

# 鋼の高温酸化スケールの密着性におよぼす鋼中トランプ元素元素の影響

研究代表者 北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻 准教授 林 重成

## 1. 緒言

圧延鋼板は、800～1200 程度の高温かつ酸化環境下で加熱・圧延により製造される。熱間圧延過程では、鋼の圧延前または圧延中に表面に生成したFeOを主体とする酸化物スケールは、スケールブレーカーや高圧水を用いたデスクーリングにより粉碎・除去され、その後圧延機にて圧延される。従って、これらスケール除去プロセスによる酸化物スケールの除去性は、圧延後の鋼表面品質を左右することとなる。酸化物スケールの除去性(はく離挙動)は、スケールと鋼素地との密着性に密接に関連しており、その密着性は酸化物スケールの組織および界面の物理的および化学的特性に強く依存する。

一般に、大量生産される圧延鋼板には、その機械的特性の制御のため、種々の微量添加元素が含有されるとともに、鋼の製造過程で不可避に含有する種々の微量元素が存在する。これまでに報告されている、普通鋼の高温酸化におよぼす鋼中の基本構成元素(C, Si, Mn, P, および S)の影響について、Cは多孔質な酸化物スケールを形成し、スケールの機械的強度を低下させること、Si, Mn, およびPは、鋼中に内部酸化物や内層スケールを形成し、その形成形態や生成量に依存して、スケールの密着性を向上させる(すなわち除去性を低下させる)場合と密着性を低下させる場合が存在することが報告されている。また、著者らの以前の研究[1]より、Sは、酸化物スケール/鋼界面にFe/FeS共晶反応による低温融体を形成し、スケールの密着性を低下させる(スケールの除去性を向上させる)ことが明らかになっている。

近年、鋼製造時の鉄スクラップ使用の増加に伴って、上記の基本構成元素以外にも、Cu, Ni, Sn, Cr等がスクラップより持ち込まれ、それらが鋼中に比較的高濃度で含有する場合が増加している。これら元素が高温酸化挙動に与える影響として、鋼の脆化をもたらす元素として知られるCuについては、鋼の高温酸化中のCuの濃縮挙動が、また、Ni, Cr等については、耐熱鋼の高温酸化挙動解明の観点からこれら元素を比較的高濃度で含有する場合の検討が進められている。一方、これまでに、これら元素を微量含有する鋼の高温酸化挙動については、あまり系統的に進められてはならず、特にこれら元素がスケールのはく離性におよぼす影響については明らかになっていない。

そこで本研究では、これら元素を最大1%まで含有したFe合金の高温酸化挙動を検討し、比較的短時間の高温酸化において、これら元素が動力学的および酸化物スケールのはく離挙動に与える影響について検討した。

## 2. 実験方法

実験には、Fe-0.5, 1.0at%X 合金 (X=Ni, Cu, Sn, Cr, Al, Nb) を用いた。これら合金は、電解鉄 (99.98mass%) と純度 99.9% 以上の元素 X を原料として、Ar アーク溶解炉で溶製し、約 40g のインゴットを得た。次いで合金インゴットを、真空中 1200 °C、24 時間の条件下で均質加熱処理を行った。

酸化試片は、合金インゴットより厚さ約 1mm 厚に切り出し、試料保持用の φ1.5mm の孔を機械加工により開けた後、耐水紙にて #1500 まで研磨した。その後、メタノール・ベンゼン(1:1)混合溶液中で超音波洗浄を行って酸化実験に供した。試料の表面積は約 2cm<sup>2</sup> である。

酸化実験は、図 1 に示す酸化装置を用いて行った。酸化試料は、予め 1150 または 900 °C に保持した電気炉中に、昇降装置にリンクした Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ロッドを用いて挿入し、試料が電気炉均熱部に到達した時点を実験開始とした。酸化試料は、所定 (最大 10 分間) の酸化を行った後、炉外に下降して空气中で冷却した。また、一部の試料では、酸化物スケールはく離後の試料表面の再酸化防止を目的として、酸化時間終了後、直ちに液体窒素中に急冷した。試料表面に溶接した Pt 熱電対を用いて測定した試料の酸化中の温度変化より、試料が実験温度である 1150 または 900 °C に到達するまでには、それぞれ、約 100 秒または 180 秒必要であった[1]。従っ

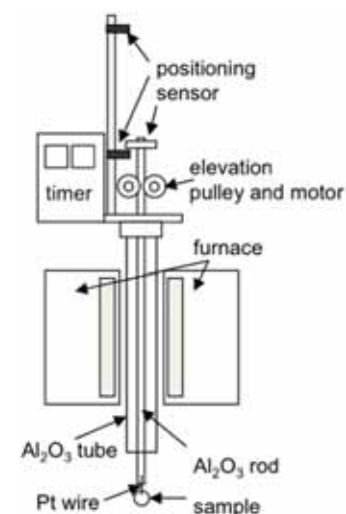


図 1 実験装置の模式図

てこれらの時間以内では、試料の酸化は昇温中に生じている事になる。また、1150 °C の高温では酸化物形成による発熱反応により、試料温度は電気炉の設定温度よりも約 50 °C 上昇した。

スケールはく離後の試料表面およびスケール裏面および断面組織は、SEM および EDS を用いて観察・分析した。スケールがはく離しなかった試料では、スケールを機械的に除去させた後、これらの分析を行った。

## 3. 結果

### < 酸化後の試料外観 >

図 2 は各温度における 3 分間の酸化後の各試料の表面マクロ写真を示す。900 °C では、スケールのはく離は 1.0% 添加合金でより顕著となる傾向を示す。スケールのはく離は Al, Cu, Ni, Sn 添加合金で顕著であるが、スケールはく離後の再酸化防止のために液体窒素中で急冷したにも関わらず、いずれの合金でも、その表面は金属光沢が観察されず、Cu では表面はピンク色を、Sn, Ni では暗い灰色を呈している。また、図 2 からはわかりにくいですが、Al 添加合金でも、表面は干渉色程度の着色が認められた。以上のことから、これら 900 °C で酸化した試料では、酸化スケールは液体窒素中に急冷される直前にスケールのはく離が生じ、表面が一部再酸化されたか、はく離が Fe 酸化物スケールを

