

304 鋼粗大柱状晶を用いた粒界腐食および粒界割れの方位差依存性の研究

佐藤 昭規*・昆 謙造*²・辻川 茂男*³・久松 敬弘*³

Effect of Misorientation on Intergranular Corrosion and Intergranular Stress Corrosion Cracking of Type 304 Steel with Coarse Columnar Crystals

Akinori SATO, Kenzo KON, Shigeo TSUJIKAWA, and Yoshihiro HISAMATSU

Synopsis :

The effects of misorientation on intergranular corrosion in boiling H_2SO_4 - $CuSO_4$ and boiling HNO_3 solutions and on intergranular stress corrosion cracking in $FeCl_3$ solution were investigated on type 304 steel with coarse columnar crystals. As the deviations of the growing direction around $\langle 100 \rangle$ orientation were within 10° , the grain boundaries were treated as simple tilt boundaries with $\langle 100 \rangle$ rotation axis.

The depth of intergranular corrosion, D_I , and the depth of intergranular stress corrosion cracking, D_C , of the specimen water-quenched, followed by sensitization at 923K for 7.2ks clearly decreased at coincidence boundaries ($\Sigma 13$, $\Sigma 17$, and $\Sigma 5$) and the grain boundaries with rotation angle, ω , which were less than 10° and more than 40° . D_I and D_C of the specimen water-quenched, followed by sensitization at 823K for 7.2ks after strained to 3.0% clearly decreased at coincidence boundaries and at the grain boundaries with ω which were more than 40° . However, D_I and D_C changed over a wide range at the grain boundaries with ω which were less than 10° . Schmid factor of component crystals was larger for deep D_I and D_C , and was smaller for shallow D_I and D_C . This suggests that D_I and D_C do not only depend on ω but also on the degree of plastic deformation near grain boundaries.

According to observation of carbide precipitation at grain boundaries, carbides were recognized at random boundaries, but not recognized at coincidence boundaries and the grain boundaries with ω which were about 45° .

1. 緒 言

結晶粒界に関連する諸現象は粒界構造に大きく依存することが知られており、特に粒界破壊についてはその構造と粒界偏析¹⁾²⁾ および粒界すべり³⁾⁴⁾ との関係が検討されている。また、粒界腐食も重要で、粒界の方位差依存性について多くの研究がある。たとえば、Boos と Goux⁵⁾ は Al 双結晶の高温水中での粒界腐食について調べ、粒界腐食深さに方位差依存性があることを、ARORA と METZGER⁶⁾ は Al 双結晶の塩酸溶液中での粒界腐食深さが対応粒界で減少することを、さらに FROMENT⁷⁾ もステンレス双結晶の硫酸溶液中で対応関係にある粒界では腐食が起こりにくいことを報告している。著者ら⁸⁾ はインコネル 600 の硫酸溶液中での粒界腐食挙動を定電位下で調べ、対応粒界では腐食深さが他のランダム粒界に

比べて著しく小さくなることを報告した。さらに粒界腐食割れでも粒界の方位差依存性があることが見出されている。RATH と BERNSTEIN⁹⁾ は純鉄の水素による粒界割れが粒界の方位差に依存することを、さらに著者の 1 人¹⁰⁾ も Al-Cu 合金双結晶の粒界割れ感受性と粒界特性(傾角, ねじれ角)との間に相関性があることを報告した。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食は主に粒界の炭化物析出やそれに伴う Cr 欠乏層の局部腐食によつて生じるといわれている¹¹⁾¹²⁾。また WALKER¹³⁾ は粒界割れと粒界腐食との関係を Cr 欠乏層に注目して調べ、両者が良い対応性を示し、前者では Cr 欠乏層に塑性変形が集中することが割れの原因となることを述べている。COWAN と GORDON¹⁴⁾ は粒界析出物の溶解が割れ発生の起点として必要であると報告している。さらに

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 7 月 24 日受付 (Received July 24, 1981)

* 一関工業高等専門学校 (Ichinoseki Technical College, 102 Minamikata Aza-Takanashi Hagisho Ichinoseki 021)

*² 一関工業高等専門学校 工博 (Ichinoseki Technical College)

*³ 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

粒界析出にも方位差依存性があることが認められている。たとえば UNWIN と NICHOLSON¹⁵⁾ によると、Al-Zn-Mg 合金では粒界析出物の数がランダム粒界で最も多く、対応粒界では少なく、小傾角粒界では粒界析出物がほとんど存在しないとしている。また著者ら⁸⁾ もインコネル 600 の時効材で粒界により析出状態が異なり、析出のある粒界とない粒界が存在することを報告した。

