

Ni 含有鋼の酸化スケール形成に関する研究

原 島 亜 弥*

1. はじめに

鉄鋼製造プロセスの熱間圧延工程は、800~1200℃程度の高温となるため、鋼材表面に酸化スケールが形成する。この酸化スケールは、鉄鋼製品の表面品質に大きな影響を及ぼすため、形成や成長過程を適切に制御すること、あるいは剥離や除去を十分に行うことが重要となる。まず鋳造後のスラブは加熱炉において、燃焼雰囲気中で加熱され、厚さ数 mm 程度の酸化スケールが形成する。その後、加熱炉から抽出したスラブに対し、搬送時に高圧水の噴射(デスケーリング)が行われ、酸化スケールは剥離・除去される。続いて数回の粗圧延および仕上げ圧延が行われ、鋼材は成形されていくが、この際にも厚さ数 μm ~数 10 μm 程度の酸化スケールが再形成するため、各圧延パス前にもデスケーリングが行われる。

酸化スケールに起因した表面品質課題がある鋼種の一つとして、Ni 含有鋼が挙げられる。Ni 含有鋼は、低温靱性や耐食性に優れ、LNG タンクや海洋構造物といった構造材料や、IC リードフレームやシャドーマスクといった電子・電磁材料等に広く用いられる。しかし他の鋼種と比較して、デスケーリングにおける酸化スケールの剥離・除去が困難であり、圧延時に鋼材に押し込まれ、表面疵が発生しやすいことが課題となっている。現状、加熱前の鋼材に酸化防止剤を塗布する、あるいは表面疵を研削するといった対策が行われているが、これらはコストの増加や生産性の低下に繋がる。Asai ら⁽¹⁾は、Ni 含有鋼の酸化スケールの剥離性について評価しており、合金中に Ni が 0.05 mass% 含まれるだけでも酸化スケールが剥離しにくく、Ni 濃度の増加と共に剥離性はさらに低下することを報告している。

Ni 含有鋼における酸化スケールの剥離性の低さは、本鋼

種特有の複雑な酸化スケール組織に起因する。通常、鋼の酸化時には鉄酸化物のみから成る酸化スケールが形成するが、Ni 含有鋼においては、Ni が Fe より酸化しにくい元素であることから、酸化スケール中や酸化スケール/鋼界面に Ni が取り残されて濃化する。その結果、図 1 に示すように、鉄酸化物のみから成る外層スケールの内側に、Fe(Ni)金属相の分布した内層スケールが形成し、二層構造の酸化スケールとなる。外層スケールは Fe の外方拡散により形成し、通常、表面側から Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO により構成される。一方、内層スケールは酸素の内方拡散により形成し、 FeO 中に Fe(Ni)金属相(図 1(b)の白色の相)が分布する。また、酸化スケール/鋼界面は凹凸が大きく、母材にくさび状に食い込んだような形態の不均一な界面となる。

このように、Ni 含有鋼の酸化スケールは複雑な組織を有

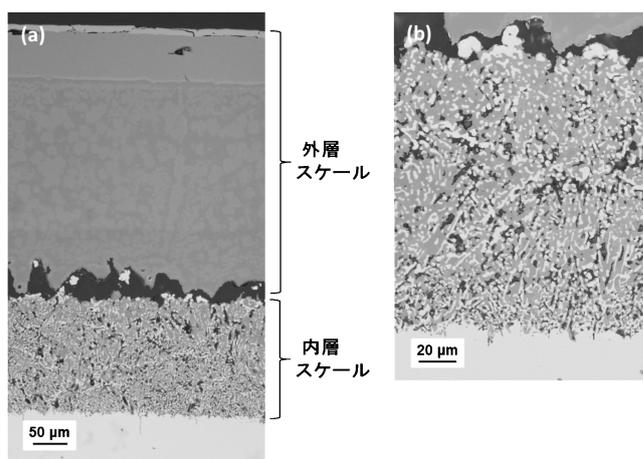


図 1 Ni 含有鋼に形成する (a) 酸化スケール, (b) 内層スケールの断面組織(光学顕微鏡写真)。

* 日本製鉄株式会社; 主任研究員(〒293-8511 富津市新富20-1)

