

© 1986 ISIJ

# ステンレス鋼における炭化物粒界析出の理論解析

論文

新井 宏\*・竹田 誠一\*

## Theoretical Analysis of Grain Boundary Carbide Precipitation in Stainless Steels

Hiroshi ARAI and Seiichi TAKEDA

Synopsis :

It has been well-known that grain boundary carbide precipitation in ferritic stainless steels is faster than that in austenitic ones. However, there were few theoretical studies for this problem compared with that of austenitic ones. The aim of this study is to formulate the thermodynamic data such as activities of Cr and as the formation energies of carbides from many references and to compose a carbide precipitation model based on local equilibrium and diffusion control.

Amounts and compositions of precipitated carbides and Cr contents near grain boundaries were calculated from model and were in good agreement with the experimental data. TTS (Time-Temperature-Sensitization) diagrams were evaluated by calculating Cr content near the grain boundaries and the amounts of total precipitates. The sensitization of a 0.01% C ferritic stainless steel became 10<sup>5</sup> times as rapid as that of a 0.03% C austenitic ones.

### 1. 緒 言

フェライト系ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼に比べ炭化物の析出がきわめて速く、粒界腐食感受性が高い。このため、溶接を伴うような用途には一般に使用されていなかた。近年、この欠点を補うため、極低炭素・窒素の、いわゆる「高純度フェライト系ステンレス鋼」が開発されたが、Nb, Ti などの安定化元素の添加されているこれらでも、粒界腐食に対し、完全とはいえない状況にあり、フェライト系ステンレス鋼における炭化物析出の制御はまだ重要な意味を持っているといえよう。

しかし、この問題に関する理論的な研究は、オーステナイト系に比較して極めて少ない。これはフェライト系ステンレス鋼では、炭素の固溶限が低く、かつ拡散が速いため、実証的な研究が困難なことから、高温においては炭素を増やして行くと、固溶限に達する前にオーステナイト (γ) 相を生じてしまい、2相領域を介して調べる必要があることなどによつていられると思われる。

このような状況下では、炭化物析出モデルをつくり、これを解くことにより検討することは、有力な方法である。そのため、まず比較的測定例の豊富なオーステナイト系ステンレス鋼における炭化物の析出を解析検証し、

その方法をフェライト系にも準用することで進めることとした。

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、すでに STAWSTRÖM ら<sup>1)</sup>の熱力学的な解析がある。しかし、彼らの用いた熱力学的な関係式には、数個所に渡り、数式の変形の誤りや誤記がある<sup>†</sup>ほか、用いた熱力学的なパラメータも精度上問題が残っている。また、拡散の解法もやや冗長であり、平板モデルを用いているため、球形モデルとの差がでることも指摘されている<sup>2)</sup>。

以上の問題点を改善するため、まず鉄中の Cr, C の活量および炭化物の生成エネルギーについて、従来の文献を分析し、その結果を利用しやすいように数式化した。次いで、粒界において炭化物が母相と局所平衡を保ち、拡散律速により成長すると近似した析出モデルを作

† STAWSTRÖM らの論文の(18)(19)式は正しくは、次のとおりである。

$$\begin{aligned} & {}^{\circ}G_{\text{FeC}_6/23}^{\text{C}} - {}^{\circ}G_{\text{Fe}}^{\text{C}} - \frac{6}{23} {}^{\circ}G_{\text{C}}^{\text{C}} + A^{\circ}y^2 + RT \ln(1-y) \\ & = A^{\gamma} \cdot 29x_{\text{Cr}}^2/23 + B^{\gamma} (29x_{\text{C}}^2 - 12x_{\text{C}} + 6)/23 + C^{\gamma} \cdot x_{\text{Cr}}(6 - 29x_{\text{C}})/23 \\ & + RT \ln(1 - x_{\text{Cr}} - x_{\text{C}}) + \frac{6}{23} RT \ln x_{\text{C}} \dots\dots\dots(18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & {}^{\circ}G_{\text{CrC}_6/23}^{\text{C}} - {}^{\circ}G_{\text{Cr}}^{\text{C}} - \frac{6}{23} {}^{\circ}G_{\text{C}}^{\text{C}} + A^{\circ}(1-y)^2 + RT \ln y \\ & = A^{\gamma} (29x_{\text{Cr}}^2 - 46x_{\text{Cr}} + 23)/23 + B^{\gamma} (29x_{\text{C}}^2 - 12x_{\text{C}} + 6)/23 \\ & + C^{\gamma} (x_{\text{C}}(23 - 29x_{\text{Cr}}) + 6x_{\text{Cr}})/23 + RT \ln x_{\text{Cr}} + \frac{6}{23} RT \ln x_{\text{C}} \\ & \dots\dots\dots(19) \end{aligned}$$

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 5 月 16 日受付 (Received May 16, 1985)  
\* 日本金属工業(株)研究部 (Research Dept., Nippon Metal Industry Co., Ltd. 1-30 Oyama-cho Sagamihara 229)

成し、その解法を導出した。これを用い、炭化物の析出量とその組成ならびに粒界における Cr 濃度を求め、実測値と対比した。その結果、十分に良い対応関係が認められたので、その方法をフェライト系ステンレス鋼にも適用し、考察した。

2. 熱力学的データの整備

ステンレス鋼の固相中における熱力学的な諸データを整備しておくことは、ステンレス鋼の研究を進めて行く上で重要である。しかし、まだ実測データを使いやすい形に整備した報告が少ない。HILLERT ら<sup>3)</sup>が、Fe-Cr-Ni 系および Fe-Cr-Ni-C 系について、オーステナイト ( $\gamma$ ) 相とフェライト ( $\alpha$ ) 相の相平衡のデータや C の活量のデータを基に、準正則溶体近似式により、各パラメータを評価した例があるが、多元系になると式が複雑になる上に、個々の活量測定例を参照したものでないので、実測値との差がある。やはり、個々の実測の活量等を実験式として整備して行くことも必要だと考える。なお、以下の記述において活量の基準は純物質 (炭素についてはグラファイト) を 1 とした。

