

Fe-18Cr合金の粒界腐食におよぼす炭素および窒素の影響

藤澤 光幸*・石川 伸*・加藤 康*・宇城 工*・佐藤 進*

Influence of Carbon and Nitrogen on Intergranular Corrosion of an Fe-18Cr Alloy

Mitsuyuki FUJISAWA, Shin ISHIKAWA, Yasushi KATO, Takumi UJIRO and Susumu SATO

Synopsis : In order to study the difference between the effects of carbon and nitrogen on intergranular corrosion of ferritic stainless steels, Fe-Cr alloys were chosen as a model system. Five different Fe-18Cr alloys with carbon concentrations of 0.001 to 0.013 mass percent and nitrogen concentrations of 0.002 to 0.013 mass percent were utilized to observe the susceptibilities to intergranular corrosion and the growth rates of $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ carbide and Cr_2N nitride particles precipitated on grain boundaries. The intergranular corrosion of the alloys, which were homogenized at 1273K for 600s and then annealed at 873K for 100 to 1000s, in chromic acid solutions is more pronounced at high carbon concentrations than at high nitrogen concentrations. The difference in the susceptibilities to intergranular corrosion is due to greater thickness of chromium depleted zones along grain boundaries in the high carbon alloys than in the high nitrogen alloys, resulting from a greater growth rate for the carbide than for the nitride.

Key words : iron 18% chromium alloy ; intergranular corrosion ; grain boundary ; precipitation ; carbide ; nitride ; electrochemical potentiokinetic reactivation ratio measurement.

1. 緒言

ステンレス鋼の粒界腐食は溶接など高温加熱後に起こりやすく、その原因および発生機構について種々報告されてきた¹⁻⁴⁾。オーステナイト系ステンレス鋼(Fe-Cr-Ni合金)における粒界腐食の機構は、Bainら¹⁾により粒界のCr炭化物の析出にともなう粒界近傍のCr欠乏によるとされる。粒界腐食溶出部のFe/Cr化学組成分析²⁾あるいは電子顕微鏡によるCr欠乏領域の直接確認³⁾によってこのCr欠乏説は支持されている。フェライト系ステンレス鋼(Fe-Cr合金)の粒界腐食機構についても Bäuml⁴⁾はオーステナイト系ステンレス鋼と同様に粒界近傍でのCr欠乏によるものとした。しかしながらフェライト系ステンレス鋼ではオーステナイト系ステンレス鋼にくらべて炭素はもとより窒素の固溶限も低く⁵⁾、またCrの拡散がはやいため⁶⁾、窒素もCr窒化物を形成して粒界腐食の原因となりうる。したがってフェライト系ステンレス鋼の粒界腐食およびその機構を十分に理解するには、炭素と窒素の影響を分離して検討する必要がある。

しかしながら、フェライト系ステンレス鋼の粒界腐食機構に関する研究はオーステナイト系に比較して少なく、とくに粒界腐食におよぼす炭素と窒素の影響を同一試験条件で比較分離したものとしては、竹田ら⁷⁾の研究があるが、まだ十分な解釈は得られていない。これはフェライト系ステンレス鋼では炭化物あるいは窒化物が析出しやすいため、炭素および窒素濃度が十分に低減された供試材を用いない

と、炭化物および窒化物が同時析出して影響の分離が困難なこと、さらに、高温において炭素および窒素濃度を増加させると固溶限に達する前にオーステナイト相を生じてしまい、二相領域を介して調べる必要があること⁸⁾などからと考えられる。

本研究ではフェライト系ステンレス鋼の基本成分系であるFe-Cr合金の粒界腐食挙動におよぼす炭素と窒素の影響の差異を検討した。すなわち、炭素および窒素などの不純物成分を極力低減したFe-18mass%Cr合金(Fe-18%Cr合金)を基本成分として、炭素量または窒素量を単独に変化させた試料について、粒界腐食感受性と、炭化物および窒化物の析出挙動を調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材

電解鉄(昭和電工(株)製:YL鉄)および電解金属クロム(東ソー(株)製:HP-Cr)を用い、高周波真空溶解炉にて30kgの鋼塊を溶製した。つばには、あらかじめ上記電解鉄にて数回溶解洗浄をしたマグネシアつばを使用し、脱酸材としてAlを必要最小限添加した。ここでは炭素および窒素などの不純物元素の混入を極力抑えたFe-18%Cr合金と、炭素および窒素をそれぞれ2水準単独添加した合金を溶製した。それらの铸造状態における化学組成をTable1に示す。これらを1373Kで3.6ksの均質化加熱処理後、95.5%