Study on Oxide Scale Formed on Ni-containing Steels; Aya Harashima (Process Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Futtsu)

Keywords: iron-nickel alloy, oxide scale, inner layer, metal phase, void, water vapor

2023年10月24日受理[doi:10.2320/materia.63.172]

し、これに起因した表面疵課題を解決するためには、酸化に伴う内層スケールや金属相の形成・成長挙動を十分に理解し、その組織を適切に制御する必要がある。本稿では、Fe-Ni合金を対象とした高温酸化試験による、内層スケールおよび、その中に存在する金属相の組織に着目した検討例を紹介する。

2. Fe-Ni合金の酸化スケール組織への水蒸気の影響

酸化雰囲気中の水蒸気は、酸化スケール組織を支配する重要な因子の一つであり、その影響については多くの研究がなされている。Fujiiら⁽²⁾⁽³⁾は、水蒸気含有雰囲気におけるFe-Cr合金の高温酸化挙動を調査し、外層スケールの解離反応によって内層スケールが内方成長するモデルを提案した。この機構は、以下のように説明される。酸化スケール表面にて雰囲気中の水蒸気と鉄との反応により生成する水素が酸化スケール中を内方拡散し、外層スケール中のFeOを還元して水蒸気を生成する。生成した水蒸気は内方に移動し、酸化スケール/鋼界面で合金を酸化して水素を生成する。この水素は外方に拡散し、外層スケール中のポイド表面で再びFeOを還元し、水蒸気を生成する。このように、水蒸気は酸化スケール内の酸素分圧勾配を駆動力として、ポイドを通じて酸素を合金へと運ぶ供給媒体として作用する。そして、この水蒸気の内方拡散により、内層スケールは内側に成長する。このような水蒸気を媒体とした酸素の内方拡散による内層スケールの成長は、Fe-Cr合金⁽⁴⁾⁻⁽¹²⁾に加え、Fe-Al合金⁽⁶⁾⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾や、Fe-Si合金⁽⁶⁾⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾でも多く報告されているが、いずれもCr等の溶質元素が表面に保護性の酸化スケールを形成する合金系を対象とし、保護性から非保護性の酸化スケール形成への遷移に及ぼす水蒸気の影響について主に議論されており、解離機構の検証も十分には進められていない。

そこで本研究においては、Fe-Ni合金を対象とし、水蒸気含有雰囲気における酸化スケール、特に内層スケールの形成および成長挙動を調査した。Fe-Ni合金の場合、乾燥雰囲気および水蒸気含有雰囲気のいずれにおいても、保護性の酸化スケールは形成せず、外層スケールおよび内層スケールの二層から構成される酸化スケールが形成する。そのため、合金の高温酸化挙動への水蒸気の影響を正確に評価することができる。

Fe-10 mass%Ni合金について、N₂-10%O₂雰囲気(乾燥雰囲気)およびN₂-10%O₂-20%H₂O雰囲気(水蒸気雰囲気)中、1200°Cで5~180 minの酸化試験を行った。Fe-10 mass%Ni合金を乾燥雰囲気および水蒸気雰囲気中、1200°Cで180 min酸化した際の酸化動力学を図2に示す。水蒸気雰囲気中の方が乾燥雰囲気中よりも酸化速度は速くなった。Fe-10 mass%Ni合金を乾燥雰囲気中、1200°Cで5 minおよび30 min酸化した際の、酸化スケール全体の断面組織を図3に、内層スケールを拡大した断面組織を図4にそれぞれ示す。外層スケールは内層スケールより厚く、また、酸化時間の経過と共に顕著に厚くなっている。内層スケールは、FeO

