18Cr-8Ni-Ti ステンレス鋼の耐酸性に及ぼす 熱処理, 化学組成, 顕微鏡組織の影響*

Michael A. Streicher**

18Cr-8Ni 鋼は 427～927°C の温度範囲にさらされると (たとえば溶接時) 結晶粒界にクロム炭化物を析出し, 多くの酸を含む溶液中で粒界腐食を受けることがあるが, チタンはこのクロム炭化物の析出を防ぐために添加される。しかしチタンは炭素と結合してクロム炭化物の生成を防ぐほかに, 結晶粒の微細化や σ 相の生成をも助長する。これらの諸因子が腐食性環境中における 18Cr-8Ni-Ti 鋼の挙動に関与してくる。本研究はステンレス鋼の評価試験として採用されている種々の試験液中におけるチタン安定化鋼 (AISI 321 鋼) の腐食性に及ぼす熱処理, 化学組成ならびに顕微鏡組織の影響をみるために行なったものであるが, これらの結果は 321 鋼の評価試験法 (粒界腐食に対する感受性を検出するための) を選定するための一つの基準を示してくれるものと思う。

チタン安定化ステンレス鋼に関する金相学

非金属介在物

321 鋼の顕微鏡組織に関しては Simpkinson¹⁾ により広範囲にわたり研究されている。顕微鏡組織はオーステナイト地 (地の中には炭化物ならびに carbonitride が分散している) ならびに若干のフェライト相よりなる。321 鋼は特有の非金属介在物により研磨のままの状態でも容易に判定できる。非金属介在物の一つの型は立方状をしており, N-rich の TiN-TiC 系固溶体と考えられる。もう一つの型の介在物は TiC よりなり (おそらく若干の TiN が固溶しているものと考えられる), 結晶粒界に不規則な形の粒子として存在するように思われる。そのほか 321 鋼を溶解して得た残渣中にはチタン硫化物 Ti_2S も認められる^{2,3)}。また焼鈍した 321 鋼より他の介在物 SiO_2 , FeO , Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 が電解抽出法^{4,5)} により分離されている。アルミニウム酸化物の由来は製鋼時に添加されるアルミニウムによるものである。アルミニウムは低炭素フェロチタンを添加するに先立ち溶鋼の脱酸に用いられるものである。この脱酸はチタンの歩留りを最高にするために必要なものと考えられる⁶⁾。

チタン炭化物

321 鋼において, チタンはクロムよりも容易に炭素と結合する。しかしながらチタン添加の効果を示すためには, その添加量が炭素の固溶度が最小となる温度 (すなわち約 650°C) において析出するすべての炭素と結合するに十分な量でなければならない。そしてまたチタンが炭素と反応する機会がなければならない。生成する炭化物は TiC である¹⁾。ここで Ti および C の原子量はそれぞれ 48 および 12 であるので, 650°C において固溶している炭素量を無視すれば, 理論的にはチタンは最低炭素の 4 倍必要となる。なお炭素の固溶度は熱処理時間の長さにより約 0.007% から 0.02% と変化する^{7,8)}。実際にはクロム炭化物の生成を防ぐに必要とされるチタン量は炭素量の 4 倍以上である。この理由は上にも述べたごとく, チタン酸化物を生成するほか窒素や硫黄もまた容易にチタンと結合するからである。さらに鋼中の炭素やチタン濃度には若干の偏析があるのでこれを補うためにも, また若干量のチタンは固溶されたままオーステナイト地中に残るので過剰のチタンが必要とされる。

チタン炭化物を生成させるためには 321 鋼を約 870～955°C の温度範囲で加熱しなければならない^{1,4,9)}。それより高温になるとチタン炭化物はオーステナイト中に固溶する。またこの温度範囲より低くなるとチタン炭化物の生成は非常に遅くなる。666°C で 2 時間熱処理してもチタン炭化物は生成されない⁹⁾。チタン炭化物は細かな粒子としてオーステナイト組織中に分散して析出する。それでこの炭化物は dot carbide と呼ばれる¹⁾。

クロム炭化物

オーステナイトに対する溶解度 (675°C で 1～2 時間熱処理したときは約 0.02%) 以上の炭素を含み, かつその炭素がチタンと結合していない場合には, 430～870°C の温度範囲に保持するとクロム炭化物 $Cr_{23}C_6$ を生成しやすい。一般の 18-8 系鋼の場合と同様, この炭化物は結晶粒界に優先的に析出し, 多くの腐食環境において粒界腐食を起こしやすい。約 930°C 以上の高温で熱処理すると, この炭化物は固溶し, これを急冷するとオーステナイト中に固溶されたまま残る。

フェライトならびに σ 相

18-8 鋼において, 準安定なオーステナイト固溶体にチタンを添加するとフェライトの生成が促進される。これはチタンが炭素および窒素と結合し, その結果オーステナイト固溶体よりこれらが除かれるためである。両元素

* 訳者: 稲垣博巳 (八幡鋼管株式会社)

** Engineering Materials Laboratory, Engineering Department, E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware
(原文) Effect of Heat Treatment, Composition and Microstructure on Corrosion of 18Cr-8Ni-Ti Stainless Steels in Acids, *Corrosion*, Vol. 20, No. 2, 57t-72t (1964) Feb.

とも、とくに窒素はオーステナイトの生成および安定化を促す。したがって 321 鋼は若干量のフェライトを含むことが多い。とくに鑄造材や溶接部においては著しい。また 321 鋼は一般の 18-8 系鋼に比べ、冷間加工によりオーステナイト（非磁性）の一部は容易にフェライト（磁性）に変態しやすい。

620~840°C の温度範囲で 321 鋼を加熱すると、フェライトの一部はオーステナイトに、また一部は非磁性の Cr-rich の σ 相に変態する^{1,10}。Steward および Urban⁶ はフェライト中のチタンおよびアルミニウムがこの変態を促すことを見出している。しかし Simpkinson¹¹ はアルミニウムに関してはこのような効果はみられないと報告している。

Bungardt および Lennartz⁴ は 925°C 以上の温度で加熱すると、クロム炭化物の分解により Cr-rich の微小な点を生じ、これが σ 相生成の核として働くことを提唱している。クロム炭化物は主として結晶粒界に析出するので、このような点を核として生成する σ 相もまた結晶粒界に存在することになる。

フェライトとは対照的に、 σ 相は硝酸中において粒界腐食を促進することが知られている¹¹。たとえば析出前の形 (pre-precipitation form) の σ 相（この σ 相は顕微鏡的には認められない）を含む 18Cr-8Ni-Mo 鋼は沸騰 65% 硝酸試験液中で粒界腐食を受けやすいことが知

られている¹²⁻¹⁴。321 鋼においても同じく 620~840°C の温度範囲で熱処理すると、この型の σ 相が生成する可能性があるものと思われる。

結晶粒度

鋼にチタンを添加すると著しく結晶粒が微細化される¹⁵。ステンレス鋼の場合の例を示すと図 1 のようになる。316 鋼は普通の結晶粒度を示している（図 1 A）が、炭素量が減少すると（すなわち 316 L 鋼）結晶粒は多少大きくなる（図 1 B）。しかしチタンを 0.53% 添加すると、図 1 C に示すごとく結晶粒はかなり微細化される。

一般に結晶粒度が大きくなるとともに粒界腐食に対する感受性は増すと考えられている^{9,16-20}。この概念は硫酸酸性硫酸銅溶液中での試験結果に基づいて得られたものである。しかもこの場合試料の電気抵抗の変化を測定することにより粒界腐食の有無を調べている。粒度の大きな鋼ほど粒界腐食に対する感受性が大きいのは、単位粒界面積当たりの有効炭素量が粒度の細かいものに比べて高いためと考えられる。粒度の細かい鋼においては、粒界面積が大きいほど析出するクロム炭化物は不連続なものとなり、それだけさらに粒界腐食に対する感受性は低くなるものと考えられる。粗粒の 321 鋼は粒界腐食を受けやすいようであるとの結果も報告されている⁹が、これは上の考えを明確に支持するものといえる。

