

(論文)

Si及びCr添加鋼における内部酸化挙動の予測

Calculation of Internal Oxidation Behavior of Silicon- or Chromium- Containing Steels



中久保昌平*1
Shohei NAKAKUBO



武田実佳子*1 (博士(工学))
Dr. Mikako TAKEDA



大西 隆*2 (博士(工学))
Dr. Takashi ONISHI

The internal oxidation rate and the range of the Si or Cr concentration and the partial oxygen pressure at which the internal oxidation occurs were calculated in order to clarify the formation mechanism of fayalite scale or chromite scale which can form as a sub-scale in Si- or Cr- containing steels. By comparing the calculated and measured values, we confirmed that the rate equation determined for internal oxidation was reasonable.

まえがき = 自動車分野を中心にハイテンやばね、軸受鋼などに代表されるSi添加鋼やCr添加鋼の使用が広がっている。鋼の製造プロセスでは、高温で形成される表面酸化皮膜(スケール)が原因となって、表面品質劣化や生産性、歩留りの低下をもたらす場合がある。

鋼の製造プロセスで生成されるスケールは、表面からヘマタイト(Fe₂O₃)、マグネタイト(Fe₃O₄)、ウスタイト(FeO)の積層構造となるが、SiやCrを含有する鋼では、FeOと鋼の間にファイアライト(Fe₂SiO₄)やクロマイト(FeCr₂O₄)といったSiやCrの鋼表面への拡散(外部酸化)によって形成される複合酸化物からなる中間層、さらに鋼内部には粒状のシリカ(SiO₂)やクロミア(Cr₂O₃)が分散析出した内部酸化層が形成される。

これらの中間層や内部酸化層は、その後のプロセスにおけるスケールに起因する種々の現象に影響し、たとえば、加熱されたスラブやピレットの脱スケールが不十分な場合に起こる1次スケールの残留による赤スケールやその残留スケールの押し込みによる疵(きず)、圧延中に生成する2次スケールに起因するめっき不良などの原因となることが知られている。

これらの各種プロセス条件や、鋼中成分から最終製品の表面性状・特性を予測し、適切な改善指針を抽出するためには、中間層形成に及ぼす外部酸化挙動や内部酸化の生成挙動の把握が極めて重要となる^{1), 2)}。そこで本稿では、Si及びCr添加鋼における内部酸化に着目し、内部酸化深さの成長速度と内部酸化から外部酸化への移行に及ぼす酸素分圧と成分組成の影響を理論計算と実験により検討した。

1. 理論計算

1.1 内部酸化深さの成長速度

内部酸化とは、酸素が合金内に拡散し、合金内部の表

面近傍に合金元素の酸化物を微細な粒子として析出させる酸化のことである。したがって、内部酸化は合金でのみ起こり、SiやCr添加鋼のように、溶質元素(Si, Cr)の酸化物が、溶媒元素(Fe)の酸化物よりも安定で、合金の酸素溶解度が大きい場合にのみ生じる。Si添加鋼ではSiO₂の粒子が、Cr添加鋼ではCr₂O₃の粒子が、合金の表面からある一定の深さの領域に析出し、内部酸化層を形成する。

内部酸化層の成長速度は擬定常状態近似を用いて誘導する。図1にA-B合金(Fe-Si, またはFe-Cr合金)の表面近傍の酸素濃度(N_O)、溶質濃度(N_B)を簡略化した模式図を示す。ここで、溶質(Si, Cr)濃度は希薄であって、安定な酸化物を形成すると仮定する。また、表面の酸素分圧(P_{O₂})は低く、溶媒A(Fe)は酸化できないが、溶質Bは酸化できるとする。さらに、擬定常状態近似では、合金に固溶した酸素の濃度分布は内部酸化層で直線的に変化すると仮定すると、A-B合金の内部酸化

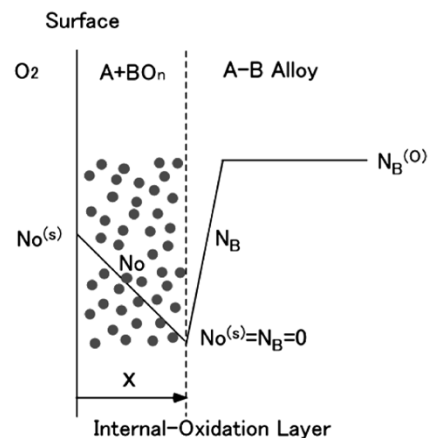


図1 A-B合金の内部酸化層における酸素濃度と溶質(B)濃度プロファイルの模式図

Fig. 1 Approximate concentration profiles for oxygen and solute B in internal-oxide layer of A-B alloy

