475°C 脆化 Fe-Cr 合金および Fe-Cr coupling 電極の アノード分極挙動*

水戸正治** 菅原英夫***

Masaji Mito and Hideo Sugawara: Anodic Polarization of Fe-Cr Binary Alloys Embrittled at 475°C and Fe-Cr Coupling Electrode in N-H₂SO₄ Solution. Potentiodynamic polarization experiment was performed on a number of Fe-Cr binary alloys in N-H₂SO₄ solution with prolonged 475°C embrittlement. The curves for the Fe-Cr coupling electrode in which a high Cr alloy and a low Cr alloy were placed in a single mount were also studied. The second anodic current maximum in the active region was observed on embrittled (475°C×1000 hr) 26% Cr alloy and 31% Cr alloy. Pronounced first peak and second peak potentials accorded with the passivation potentials for unembrittled 50% Cr, 15% Cr alloy, respectively. Behaviour of the Fe-Cr coupling electrode resembled embrittled Fe-Cr alloys. The polarization curve can be explained without contradiction by assuming the existence of separated two phases.

(Received July 25, 1973)

I. 緒 言

Fe-Cr 2 元合金はステンレス鋼の母体をなすもので、この合金系には σ 脆性および 475°C 脆性などの実用的な問題が残されている。475°C 脆性機構については機械的性質⁽¹⁾、中性子線回折⁽²⁾、電解抽出⁽³⁾、その他の研究⁽⁴⁾⁽⁵⁾によって詳細に調べられている。特に統計論的検討から、475°C 脆性は α -固溶体の二相分離に起因するという考えが有力である^{(6)~(8)}。

一方 Fe-Cr 合金の耐食性については、電気化学的研究によって多くの知見がえられている^{(9)~(11)}。これらは何れも溶体化処理という組織均一な材料を対象としてとりあげている。Fe-Cr 合金は溶接時の熱影響や 475°C 付近の温度に長時間曝されることによって、組織変化と同時に化学的性質も変化することが予測される。材料学的変化と腐食挙動との関連において、前者の熱影響は鋭敏化処理 (900°C 以上) による粒界腐食の問題に属し、腐食機構は Cr 欠乏説によって説明されている^{(12)~(14)}。後者の 475°C 脆性の場合、耐食性は硫酸銅-硫酸溶液⁽¹⁵⁾ および濃硝酸中⁽¹⁶⁾ において何れも劣化することが指摘されている。一方この電気化学的測定において、Fe₃Cr 型規則格子の生成⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ および α -固溶体の二相分離⁽⁸⁾ を裏づける結果がそれぞれえられている。

本報は、数種の Fe-Cr 合金を用い 475°C における熱処理時間を種々変化した場合のアノード分極曲線を測定したもので、併せて Fe-Cr coupling 電極の挙動を調べえられた結果を報告する。

II. 試料および実験方法

実験に供した Fe-Cr 合金は高純度鉄およびクロームを高周波真空加熱炉中にて溶解してえたものである。圧延鍛造後、20×60×2 mm の形状に成形した。試料の化学組成を Table 1 に、熱処理条件を Table 2 に示す。熱処理はすべて真空炉中にておこなった。溶体化処理 (950°C×1 hr)

Table 1 Chemical composition (wt%).

Specimen	Cr	C	Si	Al	P	Ni	Cu	S
Pure Iron	—	0.003	0.004	0.001	0.002	0.001	0.001	<0.001
13 Cr	13.7	0.005	—	—	—	—	—	—
26 Cr	26.1	0.016	—	—	—	—	—	—
31 Cr	31.0	0.024	—	—	—	—	—	—
60 Cr	60.3	0.021	—	—	—	—	—	—

Table 2 Heat treatment of each specimen.

