

© 1990 ISIJ

論 文

SUS 304 L の粒界腐食に及ぼす P, Si の 粒界偏析の影響

細井 紀舟*・横須賀常信*・吉田 寿美*
正岡 功*²・佐々田泰宏*³

The Effect of P and Si Segregation to Grain Boundary on the Intergranular Corrosion of Type 304L Stainless Steel

Kishu HOSOI, Tsunenobu YOKOSUKA, Toshimi YOSHIDA,
Isao MASAOKA and Yasuhiro SASADA

Synopsis :

The correlation between grain boundary segregation and intergranular corrosion in solution heat treated Type 304L stainless steel was examined. Grain boundary composition was analyzed with a high resolution analytical electron microscope (HRAEM). Intergranular corrosion susceptibility was tested in 9 kmol/m³ nitric acid solution containing 1 mol/m³ Ru at 373 K for 1.8 Ms. The followings are found: (1) The amount of phosphorus segregation to grain boundaries in solution heat treated stainless steels were successfully measured quantitatively with HRAEM. The amount of phosphorus segregation increases with higher phosphorus content, and the phosphorus concentration of grain boundary becomes about a hundred times of that of grain interior. (2) Phosphorus and silicon additions cause intergranular corrosion. The correlation between amount of phosphorus segregation and intergranular penetration depth is seen in low silicon content steels. But high silicon content steels show deep intergranular penetration depth, in spite of the small amount of phosphorus segregation. (3) Assuming McLEAN's model of equilibrium segregation, the segregation free energy of phosphorus at 1 323 K is estimated as about 57 kJ/mol.

Key words : austenitic stainless steel; intergranular corrosion; nitric acid solution; grain boundary; segregation; phosphorus; silicon; microscopy.

1. 結 言

一般にオーステナイト系ステンレス鋼は適度な酸化性環境下では不働態皮膜を形成して優れた耐食性を示す。しかし、高温高濃度硝酸や高酸化性イオンを含む硝酸などの高酸化性環境中では過不働態となり腐食が促進される。過不働態域の腐食では平均的な溶出の促進とともに特に粒界部が優先的に溶出することが形態的な特徴である。

時効処理した SUS 304 ステンレス鋼の粒界腐食の材料側要因としてクロム欠乏が一般的に知られているが、溶体化処理したステンレス鋼や低炭素ステンレス鋼においてはクロム欠乏で説明できない粒界腐食が確認されている¹⁾²⁾。このクロム欠乏によらない粒界腐食は鋼中の P や Si などの不純物によって促進されることから、不純物の粒界偏析が要因として挙げられている¹⁾²⁾。

硝酸溶液中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食と粒界偏析の関連付けについては、時効による粒界偏析量の変化をオージェ電子分光法^{3)~6)}や粒界腐食液の高周波プラズマ発光分析法⁷⁾などで検出し、これと粒界腐食感受性の変化を比較検討した例が報告されている。一方、溶体化処理した SUS 304L 鋼については粒界偏析と粒界腐食についての系統的な関連付けはなされていない。これは、溶体化処理材を粒界で破断することが著しく困難なことから、粒界偏析の検出に最も有効な手段である粒界破面のオージェ分析法を適用できないためである。

本研究では特に P 及び Si に着目して、溶体化処理した SUS 304L 鋼の粒界腐食と粒界偏析の関連付けを目的として、Ru 含有硝酸中での腐食試験と高分解能分析電子顕微鏡による粒界組成分析を行い、両者の関連性を検討した。粒界の数原子層での組成変化を分析電子顕

平成元年 5 月 (社)腐食防食協会 腐食防食 '89 にて発表 平成元年 9 月 29 日受付 (Received Sep. 29, 1989)

* (株)日立製作所 日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 4026 Kuji-cho Hitachi Ibaraki pref. 319-12)

*² (株)日立製作所 日立研究所 工博 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.)

*³ (株)日立製作所 日立工場 (Hitachi Works, Hitachi, Ltd.)

微鏡で検出できる可能性は Doig ら⁸⁾ により指摘されていたが、従来の 20 nm 径程度の電子線プローブではこの定量化は困難であった。本研究では 5 nm 径のプローブでの粒界偏析量の定量化を試みた。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の化学組成を Table 1 に示す。いずれも C 含有量を 0.02 mass% 以下にして P 及び Si 含有量を変えた SUS 304L 鋼 (以下 304L 鋼) である。以下、本報では 0.02 mass% 以下の C 量の場合を 304L と呼ぶ。

試料 A~K は 10 kg 高周波誘導真空溶解後、3 mm 厚の板に熱間圧延した実験室溶解材であり、試料 L~O は 10 mm 板厚の市販材である。これらは 1323 K に 1.8 ks 保持後水冷の溶体化処理を施した後に腐食試験及び粒界組成分析に供した。ただし、試料 O は 1323 K, 0.6 ks, 水冷のミルアニールのみで実験に供した。

2.2 腐食試験

腐食試験片は 2×10×30 mm の板状とした。エメリー紙 1000 番で湿式研磨後、アセトンで脱脂洗浄し腐食試験に供した。試験液は試薬特級硝酸とイオン交換水で調合した 9 kmol/m³ 硝酸水溶液に 1 mol/m³ の Ru をニトロシルルテニウム錯体 (Ru(NO)(NO₃)₃) で添加したものである。Ru は硝酸中で腐食を促進することが知られている⁹⁾。373 K に保持した腐食試験液に 360 ks の浸漬を 5 回繰り返す合計 1.8 Ms の腐食試験を行った。試験液は 360 ks ごとに更新した。腐食試験の後、試料断面の光学顕微鏡観察を行い粒界侵食深さを測定した。

