

高クロム不銹鋼の耐酸性の研究 (I)

(昭和 27 年 4 月本会講演大会に於て発表)

多賀谷正義*・伊佐 重輝*

RESEARCH ON THE ACID RESISTANCE OF HIGH CHROMIUM STAINLESS STEELS (I)

Masayoshi Tagaya Dr. Eng, and Shigeteru Isa

Synopsis:

The authors selected three kinds of 27Cr-5Ni steel, 27Cr-5Ni-1Mo-1Cu steel, 27Cr-10Ni-1Mo-1Cu steel and made research on the influence of heat treatment at temperatures from 700° to 1100°C, the formation of sigma phase and various surface treatment upon the acid resistance. The corrosion tests were performed in the boiling 5% sulphuric acid.

27Cr-5Ni steel showed the weight loss by corrosion more than one hundred times as much that of other steels, whatever might be the treatment.

27Cr-5Ni-1Mo-1Cu steel had the best acid resistance among three kinds of these steels. This steel had the stable acid resistance when had been water-quenched at 1000° and 1100°C. At 1100°C, this steel became nearly uniform α -structure by $\gamma \rightarrow \sigma$ transformation, and so the acid resisting property was better.

27Cr-10Ni-1Mo-1Cu steel formed sigma phase at the temperature range from 700° to 900°C and so the hardness and the weight loss by corrosion increased, but quenching at 1000° and 1100°C improved the acid resistance by resolution of the sigma phase.

When these steels were heated for 200 hours at 800°C, 27Cr-5Ni steel did not form a sigma phase but 27Cr-5Ni-1Mo-1Cu steel formed a sigma phase on account of presence of molybdenum resulting in $\alpha + \gamma + \sigma$ structure, then the hardness and the weight loss by corrosion increased remarkably. 27Cr-10Ni-1Mo-1Cu steel became $\gamma + \sigma$ structure by complete performance of $\alpha \rightarrow \sigma$ transformation, and the weight loss became more than that of one hour heating at 800°C.

The surface treatment, included a heating the steels in vacuum, H₂, N₂ or O₂ atmosphere at 200°C, an immersion in conc. nitric acid or sat. chromic acid solution and a cathodic treatment in KOH solution. All these treatments improve acid resistance and remove the unstability of acid resistance caused by different charge and heat treatment near 700°C on the 27Cr-5Ni-1Mo-1Cu steel which substantially has superior acid resistance. But such treatments had little effect for steels having substantially inferior acid resistance.

I. 緒 言

無 Ni 高 Cr 不銹鋼の非酸化性酸に対する耐酸性は 18-8 不銹鋼より本質的に優れていることは既知の如くであるが、その製鋼法、熱処理方法、加工法、少量の不純物の有無等により、その耐酸性は大いに変動する特異性を有している。而してかゝる高 Cr 不銹鋼への Ni の添加は勿論、Mo, Cu 添加も著しくその耐酸性を向上せしめる。

II. 實 験 目 的

こゝに於てこれら不銹鋼が 700~1100°C の熱処理温度範囲に於て如何にその耐酸性に變動を生ずるか、又かゝる高 Cr 不銹鋼に於て 800°C 長時間加熱によつて生成する σ 相が如何にその耐酸性に影響するか、又これら

* 大阪大学工学部、教授、工博

** 同、講師、工

不銹鋼に何等かの表面処理を施したり、表面吸着ガスを除去すること等により耐酸性の変動を如何なる程度迄無くすることが出来るか等を検討した。

III. 実験試料の調整

実験試料としては第1表に示す如き 27% Cr, 5% Ni (試料 No.1), 之れに Mo, Cu 各 1% を添加したもの (試料 No.2) 及びこの Ni を 10% に増加せしめたもの (試料 No.3) の 3 種を撰んだ。これらは電解鉄, 金属 Cr, 電解 Ni, 電気銅, Fe-Mo を使つてタンマン炉にて熔製し, 約 10mm 角に鍛造後直ちに水冷して実験に供した。

第1表 (試料成分)

