

酸化スケールの相変態挙動とその制御

Transformation Behavior of Oxide Scale and Its Control

多根井 寛 志*
Hiroshi TANEI

近 藤 泰 光
Yasumitsu KONDO

抄 録

熱間圧延鋼板の外観品位を考える上で、酸化スケールの密着性は重要な因子である。スケールの相変態組織と密着性との間に相関があることに着目し、スケールの相変態挙動、およびこれに及ぼす相変態前のスケール構造の影響について調べた。Fe₃O₄とFeOの二層で構成されるスケールの相変態ではFe₃O₄/FeO界面で優先的に相変態が進行するのに対し、FeO単層スケールはスケール/地鉄界面でのFe₃O₄の析出が顕著に起こることが示された。このように、スケールの相変態挙動がスケールの初期構造によって制御でき、密着性に優れたスケール構造を作り込むことができる可能性が示唆された。

Abstract

The detachment of oxide scale may cause surface defects of steel product. Therefore, it is important to understand the adhesion property of oxide scale. This study focused on the relationship between the adhesiveness and phase transformation structure of scale, and investigated the effects of initial scale structure on the phase transformation behavior of scale. The bilayer scale of Fe₃O₄ and FeO transforms from the Fe₃O₄/FeO interface, while the monolayer scale of FeO alone generates Fe₃O₄ precipitates at the scale/steel interface preferentially. These results indicate that the phase transformation behavior of FeO can be controlled by the initial scale structure.

1. 緒 言

熱間圧延時に鋼材が高温域で酸化すると、表面に酸化スケールが形成される。一般に、酸化スケールは地鉄側からウスタイト(FeO)、マグネタイト(Fe₃O₄)、ヘマタイト(Fe₂O₃)の順で層状に形成される。この中のFeOは、圧延後の冷却過程において図1に示すFe-O状態図にしたがって、560℃以下でFe₃O₄とフェライトに共析変態する。そのため、鉄鋼製品のスケールの密着性や酸洗性などを考えるためには、スケールの相変態を理解する必要がある。

FeOの相変態挙動に関しては、過去に多くの研究例がある。Fisher, Hoffmannらは、鋼上に形成されたスケールの相変態は、はじめにFe₃O₄が析出し、その後Fe₃O₄とフェライトの共析組織が現れて進行することを示した^{2,3)}。このとき、はじめに析出するFe₃O₄が地鉄とFeOの界面から現れる場合がある。これをマグネタイトシームと呼ぶ。Baudらは、375℃~475℃の温度域でFeOを恒温変態させることによって、マグネタイトシームが顕著に現れるとしている⁴⁾。林らは、純鉄上に生成した酸化スケールの相変態挙動を詳

細に観察することによって、相変態が核生成、核成長によって進行することを示し、マグネタイトシームの形成機構を明らかにした⁵⁾。さらに小林らは、地鉄との界面から析出するマグネタイトシームは地鉄との整合性が高いため、ス