さらに最近結晶粒度の影響は、用いた試験液ならびに測定法（すなわち重量減によるか、もしくは電気抵抗の変化によるか）のいかんによるものであることが示された¹²。結晶粒の脱落に必要な時間ならびに電気抵抗測定試料の断面を貫く粒界の経路の長さなどの因子は主として結晶粒度により決まる。粒界のクロム炭化物を臭素-メタノール法²²により分離し金相学的に観察した結果によると、クロム炭化物の析出により影響を受ける区域の幅は比較的狭いことが明らかにされている。したがって他の条件が等しければ結晶粒の大小を問わず単位面積当たりの粒界に析出するクロム炭化物の量にはほとんど差はないものと思われる。ただ結晶粒の直径が非常に小さくクロム炭化物の析出により影響を受ける区域の幅と等しい場合には、析出物の量は全粒界面積すなわち結晶粒度の関数となるであろう。

上に述べたごとく、321 鋼の結晶粒度と粒界腐食感受性との関係は、チタンの結晶粒微細化ならびに炭化物安定化の性質により容易に説明できる。粗粒の 321 鋼の結晶粒界にはクロム炭化物の析出が認められる。これはチタン添加量が全炭素と結合しかつ結晶粒を微細化するには不十分であったことを示すものである。結果的にクロム炭化物は比較的粒度の大きな結晶の粒界に生成する。

これらのことは本研究においても確かめられた。図 1 D は安定化が完全でなかった鋼種の組織であるが、比較

図 1 ステンレス鋼の結晶粒度 (×240)

- (A) 316 鋼 (M 316), 677°C×1hr, 硫酸電解エッチ
- (B) 316 L 鋼 (FI-4), 硫酸酸性硫酸第二鉄試験液中で 5hr 浸漬
- (C) 321 鋼 (GR-9), 硝酸電解エッチ (常温)
- (D) 321 鋼 (FF-7), 677°C×1hr, 硫酸電解エッチ

表 1 試料化学組成

AISI 型	符 号	C	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	N	Ti	Ti/C
316 316L	316 M FI-4	0.046 0.020	0.61 0.47	— —	— —	17.7 16.2	12.6 13.2	2.45 2.2	— —	— —	— —	— —	—
321 321 321	GQ-7 GQ-8 GR-1	0.067 0.056 0.060	0.58 0.58 0.58	0.032 0.031 0.010	0.017 0.016 0.006	17.1 17.5 18.1	9.5 9.4 10.1	— — —	0.19 0.34 0.21	0.076 0.069 0.077	0.015 0.010 0.032	0.62 0.53 0.55	9.3 9.5 9.1
321 321	FF-7 GR-9	0.070 0.065	0.79 0.59	0.028 0.022	0.023 0.029	17.8 17.0	9.2 10.3	— —	— —	0.041 —	0.026 —	0.28 0.53	4.0 9.7

の大きな結晶粒をしている。Ti/C 比はわずか 4.0 で、677°C で 1 時間熱処理後蔭酸で電解エッチをしたところ、予期したごとく結晶粒界にクロム炭化物の析出が認められた。なお粒界析出物が認められる場合のみならず、焼鈍状態においても硝酸溶液中で試験すると結晶粒度の影響が認められる。これに関しては後ほどふれることにする。

実験方法

321 鋼の腐食性におよぼす顕微鏡組織の影響をみるために、主として 4 チャージの試料について種々の熱処理をほどこしたのち、以下に示す 5 種類の異なった条件下で腐食試験を行なった。これらの試験法の特徴に関してはすでに紹介されているので、ここではその概要をその適用範囲とともに示すことにする。

試料と熱処理

4 種類の市販のチタン安定化鋼を選び、腐食性に及ぼす化学組成ならびに熱処理の影響について詳細に研究した。全試験を通じて用いた試料は 4 種類であるが、一二の重点項目についてはさらに別の試料を用いて追加試験を行なった。また溶接衰弱についても検討するために、溶接前に各熱処理をほどこしたのち、AISI 347 消耗電極を用いてクロス溶接 (cross weld) ならびに突合せ溶接 (butt weld) の 2 種類の溶接を行ない試験に供した。主な試料の化学組成を表 1 に示す。

とくに示さない限り試料の寸法は 1 in×1 in (溶接材は 1 in×2 in) である。また板厚は GQ-7, GQ-8 は 1/4 in, GR-1 は 1/8 in, FF-7 は 1/16 in である。

熱処理条件は表 2 以下に試験結果とともに示してある。受取りのまま (工場で熱処理したまま) の試料についても試験を行ない、熱処理をほどこした試料の腐食値と比較する基準とした。前節で述べたように、完全に安定化されていない 321 鋼を 677°C で熱処理すると、クロム炭化物が析出することは明らかである。これはチタン量が全炭素と結合するには不十分であるか、もしくはチタンが炭素と完全に反応する機会がなかったかのいずれかによるものである。677°C で熱処理するとオーステナイトおよびフェライトの一部は σ 相に変態する。もし 321 鋼が 316 鋼と類似の挙動を示すならば、この変態は顕微鏡的には検出できないかも知れない。

899°C で熱処理すると TiC を生成する。もし十分なチタンが存在すれば、その後 677°C で熱処理してもクロム炭化物の析出は防止できる。安定化処理のための最高温度を決定するために、鋭敏化処理前に 927 および 982°C で熱処理を行なった。もしチタン炭化物が固溶する温度範囲に加熱されたならば、続いて 677°C で熱処理した場合クロム炭化物の析出が起こるであろう。

フェライト (磁性) の生成、ならびにフェライトのオーステナイトもしくは σ 相 (ともに非磁性) への変態を Magne Gage で調べてみた。冷間加工によって生成するフェライトは容易に検出できるが、熱処理による Magne Gage の読みの変化はわずかで明確な結論を導くには不十分であった。すべての溶接部はフェライトを含み、普通の磁石でも容易に検出できるほどであった。

試験法

蔭酸エッチ試験

試料を研磨したのち、10% 蔭酸溶液中で電解エッチを行なった。普通この試験は電流 1 A/cm²、時間 1.5 分の条件で行なわれる^{24,25)}。しかし介在物ならびにチタン炭化物が存在する上、非常に細かな結晶をみるためにも軽くエッチすることが必要であった。結晶粒が細かいためエッチした組織は約 500 倍で検鏡した。粒界におけるクロム炭化物の存在は特徴ある溝状組織 (ditch structure) により容易に認められる (図 1 D)。クロム炭化物が析出していないときには結晶粒界に段を生ずる。これを階段組織 (step structure) と呼んでいる (図 2 A および 12)。溝により完全に包囲されている結晶粒が存在しないときには混合組織 (dual structure) と名づける。321 鋼において階段組織を有する二三の試料に軽度の溝食 (grooving) もまた認められた (図 2 B)。二三の試験液中で腐食を促進させる準顕微鏡的 (submicroscopic) な σ 相は蔭酸エッチでは検出されない。

蔭酸エッチ試験²⁴⁾ は、4~240 時間浸漬を要する他の評価試験に対する迅速選別試験として採用されている。これを適用²³⁾する場合、階段もしくは混合組織を示すものは他の溶液中での試験を省くことができる。というのはこれらの組織のものは低い腐食度を示すことが知られているからである。溝状組織を示すものは定量的な結果を得ることができる溶液中で試験を行ない、その腐食度

が最高許容度以内にあるかどうかを見なければなら
ない。蓚酸エッチ試験はクロム炭化物のみしか検出力が
ないためその適用範囲は σ 相が析出して
いないステンレス鋼のみに限られる。

硝酸試験

65% 硝酸沸騰溶液中で 48 時間ずつ 5 周期試験する
ことを規定している推奨試験基準²⁶⁾によって試験を行な
った。試験は冷却器付 1 l フラスコ中
で行ない、少なくとも 48 時間に一度試験液を更新した。

