

2019A1811

BL19B2

## 鉄上に形成するウスタイト皮膜の相変態に伴う皮膜中の応力変化挙動 Stress Development Accompanied with the Phase Transformation of Thermally Grown Oxide Scale of FeO formed on Fe at High Temperature

林 重成<sup>a</sup>, 山ノ内 友里香<sup>a</sup>, 内海 春来<sup>a</sup>, 三改木 怜斗<sup>a</sup>, 林 功補<sup>b</sup>, 日高 康善<sup>b</sup>  
Shigenari Hayashi<sup>a</sup>, Yurika Yamanouchi<sup>a</sup>, Haruki Utsumi<sup>a</sup>, Reito Mizorogi<sup>a</sup>, Kousuke Hayashi<sup>b</sup>,  
and Yasuyoshi Hidaka<sup>b</sup>

<sup>a</sup>北海道大学, <sup>b</sup>日本製鉄株式会社  
<sup>a</sup>Hokkaido University, <sup>b</sup>Nippon Steel Corporation.

純鉄上に高温酸化で形成するウスタイト皮膜(FeO)の共析変態時に導入される皮膜中の変態応力とその皮膜厚さ方向分布の時間変化を高温 in-situ 測定するための実験条件の確立を目的として、予め相変態させた皮膜中の室温における残留応力を  $\sin^2\psi$  法を用いて ex-situ 測定した。測定はシンチレーションカウンターあるいは PILATUS-2M を用いて行った。シンチレーションカウンターを用いた測定では、厚さ方向の応力分布を明確に確認することができたが、PILATUS-2M を用いた測定からは妥当な結果を得ることができなかった。

**キーワード：**熱間圧延鋼板、ウスタイト皮膜、共析変態、変態応力

### 背景と研究目的：

炭素鋼板は、スラブと呼ばれる炭素鋼塊を 800℃以上の温度域にて熱間圧延により所定の厚さに延伸し製造される。この時、鋼板表面に生成した酸化皮膜は、圧延後にコイル状に巻き取られた鋼板と共に徐冷され黒色の光沢を持った美観を持つ黒皮と呼ばれる酸化皮膜へと変化する。この黒皮は、鋼板が様々な工業製品として使用されるまでの期間、耐食性を担う一方で、圧延鋼板のメッキ等の表面処理時に化学処理等で除去する必要があるため、化学的な除去性に優れることも要求される。従って、黒皮(酸化皮膜)の密着性、除去性を適切に作り込むことが熱間圧延鋼板の表面品質向上には不可欠である。

炭素鋼板表面に熱間圧延中に形成する酸化物皮膜は、表面から  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、FeO 層から構成されるが、それらのうち FeO が厚さの 95%以上を占める FeO 主体の酸化物である。FeO は 570℃以下では不安定相となるため、徐冷中に共析反応( $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ )により分解し、これが黒皮となる[1, 2]。黒皮の特性は、その組織により決まるため、酸化皮膜の相変態機構が広く検討されている。一方、酸化皮膜の密着性には、皮膜中の残留応力が強く影響を与える。酸化皮膜中の残留応力には、酸化皮膜の成長に伴う成長応力、加熱冷却に伴う熱応力に加え、上述した相変態に伴う変態応力があり、酸化皮膜の密着性を理解するためには、一連の製造過程において、皮膜中にどのような応力が導入され、それがどう変化するかを明らかにすることが重要となる。これらの応力のうち、比較的低温において共析変態により導入される変態応力は、その後の応力緩和が期待出来ないことから、密着性に強い影響を与えるとともに、皮膜の厚さ方向における応力分布は、皮膜の機械的特性に強い影響を与える事が予想される。しかしながら、酸化皮膜の相変態中の残留応力とその時間変化は測定されていない。

本研究の最終目標は、高温相変態中における応力変化を in-situ 測定により取得することにある。本課題では、その実験技術を確認することを目的とし、まずは皮膜中の残留応力の皮膜厚さ方向分布を、SPring-8 の 0次元検出器を用いた平行光学系による侵入深さ制御  $\sin^2\psi$  法を用いて測定し、試料間の違いを識別できる実験条件 (X線エネルギー、使用する回折ピーク等) を検討した後、2次元検出器を応用した侵入深さ制御  $\sin^2\psi$  法により同じ試料を測定し、0次元検出器による侵入深さ制御  $\sin^2\psi$  法による測定で得た結果と同等のデータを得ることのできる実験条件を確認することができるかを検討した。

