オーステナイト・フェライト 2 相ステンレス鋼の活性態/ 不働態遷移領域における相の優先溶解*

金子 智** 栗本昭仁** 新居 一男***
佐藤義和** 竹田 誠一**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 5 (1984), pp. 534-541

Preferential Dissolution of Phase in Austenite-Ferrite Duplex Stainless Steel
in the Active/Passive Transition State in H_2SO_4 -NaCl Solution

Satoru Kaneko**, Akihito Kurimoto**, Kazuo Arai***,
Yoshikazu Satoh** and Seiichi Takeda**

In order to understand the mechanism of micrographical preferential dissolution of phase in austenite-ferrite duplex stainless steel, effects of chemical composition, heat treatment and environmental condition on the preferential attack for 22Cr-Ni (0-15%) and 24Cr-Ni (0-17%)-2Mo-N (0.02-0.2%) were investigated with the potentiostatic method. Chemical compositions of austenite and ferrite phases were determined by the EPMA analysis technique. Electrochemical experiments were conducted in 1% H_2SO_4 -NaCl for 22Cr-Ni and in 5% H_2SO_4 -NaCl for 24Cr-Ni-2Mo-N at the boiling point.

Chromium and molybdenum are enriched in the ferrite phase, and nickel and nitrogen are enriched in the austenite phase. The degree of this enrichment of alloying elements relates to the phase ratio (%). The duplex phase steel of 22Cr-Ni has a tendency that the ferrite phase preferentially dissolves in sulfuric acid solution at $-0.3 \text{ V}_{\text{SCE}}$. On the other hand, the duplex phase steel of 24Cr-Ni-2Mo-N has a tendency that the austenite phase preferentially dissolves in sulfuric acid solution $-0.3 \text{ V}_{\text{SCE}}$. An addition of chloride ion tends to inverse the phenomena explained above. It is concluded that these micrographical preferential dissolution phenomena of duplex phase stainless steel depend on the environmental condition and chemical composition in phases.

(Received September 30, 1983)

Keywords : austenite-ferrite duplex stainless steel, potentiostatic etching method, preferential attack, chemical composition, chloride environment, sulfuric acid, phase ratio, electron probe micro-analysis, heat treatment

1. 緒 言

2 相ステンレス鋼はオーステナイト・ステンレス鋼ならびにフェライト・ステンレス鋼の両性質を備えたもので、耐応力腐食割れ鋼あるいは耐孔食鋼として広く実用されている⁽¹⁾⁽²⁾。その耐食特性については原田ら⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、水野⁽⁶⁾⁽⁷⁾、鈴木ら⁽⁸⁾によって Cr, Mo, Ni の主要成分の系統的な検討がなされている。現在ではさらにその耐食性を向上させる目的で微量元素の添加⁽⁹⁾などがおこなわれている。Steigerwald⁽¹⁰⁾はステンレス鋼の材料特性と第 2 相との関係について整理しているが金属組織的な観点から耐食性を検討した報告は数少ない⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。

金属組織に関連するステンレス鋼の腐食問題としては、粒界腐食を除くと溶接ビード部の選択腐食、オーステナイト・ステンレス鋼の溶接部におけるフェライト相の選択腐食などがある。これらの異相の選択腐食⁽¹⁴⁾については、少量の異相が電気化学的にアノード溶解するとの解釈がなされている。本研究で扱う 2 相ステンレス鋼は、両相がほぼ等量で、特異相の作用として解釈するには困難な材料である。

オーステナイト・ステンレス鋼における塩化物応力腐食割れにおいて、フェライト相の存在は割れ伝播を抑制すると Fontana ら⁽¹⁵⁾が報告している。食孔内部における溶解の形態が 2 相ステンレス鋼の場合は金属組織と対応してい

** 日本金属工業株式会社研究開発本部 (Research Laboratory, Nippon Metal Industry Co., Ltd., Sagami-hara)

*** 日本金属工業株式会社研究開発本部, 現在: 同社衣浦製造所 (Research Laboratory, Nippon Metal Industry Co., Ltd., Sagami-hara. Present address: Kinuura Works, Nippon Metal Industry Co., Ltd., Hekinan)

