

Alloy	Appearance				Average corrosion rate $\times 10^3$ (mm/yr)			
	Lustre	Discoloration	Pitting	Remarks	40	80	120	160
Copper	×	○	○		██████████			
Naval brass	×	○	○		████			
Aluminium	○	○	×		██████████			
Carbon steel	×	×	○		██████████	██████████		
Cast iron	×	×	○		██████████	██████████		
Vinyl coating carbon steel	-	-	-	Vinyl coating destroyed	██████████	██████████		
Epoxy coating carbon steel	-	-	-	Non-destroyed	████			
JIS-SUS22	○	○	×		████			
JIS-SUS32	○	○	×					

Fig. 5. Corrosion test results in condensate, 127 day test.

応力腐食試験結果は Fig. 4 に示してある。Table 1 の設定応力は羽根やロータの設計応力がおよそ 16~18 kg/mm<sup>2</sup> であることと早く結果を得る目的でそれらに使用する材料については、かなり大きな値が選ばれた。その他の材料は特に大きな応力が作用することもないので 5 kg/mm<sup>2</sup> の応力で試験を行なった。その結果いずれの供試材も 124 日間の試験まででは肉眼的なワレも顕鏡的なワレも発生しなかつた。

3.2 復水中の試験

Fig. 5 に 127 日間復水中に浸漬しておいた試験片の腐食状況を示した。蒸気中の試験結果と較べると各種材料の耐食性は順位は同じであるが平均腐食速度は全体に復水中の方が少なく、たとえば軟鋼の場合には約 1/5 である。この理由の 1 つは流速の差が影響をおよぼしていると思われ金属表面に生成した酸化物やスケールが復水の場合には流速がおそいので脱落する頻度も少なく腐食減量が少なくなつたものと考えられ、その他温度や水質の影響なども考えなければならない。全面腐食をするものと孔食を生じる材料も蒸気中と同じであるがオーステナイト系の SUS 32 にも、わずかではあるが孔食を生じているので復水の腐食作用も十分な考慮を払う必要がある。

アルミニウムと銅の平均腐食速度は蒸気中ではかなり大きな差異があつたが復水中ではほとんど同じ値を示している。復水の腐食作用が強い場合材料の表面に耐食塗装をすることも考えられるので、この適応性を調査する目的でエポキシ樹脂とビニールとを軟鋼の表面にコーティングして試験を行なった結果、エポキシ樹脂ははく離することもなく良好な耐食性と接着性を示したがビニールは接着性の点で不良であつた。

なお、以上の試験は 1 つの材料を単独に復水中に浸漬して行なつたのであるが、実際のそれは異種金属を接触し使用する組立て方式のため電気化学的な腐食をおこすことが考えられるので、これらについては現在試験を継続中である。

4. 総 括

4.1 蒸気中の試験

(1) 地熱蒸気では蒸気中の固形物や水分によつてエロージョンを生じる。したがつてセパレータでこれらを除去しなければその条件によつては想定外に大きいエロ

ージョンを生じることが考えられる。

(2) アルミニウムおよびその合金ならびに 13Cr 鋼は孔食が生じ、その他の材料は全面腐食を受けるが平均の腐食速度はそれほど大きくはない。

(3) 孔食の形状からアルミニウムと SUS 22 とを較べると前者は数は少ないが大きくて深い孔食を生じ、後者は個数こそ多いが小さく浅い孔食である。

(4) SUS 27 とチタンとはほとんど完全な耐食性を示した。

(5) 応力腐食ワレは認められなかつた。

4.2 復水中の試験

(1) 蒸気中に較べると復水中の方が一般に腐食減量が少ない。

(2) アルミニウムと銅とは蒸気中とは異なりそれほど大きな差がない。

文 献

- 1) T. MARSHALL & A. J. HUGILL: Corrosion, 13 (1959), p. 59
- 2) 金属防蝕技術便覧

(157) ポテンシオスタットによる孔食抵抗の評価

(ステンレス鋼の孔食の研究—Ⅲ)

防衛庁 ○安 達 豊

Evaluation of Pitting Resistance of Stainless Steel by Potentiostat.

