

## 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によるスケール剥離抑制技術の検討 (5)

### Depth-profile Analysis of the Constituents in Iron Oxide Scale by X-ray Diffraction, Part 5

大塚伸夫<sup>a</sup>, 佐藤 眞直<sup>b</sup>, 土井教史<sup>a</sup>, 日高康善<sup>a</sup>, 東田泰斗<sup>a</sup>

Nobuo Otsuka<sup>a</sup>, Masugu Sato<sup>b</sup>, Takashi Doi<sup>a</sup>, Yasuyoshi Hidaka<sup>a</sup>, Yasuto Higashida<sup>a</sup>

<sup>a</sup>住友金属工業 (株) 総合技術研究所, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>CORPORATE R&D LABS, SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD., <sup>b</sup>JASRI

炭素を 0.05%含む純鉄を大気中 700°C で 9 min 加熱し鋼表面に 20 μm 前後の厚みの鉄スケールを生成させ、450°C で 30~180 min 加熱してウスタイト変態させた試料について、多軸回折装置を用いて侵入深さ一定  $\sin^2\psi$  法 (侵入深さ各 40、60、80 μm) により鉄とマグネタイトの残留応力深さ分布測定を室温で ex-situ に行った。未変態ならびにウスタイト変態させた試料では、どの X 線侵入深さにおいても鉄に残留応力の存在が認められなかった。マグネタイト相では未変態状態の残留応力は小さいが変態スケールで残留圧縮応力を示唆する結果を得た。

**キーワード：** X線回折, 鉄スケール, ウスタイト変態, 残留応力測定, 多軸回折計

#### 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 (酸化皮膜) は高温からの冷却途中で容易に剥離し、耐食皮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。鉄スケールが剥離する原因は鉄スケールと地鉄との熱膨張差により冷却時に鉄スケールに熱応力が発生するためと考えられる。これに加え、FeO スケールは冷却条件によっては変態する (ウスタイト変態) ことが現象を複雑化している。FeO は冷却過程で Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (マグネタイト) と Fe の共晶組織に変態し、その変態組織は酸化条件や鋼の化学組成、冷却パターンに依存する。冷却過程でスケールに蓄積される熱応力がウスタイト変態によって緩和されることが期待されるため、ウスタイト変態を制御してスケール剥離起点となるスケール/地鉄界面付近に Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe 共晶組織を「適切に」成長させ、熱応力を緩和してスケール剥離を抑制する技術を開発できる可能性がある。そのためにはスケール/地鉄界面近傍でスケールに発生する熱応力がウスタイト変態によりどのように変化するか、その時系列変化を調べる必要がある。今回は前回の測定[1]に引き続きウスタイト変態の水準を変化させた試料を用いてスケールの深さ方向の残留応力測定を、侵入深さ一定  $\sin^2\psi$  法を適用して常温で ex-situ に行った。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は前回と異なる回折ピークで、また地鉄についても今回初めて測定した。この系では地鉄組織の粗大粒化や酸化に起因する地鉄粒の配向、さらには鉄スケールの結晶配向等の課題が依然として存在する。この系においてスケール/地鉄界面近傍でスケールと地鉄に生じる熱応力を測定できる可能性が見えてくるようであれば、光学系が複雑にはなるが二次元検出器を用いた in situ 測定への道が開けるとの期待をもって実験を行った。

#### 実験：

不純物として炭素を 0.048 mass%含む純鉄板状試料 (20 x 20 x 3 mm) 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 9 min 加熱して Fe スケールを形成させ、常温まで冷却した。このスケールではウスタイト変態は生じていない。冷却途中に大気中 450°C で 30 min、90 min、180 min 加熱保持してウスタイト変態させた試料も準備した。今回の測定は重点産業利用課題 2011B1956 と合わせた一連のものである。スケールの厚みは 11 μm~22 μm であった。実験は SPRING-8 のビームライン BL19B2 において実施し、同ビームラインの HUBER 社製多軸回折計を用いて X 線回折測定を行った。入射 X 線は 28 keV、ビームサイズは 4 象限スリットにて 5 x 0.2 mm に整形し、回折 X 線の検出器は NaI シンチレーションカウンターを用いた。受光側の光学系にはソーラスリットを使用した。測

