669.15'24'26-194.56:669.111.3:669.26

70525

オーステナイト系ステンレス鋼における炭化物およびクロム欠乏層の形成に関する理論的検討*

新井 宏**

A Theoretical Study on the Formation of Carbide and Chromium-Depleted-Layer in Austenitic Stainless Steel

Hiroshi ARAI

Synopsis:

It is well known that the occurrence of intergranular corrosion in austenitic stainless steel is caused by the chromium depletion at the grain boundary, where the chromium carbide formed. However, no clear physical interpretations for the formation of carbide and chromium depleted layer have been given yet.

The purpose of this paper is to summarize mathematically what is the rate determing process for the formation of carbide.

It is concluded that: 1) the diffusion of carbon to the grain boundary is too rapid to be the rate determing process; 2) as the chromium diffusion is relatively slow below 500°C, the supply of chromium to the grain boundary determines the rate of precipitation; and 3) above 550°C, the formation of carbide itself is the rate determing process.

From the above conclusions, the Time-Temperature-Sensitization (TTS) diagram can be calculated under certain assumptions.

The theoretical TTS diagram agrees well with the experimental results.

(Received July 9, 1969)

1. 緒言

オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食は粒界へのクロム炭化物析出にともなう粒界近傍のクロム欠乏に原因があるといわれている. *E. C.* BAIN ら[1]がこの機構を定性的に示して以来, 電子顕微鏡による直接観察[2], 粒界腐食溶出部の組成分析[3], 電気化学的方法[4], などによつて次々にこのクロム欠乏説が裏付けられている. しかしこれら炭化物の析出あるいは粒界近傍でのクロム欠乏の現象について, 拡散を主体とした理論的, 定量的な取扱いはまだ報告されていない.

本報では, 最初にオーステナイト系ステンレス鋼の炭化物析出における律速機構について考察し, つづいて炭化物析出速度や粒界におけるクロム濃度の減少を, 拡散などに関する諸数値から, 理論的に計算した. またこれら理論的な検討結果を, 既知の粒界腐食に関する諸報告と対比し, いわゆる TTS (Time-Temperature-Sensitization) 曲線の統一的な解釈をはかつた.

2. 炭化物析出の律速機構

比較的炭素量のすくないオーステナイト系ステンレス鋼では, 一部の例外を除き, 炭化物の析出は粒界のみに起こる. この場合の炭化物は $Cr_{23}C_6$ に若干鉄が置換した $(CrFe)_{23}C_6$ の型だといわれている[5]. 一般的にいつて, 粒界は転位密度が高く, 侵入型に固溶する炭素があつまりやすいが, このため炭化物の核の生成は粒界に優先するわけである. また粒界に析出した炭化物は, 炭素とクロムの拡散速度の相違によつて, 粒界クロム欠乏層を形成する原因となる. このクロム欠乏層は炭化物の析出とともに増大するが, 析出すべき炭素が涸渇してしまうと周辺からクロムが拡散により補給され, 消散していく. この機構について *E. C.* BAIN ら[1]の定性的な表示を借用すれば Fig. 1 のとおりである.

このように炭化物が粒界のみに優先的に形成される場合には, 炭化物析出反応は拡散とかなり密接な関係にあることが多い. オーステナイト系ステンレス鋼における炭化物析出過程についても, 拡散を考慮してその段階を示せば次のようになる.

第1段階 粒内に過飽和に固溶している炭素が粒界まで拡散してくる.

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表
昭和44年7月9日受付
** 日本金属工業(株)川崎工場

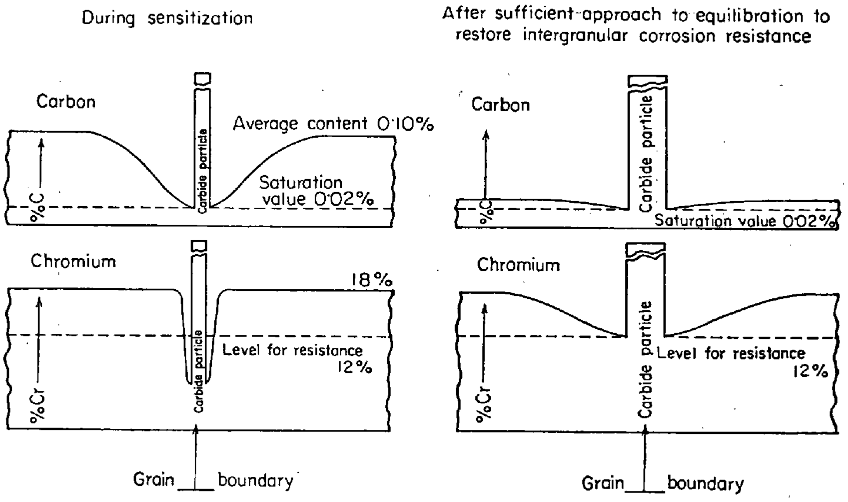

Fig. 1. Idealized diagram showing probable distribution of carbon and chromium concentration (Bain, Aborn, and Rutherford).

第2段階　粒界でクロムと反応し炭化物の核を形成し炭化物として成長する．

第3段階　炭化物にクロムが拡散により補給されていく．

このうちどの段階が炭化物析出反応を律速しているかについては，まだ明らかにされていない．ステンレス鋼に関する解説書には，炭素拡散律速を示唆しているものもあるが，これとても根拠のあることとは思えない．そこでオーステナイト系ステンレス鋼における炭化物析出反応の律速過程が何であるかを知るため，以下次のような仮定にもとづいて，炭化物析出量と粒界クロム減少濃度を計算してみることにした．

仮定1　炭素拡散律速

仮定2　炭化物生成反応律速

仮定3　クロム拡散補給律速

おのおのの仮定にもとづく計算結果のうち，同一条件での鋭敏化処理で，炭化物析出量が最小の場合が理論的にみた律速過程である．もちろん，鋭敏化処理条件によつてはただ一つの律速過程を指定できない場合も生ずるが数学的な取扱いの容易さもあわせて考慮して，上記三区分によつたものである．

3. 炭化物析出の理論計算

3·1 炭素拡散律速の場合

3·1·1　炭化物の析出速度・析出量

粒内に過飽和に存在する炭素が粒界まで拡散するのが律速である場合は，数学的には粒界まで拡散してきた過飽和分の炭素は粒界でただちに炭化物として析出してしまうと考えることができる．いま結晶粒の形をすべて球形で近似し，r_0: 結晶粒の半径，$C(r,t)$: 時間 t，位置 r の炭素濃度，C_∞: 炭素の固溶限，C_0: $t=0$ の固溶炭素濃度，D_C: 炭素の格子拡散定数，とすると球体における炭素の拡散の微分方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D_C\left\{\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right\}\cdots\cdots(1)$$

とかける．これを変数分離法で解くため

$$C(r,t)=R(r)\cdot T(t)\cdots\cdots(2)$$

としてみよう．(1)式に(2)式を代入し r，t に関してこれを右辺と左辺に整理すると(3)式となる．

$$\frac{1}{D_CT}\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{1}{R}\left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial R}{\partial r}\right)\cdots\cdots(3)$$

