フェライトステンレス鋼の熱処理と腐食の関係

菅 原 英 夫*

*室蘭工業大学金属工学科

The Relation Between Heat Treatment and Corrosion
of Ferritic Stainless Steels

Hideo Sugawara*

*Department of Metallurgy, Muroran Institute of Technology

1. 緒 言

数年前著者は溶接熱影響部に異常腐食がおこり、それが欠損の原因となった 13Cr 鋼製装置の一部を見せられたことがある。異常腐食発生の理由、その抑制策について質問を受けたが、何も答えることができなかった。上記と同一鋼材を入手し、簡単な浸漬実験を試みたところ、腐食速度は熱処理条件に敏感であることがわかった。これが動機となり耐食性材料の母体である Fe-Cr 合金の化学的性質を改めて検討してみようということになった。本稿ではフェライト系ステンレス鋼の熱処理と腐食に関係する最近の研究、とくに粒界腐食を中心に展望することにする。

2. フェライト系ステンレス鋼の粒界腐食特性

溶接工学の立場からみると、“溶接に適しない金属材料は材料にあらず”とまでいわれている。一方腐食工学側からは“応力あるいは各種の熱処理が施されても腐食挙動が鈍感である材料こそ望ましき在り方”と考えられる。このようなことは溶接によって装置を組立の場合に重要となる。一般に亜共析鋼の例のように腐食速度は熱処理に敏感である場合が多く¹⁾、オーステナイトステンレス鋼 (γ -ステンレス鋼)、フェライトステンレス鋼 (α -ステンレス鋼) の粒界腐食もこれらに属する。 γ -ステンレス鋼の粒界腐食の機構および対策は多くの研究²⁻¹⁴⁾によりほぼ確立し、これに関する解説書もある¹⁵⁻¹⁸⁾。 α -ステンレス鋼の粒界腐食敏化挙動は γ -ステンレス鋼の場合と逆の温度関係にあることが知られている¹⁷⁾。しかし非鋭敏化温度は 800°C 近傍にあるとしても、鋭敏化挙動については γ -ステンレス鋼ほどには解明されておらず、以下にこれらの事情を述べる。

2.1 熱処理温度と冷却速度

17Cr 鋼 (0.11 C, 0.04 N) を 950~1250°C×15 min の条件で加熱し、続いて 4 種類の冷却速度 [空冷 (AC), 油冷, 水冷 (WQ) および 10%NaOH 水溶液冷却] を用いて冷却をおこなった。これらの試料について Huey 法によって腐食速度を求め、熱処理条件との関係を示すと Fig. 1 のようになる¹⁹⁾。腐食速度は同一冷却速度の場合に熱処理温度の上昇とともに増加し、同一熱処理温度の場合に AC > 油冷 > WQ > 10%NaOH の順となる。腐食速度は熱処理条件 (温度および冷却速度) に鋭敏であることが明らかとなる。急冷操作は α -ステンレス鋼に対しても非鋭敏化をえるために有効である¹⁹⁻²¹⁾。Table 1 は 17Cr 鋼 (0.1 C) について Huey 法および Strauss 法によって求めた粒界侵食深さと熱処理温度との関係を示したものである²²⁾。侵食深さの傾向は Fig. 1 の結果と類似し、両試験法は粒界腐食検出には有効な方法と考えられる。しかし Huey 法は Strauss 法より苛酷な試験法とされている²²⁾。

2.2 2 段熱処理

Baumel¹⁹⁾ は 17Cr 鋼 (0.11 C, 0.024 N) を用い、次の 2 つの 2 段熱処理によって鋭敏化挙動を調べている。i) 800°C×1 hr→WQ の安定化処理後、800°C 以上の高温域に保持。ii) 1200°C×15 min→WQ の溶体化処理後、450~1200°C の各温度域に保持。Huey 法による腐食速度におよぼす熱処理条件 (温度および保持時間) の影響を Fig. 2~4 に示す。Fig. 2 は i) の場合であり、腐食速度の極大値は高温ほど短時間側に位置し、その値も高温ほど大きい。Fig. 3 および 4 は ii) の場合で、700~850°C の腐食速度は熱処理時間に依存することなく最も低い状態にある。Fig. 4 に示す 600°C 以下の挙動において、腐食速度に極大値が認められ、各温度における極大値はほぼ等しく、極大値出現の時間は低温ほど長時間

* 〒050 室蘭市水元町 27-1 (27-1, Mizumoto-cho, Muroran 050, Japan)

Fig. 1. 17Cr 鋼 (0.11%C, 0.024%N) の腐食速度 (Huey 法) におよぼす熱処理温度および冷却速度の影響 (熱処理時間 15 min)¹⁸⁾.

Table 1. Huey 法および Strauss 法による 17Cr 鋼 (0.1%C) の熱処理条件と侵食深さの関係²²⁾.

熱処理温度 (°C)	侵食深さ (μm)		
	Huey 法		Strauss 法
(2 hr)	水冷	空冷	水冷
900	50	50	0
1000	50	75	20
1100	50	100	15
1200	100	175	30

Fig. 2. 17Cr 鋼 (0.11%C, 0.024%N) の腐食速度 におよぼす加熱時間および焼入れ温度の 影響¹⁸⁾.

側に位置している。

2.3 鋭敏化温度域

Streicher²⁸⁾ は 2 段熱処理をおこなった 430 鋼を用い 3 種類の試験法 (Huey, Strauss および Streicher 法) によって鋭敏化温度領域を調べている。Fig. 5 はその結果であり、700~800°C の熱処理は α -ステンレス鋼を非鋭敏化とするための有効な方法、800°C 以上の高温域は鋭敏化を促進する温度域となることが明らかとなる。一方 Streicher 法に関する限り、腐食速度の極大値は 550°C および 1250°C 近傍の 2 つの温度域に認められ²⁴⁾、全温度域に対して U 字型の腐食速度を示すことになる。著者は 410 および 420 鋼の腐食速度にも U 字型曲線を観察している²⁵⁾。粒界腐食の研究は主として高温域挙動に注がれ、低温側についてはあまり議論されていない。しかし鋭敏化の本質は高温域にはなく、低温域こそ鋭敏化温度であると考えられる(後述する)。

Fig. 3. 17Cr 鋼の腐食速度 (Huey 法) におよぼす 2 段熱処理の影響¹⁸⁾.
2 段熱処理: 1200°C × 15 min → WQ + (700 ~ 1200°C) × (0.1 ~ 10) hr → WQ.

Fig. 4. 17Cr 鋼の腐食速度におよぼす 2 段熱処理 の影響¹⁸⁾.
2 段熱処理: 1200°C × 15 min → WQ + (450 ~ 700°C) × (0.01 ~ 1000) hr → WQ.

Fig. 5. 3種類の腐食試験法による430鋼の腐食におよぼす熱処理温度の影響²³⁾. Fig. 6. 各種 Fe-Cr 合金の α 相と $(\alpha+\gamma)$ 相の理論境界線²⁷⁾.

