

2019B1847

BL46XU

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 II Stress Development during the Phase Transformation of Thermally Grown Oxide Scale of FeO Formed on Fe at High Temperature II

林 重成^a, 山ノ内 友里香^a, 林 功輔^b, 日高 康善^b
Shigenari Hayashi^a, Yurika Yamanouchi^a, Kousuke Hayashi^b, and Yasuyoshi Hidaka^b

^a北海道大学, ^b日本製鉄株式会社
^aHokkaido University, ^bNippon Steel Corporation.

純鉄上に高温酸化により形成するウスタイト皮膜(FeO)が等温相変態(Fe₃O₄の析出+共析変態)する際に導入される変態応力の酸化皮膜中の厚さ方向分布の時間変化を、侵入深さ制御 sin²ψ法を用いてその場測定するための実験条件の確立を行った。本測定に先立って実施した 2019A1811 期実験では、X線のエネルギーを 30 keV とし、PILATUS 2M を用いた条件下で実施したが、酸化皮膜中の応力の面内分布の不均一性と、Fe₃O₄ の十分な回折ピークシフトが 30 keV では確保出来なかったため、満足な結果が得られなかった。今回の測定では、X線のエネルギーを約 7 keV とし、多軸回折計アームへの設置が可能な PILATUS 300K を用いた測定を行うことで、皮膜中に導入される変態応力の厚さ方向の分布を十分な精度で測定できた。この結果により、酸化皮膜中の応力の厚さ方向分布をその場観察する手法が確立された。

キーワード： ウスタイト皮膜、共析変態、変態応力、侵入深さ制御 sin²ψ法、その場観察

背景と研究目的：

炭素鋼板表面に熱間圧延中に形成する FeO を主体とする酸化皮膜は、圧延後の徐冷中に共析反応(FeO → Fe + Fe₃O₄)し、黒皮と呼ばれる美観を持つ酸化皮膜へと変化する。黒皮皮膜は鋼製品の美観や短期間の防食を担うが、相変態に伴って皮膜中に導入される残留応力により、酸化皮膜のはく離やクラック等には欠陥が生じることがあるため、鋼の表面品質向上のためには、相変態に伴う残留応力の発生やその変化を理解する必要がある。

著者らは酸化皮膜中に導入される応力を厚さ方向に分解し、その応力分布の相変態中の変化をその場測定することを目的に研究を進めており、これまでに、放射光を用いた侵入深さ制御 sin²ψ法と高温その場測定技術の組み合わせによる測定技術の確立を進めてきた。2019A1811 の実験では、その場測定に必須となる 2次元検出器を用いた測定法の確立を目的として、純鉄上に予め高温酸化皮膜を形成させ、それを相変態させた試料を測定試料として、X線のエネルギーを 30 keV、シンチレーションカウンタによる侵入深さ制御 sin²ψ法による応力測定を室温にて行って、残留応力の厚さ方向応力分布を測定するとともに、PLATUS 2M を用いた 2次元測定にて同一試料を測定し、2次元測定でも 0次元測定と同等の精度で応力分布が評価可能かを確認する検討を行った [1]。その結果、2次元検出器を用いた場合、(1)角度分解能の確保のため、試料上の照射面積を絞る必要があり、そのため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することができなかった。(2)この不均一性に起因する回折ピークプロファイルの歪みにより測定結果には大きな誤差が生じた。(3)X線エネルギーを 30 keV とした場合、Fe₃O₄相に生じている歪みが小さいためこの回折角では十分なピークシフトを確保できなかった。これら主に 3点の問題のため、0次元測定の場合と比較して 2次元検出器を用いた測定からは、妥当な応力測定結果を得ることができなかった。

そこで、本測定では、使用する X線のエネルギーを Fe K 吸収端直下の 6.92 keV にするとともに、残留応力の面内不均一性を平均化するため、試料の面内併進揺動を併用することにより、前回の測定で明らかとなった問題を解決し、その場測定手段の確立を行うことを目的とした。

