ため立方体方位が残存する領域の場所的な分布は、試料とロールとの相対的な大きさ、圧下量などによって異なるであろう。また多結晶体中でのこの方位の挙動は、粒界の影響により、さらに複雑になると思われる。

次に付随的に生成した off (011) [0 $\bar{1}$ 1] 粒については、周廻の変形相との間に、共通の [011] 軸のまわりに 90° の回転関係があった。また変形相中には、共通の [011] 軸のまわりに方位分散が存在したので、off (011) [0 $\bar{1}$ 1] 粒の核生成については、この方位分散が重要な影響を及ぼしているものと考えられる。

圧延前に、初方位が立方体方位でなくても、再結晶後立方体集合組織が生成することは、銅単結晶⁽¹⁹⁾、アルミニウム成長双晶⁽²⁰⁾などについて報告されている。したがって、本実験の結果から、圧延前から存在する立方体方位の残存のみがその成因と断定することはできない。たとえば上に述べた、off (011) [0 $\bar{1}$ 1] 粒の場合のように、再結晶後立方体方位となる領域が変形中に形成される可能性もあると考えられる。

V. 総 括

初方位 (014) [100] のアルミニウム単結晶は、圧延に際して不均一な変形をし、表面層と圧延面に平行な中心層とは異なる方位変化をする。すなわち、中心層では (011) [100] へ、表面層では 2 成分の {259} <211> へ向かう結晶回転を起す。そして、表面層と中心層の間の中間領域では、初方位が維持され、高圧延率の加工の後には、この領域で初方位に近い off-cube 方位の再結晶粒が常温で生成する。

off-cube 方位粒の生成する個所が、圧延率 81% まで同

じ方位の変形相が検出された中間領域に限られることから、本実験における (014) [100] 単結晶での off-cube texture の生成は、初方位が残存した領域からの oriented nucleation によるものである。

文 献

- (1) C.S.Barrett and T.B.Massalski : *Structure of Metals*, 3rd ed., McGraw-Hill, (1966), 570, 582.
- (2) P.A.Beck and H. Hu : *Recrystallization, Grain Growth and Textures*, ASM, (1966), 393.
- (3) 五弓勇雄, 阿部秀夫 : 金属学会誌, **16** (1952), 534.
- (4) 中江 仁, 岡田重紀良 : 金属学会誌, **32** (1968), 368.
- (5) 阿部秀夫, 戸叶一正, 菅原洋一 : 金属学会誌, **36** (1972), 1146.
- (6) W.M.Baldwin : Trans.AIME, **166** (1946), 591.
- (7) E.Schmid und H.Thomas : Z.Physik, **130** (1951), 293.
- (8) 高橋恒夫, 村上 雄 : 軽金属, **22** (1972), 678.
- (9) G.E.G.Tucker : J.Inst.Metals, **82** (1953/54), 655.
- (10) G.E.G.Tucker : Acta Met., **12** (1964), 1093.
- (11) 上城太一 : 金属学会誌, **30** (1966), 207.
- (12) A.Hone and E.C.Pearson : Metal Progress, **53** (1948), 363.
- (13) 田中英八郎, 池田圭介, 福田次男, 徳能裕巳 : 金属学会誌, **33** (1969), 10.
- (14) 池田圭介, 杉山雅彦 : 金属学会誌, **34** (1970), 785.
- (15) 田岡忠美, 古林英一, 竹内 伸 : 鉄と鋼, **54** (1968), 22.
- (16) H.Hu : *Textures in Research and Practice*, edited by J. Grewen and G. Wassermann, Springer Verlag, (1969), 200.
- (17) R.W.Cahn : *ibid.*, 150.
- (18) 上城太一 : 金属学会シンポジウム講演予稿, (1969-10), 125.
- (19) C.A.Verbraak : Acta Met., **6** (1958), 580.
- (20) 別宮宣克, 本間梅夫, 雄谷重夫 : 軽金属, **22** (1972), 221.

18Cr 鋼の高温水中における生成被膜構造におよぼす 結 晶 粒 度 の 影 響

北 田 韶 彦* 中 山 忠 行**

Akihiko Kitada and Tadayuki Nakayama : Effects of Grain Size on the Structure of Oxide Films Formed on 18Cr Steel in High Temperature Water. Effects of grain size on the structures and compositions of oxide films produced on the surface of 18Cr steel heated in water at 300°C for 1 hr were investigated by means of electron diffraction, X-ray microanalysis and ion micromass analysis.

