 C　不銹鋼 (24 時間)

第 7 圖 (98 頁 22 圖參照)

又比較のために炭素0·35%, 珪素0·23%, マンガン0·71%を含有した普通の軟鋼についても同樣な實驗結果をAに示した。腐蝕期間は 5 規定の溶液中に軟鋼を浸した場合は50分であるが,その他の場合は總て 5 時間とした。又溫度は常溫で行つたのであるが,5 規定溶液中に軟鋼を浸

した場合には鐵が溶解して熱を發生し,溫度を上昇するために溶液を入れたビーカーを更に多量の水を入れたビーカーの中に入れて實驗したものである。次表はその結果を示したものである。

濃度（規定）	毎時毎平方糎の減量（瓦）	
	不銹鋼	軟鋼
1/10	0·40	0·68
1/5	0·65	1·74
1/2	1·11	8·5
1	1·53	22·1
2	0·61	46·7
5	0·01	600（約）

普通の鋼が比重1·25以上の濃硝酸中に於て不働態となる事は既述せる如くであるが,不銹鋼の場合には濃度の範圍はもつと廣い。卽ち5規定或は比重として1·20の硝酸中に於て全く腐蝕せられない。之よりもなほ一層稀薄な溶液中に於ては,初めの腐蝕は極めて速であるが,直ちに止まつてしまふ。次表はこの事實を示した實驗結果で,上記

濃度（規定）	5時間の減量		24時間の減量	
	（%）	毎時毎平方糎（瓦）	（%）	毎時毎平方糎（瓦）
1/10	0·102	0·40	0·430	0·355
1/5	0·167	0·65	0·607	0·50
1/2	0·287	1·11	0·878	0·72
1	0·395	1·53	0·481	0·395
2	0·154	0·61	0·140	0·115
5	0·003	0·01	0·003	0·002

實驗に使用した不銹鋼をそのまま研磨して試料とし24時間溶液中に浸したものである。

2規定と5規定の溶液は5時間經たぬうちに其作用は止むが,一方1規定と半規定の溶液は5時間の腐蝕量に比して24時間浸しておくとその腐蝕速度は著しく減少する。1/5規定のものに於てはその減少は極めて僅である。隨つて腐蝕期間が24時間になると最大腐蝕濃度は5時間の場合の1規定と異つて,1/2規定の所にある。なほ一層腐蝕期間が長くなれば不働態は稀薄溶液中で有効に生じ,最大腐蝕濃度が1/2規定より以下1/5又は1/10になると考へて差支へない。この事實は次の如き實驗によつても明かである。卽ち1規定の溶液中に燒入燒戻をした不銹鋼を,3, 6, 24及び72時間づゝ夫々浸漬した所,その減量は次表の如くであつた。

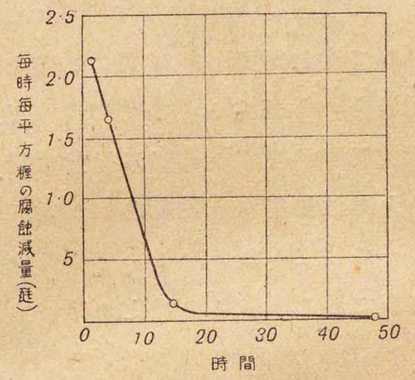
腐蝕期間（時間）	減量（%）	毎時毎平方糎の減量（瓦）
3	0·33	2·14
6	0·575	1·89
24	0·70	0·57
72	0·726	0·197

初めの三つの試料の減量は第4の試料の同時間に於ける減量に等しくあるが,時間の長くなると共に減量の百分率は減少する。今初めの3時間と次の3時間又其次の18時間及び48時間についての減量を檢すると次表の如くで

時　　間	減　量　(%)	毎時毎平方糎の減量(瓦)
初めの3時間	0·33	2·14
3時～6時	0·245	1·64
6時～24時	0·125	0·13
24時～72時	0·026	0·007

ある。

上記の結果を圖示したものが第8圖で,之によつて硝酸溶液の腐蝕速度が腐蝕期間の長さと共に如何に著しく減少するものであるかがよく了解せられる。實際24時間も試料を浸しておけば作用は殆ど停止してしまふ。



1規定の硝酸の腐蝕作用と時間との關係
第　8　圖

硝酸によつて不働態化せられた不銹鋼は,之を稀薄な硫酸又は鹽酸中に浸せば一時はその作用を幾分は防止するものであるが,長い時間には正規のものと同樣に腐蝕せられる。1規定の硝酸溶液で不働態化したものを5%の硫酸中に浸すと,初めは極めて緩かに腐蝕せられるが,腐蝕速度は漸次に增大して3～4時間の後には正規のものと同樣になる。又之を10%の鹽酸に浸せば2時間で不働態化の

影響は全く取れてしまふ。

不銹鋼を硝酸の5規定溶液又はそれよりも濃い溶液中に1ケ月又は6週間も浸しておくと,その表面は紫色に色付いて恰も燒戻色の如くになる。然れどもその重量には變化がない。又その表面を顯微鏡試驗に使用する如くよく研磨してから同樣に處理すると,フェライトの地は色付くが,炭化物は色が付かずに白く光輝を放つてゐる。上記の事實は代表的の不銹鋼即ち炭素0·32%,クロム12·2%のものについて記述したものである。次に稀硝酸に對してクロムと炭素の影響について玆に纏めて記述しておかう。Monnartz[1]の研究によると,クロムを4%まで含有した合金はクロム量が增加すると共に稀硝酸に對する腐蝕抵抗性は減少するが,濃硝酸に對しては增大する。クロムを4～14%含有する場合には稀硝酸に對してはクロムの增量と共に急激に抵抗性を增大する。更にクロム14～20%までのものはクロムの增量と共に抵抗が徐々に增大するに過ぎないと云ふ結果が與へられてゐる。Monypenny も亦1規定の硝酸と比重1·20の溶液についての實驗結果を報告してゐる。やゝ重複の觀があらうが同氏の不銹鋼に關する研究を一貫して記述する上に於て玆に述べる次第である。次表はその實驗結果を示したもので,腐蝕期間は稀薄酸の場合は5時間,濃厚酸の場合は24時間とし

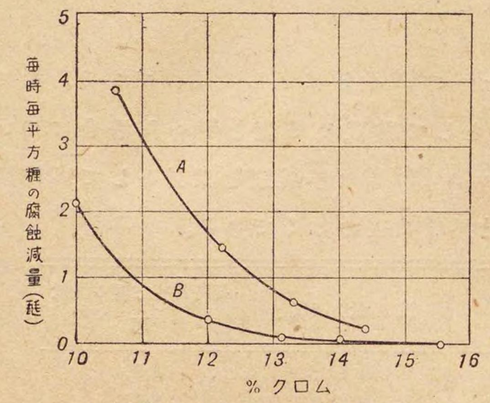
(1) Metallurgie, **8** (1911), 161 ; 193.

鋼の成分		1 規定溶液		比重 1·20 の濃溶液	
% C	% Cr	減量 (%) (5 時間)	毎時毎平方糎の減量 (瓦)	減量 (%) (24時間)	毎時毎平方糎の減量 (瓦)
0·16	nil	5·57	16·2	39·9	1·250約
0·14	4·72	4·95	15·65	2·0	1·64
0·12	6·2	4·60	13·5	0·082	0·064
0·09	7·5	2·07	6·15	0·006	0·005
0·16	10·0	0·785	2·1	trace	trace
0·15	10·9	0·295	0·88	nil	nil
0·09	12·0	0·122	0·35	〃	〃
0·14	13·1	0·026	0·08	〃	〃
0·09	14·0	0·0097	0·03	〃	〃
0·10	15·5	nil	nil	〃	〃
0·13	17·5	〃	〃	〃	〃

た。但し軟鋼の場合は著しく腐蝕せられるので僅に20分とした。

この結果も亦濃硝酸に對してはクロム 4·72% の少量を含有したものが,軟鋼に比して著しく抵抗性が大である事,又稀薄酸に對してクロムが 6% 以上になると急激に抵抗性を增加する事を示してゐる。第 9 圖の B の曲線は 1 規定の硝酸溶液による結果を圖示したものであるが,曲線 A はクロムが前記材料と同程度で,炭素を 0·31～0·33% とした時の結果を示したものである。兩曲線の差は炭素 0·2% の差異によつて生じたものである。兩曲線の腐蝕速度は略ぼ等しい。この兩曲線から炭素が約 0·2% 位な不銹鋼についての腐蝕速度も大體知れる譯である。上記の如く炭素

0·10%,クロム 15·5% の不銹鋼は兩溶液に腐蝕せられなかつた。仍で之を更に 1/10～5 規定の硝酸溶液に浸した所,



曲線 A　炭素量 0·31%～0·33%
曲線 B　炭素量 0·09%～0·16%
1 規定硝酸溶液中の試驗
第 9 圖

常溫に於ても,80°～85°C に於ても總て腐蝕せられなかつた。更に上記の 1 規定溶液中に於ける常溫の實驗を 80°～85°C に於て行ふと,クロムが 12～13% 以上の不銹鋼に對して腐蝕速度に大なる差異が認められなかつた。之に反してクロムが 12% 以下のものに對しては腐蝕速度は著しく增大した。5 規定の溶液を使用した場合に於て,溫

試料	% Cr	毎時毎平方糎の減量 (瓦)	
		1 規定溶液	5 規定溶液
A	10·6	115	0·03
B	11·1	16·5	—
C	12·2	1·09	0·025
D	13·3	0·41	0·01
E	14·4	0·27	0·005

度を80°～85°C に上昇すると僅に腐蝕する。炭素0·3%の下記各種のクロム鋼の試料を1規定及び5規定の硝酸溶液中に80°～85°C に6時間浸した所前表の如き減量を示した。

上記の結果は上圖のA曲線に示したものである。次に溫度は80°～85°C として,硝酸の濃度を變へた場合について,炭素0·32%, クロム12·2%の不銹鋼を試料として6時間溶液中に浸した結果は次表の如くである。

濃度 (規定)	減量 (%)	毎時毎平方糎の減量 (瓱)
1/10	1·50	4·90
1/5	2·69	8·82
1/2	4·56	15·13
1	0·35	1·09
2	0·056	0·20
5	0·008	0·025

上記の結果を本項(iii)の第2の表の結果と比較すると,1/2規定までの稀薄酸の腐蝕速度は溫度の上昇即ち常溫より80°～85°C も上昇する事によつて著しく促進せられるが,1規定溶液以上の場合には,溫度の上昇によつて大なる影響が認められない。尤も是等の濃度の限界は試料中の炭素とクロムの量によつて異る事は勿論である。

(iv) **燐酸**　燐酸は不銹鋼に對して緩慢ではあるが作用する。次表は不銹鋼を24時間燐酸溶液中に浸した時の腐蝕減量で,軟鋼と比較したものである。

濃度 (%)	減量 (%)		毎時毎平方糎の減量(瓱)	
	不銹鋼	軟鋼	不銹鋼	軟鋼
5	0·067	1·51	0·050	1·11
25	0·27	3·56	0·20	2·60
66·3	0·66	6·19	0·47	4·62

(v) **有機酸**　果實汁に存在する有機酸は純粹なものに比して腐蝕性の弱い事は前述の如くであるが,純粹なる數種の有機酸の作用を次表に纏めておく。軟鋼についても比較のため掲示しておいたが,不銹鋼が腐蝕せられてゐる總ての場合に,その腐蝕速度は軟鋼よりも遙に緩慢である。タンニン酸の場合に於ては軟鋼の溶解する量は極めて少量ではあるが,溶液はインクの如き黒色に變化する。

有機酸	濃度 (%)	腐蝕期間 (日)	不銹鋼		軟鋼	
			減量 (%)	毎時毎平方糎の減量 (瓱)	減量 (%)	毎時毎平方糎の減量 (瓱)
醋酸	5	14	0·275	0·014	1·29	0·067
〃	15	〃	0·23	0·012	1·92	0·105
〃	33	〃	0·23	0·012	2·19	0·115
氷醋酸	—	〃	腐蝕せず	—	2·46	0·124
石炭酸	5	〃	腐蝕せず	—	0·09	0·005
枸櫞酸	6	7	0·107	0·011	2·48	0·260
蟻酸	10	12	2·92	0·26	4·25	0·33
オレイン酸	純粹	14	腐蝕せず	—	試驗せず	—
蓚酸	1規定	10	0·27	0·021	0·42	0·036
タンニン酸	10	14	腐蝕せず	—	0·078	0·0042
酒石酸	1規定	〃	0·16	0·0085	1·17	0·062
〃	25	〃	0·437	0·022	2·63	0·14

然るに不銹鋼を浸しても溶液に何等の變化がない。石炭酸中に浸した不銹鋼の試料を取り出して乾燥し,秤量してから再び80°～85°Cの石炭酸溶液に戻して48時間浸しておいたが,不銹鋼は少しも腐蝕せられなかつた。然るに軟鋼は毎時毎平方糎について0·21瓦の減量があつて,之を百分率に換算すると48時間中に0·55%の減量である。オレイン酸の場合に溶液を60°Cに保つて,この中に14日間試料を浸しておいたが少しも腐蝕せられなかつた。

§9 硫酸又は鹽酸と添加鹽類の混合溶液による各種クロム不銹鋼の腐蝕と不働態

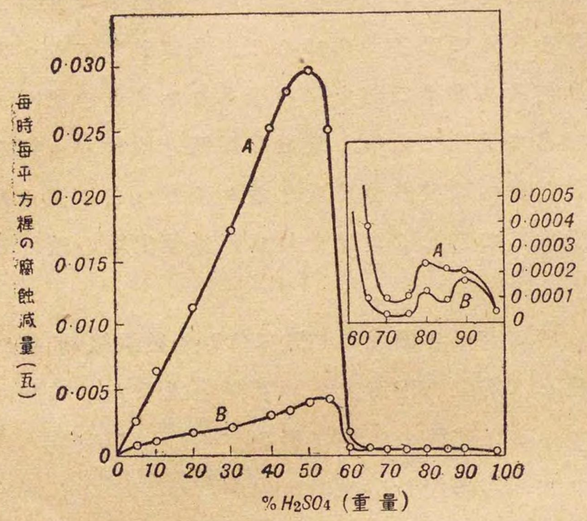
普通の不銹鋼(12～14%Cr鋼)は硝酸に對しては極めて耐酸性が大であるが,硫酸,鹽酸等に依つては著しく侵されるものである。然るにMonypenny[1]は硫酸に一定量以上の硫酸銅を添加するときは,クロム鋼は不働態となることを報告して居る。又Hatfield[2]は硫酸第二鐵が存在するときはクロム鋼に對する硫酸の侵蝕作用は低減或は防止せられる事を報告してゐる。この不働態の原因に就いては未だ充分に說明が與へられてゐないし,系統的な研究も行はれてゐないが,この事實は化學的に興味ある問題であると同時に工業的にも重要な事柄である。例へば多くの鑛山水は硫酸を含有するので腐蝕性が大であるが,不銹鋼

(1) "Stainless Iron and Steel", Chapman & Hall Ltd., (1926).
(2) "The Development of Stainless Steel", Messrs. T. Firth & Sons, Ltd.

に對しては安全であるのは,この水が硫酸銅,硫酸第二鐵等の鹽類を含んでゐるからである。故に硫酸に加へた硫酸鹽が如何なる機構で防止劑の働きをなすかを明かにする事は極めて重要である。最近森岡博士はクロム鋼中のクロム量を變へ,又硫酸の濃度を種々に變へ,之に種々の硫酸鹽を添加して詳しく實驗を行ひ不働態出現の原因を考察した。

(i) **不銹鋼の各濃度の硫酸に依る腐蝕試驗** 最初に硫酸の濃度と不銹鋼の溶解度との關係を求めた。硫酸に硫酸鹽を加へると硫酸の强さに變化があるから,硫酸の濃度の變化に依り不銹鋼の腐蝕度は如何に變化するかを明かにしておく必要があると考へてこの豫備實驗を行つた。

試驗材料は13·33%Cr, 0·09%Cのクロム鋼で,約3糎角の鑄物を鍛鍊後直徑7粍の丸棒に延ばし,眞空電氣爐中にて730°Cにて1時間燒鈍し爐冷し,直徑4粍,長さ4糎の試片に削り,表面はエメリー紙で5/0迄研磨仕上げした。之を350立方糎の各濃度の硫酸中に硝子フックを以て浸漬し,24時間後の腐蝕減量を求めた。第10圖[1]はその結果である。圖に於て曲線Aは13%Cr鋼の腐蝕曲線,曲線Bは比較の爲同時に試驗せる純鐵(0·03%C)[2]の腐蝕曲線である。卽ちクロム鋼は硫酸に對しては著しく腐蝕され易く,腐蝕度の極大に於て13%Cr鋼は純鐵[2]の約7倍の腐蝕度を示す。但し硫酸の濃度と腐蝕度との關係は兩者共全く同樣



A：　Cr-鋼 13·33% Cr, 0·09%C
B：　純鐵 0·03% C, 0·08% Cu
(室温：　20·5°～24·5°C)

第　10　圖

で,始め硫酸の濃度の增加と共に略ぼ直線的に腐蝕度を增加し, 13% Cr 鋼は 50% H_2SO_4, 純鐵は 55% H_2SO_4 に於て腐蝕度の極大を示す。それ以上濃度が增加すると急激に腐蝕度を減じ, 70～75% H_2SO_4 に於て極小を示し,更に 80 及び 90% に於て再び僅かな極大を示す。

(1) 試片の熱處理,大さ,腐蝕液量等は (ii) 以下の實驗に於ても總て同樣にした.
(2) 本試驗に用ひたものは Flodin iron と稱してゐるもので Armco iron と類似せる成分,性質を有するものである。0·03%C, Si, Mn は各々 0·2% 程度,その他に本試驗に用ひたものは 0·08% Cu を含有してゐた。0·08% Cu を含有してゐるので硫酸に對する耐酸性は電解鐵よりも遙に大である (村上,遠藤,關口,金屬の研究, **12** (1935), 431 參照)

圖の如く鐵或はクロム鋼は 70% 以上の硫酸中で殆ど不溶となるが,之は次に述べる $H_2SO_4+CuSO_4$ 溶液中に於ける如き眞の不働態とは異る。卽ち不溶となる原因は濃硫酸に不溶な硫酸第一鐵なる腐蝕生成物が試片の表面から除去されないからで,液或は試片を動搖して腐蝕生成物を表面より除き新しき酸を試片に觸れるやうにすれば反應は更に或程度迄進行するものである。

(ii)　クロム鋼の $H_2SO_4+CuSO_4$ 溶液に依る腐蝕試驗

4%, 10%, 12%, 14%, 17% 及び 20% Cr を含有する低炭素クロム鋼を造り,鍛鍊後, 730°C で 1 時間燒鈍,爐冷せるものを直徑 5 粍,長さ 4 糎の丸棒に削つて試片とした。それ等の化學成分は表に示す如くである。

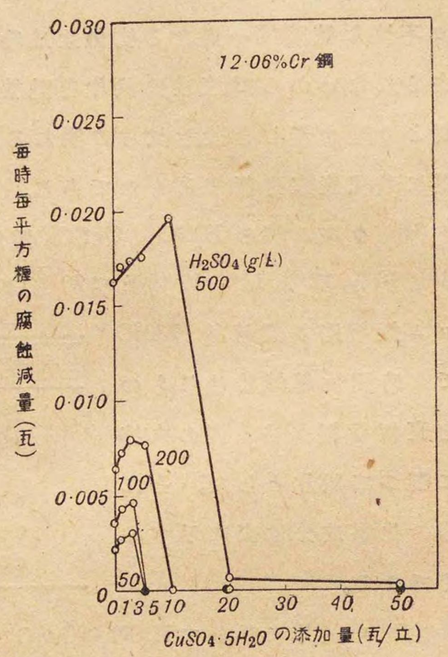
% C	% Cr
0·07	4·20
0·07	10·15
0·08	12·06
0·06	13·80
0·06	17·39
0·07	21·48

之等の試片に就いて $H_2SO_4+CuSO_4$ 溶液に依る腐蝕試驗を行つたが,硫酸の濃度は 1 立中 50, 100, 200 及び 500 瓦 (g/L) とした。之は第 10 圖に於てクロム鋼の腐蝕度が硫酸の濃度と略ぼ比例する範圍の濃度で,規定及び重量 % で表はすと夫々略ぼ次の如くである。

50 g/L:　1 N:　4·9% H_2SO_4
100 g/L:　2 N:　9·4% H_2SO_4
200 g/L:　4·1 N:　17·7% H_2SO_4

500 g/L: 10·2 N: 38·5% H_2SO_4

添加せる硫酸銅は$CuSO_4 \cdot 5H_2O$として秤量し硫酸と同様に1立中の瓦數(g/L)の單位で表はした。24時間後の腐蝕減量を求め,その時間内の最高及び最低の室溫を各圖に附記した。尙試片は使用前に必ず全面を5/0のエメリー紙で磨き直してからベンゾール,アルコホル,エーテルで順次洗滌し,浸漬前の表面(1)の狀態を出來る丈一定にするやうに努めた。その二三の例をとつて記述すれば次の如くである。12·06% Cr 鋼につ

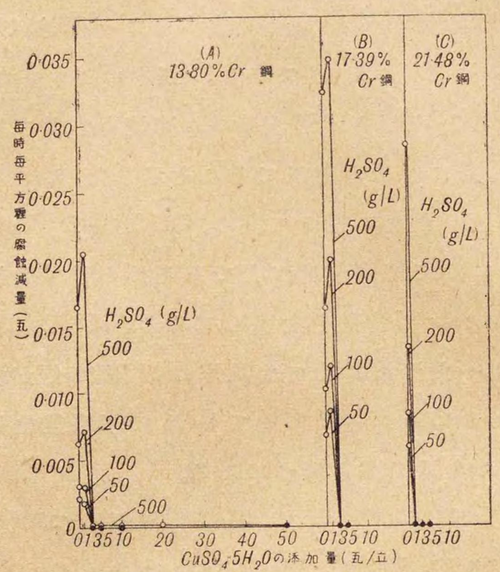


$H_2SO_4+CuSO_4$ による腐蝕
(室溫 19°～21°C)
第 11 圖

(1) クロム鋼は強い酸化物皮膜を生じ易いから Cr 量の多い鋼程表面を一様に磨き直し表面の酸化狀態を各試片とも同樣にする事が必要である。工場で仕上げた高 Cr 鋼を油を拭つた丈で使用すると硫酸に溶解しない事がある。後に述べる如く Cr 鋼が硫酸に不溶になるのは Cr 30% 附近からである。

いては H_2SO_4 50, 100, 200, 500 g/L に夫々 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ を 0, 1, 3, 5, 10, 20, 50 g/L 添加せる溶液により腐蝕試驗を行つた。第 11 圖はその結果である。鋼中のクロム量が 12% に增加すると始めて $H_2SO_4+CuSO_4$ 溶液中に於て不働態が出現する。圖には●印を以てそれを示した。この不働態の出現は硫酸の濃度に依つて異る。$CuSO_4$ 0～5 g/L を添加せる溶液中に於ては腐蝕度が大であるから,溶液は溶け出した Cr^{+++} イオンの靑藍色を呈してゐる。$CuSO_4$ 3 g/L 及び 5 g/L を加へた溶液に於ては試片の周圍に銅が海綿狀に析出する。$CuSO_4$ 50 g/L に於て始めて不働態化し,試片は原のまゝの金屬光澤を保つてゐる。

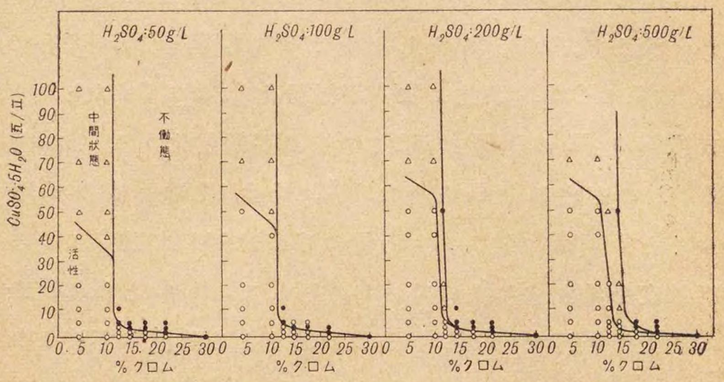
13·80% Cr 鋼, 17·39% Cr 鋼, 21·48% Cr 鋼及び 30% Cr 鋼については H_2SO_4 50, 100, 200, 500 g/L に夫々 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ を 0, 1, 3, 5, 10 g/L 添加せる溶液により腐蝕試驗を行つた。第 12 圖はその結果である。クロム量が 14% 卽ち普通の不銹鋼程度になると少量の $CuSO_4$ の添加により容易に不働態化する。卽ち圖に示す如く H_2SO_4 50, 100, 及び 200 g/L の場合にはいづれも $CuSO_4$ 3 g/L の添加により不働態化する。H_2SO_4 500 g/L の場合には 3 g/L で著しく腐蝕度を減ずるが尙不働態化せず, $CuSO_4$ を更に增して試驗せる結果 50 g/L に於て始めて不働態化した。クロム量が 17% 程度になるとクロム鋼を不働態化するに要する $CuSO_4$ の量は H_2SO_4 の濃度に關係しなくなる。卽ち H_2SO_4 50～500 g/L



$H_2SO_4+CuSO_4$ による腐蝕
(室温：19°～21°C)
第　12　圖

のいづれの場合にも $CuSO_4$ 1g/L の添加により腐蝕度の極大を示し,3g/Lの添加により不働態化する。鐵にクロムを合金させると25%Cr位迄は著しく腐蝕度を増加するものであるが,クロム量が30%程度になると急に耐硫酸性を得て,$CuSO_4$ を追加しなくとも硫酸に不溶となる。H_2SO_4 50～500g/L の硫酸中に浸漬したまゝ數ケ月間放置しても依然原の儘の金屬光澤を保ち腐蝕減量も零である。

以上の結果を總括して各濃度の硫酸に就いて不働態出現



$H_2SO_4+CuSO_4$ による腐蝕
第　13　圖

に對する鋼中のクロム量と添加せる $CuSO_4$ の量との關係を圖示すると第13圖の如くである。圖に於て記號○は銅の海綿狀に析出して著しく腐蝕の進行するもの,記號●は不働態化して浸漬前の金屬光澤を保つてゐるもの,記號△は兩者の中間で銅を緻密に析出して鍍金するもの乃至單に金屬光澤を失ふ丈で銅は極めて微量しか析出しないもの,卽ち H_2SO_4 のみの溶液中に於けるよりは著しく腐蝕度の少いものを示す。硫酸の濃度に就いて比較すれば,濃度が大になる程中間狀態の範圍が廣くなり,不働態と中間狀態との境界線はクロム量の多い方にずれる。要するに實驗範圍內に於て酸が濃くなれば不働態化し難くなる。不働態の出現には硫酸の濃度よりも鋼中のクロム量の影響の方が著しく鋭敏で,硫酸の濃度が50g/Lより500g/Lに增

