

小野寺博士, 徳田昭氏に敬意と感謝をささげる.

(昭和 36 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) 安井澄夫, 吉田 宏: 火力発電, 9 (1958)
- 2) 下田秀夫, 小野寺真作, 荒木田豊, 本間亮介, 吉田 宏: 日本機械学会第 37 期通常学術講演会概要. (昭35—4)
- 3) 下田秀夫, 小野寺真作, 徳田 昭, 吉田 宏: 日

本機械学会第 38 期講演大会概要. (昭36—4)

- 4) 下田秀夫, 小野寺真作, 徳田 昭, 吉田 宏: 日本機械学会第 38 期講演大会概要. (昭36—4)
- 5) 下田秀夫, 小野寺真作, 徳田 昭, 本間亮介, 吉田 宏, 鉄鋼協会第 59 回講演大会概要. (昭 35—4)
- 6) 下田秀夫, 小野寺真作, 徳田 昭, 本間亮介, 吉田 宏: 鉄と鋼, 47 (1961) 4, p. 591

準安定オーステナイト域における塑性加工が 13Cr 鋼の耐食性におよぼす影響について*

細 井 祐 三**

Effect of Deformation under Metastable Austenite Condition on Corrosion of 13% Cr Stainless Steel.

Yuzo Hosoi

Synopsis:

The corrosion resistance of 13% Cr stainless steel as deformed in the metastable austenite state prior to martensite transformation was qualitatively compared with that of the same steel as quenched conventionally. As corrosive environment, 40% HNO₃ in boiling state and 5% H₂SO₄ at room temperature were chosen.

It was observed that, compared with undeformed steel, deformed steel at 450°C did not show a poorer resistance to both acid solutions when steel was austenitized at 950°C or 1000°C. However, the corrosion resistance of the steel became worse by deformation at 650°C, especially in 5% H₂SO₄. It seemed that this poorer corrosion resistance by deformation at 650°C was due to a heterogeneity of structure induced by the product of accelerated isothermal transformation.

I. 緒 言

13Cr 鋼の機械的性質はオースフォーミング処理 (準安定オーステナイトのいわゆる“bay”の領域において塑性加工後焼入れる処理方法) により, かなり向上させ得ることを筆者はさきに報告¹⁾したが, 一般に金属材料を塑性変形するとその耐食性に種々の影響を与えることがあるので^{2,3)}, 13Cr 鋼の重要な性質の一つである耐食性にこのようなマルテンサイト変態前の加工処理がいかに影響をおよぼすかについて研究をすすめた。

II. 実験試料および方法

実験試料には AISI 410 型ステンレス鋼を用いた。おもな化学成分は Table 1 のごとくである。

Table 1. Chemical composition of steel tested.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
0.13	0.42	0.41	0.012	0.014	12.32	0.30	0.18

実験方法は900°C, 950°Cあるいは1000°C⁴⁾にて1hオーステナイト化したのち450°Cあるいは650°Cの塩浴中に急冷し3mn保持してから圧延しいろいろの加工度を与え, ただちに油焼入をし, ついで液体N中に1h浸漬して残留オーステナイトの影響をできる限り少くした。このように処理した材料から長さ24mm, 巾10mm, 厚さ2.5mmの短冊型の試験片を削り出し, こ

* 昭和 36 年 4 月本会講演大会にて発表

** 科学技術庁金属材料技術研究所

れを腐食試験に供した。この場合試料の全表面はエメリ一紙で O2 まで磨き表面の条件を一定にするよう心掛けた。研磨後はエチルアルコールおよびエーテルにより洗浄し乾燥後実験に供した。耐食性は HNO₃ および H₂SO₄ による腐食試験で調べた。HNO₃ の場合は JIS の沸騰 40% HNO₃ (比重 1.25) による全面腐食試験に準じて行ない、8h ごとに試験片をとり出し重量変化を測定した。H₂SO₄ の場合には JIS にしたがって 5% H₂SO₄ (比重 1.033) による全面腐食試験を行なったが、沸騰 H₂SO₄ 中では腐食が激しいので、室温で試験し、同様に重量変化を求めた。なお図上の各点は 3~4 個の測定値の平均値である。