18 Cr-8 Ni-Mo 鋼においてはクロム炭化物と σ 相の
両者ともこの試験液により検出できる。

硝酸-蓚酸試験

今回の試験には 10% 硝酸-3% 蓚酸溶液 (65°C) を用
いて 30 分ずつ 3 回試験した。各回とも調製したばかり
の試験液を用いた。18 Cr-8 Ni-Mo 鋼の場合、この試験
液ではクロム炭化物のみ検出でき、 σ 相は検出できな
かった^{12,27,28)}。

硫酸酸性硫酸銅試験

試験液は ASTM 推奨基準²⁹⁾に示されているもの
(15.7% 硫酸-5.7% 硫酸銅沸騰溶液) と同じものを主と
して用いた。試験装置は硝酸試験の場合と同じである。
腐食生成物の蓄積を防ぐために少なくとも 100 時間ごと
に試験液を更新した。粒界腐食の進行度は精密な Kelvin
橋を用い電気抵抗を測定して調べた。用いた試験片の寸
法は 0.6×0.15×3~6 (cm) である。この試験は 72 時
間行なうのが普通であるが、当試験では必要に応じて
2,000 時間まで延長した。同一試料について電気抵抗な
らびに重量減を測定した。304 および 316 鋼において
は、結晶粒界にクロム炭化物が析出しているときのみこ
の溶液中で粒界腐食をうける¹²⁾。

Rocha³⁰⁾ やその他の研究者^{12,31)}は最近この溶液の粒
界腐食性は金属銅の添加により著しく促進されることを
報告している。ステンレス鋼を金属銅と接触させると、
腐食度はさらに増加する。この場合腐食度の増加は金属
銅を添加しないときに比べておよそ 100 倍程度であ
った¹²⁾。

金属銅を添加した迅速試験も一部行なった。しかし
50% 硫酸-硫酸銅溶液中ではステンレス鋼と金属銅とは
接触させなかった。

硫酸酸性硫酸第二鉄試験

この試験法は最近迅速定量試験法として発展したもの
で、腐食生成物による影響は認められない^{12,32,33)}。この
試験液中ではクロム炭化物に起因する粒界腐食に対する
感受性はすべてのステンレス鋼について容易に検出でき
る。18 Cr-8 Ni-Mo 鋼の場合、 σ 相はこの試験液では検
出できなかった。25 g/600 ml 硫酸第二鉄を含む 50%
硫酸沸騰溶液を用いて、冷却器付 1 l フラスコ中で試験

した。通常の試験時間はわずか 120 時間で、硝酸試験の
場合よりも粒界腐食は急速に起こる。一部前項と同一形
状の試験片を用い電気抵抗の変化をも測定した。

実験結果

蓚酸エッチ試験

蓚酸エッチ試験の結果を表 2 に示す。またその例を図

表 2 蓚酸エッチ試験

熱 処 理	蓚酸エッチ組織			
	GQ-7	GQ-8	GR-1	FF-7
受取りのまま 677°C×1hr 677°C×2hr	S S S	S S S	S S S	S D D
899°C×4hr 899°C×4hr+677°C×1hr	S S	S S	S S	S D
927°C×4hr+677°C×1hr 982°C×1/2hr+677°C×1hr	S S	S S	S S	D D
溶接前の熱処理	溶接影響部の蓚酸エッチ組織*			
クロス溶接 受取りのまま 899°C×4hr 927°C×4hr 982°C×1/2hr	F F F S	F S S F	F S S F	— — — —
突合せ溶接 受取りのまま 899°C×4hr 927°C×4hr	F S F	F S F	F S S	— — —

記号: F—溶接影響部にフェライト
S—階段組織
D—溝状組織
* 全溶接部にフェライトが析出、また母材の非熱影響部は階段組織

図 2 321 鋼の蓚酸電解エッチ組織
(A) GR-1, 焼鈍材, 典型的な階段組織 (×240)
(B) GQ-7, 677°C×1hr, 階段組織ならびに典型的な溝食 (×460)
(C) GR-9, 677°C×1hr, 階段組織一部溝食 (×460)
(D) GR-9, 899°C×4hr+677°C×1hr, 階段組織 (×460)

1D, 2, 3, 4 (図4は省略)に示す。GQ-7, GQ-8, GR-1 鋼は熱処理により粒界にクロム炭化物の析出は認められなかった。典型的な階段組織を図2Aに示す。図2Bに示す特有の溝食は粒界におけるフェライトの生成に起因するものである。図2Cおよび2Dは立方状の非金属介在物 (TiN-TiC 系固溶体) を示す。図2Dはまた散在しているチタン炭化物の一例として示したものである。

図3 321 鋼溶接材 (GQ-8) の蝕電解エッチ組織 (焼鈍材を突合せ溶接) (×100)
(A) ボンド部 (B) 熱影響部
(C) 母材部 (ボンドより 0.1in の箇所)

図5 321 鋼焼鈍材の硝酸試験結果 (×150)
(A) GQ-8, 沸騰 65% 硝酸溶液中で 68hr 浸漬
(B) GQ-7, 1.26 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ / 600 ml (0.005 M/l Cr^{3+}) 添加した同液中で 18hr 浸漬

溶接部ならびに熱影響部を調べたところ、溶接部の鑄造組織にはフェライトが認められた (図3)。ビード隣接部はかなり結晶粒が成長し、結晶粒界にフェライトが縞状に生成していた。しかし溶接前に 899°C で 4 時間熱

完全に安定化しうだけの十分なチタン量が含まれていない試料 FF-7 (Ti/C 比 4.0) は、標準の結晶粒度をしており、非安定化鋼のごとき挙動を示す。677°C で熱処理したものは事前の安定化処理の有無を問わずすべてクロム炭化物の析出が認められた (図1D)。899°C で熱処理したのち、677°C で鋭敏化処理をしなかったものは階段組織を示した。というのはこの温度は高過ぎてクロム炭化物が析出しないからである。

処理した試料のみ例外であった。この熱処理によりチタン炭化物の生成ならびに析出は完全なものとなる。その結果、ほとんどのチタンが固溶体から除かれ、したがってオーステナイトのフェライト生成傾向は減ずる。

硝酸試験

焼鈍材の場合でもステンレス鋼の腐食は主として結晶粒界に集中する。粒界に溝が形成され、これが重量減のおもな原因となる。焼鈍材で標準の結晶粒度を示しているものは、この溝食が奥深く進行したり、またさらに結晶粒の脱落を起こしたりすることはない。しかし粒度の細かい 321 鋼は単位表面積当たりの粒界面積が大であり、奥深くまで溝食が進んだり結晶粒の脱落を起こしたりする (図5A)。この粒度の影響は 321 鋼の焼鈍材について腐食度を比較してみるとよくわかる。すなわち FF-7 はチタン含有量が低いため他の試料に比べて結晶粒度は大きい、この試料の硝酸試験値はもっとも低い。

また 321 鋼は Cr ならびに Ni 量が等しい非安定化鋼に比べて硝酸試験値の高いこともわかった (321 鋼の硝酸試験値は 0.001~0.002 in/mo であるのに対し非安定化鋼は 0.0007 in/mo である)。これはおそらく非金属介在物が脱離するためと思われる。

これら二つの因子により 321 鋼の腐食度は増加するが、この傾向は硝酸試験液中の腐食生成物の作用によりさらに著しくなる。腐食生成物の中でも、とくにクロムイオンは腐食を加速する³⁴⁾。ステンレス鋼中のクロムは Cr^{2+} として溶液中に溶ける。これは直ちに酸化されて Cr^{3+} となる。さらにこれは徐々に酸化されて Cr^{6+} となる。この Cr^{6+} はステンレス鋼表面で容易に還元され、陽極反応を復極するように思われる。このような理由で、焼鈍材ならびに鋭敏化材の両者とも粒界腐食が促進されるわけである¹²⁾。

図5Bおよび図6は 321 鋼の硝酸試験値におよぼすクロムイオンの影響を例示したものである。この試験では Cr^{3+} の形で添加されている。18 時間経過すると十分に

図6 321 鋼 (GQ-7, 焼鈍材) の沸騰 65% 硝酸試験値に及ぼすクロムイオンの影響 (クロムイオンは $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ として) (1.26 g / 600 ml 添加)