さらに試料 A, C, D, N 及び O については、3 kmol/m³ の沸騰硫酸中に 180 s 浸漬する硫酸試験と、0.15 kmol/m³ の Cr⁶⁺ を添加した 5 kmol/m³ の沸騰硝酸に 21.6 ks 浸漬する Cr⁶⁺ 含有硝酸試験も行った。硫酸試験液は試薬特級硫酸とイオン交換水で調合し、Cr⁶⁺ 含

有硝酸試験液は試薬特級硝酸、試薬特級無水クロム酸 (CrO₃) 及びイオン交換水で調合した。腐食試験の後、試料表面の SEM 観察と、試料断面の光学顕微鏡観察による粒界侵食深さ測定を行った。

2.3 粒界侵析量解析[†]

試料 A, C, D, L, N 及び O を粒界部の組成分析に供した。直径 3 mm, 厚さ 0.15 mm の円板を切り出し、2% 過塩素酸を含む 2-ブトキシエタノール (CH₂(OH)CH₂OC₄H₉) を電解液としてジェット式電解研磨で薄膜化した。さらにアルゴンイオンミリングで表面クリーニング仕上げした。

使用した分析電子顕微鏡は VG マイクロスコプス社製 HB501 である。透過像上で粒界面が電子線入射方向とほぼ平行になるよう薄膜試料を傾斜させ、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX 分析) で粒界直上及び粒界をはさむ両結晶の粒界から 1, 2, 3, 50 nm 位置の組成を分析して粒界近傍の組成プロファイルを求めた。また、後の解析のために電子線エネルギー損失分光法 (EELS 法) で組成プロファイルを求めた領域の試料膜厚を測定した。なお、各試料について 3 個の粒界を分析した。

EDX 分析の電子線プローブは 5 nm 径の範囲に全電流の 90% が含まれる電子線束である。これに対して粒界の厚さは 1 原子層を仮定すると 0.2 nm 程度であるため、粒界直上の分析値でも粒内の組成情報が多く含まれている。その上電子線は試料中で散乱を受けて広がるため、分析値に含まれる粒界の組成情報の割合は膜厚に応じて変化する。このため、測定した組成プロファイルから薄膜中の電子散乱のモンテカルロシミュレーションを使って粒界の組成情報を分離した¹⁰⁾。粒界を 0.2 nm 厚の板状領域で近似し、偏析による組成変化はこの領域内だけで生じると仮定した。組成プロファイルを求めた領域の試料膜厚は EELS で測定してあるので、EDX 分析点 *i* ごとに試料薄膜中での電子線の散乱をシミュレーションして電子が粒界部を通過する割合 F_i を求めることができる。組成分析のもとになる特性 X 線の発生量は電子の通過距離に直接比例するので、分析点 *i* の EDX 分析値 A_i と F_i の関係は

$$A_i = F_i \cdot C_b + (1 - F_i) \cdot C_g \dots \dots \dots (1)$$

である。ここで C_b は粒界の組成、 C_g は粒内の組成であり、組成の単位はモル百分率とする。測定したプロファイルについて、 A_i に各分析点の組成、 C_g に 50 nm 位置の組成を与え、両辺の差の二乗の総和を最小にする C_b を粒界組成の推定値とした。 C_g を基準にしての C_b の

Table 1. Chemical composition.

Steel	Chemical composition (mass %)						
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
A	0.006	0.01	1.38	0.011	0.011	10.99	18.69
B	0.018	0.02	1.39	0.022	0.014	10.98	18.80
C	0.012	0.02	1.41	0.043	0.014	10.96	19.09
D	0.010	0.04	1.38	0.080	0.011	10.92	18.73
E	0.009	0.05	1.34	0.20	0.010	11.08	18.68
F	0.014	0.02	1.44	0.007	0.010	11.03	18.88
G	0.015	0.03	1.36	0.013	0.015	10.92	19.00
H	0.014	0.05	1.46	0.010	0.018	10.78	19.35
I	0.010	0.10	1.37	0.009	0.015	10.98	18.85
J	0.015	0.21	1.38	0.010	0.014	10.93	18.97
K	0.012	0.46	1.35	0.009	0.013	10.88	19.05
L	0.018	0.48	0.83	0.008	0.002	9.64	18.62
M	0.018	0.45	0.82	0.015	0.003	9.96	18.31
N	0.010	0.68	1.23	0.036	0.005	10.42	18.63
O	0.015	0.56	0.80	0.031	0.008	9.59	18.22

