粒界と粒内の両方に鋭敏化を有する SUS 304 鋼の 粒界腐食感受性の推定

秋 山 哲 也*, 寺 崎 俊 夫*

* 九州工業大学工学部

Prediction of Intergranular Corrosion Sensitivity for SUS 304 Steel Having both Inter- and Intragranular Corrosion

Tetsuya Akiyama* and Toshio Terasaki*

* Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology

This paper deals with the method to separate the degree of sensitization at the grain boundaries from the sensitized specimen that has both inter- and intragranular corrosion. The specimens used in this experiment were type 304 stainless steel plates having 0, 5, 15 and 30% plastic strain. Isothermal heat treatments were used for the sensitizing heat treatments. The degree of sensitization was obtained from the EPR test. The degree of sensitization at the grain boundaries separated from the specimen that has both inter- and intragranular corrosion was the same value with the specimen having the same degree of sensitization caused only by intergranular corrosion without intragranular corrosion.

Key words: separation of intergranular corrosion, SUS 304 stainless steel with intergranular and intragranular corrosion, intergranular corrosion rate, intragranular corrosion rate, electrochemical potentiokinetic reactivation test.

1. 緒 言

鋭敏化が原因で破壊したオーステナイト系ステンレス鋼の部材を、10%シュウ酸エッチ試験した結果では粒界と粒内の両方に腐食が生じる場合でも、実際の侵食は粒界のみを進行している場合がある¹⁾。

非破壊的に鋭敏化の程度を知ることのできる EPR 法²⁾をこのような部材に適用した時に得られる再活性化率には、粒界の鋭敏化と粒内の鋭敏化の両方の影響が現れ、粒界の鋭敏化の程度を正しく評価することができない¹⁾。

もしも、このような部材に適用した EPR 試験結果を、粒界の鋭敏化によってもたらされた部分と粒内の鋭敏化によってもたらされた部分とに分離することができれば、実際の粒界侵食にとって大切な粒界の鋭敏化の程度を正しく知ることができる。これは、正しい粒界侵食感受性の評価を可能にするだけでなく、破壊事故例の検査で得られる EPR 試験結果から、破壊に結び付く限界の

粒界の鋭敏化度を知ることが可能にする。

そこで本研究では、結晶粒界と粒内の両方に鋭敏化感受性を持つ材料に粒界侵食が生じる場合を対象とし、粒界と粒内の両方の影響を受けた形で得られる EPR 試験結果から、粒界侵食感受性を推定する方法と推定値の妥当性について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

供試材料には、板厚 4 mm の市販の SUS 304 ステンレス鋼を用いた。化学組成を Table 1 に示す。試験片形状は 10 mm×70 mm×4 mm で、1373 K-1800 s の溶体化処理を行った後、後述する塑性加工および熱処理を行った。

Table 1 Chemical composition of material used.
(mass %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.05	0.52	0.84	0.028	0.005	8.71	18.45

* 〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1 (1-1, Sensuicho, Tobataku, Kitakyushu, 804 Japan)

2.2 塑性加工

粒界と粒内の両方に鋭敏化感受性を持った試験片を得るために、塑性ひずみを持った試験片を作成した。試験片の長手方向に、インストロンタイプの引張試験機を用い引張速度 1.67×10^{-3} m/s で引張加工を加え、塑性ひずみを与えた。ひずみ量は、1/100 mm まで読み取れるマイクロメータで引張加工中の試験片の厚さを測定し、公称ひずみで 5, 15, 30% の塑性ひずみを与えた。また、引張加工を与えない試験片を、ひずみの無い材料として用いた。以後この材料を $\epsilon=0$ 材と呼ぶ。また、ひずみを与えた試験片を以後加工材と呼ぶ。

2.3 熱処理

長手方向の中央部に熱電対を取り付けた試験片を高周波加熱装置の誘導コイルの中央部に配置し、鋭敏化熱処理を行った。熱処理温度には、鋭敏化しやすい温度である 973 K を選んだ。また熱処理温度の影響を調べるために、873 K で熱処理した試験片も準備した。

