

ステンレス鋼の光輝焼なまし

山 崎 恒 友

鶴岡工業高等専門学校 〒997 鶴岡市大字井岡字沢田 104

(1988年9月26日受理)

Bright-Annealing of Stainless Steels

Taketomo YAMAZAKI

Technical College of Tsuruoka 104, Sawata, Inooka, Tsuruoka-shi, Yamagata 997

(Received September 26, 1988)

This review describes a recent advanced knowledge of the thermodynamics of Fe-Cr-O system in such low oxygen potential atmospheres as that in bright annealing. More attention is paid to the redox reactions of Fe-Cr-O system, especially the reaction of chromium in a ferrous alloy with the water vapor in BA atmospheres having low dew points to form Cr_2O_3 and FeCr_2O_4 . An outline of the surface characteristics of Fe-Cr alloy as bright annealed is given together with a discussion of the crystal structure of oxide films and their effect on the behavior of corrosion.

1. 結 言

鉄鋼を無酸化で高温焼なましする工程を工業的に行うようになったのは 19 世紀の終わりごろといわれる。炉雰囲気調整は木炭変成炉で N_2 , H_2 , CO を生成して行うものであった¹⁾。その後、幾度かの変遷をへて、今日のように鋼表面が奇麗で光輝状態のものが得られるようになり、その技術を光輝熱処理 (BA 処理) と呼ぶようになった。BA 処理は酸洗などの後処理が省略できるので高合金鋼ストリップ・メーカーに重用され今日にいたっている。

日本熱処理技術協会“ステンレス鋼の光輝焼なまし材の表面特性”研究部会のアンケート調査²⁾の結果によれば、今日、ステンレス鋼の BA 製品は、一部管材または線材を除いて、その 95% 以上は厚さ 1.0 mm 以下の薄板製品であることが明らかとなり、昭和 59 年度ベースでは、BA 製品の生産量はオーステナイト系が 7 万 1500 t、フェライト系が 9 万 5800 t で合計 16 万 7300 t の多きに達する。

ガス雰囲気における BA 処理法の原理は、鋼を微量の酸化性成分を含むガス雰囲気中で、雰囲気酸素分圧 (雰囲気酸化能を表示するとき、酸素ポテンシャル, P_{O_2}

と呼称) を鋼表面に生成される鉄系酸化物の酸素解離圧 (π_{AO} と表示) よりも低くなるように調整して加熱するにある。理論上は、合金 AB の酸化の熱力学 (A-B-O 系の熱力学, 合金および酸化皮膜中の A, B, O, A-B-O 系酸化物の活量分布), 酸化の動力学 (合金および酸化皮膜中の A, B, および O の拡散), 操作上は鋼組成, 雰囲気ガス組成および流量, 加熱温度, および時間が関与し、しかもこれらは相互に関連している。

2. Fe-Cr-O 系の熱力学

Fe-Cr-O 系状態図は、 P_{O_2} - T (ξ : 一定), ξ - T (P_{O_2} : 一定), および η - ξ (T : 一定) 図が広く用いられる。ここに、 ξ は原子分率, η は $n_{\text{O}}/(n_{\text{Fe}} + n_{\text{Cr}})$ である。また、 n_x は x のモル数である。Fig. 1 は Pelton ら³⁾が最近発表した Fe-Cr-O 系 1173 K における P_{O_2} - ξ 図である。作図に必要な Fe-Cr 合金および Fe-Cr-O 系酸化物の熱力学的諸量は、スピネルを除けば、比較的精度よく与えられている^{3,4)}。スピネルの熱力学も、近年新たに開発されているエネルギー・システム用高温高強度材料の研究の進展とともに多くの結果⁵⁻⁷⁾が発表されている。

通常、ステンレス鋼は 18 Cr のフェライト系および 18 Cr-8 Ni のオーステナイト系がもっともよく知られ

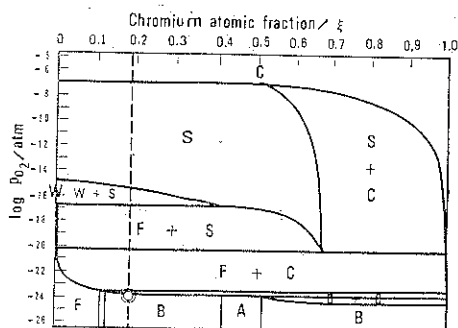


Fig. 1 Log P_{O_2} - ξ diagram for Fe-Cr-O system at 1173 K. Vertical dotted line indicates the location of $\xi=0.19$ which is equal to 18 mass % of chromium in content for Fe-Cr alloy. Double circle shows the lowest limit below which Cr_2O_3 never occurs. C corundum; S spinel; W wustite solid solution; F FCC gamma alloy; B BCC alpha alloy; A sigma phase³⁾.

