1073-1273 K における SUS430 ステンレス鋼の初期酸化

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

****日立共和エンジニアリング株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 5 (1997), pp. 416-423

Initial Oxidation of Type 430 Stainless Steels at 1073-1273 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,
Sapporo 060

**Hitachi Works, Hitachi, Ltd., Hitachi 316

***Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi 319-12

****Hitachi Kyowa Engineering, Ltd., Hitachi 317

Initial oxidation of type 430 stainless steels with 0.09 and 0.9 mass%Mn was studied at 1073-1273 K. For the steel with 0.09 mass%Mn, oxide growth took place ununiformly compared with the steel with 0.9 mass%Mn, resulting in rougher surface with oxidation time. The Cr concentration at the oxide surface on the steel with 0.09 mass%Mn, which is analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, increased and the Fe concentration decreased with temperature, whereas for the steel with 0.9 mass%Mn, the temperature dependence of surface concentrations of Cr, Fe and Mn was not simple. This complicated compositional change at the oxide surface was explained by the γ transformation phenomenon of the substrate metal. The oxides formed were of the corundum and spinel type oxides and the amount of the latter was found to be related to the Mn and Cr contents at the oxide surface.

(Received July 29, 1996)

Keywords: high temperature oxidation, stainless steel, temperature, impurity, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscope

I. 緒 言

Fe-Cr 合金鋼は基本的な耐熱合金鋼であるため実用環境下における長時間高温酸化の動力学、生成物の組成、構造に関する研究は広範に行われている⁽¹⁾⁻⁽¹¹⁾。これらの中で、反応開始後の短時間の初期酸化を扱った研究としては、透過型電子顕微鏡(TEM)あるいは光電子分光分析装置(XPS)の真空中においてその場で酸化して、合金表面に最初期に生成する酸化物皮膜の性質を検討した例が報告されている。しかし、この場合は酸素分圧が極めて低い真空雰囲気であり、また、酸化温度は 1000 K 以下に限られている⁽¹²⁾⁻⁽²³⁾。一方、大気圧、高温下で反応初期に生成する酸化物皮膜の組成、構造は、たとえば、合金製造時の焼鈍、酸洗、圧延の工程で問題

となり重要であるが報告例は少ない⁽²⁴⁾⁻⁽²⁸⁾。

本研究では主として Mn 濃度が異なる 2 種類の SUS430 ステンレス鋼を雰囲気 1.67×10⁴ Pa O₂-balanced N₂(全圧, P=1.013×10⁵ Pa), 酸化温度 1073-1273 K で短時間酸化し、酸化時間 300 s 以内の反応初期に生成した酸化物皮膜の形態、組成、構造、および酸化物の組成に対する Mn 濃度の影響について検討した。

II. 実験方法

試料は Table 1 に示した厚さが 0.5 mm で主として Mn 濃度の異なる 2 種類の SUS430 ステンレス鋼である。以下ではそれぞれを 0.09Mn 鋼および 0.9Mn 鋼と呼ぶ。10 mm × 10 mm の試片を最終的に 1 μm 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 24 h シリカゲルデシケーターに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⁽²⁶⁾。酸化温度、 $T_{ox}=1073, 1173$ および 1273 K まで室温から $33 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ で昇温し、酸化温度に達した時点を酸化時間、 $t_{ox}=0 \text{ s}$ とした。酸化雰囲気は $1.67 \times 10^4 \text{ Pa O}_2$ -balanced N_2 とした(全圧、 $P=1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)。酸化物の厚さは消光点型エリブソメー

タを用いて推定した。すなわち、光源は He-Ne レーザー光、入射角 $40\text{--}80^\circ$ で測定し、下地金属の複素屈折率を $3.234\text{--}4.078 i^{(29)}$ と仮定して厚さを計算した。酸化物の表面形態は走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL JSM-6300F, 加速電圧 3 kV)を用いて観察した。試料の表面組成は XPS(VG Scientific ESCALAB Mk II, $\text{AlK}\alpha$ $15 \text{ kV}\cdot 20 \text{ mA}$)で測定した。酸化物の結晶構造は X 線回折装置(XRD, 日本電子 JDX-3500, $\text{CuK}\alpha$ $30 \text{ kV } 400 \text{ mA}$, モノクロメーター使用)を用いて検討した。

Table 1 Composition of SUS430 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.

