

クロム-ニッケル・ステンレス鋼の腐食試験に関する 2, 3 の考察*

乙黒靖男**・河部義邦***・中川龍一****

Some Observations on Corrosion Tests of Cr-Ni Stainless Steels.

Yasuo OTOGURO, Yoshikuni KAWABE and Ryuichi NAKAGAWA

Synopsis:

In the study of steels used in corrosive environment, the experimental values of corrosion tests are scattered over wide range, so it is very important to know the variation of the experimental results under various test conditions in order to compare the corrosion resistance of specimens. Studies were made on type 316 stainless steel in boiling 5% H₂SO₄ to examine the variation of experimental results and to analyse statistically the effects of surface conditions, solution-treatment temperature and cold rolling on the corrosion resistance. An investigation was also made on the effect of δ ferrite on the intercrystalline corrosion.

The following results were obtained.

i) The variation of the experimental results decreased and the corrosion resistance increased as the surface texture of the specimens became finer.

ii) The loss in weight in boiling 5% H₂SO₄ was minimum in the specimen as solution-treated at 1200°C.

iii) The loss in weight increased remarkably with an increasing reduction ratio between 10 and 30% but it was almost invariable above 30%.

iv) The variation of the experimental results in the test for two hours in boiling 5% H₂SO₄ was wider than that in the test for six hours.

v) In Huey test, the steels used in this experiment were attacked over the whole surface. But δ ferrite seemed to have a favourable effect on the corrosion resistance to boiling 65% HNO₃.

vi) In all specimens, the electric resistance did not change after Strauss test.

vii) In this experiment, any definite conclusion about the effect of δ ferrite on the intercrystalline corrosion was not obtained. It is necessary to select the steel and to find the optimum testing method for investigation of the effect of δ ferrite on the intercrystalline corrosion.

(Received 17 Dec. 1963)

I. 結 言

最近ステンレス鋼の用途の増加は著しく、各種環境のもとで使用されているが、実際の腐食については非常に多くの要因が働くために腐食状況を実験室的に推測することがかなり困難である。さらに実験室的な試験においても、試験結果は相当にばらつきの大きいものであり、著者らがこれまでに Cr-Ni ステンレス鋼の耐食性におよぼす δ フェライト相の影響¹⁾²⁾を調べる際に痛感したことである。したがって試料間の耐食性の比較を行うためには各種処理条件下での試験結果のばらつきを十分に知らなくてはならない。例えば表面状況の影響などについても定性的なことは知られているが、実際には腐食試験結果自体のばらつきが相当大きいために、どの程度の違いによつて差を認めてよいかも明らかではない。今迄

にこのような点を統計的に明らかにした基礎的な研究が少ないので本実験ではそのごく一部ではあるが、A.I.S.I. 316 型ステンレス鋼について現在 JIS に採用されている沸騰 5% 硫酸試験法により、試験片の表面状況、溶体化処理温度、冷間加工度、試験時間などの影響を調べた。

またこれとは別に今までに Cr-Ni ステンレス鋼の諸性質におよぼす δ フェライトの影響を調べてきたが、この δ フェライトが粒間腐食^{3)~5)}、応力腐食⁶⁾に対する抵抗を増加するといわれており、この点を明らかにする目的で Ti を添加して δ フェライトを生成した数種の試料

* 昭和38年4月本会講演大会にて発表

昭和38年12月17日受付

** 富士製鉄株式会社中央研究所

*** 金属材料技術研究所

**** 金属材料技術研究所, 工博

について Huey 試験, Strauss 試験, またその際の電気抵抗の変化を測定する方法などによつて, 耐粒間腐食性におよぼす δ フェライトの影響とあわせて各種試験方法の適否を調べた。