[†] 本研究の粒界部の組成分析及び偏析量の推定は (株) 日立製作所が英国原子力公社ハウエル研究所に委託して実施した。

増大分が偏析であり、減少分が欠乏である。以下では偏析量及び欠乏量の推定値の単位として粒界占有率を示す単位 monolayers を用いた。

3. 実験結果

3.1 腐食試験結果

Ru 含有硝酸溶液における 304L 鋼の粒界侵食深さに及ぼす P 含有量の影響を Fig. 1 に示す。これらは P 単独の影響を見るために Si 含有量を 0.05 mass% 以下の低いレベルに抑えた供試材の結果である。P > 0.02 mass% の範囲で粒界腐食が顕著になり、P 含有量の増加に伴って粒界侵食深さは大きくなっている。粒界侵食深さに及ぼす Si 含有量の影響を Fig. 2 に示す。Fig. 1 で P 添加による粒界腐食が認められなかった範囲 (P < 0.02 mass%) の P 組成の試料 A, F, G, H, I, J, K, L, 及び M の結果を示した。Si 含有量が 0.2 mass% 以下では粒界侵食は認められず、0.4 mass% 程度で粒界腐食が生じている。Fig. 3 は Ru 含有硝酸中での 304L 鋼の粒界侵食深さに及ぼす P 及び Si の複合添加

の影響を示したものである。Fig. 1 及び Fig. 2 でみられた低 Si 領域での P による腐食促進や低 P 領域での Si の腐食促進に加えて、0.5 mass% 程度の Si を含む材料でも P 含有量が増すと粒界侵食がさらに増大している。同様に、P 含有量が 0.04 mass% 程度の材料でも Si が粒界腐食を促進する傾向が見られる。以上の結

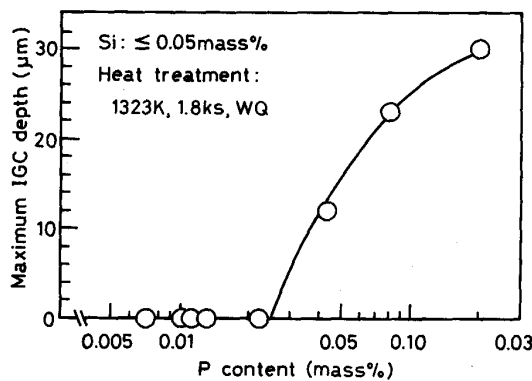


Fig. 1. Effect of P additions on the intergranular corrosion depth of Type 304L stainless steels in 9 kmol/m³ HNO₃ + 1 mol/m³ Ru at 373 K for 1.8 Ms.

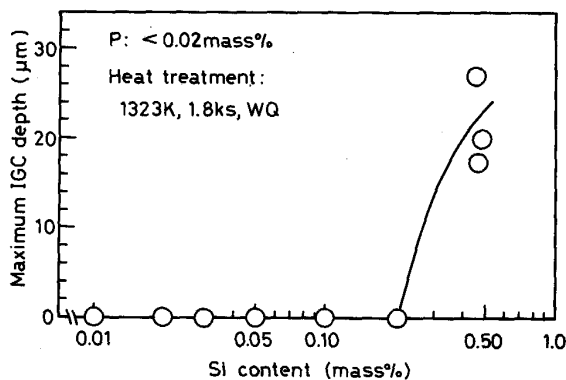


Fig. 2. Effect of Si additions on the intergranular corrosion depth of Type 304L stainless steels in 9 kmol/m³ HNO₃ + 1 mol/m³ Ru at 373 K for 1.8 Ms.

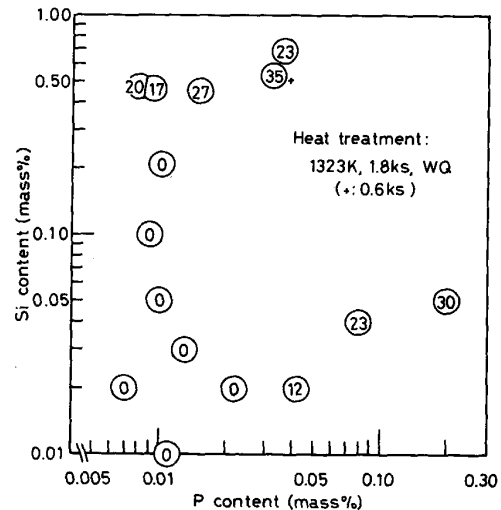


Fig. 3. Effect of P and Si additions on the intergranular corrosion depth of Type 304L stainless steels in 9 kmol/m³ HNO₃ + 1 mol/m³ Ru at 373 K for 1.8 Ms (Numbers in circles represent IGC depth in µm).

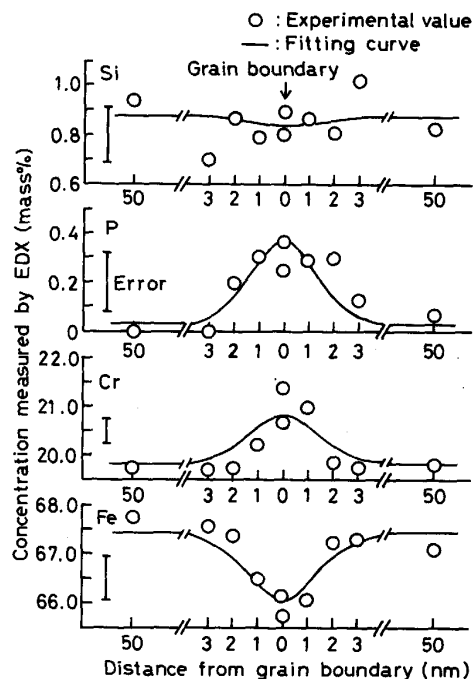


Fig. 4. Concentration profiles across a grain boundary of Type 304L stainless steel thermally treated at 1323 K for 1.8 ks, as measured by EDX with 5 nm probe (Steel N).