Fig. 1 Surface appearance by SEM of the 0.09Mn steel after oxidation at 1073-1273 K in $1.67 \times 10^4 \text{ Pa O}_2$ -balanced N_2 atmosphere.

Ⅲ. 実験結果および考察

1. 酸化物の形態変化

Fig. 1 に 0.09 Mn 鋼の酸化後の表面形態を示す。まず、 $T_{ox}=1073$ K の場合、 $t_{ox}=0$ s では研磨の傷が見られるが酸化物の形態は明確ではない。 $t_{ox}=15$ s になると球形の微細な粒子が所々に観察されるようになり、不均一ではあるものの皮膜の結晶化が進んでいることを示している。 $t_{ox}=30$ s 以上では酸化物粒子は表面全体にわたって均一に見られ、粒子サイズは時間とともに大きくなってゆく。次に $T_{ox}=1173$ K の場合、 $t_{ox}=0$ s および $t_{ox}=15$ s における表面形態は $T_{ox}=1073$ K, $t_{ox}=180$ s での形態と類似しており、サイズの揃

った粒子が均一に分布している。しかし $t_{ox}=30$ s になると成長の速い粒子と遅い粒子が認められるようになり、成長の速い粒子は表面から見る限り併合し始める。これにともない粒子の形態およびサイズは不均一になる。以後酸化時間とともに不均一に併合が進行してゆくように見える。 $T_{ox}=1273$ K の場合では、併合粒子が昇温直後から見られ、酸化時間とともに進行するが、 $t_{ox}=30$ s 以下では併合した粒子の形態は丸みを帯びているのに対して $t_{ox}=60$ s 以上では焼結した粒子は角が明瞭に見られるようになる。

Fig. 2 に 0.9Mn 鋼の酸化後の表面形態を示す。 $T_{ox}=1073$ K では表面は平滑であり、酸化物結晶は $t_{ox}=180$ s にいたっても明確に見られない。 $t_{ox}=1173$ K, $t_{ox}=0$ s では粒子径が 100 nm 以下の微細な結晶が観察され、酸化時間と

Fig. 2 Surface appearance by SEM of the 0.9Mn steel after oxidation at 1073-1273 K in 1.67×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 atmosphere.

もに粒子サイズは大きくなる。 $T_{ox}=1273$ K の場合、 $t_{ox}=0$ s では $T_{ox}=1173$ K よりも粒子は大きく、表面のほとんどの部分は緻密で平板状の酸化物で覆われており、その上に角のある酸化物粒子が不均一に分布している。 $t_{ox}=30$ s になると緻密で平板状の酸化物は少なくなり、角のある酸化物粒子が多くなる。 $t_{ox}=180$ s では表面のほとんどがこのタイプの酸化物粒子からなる。

両鋼の表面形態を比較すると、0.9Mn 鋼ではいずれの条件でも 0.09Mn 鋼で見られたような成長の遅い粒子は認められず、そのため粒子の併合が等方的であることが特徴的である。酸化物粒子の大きさは $T_{ox}=1073$ および 1173 K では明らかに 0.09Mn 鋼のほうが大きく、 $T_{ox}=1273$ K の場合酸化初期では 0.09Mn 鋼のほうが大きい。 $t_{ox}=180$ s では同程度である。エリプソメトリーで酸化物の厚さを計算すると 0.09Mn 鋼の場合、 $T_{ox}=1073$ では $t_{ox}=0$ s において約 20 nm、 $t_{ox}=120$ s で約 80 nm、 $T_{ox}=1173$ 、 $t_{ox}=0$ s において約 50 nm となり、一方 0.9Mn 鋼の場合は $T_{ox}=1073$ 、 $t_{ox}=0$ s において約 20 nm、 $t_{ox}=120$ s では約 70 nm、 $T_{ox}=1173$ 、 $t_{ox}=0$ s において約 45 nm と見積もられ、 $T_{ox}=1073$ および 1173 K では 0.09Mn 鋼の方が酸化物粒子が大きいのは酸化物が厚いためと考えられる。なお、エリプソメトリーによる厚さの推定は、酸化物の厚さがおおよそ 100 nm 以上の場合には信頼できる値が得られなかったため、本報告では採用していない。これは表面および酸化物/合金界面の粗さが増大し、計算の際の前提条件である「光学的に平滑な膜」ではなくなっているためと思われる。