2.1 Cr の活量係数

Fe-Cr 系あるいは Fe-Cr-Ni 系の  $\gamma$  相あるいは  $\alpha$  相中の Cr の活量を測定した例としては、McCABE ら<sup>4)</sup>、JEANNIN ら<sup>5)</sup>、REESE ら<sup>6)</sup>、LIDSTER ら<sup>7)</sup>、SLOUGH ら<sup>8)</sup>、MAZANDARANY ら<sup>9)</sup>のものがある。いずれも固相中の活量であり、測定結果に差異が大きい。これらのデータを  $\gamma$  領域と  $\alpha$  領域にわけて、できる限り簡潔に数式化<sup>††</sup>すると、次のようになる。

$\gamma$  領域の活量係数

$$\gamma_{Cr}^{\gamma} = \exp[2330/T - 1.111 + (X_{Cr} + 0.3)X_{Ni}] \dots (1)$$

$\alpha$  領域の活量係数

$$\gamma_{Cr}^{\alpha} = \exp[(3250/T - 1.95 + 1.24X_{Cr})(1 - X_{Cr})^2] \dots (2)$$

ここに、 $T$  は絶対温度、 $X_{Cr}$ 、 $X_{Ni}$  は Cr、Ni のモル分率である。各式について、計算値と実測値を対比して、Fig. 1 および Fig. 2 に示す。なお、数式化に当たっては比較的低温領域について測定している MAZANDARANY らの測定結果を主として用いた。

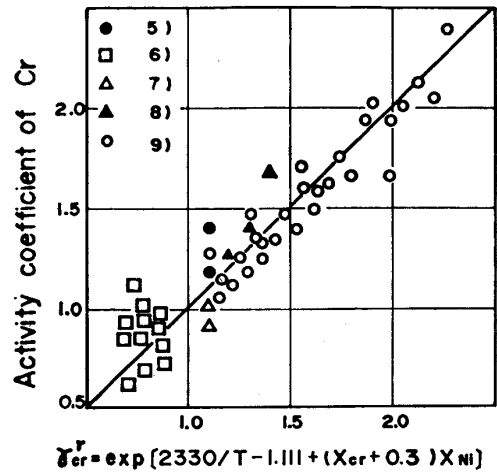


Fig. 1. Cr activity coefficient in austenitic phase.

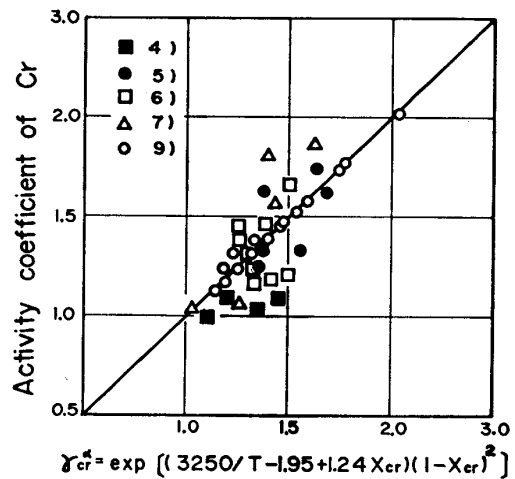


Fig. 2. Cr activity coefficient in ferritic phase.

2.2 Fe の活量係数

$\gamma$  相中の Fe の活量係数については、今まで提案されているいずれの正則溶体近似式<sup>10)11)</sup>を用いても、通常のオーステナイト系ステンレス鋼の組成範囲であれば、その計算結果は 0.95~1.01 であり、実用上は

$$\gamma_{Fe}^{\gamma} \approx 1.0 \dots (3)$$

としても問題がない。

一方、 $\alpha$  相中の Fe の活量係数については、Fe-Cr の全域に渡り評価しておくことと便利であり、(2)式と DARKEN の方法<sup>12)</sup>を用いて解くと

$$\gamma_{Fe}^{\alpha} = \exp[(3250/T - 2.57 + 1.24X_{Cr})X_{Cr}^2] \dots (4)$$

が得られる。

2.3 C の活量係数

Fe-Cr-Ni 系の  $\gamma$  相中の C の活量については、TUMA ら<sup>13)</sup>、GREENBANK<sup>14)</sup>、NATESAN ら<sup>15)</sup>の測定例がある。このほかに、 $\gamma$  相中の測定例としては、Fe-Cr

†† 3 元系の合金の GIBBS の過剰自由エネルギー項を  $G^E X = \Omega_{12}X_1X_2 + \Omega_{23}X_2X_3 + \Omega_{31}X_3X_1$  と表すと、元素 2 の活量係数は  $\ln(\gamma_2) = (\Omega_{12}X_1(1-X_2) + \Omega_{23}X_3(1-X_2) - \Omega_{31}X_2X_3)/RT$   $= (\Omega_{12}(1-X_2-X_3)(1-X_2) + \Omega_{23}X_3(1-X_2) - \Omega_{31}X_2X_3)/RT$  となる。したがって、 $\ln(\gamma_2)$  は  $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_2X_3$ 、 $X_2^2$ 、 $X_3^2$  の多項式で表せる。ただし、フェライト系ステンレス鋼のように  $X_3$  が小さい時は  $\ln(\gamma_2) = \Omega_{12}(1-X_2)^2/RT$  で表し、 $\Omega_{12}$  を  $X_2$  の多項式近似とする方が良い近似を得る。

系, Fe-Ni 系で, HECKLER ら<sup>16)</sup>, SCHENCK ら<sup>17)</sup>, BUNGARDT ら<sup>18)</sup>, BODSWORTH ら<sup>19)</sup>, GREENBANK<sup>20)21)</sup> など多数ある. Fe-Ni 系あるいは Fe-Cr 系のデータを参考としながら, Fe-Cr-Ni 系の測定例を数式化すると次のとおりである.

$$\gamma_C^c = \exp[(5100/T - 1.845) + (4.89 - 17687/T)X_{Cr} + (-0.86 + 7660/T)X_{Ni}] \dots\dots\dots(5)$$

ただしこの式はおおよそ  $X_C \leq 0.06$ ,  $X_{Cr} \leq 0.2$ ,  $X_{Ni} \leq 0.3$  について成立する. この式の計算値と実測値を対比して, Fig. 3 に示す. なお, GREENBANK と NATESAN らの測定例のなかには, 炭化物が析出しているものがあり, これらは活量係数の計算に利用できないので棄却した.