加してもクロム量は10～15%の範圍で不働態化するか否かゞ決まる。15% Cr以上ならば,H_2SO_4 500 g/Lの場合でも3 g/Lの$CuSO_4$添加に依り不働態化し,20% Cr以上ならば僅か1 g/Lの$CuSO_4$の添加に依り不働態化する。しかも$CuSO_4$の存在しないときは,Fe-Cr合金(燒鈍せるもの)は少くとも25% Cr迄はクロム量に略ぼ比例して硫酸による腐蝕度を增加するものである。而して30% Crとなれば急に耐酸性を得て$CuSO_4$を添加しなくとも硫酸に不溶となる。

不働態化せるものをH_2SO_4 100 g/L+$CuSO_4$ 3 g/L即ち腐蝕度の極大を示す溶液に浸漬し,2晝夜放置しても依然不働態を保つてゐるが,之を取出して布で强くこすると不働態を失ひ,その活性化の程度は布でこする程度によつて異る。但し之は12%程度のクロム鋼に就いてゞあつて,クロム量が多くなれば布でこする位では活性化しない。

以上の實驗結果によると,クロム鋼の表面に硫酸に對し不溶性のものが生じ,且つクロム量が多い程それが容易に生ずる事が知られる。前記の如くクロム量が少いとき或は硫酸の濃度が大なるときには,$CuSO_4$の添加量を增して行くと不働態化はしないが,腐蝕度が著しく減じ,活性と不働態との境とも見られる點があり,その際は試片は金屬光澤を失ふ丈で,析出する銅が非常に微量になるから,不働態に於ては極めて薄い銅の析出層が保護皮膜を形成してゐるとも考へられる。然しながら銅が析出する事は他方に於て試片から鐵が溶け出した事であるが,それにも拘らず試片は原のまゝの金屬光澤を保つてゐるから銅の析出とは考へ難い。又不働態化する溶液に試片を浸漬せるまゝ加熱すると,恰も鋼の燒戻色の如き外觀を呈する事から酸化膜が保護作用をしてゐると考へられる。然るに常温の稀薄硫酸は酸化能を有しないから,不働態が酸化物皮膜によるとすれば,液面から擴散して來る溶解酸素に依るものでもなく,已に空氣中に在る時に形成されてゐる酸化物に就いて考へなければならない。30% Cr鋼は硫酸に不溶であるから,その酸化物皮膜は硫酸に不溶なる事が知られるが,20% Cr以下の鋼に生ずる酸化物皮膜の硫酸に溶解する事は,$CuSO_4$を加へない硫酸に容易に腐蝕せられる事に依つて明かである。故に不働態が酸化物皮膜に依るとすれば,この硫酸に弱い酸化物が少量の$CuSO_4$の添加により何故に不溶となるか,或はH_2SO_4+$CuSO_4$溶液中に於て如何にして不働態となるやうな强い酸化物皮膜を生じ得るかを明かにしなければならぬ。以上の如くH_2SO_4+$CuSO_4$溶液による試驗結果丈では不働態化の原因を說明すべき端緒が得られないから,次に硫酸に他の硫酸鹽を添加せる溶液に依る腐蝕試驗を行ふ必要がある。

(iii) クロム鋼の硫酸+硫酸鹽溶液に依る腐蝕試驗 硫酸鹽としては水に可溶なもの,$MnSO_4$, $NiSO_4$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$,

$Cr_2(SO_4)_3$, $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, 及び $HgSO_4$ 等を用ひた。硫酸の濃度は 50g/L に一定し,硫酸鹽は 50g/L 迄加へた。始め 14% Cr 及び 20% Cr の二種のクロム鋼に就いて實驗を行ひ,その結果或る硫酸鹽を添加して不働態の出現せる場合には,その硫酸鹽に就いては更に實驗 (ii) に使用せる他のクロム鋼 (4%, 10%, 12%, 17% Cr) に就いて同樣の實驗を行ひ,不働態出現に對するその硫酸鹽の添加量と鋼中のクロム量との關係を求めた。結果を考察しつゝ各實驗を行つた爲試驗期日が夫々異り,從つて室溫にも著しく差があつたから,實驗時間24時間中の最高及び最低の室溫を各表各圖に明記してある。但し溫度の差は腐蝕が起つた場合にはその腐蝕量に著しい差を與へるが,不働態化するか否かには室溫程度の溫度の差は無關係である。

(1) $H_2SO_4+MnSO_4$ については,14% Cr 鋼及び 20% Cr 鋼のいづれに對しても $MnSO_4$ 添加の影響は殆ど見られない。

(2) $H_2SO_4+NiSO_4$ について多量の $NiSO_4$ 添加により,14% Cr 鋼は腐蝕度を增加し, 20% Cr 鋼は逆に減少する。其他は $MnSO_4$ を加へた場合と同樣でニッケルの析出は觀察されず不働態化の傾向は全然ない。

(3) $H_2SO_4+FeSO_4$ については, 14% Cr 鋼に對しては $FeSO_4$ の添加は殆ど影響がない。然るに 20% Cr 鋼に對しては $FeSO_4$ を 10g/L 以上添加すると不働態化し,全然侵されなくなる。然るに Fe^{++} イオンは容易に酸化して Fe^{+++} イオンとなるもので,市販の硫酸第一鐵は常に少量の第二鐵を含有するものである。依つて次の實驗を行つた。H_2SO_4 と $FeSO_4$ の一定量を加へた溶液を三角フラスコに入れ,その中に Fe^{+++} を還元するに足る丈のピアノ線を入れ,更にそのピアノ線を溶解するに要する丈の H_2SO_4 を加へ,液の上部には酸素を除いた CO_2 瓦斯を通じつゝ溶液を加熱沸騰した。卽ち CO_2 瓦斯により空氣 (酸素) を遮斷して Fe^{++} が Fe^{+++} に酸化するのを防ぎ,不純物として存在せる Fe^{+++} はピアノ線の溶解により發生する水素により Fe^{++} に還元し,かくして純粹に $H_2SO_4+FeSO_4$ の溶液を得た。溶液が室溫迄冷却してから CO_2 瓦斯の出口の硝子管より 20% Cr 鋼の試片を溶液中に落下せしめ,尙 CO_2 瓦斯は通じたまゝにして酸化を防いだ,然るときは $FeSO_4$ 20 及び 50 g/L を添加せる溶液に於ても 20% Cr 鋼は不働態化する事なく,盛に水素瓦斯を發し溶解した。卽ち Fe^{+++} イオンの混在する市販の硫酸第一鐵をそのまゝ用ひれば 20% Cr 鋼は不働態化するが,純粹の $FeSO_4$ を用ひれば 14% Cr 鋼と同樣に腐蝕せられるのである。

(4) $H_2SO_4+Fe_2(SO_4)_3$ については,硫酸水溶液に $Fe_2(SO_4)_3$ を添加するときは, 14% Cr 鋼及び 20% Cr 鋼のいづれも僅か 1g/L の添加に依り容易に不働態化する。この結果に依れば, (3) の實驗に於て市販の硫酸第一鐵を用ひたとき 20

%Cr鋼が不働態化したのは混在せる硫酸第二鐵に因る事が愈々確かである。$H_2SO_4+CuSO_4$ 溶液に依る實驗(ii)の結果に依れば,クロム量が多い程不働態化し易いから,14%Cr鋼は市販の硫酸第一鐵に混在する第二鐵に依つて不働態化しないが,20%Cr鋼は10g/L以上の硫酸第一鐵に混在する第二鐵に依つて不働態化し得るのであらう。次に $Fe_2(SO_4)_3$ を添加せる場合には幾%のクロム鋼より不働態が出現するかを知る爲に,更に12%Cr鋼,10%Cr鋼及び4%Cr鋼に就いて同樣の實驗を行つた。この結果に依ると $Fe_2(SO_4)_3$ を添加せる場合には $H_2SO_4+CuSO_4$ 溶液の場合に比して鋼中のクロム量はやゝ少量にて不働態が出現する。

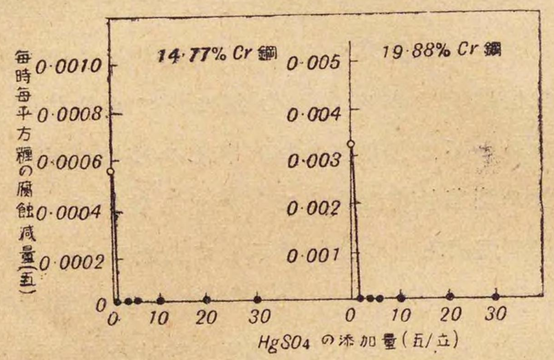
(5) $H_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3$ (或は $CrSO_4$) については,14%Cr鋼及び20%Cr鋼に就いて行へる試驗結果は次の如くである。14%Cr鋼に於ては $Cr_2(SO_4)_3$ の添加量が增すと共にやゝ赤味を帶びた金屬光澤を示す部分が生ずる。之はクロムが薄く析出鍍金せるもの(ブラシを掛けると容易に剝げ落ちる)と考へられる。この鍍金により腐蝕度は次第に減ずるが,30g/L以上では一定となり,50g/Lを添加せる時も鍍金は尙部分的で表面積の1/2は鍍金されず,從つて不働態化の傾向はない。20%Cr鋼に於ては $Cr_2(SO_4)_3$ 3g/Lの添加により不働態化し,クロムの析出は全然觀察されず浸漬前の金屬光澤を保ち腐蝕量も零である。尙硫酸に $CrSO_4$ を添加せる溶液に依つても實驗を行つたが,2價の

Cr^{++} イオンは水に依つて容易に酸化せられて Cr^{+++} となるもので,溶液とせる時は直ちに3價となり,從つて $CrSO_4$ を用ひても $Cr_2(SO_4)_3$ を用ひた事と同樣になる。故に $H_2SO_4+CrSO_4$ 溶液に依る試驗結果は,$H_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3$ 溶液に依る試驗結果と全く同樣の傾向を示してゐる。唯15%Cr鋼に於てはクロムの析出少く,從つて $Cr_2(SO_4)_3$ を用ひた場合より腐蝕度が大であり,20%Cr鋼に於ては $CrSO_4$ 5g/Lを添加しないと不働態化しない。(但しいづれの硫酸クロムも不溶性の鹽基性鹽を含んで居たから硫酸クロムの添加量は正確に溶液となつた量を示してゐない。)

(6) $H_2SO_4+ZnSO_4$ については,14%Cr鋼も20%Cr鋼も $ZnSO_4$ の添加量と共に可成り腐蝕度を減少するが,表面が一樣に侵されて黑い微粒子を試片の表面に殘し,不働態化の傾向は觀察されない。

(7) $H_2SO_4+Al_2(SO_4)_3$ については,14%Cr鋼及び20%Cr鋼のいづれも $Al_2(SO_4)_3$ の添加量を增すと腐蝕の程度を著しく減少する。$Al_2(SO_4)_3$ の添加量の多いときは水素瓦斯の發生少く,試片の表面には單に僅かに曇る程度で,可成り金屬光澤を保つてゐる部分を生じ,その部分は或程度迄 $Al_2(SO_4)_3$ の添加量と共に增すが,その部分にも點蝕狀に光澤を失つた部分が多數點在し,不働態化の傾向とは異る事が觀察せられる。$Al_2(SO_4)_3$ 100g/Lを添加せる場合も50g/Lを添加せる場合と同樣である。

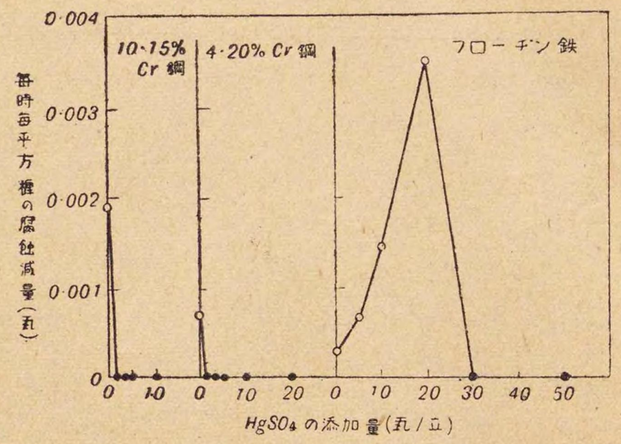
(8) $H_2SO_4+HgSO_4$ については,$HgSO_4$ の水溶液は加水分解して $2HgO\cdot HgSO_4$ の黄色沈澱を生ずるが,硫酸酸性なる故に透明な溶液として得られる。14% Cr 鋼及び 20% Cr 鋼に就いて實驗せる結果は第14圖に示す如くで,いづれも



H_2SO_4(50 g/L)+$HgSO_4$ による腐蝕
(室温：15°～23·5°C)

第 14 圖

$HgSO_4$ 1 g/L の添加に依り容易に不働態化する。次に 10% Cr 鋼及び 4% Cr 鋼に就いて同樣の實驗を行つた結果,夫々 $HgSO_4$ 1 g/L, 3 g/L の添加に依り不働態化した。故に更にフローデン鐵 (0·03% C) に就いて同樣の實驗を行つた。これ等の結果は第15圖に示す如くである。$H_2SO_4+HgSO_4$ 溶液にフローデン鐵を浸漬すると,$HgSO_4$ 20 g/L 迄は一樣に侵されて金屬水銀を表面に析出し,$HgSO_4$ の添加量と共に腐蝕も著しく增加する。然るに $HgSO_4$ 30 g/L を添加する

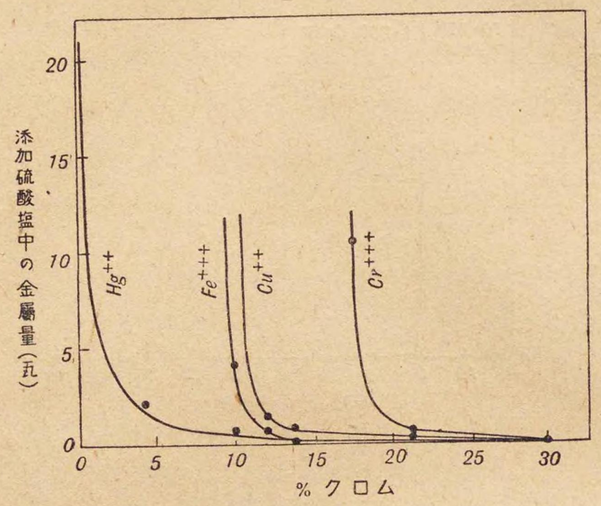


H_2SO_4(50 g/L)+$HgSO_4$ による腐蝕
(室温：14·5°～17°C)

第 15 圖

と溶解は全く進行せず,水銀も析出せず,試片は僅かに曇りを生じてゐる程度で殆ど原の金屬光澤を保つてゐる。即ち $H_2SO_4+HgSO_4$ 溶液中に於ては不働態が極めて出現し易く,クロムを含有しない純鐵も $HgSO_4$ が 30 g/L 以上存在すれば不溶となる。

以上の結果より,$CuSO_4$ 以外に $Fe_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$ 或は $HgSO_4$ を添加せる硫酸溶液中に於てもクロム鋼は不働態化する事が知られた。實驗 (ii) の結果と本實驗の結果とをまとめ,不働態出現に對する鋼中のクロム量と各硫酸鹽の添加量との關係を示せば第 16 圖の如くになる。即ち $HgSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$ の順序に初めのものを添



H_2SO_4(50 g/L)＋硫酸鹽
第　16　圖

加せる硫酸溶液中に於ける程不働態が出現し易い。この理由に就いては後に說明する。

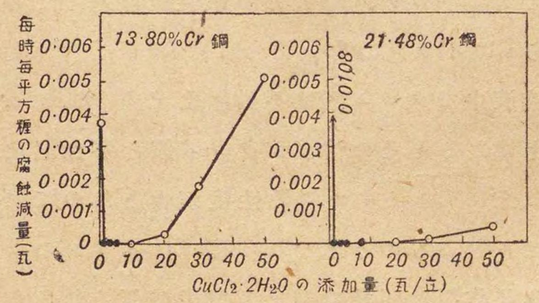
以上實驗(ii)及び(iii)の結果を總括すると,クロム鋼は$CuSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$或は$HgSO_4$を添加せる硫酸溶液中で不働態化するが,$MnSO_4$, $NiSO_4$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$等を添加せる硫酸溶液中では不働態化しない。卽ち如何なる硫酸鹽を添加しても不働態化するのではないから,不働態化の原因は添加せる硫酸鹽のSO_4^{--}イオンに關係するものでなく,添加せる金屬陽イオンに關係する事が知られる(1)。

(1) 陽イオンを一定にせる場合の陰イオンの影響に就いての文献は Förster の Elektrochemie wasseriger Lösungen (Handbuch d. Angew. Phys. Chem., Band I) を參照。

然らば硫酸に添加せる鹽は硫酸鹽でなくとも溶液にCu^{++}, Fe^{+++}, Cr^{+++}, Hg^{++}等の陽イオンを與へる鹽ならば,その溶液中に於てクロム鋼は同樣に不働態化する筈である。之を確める爲に次の實驗を行つた。

(iv) クロム鋼の硫酸と鹽化物の混合溶液に依る腐蝕試驗　上記の理由に依り硫酸に二三の金屬鹽化物を添加せる溶液に依るクロム鋼の腐蝕試驗を行つた。鹽化物としては$CuCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $MnCl_2$等を用ひ,硫酸の濃度は實驗(iii)と同樣に50 g/Lに一定し,14%Cr鋼及び20%Cr鋼について實驗した。

(1)　$H_2SO_4+CuCl_2$について第17圖は24時間後の試驗結果を示したものである。この結果に依れば硫酸に$CuCl_2$を添加すると,$CuSO_4$を添加せる場合と同樣にクロム鋼は



H_2SO_4(50 g/L)＋$CuCl_2$による腐蝕
(室溫：25·5°～27·5°C)
第　17　圖

不働態化する。然しそれは $CuCl_2$ 1～10 g/L の範圍であつて,それ以上 $CuCl_2$ の量が多くなると再び腐蝕せられるやうになる。殊に14% Cr 鋼に於て著しい。更に12日間浸漬を繼續する時は,14% Cr 鋼は $CuCl_2$ 10 g/L を添加せる溶液中に於て腐蝕せられるやうになるが,20% Cr 鋼は不働態を保つてゐる。更に32日間浸漬し通計45日目の結果は13日目と變化なく,14% Cr 鋼は $CuCl_2$ 1～5 g/L, 20% Cr 鋼は 1～10 g/L を添加せる溶液中で依然不働態を保つてゐる。

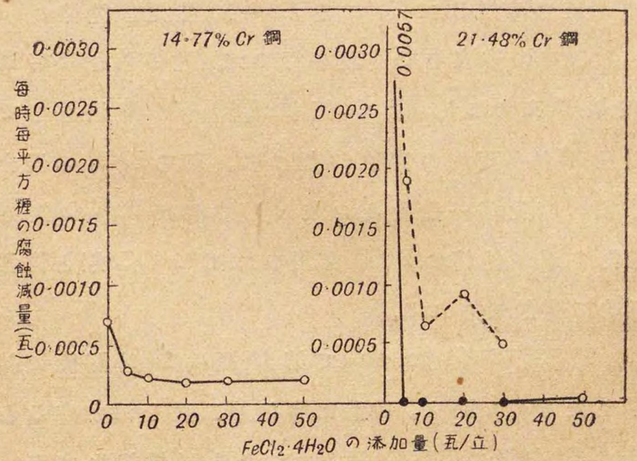
以上の如く硫酸に $CuCl_2$ を添加してもクロム鋼は不働態化するが,$CuSO_4$ を添加せる場合と異る點は,$CuCl_2$ の添加量がある量以上となると却つて侵される事,及び14% Cr 鋼を $CuCl_2$ 10 g/L の溶液に浸漬せる場合の如く一時不働態化となつても,長時間後には侵される場合がある事である。之は添加せる Cl^- イオンの大なる活性度に基くと考へられる。卽ち Cl^- イオンの少い場合には,Cu^{++} イオンを添加せる硫酸溶液中でクロム鋼は不働態化するが,Cl^- イオンが或量以上になると,その溶液がクロム鋼を不働態化せんとする力以上に Cl^- イオンの活性度が大となつて,クロム鋼は腐蝕せられるものと思はれる(1)。Cl^- イオンの量が少なくても化學作用は同樣で唯反應速度が遲くなると考へられるが,事實は Cl^- イオンの量が少なければクロム鋼は實際

(1) 試片の表面で毛細管狀の間隙部で溶液の酸化能の弱い部分が出來,鹽素イオンが酸化皮膜を破壞し洞侵蝕を起す。§28 著者の說明參照

的に不働態である。HCl に就いて簡單に之を試驗した結果は次表の如くである。不と記したのは半年以上浸漬せるまゝ室溫で放置しておいて少しも侵されないものである。

鹽酸濃度	21% Cr 鋼	30% Cr 鋼
5 % HCl	侵	侵
0·1 % HCl	侵	不
0·01 % HCl	不	不

(2) $H_2SO_4+FeCl_2$ について第18圖は24時間後の結果



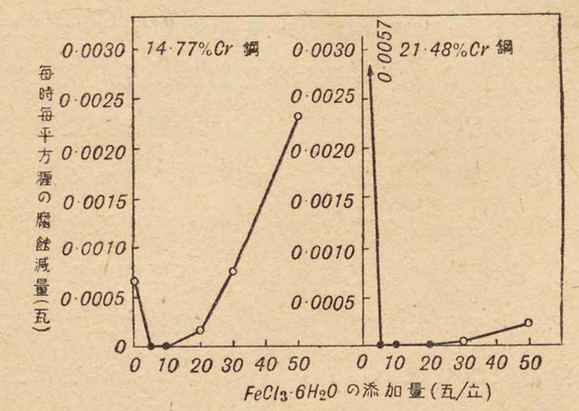
H_2SO_4(50 g/L)+$FeCl_2$ による腐蝕
(室溫：17·5°～20·5°C)

第　18　圖

を示したものである。14% Cr 鋼は $FeCl_2$ の添加により,硫酸のみの溶液中に於けるよりは腐蝕度を減ずるが不働態化しない。

20% Cr 鋼は圖の實線が示す如く $FeCl_2$ 5～30 g/L の添加により不働態化し,それ以上添加すれば點蝕が出現する。又更に長期間浸漬すれば,$FeCl_2$ 20 g/L 及び 30 g/L を添加せる液溶中では點蝕を生じ,$FeCl_2$ 50 g/L の溶液中では不働態を失ひ全面的の腐蝕に變る。之等の結果は $CuCl_2$ を添加せる場合と同様である。然るに實驗 (iii) の $H_2SO_4+FeSO_4$ 混合溶液の場合と同じ理由に依り,市販の $FeCl_2$ は常に Fe^{+++} イオンを含んでゐるから,同様に CO_2 瓦斯氣流中でピアノ線を溶解して Fe^{+++} を Fe^{++} に還元し,純粹の $FeCl_2$ のみとし,その溶液中で實驗を行つた。然るときは第18圖の破線が示す如く,20% Cr 鋼も $H_2SO_4+FeCl_2$ 溶液中で不働態化せず全面的の腐蝕が起つた。卽ち $FeCl_3$ の混在せる市販の鹽化第一鐵をそのまゝ用ひれば,20% Cr 鋼は不働態化するが,純粹の $FeCl_2$ を用ひれば14% Cr 鋼と同様に全面的に腐蝕せられる。

(3) $H_2SO_4+FeCl_3$ について第19圖は24時間後の結果を示したものである。硫酸に鹽化第二鐵を添加するときは,14% Cr 鋼及び20% Cr 鋼のいづれも不働態化する。14% Cr 鋼は $FeCl_3$ 5 g/L を添加せる溶液中では完全に不働態を保ち,$FeCl_3$ 10 g/L の溶液中では浸漬後數日は不働態を保つが,約10日經過すれば表面は不働態を保つたまゝ點蝕が出現し,$FeCl_3$ 20 g/L の溶液中では最初金屬光澤を保ち點蝕のみを示すが,約 10 日を經過すれば金屬光澤を



H_2SO_4(50 g/L)+$FeCl_3$ による腐蝕
(室温：17·5°～20·5°C)
第 19 圖

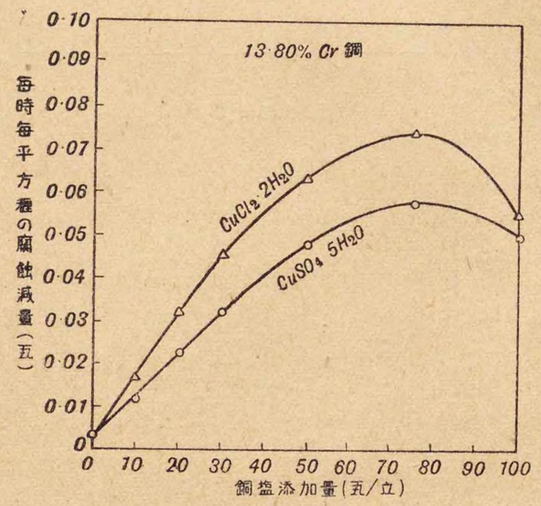
失ひ全面的腐蝕に變り,$FeCl_3$ 30 g/L 及び 50 g/L の溶液中では全然不働態化せず,最初より全面的腐蝕が進行し,尙ほ點蝕の傾向も著しい。20% Cr 鋼は $FeCl_3$ 5 g/L 及び 10 g/L を添加せる溶液中で完全に不働態を保ち,$FeCl_3$ 20 g/L 及び 30 g/L の溶液中に於ては表面は不働態を保つが點蝕を生じ,$FeCl_3$ 50 g/L の溶液中に於ては最初は表面は不働態を保ち點蝕を生ずるが,後全面的腐蝕に變じ著しく侵蝕せられる。之等の關係は $CuCl_2$ を添加せる場合と同様である。

(4) $H_2SO_4+MnCl_2$ については,14% Cr 鋼も 20% Cr 鋼も $MnCl_2$ を添加せる硫酸溶液中では腐蝕を可成りに減少するが,之は腐蝕生成物が可成り緻密に附着するからであつ

て不働態化の傾向はない。

以上 (1)～(4) の結果によると,硫酸に $CuCl_2$ 及び $FeCl_3$ を添加せる場合にはクロム鋼は不働態化し, $FeCl_2$ 及び $MnCl_2$ を添加せる場合には不働態化しない。即ち硫酸鹽を添加せる場合と同様に不働態化するか否かは加へる陽イオンの種類に關係するもので, Cu^{++}, Fe^{+++} 等を添加すれば不働態化し, Fe^{++}, Mn^{++} 等を添加しても不働態化しない。唯鹽化物を添加せる場合には,その量が或量以上になると再び不働態を失ひ侵蝕せられるやうになるが,之は加へた Cl^- イオンの影響である。然らば最初より Cl^- イオンが多量存在すれば,例へばその溶液中では不働態化しないか,或は鹽酸に Cu^{++}, Fe^{+++} 等を添加すればその溶液中でもクロムはなほ不働態化の傾向を示すか否か,次に之に就いて實驗を行つた。

