1273 K において Type 430 ステンレス鋼に生成する 初期酸化物皮膜の性質に対する昇温速度の影響

佐伯 功*, 金野英隆*, 古市隆三郎*, 中村恒雄**, 馬淵勝美***, 伊藤雅彦†

* 北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻

** 株式会社日立製作所日立工場

*** 株式会社日立製作所日立研究所

† 日立協和エンジニアリング株式会社

Effect of Heating Rate on Properties of Initially Formed Oxides on Type 430 Stainless Steels at 1273 K

Isao Saeki*, Hidetaka Konno*, Ryusaburo Furuichi*, Tsuneo Nakamura**
Katsumi Mabuchi*** and Masahiko Itoh†

* Division of Material Science and Engineering, Graduate School of Engineering
Hokkaido University.

** Hitachi Works, Hitachi Ltd.

*** Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.

† Hitachi Kyowa Engineering Ltd.

Type 430 stainless steels with 0.09 and 0.9 mass% Mn were heated to 1273 K with heating rates of 5, 33, and 50 Ks⁻¹, and then oxidized in 1.67×10⁴ Pa O₂-balanced N₂ for up to 300 s, in which the total pressure was 1.013×10⁵ Pa and the flow rate of the gas was 200 cm³ min⁻¹. The effect of the heating-up rate on the oxide thickness, morphology, and crystal structure has been studied. When the temperature reached to 1273 K with 50 Ks⁻¹, an iron rich corundum type oxide with a thickness of 40 nm was formed for the steels with 0.09 and 0.9 mass% Mn. Contrary, the oxides with 5 and 33 Ks⁻¹ were composed of corundum type one rich in chromium and the thicknesses were two times thicker than that with 50 Ks⁻¹. Spinel type oxide was also formed for the steel with 0.9 mass% Mn with 5 and 33 Ks⁻¹. As the oxidation proceeds at 1273 K, the thicknesses of the oxides, surface composition, and crystalline structures became similar independent of the heating rates. The surface morphology and the amount of the spinel type oxide were, however, affected by the heating rate at relatively longer oxidation time.

1. 緒 言

ステンレス鋼の高温酸化に関する研究の多くは長時間の等温酸化を扱っており、そのほとんどは酸化にともなう質量変化の測定から、酸化速度パラメータを求めている^{1)~4)}。その際、設定温度に達した時間を酸化時間ゼロとみなして等温酸化速度を評価しており、ほとんどの

報告では酸化温度までの昇温速度は記載されていない。従って等温酸化速度の比較は昇温履歴の異なる実験結果について行われていると考えられる⁵⁾。昇温過程においても酸化反応は進行するので、昇温が完了した時点で既に試料表面は酸化物で覆われていることは明らかである。著者らは酸化物の形態、組成、構造は酸化温度および酸化時間によって異なることを報告し^{6), 7)}、酸化時間ゼロとみなしている昇温完了時における試料表面の性質は昇温速度の違いによって異なっていることを明らかにした。このため、従来の報告で、等温法により求めた酸化速度定数の報告値にみられるばらつきは、酸化開始時点における表面の性質の違いに起因している可能性がある³⁾。

* 〒060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 (Kita 13, Nishi 8, Sapporo, 060 Japan)

** 〒317 日立市幸町 3-1 (Saiwai 3-1, Hitachi, 317 Japan)

*** 〒319-12 日立市大みか町 7-1 (O-mika 7-1, Hitachi, 319-12 Japan)

† 〒317 日立市弁天町 3-10 (Benten 3-10, Hitachi, 317 Japan)

Table 1 Composition of Type 430 stainless steels (mass%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Fe
0.09Mn	0.054	0.55	0.09	0.022	0.004	0.13	16.10	0.15	bal.
0.9 Mn	0.070	0.30	0.90	0.028	0.001	0.08	15.97	0.14	bal.