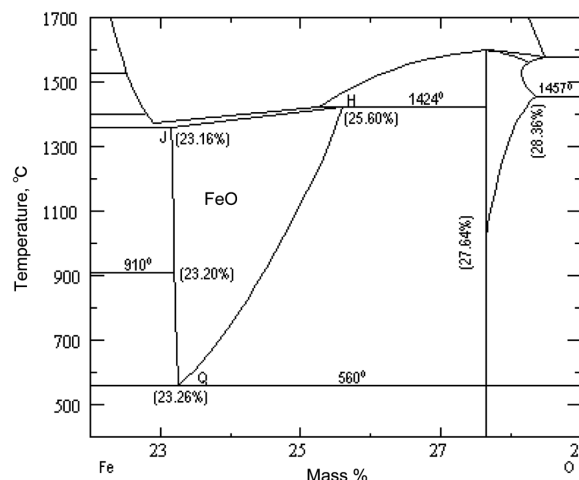


図1 Fe-O状態図¹⁾
Fe-O phase diagram¹⁾

* プロセス研究所 一貫プロセス研究部 主任研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

スケールの密着性向上に有利に作用すると報告している⁶⁾。このことは、スケールの組織制御によってスケールの密着性を向上させることができる可能性を示唆している。

本稿では、相変態前のスケール組織に着目し、FeOの相変態挙動、特にマグネタイトシームの出現条件への影響について議論する。スケール組織は雰囲気・温度条件によって容易に変化し、これがウスタイトの相変態挙動に影響を与える可能性がある。しかしながら、相変態前のスケール組織がFeOの相変態挙動に及ぼす影響については研究例がほとんどない。したがって、本研究によって得られる知見は学術的にも産業的にも重要であると言える。本研究では、相変態前のスケール組織を変化させるため、前処理として相変態前にスケールをある一定温度で保持し、その後の恒温変態挙動について調査した。

2. 実験

表1に示す化学成分を有する銅板を供試材とした。50mm×60mm×3mmに切断したサンプルの表面に熱電対を取り付け、赤外加熱炉に挿入した。窒素雰囲気中で750℃まで5分で昇温した後、大気雰囲気に切り替え、40秒間酸化させた。その後、窒素雰囲気に切り替えて550℃または700℃で30分間均熱保持した。これによって、相変態前のスケール組織を変化させることができる。

750℃での酸化が終了した段階では、スケールはFeO、Fe₃O₄、およびFe₂O₃で構成されている。その後550℃で窒素雰囲気中で均熱保持することによって、表層Fe₂O₃層がFe₃O₄層に変化し、Fe₃O₄とFeOの二層スケールになる。これに対して700℃での均熱保持では、図1の状態図でも示されているようにFeOが安定に存在できるため、Fe₂O₃層およびFe₃O₄層がFeO層に変化する。これによって、スケールはFeO単層となる。このようにして、相変態前のスケールをFe₃O₄-FeO二層スケールまたはFeO単層スケールとした。

550℃または700℃での均熱保持の後、300~500℃で10~240分間の均熱保持を施し、スケールを相変態させた。その後冷却し、スケールの断面組織を走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した。

3. 結果

Fe₃O₄-FeO二層スケールおよびFeO単層スケールのそれぞれの場合について、スケール組織をもとに恒温変態線図(TTT線図)を作成した。Fe₃O₄-FeO二層スケールの場合のTTT線図およびスケール組織の代表例をそれぞれ図2および

図3に示す。500℃での均熱保持の場合は、Fe₃O₄がFe₃O₄/FeO界面から析出し、深さ方向に成長する。450および400℃での均熱保持では、Fe₃O₄がFe₃O₄/FeO界面から析出した後、FeO/地鉄界面からFe₃O₄層がわずかに析出する。その後残りのFeOがFeとFe₃O₄の共析組織へと変化する。350℃以下での均熱保持では、粒状Fe₃O₄がFeO中に細かく析出している。

次に、FeO単層スケールのTTT線図およびスケール組織を図4および図5に示す。500℃での均熱保持ではFe₃O₄の析出は見られない。450および400℃での均熱保持によってFeO/地鉄界面から顕著にFe₃O₄が析出しており、

