

論文

© 1983 ISIJ

光輝焼鈍した 430 フェライトステンレス鋼の酸化皮膜の結晶構造と防食効果に及ぼす Mn, Si 量の影響

山崎 桓友*・財前 孝**・浅見昭三郎**³・曾村 倫久**³

The Effects of Mn and Si Content on the Crystal Structure of Oxide Films, and Their Protectiveness to Corrosion of Bright-annealed, Type 430, Ferritic Stainless Steel

Taketomo YAMAZAKI, Takashi ZAIZEN, Shōzaburo ASAMI, and Tomohisa SOMURA

Synopsis :

The crystal structures of oxide films formed on the surface of 17% Cr-Fe alloys containing various amounts of Mn and Si, when treated in H₂-H₂O atmospheres with dew points of -25° and -36°C, were investigated. The influence of the oxide films with different crystal structures on the corrosion resistance of alloys to dilute sulphuric acid was also studied.

The results obtained are as follows:

The alloys form (Cr, Fe)₂O₃, MnCr₂O₄ and SiO₂, depending on the content of Mn and [Si, even when the oxygen potentials (dew points) of the atmospheres are those that would normally produce a Cr₂O₃ film on pure Cr-Fe alloys. These oxides show less resistance to corrosion than Cr₂O₃.

A pure 17% Cr-Fe alloy forms only Cr₂O₃ and exhibits especially excellent corrosion resistance. However, 17% Cr-Mn-Fe alloys with a small amount of Mn in the range of 0.08 to 0.25% appear to form spinel type (MnCr₂O₄ etc) oxides and have a different behavior in their resistance to corrosion. The minimal corrosion rate is attained at 0.08% Mn, beyond which the corrosion rate increases as the Mn content increases. On the contrary, the 17% Cr-Si-Fe alloy with a Si content of 0.10% forms (Cr, Fe)₂O₃ and SiO₂. When the Si content is increased beyond 0.10%, (Cr, Fe)₂O₃ disappears and Cr₂O₃ forms, improving corrosion resistance.

The corrosion resistance behavior of the alloys mentioned above can be explained by the variation of the crystal structures and thickness of the oxide films formed under varying controlled atmospheres.

1. ま え が き

ステンレス鋼の耐食性は、主要成分である Cr, Ni, Mo をはじめ、C, N および安定化元素である Ti, Nb, Zr などの合金元素の成分および含有量に依存し、これらの元素の機能は相互に干渉しあうことが知られている。耐食性におよぼす個々の元素の効果については極めて多くの研究報告¹⁾があり、ステンレス鋼の耐食性に関する合金元素の影響は、それらの元素が添加されることによつて生成される不働態皮膜の組織要素 (Structure constituents), およびその維持能, ならびに連続性によつて説明されている²⁾。

一般に商用ステンレス鋼板は、光輝焼鈍 (BA), または焼鈍酸洗 (AP) 後、スキンパス仕上げで供給されることが多く、まれにはヘアライン仕上げやダル仕上げで出

されることがある。今日、自動車用モールディング材など表面光沢が要求される高級材料は、BA 仕上げ、いわゆる BA 製品が主で、耐候性のみならず、路面凍結防止のためにまかれる融雪塩などのハロゲンを含む湿潤環境や、SO₂ 環境においてもすぐれた耐食性が要求されている。したがつて BA 仕上げ材では、酸化皮膜をもつた製品の腐食環境における耐食性が極めて重要な意味をもつてくる。それにもかかわらず、これらに関する研究は少なく、報告もまたまれであるのが現状である。

本報告は type 430 フェライトステンレス鋼の耐食性におよぼす BA 酸化皮膜の影響を明らかにするため、鋼板表面に生成される酸化皮膜の結晶構造を理論的に Cr₂O₃ (コランダム型) になるように調整し、その耐食性との関係を解明すると同時に、それにおよぼす SUS430 規格成分範囲内の Mn および Si 含有量の影響を明ら

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 12 月 25 日受付 (Received Dec. 25, 1981)

* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

** 高砂鉄工(株)研究開発センター (R & D Center, Takasago K.K.)

Table 1. Thermo-chemical properties of the metals and compounds of Fe-Cr-O system.

$\langle \text{Fe} \rangle \gamma = \langle \text{Fe} \rangle \alpha$	(1)	$\Delta G_T^\circ = -1251 + 2.247T - 0.1266 \times 10^{-3} T^2 + 0.220 \times 10^{-6} T^3$
$\langle \text{Cr} \rangle \alpha = \langle \text{Cr} \rangle \gamma$	(2)	$\Delta G_T^\circ = 2500 + 0.151T$
$0.53 \langle \text{Fe} \rangle \gamma + 0.47 \langle \text{Cr} \rangle \alpha = \langle \text{Fe}_{0.53}\text{Cr}_{0.47} \rangle \sigma$	(3)	$\Delta G_T^\circ = 707 - 0.78T - 0.671 \times 10^{-3} T^2 + 0.117 \times 10^{-6} T^3$
$\langle \text{Cr} \rangle \alpha + \langle \text{O}_2 \rangle = \langle \text{CrO}_2 \rangle$	(4)	$\Delta G_T^\circ = -137680 + 38.65T$
$2 \langle \text{Cr} \rangle \alpha + 3/2 \langle \text{O}_2 \rangle = \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle$	(5)	$\Delta G_T^\circ = -267750 + 62.2T$
$\langle \text{Cr} \rangle \alpha + 1/2 \langle \text{O}_2 \rangle = \langle \text{CrO} \rangle$	(6)	$\Delta G_T^\circ = -87340 + 15.66T$
$\langle \text{FeO} \rangle + \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle = \langle \text{FeCr}_2\text{O}_4 \rangle$	(7)	$\Delta G_T^\circ = -11060 - 14.86T - 2.236T \ln T$
$2 \langle \text{Fe} \rangle + 2 \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle = 2 \langle \text{FeCr}_2\text{O}_4 \rangle$	(8)	$\Delta G_T^\circ = -151400 + 34.7T$
$\langle \text{Fe} \rangle + 2 \langle \text{Cr} \rangle + 2 \langle \text{O}_2 \rangle = \langle \text{FeCr}_2\text{O}_4 \rangle$	(9)	$\Delta G_T^\circ = -333550 - 50.1T$
$\langle \text{Fe} \rangle + 1/2 \langle \text{O}_2 \rangle = \langle \text{FeO} \rangle$	(10)	$\Delta G_T^\circ = -63310 + 15.66T$
$3 \langle \text{FeO} \rangle + 1/2 \langle \text{O}_2 \rangle = \langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle$	(11)	$\Delta G_T^\circ = -67440 - 24.02T$
$\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle + 1/4 \langle \text{O}_2 \rangle = 3/2 \langle \text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle$	(12)	$\Delta G_T^\circ = -29640 + 17.0T$

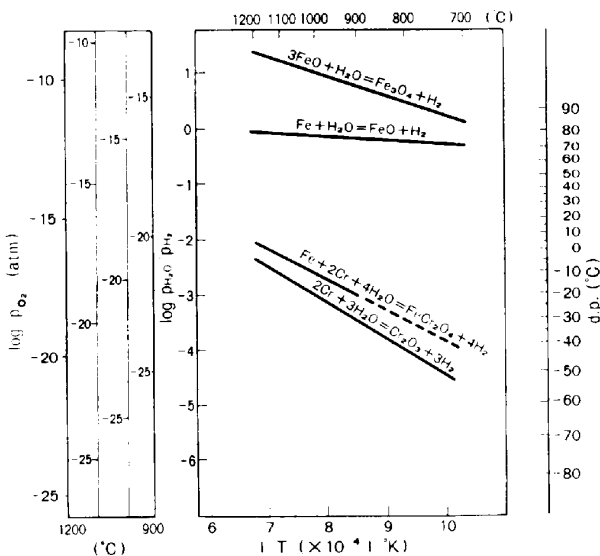


Fig. 1. T-log p_{O_2} diagram of Fe-X-O systems.

