

技術報告

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26-194.56 : 669.14-408.7 : 621.921.1 : 537.6

オーステナイトステンレス鋼の鏡面について*

山口 成人**

On the Mirror Surface of Austenitic Stainless Steel

Shigeto YAMAGUCHI

Synopsis :

A mirror surface of austenitic stainless steel was finished by polishing with an aqueous suspension of alumina. During the colloid chemical polishing, the oxide particles were evenly embedded in the substrate, and at the same time the surface layer underwent a martensitic transformation.

The solid state reaction that took place between the abrasive oxide particles and the alloy substrate was promoted in virtue of the magneto-catalytic Hedvall effect, since the martensitic transformation concerned gave rise to a ferromagnetic and distorted lattice structure.

The lustrous mirror surface that was obtained proved to be dielectric, ferromagnetic and corrosion-resistant so that it was susceptible to the electrooptic effect, e. g. to Faraday and Kerr effect.

The crystallographic, magnetic, and dielectric analyses were carried out in terms of electron diffraction reflection, and it was demonstrated that this procedure could serve as a quality testing of austenitic steel.

1. 緒 言

18-8 ステンレス鋼の表面を機械的に研磨するとき、その表面層がマルテン化する事はよく知られた現象である¹⁾。この際、非磁性オーステナイトは構造変態と同時に磁気状態をうける²⁾。本研究では、オーステナイトステンレス鋼のこの表面特性が注目された。

機械的研磨のためにマルテン化したステンレス鋼表面の耐食性は低下するので、電解研磨によつてこのマルテンサイトを含む表面層を除去する方法が行われる。本研究では、ステンレス鋼表面をアルミナの水懸濁液で研磨することにより、それを鏡面に仕上げると同時に表面層にスピネル型酸化物の微粒子を埋め込むことを試みた。

2. 試験片の鏡面仕上げ

ステンレス鋼の試験片として、マルテン化抑制元素 (Retarder) を含まない SUS304TK 鋼 (Cr : 18, Ni : 8, C : 0, 2%以下) が用いられた³⁾。試験片の表面をガンマ型アルミナ⁴⁾の水懸濁液によつて研磨することによつて表面を鏡面にまで仕上げた。この光沢面を電子線反対回折によつて観察した。撮影された回折模様が Photo. 1

に示されている。Photo. 1 はその格子定数が 7.90\AA であるような欠陥スピネル型構造 (空間群 : $Fd\bar{3}m$) の酸化物粒子の均一分散状態を示している。Photo. 1 における反射の半値幅から、酸化物粒子の平均サイズとして約 50\AA が算定される。Photo. 1 において background が高いのは研磨の際に生成する Beilby 層にもとづくものと解釈される。これらの観測データから、試片の鏡面には酸化物粒子が埋め込まれていることが推論される。

3. コロイド化学的磨砕反応

研磨剤として用いられたガンマ型アルミナの電子回折透過模様が Photo. 2 に示される。また、このガンマ型アルミナの水懸濁液を研磨剤として白金板の表面を鏡面にまで仕上げ、この鏡面からの電子回折反射模様が Photo. 3 に示されている。Photo. 2 と Photo. 3 とはほとんど区別されないで、ガンマ型アルミナの回折が観測される。それに対して、Photo. 1 は Photo. 2 および 3 とは異なつた反射を示し、ステンレス試片表面と研磨剤との間で磨砕反応 (Tribochemical Reaction) が起こつたことを推測させる。化学的に安定な白金の表面では磨砕反応は起こり難く、得られた鏡面には酸化アルミニウム

* 昭和 51 年 8 月 19 日受付 (Received Aug. 19, 1976)