取り込みながら生じたことが考えられる。

1150 °C では、Ni, Nb 添加合金以外の合金で濃度にかかわらず酸化スケールは完全にはく離した。著者の以前の純Feを用いた検討からはスケールはく離はいずれの温度でも認められておらず[1]、本研究で用いた合金元素とその濃度範囲では、より高温で酸化スケールの

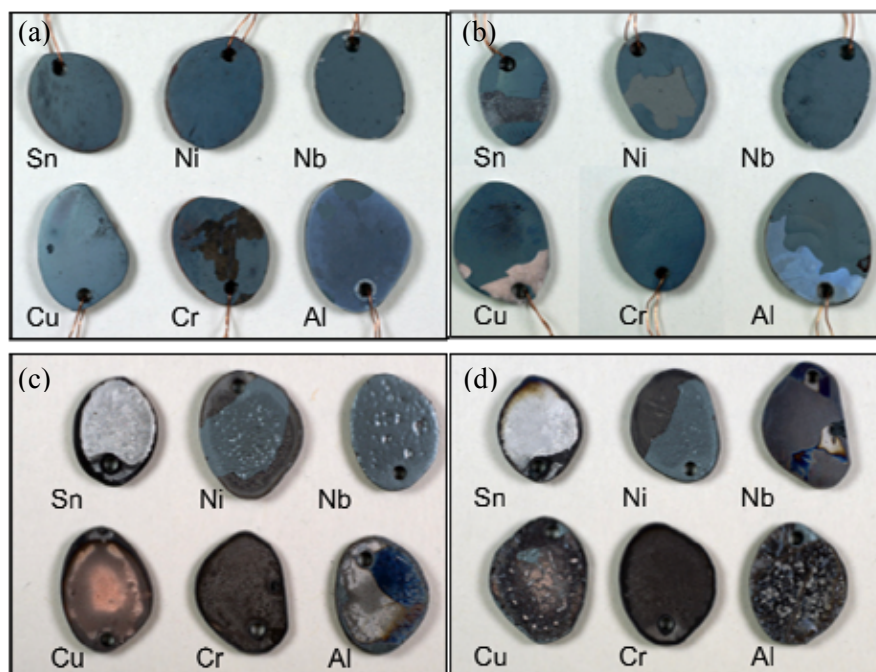


図2 酸化後の試料外観 (a)(b)1150 °C , (c)(d)900 °C , (a)(c)0.5%, (b)(d)1.0%

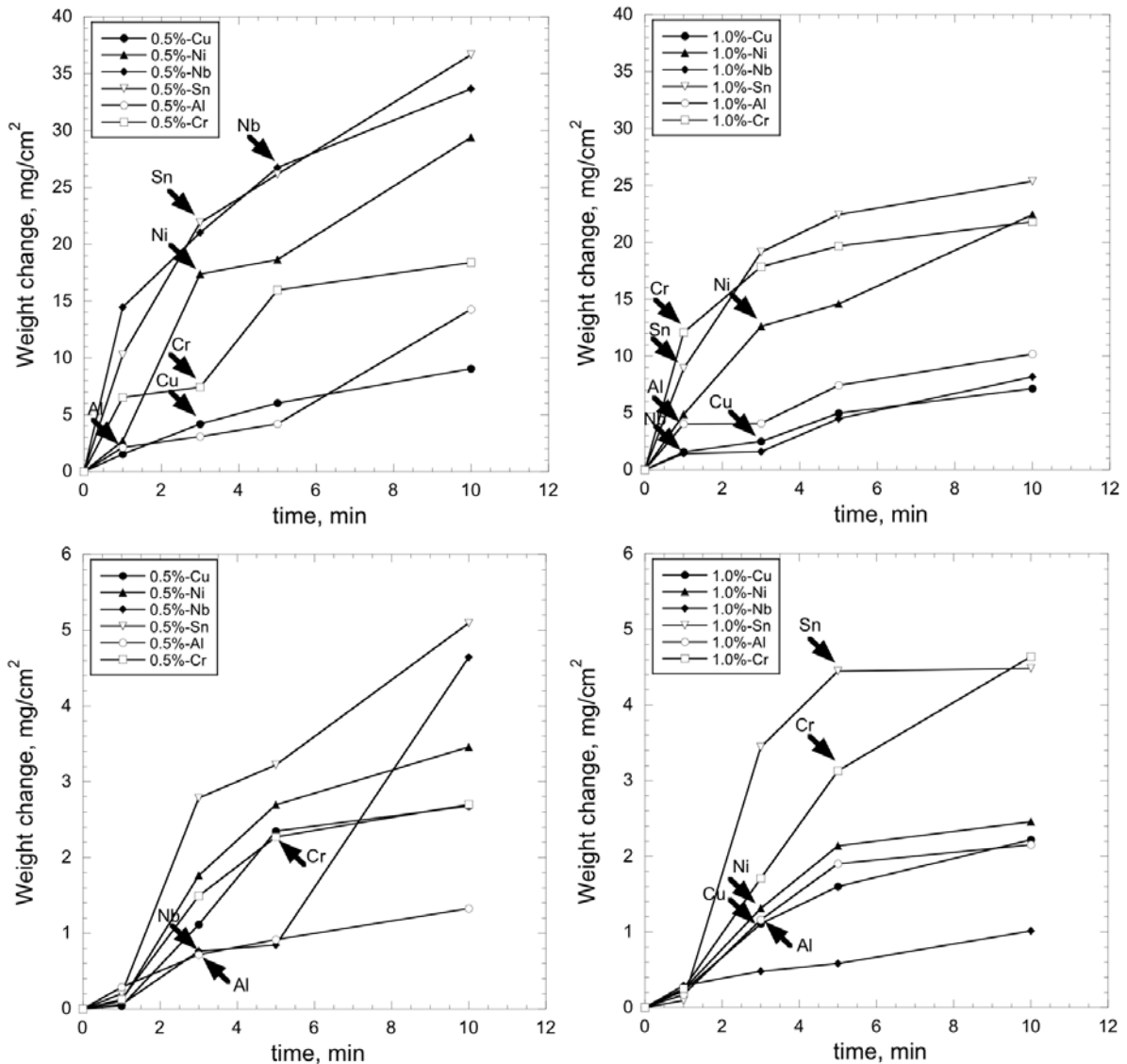
密着性が低下することが分かる。Ni 添加合金では、スケールは、部分的なはく離にとどまっておリ、また、Nb 添加合金では 0.5% 添加合金では 3 分後の酸化でははく離は認められず、後述するように 5 分酸化によりスケールが完全にはく離した。