Main results obtained are as follows :

(1) The oxide films produced on the fine grain specimen (ferrite grain size, JIS No.8) heated in water at 300°C for 1 hr were composed of the corundum type oxides containing Fe and Cr, while on

* 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)

the large grain specimen (JIS No.1) the oxide films containing Si besides Fe and Cr were produced, and the films consisted of not only the corundum type oxides but also the spinel type oxides.

(2) Regardless of the grain size of the specimen, the oxide films formed on the specimens heated in water at 300°C for 24 hr were composed of the corundum type and the spinel type oxides, and each oxide film contained Si besides Fe and Cr.

(3) Although no difference in the structures of these oxide films due to the grain size was recognized, the amount of Cr in the film was affected by the grain size; Cr in the film formed on the fine grain specimen was much larger in amount than that in the film on the large grain specimen.

(4) In the vicinity of the specimen surfaces, the area where the quantitative ratios of Cr and Si to Fe were decreased by chemical polishing was clearly detected, and the decrease of Si was especially remarkable in the case of the fine grain specimen.

(Received March 20, 1974)

I. 緒 言

ステンレス鋼表面に高温水中あるいは高温水蒸気中で生成する酸化層の構造におよぼす素地の結晶粒度の影響については、すでに若干の報告がなされている⁽¹⁾⁽²⁾。しかしステンレス鋼の表面酸化層におよぼす結晶粒度の影響に関するそれらの研究は、いずれも長時間酸化に関するものであり、湿酸化環境中における初期酸化被膜の構造あるいは組成と素地粒度との関連性についてはいまだ明確な知見は得られていない。

本研究においては、18Cr ステンレス鋼の高温水中における酸化で生成する初期被膜の構造ならびに組成におよぼす結晶粒度の影響を構造化学的に調べ、とくに粒度が異なる場合の化学研摩による素地表面組成の変動と初期湿酸化被膜の関係について検討した。

II. 供試試料および実験

供試試料は、Table 1 に示す化学組成を有し、異なる結晶粒度を持つ厚さ 1 mm の 2 種類の SUS 430 型ステンレス鋼板である。すなわち、冷間圧延後 810°C より溶体化処理をほどこした JIS 規格のフェライト粒度 8 番に相当する試料、および本試料をさらに 1250°C において 5 hr、 1×10^{-4} Torr の真空中で焼鈍することによりフェライト粒度 1 番にまで粒成長させた試料の計 2 種類について検討を試みた。これら試料表面をエメリー紙研摩 (05#) し、その後容積比 2 : 1 : 1 の $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{HF}$ 混合液中に 30 sec 浸漬することにより化学研摩をほどこした。これら試料からそれぞれ $10 \times 10 \times 1$ mm の大きさの試片を切り出し、400 cc の脱イオン水とともにオートクレーブ中に密閉し、300°C に昇温しこの温度に 1 hr および 24 hr 保持することにより試料表面に酸化膜を生成させた。その後、容積比 1 : 200 の $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ の常温溶液中に約 5 hr 試片を浸漬すること

Table 1 Chemical composition of material. (wt%)

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

により湿酸化被膜を素地より剥離し、 CH_3OH にて洗浄後、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試みた。電子顕微鏡による組織観察ならびに電子回折には 100 keV の加速電子線を用い、特性 X 線スペクトル分析には 25 keV の直径約 5μ の加速電子線束を用いた。

さらにこれら酸化膜の組成と素地面の組成との関連を明らかにするために、1 hr および 24 hr の酸化面と酸化前の素地面に対し Ar^+ ビームを照射することにより表面から深さ方向に対する Fe, Cr および Si の濃度分布をイオンマイクロアナライザーにより測定した。この立体分析にさいしては 1 次イオンビームのエネルギーとして 10 keV を、1 次イオン電流として 1.0×10^{-6} A を、さらにビーム直径として 1 mm ϕ を用いた。

III. 実験結果および考察

1. 結晶粒度と生成酸化膜構造

フェライト粒度 8 番の結晶粒を持つ 18Cr ステンレス鋼試料面上には、300°C における 1 hr の高温水中酸化により、Photo. 1 に見られるような均質な薄膜と微細結晶粒から成る組織を持つ酸化被膜が生成した。この被膜から得られた透過電子回折像は、コランダム型酸化物の存在を示すが、解析結果からこの被膜が Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ あるいは $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ のいずれから成るかを判定することは困難である。しかしながら、本被膜の示す特性 X 線スペクトル (Fig. 1) から見られるように被膜が Cr 以外に Fe を含むことから、この被膜は Fe および Cr から成る酸化物固溶体かあるいはそれらの混晶であると考えられる。