2.4 10% シュウ酸エッチ試験

熱処理の終わった試験片の熱電対の取り付け位置を中心に、10 mm × 10 mm × 4 mm の試験片を切り出し、10 mm × 10 mm の面にパーカッション溶接でリード線を取り付けた後、樹脂埋めし、湿式研磨の後バフ仕上げして、10% シュウ酸エッチ試験用の試験片とした。試験条件は、電流密度を 10^4 A/m²、腐食時間を 60 s とした。

10% シュウ酸エッチ試験結果は、粒界の腐食率 y_{IG}^* ³⁾ と粒内の腐食率 y_{TG}^* ⁴⁾ で定量的に表現した。光学顕微鏡に取り付けられたテレビカメラの画像を一旦パーソナルコンピュータに白と黒の2値化したデータとして取り込み、全粒界長さに占める腐食された粒界の長さの比率をその画像での粒界の腐食率として求め、10視野の平均値を粒界腐食率 y_{IG}^* とした。また粒内腐食率については、パーソナルコンピュータに取り込んだ画像の中で粒界に沿った粒界腐食部(黒)を目視により判断して白く反転させた後、全面積に占める黒い部分の面積の比率を求め、10視野の平均値として粒内腐食率 y_{TG}^* を求めた。

2.5 EPR 試験

EPR 試験には、10% シュウ酸エッチ試験後の試験片をバフ仕上げまで研磨しなおして用いた。電解液には 500 mol/m³ H₂SO₄ + 0.01 N KSCN 水溶液を用いた。電解条件は、試験片を電解液に浸漬し自然浸漬電位を示した後、-500 mV (vs. SCE) から 1.67×10^{-3} V/s (100 mV/min) の掃引速度で 200 mV (vs. SCE) まで掃引し、120 s 保持後、-500 mV (vs. SCE) まで逆掃引する条件である。再活性化電流値と活性化電流値の比率を再活性化率 Ra (%) とした。

2.6 腐食試験

粒界腐食感受性を調べる目的で、腐食試験を行った。

Fig. 1 Experimental results of 10% oxalic acid etch test.

- (a) Optical microscope
- (b) TV monitor of personal computer.
- (c) Erased grain boundary

熱処理済みの試験片を 10% 硝酸+3% フッ酸水溶液中に室温で7時間浸漬し熱処理中に生じた酸化スケールを除去した。次に硫酸-硫酸銅腐食試験法 (JIS G 0571) を用いて、連続 48 時間粒界腐食をさせ、腐食試験後の試

験片をインストロンタイプの引張試験機で引張破断させた。試験片表面に生じた侵食の深さで粒界腐食の感受性を評価した。

3. 実験結果

3.1 10% シュウ酸エッチ試験結果

Fig. 1 に、10% シュウ酸エッチ試験結果の一例を示す。(a) は、公称塑性ひずみ ϵ が 15%、熱処理条件が 973 K-1000 s の試験片の 10% シュウ酸エッチ試験後の光

学顕微鏡観察結果である。(b) は、(a) をパーソナルコンピュータのディスプレイ画面に出力させた像である。(c) は、(b) 中の粒界腐食部を、白く反転させることによって画面上から消し去った時の像である。(c) について画面中に占める黒い部分の面積率を求めたところ 0.146 であった。それぞれの熱処理条件について求めた粒内腐食率の測定結果を Table 2 の y_{IG}^* の列に示す。

y_{IG}^* については、それぞれの熱処理条件における y_{IG}^* をまとめて、Table 2 の y_{IG}^* の列に示す。

3.2 EPR 試験結果

塑性ひずみ量、熱処理条件と再活性化率 Ra の関係を Table 2 の Ra の列にまとめて示す。この Ra の値には、粒界と粒内の両方の鋭敏化の影響が含まれている。

