

## 論 文

UDC 669.14.018.8 : 669.15'26-194.3 : 620.196.2

フェライト系ステンレス鋼の粒界腐食感受性と  
炭化物および窒化物析出の関係\*

竹田元彦\*\*・吉岡啓一\*\*\*・小野 寛\*\*・大橋延夫\*\*\*

Relation between Intergranular Corrosion Susceptibility and Precipitation  
of Carbides and Nitrides in 17% Cr Ferritic Stainless Steels

Motohiko TAKEDA, Keiichi YOSHIOKA, Yutaka ONO, and Nobuo OHASHI

## Synopsis:

To clarify the cause of intergranular corrosion of 17% Cr ferritic stainless steels, precipitation of chromium carbides and nitrides at grain boundaries was studied by electrical resistivity measurement and electron microscopic observation on the steels having various amounts of carbon and nitrogen.

On the quenched and isochronously annealed specimens, precipitation was found at two stages for chromium carbides,  $(\text{Fe, Cr})_7\text{C}_3$  at  $550^\circ\sim 650^\circ\text{C}$  and  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  at above  $700^\circ\text{C}$ , and also at two stages for chromium nitrides, the one of not identified structure at  $400^\circ\sim 550^\circ\text{C}$  and  $\text{Cr}_2\text{N}$  at  $650^\circ\sim 750^\circ\text{C}$ . Intergranular corrosion susceptibility was remarkably raised by the precipitation of  $(\text{Fe, Cr})_7\text{C}_3$  at  $550^\circ\sim 600^\circ\text{C}$  and "unknown" nitride at  $400^\circ\sim 550^\circ\text{C}$ .

Chromium depletion zone along grain boundaries formed by the very rapid precipitation of these special types of carbide and nitride at the intermediate temperatures around  $550^\circ\text{C}$  was indicated as the most probable reason for intergranular corrosion.

## 1. 結 言

フェライト系ステンレス鋼の粒界腐食は 1933 年に HOUDREMONT<sup>1)</sup> により見出されて以来数多くの研究によつて調べられてきたが、その機構については(1)鉄炭化物の選択溶解<sup>2)</sup>、(2)析出物による周辺歪部の優先腐食<sup>3)</sup>、(3)マルテンサイトの優先溶解<sup>4)</sup>、(4)粒界への炭窒化物析出による Cr 欠乏<sup>5)</sup>など種々の説が提唱されている。BÄUMEL<sup>6)</sup>の研究以来、大勢<sup>6)~9)</sup>は Cr 欠乏説を支持しているが、粒界に析出している炭化物と窒化物を定量化して粒界腐食の機構を検討した例は BÄUMEL 以外にはなく、析出する炭化物の構造についてもいまだに定説がない。その理由の一つとして粒界腐食感受性がある試料では薄膜作製が困難なため電子顕微鏡で粒界を直接観察することができないことが挙げられるが、事実 Cr 欠乏層を直接検出した証拠は岡田ら<sup>10)</sup>が 25%Cr 鋼を EPMA で調べた程度に止まっている。

一般にフェライト系ステンレス鋼は、 $900^\circ\text{C}$ 以上の温度から急冷する場合、その加熱温度の上昇とともに粒界

腐食に鋭敏化しやすくなるが、このような試料も  $700^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ で焼鈍するとふたたび安定化する。したがつてこのような粒界腐食挙動は、オーステナイト系ステンレス鋼が  $1000^\circ\text{C}$ 以上からの急冷(溶体化処理)で安定化し、 $600^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ の加熱で鋭敏化するのと逆の関係にあり、これを説明できる十分な機構解明もなされていない。最近、フェライト系ステンレス鋼の炭化物と窒化物の析出について、KASSEM<sup>11)</sup>が硬度と抗磁力の測定を行ない、析出段階を  $200^\circ\text{C}$ 以下、 $200^\circ\sim 450^\circ\text{C}$ 、 $450^\circ\sim 625^\circ\text{C}$ および  $625^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ に区分し、それぞれに  $\text{M}_2\text{C}$ 、 $\text{M}_2\text{C} + \text{CrN}$ 、 $\text{M}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$  および  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ の析出が対応することを報告している。この結果はマルテンサイト系ステンレス鋼における佐藤ら<sup>12)</sup>と増本ら<sup>13)</sup>の結果と同一である。しかしながら、これらの研究は主として硬化機構および母相と析出物の結晶学的関係の解明をその対象としており、実験は硬度測定で行なわれているため析出過程を厳密に追求するには不十分である。

そこで本研究では、フェライト系ステンレス鋼の粒界腐食感受性を与える熱処理条件においてどのような析出

\* 昭和 51 年 4 月 4 日受付 (Received Apr. 4, 1976)

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 280)

\*\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Chemical compositions of the specimens (wt %).

Element		C	N	Si	Mn	Cr	Al <sub>tot</sub>
Commercial steel*	A	0.014	0.014	0.36	0.11	16.3	0.08
	B	0.003	0.003	0.02	0.01	16.2	<0.01
Vacuum-melted steel**	C <sub>1</sub>	0.008	0.003	0.01	<0.01	16.6	<0.01
	C <sub>2</sub>	0.015	0.003	0.01	0.01	16.5	<0.01
	C <sub>3</sub>	0.034	0.006	0.01	<0.01	17.2	<0.01
	C <sub>4</sub>	0.044	0.005	0.01	<0.01	16.9	<0.01
	C <sub>5</sub>	0.021	0.003	0.01	0.50	16.9	<0.01
	C <sub>6</sub>	0.020	0.003	0.49	0.01	16.6	<0.01
	N <sub>1</sub>	0.003	0.012	0.02	0.01	16.2	<0.01
	N <sub>2</sub>	0.003	0.026	0.02	0.01	16.2	<0.01
	N <sub>3</sub>	0.004	0.012	<0.01	<0.01	15.7	0.24
	CN	0.014	0.049	0.01	0.01	16.5	<0.01