III. 実験結果

(1) HNO₃ 試験

沸騰 40% HNO₃ 中にて試料を腐食した場合の腐食減量と試験時間の関係を Fig. 1 に示す。オーステナイト

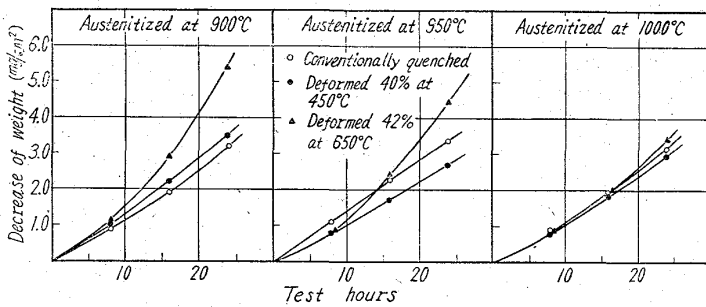


Fig. 1. Change in weight of low-C-13% Cr steel in boiling 40% HNO₃ solution with lapse of time.

化温度は 900°C, 950°C, 1000°C であり加工温度は 450°C および 650°C の場合である。図に見るように、オーステナイト化温度がいずれの場合も、また普通焼入のもの、オースフォーミングしたものともに腐食減量は時間とともにほぼ直線的に増加している。450°C において加工した場合、オーステナイト化温度 900°C のものの腐食量は普通焼入のものに比べてやや多いようである。この傾向は 650°C において加工した場合に、より顕著にあらわれた。

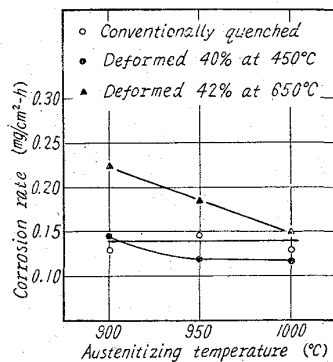


Fig. 2. Effect of austenitizing temperature on the corrosion rate of low-C-13% Cr steel in boiling 40% HNO₃ solution.

オーステナイト化温度が腐食率におよぼす影響を示すと Fig. 2 のごとくなる。腐食率として 24h の腐食量を 1h 平均で表わした値をとり、これを縦軸に採った。加工温度 450°C の場合は 950°C

あるいは 1000°C でオーステナイト化すればオースフォーミングにより少くとも耐食性が

普通焼入のものに比較して悪くなるということはないと云える。しかし 650°C で加工した場合にはオーステナイト化温度の影響がはつきりあらわれ 900°C でオーステナイト化した場合には普通焼入の場合にくらべ約

1.5 倍の腐食率となり、オーステナイト化温度が高くなるにつれ普通焼入の場合との差が少なくなり、1000°C でだいたい等しくなる。すなわち加工温度 650°C の場合にはオーステナイト化温度に十分気をつける必要がある。前報⁵⁾の結果より 410 型鋼をオースフォーミングする場合には 950°C でオーステナイト化するのが適当と思われるので、同温度にてオーステナイト化したもの、450°C および 650°C で圧延加工し、加工度と腐食率の関係を求めた。450°C

で加工した場合には Fig. 3 に見るように約 40% までの加工を与えても少くとも耐食性に悪影響を与えることはないと思われる。加工温度 650°C の場合には、腐食時間が長くなると加工度が増すにつれて腐食率が大きくなるような傾向を示し、加工は耐食性にあまり良くない影響を与えることがわかった。一般にマルテンサイト系ステンレス鋼の耐食性は焼戻し温度によりいちじるしく左右され、とくに 550°C 附近に焼戻すと非常に耐食性を害す⁶⁾といわれている。本実験の場合も同様な事実が、オースフォーミング処理したもの、普通焼入のものともに認められた。Fig. 4 はオーステナイト化温度 950°C, 加工温度 450°C および 650°C の場合につき焼戻し温度と腐食率の関係を示したものである。450°C までの焼戻しでは、ほとんど耐食性に変化がないが、550°C に焼戻した場合にはいちじるしく耐食性が劣り、腐食率は約 20 倍に達した。

