18-8 ステンレス鋼の孔食に対する結晶粒界の役割*

藤 井 政 夫** 熊 田 誠**

Masao Fujii and Makoto Kumada : The Role of Grain Boundaries in Pitting Corrosion of 18-8 Stainless Steels. The role of grain boundaries in pitting corrosion of 18-8 stainless steels was studied by means of the potentiostatic technique, transmission electron microscopic observation and micro-vickers indentation measurements.

The following results were obtained :

(1) Observation results of transmission electron microscopy that pits initiate from the grain boundaries at which chromium carbides are precipitated show that local cells are produced as a result of the accumulation of impurities at grain boundaries, and also that the parts preferentially attacked due to the actions of cells grow into pits.

(2) The fact that pits form on the region of micro-vickers indentations shows that local cells are produced as a result of the presence of regions with weak or broken surface films and the high chemical potential, and also that the parts preferentially attacked due to the actions of cells grow into pits. It seems that such parts correspond to grain boundaries.

(Received April 27, 1970)

I. 結 言

孔食が金属のどのような位置に発生するかは非常に興味ある問題である。そして結晶粒界^{(1)~(3)}, 析出異相^{(1)~(3)}, 非金属介在物⁽²⁾⁽⁴⁾などについて, 従来からいろいろと研究されている。

結晶粒界には不純物が集積しやすいので粒内より孔食の発生が容易であるように考えられる。しかし完全固溶体化された, いわゆる非鋭敏化ステンレス鋼では, その発生点の分布が同じ 18-8 ステンレス鋼でも粒内に多く発生したり⁽⁵⁾, また他の場合には粒界に多く発生する⁽⁶⁾という具合に, 全くまちまちに報告されている。一方炭化物が析出した鋭敏化ステンレス鋼では粒界に圧倒的に多く発生する。炭化物が孔食の核になるか否かについては, 炭化物からの孔食発生を直接観察した結果がない現状では明確ではないが, 炭化物が析出した粒界近傍に孔食が多く発生するという事実は, 炭化物が孔食発生になんらかの影響をおよぼすことを示している。

著者らはこのような観点から孔食に対する結晶粒界の役割について考察した。本報では孔食発生点を定電位法, 透過電顕, 微小硬度によって検討した結果を報告する。

** 三井造船株式会社玉野研究所 (Tamano Laboratory, Mitsui Ship Building and Engineering Co., Ltd., Tamano)

* 1967 年 10 月第 14 回腐食防食討論会に発表

- (1) H. H. Uhlig : *Corrosion Handbook*, John Wiley & Sons, Inc., (1948), 169.
- (2) M. A. Streicher : *J. Electrochem. Soc.*, **13** (1956), 375.
- (3) N. D. Tomashov, G. P. Chernova and O. N. Marcova : *Corrosion*, **20** (1964), 166.
- (4) B. E. Wilde and J. S. Armijo : *Corrosion*, **23** (1967), 208.
- (5) 久松 : 私信.

II. 実験 I—定電位法による孔食発生点の検討—

1. 実 験

(1) 試 料

実験に供した各オーステナイト・ステンレス鋼の化学成分を Table 1 に示す。実験には主に SUS 27-A を使用した。厚み 8 mm の圧延板から 60×60 mm の試片を切り出し, 1275°C×15 min→W.Q. の固溶体化処理を行なった。この処理によってオーステナイト結晶粒度は No.1~2 の中間 (ASTM RULE) になった。この処理後, 場合によっては 650°, 850°C×5, 15, 30 min, 2, 25, 100 hr→W.Q. の鋭敏化処理を行なった。試験面を高速グラインダー, エメリー紙研摩後, バフ研摩による表面仕上げを行ない, 予備処理として 10% 硝酸中約 0.1 A/cm² の電解エッチングで粒界を現出させた。

Table 1 Chemical composition of the specimens used (wt%)

Steels	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS 27-A	0.07	0.54	1.78	0.033	0.033	9.03	18.31	
SUS 27-B	0.07	0.55	1.72	0.038	0.038	8.86	18.41	
SUS 28	0.03	0.57	1.70	0.022	0.022	10.97	19.12	
SUS 32	0.07	0.55	1.63	0.033	0.033	11.50	17.29	2.85