\* P=0.02%, S=0.005% Ni=0.13%

\*\* P=0.002 or 0.003%, S=0.004 or 0.005%, Ni&lt;0.01%

が起こっているかを知るため、粒界腐食試験と電気抵抗測定の結果を比較するとともに、薄膜試料を作製して透過電子顕微鏡観察と析出物の電子線回折による同定を行なった。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材の化学組成を Table 1 に示す。おもに実験の対象とした供試材は、50 t 電気炉で溶解し VOD 炉で真空精錬したのち商用工程で製造された記号 A である。通常 JIS に規定されている SUS 430 は C を 0.04% 以上含有しており、約 850°C 以上に加熱すると一部にオーステナイト相が出現し、それが冷却途中でマルテンサイト変態する。この変態相の量は C と N が多いほど多くなる<sup>14)</sup>が、供試材 A は真空精錬により C と N をそれぞれ 0.014% と低くしているためマルテンサイトはほとんど出現せず全温度領域にわたってフェライト単相となっている。しかしこの商用材は C と N を同等に含有しており、この試料だけでは粒界腐食におよぼす C と N の影響を分離して調べることができない。したがって記号 B, C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>, N<sub>1</sub>~N<sub>3</sub> および CN の鋼を実験室の 10 kg 真空溶解炉により作製して、炭化物と窒化物の析出過程を分離する補足実験を行なった。

供試材を熱延と冷延によりすべて 0.8 mm 厚鋼板にして、腐食試験と電気抵抗測定用の試料を作製した。また、電子顕微鏡観察用試料は板厚が大きくなるほど薄膜作製が困難となるので、0.25 mm まで冷延したものを用意した。これらの試料の最初の熱処理である高温処理は、石

英管に真空封入して 1200°C に加熱後 15 min 保持したのちとり出したが、その冷却は石英管を氷水中で割って水冷したり、石英管中に入れたまま水冷したりするほか、空冷あるいは炉冷などを行なった。これらの冷却の際、あらかじめ試料に溶接しておいた熱電対により冷却曲線を記録し、800°C~400°C の温度域の冷却速度を求めた。また、1200°C から水冷あるいは空冷した試料を等時(30 min)あるいは等温焼鈍して、粒界腐食感受性、電気抵抗および電子顕微鏡組織におよぼす熱処理の影響を調べた。一部の試料は 1200°C 真空焼鈍すると容易に脱窒するので、その防止のためあらかじめ希薄な H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> ガスを石英管に封入して焼鈍した。

### 2.2 粒界腐食試験

フェライト系ステンレス鋼の粒界腐食感受性は試験法により著しく異なることが報告されている<sup>8)</sup>が、ここでは粒界腐食感受性を定量的に把握することに重点を置き、JIS G 0572 番に規定されている硫酸-硫酸第 2 鉄沸騰浸漬試験を 4 h 行ない、減量を粒径の大小による影響を無視して腐食速度 (g/m<sup>2</sup>·h) で表わした。本法は試料浸漬開始時に試料が活性溶解することがあるので、あらかじめ 60% HNO<sub>3</sub> で不動態化処理した。なお、他の腐食試験法との比較のため硫酸-硫酸銅試験 (JIS G 0575) を一部行なった。

### 2.3 電気抵抗測定

冷延板から 0.8×1.2×300 の棒状試料を採取し、石英管中で 1200°C, 15 min 保持の熱処理を施したのち、氷水中で石英管を割り水冷した。これを 100°C~1000°C の温度範囲で 25°C 間隔ごとに 15 min 保持する等時焼鈍

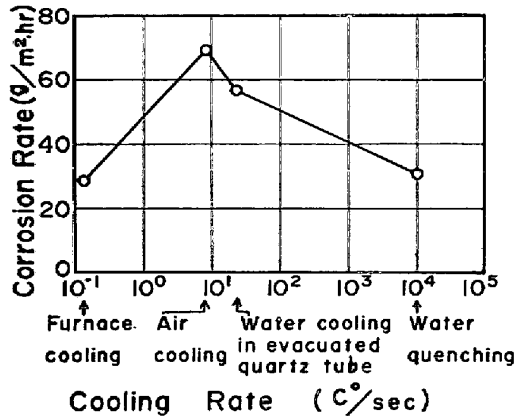


Fig. 1. Effect of cooling rate between 800°C and 400°C on the way of cooling from 1200°C on corrosion rate of commercial steel A in boiling ferric sulfate-50% sulfuric acid solution.

と、600°Cでの等温焼鈍を施し、4端子法で液体窒素温度での電気抵抗を測定した。

#### 2.4 電子顕微鏡観察

0.25 mm の冷延板を石英管中に封入して、種々の熱処理を施したのち、10% 過塩素酸と 90% 酢酸の電解液を 0°C に冷却しながら約 0.3 A/cm<sup>2</sup> の電流密度で電解研磨して薄膜を作製した。これをクロム酸・リン酸電解液のジェット法により仕上研磨して、加速電圧 100 あるいは 200kV の電子顕微鏡により透過法で組織を観察した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 粒界腐食性に対する冷却速度の影響

商用鋼 A を 1200°C から冷却した試料の腐食速度におよぼす冷却速度の影響を Fig. 1 に示す。空冷の場合がもつとも減量が大きく、ついで石英管に入れたまま水冷した試料の腐食速度が大きい。

1200°C から冷却した試料の電子顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。水冷した試料の粒界には析出物がわずかに出現している。腐食速度の大きい空冷試料の粒界には網目

状の析出物が出現しており、このことが本試料の著しい粒界腐食性と関係あることが示唆された。腐食速度が小さい炉冷試料は粒界の析出物が凝集し空冷の場合よりも大きくなって不連続となつている。これらを電子線回折すると回折模様にはストリークが観察された。この回折模様は BEECH と WARRINGTON<sup>15)</sup>が報告している Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> の Cr が多少 Fe に置換されて多少歪んだ (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>) のもので、その歪により生ずる特有のストリークが観察された。なお、マルテンサイト組織はいかなる試料にも観察されず、緒言で述べたマルテンサイト優先溶解説は本試料の場合否定的である。

