

光輝焼鈍した SUS434 フェライト系ステンレス鋼の 酸化皮膜の結晶構造とその耐食性におよぼす影響

山崎桓友*・財前 孝^{2*}・浅見昭三郎^{3*}・曾村倫久^{*3}

The Crystal Structures of Oxide Films and Their Effect upon Corrosion Resistance of Bright-annealed SUS 434 Ferritic Stainless Steel

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

Synopsis:

In the previous paper,¹⁾ it has been reported that the crystal structures of oxide films formed on the surface of bright-annealed type 430 ferritic stainless steel depend on the bright-annealing conditions and chemical composition, especially Mn and Si contents of the steel, and influence the corrosion resistance of the steel to dilute sulphuric acid.

This paper deals with the influence of oxide films formed on the surface of type 434 steel upon the corrosion resistance to dilute sulphuric acid, when bright-annealed under various treating conditions.

The results obtained are as follows;

Despite that SUS 434 contains Mo as an important element to improve the corrosion resistance, oxidation behaviour of the steel (Si : 0.45%, Mn : 0.52%, Mo : 0.99%) in H₂-H₂O atmospheres with dew points of -10° to -40° C at temperatures of 800° and 900° C is almost same as that of type 430 containing same contents of Mn and Si. The crystal structures of oxide films formed on the surface of the steel, when treated in the atmospheres with dew points of -10° to -30° C at 900° C, are mainly MnCr₂O₄ and SiO₂. With increasing dew point in this range, the formation of inner oxide layer is promoted and SiO₂ precipitates in the substratum near the interface between oxide film and substratum. On the contrary, with decreasing dew point, SiO₂ precipitates densely and forms an external oxide film with MnCr₂O₄.

The corrosion resistance behaviour of bright-annealed SUS 434 can be explained by the variation of the microstructure and thickness of the oxide films formed under the varied treating conditions.

1. ま え が き

前報¹⁾において、type 430 フェライト系ステンレス鋼の光輝焼鈍材 (BA 材) の表面酸化皮膜は、焼鈍条件 (BA 条件) と鋼板組成、とりわけ Mn および Si の含有量によつてその相組成がかわり硫酸耐食性におおぼす影響の大きいことを報告した。

本研究は、さらに SUS 434 について、前報と同じ手法でその硫酸耐食性におよぼす BA 酸化皮膜の影響を明らかにするためにこなつたものである。

周知のように、SUS 434 はフェライト系ステンレス鋼のなかでもすぐれた耐食性を有しており、その耐食性向上の要因を表面構造にもとめる試みは、早くから山口²⁾、飯高³⁾によつてなされており、最近では橋本、浅見⁴⁾⁵⁾⁶⁾らの一連の研究により一層明らかにされつつあ

る。しかしながら BA 材のような高温の低酸素ポテンシャル雰囲気では生成された表面酸化皮膜が耐食性におおぼす影響について報告された例は極めて少ない。

2. 実験方法および供試材

実験装置および実験操作の手順は前報¹⁾に記述したとおりである。供試材は SUS 434 を使用した。その化学組成を Table 1 に示す。試験片は 3.8 mm の熱延板を 1 mm に冷延し、そのままの状態を 20×50×1 mm に切断し、その両面をエメリーペーパーで # 800 まで研磨し

Table 1. Chemical composition of SUS 434 specimen (wt%).

| C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | Ni | N |
|------|------|------|-------|-------|------|------|------|-------|
| 0.06 | 0.45 | 0.52 | 0.026 | 0.006 | 16.3 | 0.99 | 0.10 | 0.010 |

昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 6 月 11 日受付 (Received June 11, 1982)

* 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)

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

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

た。ついで溶剤 (ベンゼン, アセトン, エチルアルコール) で脱脂洗浄し, デシケーターに入れて完全に乾燥させてから実験に供した。

前節で述べたように, 本研究の目的は SUS 434 の硫酸耐食性におよぼす表面酸化皮膜 (相組成と膜厚) の影響を明らかにすることにあるので, まず BA 条件, すなわち H₂-H₂O 雰囲気中の露点 (d.p.) と表面酸化皮膜の相組成および膜厚との相関をもとめ, ついで硫酸耐食性におよぼすこれらの因子の影響をもとめることにした。H₂-H₂O 雰囲気中の d.p. の範囲は -10° から -47°C で, 焼鈍温度は 800° および 900°C, 焼鈍時間は 10 ~ 300 min である。

3. 実験結果

3.1 酸化皮膜の組織構造

d.p. -25°C の H₂-H₂O 雰囲気中で, 900°C × 10 min に加熱して得られた表面酸化皮膜を試験片から剥離¹⁾して, 電子回折 (ED) で同定した結果を Photo. 1 に示す。比較のために, 前報でもとめた 17%Cr-Fe 合金の結果を記した。SUS 434 の回折結果は, BA 皮膜の結晶構造が spinel (cubic, a₀=8.433 Å) で, MnCr₂O₄ (cubic, a₀=8.435 Å) と一致し, 後述するオージェ電子

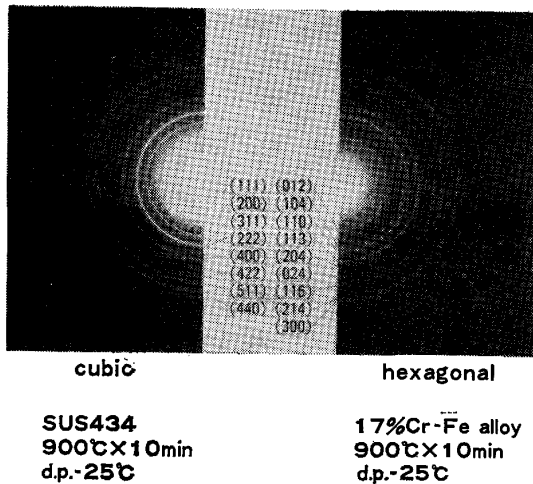


Photo. 1. Electron diffraction photographs of oxide films of the bright annealed specimens.

