

鉄鋼に生成する酸化物スケールと鋼に発生する熱応力の推定 Evaluation of Thermal Stresses between Oxide Steel Interfaces

佐伯 功^a, 林 重成^b, 上田 光敏^b, 米田 鈴枝^b, 山内 啓^c,
大塚 伸夫^d, 日高 康善^d, 河内 礼文^d, 土岐 隆太郎^d, 林 篤剛^e, 佐藤 眞直^f
Isao Saeki^a, Shigenari Hayashi^b, Mitsutoshi Ueda^b, Suzue Yoneda^b, Akira Yamauchi^c,
Nobuo Otsuka^d, Yasuyoshi Hidaka^d, Norifumi Kochi^d, Ryutarō Toki^d, Atsutaka Hayashi^e, Masugu Sato^f

^a室蘭工業大学大学院, ^b東京工業大学大学院, ^c群馬工業高等専門学校,
^d新日鐵住金(株), ^e新日鐵住金ステンレス(株), ^f(公財)高輝度光科学研究センター
^aMuroran Institute of Technology, ^bTokyo Institute of Technology, ^cNational Institute of Technology,
Gunma College ^dNippon Steel and Sumitomo Metals, ^eNippon Steel and Sumikin Stainless Steel, ^fJASRI

鋼板生産の際に問題となる鋼と酸化物スケール界面剥離の原因として、界面に生じる熱応力が考えられてきた。しかし従来はこれら物質の熱膨張係数が不明なため応力の推定が出来なかった。今回高温 X 線回折法を用いてスケール生成の際の格子定数を精密測定し、熱膨張係数を求めることにより界面応力の定量化を行うことができた。また、熱応力の計算にはウスタイトの塑性変形を考慮し、600°C 以上では応力が蓄積しないと考えた場合に実験結果をうまく再現できることが分かった。

キーワード： 鉄鋼スケール, X 線回折, 熱膨張係数

背景と研究目的：

鉄鋼材料の製造工程のうち、熱間圧延において鋼板上に生成する酸化スケールは、機械的あるいは化学的な方法でデスケールされるが、その際デスケール性の良否は鋼板の歩留まりに多大な影響を与えるため、デスケール性は鋼板とスケールの密着性に大きく依存すると考えられており、これまでスケール密着性あるいは剥離性に関する研究が行われてきたが、そのほとんどは冷却後の鋼板とスケールの密着性を観察評価し、観察結果と密着性に影響するスケール・鋼板界面応力を数式により推定することにとどまっていた。しかしながら、剥離は熱間圧延後の冷却過程でおこる現象であるため、室温まで冷却した後の試料評価では密着性や剥離を定量的に評価することは不可能である。したがって、剥離を高温その場で測定し評価する必要がある。さらに、スケールの剥離は高温で生成した酸化物が冷却される際、酸化物相(ヘマタイト、マグネタイト、ウスタイト)および母相の熱膨張係数の違いに基づいた熱応力によって引き起こされると考えられ、応力値の算出が試みられてきた。しかし、肝心の熱膨張係数は高温での信頼できるデータが得られておらず、正確な応力値を推定するためには高温における熱膨張係数の測定が不可欠である。以上のような現状に基づき、今回、酸化スケール構成要素特にウスタイトの熱膨張係数を格子定数精密測定から決定し、試料の冷却中、母層の鋼(鉄)とウスタイトスケール界面に蓄積する剪断応力を推定し、さらに冷却中の応力蓄積がスケール剥離の原因になりうるかどうかを検討した。

実験：

試料は鉄とマグネタイトを等量混合後、ホットプレスにて焼結して得たウスタイト試料および C を 0.1 mass% 含む冷間圧延普通鋼(0.1%C 鋼)を用いた。X 線回折実験は BL19B2 で行った。X 線波長は 0.1 nm、サイズは概ね 150 μm、検出には多軸ゴニオメーターを用い、 $2\theta=25^\circ$ に設置した Pilatus 300k を用い、サンプリングタイムは 3 s、インターバルは 5 s とした。ウスタイト試料を Anton Paar HT-1100 高温ステージにセットし、50 および 100 °C/min の昇温速度で 1000°C まで加熱したのち冷却する過程での X 線回折像を取得した。その際、鉄と平衡したウスタイトの測定のためにはウスタイト試料の近傍に酸素ゲッターである Ti リボンを配置し、アルゴンガス流通下で測定した。一方、マグネタイトと平衡したウスタイトの測定では試料を大気に開放し、ほぼ大気組成の酸素分圧とした。純鉄試料は大気開放条件で加熱し、700-1000°C の温度で 0 もしくは 900 s 保持した後に冷却し