#### 3.2 粒界腐食性に対する等時焼鈍温度の影響

##### 3.2.1 商用鋼による結果

供試材 A を 1200°C から水冷後等時焼鈍した際の腐食速度と電気抵抗の焼鈍温度依存性を Fig. 2 に示す。水冷のまま 500°C 以下で焼鈍した試料は腐食速度が小

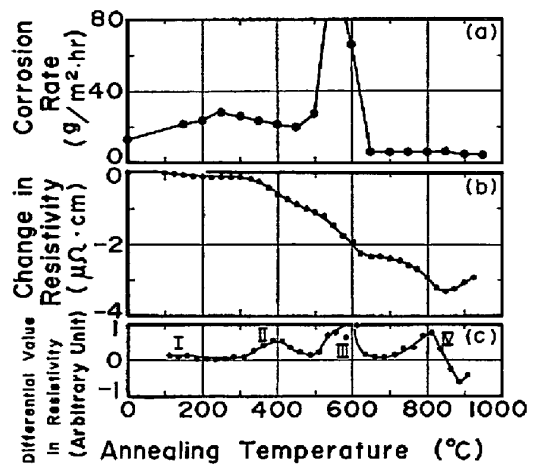


Fig. 2. Comparison between the changes in corrosion rate (a) in boiling ferric sulfate-50% sulfuric acid solution and electrical resistivity change (b and c) due to isochronous annealing in commercial steel A water-quenched from 1200°C.

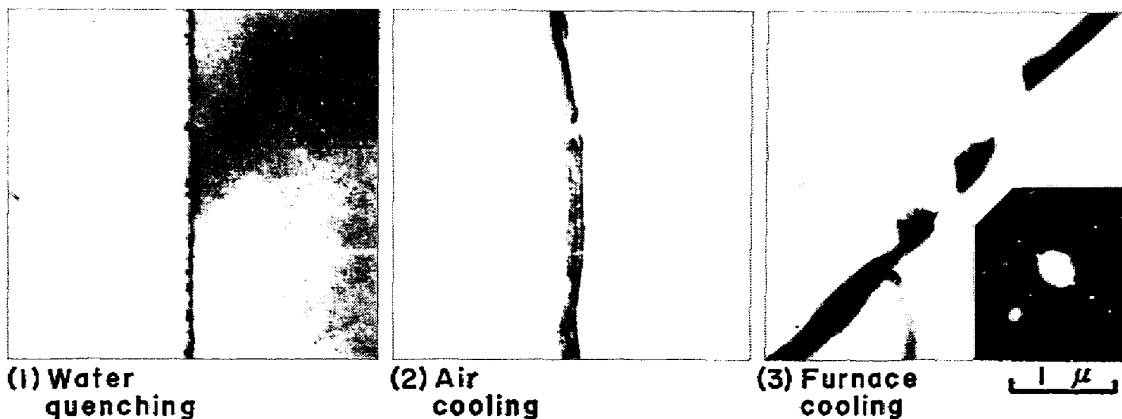


Photo. 1. Electron micrographs of commercial steel A cooled from 1200°C.

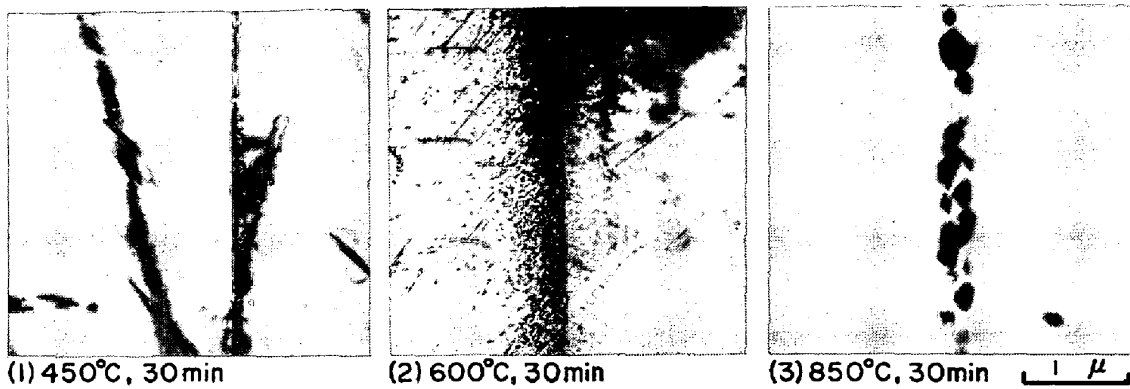


Photo. 2. Electron micrographs of commercial steel A annealed after water-quenching from 1200°C.

さいが、550°~600°Cの狭い温度範囲での焼鈍により腐食速度が急増し粒界腐食が非常に著しくなることが注目される。650°C以上の焼鈍によつて腐食速度はふたたび小さくなる。

しかしこれらの試料を硫酸-硫酸銅液で腐食試験すると、水冷材と600°C以下の焼鈍試料はすべて粒界腐食感受性を示し、650°C以上の焼鈍で粒界腐食感受性がなくなる。

一方、電気抵抗は水冷直後の試料は鋼中に固溶するCとNが多いので大きいですが、焼鈍により炭化物や窒化物が析出すると固溶C、Nが減少して小さくなる。供試材Aの電気抵抗変化(微分係数)は約150°, 300°~500°C, 500°~650°Cおよび700°~850°C(以下それぞれ第I, 第II, 第IIIおよび第IVステージと呼ぶ)で極大になり、上述の腐食試験結果と対照すると、粒界腐食感受性の増大には第IIIステージの析出が関与していることがわかる。また、850°C以上では電気抵抗が増加するが、これはそれまでに析出した析出物の再溶解によるものと考えられる。

これらの各ステージの代表的な試料について電子顕微鏡観察した結果の一部をPhoto. 2に示す。水冷のままの試料はPhoto. 1の(1)に示したが、焼鈍第Iステージの200°Cでは転位上に微細な析出物が現われ、そして450°Cの第IIステージになると転位と粒界に析出物が現われてくるが、いずれの試料も腐食速度は大きくない。しかし腐食速度がもつとも大きくなる600°Cの第IIIステージでは粒界とその近傍約5000Å~1μの範囲に約50Åの微細な析出物が無数に出現している。また、粒内にもこれと同一とみなされる析出物が転位上に析出している。電気抵抗が最小になる850°C焼鈍材では0.3~0.8μ程度に成長した粒界析出物となり、その電子線回折にはCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の回折模様が見られた。