(2) H₂SO₄ 試験

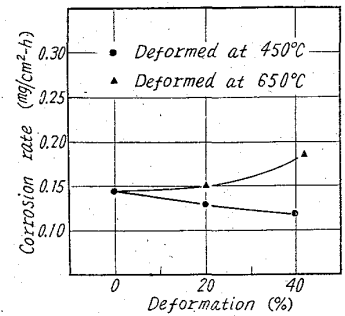


Fig. 3. Effect of deformation percent under the metastable austenite condition on the corrosion rate of low-C-13% Cr steel in boiling 40% HNO₃ solution.

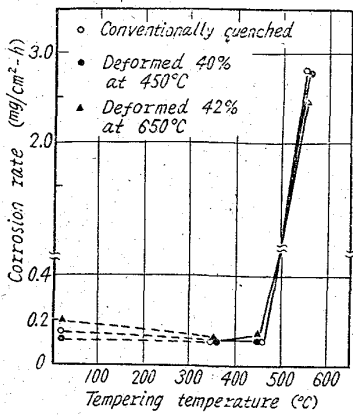


Fig. 4. Effect of tempering temperature on the corrosion rate of low-C-13% Cr steel in boiling 40% HNO₃ solution.

5% H₂SO₄による全面腐食試験の場合には、13 Cr 鋼では沸騰状態で試験をせずと非常に腐食速度が早く適確な差異が掴めないで、室温で腐食試験をした。冬期比較的溫度が変らない時期を選び、室温は 10°C ~ 13°C であった。

Fig. 5 は腐食減量の時間経過を示した

図である。加工溫度 450°C の場合にはオーステナイト化溫度 900°C, 950°C, 1000°C どの場合にも、腐食時間が 5 h 以上になると腐食減量はあまり増えず腐食曲線はねてくる。しかも加工試料の方が普通焼入れ試料よりも腐食減量が少ないようである。しかし加工溫度が 650°C の場合にはかなり様子が異なり、オースフォーミング試料の腐食減量は時間の経過と共にほぼ直線的に増加し加工試料は普通焼入れ試料よりも大きな腐食量を示す。

オーステナイト化溫度が腐食率におよぼす影響を求めてみると、Fig. 6 に示すように溫度が高い方が腐食率はわずかに少いようである。650°C にての加工試料の腐食率はオーステナイト化溫度がいずれの場合も普通焼入れ試料の約 2 倍ぐらい大きい。

Fig. 7 は加工度の影響を示したもので、オーステナイト化溫度 950°C で加工溫度が 450°C および 650°C の場合である。加工溫度 450°C の場合は加工度が増すと腐食率はかえつて減少するような傾向にあり、加工による悪影響は認められなかつた。これに反して 650°C で

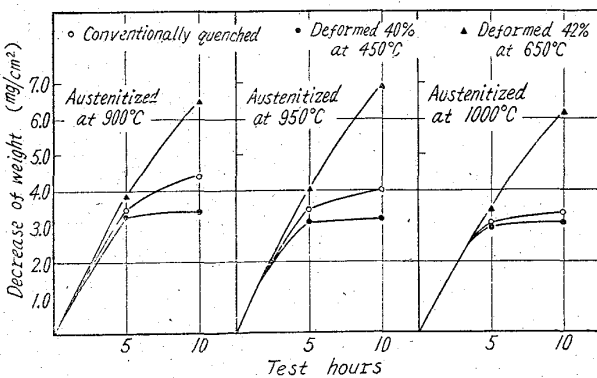


Fig. 5. Change in weight of low-C-13% Cr steel in 5% H₂SO₄ solution with lapse of time at room temperature.