(Study of pitting corrosion on stainless steel—Ⅲ)

Yutaka ADACHI.

1. 緒 言

孔食は塩素イオンおよび他のハロゲンイオンを含む水溶液で発生し、ステンレス鋼の表面状態および熱処理などにより促進されたり、抑制されたりする。

ステンレス鋼の孔食抵抗を評価する方法には塩化第 2 鉄塩酸溶液に浸漬する方法とストライヘル試験法のように電解を行なうものに大別できる。筆者らはストライヘル試験装置を用いて孔食発生による電圧の急激な降下によりステンレス鋼の孔食抵抗の評価を試みたが、発生した孔食の形態が浸漬法と異なることがわかつた。

近年ステンレス鋼の孔食抵抗の評価などに電気化学的な方法を用いた報告<sup>1)~4)</sup>が多い。

本研究においてはポテンシオスタットを用いて各種表面状態および熱処理による孔食抵抗への影響の評価を行なつた結果について報告する。

2. 供 試 材

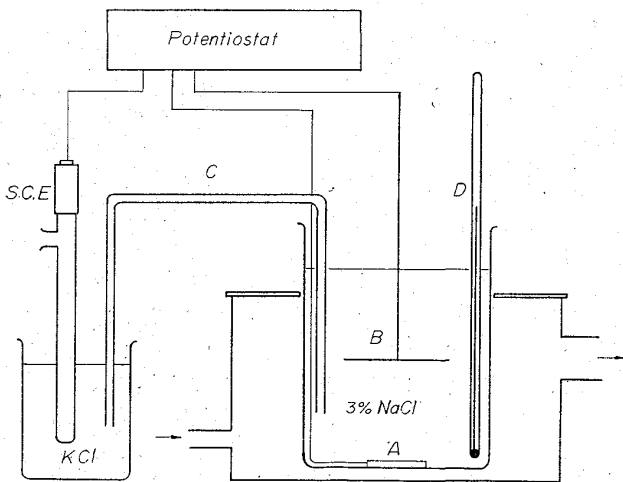
実験に用いた供試材はステンレス鋼 6 種類、ハステロイ合金 3 種類、Ni-Mo 合金 (ナイオネル) の計 10 種類でこれらの化学成分を Table 1 に示す。

3. 実 験 方 法

3 mm 厚の 1m×2m の板材より 30×30 mm の大き

Table 1. Chemical composition of specimens.

Steel	Code	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Other
SUS27 stainless steel	S	0.07	0.64	1.08	0.030	0.010	18.63	9.34	0.17	0.13	
SUS28 stainless steel	L	0.02	0.43	1.01	0.018	0.011	19.47	11.18			
SUS33 stainless steel	SM	0.019	0.65	1.34	0.028	0.010	17.12	14.98	2.32		
AISI321 stainless steel	T	0.06	0.60	1.65	0.025	0.012	18.69	10.48			Ti 0.32
AISI347 stainless steel	N	0.06	0.24	1.48	0.018	0.010	18.31	11.05			Cb 0.87
17-16-5Mo stainless steel	M	0.05	0.63	1.50	0.015	0.016	17.43	16.50	4.30	0.17	
Hastelloy B	HB	0.02	0.15	0.42			0.19	Bal	26.56		
Hastelloy C	HC	0.08	0.74	0.56			15.00	Bal	17.07		Fe 5.96 W 3.12
Hastelloy F	HF	0.04	1.00	1.44			21.78	Bal	6.60		Fe 21.01
Nionel	NO	0.056	0.79	0.69	0.012	0.008	21.08	42.31	2.73	2.08	



A: test specimen B: Pt electrode C: bridge D: thermometer

Fig. 1. Electrolytic cell.