2. 酸化物の表面組成に対する酸化温度の影響

Fig. 3 に 0.09Mn 鋼の表面原子分率、 $C_{M,s}$ ($M=O, Cr, Fe, Mn$) と酸化時間、 t_{ox} の関係を示す。まず、いずれの温度で酸化した場合も O の表面原子分率は酸化時間に関係なく約 0.6 と一定であり、試料表面は酸化物で完全に覆われていることが明らかである。Mn の表面原子分率は酸化温度が低く酸化時間が長いほどわずかに大きくなる傾向を示すが、いずれの条件でも 0.02 (金属元素だけでみた場合約 0.05、以下カッコ内の数値は同様) 以下であり、Si はいずれの条件でもほとんど検出されない。次に Fe と Cr は酸化温度の影響が見られる。 $T_{ox}=1073$ K では昇温直後には Fe の表面原子分率は 0.37 (0.83) と大きく、一方 Cr の表面原子分率は 0.06 (0.14) と小さい。その後酸化時間とともに Cr の表面原子分率が増加し、Fe の表面原子分率は減少する。 $t_{ox}=300$ s において Cr の表面原子分率は約 0.29 (0.76) に達するが、この時間ではまだ表面組成はわずかに変化している。 $T_{ox}=1173$ 、 1273 K では、昇温直後における Cr の表面原子分率は 0.22 (0.57)、0.28 (0.79) となって酸化温度とともに増加しており、また $t_{ox}=300$ s における Cr の表面原子分率も 0.31 (0.84)、0.37 (0.92) と増加している。 $T_{ox}=1173$ K の場合表面組成はおおよそ 60 s で一定となり、 1273 K では昇温直後からほぼ一定である。

Fig. 3 Change in the atomic fraction of the elements at surface by XPS with oxidation time for 0.09Mn steel oxidized at (a) 1073, (b) 1173, and (c) 1273 K. (—■— O, —○— Fe, —□— Cr, —△— Mn, —●— Si)

これまでの真空中における Fe-Cr 合金の初期高温酸化の研究では、酸化温度が高いほど酸化物/合金界面において Cr が酸化されやすく、酸化物表面で Cr が増加することが報告されている⁽¹⁵⁾⁻⁽²²⁾。本研究で $t_{ox}=0$ s における表面組成は昇温過程の、より低い温度で生成した酸化物の表面組成に相当し、表面組成がほぼ一定となる $t_{ox}=300$ s の結果はそれぞれの温度における安定な酸化物の組成に対応すると考えられる。どちらも温度が低い場合に Fe が多く、従来の報告と同様の傾向を示しており、真空、低酸素分圧での酸化物組成に対する温度の影響は大気圧雰囲気下でも同様であって、温度が低い場合は Fe の酸化物が、温度が高い場合には Cr の酸化物が生成しやすいと言える。また、表面組成が一定になるまでの時間は酸化温度の増加とともに減少するが、これは Cr の選択酸化と酸化物を通しての Cr イオンの拡散速度が温度とともに増加し、昇温直後に生成している Fe に富んだ酸化物が Cr 酸化物によって置換される速度が大きくなるためと考えられる。このように 0.09Mn 鋼の場合、温度の効果は Fe, Cr の酸化挙動にのみ影響を与え、酸化物の表面組成は温度とともに単調に変化することが特徴的である。

Fig. 4 に 0.9Mn 鋼の表面組成の時間変化を示す. $T_{ox}=1073$ K の場合, 昇温直後では 0.09Mn 鋼の場合と同様に表面には Fe が多いが, Cr および Mn もかなりの量が検出される. 酸化時間とともに Fe の表面原子分率は減少し, Cr と Mn の表面原子分率は増加する. $t_{ox}=60$ s 以降では表面組成はほぼ一定になり, Fe, Cr および Mn の表面原子分率は同程度となる. $T_{ox}=1173$ K の場合, 昇温直後では Fe, Cr および Mn の表面原子分率は同程度で, 酸化時間とともに Mn が増加して Fe と Cr はそれに対応してわずかに減少する. $t_{ox}=300$ s では $C_{Mn,s}=0.19(0.47)$ 程度で Fe と Cr の表面原子分率はどちらも 0.11(0.25) 程度となる. $T_{ox}=1273$ K の場合, 昇温直後では $T_{ox}=1173$ K の場合と比べて Mn の表面原子分率は大きくなっており, その分 Cr の表面原子分率が小さくなるが Fe の表面原子分率はあまり変わらない. その後酸化時間とともに Cr が増加して $t_{ox}=60$ s 以降では約 0.23(0.60) と最も多く検出され, Mn, Fe はそれぞれ 0.08(0.22), 0.03(0.08) 程度まで減少する.