一方、高温酸化の最初期に生成する酸化物の性質に対する昇温速度の影響は、ステンレス鋼の生産の際に問題となっている。すなわち、鋼の連続焼鈍過程ではラインスピードを変化させることがあるが、これによってステンレス鋼板の焼鈍温度までの昇温速度が変わり、焼鈍過程で生成する酸化物の性質が変化することによって、後工程の酸洗処理におけるデスケール性が影響を受けることが知られている⁸⁾。

本研究では O_2-N_2 雰囲気において Type 430 ステンレス鋼を 1273 K まで種々の速度で昇温し、さらにこの温度での酸化時間を変えて酸化実験を行った。生成した酸化物の厚さ、形態、組成、および構造を検討し、昇温過程および等温酸化の初期過程における酸化挙動、酸化物の性質に対する昇温速度の影響を明らかにした。なお、試料としては既に報告したように、1273 K で等温酸化した際に、生成物が異なると予想される、Mn 含有量の異なる 2 種類の Type 430 鋼を用いた⁹⁾。

2. 実 験

試料は Table 1 に示した 2 種類の Type 430 ステンレス鋼である。以下それぞれを 0.09 Mn 鋼および 0.9 Mn 鋼と呼ぶ。 $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の試片を最終的に $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで鏡面研磨し、トルエンおよびアセトンで超音波脱脂してシリカゲルデシケータに 24 h 保管してから高温酸化実験に用いた。高温酸化装置の詳細は既に報告した⁹⁾。試料を昇温速度、 $R_H=5, 33$ および 50 Ks^{-1} で昇温し、酸化温度、 $T_{ox}=1273 \text{ K}$ に達した時点から酸化時間、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ とした。なお、昇温速度はあらかじめ 1273 K に保持した縦型電気炉中に試料を巻き上げて挿入する速度を調整することによって変えた。その際、巻き上げ速度と昇温速度の関係は、研磨した試片に温度検知剤（サーモクレヨン、日油技研製）を塗布して種々の速度で試料を巻き上げ、炉中への試料挿入時間と到達温度の関係を測定することによりあらかじめ決定しておいた。酸化雰囲気は $1.67 \times 10^4 \text{ Pa}$ O_2 -balanced N_2 で、全圧は大気圧、流量は $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ とした。酸化終了後、試料は炉外に取り出し、約 120 s で室温まで冷却した。酸化物の表面形態の観察は走査型電子顕微鏡（SEM, JEOL JSM-6300 F, 加速電圧 3 kV）を用いて行った。酸化物の厚さは、試料を液体窒素中で破断し、SEM で撮影して得られた数断面の写真の酸化物断面積を酸化物/下地合金界面長さで割り、平均して

求めた。試料の表面組成は X 線光電子分光分析装置（XPS, VG Scientific ESCALAB Mk II, Al $K\alpha$, 15 kV-20 mA）で測定した。酸化物の X 線回折（XRD）は、JEOL

JDX-3500 を用い、Cu $K\alpha$, 30 kV-400 mA, モノクロメーター使用の条件で行った。

3. 結 果

3.1 酸化物の厚さおよび形態

0.09 Mn 鋼を酸化した後の表面 SEM 写真を Fig. 1 に示す。 $R_H=5 \text{ Ks}^{-1}$ で昇温した場合 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では酸化物粒子が表面全体に見られる。個々の粒子の形態は角張っており、互いに接触して一部では併合している。併合した粒子同士は重なりあい、表面には凹凸が生じている。 t_{ox} の増加とともに、独立粒子、併合粒子のサイズはいずれも増加し、併合粒子同士の重なり合いは顕著になる。併合粒子の間にみられる凹の部分では酸化物の成長は抑制され、試料表面は全体的に t_{ox} とともに粗くなる。 $R_H=33 \text{ Ks}^{-1}$ の場合、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では、 $R_H=5 \text{ Ks}^{-1}$ の場合と同様に酸化物粒子が試料全面を覆っており、粒子の併合が一部で見られるが、独立した粒子が多く、また酸化物粒子の形態は丸いのが特徴である。粒子同士の併

— 1000 nm

Fig. 1 Surface appearance by SEM of the 0.09 Mn steel after oxidation at 1273 K with $R_H=5, 33$, and 50 Ks^{-1} .