Table 2. Electron diffraction results of oxide films formed on the specimens heated in H₂-H₂O atmospheres with various amounts of H₂O.

| Specimen | 900°C (×10min) | | | |
|------------------|---|---|---|----------------------------------|
| | -10° | -25° | -30° | -40°C |
| SUS434 | cubic * MnCr ₂ O ₄ SiO ₂ | cubic MnCr ₂ O ₄ SiO ₂ | cubic MnCr ₂ O ₄ SiO ₂ | Cr-Si-O system compound |
| 17Cr-Fe alloy | hexagonal Cr ₂ O ₃ | hexagonal Cr ₂ O ₃ | hexagonal Cr ₂ O ₃ | O ₂ absorbed layer |

* AES measurement shows that MnCr₂O₄ contains Fe.

分光法 (AES) で測定した組成分析の結果と併せて考察すると MnCr₂O₄ であることが知られる。

Table 2 は, d.p. をそれぞれ -10°, -25°, -30° および -40°C に設定し, 900°C × 10 min 加熱して得られた BA 皮膜の ED による同定結果である。2本のアンダーラインを引いたものは酸化皮膜の主たる組織要素である。表から明らかなように, -10°, -25°, および -30°C の d.p. では酸化皮膜は主として MnCr₂O₄ であり, このほかには微量の SiO₂ が含まれていることが知られる。ただ d.p. -10°C の皮膜には AES の結果によれば皮膜/鋼板素地境界に近く Fe が検知されているので, 皮膜の主たる組織要素は MnCr₂O₄ であるが, 皮膜/鋼板素地境界近傍には Mn(Cr·Fe)₂O₄ が生成されているものと考えられる。この Fe を含む Mn-Cr spinel の生成は前報¹⁾で記述した MnO-Cr₂O₃ spinel 反応に FeO が加わつたものである。これに対し -40°C では酸化皮膜は生成されるが, 電子回折の結果からは何らの回折ビームも得られなかつた。しかし AES の測定結果では Cr, Si, O が検知されているので酸化皮膜は極めて薄い Cr-Si-O 系化合物であると推定される。

Table 3 は 800°C × 10 min, d.p. -25°, -36°, および -47°C の結果である。800°C では d.p. が -36°C でも MnCr₂O₄ が生成されており, Cr-Si-O 系化合物はより低露点 (-47°C) でなければみとめられない。d.p. -25° および -36°C では皮膜の主たる組織要素は MnCr₂O₄ で, このほか Cr₂O₃, SiO₂ が検知されている。

3.2 酸化皮膜の成長

Fig. 1 は d.p. をそれぞれ -10°, -25° および -30°C に設定した 900°C の H₂-H₂O 雰囲気における SUS 434 の酸化増量の時間的变化を示す。図は両対数で目盛られているので, 図に示した質量変化が直線であれば, 酸化皮膜の成長は指数則にしたがうことになる。すなわち, この関係は,

$$\log \Delta W = k \log t + \log c \dots\dots\dots (1)$$

であたえられる。ここで ΔW は酸化による質量の増分, k は酸化速度指数, t は焼鈍時間, c は試料表面の初期

Table 3. Electron diffraction results of oxide films formed on the specimens heated in H₂-H₂O atmospheres with various amounts of H₂O.

| Specimen | 800°C (×10min) | | |
|----------|---|---|---------------------|
| | -25° | -36° | -47° |
| SUS434 | MnCr ₂ O ₄ Cr ₂ O ₃ , SiO ₂ | MnCr ₂ O ₄ Cr ₂ O ₃ , SiO ₂ | Cr-Si-O compound |

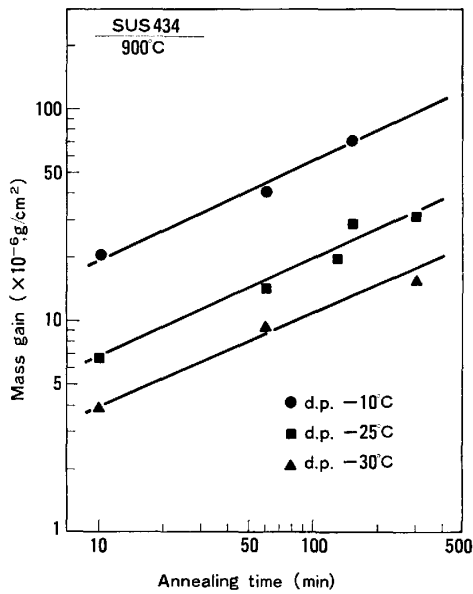


Fig. 1. Relation between mass gain of SUS 434 and annealing time when heated at 900°C in H₂-H₂O atmospheres with dew points of -10°, -25° and -30°C.