スケールはく離後の合金表面は、900 °C の場合と同様、Cu 添加合金ではピンク色を、Sn 添加合金では、表面は金属光沢が観察された。また、Ni, Cr または Nb 添加合金では 900 °C と同様金属光沢は観察されず、暗い茶色を、Al 添加合金では、一部金属光沢部が認められるが、全体的に暗い茶色である。スケールはく離後の表面性状は、0.5% 添加合金では比較的平滑であるのに対して、1.0% 添加合金では、特に Cu, Al 添加合金で、凹凸が激しくなる傾向を示す。

#### < 酸化の動力学 >

図3 は各温度における種々の添加元素を含む Fe-X 合金の酸化量の時間変化を示す。なお図中の縦軸(酸化量)は、はく離した酸化スケールを含めた重さを示す。また、図中の矢印は、酸化後に、酸化物スケールの鋼表面からの完全なはく離が観察された試料を示す。酸化の動力学は、一部の試料を除いてばらつきが大きい結果となったが、これはスケールがはく離したことにより、スケールの回収が完全にできなかった事その原因の一つであると考えられる。

各試料の酸化量は、いずれの温度においても以前著者らが行った実験から得られた純鉄の酸化量(3 分後、95mg/cm<sup>2</sup>)[1]と比較して小さくなった。1150 °C の酸化では、酸化挙動は大きく 2 つのグループに分類され、Cu, Al 添加合金は、元素添加量に関わらず酸化量が少ないグループに、Ni, Sn

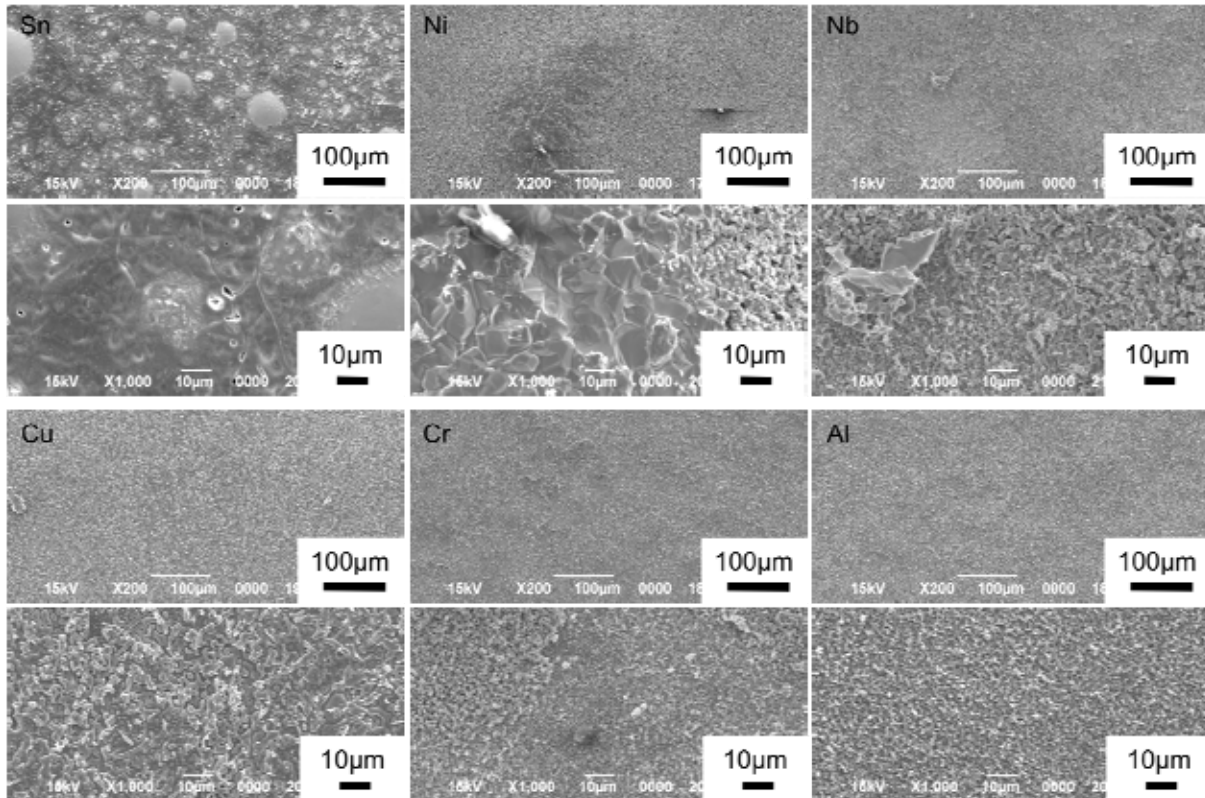


添加合金は、酸化量が多いグループに属する。一方、Cr 添加合金では、0.5%添加の場合、酸化量はこれらグループの間であるが、1%添加により、酸化量は増大している。一方、Nb 添加合金では、0.5%添加の場合、酸化量が多いグループに分類されるが、1%添加合金では、酸化量は急激に減少して酸化量が少ないグループに属することとなり Cr の場合とは逆の結果となった。一方、900 °C では、Sn 添加合金の酸化量が用いた合金中最大となり、1150 °C と同様の傾向を示すが、その他の合金では、明確にグループに分類されないが、傾向は 1150 °C の場合と同様である。

<スケールはく離後の合金表面およびスケール裏面組織>

図4は、1150 °C で3分間酸化した後に液体窒素中で急冷した各試料のスケールはく離後の合金表面および酸化物スケール裏面側の SEM による組織を示す。これら試料のうち、3分間の酸化ではスケールがはく離しなかった 0.5%Nb 添加合金の酸化物スケールは機械的にはく離させた。

(a)



(b)