(v) **クロム鋼の鹽酸と銅鹽溶液に依る腐蝕試驗**　鹽酸の濃度は 50 g/L (約 5%, 約 2N) に一定し,之に $CuSO_4$ 或は $CuCl_2$ を 100 g/L 迄添加せる溶液を造り, 14% Cr 鋼及び 20% Cr 鋼に就いて腐蝕試驗を行つた。14% Cr 鋼に就いての8時間後の結果は第 20 圖に示す如くである。$HCl+CuSO_4$ 溶液に於ても, $HCl+CuCl_2$ 溶液に於ても全然不働態化の傾向はなく,銅鹽の添加と共に針狀の銅を嵩く析出して侵蝕され,著しく腐蝕度を增加する。銅鹽 75 g/L の添加により腐蝕度の極大を示す譯は,それ以上銅鹽を添加せる場合には

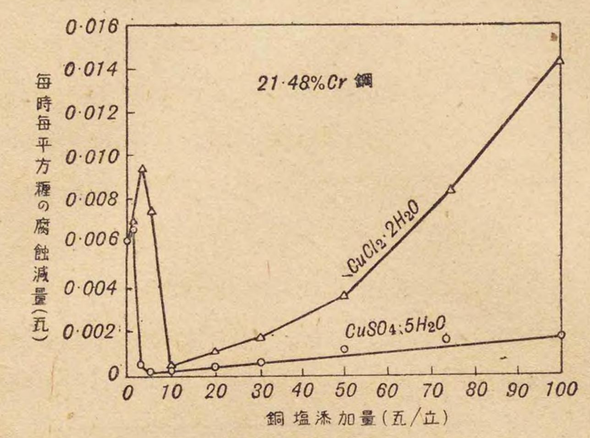


HCl(50 g/L)＋銅鹽による腐蝕
(室溫：26·5°～29°C)

第　20　圖

析出銅の狀態が變り,單に集合して析出してゐた細い針狀結晶が堅く固まつて析出するやうになり,新しい酸の試片面への擴散を或程度妨げるからである。

20% Cr 鋼に就いての實驗結果は第 21 圖に示す如くである。14% Cr 鋼よりも不働態化し易いから,圖の曲線の傾向は $H_2SO_4+CuCl_2$ の如き溶液による試驗結果と類似して居る。即ち鹽酸に $CuSO_4$ を添加すると $CuSO_4$ 1 g/L に於て腐蝕度の極大, 5 g/L に於て極小を示し, $CuCl_2$ を添加すると $CuCl_2$ 3 g/L に於て腐蝕度の極大, 10 g/L に於て極小を示す。但しいづれの場合にも溶液中に Cl^- イオンが多い



HCl(50 g/L)＋銅鹽による腐蝕
(室溫：23°～24·5°C)
第　21　圖

から完全に不働態化はしない。それ以上銅鹽の添加量を増すと再び腐蝕量は次第に増加する。

20% Cr 鋼の腐蝕狀態を見ると，HCl＋$CuCl_2$ 溶液の場合には $CuCl_2$ 5 g/L 迄は全面的に侵されて銅を海綿狀に析出するが，$CuCl_2$ の添加量が多い程浸漬後長く侵されずに不働態を保つて居り，一定時間後全面的な腐蝕が急に進行し始める。$CuCl_2$ 10～50 g/L の溶液中では試片は金屬光澤を失ふ丈で銅の析出なく，$CuCl_2$ の添加量と共に點蝕が著しくなる。更に $CuCl_2$ の添加量が增すと再び結晶性の銅を析出し，試片は一樣に侵蝕せられる。

次に HCl＋$CuSO_4$ 溶液の場合には $CuSO_4$ 1～3 g/L の溶液

中に於ては全面的に侵されて銅を海綿狀に析出するが，$CuSO_4$ 5 g/L 以上の溶液中に於ては銅を析出する事なく，表面は原のまゝの金屬光澤を保つて不働態化し，唯表面の弱點より點蝕を生じ，$CuSO_4$ の添加量と共に點蝕が著しくなる。更に 24 時間浸漬すると，$CuSO_4$ 5 g/L の溶液に浸漬せるものゝみ不働態を失つて表面が僅かに曇るが，其他は依然金屬光澤を保ち點蝕のみが著しく深くなる。

之等の結果を見ると，鹽酸溶液中に於ても 20% Cr 程度のクロム鋼であれば，或量以上の Cu^{++} の添加に依つて不働態化の傾向を示すもので，Cu^{++} イオンの不働態化作用が非常に強い事が知られる。HCl＋$CuCl_2$ 溶液の場合には Cl^- イオンの量が非常に多いから完全に不働態化し得ないが，HCl＋$CuSO_4$ 溶液の場合には，SO_4^{--} イオンの存在に依り Cl^- イオンの作用が或程度弱められるから，表面は完全に不働態化し，唯その弱點を貫通して活性度の大なる Cl^- イオンが侵入し，內部の金屬を溶解する。實驗 (iii) (iv) の結果より見れば $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ 等に依り鹽酸に Fe^{+++} を添加しても同樣の結果を得る筈である。

尙ほこの實驗に於て次の如き興味ある事實が觀察された。卽ち上記の如く 20% Cr 鋼は溶液中で不働態の金屬表面を保つたまゝその弱點から內部の金屬が深く侵蝕せられるが，かゝる溶液に長期間例へば HCl 50 g/L＋$CuSO_4$ 50～75 g/L の溶液中に約 1 ケ月間浸漬しておいたところ，內部

の金屬は全部溶解して金屬光澤を有する表面層のみを中空の圓筒として得る事が出來た。其後更に長期間放置しておくとこの表面層は次第に薄くなるが,內側から溶解せられて薄くなるのであつて,表面は依然浸漬前の金屬光澤を保つて居る。之に依つても不働態化せるクロム鋼の金屬表面は H_2SO_4, HCl 等の强酸に對し全く不活性になつてゐる事が知られる。表面は不働態を保ちその弱點から內部の金屬が深く侵蝕せられる事は,實驗 (iv) の (1), (3) 及び (v), 卽ち $H_2SO_4+CuCl_2$, $H_2SO_4+FeCl_3$, $HCl+CuSO_4$ の各溶液に於て觀察せられた。故に上記の現象は Cu^{++} 或は Fe^{+++} の如き不働態を出現せしめるやうな陽イオンと同時に Cl^- イオンが或範圍の量存在する時に起る事が知られる。從つて H_2SO_4+HgCl, $HCl+Fe_2(SO_4)_3$ 等の如き溶液中でも同樣の現象が起る事が考へられる。或は更に SO_4^{--} イオンが存在しなくとも Cu^{++}, Fe^{+++} の如き陽イオンを有し,同時に加水分解により相當强き鹽酸酸性を示すもの,例へば $CuCl_2$, $FeCl_3$, $HgCl_2$, $CrCl_3$ 等の水溶液中に於ても上記の現象が起る筈である。依て次に鹽化物の水溶液に依る腐蝕試驗を行つた。卽ち鹽化物としては $CuCl_2$, $FeCl_3$, $FeCl_2$, $HgCl_2$, $MnCl_2$, $SnCl_4$ 等を用ひ, $HgCl_2$, $SnCl_4$, $SnCl_2$ は 1% 水溶液,他は 10% 水溶液とし, 14% Cr 鋼 (13·80% Cr) 及び 20% Cr 鋼 (19·88% Cr) に就いて實驗した。

以上の鹽化物水溶液に依る實驗結果を見ると比較的强い酸性を呈する鹽化物水溶液に於ては,20% Cr 程度のクロム鋼に對して實驗 (iii) (iv) 等と同樣の關係があり, Cu^{++}, Fe^{+++}, Hg^{++} 等のイオンが存在すれば表面は不働態化し, ($HgCl_2$ の場合には 14% Cr 鋼も表面が不働態化する), Fe^{++} イオンでは不働態化せず一樣に侵される。又 Cl^- イオンが存するから,實驗 (iv) (v) と同樣に表面が不働態化しても硝子との接觸點或は表面の弱點から點蝕狀に侵蝕せられる。之等の結果は上記各實驗と同樣に說明せられるが,其他の場合には同樣に說明する事は出來ない。卽ち $MnCl_2$ 水溶液中で表面が金屬光澤を保つてゐるのは不働態化したのではなく,溶液の酸性が極めて弱いからである。又 $SnCl_2$ 及び $SnCl_4$ の水溶液に於ては强く加水分解を起し,前者は Sn^{++} として存在せず,後者は Sn^{++++} が極めて僅かしか存在し得なくなるから, $FeCl_2$ と $FeCl_3$ の水溶液に於けると同樣の關係が得られないのは當然であり,却つて $SnCl_4$ では侵され, $SnCl_2$ では侵されずに金屬光澤を保つてゐるやうな逆の現象を示すのである[1]。

(vi) 實驗結果の考察による說明 上記各實驗により確められた事實を擧げると次の如くである。

(1) 不銹鋼 (13% Cr) は如何なる濃度の硫酸中に於ても不働態化しない。70% 以上の硫酸中に於ては小時間後溶解が止るが,これは眞の不働態とは異り,溶解の止る一原因

(1) 森岡, 日本金屬學會誌, **2** (1938), 305.

は腐蝕生成物が不溶となり試片を覆ひ容易に除去されないからである。

(2) $H_2SO_4+CuSO_4$ 溶液中に於ては 10% Cr 迄のクロム鋼は不働態化しないが,約12% Cr 鋼より不働態が出現し始め,クロム量が多い程不働態化し易い。14% Cr 以上になると H_2SO_4 500 g/L の如き濃い硫酸中に於ても極めて少量の $CuSO_4$ の添加により不働態化する。

(3) $CuSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $HgSO_4$ 等の硫酸鹽を添加せる硫酸溶液中でクロム鋼は不働態化するが, $MnSO_4$, $NiSO_4$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ 等の硫酸鹽を添加せる硫酸溶液中では不働態化しない。

(4) 但し $H_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3$ 溶液中に於ては 17% Cr 鋼より, $H_2SO_4+Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中に於ては 10% Cr 鋼より不働態が出現し始める。又 $H_2SO_4+HgSO_4$ 溶液中に於ては純鐵も殆ど不働態化する (實驗 iii)。即ち Hg^{++}, Fe^{+++}, Cu^{++}, Cr^{+++} の順に始めのものを添加するほど不働態が出現し易い (實驗 ii, iii)。

(5) $CuCl_2$, $FeCl_3$ 等の鹽化物を添加せる硫酸溶液中に於ても 14% 及び 20% Cr 鋼は不働態化するが, $FeCl_2$, $MnCl_2$ 等を添加せる硫酸溶液中では不働態化しない。

(6) 鹽酸に $CuCl_2$ 或は $CuSO_4$ を添加せるときも 20% Cr 程度のクロム鋼ならば不働態化の傾向を示す。

(7) 硫酸に $CuCl_2$, $FeCl_3$ 等を或範圍の量,或は鹽酸に

$CuSO_4$ を或量以上添加すると 20% Cr 鋼の表面は完全に不働態を保ち,硝子との接觸點其他より局部的に深く侵蝕せられる。$CuCl_2$, $FeCl_3$ 等の添加量が更に增加すれば,表面の不働態も失ひ全面的腐蝕となる。之等は多量に存在する Cl^- イオンの影響である。

(8) 上記の空洞狀侵蝕の現象は $CuCl_2$, $FeCl_3$, $HgCl_2$ 等の水溶液中に於ても觀察せられる。

(9) $CuCl_2$, $HgCl_2$ の水溶液に 20% Cr 或は 14% Cr 鋼を浸漬すると 1 價の銅鹽, 1 價の水銀鹽を析出する。

最初に硫酸に硫酸鹽を加へると酸としての强さが變化する事が考へられる。硫酸鹽を添加すれば SO_4^{--} イオンが增し,硫酸の解離度は減少する,即ち H^+ イオンの濃度が減じ酸としての强さは減少するが,之が不働態の原因でない事は實驗 (i) に依つて明かである。實驗 (i) に依れば,クロム鋼は H_2SO_4 0～50% の範圍に於て殆ど硫酸の濃度に比例して腐蝕度を增加するもので, H_2SO_4 0% にならない限り不溶とはならない。故に硫酸鹽の添加に依る酸の强さの僅かな變化が不働態の原因とはなり得ない。

次に上記 (3) の結果に依ると,硫酸に $CuSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $HgSO_4$ 等の硫酸鹽を添加せるときは不働態化し, $MnSO_4$, $NiSO_4$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ 等の硫酸鹽を添加せるときは不働態化しない,即ち如何なる硫酸鹽を添加しても不働態化するのではないから,不働態化の原因は添加せ

る金屬イオン Cu^{++}, Fe^{+++}, Cr^{+++}, Hg^{++} にある事が判る。

實驗 (iv) は之を確める爲に行つたもので,その結果の示す如く,添加せる金屬イオンが Cu^{++}, Fe^{+++} 等であれば,添加せる鹽は鹽化物であつても不働態化するのである。又 $Cu(NO_3)_2$ を添加しても不働態化する事を確めたから,硝酸鹽を添加しても勿論同樣の關係がある事が演繹し得る。然らばクロム鋼が不働態化する硫酸鹽とそうでない硫酸鹽とでは,その金屬イオンに如何なる差があるかを考へなければならない。不働態の出現する鹽の金屬イオンは Cu^{++}, Fe^{+++}, Cr^{+++}, Hg^{++} 等 2 價及び 3 價のイオンであつて,之等の金屬には他に Cu^{+}, Fe^{++}, Cr^{++}, Cr^{++++++}, Hg^{+} 等が普通に存在する。不働態の出現しない鹽の金屬イオンは Mn^{++}, Ni^{++}, Fe^{++}, Zn^{++}, Al^{+++} 等 2 價及び 3 價のイオンであつて,之等の金屬には他に Mn^{+++}, Ni^{+++}, Fe^{+++} 等が存在し, Zn 及び Al には夫々 2 價及び 3 價以外のイオンは存在しない。この關係をよく觀察すると,Cu^{++}, Fe^{+++}, Cr^{+++}, Hg^{++} 等の如く可變原子價を有する金屬の高原子價イオンを硫酸に添加した時不働態化が出現し,Mn^{++}, Ni^{++}, Fe^{++} 等の如く可變原子價を有する金屬であつてもその低原子價イオンを,或は Zn^{++}, Al^{+++} の如く不變原子價の金屬イオンを硫酸に添加した時は不働態が出現しない事が知られる。この關係を最もよく示すのは $FeSO_4$ 及び $Fe_2(SO_4)_3$ であつて,前者卽ち Fe^{++} イオンを硫酸に添加してもクロム鋼は不働態化しないが,後者卽ち Fe^{+++} イオンを添加すれば容易に不働態化する。故に液に $Mn_2(SO_4)_3$, $Ni_2(SO_4)_3$, $Co_2(SO_4)_3$ 等を添加すれば不働態化する事が考へられるが, $HgSO_4$ は解離度が小であり, Cu_2SO_4 及び Mn, Ni, Co 等の 3 價の硫酸鹽は解離の狀態としては極めて不安定で得られぬから實驗を行ひ得ない。

以上の如き考察から $CuSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $HgSO_4$ 等を添加せる硫酸溶液中で,クロム鋼が不働態化する原因は試片の表面に於ける

$$Cu^{++} \longrightarrow Cu^{+}$$
$$Fe^{+++} \longrightarrow Fe^{++}$$
$$Cr^{+++} \longrightarrow Cr^{++}$$
$$Hg^{++} \longrightarrow Hg^{+}$$

等の反應,卽ち添加する高原子價金屬イオンの低原子價イオンへの還元に在ると考へるのである。クロム鋼の成分の鐵及びクロムは電位列中亞鉛の上下にある卑金屬であつて還元の大なるものであるから,高原子價金屬イオンの低原子價イオンへの還元に依つてクロム鋼が酸化せられるとも,又クロム鋼が原子價イオンを還元してそれ自身酸化せられるとも言へるのであつて,クロム鋼の表面に於て高原子價イオンの低原子價イオンへの還元は當然考へ得られる。之を要するに硫酸に,例へば $CuSO_4$ を添加する事は酸化能のない硫酸に酸化能を與へる事と同樣になるの

である。卽ち還元物が存在してゐると次の化學式の如く酸化作用があると考へた。

$$2(Cu^{++}+SO_4^{--})+H_2O=(2Cu^{+}+SO_4^{--})+(2H^{+}+SO_4^{--})+O \quad \cdots (1)$$

$$2(Fe^{+++}+3Cl^{-})+H_2O \ =2(Fe^{++}+2Cl^{-})+2(H^{+}+Cl^{-})+O \quad \cdots (2)$$

酸化能を有する溶液中でクロム鋼が不働態化する事實は既によく知られてゐるから,もし上の考が正しいとすれば,$H_2SO_4+CuSO_4$ 溶液中でクロム鋼の不働態化する理由は,酸化能のある溶液例へば硝酸,クロム酸等の溶液中で不働態化する理由と一致すると考へられる。

文献に依れば稀薄溶液に於て $Fe_2(SO_4)_3$ は金屬鐵に依り $FeSO_4$ に還元される(1)。又 $Mn_2(SO_4)_3$ は强力な酸化劑で有機體を速かに酸化する(2) といふ事が知られてゐる。明かに高原子價イオン Fe^{+++}, Mn^{+++} の硫酸鹽は酸化力を有するのである。

さきに實驗(ii)及び(iii)の結果より不働態出現に對する鋼中のクロム量と $CuSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$ 及び $HgSO_4$ の添加量との關係を求めて第16圖を得たものであるが,その結果に依ると,Hg^{++} の添加は最も不働態を出現し易く,純鐵も微量の腐蝕減量はあるが,實際的には不働態化し,Cr^{+++} の添加に依つては最も不働態が出現し難く,不働態が出現するには鋼中のクロム量が約17%なるを要する。

(1) J. N. Friend, Text Book of Inorg. Chem., Vol. IX, part II. 160.
(2) 同上, Vol. VIII, G. Martin and E. Dancaster, P 308.

而して Hg^{++}, Fe^{+++}, Cu^{++}, Cr^{+++} の順に初めのイオンを添加する程不働態が出現し易い。しかもこの順序は次の標準電位差 E_0 の順序と一致する。この關係は前述の假定

酸化還元電極	標準電位差 E_0
Pt | Cr^{++}, | Cr^{+++}	+0·4 V
Pt | Cu^{+}, | Cu^{++}	−0·16
Pt | Fe^{++}, | Fe^{+++}	−0·75
Pt | Hg^{+}, | Hg^{++}	−0·92
Pt | Mn^{++}, | Mn^{+++}	−1·5
Pt | Co^{++}, | Co^{+++}	−1·8

卽ち硫酸に之等の高原子價イオンを添加する事は硫酸に酸化能を與へる事となり,之が不働態出現の原因であるといふ考の正しい事を示すものである。更に又硝酸の酸化力を示せば

$$Pt\,\big|\,NO+2H_2O\,|\,NO_3^{-}+4H^{+} \quad E_0=-0{\cdot}95\ V$$

であつて,Hg^{++} イオンの酸化力にほゞ等しい。多量の $HgSO_4$ (30 g/L 以上) を添加せる硫酸中では,クロムを含有せざる純鐵でも不働態化するのは,Hg^{++} が硝酸とほゞ等しい酸化力を有するからで,40% 以上の濃硝酸中で純鐵が不働態化する事實と一致する。

以上で硫酸に加へた高原子價イオンの低原子價イオンへの還元が,かゝる酸化能を有しない酸性溶液中で鋼が不働態化する原因である事は確められた。之は今まで指摘されなかつた事實であつて,又本實驗に於ける不働態出現

に對する最も重要な因子である。次に不働態出現の難易に就に就いては,クロム鋼それ自身にも關係するのである。今實驗 (iv)～(vi) の結果に就いて考へると既に屢々述べた如く,或程度以上 Cl^- イオンが存在すると Cu^{++}, Fe^{+++} 等により金屬表面は完全に不働態を保ちながら,微細な疵或は硝子支持棒との接觸點より Cl^- イオンが進入して内部の金屬が深く侵蝕せられる。内部の金屬は速かに溶解せられるのに,同じ溶液に接してゐながら表面の金屬が全然侵されない原因に就いては,當然酸化物皮膜に歸せなければならない。如何なる金屬でも一度大氣中に在つたものは必ず酸化物皮膜を有する事,及び鐵にクロムを合金すれば酸化物皮膜が强くなる事は既知の事實である。然しながら 20% Cr 程度迄のクロム鋼は硫酸に容易に侵されて全面的腐蝕を起すのであるから,大氣中でかゝるクロム鋼の表面に生じた酸化物皮膜は,硫酸の如く酸化能のない酸には極めて弱いものである。

然るにクロム鋼は例へば硝酸,クロム酸等の如き酸化能を有する溶液中に於ては容易に不働態化するものである。之に依つて見れば,金屬或は合金を酸性溶液に浸漬せる時に起る不働態,所謂化學的不働態は金屬の酸化物皮膜に更に溶液の酸化作用が加はつて生ずるものと考へられる。硫酸と硫酸鹽の混合溶液中で不働態の出現する場合には,この酸化作用を廣い意味に擴張して $Cu^{++} \rightarrow Cu^{+}$, $Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$ 等の還元に基くと考へたのである。

斯くの如く考へると第16圖に示した如く,クロム量の多いクロム鋼程少量の硫酸鹽の添加に依つて不働態化する事も容易に説明せられる。金屬クロムは大氣中で生ずる酸化物皮膜が極めて强く,鹽酸には侵されるが他の酸には不働態を保つてゐる。このクロムを鐵に合金させると鐵に强い酸化物皮膜を生ずる性質を與へるもので,クロム量が多い程この酸化物皮膜が完全に近づくものである(1)。從つてクロム量が多い程僅かの酸化作用で,即ち酸化力の小なる高原子價イオンを加へても,或は一定の酸化力のイオンならばその少量を加へても充分に耐酸性を獲得して不働態化するのである。

特に一方が充分に大であれば,例へば,酸化皮膜の强さが充分大であれば,溶液の酸化作用が加はらなくとも不働態を保つもので, 30% Cr 鋼がその場合で,高原子價金屬イオンを加へなくとも硫酸に不溶である。逆に酸の酸化能が充分大であれば,酸化物皮膜が弱くとも不働態化するもので, $H_2SO_4+HgSO_4$ (30 g/L) 溶液がその場合で,この溶液中に

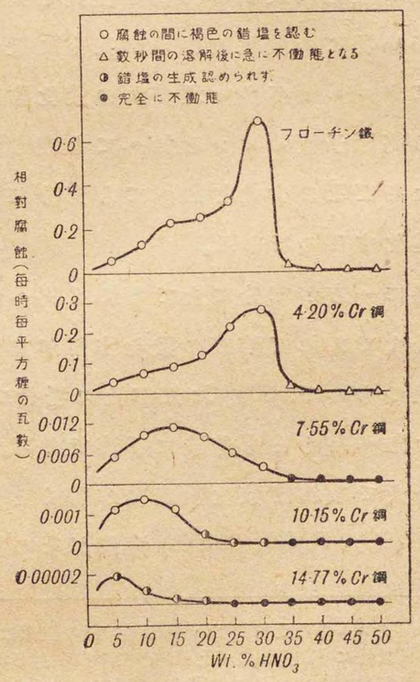
(1) クロムの比較的少ない 14% Cr 鋼の組織は $(F\delta+F\alpha)+(P+\varepsilon_p)$ で地鐵以外に ε_p 相と波來土とが存在する。然るに 20% Cr 鋼となるとその組織は $(F\alpha+\varepsilon_p)$ で波來土は存在しないからクロムの多い鋼では一樣な酸化物皮膜が出來易い。尙クロム鋼の酸化物皮膜の强い原因は Fe_2O_3-, Cr_2O_3 の系が連續的な固溶體を造る點にもある。[L. Passerini, Gazzetta, Chim. ital., **60** (1930), 544]。

於てはクロムを含有しない純鐵でも不働態化する。

故に硫酸水溶液中でクロム鋼が不働態化する爲には,高級酸化狀態の金屬イオンの存在する事が最も重要な因子であり,次にクロム鋼の表面に生ぜる酸化物皮膜の强い事が第二の因子となる。

§10 クロム鋼の $HNO_3+Fe(NO_3)_3$ 溶液に依る腐蝕試験

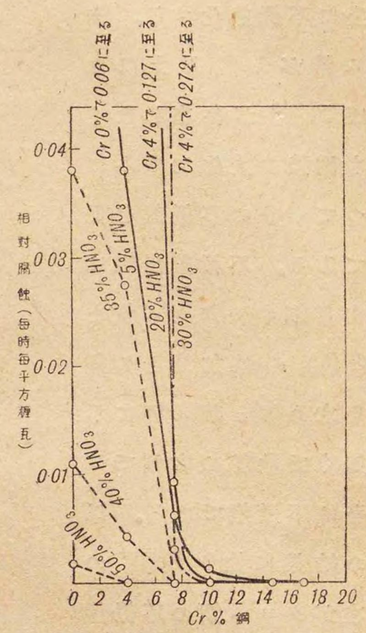
フローデン鐵と各種クロム鋼の各種濃度の硝酸中に於ける腐蝕減量の比較に就ては前述せる所があるが最,近の森岡博士の結果を第22圖に示し,更に各種濃度の硝酸中に於ける不銹鋼の腐蝕減量に及ぼすクロムの影響に就ては同博士の最近の結果を第23圖に示して參考



各種のクロム鋼の腐蝕速度に及ぼす硝酸の濃度の影響

第　22　圖

とし,これより本項の硝酸と硝酸第二鐵の混合溶液による不銹鋼の腐蝕に就て述べる。本項に於て先づ硝酸の濃度は HNO_3 50 g/L (約5%)に一定し,これに硝酸第二鐵の形で Fe^{+++} を添加して,Fe^{+++} の存在が不働態出現に及ぼす影響を試験した。硝酸鐵は $Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ として秤量し g/L の單位で表はした。

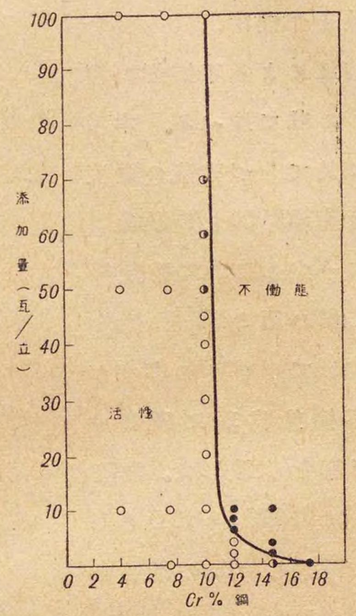


各種濃度の硝酸中に於けるクロム鋼の腐蝕速度に及ぼすクロム量の影響

第　23　圖

フローデン鐵, 4% Cr 及び8% Cr 鋼は $Fe(NO_3)_3$ 100 g/L 迄添加しても不働態化の傾向は全然なく,却つて添加量と共に腐蝕量を僅かに增加するが,10～14% Cr 鋼は一定量以上の $Fe(NO_3)_3$ を添加せる溶液中で不働態化する。10% Cr 鋼は $Fe(NO_3)_3$ 50g/L より著しく腐蝕度を減じ,50～70g/L の溶液中に於ては僅かに表面が曇る丈となり,100g/L の溶液中では完全に不働態化し,元の金屬光澤を保つてゐる。12% Cr 鋼は $Fe(NO_3)_3$ 6 g/L より,14 % Cr 鋼は 2 g/L より