条件によつて定まる定数である。この k の値が 0.5 であれば、酸化皮膜の成長は放物線則にしたがうことになる。図において d.p. が -30°, -25°, および -10°C のように順次高くなると、 k はそれぞれ 0.44, 0.46, および 0.47 となり、SUS 434 の酸化が放物線則に近づくことが知られる。この結果を酸化皮膜の組織要素と対応してみると、900°C × 10 min, d.p. -30°, および -25°C の酸化皮膜は主たる組織要素が MnCr₂O₄ であるのに、d.p. -10°C では Mn(Cr·Fe)₂O₄ が検知されている。それゆえ酸化皮膜は d.p. が高くなると組織要素の一部が Mn(Cr·Fe)₂O₄ となり、Mn(Cr·Fe)₂O₄ のように結晶中に Fe が包含される spinel では、その酸化のメカニズムは放物線則にしたがうものようである。これに対し、d.p. -40°C では酸化皮膜は極めて薄い Cr-Si-O 系化合物であり、皮膜は生成されるが成長せず、試料表面で H₂O が脱・吸着をくりかえしているものと考えられる。

3.3 酸化皮膜の AES 測定結果

Fig. 2, 3, および 4 に、d.p. -10°, -25°, および -30°C の H₂-H₂O 雰囲気中で、900°C × 10 min 加熱して得られた酸化皮膜の AES 測定結果を示す。Fig. 4 のみ、d.p. が低い (-30°C) ので、焼鈍時間を 60 min とした。

Fig. 2 は d.p. -10°C の結果である。エッチング時間が 1 × 10²s までは Cr と Mn は相対強度がほぼ同じ値であるが、1 × 10²s をこえると皮膜/鋼板素地境界 O の

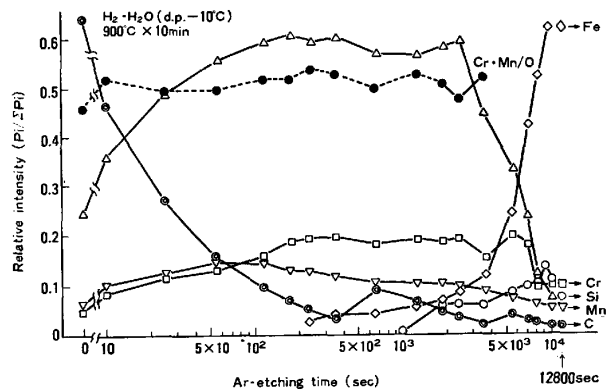


Fig. 2. Composition profiles of the elements from Auger data of SUS 434 heated at 900°C for 10 min in H₂-H₂O atmosphere with dew point of -10°C.

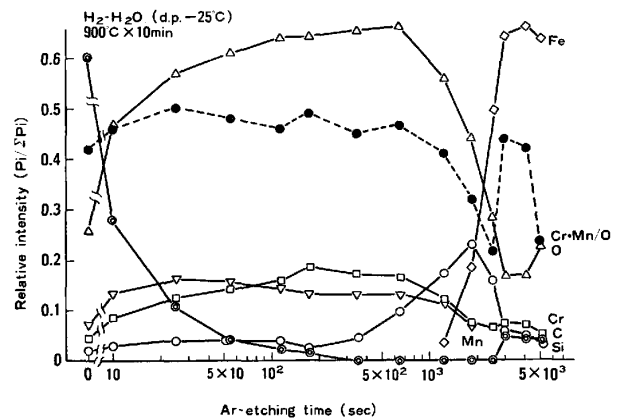


Fig. 3. Composition profiles of the elements from Auger data of SUS 434 heated at 900°C for 10 min in H₂-H₂O atmosphere with dew point of -25°C.

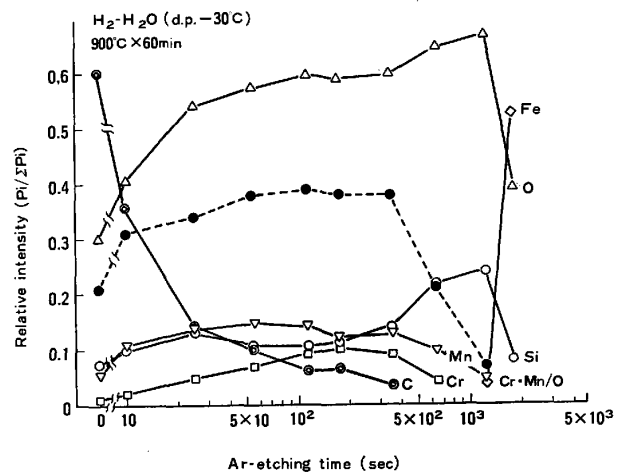


Fig. 4. Composition profiles of the elements from Auger data of SUS 434 heated at 900°C for 60 min in H₂-H₂O atmosphere with dew point of -30°C.

