

鋼材表面疵近傍における粒状酸化物の生成機構

Formation mechanism of oxide particles in subscale layer around surface cracks of steel

大場康英*

Yasuhide Ohba

Synopsis: Since there are many generation factors for surface cracks on steel products manufactured by the processes of continuous casting through billet rolling, it is important for their prevention to identify the process where the surface cracks are generated. In this study, the formation mechanism of the oxide particles in the subscale layer around surface cracks of steel products was investigated towards establishing an estimation method of crack generation temperature. It was found that, the average radius leveled off corresponding with its exposed temperature after enough holding time. The average radiuses were $0.2 \mu\text{m}$ and $0.3 \mu\text{m}$ for 1473K and 1573K, respectively. Those oxide particles were consisted of $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ and $\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ phases. Their formation and growth mechanism was as follows: Firstly, $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ precipitates at the internal oxidation reaction front. Then, $\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ forms on the $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ particles. The existence of these two phases played an important role to determine the terminal value of the average radius.

Key words: surface crack; internal oxidation; subscale; oxide particle radius; temperature; diffusion; case-hardening steel; SiO_2 ; Cr_2O_3 ; MnO

1. 緒言

鋼材の表面疵は、品質上非常に重要な管理項目の一つであり、その低減は、歩留まり向上によるコスト低減や生産性向上等の工業的利益面からも重要な課題である。連続鋳造から圧延工程間における表面疵の発生要因は、鋳型内初期凝固、二次冷却、三次冷却、加熱、圧延と非常に多岐に亘る。このため、表面疵防止には、まず表面疵が発生した製造工程の特定が重要となる。ところが、棒鋼などの製品に見られる表面疵を基に、その表面疵の原因となった上工程を特定する技術に視点を合わせた研究は少ない。本研究では、鋼材表面疵の発生温度域推定技術確立のため、表面疵近傍に生成するサブスケール層を構成する粒状酸化物に着目した。これまで、サブスケール層内に析出する酸化物粒子の数や大きさに関する理論的な解析は少なく¹⁻⁴⁾、酸化物粒子の大きさに関する研究では、Ni, Cu, Agなどの溶媒元素とAl, Si, Crなどの溶質元素それぞれ1種類ずつからなる2元系合金についての検討が行われている⁵⁻¹³⁾が、Fe系合金¹⁴⁻¹⁸⁾や3元系合金¹⁸⁻²²⁾に関する検討例は少ない。さらに、それらの多くは金属の表面に関する研究であり、表面疵近傍で生成する酸化物粒子の大きさに関する研究は非常に少ない^{15,16)}。そこで、粒状酸化物の粒子半径と加熱条件との関係を明確にするべく、表面疵を模擬した予亀裂を付与した人工疵試験片を用いて高温酸化実験を行い、疵

断面近傍の観察を通して、粒状酸化物の生成・成長機構の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 高温酸化実験

供試材の化学成分をTable 1に示す。供試材は、代表的な焼鋼である0.20%Cのクロム鋼 (JIS SCr420) である。表面疵を模擬した人工疵は、三点曲げ疲労試験によって本鋼材に狭間隙 (7~100 μm) 亀裂を発生させる方法で付与した。Fig. 1に、酸化実験の試験片および試験片の配置方法を示す。試験片は、表面に深さ約8mmの人工疵を残すように切り出した。高温酸化実験には、縦型電気抵抗炉を用いた。試験片は、人工疵を付与した面が炉下部からのガス流に曝されるように白金バスケット内に設置して炉の均熱帯中央部に吊るし、2NL/minのArガス流中で5K/minで所定の酸化温度 (1373K, 1473K, 1573K) まで昇温後、2NL/minの大気ガス流に切り替えて所定の時間 (0.3ks~10.8ks) 酸化させ、Arガス流中で炉外へ取り出して空冷した。酸化実験後の試験片を人工疵と垂直に疵中央部で切断し、樹脂埋込および鏡面研磨後、SEMにて疵深さ約1mmの領域近傍に存在するサブスケール層のミクロ観察を行った。

* 研究・開発センター プロセス開発グループ、博士 (工学)

Table 1 Chemical composition of the specimen (mass%).

C	Si	Mn	Ni	Cr	Al
0.20	0.25	0.80	0.07	1.10	0.030

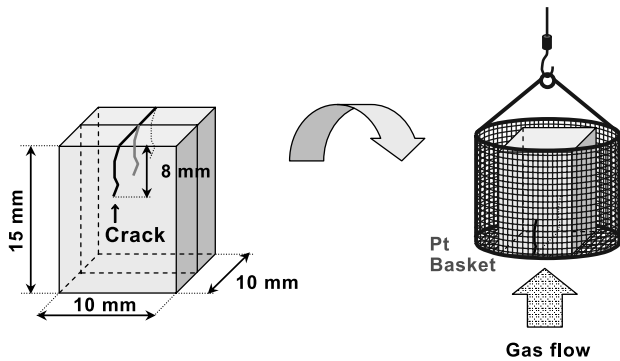


Fig. 1 Schematic images of specimen and its setting.

2.2 粒状酸化物の粒子半径測定

Fig. 2に、粒状酸化物の粒子半径測定方法の模式図を示す。酸化実験後、疵の狭間隙は、疵内で生成したスケールで塞がっていた。サブスケール層の生成厚みは、疵近傍をSEMにて所定の倍率（×3000）で観察し、合金/スケール界面を端部として内部酸化フロントまでの距離とした。内部酸化フロントは、サブスケール層の厚み方向先端部、SEMで観察可能な大きさ（半径0.05 μm程度以上）の粒状酸化物が析出を開始していた位置とした。サブスケール層のSEM観察像から、粒状酸化物の粒子数および各粒子の断面積を測定した。サブスケール層中の全体粒子数を生成粒子数（ n ）、得られた各粒子の断面積から算出した粒子毎の半径（ r_n ）、 r_n の平均値を式(1)に示すように粒状酸化物の平均粒子半径（ $r_{ave.}$ ）と定義した。

$$r_{ave.} = \frac{r_1 + r_2 + \dots + r_{n-1} + r_n}{n} \quad \text{----- (1)}$$

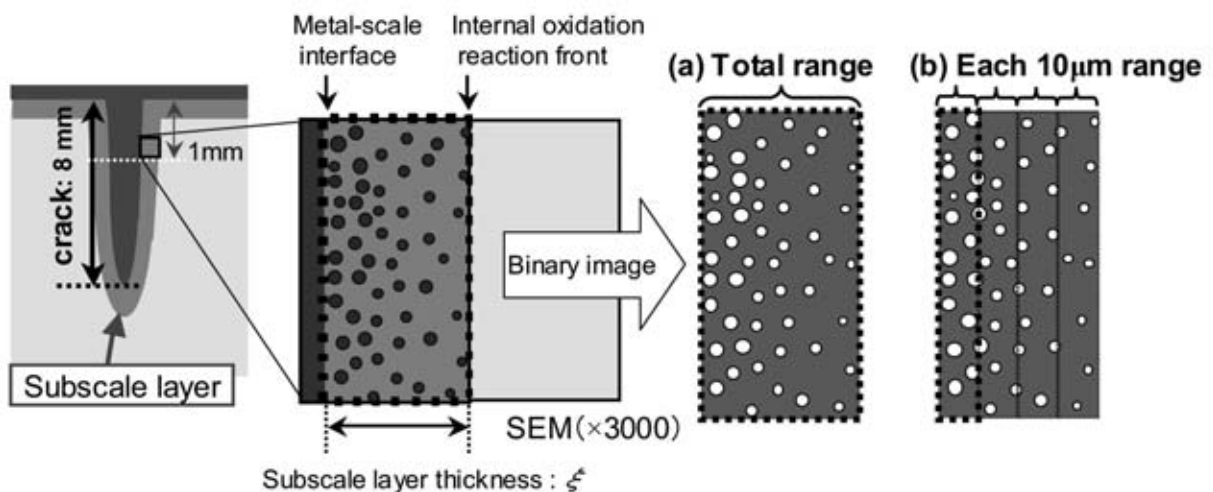


Fig. 2 Measurement methods for n , $r_{ave.}$ and f_v .

