18-8 および 18Cr ステンレス鋼表面に高温水中で生成する酸化膜構造におよぼす Si の影響*

中山 忠行** 押田 良機***

Tadayuki Nakayama and Yoshiki Oshida : Effects of Si on the Structures of Oxide Films Formed on Surfaces of 18-8 and 18 Cr Stainless Steels in High Temperature Water. Effects of Si concentration and surface polishing conditions on the structures and chemical compositions of the initial oxide films formed on 18-8 and 18 Cr stainless steels in high temperature water were investigated by means of electron microscopy, transmission electron diffraction and X-ray microanalysis.

Main results obtained are as follows :

(1) Polishing conditions had effects on structures and compositions of oxide films produced on low-Si containing 18-8 stainless steel (0.02 wt% Si); namely corundum type oxides formed on the mechanically polished surface consisted of Fe and Cr, but spinel type oxides produced on the chemically (or electrolytically) polished surface consisted of Fe, Cr and Ni.

(2) The spinel type oxides, on the contrary, were formed on three differently polished surfaces of 18-8 stainless steels bearing 2.29 wt% Si. However, chemical compositions of these spinel type oxides were affected by the polishing conditions; Fe, Cr and Si were detected from the oxides formed on the mechanically polished surface, while the oxides produced on the electrolytically (or chemically) polished surface consisted of Fe, Cr, Ni and Si.

(3) No effects of polishing conditions were noticed on structures and chemical compositions of the oxide films formed on variously polished surfaces of the both low-Si (0.17 wt% Si) and high-Si (2.24 wt% Si) containing 18 Cr stainless steels. The corundum type oxides consisting of Fe and Cr were formed on 18 Cr-0.17 Si stainless steels and spinel type oxides of Fe and Cr with amorphous silicon oxides were produced on 18 Cr-2.24 Si stainless steels.

(4) For both 18-8 and 18 Cr stainless steels, the corundum type oxides formed in high temperature water changed to the spinel type oxides with increasing Si concentration.

(Received December 2, 1970)

I. 緒 言

著者らは先に 18-8 および 18Cr ステンレス鋼の非脱気高温水中⁽¹⁾ならびに脱気高温水中⁽²⁾における初期酸化被膜構造に関する報告を行なった。その結果ステンレス鋼表面の湿酸化膜のスピネル化に Ni が寄与し、また高温水中の溶存酸素量の減少に伴い、生成被膜はコランダム型酸化物からスピネル型酸化物へと移行する事実が判明した。

本研究では 18-8 系または 18Cr 系ステンレス鋼の Fe, Cr および Ni 以外の主要な合金成分として知られる Si が高温水中酸化にさいして表面に生成する被膜の構造ならびに組成におよぼす影響について解明を試みた。

II. 供試試料および実験方法

供試試料は Table 1 に示すように、市販の SUS 27 および SUS 24 に相当する 18-8 系ならびに 18Cr 系ステンレス鋼の組成を基に Si 含有量を変化させた計 4 鋼種で、いずれも 1050°C より溶体化処理をほどこした厚さ 1 mm の圧

延板である。これら試料から 1×20×20 mm の試片を切り出し、それぞれの表面をエメリー紙 # 05 で研摩した。なお化学研摩はエメリー紙による機械研摩後、容積比 2:1:1 の H₂O₂-HCl-HF 混合液中で攪拌を伴いながら 1 min 行ない、また電解研摩も同じくエメリー紙研摩後、CrO₃ を飽和した H₃PO₄ 溶液中で温度 50°C で電流密度を

Table 1 Chemical composition of materials (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
18-8-low Si stainless steel	0.074	0.02	1.36	0.004	0.007	11.92	17.73
18-8-high Si stainless steel	0.086	2.29	1.69	0.005	0.020	11.86	18.51
18 Cr-low Si stainless steel	0.067	0.17	0.02	0.006	0.009	0.03	17.59
18 Cr-high Si stainless steel	0.068	2.04	0.03	0.007	0.009	0.02	17.77

** 早稲田大学理工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

*** 早稲田大学大学院 (Graduate School, Waseda University, Tokyo)

* 1969 年 10 月 本会広島大会 および 1970 年 4 月 本会 東京大会に一部発表

(1) 中山, 押田: 金属学会誌, **33**(1969), 1060.

