オーステナイト系ステンレス鋼の粒界近傍の クロム欠乏について

栗 林 宗 孝* 岡 林 久 喜*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 12(1983), pp. 1094-1100

On the Chromium Depletion near Grain Boundaries of Austenitic Stainless Steels

Munetaka Kuribayashi* and Hisaki Okabayashi*

Auger spectroscopic analysis and thermodynamical calculations were conducted, in order to determine the chromium concentration profiles near grain boundaries of austenitic stainless steels.

Of several kinds of environmental sensitive cracking of austenitic stainless steels, the intergranular corrosion, the intergranular stress corrosion cracking and the intergranular hydrogen embrittlement were discussed with particular respect to the chromium depletion occurring near grain boundaries.

Results obtained are as follows.

(1) The local chromium concentrations in the chromium depleted zone at grain boundaries could be quantitatively determined by Auger spectroscopic analysis.

(2) The local chromium concentrations in austenite at interface with Cr_{23}C_6 particles were calculated by using the chromium and carbon activities. The calculated results were in good agreement with the experimental results.

(3) The intergranular corrosion attack and the intergranular stress corrosion cracking susceptibilities were found to have strong dependence on the minimum chromium concentration in the chromium depleted zone at grain boundaries.

(4) The intergranular hydrogen embrittlement, however, was affected mostly by chromium carbide precipitation and not affected much by the minimum chromium concentration.

(Received May 27, 1983)

Keywords: stainless steels, Auger analysis, intergranular stress corrosion cracking, intergranular corrosion, sensitization, hydrogen embrittlement, chromium depletion

I. 緒 言

溶体化処理状態では優れた性質を有するオーステナイト系ステンレス鋼であっても、溶接などの熱履歴を受けることにより、ある種の環境下において粒界型の割れが生じたり、粒界脆化がおこることがある。

筆者らは一連の研究において、こうした環境に敏感な粒界脆化現象のうち、粒界型応力腐食割れ⁽¹⁾、粒界腐食⁽²⁾および粒界水素脆化⁽³⁾⁽⁴⁾の問題を取り上げ、主として熱処理条件の影響という観点から実験を行ってきた。そして、このような環境に敏感な粒界脆化に共通する点は、溶体化処理された材料では認められないことを明らかにしてきた。すなわちいずれの現象も熱処理による結晶粒界への炭化物の析出と、それに伴う粒界近傍の化学組成変化、特にCr濃度の減少とに密に関連している。

粒界近傍部のCr濃度の直接計測が多くの研究者達によ

り試みられてきた。X線マイクロアナライザ(XMA)による初期のWeaver⁽⁵⁾の分析では、Cr欠乏領域の存在すら認めることができなかった。これは、Cr欠乏領域の幅が0.2~0.4 μm 程度以下⁽⁶⁾であるためであろう。その後の分析技術の発展により、走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いた実測結果⁽⁶⁾⁽⁷⁾が報告されているが、ビームを数百nm以下に絞ることがむずかしいことから、必ずしも十分なものとは言えない。

ステンレス鋼の粒界破面を現出させ、その破面をAuger分光分析により分析した結果も報告されている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。Auger分析では表面の数nm程度の分析ができると言われていることから、狭いCr欠乏層のCr濃度分布を知るには、最も適した方法と考えることができる。しかしながら、オーステナイト系ステンレス鋼のような延性に富んだ材料を、腐食や酸化の影響を少なくして粒界破壊させることは、非常に困難であったため、その適用範囲は限られていた。

* 石川島播磨重工業株式会社技術研究所 (Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co. Ltd., Yokohama)

本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼の粒界破面を容易に現出させる方法を開発し、その粒界破面の Auger 分光分析を実施したのでその結果を報告する。またその結果に基づき、粒界で炭化物と平衡する Cr 濃度を熱力学的計算により求めた。

II. 粒界近傍部の Cr 濃度の Auger 分光分析

1. 実験方法

(1) 供試材料および熱処理

市販の 2 種類の SUS 304 鋼および実験室溶解材を用いた。後者は Cr 濃度を変えて 20 kg のインゴットに大気溶解・铸造した後、鍛造により 10 mm 厚の板にした 4 種類の Fe-8 mass% Ni-Cr 鋼である。供試材料の化学組成をまとめて Table 1 に示す。すべての供試材料に 1373 K で 1.8 ks (30 min) 保持した後水冷する溶体化処理を施した。SUS 304 (B) 鋼には、さらに後述する種々の熱処理を、アルゴン雰囲気下の環状電気炉中で施し水冷した。

Table 1 Chemical compositions of test materials.

