

**X線侵入深さ制御 X線回折測定技術を用いた Fe スケール
相変態深さ分布の評価によるスケール剥離抑制技術の検討 (3)
Depth-profile Measurement of the Wüstite Scale Transformation
Formed on Iron Specimens by X-ray Diffraction**

大塚 伸夫^a, 佐藤 眞直^b, 土井 教史^a, 日高 康善^a, 東田 泰斗^a, 正木 康浩^a
Nobuo Otsuka^a, Masugu Sato^b, Takashi Doi^a, Yasuyoshi Hidaka^a, Yasuto Higashida^a, Yasuhiro Masaki^a

^a住友金属工業 (株) 総合技術研究所, ^b(財) 高輝度光科学研究センター,
^aCORPORATE R&D LABS, SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD., ^bJASRI

C を 0.048mass%, S を 0.005%それぞれ含む鉄を大気中 675°Cで 3min 加熱することで十数 μm 厚のスケールを生成させたのち 450°Cで等温加熱し, 大型 2 次元ピクセル検出器を用いて Fe, Fe₃O₄, FeO 各相からの回折リングの一連の時系列変化を *in situ* に測定した。ウスタイト変態の生成物である Fe₃O₄ はスケール表層部よりもスケール深部で顕著に増加する結果となり, ウスタイト変態は主としてスケール深部で進行することがわかった。S はウスタイト変態を遅延させる作用のあることを確認した。

キーワード: X線回折, 鉄スケール, ウスタイト (FeO) 変態, 大型 2 次元ピクセル検出器

背景と研究目的:

熱処理時に鉄鋼材料表面に生成する鉄スケール(酸化被膜)は高温からの冷却途中で容易に剥離し, 耐食被膜として活用できないことが多い。スケールの密着性を向上させることでスケール剥離を抑制できれば, 常温で腐食環境遮断機能に優れた鉄スケールを創製可能になる。鉄スケールの主成分である FeO (ウスタイト) は冷却中に Fe₃O₄ (マグネタイト) と Fe の共析組織に変態するが[1] (以降ウスタイト変態という), スケールの密着性を向上させるにはスケール/地金界面付近のウスタイト変態を制御する必要がある。そのためには製造プロセスを模擬した高温からの冷却過程において, スケール深部の地金界面におけるウスタイト変態を非破壊的に, 望ましくは *in situ* に測定できる手法の開発が不可欠である。その手法を検討する一環として, スケール深さ方向のスケール相分布を非破壊的に確認できる方法の確立を目指している。

著者らは 2009A 期で採択された利用研究課題 (課題番号 2009A1785) において, 純鉄の板状試験片に大気中で約 4.5 μm のスケールを形成させ, 産業利用ビームライン BL19B2 の 8 軸回折計[2]により FeO, Fe₃O₄, Fe 各相の回折線強度の X 線侵入深さ依存性を *ex-situ* で調べる実験を常温で行った[3]。その結果, 各相分率の深さプロファイルを測定できる最適な実験条件を見いだすことができた。2009B 期に採択された利用研究課題 (課題番号 2009B1790) では, ウスタイト変態に対する不純物元素 (C,P,S) の影響を X 線侵入深さ制御 XRD 測定手法により *ex-situ* に調べた[4]。その結果 C や P は変態に目立った影響を及ぼさないのに対し, S は 0.005mass%程度鉄に含有されるだけで変態を顕著に遅らせることがわかった。これらは非破壊ではあるものの変態時間を 3h と一定にした試験片を用いて室温で得られた結果であった。今回, 鉄スケールのウスタイト変態の時系列変化を *in-situ* に測定する実験を行った。

大型2次元ピクセル検出器PILATUS-2Mを用いてウスタイト変態の開始から終了までの間, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ 各相からの回折リングを 30sec 間隔で時分割測定したので報告する。