しかし、方位差依存性を調べる場合、一般の多結晶体では、粒界は複雑な形状をしているうえに、共通の回転軸を持つ粒界の数はそれ程多くなく、従つてその解析には多大の労力を必要とする。このような困難に対する一方策として、本研究では成長方向が $\langle 100 \rangle$ よりなり、しかも直線的な粒界を持つ 304 鋼柱状晶試片を用いて、鋭敏化材の粒界腐食試験および粒界割れ試験を行い、粒界の方位差依存性を対応粒界に注目して調べ、さらに SPEED 法¹⁶⁾により粒界の方位差と析出状態についても若干の検討を加えた。

2. 実験方法

用いた試料は連続铸造材で、その化学成分を Table 1 に示した。試片は幅 4 mm、厚さ 2 mm、長さ 80 mm に、長手方向が粒界に直角になるよう無歪み的に切り出し、1373 K-3.6 ks 水焼入れの溶体化処理を行い、923 K-7.2 ks の鋭敏化処理を施したもの（以下単に鋭敏化材と呼ぶ）および焼入れ後引張試験機で 3.0% の歪みを与えた後 823 K-7.2 ks の鋭敏化処理を施したもの（以下予歪み後の鋭敏化材と呼ぶ）を用いた。表面はエメリ紙で研摩後、表面の加工層を除去するため硫酸-クロム酸溶液中で 10 V-10 s の電解研磨を行った。柱状晶の粒径は 2~3 mm であるので、試片の厚さはほぼ 1 結晶粒からなる。Photo. 1 に試片のマクロ組織を示した。柱状晶の成長方向および粒界の方位差の測定は次の方法によつた。すなわち 0.5 kmol/m³、H₂SO₄+2.5 mol/m³、NH₄SCN 溶液中、-0.16 V (vs. SCE) で 1.8 ks エッチングすることにより {111} facet (溶け残り面) で囲ま

Table 1. Chemical composition of specimen (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
304	0.060	0.54	1.34	0.026	0.010	8.72	18.19	0.016



Photo. 1. Macrostructure of columnar crystals.

れた 40~50 μ 程度の方位ピットを作成し、構成面の角度を傾角顕微鏡で測定することにより決定した。

粒界腐食試験¹⁷⁾は Strauss 試験法（沸騰硫酸-硫酸銅溶液）および沸騰 10 kmol/m³、HNO₃ 溶液中に 2.6 × 10⁵ s 自然浸漬する方法をとつた。粒界割れ試験条件は、FeCl₃ 溶液中で割れが起こること¹⁸⁾を参考として、室温の 0.26 kmol/m³、FeCl₃ 溶液中で 200 MPa（降伏応力 180 MPa）の応力を負荷しつつ 3.46 × 10⁵ s 自然浸漬する方法をとつた。さらに一部、3 点支持曲げ試験も併用した。粒界腐食深さおよび粒界割れ深さは断面を光学顕微鏡で観察し、接眼マイクロメータで測定した。

粒界析出の観察は非水溶媒系電解溶液中で定電位エッチングする方法（SPEED 法）¹⁶⁾を採用した。すなわち 10% アセチルアセトン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール溶液中、+0.5 V (vs. SCE) でエッチングし、粒界を走査電顕で観察した。また粒界の方位差はそのとき生成する方位ピットの向きから測定した。3-1 で後述するように単純傾角粒界とみなしうるために、ステレオ投影を経ずに多数の粒界傾角を測定しうることは本試片の最大の利点である。

3. 実験結果

3-1 柱状晶の成長方向

立方晶金属の融液からの凝固成長方向は $\langle 100 \rangle$ である¹⁹⁾といわれている。そこでまず本研究に用いた連続铸造材の柱状晶の成長方向をそれに直角な断面で測定した。その結果、Fig. 1 に示すように成長方向は $\langle 100 \rangle$ から 10° 以内の範囲にあることがわかつた。このことは粒界はほぼ $\langle 100 \rangle$ 回転軸を持つ単純傾角粒界として取り扱うことができることを示している。次に回転角 (ω) が 0~45° の範囲で種々の角度を持つ粒界がどの程度存在するかを 100 個の粒界について 5° 間隔で調べた。そ

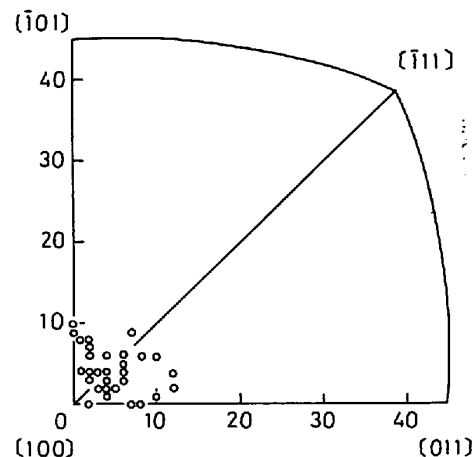


Fig. 1. Growth direction of columnar crystals.