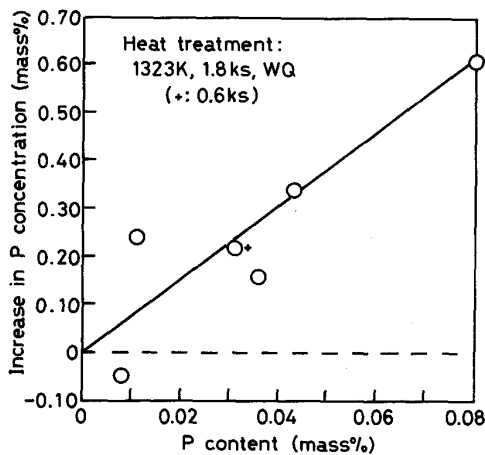


Fig. 5. Increase in P concentration at grain boundary analysis points as a function of P content.

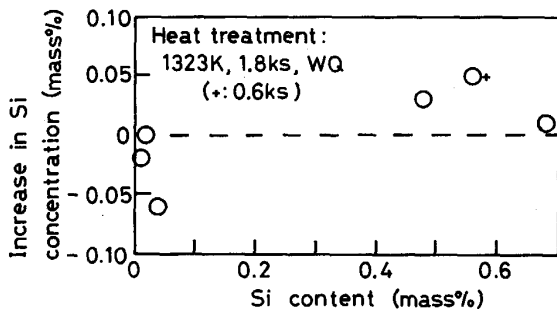


Fig. 6. Increase in Si concentration at grain boundary analysis points as a function of Si content.

果から、P, Si ともに含有量が多くなると Ru 含有硝酸中における 304L 鋼の粒界腐食感受性を高めることが知られる。

3.2 粒界偏析量解析結果

粒界近傍の EDX 分析により求めた組成プロファイルの一例を Fig. 4 に示す。左側のエラーバーは特性 X 線の計数誤差に起因する分析値の誤差 (標準偏差の 2 倍) である。分析した試料に共通した特徴として P 及び Cr の分析値は粒界部で増大し、Fe については減少した。Si の粒界部での分析値の変化は小さかった。これらの他の元素では、Ni 及び Mn については粒界部での有意な分析値の変化は認められなかった。S の K 線 (2.31 kV) 及び Mo の L 線 (2.29 kV) も検出されたが、これらは微量なうえピークが重なるため定量化できなかった。なお、いずれの供試材においても粒界にクロム炭化物の析出は認められなかった。

Fig. 5 及び Fig. 6 はそれぞれ P 及び Si について粒内を基準にした粒界直上での EDX 分析値の増大をそれ

Table 2. Monte-Carlo and least square analysis results of the concentration profiles near grain boundaries measured by EDX.

Steel	Amount of segregation (monolayers)			
	P	Si	Cr	Fe
A	0.07±0.012*	-0.02±0.04	0.23±0.069*	-0.33±0.12*
C	0.11±0.025*	0.01±0.01	0.17±0.14*	-0.27±0.013*
D	0.22±0.065*	-0.05±0.04	0.28±0.27*	-0.43±0.18*
L	-0.02±0.04	0.03±0.03	0.21±0.12*	-0.05±0.05*
N	0.07±0.04*	0.0 ± 0.005	0.13±0.059*	-0.15±0.12*
O	0.07±0.04*	0.0 ± 0.02	0.31±0.074*	-0.27±0.069*

1) Mean ± standard deviation 2) * : Detected with significance

3) (): Significantly detected at one boundary

ぞれの含有量に対して示したものである。各点とも 3 個の粒界についての結果の平均値である。P 含有量が多いほど粒界直上での P の分析値の増大は直線的に大きくなっており、粒界への P の偏析が多くなることが知られる。一方、粒界での Si の分析値は低 Si 含有材では減少し、高 Si 含有材では増大しているが、この減少や増大は ±0.05 mass% の範囲のわずかな変化であった。

電子線散乱のモンテカルロシミュレーションと EDX 分析値から最小二乗法で推定した粒界偏析量を Table 2 に示す。表には P, Si, Cr 及び Fe について 3 個の粒界の結果の平均値とばらつきの目安として標準偏差を示した (平均値 ± 標準偏差)。偏析量推定値の有意性については、Fig. 4 に示したような組成プロファイルの粒界部での山や谷がエラーバーで表示した分析の誤差よりも大きい場合を有意な検出と判定した。Table 2 で * 印を付したものが有意な検出と判定された結果である。

P については最も P 含有量が少ない 1 試料を除いて有意な偏析を検出した。これらの推定値は粒界での P の濃縮は母相の 100~300 倍にもなっていることを示している。一方、Si については試料 D の 1 粒界で有意な欠乏が検出されたのみであり、偏析や欠乏の十分な証拠は得られなかった。着目していた P 及び Si の他に主要合金元素である Cr の偏析と Fe の欠乏も有意と判定された。しかし、Cr と Fe については母相に含有される量が多いため粒界への偏析あるいは欠乏の割合は大きな値ではない。