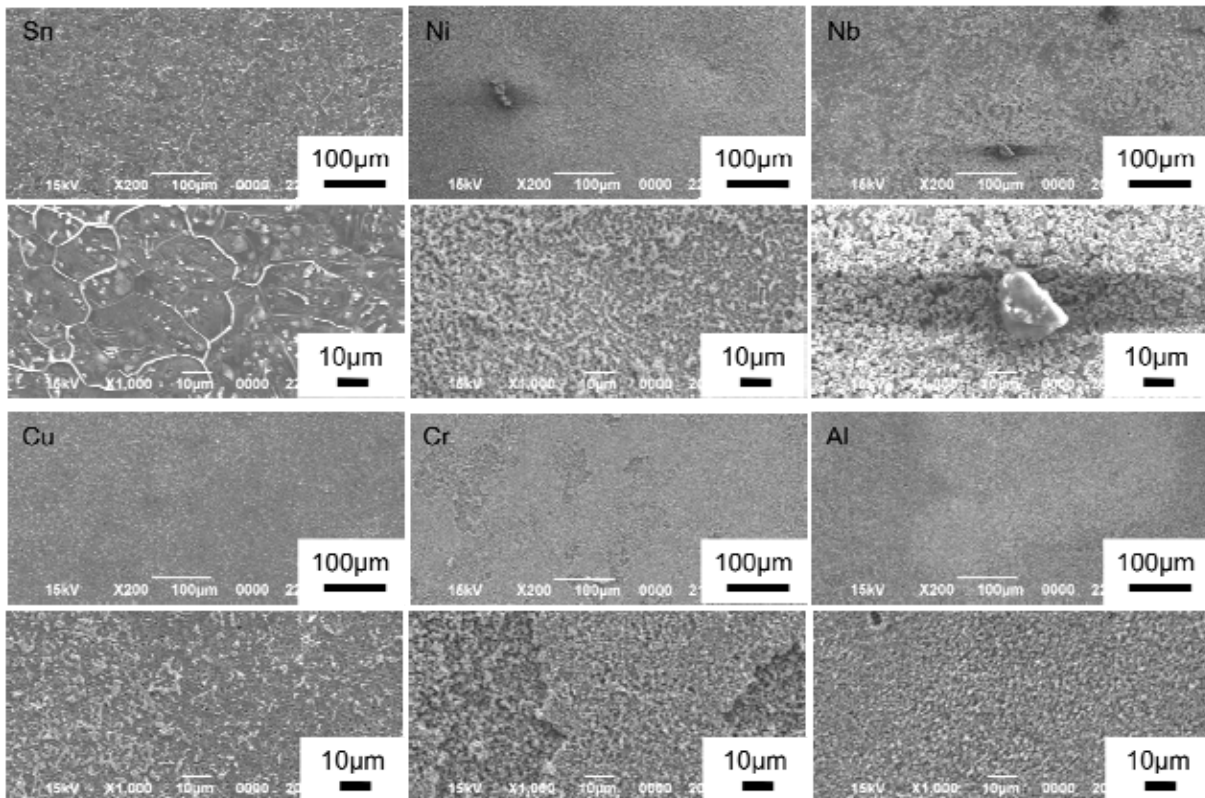
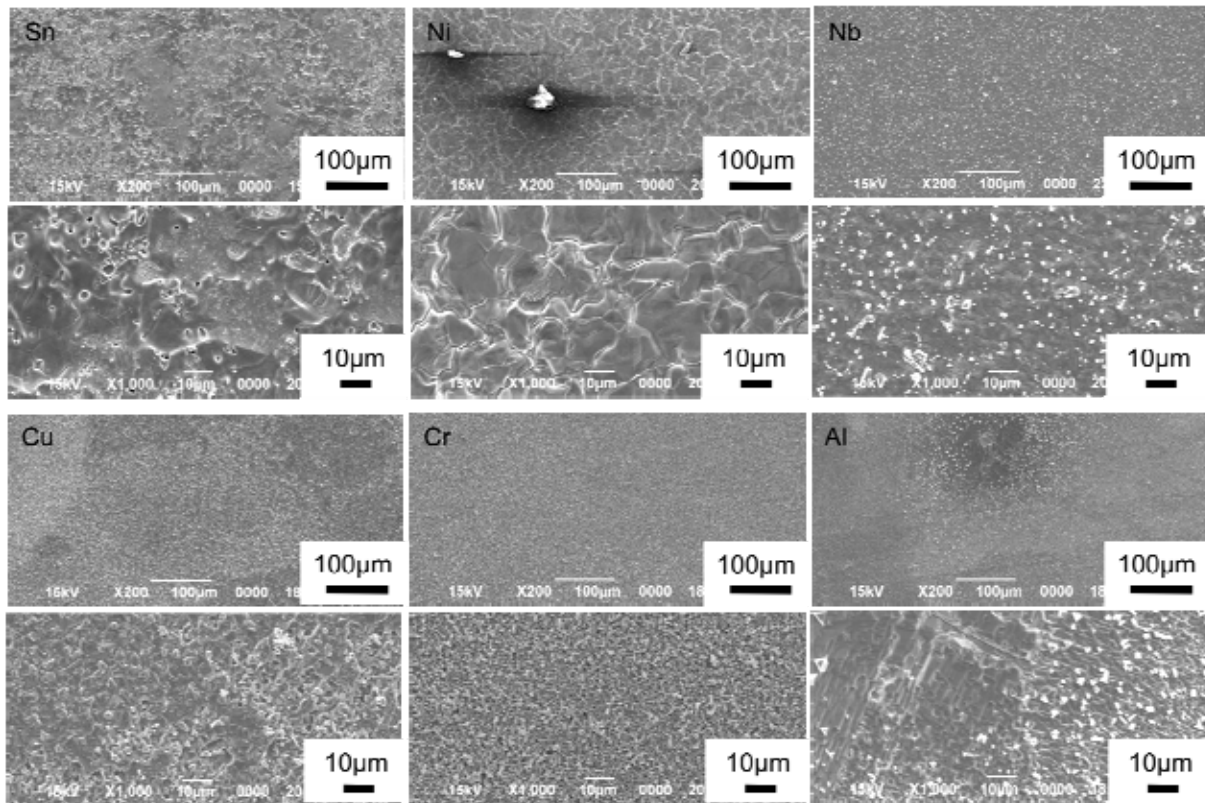