の結果を Fig. 2 に示した。多少のばらつきはあるが、 $0\sim 45^\circ$ までの種々の ω を持つ粒界が均等に存在する。このことは本試片が ω の影響を系統的に調べるのに適していることを示している。

3.2 粒界腐食試験

前述したように、粒界は $\langle 100 \rangle$ 回転軸を持つ単純傾角粒界として取り扱え、また粒界はある特定の ω の値で対応粒界になることが知られている²⁰⁾。このうち $\Sigma 13$, $\Sigma 17$ および $\Sigma 5$ (Σ は対応粒界を示し、数字はその対応性を示す。) の対応粒界に注目しながら、粒界腐食深さ (D_I) と ω の関係を調べた。Fig. 3 は鋭敏化材の Strauss 試験における D_I と ω の関係を示したものである。 D_I は ω の増加とともに大きくなるが、 $\Sigma 13$, $\Sigma 17$ および $\Sigma 5$ の対応粒界付近で明らかに減少する。また ω が 40° 以上でも D_I は小さい。Fig. 4 に鋭敏化材の沸騰 10 kmol/m^3 , HNO_3 溶液中での D_I と ω の関係を示した。Strauss 試験と同様に $\Sigma 13$, $\Sigma 17$ および $\Sigma 5$ の対応粒界付近で明らかに D_I の減少が認められる。一方、溶体化処理後、予

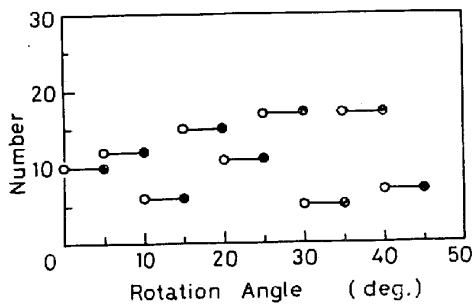


Fig. 2. Number of grain boundaries with various rotation angles about $\langle 100 \rangle$ axis.

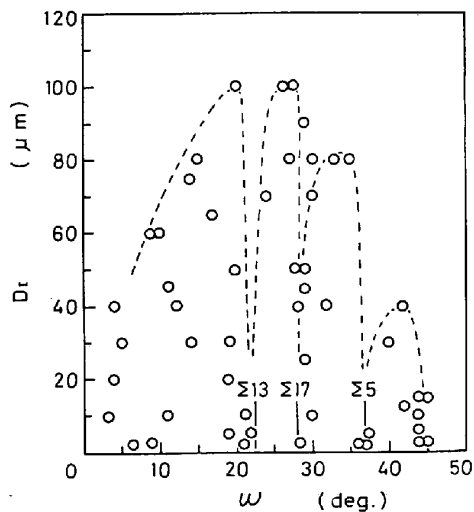


Fig. 3. Relation between the depth of intergranular corrosion (D_I) tested with Strauss method and rotation angle (ω) about $\langle 100 \rangle$ axis of the specimens water-quenched, followed by sensitization at 923 K for 7.2 ks.

歪みを与えると鋭敏化温度が低温側に移動する²¹⁾ことが知られているので、予歪み後の鋭敏化材についても D_I と ω の関係を Strauss 試験で調べた。その結果を Fig. 5 に示した。Fig. 3 および Fig. 4 と同様に対応粒界付近と ω が 40° 以上で D_I の減少が認められる。しかし ω が 10° 以下では D_I の大きい粒界と小さい粒界が存在するが、その理由については後述する。

3.3 粒界割れ試験

0.26 kmol/m^3 , FeCl_3 溶液中、 200 MPa の応力で単軸引張りによる粒界割れ試験を行った。Fig. 6 は鋭敏化材の粒界割れ深さ (D_C) と ω の関係を、Fig. 7 は予

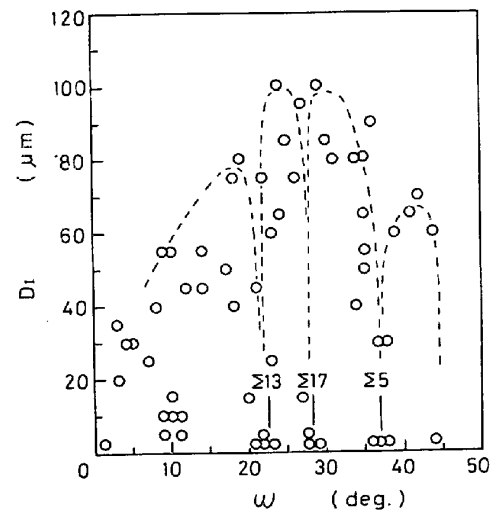


Fig. 4. Relation between the depth of intergranular corrosion (D_I) tested in boiling 10 kmol/m^3 - HNO_3 solution and rotation angle (ω) about $\langle 100 \rangle$ axis of the specimens water-quenched, followed by sensitization at 923 K for 7.2 ks.

