

2020A1771

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

## III

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

林 重成<sup>a</sup>, 山ノ内 友里香<sup>a</sup>, 林 功輔<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.

本測定は、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) する際に酸化皮膜中に導入される変態応力と、その厚さ方向の分布の時間変化を侵入深さ制御  $\sin^2\psi$  法を用いてその場測定することを目標とした一連の研究に属する。本測定に先立って 2019A1811、2019A1847 において測定条件 (X 線のエネルギー、7 keV、PILATUS 300K、試料の面内併進揺動) を確立した。本測定では高温ステージ 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した。酸化皮膜表面には、(1) 形成初期から引張応力が導入され、皮膜の内部に向かって応力値が低下すること、すなわち酸化皮膜中には応力勾配が存在すること、さらに、(2) 等温変態中には共析変態に伴って圧縮応力が導入されるが、それはその後緩和されること、(3) 皮膜表面の引張応力は、共析変態に影響を受けないことが明らかになった。

**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  $\sin^2\psi$  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。黒皮皮膜は、熱間圧延中に形成した酸化皮膜がその後の徐冷中に相変態することで形成し、表面から Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 共析ラメラ層から構成される。徐冷条件にもよるが、Fe+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 共析ラメラ層は、酸化皮膜厚さの大部分を占めていることから、黒皮の特性は、この共析組織に強く依存する。

酸化皮膜の密着性は、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。皮膜中の残留応力には、酸化皮膜の成長に伴う成長応力、加熱冷却に伴う熱応力に加え、相変態に伴う変態応力があり、酸化皮膜の密着性の理解には、高温プロセス中に発生する一連の応力とその時間変化を把握する必要がある。特に、共析変態により導入される変態応力は、変態温度が 570°C 以下と低いことから、応力緩和が期待出来ず、黒皮の密着性に強い影響を与えることが予想されるが、これまでに酸化皮膜の相変態に伴う応力変化は測定されていない。

本研究構想では、純鉄上に形成する酸化皮膜の生成・成長とその後の相変態中に、酸化皮膜中に導入される応力とその時間変化をその場測定する事を目標としており、これまでに、2019A1811、2019B1847 においてその測定法を検討した。特に、鉄上に形成する酸化皮膜は厚さ方向に多層構造をとることから、発生する応力の厚さ方向の分布を把握するため、X 線侵入深さ制御  $\sin^2\psi$  法を用いた高温その場測定条件を検討し、その手法を確立した[1-2]。

今回の実験では、これまでに確立した実験手法を用いて、大気中で高温酸化中に鉄上に形成する高温酸化皮膜の成長とその後の冷却および等温保持時の相変態 (共析変態) に伴って導入される応力の深さ分布とその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、15 min で高温酸化し、厚さ約 20  $\mu\text{m}$  の酸化皮膜を形成させた後、380°C で 60 min 間の相変態中、あるいは酸化後に 500°C で 120 min 保持した後、さらに 380°C で 60 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、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 線侵入深さの変化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、ビームサイズの調整には 2 mmφ 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 3 mm、周期 0.5 mm/s）を行い、検出器アームに設置した PILATUS300K（カメラ長 = 973.6 mm）を用いて  $2\theta = 95.20^\circ$  で  $\text{Fe}_3\text{O}_4(444)$  からの回折信号を、露光時間 6 秒で二次元検出した。なお、これまでに確立したその場観察手法では、1 測定（4 条件の  $\psi$  角測定、ゴニオの移動を含む）に約 3 分の測定時間を要するため、X 線侵入深さを 4 水準として制御した場合、合計で 12 分の測定時間が必要となる。一方、相変態中の応力変化を評価するためには、少なくとも数分のオーダーで時分割し観察する必要があることから、X 線侵入深さを 1 試料当たり 1 水準とし、異なる試料を用いて同じ条件で酸化・相変態処理を行い、それぞれの試料で異なる深さ水準におけるその場測定を行った。