Material	Chemical composition (mass%)						
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS 304 (A)	0.05	0.57	1.12	0.027	0.004	8.71	18.29
SUS 304 (B)	0.05	0.59	1.20	0.031	0.014	8.29	18.17
6Cr	0.05	0.53	1.21	0.019	0.003	8.54	6.21
12Cr	0.05	0.53	1.20	0.019	0.003	8.51	12.23
15Cr	0.05	0.54	1.19	0.020	0.003	8.52	15.18
18Cr	0.05	0.53	1.19	0.003	0.002	8.51	18.20

(2) 粒界破面の現出

種々の熱処理を施した SUS 304 (B) 鋼板から、厚さ 2 mm、平行部幅 3 mm、平行部長さ 20 mm の小型板状引張試験片を切り出した。試験片表面をアセトンにより十分脱脂洗浄した後、カソード電解法により電解水素添加を行った。水素添加は $0.25 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中に、 0.5 g/m^3 の As_2O_3 を加えた 323 K の電解液中で、電流密度 2.5 kA/m^2 (0.25 A/cm^2) の条件で行った。電解時間は 86.4 ks (24 h) で一定とした。電解終了後直ちに液体窒素中に試験片を投入し、そのまま 77 K の温度で引張破断させた。このようにして破断した破面が、主として粒界破面であることはすでに報告した通りである⁽³⁾⁽⁴⁾。試験片は分析直前まで液体窒素中に保存した。

(3) Auger 分光分析

このような方法で得られた SUS 304 (B) 鋼の粒界破面を、大気中で乾燥した後、Auger 分光分析を実施した。分析には VG 社製 ESCALAB5 分析装置を用い、真空度 2×10^{-7} Pa、ビーム電圧 5 kV、ビーム電流 $0.2 \mu\text{A}$ 、スポット径約 $20 \mu\text{m}$ の条件で分析を行った。表面分析終了後、アルゴンイオンエッチングにより表面層の除去を行い、深さ方向の成分分析も行った。エッチング条件は、アルゴン圧 1×10^{-3} Pa、ビーム電圧 5 kV、ビーム電流 $20 \mu\text{A}$ である。

走査型電子顕微鏡により破面を観察し、できるだけ大きくかつ平滑な粒界に対して計測を行った。この鋼の平均結晶粒径は約 $50 \mu\text{m}$ であることから、計測対象を 1 つの結晶粒界破面のみに限定することができる。

Cr 量の定量化に使う検量線を作成するため、溶体化処理し Cr 濃度を異にする 4 種類の溶解材の通常表面に対して、Auger 分光分析を実施した。この場合の試験片表面はバフ研磨後、アセトンで洗浄したままの状態である。

2. 実験結果

1073 K で 900 s (15 min) の熱処理後、さらに 773 K で 360 ks (100 h) の熱処理を行った材料の、粒界破面表面近傍部および 240 s (4 min) エッチング後の部分の、Auger 電子エネルギースペクトルの測定結果を、それぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示す。測定結果を対比するために、各元素の電子エネルギースペクトルの Fe のそれに対するピーク

Fig.1 Auger spectrum obtained from the intergranularly fractured surface of SUS 304 stainless steel. (The material was heated at 773 K for 360 ks after heating at 1073 K for 900 s)

Fig.2 Auger spectrum obtained from the specimen surface, as etched with argon-ions for 480 s, of SUS 304 stainless steel. (The material was heated at 773 K for 360 ks after heating at 1073 K for 900 s)

Table 2 Results of Auger spectroscopic analysis for intergranularly fractured SUS 304 stainless steels.