一方,  $\alpha$  相中の C の活量を測定した例はほとんどない. わずかに, WALDENSTRÖM ら<sup>10)</sup> が正測溶体モデルにより, Fe-Cr-C 系の GIBBS の自由エネルギーを評価している例があるが, これを用いて, C の活量係数を求めると次のとおりである.

$$\gamma_C^a = \exp[(13440/T - 6.277) + (-6161/T + 1.5584)X_{Cr}] \dots\dots\dots(6)$$

この式によつても, おおよその評価ができるが, より精度を高めるには, Fe-Cr-C 系における  $\alpha$  相,  $\gamma$  相の平衡関係を解析するとよい. そのため文献<sup>22)~28)</sup> により, Fe-Cr-Ni-C 系の組成と  $\alpha$  量あるいは  $\gamma$  量の関係を集め, それを  $\alpha/(\alpha+\gamma)$ ,  $(\alpha+\gamma)/\gamma$  の平衡線について

$$A_C^a X_C^a + A_N^a X_N^a + A_{Cr}^a X_{Cr}^a + A_{Ni}^a X_{Ni}^a = 1 \dots\dots\dots(7)$$

$$A_C^b X_C^b + A_N^b X_N^b + A_{Cr}^b X_{Cr}^b + A_{Ni}^b X_{Ni}^b = 1 \dots\dots\dots(8)$$

の 1 次式に回帰整理した. ここに  $X_C^a$ ,  $X_N^a$  などはいずれも  $\alpha/(\alpha+\gamma)$  の平衡線上の組成であり,  $X_C^b$ ,  $X_N^b$  など

は  $(\alpha+\gamma)/\gamma$  の平衡線上の組成である. その結果, 係数  $A_C^a$ ,  $A_C^b$  については,

	$A_C^a$	$A_C^b$	$A_C^a/A_C^b$
1373K	-3.06	-0.37	8.3
1473K	-2.74	-0.42	6.5
1573K	-1.46	-0.34	4.3

の値を得た. そうすると  $\alpha$  相,  $\gamma$  相のタイライン上の任意の組成を考えると,  $\gamma_C^a X_C^a = \gamma_C^b X_C^b$  であり,  $\gamma_C^b/\gamma_C^a = A_C^a/A_C^b$  の関係から  $\gamma_C^a$  が評価できる. これを近似式で示すと,

$$\gamma_C^a = \exp[(13440/T - 6.277) + (-21600/T + 11.7)X_{Cr}] \dots\dots\dots(9)$$

である.

2.4 炭化物の形成エネルギー

ステンレス鋼中に現われる炭化物は  $(Cr, Fe)_7C_3$  または  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  である. おのおのの炭化物の形成エネルギーを  $\Delta G_f^{MC_{3/7}}$ ,  $\Delta G_f^{MC_{6/23}}$  とし, 準正則溶体近似式を用いると次のように表わされる.

$$\begin{aligned} \Delta G_f^{MC_{3/7}} &= Y_{Fe} \Delta^\circ G_f^{FeC_{3/7}} + Y_{Cr} \Delta^\circ G_f^{CrC_{3/7}} \\ &+ RT(Y_{Fe} \ln Y_{Fe} + Y_{Cr} \ln Y_{Cr}) \\ &+ A_{FeCr}^{MC_{3/7}} Y_{Fe} Y_{Cr} \dots\dots\dots(10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_f^{MC_{6/23}} &= Y_{Fe} \Delta^\circ G_f^{FeC_{6/23}} + Y_{Cr} \Delta^\circ G_f^{CrC_{6/23}} \\ &+ RT(Y_{Fe} \ln Y_{Fe} + Y_{Cr} \ln Y_{Cr}) \\ &+ A_{FeCr}^{MC_{6/23}} Y_{Fe} Y_{Cr} \dots\dots\dots(11) \end{aligned}$$

ここに,  $R$  は気体定数,  $Y_{Fe}$ ,  $Y_{Cr}$  は炭化物中の金属成分に関する (C を除く) Fe, Cr のモル分率である. また  $\Delta^\circ G_f^{FeC_{3/7}}$ ,  $\Delta^\circ G_f^{CrC_{3/7}}$ ,  $\Delta^\circ G_f^{FeC_{6/23}}$ ,  $\Delta^\circ G_f^{CrC_{6/23}}$  はおのおのの  $Fe_3C_7$ ,  $Cr_3C_7$ ,  $Fe_{23}C_6$ ,  $Cr_{23}C_6$  の形成エネルギー (金属 1 mol 当たり) で,  $Fe_3C_7$ ,  $Fe_{23}C_6$  については仮想的なものである.  $A_{FeCr}^{MC_{3/7}}$ ,  $A_{FeCr}^{MC_{6/23}}$  は正則溶体近似の相互作用パラメータである.

WALDENSTRÖM ら<sup>10)</sup> は, Fe-Cr-C 系全体の熱力学的な解析のなかで各パラメータについての値を推奨し報告している. しかし, 解析に用いた平衡炭化物の実測値での対比が少数のデータに限られており温度依存項について信頼性が乏しい. そのため WALDENSTRÖM らが解析に利用した炭化物平衡データ文献<sup>29)30)</sup> のほかに母相組成と炭化物組成のわかっているデータ<sup>31)~35)</sup> を集め, さらに Cr の活量については文献の実測値に基づき, より精度を高めた (1) および (2) 式を用いて再検討を行った. なお解析に当たっては準正則溶体近似式をもとに

$$\begin{aligned} RT(\ln a_{Cr} + b/a \cdot \ln a_C) &= \Delta^\circ G_f^{CrC_{b/a}} + RT \ln Y_{Cr} + A_{FeCr}^{MC_{b/a}} (1 - Y_{Cr})^2 \dots\dots(12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT(\ln a_{Fe} + b/a \cdot \ln a_C) &= \Delta^\circ G_f^{FeC_{b/a}} + RT \ln Y_{Fe} + A_{FeCr}^{MC_{b/a}} Y_{Cr}^2 \dots\dots(13) \end{aligned}$$