II. 試料

沸騰 5% 硫酸試験に用いた試料は 22mm ϕ の市販の 316 型鋼でその化学組成を Table 1 に示す。溶体化処理は処理温度の影響を調べる系列以外は 1100°C で 1 hr, 溶体化処理温度の影響を調べる系列では 1000, 1100, 1200, 1350°C で各 1 hr 行なつた。試験片は 20×12×4mm で溶体化処理を施した丸棒から切り出し, 研磨後試験に供された。試験時間はその影響を調べる系列以外は 6 hr である。

次に δ フェライトの粒間腐食におよぼす影響を調べるための実験に使用した試料の化学組成を Table 2 に示す。18-8 を基準とし, それに Ti をおのおの 0.5, 1.0, 1.5, 2.0% 添加して δ フェライト量を変化させた。Mn, Si はおのおの 2, 1% と一定にした。溶体化処理は T26 については δ フェライト量を変えるために 1100, 1150, 1200, 1250°C で各 1 hr 行なつたがその他の試料は 1150°C で行なつた。また sensitizing 処理は 750°C で 3 hr 行なつたが, それはこのように Ti を添加して δ フェライトを出現させた試料では Cr₂₃C₆ の析出を期待できない試料もあるので σ 相の析出による粒間腐食を考えたためである。

試験片は Huey 試験では 15mm ϕ × 7mm, Strauss 試験では 50×8×2mm である。

III. 実験結果および考察

1. 沸騰 5% 硫酸試験
 - i) 表面あらさの影響

Table 1. Chemical composition of type 316 stainless steels tested. (%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.03	0.3	1.06	0.02	0.024	11.38	16.16	2.25	0.08

Table 2. Chemical compositions of steels used in Huey test and Strauss test.

	C	Si*	Mn	Cr	Ni	Ti
18-8	0.04	1.0	1.86	17.93	7.95	—
T25	0.05	1.0	1.82	17.82	7.85	0.32
T26	0.06	1.0	1.82	17.74	7.57	0.58
T27	0.06	1.0	1.86	17.85	7.55	1.13
T28	0.05	1.0	1.89	17.95	7.58	1.41

* Content of addition.

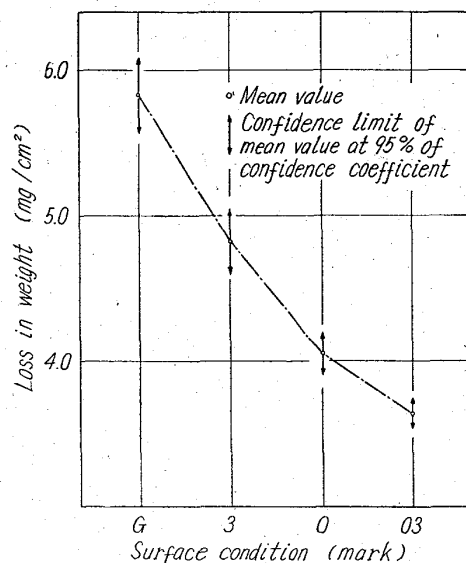


Fig. 1. Relation between surface condition and loss in weight after test for 6hr in boiling 5% H₂SO₄.

表面あらさは定性的にはあるが, 粒度60のグラインダーで研磨した状態(記号G)エメリー紙3番(記号3), 0番(記号0), 03番(記号03)まで研磨した状態と4段階に変えた。このように最終研磨状況を変えた試料各15コについて腐食試験を行ない, 腐食減量を測定し, 平均値 \bar{x}_i と信頼度 95% での信頼限界 Q_i を求め, その間の関係を Fig. 1 に示した。まず表面状況によりその分散に違いがあるかを BARTLETT の方法により分散の均斉性の検定を行なうと 1% の危険率で高次に有意である。すなわち全体的傾向として表面の粗さが小さくなると腐食減量のばらつきは著しく小さくなる。ばらつきの尺度として標準偏差の平均値に対する割合を示したものを Table 3 に示す。