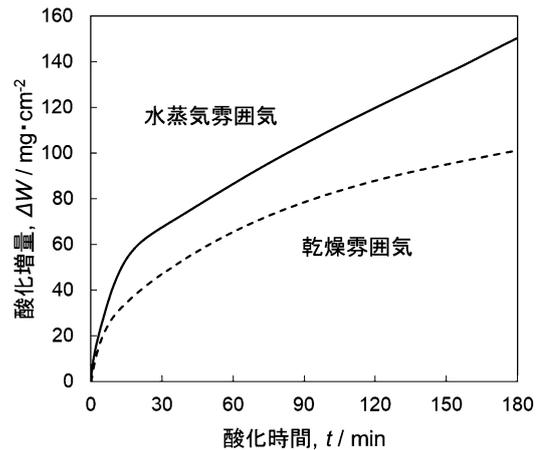


図2 Fe-10 mass%Ni合金を1200°Cで180 min酸化した際の酸化動力学。

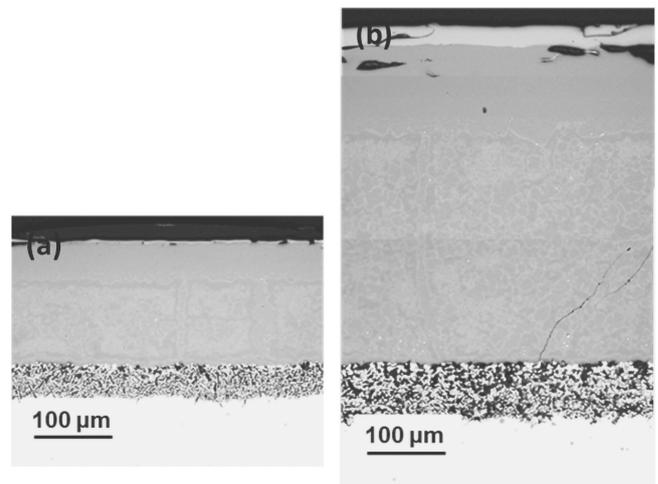


図3 Fe-10 mass%Ni合金を乾燥雰囲気中、1200°Cで(a) 5 min、(b) 30 min酸化した際のスケール全体の断面組織(光学顕微鏡写真)。

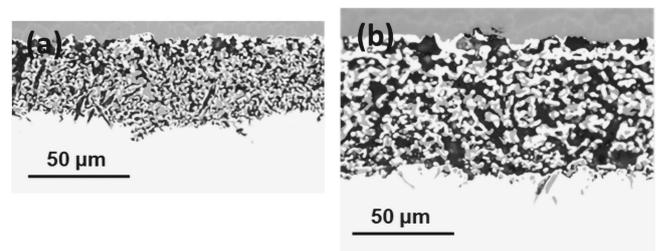


図4 Fe-10 mass%Ni合金を乾燥雰囲気中、1200°Cで(a) 5 min、(b) 30 min酸化した際の内層スケールの断面組織(光学顕微鏡写真)。

と金属相により構成され、様々なサイズや形態のポイドも観察される。これら金属相やポイドのサイズは、酸化時間の経過と共に増加している。Fe-10 mass%Ni合金を水蒸気雰囲気中、1200°Cで5 minおよび30 min酸化した際の、酸化スケール全体の断面組織を図5に、内層スケールを拡大した断面組織を図6にそれぞれ示す。酸化スケールは、乾燥雰囲気