* 1980 年 10 月日本金属学会福岡大会および 1981 年 4 月東京大会に発表

るとする報告⁽¹⁶⁾も見られることから、2 相ステンレス鋼の塩化物溶液中におけるアノード挙動と金属組織との対応を明らかにすることは局部腐食内部の溶解機構⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾を理解するうえでも必要と考えられる。

本研究では 2 相ステンレス鋼の塩化物を含む硫酸水溶液における電気化学的特性とオーステナイト相およびフェライト相の量的変化との関連を把握し、この種の材料の耐食挙動を明らかにすることを目的とした。そのため Ni 量を変化させ、オーステナイト相の析出を調整した 22Cr 鋼および 24Cr-2Mo-N 鋼を用いて活性/不動態遷移領域における腐食特性との関係を調べるべく、アノード特性と定電位エッチング法⁽¹⁹⁾によって相の溶解特性と合金成分、熱処理ならびに腐食環境の各影響について検討するものである。なお 2 相ステンレス鋼の各相単独のアノード分極曲線を求めるために、2 相ステンレス鋼を準平衡的に熱処理し、両相の結晶粒を成長させ個々のアノード特性についても検討した。

以上の研究より得られた結果にもとづき 2 相ステンレス鋼の相の優先溶解を考察した。22Cr-Ni 鋼と 24Cr-Ni-2Mo-N 鋼とで相の優先溶解の挙動が異なり、相のミクロ的な成分組成が大きく影響していることが明らかになったので以下報告する。

II. 実験方法

(1) 供試材：5 kg 高周波溶解炉により Ar 雰囲気中で Ni 含有量の異なる低 C-24Cr-Ni (0.7~17)-2Mo-N 鋼および低 C-22Cr-Ni (0~14) 鋼を溶製し、鍛造、熱間圧延および冷間圧延によって 2.5 mm 板を製作し、その後焼鈍酸洗を経て供試材とした。焼鈍温度はフェライト鋼が 1073 K、オーステナイト鋼に対して 1323 K、オーステナイト・フェ

ライト 2 相鋼に対して 1273 K とし、0.6 ks (10 min) 加熱空冷した。析出するオーステナイト相の定量には X 線回折法を用いた。パーマスコブならびに顕微鏡格子点算法も併用した。これら供試材の主要成分とオーステナイト析出量を Table 1 に示す。また一部の試料については EPMA によって相内化学組成を調べた。これには直径 0.5 μm 程度の電子ビームを相内に照射し、Cr, Ni, Mo, N を定量しさらに平均化学組成 (蛍光 X 線分析) と対比させた。

(2) 熱処理：2 相ステンレス鋼の高温加熱による結晶粒粗大化に伴うオーステナイト相減少の影響を調べるため、1573 K-0.6 ks 空冷の熱処理を施した。また 2 相ステンレス鋼における個々の相について、アノード分極曲線を求めるため一部の試料について Fig. 1 に示す準平衡的な熱処理を行い、約 200 μm 程度の粒径を持つ試料を製作した。この場合の熱処理雰囲気は高純度 Ar で、試料周辺にゲッターとして電解鉄を置いた。

Fig.1 Condition of grain growth heat treatment for duplex stainless steel.

(3) 試料極：機械仕上げした試片 $t \times 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の 1 つの表面を羽布研磨し、30% HNO_3 液で不動態処理後リード線をはんだ付けして 10 mm $\times$ 10 mm の測定部を残し他の部分をシリコン樹脂にて被覆して供試電極とした。結晶粒を成長させた単独相のアノード分極曲線を測定するために、相の優先溶解法によって測定対象相を残留させた後、シリコン樹脂被覆剤で不要部分をマスキングすることによって供試電極を製作した。