粒子の分散が均一であれば、断面における面積分率は体積分率に等しいとみなせることから²³⁾、粒子の面積分率を求め、これを粒状酸化物の体積分率（ f_v ）と定義した。また、Fig.2-(b)に示したように合金/スケール界面から10 μm領域毎の n , $r_{ave.}$, f_v の測定値を、それぞれ n_{10} , $r_{10ave.}$, f_{10v} と定義した。

2.3 粒状酸化物の組成分析

粒状酸化物の組成分析は、合金/スケール界面から10 μm領域毎にサブスケール層内の任意の粒状酸化物を5粒子ずつ選択し、EDX（OXFORD Energy250）にて行った。EDXで得られた元素割合の分析値を基に、元素ごとに酸化物の組成をSiO₂, MnO, Cr₂O₃, Al₂O₃と仮定し、酸化物割合に換算した。この際、分析値には酸化物粒子だけでなく母合金の組成も含まれており、Fe元素は酸化物中のFeと合金中のFeとの分離が困難であるため、今回の調査においてFeは粒状酸化物組成の検討対象から除外した。Feの他の元素については、合金中に含まれる溶質元素分を分析値中のFeの割合に応じて分析値から差し引き、補正した。

合金/スケール界面から内部酸化フロント方向のサブスケール層内の溶質元素分布は、EPMAにて150 μm幅でマッピング分析し、幅方向の測定値の平均値を分析値とした。

3. 実験結果

3.1 サブスケール層の生成厚み

Fig. 3に、疵近傍で生成したサブスケール層のSEM写真の一例を示す。酸化物粒子は、ほぼ丸い形状をしていた。サブスケール層内の厚み方向中央付近では粒子径の大きな粒状酸化物が分布し、内部酸化フロント近傍と比較してその生成密度が低い傾向が認められた。

Fig. 4に、各温度におけるサブスケール層の生成厚みを

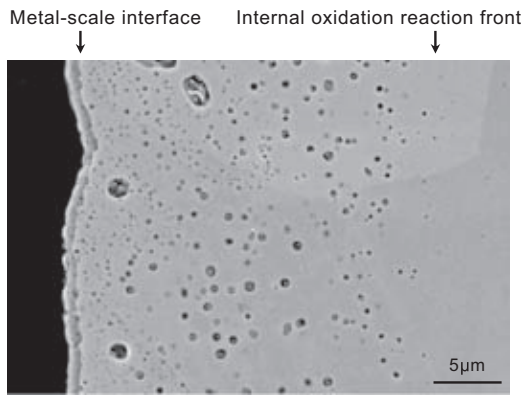


Fig. 3 SEM image of subscale layer oxidized at 1473K for 2.7ks.

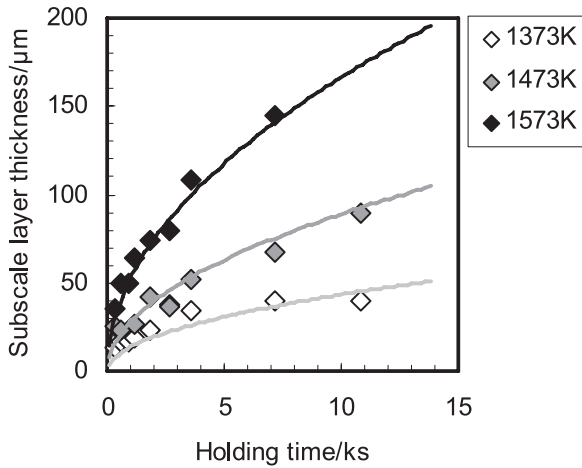


Fig. 4 Relationship between holding time and subscale layer thickness.

示す。サブスケール層の生成厚みは、保持時間の経過に伴って放物線則に沿って増加し、酸化温度が高いほど増加する傾向を示した。

3.2 粒状酸化物の粒子半径

Fig. 5に、各温度におけるサブスケール層全体の粒状酸化物の平均粒子半径 ($r_{ave.}$) を示す。 $r_{ave.}$ は、酸化初期の一定期間増加し、その後は酸化温度に応じた値に収束する傾向が認められた。 $r_{ave.}$ の収束値は、酸化温度が高い条件ほど大きくなった。

Fig. 6に、温度に応じた値に収束後の $r_{ave.}$ と加熱温度との関係を示す。これより、鋼材表面疵の $r_{ave.}$ から表面疵の発生温度域を推定し、製造工程内の温度履歴と比較することで表面疵の発生工程が特定できると考えられる。

保持時間の経過と共に $r_{ave.}$ の値が収束する傾向が認められたことから、粒状酸化物の生成・成長挙動について調査した。Fig. 7に合金/スケール界面からの距離が0~10μmの領域における保持時間と n_{10} 、 $r_{10ave.}$ 、 f_{10v} との関係を示す。 n_{10} は、粒状酸化物の生成初期が最も多く、酸化初期の一定期間減少し、その後は一定値に収束する傾向を示し

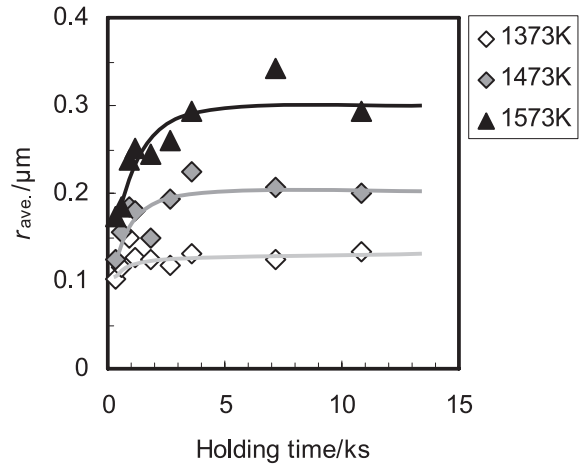


Fig. 5 Relationship between holding time and $r_{ave.}$

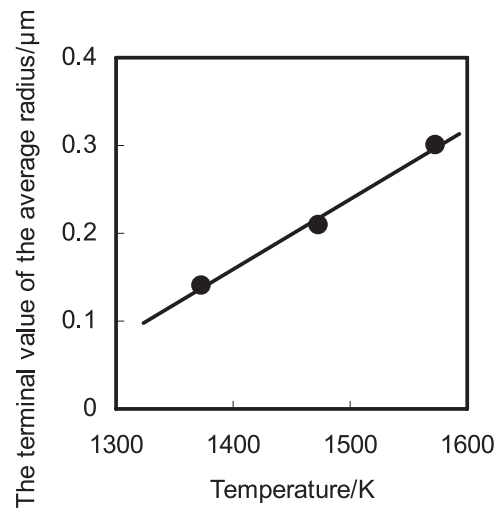


Fig. 6 Relationship between exposed temperature and the terminal value of the average radius of oxide particles.

た。 $r_{10ave.}$ および f_{10v} は、酸化初期の一定期間増加し、その後は一定値に収束する傾向を示した。これら n_{10} 、 $r_{10ave.}$ 、 f_{10v} の経時変化は、2.7ks頃までは n_{10} の減少と共に $r_{10ave.}$ および f_{10v} は増加し、それ以降はサブスケール層内のこの領域において、新たな酸化物の生成・成長が生じなかったことを意味すると考えられる。

Fig. 8に、合金/スケール界面からの距離0~10μm領域における粒状酸化物の粒子半径分布を示す。図より、保持時間の経過と共に半径0.1μm程度の微小な酸化物粒子数が著しく減少し、半径0.2~0.3μm程度の酸化物粒子数がわずかに増加した。これより、Fig. 7での n_{10} の減少は、半径0.1μm程度の微小な酸化物粒子が減少したことによると考えられる。一方 $r_{10ave.}$ は、酸化物粒子の成長によって増大するだけでなく、粒子半径の平均値を引き下げていた0.1μm程度の微小な酸化物粒子数が減少したことによっても増大することから、これら二つの効果によるも

のと考えられる。これらの結果から、粒子の成長機構としてオストワルド成長^{2,24,25)}のような、小さな粒子の消失がより大きな粒子の成長に参与している可能性が示唆される。これらFig. 7およびFig. 8に示した傾向は、合金/スケール界面からの距離が10~20 μm や20~30 μm 等、他の領域においても同様に確認された。

Fig. 9に、1473Kにおいて $r_{10\text{ave.}}$ が収束したと判断した

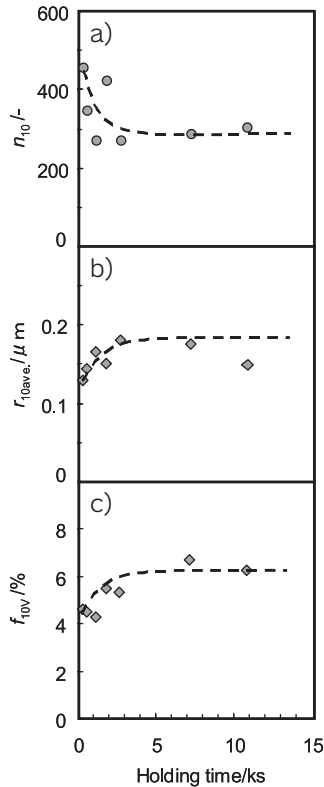


Fig. 7 Relationship between n_{10} , $r_{10\text{ave.}}$, f_{10v} and holding time between 0 to 10 μm from a metal-scale interface on samples oxidized at 1473K. a) n_{10} , b) $r_{10\text{ave.}}$, c) f_{10v}

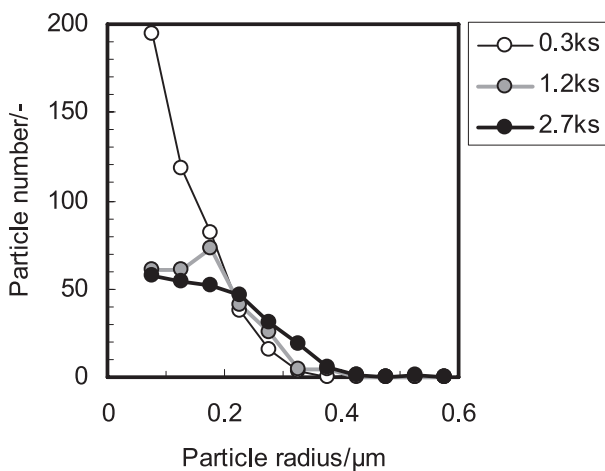


Fig. 8 Transition of oxide particle size distribution between 0 to 10 μm from a metal-scale interface on samples oxidized at 1473K.