(2) 実験方法

基本溶液として 0.5 N-H₂SO₄ を用い, これに適量の NaCl (特級) を加えた。実験には応答速度 10⁻⁵ sec のポテンショスタットを用いた。電解セルとして Fig. 1 に示す点電極方式⁽⁷⁾のものをを用いた。試料 (試験面積 50×50 mm²) と

(6) 藤井, 熊田 : 学振 97 委・ステンレス鋼分科会資料 212, (1967)。

(7) 久松, 高尾 : 本会第 60 回春期大会講演, (1967)。

Fig.1 Electrolytic cell

白金点電極との距離は約1mmとした。照合電極として飽和甘汞電極を用い、中間槽からのチップ先端を Fig.1 のように点電極近傍にセットした。実験に際しては、精製 Ar ガスを吹込んで予め溶存酸素を除去した溶液を電解セルに注ぎ、常に Ar ガスを吹込むことによって酸素の混入を防止した。分極曲線を測定するときは浸漬電位から -0.7 V の卑な電位に設定し、その電位から $0.02\text{ V}/30\text{ sec}$ の速度で電位を貴の方向に上昇させ、陰陽分極曲線を連続的に測定した。 $+0.4\text{ V}$ の一定電位に保持することによって孔食の発生点を検討するときは、はじめ 50 cc 、 $0.5\text{ N-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 $+0.4\text{ V}$ 、1時間不働態化後、さらに 50 cc 、 $0.5\text{ N-H}_2\text{SO}_4 + 2.34\text{ g NaCl}$ 溶液を添加して、電解液を $0.5\text{ N-H}_2\text{SO}_4 + 0.4\text{ mol-NaCl}$ の組成にして孔食を発生させた。実験後、孔食の発生の有無、発生点の調査を顕微鏡 ($\times 150$ または $\times 600$) 観察によって行なった。

2. 実験結果および考察

(1) 陽分極特性

Fig.2 にこの実験で主に使用した SUS 27-A の陽分極曲線を示す。これには結晶粒界が清浄な非鋭敏化材と、粒界 (一部粒内) が不純物としての Cr 炭化物で汚れている鋭敏化材との違いが示してある。溶液に NaCl を含むと不働態領域において孔食の発生に対応する電流の急増が認められる。非鋭敏化材に比べて鋭敏化材の陽極的溶解が著しい。熱処理時間の影響は 850°C ではほとんど認められないが、 650°C では熱処理時間が長くなるほど孔食溶解電流が増大する。

(2) 孔食発生点の分布率

Table 2 に孔食発生点の分布率 (2~3 個の試料の平均値) を示す。試料面 (25 cm^2) に生じたすべての孔食を顕微鏡で観察して発生点の分布率を求めた。SUS 27-A 非鋭敏化材においては、粒界での孔食発生率は粒内に比べて 2 倍以上である。粒界に介在物が存在する場合をも含めれば、粒界での孔食発生率は粒内の 3 倍以上になる。一方 650°C 鋭敏化材では、粒界に不純物として炭化物が存在するため総体的に粒界での孔食発生率が高いが、それは熱処理時間とともにさらに増加する。 850°C 鋭敏化材でも粒界での孔食発生率は総体的に高いが、 650°C 鋭敏化材と違って、熱処理時間が 100 時間と著しく長くなると逆に減少して、粒内での発生率が増加する。これは組織的に粒内に炭化物が析出していることによって説明される (Photo.1)。非鋭敏化材の表面を機械加工後 $650^\circ\text{C} \times 2\text{ hr}$ 鋭敏化処理によって粒内

Fig.2 Anodic polarization curves of SUS 27-A stainless steels in $0.5\text{ N-H}_2\text{SO}_4 + 0.4\text{ mol-NaCl}$ solution at 25°C

Table 2 Distribution percentage of the place of pits formed (%)