Fig. 2 Surface appearance by SEM of the 0.9 Mn steel after oxidation at 1273 K with $R_H=33$, and 50 Ks^{-1} .

合は t_{ox} とともに進行し、併合粒子の間の凹になった部分には独立した、球形粒子が見られる。 $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$ で昇温した場合、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では、昇温過程で生成した平滑膜の上に酸化物粒子が不均一に分散しているのが見られる。 $t_{ox}=15 \text{ s}$ までの間に、表面はすべて独立した酸化物粒子で覆われる。 t_{ox} の増加とともに酸化物粒子は併合するが ($t_{ox}>60 \text{ s}$)、 R_H が小さい場合と比べて、表面全体の凹凸が顕著である。

Fig. 2 に SEM による 0.9 Mn 鋼の表面形態観察の結果を示す。 $R_H=33 \text{ Ks}^{-1}$ の場合、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では表面は独立した、サイズの均一な球形の酸化物粒子に覆われている。粒子サイズは独立粒子の併合のため、 t_{ox} の増加とともに大きくなるが、0.09 Mn 鋼の場合と比較して、形態は球形を保っており、併合粒子の間に間隙はなく表面全体は平滑である。 $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$ の場合、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ における表面形態は 0.09 Mn 鋼、 $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$ の場合と似ており、酸化物粒子はほとんど観察されない。この鋼でも $t_{ox}=15 \text{ s}$ までに急速な酸化物成長が起こり、試料表面全体に粒子が観察されるようになる。 $t_{ox}=60 \text{ s}$ では、それまでに均一に表面を覆っていた粒子層上に新たな粒子が不均一に生成しているのがわかる。さらに酸化が進むと不均一な粒子成長が著しくなり、0.09 Mn 鋼の $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$ の場合と同様に全体的に表面は凹凸に

Fig. 3 Change in the oxide film thickness with oxidation time for Type 430 stainless steels oxidized at 1273 K, ($\circ$ 0.09 Mn, $R_H=5 \text{ Ks}^{-1}$, $\square$ 0.09 Mn, $R_H=33 \text{ Ks}^{-1}$, $\triangle$ 0.09 Mn, $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$, $\blacksquare$ 0.9 Mn, $R_H=33 \text{ Ks}^{-1}$, $\blacktriangle$ 0.9 Mn, $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$).

なる。

酸化物の厚さ、 δ 、と酸化時間の関係を Fig. 3 に示す。昇温直後の $t_{ox}=0 \text{ s}$ における δ を比較すると、0.09 Mn 鋼を $R_H=5, 33 \text{ Ks}^{-1}$ で昇温した場合 ($\circ, \square$) には $\delta=100 \text{ nm}$ 程度であり差はないが、 $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$ の場合 ($\triangle$) には $\delta=40 \text{ nm}$ とかなり小さい。0.9 Mn 鋼の場合も $R_H=33 \text{ Ks}^{-1}$ で昇温すると ($\blacksquare$) $\delta=90 \text{ nm}$ 程度であり、 $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$ では ($\blacktriangle$) $\delta=60 \text{ nm}$ 程度となった。 $t_{ox}>15 \text{ s}$ ではどちらの試料でも δ は同程度で t_{ox} とともに増加しており、 $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$ の場合には昇温直後から $t_{ox}=15 \text{ s}$ までの酸化速度がきわめて大きいことを示している。