一方見方を変えれば危険率 5% で検定できる試料間の差は表面状態の細かい程小さく, 比較の精度が向上す

Table 3. The effect of surface conditions on the ratio of standard deviation to the mean value. (%)

	G	3	0	03
σ	0.46	0.42	0.27	0.18
\bar{x}_i	5.83	4.81	4.05	3.54
σ/\bar{x}_i	7.9	8.7	6.7	5.1

る。したがって試験片数が少ない場合は特に表面の仕上げ状況をよくすることが望ましいわけである。

このようにばらつきに差があるとのおのおの間の平均値は比較の対象とはならないが、隣れる二つの状態を較べた場合いずれもその分散に差は認められない。そこで両者の平均値を比較すれば Fig. 1 の信頼限界からも分かるように有意差が認められ、腐食減量もまた表面の粗さが細くなる程減少するということができる。しかし隣れる二試料間で分散の差が認められないということは逆に考えて研磨状態の比較精度におよぼす影響が比較的ゆるやかであるとも考えられるわけで、腐食試験における試験片研磨の重要性がどの程度のものであるかに疑問が残る所である。

以上のように表面状況により腐食減量、ばらつきが変化するのは最終研磨状況により真の表面積、先端効果が変わることが原因であると考えられる。

ii) 溶体化処理温度の影響

溶体化処理は 1000, 1100, 1200, 1350°C で各 1 hr

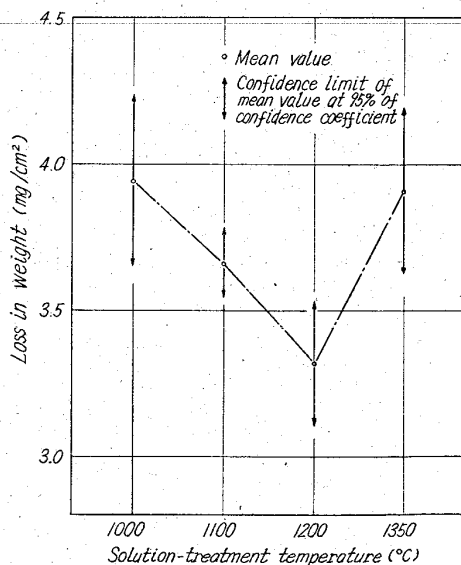


Fig. 2. Relation between solution-treatment temperature and loss in weight of the specimens as solution-treated after test in boiling 5% H_2SO_4 .

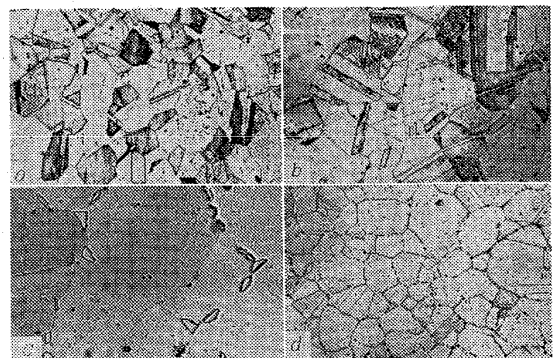
行なつた。研磨はエメリー紙で 03 番まで行ない、各溶体化処理温度に対して 12 コの試験片を用い、同様に腐食量の平均値 \bar{x}_i と信頼度 95% での信頼限界 Q_i を求めた。溶体化処理温度と腐食量の \bar{x}_i と Q_i との関係を Fig. 2 に示す。

まず BARTLETT の方法により分散の均斉性の検定をすると 5% の危険率で有意である。また 1100°C で溶体化処理した場合、1200°C で溶体化処理した場合に較べて腐食量が多いにも拘らずそのばらつきは小さい。1100°C における分散が最小であることの原因は不明である。このようにばらつきに差があるため、平均値は比較の対象とはならないが、危険率をさらに厳しく 1% にとつた場合には分散の差は有意とならないので、今、等分散と仮定して隣り合う二試料の平均値の差を検定すればいずれも危険率 5% で有意であり、その推移を見ると図からも明らかなように、1200°C で溶体化処理を行なつた時に最低値を示す。これは Photo. 1(a)(b) の比較から分るように溶体化処理温度の低い場合は残留析出物が多く、また 1350°C になると Photo. 1(c) に示したように δ フェライトが現われ二相組織になることと、結晶粒の粗大化によりこのような変化を示すものと思われる。

