

**X線侵入深さ制御 X線回折測定技術を用いた Fe スケール
相変態深さ分布の評価によるスケール剥離抑制技術の検討 (2)
Depth-profile Measurement of the Wüstite Scale Transformation
Formed on Iron Specimens by X-ray Diffraction**

大塚 伸夫^a, 佐藤 眞直^b, 土井 教史^a, 日高 康善^a, 東田 泰斗^a, 正木 康浩^a
Nobuo Otsuka^a, Masugu Sato^b, Takashi Doi^a, 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

重量で C を 0.048%, S を 0.005%, P を 0.011%それぞれ含む 3 種の Fe 試験片を製作し, 大気中 700°C で 9min 加熱してその表面に約 6~16 μm 厚のスケールを形成させた。スケール形成後ただちに大気中 450°C で 3h 保持してウスタイト変態を進行させたスケールに対して X線侵入深さ制御 XRD 測定を常温で行った。深さ方向で 5.4 μm (純鉄換算) までのスケールを調べた結果, 0.048%C 材と 0.011%P 材では FeO の存在は示唆されずウスタイト変態は終了したが, 0.005%S 材では 450°C で 3h 保持しても FeO は残存し, S はウスタイト変態を遅延させる作用のあることがわかった。

キーワード: X線回折, 鉄スケール, 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)は高温からの冷却途中で容易に剥離し, 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向上させることでスケール剥離を抑制できれば, 常温で腐食環境遮断機能に優れた鉄スケールを創製可能になる。鉄スケールの主成分である FeO (ウスタイト) は冷却中に Fe₃O₄ (マグネタイト) と Fe の共析組織に変態するが^[1] (以降ウスタイト変態という), スケールの密着性を向上させるにはスケール/地金界面付近のウスタイト変態を制御する必要がある。そのためには製造プロセスを模擬した高温からの冷却過程において, スケール深部の地金界面におけるウスタイト変態を非破壊的に, 望ましくは in situ に測定できる手法の開発が不可欠である。その手法を検討する一環として, スケール深さ方向のスケール相分布を非破壊的に確認できる方法の確立を目指している。

著者らは 2009A 期で採択された利用研究課題 (課題番号 2009A1785) ^[2]において, 大気中で純鉄の板状試験片に約 4.5 μm のスケールを形成させたのち, ウスタイト変態が生じていない空冷ままの試験片とウスタイト変態を十分進行させた試料を準備した。これらの試料について産業利用ビームライン BL19B2 の 8 軸回折計^[3]を用いて ex-situ で FeO, Fe₃O₄, Fe 各相の回折線強度の X線侵入深さ依存性を調べる実験を常温で行った。その結果, 各相分率の深さプロファイルを測定できる最適な実験条件を見いだすことができた。そこで今回は FeO スケール変態に影響すると期待される不純物元素 (C,P,S) を添加した「純鉄」を用いて, Fe スケールの深さ方向の相変態挙動を, 前回求めた実験条件下で X線侵入深さ制御 XRD 測定手法を適用して ex-situ に検討し, ウスタイト変態に及ぼす不純物元素の影響をスケール深さ方向で測定可能かどうかの検証を行った。

実験：

真空誘導加熱炉により純鉄に C, S, P をそれぞれ単独添加した 3 種のモデル合金を各 10kg 铸造した。インゴットを大気中 1100°C~900°C で熱間鍛造して厚 20mm, 幅 90mm の板にした。板は 1000°C で加熱後空冷して金属組織を整えたのち, 板状試験片 (20x20x3mm) を切り出し測定に供した。材料の化学成分を表 1 に示す。

表 1. 供試材の化学成分 (mass%)

C	Si	Mn	P	S
0.048	0.01	0.01	≤0.001	≤0.001
0.002	≤0.01	≤0.01	0.011	≤0.001
0.001	≤0.01	≤0.01	≤0.001	0.005

試験片の平均結晶粒径は 0.048%C 材で約 40 μm, その他の材料は各数百 μm であった。0.048%C 材はパーライト析出により結晶粒が微細化したが, 他の材料は前回測定した純鉄同様粗大粒のままであった。試験片を 1000 番のエメリー紙で研磨しアセトンで脱脂後, 大気中 700°C で 9min 加熱して Fe スケールを形成させた。引き続いて大気中 450°C で 3h 加熱保持してウスタイト変態を進行させた。生成したスケールの厚みは材料により異なり, 0.048%C 材で約 11 μm, 0.011%P 材で約 16 μm, 0.005%S 材で約 6 μm であった。これらの試験片表面に前回同様 28KeV の X 線を照射し, 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。