2.7ks以降の $r_{10\text{ave.}}$ の分布を示した。これより、 $r_{10\text{ave.}}$ は、合金/スケール界面近傍および内部酸化フロント近傍で小さく、サブスケール層の中央部で極大を示す傾向が認められた。極大値は、酸化時間の長時間化と共に大きくなり、極大値の位置と合金/スケール界面との距離も大きくなった。また、 $r_{10\text{ave.}}$ の経時変化に注目すると、各時間における極大値を示した位置より合金/スケール界面側の各位置での $r_{10\text{ave.}}$ 値はいずれも一致しており、 $r_{10\text{ave.}}$ 値は合金/スケール界面からの距離に応じた値に収束する傾向が認められた。これらの傾向は、1373Kおよび1573Kでも同様に認められた。

Fig. 10に、1473K-7.2ks保持によって生成したサブスケール層中の f_{10v} 分布を示す。 f_{10v} は、合金/スケール界面~50 μm までの領域においてほぼ一定値となった。この一定となった値は、Fig. 7に示した2.7ks経過後に収束した f_{10v} の値と一致した。これらの結果は、 f_{10v} の上限値が鋼材中全領域で一定となることを示唆しており、その値は、粒状酸化物を構成する溶質元素Si, Cr, Mnの合金中における初期濃度によって決定されると思われる。

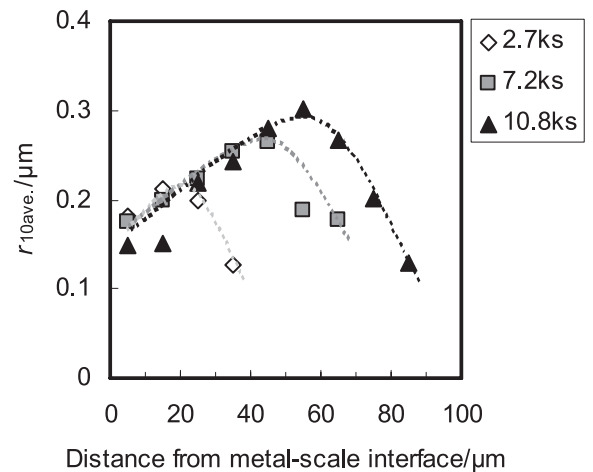


Fig. 9 $r_{10\text{ave.}}$ profiles of samples oxidized at 1473K.

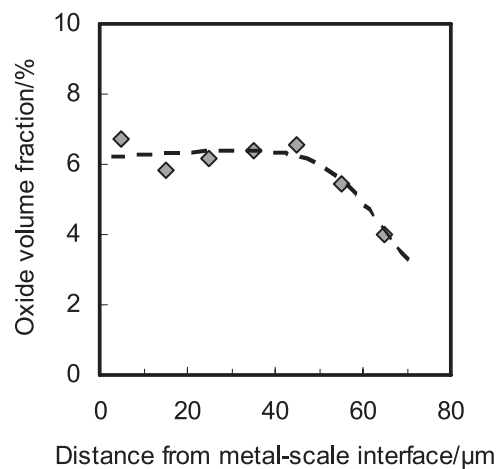


Fig. 10 Oxide volume fraction profile of sample oxidized at 1473K for 7.2 ks.

3.3 粒状酸化物の組成

Fig. 11に、サブスケール層内における粒状酸化物のSEM写真の一例を示す。酸化物粒子はほぼ丸い形状をしていた。酸化物粒子には、SEM写真で黒色の相と灰色の相の2相が認められ、黒色の相はSiおよびMnが検出されたことからMnO-SiO₂系の酸化物相、灰色の相はCrおよびMnが検出されたことからMnO-Cr₂O₃系の酸化物相と同一で、SiO₂、Cr₂O₃、MnO、Al₂O₃それぞれ単独組成で構成された粒状酸化物は認められなかった。これより、酸化物粒子の多くは、MnO-SiO₂系の相とMnO-Cr₂O₃系の相の2相から構成されており、2相には共にMnOが含まれていた。

Fig. 12に、Roland Kiesslingら²⁶⁾によるSiO₂-MnO-Cr₂O₃擬三元系の概略図を示す。Fig. 12には、1473K-10.8ks保持によって生成した粒状酸化物の組成分析結果を合わせて示した。粒子半径が0.25 μm以下の粒状酸化物は、大部分がMnO-SiO₂系であった。これに対し、粒子半径が0.50 μm以上の粒状酸化物は、Cr₂O₃の含有割合が高かった。これより、粒状酸化物の組成は、粒子半径と相関が認められ、小径粒子はSiO₂の含有割合が高く、大径粒

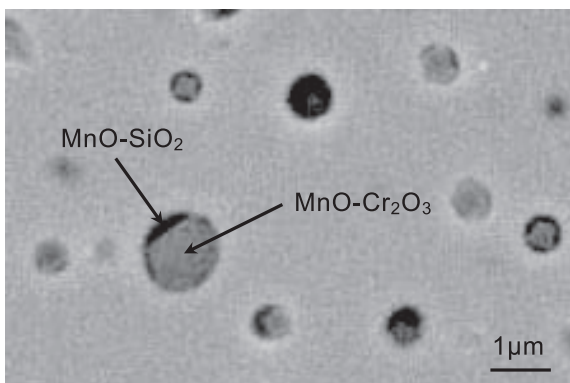


Fig. 11 Common oxide particles in subscale layer.

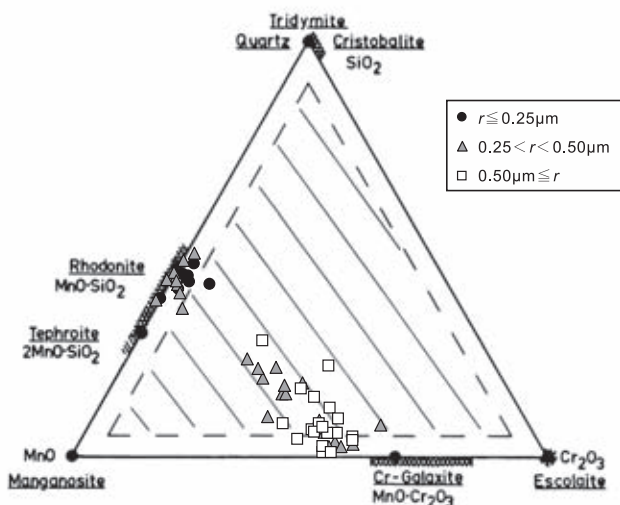


Fig. 12 Schematic representation of the pseudo ternary system MnO-SiO₂-Cr₂O₃²⁶⁾ with chemical compositions of the oxide particles oxidized at 1473K for 10.8 ks.