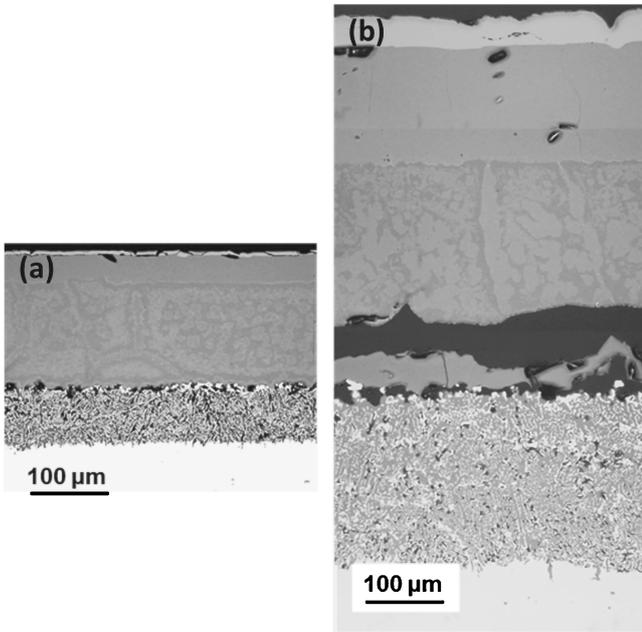


図5 Fe-10 mass%Ni 合金を水蒸気雰囲気中、1200°Cで (a) 5 min, (b) 30 min 酸化した際のスケール全体の断面組織(光学顕微鏡写真)。

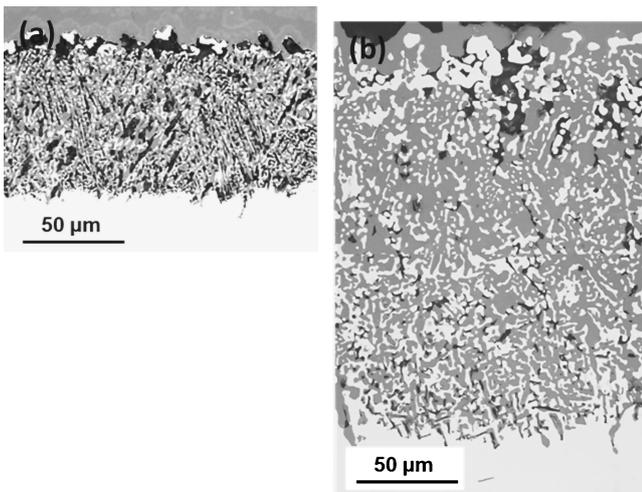


図6 Fe-10 mass%Ni 合金を水蒸気雰囲気中、1200°Cで (a) 5 min, (b) 30 min 酸化した際の内層スケールの断面組織(光学顕微鏡写真)。

中と同様に、外層スケールおよび内層スケールの二層により構成されており、外層スケールは乾燥雰囲気中とあまり厚さが変わらないが、内層スケールは顕著に厚くなっている。外層スケール/内層スケール界面には大きなポイドが多数形成しており、30 min では互いに連結して大きなギャップを形成している。ギャップ内部では、内層スケールの表面側から新たな FeO が形成しており、外層スケール/内層スケール界面でのギャップおよび FeO の形成が繰り返されている。乾燥雰囲気中と同様に、内層スケールは金属相と FeO により構成されるが、ポイドは乾燥雰囲気中より少ない。また、乾燥雰囲気中と同様に、金属相やポイドのサイズは酸化時間の