Table 1. Chemical compositions of specimens in mass percent.

| Alloy | C | N | Cr | Si | Mn | P | S | Al | O |
|-------|--------|--------|------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| LCN* | 0.0007 | 0.0021 | 17.9 | <0.01 | <0.01 | 0.001 | 0.001 | <0.004 | 0.0027 |
| C1 | 0.0058 | 0.0017 | 18.4 | <0.01 | <0.01 | 0.001 | 0.001 | <0.004 | 0.0088 |
| C2 | 0.0125 | 0.0035 | 18.1 | <0.01 | <0.01 | 0.001 | 0.001 | <0.004 | 0.0037 |
| N1 | 0.0007 | 0.0056 | 18.2 | <0.01 | <0.01 | 0.001 | 0.001 | <0.004 | 0.0053 |
| N2 | 0.0010 | 0.0132 | 17.8 | <0.01 | <0.01 | 0.001 | 0.001 | <0.004 | 0.0066 |

*.....Ni, Co, Cu, Ti, Nb:0.001mass%; Mo, Zn, Mg, W, Zr, As:<0.001mass%; Ca:<0.0002mass%; H:0.00005mass%

Table 2. Test conditions of electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR).

| | |
|-------------------------|---|
| Solution | 0.5MH ₂ SO ₄ +0.01MKSCN |
| Temperature | 303K |
| Deaeration | Ar, 100ml/min |
| Passivation | 2min at 442mV vs Ag/AgCl |
| Reactivation sweep rate | 100mV/min |

の熱間圧延を行ない板厚を4.5mmとし、焼鈍後、冷間圧延により板厚を0.7mmとした。これらの冷延板を、1173または1273Kに加熱後600s保持したのち、急冷(RC)および空冷(AC)して、粒界腐食感受性および炭化物と窒化物の析出形態を調べた。1273Kから773Kの温度までの平均冷却速度はそれぞれ、RC材で-300K/s、AC材で-10K/sである。また、炭化物および窒化物の析出挙動と粒界腐食感受性との関係をより詳しく検討するために、1273Kで溶体化処理後、773~973Kで60s~36ksの等温加熱処理した試料を作製し、同様の方法により粒界腐食感受性と析出挙動を調べた。

2・2 粒界腐食感受性および析出挙動

表面をエメリー600番研磨仕上げされた試料について、JIS G 0578番に規定されている塩化第二鉄溶液を用いて313Kまたは323Kで浸漬試験を行い、塩化物溶液中での粒界腐食挙動を観察した。粒界腐食感受性は電気化学的再活性化率の測定(Electrochemical Potentiokinetic Reactivation ratio measurement, EPR試験)により調べた。EPR試験の条件をTable 2に示す。600s自然浸漬の後、浸漬電位より100mV/minの速度でアノード分極を行い、442mV(vs Ag/AgCl)で120s間不動態化したのち、再び活性域へ同掃引速度で逆掃引し電流値がゼロとなったところで終了とした。アノード分極時の最大アノード電流密度(I_a)に対する、再活性化過程の極大電流密度(I_r)の比(I_r/I_a:再活性化率)を粒界腐食感受性の評価とした⁹⁾。

析出組織は、過塩素酸水酢酸電解液のジェット法によって仕上げ研磨された薄膜を用いて、加速電圧200kVの透過型電子顕微鏡により観察した。一部の試料については、エネルギー分散型X線分光器を装備したFE-TEM(Field Emission Transmission Electron Microscopy)を用いて結晶粒界近傍におけるCrの濃度分布を、粒界をはさんで1~2nm間隔で点分析をした。また、アセチルアセトン系電解液によって電解抽出した残渣の定量化学分析およびX線回折粉末法による同定を行った。

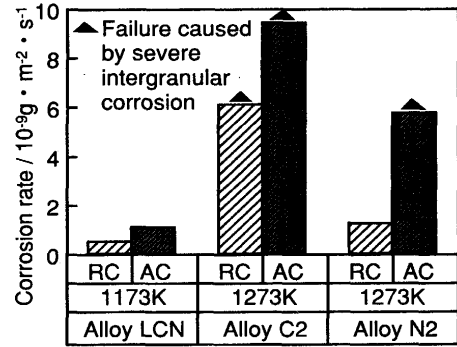


Fig. 1. Effects of the carbon and nitrogen addition and the cooling conditions on the corrosion rate of Fe-18% Cr alloy in a 6mass% FeCl₃-0.05kmol·m⁻³HCl solution at 313K.