(2) 中山, 押田: 1969 年 10 月 本会広島大会講演概要, p.211.

2 A/cm² とし 30 sec 行なった。なお各試片とも研摩前後において、C₆H₆、(CH₃)₂CO、CH₃OH および C₂H₅OH の順に脱脂洗浄を行ない酸化に供した。酸化は SUS 27 製オートクレーブ中に試片を 300 cc の脱イオン水 (pH=6.8, 溶存酸素濃度 ≤8 ppm) とともに密閉し、昇温時間 1 hr の後 300°C に 1 hr 保持することにより行なった。酸化後の各試片研摩面はいずれも干渉色を呈する薄膜で被覆された。

これら酸化試片は表面の酸化膜に基盤目状の切れ目を入れた後、室温の Br₂-CH₃OH (容積比 1:200) 溶液中に約 5~10 hr 浸漬し、素地から被膜を剥離し、再び CH₃OH により洗浄後銅製シートメッシュ上に保持し、日立 HU-11 D 型電子顕微鏡により透過電子回折ならびに組織の直接観察を試みるとともに、同電子顕微鏡に付置された HXA-1 型微少部 X 線分析装置 (分光結晶: 雲母) により電子線回折-顕微鏡観察と同一視野からの特性 X 線分析を試みた。なお電子回折-電子顕微鏡観察にはいずれも 100 kV の加速電子線を用い、特性 X 線分析にはビーム径が約 4 μ の 25 kV の加速電子線を用いた。

III. 実験結果および考察

低 Si 含有 18-8 ステンレス鋼 (0.02 wt% Si) の機械研摩面上および化学研摩面上に生成した酸化被膜の与える電子回折像、ならびにその電子顕微鏡による直接観察組織は、それぞれ **Photo.1** および **Photo.2** に示す。組織的には化学研摩面上生成した酸化被膜中に素地の粒界にそって被膜が厚化していることが認められる以外は、両研摩面上の生成酸化膜とも均一層および微細結晶との共存から成ることがわかる。しかし機械研摩面上に生成した酸化被膜は、コランダム型酸化物のみの回折線を与えたのに反し、化学研摩面上に生成した被膜は、強度の弱いコランダム型酸化物からの回折線とともにスピネル型酸化物からの強度の強い回折線を示した。また電解研摩面上に生成した酸化膜も、化学研摩面上の場合と全く同一の結果を与えた。このように機械研摩と化学研摩 (あるいは電解研摩) により、高温水中での生成被膜構造を異にする事実は、すでに本合金より Si 含有量の多い SUS 27 相当組成のステンレス鋼の場合に見られた結果⁽¹⁾と同じである。一般に 18-8 ステンレス鋼面上にその生成が期待されるコランダム型酸化物としては、Cr₂O₃、α-Fe₂O₃ または (Cr, Fe)₂O₃ があり、またスピネル型酸化物としては、FeCr₂O₄、Fe₂NiO₄、Cr₂NiO₄ および Fe₃O₄ などがあるが、これらの格子定数がいずれもきわめて類似していることと、電子回折法によるこれら酸化物の同定は回折像が鋭い場合でさえ容易ではない。そこで著者らは **Photo.1** ならびに **Photo.2** の回折線を与えた生成被膜について電子回折と同一視野からの特性 X 線スペクトルの検出を行なった結果、それぞれ **Fig.1** (a) および (b) に示すようなスペクトルが得られた。これらの成分分析と透過電子回折の結果から生成したコランダム型酸化物は

Photo.1 Electron diffractogram and micrograph of the mainly corundum type oxide film formed on mechanically polished surface of 18-8-0.02 Si stainless steel in high temperature water at 300°C for 1 hr

(Cr, Fe)₂O₃ のみか、これと α-Fe₂O₃ との共存からなり、またスピネル型酸化物は Ni を含むスピネル型酸化物、あるいはこれと Fe₃O₄ との混在よりなることが明らかとなった。

