引張試験によるスケール密着性評価

山田 遥平 中久保昌平 武田実佳子

株式会社神戸製鋼所材料研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 4 (2017), pp. 206-210
© 2017 The Japan Institute of Metals and Materials

Evaluation of Adhesion of Oxide Scale by Tensile Test

Yohei Yamada, Shohei Nakakubo and Mikako Takeda

Materials Reserch Laboratory, KOBE STEEL, LTD, Kobe 651-2271

In the hot rolling process, the external appearance of steel can deteriorate due to spalling of oxide scales. We used a tensile test in order to evaluate and quantify the adhesion of the scales in the hot rolling process. When loaded with tensile stress, the behavior of the scales goes through the following three stages:

- ① The scales have only residual stress
- ② The scales and the steel are both elastically deformed
- ③ The scales are elastically deformed but the steel is plastically deformed.

For these three stages, the strain energy accumulated in the scales before spalling was calculated and then the adhesion energy was derived. For about 4 μm thick scales on 99.9% Fe and Fe-1.0%C the adhesion energies were 1.70 J/m² and 36.2 J/m², respectively. The adhesion energies determined by a scratch test were 2.90 J/m², and 31.6 J/m² each. Thus, the results of the two tests are approximately in agreement. [doi:10.2320/jinstmet.JBW201603]

(Received November 17, 2016; Accepted December 26, 2016; Published February 3, 2017)

Keywords: iron oxide scale, adhesion energy, tensile test, scratch test

1. 緒 言

鋼材の熱間製造プロセスにおいて、表面には酸化皮膜(スケール)が生成する。近年の品質要求の高まりから、優れた表面外観を有する鋼材が求められているが、赤スケールやスケールの剥離が発生すると鋼材の表面外観は著しく劣化する。赤スケールは鋼材表面の粉末状 Fe₂O₃ が原因であり、圧延前のデスケリングでスケールが取りきれず残存すると、圧延により碎かれて赤スケールが発生する¹⁻⁴⁾。一方、スケールの剥離は圧延、冷却中、あるいは巻取り時など熱間圧延の高温プロセスで発生し、それぞれの工程でのスケールの密着性の改善が求められる。スケール起因の表面外観不良を抑制するためには、スケールの密着性を把握することが重要である。

スケール密着性には鋼成分、製造条件などが影響を及ぼすことが知られている。例えば、鋼材に Si や Cr が添加されている場合はスケール/鋼界面に濃化層が形成するため、密着性が向上する⁵⁾ことや、仕上げ圧延温度とコイル巻き取り温度の低温化はスケールの厚さを低減させ、密着性を向上させる⁶⁾こと、また、高温環境下でのスケールの密着性については鋼成分の違いによるブリスターの発生状況により考察されており、C、Mn、P 量の増加によりブリスターの発生が促進されること⁷⁾が報告されている。

一方、スケールの密着性の評価手法については、高温環境で定量評価した報告は少ない。例えば、スケールを生成させた 2 つの円柱状試験片を拡散接合してスケール同士を密着さ

せた後、引張試験によりスケールを剥離させる手法が報告されている⁸⁾が、スケールは生成温度によって組成が変化し、スケールの物性も常温とは大きく異なる⁹⁾ことから、高温でのスケール密着性の定量評価は困難である。そのため、確固とした密着性評価手法は確立されていない。

筆者らはスケールの密着性を定量評価する手法として引張試験に着目した。この理由としては、引張試験は高温でも測定が容易であり、他手法よりもスケールの剥離挙動の観察が容易であるためである。本研究では、スケール密着性の定量評価手法を確立するため、スケールを生成させた試験片の常温での引張試験を行った。さらにスクラッチ試験による結果と比較することで、スケール密着性の定量値の妥当性を検証した。本報ではスケール密着性の評価手法と定量的解析、およびスケール性状や応力の影響を検討した結果を述べる。

2. 評 価 方 法

2.1 引張試験によるスケール密着性の評価

密着力は基材から薄膜を引き剥がすのに必要なエネルギーとされ、薄膜と基材が界面エネルギー γ_{fs} でもって一体化した状態から薄膜(表面エネルギー γ_{f})と基材(表面エネルギー γ_{s})の 2 つの自由表面に等温可逆的に分離するために必要な仕事(エネルギー)が密着力であり、Dupre の式: $G = \gamma_{\text{f}} + \gamma_{\text{s}} - \gamma_{\text{fs}}$ で表され、G を密着エネルギーと呼ぶ¹⁰⁾。