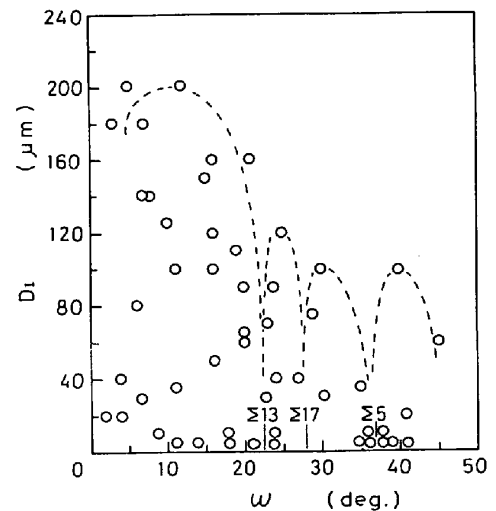


Fig. 5. Relation between the depth of intergranular corrosion (D_I) tested with Strauss method and rotation angle (ω) about $\langle 100 \rangle$ axis of the specimens water-quenched, followed by sensitization at 823 K for 7.2 ks after strained to 3.0%.

歪み後の鋭敏化材の D_c と ω との関係を示したものである。いずれも $\Sigma 13$, $\Sigma 17$ および $\Sigma 5$ の対応粒界付近と ω が 40° 以上で D_c の減少が認められる。また Fig. 7 においても Fig. 5 と同様に ω が 10° 以下で D_c の大きい粒界と小さい粒界が存在する。

4. 考 察

前述したように、 D_I および D_c はいずれの試験条件でも対応粒界で減少した。RATH ら⁹⁾ の純鉄の水素による粒界割れ試験結果によると、割れが生じない粒界は

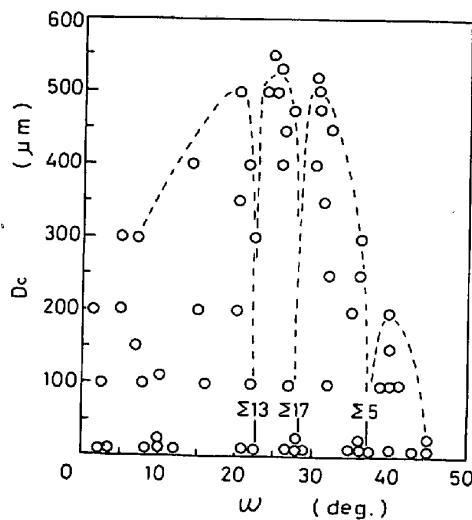


Fig. 6. Relation between the depth of intergranular stress corrosion cracking (D_c) tested in $0.26 \text{ kmol/m}^3\text{-FeCl}_3$ solution and rotation angle (ω) about $\langle 100 \rangle$ axis of the specimens water-quenched, followed by sensitization at 923 K for 7.2 ks .

$\langle 110 \rangle$ 回転軸で 10° 以下と 27° 付近および 40° 付近にあり、それぞれ $\Sigma 19$ および $\Sigma 9$ の対応粒界に相当している。さらに $\langle 100 \rangle$ 回転軸でも 10° 以下と 28° 付近の $\Sigma 17$ の対応粒界に相当しており、本研究の粒界腐食および粒界割れ試験結果とよい対応性を示している。Photo. 2 は鋭敏化材について、あらかじめ ω を測定した 2 つの粒界、すなわち $\omega = 23^\circ$, $\Sigma 13$ の対応粒界 (G. B-I) と $\omega = 8^\circ$, ランダム粒界 (G. B-II) のみを露出して 3 点支持曲げ試験を行つた後の試片表面を示したものであ

