低合金CrMo鋼および二、三の鉄合金への粒界腐食法の適用*

小倉次夫** 牧野彰宏*** 増本 健**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 11 (1981), pp. 1180~1186

Application of the Grain Boundary Etching Method to a Low Alloy CrMo Steel and Some Iron-Based Alloys

Tsugio Ogura**, Akihiro Makino*** and Tsuyoshi Masumoto**

Extensive applications of the grain boundary etching method (GEM) were made to a low alloy CrMo steel, an austenitic Fe-40%Ni alloy and an Fe-3%Si alloy by using an etching solution which had been confirmed to be valid for detecting P at grain boundaries of NiCr steels. The polarization characteristics of these steels and alloys in 0.5 kmol/m³ H₂SO₄ solution were also measured and compared with their GEM applicabilities.

The GEM was successfully applied to the CrMo steel. No grain boundaries in the Fe-Si alloy and only a few in the Fe-Ni alloy suffered selective etching attack, while prominent steps were found along their grain boundaries due to lack of and to difference in the chemical stabilities of grain interiors in the etching solution. The importance of surface stability in an etching solution for GEM applicability was thus suggested. The polarization curve of the CrMo steel was very akin to that of the NiCr steel and indicated that the surfaces of these steels were nobler electrochemically than those of the Fe-Ni and Fe-Si alloys. The addition of Cr to these alloys made their surfaces more stable and their polarization characteristics akin to that of the NiCr steel. As a result, their grain boundaries became sensitive to selective etching attack.

From these experimental results, it was concluded that any steels to which the present GEM is applicable should have surface stabilities similar to that of the NiCr steel, and that the measurement of polarization curve helps us assess the GEM applicability to given steels.

(Received June 2, 1981)

I. 緒 言

粒界腐食法(以下 GEM と略称)は低合金鋼の焼戻し脆化検出法として古くから知られ、用いられてきた⁽¹⁾。一方、焼戻し脆性はリン等の半金属不純物元素が粒界に偏析することに起因するものと広く考えられている。したがって、GEM における粒界の選択的腐食は不純物の粒界偏析に起因すると推測される。GEM は、その適用にあたって粒界破壊を必要としないので、もし粒界偏析検出法として有効であることが知られれば、粒界破壊しない材料には適用不可能な AES の欠点を補い得るものである。

著者らは、先に、ピクリン酸飽和水溶液に表面活性剤を添加した腐食液を NiCr 鋼に適用し、この腐食液によりリンの偏析した粒界のみが選択的に腐食されること、この腐食液による粒界腐食度が AES によって分析した粒界のリン偏析量と良い対応関係を持つことなどの事実を実験的に明らかにし⁽²⁾⁽³⁾、本腐食液を用いた GEM が NiCr 鋼における粒界のリン偏析量分析法として有効であることを示した。

粒界腐食反応は、薄い粒界部および粒内マトリックスから成る試料表面と腐食液との間の電気化学反応であるから、粒界腐食度は粒界の不純物濃度とともに粒内表面の電気化学的特性に顕著に依存すると考えられる。したがって、一つの鋼に対して良好に適用できる腐食液を、他の鋼種に対しても同様に適用できるとはかぎらない。本研究では、NiCr 鋼におけるリンの粒界偏析検出法として有効であることが示されたピクリン酸飽和水溶液腐食液を他の二、三の鋼および鉄合金に適用し、本腐食液が適用可能であるために鋼がいかなる電気化学的特性を持つべきかを吟味する。最終的な目標は、広範囲の鋼種に適用可能な粒界不純物偏析検出法としての GEM を発展させるための糸口を見出すことにある。

II. 実験方法

使用した鉄合金はすべて公称純度 99.9% 以上の電解鉄、電解ニッケル、電解クロムおよび電解モリブデン、および高純度フェロシリコンを母材とし、高周波真空溶解にて得たものである。そのコード名および化学組成を Table 1

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学大学院、現在：アルプス電気株式会社新潟事業部 (Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address: Niigata Works, Alps Electric Co. Ltd., Koide, Niigata Prefecture)

Table 1 Chemical composition (mass%).