さの試験片を削出し、前報と同様に研磨、酸洗、不働態化処理、酸洗後不働態化処理の4つの表面状態のもの、1200、1150 および 1100°C で 1hr 溶体化処理、650°C で 3、100、500 hr 鋭敏化処理、安定化ステンレス鋼はそれぞれ安定化処理を行なったものについてポテンシオスタットにより分極曲線を求めた。

上記の前処理を行なった試験片の一端にリード線をハンダ付して、試験面を残してビニールペンを塗布して Fig. 1 に示す電解槽で分極を行なった。試験片はエツジの影響を防ぐために側端より 5mm 内側にペンを塗り試験面積が約 4cm<sup>2</sup> になるようにした。試験片は

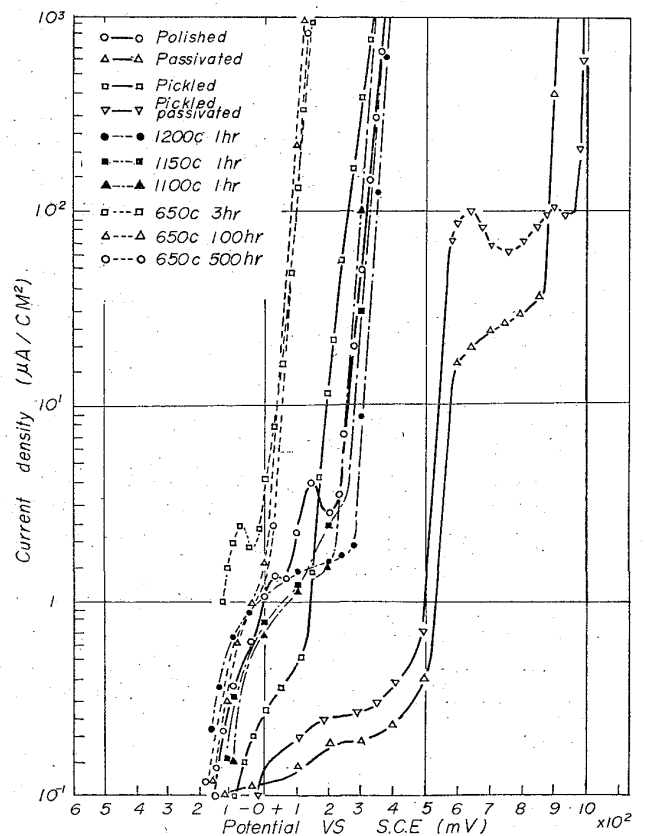


Fig. 2. Potentiostatic anodic polarization curves of SUS 27 stainless steel in 3% NaCl at 30°C.

30°C に保持した 3% NaCl 水溶液中に試料の真上 5cm 距つたところに 5cm 角の白金網対陰極を設置し、試験片を浸漬後 20 min 放置し、ポテンシオスタットにより手で 1 min, 50mV の速度で電位を上昇させ 25mV おきに陽極電流を測定し、100mA まで分極を行なった。

陽分極を行なった後、発生した孔食の形態を観察した。

4. 実験結果および考察

分極曲線の代表的なものをつぎに示す。SUS 27 ステンレス鋼の各表面状態および熱処理を行なったものの陽分極曲線を Fig. 2 に示す。研磨状態のものを基準として比較すると不動態化処理および酸洗後不動態化処理を行なったものは分極曲線が正の方向に移動し、酸洗したものは大差がない。溶体化処理を行なったものは、溶体化処理温度が高くなると正の方向に移動する傾向を示すが、不動態化処理を行なったものほど顕著でない。鋭敏化処理を行なったものは負の方向に移動する傾向を示し処理時間による差は認められなかった。SUS 28 ステンレス鋼も同様な傾向を示した。

SUS 33 ステンレス鋼の各表面状態および熱処理を行なったものの陽分極曲線を Fig. 3 に示す。SUS 27 と同様に不動態化処理を行なったものは+の方向に移動する。また鋭敏化処理を行なったものは-の方向に移動する傾向を示すが、SUS 27 および SUS 28 ステンレス鋼ほど著しくない。

17-16-5 Mo ステンレス鋼は SUS 27, SUS 28 および SUS 33 ステンレス鋼の場合と異なり表面状態による差は認められない。

鋭敏化処理を行なったものは SUS 27 ステンレス鋼などと同様に分極曲線は-の方向に移動して孔食の発生を認める。安定化ステンレス鋼においては AISI 321 ステンレス鋼の不動態化処理が貴の方向に移動する傾向を示すほかは安定化処理、溶体化処理、鋭敏化処理による差はあまりない。すなわちこの型のステンレス鋼自体の孔食抵抗がないことを示している。