定には X 線侵入深さ一定  $\sin^2\psi$  法[2]を用い、マグネタイト相と鉄に発生したスケール深さ方向の残留応力分布測定を室温で試みた。一般的な X 線応力測定法[3]では、 $\psi$  角（散乱ベクトルと試料面法線のなす角）を変化させながら回折ピークを測定する。そのピークシフトの  $\psi$  角依存性（ $2\theta - \sin^2\psi$  線図）からひずみを検出し、試料表面近傍で生じている応力を評価する。今回試みた X 線侵入深さ一定  $\sin^2\psi$  法では、各  $\psi$  角において検出器の回折角  $2\theta$  を走査して回折ピークを測定する時に、回折計の 4 軸ゴニオの  $\omega$  角と  $\chi$  角の組み合わせで試料表面に対する X 線の入射角と出射角を同時に制御した。 $2\theta$  と  $\psi$  角を変えても試料表面からの X 線侵入深さが任意の値の条件になるように材料内部における X 線光路長を一定に制御して、 $2\theta - \sin^2\psi$  線図の X 線侵入深さ依存性を測定する方法である。ここで X 線侵入深さは、発生する回折 X 線の信号強度の減衰率が試料表面からの信号強度に対して  $1/e$  になる深さで定義している。今回、回折プロファイルに対するスケール直下の配向した地鉄等の粗大粒の影響を平均化する目的で、試料ステージの並進ステージを用いて試料面内水平方向の揺動 ( $\pm 7$  mm) を与えながら測定した。X 線侵入深さは鉄換算で 40、60、80  $\mu\text{m}$  の条件に設定して測定した。測定する回折面は Fe (112) と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220) とした。FeO は今回測定していない。

### 結果および考察：

大気中 450°C で 90 min 加熱保持することでウスタイト変態させたスケールのマグネタイトについて、X 線侵入深さが一番深い (80  $\mu\text{m}$ ) 条件下で測定した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220) 回折面の  $\psi$  角依存性測定結果を一例として図 1 に示した。 $\sin^2\psi$  の増加とともにわずかではあるが  $2\theta$  の増加傾向を読みとることができた。

未変態スケールの鉄とマグネタイト相で得られた  $2\theta - \sin^2\psi$  線図を図 2,3 にそれぞれ示す。一般的に、 $2\theta - \sin^2\psi$  直線の勾配は試料表面に平行な面内での試料の残留応力に比例するので、直線の傾きが大きいほど鉄/スケールの残留応力は大きい。Fe (112) のデータが若干ばらついているように見えるが、データはおおむね 5/1000° 程度の範囲内に収まっており測定装置の検出限界に近い。X 線侵入深さによらず、Fe (112) の回折角は  $\psi$  角の変化により顕著にシフトしなかった。未変態試料の場合、スケール直下の地鉄の結晶格子では、スケール表面と平行方向の顕著な歪みは示唆されない結果になった。

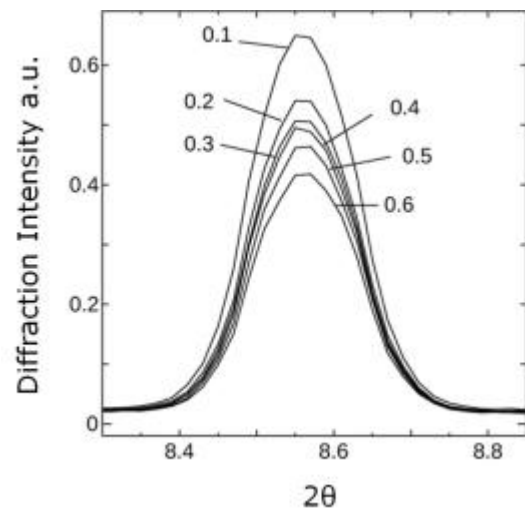


図 1. 変態終了スケール (450°C 90 min 保持) の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220) 回折角  $2\theta$  の  $\sin^2\psi$  依存性 (X 線侵入深さ: 80  $\mu\text{m}$ , 図中数字は  $\sin^2\psi$ )

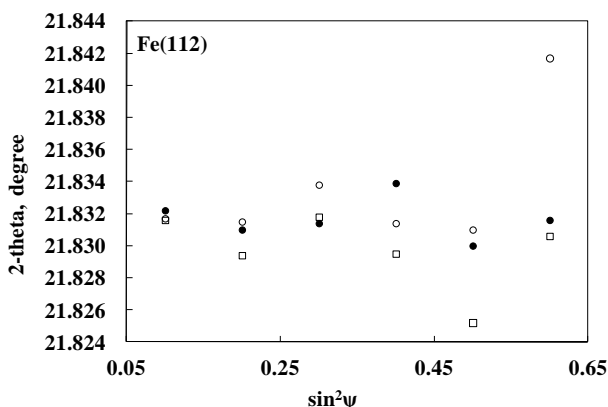


図 2. 未変態スケールの Fe(112) 回折角  $2\theta - \sin^2\psi$  線図 (X 線侵入深さ: ● 40  $\mu\text{m}$  ○ 60  $\mu\text{m}$ , □ 80  $\mu\text{m}$ )