図4 スケールはく離後の合金表面およびスケール裏面組織 (次ページに続く)

(c)



(d)

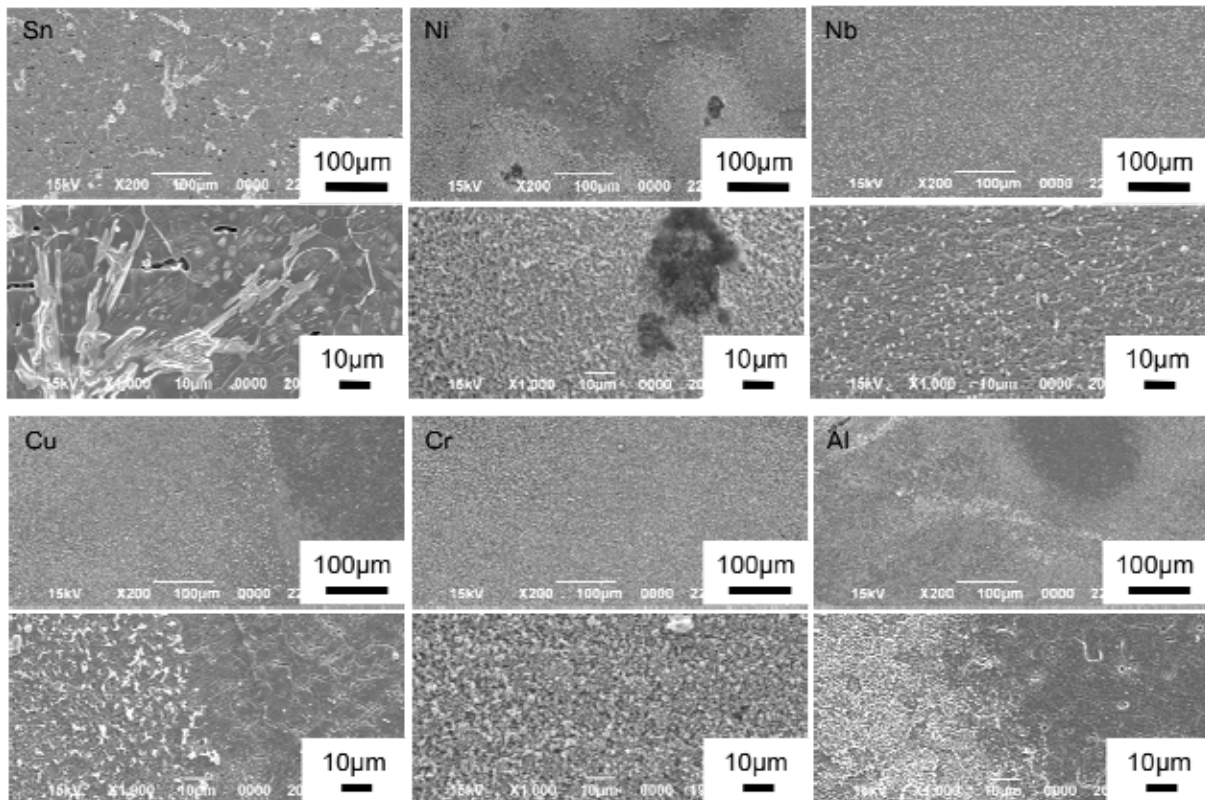


図4 スケールはく離後の合金表面およびスケール裏面組織  
(a)(b)1150 , (c)(d)900 , (a)(d)0.5%, (b)(d)1.0%、それぞれの下段は、拡大組織

Al, Cr, Sn, Cu 添加合金のスケールはく離後の合金表面組織は、添加元素濃度に関わらず類似している。一方、Ni, Nb 添加合金では、スケールがはく離しにくかった 0.5% 添加の場合では、合金表面は微細な生成物で覆われているが、容易にはく離した 1.0% 添加合金では合金表面は平滑であり、Nb 合金の場合には、さらに明るいコントラストの微細な反応生成物が粗に分布していることがわかる。

合金表面組織が添加量に殆ど依存しなかった 4 種の添加元素のうち、Sn 添加合金の合金表面は比較的平滑であり、0.5% 添加の場合にはドーム状の生成物が認められる。1.0% 添加では、明確なドーム状組織は確認できないが、同一サイズの円状の組織が観察される。Cu 添加合金は、合金表面は凹凸形状が確認できるが、それら凹凸の表面は平滑である。一方、Cr および Al 添加合金では、合金表面は微細な反応生成物で覆われていることがわかる。Sn 添加合金上に形成したスケールの裏面側は平滑であり、0.5, 1.0% 添加合金ともにスケールの結晶粒界が比較的明瞭に観察される。また、Cu 添加合金上のスケール裏面側も平滑であり、その表面側(すなわち合金側)に細かい反応生成物が比較的粗に分布している。一方、その他の元素添加合金では、鉄酸化物スケール裏面上(合金側)に微細な反応生成物が覆う形態を示す。