Heat treatment	Surface					480 s etching				
	Peak hight ratio				Cr	Peak hight ratio				Cr
	C/Fe	O/Fe	Ni/Fe	Cr/Fe	mass%	C/Fe	O/Fe	Ni/Fe	Cr/Fe	mass%
1173 K-86.4 ks	0.9	2.9	0.21	0.22	(16.0)	0.3	0.3	0.16	0.27	(19.6)
1073 K-86.4 ks	0.9	3.3	0.16	0.19	(13.8)	0.4	0.9	0.17	0.24	(17.5)
1023 K-86.4 ks	2.4	4.0	0.22	0.29	(21.1)	0.3	1.7	0.20	0.35	(25.4)
1073 K-600 s→773 K-360 ks	0.9	2.9	0.16	0.12	(8.7)	0.4	0.6	0.14	0.25	(18.2)

高さ比を求めた。スペクトルとしては C(～277 eV), O(～517 eV), Cr(～532 eV), Fe(～706 eV), Ni(～850 eV) をそれぞれ用いた。

前記 2 重熱処理を行った材料の、各種合金成分のピーク高さ比の深さ方向の変化を Fig. 3 に示す。また各種の熱処理を行った材料の粒界表面近傍部および 480 s (8 min) エッチング後の各元素のピーク高さ比を Table 2 にまとめて示す。O のピーク高さ比を見ると、いずれの熱処理された材料でも表面近傍部のピーク高さ比の方が、480 s (8 min) エッチングした部分よりも高く、表面が酸化していることが認められる。C のピーク高さ比はいずれの材料でも粒界表面近傍部で高くなっており、粒界炭化物の影響が考えられる。しかしながら、1023 K で 86.4 ks (24 h) の熱処理を行った材料の場合を除いては、その変化はわずかであることから後述する理論計算の解析では無視できるものとした。なお炭化物の影響が著しいと考えられる、上記熱処理した材料の測定結果は理論計算の解析からは除いた。Ni 量は実験の範囲内ではほぼ一定とみなせるであろう。

Table 3 は Cr 濃度を変えた溶解材の、バフ研磨表面近傍部と、480 s (8 min) エッチングした後の部分の Cr のピーク高さ比を示したものである。Table 3 には O のピーク高さ比を併せて示した。この場合にも、粒界破面を計測した場合と同様に、表面酸化の影響が認められる。しかし、いずれの材料でも、Cr のピーク高さ比は鋼表面近傍および鋼内部でほとんど一致しており、酸素の影響は認められない。このことから、Cr ピーク高さ比と鋼中 Cr 濃度との関

Table 3 Results of Auger spectroscopic analysis on usual surfaces of solution annealed Fe-8Ni-Cr alloys.

Material	Cr (mass%)	Surface		480 s etching	
		Peak hight ratio		Peak hight ratio	
		O/Fe	Cr/Fe	O/Fe	Cr/Fe
6Cr	6.21	1.7	0.11	0.08	0.10
12Cr	12.23	2.8	0.17	0.15	0.18
15Cr	15.18	3.3	0.20	0.17	0.21
18Cr	18.20	3.9	0.25	0.23	0.25

係をかき、これを検量線として使って Cr 濃度を定量化した。Cr 濃度の推定値は Table 2 中に併せて示した。上述の 1023 K での結果を除いて、熱処理温度が低くなるほど粒界表面近傍部の Cr 濃度が低くなることが認められる。また 480 s (8 min) エッチングした部分の Cr 濃度はマトリックスのそれとほぼ一致した。

III. 粒界の炭化物と平衡する Cr 濃度

1. 熱力学的計算

比較的低炭素のオーステナイト系ステンレス鋼の場合、安定化鋼のような 2, 3 の例外を除き、炭化物は粒界に優先的に析出する。SUS 304 鋼では粒界析出炭化物は Cr_{23}C_6 の Cr が若干の Fe と微量の Ni に置き換えられた $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni})_{23}\text{C}_6$ の形をしていると言われている⁽¹⁰⁾。しかしながら、こうした炭化物中の金属元素は Cr が大部分であり、また議論を簡単にするため、炭化物はすべて Cr_{23}C_6 の形で取り扱うことにする。すなわち結晶粒界では次の反応により炭化物が析出すると仮定した。