かにしたものである。

2. Fe-Cr-O 系化合物の熱力学

BA 炉雰囲気において生成される Cr-Fe 合金表面の酸化皮膜は Cr 含有量と焼鈍条件、とりわけ雰囲気の酸素ポテンシャル (p_{O_2}) と温度によって定まる³⁾⁴⁾。本研究の場合、type 430 (17%Cr) が対象であるので、Cr 量は一定であるから、支配因子は酸素ポテンシャルと温度 ($T^\circ\text{C}$) である。Table 1 に Fe-Cr-O 系化合物とその熱力学的特性を示した。熱力学的数値は主に KUBASCHESKI and ALCOCK⁵⁾の著書により、他は表中に掲示した引用文献^{6)~8)}によった。Fe-Cr-O 系で予想される化合物は CrO_2 , Cr_2O_3 , CrO , FeCr_2O_4 , FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 であつて、固溶体としては CrO-FeO , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$, $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$, $\gamma\text{-Fe}(\text{Cr})$, および金属間化合物として σ がある。

Table 1 の特性値を用いて、17Cr-Fe 合金に生成さ

れる Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 , FeO および Fe_3O_4 の T-log p_{O_2} の関係をもとめると Fig. 1 のようである。計算の一例を次に示す。 Cr_2O_3 については、

$$2\{\text{Cr}\}_{\text{Cr-Fe}} + 3/2(\text{O}_2) = \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle, \quad K_{P-13} = 1/a_{\text{Cr}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^{3/2} \dots \dots \dots (13)$$

$$2\{\text{Cr}\}_{\text{Cr-Fe}} + 3(\text{H}_2\text{O}) = \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 3(\text{H}_2), \quad K_{P-14} = p_{\text{H}_2\text{O}}^3 / a_{\text{Cr}}^2 \cdot p_{\text{H}_2}^3 \dots \dots \dots (14)$$

池田, 新居⁹⁾によれば、 FeCr_2O_4 は Table 1 中の式(9)がもつとも妥当であるといわれるので、

$$2\{\text{Cr}\}_{\text{Cr-Fe}} + \langle \text{Fe} \rangle + 2(\text{O}_2) = \langle \text{FeCr}_2\text{O}_4 \rangle, \quad K_{P-15} = 1/a_{\text{Cr}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^2 \dots \dots \dots (15)$$

$$2\{\text{Cr}\}_{\text{Cr-Fe}} + \langle \text{Fe} \rangle + 4(\text{H}_2\text{O}) = \langle \text{FeCr}_2\text{O}_4 \rangle + 4(\text{H}_2), \quad K_{P-16} = p_{\text{H}_2\text{O}}^4 / a_{\text{Cr}}^2 \cdot p_{\text{H}_2}^4 \dots \dots \dots (16)$$

ここで { } は固相溶液, < > は固相, () は気相を表す。17Cr-Fe 合金中の Cr の活量 a_{Cr} は 0.25¹⁰⁾ とした。 Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 はそれぞれ Fe_2O_3 , Fe_3O_4 を固溶する。PELTON⁶⁾によつて、Fe-Cr-O 系 Spinel の熱力学的研究がすすんでいるが、ここでは $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, $a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}$ は WALLWORK¹¹⁾にしたがつて、1 とおいた。

図の左側は酸素ポテンシャル (p_{O_2})、および $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ の対数尺度、右側は $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスの露点 ((d. p.) $^\circ\text{C}$) を示す。

BA 炉雰囲気が $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスで、その d. p. が $-30^\circ\text{C} \sim -40^\circ\text{C}$ であるとする、 -30°C ならば 800°C では FeCr_2O_4 , 900°C ならば Cr_2O_3 である。これに対し、 -40°C ならば、 800°C では Cr_2O_3 , 900°C になると酸化物は生成されないことが知られる。したがつて Cr_2O_3 のみの酸化皮膜を生成せしめるためには、 800°C では -30° から -40°C , 900°C では -20° から -30°C に露点を設定すれば十分である。本研究の目的は type 430 ステンレス鋼の BA 酸化皮膜を Cr_2O_3 になるように BA 条件を設定し、皮膜の相組成におよぼす素材の Mn および Si の含有量ならびにその皮膜が

鋼の耐食性におよぼす影響を明らかにすることにあるので、温度と d. p. は、900°C のとき -25°C、800°C のとき -36°C とした。

3. 実験方法

3.1 実験装置

Fig. 2 に実験装置の概要を示す。H₂ は高純度ポンベ水素を用い、ポンベ中の不純物である O₂ は DEOXO で H₂O にかえ、d. p. を調整する場合には、加湿器に通し d. p. 調節器(アルコール+ドライアイス)で d. p. を一定とし、石英反応管に供給するようにした。N₂ は実験開始前後の空気あるいは H₂(-H₂O) のパージに使用した。他の経路は真空系である。

本装置の最低到達 d. p. は -60°C、残留 O₂ 量は 0.5 ppm(微量酸素分析計、大阪酸素製)。上限の d. p. は +30°C、到達真空度は 10⁻³ Torr である。ガスの流量は 2000 ml/min、反応管径は 90 φmm、したがって流速は 314 mm/min である。反応管の加熱はカンタル A の管状炉でおこない、定温保持の精度は T±2°C である。残留 O₂ 量の 0.5 ppm は 0.5×10⁻⁶ atm に相当する O₂ 分圧 (p_{O₂}) であるが、固気相反応を気体動学的に考察すると、17Cr-Fe 合金の酸化におよぼす影響は H₂O に比較して無視できる量である⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

3.2 供試材

Table 2 に実験に供した試料の化学組成を示す。試料

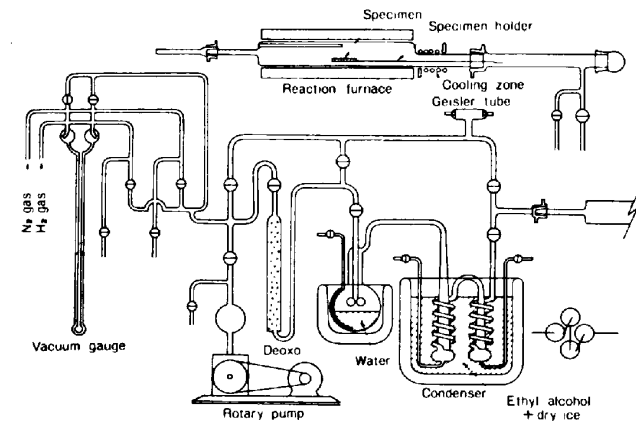


Fig. 2. Experimental apparatus.