ステンレス鋼の陽分極により求められた孔食発生電位と各表面状態および熱処理との関係を Table 2 に示す。

孔食発生電位は不動態化処理により電位はより+になり孔食抵抗の増加を示し、鋭敏化処理により-になり孔食抵抗の減少を示す。SUS 27, SUS 28 ステンレス鋼においてはこの傾向が明瞭であるが、AISI 347 ステンレ

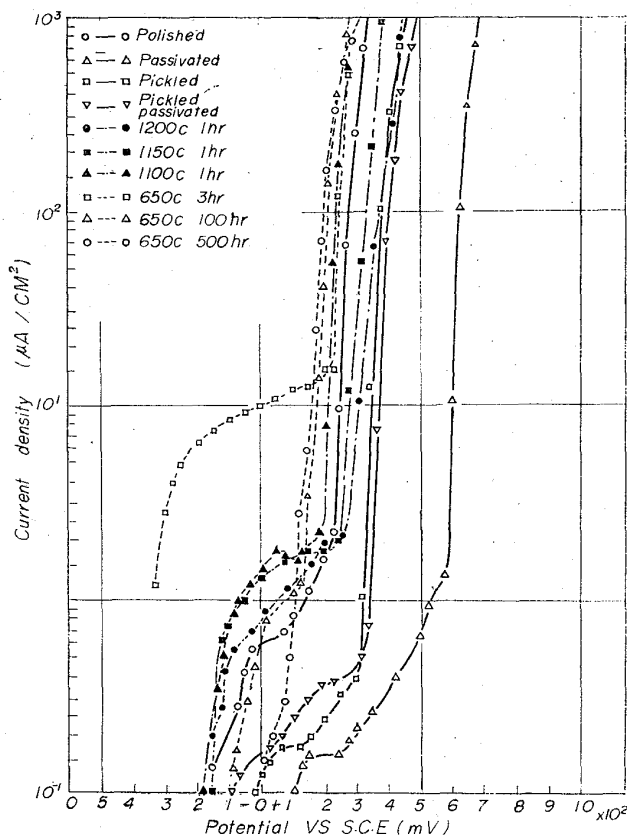


Fig. 3. Potentiostatic anodic polarization curves of SUS 33 stainless steel in 3% NaCl at 30°C.

Table 2. Breakdown potentials (S. C. E.) mV.

	Polished	Passivated	Pickled	Pickled Passivated	Solution treated					
					1200°C × 1hr	1150°C × 1hr	1100°C × 1hr	650°C × 3hr	650°C × 100hr	650°C × 500hr
SUS27 stainless steel	90	555	150	560	250	210	260	-25	25	0
SUS28 stainless steel	75	250	30	330	—	—	—	-190	-240	
SUS33 stainless steel	200	575	300	290	285	250	180	225	125	65
17-16-5Mo stainless steel	—	—	—	—						
AISI321 stainless steel	135	225	145	225	120	145	125	25	25	50
AISI347 stainless steel	120	510	480	455	200	80	125	175	125	75