本研究では、密着エネルギーによりスケール密着性の定量評価を行った。密着エネルギーを直接的に測定することは困

難であるが、引張試験ではひずみエネルギーから密着エネルギーを求めることが可能である。スケールに外力が負荷された場合、スケールに蓄積するひずみエネルギーがスケールの密着エネルギーを上回った時に剥離が発生し、剥離条件は式(1)で表される¹¹⁾。

$$G \leq u \times t \quad (1)$$

G : スケールの密着エネルギー (J/m^2)

u : スケールに蓄積する単位体積あたりのひずみエネルギー (J/m^3)

t : スケール厚さ (m)

つまり、剥離が起こった瞬間の u と t が分かれば密着エネルギー G を導出することが可能である。引張試験におけるひずみエネルギーはスケールにかかる応力をひずみで積分することで求めることができ、式(2)で表される。

$$u = \int \sigma d\epsilon \quad (2)$$

次にスケールにかかる応力を求める方法について述べる。引張試験時のスケール状態は以下の三段階に分けられることが提唱されている¹²⁾。

Stage 1: スケールには残留応力のみかかっている状態

Stage 2: スケールと鋼がともに弾性変形をしている状態

Stage 3: スケールは弾性変形をするが、鋼は塑性変形をしている状態

これらの三段階の引張応力負荷前、鋼の降伏点、スケール剥離点におけるスケールにかかる応力とひずみの関係は以下の式で表される¹²⁾。

$$\sigma_1 = \sigma_{res} = E_{ox} \epsilon_{res} / (1 - \nu_{ox}) \quad (3)$$

$$\sigma_2 = E_{ox} (1 - \nu_m \nu_{ox}) (\epsilon_2 - \epsilon_{res}) / (1 - \nu_{ox}^2) + \sigma_1 \quad (4)$$

$$\sigma_3 = E_{ox} (1 - \nu_{ox} / 2) (\epsilon_3 - \epsilon_2) / (1 - \nu_{ox}^2) + \sigma_2 \quad (5)$$

σ : 応力 (Pa), E_{ox} : スケールのヤング率 (Pa), ϵ : ひずみ, ν_{ox} : スケールのポアソン比, ν_m : 鋼のポアソン比

これらの応力、ひずみを導出することで、ひずみエネルギーの算出が可能である。本研究では鋼とスケールに同等のひずみが蓄積されると仮定し、それぞれの導出を行った。 σ_1 はスケール中の残留応力であり、残留応力が分かれば式(3)より残留応力によるスケールのひずみ ϵ_{res} を求めることができる。なお、残留応力は XRD により測定可能である。 σ_2 は鋼の降伏点でのスケールの応力であり、 ϵ_2 を鋼の降伏点のひずみから換算し、式(4)から求めることができる。 σ_3 はスケール剥離時にスケールにかかっている応力であり、このときの鋼のひずみから ϵ_3 を換算し、式(5)より導出可能である。式(3)~(5)から想定されるスケールの応力ひずみ曲線は Fig. 1 に示す。図中の斜線で示した部分の面積を算出することで単位体積あたりのひずみエネルギーとし、これにスケール厚さを掛けることでスケールの密着エネルギーを導出することができる。

2.2 スクラッチ試験によるスケール密着性の評価

引張試験により求めたスケールの密着性の定量値の妥当性を検証するため、スクラッチ試験により密着性を評価した。スクラッチ試験によって求めることのできる値は剥離時の垂直荷重や摩擦力である。しかし、これらの値は膜の残留応力

Fig. 1 Stress-strain curve of the oxide for the scale-steel system.

や膜の硬さ、基材の硬さなどに影響を受けるため、界面の密着力を測定しているとは言えない。そこで、本研究ではスクラッチ試験における密着エネルギーを式(6)により求めた¹³⁾。

$$G = (\nu_c L_c / A + \sigma_{res})^2 (t / 2E) \quad (6)$$

G : 密着エネルギー (J/m^2)

L_c : 剥離荷重 (N)

μ_c : 剥離荷重時の摩擦係数

ν : スケールのポアソン比

A : スクラッチ痕の断面積 (m^2)

σ_{res} : スケールの残留応力 (Pa)

t : スケール厚さ (m)

E : スケールのヤング率 (Pa)

このときスクラッチ痕の断面積は以下の式で表される¹³⁾。

$$A = R^2 \sin^{-1}(d / 2R) - (d / 2) \left\{ R^2 - (d / 2)^2 \right\}^{1/2} \quad (7)$$

A : スクラッチ痕の断面積 (m^2)

R : 圧子先端の曲率半径 (m)

d : スクラッチ痕の幅 (m)