Kind	Steels	Grain boundary	Inclusion at grain boundary*	In grain	Inclusion in grain**
	Condition				
SUS 27-A	1275°C× 15 min	44	22	20	14
	650°C× 15 min	60	13.3	26.7	0
	// × 30 min	69	6.1	18.8	6.1
	// × 2 hr	56.5	4.4	30.4	8.7
	// × 25 hr	77.4	8	14.6	0
	// × 100 hr	87	2.6	7.8	2.6
	850°C× 15 min	68.2	0	22.7	9.1
	// × 30 min	68	3.4	28.6	0
	// × 2 hr	80	0	20	0
	// × 25 hr	95.5	0	4.5	0
	// × 100 hr	57	0	43	0
SUS 27-A	650°C× 2 hr after machining†	35.4	1.6	63+	0
	Machining after 650°C× 2 hr	48	0	52++	0
SUS 27-B	1275°C× 15 min	60.7	17.9	42.8	0
SUS 28	1275°C× 15 min	67	0	33	0
	650°C× 2 hr	100	0	0	0
SUS 32	1275°C× 15 min	0	0	0	0
	650°C× 2 hr	83.4	0	13.6	0

Remarks : (1) Symbol * and ** mean that pits were formed at the place of inclusions both at grain boundaries and in grains

(2) Symbol + and ++ mean that pits were formed due to Cr carbides and slips in grains

(3) Symbol † means that machining is surface cutting by a lathe

のスリップの部分に著しく炭化物を析出させると、粒内での孔食発生率は粒界に比べて2倍弱になった。それとは逆に、650°C× 2 hr 鋭敏化処理によって粒界での孔食発生能力が高まっている材料の表面を機械加工して粒内にスリップを生じさせると、粒内での孔食発生率が増加する。

同じ SUS 27 でも製造過程の異なる SUS 27-B 非鋭敏化材では、粒界での孔食発生率が高い結果が得られた。その他著者らは別の実験において、孔食発生率について粒界：57%，粒内：20%，他：23% という結果を報告⁽⁶⁾している。非鋭敏化 SUS 28

← Photo. 1 Microstructures of SUS 27-A sensitized at 650°C and 850°C

(a) 650°C× 2 hr

(b) 650°C× 100 hr

(c) 850°C× 2 hr

(d) 850°C× 100 hr

でも粒界での孔食発生率が粒内のそれに比べて高い。鋭敏化された SUS 28, SUS 32 では粒界での孔食発生率が粒内に比べて圧倒的に高い。Tomashov ら⁽³⁾ も 18 Cr-14 Ni-5 Mo, -2.5 Re, -5 Si, -5 V 鋼の粒界における孔食発生率が、非鋭敏化材では粒内より 6~9 倍高い実験結果を得て、この理由として、合金化によって粒内の不動態皮膜の安定性が増大するが、逆に粒界において酸化皮膜が最も弱くなることをあげている。また Tomashov らは、650°C×2 hr 鋭敏化材で孔食の発生点が粒界に限られることについて、Cr 炭化物析出による粒界近傍の Cr 濃度の減少が合金の耐孔食性を低める決定的因子と考えている。Cr 貧困の結果、粒界で形成される皮膜は保護力に劣る。

この実験では介在物に起因する孔食もかなり認められた。Armijo⁽⁴⁾ によれば硫化物系介在物は孔食の原因になる。介在物の周囲に格子欠陥が存在するという報告⁽⁸⁾もあり、介在物の周囲の不動態皮膜は他の部分より破壊に対して感受性の高い欠陥を含むから、孔食の発生点として十分考慮する必要がある。

III. 実験 II—透過電顕による孔食発生点の検討—

実験 I ではマクロ的に粒界が清浄な材料および粒界が不純物で汚れた材料はともに粒界における孔食発生率が高いことがわかった。そこでつぎに、ミクロ的に孔食の発生点について検討した。