実験：

試料には純鉄上に予め 700°C、15 min で厚さ約 40 μm の酸化皮膜を形成し、その後、380°C および 420°C で異なる時間相変態させた試料を用い、大気中、室温で測定を行った。測定では、BL19B2 の多軸回折計を用い、2 種類の ψ 角制御方法（並傾法：ω 軸制御、側傾法：χ 軸制御）を組み合わせることにより ψ 角変更時の材料への X 線侵入深さの変化を任意の深さで一定に保つように制御して、侵入深さ制御 sin<sup>2</sup>ψ 法により皮膜中の応力測定を行った。なお、FeO 相は相変態に伴って格子定数が大きく変化することから、応力発生に伴う格子定数の変化のみを正確に取得することが困難なため、本測定では、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相の測定結果を示す。また、In-situ 測定のための二次元検出器の使用のためには、回折角を小さくする必要があるため、X 線のエネルギーは透過性の高い 30 keV を用いた。受光側はソーラスリット（発散角約 0.13° 開口サイズ 5×15 mm）を用い、NaI シンチレーションカウンターで回折 X 線を検出した。試料に照射するビームサイズはスリットにより 5×0.2 mm に整形した。また、二次元測定では、PILATUS-2M を用いた。カメラ長は 660 mm、露光時間を 60 s として試料への入射角を 0.5~10° まで変化させて、回折 X 線を二次元検出した。

X 線侵入深さ  $D$  は、入射 X 線と表面から  $x$  の距離における侵入 X 線の強度比  $G_x$  と  $x$  の関係式、 $G_x = 1 - \exp\left(\frac{-2\mu x}{\sin\theta}\right)$  [3] から、 $G_x = 0.1$ 、 $\theta = 90^\circ$  における  $x_{0.1}$ （光路長）を求め、 $D = \frac{x_{0.1}\sin\alpha}{2}$  の関係から求めた。ここで、 $\alpha$  は、侵入深さ制御 sin<sup>2</sup>ψ 法における入射 X 線と試料表面の角度である。なお、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の線吸収係数を  $\mu = 29.5 \text{ cm}^{-1}$  とした場合の  $x_{0.1}$  は 318 μm となった。

結果および考察：

シンチレーションカウンターを用いた測定により取得した  $2\theta$  と sin<sup>2</sup>ψ の関係の一例を Fig. 1 に示す。sin<sup>2</sup>ψ の増加に伴って面間隔  $d$  は連続的に減少する。sin<sup>2</sup>ψ 法では、酸化皮膜中に導入された応力  $\sigma_\phi$  は、以下の式(1)で求められる。

$$\sigma_\phi = \left(\frac{E}{1+\nu}\right) \frac{\partial \frac{\Delta d}{d_0}}{\partial \sin^2\psi} \quad (\Delta d = d_\psi - d_0) \quad (1)$$

ここで、 $d_0$  および  $d_\psi$  はそれぞれ無応力時と各 ψ 角における面間隔、 $E$ 、 $\nu$  はヤング率とポワソン比である。Fig. 1 の傾きおよび、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相の  $E$  および  $\nu$  を用いることで酸化皮膜中に導入された応力を求めることが出来る。なお、各回折面における  $E$  および  $\nu$  が不明であるため、本研究では、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> バルク材の値、 $E = 190 \text{ GPa}$ 、 $\nu = 0.29$  [4] を用いて応力  $\sigma_\phi$  を導出した。