*1 技術開発本部 材料研究所 *2 神鋼リサーチ(株) 産業戦略情報本部

深さ (x) は、酸化時間 (t) を用いて、式 (1) で表すことができる¹⁾。

$$x = \left[\frac{2D_0 N_O^{(s)}}{N_B^{(0)} n} \right]^{1/2} t^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 D_0 は合金中の酸素の拡散定数、 $N_O^{(s)}$ は溶媒A中の酸素の溶解度、 $N_B^{(0)}$ は溶媒A中の溶質Bの初期濃度、 n は酸化物の価数である。

式 (1) から、内部酸化深さは酸化時間に対して放物線則に従って増加することが分かる。また溶質B (SiまたはCr) の初期濃度 $N_B^{(0)}$ が高いほど内部酸化の進入速度は減少する。

1.2 内部酸化から外部酸化への移行条件

鋼表面からの酸素の内方拡散に対して、溶質Bの外方拡散が相対的に大きくなった場合に、内部酸化から外部酸化へと移行し、 BO_n (SiO_2 または Cr_2O_3) の連続層が合金表面に形成されることになる。詳細な解法は省略するが、Wagner³⁾によると、内部酸化層中の酸化物の容積割合の臨界値 g^* を用いて、内部酸化から外部酸化への移行条件は式 (2) で与えられる。

$$N_B^{(0)} \geq \left[\frac{\pi g^* N_O^{(s)} D_0 V}{2n D_B V_{ox}} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 D_B は溶媒A中の溶質Bの拡散定数、 V はA-B合金のモル体積、 V_{ox} は溶質Bの酸化物のモル体積である。この式に以下の節に示す各種物性値や数式を代入することによって、各温度での内部酸化と外部酸化の境界となる酸素分圧や合金元素の濃度を求めることができる。

1.3 各種物性値の設定

式 (1), (2)における各種物性値のうち D_0 、及び $N_O^{(s)}$ の値は未知である。まず、 D_0 については、高田ら⁴⁾のSi添加鋼中の酸素の拡散定数の報告から、式 (3) と仮定した。

$$D_0 = 2.9 \times 10^{-7} \exp \left[-\frac{90(kJ/mol)}{RT} \right] (m^2/sec.) \dots\dots (3)$$

つぎに溶媒中の酸素溶解度 ($N_O^{(s)}$) については、Sievertの法則⁵⁾に従うと仮定すると、鋼と接する雰囲気中の酸素分圧 P_{O_2} との関係において、式 (4) のように示すことができる。

$$N_O^{(s)} = A(T) \sqrt{P_{O_2}} \dots\dots\dots (4)$$

$A(T)$ は温度(T)にのみ依存する係数であるが、Fe/FeO平衡酸素分圧下における鋼中の酸素溶解度のデータ^{6)~8)}をもとに、 $A(T)$ を式 (5) のように表した。

$$A(T) = 9.7 \times 10^{-5} \exp \left[\frac{162(kJ/mol)}{RT} \right] \dots\dots\dots (5)$$

式 (4), (5) から $N_O^{(s)}$ は式 (6) のように表すことができる。

$$N_O^{(s)} = 9.7 \times 10^{-5} \exp \left[\frac{162(kJ/mol)}{RT} \right] \sqrt{P_{O_2}} \dots\dots\dots (6)$$

Fe-Si合金やFe-Cr合金の内部酸化深さ、及び内部酸化と外部酸化の境界計算に必要なその他の物性値は以下のように設定した。なお、式 (10)~(12) については、室温におけるモル体積を用いた。

$$D_{Si} = 7.4 \times 10^{-5} \exp \left[-\frac{220(kJ/mol)}{RT} \right] (m^2/sec.) \dots (7)$$

$$D_{Cr} = 2.3 \times 10^{-4} \exp \left[-\frac{239(kJ/mol)}{RT} \right] (m^2/sec.) \dots (8)$$

$$n = 2(Fe-Si) \text{ or } n = 1.5(Fe-Cr) \dots\dots\dots (9)$$

$$V = 7.1 (cm^3/mol) \dots\dots\dots (10)$$

$$V_{SiO_2} = 23.1 (cm^3/mol) \dots\dots\dots (11)$$

$$V_{Cr_2O_3} = 29.2 (cm^3/mol) \dots\dots\dots (12)$$

g^* の値は報告例が少なく、本稿ではIn-Ag合金の高温酸化実験で見積もられた0.30⁹⁾を用いた。なお、 g^* の値を0.2~0.4として内部酸化から外部酸化への移行条件を計算したが、本稿での結論を変える結果とはならないことを確認している。