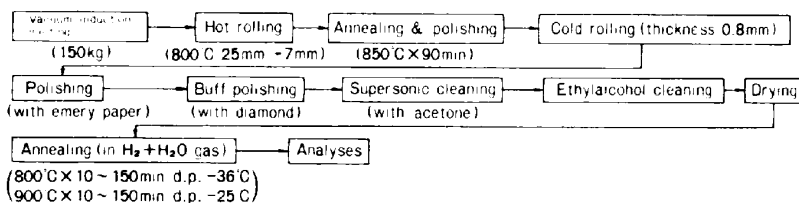


Table 2. Chemical composition of steels used. (wt%)

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Ti	N	Cu	Mo
1	0.007	0.02	<0.01	0.002	0.006	0.05	17.4	0.002	—	0.0035	—	—
2	<0.001	<0.01	0.08	0.006	0.005	0.01	17.0	0.024	<0.01	0.0087	<0.01	<0.01
3	<0.001	0.01	0.13	0.005	0.005	<0.01	17.2	0.026	<0.01	0.0100	<0.01	<0.01
4	<0.001	<0.01	0.17	0.005	0.005	<0.01	17.5	0.028	<0.01	0.0089	<0.01	<0.01
5	0.001	0.04	0.25	0.005	0.005	<0.01	16.2	0.026	<0.01	0.0081	0.03	<0.01
6	0.008	0.10	0.06	0.009	0.003	<0.01	17.5	0.002	<0.01	0.0069	—	—
7	0.008	0.25	0.03	0.010	0.003	0.04	17.2	0.008	<0.01	0.0065	—	—
8	0.009	0.49	0.04	0.009	0.003	0.04	17.2	0.009	<0.01	0.0066	—	—
9	0.006	0.80	0.03	0.009	0.003	0.04	17.2	0.009	<0.01	0.0067	—	—

の作製手順は Fig. 3 に示すとおりである。溶解は 300 kg の真空高周波誘導炉でおこない、2分注して 150 kg の鋼塊を溶製し 25 mm 厚の鋼片に分塊した。さらに熱延、焼鈍、酸洗の工程を経て、0.8 mm の冷延板を作製した。試料 No. 1 は 17Cr-Fe 合金、No. 2~5 は Mn 系列、No. 6~9 は Si 系列である。試験片は表面をエメリーペーパー #1000 で研磨したのち、ベンゼン、アセトン、エチルアルコールの順に脱脂洗浄し、デシケーターに入れ、完全に乾燥して実験に供した。

3.3 実験方法

管状加熱炉をあらかじめ所定の温度に昇温したのち、反応管を真空 (10⁻³ Torr) にひき、所定の真空度に達したのち、N₂ ガスをリークさせ、次いで H₂-H₂O 混合ガスに置換した。試験片は試料保持台にのせ、反応管の低温部に入れ、H₂-H₂O ガスが置換したことを確かめてから、磁石による遠隔操作で反応管の高温部に移動した。保持時間は試料保持台が高温部に移動したときから計測をはじめ、所定の時間が経過したならば試料保持台を低温部に戻し、前の手順と逆の順序で操作をおこない試験片を取り出した。温度および d. p. は 900°C のとき -25°C、800°C のとき -36°C である。

4. 実験結果

H₂-H₂O ガス中で生成された酸化皮膜の成長速度、相組成、結晶構造および皮膜を有する合金の耐食性は次のとおりである。

4.1 酸化皮膜の成長速度

(a) 17Cr-Fe 合金

Fig. 4 は 17Cr-Fe 合金の酸化質量変化と焼鈍時間と

Fig. 3. Experimental procedure.

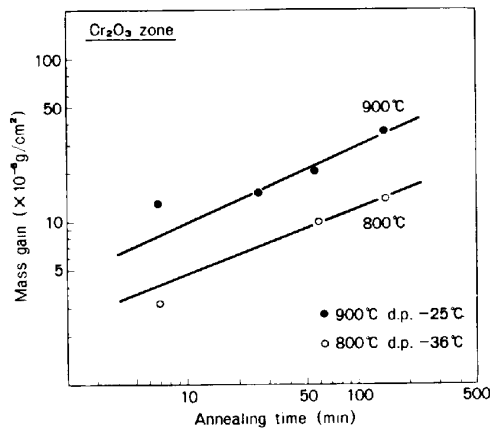


Fig. 4. Relation between mass gain of 17% Cr-Fe alloy when heated at 800° and 900°C in H₂-H₂O atmospheres with dew points of -25° and -36°C, and annealing time.

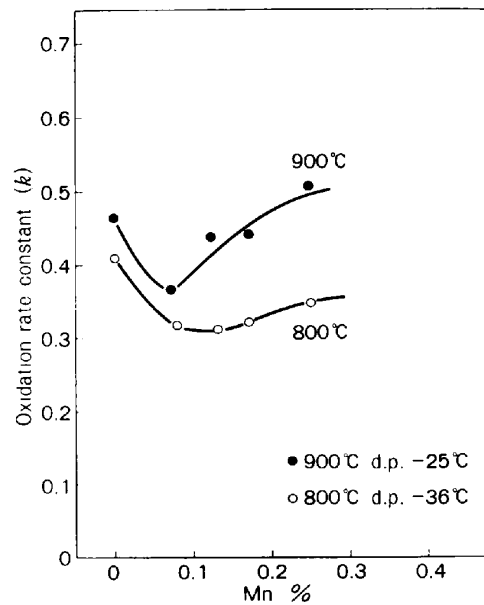


Fig. 5. Influence of manganese content on the oxidation rate constants (k) of 17%Cr-X% Mn-Fe alloy heated at 800° and 900°C in H₂-H₂O atmospheres with dew points of -25° and -36°C.

の関係を示す。これから明らかなように、本研究の実験時間内では 800° および 900°C とともに指数則にしたがっており、その関係は $\log \Delta W = k \log t + \log C$ であらわされる。ここで、 ΔW は酸化質量変化、 k は酸化速度指数、 t は焼鈍時間、 C は試料表面の初期条件によつて定まる定数とする。これらの酸化速度指数 (k) は $k(800^\circ\text{C}) = 0.41$, $k(900^\circ\text{C}) = 0.46$ である。

(b) 17Cr-Mn-Fe, 17Cr-Si-Fe 合金

17Cr-Fe 合金に Mn を 0.08~0.25%, Si を 0.10~0.80% 添加した合金系の酸化挙動も 17Cr-Fe 合金と同じように指数則にしたがっており、それらの酸化速度指数 k は Fig. 5, 6 に示すとおりである。Mn はおおよそ 0.1% の添加で極小を示すが、Si は添加量を増加するにしたがい酸化速度指数は低下するのがみとめられる。

4.2 酸化皮膜の結晶構造と相組成

酸化皮膜の結晶構造は、処理した試料表面にカーボン蒸着したのちナイフで砵盤目状に傷をつけ、Br-CH₃OH または Br-CH₃COOCH₃ に浸漬して皮膜を剝し、電子顕微鏡で透過観察をしたのち電子回折 (ED) をおこなつて同定した。

