18-8系不銹鋼構造物の粒界腐蝕性試験法^{*1}

—構造物に対する金属組織の迅速現出法—

梶 野 秀 夫^{*2}

The Testing Method for the Intergranular Corrosion Susceptibility of 18-8 Stainless Steel Constructions

Hideo Togano

Because test specimens generally can not be cut from constructions, the author worked out a way to evaluate the susceptibility of 18-8 stainless steel constructions by disclosing of characteristic metallographic structure on the constructions themselves with the following method. Holding the special electrolytic bath made of polyvinyl chloride pipe on any place of the constructions, electrolytic polishing and electrolytic

etching were performed. Reagent used was 70% nitric acid for electrolytic polishing and 10% chromic acid for electrolytic etching. The metallographic structure disclosed was replicated to a small celluloid plate by "SUMP" method, and the replica was observed with microscope for the degree of chromium carbide precipitation.

1. 序 言

不銹鋼構造物が粒界腐蝕感性を生ずる原因として、熔接熱、熔接後の熱処理の誤り、400~500°C における長時間の使用等が考えられる。このようにして感性を持つた構造物をそのまま腐蝕性環境中で使用することは危険である場合が多く、従つてこれらの構造物の粒界腐蝕感性を試験しその対策を講ずる必要がある。しかし一般に構造物からの試片採取は不能の場合が多く、試片による種々の有効な試験法^{*3}を使用できないので、この問題は今日迄放置され重大な腐蝕事故の原因となつてい

るようである。構造物自体に対するこの種試験法として考へうる唯一の方法は、構造物の局所に仕上研磨を施した後適当なエッチ法により粒界におけるクロム・炭化物 (Cr_{23}C_6 とみなされる) 析出^{*4}の有無を調べ、析出が認められる場合はさらに析出の度合および状態を調べる方法である。この方法を使用するに当り最も重要なことは、クロム炭化物の析出している粒界と単なる粒界との区別ができるかという点と、さらにその析出度合と粒界腐蝕性が比例するかという点である。前者については著者の経験する限り比較的容易であり、粒界に析出がなければ粒界腐蝕性はないとみなしうる。しかし後者については相当複雑で、例えば粒界に著しい炭化物の析出を認めても粒界腐蝕性がほとんどない場合もある¹⁾。もつともこのような

現象は長時間加熱により生ずるものであり、対象を熔接、短時間の加熱および solution heat treatment の場合に限定すれば比較的簡単で、析出の度合が粒界腐蝕性と大体比例するようである。

即ち現在のところ組織検査により粒界腐蝕性を判定しうるのはごく普通の加工法によつて熱影響を受ける場合に限られ、その他の長時間加熱の場合に対してはまだ実験を行つていないので、この方法の適不適につき断定することはできない。

2. 試 験 装 置

構造物の局所における顕微鏡組織を調べることは従来も行われているが、不銹鋼に対して行つた例はあまりないようである。しかも従来の方法では局所を機械的に研磨するので、仕上研磨までには少なくとも1時間以上を要する状態であり、多数の個所を検査するためには極めて不便であつた。

そこで 18-8 系構造物の検査部分にもつと迅速に顕微鏡組織を現出させるため、電解研磨と電解エッチを適用することを試みた。即ちこの両操作とも陽極溶解現象であるから、構造物を陽極としてその局所に適当な電解液を保持しうる電解槽を圧着し、陰極を液中に浸せばよいわけで、まず第1A図に示すような電解装置を作成した。これは電解液の腐蝕性に耐え弾性と電気絶縁性を有する肉厚 (少なくとも 3 mm) ビニール管を電解槽とし、

*1 本委員会昭和29年2月 月例会議に発表

*2 東京工業試験所第4部

*3 Strauss溶液 (10% CuSO_4 + 10% H_2SO_4) 試験法, ASTM 65% HNO_3 試験法, 3% HF + 10% HNO_3 試験法等

*4 の相を析出することもあるがこれは長時間加熱を受ける場合に多い。

第1図 不銹鋼構造物に対する電解装置

陰極となる不銹鋼管をビニールと密着するよう押しこんだものである。極間距離（陰極管下端と検査面との距離）はあまり短くするとビニールの弾性が効かずまたショートするおそれがあるので図に示すように4mm位にとつた。もつとも第1A図は鉛直に近い面に対し適用できないので、その場合は第1B図に示すように直角に曲げた不銹鋼管を使用した。また構造物表面が平面或いはゆるやかな曲面の際は第1A図に示すようにビニール管の下端を横断面にすればよいが、パイプその他の曲率の小さな面に対してはビニール管下端をその曲面に合わせねばならぬ欠点があるので、第1C図に示すようにビニール管を使わない装置を作成した。これは不銹鋼陰極管中に7～8分目迄ガラスウールを固くつめ管の下端より約2mm出し、なるべく先端が凸面になるようにして、さらにガラス繊維で包みニクロム線でしばつたものである。この装置は耐酸性の強いガラスウールに電解液を含浸させ、陰極と検査面との間に液の表面張力によって液層を保持させる方法で、ガラスウールの先端を凸面にしたのは検査面との接触を少なくするためである。

