



図2.6

$E_{R.CREV}$ 測定法¹⁾.

(a) 測定のための電位操作法,

(b) 対応する電流変化

文 献

- 1) 辻川茂男, 張恒, 久松敬弘: 防食技術, **32**, 97 (1983).
- 2) 児島洋一, 辻川茂男: 材料と環境, **47**, 49 (1998).
- 3) 吉井紹泰, 久松敬弘: 日本金属学会誌, **36**, 750 (1972).
- 4) 小若正倫, 長野博夫, 鈴木英次郎: 鉄と鋼, **65**, 1953 (1979).
- 5) 腐食防食協会編: “材料環境学入門”, 丸善, p.97 (1993).
- 6) A.Garner: *Corrosion*, **37**, 178 (1981).
- 7) J.M.Defranoux: *Corr. Sci.*, **8**, 245 (1968).
- 8) 小林未子, 夫他: 日本ステンレス技報, **12**, 55 (1976).
- 9) R.J.Brigham, E.W.Tozer: *Corrosion*, **29**, 33 (1973).
- 10) R.J.Brigham, E.W.Tozer: *Corrosion*, **32**, 274 (1976).
- 11) P.E.Manning: *Corrosion*, **39**, 99 (1983).
- 12) R.J.Brigham: *Mater. Perform.*, **13**(11), 29 (1974).
- 13) 辻川茂男, 張恒, 久松敬弘: 春期講演予稿集, 腐食防食協会, p.36 (1982).

2.3 粒界腐食試験

オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食感受性は、固溶化熱処理されてオーステナイト一次固溶態単相組織となっているステンレス鋼が500～800℃付近の熱履歴を受けることにより、結晶粒界にクロム炭化物が析出、成長し、それに伴って粒界近傍にクロム欠乏域が形成され、耐食性を失うことにより現出する。

ステンレス鋼の粒界腐食試験の歴史は古く、硫酸・硫酸銅腐食試験および65%硝酸腐食試験はそれぞれHatfield¹⁾ およびHeuy²⁾ により1930年ごろにその基礎を与えられている。また、硝酸・ふっ化水素酸腐食試験および硫酸・硫酸第二鉄腐食試験の基礎はそれぞれBinderら³⁾ およびStreicher⁴⁾ により与えられ、65%硝酸腐食試験に対するふるい分け試験としての10%しゅう酸エッチ試験の採用に関するStreicherの提案⁵⁾ を経て、1950年代には現在のASTMおよびJISの粒界腐食試験体系の骨格が形成された。

ASTMおよびJISに規定されているステンレス鋼の粒界腐食試験方法の概要を表2.4にまとめる。

硫酸・硫酸銅腐食試験は、酸洗槽内の硫酸銅を含む硫酸溶液環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食事例¹⁾ に基づいて開発された試験方法として、1930年代以降現在まで広く用いられている。従来の規格 (ASTMA393) では浸漬試験時間が72時間であったが、Rocha⁶⁾ の銅片入り試験の提案により試験時間は24時間以内に短縮された。銅片との接触により、ステンレス鋼試験片の電極電位が Cu^{2+}/Cu^{+} 平衡電位に浸漬直後から保持されるため⁷⁾ である。規格では試験結果の評価、判定を、開口処理を施した試験後試験片の観察による、粒界腐食に基づく割れの有無で行うことになっているが、この方法が定量的でないこと、およびこの方法では約50 μm 以下の深さの粒界腐食を許容する⁸⁾ ことから、

