約 1% Al を含有する 17-7 PH ステンレス鋼 冷間圧延材の耐食性について*

古 川 徹** 佐 藤 知 雄***

To-oru Furukawa and Tomo-o Sato : On Corrosion Resistivity of Cold Rolled 17-7PH Stainless Steel Containing About 1% Al(Study on 17-7PH Stainless Steel (6).)

17%Cr-7%Ni stainless steel containing 0.93%Al was used for the experiments of acid corrosion resistance after several treatments such as solution treatment at 1050°C, cold rolling to 31~70% reduction in thickness and then aging at 400~500°C for 0.5~500 hr. As corrosion reagents, 10 wt% sulfuric acid (30°C) and 40 wt% nitric acid (boiling) solutions were used. The results obtained were as follows: (1) In 10 wt% sulfuric acid solution, this steel, when aged either long enough or prior to it for obtaining optimum mechanical properties, showed corrosion resistivity as strong as 18-8 stainless steel. Specimens aged under such desirable conditions attained a passive state up to 12hr or so in the soaking time, and their corrosion resistivity was almost independent of aging condition and cold rolling rate. (2) In 40wt% boiling nitric acid solution, all specimens attained a passive state. Under suitable conditions, the higher the rolling rate, the better the corrosion resistivity, and the specimen of 70% cold rolling rate showed the corrosion resistivity superior to that of 18-8 stainless steel.

(Received May 6, 1961)

I. 緒 言

さきに 0.73% Al を含有する 17-7 PH 不銹鋼冷間圧延材および 0.93% Al を含有する本鋼熱処理材の耐食性について報告した⁽¹⁾⁽²⁾。本報は 0.93% Al を含有する本鋼の 10 wt% 硫酸水溶液および 40 wt% 硝酸水溶液に対する耐食性におよぼす冷間圧延、時効条件の影響について述べる。

II. 試料および実験方法

実験に使用した試料の化学分析値を Table 1 に示す。

耐食試験片の寸法は 20×20 mm の正方形とし、その厚さは冷間圧延度により 1.12, 0.8 および 0.48 mm であった。高周波炉で溶解した鋼塊を高温圧延して 1.6mm 厚さの平板とし、これを素材として

(a) 溶態化処理: 1050°C で 0.5 hr 真空加熱した後半数を水中急冷し、半数を空中冷却した。

(b) 冷間圧延: 溶態化処理後その厚さにおいて 30, 50, 70% の冷間圧延を行い、その後 22×22 mm に切断し、周辺を機械加工により 20×20 mm に仕上げた。

Table 1 Chemical composition of specimen.

C %	Si %	Mn %	P %	S %	Ni %	Cr %	Al %	Cu %
0.09	0.72	0.66	0.024	0.008	6.81	17.52	0.93	0.11

** 新潟大学工学部機械工学科

*** 東北大学工学部, 名古屋工業大学

* 1958 年 4 月本会東京大会に発表; 17-7PH 不銹鋼の材料学的研究, 第 6 報

(1) 佐藤, 古川: 本誌, 22 (1958), 604.

(2) 佐藤, 古川: 本誌, 25 (1951), 23.

(c) 時効処理: 上記の処理後 400~500°C でその温度に応じて 0.5~500 hr 真空加熱した後空中冷却した。

これらの加工・熱処理を施した後前報⁽¹⁾⁽²⁾と同じ腐食液を用い、全く同じ方法で腐食試験を行った。

III. 実験結果とその考察

1. 10 wt% 硫酸水溶液 (30°C) に対する耐食試験結果

鹿印特級の硫酸 (比重 1.84) と蒸留水で 10 wt% 硫酸水溶液を作りこれを腐食液とし、腐食試験中の液温は $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ とした。

Fig. 1 は $1050^{\circ}\text{C} \cdot 0.5 \text{ hr} \cdot$ 水冷後 30% 冷間圧延を行い、

Fig. 1 Influence of aging on corrosion behavior of cold rolled 17-7 PH stainless steel in 10% H_2SO_4 solution.

