

X線侵入深さ制御 X線回折法による純鉄上生成スケールの 相変態深さ分布測定

Depth Profile Measurements of the Wustite Scale Transformation Formed on Pure Iron Specimen by X-ray Diffraction

大塚伸夫^a, 土井教史^a, 佐藤眞直^b, 日高康善^a, 東田泰斗^a, 正木康浩^a
 Nobuo Otsuka^a, Takashi Doi^a, Masugu Sato^b, 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

純鉄試験片を大気中 700°Cで 3min 加熱してその表面に約 4.5 μm のスケールを形成させ、そのまま空冷した試験片と、700°C加熱後引き続き大気中 450°Cで 3h 加熱した試験片とを準備し、そのスケールに対して 8 軸回折計による X 線侵入深さ制御 XRD 測定を常温で行った。スケール中でウスタイト変態がほとんど生じていない空冷ままの試験片では、X 線侵入深さが深くなるにつれて Fe₃O₄ に対する FeO 相分率が増加する結果が得られ、スケール中の FeO 相分率をスケール深さ方向で明瞭に測定できることがわかった。

キーワード： 高温酸化、純鉄、ウスタイト変態、8 軸回折計、

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）は冷却中に剥離しやすく、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高めることでスケール剥離を抑制できれば、常温で環境遮断機能に優れた鉄スケールを創製可能になる。一般に、570°C以上で鉄に生成するスケールは図 1 に示すように地金側から FeO（ウスタイト）、γ-Fe₃O₄（マグネタイト）、α-Fe₂O₃（ヘマタイト）の三層構造となるが、主成分である FeO（ウスタイト）は冷却速度によって Fe₃O₄（マグネタイト）と Fe の共晶組織に変態する（以降ウスタイト変態という）。



ウスタイト変態はウスタイトスケールの結晶粒界やスケール/地鉄界面で優先的に生じるとされることから[1]、スケールの密着性はスケール/地鉄界面で生じるウスタイトの変態挙動が影響すると考えられる。したがってスケール密着性を向上させるにはスケール/地鉄界面でのウスタイト変態を制御して最適化する必要がある。ウスタイト変態の制御・最適化を進めるためには、熱処理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/地鉄界面でウスタイト変態を in-situ に非破壊的に測定できる手法を開発する必要がある。本研究ではその第一歩として、X 線侵入深さ制御 X 線回折技術[2]を適用して FeO、Fe₃O₄、Fe の各相分率の深さプロファイルを測定すべく、X 線エネルギー等の実験条件の検討を試みた。

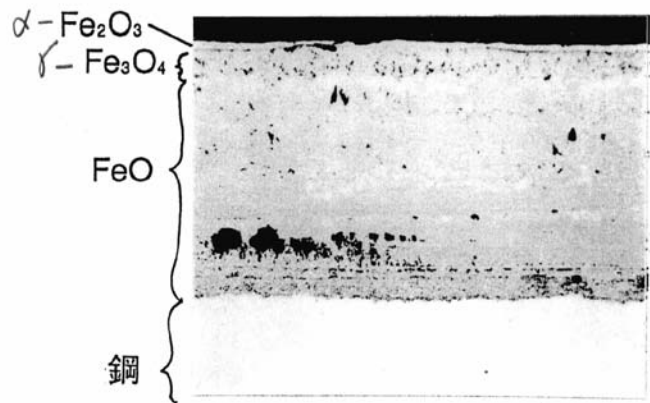


図 1. 炭素鋼に生成する鉄スケールの一例

実験：

純鉄(99.99%)製の板状試験片(20x20x10mm)をバフで鏡面研磨しアセトンで脱脂後、大気中 700°Cで 3min 加熱して厚みが約 4.5 μm のスケールを形成させた。ウスタイト変態が生じていない空冷ままの試験片と、700°Cで加熱後引き続き大気中 450°Cで 3h 加熱してウスタイト変態を十分進行させた試験片とを準備した。450°Cで 3h 加熱する条件は文献を参考とした(図2)[1]。これらの試験片にスケール/地鉄界面まで届くよう 28KeV の X 線を照射し、産業利用ビームライン BL19B2 の 8 軸回折計を用いて X 線侵入深さ制御 XRD 測定を常温で行った。X 線侵入深さ制御 XRD 測定は 8 軸回折計の主要 3 軸(2 θ 、 ω 、 χ)を用いて板状試料の表面に対する X 線入射角と回折 X 線検出角を制御し、X 線の侵入深さを所定の深さに保ちながら回折 X 線走査を可能にする技術で、残留応力の深さ分布を測定するために開発された技術である[2]。これを応用することで試料表面近傍に存在する複数相の体積比率深さ分布を同定することも可能である。