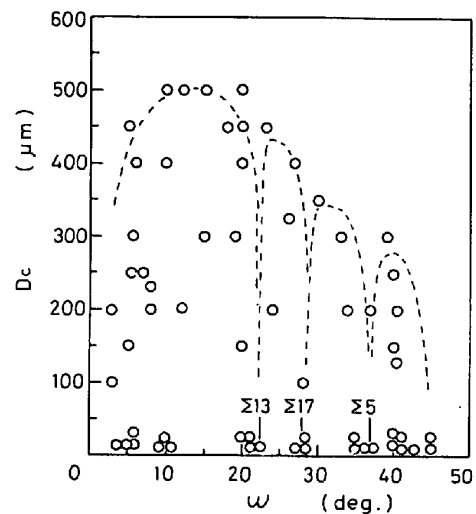


Fig. 7. Relation between the depth of intergranular stress corrosion cracking (D_c) tested in $0.26 \text{ kmol/m}^3\text{-FeCl}_3$ solution and rotation angle (ω) about $\langle 100 \rangle$ axis of the specimens water-quenched, followed by sensitization at 823 K for 7.2 ks after strained to 3.0% .

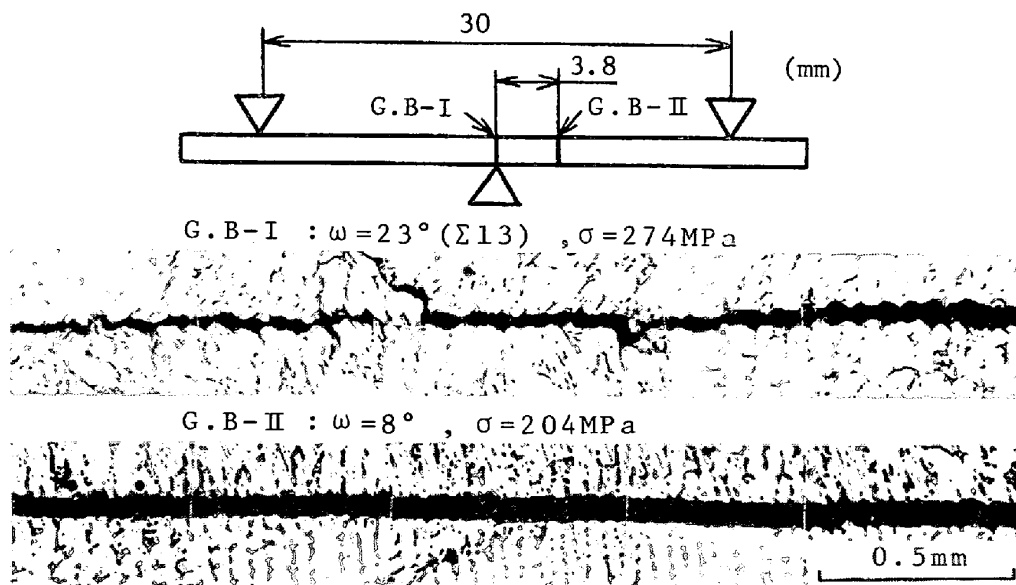


Photo. 2. Microstructure of the cracked surface of the specimen water-quenched, followed by sensitization at 923 K for 7.2 ks and tested with three points bending method in $0.26 \text{ kmol/m}^3\text{-FeCl}_3$ solution.

る。中心部にある G. B-I より 3.8 mm 離れた応力の低い G. B-II で顕著な割れが観察され、 D_c は G. B-II の方が G. B-I より深い。さらに表面には铸造材に特有な δ -フェライトが腐食された跡がみられる。小若ら²²⁾は δ -フェライト中の Cr 含有量がオーステナイト中のそれよりも高いにもかかわらず、 $MgCl_2$ 溶液中では δ -フェライトの方が腐食されやすいと述べているが、本研究では後述するように ω による粒界上の δ -フェライトの量の差はそれ程認められないので、割れ感受性はむしろ ω に依存すると考えられる。

一方、予歪み後の鋭敏化材の $\omega < 10^\circ$ の粒界では D_I および D_c の大きい粒界と小さい粒界が存在した。その原因としては予歪みを与えたときの隣接粒の変形の難易がその後の鋭敏化に伴う粒界近傍への析出状態に大きな影響を与えることによるものと考えられる。そこで Fig. 5 の $\omega < 10^\circ$ の粒界について隣接粒の引張軸方位（ステレオ投影図の $\langle 100 \rangle$ から $\langle 110 \rangle$ の大円上にあり、その最大角は 45° である。）と D_I および Schmid 因子との関係を調べた。その結果を Fig. 8 に示した。同図 (a) で Schmid 因子は引張方位が $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ から離れるにつれて大きくなり、中間付近で最大となる。同図 (b) の互いに円弧で結んである 2 点の角度差が ω に相当する。 $\omega < 10^\circ$ では隣接粒の Schmid 因子が大きい粒界では D_I は深く、逆に Schmid 因子が小さい粒界で