Specimen	Solution treatment	Aging time (hr)
Pure Iron	950°C×1 hr→AC	0
13 Cr	950°C×1 hr→AC	0 500 1000
26 Cr	950°C×1 hr→AC	0 500 1000
31 Cr	950°C×1 hr→AC	0 100 300 500 1000 1500
60 Cr	950°C×1 hr→AC	0 300 500 1000 1500

** 室蘭工業大学大学院，現在，東京芝浦電気株式会社 (Graduate School, Muroran Institute of Technology, Muroran. Present address: Tokyo-Shibaura Electric Co., Ltd. Kawasaki)

*** 室蘭工業大学金属工学科 (Department of Metals Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran)

* 1973 年 4 月金属学会東京大会に発表

後空冷したものを未脆化試料, 475°C に所定時間保持後水冷したものを脆化試料とよぶことにする. 試料をエメリー紙研磨, 電解研磨後(硫酸: 磷酸=3:2), -0.65 V にてカソード還元(15 min)をおこない, アノード分極曲線は自然電極電位近傍からポテンショダイナミック法(電位送り速度 40 mV/min)によって測定した. 電解液は $1\text{ N-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液(25°C , 溶存酸素除去), 照合電極は飽和甘汞電極(S.C.E.)である.

III. 実験結果および考察

1. 未脆化 Fe-Cr 合金のアノード分極曲線

純 Fe および未脆化 13~60% Cr 鋼のアノード分極曲線を Fig.1 に示す. Cr 量の増加と共に自然電極電位および活性溶解時の極大電流を示す電位 E_p (不働態化電位) は卑側へ移行し, 極大電流密度 i_{crit} および不働態化維持電流密度 i_p は減少する. これらの結果は他の研究⁽⁹⁾とよく一致する.

Fig.1 Anodic polarization curves of Fe-Cr alloys in $1\text{ N-H}_2\text{SO}_4$.

2. Miscibility gap

α -固溶体である Fe-Cr 合金は長時間 475°C 付近の温度で時効すると二相分離をおこし, 分離境界線即ち miscibility gap は統計論的に算出される. Fig.2 は Fe-Cr 系の低温度領域の状態図であり⁽²⁾, 500°C 以下では整合性のよい Fe-rich 相と Cr-rich 相とに分離することが認められている. 濃度(C)と自由エネルギー(F)との曲線において, $\partial^2 F / \partial C^2 = 0$ なる条件ではスピノーダル曲線がえられ, 曲線内の合金は核発生を必要とすることなく二相分離反応が進行する⁽¹⁹⁾. 上述のような挙動を示す Fe-Cr 合金の硬

度測定において, 13% Cr の硬度値は熱処理時間に関係なく, 未脆化 $\approx 1000\text{ hr}$ 脆化である. 26~30% Cr の場合は, 初期(100 hr 以内)に大きく増大し, 最高硬度値は 500 hr 付近でえられ, $500 \sim 1500\text{ hr}$ の関係にある. 硬度値の変化が材料の組織変化を反映するものとするならば, 475°C 脆化試料の電気化学的性質を検討するには熱処理時間を 500 hr 以上とする必要があると推論した.

Fig.2 Low-temperature phase diagram of the iron-chromium system⁽²⁾.

3. 脆化処理によるアノード分極曲線の変化

475°C 脆化処理 13~60% Cr のアノード分極曲線をそれぞれ Fig.3~6 に示す. 13% Cr の E_p は熱処理時間に関係なく -0.38 V を示し, i_{crit} は熱処理時間の延長と共に減少する傾向にある. i_p は未脆化試料 $< 1000 < 500\text{ hr}$ 脆化試料の関係にあり, この状態は過不働態域にまで維持され

Fig.3 Anodic polarization curves of unaged and aged 13% Cr in $1\text{ N-H}_2\text{SO}_4$.

Fig. 4 Anodic polarization curves of unaged and aged 26Cr in 1 N-H₂SO₄.

Fig. 5 Anodic polarization curves of unaged and aged 31Cr in 1 N-H₂SO₄.