1. 実 験

(1) 試 料

0.3 mm 厚†の SUS 27 (組成 C : 0.07, Si : 0.71, Mn : 1.15, P : 0.031, S : 0.017, Cr : 18.36, Ni : 8.97 wt%) を 1050°C×15 min (Ar 気流中) → W.Q. の固溶体処理後、6 容 H₃PO₄-4 容 H₂SO₄ 混合溶液中で窓あけ法により 8 V, 0.5~1.0 A/cm² の条件で約 1 時間半電解研磨して薄膜化した。炭化物を析出させるときは薄膜試料に 650°C×3 hr → F.C. の真空焼鈍を施した。

(2) 実験方法

薄膜試料の極く薄い部分を適当な大きさに切り出し、これを非鋭敏化材の場合には 70°C, 1/20 N-HCl+10% FeCl₃ 溶液に 20 分間、鋭敏化材の場合には 40°C, 1/20 N-HCl+10% FeCl₃ 溶液に 5 分間浸漬して腐食させた。浸漬中に試料が容器と接して隙間腐食を起こさないようつねに溶液をかきまぜた。腐食後、試料を水洗、アルコール洗浄して透過電子顕微鏡観察を行なった。観察に使用した電子顕微鏡は HU-10 型電子顕微鏡で、電圧を 100 kV にして、一方傾斜装置を使用して種々の角度から試料の状態を観察した。

(8) 茅野：金属学会誌, 31(1967), 310.

† 孔食実験試料は断面の影響を少なくするため薄くする必要がある。

2. 実験結果および考察

(1) 非鋭敏化材の孔食発生点

Photo. 2, 3 に電解研磨のままの状態の写真を示す。

Photo. 2 は表面の光学顕微鏡写真、Photo. 3 は透過電顕写真の代表例である。透過電顕観察では転位のほかに、電解研磨時に優先腐食した部分—白点が多数存在しているのが認められる。孔食も優先腐食であるから孔食発生点も白点として観察されることが予想されるが、電解研磨のままの試料と孔食溶解試料とは、両試料の多数の観察結果からつぎのような点で相違している。両試料において優先腐食した部分は容易に判別出来る。すなわち、

(1) 電解研磨のままの試料の優先腐食による白点は数が多く、粒界より粒内に多く分布する。さらにその形態をみると、電解研磨溶解の均一性を反映してほぼ円形で、単に白く浮き上がっているに過ぎない。

(2) 孔食溶解試料の優先腐食による白点は数が少なく、分布は粒界に限られる。形態をみると、孔食溶解をしているので方位性があり、くさび効果によって等厚干渉じまがみられるのが特徴である。

Photo. 4, 5 に孔食溶解試料の観察結果を示す。Photo. 5 では粒界に等厚干渉じまを有する半六角形の孔食が発生し

Photo. 2 Microphotograph of the electropolished surface of the specimen solution-treated at 1050°C for 15 min

Photo. 3 Transmission electron photograph of the electropolished specimen

Photo.4 Microphotograph of the thin film specimen corroded for 20 min in N/20-HCl+10% FeCl₃ solution at 70°C

Photo.5 Transmission electron photograph of the thin film specimen corroded for 20 min in N/20-HCl+10% FeCl₃ solution at 70°C

ている。この半六角形の形状は、この優先腐食による白点が孔食である何よりの証拠である。孔食の形状は腐食の条件によっても異なるが、一般に電頭オーダーの初期には孔食は方位性を有する。その後成長するにつれて形状変化を起こし、光学顕微鏡オーダーの成長期には方位性を有する孔食も認められるが、食孔内の液性変化による電解研摩型溶解のため円形の孔食となる。Photo.5に見られるように、粒界に核生成した孔食が粒界をまたいで相異なる粒で成長する場合には、成長速度が結晶方位の影響を受け、各粒に特有な速度で成長する。このような孔食成長速度の粒方位依存性は、既に Schwenk⁽⁹⁾ によって 1.5 mol-FeCl₃+0.3 mol-FeSO₄ 溶液中の 18Cr-8 Ni 鋼、Smialowska ら⁽¹⁰⁾ によって 0.7 N-Na₂SO₄+3 N-NaCl 溶液中の 13Cr-Fe 鋼、久松ら⁽⁷⁾ によって 1 N-H₂SO₄+0.5 mol-NaCl 溶液中の SUS 27 の孔食に対して考察されており、最近では大谷ら⁽¹¹⁾ によって 1 N-H₂SO₄+100 mg/L-NH₄SCN 溶液中の 18-8 鋼の方位性ピット成長の 8 mm カメラによる連続観察によって実証された。

(9) W. Schwenk : Corrosion, **20** (1964), 129.

