非鋭敏化ステンレス鋼の粒界腐食

小林 未子夫*

一般に非鋭敏化とは、クロム炭化物や σ 相が粒界に連続析出する温度範囲で加熱されていない状態を指しており、非鋭敏化鋼の粒界腐食とは焼鈍状態の鋼に発生する粒界優先腐食を指している。ステンレス鋼の粒界腐食の多くはクロム炭化物が粒界に析出して連続したクロム欠乏層が形成され、そのクロム欠乏層が優先的に侵されるために起きている。このような現象は鋼の不働態化電位がクロム量により変化するため、一定の電位域で腐食速度に著しい差が生ずることにより発生するものであり、その感受性はストラウス試験により検出することができることはよく知られている。Streicher は 65% 硝酸中で外部電源を用いてアノード分極させ同様の現象を再現させた。そして、焼鈍状態の鋼の粒界腐食は粒内と粒界との電気化学特性の差によるものであり、 Cr^{6+} のほかに Ce^{4+} や Fe^{3+} 等酸化性カチオンを共存させることによりカソード復極が高まり、カソード部の開路電位を貴化させることにより粒界侵食を促進させると述べている¹⁾。硝酸以外の環境ではアルカリ水溶液が知られている。Wanklyn らは 280°C、40~50% KOH 水溶液中で 321 や 347 が粒界侵食を受けることを報告しており²⁾、Snowden は 347 を用いて KOH 水溶液中の粒界侵食に及ぼす濃度、温度、応力の影響を報告している³⁾。しかし、このようなアルカリ水溶液中の粒界侵食機構についての詳細な検討はまだなされていないようである。

硝酸中における非鋭敏化鋼の粒界腐食に及ぼす環境及び合金元素の影響については Armijo が詳細な検討を行っている^{4), 5)}。非鋭敏化鋼の粒界腐食を解説するには Armijo らのグループの研究成果を紹介するのが最も適当であると思われるので、以下に彼らの研究結果の一部を紹介する。Armijo らは環境要因として Cr^{6+} イオンの濃度、硝酸濃度、温度、応力について検討し、数種の合金元素の影響についても明らかにしている。彼らによれば、非鋭敏化鋼の粒界腐食は粒界溝ができるまでの潜伏期間と粒界溝が発達する侵食期間とに別かれ、一定の環境条件下での腐食速度は一定であり、潜伏期間の腐食速度は侵食期間中の腐食速度よりかなり遅い。両者の速

度対数値と温度の逆数との間には比例関係が認められ、Ahrenius の式から活性化エネルギーを計算すると両者とも 12.3 kcal である。また、潜伏期間の腐食速度と侵食期間の腐食速度は Cr^{6+} イオン濃度に強く依存し、前者の方が強く影響を受ける。合金元素の影響について Armijo は C, N, O, S, P のような不純物元素を中心に検討している。検討した合金元素の内非鋭敏化状態での耐粒界腐食性に影響を与えるものは P と Si であり、図 1 及び図 2 に示すように、P は 10² ppm 以上に

図 1 $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$ 溶液中における非鋭敏化高純度 14Cr-14Ni 鋼の耐食性に及ぼす P 含有量の影響

図 2 $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$ 溶液中における非鋭敏化高純度 14Cr-14Ni 鋼の耐食性に及ぼす Si 含有量の影響

なると粒界腐食傾向が激しくなり、Si は 10³~2×10⁴ ppm の範囲内で激しい粒界腐食性を示す。S も 10³ ppm 以上になると腐食度は急激に増大するが、粒界腐食ではなく硫化物介在物の選択腐食によるもので耐粒界腐食性に影響を与えない。Si が 1% 前後で粒界腐食性が高くなるということは市販されている SUS 304 は非鋭敏化状態での粒界腐食感受性が高いことを示している。最近の精錬技術の発達により P の含有量を 10² ppm 以下にすることは比較的容易であるが、Si 量を 10³ ppm 以下にすることは Si が重要な脱酸剤であることから特殊な脱酸法の導入が必要になる。したがって耐粒界腐食性を改善させるためには Si 含有量を 2% 以上に高めるのが

