(3) Fe-Mn-V, Fe-Mn-Mo ならびに Fe-Mn-Si 系の α/γ 平衡組成を X 線 マイクロアナライザーによって決定し、 $x_{\text{Mn}}/x_{\text{X}}=1$ の切断状態図を作成した。これらの系の γ ループは理論的に予想された状態図と全く一致することがわかった。

終りにマイクロアナライザーの使用についてお世話になった東北大学工学部、渡辺 融博士、須田恭三氏、ならびに有益な助言を戴いた同大学院、長谷部光弘氏に厚く感謝致します。また試料の分析に御援助いただいた同金属材料研究所、増本 健教授、坂本政紀博士にも謝意を表します。

18 Cr 鋼の高温酸化被膜構造におよぼす 結晶粒度および粒成長の影響

中山 忠行* 堀 部 進**

Tadayuki Nakayama and Susumu Horibe: Effects of Grain Size and Grain Growth on the Structures of Oxide Films Formed on 18 Cr Steel. The effects of grain size and grain growth on the structures and compositions of oxide films produced on the surfaces of 18 Cr steel heated in air at 600~1100°C for 5 hr or 10 hr were investigated through transmission electron diffraction, X-ray diffraction and X-ray microanalysis methods.

The main results obtained are as follows:

(1) The oxide films formed on large grain specimens (grain size; ca. 1600 μ) heated at 600~800°C for 5 hr were composed of a corundum-type oxide containing Fe and Cr, was on fine grain specimens (grain size; ca. 10 μ) spinel type oxide consisting mainly of Cr and Mn was formed besides the corundum type oxide. The spacings obtained from the oxides produced on both specimens heated at 900°C for 10 hr coincided with those of Cr_2O_3 and MnCr_2O_4 crystals. At these temperatures both specimens did not indicate the grain growth of ferrite matrices.

(2) A fine grain specimen was covered with thick oxide layers after heating at 1000°C for 5 hr and at that temperature the grain growth was predominant. The outer layer consisted of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 , and the inner layer was identified with FeCr_2O_4 . On the other hand, at this temperature a large grain specimen was still covered with the same oxide as that formed at 900°C.

It is reasonable to consider that this singular oxidation behaviour in the fine grain specimen is due to the occurrence of cracks in the oxide film by boundary migration in the matrix during oxidation.

(Received July 23, 1973)

I. 緒 言

Fe-Cr 系あるいは Fe-Ni-Cr 系ステンレス鋼の各種高温環境下での腐食挙動に関しては、工業的にも重要な問題であるところからすでに多くの研究が行われ、またこれら合金の高温水蒸気中における耐食性におよぼす結晶粒度の影響についても、すでにいくつかの興味ある報告^{(1)~(3)}がなされている。しかしながら従来のステンレス鋼の高温酸化挙動に関する研究は、その再結晶あるいは粒成長温度以下でのものが主体であり、それ以上の温度領域での酸化過程において、結晶粒の成長が被膜構造におよぼす影響についてはいまだ明確な知見が得られていない。また一般に耐熱金属材料が高温酸化環境下で使用に供される場合、材料が加工による歪を受けているために酸化過程に粒成長が起こ

り、これが酸化挙動に影響をおよぼすことが考えられる。

本研究においては比較的热膨張が少なく、生成酸化被膜が安定である 18 Cr 鋼について大気中の酸化挙動、とくに生成酸化被膜構造におよぼす結晶粒度ならびに酸化過程における素地結晶粒成長の影響について構造化学的究明を試みた。

II. 試料および実験方法

本研究に用いた 18 Cr 鋼は SUS 430 に相当した組成の厚さ 1 mm の圧延材で、その化学組成を Table 1 に掲げた。

なお本鋼は冷間圧延後約 800°C で焼鈍されたもので、フェライト粒径の平均値は約 10 μ であった。さらにこの圧延材を 1250°C で 5 hr 真空焼鈍して、ストアードエネルギーをほぼ完全に解放するとともに、フェライト粒が約

* 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)

(1) M. Warzee, J. Hennaut, M. Maurice, C. Sonnen and J. Waty: J. Electrochem. Soc., 112 (1965), 670.