要するにこれらの装置を場合に依じて適当に選び、構造物の検査部に対し電解研磨および電解エッチを施して極めて短時間に顕微鏡組織を現出させるわけである。

3. 電 解 研 磨

不銹鋼の電解研磨法については今日迄多くの方法が提案されているが、大部分が特許の關係を持つうえ液温50°C以上で実施するものが多く、そのほか液の組成が複雑で調合の不便と保存に難点があり、また筆者の目的の場合研磨後液が構造物上に多少残留することを考慮すると、その腐蝕性の点からも採用できないものが多い。

そこで特許の關係がなく筆者の目的に適つた液を新たに検討することにした。現在のところ電解研磨の機構はまだ不明な点が多いが、ともかく陽極溶解と陽極酸化が行われ、これに関連して陽極における濃度分極と可溶性でしかも抵抗の高い陽極液の作用が重要な因子であると考えられている。陽極酸化が重要であることは島岡、丹羽氏⁵⁾による研究でも明らかで、不銹鋼の電解研磨面に

は極く薄い $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ の微晶ないしは非晶性酸化皮膜が認められている。そこで液としては酸化性を有するものが望ましく、さらに生成した塩基性酸化物を溶解するには当然酸がよい。また濃度分極を生ぜしめるのには粘度の大きい液あるいは電解中に粘度の大きな陽極液を生成するものがよい。以上の条件を満足するものとして濃硝酸を試みたところ裝飾的な研磨面は得がたいが、組織検査に差支えない程度の micro polishing が得られることを確認した。なおこの電解液は常温で使用でき調合が不要であり、かつ不銹鋼上にこぼしても腐蝕性がほとんどないので、現在の目的に適つてゐるわけである。

実験には70%濃硝酸（特級）をそのまま用い、第1A図の装置を実験に適するようにした電解装置と普通のポテンシオメトリックな配線および電源として10Vの蓄電池を使用した。試料は主として18Cr—8Niおよび17Cr—10Ni—Moで、臨時 JES 粒度 100 番（エメリー 1 番に相当）による粗い仕上⁵⁾に対して行つた。まず電解槽電圧を1分毎に0.5V ずつ上げた時の電圧電流曲線は第2図

第2図 70%硝酸電解研磨における電圧電流曲線

に示すとおりで、この曲線の形状は試料の種類および熱処理の差異により余り影響を受けないようであつた。もつとも電圧上昇の速度を変えると多少変るが傾向は同一である。この曲線はa～b、b～c、cより右の3区間に分けられるが、強い酸化性酸中では陰極分極が極めて起りにくい点を考えると、b～c部分は強い陽極分極の特性を表わすものとみなしうる。この区間と電解研磨能との間には密接な關係があることを確認した。即ちa～b区間では全然光沢が現われず表面が大体一様に腐蝕されて灰色を呈し、a～b曲線の形状からもこの区間は活

*5 一般の電解研磨では表面の前処理としてエメリー 02～04 程度の細かい仕上を行つてゐるが、筆者は短時間で実施できるように、ごく粗い前処理に対して適用した。

性的溶解区間と考えた*6。b～c区間は強い陽極分極の区間で電圧は昇り電流は降下し、研磨作用が行われて光沢を生ずる。次にc点より右の区間に入ると電流は急激に増大し、これは直接酸化による不銹鋼の溶解区間に相当する。この区間でも強い光沢を発するが、c点に近い部分では斑点を生じそれより上では著しいピットを生ずる。結局a～bの陽極分極区間で研磨が行われるわけで、実際上はこの区間をどのようにして経過させるかということが問題になる。一般に電解研磨の条件として研磨中の電流密度または電圧を一定値に定めているが、この場合に関する限り電流または電圧を一定値に維持することは相当困難であり、このような条件でいろいろ実験してみたが研磨度合の再現性は不良でしばしば斑点または浅いピットを生じた。その理由はこの場合の陽極挙動は変化の多い過程であり、電流または電圧を一定に保つことが困難であるにも拘らず、微細調整のできない摺動抵抗で無理な調節を行うため、a～bまたはcから上の区間に入るためであろうと考えた。そこでさらに検討した結果、回路を閉じる前の電解槽端子電圧を適当な値に予じめ調整しておき、電解研磨中は調整を加えないで放置する方法により良い結果が得られることが分つた。この場合は第3図に示すような経過をたどり、第2図と横軸は異なるが通電直後瞬間的に活性溶解区間をすぎ、つ

