非鋭敏化オーステナイトステンレス鋼の粒界腐食 (1)

環境の影響*

J. S. Armijo**

1. 緒 言

オーステナイトステンレス鋼の粒界腐食現象は、一般に結晶粒界に存在する鉄-クロム炭化物、 σ 相またはフェライトによるものとされている。オーステナイト質合金がこれらの析出物を含有するか否かを決定する標準の方法は Strauss 試験 (沸騰 H_2SO_4 - CuSO_4 溶液) や Huey 試験 (沸騰 HNO_3 溶液) である。これらの試験の結果、材料の粒界が腐食される場合、その材料は“鋭敏化”されているという。鋭敏化組織を防止あるいはなくす通常の方法は合金の炭素含有量を低下させること、活性な炭化物生成元素、たとえばチタンやニオブを添加することあるいは高温 [$>1,900^\circ\text{F}$ ($1,038^\circ\text{C}$)] 加熱後水冷による溶体化処理を施すことなどである。

本報は結晶粒界に何ら異相が存在しない場合のオーステナイトステンレス鋼の粒界腐食現象について検討を加えたものである。この現象においては、炭化物生成の元素の添加、含有炭素量の減少、あるいは高温加熱による溶体化処理などを行なっても粒界腐食が発生するものである。本報で考察される合金はすべて粒界析出物が存在せず、非鋭敏化状態にあるものと見なされる。

沸騰硝酸溶液中で非鋭敏化ステンレス鋼の腐食が加速されることは、まず DeLong¹⁾ によって、後に Shirley および Truman²⁾ によって報告された。これらの研究者らは腐食が促進される理由として鋼から溶出するクロムの作用を考えた。他の研究者ら³⁻⁶⁾ は硝酸溶液中の溶解クロムは最高の酸化状態、すなわち $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の状態で存在する場合のみ腐食を促進させることを示した。この酸化状態は Cr^{6+} と考えてよい。Streicher⁷⁾ は沸騰硝酸-重クロム酸塩溶液中で非鋭敏化ステンレス鋼の腐食が促進されるのは、粒界腐食が促進された結果であることを示した。硝酸-重クロム酸塩溶液によって生じた304型ステンレス鋼の粒界腐食の一例を図1に示す。試料は腐食する前に $1,060^\circ\text{C}$ ($1,940^\circ\text{F}$) で2時間焼なまし後水冷されている。激しい腐食の結果、結晶粒界や双晶の

図1 沸騰硝酸-重クロム酸塩溶液中で生じた焼なまし状態の304型ステンレス鋼の代表的な粒界腐食 ($\times 200$)

境界に粒の脱落や深い侵食が生じている。結晶粒界が急速に侵食を受けたために著しい重量減少が起こった。双晶の境界は結晶粒界ほど急速に侵食されず、また粒内には孔食が生じている。

Cr^{6+} のほかに次のイオンが非鋭敏化ステンレス鋼の硝酸溶液中における粒界腐食を促進するものと考えられる。すなわち、 Mn^{7+} 、 Ce^{4+} および Fe^{3+} である⁷⁻⁸⁾。この種の侵食に敏感な材料は、304型、347型、321型および430型 (フェライト系) ステンレス鋼、18Cr-10Ni (低炭素)、18Cr-10Ni (チタン安定化鋼)、25Cr-20Ni (低炭素-ニオブ安定化鋼)⁸⁻⁹⁾ および Incoloy-800¹⁰⁾ である。

酸化性イオンが粒界腐食を促進する電気化学的過程が研究され報告されている。Streicher⁷⁾ は酸化性イオンの還元による電位の変化の大きさは粒界腐食速度を左右しないことを示した。Coriou ら⁸⁾ は硝酸溶液中に浸漬されたステンレス鋼の電極電位と腐食速度との関係を明確にした。酸化性のイオンが酸中に添加されると、鋼の電極電位が増加し、粒界腐食速度が増加する。この関係は Mn^{7+} 、 Cr^{6+} 、あるいは Ce^{4+} を含む硝酸溶液に対して同様である。しかしながらこの対応は侵食の機構が電極電位のみに依存するという意味ではない。Streicher⁷⁾ は酸化性のイオンが三つの過程の組合せによって粒界腐食を促進することを結論した。すなわち、(a) カソード面の開路電位の増加、(b) カソード反応の復極、および (c) アノード反応の復極である。