3. や金学的因子

3.1 Fe-Cr 合金

α -ステンレス鋼のや金学的性質はその母体となる Fe-Cr 2 元系平衡状態図から推定することができる。11.5% Cr 以上では全温度領域で α -単相となるが、C, N, Ni 等が存在すると 25 Cr 鋼の場合でも α -単相とならない。 γ , $(\alpha+\gamma)$, α の各相の位置については詳細な研究がある²⁸⁾。Post は Fe-Cr 合金の α 相出現と成分元素との関

係を求め、次式をえている²⁷⁾。

$$\text{有効 Cr}(\%) = (\% \text{Cr}) + 4(\% \text{Si}) - 22(\% \text{C}) - 30(\% \text{N}) - 0.5(\% \text{Mn}) - 1.5(\% \text{Ni}) \quad (1)$$

ここに有効 Cr(%) は α 相をえるための強度因子である。Fig. 6 に示す直線 (理論値) は α 相と $(\alpha+\gamma)$ 相の境界であり、40 種の合金からえた実測値とよく一致する。粒界腐食の研究において、供試材の相の位置を調べておく必要があると考える。

3.2 γ 相の出現

γ -ステンレス鋼の粒界腐食は Cr 炭化物析出による Cr 欠乏域の出現に由来するとされている。これを α -ステンレス鋼にも適用されるならば、鋭敏化は C 含有量と密接な関係を有することが推定される。Bond は 17Cr 鋼を基本組成とし、C: 0.002~0.06%, N: 0.007~0.032% の合金を用い 1150~785°C×1 hr→WQ の熱処理を与えている²⁸⁾。腐食速度と熱処理温度との関係において、腐食速度は高温ほど大となり他の研究²⁸⁾と一致している。1050°C における腐食速度は中程度の [C+N] 濃度 (C: 0.0025, N: 0.022) の場合が最も大きく、以下高濃度 [C+N]、低濃度 [C+N] の順に小さくなる。実験室的に調整される純 Fe-Cr 合金にも上記の中程度 [C+N] が含まれており、これが高濃度の場合より腐食速度が大きいことは注目すべきことである。Hochmann は高純度 26Cr 鋼 (C: 20 ppm, N: 30 ppm) も鋭敏化されることを認めている²⁹⁾。 γ -ステンレス鋼より 1 桁も低い [C+N] でも α -ステンレス鋼は鋭敏化をおびるようになる特徴を有することになる。 α -ステンレス鋼にみられる Cr 炭化物の析出温度範囲は 450~925°C である²⁸⁾。Bäumel は 17Cr 鋼 (0.11%C) に [(1250°C×15 min→WQ)+(550~1000°C×1~15 min→WQ)] の熱処理を与え、腐食速度 (Huey 法) と炭化物析出との関係を調べた¹⁸⁾。Fig. 7 は熱処理温度と炭化物析出量との関係をあらわし、析出量は 800°C において顕著となり、同一温度では加熱時間に比例して増加する。Fig. 8 は腐食速度と熱処理温度の関係をあらわし、腐食速度最大の熱処理温度は 600°C 近傍に位置する。同一熱処理温度における腐食速度は熱処理時間が長いほど減少する。炭化物析出量が最大となる温度域の腐食速度は小さく、腐食速度最大となる温度域の析出量はかならずしも多くない。このことは“Cr 炭化物析出→Cr 欠乏域形成→鋭敏化”という図式がそのまま α -ステンレス鋼に適用できないことを意味する。鋭敏化は Cr 欠乏域の形成に起因するとしても、Cr 炭化物の析出量に依存するものではなく、鋭敏化を考察する上で重要な示唆が与えられる。Baerlecken

は Fe-Cr 合金の組成と鋭敏化温度との関係を平衡状態図を用いて説明している²⁸⁾。Fig. 9 の a) は 0.05%C, 0.03

Fig. 7. 17Cr 鋼の炭化物析出量と 2 段熱処理温度および保持時間の関係¹⁸⁾。
(1250°C×15 min→WQ+550~1000°C×1~15 min→WQ)。

Fig. 8. 17Cr 鋼の腐食速度 (Huey 法) におよぼす 2 段熱処理温度と保持時間の影響
(1250°C×15 min→WQ+550~1000°C×1~15 min→WQ)¹⁸⁾。

Fig. 9. 各種 Fe-Cr 合金の鋭敏化温度と Cr 含有量の関係²⁸⁾。

%N を含有する場合の平衡状態図である。(α+γ) 相から急冷する場合、1150°C 以下の温度では非鋭敏化状態がえられる。Cr 量の増加とともに鋭敏化温度は低下し、(α+γ)/α 相境界において最低の鋭敏化温度を示す。α 相において Cr 量が増加すると再び鋭敏化温度は上昇するようになり、これらの事情は図中に斜線で画かれる V 字型で示される。b) は 0.04%C, 0.25%N の場合で、a) と同一 C 量であるが N 量が多いため (α+N) 相は高 Cr 側へ移行する。a) の場合と同様に非鋭敏化・鋭敏化を境にする温度域は V 字型となるが、最低の鋭敏化温度を示す位置は a) の場合より高 Cr 側にある。c) は 0.04%C, 4.3%Ni の場合で、2 相域のすべての Cr 鋼は 1200°C 以下において鋭敏化されることがなく、α 相においてのみ鋭敏化をおびる。これらの事情は斜線 L 字型で示される。d) は 0.2%C, 0.08%N の場合である。a)~c) の非鋭敏化領域は (α+γ) 域にあり、d) における 2 相域は逆に鋭敏化領域となる。上記のように鋭敏化温度あるいは鋭敏化領域は合金組成によって異なることが明らかとなる。C, N, Ni 等は γ 相形成元素であるために (α+γ) 相を拡大する方向に作用する。鋼中の C 量を一定とし、これに N あるいは Ni を添加すると、鋭敏化域である (α+γ)/α 相境界は高 Cr 側へ移行するようになる。したがって N あるいは Ni を含む α-ステンレス鋼は中程度の C を含有していても、通常の熱処理 (1100°C 以下の温度から急冷) によって鋭敏化され難いことになる。これらは α-ステンレス鋼の鋭敏化挙動を考察する上で重要な示唆を与えるものと考えられる。一方 N, Ni 等の含有量が少なく、C のみ多く固溶している場合の非鋭敏化領域は低 Cr 側の γ/(α+γ) 境界に位置している。(α+γ) 相は高 Cr 側へ拡大しているが、この領域は鋭敏化され易い。a) と d) の比較において、C 含有量は鋭敏化に大きく影響することが明らかとなる。Photo 1 は N 含有量が異なる 2 つの 20Cr 鋼 (C 含有量は同一) に 1200°C×15 min→WQ の熱処理を与えた場合の組織写真である。[0.05%C+0.04%N] の組織は Fig. 9-a) から鋭敏化状態にあることになる。このような場合は α 相中に微細析出物が認められ、粒界も顕著である。一方 [0.05%C+0.22%N] の組織は非鋭敏化状態にある (Fig. 9-b) に対応)。析出物は旧オーステナイト中に認められ、α 相中には存在していない。かくして鋭敏化・非鋭敏化を決定する因子は α 相中の析出物の形状・分布に依存するものと考えられる。Fe-Cr 合金の γ 相出現量 (%) に対する組成と熱処理温度との関係を Table 2 に示す。γ 相量は C, N, Ni 量とともに増加するが、熱処理温度 (1100~1120°C) にはそれほど依存しない。

ある温度における Fe-Cr 合金中の α 相量 (%α)_T は

$$(\% \alpha)_T = 100 - (\% \gamma)_T \quad (2)$$

Photo 1. 20Cr 鋼の組織写真²⁶⁾
(1200°C×15 min→WQ)

Table 2. 各種 Fe-Cr 合金の組成および熱処理温度と γ 相出現量との関係²⁶⁾。

%C	%Cr	%N	%Ni	γ 相の出現量 (%)		
				1100°C	1150°C	1200°C
0.003	16.0	—	—	0	0	0
0.003	20.0	—	—	0	0	0
0.002	29.7	—	—	0	0	0
0.04	13.5	—	—	48	38	26
0.05	15.5	—	—	40	32	13
0.10	13.4	—	—	85	83	76
0.11	15.5	—	—	59	56	49
0.19	14.0	—	—	100	100	100
0.17	16.0	—	—	73	72	67
0.19	16.7	—	—	73	77	74
0.19	17.9	—	—	52	58	55
0.03	13.0	0.11	—	100	100	100
0.03	16.0	0.12	—	59	53	44
0.05	15.6	—	4.0	100	100	100