また参考までに 1100°C で溶体化処理後 850°C で 24 hr 時効した試料について、平均値と信頼限界を求めてみたが、いずれも著しく増加している。ばらつきの尺度として標準偏差の平均値に対する割合を Table 4 に示すが、このような処理を施した場合はばらつきが大きく一層比較の精度が低下することになる。これは Photo. 1(d) に示したように σ 相の析出によるものである。

iii) 冷間加工の影響

1100°C で 1 hr の溶体化処理後 0, 10, 20, 30, 40% の冷間圧延を行なつた試料各 3 コをエメリー紙で 03 番



a) 1000°C×1hr→W.Q.×100 b) 1200°C×1hr→W.Q.×100
c) 1350°C×1hr→W.Q.×400 d) 1100°C×1hr→W.Q.
850°C×24hr→W.Q.×100

Photo. 1. Microstructures of type 316 stainless steels.

Table 4. The ratio of standard deviation to the mean value in the specimens as solution-treated at 1100°C and those tempered for 24hr at 850°C after solution treatment at 1100°C.

	\bar{x}_i	σ	σ/\bar{x}_i (%)
1100°C sol.	3.91	0.46	11.8
1100°C sol. 850°C temp.	51.37	11.80	23.0

Table 5. Corrosion data in H₂SO₄ for the specimens cold-rolled.

Reduction ratio (%)	1	2	3	Mean
0	2.86	2.44	2.49	2.60
10	2.70	2.52	2.44	2.56
20	3.08	3.11	3.86	3.35
30	3.87	4.42	3.57	3.95
40	3.92	4.25	4.27	4.14

Table 6. Analysis of variance of data in Table 5.

	S	ϕ	V	F ₀	F ₁₀ α
A	65891	4	16472	16.80**	$\alpha=0.01$ 5.99
E	9803	10	980	—	$\alpha=0.05$ 3.48
T	75694	14	—	—	—

** Accepted at 99% of confidence coefficient

まで研磨した後一元配置で実験のわりつけを行ない、冷間加工の影響を調べた結果を Table 5 に、その分散分析の結果を Table 6 に示す。

分散分析を行なった結果 Table 6 に見られるように危険率 1% で有意である。すなわち腐食減量は冷間加工度により著しく差がある。

Fig. 3 に冷間圧延度による腐食量の推移と 95% の信頼度でのその母平均の信頼限界を示した。腐食量は 10% まではほとんど変化ないが、10% から急激に増加し、30% と 40% ではほとんど変化していないようである。この各隣れる圧下率の試料間の差を統計的に検定すれば 0.52 mg/cm² 以上の差があれば危険率 5% で有意差を認められることになり、0 と 10%、30 と 40% の間では差がないことになる。このように加工度の上昇とともに腐食量が増加するのは、試料の残留歪と関連していると思われる。この歪量は当然硬さに関係があると思われるので各試料の硬さを測定し、硬さと腐食量の関係を検討した。圧下率と硬さの関係を Fig. 4 に示す。加工硬化については加工歪によるためと、加工の際のオーステナイトからマルテンサイトへの変態によるためと二通りが考えられるのであるが、この場合は Ni 量が 12% で