る。26%Crの場合、1000 hrの熱処理によって活性態域に二つのピークが観察される。第1のピーク電位 E_{p-1} は -0.49 V (極大電流密度を i_{crit-1}) を示し未脆化26%Crの E_p より卑側にある。第2ピーク電位 E_{p-2} は -0.42 V (極大電流密度 i_{crit-2}) にあり、未脆化26%Crの E_p より貴側の電位を示す (Fig. 4)。500 hr 熱処理の場合の E_{p-2} は1000 hr に比較して明瞭でなく電流停滞という形になる。 i_{crit-1} は13%Crの場合と同様に熱処理時間と共に減少するが、 i_{crit-2} は $1000 > 500$ hr の関係にある。不働態域における i_p は熱処理時間按比例して増大する。過不働態域における電流密度 i_t (例えば 1.4 V の電位を基準にする) は熱処理時間反比例するようになり、 i_p の関係の逆になる。

Fig. 6 Anodic polarization curves of unaged and aged 60Cr in 1 N-H₂SO₄.

31%Crの挙動は全測定領域において本質的に26%Crと類似するが、熱処理時間の影響はより顕著となる (Fig. 5)。活性態域の挙動については後述する。 E_p を経て不働態域へ移行する電位は熱処理時間と共に貴側へ移行し、この状態は不働態域の挙動にひきつがれるようになる。即ち i_p は未脆化試料において最小、1000~1500 hr において最高となり、中間の熱処理時間の i_p は前二者の中間の値を示す。一方 i_t は i_p と反対の関係を示すようになる。60%Crの E_p は熱処理時間に依存することなく一定値を示すが、 i_{crit} は熱処理時間に反比例して減少する傾向を示す。13~60%Cr 脆化試料のアノード分極曲線は測定した全電位領域において未脆化試料と異なる挙動を示すことが明らかとなった。塚本らは⁽¹⁸⁾熱処理時間100 hr 以内において i_{crit} の減少を認め、本実験もこれと一致する。この挙動は 475 °C における Fe₃Cr 型規則格子の生成を考えると矛盾なく説明できることを推論している。この論拠によって i_{crit-1} の単調な減少が容認できても、第2ピーク E_{p-2} の出現の理由を説明できないと考えられる。硬度測定から、熱処理時間100 hr 以内は脆化の初期に対応し E_{p-2} の出現がなく、塚本らも⁽¹⁸⁾認めていない。 E_{p-2} は長時間熱処理において顕著にあらわれ、これの出現も規則化に伴う結果生ずると推定しても、 i_p の変化あるいは i_t が i_p の順序と逆になる事情の説明が困難である。下平らは⁽²⁰⁾規則合金 Au-Cu の電気化学的性質を測定し、合金の化学的安定性が規則格子の生成と関連づけることに疑問のあることを指摘している。活性態域のアノード電流の減少のみならず、全電位域の現象をも規則格子説で矛盾なく解釈できるならばより合理的と考えられる。

4. 熱処理時間と E_{p-1} および E_{p-2} との関係

Fig.7 は各熱処理時間(0~1500 hr)によって推移する 31%Cr の活性領域のアノード分極曲線である。図中に Fig.1 の各種 Fe-Cr 合金の挙動から推定される 16%Cr および 50%Cr の予測アノード分極曲線をも併記した。熱処理時間に比例して E_{p-1} は 50%Cr の E_p に近接するようになり、 i_{crit-1} は減少する。 E_{p-2} は熱処理の初期には観察されないが、熱処理時間の延長と共に電流停滞の形から第 2 ピークとして明瞭になってくる。この場合の E_{p-2} は 16%Cr の E_p に近接する。 E_{p-2} の出現が最高硬度値に達する熱処理時間に関係することはアノード分極曲線を考察する一つの手がかりとなるであろう。475°C 脆性は硬度変化と関係があり⁽²¹⁾、熱処理時間 100 hr 以内の合金の電気化学的測定は⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ 脆化過程を観察したもので本質的な把握とはならない。475°C 脆性は高 Cr 相と低 Cr 相との二相に分離することによっておこるとい説が多くの実験で証明されつつあり、この場合の相の大きさは 200 Å 程度⁽⁵⁾ とされている。電気化学的測定は試料表面の平均化された情報をえるのに適しているが、微小なる個々の相の性質を知ることが困難である。しかし、長時間の熱処理によって単一の E_p が E_{p-1} と E_{p-2} とに分離し、前者は 50%Cr の E_p に後者が 16%Cr の E_p に対応している。即ち Fig.7 は二相分離を暗示する結果と推論される。

Fig.7 Anodic polarization curves (in active region) of unaged and aged Fe-Cr alloys in 1 N-H₂SO₄.

