

ステンレス鋼における 化合物依存型粒界腐食機構

阿部 征三郎*・金子 道郎*・小松 肇*²・黒沢 文夫*³

The Compound Dependent Intergranular Corrosion Mechanism in Stainless Steels

Seizaburo ABE, Michio KANEKO, Hajime KOMATSU and Fumio KUROSAWA

Synopsis: Following the first paper on the study of the composition dependent intergranular corrosion (IGC) mechanism of stainless steels (SS), the compound dependent IGC mechanism has been studied in this paper. In this mechanism, IGC is induced by the dissolution of grain boundary (GB) precipitates of themselves.

It was confirmed that the IGC mechanism played an important role mainly in the transpassive state corrosion potential region above about 1.2V(SHE), where neither the Cr depleted zone nor the segregation of P at GB induced IGC. The film-like and amorphous Ni-P compound, $[\text{Ni}(\text{Fe}, \text{Cr})]_3\text{P}_2$ was found to precipitate at GB in Type 304 SS and to cause very thin but very deep IGC. Also, intermetallic compounds of Laves and χ phases were identified to precipitate at GB and to induce severe IGC due to the dissolution of themselves in Type 316 SS.

Key word: stainless steel; intergranular corrosion; Cr-depleted zone; grain boundary precipitate; transpassive state corrosion; Ni-P compound; intermetallic compound; compound dependent IGC; Cr^{6+} ion; nitric acid.

1. 緒言

前報でステンレス鋼の粒界腐食機構は、「成分依存型粒界腐食機構」と「化合物依存型粒界腐食機構」とに大別することができ、「成分依存型粒界腐食」には硫酸溶液中のように活性電位域におけるPの粒界偏析に起因するものと各種のJIS粒界腐食試験溶液中のように不動態電位域におけるクロム欠乏層に起因するものがあることを報告した¹⁾。本報では主として二次不動態電位域における粒界析出化合物それ自身の溶解に起因する「化合物依存型粒界腐食機構」について報告する。

2. 実験方法

(1) 供試材

供試材はその化学成分をTable 1に示す商用のSUS304, 316鋼, Alloy 600鋼と実験室的にVIM溶解した極低C(0.003%)および極低Si($\leq 0.10\text{mass}\%$)で鋼中不純物P量を0.003~0.30mass%の範囲で変化したFe-18mass%Cr-14mass%Ni鋼とFe-15.5mass%Cr-75mass%Ni鋼, 極低C(0.003mass%), 極低P(0.003mass%)でSi量を0.01~1.50mass%

に変化したFe-18.8mass%Cr-14.2mass%Ni鋼および極低C(0.003mass%), 極低Si(0.02mass%)のFe-18.8mass%Cr-14.2mass%Ni-2.2mass%Mo鋼とである。商用のSUS304と316鋼とはいずれもステンレス協会から頒布されている腐食試験用試料で厚さ2mmの冷間圧延焼鈍板であり, Alloy 600は厚さ12mmの熱間圧延焼鈍板である。実験室溶解材は厚さ6mmに熱間圧延後, 板厚中心部より $3^t \times 20^w \times 30^l$ (mm)の試験片を機械加工によって製作した。商用鋼の試験片寸法もほぼ同様である。試験片の熱処理は主として以下の2種類の処理を施したが²⁾, 商用鋼は受入れままでも試験に供した。

1) 1050°C × 15min WQ(SHT)

2) SHT + 400~900°C × 10min~1000h WQ

試験片は湿式#600研磨を行い, 脱脂, 洗浄後試験に供した。

(2) 粒界腐食試験法

二次不動態電位域における粒界腐食試験は, 主として Cr^{6+} イオンを0.15kmol/m³添加した沸騰5 kmol/m³硝酸溶液に3h浸漬した後, 試験片断面を切断研磨し, 約50個の粒界の腐食浸食深さを測定した。粒界腐食性は測定した粒界浸食深さの平均値によって表示した。なおJISに規格化されている粒界腐食試験法のうちその腐食電位が最も高い沸騰65%

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 (株)日鉄テクノリサーチ (Nippon Steel Techno Research Corp.)

* 3 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

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

Alloys	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Others
Commercial Grade Type 304	0.049	0.74	0.94	0.026	0.005	9.25	18.36	0.08	0.07	—
Commercial Grade Type 316	0.054	0.67	1.38	0.030	0.005	11.16	17.21	2.21	0.33	—
Commercial Grade Alloy 600	0.067	0.36	0.26	0.012	0.001	75.20	15.48	0.01	—	Al;0.235, Ti;0.25, Fe;8.00
Laboratory Melt Fe-18Cr-14Ni-P Alloy	0.003	≤0.10	0.85	0.003~0.30	0.003	14.20	18.80	—	—	—
Laboratory Melt Fe-15Cr-75Ni-P Alloy	0.003	0.10	0.30	0.003~0.30	0.003	75.00	15.50	—	—	Fe:8.0
Laboratory Melt Fe-18Cr-14Ni-Si Alloy	0.003	0.01~1.50	0.85	0.003	0.004	14.20	18.80	—	—	—
Laboratory Melt Fe-18Cr-14Ni-2.2Mo Alloy	0.003	0.02	0.87	0.003	0.003	14.20	18.80	2.2	—	—