実験：

ANTON PAAR 社製4軸ゴニオメーター用加熱ツールDHS1100 上に試験片を取り付け, 大気中 675°C で 3min 加熱後すみやかに 450°Cまで空冷し, 450°Cでウスタイト変態が終了するまで大気中で等温保持した。試験には C と S をそれぞれ単独で 0.048mass%, 0.005%含む 2 種の鉄を用いた。試験材は既報[4]で製作したものをを用いた。試験片は直径が 20mm, 厚さ 2mm のコイン状で, 1000 番のエメリー紙で測定表面を研磨後アセトンで脱脂し加熱ツール上に治具を用いて固定した。試験片表面にあらかじめ Pt 熱電対を溶着し, 試験片表面温度で温度を制御した。試験片の昇温速度は 87°C/min, 675°Cから 450°Cまでの降温速度は 75°C/min であった。XRD の入射エネルギーは 28KeV, 入射角は 6°, 露光は 30sec とした。

結果および考察：

0.048%C 材に生成したスケールを 450°Cで保持して 110min 経過した際に得られた回折リングを一例として図 1 に示す。スケールの厚みは約 16μm であった。当初明瞭に観察された FeO (200) 面の回折リングは 450°Cで 90min 経過した頃を境に急速に消失し, 図 1 では明らかでない。図 1 は変態が終了したスケールの回折パターンと判断される。Fe の各回折面の回折リング上に地鉄の「粗大粒」からと推察される強いスポットが散見された。

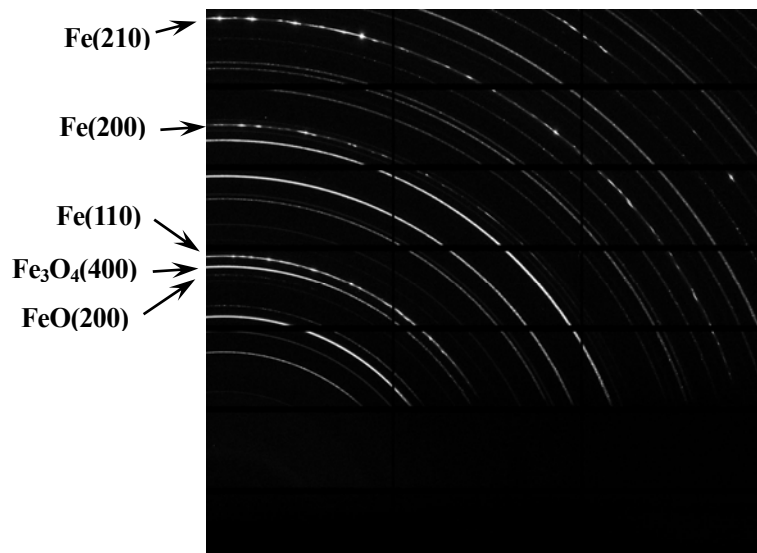


図1. 大型2次元ピクセル検出器で得られた回折リングの一例(0.048%C材を大気中675°Cで3min加熱後450°Cで110min保持)

0.048%C 材の 450°Cにおけるウスタイト変態の時系列変化を調べるため, スケール付け直後, 450°Cで保持した直後, 450°Cで 30min, 60min, 90min それぞれ経過後の FeO (200), Fe₃O₄ (400), Fe (110)

各面の回折リング強度を方位角 35~90°間で積分して一元化した結果を図 2 に示す。スケール付け直後は FeO と Fe の回折ピークが強く Fe₃O₄ の回折ピークは弱いのが、450°Cでの保持時間とともに FeO の回折強度は徐々に減少し、反面 Fe₃O₄ と Fe の回折強度は徐々に増加する時系列変化を in situ に観察

