高温水中における 18Cr ステンレス鋼の酸化被膜構造 におよぼす冷間加工の影響

北 田 韶 彦* 中 山 忠 行**

Akihiko Kitada and Tadayuki Nakayama: Effects of Cold Working on the Structure of Oxide Films of 18Cr Stainless Steel in High Temperature Water. Effects of cold working on the structures and chemical compositions of oxide films of 18Cr stainless steel in water at 300°C were investigated.

Main results obtained are as follows:

After the non-deformed sample had been heated in water at 300°C for 1 hr, oxide films composed of corundum type oxide containing Fe and Cr were formed on the surface of the sample. When the sample deformed 5% or 15% by tension was heated under the same oxidizing condition, oxide films consisting of not only the corundum type but also the spinel type oxides were produced on the surface of the sample and the spinel type oxide in the films increased with increasing tensile strain.

The oxide films formed in water at 300°C on the sample which had been deformed 15% by tension and annealed to relieve the stress, were composed of the corundum type oxide only.

In the initial stage of the oxidation in high temperature water (150°C), the surface of the sample was covered with oxide films consisting of the corundum type oxide containing Fe and Cr, regardless of whether the sample was deformed by tension or not.

(Received August 10, 1973)

I. 緒 言

U字曲げ加工をほどこした 18-8 ステンレス鋼を 300°C の高温水中で酸化するとき、曲げ加工を受けた試料表面には Fe および Cr を含むスピネル型酸化物が生成するのに対して、曲げ加工を受けていない試料表面には同成分のコランダム型酸化物が生成することが知られている⁽¹⁾。しかしながらこのように曲げ加工を受けることにより受けない場合と生成酸化膜構造が異なる原因が、本鋼が準安定オーステナイト系鋼であるために加工により試料面上に歪誘起変態相を生成することによるものか、あるいは他の原因によるものかまだ明らかでない。そこで本研究においては、加工により変態相を生じない安定フェライト系鋼である 18Cr ステンレス鋼について塑性歪を与える引張り加工をほどこし、高温水中における生成酸化被膜の構造と組成に与える冷間加工の影響について検討した。

II. 供試試料および実験

供試試料は Table 1 に示す組成を持つ SUS 430 鋼であり 800°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。この板を真空中において 800°C、2 hr 加熱後、炉冷することにより歪取り焼鈍をおこなった。その後容積比 2:1:1 の $H_2O_2 + HF + HCl$ の混合溶液中に 60 sec 浸漬す

ることにより化学研摩をおこない表面から焼鈍のさいに生成した酸化被膜を除去した。この板から JIS 6 号の引張り試験片を切り出し、5% および 15% の引張り加工をほどこした。これら 2 種の引張り加工試片のほか 15% 引張り加工をほどこした後、ふたたび 800°C で 2 hr 歪取り焼鈍をおこなった後表面を化学研摩した試片、ならびに未加工試片の計 4 種の試片について高温水中酸化をこころみた。す

Table 1 Chemical composition of sample (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.05	0.38	0.42	0.028	0.005	0.50	17.02	0.04

なわちこれら試片を 300 cc の脱イオン水とともにオートクレーブ中に封入し、1.5 hr で 300°C に昇温の後、同温度に 1 hr 保持することにより湿酸化をおこなった。さらに 15% 引張り加工をほどこした試片について、150°C および 200°C において 10 min および 1 hr 高温水中酸化をおこなって 300°C までの昇温過程における生成酸化膜の構造を調べた。ただしこのさいの 150°C までの昇温時間は約 40 min であり 200°C までは約 60 min であった。これら種々の酸化試片を容積比 1:100 の Br_2-CH_3OH 常温溶液中に約 5 hr 浸漬することにより湿酸化膜を素地より剝離し、 CH_3OH により洗浄後、透過電子顕微鏡による組織の直接観察を試みるとともに透過電子回折と同一視野からの特性 X 線スペクトル分析をおこなった。なおこのさい電子顕微鏡による組織観察ならびに電子回折には 100 keV の、また