すなわち，右辺は r だけの関数，左辺は t だけの関数だからこれは定数でなければならない．ゆえにこれを，$-k_n^2$ とおくと $C(r,t)$ の一般解は

$$C(r,t)=\Sigma\{(A_n/r)\sin k_n r\exp(-k_n^2D_Ct)+(B_n/r)\cos k_n r\exp(-k_n^2D_C t)\}+C'\cdots(4)$$

となる．(4)式は Fourie 展開による解であり，A_n，B_n，k_n，C' はいずれも初期条件，境界条件より求められる．そこで初期条件，境界条件をおのおの設定にもとづいて，$C(r,O)=C_o$，$C(r_o,t)=C_\infty$ とし $C(r,t)$ を求めると，最終的には

$$(C-C_\infty)/(C_o-C_\infty)=-\Sigma(-1)^n(2r_o/n\pi r)\sin(n\pi r/r_o\ \exp\{-n\pi/r_o)^2D_Ct\}\cdots\cdots(5)$$

が得られる．したがつて，時間 t における粒界析出炭化物の量を，粒内の平均的な炭素濃度の減少 $\Delta\overline{C}$ で示せば

$$\Delta\overline{C}=(3/4\pi r_o^3)\int_0^{r_o}4\pi r^2(C_o-C)\,dr=(C_o-C_\infty)\{1-\Sigma(6/n^2\pi^2)\exp-(n\pi/r_o)^2D_Ct\}\cdots\cdots(6)$$

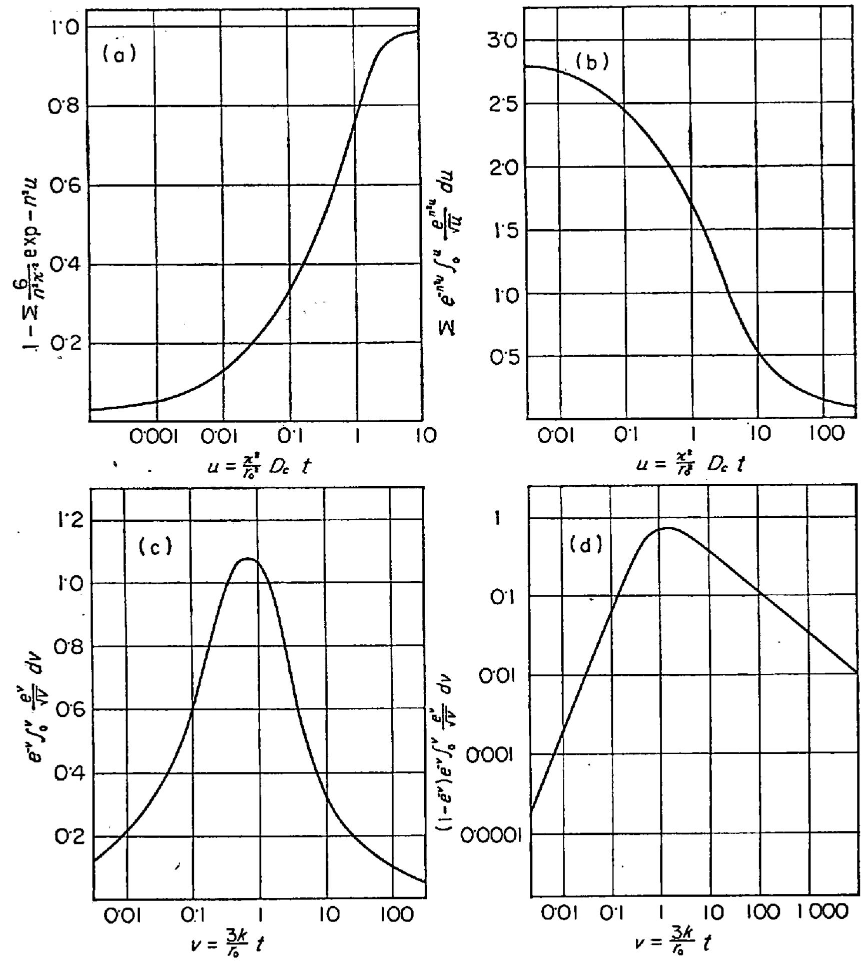

Fig. 2. Calculating graphs.

であり，粒界の単位面積当たりの析出炭素量 ΔM で示すならば

$$\Delta M=r_0 m\Delta\overline{C}/3 \quad\cdots\cdots(7)$$

である．ここに m はオーステナイト系ステンレス鋼の密度である．なお $\Delta\overline{C}$ の計算の便利をはかるため $(\pi/r_0)^2 D_C t$ を u とし，u と $\{1-\Sigma(6/n^2\pi^2)\exp(n^2u)\}$ の関係を Fig. 2 の (a) に示す．

3·1·2　粒界でのクロム濃度の減少

(6)式にしたがつて粒界に炭化物が形成されると，この影響で粒界でのクロム濃度は減少する．しかし一方では粒界でのクロム濃度が低下すれば粒内から拡散により補給されていく．したがつて粒界のクロム濃度は炭化物の析出による減少と粒内からの拡散による補給のバランスによつてきまる．その関係を解くため再び微分方程式を解いてみよう．炭素の拡散の場合には，結晶粒の大きさに比べ，拡散領域が大きかつたので球体の微分方程式を解く必要があつたが，クロムの場合は拡散領域に比べ結晶粒の大きさは十分大きいので，一次元の問題として取扱える．微分方程式で示すならば

$$\frac{\partial K}{\partial t}=D_{CR}\frac{\partial^2 K}{\partial x^2} \quad\cdots\cdots(8)$$

である．ここに，x：粒界からの距離 $(x\ll r_0)$，D_{CR}：クロムの格子拡散定数，$K(x,t)$：時間 t，粒界からの距離 x のクロム濃度である．

(8)式の特殊解としては，$x=0$ に，時間 τ で突然クロムの消失が "1" だけ起こり，それが時間 t でどのようなひろがりをもつか解いたものとして

$$K=\{\pi D_{CR}(t-\tau)\}^{-1/2}\exp\{-x^2/4D_{CR}(t-\tau)\} \quad\cdots\cdots(9)$$

がある．これは GAUSS 関数で消失が時間とともに拡散していく現象の数学的表現である．一方，時間における単位粒界面積当たりのクロムの消失速度は炭化物中のクロムと炭素の重量比を α とすれば

$$\alpha\frac{d}{dt}\left(\Delta M\right)_{t=\tau}=\frac{2\alpha m}{r_0}(C_0-C_\infty)\,\Sigma\exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{r_0}\right)^2 D_C\tau\right\} \quad\cdots\cdots(10)$$

である．すなわち時間 t，粒界からの距離 x におけるクロム濃度の減少を $\Delta K(x,t)$ とすると

$$\Delta K(x,t) = 2\alpha(C_o-C_\infty)/r_o\int_0^t \{\pi D_{CR}(t-\tau)\}^{-1/2} \exp\{-x^2/4D_{CR}(t-\tau)\}\Sigma\exp(-n^2u)d\tau \quad \cdots(11)$$