その後 $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$ で時効処理を施した試料の 10 wt% 硫酸水溶液に対する腐食試験結果を示す。(a) は 400°C で 1~500 hr 時効を施した試料の腐食試験結果を示す。100 hr 以下の時効試料は全部が腐食液中に浸漬後約 12 hr までで不働態化し、不働態化するまでの腐食減量は 7 mg/cm^2 以下であった。500 hr 時効試料は過時効のため耐食性は悪く、48 hr 浸漬では不働態化しなかった。(b) は同様に 450°C で 1~12 hr 時効を施した試料の結果を示す。この範囲の時効処理ではすべての試料が腐食液中に浸漬後約 24 hr までで不働態化し、それまでの腐食減量は 12 mg/cm^2 以下であった。(c) は 470°C で 1~12 hr 時効を施した試料の結果を示す。8 hr 以下の時効試料は腐食液中に浸漬後約 24 hr までで全試料が不働態化し、それまでの腐食減量は 14 mg/cm^2 以下であったが、12 hr 時効試料の耐食性は著しく悪く不働態化しなかった。これは $400^{\circ}\text{C} \cdot 500 \text{ hr}$ 時効試料と同様に過時効のため析出現象を生じたためと思われる。(d) は 500°C で 0.5~5 hr 時効を施した試料の結果を示す。2 hr 以下の時効試料は浸漬時間約 12 hr までで不働態化し、それまでの腐食減量は 8 mg/cm^2 以下であった。5 hr 時効試料は過時効のため耐食性は劣化し、不働態化しなかった。同図 (a), (b) にわたり 18-8 不銹鋼 (SUS-8, 1080 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{WQ}$) の同溶液に対する腐食試験結果を併記したが、腐食液中に浸漬後始めは腐食減量は少ないが不働態化までに約 70 hr を要し、かつ約 6 mg/cm^2 の腐食減量を示した。

この値は遠藤の結果⁽³⁾ (18-8 不銹鋼が 20°C の 10 wt% 硫酸水溶液中で約 36 hr で不働態化し、 2.2 mg/cm^2 の腐食減量を示した) より若干多いが、温度差を考慮すればほぼ類似した値と考えられる。

Fig. 2 は $1050^{\circ}\text{C} \cdot 0.5 \text{ hr} \cdot$ 空冷後前図と同じ処理を施した試料の同溶液に対する腐食試験結果を示す。前図と類似した耐食性を示しており、溶態化処理のさいの水冷または空冷の差は機械的性質⁽⁴⁾ に対してと同様に、耐食性に対してもあまり影響しないことがわかる。

Fig. 2 Influence of aging on corrosion behavior of cold rolled 17-7 PH stainless steel in 10% H_2SO_4 solution.

Fig. 3 は $1050^{\circ}\text{C} \cdot 0.5 \text{ hr} \cdot$ 水冷後 50% 冷間圧延を行い、その後 Figs. 1, 2 と同じ時効処理を施した試料の同溶液に対する腐食試験結果を示す。時効条件を適正に選ぶならば図示のごとく腐食液中に浸漬後約 12 hr 前後で不働態化し、それまでの腐食減量は $3 \sim 7 \text{ mg/cm}^2$ であった。各時効温度における時効時間が適正範囲を越えると耐食性は低下する。しかしながら前報⁽¹⁾ の 0.73% Al を含有する本鋼種に比較してその耐食性は全体的に優れており、機械的試験の結果⁽⁴⁾ からは過時効範囲に属する試料 ($400^{\circ}\text{C} \times 500 \text{ hr}$, $470^{\circ}\text{C} \times 12 \text{ hr}$, $500^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ hr}$) も腐食減量が多いが液中に浸漬後約 36 hr 前後で不働態化した。

Fig. 4 は $1050^{\circ}\text{C} \cdot 0.5 \text{ hr} \cdot$ 空冷後前図と同じ処理を施した試料の試験結果を示す。前図とほとんど同様の結果を示しており、50% 冷間圧延材においてもやはり溶態化処理のさいの水冷と空冷の差は耐食性にほとんど影響しないことがわかる。

(3) 遠藤, 板垣: 本誌, B-14 (1950), 32; B-15 (1951), 90; 16 (1953), 614.