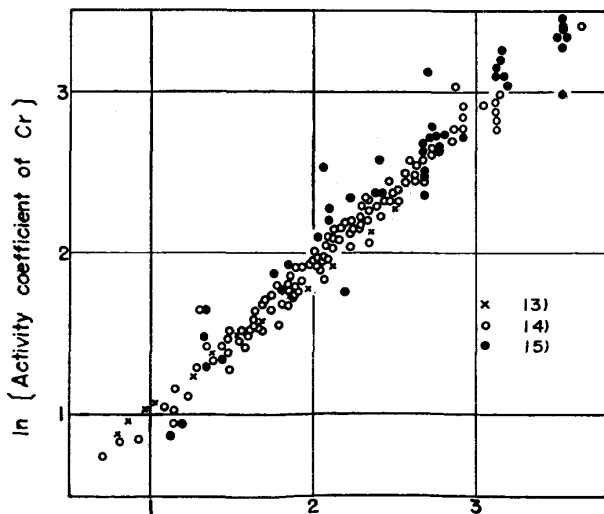


Fig. 3. Carbon activity coefficient in Fe-Cr-Ni austenitic phase.

の関係式を用い

$$RT \ln \left( \frac{a_{Cr} Y_{Fe}}{a_{Fe} Y_{Cr}} \right) = (\Delta^\circ G_f^{Cr_{b/a}} - \Delta^\circ G_f^{Fe_{b/a}}) + A_{FeCr}^{MC} a^{b/a} (1 - 2Y_{Cr}) \dots\dots\dots (14)$$

の式により、 $RT \ln(a_{Cr} Y_{Fe} / a_{Fe} Y_{Cr})$  と  $(1 - 2Y_{Cr})$  の関係を整理し、 $(\Delta^\circ G_f^{Cr_{b/a}} - \Delta^\circ G_f^{Fe_{b/a}})$ 、 $A_{FeCr}^{MC}$  を求める方法を採用した。(Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、(Cr, Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> についてのデータを(14)式にしたがい整理すると  $A_{FeCr}^{MC}$  が得られるが、いずれの場合も、積極的に評価を与えるほどの値が得られていない。したがって、 $A_{FeCr}^{MC}$  および  $A_{FeCr}^{MC}$  はいずれも 0 と置いてよいだろう。そうすると、非常におおまかではあるが

$$\Delta^\circ G_f^{Cr_{3/7}} - \Delta^\circ G_f^{Fe_{3/7}} = -26\,000 \text{ J/mol} \dots\dots\dots (15)$$

$$\Delta^\circ G_f^{Cr_{6/23}} - \Delta^\circ G_f^{Fe_{6/23}} = -4\,000 - 10T \text{ J/mol} \dots\dots (16)$$

と評価が与えられる。

なお、純粋な Cr の炭化物の  $\Delta^\circ G_f^{Cr_{3/7}}$  および  $\Delta^\circ G_f^{Cr_{6/23}}$  については、WALDENSTRÖM ら<sup>10)</sup> が従来の測定結果を集録しているが、かなり測定値に差異がある。そのなかでは KULKALNI ら<sup>36)</sup> の報告が最新であり、信頼性も高いと思われるので、その値を採用。

$$\Delta^\circ G_f^{Cr_{3/7}} = -21\,019 - 5.195T \text{ J/mol} \dots\dots (17)$$

$$\Delta^\circ G_f^{Cr_{6/23}} = -13\,993 - 3.33T \text{ J/mol} \dots\dots (18)$$

2.5 Cr の拡散速度

ステンレス鋼中における Cr の拡散速度については、HIRANO ら<sup>37)</sup> により集録されているが、炭化物の析出を考える場合、比較的低い温度領域を中心に考えたほうが良い。そのような見方でフェライト系およびオーステナイト系ステンレス鋼中の Cr の拡散係数の実測例を調べると、次のようなものが得られる。

フェライト系 17Cr (1134 K 以上); WOLFE ら<sup>38)</sup>

$$D_{Cr}^{\alpha} = 0.46 \exp(-219\,600/RT) \text{ cm}^2/\text{s} \dots\dots (19)$$

オーステナイト系 17Cr-12Ni (873 K 以上);

PERKINS<sup>39)</sup>

$$D_{Cr}^{\gamma} = 0.13 \exp(-26\,400^\circ/RT) \text{ cm}^2/\text{s} \dots\dots (20)$$

3. C の固溶限

以上のように、ステンレス鋼中における Cr, Fe, C の活量ならびに (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、(Cr, Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> などの形成エネルギーがわかると、α 相および γ 相中の C の固溶限が計算できる。計算は(12)、(13)式と(1)~(5)および(9)式を連立させて解けば良い。すなわち、

- (1) 組成  $X_{Cr}$ 、 $X_{Ni}$  を決める。
- (2) 活量  $a_{Cr}$ 、 $a_{Fe}$  を求める。
- (3) (14)式より、 $Y_{Cr}$  を求める。
- (4) (13)式の関係から、活量  $a_C$  を求める。

(5)  $a_C$  より  $X_C$  を求める。

の手順により、C の固溶限が得られる。

19Cr-8Ni および 25Cr-20Ni のオーステナイト系ステンレス鋼と 18Cr および 26Cr のフェライト系ステンレス鋼について計算した結果を従来報告されている固溶限<sup>31)32)40)41)</sup>と対比して Fig. 4 ならびに Table 1 に示す。いずれの場合も良く一致している。

4. 粒界炭化物の析出

オーステナイト系ステンレス鋼中の炭化物の析出は、まず界面張力エネルギーの増分の小さい粒界に起こる。粒内析出が同時に起こる場合もあるが、析出初期は粒界析出が優先するので、以下粒内析出を考慮せずに進める。

いま粒界に析出する炭化物を (Cr, Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> とし、炭

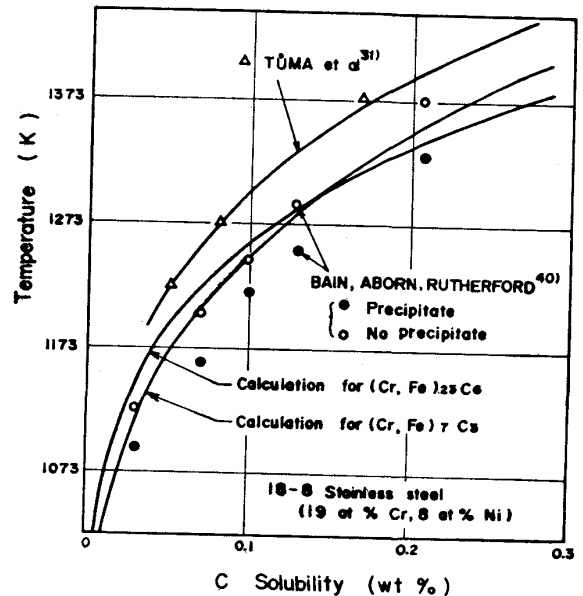


Fig. 4. Comparison between the calculated carbon solubilities and data according to other investigations for 18-8 stainless steel.