非鋭敏化ステンレス鋼の粒界腐食を起こす第二の環境も報告されている。Wanklyn および Jones¹¹⁾ はニオブ

* 訳者: 原田憲二 (日本金属工業)

** General Electric Co., Vallecitos Atomic Lab., Pleasanton, Cal.
(原文) Intergranular Corrosion of Nonsensitized Austenitic Stainless Steels.—(1) Environmental Variables. *Corrosion*, Vol. 21, No. 7, 235-244 (1965) July

あるいはチタン安定化 18 Cr-8 Ni ステンレス鋼が 280°C (536°F) の 40~50 wt% KOH 溶液中で粒界侵食に敏感であることを発見した。^{*1}

Snowden¹²⁾は、18 Cr-9 Ni (ニオブ安定化鋼) のカセイアルカリ溶液中の粒界腐食の動力学を、KOH 濃度、温度および応力の関数として研究した。カセイアルカリ溶液が粒界侵食を促進する機構は明らかにされなかったが、Edeleanu¹³⁾はカセイアルカリ溶液中の粒界腐食が硝酸-重クロム酸塩溶液中と同様であるかも知れないことを暗示した。前者の場合はクロム酸塩イオンが、一方後者の場合は重クロム酸塩イオンがしやすい。両溶液とも、6 価のクロムが強酸化性の環境中に存在する。

2. 硝酸-重クロム酸塩溶液中における粒界腐食実験

本実験の目的は硝酸-重クロム酸塩溶液中の非鋭敏化ステンレス鋼の粒界腐食速度に及ぼす種々の環境の影響を決定することで、Cr⁶⁺ 濃度、HNO₃ 濃度、溶液温度および試料の応力水準について検討した。原子炉燃料要素の化学的再処理過程においてステンレス鋼製容器が酸性硝酸塩溶液にさらされるため、これらの研究が実用上重要性があると考えられた。

2.1 電気抵抗測定

多結晶金属の粒界が腐食されると、荷重を受け持ったり電流が通ったりする有効断面積が減少する。この断面積減少の結果、次式で表わされる試料の電気抵抗が増加する。

$$R_t = R_0 A_0 / A_t \quad (1)$$

ここで

R_t = 時間 t における電気抵抗

R_0 = 初めの電気抵抗

A_0 = 初めの断面積

A_t = 時間 t における断面積

円形断面の試料の場合、時間 t における試料半径(r_t)と電気抵抗との関係は次のとおりとなる。

$$r_t = r_0 \sqrt{R_0 / R_t} \quad (2)$$

つまり、粒界腐食を受けている試料の t 時間後の侵食深さ X_t は $(r_0 - r_t)$ に等しく次式で与えられる。

$$X_t = r_0 (1 - \sqrt{R_0 / R_t}) \quad (3)$$

同様に、初めの厚さ Γ_0 、幅と厚さの比 k_0 の矩形断面の試料の侵食深さは次のようになる。

$$X_t = (\Gamma_0 / 4) [k_0 + 1 - \sqrt{(k_0 - 1)^2 + 4 k_0 (R_0 / R_t)}] \quad (4)$$

電気抵抗を測定し、(3)および(4)式から計算した粒界侵食測定結果の信頼性を次の方法でチェックした。

下記の成分の 304 型ステンレス鋼の試料を 1,060°C で

2 時間焼なまし水冷した。これらの試料の平均の結晶粒度は ASTM 5 (平均直径 2.8 mil) であった。金属組織検査および透過電子顕微鏡観察の結果、結晶粒界には全く異相の存在は認められなかった。試料の化学成分は次の通りである。

%	C	Mn	Cr	Ni	Si	S	P
	0.07	1.52	18.74	9.43	1.59	0.017	0.013

電気抵抗を測定するのに適当な試料 (長さ 1.6 in, 幅 0.186 in, 厚さ 0.015 in) に成型し、軽く電解研摩を行ない、水洗した後、Cr⁶⁺ 4 g/l を含むように重クロム酸カリを添加した 5 N の沸騰硝酸溶液中に浸漬した。

溶液は Coriou ら⁹⁾が推奨しているように 4~8 時間ごとに更新した。一定時間ごとにいくつかの試料を取り出し金属組織を調べた。この実験から粒界侵食を測定する方法としての電気抵抗測定法と金属組織調査法との関連を知ることができた。