(4) 供試液：アノード分極曲線測定および示差エッチングに供する液として、22Cr-Ni 鋼には 1% H_2SO_4 水溶液、24Cr-Ni-2Mo-N 鋼には 5% H_2SO_4 水溶液をそれぞれ基本液とした。いずれも Ar 通気中で沸騰状態である。塩化物添加の影響を調べるため、特級 NaCl を用いて 0~7% の範囲で任意の濃度に変化させた。

(5) アノード分極：試料極を -0.7 V (vs. S.C.E.) にて 0.3 ks (5 min) 保持し、皮膜還元を行ってのち、noble 方向に 0.33 mV/s の sweep 速度でアノード分極させ外部アノード電流を記録して非定常アノード分極曲線を求めた。示差エッチングについては -0.8 V に保持しておき、液が沸騰状態に達したのち、所定の分極電位に瞬時に設定する方法をとった。電解に要した電気量はすべて 6.7 kC/m^2 とした。電解電位は -0.3 V を主とした。電位の照合は飽和カ

Table 1 Chemical compositions (mass%).

No	Cr	Mo	Ni	N	γ phase (%)
1	24	2	0.74	0.03	0
2			2.68		9
3					27
4	24	2	5.0	0.017	32
5				0.072	40
6				0.150	42
7				0.120	54
8	24	2	7.5	0.150	38
9				0.022	45
10				0.061	55
11				0.110	74
12				0.210	53
13	24	2	10.0	0.021	60
14				0.075	74
15				0.130	83
16				0.180	97
17	22	0	17.26	0.03	12
18			0.05		23
19			2.01		42
20			4.04		50
21			4.50		56
22			6.02		63
23			8.02		73
24			9.96		88
25			12.06		100
			14.45		

ロメル極によった。定電位エッチング後の優先溶解を判定するのに光学顕微鏡では困難な場合には EPMA で確認した。

III. 実験結果

1. アノード分極特性

22Cr-Ni 鋼および 24Cr-Ni-2Mo-N 鋼のそれぞれ 1% H_2SO_4 , 5% H_2SO_4 沸騰におけるアノード分極曲線から求めた活性態/不動態域における特性値と Ni 含有量との関係を Fig. 2 に示し、さらに NaCl を添加した場合の結果も併せ示した。活性域においては、22Cr 系は 24Cr-2Mo-N 系より less noble であるが、Ni 添加による影響は両系鋼種とも同じようである。すなわち Ni 添加とともに自然電位 $E_{corr.}$ は noble となり、5% 以上ではほぼ一定となる。不動態化限界電位 E_{crit} は 2%Ni 付近に極小値がある。したがって 5%Ni 前後で活性態域が全く異なる。Ni < 5% においては、Ni 増とともに活性域が狭くなる傾向がある。NaCl 添加は E_{crit} を noble 方向に移行する傾向があり、不動態化を阻害していることが認められる。

粒成長試料のアノード特性：2 相ステンレス鋼におけるフェライトおよびオーステナイト各相単独のアノード分極曲線を上記同様に測定した。結果の一部を Fig. 3 に示すが粒成長処理試料は普通材に比較して不動態化しやすいようである。22Cr-4.5Ni の粗大粒試料 (記号 dual) およびオーステナイト相単独試料は 1% H_2SO_4 中で不動態化した。普通材 (記号 normal) は活性態を示す。しかし 1% NaCl の添加によってこれらの試料は著しい活性を示し、特にオーステナイト相単独試料は 0 V_{SCE} においても不動態を示さなかった。一方 24Cr-5Ni-2Mo-0.15N は Fig. 4 に示すように普通材およびオーステナイト相単独では 5% H_2SO_4 に

Fig. 2 Relationship between $E_{corr.}$, E_{crit} and Ni content of duplex stainless steels 22Cr-Ni and 24Cr-Ni-2Mo in boiling sulfuric acid containing sodium chloride.

