

量の約3倍に相当し、比重は2.1~2.2である。

(6) 処理皮膜成分の測定法の手順として次の方法が好ましい。

- a) 全クロム量測定(蛍光X線法)→アルカリ溶解
(7.5N・NaOH, 温度 90~100°C, 時間 5 min)→残存
クロム量測定(蛍光X線法)
b) 全クロム量測定(蛍光X線法)→金属クロム量測
定(電量法)

クロム酸化物中のクロム量は上記の全クロム量と残存
クロム量(金属クロム量)の差より求められる。蛍光X
線法の測定では、地鉄中に含まれるクロム量をバックグ
ラウンドとともに差し引かなければならない。

文 献

- 1) A. N. SYSOEV, et al.: Trans. Zuur Priklad Khim,
33 (1960), p. 372~378

酸化層のマイクロアナライザー分析*

白岩俊男**・藤野允克***・松野二三朗***

Microanalysis of Oxide Layers of Steels

Toshio SHIRAIWA, Nobukatsu FUJINO and Fumio MATSUNO

Synopsis:

The scales formed on the steels are examined through the electron probe microanalysis. Examined steels are low carbon rimmed steel, silicon killed steel, weather-resistance steel, high strength steel, sulfur free-cutting steel, ferritic and austenitic stainless steels.

Specimens were oxidized in air at 1000 to 1350°C for various periods. The results obtained in the present investigations are as follows.

- (1) Low carbon rimmed steel: three well-known types of iron oxides (hematite, magnetite and wustite) are determined and any other oxides is not observed.
- (2) Silicon killed steel: under the iron oxide layers, manganese-iron-silicates exist together with dendritic wustite.
- (3) Low alloy steels (weather-resistance steel and high strength steel): the scales consist of hematite, spinel type oxides, wustite, silicate and metallic particles in which nickel and copper are condensed due to preferred oxidation of steel.
- (4) Sulfur free-cutting steel: iron sulfide is detected in the oxide scale and the internal oxidation of manganese sulfide inclusions are also observed.
- (5) Ferritic stainless steel: main part of the inner oxide layer is the spinel type oxide of Fe, Cr, Mn and thin layers of Cr_2O_3 and SiO_2 exist between the spinel and the steel substrate.
- (6) Austenitic stainless steel: the scale formed at high temperature consists of hematite, spinel type oxide, silicates and metallic particles similar to the case of low alloy steels.

(Received 15 Dec. 1968)

1. 緒 言

鋼の酸化現象については古くから多数の研究がなされており複雑な酸化機構も次第に明らかにされつつある。本研究は鋼の酸化機構解明の手段としてエレクトロンプローブマイクロアナライザー(E. P. M. A.)を主として使用し各種実用鋼に高温で生成する酸化層の構造を調査したものである。

2. 供試材および実験

実験に用いた鋼材は普通鋼、シリコンキルド鋼、低合

金鋼、硫黄快削鋼、ステンレス鋼(SUS24, SUS27, SUS32)であり Table 1 に化学成分を示す。

供試材は27×18×3 mmの大きさに切出し表面をエメリーパーで06番まで研磨し、石油エーテル、エチルエーテルの順に脱脂洗浄後実験に供した。

酸化は空気中で行ない酸化温度は1000~1350°Cであり酸化時間は供試材によつて異なるが最長で3hrであ

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和42年12月15日受付

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所

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

No	Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
1	Low carbon rimmed steel	0.06	0.01	0.32	0.014	0.018	0.08	—	—	—
2	Si-killed steel	0.05	1.15	0.27	0.011	0.010	0.04	0.02	0.06	—
3	Weather resistance steel	0.10	0.50	0.50	0.018	0.015	0.47	0.29	0.74	—
4	High strength steel	0.10	0.27	0.82	0.017	0.013	0.31	0.91	0.56	—
5	Sulfur free-cutting steel	0.08	0.005	0.83	0.054	0.300	0.09	—	0.04	—
6	JIS-SUS 24	0.07	0.62	0.43	0.028	0.015	0.16	0.23	17.29	0.02
7	JIS-SUS 27	0.07	0.60	1.21	0.013	0.009	0.16	8.53	18.53	0.24
8	JIS-SUS 32	0.07	0.62	1.52	0.025	0.009	0.18	12.96	16.97	2.82