Figs. 2, 3 に、酸化皮膜中の X 線侵入深さと応力のおよび 380°C にて相変態後の酸化皮膜の組織を示す。酸化皮膜中、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相中の厚さ方向の応力分布が明瞭に観察され、その応力分布は相変態時間に依存して異なった。60 min の等温保持にて完全に相変態させた試料(Fig. 2)では、断面組織観察からは皮膜のほぼ全体が共析変態しており、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中の応力分布は、表面から圧縮応力が作用しているが、X 線侵入深さが深くなる皮膜内部でより大きくなり、さらに X 線の侵入深さが深くなると緩和される傾向を示すことが分かった。また、この傾向は、用いた面指数(448)、(044)共にほぼ同じであった。一方、5 min 間の短時間相変態させた試料(Fig. 3)では、FeO 相中の共析変態はまだ始まっておらず、皮膜表面の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相が内方へ成長するとともに FeO 層上部に Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 析出物が形成していた。(448)面から求めた応力からは、この皮膜の表面近傍には残留応力は発生しておらず、X 線の侵入深さが深くなるにつれ、圧縮応力が導入されていることが分かった。また、より X 線の侵入深さが深い皮膜内部にて、圧縮応力は緩和される傾向を示した。一方、(044)面を用いた解析結果からは、より大きな圧縮応力値が測定され、それは、60 min 相変態後の試料とほぼ同じ値を示した。これらの結果は、特に、皮膜表面に形成した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 層の相変態に伴う成長および

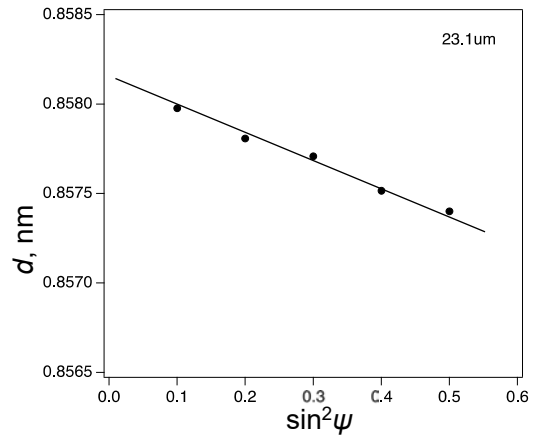


Fig. 1. 380°C で 60 min 相変態させた酸化皮膜の表面から 23.1 μm までの深さにおける  $d$  (448) と sin<sup>2</sup>ψ の関係。

FeO 層上部付近の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  析出物は方位依存性を持つことを示唆している。Fig. 4 に示すように、 $420^\circ\text{C}$  で 60 min 間相変態させた試料でも、皮膜全体の共析変態は完了しており、皮膜中に導入された応力変化は  $380^\circ\text{C}$  で相変態させた試料と類似しているが、応力値はより大きくなる傾向が認められた。これらの結果から、室温における 0 次元測定により、酸化皮膜中に導入された表面側から内部側への応力値の変化を X 線侵入深さ一定法を用いて測定することが出来ることが分かった。

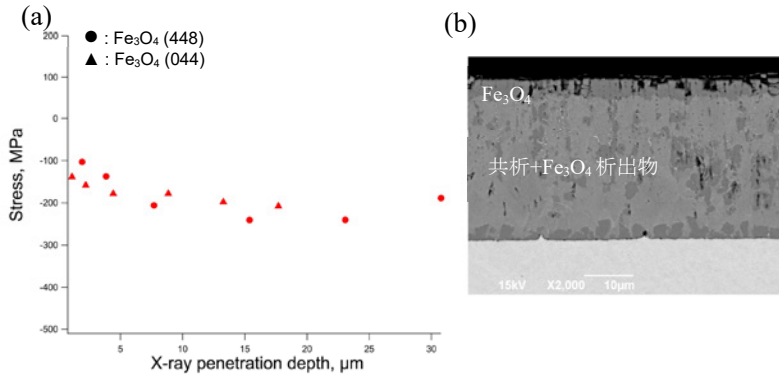


Fig. 2.  $700^\circ\text{C}$ 、15 min で形成し、 $380^\circ\text{C}$  で 60 min 相変態させた酸化皮膜の測定結果、(a)X 線侵入深さと応力の関係、(b)酸化皮膜の断面組織。