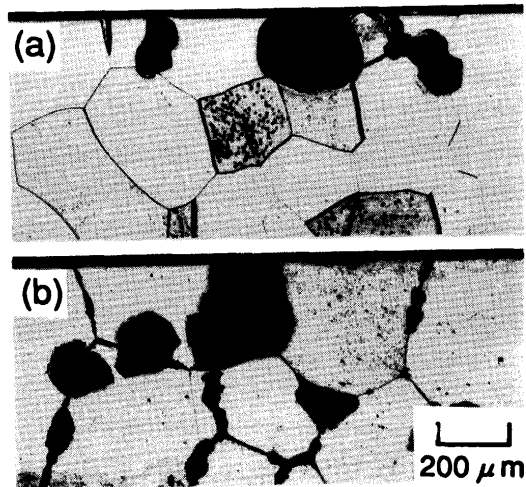


Fig. 2. Cross sectional microstructures of the specimens exposed in a 6mass% FeCl₃-0.05 kmol·m⁻³HCl solution at 323K.

(a) Alloy LCN rapidly cooled after annealing at 1173K for 600s with an exposure time of 129.6ks, and (b) alloy C2 rapidly cooled after annealing at 1273K for 600s with an exposure time of 57.6ks.

3. 実験結果

3・1 高温加熱冷却材の粒界腐食感受性

LCN合金を1173K、C2およびN2合金を1273Kに加熱後それぞれ600s保持したのち、空冷(AC)または急冷(RC)した際の塩化第二鉄溶液中での313Kにおける腐食速度をFig. 1に示す。冷却後の試料の結晶粒径はいずれも500μm程度であり、単位体積あたりの粒界面積はほぼ等しくなっている。いずれの試料においても、急冷材よりも空冷材のほうが腐食速度が大きく、C2合金とN2合金の空冷材およびC2合金の急冷材では、試験取り出し時のわずかな振動によって試料が破壊した。Fig. 1中には腐食による破壊の有無をあわせて示す。破壊した試料では腐食速度が著しく大きくなっている。Fig. 1に示した腐食による破壊の有無の例として、LCNおよびC2合金をそれぞれ1173および1273Kから急冷した後、塩化第二鉄溶液中において323Kでそれぞれ129.6

および57.6ks浸漬した後の断面組織写真をFig. 2に示す。LCN合金の急冷材では腐食は主として表面からの孔食のみにより進行するが、C2合金の急冷材では幅約15 μm の粒界腐食がほぼ全ての粒界において観察され、粒界から成長したと思われる孔食が試料内部で認められた。したがって、腐食によって破壊した試料では粒界腐食が激しく、粒界から粒内への孔食の成長、および表面の一部の結晶粒の欠落によって腐食が進行したものと考えられる。Fe-16%Cr-0.014%C-0.014%N合金の粒界腐食性に関する竹田らの報告⁷⁾においても、1473Kからの冷却では、空冷程度の冷却速度のときにもっとも粒界腐食がおりやすいとしており、本実験結果もこれと類似している。以上のことから、C2合金のほうがN2合金よりも腐食しやすく、炭素および窒素の影響に差異が認められた。とくに、急冷した試料でその差異が顕著であった。

塩化第二鉄試験結果に認められた粒界腐食感受性におよぼす炭素と窒素の影響の差異を明確にするためにEPR試験を行った。Fig. 3にC2合金とN2合金の急冷材のEPR試験結果を示す。再活性化率 I_r/I_a は、C2合金急冷材で0.15、N2合金急冷材で0.08であり、塩化第二鉄試験において粒界腐食を呈したC2合金急冷材は、N2合金急冷材に比べて、不動態化処理後の再活性化過程での極大電流密度が高くなっている。また、空冷材の測定結果は、C2およびN2合金

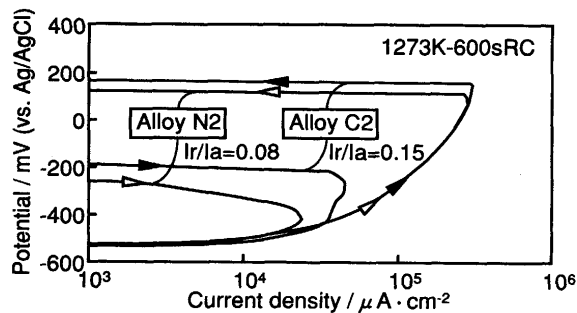


Fig. 3. Effects of the carbon and nitrogen addition on electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR) curves of an Fe-18% Cr alloy.