試料	C%	Cr%	Ni%	Mo%	Cu%
No.1	0.14	26.78	5.04	—	—
No.2	0.12	26.82	4.94	1.48	1.36
No.3	0.11	26.78	11.41	1.40	1.42

IV. 実験方法

次の如き実験を行つてその結果を検討した。すなわち

1) 700°, 800°, 900°, 1000°, 1100°C の各温度で1時間加熱後水冷した各試料についての硬度及び耐酸性の変動の検討。

2) 一部試料についての熔製別による耐酸性の変動の検討。

3) 800°C, 100乃至 200 時間加熱によつての σ 生成の有無の顕微鏡及び X 線廻析による検討及びその硬度及び耐酸性に及ぼす影響の検討。

4) 各試料を真空中 200°C で1時間保持して表面の吸着ガスを除いたもの, 同じく 200°C で真空吸引後, 酸素, 窒素, 水素等のガスを通じてこれらを表面に吸着させたもの及び濃硝酸, 飽和無水クロム酸溶液に常温で1時間浸漬して表面に酸化膜を生成せしめたもの, 及び 10% 苛性カリ溶液で陰極処理を施したもの等についての耐酸性の検討。

尚硬度はロックウェル C を以つて測定し, 耐酸試験は JIS ステンレス鋼腐蝕試験法に準じ, 試料はエメリーペーパー 0/3 迄研磨, アルコール, エーテルにて洗滌, 24 時間デシケーター中に保存後腐蝕試験に供した。腐蝕液は 5% (重量) 沸騰硫酸を用い, 液量は各 300cc 宛 (試料表面積 cm^2 当り 50~60cc に相当) で容器の口には還流冷却器を付け, 腐蝕液の濃度を一定に保つて行つた。試料は硝子製支持器に載せ器底に直接触れしめない様に

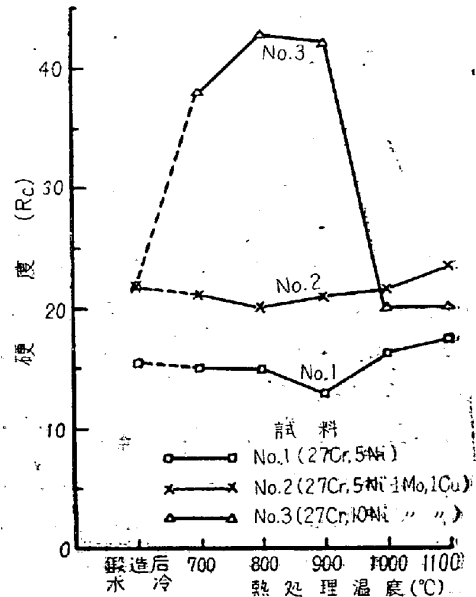
して洗めた。腐蝕の程度により腐蝕時間は適宜短縮し, 浸漬後の試料は充分水にて洗滌後アルコール, エーテルで再び清浄し, 24 時間デシケーター中に保存後秤量し, その単位面積, 単位時間当りの重量減少を以つて腐蝕減量 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{hr}$) と定めた。

V. 実験結果並びに考察

(1) 硬度に及ぼす熱処理温度の影響

700~1100°C の熱処理温度による硬度の変化は第1図に示す。試料 No.1 (27Cr, 5Ni, Mo, Cu なし) は 800~900°C で過飽和の炭化物が析出し又 $r \rightarrow \alpha$ の変化も起つて安定化する為硬度がやや下がる。1000°, 1100°C では炭化物が再び溶解して硬度は上昇する。この炭化物の結晶粒界に球状に連なつて析出しているのや, 1100°C で再び溶解しているのは顕微鏡組織で明らかに認められた。

試料 No.2 (27Cr, 5Ni, 1Mo, 1Cu) も No.1 と同様な硬度の変化を辿るが Mo, Cu を含有するため, 炭化物の析出温度が 800°C になつてゐる。900°C 以上では No.1 と同様炭化物が再び溶解して硬度は上昇する。



