

ステンレス鋼における成分依存型粒界腐食機構

阿部 征三郎*・金子 道郎*・水沼 武久*²

The Composition Dependent Intergranular Corrosion Mechanism in Stainless Steels

Seizaburo ABE, Michio KANEKO and Takehisa MIZUNUMA

Synopsis : Intergranular corrosion (IGC) in stainless steels can be well explained by following two mechanisms; "Composition dependent IGC" and "Compound dependent IGC". In this paper, the composition dependent IGC mechanism was discussed. In this mechanism, it has been confirmed that IGC was induced only by the difference of corrosion rates at grain boundaries (GB) and the matrix, due to the change of the chemical composition of GB from that of the matrix.

The high concentration of P due to the GB segregation causes very severe IGC at active state corrosion potentials as in H_2SO_4 solution, where the Cr depleted zone never induces IGC. The Cr depleted zone is responsible for IGC in the passive state corrosion potential region as in most of standardized IGC test solutions, where only the high concentration of P at GB is not responsible for IGC.

In the next paper, the compound dependent IGC mechanism will be presented.

Key words : stainless steel; intergranular corrosion; Cr-depleted zone; grain boundary segregation; active state corrosion; passive state corrosion; standardized IGC test; composition dependent IGC; sensitization curve.

1. 緒言

従来、ステンレス鋼の粒界腐食性あるいは粒界応力腐食割れ感受性が上昇することを「鋭敏化」あるいは「鋭敏化する」と呼んでいる。一般的に、鋭敏化が500～800℃の温度域における鋼中炭素の粒界クロム炭化物($Cr_{23}C_6$)析出にともなって生成する粒界クロム欠乏層に起因することは、理論的¹⁾²⁾にもまた実験的^{3)～5)}にもほぼ確立された機構となっている。一方、クロム欠乏層によらない粒界腐食現象も報告されている⁶⁾⁷⁾。Armijoは「非鋭敏化オーステナイトステンレス鋼(Nonsensitized Austenitic Stainless Steel)」の粒界腐食と呼んでおり、これはPあるいはSiの粒界偏析に起因する可能性を指摘している⁸⁾。従来、化学プラントあるいは軽水炉配管系などにおける腐食事故は溶接熱影響部のクロム欠乏層に起因する粒界腐食あるいは粒界応力腐食割れ事例が多い⁹⁾ことから、鋭敏化と言えはクロム欠乏層に起因する粒界腐食性あるいは粒界応力腐食割れ感受性の上昇を意味する場合がほとんどである。これは「鋭敏化」の狭義の解釈であり、今日では鋼成分、熱処理あるいは粒界腐食評価法の如何にかかわらず粒界腐食性あるいは粒界応力腐食割れ感受性が上昇する現象はすべて「鋭敏化現象」と解釈した方が適当であると思われる。

かかる広義に定義される「鋭敏化」にともなう粒界腐食機構は、必ずしも統一的に理解されているとはいいがたく、

特に不純物元素に起因する粒界腐食機構の解明は必須のことと思われる。

著者らは、ステンレス鋼の粒界腐食性に及ぼす材質要因(成分、熱処理)と粒界腐食評価法との関係およびそれぞれの粒界腐食形態を詳細に比較検討した結果、粒界腐食機構を本報に述べる「成分依存型粒界腐食機構」と次報に述べる「化合物依存型粒界腐食機構」とに大別して考察すると従来に比してよりその機構を統一的に説明することができることが明らかになったので報告する。

2. 実験方法

供試材はその化学成分をTable 1に示す商用のSUS430、304鋼と実験室的にVIM溶解したCrを0～24mass%添加したFe-Cr鋼とFe-11.5mass%Ni-Cr鋼および極低C(<0.003mass%)で鋼中不純物P量を0.003～2mass%変化したFe-17mass%Cr鋼とFe-18mass%Cr-14mass%Ni鋼とである。実験室溶解材は厚さ6mmに熱間圧延した後、機械加工により板厚中心部より3'×20"×30'(mm)の試験片を採取した。なお商用のSUS430、304鋼については、いずれも厚さ4mmの熱間圧延コイルから実験室溶解材と同様の試験片を作製した。試験片の熱処理は主として次の3種類である。

- 1) 1050℃×15minWQ(SHT)
- 2) SHT+900℃×8hWQ

平成4年7月13日受付 平成5年3月5日受理 (Received on July 13, 1992; Accepted on Mar. 5, 1993)

* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1 Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

* 2 新日本製鉄(株)光技術研究部 (Hikari R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

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

Alloys	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Others
Commercial Grade Type 430	0.046	0.32	0.13	0.023	0.003	0.03	16.05	Al : 0.124
Commercial Grade Type 304	0.051	0.70	0.92	0.027	0.004	9.21	18.31	—
Laboratory Melt Fe-Cr Alloy	<0.006	<0.06	<0.07	<0.004	<0.004	<0.06	0.04~24.70	—
Laboratory Melt Fe-11.5Ni-Cr Alloy	<0.004	0.60	1.20	<0.003	<0.008	11.50	1.00~24.71	—
Laboratory Melt Fe-17Cr-P Alloy	<0.005	<0.04	<0.08	0.003~1.98	<0.003	0.04	16.75	—
Laboratory Melt Fe-18Cr-14Ni-P Alloy	<0.003	<0.10	0.85	0.003~0.30	<0.005	14.20	18.80	—