** 科学技術庁無機材質研究所 (National Institute for Researches in Inorganic Materials, Sakura-mura Niihari-gun Ibaragi 300-31)

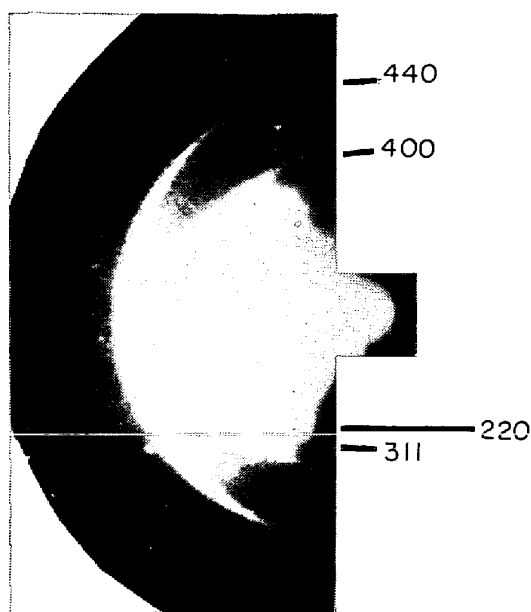


Photo. 1. Electron reflection pattern from the mirror surface of austenitic stainless steel finished by polishing with an aqueous suspension of alumina of gamma-type. This figure consists of the reflections characteristic of the spinel type lattice structure (space group: $Fd\bar{3}m$) whose cell edge amounts to 7.90 \AA . The high background is due to the Beilby layer formed during the polishing. Wavelength of the electrons applied: 0.0306 \AA (acceleration voltage: 180 kv). Distance between the object and the screen: 50 cm. Positive enlarged 2.3 times.

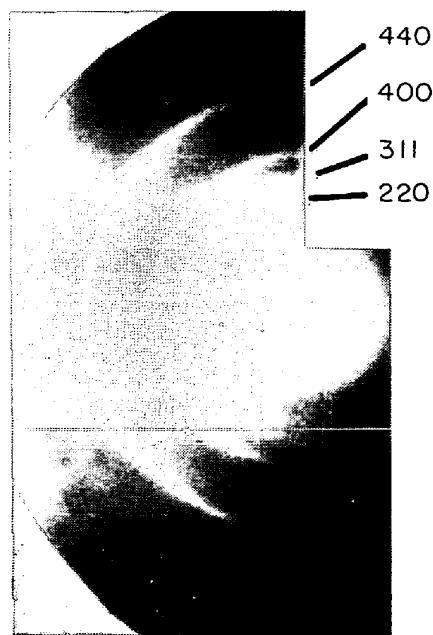


Photo. 2. Diffraction pattern of the alumina powder employed as the abrasive. Compare this figure with Photo. 1. It is seen that the abrasive powder is embedded in the mirror surface corresponding to Photo. 1.

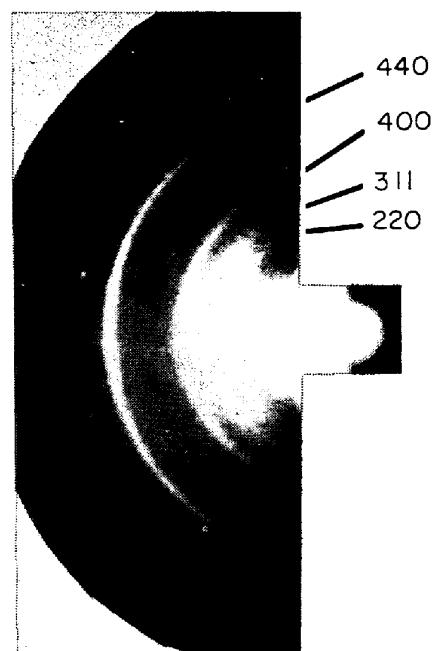


Photo. 3. Electron reflection pattern from the mirror surface of platinum finished by the same way as for the specimen of stainless steel. Compare this figure with Photo. 1 and Photo. 2. It is seen that at the mirror surface corresponding to Photo. 1 there occurred a chemical reaction.