なおこのように機械研摩面ならびに化学研摩 (あるいは電解研摩) 面上に生成した酸化被膜が、組成的にも構造的にも異なった原因としては、さきに報告したように本鋼が加工によって強磁性マルテンサイトに変態しやすい準安定オーステナイト系の材料であり、機械研摩では表面に歪誘起変態層が生成するが、化学的あるいは電気化学的研摩によって再びこの層が除かれ、オーステナイト相が露呈するためと考えられる⁽³⁾。なお本鋼を機械研摩することにより表面層がマルテンサイト相 (bcc) に変態し、化学 (あるいは電解) 研摩によりこの層が除去されオーステナイト相 (fcc) を露呈することは、電子回折反射法によっても確認される (**Photo.3** (a) および (b))。

しかしながら高 Si 含有 18-8 ステンレス鋼 (2.29 wt% Si) の同条件酸化により生成した被膜の与える回折線は、

(3) 中山, 押田: 金属学会誌, **34** (1970), 1264.

Photo.4 に示すように表面研磨法による構造上の差異を示さず、しかも低 Si 含有合金の場合と異なり、いずれの場合も明白にスピネル型酸化物の生成を示した。ところがこれから酸化被膜の与える特性 X 線スペクトルは、Fig.2(a) および (b) に示すように前記の低 Si 鋼の場合と異なり、いずれも被膜中には明白に Si の存在が認められ、しかも表面研磨の相違によって生成被膜の構成成分に変化が確認された。すなわち機械研磨面上の生成酸化被膜からは Si とともに Fe および Cr が検出されるのに反し、電解研磨(あるいは化学研磨)面上の酸化膜中からは Si 以外に Fe, Cr および Ni が明瞭に検出された。

以上のことから 18-8 系ステンレス鋼に多量の Si を含有させると、機械研磨面上においても高温水中、1 hr 加熱によりスピネル型酸化物の生成を見、しかもこのスピネル型酸化物は、従来の研究結果で明らかとなった生成酸化物のスピネル化に寄与する $\text{Ni}^{(1)(3)}$ を含まなかった。このように本系合金中の Si 含有量が増大すると、湿酸化の比較的初期に Fe および Cr から成るコランダム型酸化物でなく、Fe および Cr から成るスピネル型酸化物の生成を見た原因は、

Photo.2 Electron diffractogram and micrograph of the spinel type oxide film formed on chemically polished surface of 18-8-0.02 Si stainless steel in high temperature water at 300°C for 1 hr

Fig.1(a) Characteristic X-ray spectrum obtained from the oxide film produced on the mechanically polished surface of 18-8-0.02 Si stainless steel after heating in water at 300°C for 1 hr

Fig.1(b) Characteristic X-ray spectrum obtained from the oxide film produced on the chemically polished surface of 18-8-0.02 Si stainless steel after heating in water at 300°C for 1 hr

Photo.3 Reflection electron diffractograms obtained from the martensitic (*bcc*) phase (a) and the austenitic (*fcc*) phase (b) of 18-8 stainless steels; (a) being mechanically polished and (b) chemically polished surfaces

明確ではないが次のように考えられる。すなわち低 Si 含有合金の同条件酸化にさいして、コランダム型酸化物が安定に形成された事実から、高 Si 含有合金の場合には酸化初期に生成した Fe および Cr から成るコランダム型酸化物が経時的に Si によって還元され、Fe および Cr から成る Ni を含まないスピネル型酸化物を生成させたものと考えられる。また合金中の Si が優先的に酸化されるさいに、Fe が 3 価にイオン化するよりはむしろ 2 価にイオン化され、Ni の存在がスピネル型酸化物生成に寄与したと同じ効果⁽¹⁾⁽⁴⁾を与えることが考えられるが、そのいずれかはいまのところ明確にし得ない。なお高 Si 含有合金のため密閉系のオートクレープ中の高温水中での酸化にさいし、Si の優先的酸化が環境中の酸素ポテンシャルを低下させ低次の酸化物を生成させることも考えられるが、この点は同時に酸化した低 Si 含有合金表面には Fe, Cr より成るコランダム型酸化