ている。18% Cr-Fe 合金の Cr の ξ は 0.19 であるからフェライト系ステンレス鋼の SUS 430 では Fig. 1 の $\xi=0.19$ をたどることによって 1173 K において生成される酸化物の相組成の酸素ポテンシャルによる変化を知ることができる。図から明らかなように、 $\log P_{O_2}$ を -24 以下に保持すれば Cr_2O_3 は生成されない。 $\log P_{O_2}$ が -20 になるとスピネルが生成され、-17 に高めるとスピネルに加えてウスタイト、 FeO 、も生成されるにいたる。-15~-7 ではスピネル相で Fe_3O_4 - $FeCr_2O_4$ 固溶体である。-7 以上ではコランダム相 (Cr_2O_3 - Fe_2O_3 固溶体であることがわかる。

スピネルは 18% Cr-Fe 合金の表面に生成されると、陽イオン分布は Cr の原子分率を ξ とすると、

$$(Fe_{(1-\gamma)^{2+}}Fe_{\gamma}^{3+}) [Fe_{2+}^{2+}Fe_{(2-3\xi-\gamma)^{3+}}Cr_{3\xi}^{3+}] O_4^{2-}$$

で表される。スピネルは酸素イオンの面心立方格子の 4 面体位置と 8 面体位置を陽イオンが占める構造 (陽イオン占有率, 4 面体位置: 1/2, 8 面体位置: 1/8)⁸⁾ であるが、() 内は 4 面体位置を占める陽イオン, [] 内は 8 面体位置を占める陽イオンである。それぞれの位置を占める陽イオンは、イオン半径と位置優先エネルギー (site preference energy; SPE) によって特定することができる⁹⁾。商用ステンレス鋼の場合、考慮されなければならない合金元素は Cr, Ni, Mn, Si および Al であるが、 Fe^{3+} に対して 8 面体位置を占めやすいイオンは Fe^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} および Cr^{3+} である。この反対の方向が 4 面体位置を占めやすいイオンということになる。因に、もっとも 4 面体位置を占めやすいイオンは Mn^{2+} である⁹⁾。それゆえ、18% Cr-Fe 合金表面にお

ける酸化反応系に Mn, Al, Ni などが加わると種々のスピネルを生成する。後述するが、SUS 304 の酸化皮膜はほとんどスピネルで、430 にも BA 条件によっては酸化皮膜の大部分にスピネルが検知されている。例えば、SUS 304 では $Fe(Cr \cdot Fe)_2O_4$, $Fe(Al \cdot Cr)_2O_4$ および $MnFe_2O_4$ ¹⁰⁾, SUS 430 では $MnAl_2O_4$ など¹¹⁾であって商用ステンレス鋼の酸化皮膜を考察する場合きわめて重要である。特に、フェライト系では、通常、 Cr_2O_3 からなる酸化皮膜が生成される雰囲気中で BA 処理されるが、d. p. 233 K, 1133 K のような低酸素ポテンシャルでもスピネルの生成が認められており、Mn, Al および Si の不純物元素の影響の大きい¹¹⁾ことが知られている。

3. BA 雰囲気

3.1 BA 雰囲気の酸素ポテンシャル

ステンレス鋼の BA の雰囲気は、主として水素-窒素の混合ガスが使用されている。原料ガスは、工業用高純度のガスを用い、その純度¹²⁾は H_2 は $O_2 < 0.05$ ppm, d. p. < 203 K, N_2 は $O_2 < 0.5$ ppm, d. p. < 203 K である。しかし BA 炉に導入されると、混合雰囲気の純度は $O_2 \sim 100$ ppm, d. p. ~ 233 K となる。前述の日本熱処理技術協会の研究部会が行ったアンケート¹³⁾によると残留酸素は上限が 100 ppm, d. p. は 238~233 K であった。

H_2 - H_2O 雰囲気の酸素ポテンシャルは、 H_2O の標準生成自由エネルギーを $\Delta G^\circ_{T, H_2O}$, 雰囲気の H_2 と H_2O の分圧を P_{H_2} , P_{H_2O} とすると、

$$(H_2) + 1/2(O_2) = (H_2O) \quad (1)$$

$$P_{O_2} = (P_{H_2O}/P_{H_2})^2 \exp(2\Delta G^\circ_{T, H_2O}/RT) \quad (2)$$

である。

Fe-Cr 合金の Cr が酸化して生成される Cr_2O_3 に対する H_2 - H_2O 雰囲気の酸素ポテンシャルは、

$$2[Cr] + 3/2(O_2) = \langle Cr_2O_3 \rangle \quad (3)$$

$$P'_{O_2}(eq, T) = P^\circ_{O_2}(eq, T) \cdot a_{Cr}^{-4/3} \quad (4)$$

ここに、 a_{Cr} は合金中の Cr 活量で、 $P^\circ_{O_2}(eq, T)$ は純 Cr と Cr_2O_3 とが平衡にあるときの酸素ポテンシャルで、 $\exp(2\Delta G^\circ_{T, Cr_2O_3}/3RT)$ で与えられる。ここに、 $\Delta G^\circ_{T, Cr_2O_3}$ は Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーで次のように与えられている。

$$2[Cr] + 3/2(O_2) = \langle Cr_2O_3 \rangle \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ_{T, Cr_2O_3} = -1120160 + 260.2T \text{ (J/mol)} \quad (6)^{3, 14)}$$

(2) 式の P_{O_2} と (4), (8) などの各式の $P'_{O_2}(eq, T)$ とから BA に必要な Fe-Cr-O 系の d. p.-T 状態図が求められる。18% Cr-Fe 合金 ($a_{Cr}=0.33$) の 1173 K における Cr_2O_3 の酸化-還元反応境界 (以後、Redox 境界と略記) を示すと、Fig. 1 の◎に示す位置となる。

Fe-Cr-O 系酸化物のもう一つの重要な酸化物は Fe-

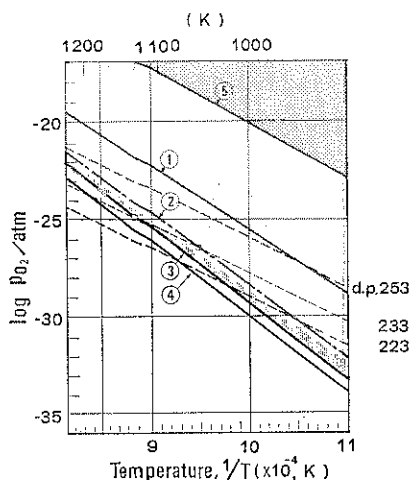
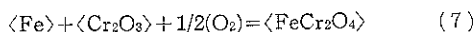
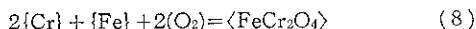