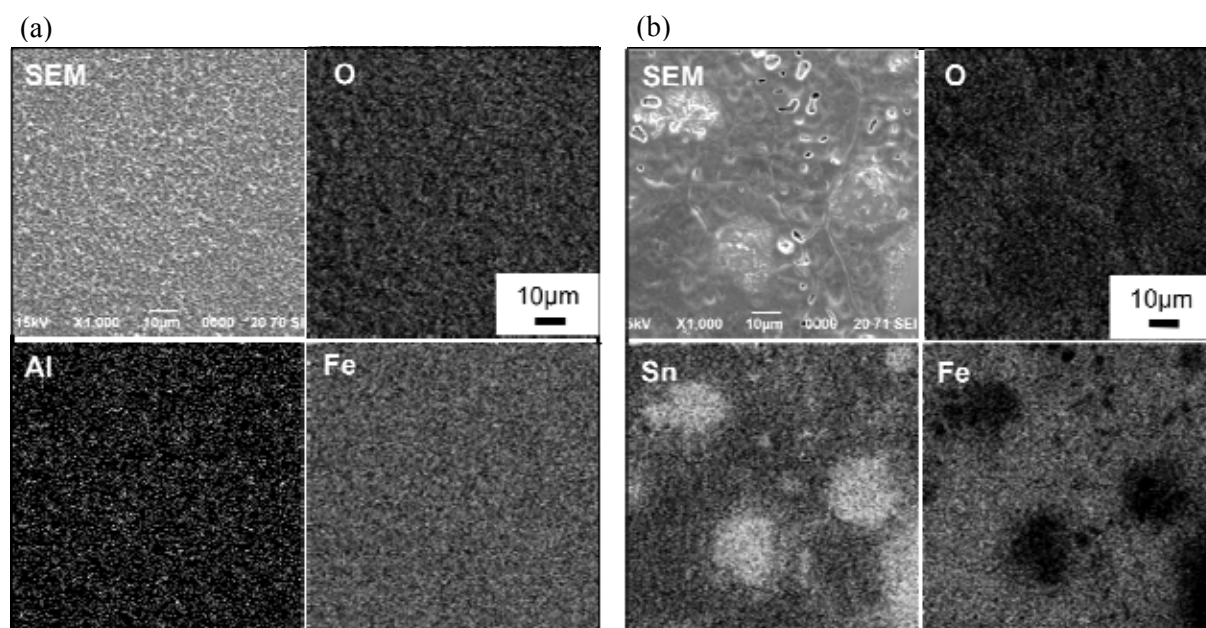


図 5 スケールはく離後の合金表面の EDS マッピング (a)0.5%Al, (b)0.5%Sn

これら合金表面およびスケール裏面を EDS マッピングにより分析した結果のうち、紙面の都合上 0.5%Sn および 0.5%Al 添加合金を代表例として図 5 に示す。また、その他の元素添加合金の分析結果を纏めて表 1 に示す。表 1 では、酸化物スケールは Fe 酸化物主体であるため、スケール裏面側の分析結果中に Fe 酸化物については記述していない。EDS マップから、Sn 添加合金表面に形成しているドーム状の生成物は、Sn-rich であり、その場所からは酸素は検出されない。一方、Al 添

加合金表面に認められた微細な生成物は Al-rich な酸化物であるが、Fe 酸化物の存在については、本分析結果から言及が困難である。同様に表 1 より、Cr, Nb 添加合金では、合金表面に添加元素の酸化物が、また Cu, Ni 添加合金では添加元素を高濃度で含む金属相が確認されるとともに、Sn と異なり、Fe の酸化物も

また同時に確認された。

スケール裏面側では、Al, Cr, Nb 添加合金では、添加元素の酸化物が確認されるが、酸化物は Al, Cr 添加合金では全面に、Nb 添加合金では部分的に分布している。一方、Cu, Ni, Sn 添加合金ではスケール裏面上(合金側)にもそれぞれ

表 1 スケールはく離後の表面およびスケール裏面上に形成した生成物

| 合金元素 | 添加量 | 合金表面               | スケール裏面             |
|------|-----|--------------------|--------------------|
| Al   | 0.5 | Al-rich oxide(粒子状) | Al-rich oxide(全面)  |
|      | 1.0 | Al-rich oxide(全面)  | Al-rich oxide(全面)  |
| Cr   | 0.5 | Cr-rich oxide(部分的) | Cr-rich oxide(全面)  |
|      | 1.0 | Cr-rich oxide(全面)  | Cr-rich oxide(全面)  |
| Cu   | 0.5 | Cu-rich 相+Fe oxide | Cu-rich 相          |
|      | 1.0 | Cu-rich 相+Fe oxide | Cu-rich 相          |
| Nb   | 0.5 | Nb-rich oxide(粒子状) | Nb-rich oxide(部分的) |
|      | 1.0 | Nb-rich oxide(粒子状) | Nb-rich oxide(部分的) |
| Ni   | 0.5 | Ni-rich 相+Fe oxide | Ni-rich 相          |
|      | 1.0 |                    | Ni-rich 相          |
| Sn   | 0.5 | Sn-rich 相(ドーム状)    | —                  |
|      | 1.0 | Sn-rich 相          | —                  |

の添加元素を高濃度で含む金属相の存在が認められた。

これらの結果から、Fe 酸化物(FeO)と比較して、熱力学的により安定な酸化物を形成する元素を添加した合金では、添加元素は界面に酸化物として、一方、不安定な酸化物を形成する元素を添加した合金では、それぞれの添加元素を高濃度で含む金属相が界面に存在していると言える。また、Sn 添加合金では合金表面からは Fe 酸化物は検出されず、また、スケール裏面側で Sn-rich 相が検出されないことから、スケールのはく離は、スケール / Sn-rich 相(層)界面で生じたと考えられる。一方、Cu, Ni 添加合金では、一部合金表面から Fe 酸化物が検出されたことから、はく離はスケールを取り込みながら生じたと言える。

#### < 断面組織 >

図 6 は、0.5%添加合金の 1150 ℃、3 分間酸化後の断面組織を示す。図中下段は、界面近傍の拡大組織を示す。これら断面構造は、前述したスケールはく離後の合金表面およびスケール裏面組織観察を支持する結果となっている。すなわち、FeO よりも安定な酸化物を形成する元素を添加した合