3.3 腐食試験結果

Fig. 2 に、硫酸-硫酸銅腐食試験後、引張破断させた試験片の破断部の状況の一例を示す。

(a) は本研究の実験条件中で最も浅い粒界侵食を示した試験片、(b) は最も深かった試験片である。(c) は、(b) とほぼ同程度の再活性化率 Ra を示しているにもかかわらず、表面からの侵食は小さい。(d) の Ra は、(c) の Ra よりも明らかに小さいにもかかわらず、大きい侵食が存在している。Fig. 2 の紙面に垂直な面で試験片を切断し、その断面で侵食の深さ d を測定した結果と再活性化率 Ra の関係を Fig. 3 に示す。 Ra が大きくなると侵食深さは大きくなる傾向が認められるが、実験点は広い範囲に分布している。以上の事から、粒内にも鋭敏化をもつ試験片では、EPR 法による Ra 値のみから粒界侵食の感受性を推定することは困難であることが分かる。

4. 粒界の再活性化率の推定値と粒界侵食深さの関係

4.1 粒界の腐食率と粒界の再活性化率の関係

Fig. 4 に、粒界と粒内の両方の鋭敏化による再活性化率から、粒界の再活性化率を抽出する方法の考え方を示

Table 2 Experimental conditions and results.

T (K)	ϵ (%)	t (s)	Ra (%)	y_{IG}^*	y_{TG}^*	d (μm)
973	0	30	0	0.08	0	-
		120	0.3	0.21	0	0
		300	2.3	0.51	0	-
		1000	8.8	0.73	0	165
		1800	16.7	0.83	0	-
	15	30	0.4	0.22	0.026	-
		120	2.8	0.41	0.032	100
		300	8.6	0.65	0.069	-
		1000	24.1	0.79	0.125	350
	30	30	1.1	0.25	0.100	35
		120	6.6	0.45	0.210	-
		300	16.0	0.63	0.250	190
873	0	3600	6.5	0.57	0	-
		9600	20.2	0.91	0	-
		27800	25.5	0.95	0	-
	5	1000	3.8	0.38	0.005	330
		3600	16.8	0.79	0.036	980
		9600	22.2	0.86	0.036	2030
	15	300	2.1	0.16	0.030	40
		1000	15.0	0.66	0.088	395
		1800	24.4	0.76	0.155	-
	30	300	18.2	0.57	0.148	200
		1000	35.7	0.73	0.268	-
		1800	41.4	0.81	0.281	680

Fig. 2 Ruptured specimen after Strauss etch test.

Fig. 3 Relationship between corrosion depth and reactivation ratio.

Fig. 4 Concept of separation of the intergranular reactivation ratio from the total reactivation ratio.

す。Fig. 4 (a) は、塑性ひずみ量の異なる2つの材料を同一温度で熱処理した時の、熱処理時間 t と粒界にできた鋭敏化による再活性化率 Ra_{IG} の関係を模式的に示している。(b) は、熱処理時間と粒界の腐食率 y_{IG}^* の関係の模式図である。(a), (b) とともに、塑性ひずみ量の大きい材料 ($\epsilon_1 > \epsilon_2$) の方が、早く大きな値になることを示している。著者らは既報⁴⁾で、塑性加工を受けた材料の粒界

の鋭敏化過程を数学モデルで表現するためには、塑性加工の影響で材料のクロムの拡散定数が大きくなったものとして取り扱うと、再活性化率の増加過程も粒界腐食率の増加過程もともにうまく説明できることを述べた。

Fig. 4 (a), (b) に示すひずみ量の違いによる増加過程の違いがクロムの拡散定数 D のみの違いによるならば、Fig. 4 (a), (b) の横軸 t の代わりに Dt を用いて Fig. 4 (c), (d) のように表せば、ひずみ量の異なる材料の粒界の鋭敏化過程を1本の曲線で表すことが出来る。Fig. 4 (c), (d) より、 Ra_{IG} は、 Dt を媒介変数として、 y_{IG}^* の関数となり、 Ra_{IG} と y_{IG}^* の関係には、ひずみ量が影響しないことが分かる。すなわち Fig. 4 (e) に示すように、熱処理温度が同じであれば、個々の材料の持つ塑性ひずみ量が異なっても、横軸に y_{IG}^* を用いれば Ra_{IG} を1本の曲線で整理できることになる。