第1圖 硬度と熱処理温度の關係

試料 No.3 (27Cr, 10Ni, 1Mo, 1Cr) は非常に著しい硬度の変化を示す。これは Ni10% を含有している為 700°C, 800°C, 900°C での熱処理温度に於て σ 相が生成せられ $r + \sigma$ の組織となり¹⁾その為 Rc 40 前後の高い硬度を示す。1000°C, 1100°C の高温では σ は分解して $\alpha + r$ の組織となり, その為硬度は普通程度に低くなつてゐる。写真1は 700°C 1 時間加熱後水冷した r

σ の現われた状態を示す。濃村上試薬による腐蝕の為 σ は黒く現われている。写真-2は 1100°C 水冷の $r+\alpha$ の組織を示す。

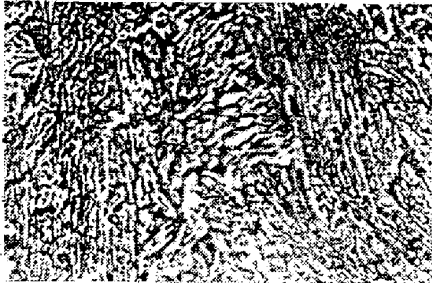


写真-1 $\times 25$ (2/3縮寫)
27Cr, 10Ni, 1Mo, 1Cr 系試料
700°C, 1 時間加熱水冷
(組織: $r+\sigma$)
腐蝕液: 濃村上試薬

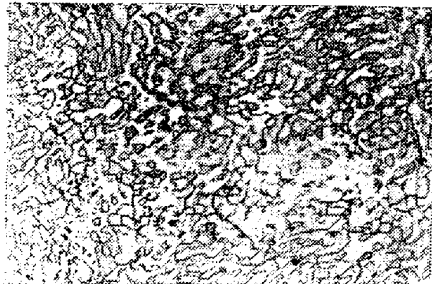


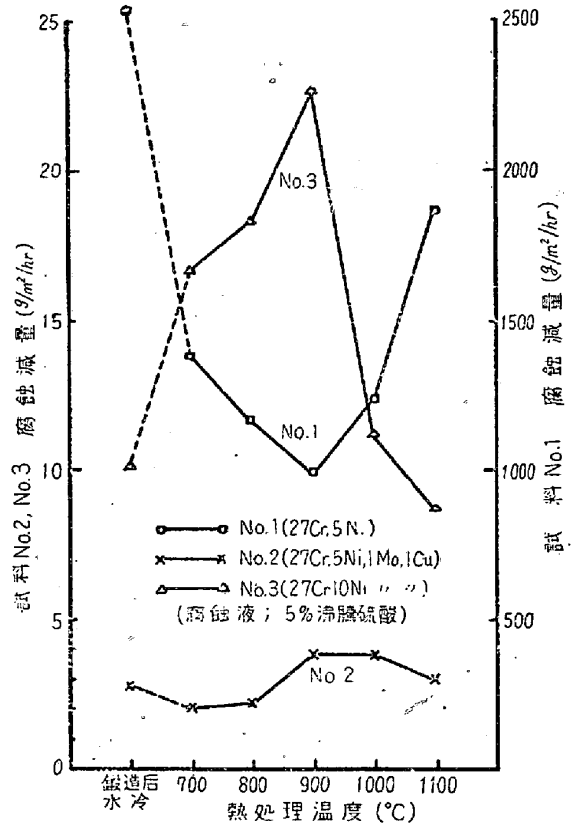
写真-2 $\times 250$ (2/3縮寫)
27Cr, 10Ni, 1Mo, 1Cu 系試料
1100°C, 1 時間加熱水冷
(組織: $\alpha+r$)
腐蝕: 10% 蔞酸電解

