

(738) オーステナイト系ステンレス鋼の炭化物析出モデル

日本金属工業(株) 研究部 ○新井 宏 竹田 誠一

オーステナイト系ステンレス鋼の炭化物析出については、Stawström 等のすぐれた熱力学的解析があるが、一部に誤りがある他、データについても精度上問題が残っている。そのため、あらためてCr, Cならびに炭化物の活量等について文献を分析し、数式化を行なった後、三元系拡散律速の析出モデルを作成し、炭化物の析出量と組成、粒界Cr濃度等について計算し、炭化物組成と析出形態の関係について考察した。

1. 熱力学的データの整理分析結果

オーステナイト系ステンレス鋼について適用できるデータを整理分析し、次のように数式化した。

$$\text{Crの活量係数 } \gamma_{\text{Cr}} = \exp [2330/T - 1.111 + (X_{\text{Cr}} + 0.3) X_{\text{Ni}}]$$

$$\text{Cの活量係数 } \gamma_{\text{C}} = \exp [5100/T - 1.845 + (4.89 - 17687/T) X_{\text{Cr}} + (-0.86 + 7660/T) X_{\text{Ni}}]$$

(CrFe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の生成エネルギー

$$\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \text{ の生成エネルギー: } \Delta^\circ G_f^{\text{CrC}_6/23} = -13993 - 3.33 T \text{ (J/mole)} \quad (\text{Kulkarni})$$

$$\text{Fe}_{23}\text{C}_6 \text{ (仮想) の生成エネルギー: } \Delta^\circ G_f^{\text{FeC}_6/23} = \Delta^\circ G_f^{\text{CrC}_6/23} + (4000 + 10T) \text{ (J/mole)}$$

$$\text{Crの格子拡散係数: } D = 0.13 \exp(-264000/RT) \text{ (cm}^2/\text{sec)} \quad (\text{Perkins})$$

ここに、T: 絶対温度、R: 気体定数、X<sub>Ni</sub>, X<sub>Cr</sub>: モル分率、 $\gamma_{\text{Fe}} \approx 1$ とした。

2. 析出モデルと考察

炭化物の析出のエネルギー変化は

$$\Delta G = \Delta^\circ G_f^{\text{CrC}_6/23} + RT \ln [(1-y)/a_{\text{Cr}}] - 6/23 \ln(a_{\text{C}}) \\ = \Delta^\circ G_f^{\text{FeC}_6/23} + RT \ln (y/a_{\text{Fe}}) - 6/23 \ln(a_{\text{C}})$$

により与えられる。[yは炭化物中のFe/(Fe+Cr)]

Cの拡散は速いので、a<sub>C</sub>は粒内で均一で、Crの粒界への拡散が析出を支配するものとし、上記式で平衡するように粒界でのa<sub>Cr</sub>, yを決める。

$$X_{\text{C}} = \frac{3}{r_0} \times \frac{2(X_{\text{Cr}}^0 - X_{\text{Cr}})}{1 - y - X_{\text{Cr}}} \times \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \times \frac{6}{23}$$

ここで、X<sub>C</sub>: 析出炭化物としての炭素モル分率、X<sub>Cr</sub><sup>0</sup>, X<sub>Cr</sub>: マトリックスおよび粒界のCrモル分率、r<sub>0</sub>: 結晶粒径、t: 時間である。計算結果は、図のように炭化物析出量と実測値とが良く合い、組成についてもほぼ一致する。

粒界における炭化物は、初期には板粒状に後には析出による応力と晶癖により樹枝状に成長

するものが現われる。これらの樹枝状炭化物の成長は、その先端の反応進行面のCr濃度勾配をみると平板析出時と同等であり、全体としては拡散律速モデルで取り扱える。析出量の計算値と実測値が良く合っているのはこのためであろう。一方、炭化物組成の析出中期における計算と実測とのずれは樹枝状炭化物の成長が先端部で速い反面、そのアーム面では界面エネルギーの関係で遅くなる現象と関連する。すなわちアーム面では拡散律速ではなく反応律速になるため界面Cr濃度がa<sub>C</sub>に平衡するCr濃度よりも高い値を示すようになり、これが炭化物組成に反映する。実測値をみても樹枝状炭化物を生じない場合には計算値と良い一致を示している。

以上の結果は、粒界腐食の原因となる粒界Cr濃度の経時変化を種々の条件下で計算できることを示している。

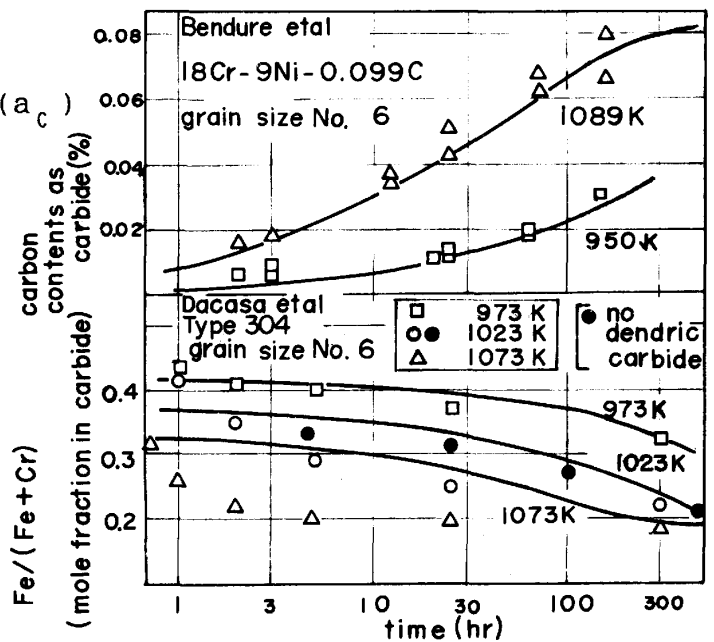


Fig. 1 Comparison between calculation and measurements concerning the amount and composition changes of precipitated carbide