は D_I は浅い。すなわち予歪みを与えた $\omega < 10^\circ$ の粒界腐食は ω の大きさと同時に粒界近傍の隣接粒の塑性変形の難易も重要であることを示唆している。それに対して $\omega > 10^\circ$ の粒界では Fig. 5 に示したように対応粒界で D_I が減少していることから、この場合には ω の値のみが重要で、隣接粒の Schmid 因子の大きさはそれ程影響しないと考えられる。このような傾向は粒界割れにおける D_c と ω の関係についても認められる。なお、 $\omega > 40^\circ$ では試験条件のいかんにかかわらず D_I 、 D_c ともに小さくなるが、この理由については目下のところ不明である。

Photo. 3 は予歪み後の鋭敏化材の粒界割れ破面を示したもので、すべり線と一部に δ -フェライトが溶出し

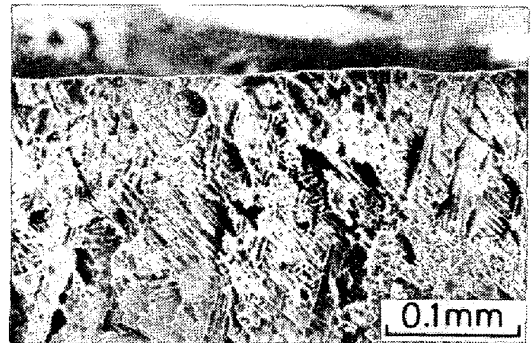


Photo. 3. Fractograph of intergranular stress corrosion cracking of the specimen water-quenched, followed by sensitization at 823 K for 7.2 ks after strained to 3.0%.

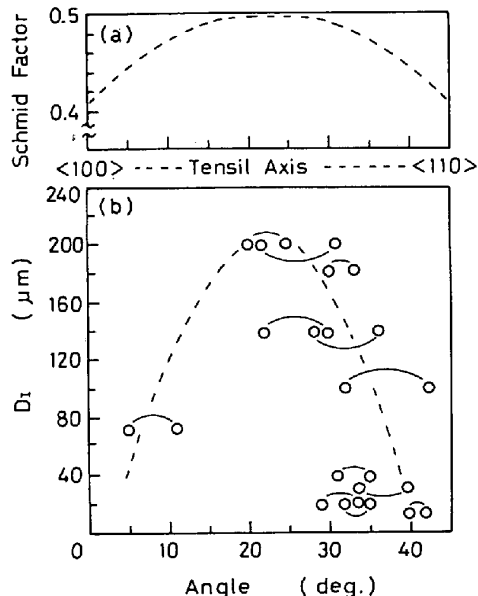


Fig. 8. (a) Relation between Schmid factor and tensile axis and (b) relation between the depth of intergranular corrosion (D_I) and tensile axis of component crystals of the grain boundaries with ω , which were less than 10° in Fig. 5. Difference in degree between the points connected by the solid line corresponds with ω .



Photo. 4. Preferential attack along slip lines on the fractured surface of the specimen water-quenched, followed by sensitization at 823 K for 7.2 ks after strained to 3.0%.

た跡がみられる。このような様相は予歪みを与えない場合にも認められるが、予歪みを与えたものでは Photo. 4 に示すようにすべり線に沿った顕著な腐食溝が存在する。このことから変形がその後の鋭敏化に伴う粒界への析出状態、ひいては粒界腐食や粒界割れに影響することが予想される。本研究に用いている鋳造材では δ -フェライトは粒内、粒界ともに存在し、1373 K-360 ks 以内の溶体化処理ではその量はそれ程減少しない。一方、種々の ω を持つ粒界破面上での溶出跡から δ -フェライトの量や分布を調べると、 ω による差はそれ程認められない。従つて、粒界およびその近傍に存在する δ -フェライトは、 ω の値とは独立に、同程度に D_I や D_C に影響を与えていると考えられる。

また、粒界腐食および粒界割れ特性は粒界の炭化物の形態や分布と粒界近傍の Cr 欠乏層の生成により変化すると考えられ、また同じ鋭敏化材でも析出物の有無は粒界特性により異なることをすでにインコネル 600[®] で報告した。Photo. 5 は SPEED 法¹⁶⁾により、鋭敏化材の粒界上にピットを作成し観察したものである。同 (a) に示すように方位ピットの facet は $\{111\} + \{100\}$ の混合で、粒界の方位差は粒界の両側の $\{100\}$ の稜の角度差から求められ、この場合 $\omega = 23^\circ$ で $\Sigma 13$ の対応粒界に相当する。同 (b) は粒界部を拡大したもので、粒界には析出物は認められない。一方、Photo. 6 (a) に示す粒界は同様の測定から $\omega = 34^\circ$ のランダム粒界で、粒界には微細な炭化物が観察される。同 (b) も $\omega = 14^\circ$ のラン