Table 1. Comparison between the calculated carbon solubilities and data according to other investigations for typical stainless steels. (wt%)

Temp. (K)	Austenitic			Ferritic		
	19Cr-8Ni	25Cr-20Ni		18Cr	26Cr	
	cal.	cal.	data <sup>32)</sup>	cal.	cal.	data <sup>41)</sup>
873	0.0004	0.0005		$0.7 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$	
973	0.0027	0.0025		$0.9 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$	
1073	0.013	0.009	0.01	$0.8 \times 10^{-3}$	$0.7 \times 10^{-3}$	
1173	0.043	0.025	0.02	0.0042	0.0035	0.002
1273	0.12	0.058	0.04	0.017	0.013	0.013
1373	0.27	0.12	0.09	0.055	0.038	0.045
1473	0.55	0.21		0.15	0.095	

化物中の金属成分に対する Cr, Fe のモル分率を  $Y_{Cr}$ ,  $Y_{Fe}$  とする。またその炭化物と粒界で局所的に平衡する組成をそれぞれ  $X_{Cr}^t$ ,  $X_{Fe}^t$ ,  $X_{Ni}^t$  とし、母相の初期組成を  $X_{Cr}^0$ ,  $X_{Fe}^0$ ,  $X_{Ni}^0$ ,  $X_C^0$  とする。そうするとこれらの値は母相と炭化物との局所平衡ならびに母相から粒界への Cr の拡散の関係を、経過時間  $t$  の微分方程式として解くことにより求められる。ただし Ni についてはほとんど析出に関与しないので以下  $X_{Ni}^t \approx X_{Ni}^0$  として取り扱う。

4.1 粒界の組成と炭化物の組成の関係

粒界近傍においても活量の各式が成り立つものとする (1), (3), (16) 式から次のようになる。

$$RT[2330/T - 1.111 + (X_{Cr}^t + 0.3)X_{Ni}^0] + \ln\{X_{Cr}^t / (1 - X_{Cr}^t - X_{Ni}^t)\} + \ln\{(1 - Y_{Cr}) / Y_{Cr}\} = -4000 - 10T \text{ J/mol} \dots (21)$$

4.2 粒界の組成と炭化物析出量の関係

炭化物の析出量は実際には粒界への Cr の拡散により決まる。いま結晶粒の大きさを球形 (半径  $r_0$ ) で近似し、粒界における Cr の拡散域を結晶粒の大きさに比較し十分に小さいものとする、拡散は平板状析出として取り扱うことができ、その析出炭化物の平均厚さの 1/2 を  $S$  とすると

$$S = \frac{2(X_{Cr}^0 - X_{Cr}^t)}{X_{Cr}^0 - X_{Cr}^t} \cdot \sqrt{\frac{D_{Cr} t}{\pi}} \dots (22)$$

である<sup>42)</sup>。ここに  $X_{Cr}^0$  は炭化物中の Cr の濃度を母相中の Cr の濃度 (モル分率) と同じ体積当たりの濃度になるよう換算して示したもので、

$$X_{Cr}^0 = 23V_m / (23V_m + 6V_C) \cdot Y_{Cr} \dots (23)$$

である。また  $V_m$  は (Cr, Fe) のモル体積、 $V_C$  は C のモル体積であり、 $(23V_m + 6V_C)$  が (Cr, Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> のモル体積となる。

このようにして、粒界炭化物の厚さが求まると、炭化物の体積率と炭化物中の炭素モル分率と母相と炭化物の比重の関係から炭化物として固定された炭素モル分率 ( $\Delta X_C$ ) は次のようになる。

$$\Delta X_C = 4\pi r_0^2 S / \left(\frac{4}{3}\pi r_0^3\right) \cdot \left(\frac{6}{23}\right) \cdot \left(\frac{23V_m}{23V_m + 6V_C}\right) = \frac{6}{r_0} \cdot \frac{X_{Cr}^0 - X_{Cr}^t}{Y_{Cr} - X_{Cr}^t + X_{Cr}^t (6V_C / 23V_m)} \cdot \sqrt{\frac{D_{Cr} t}{\pi}} \cdot \frac{6}{23} \approx \frac{6}{23} \cdot \frac{6}{r_0} \cdot \frac{X_{Cr}^0 - X_{Cr}^t}{Y_{Cr} - X_{Cr}^t} \cdot \sqrt{\frac{D_{Cr} t}{\pi}} \dots (24)$$

4.3 C の活量と粒界組成の関係

炭化物の析出が進むと母相中の固溶 C 量が減少し、C の活量が低下する。この場合 C の拡散が十分に速いので粒界も粒内も場所によらず C の活量は均一となる。した

がつて粒界における C の活量  $a_C^t$  は (5) 式より

$$a_C^t = (X_C^0 - \Delta X_C) \exp[(5100/T - 1.845) + (4.89 - 17687/T)X_{Cr}^0 + (-0.86 + 7660/T)X_{Ni}^0] \dots (25)$$

であり、(12) 式と、(1), (18), (25) 式より

$$RT[2330/T - 1.111 + (X_{Cr}^t + 0.3)X_{Ni}^0] + 6/23 \cdot \{5100/T - 1.845 + (4.89 - 17687/T)X_{Cr}^0 + (-0.86 + 7660/T)X_{Ni}^0\} + \ln(X_{Cr}^t / Y_{Cr}) + 6/23 \cdot \ln(X_C^0 - \Delta X_C) = -13993 - 3.33T \text{ J/mol} \dots (26)$$