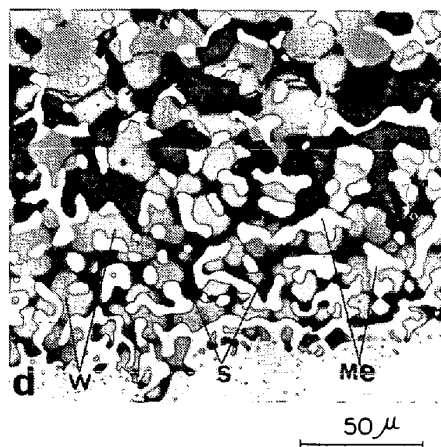
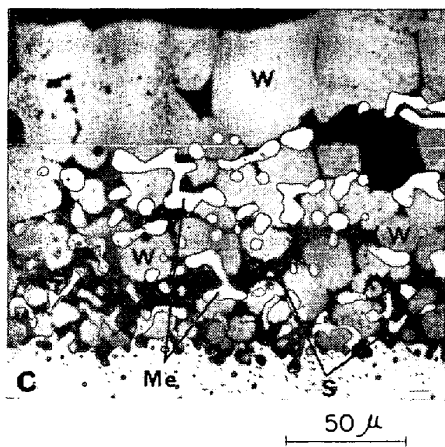
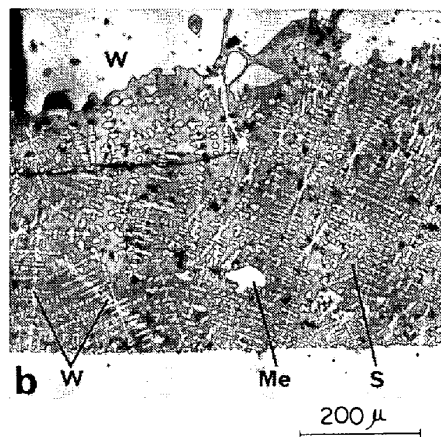
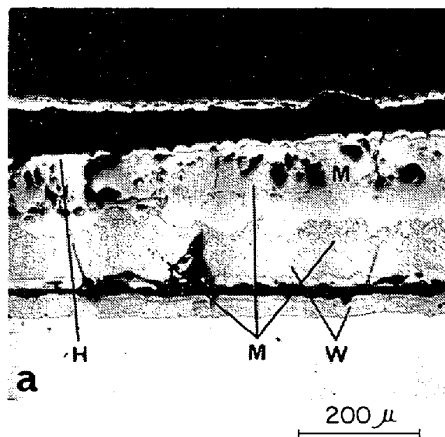
る。

以上のようにして酸化した試料はX線回折によつて生成酸化物の同定を行なうとともに、顕微鏡による断面組織の観察、E. P. M. A. による酸化層の調査を行なつた。

また一部の試料については二段レプリカ法による電子顕微鏡観察をも行なつた。

3. 実験結果

3.1 普通鋼の高温酸化層



H : Hematite, M : Magnetite, W : Wustite, S : Silicate, Me : Metal.

a : Scale of low carbon rimmed steel oxidized at 1000°C for 60 min

b : Scale of Si-killed steel oxidized at 1200°C for 30 min

c : Scale of weather resistance steel oxidized at 1300°C for 15 min

d : Scale of high strength low alloy steel oxidized at 1300°C for 60 min

Photo. 1. Microstructures of scales of steels.

普通鋼の酸化層はよく知られているように表面から α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO が層状に重なつた構造となつて¹⁾²⁾。Photo. 1 a に、Table 1 の No. 1 の鋼を 1000 °C で 60 min 酸化した場合の断面組織を示す。この写真にも明らかなように酸化層表面に薄い α -Fe₂O₃ 層が存在しその下に Fe₃O₄ 層が存在している。Fe₃O₄ 層の下層は Fe₃O₄+FeO となつて³⁾いるがこの Fe₃O₄ は冷却時に FeO 層中に析出したものと考えられる³⁾。普通鋼の酸化層は一般に Photo. 1 a に示すように α -Fe₂O₃,

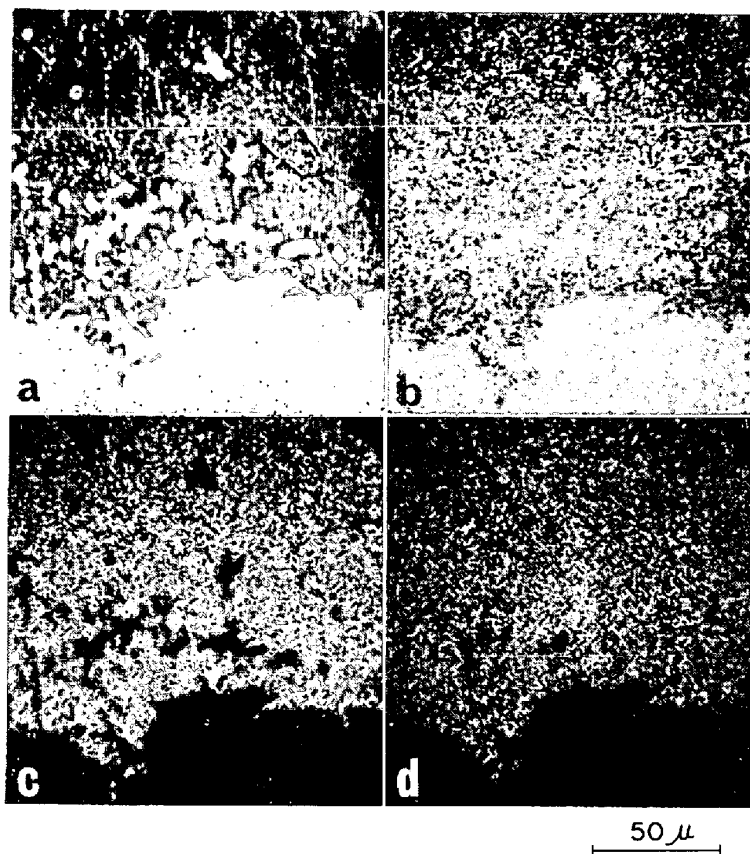
Fe₃O₄, FeO が層状になつた構造を有し、高温酸化の場合には最内層の FeO は冷却時に Fe₃O₄ が析出して FeO+Fe₃O₄ となることが多い¹⁾²⁾³⁾。