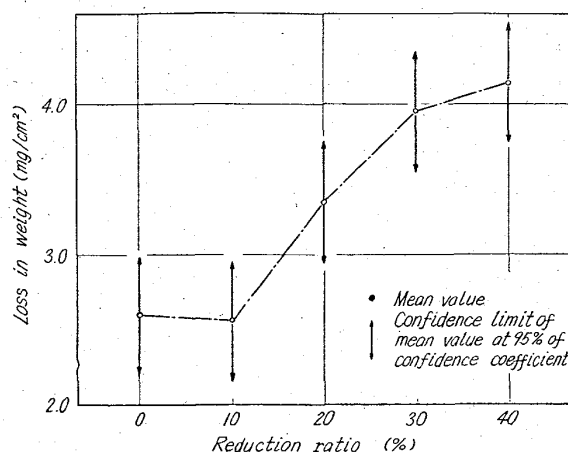


Fig. 3. Effect of reduction ratio on the corrosion of 316 stainless steels in boiling 5% H₂SO₄.

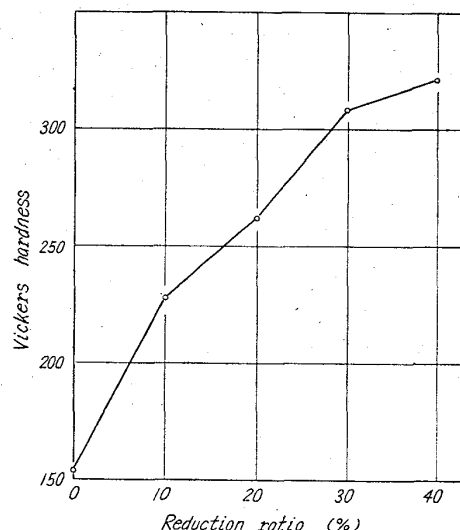


Fig. 4. Relation between Vickers hardness and reduction ratio.

オーステナイトが比較的安定であり、また加工度も 40% までであるのでオーステナイトからマルテンサイトへの変態はおこっていない。このことは磁性測定によつて確かめられている。したがつて加工歪だけが問題になると思われるが、加工度 0% と 10% の試料間に差が認められないのが硬度の場合と一致しない。しかしその他については一応の対応がついており、30% と 40% で腐食量に有意差が認められないのは硬度差が少ないことから、加工度が大きくなるにしたがい、加工歪の変化が漸減してくることによるのではないかとと思われる。

iv) 腐食時間の影響

試験時間により腐食減量のばらつきすなわち比較精度にどのような影響を与えるかを調べるため、試験時間を 2 hr に短縮した場合について 6 hr の場合と 11 コの試

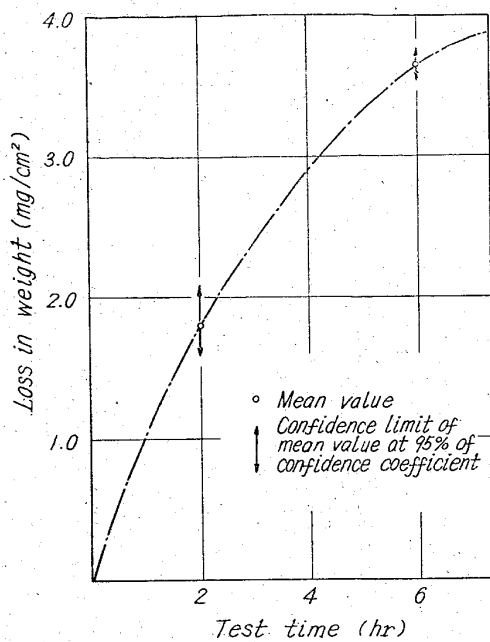


Fig. 5. Relation between test time and loss in weight after test in boiling 5% H_2SO_4 and its confidence limit.