(a) 17Cr-Fe 合金

Photo. 1-(a) 左に 900°C×10 min, d. p. -25°C で得られた酸化皮膜の透過電顕組織を示す。皮膜は塊状の組織が凝集しており、電子回折の結果 (Photo. 1-(b) 左) ではコランダム型の Cr₂O₃ であつた。(012) の面間隔 d が 3.64 であるので、皮膜は比較的純粋な Cr₂O₃ (hex., $a_0 = 4.954 \text{ \AA}$, $C_0 = 13.584 \text{ \AA}$, $d(012) = 3.63$) と考えられる。

Fig. 7 は同試料をオージェ電子分光分析法 (AES) で

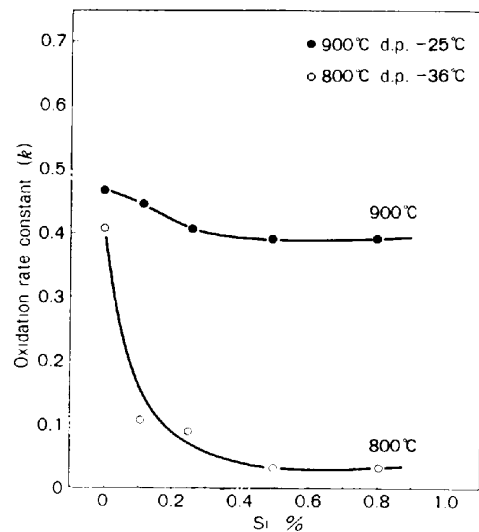


Fig. 6. Influence of silicon content on the oxidation rate constants (k) of 17% Cr-X% Si-Fe alloy heated at 800° and 900°C in H₂-H₂O atmospheres with dew points of -25° and -36°C.

皮膜の組成を分析した結果である。表面から $5 \times 10 \text{ s}$ のエッチング深さまで、Si がわずかながら検知されているが、皮膜はほとんど Cr-O であつて、Cr₂O₃ であることが明らかである。

800°C×10 min, d. p. -36°C の場合もこれと同じ結果を示した。

(b) 17Cr-Mn-Fe 合金

Photo. 1-(a) 中央に 900°C×10 min, d. p. -25°C で処理した 17Cr-0.17Mn-Fe 合金の酸化皮膜を示す。

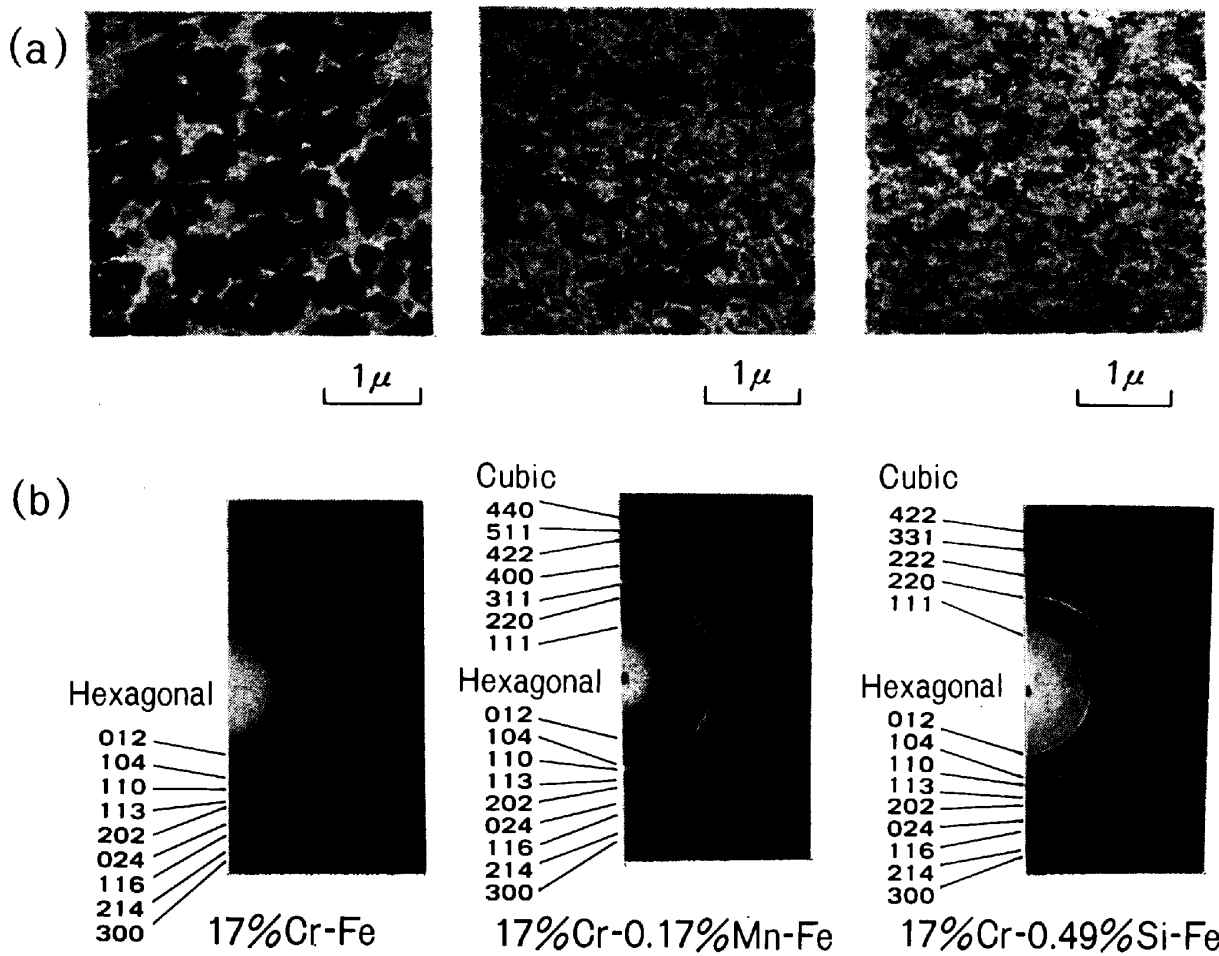


Photo. 1. Electron micrographs (a) of surface oxide film of specimens treated at 900°C for 10 min in H₂-H₂O (d.p. -25°C) atmosphere, and the results of electron diffraction (b).

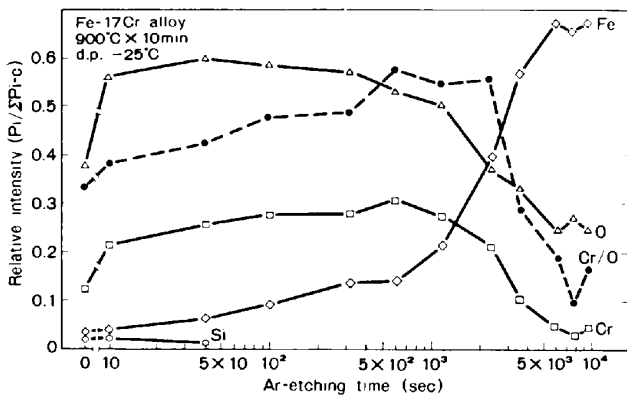


Fig. 7. Composition profiles of the elements from Auger data of 17% Cr-Fe-alloy heated at 900°C for 10 min in H₂-H₂O atmosphere with dew point of -25°C.