の粒子が一様に埋め込まれ、分散しているだけである。

ステンレス鋼の試片面をアルミナ懸濁液で研磨するとき、研磨液は最初は中性であつたが、試片面の研磨が進行し研磨液が灰色を呈するにつれてアルカリ性となることが認められた。すなわち、pH が“TOYO” pH Test Paper Set の BTB および CR によつて 8 である事が確かめられた。この事実は、固体反応が試験片表面と



酸化物懸濁液との間で起こつたことを意味する。この場合の水素ガスの発生は、懸濁液研磨剤中の水素イオンの低下を、したがつて、研磨液の pH の上昇を、すなわちアルカリ性になることをひき起こす。

化学方程式(1)は、Fe に関して書かれているが、18-8 ステンレス鋼の場合には、 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ によつて表わされるようなスピネル型複合酸化物の生成が当然考えられる。事実、ステンレス鋼鏡面から観測された電子線反射模様 Photo. 1 のバックグラウンドにおける衛星反射および反射強度の非対称分布は、複合酸化

物が生成していることを否定しない⁵⁾。

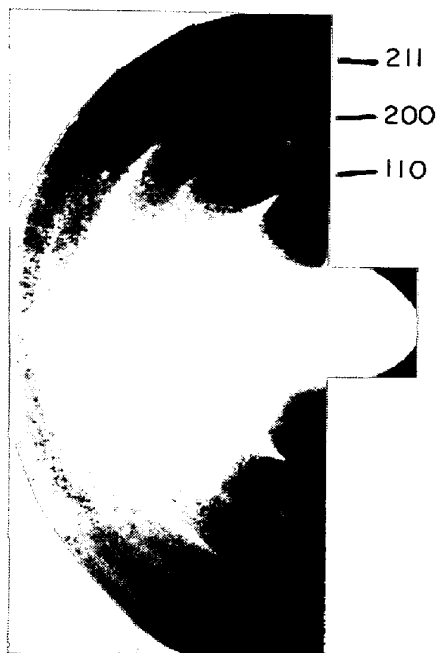


Photo. 4. Electron reflection pattern from the surface of austenitic steel polished mechanically with a file. This figure corresponds to the pseudocubic body-centered martensitic structure caused by the strain-induced transformation.

非磁性オーステナイト鋼の表面は、それが機械的に研磨される時、強磁性マルテンサイト相へ応力誘起変態 (Strain-induced Transformation) を受ける。固体化学反応が固体の構造ないしは磁気変態によつて促進される現象は Hedvall 効果として知られている⁶⁾。化学方程式 (1) で示される固体反応は、オーステナイト鋼の場合、マルテンサイト変態による磁気触媒効果 (Magneto-catalytic Effect) を受け、その結果、促進される。このことを証明するために、鑄鉄の表面をオーステナイト鋼表面に対して行つたのと同方法で鏡面に仕上げ、この鏡面からの電子線回折反射模様を観測した。観測された模様は、Photo. 3 の白金の鏡面からの回折模様とほとんど一致した。また、研ぎ汁の pH は 7 に近かつた。これ等の観測は、方程式 (1) の摩砕反応はオーステナイトステンレス鋼の表面で進行しやすいことを示唆している。

4. 鏡面の磁気および誘電解析

鏡でもつての乾燥研磨によつて仕上げられた試験片の表面は、Photo. 4 の電子回折模様を与えた。Photo. 4 は擬体心等軸型の磁性マルテンサイト相の存在を示している。Photo. 4 は試片面に在る磁場の影響を受けている。この磁場効果を検出するために、二重露出法 (Double Exposure) が応用された⁷⁾。すなわち、Photo. 5 に示さ