(2) W. E. Ruther, R. R. Schlueter, R. H. Lee and R. K. Hart: Corrosion, 22 (1966), 147.

(3) 小若正倫, 永田三郎: 金属学会誌, 36 (1972), 486.

Table 1 Chemical composition of material (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr
0.06	0.71	0.71	0.032	0.005	17.11

1600 μ に成長した試料を作製した。これら粒径の異なる両試料からそれぞれ 15 mm $\times$ 20 mm の試片を切り出し、真空焼鈍のさい生成した試料表面の Cr や Mn の欠乏層を機械研磨により完全に除去し、さらにエメリー紙 #05 で研磨仕上げ後、アセトンにて脱脂洗浄して酸化実験に供した。なお今後、細粒試料および粗粒試料をそれぞれ FG および LG と名付ける。

これら両試料はいずれも所定の酸化温度 (600 $\sim$ 1100 $^{\circ}$ C) まで 25 $^{\circ}$ C/min の昇温速度で加熱後、5 hr もしくは 10 hr 大気中保持の酸化を行い、生成する酸化物の究明を試みた。なお試料が所定の酸化温度に到達する間にも、試料表面には酸化被膜の生成を見るが、ここで一定の昇温速度を用いたのは、昇温速度が異なればこの間に生成する被膜の構造あるいは厚さなども異なり、これらがその後の所定温度での保持期間中に生成する酸化被膜構造に影響をおよぼすことを考慮したためである。

800 $^{\circ}$ C までの温度領域において生成した薄い酸化層については、 $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ (容積比 1:200) 常温溶液中に約 8 hr 浸漬し被膜を剥離後、透過電子回折 (加速電圧: 100 kV) を試みるとともに、同一視野からの特性 X 線分析 (加速電圧: 25 kV, ビーム径: 約 4 μ) を行った。また 900 $^{\circ}$ C 以上の温度領域において生成した厚化スケールの解析には、X 線回折および X 線マイクロアナライザーを用いた。さらに酸化後の各試料のフェライトマトリックス粒径の変化を測定し、酸化物構造および組成との関連性を検討した。

III. 実験結果および考察

1. 粒成長が起こらない温度領域での酸化被膜構造

大気中で 600 $^{\circ}$ C, 5 hr の酸化を行うことによって、LG 試料はもとより FG 試料においてもマトリックスの粒成長は認められなかった。このさい表面に生成した酸化被膜の透過電子回折像は、LG 試料上のものがコランダム型結晶のみの存在を示すのに対し、FG 試料上のそれはコランダム型結晶以外に強度はきわめて弱い若干のスピネル型結晶の回折線を含んでいた (Photo. 1 (a) および (b))。また LG 試料上の生成被膜の与える特性 X 線スペクトルは、Fig. 1 (a) に示すとおり Fe および Cr の存在を示すが、FG 試料上のそれからは Fig. 1 (b) に掲げたとおり Fe, Cr 以外に明らかに Mn が検出された。したがって 600 $^{\circ}$ C での酸化においては粒界移動の影響を考慮する必要はないが、粒度の大小は Mn の拡散の促進に若干の影響をおよぼすことが明らかとなった。しかもこの表面に拡散した Mn が MnCr_2O_4 あるいは MnFe_2O_4 などのスピネル型酸化物として生成し、

Photo. 1 Electron diffractograms of a corundum type oxide formed on a large grain specimen (a) and mainly corundum type oxide produced on a fine grain specimen (b) in air at 600 $^{\circ}$ C for 5 hr

Fig. 1 Characteristic X-ray spectra obtained from the oxide films produced on a large grain specimen (a) and a fine grain specimen (b) in air at 600 $^{\circ}$ C for 5 hr

