

2020A1817

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

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.

本測定は、純鉄上に高温酸化にて形成させたウスタイト皮膜(FeO)が等温相変態(Fe₃O₄の析出+共析変態)する際に酸化皮膜中に形成するFe₃O₄相中の応力を高温その場測定し、酸化皮膜中に導入される残留応力の時間変化を深さ方向に分解して取得することを目的とする一連の研究に属する。著者らはこれまでに、侵入深さ制御 sin²ψ法を用いた残留応力の高温その場測定法を2019A1811、2019A1847、2020A1771より確立した。2020A1771では、高温ステージANTON PAAR DHS1100を組み合わせた測定を行って、純鉄の高温酸化中とその後の等温相変態中に、形成した酸化皮膜中に導入される成長応力および変態応力の厚さ方向の分布を十分な精度でその場測定することに成功した。一方、2020A1771では、形成させた酸化皮膜がX線の侵入深さよりも厚かったため、酸化皮膜全体からの情報を取得することが出来なかった。そこで本研究では、形成させる酸化皮膜を薄くすることにより、皮膜全体からの応力情報とその時間変化を測定した。今回の測定では、酸化皮膜表面から十分な回折信号が得られず、表面の応力状態を取得できなかったが、それ以外の深さ領域では応力測定が可能であった。得られた酸化皮膜の厚さ方向の応力分布は、皮膜が厚い場合と類似するが、厚い酸化皮膜の測定で変態後期に認められた応力緩和は、薄い酸化皮膜の場合には認められなかった。

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：

熱間圧延鋼板上に生成する黒皮皮膜の特性は、その組織や密着性に強く依存するが、黒皮皮膜の形成には、熱間圧延後の徐冷中のFeO→Fe₃O₄+Fe共析変態が強く影響を与える事から、黒皮の特性を理解し、制御するためにはこの共析変態が皮膜形成とその特性におよぼす様々な要因を理解する必要がある。特に、酸化皮膜のはく離挙動は、酸化皮膜/母材界面の強度に加えて、皮膜中の残留応力に強く影響をうけることから、様々な要因で酸化皮膜中に発生する応力を把握するとともに、その時間変化を理解する必要がある。酸化皮膜中に発生する応力として、酸化皮膜の成長に伴う成長応力や加熱冷却に伴う熱応力については、直接的な皮膜のはく離要因となることから、様々な研究結果が報告されているが、FeO皮膜に特徴的に発生する相変態に伴う変態応力については、これまでに報告がない。特に、共析変態により導入される変態応力は、高温環境下で測定する必要があることから、これまで測定が困難であった。

著者らは、純鉄上に形成させた酸化皮膜の生成・成長とその後の相変態に伴って導入される残留応力とその時間変化をその場測定することを目標として、これまでに、2019A1811、2019B1847において、予め純鉄上に形成させた酸化皮膜を用いて侵入深さ制御 sin²ψ法を用いた測定法を確立した。その後、2020A1771において、高温ステージANTON PAAR DHS1100を組み合わせることにより、鉄上に形成した酸化皮膜中の異なる厚さ領域における残留応力の酸化中および等温相変態中における時間変化を高温その場測定することに成功した。一方、2020A1771の実験では、形成させた酸化皮膜がX線侵入深さよりも厚かったことから、皮膜全体の応力評価が出来なかった。

今回の実験では、X線の侵入深さと同程度の厚さの酸化皮膜を形成させて、酸化皮膜の形成および相変態中に発生する応力を、皮膜の異なる深さ領域中における時間変化をその場測定することを目的とした。

実験：

試料は厚さ 1 mm の純鉄板を用いた。Anton Paar DHS 1100 を用いて、試料を大気中 700°C、4 min で高温酸化し、厚さ約 10 μm の酸化皮膜を形成させた後、380°Cで 60 min 間の相変態中、あるいは 425°Cで 90 min 間の相変態中における、酸化皮膜中の異なる X 線侵入深さにおける応力変化をその場観察した。測定は、2020A1771 と同じである[1]。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 sin²ψ 法により皮膜中の応力測定を行った。X 線のエネルギーは 6.92 keV を用いた。また、試料位置の面内併進揺動を用い、検出器アームに設置した PILATUS300K(カメラ長 = 989.5 mm)を用いて 2θ = 95.20°で Fe₃O₄(444)からの回折信号を、露光時間 6 秒で二次元検出した。X 線侵入深さを 1 試料当たり 1 水準とし、4 試料を用いて深さ 4 水準においてその場測定を行った。