加工した場合には加工度の増加とともに腐食率は増加し特に最初の 20% ぐらいの間に大きく増加し約 40% の加工により腐食率は倍近くなる。HNO₃ の場合と同じように 650°C で加工した場合には加工により耐食性は悪くなるものと思われる。

焼戻し溫度が腐食率におよぼす影響は Fig. 8 にみるように、普通焼入れのものと 450°C において加工したものは、腐食率が焼戻し溫度の上昇につれて増加し 550°C に焼戻すと腐食率は焼入れのままの場合の約 2 倍となつた。しかし 650°C において加工した試料の腐食率は 550°C に焼戻した場合やや増加するようであるが、その他の場合は焼戻し溫度により腐食率はあまり変化しなかつた。

IV. 考 察

概してオーステナイト化溫度が低く 900°C の場合には耐食性が劣つている。これは前報⁵⁾においても論じたようにオーステナイト化が不十分で組織が不均一であり Cr も十分に

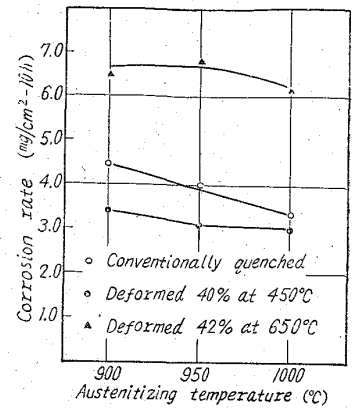


Fig. 6. Effect of austenitizing temperature on the corrosion rate of low-C-13% Cr steel in 5% H₂SO₄ solution at room temperature.

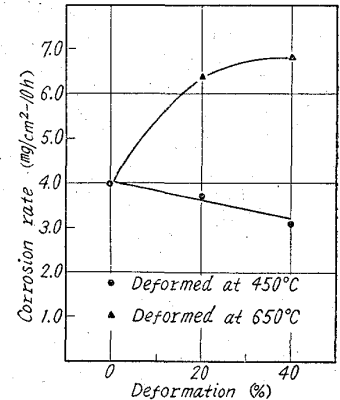


Fig. 7. Effect of deformation rate under the metastable austenite condition on the corrosion rate of low-C-13% Cr steel in 5% H₂SO₄ solution at room temperature.

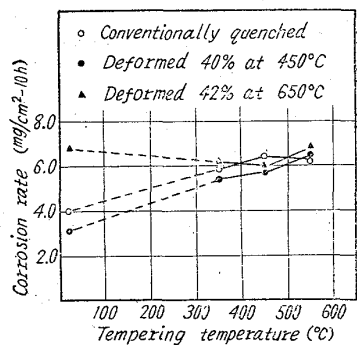
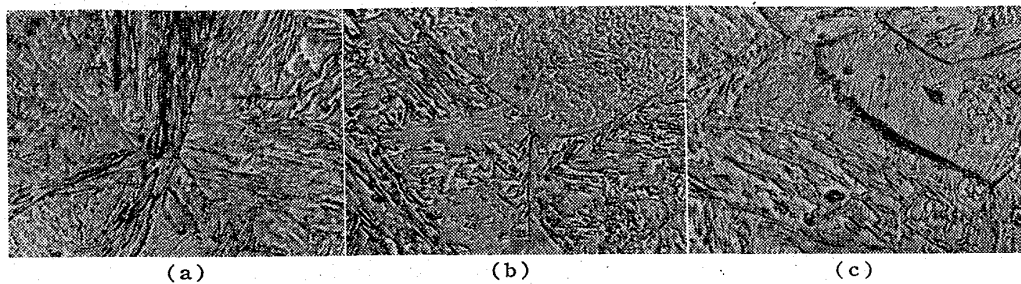


Fig. 8. Effect of tempering temperature on the corrosion rate of low-C-13% Cr steel in 5% H₂SO₄ solution at room temperature.



(a) Conventionally quenched.

(b) Deformed 40% at 450°C under the metastable austenite condition.

(c) Deformed 42% at 650°C under the metastable austenite condition. Vilella, $\times 1000$ (1/2)

Photo. 1. Microstructures of the low-C-13% Cr steel quenched in oil from 950°C and treated in liquid nitrogen.