硝酸腐食試験法については、規格通りの試験を実施し、粒界腐食性は原則として5周期(48h/Cycle)の平均腐食速度として表示した。

(3) 粒界析出化合物の分析法

粒界析出化合物はSPEED法により10mass%アセチルアセトン-1mass%テトラメチルアンモニウム-メチルアルコール溶液中で浸漬電位から約0.3Vアノード分極し、2 KC/m²の電気量になるよう表面溶解を行った後、表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察を行うとともにカーボンレプリカ抽出法によって粒界析出化合物を剝離し、微小領域解析電子顕微鏡 (TEM-EDX) によってその同定を行った。

3. 実験結果および考察

3・1 不動態電位域から二次不動態電位域への遷移電位

従来 1 kmol/m³の濃度の硫酸溶液中におけるFe-9mass% Ni-Cr鋼の不動態電位域から二次不動態電位域への遷移電位 (アノード電流密度が鋼中Cr量に依存しない電位) は約 1.2V (SHE) であることが報告されている²⁾³⁾。Cr量の異なる種々の鋼のアノード分極曲線の測定結果から浸漬電位 (E_{corr}) が遷移電位より低い不動態電位域ではその全面腐食速度はCr量の低減とともに上昇し、二次不動態電位域ではまったく逆になることが予想される。したがって、全面腐食速度のCr量依存性が検出されない溶液中における E_{corr} を測定することにより遷移電位を検出することができると考えられる。

沸騰 8 kmol/m³硝酸溶液中におけるSUS 304鋼の E_{corr} は、溶液中のCr⁶⁺イオン量とともに上昇する。種々のCr⁶⁺イオン量を含む沸騰 8 kmol/m³硝酸溶液中におけるFe-11.5 mass%Ni-Cr鋼の全面腐食速度の鋼中Cr量依存性を測定した結果をFig. 1 に示すが、Cr⁶⁺イオンを0.0038kmol/m³含有する場合、その全面腐食速度は鋼中Cr量が減少するとともに上昇する。これに対して、0.0076kmol/m³のCr⁶⁺イオンを

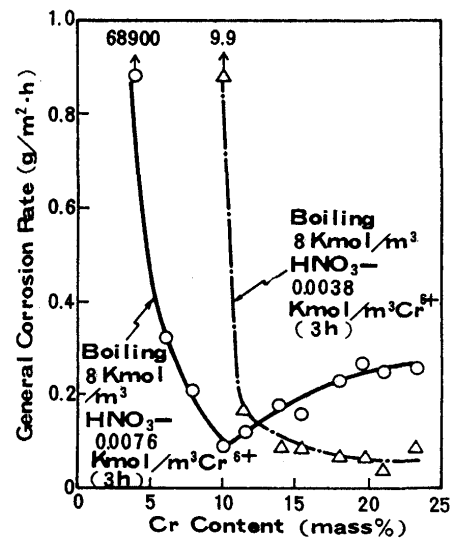


Fig. 1. Dependence of general corrosion rate of Fe-11.5mass% Ni-Cr alloy on Cr content in boiling 8kmol/m³ HNO₃ solution with 0.0038 and 0.0076kmol/m³ Cr⁶⁺ ion.

含有する溶液中では、約10mass%までは鋼中Cr量の低減とともにその全面腐食速度は減少する傾向を示す。したがって、この溶液中における E_{corr} は遷移電位より若干高目であるが、極めてそれに近いものと考えられる。それぞれの溶液中におけるSUS 304鋼の E_{corr} のCr⁶⁺イオン量依存性を測定した結果をFig. 2 に示すが、0.0076kmol/m³のCr⁶⁺イオンを含む溶液中におけるSUS 304鋼の E_{corr} はほぼ1.2V (SHE) であることが実測され、これはOsozawaらが報告²⁾している硫酸溶液中におけるアノード分極曲線から得られる遷移電位と良い一致を示す。したがって、腐食溶液の如何にかかわらず不動態電位域から二次不動態電位域への遷移電位は約1.2V (SHE) であると考えられる。

3・2 二次不動態電位域における粒界腐食の材質要因

(1) 腐食試験用試料SUS304および316鋼の粒界腐食性

腐食試験用試料SUS 304および316鋼は、1978年ステンレ

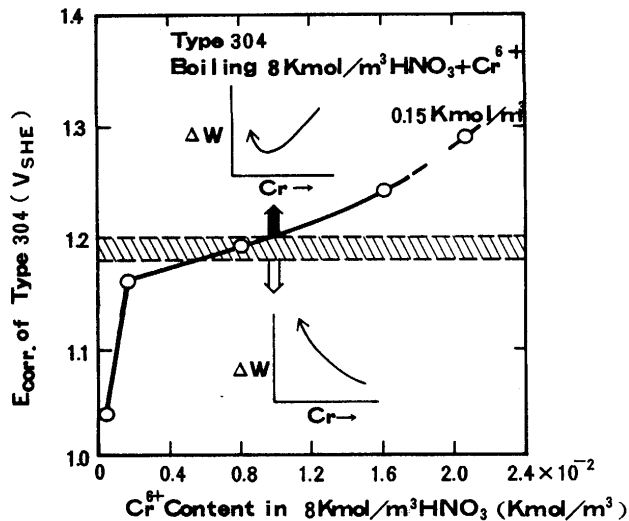


Fig. 2. Dependence of E_{corr} of Type 304 SS on the concentration of Cr^{6+} ion in boiling 8 kmol/m³ HNO_3 solution.