### 3.2.2 実験室溶解鋼による結果

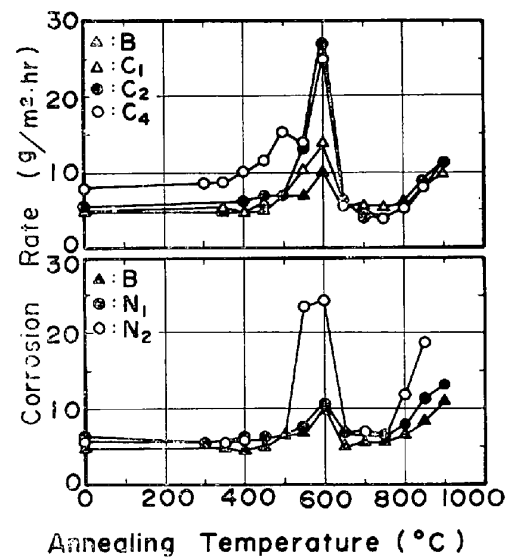


Fig. 3. Effect of annealing temperature on corrosion rate of vacuum-melted steels after water-quenching from 1200°C in boiling ferric sulfate-50% sulfuric acid solution.

CとNを変化させた真空溶解鋼(B, C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>, N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>)を1200°Cから水冷後等時焼鈍した場合の腐食速度の変化をFig. 3に示す。Fig. 2に比べて速度の絶対値が小さいが、これはそれぞれの試料の粒径が異なるためと考えられる。すなわち、Fig. 2の試料はFig. 3の試料に比べて粒径が小さく、腐食試験中に試料から離脱する粒が多く、腐食速度が大きくなる。

Nが30ppmと少なく、Cが80ppm以上の試料(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)は600°Cで、またCが30ppmでNが260ppmの試料(N<sub>2</sub>)は550°~600°Cで腐食速度は最大となり、いずれも650°Cでは粒界腐食感受性がなくなる。腐食速度は粒径に大きく依存するので一概には比較できないが、1200°Cから水冷後600°Cで30minの焼鈍を行なう場合、C量が80ppmで腐食速度が大きくなるのに対して、N量は120ppmでもそれほど大きくならないことが注目される。

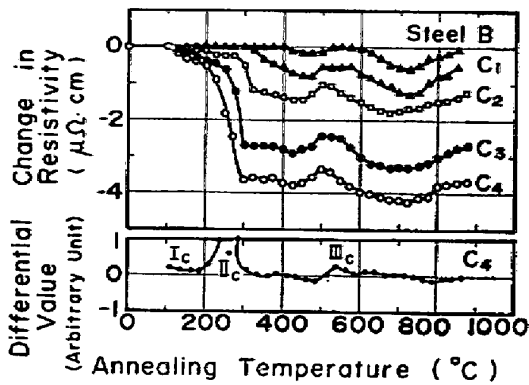


Fig. 4. Effect of isochronous annealing temperature on the changes in electrical resistivity of carbon-containing steels after water-quenching from 1200°C.

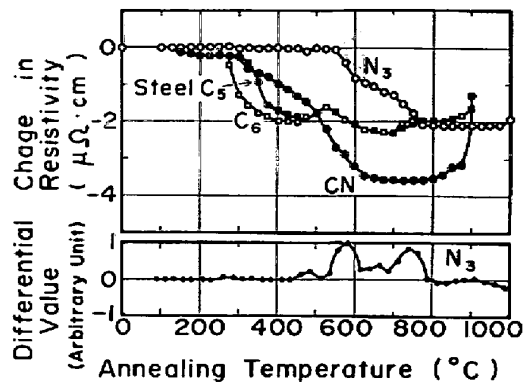


Fig. 6. Effects of C, N, Al, Mn and Si on the changes in electrical resistivity due to isochronous annealing of steels water-quenched from 1200°C.

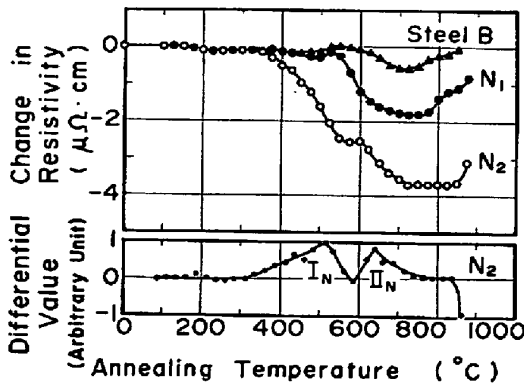


Fig. 5. Effect of isochronous annealing temperature on the changes in electrical resistivity of nitrogen-containing steels after water-quenching from 1200°C.

実験室溶解鋼を 1200°C から水冷後等時焼鈍した際の電気抵抗変化を Fig. 4, 5, 6 に示す。C を含有している鋼の析出ステージは、150°, 250°~350° と 550°~600°C の 3 温度 (以下それぞれ第 I<sub>c</sub>, 第 II<sub>c</sub> および第 III<sub>c</sub> ステージと呼ぶ) にあり、第 II<sub>c</sub> ステージは C 量の増加とともに低くなる。そして、C 量の大小によらず第 I<sub>c</sub> ステージの電気抵抗は 425°C 以上でいつたん増加し、550°C からふたたび減少して第 III<sub>c</sub> ステージが始まっており、このことから第 II<sub>c</sub> ステージの析出物は 425°C で溶解することを示している。C が 30 ppm で N が 260 ppm の鋼(N<sub>2</sub>)は析出ステージが 400°~550° と 650°~700°C の 2 温度 (以下にそれぞれ第 I<sub>N</sub> と第 II<sub>N</sub> ステージと呼ぶ) にあり、600°C に電気抵抗変化の変曲点が存在する。