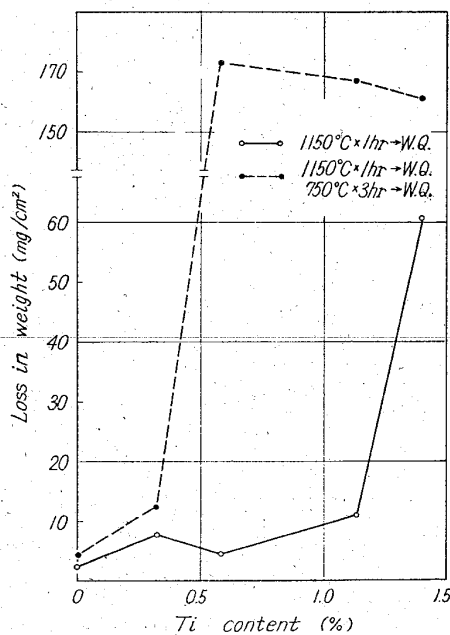


Fig. 6. Relation between Ti content and loss in weight after test for 72hr in boiling 65% HNO_3 .

料を用いて比較を行なった。両者の分散の差を調べた結果、分散比 $F_0=3.44$ となり、F分布表より求めた検定値 $F_{10}^{10}(0.05)=2.98$ より大きく、5%の危険率で有意となる。すなわち腐食時間が短い方が腐食減量自体のばらつきが大きいといえる。腐食時間と腐食減量の平均値 \bar{x}_i と信頼度 95% での信頼限界 Q_i との関係を図 5 に示してあるが、腐食時間が短いとばらつきが大きくな

ることはこの図からも明らかである。さらに定量的にばらつきを表わすためにその尺度として標準偏差の平均値に対する割合 σ/\bar{x}_i をとれば、6 hr の場合は 3.6%、2 hr の場合は 19.3% であり、かなりの相違がある。ただしこれはこの時間の範囲で認められたことであり、さらに長時間の試験を行なった場合のばらつきについてはさらに実験を必要とする。

2. δ フェライトの粒間腐食におよぼす影響

i) Huey 試験

試験片は沸騰 65% HNO_3 中で 48 hr 保持を 3 回繰返し、総計 144 hr 後の腐食減量を測定した。溶体化処理のまま 750°C で焼戻した試料について腐食量と Ti 量の関係を Fig. 6 に示す。溶体化処理のままでは、ある Ti 量で腐食減量は極小値を示している。最初の増加は Ti を含有したための影響で、その後は Ti が耐硝酸性を低下することと δ フェライト量の増加との影響が重なっているためと思われる。この系での Ti 量による δ フェライト量の変化と試料 T26 について溶体化処理温度と δ フェライト量との関係を Fig. 7 に示す。焼戻を行なった場合は腐食量はかなり増加しており、その差が σ 相の生成にもとづくものと思われるが、その量はある Ti 量以上では Ti 量とともに減少している。Ti 量の増加とともに σ 相の生成が促進されるにも拘らず、このような現象が観察されるということは δ フェライトが粒間腐食を減少させる作用があることを示しているのではないかと考えられる。しかし Huey 試験においては溶体化処理のままの場合からも分るように、このような試料では全面腐食がかなり著しく、したがって腐食量の絶対値で粒間腐食性を論ずることは特に鋼種の異なる場合などには危険であるが、溶体化処理の場合との比較、顕微鏡組織の観察などを併用すれば一応の判定ができると思われる。いずれにしても鋼種によって適、不適がある。

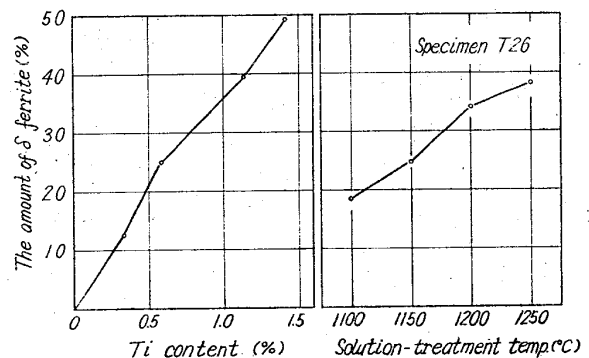


Fig. 7. Effect of Ti content and solution treatment temperature on the amount of δ ferrite.