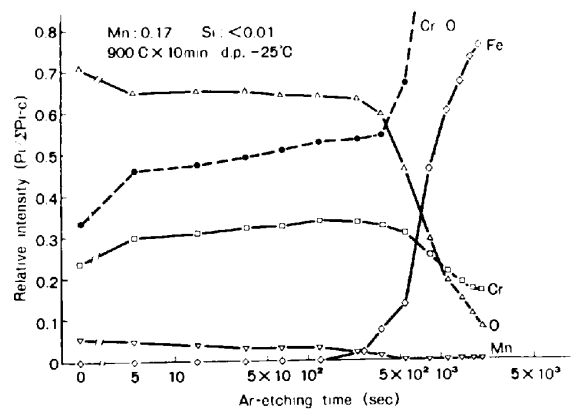


Fig. 8. Composition profiles of the elements from Auger data of 17% Cr-0.173% Mn-Fe alloy heated at 900°C for 10 min in H₂-H₂O atmosphere with dew point of -25°C.

17Cr-Fe 合金とことなり、塊状の酸化物は微細になっている。

Photo. 1-(b) 中央はこの ED の結果である。hcp と cubic の回折線が共存しており、ASTM カードで同定すると、Cr₂O₃ と Spinel(cubic, a₀=8.436 Å) であ

ることが知られた。

Fig. 8 はこの皮膜の AES による測定結果である。Ar-スパッタリング時間の 5×10²s まで Mn が検知されており、Cr は Mn が徐々に低減する傾向をあらわすのに対しだいに増加しており、Mn が消滅してもなお

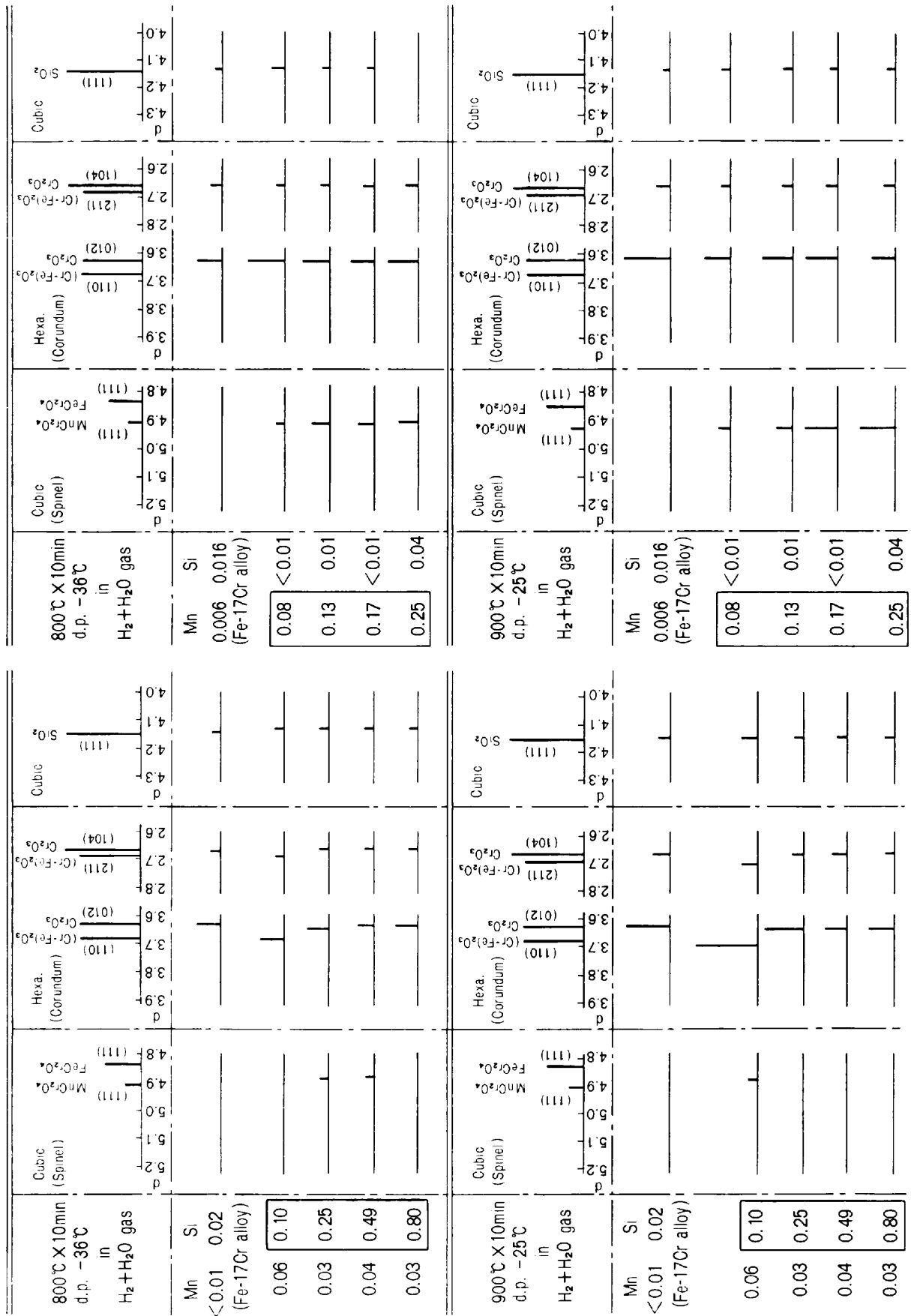


Fig. 9. Effects of manganese and/or silicon additions on the results of electron diffraction of the oxide films.

検知されているので、酸化皮膜の構造は表面近傍に $MnCr_2O_4$ 、内側に Cr_2O_3 が存在するものと考えられる。Mn が 0.17% よりも少ない 17Cr-0.13Mn-Fe 合金では、ED によつて $MnCr_2O_4$ が検知されているが主たる組織要素は Cr_2O_3 となり、Mn が 0.10% 未満であると、17Cr-Fe 合金に近い結晶構造であることがわかる。すなわち 17Cr-Fe 合金は Mn が 0.17% 添加されることによつて、合金表面の酸化皮膜は主たる組織要素が $MnCr_2O_4$ となり、 Cr_2O_3 の量は低減してくることが知られる。さらに Mn が増えると、 $MnCr_2O_4$ の量が増大する。これに対し $800^\circ C \times 10 \text{ min}$, d. p. $-36^\circ C$ の場合は、Mn が 0.25% まで酸化皮膜の主たる組織要素が Cr_2O_3 で、 $MnCr_2O_4$ は Mn が 0.08% のときから生成されはするが、いずれの場合もその量は少ない。

Fig. 9 の右側に 800° および $900^\circ C$ において生成された 17Cr-Fe 合金の酸化皮膜の組織要素におよぼす Mn 量の影響を一括して示した。

(c) 17Cr-Si-Fe 合金

Photo. 1-(a) 右は 17Cr-0.49Si-Fe 合金の $900^\circ C \times 10 \text{ min}$, d. p. $-25^\circ C$ で得られた酸化皮膜の透過電顕組織である。Mn 添加の場合と同じように、塊状の部分が細かくなつており、皮膜全体の厚さも薄くなつている。Photo. 1-(b) 右に ED の結果を示す。ED による酸化皮膜の組織要素の測定結果および組織要素におよぼす Si の影響を Fig. 9 の左側に示した。