**結果および考察：**

Fig. 1 に 700°C、15 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、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中の X 線最大侵入距離を 44.5  $\mu\text{m}$  として求めた X 線侵入深さを示す。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[1]。

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

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。

断面組織観察から、表面に形成した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層の厚さは約 3  $\mu\text{m}$  であり、Fig. 1(b)に示す厚さ位置 2.6  $\mu\text{m}$  までの応力測定結果は、外層  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層中の値であると考えられる。外層  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層中では酸化初期より引張応力が作用しており、その値は温度低下により低下するが、相変態中は殆ど変化しないことがわかった。一方、酸化皮膜のより深い位置までを含む領域中の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中（すなわち共析組織中の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を含む）では、380°Cにおいて相変態開始直後に引張応力が導入されることがわかるが、それは低下して相変態中に圧縮応力へと遷移することがわかった。酸化皮膜のより深い位置までを含む領域中に導入された圧縮応力は、その後 380°Cにおける保持時間の経過に伴って、緩和する傾向が認められた。引張応力値が低下し始める時間（実験開始から約 35 min）と、共析変態の開始がほぼ同じ時間であることが、酸化皮膜中の相変態その場観察測定実験から確認されていることから、この引張—圧縮応力の遷移は、共析変態に伴う体積膨張が要因であると考えられる。また、その後の応力緩和は、共析変態にて形成した純鉄相の塑性変形が要因であると考えられる。

Fig. 2 に、700°C、15 min 酸化後に 500°Cで 120 min 保持した後 380°C、60 min 相変態させた試料の断面

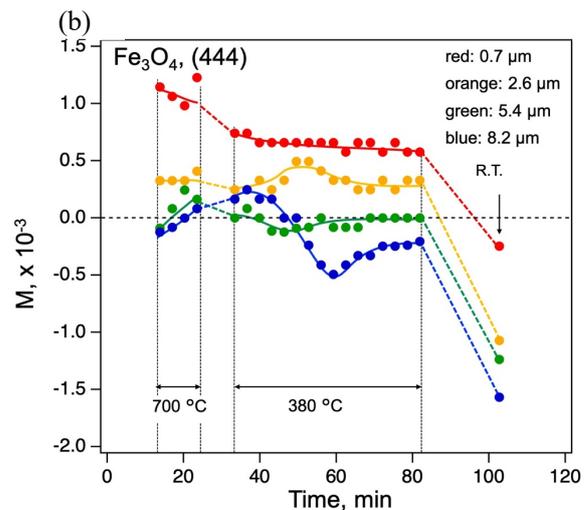
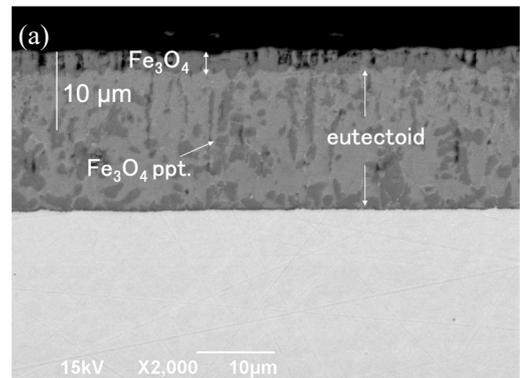


Fig. 1 大気中で 700°C、15 min 酸化後に 380°C、60 min 相変態させた試料の(a)断面組織と(b)一連の高温プロセス中に導入された応力の深さ方向の分布とその時間変化

組織と、各厚さ水準における応力の時間変化を示す。500°Cで保持中の応力はほぼ一定であり、表面に近いほど高い引張応力が作用していることがわかる。その後の380°Cにおける相変態時の応力変化も、表面に近いほど高い引張応力が作用していること、また応力は相変態時間が経過しても殆ど変化しないことが分かった。この結果は、Fig. 1の相変態中の結果とは異なるが、X線の侵入深さが最大で約8 μmであると考えられることから、Fig. 2の測定結果は、いずれの厚さ領域でも表面のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層中の応力変化を観察したためと考えられる。なお、深さ領域が5.4 μm以上では、応力値はほぼゼロとなることから、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層の表面側には引張応力が、一方内側には圧縮応力が発生していたことが考えられる。また、酸化皮膜内側の共析変態は、外層Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層中の残留応力には殆ど影響を与えないことが明らかになった。