実験：

試料には純鉄上に予め大気中、700°C、15 min で厚さ約 30 μm の酸化皮膜を形成し、その後、室

温まで冷却後に 380°C で 5 min あるいは 60 min 相変態させた試料（以降 R-380°C-5min と R-380°C-60min と記述）と、室温に冷却せずに直接 380°C まで冷却後に 5 min あるいは 60 min 相変態させた 4 種類の試料（以降 380°C-5min と 380°C-60min と記述）を用い、室温で測定を行った。測定は、BL46XU 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 線侵入深さを任意の深さで一定に保つように制御した侵入深さ制御 $\sin^2\psi$ 法により酸化皮膜中の応力測定を行った。X 線のエネルギーは 6.92 keV で、ビームサイズの調整には 2 mm ϕ のコリメーターを使用した。また、試料位置の面内併進揺動（揺動幅 3mm, 周期 0.5 mm/s）を行い、検出器アームに設置した PILATUS 300K(カメラ長 = 936.94 mm)を用いて $2\theta = 70\text{--}120^\circ$ で回折信号を取得した。露光時間は約 30 s とし、1 つの深さ水準で ψ 相当角を 5 点測定した。また、データの妥当性の検討のため、0 次元検出器(NaI シンチレーションカウンタ)及びダブルスリットによる平行光学系を用いた従来の侵入深さ $\sin^2\psi$ 法を用いた測定も実施した。0 次元測定では 0.25°/min のスキャン速度で測定を実施した。

結果および考察：

Fig. 1 に 2 次元および 0 次元測定と比較の一例として、380°C-60min 試料の室温における 0 次元および 2 次元検出器を用いた X 線侵入深さ制御測定結果 (Fe_3O_4 , 004 の回折角 vs. $\sin^2\psi$) を比較して示す。