3.2 Si キルド鋼の高温酸化層

1% 前後の Si を含有する鋼を高温で酸化した場合、Si の選択酸化により酸化層の最内層には Si の化合物、たとえば 2FeO·SiO₂ (Fayalite) が生成されることはよく知られていることである⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。

2FeO·SiO₂ は FeO と共晶を作り溶融点が低下し (共晶点 1170 °C) このため共晶点以上の温度では鋼の酸化速度が上昇し耐酸化性がいちじるしく劣化する⁵⁾⁶⁾⁷⁾。

Photo. 1 b に示したのは Table 1 に示した No. 2 の鋼を 1200°C で 30 min 酸化した場合に生成する酸化層の最内層である。1200°C では最内層は溶融状態にあり E. P. M. A. による調査の結果 Photo. 2 に示した E. B. S. 像から明らかなように溶融状態からの冷却時にシリケート中に FeO がデンドライト状に析出していることがわ



a. Back-scattered electron image b. Fe $K\alpha$ image c. Si $K\alpha$ image d. O $K\alpha$ image

Photo. 2. Electron microbeam scanning images of the oxide layer of Si-killed steel oxidized at 1200°C for 30 min.

かる。

酸化層はこの最内層の上に FeO , Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$ が層状に重なった構造となつている。 $FeO-2FeO \cdot SiO_2$ の共晶点以下の温度で酸化した場合には最内層は FeO と $2FeO \cdot SiO_2$ の混合した層となる。

3.3 耐候性鋼の高温酸化層

耐候性鋼にも種々あるが実用に用いたのは Table 1 の No. 3 の鋼である。 No. 3 の鋼を高温で酸化した場合に生成する酸化物は $\alpha-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 , FeO , $2FeO \cdot SiO_2$ であることが X 線回折の結果判明した。 酸化層の断面を観察すると酸化温度が 1200°C 以上になると酸化層の最内部に酸化物以外に金属粒が認められた。 一例として Photo. 1 c に 1300°C で 15 min 酸化した場合に生成する酸化層の最内層を示す。 酸化層はこの最内層の上に Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$ が層状に重なった構造となつている。 最内層の構造を E. P. M. A. で調べると金属粒の成分は Fe, Ni, Cu であり外側に行く程 Ni, Cu が多くなつていることが判明した。

Photo. 3 に E. B. S. 像を示すが金属粒は Ni, Cu が富化していることが明らかである。 酸化物は FeO と

$2FeO \cdot SiO_2$ であるが Photo. 3 に明らかなように FeO 中には Mn, Cr が固溶している。 しかし $2FeO \cdot SiO_2$ 中の Mn は少ない。

Si キルド鋼の高温酸化層の場合のように $FeO-2FeO \cdot SiO_2$ の共晶により 1170°C 以上では溶融することが考えられる。

Photo. 1 c において $2FeO \cdot SiO_2$ に囲まれている FeO が丸みを帯びているのは酸化温度においては溶融していたためであると考えられる。 金属粒の生因については E. P. M. A. による元素分布から考えて鋼が選択的に酸化し、酸化され易い Si, Fe がまず酸化され、酸化され難い Ni, Cu が濃縮して残つたものと考えられる。

3.4 高張力鋼の高温酸化層

供試材は Table 1 に示した No. 4 の成分を有する低合金鋼である。 この鋼の成分は No. 3 の成分と類似しているため酸化層の構造も類似のものとなる。 すなわち酸化層中には酸化温度が 1200°C を超えると金属粒が最内部に出現するようになり最内部の酸化物は FeO と $(Fe, Mn)_2SiO_4$ の混合となる。 1300°C において 60 min 酸化した場合の最内部の組織を Photo. 1 d に示すが、この場合の金属粒の組成は Fe-Ni 合金であることが E. P. M. A. により判明した。