物の生成を見た事実から否定される。

つぎに高 Si 含有 18-8 ステンレス鋼の機械研磨面上ならびに電解研磨面上に生成したスピネル型酸化物から成る被膜をそれぞれ Pt メッシュ上に保持し、大気中 1200°C, 1 hr の再加熱後再び電子回折を行なった結果を **Table 2** および **Table 3** に掲げる。すなわち機械研磨面上に生成したスピネル型酸化物被膜は、大気中の再加熱により結晶化した SiO_2 (α -cristobalite) とコランダム型酸化物の共存する被膜へと変化した。電解研磨面 (もしくは化学研磨面) 上に生成したスピネル型酸化物は同条件加熱後も結晶化した SiO_2 を含むが、スピネル型酸化物は加熱前と同様安定に保持されていた。これらの事実は湿酸化被膜から検出された Si が、スピネル型酸化物の格子中に存在するというよりも、むしろスピネル型酸化物の内層の合金表面に接して非晶質シリカとして存在していることを暗示するとともに、Ni がスピネル型酸化物の生成およびその安定性に大きく寄与することを示している。

低 Si 含有 18 Cr ステンレス鋼 (0.17 wt% Si) の場合は、高温水中酸化により生成した酸化膜の構造および組成には、酸化前の表面研磨はなんらの影響を与えなかった。い

Photo.4 Electron diffractograms of the spinel type oxide films produced on mechanically polished (a) and electrolytically polished (b) surfaces of 18-8-2.29 Si stainless steel in high temperature water at 300°C for 1 hr

Fig.2(a) Characteristic X-ray spectrum obtained from the oxide film formed on the mechanically polished surface of 18-8-2.29 Si stainless steel after heating in water at 300°C for 1 hr

Fig.2(b) Characteristic X-ray spectrum obtained from the oxide film formed on the electrolytically polished surface of 18-8-2.29 Si stainless steel after heating in water at 300°C for 1 hr

(4) T.Nakayama and Y.Oshida : Corrosion, **24**, No.10 (1968), 336.

Table 2 Lattice spacings obtained from the re-heated oxide film in air at 1200°C for 1 hr, the original oxide film being the spinel type oxide produced on the mechanically polished surface of 18-8-2.29 Si stainless steel in 300°C water for 1 hr (shown in Photo.4(a))

re-heated oxide film		identification	
$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$	C	L
4.05	st.		X
3.65	m.st.	X	
2.69	w.	X	
2.51	v.st.	X	
2.19	st.	X	
2.06	w.	X	
1.88	w.		X
1.84	m.st.	X	
1.63	w.	X	
1.59	w.	X	
1.47	m.st.	X	
1.45	st.	X	

C : Corundum type oxides

L : Low (α -) cristobalite

Table 3 Lattice spacings obtained from the re-heated oxide film in air at 1200°C for 1 hr, the original oxide film being the spinel type oxide produced on the electrolytically polished surface of 18-8-2.29 Si stainless steel in 300°C water for 1 hr (shown in Photo.4(b))

re-heated oxide film		identification	
$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$	S	L
4.83	st.	X	
4.06	m.st.		X
2.95	st.	X	
2.52	v.st.	X	
2.41	w.	X	
2.08	m.st.	X	
1.91	w.	X	
1.88	w.		X
1.70	m.st.	X	
1.61	st.	X	
1.48	st.	X	

S : Spinel type oxides

L : Low (α -) cristobalite

ずれの研摩面上にも 300°C の高温水中, 1 hr 加熱で生成した酸化被膜はコランダム型酸化物から成り (Photo.5), しかもこれら被膜が Fe および Cr の特性 X 線スペクトルを与えた事実から, コランダム型酸化物は $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ のみかこれと $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ との混在した酸化物であることが判明した。

また高 Si 含有 18 Cr ステンレス鋼 (2.04 wt% Si) の場合も低 Si 含有鋼の場合と同じく, 酸化前の表面研摩によって高温水中の生成酸化物の構造的ならびに組成的差異は認められないが, 低 Si 合金の場合と異なって本合金の場合は, いずれの研摩面上にも微量のコランダム型酸化物を含むが, 主としてスピネル型酸化物から成る被膜の生成を見た

Photo.5 Electron diffractogram of the corundum type oxide film formed on mechanically polished surface of 18Cr-0.17 Si stainless steel in high temperature water at 300°C for 1 hr