式 (3), 式 (6)~式 (12)を式 (1), 式 (2)に代入することにより、Fe-Si合金及びFe-Cr合金のある温度における内部酸化深さ、並びに内部酸化と外部酸化の境界の溶質濃度 $N_B^{(0)}$ と酸素分圧 P_{O_2} を算出することができる。

1.4 内部酸化と外部酸化の境界の溶出濃度と酸素分圧計算結果

計算の一例として、850℃におけるFe-Si合金の内部酸化と外部酸化の境界を計算した結果を図2に示す。Fe中のSi初期濃度 ($N_B^{(0)}$:モル分率) と酸素分圧 P_{O_2} をパラメータに計算を行っており、図2は前者を横軸、後者を縦軸にしてその境界を示している。内部酸化のみが生じるのは図2における②の領域であり、Si濃度が増加するに従って内部酸化のみが生成する酸素分圧領域が狭くなる。Si添加量が1%以上では内部酸化が起こる酸素分圧範囲は極めて小さくなり、1.2%以上で内部酸化が起こらなくなると推定される。

図3には計算結果から得られた酸化層の断面構造の模式図を示す。内部酸化が生じる②の領域より酸素分圧が低い③の領域では、酸素分圧が低く酸素の拡散が極端に遅いため、相対的にSiの表面拡散が速くなり、表面に SiO_2 の外部酸化皮膜が生成される。一方、①と②の境界は Fe_2SiO_4 生成の平衡酸素分圧である。②より酸素分圧の高い①の領域では、 SiO_2 周辺のFeが酸化されることによってFeOが生成し、 SiO_2 との反応によって Fe_2SiO_4 が鋼表面に生成する。さらに酸素分圧が高い雰囲気では Fe_2SiO_4 の上層にFeOや Fe_3O_4 といったFe酸化物が生成する。

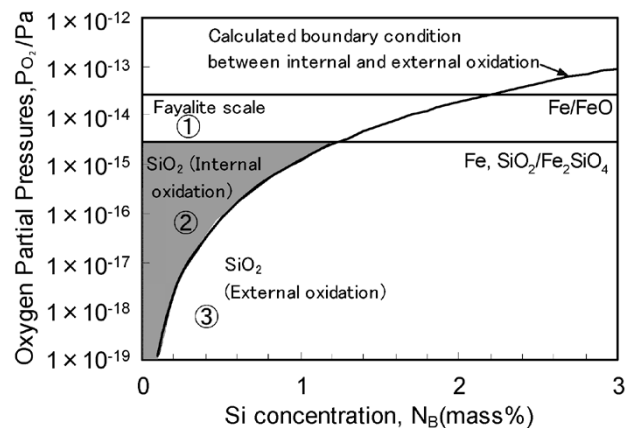


図2 850℃におけるSi添加鋼の内部酸化から外部酸化への境界条件の計算結果

Fig. 2 Calculated boundary condition between internal and external oxidation in Si containing steels at 850°C

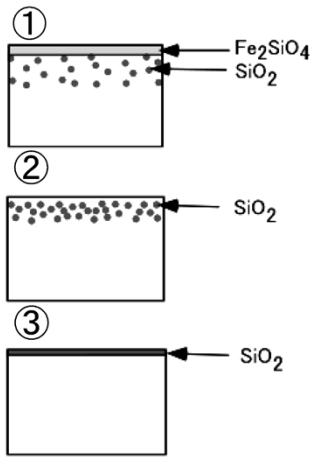


図3 Si添加鋼の酸化構造
Fig. 3 Oxidative conditions on Si containing steels

2. 実験検証

2.1 実験方法

表1に示す成分組成のSi添加鋼及びCr添加鋼を真空誘導溶解炉にて溶製し、 $\phi 6\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の円柱状試料に機械加工して酸化実験に使用した。なお円柱状試料は側面をバフ研磨により鏡面に仕上げた。