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

** 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)

特性X線スペクトル分析には 25 keV の加速電子線束をそれぞれ用いた。

III. 実験結果および考察

引張り加工をほどこさない 18Cr ステンレス鋼の表面には 300°C, 1 hr の高温水中酸化の結果, **Photo.1** に示すような組織を持つコランダム型酸化物より成る被膜が生成した。この被膜の特性X線スペクトル分析をおこなったところ **Fig.1** に示すように酸化物は Fe および Cr より成ることが明らかとなった。しかしこのコランダム型酸化物が Cr_2O_3 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の混合あるいは $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ のいずれかもしくはこれらの混晶であるかを判定することは、これらのコランダム型酸化物の格子定数が酷似しているところから困難である。

一方、5% および 15% 引張り加工をほどこした試片の表面には、300°C の高温水中における 1 hr の加熱の後、いずれも未加工試片面上の生成被膜と類似の組織を持つ被膜

が生成した。一例として 15% 加工の場合の生成被膜組織を **Photo.2** に示す。しかし未加工試片面上の湿酸化被膜が

Fig.1 Characteristic X-ray spectra obtained from the oxide film formed on the surface of the non-deformed sample after heating in water at 300°C for 1 hr.

Photo.1 Electron micrograph and diffractogram obtained from the oxide film formed on the surface of the non-deformed sample after heating in water at 300°C for 1 hr.

Photo.2 Electron micrograph and diffractogram obtained from the oxide film formed on the surface of the sample deformed 15% by tension after heating in water at 300°C for 1 hr.

コランダム型酸化物から成っていたのに対して、これら引張り加工をほどこした試片面上の湿酸化被膜はいずれもコランダム型酸化物からの回折線以外にスピネル型酸化物からの回折線を含む回折像を与え、しかも加工度が進むにつれてスピネル型酸化物からの回折線強度は増加する傾向を示した。さらに被膜組成におよぼす引張り加工の影響を調べるため、15%引張り加工をほどこした試料表面の生成被膜の特性X線スペクトル分析を試みたところ、**Fig. 2**に示すように引張り加工をほどこさない場合の生成被膜組成と同様、Fe と Cr が検出された。すなわち本鋼の引張り加工は、18-8 ステンレス鋼のU字曲げ加工と同様の影響を湿酸化被膜構造に与えることが明らかとなった。したがってこれら加工の有無による湿酸化膜の構造変化の原因が歪みによる試料表面の変態相にあると考えることは出来ない。そこであらかじめ15%引張り加工をほどこした本鋼試片を真空中において、800°Cで2hr加熱し歪取り焼鈍を行った試片について300°Cの高温水中での生成被膜構造の検討を試みた。その結果、被膜の透過回折像は、**Photo. 3**に

Fig. 2 Characteristic X-ray spectra obtained from the oxide film formed on the surface of the sample deformed 15% by tension after heating in water at 300°C for 1hr.

Photo. 3 Electron diffractogram obtained from the oxide film formed in water at 300°C on the sample which had been deformed 15% by tension and annealed to relieve the stress.

示すようにコランダム型酸化物のみの回折線を含み引張り加工をほどこさない試片の場合の湿酸化膜と同一の構造となった。したがって本鋼の引張り加工が高温水中の初期酸化被膜の構造に影響を与えた原因は、加工により試料内に蓄積された歪エネルギーに基因すると推察された。