ス鋼標準試料分科会（梅野秀夫主査，腐食防食協会，ステンレス協会共催）によって成分，粒界腐食性等各種特性が商用鋼のほぼ平均的なものであることが明らかにされ，ステンレス協会から頒布されているものである。したがって，JISに規定されている各種粒界腐食試験法では鋭敏化していないことが実証された鋼である⁴⁾。しかしながら，その E_{corr} が二次不動態電位域の約1.26V (SHE) にある沸騰 5 kmol/m³ HNO_3 + 0.15 kmol/m³ Cr^{6+} イオン溶液中における 3 h の浸漬試験後の腐食試験用試料 SUS 304 鋼の表面観察結果の一例を Fig. 3 に示すごとく，わずか 3 h の浸漬試験で腐食試験用試料の SUS 304 と 316 鋼とはいずれも顕著な粒界腐食を発生し，粒界腐食に起因する脱粒が観察されるようになる。この粒界腐食現象は 1960 年代米国 GE 社の Armijo⁵⁾ が「非鋭敏化ステンレス鋼の粒界腐食」と呼んだそのものであると考えられる。なお，本研究では二次不動態電位域における浸漬腐食試験時間を 3 h としたが，これは断面の検鏡により粒界腐食深さを測定する上で脱粒に伴う初期表面の消失を回避するためである。

(2) 粒界腐食性に及ぼす C および Si の影響

沸騰 5 kmol/m³ HNO_3 + 0.15 kmol/m³ Cr^{6+} イオン溶液中での 3 h の浸漬腐食試験においては，いずれの熱処理を施しても極低 P (0.003 mass%) の Fe-18 mass% Cr-14 mass% Ni 鋼の粒界腐食性に及ぼす鋼中 C 量の影響はほとんど検出されなかった。特に 600°C で 24 h の鋭敏化熱処理を施すと鋼中 C は粒界に Cr 炭化物として析出し，著しい粒界 Cr 欠乏層を生成するにもかかわらず，粒界腐食性が上昇しないことは注目される。Cr 欠乏層に起因する粒界腐食は成分依存型粒界腐食機構によって支配され，SUS 304 鋼の E_{corr} が遷移電位よりも低い約 1.16V (SHE) にある 65% 硝酸腐食試験溶液中では鋼中 Cr 量の低減に伴いその全面腐食速度が上昇することは前報¹⁾で報告した通りである。これに対して， E_{corr} が二次

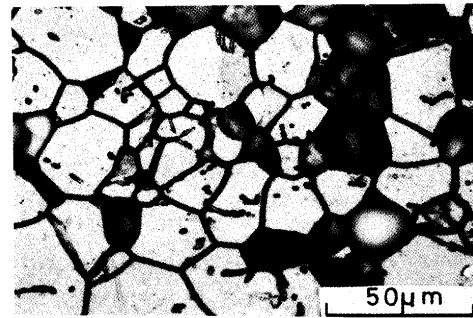


Fig. 3. Surface morphologies of mill annealed commercial grade Type 304 subjected to corrosion test in boiling 5 kmol/m³ HNO_3 solution with 0.15 kmol/m³ Cr^{6+} ion for 3 h.

不動態電位域の約 1.26V (SHE) にある沸騰 5 kmol/m³ HNO_3 + 0.15 kmol/m³ Cr^{6+} イオン溶液中においては，Fig. 4 に示すごとく，フェライト系の Fe-Cr 鋼とオーステナイト系の Fe-11.5 mass% Ni-Cr 鋼のいずれにおいてもその全面腐食速度は鋼中 Cr 量の低減とともに減少する。これらの事実は，鋼中 C の粒界 Cr 炭化物析出によって生ずる Cr 欠乏層は二次不動態電位域での粒界腐食の発生要因にならないという試験結果と良く対応し，Armijo⁵⁾ の報告とも一致している。

一方，同一試験条件下における粒界腐食性に及ぼす鋼中 Si の影響を測定したが Si 量が 0.6 mass% 以上で粒界腐食深さは若干上昇し，1 mass% 以上では逆に減少する傾向が認められた。しかしその値は後述する鋼中不純物 P に起因するそれに比して著しく小さいことが検出された。

Armijo も二次不動態電位域における粒界腐食性に及ぼす鋼中 Si の影響について粒界腐食性は約 1.0 mass% までは Si 量とともに上昇するがそれ以上では逆に低減することを報告しており⁵⁾，本研究結果とはほぼ対応している。全面腐食速度の鋼中 Si 量依存性を測定したところ約 1 mass% の Si 量で全

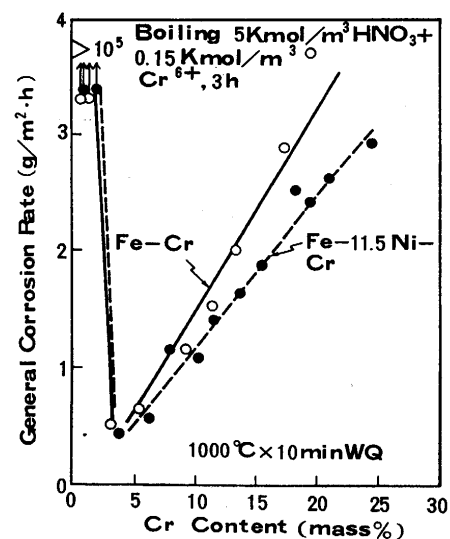


Fig. 4. Dependence of general corrosion rate of Fe-Cr and Fe-11.5 mass% Ni-Cr alloys on Cr content in boiling 8 kmol/m³ HNO_3 solution with 0.15 kmol/m³ Cr^{6+} ion.