酸化されて Cr^{6+} となっており, かなりの結晶粒の脱落がみられる。また焼鈍材の腐食値はクロムイオンを添加しないときに比べて 18 倍にもなっている。

金属表面のいろいろなくぼみ (たとえば粒界の溝とか非金属介在物の溶解や脱落によって生ずる小さなピッ

表 3 硝酸試験

熱 処 理	腐 食 度 (in/mo)			
	GQ-7	GQ-8	GR-1	FF-7
受取りのまま 677°C×1hr 677°C×2hr	0.00194 0.00837 0.00646	0.00118 0.00115 0.00139	0.00129 0.00262 0.00246	0.00093 0.0124 0.0264
899°C×4hr 899°C×4hr+677°C×1hr	0.00189 0.00180	0.00098 0.00097	0.00082 0.00092	0.00123 0.00363
927°C×4hr+677°C×1hr 982°C×1/2hr+677°C×1hr	0.00178 0.00907	0.00105 0.00212	0.00094 0.00094	0.00417 0.00644
溶接前の熱処理				
クロス溶接 受取りのまま 899°C×4hr 927°C×4hr 982°C×1/2hr	0.00175 0.00211 0.00172 0.00178	0.00154 0.00127 0.00118 0.00135	0.00112 0.00092 0.00092 0.00106	— — — —
実合せ溶接 受取りのまま 899°C×4hr 927°C×4hr	0.00175 0.00215 0.00214	0.00263 0.00119 0.00119	0.00253 0.00113 0.00092	— — —

試験時間: 240 hr

溶 接 部: GQ-7—フェライト生成部がわずかに腐食

GQ-8—ボンドに孔食

GR-1—選択腐食なし

表 4 硝酸試験値に及ぼす安定化熱処理 (899°C) ならびに鋭敏化処理 (677°C) の影響

熱 処 理	腐 食 度 (in/mo)	
	FF-7	GQ-7
677°C×1hr	0.0124	0.0083
899°C×1hr+677°C×1hr	0.0101	0.0022
899°C×2hr+677°C×1hr	0.0092	0.0016
899°C×3hr+677°C×1hr	0.0077	0.0017
899°C×4hr+677°C×1hr	0.0036	0.0018
899°C×5hr+677°C×1hr	0.0077	0.0014
899°C×6hr+677°C×1hr	0.0049	0.0015

図 7 硝酸試験値に及ぼす熱処理の影響 (FF-7)

ト) にはクロムイオンを含む腐食生成物が集り, その結果この個所の腐食度が増す。321 鋼の硝酸試験値について再現性ある結果を得るためには, 試験液を定期的に更新し腐食生成物の濃度を抑えることがとくに重要である。さらにすべての試験を通じて, 冷却器および試験装置は同じ型のものを使用することが必要である。

硝酸試験値に及ぼす熱処理ならびに溶接の影響を表 3, 4 ならびに図 7, 8 (図 8 は省略) に示す。FF-7 においては, 添加チタン量が不十分のため析出したクロム炭化物の影響があらわれている。677°C に加熱すると粒界腐食感受性は増し, 熱処理時間が長くなるとともにこの傾向は著しくなる。鋭敏化処理前に 899, 927, 982°C で安定化処理をほどこすと, 粒界腐食性は若干減ずるが粒界腐食を防ぐことはできない (図 7)。また鋭敏化処理前に 899°C で 6 時間熱処理しても感受性を除くことはできなかった (表 4)。

GQ-8 は完全に安定化された鋼種であり, 677°C で 2 時間加熱しても腐食度は変らない。899 および 927°C で安定化処理をほどこしても硝酸試験値にはほとんど影響しない。982°C に加熱すると若干腐食度は増す。

GR-1 および GQ-7 は, 安定化処理をほどこさないで 677°C で 1~2 時間鋭敏化処理を行なうと硝酸試験値は著しく増加する。しかし鋭敏化処理前に 899 または 927°C で安定化処理を行なうと, 硝酸試験値の増加は認められない。899°C における安定化処理時間を長くすると, 焼鈍材に比べ腐食度は低くなっている (表 3 および 4)。GQ-7 は 982°C で TiC の若干量は固溶し, その後 677°C で熱処理するとフェライトならびに σ 相を生成する。この試料の腐蝕エッチ組織は図 4 (省略) に示すごとく溝状組織は認められなかった。

溶接材の硝酸試験値は非溶接材に比べ若干高かった。というのは, 溶接部が優先的に侵され, またある場合にはボンド部ならびにその付近が局部腐食を受けるためである。溶接時の高温が母材中の TiC を固溶し, 結晶粒もかなり成長する (図 3 B)。また母材部ならびに溶着部にフェライトが生成する。硝酸試験液中においては, ボンドに沿って選択的に腐食を受けるが, 溶接衰弱は認められない。

ビード隣接部の腐食すなわち裂け目腐食³⁷⁾ (fissure corrosion) は, あたかも 321 や 347 鋼にみられるナイフライン腐食³⁶⁾ (knife-line corrosion) のように見えるが, その原因は同じではない³⁷⁾。ナイフライン腐食はクロム炭化物の析出に起因する。すなわち溶接の際, ビードに隣接する母材部は 1,040°C 以上に加熱されるのでチタン炭化物は固溶する。次いで 675°C 前後に加熱されるとクロム炭化物が析出し, ビード隣接部が粒界腐食を受けるようになる。しかし硝酸試験において認められ

たビード隣接部の局部腐食はクロム炭化物の析出によるものではなく（というのは溶接後 677°C に加熱されていない）、フェライトならびに、フェライトおよびオーステナイトから変態によって生成した相によるものである。次項に述べる硝酸-弗酸試験の結果が、この考えの妥当なことを示している。すなわち硝酸-弗酸試験はクロム炭化物の析出に起因する粒界腐食感受性を容易に検出し得るにもかかわらず、この試験液中では局部腐食を受けなかったからである。

FF-7 の受取りのままの試料の溶接材は、硝酸試験においても溶接衰弱を起こさなかった。したがってこの試料の炭化物析出傾向は 1/16 in の板厚では溶接衰弱を起こすほどではないことがわかる。

硝酸-弗酸試験

硝酸-弗酸試験結果を表 5 に示す。FF-7 を除き腐食度と熱処理条件とは無関係である。FF-7 のみ粒界に析出しているクロム炭化物の存在によりかなり影響されている。溶接は全面腐食には影響を及ぼさない。またビード隣接部は局部腐食を起こしていない。これらのことからフェライトやフェライトの変態によって生成した相、もしくは不安定なオーステナイト相は硝酸-弗酸試験液中では腐食を促進しないことがわかる。

表 5 硝酸-弗酸試験

熱 処 理	腐 食 度 (in/mo)			
	GQ-7	GQ-8	GR-1	FF-7
受取りのまま	0.650	0.374	0.495	0.994
677°C×1hr	0.553	0.432	0.567	6.883
677°C×2hr	0.662	0.445	0.551	5.525
899°C×4hr	0.435	0.439	0.308	0.604
899°C×4hr+677°C×1hr	0.435	0.554	0.503	1.081
927°C×4hr+677°C×1hr	0.527	0.351	0.325	1.181
982°C×1/2hr+677°C×1hr	0.513	0.463	0.425	2.223
溶接前の熱処理				
クロス溶接				
受取りのまま	0.571	0.458	0.410	—
899°C×4hr	0.412	0.458	0.308	—
927°C×4hr	0.482	0.444	0.442	—
982°C×1/2hr	0.428	0.445	0.546	—
突合せ溶接				
受取りのまま	0.842	0.446	0.425	—
899°C×4hr	0.457	0.438	0.425	—
927°C×4hr	0.308	0.400	0.363	—