最初に基材が見えた箇所を剥離点とし、このときの剥離荷重と摩擦係数、スクラッチ痕の幅を読み取り、式(6)および(7)から密着エネルギーを求めた。

3. 実験方法

99.9%純鉄および Fe-1.0%C を供試材とした。これらの材料から 90 mm × 10 mm × 2 mm の短冊状の引張試験片を切出した。表面はエメリー紙 #600 で研磨し、酸化前にアセトンで超音波洗浄をした。Fe₂O₃ を抑制するため、N₂-1%O₂ で雰囲気制御し、850℃ で 20 秒間酸化した。その後 N₂ で冷却し、FeO から Fe₃O₄ に変態させるため 550℃ から 400℃ までを 3600 秒間で徐冷し、表面にスケールを生成させた。試験片を切断した後樹脂に埋め込み、SEM を用いて断面からスケールの厚さを測定した。スケール組成および残留応力は XRD を用いて測定した。XRD の測定条件はターゲット: Co, 検出器: 一次元検出器, ターゲット出力 40 kV-135 mA, 測定は $\theta/2\theta$ 走査でスリット: 発散 2/3°, 散乱 20°, 受光 20 mm, 走査速度 20°/min, サンプリング幅: 0.01°, 測定角度 (2θ): 15~110° と

した。また、X線残留応力測定は「日本材料学会 X 線材料強度部門委員会 X 線応力測定法標準」に基づき $\sin^2\psi$ 法で行った。残留応力が存在する場合、X 線の入射角 (ψ) を変えると回折線のピーク位置が変化する。変化した回折線のピーク位置を縦軸、X 線入射角の $\sin^2\psi$ を横軸にとり最小二乗法により直線回帰してその傾きを求めた。得られた傾きにヤング率、ポアソン比から求めた応力定数を乗じて応力値を換算した。なお、応力定数の値は、ヤング率とポアソン比から算出した応力定数を使用した。

$$\sigma = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot\theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \cdot M = K \cdot M \quad (8)$$

σ : 応力値 (MPa)

E : ヤング率 (MPa)

ν : ポアソン比

$2\theta_0$: 無歪みの回折角 (deg.)

K : 応力定数 (MPa/deg.)

M : 回帰直線 $2\theta - \sin^2\psi$ の傾き

3.1 引張試験方法

引張試験機はインストロン製 5982 型万能試験システムを用い、上記の試験片において室温で引張試験を行った。クロスヘッド速度により引張速度を 0.21 mm/s に制御し、ひずみゲージによりひずみを測定した。スケールの剥離挙動の観察はビデオカメラを用いて行い、最初に剥離が観察された瞬間のひずみを読み取った。Fig. 2 に引張試験前後の試料外観写真を示す。図中に示すように、鋼素地の露出を剥離とした。

3.2 スクラッチ試験方法

スクラッチ試験機は CSM Instruments 社製 CH-2007 を用いた。スクラッチ圧子の先端形状は対頂角 120 度、先端曲率半径 0.2 mm の円錐状である。スクラッチ走査条件は荷重付加速度

50 N/mm、走査速度 5 mm/min とした。スクラッチ痕および剥離箇所は光学顕微鏡で観察し、スクラッチ開始点から剥離開始点までの距離から剥離時の垂直荷重を求めた。さらに剥離時の摩擦力から摩擦係数を算出した。

4. 結 果

4.1 引張試験による密着エネルギーの評価

スケールの残留応力 σ_{res} は XRD により測定し、99.9% 純鉄で -244.1 MPa、Fe-1.0% C で -170.5 MPa であった。式 (3) より Stage 1 でのひずみ ϵ_{res} はそれぞれ -0.085%、-0.060% と算出した。Stage 2 の鋼の降伏点におけるスケールのひずみ ϵ_2 は鋼の降伏点のひずみから ϵ_{res} を除くことで求めることができる。しかし、99.9% 純鉄と Fe-1.0% C のいずれも降伏現象が確認されなかったため、鋼の降伏点のひずみを 0.2% と仮定し、 ϵ_2 をそれぞれ 0.115%、0.140% とした。鋼の降伏点でのスケールにかかる応力 σ_2 は式 (4) から 155.9 MPa、229.5 MPa と導出できた。スケール剥離時の鋼のひずみから換算したスケールのひずみ ϵ_3 は 0.235%、1.040% であり、式 (5) より剥離時のスケールにかかる応力 σ_3 は 380.1 MPa、1910.8 MPa であった。なお、これらの計算に必要なスケールのヤング率とポアソン比はそれぞれ $E_{\text{ox}} = 200$ GPa、 $\nu_{\text{ox}} = \nu_{\text{m}} = 0.3$ とした。これらの値により得られる剥離までのスケールの応力ひずみ曲線を Fig. 3 に示す。このグラフから式 (2) よりひずみエネルギーを算出し、それぞれのスケール厚さ 4.2 μm 、3.7 μm を掛けることにより密着エネルギーを導出した。これらの結果を Table 1 にまとめた。密着エネルギーは純鉄で 1.70 J/m²、Fe-1.0% C で 36.2 J/m² となった。いずれの鋼も降伏点のひずみを 0.2% と仮定したため、Stage 2 まで (鋼の降伏点まで) の挙動は応力ひずみともほとんど差異は無いが、Stage 3 (降伏