に溶け込まないためと思われる。

このオーステナイト化温度の影響は 650°C において加工後焼入れた場合にはさらにはっきりと示された。650°C という温度は 13 Cr 鋼の恒温変態曲線⁶⁾の“nose” (約 700°C) に近く、恒温変態開始時間が比較的短い。そして準安定オーステナイト域において変態前に応力を与えるかあるいは塑性変形をすると恒温変態を促進するという報告⁷⁾⁸⁾があるので、650°C において変態前に圧延をすると焼入れによるマルテンサイト変態の前にすでに一部恒温変態をおこすことが予想される。

Photo. 1 (a), (b), (c) はオーステナイト化温度 950°C の場合につきそれぞれ普通焼入れ、450°C にて 40% 加工後焼入れ、650°C にて 42% 加工後焼入れの場合の顕微鏡組織を示す。これらを比較するとわかるように、650°C にて加工した場合には結晶粒界に変化がおりわずかながら恒温変態生成物と思われるものが認められる。このように鋼の組織中にわずかな組織的に不均一な個所が生じると局部的に電位差が生じ、局部電池が構成され、小部分で腐食が進み、不動態が破壊されるのではないかとと思われる。

450°C において加工をする場合には、恒温変態開始線は、はるかに長時間側に寄っているのでこのような現象はなく耐食性にも影響をおよぼさない。

つぎに炭化物の挙動について考えてみる。準安定オーステナイト域において加工後焼入れると、420 型ステンレス鋼の炭化物中の Cr は普通焼入れの場合よりもやや多いことを前報⁵⁾ においてのべたが、本実験に用いた低炭素 13 Cr 鋼を同様にして電解して炭化物を抽出し、その中に含有される Cr 量を分析してみたところ、普通焼入れ、450°C 加工、650°C 加工のそれぞれの間特に明瞭な差は認め難かつた。それゆえ 650°C で加工した場合には炭化物中の Cr 量が多くすなわち地の Cr 量が少なくなり耐食性が悪くなったということは云えないと思われる。

ステンレス鋼の耐食性はその表面に形成されるいわゆる不動態によるといわれ、雰囲気酸化性でなければ不動態化しにくいといわれている。それゆえ HNO₃ に対しては不動態化し易いが、環境が H₂SO₄ のように酸化性でないときは Cr の添加によつて Fe の耐食性を改善することはできない。本実験の場合について考えてみると HNO₃ に対する耐食性は Cr の影響が不動態化に支配的に働かし、組織の微量な変化の耐食性におよぼす影響もこれによりあまりあらわれないが、H₂SO₄ に対する腐食の場合には Cr の影響はあまり効果がないのでわずかな組織の変化が腐食現象に大きな影響を与えるのではないかとと思われる。

焼戻し処理が耐食性におよぼす影響についても上の考察はあてはまるとと思われる。すなわち 550°C に焼戻すと炭化物の凝集、粗大化がおり¹⁰⁾¹¹⁾ さらに炭化物中への Cr の濃縮が始まり、地の Cr 量が減少したり、あるいは炭化物と地の境界附近に Cr の乏しい領域が生じる。このような現象により対 HNO₃ の場合には 550°C に焼戻すと耐食性が非常にわるくなるが、対 H₂SO₄ の場合には Cr の影響が支配的でないため 550°C に焼戻しても HNO₃ の場合のような大きな耐食性の変化はみられない。

V. 総 括

準安定オーステナイトの状態 450°C および 650°C において加工後焼入れた低炭素 13 Cr 鋼の耐食性を普通の焼入れの場合と比較検討した。腐食試験は沸騰 40% HNO₃ による全面浸漬試験および 5% H₂SO₄ による室温の全面浸漬試験を行なった結果次のことが確められた。

1. 450°C において加工後焼入れた場合には、普通焼入れの場合にくらべ、少くとも耐食性が悪くなるということとはなかつた。
2. 650°C において加工後焼入れた場合には、耐食性

