鋼の高温酸化時のブリストー発生に及ぼす ヘマタイト生成の役割

近藤 泰光^{1)*}・多根井 寛志¹⁾・潮田 浩作²⁾・前田 宗之³⁾

Role of Hematite Formation on Blister Generation during High Temperature Oxidation of Steel

Yasumitsu KONDO, Hiroshi TANEI, Kohsaku USHIODA and Muneyuki MAEDA

Synopsis : Blistering is a phenomenon in which oxide scale swells during oxidation at high temperatures. Blistered scale causes surface defects in steel products during hot-rolling processes. The present study investigated the effect of oxygen and the scale layer structure on blister initiation when steel is oxidized at high temperatures, and the mechanism of blister formation is discussed. The following conclusions are drawn. Blisters are not formed when the scale is a wustite mono-layer, but start to nucleate when the scale layer structure changes from the wustite mono-layer to a three-layered scale comprised of hematite (Fe_2O_3), magnetite (Fe_3O_4), and wustite (FeO). The compressive stress in the oxide scale that is applied due to the oxide scale growth is largely released when scale layer structure changes from the wustite mono-layer to the three-layered scale. This result suggests that the compressive stress is not the main factor for blister initiation. It is deduced that the pressure of the CO , CO_2 , and N_2 gases generated at the scale/steel interface is the main factor for blister formation. The hematite layer on the top surface of scale presumably acts as a barrier of gas permeability.

Key words : blister; nucleation; oxygen; hematite; stress generation; gas generation; scale; oxidation.

1. 諸論

鉄鋼製造において表面疵の防止は重要な課題である。熱間圧延時に鋼材は大気中で圧延されるため、表面が酸化され、生成するスケールが原因となって表面疵が発生することがある。スケールが自発的に膨れて剥離する現象はブリストーリングと呼ばれている。ブリストーが鋼材の熱間圧延中に発生すると、剥離したスルを押し込んで表面疵となる。ブリストーの発生機構には、大別してスケールの成長応力に起因して剥離するという考え¹⁻⁴⁾と、スケール下部からのガス発生により剥離するという考え^{1,2,5)}とがある。筆者らはブリストーの発生過程を詳細に観察することや、ブリストー内部のガス組成の測定や、ブリストー発生への雰囲気の影響から、スケール下部で発生する CO や CO_2 に加えて、 N_2 ガスの発生もブリストーに作用していることを示してきた^{6,7)}。これまでにスケール組織のブリストーリングへの影響に関する研究例はない。今回、ブリストーの発生段階での酸化雰囲気の影響およびスケール構造の役割を調査する。さらに、ブリストーの発生機構を明らかにするた

めに、スケール生成時の応力状態を評価する。

2. 実験方法

2・1 酸化実験

ブリストーの発生挙動を観察する酸化実験にはTable 1に示すNo.1の化学成分の鋼材を供試材とした。試料は30 mm × 30 mm × 4 mmのサイズに研削して使用した。実験には赤外線加熱炉を用いて所定の温度と雰囲気で加熱した。最初に試料を N_2 雰囲気中で加熱して1時間保持した。この処理で試料表面は窒化される⁷⁾。その後雰囲気を酸化雰囲気に置換して試料を酸化させた。酸化条件をTable 2に示す。AからDの条件の目的は酸化時の酸素濃度のブリストー発生への影響を調査することである。条件Eと条件Fはスケールの層構造のブリストー発生への影響を明らかにするのが目的である。これらの条件では最初に Fe_2O_3 層が生成しない低酸素濃度雰囲気中で酸化した後、 Fe_2O_3 層が生成する高酸素濃度の雰囲気に切り替えた場合のブリストー発生開始タイミングを確認した。条件Hと条件Iは、

原著論文 : ISIJ Int., Vol.52 (2012) , No.12, pp.2254-2259

平成25年8月29日受付 平成25年10月29日受理 (Received on Aug. 29, 2013 ; Accepted on Oct. 29, 2013; originally published in ISIJ Int., Vol.52, 2012, No.12, pp.2254-2259)

1) 新日鉄住金 (株) 技術開発本部プロセス研究所一貫プロセス研究開発部 (Integrated Process R&D div., Process Research Laboratories, Technical Research & Development Bureau, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, 20-1 Shintomi Futtsu-city Chiba 293-8511)