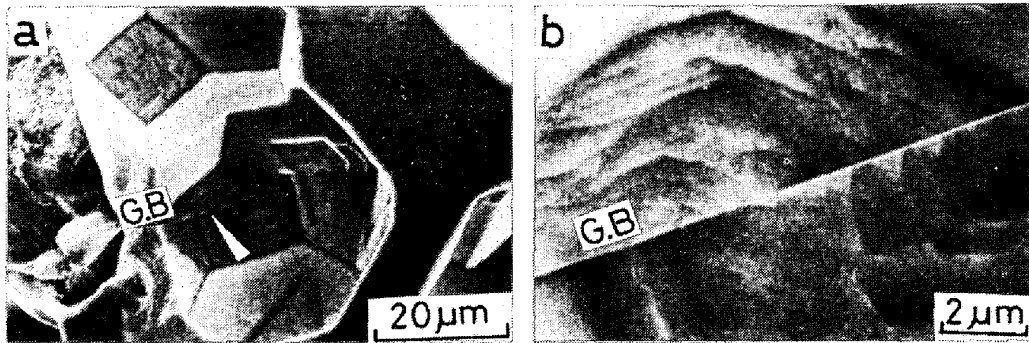
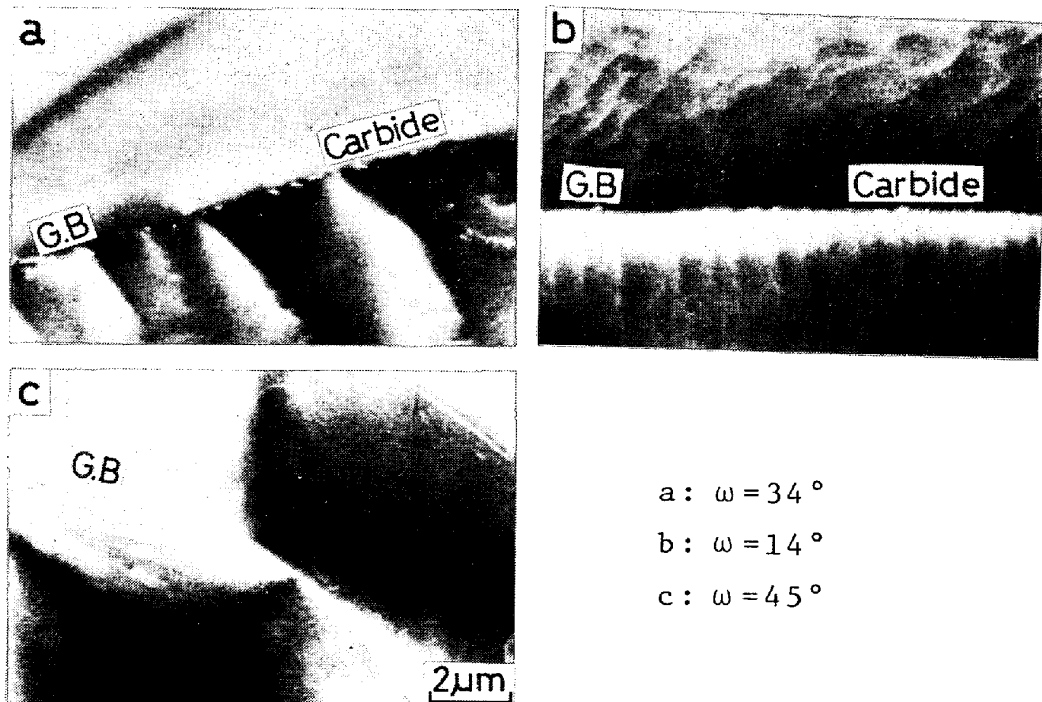


Photo. 5. Microstructures of the specimen water-quenched, followed by sensitization at 923 K for 7.2 ks: (a) shows oriented pits and grain boundary (G. B), (b) shows G. B free from carbide. This G. B corresponds to coincidence boundary of $\Sigma 13$.



a : $\omega = 34^\circ$

b : $\omega = 14^\circ$

c : $\omega = 45^\circ$

Photo. 6. Microstructures of the specimen water-quenched, followed by sensitization at 923 K for 7.2 ks: (a) and (b) show grain boundaries (G. B) with carbide, and (c) shows G. B free from carbide.