の関係が得られる。

4.4 計算値と実測値との対比

以上のような準備により、(21), (24) および (26) 式を連立して解くことにより、 $X_{Cr}^t$ ,  $Y_{Cr}$  および  $\Delta X_C$  の 3 つの未知数が経過時間  $t$  の関数として得られる。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼の炭化物の析出量の経時変化については、BENDURE ら<sup>43)</sup> の測定した例

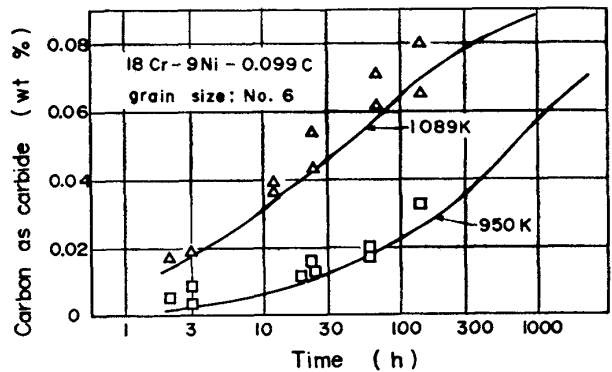


Fig. 5. Comparison between the calculated carbide precipitation and data according to BENDURE et al<sup>43)</sup>.

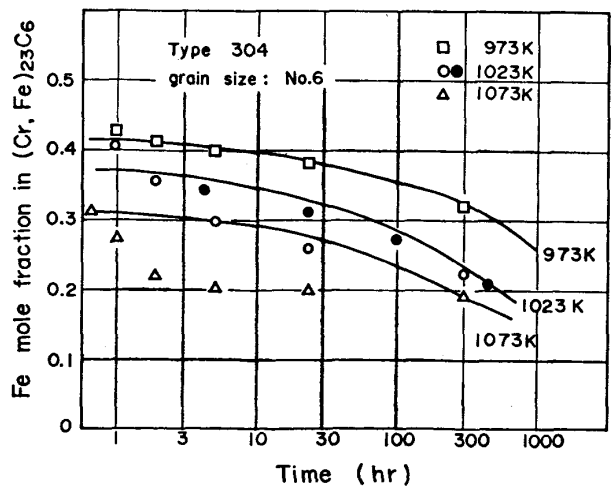


Fig. 6. Comparison between the calculated Fe fraction in carbide and data according to DACASA et al<sup>44)</sup>.

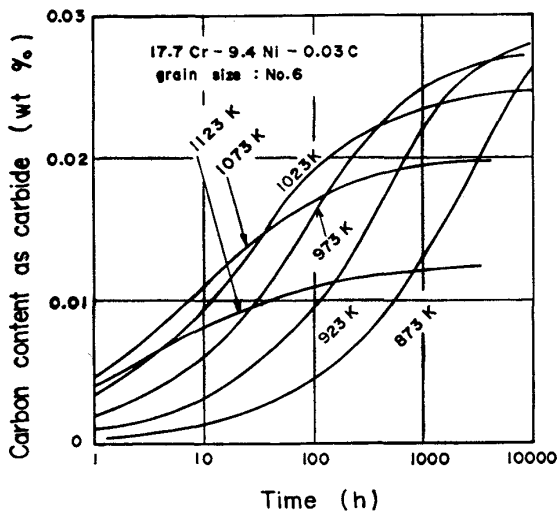


Fig. 7. Calculated amount of carbide for 17.7Cr-9.4Ni-0.03C steel.

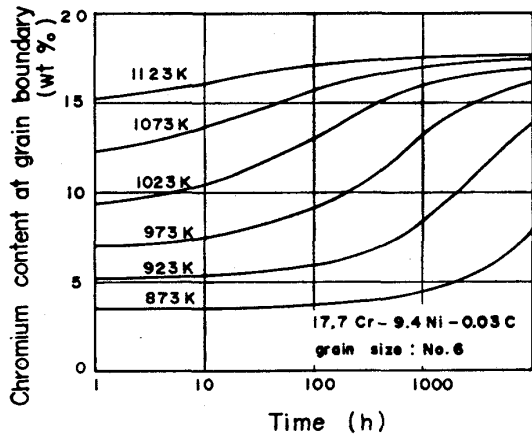


Fig. 8. Calculated chromium content at grain boundary for 17.7Cr-9.4Ni-0.03C steel.

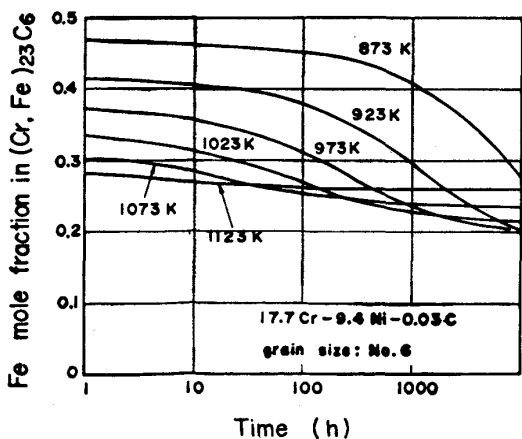


Fig. 9. Calculated Fe mole fraction in  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  for 17.7Cr-9.4Ni-0.03C steel.

があるし、析出炭化物の組成の経時変化についても DaCASA ら<sup>44)</sup>の測定例があるので、これらの測定結果と計算結果の対比を行つてみると、Fig. 5 および Fig. 6

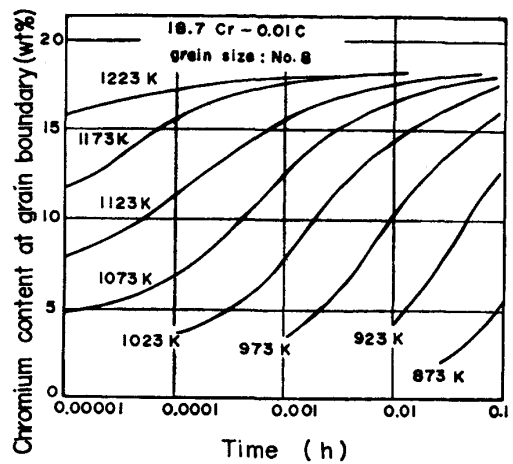


Fig. 10. Calculated chromium content at grain boundary for 18.7Cr-0.01C steel.