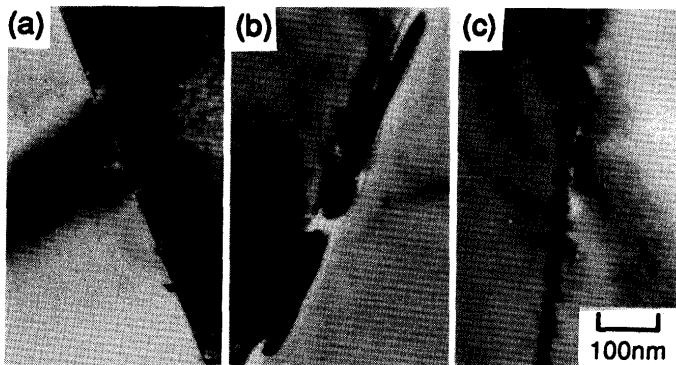


Fig. 4. Transmission electron micrographs of the specimens aircooled after annealing. (a) Alloy LCN annealed at 1173K for 600s, (b) alloy C2 annealed at 1273K for 600s, and (c) alloy N2 annealed at 1273K for 600s.

のいずれも $I_r/I_a=0.34$ であり急冷材よりも高くなっている。

空冷材の透過型電子顕微鏡組織をFig. 4に示す。LCN合金では析出物はほとんど認められないが、C2合金では幅20~50nm、長さ数100nmの析出物が、また、N2合金では直径10~20nmの析出物がそれぞれ結晶粒界に沿って観察された。抽出残渣のX線回折結果によると、これらの析出物はそれぞれ $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ および Cr_2N が主体となっている。

急冷材の透過型電子顕微鏡組織をFig. 5に示す。LCN合金では析出物はほとんど確認されなかった。一方C2合金では、幅10nm長さ50nm程度の $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ が粒界に認められた。また、N2合金では直径10nm以下の析出物が観察された。これらのC2およびN2合金の急冷試料を電解抽出分析すると、C2合金では析出Cr量が0.004mass%、析出Fe量が0.005mass%であり、N2合金では析出Cr量および析出Fe量が0.001mass%以下となっている。このことは、1273Kからの急冷でCr炭化物のほうがCr窒化物よりも析出量が多く、C2合金のほうがN2合金よりも粒界腐食感受性が高くなっていることと対応している。

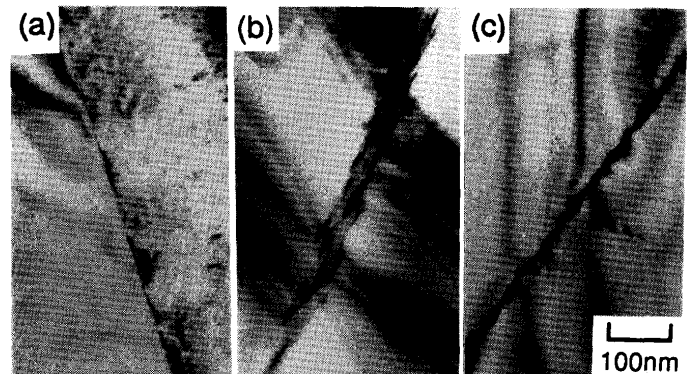


Fig. 5. Transmission electron micrographs of the specimens rapidly cooled after annealing. (a) Alloy LCN annealed at 1173K for 600s, (b) alloy C2 annealed at 1273K for 600s, and (c) alloy N2 annealed at 1273K for 600s.

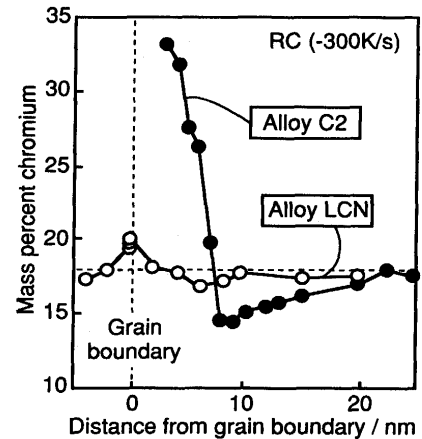


Fig. 6. Concentration profiles of chromium along the direction normal to grain boundaries in alloys LCN and C2 rapidly cooled after annealing.