金(AI, Cr, Nb)では、スケール/合金界面は極めて凹凸が激しくなっており、Al, Cr 添加合金では、合金側に、酸化物がアンカー状に形成している。

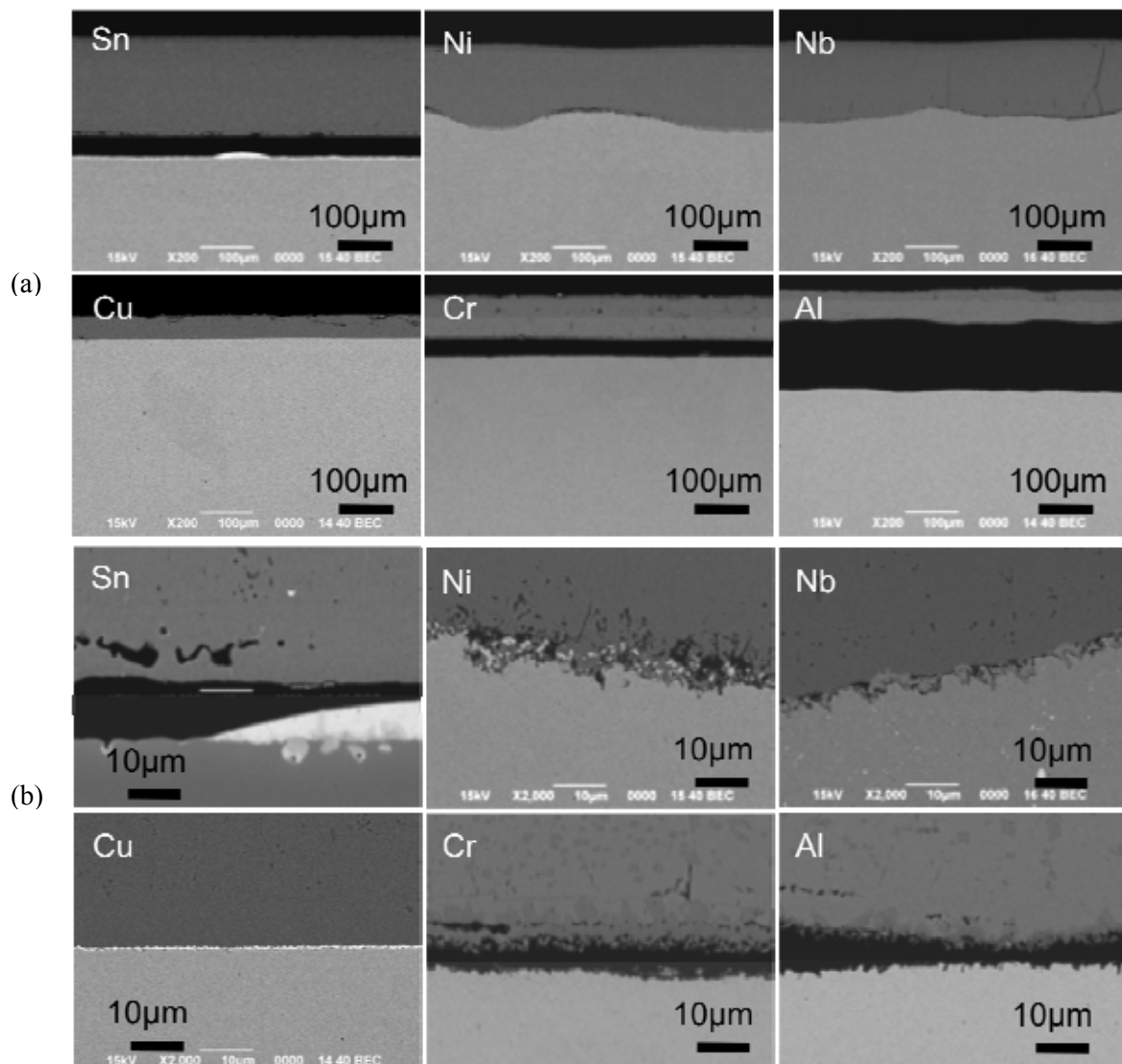


図 6.1150 (a) での 3 分間酸化後の試料の断面組織 (b)はそれぞれ界面近傍の拡大組織

また、厚さが薄いため明確には確認できないが、スケール裏面側には多孔質な内層が形成している。スケールがはく離しなかった Nb 合金でも、スケール合金界面には、Nb の酸化物と思われる酸化物が形成しており、その部分は、多孔質となっている。一方、FeO よりも不安定な酸化物を形成する Ni, Cu, Sn 添加合金では、Sn, Cu でスケール/合金界面に明るいコントラストの添加元素濃縮層が観察され、Sn ではそれはドーム型を呈している。また、Sn の場合には、Sn リッチな層と Fe との相互拡散層が確認されるとともに、実験温度で液相を形成すると思われる Sn は酸化物スケール中の粒界を通して侵入している。一方、Ni の場合には、Cu, Sn で認められたような明瞭な Ni リッチ層の形成は認められないが、スケール/合金界面には、多孔質な内層が形成しており、内層中に Ni リッチな金属相が観察される。

1.0%添加合金でも、断面組織は 0.5%添加の場合とほぼ同じであり、これらの断面組織観察より、FeO と比較して熱力学的に安定な酸化物を作るか否かにより、スケール/合金界面の構造が異なることが明らかになった。特に、FeO と比較して熱力学的に安定な酸化物を形成する元素添加合金では、スケール/合金界面は、多孔質な内層を形成すること、不安定な酸化物を形成する元素添加合金では、界面に添加元素リッチな金属相が形成することが明らかになった。

#### 4. 考察

上述した様に、本実験で用いた添加元素は、熱力学的に FeO と比較して安定な酸化物を生成する添加元素(Al, Cr, Nb, 以降グループ A と呼ぶ)と不安定な酸化物を形成する添加元素(Cu, Ni, Sn, 以降グループ B と呼ぶ)に大別される。1150 の酸化では、スケールのはく離の観点からは、これら酸化物の安定性に伴った違いは認められず、いずれの元素を添加した合金でも、その添加量に関わらずスケールは 5 分間以上の酸化ではく離した。一方、900 では、低濃度合金では、FeO よりも不安定な酸化物を形成する元素を添加した合金上に形成したスケールは、今回の実験範囲である最大 10 分間の酸化では、はく離は認められなかった。

##### < 1150 における酸化 >

1150 の酸化では、上述したようにスケールのはく離は全試料で生じたが、スケールはく離面の組織および組成は異なる。すなわち、上述のグループ A の元素を含む合金では、スケールはく離後の合金表面は微細な添加元素を主体とする酸化物で覆われていたのに対して、グループ B の元素を含む合金では、表面は比較的平滑であり、添加元素リッチな金属相が観察される。

