

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 IV
Stress Development Accompanied with the Phase Transformation of
Thermally Grown Oxide Scale of FeO formed
on Fe at High Temperature IV

林 重成^a, 山ノ内 友里香^a, 林 功補^b, 日高 康善^b
Shigenari Hayashi^a, Yurika Yamanouchi^a, Kousuke Hayashi^b, and Yasuyoshi Hidaka^b

^a 北海道大学, ^b 日本製鉄株式会社
^aHokkaido University, ^bNippon 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、等温酸化中および等温相変態(Fe₃O₄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 sin²ψ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, 2019B1847において測定条件(X線のエネルギー, 7keV, PILATUS 300K, 試料の面内併進揺動)を確立し、その後、2020A1771にて高温ステージ ANTON PAAR DHS110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することに成功した。一方、2020A1771では、形成させた酸化皮膜がX線の侵入深さよりも厚かったため、酸化皮膜全体からの情報を取得することが出来なかった。本研究では、酸化皮膜を薄くすることにより皮膜全体からの応力情報とその時間変化を測定した。今回の測定では、酸化皮膜表面から十分な回折信号が得られず、表面の応力状態を取得できなかったが、それ以外の深さ領域からは応力測定が可能であった。また、得られた酸化皮膜の厚さ方向の応力分布は、皮膜厚さが厚い場合と類似するが、厚い酸化皮膜の測定で変態後期に認められた応力緩和は、薄い酸化皮膜の場合には認められなかった。

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 sin²ψ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が、黒皮皮膜の形成には、熱間圧延後の徐冷中の FeO→Fe₃O₄+Fe 共析変態が強く影響を与える事から、黒皮の特性を理解し、制御するためにはこの共析変態が皮膜形成とその特性におよぼす様々な要因を理解する必要がある。特に、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ことから、様々な要因で酸化皮膜中に発生する応力を把握するとともに、応力の処理中における変化を明らかにしておく必要がある。酸化皮膜中に発生する応力として、酸化皮膜の成長に伴う成長応力や加熱冷却に伴う熱応力については、直接的な皮膜のはく離要因となることから、様々な研究結果が報告されているが、FeO 皮膜に特徴的に発生する相変態に伴う変態応力については、これまでに報告がない。特に、共析変態により導入される変態応力は、高温環境下で測定する必要があることから、これまで測定が困難であった。

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、これまでに、2019A1811, 2019B1847において、その測定法を確立した。その後、2020A1771において、実際に、鉄上に形成する酸化皮膜の応力測定を、厚さ方向の分布を含めて X 線侵入深さ制御 sin²ψ法を用いた高温その場測定により実施した。2020A1771の実験では、侵入深さ毎の応力値が異なること、時間の経過に伴って応力が変化することを明らかにすることができたが、形成させた酸化皮膜の厚さが X 線が侵入出来る深さ以上となったことから、皮膜全体の応力評価が出来なかった。

今回の実験の目的は、2020A1771で形成した酸化皮膜よりも薄い酸化皮膜を形成させ、その皮

膜の相変態中における応力の深さ分布と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, 4 min で高温酸化し、厚さ約 10 μm 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 425°C で 90 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 ψ 角制御方法（並傾法：ω 軸制御、側傾法：χ 軸制御）を組み合わせることにより ψ 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て、侵入深さ制御 sin²ψ 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 = 989.5 mm)を用いて 2θ = 95.20° で Fe₃O₄(444)からの回折信号を、露光時間 6 秒で二次元検出した。X 線侵入深さを 1 試料当たり 1 水準とし、4 試料を用いて深さ 4 水準においてその場測定を行った。

結果および考察：

Fig. 1 に 700°C, 4 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、Fe₃O₄ 中の X 線最大侵入距離を 44.5 μm 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 sin²ψ 法による応力測定の基本式の傾きである。なお、最表面からの回折信号が極めて微弱であったため、最表面における応力測定結果は十分な解析が出来ず、本プロットには示していない。

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

ここで、σ_φ は主応力 σ₁ と φ 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 ν はそれぞれ材料の縦弾性係数とポアソン比であり、d_ψ は試料表面の法線ベクトルに対して、傾き ψ の法線ベクトルを持つ回折面の面間隔であり、d₀ は ψ = 0 の面間隔である。

断面組織観察から、表面に形成した Fe₃O₄ 層の厚さは約 2 μm であり、Fig. 1(b)に示す深さ位置 2.6 μm での応力分布から、外層 Fe₃O₄ 層中の応力は変態直前には引張りであるが、その後の相変態に伴って圧縮へと遷移することがわかる。この結果は、20 μm 厚の酸化皮膜が形成した前回の測定とは異なっていた。一方、より深い位置、すなわち皮膜のほぼ厚さ全体からの応力値は、相変態開始直後に引張り応力が導入された後、相変態に伴って低下して圧縮応力へと遷移することがわかった。この結果は前回の報告と一致する。さらに、前回の厚い酸化皮膜の測定結果では、相変態中に応力緩和が認められたが、今回の測定から、皮膜の厚さが薄い場合には、少なくとも本実験の範囲内では応力緩和が生じず、皮膜中には圧縮応力が導入されていることが分かった。

今後の課題：

今回の測定では、形成させる酸化皮膜を薄くすることにより、皮膜の厚さ方向全体の応力測定が可能となり、皮膜中の厚さ方向の応力分布を把握することが出来た。一方、今回の実験では、最表面の測定では、解析のための十分な回折信号が得られなかった。この理由について

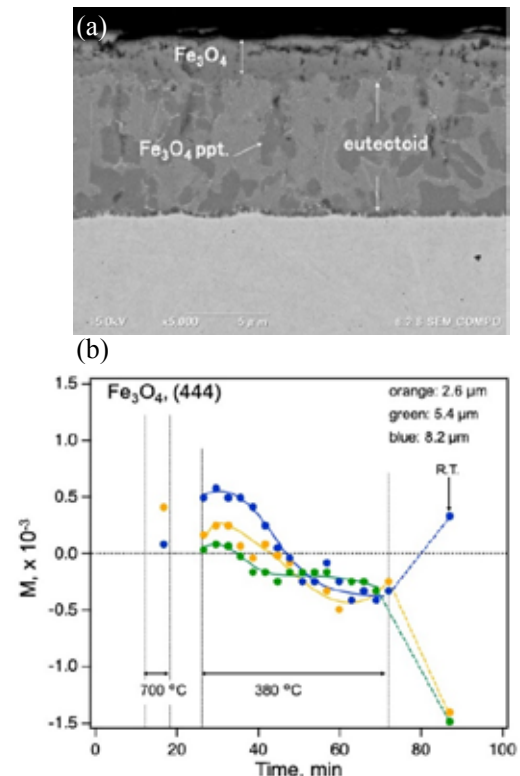


Fig. 1 大気中で 700°C, 4 min 酸化後に 380°C, 60 min 相変態させた試料の(a)断面組織と(b)一連の高温プロセス中に導入された応力の深さ方向の分布とその時間変化

は不明である。また、今回の測定では皮膜の厚さ方向全体からの応力測定を行うために、皮膜の厚さを薄くしたが、酸化皮膜が厚い場合と薄い場合で応力の時間変化が異なること、すなわち皮膜中に発生する応力は酸化皮膜の厚さにも強く依存することが明らかになったことから、今後は、異なる酸化皮膜厚さにおける応力測定を行って、酸化皮膜の厚さと応力の関係を明らかにしていく予定である。