従って、粒界の炭化物表面では次式が成立する。

$$K_f = \frac{a_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6}}{a_{\text{Cr}}^{23} \times a_{\text{C}}^6} = \frac{1}{(N_{\text{Cr}} \cdot \gamma_{\text{Cr}})^{23} \times (N_{\text{C}} \cdot \gamma_{\text{C}})^6} \quad (2)$$

ここで K_f : 炭化物生成の平衡定数

a_i : i 成分の活量

γ_i : i 成分の活量係数

N_i : i 成分のモル分率

式(2)より K_f , γ_{Cr} , γ_{C} , N_{C} が求まれば、 N_{Cr} を求めることができる。

Cr_{23}C_6 の標準生成自由エネルギー⁽¹¹⁾より求めた、各温度での平衡定数(K_f)は次式で表わすことができる。

Fig. 3 Concentration profiles of Cr, Ni and C as a function of argon-ions etching times.

$$K_f = 9.9 + 36680/T \quad (3)$$

ここで T : 絶対温度

Fe-Ni-Cr-C の 4 元合金中における炭素の活量 $a_C = N_C \cdot \gamma_C$ と、合金成分、温度の関係について Natesan と Kasser⁽¹²⁾ が、他の多くの研究者達の試験結果を含めて検討を加え報告しているの、ここではその値†を用いることとする。

粒界の炭化物表面での C 濃度 (N_C) は、C の拡散が Cr のそれに比べはるかに容易—炭化物が析出するような温度域では、C の拡散定数は Cr のそれに比べ $10^4 \sim 10^6$ 倍程度大きい—であるから、マトリックスの C 濃度に等しいとした。

Cr の活量係数 (γ_{Cr}) の合金成分あるいは温度依存性に関する報告はあまりない。Cr の活量係数の合金成分依存性は、Wagner の解析手法⁽¹³⁾を用い、自由エネルギー作用係数の第 1 次の項のみを考えるとすると、次式のように書き表わすことができる。

$$\ln \gamma_{Cr} = \ln \gamma_{Cr}^{FeCr} + \epsilon_{Cr}^{Ni} \cdot N_{Ni} + \epsilon_{Cr}^C \cdot N_C \quad (4)$$

ここで ϵ_i^j : j 成分の i 成分の活量係数に対する相互作用係数 ($= \partial \ln \gamma_i / \partial N_j$)

Auger 分析結果から (Table 2) Ni 濃度が Cr 欠乏領域でほとんど変化しないと考えると、式 (4) の第 2 項は定数とみなすことができる。また第 3 項は $N_C \ll 1$ であり、かつ $\epsilon_{Cr}^C = \epsilon_C^{Cr}$ なる Wagner の関係式⁽¹³⁾が成立するとすると、非常に小さい値となり無視しようと考えられる。第 1 次の項が単純に Cr 濃度の 1 次式で表わされると仮定すると、結局式 (4) は次のようになる。

$$\ln \gamma_{Cr} = A \times N_{Cr} + B \quad (5)$$

(A, B : 定数)

クロムの活量係数の温度依存性は、この溶液が Hildebrand 型の正規溶液⁽¹⁴⁾であると仮定した。

$$\ln \gamma_{Cr} = (A' \times N_{Cr} + B')/T + C \quad (6)$$

(A', B', C : 定数)

固溶限温度ではマトリックスの Cr, C 濃度と粒界 Cr 炭化物は当然平衡状態にある。この鋼の固溶限温度は金属組織観察の結果 1223 K 程度であった⁽⁴⁾。

金属組織観察の結果および Auger 分光分析の結果に基づいて、式 (6) の定数を次のように決定した: $A' = 7960$, $B' = 169$, $C = 0$ 。こうして求めた Cr の活量係数の Cr 濃度および温度依存性を Fig. 4 に示す。