Fig. 2 T - $\log P_{O_2}$ diagram for Fe-Cr-O system, calculated according to the following formulae, line ① $\langle Fe \rangle + \langle Cr_2O_3 \rangle + 1/2(O_2) = \langle FeCr_2O_4 \rangle$ line ② $2[Cr]_{\text{iscr-Fe}} + [Fe] + 2(O_2) = \langle FeCr_2O_4 \rangle$ line ③ $2[Cr]_{\text{iscr-Fe}} + 3/2(O_2) = \langle Cr_2O_3 \rangle$ line ④ $2\langle Cr \rangle + 3/2(O_2) = \langle Cr_2O_3 \rangle$ line ⑤ $\langle Fe \rangle + 1/2(O_2) = \langle FeO \rangle$. Following oxides can be formed on 18 Cr-Fe alloy during BA (non-equilibrium state). In the region between lines ③ and ②: Cr_2O_3 . In the region between lines ② and ⑤: Cr_2O_3 and $FeCr_2O_4$. In the region above line ⑤: Cr_2O_3 , $FeCr_2O_4$ and FeO .

Cr_2O_4 であるが, Jacob & Alcock ら¹⁵⁾は,



を, また池田¹⁶⁾, 八代¹⁷⁾は,



による反応によって Fe-Cr スピネルが生成されるとしている。これらの式から, $FeCr_2O_4$ の酸素ポテンシャルを求めて図示すると, Fig. 2 の実線①および一点鎖線②に示すようになる。(8)式の値は(3)式の酸素ポテンシャルに極めて近い (Fig. 2 の実線③)。図の直線③と一点鎖線②の間は Cr_2O_3 の生成領域, 一点鎖線②と直線⑤の間は Cr_2O_3 と $FeCr_2O_4$ とが生成する領域, 直線⑤より上は Cr_2O_3 , $FeCr_2O_4$ および FeO が生成する領域である。BA 操業においては, これらの Cr_2O_3 と $FeCr_2O_4$ の Redox 境界を検証すれば充分である。

3.2 酸化-還元反応 (Redox) 境界と温度

Fig. 2 の反応(3), (5)および(8)式の Redox 境界 (それぞれ, 直線③, ④および一点鎖線②) と d. p. 223 K の H_2O の反応(1)の Redox 境界 (点線) に注目すると, 図から明らかなように温度が低下するとこれらの直線は全て低酸素ポテンシャル側に降下するが, H_2O の方が勾配がゆるやかである。そのため, 例えば d. p.

233 K の H_2O の Redox 境界である点線は Cr_2O_3 と $FeCr_2O_4$ の直線③および②と 1143 K および 1048 K において交わる。すなわち, d. p. が 233 K である雰囲気では 1143 と 1048 K の間では Cr_2O_3 が, 1048 K 以下では $FeCr_2O_4$ も生成され, 1143 K 以上では Cr_2O_3 は生成されないことが知られる。それゆえ, BA 処理にあたって特定の相組成の酸化皮膜をうるため雰囲気酸素ポテンシャルを所定の値に選定するには, 高温では露点は高くてもよいが, 低温では露点を低くしなければならないことが分かる。

3.3 酸化皮膜の厚さ

竹田^{18,19)}が測定した SUS 430 BA 材 (1033 K, d. p. 253 と 223 K) のエリプソメトリによる膜厚の経時変化 (0~3600 sec) の結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) は BA 材の膜厚の経時変化を, Fig. 3(b) はエリプソメト

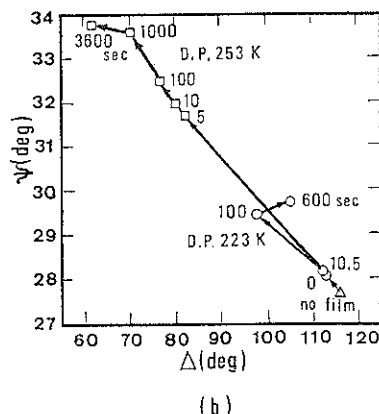
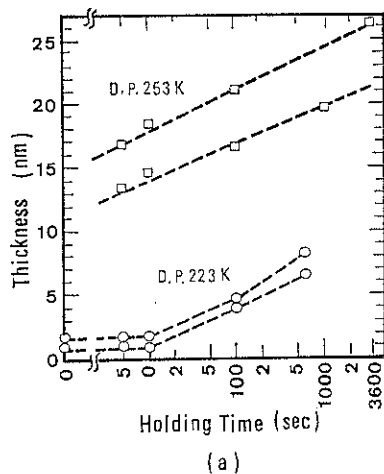


Fig. 3 (a) Change of thickness calculated for the oxide films of Fe-Cr alloy bright annealed at 1033 K for up to 3600 sec and (b) changes of phase shift of components of P and S, Δ , and reflectance ratio, Ψ , of polarized light, obtained from the surface of the alloy¹⁹⁾.