金属組織調査とは試料断面について表面からの粒界侵食の距離を測定する方法である。合計 100 個の粒界侵食をそれぞれの試料について測定した。しかし、粒の脱落が著しく試料表面が除去されているような場合は除外した。このようにして平均の侵食深さを測定した。電位差計により電気抵抗を定期的に測定し、粒界侵食の深さを (4) 式を用いて計算した。この方法で得られた結果を図 2 に示す。両測定結果はよく一致する。金属組織調査

図 2 組織検査による方法と電気抵抗測定による方法との比較

腐食の深さが 1 mil に達するのに要する時間を潜伏時間と定義する

から得られた値は、電気抵抗測定による値に比し全般に高い値を示しているが、侵食度は実験誤差の範囲で一致する。

図 2 から浸漬後期の 6~12 時間の範囲では侵食度が一定であることがわかる。しかし、この直線部分を零時間まで外挿しても原点を通らない。これは浸漬初期に腐食が緩慢な潜伏期間があり、次いで一定速度で急速に侵食が進むようになることを示している。潜伏から侵食へ移る際は試料表面の酸化物は無色から黄色に変わり、結晶粒界侵食が黄色の酸化物の下に見られる。一定速度で腐食

*1 研究に用いた鋼には粒界炭化物は存在しなかったが、安定化鋼には σ 相存在の可能性がある。

が進む侵食期間の間、表面の酸化物は次第に黒色に変る。本研究では侵食深さが1 mil に達するに要する時間を潜伏時間とした。また潜伏時間の逆数を潜伏度とした。侵食度は侵食-時間曲線における直線部分の傾きである。

2.2 温度依存性

これらの実験に用いた試料はすべて同一の熱処理(1,060°C, 2時間加熱, 水冷)を施した。潜伏度および侵食度は上述のような電気抵抗測定法によって決定した。試験溶液は4~8時間ごとに更新し, また Cr^{6+} 濃度は分光光度法によって測定した。これらの測定結果を図3に示す。三角の記号で示される点は円形断面*2の試料について測定した侵食度で, 白丸で示される点は矩形断面の試料について測定した結果である。これらのデータがよく一致することは電気抵抗測定法が形状の異なる両試料に対して有効であることを示すものである。図3の黒丸

図3 侵食度および潜伏度の温度依存性

で示される点は潜伏時間の逆数すなわち潜伏度である。温度依存性を示すこれらのデータは, 粒界腐食の潜伏および侵食過程がいずれも Arrhenius の式で表わされる活性化化学溶解反応であることを示すものである。活性化エネルギーは両過程とも同一 (12.3 kcal) である。これらの結果は後節で詳細に述べる。

2.3 濃度依存性

粒界腐食の潜伏および侵食過程についての濃度依存性を図4と図5に示す。図4にはさらに Coriou, Aure および Plante⁸⁾ の重量減少測定法による結果から計算した侵食度を示した。重量減少度は付録1の(12)式を用いて侵食度に換算した。

Coriou ら⁸⁾の重量減少のデータから計算した侵食度は本研究の結果と部分的に一致するに過ぎない。すなわち, Cr^{6+} 濃度に対する侵食度の傾きは両者の研究で同一

図4 110°Cにおける粒界侵食の濃度依存性

図5 110°Cにおける潜伏度の濃度依存性

であるが, その絶対値は異なる。これらの相違は重量減少度を侵食度に換算する際の誤差よりもはるかに大きい(付録1参照)。その結果, Coriou によって研究されたステンレス鋼は本研究で用いたものに比し粒界腐食に対する抵抗性のはるかに大きかったことが考えられる。この研究に用いた鋼と Coriou が用いた鋼との唯一の相違は炭素含有量である。Coriou の用いた鋼の炭素含有量は0.02%であるが本研究で用いたものは0.07%である。Coriou ら⁸⁾は Cr, Ni および C 含有量のみ報告しているので, 合金成分についてさらに比較することはできない。

Cr^{6+} 濃度の潜伏期間に対する影響を図5に示す。図4と図5とを比較すれば明らかなように, 潜伏度は侵食度より Cr^{6+} 濃度の変化に対して一層敏感である。