3.2 XPS による酸化物の表面組成分析

0.09 Mn 鋼の表面元素分率、 $C_{M,s}$ ($M=\text{Fe, Cr, Mn}$)、を XPS によって測定した結果を Fig. 4 に示す。 $R_H=5, 33 \text{ Ks}^{-1}$ の場合、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では表面は Cr に富んだ酸化物に覆われており、 t_{ox} が増加しても組成は変化しない。一方、 $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$ の場合には、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では Fe, Cr の表面元素分率は $C_{\text{Fe},s}=0.35$, $C_{\text{Cr},s}=0.03$ であり、試料表面は主に Fe の酸化物で覆われていることがわかる。また、 t_{ox} とともに Cr の選択酸化が起こり、 $t_{ox}=60 \text{ s}$ では $C_{\text{Cr},s}=0.3$, $C_{\text{Fe},s}<0.05$ となり、それ以降では変化はみられず、 R_H による表面組成の差はなくなる。

Fig. 5 は 0.9 Mn 鋼の表面元素分率を測定した結果である。 $R_H=33 \text{ Ks}^{-1}$ の場合、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では Mn, Fe が多いが、酸化時間とともに Mn, Fe は減少して Cr は増加し、表面組成は $t_{ox}=60 \text{ s}$ 以後はほぼ一定となる。 $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$ の場合、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ では $C_{\text{Fe},s}=0.25$ であり、 $R_H=33 \text{ Ks}^{-1}$ の場合の 0.14 に比べて大きく、その分 $C_{\text{Mn},s}$ は 0.16 から 0.06 へと小さくなっている。酸化時

Fig. 4 Change in the surface composition with oxidation time for 0.09 Mn steel oxidized at 1273 K with (a) $R_H=5$, (b) 33, and (c) 50 Ks^{-1} , (—○— Fe, —□— Cr, —△— Mn, —●— Si, —■— O).

Fig. 5 Change in the surface composition with oxidation time for 0.9 Mn steel oxidized at 1273 K with (a) $R_H=33$ and (b) 50 Ks^{-1} , (—○— Fe, —□— Cr, —△— Mn, —●— Si, —■— O).

Fig. 6 XPS spectra of Mn 2p for 0.9 Mn steel oxidized at 1273 K with (a) $R_H=33$ and (b) 50 Ks^{-1} .

間とともに $C_{\text{Fe},s}$, $C_{\text{Cr},s}$ はそれぞれ減少および増加し, $C_{\text{Mn},s}$ は約 $t_{\text{ox}}=30$ s まで増加した後再び減少する。 $t_{\text{ox}}=180$ s で比較するとどちらの R_H でも表面組成はほぼ等しくなっている。

Fig. 6 に XPS によって測定した 0.9 Mn 鋼の Mn 2p スペクトルを示す。なお, 0.09 Mn 鋼の場合, Mn の表面原子分率はいずれの条件でも小さく, 酸化状態を述べることは困難であった。 $R_H=33 \text{ Ks}^{-1}$ の場合, いずれの t_{ox} でも Mn $2p_{3/2}$ および $2p_{1/2}$ ピークが検出された。この二つのピークの間は平坦か, もしくはわずかに上に凸の曲線になっており, 2 価の Mn に基づくサテライトピークと考えられる¹⁰⁾。 t_{ox} とともにサテライトピーク強度は増加しており, 2 価の Mn が増加していることが示唆される。 $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$ の場合, $t_{\text{ox}}=0, 15$ s では, Mn 2p の二つのピークの間は下に凸のカーブになっており, $t_{\text{ox}} < 30$ s では Mn はすべて 3 価であることを示している。 $t_{\text{ox}}=30$ s 以降では弱いサテライトピークが見られ, t_{ox} とともに強度が増加し, 2 価の Mn が酸化時間とともに増加することを示している。

なお, 他の元素では Fe, Cr の酸化数はいずれの条件でも 3 価であり, Si は表面元素分率が低かったため言及できない。

3.3 XRD による酸化物の分析

Fig. 7 に 0.09 Mn 鋼上に生成した酸化物の X 線回折図を示す。この鋼の場合, いずれの昇温速度の場合にもコランダム型酸化物のピーク (●) のみが検出される^{11), 12)}。 $R_H=5 \text{ Ks}^{-1}$ の場合, 回折強度は酸化時間によって差がみられないが, $R_H=33, 50 \text{ Ks}^{-1}$ の場合には酸化初期には回折は弱く, t_{ox} とともに増加している。

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of oxides formed on 0.09 Mn steel at 1273 K with (a) $R_H=5$, (b) 33, and (c) 50 Ks^{-1} , (● corundum type oxide).