(10) Z. S. Smialowska and M. J. Czachor : Corr. Sci., **7** (1967), 65.

(11) 大谷, 相原, 高本 : 本会第 62 回春期大会講演, (1968).

(2) 鋭敏化材の孔食発生点

Photo.6,7 に鋭敏化材の炭化物析出状態を示す。粒界のみならず粒内にも多量の炭化物が析出している。このように粒界、粒内が炭化物という不純物で汚れた試料を、塩化第二鉄溶液中で腐食させたあとの腐食状態の観察結果を **Photo.8,9** に示す。粒界においても粒内においても、孔食は Cr 炭化物周囲の Cr 貧困部の優先腐食によって生じている。優先腐食は粒界近傍の Cr 貧困部と粒内との電位差に

Photo.6 Microphotograph of the thin film specimen sensitized at 650°C for 3 hr in vacuum

Photo.7 Transmission electron photograph of the thin film specimen sensitized at 650°C for 3 hr in vacuum

Photo.8 Microphotograph of the sensitized thin film specimen corroded for 5 min in N/20-HCl+10% FeCl₃ solution at 40°C

Photo.9 Transmission electron photograph of the sensitized thin film specimen corroded for 5 min in N/20-HCl+10% FeCl₃ solution at 40°C. (a) at grain boundary (b) in grain

よるガルバニック・セルの形成によって始まるが、粒界で形成される皮膜の Cr 貧困による保護力の劣化⁽³⁾は、腐食開始時間を短くすると考えられる。電位差は Cr 量によって決まるので、ガルバニック・セルの起電力を海水中における Fe-Cr 合金の腐食電位(浸漬 30 時間後)と Cr 含有量 ($0 \leq \text{Cr} \leq 30 \text{ wt}\%$) との関係式 $E(\text{V}) = 0.032 \text{Cr} - 0.65$ ⁽¹²⁾と、織田ら⁽¹³⁾の炭化物が析出した粒界近傍の Cr 濃度変化のデータを用いて求めると、粒界の中心から 0.6μ 離れた粒内 ($\text{Cr} = 19\%$) と 0.05μ 離れた粒界 ($\text{Cr} = 1.5\%$) とでは $e.m.f. = 0.56 \text{ V}$ になる。カソード領域の面積に比べてアノード領域の面積が小さいので、ガルバニック・セルのアノード電流密度は高くなり、アノード領域での腐食速度は大きくなる。周りの領域はカソード防食されるので、アノード領域は完全に固定される。金属は短時間に深く侵食され、ついにはマクロ的な孔食に発達する。このようなガルバニック・セルの形成にもとづく優先腐食は、NaCl 水溶液中における Al-4% Cu 合金(粒界に CuAl_2 が析出)⁽¹⁴⁾ や Al-7% Mg 合金 (Mg_2Al_3 析出)⁽¹⁵⁾、硝酸塩水溶液中における軟鋼(炭化物析出)⁽¹⁶⁾、高温アルカリ水溶液中における鋼(炭化物、窒化物析出)⁽¹⁷⁾ などにもその例をみることが出来る。またオーステナイト・ステンレス鋼にフェライトが析出した場合は、炭化物が析出した場合と同様で、フェライトの周囲が優先腐食して孔食の原因となる。

IV. 実験 III—微小硬度による孔食発生点の検討—

実験 I, II でマクロ的にもミクロ的にも結晶粒界から孔食が発生する確率の高いことが確かめられた。不純物が粒

界に集積したときは、その部分で優先腐食が起こり孔食になることがわかった。しかし、粒界が清浄な場合(非鋭敏化鋼)にはそれだけの理由では不十分なので、さらに一つの考察を試みた。