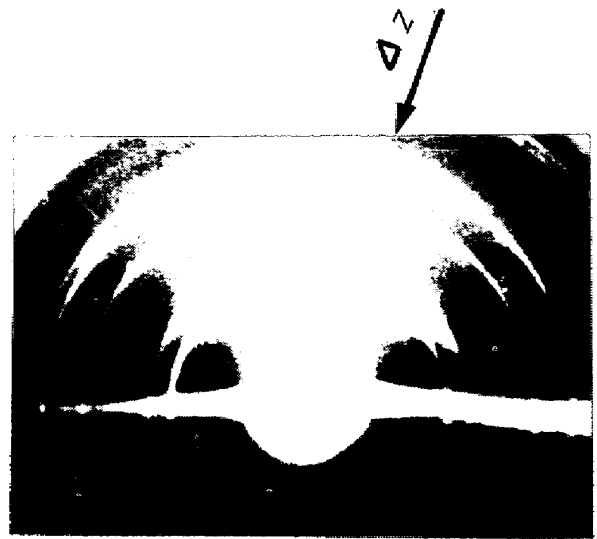


Photo. 5. Double exposure for magnetic analysis. Reference pattern of non-magnetic gold foil is superimposed on Photo. 4. Eccentricity between the diffraction rings is recognizable which is caused by the magnetic field \vec{B} at the specimen surface in Photo. 4.

れるように、Photo. 4 の上に非磁性標準試片金箔からの回折模様が重畳された。Photo. 5 の二重露出模様において金および試片からの回折環が、試片のもつ強度 \vec{B} の磁束密度のために、偏心を示している。ローレンツ効果にもとづくこの偏心 $\vec{\Delta Z}$ は、Photo. 5 の上で直接に測定され、 \vec{B} との関係は

$$|\vec{\Delta Z}| = \frac{eLl\lambda}{h} \cdot |\vec{B}| \quad \dots\dots\dots (2)$$

によつて与えられる。ここで、 e は電磁単位で表わされた電子荷電 (1.6×10^{-20})、 L は試片と乾板との間の距離 (50 cm)、 l は電子線の有効磁場距離程 (約 0.1 mm)、 λ は電子線の波長 (0.0306 Å)、 h はプランク定数 (6.6×10^{-27} erg·sec) を示す。なお、 $\vec{\Delta Z} \perp \vec{B}$ 。Photo. 5 において $\vec{\Delta Z} = 0.48$ mm が測定されるので、式 (2) から $|\vec{B}| \approx 130$ ガウスが算出される。この \vec{B} の値は試片表面に生成したマルテンサイト層の残留磁気の値として妥当である⁸⁾。

機械的研磨によつて形成されたマルテンサイト表面層は、化学的ないしは電気化学的研磨によつて取り除かれる。その結果、地の非磁性オーステナイト相 (空間群: Fm 3 m) が電子回折反射法によつて観測されるようになる。(この事については、既報⁹⁾ を参照されたい。)

以上の実験を予備実験として Photo. 1 の磁気および誘電解析が行われた。Photo. 1 の上に金箔からの標準模様が重畳された二重露出模様が、Photo. 6 に示されてい



Photo. 6. Double exposure in which Photo. 1 is superimposed on the reference pattern of gold. Ring eccentricity is larger than in Photo. 5, and it is directed other than in Photo. 5. This implies that Photo. 1 is subjected not only to the magnetic field \vec{B} , but also to the electrostatic field \vec{E} at the surface charged with electrons.