0.10%Si を添加した 17Cr-Fe 合金の皮膜は主として $(Cr \cdot Fe)_2O_3$ からなるが、0.25%Si の皮膜は Cr_2O_3 が主で、いずれの場合も回折線の強さは弱いものの SiO_2 が検知されている。さらに Si の量の多い 0.49% の合金の皮膜では、この傾向が一層強くなり、 SiO_2 の存在もより一層明瞭となる。しかも Cr_2O_3 の (012) の面間距離 d が $(Cr \cdot Fe)_2O_3$ の d に近かつたものが、 Cr_2O_3 に近づいており、0.25% 以上の Si を含む合金の皮膜は Cr_2O_3 と SiO_2 とからなることが知られる。Fig. 10 は 17Cr-0.49Si-Fe 合金の皮膜の AES 測定結果である。これによれば、Si の相対強さがもつとも高く、しかも Ar-スパッタリング時間 1×10^2 s の深さから、その相対強さは急速に増加している。このほか Cr と微量の Fe も検知されているので、ED の結果と合わせて皮膜の構造を考察すると、皮膜の表面近傍の組織要素は、主として微量の Fe を含む Cr_2O_3 と SiO_2 とからなるが、鋼板素地との境界に近づくにつれて SiO_2 の量が増大していくことがわかる。

$800^\circ C$ においては、17Cr-Si-Fe 合金の酸化皮膜は

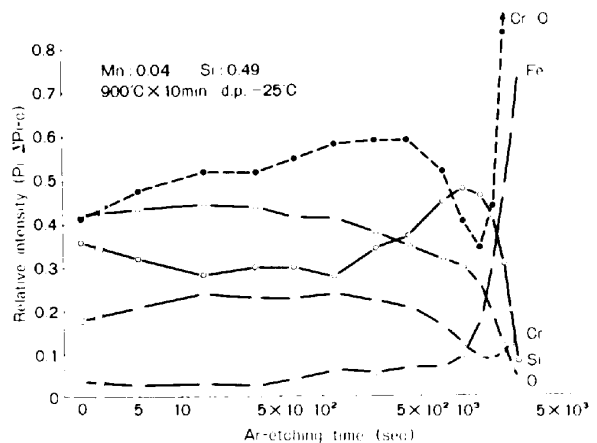


Fig. 10. Composition profiles of the elements from Auger data of 17% Cr-0.492% Si-Fe alloy heated at $900^\circ C$ for 10 min in H_2 - H_2O atmosphere with dew point of $-25^\circ C$.

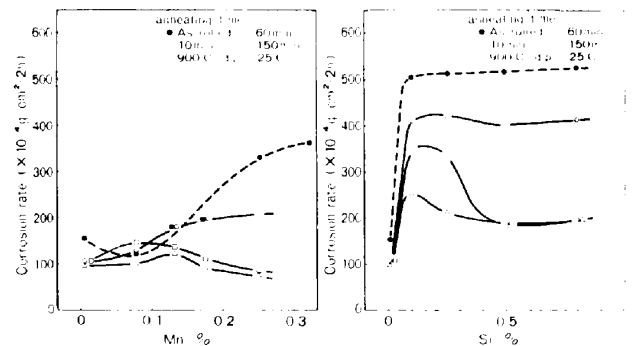


Fig. 11. Corrosion rate of the specimens.

$900^\circ C$ に比較して膜厚が薄くなるが、組織要素におよぼす Si 量の影響は $900^\circ C$ とほとんどかわらない (Fig. 9)。

4.3 腐食挙動

ステンレス鋼板表面に生成される酸化皮膜の耐食性におよぼす影響をみるために、希硫酸水溶液中での腐食挙動を観察した。測定結果を Fig. 11 に示す。供試材の焼鈍条件は d. p. $-25^\circ C$ 、温度 $900^\circ C$ 、焼鈍時間 10、60 および 150 min である。また、腐食条件は $50^\circ C$ の 0.94 wt% 硫酸水溶液中に 2 h 浸漬してから取り出し、腐食生成物を除去した後、腐食減量を測定した。Fig. 11-(a) に Mn の影響を、Fig. 11-(b) に Si の影響について示してある。

未焼鈍の as-rolled 材では、17Cr-Fe 合金に Mn を添加していくと、腐食速度 ($g/cm^2 \cdot 2 \text{ h}$, k_{corr}) は 0.08% Mn で小さな極小を示すが、0.3% Mn をこえるあたりから飽和するような傾向を示す。これに対し 10 min の焼鈍材は、17Cr-Fe 合金が as-rolled 材より低い値を示すが、0.08% Mn では、as-rolled 材とほとんどかわらない値となり、0.17% Mn においても同様である。しか

し、0.25%Mn になると、焼鈍材の k_{corr} は as-rolled 材よりも著しく低下し、ここではじめて耐食性におよぼす焼鈍の影響、すなわち酸化皮膜の効果が明瞭にあらわれる。60 min の焼鈍材では、17Cr-Fe 合金の k_{corr} は 10 min 焼鈍材とほとんどかわらず、0.08%Mn 焼鈍材がやや高い値を示すが、その差はそれほど大きくはない。しかし、0.13%Mn 焼鈍材になると、10 min 焼鈍材よりも k_{corr} が著しく低下する。150 min の焼鈍材では、0.08%Mn で、すでに k_{corr} が低下しており、0.13% で多少増大するが、全般に 17Cr-Mn-Fe 合金の k_{corr} は低い値を示している。すなわち Mn 系合金は、焼鈍時間が長くなると、Mn 量依存性が少なくなることが知られる。

この実験における各合金の腐食挙動を詳細に観察すると、17Cr-Fe 合金および Mn の少ない合金 (~0.08%) は腐食実験後の希硫酸中に剥離物質が浮遊しているのがみとめられた。これに対し、Mn の多い合金では、この剥離物質が少ないか、あるいは全くみとめられなかった。それゆえ、17Cr-Fe 合金および低 Mn 合金の焼鈍材は希硫酸中に浸漬されると、BA 酸化皮膜が剥れて浮遊するものと考えられ、これらの合金には希硫酸中で剥がれやすい原因が皮膜側にあるように考えられる。Fig. 9 によれば、Mn 系合金の d. p. -25°C, 900°C × 10 min の酸化皮膜は、17Cr-Fe 合金の主たる相組成が Cr₂O₃ であるのに対し、Mn 量が 0.08% をこえると Cr₂O₃ と MnCr₂O₄ とになり、Mn 量が多くなるにしたがい MnCr₂O₄ の量が増加していることがわかる。それゆえ、低 Mn 合金の酸化皮膜は Cr₂O₃ と MnCr₂O₄ とからなるが、MnCr₂O₄ は量が少ないために希硫酸中に浸漬されると早々に溶解して、酸に安定な Cr₂O₃ が残って浮遊したものと考えられる。したがって、低 Mn 合金でも焼鈍時間を長くすれば、相対的に MnCr₂O₄ の量が増えるために、Cr₂O₃ は剥離することなく、17Cr-Fe 合金と同等の k_{corr} を示すものと推察される。事実、実験結果はこのことを示している。17Cr-Fe 合金の場合は、溶解する MnCr₂O₄ がなく、Cr₂O₃ が希硫酸に直接さらされることになる。それゆえ、Cr₂O₃ が部分的に剥離するのは、Cr₂O₃ を硫酸が浸透し、皮膜と合金素地との界面を浸食するため硫酸が浸透する径路は Cr₂O₃ の欠陥としての pores が考えられる。