において活性溶解し、粗粒試料およびフェライト相単独試料は不動態化した。3.5% NaCl 添加によっていずれの試料も活性化しその活性域は拡大する。オーステナイト相はこの傾向が顕著であり、いったん不動態化しても再び孔食発生によって外部アノード電流は急増する。フェライト相単独では不動態化限界電流密度 i_{crit} がオーステナイト相のそれより小さいことが知られた。

Fig. 3 Anodic polarization curves of grain growth heat treated duplex stainless steel 22Cr-4.5Ni in 1% H_2SO_4 + 1% NaCl. (normal : normal grain size, dual : grain growth heat treatment, dark shading : vibration of the current)

Fig. 4 Anodic polarization curves of grain growth heat treated duplex stainless steel 24Cr-5Ni-2Mo-0.15 in 5% H_2SO_4 and 5% H_2SO_4 + 3.5% NaCl. (normal : normal grain size, dual : grain growth heat treatment)

2. 定電位示差エッチング

2 相ステンレス鋼 SUS 329J1 を用い 5% H_2SO_4 -NaCl 液中で $-0.5 \sim 0 \text{ V}$ の電位域での定電位エッチングを行い、相の溶解挙動を調べた。Fig. 5 に示すように -0.5 V においては均一な step 溶解であり、 -0.2 V より noble 側では不動態化しエッチングは生じない。 $-0.4 \sim -0.3 \text{ V}$ の領域においてはオーステナイト相の優先溶解が見られ、NaCl を 3.5% 添加しても同様であった。しかしさらに NaCl 濃度を高めると、この電位域においてフェライト相の優先溶解に変化することが観察される。これらの結果を Fig. 6 に示したがフェライト相の優先溶解する電位域は NaCl 濃度の増加にともない noble 側に拡大する傾向がある。これについては塩化物イオンによる局部腐食の傾向が加わるためと考えられる。

Fig. 5 SEM-microphotographs of potentiostatic etching figure at various potentials in boiling 5% H_2SO_4 (SUS 329J1).
(a) -0.5 V , (b) -0.4 V , (c) -0.3 V .

Fig. 6 Effects of NaCl concentration and applied potential on potentiostatic etching figure in boiling 5% H_2SO_4 (SUS 329J1).

(1) 合金成分および NaCl 濃度の影響

前項で述べたように -0.3 V 付近に 2 相ステンレス鋼のミクロ組織的な優先溶解のあることが知られた。これを確認するため 22Cr-Ni 鋼, 24Cr-Ni-2Mo-N 鋼について優先溶解挙動を比較した。22Cr-Ni 鋼の 1% H_2SO_4 液における

-0.3 V 定電位エッチングの結果は Fig. 7 に示すように Ni 6% 付近に相の優先溶解の境界があり、低 Ni 側はフェライト相が、また高 Ni 側ではオーステナイト相が優先的に溶解する。しかし 1%NaCl の添加によってフェライト相優先溶解は $\text{Ni} < 2\%$ となり、4~6%Ni ではフェライト相の溶解からオーステナイト相の優先溶解に変化することが知られた。24Cr-Ni-2Mo-N 鋼の結果も Fig. 7 に示した。5% H_2SO_4 液で -0.3 V の定電位エッチングでは、Ni 含有量に依らずすべての試料がオーステナイト相の優先溶解の傾向を示した。しかし NaCl を添加することによってフェライト相の優先溶解に変化することが 3.5%NaCl の場合に認められた。さらに N 含有量の影響について調べた結果を Fig. 8 に示した。5% H_2SO_4 -3.5%NaCl および 5% H_2SO_4 -7%NaCl 両液における -0.3 V エッチングによるとオース

Fig. 7 Preferential dissolution phase of duplex stainless steels in sulfuric acid solution at -0.3 V SCE .
(● : α phase, ○ : γ phase, ● : α and γ phases)

テナイト相の安定な試料はどオーステナイト相優先溶解からフェライト相優先溶解へと変化する塩化物濃度が高くなり、N は Ni と同様の効果を持つことを示しているものと思われる。以上のようにこの優先溶解の現象は二つの合金系で異なることが明らかとなった。

(2) 高温加熱材における相の優先溶解

2 相ステンレス鋼の溶接部分を想定して 1573 K-0.6 ks

Fig.8 Preferential dissolution phase of 24Cr-Ni-2Mo-N in boiling 5% H_2SO_4 containing chloride ion at $-0.3 \text{ V}_{\text{SCE}}$.