となる．(11)式は(8)式の特殊解である(9)式をクロムの粒界での消耗速度の重みをつけて，時間的に積分したものである．ここで粒界腐食にとつて，もつとも興味あるのは粒界すなわち $x=0$ における $\Delta K(x,t)$ であるがこれを ΔK とすると

$$\Delta K = 2\pi^{-3/2}\alpha(C_o-C_\infty)\sqrt{\frac{D_C}{D_{CR}}}\Sigma\exp(-n^2u)\int_0^u \frac{\exp n^2u}{\sqrt{u}}du \quad \cdots\cdots\cdots(12)$$

となる．u は前述のとおり $(\pi/r_o)^2D_Ct$ を意味する．

ΔK の計算の便利のため $\Sigma\exp(-n^2u)\int_0^u u^{-1/2}\exp n^2u du$ と u の関係を計算して Fig. 2 の(b)に示す．

3·2 反応速度律速の場合

3·2·1 炭化物の析出速度・析出量

粒界における炭素とクロムの反応速度が律速の場合は反応速度にくらべ粒内での炭素の拡散は十分早いと考えることができる．すなわち，固溶炭素量の分布は場所によらず一定だと見なせる．一方，炭化物の析出反応は，$23[Cr]+6[C]\rightarrow<Cr_{23}C_6>$ の形で進むが，希薄な炭素に対し豊富なクロムを仮定すれば，その反応速度は過飽和に存在する炭素濃度に比例するといえる．そこで反応速度係数 k として

$km(C_O-C_\infty)$ ＝粒界単位面積当たりの炭素消耗速度

を定義すると，粒内における炭素濃度の時間変化については

$$-\frac{4}{3}\pi r_o^3 m\frac{\partial C}{\partial t} = 4\pi r_o^2 mk(C_o-C_\infty) \quad \cdots\cdots(13)$$

すなわち，

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{3k}{r_o}(C_o-C_\infty) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(14)$$

で与えられる．(13)式の左辺は一つの結晶粒内からの炭素の減少の速度であり，右辺は一つの結晶粒表面で単位時間に炭化物化する炭素の量を示している．(14)式を初期条件を入れて解いた結果はつぎのとおりである．

$$C=(C_o-C_\infty)\exp(-3kt/r_o)+C_\infty \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(15)$$

また粒内での炭素減少量 $\Delta\overline{C}$ は次式で与えられる．

$$\Delta\overline{C}=(C_o-C_\infty)\{1-\exp(-3kt/r_o)\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(16)$$

3·2·2 粒界でのクロム濃度の減少

炭化物の析出速度に対応した粒界でのクロム濃度の減少は，3·1·2 とまつたく同じようにして計算できる．計算結果のみを示すとつぎのとうりである．

$$\Delta K=\alpha(C_o-C_\infty)\sqrt{\frac{r_o k}{3\pi D_{CR}}}\exp(-v)\int_0^v v^{-1/2}\exp v\,dv \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(17)$$

ここに $v=3kt/r_o$ であり，計算の便利のため，Fig. 2 の(c)に $\exp(-v)\int_0^v v^{-1/2}\exp v\,dv$ と v の関係を求めて示す．なお(17)式は，v が小さい場合と，大きい場合にはおのおのつぎのように近似できる．

$v<0\cdot1$ の場合　$\Delta K=2\alpha(C_o-C_\infty)k\sqrt{t/\pi D_{CR}}$

$v>10$ の場合　$\Delta K=\alpha(C_o-C_\infty)r_o/3\sqrt{\pi D_{CR}t}$

3·3 クロム補給律速の場合

3·3·1 炭化物の析出速度・析出量

クロムの拡散速度がおそく，炭化物析出に対する補給が間にあわなくなると，クロムの拡散が律速過程になる．この場合もやはり微分方程式を解いてみよう．3·1·2 同様クロムの拡散領域は結晶粒の大きさにくらべ十分小さいので，微分方程式は一次元で書ける．形は(8)式と同じく

$$\frac{\partial K}{\partial t}=D_{CR}\frac{\partial^2 K}{\partial x^2} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(18)$$

である．ここでクロムの拡散が律速過程であるということは，いいかえれば粒界のクロム濃度が最小値をとるということである．したがつて(18)式の初期条件および境界条件はおのおの $K(x,O)=K_0$，$K(O,t)=0$ である．この場合の解は，すでによく知られている半無限空間での熱伝導の式と同様に

$$K(x,t)=K_0/\sqrt{\pi D_{CR}t}\cdot\int_0^x \exp(-x^2/4D_{CR}t)dx$$

である．したがつて，粒界の単位面積当たりのクロムの補給速度は

$$D_{CR}\left(\frac{\partial K}{\partial x}\right)_0=K_0\sqrt{D_{CR}/\pi t} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(20)$$

となる．よつて炭化物の析出量を，平均的な炭素濃度の減少 $\Delta\overline{C}$ で示せば

$$\Delta\overline{C}=6K_0\sqrt{D_{CR}t}/r_o\alpha\sqrt{\pi} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(21)$$

である．(C_o-C_∞) とまつたく無関係な値であることが注目される．

3·3·2 粒界でのクロム濃度の減少

前提条件から明らかなように，炭化物の析出反応が進んでいる間は，粒界のクロム濃度は近似的に 0，すなわち $\Delta K=K_o$ である．しかし炭化物の析出反応が炭素の涸渇と同時に，にぶくなつてくると様子は異なり，粒界へのクロムの回復が起こりはじめる．この場合クロムの拡散速度は小さいので，非常に長い時間を要することになる．いいかえれば，クロム回復に必要な時間にくらべれば，炭化物の析出反応に要する時間は十分に小さいも

のと考えられる．そうするとこの問題は $t=0$ ですべての析出が急激に起こり，それがその後どのように拡散して行くかの問題に帰することができる．これはすでに(9)式で示したものと同じ方法で解け

$$\Delta K=\alpha(C_0-C_\infty)r_0/3\sqrt{\pi C_{CR}\, t} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(22)$$

である．この式は，粒界における反応速度が律速の場合の t が大きい場合の式と完全に一致する．

4. 理論計算に必要なデータ

4·1 炭素の格子拡散定数

オーステナイト相内における炭素の拡散定数に関する文献はあまり多くない．ましてオーステナイト系ステンレス鋼に関する測定例は非常にすくなく，*K.* Bungardt ら[6]が 18-Cr-8Ni および 15Cr-6Ni の 900°C～1 050°C の範囲での測定結果があるだけである．Table 1 に示す．なお参考のため Fe, Fe-Ni, Ni 中での炭素の拡散定数に関する報告もあわせて Table 1 に示す．

Table 1 から明らかなように，オーステナイト相内での炭素の拡散定数は，合金元素の影響をあまり受けないことがわかる．オーステナイト系ステンレス鋼での炭素拡散定数としては，*K.* Bungardt の結果を利用することにする．

4·2 クロムの格子拡散定数

オーステナイト系ステンレス鋼でのクロムの拡散定数

Table 1. Diffusion coefficients of carbon in some austenitic phases.