表2.4 ステンレス鋼の粒界腐食試験方法の概要

	試験方法	評価および合否判定基準	検出対象
JIS G 0571 ASTM A 262A 10% しょう酸エッチ試験	室温の10% HOOC・COOH 中で電解エッチング	エッチ組織を分類。段状、混合組織は合格、みぞ状組織は他の熱酸試験により判定。	Cr炭化物析出状態
JIS G 0572 ASTM A 262B 硫酸・硫酸第二鉄腐食試験	沸騰50% H ₂ SO ₄ +Fe ₂ (SO ₄) ₃ 中で120時間浸漬試験	重量減より腐食度を求める。JISには判定基準の規定なし。(当事者間協議)	Cr欠乏域および一部鋼種のσ相
JIS G 0573 ASTM A 262C 65% 硝酸腐食試験	沸騰65% HNO ₃ 中で48時間×5回の浸漬試験(3回でも可)	重量減より腐食度を求める。JISには判定基準の規定なし。	Cr炭化物, Cr欠乏域, およびσ相
JIS G 0574 ASTM A 262D 硝酸・ふっ化水素酸腐食試験	70℃の10% HNO ₃ +3% HF 中で2時間浸漬試験	重量減より腐食度比を求める。	Cr欠乏域
JIS G 0575 ASTM A 262E 硫酸・硫酸銅腐食試験	沸騰15.7% H ₂ SO ₄ +5.5% CuSO ₄ +Cu 片中で16時間浸漬試験	曲げによる開口処理により粒界腐食に基づく割れの有無を判定。	Cr欠乏域
JIS G 0580 ASTM G 108 EPR試験	30℃の0.5 kmol/m ³ H ₂ SO ₄ +0.01 kmol/m ³ KSCN 中で往復分極測定	往復分極時のピーク電流比(JIS) 復路分極時の再活性化電流量(ASTM)	Cr欠乏域

試験の目的によっては試験片断面の顕微鏡観察による粒界侵食深さ測定も併用されている。

65%硝酸腐食試験は、硝酸製造プラントにおけるフェライト系ステンレス鋼の粒界腐食事例に基づいて開発された²⁾試験方法であって、とくに米国では材料の受け入れ検査方法として伝統的に用いられてきた。硫酸・硫酸銅腐食試験に比して65%硝酸腐食試験がかなり高い電位域での試験であることから、前者では純粋にCr欠乏域のみが溶解するのに対して、後者ではCr欠乏域のほかにCr炭化物あるいはσ相も溶解する。硝酸環境ではσ相析出に起因する粒界腐食事例も見られるが、他の環境では見られないことが多いので、本試験方法の採用にあたっては使用環境を考慮する必要がある⁷⁾。本試験方法は48時間試験を5回繰り返すために長時間を要するが、1980年のJIS改正で“当事者間の協議”により3回に短縮できることになった。

硝酸・ふっ化水素酸腐食試験は特殊な試験方法であって、判定があいまいであることから、近年ほとんど用いられていない。

硫酸・硫酸第二鉄腐食試験は、上述した65%硝酸腐食試験の欠点を改善する目的でStreicher⁴⁾が提案した試験方法であって、比較的純粋にCr欠乏に起因する粒界腐食感受性を検出する。この試験液中の腐食速度は硫酸濃度に敏感^{9,10)}なため、試験液調製は注意深く行う必要がある(JISでは50±0.3%と規定)。

10%しょう酸エッチ試験とCr炭化物の粒界析出あるいは粒界腐食感受性との関連は古くから知られていたが、Streicher⁵⁾が長時間を要する65%硝酸腐食試験の実施に先立って本試験を選別試験として採用できることを提案したのを契機に、熱酸試験に対する選別試験として規格化された。ASTMおよびJISでは、本試験で“みぞ状組織(ditch)”のものは他の熱酸試験を実施する必要があるが、“段状組織(step)”あるいは“混合組織(dual)”のものは熱酸試験を免除され、合格とされる。これは、混合組織であれば結晶粒界におけるCr炭化物析出が不連続であるから、粒界近傍のCr欠乏域形成も不連続であって、したがって粒界腐食は進行しないとしたものである。しかしながら、混合組織であっても他の熱酸試験で粒界腐食を生じる例^{11,12)}が報告されている。粒界上におけるCr拡散がマトリックス中に比して速いために、Cr炭化物析出は不連続であっても粒界に沿って連続的なCr欠乏域が形成される場合があるためと説明されている。

EPR試験は電気化学的分極測定により材料の鋭敏化の程度を判定するためにCihal¹³⁾が開発した試験方法であって、チオシアン塩を含む硫酸中で試料電極を活性態域から不動態域にかけて速い電位送り