子はSiO₂の含有割合が低減してCr₂O₃の含有割合が高くなり、MnOは粒子半径に関わらず40~60mol%含有される傾向が認められた。これらの傾向は、加熱温度1373Kおよび1573Kにおいても認められた。また、酸化物組成がSiO₂系からCr₂O₃系に遷移した酸化物粒子半径は、加熱温度が高い方が大きく、加熱温度1473Kでは0.40 μm程度、1373Kでは0.20 μm程度であった。

Roland Kiesslingら²⁶⁾は、SiO₂-MnO-Cr₂O₃擬三元系における主要な酸化物としてMnO·SiO₂、2MnO·SiO₂、MnO·Cr₂O₃の3つを挙げているが、三元系内部の領域については未解明と述べている通り、SiO₂-MnO-Cr₂O₃系の状態図は見当たらない²⁷⁾。MnO-SiO₂、Mn₂O₃-Cr₂O₃、SiO₂-Cr₂O₃それぞれの二元系状態図²⁷⁾より、MnO-SiO₂系における主要な複合酸化物としてMn₂SiO₄およびMnSiO₃の2つが存在し、Mn₂O₃-Cr₂O₃系における主要な複合酸化物としてMnCr₂O₄が存在するが、SiO₂-Cr₂O₃系においては複合酸化物を生成しないことが確認できる。これらの知見は、粒状酸化物の多くが組成の異なる2つの酸化物相から構成されていたというSEM観察の結果や、粒状酸化物の組成がMnO-SiO₂系ではMnO·SiO₂から2MnO·SiO₂近傍に多く、MnO-Cr₂O₃系ではMnO·Cr₂O₃近傍に多かったことと一致する。以上より、SiO₂-MnO-Cr₂O₃擬三元系内部の斜線領域の組成に相当する粒状酸化物は、その組成の複合酸化物を意味するのではなく、MnO-SiO₂系の複合酸化物相とMnO-Cr₂O₃系の複合酸化物相との平均値を意味すると考えられる。

3.4 サブスケール層内の酸素および溶質元素の濃度分布

Fig. 13に、1573Kで生成したサブスケール層から未酸化層にかけてのSi、Cr、MnおよびOの濃度分布を示す。図中の矢印は、各溶質元素が合金中における初期濃度から最

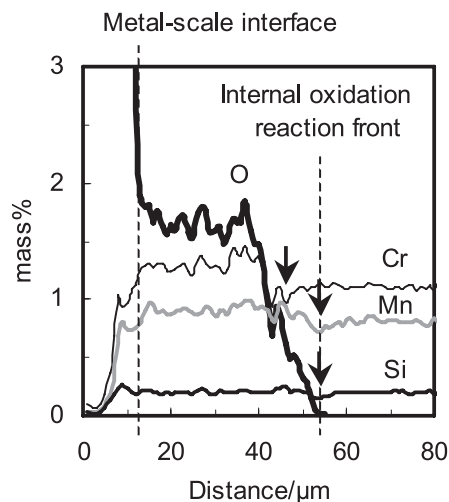


Fig. 13 Concentration profiles of Si, Cr, Mn and O across the subscale layer oxidized at 1573K for 1.2ks.

も減少していた位置を示している。サブスケール層内では、Cr, Mn濃度が合金中における初期濃度よりも増加していた。これは、サブスケール層の生成によって合金中のCrおよびMnが、 Cr_2O_3 , MnO酸化物の析出で消費されたのに伴って固溶Cr, Mnの濃度勾配が生じたため、未酸化層中からCrおよびMnが拡散してきたためである。このため、サブスケール層内におけるCr, Mn, Siの分析値は、合金中に残存している溶質元素量と酸化物中の析出量との総和を測定領域で除した平均値となり、内部酸化フロント近傍においては、溶質元素濃度が合金中における初期濃度よりも低下する領域が生じる。この、溶質元素濃度が合金中における初期濃度から最も減少していた位置は、その元素の酸化物の析出開始位置に相当する²⁶⁾。図中に示した矢印の位置から、Si, Mn濃度の最減少位置は内部酸化フロントにはほぼ一致していたが、Cr濃度の最減少位置は内部酸化フロントよりも10 μ m程度合金/スケール界面側であった。Cr濃度の最減少位置と内部酸化フロントとの距離は、加熱温度が高くなるのに伴って大きくなる傾向が認められ、1373Kでは約3 μ m、1473Kでは約8 μ mであった。

O濃度は、内部酸化フロントから合金/スケール界面方向へ向けて徐々に増加し、サブスケール層厚みの中央部から合金/スケール界面側では、1.7mass%程度ではほぼ一定値を示した。1573Kにおける γ -Fe中の溶解酸素量は、10~20ppm程度^{29,30)}であるので、EPMAで分析されたOは、大部分がサブスケール層中に析出した酸化物中のOと考えられた。

4. 考察

4.1 サブスケール層の生成モデル

鋼材表面近傍に観察されるサブスケール層は、Si, Cr,

Mn, Alなどの溶質元素がFe合金中で内部酸化することで生成する。内部酸化の理論については、Rhines¹⁹⁾, Wagner²⁶⁾, Rapp¹⁾, Swisher³¹⁾, Meijering³²⁾らの研究がある。内部酸化は、溶媒金属よりも酸素親和力の大きい溶質元素を含む合金において、合金中の酸素の拡散が溶質元素の拡散に比較して著しく大きい場合に起こる。Fig. 14に、Wagner²⁶⁾の内部酸化に対する酸素および溶質元素濃度分布の模式図を示す。ここで、 ξ はサブスケール層の生成厚み、 $N_o^{(s)}$ は合金中の酸素溶解度、 N_o はサブスケール層中の酸素濃度、 $N_B^{(0)}$ は合金中における溶質の初期濃度、 N_B は溶質濃度である。 N_o は、合金/スケール界面での最大値 $N_o^{(s)}$ から濃度勾配をもってサブスケール層中を減少し、内部酸化フロントで零となる。この N_o の濃度勾配は、ほぼ直線とみなすことができる³³⁾。溶質元素は、内部酸化によって酸化物として析出することで消費され、内部酸化フロント近傍で濃度低下が起こる³⁴⁻³⁶⁾。この溶質濃度の低下に対して鋼材内部から合金/スケール界面方向への溶質元素の拡散が起こり、 N_B の分布が生じる。

内部酸化層厚み ξ について、Wagner²⁶⁾が内部酸化モデルから導出した理論式を式(2)に示す。

$$\xi = \left[\frac{2 N_o^{(s)} D_o}{\nu N_B^{(0)}} t \right]^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 D_o は溶媒金属中の酸素の拡散係数、 t は時間、 ν は溶質原子1個あたりが消費する酸素原子の数である。 ξ と t の関係について、本実験結果においてもFig. 4で示したように放物線則が成り立っており、サブスケール層の生成過程は合金内部への酸素の拡散で律速されていると考えられる。Table 2に、酸化物組成に対する ν およびJIS SCr420鋼における $N_B^{(0)}$ の値を示し、Fig. 15に、式(2)を用いて求めたサブスケール層厚みの計算値および実測値を示す。計算には、Table 2に示した値と $N_o^{(s)}$ および D_o とし

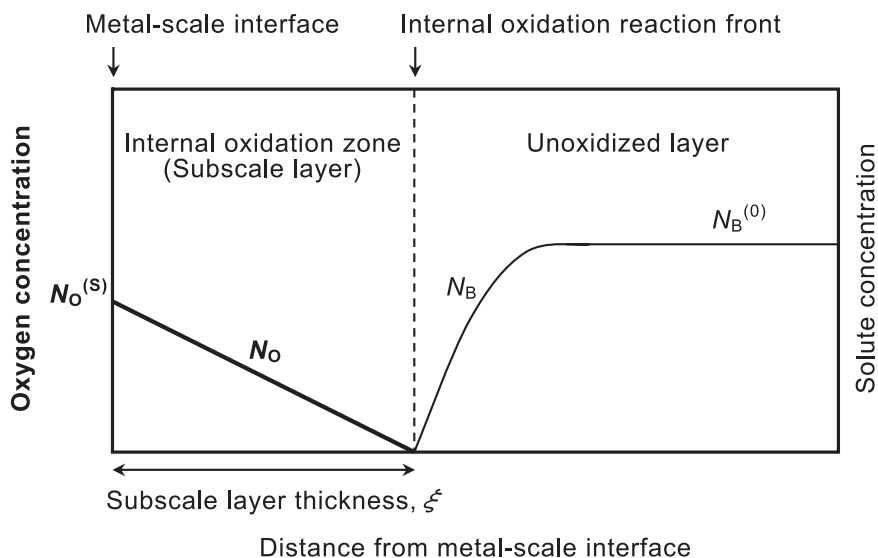


Fig. 14 Schematic representation of oxygen and solute concentration profile for internal oxidation process.