値が低下しおわる時点：12.8 × 10³s) までは Cr の相対強度の方が高くなる。Si は 2 × 10³s までは全く検知されないが、これをこえると相対強度は急に上昇し、多少

の高低はあるがかなり高い値を示しながら 12.8×10^3 s の鋼板組成の値までつづく。

Fig. 3 は d.p. -25°C の場合である。エッチング時間が 70 s までの極めて皮膜表面近傍においては、Cr よりも Mn の相対強度の方が高い。しかし、70 s をこえたと 1.5×10^3 s までは、Cr の方が高くなっている。Si は皮膜全域にわたって検知されているが、鋼板素地との境界に近づくにしたがってその相対強度が高くなり、 2×10^3 s で極大を示している。

Fig. 4 は d.p. -30°C の結果であるが、d.p. -10° および -25°C の場合とことなり、皮膜全域にわたって Mn の相対強度が高く、Cr が低い。しかも、Si は Cr よりも高く、Mn とほぼ同じ強さである。そして、 $25 \sim 2 \times 10^2$ s の間では Mn よりやや低い値を示すが、 2×10^2 s をこえるとかえって高くなり、ほぼ 1.5×10^3 s で極大を示す。

この AES と前節の ED との結果にもとづいて、各 d.p. の酸化皮膜の組織構造を整理すると次のようである。

d.p. -10°C の酸化皮膜は、主たる組織要素が Mn Cr_2O_4 であるが、皮膜/鋼板素地界面近傍に Mn(Cr·Fe) $_2\text{O}_4$ を生成しており、しかも鋼板素地との境界の素地側に SiO_2 が濃厚に析出している。

これに対し、d.p. -25°C では、組織構造はおおむね d.p. -10°C と同じであるが、この場合は皮膜全域にわたって SiO_2 が存在し、その量は鋼板素地との境界に近づくにつれて増大している。したがって酸化皮膜は Mn Cr_2O_4 と少量の SiO_2 とからなり、 SiO_2 自体は鋼板素地との境界近傍の皮膜ほど濃厚に存在する形態をとることが知られる。

d.p. -30°C の皮膜は d.p. -25°C の場合に似て主たる組織要素が Mn Cr_2O_4 と SiO_2 である。しかし Mn Cr_2O_4 の Cr 量は低く、また SiO_2 も d.p. -25°C と同様に鋼板素地との境界に近づくにつれてその量は高くなるが d.p. -25°C に比較すればかなり多いことがわかる。

AES の測定は、図に示した合金元素のほかに、Mo, N についてもおこなったが、酸化皮膜中にはこれらの元素は検知されなかつた。SUS 434 には 1% 程度の Mo が添加されており、この Mo が鋼の耐食性向上に寄与しているのであるが、BA 酸化皮膜中には、Mo に関する限りいかなる形態の酸化物も存在していないことが知られた。したがって酸化皮膜中に検知される主要合金元素は Cr, Mn, Si, および O であつて、これらの元素の相対強度の変化、とりわけ Cr·Mn/O の変化をみると、

d.p. が高いほどその値が高く、Si は皮膜/鋼板素地境界に多いことが知られる。そして Si の極大を示す位置が、d.p. が低下するにともない鋼板素地から酸化皮膜中に移行するのがみとめられる。この移行は d.p. が -10° と -25°C の間でおこっている。すなわち FeO の解離圧以下の酸素ポテンシャルの $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 雰囲気においては、d.p. が高いと SUS 434 の Si(0.45%) が鋼板素地に SiO_2 を析出して内部酸化層を形成するのに対し、d.p. が低いと外部酸化層、または濃縮された内部酸化層を生成することを示す。ちょうど、d.p. -10° と -25°C の間が供試材である SUS 434 の内部酸化層を形成する限界を指すものと考えられる。

3.4 腐食挙動

BA 酸化皮膜を有する SUS 434 の硫酸耐食性をみるため、前報¹⁾と同じ方法で硫酸水溶液 (0.94 wt%, H_2SO_4) における腐食挙動を観察した。

Fig. 5 は d.p. -25°C の H_2 H_2O 雰囲気中で 900°C に加熱した試料の腐食減量の焼鈍時間による変化を示す。

焼鈍時間は 10, 60, 130, および 300 min である。図から明らかなように、 $900^\circ\text{C} \times 10$ min の焼鈍材の腐食減量は浸漬初期においては少ないが、やがて徐々に増大しはじめ、浸漬時間が 60 min を過ぎるころから、ほぼ直線的に増加する。すなわち腐食速度は一定となる。

$900^\circ\text{C} \times 60$ min の焼鈍材は浸漬後 60 min の間は腐食減量を全く示さないが (横軸 AB に相当する部分一簡単のため AB 領域とよぶ)、浸漬時間が 60 min を過ぎると、上に凹に腐食減量が増加しはじめ、180 min を過ぎるとほぼ直線となる。 $900^\circ\text{C} \times 130$ min の焼鈍材は、焼鈍時間が 2 倍以上長くなつたにもかかわらず AB 領域はそれほど増大せず、浸漬時間が 60 min を少し過ぎるころ腐食減量が上に凹になり、その後ほぼ直線的に変

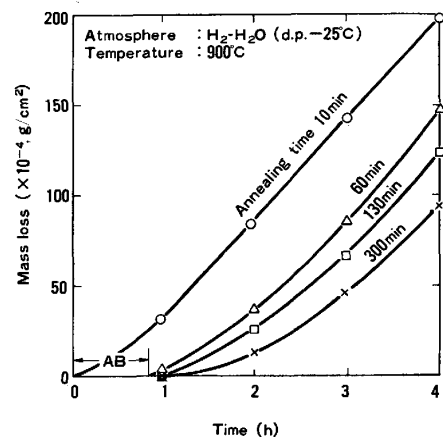


Fig. 5. Result of 1% H_2SO_4 dipping test at 50°C .