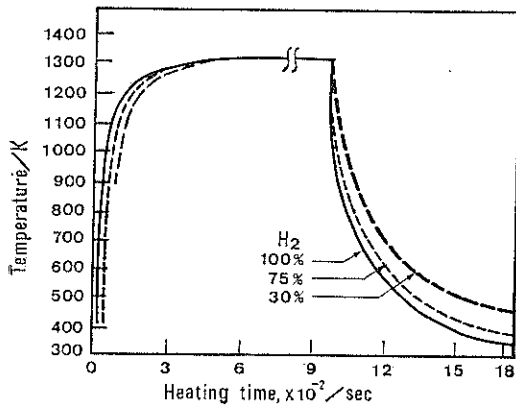


Fig. 4 Effect of atmosphere composition on heating and cooling rate of bar made of 18 Cr steel, 13mm in diameter by 100mm long²⁰⁾.

りの偏光のP成分とS成分の位相のずれ、 Δ 、と反射率の比の正接、 $\tan \Psi$ 、の関係を示す。保持時間の増大とともに膜厚が増加し、 Δ と Ψ が直線的に変化している。しかし、d.p.が223 Kでは保持時間が600 secで、また、d.p.が253 Kでは3600 secで直線より外れた。このようなずれは通常皮膜組成、皮膜の屈折率、 n 、および消衰率、 k 、が変化するためと考えられている。しかし、顕微鏡で詳細に観察すると、保持時間の経過とともに材料表面に微細な凹凸が生成されることが確認され、このことも Δ と Ψ の変化に影響をあたえるものと考えられる。このような微細な凹凸は0.3 μm の食孔であって、BA材の表面を青く見せ、色相に大きい影響をおよぼす。その食孔の成因は表面の高転位密度部分が優先酸化のサイトとして作用すると考えられている。

3.4 雰囲気中の冷却能と水素量

Fig. 2における(8)式(一点鎖線②)の FeCr_2O_4 とd.p. 233 Kの H_2O の各々のRedox境界線との関係から見ると1048 K以下ではd.p. 233 Kの雰囲気は FeCr_2O_4 への酸化性向も有ることが分る。したがって、d.p. 233 K、温度1048 K以上でストリップをBA処理した後、徐冷すると FeCr_2O_4 が生成されることが容易に推測される。実際の製品には、BA炉の冷却室での冷却速度の影響が現れることがしばしばある。特に、雰囲気ガス中の H_2 量の多い場合と低い場合の両端でこの影響が顕著であるといわれる²⁰⁾。

H_2 は N_2 に対して冷却能が大きいため、冷却速度を高めたいときは H_2 量の多い雰囲気を選択すればよい。13 mm $\phi \times 100$ mm Lの丸棒の加熱、冷却速度におよぼす H_2 量の影響²⁰⁾をFig. 4に示す。

4. 表面性状におよぼすBA処理条件の影響

BAは、本来オーステナイト系では加工材の再結晶軟

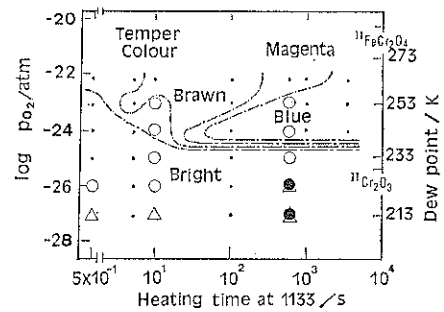


Fig. 5. Colour appearance of the surface of 18% Cr-Fe alloy bright annealed at 1133 K in the atmospheres with dew points of 213 to 273 K. Marks in the figure indicate the crystal structures of oxide film formed on the surface of alloy bright annealed at the conditions shown by the points in the figure. The structures were identified by means of X ray diffraction and electron diffraction, $\circ$ Cr_2O_3 ; $\bullet$ FeCr_2O_4 and $\triangle$ unknown²¹⁾.

No.	d.p.	color appearance
1	208 K	bright
2	225	bright
3	229	milky whitish
4	233	milky white
5	236	bluish
6	239	blue

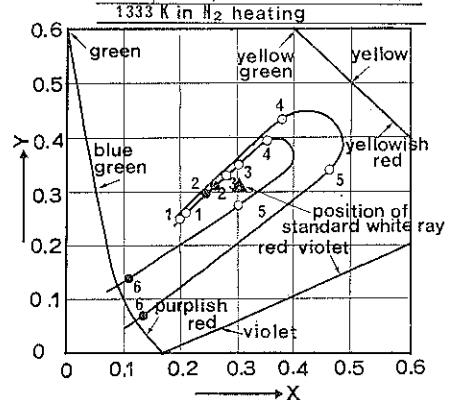


Fig. 6. Effect of the dew points on colour appearance of SUS 304 bright annealed at 1333 K in H_2 atmosphere²²⁾.

化、および炭化物の分解固溶化ならびにフェライト系では再結晶軟化を目的とするが、前述のように結果的に得られたBA表面が光輝状態にあり極めて美しく、しかも耐食性に優れているため、これらをもとに新たな使用性能が要求されるようになった。これは、BA中に材料表面に生成された Cr_2O_3 をはじめFe-Crスピネルなどの酸化皮膜によるものと考えられている。

4.1 皮膜の色相、結晶構造および露点との関係

Fig. 5²¹⁾とFig. 6²²⁾にフェライト系およびオーステ

Table 1 Results of X-ray diffraction and electron diffraction for the oxide films formed on the surface of bright annealed 18% Cr-Fe alloy at 1133 K for 0.5, 10, and 600 sec in the atmosphere of H_2 with dew points of 263~213 K.