これが FG 試料表面に生成した酸化被膜の与える回折線にコランダム型結晶以外にスピネル型結晶からのものを含んだ原因と考えられる。

また 700, 800 および 900°C での酸化にさいしても, LG 試料においては粒成長が全く見られなかったが, FG 試料においても 700°C および 800°C では約 10μ , 900°C では約 12μ と酸化前の粒径と比べて粒成長は顕著には認められない. 700°C および 800°C で LG 試料表面に生成した被膜は, 600°C での酸化にさいして生成したものと同じくコランダム型結晶のみの存在を示す電子回折像を与えたが, 同温度領域で FG 試料表面に生成した被膜は, 600°C の場合と異なり, 温度の上昇とともにスピネル型結晶からの回折線を顕著に与えた (Photo. 2). また Fig. 2 の特性 X 線スペクトルから明らかなように, 加熱温度が高くなると両試料とも生成酸化被膜中には Fe に比して Cr が富化し, とりわけ細粒の FG 試料においてはこの増え方が著しく, さ

Photo. 2 Electron diffractogram of corundum and spinel type oxides formed on a fine grain specimen in air at 800°C for 5 hr

Fig. 2 Characteristic X-ray spectra obtained from the oxide films produced on a large grain specimen (a) and a fine grain specimen (b) in air at 800°C for 5 hr

らに FG 試料上の生成被膜中からは 600°C の場合に比して Mn が多量に検出された. これは細粒試料の場合には粗粒試料の場合に比し粒界拡散径路が多いために, かかる酸化温度ではとくに Cr や Mn の富化した酸化物の生成を見たものと考えられる. したがって FG 試料の場合には, 酸化温度の上昇とともに生成酸化被膜が Fe および Cr を主体としたコランダム型酸化物から Cr および Mn を主体とした $MnCr_2O_4$ などのスピネル型酸化物へ変化したことが暗示されるが, このことは後述の 900°C での酸化にさいしての生成被膜構造の解明によっても明らかなようである. なお細粒試料表面上の生成酸化層には粗粒試料表面上のものに比して Cr が富化する現象は, 高温水蒸気中におけるステンレス鋼表面上の生成スケールについても認められている⁽³⁾.

つぎに 900°C の大気中で 5 hr 酸化することによって生成した被膜は, 電子回折に対しては厚化し過ぎ, また X 線回折に対しては薄すぎるため, 10 hr の酸化を試みたところ, X 線回折結果は Fig. 3 に示すように FG ならびに LG 両試料においてともに Cr_2O_3 結晶の面間隔⁽⁴⁾に一致する回折線と $MnFe_2O_4$ の面間隔⁽⁵⁾にほぼ一致する回折線の混在から成っていることが判明した. しかしながら $MnCr_2O_4$ の格子定数 ($a=8.436\text{Å}$)⁽⁶⁾が $MnFe_2O_4$ の格子定数 ($a=8.499\text{Å}$)⁽⁵⁾と近く, また Fig. 4 に示した特性 X 線分析の結果, 被膜中で Cr や Mn に比して Fe が極めて少ない事実を考慮すると, 生成したスピネル型酸化物は主として $MnCr_2O_4$ から成ることが推測される. なお Fig. 3 中に $MnFe_2O_4$ の示す面間隔および回折強度を採用したのは, 上述のように格子定数が類似する $MnCr_2O_4$ に関して X 線回折強度についての報告が得られていないためである.

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the oxide on a fine grain specimen heated in air at 900°C for 10 hr

2. 粒成長が起こる温度領域での酸化被膜構造

1000°C, 5 hr の酸化にさいしては, FG 試料表面は 900°C,

(4) A.S.T.M. X-ray powder data card, No.6-504.

(5) A.S.T.M. X-ray powder data card, No.10-319.

(6) O.Krause and W.Theil: *On Ceramic Coloring Matters*, Ber.d.Keram.Ges., 15(1934), 101.