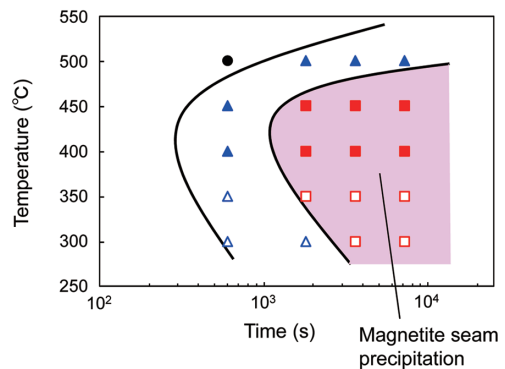


図2 Fe₃O₄-FeO二層スケールのTTT線図
 (●: 変化なし, ▲: Fe₃O₄/FeO界面でのFe₃O₄の析出, ■: Fe₃O₄とフェライトの共析変態, △: 粒状Fe₃O₄の析出, □: 粒状Fe₃O₄の析出および共析変態)
 Produced TTT diagram for the bilayer scale of Fe₃O₄ and FeO
 ●: Scale remains initial structure, ▲: Fe₃O₄ precipitations are generated from the Fe₃O₄/FeO interface, ■: Eutectoid structure of Fe₃O₄ and ferrite appears, △: Granular Fe₃O₄ precipitations are generated from the inside of the FeO, □: Granular Fe₃O₄ precipitations and eutectoid structure are observed.

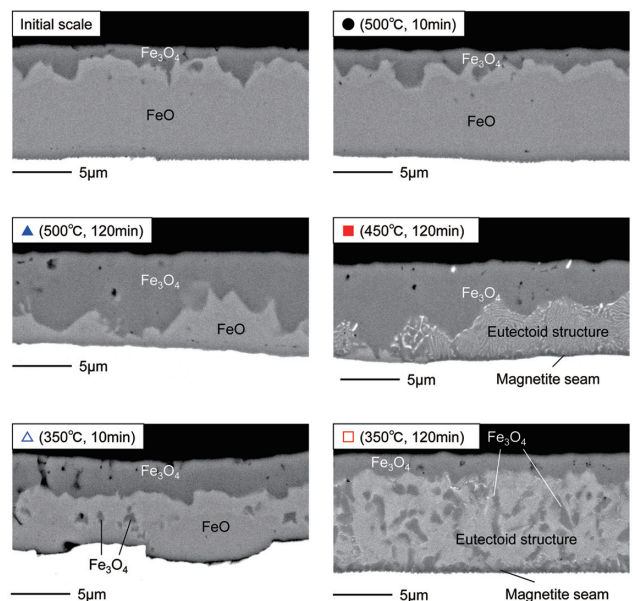


図3 図2中のスケール断面組織のSEM像の代表例
 Typical SEM images of cross sections of the scale in Fig. 2

表1 供試材の化学成分 (wt%)
 Chemical compositions of the specimens (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Bal.
0.0021	0.04	0.12	0.009	0.006	Fe

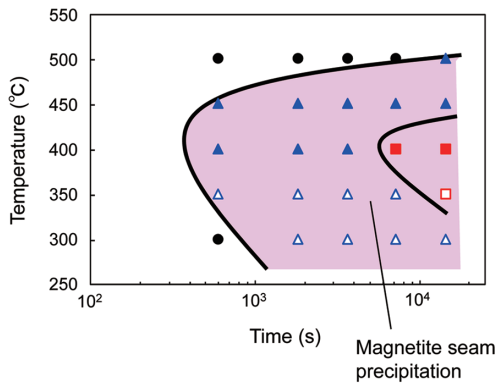


図4 FeO 単層スケールの TTT 線図

(●: 変化なし, ▲: FeO/ 地鉄界面での Fe_3O_4 の析出, ■: Fe_3O_4 とフェライトの共析変態, △: 粒状 Fe_3O_4 の析出, □: 粒状 Fe_3O_4 の析出および共析変態)
 Produced TTT diagram for the monolayer scale of FeO alone
 ●: Initial structure of the scale remains, ▲: Fe_3O_4 precipitations are generated from a FeO/steel interface, ■: Eutectoid structure of Fe_3O_4 and ferrite appears, △: Granular Fe_3O_4 precipitations are generated from inside of the FeO, □: Granular Fe_3O_4 precipitations and an eutectoid structure are observed.