2.4 応力依存性

粒界腐食の応力依存性を調査するための装置(図6)を設計してつくった。全装置は耐熱ガラスと弗化炭素でできており, 化学的に安定なものである。多くのゴムやプラスチックは $\text{HNO}_3\text{-Cr}^{6+}$ 溶液によって急速に侵されるので弗化炭素のシールを使う必要がある。この侵食はゴムやプラスチックを破壊するだけでなく, Cr^{6+} を Cr^{3+} に急速に還元し, 粒界侵食度を低下させる。実験の間 Cr^{6+} 濃度を一定に保つために大量の溶液が付属のフラスコに満たされている。溶液は1~4 l/hr の速度で熱対流によって試験槽から貯蔵槽へ循環している。

*2 (試料の寸法は2・4の通り)

図 6 粒界侵食度測定装置

試験容器はマントルヒーターで加熱され、貯槽中の溶液はイマージョンヒーターで加熱されている。このように溶液を循環することで、48時間以上溶液を更新することなしに Cr^{6+} 濃度を一定水準に保つことができた。しかし念のため24時間ごとに液を取りかえた。容器の一つの開口部には温度測定用の Pt: Pt-10%Rh 熱電対を取り付けた。この装置で温度測定はうまくできたが棒状温度計に取り替えるとさらに便利であった。

溶液のもれを防ぐシールを持った圧縮リングを取り付けた。このシールは試料を引き抜くのに5lbの荷重を必要とした。実験に用いた試料は長さ22in、直径1/2inの棒状で中央部は細い断面(長さ1in、直径0.1in)となっている。端部につかみをつけた板状試料で行なった以前の実験は接触抵抗のため具合が悪かった。棒試料は弗化炭素のスリーブでおおわれ、中央部の細い断面の部分だけが溶液にさらされた。試料には静荷重を与え、電気抵抗の変化を時間の関数として測定した。電気抵抗の測定結果は前述の方法で粒界侵食度に換算した。粒界腐食度

図 7 $4\text{g Cr}^{6+}/\text{l}$ 溶液中における粒界侵食と時間の関係

に対する応力の影響は図7に示す通りである。

本実験は $5\text{NHNO}_3-4\text{g Cr}^{6+}/\text{l}$ 溶液中で 110°C で行なったものである。初めの26時間の間は試料に応力を加えていない。その後8,500 psiの応力(26時間後の断面積に対して)を加えた。著しい変化は認められず、52時間後に13,000 psiとなるように連続的に応力を増加しても侵食度は一定であった。この点で応力を2倍にした結果、電気抵抗が瞬間的に増し、またその後の粒界腐食度は加速された。応力の計算値は時間とともに26,000 psiから29,000 psiまで変化した。58時間後に応力を15,000 psiまで減少すると侵食度は実験初期の42時間の値にもどった。応力を完全に除去しても、曲線の傾きはわずかに変化しただけであった。

高応力下で測定された侵食度の増加は粒界の溶解が増加したためであるか、塑性変形のためであるか若干の疑問が持たれた。この疑問に答えるために同一条件で第2の実験を行なった(図8)。実験は初めの応力30,000 psi

図 8 粒界侵食と時間との関係(陰分極付与)

として始めた。この応力では潜伏時間は7時間であった。(図7の応力零の場合は9時間であった)。17時間後、30,000 psiの応力のまま、外部の直流回路より白金陽極を用いて陰分極を与えた。2Vの電位および $2\sim 7\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で腐食反応は停止した。

30,000 psiの応力で観測された高い侵食度が塑性変形に基づくものとすれば、陰極分極は直線の傾きを減少させるに止まるものと考えられる。分極により侵食が完全に停止したことは、応力が粒界侵食度を加速し得ることを結論づけるものである。陰分極を停止させると前の実験(図7)の場合と同一速度で腐食が継続した。22時間後に応力を32,000 psiから53,000 psiに増加した。その結果、侵食が大幅に増加したがこれは応力の増加と同時に起こった微細な侵食の拡大のために試料が一樣に伸びたからである。この応力水準では腐食はさらに加速された。23時間後、応力を完全に除去すると前の実験の応力零の場合の侵食度にもどった。

$4\text{g Cr}^{6+}/\text{l}$ を含む溶液中で観測された応力依存性が低濃度でも観測されるか否かを決定するために応力を与えた棒状試料を用いて第3の実験を行なった。本実験に用い

た溶液は $0.4 \text{ g Cr}^{6+}/\text{l}$ を含む 5 NHNO_3 である。まず潜伏期間を試験するために $60,000 \text{ psi}$ の応力をかけた。この濃度および応力水準では定常状態の粒界腐食度が観測されるまでに約 160 時間の潜伏期間があった(図 9)。一定の侵食度が観測された後、応力水準を前の実験と同様に变化させた。