で示される。ただし (%γ)_T は γ 相量である。この場合、合金中の全 C 量 (%C_{total}) は α 相と γ 相とに次のように分配される。

$$(\% C_{\text{total}}) \times 100 = (\% C_{\alpha} \cdot \% \alpha)_T + (\% C_{\gamma} \cdot \% \gamma)_T \quad (3)$$

(%C_α)_T と (%C_γ)_T はそれぞれ α 相および γ 相中の C 量であり、両者の間に

$$(\% C_{\alpha})_T / (\% C_{\gamma})_T = \exp(-6300/RT) < 1 \quad (4)$$

の関係がある。α 相中に分配される C 量は

$$(\% C_{\alpha})_T = (\% C_{\text{total}}) \times 100 / [100 + (\% \gamma) + \{(C_{\gamma}) / (C_{\alpha}) - 1\}] \quad (5)$$

となり、1150°C において (C_α)/(C_γ)≒0.108 がえられる²⁶⁾。(C_α)_T は γ 相量の増加とともに減少することが明らかとなる。N, Ni を含む鋼が鋭敏化され難いという実験結果は γ 相量の増加によって (%C_α) が減少することから解釈できる。α-ステンレス鋼の組織観察において γ 相は α 相よりエッチングされ易いとされており^{27, 28)}、Photo 1 (0.22%N) においてもそれが観察される。Fe-Cr

Fig. 10. 17Cr 鋼の 600°C 焼鈍における腐食速度 (Huey 法) および析出炭化物の構造変化によらず焼鈍時間の影響
(熱処理条件: 1200°C×15 min→WQ+600°C×0~100 hr→WQ).¹⁸⁾

合金の 0.05%C 切断平衡状態図において、 α 相および γ 相の Cr 濃度はそれぞれ $\%Cr_{\alpha}=20$, $\%Cr_{\gamma}=13$ がえられる。一方 20Cr 鋼の場合の $\%Cr_{\alpha}/\%Cr_{\gamma}$ は 1.073²⁰⁾, 17Cr 鋼については 1.039³¹⁾ がえられ、実測値は平衡状態図から求めた値より小さい。これは平衡状態図から予測されたほどの成分偏析がおこっていないことを意味している。2つの相のエッチングの難易度は両相の Cr 濃度に起因すると解釈されているが³⁰⁾, 成分偏析が比較的小さいことを併せ考えると Cr 濃度差以外の因子が存在するものと推定される。これについては後述する。本項にて強調されることは α -ステンレス鋼の鋭敏化が鋼中に出現する γ 相量に密接な関係を有しているということである。

3.3 炭化物の構造

16Cr 鋼 (0.1%C) を用い、1200°C×15 min→WQ の熱処理後 500~600°C の温度に保持した場合、析出物の構造は保持時間とともに変化することが認められている¹⁸⁾。Fig. 10 は 600°C の場合で、同図に加熱保持時間に対する腐食速度 (Huey 法) の結果を併記してある。加熱初期の析出物は M_7C_3/M_3C 構造、中~末期には $M_{23}C_6/M_7C_3$ 構造となっている。この場合の M は Cr, Mn および Fe を意味し、時間の経過とともに M 中の Cr 濃度は増加、Mn 濃度は減少し、Fe 濃度は不変である。腐食速度最大域の析出物は M_7C_3/M_3C 構造に対応しているが、これが鋭敏化に直接寄与するか否かについては不明である。Cr 鋼の炭化物析出機構として in situ 変態説³²⁾ (Cr_7C_3 が Fe_3C 粒子近傍に核生成) と、separation nucleation 説^{33, 34)} (Cr_7C_3 は Fe_3C 粒子と独立に生成)

Table 3. Fe-Cr 合金中における Cr の拡散定数^{38, 37)}。

温度 (°C)	拡散定数 (cm ² /sec)		
	Fe-17% Cr	Fe-20% Cr	Fe-26% Cr
980	2.04×10^{-10}	3.89×10^{-10}	5.37×10^{-10}
815	0.776×10^{-11}	1.74×10^{-11}	2.82×10^{-11}
650	0.976×10^{-13}	2.75×10^{-13}	5.37×10^{-13}
510	0.447×10^{-15}	1.62×10^{-15}	4.17×10^{-15}
475	0.871×10^{-16}	3.47×10^{-16}	9.55×10^{-16}

とが提唱されている。一般に前者は低 Cr 鋼、後者は高 Cr 鋼に当てはめられている³⁵⁾。 Cr_7C_3 の separation nucleation を支配する因子にマトリックス中の Cr 濃度があげられ³³⁾, α -ステンレス鋼の鋭敏化は Cr_7C_3/Cr_3C 構造の析出物と無縁でないと考えられる。

3.4 C, N および Cr の拡散

Fig. 5 に認められた U 字型腐食挙動を C, N, Cr の拡散挙動の観点から考察してみる。

3.4.1 拡散速度

- i): 拡散の活性化エネルギーは空孔機構>格子間機構の関係にあり、拡散速度は $C > N \gg Fe > Cr$ の順となる。
- ii): Cr 鋼中の Cr の拡散定数を Table 3 に示す^{38, 37)}。Cr の拡散速度は高 Cr 鋼ほど大となる。
- iii): Cr 鋼中の C, N の拡散速度は低 Cr 鋼>高 Cr 鋼の関係にある^{38, 37)}。
- iv): C および Cr の拡散速度は α -ステンレス鋼> γ -ステンレス鋼の関係にある。

3.4.2 炭化物析出と鋭敏化の関係

- i): ステンレス鋼の粒界腐食は Cr 欠乏域の生成から

解釈されており⁸⁸⁾, 20Cr 鋼の Cr 欠乏域の Cr 濃度は 0~5% と推定されている⁸⁹⁾。

ii): Cr 鋼中の Cr 炭化物の析出温度は 925~420°C の範囲にあり^{23,27)}, 析出曲線を模式的に示すと Fig. 11 の ABC 曲線であらわされる。900°C 以上の任意の温度 X からの冷却曲線をそれぞれ X-WQ (水冷), X-AC (空冷), X-FC (炉冷) とする。

ii). 1 水冷の場合のように X-WQ 曲線が ABC 曲線と交差していなければ, 炭化物の析出がなく非鋭敏化状態がえられる。Cr 炭化物析出の上限温度よりやや高い温度から急冷する限り, Cr 鋼は鋭敏化されないと考えられる。

ii). 2 ABC 曲線と a および b で交差するような冷却の場合 (X-AC), ABC 領域を通過する時間中に (a~b) Cr 炭化物を析出し, その周辺は Cr 欠乏域となる。空冷による鋭敏化はこれに該当する。

ii). 3 X-FC のような冷却曲線の場合は ii). 2 と同様に Cr 炭化物を析出する。しかし ABC 曲線の領域内に滞留する時間が十分に長く, $a \sim b \ll c \sim d$ のような場合 Cr の再拡散を考慮する必要がある。Cr 炭化物周辺に Cr 欠乏域が生じても母相からの Cr の再拡散が十分におこるような冷却速度の場合, Cr 欠乏域の Cr 濃度は母相近くまでに回復することが考えられる。これは炭化物の析出が認められても非鋭敏化状態がえられる炉冷の場合に該当する。

iii) 熱処理温度が高いほど鋭敏化される挙動を考察するために, X より高い温度 Y から冷却した場合の冷却曲線をそれぞれ Y-WQ (水冷), Y-AC (空冷), Y-FC (炉冷) とする。

iii). 1 Y-WQ 曲線が ABC 曲線と交差しなければ鋭敏化されないが, B 点近傍で交差するような場合は Cr 炭化物を形成し, Cr 欠乏域を生ずる。ABC 曲線領域内に滞留する時間が短かければ炭化物の析出量は少ない