完全に不働態化する。クロム量が14%以上になればFe^{+++}が存在しなくとも硝酸の酸化力のみによつて十分に不働態を保つてゐる。不働態出現に對する鋼中のクロム量と$Fe(NO_3)_3$の添加量との關係を求めると第24圖に示す如くで,曲線の右側では完全に不働態である。以上の結果に依りFe^{+++}の存在がクロム鋼の不働態化の原因になる事は明かである。

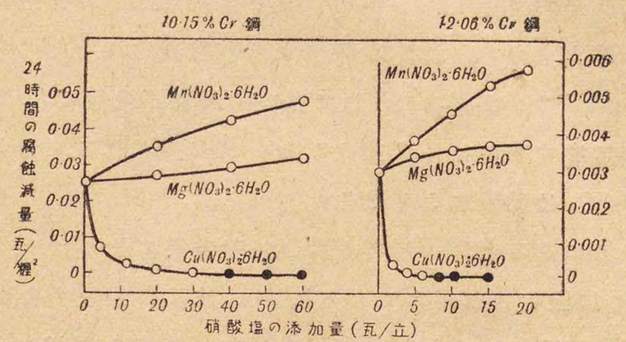


硝酸 (50 g/L)＋$Fe(NO_3)_3$ 中に於けるクロム鋼のクロムによる不働態と活性との範圍

第　24　圖

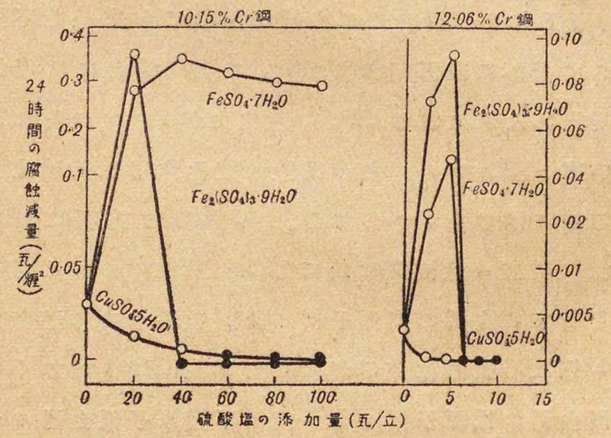
§11 硝酸鹽或は硫酸鹽を添加せる硝酸水溶液に依るクロム鋼の腐蝕試験

10%Cr 及び 12%Cr 鋼に就いて, $Cu(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ 等を添加せる硝酸水溶液 (HNO_3 50 g/L) に依る腐蝕試験を行つた。結果は第25圖及び第26圖に示す如くである。第25圖より硝酸水溶液にFe^{+++}, Cu^{++} の硝酸鹽を添加すれば 10～12%Cr 鋼は不働



HNO_3(50 g/L)＋硝酸鹽中に於ける硝酸鹽濃度の影響

第　25　圖



HNO_3(50 g/L)＋硫酸鹽中に於ける硫酸鹽濃度の影響

第　26　圖

態化するが, Mn^{++}, Mg^{++} の硝酸鹽を添加しても不働態化しない事が知られる。又第26圖より硫酸鐵を添加せる場合にも,鐵イオンが Fe^{+++} として存在すれば不働態化し, Fe^{++} として存在すれば不働態化しない事が知られる。添加せる $FeSO_4$ は硝酸により酸化せられるが, $FeSO_4$ 40 g/L 以上の多量になると, HNO_3 50 g/L の稀薄硝酸に依つては全部 Fe^{+++} に酸化され得なくなる(1)。故に12%Cr鋼の場合には, $FeSO_4$ を添加しても $Fe_2(SO_4)_3$ を添加せる事と同様になつて容易に不働態化するが, 10%Cr 鋼の場合には $FeSO_4$ として40 g/L以上の鐵量を要し, Fe^{++} が Fe^{+++} に酸化されずに Fe^{++} として存在するから不働態化しないのである。$CuSO_4$ を添加せる場合には多量添加しても完全な不働態とならず僅かに表面が曇り, 10%Cr 鋼の場合には微量の銅を析出したが,これは Cu^{++} の酸化力が Fe^{+++} のそれよりも弱い事と, SO_4^{--} の添加が硝酸の酸化作用を低減或は妨害するのに因ると考へられる。要するに前項に於けると同様に,硝酸々性溶液に於ても Cu^{++}, Fe^{+++} の如く可變原子價を有する金屬の高原子價イオンを添加せる場合にはクロム鋼は不働態化するが, Mn^{++}, Fe^{++}, Mg^{++} の如く可變原子價金屬の低原子價イオン或は不變原子價金屬イオン

(1) $FeSO_4$ 2～20 g/L の溶液は褐色透明で Fe^{+++} のみより成る事を示し, $FeSO_4$ 40 g/L の溶液は褐色不透明, $FeSO_4$ 60～100 g/L の溶液は綠色で大部分 Fe^{++} として存在する事を示す。

を添加せる場合には不働態化しないといふ關係がある事が知られる(1)。

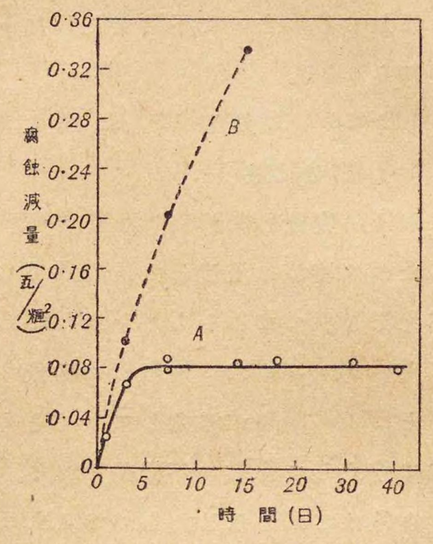
§12 10% Cr 及び 12% Cr 鋼の1規定硝酸溶液に依る腐蝕試験

以上の實驗§10, §11 或は第24～26圖に於て不働態と稱したのは,溶液に浸漬した最初より少しも侵されないで金屬光澤を保つてゐるものを指してゐる。然るに約10%Cr以上のクロム鋼は5%程度の硝酸水溶液中に浸漬しておくと, $Fe(NO_3)_3$ 等が添加してなくとも溶解度は次第に減じ遂に停止して自然に不働態に移る。第27圖及び第28圖のA曲線はこれを示したもので, 1 N. HNO_3 (約6%, 約61 g/L) の 350 立方糎靜止溶液に10%或は12%Cr鋼を浸漬せる時の腐蝕量と浸漬日數との關係曲線で,いづれも約1週間で溶解が停止してゐる。

この溶解の停止せる溶液に新しい試片を浸漬すると,新しい硝酸水溶液に浸漬せる時と同量の腐蝕減量を示す事を確めたから,上記現象は酸の強さが減退したからではな

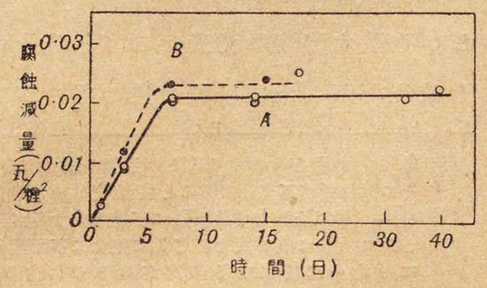
(1) Fe^{+++} の鹽と Cu^{++} の鹽との添加の影響は明かに異り, Fe^{+++} の鹽はその添加量が不充分であると腐蝕度は殆ど變化しないか或は著しく增加し,一定量以上添加すると急に不働態化するが, Cu^{++} の鹽はその添加量と共に次第に腐蝕度を減じ遂に完全に不働態化する。この差異は Cu^{++} には均一に析出する傾向があるのに由ると思はれる。Monypenny [Stainless Iron and Steel, Chapman & Hall Ltd., 1926. p 207] は Fe^{+++} 鹽についても Cu^{++} 鹽と同じ傾向の腐蝕曲線を發表してゐるが, 不働態化するか否かといふ點に重きをおいて, この點に就いては深く追求してゐない。

い。故にこれは溶解せるFe⁺⁺が硝酸に依りFe⁺⁺⁺に酸化され,このイオンの酸化力に依つて試片表面が不働態化したのではないかと考へられる。所で溶解の停止せる時の10%Cr鋼及び12%Cr鋼の溶解量は夫々約0·55瓦,0·14瓦で,$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$に換算すると夫々約11·5g/L, 3g/Lに相當するが,不働態化に要する$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$の量は夫々約50 g/L, 6g/Lである。これは靜止溶液に依る試験であるから,生じたFe⁺⁺⁺が液全體に擴散しないうちに不働態化



1 N. HNO_3 中の 10·15% Cr 鋼

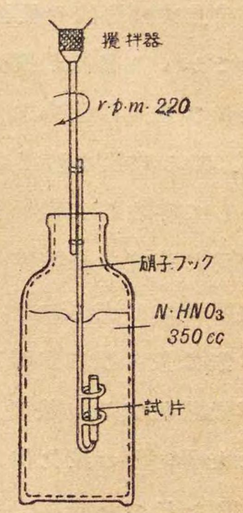
第　27　圖



1 N. HNO_3 中の 12·06% Cr 鋼

第　28　圖

作用を及ぼし得る程試片附近に蓄積したものと考へられる。依つてこれを確める爲に,第29圖の如くにして試片を溶液中で1分間に220回の割合で廻轉せしめ,溶解せる鐵イオンを速かに外方に擴散する樣にして腐蝕曲線を求めた。第27圖及び第28圖のB曲線はその結果である。10%Cr鋼(第27圖)に於ては溶液の攪拌に依り腐蝕度の著しい增加[1]を示して居り,且つA曲線の如く毎平方糎につき約0·08瓦の腐蝕量を超えても溶解が停止する事なく,15日迄ほゞ直線的に腐蝕量を增加してゐる。然るに12%Cr鋼(第28圖)に於てはA, B兩曲線がほゞ一致してゐて攪拌の影響は殆ど認められない。



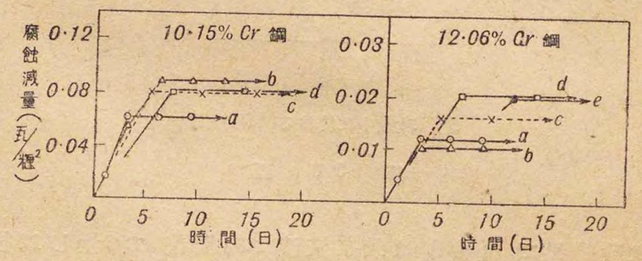
第 29 圖

驗實§10,§11に依り硝酸水溶液中にFe⁺⁺⁺, Cu⁺⁺等の如き高級酸化狀態の金屬イオンが或量以上存在すれば,10%以上のクロム鋼は不働態化する事が確められた。これは前

(1) Ag, Cu の如くに硝酸中に於ける溶解速度が發生する NO_2 ガスに依つて促進される場合には試片を溶液中で廻轉すれば發生せるガスの促進作用が起らなくなり靜止せる場合よりも腐蝕度が小になる。A. Urmánczy の論文 Beitrag zür Kenntnis der Korrosion rotierender Metallscheiben [Z. anorg. allg. Chem., **235**(1938), 363] 參照。

の硫酸或は鹽酸々性溶液に於ける場合と全く同様である。所でかゝる高原子價金屬イオンの存在しない場合には,硫酸及び硝酸溶液中に於ける腐蝕現象には次の様な差がある。卽ち硫酸水溶液中に於ては溶解せる鐵イオンは Fe^{++} として存在し,又酸の强さが減衰しない限りクロム鋼の溶解は同じ速度で繼續するが,硝酸水溶液中に於ては,溶解せる鐵イオンは直ちに Fe^{+++} に酸化され,又 10% Cr 以上のクロム鋼は酸の强さが減衰しないのに自然に溶解が停止して不働態化する。後者の不働態化の原因は溶解によつて生じた Fe^{+++} の酸化作用に基くのではないかと考へて實驗§12を行つた所,10% Cr 鋼に於ては第27圖に示す如く,試片を廻轉して Fe^{+++} が蓄積しない様にすると溶解は停止しないから,試片附近に蓄積せる Fe^{+++} の酸化作用に依つて不働態化したと考へて差支へない様である。Fe^{+++} の不働態化作用が無いとすると,蓄積せる Fe^{+++} の外方への擴散或は新しい酸の試片面への擴散に從つて溶解は徐々に進行し,溶解度は小になつてもA曲線の如く全く停止する事はない筈である。然るに 12% Cr 鋼に於ては第28圖に示す如く試片廻轉の影響が殆どないから,この場合には溶解に伴つて試片表面の性質が變化して溶解しなくなつたと考へなければならない。

第一に溶解に依つて試片表面にクロム量が多く殘り,不働態化し易くなる事が考へられるが,標準電位差の値よりみると却つてクロムの方が鐵よりも優先的に溶解せんとする傾向にあるから,クロムが多く殘る事はあり得ない。第二に注意すべき點は,第27圖及び第28圖のA曲線は同一試片に就いて1, 3, 7, 14日等に逐次腐蝕減量を秤量して求めたのではなく,別々に浸漬しておいた試片を夫々1日目, 3日目, 7日目等に秤量して得たのである。この方法を採つた理由はクロム鋼を一定期間硝酸水溶液に浸漬後,取出して洗滌,乾燥,秤量して再び元の溶液に浸漬すると最早溶解しなくなるからである(1)。一つの試片に就いて腐蝕曲線を求めた例を示すと第30圖の如くで,第27圖及び第28圖のA曲線は得



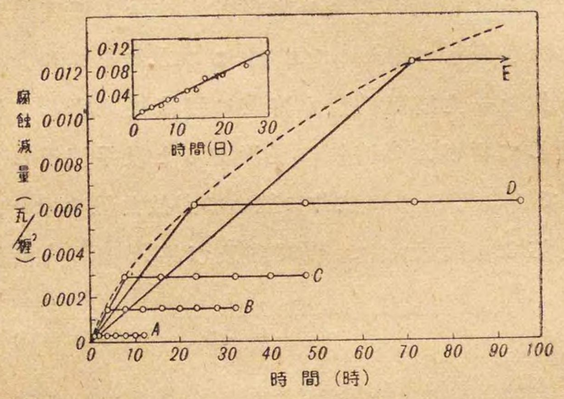
硝酸中のクロム鋼

第 30 圖

られない。圖に於て曲線aは1日目, 3日目, 以後3日目毎に秤量せるもの,曲線b, c, d, eは夫々3日, 5日, 7日, 12日毎に

(1) 10% Cr 程度のクロム鋼であると再浸漬して溶解しなくなつたものでもそのまゝ放置しておくと長期間後には自然に溶解する事もある,その期間は大氣中に出しておいた期間或は溶液の溫度等の條件に依り異る。勿論クロム量も關係しクロム量が多ければ再溶解しない。

秤量せる結果である。かゝる現象は高クロム鋼,クロム-ニッケル鋼等の耐酸化性の合金の腐蝕試験に於て屢々觀察されるもので,クロム量が多ければ硫酸水溶液中に於ても觀察される。第31圖は18-8鋼の5%硫酸水溶液による腐



5% 硫酸中に於ける 18-8 鋼

第　31　圖

蝕試驗結果で,曲線Aは最初浸漬1時間後に秤量し以後2時間毎に秤量せるもの,曲線B, C, Dは夫々4時, 8時, 24時間毎に秤量せるものである。即ち取出さなければ浸漬期間と共に溶解量を增すが,取出して乾燥秤量すれば再浸漬した際に溶解しなくなるのである。

かゝる現象は次の如く說明し得るであらう。機械的に研磨せる金屬表面は大なる歪を受けて破壞され,且非晶質に變化する事が明かにされてゐる。この所謂"Shatterd

Metal"と稱する不働態化し難い部分は容易に酸に依つて溶解し去つて,普通の結晶粒の結晶面が露出するであらう。研磨した金屬面が強い光澤を有するのは微晶乃至非晶質の流れ(Flow)が凹所を埋めてゐるからで,酸に浸漬すると光澤を失ふのは,微晶が溶解し去つて平滑でなくなつた事を示すものと思はれる。これを大氣中に取出すと大氣の酸化作用を受けるが,次いで再浸漬すると今度は歪を受けた不働態化し難い不安定な部分が存在しないから,不働態を保ち(1),最早溶解しないのであると考へられる。硫酸水溶液の場合には,上記の如く取出して大氣の酸化作用に曝らさなければ溶解は止らないが,硝酸水溶液の場合には,大氣中に取り出さなくとも不安定な部分が溶解し去れば,硝酸の酸化能に依つて自然に不働態化して溶解が停止するものと思はれる。

以上の如く考へると,10～12% Cr 鋼の稀薄硝酸水溶液中に於ける溶解が自然に停止する原因には,(1) 機械的の研磨の際に生じた微晶乃至非晶質の不働態化し難い部分が溶解し去つて,安定な結晶面が露はれ,この面が硝酸の酸化力に依つて不働態化する事と, (2) 試片附近に蓄積した Fe^{+++} イオンの酸化力に依つて不働態化する事との二つ

(1) この爲には勿論大氣中に於て破れ目のない安定な酸化物皮膜を生じ得る程度にクロムが含有されてゐなければならない。即ち或程度以上の高クロム鋼でなければ上記の現象は起らない。

の原因があると考へられる。12% Cr 鋼は第28圖に示す如く廻轉の影響が殆どないから,主として(1)の原因に依つて不働態化し,10% Cr 鋼は第27圖に示す如く廻轉すると溶解が停止しないから,(1)の原因もあるが主として(2)の原因に依つて不働態化するものと思はれる。

要するに硝酸水溶液中に於けるクロム鋼の腐蝕現象には,鋼中のクロム量,硝酸の濃度(强さ及び酸化力)及び溶解に依つて生じた Fe^{+++} イオンの酸化力が關係する。例へば硝酸の濃度を5%程度に一定にすれば,クロム量に依つて次の如く變化する。即ち17% Cr 鋼は大氣中に於てかなり安定な酸化物皮膜を生ずるから,5% HNO_3 の酸化力に依つて充分不働態を保ち全く不溶である。14% Cr 鋼は僅に表面が曇る程度で,それ以上侵蝕は進行しない。12% Cr 鋼は最初やゝ侵されるが,歪をうけた微晶乃至非晶質の不安定な部分が溶解し去つて安定な結晶面が露はれると,硝酸の酸化力に依つて不働態化して溶解が停止する。10% Cr 鋼になると5% HNO_3 の酸化力丈では不働態化し得なくなつて溶解がかなり進行するが,靜止溶液の場合には,試片附近に Fe^{+++} イオンが蓄積しその酸化力に依つて不働態化する。液を攪拌して Fe^{+++} イオンが蓄積しない様にすれば著しく溶解が進行し,不働態化しない。クロム量が更に8%程度に減ずると,Fe^{+++} イオンが多量に存在しても最早不働態化しない。

次に硝酸の濃度が增せば,8% Cr 以下のクロム鋼は酸の强さの增加に依つて著しく腐蝕度を增加するが,他方に於て酸の酸化力も增加するから,8% Cr 以上のクロム鋼は研磨面の微晶乃至非晶質の部分が少しく溶解し去れば直ちに酸化作用を受けて不働態化し,腐蝕度を減ずる。更に酸の濃度を大にすれば,不解離の HNO_3 分子の增加に由る酸化力の增加が著しいから,クロム量の少いクロム鋼も容易に不働態化するやうになり,遂に50% HNO_3 以上に達すれば純鐵でも不働態化するに至る。

第 三 章 高クロム高ニッケル鋼(常輝鋼)

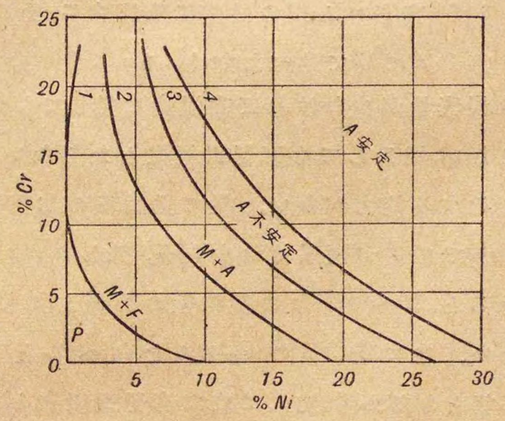
§13 高クロム鋼の性質に及ぼすニッケルの影響

第1圖に於て述べた如く,クロム量6%以上の鋼に於ては,炭素量が少なければ高溫度に熱してもγ-相(大洲田)を生じない,燒入しても麻留田組織とならない,常に Cr-地鐵で硬化する能力がない。從て熱處理の如何に拘はらず頗る軟かであるが衝擊値は少ない。併しクロム量が17~20%になると,12~14% Cr の硬化性のものよりも腐蝕抵抗が大きい。之に2~3%のニッケルを加へると高溫度に於てはγ-相となるから,燒入に依て麻留田組織となり硬化するやうになる。例へば20% Cr, 0·23% C のものを1020°C より燒入れるとブリネル硬度215であるが,之に2·16%のニッケルを加へると,硬化してブリネル硬度365となり,之を燒戻す

るときは粗粒陂組織となり,優良なる機械的性質が得られる。且腐蝕抵抗性を增し,海水の如き電解質溶液中に於て非鐵合金と接觸して用ひても强き耐蝕性を示す。又衝撃値も增加する。

故に 17～20% Cr, 2～3% Ni, 0·09～0·3% C のものは燒入すれば種々の硬度のものが得られ,之を燒戻すときは適當なる强さと粘性を有する耐蝕性大なるものが得られるから,海水用ポンプ及び弁として適當である。12～14% Cr の刃物用不銹鋼は食酢に侵されるが,此鋼は侵されない。又鹽化アムモニウムにも作用せられない。

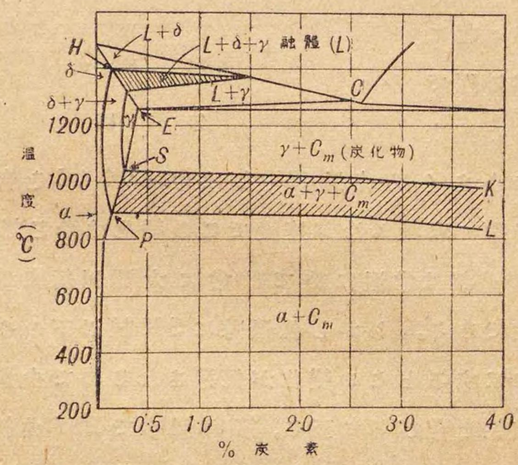
更にニッケルの含量を增すときは大洲田の安定度を增し,4～5% Ni になると,燒入しなくとも大洲田及び麻留田となり,7% 以上になると,緩冷しても大洲田組織となる。此等の關係は第32圖に依て知られる。圖に於てFはクロム地鐵,Mは麻留田,Aは大洲田を示す。又A(不安定)は高溫度より放冷すると全部



第　32　圖

大洲田となるが,燒鈍すると一部分麻留田となるものであり,A(安定)は熱處理の如何に拘はらず,常に大洲田組織のものである。之に依て見れば,クロム含有量高ければニッケルの含有量少くて大洲田となることが知られる。

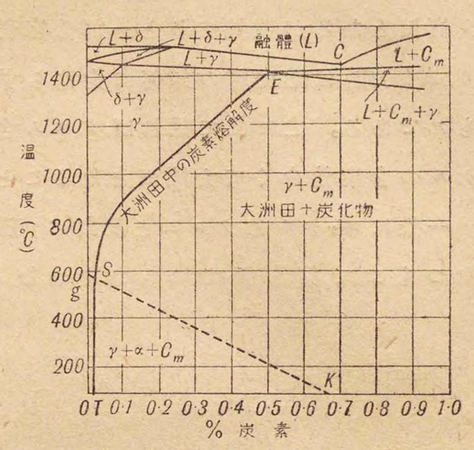
一般にニッケルはクロムと反對にγ鐵を安定させるに役立つもので,第33圖は 18% Cr を含む Fe–Cr–C 系合金卽ち



第　33　圖

クロム鋼の斷面狀態圖で,之はγ相卽ち大洲田の界域が極めて狹い。然るに之にニッケルを加へると次第に左下の方に擴り遂に 18% Cr, 8% Ni 卽ち 18–8 不銹鋼になると,その斷面狀態圖が第33圖に示す如くになる。卽ちクロムのみを含む場合と異り炭素を含まずとも 600°～1300°C でγ相

卽ち大洲田が安定であり,更に炭素が入るとSK線で示す如く一層低溫まで安定になる。理論上SK線以下に於ては一部α相に變化し得る譯であるが,その速度が極めて小さく,又普通18-8鋼は0·1～0·2%Cを含むので工業上普通に取扱ふ冷却速度でこの變化は殆ど起らない。隨つて18-8鋼は常溫に於ては常に大洲田組織からなり非强磁性である。しかし低溫殊にSK線以下のやゝ高い溫度で加工すると,この變化が促進されるので少量のα相を生じ磁性を帶びるに至る。第34圖中でEST曲線はγ相卽ち大洲田中に於ける炭素の溶解度を示し,この線より右に於ては炭化物(Cm)が析出する。而して常溫に於ける炭素の溶解度は約0·02%とされてゐる。



第 34 圖

今日工業上に於て盛に用ひられるものは17～20%Cr, 10%Ni,0·25%>Cの大洲田組織のもので, 18%Cr, 8%Niを標準として居るので18-8と稱して居る。

§14 常輝鋼

不銹鋼にニッケルを多量に添加せしめて常溫に於て大洲田の狀態にしておけば,機械的性質の點のみならず腐蝕に對しても極めてよい。卽ちニッケルを多量に含むために硫酸と鹽酸に對しては不銹鋼よりも著しく優秀なものである。又硝酸に對しても不銹鋼と同樣に常溫或は80°C位に於ても全く侵されない。枸櫞酸,蓚酸,蟻酸及び酒石酸の如き有機酸は不銹鋼に對しては明かに作用しても,この大洲田狀態のニッケル-クロム-鐵合金に對しては全く作用しないか,又は作用しても極めて弱い。不銹鋼は銅又はその合金或は黑鉛と共に電解質の溶液中に存在する時には,局部的の電流作用を起して腐蝕せられるが,この合金は斯樣な狀態にあつても局部的の電流作用を起す事が極めて少い。この大洲田狀態のニッケル-クロム-鐵合金の腐蝕抵抗性は,クロムが出來るだけ多く,炭素の出來るだけ少ない普通の不銹鋼を熱鍊によつて最も抵抗性を大きくしたものと同等の程度である。又この合金の加工によつて受ける影響は普通の不銹鋼の腐蝕抵抗性が受ける影響よりも遙に小さい。又不銹鋼は硫酸アンモニウム,明礬,硫酸カリウム及び硫酸ナトリウムの水溶液に於て侵されるが,この合金は是等に對しても抵抗性が大である。斯くの如く不銹鋼よりも一層錆び難く,常に輝いてゐるので英國のThos. Firth會社では常輝鋼 (Staybrite steel又はEverilte steel) と名づ

けて所謂普通の不銹鋼と區別して販賣してゐる。

斯くの如き合金として

Anka 合金(1) クロム.....15·2% ニッケル....11·4%

V.2.A 合金(2) クロム.....20·4% ニッケル.....8·6%

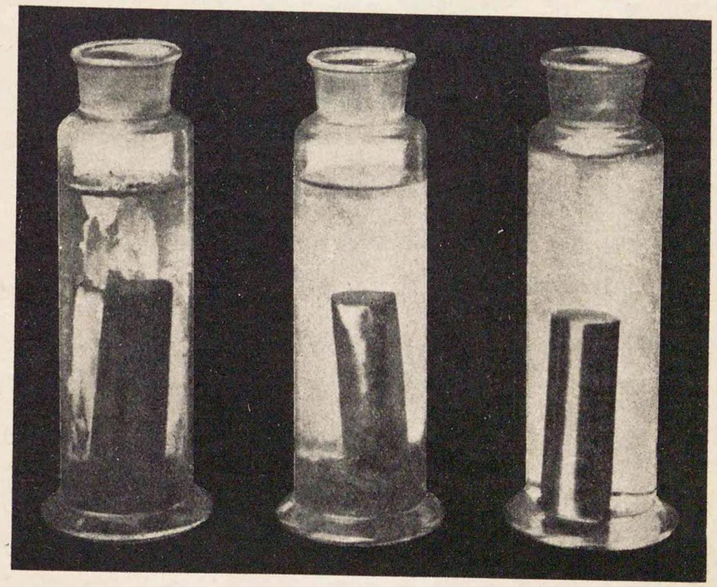
Staybrite 合金(3) クロム.....18% ニッケル.....8%

等の大洲田狀態のものがある。次に是等の合金と普通の鋼卽ち炭素 0·3%, クロム 12·2% のものを 900° で燒入して 700°C に燒戻したものと,普通の軟鋼卽ち炭素 0·35%, 珪素 0·23%, マンガン 0·71% のものを,種々の酸に浸して比較してみると次表の如くである。但し減量は毎時毎平方糎について瓦で表したものである。Thos. 社の常輝鋼(微量の炭素を含有するので鋼と云ふて居る)は Krupp 會社の V.2.A. とほゞ同樣で,たゞニッケルと炭素量が之より少いだけである。同時に比較した數値がないからこの表には省略する。常輝鋼は耐蝕合金として最も優秀なもので第35圖に示す如くであるから,之を代表としてその物理的性質と同時に化學的性質について本章に於て詳述する。

次記の表から,この大洲田狀態のニッケル-クロム-鐵合金が鹽酸及び硫酸の稀薄なものに對して,他のものに比して極めて强い事が知れる。但し溫度を上昇すると著しく弱められる事も知れる。

(1) Messrs. Brown, Bayley's Steel Works, Ltd.
(2) Messrs. Fried. Krupp.
(3) Messrs. Thos. Firth & Sons, Ltd.