Fig.9 Effect of heat treatment on preferential dissolution phase (a) 22Cr-Ni and (b) 24Cr-7.5Ni-2Mo-N, Etching : $-0.3 \text{ V}_{\text{SCE}}$.

(● : α phase, ○ : γ phase, ◐ : α and γ phases).

空冷の熱処理を施しフェライト相を粗大化した状態の優先溶解について検討した。22Cr-Ni 鋼については Fig.9 (a) に示すように焼鈍材では $\text{Ni} > 4\%$ でオーステナイト相の優先溶解であったが、高温加熱によってオーステナイト相の優先溶解が $\text{Ni} > 2\%$ に低下した。24Cr-Ni-2Mo-N 鋼では、7.5%Ni 試料を用いて 5% H_2SO_4 -3.5%NaCl 液中の -0.3 V エッチング組織におよぼす高温加熱と N 含有量の影響を調べた。Fig.9 (b) および Fig.10 に示すように焼鈍材の場合に $\text{N} < 0.1\%$ でフェライト相が、 $\text{N} > 0.1\%$ でオーステナイト相が優先溶解となる。しかし 1573 K-0.6 ks 空冷の熱処理によって高 N 領域においてもフェライト相が優先溶解となった。これはさきに述べた 22Cr-Ni 鋼のオーステナイト相の優先溶解と異なるところである。

3. EPMA による相内成分組成

22Cr-Ni 鋼および 24Cr-Ni-2MoN 鋼の焼鈍状態における平均成分組成とオーステナイト相ならびにフェライト相

Fig.10 SEM-microphotographs of preferential dissolution phase of 24Cr-7.5Ni-2Mo-0.15N etched at $-0.3 \text{ V}_{\text{SCE}}$ in boiling 5% H_2SO_4 +3.5%NaCl for 0.12 ks. (a) annealed, (b) 1573 K-0.6 ks.

Fig.11 Microanalysis of Cr and Ni in austenite (γ) and ferrite (α) in duplex stainless steel 22Cr-Ni by EPMA. (FXA : Fluorescent X-ray analysis)

両相の成分組成について、オーステナイト相析出量との関係を EPMA によって調べた。単相となる試料については平均組成と EPMA による分析値は一致するが、2 相組織の場合にはオーステナイト形成元素はオーステナイト相において平均濃度より高く、フェライト形成元素は逆に平均濃度より低くなっている。単相に近づくに従って、少量の析出相において平均組成からの差が大きくなっている。両系鋼の分析結果をそれぞれ Fig.11 および Fig.12 に示す。成分 i のフェライト相 (α) とオーステナイト相 (γ) 両相への分配比を α_i/γ_i とすると、22Cr-Ni 鋼では α_{Cr}/γ_{Cr} は 1.2~1.4, α_{Ni}/γ_{Ni} は 0.5~0.6 でオーステナイト量の増加によって Cr の分配比は増加し、Ni の分配比は減少する。24Cr-Ni-2Mo-N 鋼の場合は Cr の分配比が 1.1~1.4, Ni は 0.5~0.7, Mo については 1.8 である。両系列とも Cr の分配比のみ変化の程度が大きい。N 濃度については 24Cr-Ni-2Mo-N 鋼のオーステナイト相における N の分析結果 (Fig.13) に示されるように、オーステナイト相の N が平均濃度より高く、オーステナイト相の析出が少ないほど高いことが知られる。したがってフェライト相における N 濃度はかなり低くなっていることが考えられる。また準平衡的に結晶粒を成長させた試料についても測定したが各成分の

Fig.12 Microanalysis of Cr, Ni and Mo in austenite (γ) and ferrite (α) in duplex stainless steel 24Cr-Ni-2Mo-N by EPMA.
(FXA : Fluorescent X-ray analysis).

Fig.13 Nitrogen content in austenite phase of duplex stainless steel 24Cr-Ni-2Mo-N.