Fig. 11. フェライト系ステンレス鋼の鋭敏化におよぼす加熱温度と冷却時間の影響(模式図)。

が, 急冷によっても鋭敏化を回避できない状態となる。高温熱処理ほど鋭敏化され易くなるのはこの場合に該当し, U 字曲線の高温域の腐食挙動が矛盾なく解釈される。

iii). 2 Y-AC 曲線の場合は ii). 2 と同様に説明され, 鋭敏化をおびる。

iii). 3 Y-FC 曲線の場合も ii). 3 と同様となり, 非鋭敏化状態がえられる。

iv) Cr 炭化物析出上限温度 AB 以下の熱処理による鋭敏化挙動は次のように説明される。最初 X あるいは Y の温度から急冷し, 続いて温度 Z に長時間保持したとする。この場合の熱履歴は ZZ' にて示され, 炭化物は h 点で析出する。従って Zh 間では鋭敏化されることがなく, h 点以上の長時間側に鋭敏化される。例えば Fig. 4 において, 熱処理の初期の腐食速度が小さいのは上記の理由によるものと考えられる。熱処理の中期において, Cr 炭化物を形成し Cr の再拡散が不十分であれば鋭敏化が促進され, 腐食速度は増大するようになる。熱処理の末期に達すると, Cr の再拡散により Cr 欠乏域は母相の Cr 濃度にまで回復し, 腐食速度は減少する。

Fig. 1~10 の結果は 3.4.1 および 2 の各項を適用することによって矛盾なく解釈することができる。この場合強調されることは, α -ステンレス鋼の鋭敏化の程度が ABC 曲線の領域を通過する温度および時間に依存するということである。新井⁴⁰⁾は γ -ステンレス鋼の鋭敏化挙動について, C と Cr の拡散速度を考慮に入れ次の 3 つに分類している。

第 1 段階: 過飽和に固溶している C が粒界へ拡散 (C の拡散律速)

第 2 段階: 粒界上で C と Cr が反応して核を形成し, 続いて炭化物として成長 (炭化物形成反応律速)

第 3 段階: 炭化物周辺の Cr 欠乏域へ母相からの Cr の拡散補給 (Cr 拡散補給律速)

これらの考察は α -ステンレス鋼にも適用され, 両鋼の鋭敏化の本質は何等異なるものでないと考えられる。著者は 13Cr 鋼の炭化物の形態および分布が熱処理条件によって異なることを電顕観察によって確かめた⁴¹⁾。鋭敏化の程度は (炭化物が微細に分布) > (炭化物が大きく凝集) という関係にあった。かくして α -ステンレス鋼の鋭敏化は析出炭化物の量によって決まるものではなく, 炭化物の形態・分布に依存するものと考えられる。

3.5 TTS 曲線

新井は γ -ステンレス鋼の炭化物析出量 ΔG と, Cr 減少量 ΔK を理論的に求め⁴⁰⁾, 粒界腐食感受性は $[\Delta G \times \Delta K]$ によって決まることを指摘している。即ち $[\Delta G \times \Delta K]$ から求めた曲線は実測の TTS 曲線との良き一致を認めている。Hodges は Fig. 12 に示す TTS 曲線 (模式図)

を用い、 α -ステンレス鋼の鋭敏化におよぼす合金元素(C, N, Cr)および熱処理時間の影響を説明している⁴²⁾。鋭敏化は全(C+N)量に比例し、低Cr鋼ほど顕著となる。

4. 電気化学的測定

Fe-Cr合金のアノード分極曲線は多数検討されているが^{43, 44)}、熱処理条件によっては2次アノード極大電流(Second Anodic Current Maximum: SACM)が観察されることがある。SACMは γ -ステンレス鋼⁴⁵⁻⁵⁰⁾、PH

Fig. 12. Fe-Cr合金のTTS曲線とC, NおよびCr量との関係(模式図)^{37, 42)}。

鋼⁵¹⁾、 α -ステンレス鋼⁵²⁻⁵⁵⁾にそれぞれ認められる。Fig. 13は20Cr鋼(0.12%C)に異なる熱処理を与えた場合のアノード分極曲線である(22°C, 脱気1N-H₂SO₄)。0.15V(vs NHE)近傍に観察されるSACMの大きさはas recieved > 1200°C × 1 hr > 1100°C × 1 hr ≈ 650°C × 6.5 hr (いずれも水冷)の関係にあつて、高温熱処理ほど大とな

Fig. 13. 各種熱処理条件下の20Cr鋼(0.12%C)のアノード分極曲線(1N-H₂SO₄, 22°C)⁵⁴⁾。

Fig. 14. 母金属(A)に低Cr合金(B)の薄片を組合せた電極のアノード分極曲線(1N-H₂SO₄, 22°C)⁵⁴⁾。
A: 母金属(20Cr鋼), B: 低Cr鋼(6%, 8.5% および 10%Cr鋼)。

Table 4. Fe-Cr 合金の化学組成⁵⁶⁾

Alloy	C	Cr	Ni	Mn	Si	S	P	Al	有効 Cr (%)	Ms (°C)
A-1	0.004	18.1	0.10	0.04	0.01	0.014	0.001	0.002	17.88	539
A-2	0.004	17.8	1.00	—	—	—	—	—	16.28	497
A-3	0.003	17.7	2.06	—	—	—	—	—	14.16	438
A-4	0.003	17.9	5.00	—	—	—	—	—	10.75	250
B-1	0.057	17.7	0.14	—	—	—	—	—	16.25	465
B-2	0.054	17.2	1.16	—	—	—	—	—	14.29	429
B-3	0.052	17.4	2.06	—	—	—	—	—	13.19	369
B-4	0.056	17.9	5.23	—	—	—	—	—	8.85	147
C-1	0.020	19.8	0.005	—	—	—	—	—	19.33	388
C-2	0.013	18.1	1.007	—	—	—	—	—	16.46	405

る。一方 $1000^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$ および $750^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hr}$ には SACM として観察されない。SACM が大きくなるような熱処理条件は Huey 法による腐食速度においても大きくなってあらわれる。Heumann⁶⁴⁾ は母相試料に 20Cr 鋼を用い、これに 6~10Cr 鋼の薄片 (母相に対する薄片の面積率 5~7%) を組合せ、組合せ電極のアノード分極曲線を求めた。Fig. 14 の組合せ電極において、SACM 出現の電位は低 Cr 鋼ほど貴へ移行し、SACM も大きいことが明らかとなる。Fig. 13 と 14 との間に相関性が認められ、SACM の出現は鋭敏化による Cr 欠乏域の存在を示唆するものと考えられる。著者は Table 4 に示す 18Cr 鋼に Table 5 に示すような熱処理を与え、アノード分極曲線 (25°C , 脱気 1N- H_2SO_4 , SCE) を測定した⁵⁶⁾。Fig. 15 は $1050^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr} \rightarrow \text{WQ}$ の場合の A シリーズ (低 C 系) のアノード分極曲線である。鋼種間による差として不働態化電流が Ni 量に依存して減少することが観察されるのみで、SACM は認められない。 $1050^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr} \rightarrow \text{AC}$ の場合の Fig. 16 および 17 はそれぞれ A および B シリーズのアノード分極曲線である。Fig. 15 と Fig. 16 および 17 の比較において、SACM(OV 近傍) は空冷材にのみ認められ、SACM は鋼中の C, Ni 量に依存して変化している。SACM は B シリーズ (高 C 系) において顕著であり、これらを Ni 量について整理すると Fig. 18 のようになる。Fontana は 18Cr 鋼に 0~8% Ni を添加した鋼に $2000^{\circ}\text{F}(1090^{\circ}\text{C})$, $1400^{\circ}\text{F}(760^{\circ}\text{C})$ の熱処理を与え、腐食速度 (Huey 法) を求めている⁵⁷⁾。Fig. 19 は腐食速度におよぼす熱処理条件と Ni 量の影響を調べた結果である。Fig. 19 における水冷および炉冷材の曲線の形は、Fig. 18 における水冷および炉冷材の曲線と互いに類似している。腐食機構については詳説されていないが、Fig. 20 に示す状態図を引用し⁵⁸⁾、腐食速度は鋼が α , ($\alpha + \gamma$) あるいは γ 相のいずれに属するかによって決定されることを強調している。鋭敏化の程