Fig. 6 の CN 材のように C と N が共存していると炭化物と窒化物の析出が重畳され、電気抵抗変化は商用材の

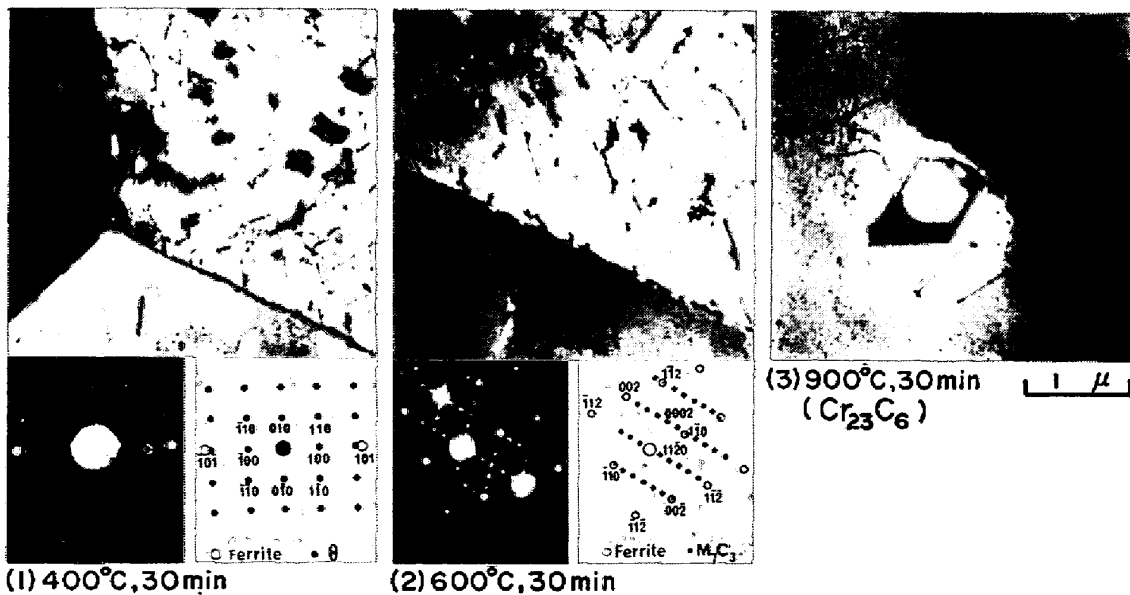


Photo. 3. Electron micrographs of steel C<sub>4</sub> isochronously annealed after water-quenching from 1200°C.

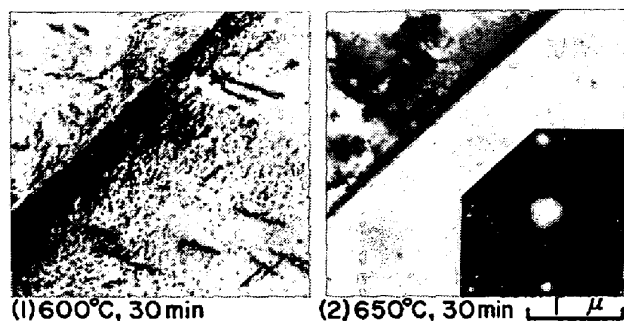


Photo. 4. Electron micrographs of steel N<sub>2</sub> isochronously annealed after water-quenching from 1200°C.



Photo. 5. Electron micrographs of steel N<sub>3</sub> annealed at 800°C after water-quenching from 1200°C.

Fig. 2 と類似しているが、商用材は CN 材と多少異なり 800°C に第 IV ステージがある。このステージの生因を説明するため窒化物の析出におよぼす Al の影響を調べた結果、0.24%Al 含有鋼 (N<sub>3</sub>) は商用材と同様に 700°~800°C に析出ステージを持ち、さらに 850°C でも CN 材のような電気抵抗の増加がなく、950°C 以上の加熱により初めて C と N の再固溶が始まる。したがって、Fig. 2 の電気抵抗の第 IV ステージは Al に関係するものと思われる。また、Mn は第 II<sub>c</sub> ステージ開始温度を上昇させるのに対して、Si は炭化物の析出に影響をおよぼしていない。

代表的な析出ステージの電子顕微鏡組織を Fig. 3, 4, 5 に示す。C 含有鋼の第 II<sub>c</sub> ステージではセメントライト ( $\theta$ ) が、第 III<sub>c</sub> ステージでは (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> が (Photo. 3 の (2) の回折模様は二つの粒からの回折が重畳している)、そして 900°C では Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> が析出している。また、0.026%N 鋼は 500°C から微細な析出物が現われ、600°C では粒界および粒内に微細な析出物が多量に出現して、650°C 以上の第 II<sub>N</sub> ステージではそれが凝集して Cr<sub>2</sub>N の回折模様が現われた。したがって、Photo. 2 の商用材の 600°C で観察された 50 Å 程度の析出物は窒化物であることが判明した。なお、この微細な第 I<sub>N</sub> ステージの析出物を電子線回折すると、CrN でも Cr<sub>2</sub>N でもない解

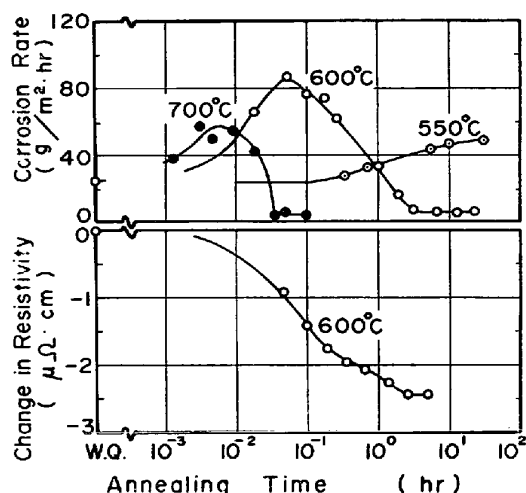


Fig. 7. Comparison between the changes in corrosion rate in boiling ferric sulfate-50% sulfuric acid solution and electrical resistivity change due to isothermal annealing in commercial steel A water-quenched from 1200°C.