面腐食速度は極大を示すことを確認しているが、現状 1 mass %前後のSi量のところで最大の粒界腐食性を示す機構については不明であり、その機構解明は今後の課題である。

(3) 粒界腐食性に及ぼすPの影響

沸騰 5 kmol/m³HNO₃+0.15kmol/m³Cr⁶⁺イオン溶液中における各種熱処理を施した極低C(0.005mass%), 極低Si(≤0.1mass%) のFe-18mass%Cr-14mass%Ni鋼の粒界腐食深さの鋼中不純物P量依存性を測定した結果をFig. 5に示す。溶体化熱処理(SHT)後の冷却速度が小さい場合(FC: 1°C/s)あるいはSHT後600°Cで24h鋭敏化熱処理した場合、粒界腐食深さはP量とともに顕著に上昇する。さらにFig. 6に粒界腐食深さのSHT後の24hの熱処理温度依存性を測定した結果を示すが、極低P鋼では粒界腐食深さは著しく小さく、熱処理温度依存性もほとんど検出されないのに対して、P含有鋼ではP量とともに粒界腐食性は上昇するとともにそれは約700°Cの熱処理で最も顕著となる。

前報¹⁾で3.06kmol/m³硫酸溶液中におけるごとく活性態電位域においては、SHT材の全面腐食速度は鋼中P量とともに上昇し、その粒界腐食が最も顕著に検出される熱処理温度は約900°Cであることを報告した。これに対して、二次不動態電位域においては、SHT材の全面腐食速度は鋼中P量に全く依存せず、Pに起因する粒界腐食を最も促進する熱処理温度も前報で報告した¹⁾活性態電位域におけるそれより約200°Cも低い。さらに、活性態電位域において顕著な粒界腐食性を示す試験片は、二次不動態電位域ではほとんど粒界腐食を発生せず、逆に二次不動態電位域で顕著な粒界腐食性を示す試験片は、活性態電位域においてほとんど粒界腐食を発生しないことが確認された。また、Pに起因する二次不動態電位域における粒界腐食性は、フェライト系ステンレス鋼ではほとんど検出されず、Niを含有するオーステナ

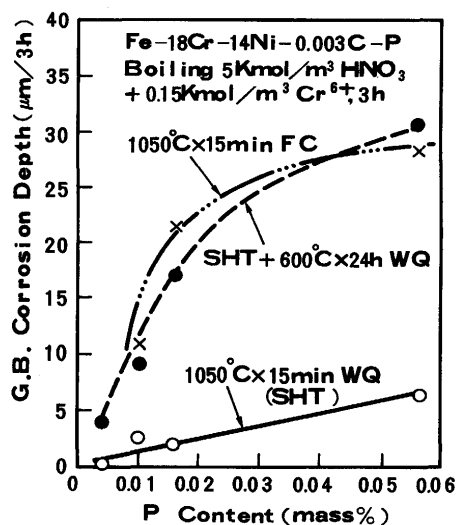


Fig. 5. Dependence of grain boundary corrosion depth of Fe-18mass%Cr-14mass%Ni alloy on P content and heat treatment in boiling 5 kmol/m³ HNO₃ solution with 0.15kmol/m³ Cr⁶⁺ ion.

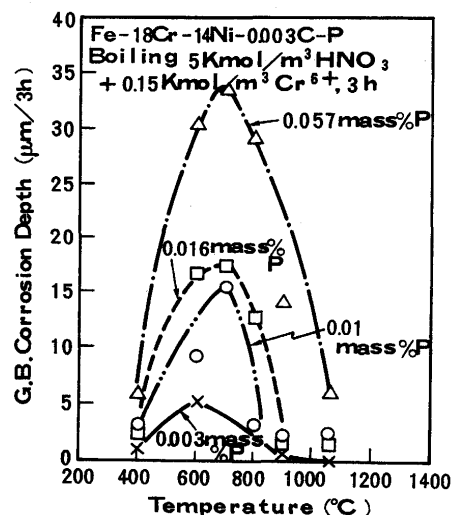


Fig. 6. Dependence of grain boundary corrosion depth of Fe-18mass%Cr-14mass%Ni alloy on sensitizing temperature and P content in boiling 5kmol/m³ HNO₃ solution with 0.15 kmol/m³ Cr⁶⁺ ion.

イト系ステンレス鋼において検出されるとともに、Fig. 7に示すごとく、Ni基超合金のAlloy 600の成分系ではPの悪影響がより顕著に検出される。これらの観察結果は二次不動態電位域での粒界腐食性に対して、鋼中不純物PとともにNiも影響していることを示唆している。

さらに、粒界腐食形態については、Fig. 8 (a), (b)に断面の光顕観察結果の一例を示すごとく、活性態電位域での粒界腐食溝の幅、深さはいずれも10μm前後であるのに対して、二次不動態電位域でのそれは幅が1μm以下で顕著に小さく、20~30μmと深い特徴を有しており前者のそれと大きな相違を示している。なお、Fig. 1および2に示したごとく、Cr⁶⁺イオンを0.0076kmol/m³含有する沸騰 8 kmol/m³硝

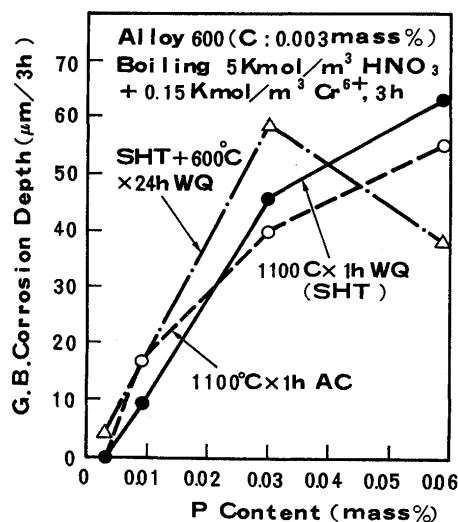


Fig. 7. Dependence of grain boundary corrosion depth of Alloy 600 on P content and heat treatment in boiling 5kmol/m³ HNO₃ solution with 0.15kmol/m³ Cr⁶⁺ ion.