Table 5. Fe-Cr 合金 A-1~4 および B-1~4 の熱処理条件⁵⁶⁾

合金	熱処理温度	冷却速度
A-1	$1050^{\circ}\text{C} \times \text{hr}$	WQ
~4.		AC
		FC
B-1	$1050^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr} \rightarrow \text{WQ}$	WQ
~4.	$+750^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hr}$	FC

Fig. 15. $1050^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr} \rightarrow \text{WQ}$ の熱処理をおこなった合金 A-1~4 のアノード分極曲線 (1N- H_2SO_4 , 25°C)⁵⁶⁾

度は腐食速度に反映し、腐食速度は SACM の大小に関連することから、SACM は 18Cr 鋼の鋭敏化の程度を知るパラメーターになると考えられる。この観点に立って、空冷処理はすべて鋭敏化の引金として作用するか否

Fig. 16. 1050°C×1 hr→AC の熱処理をおこなった合金 A-1~4 のアノード分極曲線 (1N-H₂SO₄, 25°C)⁵⁰⁾

Fig. 17. 1050°C×1 hr→AC の熱処理をおこなった合金 B-1~4 のアノード分極曲線 (1N-H₂SO₄, 25°C)⁵⁶⁾

かを調べると同時に、Fig. 11 は鋭敏化を考察するための妥当な模式図となるか否かを検討した。Fig. 11 の空冷曲線の部分のみを再び Fig. 21 に引用し、最大の鋭敏化を示す冷却曲線を X-AC とする。温度 X から温度 (X-1) に達するまで空冷し、続いてこの温度から急冷するとこの場合の冷却曲線は (X-1-1') となる。ここで (X-1) を焼入れ温度と呼び、この場合の熱履歴は溶体化処理→AC→WQ となるので連続 2 段熱処理を与えたことになる。以下焼入れ温度を種々変化させた場合の冷却曲線を (X-2-2'), (X-3-3') とする。Table 4 の C

Fig. 18. 各種熱処理条件下における合金 B-1~4 の Ni 含有量と SACM の関係⁵⁶⁾

Fig. 19. 18Cr 鋼の腐食速度におよぼす Ni 量 (%) および熱処理の影響⁵⁶⁾

シリーズの合金に、Table 6 に示す連続 2 段熱処理を与えた。焼入れ温度を $1000 \sim 700^\circ\text{C}$ とした場合の C-1 合金のアノード分極曲線を Fig. 22 に示す。焼入れ温度が 700°C 以下に達すると SACM が観察されるようになる。Fig. 23 は C シリーズ合金の焼入れ温度に対する SACM の関係を示した結果である。SACM は $1000 \sim 800^\circ\text{C}$ の焼入れ温度では観察されないが、 700°C 以下になると焼入れ温度の低下とともに SACM は増大し、 400°C における SACM は $1000^\circ\text{C} \rightarrow \text{AC}$ 材のそれに近接するようになる。これらの事情は Fig. 21 を用いるとよく理解でき

Fig. 20. 含 Ni 低炭素 18Cr 鋼の組織状態図⁵⁵⁾

Fig. 21. フェライト系ステンレス鋼の鋭敏化におよぼす連続 2 段熱処理の影響 (模式図)

Table 6. 合金 C-1 および 2 の連続 2 段熱処理条件⁵⁶⁾

合金	熱処理条件	冷却速度 —1	焼入れ 温度 ($^\circ\text{C}$)	冷却速度 —2
C-1 C-2	$1000^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$	空冷	1000	空冷
			1000	氷水中にて急冷
			800	
			700	
			600	
			500	
			400

Fig. 22. 合金 C-1 のアノード分極曲線におよぼす連続 2 段熱処理の影響 ($1\text{N-H}_2\text{SO}_4$, 25°C)⁵⁶⁾

Fig. 23. 合金 C-1 および 2 の SACM と連続 2 段熱処理の関係⁵⁰⁾

る。800°C の冷却曲線は (X-1-1') にて示され、ABC 曲線と交差していなければ非鋭敏化状態となり、SACM として観察されることがない。焼入れ温度が降下し、X-2-2' のような冷却曲線の場合は ABC 曲線と c, d 点で交わり鋭敏化状態がえられる。さらに焼入れ温度が下がり、ABC 曲線内に滞留する時間が長くなれば、冷却曲線 X-3-3' は X-AC 曲線と同じ過程を経ることになる。400°C の場合の SACM が空冷材と類似するのは上記の場合に該当する。 α -ステンレス鋼の鋭敏化は熱処理条件 (温度・冷却速度) によって異なり、特に空冷処理の場合最も顕著となることが指摘されている。連続 2 段熱処理から求めた SACM によると、空冷処理の鋭

敏化は ABC 曲線域を通過する過程におけるもので、高温域の空冷過程は鋭敏化に寄与しないことが明らかとなる。かくして鋭敏化の本質は 800°C 以下の温度域に存在し、 γ -ステンレス鋼の鋭敏化と類似するものと考えられる。U 字型腐食曲線の高温域の挙動は ABC 曲線を通過する場合の熱履歴を反映しているもので、鋭敏化の研究は中温域の熱処理に注がれるべきものとする。

5. 金属組織

腐食速度および SACM の測定および模式図 (Fig. 11) などから、 α -ステンレス鋼の鋭敏化挙動を類推することができた。これらは金属組織の変化に対応するものであり、鋭敏化試料の金属組織を検討する必要がある。Photo 2 は Table 4 に示す 18Cr の定電位エッチング [25°C, 1N-H₂SO₄, -300 mV] による組織観察結果である。Photo 2-(a), (b), (c), (d) および (e) はそれぞれ (A-1), (B-1), (A-2), (B-2), (B-3) の組織写真である。SACM は (A-1) の AC 材においてのみ観察された。(B-1) は (A-1) と同様な挙動を示し、SACM が認められる材料の粒界は顕著にあらわれる。(A-2) の FC 材には SACM として観察されないが、粒界は顕著である。これは粒界に Cr 炭化物を析出しても、Cr 欠乏域は炉冷中に回復した結果と考えられる。一方 (A-2) の AC 材には SACM が認められず、この場合の粒界も WQ 材と類似し、Ni 効果があらわれている。(B-2) および (B-3) の γ 相は Ni 量とともに増加し、WQ 材には SACM が観察されない。AC 材において (B-2) に

Photo 2. 1050°C×1 hr→WQ, AC および FC の熱処理をおこなった合金 A-1, 2 および B-1~3 の組織写真 (×100)⁵⁰⁾
定電位電解条件; 1N-H₂SO₄(25°C), -300 mV, 2~3 min.
(a) A-1, (b): B-1, (c): A-2, (d): B-2, (e): B-3.