る。Photo. 6で注目されることは、ベクトルとしての回折環の偏心が、その方向および大きさに関して、Photo. 5におけるそれとは異なっている事がある。この事実は、Photo. 6が磁場 \vec{B} と同等に静電場 \vec{E} によって影響されているとして解釈される。この静電場 \vec{E} は、試片表面に存在する酸化誘電体層に電子回折実験において電子が荷電(Charge-up)するために生ずる。 \vec{E} によって生ずる電子線の変位を $\vec{\Delta X}$ によって表わすと、Photo. 6において $\vec{\Delta X} + \vec{\Delta Z}$ が測定される。この場合のベクトル関係が Fig. 1 に示されている。Fig. 6において

$$|\vec{\Delta X} + \vec{\Delta Z}| = 0.65 \text{ mm}$$

が実測されるので、Fig. 1のベクトル解析に従って $|\vec{\Delta X}| = 0.28 \text{ mm}$ を得る。ここで、 $\vec{\Delta Z}$ はPhoto. 5において観測された値 0.48 mm に近似的に等しいものと仮定された。

$\vec{\Delta X}$ と \vec{E} との間の関係は¹⁰⁾

$$\vec{\Delta X} = \frac{Ll}{2} \cdot \frac{\vec{E}}{V} \dots \dots \dots (3)$$

によって表わされる。ここで、 $\vec{\Delta X} \parallel \vec{E}$ 。lは電子線の有効電場路程(約0.1 mm)、Vは電子を加速するための電位差(180 kV)。 $\vec{\Delta X} = 0.28 \text{ mm}$ を式(3)に代入することによって、 $E \approx 20 \text{ kV/cm}$ を得る。この \vec{E} の値は試片面に生ずる静電場の強度として妥当な値である¹¹⁾。このことは、試片面に誘電体酸化物が埋め込まれていることの証明に相当する。

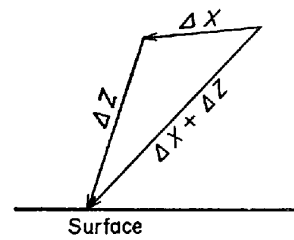


Fig. 1. Vector analysis of Photo. 6 $\vec{\Delta Z}$ denotes the magnetic displacement of the electron beam measurable on Photo. 5, and $\vec{\Delta X}$ the electrostatic displacement. The resultant $\vec{\Delta X} + \vec{\Delta Z}$ is measurable on Photo. 6.

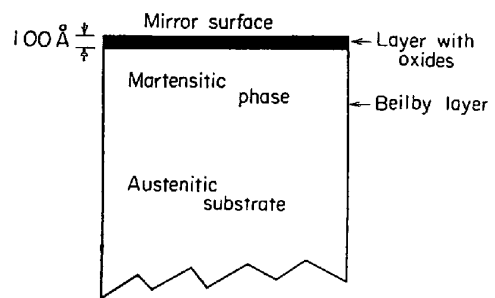


Fig. 2. Illustrating the surface states of stainless steel finished by means of a tribochemical procedure.

以上実験結果とその解析とから、試片鏡面はマルテンサイト相の中にスピネル型酸化物が埋め込まれた状態であることが結論された(Fig. 2参照)。機械的に仕上げられた研磨面はいわゆるビールビー層と呼ばれるが、Fig. 2に示される構造モデルはそのマイクロ構造に相当する。

5. オーステナイト鋼鏡面の特性

以上のようにして、コロイド化学的研磨法によって仕上げられたオーステナイト鋼鏡面は強磁性体として、また同時に誘電体として挙動し得ることが証明された。この光学的鏡面は光線を十分に反射することができるのでファラデー効果およびカー効果を示すものと推定され、この鏡面は光学的シャッターとして応用されるであろう。

Fig. 2に示される鏡面の光沢は、大気中で長時間くもりを示さなかつた。また、臭素水による腐食試験に対し完全に耐食的であつた。すなわち、鉄鋼材料のエッチピットの電子顕微鏡レプリカ像を観察するために通常、研磨面の臭素水エッチングが行われるが¹²⁾、この方法は本研究で得られた鏡面に対しては全く無力であつた。