常輝鋼の比較腐蝕試驗



右端 常輝鋼

中央 普通の不銹鋼

左端 軟 鋼

各々 12 ケ月間海水に浸漬したのちの狀況を示したもので常輝鋼が極めて優秀なることを示す。

第 35 圖

酸	濃度(%)	溫度(°C)	腐蝕期間	每時每平方糎の減量（瓦）			
				Anka	V.2.A.	不銹鋼	軟 鋼
鹽 酸	10	18～20	48 時間	0·038	0·07	1·15	2·34
〃	50	〃	〃	0·25	0·36	3·25	5·9
硫 酸	5	〃	〃	0·065	0·087	2·7	4·2
〃	35	〃	24 〃	0·155	0·304	8·7	6·7
〃	50	〃	48 〃	0·35	0·39	0·16	0·08
〃	10	60～65	6 〃	4·6	4·2	—	93·5
〃	20	〃	〃	10·3	11·9	—	122
〃	30	〃	〃	17·6	17·7	—	—
硝 酸	1 規定	18～20	6 〃	無	—	1·46	22·1
〃	〃	80～85	〃	〃	—	1·09	85
〃	5 〃	〃	〃	〃	—	0·025	—
燐 酸	5	18～20	24 〃	〃	—	0·05	1·10
〃	〃	〃	8 日	〃	—	—	—
〃	25	〃	24 時間	〃	—	0·20	2·60
〃	〃	〃	8 日	〃	—	—	—
〃	66	〃	48 時間	0·052	0·113	0·47	4·62
醋 酸	5	18～20	14 日	無	—	0·014	0·067
〃	〃	80～85	30 時間	〃	—	—	—
〃	15	18～20	14 日	〃	—	0·012	0·10
〃	〃	80～85	30 時間	〃	—	—	—
〃	33	18～20	14 日	〃	—	0·012	0·105
〃	〃	80～85	30 時間	〃	—	—	—
〃	氷 醋	18～20	14 日	〃	—	無	0·124
〃	〃	80～85	27 時間	〃	—	0·015	0·89
枸櫞酸	6	18～20	14 日	〃	—	0·011	0·260
蟻 酸	10	〃	12 〃	0·011	0·014	0·26	0·33
蓚 酸	6·3	〃	7 〃	0·013	—	0·021	0·036
酒石酸	7·5	〃	14 〃	無	—	0·0085	0·062
〃	25	〃	14 〃	〃	—	7·045	0·270

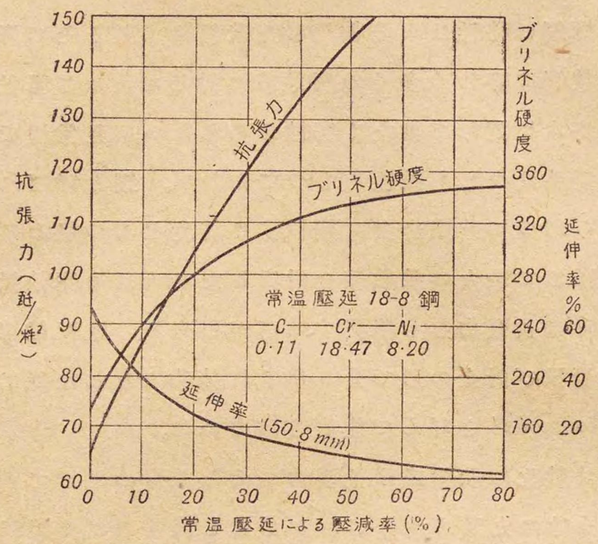
常輝鋼の特性は十分軟化した狀態にするとその降伏點は極軟鋼に等しく,多くの腐蝕液に對して大なる抵抗性をもち,海水に對しては全く腐蝕せられない。且常溫で加工した製品は少しも磁性をもつてゐない。鋼と呼ばれてゐながら却つて非鐵合金に類似する特性をもつてゐる。目的に應じて最大の柔軟性を附與したり,大なる腐蝕抵抗性と同時に抗張力をも附與する事が出來る。棒,板,鍛錬したもの,管及び針金の形で賣り出され,鑄物となした時には之を "Noncrode" と呼んで販賣されてゐる。

棒は軟化の狀態或は抗張力の大なるものとして3/16吋から4吋の丸又は角棒があり,鍛錬したものは4呎以上の長さのものまで出來る,直徑は色々のものがある。この引拔した管は十分に軟化したものも又そのまゝのものもある。又熔接した管もある。

針金も各種のものが出來,軟化し黑皴をとつたもの又は常溫延伸したものがある。又高溫に於て容易に加工が出來る。しかも形や大さに制限なく出來るとのことであるから,各種のものが鍛錬のまゝのもの,更に之に荒仕上げをしたものゝ製品がある。更に鑄物として機械的性質のよい緻密な且つ表面の滑なものが出來,しかも空氣中,海水及び他の試藥に對して強いものが出來る。

§15 常輝鋼の熱處理加工による性質の變化

第36圖は18-8鋼の常溫壓延による性質の變化を示す

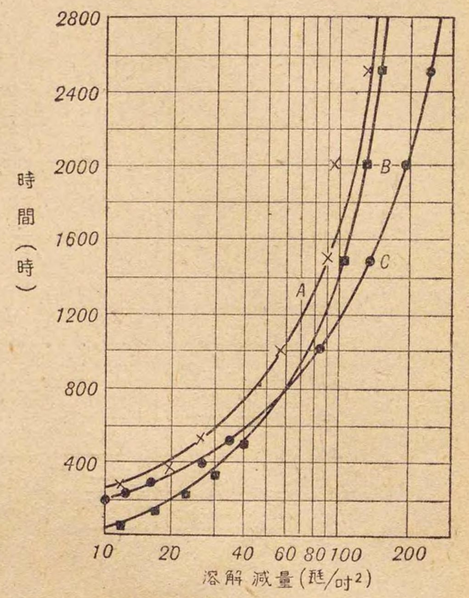


第　36　圖

 もので,之から知れる事は常溫壓延を施すと,其斷面の減少に伴ひ抗張力及び硬度を增し延伸率を減ずる。卽ち硬く脆くなるのである。此の傾向は炭素量の高いものに於て著しく,又ニッケル量の低いものは高いものに比し,炭素量の增加によつて遙に硬化し易い。併し硬化したるものは 1000°～1100°C に熱して急冷すると容易に軟化する。但し溫度が高い時は結晶粒が粗大となり易いため,通常 850°～1000°C に熱して急冷する。

第 37 圖は 18–8 鋼を厚さ 0·083 吋から 0·009 吋に常溫壓延したる物と,之を 1065°C 及び 1150°C に於て燒鈍したものとを熱濃硝酸に浸して其溶解減量を測定し,其溶解減量と

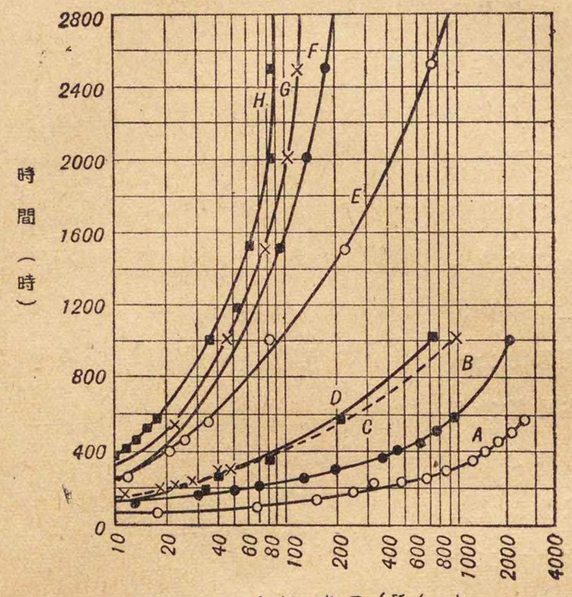
時間との關係を示したものである。之から知れる事は,常溫加工したものは燒鈍したものよりも耐蝕性が少い。又水燒入したものは空中放冷したるものよりも溶解減量が大きい。故に加工を加へて歪みを受けたものは,850°C 以上に燒鈍して歪みを去らなければ耐蝕性が少いのである。



曲線 A 常溫加工後 1065°C に燒鈍し空中放冷
〃 B 常溫加工後 1150°C に燒鈍し水燒入
〃 C 常溫加工

第　37　圖

又第 38 圖は 18–8 鋼を高溫壓延したる後,種々の溫度で燒鈍し空中放冷したるものに就て,熱濃硝酸による溶解減量を測定したる結果を示したものである。之に依て知れる事は,燒鈍溫度が高い程溶解減量が少い。又 600°～700°C に燒鈍すると著しく耐酸性を減ずる。此性質は炭素量の高いものに於て著しい。



曲線　A　650°C に於て 1 時間燒鈍
〃　B　760°C　〃　〃
〃　C　815°C　〃　〃
〃　D　540°C　〃　〃
〃　E　870°C　〃　〃
〃　F　930°C　〃　30分間燒鈍
〃　G　980°C　〃　〃
〃　H 1150°C　〃　15分間燒鈍

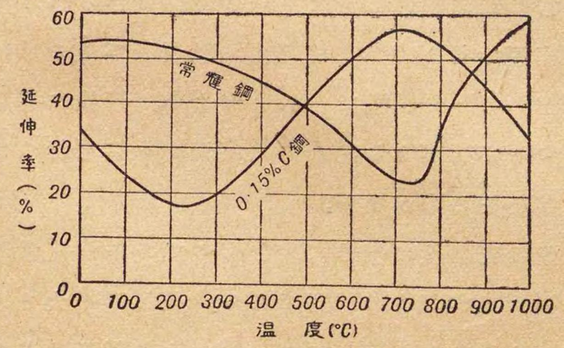
第　38　圖

18–8鋼を電氣鎔接するときは,熔接部附近が耐蝕性を減じ,結晶粒の粒間腐蝕を受け易くなる。之を熔接衰弱(1)といふ。これが原因と防止に就ては後述する所がある。

(1) Weld decay.

§16 常輝鋼の高溫加工

常輝鋼の鍛鍊と壓延は1250°～1300°Cに於て行ふもので,注意としては材料をよくその溫度に保つ様にする。高溫加工は出來る丈け早く行ひ,大きな材料の時には950°C以下になるまで續けてはならない。950°Cに近づくと材料は固くなつて著しく變形され難くなる。再び加熱するために冷却した爐中に入れて鍛鍊溫度に上昇し,材料が全部この溫度になつた所で取り出し,始めは極く輕く鍛鍊して漸次に激しく手早く行ふ。第39圖に示す關係は火造りの際



常輝鋼と軟鋼の延伸率の比較

第　39　圖

に參考とするに足る資料で,一番延伸率の多い時が最も火造りが容易と云ふ事になる譯で,軟鋼と常輝鋼を各種の溫度に熱して延伸率を測定したものである。この圖では軟鋼は700°Cが最大で,常輝鋼は反對に730°Cが最少で,常溫

と 950°C が大體同程度である, 950°C 以下では延伸率が小さいから,此溫度以下で火造りする事は不利益である斗りでなく,品質を惡化させる原因ともなる。常輝鋼の高溫加工の際に一つの特點とも見るべき事は,加熱の時の膨脹と冷却の時の收縮の大さが軟鋼の半分位である事である。最も軟化し展延性に富んだ狀態で材料を使用するためには,之を更に 1100°～1200°C に上昇して速かに冷却するとよい。しかし高溫加工したものでも機械仕上げする事が出來る。

(i) 高溫プレス (Hot pressing) と常溫プレス (Cold pressing) 常輝鋼は初めは常溫プレスの爲に作られたものであるが,高溫で行ふ方がよく,製品の性質及びその形によつて異るが, 900°～1250°C で行ふのがよい。最後に製品をよく研磨する必要がある場合には,高溫プレスを行つてゐる間に黑皺をとる方がよい。

常輝鋼は延展性に極めて富むものであるから,常溫でプレスするには好都合の材料である。但し形や大さ等によつて著しく異るから,一回のプレスによる變形はどの程度までゆくかその値を揭げる事は出來ないが,概略を云へば直徑と深さの比は,再び加熱して軟化する事なく 3:1 位までにする事が出來る。常輝鋼も他の金屬と同樣に常溫加工によつて硬化する。故にもし著しくプレスや延伸を行ふ必要がある時には燒鈍をしなければならない。卽ち 900°～1000°C に加熱して空中冷却するとプレスに先だつ

て十分に展性が得られる。軟化處理を行つた製品はプレスの後に黑皺を取る事は勿論である。

(ii) 燒鈍 常溫加工の爲めに軟化する必要があるときには,普通の方法で燒鈍すればよい。900°C に 2～3 分間加熱すれば十分に軟化し再び加工する事が出來る。完全に軟化するには 1100°～1200°C に加熱して空中冷却すればよい。但し斯くの如き高溫には出來るだけ短時間保持しなければならない。軟化後に黑皺をとる。

(iii) 鋲打 (Rivetting) 此の操作は別に困難ではなく,常輝鋼は變形し易いものであるから,小物は常溫で容易に鋲打する事が出來る。但し大物は 1000°～1100°C に於て行ふのがよろしい。

(iv) 鑞附 軟鑞附けする事も容易である。但しその部分を豫め清淨にする必要がある。出來得れば 50% の鹽酸中に浸すのがよい。若し浸すことが出來なければ,鹽酸で拭ふてからその部分をよく清淨な水で洗つて,乾いた布で拭きとつて乾燥する。次に鎔劑として 50% の鹽酸に鹽化亞鉛を加へて薄い糊狀のものを作つて,之を鑞附すべき部分に全部蔽ふ位につける。錫鍍金 (Tinning) にしろ鑞附にしろ普通の白鑞を使用して普通の方法で行へばよい。操作後には鹽酸の痕跡をも洗ひ去るために十分に水洗ひする。しかしこの軟鑞附は一般によくない。

Blow-pipe (吹管法) で行ふ場合には鑞附する部分をよく

清淨にする事は上記の場合と同樣で,50%の鹽酸で處理する事も同樣である。熔劑として硼砂を使用し,加熱の間にはその部分をよく硼砂をもつて蔽ふ事が必要である。さもない時には眞鍮鑞が一樣につき難い。溫度は眞鍮鑞が一樣に擴がる程度にして決して玉にならぬ樣にしなければならない。常輝鋼について行ふ時は普通に行ふ溫度よりもやゝ高くするとよい結果が得られる樣である。

眞鍮鑞中に浸す方法 (Hot-dipping) を行ふ時には,鑞附する部分を清淨にする事は勿論であるが,最も必要な事はその部分を眞鍮の熔融溫度近くまで豫熱する事である。斯くするためには,試料の表面に硼砂の層を流して浸すべきものが全部浸る位の深さに流すとよい。又豫め硼砂の中で十分に豫熱して眞鍮と同溫度になつた所で熔融した眞鍮の中に浸すのである。浸してから引上げ冷却は普通行はれてゐる方法と同樣にすればよい。高溫で浸す間に時として浮滓が硼砂の表面に出來て試料に附着し易い。そのために眞鍮鑞が一樣に試料につき難くなる。この缺點を除くためを,試料を浸漬する前に上記の軟鑞附の場合に記述した熔劑を鑞附する場合に塗つておくとよろしい。

銀鑞附は他の普通の不銹鋼と同樣に常輝鋼にもよく實施されてゐる。熔劑としては弗化加里と硼砂の混合物で糊狀のものを作つて使用すると効果がある。鑞附後に直ちに殘留する熔劑を除く事が必要である。そのためには

高壓蒸氣を吹きかけるのがよい。

(v) 熔接 (Welding) 不銹鋼の接合方法としては熔接が最も適當である。常輝鋼は熔接方法によつては完全な接合が出來て,腐蝕に對する抵抗性,永久的な堅牢度及び熔接によつて得られる物理的性質等は他の金屬接合方法では得られない。

この常輝鋼の熔接は適當な注意を拂へば,普通一般に行はれる總ての熔接方法をこのものにも亦適用し得るのである。

先づ電弧熔接方法は厚いものも亦約2粍迄の薄いものにも適してゐる。約3粍以下の薄物熔接には,被熔接板より2番ほど厚い電極を使用するのがよい。直流を使用し常輝鋼を電極とするとよい。層一層と熔接してゆく場合には,前の層が冷却してから之を清淨にして次のものを熔接する樣にしなければならない。

電氣縫合せの熔接器でも亦良好な熔接が出來る。但し軟鋼の場合より幾分低い電流で行ふのがよろしい。

酸素アセチレン熔接では正確な火焰の調節が第一に必要で,若し過剩のアセチレンを用ひるときは,熔接部に於ける鋼が多量の炭素を含有し易くなつて,そのために鋼の延性を減じ且つ耐蝕性を著しく減退せしめる。

原子水素アークによる方法でも特別な困難な事はない。この方法による時は還元瓦斯中の炭素の惡影響を受ける事なく,還元氣流中で熔接金屬を沈着させる利點がある。

常輝鋼の熔接はこの鋼が普通鋼に比して膨脹係數が大で熱傳導率の低いと云ふ事に注意を拂ふべきである。何れの熔接方法によつても表面に變色を來すものである。或場合には黑皺も生ずるからこの變色又は黑皺を除かんとすれば,どうしても溶液によるか又は研磨によつて除かねばならない。

(vi) 錫鍍金 (Tinning) 常輝鋼は高溫浸漬によつて容易に之を行ふことが出來る。表面は軟鐵附の所で記述した如くに十分に清淨にする。卽ち50%の鹽酸中に浸すか又は之をもつて拭ふてから十分に水洗をして布をもつてふいて乾燥する。次に熔劑としては50%の鹽酸に鹽化亞鉛を熔解して飽和熔液となしたものを使用する。錫鍍金する部分を之に浸すか,塗布してから熔融した錫中に浸す。

(vii) 酸洗滌 (Pickling) 之は常輝鋼の表面を銀白色にするために,壓延又は熱處理中に出來る黑皺を除去するために行ふものである。黑皺をとつて表面を腐蝕抵抗性の大なる仕上りとする時は,氣持よい外觀を與へる。之がためには,水と同容量の市販の鹽酸に更に市販の硝酸を全容量の5%を添加した酸槽を使用すればよろしい。この酸溶液中に鹽化第二鐵が20%以上生じた時に新しいものに取換へるとよい。最後に多量の水をもつて酸を洗ひ落す。

(viii) 腐蝕 (Etching) 腐蝕藥として普通の鋼に使用せられるものは,常輝鋼に對しては少しも役に立たない。卽ち比重1·20の硝酸の場合と同樣に少しも腐蝕しない。腐蝕したとしても極めて緩慢なものである。隨つて常輝鋼に對しては適當な試藥を選ぶ事は甚だ困難で,腐蝕藥として單純な酸では常溫に於て十分に効能のあるものは殆んどない。故に普通に常輝鋼の腐蝕藥として次の成分の混合酸を使用する。

鹽酸 (比重 1·16)...4, 硝酸 (比重 1·42)...3, 水...4

この試藥は常溫に於て常輝鋼に急激に作用するため有効である。又時間を長くかければそれだけ益々腐蝕を促進するものであるから,特別に注意を拂ふべきである。

(ix) 常輝鋼の研磨 常輝鋼の表面をよく研磨する事は甚しく困難な事ではない。適當な注意を拂へば鏡の如く輝いた表面を作る事が出來る。各種各度の研磨粉を使用して念入りに研磨する。荒い表面をもつた試料は荒い研磨紙から磨くことが必要で,兎に角初めに荒い凹凸のある表面を十分に除去しなければならない。次に一層細い研磨紙をもつて,上記の荒い研磨紙の傷痕を十分に除去する。斯くの如き方法を順次に繰返して,最後に酸化クロムの粉末と最も細い研磨紙で鏡磨きを行ふ。又最後にステアリンから出來てゐる物質の塊卽ち固體羊脂を使用する事もある。次に氈 (Felt) の圓板を廻轉してその上に酸化クロムをかけて仕上げをすると,表面は光輝をもち鏡の如くになる。

§17 常輝鋼の機械的性質と物理的性質

(1) 機械的性質

常輝鋼の正規の狀態は大洲田組織としておくものであるから,鋼を 1100°～1200°C に加熱して之を急冷する。この狀態の機械的性質は大體次の如くである。

軟質狀態に於ける場合

性　質	(板 20 ㎜) 2吋×1吋幅	棒 2 吋 0·564 吋	線
彈性界 (平方吋)	1·50	17·4	16·2
破斷界 (〃)	54·0	49·5	58·4
延伸率 (%)	65·0	50·0	65·0
收縮率 (〃)	—	40·0	—
硬　度 (ブリネル)	—	153	—
衝　撃 (呎封度)	—	105	—
エリクゼン (粍)	13·8		

硬質狀態に於ける場合

試　材	$1\frac{1}{8}$吋　丸　棒
彈性界 (平方吋に付)	20～ 30 噸
破斷界 (〃)	50～ 60
延伸率 (%)	30～ 40
收縮率 (〃)	30～ 40
衝　撃 (呎封度)	90～110
硬　度 (ブリネル)	170～200

上記の數値によつて常輝鋼は大體軟鋼に類似して軟く,延展性が極めて大である事が知れる。又抗張力の最大歪力はブリネル硬度に比例せずして比較的に大である。

(i) 各種熱錬による影響　常輝鋼は普通の不銹鋼とは

違つて燒入又は高溫からの冷却によつて硬化しない。高溫に於ては普通鋼の組織又は物理的性質と同様であるが,常溫に冷却せられても內部の構造は比較的變化が少く,所謂再輝現象 (Recalescence) がなく,隨つて又冷却の際に熱的の臨界點がない。それ故に常輝鋼を再熱又は冷却するために生ずる影響は全然ないとは云へないが,極めて少ないものである。壓延したものを 800°C 以下に再熱するとたゞ軟化せしめる。隨つて延展性を增す樣になる。之は加工によつて生じた內部歪を除去するためである。950°C からそれ以上に再熱すると軟化は益々大となり,强靱性と延展性を愈々增大せしめる。この事實は實際行はれてゐる鍛錬溫度上限に達するまで中絶することなく續くものである。しかし結晶の組織は 1250°C 以上になると益々大となる。之は機械的試驗には特別に大なる影響を及ぼすものではないが,その鋼が變化すると荒い表面を起し易いものであるから,鍛錬の目的以外には 1200°C 以上に上昇せしめる事は望ましい事ではない。

(ii) 常溫加工の影響　常輝鋼は熱的に之を硬化する事は出來ないが,常溫加工卽ち壓延,鍛錬又は針金にする事によつて硬化せしめる事が出來る。材料は極めて展性に富むものであるから,容易に壓延,鍛錬又は針金にし易い。次表は常溫に於ける壓延がその機械的性質に如何に影響するかを數字に示したものである。なほ一層加工すればブ

リネル硬度を 400 以上にする事は容易である。

種　類	彈性界 平方吋に付(噸)	破斷界 平方吋に付(噸)	延伸率(%) 2吋に付	ブリネル 硬　度
a	26·75	63·6	47·0	190
b	50·38	73·9	32·5	303
c	75·7	96·0	13·0	352

(iii) 常温加工後の熱錬の影響　常温加工した試料を燒戻する場合に,その再加熱の溫度を高くすればするほど軟化の程度が大になる。400°C 以上に再熱すると十分に軟化する事なく展性を恢復する事が出來る。高溫の軟化は漸進的であつて,高溫加工後の再熱の影響について注意すべき事がそのまゝこの場合にも應用される。上記の (c) に類似した試料を400°C以上に燒戻したものはスプリングの材料として極めてよいものである。斯くすれば降伏歪は毎平方吋につき86·5噸で,延伸率は14%位となるからである。

(2) 物理的性質

(i) 比重　十分に軟化した常輝鋼の比重は軟鋼の比重より 0·5% 位大で,次の如くである。

鋼の種類	比重		毎立方呎の封度	
	硬化	軟化	硬化	軟化
軟鋼	7·880	7·884	491·2	491·4
不銹鋼	7·760	7·771	483·7	484·3
不銹鋼	7·726	7·723	481·6	481·7
常輝鋼	—	7·925	—	490·0