一方前者より粗粒のフェライト粒度 1 番に相当する試料面上には、同条件酸化にさいして Photo. 2 に示すように粒度 8 番の試料面上の生成被膜と類似の様相の被膜が生成した。しかしこの被膜の示す透過電子回折像は、粒度番号 8 番の試料面上のものとは異なり、コランダム型酸化物からの回折線以外に新たに、スピネル型酸化物からの回折線を含んでいた。さらにこの被膜の特性 X 線スペクトルは Fig. 2 に示すように粒度 8 番の試料表面の生成被膜とは相違しており、Fe および Cr 以外に明瞭に Si を含んでいた。著者

Photo.1 Electron micrograph and diffractogram obtained from the oxide film formed on a fine grain specimen after heating in water at 300°C for 1 hr.

Fig.1 Characteristic X-ray spectra obtained from the oxide film formed on a fine grain specimen after heating in water at 300°C for 1 hr.

の1人⁽³⁾はすでにステンレス鋼中に含有されるSi量の増加とともに同鋼の高温水中生成被膜がコランダム型からスピネル型酸化物へ移行することを報告したが、本被膜中に存在するスピネル型酸化物の形成にもこのSiが寄与していることが考えられる。

つぎに本鋼の高温水中生成被膜の組成ならびに構造におよぼす素地粒度の影響の経時変化を観察するため、本鋼の300°Cの高温水中における24 hrの酸化を試みた。Photo.3およびPhoto.4に粒度の異なる供試試料表面にそれぞれ

Photo.2 Electron micrograph and diffractogram obtained from the oxide film formed on a large grain specimen after heating in water at 300°C for 1 hr.

Fig.2 Characteristic X-ray spectra obtained from the oxide film formed on a large grain specimen after heating in water at 300°C for 1 hr.

生成した酸化被膜から得られた透過電子回折像を示す。これらの被膜はいずれもコランダム型酸化物以外にスピネル型酸化物からの回折線を含んでおり、1 hrの酸化にさいして細粒試料面上の被膜がスピネル型酸化物を含まなかった事実を考えれば、被膜構造の経時変化が認められた。さらに特性X線スペクトル分析の結果も、1 hr酸化の場合と異なりいずれの粒度の試料面上の被膜もFe, Cr以外にSiを含んでいた。しかしこの場合も1 hr酸化の場合と同様に

Photo.3 Electron diffractogram obtained from the oxide film formed on a fine grain specimen after heating in water at 300°C for 24 hr.

Photo.4 Electron diffractogram obtained from the oxide film formed on a large grain specimen after heating in water at 300°C for 24 hr.

コランダム型酸化物およびスピネル型酸化物が、それぞれ Fe と Cr より成る酸化物の固溶体か、それらの混晶から成るかを判定することは困難である。

2. 結晶粒度と化学研摩面の組成

上記のように、本鋼の高温水中における 1 hr の酸化の結果、生成した酸化被膜の構造ならびに組成は、結晶粒度により異なっていたが、その原因としては結晶粒度の違いが酸化前処理としての化学研摩による Fe, Cr および Si など合金元素濃度の試料表面における変動の程度に影響を与えたことが考えられる。そのため、結晶粒度を異にした試料の酸化前の化学研摩面に対して、イオンマイクロアナライザーによる Fe, Cr および Si についての表面分析を試みた。測定にさいしては最も検出感度の高い各元素の同位体、 $^{56}\text{Fe}^+$ 、 $^{52}\text{Cr}^+$ および $^{28}\text{Si}^+$ を使用した。Fig.3 および Fig.4 は粒度の異なる 2 試料について、試料表面からの各深さにおいて Fe, Cr および Si の 2 次イオンを測定し、Cr

Fig.3 Relationships between $^{52}\text{Cr}^+ / ^{56}\text{Fe}^+$ obtained from the chemically polished surfaces of both fine and large grain specimens and the radiation duration of Ar ion beam.

Fig.4 Relationships between $^{28}\text{Si}^+ / ^{56}\text{Fe}^+$ obtained from the chemically polished surfaces of both fine and large grain specimens and the radiation duration of Ar ion beam.

