1 N H₂SO₄ 中における鋭敏化 18% Cr ステンレス鋼の アノード分極曲線の 2 次アノード極大電流*

菅 原 英 夫** 花 見 徹 夫***

Hideo Sugawara and Tetuo Hanami : Second Anodic Current Maximum on Anodic Polarization Curves of Sensitized 18% Cr Ferritic Stainless Steels in 1 N-H₂SO₄.

The susceptibility of high purity Fe-Cr alloys containing 18% Cr, 0.003 to 0.05% C and 0 to 5% Ni was determined by an electrochemical method after subjecting the alloys to various heat treatments. Some data on the occurrence of the second anodic current maximum (SACM) observed on the anodic polarization curves of the alloys are presented and applied to the interpretation of the mechanism of intergranular corrosion in ferritic stainless steels. SACM is sensitive to heat treatment (degree of sensitization). Air cooling from 1050°C causes an increase in SACM which is very high in 18% Cr steel with more than 0.004% C. The sensitization which develops in such alloys upon air cooling from 1050°C develops at temperatures below 800 °C. Addition of 1~2% Ni causes a remarkable decrease in SACM of 18% Cr steels air cooled from 1050°C, but there is a rather sharp change in SACM for these alloys furnace cooled from 1050°C. The tendency of 18% Cr steel to become sensitized to intergranular corrosion is closely related to the amount of C in α and γ phases and the area fraction of each phase. This investigation lends support to Cr depletion theory for sensitization.

(Received June 27, 1975)

I. 緒 言

酸性水溶液中における鉄鋼材料の腐食挙動は組成、熱処理温度および冷却速度の差異による組織の不均質性によって大きく影響をうける^{(1)~(4)}。これらはフェライト系ステンレス鋼にも観察され、溶接等による熱影響部は粒界腐食を示すようになる。フェライト系ステンレス鋼(α -ステンレス鋼)の粒界腐食(Intergranular Corrosion: IC)は各種腐食試験法によって粒界部の Cr 欠乏に起因すると解釈されている^{(5)~(10)}。Cr 欠乏説はオーステナイ系ステンレス鋼(γ -ステンレス鋼)に適用され、一般的に容認されている。しかし“ α -ステンレス鋼の鋭敏化温度は γ -ステンレス鋼と逆の関係にある”とされており⁽¹¹⁾、これが真に逆の関係にあるものかどうか疑問が残る。すなわち高温急冷後、450~750°C の温度域に保持した場合の腐食量の最高値は 550~600°C の焼入れ温度域に認められる⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾。これは γ -ステンレス鋼の IC 挙動に類似し、450~750°C の鋭敏化温度は γ -ステンレス鋼特有のものとはいえない。α-ステンレス鋼の腐食速度は熱処理温度に対して U 字型挙動を示すことになり⁽¹²⁾、これを一貫して解釈できるのが真の粒界腐食機構と考える。

本研究は 18% Cr を基本組成とし、C および Ni を添加した α-ステンレス鋼の電気化学的性質におよぼす冷却速度の影響を調べ、鋭敏化挙動を検討した。

II. 試料および実験方法

試料の溶解作製は電解金属(鉄・クローム・ニッケル)、白鉄、ブルミナ坩堝、高周波真空溶解炉の系にて行なった。金型铸造、鍛造・圧延後 60×20×4 mm の形状に成形した。試料の化学組成を Table 1 に示す。A および B シリーズの熱処理はすべて真空中でおこない、その条件を Table 2 に示す。各温度域からの冷却速度は水冷(WQ)、空冷(AC)および炉冷(FC: 100°C/hr)の 3 種である。C シリーズの熱処理条件を Table 3 に示す。操作上からこれを連続 2 段熱処理と呼称する。測定用白金熱電対をスポット溶接した擬似試料と実験試料を合せてステンレス鋼線にて吊し、立型炉に装入する。溶体化処理後(1000°C×1 hr)試料を炉の下方へ移動させ、炉外において空冷をおこなう。この場合擬似試料によって所定の温度にまで空冷されたことを確かめ、直ちに食塩-氷水中(溶存酸素を除去し焼入れ効果を向上させた)へ焼入れる。かくして溶体化処理温度→AC→WQ という図式がえられる。焼入れ温度は 800~400°C の 5 種類である。試料の高温酸化を抑制するために、炉中を窒素ガス雰囲気保った。電解液は 25°C、1 N-H₂SO₄ 水溶液(溶存酸素除去)である。測定に当り -0.7 V (vs S.C.E.)×5 min の条件でカソード還元をおこない、自然電極電位近傍よりポテンヨダイナミック法(電位送り速度: 125

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

*** 室蘭工業大学大学院、現在: 日本ステンレス株式会社(Graduate School, Muroran Institute of Technology, Muroran. Present address: Nippon Stainless Steel Co., Ltd., Naoetsu)

* 1974 年 4 月金属学会東京大会に一部発表

Table 1 Chemical composition of specimen.