(ii) 熱膨脹　他の大洲田鋼と同樣に常輝鋼の熱膨脹係數は極めて大なるもので,普通の炭素鋼よりもよほど大で,銅のそれと殆んど等しい。次表は20°Cと各溫度間の平均線膨脹係數である。

溫度範圍	1°C に對する平均線膨脹係數
20°/100°C	0·0000170
20°/200°C	0·0000177
20°/300°C	0·0000181
20°/400°C	0·0000186
20°/500°C	0·0000192
20°/600°C	0·0000201

銅の膨脹係數は 200°C までは 0·0000172 で,常輝鋼と殆んど同じである。隨つて高溫に於て銅又は眞鍮と接續して使用するに好都合である。

(iii) 電氣抵抗　十分に軟化した狀態のものは,1 糎立方について 69 ミクロオームなる電氣比抵抗を持つてゐる。この値は常溫加工によつて增大せられる。抗張試驗によつて 26% の延伸を受けたものは 73·6 ミクロオームの比抵抗となる。比較のため軟鋼と銅の比抵抗を記述すれば,前者は 10～12 で,後者は 1·8 ミクロオームである。常輝鋼が斯く大なる電氣抵抗をもつ事は,腐蝕抵抗性の大なる事と酸化せられ難い事と相俟つて優秀なる有用合金と見らるべきものである。溫度係數は軟化したものについて云へば,1°C につき 0·00144 で,常溫加工によつてこの値は減少す

る。

(iv) 熱傳導　常輝鋼は電氣抵抗が大であると同時に熱傳導度の係數は小で,1 糎の間の 1°C の差で毎平方糎につき 0·033 大カロリーである。比較のため次の數種のものゝ傳導率を掲げておく。

銀	1·0	銅	0·92
銀板	0·92	鋼	0·06～0·11
純鐵	0·146	陶器	0·005(約)

(v) 比熱　鋼の比熱がその成分によつて餘り大なる差異がない如く,常輝鋼の場合も同様で約 4·117 位である。

(vi) 磁性　十分に軟化したものは非强磁性で,その透磁率は僅かに 1·01～1·03 位である。しかし之を常溫加工すると僅かに磁性を增大せしめる。26% 延伸せしめた試料の最大透磁率は約 7 で, 400 c.g.s. の磁場に於ける感應磁氣の最大値は僅かに 1820 c.g.s. に過ぎない。之を軟鋼について云へば 2,000 及び 20,000 である。X 線分析をして見ると,加工せられたものは一部分 α 相卽ち麻留田組織を生ずるために磁化せられた事が知れる。そして非强磁性である事は,試料が γ 相卽ち大洲田組織となつてゐる事でわかる。

(vii) 高溫に於ける抗張力　常輝鋼は常溫近くに於てこそ軟鋼と比較せられるが,高溫例へば 500°C 以上に於ては軟鋼より遙かによく,高溫加工をする場合は特に其の爲め

に作られた特種鋼によく類似してゐる位で,しかも酸化せられない。卽ち "Nonscaling" の特性があるので多くの目的に使用せられる。

(viii) 酸化に對する抵抗性　常輝鋼は高溫に於ても空氣中で酸化せられ難い。之を他の鋼との比較的の數字を以て表はす事は一寸困難であるが, 1000°C に於て一方の開いた爐中に入れて別に空氣を引き入れる事なく酸化せしめて,その酸化の增量をもつて比較するならば,次の如くである。但し試料の大さは長さ 4 吋で 7/8 吋の直徑のものを 6 時間試驗した結果である。

試料	1000°C に於ける增量
錬鐵	0·75
0·3%C の軟鋼	0·67
0·45%C 〃	0·70
1 %C 鋼	0·58
3 % ニッケル鋼	0·65
常輝鋼	0·04

§18 常輝鋼に對する酸の作

常輝鋼は不銹鋼に比較して硫酸及び鹽酸に對して遙に强く,化學工業上極めて有用なる材料である。以下各種の酸についてその概略を記述しよう。

醋酸　CH_3COOH.　濃度を 5, 10, 15, 20, 33 及び 100 % のものについて, 15°, 50°, 80°C の三種の溫度で夫々試驗せる結果, 80°C に於て 33% のもので極めて僅に腐蝕せられ,

100% のものでは部分的に腐蝕せられて毎平方糎につき 0·0002 瓦の減量があつたに過ぎない。腐蝕期間は總て 7 日間とした。次に酸の蒸氣に 24 時間當てた,所沸騰せる 33% の溶液の蒸氣は 0·0003 瓦, 100% の蒸氣では 0·0046 瓦の減量があつた。上記の結果より見て,この常輝鋼は總ての濃度のものに對して沸騰點に到る各種の溫度で,之を安全に使用する事が出來ると云へる。但し氷醋酸の蒸氣には侵される。

安息香酸 C_2H_5COOH. このものは冷水には殆んど溶解せられないが,沸騰水中では容易に溶解せられる。各種の濃度の溶液中に 15°C と沸騰點とに於て 7 日間試料を浸して試驗せるも何等の影響を受けなかつた。

硼酸 H_3BO_3. 重量で 15% 溶液中に 15°C で 28 日間, 100°C で 24 時間試驗せる結果常輝鋼には何等の變化も認められなかつた。

石炭酸 C_6H_5OH. 各種濃度の溶液を沸騰點までの色々の溫度に於て試驗せるも少しの變化も認められなかつた。

枸櫞酸 $(CH)_2C(OH)COOH$. これは果實中に廣く存在する。酸性で有名なレモンの汁の中には 6% もこの酸が含有せられてゐる。6% の溶液中 15°C で 28 日間, 100°C で 24 時間試驗しても常輝鋼には何等の變化も認められなかつた。次に 10, 25, 50% のものについて, 15°C で 28 日間, 100°C で 24 時間試驗しても,其の結果は同樣に少しも侵されなかつた。

蟻酸 HCOOH. 常輝鋼は 50% (比重 1·12), 25% (比重 1·06) の溶液中 15°C で 28 日間試驗せる結果は極めて强く, 50% 溶液中で 101°C の沸騰點に 4 時間浸した時に始めて毎平方糎について 0·0030 瓦の減量があつた。隨つて常溫に於ては之を安全に使用する事が出來る。

チアン化水素酸 HCN. 有毒な酸であるが,各種濃度の溶液中に 15°C で 28 日間試驗せる所,何等の影響も認められなかつた。

鹽酸 HCl. 無機酸の中で最も有用なるものの一つで,化學工業上各方面に廣く使用せられる。各種の濃度と溫度の溶液中に常輝鋼を浸して試驗せる所,充分によい抵抗性をもつとは考へられなかつた。常輝鋼については別に數値は與へられてゐない。尤も "Anka" 及び Krupp の V. 2. A. についての數値は本章の頭初に旣述しておいたから參照せられたい。

弗化水素酸 HF. 常輝鋼はこの酸には侵される。

乳酸 $CH_3CH(OH)COOH$. 之は牛乳の重要な一成分である。50% の溶液中に 15°C で 28 日間浸せる所少しも侵されなかつた。其後に 100°C で 24 時間試驗した結果は毎平方糎について 0·0040 瓦の減量があつた。故にこの乳酸に對しては常輝鋼は常溫に於て使用する場合はよいが,高溫で使用する事は出來ない。

林檎酸 $CH_2CH(OH)(COOH)_2$. 主に林檎の果實汁中に存在するもので,5, 10, 25, 50%の溶液中に15°Cで28日間,100°Cで24時間試驗せる所が何れの場合に於ても皆何等の影響も受けなかつた。

硫酸と硝酸の混合溶液 この混合液はニトロ置換(Nitration)法に廣く使用せられる。後述する如く硫酸のみには侵されるが,之に硝酸が入ると常輝鋼は耐酸性を帶び強くなる。その結果は次表の如くである。

混合液 (%重量)				毎平方糎の減量 (瓦)	備考
	HNO_3(%)	H_2SO_4(%)	H_2O(%)		
常	69	29	2	0·0001	侵さる (stain)
	44	54	2	0·0003	僅に侵さる
	21	77	2	0·0003	侵された所見えず
	8	90	2	0·0004	僅に腐蝕する (etch)
溫	49	29	22	0·0001	侵さる
	31	54	15	0·0001	僅に侵さる
	15	76		0·0002	侵された所見えず
	5·5	88·0	6·5	0·0002	〃
110°C	14·0	57·0	29·0	0·0004	極めて僅に侵さる
	10·0	57·0	22·0	0·0007	僅に侵さる
	7·0	57·0	36·0	0·0004	〃
	3·5	57·0	39·5	0·0007	〃

上記各種の混合溶液中に15°Cで7日間浸しておいた所,減量は極めて少く,常輝鋼はこの混合酸に對して優秀なる抵抗性をもつと云ふ事が出來る。

硝酸 HNO_3. 不銹鋼と同様に各種の濃度及び溫度に於て極めて抵抗性の大なるものである。次表は其結果の一例である。

濃度(%)	比重	腐蝕期間	溫度(°C)	減量	備考
70	1·42	7 日	15°	無	影響なし
70	1·42	7 日	50°	〃	〃
70	1·42	24 時間	沸騰	痕跡	侵さる (stain)
32·3	1·20	7 日	15°	無	影響なし
32·3	1·20	7 日	50°	〃	〃
32·3	1·20	7 日	110°	〃	〃
6·3	1·033	7 日	15°	〃	〃
6·3	1·033	7 日	50°	〃	〃
6·3	1·033	7 日	104°	〃	〃

次に硝酸の蒸氣に曝す實驗を行つた。研磨した圓い棒の試料を半分70%(比重1·42)の溶液中に浸して,これを15°, 40°, 70°, 100°Cにせる所が,100°Cに於てのみ0·0001瓦の減量があつて,水溶液面の上が侵されてゐた。次に32·3%の溶液につき同樣の試驗をした所が,何れも皆何等の影響も認められなかつた。故に常輝鋼は硝酸を取扱ふ上に於て極めて優秀な材料と云へる。

亞硝酸 HNO_2. 主に金屬の洗滌(Cleaning)と化學分析に使用せられるものである。5%及び100%の溶液中に15°Cで17日間浸せる所少しも影響がなかつた。

オイレン酸 $C_{17}H_{33}COOH$. 100%の溶液中に15°Cで28日間と,100°Cで24時間常輝鋼を浸せる所,兩者共に變化が認められなかつた。

蓚酸 $(COOH)_2$. 1%, 5%, 10% の溶液を 15°C と 50°C にして,この中に試料を28日間浸した所何等の影響も受けなかつた。

燐酸 H_3PO_4. 25%, 50%, 及び 100% の溶液中に試料を28日間浸せる所,何れの場合にも皆侵されなかつたが,溫度を上昇せしめると腐蝕せられ,溫度の上昇と共に之が增進せられた。

ピクリン酸 $C_6H_2(NO_2)_3OH$. 各種濃度の水溶液及びアルコホル溶液中に於て侵されない。又溫度を上昇し沸騰せしめても同樣であつた。

ピロガロール $C_6H_3(OH)_3$ 常輝鋼は各種の濃度及び溫度の溶液中に於て少しも侵されなかつた。

セバシン酸 $CH_2(COOH)_2$. ニトロセルローズ (Nitrocellulose) の製作に使用せられるものである。この酸には常輝鋼は侵される。アルコホルの飽和溶液中に 15°C で7日間試料を浸せる所が何等影響がなかつたが, 100% の溶液中に 140°C で 24 時間浸すと侵される。

ステアリン酸 $C_{17}H_{35}(COOH)$. ローソクと石鹸の製造に使用せられる。この熔融酸中に長く浸しておいても少しも侵されなかつた。

硫酸 H_2SO_4. 各方面に使用せられる重要なる無機酸である事は衆知の事である。この酸に耐へる鐵合金は極めて有用なものであるが,未だ十分なものは知られてゐない。常輝鋼も硫酸には侵されるが不銹鋼よりは遙に强い。

硫酸溶液中に硫酸銅又は硫酸第二鐵を加へると不銹鋼と同樣に常輝鋼も亦不働態となる。この事實については既述せる如く,常輝鋼又は不銹鋼を使用して硫酸を取り扱ふ上に重要なる事實で,注目すべき事柄である。常輝鋼の硫酸中に於ける實驗の結果は次表の如くである。

濃度 (%)	腐蝕期間	溫度 (°C)	毎平方糎の減量 (瓦)
50	7 日	15°	0·0752
50	7 日	50°	0·8544
20	7 日	15°	0·0384
20	7 日	50°	0·2712

亞硫酸 H_2SO_3. 各種濃度の溶液中に於て實驗せる結果,その溶液が亞硫酸の溶液になつて保存せられてゐる間は少しも侵されないが,亞硫酸が酸化せられて少量にても硫酸が出來ると侵される虞がある。故にこの溶液を使用する時には,之が酸化せられない樣に注意しなければならない。

酒石酸 $CH(OH)(COOH)_2$. 5, 10, 25 及び 50% の溶液を 15°C と 100°C にして,之に常輝鋼の試料を浸して實驗せる所,何等の影響もなかつた。

§19 常輝鋼に對する各種鹽類溶液及び其の他の物質の作用

この試驗には腐蝕期間を 28 日とした。その譯は腐蝕す

る液はこの間に相當腐蝕を促進するであらうし,又腐蝕しない液は28日間もその中に浸しておけば殆んど腐蝕しないと斷定し得られるであらうと考へたためである。又腐蝕すべき溶媒となるものが固態である時は,試料をその中にさし込んで實驗した。溫度は15°C で實驗結果の概略は次表の如くであつた。

腐蝕液	分子式	濃度(%)	結果
無水醋酸	$(CH_3CO)_2O$	100	侵されず
アセトン	$(CH_3)_2CO$	100	〃
加里明礬	$K_2Al_2(SO_4)_4\cdot24H_2O$	10	〃
硫酸アルミニウム (50°C)	$Al_2(SO_4)_3\cdot18H_2O$	1 5 10	〃
臭化アンモニウム (15°C と 50°C)	NH_4Br	1 5	〃
炭酸アンモニウム	$(NH_4)_2CO_3$	飽和	〃
鹽化アンモニウム	NH_4Cl	5	〃
同上沸騰溶液		47 23·5	極めて僅に侵さる
アンモニア	NH_4OH	各種濃度	侵されず
硝酸アンモニウム	NH_4NO_3	10	〃
硫酸アンモニウム	$(NH_4)_2SO_4$	10	侵されず
硫酸アンモニウムと5% 硫酸 (50°C)	—	飽和液	侵さる
林檎	—	—	侵されず
ビール	—	—	〃
ベンゾール	C_6H_6	市販	〃
漂白粉	$Ca(OCl)Cl$	水中浮游	僅に侵さる
臭素	Br_2	100	侵さる

腐蝕液	分子式	濃度(%)	結果
臭素水	—	3·3	侵さる
		1·65	〃
		0·83	〃
		0·33	極めて僅に侵さる
		0·165	〃
		0·033	侵されず
鹽化カルシウム	$CaCl_2\cdot6H_2O$	10	侵されず
サイダー	—	—	〃
コーヒー	—	濃水溶液	〃
鹽化銅	$CuCl_2$	5 10	侵さる
硫酸銅	$CuSO_4\cdot5H_2O$	10	侵されず
硫酸銅と2% 硫酸	—	10	〃
エチルアルコホル	C_2H_5OH	100	〃
エチルイーサー	C_2H_5O	100	〃
鹽化第二鐵	$Fe_2Cl_6\cdot12H_2O$	5 10	侵さる
硝酸鐵	$Fe(NO_3)_2$	5	侵されず
硫酸鐵	$Fe_2(SO_4)_3$	5	〃
硫酸鐵と2% 硫酸	—	5	〃
フオルマリン	HCHO	40	〃
過酸化水素	H_2O_2	20(容積)	〃
沃度	I	1%in 2% KI 溶液 飽和 I in 2% KI 溶液と I の結晶	〃
レモン	—	—	〃
鹽化マグネシウム	$MgCl_2$	10	〃
硫酸マグネシウム	$MgSO_4\cdot7H_2O$	10	〃
水銀	Hg	—	〃
水銀と水道の水	—	—	〃
水銀と海水	—	—	僅に侵さる

腐蝕液	分子式	濃度（%）	結果
硝酸水銀	$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	5	侵されず
鹽化水銀	$HgCl_2$	5	〃
チアン化水銀	$Hg(CN)_2$	5	〃
ミルク	—	—	〃
鐵山水	$(Fe_2(SO_4)_3CuSO_4$, と H_2SO_4 を含む)	—	〃
硝酸ニッケル	$Ni(NO_3)_2$	5 10	〃
オニオンソース	—	—	〃
石油	—	—	〃
パインアップル	—	—	〃
苧	—	—	〃
臭化加里	KBr	1 5 10	〃
海水 15°C と 80°C	—	—	侵されず
海水（絕えず攪拌する）	—	—	〃
海水（時々霧として吹きかける）	—	—	極めて僅に侵さる
食卓鹽	—	—	侵されず
食鹽	NaCl	5 10	〃
枸櫞酸ナトリウム	$(CH_2)_2C(OH)_2(COONa)_3$	—	〃
苛性曹達（15°,40°,60°,80°,C）	NaOH	33 66	〃
ナトリウムハイポクロライド	NaOCl	0·2	〃
硝酸ナトリウム	$NaNO_3$	5	〃
硫酸ナトリウム	$Na_2(SO_4) \cdot 10H_2O$	10	〃
硫化ナトリウム	Na_2S	10	〃
ナトリウムチオサルフェート（ハイポ）	$Na_2S_2O_3$	30	〃
スピリットオブナイター	$C_2H_5NO_2$	—	〃

腐蝕液	分子式	濃度（%）	結果
鹽化錫	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	5 10	僅に侵さる
トマト	—	—	侵されず
3 クロールエチレン	—	100	侵さる
酢	—	—	侵されず

§20 常輝鋼と他の金屬との接觸による腐蝕

常輝鋼を他の金屬合金と接觸して之を使用する場合に如何なる現象が起るか,之に關する事實を知りおく事は使用上最も大切な事柄である。不銹鋼は他の金屬と接觸して適當な電解質の溶液中に存在する場合に,局部的の電流作用を起して腐蝕を促進する處が屢々ある。例へば砲金のベヤーリング (Bearings) の中で不銹鋼のシャフト (Shaft) を動かすポンプをもつて海水を取扱ふ場合に,シャフトが侵される。この種の腐蝕は最も重大で部分的に鋼面に孔

元素	Phosphor Bronze P. B.	Bearing Brass B. B.	Gun Metal G. M.	Standard White Metal S. W. M.	Lead White Metal L. W. M.
Sn	5·16	0·10	·20	92·51	5·54
Sb	無	無	無	3·66	24·34
Pb	〃	2·03	0·90	無	69·48
Cu	99·23	59·72	78·11	3·81	無
Fe	0·42	0·21	0·74	無	〃
Ni	無	無	1·92	〃	〃
Zn	〃	38·00	12·15	〃	〃
P	0·175	無	無	〃	〃

卽ち點蝕 (Pitting) を起す。之は鋼が他の金屬合金に對して陽極として作用するためである。Thos. Firth 會社にて常輝鋼と次の6種の有用合金とを接觸せしめて,局部的電流作用による腐蝕を研究せる所,次表の如き結果を得た。卽ち前表の非鐵合金を直徑 1～1½吋, 長さ1吋とし,之に半吋の孔をあけて常輝鋼を象眼したものを試料とし, 14日間水道の水と海水に浸し,溫度を 15°, 40°, 60°, 80°C の四つの場合に區別して行つた,その結果は次表の如くである。

次表の結果によつて明かな如く,常輝鋼は局部的電流作用によつて腐蝕せられる事が少なく,極めて有効なものである事が知れる。又常輝鋼を鑄鐵,軟鋼と接觸して海水中で實驗せる結果,何れも常輝鋼は何等侵される事はないが,

結合 合金	(1a) 15°C の水道水中に浸せる場合 (毎平方糎に就ての減量なし)	(2a) 40°C の水道の水に浸せる場合 (毎平方糎に就ての減量なし)	(3a) 60°C の水道の水に浸せる場合 (毎平方糎に就ての減量なし)	(4a) 80°C の水道の水に浸せる場合 (毎平方糎に就ての減量なし)
S. S.* P. B.	侵されず 僅に侵さる	侵されず 僅に侵さる	侵されず 僅に侵さる	接觸部極めて僅かに侵さる 著しく侵さる
S. S. B. B.	侵されず 僅に侵さる	侵されず 僅に侵さる	侵されず 接觸部極めて僅に侵さる	僅に侵さる
S. S. G. M.	極めて僅に色づく 僅に侵さる	侵されず 殆んど侵されず	侵されず 極めて僅に侵さる	接觸部が極めて僅に色づく 僅に侵され表面變色する
S. S. S.W.M.	接觸點の上に僅に侵さる 極て僅に侵さる	僅に變色する 接觸部に僅に孔があく	僅に變色する 接觸部に僅ながら孔があく	接觸部僅に色づく 接觸部侵さる
S. S. L.W.M.	全く侵されず 僅に侵さる	接觸部に極めて僅かに色づく 接觸部僅に侵さる	僅に變色する 侵さる	侵されず 極めて僅に侵さる

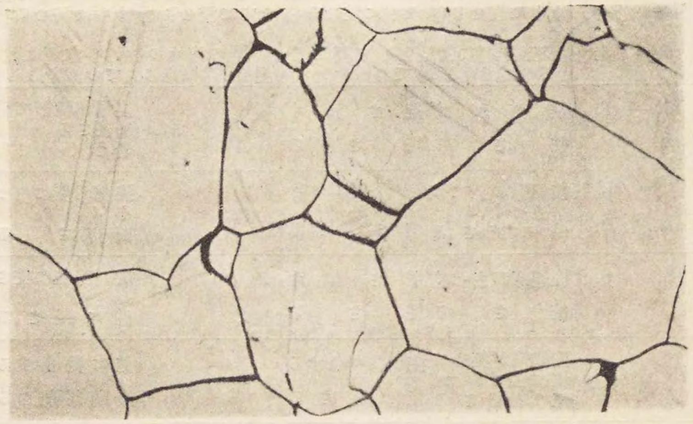
結合 合金	(1b) 15°C の海水中に侵せる場合 (毎平方糎に就ての減量なし)	(2b) 40°C の海水中に浸せる場合 (毎平方糎に就ての減量なし)	(3b) 60°C の海水中に浸せる場合 (40°C の海水の場合 (2b) と同じ)	(4b) 80°C の海水中に浸せる場合 (毎平方糎に就ての減量なし)
S. S. P. B.	侵されず 侵さる	侵されず 侵さる		接觸部極めて僅に侵さる 著しく侵さる
S. S. B. B.	接觸點の上に僅に色づく 僅に侵さる	侵されず 僅に侵さる		接觸部僅に色づく 侵さる
S. S. G. M.	接觸部が色づく 侵さる	侵されず 侵さる		接觸部僅に侵さる 僅に侵さる
S. S. S.W.M.	接觸點が極めて僅に色づく 僅に侵さる	接觸部變色する 僅に侵さる		僅に變色する 接觸部侵さる
S. S. L.W.M.	侵されず 侵さる	侵されず 接觸部侵さる		接觸部が極めて僅に色づく 接觸部が僅に侵さる

* S. S. は常輝鋼なり。

鑄鐵と軟鋼は普通に起る様な腐蝕を起す。

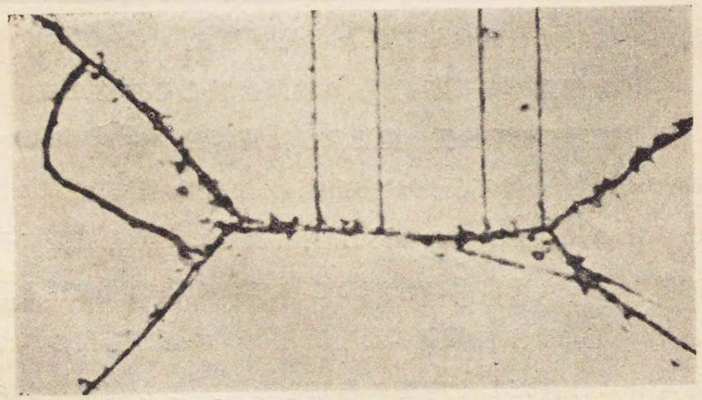
§21 常輝鋼 (18–8 不銹鋼) の粒間腐蝕とその防止法

(i) 熱處理に依る性質の變化及び粒間腐蝕(Intercrystalline corrosion) 18–8 不銹鋼が完全な耐蝕性を發揮するには Cr+Ni>26% なることを要し,燒入狀態で炭素を完全に固溶體として大洲田中に含有せしめておく時は耐蝕性を害しないが,若し含有炭素が炭化物となつて遊離析出して居る場合には甚だしく有害な作用をなす。卽ち高溫度から非常に緩冷したり,燒入後再び加熱する事に依つて,炭化物が結晶粒の周壁に析出すると,其附近に於けるクロムの含有量が少くなつて耐蝕性を減じ,其結果所謂粒間腐蝕現象



常輝鋼の粒間腐蝕を示したものである。　×100

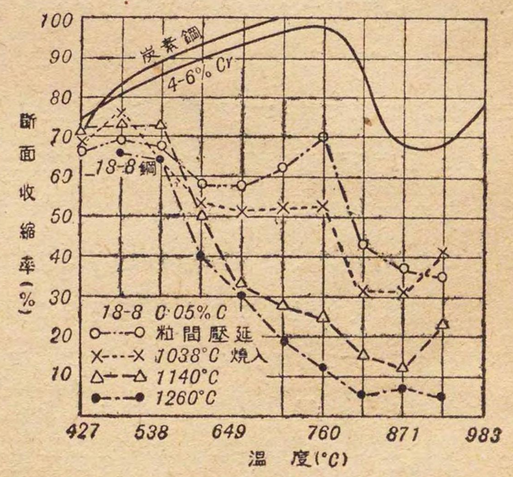
第　40　圖



常輝鋼の粒間に炭化物が析出してゐる所を擴大して示す。　×3000

第　41　圖

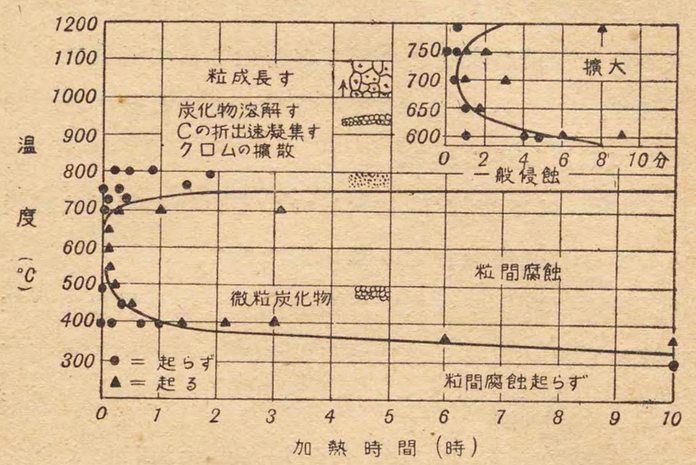
を起して脆くなるから大いに注意を要する。而して此現象は高クロム鋼，18-8鋼よりもクロム或はニッケルの多いもの，炭素0·02%以下のものには餘り起らないで，18-8大洲田不銹鋼に特有のものである。第40圖はこの現象を示した寫眞で，第41圖の方は更に一層擴大して之を明かにした寫眞である。炭化物の析出は450°～900°C間に亘り，特に700°C附近で迅速に起るから，此溫度附近に永く保存する事は最も危險である。18-8不銹鋼を高溫度で使用する場合には，最初均質であつても長い間使用するうちに次第に炭化物が結晶粒の周壁に析出して，遂に粒間腐蝕を起して破壞に至る事がある。第42圖は18-8不銹鋼と炭素鋼及び5%クロム鋼とを各溫度に1時間保つてから高溫抗張試驗を行ひ，破斷後の斷面收縮率即ち絞%を示すもので，18-8鋼の脆性を呈する溫度範圍を知る事が出來る。又燒入溫度の高い程結晶粒が粗大なる