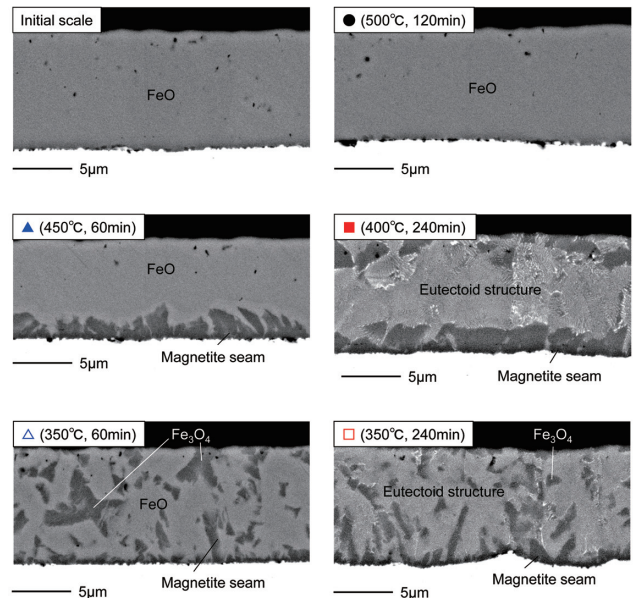


図5 図4中のスケール断面組織のSEM像の代表例
 Typical SEM images of cross sections of the scale in Fig. 4

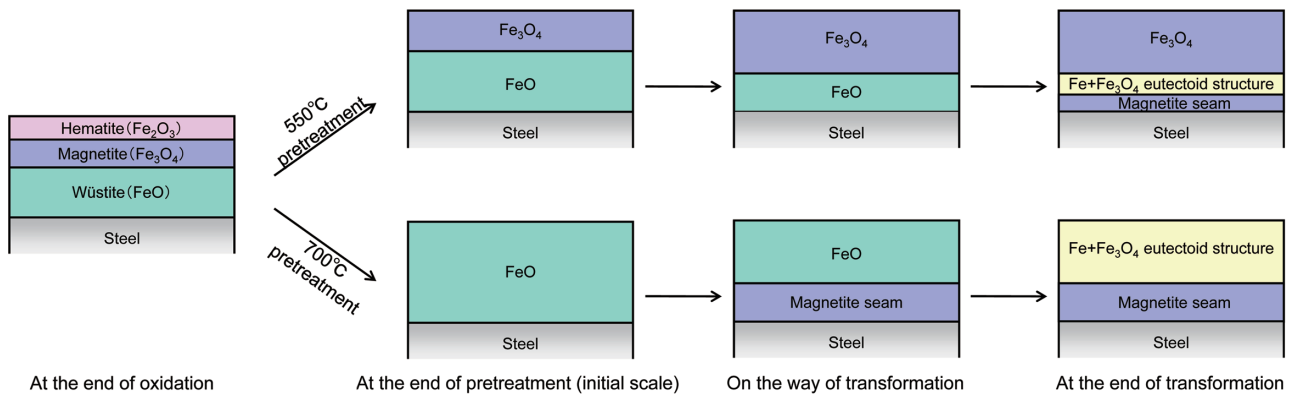


図6 スケール初期構造ごとのスケールの相変態挙動の概略図

Typical differences shown in scale structure changes during heating between the pretreatment temperatures

Fe_3O_4 -FeO 二層スケールの場合よりも容易にマグネタイトシームが析出することがわかる。最終的に共析組織が現れるが、それまでに要する時間が Fe_3O_4 -FeO 二層スケールの場合よりも長く、400°Cで4時間保持して初めて共析組織を確認できる。350°C以下の均熱保持では、 Fe_3O_4 -FeO 二層スケールの場合と同様に粒状 Fe_3O_4 の析出が確認できる。図6に相変態前のスケール構造ごとにFeOの相変態挙動をまとめて示す。