尙これら σ は X線廻折によつても確認せられた。この No.2, No.3 試料は Mo, Cu を含有せる為 No.1 より一般に高い硬度を示す。

(2) 腐蝕量に及ぼす熱処理温度の影響

熱処理温度による腐蝕量の変化の結果は第 2 図に示す。試料 No.1 (27Cr, 5Ni) は Mo, Cu を含まない為、No.2, No.3 に比し約 100 倍の著しい腐蝕減量を示す、これによつても Mo, Cu の添加が如何に耐酸性を向上せしめるかを明かである。これでは鍛造後のものは最も腐蝕量が多いが、これは $\alpha+r$ 界域で鍛造後 1000°C に熱して直ちに水冷した為、未だ組織が均一化されず繊維状組織を有しているためである。900°C で腐蝕減量が最も少いのは硬度の項で述べた如く炭化物が完全に析出し成長し球状化し、又地金内の拡散も完全に行われて、Cr の濃度が均一化した為である。1100°C で腐蝕減量が増加しているのは結晶粒成長と共に r 相が大きく現われ、その為 Cr 濃度が α 相, r 相とで不均一にな

つた為で、 r 相の大きく析出しているのは顕微鏡で明らかに確認せられた。

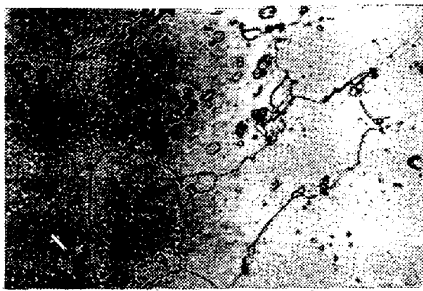


第 2 図 5% 沸騰硫酸による腐蝕減量と熱処理温度の関係

試料 No.2 (27Cr, 5Ni, 1Mo, 1Cu) は Mo, Cu を含有している為最も優れた耐酸性を示す。これに於て 900°C 以上で腐蝕量が増加しているのは顕微鏡では明瞭には判別し難いが X線廻折写真を各熱処理温度のものについて撮つた結果では、700°C の場合に比して r が少々強く出ていることが判明し、この r 相析出の結果と考えられる。1100°C で腐蝕量が増加するがこれは写真-3 に示した顕微鏡組織にても明らかな如く、1100°C 位になると $r \rightarrow \alpha$ の変態が相当起つて r 相が殆んどなくなり、 α のみの組織となる為で、Cr の多い α 相と Cr の少い r 相よりなる $\alpha+r$ 二相よりも α 一相の組織の方が、Cr 濃度が均一になり腐蝕に対して強いと考えられるからである。

尙後述もするが 700~800°C の低温熱処理では腐蝕量が熔製別等により変動が認められる。

試料 No.3 (27Cr, 10Ni, 1Mo, 1Cu) は Ni10% のため、前述の如く σ 生成の可能性が非常に大となり、700°, 800°, 900°C で σ 相が生成せられ、硬度の上昇と共に腐蝕減量も著しく大となつている。1000°, 1100°C



写真—3 ×250 (2/3縮寫)
27Cr, 5Ni, 1Mo, 1Cu 系試料
1100°C, 1 時間加熱水冷
(組織: $\alpha+r$) 但し r は極く僅か
腐蝕: 10% 蓆酸電解

になると σ が分解して $\alpha+r$ 組織となり、腐蝕量も少くなっている。

而して以上 3 種の試料共腐蝕減量の増減と硬度の増減の傾向とは略々一致しているのである。

尙茲に於て Ni 10% を添加した試料 No.3 が Ni 5% の試料 No.2 よりも腐蝕減量が多いのは、写真—2 及び 3 よりも明かな如く、Ni 10% になると 1100°C の熱処理温度では、 $\alpha+r$ 二相組織となり Ni 5% では殆んど α 一相の組織となる為で、Cr 量の多い α 相と Cr 量の少い r 相の混合した組織よりも、寧ろ α 一相、 r 一相のみの組織にもつて行くことが耐酸性には望ましいことを示している。それ故か、高クロム不銹鋼に於ての Ni 添加による耐酸性の改善は Ni 5% 迄に留めるべきで、それ以上の添加は既知の如く無意味であると同時に、ここに記した如く 10% にも及ぶ添加は $\alpha+r$ の組織となり、却つて耐酸性が劣る様になり、而も同時に σ 生成の可能性も 700~900°C の熱処理温度範囲では生じ、耐酸性を著しく悪化する結果を惹起する。