は加工度が増すと共に悪くなる。このことはオーステナイト化温度の低いほど、また対 H_2SO_4 の場合に顕著に認められた。

3. 一般にオーステナイト化温度が低く $900^\circ C$ の場合には耐食性がやや劣る。

4. 対 HNO_3 の場合、焼入後 $550^\circ C$ に焼戻すと普通焼入れの試料、加工後焼入試料ともに耐食性は非常に悪くなり、腐食率は焼入状態の約 20 倍に達した。

対 H_2SO_4 の場合には、普通焼入れ、 $450^\circ C$ 加工後焼入試料は焼戻温度の上昇につれて腐食率はやや増加し $550^\circ C$ の焼戻しにより約 2 倍程度となるが、 $650^\circ C$ 加工後焼入試料は焼入状態ですでに前二つの場合の 2 倍ぐらいの腐食率を示し、焼戻温度により腐食率はあまり変化しなかった。

以上の結果と前々報¹⁾の結果と考え併せれば、オーステナイト化温度を $950^\circ C \sim 1000^\circ C$ とし加工温度を $450^\circ C$ とすればオースフォーミング処理により低炭素 13Cr 鋼の耐食性を害することなく機械的性質を向上させ得ることがわかる。

終りに臨み本研究遂行にあたり熱心に実験に協力された金属材料技術研究所川上義人技官および千葉工業大学金属工学科中川吉勝氏(現日新製鋼株式会社)に厚くお礼申上げる。また種々有益な助言と御指導を賜わった金

属材料技術研究所伊藤伍郎第5部長、同所津谷和男室長ならびに清水義彦技官に深く感謝する。

(昭和37年1月寄稿)

文 献

- 1) Y. HOSOI, K. E. PINNOW: Trans. Amer. Soc. Metals, 53 (1961), p. 591
- 2) M. J. LAVIGNE: Corrosion, 14 (1958) 226 t
- 3) 長谷川編: ステンレス鋼便覧, (1960), p. 92
- 4) Zapffe, Stainless Steels, Amer. Soc. Metals, (1949), p. 147
- 5) 細井: 鉄と鋼(第61回講演大会講演大要), 47 (1961), p. 446
- 6) U. S. Steel Co., Atlas of Isothermal Transformation Diagrams, (1951), p. 67
- 7) S. BHATTACHARYYA, G. L. KEHL: Trans. Amer. Soc. Metals, 47 (1955), p. 351
- 8) G. L. KEHL, S. BHATTACHARYYA: Trans. Amer. Soc. Metals, 48 (1956) 234
- 9) L. F. PORTER, P. G. ROSENTHAL: Acta Met., 7 (1959); p. 504
- 10) F. B. PICKERING: Precipitation Process in Steels, Iron & Steel Inst. (U.K.), (1959), p. 23
- 11) K. J. IRVINE, D. J. CROWE, F. B. PICKERING: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 195 (1960), p. 386

18-8 ステンレス鋼の耐食性におよぼす溶製雰囲気の影響*

(18-8 ステンレス鋼の諸性質におよぼす溶製雰囲気の影響—II)

田 中 良 平**・藤 本 六 郎***

Influence of Melting Atmospheres on Corrosion Resistance of 18-8 Stainless Steels.

(Influence of melting atmospheres on various properties of 18-8 stainless steels—II)

Ryōhei TANAKA and Rokurō FUJIMOTO

Synopsis:

Influence of melting atmospheres on corrosion resistance of 18%Cr-8%Ni stainless steels was studied. Main results obtained were as follows.

(1) The steels NM (0.158%N) and NNM (0.177%N) both melted in 600 mmHg nitrogen atmosphere showed a better resistance to boiling aqueous solutions of 1% HCl, 5% H_2SO_4 and 62.7% HNO_3 than those of the steels melted in vacuum (VM) or in air (AM) at both states of as solution-quenched and as sub-zero treated. After a cold-rolling at 30% reduction, the steels NM and NNM were found to have less resistance to both solutions of 1% HCl and 5% H_2SO_4 , and are still not inferior to the steels VM and AM against the 5% H_2SO_4 solution.

* 昭和 35 年 10 月本会講演大会にて発表 ** 東京工業大学, 工博 *** 東京工業大学