* 〒160 東京都新宿区本塩町 8 番地の 2 日本ステンレス株式会社技術部

一般的である。Aust らは通常 Si 量の SUS 304 の粒界腐食感受性を緩和させる対策として 800~900°C での加熱を提案した⁶⁾。900°C 前後で加熱すると図 3 に示すように、腐食度はかなり低減することが確認されている。これはクロム炭化物が粒界に不連続に析出することにより P, Si 等の不純物元素の粒界偏析も不連続化するためであると考えられている。これらの粒界偏析は図 4 に示

図 3 各種熱処理の Type 304 鋼の腐食

- a) 1,050°C×2 h (水冷)
- b) 1,050°C×2 h (水冷)→900°C×2 h (水冷)
- c) 1,050°C×2 h→20 min 以内で 900°C まで冷却→900°C×2 h (水冷)

図 4 各種熱処理後の Type 304 鋼結晶粒界近傍の硬さ

- a) 1,300°C×8 h (水冷)+600°C×2 h (水冷)
- b) 1,300°C×8 h (水冷)+800°C×2 h (水冷)
- c) 1,300°C×8 h (水冷)

すように、粒界の硬さ上昇によって裏付けられている。通常の 304 を 1300°C で固溶化処理を施すと粒界近傍は不純物元素の粒界偏析により硬化し、これを更に 600°C で 20 時間加熱すると不純物元素の一部は粒界に析出するクロム炭化物中に固溶し軟化する。加熱温度を 800°C にすると炭化物は不連続ではあるが大きな粒状となるので、ところどころ炭化物析出部を測定するためにばらつきが大きくなっている。Si の影響について

図 5 17Cr-7Ni 鋼の分極特性と腐食速度に及ぼす Si 含有量の影響 (沸騰 98% 硝酸中)

Desestret らは Si 含有量が増加すると粒界エネルギーが増大し、2% 以上になると Si の酸素吸着皮膜が形成され腐食が抑制されると説明しており⁷⁾、Armijo も同様に高 Si 鋼に保護皮膜が形成されることを支持している。皮膜形成によるカソード反応の抑制は図 5 にみられるように、濃硝酸中のカソード分極曲線からも理解できる⁸⁾。上記のような不純物元素の粒界偏析は粒界に炭化物を不連続に析出させる方法のほか、 $\alpha+\gamma$ の二相組織にすることによっても得られる。一般に二相ステンレス鋼が耐粒界腐食性に優れていることは実用的に知られていることであるが、筆者らは α/γ の比をほぼ 1 にすることによりかなり改善されることを経験している。

粒界や異相との境界の物理的及び化学的特性はまだ充分に知られているとはいえないが、最近では表面分析技術の発達に伴い金属の清浄表面に関する研究が進んでおり、この研究分野から更に多くの粒界に関する知見が得られるものと期待している。

文 献

- 1) M. A. Streicher: *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 161 (1959).
- 2) J.N. Wanklyn and D. Jones: *J. Nucl. Matl.*, **1**, 154 (1959).
- 3) P.P. Snowden: *J.I.S.I.*, **194**, 181 (1960).
- 4) J.S. Armijo: *Corr.*, **21**, 235 (1965).
- 5) J.S. Armijo: *ibid.*, **24**, 24 (1968).
- 6) K.T. Anst, J.S. Armijo, E.F. Koch and J.H. Westbrook: *Trans. ASM*, **60**, 360 (1967).
- 7) A. Desestret, I. Epelboin, F. Froment and P. Guiraldenq: *Corr. Sci.*, **8**, 225 (1968).
- 8) M. Kobayashi, K. Ohkubo and M. Miki: *Corr.* '84, paper No. 145, (1984).