一方、塑性ひずみを持った材料では、熱処理中に結晶粒内にも鋭敏化が生ずる。そのため、EPR 試験で測定される再活性化率 Ra の値中には、粒内の鋭敏化による再活性化率 Ra_{TG} が含まれる。加工材で実測される再活性化率 $Ra (= Ra_{IG} + Ra_{TG})$ と y_{IG}^* の関係を模式的に Fig. 4 (f) に示す。実測できる再活性化率 Ra は、求めたい粒界の再活性化率 Ra_{IG} よりも Ra_{TG} の分だけ大きい値を示す。ここで、粒内に鋭敏化域の生じない $\epsilon=0$ 材での Ra と y_{IG}^* の実測値を Fig. 4 (f) に描いたことを考える。 $\epsilon=0$ 材では、 $Ra_{IG}=Ra$ であるから、実測した Ra と y_{IG}^* の関係がすなわち求めたい粒界の再活性化率 Ra_{IG} と y_{IG}^* の関係である。塑性ひずみ量が異なっても、 Ra_{IG} と y_{IG}^* の関係は同じであるから、加工材の Ra_{IG} は、同じ y_{IG}^* の値を持つ $\epsilon=0$ 材の Ra 値として推定することができる。そこで次に、実験値を用いて加工材の Ra_{IG} の推定を行う。

Fig. 5 Relationship between y_{IG}^* and Ra Fig. 6 Relationship between corrosion depth and Ra_{IG} .

横軸に粒界の腐食率 y_{IG}^* を採り、縦軸に EPR 試験結果の再活性化率 Ra を採って整理した結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 は、Fig. 4 (f) に相当する実験値である。図は熱処理温度が 973 K の場合についてである。 y_{IG}^* の増加とともに Ra が増加している。同じ y_{IG}^* では塑性ひずみ量 ϵ の大きい材料の方が大きい Ra を示しており、 $\epsilon=0$ 材の曲線が最も小さい Ra を示している。873 K の場合についても、よく似た結果を得ることができた。Fig. 5 を用いると、種々の加工材の粒界の再活性化率の推定値は、同じ y_{IG}^* の値での $\epsilon=0$ 材の再活性化率として与えられる。そこで、加工材の Ra_{IG} として Fig. 5 よ

り求めた推定値が、実際の粒界侵食の感受性を示す指標となり得るかどうかの検討を次に行うことにする。

4.2 粒界の再活性化率の推定値と侵食深さの関係

Fig. 5 から求めた粒界の再活性化率 Ra_{IG} を用いて、引張試験後の侵食の深さを整理し直した結果を Fig. 6 に示す。873 K 熱処理材については、Fig. 5 と同様のグラフを Table 2 よりえがいて求めた。Fig. 3 と比べると実験点が非常に狭い範囲に分布しており、Fig. 3 よりもうまく整理できていることが分かる。Fig. 2 (a), (b), (c), (d) の試験片について Fig. 5 から求めた Ra_{IG} の推定値はそれぞれ、0.3, 16.6, 9.2, 13.4% で、侵食深さの順番 (a), (c), (d), (b) と Ra_{IG} とが対応している。

以上の事から、粒内腐食を伴う材料の粒界の再活性化率 Ra_{IG} として、同じ粒界腐食率 y_{IG}^* を持つ $\epsilon=0$ 材の再活性化率を用いることの妥当性が実証されたことになる。

5. 粒界の再活性化率の推定方法

5.1 単位粒界腐食率当りの粒界の再活性化率と粒界腐食率の関係

Fig. 7 は、単位粒界腐食率当りの粒界の再活性化率 Ra_{IG}/y_{IG}^* と粒界の腐食率 y_{IG}^* の関係を示している。図より、単位粒界腐食率当りの再活性化率 Ra_{IG}/y_{IG}^* は、①熱処理温度の低い 873 K の方が熱処理温度の高い 973 K よりも大きい値を示しており、熱処理温度の影響を受けていることと、②鋭敏化過程が進行する (y_{IG}^* が大きくなる) にしたがって大きい値となることが分かる。

Fig. 7 Relationship between the Ra_{IG} per unit y_{IG}^* and y_{IG}^* .