図 9 $0.4 \text{ g Cr}^{6+}/\text{l}$ を含む溶液中の粒界侵食と時間の関係

図 10 粒界腐食度に及ぼす引張り応力の影響

これらの実験結果をまとめて図 10 に示す。繰り返して行なった実験結果はよく一致しているといえる。粒界腐食度の応力依存性は Cr^{6+} 濃度を変化しても本質的には変わらないことを図 10 は示している。しかし Cr^{6+} 濃度を低めた実験は、ただ 1 個の材料について行なったものであるので実験誤差が大きいはやむを得ない。 $4 \text{ g Cr}^{6+}/\text{l}$ による結果に基づいて考えれば応力水準が低い場合は、腐食度をわずかに増加させるに反し、応力水準が高い場合は腐食度を大幅に増加させることがわかる。

潜伏時間に対する応力の影響を図 6 と同様の装置で調査した。実験槽は 5 本の線状試料 (直径約 0.035 in) が同時に実験できるように作られており、それぞれの線は異なった応力の下に同一環境で試験できる。それぞれの線にはスプリングで別々に荷重をかけ $10 \text{ g Cr}^{6+}/\text{l}$ を含む 5 NHNO_3 溶液中で電気抵抗を時間の関数として定期的に測定した。試験温度は 90°C である。本実験の結果(図 11)、応力は潜伏度を増すことが判明した。 10 kpsi 程度の低い応力でも著しい増加が認められる。

図 11 侵食と応力および時間との関係

3. 考察

本研究では粒界腐食現象をその進行過程において 2 段階に分けた。それは潜伏期間と侵食期間とである。

Streicher¹⁶⁾ は潜伏とは結晶粒界が腐食を受けて溝ができ始めてはいるが、まだ結晶粒自体は侵食を受けていない期間であると提案している。この期間を過ぎると、深くなった溝の内部の 6 価のクロムの濃度が増加する(溝の側面からのクロムの溶解および硝酸による 6 価の状態への変化によって)とともに結晶粒の第 1 層が除去されるにつれて表面積が増加するために侵食度が増加する。この機構は両過程の活性化エネルギーが同一であることおよび Cr^{6+} 濃度の変化に対する潜伏期間の感受性がきわめて著しいことによって支持される(図 5)。

応力を付与することによって粒界侵食度が増加することは結晶粒界の溝の端部が塑性変形を受けることに、関係がありそうである。図 10 に示した通り侵食度が最も増加するのは応力計算値が 30 kpsi 以上の場合である。これらの応力は結晶粒界の溝における応力の集中と組合わされて局部的な塑性変形を十分起こし得る。図 11 に示したとおり応力が低い場合でも潜伏度が大幅に増加する。これは侵食度に対する応力の影響と対照的である。この環境中において、応力が腐食反応に影響を与える機構は複雑であり明らかでない。

本研究で測定された粒界侵食の活性化エネルギーは Hess¹⁵⁾ が 304 型 (低炭素) ステンレス鋼の試料で得た値とよく一致する。これらの研究¹⁵⁾ は原子炉燃料要素の化学的再処理に用いられる硝酸塩廃液に準じて作られた溶液中で行なわれたものである。この溶液の主要成分はステンレス鋼の溶解成分を含む硝酸である。Hess らの研究では、侵食を促進させたイオンは Fe^{3+} であり、腐食度は 1 ヶ月当たり数 mil 程度であった (本研究では 1 時間当たり数 mil である)。両研究で得られた活性化エネルギーが 0.5 kcal 以内で一致することは、侵食を起こさせるイオンの種類によって腐食の機構が変わることはないという考えを支持するものである。

Hess¹⁵⁾ もまた粒界腐食反応に対する応力の影響について研究したが、反応が応力によって加速されることは見出してはいない。彼らは実験方法を十分吟味しなかった。彼らの得た結果は本研究の結果(図7~図11)と全く異なっている。このような相違を示した理由の一つとして腐食データの測定法に問題があるように思われる。Hessは重量減少を測定したが、この方法では試料を定期的に溶液から取り出し、秤量し再び荷重を加えることが必要となる。もともと応力の影響はそれほど著しいものでないので、他の影響因子によって隠蔽されてしまうことはあり得ることである。本研究の場合は試験容器から試料を取り出すことなしに連続的に荷重を掛けたまま電気抵抗を測定する方法を用いた。さらに、何回も繰り返して実験を行ない、再現性のよい結果を得ている。

