

## 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 Accompanied with the Phase Transformation of Thermally Grown Oxide Scale of FeO formed on Fe at High Temperature II

林 重成<sup>a</sup>, 山ノ内 友里香<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>, 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.

純鉄上に高温酸化により形成するウスタイト皮膜 (FeO) が等温相変態 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 sin<sup>2</sup>ψ 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 = 30 keV, 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、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 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 sin<sup>2</sup>ψ 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+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 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 sin<sup>2</sup>ψ 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 = 30 keV, シンチレーションカウンターによる侵入深さ制御 sin<sup>2</sup>ψ 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。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 = 30 keV では、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 種類の試料を用いた。測定は室温で行った。測定は、BL46XU の多軸回折計を用い、2 種類の  $\psi$  角制御方法（並傾法： $\omega$  軸制御、側傾法： $\chi$  軸制御）を組み合わせることにより  $\psi$  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 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 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。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ー) 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。

### 結果および考察：

Fig. 1 に 700°C、15 min 等温酸化後に直接 380°C で 60 min 等温変態させた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 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  004 の回折角 vs.  $\sin^2\psi$ ) を比較して示す。グラフの右肩の数値は、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、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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。

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

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

ここで、 $\sigma_\phi$  は主応力  $\sigma_1$  と  $\phi$  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  $\nu$  はそれぞれ材料の縦弾性係数とポアソン比であり、 $d_\psi$  は試料表面の法線ベクトルに対して、傾き  $\psi$  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、より酸化皮膜中の深い領域で増加する

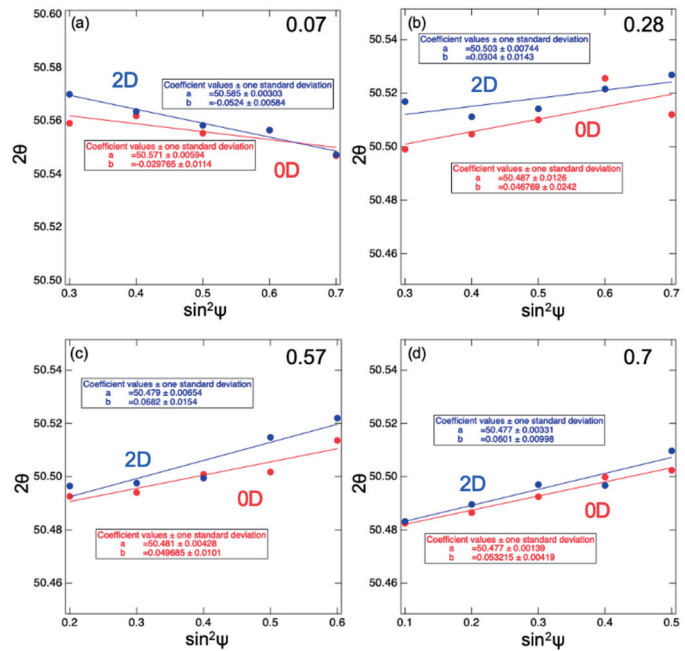


Fig. 1 Fe 上に形成させた酸化皮膜の 0 次元および 2 次元検出器を用いた X 線深さ制御法による測定結果

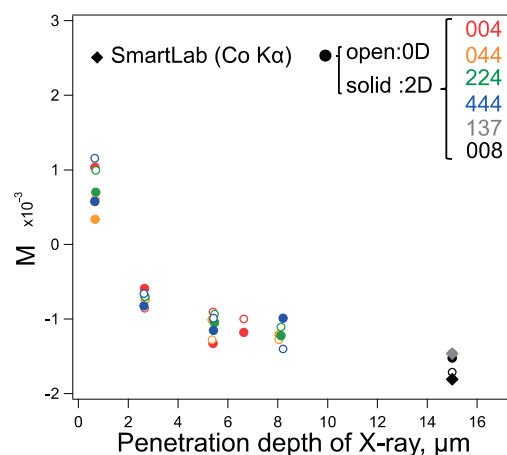


Fig. 2 0 次元および 2 次元検出器を用いて測定した Fe 上に形成させた酸化皮膜中の残留応力(傾き  $M$ )の X 線侵入深さ依存性

ことが分かった。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その場測定が可能になったと言える。

#### 今後の課題：

本研究で確立したその場観察手法は、1測定に約3分間の測定時間を要する。従って、X線侵入深さを4水準として測定した場合、合計で最低でも12分の測定時間が必要となる。これまでの実験室系高温 XRD で実施した FeO 皮膜の相変態検討結果からは、相変態は比較的短時間で進行することが明らかになっており、12分毎の測定では相変態に伴う応力変化を詳細に検討するためには長すぎるため、4水準の侵入深さ制御測定を1試料に対して行うには時間分解能が不足する。従って、異なる深さ水準における応力測定のための今後の課題としては、この時間分解能の向上である。次回の測定では、X線侵入深さを一試料当たり1水準としてその場測定を行い、各厚さ水準毎に複数の試料を用いる必要があると考えられる。