4. 考 察

4.1 Fe_3O_4 の析出挙動

相変態前のスケール構造によって Fe_3O_4 の析出挙動が異なる点について考察する。FeOの相変態は核生成、核成長によって進行すると考えられる⁹⁾。したがって、500°C以上の温度域では過冷度が小さいために核生成のための十分な駆動力が得られず、核成長によって相変態が進行する。

Fe_3O_4 -FeO 二層スケールの場合には表面に Fe_3O_4 層が存在するため、ここを起点として、新たな Fe_3O_4 を生成することなく Fe_3O_4 が厚さ方向へ成長することができる。450°Cおよび400°Cでの相変態では、TTT線図においてノーズの温度域に該当することから、核生成ならびに核成長のいずれによっても相変態が進行する。

ある程度の過冷度、すなわち駆動力を有することによって新たな Fe_3O_4 の生成を可能としており、その結果FeO/地鉄界面でのマグネタイトシームが析出できると考えられる。同時に、表面 Fe_3O_4 層の成長も進行している。350°C以下の相変態では、過冷度が大きいために核生成が優先的に起こる一方で、核成長に必要な温度が十分でないため、FeO中に粒状の Fe_3O_4 が析出し、わずかではあるがマグネタイトシームも析出している。

同様に考えると、FeO単層スケールの場合には、500°C以上の温度域では、表層に Fe_3O_4 層が存在しないために核成

長が起こらず、駆動力も小さいために核生成も起こりにくい。すなわち相変態はほとんど進行しない。450℃以下での均熱保持で過冷度、すなわち駆動力を確保することによって、核生成が優先的に起こり、FeO/地鉄界面からマグネタイトシームが析出しやすくなると考えられる。

4.2 相変態速度

FeO 単層スケールの相変態速度が遅くなることについて考察する。FeO は厳密には Fe_xO ($0.87 \leq x \leq 0.92$) と表記され²⁾、鉄が酸素に対して若干不足している。FeO の相変態は Fe イオンの拡散によって進行するため、相変態前の熱処理温度によって FeO 中の Fe 濃度 (Fe_xO の x 値) が変化すれば、相変態速度に影響すると考えられる。そこで、高温 X 線回折測定 (高温 XRD) によって相変態前処理から相変態までの間、FeO の検出強度および格子間距離の変化を測定し、FeO 中の Fe 濃度の変化について調査した。

2章で用いたものと同じ極低炭素鋼を 750℃ で酸化させ、鋼材上に厚さ 10 μm のスケールを作成した後、高温 XRD 装置に挿入した。装置内を窒素雰囲気とし、相変態前処理として 550、700、または 900℃ で 30 分間均熱保持した後、400℃ で 120 分間保持してスケールを相変態させた。この間、 2θ の測定範囲を 25~50°、2.7°/min の測定速度として XRD 測定を行った。XRD 測定結果の代表例を図 7 に示す。ここでは FeO (200) および Fe_3O_4 (400) ピークの積分強度と 2θ 値の変化に着目する。ピーク強度の変化はスケール組成の変化に、 2θ 値の変化は原子間距離の変化にそれぞれ対応し、FeO の原子間距離は FeO 中の Fe 濃度とほぼ線形関係にあることが報告されている⁷⁾。

図 8 に FeO (200) および Fe_3O_4 (400) の検出強度の変化を示す。横軸は 400℃ での保持を開始した時刻を 0 とした。すなわち、横軸の負の領域は相変態前処理を、正の領域は相変態中をそれぞれ表している。相変態前処理時は、550℃ での保持の場合のみ FeO と Fe_3O_4 が検出され、700 および 900℃ では FeO のみが検出される。これは 2章で述べた通りである。400℃ での均熱保持を開始すると、全ての場合で FeO のピーク強度が減少し、 Fe_3O_4 は増加するが、