Code	Ni	Cr	Mo	Si	C	P	Fe
CrMo	—	2.24	1.07	—	0.13	0.002	bal.
CrMoP	—	2.23	1.01	—	0.15	0.062	bal.
FeNi	39.5	—	—	—	—	0.002	bal.
FeNiP	39.9	—	—	—	—	0.050	bal.
FeSi	—	—	—	2.60	0.005	0.002	bal.
FeSiP	—	—	—	2.76	0.008	0.053	bal.
NiPCr 1~7*	40	1~7	—	—	—	0.05	bal.
NiCr 5*	40	5	—	—	—	<0.01	bal.
SiPCr 1~7*	—	1~7	—	3	—	0.05	bal.
SiCr 5*	—	5	—	3	—	<0.01	bal.

* Nominal composition

に示す。コード名に文字Pを含む合金には約 0.05 mass% P が添加されている。CrMo および CrMoP は、压力容器などに広く使用されているいわゆる $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼と同一組成であり、この鋼はリンの偏析による焼戻し脆性に著しく敏感である。したがって、この種の鋼への GEM 適用の可否を調べることは重要である。FeNi および FeNiP は、焼なまし後急冷すると常温でオーステナイト単相合金が得られ、FeSi および FeSiP は常温でフェライト単相合金となる。また、これらの合金を高温で焼なましすることにより、粗大粒または双結晶試料を比較的容易に作成することができる。NiPCr 1~7 は、腐食液中における表面の安定性を増すため、FeNiP に 1%~7% のクロムを添加したものである。SiPCr 1~7 は、同じ目的のため、FeSiP に 1%~7% のクロムを添加したものである。

CrMo および CrMoP は、1573 K で 3.6 ks (1 h) 加熱後、1173 K まで炉冷し、この温度に 7.2 ks (2 h) 保持して油中に焼入れた。FeNi, FeNiP, NiPCr 1~7 および NiCr 5 の各試料は、1573 K で 3.6 ks (1 h) 加熱後 773 K まで炉冷し、この温度に 180 ks (50 h) 保持して水中に急冷した。FeSi, FeSiP, SiPCr 1~7 および SiCr 5 の各試料は、1423 K で 7.2 ks (2 h) 加熱後 773 K まで炉冷し、この温度に 180 ks (50 h) 保持して水中に急冷した。

以上のような熱処理を施した各試料に GEM を適用した。CrMo および CrMoP には焼戻しおよび時効処理を施さなかった。したがって、GEM で検出すべきリンの偏析は、これらの試料においては主としてオーステナイト域のみで生じたものであり、GEM による粒界腐食は旧オーステナイト粒界のみに限定される。

GEM を適用するにあたり、すべての試料の観察面を機械的に鏡面に仕上げた。FeNiP には機械研磨後さらに電解研磨を施した。用いた腐食液は前報⁽³⁾におけると同一のもので、ピクリン酸飽和水溶液に少量の表面活性剤を添加したものである。ただし、FeSi および FeSiP の場合、腐食面に厚い腐食生成物が付着するので、これを溶去するため、上記腐食液に等量のエチルアルコールを加えたものを用いた。腐食温度は 293 K (20°C) 一定とし、腐食時間は、CrMo, CrMoP, FeNi および FeNiP の各試料に対しては 7.2 ks, FeSi, FeSiP および SiPCr 1~7 の各試料に対して

は 0.9 ks (15 min), NiPCr 1~7 の各試料に対しては 18 ks (5 h) とした。

III. 実験結果および考察

1. CrMo 鋼, Fe-40%Ni 合金および Fe-3%Si 合金に対する GEM の適用性

CrMo, FeNi および FeSi への GEM 適用結果をそれぞれ Photo.1 (a), (b) および (c) に示す。CrMo の場合、マルテンサイト組織が腐食現出されている。その結果、旧オーステナイト粒界は明らかに識別できるが、その選択的腐食は認められない。FeSi 表面は本腐食液に対して著しく安定であり、光学顕微鏡的には、粒内および粒界ともに腐食の痕跡は全く認められない。FeSi 表面は本腐食液に対して著しく不安定であり、また、粒毎に安定度が異なるた

Photo.1 Optical micrographs showing the etched structures of (a) CrMo, (b) FeNi and (c) FeSi. No selective etching attack occurs against grain boundaries in these steel and alloys which are not doped with P.