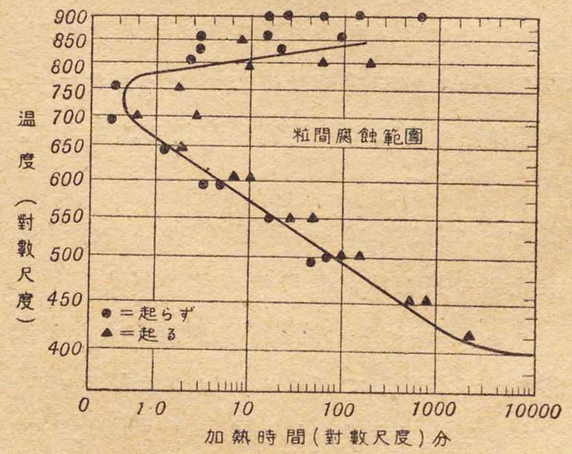
第　42　圖

ため脆弱の度が大きくなる事を示して居る。

(ii) 加熱溫度と時間の影響　前述の如く 18-8 型の不銹鋼は高溫から空中冷却又は水中で急冷したまゝのものは耐蝕耐酸性は大きいのであるが,之を 450°～900°C に再び加熱したものは,腐蝕液に浸漬した場合に粒の間に於て腐蝕され易い。全體としての腐蝕量は少くあるが粒間腐蝕がある。この 450°～900°C の再加熱の各溫度とその溫度で加熱する場合に,粒間腐蝕を起す最短加熱時間を知つておく事は實際作業上に於て必要である。これは冶金學上の事になるが,腐蝕を研究する者にとつても亦十分知つておかねばならない問題であるので,茲に記述しておく次第である。一例として 0·19% C, 0·30% Si, 0·73% Mn, 15·2% Cr, 10·9% Ni と云ふ試料に就て述べてみるならば,之を 1100°C から空中冷却した後で各溫度で色々の時間再加熱をして,水中に冷却したものの粒間腐蝕の生否を見ると,第 43 圖と第 44 圖の如くである。700°C で再加熱した時に粒間腐蝕を起すに必要な時間は最も短く,これより高溫又は低溫では必要な時間が長くなつてゐる。この型の鋼は高溫から空中や水中冷却すると γ→α 變態を低溫に持ち來たす。卽ちこの變態につき過冷する。同時に又炭素に就て過飽和となる。隨つてこのものを再び加熱すると比較的多くのクロムを含有した炭化物が大洲田の粒間に主として析出して來る。仍で析出した炭化物の近くではクロムの含有量が少くな



第　43　圖



第　44　圖

り腐蝕され易くなる。又炭化物が粒間に連續して現れると其の網狀薄膜の炭化物の兩側が腐蝕されて所謂粒間腐蝕を起す。この第 43 と 44 圖の時間と溫度曲線は次の如くにして說明し得られる。卽ち

(1) 350°C 以下では再加熱しても炭化物の析出は緩慢であるから,粒間腐蝕は起り難い譯である。

(2) 400°～700°C では炭素の擴散が速で,細い炭化物は粒間に連續し薄い膜狀を呈して析出する。隨つてその兩側はクロムと炭素の含有量が低下する。又ニッケルは炭素をとられて生成されるフェライトよりも大洲田により多く溶解するので,炭化物の兩側はニッケル量も低下する。この溫度範圍に於ては,大洲田から擴散して來るクロムとニッケルの擴散速度が遲いものであるから,炭化物の兩側は腐蝕され易く,隨つて粒間腐蝕は溫度の上昇と共に盛になり,短時間の再加熱によつて粒間腐蝕が起る事になる。

(3) 700°～900°C では

(a) 炭化物が析出してその附近のクロムの量が減ずる事

(b) 炭化物の微細粒が凝集する事

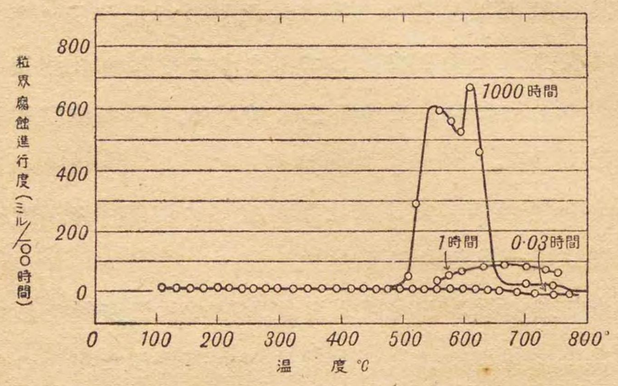
(c) クロムとニッケルの擴散する速度が大なる事

隨つて炭化物が析出してクロムを取つてもクロムの擴散が盛であるから,粒間腐蝕が起り難いのである。但し全面的腐蝕の傾向は大となる。又炭化物が凝集すると粒間腐蝕の原因である連續した薄膜を破壞する事になるので,一

度凝集し始めると,其の以後の炭化物の析出が旣に存在してゐる凝集炭化物を核として集まつてくるから,連續した薄膜狀の炭化物の生成する事を妨げる。卽ち粒間腐蝕は起り難くなる。

(4) 900°～1000°C では炭化物が次第に溶解する。隨つて粒間腐蝕は一層起り難くなる。

豫め加熱を行ふと時間對溫度曲線の位置が變化して來る。水中冷却した場合の曲線は空中冷却した場合の曲線よりも右の方にずれる。しかし乍ら下部直線の傾は變らない。約 1100°C 以下で高溫熱處理を行ふと,溫度の上昇に從つて炭化物は溶けるが,尙球狀の炭化物が存在し,クロムとニッケルの少い近隣部は,この高溫熱處理中にクロムとニッケルが擴散して回復する傾向がある。又熱處理の加熱時間が短かければ結晶粒の成長は著しくない。隨つて約 1100°C 以下では熱處理溫度が高いほど粒間腐蝕に對する抵抗は大となる傾向になる。然るに 1100°C 以上では溫度の高いほど炭化物はよく溶けて,急冷した時炭化物はより多く過飽和となり,適當の溫度で再加熱した場合に炭化物の析出する傾向が溫度の上昇と共に大となる。又炭化物の析出が著しい場合には,粒界の面積が小さい程,卽ち換言すれば結晶粒の大きい程析出する炭化物は連續する傾向が大となる。故に 1100°C 以上では溫度の高いほど又加熱時間の長いほど,粒間腐蝕は起り易くなる。更に第45圖は

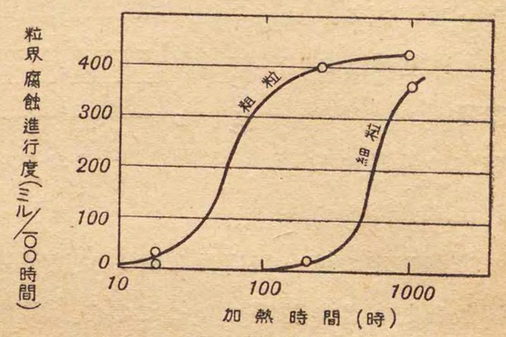


第　45　圖

E.C.Bain 外2氏が粒間腐蝕と加熱溫度並に時間との關係を研究した結果で，18·1% Cr, 8·9% Ni, 0·08% C とよりなる鋼を種々の溫度に夫々0·03, 1 及び 1000 時間加熱し，之を Strauss 溶液（1 立の溶液中に比重 1·84 の H_2SO_4 47 立方糎と 13 瓦の $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ を含む）で煮沸腐蝕したものに就て，電氣抵抗を測定したものである。粒間腐蝕に對する感受性を有するに至つたものを腐蝕すれば，結晶粒の周圍に沿ふて腐蝕が進行するが故に，電氣を導くべき有効斷面積が減少するから，其結果として電氣抵抗が增加する。故に腐蝕の進行と其電氣抵抗を測る事に依て，粒間腐蝕の進行度を定量的に比較決定する事が出來る。第 45 圖に依れば，加熱時間 0·03, 1 及び 1000 時間何れの場合に於ても 500°C 以下では殆ど腐蝕を受けず，溫度の上昇するに從ひ一つの極大値に達し，更に溫度を上昇すれば次第に粒間腐蝕を減じ，遂に全

然腐蝕を受けなくなる。又粒間腐蝕を受ける溫度範圍並に腐蝕の最大なる溫度は，加熱時間によつて移動する事が判る。

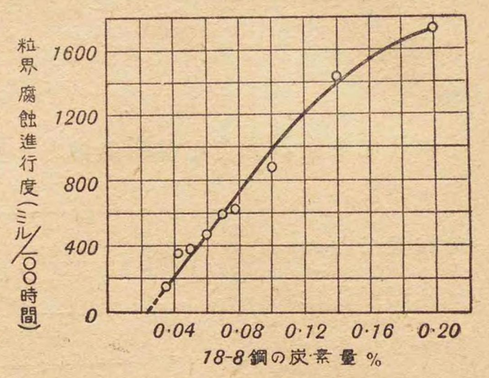
(iii) 結晶粒の大さと粒間腐蝕との關係　第 46 圖は H.D. Newell 等の研究結果で，之に依れば結晶粒の小さいものは粗大なものよりも粒間腐蝕に對する感受性が小である。是は結晶粒の小さい程其境界面積が大きく，從つて炭化物を析出すべき面積が大であるから，炭素含有量が餘り多くなければ，或部分の結晶粒界には炭化物の析出がない所を生ずるためである。結晶粒の大小の影響は危險溫度に曝らす時間の長短に關係し，其時間が短い場合には著しく影響するけれ共，非常に長時間加熱する場合には結晶粒の大小の影響は極めて少い。



第　46　圖

(iv) 炭素含有量の　響　第 47 圖は E.C.Bain 等が炭素量の異る 18–8 不銹鋼と最も危險な溫度に 1000 時間加熱した試料に就て，電氣抵抗測定法に依つて粒間腐蝕の進行度を比較したもので，之で判る様に，炭素含有量の少い程腐

蝕を受け難く,遂に 0·02% C 以下に於ては絶對に粒間腐蝕を蒙らない事が判る。



第 47 圖

(v) 熱處理の影響　Rollason の研究の結果に依れば,1100°C からの冷却速度の速い程腐蝕し難く,又燒鈍溫度の高い程粒間腐蝕を起し易い結果になつてゐる。其理由は炭化物の溶解度は溫度の高くなると共に增加するから,燒鈍溫度の高い程,又冷却速度の大なる程,多量の炭素を固溶した狀態で常溫に達する。從つて再び之を危險溫度に加熱した際に,炭化物を析出し易い爲であると見做されて居る。

(vi) 常溫加工の影響　次には前揭の第 43 と 44 圖の曲線は,若し材料に再加熱を行ふ前に常溫加工を加へたらどう變化するかと云ふ事に就て一言しておきたい。試料としては

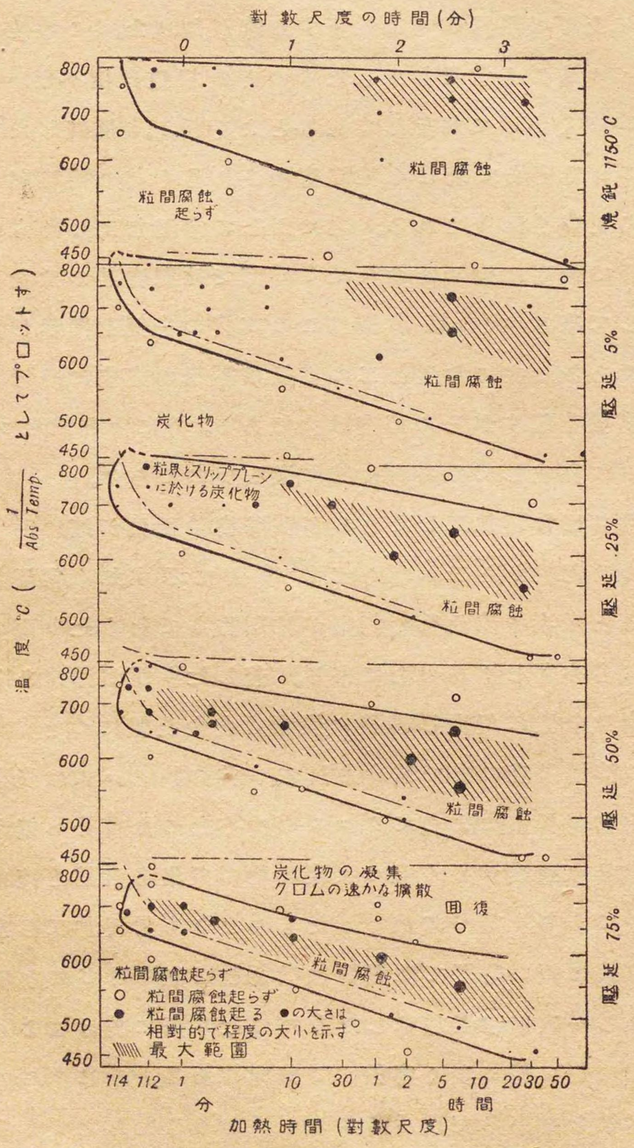
N 系 0·11% C, 0·33% Si, 0·16% Mn, 18·9% Cr, 3·4% Ni

H 系 0·17% C, 0·23% Si, 0·78% Mn, 16·2% Cr, 10·6% Ni

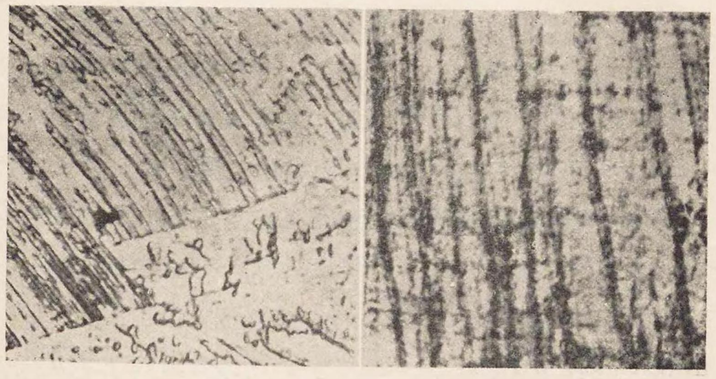
を使用し,是等のものを厚さで 5, 25, 50 及 75% に常溫壓延した所が,この操作によつて再加熱に於ける炭化物の析出

する上下の限界が共に低下する事が知れた。この燒鈍のまゝのものと常溫加工したものとの相違は例へば, 650°C で時間をかけて加熱して見るとよく判る。燒鈍したものは 300 時間まで著しく粒間腐蝕され易く,其の後時間をかけると幾分回復される。之に反して常溫加工したものは 4 分で最高に達し,その後は 1 時間で粒間腐蝕の抵抗を回復して來る。次の第 48 圖はこの事實の一例を圖示したものである。次に常溫加工の特徵は壓延の方向に平行に粒間腐蝕を起すが,その速度は大である。特に大洲田にフェライトの存在してゐる時に特に激しいのである。

然らば常溫加工したものが粒間腐蝕抵抗が速に回復するのは何故かと云ふならば,第 49 圖に示す如く,常溫加工すると炭素や炭化物の析出が粒間許りでなく,辷り面の近くにも亦著しく析出して來る。若し辷り面が澤山あると炭素は急激に析出し,最後に炭素は合金全體につき 0·02% C の溶解限度にまで減少される。其の後クロムは炭素や炭化物の析出によつてクロムの少くなつた部分へ擴散するが,その速度が早く,且つ又炭化物の凝集も自然と速になるのである。隨つて燒鈍したものよりも常溫加工したものは遙に短い時間で粒間腐蝕抵抗を回復する事になる。しかし一般に常溫加工したものは辷り面に於けるよりも粒間に於て遙に多く腐蝕する傾向がある。故に今この粒間腐蝕を出來るだけ少くするにはどうしたらよいかその



第　48　圖



常輝鋼を常溫加工してスリップバンドを作らせ，粒内のスリップ面に炭化物が析出してゐる所を示す。

×2000

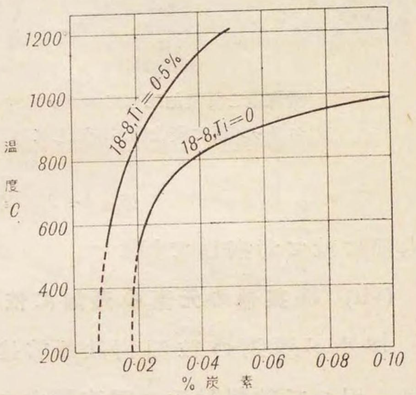
第　49　圖

處理に就て考察して行こう。

(vii) Ti 其他の元素の添加に依る粒間腐蝕の防止法

18–8 不銹鋼の粒間腐蝕は前述の如く，炭化クロムの析出に因つて，粒間附近の固溶體中に含まれてゐるクロム含量が減じ，炭化物との間に腐蝕偶を形成する事，即ち粒界に沿ふて無數に腐蝕偶を作り，之がつらなつて粒間に沿ふて侵される事に基因するのであるから，炭化クロムの出來ぬ様に他元素を添加し，その添加元素の炭化物を作る事が出來れば粒間腐蝕を防止し得る譯である。現今此目的に向つて最も廣く行はれて居るのはチタンの添加である。チタンはクロムに比し炭化物を作る力が大であるから，鋼中の炭素はチタンに結び付いて炭化チタニウム（TiC）を作る。

このTiCは頗る安定で且つ鋼に於ける溶解度が非常に小さいから,平衡狀態に於ては,チタンの量が充分なれば,鋼中の炭素はTiCとなつて析出する。然し假令チタンと炭素とを丁度TiCに相當する比に含有して居つても,少量のチタン及び炭素は固溶體中に溶けた儘で存在し得る筈であり,チタンの過剰は炭素の溶解度を減ずる。第50圖はE. C. Bain等の實驗結果で,18–8不銹鋼に0·5%Tiを添加した爲に,鋼中の炭素溶解度が如何に減ずるかを示したものである。結局チタンを添加する事に依て鋼中の炭素はTiCとなつて析出する結果,クロムは炭化物となつて析出しない。從て粒間附近に於てクロム量の減少を來たさぬから粒間腐蝕を防止出來ると云ふのである。粒間腐蝕防止に必要なチタンの添加量は鋼中の炭素量に依て異り,丁度TiCに相當するよりも幾分餘分のチタンを必要とする。多くの研究結果に依れば,粒間腐蝕防止に必要なチタンの量は,鋼中の炭素全量より0·02%を減じた量の6倍であるとされて居る。チタンと同樣に炭化物



第 50 圖

を作り易き元素,ネオブ(Nb),タンタル(Ta),バナヂウム(V),デルコン(Zr)等を添加する事に依て粒間腐蝕に對する抵抗を大ならしむる事が出來る。又モリブデン(Mo),タングステン(W)は炭化物を作り易い元素であるが,大洲田中の炭素の溶解度を殆ど變化させないから,粒間蝕腐防止には餘り役立たない。然しモリブデン,タングステン及び珪素等は高溫度に於けるδ鐵の界域を廣くする作用を有する爲に,危險溫度に於ても一部δ相として存在し,其結果均一γ相のみの場合の如く炭化物がγ相卽ち大洲田粒間のみに析出せずδ相中に溶解するから,粒間腐蝕を起さぬと主張する者もある。但しモリブデン及びタングステンは高溫に於ける鋼の强度を增大し,特に比例限界を約2倍も大にし,且つクリープ限界をも高めるに効果があるから,此目的に對し2～4%の範圍に於て添加される。又珪素は稀硫酸,稀鹽酸等に對する耐蝕性を多少增加し且つ耐熱性を良好ならしむる爲に約2·5%迄加へられる事もある。次表は

%C	%Cr	%Ni	%Ti	%Nb	實驗結果
0·073	18·13	7·75	0·32	—	500時間で粒間腐蝕を起さず
0·11	18·20	8·00	0·62	—	〃
0·11	18·05	8·39	—	1·02	〃
0·15	17·21	7·29	—	1·21	〃
0·075	18·35	8·90	—	—	15時間で粒間腐蝕を起す
0·11	18·00	8·90	—	—	5·5時間で 〃
0·15	19·00	8·26	—	—	6時間で 〃

18–8不銹鋼の粒間腐蝕に對するチタン及びネオブの影響を示した一例で,各鋼を650°Cに於て500乃至數時間加熱後硫酸銅溶液中に浸漬した結果である。

(viii) 其他の粒間腐蝕防止方法 上記の粒間腐蝕の原因を考察してその豫防策として考へられるその他の方法としては,次の如き事が考へられる。

(a) 18–8型鋼中の炭素量を0·02%以下にする事

(b) 鋼の製造に際して炭素を十分除去する事

(c) 餘分の炭素を球狀にして均一的に地に散布させる事である。卽ち30~50%の常溫加工をしてから,700°~800°Cに適當時間燒鈍をすればよい譯である。

(d) (vi)の終りに記述した所であるが,珪素,モリブデンの様なフェライトの析出を作る様な元素を入れてやる事である。そうするとこのフェライトの中に炭化物が分布されて地の粒間に出て連結せしめぬ様にする。

§22 常輝鋼の製造

(i) 熔解作業 不銹鋼はルツボ爐,平爐或は電氣爐の何れでも製鋼する事を得るが,大量の製造には電氣爐をもつてなし,少量にはルツボ爐に依るのが普通の方法である。平爐ではクロムの酸化が激しい爲に不適當である。エルー型鹽基性アーク電氣爐が廣く使用されるが,熔解原料が主として不銹鋼の屑なる場合には誘導爐が適當である。

大洲田不銹鋼製造用に低周波誘導電氣爐も使用する事

が出來るが,高周波爐の方が使用の點で簡便である。大容量の高周波爐が出來たので,之を用ひて相當大きな鋼塊を造る事が出來る。エルー型アーク爐を用ひて熔製する場合は,原料として良質の鋼屑にニッケルの大部分と,鐵鑛石又はスケールを裝入量1噸當り30瓩程加へる。之を普通製鋼法の如く熔解し,酸化鋼滓を用ひて脫炭を行ひ,炭素量が減少して約0·04%以下に下つた所で滓出しを行ふのがよい。

脫炭作業を終了し滓出しを行つた後は,滓を還元性にして精鍊を續行するのであるが,普通の鋼の熔製法と異る點は,カーバイド滓を使つてはならない事である。

不銹鋼は極めて低炭素なる事を要する爲に,炭素がカーバイド滓から熔鋼中に入るから使へない。又還元による脫酸を行ふには,骸炭粉の代りにフェロシリコンの粉末を時々加へるとよい。適當に脫酸出來た時フェロクロムを添加する。出來た鋼の炭素含有量が低い事を必要とするから,出來るだけ炭素含有量の低いフェロクロムを使用するのがよい。不銹鋼はクロムの含有量が多いので,多量のフェロクロムを要する。之を1回に裝入すれば熔鋼の溫度が忽ち降下するので,數回に分けて裝入する。

又鋼の炭素含有量を低く保つには,鋼滓の調節のみならず,炭素電極が直接熔鋼に接觸することをも避け,又電極が折れて落込んだら直ちに取出す等の注意が必要である。

フェロクロムが完全に熔け終つたならば攪拌して試料を採り,鍛錬試験及び分析を行ひ,熔鋼の仕上りを見極めた後にニッケルの殘部を追加裝入し,熔鋼が適當の溫度になつた所で湯出する。

上述の方法では低炭素フェロクロムを使用しなくてはならない缺點がある故,フェロクロムの代りにクロム鑛石を使用する方法もある。此の方法は操作は多少煩雜であるが立派に工業的に實行せられて居る(1)。

(ii) 不銹鋼鋼塊及び鑄物の鑄造法 大洲田不銹鋼はクロム及びニッケルを多量に含むが,炭素含有量が低い爲に熔融點が可成りに高い。又高溫度に於ても流動性に乏しい。熔鋼の溫度を判定する事は困難であるから,溫度測定には高溫計を使用せねばならない。又收縮率が大であるから,鋼塊鑄造の際,注入速度其他の諸條件に十分の注意を拂はねばならない。

大洲田不銹鋼の熔融溫度界域は炭素量で變化するが,約1450°～1500°C であり,收縮率は鑄鐵の約 2·25 倍である。又熔鋼の表面にクロムの酸化物に富む皮膜を生じ易く,此の皮膜の爲湯熱は普通鋼の場合より低く見える。

この鋼は前述の如く湯流れが悪いが,炭素含有量を 0·15～0·20% とすれば流れを大いに增大する事が出來る。之

(1) 一般ニッケル合金鋼の電氣製鋼法に就ては日本ニッケル時報局刊行の C-18 "ニッケル合金鋼の電氣炉製鋼法" を參照されたい。

は鑄物の場合には屢々採用されるが,耐蝕性を害するから,鋼塊には推奬されない。鋼塊鑄造の際は鑄型を別に加熱して置かなくとも龜裂の虞れはない。

次に鑄物を鑄造するには設計上,肉の不同を出來るだけ避ける事が必要である。鑄造の溫度範圍が狹いので上りの効果が少く,冷し金を用ひるのは肌を荒し,又部分的に耐蝕性の異る個所を生ずる缺點があるので避くべきである。然しながら 18–8 型鋼は概して鑄造が容易で,厚さ 3 粍位の薄物も出來るといふが,普通には最少 10 粍,特別の場合 9 粍又最大の場合 25 粍である。

鑄型は乾燥砂型を使用し,鋼塊の時より鑄造溫度が高いから,砂型を痛めて氣孔が出來たり砂が包まれたりし易い。この點注意が肝要である。

鑄物砂としては他の鋼鑄物用の砂よりも一層耐火度が高く,通氣性に富み且つ熔鋼の鑄込壓力に對し充分の抗張力及び壓縮力を必要とする。又常に一定の水分を含み,鑄込が濟んだら直ちに破壞する樣なものでなければならない。殊に中子砂に於てそうである。

鑄物の各部の鑄型には普通鑄鋼用の耐火度の高く粒の細い砂を用ひて鑄型を乾燥して使用する。中子砂には特に珪酸の多い砂を用ひ,亞麻仁油,糊精,松脂等を混ぜ合せたものにて固め,壓力を加へると容易に壓壞して鑄物自體が破損しない樣にする。湯口は鋼の收縮率の大なることを