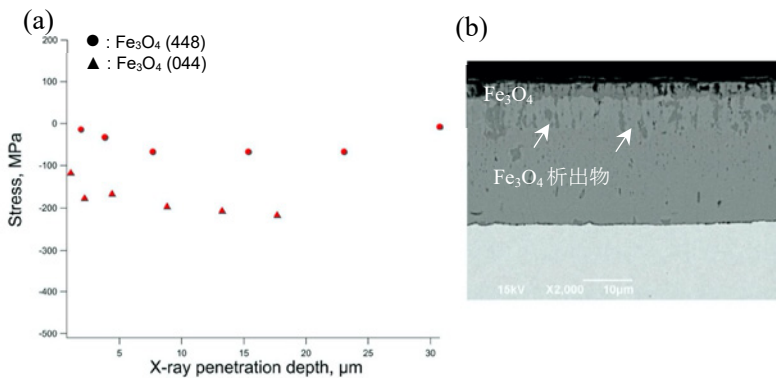


Fig. 3.  $700^\circ\text{C}$ 、15 min で形成し、 $380^\circ\text{C}$  で 5 min 相変態させた酸化皮膜の測定結果、(a)X 線侵入深さと応力の関係、(b)酸化皮膜の断面組織。

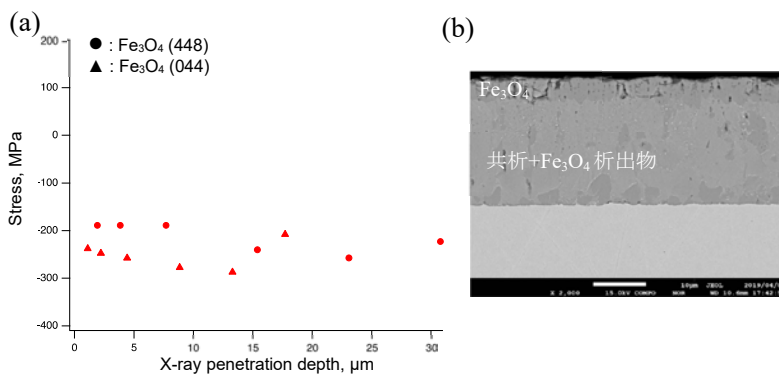


Fig. 4.  $700^\circ\text{C}$ 、15 min で形成し、 $420^\circ\text{C}$  で 60 min 相変態させた酸化皮膜の測定結果、(a)X 線侵入深さと応力の関係、(b)酸化皮膜の断面組織。

二次元検出器を用いた場合の応力測定結果については、測定結果に大きな誤差が生じたため十分な解析が出来なかった。このような結果となった要因は、今回の分析では、角度分解能を確保するため試料上の照射面積を絞ったため、皮膜内の残留応力の面内分布の不均一性が平均化出来なかったこと、さらに、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相に生じている歪みが小さかったため、二次元検出器を固定配置とした今回の測定では、十分に  $\psi$  角が確保出来なかったことに加えて、今回用いた X 線エネルギー ( $30 \text{ keV}$ ) では、解析に必要なピークシフトを確保できなかったためであることが考えられる。

**まとめ：**

本測定では、侵入深さ制御  $\sin^2\psi$  法により Fe 酸化皮膜中の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相中の厚さ方向の応力分布を測定することを試みた。NaI シンチレーションカウンターを用いた 0 次元測定からは、厚さ方向の応力分布を測定することが出来た。完全に相変態させた酸化皮膜中の応力分布は、侵入深さが深くなるにつれ圧縮応力が増大するが、さらに深い位置ではそれが緩和する傾向が認められることが分かった。一方、相変態開始直後の酸化皮膜中に形成した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相中にも圧縮応力が作用しているが、方位依存性があることが明らかとなった。

また、今回の PILATUS-2M を用いた測定条件では、皮膜の残留応力に生じていると予想される面内分布の不均一性を平均化出来ていない可能性があること、さらによりピークシフトが検出しやすい X 線のエネルギーを使用する必要があることが明らかとなった。今後、in-situ 測定のためには、使用する X 線のエネルギーを FeK 吸収端直下の 7 keV にするとともに、反射配置での検出器の設置、残留応力の面内不均一性を平均化するための手法を考案する必要があると考えられる。

**参考文献：**

- [1] N. Otsuka *et al.*, *ISIJ Int.*, **53**, 286, (2013).
- [2] S. Hayashi *et al.*, *Oxid. Met.*, **81**, 357, (2014).
- [3] 早稲田嘉夫, 松原英一郎, “X 線構造解析” 内田老鶴圃, pp. 89-90, (1998).
- [4] M. Schütze, “Protective oxide scales and their breakdown”, D. R. Holmers, ed, John Wiley & Sons, pp. 41-43, (1991).

---

(Received: September 26, 2022; Accepted: May 6, 2023; Published: August 31, 2023)