Fig. 4 Characteristic X-ray spectrum obtained from the oxide film produced on a fine grain specimen in air at 900°C for 5 hr

5 hr あるいは 10 hr の酸化で生成したものと類似した薄いスケールで被覆された部分以外は、約 70 μ に厚化したスケールによって覆われた (Photo. 3). この厚化スケール断面の特性X線像 (Photo. 4) を調べたところ、スケールは層状構造を成し、外層には Cr が存在せず、また内層にお

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the outer layer (a) and the inner layer (b) of the oxide scales on a fine grain specimen heated in air at 1000°C for 5 hr

Photo. 3 Microstructure of the cross section of a fine grain specimen heated in air at 1000°C for 5 hr

ける Fe は外層およびマトリックス中における Fe よりも少ないことが判る。さらに Fig. 5 に示したこの厚化スケールの X 線回折結果によれば、外層はコランダム型酸化物およびスピネル型酸化物からの回折線を与えたのに対し、素地と接する内層は主としてスピネル型酸化物から成ることが判明した。これら X 線回折結果と特性 X 線像の結果とを考慮することにより、外層中に含まれるコランダム型酸化物は α - Fe_2O_3 、スピネル型酸化物は Fe_3O_4 から成り、内層のスピネル型酸化物は FeCr_2O_4 を主体とすることが明らかとなった。また厚さ約 3 μ の薄いスケー

Photo. 4 Characteristic X-ray images obtained from the cross section of a fine grain specimen heated in air at 1000°C for 5 hr. (a) FeK_α image, (b) CrK_α image, (c) MnK_α image

(7) A.S.T.M. X-ray powder data card, No.6-502.

(8) A.S.T.M. X-ray powder data card, No.11-614.

(9) A.S.T.M. X-ray powder data card, No.4-759.

ルで被覆された箇所のX線回折を行ったところ、900°Cで生成したスケールと同一で、主として Cr_2O_3 から成るコランダム型結晶と MnCr_2O_4 主体のスピネル型結晶から成る酸化物であった。

なお同試料の酸化後のフェライトマトリックスの平均粒径はPhoto.3に見られるように、厚化スケール生成直下では粗大化して約 150μ となり、薄いスケールで被覆されている箇所では約 35μ であった。このことはスケールの厚化が酸化過程における粒成長ともなう素地からの被膜の剥離もしくは被膜中におけるき裂発生に基づくbreak awayによるものと考えられる。一方、粒成長の顕著でない部分に対応した被膜が薄かったのは、被膜と素地との固着性の失われていないことに基因するものと思われる。なおこのように場所によって粒成長が異なった原因は試料内部のストアドエネルギーの不均一性によるものであろう。

FG 試料の1100°C、5 hr 酸化では、Photo.5に示すように試料表面は一面厚化スケールによって覆われたが、この場合も層の厚さは場所によってかなり不均一で、一部約 180μ に達する厚化した部分を除いて全体的に1000°Cの場合の厚化スケール層より薄く、その平均厚さは 35μ であった。X線マイクロアナライザー観察によれば、Photo.6に掲げたようにこのスケールは明らかに2層構造をなし、外層はFeから成り、内層はFeおよびCrから成る酸化物

Photo.5 Microstructure of the cross section of a fine grain specimen heated in air at 1100°C for 5 hr

Photo.6 Characteristic X-ray images obtained from the cross section of a fine grain specimen heated in air at 1100°C for 5 hr. (a) FeK_α image, (b) CrK_α image, (c) MnK_α image

Fig.6 X-ray diffraction patterns of the oxides on a fine grain specimen (a) and a large grain specimen (b) heated in air at 1100°C for 5 hr

の存在を示した。しかも Fig.6(a)から明かなように、このスケールの与えるX線回折線中にはスピネル型酸化物は認められず、コランダム型酸化物の回折線のみを示した。これらの結果、FG 試料表面に1100°C、5 hrの酸化で生成した2層構造スケールは外層が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から成り、内層が主として $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ から成ることが判明した。なおこの酸化後のフェライト粒は試料全域にわたってかなり成長しており、その平均粒径は約 240μ であった。このようにFG 試料では厚化スケール直下のマトリックス粒

Photo.7 Characteristic X-ray images obtained from the cross section of a large grain specimen heated in air at 1000°C for 5 hr. (a) $\text{FeK}\alpha$ image, (b) $\text{CrK}\alpha$ image, (c) $\text{MnK}\alpha$ image