Treating temperature (K)	Dew point (K)	Holding time (sec)						
		0.5			10	600		
		XD	ED	EDX (Cr/Fe)	XD	XD	ED	EDX (Cr/Fe)
1133	263	Cr_2O_3			Cr_2O_3	Cr_2O_3		
	253	Cr_2O_3			Cr_2O_3	Cr_2O_3		
	243	Cr_2O_3			Cr_2O_3	Cr_2O_3		
	233	Cr_2O_3	Cr_2O_3		Δ	Δ	Cr_2O_3	28.5
	223		Cr_2O_3	11.3	Δ		$\Delta, FeCr_2O_4$	2.8
	213			2.8			$\Delta, FeCr_2O_4$	3.0

Note: Mark Δ indicates that X-ray diffraction does not show any experimental evidence of Cr_2O_3 .

ナイト系の色相によらず d. p. の影響を示す。Fig. 6 のオーステナイト系 BA 材の色相は CIE 式分光光度計で感覚の色相を測定した結果である。 $\blacktriangle$ 印は標準白色光の位置を示す。X, Y は国際照明委員会 (CIE) が推奨した表色系の色座標であって、矢印で色を示した曲線がスペクトル軌跡である。詳細は JIS Z 8701, 8722 および 8729-1982 を参照されたい。

BA 材の色相は酸化皮膜の組成、光学定数（屈折率および消衰率）および厚さならびに酸化皮膜/合金界面の粗度に依存する¹⁸⁾ため、BA 雰囲気中の d. p., 焼なまし温度、時間および処理後の冷却速度（前節 3.4 参照のこと）によって変化するが、光輝状態と色相の現れる境界は、フェライト系 BA 材においては Fig. 6 に示すように温度を一定（1133 K）にとると d. p. と加熱時間の間にはシキイ値があるようである。その値はおおむね d. p. 238 K, 20 sec 以降（Fig. 5）と考えられる。これに対して、オーステナイト系では、d. p. は 225 K（Fig. 6）以下でなければ光輝状態ではない。

Table 1 は八代ら¹⁷⁾がおこなった 18% Cr-Fe 合金の BA 皮膜の結晶構造におよぼす露点の影響を X 線回折（XD 薄膜回折）および電子回折（ED-Br- CH_3OH 浸漬による皮膜剝離）によって測定した結果である。d. p. 223 と 233 K における酸化初期（1133 K×0.5 sec）では、ED で hex. Cr_2O_3 を、また d. p. 233 K では XD でも hex. Cr_2O_3 を検知している。しかし、600 sec になると d. p. 233 K では Cr_2O_3 であるが、d. p. が 213, 223 K では ED で cub. $FeCr_2O_4$ を認めた。このような低い酸素ポテンシャルで $FeCr_2O_4$ が生成される理由は明らかではないが、池田¹⁹⁾は d. p. が 233 K ではあるが Cr_2O_3 への過渡的な生成物であるとしている。X 線光電子分光法（XPS）およびオージェ電子分光法（AES）によって d. p. 233 K, 1133 K×40 sec（冷却速度：40 K/s）の酸化

皮膜中の Fe, Cr の組成分布ならびに化学シフトを測定すると Cr_2O_3 と FeO が検知された。EDX 付設電子顕微鏡による定性分析の結果も、 Cr_2O_3 皮膜中に Fe が検知されている。しかし、加熱時間が 600 sec でも微量であった。商用 SUS 430 材の 2 次イオン・マイクロアナライザ（SIMS）による組成分布の測定結果は、d. p. 233 K, 1133 K×0 sec では Cr_2O_3 であるが、600 sec になると、スピネル/スピネルの多層構造となり $MnAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$ などのスピネルが生成されることを示した。

オーステナイト系では、d. p. 233 K, 1353 K×120 sec の酸化皮膜には hex. Cr_2O_3 は認められず、cub. $Fe(Cr\cdot Fe)_2O_4$, $Fe(Al\cdot Cr)_2O_4$ あるいは $MnFe_2O_4$ が検知されるようになる¹⁰⁾。d. p. 229 K においてもほぼ同様の結晶構造であり AES あるいは SIMS の結果もこれを裏付

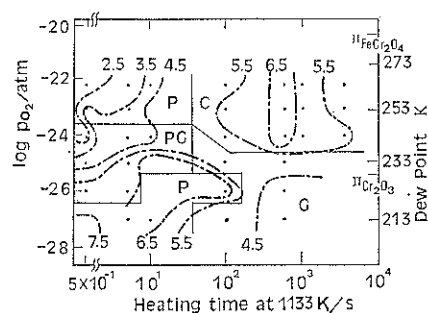


Fig. 7. Effects of oxygen potential and heating time on the corrosion behavior of 18% Cr-Fe alloy bright annealed at 1133 K. Closed circles and numbers in the figure indicate the experimental condition and rating number of rusting, respectively. Alphabets indicate corrosion morphology; P pitting corrosion, G general corrosion, C crevice corrosion which grew below the salt deposited on the surface of specimens²¹⁾.

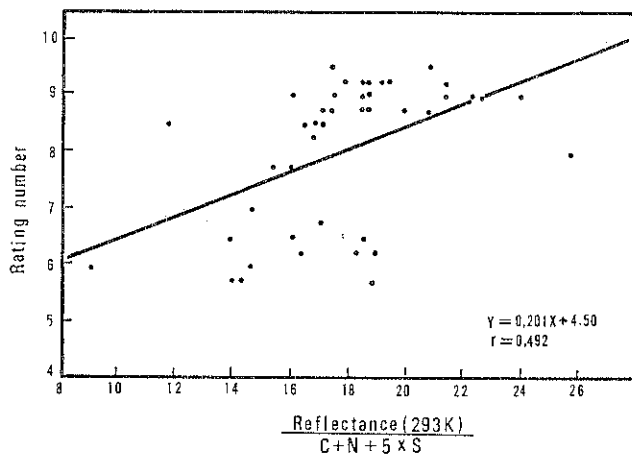


Fig. 8. Effect of reflectance and C, N, S content on the rating number of ferritic stainless steel (SUS 430 LX) subjected to an atmospheric exposure test for 37 days. BA condition: d. p. 233 K, 1223 K $\times$ 110 sec²³⁾.