(4) 佐藤, 古川: 本誌, 24 (1960), 96.

Fig.5 は 1050°C・0.5 hr・水冷後 70% 冷間圧延を行い、**Figs.1~4** と同じ時効処理を施した試料の、また **Fig.6** は

味は、始めの文字は溶態化処理のさいの水冷または空冷を表わし、後の数字は冷間圧延度を表わす。同図 a は時効温度

Fig.3 Influence of aging on corrosion behavior of cold rolled 17-7 PH stainless steel in 10% H_2SO_4 solution.

Fig.4 Influence of aging on corrosion behavior of cold rolled 17-7 PH stainless steel in 10% H_2SO_4 solution.

1050°C・0.5 hr・空冷後 Fig.5 と同じ処理を施した試料の同溶液に対する腐食試験結果を示す。ともに Figs.3, 4 とほとんど同じ結果を示しており、溶態化処理のさいの水冷と空冷の差は勿論、50~70% では冷間圧延度の差異も耐食性にほとんど影響しないことがわかる。

Fig.7 は Figs.1~6 から、本鋼の 10wt% 硫酸水溶液に対する不働態化までの腐食減量と時効条件、冷間圧延度の関係を纏めたものである。図中 W・30, A・70 などの記号の意

Fig.5 Influence of aging on corrosion behavior of cold rolled 17-7 PH stainless steel in 10% H_2SO_4 solution.

Fig.6 Influence of aging on corrosion behavior of cold rolled 17-7 PH stainless steel in 10% H_2SO_4 solution.

400°C の場合の不働態化までの腐食減量と時効時間、冷間圧延度の関係を示す。100 hr 以下の時効試料は全部不働態化した。時効時間 500 hr の場合は W・50 および 70% 冷間圧延試料は不働態化した、その他の試料は不働態化しなかった。同図 b は同様に 450°C 時効試料の結果を示す。8 hr 以下の時効試料は全部不働態化した、12 hr 時効では A・30 試料は不働態化しなかった。同図 c は 470°C 時効試料の結果を示す。8 hr 以下の時効試料は全部不働態化した、12 hr 時効試料では 30% 冷間圧延材は不働態化しなかった。同図 d は 500°C 時効試料の結果であるが、W・30

の 5 hr 時効試料以外は全部不動態化した。機械的試験の結果⁽⁴⁾によれば $400^{\circ}\text{C} \times 100 \text{ hr}$, $450^{\circ}\text{C} \times 8 \sim 12 \text{ hr}$, 470°C

Fig.7 Effect of aging and cold rolling on corrosion loss of 17-7PH stainless steel at passive state in 10% H_2SO_4 solution.

$\times 5 \sim 8 \text{ hr}$, $500^{\circ}\text{C} \times 1 \sim 2 \text{ hr}$ 時効の試料が各時効温度で極大値を示しており、この機械的性質が極大値を示す時効条件およびそれ以前の状態ではすべての試料が浸漬時間約 12 hr 前後で不動態化し、それまでの腐食減量も 18-8 不銹鋼に匹敵する優れた耐食性を示した。過時効になると耐食性は低下するが、冷間圧延度の大きい試料は腐食減量は若干増加するが不動態化した。Scharschu⁽⁶⁾によれば 18-8 不銹鋼では冷間加工度が大きくなると耐食性は低下すると報告されているが、本鋼ではかかる傾向は全く認められずかえつて過時効においても不動態化し易い傾向を示した。なお本図から適正時効範囲においては、耐食性は時効条件、冷間圧延度ほとんど影響されないことがわかる。小高⁽⁶⁾によれば冷間圧延した 18-8 型不銹鋼で不動態化するような腐食条件の下では塑性変形およびマルテンサイトの生成は耐食性にほとんど影響しないと報告しておられるが、本鋼でも 10 wt% 硫酸水溶液に対しては同様のことがいえる。

2. 40 wt% 硝酸水溶液 (沸騰) に対する耐食試験結果

鹿印特級の硝酸 (比重 1.38) と蒸留水で 40 wt% 硝酸水溶液を作りこれを腐食液とし、試験は前報⁽¹⁾⁽²⁾と同じ方法、装置で行った。

Fig.8 は溶態化処理後 30~70% 冷間圧延を行い、その後

(5) C.A. Scharschu, Thum: The Book of Stainless Steels, (1935), 323.