3) SHT+600°C×24hWQ

試験片は湿式#600研磨を行ったのち脱脂、洗浄後試験に供した。

粒界腐食性の評価は主としてJISに規定されている各種の粒界腐食試験法とともに硫酸腐食試験法(3.06kmol/m³ H₂SO₄)によって行ったが、必要に応じて各種濃度の硝酸、硝酸-フッ化水素酸試験法も採用した。なお、粒界腐食性と粒界成分との対応を明らかにするため一部の試験片についてはMICRO-AESにより粒界破面のCr量およびP量の定量分析も実施した。

3. 実験結果および考察

(1) 粒界偏析した原子状リンに起因する粒界腐食

ここで「粒界偏析した原子状リン」と記述したが、これは次報で述べる粒界に析出したP化合物と区別するためである。

一般的に、ステンレス鋼の熱間圧延まあるいは熱間圧延-焼鈍板の酸化スケールは、フェライト系については硫酸溶液中(約3 kmol/m³ H₂SO₄, 80~90°C)、オーステナイト系については硝酸・フッ化水素酸溶液中(約2 kmol/m³ HNO₃-約1.75kmol/m³ HF, 60~80°C)でそれぞれ酸洗デスケールされる。連続焼鈍処理(1000°C, 2~3 minWQ)を施した商用のSUS430鋼の粒界破面のMICRO-AES分析結果の一例をFig. 1に示す。商用のSUS430鋼の連続焼鈍材ではPの粒界偏析は全く検出されないが、その粒界表面のCr量が約7.4mass%にも低減した著しいクロム欠乏層が観察された。これに対して、Fig. 2に820°Cで4 hのバッチ焼鈍処理を施した商用のSUS430鋼の粒界破面のMICRO-AES分析結果の一例を示すごとく、その粒界表面には約3.4mass%のPが偏析しており、クロム欠乏層は検出されなかった。この場合粒界表面をわずかに1.5nmスパッタリング(Sputtering time 30s)するとそのP量はマトリックスの値に低減し、Pは粒界の極く表面近傍に濃厚偏析していることを示している。

これらの連続焼鈍処理とバッチ焼鈍処理をそれぞれ施したSUS430鋼を硫酸溶液中でデスケール酸洗したところ連続

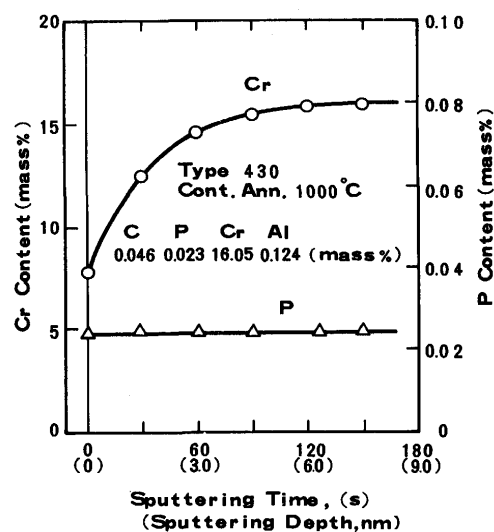


Fig. 1. Concentration profiles of Cr and P from GB surface to matrix measured by MICRO-AES in commercial grade Type 430, continuously annealed at 1000°C for 2 min and water quenched.

焼鈍材では粒界腐食の発生は全く観察されなかったが、バッチ焼鈍材ではFig. 3に示すごとく、顕著な粒界腐食溝が観察された。本試験で用いた80°Cの3.06kmol/m³の濃度の硫酸溶液中における430鋼の腐食電位は-150~-200mV (SHE)であり、酸洗デスケールは活性態溶解によって進行するものと考えられる。このような活性態溶解における全面腐食速度の鋼中Cr量依存性を測定した結果をFig. 4に示すごとく、フェライト系ではその全面腐食速度はCr量の低減とともに減少し、オーステナイト系のそれはCr量にほとんど依存しないことが観察された。StreicherもFe-Cr鋼の硫酸溶液中における全面腐食速度の鋼中Cr量依存性についてはほぼ同様な結果を報告している⁹⁾。これらの事実は、Fig. 1に示したような著しいクロム欠乏層を有する430鋼の連続焼鈍材を硫酸溶液中でデスケール酸洗しても粒界腐食を全く発生しないことと良く対応するものと考えられる。