Alloy	C	Cr	Ni	Mn	Si	S	P	Al	Available 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

Table 2 Heat treatment of A-1~4 and B-1~4.

Alloy	Heat treatment	Cooling condition
A-1~4.	1050°C×1 hr	WQ AC FC
B-1~4.	1050°C×1 hr WQ and 750°C×2 hr	WQ FC

Table 3 Continuous double heat treatment of C-1 and 2.

Alloy	Heat treatment	Cooling condition-1	Quenching temperature	Cooling condition-2
C-1 C-2	1000°C×1 hr	Air cooling	1000°C 800°C 700°C 600°C 500°C 400°C	AC Ice-brine

mV/min)によってアノード分極曲線を測定した。照合電極は飽和甘汞電極である。

III. 実験結果

1. AおよびBシリーズ合金

(i) 1050°C×1 hr→WQ: α -ステンレス鋼のIC感受性は冷却速度によって異なり、水冷は感受性を最小にする⁽⁶⁾。Fig.1はAシリーズのアノード分極曲線である。A-1は本実験の基本組成をなす鋼であり、1050°C×1 hr→WQを標準試料とし他との比較に供する。自然電極電位(E_{corr})は-0.55 Vにみられ、-0.33 Vに臨界電流(i_{crit})が認められる。この場合の電位を不働態化電位(E_p)とする。0.2~0.9 Vの不働態領域において不働態維持電流(i_p)はほぼ一定となる。AシリーズにおいてNiの添加は E_{corr} を貴側へ移行させ同時に i_{crit} を減少させ、不働態化を容易にする。Fig.2はBシリーズのアノード分極曲線である。本質的な挙動はAシリーズと類似するが、B-1の場合0 V近傍にアノード電流の停滞が認められる。この電流を2次アノード極大電流(Second Anodic Current Maximum:

Fig.1 Anodic polarization curves on A-1~4 alloys heated at 1050°C×1 hr→WQ in 1N-H₂SO₄.

Fig.2 Anodic polarization curves on B-1~4 alloys heated at 1050°C×1 hr→WQ in 1N-H₂SO₄.

SACM) とよび⁽¹³⁾, その電位を E_{SACM} とする. B-2~4 には SACM が観察されない.

(ii) 1050°C×1 hr→AC: A, B 両シリーズのアノード分極曲線をそれぞれ Fig. 3, 4 に示す. 活性領域の i_{crit} は Ni 量と共に減少するが, この場合の特徴はに E_{SACM} における SACM の大小である. A-1 の SACM は Fig. 2 における B-1 より顕著となり, この状態は不働態域にまでおよんでいる. A-2~4 には SACM が観察されず, i_p も小さい. SACM は B-1 において最大であり, 不働態域は異常に狭くなる. B-2 にも SACM が認められるが, Ni 量の添加と

共に消失するようになる. 空冷は α -ステンレス鋼の鋭敏化を促進する熱処理であり, これとの関連において鋭敏化の程度と SACM との間にある種の関係が見出される. 即ち C, Ni および冷却速度は鋭敏化に対して重要な役割を有することになる.

(iii) 1050°C×1 hr→FC: A, B 両シリーズのアノード分極曲線をそれぞれ Fig. 5, 6 に示す. 冷操作は IC 不感性という点で最良の熱処理である. これを反映するように A シリーズの挙動は Fig. 1(WQ) と類似し, SACM は認められない. 同様なことは B-1 にも当てはまり, i_p が小さ

Fig. 3 Anodic polarization curves on A-1~4 alloys heated at 1050°C×1 hr→AC in 1N-H₂SO₄.

Fig. 5 Anodic polarization curves on A-1~4 alloys heated at 1050°C×1 hr→FC in 1N-H₂SO₄.