速度で往復分極し、復路の再活性化電気量 (single-loop法)^{14,15)} あるいは往路と復路のピーク電流比 (double-loop法)¹⁶⁾ によって評価する。ASTMでは前者が、JISでは後者が採用され、ISO/TC156では両者の規格化が検討されている。

以上の粒界腐食試験はわが国ではJISとして体系化されているが、JIS材料規格への引用は少なく、引用されている場合でもその適用は、“注文者と製造業者との協定による”とされている。これらの粒界腐食試験は、材料の製造業者が品質管理の目的で実施している以外は特定の目的の試験、研究に使われる例がほとんどであって、本来の目的である材料の受け入れ試験としての役割は失われつつあるのが現状である。

Ni基ステンレス合金に対する粒界腐食感受性試験はASTM G28に規定されている。このうち、Practice Aは一般のNi基ステンレス合金に対する試験方法であって、ステンレス鋼に対する硫酸・硫酸第二鉄腐食試験方法と本質的に同等であるが、対象材料の硫酸中の耐食性に合わせて試験時間を24時間あるいは120時間としている。また、Practice Bは15Cr-16Mo-Ni合金に対する試験方法であって、沸騰23% H₂SO₄+1.2% HCl+1% FeCl₃+1% CuCl₂水溶液環境で24時間浸漬試験される。

文 献

- 1) W.H.Hatfield : *J. Iron Steel Inst.*, **127**, 380 (1933).
- 2) W.R.Heuy : *Trans. Am. Soc. Steel Testing*, **18**, 837 (1930).
- 3) W.O.Binder, C.M.Brown : ASTM STP 93, p.146 (1949).
- 4) M.A.Streicher : *Corrosion*, **14**, 59t (1958).
- 5) M.A.Streicher : *ASTM Bulletin*, No.188, 35 (1953).
- 6) H.J.Rocha : *Stahl u. Eisen*, **70**, 608 (1950).
- 7) M.A.Streicher : ASTM STP 656, p.3 (1978).
- 8) W.L.Walker : ASTM STP 656, p.146 (1978).
- 9) M.A.Streicher : *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 161 (1959).
- 10) M.A.Streicher : *ASTM Bulletin*, No.229, 77 (1958).
- 11) 遅沢浩一郎, 藤原最仁 : 鉄と鋼, **66**, S24 (1980).
- 12) 明石正恒, 服部和治 : 防食技術, **30**, 559 (1980).
- 13) V.Cihal et al. : 5th European Corrosion Congr., Paris, Sept. 24-28 (1973).
- 14) P.Novak, R.Stefec, F.Frong : *Corrosion*, **31**, 344 (1975).
- 15) W.L.Clarke, R.L.Cowan, M.L.Walker : ASTM STP 656, p.99 (1978).
- 16) 梅村文夫, 明石正恒, 川本輝明 : 防食技術, **29**, 163 (1980).

2.4 脱成分腐食試験

2.4.1 脱成分腐食

脱成分腐食は脱合金化ともいわれ、多元素中の一元素が流体系の作用によってマトリックスから選択的に溶出する現象である。この現象は150年以上前から知られており、多くの腐食機構が提案されている¹⁾。銅合金の中には、特定の腐食環境の下で脱成分腐食を生ずるものがある。特に、黄銅の脱亜鉛腐食はよく知られている²⁾。脱亜鉛腐食以外にも、銅合金からの脱ニッケル腐食や脱アルミニウム腐食も知られている。銅合金以外でも、鋼からのニッケルまたは鉄の溶出、Co-Ni-Cr合金からのCoの溶出、ねずみ鋳鉄からの鉄の溶出などが知られている¹⁾。また、合金は合金中の反応性の大きい成分が選択的に溶解する現象で、Au-AgやAu-Cuのような貴金属合金に生ずる。

脱成分腐食は、さまざまな環境において多くの合金に見られる現象であるにもかかわらず、例えば、ASTM (American Society of Testing Materials) およびNACE (National Association of Corrosion Engineers) でもその試験法を定めていない。

各国で提案または採用されている脱亜鉛腐食試験を以下に紹介する。