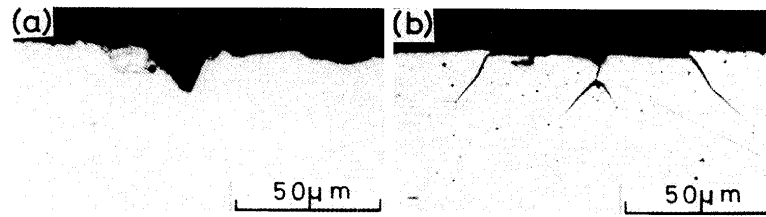


Fig. 8. Typical cross sectional view of IGC in Type 304.

(a) Heat treated at 900°C for 8h after SHT and corrosion tested in boiling 3.06kmol/m³ H₂SO₄ solution for 3min (b) Heat treated at 600°C for 24h after SHT and subjected to corrosion test in boiling 5kmol/m³ HNO₃ solution with 0.15kmol/m³ Cr⁶⁺ ion for 3h

酸溶液中における E_{corr} は二次不動態電位域にぎりぎり入っており、Cr⁶⁺イオンを0.0038kmol/m³含有する場合の E_{corr} は、明らかに遷移電位に達せず不動態電位域にあると考えられる。それぞれの溶液中におけるPに起因する粒界腐食性は前者では顕著に検出されるのに対して後者ではほとんど検出されず、わずか0.02~0.03Vの E_{corr} の差異で顕著に変わることが検出された。

以上のごとく、二次不動態電位域における粒界腐食現象は、前報¹⁾で明らかにした活性電位域の場合と異なり、単に粒界にPが偏析し、粒界におけるP量の増加による粒界腐食速度の上昇によって発生する成分依存型粒界腐食機構によって説明することは困難である。ここで著者らは、二次不動態電位域におけるPに起因する粒界腐食は成分依存型粒界腐食機構によっては説明できないこと、および粒界腐食形態の観察結果などから、粒界に析出したPの化合物それ自身が溶解することによって粒界腐食を発生するとする「化合物依存型粒界腐食機構」が作用していることを予測した。これらの予測を実証するには、粒界析出P化合物を同定することが第一のポイントとなる。

(4) 粒界析出P化合物の同定

Fig. 6 に示した粒界腐食深さのP量および熱処理温度依存性の測定結果で顕著な粒界腐食性が検出された0.057mass% P含有鋼の600°C×24h熱処理材についてSPEED法を用いて粒界析出P化合物の分析を行った。SPEED法によるエッチング後その表面をSEM観察した結果、Fig. 9 (a)に示すごとく、

粒界3重点でフィルム状の粒界析出化合物を検出した。当初SEM-EDX分析によりPの検出を試みたがその厚さが数10nmで極めて薄いため失敗した。そこでカーボンレプリカ法によって粒界析出化合物を剥離し、TEM-EDXで分析したところFig. 9 (b), (c)に示すごとく、前項で予測したようにほぼ[Ni(Cr, Fe)]₃P₂の組成の粒界析出P化合物の同定に成功した。これらのNi-P化合物は電子回折像から非晶質であることも明らかとなった。

従来、P化合物が粒界析出する可能性は報告されている⁷⁾⁸⁾が、かかる明瞭な粒界析出P化合物の観察結果は世界的にも最初ではないかと考えられる。さらに0.057mass%P含有鋼について600°Cでの熱処理時間が24h以上の場合にはすべて非晶質のNi-P化合物あるいは結晶質の各種P化合物の分析に成功したが、熱処理時間が20h以下の場合には粒界腐食を発生するにもかかわらずP化合物の検出はできなかった。この場合粒界析出P化合物がないのではなく、その厚さが小さすぎるためSPEED法によるエッチング後粒界に残留できないことを予想し、鋼中P量を0.30mass%に高めた試料について粒界腐食性の測定と粒界析出P化合物の分析を試みた。Fig.10に粒界腐食深さの600°Cにおける熱処理時間依存性と粒界析出P化合物の分析結果を示すごとく、高P鋼では600°Cでわずか10min程度の熱処理で顕著な粒界腐食性を示すとともにFig. 9 に示したものと全く同様の非晶質のNi-P化合物が観察された。これらの非晶質のNi-P化合物は熱処理時間とともに塊状の結晶質のCr₃Pに変化した。塊状で結晶質のCr₃Pは、Fig.11に示すごとく本