けるものであった。Fig. 5, 6 と 7 を比較して考察すると、光輝状態を保つには、オーステナイト系では 225 K 以下、フェライト系では 233 K 以下の露点露点を必要とすることが知られる。このように文献調査および実験結果では、オーステナイト系の方が低露点であるが、前述の研究部会が行ったアンケート¹³⁾の結果では、実操業においてオーステナイト系の方が高い d. p. を採用しているようである。

4.2 耐食性と皮膜構造

Fig. 7 にフェライト系 BA 材の耐食性におよぼす雰囲気中の d. p. と加熱時間（皮膜構造）の影響を示す。Cr₂O₃ の $P_{O_2(eq, T)}$ 以下の領域では、おおむね光輝状態 (Fig. 5) であって、人工海水を噴霧しながら 15 日間暴露試験をおこなう促進型大気暴露試験の結果では、腐食状態は BA 処理時間が短いと PG (人工海水の NaCl が析出し、それと材料表面との隙間で局所的な全面腐食を発生) であるが、処理時間の延長とともに P (孔食)、そして、G (全面腐食) となった。これに対して、Cr₂O₃ 安定領域では、色相はテンパーカラー→褐色→赤色→青色 (Fig. 5) を経るが、腐食状態は、はじめ PG、または、P、そして C (隙間腐食) となった。

腐食程度をレイティング・ナンバ (RN: 数値の高いほど耐食性がよい、全面腐食面積率 0 が 10。JIS H8680) で表示すると、光輝状態では、処理時間の延長とともに耐食性は低下する (7.5→4.5) が、Cr₂O₃ 安定領域では加熱時間が増大するにしたがいレイティング・ナンバは増加し (2.5→6.5)、600 sec 付近で最高値 (6.5) を示したのち数値は低下した。

小林ら²³⁾がおこなった臨海工業地帯における大気暴露試験 (37 日) の結果は Fig. 8 のとおりである。腐食程度

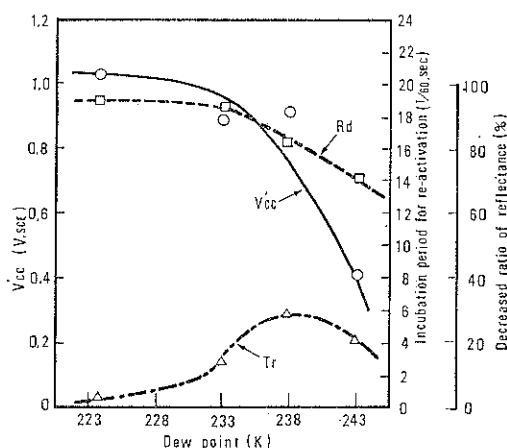


Fig. 9. Effect of the dew point of atmosphere for BA on the crevice corrosion potential in diluted artificial sea water (200 ppm Cl) at 313 K, (V_{cc}), the incubation periods for re-activation in 4 N-H₂SO₄ at 303 K, (T_r), and the decrease ratios of reflectance, (R_d), for BA ferritic stainless steel (SUS 430 LX) at 1223 K for 110 sec²³⁾.

はレイティング・ナンバで表示した。横軸は、鏡面反射率 / ($C\% + N\% + 5 \times S\%$) であるが、($C\% + N\% + 5 \times S\%$) が小さく、鏡面反射率の大きいほど RN が大きい、すなわち耐食性がよいことが知られる。 $C\%$ 、 $N\%$ および $S\%$ は鋼中の不純物元素 C, N, S の質量%である。SUS 430 相当材を 1223 K $\times$ 110 sec で d. p. を 224.5 から 243 K の間を振らしておこなった。BA 処理前後の反射率の減少率, R_d , と露点との関係を見ると、Fig. 9 のようである。233 K をこえて d. p. が高くなると、 R_d は急激に低下する。225 K より低くすると、 R_d は約 90% に

なって肉眼では着色は認められなかった。

耐さび性迅速試験法で、大気暴露試験の結果とよい相関を示す方法は 313 K の希薄人工海水中で測定した隙間腐食電位, V'_{cc} ^{23,24)} である。前述の BA 材について V'_{cc} と d. p. との関係を求めた結果を同じ Fig. 9 に示した。 V'_{cc} は d. p. が 224.5 K のときもっとも貴の電位を示し, d. p. が高くなるにつれて卑となる傾向を示す。この結果は図に示した BA 前後の R_d とよい対応をなしていた。そこで, BA 皮膜の酸に対する安定性を評価するため, 4 N- H_2SO_4 中で BA 材の自然電位を測定し, 皮膜が侵食されてやがて, それが卑の方向に変化しはじめるまでの時間, Tr , を求めた。すなわち, Tr が大きいほど皮膜が強固であり, 耐酸性が優れていることを示す。その結果も Fig. 9 に示したが, d. p. が 238 K のところに極大点が認められる。この極大点は, オーステナイト系では 233 K²³⁾ であった。

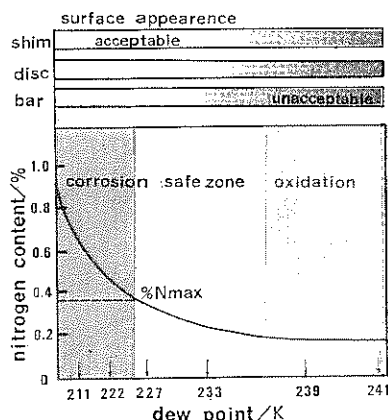


Fig. 10. Effect of the dew point on surface appearance (top) and extent of nitrogen pickup (bottom) after treating in 75% H_2 -25% N_2 mixture for 900 sec at 1313 K. Nitrogen levels are analyzed for first 0.025 mm of surface²⁰⁾.