K_f , a_C , γ_{Cr} を式 (2) に入れることにより、炭化物と平衡する Cr 濃度と C 濃度および温度の関係を求めた。結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 には Auger 分光分析による Cr 濃度の実測値、および金属組織観察に基づく固溶限温度を併せて示した。773 K の場合の実測値が計算値より高くなっているほかは、実験値と計算値は良く一致している。

$$\begin{aligned} \dagger \ln a_C^{(FeCrNiC)} = & \ln \left(\frac{N_C}{1 - N_C} \right) + \left(11.92 - \frac{6330}{T} \right) \\ & \left(\frac{N_C}{1 - N_C} \right) - 1.845 + \frac{5100}{T} - \left(2.2 - \frac{7600}{T} \right) N_{Ni} \\ & + \left(24.4 - \frac{38400}{T} \right) N_{Cr} - \left(96.8 - \frac{84800}{T} \right) N_{Cr}^2 \end{aligned}$$

Fig. 4 Relationship between temperature and chromium activity coefficient.

Fig. 5 Relationship between temperature and calculated local chromium concentration in austenite at interface with $Cr_{23}C_6$ particle.

Fig. 6 Calculated local equilibrium chromium and carbon interrelationship in austenite at interface with $Cr_{23}C_6$ particle in grain boundaries at two different temperatures.

同様な考え方に基づく熱力学的計算はすでに Stawström ら⁽¹⁰⁾, Tedmon ら⁽¹⁵⁾によりなされてきている。しかしながら、彼らの計算結果は熱力学データが不足していた等の理由により、多くの仮定が含まれており、半定量的なものだとされている⁽¹⁶⁾。本研究で得られた計算結果と彼らの計算結果をまとめて Fig. 6 に示す。

IV. 検 討

Cr 炭化物の成長の律速段階が Cr の拡散であるとする、粒界での Cr の平衡濃度がきまれば、Cr の拡散方程式を解くことにより、Cr 欠乏領域における Cr 濃度分布を求めることができる。その際、Cr 欠乏領域の幅は結晶粒径に比べ著しく小さいことから、1次元拡散として取り扱うことができる。

Cr 欠乏領域における Cr 濃度分布を考慮して、これまで行ってきた粒界腐食、粒界型応力腐食割れ、粒界水素脆化の試験結果に検討を加える。

1. 粒界腐食

単一熱処理により SUS 304 (B) 鋼が粒界腐食感受性を示す最高の熱処理温度は 1023 K であった⁽²⁾。この温度から固溶限温度までの温度域では、粒界に炭化物が析出し Cr 欠乏領域が形成されても粒界腐食感受性を示さない。

Fig. 7 は Table 1 に示した市販鋼および Cr 濃度を変えて溶製した Fe-8 mass% Ni-Cr 鋼の、沸騰硫酸-硫酸銅溶液中での腐食速度を示したものである。腐食試験片は金属 Cu と接触するようにしてある。材料はすべて 1373 K で 1.8 ks (30 min) 保持後水冷の溶体化処理を施している。6 mass% の Cr を含む鋼に対しても同様な実験を行ったが、腐食がはげしく定量的な計測ができなかった。しかしながら、その腐食速度は 10^{-8} m/s 程度と推定された。溶体化処理後さらに液体窒素中に投入する深冷処理や、室温で引張歪を与えることにより、マルテンサイト量を変化させた試験片に対しても腐食試験を実施したが、マルテンサイト組織変化による腐食減量への影響は認められなかった。なお磁性物質の計測はマグネ・ゲージにより行った⁽³⁾。Fig. 7 の結果は、12 mass% Cr 以下の鋼の腐食速度が著しいことを示す。

Material (Cr %)	Treatment	Corrosion Rate / cm/s			Magnetic Phase
		10^{10}	10^9	10^8	
12Cr (12.23)	77K-Subzero	[Bar chart showing corrosion rate]			> 24 %
15Cr (15.18)	77K-Subzero	[Bar chart showing corrosion rate]			> 24 %
18Cr (18.20)	77K-Subzero	[Bar chart showing corrosion rate]			> 24 %
SUS304B (18.17)	77K-Subzero	[Bar chart showing corrosion rate]			0.5
SUS304A (18.52)	30% Cold Work - 77K-Subzero 30% Cold Work	[Bar chart showing corrosion rate]			3.0
		[Bar chart showing corrosion rate]			0
		[Bar chart showing corrosion rate]			7.4
		[Bar chart showing corrosion rate]			0.5
		[Bar chart showing corrosion rate]			5.5
		[Bar chart showing corrosion rate]			4.9

Fig. 7 Corrosion rate of Fe-8Ni-Cr alloys in boiling copper sulfate-sulfuric acid solution.