Matrix	D_0 (cm²/sec)	Q (kcal/mol)	D_C(at700°C) (cm²/sec)
18Cr-8Ni[6]	0·230	36·0	$2{\cdot}0\times10^{-9}$
15Cr-6Ni[6]	0·230	36·2	$1{\cdot}8\times10^{-9}$
Fe [7]	0·075	32·0	$5{\cdot}0\times10^{-9}$
23Ni-Fe [8]	0·322	35·38	$3{\cdot}8\times10^{-9}$
40Ni-Fe [8]	0·20	33·4	$6{\cdot}5\times10^{-9}$
60Ni-Fe [8]	0·296	34·669	$5{\cdot}0\times10^{-9}$
80Ni-Fe [8]	0·680	37·25	$3{\cdot}1\times10^{-9}$
Ni [8]	0·366	35·674	$3{\cdot}7\times10^{-9}$

$D_0=D_0\exp-Q/RT$

については，いまだ信頼できる値は報告されていない．そこで 10Cr-Fe のオーステナイト領域における拡散定数やオーステナイト相内でのニッケル・クロム・鉄の拡散に関するデータを文献より集収して，クロムの拡散定数を推定してみることにした．Table 2 に集収したデータを整理して示す．

この結果からみると 10Cr-Fe のオーステナイト領域における *T.* Heumann[9]らの測定結果は，高温ではよく一致しているが，低温では差が大きい．*T.* Heumann らの実験は 950°C～1 150°C であり 500°C～750°C に外挿して用いるのには難点があるといえる．そこでクロムの拡散の活性化エネルギー Q をオーステナイト鉄中の鉄・ニッケルあるいは 18Cr-8Ni 中の鉄に準じて 67kcal/mol とし織田ら[4]，*T.* Heumann ら[9]，*H.* Bückle ら[10]の値に比較的よく合致するよう D_O をきめてみたところ $D_O=5\text{cm}^2/\text{sec}$ となつた．

4·3 粒界での炭化物形成反応速度係数

3·2·1 で定義した粒界での単位面積当たりの反応速度係数 k については，まつたく報告例がない．そこで既知の腐食データから推定して用いることにする．(17)式を利用して与えられた腐食データから k を求める方法についてのべるとつぎのようになる．

(1) まず腐食データとしては，一定の鋭敏化処理温度で，どれだけの時間加熱した場合に，もつとも粒間腐食感受性が大きくなるかのデータが必要である．すでに報告されているデータを集めて，Fig. 3[1], Fig. 4[15], Fig. 5[16]に示す．なお Fig. 6 には *H. F.* Ebling ら[16]が 304L に関し，Huey 試験をもとに作成した TTS 曲線も示す．

(2) つぎに(16), (17)式とこれらのデータとの対応を考える．(16)式は炭素の析出量，(17)式は粒界におけるクロム濃度の減少量を示しているが，粒界腐食感受性は，そのいずれとも関係する．そこで粒界腐食感受性を評価する指数として $I=\Delta\overline{C}\cdot\Delta K$ を定義し，I が最大となるとき，粒界腐食感受性も最大になると考えてみる．

Table 2. Diffusion coefficients of Cr, Ni and Fe in some austenitic phases.

Matrix	Element	D_0 (cm²/sec)	Q (kcal/mol)	D (at 650°C) (cm²/sec)	D (at 1 100°C) (cm²/sec)
18Cr-8Ni [4]	Cr			$5{\cdot}3\times10^{-15}$	
10C-Fe [9]	Cr	$0{\cdot}71\times10^{-4}$	40·6	$18{\cdot}7\times10^{-15}$	$2{\cdot}5\times10^{-11}$
Cr-Fe [10]	Cr				9×10^{-11}
γ iron [11]	Fe	0·58	67·9	$4{\cdot}7\times10^{-17}$	1×10^{-11}
〃 [12]	Ni	0·77	67·0	$1{\cdot}1\times10^{-16}$	$1{\cdot}8\times10^{-11}$
18Cr8Ni [13]	Fe		67·1		
Ni [14]	Ni	1·27	66·9	$1{\cdot}8\times10^{-16}$	$3{\cdot}0\times10^{-11}$

$D=D_0\exp-Q/RT$

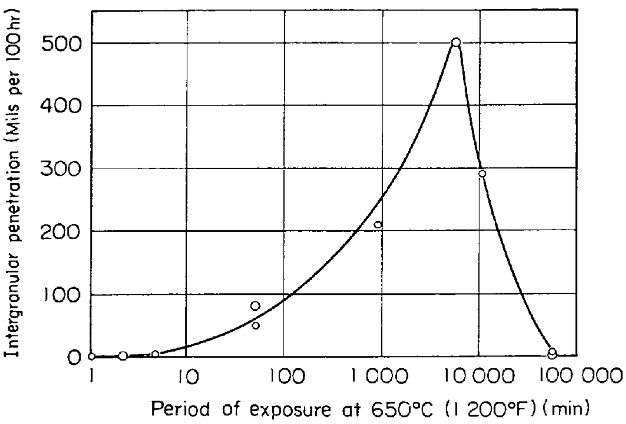

Fig. 3. Sensitization and restoration at 650°C. carbon content 0·08% (Bain, Aborn, and Rutherford).

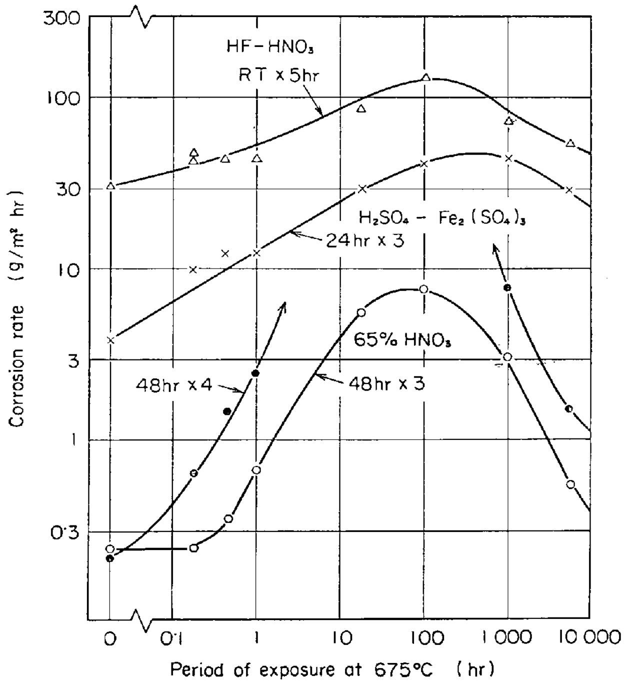

Fig. 4. Sensitization and restoration at 675°C. carbon content 0·06% (Sugiyama).