一方、鋼中不純物P量を0.003mass%以下に低減した高純度鋼ではかかる硫酸溶液中における活性態溶解に際しても

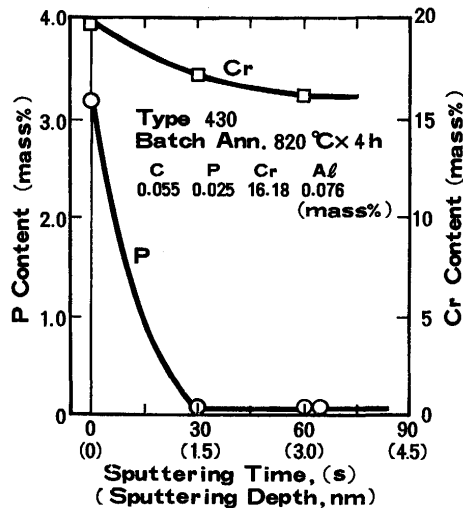


Fig. 2. Concentration profiles of Cr and P from GB surface to matrix measured by MICRO-AES in commercial grade Type 430, batch annealed at 820°C for 4h.

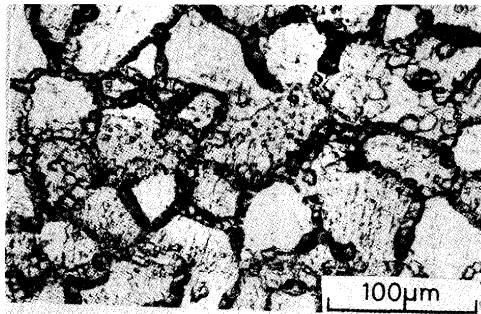


Fig. 3. Optical micrograph of IGC in commercial grade Type 430, batch annealed at 820°C for 4h and corrosion tested in 3.06kmol/m³ H₂SO₄ solution at 80°C for 90s.

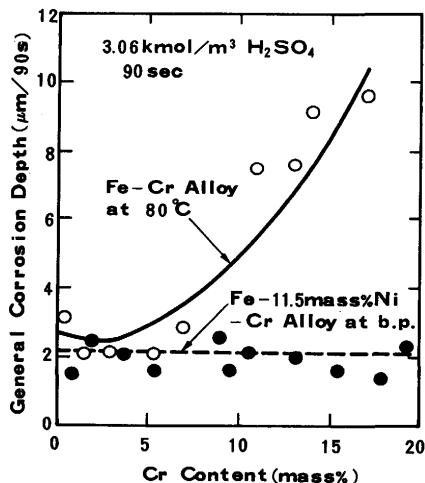


Fig. 4. Dependence of general corrosion depth of Fe-Cr and Fe-11.5mass% Ni-Cr alloys on Cr content, corrosion tested in 3.06kmol/m³ H₂SO₄ solution at 80°C and b. p., respectively for 90s.

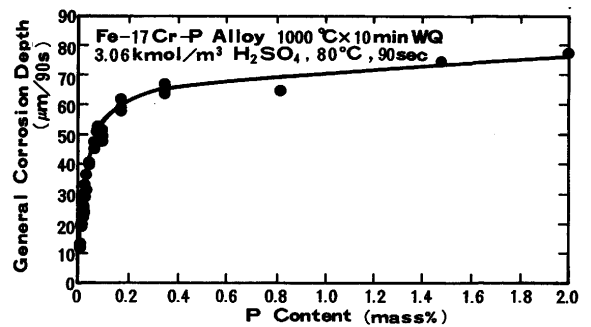


Fig. 5. Dependence of general corrosion rate of Fe-17mass% Cr-P alloy on P content in 3.06 kmol/m³ H₂SO₄ solution at 80°C for 90s.

液中で発生する粒界腐食がPの粒界偏析に起因するとすれば、粒界のP濃度をシミュレートしたBulk合金の全面腐食速度はP含有量とともに上昇することが予想される。実際、1000°C×10minWQの溶体化熱処理を施した0.003mass%から約2mass%と広範囲にP量を変化したFe-17mass%Cr鋼について硫酸中における全面腐食速度を測定した結果をFig. 5に示すごとく、P量とともにその全面腐食速度は顕著に上昇する。とくにP含有量が0.003mass%から0.1mass%の範囲における全面腐食速度の上昇が顕著であり、0.2mass%以上のP量では腐食速度の上昇は飽和する傾向が観察される。この場合、1000°C×10minWQの溶体化熱処理を施した試験片についてはいずれも粒界腐食の発生は観察されなかった。金子らはFe-17mass%Cr鋼の1000°CにおけるPの固溶度は約0.3mass%であることを報告している¹⁰⁾が、約0.2mass%以上のP量で腐食速度の上昇が飽和傾向を示す事実は、鋼中に固溶量以上含有するPは硫酸溶液中の活性態溶解速度にほとんど影響しないことを示唆するものと考えられる。