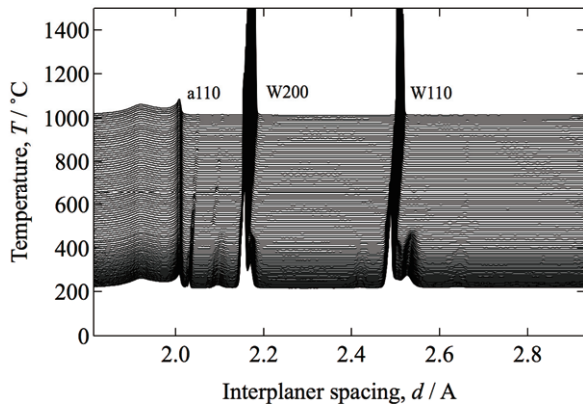


図 1. Ti ゲッター共存下 Ar ガス流通雰囲気中で 1000°C まで加熱後に冷却したウスタイト焼結体の X 線回折図形(a: α -Fe, W:ウスタイト)

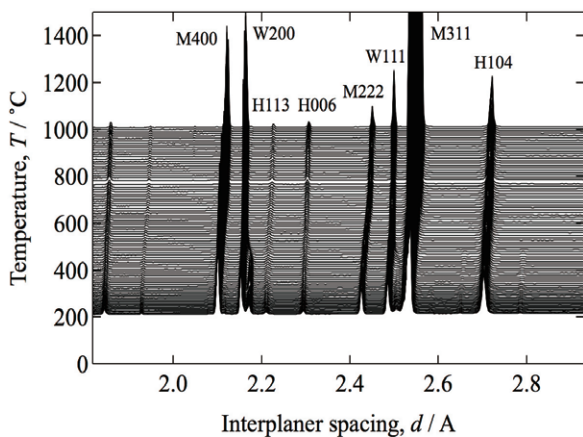


図 2. 大気雰囲気中で 1000°C まで加熱後に冷却したウスタイト焼結体の X 線回折図形(a: α -Fe, W:ウスタイト, M:マグネタイト, H:ヘマタイト)

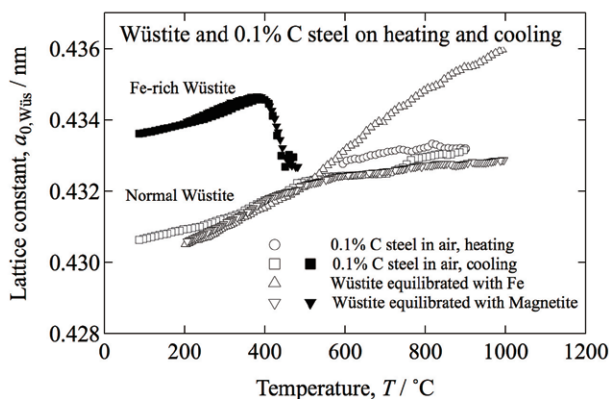
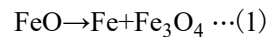


図 3. Fe と平衡したウスタイト(図 1 より), マグネタイトと平衡したウスタイト(図 2 より), および 0.1%炭素を含む鋼に大気雰囲気中で生成したウスタイトの格子定数と温度の関係

た。X線回折像を一次元化したのち、Voigt関数を用いてカーブフィッティングを行い、 α -Fe、ウスタイト、マグネタイト、およびヘマタイトの格子定数を算出した。

結果および考察：

図1は酸素ゲッターとしてTiリボンを試料直近に配置しAr流通雰囲気中で1000°Cまで加熱の後、冷却した際のウスタイト焼結体のX線回折図を示す。およそ450°Cまでの温度ではウスタイト(W)およびウスタイトが還元して生成した α -Feの回折ピークが観測された。各ピークの位置は温度の減少とともに左にシフトし、熱収縮が起こっていることがわかる。約450°C以下ではウスタイト110ピークの右側に新たなピークが現れた。これは不均化反応