①の理由は、クロム炭化物/マトリックス界面のクロム濃度に平衡クロム濃度を考えるとき、熱処理温度の低い方のクロム濃度がより低く、より不動態化しにくい鋭敏化域（鋭敏化の程度が大きい）が形成されているためと考えられる。②の理由には、クロム欠乏層の幅方向（粒界に垂直な方向）への成長が関係していると考えられる。クロム欠乏層の幅方向への成長は、鋭敏化過程の進行とともに増大する。したがって、鋭敏化した同じ長さの粒界を比べたとき、鋭敏化過程が進行した状態（ y_{IG}^* が大きい）の方が、幅が大きく成長したクロム欠乏層が多いことになる。

以上の事から、種々の熱処理を受けた現実の部材の粒界の再活性化率 Ra_{IG} を求める方法を考えるには、①熱処理温度の違いによるクロム炭化物/マトリックス界面のクロム濃度の違いと②鋭敏化過程の進行にともなう単位粒界腐食率当りの再活性化率 Ra_{IG}/y_{IG}^* の増加の2点を考慮した方法が必要であることが分かる。

5.2 単位粒内腐食率当りの粒内の再活性化率と粒界腐食率の関係

5.1 で述べた①および②の理由は、粒内に形成されるクロム欠乏層についても当てはまると考えられる。そこで、加工材と $\epsilon=0$ 材との再活性化率の差を粒内の再活性化率 Ra_{TG} とし、単位粒内腐食率当りの再活性化率 Ra_{TG}/y_{TG}^* を求め、鋭敏化過程の進行の程度を示す y_{IG}^* との関係を調べた結果を Fig. 8 に示す。図より、粒内腐食においても鋭敏化過程の進行とともに同じ量の粒内腐食部が受け持つ再活性化率が大きくなる事が分かる。

図中に示した破線は、973 K の場合の曲線である。実線と破線の比較から、粒内腐食による再活性化率も、粒界腐食による再活性化率と同様に、熱処理温度の低い方

Fig. 8 Relationship between the Ra_{TG} per unit y_{TG}^* and y_{IG}^* .

が大きいことが分かる。

以上の事から、粒内腐食による再活性化率も①熱処理温度の違いによるクロム炭化物/マトリックス界面のクロム濃度の違いと②鋭敏化過程の進行にともなう個々の粒内腐食の再活性化率の増加の2点の影響を受けていると考えられる。

5.3 粒界の再活性化率の推定

5.1, 5.2 で、単位粒界腐食率当りの再活性化率 Ra_{IG}/y_{IG}^* も単位粒内腐食率当りの再活性化率 Ra_{TG}/y_{TG}^* もともに、①熱処理温度 T の違いによるクロム炭化物/マトリックス界面のクロム濃度 X_{Cr}^i の違いによる影響と②鋭敏化過程の進行にともなう個々のクロム欠乏域の再活性化率の増加の影響を受けていることが分かった。

すなわち

$$Ra_{IG}/y_{IG}^* = F(T \text{ または } X_{Cr}^i, y_{IG}^*) \quad (1)$$

$$Ra_{TG}/y_{TG}^* = F'(T \text{ または } X_{Cr}^i, y_{IG}^*) \quad (2)$$

ただし T : 熱処理温度

X_{Cr}^i : クロム炭化物/マトリックス界面のクロム濃度

F, F' : クロム炭化物/マトリックス界面のクロム濃度の違いによる効果と鋭敏化過程の進行にともなう個々のクロム欠乏域の再活性化率の増加の効果

である。

ところで著者らは、粒界の再活性化率の増加過程を定量的に表現できる数学モデルを提案している³⁾。そのモデルによると、恒温熱処理における再活性化率の増加過程においては

$$Ra_{IG} = f(T \text{ または } X_{Cr}^i) \times h(y_{IG}^* \text{ または } D_{Cr}t) \quad (3)$$

ただし

f : クロム炭化物/マトリックス界面のクロム濃度の違いによる効果

h : クロムの拡散律速で支配される関数で、熱処理温度が異なっても $D_{Cr} \times t$ が同じ時には y_{IG}^* が同じ値となるため、 y_{IG}^* の関数でもある。