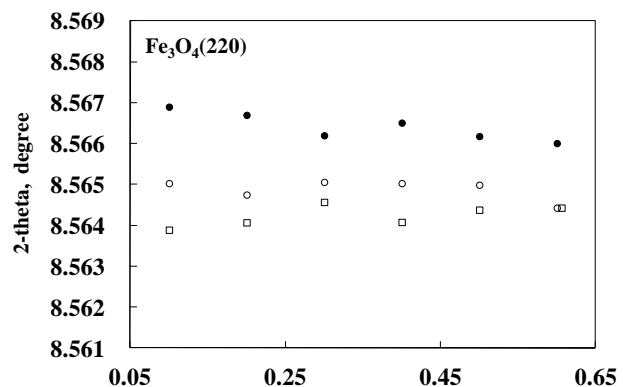


図 3. 未変態スケールの  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220) 回折角  $2\theta - \sin^2\psi$  線図 (X 線侵入深さ: ● 40  $\mu\text{m}$  ○ 60  $\mu\text{m}$ , □ 80  $\mu\text{m}$ )

未変態試料の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220) においても、X線侵入深さによらず  $2\theta$  の  $\sin^2\psi$  依存性はあまり顕著でなかった(図3)。ところが、重点産業利用課題 2011B1956 で測定した未変態スケールの  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (440) では、 $2\theta - \sin^2\psi$  で右上がりの相関が得られ[1]、X線の侵入が深いほど勾配は大であった。供試材もスケール相も同じなのに回折ピークによって  $2\theta - \sin^2\psi$  依存性が異なる結果になった。この理由は定かでないが、マグネタイトの結晶配向が影響した可能性がある。侵入深さ一定  $2\theta - \sin^2\psi$  法により鉄スケールの深さ方向の残留応力を求めるためには、スケールの組織観察を合わせた解析が必要と判明した。ビーム揺動条件の最適化を含め今後の課題である。

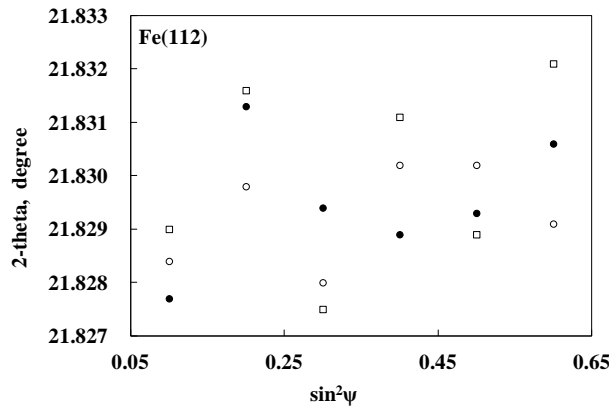


図4. 変態期スケール (450°C 30 min 保持) の Fe (112) 回折角  $2\theta - \sin^2\psi$  線図 (X線侵入深さ: ● 40  $\mu\text{m}$  ○ 60  $\mu\text{m}$ , □ 80  $\mu\text{m}$ )

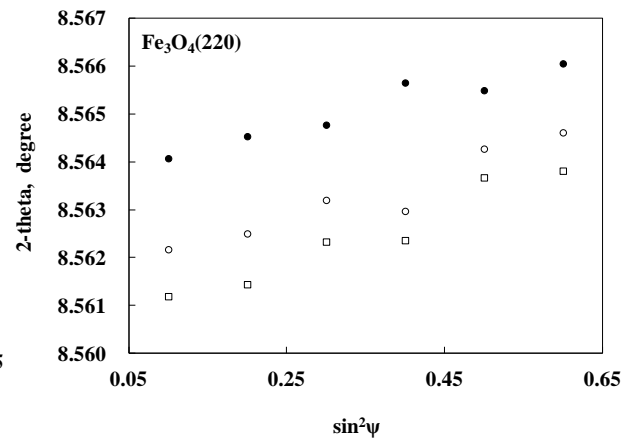


図5. 変態期スケール (450°C 30 min 保持) の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220) 回折角  $2\theta - \sin^2\psi$  線図 (X線侵入深さ: ● 40  $\mu\text{m}$  ○ 60  $\mu\text{m}$ , □ 80  $\mu\text{m}$ )