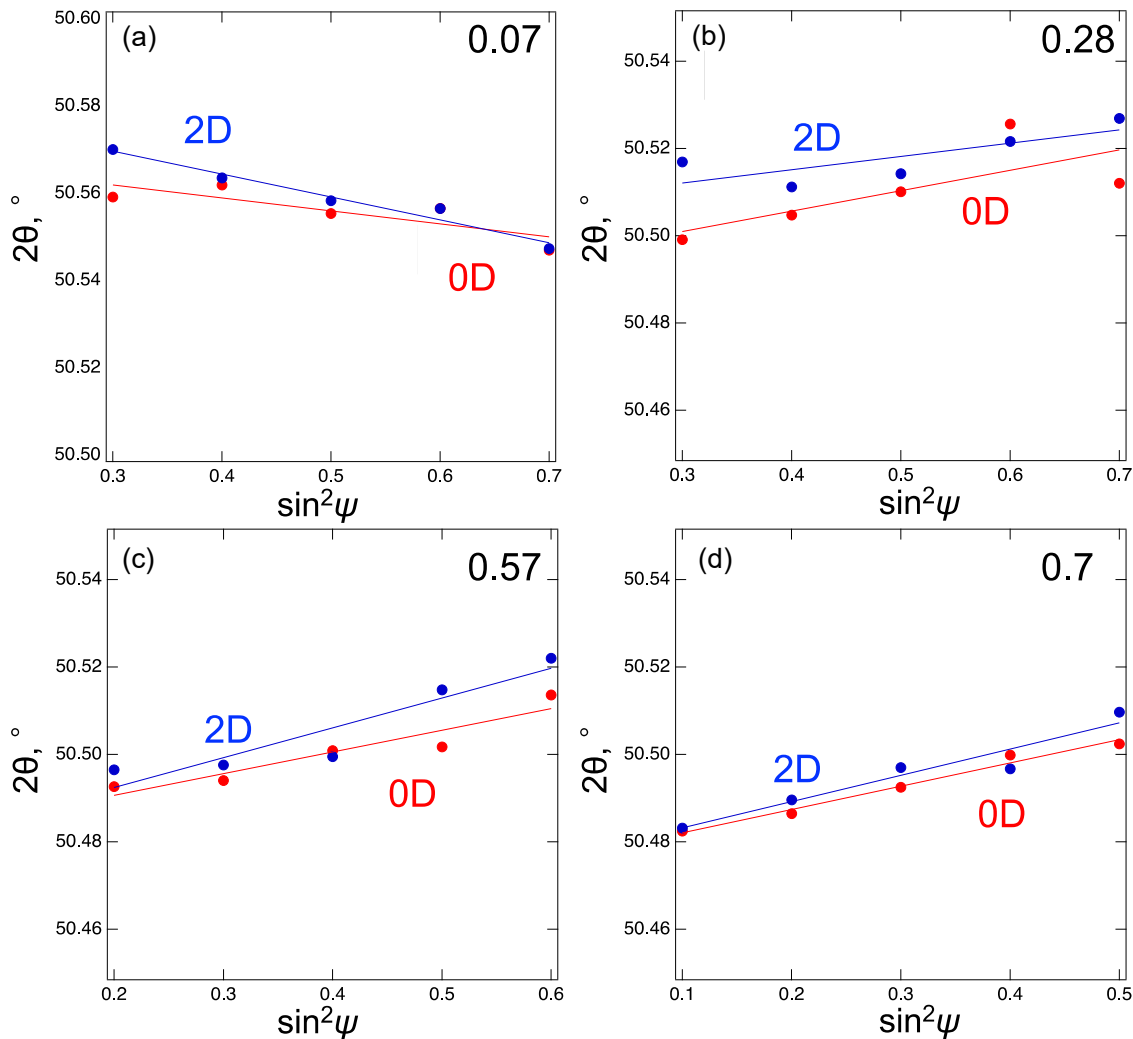


Fig. 1. Fe 上に形成させた酸化皮膜の 0 次元および 2 次元検出器を用いた X 線深さ制御法による測定結果 (a)~(d)はそれぞれ異なる X 線侵入深さ(0.07~0.7)での測定値

各グラフ中の右肩に示した数値は、各測定条件で設定した X 線侵入深さを、今回の実験条件で、

004 回折ピーク測定で設定できる最大の X 線侵入深さ（正反射の測定条件： $\psi = 0^\circ$ ）に対する比で示している。0 次元および 2 次元測定の結果は良く一致したと判断される。従って、今回の条件下においては、2 次元検出器を用いた X 線深さ制御法による応力測定が可能であることが示されたと言える。

Fig. 2 は、0 次元および 2 次元検出器を用いて、 Fe_3O_4 の異なる面指数を用いて測定した酸化皮膜中の応力の X 線侵入深さ依存性を示す。横軸は、各データの測定条件での X 線侵入深さを示す。この X 線侵入深さは酸化皮膜組成が Fe_3O_4 であるとみなして見積もった酸化皮膜に対する X 線侵入長（X 線の減衰が $1/e$ になる光路長） $= 44.5 \mu\text{m}$ を用いて算出した。また、縦軸の M は、以下に示す $\sin^2\psi$ 法による応力測定の基本式の傾きである。

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

$$M = \frac{\partial \frac{\Delta d}{d_0}}{\partial \sin^2\psi} \quad (\Delta d = d_\psi - d_0) \quad (2)$$