Table 1 に示した化学成分を比較すると、No. 3 と No. 4 とでは No. 4 の鋼の方が Ni が約 3 倍多く、このことが Photo. 1 の c, d を比較した場合金属粒の数が No. 4 の方がはるかに多いことの一因と考えられる。 このような金属粒は約 8% および 12% の Ni を含んだ SUS27, SUS32 の高温酸化層にも出現するが金属粒の数は低合金の場合に比較すると非常に多くなつている。 このような高合金の場合でも Ni は外側にある金属粒程多くなつている。

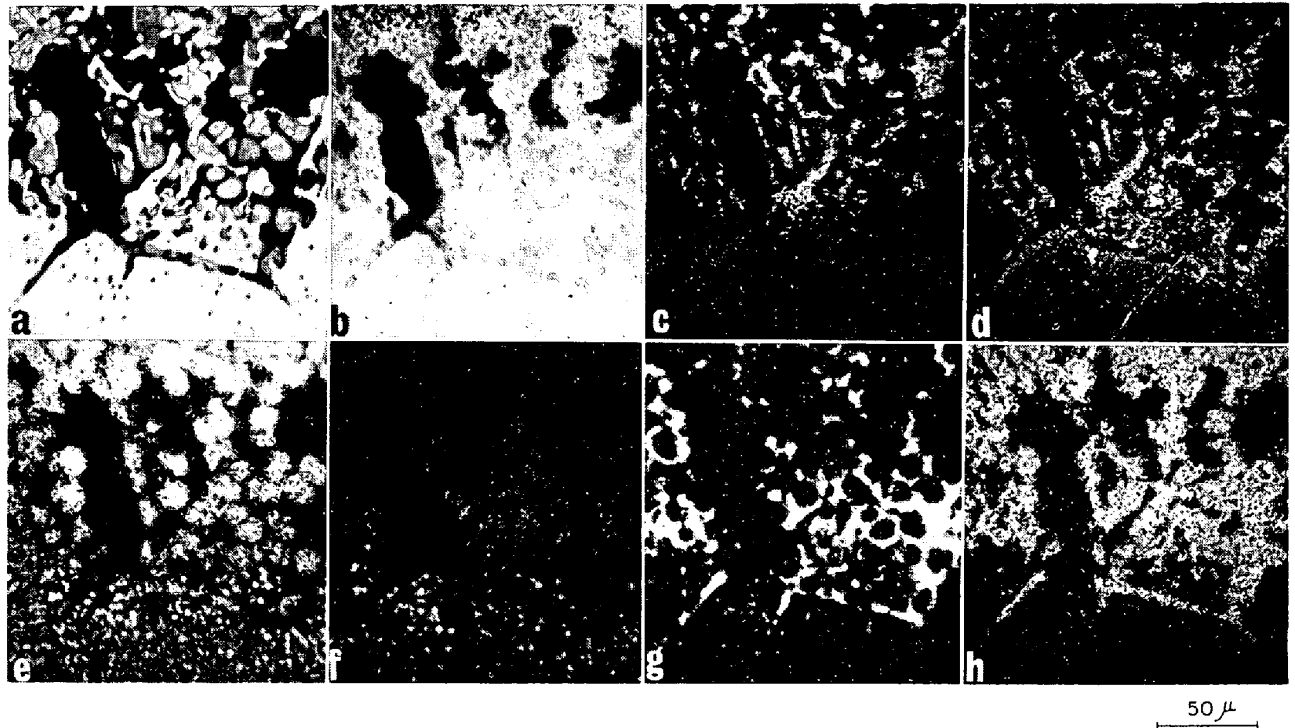
No. 4 の鋼は No. 3 の鋼の成分に比較すると Si は約半分であり Mn は約 1.5 倍含んでいるため酸化層中のシリケートの量は非常に少なくなつており、シリケートの組成も Mn の入った $(Fe, Mn)_2SiO_4$ となつている。

Photo. 1 d には最内層だけしか示さなかつたが No. 4 の鋼の酸化層は金属粒を含む最内層の上に Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$ 層が重なつていような構造である。