と表現できることが分かっている。したがって、式 (1) は式 (3) より

$$Ra_{IG}/y_{IG}^* = f(T \text{ または } X_{Cr}^i) \times g(y_{IG}^*) \quad (4)$$

ただし $g(y_{IG}^*) = h(y_{IG}^*)/y_{IG}^*$

と書き直すことができる。恒温熱処理における粒内腐食による再活性化率も、粒界腐食の場合と同様に、クロム炭化物/マトリックス界面のクロム濃度の違いによる効果が式 (4) のように鋭敏化過程の進行にともなう個々のクロム欠乏域の再活性化率の増加の効果と独立した形で表現できるならば式 (2) は

$$Ra_{TG}/y_{TG}^* = f' (T \text{ または } X_{Cr}^i) \times g'(y_{IG}^*) \quad (5)$$

ただし

f' : クロム炭化物/マトリックス界面のクロム濃度の違いによる効果

g' : 鋭敏化過程の進行にともなう個々のクロム欠乏域の再活性化率の増加の効果

となる。Fig. 7 において、 $T=973\text{ K}$ と $T=873\text{ K}$ での実験点が異なる 2 本の曲線となっている原因がすなわち $f(T=973\text{ K})$ と $f(T=873\text{ K})$ の値の違いに起因している。また Fig. 8 において、 $T=973\text{ K}$ と $T=873\text{ K}$ での実験点が異なる 2 本の曲線となっている原因がすなわち $f'(T=973\text{ K})$ と $f'(T=873\text{ K})$ の値の違いに起因していることになる。もしも (4), (5) 式に加えて、 f と f' の関係式および g と g' の関係式を知ることができれば、これらの式から、 f, f', g, g' を消去でき、 $Ra_{IG}, y_{IG}^*, Ra_{TG}, y_{TG}^*$ の関係を得ることができる。また粒界および粒内の再活性化率の合計が実測される再活性化率となると考えると

$$Ra = Ra_{IG} + Ra_{TG} \quad (6)$$

となる。一方、現実の問題を考えると、再活性化率 Ra は EPR 試験において測定が可能で、 y_{IG}^* と y_{TG}^* は顕微鏡観察や写真から知ることができる既知数である。よって、(4), (5) 式から f, f', g, g' を消去して得た式と (6) 式から、熱処理温度が不明 (T または X_{Cr}^i が不明) であっても Ra, y_{IG}^* および y_{TG}^* から Ra_{IG} と Ra_{TG} を計算することができるようになる。

そこで、 f と f' の関係について次に検討する。著者らが提案した粒界腐食の場合の数学モデルでの関数 f は以下のような物理的意味を持っている。測定される再活性化率はクロム炭化物/マトリックス界面のクロム濃度 X_{Cr}^i の影響を受け、クロム欠乏域の粒界方向への長さと同幅が同じでも、 X_{Cr}^i が低い方が再活性化率は大きい。そこでクロム炭化物/マトリックス界面のクロム濃度が X_{Cr}^i で、長さが 1, 幅が 1 のクロム欠乏層が示す再活性化率として関数 f が定義されている。粒内腐食におけるクロム炭化物/マトリックス界面のクロム濃度の違いによる効果については不明な点も多いが、粒内に析出したクロム炭化物とマトリックスとの界面のクロム濃度が、粒界に析出したクロム炭化物と同じように平衡クロム濃度に達していると仮定すると、 f と f' の最も大きな違いは粒界面に沿った形で形成される粒界のクロム欠乏域と粒内に点在した形で形成される粒内のクロム欠乏域の形の違いであろうと考えられる。

そこで、 f と f' の最も簡単な関係式として

$$f' = C \cdot f \quad (7)$$

ただし、 C : クロム欠乏層の形状の違いを表す定数を仮定すると式 (5) は式 (7) より、

Fig. 9 Relationship between the function $G\{Ra_{TG}/y_{TG}^* / (Ra_{IG}/y_{IG}^*)\}$ and y_{IG}^* .

$$Ra_{TG}/y_{TG}^* = C \cdot f (T \text{ または } X_{Cr}^i) \times g'(y_{IG}^*) \quad (8)$$