3.3 粒界偏析量と粒界侵食深さの比較

有意と認められた P 偏析量と Ru 含有硝酸中における粒界侵食深さとの関係を Fig. 7 に示す。各点のエラーバーは P 偏析量推定値の標準偏差である。図には 2 種類の供試材が含まれている。一方は Si 含有量が 0.05 mass% 以下の試料 A, C 及び D (低 Si 材) で、他方は 0.40~0.70 mass% Si を含む試料 N 及び O (高 Si 材)

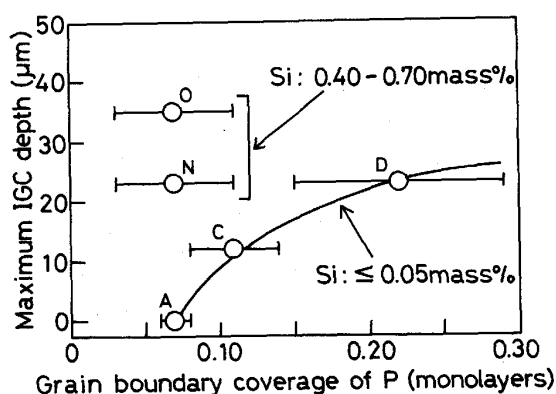


Fig. 7. The depth of intergranular penetration plotted as a function of the P segregation to grain boundary in Type 304L stainless steels thermally treated at 1323 K. The corrosion occurred during $9 \text{ kmol/m}^3 \text{ HNO}_3 + 1 \text{ mol/m}^3 \text{ Ru}$ at 373 K for 1.8 Ms test.

である。低 Si 材については P 偏析量が多くなると粒界侵食深さも増大しており、P 偏析量と粒界侵食深さの間に相関性が認められる。一方、高 Si 材では P 偏析量が少ないにもかかわらず深い粒界侵食を生じており、単なる P 偏析の量のみでは粒界腐食を説明できない。これに関しては 4.2 節で考察する。

4. 考 察

4.1 粒界偏析挙動

(1) 偏析領域の厚さ

Table 2 に結果を示した偏析量の推定では粒界を 0.2 nm 厚の 1 原子層で近似し、この層内での組成変化を仮定して偏析量を 1 原子層内での濃度変化に換算した。HÄNNINEN ら¹¹⁾ による 304 鋼粒界破面のオージェ分析や GUTTMANN ら¹²⁾ による Alloy 600 ニッケル基合金の粒界破面のオージェ分析の結果では、P の粒界偏析層は数原子層の範囲内と推定されている。本研究で検出した P の偏析も上記解析の仮定と同程度の狭い領域で生じていると考えられる。また、Cr の偏析層や Fe の欠乏層の厚さの詳細は不明であるが、有限サイズのプローブでの分析プロファイルは真のものより広い幅になることから、Cr や Fe の組成変化領域は Fig. 4 に示された山や谷の幅よりも狭い数 nm 以下の範囲と考えられる。

(2) P 偏析量のばらつき

Table 2 で有意と判定された P 偏析量の標準偏差は、試料 A, C, D では平均値の 30% 以内であり、試料 N 及び O では平均値の 60% 程度である。多数の粒界での P 偏析量のオージェ分析値のばらつきは平均値の 30% 程度であることが BRIANT¹³⁾ や WAS ら¹⁴⁾ により報

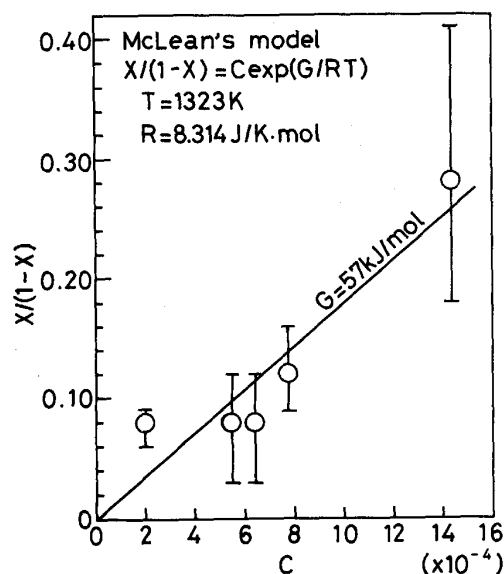


Fig. 8. Fitting of McLEAN type of equation for the phosphorus segregation data. C and X are the molar fraction and the grain boundary coverage of phosphorus respectively.

告されている。これらの報告に比べて本報では分析手法が異なること及び分析粒界数が少ないことから直接の比較はできないものの、試料 A, C, D についてはこれらの報告と同程度のばらつきである。また、試料 N 及び O では各 1 粒界ずつ偏析量が著しく少ない結果が含まれているため、分析数が少ない影響が現れてばらつきが大きくなったものと考えられる。これらのことから、本報の P 偏析量のばらつきの程度はほぼ正常な範囲内と考えられる。

(3) McLEAN モデルの適用

本研究で検出した P 偏析は 1323 K の熱処理過程で生じた平衡偏析と考えられる。平衡偏析のモデルの一つに McLEAN のモデル¹⁵⁾ があり、多くの場合に近似的に適用できることが知られている。このモデルでは偏析量を次式で与えることができる。

$$X/(1-X) = C \exp(G/RT) \quad (C \ll 1) \dots (2)$$

ここで X は偏析元素の粒界占有率、 C は偏析元素の母相でのモル分率、 G は偏析の自由エネルギー、 R は気体定数、 T は温度である。一定の温度で平衡濃度に達したものであれば、 $X/(1-X)$ と C は直線関係になるはずである。