Figs. 1~3 から酸化物の形態と厚さは $R_H=5, 33 \text{ Ks}^{-1}$ で差が見られなかったが, $R_H=33 \text{ Ks}^{-1}$ では初期に生成する酸化物の結晶性が低いと考えられる。 $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$ の場合には Fig. 3 に示したように, $t_{\text{ox}}=0 \text{ s}$ では他の昇温速度の場合と比べて酸化物は薄いため, 回折が弱かったと考えられる。

Fig. 8 は 0.9 Mn 鋼の XRD 測定結果である。 $R_H=33 \text{ Ks}^{-1}$ の場合, $t_{\text{ox}}=0 \text{ s}$ でコランダム型酸化物のピーク (●) に加え, スピネル型酸化物に基づくピーク (▲) が見られ, これらの回折強度は t_{ox} とともに増加する^{13), 14)}。一方, $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$ の場合には, $t_{\text{ox}}=0 \text{ s}$ ではコランダム型酸化物のピークのみがみられ, その強度は $t_{\text{ox}}=15 \text{ s}$ では増加しているが, $t_{\text{ox}}=30 \text{ s}$ では一旦減少し, その際, スピネル型酸化物のピークが見られるようになる。それ以後では, どちらの酸化物の回折強度も t_{ox} とともに強くなる。

コランダム型酸化物を菱面体格子とみなし, コランダム型酸化物の 8 本の回折ピーク (012, 104, 110, 006, 113, 024, 116, 214) 角度から計算によって得た格子定数, a_c , を t_{ox} に対してプロットした結果を Fig. 9 に示す。0.09 Mn 鋼を $R_H=5, 33 \text{ Ks}^{-1}$ で昇温した場合, a_c は t_{ox}

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of oxides formed on 0.9 Mn steel at 1273 K with (a) $R_H=33$ and (b) 50 Ks^{-1} , (● corundum type oxide, ▲ spinel type oxide).

Fig. 9 Change in the lattice constant of corundum type oxide, a_c , formed at 1273 K on 0.09 Mn steel with $R_H=5$ (○), 33 (□), and 50 (△) Ks^{-1} and on 0.9 Mn steel with $R_H=33$ (■) and 50 (▲) Ks^{-1} .

$=30 \text{ s}$ では約 $a_c=5.38 \text{ Å}$ であり, その後は t_{ox} が増加しても余り変化しない。 $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$ の場合は, $t_{\text{ox}}=0 \text{ s}$ で a_c は約 5.42 Å と大きく Fe_2O_3 の格子定数値 ($5.427 \text{ Å}^{11)}$)と同程度であることから, 酸化物の平均組成は Fe_2O_3 に近いと考えられる¹⁵⁾。 a_c は t_{ox} とともに急速に減少して, Cr_2O_3 の格子定数 ($5.36 \text{ Å}^{12)}$)に近づく。およそ $t_{\text{ox}} < 30 \text{ s}$ ではいずれの R_H の場合でも, a_c はほぼ同程度の値となる。

0.9 Mn 鋼については, $R_H=33 \text{ Ks}^{-1}$ の場合, $t_{\text{ox}}=0 \text{ s}$ では $a_c=5.4 \text{ Å}$ 程度であり, t_{ox} とともに減少しておよそ $t_{\text{ox}} < 120 \text{ s}$ でほぼ一定となり, a_c は 0.09 Mn 鋼と同じである。 $R_H=50 \text{ Ks}^{-1}$ の場合, $t_{\text{ox}}=0 \text{ s}$ で a_c は他の条

Fig. 10 Change in the lattice constant of spinel type oxide, a_{sp} , formed at 1273 K on 0.9 Mn steel with $R_H = 33$ (■) and 50 (▲) Ks^{-1} .