円柱状試料は、雰囲気制御が可能な熱処理炉を用いて850℃で所定時間保持する熱処理(酸化処理)を実施した。熱処理中の酸素分圧は、加湿した $\text{N}_2\text{-}3\%\text{H}_2$ 混合ガスの露点調整により制御し、 H_2 と H_2O の比から求められる平衡酸素分圧とした。酸素分圧の範囲は、 $2.04 \times 10^{-17}\text{ Pa}$ (露点 -25°C)から $5.05 \times 10^{-14}\text{ Pa}$ (露点 $+25^\circ\text{C}$)とした。

前記酸化試料は樹脂に埋め込み、円柱断面(横断面)を観察できるように樹脂ごと切断した後、断面をエメリー紙(#220~#1500)による研磨、及びアルミナ懸濁液を用いたバフ研磨により鏡面に仕上げた。円柱断面をSEMにて観察することにより、内部酸化の状態を調べ

表1 SiおよびCr添加鋼の成分
Table 1 Chemical compositions of Si or Cr containing steels (mass%)

Steel	C	Si	Cr	Mn	P	S
Fe-0.2mass%Si	0.10	0.20	<0.01	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-0.5mass%Si	0.10	0.50	<0.01	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-1.0mass%Si	0.10	1.00	<0.01	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-2.0mass%Si	0.10	2.00	<0.01	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-0.5mass%Cr	0.10	<0.01	0.50	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-1.0mass%Cr	0.10	<0.01	1.00	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-1.5mass%Cr	0.10	<0.01	1.50	<0.05	<0.025	<0.025

るとともに、鋼表面から内部酸化層先端までの最大距離を測定し内部酸化深さとした。

2.2 内部酸化深さの計算値と実測値の比較

露点を -10°C に制御した雰囲気($P_{\text{O}_2} = 3.42 \times 10^{-16}\text{ Pa}$)において、850℃で1,800~7,200秒、Fe-0.2mass%Si鋼を酸化処理した試料のSEM観察結果を図4に示す。いずれの試料でも内部酸化が生じており、内部酸化の深さは酸化時間が増加するに従って大きくなるのが分かる。図5には、実測した内部酸化深さの経時変化と各種物性定数を用いて算出した計算値を比較した結果を示す。

図5より実測値と計算値はおおむね一致していることが分かる。したがって、850℃での内部酸化挙動を予測するのに、仮定した物性値を使用することはおおむね妥当であると考えられる。

2.3 内部酸化と外部酸化の境界計算と実測値の比較

図6に、850℃でのSi添加鋼における内部酸化と外部酸化の境界計算結果と、Si濃度が異なるSi添加鋼を種々の酸素分圧雰囲気下で酸化したときのスケール構造を示す。図6の「○」は内部酸化のみが生成した条件であり、図5で示したように粒子状の内部酸化物のみが鋼の表面付近に生成した状態を示す。また、図6の「●」は鋼表面にスケールは見られないが粒界酸化が生成した条件、「▲」は鋼表面にスケールが生成した条件を示す。「●」と「▲」の酸化層の断面構造の観察結果を図7に例示する。

鋼の結晶粒界は酸素やSiの高速拡散経路であり、結晶粒内と比べて酸素ポテンシャルが高いことが想定される。1.2節で述べたように、鋼内部への酸素の拡散より

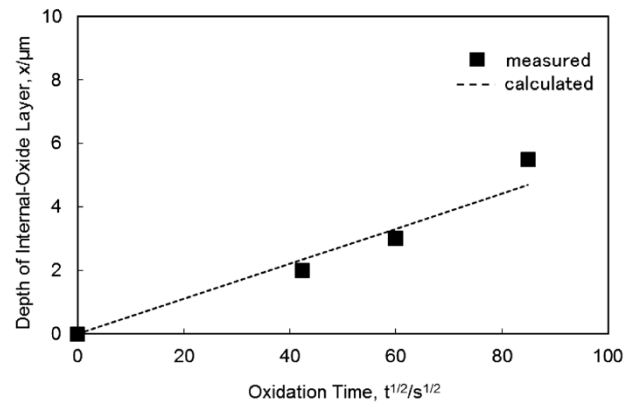


図5 内部酸化深さの経時変化の計算値と実測値の比較(0.2%Si添加鋼, 850℃, $P_{\text{O}_2} = 3.42 \times 10^{-16}\text{ Pa}$)
Fig. 5 Time dependence of thickness of internal-oxide layer in Fe-0.2mass%Si alloy specimens in oxygen partial pressures of $P_{\text{O}_2} = 3.42 \times 10^{-16}\text{ Pa}$ at 850℃