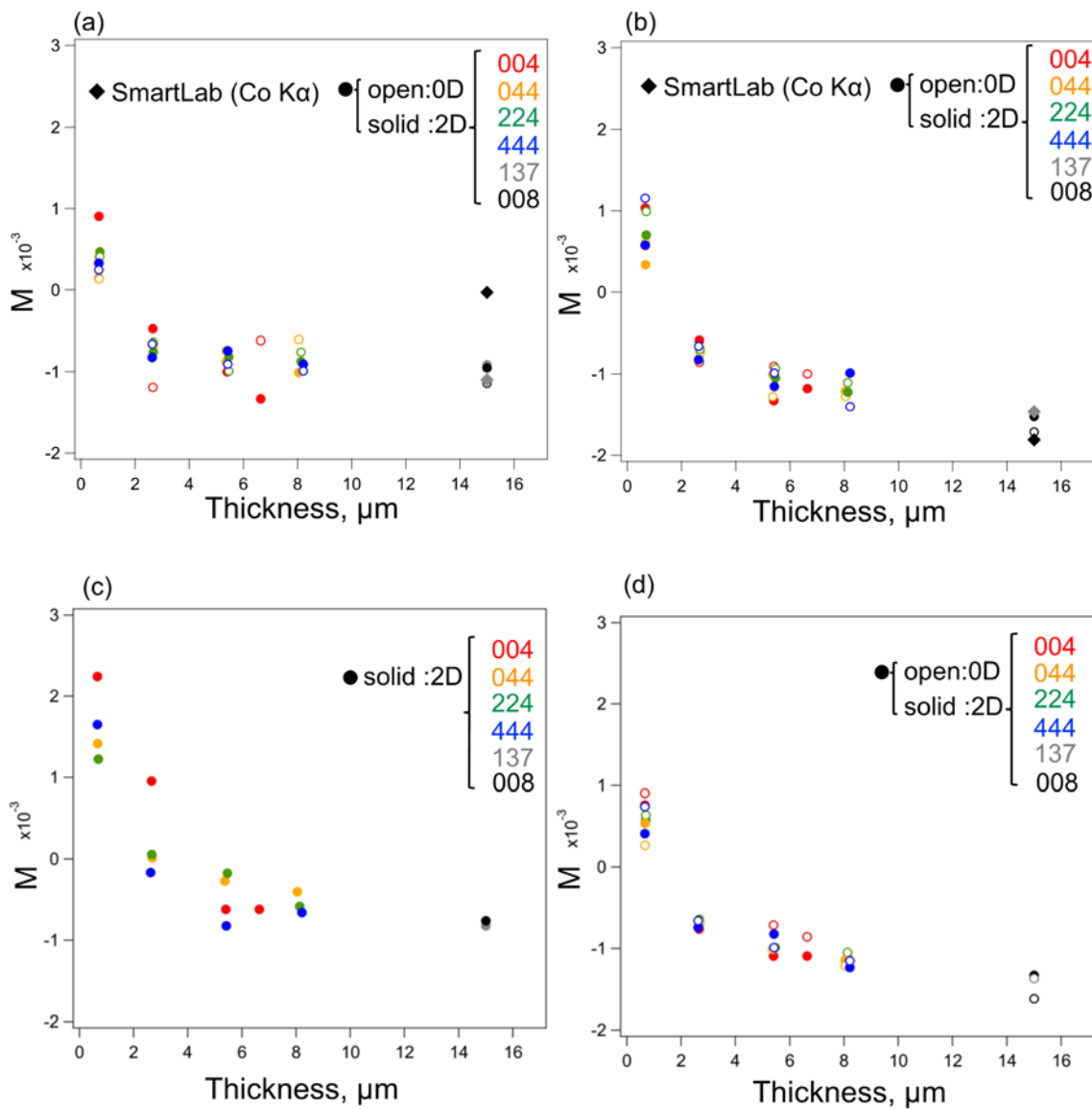


Fig. 2. 0 次元および 2 次元検出器を用いて測定した Fe 上に形成させた酸化皮膜中の残留応力(傾き M)の X 線侵入深さ依存性 (a)380°C-5min, (b)380°C-60min, (c)R-380°C-5min, (d) R-380°C-60min

ここで、 σ_φ は主応力 σ_1 と φ の角度を持つ方向の試料表面に平行な方向の残留応力、 E と ν はそれぞれ材料の縦弾性係数とポアソン比であり、 d_ψ は試料表面の法線ベクトルに対して、傾き ψ の法線ベクトルを持つ回折面の面間隔であり、 d_0 は $\psi = 0$ の面間隔である。Fig. 2 よりいずれの条件下で準備した試料でも、酸化皮膜中には表面には引張応力が作用しており、より内側では圧縮応力へと遷移すること、さらに圧縮応力レベルは酸化皮膜中のより深い領域で増加することが分かった。さらに、十分な時間相変態させた試料では、皮膜中のより深い領域における圧縮残留応力が増加していることが分かる。また、2次元測定から得られた結果は、0次元測定結果と良く一致するとともに、異なる面指数の格子面から得られた測定結果もほぼ一致しており、今回用いた条件下では、X線侵入深さ制御 $\sin^2\psi$ 法により、皮膜中の残留応力を精度良く測定できることが明らかになった。すなわち、本条件により今後の高温でのその場測定が可能になったと言える。

まとめ：

本測定では X 線侵入深さ制御法を用いて、鉄上に形成したウスタイト皮膜を等温相変態させた酸化皮膜中の残留応力の厚さ方向の分布を室温で測定することが出来た。一方、現状の手法では、1測定に約3分間の測定時間を要する(露光時間約30s、1深さ水準における ψ 相当角の5点測定とゴニオの移動時間)ことから、同一試料で4水準の深さ位置を測定する場合には、12分以上の測定時間が必要となることが明らかになった。

FeOの相変態は比較的短時間で進行することから、本実験条件では、変態応力の時間変化を明らかにするための十分な時間分解能は得られない事が分かった。従って、実際の高温その場測定においては、一試料当たり X 線侵入深さを1水準としてその場測定を行い、複数の試料の測定により異なる深さ水準の結果を用いる必要がある。

参考文献：

[1] 林重成 他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 11(4), 268 (2023).

(Received: April 30, 2023; Accepted: July 27, 2023; Published: October 31, 2023)