1. 実験

(1) 試料

実験 II で使用したものと同組成の 0.3 mm 厚の SUS 27 を $1300^\circ\text{C} \times 15 \text{ min}$ (Ar 気流中) → W.Q. の固溶体化処理後エメリー紙研磨 (#05 迄) → $0.5 \text{ mm} \phi$ Pt 線スポット溶接 → 加工層除去 (6 容 H_3PO_4 -4 容 H_2SO_4 混合溶液中 8 V, $0.5 \sim 1.0 \text{ A/cm}^2$, 10 分間電解研磨) → 表面仕上げ研磨 (80°C , 120 cc H_3PO_4 -60 cc H_2SO_4 -20 cc H_2O -10 g CrO_3 溶液中 8 V, $2 \sim 3 \text{ A/cm}^2$, 20~30 秒間電解研磨) の表面仕上げを行なった。

(2) 実験方法

エピタイプ硬度計 (Zeiss 製) によって微小圧痕を与えた。ダイヤモンド圧子が対物レンズの中心部にあるので、希望の場所に圧痕を与えることが出来る。付与した圧痕数は 60~140 個/試料で、圧痕群の面積は $0.006 \sim 0.014 \text{ cm}^2$ である。実験に使用した試料の面積は $2.6 \sim 3.0 \text{ cm}^2$ であるから、この圧痕群は極めて微小領域である。荷重は 10~100 g 強で、主に 100 g 強を使用した。

微小圧痕を付与した試料を Pt 線を介して 50°C , N/20-HCl+10% FeCl₃ 溶液中に 5 分間浸漬して孔食を生じさせた。Pt 線の影響をなくするため Pt 線にビニール系塗料を被覆したほか、試料が隙間腐食を起こさないよう試料と容器との接触防止に注意した。腐食後試料の孔食発生状況を顕微鏡 ($\times 600$) で観察した。

2. 実験結果および考察

Photo. 10 に微小圧痕およびその近傍に発生した孔食の一例を示す。このときの試料の条件は、試料面積 2.88 cm^2 ,

Photo.10 An example of pits formed at the micro-vickers indentation

(12) 藤井, 熊田: 未発表.

(13) 織田, 植田, 中村: 金属学会誌, **25** (1961), 761.

(14) E.D.Dix: Trans.AIME, **137** (1940), 11.

(15) R.T.Gilbert and S.E. Hadden: J. Inst. Metals, **77** (1950), 237.

(16) R.N.Parkins: J.Iron Steel Inst., **172** (1952), 149.

(17) 下平: 金属学会誌, **24** (1960), A 223.

圧痕数 70 個, 圧痕群面積 0.006 cm^2 であり, {圧痕群以外の面積} : {圧痕群面積} $\approx 480 : 1$ となる. この試料に発生した孔食数は, 圧痕群以外の領域に 407 個, 圧痕群の領域に 57 個で, 後者の場合には 52 個の圧痕に孔食が生じていた. 孔食密度は前者で 142 個/cm^2 , 後者で 9500 個/cm^2 , その比は{前者} : {後者} $\approx 1 : 68$ であるから, 圧痕群では孔食が非常に発生しやすい.

この実験において圧痕群以外の領域と圧痕群の領域との孔食密度の比は $1 : 10 \sim 500$ であった. この比の違いは同一素材であっても試料表面の加工条件が違うことに起因しているようで, 完全な試料であればある程この比は大きくなる. なぜならば, よく焼鈍された試料では孔食密度は低く, 反対に圧痕群の領域では孔食発生率が非常に高いからである. 圧痕と孔食とは必ずしも $1 : 1$ に対応することではなく, 一つの圧痕に $3 \sim 4$ 個の孔食が集中することもあり, 実験を通しての観察結果によれば, 同一圧痕群でも孔食が発生する圧痕と発生しない圧痕に分けられる. しかし孔食が発生しない圧痕にも, 孔食の核と考えられる微小な優先腐食孔が無数に見られた. また小さい圧痕には孔食の発生はなく, 大きい圧痕にのみ孔食が発生した. Photo.10 から明らかなように, 孔食は塑性ひずみの最も大きい圧痕部とその周囲のスリップの部分から生じている. 荷重 100 g で圧痕を付与することは 100 kg/mm^2 で押すことと同じである (Fig.3). したがって, A 点が固定点であれば, AE には