によって生成したマグネタイトの回折ピークである。

図2は 図1と同様に冷却時におけるウスタイト焼結体のX線回折結果であるが、この場合にはTiは置かず、大気開放で測定しており、ウスタイトに対して酸化雰囲気での測定結果である。図1と比較すると α -Feの回折ピークは現れず、一方、マグネタイト(M)、ヘマタイト(H)が生成していることがわかる。それぞれのピーク位置は酸化物の熱収縮のため、温度の減少とともに左にシフトした。また約470°C以下ではウスタイト200ピークの右側に新たなピークが現れたが、これはFeリッチなウスタイト[1]の生成を示している。

図1および2の結果と、ここには示さないが0.1%C鋼の大気雰囲気における加熱・冷却過程での回折結果から α -Feおよびウスタイトの格子定数を求めた。求めた格子定数を温度に対してプロットした結果を図3に示す。 α -Feと平衡したウスタイトの格子定数は温度の増加とともにゆるやかに増加し、約500°Cで曲線の傾きが急に増加し、以後温度の増加とともに傾きはゆるやかに減少した。一方、マグネタイトと平衡したウスタイトの場合、格子定数の温度変化は約500°C以下では α -Feと平衡したウスタイトとほぼ同じであったが、それ以上の温度では曲線の傾きは小さかった。このように加熱時の酸素ポテンシャルに依存して約500°C以上の温度で格子定数が大きく異なる原因はウスタイトの組成に基づくと考えられる。すなわちウスタイトの非化学量論は熱力学的にウスタイトが安定である573°C以上において、温度の増加と

もに大きくなるためである。0.1%C鋼を加熱した場合、格子定数は約500°C以下ではこれまでに述べたウスタイトと同様であった。さらに加熱した場合、検出されたウスタイトの格子定数は、はじめは α -Feと平衡したウスタイトの格子定数に近く、温度の増加とともに、2つのタイプのウスタイトの中間程度の値となった。加えて900°Cからの冷却では格子定数はマグネタイトと平衡したウスタイトの値に近づいた。これは、生成した酸化物スケールが薄い場合には、生成したウスタイトのすべてがX線回折によって検出されたのに対し、高温での経過時間が増加すると酸化物が厚くなり、ウスタイトのうち表面に近い側(すなわちマグネタイトと平衡した)からの信号が強くなったためと考えられる。この0.1%C鋼およびマグネタイトと平衡したウスタイトでは約470°Cまで冷却するとFeリッチウスタイトが生じた。このFeリッチウスタイトの格子定数は約400°Cまでは増加し、この温度まではウスタイト層内での物質移動が速いことを示している。一方、400°C以下でのFeリッチウスタイトの格子定数は通常のウスタイトと同様に变化した。

図4に2回の測定で得た α -Feの格子定数と温度の関係を示す。なお、図中カッコ内の数値は曲線を見やすくするためにy軸方向にオフセットした量を示している。格子定数の温度依存性を直線とみなして得た熱膨張係数(CTE)を合わせて図に示す。バラつきはあるがCTEは2回ともおよそ $10-15 \times 10^{-6}$ の範囲にあり妥当な数値である[2]。ウスタイトについても同様に、複数回の測定を行いCTEを推定した結果を図5に示す。ここで、CTEの推定は、ウスタイトが熱力学的に不安定な573°C以下では直線を、それ以上の温度では2次関数を用いて格子定数曲線をフィッティングして行った。低温側での数値は報告値に近い[2]。また高温側でのCTEは温度の増加とともに減少した。

このようにして推定した α -FeおよびウスタイトのCTE(α_m , α_{ox})と、今回のSPring-8での測定とは別に共振法で求めたウスタイトのヤング率 E_{ox} [3](図6)を用い、ウスタイトのポアソン比を $\nu_{ox}=0.3$ と仮定すると、式(2)によってFe-ウスタイト界面の剪断応力 σ を推定することが可能である[3]。

$$\sigma = \frac{-E_{ox} \times \Delta T \times (\alpha_m - \alpha_{ox})}{1 - \nu_{ox}} \dots(2)$$