化する。この経過は 900°C×60 min 焼鈍材とおおむね同じである。900°C×300 min の焼鈍材についても、腐食挙動は 900°C×130 min とほとんど変わらないが、AB 領域につづく上に凹の領域がゆるやかになり、腐食減量が低下している。したがって腐食減量におよぼす焼鈍時間の影響は AB 領域よりも上に凹の領域において著しいといえることができる。

3.3 で記述したように、d.p. -25°C の H₂-H₂O 雰囲気中で 900°C に加熱して得られる酸化皮膜は、主として MnCr₂O₄ からなり、皮膜と鋼板素地との境界に SiO₂ が多く存在する組織構造を示す。この組織構造の形態は焼鈍時間が延長しても、本実験の範囲内においてはほとんど変化はみとめられなかつた。それゆえ Fig. 5 に見られるような焼鈍時間の延長にともなう腐食減量の低下は、MnCr₂O₄ 皮膜の厚さに関係があるように考えられる。しかしながら図から明らかなように腐食減量曲線には腐食減量のない AB 領域と上に凹に腐食が進行する領域とがある。このことは、BA 材の腐食がただ単に MnCr₂O₄ の化学的特性にのみ依存するのではなく、焼鈍時間の延長にともなう皮膜の組織変化、とりわけ種々の欠陥を考慮に入れる必要のあることを示唆している。

Fig. 6 は腐食減量におよぼす焼鈍時間と d.p. との関係を示す。腐食減量は g/cm²·2h で表示したが、これは試料を硫酸水溶液中に浸漬してから 2h 経過したのちの腐食減量に相当する。したがって、Fig. 5 の AB 領域が長く、上に凹の領域の曲率半径が大きいほどこの値は小さくなる。通常、材料の腐食減量の時間的変化

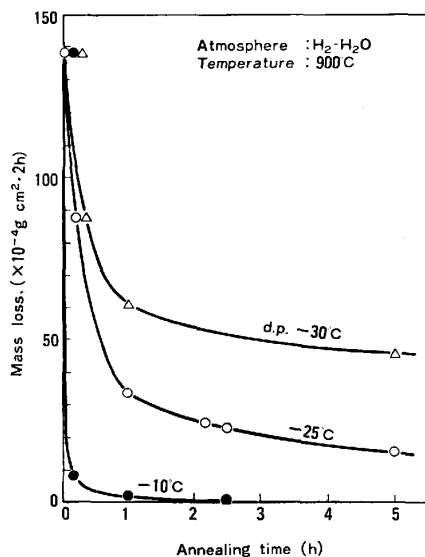


Fig. 6. Effect of dew point in the atmospheres upon mass loss of the specimens, when evaluated in 1% H₂SO₄ dipping test at 50°C.

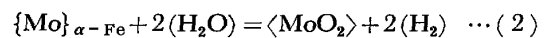
(腐食速度)は腐食減量曲線の規定時間における接線の勾配(微分値)で表示されるが、BA 皮膜を有する材料の耐食性を評価するには、BA 皮膜の腐食環境に対する障壁(バリアー)としての効果も併せて考慮する必要がある。それゆえ、本報においては、AB 領域を十分カバーし、なおかつ上に凹の腐食減量を示す領域も評価できるよう浸漬時間の間隔を選ぶ必要がある。Fig. 5 から推定すると、この浸漬時間は 2h にとれば十分であるので、腐食減量を評価する基準を g/cm²·2h とし、浸漬開始より 2h 経過する間における腐食減量をもつてした。

BA 皮膜を有する焼鈍材の硫酸水溶液中の腐食挙動から推察すると、腐食減量は d.p. の高いほど、また焼鈍時間の長いほど低下している。すなわち、主として MnCr₂O₄ からなる酸化皮膜が厚くなるほど耐食性が向上するといえることができる。

4. 考 察

SUS 434 を弱酸性雰囲気中で加熱すると、商用鋼の化学組成の場合は、Mn および Si がある量含まれているため、通常おこなわれる BA 処理条件では、酸化皮膜は、主として MnCr₂O₄ からなり、d.p. が低い(-25°C 以下)ときは SiO₂ が皮膜(MnCr₂O₄)/鋼板素地境界近傍の皮膜側に存在するような組織構造をとる。本実験に採用した温度および d.p. の範囲では、d.p. が高いほど酸化皮膜中の金属イオン(Mn, Cr)の濃度が増加し、Cr·Mn/O の値が高まつており、とりわけ Cr 量の上昇が顕著である。このような MnCr₂O₄ からなる組織構造をもつ酸化皮膜は硫酸水溶液に対して腐食抵抗を示し、d.p. の高い(-10°C)雰囲気中で生成された金属イオン濃度の高い酸化皮膜ほど腐食減量は少なく、したがって、すぐれた耐食性を示すことがわかる。しかしながら鋼の耐食性を向上する Mo は酸化皮膜のどこにも存在が認められていない。この理由を考察する。

本実験に使用した SUS 434 は Mo を 0.99% 含有している。Mo の酸化物として、熱力学データの知られているものは MoO₂ と MoO₃ である。鋼中の Mo が H₂-H₂O 雰囲気中で酸化し、MoO₂、あるいは MoO₃ をそれぞれ生成する過程を考えてみると、次のようである。



$$\Delta G_T^\circ = -26\,000 - 13.56T \log T + 61.22T$$



$$\Delta G_T^\circ = 20\,200 + 6.9T$$

{ }_x は X 相に固溶する元素, < > は固相, () は

Table 4. ΔG_T° of formula (2).