てSwisherら²⁹⁾がFe-Al合金での実験から得た値を用い、サブスケール層を構成する酸化物としてSiO₂, Cr₂O₃, MnO, MnO・SiO₂, MnO・Cr₂O₃の5種類を検討対象とした。Fig. 15より、サブスケール層厚みの実測値と計算値とを加熱温度条件別に比較すると、1373K, 1473KではMnO・Cr₂O₃の計算値と一致し、1573KではMnO・Cr₂O₃よりも厚みの大きいMnO・SiO₂の計算値と良く一致した。これは、Fig. 13で述べたように、加熱温度が高いほどCr濃度の最減少位置と内部酸化フロントとの距離が大きかったことから、加熱温度が高いほどMnO・Cr₂O₃の析出開始時期が内部酸化フロントの進行から遅れ、内部酸化フロントで析出するMnO・SiO₂が進行速度を支配する割合が高まっ

たためと考えられる。また、加熱温度が高い条件の方が低い条件よりも、粒状酸化物の主組成がMnO-SiO₂系からMnO-Cr₂O₃系へと変化する粒子半径がより大きかったのは、内部酸化フロントで析出したMnO-SiO₂系粒子が、MnO-Cr₂O₃系酸化物の析出開始までにより粒成長するためと考えられる。サブスケール層厚みの理論計算において、析出する酸化物がMnO・Cr₂O₃もしくはMnO・SiO₂のときに実測値と良い一致を示したことは、3.3節で述べたように、JIS SCr420鋼のサブスケール層を構成する粒状酸化物の組成がMnO・SiO₂およびMnO・Cr₂O₃であったことと一致する。

サブスケール層厚みが放物線則に従うことから、サブスケール層生成時の内部酸化フロントの進行速度定数をKとすると、式(3)の関係が成り立つ。

$$\xi^2 = Kt \text{ ----- (3)}$$

Fig. 16に、保持時間と ξ^2 との関係を示す。 ξ^2 は t に対して原点を通る直線で近似でき、各直線の傾きからKが得られる。

Fig. 17に、加熱温度の逆数 T^{-1} と $\log_{10}K$ との関係を示す。 $\log_{10}K$ は T^{-1} に対して直線の関係にあることから、Kは

Table 2 Property values used for theoretical analysis.

Oxide	ν	$N_B^{(0)}$
SiO ₂	2	0.0049
Cr ₂ O ₃	1.5	0.0117
MnO	1	0.0080
MnSiO ₃	1.5	0.0129
MnCr ₂ O ₄	1.33	0.0197

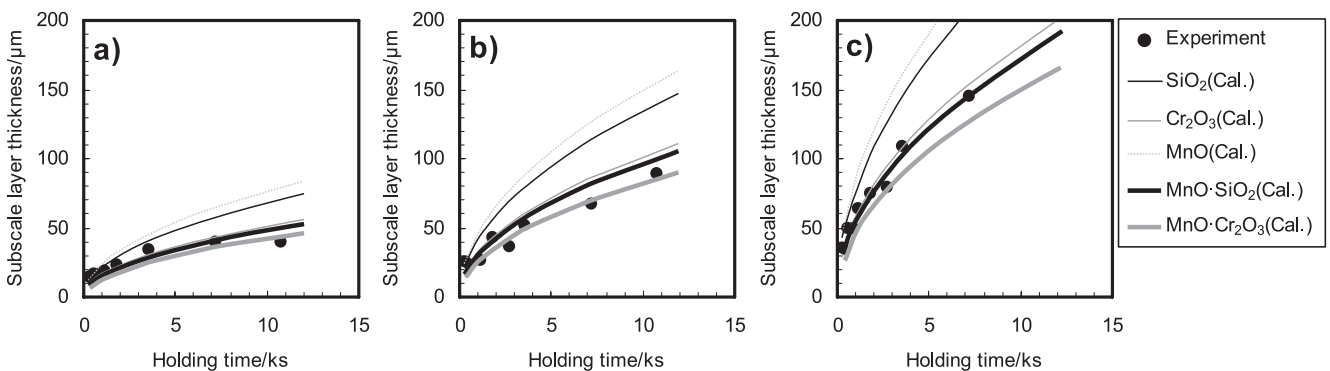


Fig. 15 Relationship between holding time and subscale layer thickness. a) 1373K, b) 1473K, c) 1573K

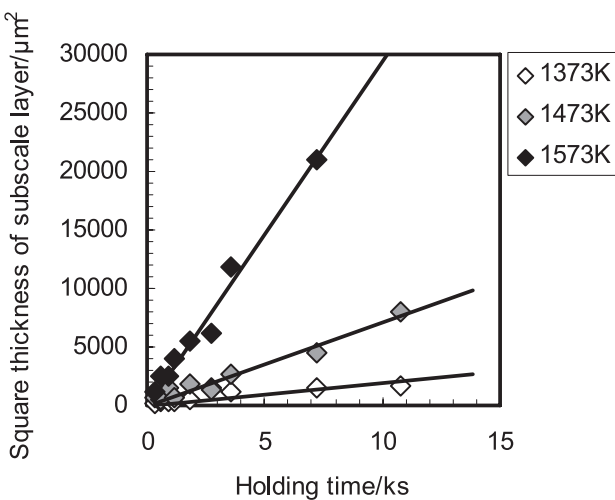


Fig. 16 Relationship between holding time and square thickness of subscale layer.

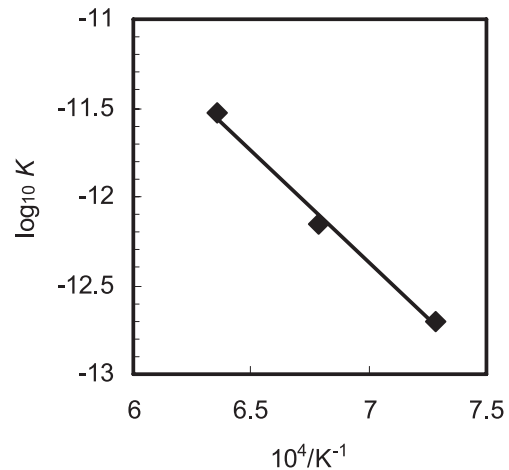


Fig. 17 Relationship between reciprocal of heating temperature and $\log_{10}K$.

Arrheniusの式に従い、 K として式(4)を得た。

$$K = 2.88 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{241.3 \times 10^3}{RT}\right) [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (4)$$

ここで、 R は気体定数 $8.31 [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$ 、 T は絶対温度 $[\text{K}]$ である。式(4)より、内部酸化を進行させるための活性化エネルギーは、 $241.3 [\text{kJ}]$ と見積もられた。

式(2)と式(3)とを比較すると、 K として式(5)の関係が得られる。

$$K = \frac{2 N_0^{(S)} D_0}{v N_B^{(0)}} \quad (5)$$

式(5)より、サブスケール層生成時の内部酸化フロントの進行速度は、溶質濃度が高いほど低減し、析出粒子の種類では溶質原子1個あたりが消費する酸素原子の数が少ないほうが増加することがわかる。また、 $N_0^{(S)}$ が大きくなるほど合金内部への酸素の拡散が促進されることから、溶解度と拡散係数との積 $N_0^{(S)} D_0$ は、酸素の透過能と見なせる。式(5)より、 $N_0^{(S)} D_0$ として式(6)が得られる。

$$N_0^{(S)} D_0 = \frac{v N_B^{(0)}}{2} K \quad (6)$$

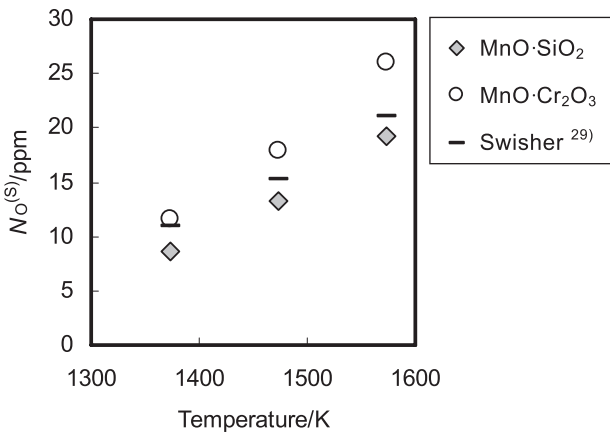


Fig. 18 Relationship between heating temperature and $N_0^{(S)}$.

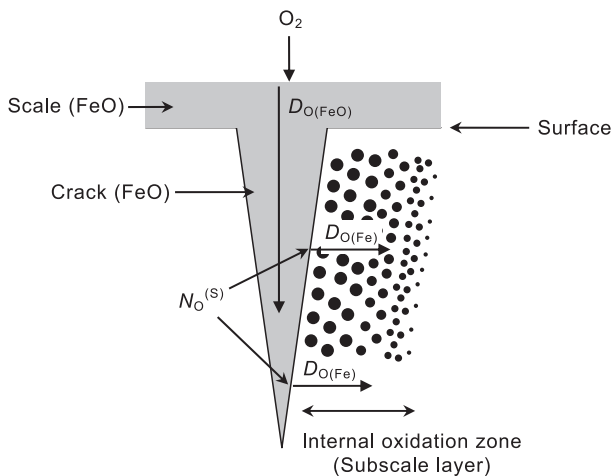


Fig. 19 Schematic representation of oxygen flow around surface crack about internal oxidation process.