SACM が認められるが (B-3) において消失する。これを反映しているように (B-3) の組織は γ 相に C が固溶した状態になっている。(B-2) の FC 材の SACM は大きく、粒界は顕著にあらわれている。(B-3) の FC 材の組織は (B-2) と異なり γ -ステンレス鋼の鋭敏化組織

Photo 3. 連続 2 段階熱処理をおこなった合金 C—1 および 2 の組織写真 ($\times 100$)⁵⁶⁾
 (a): C—1, (b): C—2
 (1) $1000^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr} \rightarrow \text{WQ}$, (7) $1000^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr} \rightarrow \text{AC}$, (2)~(6) $1000^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の熱処理後、表示の温度にまで AC, 後直ちに WQ.
 定電位電解条件: $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ (25°C).
 -300 mV , $2 \sim 3 \text{ min}$.

に類似している。以上の結果から, SACM の変化と金属組織との間に密接な関係があるといえる。Photo 3-(a) は (C-1) の連続 2 段階熱処理材の組織写真である。焼入れ温度の低下とともに、粒界は明瞭となり、 400°C の組織は AC 材と類似し脱粒現象を示している。焼入れ温度の低下による組織変化は SACM 変化とよく対応する。Photo 3-(b) は (C-2) の場合で、組織変化は (C-1) と類似するが、脱粒現象は認められない。Ni の効果は SACM および組織観察から疑いが無いといえる。

6. SACM

α -ステンレス鋼の腐食速度 (Huey 法など) は組成、熱処理条件によって異なり、その変化は SACM の変化と類似する。このことから SACM は Cr 欠乏域の存在を暗示するよう見受けられるが、SACM の解釈について異論がある。SACM は γ -ステンレス鋼にも観察され、“Ni の表面濃縮” 説⁴⁰⁾、“吸収水素の酸化” 説⁴⁵⁾、“不働態皮膜の不均一” 説⁴⁰⁾ などが提出されている。Staehle⁵⁹⁾ はアノード分極曲線から γ -ステンレス鋼の鋭敏化挙動を推定できないという立場にある。 α -ステンレス鋼の場合、鋭敏化挙動と SACM 変化が良く対応するという考察について^{21, 55)}、著者らは⁵⁶⁾これを支持する。しかし吸収水素の酸化について、さらに水素の拡散という観点から⁶⁰⁾検討する必要があると考える。

7. 合金元素

鋭敏化に対する合金元素の役割について決定的な考察がない。これらを集録すると次のようになる。

C および N : C は最も有害な元素とされ、多くの研究結果はよく一致している。しかし固溶全 C 量が重要でなく、 α 相中の C 量が鋭敏化を左右するという考えがある²⁰⁾。N は Cr 窒化物を形成するにもかかわらず、有効元素とされているのは興味もたれる²⁶⁾。

Ni および Mo : $1 \sim 2\% \text{ Ni}$ の添加は空冷によっても鋭敏化されることがなく^{56, 57)}、非鋭敏化に効果がある。Mo は鋭敏化を促進する^{18, 24, 42, 61, 62)}。

Ti および Nb : 両元素は有効元素である^{19, 28, 61, 63)}。しかし強酸化性溶液中では Ti 安定化鋼が粒界腐食を示し、Nb 安定化鋼は不感性となる。中程度の酸化性溶液中における両鋼の挙動は上記と逆の関係となる。

その他の元素 : γ -ステンレス鋼の粒界破面には Si⁴⁾、Sb⁶⁴⁾、P^{4, 65)}、Sn⁶⁶⁾、Cu⁶⁷⁾ 等が存在することをオージェ電子スペクトル (AES) によって調べられている。 α -ステンレス鋼の鋭敏化にこれらの元素がどのような役割を有しているか不明であり、AES, ESCA によって検討されることを期待する。

8. EPMA

EPMA 測定は鋭敏化 γ -ステンレス鋼に適用され、Cr 欠乏域の存在の有無について調べられている^{4,68)}。 α -ステンレス鋼の場合、Cr 欠乏域は存在するという報告^{21,37,39)}と存在しないという報告がある^{39,56)}。Frankenthal は³⁹⁾ Cr 欠乏域の幅が 0.7μ 程度であることから、EPMA 測定 (電子ビーム幅: 1μ 以上) によって欠乏域の存在を検出することは困難であると述べている。

9. 粒界腐食研究への提言

α -ステンレス鋼の粒界腐食現象が見出されて以来⁷⁰⁾、いくつかの機構が提唱されている。即ち鉄炭化物優先溶解⁷¹⁾、析出物歪み⁷²⁾、粒界に生じた γ 相の優先溶解⁷³⁾、局部電池¹²⁾などの説がある。上記以外の研究の大部分は Cr 欠乏説の立場にある。Bond⁷⁴⁾は粒界腐食研究の在り方について以下のような提言をしている。

- i) 粒界腐食に対する C, N の許含有量の決定。
 - ii) C, N, Cr, Mo の関数として添加される Ti および Nb 量の決定
 - iii) 溶接時に用いるシールドガスの種類と純度および溶接時における C および N のまき込み (pick-up) の可能性。
 - iv) 第 2 相, 例えば σ 相あるいは 475°C 脆性との関連性
 - v) 新しい最近の測定機器による析出物の形態および分布の決定
- 今後の研究が i)~v) の各項に注がれるならば、粒界腐食に鈍感な材料の開発も遠くはないと考えられる。

10. Fe-Cr 合金の 475°C 脆性

10.1 α -固溶体の 2 相分離

Fe-Cr 合金には σ 相脆性と 475°C 脆性とがあり、材料強度の観点からいえば、“硬度、引張強度の上昇、切欠衝撃値の低下”など好ましからざる現象とされている。後者については多数の研究^{75~83)} および良き解説^{84,85)} がなされている。 475°C 脆性は過飽和固溶体のスピノーダル分解によるものとして理論的に取扱われている。即ち、整合性の良い低 Cr 相 (Fe-rich 相) と高 Cr 相 (Cr-rich 相) の 2 相に分離するために脆性をおび、しかも低 Cr 相の Cr 濃度はある限界値以下にまで低下しないことが認められている^{79,80,88)}。 475°C 脆性は材料強度学に属することから、腐食研究の対象としてとりあげられなかったといえる。しかし Fe-Cr 合金は耐食性材料の基本組成をなし、 475°C 脆性は前述の粒界腐食現象と同様に熱処理による材料の組織変化という共通の問題を含んでいる。ここに 475°C 脆性と電気化学的性質の関連性

を検討しておくことは耐食性材料開発のためにも意義深いと考える。

10.2 475°C 脆化 Fe-Cr 合金のアノード分極曲線

Table 7 に示す Fe-Cr 合金のうち、13~31Cr 鋼は $1000^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr} \rightarrow \text{WQ}$ 、39~52Cr 鋼は $900^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr} \rightarrow \text{WQ}$ の条件にて熱処理をおこない、これらを未時効試料とした。続いて所定の時間、 475°C の等温時効をおこない、これらを時効試料とした。未時効および時効試料のアノード分極曲線 (25°C , 脱気 $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$, vs SCE) を測定し、1 例として 31Cr 鋼の場合を Fig. 24 に示す。未時効材の不動態化電位 E_p は -430 mV 近傍に認められ

Table 7. 高純度 Fe-Cr 合金の化学組成 (wt%)⁸⁹⁾

Fe-Cr 合金	Cr	C	*その他の元素
13Cr	13.7	0.005	
18Cr*	17.9	0.014	Si 0.01
24Cr	24.4	0.003	Mn 0.04
31Cr	31.5	0.008	P 0.001
39Cr	39.1	0.002	S 0.014
43Cr	43.1	0.002	Ni 0.1
48Cr	47.9	0.002	Al 0.002
52Cr	51.6	0.002	N 0.017

Fig. 24. $1\text{N-H}_2\text{SO}_4(25^\circ\text{C})$ 中における未時効および 475°C 時効 (300~5000 hr) 31Cr 鋼のアノード分極曲線⁸⁹⁾