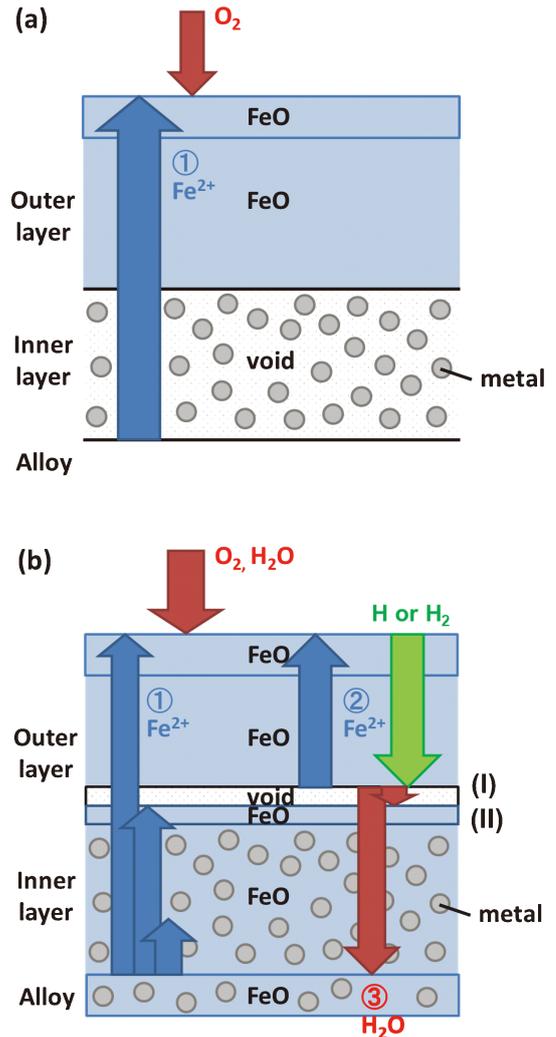


図7 (a) 乾燥雰囲気, (b) 水蒸気雰囲気における Fe-Ni 合金の酸化モデル。(オンラインカラー)

経過と共に増加している。

今回、水蒸気が外層スケールの成長速度に及ぼす影響はわずかであるが、内層スケールの成長速度を顕著に増加させることが明らかとなった。また、水蒸気雰囲気中で形成した内層スケールは緻密な FeO であるが、乾燥雰囲気中で形成した内層スケール中には多数のポイドが形成しており、FeO の割合は小さかった。ここで、図7に示すように、水蒸気の影響について、解離機構を発展させたモデルを考える。今回、乾燥雰囲気の場合でも内層スケールは形成しており、雰囲気中の水蒸気の存在は内層スケールの形成のための必要条件ではないことが分かった。乾燥雰囲気の場合(図7(a))、合金内部から Fe イオン(①)が外に抜けて最表面で FeO が形成する。この Fe イオンの外方拡散に伴い、空孔が逆拡散して流れ込むため、内層スケールは多孔質となる。

一方、水蒸気雰囲気の場合(図7(b))、内方へと供給される水蒸気が、内層スケール内のポイド中で新たに FeO を形成するため、内層スケールは緻密になると共に厚くなったと考えられる。解離機構によると、酸化スケール表面に生成す

る H_2 は酸化スケール中を内方へ拡散し、反応式(1)に従ってポイド表面において外側の FeO を還元する。 FeO の還元により生成する H_2O は、酸化スケール中を横切る酸素分圧勾配に従って内方へ拡散し、内層スケールを形成する。



界面(I)では、反応式(1)によって FeO が還元され、 H_2O が生成する。還元によって生成した Fe は Fe^{2+} に酸化され、外層スケール中を表面に拡散し(②)、表面で雰囲気中の酸素と反応して新たな酸化物を形成する。これは、全体の酸化量に寄与する。反応式(1)によって生成する H_2O は、ギャップや内層スケールのポイド中を移動し、母材から供給される Fe^{2+} (①)と界面(II)や内層スケール内のポイド中で反応し、ギャップやポイド内に新たな酸化物を形成するため、多層構造が形成する。しかし、酸素は反応式(1)による外側の FeO の解離によって生成した H_2O (③)として供給されるため、全体の酸化量には寄与しない。したがって、 Fe^{2+} の外方拡散(②)が水蒸気雰囲気における酸化速度の増加に寄与するものと考えられる。すなわち、外層スケール中で生じる FeO の解離が酸化速度の増加の主要因となる。