これらの研究は粒界腐食反応に対する環境変化の影響を明らかにする上に役立つものであるが、結晶粒界に侵食が限定される理由を説明するものではない。Streich⁷⁾ は非鋭敏化ステンレス鋼の粒界腐食は結晶粒の結晶学的性質によって決まることを提案し、結晶学的因子は不可視の前析物と同程度に粒界侵食を強めるといっている。Coriou⁸⁾ は隣接した結晶粒がそれぞれ異なった結晶学的方法を持っていることが粒界腐食を起こさせる原因であることを暗示している。Legget および Paxton¹⁷⁾ は隣接した結晶粒の方位間の角度が小さい場合は角度が大きい場合に比し腐食度が遅いことを観測した。これは双晶境界の腐食が結晶粒界に比し緩慢であるという事実と一致する。Coriou⁹⁾ は組織調査によって測定した粒界腐食度が結晶粒度の増加に従って増加することを報告している。この結晶粒度の影響は粒界の溝中の6価のクロム濃度によって説明されると思われる。腐食が進行している間、結晶粒界の溝の端部はバルクの腐食溶液からほぼ材料の結晶粒の大きさに等しい距離だけ離される。

もしも金属からクロムが溶出して酸化することによって結晶粒界の溝の内部で6価のクロムの濃度が増加するならば、試料の結晶粒度が大きいかほど Cr^{6+} の濃度は高くなるであろう。 Cr^{6+} 濃度が高いほど侵食度も高くなる。このような考えは任意の方位を持つ結晶粒界の性質が、試料の組成が同一であれば結晶粒の大小に関係なく物理的にも化学的にも等しいという前提に立っている。しかし、この考えは必ずしも正しくない。たとえば Arkharov^{18,19)} は、低銅合金の結晶粒度が変化すると格子常数にも著しい変化が生ずることを示している。彼らはこの格子常数の変化は結晶粒界における溶質原子の吸着と離脱によって起こるものとしている。これらの合

金の場合、結晶粒界の化学組成は結晶粒度によって変化する。

非鋭敏化オーステナイトステンレス鋼に溶質原子の偏析が存在するとすれば、Coriou⁹⁾ によって観測された結晶粒度の影響について別の説明を与えることができる。すなわち、結晶粒界の化学組成は結晶粒度の関数であり、粒界の組成の変化は粒界腐食度の変化を生ずることになる。

非鋭敏化 304 型ステンレス鋼について微小硬度を測定した予備試験^{*3}の結果、結晶粒界に著しい硬化現象を認めた(図12)。試料は1,200°Cで1時間および1,300°Cで

図12 304型ステンレス鋼の結晶粒界の硬化

16時間焼なまし後水冷したものである。熱処理温度が高いほど、結晶粒界の硬度も高かった。硬化現象はこの鋼の結晶粒界に溶質原子の偏析が生じていることを示すものである。Westbrook²⁰⁾ならびに Wood^{20,21)}および Westbrook²⁰⁾ならびに Aust²²⁾は粒界硬度測定によって金属間化合物や鉛中の溶質原子の粒界偏析を研究した。彼らは粒界に溶質原子が偏析するために粒界の硬化が起こるものとし、超高純度の金属には粒界硬化が起こらないことを示した。²⁰⁾304型ステンレス鋼の結晶粒界硬化は1,200°Cおよび1,300°Cで焼きなまして水冷した試料について測定された。炭化物物その他の粒界析出物は組織調査および電子線マイクロプローベの走査によっても何ら見出されなかった。何が偏析しているかを決定することはできないが、粒界に硬化現象が観測されたことは、溶質原子の偏析が起こっていることを明らかに示すものである。マイクロプローベの走査によっても偏析が観測されないことから考えれば、偏析している原子はC、N₂およびSiのような軽元素である可能性が高い。

*3 General Electric Research Laboratory の J.H. Westbrook と A.J. Peat の好意

4. 結論

これらの実験から得られた結論は次の通りである。

(1) $\text{HNO}_3\text{-Cr}^{6+}$ 溶液中における非鋭敏化 304 型ステンレス鋼の粒界腐食には潜伏期間と一定速度で腐食が進行する侵食期間とが存在する。潜伏期間および侵食期間とも、その反応の活性化エネルギーが同一であるので、侵食の機構は同じと考えられる。