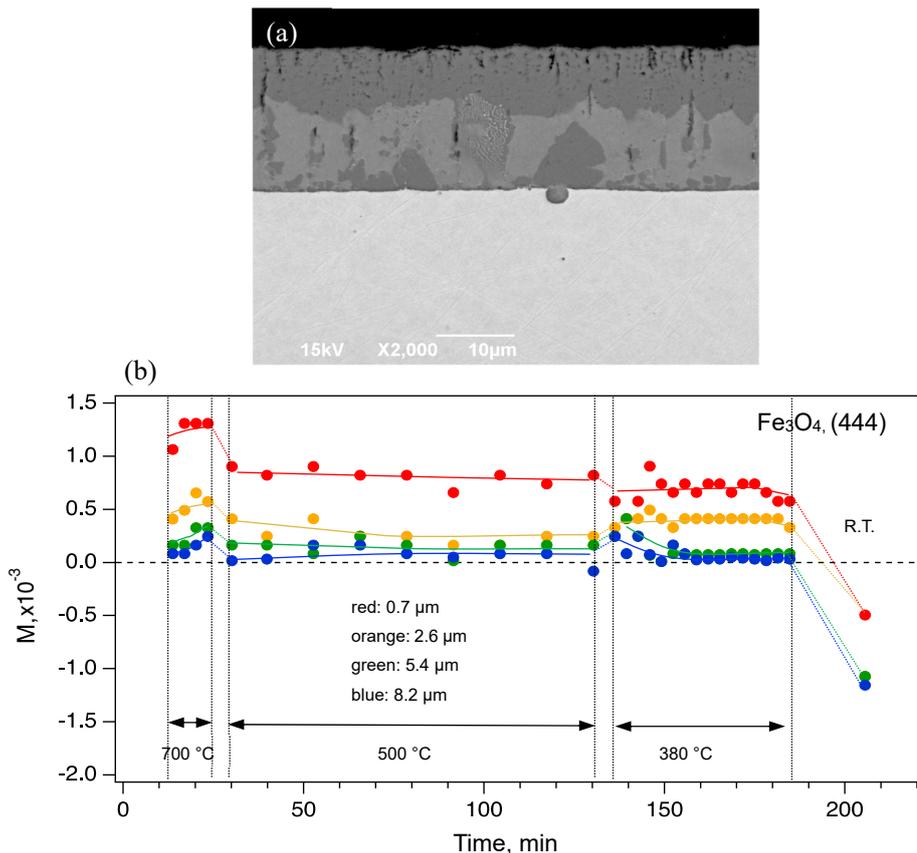


Fig. 2 大気中で700°C、15 min 酸化後に500°Cで120 min 保持した後380°C、60 min 相変態させた試料の(a)断面組織と(b)一連の高温プロセス中に導入された応力の深さ方向の分布とその時間変化

まとめ：

今回の測定では、酸化皮膜中に導入される成長応力および変態応力を明確に測定することができた。また、皮膜厚さ方向の応力分布を測定することにも成功し、表面側には引張応力が、一方内側には圧縮応力が生じていることが分かった。また内側の圧縮応力は共析変態に伴って増加した。

一方、今回の実験条件では、測定した最大 X 線侵入深さが形成した酸化皮膜の表面から 1/3 程度であり、皮膜全体における厚さ方向の分布を測定するには至らなかった。装置の都合上、X 線侵入深さを深くすることは困難であることから、今後は、酸化皮膜の厚さを変化させた場合の測定を実施する必要がある。

参考文献：

- [1] 林 重成 他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **11**(4), 268 (2023).
- [2] 林 重成 他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **11**(5), 357 (2023).