ここで ΔT は温度差である。今回の測定において、0.1%C鋼は最高1000°Cで900 sの酸化の後に室温まで冷却しても、スケールの剥離は見られなかった。これより、式(1)によって推定される剪断

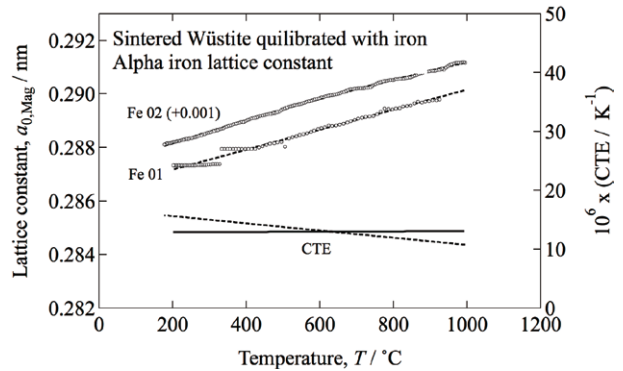


図4. ウスタイトと平衡した Fe の格子定数および格子定数から推定した Fe の熱膨張係数と温度の関係

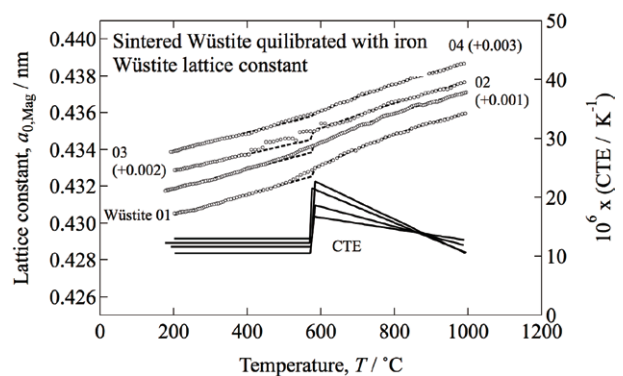


図5. Fe と平衡したウスタイトの格子定数および格子定数から推定したウスタイトの熱膨張係数と温度の関係

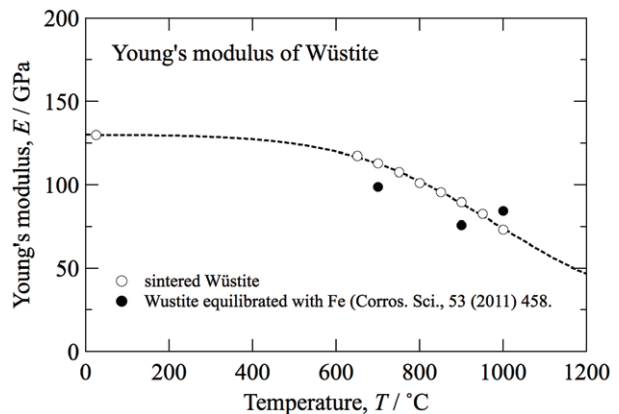


図6. ウスタイト焼結体および Fe と平衡したウスタイトのヤング率と温度の関係

応力はすべて剥離が生じる臨界剪断応力値以下にならなければならない。臨界剪断応力はレーザースポレーション法によって測定し、その結果を図7に示す[4]。測定値はばらついており、酸化物厚さに依存するようにもみられるが、今回は測定された最大値を臨界剪断応力と考えた。

得られた熱膨張係数およびヤング率を用いて求めた剪断応力と温度の関係を図8に示す。冷却を開始した1000°Cにおいて応力がゼロと仮定して計算すると、冷却の初期にはわずかにウスタイトに圧縮応力がかかったのち圧縮応力が増加して700-800°C以下では臨界応力値(グレーで表示)を上回る引張応力が及ぼされることになる。温度の減少とともに引張応力は増加し、573°C以下では引張応力は減少して室温まで冷却した際には臨界応力を超える引張もしくは圧縮応力が推定された。一般的にセラミックスは引張応力には弱いので、この結果によればウスタイトが破壊するか、あるいは界面での剥離が生じると予想されるが実際にはそのような挙動は見られなかった。したがって、図8での界面応力推定は実態を反映していないことになる。