ダム粒界で同様に炭化物が観察される。これらの炭化物は従来の報告¹¹⁾²¹⁾から $M_{23}C_6$ に相当すると思われる。しかし、同(c)の $\omega=45^\circ$ のランダム粒界では炭化物は認められない。このように炭化物が認められない粒界は Figs. 3~7 に示したように粒界腐食および粒界割れ感受性の小さい粒界であることがわかる。

4. 結 論

<100> 回転軸を持つ 304 鋼柱状晶試片の鋭敏化材について粒界腐食試験および粒界割れ試験を行い、粒界腐食深さ (D_I) および粒界割れ深さ (D_C) と回転角 (ω) との関係に対応粒界に注目して調べ、さらに粒界への炭化物析出と方位差との関係についても検討した結果、次の結論を得た。

(1) 923 K-7.2 ks の鋭敏化処理を施した試料の Strauss 試験および沸騰 10 kmol/m³, HNO₃ 試験において、 D_I は ω に依存し対応粒界付近および $\omega < 10^\circ$ と $\omega > 40^\circ$ の粒界で減少した。

(2) 3.0% の予歪み後、823 K-7.2 ks の鋭敏化処理を施した試料の Strauss 試験において、 D_I は対応粒界付近および $\omega > 40^\circ$ の粒界で減少した。 $\omega < 10^\circ$ では D_I の大きい粒界と小さい粒界とがあり、前者では Schmid 因子が大きく、後者では小さい。このことは D_I が単に ω だけでなく粒界近傍の塑性変形の難易にもよることを示唆している。

(3) 923 K-7.2 ks の鋭敏化および 3.0% の予歪み後、823 K-7.2 ks の鋭敏化処理を施した試料の 0.26 kmol/m³, FeCl₃ 溶液中での D_C はいずれも対応粒界付近および $\omega > 40^\circ$ の粒界で減少した。また後者の試料の $\omega < 10^\circ$ の粒界では D_C が大きい粒界と小さい粒界があり、 D_I と同様、前者では Schmid 因子が大きく、後者では小さい。

(4) 粒界への炭化物析出は方位差に依存し、炭化物はランダム粒界で認められるが、対応粒界や $\omega=45^\circ$ の粒界では認められない。また炭化物の認められない粒界と粒界腐食および粒界割れ感受性の小さい粒界とが良く対応する。

単純傾角粒界をもつ粗大柱状晶試片を用いる方法は粒界構造の効果を能率的に調べる有力な手段のひとつで

あると思われる。

文 献

- 1) 渡辺忠雄, 北村信也, 辛島誠一: 日本金属学会講演予稿集, (1978年10月), p. 99
- 2) T. WATANABE, T. MURAKAMI, and S. KARASHIMA: Script. Met., 12 (1978), p. 361
- 3) M. BISCONDI and C. GOUX: Mem. Sci. Rev. Met. 65 (1968), p. 167
- 4) T. WATANABE, M. YAMADA, S. SHIMA, and S. KARASHIMA: Phil. Mag., 40 (1979), p. 665
- 5) J. Y. BOOS and C. GOUX: Proc. U. R. Evans: Inter. Conf. on Localized Corrosion, NACE, (1971), p. 556
- 6) O. P. ARORA and M. METZGER: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1205
- 7) M. FROMENT: J. de Physique, 36 (1975), C4-371
- 8) 佐藤昭規, 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 664
- 9) B. B. RATH and I. M. BERNSTEIN: Met. Trans., 2 (1971), p. 2845
- 10) 昆 謙造, 大谷南海男: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 289
- 11) 久松敬弘, 小川洋之: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 585
- 12) 遅沢浩一郎: 防食技術, 22 (1973), p. 267
- 13) W. L. WALKER: Corrosion, 74, Paper No. 53
- 14) R. L. COWAN and G. M. GORDON: Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, NACE-5 (1973), p. 1023
- 15) D. N. T. UNWIN and R. B. NICHOLSON: Acta Met. 17 (1969), p. 1363
- 16) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, 43 (1979) p. 1068
- 17) 相山正孝: ステンレス鋼腐食試験方法の現状, (1968), p. 44, 81, ステンレス協会
- 18) R. M. LATANISION and R. W. STAEHLE: Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking, (1976), p. 214 [The Ohio State University]
- 19) G. WASSERMAN and J. GREWEN: Texture metallischer Werkstoffe (1962), p. 122
- 20) D. G. BRANDON, B. RALPH, S. RANGANATHON, and M. S. WALD: Acta Met. 12 (1964), p. 813
- 21) 近崎充夫, 添野 浩: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1363
- 22) 小若正倫, 工藤起夫: 腐食防食協会講演予稿集, (1978年5月), p. 243