| Temp.(°C) | ΔG_T° (cal/mol) | K_p |
|-----------|------------------------------|-------|
| 800 | -4406 | 7.9 |
| 900 | -3009 | 3.6 |

気相を表す。それゆえ α -Fe 中の Mo が H_2O と反応して MoO_2 を生成し、さらに MoO_2 が H_2O と反応して MoO_3 を生成する過程は式(2)および(3)をたどるものと考えられる。式(3)の標準自由エネルギーの変化(ΔG_T°)は正であるから、 H_2 - H_2O 雰囲気中では MoO_3 は生成されない。

次に MoO_2 について考察する。本実験では焼鈍温度が 800° および $900^\circ C$ であるので、式(2)の ΔG_T° をもとめると、 ΔG_T° は Table 4 に示すとおり値となる。式(2)の反応の ΔG_T° は -3 と -4 kcal/mol 程度の値で極めて微弱である。式(2)の平衡は質量作用の法則から次式のように表され、平衡定数 K_p と ΔG_T° との関係は $\log K_p = -\Delta G_T^\circ / 4.574 T$ のようであるから、

$$K_p = a_{MoO_2} \cdot p_{H_2}^2 / a_{Mo} \cdot p_{H_2O}^2 \dots \dots \dots (4)$$

式(4)を使つて p_{H_2O} / p_{H_2} をもとめると、 $800^\circ C$ では 4.68, $900^\circ C$ では 6.89 の値があたえられる。ここに a_{MoO_2} は 1, a_{Mo} は Mo のモル分率に等しいとし、 5.87×10^{-3} とおいた。 p_{H_2O} / p_{H_2} のこのような値は H_2 - H_2O 雰囲気の d.p. $90^\circ C$ をこえる値であり、本実験のような弱酸化性雰囲気においては MoO_2 は安定に存在しえないことがわかる。

以上の考察から明らかなように MoO_2 も MoO_3 もともに安定に存在しえないので、本実験で酸化皮膜中に Mo が検知されないのは、この理由によるものと考えられる。したがつて本実験で使用した試料が H_2 - H_2O 雰囲気中で酸化皮膜を生成して成長せしめる過程は、Mo の酸化物は考慮に入れなくてよいから、SUS 434 の BA 皮膜の生成過程は、Mo を含まない type 430 と同じ酸化過程をたどるものと考えられる。Mo が関与する三元系以上の酸化物を検索すると、 $MnO \cdot MoO_3^{7)8)}$, $FeO \cdot MoO_3^{7)}$, $FeO \cdot MoO_2^{9)}$, $Cr_2O_3 \cdot 3 MoO_3^{10)}$, $FeO \cdot MoO_3^{11)}$, $\alpha, \beta FeO \cdot MoO_3^{11)}$, $Fe_2O_3 \cdot 3 MoO_3^{12)}$ があるが、いずれも酸素ポテンシャルの高い雰囲気の中でなければ安定に存在しえないものばかりである。

次に、Si の内部酸化層の生成について考察する。

C. WAGNER¹³⁾によれば、AB 合金(酸化物の安定度、 $BO > AO$)の B の濃度 $N_B^{(s)}$ (原子分率) および拡散定数 D_B ($cm^2 \cdot s^{-1}$) ならびに合金における酸素の拡散定数 D_O ($cm^2 \cdot s^{-1}$)、および合金表面の酸素濃度 $N_O^{(s)}$ (原子分率)

の間に次のような関係が成立するとき、合金表面に BO の内部酸化層が生成される。

$$\text{条件(A)} \quad D_B / D_O \ll N_O^{(s)} / N_B^{(s)} \ll 1 \dots \dots \dots (5)$$

$$\text{条件(B)} \quad N_O^{(s)} / N_B^{(s)} \ll D_B / D_O \ll 1 \dots \dots \dots (6)$$

条件(A)の場合 ($D_B \cdot N_B^{(s)} \ll D_O N_O^{(s)}$) は、合金内部から内部酸化層に拡散する B の量が極めて少なく、そのため BO の濃縮層が形成され難いのにに対し、条件(B)の場合 ($D_B N_B^{(s)} \gg D_O N_O^{(s)}$) は、合金表面に B が濃縮され、ついには BO の連続した層が形成されるにいたる。すなわち、後者の場合は、酸素の拡散と同時に B の拡散が合金の酸化機構を決めることがわかる。

供試材の内部酸化層を構成する酸化物は SiO_2 と考えられるので、解析を簡単にするため二元系合金の Fe-Si 合金 (Si: 0.45%) における内部酸化の条件を考察する。ここで合金 AB の B は Si であるから、 $N_{Si}^{(s)}$, $D_{Si}^{(s)}$, $N_O^{(s)}$, および $D_O^{(s)}$ をもとめると、 $900^\circ C$ においてはそれぞれ 0.0089 , 1.30×10^{-10} , 2.889×10^{-6} , および 1.866×10^{-6} となる。これらの値を式(5)または(6)の D_{Si} / D_O , $N_O^{(s)} / N_{Si}^{(s)}$ に入れると、

$$D_{Si} / D_O = 1.30 \times 10^{-10} / 1.866 \times 10^{-6} \\ = 6.967 \times 10^{-5} \dots \dots \dots (7)$$

$$N_O^{(s)} / N_{Si}^{(s)} = 2.889 \times 10^{-6} / 8.90 \times 10^{-3} \\ = 3.246 \times 10^{-4} \dots \dots \dots (8)$$