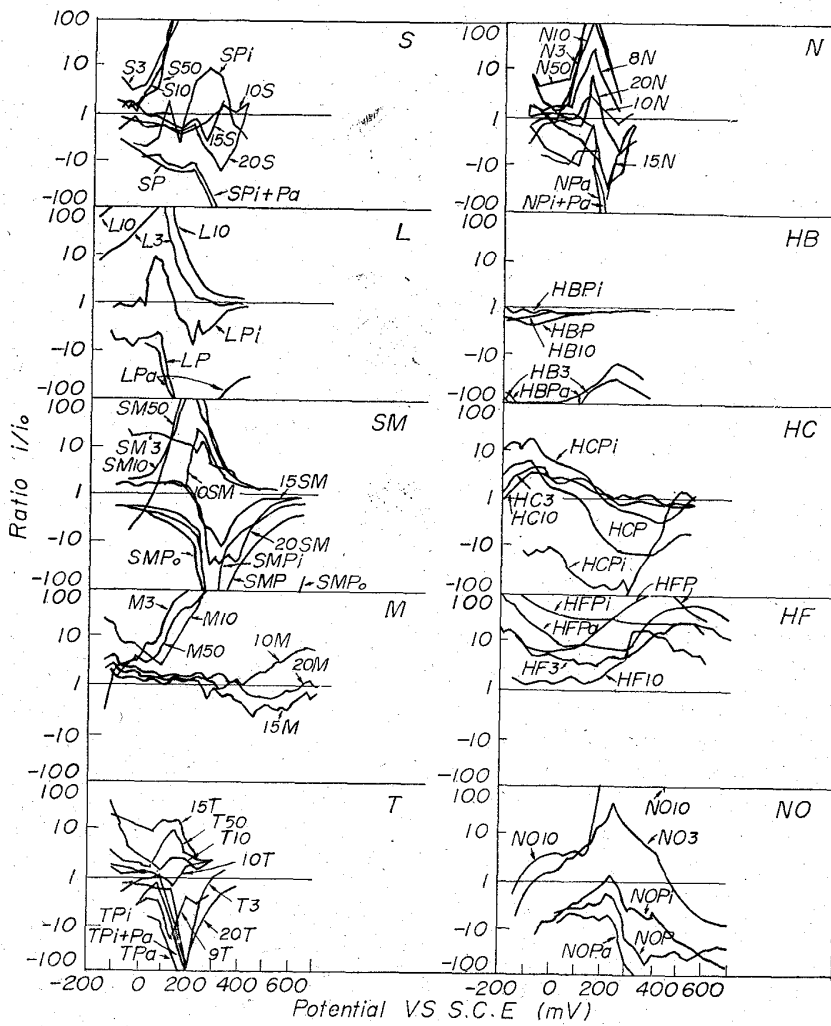


Fig. 4. Ratio of  $i/i_0$  at constant potential.

ス鋼ではこの傾向は認められない。

各電位における研磨状態のもの電流密度  $i_0$ 、各表面状態、熱処理を行なったものの電流密度  $i$  との比  $i/i_0$  が 1 より小さい場合はすぐれた耐孔食性を示し、1 より大きい場合は耐孔食性が劣っている。試料の各電位と  $i/i_0$  との関係を図 4 に示す。ステンレス鋼は表面処理および溶体化処理を行なったものは  $i/i_0$  が 1 より小さく、鋭敏化処理を行なったものは 1 より大きな値を示す。しかし Hastelloy C および F は表面処理を行なったものも 1 より大きな値を示し、Hastelloy B は鋭敏化処理を行なったものも 1 より小さな値を示す。

陽分極を行なった試験片の孔食発生状態を Photo. 1 に示す。ステンレス鋼の孔食発生数は不働態化処理により明らかに減少するが、発生する孔食の径は数倍になる。浸漬試験を行なった場合同様な傾向が認められるが、ストライヘル試験法ではこの差が現われない。

17-16-5 Mo ステンレス鋼においては試験面には孔食の発生が認められないが、ビニールペンキと金属との境界部に細隙腐食を生じ、この部分に孔食を認める場合がある。