粒界の炭化物と平衡する Cr 濃度—以下で、最低 Cr 濃度、ともいう—は、Fig. 5 に示す通り温度の上昇と共に高くなる。上述の粒界腐食感受性を示す最高熱処理温度 1023 K での、最低 Cr 濃度は約 12 mass% であった。これを Fig. 7 の結果と併せると、1023 K 以上の熱処理温度では、最低 Cr 濃度が 12 mass% 以上となることにより、粒界腐食感受性を示さなくなると判断される。

最低 Cr 濃度を考えれば多重熱処理の影響もうまく説明できる。1023 K 以上の温度で熱処理し、そのままでは粒界腐食感受性を示さない材料でも、その後 1023 K 以下の温度でさらに熱処理する 2 重熱処理を加えると、粒界腐食感受性を示すようになる⁽²⁾。これは低温での熱処理により最低 Cr 濃度が 12 mass% 以下に下ったためと考えられる。

しかしながら最低 Cr 濃度だけですべてを説明する訳にはいかない。なぜなら炭化物が析出した状態で低温で熱処理を行うと、かなり早い時期に最低 Cr 濃度はその温度での平衡濃度に達し、粒界腐食感受性を示すはずなのに、感受性を示すのは長時間熱処理された場合であるためである。例えば、973 K で 30 s の炭化物析出熱処理を行い、さらに 773 K で熱処理を加えた場合、72 ks (2 h) 以上の保持をしないと粒界腐食感受性を示さない⁽²⁾。このことは腐食が生ずる Cr 欠乏領域の幅がある程度以上にならないと、粒界腐食感受性を示さないことを示唆している。

理論計算により得られた各温度での炭化物と平衡する Cr 濃度を考慮して、前記 2 重熱処理した後の Cr 欠乏領域の Cr 濃度分布を求めた。まず炭化物析出熱処理時の Cr の拡散を拡散方程式の理論解で求めた後、さらに低温での熱処理時の Cr の拡散を図式解法⁽¹⁷⁾で求めた。なお、オーステナイト系ステンレス鋼中の Cr の拡散の活性化エネルギーは 246 kJ/mol、振動数項は 8×10^{-6} m²/s⁽¹⁰⁾ として計算した。その結果、Cr 欠乏領域で Cr が 12 mass% 以下になる部分の幅は 6.4 nm であった。同様な計算を 973 K で 30 s 熱処理後、第 2 段の熱処理温度を変えた条件下で行い、Cr 濃度が 12 mass% 以下になる部分の幅が、6.4 nm になるまでの熱処理時間を求めたところ、前報⁽²⁾の Fig. 4 に示す実験の粒界腐食感受性が現われはじめる境界線と良く一致した。

2. 粒界型応力腐食割れ

Fig. 8 は沸騰 12% NaCl 溶液中⁽¹⁾での粒界型応力腐食割れにおよぼす熱処理条件の影響を調べたものである。用いた材料は Table 1 の SUS 304 (A) 鋼である。粒界型応力腐食割れが発生した熱処理の最高温度は 1073 K であり、それ以上の 1173 K での熱処理では炭化物が粒界に析出しているにもかかわらず、割れ感受性を示さない。このことから粒界型応力腐食割れも粒界腐食と同様、最低 Cr 濃度に強く依存すると考えられる。