Fig. 8 は P 含有量と P 偏析量の間係を示したものである。式(2)との適合性を見るために縦軸の偏析量は $X/(1-X)$ とした。P のモル分率約 2×10^{-4} の 1 点とモデルの直線とのずれが大きいものの、各点はほぼ直線の周りに分布している。従って、304L 鋼における P の

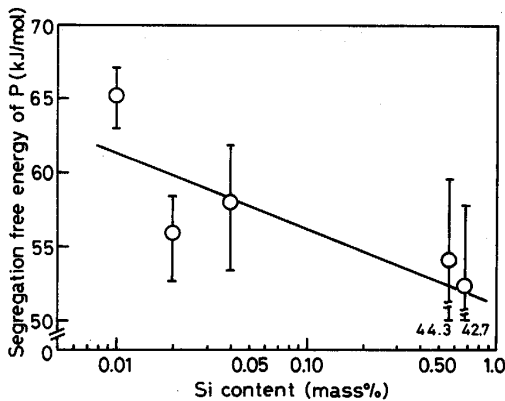


Fig. 9. Effect of Si content on segregation free energy of P at 1323 K in Type 304L stainless steels.

粒界偏析に McLEAN のモデルを近似的に適用できると見なせる。直線の傾きから求めた 1323 K における P 偏析の自由エネルギーは 57 kJ/mol である。304L 鋼における P 偏析の自由エネルギーの報告は見られないが、GUTTMAN ら¹²⁾ は 304L 鋼と同じく面心立方構造で Ni, Cr, Fe を主成分とする Alloy 600 における P 偏析の自由エネルギーとして 1273 K で 58.9 kJ/mol, 1423 K で 55.8 kJ/mol を得ており、本結果と近い値である。

(4) P 偏析に及ぼす Si の影響

鉄基フェライト合金において P の粒界偏析が C によって抑制されること¹⁶⁾ や Si, Mn によって促進されること¹⁷⁾ が報告されている。オーステナイト合金である 304L 鋼においても P 偏析が共存元素の影響を受けることが考えられるので、ここでは広い範囲で組成を変えた Si の影響について検討する。式(2)を変形すると、

$$G = RT \ln \left\{ \frac{X}{C(1-X)} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

であり、各供試材について 1323 K での P 偏析の自由エネルギーを計算できる。P 偏析の自由エネルギーと Si 含有量の関係を Fig. 9 に示す。各点のエラーバーは Table 2 に示した偏析量の標準偏差に対応したエネルギーの変動幅である。Si 含有量が多いほど P 偏析の自由エネルギーは減少する傾向が見られる。偏析の自由エネルギーが小さいほど偏析は生じにくい。従って、304L 鋼においては、フェライト合金の場合とは逆に Si によって P の偏析は抑制されると考えられる。

4.2 粒界腐食の材料側要因

ARMJO¹⁾ は P 及び Si が Cr⁶⁺ 含有硝酸中でステンレス鋼の粒界腐食を促進すると報告している。また、BRIANT⁴⁾⁵⁾ は P が沸騰硝酸中で粒界腐食を促進すると報告している。Fig. 1~Fig. 3 に示したように Ru 含有硝酸中においてもこれらの環境の場合と同様に P 及び

Si が粒界腐食を促進することを確認した。さらに、Table 2 に示したように溶体化処理材においても P が粒界に偏析していることを明らかにした。しかし、Fig. 7 の粒界腐食と P 偏析の関係は単に P 偏析量のみでは粒界腐食を説明できないことを示している。BRIANT⁴⁾⁵⁾ による 304L 鋼及び 316L 鋼時効処理材の粒界腐食と P 偏析の関連検討においても本研究と同様に完全な対応関係は得られていない。以下では Fig. 1~Fig. 3 の P 及び Si による粒界腐食の材料側要因について考察する。

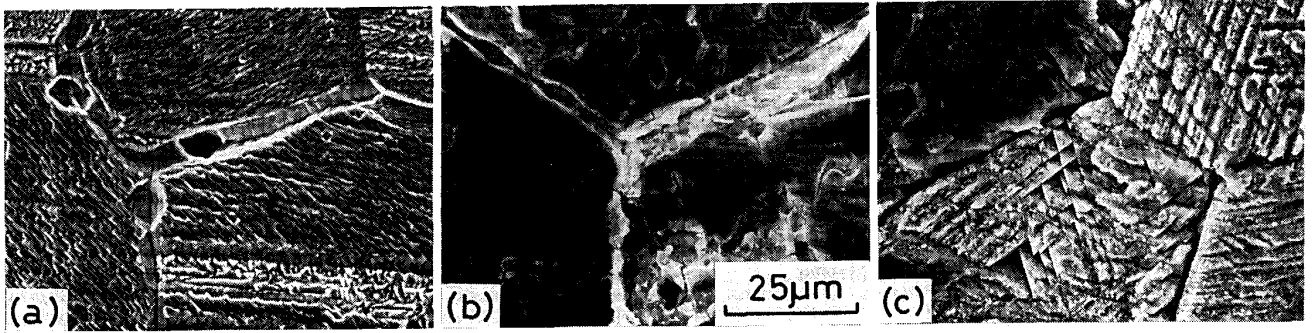
ステンレス鋼の粒界腐食の材料側要因として一般にクロム欠乏と不純物の粒界偏析が考えられている。本実験材においては Cr 炭化物は認められず、さらに Fig. 4 及び Table 2 に示したように粒界付近で Cr 濃度が増大していることから Fig. 1~Fig. 3 の粒界腐食がクロム欠乏によらないことは明白である。さらに、Fig. 1 で P 含有量の増加と粒界侵食の増大が対応していること、Fig. 7 の低 Si 材で P 偏析量の増加と粒界侵食の増大に相関が見られたことから、粒界での P 濃度の増加と粒界腐食にはなんらかの関連があると考えられる。