め、粒界に沿って大きな段差が生じている。しかし、粒界の選択的腐食は認められない。以上のように、本実験で適用を試みた CrMo 鋼(マルテンサイト組織)、Fe-40%Ni 合金(オーステナイト単相)および Fe-3%Si 合金(フェライト単相)は、それぞれの本腐食液に対する表面の安定度には差異があるが、リンを添加しない場合には、いずれにも粒界の選択的腐食は認められなかった。

CrMoP への GEM の適用結果を **Photo.2(a)** および (b) に示す。写真から明らかなように、リンを含む CrMo 鋼には明瞭な粒界の選択的腐食が見られる。CrMo 鋼においてリンが粒界偏析しうるのは AES によってすでに確認されている⁽⁴⁾。したがって、Photo.1(a)の結果をも併せ考えると、本腐食液を用いた GEM は CrMo 鋼におけるリンの粒界偏析検出法としても有効であると結論される。なお Photo.2(a) から、粒界腐食度は粒界毎に著しく異なっていることが知られる。たとえば、**a** および **b** などの粒界は強く腐食されているが、組織上明らかに存在しているとみられる **m-n** および **p-q** の粒界はほとんど選択的腐食を受けていない。このような観察結果は、CrMo 鋼におけるリンの偏析量が粒界毎に著しく異なることを示唆している。Photo.2(b)には波状のうねりのある粒界が見られ、粒界のうねりの方向の変化と腐食度の変化とが良く対応している。同様な観察結果は低合金 NiCr 鋼についても報告されており⁽³⁾⁽⁵⁾、粒界構造とリンの粒界偏析量との間の密接な関連性を示唆するものである。

Photo.2 Optical micrographs of an etched CrMoP, showing a variety of the degree of etching attack against grain boundaries.

FeNiP への GEM 適用結果の一例を **Photo.3** に示す。多くの粒界に沿って明瞭な段差が生じており、一部の粒界には明らかな選択的腐食が見られた(矢印)。FeNi の場合、粒界および粒内ともに全く腐食の痕跡が認められなかった(Photo.1(b))ので、Fe-40%Ni 合金表面の本腐食液に対する安定性は微量のリン添加により顕著に低下したものと考えられる。オーステナイト系 Fe-Ni 合金については、AES によるリンの粒界偏析検出の報告はない[†]が、フェライト域およびオーステナイト域におけるリンの粒界偏析挙動に大きな差異がないこと⁽⁶⁾、Fe-P 合金やフェライト系 Fe-Ni-P 合金においてリンが粒界偏析すること⁽⁷⁾⁽⁸⁾、Ni はリンの平衡偏析量を増加させること⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、および Photo.1(b)に示した FeNi に関する観察結果を併せ考えると、FeNiP における粒界の選択的腐食はリンの粒界偏析によると考えるべきであろう。FeNiP における観察結果の他の一例を **Photo.4(a)** および (b) に示す。写真には、観察面に対する入射光線の方向を変えて撮影した同一の双晶が示されている。整合双晶境界には段差のみが生じており、非整合双晶境界には明らかな選択的腐食の痕跡が認められる。整合および非整合双晶境界に対する同様な観察結果は NiCr 鋼においても得られており⁽⁵⁾、リンの粒界偏析量を決める因子として粒界の整合性が重要であることを示唆している。以上のように、オーステナイト系 Fe-Ni 合金に対しても本腐食液は適用不可能ではないが、粒界のみでなく粒内の腐食も顕著であるため、粒界腐食度(粒界腐食溝深さ⁽³⁾)を測定してリンの偏析量を定量的に検出することはできない。