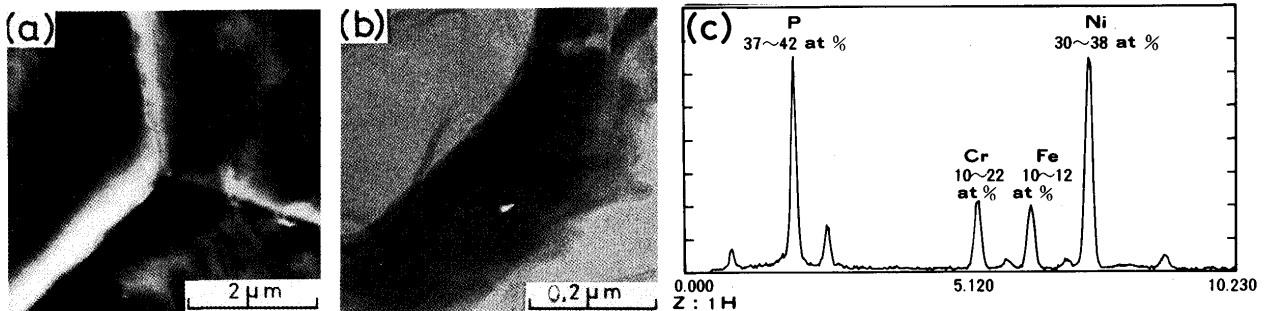


Fig. 9. Ni-P compound precipitated at GB of Fe-18mass%Cr-14mass%Ni-0.057mass%P alloy heat treated at 600°C for 24h after SHT.

(a) Film-like compound at a triple point of GB after SPEED etching observed by SEM (b) Film-like compound observed by TEM (c) Analytical result of film-like compound by TEM-EDX

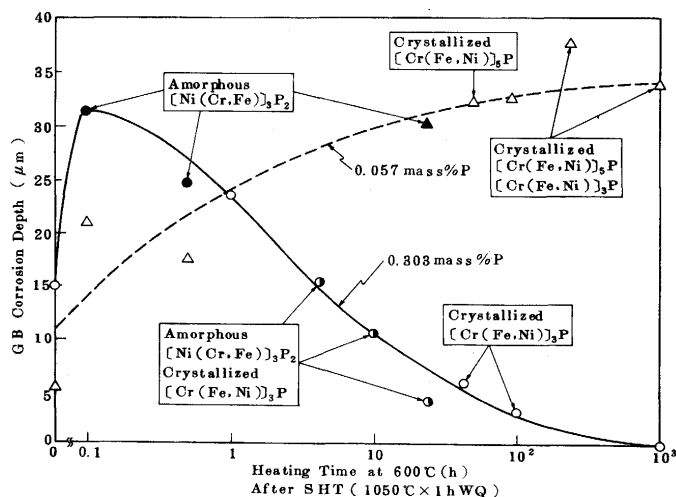


Fig. 10. Dependence of grain boundary corrosion depth of Fe-18mass%Cr-14mass%Ni-0.057 and 0.303mass%P alloys on sensitizing time at 600°C after SHT in boiling 5kmol/m³ HNO₃ solution with 0.15kmol/m³ Cr⁶⁺ ion and analytical results of GB precipitates by TEM-EDX.

試験で用いた二次不動態電位域の粒界腐食試験溶液中においてもその溶解速度は著しく小さく、化学的に安定性の高いP化合物と考えられる。したがって、Fig.10に示したごとく、粒界に析出したフィルム状の非晶質のNi-P化合物が熱処理時間とともに塊状で結晶質のCr₃Pに遷移するとともにその粒界腐食速度は顕著に減少し、ついには粒界腐食を全く発生しなくなる。600°Cで1000hの熱処理を施した場合、Fig. 11からも観察されるごとく、粒界近傍の幅0.5～1 μmは凸部となっており、マトリックスよりその溶解速度が小さいことが観察された。かかる試験片の薄膜TEM観察結果をFig. 12に示すが、粒界に析出した塊状の結晶質のCr₃Pとともに粒界近傍の約1 μmの幅は析出物のDenuded Zoneとなっていることが観察された。この場合、マトリックス内の析出物はSPEEDエッチング後カーボンレプリカ法により剝離し、TEM-EDX分析した結果、非晶質の $[\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Fe})]_3\text{P}_2$ であることが確認された。したがって、粒界から約0.5 μmの範囲

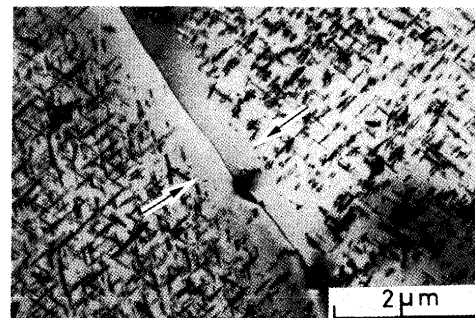


Fig. 12. TEM observation of precipitates at GB and in matrix of Fe-18mass%Cr-14mass%Ni-0.303mass%P alloy heat treated at 600°C for 1000h.

のマトリックスからPは粒界に拡散し、初めは非晶質の $[\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Fe})]_3\text{P}_2$ として粒界析出するが、600°Cでの熱処理時間の増加につれてそれは安定なCr₃Pに遷移するとともにマトリックス中には二次不動態電位域で溶解性の高い非晶質の $[\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Fe})]_3\text{P}_2$ が析出するため粒界が溶け残った凸部を生ずるものと考えられる。なお、Fig.10で鋼中P量が0.057mass%の場合、0.30mass%P鋼とは異なり、600°Cにおける熱処理時間とともに粒界腐食深さは、その速度を低下するが上昇し続ける。粒界析出化合物は非晶質のNi-P化合物から結晶質の $[\text{Cr}(\text{Fe}, \text{Ni})]_5\text{P}$ や $[\text{Cr}(\text{Fe}, \text{Ni})]_3\text{P}$ に遷移することが観察された。この場合、熱処理時間が240h以上では非晶質のNi-P化合物はほとんど観察されないにもかかわらず著しい粒界腐食を発生する。これらの事実はFeとNi量の高い結晶質の $[\text{Cr}(\text{Fe}, \text{Ni})]_5\text{P}$ や $[\text{Cr}(\text{Fe}, \text{Ni})]_3\text{P}$ は相当高い溶解性を有していることを示唆するものと考えられる。このような観点からP含有量の高い鋼においてはFeやNi含有量の低い結晶質のCr₃Pへの遷移が早期に進行するものと考えられる。