ii) Strauss 試験

まず ASTM 法で 72 hr の浸漬試験を行ない、試験前後の電気抵抗の変化を測定した。各試料の試験前後の電気抵抗を Table 7 に示したが、熱処理、 δ フェライト量のいかに拘らず全試料ともほとんど変化がない。これは試験条件がゆるいためではないかと考え、さらに鋭敏な試験方法である Rosche 法により 24 hr に試験を行なったが依然として変化は認められなかった。次に上記浸漬試験を行なった同一試験片を用いて厚さに等しい曲線での曲げ試験を行ない、亀裂の発生の有無も調べて見た。しかし曲げ部にいずれも亀裂の発生は観察されなかつた。 σ 相による粒間腐食は FRANK^らの報告にもあるように Huey 試験では検出できるようであるが、Strauss 試験では顕著に認められよいようである。本実験では Ti の添加により δ フェライト量を変えたため、鋼種が Strauss 試験に対してはやや不適當なこともあるが、電気抵抗による粒間腐食性の判定に対しては試験片の形状、寸法などを検討することも極めて重要なことと考えられる。したがって電気抵抗による粒間腐食性の定量的な測定に関してはなお問題が残されている。

IV. 結 言

- i) 腐食実験値のばらつきは表面状況が細かくなるほど減少し、また腐食減量も同様に減量する。
- ii) 沸騰 5% H₂SO₄ 試験における 316 型鋼の腐食量は 1200°C で溶体化処理を行なった試料において最小である。
- iii) 冷間加工の影響については圧下率 10~30% の間では腐食量は圧下率とともに著しく増加するが、30%以上では殆んど変化しない。
- iv) 沸騰 5% H₂SO₄ 試験において、試験時間を 2hr に短縮した場合は 6 hr の場合より実験値のばらつきはかなり大である。

Table 7. Change of electric resistance of specimens used in Strauss test.

Specimen	Heat treatment	Resistance(10 ⁻³ Ω) before corrosion	Resistance(10 ⁻³ Ω) after corrosion
18-8	1150°C × 1 hr 750°C × 3 hr	1.14	1.13
T35	//	1.17	1.19
T26	//	1.20	1.19
T27	//	1.27	1.26
T28	//	1.28	1.30
T26A	1100°C × 1 hr 750°C × 3 hr	1.20	1.18
T26C	1200°C × 1 hr 750°C × 3 hr	1.23	1.23
T26D	1250°C × 1 hr 750°C × 3 hr	1.24	1.24

v) Huey 試験においては、本実験で用いられた鋼はかなりの全面腐食を受けるが、 δ フェライトは沸騰 65% HNO₃ に対する耐食性に好ましい影響を有するようである。

vi) 全試料とも、Strauss 試験後電気抵抗の変化もなく、その後の曲げ試験において亀裂を生じない。

vii) 本実験では粒間腐食性におよぼす δ フェライトの影響について明確な結論は得られなかつたが、この点を明らかにするには鋼種の選択、および最適な試験方法を見出すことが必要である。

文 献

- 1) 乙黒, 河部, 中川: 鉄と鋼, 48 (1962) 12, p. 1581
- 2) 乙黒, 河部, 中川: 鉄と鋼, 48 (1963) 14, p. 1759
- 3) CORNEA & S. ZAMIRCA: Studii Cercetari Met., (1958) 3, p. 287~294
- 4) S. A. SHRED: Metalloved i Termicheski Obrabotka Metal (1960) 1, p. 20~24
- 5) A. A. BABAKOV: Mezhkristal Korrosiya i Korrosiya Metal (1960), p. 145~147
- 6) P. P. SNOWDEN: J. Iron & Steel Inst.(U.K.) 197 (1961) 2, p. 136~141
- 7) BINDER, BROWN & FRANKS: Trans. Amer. Soc. Metals, 41 (1949), p. 1301~1370