Fig. 8 で、1073 K で長時間熱処理した場合にいわゆる回復現象が認められ、割れ感受性を示さなくなる。熱処理に

より Cr 炭化物が成長すると C が消費され、マトリックス中の C が低下する。それに伴い Fig.6 に示すように粒界の炭化物と平衡する Cr 濃度が上昇する。その結果、長時間加熱により割れ感受性がなくなると考えられる。1073 K での熱処理による平衡 Cr 濃度の熱処理時間に伴う変化の状況を Fig.9 に示す。この場合、炭化物は式(1)の反応で成長するものとし、拡散に関する諸定数は前述のものを用いた。また結晶粒は球状と仮定し、球表面に炭化物が析出し球内の C が消費されるものとした。なお平衡 Cr 濃度は時間と共に変化するわけであるが、計算が複雑となることから初期の平衡濃度で一定とした。このようにしても濃度変化が少ない場合には大きな誤差とはならないであろう。濃度変化が大きくなった場合の計算結果は破線で示した。平衡 Cr 濃度は、ある時間経過後にかなり急激に上昇する。この平衡 Cr 濃度が急激に上昇する時間は結晶粒径に大きく依存する。Fig.8 に結果を示した SUS 304 (A) 鋼の場合の平均結晶粒径は約 75 μm であり、従ってこの材料が 1073 K の熱処理により平衡 Cr 濃度が急激に上昇する熱処理時間は 10^5 s 程度となる。この時間は粒界型応力腐食割れ感受性を示さなくなる時間とほぼ一致した。

Fig.8 Influence of isothermal heat treatment on intergranular stress corrosion cracking of SUS 304 stainless steels in boiling 12% NaCl solution.

Fig.9 Relationship between heat treatment times and calculated local chromium concentration in austenite at interface with Cr_{23}C_6 particle.

3. 粒界水素脆化

種々の熱処理を施した SUS 304 (B) 鋼に、カソード電解法により水素添加を 86.4 ks (24 h) 行い、77 K で引張破断させた場合の、伸びと熱処理条件の関係をまとめて Fig.10 に示す。試験片形状および電解方法は、すでに Auger 分光分析の破面の現出の項で述べたものと同様である。伸びが著しく低下して破断した試験片の破面がほとんど粒界破面であった⁽³⁾ことから、延性の低下の原因は粒界水素脆化によるものと考えられる。

こうした粒界水素脆化感受性を示す熱処理の上限温度は、この鋼の固溶限温度近くまでなっている。このことは、粒界水素脆化が粒界に炭化物が析出していれば生じ、粒界腐食や粒界型応力腐食割れの場合とは異なり、最低 Cr 濃度にはほとんど依存しないことを意味している。

このことは以下の実験事実からも明らかであろう。

Fig.11 は 2 重熱処理が粒界水素脆化感受性にどのような影響をおよぼすかについて調べた結果を示したものである。1073 K で 600 s (10 min) 保持する熱処理を行った材料に水素添加すると、溶体化処理した材料の場合に比べ、77 K での伸びは 1/2 程度になり、さらに低温での熱処理を加えた場合でも伸びの減少の割合は小さい。また、Fig.10 に示すように、1073 K という比較的高温で 1.8 Ms (500 h) の

Fig.10 Influence of isothermal heat treatments on elongation at 77 K of hydrogen charged SUS 304 stainless steels.

Fig.11 Influence of second heat treatment conducted subsequent to 1073 K for 600 s on elongation at 77 K of hydrogen charged SUS 304 stainless steels.

長時間熱処理を行っても、粒界水素脆化感受性は回復していない。

4. 固溶限温度

環境に敏感な粒界脆化現象は、いずれも固溶限温度以上に加熱された材料では認められない。前述したように固溶限温度では、マトリックスの Cr および C と粒界炭化物が平衡状態にある。Fig.5 を用いれば C 濃度の異なる 18Cr-8Ni 鋼の固溶限温度を求めることができる。Fig.5 より求めた固溶限温度と、他の研究者達⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾により実験的に求められた固溶限温度をまとめて Table 4 に示す。計算結果は報告されている実験結果と非常に良く一致した。

Table 4 Carbon solubility temperatures of 18Cr-8Ni steels.