Fig. 4 Anodic polarization curves on B-1~4 alloys heated at 1050°C×1 hr→AC in 1N-H₂SO₄.

Fig. 6 Anodic polarization curves on B-1~4 alloys heated at 1050°C×1 hr→FC in 1N-H₂SO₄.

く不動態域は拡大している。炉冷は高C含有鋼の場合にも有効といえる。B-2 および 3 には SACM が出現し、 i_p は $B-2 > 3 > 1$ の順となる。SACM に対する C, Ni および炉冷の役割は空冷の場合と異なった挙動を示す。

(iv) $750^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr} \rightarrow \text{WQ}$ および FC : $750 \sim 850^\circ\text{C}$ における熱処理は高温からの炉冷と同様に耐 IC 性向上の目的のためにおこなわれる。A, B 両シリーズの水冷の場合の挙動は Fig.5(FC) に類似し、SACM があらわれず i_p も小さい。炉冷の場合は Fig.6(FC) と同様であるが、B シリーズの i_p は $B-4 \approx 3 > 2 > 1$ の順となり Ni 量に依存して変化する。炉冷特有の現象と考えられる。SACM は C 量の多い B シリーズに顕著であり、これらを Ni 量について整理したのが Fig.7 である。SACM は Ni 量および冷却速度によって変化することが明らかとなる。

Fig.7 Summary of the effect of SACM and Ni on B-1~4 with different heat treatment.

2. 連続 2 段熱処理

SACM は B-1-AC 系において最大であるが水冷材には認められない。空冷過程において、特定の温度域を通過する場合に SACM を増大させる要因が含まれているものと考えられる。連続 2 段熱処理はこれらの温度域を定性的に調べ、前述の U 字型挙動を検討する目的でおこなったものである。C-1 について $1000^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr} \rightarrow \text{WQ}$ および AC の条件下のアノード分極曲線を測定した。SACM は空冷の場合にのみ認められ、水冷の場合には観察されず挙動は B-1 (1050°C) のそれに類似する。両者の熱処理温度差は 50°C であり、この差は SACM に対して寄与しないと考えられる。Fig.8 は連続 2 段熱処理条件下の C-1 のアノード分極曲線である。 1000°C から 800°C までの空冷に続いて、この温度からの焼入れは $1000^\circ\text{C} \rightarrow \text{WQ}$ の挙動と一致する。 700°C からの焼入れの場合は SACM が出現するようになり、この傾向は焼入れ温度降下と共に顕著となる。Fig.9 は SACM に対し焼入れ温度の関係を C-1 および 2 について整理した結果である。焼入れ温度が低くなると共に SACM が増加する事情が明らかであり、焼入れ温度 400°C

Fig.8 Effect of continuous double quenching temperature on anodic polarization curves of C-1 in 1N- H_2SO_4 . Specimen was heated at $1000^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ and then air-cooled to temperature shown and rapidly quenched in water.

Fig.9 Summary of the effect of SACM and continuous double quenching temperature on C-1 and 2.

は $1000^\circ\text{C} \rightarrow \text{AC}$ のそれに近接するようになる。SACM 増大の本質は 800°C までの空冷過程に存在せず、 800°C 以下の温度域を空冷によって通過する過程にあるものといえる。C-2 は C-1 と同様な挙動を示すが、SACM が小さく Ni の効果が顕著である。

IV. 考 察

1. SACM

B-1 の SACM は $AC > WQ \approx FC$ の関係にあり, この傾向は α -ステンレス鋼の Huey 法⁽⁶⁾等による IC 評価と一致する⁽¹⁰⁾. SACM は組成, 熱処理条件によって変化し, 組織変化の程度を知る手がかりを与えてくれる. SACM は母相の Cr 濃度より低い Cr 相を出現する場合に認められ, これを実証するモデル実験がなされている⁽¹⁴⁾. モデル実験と本実験との良い対応性から, SACM は鋭敏化による Cr 欠乏域の存在を示唆するものと考え, 鋭敏化試料の i_{crit} を示す電位 E_P と E_{SACM} との電位差は 0.25~0.3 V の範囲にある. この差は母相 (18% Cr) より低い濃度の Cr 相 (13% Cr 以下) の形成によるものと考えて矛盾がない. 475°C 脆化 Fe-Cr 合金には 2 つの臨界電流 (i_{crit-1} および i_{crit-2}) が認められ, i_{crit-1} および i_{crit-2} を示す電位をそれぞれ E_{P-1} , E_{P-2} とした場合, 両者の電位差は約 0.1 V を示した⁽¹⁵⁾. 475°C 脆性は α -固溶体の 2 相分離の観点から解釈され, 低 Cr 相は 15% Cr 程度である. E_{P-1} は高 Cr 相, E_{P-2} は低 Cr 相の臨界電位にそれぞれ対応し, 臨界電位は金属組織の変化を反映する意味で重要である. Fe-Cr 合金系における鋭敏化過程および 475°C 脆化過程の低 Cr 相出現の機構は本質的に異なるが, 前述した 2 つの電位差は合金中の高 Cr 相と低 Cr 相の Cr 濃度差に起因するものである. かくして本実験の SACM は鋭敏化の程度 (金属組織変化) を知る手がかりを与えるものと考え.

