

(496) フェライト系ステンレス鋼の初期酸化挙動

川崎製鉄(株)技術研究本部

○鈴木敏子 山下孝子 大橋善治

1. 緒言 ステンレス鋼の耐食性は、表面に形成される酸化膜の構造によって大きく左右される。これらの酸化膜については、すでに数多くの研究が報告されているが、そのほとんどがμオーダーの厚さのものを対象にしており、極く薄い酸化膜の解析はあまり試みられておらず、初期酸化機構は明らかではない。初期酸化機構の解明には、薄い酸化膜の構造を解明することが重要である。そこで表面分析法による初期酸化膜の構造解析を試みた。酸化条件をいくつか設定し、系統的な比較を行なうこととした。また複数個の分析手法を用いて、得られたデータを総合的に比較検討した。以下に今回の実験で得られた知見を報告する。

2. 実験 本実験にはFe-17%Cr真空溶解材を用いた。化学組成をTable. 1に示す。試料は電解研磨ないしはペーパー(#800)研磨し、Table. 2に示した条件で酸化した。その後二次イオン質量分析法(ARL-IMMA)、走査型オージェ電子分光法(PHP-595)、光電子分光法(VG-ESCA LAB5)による元素分析および状態分析に供した。なお最表面の深さ方向の状態分析には光電子分光法の角度分解法による測定も試みた。

Table. 1 Chemical composition of Fe-Cr alloy

C	Si	Mn	P	S
0.002	<0.01	<0.01	0.003	<0.001
Al	Cr	O	N	
0.025	17.0	0.004	0.0015	wt%

Table. 2 Oxidation conditions

Atmosphere	Dry air (D. P. -15°C)
	N ₂ +0.1%O ₂ D. P. 55°C
Temperature	600°C, 800°C
Duration	5, 15, 60 min

3. 結果 オージェ電子分光法および角度分解光電子分光法によって、非破壊で最表面50Å以下の構造を明らかにできた。また二次イオン質量分析法による深さ方向の分析結果は、光電子分光法による結果と良く一致した。今回の実験で得られた結果は以下の通りである。1). 研磨法による表面酸化膜の構造の違いが、非破壊分析法で明らかになった。電解研磨試料の最表面ではCrの選択酸化膜が形成されておりFeは極表面のみ酸化されているのに対し(Fig. 1), ペーパー研磨試料表面では、バルク組成とほぼ同じ組成で、Fe, Crともに電解研磨試料より深くまで酸化されていた。

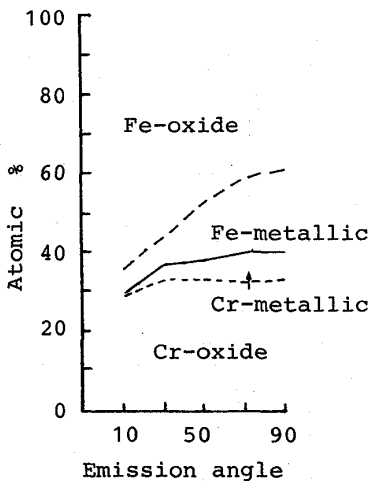


Fig. 1 Relation between emission angle and Concentration of alloy elements obtained by ESCA for electrolytically polished sample.

2). 600°Cにおける酸化では、まず初めに最表面にCrの欠乏層が形成され、酸化が進むに従ってCrが表面に濃化することが確認された(Fig. 2)。この際、Crの表面への濃化速度は、表面仕上げによって影響され、ペーパー研磨仕上げの方が、電解研磨材よりも速い。さらに電解研磨した試料では雰囲気によっても異なり、加湿雰囲気の方が乾燥大気よりも速い。

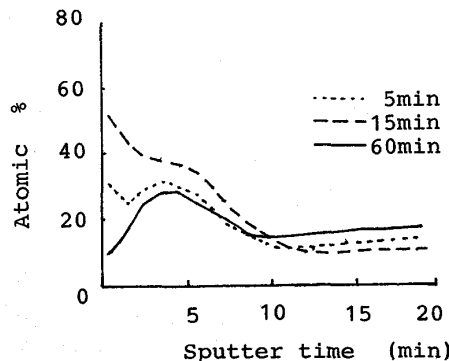


Fig. 2 In-depth profiles of Cr obtained by SIMS for electrolytically polished samples oxidized at 600°C in the atmosphere containing water vapor.

3). 800°Cの酸化では、Crの表面への濃化速度が非常に速く、わずか5分の酸化で顕著な表面濃化が起っているが、酸化雰囲気や表面仕上げによる酸化過程への影響は、今回の実験条件内では認められなかった。