Photo.6 Electron diffractogram of the mainly spinel type oxide film produced on mechanically polished surface of 18Cr-2.04 Si stainless steel in high temperature water at 300°C for 1 hr

Fig.3 Characteristic X-ray spectrum obtained from the oxide film on the mechanically polished surface of 18Cr-2.04 Si stainless steel after heating in water at 300°C for 1 hr

(Photo. 6). しかしこれら被膜の与える特性 X 線スペクトルは, Fig. 3 に示すように低 Si 合金の場合と異なりいずれも Fe, Cr 以外に Si の存在を与えた. すなわち前記 18-8 系ステンレス鋼の湿酸化膜の場合に見られたように, 合金中の Si が生成酸化膜のスピネル化に寄与する事実が本合金の場合にも認められた. この原因は 18-8 ステンレス鋼の場合と同様であると考えられる.

IV. 総 括

Si 含有量を変化させた 18-8 系および 18 Cr 系ステンレス鋼の非脱気高温水中 (300°C, 1 hr) の酸化を行ない, Si 添加量および機械研磨, 化学研磨などの前処理としての表面研磨の差異が生成酸化膜の構造ならびに組成に与える影響について解明を試みつぎの結果を得た.

(1) 低 Si 含有の 18-8 ステンレス鋼 (0.02 wt% Si) 表面の生成酸化膜の構造と組成には, 前処理としての研磨の影響が認められ, 機械研磨面上には Fe と Cr よりなるコランダム型酸化物が, また化学研磨 (もしくは電解研磨) 面上には Fe, Cr および Ni を含む主としてスピネル型酸化物の生成を見た.

(2) 高 Si を含有する 18-8 ステンレス鋼 (2.29 wt% Si) 上の酸化被膜は研磨の差異による構造的変化を示さず, しかも低 Si 合金の場合と異なり機械研磨面上を含めていずれもスピネル型酸化物から成っていた. しかし生成被膜の組成は表面研磨の影響を受け, 機械研磨面上に生成した酸化膜からは Fe, Cr および Si の存在が認められたのに反し, 電解研磨 (あるいは化学研磨) 面上のものからは Fe, Cr, Si 以外に明瞭に Ni の存在が認められた. なおこれら被膜から検出された Si は, スピネル型酸化膜の内層の合金表面

に接して非晶質シリカとして生成することが被膜の大気中, 1200°C, 1 hr による再結晶後の電子回折により暗示された.

(3) 上にもふれたように高 Si 含有 18-8 ステンレス鋼表面に生成したスピネル型酸化物と非晶質の珪素酸化物よりなる酸化被膜を大気中で 1200°C, 1 hr の再加熱した結果, Fe, Cr, Si を含む被膜は結晶化した SiO_2 (α -cristobalite) とともに, 高次の酸化物であるコランダム型酸化物に容易に変化したのに反し, Fe, Cr, Si 以外に Ni を含むものは SiO_2 とともにスピネル型酸化物を保持することを示す回折線を示した. この事実からも著者が前報⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁴⁾で報告したように Ni はスピネル型酸化物の安定性に大きな役割を果たしていることが明らかとなった.

(4) 18 Cr 系ステンレス鋼の場合は低 Si (0.17 wt% Si) および高 Si (2.04 wt% Si) 含有鋼とも前処理としての表面研磨の相違により, その後の高温水中での生成酸化膜の構造ならびに組成には変化が見られなかった. また被膜の構造は 18-8 ステンレス鋼の場合と同様, Si 含有量により差異が認められ, 低 Si 鋼の場合は Fe および Cr よりなるコランダム型酸化物の生成を見たのに反し, 高 Si 鋼においては主として Fe および Cr よりなるスピネル型酸化物が非晶質の珪素酸化物とともに生成していた.

(5) 18-8 系および 18 Cr 系鋼のいずれの場合も Si 含有量の増大とともに, 高温水中酸化膜がコランダム型酸化物から主としてスピネル型酸化物へ移行した原因については, いまだ明確ではないが, コランダム型酸化物の Si による経時的還元か, もしくは Si が優先的に酸化される結果 Fe が 2 価にイオン化され, Ni と同様スピネル化に寄与したものと考えられる.