1000°C×10minWQ後、500～950°C×8hWQの熱処理を施した場合におけるPの粒界偏析に伴う硫酸溶液中における粒界腐食性のP含有量と鋭敏化温度依存性を検討した結果をFig. 6に示すが、P量が0.003mass%と著しく低い場合はいずれの熱処理を施しても粒界腐食はほとんど発生しない。これに対して、鋼中P量が実用鋼のレベル(0.02～0.04mass%)に上昇すると、800～925°Cの温度域の鋭敏化熱処理により顕著な粒界腐食を発生するようになる。この場合900°Cにおける鋭敏化処理により最も著しい粒界腐食を発生する。さらにP量が0.1mass%以上に上昇すると粒界腐食はほとんど発生しなくなる。これはFig. 5に示したごとく、鋼中のP量が上昇するとPが偏析した粒界とマトリックスとの溶解速度の差異が減少することによって考えられる。したがって、硫酸溶液中におけるPの粒界偏析に起因する粒界腐食は、粒界とマトリックスとの溶解速度が最も大きくなる実用鋼レベル(0.02～0.04mass%)のP量において顕著になるものと考えられる。

Fig. 7に0.025mass%のPを含有するFe-17mass%Cr鋼の粒界腐食性について1000°Cにおける溶体化処理と900°Cでの

粒界腐食は検出されないことから硫酸溶液中で発生する粒界腐食はPの粒界偏析に起因することが予測される。硫酸溶

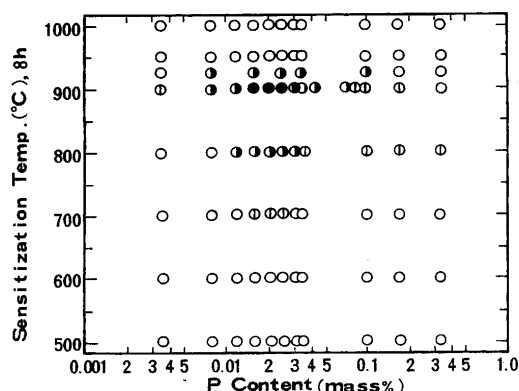


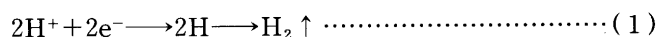
Fig. 6. Dependence of susceptibility to IGC of Fe-17mass% Cr-P alloy on P content and sensitization temperature for 8h after SHT at 1000°C in 3.06kmol/m³ H₂SO₄ solution at 80°C for 90s. (●: IGC Width > 20μm, ◐: IGC Width 10~20μm, ○: No IGC)

鋭敏化処理の可逆性を検討した結果を示すが、わずか100°Cの温度差でその粒界腐食性は完全な可逆性を示す。前述のごとく、従来Fe-17mass%Cr鋼の1000°Cおよび900°CにおけるPの固溶度はそれぞれ約0.3mass%と約0.125mass%であると報告されている¹⁰⁾。しかしながらFig. 7に示したごとく、900°Cで熱処理した場合0.008mass%のP含有鋼でも粒界腐食溝が観察されることから、1000°Cと900°Cとにおける粒界腐食性の可逆性がそれぞれの温度におけるPの固溶度に依存するとすれば粒界腐食性から予測される900°CにおけるPの固溶度は0.008mass%以下となる。これらの事実はPの固溶度はその測定方法によって大きく変化する可能性があることを示唆していると考えられる。

鋼中Pが硫酸溶液中におけるごとく活性態溶解速度を顕著に上昇する機構については、Fig. 8にFe-17mass%Cr鋼のカ

ソード分極挙動に及ぼすP含有量の影響を測定した結果を示すごとく、Pはカソード復極に対して顕著な作用を有する。一方、Pのアノード分極挙動に及ぼす影響はあまり大きくない。したがって、Pはアノード分極挙動にはあまり作用せず、主としてカソード復極作用により活性態溶解を促進することからその腐食電位はP量とともに上昇することが予測される。実際に80°Cの3.06kmol/m³の硫酸溶液中におけるFe-17mass%Cr鋼の腐食電位のP量依存性を測定した結果をFig. 9に示すごとく、腐食電位はP量とともに上昇する。この場合腐食電位はP量が0.003~0.05mass%の範囲で顕著に上昇し、P量が0.1mass%以上になると飽和する傾向が観察され、Fig. 5に示した腐食速度のP量依存性の測定結果と良い対応を示している。

硫酸溶液のような酸性溶液中におけるカソード反応はEq. (1)に示すごとく、水素イオンの放電と水素原子が分子となりガスとして放出する2つの過程がある。



Pのカソード復極作用について、Pは上記2過程のいずれかを促進していることは間違いないが、Bala¹¹⁾¹²⁾は鋼中Pがフオスフィン(PH₃)となり水素イオンの放電反応を促進する機構を提案している。P含有量の高い鋼を硫酸溶液中で活性態溶解させるとフオスフィンによると思われる異臭が検知されることはBalaの提案を支持する事実の一つではないかと考えられる。

(2) クロム欠乏層に起因する粒界腐食

上述のごとく、硫酸溶液中における活性態電位域で発生する粒界腐食は粒界に偏析したP量の上昇とともに顕著になるが、不動態電位域で検出される粒界腐食性は粒界クロム欠乏層中のCr量の低減とともに上昇する。いずれも成分元