る。未時効材に比較すると、300~500 hr 時効材の E_p は卑側へ移行し不働態化限界電流 i_{crit} も減少する。時効をさらに延長すると E_p は E_{p-1} (卑側) と E_{p-2} (貴側) とに分離するようになる。 E_{p-1} および E_{p-2} におけるピーク電流をそれぞれ i_{crit-1} , i_{crit-2} とすると、 i_{crit-1} は $1000 > 2500 \approx 5000$ hr 時効, i_{crit-2} は $5000 > 2500 > 1500 > 1000$ hr 時効の順となる。Fig. 25 は各 Cr 鋼のアノード分極曲線から求めた E_{p-1} と E_{p-2} の時効時間依存性である。18Cr 以上の高 Cr 鋼の E_p は 500 hr 以上の時効において E_{p-1} と E_{p-2} とに分離することが明らかとなる。5000 hr 時効の E_{p-2} は 13Cr 鋼の E_p あるいは 18Cr 鋼の E_{p-2} に近接し、 E_{p-1} は高 Cr 鋼ほど卑な電位となる。アノード分極におよぼす 475°C 時効の影響は活性態域の挙動 (E_{p-1} と E_{p-2} との分離および i_{crit-1} , i_{crit-2} の大小関係) のみでなく、不働態域および過不働態域の挙動にまでおよんでいる。3つの領域の挙動は互いに関連し、 α -固溶体の2相分離の観点から説明することができた^{88,87)}。 E_{p-1} は高 Cr 相の不働態化電位に対応し、高 Cr 鋼ほど高 Cr 相の寄与が大きくなるために卑となってあらわれる。一方 E_{p-2} は低 Cr 相の電位を反映し、低 Cr 相の Cr 濃度はある限界値以下にまで低下しないため、合金の Cr 量に関係なく一定電位におちつくことになる。不働態維持電流は時効時間に依存して増大し、それは低 Cr 相の役割が支配的になる結果と考えられる。13~31Cr 鋼に観察される SACM の値は (OV 近傍) 高 Cr 鋼ほど小さい。これらは 500 hr 時効材に認められるが、1000 hr 以上の時効に達すると消失するようになる。長時間時効のため Cr の再拡散が可能となり、Cr 欠乏域が回復するものと考えられる。かくして 475°C 時効も鋭敏化熱処理の範囲に属し、この事情は Fig. 11

Fig. 25. 475°C 時効 Fe-Cr 合金の臨界不働態化電位 E_{p-1} および E_{p-2} の時効時間依存性⁸⁸⁾

の ZZ' で示され、非鋭敏化→鋭敏化→非鋭敏化状態への移行過程が理解できる。39%Cr 以上の高 Cr 鋼には時効時間の長短に関係なく SACM は観察されない。これらは Hodges の指摘と一致するが⁴²⁾、高 Cr 鋼の非鋭敏化性については不明である。

10.3 孔食挙動

0.1 M-NaCl 水溶液中において動電位法 (20 mV/min) によって求めた各 Cr 鋼の臨界孔食電位 V_c' と時効時間との関係を Fig. 26 に示す。未時効材の V_c' は高 Cr 鋼ほど貴となり、24Cr 鋼以上には明確な V_c' として観察されない。13Cr 鋼の V_c' は時効時間に依存して僅かながら卑側へ移行する。18Cr 鋼の V_c' が最も卑となるのは 300 hr 時効の場合であるが、 V_c' は時効時間に対して複雑に変化する。これらを確認するために、定電位エッチング (0.1 M-NaCl, 150 mV×5 min, 25°C) による時効材の組織観察をおこない、それを Photo 4 に示す (×100)。未時効材の V_c' は 180 mV にあるために上記のエッチング条件では孔食として観察されることがない (写真中の黒点は研磨用アルミナ粉の埋め込まれた痕跡)。300~500 hr 時効材には粒界腐食と同時に孔食が観察され、その程度は 500 hr 時効材の方が顕著である。1000 hr および 2500 hr 時効材には孔食および粒界腐食の痕跡がなく、長時間時効により非鋭敏化状態へ移行したことが暗示される。5000 hr 時効に至って孔食が観察される。1500 hr 時効材に認められる異常な腐食挙動はいずれに由来するものか説明できる手がかりをえることができなかったが、 V_c' の時効時間によって変化する様子は組織観察結果と一致する。24Cr 以上の高 Cr 鋼の V_c' は 1000 hr 時効に達すると認められ、5000 hr 時効材の V_c' はいずれの鋼も 13Cr 鋼の V_c' に近接するようになる。2相分離によって形成される低 Cr 相は 13~15%

Fig. 26. 0.1 M-NaCl 水溶液中における 475°C 時効 Fe-Cr 合金の臨界孔食電位の時効時間依存性⁸⁸⁾

Photo 4. 0.1 M-NaCl 水溶液中における 475°C 時効 18Cr 鋼の定電位エッチング組織写真 ($\times 100$)⁸⁰⁾

熱処理条件; $1000^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hr} \rightarrow$
WQ, 時効 $-475^{\circ}\text{C} \times 300 \sim 5,000 \text{ hr} \rightarrow$
WQ.
定電位エッチング条件; $150 \text{ mV} \times 5 \text{ min}$,
 25°C .

Cr の濃度であるという考察に従うならば⁸⁸⁾, 長時間時効材の V_c' は低 Cr 相の出現を示唆するものと考えられる。これらは 5000 hr 時効材の E_{p-2} が 13Cr 鋼の E_p に近接する事実と一致し, その分だけ高 Cr 相の出現につながり E_{p-1} が未時効材の E_p より卑となってあらわれる。475°C 時効は機械的性質を劣化させるばかりでなく, 腐食に敏感な相が形成することは確かであるといえる。

11. む す び

Fe-Cr 合金の腐食挙動は熱処理によって敏感に変化する。とくに興味をもたれることは鋭敏化材の腐食速度の測定と SACM とが関連していることであり, SACM 出現については今後さらに研究されるべき課題と考える。同時に 475°C 脆性にみられるような相変化 (Fe-Cr 合金に限定されることなく) と電気化学的性質の関係をも検討されることは腐食科学研究の裾野の拡大のためにも重要であることを付言したい。

文 献

- 1) L. N. Van Vlack: Elements of Materials Science, Addison Wesley Publ. Co., 2nd ed.,