2) 新日鉄住金 (株) 技術開発本部 (Technical Research & Development Bureau, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation)

3) 新日鉄住金 (株) 大分製鉄所 (Oita works, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation)

* Corresponding author : E-mail : kondo.x77.yasumitsu@jp.nssmc.com

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.100.352>

Table 1. Chemical composition of the samples. [mass%]

Sample	C	Si	Mn	P	S	Al	N
1	0.16	0.071	0.7	0.008	0.008	0.018	0.0032
2	0.0081	0.10	<0.005	<0.001	<0.0003	<0.002	0.0005

Table 2. Experimental conditions.

No.	Sample	Temp.	Oxidation	
			Atmosphere and time	
A	1	1000°C	(0.5% O ₂ +99.5% N ₂)×300s	
B	1	1000°C	(5% O ₂ +95% N ₂)×180s	
C	1	1000°C	Air×60s	
D	1	1000°C	(5% O ₂ +95% N ₂)×30s	
E	1	1000°C	(1% O ₂ +31% H ₂ O+68% N ₂)×180s → Air×120s	
F	1	1000°C	(1% O ₂ +31% H ₂ O+68% N ₂)×600s → Air×120s	
G	2	950°C	(1% O ₂ +31% H ₂ O+68% N ₂)×300s → Air×120s	
H	1	850°C	100% N ₂ ×3600s → air×60s → 100%O ₂ ×120s	
I	1	850°C	100% N ₂ ×3600s → air×60s → 100%Ar×120s	

スケール内のガス成分であるNのスケールを通しての透過性を評価する実験である。大気雰囲気中で酸化した後そのまま高い酸素濃度を維持した状態（条件H）と、大気雰囲気で酸化後酸素を含まないAr雰囲気に置換してスケールの層構造を変化させた場合（条件I）とで、銅中のNの分布を比較した。酸化温度の850℃はプリスターの発生しない温度条件である。

2・2 スケール生成時の成長応力を評価する実験

スケールの成長応力を評価するために、薄い試料の片面のみを酸化させて試料の反りを測定する方法を用いた。スケール生成に伴う応力状態を評価する実験には30 mm×10 mm×0.1 mmの薄い電解鉄を用いた。化学成分をTable 2のサンプル番号2に示す。片面のみが酸化するように、この試験片の片面にシリカ膜をおおよそ0.7 μm厚で成膜させた。実験には赤外線加熱炉を用い、所定の温度と雰囲気と時間で加熱させた。実験条件をTable 2のGに示す。使用したサンプル上に生成するスケールは密着性が高いためにプリスターは発生しない。実験中の試料の反りをビデオカメラで撮影して記録した。

3. 結果

雰囲気の酸素濃度はプリスタリングに影響する。Fig.1に条件AからCの異なる酸素濃度での酸化後の試料外観写真を示す。酸素濃度の比較的低い条件Aではプリスターが発生しないのに対して、酸素濃度の比較的高い条件Bおよび条件Cではプリスターが発生する。実験時の試料の質量変化から計算される条件A、条件B、条件Cで生成するスケール厚はそれぞれ150 μm, 80 μm, 60 μmである。スケールの最も厚い条件Aでプリスターが発生していないことから、

Table 3. X-ray diffraction results on the areas indicated in Fig.2 of the sample treated under condition D.

Area	Detected species
Area 1	FeO, α-Fe
Area 2	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO

Fig. 1. Surface appearance after oxidation in various oxygen concentration atmospheres. (a) Oxidized in a 0.5% O₂ atmospheres (condition A). (b) Oxidized in a 5% O₂ atmosphere (condition B). (c) Oxidized in air (condition C). (Online version in color.)

Fig. 2. Surface appearance after oxidation in a 5% O₂ atmosphere for 30 s (Condition D). The areas where XRD analysis was conducted are shown. (Online version in color.)