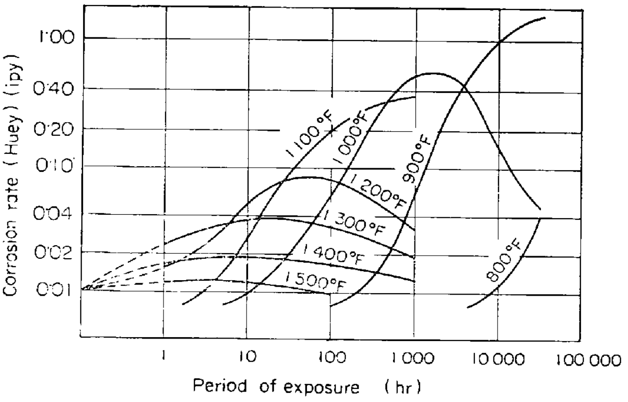

Fig. 5. Sensitization and restoration of type 347 (Ebling and Scheil).

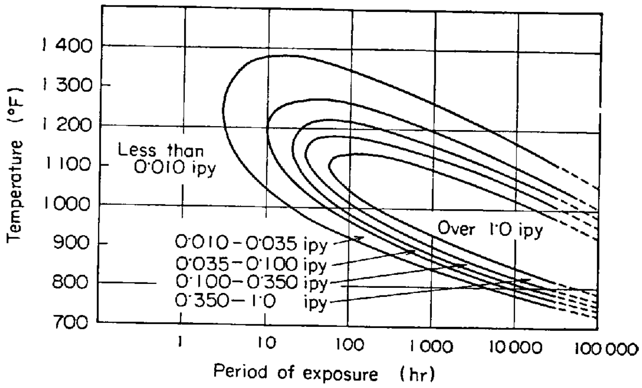

Fig. 6. TTS diagram of type 304L by Huey test (Ebling and Scheil).

そうすると

$$I=\alpha\,(C_0-C_\infty)^2\sqrt{\frac{r_0\,k}{3\pi D_{CR}}}$$

$$\Big\{(1-\exp(-v)\Big\}\exp(-v)\int_0^v v^{-1/2}\exp v\,dv \quad\cdots\cdots(23)$$

であり，これが最大値をとるのは $v=3kt/r_0\approx2$ のときである．これから k は求められる．なお計算の便をはかるため $\{1-\exp(-v)\}\exp(-v)\int_0^v v^{-1/2}\exp v\,dv$ を計算して，Fig. 2 の(d)に示す．

(3) このようにして求めた k を各温度ごとに整理し $k=k_0\exp-Q/RT$ で表示する．

(4) なお，いずれの場合にも反応速度律速が成立っていることが前提条件になる．

以上のような手順により集収した文献データから，反応速度係数 k に関しては，$k_0=4\times10^2$cm/sec, $Q=45$ kcal/mol と設定することにする．

4·4 炭素の固溶限

オーステナイト系ステンレス鋼における炭素固溶限は小さく，希薄固溶体と考えることができる．このような場合には，α 鉄中の炭素固溶限と同様，その平衡固溶濃度は温度とともに変化し，一般には

$$C_\infty=B\exp-H/RT+\frac{AB\,b/r_0\exp(Q-H)/RT}{1+AB\exp(Q-H)/RT}\quad\cdots\cdots(24)$$

で示される．(24)式の第1項は格子内の固溶度に，第2項は粒界への固溶度に対応している．ここに b は粒界の幅，Q は粒界と粒内の固溶エネルギーの差である．

(24)式からすぐわかるように比較的温度の高いところでは第2項は第1項にくらべ無視しうるが，温度が低いところでは無視しえなくなる．そこで *E. C.* Bain らの実験結果[1]と *J. J.* Heger らの報告[17]をもとに18-8ステンレス鋼について C_∞ と $1/T$ の関係を Fig. 7 に図

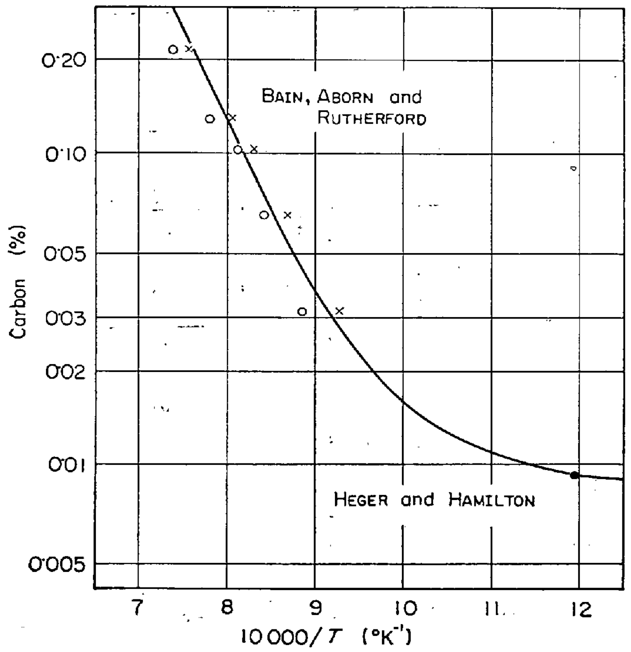

Fig. 7. Carbon solubility for 18-8 stainless steel.

示してみた．その結果，18-8 ステンレス鋼の炭素固溶限としては，$C_{\infty}=5\cdot4\times10^{3}\exp-13\,400/T\,(°\mathrm{K})+0\cdot007$ (%) とすると，比較的よく近似できることがわかつた．実際には炭素固溶限は結晶粒度の影響を受けるが，これを無視し，第 2 項を定数と考えたわけである．

5. 考　　察

5·1 炭化物析出の律速機構について

最初にのべたように，炭化物析出に関しては，炭素拡散律速，炭化物生成反応律速，クロム拡散補給律速，の 3 つの律速機構が考えられている．この 3 つの律速機構のうち，実際にどれが成立つているか知るには，どの律速過程を仮定した場合に炭化物析出速度がもつとも遅くなるか計算してみればよい．そこで，オーステナイト系ステンレス鋼の代表例として 304, 304L を対象に，(6)式，(16)式，(21) 式を用いて，炭素析出量が $\Delta C=0\cdot002\%$ となる時間を計算し，図示してみたところFig.