のとおりであり、いずれもほぼ良好な一致を示している。

したがつて本モデルにより、炭化物析出量、炭化物の組成変化ばかりでなく粒界のCr濃度の経時変化についても計算できる。17.7Cr-9.4Ni-0.03C (SUS 304L 相当) についての計算結果を Fig. 7~Fig. 9 に示す。

#### 4.5 フェライト系鋼での計算例

オーステナイト系ステンレス鋼について適用した理論的な取扱いは、フェライト系ステンレス鋼にもそのまま適用できると考えられる。その場合には、 $\gamma_{Cr}$ 、 $D_{Cr}$  などすべてをフェライト系のパラメーターに入れ換えれば良い。18.7Cr-0.01C についての計算結果のうち、粒界のCr濃度の経時変化について、Fig. 10 に示す。オーステナイト系と比較し時間軸が $10^5$ 程度小さくなつていくことに注目したい。

### 5. 粒界腐食感受性

粒界の炭化物析出が実用上最も問題とされるのは、溶接等による粒界腐食感受性の増大である。この粒界腐食の感受性は粒界におけるCrの欠乏度合とCr欠乏層の広がり程度に関係すると考えられるので、これを複合して次のような指数  $I$  を定義する。

$$I = (X_{Cr}^i - X_{Cr}^e) \Delta X_C \dots \dots \dots (27)$$

ここに  $X_{Cr}^i$  はステンレス鋼が急速に耐食性を失う限界のCr量(腐食環境によつて異なる)とし、仮に0.15とする。 $X_{Cr}^e$ 、 $\Delta X_C$  は前に定義したとおり粒界のCr濃度と炭化物として析出したC量である。いま、 $I = 10^{-5} (\text{mol fraction})^2$  とし18.7Cr-0.01Cのフェライト系ステンレス鋼と17.7Cr-9.4Ni-0.03Cのオーステナイト系ステンレス鋼について、TTS (Time-Temperature-Sensitization) 曲線を計算すると Fig. 11 のとおり

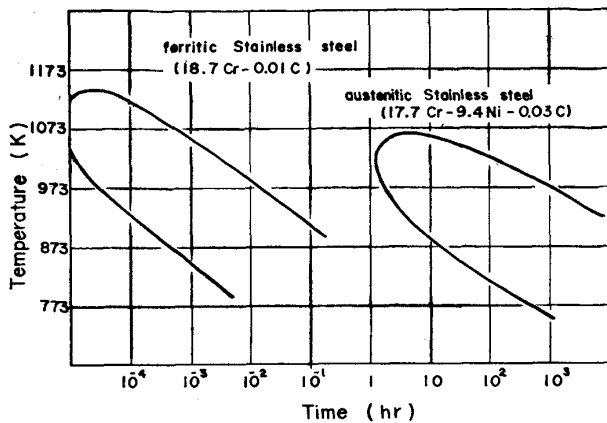


Fig. 11. Calculated TTS diagrams for 18.7Cr-0.01C ferritic stainless steel and 17.7Cr-9.4Ni-0.03C austenitic stainless steel.

$$[I = (0.15 - X_{Cr}) \Delta X_C = 10^{-5} (\text{mol fraction})^2]$$

となる。17.7Cr-9.4Ni-0.03C すなわち SUS 304L 相当鋼ではほぼ実測 TTS 曲線と一致するので 18.7Cr-0.01C のフェライト系ステンレス鋼についても十分理論的な予測として使用できるであろう。フェライト系の場合、Cの固溶限が低いことと Cr の拡散係数が大きいことから TTS 曲線が著しく短時間側に移動しており、低C材と比較しても  $10^5$  倍も異なる。フェライト系で極低C材をつくってもなかなか粒界腐食を防止できない状況がこれによりよく理解できる。

### 6. 結 言

フェライト系ステンレス鋼における炭化物析出問題を理論的に取り扱うことを主目的に、ステンレス鋼中の Cr, Fe, C の活量に関する文献を収集し、整理解析のうえ数式化し、オーステナイト系、フェライト系いずれにも適用できる炭化物析出モデルを局所平衡・拡散律速の理論のもとに導出した。その結果は次のようにまとめられる。

1)  $\alpha$  相中,  $\gamma$  相中の Cr, Fe, C の活量係数について、次のような式を得た。

$$\begin{aligned} \gamma_{Cr}^{\alpha} &= \exp[(3250/T - 1.95 + 1.24X_{Cr})(1 - X_{Cr})^2] \\ \gamma_{Fe}^{\alpha} &= \exp[(3250/T - 2.57 + 1.24X_{Cr})X_{Cr}^2] \\ \gamma_C^{\alpha} &= \exp[(13440/T - 6.277) + (-21600/T + 11.7)X_{Cr}] \\ \gamma_{Cr}^{\gamma} &= \exp[(2330/T - 1.111 + (X_{Cr} + 0.3)X_{Ni}] \\ \gamma_{Fe}^{\gamma} &= 1 \\ \gamma_C^{\gamma} &= \exp[(5100/T - 1.845) + (4.89 - 17687/T)X_{Cr} \\ &\quad + (-0.86 + 7660/T)X_{Ni}] \end{aligned}$$

2) 炭化物の形成エネルギーについて、次のような式を得た。

$$\Delta^{\circ}G_f^{\alpha, \gamma} - \Delta^{\circ}G_f^{\beta, \gamma} = -26000 \quad \text{J/mol}$$

$$\Delta^{\circ}G_f^{\alpha, \gamma} - \Delta^{\circ}G_f^{\beta, \gamma} = -4000 - 10T \quad \text{J/mol}$$

3) これらの各数値を用いて、オーステナイト系およびフェライト系ステンレス鋼のCの固溶限について計算したところ、実測値と良い一致が得られた。これにより比較的低温側のCの固溶限についての推定を行った。