Hastelloy 合金は写真に示すとおり腐食生成物の膜でおおわれ孔食の発生は認められなかった。

### 5. 結 言

ポテンシostatにより陽分極を行ない分極曲線よりステンレス鋼の孔食抵

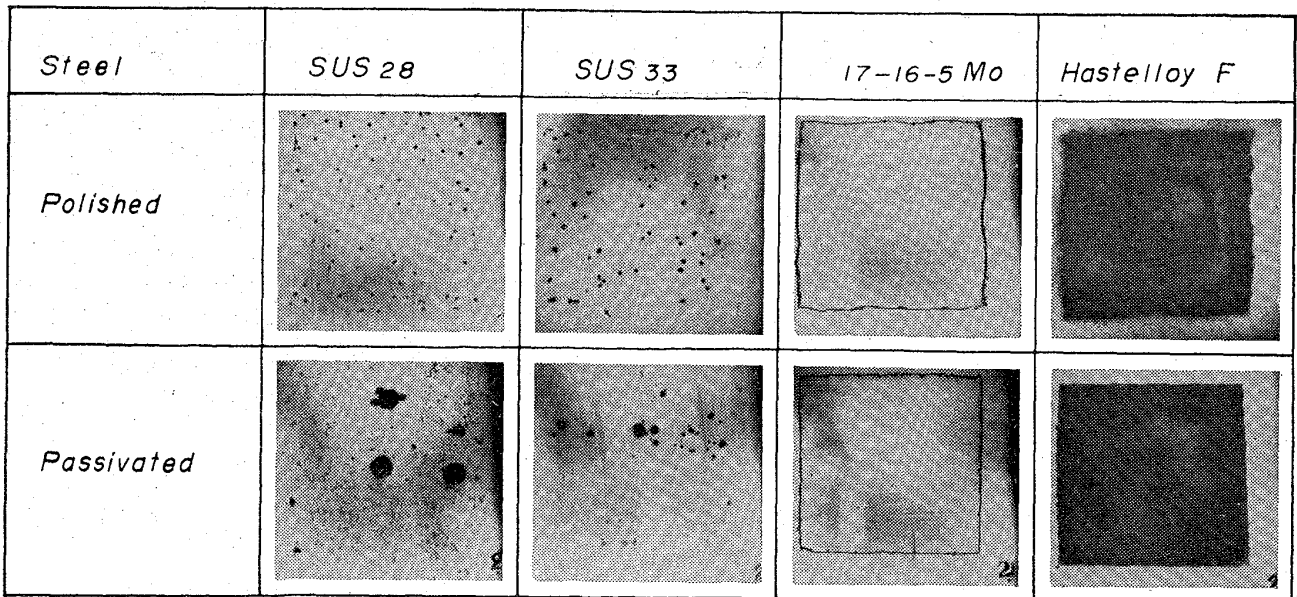


Photo. 1. Samples after the anodic polarization in 3% NaCl. temperature 30°C. current density 25mA/cm. (effect of passivation treatment.)

抗の評価を行なった結果、浸漬法、電解法の両者を綜合した結果が得られ、ステンレス鋼の孔食抵抗の評価法としては最も適したものと考えられる。

#### 文 献

- 1) 安達: 鉄と鋼, 50 (1964) 4, p. 565
- 2) E. POUILLARD et M. A. FINCKBOHNER: Memoires Sci. Rev. Met., LXI (1964), p. 67
- 3) Milan PRAZAK: Corrosion, 19 (1963) 3, p. 75
- 4) J.A. M. KOLOTYRKIN: Corrosion, 19 (1963) 8, p. 261

## (158) 局部、急速加熱、冷却の際の残留応力について

(冷間圧延用作用ロールの研究—Ⅵ)

日本製鋼所

工博 下田 秀夫・○阪部喜代三

工博 荒木田 豊・松尾 治男

Residual Stresses in the Surface Zone of Partially Heated Cylindrical Specimens.

(Study on the working rolls of cold strip mills—Ⅵ)

Dr. Hideo SHIMODA, Kiyozo SAKABE,

Dr. Yutaka ARAKIDA and Haruo MATSUO.

### 1. 緒 言

研摩作業の不良によるロール表面亀裂の発生以外に冷間圧延の際、圧延条件の不良から中延び、縁波などが生ずるとともに、往々鋼板が切断し、高速回転の作用ロールに鋼板が巻きつく、いわゆる絞り込みと称される事故を発生することが少なくない。この絞り込みによつて、ロールに巻きついた鋼板とロール間に過大な圧下力が作用し、急激な温度上昇に伴い、はなはだしい場合にはロール表面に鋼板が溶着し、ロール表面の硬化層に亀裂あるいは剥げ割れなどを発生する。