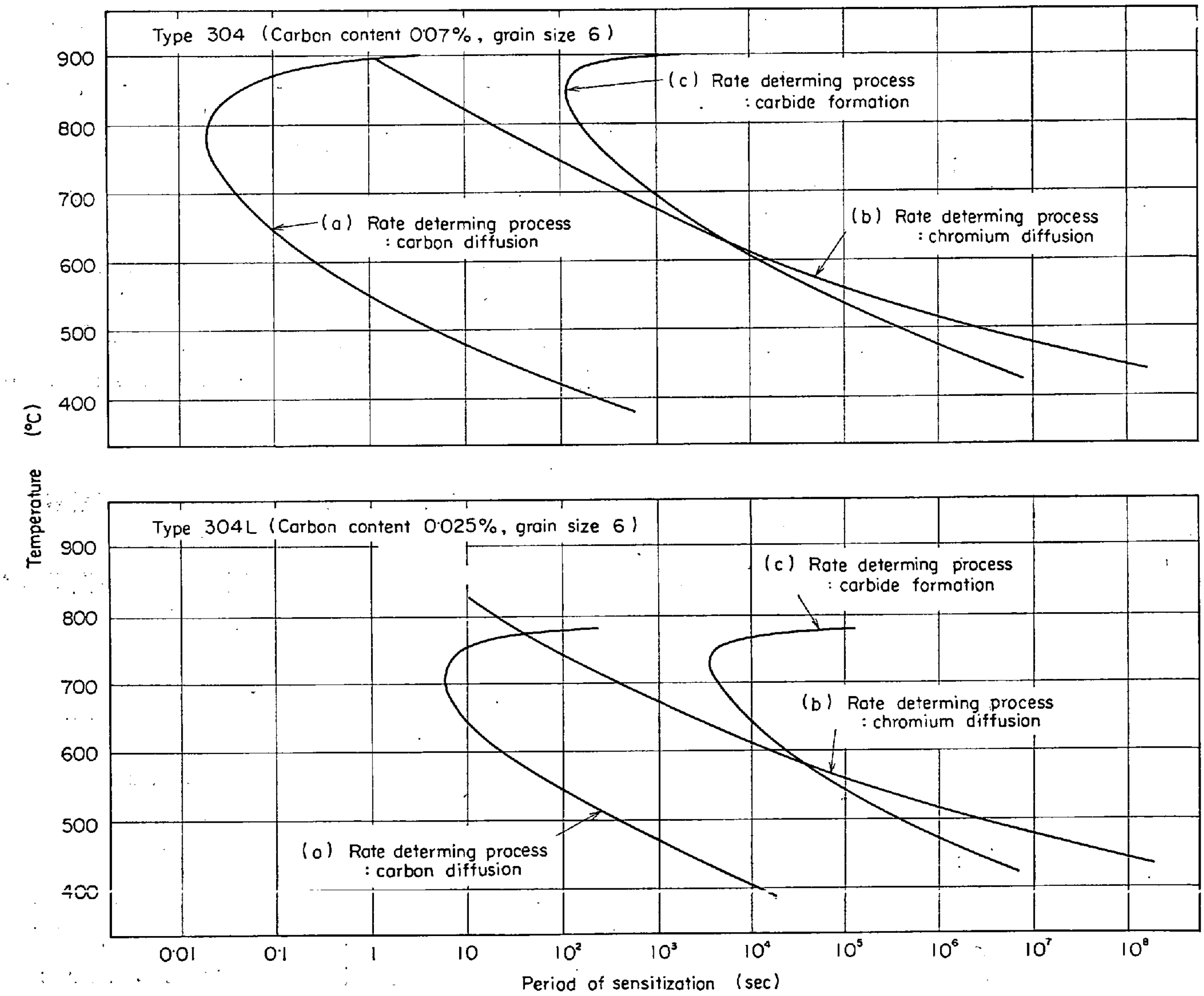

Fig. 8. Time temperature carbide precipitation diagrams of type 304, 304L calculated theoretically under three assumptions on rate determing process ($\Delta C=0\cdot002\%$).

8のとおりであつた．なお 304, 304L の含有炭素量はおのおの 0·07%, 0·025%とし，また結晶粒度番号は6 ($r_0=2·5\times10^{-3}$cm) とした．

その結果，つぎのことが明らかになつた．

(1) 炭素の拡散速度律速にもとづいた計算結果は粒界での反応速度律速やクロムの補給速度律速にくらべ，十分小さな値なので実際上これが律速過程になることはありえない．

(2) 炭化物析出反応とクロムの補給速度の関係についていえば，304 では 650°C 以下で，また 304L では 550°C 以下で，クロムの補給速度が律速過程になつている．クロムの補給速度が律速である場合には，炭化物の析出速度は炭素量に無関係になるが，これは，550°C 以下では，304 でも 304L でも，粒界腐食を起こすまでの鋭敏化処理時間が一致してしまうことを示している．この理論的な予測は，*C. H.* SAMANS ら[18]の報告と一致するばかりでなく，既知の TTS 曲線の低温側ともよく一致している．

(3) 鋭敏化処理温度が比較的高い側では，炭素の拡散もクロムの拡散も十分に早いので，炭化物形成反応それ自体が律速過程となる．

5·2 粒界腐食感受性指数について

以上のように炭化物析出反応における律速機構が明らかになつたので，つぎにこれを利用して計算により炭化物析出や性界のクロム濃度減少量と鋭敏化処理条件の関係を求めてみた．304, 304L に関して計算した結果を Fig. 9, Fig. 10 に示す．炭化物析出量を対象とした場合と粒界のクロム濃度減少量を対象とした場合では，曲線の形が著しく異なつていることが注目される．

ところで，すでにのべたように，粒界腐食感受性は炭化物の析出量 $\Delta\overline{C}$ および粒界のクロム濃度減少量 ΔK のいずれにも関係がある．ΔK は粒界の侵されやすさ，ΔC はクロム減少域のひろがりを示しているからである．そこで粒界腐食感受性を炭化物析出量と粒界のクロム濃度減少量の両面から統一的に把握するため $I=\Delta\overline{C}\cdot\Delta K$ を定義し，これを粒界腐食感原性指数としてみることにした．粒界腐食試験法によつて $\Delta\overline{C}$ に敏感な場合や ΔK に敏感な場合があるが $\Delta\overline{C}\cdot\Delta K$ で定義すれば，その平均的な値を期待できるからである．

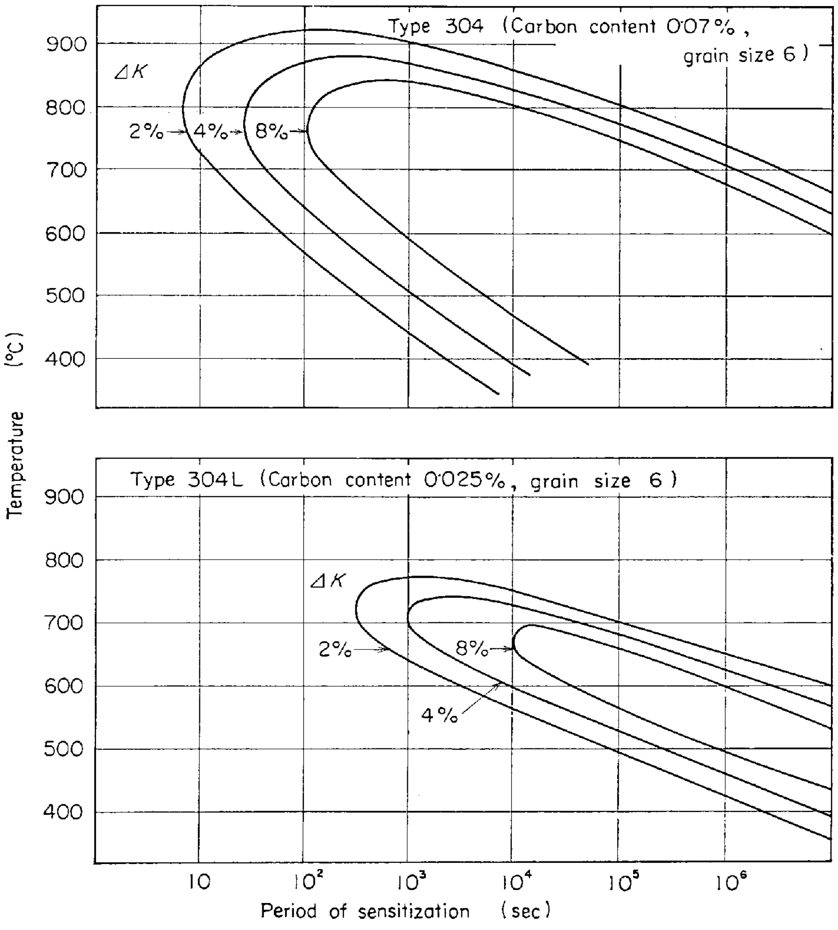

Fig. 9. Time temperature ΔK diagrams of type 304, 304L by theoretical culculation.