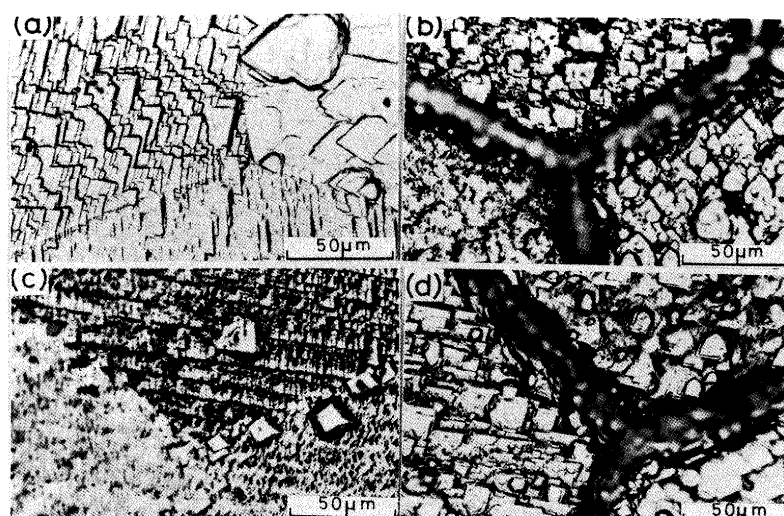


Fig. 7. Reversibility of IGC by heat treatments in Fe-17mass%Cr-0.025mass%P alloy, corrosion tested in 3.06kmol/m³ H₂SO₄ solution at 80°C for 90s.

(a) Heat treated at 1000°C for 60s and water quenched(SHT) (b) Heat treated at 900°C for 4h and water quenched after SHT (AHT) (c) Heat treated at 1000°C for 2h and water quenched after AHT (2nd SHT) (d) Heat treated at 900°C for 8h and water quenched after 2nd SHT.

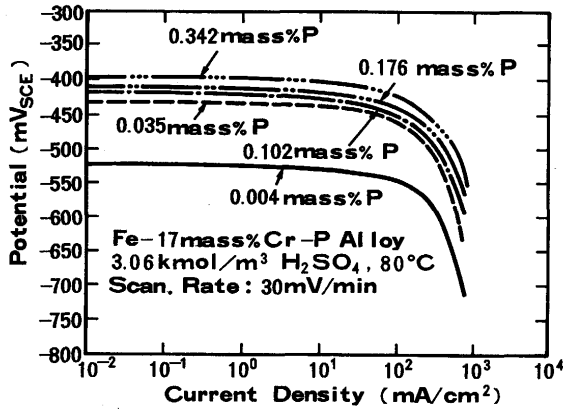


Fig. 8. Cathodic polarization curves of Fe-17 mass% Cr-0.004, 0.035, 0.176 and 0.342 mass% P alloys in 3.06 kmol/m³ H₂SO₄ solution at 80°C.

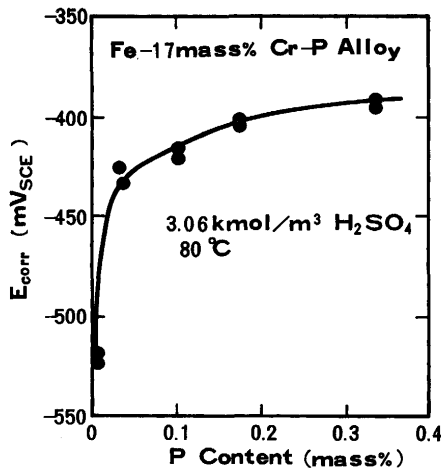


Fig. 9. Dependence of corrosion potential of Fe-17 mass% Cr-P alloys on P content in 3.06 kmol/m³ H₂SO₄ solution at 80°C.

素量が異なる粒界とマトリックスにおける腐食速度の差異によって粒界腐食を発生するものである。

JISによって規格化されているステンレス鋼の各種の粒界腐食試験溶液中における腐食電位はいずれも不動態電位域にあり、硝酸・フッ化水素酸腐食および65%硝酸腐食試験溶液中ではそれぞれ約-20mV (SHE)と約1160mV (SHE)と測定され、硫酸・硫酸銅腐食および硫酸・硫酸第二鉄腐食試験溶液中ではそれぞれ約370mV (SHE)と約840mV (SHE)であると報告されている¹³⁾。Osozawaら³⁾も報告しているが、これらの不動態電位域ではFig.10, Fig.11にそれぞれ硝酸・フッ化水素酸、硫酸・硫酸銅腐食試験溶液中における全面腐食速度のCr量依存性の測定結果の一例を示すごとく、溶体化熱処理を施した高純度のフェライト系およびオーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食に起因しない腐食速度はいずれも鋼中Cr含有量が減少するとともに上昇することが観察される。JISに規定される粒界腐食試験法のいずれにおいても鋼中Cr含有量の低減につれて全面腐食速度の上昇が検出され、それぞれの試験法および鋼種によって腐食速度