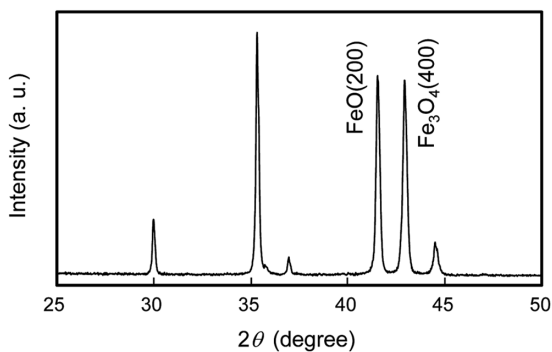


図 7 XRD スペクトルの代表例
Typical example of an XRD spectrum

相変態前処理温度が高いほどその変化の割合は緩やかになる。すなわち、相変態前処理温度が高いほど相変態速度が遅くなることを示している。

図 9 に 2θ 値から求めた FeO (200) の格子間距離の変化を示す。なお、図 9 では温度変化による熱膨張の影響を排除している。図 10 に FeO の格子間距離と FeO 中の Fe 濃度との関係を実線で示す。この関係をもとに、図 9 のそれぞれの相変態前処理温度における相変態前後の FeO 中の Fe 濃度を図 10 にプロットした。相変態前は、相変態前処理温度が高いほど FeO 中の Fe 濃度が高い。これは、保持温度が高いほど地鉄から Fe イオンが拡散しやすくなったためと考えられる。一方で、相変態後は FeO 中の Fe 濃度は相変態前処理温度によらずほぼ同じ値となる。

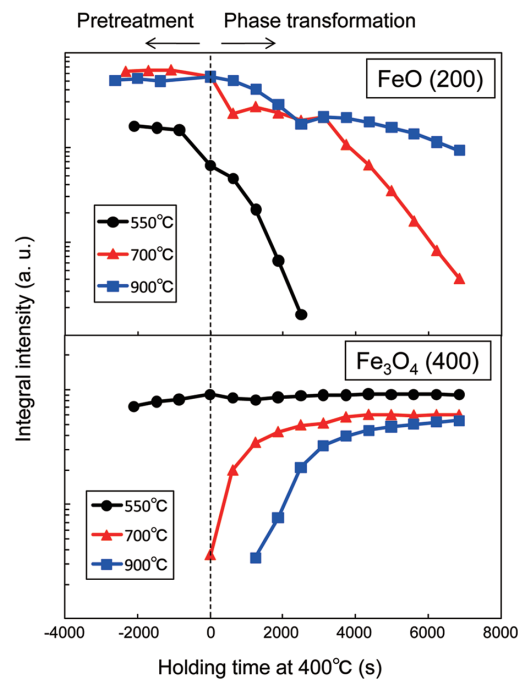


図 8 熱処理中の FeO (200) および Fe_3O_4 (400) の積分強度の変化
Transition of the integral intensity of FeO (200) and Fe_3O_4 (400)

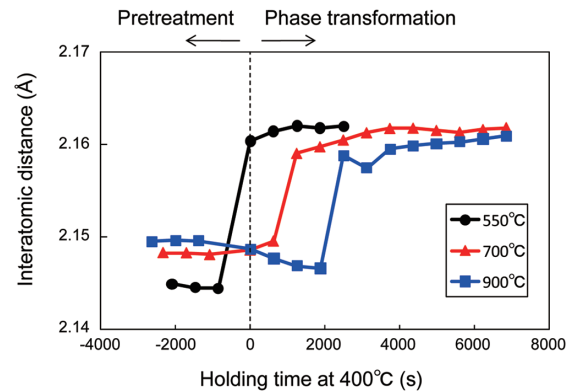


図 9 熱処理中の FeO (200) の原子間距離の変化
Transition of the interatomic distance of FeO (200) obtained from 2θ values of corresponding peaks