析困難な回折模様が現われている。また、Al 含有鋼の 800°C の試料には AlN が析出しており、商用材の第 IV ステージは AlN の析出によるものと考えられる。

以上の結果から、商用材の粒界腐食感受性と関係する第 III ステージの析出過程は (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> の第 III<sub>c</sub> ステージと解析困難な窒化物の第 I<sub>N</sub> ステージの重畳したものであることが判明した。

### 3.3 粒界腐食性に対する等温焼鈍時間の影響

#### 3.3.1 商用鋼による結果

供試材 A を 1200°C から水冷後、500°, 600° および 700°C で等温焼鈍した際の腐食速度の変化を、600°C での電気抵抗変化とあわせて Fig. 7 に示す。時間とともに腐食速度は増大し、極大に達したのち減少して一定の小さな値となる。焼鈍温度が高くなるにしたがい短時間で粒界腐食感受性が消失する。一方、600°C の電気抵抗は時間とともに減少し、3h で一定となる。この場合の最終電気抵抗値は Fig. 2 の第 II ステージで回復した値ときわめてよく一致する。したがって、600°C、3h の焼鈍では第 IV ステージの析出物は形成されないことを意味している。また、600°C の腐食速度と電気抵抗の等温焼鈍曲線を比較すると、粒界腐食感受性が消失する時間は析出が完了する時間と非常によく一致している。この結果も粒界腐食は 600°C の第 III ステージの析出過程と関連があることを示している。また、緒言で述べた析出物優先溶解説が正しいとすると粒界腐食感受性消失時間が析出完了時間と一致することはないはずである。

1200°C から水冷後、600°C で焼鈍した試料を電子顕微鏡観察すると Photo. 2 の (2) に示すような微細な析

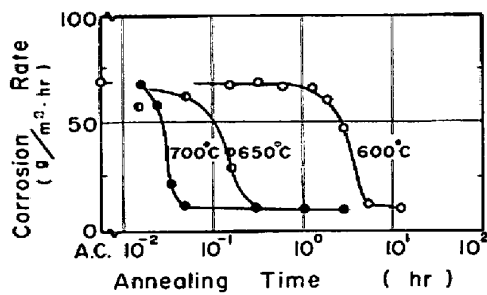


Fig. 8. Effect of isothermal annealing time on corrosion rate of commercial steel A air-cooling from 1 200°C in boiling ferric sulfate-50% sulfuric acid solution.



Photo. 6. Electron micrographs of commercial steel A annealed at 600°C after air-cooling from 1 200°C.

出物が 3 min の焼鈍ですでに現われておりその時に腐食速度は最大になっている。また、粒界腐食感受性が消失する 180 min の焼鈍では微細な析出物が凝集して大きな析出物に成長している。600°C、180 min の焼鈍試料には電子線回折の結果  $(Cr, Fe)_7C_3$  の回折模様が現われた。

一方、1 200°C から空冷したのち 600°C ~ 700°C で等温焼鈍した際の腐食速度の変化を Fig. 8 に示す。温度が高くなるほど粒界腐食感受性は早く消失して、600°C での消失時間は約 6 h であるのに対して、700°C では約 3 min となる。600°C で焼鈍した試料の電子顕微鏡組織を Photo. 6 に示す。焼鈍により微細な Cr 窒化物が粒界から 1 500 ~ 2 000 Å 離れて、6 000 Å ~ 1 μm までの領域に析出している。粒界から離れた粒内では窒化物は析出せず、この理由は粒内には析出サイトが少なく、また N は Cr に比べて拡散速度が大きいので、析出サイトの多い粒界近傍まで拡散し粒界で析出しやすいためと考えられる。粒界腐食感受性のない 10 h の焼鈍試料では析出物は大きく凝集している。この写真によると粒界近傍 1 500 ~ 2 000 Å の範囲には Cr の炭化物と窒化物が析出できないことが示されており、したがってそこでは Cr が粒界析出物に濃縮した結果 Cr 欠乏層を形成しているものと解釈される。

### 3.3.2 実験室溶解鋼による結果

以上の実験により粒界腐食の原因は第 II<sub>c</sub> ステージの

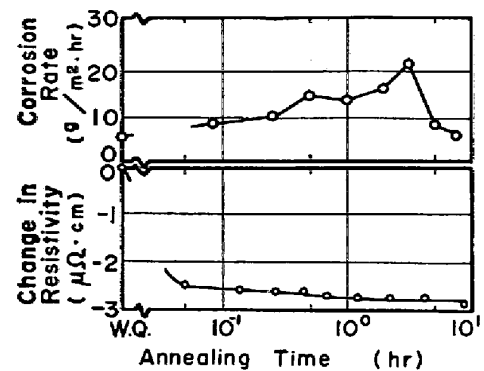


Fig. 9. Comparison between the changes in corrosion rate in boiling ferric sulfate-50% sulfuric acid solution and electrical resistivity change due to isothermal annealing in nitrogen-containing steel  $N_2$  water-quenched from 1 200°C.

$(Cr, Fe)_7C_3$  の析出および第 I<sub>N</sub> ステージの微細窒化物の析出と強く関係していることが確認できたが、窒化物の構造については不明なので以下に補足的な実験を行なった。

Fig. 9 は C が 30 ppm で N が 260 ppm の試料を 1 200°C から水冷後、600°C で焼鈍して腐食試験と電気抵抗を測定した結果である。腐食速度は 3 h で最大となり、5 h で小さくなり一定となる。それに対して電気抵抗は 3 min ですでに約  $2.5 \mu\Omega \cdot cm$  減少し、この値は焼鈍温度が長くなってもほとんど変化せず、 $Cr_2N$  析出の第 II<sub>N</sub> ステージまで電気抵抗が減少していない。したがって、 $Cr_2N$  の析出は粒界腐食の原因とはなっていないと考えられる。なお、第 I<sub>N</sub> ステージの析出物の電子線回折では立方晶の回折模様が観察されている。