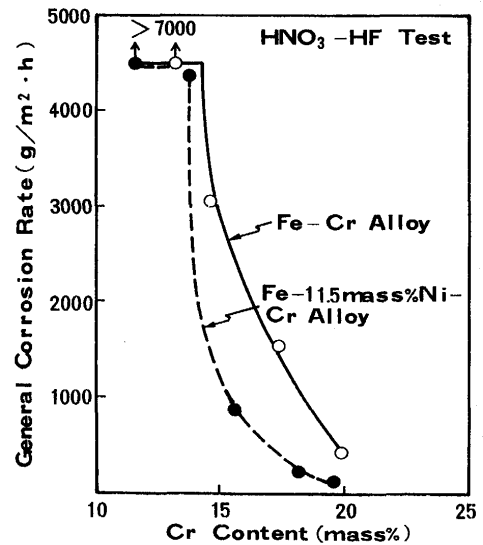


Fig. 10. Dependence of general corrosion rate of Fe-Cr and Fe-11.5 mass% Ni-Cr alloys on Cr content, corrosion tested in standardized HNO₃-HF test solution.

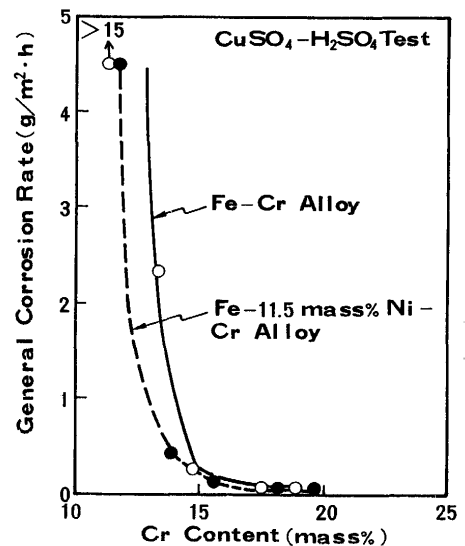


Fig. 11. Dependence of general corrosion rate of Fe-Cr and Fe-11.5 mass% Ni-Cr alloys on Cr content, corrosion tested in standardized H₂SO₄-CuSO₄ test solution.

が上昇し始めるCr量とともに腐食速度の絶対値が異なることが観察される。従来、クロム欠乏層に起因する鋭敏化曲線は試験法ごとに少しずつ異なることが報告されている⁸⁾が、これは各試験法によってその全面腐食速度が上昇し始めるCr量が異なることによるものと考えられる。

クロム欠乏層に起因する成分依存型粒界腐食機構においては、当然のことながらクロム欠乏層中のCr量が低くなるほど粒界腐食性は増大する。したがって、鋭敏化度とクロム欠乏層中のCr量との関係で検討する必要がある。

JISに規定される粒界腐食試験法では若干の相違はあるが、Fig.10, 11に一例を示したごとくいずれも粒界近傍のCr量がほぼ12~15mass%以下になると粒界腐食性を検出するようになることを示している。JIS粒界腐食試験法以外に全面腐

食速度がCr量に大きく依存する腐食環境は多数存在する。Fig.12にフェライト系ステンレス鋼について0.79, 2.38および7.94kmol/m³の硝酸溶液中における全面腐食速度の鋼中Cr量依存性を測定した結果を示すが、ある特定の鋼が2.38 kmol/m³の硝酸溶液中で粒界腐食を発生し、7.94kmol/m³のそれでは粒界腐食を発生しない場合、その鋼の粒界クロム欠乏層中のCr量は4～9 mass%まで減少していると予測される。ここで注目すべきことは2.38～7.94kmol/m³の硝酸溶液中では粒界クロム欠乏層中のCr量が約9 mass%以上であれば粒界腐食を発生しないことを示していることである。

1000°C×2 minWQの連続焼鈍処理を施した商用のSUS430鋼ではクロム欠乏層の生成により著しく鋭敏化する場合がある。すなわち、50°Cの2.38kmol/m³硝酸-2.5kmol/m³フッ化水素酸および2.38kmol/m³硝酸溶液にそれぞれ90 s浸漬後の表面の光学顕微鏡観察結果をFig.13および14に示すが、Fig.13から明らかなごとく、硝酸・フッ化水素酸溶液中では幅が約13μm、深さ約20μmの著しい粒界腐食溝を発生する。これに対して、2.38kmol/m³硝酸溶液中においてはFig.14(a)に示すごとく、表面からの光学顕微鏡観察ではわずかに粒界組織が認められるのみで、顕著な粒界腐食の発生は観察されない。しかしながらFig.14(b)に示すごとく、曲げ変形を行うと粒界開口する。これらの粒界開口は機械的な破壊によるものではなく、Fig.15にその断面の走査電子顕微鏡観察結果を示すごとく、わずか90sの浸漬腐食により幅が0.5～1 μm、深さ約20μmの極めて幅の狭い、しかし深い粒界腐食溝を発生していることが観察される。さらにFig.15で注目されることは、粒界腐食溝の中心にクロム炭化物が観察されることである。通常Fig.13に示したような幅の広い粒界腐食を発生した場合、粒界に析出したクロム炭化物は流失し、それを観察することはほとんど不可能であるが、Fig.14に示したごとく幅が極めて狭い粒界腐食溝の場合、粒界クロム炭化物は流失することなく残留する。