(3) 溶解の相違による耐酸性の変動

以上の 3 種の試料の内最も優れた耐酸性を有する試料 No.2 (27Cr, 5Ni, 1Mo, 1Cu) の成分の試料について別の試料を熔製し、同様に試験を行つた所、図は省略したが、硬度に於ては殆んど変動はなく同じ傾向を辿るが

腐蝕試験に於て 700°~900°C 低温熱処理温度範囲ではペーパー仕上という機械的表面仕上による表面状況の僅かの差異及び低温熱処理により未だ不安定な状態におかれる為とによつて稍々変動を示す。併し 1000°, 1100°C に於ては余り変動は見られない。

又金属 Cr の代りに Fe-Cr を使用して Cr を添加した同系成分の試料について見ると、硬度は Rc で 2~3 高くなるのみであるが、腐蝕減量は 10g/m²/hr 程度に大きくなる。これは Fe-Cr 使用により介在物が増加したためである。即ち緒言に於て述べた如く少量の不純物による耐酸性の変動が現われている。

(4) 800°C 長時間加熱による硬度及腐蝕量の変化。

各試料を 800°C, 100 時間及び 200 時間加熱した場合、その硬度及び腐蝕量の変化の結果並びに 200 時間加熱後の顕微鏡及び X 線廻析による各組織は第 2 表に示した如くである。

試料 No.1 (27Cr, 5Ni) は 100 乃至 200 時間加熱しても σ は生成せず $\alpha+r$ の組織のままで従つて硬度、腐蝕減量共余り変化は見られない。

試料 No.2 (27Cr, 5Ni, 1Mo, 1Cu) は Mo 1% を含有する為、 σ 生成が助長せられ、既に 100 時間加熱で $\alpha+r+\sigma$ 組織を示し、硬度及び腐蝕量共若しく増加している。而して 200 時間加熱では更に σ が完全に生成せられ、稍々増加した硬度、腐蝕量を示すが未だ α は少し残っている。これによつて Mo 1% の添加は耐酸性は著しく向上せしめるが、かかる高 Cr 不銹鋼では σ を生成し易くなることが明かである。

試料 No.3 (27Cr, 10Ni, 1Mo, 1Cu) は前述の如く既に 800°C では 1 時間加熱で σ が生成していたのであるが、更に 100 乃至 200 時間加熱すれば σ が完全に析出し、腐蝕減量も 1 時間の場合より稍々大きい値を示す。即ちこの場合は α は完全に σ に変態して居り、200 時間加熱後の組織は $r+\sigma$ で X 線廻析によつても α は全く認められない。

以上 100 時間及 200 時間加熱後の組織は顕微鏡観察及び X 線廻析により確認したものであるが、一例として

第 2 表 (800°C 長時間加熱の影響)

試料	硬 度 Rc			腐蝕減量 g/m ² /hr			200hr 加熱後の組織
	1hr	100hr	200hr	1hr	100hr	200hr	
No. 1	14.9	15.8	16.8	1173	1396	1329	$\alpha+r$
No. 2	20.2	37.8	41.4	2.3	19.9	22.8	$\alpha+r+\sigma$
No. 3	42.0	38.9	40.3	18.3	21.9	22.2	$r+\sigma$

写真一4に試料 No.2 の 20 時間加熱後の顕微鏡組織を示す。写真に於て白く出ているのが σ で地は α 、その中に稍々浮き出した如く見えるのが r である。試料 No. 1 は σ を生成して、No. 3 は 1 時間加熱の場合の写真一1と同じ様な組織であるので写真は省略する。



写真一4 $\times 250$ (2/3縮寫)
(27Cr, 5Ni, 1Mo, 1Cu 系試料)
800°C, 20 時間加熱後
(組織: $\alpha+r+\sigma$)
腐蝕: 10% 蔞酸電解