4.3 窒素吸収

オーステナイト系の場合, H_2 - N_2 混合雰囲気での BA では, 窒素が吸収される。窒素の最大吸収量は温度, 雰囲気中の窒素ガス量, d. p. が関与するが, 1173~1373 K の温度領域では d. p. が低い方が窒素吸収量が多い。1313 K の BA では, 吸収窒素量におよぼす d. p. の影響ならびに表面性状におよぼす冷却速度の影響は²⁰⁾ Fig. 10 のようである。併せて, 図に耐食性の安全領域を示した。4.2 節において, Cr_2O_3 が生成されない場合, BA 材の耐食性が加熱時間とともに著しく劣化することを示したが, 窒素吸収にも類似の傾向が認められる。d. p. が低いと窒素の吸収がおり, 結晶粒界に Cr_2N あるいは, $Cr_2(N, C)$ が析出して²⁶⁾粒界腐食が生じ耐食性を劣化させる (図の corrosion 域)。また, 露点が高いと, 酸化が進むため表面性状が悪化する (図の oxidation 域) ので, それらに挟まって, d. p. の安全領域 (226 から 237 K の安全域) が存在する。また, 図の上部に示した表面状態の様相は, 板 (shim), 円板 (disc), 棒状 (bar) の試験片を用いて冷却速度の影響を比較した結果であるが, 板状試験片のように冷却速度が高いほど表面状態の許容できる様相は高露点側に移行している。

4.4 時効割れ

SUS 304 を H_2 - N_2 混合雰囲気中で 1393 K×120 sec 加熱すると, Table 2 に示すように耐時効割れ性が著しく劣化する²⁶⁾。時効割れは深絞り加工をおこなったのち, 室温に放置しておくとき側壁部から割れが発生する現象をいい, この割れは時間の経過とともに絞り方向に進行し, かつ割れの数を増してある一定の状態になる。この現象は H_2 に起因し 723 K で脱水素を行うと軽減して, 12 ks の加熱時間で大気中焼なまし材と同じレベルになる。この対策は上述の脱水素処理のほか, 成分的には Ni を増し, C を低くするとよい。商用材では, SUS 301 は SUS 304 に比較して Ni が低いので深絞り用途材には

Table 2 Effects of BA conditions and hydrogen contents after de-hydrogen treatment on seasoning crack of deep drawn specimen.

Atmosphere	De-hydrogen	H_2	N_2	Seasoning crack
air	—	1.4 ppm	510 ppm	1~3
H_2+N_2	—	6.2	1260	11~15
"	723 K × 300 sec	5.4	1200	"
"	× 1200	3.8	1140	7~10
"	× 60000	2.1	1160	4~6
"	× 12000	1.6	1000	1~3

Notice: ① BA conditions are: furnace atmosphere composition, 75% H_2 and 25% N_2 , temperature, 1393 K and time, 120 sec.

: ② Evaluation of seasoning crack is carried out at the time passed 1 week after deep drawing.

BA は行わない。

4.5 BA 表面状態におよぼす微量合金元素の影響

耐食性、とりわけ海洋大気暴露試験結果におよぼす微量合金元素の影響は BA 皮膜の組織構造との関連において考察できる。海洋暴露試験評点におよぼす BA 皮膜中の Si 量の影響は Si と Cr の濃縮量の多いほどよいが、 $Si/(Si+Cr)$ が 0.9 のときレイティング・ナンバ、RN、が 5.9 に達する。したがって、高耐食性のフェライト系は素材 Cr 量が高く、BA 皮膜中に Si 量の高いものがよい²⁷⁾。SUS 304 および Nb, Cu を含む SUS 430 の BA 材の 4 N-H₂SO₄ 耐食性におよぼす d. p. の影響は、前者が 233 K、後者が 238 K でもっとも優れた結果を示した²⁸⁾。露点が低いと、BA 皮膜は薄く、Si および Nb が表層部に濃化するが、露点が高いと皮膜は厚く成長し Cr が濃化した²⁸⁾。15% Cr 以上の高 Cr 鋼に Si を添加すると、BA 皮膜に SiO₂ (結晶質)²⁹⁾ あるいは非晶質 SiO₂³⁰⁾ が富化し、機械的損傷部の再不働化を促進する。Si とともに Mo³¹⁾、Cu と Nb³²⁾、Ti と Nb³²⁾ の添加も有効であるといわれる。

また、大気暴露試験でしばしば発生するしみ状さびは孔食に発展するものとしめないものがあるが、XPS による測定結果によるとしみ状さびそのものには皮膜中に Si が濃縮しており、金属と結合している酸素である O-M 型酸素 (M は Si であることが多い) が減少していた。このことは BA 材が大気暴露によって雨水にさらされたとき、雨水がアルカリ性であると SiO₂ が侵されて金属が溶出し、SiO₂ による絶縁性が低下するためその場で腐食反応が起こり、しみが発生したと考えられている³³⁾。したがってその対策としては素材に Si を添加し BA で皮膜中に SiO₂ を富化するか、あるいは SiO₂ を含むコーティング剤を塗布して補強するいずれかの方法をとることが有効である^{33,34)}。