3.5 硫黄快削鋼の酸化層

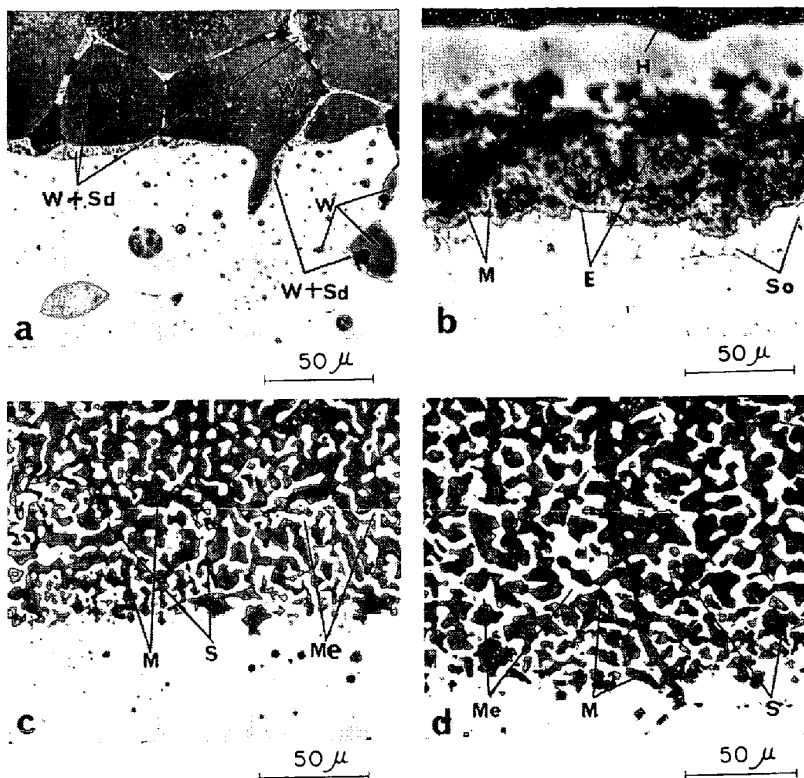
Table 1 の No. 5 の組成の硫黄快削鋼の高温酸化層には、 $\alpha-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 , FeO のほかに FeS が存在する。

FeS の存在する最内層の組織を Photo. 4 a に E. B.



a: Back-scattered electron, b: Fe K α , c: Ni K α , d: Cu K α , e: Cr K α , f: Mn K α , g: Si K α , h: OK α

Photo. 3. Electron microbeam scanning images of the oxide layer of weather resistance steel oxidized at 1300°C for 15min.



W: wüstite, Sd: sulfide, M: oxide with-spinel structure, So: SiO₂, E: escolite (Cr₂O₃), S: silicate, Me: metal, H: hematite.

a. Scales of sulfur free-cutting steel oxidized at 1300°C for 30min

b. Scales of JIS-SUS 24 steel oxidized at 1200°C for 90min

c. Scales of JIS-SUS 27 steel oxidized at 1350°C for 60min

d. Scales of JIS-SUS 32 steel oxidized at 1300°C for 90min

Photo. 4. Microstructures of scales of steels.

S.像を Photo. 5 に示す。この試料は 1300°C で 30 min 酸化した試料である。

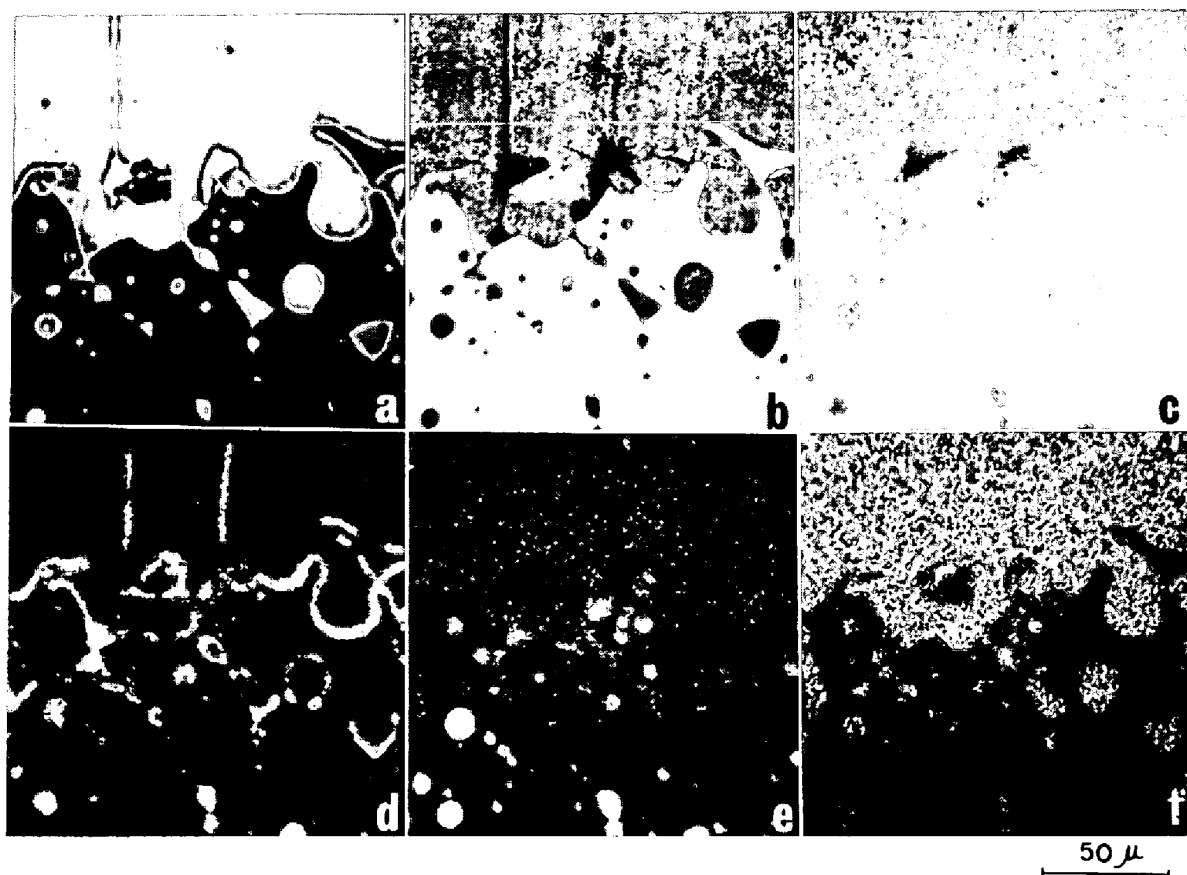
Photo. 4 a に明らかなように酸化層中および鋼の表面には FeO-FeS の共晶組織が認められ鋼中にも同様の共晶が認められる。この場合の FeO-FeS の共晶は非金属介在物中に存在する硫黄によつて生じたのであるが、高い硫黄分を有する雰囲気下で酸化が行なわれた場合にもほぼ同様の酸化層を示すという報告⁹⁾がある。FeO-FeS 状態図によれば共晶点は 940°C であるので、Photo. 4 a に示すような共晶部は酸化温度においては熔融状態にあると考えられる。