および Si のイオン量の Fe のイオン量に対する量的比率を縦軸に、横軸に試料表面からの深さ方向に対応する Ar⁺ ビームの照射時間をとったものである。Cr/Fe および Si/Fe のいずれの曲線の形も大きく三つの部分に分けられる (I, II および III)。最表面部 I において、Cr/Fe および Si/Fe の値はいずれも上昇している。I 部から得られるこれらの値は、試料表面の測定箇所の違いにより変動するが、この部分は酸素との親和力の高い Si および Cr を多く含有する酸化物から成る薄い変質層と考えられる。事実 I の部分に相当する領域からは酸素の濃縮がイオンマイクロアナライザーにより確認された。次に III の部分は Cr/Fe および Si/Fe のいずれの場合も一定の値を持つ部分であり化学研摩の影響を受けていない合金内部に対応すると考えられる。一方 II の部分における値は III の部分における値よりも低くなっており、しかも粒度の違いにより差の見出される部分である。この部分における Cr/Fe あるいは Si/Fe の減少の程度は、結晶粒の細かいもの程大きく、さらにその傾向は Si/Fe についてとりわけ顕著である。この部分は化学研摩により Cr および Si が Fe に比して優先的に溶出した領域に対応すると考えられるが、結晶粒の細かいもの程

化学研摩にさいしてのこれら元素の溶出傾向が顕著である理由についてはいまだ明かではない。なお TALYSULF により測定したスパッタ後の穴の深度から算出した平均スパッタ速度によって求めた、これら Cr および Si の減少した領域の厚さは細粒試料に関してそれぞれ約 450 Å および約 600 Å であった。なお特に細粒試料表面において認められたこの Si/Fe 値の減少した部分の存在は、粒度 1 番の試料面上に高温水中、1 hr の酸化で生成した被膜が Si を含有していたのに反して、粒度 8 番の試料面上の生成被膜中からは Si が検出されなかった事実と良い対応を示している。Si の場合と同様に Cr についても Cr/Fe 値の減少した部分が認められたにもかかわらず、いずれの粒度の試料面上の酸化被膜からも Cr の特性 X 線スペクトルが得られたのは Si に比して Cr の素地中における含有量が多いためと考えられる。

さらに 1 hr および 24 hr の酸化にさいして生成した被膜中の Fe あるいは Cr の含有量が粒度によって異なるかどうかを確認するためにそれぞれの粒度を持つ試料の酸化面に対しイオンマイクロアナライザーによる Fe, Cr および O の立体分析を試みた。Fig. 5 および Fig. 6 は、それぞれ 1 hr および 24 hr 酸化により生成した被膜から得られた Cr/Fe 値の深さ方向の変動を示している。図において酸素の減少する平均的位置を粗粒試料に対して O_L 、細粒試料に対して O_f でそれぞれ示してある。これらの位置は酸

Fig. 5 Relationships between $^{52}\text{Cr}^+ / ^{56}\text{Fe}^+$ obtained from the oxidized surfaces of both fine and large grain specimens, heated at 300°C for 1 hr in water and the radiation duration of Ar ion beam.

Fig. 6 Relationships between $^{52}\text{Cr}^+ / ^{56}\text{Fe}^+$ obtained from the oxidized surfaces of both fine and large grain specimens, heated at 300°C for 24 hr in water and the radiation duration of Ar ion beam.

化面に対して適用したものと同一のスパッタ速度を持つ Ar^+ ビームを、剝離した各酸化被膜に対し照射した際の、被膜が完全に消滅する時間と良い一致を示している。しかし酸化面から得られる酸素の 2 次イオンは、その絶対量は十分に減少するとはいえず、これらの位置を過ぎてもおおよそ検出され内層に向けて徐々に減少を続ける。この傾向は 24 hr 酸化の細粒試料においてとりわけ顕著であった。したがって表面から O_f までが酸化物被膜によってしめられる領域であり、その位置以降の素地表面層、とくに粒界にはおそらく酸素が固溶していることが考えられる。酸化物と素地に対するスパッタ速度を一定であると仮定して前述の化学研摩の場合と同様の方法で求めた O_L および O_f までの各酸化被膜のおおよその厚さは、1 hr 酸化被膜では細粒および粗粒のいずれの場合も約 650 Å であったが、一方 24 hr 酸化の場合には粗粒試料上の被膜が約 1300 Å の厚さであるのに反して、細粒試料上の被膜は約 2000 Å であり膜厚の増加が認められた。Fig. 5 および Fig. 6 において酸化被膜中における Cr/Fe の値は 1 hr 酸化の場合には、素地中の値よりも低くなっているのに対して 24 hr 酸化の場合は高くなっており、さらに粒度の違いによる Cr/Fe の表面から各深さにおける値の相違は 24 hr の方が顕著である。1 hr の酸化被膜中における Cr/Fe 値の低下は、酸化前の素地面における Cr/Fe 値の減少した部分、すなわち Fig. 3 の II 部の存在と良い対応を示している。一方 24 hr 酸化の場合は Cr/Fe 値は被膜中で増大し、しかもその傾向は細粒試料の方が顕著であるが、これは素地表面に生成した Cr/Fe 値の変動した部分の生成被膜組成への影響が少なくなると同時に微細結晶では粒界を通過する Cr の拡散の確率が高められたためと考えられる。そこで粒界を通過する Cr の拡散の確率が高いことを確認するために、粒度 8 番の試料表面に 24 hr 酸化後に生成した被膜の X 線マイクロアナライザー観察を試みた。銅製メッシュ上に保持した本被膜から得られた反射電子線像および Cr の X 線像を Photo. 5 に示す。写真からあきらかに結晶粒界において Cr の濃縮が認められるところから Cr は主として粒界拡散により酸化に関与することが暗示された。したがって、細粒試料面上の生成酸化被膜の方が粗粒面上のそれに比べて Cr を多く含有したものと考えられる。なお Fig. 6 において細粒試料の O_f 以降の内層において、その飽和値よりもまた粗粒試料の酸化被膜の内層における値よりも、Cr/Fe 値が高くなっているが、これは酸化被膜下の素地中の主として粒界へ固溶した酸素によるものと考えられる。すなわち、元素の 2 次イオンイールドが酸素吸着あるいは酸化物化により高まるために⁽⁴⁾、主として粒界における固溶酸素による Cr の優先的な 2 次イオンイールド上昇が起り、その効果が 1 次イオン照射領域内に多くの粒界を持つ細粒試料において粗粒試料の場合よりも著しく現われた結果と考えられる。