0.9Mn 鋼の場合では, 昇温直後の $t_{ox}=0$ s では酸化温度が

Fig. 4 Change in the atomic fraction of the elements at surface by XPS with oxidation time for 0.9Mn steel oxidized at (a) 1073, (b) 1173, and (c) 1273 K. (—■— O, —○— Fe, —□— Cr, —△— Mn, —●— Si)

高いほど Mn が多くなる. Mn 含有量の多い 0.9Mn 鋼では酸化物/金属界面において Mn が最も酸化しやすく, かつ酸化物中の拡散が速いためと考えられ, これは真空, 低酸素分圧下で 1070 K まで Fe-Cr-Mn 合金を高温酸化した場合に, Fe-Cr 合金に比べて Fe の表面原子分率は低下し, Mn の表面原子分率は温度とともに増加して Cr の表面原子分率は低下するという従来の報告と一致している⁽¹⁴⁾. しかし $t_{ox}=300$ s の場合, Mn は 1173 K では 1073 K に比べて増加しているが 1273 K では少なくなっており, 一方, Cr は逆に 1173 K ではわずかに減少して 1273 K では多くなっている. このように 0.9Mn 鋼の場合, 酸化物の表面組成に対する温度の影響は複雑であるが, これは下地合金相の変化から説明できるかもしれない. すなわち本研究で用いた 0.9Mn 鋼の組成を用いて計算により α 相から γ 相への変態温度を求めると 1183 K 程度となり⁽³⁰⁾, 1273 K では γ 相が一部存在すると考えられる. 一般に α 相中と比較して γ 相中では Mn の活量は低いため, 同一組成の場合, γ 相の生成量が多いほど Mn の酸化は起こりにくくなる. このため Mn は 1173 K を境に高温側で減少し, Mn の次に酸化しやすい Cr の優先酸化が起こり, 表面に濃縮したと考えられる. $t_{ox}=0$ s では Mn の表面原子分率は温度とともに単調に増加したが, 昇温直後では α 相から γ 相への変態がまだ起きていなかったためと思われる.

3. 酸化物の構造と平均組成に対する温度の影響

Fig. 5 に $T_{ox}=1273$ K で酸化した 0.09 および 0.9Mn 鋼の X 線回折図を示す. 0.09Mn 鋼では $2\theta=33.5^\circ$ および 36° 付近にピークが見られ, これらはコランダム型酸化物 (α -(Fe, Cr) $_2$ O $_3$) に対応する. 酸化時間とともにこれらの強度は増加し, $t_{ox}=15-60$ s ではさらに $2\theta=35^\circ$ 付近にブロードな回折ピークが見られる. これはスピネル型酸化物 (Mn(Mn, Cr, Fe) $_2$ O $_4$) の回折に帰属できる. 0.9Mn 鋼では昇温直後から 2 種類の酸化物の回折が見られ, それぞれの強度は酸化時間とともに増加する. 前報において, スピネル型酸化物は皮膜外側に, コランダム型酸化物は内側に生成していることを見出し, また, それぞれの相の回折位置から格子定数を求めることによって, 酸化物全体の平均組成が推測できることを示した⁽²⁷⁾. ここでも同様にコランダム型およびスピネル型酸化物の回折ピークから格子定数を求めた.