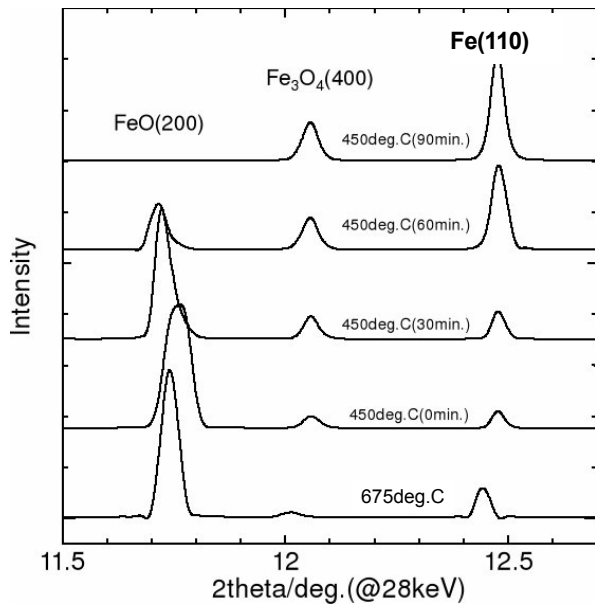


図 2. 0.048%C 材に生成したスケールの in situ XRD 測定によるウスタイト変態挙動 (大気中 675°Cで 3min 加熱後 450°C保持)

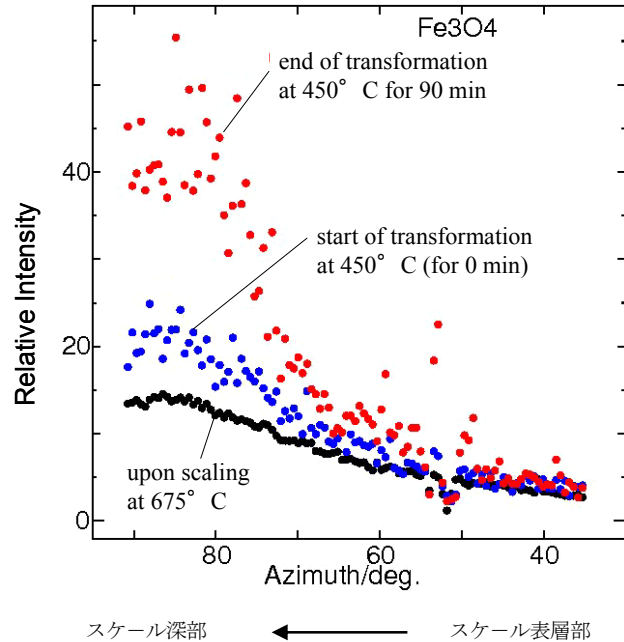


図 3. Fe₃O₄ (400) 面回折ピークの方角依存性時系列変化 (0.048%C 材, 大気中 675°Cで 3min 加熱後 450°C保持)

できた。FeO の回折ピークは 450°Cで 90min 経過する頃までにはほとんど消失した。ウスタイト変態は 450°C保持直後に始まり、90min 経過する頃に終了することがわかった。スケール深さ方向の情報を含むデータの一部として、図 2 で示した Fe₃O₄ (400) 面の回折リングについて、その回折強度の方角依存性を調べた。結果を図 3 に示す。方位角 (図 3 の横軸) が大きい回折ピークほどスケール深部の情報を多く反映すること、ウスタイト変態の結果 Fe₃O₄ が新たに生成すること等を勘案すると、ウスタイト変態はスケール表層部よりもむしろスケール深部、すなわちスケール/地金界面側で優先的に進む傾向にあることがわかった。0.005%S 材ではウスタイト変態が終了するまで 450°Cで 510min かかった。0.048%C 材の 90min に比べると 0.005%S 材では 5 倍強の時間が必要だったことになり、S はウスタイト変態を顕著に遅らせる作用のあることが今回の in situ 測定でも確認できた。0.005%S 材に生成したスケールのウスタイト変態の時系列変化をしらべた結果を図 4 および図 5 に示す。これらの図では比較のため 450°Cで保持を開始した時から 90min までの時系列変化を示した。0.048%C 材とは異なり 0.005%S 材のスケールは 450°Cで 90min 保持した程度では FeO (200) 面の回折ピークは消失せず、Fe₃O₄ (400) 面の回折ピークの増加の程度も緩やかであった。このスケールではウスタイト変態はなかなか進行しないことが示された。