4) 粒界の炭化物析出を局所平衡・拡散律速モデルをつくり計算した。炭化物析出量の経時変化および析出炭化物の組成の経時変化はいずれも実測値と良く一致した。この結果を利用して、オーステナイト系およびフェライト系ステンレス鋼の炭化物の析出量、炭化物の組成、粒界の Cr 濃度の経時変化を一般的に求め、その一部を図示した。

5) また粒界腐食感受性に関連して、粒界の Cr 濃度と炭化物析出量の2つの要素を統合した指数 ( $I$ ) を定義し、等しい  $I$  の値を結ぶ方法により、TTS 曲線を求め、オーステナイト系とフェライト系の析出状況を比較検討した。その結果、フェライト系ステンレス鋼はオーステナイト系と比較し、TTS 曲線が  $10^5$  倍も短時間側に移動していることがわかった。

### 文 献

- 1) C. STAWSTRÖM and M. HILLERT: J. Iron Steel Inst., 207 (1969), p. 77
- 2) 菊池 実, 田中良平: 日本金属学会講演概要 (1979年10月), p. 238
- 3) M. HILLERT and M. WALDENSTRÖM: Scand. J. Metall., 6 (1977), p. 211
- 4) C. L. McCABE, R. G. HUDSON and H. W. PAXTON: Trans. Metall. Soc. AIME, 212 (1958), p. 102
- 5) Y. JEANNIN, C. MANNERSKANTZ and F. D. RICHARDSON: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 300
- 6) R. B. REESE, R. A. RAPP and G. R. St. PIERRE: Trans. Metall. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1719
- 7) P. C. LIDSTER and H. B. BELL: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), p. 2273
- 8) W. SLOUGH, P. J. SPENCER and C. KUBASCHEWSKI: J. Chem. Thermodynamics, 2 (1970), p. 117
- 9) F. N. MAZANDARANY and R. D. PEHLKE: Metall. Trans., 4 (1973), p. 2067
- 10) M. WALDENSTRÖM and B. UHRENIUS: Scand. J. Metall., 6 (1977), p. 202
- 11) 西沢泰二, 長谷部光弘: 鉄と鋼, 67(1981), p. 1887
- 12) L. S. DARKEN: J. Am. Chem. Soc., 72 (1950), p. 2709
- 13) H. TŪMA, M. VYKLYCKY and K. LÖBL: Arch. Eisenhüttenwes., 41 (1970), p. 983
- 14) J. C. GREENBANK: J. Iron. Steel Inst., 210 (1972), p. 111
- 15) K. NATESAN and T. K. KASSNER: Metall. Trans., 4 (1973), p. 2557
- 16) A. J. HECKLER and P. G. WINCHELL: Trans.

- Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 732
- 17) H. SCHENCK and H. KAISER: Arch. Eisenhüttenwes., 31 (1960), p. 227
  - 18) K. BUNGARDT, H. PREISENDANZ and G. LEHNERT: Arch. Eisenhüttenwes., 35 (1964), p. 999
  - 19) C. BODSWORTH, I. M. DAVIDSON and D. ATKINSON: Trans. Metall. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1 135
  - 20) J. C. GREENBANK: J. Iron Steel Inst., 209 (1971), p. 819
  - 21) J. C. GREENBANK: J. Iron Steel Inst., 209 (1971), p. 986
  - 22) K. BUNGARDT, E. KUNZE and E. HORN: Arch. Eisenhüttenwes., 29 (1958), p. 193
  - 23) 今井勇之進, 増本 健, 奈賀正明: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 747
  - 24) 今井勇之進, 増本 健, 前田啓吉: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 860
  - 25) E. BAERLECKEN, W. A. FISHER and K. LORENZ: Stahl Eisen, 81 (1961), p. 768
  - 26) 塚本富士夫: 耐熱ステンレス鋼の強度ならびに諸欠陥に関する研究 (学位論文) (1961) 東京大学
  - 27) 鈴木隆志: オーステナイト・フェライト2相ステンレス鋼の研究 (学位論文) (1967) 大阪大学
  - 28) 田中耕一, 山本健一郎: 日金工研究報告 (私信)
  - 29) T. NISHIZAWA and B. UHRENIUS: Scand. J. Metall., 6 (1977), p. 67
  - 30) R. BENZ, J. F. ELLIOTT and J. CHIPMAN: Metall. Trans., 5 (1974), p. 2 235
  - 31) H. TŪMA, P. GRÖBNER and K. LÖBL: Arch. Eisenhüttenwes., 40 (1969), p. 727
  - 32) 西野知良, 賀川直彦: 鉄と鋼, 58(1972), p. 107
  - 33) P. GRÖBNER, H. TŪMA and K. LÖBL: Kovove Materialy, 4 (1966), p. 322
  - 34) 成田貴一: 鉄と鋼, 67(1981), p. 2603
  - 35) W. JELLINGHAUS and H. KELLER: Arch. Eisenhüttenwes., 43 (1972), p. 319
  - 36) A. D. KULKARNI and W. L. WORRELL: Metall. Trans., 3 (1972), p. 2 363
  - 37) K. HIRANO and Y. IJIMA: Japan-France seminar on fundamental aspects of mechanical properties and microstructure evolution of stainless steels at high temperature (1984), p. 26
  - 38) R. A. WOLFE and H. W. PAXTON: Trans. Metall. Soc. AIME, 230 (1964), p. 1 426
  - 39) R. A. PERKINS, R. A. PADGETT, Jr. and N. K. TUNALI: Metall. Trans., 4 (1973), p. 2 535
  - 40) E. C. BAIN, R. H. ABORN and J. J. B. RUTHERFORD: Trans. Amer. Soc. Metals 21 (1933), p. 481
  - 41) B. POLLARD: Met. Technol., 1 (1974), p. 31
  - 42) H. B. AARON, D. FAIRSTEIN and G. R. KOTLER: J. Appl. Phys., 41 (1970), p. 4 404
  - 43) R. J. BENDURE, L. C. IKENBERRY and J. H. WAXWEILER: Trans. Metall. Soc. AIME, 221 (1961), p. 1 032
  - 44) C. DACASA, V. B. NILESHWAR and D. A. MELFORD: J. Iron Steel Inst., 207 (1969), p. 1325