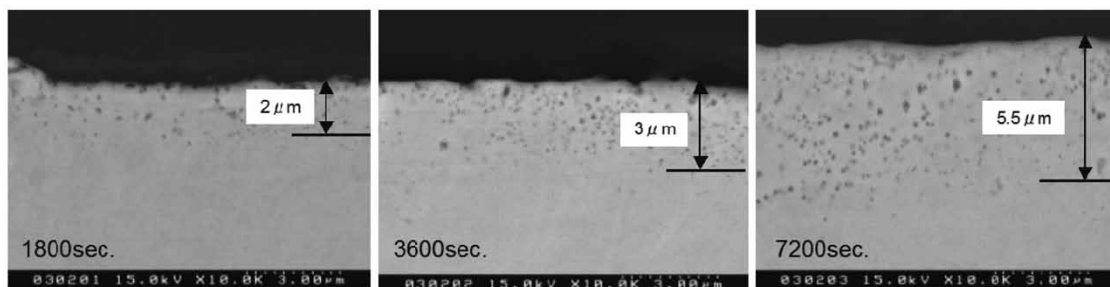


図4 0.2%Si添加鋼の酸化後の断面SEM像(850℃, 1,800~7,200秒, $P_{\text{O}_2} : 3.42 \times 10^{-16}\text{ Pa}$)
Fig. 4 SEM images of internal-oxide layer in Fe-0.2mass%Si alloys heated at 850℃ under oxygen partial pressures of $P_{\text{O}_2} = 3.42 \times 10^{-16}\text{ Pa}$ for 1,800, 3,600 and 7,200 seconds respectively

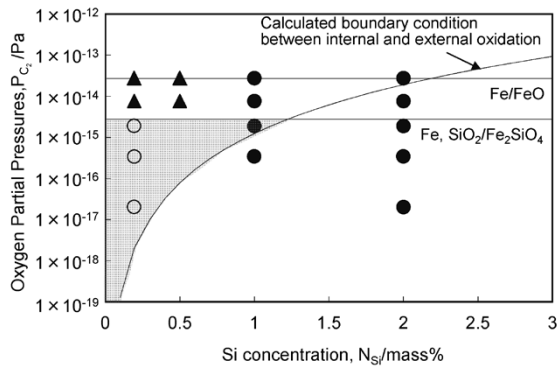


図6 850℃におけるSi添加鋼の酸化状況の計算と実測の比較 (○内部酸化のみ, ●粒界酸化が生成, ▲外層スケールが生成)
Fig. 6 Calculated and measured oxidation states of Si containing steels at 850℃; ○ exhibiting internal oxidation; ● grain-boundary oxidation; ▲ exhibiting outer scale formation

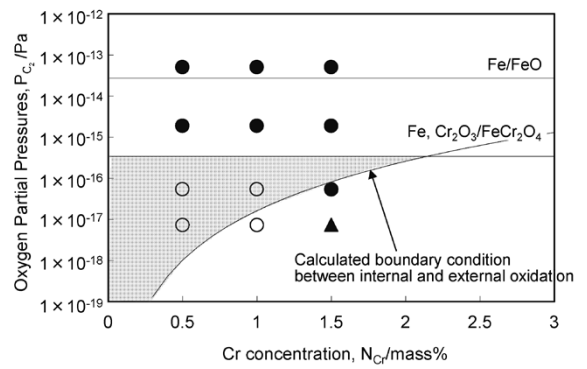


図8 850℃におけるCr添加鋼の酸化状況の計算と実測の比較 (○内部酸化のみ, ●粒界酸化が生成, ▲外層スケールが生成)
Fig. 8 Calculated and measured oxidation states of Cr containing steels at 850℃; ○ exhibiting internal oxidation; ● grain-boundary oxidation; ▲ exhibiting outer scale formation

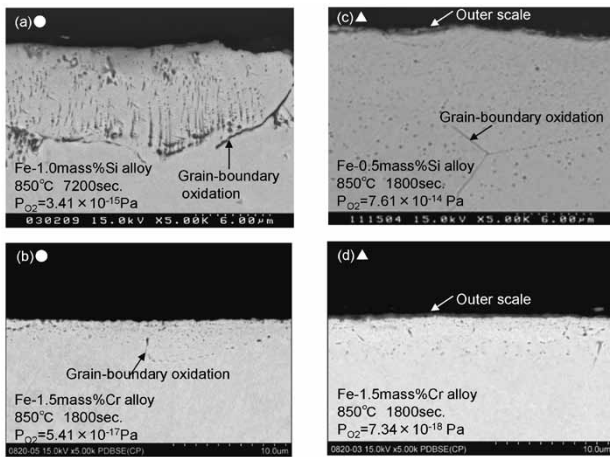


図7 酸化状況の例

((a)(b)粒界酸化生成, (c)(d)外層スケール生成)