このような絞り込み事故によるロール表面疵の発生現象について、最近 1, 2 の興味ある報告<sup>1)2)</sup>も発表されているが、筆者らは炭素鋼製の小型模型を用い、高周波局部加熱によつて絞り込みの際の温度条件を再現し、残留応力の見地から表面疵の発生機構について検討を加えたので報告する。

### 2. 絞り込み疵の発生状況

4 段冷間圧延機における絞り込み事故による代表的な表面疵の状況を Photo. 1 に示した。圧延作業の際、絞り込み発生と同時に圧下を中止し、急速停止せしめられるが、高速回転の慣性により、停止までに数秒を要し、この間に発生する強圧下と圧下部の急激な温度上昇およびその後の熱伝導による急速な放熱作用によつて、ロール表面が局部的、衝撃的な加熱、冷却作用を受け、被害を生ずるものと判断される。Photo. 1 には、ロール表面に溶着した鋼板と、それに隣接して発生したロール硬化層の剥げ割れが認められるが、被害の度合は事故発生時の圧延状況によつていろいろ異なる。多くのロールについて発生せる被害の程度を分類するとおよそ次の 3 段階に分ちできる。

1. ロール表面硬化層における局部的な軟化部分の発生
2. ロール表面硬化層における局部的な微小亀裂群の発生
3. ロール表面硬化層の局部的なチル剥げの発生

絞り込みによる亀裂およびチル剥げ発生面層には再焼入硬化層が観察される場合も少なくなく、絞り込みの際のロール表面の温度は容易に変態点以上に達するものと判断される。またこのような絞り込みによる被害の発生状況は、焼入鋼の研摩の際の亀裂あるいは剥げ割れと同一機構による破壊現象<sup>3)4)</sup>と考えられ、ロール表面の急速加熱、冷却が破壊の主因をなすものと判断される。

### 3. 小型模型試片の調整および試験方法

実際のロールを使用して亀裂の発生を再現することは、経済性および危険性より困難であるのみならず、破壊の主因である亀裂発生部のロール表面の温度を定量化できないので 0.4% C 鋼の外径 100 mm, 長さ 400 mm の試片を用い、30 K C の高周波電流を熱源として、試片外周に偏心設置した内径 108 mm, 高さ 30 mm の誘導輪によつて急速加熱、冷却し、ロールの絞り込み部と類似の熱的条件を与えた。試片の加熱温度は、弾性領域の 400°C, 塑性領域の 600°C, 変態点以上の 800°C の 3 温度を選定したが、最高加熱温度は光温度計およびテンペルスティックによつた。したがって上記温度は正確なものではないが、各温度における試片については変動を生ぜざるよう入力、通電時間を一定に制御した。このような加熱、冷却による試片表面の軟化あるいは硬化層の深

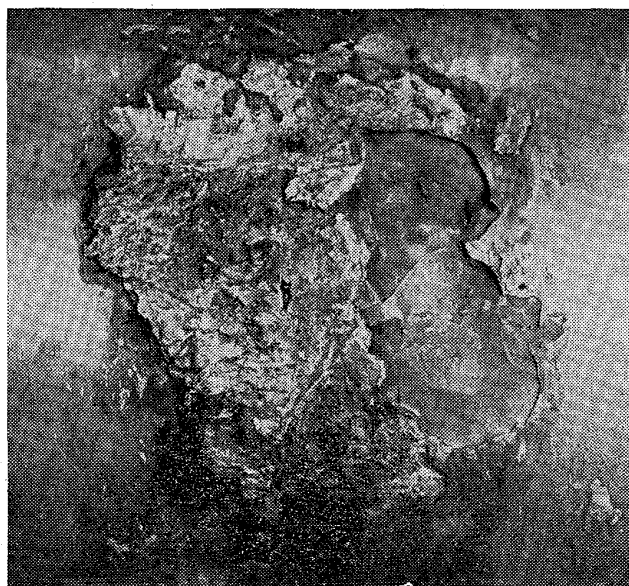


Photo. 1. Welds on the roll surface and cracks in the roll body.

Table 1. Chemical composition of test specimens (%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.40	0.26	0.21	0.016	0.016	0.11	0.08	0.04