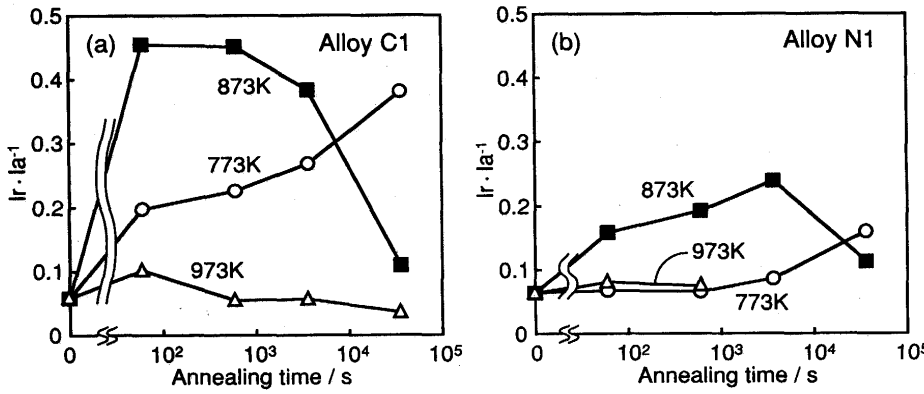


Fig. 7. Correlation between the reactivation ratio I_r/I_a and the annealing time of (a) alloy C1 and (b) alloy N1.

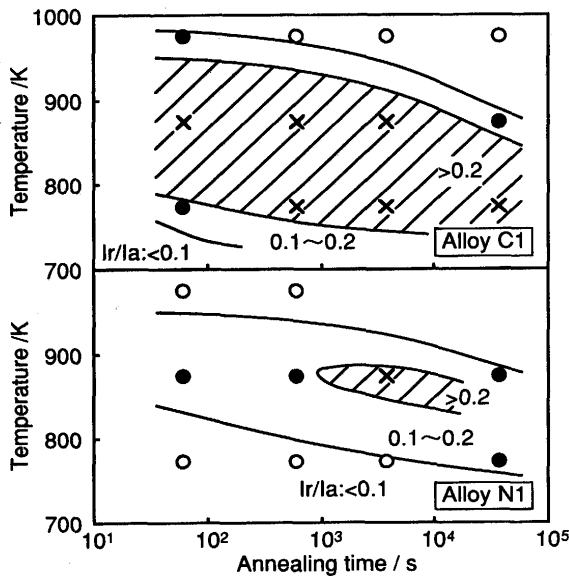


Fig. 8. Time-temperature-sensitization curves of (a) alloy C1 and (b) alloy N1.

つぎに、急冷材の結晶粒界に生成した析出物近傍のCrの濃度分布をFE-TEMによって分析した。その結果をFig. 6に示す。C2合金急冷材の粒界に析出した $(Fe, Cr)_7C_3$ 近傍では、炭化物近傍から幅15nm、最低Cr濃度14.8mass%のCr欠乏領域が認められた。なお、N2合金の急冷材では析出物そのものが非常に少なく、粒界析出物近傍のCr濃度分析は困難だった。

3・2 等温加熱処理材の粒界腐食感受性

Cr炭窒化物の析出挙動と粒界腐食の関係をより詳細に検討するため、1273Kで600s溶体化処理したのち、等温加熱処理した試料についてEPR試験と析出物の調査を行った。Fig. 7にC1およびN1合金の溶体化試料を773~973Kで60s~36ks等温加熱処理した際のEPR試験の結果を示す。いずれの合金においても溶体化処理試料の粒界腐食感受性は低くなっている。また、上記の加熱処理条件においては、873Kにおける等温加熱処理により粒界腐食感受性ももっとも大きくなる。等温加熱処理温度873Kに対する再活性化率の最大値はC1合金のほうがN1合金よりも大きくなっており、C1合金では60sで最大値に達するが、N1合金では3.6

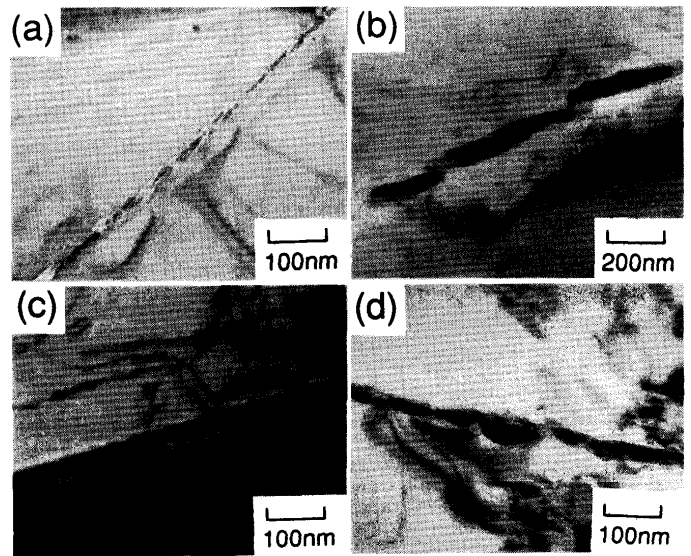


Fig. 9. Transmission electron micrographs of (a) alloy C1, (b) alloy C1, (c) alloy N1 and (d) alloy N1 annealed at 873K for 60s, 36ks, 60s and 36ks respectively.