一方、Fig. 7 の高 Si 材では P 偏析量が少ないにもかかわらず粒界侵食は大きく、単に粒界での P の組成変化だけではこれを説明できない。Fig. 2 で Si の含有量の増加により粒界侵食が生じたことは Si もなんらかの形で粒界腐食に影響することを示している。Fig. 6 及び Table 2 の分析結果で Si の粒界での組成変化は仮にあったとしても極めて小さいことから、Si はそれ自身の偏析以外の方法で粒界腐食に関与していると考えられる。

阿部ら^{18)~20)} はステンレス鋼の P に起因する粒界腐食の機構を粒界における P 濃度の変化による成分依存型とフィルム状りん化合物 ((Fe, Cr, Ni)₃P₂) の形成による化合物依存型に分類し、成分依存型は硫酸試験で検出でき、化合物依存型は Cr⁶⁺ 含有硝酸試験で検出できるとしている。Fig. 1~Fig. 3 の粒界腐食における P 及び Si の作用について検討するために、P 偏析を検出した試料 A, C, D, N 及び O についてこれら 2 種類の腐食試験を行った。

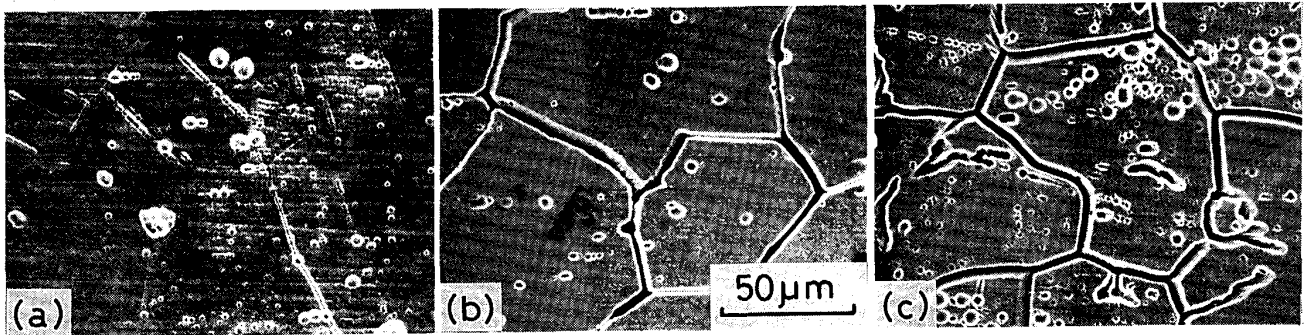
硫酸試験における腐食は Photo. 1 に試験後の表面外観を示すように粒界腐食を伴う活性溶解であった。平均的な溶解量は P を多く含む試料ほど大きかったが、試料断面の光学顕微鏡観察の結果ではいずれの試料においても 10 μm 以下の軽微な粒界侵食しか認められず、試料間での有意な粒界侵食深さの差を検出できなかった。

P 偏析量と Cr⁶⁺ 含有硝酸試験による粒界侵食深さの関係を Fig. 10 に示す。Photo. 2 は腐食試験後の表



(a)Low Si content and low P segregation (Steel A) (b)Low Si content and high P segregation (Steel D)
(c)High Si content and high P segregation (Steel N)

Photo. 1. The attack produced by boiling 3 kmol/m³ H₂SO₄, 180 s test on Type 304L stainless steels thermally treated at 1323 K.



(a)Low Si content and low P segregation (Steel A) (b)Low Si content and high P segregation (Steel D)
(c)High Si content and high P segregation (Steel N)

Photo. 2. The attack produced by boiling 5 kmol/m³ HNO₃ + 0.15 kmol/m³ Cr⁶⁺, 21.6 ks test on Type 304L stainless steels thermally treated at 1323 K.

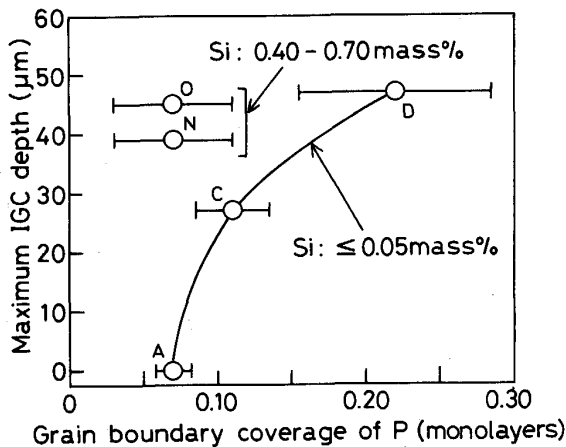


Fig. 10. The depth of intergranular penetration plotted as a function of the P segregation to grain boundary in Type 304L stainless steels thermally treated at 1323 K. The corrosion occurred during 5 kmol/m³ HNO₃ + 0.15 kmol/m³ Cr⁶⁺, boiling, 21.6 ks test.