FeSiP に対する GEM 適用結果の一例を **Photo.5** に示す。写真に見られるように、粒界に沿う大きな段差は生じているが、粒界の選択的腐食は本観察の範囲では得ることができなかった。すなわち、FeSi および FeSiP に対する本腐食液適用結果に明らかな差異は認められなかった。

Photo.3 Optical micrograph of an etched FeNiP, showing stepped grain boundaries and a boundary (marked by an arrow) which suffered a slight etching attack.

† Fe-40%Ni 合金は、0.2% 程度のリンを添加し、長時間時効した後においても粒界破壊せず、したがって、AES による分析も不可能である。

Fig.1 は 0.13 μPa 程度の真空中で破壊した FeSiP の粒界破壊面の SEM 像とそれらの破面から SAM (Scanning Auger Microprobe) によって得たオージェスペクトルとを示す。SEM 像中×印は約 1 μm 径の 1 次電子ビームが照射された位置を示している。図のオージェスペクトルに

Photo.4 Optical micrograph of an etched FeNiP containing a twinned grain (a). (b) same as (a) taken with light beams of a different incident direction.

は、破壊後破面に吸着したとみられる炭素および酸素のピークの他に大きなリンのピークが見られ、FeSiP におけるリンの粒界への濃縮は明らかである。しかしながら、上述したように、FeSiP における粒界の選択的腐食は認められなかった。したがって、本腐食液による GEM は Fe-3%Si 合金には適用が不可能であるといえる。

2. 分極特性と GEM 適用性との関連性

前報⁽³⁾の結果を含めた著者らのこれまでの観察結果によると、NiCrP (Fe-3.5%Ni-1.7%Cr-0.3%C-0.06%P 合金) および CrMo においては、P の偏析した粒界が選択的に腐食され、この種の鋼には GEM を良好に適用できた。一方、FeNiP および FeSiP においては、粒界へのリンの偏

Photo.5 Optical micrograph of an etched FeSiP, showing stepped grain boundaries.

Fig.1 Auger spectra and intergranular fracture facets of FeSiP. The cross marks in the photographs indicate the location of primary electron beams.

析は明らかであるにもかかわらず、粒界の選択的腐食は前者においてはごくわずかしき見られず、後者においては全く認められなかった。したがって、この種の合金には本腐食液による GEM を良好に適用することはできない。また、FeNiP および FeSiP のいずれの試料においても、粒界に沿う大きな段差が見られた。このような段差が生ずることは粒界の選択的腐食をみかけ上生じにくくするのみでなく、粒界腐食度(粒界腐食溝深さ⁽³⁾)の測定規準が得られない点で GEM の適用にとって不都合な現象である。したがって、腐食液に対する粒内の安定性が高いことは、GEM を良好に適用できる鋼が持つべき必要な特性である。

NiCrP, CrMoP, FeNiP および FeSiP の各試料の表面の電気化学的特性と GEM 適用性との関連性をさらに検討するため、これらの鋼および合金の本腐食液中における自然浸漬電位および 0.5 kmol/m^3 (1 N) H_2SO_4 中におけるアノード分極特性を調べた。なお、NiCrP は CrMoP と同様にオーステナイト域から焼入れたままの試料である。結果を Fig.2 および Fig.3 に示す。NiCrP および CrMoP の自然浸漬電位は時間とともに正方向に移行し、それぞれ -0.145 V および -0.178 V で飽和する。一方、FeNiP および FeSiP の自然浸漬電位は時間とともに負方向へ移行し、それぞれ -0.257 V および -0.470 V で飽和する。また、NiCrP および CrMoP の分極特性は互によく類似しているが、FeNiP および FeSiP のそれらとは著しく異なっている。すなわち、活性態および不働態両域において、前者は後者に比して電流密度が 1 桁～2 桁少なく、不働態化電位も低い。以上のような結果は、GEM を良好に適用できた NiCrP および CrMoP が電気化学的により貴であり、FeNiP および FeSiP がより卑であることを示している。

GEM を良好に適用するためには、さらに不純物の偏析

Fig.2 Variation of corrosion potential, E_{corr} , with immersing time, t , in the etching solution.