Fig. 6 はコランダム型酸化物の格子定数の酸化時間による変化を示している. 図中の点線は JCPDS カードに採録されている α -Fe $_2$ O $_3$, α -Cr $_2$ O $_3$ の格子定数値である. α -Fe $_2$ O $_3$ と α -Cr $_2$ O $_3$ は完全固溶するので, 生成したコランダム酸化物全体にわたっての平均組成が Fe リッチな場合に格子定数は大きくなり, 逆に平均組成が Cr リッチな場合は値は小さくなる. 0.09Mn 鋼の場合, $T_{ox}=1073$ K では昇温直後で格子定数は α -Fe $_2$ O $_3$ に近い大きな値を示し, 酸化時間とともに減少する. これは酸化初期には Fe を主とする酸化物が生成しており, 酸化時間とともに酸化物中の Cr 量は増加するが, t_{ox}

Fig. 5 Typical X-ray diffraction patterns of the oxide film for (a) 0.09Mn and (b) 0.9Mn steel oxidized at 1273 K.

=300 s の段階でも酸化物は Fe を多く含んでいることを示している。酸化温度が高くなると格子定数は小さくなり、酸化物の平均組成は Cr が多いものになり、酸化時間による組成変化は小さくなる。0.9Mn 鋼の場合も、0.09Mn 鋼と同様の傾向を示すが、その際格子定数はいずれの酸化温度でも大きく、酸化物の平均組成はより Fe の多いものであると推定される。

Fig. 7 にスピネル型酸化物の格子定数の酸化時間による変化を示す。図中の点線は JCPDS カードに採録されている MnMn_2O_4 , MnFe_2O_4 および MnCr_2O_4 の文献値⁽²⁾である。0.09Mn 鋼の場合には多数本の回折ピークが得られず、格子定数の精密決定が不可能であったため 0.9Mn 鋼の結果のみを示す。前報において、XPS による表面分析の結果から、SUS430 鋼の初期酸化で生成する酸化物中の Mn の酸化数は 2 価および 3 価で、Fe, Cr の酸化数はどちらも 3 価であり、スピネル型酸化物は一般式で $\text{Mn}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ のように表せることを報告した⁽²⁷⁾。本実験では $T_{\text{ox}}=1073$ K の場合、格子定数は昇温直後に大きく、時間とともに減少することから、酸化物中の酸素の四面体空隙(2 価の元素が占める位置)

Fig. 6 Change in the lattice constant of the corundum type oxide with oxidation time for 0.09Mn steel oxidized at 1073 (—○—), 1173 (—□—), 1273 K (—△—) and for 0.9Mn steel oxidized at 1073 (—●—), 1173 (—■—), and 1273 K (—▲—).

Fig. 7 Change in the lattice constant of the spinel type oxide with oxidation time for 0.9Mn steel oxidized at 1073 (—●—), 1173 (—■—), and 1273 K (—▲—).

は常に Mn(II)によって占有され、八面体空隙(3 価の元素が占める位置)は酸化初期には Fe が多く、酸化時間とともに Cr が増加すると考えられる。 $T_{\text{ox}}=1173$ および 1273 K でも酸化時間による酸化物の組成変化の傾向は $T_{\text{ox}}=1073$ K の場合と同様であるが、温度が高いほど八面体空隙の Cr 量は増加する。

以上のように、コランダム型、スピネル型酸化物とも XRD による格子定数の変化から、酸化物の平均組成はいずれの条件でも酸化温度が低く酸化時間が短い場合には Fe を多く含み、酸化時間および酸化温度の増大とともに Cr が増加することが明らかになった。0.09Mn 鋼の場合は、この結果は Fig. 3 の結果と良く一致し、Cr の表面分率の増加とともに酸化物の平均組成は Cr が多いものとなるが、0.9Mn 鋼の場合は表面組成は時間とともに複雑な変化を示しており (Fig. 4)、酸化物の表面組成と平均組成は必ずしも対応しな