Fig. 11 Change in the intensity fraction of spinel type oxide f_{sp} formed at 1273 K on 0.9 Mn steel with $R_H = 33$ (■) and 50 (▲) Ks^{-1} .

件に比べて最も大きく ($5.425 \text{ \AA}$) Fe_2O_3 に匹敵し, t_{ox} とともに減少して, 他の条件の場合と同じ値になる。

次に, 立方晶であるスピネル型酸化物の回折ピーク (220, 311, 222, 400, 422, 511, 440) 角度から求めた格子定数, a_{sp} , と t_{ox} の関係を Fig.10 に示す。 $R_H = 33 Ks^{-1}$ の場合, $t_{ox} = 0 \text{ s}$ では a_{sp} は $MnFe_2O_4$ の格子定数 ($8.499 \text{ \AA}^{13}$) とほぼ等しい。 a_{sp} は t_{ox} とともに減少して, 酸化物の平均組成は徐々に $MnCr_2O_4$ ($a_{sp} = 8.44 \text{ \AA}^{14}$) の側へ変化することを示している。なお, $R_H = 50 Ks^{-1}$ の場合, $t_{ox} < 30 \text{ s}$ ではスピネル型酸化物の回折強度が弱いため, 格子定数を求められなかった。 $t_{ox} > 30 \text{ s}$ では $R_H = 33 Ks^{-1}$ の場合と同様の曲線が得られ, a_{sp} の変化に対する R_H の影響は見られない。

0.9 Mn 鋼上に生成した各酸化物の X 線回折強度の総和に対するスピネル型酸化物の回折強度の分率, f_{sp} , を酸化時間に対してプロットした結果を Fig.11 に示

Fig. 12 Relation between oxide thickness and lattice constant of corundum type oxide formed at 1273 K, (○ 0.09 Mn, $R_H = 5 Ks^{-1}$, □ 0.09 Mn, $R_H = 33 Ks^{-1}$, △ 0.09 Mn, $R_H = 50 Ks^{-1}$, ■ 0.9 Mn, $R_H = 33 Ks^{-1}$, ▲ 0.9 Mn, $R_H = 50 Ks^{-1}$).

す。 $R_H = 33 Ks^{-1}$ の場合 (●●●●), $t_{ox} = 0 \text{ s}$ で f_{sp} は約 0.8 と大きく, 酸化時間とともに値は単調に減少する。 $R_H = 50 Ks^{-1}$ の場合 (▲▲▲▲), $t_{ox} = 0 \text{ s}$ では f_{sp} は約 0.2 と小さく, スピネル型酸化物は少ないが, t_{ox} とともに急速に増加して, $t_{ox} = 30 \sim 60 \text{ s}$ で最大値を示した後, 再び減少する。いずれの t_{ox} でも f_{sp} は $R_H = 50 Ks^{-1}$ の場合の方が小さい。このように, f_{sp} の値から明らかに R_H はスピネル型酸化物の生成量に対して影響している。

4. 考 察

昇温直後の $t_{ox} = 0 \text{ s}$ では, 0.09 および 0.9 Mn 鋼のどちらの場合でもコランダム型の酸化物のみが生成し, R_H が小さい場合にはその組成は Cr が多く, また R_H とともに Fe が多かった (Figs.4, 5, 9)。熱力学的には昇温過程におけるいずれの温度でも Cr_2O_3 の方が安定であると予想されるが¹⁶⁾, 従来の研究によれば 1273 K 以下の温度では Fe と Cr のどちらの酸化物も生成し, 温度が低い場合には Fe の酸化物が生成し, 高い場合には Cr が多く酸化されることが見出されている^{17), 18)}。上記の結果は, $t_{ox} = 0 \text{ s}$ における酸化物の厚さを考慮すると, 次のように説明できる。すなわちコランダム型酸化物は金属下地/酸化物界面で形成され, Fe と Cr のどちらが酸化されやすいかはこの界面における酸素分圧が支配していると考えられ, R_H が小さい 5, 33 Ks^{-1} の場合には $t_{ox} = 0 \text{ s}$ でも酸化物が厚く成長しているため界面における酸素分圧は低く Cr が優先的に酸化されるが, R_H が大きい場合には酸化物は薄いため酸素ガスが酸化物を透過して界面酸素分圧は Fe が酸化できるような高い値になっていたと思われる。実際に a_c と δ の関係をプロットしてみたところ (Fig.12), a_c は酸化条件にかかわらず δ とともに減少し, 100 nm 以上ではほぼ一定となっており, 酸化物の厚さが界面酸素分圧を決定して