分配比は Cr : 1.2, Ni : 0.6, Mo : 0.6 で焼鈍材の場合と同様であった。

高温加熱材 : 24Cr-Ni-2Mo-N 鋼の 1573 K-0.6 ks 空冷状態における相内組成とオーステナイト析出量との関係を調べた結果, Cr, Ni, Mo のオーステナイト相およびフェライト相への分配は $\alpha_{Cr}/\gamma_{Cr}=1.2\sim 1.0$, $\alpha_{Ni}/\gamma_{Ni}=0.6\sim 0.8$, $\alpha_{Mo}/\gamma_{Mo}=1.7$ であった。しかし Ni>12% のオーステナイト相 rich 試料についての各元素の分配比は焼鈍材と同様であった。したがって高温加熱は各元素のオーステナイト相とフェライト相両相における濃度差を小さくするといえる。また N については Fig.13 に示したが、高温加熱によりオーステナイト相が減少し、それに伴いオーステナイト相内の N 量は増加する。またフェライト相中の N も増加することが知られる。

IV. 考 察

フェライト・オーステナイト 2 相ステンレス鋼における相の優先溶解現象については H_2SO_4 -NaCl 系溶液での定電位エッチングで確認されたが、石崎と小野⁽²⁰⁾, Suzuki ら⁽²¹⁾, 原田ら⁽¹¹⁾, 小若と長野⁽²²⁾が報告しているように両相の相内成分組成に相違があることを考慮する必要がある。2 相鋼の耐食性とミクロ組織との関連についての最近の研究では Solomon と Devine⁽¹³⁾ による Uranus 50 に関する報告や, Bodine Jr. と Sump⁽¹²⁾ の MC-20 alloy (22Cr-8Ni) の報告があるが、いずれも主成分 Cr, Ni, Mo などの分布に関するもので、N の挙動についての検討はあまりなされていない。これは N の含有量の制約、分析装置の検出感度などによるもので、技術的に困難なところである。本研究では Fig.14 に示す N の K_{α} 線 (3.16 nm) を選んで分析した結果にもとづいて検討したが、N 含有量 0.05~0.2

Fig.14 Relationship between X-ray intensity and nitrogen content of 24Cr-Ni-2Mo-N.

％の範囲はかなり直線性が得られるので、オーステナイト相中のN量については十分検出できているものと判断される。Nはすでに述べたように、オーステナイト相に濃縮されることは明らかであり、高温加熱を受けた含N鋼のように少量のオーステナイト相が析出した状態では、Nがその析出相に著しく濃縮することが推定され、Fig.13の結果もこれを裏づけている。さらにフェライト相におけるNの溶解度が著しく低いことから、フェライト相では窒化物として存在するものと考えられる。高純度フェライト・ステンレス鋼の耐食性はC, Nの低減⁽²³⁾に関わることから、2相ステンレス鋼におけるフェライト相の耐食性に対しては負の効果となる。一方オーステナイト相の耐食性に対しては正の効果⁽²⁴⁾を持つことはよく知られている。したがって2相ステンレス鋼におけるNはオーステナイト相に濃縮し、高温加熱処理によってもフェライト相で耐食性を阻害しない濃度にまで低下できる濃度にする必要がある。Cr, Moはフェライト相に濃縮することから、フェライト相に残留するNの負の作用は軽減されているものと思われる。24Cr-Ni-2Mo-N鋼の場合、1573 Kの高温加熱によってオーステナイト相が減少し、フェライト相が粗大化した状態においては主要成分の分配比が1に近づくため、両相の成分組成としては耐食性の点では安定性を欠いたものとなっている。Nについてもオーステナイト相で濃縮はしているがフェライト相に残留し耐食性を阻害することになる。22Cr-Ni鋼に比し24Cr-Ni-2Mo-N鋼はCr, Mo, Nの作用によって耐食的となっている。