最後に、BA 材を耐食性向上は鋼が高純度であるほど顕著であり、C, N および S、特に S を低下せしめることが重要であることを指摘しておきたい³⁵⁾。

5. 結 言

ステンレス鋼の光輝焼なましについて主としてフェライト系ステンレス鋼を中心に BA 皮膜の組織構造および表面特性におよぼす BA 条件の影響を記述した。以上の結果を耐食性と BA 皮膜との関連において要約すると次のとおりである。

(1) d. p. が低く、皮膜が薄いと色調はよいが耐食性は劣る。

(2) d. p. が 250 K を越えるほど高いと、Fe を含む厚い皮膜が生成され、色調も悪く、V_{cc} も卑となり耐

食性が劣化する。したがって、

(3) この中間の d. p. を選べば Cr₂O₃ の緻密な皮膜が得られ、色調もよく、耐食性にも優れた BA 材が得られよう。また、

(4) BA 皮膜の耐食性を向上するため種々の方策が講ぜられている。すなわち、素材に Si, Mo, Cu, Nb および Ti などを添加して BA 中にこれらを皮膜内に富化するか、SiO₂ をコーティングするなどである。

緒言でも述べたように BA 材は今後ますます需要が増え、それにとまって使用性能に対する要求も高まるものと考えられる。特に、表面状態は素材表面のミクロ的な解析が重要であって今後の課題と思われる。このほか、BA 材の着色材およびその半田性など重要な課題ではあるが、本稿では触れなかった。これに関する研究成果も徐々にではあるが報告されている。

最近、弱酸化性雰囲気における合金の酸化の研究も盛んである。表面の微視的構造との関係に関する今後の研究成果に期待したい。

本稿を執筆するにあたり、日本熱処理技術協会ステンレス鋼の光輝焼なまし材の表面特性研究部会のメンバー、とりわけ、日本金属工業株式会社竹田誠一、千葉工業大学寺島慶一、株式会社日金総研八代利之の各氏に資料提供など種々お世話になったことを記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 山中久彦：鋳鍛造と熱処理 5, 53 (1982).
- 2) 阿部征三郎：熱処理 28, 402 (1988).
- 3) A. D. Pelton, H. Schmalzried and J. Stricher: J. Phys. Chem. Solids 40, 1103 (1979).
- 4) A. D. Pelton: 私信.
- 5) A. Peltric and K. T. Jacob: J. Am. Ceram. Soc. 65, 117 (1981).
- 6) A. Peltric, K. T. Jacob and C. B. Alcock: J. Am. Ceram. Soc. 64, 672 (1981).
- 7) K. T. Jacob and C. B. Alcock: J. Solid State Chem. 20, 70 (1977).
- 8) J. S. Armijo: Oxid. Met. 1, 171 (1969).
- 9) A. Navrotsky and O. J. Kleppa: J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2701 (1967).
- 10) 上野 学、菅井謹一：鉄と鋼 69, S 535 (1983).
- 11) 山崎恒友、八代利之、寺島慶一、井上泰宣：熱処理 28, 366 (1988).
- 12) 日本酸素(株)資料.
- 13) 佐藤信二、轟 理市、山崎恒友：熱処理 28, 396 (1988).
- 14) O. Kubaschewskii, E. Evans and C. B. Alcock: Thermalmetall. Chem. 4th ed. Pergamon Press, London (1967).
- 15) K. T. Jacob and C. B. Alcock: Met. Trans. 6B, 215 (1975).

- 16) Y. Ikeda and K. Nii: Trans. JIM. 16, 409 (1975).
- 17) 八代利之, 吉原一紘, 寺島慶一, 山崎恒友: 熱処理 28, 360 (1988).
- 18) 竹田誠一, 中村 繁, 道野正済: 鉄と鋼 75, S 1245 (1987).
- 19) 竹田誠一: 日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, 43 (1987).
- 20) T. L. Ellison, R. H. Shay and K. R. Berger: Metal Progress 37 (1983).
- 21) 寺島慶一, 八代利之, 吉原一紘, 山崎恒友: 熱処理 28, 354 (1988).
- 22) 松本 伸, 山田恒夫: 鑄鍛造と熱処理, 41 (1983).
- 23) 小林末子夫, 秋山俊一郎, 木谷 滋, 藤山昭三, 高橋正憲: 日本ステンレス技報, No. 19, 1 (1984).
- 24) 大串徹太郎: 防食技術 34, 437 (1985).
- 25) G. Gruntzner: Stahl u. Eisen 93, 220 (1973).
- 26) 沢谷 精: 第 36 回西山記念技術講座 (1983).
- 27) 伊藤 智, 小俣裕保, 藪木政男, 村田知美: 鉄と鋼 69, S 1380 (1983).
- 28) 秋山俊一郎, 木谷 滋, 藤山昭三, 和知高志: 腐食防食討論会予稿集 32, 220 (1985).
- 29) 山崎恒友, 財前 孝, 浅見昭三郎, 曾木倫久: 鉄と鋼 69, 1, 126 (1983).
- 30) H. Omata, S. Ito, T. Murata and M. Yabumoto: 4th Asian Pac. Corros. Control Conf. 1, 475 (1985).
- 31) 稻永 潔, 竹田誠一: 鉄と鋼 72, S 1447 (1984).
- 32) 山本章夫, 芦浦武夫, 稲垣博巳: 製鉄研究 316, 64 (1984).
- 33) 足立俊郎, 大橋秀次, 吉井紹泰: 腐食防食シンポジウム資料 57, 15 (1984).
- 34) 伊藤 智: 腐食防食シンポジウム資料 57, 1 (1984).
- 35) 小林末子夫: 防錆管理 28, 66 (1984).