5. Fe-Cr coupling 電極のアノード分極曲線

前述の電気化学的測定の限界上、微視的二相分離という考えを捨て Fig.8 に示すようなモデルを仮定する。これは

Fig.8 Two phase decomposition process.
(1) Low Cr alloy, (2) High Cr alloy

同一面上に測定可能な大きさの高 Cr 相(H)と低 Cr 相(L)とが相接していることを意味する。30%Cr および 60%Cr において高 Cr 相と低 Cr 相とによって占有される全面積はそれぞれ高 Cr 相 ≤ 低 Cr および高 Cr 相 > 低 Cr 相になることが推定される (Fig.2)。Fig.8-(1) および (2) はそれぞれ 30%Cr, 60%Cr の二相分離過程を示したものである。脆性の進行と共に高 Cr 相および低 Cr 相が生じ、これら微細均一分布状態を一つに集合させれば、その様相は (a) → (b) → (c) と変化するであろう。(b) は脆性の中間過程、(c) は最高硬度に達した状態である。以下の実験は (c) の状態を仮定しておこなったものである。熱処理時間によって変化する高 Cr 相および低 Cr 相の占有面積は予測できないが、これらも考慮に入れて coupling 電極とした。60%Cr と 13%Cr とを組合せた電極 (60-13) coupling において、面積率としては [低 Cr 合金の面積 / (低 Cr 合金の

Fig.9 Anodic polarization curves of 60-13 coupling electrodes in 1 N-H₂SO₄.

Fig.10 Anodic polarization curves of 60-20 coupling electrodes in 1N-H₂SO₄.

面積+高Cr合金の面積)×100]それぞれ2.24, 11.42, 40.3%を選び, 60%Crと26%Crとを組合せた電極(60-26)couplingの面積率はそれぞれ9.28, 34.9, 64.7%である。Fig.9および10は上記2種類のcoupling電極のアノード分極曲線である。図中の記号A.F.は面積率を意味する。Fig.9において, 二つのピークが活性領域に観察され第1ピーク電位 $E_{\text{couple-1}}$ は -0.51 V, 第2ピーク電位 $E_{\text{couple-2}}$ は -0.38 Vにあり, この電位は面積率に関係なく一定値を示す。前者は未脆化60%Cr, 後者は未脆化13%Crの E_p に一致する。 $E_{\text{couple-1}}$ および $E_{\text{couple-2}}$ における極大電流密度 $i_{\text{couple-crite-1}}$ および $i_{\text{couple-crite-2}}$ は面積率によって変化し, 面積率が増すにつれて前者は減少, 後者は増加するようになる。曲線Aには -0.45 V付近にnegative loopが認められ, 60%Crの占有面積の大きいことに起因すると考える。不働態域および過不働態域における電流密度 $i_{\text{couple-p}}$ および $i_{\text{couple-t}}$ は面積率の増加と共に前者は増加し, 後者は減少する傾向にある。Fig.10の(60-26)coupling電極は本質的に(60-13)coupling電極の挙動に類似する。二つのピーク $E_{\text{couple-1}}$ および $E_{\text{couple-2}}$ は未脆化60%Cr, 26%Crの E_p にそれぞれ等しい。Fig.9および10に示したcoupling電極のアノード分極曲線は脆化合金のそれと(Fig.3~6)全電位領域において類似することから, 脆化試料のアノード分極挙動を考察する一つの手がかりが与えられる。熱処理過程中にFe-Cr合金が二相分離をおこすとすれば, 高Cr相となるべき領域のCr濃度および占有面積の増加が考えられ, それに応じて低Cr相の面積も増加するであろう。それはFig.8に示すような巨大な高Cr相と低Cr相のcouplingを形成したことと同じ