つぎに引張り加工をほどこした試片面上に生成したスピネル型酸化物が、300°Cまでの昇温過程において生成することも考えられるため、15%引張り加工をほどこした試片について、150°Cおよび200°Cの高温水中における10minおよび1hrの酸化をおこない生成酸化膜の構造を観察した。その結果生成した酸化被膜は、酸化温度および時間の差にかかわらず、いずれもコランダム型酸化物であり(一例として150°C, 1hr酸化の結果を**Photo. 4**に示す)、さらにこれら被膜の特性X線スペクトル分析の結果もいずれもFeおよびCrの存在を示した。したがって加工をほどこした試片面上に少なくとも200°Cまでの昇温過程で生成する被膜は、加工をほどこさない場合の300°Cにおける湿酸化被膜とその構造および組成を同じくしていることが判明した。さらに加工試片面上の被膜のどの部分に200°C以上の温度でスピネル型酸化物が生成するのかを観察するために、15%引張り加工をほどこした試片面上の300°Cにおける生成被膜の反射電子回折をおこなったところ**Photo. 5**に示すようなスピネル型酸化物とコランダム型酸化物の両者からの回折線を含む反射回折像が得られ両酸化物が表面に混在していることが判明した。したがってコランダム型酸化物を外層に、一方低次酸化物としてのスピネル型酸化物を内層に、層状構造を持って両酸化物が成長しているのではないことが明らかとなった。しかしこのスピネル型酸化物の組成についてはいまだ明らかでない。事実、300°Cにおいて加工面上に生成する酸化被膜から得られた特性X線スペクトルはFeとCrから成っていたが、200°Cまで

Photo. 4 Electron diffractogram obtained from the oxide film formed on the surface of the sample deformed 15% by tension after heating in water at 150°C for 1hr.

Photo.5 Reflection electron diffractogram obtained from the oxide film formed on the surface of the sample deformed 15% by tension after heating in water at 300°C for 1hr.

の昇温過程においてすでに Fe と Cr を含むコランダム型酸化物が生成しており、しかも反射回折の結果、スピネル型酸化物はコランダム型酸化物とともに表面に混在しているところから、このスピネル型酸化物が Fe 以外に Cr を含有しているかどうかを判定することは出来ない。

このように酸化初期に生成していたコランダム型酸化物上に 300°C への昇温により、スピネル型酸化物が生成した原因としては、焼鈍により歪エネルギーを解放した引張り加工試片面上の生成被膜がスピネル型酸化物を全く含まなかった前述の結果を考えあわせれば、以下のような反応が考えられる。すなわち、引張り加工をほどこした試片を酸化するとき、昇温とともに、加工後セル構造を構成していた転位の再配列が始まりわずかながら素地金属の密度が変化し素地が変形するため酸化初期に生成していたコランダム型酸化被膜に割れを生ずると考えられる。これら割れを中心にして素地金属|溶液|酸化物なる局部電池が形成され、下式にしたがって Fe^{2+} が生成する⁽²⁾。

両反応により生成した Fe^{2+} がスピネル型酸化物の形成に関与するものと考えられる。さらに本研究におけるコランダム型酸化物は Fe 以外に Cr を含有しているが、Cr は上記反応には直接影響を与えないことが Caplan らにより報告されている⁽³⁾。さらに Fe_2O_3 の上記の還元反応は溶液中の pH 値の減少とともに進むが、高温においては水中の水素イオン濃度が著しく高まることが Tödneide⁽⁴⁾ により報告されており、300°C において水素イオン濃度が上記反応を促進するに十分な程度に高まっていることが予測される。そこで pH 値の低下とともにこの反応が進みその結果としてスピネル型酸化物の形成が促進されることを確認するために、引張り加工をほどこさない試片および 5% と 15% 加工をほどこした試片について、300°C の 0.0005 N

HCl 水溶液中における 1 hr の酸化をおこない、pH 値の低下による被膜構造の変化を観察した。それぞれの試片面上の生成酸化被膜の電子回折像から得られた解析結果を Fig.3 に示す。図は縦軸に電子回折像中の各回折線の相対強度を、横軸に各回折線の相対的位置を、相当する格子面間隔に対応させて描いたものである。いずれの試片面上の被膜もスピネル型酸化物を含んでいるが、とくに 15% 引張り加工をほどこした場合には被膜の回折像はスピネル型酸化物の回折線のみからなっており、Photo.2 に示した本試片面上に高温水中で生成した被膜がコランダム型酸化物を明瞭に含んでいた事実と比較すれば pH 値の低下が被膜構造に顕著な影響を与えることはあきらかである。一方こ

Fig.3 Comparison between the electron diffractograms of the oxide film formed on the surface of the non-deformed sample and the sample deformed 5% or 15% by tension after heating in 0.0005 N HCl solution at 300°C for 1hr.