3. Fe-Ni 合金の酸化スケール組織の時間変化

Ni 含有鋼の酸化スケールの剥離性等の特性向上のために特に重要となるのが、内層スケールの組織である。Fukagawa ら⁽²¹⁾は、Ni 含有鋼における酸化スケール/鋼界面の凹凸について、形成モデルを提案している。Ni 含有鋼の外層スケールは、Fe の外方拡散により成長するが、酸素の内方拡散により形成する内層スケール下部の合金表面では、Fe が Ni よりも安定な酸化物を形成するために、Fe が内部酸化して FeO が形成し、その周囲には Ni が濃化する。酸化スケールの形成・成長による Fe の消費によっても、Ni は酸化スケール/鋼界面近傍において濃化するが、酸化時間の経過に伴って、Ni 濃化領域は内層スケール中に取り込まれ、不均一な界面の凹凸が形成する。深川ら⁽²²⁾は、Si 含有鋼上の酸化スケール形成に及ぼす Ni の影響を調査し、合金の Ni 濃度が高い程、 $FeO-Fe_2SiO_4$ 共晶化合物と母材との界面の凹凸が大きくなると報告している。これらの研究においては、凹凸構造を持つ酸化スケール/鋼界面の形成が酸化スケールの剥離性を低下させるとされ、凹凸の形成機構が検討されているが、酸化スケールの剥離性により強く影響する懸念のある内層スケール組織については検討されていない。

そこで本研究においては、Fe-Ni 合金上に形成する内層スケール組織の時間変化について調査を行った。特に、内層スケール中の金属相の組織変化に着目し、その成長機構について検討を行った。

Fe-5 mass%Ni 合金について、 $N_2-10\%O_2-20\%H_2O$ 雰囲気中、 $1200^\circ C$ で 1~60 min の酸化試験を行った。Fe-5 mass%Ni 合金を、 $1200^\circ C$ で 1~60 min 酸化した際の、内層スケールの断面組織を図 8 に示す。金属相やポイドのサイズは、酸化時間の経過と共に増加しており、また、内層スケー

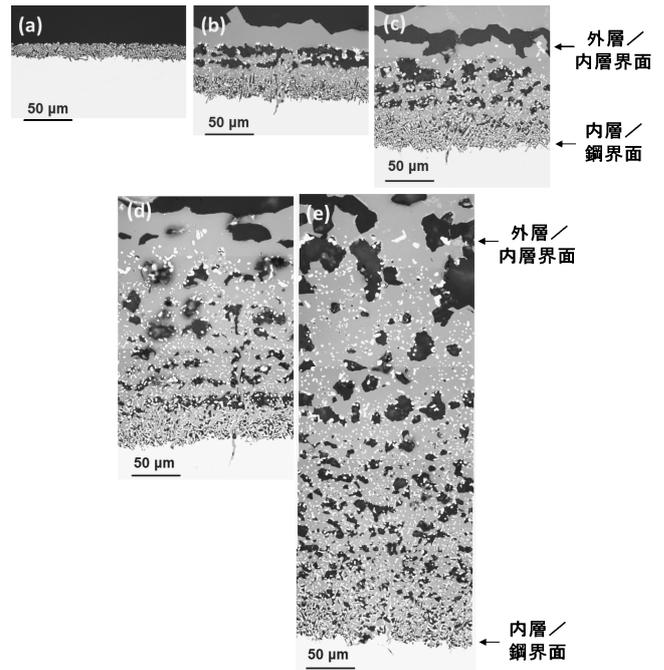


図 8 Fe-5 mass%Ni 合金を $1200^\circ C$ で (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 60 min 酸化した際の内層スケールの断面組織(光学顕微鏡写真)。