Hidakaらはウスタイトが600°Cの高温で塑性変形することを報告している[5]。また、図3に関して述べたように、約400°C以上ではウスタイト中での原子移動は速いと予測された。これらに基づいて、高温では界面応力は解消され、600°Cが応力蓄積の原点であると仮定して再計算した結果を図9に示す。データのバラつきはあるが、少なくとも臨界剪断応力を超える引張応力は得られないことがわかる。さきに述べたようにウスタイトは圧縮変形によって破壊を生じないと仮定でき、さらに400°C程度までは変形できると考えるならば、この再計算結果は実際にFe-ウスタイト界面での剥離が観測されなかった事実を良く再現していると考えられる。

参考文献：

[1] N. Otsuka et al., *ISIJ Intern.*, **53**, 286 (2013).
 [2] M. Schütze in “Protective Oxide Scales and Their Breakdown”, Wiley & Sons (1997).
 [3] I. Saeki et al., *Corros. Sci.*, **53**, 458 (2011).
 [4] R. Ikeda et al., *Diamond and Related Materials*, **14**, 631 (2005).
 [5] Y. Hidaka et al., *Oxid. Metals*, **58**, 469 (2002).

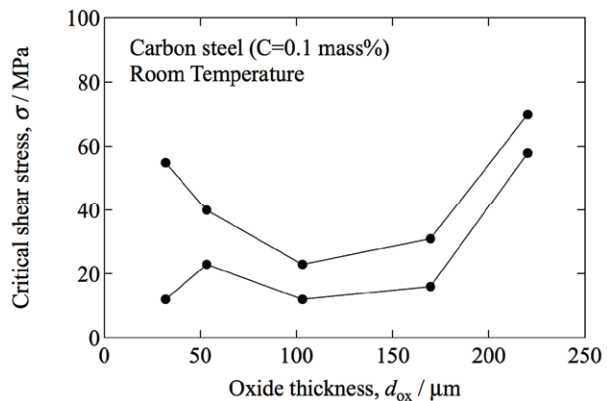


図 7. レーザースポレーション法で測定したウスタイト剥離時における Fe-ウスタイト界面の臨界剪断応力(室温での測定値で、測定値の最大と最少を結んである。)

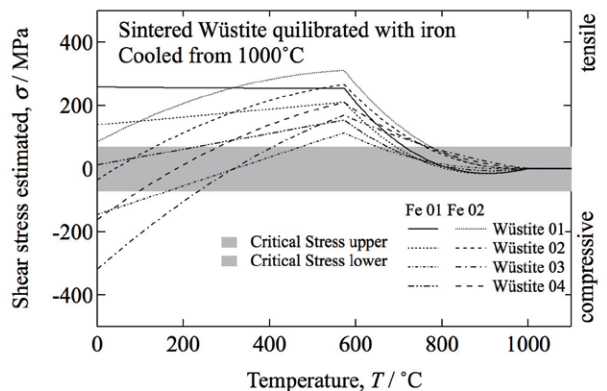


図 8. 1000°C を原点と仮定した場合の冷却過程におけるウスタイト-Fe 界面剪断応力の推定値(複数の曲線は図 4, 5 から得たそれぞれの熱膨張係数を用いた場合の推定値を表し、グレーの領域は図 7 から見積もられた最大応力を示す。)

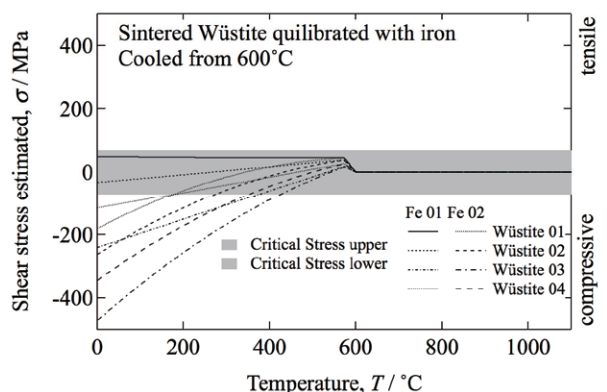


図 9. 600°C を原点と仮定した場合の冷却過程におけるウスタイト-Fe 界面の剪断応力の推定値(複数の曲線は図 4, 5 から得たそれぞれの熱膨張係数を用いた場合の推定値を表し、グレーの領域は図 7 から見積もられた最大応力を示す。)