同じ鋭敏化材でもFig.13とFig.14あるいはFig.15に対照的に示したごとく、腐食環境の違いで粒界腐食溝の幅は顕著な相違を示す。これはFig.10とFig.12に示した全面腐食速度のCr量依存性を測定した結果で、硝酸・フッ化水素酸試験

法では15～16mass%以下の比較的高いCr量から腐食が進行するのに対して、2.38kmol/m³の硝酸溶液中ではCr量が約9 mass%以下にならないとその全面腐食速度が上昇しないことがこれらの粒界腐食溝の幅の著しい相違を生じたものと考えられる。

以上の試験結果から1000°C×2 minWQの連続焼鈍処理を施した商用のSUS430鋼の粒界クロム欠乏層の最低のCr量

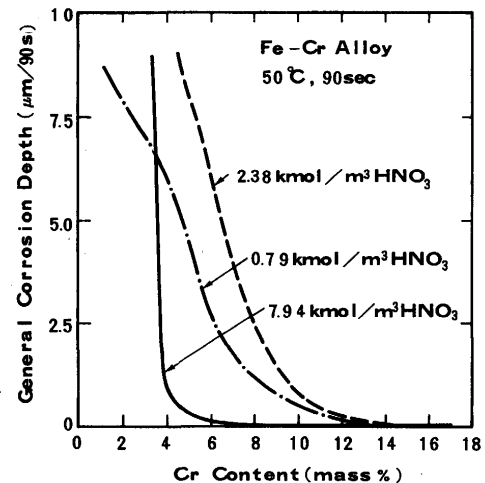


Fig. 12. Dependence of general corrosion depth of Fe-Cr alloy on Cr content, corrosion tested in 0.79, 2.38 and 7.94kmol/m³ HNO₃ solution at 50°C for 90s.

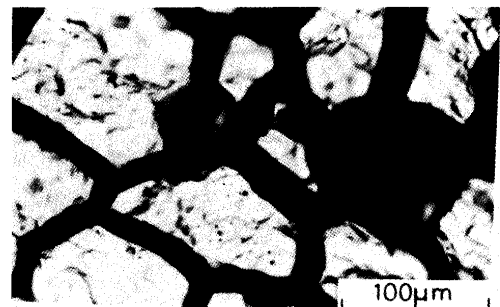


Fig. 13. Optical micrograph of IGC in commercial grade Type 430, continuously annealed at 1000°C for 2 min and water quenched, and corrosion tested in 2.38kmol/m³ HNO₃-2.5 kmol/m³ HF solution at 50°C for 90s.

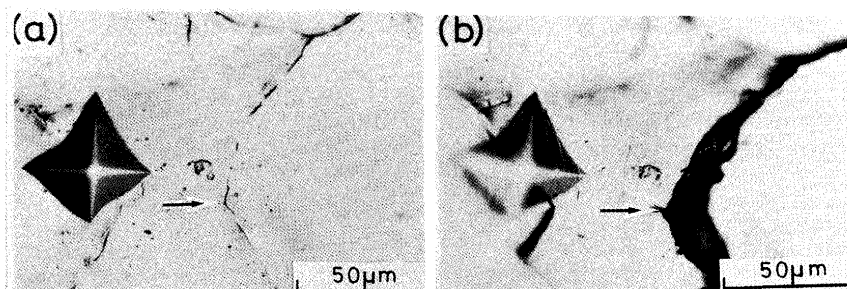


Fig. 14. Surface morphologies of commercial grade Type 430, continuously annealed at 1000°C for 2 min and water quenched, and corrosion tested in 2.38kmol/m³ HNO₃ solution at 50°C for 90s.

(a) As corrosion tested (b) As bent after corrosion test

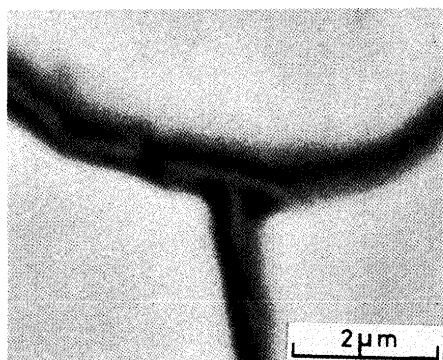


Fig. 15. SEM micrograph of cross section of commercial grade Type 430, continuously annealed at 1000°C for 2 min and water quenched, and corrosion tested in 2.38kmol/m³ HNO₃ solution at 50°C for 90s.