このような組織は 1000°C 以上で酸化したすべての酸化層に見出された。

Photo. 5 に明らかなように鋼の表面近傍では MnS は見出されず、MnS は分解して S は FeO+FeS として存在する。鋼の表面直下には球状の (Mn, Fe)O が内部酸化の結果生成しているが、この中には Mn の富化したものも認められる。

3.6 SUS24 の高温酸化層

18Cr 鋼のような高合金になると高温酸化層は複雑になる。その原因は鋼中に含ま



a : Sample current, b : Back-scattered electron. c : Fe $K\alpha$, d : S $K\alpha$, e : Mn $K\alpha$, f : O $K\alpha$.

Photo. 5. Electron microbeam scanning images of the oxide layer of sulfur free cutting steel oxidized at 1300°C for 30min.

れている Cr, Si の選択酸化により Cr_2O_3 , SiO_2 などから成る耐酸化保護被膜が形成されることにある⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾.

Table 1 の No. 6 の鋼を 1200°C で 90 min 酸化した場合の酸化層の組織を Photo. 4b に示す. この酸化層を X線回折 E. P. M. A. により調べた結果, Fig. 1 に示すような構造であることが判明した. すなわち表面には $\alpha-Fe_2O_3$ 層があり, その下に Fe_3O_4 層があるがこの Fe_3O_4 には Mn が固溶していることが E. P. M. A. で確められた. Fe_3O_4 層の下には, Fe, Cr, Mn の酸化物層があるが, この層の Fe_3O_4 層側および鋼側には Cr が非常に富化し Fe, Mn の少くなっている層があることが E. P. M. A. で認められこの層は Cr_2O_3 (ESCOLITE) 層であると考えられる. Cr_2O_3 層には含まれている層はスピネルと考えられる. 鋼側の Cr_2O_3 層の下には SiO_2 層が存在することが E. P. M. A. による調査の結果判明した. この SiO_2 層は非常に薄く, 粒界酸化生成物の SiO_2 とつながっていることが認められた.