いることが支持される。

0.9 Mn 鋼の場合、 R_H が大きい場合には $t_{ox}=15$ s まではスピネル型酸化物はほとんど検出されなかった (Figs. 8, 11)。スピネル型酸化物はコランダム型酸化物の Mn 含有量が増加してコランダム型酸化物への固溶限界である 12 mass%程度に達した後、酸化物/ガス界面における 3 価の Mn の 2 価への還元と、生成した 2 価の Mn とコランダム型酸化物の固相反応によって生成すると考えられる^{6), 19), 20)}。Mn の還元反応は、 $t_{ox}=30$ s でスピネル型酸化物が生成する際にコランダム型酸化物の回折強度が一度減少する (Fig. 8 (b)) ことと一致している。 R_H が大きい場合には昇温直後の表面での Mn 濃度が低く 2 価の Mn が存在しないため、スピネル型酸化物が生成しなかったと考えられる (Figs. 5, 6)。

以上のように、酸化反応の最初期においては昇温速度の相違は昇温過程で生成する酸化物の厚さに直接影響し、その結果反応界面における酸素分圧が変わるため 1273 K に達した段階での酸化物の組成に違いがあらわれ、生成する酸化物の種類に影響を及ぼすことが明らかになった。

次に、 $t_{ox}>60$ s における酸化挙動と酸化物の性質に対する昇温速度の影響を検討する。この段階では、酸化物の厚さと表面組成、および XRD で求めた平均組成に対する昇温速度の影響はみられない。これは酸化物がある一定の厚さに達すると、コランダム型およびスピネル型酸化物の組成は一定となり、その酸化物層を通しての金属イオンの輸送速度が R_H にかかわらず一定になることを示唆しており、その限界厚さは Fig. 3 から 200 nm 程度と見積もられる。

しかしながら、Figs. 1, 2 に示したように、酸化物表面の形態は $t_{ox}>60$ s でも昇温速度の影響がみられる。0.09 Mn 鋼で R_H の小さい場合には酸化物粒子同士の併合が多く、かつ等方的に進行するため、試料表面は全体的に平滑になるが、 R_H の増加とともに粒子の併合が起こる場所の数が減少し、異方的に併合して酸化の進行とともに試料表面は全体的に粗くなったと考えられる。前報において、酸化温度が 1073, 1173 K で生成した酸化物粒子の形態を比較すると、厚さが同じ場合には温度が低い方が粒子が細かく、粒子サイズのばらつきも小さいことを示した⁷⁾。本研究の結果では、 R_H が小さい場合には昇温途中の低い温度においてサイズのそろった結晶粒子が生成したことが、1273 K に達した後の等方的な粒子成長に影響し、一方、 R_H の大きい場合には 1273 K に達した直後から $t_{ox}=15$ s において生成したサイズの不均等な粒子がその後の異方的な粒子成長を促進したと考えられる。

0.9 Mn 鋼に生成したスピネル型酸化物の相対的な量は $t_{ox}>60$ s でも R_H が小さい場合に多くなった (Fig. 11)。これは酸化初期の $t_{ox}=15$ s までのスピネル型酸化物の生成量の差を反映していると考えられる。Fig. 3 に示したように、酸化速度は酸化時間とともに小さくなるので、スピネル型酸化物の生成量に対する R_H の影響は、 $t_{ox}>300$ s 以降においても残存すると考えられる。