がえられ、条件(A)を満足することが知られる。

条件(A)によつて内部酸化層が形成される場合は、 D_O が $N_O^{(s)}$ に関係なく一定であるとする、内部酸化層の厚さ ξ は次のようにあたえられる¹³⁾。

$$\xi = (2 \cdot N_O^{(s)} \cdot D_O \cdot t / \nu \cdot N_{Si}^{(s)})^{1/2} \dots \dots \dots (9)$$

t は酸化時間(焼鈍時間)、 ν は酸化物 BO の B イオンあたりの O イオンの数、 SiO_2 では 2 となる。

式(9)に前述の諸数値を入れると、焼鈍時間は 10 min であるから ξ は $6.029 \times 10^{-4} cm$ (6μ) がえられる。

Fig. 2 において内部酸化層の厚さ(エッチング時間で表示)が Si のオージェスペクトルの現れる時点 ($1 \times 10^3 s$) から鋼板組成の Si% に相当するオージェスペクトルの相対強度(図の 12 800 s と表示した位置の Si 値)に到達した時点までとすると、そのエッチング時間は $11.8 \times 10^3 s$ (197 min) である。 SiO_2 を含む鉄素地のエッチング速度が $50 \text{ \AA}/min$ であつたので、このエッチング時間に相当する内部酸化層の厚さは $9.833 \times 10^{-5} cm$ (約 1μ) である。この値は計算値とオーダー的にはほぼ対応する。

三吉、門¹⁶⁾によれば、Fe-Si 合金の内部酸化は酸素の拡散が合金の結晶方位や結晶粒界の影響を受けやすいので、生成される内部酸化層は式(9)で表される ξ と $N_{Si}^{(s)}$

との関係とは異なり、 $N_0^{(9)}$ の高いほど ξ の厚いこともある。また、 ξ と p_{O_2} との関係は式(4)と(9)とから明らかのように ξ は $p_{O_2}^{1/4}$ に比例するが、 p_{O_2} が著しく低いときは酸素の拡散量が減少するため、Si の外向拡散量が無視できなくなり、その結果内部酸化の生成条件が条件(B)式(6)に移行し、内部酸化層の Si の濃縮がおこなわれる。

本実験のような Fe-Cr 合金における Si の内部酸化の場合は、その理論的解析は複雑である。ATKINSON¹⁷⁾によれば、Fe-Si 合金の内部酸化におよぼす Cr の影響は $N_0^{(8)}$ におよぼす Cr の影響のみを考慮すれば足りるといわれる。もしそうならば SUS 434 の主要合金元素である Cr もまた $N_0^{(8)}$ を低下すると考えられるので、その結果として ξ は薄くなり、条件によつては SiO_2 の外部酸化層が生成されやすくなることが推測される。

SUS 434 の d.p. $-10^\circ C$, $900^\circ C \times 10 \text{ min}$ の酸化では皮膜/鋼板素地境界に接して $Mn(Cr \cdot Fe)_2O_4$ の外部酸化皮膜が生成されるため、皮膜に接する鋼板素地の $N_0^{(8)}$ は $Mn(Cr \cdot Fe)_2O_4$ の解離酸素圧に相当する酸素ポテンシャル p_{O_2} に比例した低い値になる。それゆえ式(5)の値は先に推定した値 (2.886×10^{-6} 原子率)¹⁵⁾ より低くなり、内部酸化層も薄くなることが予想される。また H_2-H_2O 雰囲気中の d.p. を下げれば ($-10^\circ C$ から $-30^\circ C$)、雰囲気中の p_{O_2} が低下するので SiO_2 が濃縮し、 $MnCr_2O_4$ とともに連続した外部酸化層が形成される。Fig. 2 からもとめた ξ の値が約 1μ (計算値: 6μ) であり、Fig. 3 および 4 に $MnCr_2O_4$ と SiO_2 (Si-AES 相対強度の高い領域) の外部酸化層が検知されるのも上記の理由によるものと考えられる。

一般に酸化皮膜が金属イオンの外向拡散で成長するときは、鋼板素地境界に空孔が導入されて金属イオンの移動が阻害され、その結果皮膜の成長が不均一となる。さらに皮膜がある程度以上に厚くなると、皮膜内に応力が誘起され、ついには皮膜にき裂が生ずるにいたる¹⁸⁾。このように酸化皮膜には種々の欠陥が内蔵されているので、それらが皮膜の成長とともに顕在化してくると腐食性物質に対する保護性がしだいに損なわれはじめることは容易に類推できる。Fig. 5 において AB 領域が焼鈍時間を延長しても延長した割には広がらないのはこのためと考えられる。

3.1 で述べたように本研究の BA 処理条件においては皮膜の主たる組織要素が $MnCr_2O_4$, $Mn(Cr \cdot Fe)_2O_4$, Cr_2O_3 , および SiO_2 であり、Mo の化合物は全く検知されていなかった。酸化皮膜が鋼板素地から Cr, Mn, Si, Fe の供給を受け、それらを消費しながら成長する