結果および考察：

Fig. 1 に 700°C、4 min 酸化後に 380°C、60 min 相変態させた試料の断面組織と、各厚さ水準における応力の時間変化を示す。なお、Fig. 1(b)の厚さ水準値は、各測定における X 線侵入深さを Fe₃O₄ 中の X 線最大侵入距離を 44.5 μm として求めた値である。また、縦軸の *M* は sin²ψ 法による応力測定の基本式の傾きである。なお、最表面 (0.7 μm) からの回折信号が極めて微弱であったため、最表面における応力測定結果は十分な解析が出来なかった。そのため、本プロットには示していない。

断面組織観察結果から、酸化皮膜の厚さは約 10 μm であり、最大の X 線侵入深さ、8.2 μm での測定では、ほぼ全皮膜厚さの領域を測定出来たと言える。また、表面に形成した Fe₃O₄ 層の厚さは約 2 μm であり、それよりも深い領域では、酸化皮膜は Fe₃O₄ 析出物と共析組織から構成されている。

Fig. 1(b)に応力測定の基本式の傾き *M*[1]と時間の関係を示す。深さ領域 2.6 μm での応力分布から、外層 Fe₃O₄ 層中には相変態までは引張応力が残存しているが、その後の相変態に伴って圧縮へと遷移することがわかる。20 μm 厚の厚い酸化皮膜をその場測定した 2020A1771 での結果では、外層の Fe₃O₄ 層中の残留応力は相変態とは関わらず常に引張応力となっていたことから、酸化皮膜が薄い場合には、表面 Fe₃O₄ 層の応力分布には、相変態の影響を受けることが明らかとなった。一方、より深い位置、すなわち皮膜のほぼ厚さ全体からの測定値は、相変態開始直後に引張応力が導入された後、相変態に伴って低下して圧縮応力へと遷移することがわかった。この結果は前回の報告と一致した。加えて、酸化皮膜が厚い場合には、相変態完了後に圧縮応力の緩和が認められたが、酸化皮膜の厚さが薄い場合には、本実験の保持時間範囲内では応力緩和が生じないことがわかった。

Fig. 2 に 700°C、4 min 酸化後に 425°C、90 min 相変態させた試料の断面組織と、各厚さ水準における応力の時間変化を示す。380°Cでの相変態の場合とは異なり、外層の Fe₃O₄ 層は厚くなっている。また、酸化皮膜/鉄界面にはマグネタイトシームと呼ばれる Fe₃O₄ 析出物が層状に形成していることがわかる。また共析組織中のラメラ間隔も 380°Cの場合と比較して広がっている。

Fig. 2(b)に示す、各深さ領域中の残留応力の時間変化から、425°Cの場合でも、380°Cの場合と同様に、相変態前には酸化皮膜表面側には引張応力が導入されており、それが相変態に伴って低下することがわかる。一方、425°Cの場合では、ほぼ皮膜の全体厚さ領域からの測定値となる 8.2 μm における応力値は相変態開始後から圧縮側へと遷移するが、その絶対値は 380°Cの場合と比較して