$N_0^{(S)} D_0$ は、式(4)で得られた K とサブスケール層を構成する酸化物の組成および合金組成から決定される定数 $v N_B^{(0)}/2$ との積で表される。これより、サブスケール層を構成する酸化物の種類が決まれば、式(4)、式(6)およびTable 2に示した値から、 $N_0^{(S)} D_0$ が算出できる。これまでに述べたように、JIS SCr420鋼の表面疵近傍で生成する粒状酸化物の組成は MnO-SiO_2 系および $\text{MnO-Cr}_2\text{O}_3$ 系であったことから、析出酸化物として $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ および $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ である場合について $N_0^{(S)} D_0$ 値を算出し、これをSwisherら²⁹⁾の D_0 値で除すことで合金/スケール界面の溶解酸素濃度 $N_0^{(S)}$ を見積もった。得られた $N_0^{(S)}$ の値をFig. 18に示す。図には、Swisherら²⁹⁾の実験値を併記した。 $N_0^{(S)}$ は加熱温度の上昇と共に増加し、Swisherらの値と良い一致を示した。

Fig. 19に、表面疵近傍におけるサブスケール層生成時における酸素の動きの模式図を示す。佐野ら³⁷⁻⁴⁰⁾は、 FeO を含有する一定量の合成酸化物を酸素源とした Fe-Mn 合金中の内部酸化についての研究で、合成酸化物中の FeO 濃度の減少と共に内部酸化層厚みが減少することを報告している。これより、サブスケール層の生成において、加熱直後に疵空隙内に生成した FeO スケール組成を維持できるだけの酸素が合金/スケール界面に補充されなければ、内部酸化フロントの進行速度は低下することが示唆される。雰囲気酸素分圧が低下すると、金属中の酸素の溶解度が低下することが知られており⁴¹⁾、大気雰囲気と比較して低酸素分圧雰囲気条件下では、疵内部においても $N_0^{(S)}$ が低減し、内部酸化フロントの進行速度が低減すると考えられる。

4.2 粒状酸化物の生成および成長機構

2元系合金では、サブスケール層内に析出する酸化物粒子の大きさは、高溶質元素濃度の合金や高加熱温度および低酸素分圧条件で粗大となり^{10-12,16,17,19,35)}、さらに、内部酸化の進行と共に、より内部に析出する粒子ほど粗大化する^{4-6,12,13)}ことが知られている。

Böhmら⁴⁾は、サブスケール層生成時における析出物の核生成を定量的に取扱い、酸化物粒子の数は合金/スケール界面から析出位置までの距離の3乗に反比例し、粒子半径は合金/スケール界面からの距離に比例して大きくなることを示した。これは、内部酸化が進行すると、内部酸化フロントにおける N_0 の勾配が小さくなり、1個の酸化物粒子が析出して次の粒子が析出するまでの距離が大きくなり、その間に含まれる溶質原子が1個の粒子の成長に消費されるためである。析出後の酸化物については、オストワルド成長によって粗大するという報告^{1,2,42)}と、成長しない⁹⁾とする報告がある。

JIS SCr420鋼では、Fig. 7およびFig. 8で前述したように、合金/スケール界面からの距離が同じ領域における酸化物粒子数 (n_{10}) と n_{0ave} の経時変化より、内部酸化フ

ロントでの析出開始時が n_{10} は最も多くて $r_{10ave.}$ は最小を示し、時間の経過と共に n_{10} は減少して $r_{10ave.}$ は増加した。これより、JIS SCr420鋼では内部酸化フロントで析出した酸化物は、その後粒子の消滅を伴いながら成長しており、これは2元系合金における内部ほど析出粒子数が減少して粒子径が粗大化する現象とは異なる。この要因としては、JIS SCr420鋼で析出する酸化物には内部酸化フロントで析出する $MnO \cdot SiO_2$ と、その後析出する $MnO \cdot Cr_2O_3$ の2種類が存在することと、この2種類の酸化物が別々の粒状酸化物として析出するのではなく、内部酸化フロントで析出した $MnO \cdot SiO_2$ 粒子を核としてこの周囲に $MnO \cdot Cr_2O_3$ が析出することが考えられる。

サブスケール層内に析出する酸化物粒子の大きさは、その酸化物の生成自由エネルギー(ΔG)が小さいほど微細となる^{19,32)}。 ΔG は、 $SiO_2 < MnO < Cr_2O_3$ の順番であることから、析出する酸化物粒子の大きさは、 $MnO \cdot SiO_2$ の方が $MnO \cdot Cr_2O_3$ よりも小さいと考えられる。これより、 $MnO \cdot SiO_2$ 粒子の方が $MnO \cdot Cr_2O_3$ 粒子よりも微細となることが示唆され、これは本実験結果にも当てはまる。Ni-Si合金やCu-Al合金等の2元系合金では常に SiO_2 や Al_2O_3 等の同一組成の酸化物が析出し、内部ほど析出粒子の粗大化が起こるのに対し、JIS SCr420鋼では内部酸化フロントで析出する $MnO \cdot SiO_2$ が $MnO \cdot Cr_2O_3$ よりも常に微細であるため、サブスケール層の厚み方向中央部で $r_{10ave.}$ の極大(以下、 $r_{10ave. Max.}$ と称する)が生じたと考えられる。合金/スケール界面から $r_{10ave. Max.}$ の位置(以下、 $\xi_{r10ave. Max.}$ と称する)までを見ると、内部酸化の進行と共に内部ほど酸化物粒子の粗大化が起きていると見ることができる。 $\xi_{r10ave. Max.}$ が内部に移動するのに伴って $r_{10ave. Max.}$ が大きくなるのは、ある時間 t_1 に内部酸化フロントが到達した位置(以下、 ξ_1 と称する)が、サブスケール層の厚み(ξ)の増加に伴って $\xi_{r10ave. Max.}$ となるまでの経過時間(以下、 Δt と称する)の影響が大きいと考えられることから、以下の通りの検討を行った。Fig. 20に、1473Kにおける保持時間(t)と $\xi_{r10ave. Max.}$ との関係について、 ξ と共に示す。 $\xi_{r10ave. Max.}$ は、保持時間の増加に伴ってより内部に移動した。保持時間と $\xi_{r10ave. Max.}$ との関係を近似すると、式(7)の関係が得られた。

$$\xi_{r10ave. Max.} = 14.5 t^{0.57} \quad \text{----- (7)}$$

ξ_1 として、式(3)から式(8)の関係が得られる。

$$\xi_1 = K^{1/2} t_1^{1/2} \quad \text{----- (8)}$$

t_1 から Δt 経過後の t における $\xi_{r10ave. Max.}$ が ξ_1 と等しくなることから、式(7)、式(8)および1473Kにおける K 値を式(4)から求めると、 t_1 として式(9)の関係が得られる。

$$t_1 = 0.27 t^{1.14} \quad \text{----- (9)}$$

t と式(9)で示した t_1 との差から Δt が得られる。Fig. 21に、 t と Δt との関係を示す。 Δt は、 t の増加に伴ってほぼ直線的に増加する傾向を示した。 $\Delta t = 0$ における $r_{10ave. Max.}$ の初

期値が $r_{ave.}$ の初期値に等しいとすると、その値はFig. 5から $0.1 \mu m$ となる。これより、Fig. 22に $\Delta t^{1/2}$ と $r_{10ave. Max.}$ の初期値からの増分(以下、 $\Delta r_{10ave. Max.}$ と称する)との関係を示す。 $\Delta r_{10ave. Max.}$ は、 $\Delta t^{1/2}$ に対して直線関係を示した。これより、 $\Delta r_{10ave. Max.}$ は、 Δt の増加に伴って拡散律速を示唆する放物線則に従って増加すると言える。

Δt の間に、内部酸化フロントで析出した酸化物粒子の消滅および消滅せずに成長した酸化物粒子を核とした粗大化が起こり、 $r_{10ave.}$ は増大する。この際、消滅した $MnO \cdot SiO_2$ 粒子は再固溶して他の $MnO \cdot SiO_2$ 粒子の粗大化に消費されると考えられるが、現段階では観察結果からの推測である。 $\Delta r_{10ave. Max.}$ の増加が拡散律速と考えられたこと、および $MnO \cdot SiO_2$ 粒子の粗大化が、内部酸化フロントでの析出後に粒子数の減少を伴っていたことから、この機構がオストワルド成長によると仮定し、内部酸化フロントの通過後 $MnO \cdot Cr_2O_3$ が析出を開始するまでの $MnO \cdot SiO_2$ 粒子による粗大化継続時間(以下、オストワルド成長継続時間、 $t_{ostwald}$ と称する)について、以下の通りの検討を行った。

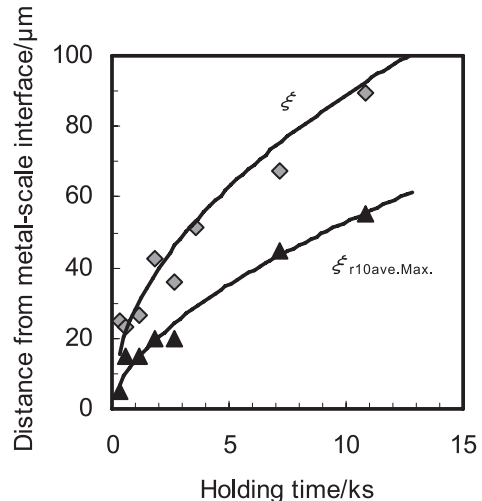


Fig. 20 Relationship between holding time and subscale layer thickness, $\xi_{r10ave. Max.}$, oxidized at 1473K.