アノード特性と相の優先溶解との関係：2相組織を有するステンレス鋼の定電位エッチングにおいて、22Cr-Ni鋼

と24Cr-Ni-2Mo-N鋼の相の優先溶解の挙動が異なる点について統一的な解釈を見出す必要がある。PražákとAkimov⁽²⁵⁾, Edleanu⁽²⁶⁾は相の完全な示差電解を行っているが、本実験においては自然電位から不働態化限界電位 E_{erit} の電位域で、Fig.5に示すように均一腐食あるいはstep状溶解を呈している。このことから2相共存の状態では両相が相互に干渉し、活性域では材料の腐食特性はless nobleな相の特性に支配されるものと思われる。さらにnobleな電位域は不働態化への遷移域に相当し、 $-0.3V$ 付近で優先溶解を示すことから、両相は独立に不働態化することが考えられる。これは準平衡的な熱処理によって結晶粒を成長させた試料による個々の相のアノード分極曲線と両相共存状態のその相違からも類推される。すなわちFig.3, 4に示したように22Cr-4Niと24Cr-5Ni-2Mo-Nは塩化物を含む条件で不働態を示すが、粗大粒試料のオーステナイト相は不働態化しない。また高濃度NaCl条件において24Cr-6Ni-2Mo-Nのフェライト相が優先溶解となるが独立単相のアノード分極曲線と異なることなどが挙げられる。

酸性溶液におけるアノード分極曲線に対してのCr, NiおよびMoの効果は多くの研究^{(27)~(29)}より明らかである。すなわち不働態化能を高める作用を持つ。2相鋼においてもすでに述べた成分分配に従った組成によって両相のアノード特性が決まる。NについてはNiと同様にオーステナイト相で濃縮し安定度を高めることになるので、主成分の分配に大きく影響している。22Cr-Ni鋼はN含有量が低いためオーステナイト相のNの濃縮は小さい。そのため含N鋼の挙動は得られない。さらにMo, Crも低いフェライト相の安定度も耐食的に低いことが関係しているものと思われる。

高温加熱材においては22Cr-Ni鋼の場合、オーステナイト相が優先溶解となるが、24Cr-Ni-2Mo-N鋼の場合は逆にフェライト相が優先溶解する。これについてはNの挙動とMoの有無が大きく影響している。すなわち22Cr-Ni鋼は低N, Moを含有しないことで、Cr濃縮傾向のフェライト相が耐食的となる。24Cr-Ni-2Mo-N鋼は粗粒化しフェライト相にNが含まれるため、むしろオーステナイト相が耐食的となることが考えられる。原田ら⁽¹¹⁾の24Cr-Ni-2Mo-Nにおける $FeCl_3$ 液によった孔食部についての観察では、高Ni材(4%Ni)はフェライト相が、また低Ni材(7.4%Ni)はオーステナイト相が優先溶解しており、上記の解釈が適用される。

V. 結 言

2相ステンレス鋼の耐食性と金属組織ならびに相内組成との関係を明らかにするため、22Cr-Ni鋼および24Cr-Ni-2Mo-N鋼を用いて相比率を変化させ、硫酸-食塩系における活性態/不働態の遷移域において定電位エッチングを行い、相の優先溶解と合金成分ならびに塩化物添加の影響を

調べた。得られた結果は次の通りである。

(1) 22Cr-Ni 鋼および 24Cr-Ni-2Mo-N 鋼のオーステナイト相およびフェライト相、各相の化学組成は相比率により変化する。フェライト相には Cr, Mo が、オーステナイト相には Ni, N が濃縮する。オーステナイト量が増加することによってフェライト相内の濃縮傾向が大きくなる。

(2) 2 相鋼は高温加熱によってフェライト相が粗大化し、オーステナイト相が減少する。しかしこの場合の相内組成は平均化学組成に近づく。N は減少したオーステナイト相に濃縮するが、大半はフェライトに残留する。

(3) 2 相系 22Cr-Ni 鋼は沸騰 1% H_2SO_4 における $-0.3 \text{ V}_{\text{SCE}}$ の定電位エッチングでフェライト相の優先溶解を示すが、1%NaCl 添加によってオーステナイト相の優先溶解に変化する。高温加熱によってオーステナイト相の優先溶解は変化しない。