い。

4. 酸化物の表面組成とスピネル型酸化物生成量の相関関係

Fig. 8 に t_{ox} と XRD 測定から求めたスピネル型酸化物の回折強度分率, f_{sp} , の関係を示す. まず 0.09Mn 鋼の場合, $T_{ox}=1073$ K では初期には f_{sp} は小さく, 酸化時間とともに増加して $t_{ox}=30$ s 付近で最大値を示した後減少し一定になる. $T_{ox}=1173$ K では初期および $t_{ox}=180$ s 以降の f_{sp} は $T_{ox}=1073$ K の場合と同様であるが, 最大値は $t_{ox}=60$ s 付近に見られ, その値は $T_{ox}=1073$ K の場合よりも小さい. $T_{ox}=1273$ K では f_{sp} は酸化時間に関係なく小さな値を示す. 次に 0.9Mn 鋼の場合, $T_{ox}=1073$ K では f_{sp} は酸化時間によらず約 0.7 程度となり, スピネル型酸化物が多く生成していることがわかる. $T_{ox}=1173$ K では昇温直後は $f_{sp}=0.5$ 以下で小さいが, 酸化時間とともに増加し $t_{ox}=30$ s 以降で約 0.8 となる. $T_{ox}=1273$ K では逆に昇温直後は $f_{sp}=0.8$ と大きい酸化時間とともに減少する.

前報で示したように, 下地金属中の Mn 濃度が高い場合にはスピネル型酸化物の量が多くなる⁽²⁷⁾. この傾向は本実験において, 0.09Mn 鋼と比べて 0.9Mn 鋼の方が f_{sp} が大きくなる結果と一致する. 0.09Mn 鋼の場合, f_{sp} が酸化時間とともに増加して酸化温度が低いほど f_{sp} が大きいことは, Fig. 3 に示したように酸化温度が低いほど Mn の表面原子分率が大きいことと対応するが, Fig. 3 では Fig. 8 のようにピークを示す挙動は見られない. また, 0.9Mn 鋼の場合, 初期には $T_{ox}=1273$ K では f_{sp} が大きく $T_{ox}=1073$ K では小さく, 一方 $t_{ox}=30$ s 以降ではその逆であることは, Fig. 4 における Mn の表面原子分率の挙動と一致するが, $T_{ox}=$

Fig. 8 Change in the X-ray diffraction intensity fraction of spinel type oxide with oxidation time for 0.09Mn steel oxidized at 1073 (—○—), 1173 (—□—), 1273 K (—△—) and for 0.9Mn steel oxidized at 1073 (—●—), 1173 (—■—), 1273 K (—▲—).

1173 K の場合, Fig. 4 では初期の Mn の表面原子分率が $T_{ox}=1073$ K より大きい, Fig. 8 では f_{sp} は一番小さく, Mn の表面原子分率の温度変化の傾向とは一致しない. 以上のことより, f_{sp} は Mn の表面原子分率が大きい場合には大きくなるが, Mn の表面原子分率のみによっては決まらなると考えられる. そこで Fig. 9 に表面原子分率と f_{sp} の関係を示した. Mn の表面原子分率と f_{sp} は良い正の相関および Cr の表面原子分率と f_{sp} は良い負の相関がみられる. しかし Fe の表面原子分率と f_{sp} の間には相関は見られない.

合金中の Mn 含有量と酸化物表面の Mn 濃度およびスピネル型酸化物生成量の間の相関性についての従来の報告⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾によれば, Fig. 8 にみられたようなスピネル型酸化物の回折強度分率の複雑な挙動は説明ができなかった. しかし, Fig. 9 に示したように Mn の促進効果と Cr の抑制効果の協同効果によれば説明できることがわかった.

IV. 結 論

1073-1273 K, 1.67×10^4 Pa O_2 -balanced N_2 (全圧, 1.013×10^5 Pa) において主に Mn 濃度が異なる 2 種類の SUS430 ス

Fig. 9 Relation between the X-ray diffraction intensity fraction of spinel type oxide and atomic fraction of (a) Fe, (b) Cr, and (c) Mn at surface by XPS. The R values in the figure indicate correlation factor.

ステンレス鋼の短時間酸化実験を行ったところ、生成した酸化物皮膜の形態、組成、構造に関して次のことが明らかになった。

(1) 酸化物の表面は酸化温度が高く、酸化時間が長いほど粗くなる。0.9 mass%Mn を含む SUS430 ステンレス鋼の方が 0.09 mass%Mn を含む SUS430 ステンレス鋼よりも酸化物粒子の成長が均一で、この理由として Mn の効果が考えられる。