試験条件: 10% HNO₃+3% HF (65°C), 30 min×3 回

溶 接 部: 溶接影響部に選択腐食は認められない。

硫酸酸性硫酸銅試験

標準溶液 (17% 硫酸) 中で 2,000 時間試験した試料の電気抵抗の変化ならびに重量減の測定結果を表 6 に示した。粒界に析出したクロム炭化物を含む FF-7 のみ熱処理の影響が認められた。重量減の測定結果は電気抵抗変化の測定結果と同じ傾向を示した。今回試験した 5 種類の試験条件のうちで、この硫酸酸性硫酸銅溶液がもっとも粒界腐食感受性に対する検出力が弱かった。

硝酸試験では高い腐食度を示した GQ-7 および GR-

表 6 硫酸酸性硫酸銅試験

熱 処 理	電気抵抗変化率 (2,000 hr)*			
	GQ-7	GQ-8	GR-1	FF-7
受取りのまま	0.7	0.9	1.4	1.6
677°C×1hr	1.3	0.9	0.9	18.0
899°C×4hr	0.9	0.9	1.0	1.7
899°C×4hr+677°C×1hr	1.0	0.7	0.8	7.8
927°C×4hr+677°C×1hr	1.0	0.7	1.0	1.4
982°C×1/2hr+677°C×1hr	1.1	0.8	0.4	1.3
重量減 (g/dm ²) (2,000 hr)*				
受取りのまま	0.23	0.23	0.19	0.29
677°C×1hr	0.31	0.23	0.21	1.6
899°C×4hr	0.32	0.23	0.23	0.35
899°C×4hr+677°C×1hr	0.38	0.22	0.23	0.80
927°C×4hr+677°C×1hr	0.37	0.22	0.23	0.35
982°C×1/2hr+677°C×1hr	0.38	0.23	0.20	0.30
	重 量 減 (g/dm ²)**			
	GQ-7 (70 hr)		GR-9 (140 hr)	
受取りのまま	1.435		4.937	
677°C×1hr	1.833 (R=1.3)		5.146 (R=1.0)	
899°C×4hr+677°C×1hr	1.307		4.992	

* 試験条件: 15.7% H₂SO₄+5.7% CuSO₄ (金属銅は無添加)。試料寸法は 0.6×0.15×6 cm。抵抗変化率 1.5% 以下は実験誤差範囲内である。

** 試験条件: 50% H₂SO₄+71.4 g/600 ml CuSO₄·5H₂O。金属銅は添加したが試料とは接触させなかった。R は鋭敏化試料の受取りのままの試料に対する腐食度の比を示す。

9 (表 3 および 9) の鋭敏化試料でも、この標準試験においては σ 相の影響は認められなかった。この原因が試験液中における腐食度が低過ぎるためか、あるいはこの試験液が σ 相を侵さないためであるかをみるために硫酸銅ならびに金属銅を添加した 50% 硫酸溶液中で試験した。その結果を表 6 に併示した。それをみると、GQ-7 についてはごくわずかしかな影響はみられない。また GR-9 については、試験時間を 2 倍 (140 時間) にしても σ 相析出の影響は認められなかった。

硫酸酸性硫酸第二鉄試験

図 9 硫酸酸性硫酸第二鉄試験値に及ぼす熱処理の影響 (FF-7)

図 11 硫酸酸性硫酸第二鉄試験 (A) ならびに硝酸試験 (B) 結果に及ぼす熱処理の影響 (GR-9)

表 7 硫酸酸性硫酸第二鉄試験

試料	熱 処 理	腐 食 度 (in/mo)	
		120 hr (R*)	240 hr (R*)
GQ-7	受取りのまま 677°C×1hr	0.00269 0.0068 (2.4)	0.00279 0.00726 (2.6)
GQ-8	受取りのまま 677°C×1hr	0.00188 0.00212 (1.1)	0.00191 0.00232 (1.1)
GR-1	受取りのまま 677°C×1hr	0.00188 0.00260 (1.4)	0.00203 0.00346 (1.7)
FF-7	受取りのまま 677°C×1hr	0.00209 0.0141 (6.8)	0.00212 0.0237 (11.2)
GR-9	受取りのまま 677°C×1hr 899°C×4hr+677°C×1hr	0.00305 0.00850 (2.8) 0.0033 (1.1)	0.00298 0.0084 (3.0) 0.00328 (1.1)

* 熱処理試料の受取りのままの試料に対する腐食度の比

試験結果を表 7 および図 9, 10, 11 (図 10 は省略) に示す。この試験の推奨試験時間は 120 時間であるが、これでは熱処理の影響はほとんど現われないので、今回は 240 時間に延長した。

他の試験の場合と同様、この試験でも FF-7 の安定化の不十分なことが容易に検出できた (図 9)。GQ-8 に関しては、677°C で 1 時間熱処理してもその影響は認められなかった。

しかし GR-1, GQ-7, GR-9 については、鋭敏化処理の影響が認められた。図 11 A は GR-9 について試験時間と重量減との関係を示したものであるが、硝酸試験 (図 11 B) の場合と類似の傾向を示している。ただ鋭敏化材の焼鈍材に対する腐食度の比が硝酸試験の場合よりも低くなっている点が異なっている。しかし 677°C で 1 時間熱処理する前に、899°C で 4 時間安定化処理を行な

うと、腐食値の増加を防ぐことができる。これらの試料の硫酸エッチ組織にはクロム炭化物の析出は認められないことなどから考え、677°C で 1 時間熱処理した試料の腐食度が高いのは、おそらく顕微鏡的には認められないオーステナイトからの変態によって生成した相が関与しているものと思われる。この問題に関しては次節においてさらに検討する。

この試験液中では、321 鋼は非安定化鋼に比べて全面腐食が激しい。

この結果試験片の表面は荒れてくるが、腐食度はさほど増加しない。この試験では、硝酸試験の場合のように腐食生成物により腐食が促進されることはない。

試験法の比較

腐食試験値に及ぼす熱処理ならびに顕微鏡組織の影響を比較するために、以上の試験結果を表 8 に要約した。腐食量は熱処理した試料の腐食度と受取りのままの試料の腐食度との比をもって示した。

オーステナイトから変態によって生成した相の影響に関して追加試験を行なった結果を表 9 および表 10 に示す。比較のために 316 および 316 L 鋼に関する結果を表 9 に併示した。またその顕微鏡組織を図 12 および図 13 に示す。

以下はこの研究に用いた 5 種類の評価試験液に対する 321 鋼の腐食性に及ぼす顕微鏡組織ならびに熱処理の影響を要約したものである。

図 12 316 L 鋼 (FI-4) 硫酸電解エッチ組織 (×300)
(677°C×1hr, エッチ: 1A/cm², 1.5min)

表 8 試験結果の要約

熱 処 理	硫酸エッチ組織*1				HNO ₃ -HF試験*2				Fe ₂ (SO ₄) ₃ -H ₂ SO ₄ 試験*4			
	GQ-7	GQ-8	GR-1	FF-7	GQ-7	GQ-8	GR-1	FF-7	GQ-7	GQ-8	GR-1	FF-7
受取りのまま 677°C×1hr 677°C×2hr	S S	S S	S S	S D	— 0.9 1.0	— 1.1 1.2	— 1.1 1.1	— 7.3 5.9	— 2.4 —	— 1.1 —	— 1.4 —	— 6.8 —
899°C×4hr 899°C×4hr+677°C×1hr	S S	S S	S S	S D	0.7 0.7	1.2 1.5	0.6 1.0	0.6 1.1	— —	— —	— —	— —
927°C×4hr+677°C×1hr 982°C×1/2hr+677°C×1hr	S S	S S	S S	D D	0.8 0.8	1.0 1.2	0.7 0.9	1.3 2.4	— —	— —	— —	— —
	HNO ₃ 試験*2				CuSO ₄ -H ₂ SO ₄ 試験*3				Fe ₂ (SO ₄) ₃ -H ₂ SO ₄ 試験, ΔR*5			
受取りのまま 677°C×1hr 677°C×2hr	— 4.3 3.3	— 1.0 1.2	— 2.0 1.9	13.5 28.4	— 1.9 —	— 1.0 —	— 1.0 —	— 11.2 —	— 8 —	— 2 —	— 3 —	— 37 —
899°C×4hr 899°C×4hr+677°C×1hr	1.0 0.9	0.8 0.8	0.6 0.7	1.3 3.9	1.3 1.4	1.0 0.8	1.0 1.0	1.0 4.9	— —	— —	— —	— —
927°C×4hr+677°C×1hr 982°C×1/2hr+677°C×1hr	0.9 4.7	0.9 1.8	0.7 0.7	4.5 7.0	1.4 1.6	0.8 0.9	1.0 1.0	0.9 0.8	— —	— —	— —	— —