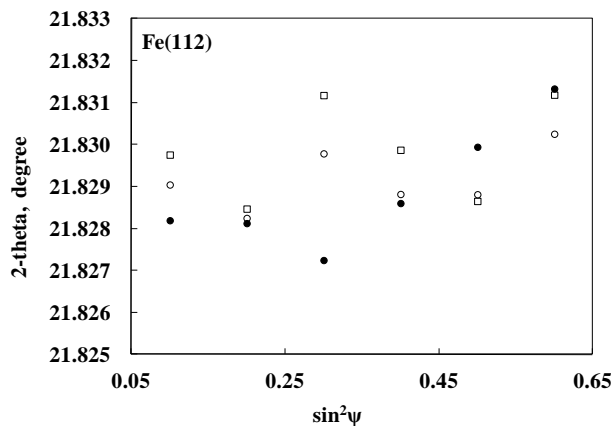


図6. 変態終了スケール (450°C 90 min 保持) の Fe (112) 回折角  $2\theta - \sin^2\psi$  線図 (X線侵入深さ: ● 40  $\mu\text{m}$  ○ 60  $\mu\text{m}$ , □ 80  $\mu\text{m}$ )

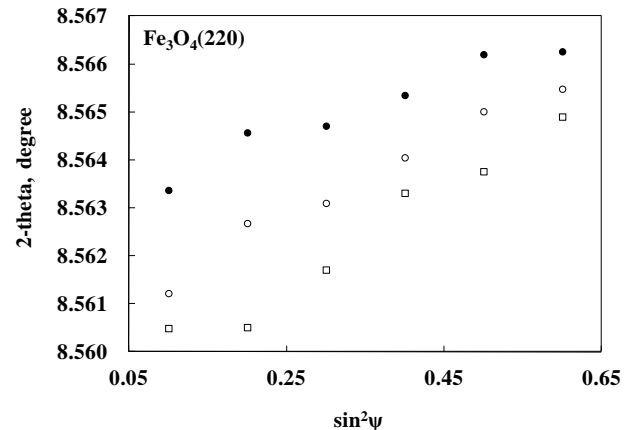


図7. 変態終了スケール (450°C 90 min 保持) の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220) 回折角  $2\theta - \sin^2\psi$  線図 (X線侵入深さ: ● 40  $\mu\text{m}$  ○ 60  $\mu\text{m}$ , □ 80  $\mu\text{m}$ )

変態期ならびに変態終了スケールの Fe (112)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220) 回折ピークについて、 $2\theta - \sin^2\psi$  測定結果を図4~7に示す。Fe (112) の回折ピークはかなりのばらつきがみられ、残留応力についての議論は困難な結果であった。一方、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220) の回折ピークはいずれも圧縮応力の存在が示唆される結果になった。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220) の回折ピークの深さ方向の挙動は前回  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (440) で得られた、地鉄界面で応力大という結果と傾向がおおむね一致した。今回の酸化条件ではスケールのウスタイト変態は450°Cで90 min以上保持する条件下で終了することがわかっている[3]。ウスタイト変態が完全に終了した試料の鉄ならびにマグネタイト相で得られた  $2\theta - \sin^2\psi$  線図を図8、9に示す。

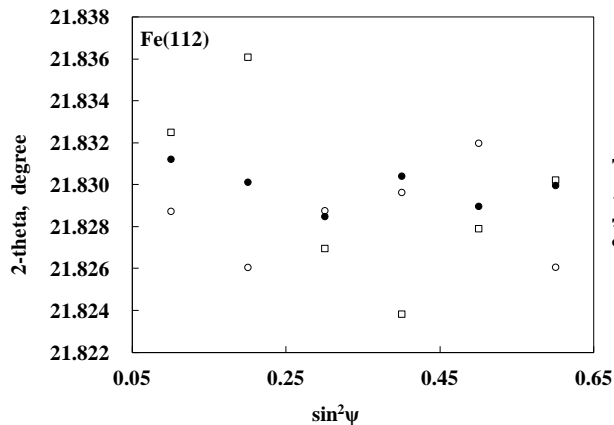


図 8. 変態終了スケール (450°C 180 min 保持) の Fe (112) 回折角  $2\theta$ - $\sin^2\psi$  線図

(X 線侵入深さ : ● 40  $\mu\text{m}$  ○ 60  $\mu\text{m}$ , □ 80  $\mu\text{m}$ )