結果および考察：

0.048%C 材に生成したスケールの断面マイクロ組織を図 1 に, X 線回折測定結果の一例を図 2 に示す。

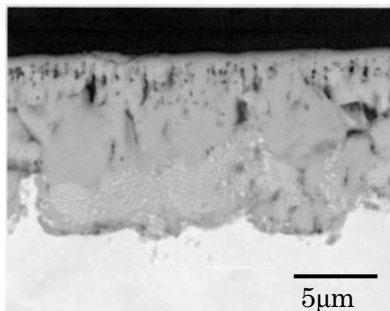


図 1. 0.048%C 材上生成スケールの断面マイクロ組織 (大気中 700°C で 9min 加熱後 450°C で 3h 保持したサンプル)

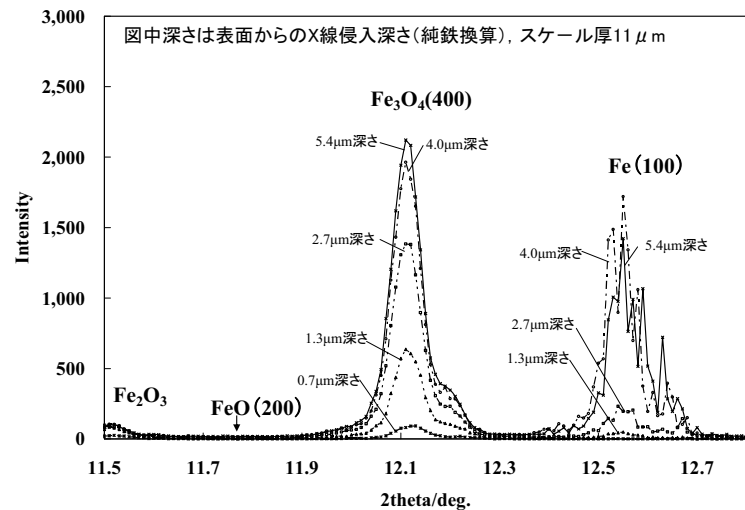


図 2. X 線侵入深さ制御 XRD による 0.048%C 材上生成スケール組織観察結果 (大気中 700°C で 9min 加熱後 450°C で 3h 保持したサンプル)

700°Cで生成した FeO は 450°Cで 3h 保持することで Fe₃O₄ と Fe に変態したため、測定したどの深さにおいても FeO の反射ピークは観測されなかった。Fe₃O₄ の (400) 反射ピーク強度は X 線を深く侵入させるほど増大する結果を得た。これは Fe₃O₄ が地鉄側のスケール深部にまで分布していることを示している。スケール深部の Fe₃O₄ からの反射ピークは、ウスタイト変態が生じていない同じ厚みのスケールの反射ピークと比較することでウスタイト変態の進行度合をあらゆる指標の一つになる可能性のあることが今回の実験で確認できた。なお今回の測定で示唆されたスケール深部における Fe₃O₄ の分布は、断面マイクロ組織観察 (図 1, 地鉄側のスケールがラメラ組織状になっている) と一致した。

ウスタイト変態に及ぼす P の影響を検討するため、P を 0.011%添加した材料に形成させたスケールを調べた。スケールの断面マイクロ組織を図 3 に、X 線回折測定結果の一例を図 4 に示す。

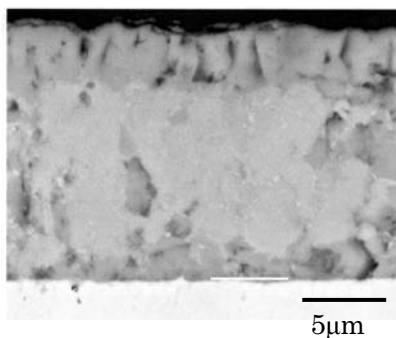


図 3. 0.011%P 材上生成スケールの断面マイクロ組織 (大気中 700°Cで 9min 加熱後 450°Cで 3h 保持したサンプル)

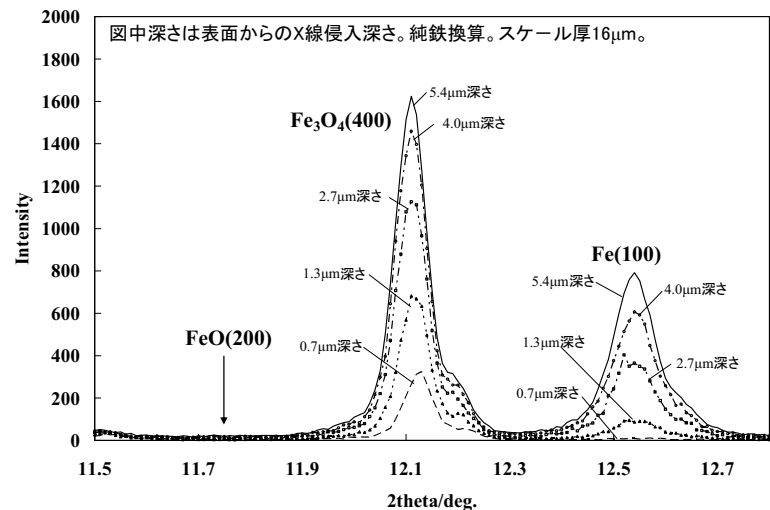


図 4. X 線侵入深さ制御 XRD による 0.011%P 材上生成スケール組織観察結果 (大気中 700°Cで 9min 加熱後 450°Cで 3h 保持したサンプル)