意味になると推定する。長時間熱処理した31%Crの E_{p-1} が未脆化50%Crの E_p に一致しており, これは50%Cr前後の濃度の高Cr相が形成されていることを暗示する。Fe-Cr合金系において, 自然電極電位および E_p はCr含有の多い側にある。観察される30%Crの E_{p-1} は高Cr相の活性態域に対応しているが, 低Cr相の活性溶解電流としては小さい電位領域に相当する。この結果, E_{p-1} において観測される活性溶解電流は大部分が高Cr相によって分担され, 低Cr相の分担電流は小さい。長時間熱処理することによって $i_{\text{crite-1}}$ が減少する事情は高Cr相の占有面積の増大によるものと考えれば説明がつく。一方 E_{p-2} は低Cr相の活性態域に対応するが高Cr相の不働態域に近い電位である。活性溶解電流の大部分は低Cr相によって分担され, 高Cr相の寄与は小さいことになる。 $i_{\text{crite-2}}$ は高Cr相と低Cr相の占有面積によって変化するであろう。二相分離過程が熱処理時間に依存して進行すると仮定すれば, 初期の高Cr相の出現量に応じて E_p は卑側へ移行すると同時に i_{crit} も単調に減少するのみで, E_{p-2} は観察されない。中程度の二相分離(Fig.8-(b))では高Cr相と低Cr相の占有面積が増すために, E_{p-1} はさらに卑となり一方 E_{p-2} は電流停滞の形になってあらわれる。二相分離の進行によってさらに両相の占有面積が増せば, 明瞭なピークとして E_{p-2} が認められる。以上の解釈はcoupling電極との対応から導かれた考察であり, 母相の役割は無視してある。以後の不働態域の挙動についても上述の考えを適用してみる。Fe-Cr合金系の i_p は純Feにおいて最大で, Cr含有の増加と共に減少する傾向を示す。熱処理時間の延長と共に i_p が増加する事情はcoupling電極の面積率増加の場合と類似することから説明できる。100 hrの熱処理によって微量でも高Cr相と低Cr相が生じたとし, 高Cr相に着目すれば i_p は減少することになる。一方低Cr相によって i_p は増加しなければならない。Fig.5を例にとれば, 両者が相殺し合って, 熱処理によっても i_p の増減は認められないという矛盾が生じる。しかし, Fe-Cr合金の i_p はCr量によって対数的に変化するために, i_p に対する分担は低Crにおいて大きく, 高Crの寄与は小さいと考えられる。即ち, 二相分離の進行によって両相が生じても, i_p は母相より減少することなく増加の方へ作用することになる。過不働態域における挙動も前述の2つの電位領域と同様の考察によって解釈できる。475°C脆化Fe-Cr合金のアノード分極曲線はFig.8のモデルによって矛盾なく説明できる。今井ら⁽⁸⁾は本実験と異なる10% HNO₃および10% CrO₃水溶液を用い, 過不働態域(1.0 V以上の電位)の挙動を調べ実験結果を二相分離で説明している。