一方 Si の影響をみると、as-rolled 材では Si を 0.1% 添加することによって腐食速度は急激に増加するが、しかしそれ以上添加しても変化はなく、ほぼ一定の値となった。これを d. p. -25°C, 900°C で焼鈍すると、焼鈍効果は著しく、焼鈍時間が長くなるにつれて k_{corr} は低

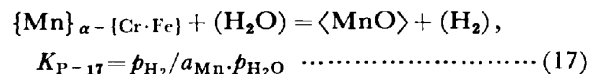
下し、耐食性向上効果が促進されることが知られる。しかも、Si 量が 0.1, 0.25% よりも 0.5, 0.8% でその添加効果が一段とすすんでおり、0.5% 以上では 60 min で 150 min と同等の効果を示している。この結果を Fig. 9 の酸化皮膜の組織構造と対比して考察すると、Si 添加合金の焼鈍材は、Si が 0.10% のときは皮膜が (Cr·Fe)₂O₃ からなり、Si 量の増加とともに Cr₂O₃ に変化している。これを k_{corr} の変化と対応させると、皮膜の組織要素の保護効果は (Cr·Fe)₂O₃ よりも Cr₂O₃ の方がすぐれているものと考えられる。焼鈍時間の影響は、Mn の場合と同様に大きく、皮膜が成長するほど k_{corr} は低下し、保護効果が向上している。しかしながら、Si 系合金は 17Cr-Fe 合金より劣っており、Mn と併せて考察すると、耐食性は純粋な 17Cr-Fe 合金がもつともすぐれているということが出来る。以上の結果から、SUS 430 の規格成分範囲内においても、BA 材の希硫酸耐食性におよぼす両元素の影響は無視できないほど大きく、BA 条件とともに十分配慮する必要があることが知られる。

5. 考 察

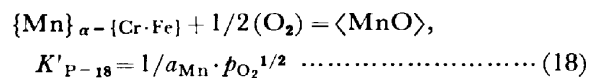
17Cr-Fe 合金の表面に生成される酸化皮膜の組織要素が Cr₂O₃ であるように、光輝焼鈍雰囲気中の酸素ポテンシャルをえらんで、種々の量の Mn および Si を含む 17Cr-Fe 合金を焼鈍すると、d. p. -25°C, 900°C では、Mn を 0.17% 以上添加した合金の酸化皮膜は Cr₂O₃ だけではなく、MnCr₂O₄ も生成し、耐食性にかなりの影響をあたえることが明らかとなった。

節 2 (Table 1) の場合と同じように、MnCr₂O₄ の生成を考察してみる。

17Cr-Fe 合金中の Mn が H₂O と反応して MnO を生成する場合は、



の反応式が考えられる。いま Mn を 0.15% として、MnO が生成されるに必要な雰囲気中の酸素ポテンシャルをもとめると、



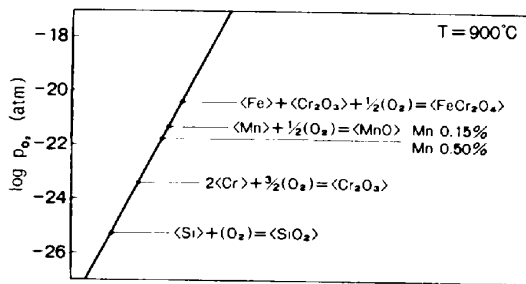
であたえられる。log K'P は式 (19) でもとめられるから、

$$\log K'_{P-18} = 20857/T - 4.307 \dots\dots\dots (19)$$

a_{Mn} は、17Cr-xMn-Fe 合金が理想溶液を形成するとして、

$$a_{Mn} = N_{Mn} = (Mn\%) / M_{Mn} / \{ (Fe\%) M_{Fe} + (Cr\%) M_{Cr} + (Mn\%) / M_{Mn} \} \dots\dots\dots (20)$$

のようにあたえられるから、800° および 900°C では

Fig. 12. $T_{900^\circ\text{C}}\text{-log } p_{\text{O}_2}$ diagram.

それぞれ、次のようになる。

$$p_{\text{O}_2}^{800^\circ\text{C}} = 2.4121 \times 10^{-25} \text{ (atm)}$$

$$p_{\text{O}_2}^{900^\circ\text{C}} = 4.9733 \times 10^{-22} \text{ (atm)}$$

17Cr-0.15Mn-Fe 合金が酸化して、それぞれ Cr_2O_3 、MnO を生成するときの $T\text{-log } p_{\text{O}_2}$ 図は Fig. 12 のようになる。それゆえ、この合金を酸素ポテンシャル ($\log p_{\text{O}_2}$) が -23 より高い雰囲気中で 900°C に加熱したとすると、まず Cr_2O_3 が生成され、次いで MnO が生成される。ここでは、Cr の量が多いから、MnO を還元し、 Cr_2O_3 が生成されるはずである。また、図によれば Mn 量が増えると、それにつれて MnO の $\log p_{\text{O}_2}$ が Cr_2O_3 の $\log p_{\text{O}_2}$ に近づくことが知られる。すなわち Cr_2O_3 の安定領域 ($T\text{-log } p_{\text{O}_2}$) において、Mn 量が多いと MnO と Cr_2O_3 とが安定に共存するために、 MnCr_2O_4 が生成される可能性が大きいと考えられる。著者の一人は MnO と Cr_2O_3 を MnCr_2O_4 が生成されるよう等量に配合し、 900°C で d. p.- 35°C に加熱したところ、 MnCr_2O_4 が生成されたことを確認している¹⁴⁾。中山らもまた MnCr_2O_4 の生成を示唆している¹⁵⁾。

17Cr-Si-Fe 合金の酸化皮膜の組織構造を Mn の場合と同じように考察することにする。

この場合は、組織要素の一つは SiO_2 であるから、17Cr-Si-Fe 合金の Si の H_2O による酸化を考えなければならない。17Cr-Fe 合金の α 相における Si の活量 a_{Si} は Si-Fe 合金の場合と同じと仮定すると、

$$\log a_{\text{Si}} = \log (\text{Si}\%) + \log f_{\text{Si}}^{\text{Fe}} \quad (16)$$

$$\log f_{\text{Si}}^{\text{Fe}} = -4540/T - 0.549 \quad (21)$$

のようにあたえられているから、Si の酸化は次のようにあたえられ、

$$\{\text{Si}\}_{\alpha(\text{Cr}\cdot\text{Fe})} + \langle \text{O}_2 \rangle = \langle \text{SiO}_2 \rangle, \quad K_{\text{P-22}} = 1/a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{O}_2} \quad (22)$$