は約9 mass%以下であることが予測される。実際に粒界破面をMICRO-AES分析した結果をFig. 1に示したごとく、粒界表面の最低のCr量は予測通り約7.5mass%まで低減していることが実測された。

従来、約930°C以上の高温から急冷するとオーステナイト系ステンレス鋼とは全く違って、フェライト系ステンレス鋼はクロム欠乏層に起因する顕著な鋭敏化を受け、その鋭敏化は単に急冷中におけるフェライト相中のCとNの固溶度の低下がオーステナイト相中のそれよりはるかに速いことによると説明されている¹⁴⁾。本研究で用いた商用のSUS430鋼には約0.13mass%のAlを添加しているが、1000°C×2 minWQの連続焼鈍処理後かかる著しいクロム欠乏層を生成することがある。実験室的に1030°C×10minWQの熱処理を施すと確実に著しいクロム欠乏層を生成させることができる。1000°C以上の熱処理温度から水焼入れした場合、熱処理温度の上昇とともにフェライト粒界にマルテンサイト相が検出されるようになる。電解研磨処理後室温の硫酸溶液中で水素チャージし、その後曲げ変形を施すとマルテンサイト相は割れを発生する。Fig.14(a)から明らかなごとく、光学顕微鏡観察では熱間圧延-連続焼鈍板の粒界にはマルテンサイト相は検出されないが、電解研磨後水素チャージし、曲げ変形を施すとFig.14(b)と同様の粒界割れを発生する。これらの事実は1000°C×2 minWQの連続焼鈍時フェライト粒界に若干のオーステナイト相が析出する可能性を示唆するものと考えられる。さらに、水素チャージによる粒界割れ性と粒界腐食性が良く対応することから、フェライト粒界へのオーステナイト相の析出が、顕著なクロム欠乏層の生成を誘起すると考えられる。この場合、1000°C以上の高温の溶体化熱処理温度でフェライト粒界に析出してくるCあるいはNの固溶度の高いオーステナイト相が熱処理後の急冷中再びフェライト相あるいはマルテンサイト相に変態する際主として固溶度を失ったCがフェライト粒界にクロム炭化物として析出し、クロム量が顕著に低いクロム欠乏層を生成

するものと考えられる。

4. 結言

ステンレス鋼の粒界あるいはその近傍の化学成分量の変化により、単にその溶解速度が粒内のそれより大きくなることによって発生する粒界腐食機構を検討し、以下のごとく成分依存型粒界腐食機構として整理することが可能となった。

(1) 硫酸溶液中のように活性態電位域におけるPの粒界偏析(化合物となっていない粒界P量の上昇)に起因する粒界腐食と各種JIS粒界腐食試験溶液中のように不働態電位域におけるクロム欠乏層に起因するそれはいずれも典型的な成分依存型粒界腐食機構によって発生する。

(2) 活性態腐食電位域においてはクロム欠乏層は粒界腐食の発生要因にはならず、粒界に偏析したPはカソード反応を促進することにより粒界近傍の金属の溶解速度を上昇し、粒界腐食を発生させる。

(3) 不働態電位域においてはアノード溶解速度の高いCr欠乏層が粒界腐食を発生させ、粒界に偏析したPは粒界腐食の発生要因にはならない。

(4) 硫酸溶液中での粒界腐食性から予測される900°CにおけるFe-17mass%Cr鋼におけるPの固溶度は、0.008mass%以下であり、従来報告されている値より1桁以上小さい。

(5) クロム欠乏層の検出感度は粒界腐食試験法あるいは鋼種によって異なるが、各種腐食試験溶液中における粒界腐食性とBulk合金の全面腐食速度のCr量依存性を測定することによりクロム欠乏層中の最低のCr量を予測することが可能である。

文 献

- 1) C.S.Tedmon, D.A.Vermilyea and J.H.Rosolowski: J.Electrochem. Soc., **118**(1971), p.192
- 2) 新井 宏: 鉄と鋼, **56**(1970), p.44
- 3) K.Osozawa, K.Bohnenkamp and H.J.Engell: Corrosion Science, **6**(1966), p.421
- 4) C.S.Pande, M.Suenaga, B.Vyas and H.S.Isaacs: Scr. Metall., **11**(1977), p.681
- 5) H.Okada, S.Abe, M.Kojima and Y.Hosoi: Proc. 7th Int. Congr. on Met. Corr., (1978), p.887
- 6) J.S.Armijo: Corrosion, **24**(1968), p.24
- 7) S.Abe and M.Kaneko: Proc. 11th Int. Corr. Congr., **5**(1990), p.195
- 8) ステンレス鋼の鋭敏化曲線評価分科会報告: 防食技術, **39**(1990), p.641
- 9) M.A.Streicher: Corrosion, **29**(1973), p.337
- 10) 金子秀夫, 西沢泰二, 玉置維昭, 谷藤暁男: 日本金属学会誌, **29**(1965), p.166
- 11) H.Bala: Werks. und Korrr., **37**(1986), p.644
- 12) H.Bala: Werks. und Korrr., **38**(1987), p.25
- 13) M.A.Streicher: Intergranular Corrosion of Stainless Alloys, ASTM Special Technical Report 656, ed. by R.F.Steigerwald, (1977), p.3
- 14) 伊藤伍郎: 腐食科学と防食技術(標準金属工学講座16), (1979), p.254 [コロナ社]