スケール厚が 16 μm とやや厚めに生成した 0.011%P 材でも 5.4 μm 深さまで X 線を侵入させた条件では FeO は測定されず、この材料でも 450°Cで 3h 保持によりウスタイト変態が終了した可能性のあることを確認した。0.048%C 材と同様 Fe₃O₄ の (400) 反射ピーク強度は X 線を深く侵入させるほど増大し、スケール深部に Fe₃O₄ が分布していることが示唆された。

ウスタイト変態に及ぼす S の影響を検討するため、S を 0.005%添加した材料に形成させたスケールを調査した。スケールの断面マイクロ組織を図 5 に、X 線回折測定結果の一例を図 6 に示す。0.048%C 材、0.011%P 材と同じ酸化条件であるにもかかわらずこの材料に生成したスケールの厚みは約 6 μm と薄かった。このスケールでは意外にも FeO の (200) 反射ピークが 0.7~5.4 μm のいずれの X 線侵入深さにおいても明瞭に観察され、450°Cで 3h 保持してもスケールの深さ方向でウスタイト変態は完全には終了していないことが明らかになった。すなわち不純物元素の S は 0.7~5.4 μm の深さにおいてスケールのウスタイト変態を抑制する作用のあることがはじめて明らかになった。

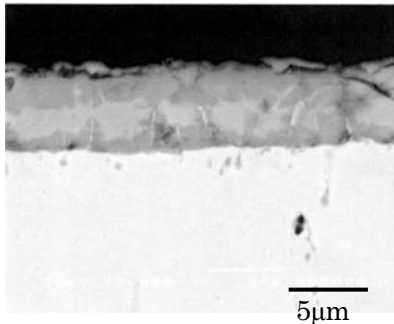


図 5. 0.005% S 材上生成スケールの断面マイクロ組織（大気中 700°C で 9min 加熱後 450°C で 3h 保持したサンプル）

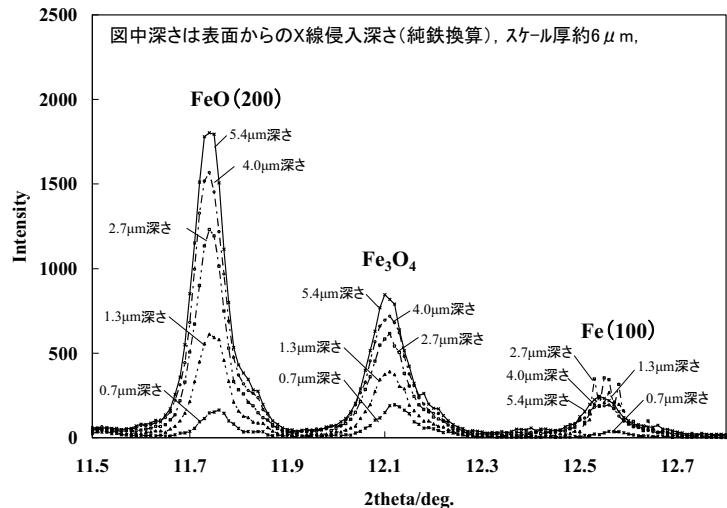


図 6. X線侵入深さ制御 XRD による 0.005% S 材上生成スケール組織観察結果（大気中 700°C で 9min 加熱後 450°C で 3h 保持したサンプル）

最後に Fe の (100) 反射ピークについて述べる。ウスタイト変態によりスケール中に微粒子状の Fe が生成すると考えられることから、スケールに分布する Fe の反射ピークはウスタイト変態挙動を検討する上で重要な情報と考えられる。しかしながら前回の測定と同様今回の測定においても、地鉄の「粗大粒」からの強い回折信号の影響で多結晶組織からの回折信号を平均化することができず、Fe の (100) ピークプロファイルに乱れや回折強度が侵入深さに依存しないなどの傾向が出た。今回の実験においても Fe の反射ピークについて議論できない結果となった。大型 2 次元検出器を適用すれば粗大粒からの回折信号をデバイリング上に生じる特異的な回折スポットとして画像データから排除できる可能性があることから、大型 2 次元検出器による実験が望まれる。

今後の課題：

本研究で用いた手法を時分割測定に対応させるため、本手法を大型 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) 観察ではどうも不可能であったウスタイト変態を実際の製造過程を模擬したヒートパターン下で in-situ に観察できる技術を開発することが今後の課題である。これが可能になれば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出来る。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することが期待される。

参考文献：

- [1] たとえば白岩俊男, 松野二三朗, 住友金属, 19 (1967), 33-43.
- [2] 平成 21 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 2009A, 2009A1785.
- [3] 特願 2002-300355.