考慮して,其の數及び大きさを定め,又ガス抜きにも充分注意をする必要がある。例へば裝飾用の鑄物等の如き極めて薄手のものには,時として湯口を用ひない場合もあるが,斯かる場合には湯道の斷面を充分大きくして置く必要がある。又斷面の急激に變化する部分には冷し金を使用する。注入は龜裂を起さない程度に迅速に行ふのがよい。

鑄物の切削性を良くする爲に鋼に硫黄又はセレニウムを加へる事があるが,靱性を害さない所のセレニウムの添加が特に適當である。

(iii) 火造 大洲田不銹鋼の鋼塊は一般に云へば火造は餘りに困難ではない。併し 18–8 鋼はクロム不銹鋼に比して其の火造に當り幾分困難を伴ふのが普通である。

大洲田不銹鋼は熱傳導率が小であるから,火造爐内で加熱するに際しては,初め 850°C 位迄は徐々に加熱し,次に急激に加熱する。火造開始溫度は 1100°～1200°C とする。ニッケルを 17～22% 含む不銹鋼は之より稍低い溫度で火造するとよい。卽ち普通の 18–8 型鋼は 875°～1200°C, モリブデンを含むものは 1000°～1100°C, 又ニッケルを多量に含むものには 900°～1100°C が適當の火造溫度である。更に火造中,鋼の溫度が 930°C 位に降下したら再加熱する。切削性を良くする爲に硫黄を加へた鋼の火造溫度は 1100°～1200°C とする。而して火造にはプレスよりも蒸氣或は空氣槌の方が適當である。槌ならば燒いた材料と冷たい金敷等との

接觸する時間が短い事と外側の火造效果が比較的大である事との關係で,表面疵の發生が少いからである。又火造中鋼の表面や角隅に疵が現はれた時は,カッターで取除くか,一旦冷却して鑿又は研磨機で疵取りをしてから再び火造するのがよい。

鋼塊を鍛錬する時に最初は極めて徐々にするが,斷面積が 25% 位縮小した後は相當强く火造しても差支ない。更に火造作業上特に注意すべきは,大洲田不銹鋼に對しては "据込み" 及び "心金を用ひての火造" を避くべき事である。据込みは,殊にタングステン及びモリブデンを含む鋼にては龜裂を起し易く,心金にて火造をする事は鍛材に大きな冷却面を與へる結果再三加熱を必要とするからである。

(iv) 鋼片よりの火造 鋼片から火造或は型打火造作業をする前に,其の鋼片の一端を切取つて腐蝕試驗を行ひ,疵其の他の缺陷の有無を十分檢査する必要がある。腐蝕劑としては 50% の鹽酸水溶液を用ひ 70°C の溫度で腐蝕する。

火造溫度は鋼塊を火造る場合と同樣に 1100°～1200°C で,槌の所要容量は普通鋼の場合の 2 倍なる事を要する。

又型打,火造作業の場合は最初は極めて輕打を行ひ,地金がダイス内に一杯となるに及んでから漸次に强打するとよい。次に火造前に地金に見込むべき縮代は 1 米に對し

て約16粍で,之を基準としてダイスの設計を行ふのがよい。

大洲田不銹鋼はダイスに沿つて延べる部分で,滑べる傾向があるので十分注意を要する。更に高溫度に於て鍛接し難い故,皺襞等の疵を生じ易い。從つて作業上愼重の注意を必要とする。

(v) 壓延作業 鋼鈑,薄鈑,棒鋼,平鋼等は熱間壓延又は冷間壓延,及び兩者の組合せ作業に依つて製造される。而して其の作業の要領は大略次の如くである。卽ち鋼塊を先づ火造で鋼片となし,表面の疵取りをしてから壓延する。直徑76粍以下の棒材は壓延して造るが,それ以上の棒材は大體火造に依つて造るのが普通である。

不銹鋼棒材の壓延には工具鋼用の如き低速壓延機が適當で,操業に注意し,又案內も極めて淸淨に保たなければ美しい表面が得られない。大洲田不銹鋼の壓延溫度は普通1010°C位より始め,900°C位で終る樣にするとよい。又不銹鋼の壓延に於ては壓延度を小にする。最初は結晶粒の粗大なる鋼塊が龜裂を起す虞れがあるから,特に壓延度を小にする。從つて壓延機の能力は普通鋼の場合の1/3位に減少する。鋼塊から鋼鈑を壓延する場合には,不銹鋼は前述の如く壓延度を小にする必要あるのみならず,高溫度に於ける流動性小にして且つ鍛接する性質が少いから,研磨又はタガネを用ひて表面の疵取を充分に行ふ必要がある。從つて1回の加熱に依つて鋼塊より鋼鈑を壓延する事は不可能である。鈑用鋼片は最初は徐々に後には强く壓延して造る。此の鋼片の角隅は凸形になる如く壓延し,次の作業中に2枚に裂けない樣にする。

鋼片壓延後,時としては酸洗を行ひ,壓延中に生じたる鋼片の表面疵を研磨或はタガネで丁寧に除去する。酸洗には65°~75°C の稀硫酸を使用するとよい。

旣述せる如く,此の鋼は高溫度に於て流動性が乏しい爲に强力なる壓延機を使用し,カリバーの數を多くする。各パスの壓延度は普通鋼の場合の約6/10に減ずるのが普通である。隨つて餘分の時間を要する。又ロールを水にて冷却する事は普通鋼の壓延には慣用の手段であるが,不銹鋼の場合には水が鈑に掛かり,之を冷却させると其の再加熱は困難で且つ工費が嵩むから,此の方法は出來る丈行はない事になつてゐる。壓延後剪斷して整形するに先立つて,軟化する爲1050°~1150°C より鈑の厚さに準じて水中或は油中燒入をする。之によつて大體次の如き硬度となる。

18-8型鋼 壓延の儘.....ブリネル硬度 207
同上 燒鈍後..... 同上 143

最後に鈑に噴砂法を行ひ,次に酸洗して鈍色の光澤の製品として市場に出す。薄鈑を造るには,鈑用鋼片を6·35粍位迄壓延してシートバーを作り,65°~75°C の10~15% 稀硫酸で酸洗を行ひ,又疵取を行ひ仕上壓延を行ふ。

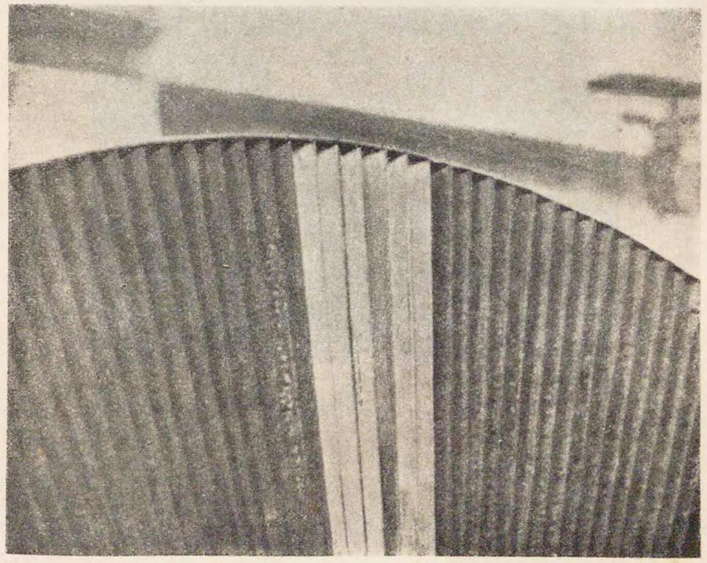
壓延機の能力は壓延度を小にするから普通鋼の場合の1/3位となる。又壓延は1010°C より初め900°C 迄に終る様にする事は,他の棒又は鈑の壓延と同様である。壓延後1036°C 位に加熱して厚さ16番以下のものは其の溫度から空冷し,其れ以上の厚さのものは水冷して軟化を行ふとよい。前記の軟化を行つた薄鈑を,6～8% 硫酸に2～4% 鹽酸を加へた60°～70°C の溶液に漬け黑皺を落し易くし,水洗を行ひ,8～10% 硝酸に0·5～1% 弗化水素を加へた60°～70°C の溶液に漬けて黑皺を除き,再び水洗する。其の儘使用するものは,前記の處理後更に20% 硝酸の50°～54°C 溶液に15～30分間浸して水洗を行ひ,最後に布片に砂をつけて磨いて仕上げる。

硝酸に浸すのは表面を不働態にし,大氣中或は濕氣に對して耐蝕性を大にする爲である。裝飾用等の爲に表面を美麗にするには,數回冷間壓延を行ふ。それには强力を要するから4段ロールを使用する。次に帶鋼を造る場合にはシートバーに切斷せずに壓延し,長さ30米にもする事が出來る。18–8型不銹鋼は840°C 以下で急に硬くなるから厚さは餘り薄くする事は出來ない。表面を清淨にする爲には壓延中蒸氣或は水を十分掛けるのがよい。鈑製造の場合にはしない。帶鋼を冷間壓延するには,前述の鈑の冷間壓延の場合と同樣に4段ロールの丈夫なものでなくてはならない。更に18–8型不銹鋼の熔接性を良くする爲

13～14% Cr, 0·3% C 不銹鋼鑄造ペルトン車の樞

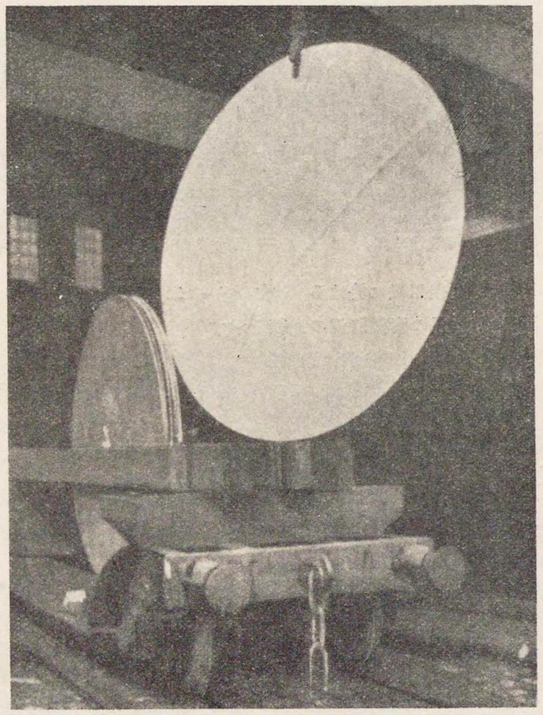
寫眞 1

15ケ月間使用後に於ける6枚のタービン不銹鋼翼と他の5% Ni 鋼翼の腐蝕狀況の比較を示す　　寫眞 2



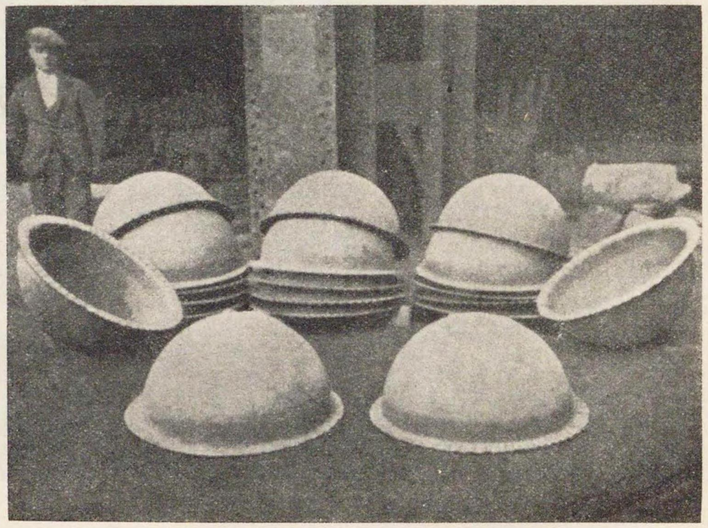
常輝鋼製 3/8吋厚さの圓形板

寫眞 3



常輝鋼のプレス製品

寫眞 4



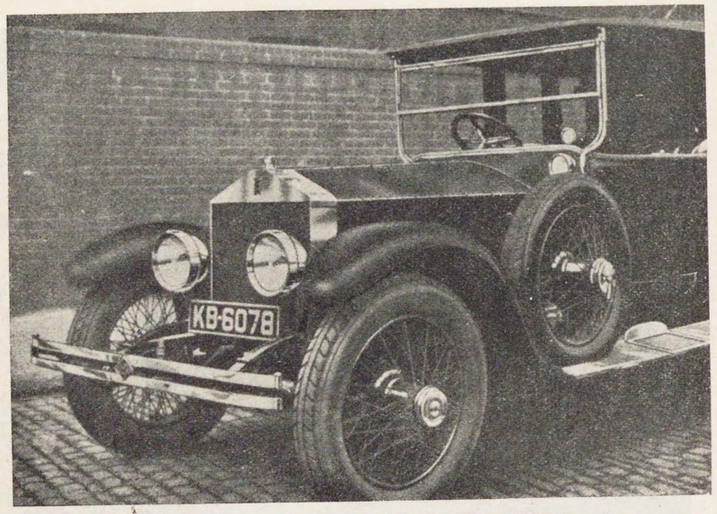
常輝鋼 18-8 型不銹鋼は大洲田織組であるから延展性に富み，殆どあらゆる形にも加工する事も出來る。プレスも容易で，熔接も出來るが，燒入して硬化されない。たゞ冷間作業でのみ硬化される。

寫眞 3, 4 は加工の中途品を示したものである。

自 動 車 工 業

Rolls-Royce 車で常輝鋼で殆ど全部裝備をしたもの

寫眞 5



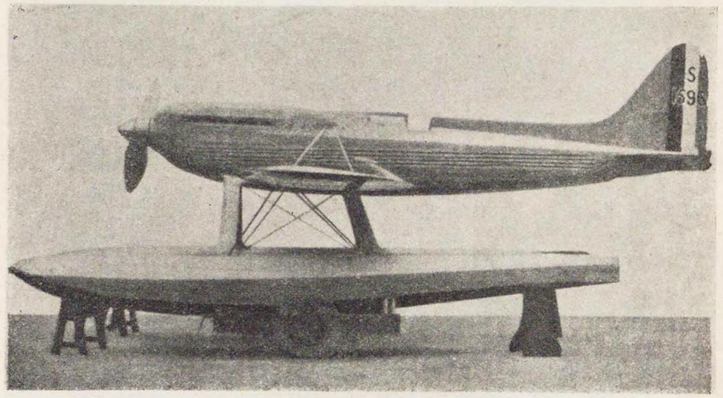
自動車工業に於ては放熱器枠，前照燈の胴と反射面，メーター類線の丸緣，風除，扉の取手等常に光澤を保つて褪色せぬ個所に部分的に使用せられる。

尙ほ輕量速度列車の發達と共に，貨物自動車の構造にも常輝鋼が使用されるに到つた。この鋼で作つた胴板は薄物ではあるが大なる抗張力と耐久力を有し光澤をもち且大氣中の酸化や腐蝕を受けないのでこの方面の寵兒ともなつた。

航 空 機 工 業

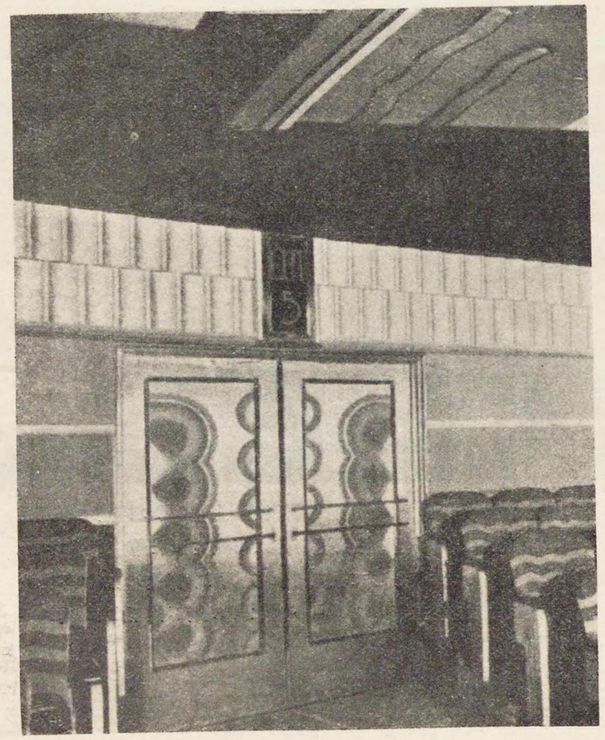
Rolls-Royce 競 走 用 S 6 B

寫眞 6

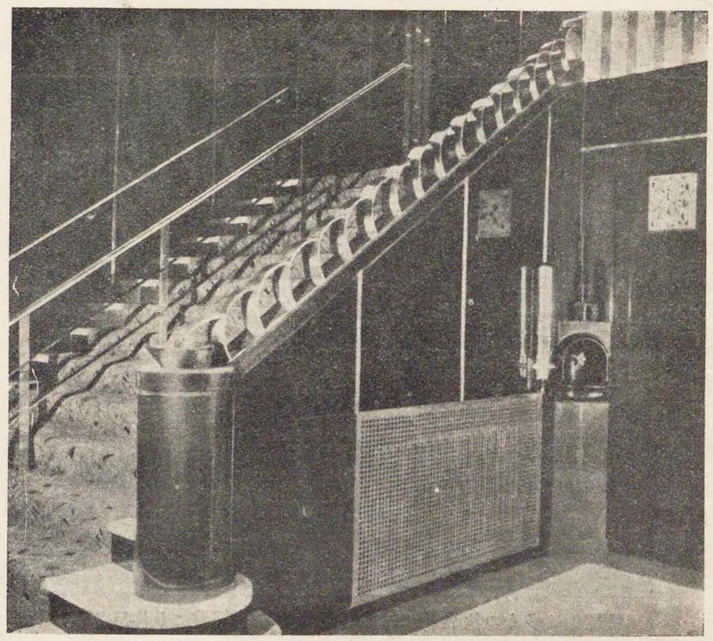


18-8 型不銹鋼即ち常輝鋼は飛行機の全體，翼の胴體に使用される。其他線，棒，鋼索，管及溝形等に形成された帶板，釘，ネジ，割ピン，ボルト，鋲等として使用される，又本寫眞の如く海上を飛翔する航空機の浮子（フロート）にこの鋼が使用される。

寫眞 7



寫眞 8



大都市の商業中心地帶ではこの十數年來建築樣式に變化を來した。その主なる點は店頭，店內の裝飾用材料にこの常輝鋼を使用してゐる。又大建造物內の內外裝飾用金屬として盛に使用される。その主なるものとしてエレベーター，廣間，玄關，手摺，天井，飾板，大金庫の內張り，筒形天井板，放熱器用格子，屋根，窓枠等永久的光澤を必要とする箇所に好箇の金屬材料である。

この寫眞 (7) (8) は大建造物の室內階段手摺，ラヂエーター等に使用された所を示してゐる。

美術工藝及び調理設備

寫眞 9

常輝鋼は多くの飲食物には勿論野菜中の有機酸にも作用されず同時に清淨劑又は消毒劑にも侵されないので極めて衞生的である。又之に接觸する食物の味，香，色及び品質に影響を及ぼさないのでホテル，船舶，汽車等の食堂，家庭の臺所用器具に最適である。

本寫眞9はバタートレイ，盆等をプレスして作つたものであるが多くの美術工藝品にも應用される。又牛乳並にクリーム分配器，冷藏器等にも用途がある。

に珪素を多くしたものや，粒間腐蝕を防ぐ爲にタングステンを加へたもの等は，壓延が一層困難である事は止むを得ない。

§23 20～30% Cr の高クロム高ニッケル不銹鋼

18–8鋼よりも高級のものにして，耐熱，耐蝕性共に優り，之等の中クロム-ニッケルの成分範圍の低いものは亞硫酸溶液に抵抗強く，製紙工業に，クロム-ニッケルの多い成分範圍のものは一般に耐熱性を心要とする部分に用ひられ，更に之等に Si 1～2% を添加せる場合がある。Rezistal 7 K は卽ち之に屬する。耐酸化性は 1150°C までは強くして，硫黄を含む工業用瓦斯に對する抵抗力が強い。450°～800°C で炭化物を析出して耐酸性を減ずる事は 18–8 鋼に似て居るが，其傾向は餘り著しくない。

第四章 低クロム高ニッケル不銹鋼其他

最近高溫，高壓化學工業の發達に伴ひ，之に要する耐高溫，高壓並に耐蝕性材料の要求が盛となり，此方面の研究の結果，10～35% Cr, 20～80% Ni の合金鋼が效果のある事が認められ，アンモニアの合成，石炭の液化，或は石油の精製等の各種工業に於て重要な裝置或は部分品として用ひられて居る。

§24 15/30 Cr–Ni 鋼

此不銹鋼は酸化能のない酸溶液,中性鹽類溶液,海水等に頗る強く,稀硫酸に對しても抵抗力を有する。然し鹽類には尙未だ充分の耐蝕性がない。アルカリ溶液に對しては極めて強く,又電氣抵抗が大にして且耐酸化性もあり,電熱合金として棒,線,帶狀等に加工して用ひられて居る。然し電氣抵抗はニクロム或は 10/60 Cr–Ni 鋼等に劣る。耐酸化性は尙クロム鋼に比して劣るが,高溫度で强度大なる爲,石油工業に於て耐熱性鑄物管として應用し,2 箇年の壽命を保ち得た例がある。又重油の分解用の高溫,高壓裝置に使用し,24,000 時間以上使用後に於ても,何等腐蝕其他の缺陷を生じなかつた例もある。此合金は耐熱性と耐蝕性とを具備し,熱處理用容器,卽ち窒化函,滲炭函,シアン熔融槽,又は爐の部分品等にも使用せられて居る。次表は 15/30 Cr–Ni 鋼系の一種と 25% Cr 鋼との高溫度强度を比較せるもの

17/35 Cr-Ni 鋼及 25% Cr 鋼の高溫度强度の比較*
(單なる比較數値を示し眞の强度を示すものに非ず)

溫　度 C°	17/35 Cr-Ni 鋼	25 % Cr 鋼
540	88	49
650	56	25
760	28	11
870	11	4
980	3	3·5
1090	1	0·7

* F. A. Fahrenwald に依る。

である。

§25 15/30 Cr–Ni 鋼に屬する種々の不銹鋼

15/30 Cr–Ni 鋼に更に耐蝕性或は耐熱性を改善する爲に銅,モリブデン,タングステン,珪素及び鉛等の第三元素を添加せるものがある。鉛を添加せるものは日本常磐鋼會社の特許にして, 5～6% Pb を含有し,鹽酸,硫酸に特に耐蝕性があると稱せられて居る。4～5% Si を含有するものは所謂 Rezistal 355–C 鋼として賣られ, 3～4% W 添加せるものは Midvale ATV–3 として有名である。

§26 10/60 Cr–Ni 鋼並に之に屬する種々の不銹鋼

此合金鋼は高溫强度が大なるのみならず,高溫度に於ける匍匐限が鐵-クロム-ニッケル系合金鋼の中で最も優秀である。又耐蝕性强く,電氣抵抗も大で,合成化學工業に於ける高溫,高壓裝置,耐アルカリ材料,電氣抵抗材料等に其用途が多い。此種の合金鋼に B.T.G メタルと稱するものがあるが,之は佛國にて研究されたもので, 2～5% W, 1% Mo, 1～3 % Mn を添加し,一層匍匐强度を大ならしめたもので,アンモニア合成筒材料に重用されて居る。神戸製鋼所に於ても更に此系統の合金鋼の研究を行ひ, 60～70% Ni, 10～15 % Cr, 其他特殊元素を適量配合せるものを以て斬新なる製鋼法に依り,壓力 1,000 氣壓以上に耐へる優秀なる鑄物の製作に成功して居る。

鐵-クロム-ニッケル合金鋼に於て 30% Ni 以上含有するも

のは,ニッケル量の增加と共にアルカリに對する耐蝕性が大である。然し硫黄化合物を含む場合には侵され易い缺點がある。10/60 Cr–Ni 鋼よりも更にクロム並にニッケルを增加したるものに Inconel と稱する合金鋼が米國に現れた。之は 14/80 Cr–Ni 鋼で,殆どクロム-ニッケルの二元系合金と見做すべきもので,熱い硫化ソーダに對して純ニッケルより强いと稱せられて居る。又 10/60 Cr–Ni 鋼に 18%Mo, 3% W を含む Hastelloy と稱するものが米國で製作されて居るが,硝酸以外の酸に强く,特に鹽酸に强い事を特徴とし耐鹽酸性としては極めて優秀である(1)。

含硫黄瓦斯材料として各種の鑛石精煉爐及其附屬品には從來前に述べた25～30% Cr 鋼が多く用ひられて居たが,最近獨逸では 15/60 Cr–Ni 鋼に約 4% Mn, 10% Al 添加せる

Mn 及 Al を含有する 15/60 Cr-Ni 鋼の硫黄瓦斯抵抗性*

(單に比較數値を以て示す)

鋼　種	配合割合(%)					各高溫度に於ける重量增加			
	Fe	Cr	Ni	Mn	Al	700°C	800°C	900°C	1000°C
25 % Cr	75	25				0·58	3·18	7·95	13·20
25/25 Cr-Ni	50	25	25			0·43	3·18	8·07	12·50
15/61 Cr-Ni	24	15	61			0·97	8·79	15·7	13·00
15/61/4/10Cr-Ni-Mn-Al	20	15	61	4	10	0·13	0·62	0·55	0·18

* H. Gruber に依る。

(1) 著者耐酸耐蝕金屬及び合金 (內田老鶴圃發行再版) 299～317.

ものが此目的に適當なりと云はれて居る。前表は此合金と他の二三のものとの硫黄瓦斯に對して行へる腐蝕試驗の結果である。

第五章　クロム ニッケル マンガン大洲田鋼 (アームストロングメタル Armstrong metal)(1)

§27 アームストロングメタルの諸性質

この合金は 18-8 不銹鋼にマンガンと銅を添加したもので,低溫加工や熔接した後でも大洲田組織を示してゐる。その標準組成としては大體次の如くである。

C.....0·10%　　Ni.....8·0%

Mn.....4～6%　　Cu.....2·9%

Cr.....17·5%

不銹鋼に銅を添加すると耐酸性が增大する事は旣述せる如く, Saklatawalla, Demmler(2) によつて明かにされてゐる。又 Backet と Franks(3) は 17～19% Cr, 5～6% Mn, 4～5% Ni, 0·7～1·1% Cu, 0·2～0·5% Si, 0·12% C を推してゐるが,本

(1) L. C. Grinshaw, Metals and Alloys, **6** (1935), 264.
(2) Trans. Amer. Soc. Steel Treat., **15** (1929), 36.
(3) Chapter on Alloys Containing Considerable Manganese, p. 479～501. The Book of Stainless Steels, edited by E. E. Thum, 20th Edition (1935)