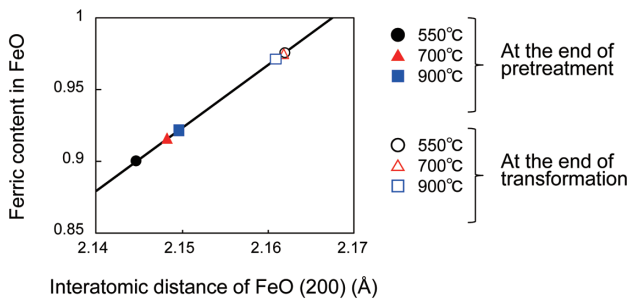
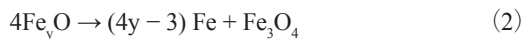
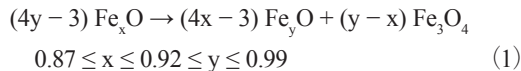


図 10 FeO (200) の原子間距離と FeO 中の Fe 濃度との関係
Relationship between the interatomic distance of FeO (200) and ferric content of FeO

図 9 における 400°C での均熱保持中の FeO の格子間距離の増加と、図 8 における Fe_3O_4 のピーク強度の増加はほぼ同時期に起こる。これは、相変態によって FeO の格子間距離、すなわち FeO 中の Fe 濃度が増加することを示している。この結果は、FeO の相変態に関する以下の式と一致している。



以上のように、相変態前処理温度が高いほど相変態前の FeO 中の Fe 濃度が高くなり、その結果相変態が遅れることが高温 XRD によって明らかとなった。FeO の相変態は、Fe イオン空孔を介して Fe イオンの拡散によって進行する。そのため、相変態前の FeO 中の Fe 濃度が高くなると、その分イオン空孔が減少して Fe イオンの拡散が起こりにくくなり、結果として相変態の進行が遅れると考えることができる。

5. 結 言

鋼材表面の酸化スケール中の FeO の相変態挙動について、相変態前のスケール組成に着目して調査した。 Fe_3O_4 -FeO 二層スケールの場合、表面 Fe_3O_4 の成長が優先的に起こり、FeO/地鉄界面でのマグネタイトシームの析出はほとんど見られない。これに対して FeO 単層スケールの場合には、表面 Fe_3O_4 層が存在しないために FeO-地鉄界面における Fe_3O_4 の核生成が優先的に起こり、マグネタイトシームが顕著に現れる。

また、FeO 単層スケールは相変態速度が遅いことが示された。スケールを FeO 単層とするために相変態前に高温保持することによって FeO 中の Fe 濃度が上昇することが高温 XRD 測定によって明らかとなった。FeO 中の Fe イオン空孔が減少することによって Fe イオンの拡散が阻害され、相変態速度が遅くなると考えられる。

以上のように本研究では、相変態前のスケール構造によって FeO の相変態挙動を制御できることが示唆された。これによってマグネタイトシームを積極的に析出させることができれば、スケールの密着性が向上すると考えられる。

参考文献

- 1) ACersS-NIST Phase Equilibria Diagrams, CD-ROM Database, Version 3.0.1.
- 2) Fischer, W. A., Hoffmann, A. et al.: Arch. Eisenhütt. 27, 521 (1956)
- 3) Hoffmann, A.: Z. Electrochemie. 63, 207 (1959)
- 4) Baud, J., Ferrier, A. et al.: Oxid. Met. 12, 331 (1978)
- 5) Hayashi, S., Mizumoto, K. et al.: Oxid. Met. 81, 357 (2014)
- 6) 小林聡雄, 占部俊明 ほか: CAMP-ISIJ. 11, 1087 (1998)
- 7) Foster, P. K., Welch, A. J. E.: Trans. Faraday Soc. 52, 1626 (1956)



多根井寛志 Hiroshi TANEI
プロセス研究所 一貫プロセス研究部
主任研究員 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



近藤泰光 Yasumitsu KONDO
プロセス研究所 一貫プロセス研究部
首席主幹研究員 博士(工学)