径が、酸化前のものに比して著しく成長しているのが特徴的である。

一方 LG 試料上に 1000°C および 1100°C, 5 hr の酸化で生成した被膜は、一例として示した **Photo. 7** の特性 X 線像あるいは Fig. 6(b) の X 線回折結果によれば、ともに 900°C, 10 hr の酸化の場合と類似し、主として Cr_2O_3 と MnCr_2O_4 とから成る比較的薄い厚さ約 6 μ の単層から成っていた。また同試料では 1000°C あるいは 1100°C での酸化前後でともに粒径に全く変化が見られなかった。

これらの実験事実から、かかる温度領域での酸化にさいして、FG 試料が 900°C 以下での温度領域での酸化とも、また LG 試料とも異なった構造と組成をもつ酸化物によって被覆された原因は、酸化過程におけるマトリックスの粒界移動によることが推論される。この粒界移動に起因する特異な酸化現象は、つぎのメカニズムを考えることによって説明できるように思われる。すなわち FG 試料表面は昇温過程の 900°C までの温度領域においては 1. で述べたような比較的緻密な Cr_2O_3 と MnCr_2O_4 とから成る被膜によって被覆され、1000°C 以上の酸化過程でもマトリックスの粒成長が顕著には起こらない部分では、その後の生成酸化被膜に変化は生じないが、粒成長が著しく起こる部分では、それまでに表面を被覆したこれら酸化物から成る被膜あるいはそれとマトリックスの界面にき裂が生ずる。そのさい酸化被膜層に接した Cr の不足した合金表面層が直接酸化雰囲気と接し、 Cr_2O_3 による healing 層が生成され難く、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ あるいは FeCr_2O_4 など Fe を含む酸化物が内層に生成されたものと考えられる。すなわち高温での酸化過程でいわゆる break away 現象が現われたことが容易に推論される。またこの内層スケールの表面に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や Fe_3O_4 がかなり厚く生成した原因は Cr_2O_3 中におけるよりも $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ あるいは FeCr_2O_4 中での Fe の拡散が容易であることによるものと考えられる。とくに 1000°C で酸化

した場合のようにフェライト粒成長が酸化過程で徐々に起こる場合は、これらき裂発生と酸化進行のくり返しによってスケールが異常に成長する。ところが同試料を 1100°C で酸化した場合は、より速やかにフェライト粒径が約 220 μ にまで成長し、粒成長が酸化の比較的初期段階に急激に起こることが観察された。したがって被膜中あるいは被膜と素地との界面におけるき裂の発生も酸化初期に限られることが多く、1000°C の場合ほど長時間にわたって誘発されないため、酸化雰囲気との接触が少なくなり、酸化が抑制されて 1000°C の場合よりも薄いスケールによって覆われたものと推察される。

この他に Cr の酸化物が CrO_3 となって揮発するため 1100°C で生成したスケールが薄くなることも考えられる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾が、Fe を主体とする外層スケールも内層同様に薄く、粗粒試料では 1000°C および 1100°C で生成したスケールに厚さの差がほとんど認められない事実から、揮発現象がスケールの厚さに影響をおよぼしているとは考え難い。

一方かかる粒成長が起こる 1000°C 以上の高温領域では粒内拡散が非常に活発となり、生成酸化物の構造組成におよぼす粒界拡散の占める役割りはかなり少なくなると思われる。しかしながら合金内部で急速に移動している粒界を径路とする成分元素の拡散についても一応考慮しておくことが必要であろう。粒界移動が起こる高温領域では、粒界における元素の拡散が同じ状態で起こることはあり得ない。粒界移動の活性化エネルギーは成分元素の粒界拡散の活性化エネルギーにほぼ等しいと言われている^{(13)~(15)}ため、粒界に存在するかもしくは粒界に拡散してきた原子（ここでは主として Cr および Mn）は粒界移動によって高々数原子距離だけ動かされるにすぎないと考えるのが妥当である。つまり事実上、粒界移動が起こることによって粒

(11) D. Caplan and M. Cohen : J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 438.

(12) C. S. Tedmon, Jr. : J. Electrochem. Soc., **113** (1966), 766.

(13) P. A. Beck, P. R. Sperry and H. Hu : J. Appl. Phys., **21** (1950), 420.