Photo.6 Electron diffractogram obtained from the oxide film formed on the surface of the sample deformed 15% by tension after heating in 0.0005 N HCl solution at 150°C for 1hr.

のスピネル化の現象は引張り加工度が進むにつれて促進されていることが図からわかる。

なおこのような水素イオン濃度の高い水溶液中では 200°C までの酸化過程ですでにコランダム型以外にわずかではあるがスピネル型酸化物の生成が認められた。すなわち、15% 引張り加工をほどこした試片の 150°C の 0.0005 N HCl 水溶液中、1 hr の酸化の結果、試料表面は **Photo. 6** に示すとおり結晶の成長したコランダム型酸化物とともに微細結晶から成るスピネル型酸化物によって被覆され、本条件下の高温水中酸化において本試片表面がコランダム型酸化物のみによって被覆された結果と異なった。このことは水素イオン濃度が高いためにコランダム型酸化被膜中の欠陥部を通しての被膜の前述の還元反応が、このような低温においても起るためと考えられる。

IV. 結 言

高温水中において 18Cr ステンレス鋼表面に生成する酸化被膜の構造ならびに組成におよぼす引張り加工の影響を検討し以下の結果を得た。

引張り加工をほどこさない本鋼表面には、高温水中酸化 (300°C, 1 hr) にさいして Fe および Cr を含むコランダム型酸化被膜が生成したのに対し、5% および 15% 引張り加工をほどこした試片の同条件酸化にさいして生成した被膜は組成が同じだが、コランダム型酸化物以外にスピネル型酸化物を含み、しかも加工度の増大によりスピネル型酸化物の生成が顕著となることが判明した。

さらに 15% 引張り加工をほどこした後、800°C に加熱し歪取り焼鈍をおこなった試片面上に、300°C, 1 hr の高温水中酸化の結果生成した被膜はスピネル型酸化物を含まず、コランダム型酸化物のみから成っていた。

また 200°C までの昇温過程では、本鋼表面は、引張り歪の有無にかかわらず、Fe および Cr を含むコランダム型酸化物のみによって被覆されることが明らかとなった。しかし高温水よりも水素イオン濃度の高い環境、すなわち、0.0005 N HCl 水溶液中においては、15% 加工試片面上の被膜は 150°C においてすでにスピネル型酸化物を含み、さらに同環境中における 300°C, 1 hr の酸化の結果、加工度の上昇にともない各試片面上の被膜のスピネル化は著しく進み、とりわけ 15% 加工試片面上の被膜がスピネル型酸化物のみから成っていたことから、溶液中の水素イオンが加工面上の生成被膜のスピネル化を促進することが明らかとなった。

以上の事実から、未加工試片の場合とことなり、引張り加工をほどこした試片面上の高温水中酸化被膜が 300°C においてはコランダム型酸化物以外にスピネル型酸化物を含んだ原因としては、昇温とともに起る回復のため素地の密度がわずかながら変化し素地が変形するため酸化初期に生成したコランダム型酸化物膜中に割れを生じ、この割れに基づいたコランダム型酸化物の還元と素地金属の溶解によりスピネル型酸化物生成のための Fe^{2+} が発生することが考えられる。本研究を行うにあたり御協力いただいた園田 潤氏に深謝いたします。

参 考 文 献

- (1) 押田良機, 中山忠行: 金属学会誌, **35** (1971), 1108.
- (2) M.J.Pryor and U.R.Evans: J.Chem.Soc., (1950), 1259, 1266, 1274.
- (3) D.Caplan, A.Harvey and M.Cohen: Trans. Electrochem.Soc., **108** (1961), 1005.
- (4) K.Tödneide: Naturwiss., **57** (1970), 72.