Fig.3 The stress value on the formation of pyramid indentation

40 kg/mm^2 の力が働くことになる. 実際には A 点は固定点でないが, AE に働く応力は降伏点以上のものであることは十分考えられる. 酸化皮膜は脆いものであるから, このような高い応力が作用すれば破れるであろう. この部分に再び皮膜ができて多く欠陥を多く含むから, 腐食性溶液中において容易に破壊されるであろう.

微小硬度による孔食発生点の検討は直接結晶粒界と関連するものではないが, 優先腐食して孔食となる

- (i) 表面皮膜が弱い, または破壊された部分
- (ii) 化学ポテンシャルが著しく高い部分

は結晶粒界に相当するものと考えられる. すでに結晶粒界

で起こる腐食に対する粒界の役割りについて多くの考察がなされている. Harwood⁽¹⁸⁾ は粒と粒との配位の差によって高いエネルギーが蓄積されている領域であるといい, 塩酸中の Al の粒界における腐食速度が, 不純物によるより隣接結晶粒との相対的配位により多く影響されるという例をあげている. また Logan⁽¹⁹⁾ によれば, $20\% \text{ NH}_4\text{NO}_3$ 溶液中の $0.01\% \text{ C}$ 鋼の応力腐食ワレの原因となる粒界における優先腐食が, 粒と粒との配位の差によって生じている高いエネルギーにもとづいており, 粒界は粒内に対してアノードになる. Armijo⁽²⁰⁾ は非鋭敏化 304 形ステンレス鋼の結晶粒界が著しい硬化現象を起こす理由として, 結晶粒界における溶質原子の偏析をあげ, 偏析している原子は EPMA によって検出できない C, N, Si のような軽元素であると報告している. Armijo⁽²¹⁾ によれば, 粒界腐食の感受性は配位などの結晶の幾何学的不規則よりも粒界における不純物の偏析に帰せられる. また Engell⁽²²⁾ は $55\% \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中の軟鋼の応力腐食ワレを電気化学的に研究し, 不純物の偏析が粒界腐食の重要な原因であると考えている. 本実験の範囲では, 粒界が清浄な場合の粒界における優先腐食の原因は明確でないが, 優先腐食に関係する粒界の因子は偏析^{(20)~(22)} と粒界エネルギー⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ であると考えられる. 偏析は表面皮膜の性質や局部電池の起電力に影響するから, 結局粒界の問題点は著者らの推測通り, 弱いまたは破壊された表面皮膜と高い化学ポテンシャルである.

V. 総 括

定電位法, 透過電顕, 微小硬度によって 18-8 ステンレス鋼の孔食発生点について検討した結果はつぎのようにまとめられる.

(1) 炭化物が析出した粒界から孔食が発生するという透過電顕の観察結果は, 粒界への不純物の集積が局部電池形成のもととなり, その作用によって優先腐食した部分が孔食となることを示している.

(2) 圧痕部へ孔食が発生する事実は, (i) 表面皮膜が弱い, または破壊された部分, (ii) 化学ポテンシャルが著しく高い部分が局部電池形成のもととなり, その作用によって優先腐食した部分が孔食となることを示している. このような部分は結晶粒界に相当すると考えられる.

(18) J.J. Harwood : Corrosion, **6** (1950), 249.

(19) H.L. Logan : *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Ed. by T. N. Rhodin, Interscience Publishers, New York, (1959), 295.

(20) J.S. Armijo : Corrosion, **21** (1965), 235.

(21) J.S. Armijo : Corrosion Sci., **7** (1967), 143.

(22) H. J. Engell and A. Bäumell : *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Ed. by T. N. Rhodin, Interscience Publishers, New York, (1959), 341.