以上のように、 $t_{ox}>60$ s においても酸化物粒子の形態とスピネル型酸化物の生成量に対しては昇温速度の影響がみられ、その原因は昇温過程と 1273 K における等温酸化の最初期に生成する酸化物の形態と組成に由来することが明らかになった。

5. 結 論

主に Mn 含有量の異なる 2 種類の Type 430 ステンレス鋼を 5, 33, および 50 Ks⁻¹で昇温し、1273 K において 1.67×10^4 Pa O₂-balanced N₂ 雰囲気中 (全圧は 1.013×10^5 Pa, 流量 200 cm³ min⁻¹)、300 s までの酸化を行った。生成した酸化物の厚さ、形態、組成、および構造を検討し、次の結論を得た。

(1) 1273 K に達した時点では、50 Ks⁻¹で昇温した場合には厚さは 40 nm 程度で、Fe の多いコランダム型酸化物が生成した。一方、5, 33 Ks⁻¹で昇温した場合には、厚さは 2 倍以上となり、Cr の多いコランダム型酸化物が生成し、Mn 含有量の多い鋼ではスピネル型酸化物も生成した。

(2) 酸化物の厚さ、表面組成、構造はいずれの昇温速度の場合でも酸化時間とともに同様の挙動を示したが、酸化物の形態、コランダム型酸化物とスピネル型酸化物の生成量には昇温速度の影響がみられ、昇温速度が大きいほど表面は粗くなり、スピネル酸化物の生成量は減少した。これらの相違は昇温過程および 1273 K における等温酸化の最初期に生成した酸化物の形態と組成の差異によるものである。

謝 辞

本研究は文部省科学研究費補助金 (06750638, 08555216) により行われた。ここに記して感謝の意を表します。

(Manuscript received June 16, 1997 ;
in final form August 26, 1997)

引 用 文 献

- 1) D. Caplan & M. Cohen : *Trans. AIME*, **183**, 1057 (1952).
- 2) D. Caplan & M. Cohen : *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 471 (1965).

- 3) D. L. Douglass & J. S. Armijo : *Oxid. Metals*, **2**, 207 (1970).
- 4) 川崎龍夫, 佐藤信二, 小野 寛 : 防食技術, **31**, 172 (1982).
- 5) A. L. Marasco & D. J. Young : *Oxid. Metals*, **36**, 157 (1991).
- 6) I. Saeki, H. Konno & R. Furuichi : *Corros. Sci.*, **38**, 1595 (1996).
- 7) 佐伯 功, 金野英隆, 古市隆三郎 : 日本金属学会誌, **61**, 417 (1997).
- 8) 大和田哲, 安原英子, 吉岡啓一, 佐藤邦昭 : 「第38回腐食防食討論会予稿集」, p.43, 腐食防食協会 (1991).
- 9) I. Saeki, H. Konno & R. Furuichi : *Corros. Sci.*, **38**, 19 (1996).
- 10) V. Di. Castro & G. Polzonetti : *J. Electron Spectrosc. and Rel. Phen.*, **48**, 117 (1989).
- 11) JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, 33-664.
- 12) JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, 38-1479.
- 13) JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, 10-319.
- 14) D. Caplan P. E. Beaubien & M. Cohen : *Trans. AIME*, **233**, 766 (1965).
- 15) P. E. Wretblad : *Z. Anorg. Allg. Chem*, **189**, 329 (1930).
- 16) O. Kubashewski ed. : "Materials Thermochemistry", 6th. ed., Pergamon Press (1993).
- 17) R. K. Wild : *Corros. Sci.*, **17**, 87 (1977).
- 18) C. P. Jensen, D. F. Mitchell & M. J. Graham : *Corros. Sci.*, **22**, 1125 (1987).
- 19) B. Mason : *Amer. Mineral.*, **29**, 67 (1994).
- 20) D. H. Speidel & A. Muan : *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 577 (1964).