面外観である。低 Si 材では P 偏析量が多くなるにつれて粒界侵食も増大しているが、高 Si 材では P 偏析

量が少ないにもかかわらず深い粒界侵食を生じており、Fig. 7 の Ru 含有硝酸試験の場合と同様の結果が得られた。

Cr⁶⁺ 含有硝酸における粒界腐食がりん化物の溶解によるものとすれば、Fig. 10 の結果は、P 偏析量が多いほど粒界でのりん化物形成量は多く、同じ P 偏析量でも高 Si 材ほどりん化物形成量が多いことを示している。Fig. 7 と Fig. 10 とで粒界腐食と P 偏析の関係が類似であることから、(i)Ru 含有硝酸における粒界腐食の材料側要因はりん化物である、(ii)P 偏析量が増すとりん化物形成量は増加する、(iii)Si はりん化物形成を促進する、と仮定すると Ru 含有硝酸における粒界腐食と P、Si 含有量や P 偏析量との関係を矛盾なく説明できる。

5. 結 言

1323 K で溶体化処理した SUS 304L の Ru 含有硝酸中での粒界腐食感受性に及ぼす P 及び Si 含有量の影響を評価するとともに、粒界部の組成を高分解能分析電

子顕微鏡で分析し、以下の結論を得た。

(1) 高分解能分析電顕を用いて溶体化ステンレス鋼の P の粒界偏析を定量化することができた。

(2) 粒界においては P の偏析が顕著に認められ、その偏析量は P 含有量が多いほど増し、粒界での濃縮率は粒内の約 100 倍にもなる。粒界には Cr の偏析及び Fe の欠乏も認められるが大きな値ではない。

(3) P 及び Si 含有量の増加により粒界侵食深さは増大するが、Si の含有量の少ない場合には P 偏析量の増加と粒界侵食深さの増大の間に対応関係がある。しかし、Si を約 0.5 mass% 含有する場合は P の偏析量が少なくても粒界侵食深さは大きい。

(4) 粒界腐食は偏析した P が形成するりん化物の溶解により生じ、Si はりん化物形成を促進すると考えると高 Si 含有材の深い粒界侵食を矛盾なく説明できる。

(5) McLEAN の平衡偏析モデルを仮定すると、1323 K における P 偏析の自由エネルギーは 57 kJ/mol 程度である。

文 献

- 1) J. S. ARMijo: *Corrosion*, **24** (1968), p. 24
- 2) K. T. AUST: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245** (1969), p. 2117
- 3) A. JOSHI and D. F. STEIN: *Corrosion*, **28** (1972), p. 321
- 4) C. L. BRIANT: *Metall. Trans. A*, **18** (1987), p. 691
- 5) C. L. BRIANT and P. L. ANDRESEN: *Metall. Trans. A*, **19** (1988), p. 495
- 6) 阿部征三郎, 水沼武久, 小島政雄, 榊原 健: *鉄と鋼*, **73** (1987), A287
- 7) 栗木良郎, 木内 清, 中島 甫, 稲積 透, 吉武明英, 田村 学: 第 35 回腐食防食討論会講演集 (1988), p. 69
- 8) P. DOIG, P. E. J. FLEWITT and R. K. WILD: *Phil. Mag. A*, **37** (1978), p. 759
- 9) 新井祐子, 本田 卓: 腐食防食 '88 講演集 (1988), p. 396
- 10) J. M. TITCHMARSH: *Proc. 11th Int. Cong. on X-ray Optics and Microanalysis*, ed. by J. D. BROWN and R. H. PACKWOOD, London, Ontario, Canada (1987), p. 337 [ICXOM-11]
- 11) H. HÄNNINEN and E. MINNI: *Metall. Trans. A*, **13** (1982), p. 2281
- 12) M. GUTTMAN, Ph. DUMOULIN, Nguyen TAN-TAI and P. FONTAINE: *Corrosion*, **37** (1981), p. 416
- 13) C. L. BRIANT: *Acta Metall.*, **31** (1983), p. 257
- 14) G. S. WAS and J. R. MARTIN: *Metall. Trans. A*, **16** (1985), p. 349
- 15) D. McLEAN: *Grain Boundaries in Metals* (1957), p. 116 [Oxford Univ. Press]
- 16) H. ERHART and H. J. GRABKE: *Met. Sci.*, **15** (1981), p. 401
- 17) J. YU and C. J. McMAHON, Jr.: *Metall. Trans. A*, **11** (1980), p. 291
- 18) 阿部征三郎, 金子道郎, 水沼武久, 木村英隆, 岡田孝継, 坪田基司: *材料とプロセス*, **2** (1989), p. 782
- 19) 金子道郎, 阿部征三郎, 嶋 誠之, 小畑 稔: *材料とプロセス*, **2** (1989), p. 783
- 20) 阿部征三郎, 金子道郎: *材料とプロセス*, **2** (1989), p. 786