*1 記号: S—階段組織, D—溝状組織

*2 受取りのままの試料に対する腐食度の比。比が 1.5 以下は実験誤差範囲内である

*3 受取りのままの試料に対する電気抵抗変化率の比。試験時間 2,000 hr。比が 2 以下は実験誤差範囲内である

*4 受取りのままの試料に対する腐食度の比。試験時間 120 hr

*5 受取りのままの試料に対する電気抵抗変化率の比。試験時間 120 hr

表 9 試験法の比較: 変態によって生成した相の腐食値に及ぼす影響 (321 および 316 鋼)

鋼 種		熱 処 理	硫酸エッチ 組 織	腐 食 度						電気抵抗値 の変化(%) (2,000 hr)
				硝 酸		硝酸-弗酸		硫酸酸性硫酸第二鉄		
				in/mo	(R*)	in/mo	(R*)	in/mo	(R*)	
AISI 321	GR-9	受取りのまま	階段組織	0.00192		0.83		0.00305		—
		677°C×1hr	階段組織**	0.00554	(2.9)	0.87	(1.1)	0.0085	(2.8)	—
		899°C×4hr+677°C×1hr	階段組織**	0.00190	(1.0)	0.79	(1.0)	0.0033	(1.1)	—
	GQ-7	受取りのまま	階段組織	0.00194		0.650		0.00269		×
		677°C×1hr	階段組織	0.00837	(4.3)	0.553	(0.9)	0.00658	(2.4)	×
		899°C×4hr+677°C×1hr	階段組織	0.00189	(0.9)	0.435	(0.7)	0.00387	(1.4)	×
AISI 316	M 316	受取りのまま	階段組織	0.00077		0.16		0.00164		×
		677°C×1hr	溝状組織	0.015	(19.0)	0.87	(5.6)	0.013	(7.8)	235
	FI-4 (316 L)	受取りのまま	階段組織	0.00111		0.50		0.00173		×
		677°C×1hr	階段組織***	0.039	(35.6)	0.51	(1.0)	0.00236	(1.4)	×

* (R)—受取りのままの試料に対する腐食度の比

** 図 2C および D 参照

*** 図 12 参照

× 電気抵抗値の変化は実験誤差範囲内であることを示す。

表 10 AISI 321 鋼の耐食性に及ぼす熱処理の影響

試 料 No.	Ti/C 比	硫酸エッチ 組 織*2	腐 食 度 (in/mo)									
			硝 酸 試 験 (240 hr)*3						硫酸酸性硫酸第二鉄試験 (120 hr)*4			
			受取りのまま	677°C×1hr		899°C×4hr +677°C×1hr		受取りのまま	677°C×1hr		899°C×4hr +677°C×1hr	
					(R*)		(R*)			(R*)		(R*)
1	5.7	溝状組織	0.00094	0.018	(19)	0.0044	(5)	—	—	—	—	—
4	5.3	溝状組織	0.00066	0.025	(38)	0.0082	(12)	—	—	—	—	—
6	3.9	溝状組織	0.00099	0.0056	(6)	0.0015	(2)	—	—	—	—	—
12	6.0	溝状組織	0.00081	0.026	(32)	0.0020	(2)	—	—	—	—	—
15	5.2	溝状組織	0.00228	0.0062	(3)	0.0026	(1)	—	—	—	—	—
5	6.0	混合組織	0.00096	0.022	(23)	0.0019	(2)	—	—	—	—	—
10	5.8	混合組織	0.00063	0.020	(32)	0.00083	(1)	—	—	—	—	—
17	5.8	混合組織	0.00058	0.020	(35)	0.00079	(1)	—	—	—	—	—
2	7.7	階段組織	0.00169	0.028	(17)	0.00214	(1)	0.00247	0.0100	(4)	0.00275	(1)
3	6.8	階段組織	0.00099	0.0066	(7)	0.00145	(1)	—	—	—	—	—
8	6.0	階段組織	0.00061	0.016	(26)	0.00070	(1)	0.00177	0.00482	(3)	0.00188	(1)
16	7.3	階段組織	0.00075	0.013	(17)	0.00089	(1)	0.00211	0.00705	(3)	0.00245	(1)
18	7.7	階段組織	0.0010	0.0048	(5)	0.00118	—	—	—	—	—	—
19	5.8	混合組織	0.00062	0.016	(26)	0.00078	(1)	0.00156	0.00816	(5)	0.00216	(1)
20	7.4	混合組織	0.00092	0.026	(28)	0.00179	(2)	—	—	—	—	—
24	7.7	階段組織	0.00091	0.015	(16)	0.00120	(1)	—	—	—	—	—

*1 受取りのままの試料に対する腐食度の比

*2 熱処理条件: 677°C×1hr

*3 硝酸試験はマルチ・サンプル・テスター³⁴⁾ (multi-sample tester) 中で行なった。この装置を用いると Cr イオンの影響はほとんど除かれるので、フラスコ中で行なった場合よりも腐食度は低くなる

*4 硝酸試験と同一試料を用いた

図 13 316 鋼 (M316) の硫酸酸性硫酸第二鉄試験結果 ($\times 240$)

(A) 焼鈍材: 40 hr 浸漬 (B) $677^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$: 27 hr 浸漬

結晶粒度

焼鈍材の場合, 結晶粒が非常に細かいチタン安定化鋼は結晶粒が比較的大きな他の 18-8 系鋼に比べて硝酸試験値が大である。というのは, この試験液中では重量減の大部分は結晶粒界の溝食によるからである。他の試験液中では焼鈍材の場合結晶粒界が溝食を受けるといことは比較的少ない (図 13 A) ので, チタン安定化鋼の腐食度は他の 18-8 系鋼とほぼ等しい。

標準の結晶粒度を示している一般の 18-8 系鋼は, 粒界腐食がかなり深い層まで進行したのち, はじめて表面層の結晶粒が脱落する。それに対して結晶粒の細かい 321 鋼は粒界腐食が深くまで進まなくとも容易に結晶粒が脱落する。したがって表面層の結晶粒は絶えず除去されるので, 一見したところ粒界腐食が深くまで進んだようには見えない。したがって腐食度がかなり大きい場合, それが粒界腐食によるものかどうかを見ることがむずかしいこともある。

クロム炭化物

クロム炭化物の析出に起因する粒界腐食に対する鋭敏性はいずれの試験によっても容易に検出できた (表 8)。十分に安定化されていない試料 (FF-7) を 677°C で熱処理すると, 蓚酸エッチで溝状組織を示し, かつすべての試験において腐食度は増加した。

チタン炭化物

899°C で熱処理すると, TiC の析出反応が終っていない試料においては, TiC の析出量は増加する。もしすべての炭素がチタンと反応すれば, その後 677°C で熱処理してもクロム炭化物は生じない。 899°C で安定化処理を行っても腐食度にはさほど影響を与えない (表 8 および 9)。硝酸試験液中においては, チタン炭化物や他の非金属介在物が除去されるので試料表面は粗くなる。そしてそのくぼみに Cr^{6+} を含む腐食生成物が集中するので結晶粒面 (grain-face) の腐食は促進される。

σ 相

GQ-7, GR-1, GR-9 の焼鈍材を 677°C で熱処理してもクロム炭化物は析出しない。しかし硝酸試験のほか, わずかではあるが硫酸酸性硫酸第二鉄試験においても, 腐食値は増加する。なお 677°C で熱処理する前に 899°C で安定化処理を行なうと, これらの試験においても腐食度の増加を防ぐことができる (表 8~10)。このように 677°C で熱処理すると粒界に σ 相が析出するようである。この σ 相は顕微鏡では認められないが, 腐食度にはかなりの影響を及ぼす。