(14) D. Turnbull : Trans. AIME, **191** (1951), 661.

(15) E. L. Holmes and W. G. Winegard : Acta Met., **7** (1959), 411.

界拡散は阻止されるであろう。したがって粒成長が起こらない温度領域では粒度の差が成分元素の拡散に、しいては酸化物組成に明らかに影響をおよぼしたが、粒成長が起こっている状態での細粒試料(FG)における粒界拡散の寄与は、粒成長が完了している粗粒試料(LG)におけるそれよりもさらに少ないであろうことが推測される。しかしながら前述したようにこの温度領域では粒界拡散自体の占める割合が少ないのであるから、この寄与の大小が両試料の被膜構造に差を生じせしめた主たる原因であるとは考え難い。

すなわち粒成長にともなう表面生成酸化被膜のき裂および酸化被膜と素地界面のき裂発生による break away 現象が、粒度の異なる両試料表面の高温酸化被膜構造に差を与えた主原因と考えるのが合理的のようである。

また粒界移動の起こらない LG 試料では、1000°C 以上の高温でも酸化スケール層やあるいはこれと合金層との界面にき裂を発生することなく、FG 試料に比してはるかに薄い主として Cr_2O_3 と MnCr_2O_4 から成る酸化物が生成されたものと考えられる。

V. 結 言

18Cr 鋼について、平均粒径約 $10\ \mu$ の細粒試料とそのストアドエネルギーを解放した平均粒径約 $1600\ \mu$ の粗粒試料を 600～1100°C の温度領域で 5 hr あるいは 10 hr 大気酸化させ、そのさい生成される酸化物の構造と組成におよぼす結晶粒度および酸化過程における粒成長の影響について調べた結果、主としてつぎの二つの事実が認められた。

(1) 粒成長がほとんど起こらない温度領域(600～800°C)での酸化では、粗粒試料上に生成した被膜がコランダム型酸化物のみから成っていたのに対して、細粒試料上に生成した被膜にはこの他にスピネル型酸化物が含まれており、

酸化温度の上昇とともに酸化被膜中にこのスピネル型酸化物の占める割合は増加し、また Cr および Mn 量の増加も顕著に認められた。これは酸化物生成のために表面に拡散する元素のうち、Cr および Mn に関しては粒界拡散が大きな比重を占めていることを暗示している。またこの表面に拡散した Mn が細粒試料においてコランダム型酸化物以外にスピネル型酸化物を生成した原因と考えられる。さらに酸化温度が 900°C に達すると、粒度の差に関係なく主として Cr_2O_3 から成るコランダム型酸化物と MnCr_2O_4 を主体とするスピネル型酸化物の生成が認められた。

(2) 粒成長が顕著に認められる温度領域(1000～1100°C)での酸化挙動は前述の場合と大きく異なった。すなわち、粗粒試料では粒成長が起こらないため、組成的にも構造的にも 900°C の場合と同じ酸化物を生成したのに対して、粒成長が進行する細粒試料上には層状構造をなす異常に厚化したスケールが生成し、とくに外層は Fe の酸化物から成っていた。1000°C で生成した酸化物は外層では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および Fe_3O_4 、内層では FeCr_2O_4 であった。しかしながら 1100°C では明らかに 2 層スケールの生成を見、外層は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、内層は主として $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ から成っており、一部異常に厚化した箇所を除いて全体的に 1000°C で生成されたスケールよりも薄かった。

なお細粒試料における粒成長後の生成酸化物の構造と組成が粒成長前と異なった原因については、つぎのメカニズムが考えられる。1000°C を越える温度での酸化にさいしては、昇温過程に表面を被覆した主として Cr_2O_3 と MnCr_2O_4 から成る薄い被膜あるいはそれと素地との界面に粒界移動によってき裂が生じ、いわゆる break away 現象を示したものである。なお 1100°C での酸化では 1000°C の場合に比してより速やかに粒成長が終了してしまいう結果、被膜のき裂発生に基づくスケール成長は比較的早く停止し、1000°C の場合よりもむしろ薄いスケールによって試料表面が被覆されたものと考えられる。