式(22)を使つて p_{O_2} をもとめることができる。0.8%Si では、次のような値がえられる。

$$p_{\text{O}_2}^{800^\circ\text{C}} = 1.396 \times 10^{-29} \text{ (atm)}$$

$$p_{\text{O}_2}^{900^\circ\text{C}} = 4.653 \times 10^{-26} \text{ (atm)}$$

これらの値は Cr_2O_3 に比較すると、著しく低い値である。したがつて 900°C , d. p. -25°C の $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ガス中では、 SiO_2 の生成が優先し、合金中の SiO_2 が存在する部位の酸素ポテンシャルは 10^{-26} のオーダーに低下するはずである。しかし、Si の量は Cr に比較して少ないので、 Cr_2O_3 の生成を阻止するほどではなく、 Cr_2O_3 と SiO_2 とは共存することになる。Si の量が微量であると、 SiO_2 の生成による酸素ポテンシャルの低下はそれほど大きくなく、 Cr_2O_3 の安定領域においても雰囲気中の酸素ポテンシャルの高いときは、 $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ の生成が許される。Si 量の少ないときに $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ が生成されるのは、この理由による。反対に、Si 量が多い場合は、生成される SiO_2 の量が増え、その結果周辺の酸素ポテンシャルが低下するので、 Cr_2O_3 が生成されるものと考えられる。

硫酸に対する Cr_2O_3 、 SiO_2 の耐食性は著しく優れているので、本研究でえらんだ希硫酸水溶液中では全く侵されることはない。それゆえ酸化皮膜中で溶ける組織要素は MnCr_2O_4 のみであるから、酸化皮膜の耐食性は MnCr_2O_4 の硫酸に対する溶解速度が律速段階となるものと考えられる。したがつて $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MnCr}_2\text{O}_4$ からなる酸化皮膜で、もし MnCr_2O_4 が薄い場合は、早く溶解するため、 Cr_2O_3 が硫酸水溶液中に浮遊することになる。このため、合金表面にはもはや酸化皮膜は存在しなくなり、その耐食性は剝離表面における不働態皮膜の生成に依存することになる。

6. む す び

type 430 フェライトステンレス鋼の BA 酸化皮膜の相組成におよぼす Mn、Si 含有量の影響と相組成のこととなる酸化皮膜を有する合金の希硫酸水溶液中における耐食性を明らかにする実験をおこなつた。得られた結果は次のとおりである。

(i) 17Cr-Fe 合金の Cr_2O_3 安定領域における $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 雰囲気中の酸化は指数則 (酸化速度指数 $k^{800^\circ\text{C}} = 0.41$, $k^{900^\circ\text{C}} = 0.46$) に従い、酸化皮膜は Cr_2O_3 である。

(ii) 17Cr-Mn-Fe 合金も 17Cr-Fe 合金と同じように、指数則にしたがつて酸化は進行するが、Mn を 0.08% 添加すると、 $k^{T^\circ\text{C}}$ は低下し、Mn が 0.13% になると $k^{T^\circ\text{C}}$ は増加しはじめ、以後は Mn の増加とともに $k^{T^\circ\text{C}}$ は上昇する。

酸化皮膜は、0.08%Mn では主として Cr_2O_3 であるが、0.13% になると最表面に MnCr_2O_4 を生成し、その下に Cr_2O_3 、そして合金素地となる酸化皮膜構造を形成する。 MnCr_2O_4 は、Mn 量の多いほどその厚さを増

加する。

(iii) 17Cr-Si-Fe 合金では、前二者同様、指数則にしたがつて酸化が進行するが、800°Cにおいては、Si量の増加とともに $kT^\circ\text{C}$ は急速に低下する。900°Cでは、Si量とともに $kT^\circ\text{C}$ は低下するが、800°Cに比較してその低下の度合は小さい。酸化皮膜は、Si量の少ないときは $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ であるが、Si量が多いときは Cr_2O_3 となる。SiO₂ は Cr_2O_3 、または $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ と合金素地との境界に存在している。

(iv) 17Cr-Fe 合金の希硫酸中の腐食は、17Cr-Mn-Fe、17Cr-Si-Fe 合金よりもすぐれ、次いで 17Cr-Mn-Fe 合金で、17Cr-Si-Fe 合金はもつとも劣る。17Cr-Mn-Fe 合金では、Mn を 0.08% 添加すると腐食速度定数 k_{corr} はやや低下するが、0.13% では増加しはじめ、以後は Mn の増加とともに k_{corr} は増大する。

Si は 0.10% で急速に k_{corr} は上昇し、その後はほぼ飽和する傾向を示すが、焼鈍時間を 10 min にした場合は、as-rolled 材とほぼ同じ傾向の k_{corr} 変化となる。60 min になると、Mn 系は Mn 量を増加しても k_{corr} はかわらない。150 min でも同じである。これに対し、Si は 60 min のとき 0.10% と 0.25% の間に極大点があり、0.49% では下位安定を示す。150 min では、0.10%Si で極大となり、60 min と同じ値の k_{corr} で安定化した。

(v) 以上の腐食挙動は MnCr_2O_4 の生成量および Si の界面濃縮によつてもたらされる Cr_2O_3 の安定性で説明できる。

本研究遂行にあたり、オージェ電子分光測定を実施していただいた元防食加工研究室課長研究員渡辺俊雄氏、電子顕微鏡観察および電子回折に有益なご助言を賜った鋼材第二研究室研究員板東誠志郎氏、腐食試験にご協力

いただいた鋼材第三研究室課長研究員工学博士轟理市氏に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) 新版ステンレス鋼便覧 長谷川正義編 (1973), p. 201 [日刊工業新聞社]
- 2) H. H. ユーリック著, 松田誠吾, 松島巖訳: 腐食反応とその制御(昭和44年), p. 56 [産業図書]
- 3) A. U. SEYBOLT: J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 3, p. 147
- 4) H. J. YEARIAN, E. C. RANDELL, and T. A. LONGO: Corrosion, 12 (1956) 10, p. 55
- 5) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry (1979) [Pergamon Press, N.Y.]
- 6) A. D. PELTON, H. SCHMALZRIED, and J. STICHER: J. Phys. Chem. Solids, 40 (1979), p. 1103
- 7) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Am. Chem. Soc., 67 (1945), p. 1398
- 8) K. T. JACOB and C. B. ALCOCK: Metall. Trans., 6B (1975), p. 215
- 9) 池田雄二, 新居和嘉: 金属材料技術研究所報告, 19 (1976) 1, p. 18
- 10) R. HULTGREN, L. R. ORR, P. ANDERSON, and K. K. KELLEY, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys (1963) [Wiley, N.Y.]
- 11) G. R. WALLWORK: The oxidation of alloys, Reports on Progress in Physics, (A Europhysics Journal published by The Institute of Physics) 39 (1976) 5, p. 401
- 12) 池田雄二: 第3版鉄鋼便覧 (I) 基礎編 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 599 [丸善]
- 13) 池田雄二, 新居和嘉: 防食技術, 31 (1982) 3, p. 156
- 14) 財前 孝, 山崎桓友, 曾村倫久: 未発表
- 15) 佐々和治, 中山忠行: 防食技術, 25 (1976), p. 657
- 16) W. C. LESLIE: Nitrogen in Ferritic Steels, AIME (1959), p. 25