

(200) 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に関する理論的検討

日本金属工業川崎工場 新井 宏

1. 緒言

オーステナイト系ステンレス鋼に起る粒界腐食は、クロム炭化物の形成とそれに伴うクロム欠乏層の形成に原因があると云われている。しかしこの炭化物やクロム欠乏層の形成に関する明快な物理的説明は、まだなされていない。本報の目的は炭化物形成に関する律速過程が何であるか主として拡散を中心とまとめてみることである。

2. 炭化物析出の理論計算結果

炭化物析出の律速過程としては i) 炭素拡散律速 ii) クロム拡散律速 iii) 反応速度律速 などが考えられる。各々に関し理論計算を行い、炭化物析出量 $\Delta \bar{C}$ および粒界でのクロム濃度減少量 ΔK を求めたところ次の通りであった。

$$\begin{aligned} \text{i) 炭素拡散律速の場合} \quad \Delta \bar{C} &= (C_0 - C_\infty) \left\{ 1 - \sum (6/n^2 \pi^2) e^{-n^2 u} \right\} \\ \Delta K &= \frac{2\alpha(C_0 - C_\infty)}{\pi} \sqrt{\frac{D_c}{\pi D_{Cr}}} \cdot \sum e^{-n^2 u} \int_0^u \frac{e^{-n^2 u}}{\sqrt{u}} du \\ u &= (\pi r_0 / r_c)^2 D_c t \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ii) クロム拡散律速の場合} \quad \Delta \bar{C} &= 6K_0 / \alpha r_0 \cdot \sqrt{D_{Cr} t / \pi} \\ \Delta K &= K_0 \quad (\text{tが小さい時}) \\ \Delta K &= \alpha(C_0 - C_\infty) r_0 / 3 \sqrt{\pi D_{Cr} t} \quad (\text{tが大きい時}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{iii) 反応速度律速の場合} \quad \Delta \bar{C} &= (C_0 - C_\infty) (1 - e^{-v}) \\ \Delta K &= \alpha(C_0 - C_\infty) \sqrt{K r_0 / 3 \pi D_{Cr}} \cdot e^{-v} \int_0^v \frac{e^v}{\sqrt{v}} dv \\ v &= 3Kt / r_0 \end{aligned}$$

3. 結論

各々の律速過程に基づき TYPE 304L につき炭化物析出時間温度曲線を作成してみた結果は、図1の通り。その結果 i) 炭素の拡散速度が析出反応を律速することはない。ii) 550°C以下の鋭敏化では、クロムの拡散が析出反応を律速する。iii) 600°C以上では炭化物生成反応自身が律速過程である。などが明らかになった。また以上の理論検討結果にもとずき、 $\Delta \bar{C} \cdot \Delta K$ を粒界腐食感受性指数として理論的な TTS 曲線と実際と比較して示すと 図2のとうりよく一致する。

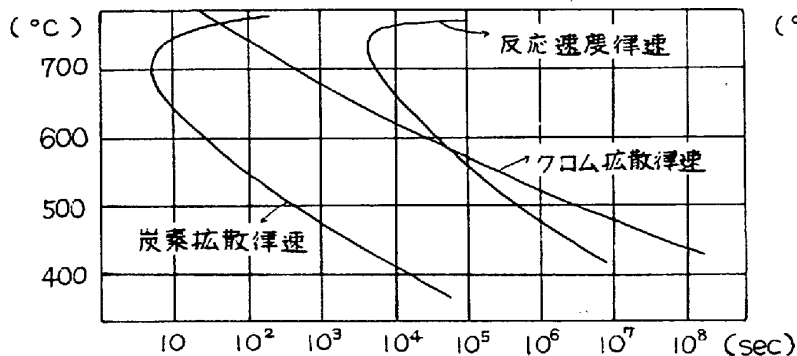


図1 各律速条件での炭化物析出曲線 ($\Delta \bar{C} = 0.002\%$)

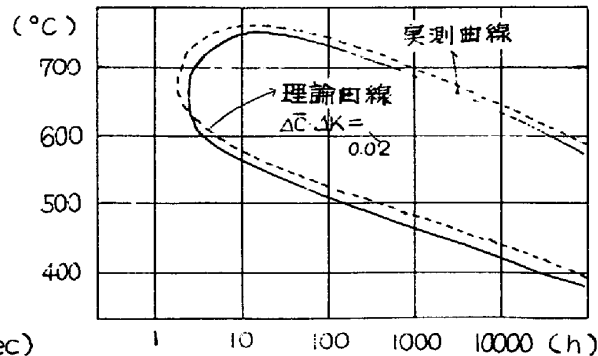


図2 理論TTS曲線と実測曲線

C_0 : 炭素含有量 C_∞ : 炭素固溶限 α : 炭化物中のクロム・炭素比
 r_0 : 結晶の半径 K : 炭化物生成反応係数

D_c : 炭素拡散定数 D_{Cr} : クロム拡散定数