ル/鋼界面から外層スケール/内層スケール界面に向かって増加している。Fe-5 mass%Ni 合金を、 $1200^\circ C$ で 1~60 min 酸化した際の、内層スケール中の金属相について、(a)数密度、(b)平均サイズ、(c)面積割合を定量評価し、外層スケール/内層スケール界面からの距離との関係をプロットした結果を図 9 に示す。金属相の数密度は、外層スケール/内層スケール界面から内層スケール/鋼界面に向かって増加し、酸化時間の経過と共に減少している。一方、金属相のサイズは、外層スケール/内層スケール近傍で急激に減少した後、内層スケール/鋼界面に向かって徐々に減少している。また、外層スケール/内層スケール界面から等しい距離にある金属相のサイズは、酸化時間の経過と共に増加している。金属相の面積割合は、外層スケール/内層スケール界面から内層スケール/鋼界面に向かって徐々に増加し、内層スケール/鋼界面近傍で急激に増加している。

内層スケール中での金属相のサイズ変化に着目すると、内層スケール/鋼界面近傍では非常に小さいが、外層スケール/内層スケール界面に向かって顕著に大きくなる。内層スケールは内方に成長するため、内層スケール/鋼界面は内層スケール成長の先端であり、金属相は酸化スケール/鋼界面で形成する。その後、酸化時間の経過と共に、内層スケール中に取り込まれた金属相のサイズは増加し、その個数は減少する。したがって金属相は、酸化中に粗大化していると言える。この金属相の粗大化については、以下の 2 つのモデルが考えられる。1 つ目は、内層スケール中の酸素分圧勾配に従い、金属相の個数、サイズ、面積割合が変化した可能性である。酸化スケールの成長に伴って酸素分圧は変化するが、

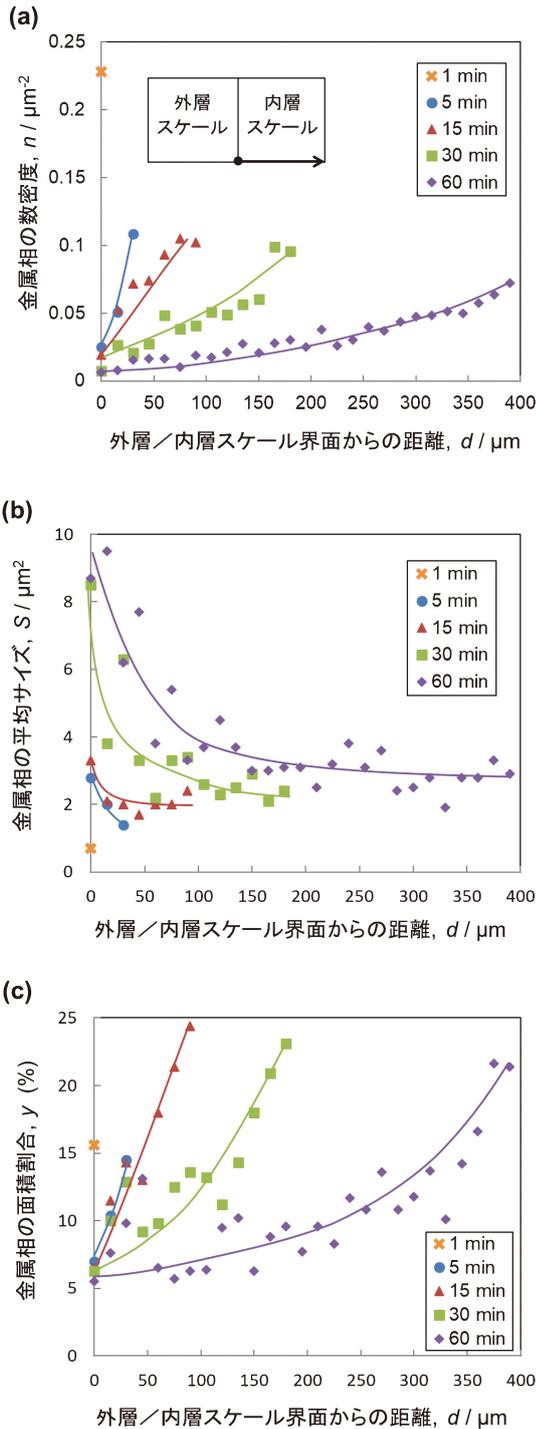


図9 Fe-5 mass%Niを1200°Cで酸化した際の金属相の (a) 数密度, (b) 平均サイズ, (c) 面積割合. (オンラインカラー)