SACM の解釈について異論がある. France⁽¹⁶⁾ は 304 型ステンレス鋼の表面に "Ni の濃縮" という観点から説明している. Kim⁽¹⁷⁾ はカソード還元時に発生する水素の一部が金属内に吸収され, それが酸化される結果 SACM として観察されると述べている. SACM は保持する電位, 時間によって異なることから, 金属組織の変化を反映しないという立場にある. 電解条件一定の場合の水素吸収量は γ -ステンレス鋼 $>$ α -ステンレス鋼であり, 拡散速度は後者の方が大きい. SACM は γ -ステンレス鋼の方がより顕著になることが予測される. 同一組成の鋼が熱処理条件によって変化する事情は上述の説を含めさらに検討する必要があると考える. 一方 Sury ら⁽⁸⁾, Rockel⁽¹³⁾ は鋭敏化鋼に認められる SACM が組織変化に相応すると考えており, 本実験もこの立場にある. その根拠となる現象として, SACM は (i) 同一組成の合金において熱処理条件によって異なり, (ii) 合金中の C および Ni 量によって変化し, (iii) 粒界腐食試験の結果と良い対応性が認められる. 強調されることは Ni 量が増せば空冷によって SACM が消失することである. Ni 含有鋼は Ni の表面富化あるいは水素の吸収量の増加につながり, SACM はより顕著とならなければならない. 本実験の結果はこれらと相反している. SACM を考察する目的から定電位エッチングによる組織

観察をおこなった. 各種粒界腐食試験法による結果は Cr 欠乏説を支持しており, 定電位エッチングは試験法の各 redox 電位⁽¹²⁾を選んでおこなうことが望ましい. 本実験では A-1 が鋭敏化を示さない熱処理条件の活性態-不働態を境にする電位 -0.3 V を選んだ. Photo. 1 は A, B 両シリーズの定電位エッチングによる組織写真である. 炭化物析出温度は 450~925°C の範囲にある⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾. 高温から冷却において上記温度域を通過する速度 (通過速度) が大であれば, C は固溶の状態 で常温にもちたられ, 炭化物の粒界析出は異常に少なく, それに比例して Cr 欠乏域も存在しない. A-1 (WQ) はこの状態にあり, SACM はあらわれない. 水冷より通過速度が小さい空冷の場合, 炭化物が析出するようになり鋭敏化をおびる. A-1 (AC) はこの事情を示し, SACM を顕出する. 空冷によって鋭敏化を回避するためには A-1 より低 C である必要がある⁽¹⁸⁾. 通過速度の違い 炉冷では固溶 C の大部分が炭化物となって粒界に析出するが, これは Cr 欠乏域形成につながらない. 炉冷中, 母相から欠乏域への Cr の再拡散が促進されて鋭敏化されることがない. A-1 (FC) はこれを示す. この観点から 750°C $\times$ 2 hr $\rightarrow$ WQ および FC は Cr の再拡散が十分におこり 1050°C $\rightarrow$ FC と類似することになる. 事実組織および SACM 挙動は両者よく一致している. Photo. 2 は C シリーズの組織写真である (ただし C シリーズは組成上 B シリーズと類似していると考え, ここでは C シリーズについて述べる). C-1 (1) は水冷の場合であり粒界の状態および SACM 挙動は A-1 (WQ) と同様となり, 高 C 系でも急冷効果が顕著である. C-1 (5) は空冷組織であり, エッチング中に脱粒現象が認められるほど鋭敏化の程度が大となる. 空冷操作の鋭敏化性を実証するもので, SACM の増加と一致する点で重要である. これは A-1 (AC) と同列に解釈され, C 量に比例して SACM が明瞭になると考える. C-1 (FC) の組織は炭化物析出温度域に長時間保持されたために粒界が顕著である. しかし炭化物形成 $\rightarrow$ Cr の再拡散 $\rightarrow$ 鋭敏化消失という図式が適用され, SACM は出現しない.