3.7 SUS27 の高温酸化層

供試材は Table 1 の No. 7 の鋼である. 18-8 ステンレス鋼の高温酸化層は 1000~1250°C では 18Cr 鋼の

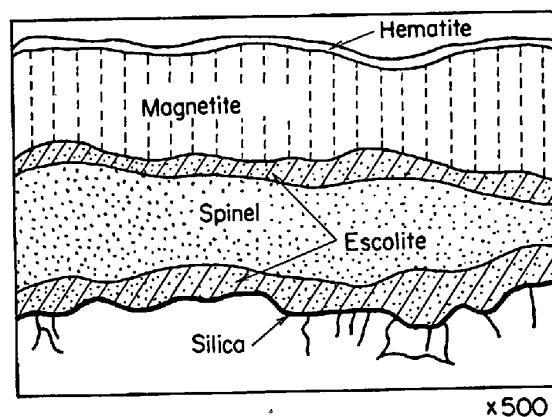
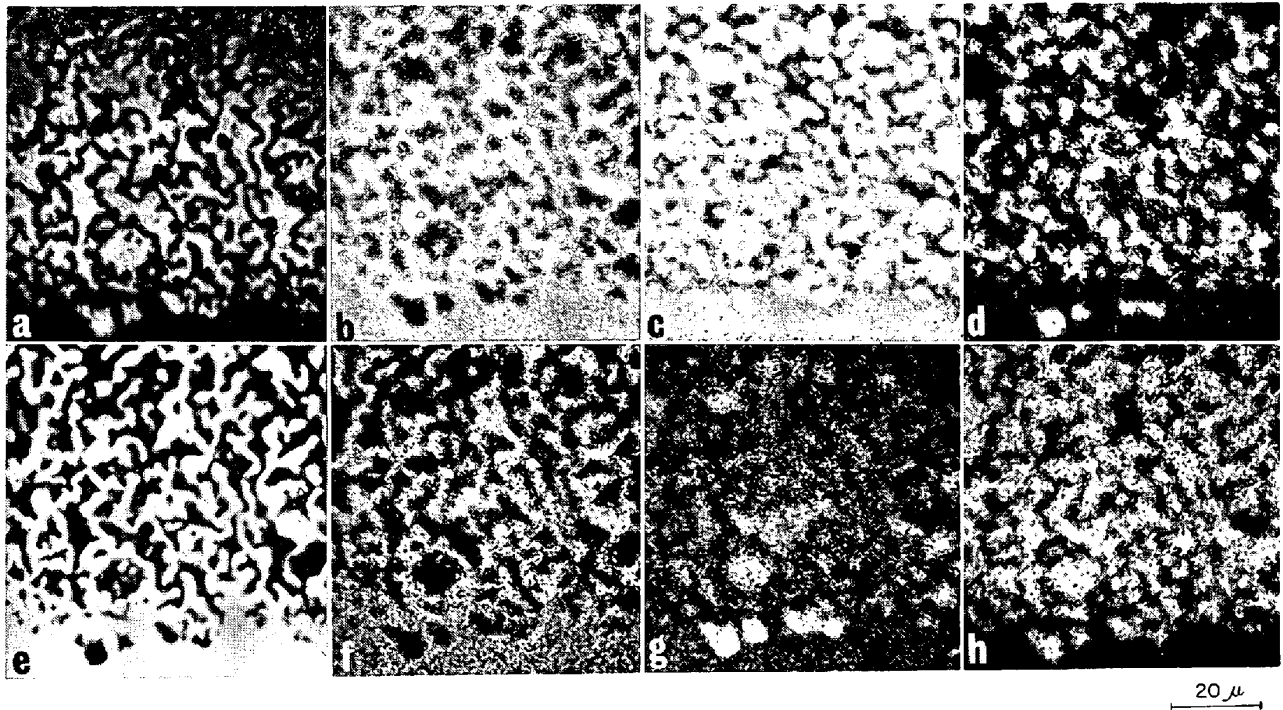


Fig. 1. Schematic diagram of the scale of JIS-SUS 24 steel oxidized at 1200°C for 30min.

酸化層と類似なものとなる. しかし酸化層の内層のスピネル型酸化物の組成は Fe, Mn, Cr, Ni である.

酸化温度がさらに高くなると酸化層の内層は Photo. 4c に示すように金属粒の混った複雑なものとなる.

Photo. 4c に示したのは 1350°C で 60 min 酸化した場合の酸化層の最内部であるがこの金属粒の組成は Photo. 6 に示した E. B. S. 像に明らかなように Fe-Ni



a : Sample current, b : Fe K α , c : Cr K α , d : Si K α , e : Back-scattered electron, f : Ni K α , g : Mn K α , h : OK α .

Photo. 6. Electron microbeam scanning images of the oxide layer of 18-8 stainless steel (JIS-SUS327).

合金であり金属粒の間の酸化物は組成が Fe, Cr, Mn, Ni のスピネル型酸化物と少量の Fe-Mn シリケートであることが判明した。

1250°C 以下の温度では 18Cr 鋼の酸化層に類似して酸化層の最内部に Cr₂O₃ とか SiO₂ などの保護被膜が生成するのに対し酸化温度が 1250°C 以上の金属粒を伴う酸化層においては Cr₂O₃, SiO₂ のような保護被膜は全く見出されない。

18-8 鋼の高温酸化層は以上の 2 つの構造に分類することができるが酸化層は一様なものではなくピット状に局部的に酸化が進行する場合とか 1 度ピット状に酸化が進行した後に保護被膜ができてそれ以上酸化が進行しなくなるとかの現象が認められ酸化機構は複雑であり簡単には扱えない面がある¹²⁾¹³⁾。

3.8 SUS32 の高温酸化層

供試材は Table 1 の No 8 である。この鋼の高温酸化層は SUS27 (No 7) の酸化層と類似している。鋼の成分を比較して見ると Ni, Cr に多少の違いはあるが主な違いは No 8 に Mo が 2.82% 含まれていることである。このため酸化層の成分として Mo を含む酸化物となる。