## 4. 考 察

得られた結果からフェライト系ステンレス鋼の粒界腐食の機構と炭化物あるいは窒化物析出の関係を考察する。

### 4.1 粒界腐食の機構

本実験結果は緒言で述べた四つの説のうち粒界への Cr 炭化物と窒化物の析出によるその近傍の Cr 欠乏説の機構を強く支持していると考えられる。

すなわち、1 200°C から水冷し 600°C で 3 min の焼鈍を行なうと Fig. 7 のように腐食速度が最大となるが、この時間内での Cr 原子の平均拡散距離  $\sqrt{Dt}$  (ここで、D は拡散係数、t は焼鈍時間) を WOLFE と PAXTON のデータ<sup>16)</sup>を用いて計算すると、約 300 Å となる。この距離は Photo. 2 の (2) のように粒界近傍で炭化物と窒化物が析出している領域の幅 (5 000 Å ~ 1 μm) よりはるか

に小さい。それゆえに粒界近傍では約 50 Å の微細な析出物に Cr が富化し、粒内からの Cr の拡散補給が困難なためそのごく近傍の地鉄は Cr が枯渇して Cr 欠乏層を形成していると考えられる。また、水冷後 600°C の等温焼鈍で粒界腐食感受性が消失する時間は 3 h となり、この時間での Cr 原子の平均拡散距離を計算すると約 2400 Å となる。この値は 600°C 焼鈍の際の粒界析出領域の最小幅の 1/2 すなわち粒界を中心として 2500~3000 Å の幅にほぼ等しい。したがって、600°C で 3 h の焼鈍により粒界の Cr 欠乏層が一部消失して、粒界腐食がもはや進行しなくなると考えられる。

また、空冷して Photo. 1 の(2)のように網目状の析出物が出現する試料を 600°C で焼鈍すると、Photo. 6 のように粒界近傍に Cr の炭化物と窒化物を析出しない層を観察できる。今、本実験のように 1200°C に加熱した場合、冷却途中(冷却速度  $\alpha^\circ\text{C}/\text{sec}$ )の  $T_P^\circ\text{C}$  以下で炭化物と窒化物の析出が開始すると仮定し、Cr がそれ以下の温度の冷却途中で拡散できる平均距離  $\bar{L}$  を計算すると、

$$\bar{L} = \sqrt{\int_0^\infty D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt} \dots\dots\dots (1)$$

となる。ここで、 $D_0$  は Cr 原子の拡散定数、 $E$  は Cr 原子の拡散の活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $t$  は冷却途中  $T_P^\circ\text{C}$  からの時間である。したがって、 $T = T_P - \alpha t$  となり、これを(1)に代入すると近似計算<sup>17)</sup>により

$$\bar{L} \approx \sqrt{(D_0 \cdot E / \alpha \cdot R) [\exp(-x)] [(1/x)^2 - 2!(1/x)^3 + 3!(1/x)^4]} \dots\dots\dots (2)$$

となり、ここで  $x = E/R \cdot T_P$  である。また、 $x \geq 20$  であるから  $(1/x)^2 \gg 2!(1/x)^3$  となり 3 乗項以下を無視し、 $\alpha$  を空冷の場合の  $10^\circ\text{C}/\text{sec}$ 、 $T_P$  を  $900^\circ\text{C}$  として WOLFE と PAXTON のデータを代入すると、 $\bar{L} \approx 2000 \text{ \AA}$  となる。したがってこの結果は、空冷途中で  $900^\circ\text{C}$  から炭化物と窒化物の析出が始まると仮定すると、その粒界析出のために約 2000 Å 離れた所から Cr 原子が拡散できることを示している。すなわち、空冷途中でこの程度の幅の Cr 欠乏層形成が実現可能であり、この値は Photo. 6 の粒界無析出物領域の幅と非常によく一致している。そして、この場合の粒界腐食感受性を消失させるためには、焼鈍により粒界無析出領域よりさらに粒内側に新しく微細窒化物が現われ Cr 欠乏層の幅が増加するので、消失時間は 600°C で結局約 6 h と長くなるが、その間の Cr の平均拡散距離を計算すると 3500 Å となり、これは Photo. 6 の粒界析出層全体の幅の 1/2 (粒界から 6000 Å ~ 1 μ) に近くなり、定性的に一致する。

#### 4.2 粒界腐食感受性と炭化物と窒化物の析出

BÄUMEL<sup>5)</sup> は 600°C での焼鈍初期の最大粒界腐食領域で  $M_7C_3$  と  $M_3C$  が存在し、 $M_{23}C_6$  は存在せず、腐食速度が小さくなる長時間の焼鈍により  $M_{23}C_6$  と  $M_7C_3$  が検出できることを報告している。その後他の研究者<sup>8)9)</sup>は粒界腐食を  $Cr_{23}C_6$  の析出と結びつけて議論している。

本研究の電気抵抗測定の結果から、フェライト系ステンレス鋼の炭化物の析出は 4 段階の温度で、また窒化物は 2 段階の温度で析出することが実証された。またこのうち、粒界腐食感受性と関係あるのは炭化物の第 III c ステージと窒化物の第 I<sub>N</sub> ステージであり、前者の第 III c ステージは  $(Cr, Fe)_7C_3$  の析出に対応することが確かめられた。しかし後者の第 I<sub>N</sub> ステージの析出物は CrN と  $Cr_2N$  と異なる回折模様を示し、また 600°C での焼鈍に伴う電気抵抗変化によるとこの温度では  $Cr_2N$  の析出は起こっていないと判断される。したがって、この第 I<sub>N</sub> ステージの析出物は現在まだ不明であるが、 $Cr_2N$  の析出前段階のものようである。