Fig.3 Polarization curves of NiCrP, CrMoP, FeNiP, FeSiP and FeNi.

した粒界部が粒内マトリックスに比して電気化学的に十分卑であることが必要である。この点は本実験で用いた鋼および合金について直接確認することは不可能である。しかし、Fig.3における FeNi および FeNiP の分極曲線を比較すると明かなように、Fe-40%Ni 合金表面は 0.05%P を添加することにより著しく卑になることが知られ、この結果は、Photo.1(b) および Photo.3 に示した腐食観察結果とも良く対応する。粒界部にはより高濃度のリンが存在しているはずであるから、粒界部は粒内マトリックスよりもさらに卑な状態になっていると推測される。

以上のような考察より、FeNiP の表面の安定性を何らかの方法で十分高めることができるならば、この合金に対しても GEM の適用が可能になると考えられる。ところで、GEM を良好に適用できた NiCrP および CrMoP はいずれも合金元素としてのクロムを含んでいる。合金元素としてのクロムが鋼の表面皮膜の安定性を高め、耐食性を向上させることは周知の事実である。そこで、FeNiP および FeSiP に種々の量のクロムを添加し、これらの合金表面の分極特性の変化と GEM 適用性とを調べてみた。NiCrP 1~7 および SiCrP 1~7 の $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中における常温の分極曲線測定結果をそれぞれ Fig.4 および Fig.5 に示す。NiCrP の場合、1%Cr の添加により不働態化域での電流密度が約 1 桁減少している。3%Cr および 5%Cr の添加により、さらに不働態化電位が低下する。7%Cr の添加により、活性態域での電流密度はさらに減少するが、不働態域での電流密度は逆に増加している。一方、SiCrP の場合、1%Cr および 3%Cr の添加によっても分極曲線に顕著な変化はないが、5%Cr および 7%Cr の添加により、

Fig.4 Polarization curves of FeNiP and NiPCr 1-7.

Fig.5 Polarization curves of FeSiP and SiPCr 1-7.

活性態および不働態両域の電流密度が著しく減少し、また、不働態化電位も低下している。

NiPCr 1~7 および SiPCr 1~7 への GEM 適用結果の一例をそれぞれ **Photo.6** (a) および (b) に示す。NiPCr 1~7 の場合、いずれの表面も本腐食液に対しては十分安定であった。NiPCr 1, NiPCr 5 および NiPCr 7 においては粒界の選択的腐食が見られ、光学顕微鏡的には NiPCr 5 の粒界腐食が最も顕著であった。NiPCr 7 においては、**Photo.6** (a) に見られるような斑点状の表面汚れが消滅し、粒界はより細い線状に腐食された。NiPCr 3 においては粒界の選択的腐食が見られなかった。この理由は明らかでないが、この合金の不働態域での電流密度が最も小であることと関係があるかも知れない。SiPCr 1 および SiPCr 3 の表面の本腐食液に対する安定性は十分でなく、腐食面に黒い皮膜が残留し、粒界の選択的腐食は明確でなかった。**Photo.6**

Photo.6 Optical micrographs of etched (a) NiPCr 5 and (b) SiPCr 5, showing the selective etching attack against grain boundaries.

Photo.7 Deep grooves formed by the GEM along grain boundaries of SiPCr 5 (SEM micrograph).