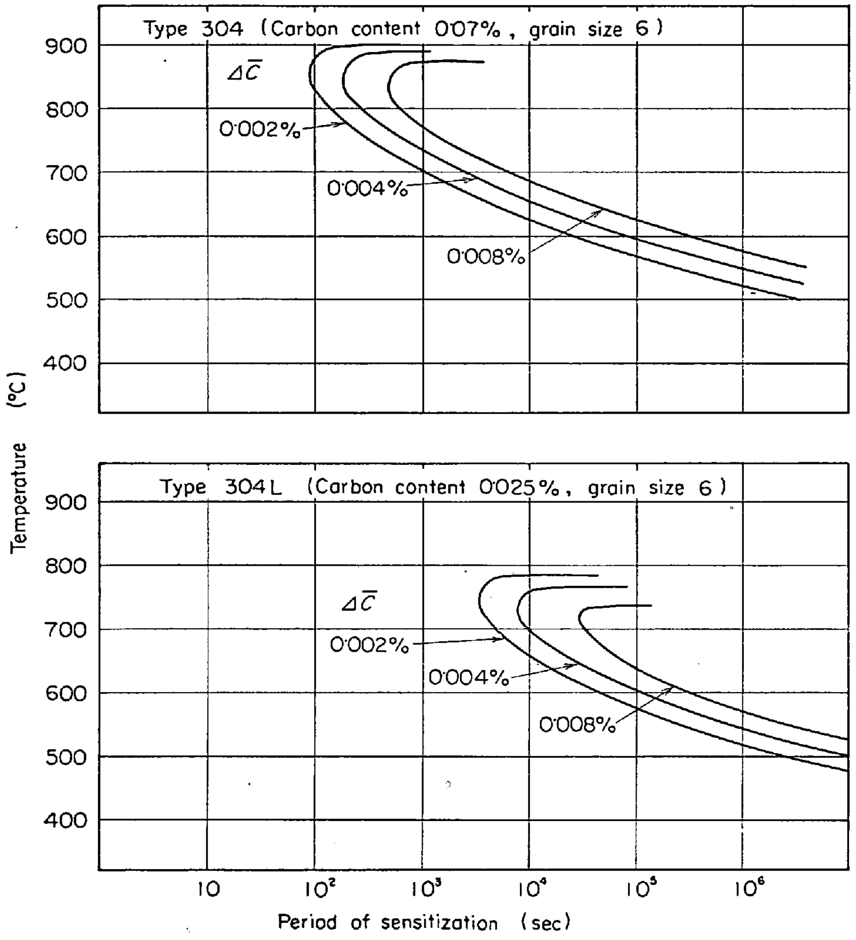

Fig. 10. Time temperature ΔC diagrams of type 304, 304L by theoretical calculation.

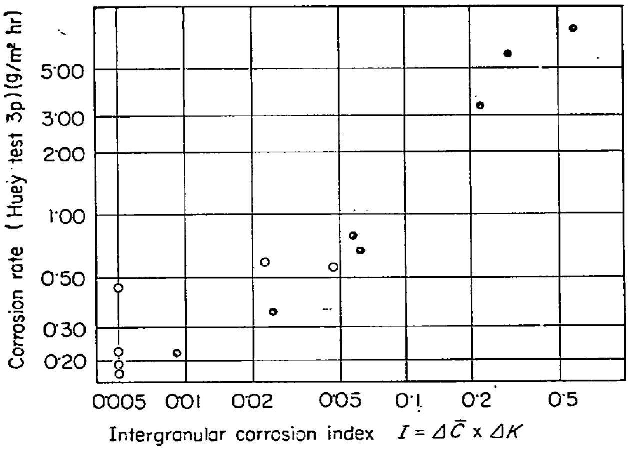

Fig. 11. Comparison of corrosion rate (Huey) and index I.

5·3 理論計算による TTS 曲線の作成について

上述で定義した粒界腐食感受性指数 I と Huey 試験などの腐食減量の間には，一定の関係が存在すると考えられる．そこで既知の Huey 試験結果（3周期平均）を集め，I との関係を整理してみたところ，Table 3 のとおりであつた．これを図示すると Fig. 11 のとおりである．

Table 3. Comparison of corrosion rate (Huey test 3p) and intergranular corrosion index I.

Carbon (%)	Grain size	Sensitization	Huey test (g/m²hr)	Index I
0·033	7	538°C ×2hr	0·19	0·0005
0·033	7	594°C ×2hr	0·45	0·005
0·033	7	649°C ×2hr	0·58	0·023
0·033	7	677°C ×2hr	0·53	0·048
0·033	7	816°C ×2hr	0·22	0·0013
0·033	7	871°C ×2hr	0·19	0
0·06[15]	6	675°C ×30 min	0·22	0·009
0·06[15]	6	675°C ×30 min	0·35	0·024
0·06[15]	6	675°C ×1hr	0·75	0·058
0·06[15]	6	675°C ×20hr	5·7	0·30
0·06[15]	6	675°C ×100hr	7·9	0·61
0·06[15]	6	675°C ×1000hr	3·2	0·22
0·06[15]	6	675°C ×5000hr	0·61	0·07

この結果，炭素量の相違や鋭敏化処理条件の相違にもかかわらず，かなり広範囲にわたつて指数 I と腐食値の間によい対応が認められる．すなわちこの I を利用し，I が等しくなる鋭敏化処理温度・時間をむすぶと理論計算による TTS 曲線 (Time-Temperature-Sensitization Curve) が作成できる．指数 I を変えて Tyre 304, 304