このような現象は 316 鋼に関しては既に観察されている^{12-14, 32)}。この顕微鏡的には認められない相の影響を示す二三の結果を表 9 に掲げた。 677°C で熱処理した 316 鋼 (M316, C 0.046%) は表 9 に示した 4 種類の試験条件下では粒界腐食を受ける (図 13)。蓚酸エッチ組織に示すごとく, これは主としてクロム炭化物の析出によるものである。しかし 677°C で 1 時間熱処理した 316 L 鋼 (FI-4, C 0.020%) は蓚酸エッチでは階段組織を示し (図 12), また硝酸-蓚酸ならびに硫酸酸性硫酸第二鉄試験においては腐食度の比はおおよそ 1 であったが, 硝酸試験ではその比は 35.6 であった。316 L 鋼においてこの型の粒界腐食はほとんどの場合鋭敏化処理前に $816 \sim 871^{\circ}\text{C}$ で安定化処理をすることにより防止できる¹¹⁾。

同様に, 321 鋼を 677°C で鋭敏化処理する前に 899°C で安定化処理を行なうと, 粒界腐食の原因となる σ 相の生成を防ぐことができる。このことは表 8~10 (とくに表 10) に示されている。表 10 には 321 鋼の σ 相に原因する粒界腐食感受性に関する追加試験の結果が示されている。

321 鋼および 316 L 鋼において, 両者の σ 相の挙動には重要な差異がみられる。316 L 鋼においては, σ 相による腐食値の増加は硝酸試験においてのみしか認められなかった。しかし 321 鋼においては, 硝酸試験のほかわずかではあるが, 硫酸酸性硫酸第二鉄試験においてもこの型の感受性を検出できた。

腐食の機構

粒界腐食を受けているステンレス鋼の電極電位を測定^{12, 13)}すると, 硝酸溶液ならびに硫酸第二鉄もしくは硫酸第二銅により抑制されている硫酸溶液中においては, 結晶粒面ならびに粒界の両者とも不動態化されていることがわかる。この不動態というものは動的な状態で, 溶解している金属と腐食媒との間の反応によって, 保護性の不動態皮膜の溶解と補修が絶えず行なわれているわけである。たとえば硫酸酸性硫酸第二鉄溶液中におけるステンレス鋼の溶解量は, 電気化学的にみて還元された Fe^{3+} 量と等価である。急速に腐食されている粒界においてさえ水素ガスの発生は見られない。しかしこれらの

図 14 腐食を受けているステンレス鋼の結晶粒面ならびに粒界における分極
硫酸酸性硫酸第二鉄溶液中においては、結晶粒面、粒界とも溶液の酸化還元電位に分極されている。腐食を受けている粒界の腐食電流は結晶粒面よりも大であるの σ 相の析出により、結晶粒界隣接部に著しい Cr 欠乏相を生ずるためである。

表 11 評価試験に用いられる溶液中におけるステンレス鋼の電位

試 験 液	電 極 電 位 ^{*1} (V)	検出できる相		
		クロム炭化物 AISI 304 316, 321	AISI 321	AISI 316
硝酸 ^{*2} 硫酸酸性硫酸第二鉄 ^{*3}	+0.75~+0.95 +0.60	○	○	×
硫酸酸性硫酸銅 ^{*4} 硝酸-弗酸 ^{*5} 塩 ^{*6}	+0.1~+0.34 +0.3~-0.1 -0.4	○ ○ ×	×	×

記号: ○ 検出可能 × 検出不可能

*1 飽和塩化カリ甘汞電極基準

*2 沸騰 65% 溶液

*3 5.5 g/l Fe^{3+} および 1.15 g/l Fe^{2+} を含む沸騰 50% 硫酸溶液

*4 硫酸銅を含む沸騰 15.7% 溶液。金属銅を添加しないときの電位は +0.35 V, 添加したときは +0.10 V

*5 10% 硝酸, 3% 弗酸 (65°C)。電位は振動する

*6 沸騰 10% 溶液

評価試験として採用されている 4 種類の熱酸溶液中に浸漬したステンレス鋼の電極電位測定結果を表 11 に示す。これには結晶粒面ならびに粒界が分極される電位が示されている。表に示したすべての試験液中において、クロム炭化物の析出によって生じたクロムの欠乏は容易に検出できる。しかし σ 相の生成に伴う組成の変化を検出する能力は、不働態化されていないステンレス鋼において測定された電位 (すなわち塩酸中における電位) の方向に腐食電位が変るとともに減少するようにみえる。しかしながら腐食電位は σ 相に起因する粒界腐食鋭敏性を検出するための試験液の能力を決定する多くの因子の中のただ一つに過ぎない。このことは鋭敏化された 316 L 鋼 (FI-4) の分極測定によってもわかる。準顕微鏡的な σ 相を含むこの試料は硝酸試験液中では粒界腐食を受けるが、硫酸酸性硫酸第二鉄試験液や硫酸酸性

粒界において皮膜を絶えず補修し、そのために粒界を結晶粒面と等しい電位に分極するに必要な腐食電流はかなり大である (図 14)。

この理由はクロム炭化物 (Cr_{23}C_6) や Cr-rich

硫酸銅試験液中では受けない。硫酸 (第二鉄塩および第二銅塩を含まない) 中でこの試料を 0.7~0.95 V (すなわちこの値は硝酸試験液中における電位) に定電位分極しても、この溶液中では粒界腐食を受けない。したがって、評価試験液の σ 相検出能力は鋼が分極される電位のみならず、結晶粒面ならびに Cr 欠乏相の陽極分極性 (これは腐食液の組成に関係する) にも依存するわけである。

結 言

ここに述べる結言は以上の試験結果のほか、従来の文献より得た知見をも含むものである。

1) チタンによる炭素の安定化が不完全な 321 鋼は 427~871°C の温度範囲で加熱すると、結晶粒界にクロム炭化物が析出するようになるが、これは今回の研究に用いたすべての評価試験により容易に検出できた。

2) 321 鋼の粒界腐食に対する感受性の第二の型は σ 相の生成に原因するもので、621~843°C の温度範囲で加熱した場合にあらわれる¹⁾¹⁰⁾。この σ 相はおそらく準顕微鏡的な形で存在するものであろう。 σ 相に起因する感受性は硝酸試験ならびに検出力は弱い硫酸酸性硫酸第二鉄試験によって検出できる。この点 316 L 鋼の σ 相は硝酸試験によってのみしか検出できないのに比べると非常に対照的である。

3) 適量量のチタンを含む 321 鋼においては、クロム炭化物の粒界析出ならびに σ 相の生成は 871~954°C の温度範囲で 1~4 時間熱処理することにより防ぎうる^{6,37)}。このいわゆる安定化処理により、チタンと炭素が結合し TiC を析出するのでオーステナイトよりチタンが除かれる。その結果、次いで 677°C で熱処理してもクロム炭化物を析出するための有効な炭素は存在しないわけである。またオーステナイトの安定度が増すので、オーステナイトから σ 相への変態の可能性も少ない。したがって 321 鋼においてはすぐれた耐食性を得るために安定化処理がしばしば必要とされる。

321 鋼を 982°C 以上で熱処理した場合、温度が高くなるほどチタン炭化物の固溶度は増す。したがってその後 427~871°C で熱処理すると、クロム炭化物が析出し激しい粒界腐食を受けるようになる^{37,38)}。

4) 321 鋼を溶接すると、ビードの鑄造組織のみならずビード隣接部にもフェライトを生ずることが多い⁴⁴⁾。このフェライトは空冷される際一部変態するようである。この変態によって生じた相は、硝酸試験液中においてビード隣接部に局部腐食すなわち裂け目腐食 (fissure corrosion) を起こす^{37,39)}。しかし硝酸-弗酸試験液中では起こさない。この局部腐食はナイフライン腐食³⁶⁾と現象的には似ているが、クロム炭化物の析出とは関係がない。

5) 321 鋼焼鈍材の硝酸試験値が比較的高いのは、

(1) 結晶粒が細い、(2) 非金属介在物が脱離する、(3)