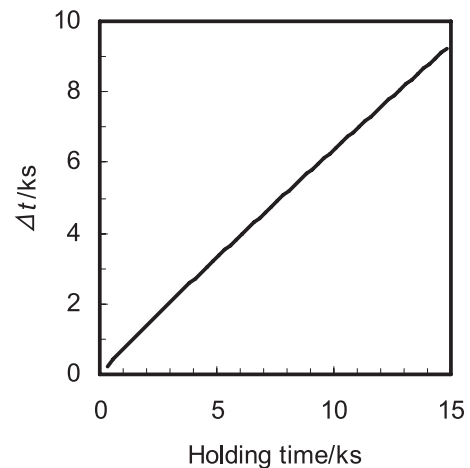


Fig. 21 Relationship between holding time and Δt .

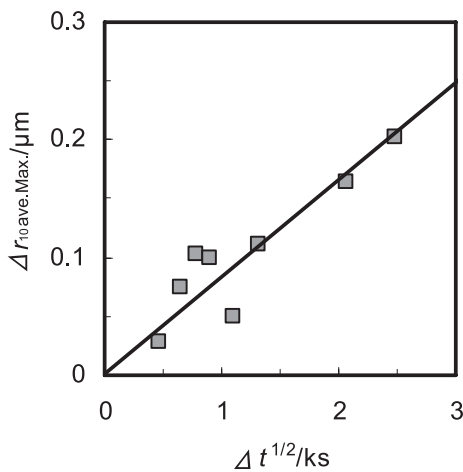


Fig. 22 Relationship between square root of Δt and $\Delta r_{0ave,Max}$.

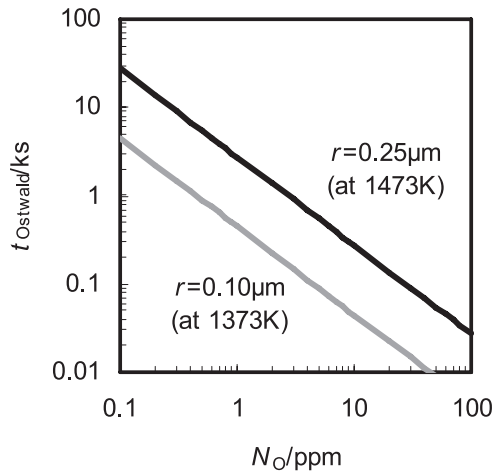


Fig. 23 Relationship between N_0 and Ostwald ripening time with $MnSiO_3$ particles.

$MnO \cdot SiO_2$ 相単独で構成された粒状酸化物の最大粒子半径は、Fig. 12で述べた粒子半径と酸化物組成との関係から、1473Kでは0.25 μm 程度であった。同様に、1373Kでは、0.10 μm 程度であった。これより、それぞれの加熱温度でこれらの粒子半径以下であれば、内部酸化フロントで析出した $MnO \cdot SiO_2$ 粒子がオストワルド成長によって粗大化したと仮定する。これらの粒子半径以上では、粒状酸化物が $MnO-SiO_2$ 系相と $MnO-Cr_2O_3$ 系相との2相構造となっていたことから、オストワルド成長に当てはまらなると考えられる。式(10)に、オストワルド成長の理論式を示す^{2,24,25}。

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8\sigma V_{ox} D_0 N_0}{9vRT} t \quad (10)$$

ここで、 \bar{r}_0 は $t=0$ における平均粒子半径、 σ は析出粒子と合金間の界面自由エネルギーである。析出粒子を $MnSiO_3$ とすると、 $MnSiO_3/Fe$ 間の σ については明らかではない。

和才ら⁴³は、酸化物のエンタルピー(H^0_{oxide})と式(11)、式(12)から σ を見積もる方法が有効であると報告している。

$$\sigma^* = -6215 + 0.121(-H^0_{oxide}) [J \cdot mol^{-1}] \quad (11)$$

$$\sigma^* = \sigma N^{1/3} V_{ox}^{2/3} \quad (12)$$

ここで、 N はアボガドロ数、 V_{ox} は析出酸化物のモル容積である。 $MnSiO_3/Fe$ 間の σ を和才ら⁴³の方法で求めた結果、1.66 $[J \cdot m^{-2}]$ という値を得た。 $MnSiO_3$ は、ロードナイト(Rhodonite)という鉱物名で知られており、ロードナイトの比重が3.6であることから、 $MnSiO_3$ の V_{ox} として $3.64 \times 10^{-5} [m^3 \cdot mol^{-1}]$ を得た。オストワルド成長の理論から予想される粒子半径の理論分布曲線^{2,24,25}では、式(10)で得られる平均粒子半径の1.5倍までの範囲に粒子半径は分布する。これより、前述した粒子半径0.10 μm (1373K)と0.25 μm (1473K)とは $MnO \cdot SiO_2$ 単相粒子の最大値であることから、式(10)で得られる粒子半径の1.5倍の大きさが0.10 μm (1373K)と0.25 μm (1473K)となるのに要する時間を $MnSiO_3$ 粒子の $t_{Ostwald}$ とする。以上の仮定のもと、式(10)とSwisherら²⁹の D_0 値および $MnSiO_3$ について見積もった諸物性値を用い、Fig. 23に N_0 に対する $MnSiO_3$ 粒子の $t_{Ostwald}$ との関係を示す。1373Kの $N_0^{(S)}$ 値が10.9ppm、1473Kでは15.3ppmであることから、サブスケール層の生成開始直後 $N_0 \approx N_0^{(S)}$ であるときに $t_{Ostwald}$ は最短となり、1373Kでは0.04ks、1473Kでは0.18ksとの推算値を得た。サブスケール層の生成が進行すると、 $MnSiO_3$ 粒子がオストワルド成長している領域における N_0 の最大値は、 $MnO \cdot Cr_2O_3$ の析出開始位置直前での値に相当する。サブスケール層内での N_0 の分布はほぼ直線とみなせる³³ことから、 $N_0^{(S)}$ および ξ の値から N_0 を見積もることができる。例えば、1373Kで3.6ks経過後の ξ は20 μm であり、内部酸化フロントとCrの最減少位置との距離が3 μm であることから、 $MnO \cdot Cr_2O_3$ の析出開始位置直前での N_0 は、1.6ppm程度となる。同様に1473Kで3.6ks経過時点では、 ξ が60 μm 、内部酸化フロントとCrの最減少位置との距離が8 μm であることから、 $MnO \cdot Cr_2O_3$ の析出開始位置直前での N_0 は、2.0ppm程度となる。このとき、1373Kおよび1473Kでの $t_{Ostwald}$ は、それぞれ0.28ksおよび1.37ksと推算できた。1373Kおよび1473Kで $t_{Ostwald}$ 経過する間の内部酸化フロントの進行距離は、サブスケール層の生成開始直後ではそれぞれ2.7 μm および11 μm 、3.6ks経過後ではそれぞれ1 μm および9 μm となり、これらの値は内部酸化フロントとCrの最減少位置との距離の実測値に対して良い一致を示した。これは、上記仮定の通り、内部酸化フロントの通過後から $MnO \cdot Cr_2O_3$ が析出を開始するまでの期間における $MnO \cdot SiO_2$ 粒子の粗大化が、オストワルド成長によって進行することを意味していると考えられる。

以上、これまでに明らかとなった知見のまとめとして、Fig. 24にJIS SCr420鋼の表面近傍における粒状酸化物の生成・成長機構の模式図を示す。Stage Aでは、粒状酸

化物の生成段階を示しており、内部酸化フロントにおいて MnO-SiO₂系の酸化物粒子が生成する。Stage Bでは、MnO-SiO₂系酸化物の成長段階を示しており、内部酸化フロントで生成したMnO-SiO₂系粒子の一部が消失し、残りの粒子が成長する。Stage Cでは、MnO-Cr₂O₃系酸化物の析出による粒状酸化物の成長段階を示しており、Stage Bで消失せずに残ったMnO-SiO₂系粒子を核としてMnO-Cr₂O₃系酸化物が析出し、粒状酸化物の粗大化が進行する。Stage Dでは、析出した酸化物の体積分率が最大値に達し、生成も成長も生じない段階を示している。粒状酸化物は、Stage BまではほぼMnO-SiO₂系の一相から構成された粒子であるが、Stage Cを経て粗大化すると、MnO-SiO₂系とMnO-Cr₂O₃系の2相から構成された粒子となる。 r_{ave} は、サブスケール層の厚み、粒状酸化物の粒子数や粒度分布、酸化物の体積分率など、サブスケール層全体の諸情報を内包しており、次に示す4つの条件によって決定されることが考えられる。