ksで最大値に達している。Fig. 8にEPR試験結果から作成されたTTS曲線(Time-Temperature-Sensitization curve)を示す。図中に斜線で示す粒界腐食感受性の高い領域が、C1合金ではN1合金にくらべて約2桁短時間側に移行しているとともに温度範囲も広い。

C1合金およびN1合金を1273Kで溶体化処理したのち、873Kで60sおよび36ks等温加熱処理した際の透過型電子顕微鏡組織をFig. 9に示す。N1合金の60s等温加熱試料ではほとんど析出物は確認されなかったが、C1合金の60s等温加熱試料ではほぼ全ての粒界に幅約10nmの析出物が認められた。一方、36ks等温加熱試料では、N1合金において幅15~40nmおよび長さ50~100nmの粒界析出物が認められ、C1合金において幅50~80nmおよび長さ200~400nmの粒界析出物が観察された。X線回折による抽出残渣の同定結果によると、これらの粒界析出物は、C1合金では $(Fe, Cr)_7C_3$ であり、N1合金では Cr_2N となっている。C1およびN1合金を873Kで等温加熱処理した際の、析出Cr量と加熱処理時間との関係をFig. 10に示す。C1合金ではN1合金にくらべて等

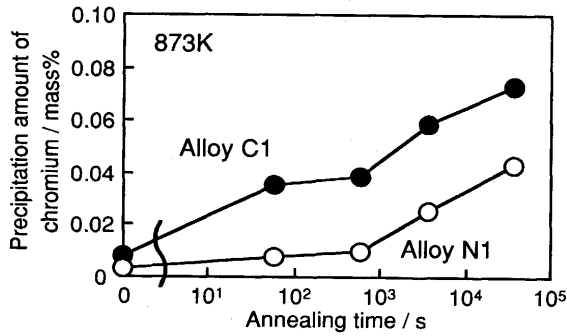


Fig. 10. Correlation between the precipitation amount of chromium and the annealing time of alloys C1 and N1.

温加熱処理開始から60s経過までの析出Cr量の増加が著しくなっており、等温加熱処理初期に特にC1合金で粒界腐食感受性が高まったこととよく対応している。

4. 考察

フェライト系ステンレス鋼に代表されるFe-Cr合金はオーステナイト系ステンレス鋼であるFe-Cr-Ni合金よりも炭素および窒素の固溶限が低く、Cr、炭素および窒素の拡散係数が大きいこと、Cr炭化物およびCr窒化物が形成されやすい。一般には、1173K以上の温度から急冷する場合に、その加熱温度の上昇とともに粒界腐食感受性が高くなることが知られているが⁴⁾、本実験結果のように高温加熱後の急冷時、あるいは溶体化処理後の873K等温加熱処理初期に、炭素添加合金のほうが窒素添加合金より、粒界腐食感受性が高いことは明確でなかった。

Fe-Cr合金の粒界腐食感受性と炭化物および窒化物の析出の関係を調査したものと竹田ら⁷⁾の研究がある。竹田らは、Fe-16%Cr合金に0.008~0.044mass%および0.012~0.026mass%の炭素および窒素を単独添加した合金について、粒界腐食感受性を硫酸・硫酸第二鉄沸騰浸漬試験により評価するとともに、炭化物および窒化物の電子顕微鏡観察を行いこれら各相の結晶構造および析出分布と粒界腐食感受性の関係について調べている。873Kで1.8ks等温加熱処理した際の腐食速度が0.012mass%窒素添加鋼よりも0.008mass%炭素添加鋼においてより速くなること⁸⁾が示されているが、その原因についてはとくに言及されておらず、炭化物および窒化物の析出量の定量的把握も行われていない。

本研究では、高純度の炭素および窒素各単独添加合金をもちいてフェライト単相中での粒界腐食挙動におよぼす炭素と窒素の影響を分離した結果、1273Kからの急冷時、あるいは溶体化処理後873K等温加熱処理初期に $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ と Cr_2N の析出量が異なるため、炭素添加合金と窒素添加合金の粒界腐食感受性に大きな差があることを明らかにした。

Fe-Cr-C平衡状態図¹⁰⁾では $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ がFe-18%Cr合金の安定相である。本実験においても、C1およびC2合金