腐食生成物(クロムイオン)が促進剤として働くためである。硝酸試験においては焼鈍材でもほとんどの場合粒界が侵される。321 鋼の結晶粒度は非安定化鋼に比べて非常に小さいので, 321 鋼の重量減は非安定化鋼よりも大きい。硝酸試験において腐食生成物(Cr^{6+} になるクロムイオンを含めて)は粒界の溝および非金属介在物の脱離によって生じたピットに蓄積する。この腐食生成物の作用により結晶粒度ならびに非金属介在物の影響はさらに増大される。

6) 炭素量が約 0.06% を越えることは望ましくない。というのは, 安定化に比較的多量のチタンを必要とし, その上炭素は熱処理のいかに問わず(すなわち焼鈍状態のものでも)腐食値を増大させるからである^{21, 37, 39, 40)}。

理論的には Ti/C 比は少なくとも 4 以上でなければならない。しかし窒化物や硫化物の生成など予期しないところにチタンが消費されるので, Ti/C 比を 6~8 にすることが望ましい^{39~43)}。表 10 の結果もこの比を少なくとも 6 以上にすべきことを示している。しかしこの Ti/C 比はあまり高過ぎてもいけない。というのは, チタンが過剰に存在するとオーステナイト中に固溶したまま残り, フェライトの生成および σ 相への変態を助長する。

7) 以上の結論から 321 鋼について以下に示す評価試験法が推奨できる。

a) 硝酸系環境中において使用される鋼は硝酸試験²⁶⁾により評価すべきである。

b) クロム炭化物ならびに σ 相の析出に起因する粒界腐食感受性を検出するときには, 硝酸試験²⁶⁾もしくは硫酸酸性硫酸第二鉄試験³³⁾を採用すべきであろう。

c) クロム炭化物の析出のみに起因する粒界腐食感受性を検出するときには, 硫酸エッチ試験を硝酸-非酸試験もしくは硫酸酸性硫酸銅試験* に対する選別試験として適用してもよい。階段組織ならびに混合組織を示すものはこの二つの試験においては低い腐食度を示す。硫酸エッチで溝状組織を示すものは, 硝酸-非酸試験ならびに硫酸酸性硫酸銅試験を行ない, その腐食度が最高許容値以内にありかどうかを見なければならない²³⁾。

文 献**

- 1) T. V. Simpson: *Trans. ASM.*, **49**, 721~44 (1957)
- 2) J. F. Brown, W. D. Clark & A. Parker: *Metallurgia*, **56**, 215 (1957)
- 3) K. Wetzlar & G. Lennartz: *DEW Technische Berichte*, **1**, 15 (1961)
- 4) K. Bungardt & G. Lennartz: *Arch. f. Eisenhüttenwesen*, **27**, 127~133 (1956)
- 5) E. E. Cheburkova: *Zavodskaya Laboratoriya*, **15**, 275~277 (1949)
- 6) R. S. Stewart & S. F. Urban: Symposium on the Nature, Occurrence and Effects of Sigma Phase. ASTM STP No. 110, 128~144 (1950)
- 7) J. J. Heger & J. L. Hamilton: *Corrosion*, **11**, 6t~10t

* もしこれを評価試験として選ぶならば, 金属鋼ならびに硫酸銅を添加した 50% 硫酸溶液を用いるべきであろう。

** 原文にも文献 31) は記載されていない。

- (1955) Jan.
- 8) S. J. Rosenberg & C. R. Irish: *J. Research NBS*, **48**, 40~48 (1952)
- 9) F. J. Phillips: *Trans. ASM*, **39**, 891~914 (1947)
- 10) W. Goedeck: *Werkstoffe u. Korrosion*, **5**, 488~496 (1954)
- 11) D. Warren: *Corrosion*, **15**, 221t~232t (1959) May
- 12) M. A. Streicher: *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 161 (1959)
- 13) W. O. Binder & C. M. Brown: Symposium of Evaluation Tests for Stainless Steels. ASTM STP No. 93, 146 (1949)
- 14) D. C. Buck & J. J. Heger: F. F. Philips and B. R. Queneau. Symposium of Evaluation Tests for Stainless Steels. ASTM STP No. 93, 56 (1949)
- 15) G. F. Comstock: Titanium in Iron and Steel, pp. 73 and 245, John Wiley & Sons Inc., New York (1955)
- 16) E. C. Bain, R. H. Aborn & J. J. B. Rutherford: *Trans. Amer. Soc. for Steel Treating*, **21**, 481~509 (1933)
- 17) J. J. B. Rutherford & R. H. Aborn: *Inst. Mining Met. Engrs.*, **100**, 293 (1932)
- 18) A. Ferri: *Metallurgia Italiana*, **43**, 432~434 (1951)
- 19) H. D. Newell: *Trans. Am. Soc. Steel Treating*, **19**, 673~732 (1932)
- 20) J. J. B. Rutherford & R. H. Aborn: *Trans. AIMME*, **100**, 293~305 (1932)
- 21) H. T. Shirley & J. E. Truman: *J. Iron Steel Inst.*, **172**, 377~380 (1952)
- 22) E. M. Mahla & N. A. Nielsen: *Trans. ASM*, **43**, 230~322 (1951)
- 23) M. A. Streicher: Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steels. A Testing System for Detecting Susceptibility to Rapid Intergranular Attack. Second International Congress on Metallic Corrosion, New York (1963)
- 24) ASTM Book of Standards, "Tests for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Stainless Steels: (A) Oxalic Acid Etch Test for Classification of Etch Structures of Stainless Steels." (印刷中)
- 25) M. A. Streicher: *ASTM Bulletin* No. 188, 35 (1953) Feb. または *Werkstoffe u. Korrosion*, **5**, 363 (1954)
- 26) ASTM Book of Standards, "Tests for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Stainless Steels: (C) Nitric Acid Test for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Stainless Steels." (印刷中)
- 27) M. H. Brown, W. B. DeLong & W. R. Myers: Symposium on Evaluation Tests for Stainless Steels, ASTM, STP No. 93, 103~120 (1949)
- 28) D. Warren: *ASTM Bulletin* No. 230, 45 (1958) May
- 29) ASTM Book of Standards, 1961, Part 3, p. 393, A 383-55 T, "Recommended Practice for Conducting the Acidified Copper Sulfate Test for Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels." ASTM, Philadelphia.
- 30) H. J. Rocha: *Stahl u. Eisen*, **75**, 579~86 (1955) に対する討論
- 32) M. A. Streicher: *ASTM Bulletin* No. 229, p. 77 (1958) Apr.
- 33) ASTM Book of Standards, "Tests for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Stainless Steels: (B) Ferric Sulfate-Sulfuric Acid Test for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Stainless Steels." (印刷中)
- 34) W. B. DeLong: Symposium on Evaluation Tests for Stainless Steels. ASTM, STP, No. 93, 211~214 (1949)
- 35) H. T. Shirley & J. F. Truman: *J. Iron Steel Inst.*, **171**, 354 (1952)
- 36) M. G. Fontana: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 99 A (1950); **44**, 87 A (1952); **45**, 91 A (1953)
- 37) E. J. Heeley & A. T. Little: *J. Iron Steel Inst.*, **182**, 241~55 (1956)
- 38) E. A. Kachik & D. H. Desy: 未発表, Engineering Research Laboratory, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware.
- 39) H. T. Shirley & C. G. Nicholson: *J. Iron Steel Inst.*, **170**, 111 (1952)
- 40) R. S. Stewart: *Metal Progress*, 971~3 (1947) Dec.
- 41) E. I. Astrov & V. N. Biryukova: *Vestnik Mashinostroeniya*, **33**, 61~65 (1953)
- 42) S. J. Rosenberg & J. H. Darr: *Trans. ASM*, **41**, 1261~1287 (1949)
- 43) A. V. Shreider: *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **28**, 608~15 (1955)
- 44) R. M. Holt & O. P. Nicholson: *J. Iron Steel Inst.*, **200**, 715 (1962)