となり、式 (4), (8) より f が消去され

$$\frac{Ra_{TG}/y_{TG}^*}{Ra_{IG}/y_{IG}^*} = G(y_{IG}^*) \quad (9)$$

ただし

$$G(y_{IG}^*) = \frac{C \cdot g'(y_{IG}^*)}{g(y_{IG}^*)} \quad (10)$$

式 (9) を得る。

式 (9) の関数 G が既知であるならば、粒界の再活性化率は Ra_{IG} 式 (6) と式 (9) より

$$Ra_{IG} = \frac{y_{IG}^*}{G \cdot y_{TG}^* + y_{IG}^*} Ra \quad (11)$$

Ra_{TG} は

$$Ra_{TG} = \frac{G \cdot y_{TG}^*}{G \cdot y_{TG}^* + y_{IG}^*} Ra$$

となる。

そこで、Fig. 7 と Fig. 8 の温度の異なる条件での 2 つの曲線の形を比較すると非常によく似た形をしている。これは、式 (7) で示した仮定がおおむね成立していることを意味している。そこで Fig. 7, Fig. 8 より、式 (9) と y_{IG}^* の関係を求めた結果が Fig. 9 である。実験点はかなりのばらつきを持っているが、熱処理温度の異なる $T=973\text{ K}$ と $T=873\text{ K}$ の実験点がおおむね 1 本の直線で整理できている。 y_{IG}^* の増加とともに $(Ra_{TG}/y_{TG}^*) / (Ra_{IG}/y_{IG}^*)$ 値は増加する傾向のあることが分かる。実線はこれらの点から最小二乗法で求めた直線である。破線は、分散を示す。

図の縦軸は式 (9) より分かるように G の値である。したがって、熱処理温度の情報が無くても、試験片から実

Fig. 10 Relationship between the predicted Ra_{IG} and corrosion depth.

測される Ra , y_{TG}^* , y_{IG}^* と Fig. 9 の G 値および式 (11) から、粒界の再活性化率 Ra_{IG} が求められる。求めた粒界の再活性化率の推定値と侵食の深さの関係を、Fig. 10 に示す。Fig. 6 と同程度に整理できている。以上のことから、式 (7) の仮定が許されるならば、熱処理温度の情報が無くても粒界の再活性化率 Ra_{IG} を求めることができる事が分かる。

一方、Fig. 9 は、材料の化学組成、結晶粒径、溶体化処理温度などの影響を受けると考えられる。Fig. 9 の関係に及ぼすこれらの影響については、今後の課題である。

ただし、実構造物と同じかよく似た材料を用意できるときには、Fig. 9 をあらかじめ実験で求めておけば、本研究の方法を用いることができるものと思われる。

6. 結 論

粒界と粒内の再活性化率の分離方法について、塑性加工を与えた SUS 304 鋼を用いて検討した結果、以下の結論を得た。

1) 粒界と粒内に鋭敏化感受性を有する材料の粒界侵食深さは、粒内に鋭敏化感受性を有さない材料を同じ粒界腐食率 y_{IG}^* になるまで同じ温度で熱処理した時の再活性化率でうまく整理することができた。これは、粒界の耐食性 (Ra_{IG}) として、同じ粒界腐食率 y_{IG}^* になるまで同じ温度で熱処理された粒内腐食のない材料の再活性化率を用いることができることを意味している。

2) 熱履歴の情報が無くても、実測される再活性化率 $Ra (= Ra_{IG} + Ra_{TG})$ と粒界腐食率 y_{IG}^* および y_{TG}^* の情報から、粒界の再活性化率 Ra_{IG} を推定する方法を提案した。

(Received August 25, 1990)

文 献

- 1) 中原正大, 高橋 克: 防食技術, **35**, 467 (1986).
- 2) JIS G 0580-1986.
- 3) 秋山哲也, 寺崎俊夫: 日本金属学会誌, **52**, 792 (1988).
- 4) 秋山哲也, 寺崎俊夫, 米田博之: 日本金属学会誌, **52**, 1137 (1988).