No 8 の酸化層も 1250°C 以下では金属粒を含まない酸化層となり SUS24, SUS27 の場合に類似して鋼の表面に SiO₂, Cr₂O₃ 層が存在しその上に組成が Fe, Mn, Cr, Ni, Mo のスピネル型酸化物層がありその上部に

Fe₃O₄, α -FeO₃ の酸化鉄層が存在するような構造となっている。

酸化温度が 1250°C 以上になると酸化層の内層は金属粒を伴うようになり Photo. 4d に示すような構造となる。

Photo. 4d は 1300°C で 90min 酸化した場合の酸化層の内層を示すものである。この場合の金属粒は Fe-Ni-Mo 合金であり金属粒の周りの酸化物は組成が Fe, Mn, Cr, Ni, Mo のスピネル型酸化物と少量の Fe-Mn シリケートである。SUS27 の場合と同様に金属粒を伴う酸化層の場合には鋼の表面には保護被膜は生成しない。

SUS32 の酸化層は以上の 2 種に分類できるが SUS27 の場合と同様に酸化機構は複雑であり簡単には扱えない問題がある。

4. 結 言

普通鋼, Si キルド鋼, 低合金鋼, 硫黄快削鋼, 高合金鋼について高温で生成する酸化層の構造, 酸化物の組成を X 線回折, 顕微鏡観察などの手段の外にマイクロアナライザーを用いて調査した。その結果次のような知見が得られた。

1) 普通鋼の高温酸化層; よく知られた酸化鉄, α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO がこの順に表面から重なった層状構造となっている。FeO 層中には冷却中に析出したと

考えられる Fe_3O_4 が共存する。

2) Si キルド鋼の高温酸化層; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , FeO のほかに Fe_2SiO_4 が存在し, $\text{FeO-Fe}_2\text{SiO}_4$ の共晶温度以上で酸化した場合, 最内層は熔融し, シリケート中に析出したデンドライト状の FeO が観察される。

3) 硫黄快削鋼の高温酸化層; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , FeO の酸化層のほかに FeS が存在する。 FeS は FeO と共晶をつくり鋼の表面に層を作る。 また鋼の表面近傍では MnS 介在物が分解して, S が FeO+FeS になっていることが認められた。

4) 低合金鋼 (耐候性鋼, 高張力鋼) の高温酸化層; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 の酸化鉄層の内部に金属粒を伴った FeO , Fe-Mn シリケートから成る層が存在する。 金属粒は鋼の成分にもよるが選択酸化により Ni , Cu などが富化したものである。 Fe-Mn シリケートは FeO と共晶をつくっている。

5) フェライト系ステンレス鋼 (18Cr 鋼) の高温酸化層; 18Cr 鋼の高温酸化層には $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層, Mn を含んだ Fe_3O_4 層, その下に Cr_2O_3 層, Fe , Cr , Mn のスピネル層, Cr_2O_3 層のサンドイッチ層があり, 最内の Cr_2O_3 層の下には薄い SiO_2 層が認められた。

6) オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS27, SUS32) の高温酸化層; この場合の高温酸化層は 18Cr 鋼の場合

と比較すると, 酸化層の内層が異なり, 内層は Fe , Mn , Cr , Ni のスピネル型酸化物, Fe-Mn シリケートおよび多数の金属粒から成っている。

文 献

- 1) K. SACHS and G. T. F. JAY: J. Iron Steel Inst., 197 (1959), 9, p. 34
- 2) M. H. DAVIES, M. T. SIMNAD and C. E. BIRCHENALL: Trans. AIME, (1951), 10, p. 889
- 3) J. PAIDASSI: Acta. Met., 3 (1955), p. 447
- 4) 三島, 梶山: 鉄と鋼, 34 (1947), 10, p. 26
- 5) 三島, 梶山: ibid., 30 (1943), 10, p. 231
- 6) 三島, 梶山: ibid., 32 (1946), 1, p. 10
- 7) J. W. EWANS and S. K. CHATTERJI: J. Electrochem. Soc., 106 (1959), 10, p. 860
- 8) R. KIESSLING and N. LANGE: "Nonmetallic inclusions in steel, part II" (1966), p. 104, [The Iron and Steel Institute, London SWI]
- 9) D. CAPLON and M. COHEN: Trans. AIME, (1952), 10, p. 1057
- 10) A. U. SEYBOLT: J. Electrochem. Soc., 107 (1960), 3, p. 147
- 11) G. C. WOOD and D. A. MELFORD: J. Iron Steel Inst., 198 (1961), 6, p. 142
- 12) G. C. WOOD, M. G. HOBBY and B. VASZKO: ibid., 202 (1964), p. 685
- 13) G. C. WOOD and M. G. HOBBY: ibid., 203 (1965), 1, p. 54