に対し、Mo はほとんど消費されなかつたとすると当然 Mo は皮膜/鋼板素地境界に蓄積されることが予想される。そこで $900^\circ C \times 10 \text{ min}$, d.p. $-10^\circ C$ (Fig. 2) の試料をえらび、その境界近傍を AES で精細に測定したところ、 12800 s の位置の Mo と Si のオーグジュスペクトル強度がそれぞれ 0.0106 , 0.0775 であることを見出した。この値 (Mo) は同じ試料の 1800 s での測定値が nil であつたことと対比すると、Mo がこの領域に蓄積していることを示唆するに十分な量である。これらのことから焼鈍時間を延長してもその割に腐食減量曲線の AB 領域が拡大せず、また上に凹にゆるやかな領域が増大するのは、上記のような皮膜の成長にともなう欠陥の顕在化と皮膜/鋼板素地境界への Mo の蓄積に起因する耐食性の向上とがその要因の一つと考えられる。

5. む す び

SUS 434 の BA 酸化皮膜の組織構造におよぼす BA 処理条件と BA 酸化皮膜を有する SUS 434 の硫酸耐食性を追究した。

得られた結果は次のとおりである。

(1) H_2-H_2O 雰囲気 (温度: $800^\circ C$ および $900^\circ C$, d.p.: $-10^\circ C$ 以下) における SUS 434 の酸化は前報で述べた type 430 と同じ酸化機構で進行するものと考えられる。

生成される酸化皮膜は $MnCr_2O_4$, $Mn(Cr \cdot Fe)_2O_4$, Cr_2O_3 , および SiO_2 からなり、その主たる相組成は $MnCr_2O_4$ である。

(2) $MnCr_2O_4$ は $900^\circ C$ では d.p. $-30^\circ C$ 以上、 $800^\circ C$ では $-36^\circ C$ 以上のとき生成される。 $900^\circ C$ では d.p. が高く ($-30^\circ C$ から $-10^\circ C$) になると、 $MnCr_2O_4$ である Mn-Cr spinel の Mn, Cr 量が増え、 $-10^\circ C$ では $MnO-Cr_2O_3$ spinel 反応に FeO が加わり、spinel に Fe が固溶して皮膜/鋼板素地境界に近くに $Mn(Cr \cdot Fe)_2O_4$ を形成する。

$800^\circ C$ では d.p. $-25^\circ C$ でも、まだ $Mn(Cr \cdot Fe)_2O_4$ は形成されず、 Cr_2O_3 が未反応のまま皮膜中に存在する。低露点 (d.p._{800°C}: $-47^\circ C$, d.p._{900°C}: $-40^\circ C$) では、極めて薄い Cr-Si-O 系化合物の皮膜を生成する。

(3) 酸化皮膜の成長は指数則にしたがいがいい、 $900^\circ C$ においては d.p. が高いほど酸化速度指数 (k) は 0.5 に近づき、放物線則にしたがうようになる。

(4) $900^\circ C$, d.p. $-10^\circ C$ では SiO_2 の内部酸化層が形成される。しかし $-25^\circ C$ では SiO_2 の析出層が濃縮され、外部酸化層を形成するようになる。この傾向は d.p. の低下とともにつよまる。

(5) BA 皮膜を有する SUS 434 の硫酸耐食性は、BA 処理における温度、時間、d.p. (厳密には酸素ポテンシャル $\approx p_{H_2O}/p_{H_2}$) に依存し、とりわけ d.p. の影響が大きい。すなわち BA 材の硫酸耐食性は Mn-Cr spinel の組成および組織構造に依存し、spinel の Mn および Cr 濃度が高く、欠陥の少ない緻密な状態ほどすぐれていることが知られる (Fig. 2, 5, および 6)。

文 献

- 1) 山崎桓友, 財前 孝, 浅見昭三郎, 曾村倫久: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 126
- 2) 山口成人: Bull. chem. Soc., (Japan), 18 (1943), p. 53
- 3) 飯高一郎: 合金学新論 (1953) [岩波書店]
- 4) K. HASHIMOTO, K. ASAMI, and K. TERAMOTO: Corros. Sci., 19 (1979), p. 3
- 5) K. HASHIMOTO, K. ASAMI, and T. MASUMOTO: 同上, 19 (1979), p. 165
- 6) K. ASAMI, K. HASHIMOTO, and S. SHIMODAIRA: 同上, 18 (1978), p. 151
- 7) A. P. YOUNG and C. M. SCHWARTZ: Science, 14 (1963), p. 348
- 8) ASTM Powder Diffraction File, No. 18-783
- 9) L. N. RUSSAKON, L. A. NOVOKHATSKII, L. M. LENEV, and A. A. SAVINSKAYA: Dokl. Chem. Tech., 160/161 (1965), p. 39
- 10) V. K. TRUNOV and L. M. KOVBA: Inorg. Materials, 2 (1966), p. 127
- 11) A. W. SLEIGHT, B. L. CHAMBERLAND, and J. F. WEIHER: 同上, 4 (1968), p. 1093
- 12) L. M. PLYASOVA and L. M. KEFELI: 同上, 3 (1967), p. 812
- 13) C. WAGNER: Z. Electrochem., 63 (1959), p. 772
- 14) R. J. BORG and D. Y. F. LAI: J. appl. phys., 41 (1970), p. 5193
- 15) W. FRANK, H. J. ENGELL, and A. Seeger: Trans. Metall. Soc. AIME, 242 (1968), p. 749
- 16) 三吉康彦, 門 智: 日本金属学会誌, 31 (1967) 4, p. 481
- 17) A. ATKINSON: Corros. Sci., 22 (1982) 2, p. 87
- 18) 金属材料の高温酸化と高温腐食 (腐食防食協会編) (1982), p. 42 [丸善]