6. 脆化处理による組織変化

オーステナイト系およびフェライト系ステンレス鋼は特定の温度領域にて熱処理をうけると, 鋭敏化され粒界腐食感受性をおびるようになることが知られている。この場合

Fe-Cr 合金の 475°C 脆化と鋭敏化熱処理とが、結果において同一熱処理であるのか否かを検討する必要がある。Suery ら⁽²²⁾は 13Cr 鋼(13.6Cr, 1.6Ni, 0.055C)を用い、種々の熱処理をほどこした試料のアノード分極曲線を測定している。例えば 550°C×3 hr の熱処理において、二つのピーク電位が観察される。 E_{p-1} および i_{crit-1} は熱処理時間に関係なく一定値を示す。 E_{p-2} は同一温度において熱処理時間が短い程(1 hr 以内)明瞭にあらわれ、長時間になるにつれてピークとはならず電流停滞の形へ移行する。この場合の二つのピーク電位の差は 0.2~0.3 V の範囲にあり、 E_{p-2} は 10% Cr 以下の E_p に等しい。475°C 脆化の場合、熱処理時間が長くなる程(500 hr 以上) E_{p-2} が明瞭にあらわれ、 E_{p-1} と E_{p-2} の電位差は 0.1 V 程度である。二つのピーク出現の様子は類似していても、475°C 脆化と鋭敏化処理試料の活性態域の挙動にはいくつかの相違が認められる。鋭敏化処理により Cr 炭化物を形成し、その結果粒界に Cr 欠乏部を生じるという粒界腐食機構が 475°C 脆化に適用できるかどうかは不明である。これらを検討するために未脆化および 1000 hr 熱処理試料を用い、1 N- H_2SO_4 水溶液(25°C)中にて 1.3 V×1 min の定電位による示差腐食をおこなった。Photo.1 はえられた結果の組織写真である。未脆化および 1000 hr 熱処理試料との間には顕著な差が認められなかった。1.3 V という電位は高 Cr 相の優先溶解(Cr^{6+} イオン)を示し、鋭敏化処理によって粒界に Cr

炭化物が析出すれば、粒界はある幅をもって腐食されることになる。示差腐食による粒界の幅が熱処理時間に無関係に一定であるということは、Cr 炭化物の析出が検出できない程度のものかあるいは、粒界腐食感受性が 475°C 付近でひきおこされたものかのいずれかと考えられる。しかし次のことから 475°C 脆化 Fe-Cr 合金のアノード分極曲線は Fig.8 のモデルを反映していると推察される。(1) E_{p-1} および E_{p-2} は二相分離による高 Cr 相および低 Cr 相とに対応し、熱処理時間と共に E_{p-1} は卑の電位側へ移り、 E_{p-2} は 15% Cr 前後の E_p と一致する。この場合の二つのピーク電位の差は粒界腐食の場合より小さい。(2) 13% Cr および 60% Cr には E_{p-2} が観察されない。二つの合金は状態図からみて二相分離を示す限界の Cr 濃度に近接している。二つの合金も二相分離を示すと仮定すれば Fig.8 のモデルが適用される。13% Cr の場合の低 Cr 相は母相より異常に低い Cr 濃度とはならず、低下しても母相に近接した濃度となるであろう。その低下した分だけが高 Cr 相の出現に費されれば高 Cr 相の占有面積は極度に小さいものになる。高 Cr 相の出現量に比例して i_{crit-1} は単調に減少するが、大部分は母相に近い Cr 濃度によって占有されるために E_{p-2} は母相の E_p と重なり、第 2 ピークとして観察されないことになる。60% Cr の場合、高 Cr 相の Cr 濃度は母相より大となるが、異常には高くはならないであろう。高 Cr 相の形成は i_{crit} の低下をもたらす。こ

Photo.1 Microstructures of unembrittled and embrittled Fe-Cr alloys by potentiostatic etching (Etching condition : Etched for 1 min at +1.3 V in $N-H_2SO_4$ solution).

れに付随して低 Cr 相も生ずるが、母相の Cr 濃度が高いために低 Cr 相の占有面積が小さく、 E_{p-2} として観察されない。中程度の Cr 濃度の合金系では二相分離によって形成される高 Cr 相と低 Cr 相の Cr 濃度は母相とは大きく異なり、Cr 濃度およびその占有面積の大小によって二つのピーク電位および i_{crit-1} , i_{crit-2} が変化すると考えられる。Photo. 2 は 31% Cr について $[475^{\circ}\text{C} \times 1000 \text{ hr (WQ)} + 650^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr (WQ)}]$ の熱処理をおこない、 $1.3 \text{ V} \times 1 \text{ min}$ の示差腐食の結果である。650°C はフェライト系ステンレス鋼の粒界腐食軽減の熱処理であると同時に、475°C 脆化回復の温度でもある。両者を考慮に入れるならば、Photo. 1 に示した 31% Cr とは異なる組織を呈することが期待される。二つの組織には顕著な差異が認められず、示差腐食の観点から 475°C 脆化と鋭敏化過程とは明確に区別することができなかった。しかし、えられたアノード分極曲線は鋭敏化熱処理によって変化すると解釈するよりも、Fig. 8 のモデルを適用することによって測定した全電位領域の挙動を矛盾なく説明しえと考える。モデルは Fe-Cr coupling 電極の挙動を反映するものである。475°C 脆化試料の挙動が Fe-Cr coupling 電極と類似していることは二相分離が生じていることを裏づける結果と推定される。