の1273K加熱前の析出物は $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ であることを確認している。したがって、本研究で認められた $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ は、もともと溶体化前に存在した $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ が1273Kの加熱によって分解し、いったん固溶した炭素が冷却中あるいは溶体化処理後の等温加熱処理中に準安定の $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ を形成することにより析出したものと思われる。これらの析出によりFig. 6に示されたようなCr欠乏領域が形成され粒界腐食の起点となったものと考えられる。

Fig. 7で示した873K等温加熱処理材のEPR試験結果から、溶体化処理後の等温加熱処理開始から600sまでの初期段階では、N1合金にくらべてC1合金で粒界腐食感受性が高いこと、また、析出物の調査から、両者の析出場所および分布には大きな違いのないことが確認された。したがって、炭素添加合金と窒素添加合金の粒界腐食感受性の違いは、とくに等温加熱処理の初期段階における $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ および Cr_2N の析出速度の違いに起因するものと推察される。

新井がオーステナイト系ステンレス鋼の炭化物析出過程について分類した¹¹⁾ように、Fe-Cr合金においても炭化物および窒化物の析出過程を炭素、窒素およびCrの拡散速度を考慮に入れて段階的に考えると次のようになる。

第1段階：粒内に過飽和に固溶している炭素および窒素が粒界に拡散。

第2段階：粒界で炭素または窒素とCrが反応して炭化物あるいは窒化物の核を形成し成長。

第3段階：炭化物および窒化物に母相からCrが拡散供給され析出物が成長。

これらのうちいずれの段階が析出反応を律速しているかは明らかではないが、各段階での律速過程はそれぞれ次のようになると思われる。

第1段階：炭素および窒素の拡散律速。

第2段階：炭化物または窒化物の生成反応律速。

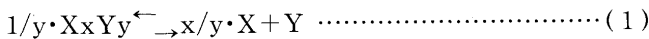
第3段階：Crの拡散供給律速。

このうち第1段階の炭素および窒素の拡散律速については、炭素および窒素の拡散速度がCrにくらべて3桁程度も大きいため¹²⁾析出反応の律速になっているとは考えにくい。また、第3段階のCr拡散供給律速については、炭化物成長とCr欠乏層の関係についてモデル計算した例がある⁵⁾。これは、Crの一次元拡散を用いて Cr_{23}C_6 の成長にともなう炭化物近傍のCr濃度分布を計算で求めようとしたものである。しかしながら、C1合金とN1合金とでCrの拡散速度が大きく異なるとは思われないため、析出がCr拡散供給によって律速する考えた場合、Cr炭化物とCr窒化物の析出速度の差を説明することはできない。ここでは、Fig. 10に示したとおり、Cr炭化物とCr窒化物の析出初期に析出量の差が認められることから、第2段階の炭化物および窒化物の生成反応に違いがあるものと仮定して、Cr炭化物および窒化物析出開始時の析出速度の違いについて考察する。

一般に温度一定および圧力一定の条件下における析出物

の生成反応の駆動力は系全体のGibbsエネルギー変化の大小によって決定され、熱力学的に安定な析出物ほど生成反応の駆動力が高く生成しやすいといえる。系全体のGibbsエネルギー変化としては、(1)析出物の生成Gibbsエネルギーの他に(2)析出物の界面エネルギーおよび(3)歪みエネルギーを考慮しなくてはならない¹³⁾。しかし(2)および(3)については現時点ではデータが不十分であるため検討困難である。そこで、炭化物と窒化物の生成Gibbsエネルギーについて比較を行った。本研究で粒界腐食感受性を示した試料に確認された Cr_7C_3 と Cr_2N について平衡溶解度積を用いて熱力学的に検討した。

鉄中の、ある一定温度における炭化物および窒化物の反応は次式で表される。

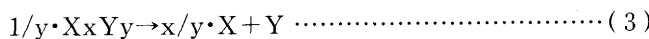


$X_x Y_y$ ：炭化物あるいは窒化物、X：鉄中に固溶している合金元素、Y：鉄中に固溶している炭素または窒素。

平衡溶解度積Kは

$$K = [\%X]^{x/y} [\%Y] \quad \dots\dots\dots (2)$$

で表せる(ここでは第三元素による活量係数の変化を考慮しておらず、相互作用係数は0と仮定する)。一方、次式で示される炭化物および窒化物 $X_x Y_y$ の鉄中での溶解に伴うGibbsエネルギー変化を Δ^0G とすると