(5) 粒界腐食性に及ぼすMoの影響

Moを2.0～3.0mass%含有するSUS 316鋼においては鋼中C量とP量とをそれぞれ0.01mass%および0.003mass%以下に低減してもSHT後500～750°Cで熱処理を施すと沸騰5 kmol/m³ HNO₃+0.15kmol/m³ Cr⁶⁺イオン溶液中とともに

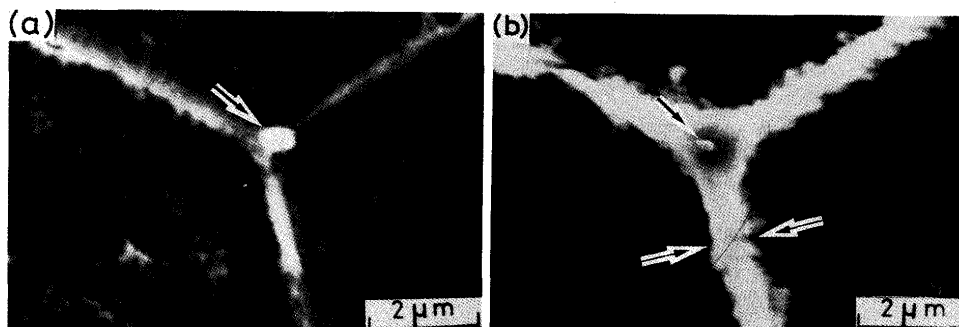


Fig. 11. Globular Cr₃P precipitated at GB of Fe-18mass%Cr-14mass%Ni-0.303mass%P alloy heat treated at 600°C for 1000h and subjected to corrosion test in boiling 5kmol/m³ HNO₃ solution with 0.15kmol/m³ Cr⁶⁺ ion for 2h.

(a) As etched by SPEED method (b) Corrosion tested in boiling 5kmol/m³ HNO₃ solution with 0.15kmol/m³ Cr⁶⁺ ion for 2h

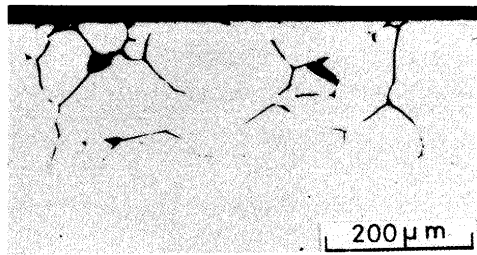


Fig. 13. Cross sectional view of IGC in Fe-18mass%Cr-14mass%Ni-2.2mass%Mo alloy with very low C, P and Si, heat treated at 600 for 24h and subjected to corrosion test in boiling 5kmol/m³ HNO₃ solution with 0.15 kmol/m³ Cr⁶⁺ ion for 3h.

に65%硝酸腐食試験溶液中においても著しい粒界腐食が発生する。その粒界腐食形態はFig.13に示すごとく、Fig. 8 (b)に示したSUS 304鋼のPに起因する粒界腐食と類似しており、その幅が1 μm以下と極めて狭い粒界腐食溝が観察される。これらの粒界腐食溝も粒界析出化合物それ自身の溶解によって発生することを予測した。Mo含有鋼における粒界析出化合物の解析結果の詳細については次報で報告するが、600℃で24h熱処理を施した試験片についてSPEED法によってエッチング後カーボンレプリカ法で粒界析出化合物を剥離し、TEM-EDXで分析した結果、粒界析出化合物はLaves相(Fe₂Mo)であることを電子回折像の解析によって確認した。鋼中にSiを商用鋼レベル(0.5~1.0mass%)含有する場合Laves相の粒界析出は促進され、700℃で10min程度の熱処理によってフィルム状のLaves相が同定された。その他かかるMo含有鋼においては700℃前後の比較的高温側の熱処理によってχ相(Fe₁₈Cr₆Mo₅)やσ相(FeCr)も粒界析出することを確認したが、65%硝酸腐食試験溶液中におけるLaves相、χ相およびσ相の溶解速度はそれぞれ約2桁ずつ減少することが観察された。

以上のごとく、二次不動態電位域は勿論のこと遷移電位に近い不動態電位域においては粒界析出したLaves相あるいはχ相それ自身の溶解によって発生する粒界腐食機構すなわち化合物依存型粒界腐食機構が作用していることが明らかになった。

(6) Cr炭化物の溶解性

従来二次不動態電位域におけるごとく、高電位域ではCr炭化物自身が溶解することによって粒界腐食が発生する可能性が指摘されていた⁹⁾。しかしながら、600℃で24hの熱処理を施した極低P(0.003mass%)のFe-18mass%Cr-14mass%Ni-0.05mass%C鋼と極低C(0.003mass%)のFe-18mass%Cr-14mass%Ni-0.057mass%P鋼とについて沸騰8 kmol/m³ HNO₃溶液にCr⁶⁺イオンの添加量を上昇して腐食電位を高めた場合における粒界腐食深さの腐食電位依存性を測定した結果、Cを含有する極低P鋼の粒界腐食性はP含有鋼のそれに比して顕著に小さいことが検出された。したがって、高腐食電位域におけるCr炭化物それ自身の溶解