グループ B のスケール/合金界面に観察された添加元素リッチな金属相(層)の生成は以下の様に考えられる。酸化の初期に、表面に FeO スケールが形成するとスケール直下では、熱力学的に酸化されないこれら合金元素は、合金側へと排除されることになる。合金側へ排除された添加元素は、合金内部へと拡散することになるが、1150 では酸化による合金表面の後退速度が極めて早く、添加元素が合金中へと拡散する時間が十分でないため、合金表面近傍で濃縮したと思われる。同様の結果は、著者の S 添加合金を用いた検討からも認められている[1]が、S 添加合金の場合には、酸化速度に変化が殆ど認められなかったのに対して、Ni, Cu, Sn 添加合金では酸化速度が低下した。これは、Cu, Sn では界面近傍に濃縮層が形成することにより、濃縮層を通して拡散供給される Fe フラックスが低下したためだと思われる。一方 Ni では、スケール/合金界面に多孔質な内層が形成し、従って Fe の拡散断面積が低下したためスケール成長速度が低下したものと考えられる。さらに、本実験で用いた Ni, Cu は、鉄安定化元素であるが、Sn は 鉄安定化元素である。従って、Sn 添加の場合には、酸化中の濃縮に伴って表面近傍は 逆変態を生じている可能性が有り、その場合にも拡散速度が低下することとなる。また、Cu, Sn 添加合金では、その濃縮量が増加すると、1150

では液相が形成する。実際、Sn 添加合金の場合には 0.5% 添加でスケール中に Sn の侵入が観察された。一方、Cu 添加合金の場合には、液相の形成を示す結果は得られなかったが、1.0% 添加合金で、Cu リッチ層が減少するとともに、図 2 に示したように、ピンク色の Cu リッチ領域が減少していることから、液相の形成とスケール中への侵入により界面での濃縮量が減少したと考えることができる。Ni では、液相は形成しないため、酸化の進行に伴う合金界面の後退により、Ni リッチ層は、スケール中に取り込まれ、その結果、ポアラスな内層が形成したと考えられる[2]。

一方、グループ A の元素添加合金では、添加元素はスケール直下で酸化物として存在していた。特に、高 Cr または Al 濃度では耐熱合金で見られるように、保護性  $Al_2O_3$  または  $Cr_2O_3$  スケールが形成する。一方、低合金濃度領域では、これら元素は内部酸化され、合金表面の後退に伴って、FeO 中へ固溶するか合金中で内部酸化物を形成する。FeO 中のこれら酸化物の固溶度は比較的低いと考えられるので、内部酸化物として存在する可能性が高い。一方、断面組織観察からは、内部酸化物の形成は殆ど認められないが、合金表面側の界面の凹凸が激しく、凹部では酸化物が存在していること、またスケールは Fe 酸化物主体となっていること、スケールはく離後の合金面からは、添加元素リッチな酸化物の形成が認められたことなどから、酸化による合金表面の後退速度が極めて速いため、これら内部酸化物は、合金界面の後退に伴って、生成後直ちにスケール/合金界面に取り残され、酸化物として濃縮し、これが合金の酸化速度を低下させたと思われる。

鋼中の内部酸化物の生成は、Si 添加鋼で認められており、その場合、Si 添加鋼に形成するスケールははく離しにくく、その理由としてスケール/合金界面近傍に生成した  $Fe_2SiO_4$  と FeO との共晶化合物融体が高温で FeO 側および鋼側へと侵入し、低温ではこれがアンカーとして働くことが報告されている[3]。一方、本研究では、グループ A の元素を含む合金のスケールはく離は極めて顕著であり、これは、今回用いた添加元素が Si 添加鋼で報告されているような共晶融体を形成せず、アンカー効果を発揮しないためであると考えられる。

#### < 900 における酸化 >

900 における酸化でも、そのメカニズムは 1150 と同様であると考えられるが、低温の 900 では図 3 に示したように酸化速度が緩やかであるため、グループ B の添加元素の場合、合金中へと排除される添加元素量は低下することになる。さらに、合金表面の後退速度の低下により、添加元素が合金基材中へと拡散する時間がより十分となることも、スケール/合金界面での濃縮量が低下する原因の一つとなる。これが、低濃度のグループ B 元素を含む合金で、スケールがはく離しなかった理由と考えられる。

一方、900 でも、グループ A の元素を含む合金ではスケールははく離した。1150 の場合と異なり、スケールのはく離により、断面組織観察からは詳細なスケール構造(特にスケール/合金界面の構造)が確認できなかったため、詳細な原因については不明であるが、グループ A の元素は、その

酸化温度に関わらず Fe 合金上の酸化物スケールを顕著にはく離させることが明らかとなった。

## 5. 結言

Fe-0.5, 1.0at%X 合金 (X=Ni, Cu, Sn, Cr, Al, Nb) 合金の 900 および 1150 における高温酸化挙動を検討した。特に酸化物スケールのはく離に及ぼす添加元素とその濃度、および酸化温度の影響について検討した。得られた結果は以下に纏められる。

- 1) いずれの温度でも、用いた合金試料の酸化量は純鉄と比較して低下した。FeO と比較して安定な酸化物を形成するグループ A 元素 (Al, Cr, Nb) 添加合金では、添加元素の酸化物が界面で濃縮し、それが酸化速度を低下させたと考えられる。一方、FeO よりも不安定な酸化物を形成するグループ B 元素 (Cu, Ni, Sn) を添加した合金の場合には、合金表面近傍に、添加元素リッチな相 (層) が形成し、添加元素リッチ層を通した Fe の供給速度が低下することにより、酸化速度が低下したと考えられる。
- 2) 1150 では、すべての合金でスケールは最大 5 分間の酸化後にはく離した。グループ B 元素添加合金のうち、Sn または Cu 添加の場合には、合金表面に、液相が形成した可能性が高いこと、また Ni 添加の場合には、界面に多孔質な層が形成したことがその理由として考えられる。一方、900 では、グループ A 元素を添加したすべての試料では、Nb 添加合金を除き、スケールは最大 5 分間の酸化ではく離したが、グループ B 元素を添加した試料では、0.5% 添加の場合スケールのはく離は認められなかった。この理由として 900 では、酸化速度が遅いため、濃縮層の形成が顕著でなかったこと、そのため、液相が形成しなかったことが考えられる。

## 6. 謝辞

本研究に対しご援助いただきました、財団法人 JFE21 世紀財団に深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] S. Hayashi, T. Sekimoto, et al., ISIJ International, 49, (2009), 1938.
- [2] 福本倫久, 林 重成, 前田 滋, 成田敏夫, 日本金属学会誌, 66, (2002), 513.
- [3] T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara, ISIJ International, 34, (1994), 906.