Fig. 7 Examples of oxidation states; (a) ●, (b) ● exhibiting grain-boundary oxidation; (c) ▲, (d) ▲ exhibiting outer scale formation

もSiの外方拡散が優勢になった場合に外部酸化が生成すると考えると, 粒界から粒内への酸素拡散に比べて粒内から粒界へのSiの拡散が優勢になった場合に粒界酸化が生成することが推測される。図3において想定した酸化の状況とは異なるが, 粒界酸化を外部酸化の一つの形態と仮定すると, Si添加鋼では, 実測した酸化の形態が計算とよく一致しているといえる。

図8に, Cr添加鋼での内部酸化と外部酸化の境界計算結果と, Cr濃度を変えたCr添加鋼を種々の酸素分圧条件で酸化処理した際の酸化層の生成状況(実測)を示す。酸化層構造を示すプロットはSi添加鋼で説明したものと同じである。Si添加鋼に比べて, Cr添加鋼では内部酸化が生成する酸素濃度が低く, 組成領域も広いことが分かる。これは, 鋼中のSiの拡散よりもCrの拡散が遅いため相対的に酸素の内部拡散が優勢となり, 鋼内部に酸化物を生成しやすいと考えられる。また, Fe, SiO₂/Fe₂SiO₄平衡酸素分圧よりもFe, Cr₂O₃/FeCr₂O₄平衡酸素分圧の方が低いため, Cr添加鋼ではSi添加鋼よりも低い酸素分圧領域に内部酸化の生成域が存在している。一方, Cr添加鋼でも外部酸化が生成すると想定される条件下ではSi添加鋼と同様に粒界酸化の生成が見られた

(図7(b)に例示)。Cr添加鋼についても, 粒界酸化を外部酸化の一つの形態とみなすと, 計算から予測された酸化の形態と実測された酸化の状況はおおむね一致すると考えられる。

むすび = Si添加鋼やCr添加鋼において疵やめっき不良などの表面品質不良の原因となる内部酸化に着目し, 内部酸化深さの成長速度と, 内部酸化と外部酸化の境界条件に及ぼす酸素分圧と成分組成の影響について検討を行った。設定した鋼中の酸素の拡散定数 D_0 , 及び鋼中の酸素の溶解度 $N_0^{(s)}$ の値の妥当性を酸化実験により明らかとし, 鋼中のSiやCrの濃度, 雰囲気酸素分圧をパラメータとして内部酸化深さが予測できることを検証した。内部酸化から外部酸化へと移行する境界条件について, 内部酸化のみ生成するSi及びCr添加量と酸素分圧の条件については, おおむね計算で求めたとおりであることが実証できた。

本稿で紹介した鉄鋼スケールの内部酸化予測技術を活用することにより, スケールの構造, 密着性に影響するSiやCrの酸化挙動を明らかにすることが可能となる。本技術は, 熱延やめっきラインでの鋼材表面品質向上を目的とした操業条件の検討などに幅広く活用している。

今後はSiやCrの酸化物とスケール密着性との関連を定量的に予測できるシミュレーション技術を開発して, さらに高まりつつある鋼材の表面品質改善への要求に対して応えて行きたい。

参考文献

- 1) N. Birks et al. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals. Edward Arnold, London. 1983.
- 2) T. Amano et al. CAMP-ISIJ. 2003, Vol.16, p.1349-1352.
- 3) C. Wagner. Z. Elektrochem. 1959, Vol.63, p.772-782.
- 4) J. Takada et al. J. Mater. Sci. 1986, Vol.21, p.2133-2137.
- 5) S. Adolf et al. Zeitschrift für Metallkunde, 1929, Vol.21, p.37-46.
- 6) J. H. Swisher et al. Trans. Metal. Soc. AIME, 1967, Vol.239, p.426-431.
- 7) J. Takada et al. Oxidation of Metals, 1986, Vol.25 (1/2), p.93-105.
- 8) M. T. Hepworth et al. Trans. Metal. Soc. AIME, 1966, Vol.236, p.1278-1283.
- 9) R. A. Rapp: Acta Metall. 1961, Vol.9, p.730-741.