2. Ni の影響

Ni は N と共に γ 相形成元素であり, これらの添加は (α + γ) 相となり, α 単相とは振舞いが異なってくると考える. しかし水冷は鋼種 (α あるいは γ ステンレス鋼) に関係なく鋭敏化を与えない. A-2, B-3, C-2 等のすべての供試材の水冷はこれに該当し, 組織上の異常性がなく, SACM も観察されない. 問題は含 Ni 鋼の空冷および炉冷の挙動である. C 量が一定の場合, N の添加による γ 相の多い鋼は少ない鋼より鋭敏化されないという報告がある⁽¹⁹⁾. 固溶 C の大部分は γ 相に分配され, α 相中の C 濃度の減少を誘起するからであると解釈されている. これは Ni を添加する場合にも適用できると考えられるが, C を多量固溶している γ 相が鋭敏化され難い理由を検討する必要がある. Ni 量と共に Ms 点は低下し (Table 1), 緩冷

Photo.1 Microstructures of A-1, A-2 and B-3 heated at $1050^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$, WQ, AC and FC. ($\times 100 \times \frac{2}{3}$, Potentiostatic etching condition : Etched for 2~3 min at -0.3 V in $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$)

Photo.2 Effect of heat treatment on microstructures of C-1 and C-2. ($\times 100 \times \frac{1}{2}$) Heat treatment : (1) $1000^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr} \rightarrow \text{WQ}$, (5) $1000^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr} \rightarrow \text{AC}$. (2)~(4) Specimen was heated at $1000^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$, then air cooled to a temperature shown and then rapidly quenched in water. (Potentiostatic etching condition : Etched for 2~3 min at -0.3 V in $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$)

によっても常温まで γ 相が安定となる。 C の拡散速度は α 相、 $>\gamma$ 相の関係にあり、CCT 曲線の低温側では炭化物形成反応が遅い。したがって C および γ 相の量にも依存するが、一般的には炭化物形成温度域の通過速度が大きければ

C は γ 相に固溶された状態になる。A-2(AC) (Photo.1)はこの状態にあり、粒界の異常性もSACMも観察されない。Niの効果が顕著となり、 α 相中の C 濃度は空冷によっても鋭敏化をひきおこさない程度にまで減少したものと考え

る。C 量の多い B-2 あるいは C-2 の場合固溶 C の大部分は占有面積の増加した γ 相中に吸収されるが、残存 α 相中にも分配される。残存 α 相の挙動は α 単相 [A-1(AC)] と類似し、鋭敏化をうける。しかし α 単相より残存 α 相の面積が減少するならばそれに対応して SACM は小となる。SACM が B-1 > B-2 あるいは C-2 となるのは上記の理由によるもので、C-2(AC) の粒界は異常に太いが脱粒をひきおこすまでに強く鋭敏化をうけない。B-3 の場合、 γ 相の面積はさらに増し、これは空冷によっても常温まで安定である。一方残存 α 相の面積は小となり、これが空冷によって鋭敏化をうけたとしても SACM への寄与は少なくなる。B-3(AC) の非鋭敏化は上述から理解され、組織写真からそれがうかがえる。白地は α 相であり γ 相との境界は特別変化を示していない。通常の C 量を含む 18%Cr 鋼は 2% Ni の添加によって空冷の場合でも鋭敏化を示さなくなると考えられる。高 C 系の場合にも炉冷あるいは 750°C 近傍の熱処理は 18%Cr 鋼を非鋭敏化とするが、Ni を含む場合は事情が異なってくる。即ち炉冷は α 相を鋭敏化させないが、固溶 C の大部分が分配されている γ 相は炭化物形成 $\rightarrow$ Cr 欠乏域形成という図式が適用されるようになる。しかし γ 相の面積が小である場合(低 Ni)、その部分が炉冷によって鋭敏化を示すとしても C 量が低ければその度合は小さいことになる。A-2(FC) はこれに該当し粒界が明瞭となる。この場合 SACM への寄与が小さいため観察されないが、 i_p は A-2 > A-1 の関係にあり潜在的鋭敏化が存在するものと考えられる。高 C 系の B シリーズの α 相も炉冷による鋭敏化を考える必要がない。B シリーズの γ 相の面積が Ni 量に比例するならば、 γ 相中に分配される C 濃度は B-2 > B-3 > B-4 となる。即ち γ 相の鋭敏化の程度は γ 相中の C 濃度に依存して増大し、B-2 において最大となる。炉冷の SACM の最高値が 1% Ni にみられるのは以上の理由による (Fig. 7)。B-3(FC) は IC 特有の組織を示し、 γ -ステンレス鋼の鋭敏化挙動と類似に考えれば矛盾なく説明される。750°C の熱処理後の炉冷挙動は明らかにこれに該当するもので、Ni 量と共に SACM が大となる。5% Ni の SACM が実測値より上位になることを推定したが、予測値以下となった。Cr 再拡散による欠乏域の回復あるいは γ 相の増加による C 濃度の低下の何れによるものか不明であった。高 C-含 Ni 系ステンレス鋼は炉冷によって鋭敏化され、750°C 近傍の熱処理はより危険となり、これは保持時間に関係すると考えられる。