6. コランダム懸濁水による鏡面仕上げ

マルテン化抑制元素(Mo, Ti, Ta, Nb, W)を含む

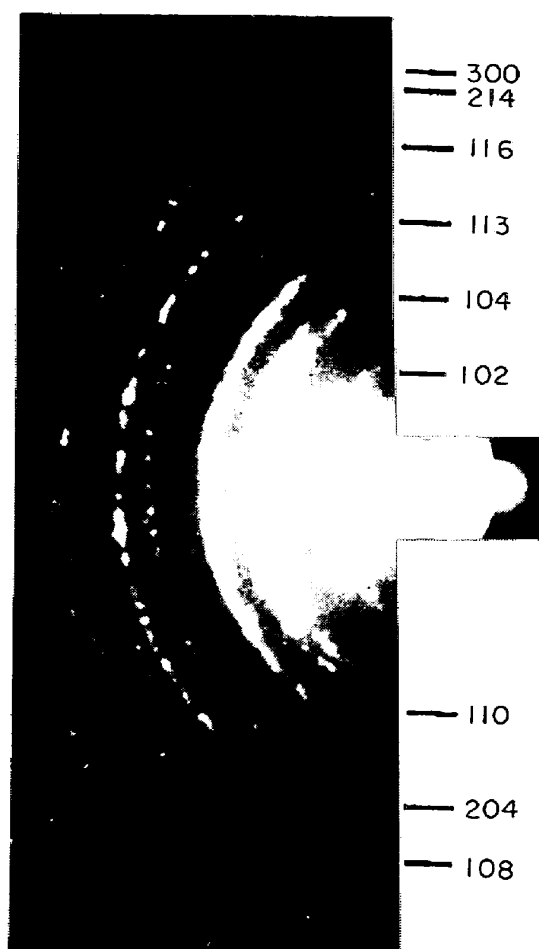


Photo. 7. Electron reflection pattern from the mirror surface of austenitic stainless steel finished with an aqueous suspension of alumina of alpha-type. Reflections agree with the Miller-indices characteristic of corundum (space group: $C3m$, $a_0=4.76$, $c_0=13.0\text{\AA}$). Positive enlarged 4.2 times.

ステンレス鋼¹³⁾, なかんずく SUS347 の圧延板の研磨にアルファ型アルミナ⁴⁾の懸濁水が用いられた。Photo. 7 に研磨鏡面からの電子線反射模様を示されている。Photo. 7 におけるほとんどすべての反射がコランダムに対応する。鏡面に埋め込まれている酸化物粒子は粗大で、約 500\AA のサイズをもつ。Photo. 7 の場合には、化学方程式(1)に相当する化学反応の生起が弱いことが Photo. 1 と 7 とを比較することによって推論される。アルファ型アルミナがガンマ型のそれよりも化学的に不活性であること、試験片が変態し難いこと、およびアルミナ粉体の粒子が大きいことがその原因と考えられた。

7. ま と め

オーステナイト不銹鋼の表面を機械的に研磨する際に発生する磁性および構造変態を、Hedvall 効果の証明に

応用した。すなわち、ガンマ型活性アルミナの水懸濁流を研磨剤として仕上げられた試験片鏡面には、スピネル型複合酸化物 $(\text{Fe}, \text{Ni})\cdot(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ が検出された。

当該鏡面は強磁性と同時に誘電性を示し、したがって入射光線の反射に対して電気光学的効果を考えることが推察された。また、コロイド化学的磨砕反応によって作製されたステンレス鋼鏡面は長時間くもりを示さない良好な耐食性を示した。

試験片鏡面の分析には電子回折反射法 (RHEED) が応用され、この方法が鏡面の結晶構造、磁性および誘電性の解析を行い得ることが示された。RHEED 法は ESCA, オージェ, LEED 法と同程度に材料表面薄層の検出を行い得るので¹⁴⁾, REED は諸種のステンレス鋼の品質検果をとくに方程式(2)を応用することによって定量的に遂行しうる。すなわち、鏡面のマルテン化の程度を式(2)における \vec{dZ} の値として算出することができる。 \vec{dZ} の実測値の有効数字は 2 桁であるから、算出される残留磁気の値も 2 桁の精度をもつ。もちろん、この場合試験片の寸法および研磨の条件が規定される必要がある。試験片に対して数エルステッドの外部磁場を印加することによってマルテンサイト相の自発磁化を観測することができ¹⁵⁾, したがって式(2)の \vec{B} は $10^3 \sim 10^4$ ガウスに達し \vec{dZ} の値は増大する。したがって、 \vec{dZ} の測定が容易になる。いずれにしても、数多くの種類のオーステナイト鋼についての経験データの集積が行われねばならない。