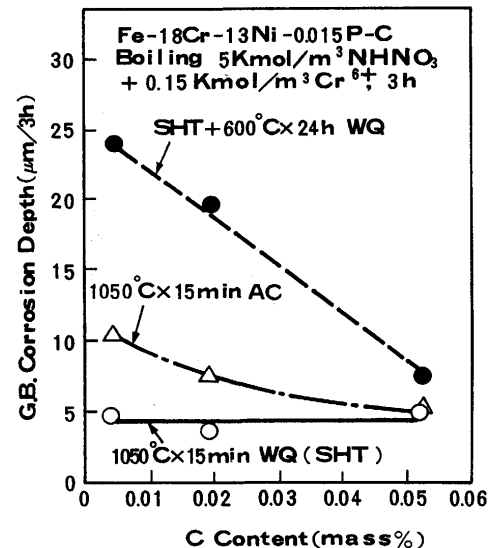


Fig. 14. Dependence of grain boundary corrosion depth of Fe-18mass%Cr-14mass%Ni-0.015mass%P alloys on C content and heat treatment in boiling 5kmol/m³ HNO₃ solution with 0.15kmol/m³ Cr⁶⁺ ion.

による粒界腐食の発生の可能性は小さいと考えられる。

Cr欠乏層の優先腐食を発生しない二次不動態電位域においては、Fig.14に示すごとく、0.015mass%の鋼中Pに起因する粒界腐食性は、600℃で24hの熱処理を施すと鋼中C量とともに減少する。粒界腐食試験結果から予測されるP化物の粒界析出速度は予想以上に大きく、Cr炭化物のそれより速いと考えられる。したがって、600℃で24hの熱処理に際して最初にP化物が粒界に析出し、その後Cr炭化物が粒界析出してCr炭化物が溶解性の高いP化物を包み込むことによってP化物に起因する粒界腐食性を低減しているものと考えられる。

4. 結言

ステンレス鋼の粒界腐食現象について、粒界析出化合物それ自身の優先溶解によって発生する機構を検討し、化合物依存型粒界腐食機構を支持する以下の試験結果を得た。

(1) 不動態電位域から二次不動態電位域への遷移電位は約1.2V (SHE)であり、E_{corr}が約1.2V (SHE)以上の二次不動態電位域ではCr欠乏層に起因する粒界腐食は全く発生せず、Cr炭化物自身の溶解に起因する粒界腐食性の上昇もほとんど検出されない。

(2) 二次不動態電位域ではオーステナイト系ステンレス鋼およびNi基超合金の鋼中不純物Pに起因する粒界腐食が顕著に検出され、粒界腐食溝の幅が1 μm以下と極めて狭い特徴を有している。

(3) 二次不動態電位域ではPに起因する粒界腐食を最も顕著に促進する熱処理温度は600~700℃であり、活性電位域におけるそれに比して約200℃低い。

(4) 同じPに起因する粒界腐食性も二次不動態電位域で顕著な粒界腐食を発生するものは活性電位域では粒界腐食をほとんど発生せず、逆に活性電位域で顕著な粒界腐食を発生するものは二次不動態電位域ではほとんど粒界腐食を発生しない。

(5) 活性電位域ではSHT材の全面腐食性はP量とともに上昇するが、二次不動態電位域ではそれはP量に全く依存せず、単なる粒界偏析による粒界のP濃度の上昇は粒界腐食の発生要因にはならない。

(6) 二次不動態電位域で顕著な粒界腐食を発生するFe-18mass%Cr-14mass%Ni-0.057, 0.30mass%P鋼においてSPEED法によるエッチング後フィルム状の非晶質の粒界析出Ni-P化合物 ($[\text{Ni}(\text{Fe}, \text{Cr})]_3\text{P}_2$) が同定された。

(7) 非晶質のフィルム状Ni-P化合物 ($[\text{Ni}(\text{Fe}, \text{Cr})]_3\text{P}_2$) は安定な結晶質の塊状Cr-P化合物 (Cr_3P) に遷移する。

(8) Mo含有鋼では600~700°Cにおける加熱にともないLaves相, χ 相あるいは σ 相などの金属間化合物が粒界に析

出し、Laves相と χ 相はそれ自身が溶解することにより粒界腐食を発生する。

(9) Cr炭化物の粒界析出はP化合物に起因する粒界腐食性を抑制する作用を有する。

本研究に用いた商用のAlloy 600板を提供して戴いた石川島播磨重工業(株)技術研究所、明石正恒博士に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 阿部征三郎, 金子道郎, 水沼武久: 鉄と鋼, **79** (1993), p.706
- 2) K.Osozawa and H.J.Engell: Corr.Sci., **6** (1966), p.389
- 3) ステンレス鋼便覧第4版(長谷川正義監修), (1975), p.203
- 4) ステンレス鋼腐食標準試料分科会: 防食技術, **29** (1980), p.410
- 5) J.S.Armijo: Corrosion, **24** (1968), p.24
- 6) K.T.Aust, J.S.Armijo, E.F.Koch and J.H.Westbrook: Trans. ASM, **61** (1968), p.270
- 7) K.Nakata and I.Masaoka: Jour. of Nucl.Mater., **150** (1987), p.186
- 8) V.Cihal, J.Hubackova, K.Mazanec and V.Vodarek: Mat. Chem.and Phys., **23** (1989), p.287
- 9) 長野博夫: 防食技術, **37** (1988), p.301