3. 空冷の鋭敏化温度域

空冷による C-1 の SACM の増加の因子は 800°C 以下の温度域にあり、これが鋭敏化の本質と考えられる。これらの事情は連続 2 段熱処理の組織写真によって明白となる (Photo. 2)。焼入れ温度 800°C の組織は 1000°C $\rightarrow$ WQ と差異がない。一方焼入れ温度の降下と共に粒界の幅が広くなり脱粒現象を示し、直接空冷試料のそれに近接するよう

になる。SACM 挙動は組織変化とよく一致し、SACM は鋭敏化程度を推定できるパラメータとなる。C-2 の挙動は C-1 と同様に解釈できる。C-1 と対照的なことは焼入れ温度降下につれて粒界が太くなくても全温度域で脱粒を示すことなく、Ni の効果が顕著である。 α -ステンレス鋼の腐食速度が熱処理温度に対して U 字型になることを指摘したが、それは本質的なものといえない。高温からの空冷が鋭敏化のすべてではなく、800°C 以下の炭化物形成域を通過する速度に依存すると解釈されるべきである。Ni の添加は空冷に対して有効に作用するが、炉冷には逆の作用を呈するようになる。

V. 結 論

18%Cr を基本組成とする α -ステンレス鋼の電気化学的性質を測定し、合金組成と熱処理条件との関係から鋭敏化挙動を検討し次の結果がえられた。

(1) 同一組成の鋼に与えた熱処理条件はアノード分極曲線に反映する。1050°C $\times$ 1 hr $\rightarrow$ AC に 2 次アノード極大電流 (SACM) が観察され水冷の場合には認められない。

(2) SACM は C および Ni 量によって変化する。空冷材における SACM は高 C > 低 C の関係にあり、水冷および炉冷では C 量に関係なく SACM が認められない。1~2% Ni は空冷材の SACM の消失に対して有効に作用し、炉冷あるいは 750°C 近傍の熱処理には逆の効果を示す。

(3) SACM 挙動は定電位エッチング組織観察の結果とよく対応し、鋼の鋭敏化の程度を推定できるパラメータとなる。

(4) 鋭敏化は 800°C 以下の温度域を通過する速度に依存し、それは α 相中の C 濃度によって決まる。 γ 相の少ない鋼の鋭敏化は空冷で最大となるが、 γ 相が増加すれば不感化となる。

(5) α 相および γ 相中の C 濃度が鋭敏化を支配し、熱処理条件は Cr 炭化物形成 $\rightarrow$ Cr 欠乏域形成あるいは Cr 欠乏域回復に寄与する。本質的には γ -ステンレス鋼の鋭敏化挙動と類似している。

最後に、本研究を遂行するに当り有益な助言をいただいた日本製鋼所室蘭製作所大西敬三氏および加賀 寿氏に厚くお礼を申し上げる。また卒業研究として実験の一部にご協力いただいた土佐岡政洋工学士 (現室蘭工業大学大学院) に深謝する。

文 献

- (1) T.P. Hoar and D. Havenhand : J. Iron and Steel, **133** (1936), 239.
- (2) T.P. Hoar and D. Holiday : J. Appl. Chem, **3** (1953), 502.
- (3) Z.A. Foroulis : Corrosion Sci., **5** (1965), 39.
- (4) H.T. Cleary and N.D. Green : *ibid.*, **7** (1967), 821.
- (5) E. Hourdremont und W. Tofaute : Stahl Eisen., **72** (1952), 539.