Fig. 2 Appearances of surface (a) before tensile test (b) after tensile test.

Fig. 3 Stress-strain curves of oxide scale for steel-scale system.

Table 1 Stress and strain at each stages, and adhesion energy.

	stage1		stage2		stage3		Adhesion energy, G/J · m ⁻²
	σ_{res} /MPa	ϵ_{res} /%	σ_2 /MPa	ϵ_2 /%	σ_3 /MPa	ϵ_3 /%	
99.9%Fe	-244.1	-0.085	155.9	0.115	380.1	0.235	1.70
Fe-1.0% C	-170.5	-0.060	229.5	0.140	1910.8	1.040	36.2

点から剥離点まで)においてFe-1.0%Cの方が剥離までのひずみ量が多かったため、結果として密着エネルギーに差が生じた。

4.2 スクラッチ試験による密着エネルギーの評価

スクラッチ試験を行った結果、スクラッチ痕内で基材の露出が確認された。スケールの剥離の起点部の写真を Fig. 4 に示す。この部分でのスクラッチ痕幅を測定し、式(7)よりスクラッチ痕断面積を求めた。さらに測定した剥離荷重と摩擦係数から式(6)より密着エネルギーを導出した。計算で用いたヤング率とポアソン比は同様にそれぞれ $E=200\text{ GPa}$, $\nu=0.3$ とした。Table 2 にスクラッチ試験の測定結果を示す。純鉄に比べ Fe-1.0%C では剥離荷重が高く、摩擦係数が小さかった。この結果、密着エネルギーは純鉄で 2.90 J/m^2 , Fe-1.0%C で 31.6 J/m^2 となった。これらは引張試験結果と概ね一致している。

5. 考 察

スケール性状と密着性の関係について考察をする。99.9%純鉄および Fe-1.0%C における酸化後のスケールの断面観察写真を Fig. 5 に示す。Fe-1.0%C ではスケールがわずかに薄

くなっており、ボイドが多くなっていることが確認された。また、XRD による分析ではいずれも $100\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ のスケールが生成しているが、Fe-1.0%C のスケールは99.9%純鉄に比べ残留応力が低減していることが確認された。これらを Table 3 にまとめた。スケールの残留応力はマイナス方向が圧縮応力を示しており、酸化温度からの冷却に伴い、スケールと鋼の熱膨張率の差から蓄積した熱応力であると考えられる。さらにスケール/鋼界面に着目すると、Fe-1.0%C の方が、わずかに界面が粗くなる傾向が確認された。

スケール中のボイド量について、鋼に C が添加されている場合は、加熱するとスケール生成とともに脱炭反応が進行する¹⁴⁾ことが知られており、CO ガスの発生によりスケール中のボイド量が多くなると考えられる。Fe-1.0%C では界面が粗くなる傾向が見られたが、このボイドが Fe イオンの外方拡散の障害となり、スケールの生成が不均一になったためと推察される。界面粗さとスケール密着性の関係については不明点が多いが、界面凹凸が大きいくほど密着性が高いことが示唆されており⁸⁾、Fe-1.0%C では式(1)で示す密着エネルギー

Fig. 4 Optical micrograph of scale after scratch test (a) 99.9% Fe (b) Fe-1.0%C.

Fig. 5 Cross sections of scale of (a) 99.9%Fe (b) Fe-1.0%C.

Table 3 Characterization of scale.

	Composition	Scale thickness, $t/\mu\text{m}$	Residual Stress, $\sigma_{\text{res}}/\text{MPa}$
99.9%Fe	Fe_3O_4	4.2	-244.1
Fe-1.0%C	Fe_3O_4	3.7	-170.5

Table 2 Adhesion energy for the scratch test.