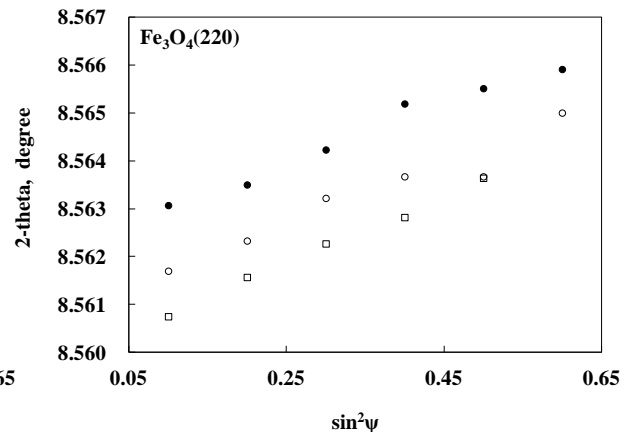


図 9. 変態終了スケール (450°C 180 min 保持) の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220) 回折角  $2\theta$ - $\sin^2\psi$  線図

(X 線侵入深さ : ● 40  $\mu\text{m}$  ○ 60  $\mu\text{m}$ , □ 80  $\mu\text{m}$ )

スケール変態が終了した試料 (450°C で 90 min 保持) の Fe (112) 回折ピークは、未変態試料と同様  $2\theta$  に明瞭な  $\sin^2\psi$  依存性がみられなかった。すなわちウスタイト変態が終了した試料のスケール直下の Fe は結晶格子があまり歪んでいない。一方、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の (220) 回折ピークは X 線侵入深さによらずおおむね右上がりの傾向を示し、マグネタイト相には残留圧縮応力の存在が示唆された。マグネタイトの (220) 回折ピークの  $2\theta$ - $\sin^2\psi$  線の傾きから 450°C で 90 min 保持したスケールについて、その平面残留応力  $\sigma_x$  を X 線侵入深さごとに下記の式[3]から概算した。

$$\sigma_x = -\frac{E}{2(1+\nu)} \frac{\pi}{180} \cot \theta_0 \frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial(\sin^2 \psi)}$$

ここで E はヤング率で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の値として 208 MPa、 $\nu$  はポアソン比で 0.29 の文献値を用いた[4]。 $\theta_0$  は無歪み材の回折角で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220) の値として文献値の 0.07471 ラジアンを採用した[5]。算出されたマグネタイトの「残留圧縮応力」は、X 線侵入深さが (Fe 換算で) 40  $\mu\text{m}$  で 107 MPa、60  $\mu\text{m}$  で 158 MPa、80  $\mu\text{m}$  で 179 MPa となった。

ここで、ウスタイト変態が終了した試料のスケール直下の地鉄に残留応力の存在が示唆されない点 (図 8) を指摘したい。スケールの主成分であるマグネタイトのみに残留圧縮応力が生じ、スケール直下の地鉄に残留応力が発生していない状況は考えにくい。今回の実験結果を解釈するためには、地鉄組織の粗大化や地鉄結晶粒の配向、加えてマグネタイト相の配向異方性について情報が必要である。

今回 0 次元検出器を用いた侵入深さ一定  $\sin^2\psi$  法による応力測定技術を適用して、11~22  $\mu\text{m}$  前後の鉄スケールについて、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  スケールならびにスケール直下の地鉄に生じた残留応力を室温で測定した。スケール直下の地鉄ではスケール変態の進行度合いにかかわらず顕著な残留応力の発生は示唆されなかった。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  スケールは未変態で残留応力が小さく、変態の進行とともに明瞭な圧縮残留応力の存在が示唆された。回折ピーク  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (440) で未変態スケールでも圧縮応力の存在が示された前回の試験結果[1]は今回の回折ピーク  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220) と傾向が異なった。この系では地鉄組織の粗大化や酸化にともなうスケール直下の地鉄の配向、さらには  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の結晶配向等の影響が大きいと考えられる。in-situ 測定に着手するにはまだ明らかにすべき課題が残る状況にある。

#### 今後の課題：

In-situ 測定に移行するには、地鉄粗大粒の配向状況や  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  結晶の粒分布とその配向状況の時間変化など、地鉄と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  スケールの微細組織変化を X 線回折とは異なる手法 (たとえば TEM や EBSP) を通じて事前にその傾向を把握する必要があると判断される。

## 参考文献：

- [1] 大塚 他, SPring-8 利用研究成果集 **2**, 23 (2014).
- [2] M. Sato et al., *AIP Conf. Proc.* **879**, 1577 (2007).
- [3] 大塚 他 平成 21 年度 SPring-8 重点産業利用課題報告書 2009B1790.
- [4] J. Robertson, M. I. Manning, *Mater.Sci. and Tech.*, **6**, 81 (1990).
- [5] X-ray JCPDS cards, 19-629 for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

©JASRI

---

(Received: February 13, 2017; Accepted July 11, 2017; Published: August 17, 2017)