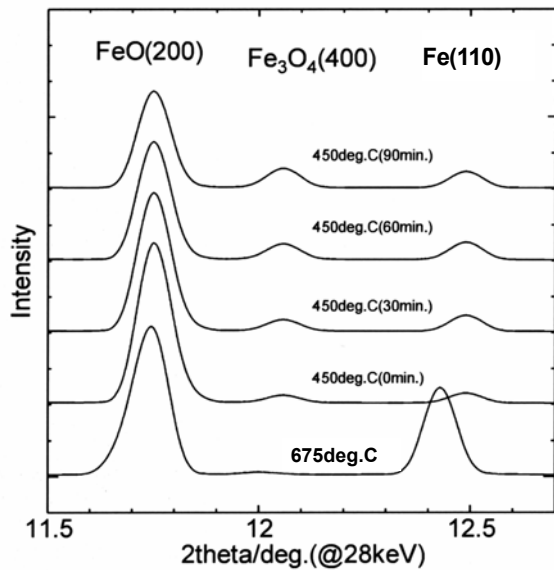


図 4. 0.005%S 材に生成したスケールの in situ XRD 測定によるウスタイト変態挙動 (大気中 675°C で 3min 加熱後 450°C 保持)

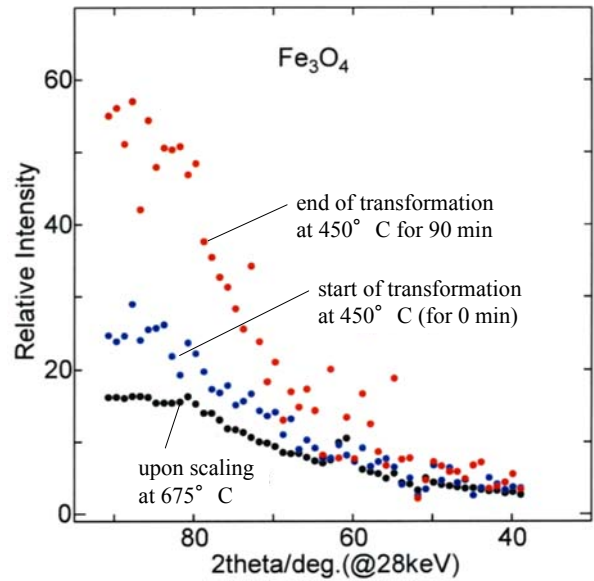


図 5. Fe_3O_4 (400) 面回折ピークの方角角依存性時系列変化 (0.005%S 材, 大気中 675°C で 3min 加熱後 450°C 保持)

Fe スケールのウスタイト変態挙動をスケール/地金界面に焦点をあてて調べるため、Fe スケール各相について大型 2 次元検出器を用いてスケール深さ方向分布の時分割測定を実施した。その結果、従来の断面 TEM (Transmission Electron Microscope, 透過型電子顕微鏡) 観察ではどうてい不可能であったウスタイト変態の時系列変化を非破壊的に in situ に観察できることがわかった。

今後の課題：

今後は実際の製造過程を模擬したヒートパターン下でウスタイトの変態挙動を調べる段階に入ることになる。ウスタイト変態の鋼組成・冷却パターン依存性と、別途調査するスケール剥離性との相関を調べることを通じて、実生産プロセスにおけるスケール剥離抑制技術確立に繋がる知見を得ることが次の課題と考えられる。今回開発した測定技術を適用することで、スケール剥離抑制技術開発を加速することが期待される。

参考文献：

- [1] たとえば白岩俊男, 松野二三朗, 住友金属, 19 (1967), 33-43.
- [2] 特願 2002-300355.
- [3] 平成 21 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 2009A, 2009A1785.
- [4] 平成 21 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 2009B, 2009B1790.