第3図 20硝酸電解研磨、圧端子端6Vで放置

いでゆるやかに分極区間をたどることが認められる。適用可能端子電圧(電解槽に通電する前の)は4～8Vで、通電時間を2分に定めると6Vがもつともよい。なお4V以下では研磨効果がずつと弱くなり、8V以上では斑点またはピットを生じてくる。

4. 電解エッチ

不銹鋼の粒界に析出した炭化物検出のためのエッチ法として発表されたものは多いが、一般に電解エッチ法が確実であり、クロム酸10%溶液³⁾、蔞酸10%溶液¹⁾、青化ソーダ10%溶液⁵⁾等が使用されている。このうち青化ソーダによる方法は炭化物をエッチするのに5分以上を必要とし、さらに長時間(30分位)続行すると単なる粒界も表わす特性を有している。即ち5分位エッチすると炭化物のみを示し、炭化物の存在しない単なる粒界を示さないのが検出上は有利であるが、なにぶん5分間もかゝりまた毒性が激しいので、特に炭化物と単なる粒界との識別が困難な場合以外は実用上不便が多い。他方クロム酸および蔞酸は20秒足らずで炭化物をエッチし30秒～1分位で粒界を示す特性を持つ。この場合はごく短時間で炭化物のみをエッチするよりも多少長く(1分)過剰エッチして炭化物析出部を太く現出させる方が(粒界も薄く表われるか)検出上——特に析出炭化物が少量の時を考えると——有利である。いずれも青化ソーダのように毒性がなく短時間に目的を達しうる実地上の利点を有する。この際見られるエッチ像は、Mahla & Nielsenの電子顕微鏡観察によると炭化物そのものではなく表面から炭化物が除去された後の溝である。

この溝の発達には粒界に存在する炭化物の量のみでなく、電解エッチの条件即ち(電解液の種類を一定にして)電流密度、通電時間に依りて著しくなる傾向があるので、炭化物の析出状況を比較するには電解エッチ条件を一定にせねばならぬ。ところが蔞酸の溶解度は20°Cにおいて約10であるが5°Cでは約5に低下し、この10%と5%のものではエッチ能力に差を認められるようである。筆者は実地上の観点から室温の液を使用したいので、このように温度差により濃度が著しく相違しエッチ能力が変動することは好ましくない。また蔞酸10%とクロム酸10%液の検出能力を比較すると明らかにクロム酸の方が優れている。上述の理由からこの場合の電解エッチ液としてクロム酸10%溶液を採用することにした。

この液による電解エッチの際電圧電流の変化は前の電解研磨のように著しい特性を示さず、一定端子電圧に調

*6 この点については多少疑わしいところがある。例えばH. J. RochaはChem. Fabrik, 13, 379 (1940)において硝酸中における受働態の下限は実際上決められないと述べている。ことによるとa～b区間でも長時間放置すると陽極分極を生ずるかもしれない。

整備後通電して放置すると、電流値は大体定まった範囲内で「ふれ」を繰返すが、これは両極から激しく発生するガスの影響と考える。ただ電流密度を余り大にするとエッチ表面に「ふくれ」を生じ汚くなる。前掲の電解装置により端子電圧5～6Vで1分間放置するとよい結果が得られる。

5. 実 施 法

まず不銹鋼構造物の検査箇所からスケール等を機械的に除去し(過熱しないように)、粒度100番程度で予備研磨した新しい面を出す。スケール等が残存していると電解ケソマは阻害される。陽極処理される面は第1図の装置を使うと径10mmの円であるが径30mm位予備研磨しておく。第1図の中適当な電解装置をえらび、A、Bの場合検査部に強く圧着して65～70%硝酸(特～1級品)約1ccを注入する。Cの場合は液約1ccを入れた後しばらく垂直に保持して余分の液を流下させ、ほとんど滴下しなくなつてから検査部に軽くふれて液層を形成させる。このように検査部に液層を形成させた後第1A図に示すような陽極端子棒(例えば真鍮棒)を構造物の検査面に近いところへタッチさせ前述の如く電解研磨を行う。

研磨後この面に硝酸分が残っていると次の電解エッチに極めて悪い結果を与えるので流水をかけて除去しておく。この方法で研磨した場合の陽極溶解量は約4mgで深さに換算すれば僅か $\mu/1000\text{mm}$ であるから、薄板にも安心して実施できる。研磨が終れば次に電解エッチ専用の別の電解槽を研磨面に当て、前述の如く行う。

以上の研磨とエッチ操作は連続して行えば数分で完了する。

これで金属組織が現出したわけであるので第4図に示

す。これは17Cr-10Ni-Moの4mm板について行つたものであり、またこれらの試片に対するASTM 65%硝酸沸騰試験の結果は第1表に示すとおりで、この種の短時間熱処理を受けた場合にはその粒界腐蝕性を析出炭化物の状況で推定できることは明らかである。もつとも