- (6) A.Bäumel : Arch. Eisenhüttew., **34** (1963), 135.
 (7) G.Herbsleb und W.Schwenk : Werkst. Korros., **19** (1968), 406.
 (8) P.Sury und T.Geiger : *ibid.*, **20** (1969), 664.
 (9) A.P.Bond : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 2127.
 (10) M.A.Streicher : Corrosion, **29** (1973), 337.
 (11) H.H.Uhlig : *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley and Sons, New York, (1964), 270.
 (12) 菅原英夫 : 金属学会会報, **13** (1974), 723.
 (13) M.B.Rockel : Corrosion, **27** (1971), 95.
 (14) T.Heumann und M.Rockel : Arch. Eisenhüttew., **42** (1971), 111.
 (15) 水戸正治, 菅原英夫 : 金属学会誌, **38** (1974), 22.
 (16) W.D.France and N.D.Green : Corrosion, **24** (1968), 403.
 (17) C.D.Kim and B.E.Wilde : Corrosion Sci., **10** (1970), 735.
 (18) A.P.Bond : Trans. Met. Soc. AIME, **24** (1969), 2127.
 (19) E.Baerlecken, W.A.Fisher und K.Lorenz : Stahl Eisen, **81** (1961), 768.

金属の拡散接合に関する研究

川 勝 一 郎* 北 山 誠 二**

Ichiro Kawakatsu and Seiji Kitayama : Study on Diffusion Bonding of Metals.

Metallographical phenomena among many factors which control weldability on diffusion bonding has been investigated. Combinations of the base metals were classed into three types; the solid solution type, two-phase type, and intermetallic compound type. Diffusion bonding was carried in the hydrogen atmosphere using several bonding pairs such as Cu-Ni, Cu-Ag, Cu-Al and Fe-Al prepared from cold rolled sheets. Influence of the bonding temperature and time on bonding strength was investigated and the microstructure at the interface was observed.

The results obtained were as follows.

(1) Minimum bonding temperature exists in the neighbourhood of softening temperature of one of two base metals. Especially, in the solid solution type, the bonding strength increased at the softening temperature of one of two base metals.

(2) The increasing process of initial bonding strength is considered as a transient phenomenon from recovery to recrystallization with stored energy and depends on the bonding temperature and time, satisfying Arrhenius' equation.

(3) Bonding strength depends on softening of base metals and alloying at the interface above the recrystallization temperatures of base metals.

(i) In the case of the solid solution type, the bonding strength increases with the rise of the bonding temperature and time.

(ii) In the case of Cu-Ag joints, the effect of bonding conditions is not very large, but the bonding strength increases rapidly after 30 min heating at 700°C.

(iii) In the case of the intermetallic compound type, the alloy layer increases in thickness and the bonding strength deteriorates in Fe-Al joints rapidly above the recrystallization temperature.

(4) Bonding interface tends to disappear as time elapsed above the recrystallization temperature of both base metals of the solid solution type, but it is retained as an interfacial boundary in the case of the two-phase type and intermetallic compound type.

(Received June 27, 1975)

I. 緒 言

近年の航空、宇宙技術の進歩はめざましく、それに伴って新材料の種類はますます増加する傾向にあり、これらに対応した新しい接合法の一つとして拡散接合がある。この接合法は母材の接合面に適当な圧力を加え密着させ、固相

線以下の温度で加熱し両側の原子を相互に拡散させることによって、微小変形で母材の諸性質の劣化を最小にした接合部を得ようとするものである。

一般に固相接合においてその接合性を左右する因子⁽¹⁾⁽²⁾としては、(i)接合条件、(ii)物理化学的性質、(iii)金相学的性質の3種類がある。(i)は接合温度、接合時間、接

* 青山学院大学理工学部機械工学科 (College of Science & Engineering, Aoyama Gakuin University, Tokyo)

** 青山学院大学大学院 (Graduate School, Aoyama Gakuin University, Tokyo)