(b) に一例を示すように、SiPCr 5 および SiPCr 7 のいずれの表面も本腐食液に対して十分安定であり、明らかな粒界の選択的腐食が見られた。**Photo.7** は、SiPCr 5 の腐食後の粒界三重点を SEM で観察したものであり、粒界に沿って形成された腐食溝を明らかに示している。

以上のように、表面分極特性と GEM の適用性とは密接な関連性を持っている。これは、GEM を良好に適用するためには、鋼表面の腐食液に対する安定性が極めて重要で

あることの当然の帰結といえる。NiCr 鋼あるいは CrMo 鋼と類似の分極特性を示す鋼には、本腐食液による GEM は良好に適用できると考えられる。また、リン以外の不純物でも、粒界に偏析してそこを電気化学的に卑にする傾向のあるものは、適当な腐食液を選択することにより原理的に GEM によって検出可能である。

IV. 総 括

不純物粒界偏析検出法としての粒界腐食法 (GEM) の種々の鋼および鉄合金への適用性を検討するため、NiCr 鋼に対して有効であったピクリン酸水溶液腐食液を低合金 CrMo 鋼、Fe-40%Ni 合金および Fe-3%Si 合金に適用した。また、これらの鋼および合金の分極特性と GEM 適用性との関連性を調べ、以下の結果を得た。

(1) リンを添加しない CrMo 鋼、Fe-40%Ni 合金および Fe-3%Si 合金においては、粒界の選択的腐食は全く認められなかった。これらの鋼および合金にリンを添加すると、GEM の適用により、CrMo 鋼には顕著な粒界の選択的腐食が生じた。しかし、Fe-40%Ni 合金の大多数の粒界および Fe-3%Si 合金のすべての粒界には全く選択的腐食が認められなかった。これから、本腐食液による GEM は CrMo 鋼に対しては有効であるが、Fe-40%Ni 合金および Fe-3%Si 合金に対しては有効でないと結論された。

(2) 本腐食液中における自然浸漬電位および $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中での分極特性を調べた結果によれば、GEM を良好に適用できる NiCr 鋼および CrMo 鋼の表面は、他の二つの鉄合金表面に比して電気化学的に著しく貴であり、また、これら二つの鋼の分極特性は互いに良く類似していることが明らかにされた。

(3) Fe-40%Ni 合金および Fe-3%Si 合金に 5% 程度のクロムを添加すると、本腐食液に対する表面の安定性が増し、それらの分極特性は NiCr 鋼および CrMo 鋼の分極特性と類似のものとなった。またこれらクロム添加鉄合金には本腐食液による GEM を良好に適用できた。

以上の実験結果より、鋼の分極特性とそれへの GEM の適用性とは密接な関連性を持ち、NiCr 鋼または CrMo 鋼の類似の分極特性を持つ鋼におけるリンの粒界偏析検出に、本腐食液による GEM は有効であると示唆された。

SAM 使用にあたり、御指導と御便宜をいただいた防衛大学校機械工学教室 石崎哲郎教授、中村義一教授および平山恵一助手に、また、本研究遂行過程に有益な御討論をいただいた東北大学金属材料研究所 川嶋朝日博士に深謝する。

文 献

- (1) J.B.Cohen, A.Hurlich and M.Jacobson : Trans. ASM, **39**(1947), 109.
- (2) T.Ogura, A.Makino and T.Masumoto : Scripta Met., **14**(1980), 887.
- (3) 小倉次夫, 牧野彰宏, 増本 健 : 日本金属学会誌, **45**(1981), 1093.
- (4) J.Yu and C.J.McMahon, Jr. : Met. Trans., **11A**(1980), 277.
- (5) T.Ogura, C.J.McMahon, Jr., H.C.Feng and V.Vitek : Acta Met., **26**(1978), 1317.
- (6) T.Ogura : Trans. JIM, **22**(1981), 109.
- (7) T.Matsuyama and H.Suto : ibid., **20**(1979), 44.
- (8) 鈴木 茂, 安彦兼次, 木村 宏 : 日本金属学会講演予稿集, (1980・10月), 46.
- (9) M.Guttmann : Surface Science, **53**(1975), 213.
- (10) R.A.Mulford, C.J.McMahon, Jr., D.P.Pope and H.C.Feng : Met. Trans., **7A**(1976), 1183.