- 344 (1964).
- 2) A. Baumel, H. E. Buher, H. J. Schuller, P. Schwaab, W. Schwenk, H. Ternes and H. Zitter: *Corrosion Sci.*, **4**, 89 (1964).
- 3) A. B. Lizermans: *ibid.*, **10**, 607 (1970).
- 4) G. Pomey: *Trans. Met. Soc. AIME.*, **218**, 310 (1960).
- 5) R. Stickler and A. Vinckier: *Trans. ASM.*, **54**, 362 (1961).
- 6) R. Kissling: *J. Inst. Met.*, **91**, 190 (1962).
- 7) H. E. Buhler, H. J. Schüller und W. Schwenk: *Arch. Eisenhüttenw.*, **35**, 459 (1964).
- 8) K. Osozawa, K. Bohenkamp and H. J. Engell: *Corrosion Sci.*, **6**, 421 (1966).
- 9) M. A. Streicher: *ibid.*, **9**, 55 (1969).
- 10) M. A. Streicher: *ibid.*, **11**, 275 (1971).
- 11) C. Stawström and M. Hillert: *J. Iron Steel Inst.*, **207**, 77 (1969).
- 12) C. S. Tedmon, D. A. Vermilyer and J. H. Rosolowski: *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 192 (1971).
- 13) A. Joshi and D. Ef. Stein: *Corrosion*, **28**, 321 (1972).
- 14) E. Schmidtman und H. Klotzbach: *Werkst. Korros.*, **24**, 15 (1973).
- 15) 遅沢浩一郎: 防食技術, **22**, 267, 317 (1973).
- 16) R. L. Cowan and C. S. Tedmon: Advanced in Corrosion Science and Technology, Plenum Press New-York, London, Vol. 3, 293 (1973).
- 17) H. H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control, John Wiley and Sons, New-York, 270, (1964).
- 18) A. Bäuml: *Arch. Eisenhüttenw.*, **34**, 135 (1963).
- 19) E. Hourdremont und W. Tofaute: *Stahl Eisen*, **72**, 539 (1952).
- 20) G. Herbsleb: *Werkst. Korros.*, **19**, 406 (1968).
- 21) P. Sury und T. Geiger: *ibid.*, **20**, 664 (1969).
- 22) G. Herbsleb und W. Schwenk: *ibid.*, **19**, 103 (1969).
- 23) M. A. Stricher: *Corrosion*, **29**, 103 (1973).
- 24) G. Herbsleb: *Werkst. Korros.*, **19**, 204 (1968).
- 25) 菅原英夫: 未発表.
- 26) E. Baerlecken, W. Fischer und K. Lorenz: *Stahl Eisen*, **81**, 768 (1961).
- 27) C. B. Post and W. S. Eberly: *Trans. ASM.*, **43**, 243, (1951).
- 28) A. P. Bond: *Trans. Met. Soc. AIME.*, **245**, 2127 (1969).
- 29) J. Hochmann: *Rev. Met.*, **48**, 734 (1951).
- 30) A. E. Neherenberg and P. Lillys: *Trans. ASM.*, **46**, 1176 (1954).
- 31) 沢谷 清, 志谷健才: 鉄と鋼, **55**, 1255 (1969).
- 32) E. Smith and J. Nutting: *J. Iron Steel Inst.*, **187**, 314 (1957).
- 33) V. P. Gupta and P. R. Dhar: *ibid.*, **201**, 213 (1963).
- 34) T. M. F. Ronald and C. Bodsworth: *ibid.*, **203**,

- 252 (1965).
- 35) J. Beech and D. H. Warrington: *ibid.*, **204**, 469 (1966).
- 36) R. A. Wolf and H. W. Paxton: *Trans. Met. Soc. AIME.*, **230**, 1426 (1963).
- 37) R. J. Hodges: *Corrosion*, **27**, 119 (1971).
- 38) V. Cihal and M. Prazak: *ibid.*, **16**, 530 (1960).
- 39) R. P. Frankenthal and H. W. Pickering: *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 23 (1973).
- 40) 新井 宏: 鉄と鋼, **56**, 44 (1970).
- 41) 菅原英夫: 未発表.
- 42) R. J. Hodges: *Corrosion*, **27**, 164 (1971).
- 43) 塩原国雄, 沢田可信, 森岡 進: 金属学会誌, **27**, 419 (1963).
- 44) C. Edeleanu: *J. Iron Steel Inst.*, **188**, 122 (1958).
- 45) R. Olivier: Electrochem. Thermodynamics and Kinetics, 6th Meeting (1955).
- 46) W. D. France and N. D. Green: *Corrosion*, **24**, 403 (1968).
- 47) A. B. Ijzermans: *Corrosion Sci.*, **10**, 607 (1970).
- 48) C. D. Kim and B. E. Wild: *ibid.*, **10**, 735 (1970).
- 49) L. Felloni, S. S. Tranverso and G. L. Zuchini: *ibid.*, **13**, 773 (1973).
- 50) E. Schmidtmann und H. Klotzbach: *Werkst. Korros.*, **24**, 129 (1969).
- 51) T. Moiso and M. Mannerboski: *Corrosion Sci.*, **9**, 129 (1969).
- 52) G. Kraxner und H. Zitter: *Arch. Eisenhüttenw.*, **35**, 753 (1965).
- 53) G. Herbsleb: *ibid.*, **41**, 875 (1970).
- 54) T. Heumann und M. Rockel: *ibid.*, **42**, 111 (1971).
- 55) M. B. Rockel: *Corrosion*, **27**, 95 (1971).
- 56) 菅原英夫, 花見徹夫: 金属学会誌, **40**, 89 (1976).
- 57) J. R. Upp, F. H. Beck and M. G. Fontana: *Trans. ASM.*, **50**, 759 (1958).
- 58) C. Z. Zapffe: Stainless Steels, (1949), 136, American Society for Metals, Cleveland.
- 59) J. H. Payer and R. W. Staehle: *Corrosion*, **31**, 30 (1975).
- 60) M. Smialowski: Hydrogen in Steel. Pergamon, Oxford (1968).
- 61) G. Herbsleb und P. Schaab: *Werkst. Korros.*, **19**, 484 (1968).
- 62) G. Herbsleb: *ibid.*, **20**, 762 (1969).
- 63) A. P. Bond and E. A. Lizlovs: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1305 (1969).
- 64) D. F. Stein, A. Joshi and R. P. Laforce: *Trans. ASM.*, **62**, 776 (1969).
- 65) P. W. Palmberg and H. L. Marcus: *ibid.*, **62**, 1016 (1969).
- 66) H. L. Marcus, L. H. Hackett and P. W. Palmberg: *ASTM. STP.*, 499 (1972).
- 67) A. Joshi and D. F. Stein: *J. Inst. Metals*, **99**, 178 (1971).
- 68) S. Alem and R. Kiessling: *J. Inst. Metals*, **91**, 190 (1963).
- 69) 岡田秀弥, 細井祐三, 山本一雄, 小川洋之: 日本金属学会昭和 47 年秋期大会概要集.
- 70) E. Houdremont und P. Schafmeister: *Arch. Eisenhüttenw.*, **7**, 187 (1933).
- 71) E. Houdremont und W. Tofaute: *Stahl Eisen*, **72**, 539 (1952).
- 72) R. A. Lula, A. J. Lena and G. C. Krefer: *Trans. ASM.*, **46**, 197 (1954).
- 73) L. Colombier and J. Hockmann: Stainless and Heat Resistance Steel, Edward Arnold, London (1967).
- 74) J. J. Demo and A. P. Bond: *Corrosion*, **31**, 21 (1975).
- 75) R. Fisher and E. J. Dulis: *Trans. Met. Soc. AIME.*, **197**, 690 (1953).
- 76) A. J. Lena and M. F. Hawkes: *J. Metals*, **6**, 607 (1954).
- 77) K. Bungardt und W. Spyra: *Arch. Eisenhüttenw.*, **27**, 771 (1956).
- 78) R. O. Williams: *Trans. Met. Soc. AIME.*, **212**, 497 (1958).
- 79) J. W. Cahn: *Acta. Met.*, **2**, 795 (1961).
- 80) M. J. Marcinkowski, R. W. Fisher and A. Szirmai: *Trans. Met. Soc. AIME.*, **230**, 676 (1964).
- 81) 渡辺浩, 山本尚夫: 日本金属学会々報, **3**, 681 (1964).
- 82) 今井勇之進, 泉山昌夫, 増本 健: 日本金属学会誌, **27**, 284 (1966).
- 83) J. W. Cahn: *Trans. Met. Soc. AIME.*, **242**, 166 (1968).
- 84) 平野賢一: 固体物理, **1** (1955), No. 5, 3. No. 6, 3.
- 85) 田村今男: 鉄鋼における変態の析出, 日本金属学会誌, **55** (1968).
- 86) 菅原英夫, 小西憲治: 日本金属学会誌, **40**, 551 (1976).
- 87) 水戸正治, 菅原英夫: 日本金属学会誌, **38**, 22 (1974).