	Critical load, L_c/N	Coefficient of friction, μ	Cross-sectional area of scratch mark, A/m^2	Adhesion energy, $\text{G/J} \cdot \text{m}^2$
99.9%Fe	12.9	0.306	2.64×10^{-9}	2.90
Fe-1.0%C	31.4	0.261	1.37×10^{-9}	31.6

G が 99.9% 純鉄よりも大きくなったと考えられる。

次にヤング率に及ぼすボイドの影響について考察する。ボイドが増加するとスケールの密度は低下するが、 Fe_2O_3 スケールで密度の小さいスケールほどヤング率が低減することが報告されており¹⁵⁾、Fe-1.0%C で見られたボイドが多い、つまり密度の小さい Fe_3O_4 スケールでも同様にヤング率が低減したと考えられる。一方で、本研究において引張試験およびスクラッチ試験における密着エネルギーの導出に用いた式(3)–(6)ではいずれもスケールのヤング率が重要な要素である。同じ密着エネルギーを持つスケールであれば、ヤング率の小さい方が、ひずみエネルギーが蓄積しにくく、より大きな変形に耐えることができるため、密着性は優れると考えられる。今回の密着エネルギーの導出において、スケールのヤング率は一律で 200 GPa としているが、前述のとおりスケール密度の小さい Fe-1.0%C ではヤング率が小さくなっていた可能性があるため、密着エネルギーは高く見積もられた可能性がある。前述の通り Fe-1.0%C では 99.9% 純鉄に比べ残留応力が低減しているが、スケールの残留応力は鋼とスケールの熱膨張率差に起因する熱応力であり、式(9)で示すように¹⁶⁾、熱応力とヤング率は比例関係にある。

$$\sigma_o = E_o(\alpha_o - \alpha_M)\Delta T \quad (9)$$

σ_o : 熱応力

E_o : スケールのヤング率

α_o : スケールの熱膨張係数

α_M : 鋼の熱膨張係数

ΔT : 温度差

すなわち Fe-1.0%C で残留応力が低減していることからスケールのヤング率が低下したことが示唆される。より正確な密着エネルギーを導出するためには、スケールのヤング率を把握することが課題となる。

6. 結 言

引張応力負荷時の鋼の変形を考慮したスケール状態は三段階に分けられる。99.9% 純鉄と Fe-1.0%C において、引張試験によりスケールの密着性の定量評価を行った結果、スケールの密着エネルギーはそれぞれ 1.70 J/m^2 、 36.2 J/m^2 となり、スクラッチ試験での測定値 2.90 J/m^2 、 31.6 J/m^2 と概ね一致した。

文 献

- 1) T. Asai and T. Towada: CAMP-ISIJ **11** (1998) 1079–1082.
- 2) T. Asai, T. Nakamura and T. Inoue: CAMP-ISIJ **6** (1993) 1734.
- 3) H. Okada, T. Fukagawa, H. Ishihara, A. Okamoto, M. Agatsuma and Y. Matsuda: Tetsu-to-Hagané **80** (1994) 849–854.
- 4) T. Fukagawa, H. Okada and T. Fujikawa: Tetsu-to-Hagané **83** (1997) 305.
- 5) T. Wada, S. Oshimi, T. Nakamura, K. Esaka and T. Sachika: CAMP-ISIJ **1** (1988) 1875.
- 6) T. Nakamura, K. Esaka, S. Kato and H. Abe: CAMP-ISIJ **1** (1988) 1874.
- 7) T. Kizu, Y. Nagataki, T. Inazumi and Y. Hosoya: CAMP-ISIJ **13** (2000) 1088–1091.
- 8) H. Kushida, Y. Maeda and H. Ishikawa: Tetsu-to-Hagané **98** (2012) 593–600.
- 9) Y. Hidaka, T. Anraku and N. Otsuka: CAMP-ISIJ **13** (2000) 1099.
- 10) E. Iwamura: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. **58** (2007) 260–266.
- 11) H. E. Evans: International Materials Reviews **40** (1995) 1–40.
- 12) Somrerk Chandra-amnhorn et al: Mater. Sci. Technol. **23** (2007) 497.
- 13) M. Nakamura, K. Miura, T. Matsuoka and T. Hirayama: Journal of the Society of Materials Science, Japan **56** (2007) 667–674.
- 14) K. Nishida and T. Narita: *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, (Maruzen, Tokyo, 1988) pp. 185–194.
- 15) I. Saeki, T. Ohno, D. Seto, O. Sakai, Y. Sugiyama, T. Sato, A. Yamauchi, K. Kurokawa, M. Takeda and T. Onishic: Materials at High Temperatures **28** (2011) 264–268.
- 16) Y. Saito, T. Atake and T. Maruyama: *Kinzoku no koonsanka* (Uchida Rokakuho, Tokyo, 1986) pp. 111–112.