(2) 潜伏反応および侵食反応はいずれも応力によって加速される。応力水準が低い場合は潜伏度が大幅に増加し、また応力水準が高い場合は侵食度が大幅に増加する。

(3) 腐食反応は本質的には電気化学反応であるので、陰分極によって反応を阻止することができる。陰極防食は、試料が大きな応力を受け、しかもきわめて腐食性の激しい沸騰溶液中に浸漬されている場合でも有効である。

(4) 非鋭敏化 304 型ステンレス鋼の結晶粒界に溶質原子の平衡的偏析が生ずることが結晶粒界の硬度測定によって検出された。硝酸-重クロム酸溶液中における 304 型ステンレス鋼の粒界腐食におけるこの偏析の重要性を明らかにすることはできなかった。

謝 辞

結晶粒界の硬度測定に協力下さった J. H. Westbrook ならびに A. J. Peat 氏、および本研究の多くの部分に対し有益な暗示を賜った H. H. Klepfer 氏に感謝いたします。またオーステナイトステンレス鋼において溶質原子の平衡的偏析の問題に関する暗示に対し、特に D. L. Douglass 氏に感謝いたします。

付 録

粒界腐食を測定する場合、重量減少から求める方法と電気抵抗測定から求める方法との間の関係は、簡単な模型によって次のように示される。すなわち模型として図 13 のように六角形の断面を持つ結晶粒 (一辺の長さ、 h)

図 13 粒界腐食の模型

の集合を考える。粒界腐食は均一に起こり (実験で観測された通り)、定常状態では粒界腐食および結晶粒の脱落の速度は一定である。定常状態においては、

$$W = wN \quad (5)$$

ここで、

W = 単位時間、単位面積当りの重量減少

w = 結晶粒 1 個の重量

N = 単位時間、単位面積当りの結晶粒脱落数

$$\text{しかし } N = nK / (C/2) \quad (6)$$

ここで

n = 単位面積当りの結晶数

K = 粒界侵食度

$C/2$ = 粒界の周囲の長さ

2 で割るのは、結晶粒の両側が同時に粒界侵食を受けるためである。(5), (6) 式から次のようになる。

$$W = 2wnK/C \quad (7)$$

$$\text{しかし } w = \rho V \quad (8)$$

ここで

ρ = 密度

V = 結晶粒 1 個の容積

(8) 式を (7) 式に代入して簡単にすると、

$$K = WC / (2\rho Vn) \quad (9)$$

図 13 においては

$$V \simeq 4\pi h^3/3$$

$$C = 6h$$

$$n = 4/(3\sqrt{3}h^2)$$

これらを (9) 式に代入し簡単にすると

$$K = 0.93W/\rho \quad (10)$$

すなわち

$$(W/K) \text{ 計算値} \simeq \rho \quad (11)$$

304 型ステンレス鋼の ρ の値は 7.9 g/cm^3 である。沸騰 $5 \text{ NHNO}_3\text{-4 gCr}^{6+}/\text{l}$ 溶液中においては焼きなました 304 型ステンレス鋼の W および K の測定値はそれぞれ $6.2 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{hr}$ および 0.42 mil/hr である。 K をメートル単位に換算し、 (W/K) の比を計算すると次のとおりとなる。

$$(W/K) \text{ 実験値} = 5.8 \text{ g/cm}^3 \quad (12)$$

実験的に決定された腐食係数 (ρ) の値は、計算値の 30% 以内で一致する。本報告における計算値はすべて、実験によって求めた換算係数を用いている。

文 献

- 1) W. B. DeLong: Symposium on Evaluation Tests for Stainless Steels, ASTM Special Tech. Pub., No. 93, 211 (1949)
- 2) H. T. Shirley & J. E. Truman: *J. Iron and Steel Inst.*, 171, 354 (1952)
- 3) M. M. Kurtepov, G. V. Akimov & N. N. Bordizh: *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 87, 625 (1952)
- 4) A. B. McIntosh: *Chemistry and Industry*, 687 (1957)
- 5) J. E. Truman: *J. Appl. Chem.*, 4, 273 (1954)
- 6) M. M. Kurtepov & G. V. Akimov: *Doklady Akad. Nauk SSR*, 87, 93 (1952)
- 7) M. A. Streicher: *J. Electrochem. Soc.*, 106, 105 (1959)
- 8) H. Coriou, J. Hure & G. Plante: *Electrochem. Acta*, 5, 105 (1961)
- 9) H. Coriou, L. Grall, G. Kurka & G. Plante: *Colloque de Metallurgy IV*, 75 (1960)
- 10) H. H. Klepfer, K. C. Antony & U. E. Wolff: ASM Golden Gate Metals Conf., San Francisco, Cal., Feb-