Photo.5 Reflection electron image and X-ray image of Cr obtained from the oxide film formed on a fine grain specimen after heating in water at 300°C for 24 hr.

IV. 結 言

18Cr ステンレス鋼表面に 300°C の高温水中で生成する初期酸化被膜の構造と組成におよぼす結晶粒度の影響を調べ以下の結果を得た。

(1) 高温水中で 1 hr 酸化を行なった結果、フェライト粒度 8 番の本鋼の化学研摩試片上には Fe および Cr を含むコランダム型酸化物が生成したのに対し、同研摩をほどこした粒度番号 1 番の試料表面には、Fe および Cr 以外に

Si を含む被膜が生成し、しかもその被膜はコランダム型酸化物以外にスピネル型酸化物を含んでいた。

また素地の粒度の相違による生成酸化被膜の構造ならびに組成の相違は、酸化前処理としての化学研摩による素地表面における Si の濃度の変動の程度が、粒度により異なる結果によることが推察された。すなわち、いずれの粒度の素地表面にも化学研摩により Fe に対する Si の比率が合金内部にくらべて減少した部分が生成されるが、この傾向は細粒試料について特に顕著であることが素地表面に対するイオンマイクロアナライザー分析により確認された。さらに Fe に対する Cr の比率に対しても Si の場合と全く同様の傾向が認められたが、素地面内におけるこの Cr 欠乏層の存在を反映して、試料面上の生成酸化被膜中における Fe に対する Cr の比率は合金中のそれよりも減少しており、減少の程度は細粒試料上の被膜中において著しいことが、各粒度の試料上の酸化面に対するイオンマイクロアナライザー分析の結果同様に観察された。

(2) 同温度の高温水中における 24 hr の酸化の結果、粒度 8 番および粒度 1 番のいずれの粒度を持つ試料面上にもコランダム型酸化物とスピネル型酸化物が生成し、しかもいずれも Fe および Cr 以外に Si を含み、細粒試料面において特に著しく認められた Si の欠乏層の影響が酸化時間の延長とともに消失することが認められた。

またこれら被膜に対するイオンマイクロアナライザー分析の結果、1 hr 酸化の場合と異なり被膜中における Fe に対する Cr の量の比率の増加が認められた。この増加の傾向は細粒試料上の被膜においてとりわけ顕著であった。さらに同被膜の X 線マイクロアナライザー分析の結果から、Cr の濃縮が素地粒界に対応した領域の被膜中に認められ、このことから Cr の拡散路としての粒界を多く含む細粒試料上に生成した被膜が粗粒試料上の被膜に比して多く Cr を含有することが理解された。

文 献

- (1) M. Warzee, J. Hennaut, M. Maurice, C. Sonnen and J. Waty : J. Electrochem. Soc., **112**(1965), 670.
- (2) 小若正倫, 永田三郎 : 金属学会誌, **36**(1972), 486.
- (3) 中山忠行, 押田良機 : 金属学会誌, **35**(1971), 358.
- (4) 田村一二三, 山本恵彦, 近藤敏郎 : 真空, **14**(1971), 42.