(5) 各種表面処理の耐酸性に及ぼす影響

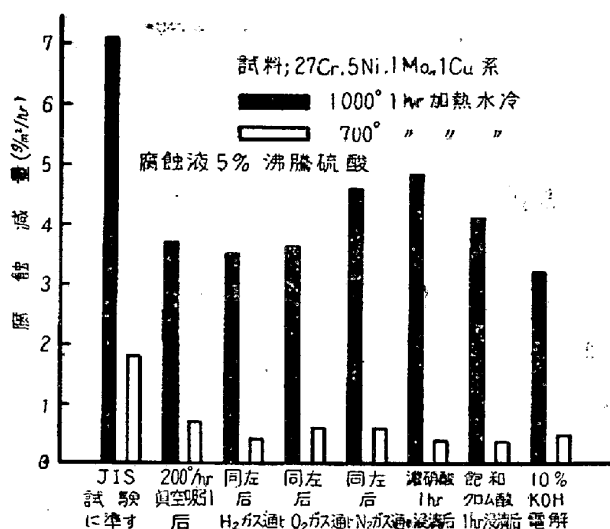
以上 3 種の試料について、腐蝕試験で最良の結果を示した熱処理温度の場合と、最悪の結果を示したその場合とを夫々選び、これに IV-(4) に記した各種の表面処理を施して同様の方法で耐酸性を調べた。

その結果試料 No. 1 の如く非常に腐蝕量の大きいもの、No. 3 の如く比較的耐酸性の劣るもの、即ち本質的に腐蝕し易い試料にあつては、かゝる表面処理では未だその耐酸性には殆んど影響は認められないが、試料 No. 2 の如く本質的に耐酸性の良好なものにあつては、第 3 図に示した如く、如何なる表面処理を行つても全般に腐蝕量が減少し、5g/m²/hr 以上の腐蝕量を示す様な熱処理温度の場合でもそれ以下となり、総べての場合を通じ非常に安定した耐酸性を示す様になる。即ち前述の低温熱処理等による不安定な状態にある為に生じる耐酸性の変動とか、溶解の相異による変動が、かゝる処理によつて或程度安定化されることが判明した。

たゞ吸着ガスの除去、ガスの吸着等が 200°C という低温の為未だ十分行われなかつたのや、表面処理後腐蝕液に浸漬する迄に極く短時間ではあるが、大氣中に出さねばならぬことなどのために、予期した結果が得られなかつたのではないかと推察する。

VI. 結 論

以上 27Cr, -5Ni, (Mo, Cu なし), 27Cr, -5Ni, -1Mo, -1Cu, 27Cr, -10Ni, -1Mo, -1Cu の 3 種の試料について



第 3 図 各種表面処理を施した場合の腐蝕量に対する影響の一例

各種熱処理温度による硬度、耐酸性の検討。表面処理による耐酸性の安定化等を研究したが、要するに次のことが結論せられる。

1) 27% Cr という高 Cr 不銹鋼では各種温度で熱処理を行つた場合、硬度の変化と腐蝕減量とは殆んど同じ傾向を辿るから、硬度測定より略々耐酸性を推測し得る。

2) かゝる高 Cr 不銹鋼での Ni の添加による耐酸性の改善では、Ni の添加は 5% 迄に留めるべきでそれ以上の添加は無意味であると同時に、10% に及ぶ添加は $\alpha+r$ 二相組織となり、 α -相又は r -相の組織のものより耐酸性が劣る様になり、又 700°C~900°C の低温熱処理では σ を生成し、著しく耐酸性を悪化する。

3) Mo, Cu の添加は著しく耐酸性を向上せしめるが、かゝる高クロム不銹鋼では Mo 1% 以上の添加は σ 生成を助長し、800°C 長時間加熱した場合 σ が生成せられ、耐酸性は著しく悪くなる。

4) 本質的に良好な耐酸性を示す様な高 Cr 不銹鋼でも溶解の相異や低温熱処理により、おかれる不安定な状態等の為に起る耐酸性の変動の特異性は何等かの表面処理を施すことにより、或程度安定化せしめ得る。

(昭和 28 年 7 月寄稿)

文 献

1) K. Zimmermann: Die neue Giesserei, 37 (1950), S 236
2) P. Schafmeister u. R. Ergang: Archiv. f. Eisenhüttenw. 12 (1939), S 459