Carbon cont.(%)	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5
Present work	956	1019	1073	1132	1223	1303	1396	1553
Nishino <i>et al.</i>	951	1014	1067	1126	1216	1293	1381	1518
Tüma <i>et al.</i>	957	1021	1075	1135	1225	1304	1396	1553

Nishino *et al.* $T/K = 6100 / (4.21 - 0.0186 ([Cr] + [Ni]) - \log[C])$

Tüma *et al.* $T/K = 6120 / (3.693 - \log[C])$

V. 結 言

オーステナイト系ステンレス鋼の粒界近傍部の Cr 濃度分布の実測を、Auger 分光分析により行った。また粒界の炭化物と平衡する Cr 濃度 - 最低 Cr 濃度 - を熱力学的計算により求めた。

求められた結果に基づきオーステナイト系ステンレス鋼の環境に敏感な粒界脆化現象、すなわち粒界腐食、粒界型応力腐食割れおよび粒界水素脆化の熱処理条件依存性について検討を加えた。

得られた主な点は次の通りである。

(1) 粒界水素脆化現象を利用することにより、容易にステンレス鋼の粒界破面を得ることができる。

(2) 粒界に炭化物が析出した状態では、粒界近傍部に Cr 欠乏領域が形成されることが、Auger 分光分析により実測された。粒界表面近傍部での Cr 濃度は熱処理温度が高い程高かった。

(3) C および Cr の活量係数を用いて、粒界の炭化物と平衡する Cr 濃度を熱力学的計算により求めた。計算結果は実測結果と良く一致した。

(4) 粒界腐食感受性は、粒界の炭化物と平衡する Cr 濃度 - 最低 Cr 濃度 - に強く依存する。

(5) 粒界型応力腐食割れの場合の熱処理条件依存性も、粒界腐食の場合と同様、最低 Cr 濃度により説明される。

(6) 粒界水素脆化の場合、粒界に炭化物が析出していればおこり、最低 Cr 濃度にはほとんど依存しない。

文 献

- (1) 栗林宗孝, 岡林久喜: 日本金属学会誌, **46**(1982), 170.
- (2) 栗林宗孝, 岡林久喜: 日本金属学会誌, **46**(1982), 626.
- (3) 栗林宗孝, 岡林久喜: 日本金属学会誌, **46**(1982), 877.
- (4) 栗林宗孝, 岡林久喜: 日本金属学会誌, **47**(1983), 365.
- (5) C.W.Weaver: J.Inst.Metals, **90**(1962), 404.
- (6) C.S.Pande, M.Suenaga, B.Vyas and H.S.Isaacs: Scri. Metall., **11**(1977), 681.
- (7) M.G.Lackey and F.J.Humphreys: *Hydrogen Eff. in Metals*, AIME, (1980), 665.
- (8) A.Joshi and D.F.Stein: Corrosion, **28**(1972), 321.
- (9) H.Okada, S.Abe, M.Kojima and Y.Hosoi: *Pro. 7th Int. Congr. on Metallic Corr.*, ICC, Brazil, (1978), 887.
- (10) C.Stawström and M.Hillert: J.Iron Steel Inst., **207**(1969), 77.
- (11) M.W.Chase, J.L.Curnutt, H.Prophet, R.A.McDonald and A.N.Syverud: J.Phys. Chem. Ref. Date, **4**(1975), 57.
- (12) K.Natesan and T.F.Kasser: Metal Trans. A., **4**(1973), 2557.
- (13) C.Wagner: *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley, Reading, Mass., (1952), 51.
- (14) R.W.Gurry and L.S.Darken: *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, (1953), 266.
- (15) C.S.Tedmon Jr., D.A.Vermilyea and J.H.Rosolowski: J.Electrochem. Soc., **118**(1971), 192.
- (16) 長谷川正義監修: ステンレス鋼便覧, (1973), 221.
- (17) 篠崎平馬, 泉 亮太郎: 熱および物質移動, 朝倉機械工学全書, (1964), 59.
- (18) V.H.Tüma, P.Gröbner and K.Löbl: Arch. Eisenhüttenw., **40**(1969), 1012.
- (19) 西野知良, 賀川直彦: 鉄と鋼, **58**(1972), 107.