- 1) Stage AにおけるMnO・SiO₂粒子の析出密度
- 2) Stage BにおけるMnO・SiO₂粒子の消失割合
- 3) Stage CにおけるMnO・Cr₂O₃析出による粗大化
- 4) Stage Dにおける析出酸化物の体積分率の最大値

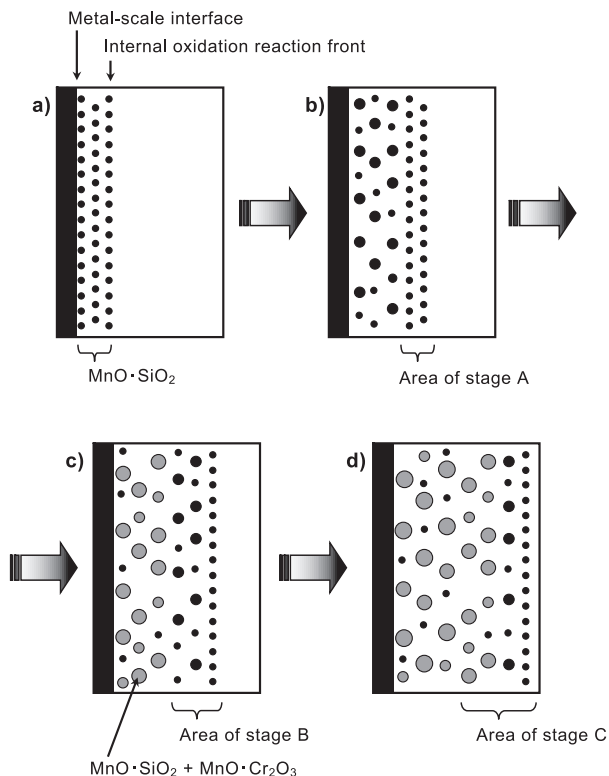


Fig. 24 Sequence of oxide particle generation and growing near the surface crack of SCr420 steel.

- a) Stage A, b) Stage B, c) Stage C,
- d) Stage D

5. 結言

鋼材表面疵の発生温度域推定技術確立のため、鋼材表面疵近傍に生成するサブスケール層を構成する粒状酸化物の平均粒子半径 r_{ave} に着目した。粒状酸化物の生成機構を明らかにするため、JIS SCr420鋼を供試材とした人工疵試験片を用いた高温酸化実験を行い、以下の知見を得た。

- 1) サブスケール層の生成厚みは、加熱温度の上昇に伴って増大し、保持時間の増加に伴って放物線則に沿って増加した。
- 2) r_{ave} は、酸化初期の一定期間増加し、その後は温度に応じた値に収束した。加熱温度と r_{ave} の収束値との関係より、鋼材表面疵近傍に生成する粒状酸化物についての r_{ave} 値からその表面疵の発生温度域を推定できることが分かった。
- 3) 粒状酸化物の生成から成長過程では、半径0.1 μ m程度の微小な酸化物粒子の減少によって n_{10} が低減し、 r_{10ave} は n_{10} の低減と共に増加した。これより、粒子の成長機構として、小さな粒子の消失がより大きな粒子の成長に関与していると考えられた。
- 4) 粒状酸化物の組成は、粒子半径と相関が認められ、小径粒子ではSiO₂の含有割合が高く、大径粒子ではSiO₂の含有割合が低減してCr₂O₃の含有割合が高かった。
- 5) 粒状酸化物は、内部酸化フロントで生成したMnO・SiO₂粒子を核としてMnO・Cr₂O₃が析出することによって成長していた。この2種類の酸化物相の存在が、平均粒子半径が温度に応じた大きさに収束する機構に重要な役割を果たしていた。これより、 r_{ave} は、内部酸化フロントにおけるMnO・SiO₂粒子の析出密度、その後のMnO・SiO₂粒子の消失割合、MnO・Cr₂O₃の析出による粗大化、粒状酸化物の体積分率の最大値によって決定されることが考えられた。

参考文献

- 1) R.A. Rapp: *Corrosion*, **21**(1965), 382.
- 2) C.Wagner: *Z. Elektrochem.*, **65**(1961), 581.
- 3) M.Kahlweit: *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **32**(1962), 1.
- 4) G. Böhm and M. Kahlweit: *Acta Metall.*, **12**(1964), 641.
- 5) D.L.Wood: *Trans. AIME*, **215**(1959), 925.
- 6) O.Preston and N.J.Grant: *Trans. AIME*, **221**(1961), 164.
- 7) J.L.Meijering: *Trans. AIME*, **218**(1960), 968.
- 8) L.J. Bonis and N.J. Grant: *Trans. AIME*, **224**(1962), 308.
- 9) P. Bolsaitis and M. Kahlweit: *Acta Metall.*, **15**(1967), 765.

- 10) 後藤正治, 幸田成康: 日本金属学会誌, **31**(1967), 1278.
- 11) 後藤正治, 幸田成康: 日本金属学会誌, **34**(1970), 319.
- 12) 道上 修: 日本金属学会誌, **42**(1978), 484.
- 13) 佐藤充典: 日本金属学会誌, **44**(1980), 576.
- 14) 林 重成, 成田敏夫: 日本金属学会誌, **63**(1999), 1204.
- 15) 原田慎三, 草野昭彦, 三隅秀幸: 鉄と鋼, **62**(1976), S544.
- 16) 草野昭彦, 三隅秀幸, 原田慎三: 鉄と鋼, **81**(1995), 52.
- 17) 松野二三郎, 錦田俊一: 鉄と鋼, **68**(1982), 301.
- 18) J.Richart, L.H.Van Vlack and R.G.Wells: *Metals Engineering Quarterly*, **13**(1973), 50.
- 19) F.N. Rhines: *Trans. AIME*, **137**(1940), 246.
- 20) 五十嵐 廉, 柴田雅裕, 小玉祐二郎: 日本金属学会誌, **44**(1980), 378.
- 21) 五十嵐 廉, 天野良成, 小玉祐二郎: 日本金属学会誌, **44**(1980), 501.
- 22) 五十嵐 廉, 柴田雅裕, 長田光生: 日本金属学会誌, **44**(1980), 1217.
- 23) 佐久間健人, 西沢泰二: 日本金属学会会報, **10**(1971), 279.
- 24) 佐久間健人, 熊谷仁治, 西沢泰二: 鉄と鋼, **55**(1969), S130.
- 25) 佐久間健人: 日本金属学会会報, **20**(1981), 247.
- 26) R.Kiessling and N.Lange: Non-metallic inclusions in steel, Metals Society, London, (1968-1976), 80.
- 27) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society, (1969).
- 28) C. Wagner: *Z. Elektrochem.*, **63**(1959), 772.
- 29) J.H. Swisher and E.T. Turkdogan: *Trans. AIME*, **239**(1967), 426.
- 30) 井樋田 睦, 石井照明, 土田正治, 郡司好喜: 鉄と鋼, **53**(1967), 394.
- 31) J.H. Swisher: Oxidation of Metals and Alloys, ed. by D.L. Douglass, ASM, Metals Park, Ohio, (1971), Chapter 12.
- 32) J.L. Meijering: Advances in Materials Research, ed. by H. herman, Wiley, New York, **5**(1971), 1.
- 33) R.A.Rapp and G.N.Goldberg: *Trans. AIME*, **236**(1966), 1616.
- 34) 三吉康彦, 門 智: 日本金属学会誌, **31**(1967), 481.
- 35) 樺山資章, 上條栄治: 日本金属学会誌, **32**(1968), 1204.
- 36) 五十嵐 廉, 長田光生: 日本金属学会誌, **44**(1980), 1224.
- 37) 佐野幸吉, 伊藤公允, 水野信之, 竹之内朋夫: 鉄と鋼, **54**(1968), 109.
- 38) 佐野幸吉, 伊藤公允, 水野信之, 竹之内朋夫: 鉄と鋼, **55**(1969), S130.
- 39) 佐野幸吉, 伊藤公允, 水野信之, 竹之内朋夫: 鉄と鋼, **55**(1969), S131.
- 40) 竹之内朋夫, 水野信之, 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, **57**(1971), 287.
- 41) 齋藤安俊, 阿竹 徹, 丸山俊夫: 金属の高温酸化, 内田老鶴圃, 東京, (1986), 51.
- 42) 西田恵三, 成田敏夫: 金属の高温酸化入門, 丸善, 東京, (1988), 99.
- 43) 和才京子, 向井楠宏: 超清浄鋼研究の最近の展開, 日本鉄鋼協会, 東京, (1999), 3.

■ 著者



大場 康英