Photo. 2 Microstructure of a 31% Cr alloy, annealed at 650°C for 1 hr after 950°C $\times$ 1 hr + 475°C $\times$ 1000 hr.

IV. 総 括

1 N- H_2SO_4 水溶液中において、475°C 脆化 Fe-Cr 合金のアノード分極曲線を測定した。えられた結果は次のように要約される。

(1) 熱処理時間の延長と共に、未脆化試料のアノード分極曲線とは異なってくる。

(2) 活性態域において、31% Cr には E_{p-1} および E_{p-2} が認められ、前者は未脆化 50% Cr、後者は未脆化 16% Cr の E_p にそれぞれ一致する。13% Cr および 60% Cr は熱処理時間と共に i_{crit} が減少し、 E_{p-2} は検出されない。

(3) 熱処理時間の延長は、不動態域における i_p を増大、過不動態域における i_i を減少させる。

(4) Fe-Cr coupling 電極は脆化試料の挙動に類似している。

(5) 脆化試料のアノード分極曲線は高 Cr 相と低 Cr 相とに分離すると考えたモデルによって矛盾なく説明できる。

(6) 示差腐食からは 475°C 脆化と鋭敏化過程とを区別することができなかった。

本研究の遂行にあたり新日本製鉄室蘭製鉄所 泉 総一氏の御助言をえた。実験については田中 満工学修士(現在日本航空電子株式会社)の御協力をえた。深く謝意を表します。

文 献

- (1) 今井勇之進, 西野知良, 中川雄策: 金属学会誌, **29** (1965), 346, 561.
- (2) R.O. Williams: Trans. Met. Soc. AIME, **212** (1958), 497.
- (3) R. Fisher and E.J. Dulis: *ibid.*, **17** (1953), 690.
- (4) D. Chandra and L.H. Schwartz: Met. Trans., **2** (1971), 511.
- (5) M.J. Marchinkowski, R.M. Fisher and A. Szirmai: Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), 676.
- (6) K. Bungardt and W. Spyra: Arch. Eisenhüttenw., **27** (1956), 771.
- (7) 渡辺 浩, 山本尚夫: 金属学会会報, **3** (1964), 681.
- (8) 今井勇之進, 泉山昌夫, 増本 健: 金属学会誌, **30** (1966), 284.
- (9) 塩原国雄, 沢田可信, 森岡 進: 金属学会誌, **27** (1963), 419.
- (10) 春山志郎, 奥山 優, 向 正夫: 電気化学, **36** (1969), 534.
- (11) P. Frankenthal: J. Electrochem. Soc., **116** (1969), 583.
- (12) A. P. Bond: Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 2127.
- (13) G. Herbsleb: Arch. Eisenhütt., **41** (1970), 875.
- (14) R. Hodges: Corrosion, **27** (1971), 119.
- (15) G. Riedlich and E. Loib: Arch. Eisenhüttenw., **15** (1941/42), 175.
- (16) R. Hodges: Corrosion, **27** (1971), 164.
- (17) 森岡 進, 崎山和孝: 金属学会誌, **10** (1952), 598.
- (18) 塚本富士夫, 原田憲二, 金子 智: 金属学会誌, **25** (1961), 803.
- (19) 田村今男: 鉄鋼における変態と析出, 金属学会セミナー, (1968), 55.
- (20) 下平三郎, 橋本功二, 後藤豊樹: Trans. JIM, **6** (1965), 107.
- (21) J.W. Cahn: Acta Met., **11** (1963), 1275.
- (22) P. Suery and T. Geiger: Werk. u. Kor., **20** (1969), 655.