本来、Fe-Cr-C 平衡状態図<sup>18)</sup>では  $Cr_{23}C_6$  が 17%Cr ステンレス鋼の安定相であり、 $(Cr, Fe)_7C_3$  は本実験あるいは他の報告<sup>11)15)</sup>から準安定相といえる。したがって、フェライト系ステンレス鋼に  $Cr_{23}C_6$  が析出する場合、まず準安定相の  $(Cr, Fe)_7C_3$  が析出し、その後  $Cr_{23}C_6$  に変態すると考えられる。この変態に伴って外部から補なわれるべき Cr は周囲のマトリックスから拡散しなければならないが、フェライト系ステンレス鋼中の Cr の拡散速度はオーステナイト系ステンレス鋼のそれより大きく、また析出温度も高いのでこの拡散によつて生ずる Cr 欠乏層はほとんど同時に周囲からの Cr の拡散により消失すると考えられ、その結果  $Cr_{23}C_6$  の析出段階ではもはや粒界腐食感受性は現われないものと解釈される。しかし、850°C 以上の高温に加熱すると、この  $Cr_{23}C_6$  と平衡して固溶する C がふたたび増加するので、これを急冷すると、その速度が早くても低温域で  $(Cr, Fe)_7C_3$  が析出し、その周辺に Cr 欠乏層を生ずる。また高温からできるだけ速やかに冷却して鋼中にほとんどの C と N を固溶させた場合、800°C 以下の低温で焼鈍するとやはりいつたん  $(Cr, Fe)_7C_3$  と  $Cr_2N$  の前段階析出物が析出し Cr 欠乏層を生ずるが、時間が経過すると  $Cr_{23}C_6$  や  $Cr_2N$  の析出が起こり、その時にはマトリックスから Cr が拡散してきて Cr 欠乏層が埋められ、粒界腐食感受性が消失する。したがって、800°C 以下の焼鈍では、その温度が高いほど  $(Cr, Fe)_7C_3$  と  $Cr_2N$  前段階析出物が析出しやすいが、Cr の拡散も早いので粒界腐食感受性を早く消失する。550~600°C ではその意味で粒



界腐食感受性が著しく鋭敏化し、しかも回復が遅い。

## 5. 総 括

フェライト系ステンレス鋼の粒界腐食感受性の強弱と炭化物と窒化物析出との関係を調べるため、極低C, Nの SUS 430 鋼と実験室溶解鋼を用いて、硫酸-硫酸第2鉄溶液による粒界腐食試験、電気抵抗測定および透過電子顕微鏡観察を行なった。主要な結果をまとめると次のとおりである。

(1) 極低 C, N の SUS 430 鋼を 1200°C で加熱後冷却する際、空冷程度の冷却速度で腐食速度は最大となり、その状態の試料の粒界には網目状の  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$  の析出が認められた。この試料を 600°C で焼鈍すると、粒界から 1500~2000 Å 離れた所に約 50 Å の微細な窒化物が新たに析出し、粒界とこの析出物層との間（無析出領域）がいわゆる空冷途中に生ずる Cr 欠乏層であることがわかった。このように 600°C で焼鈍すると、無析出領域の粒内側に微細な窒化物が新しく出現するため Cr 欠乏層の幅はより広くなり、この試料が 600°C 焼鈍で粒界腐食感受性を消失するのに要する焼鈍時間は約 6 h と長くなり、この間に Cr が拡散する距離を計算すると約 3500 Å となり、これは拡大した Cr 欠乏層の幅と大体一致する。

(2) 極低 C, N の SUS 430 鋼を 1200°C から水冷後等時焼鈍して腐食減量の変化を電気抵抗変化と対応させると、550~600°C での析出ステージが粒界腐食感受性の増大に関係することが確認できた。C と N の量を組み合わせた真空溶解鋼による実験で、この析出ステージは  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{N}$  前段階析出物の析出によるものであることが判明した。

(3) 極低 C, N の SUS 430 鋼を 1200°C から水冷し 600°C で焼鈍すると、粒界腐食感受性は 3 min で最大となり、180 min で消失する。この過程の試料を電子顕微鏡観察すると、3 min で約 50 Å の  $\text{Cr}_2\text{N}$  前段階析出物がすでに析出しており、時間が長くなるにつれて

それらが凝集する。180 min の焼鈍による Cr の平均拡散距離は約 2400 Å と計算され、これも焼鈍初期にみられる Cr 欠乏層（粒界析出層）の幅と一致する。

以上の結果から、フェライト系ステンレス鋼の粒界腐食は、粒界への  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{N}$  前段階析出物の析出のため形成された周辺の Cr 欠乏層によつて生ずることが確かめられた。

## 文 献

- 1) E. HOUDREMONT und P. SCHAFMEISTER: Arch. Eisenhüttenw., 7 (1933), s. 178
- 2) E. HOUDREMONT und W. TOFAUTE: Stahl u. Eisen, 72 (1952), s. 539
- 3) R. A. LULA, A. J. LENA, and G. C. KIEFER: Trans. ASM, 46 (1954), p. 197
- 4) J. HOCHMANN: Rev. Mét., 48 (1951), p. 734
- 5) A. BÄUMEL: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), s. 135
- 6) G. HERBSLEB und W. SCHWENK: Werkstoffe u. Korrosion, 19 (1968), s. 103
- 7) A. P. BOND: Trans. AIME, 245 (1969), p. 2127
- 8) M. A. STREICHER: Corrosion, 29 (1973), p. 337
- 9) J. J. DEMO and A. P. BOND: Corrosion, 31 (1975), p. 21
- 10) 岡田秀弥, 細井祐三, 山本一雄, 小川洋之, 伊藤功: 1972年10月日本金属学会講演概要, p. 73
- 11) E. KASSEM: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975), s. 111
- 12) 佐藤知雄, 金子秀夫, 遅野井英三: 日本金属学会誌, 22 (1958), p. 484
- 13) 増本健, 武田滋, 今井勇之進: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 1024
- 14) E. BAERLECKEN, W. A. FISHER, und K. LORENZ: Stahl u. Eisen, 81 (1961), s. 768
- 15) J. BEECH and D. H. WARRINGTON: JISI, 204 (1966), p. 460
- 16) R. A. WOLFE and H. W. PAXTON: Trans. AIME, 230 (1964), p. 1426
- 17) T. MORI, M. MESHII, and J. W. KAUFFMAN: J. Appl. Phys., 33 (1962), p. 2776
- 18) W. DANNÖHL, W. KOCH, und H. J. WIESTER: Stahl u. Eisen, 69 (1949), s. 85