(4) 2 相系 24Cr-Ni-2Mo-N 鋼は沸騰 5% H_2SO_4 における $-0.3 \text{ V}_{\text{SCE}}$ の定電位エッチングでオーステナイト相の優先溶解を示す。NaCl 添加によってフェライト相の優先溶解に変化する。高温加熱材はフェライト相が優先溶解する。

(5) 相の優先溶解は液側条件と相内組成によって決まり、N が大きく影響している。

おわりに本研究の発表を許可された日本金属工業株式会社取締役社長 佐伯達夫氏に感謝致します。本研究の遂行に当たり種々ご教示賜った北海道大学工学部 石川達雄教授に深く感謝の意を表します。本研究に終始ご指導いただいた日本金属工業株式会社研究開発本部本部長 杉本正勝博士、ならびに沢村栄男副本部長に感謝致します。

文 献

- (1) J.O.Edstrom and B.Skold : J.Iron Steel Inst., **207** (1969), 954.
- (2) 夏村静夫 : ステンレス, **15** (1971), 1.
- (3) 原田憲二, 杉本正勝, 鎌田善博 : 日本金属学会誌, **29** (1965), 367.
- (4) 原田憲二, 杉本正勝, 鎌田善博 : 日本金属学会誌, **29** (1965), 372.
- (5) 原田憲二, 杉本正勝, 金子 智 : 日本金属学会誌, **29** (1965), 378.
- (6) 水野 誠 : 岡本 剛退官記念論文集, (1969), p.51.
- (7) 水野 誠 : 火力発電, **21** (1970), 337.
- (8) 鈴木隆志, 長谷川博一, 渡辺三雄 : 日本金属学会誌, **32** (1968), 1171.
- (9) 小若正倫 : 日本金属学会会報, **17** (1978), 657.
- (10) R.F.Steigerwald : Corrosion, **33** (1977), 338.
- (11) 原田憲二, 金子 智, 井上裕夫, 渡辺三雄, 栗本昭仁 : 日本金属学会, 第Ⅱ総合分科シンポジウム予稿, (1975), p.21.
- (12) G.C.Bodine and C.H.Sump : ASTM STP 672, (1979), 406.
- (13) H.D.Solomon and T.M.Devine : ASTM STP 672, (1979), 430.
- (14) F.C.Brautigam : Corrosion, **31** (1975), 101.
- (15) M.G.Fontana, F.H.Beck and J.W.Flowers : Metal Progress, **80** (1961), 99, Dec.
- (16) 金子 智, 鎌田善博, 原田憲二, 水野 誠 : 化学工学, **33** (1969), 1041.
- (17) 小川洋之, 中田潮雄, 伊藤 功, 細井祐三, 岡田秀弥 : 鉄と鋼, **66** (1980), 1385.
- (18) T.Suzuki, M.Yamabe and Y.Kitamura : Corrosion, **29** (1973), 18.
- (19) 岡本 剛, 三谷幸男, 伊東直也 : 日本金属学会誌, **23** (1959), A351.
- (20) 石崎哲郎, 小野 健 : 日本金属学会誌, **42** (1978), 931.
- (21) M.Watanabe, T.Suzuki and G.Shinoda : *Proceedings of the International Conference on X-ray Optics and Microanalysis*, Kyoto, (1972), p.713.
- (22) 小若正倫, 長野博夫 : 鉄と鋼, **61** (1975), S302.
- (23) G.Herbsleb und W.Schwenk : Werkstoffe und Korrosion, **19** (1968), 484.
- (24) O.Steenland : Anti-Corrosion, **15** (1968), 8.
- (25) M.Pražák und G.W.Akimov : Werkstoffe und Korrosion, **9** (1958), 517.
- (26) C.Edleanu : J.Iron Steel Inst., **185** (1957), 482.
- (27) 長谷川正義編, ステンレス鋼便覧, 日刊工業, (1961), p.201.
- (28) E.A.Lizlovs : Corrosion, **22** (1966), 297.
- (29) 遅沢浩一郎, 深瀬幸重, 横田孝三 : 防食技術, **20** (1971), 69.