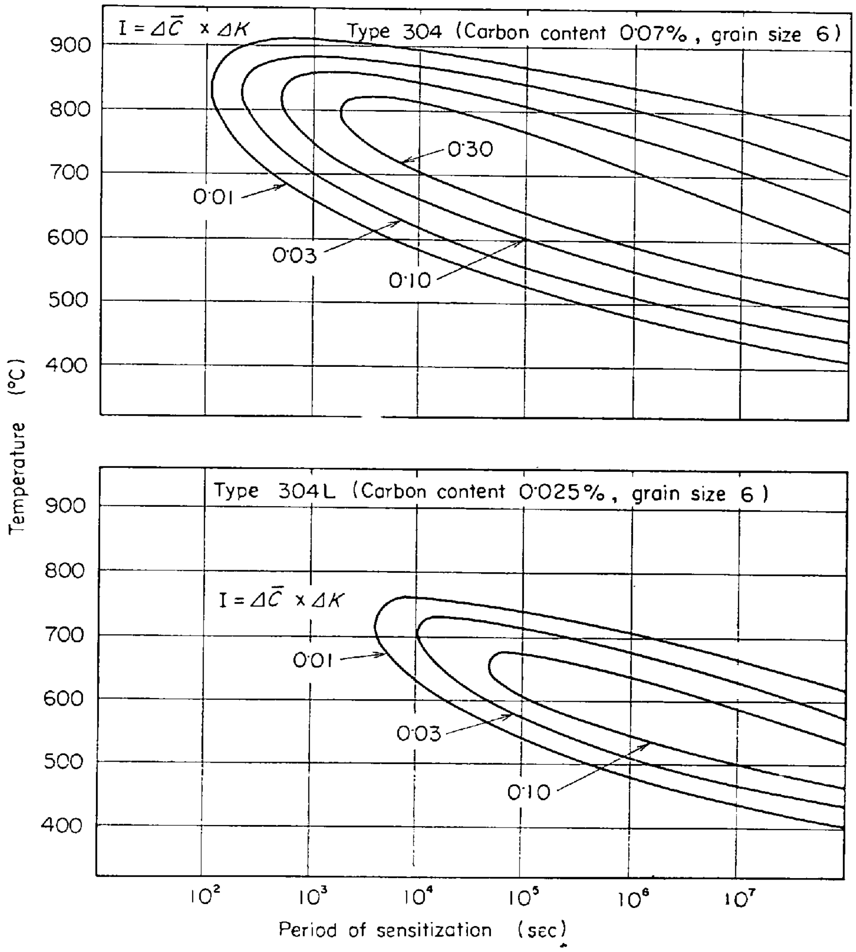

Fig. 12. TTS diagrams of type 304, 304L by theoretical calculation.

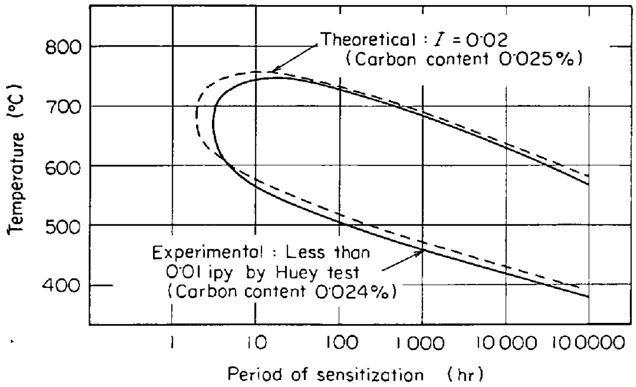

Fig. 13. Comparison between theoretical TTS diagram of type 304L and experimental one.

Lについて，これを求めたものを Fig. 12 に示す．

なお，HUEY 試験の場合，Fig. 11 によれば粒界腐食感受性を示し始めるのは $I \approx 0{\cdot}02$ である．$I = 0{\cdot}02$として理論計算による TTS 曲線を求め，Type 304L について，HUEY 試験にもとづいて作成した実測 TTS 曲線[16]と比較してみたところ Fig. 13 のとおりであつた．非常によい一致が得られている．

6. 結　　　言

オーステナイト系ステンレス鋼の炭化物析出と粒界クロム濃度変化につき，拡散を主体として理論的な検討を行なつた結果，つぎのような結論が得られた．

（1） 従来，オーステナイト系ステンレス鋼の炭化物析出速度は炭素の拡散速度に支配されるとする考え方もあつたが，通常の鋭敏化処理温度内では，炭素の拡散速度は十分に大きく，これが反応を律速することはありえないことがわかつた．

（2） 実際に炭化物析出の律速過程となつているのは低温側ではクロムの補給速度であり，高温側では反応速度そのものである．クロムの補給速度が律速となるような温度範囲では，炭化物析出速度は炭素量に無関係にきまるが，これは実験的にもたしかめられている．

（3） 炭化物析出量 ΔC および粒界のクロム濃度減少量 ΔK はおのおのつぎのように与えられる．

反応速度律速の場合

$$\Delta\overline{C} = (C_o - C_\infty)\{1 - \exp(-3kt/r_o)\}$$

$$\Delta K = \alpha(C_o - C_\infty)$$

$$\sqrt{\frac{r_0 k}{3\pi D_{CR}}}\exp(-v)\int_0^v \frac{\exp(v)}{\sqrt{v}}dv$$

$$v=3kt/r_0$$

クロム補給律速の場合

$$\Delta\overline{C}=\frac{6K_0}{\alpha r_0}\sqrt{\frac{D_{CR}\,t}{\pi}}$$

$$\Delta K=K_0 \qquad (t\text{が小さいとき})$$

$$\Delta K=\alpha(C_0-C_\infty)r_0/3\sqrt{\pi D_{CR}\,t}$$

$$(t\text{が大きいとき})$$

(4) 粒界腐食感受性は $\Delta\overline{C}$ と ΔK の積を指数として評価すると，実際のデータとよく一致する．これを利用すると，鋭敏化処理条件と粒界腐食の関係やいわゆる TTS 曲線が理論計算により作成できる．理論計算による曲線は実測 TTS 曲線によく一致することが注目される．

文　　献

1) *E. C.* Bain, *R. H.* Aborn, and *J. J. B.* Rutherford: Trans. Amer. Soc. Metals, 21 (1933), p. 481
2) *E. C.* Bain: J. Iron Steel Inst., 181(1955), p. 193
3) *E.* Brauns and *G.* Pier: Stahl u. Eisen, 75 (1955), p. 579
4) 織田，植田，中村：金属学会誌，25(1961), p. 761
5) *E. M.* Mahla and *N. A.* Nielsen: Trans. Amer. Soc. Metals, 43(1951), p. 290
6) *K.* Bungardt, H. Preisendanz, and *T.* Mersman: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 709
7) *C.* Wells and *R. F.* Mehl: J. Metals, Trans., 188(1950), p. 553
8) *P.* Rodney: Trans. AIME, 236(1966), p. 1224
9) *T.* Heumann and *H.* Böhmer: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 749
10) *H.* Bückle: Rech. Aeron., 16(1950), p. 61
11) *F. S.* Buffington, *I. D.* Dakalar, and *M.* Cohen: The Physics of Powder Metallurgy, McGraw-Hill (1951)
12) *K.* Hirano, *M.* Cohen, and *B. L.* Averbach: Acta Met., 9(1961), p. 440
13) *I. B.* Borovsky, *K. P.* Gourov, and *I. G.* Miller: Dokl. Akad., 118(1958), p. 280
14) *R. E.* Hoffman, *F. W.* Pikus, and *R. A.* Ward: Trans. AIME, 206 (1956), p. 483
15) 榴山：ステンレス鋼腐食試験方法の現状 JSSA-SC-CT No 1, p. 25
16) *H. F.* Ebling and *M. A.* Scheil: ASTM Special Technical Publication, No 369 (1963), p. 275
17) *J. J.* Heger and *J. L.* Hamilton: Corrosion, 11 (1955), p. 6
18) *C. H.* Samans: ASTM Special Technical Publication, No 369 (1963), p. 283