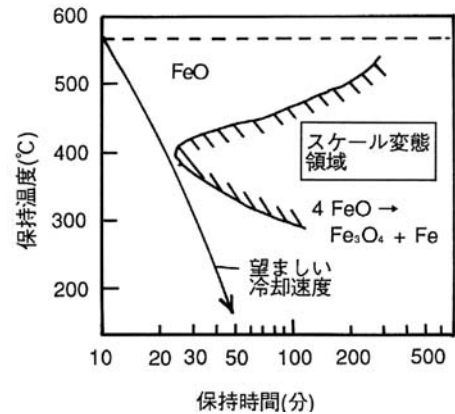


図 2. ウスタイト変態の模式図[1]

結果および考察：

ウスタイト変態が生じていない試験片の測定結果をまとめて図3に示す。FeO、Fe₃O₄、Feの各相分率を比較するため、FeOの(200)、Fe₃O₄の(400)、 α -Feの(100)の各回折線に注目し、それぞれのピーク強度をFe₃O₄の(400)ピークで規格化した結果で整理した。明らかなようにFe₃O₄に対するFeOの相分率はX線侵入深さが深くなるにつれて増加する結果が得られ、スケール中のFeO相分率をスケールの深さ方向で明瞭に測定できることがわかった。この試験片ではFeの相分率はX線侵入深さ(純鉄換算)がもっとも深い5.4 μm の条件で急増する結果となった。ピーク形状が受光光学系に使用しているソーラースリットのブレードの影響を受けて乱れていることから、この急増はスケール直下に存在する配向した純鉄の粗大結晶粒(～数百 μm)からのピークと推察される。スケールに存在するFeの析出微粒子の同定を行うには、粗大粒の影響を避ける必要があることから、より実用鋼に近い結晶粒度(数十 μm)の試験片を用いた測定が必要と判断される。

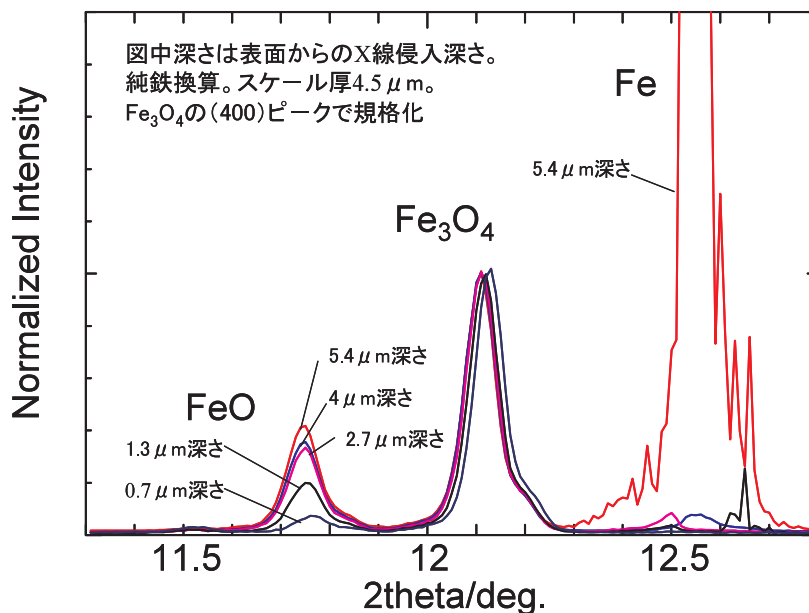


図 3. X 線侵入深さ制御 XRD による鉄スケール組織観察結果(大気中 700°Cで 3min 加熱後空冷したサンプル)