(6) 小高: 本誌, 18 (1954), 396.

400°C で時効処理を施した試料の硝酸水溶液に対する腐食減量と時効時間の関係を示す。100 hr 以下の時効試料は各

Fig.8 Relation between corrosion loss and aging time at 400°C on cold rolled 17-7 PH stainless steel in boiling 40% HNO_3 solution.

冷間圧延度の試料とも腐食減量は時効時間によつてほとんど影響がなく、500 hr 時効試料は過時効のため耐食性は低下している。硝酸水溶液に対しては、耐食性は冷間圧延度が大きい程すぐれている。

Fig.9 は同じ前処理後 450°C で時効処理を施した試料

Fig.9 Relation between corrosion loss and aging time at 450°C on cold rolled 17-7PH stainless steel in boiling 40% HNO_3 solution.

の同溶液に対する腐食試験結果を示す。この範囲の時効処理では耐食性は時効時間によつてほとんど影響されず、かつ冷間圧延度が大きい程優れた耐食性を示した。

Fig.10 は同様に 470°C で時効処理を施した試料の試験結果を示す。 400°C および 450°C 時効試料の結果と類似の傾向を示してゐる。

Fig.11 は 500°C で時効処理を施した試料の試験結果を示す。Figs.8~10 と類似の傾向を示し、やはり冷間圧延度が大きい程優れた耐食性を示した。過時効になると耐食性は徐々に低下する。

なお 18-8 不銹鋼 (前記) の同溶液に対する腐食減量は $0.01 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}$ であった。この値は小柴の結果⁽⁷⁾とほぼ

(7) 小柴, 田中, 稲田: 本誌, 17 (1953), 25.

等しい。

Figs.8~11 から適正時効範囲においては耐食性は時効

Fig.10 Relation between corrosion loss and aging time at 470°C on cold rolled 17-7PH stainless steel in boiling 40% HNO_3 solution.

Fig.11 Relation between corrosion loss and aging time at 500°C on cold rolled 17-7PH stainless steel in boiling 40% HNO_3 solution.

条件にほとんど影響されないこと、および Scharschu⁽⁶⁾ の報告とは逆に冷間圧延度が大きい程優れた耐食性を示すことがわかる。小高⁽⁶⁾ は 40% 以下の冷間圧延材の結果から冷間圧延度は硫酸溶液に対する耐食性にほとんど影響しないと報告しておられるが、本鋼でも 30% と 50% 冷間圧延材の間には著しい差は認められなかつたが 70% 冷間圧延材は非常に優れた耐食性を示した。

IV. 結 言

0.93% Al を含有する 17-7 PH 不銹鋼の硫酸、硝酸水溶液に対する腐食試験を行い、耐食性におよぼす溶態化処理、冷間圧延度および時効条件の影響をみた。この結果を要約すると次の如くである。

(1) 10 wt% 硫酸水溶液 (30°C) に対しては機械的性質が極大値を示す時効条件およびそれ以前の状態で優れた耐食性を示し、全部不動態化した。それ以上時効時間を長くすると過時効となり耐食性は低下するが、50% 以上の冷間圧延材では腐食減量は増加するが不動態化した。なお適正時効範囲においては耐食性は時効条件、冷間圧延度によつてほとんど影響されない。

(2) 40 wt% 硝酸水溶液 (沸騰) に対してはすべて不動態化し優れた耐食性を示した。圧延度 30~70% においては冷間圧延度が大きい程優れた耐食性を示した。適正時効範囲においては時効条件は耐食性にほとんど影響をおよぼさないが、過時効は耐食性を低下させる。

(3) 溶態化処理のさいの水冷、空冷の差は機械的性質に対してと同様に耐食性に影響をおよぼさない。

本研究を遂行するに当たり、多くの便宜と助言を与えられた東北大学工学部金子教授および西沢助教授に感謝する。なお本研究は文部省科学研究費による総合研究の一部である。