Δ^0G と溶解度積Kの間には

$$\ln K = -\Delta^0G/RT \quad \dots\dots\dots (4)$$

の関係があり、溶解度積は

$$\log_{10} [\%X]^{x/y} [\%Y] = -\Delta^0G/4.575T \quad \dots\dots\dots (5)$$

で表せる。千野¹⁴⁾によると、 α 鉄中の下記の炭化物および窒化物の Δ^0G [cal/mol]は次式で与えられている。

$$Cr_7C_3 : \Delta^0G = 44,053 - 35.87T \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$Cr_2N : \Delta^0G = 37,910 - 29.5T \quad \dots\dots\dots (7)$$

(T：絶対温度 (K))

したがって、 Cr_7C_3 および Cr_2N の平衡溶解度積はそれぞれ

$$Cr_7C_3 : \log_{10} [\%Cr]^{7/3} [\%C] = -9629/T + 7.84 \quad \dots\dots (8)$$

$$Cr_2N : \log_{10} [\%Cr]^2 [\%N] = -8286/T + 6.44 \quad \dots\dots (9)$$

となる。Cr濃度を18mass%とした際の、炭素および窒素の固溶限の温度依存性をFig. 11に示す。ここに示した800~1200Kの温度範囲では、窒素および炭素の濃度が同程度の場合 Cr_2N にくらべて Cr_7C_3 のほうが生成の駆動力が高く、等温加熱処理初期に析出しやすいと考えられる。このような生成反応の駆動力の差異によって、C1合金ではN1合金にくらべて溶体化処理後の等温加熱処理開始から60sまでの初期段階での $(Fe,Cr)_7C_3$ の生成がはやいため、炭化物近傍のCrの減少に対して粒内からのCr拡散供給が追いつかず、873K等温加熱処理初期に粒界腐食感受性が高まったものと

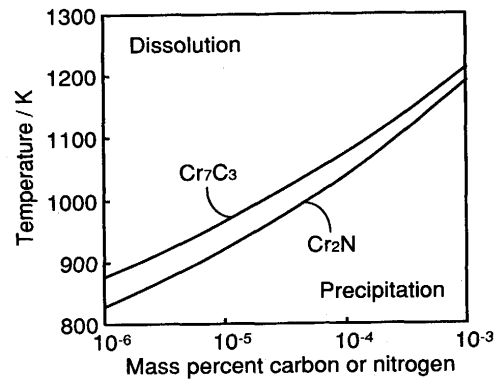


Fig. 11. Solubilities of carbon and nitrogen for Cr_7C_3 and Cr_2N , respectively, in the α phase of a binary Fe-18%Cr alloy.

推察される。

5. 結論

Fe-18%Cr合金の粒界腐食感受性におよぼす炭素および窒素の影響の差異を実験的に検討し、その機構を炭化物および窒化物の析出挙動に着目して考察した。

(1)炭素添加合金は窒素添加合金よりも1273Kからの冷却処理および溶体化処理後の等温加熱処理で塩化物溶液中での粒界腐食がおこりやすい。

(2)この理由は炭素添加合金は窒素添加合金よりも結晶粒界にCr炭化物が速く析出し、Cr欠乏域がCr炭化物の周囲に発生するためである。

(3)Cr炭化物がCr窒化物よりも速く生成するのは、炭化物生成のGibbs自由エネルギーが低いことに起因しているものと考えられる。

文 献

- 1) E.C.Bain, R.H.Aborn and J.J.B.Rutherford: Trans. ASM., 21 (1933), 481.
- 2) E.Brauns and G.Pier: Stahl und Eisen, 75 (1955), 579.
- 3) 木本浩司, 平野辰巳, 宇佐見勝久, 浦城慶一: 第10回分析電子顕微鏡討論会予稿集, (1994), 99.
- 4) A.Bäumel: Arch.Eisenhüttenwes., 34 (1963), 135.
- 5) 新井 宏, 竹田誠一: 鉄と鋼, 72 (1986), 831.
- 6) 菅原英夫: 日本金属学会会報, 13 (1974), 723.
- 7) 竹田元彦, 吉岡啓一, 小野 寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, 63 (1977), 622.
- 8) H.A.Streicher: Corrosion, 29 (1973), 337.
- 9) 梅村文夫, 川本輝明: 日本金属学会会報, 22 (1983), 894.
- 10) 第3版ステンレス鋼便覧, ステンレス協会編, 日本工業新聞社, (1995), 1474.
- 11) 新井 宏: 鉄と鋼, 56 (1970), 44.
- 12) B.Pollard: Met. Technol., 1 (1974), 31.
- 13) D.A.Porter and K.E.Easterling: Phase Transition in Metals and Alloys, Van Nostrand Reinhold, (1981), 265.
- 14) 千野博孝, 和田 要: 製鉄研究, 251 (1965), 5817.