局所平衡に従うことにより, 金属相の個数, サイズ, 面積割合が変化し, 金属相の分布が変化したと考えられる. 2つ目は, 金属相の Ostwald 成長による粗大化の可能性である. 合金中の析出物の粗大化に関する Ostwald 成長の関係式は, 式(2)で表される⁽²³⁾⁽²⁴⁾.

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = K \times t \quad (2)$$

ここで, \bar{r} および \bar{r}_0 は, それぞれ時間 $t(t > 0)$ および $t = 0$

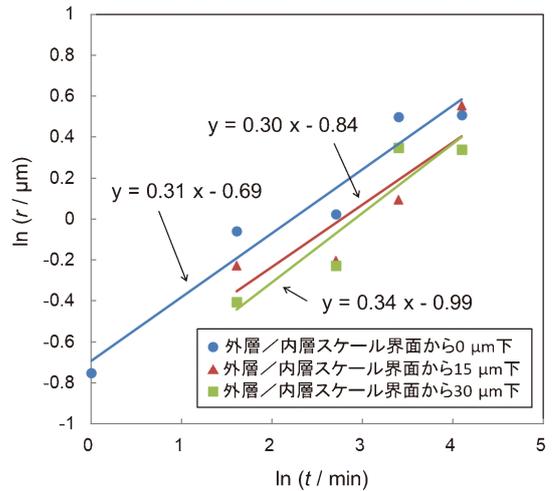


図10 Fe-5 mass%Niを1200°Cで酸化した際の金属相の半径の対数プロット. (オンラインカラー)

における析出物の平均半径であり, K は定数である. 簡単のために, $\bar{r} \gg \bar{r}_0$ であると仮定し, 式(2)の両辺の対数を取ると, 式(3)となる.

$$\ln(\bar{r}) = \ln(t)/3 + K' \quad (3)$$

ここで, K' は定数である. 本実験において得られた金属相のサイズに着目すると, 金属相の形態が球状であるという仮定の下, 酸化時間の経過に伴う金属相の半径の変化を評価することができる. 酸化時間の経過に伴う金属相の半径の変化を対数プロットした結果を図10に示す. 十分なデータ数を取るため, 外層スケール/内層スケール界面からの位置 $x = 0, 15, 30 \mu\text{m}$ における結果のみを評価した. データにはばらつきがあるものの, 外層スケール/内層スケール界面からの位置 $x = 0, 15, 30 \mu\text{m}$ におけるグラフの傾きは, それぞれ 0.31, 0.30, 0.34 となり, 式(3)で示される 1/3 に極めて近い値を取る. これは, 金属相が Ostwald 成長によって粗大化したことを示唆している.

4. おわりに

本稿では, Ni 含有鋼特有の酸化スケールの形成・成長挙動について明確化するため, Fe-Ni 合金の酸化スケール組織への水蒸気の影響および, 酸化スケール組織の時間変化について検討した例を紹介した.

水蒸気の影響については, 外層スケールの成長速度は, 乾燥雰囲気と水蒸気含有雰囲気が変わらないが, 内層スケールの成長速度は, 乾燥雰囲気よりも水蒸気含有雰囲気で速くなることが明らかとなった. 酸化スケール組織については, 乾燥雰囲気で形成した内層スケール中には多数のポイドが形成するが, 水蒸気含有雰囲気では比較的緻密な内層スケールが形成することが明らかとなった. また, 解離機構を進展させ, 水蒸気によって酸素の内方への供給が起こると共に, 外層スケール中の FeO の解離により生じた Fe が, Fe の過剰供給源となり, 水蒸気含有雰囲気中で酸化速度が増加するモ