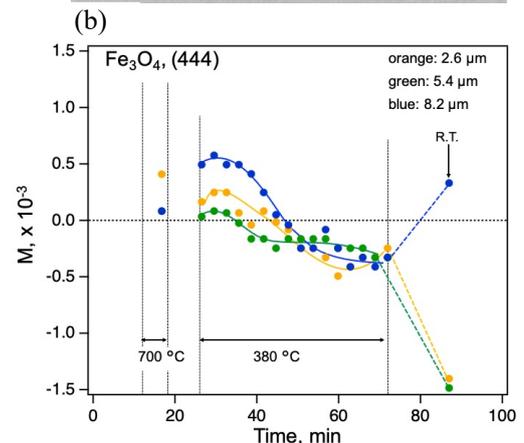
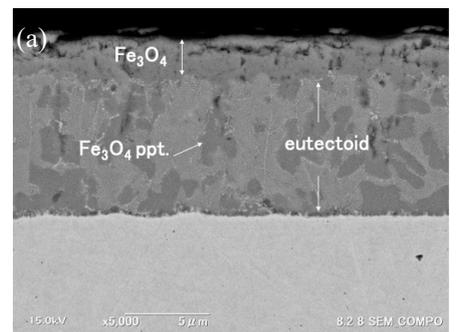


Fig. 1 大気中で 700°C、4 min 酸化後に 380°C、60 min 相変態させた試料の(a)断面組織と(b)一連の高温プロセス中に導入された応力の深さ方向の分布とその時間変化

小さいことが分かる。一方、表面側領域中にはほぼ引張応力が作用しており、この結果は 2020A1771 の酸化皮膜が厚かった場合の結果と一致する[1]。このような相変態温度の違いによる残留応力の違いは、引張応力が導入されていると考えられる表層 Fe_3O_4 層が厚くなり、皮膜全体の平均残留応力におよぼす表層 Fe_3O_4 層の影響が増加したこと、高温での相変態において共析反応にて析出する Fe 相の組成変形能が増加し、残留応力が緩和されたこと、また、圧縮応力が生じる共析変態の領域が減少したこと等が考えられる。

まとめ：

今回の測定では、純鉄上に形成させる酸化皮膜を、X線浸透深さと同等の厚さとすることにより、皮膜の厚さ方向全体を含む領域における応力測定を行った。その結果、これまでの結果と同様、酸化後の酸化皮膜中には主に引張応力が作用しているが、その後、等温相変態中には共析変態に伴って酸化皮膜のより内部では圧縮応力が発生することが明らかとなった。また、酸化皮膜が薄い場合には、酸化皮膜の内部で生じる相変態に伴う酸化皮膜中の応力変化は表面側にも影響をおよぼすことが分かった。さらに、高い温度で相変態をさせた場合には、相変態に伴う応力変化は小さくなることが明らかとなった。今後は、異なる酸化皮膜厚さにおける応力測定を行って、酸化皮膜の厚さと応力の関係を明らかにしていく予定である。

なお、今回の実験では、最表面領域の測定において、解析のために必要な十分な強度の回折信号が得られなかった。この理由については不明である。

参考文献：

[1] 林 重成 他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 12(4), 227 (2024).

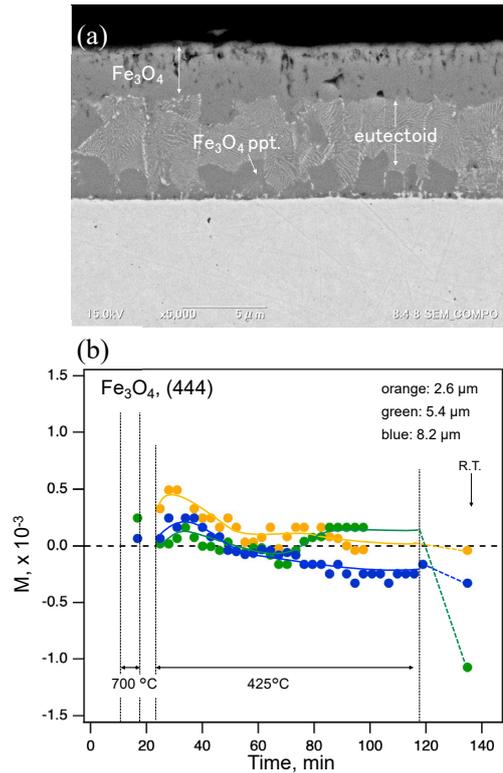


Fig. 2 大気中で 700°C、4 min 酸化後に 425°C、90 min 相変態させた試料の(a)断面組織と(b)一連の高温プロセス中に導入された応力の深さ方向の分布とその時間変化