第1表 17Cr-10Ni-MoのASTM 65%硝酸試験

期 別 (1 期間 は48hr)	侵蝕度($10^{-3}\text{cm}/\text{mo}$)		
	A ⁺	B ⁺⁺	C ⁺
第 1 期	3.89	4.17	5.04
第 2 期	3.76	4.43	34.4
第 3 期	3.85	5.02	—

⁺ 記号A, B, Cは第4図のA, B, Cに対応する。

⁺⁺ Bの侵蝕度は量的にはAと余り変らないが、期の経過と共に果進することに注意。

solution heat treatmentを行つた不銹鋼が常に第4A図に示すような階段状の粒界を表わしてくれれば、炭化物析出の有無は極めて明瞭であるが、材料によつては必ずしもこのようにならず、ごく細い黒線として示されることもあり、この場合析出炭化物との識別が困難であれば、改めて青化ソーダにより5分間エッチして炭化物のみを現出させる必要が生ずる。この点についてはなお検討を加える余地がある。

実地においてはこれらの組織を適当な携帯用顕微鏡(倍率300倍位が適当)で観察すればもつとも詳細に検査できるが、国産には余り適当なものは見当らない。また実際問題として構造物の側面或いは曲面上に顕微鏡を固定させる方法は必ずしも容易ではない。そこで一般に

A: 1100°C 15分水冷, B: 1100°C 15分水冷 650°C 10分水冷, C: 1100°C 15分水冷 650°C 30分水冷

第4図 17Cr—10Ni—Moの熱処理による組織変化, 硝酸電解研磨, クロム酸電解エッチ, $\times 300$

はスンプ法によりセルロイド板に転写し 300 倍で検鏡する。もちろん転写したものは直接検鏡の場合に比べ解像力は劣り、溝構造だけを明瞭に示し他の微細組織を表わさないが、粒界の炭化物析出状況のみを問題にする現在の目的にはかえつてこの点が有利と考えられる。しかしながらオーステナイト粒度が極めて小さい組織（たとえばごく細い不銹鋼引抜管等）において特に析出炭化物が微量の場合は、解像力の劣る点から識別が困難になる場合も予想される。

6. 結 語

序言においても述べたように、現在のところこの組織検査法により粒界腐蝕性を推定できるのは、比較的短時間の熱影響を受ける一般的な加工過程により組立てられた 18-8 系構造物に限定され、その他の長時間熱影響の場合についてはまだ検討を加えていない。またこの限定された場合においてもオーステナイト粒度のごく小さいものではスンプ法の解像力が問題になる。その他電解槽についても不便な点が残っており、硝酸電解研磨とクロム酸電解エッチの組合せについても最上のものとは考えていない。例えば三好泉氏は P. A. Jacquet の創始した過塩素酸系の電解液を使用して電解研磨、エッチの

一貫作業を行っているが、この種の一貫操作が筆者の場合にも使用できれば非常に便利である。

以上のように筆者の提案した方法にはまだ欠点が残っているが、ともかく今日迄ほとんど実施されていない 18-8 系構造物の粒界腐蝕性検査が相当広範囲に行えるようになることは事実で、これによつて装置製作工場では不銹鋼構造物の粒界腐蝕性を出荷前に発見して適正な処置をとることができ、あるいは化学工場等で稼働中の不銹鋼装置に発生した粒界腐蝕を早期に発見して大きな事故を防止することもできると考える。

終りに本実験の遂行に当り熱心に協力された当所大里一夫君に謝意を表する。

文 献

- 1) S. J. Rosenberg & J. H. Darr: J. Res. NB S, 40, 321 (1948) Apr.
- 2) 島岡, 丹羽: 金属学会誌, 17, No.9, 441 (1953) 9 月
- 3) S. P. Watkins; Metals & Alloys, 13, 30 (1941)
- 4) G. A. Ellinger: Trans ASM, 24, 26 (1936)
- 5) W. B. Arness: Trans. ASM, 24, 704 (1936)
- 6) 三好, 北野: 電気化学, 21, No.3, 124 (1953) 3 月

新 刊 紹 介

A. Pritula: Cathodic Protection of Pipelines and Reservoirs. (1950) 原文ソ連語。E. G. ros 氏の英訳したものを Department of Science and Industrial Research から 10 誌で発行している。

ソ連の実際のやり方と理論が書いてあり、特に眼新しいこともないが、基礎的理論、測定法、設計資料、陽極、電源、保守等すべての方面の記事があり、96 の図と 57 の表がある。

ソ連では風車発電や一次電池が相当広く使われている様子であり、年間の腐蝕による損失は 1,000,000 吨におよぶと著者が述べている。