金属材料の研磨面の状態は従来ビールビー層¹⁶⁾として知られているが、本研究の結果によれば Fig. 2 に示されているように、表面層には研磨粉体が埋め込まれ、さらに固体反応が起こっている。

本研究におけるテーマの問題提起は新日本製鉄基礎研究所の水島三一郎先生、岡田秀弥副所長、その他の方々によってなされた。

本研究は、無機材質研究所山内俊吉前所長ならびに田賀井秀夫所長のご好意のもとで行われた。

本研究におけるステンレス鋼試験片の選択については早稲田大学理工学部中山忠行教授の指導をうけた。

文 献

- 1) J. T. BURWELL: J. Chem. Phys., 6(1938), p. 749; J. T. BURWELL and J. WULFF: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., 135 (1939), p. 486; S. YAMAGUCHI: Z. Metallkunde. 47 (1956), p. 95
- 2) S. YAMAGUCHI: J. Chem. Phys., 27(1957), p. 1310
- 3) E. HOUDREMONT: "Handbuch der Sonderstahl-

- kunde" (1956), p. 649 [Springer-Verlag]; "Sonderstahlkunde" (1935), p. 224 [Springer-Verlag]
- 4) フランスの BAIKOWSKI 社市販品
 - 5) S. YAMAGUCHI: Z. anorg. allgem. Chem., 324 (1963), p. 106
 - 6) A. HEDVALL: "Einführung in die Festkörperreaktion" (1952), p. 198 [Vieweg & Sohn Braunschweig]; P. W. SELWOOD: "Magnetochemistry" (1956), p. 405 [Interscience Publishers]; S. YAMAGUCHI: Z. anorg. allgem. Chem., 325(1963), p. 334; ヘドヴァル著(井上勝也訳): 固体状態の化学 (1968), p. 82 [東京化学同人]; 岩井津一: 材料科学, 13(1976), p. 110
 - 7) 山口成人: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1383
 - 8) S. YAMAGUCHI: Z. angewandte Phys., 10(1958), p. 138
 - 9) S. YAMAGUCHI: JISI, 188 (1958), p. 351; S. YAMAGUCHI and Y. AOYAMA: Anal. Chem., 31(1959), p. 318; S. YAMAGUCHI: Werkstoffe u. Korrosion, 10(1959), p. 499
 - 10) S. YAMAGUCHI: J. Appl. Phys., 36(1965)p. 2084; 35(1964), p. 2559; 35(1964), p. 1654
 - 11) S. YAMAGUCHI: Z. Metallk., 56(1965), p. 789
 - 12) S. YAMAGUCHI: J. Appl. Phys., 22(1951), p.680; 23(1952), p. 445; 25(1954), p. 927
 - 13) N. E. WOLDMAN and R. C. GIBBONS: "Engineering Alloys" (1973), p. 1219 [Van Nostrand Reinhold Co.]
 - 14) J. TOUSSET: Analisis, 3(1975), p. 221
 - 15) S. YAMAGUCHI and H. SAWAMURA: Z. Metallkunde, 57(1966), p. 590
 - 16) З. Г. ПИНСКЕР: "Диффракция Электронов" (1949), p. 348 [Издательство А. Н. СССР]; E. BAUER: "Elektronenbeugung" (1958), p. 174 [Verlag Moderne Industrie München]