- ruary 13-15, 1964
- 11) J. N. Wanklyn & D. Jones: *J. Nucl. Mat.*, **1**, 154 (1959)
 - 12) P. P. Snowden: *J. Iron and Steel Inst.*, **194**, 181 (1960)
 - 13) Private Communication. D. Edeleanu to J. N. Wanklyn and D. Jones: *J. Nucl. Mat.*, **1**, 154 (1959)
 - 14) E. M. Shank: Eurochemic Assistance Program Progress Report. ORNL-TM-563, Oak Ridge National Laboratory, April 9, 1963
 - 15) D. N. Hess, L. Rice, B. Willis, E. S. Snavely & W. E. Clark: Corrosion of Stainless Steel in Acidic Nitrate Waste Solutions from Processing Stainless Steel Reactor Fuels. ORNL-3474, Oak Ridge National Laboratory, October 16, 1963
 - 16) M. A. Streicher: Private Communication, January 8, 1965
 - 17) R. D. Leggett & H. W. Paxton: *Corrosion Science*, **2**, 217 (1962)

- 18) V. I. Arkharov & N. N. Skornyakov: Changes in the Lattice Parameter of Polycrystalline Solid Solutions and Intercrystalline Internal Adsorption. *Doklady ANSSR*, **89**, 841 (1953)
- 19) V. I. Arkharov & N. N. Skornyakov: Changes in the Lattice Parameter of Polycrystalline Solid Solutions as a Function of Intercrystalline Adsorption. *Trudy Inst. Fiz. Metal. Ural. Fil ANSSSR*, **16**, 75 (1955)
- 20) J. H. Westbrook & D. L. Wood: *Nature*, **192**, 128 (1961)
- 21) J. H. Westbrook & D. L. Wood: 'Pest' Degradation in Beryllides, Silicides, Aluminides and Related Compounds. General Electric Research Laboratory Report 63-RL-3324 M, May, 1963
- 22) J. H. Westbrook & K. T. Aust: Solute Hardening at Interfaces in High Purity Lead. I. Grain and Twin Boundaries. General Electric Research Laboratory Report 63-RL-3299 M, April, 1963

定電位法陽分極研究のための電極固定法*

N. D. Greene** W. D. France, Jr.** & B. E. Wilde**

電極、とくに軟らかい金属とか硬い金属、または薄い板状の試片は樹脂、ワックスあるいはワニスなどに一部を埋め込むことがしばしば行なわれている¹⁻⁶。このよ

うな方法では化学的な汚染を生ずることがあると認められているが、定電位法陽分極測定の際には電極と樹脂との境界面にすき間を作らないことも重要であることがわかった。すき間の存在は測定した不動態（維持）電流密度に著しい誤差を招く。

アーク溶解した 10 Cr-10 Ni-Fe 合金試片を Stern-Makrides の圧縮ガスケット⁸⁾ (訳者注) で固定した。ある電極は直接に固定し、他の電極は種々の樹脂で一部を埋め込むか、あるいは塗装したのち固定した。露出面は 2/0 エメリー紙で研磨し、蒸留水で洗浄し、試験液に 1 時間浸漬後、分極測定を行なった。定電位法陽分極測定は 25°C の水素飽和 1 N 硫酸中で各試片とも同一電位の上昇法を用いて行なった。電流は各電位において 5 分後に測定した。

実験結果を図 1 に示す。活性領域における分極挙動は

図 1 25°C の 1 N 硫酸中における 10Cr-10Ni-Fe 合金の定電位法陽分極曲線

訳者注: 参考図 Stern-Makrides の電極固定法

* 訳者: 小林豊治 (科学技術庁金属材料技術研究所)

** Corrosion Research Laboratory, Department of Materials Engineering, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York.
(原文) Electrode Mounting for Potentiostatic Anodic Polarization Studies, *Corrosion*, Vol. 21, No. 9, 275~276 (1965) Sept.