ウスタイト変態を十分進行させた試験片の測定結果を図4に示す。この試験片ではウスタイト変態が十分進んでいるためFeOはスケール中にほとんど存在せず、FeO相分率はいずれの深さにおいても小さい結果となった。一方Feの回折ピークは形状が乱れてはいるもののスケール深さ方向で増加する傾向が認められた。ウスタイト変態によりFeの微粒子がスケール中やスケール/地鉄界面に析出すると考えられることから、今回測定したFe回折線はFeの析出微粒子からの回折線を含むものと推察される。スケール直下の地鉄からの回折線の影響を除くことができれば、ウスタイト変態によりスケール/地鉄界面に析出したFe微粒子の回折線の強度比を調べることで、スケール/地鉄界面でのスケール変態の進行度合いを定量的に評価できる可能性のあることが判明した。

今回の実験ではSPring8のX線源を用いてJASRIが開発したX線侵入深さ制御XRD法を適用することで、鉄スケールの深さ方向のFeO、Fe₃O₄、Fe各相分率を非破壊で定量的に測定できることがわかった。この結果から、本手法がウスタイト変態の進行状況をin situにトレースできる有力な手段であることを確認できた。

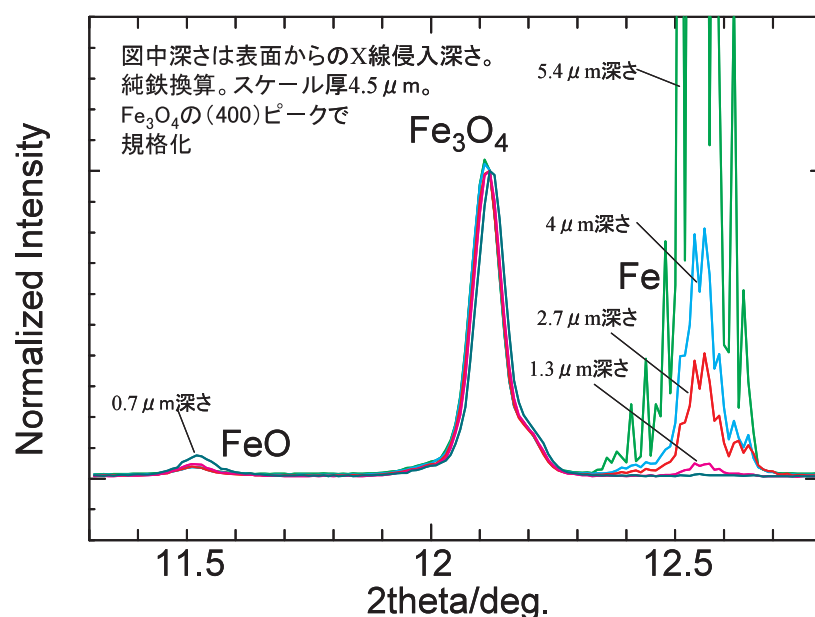


図4. X線侵入深さ制御XRDによる鉄スケール組織観察結果
(大気中700℃で3min加熱後450℃で3h加熱したサンプル)

今後の課題：

粗大粒からと推察される地鉄からの「強い」回折線の影響を取り除くことが次の課題である。そのためには結晶粒のより細かい地鉄試験片を用いて測定する必要がある。次にこの手法を時分割測定に対応させるために2次元検出器を用いてアレンジし、これまで断面TEM(Transmission Electron Microscope, 透過型電子顕微鏡)観察では不可能であったウスタイト変態のin-situ観察を、実際の製造過程を模擬したヒートパターン下で行うことで、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得ることが今後の課題となる。そうなれば生産プロセスにおけるスケール剥離抑制技術確立に向けた指針に繋がる知見が得られることになり、スケール剥離抑制技術開発を加速できることが期待される。

参考文献：

- [1] 白岩俊男, 松野二三朗, 住友金属, **19**(1967), 33-43.
- [2] 佐藤、土屋、廣沢他、特願 2002-300355. 又は Masugu Sato, Yuji Sano et al, 「Non-destructive Measurement of Residual Stress Depth Profile in a Laser-peened Steel at SPring8」, AIP Conf. Proc. Vol.879, The 9th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation(SRI2006), at KOREA, (2007) pp. 1577-1580