(2) 表面分析の結果、0.09 mass%Mn を含む SUS430 ステンレス鋼では酸化温度が低く酸化時間が短いほど表面には Fe が多く温度、時間とともに Cr が増加する。これは温度とともに Cr 酸化物が安定になるためと考えられる。一方、0.9 mass%Mn を含む SUS430 ステンレス鋼では下地合金相が α 単相である 1173 K 以下では、最も酸化されやすい Mn が温度、時間とともに表面で増加するが、 γ 変態が起こる 1273 K では下地合金相中での Mn の活量が低下し、その結果 Cr が優先的に酸化され表面に濃縮するようになる。

(3) X 線回折の結果、酸化生成物はコランダム型およびスピネル型酸化物であり、0.9 mass%Mn を含む SUS430 ステンレス鋼の方がスピネル型酸化物の量が多い。コランダム型、スピネル型酸化物とも温度が高く酸化時間が長いほど Cr を多く含む。

(4) 表面組成はスピネル酸化物生成量と関連しており、表面に Mn が多く Cr が少ない場合はスピネル型酸化物の生成量が多くなる。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金(05750638)により行われた。ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- (1) D. Caplan and M. Cohen: Trans AIME, **183**(1952), 1057.
- (2) D. Caplan and M. Cohen: J. Electrochem. Soc., **112**(1965), 471.
- (3) D. Caplan and M. Cohen: Trans AIME, **233**(1965), 766.
- (4) D. P. Whittle and G. C. Wood: J. Electrochem. Soc., **114**(1967), 986.
- (5) G. C. Wood and D. P. Whittle: J. Electrochem. Soc., **115**(1968), 126.
- (6) D. Mortimer and W. B. A. Sharp: Br. Corros. J., **3**(1968), 61.
- (7) A. L. Marasco and D. J. Young: Oxid. Metals, **36**(1991), 157.
- (8) J. Yearien E. C. Randell and T. A. Longo: Corrosion, **12**(1956), 515.
- (9) P. A. Tempest and R. K. Wild: Oxid. Metals, **17**(1982), 345.
- (10) F. Gesmundo, C. de. Asmundis and G. Battilana: E. Ruedl, Werst. Korr., **38**(1987), 367.
- (11) F. H. Stott, F. I. Wei and C. A. Enahoro: Werkst. Korr., **49**(1989), 198.
- (12) V. R. Howes: Corros. Sci., **7**(1967), 735.
- (13) K. Kuroda, P. A. Labun and G. Welsch: T. E. Mitchell, Oxid. Metals., **19**(1983), 117.
- (14) D. J. Baxter and K. Natesan: Oxid Metals., **24**(1985), 331.
- (15) R. K. Wild: Corros. Sci., **17**(1977), 87.
- (16) C. P. Jensen, D. F. Mitchell and M. J. Graham: Corros. Sci., **22**(1987), 1125.
- (17) G. Hultquist and C. Leygraf: Corros. Sci., **22**(1982), 331.
- (18) C. J. Greyling and J. P. Roux: Corros. Sci., **24**(1984), 675.
- (19) D. A. Harrington, A. Wieckowski, S. D. Rosasco, B. C. Schardt, G. N. Salaita, A. T. Hubbard and J. B. Lumsden: Corros. Sci., **25**(1985), 849.
- (20) H. J. Mathieu and D. Landolt: Corros. Sci., **26**(1986), 547.
- (21) J. C. Langevoort, I. Sutherland, L. J. Hanekamp and P. J. Gellings: Appl. Surf. Sci., **28**(1987), 167.
- (22) 本間禎一: 表面科学, **9**(1988), 40.
- (23) J. E. Castle, R. Ke and U. F. Watts: Corros. Sci., **30**(1990), 771.
- (24) S. Suzuki and K. Suzuki: Surf. Interf. Sci., **17**(1991), 551.
- (25) I. Saeki, H. Konno and R. Furuichi: Material Science Forum., **192-194**(1995), 535.
- (26) I. Saeki, H. Konno and R. Furuichi: Corros. Sci., **38**(1996), 19.
- (27) I. Saeki, H. Konno and R. Furuichi: Corros. Sci., **38**(1996), 1595.
- (28) S. Beauvais-Reveillon, A. M. Hunts, G. Moulin and J. J. Blechet: Oxid. Metals, **43**(1995), 279.
- (29) 竹田誠一: 熱処理, **28**(1988), 379.
- (30) ステンレス協会編: ステンレス鋼便覧第 3 版, 日刊工業新聞, (1994), 103.