スケール厚がプリスター発生に影響するのではなく、酸素濃度がプリスター発生に影響していることが示唆される。

スケールの層構造がプリスター発生に作用する。Fig.2に条件Dでの酸化後の試料外観写真を示す。試料の下部およびエッジ部でプリスターが発生する。実験装置内では試験片下部から上部へ雰囲気ガスを流すため、試料下部がより酸化が進むことにより、試料下部およびエッジ部にFig.2のような模様ができる。この模様はスケールの層構造差によるものである。Fig.2に示すArea1とArea2とでX線回折を行い、その結果をTable 3に示す。プリスターが発生していないArea1ではFeOとα-Feを検出し、FeO単層のスケールが生成している。一方、Area2ではFe₂O₃、Fe₃O₄、FeOを検出しており、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeOからなる三層構造のスケールが生成している。これらの結果から、プリスター発生にはスケールの層構造が大きく影響することを示している。Chenらも雰囲気ガスの流れ方向に対して、試料内でのプリスターの発生の差があることを報告している⁸⁾。

次に、スケールのFe₂O₃層生成がプリスター発生に影響することを明らかにする実験結果を示す。Fig.3に条件E

の酸化時の試料表面の観察画像を示す。最初に、1%O₂ + 31%H₂Oの雰囲気中で180秒の酸化を施した。この段階ではブリスターの発生は確認できない (Fig.3 (a))。この段階でのスケールの組成を確認するために、この状態から冷却した場合の試料表面をX線回折で測定し、FeOのみが存在することを確認している (Table 4)。質量増加から推定されるこの段階でのスケール厚は約25 μmである。引き続き雰囲気を酸素濃度の高い大気雰囲気に切り替えると、雰囲気を切り替えた10秒後からブリスターの発生が確認される (Fig.3 (b) – (f))。Fig.3 (g) に示す酸化後の試料外観からもブリスターが発生したことが確認できる。

さらに、スケールのFe₃O₄層がブリスター発生に影響することを特定する実験結果を示す。Fig.4に条件Fの酸化時の試料表面の観察画像を示す。条件Fは条件Eと同様の実験であるが、最初の1%O₂ + 31%H₂O雰囲気での酸化を600秒とより長時間行っている。質量変化からこの段階では80 μm程度の比較的厚いスケールが生成している。この段階ではブリスターの発生は確認できない (Fig.4 (a))。この段階でのスケールの組成を確認するために、この状態から冷却した場合の試料表面をX線回折で測定し、FeOおよびFe₃O₄が存在することを確認している (Table 4)。すなわちFe₃O₄層とFeO層の二層かならなるスケール構造の時にはブリスターは発生しない。引き続き雰囲気を酸素濃度の高い大気雰囲気

Table 4. X-ray diffraction results on the scale formed on the samples at the situation just after oxidized low oxygen concentration atmosphere in conditions E and F.

No	Oxidation conditions	Detected species
E	(1% O ₂ + 31% H ₂ O + 68% N ₂) × 180s	FeO
F	(1% O ₂ + 31% H ₂ O + 68% N ₂) × 600s	Fe ₃ O ₄ , FeO

Fig. 3. Surface appearance during oxidation in air after oxidation in a 1% O₂ + 31% H₂O atmosphere for 180s (Condition E). (a) Oxidized in 1% O₂ + 31% H₂O for 180s. (b) Oxidized in air for 10s after the atmosphere change. (c) Oxidized in air for 15s after the atmosphere change. (d) Oxidized in air for 20s after the atmosphere change. (e) Oxidized in air for 25s after the atmosphere change. (f) Oxidized in air for 120s after the atmosphere change. (g) After completion of the oxidation. (Online version in color.)

気に切り替えると、約20秒後からスケールが膨らみ始める様子が確認でき、その後膨らみが大きく成長する (Fig.4 (b) – (f))。Fig.3およびFig.4に示した実験結果から、酸素濃度が低くFeO単層あるいはFe₃O₄層とFeO層の二層構造でスケールが成長する場合にはブリスターは発生せず、酸素濃度が比較的高くなりスケールがFe₃O₄, Fe₂O₄, FeOの三層構造となる場合にブリスターが発生することがわかる。

4. 考察

ブリスターの発生機構には、諸論で述べたように大別してスケールの成長応力に起因して剥離するという考え¹⁻⁴⁾と、スケール下部からのガス発生により剥離するという考え^{12,5)}とがある。本研究の実験結果は三層構造のスケールであることがブリスター発生に必要であり、FeO単層のスケールの場合やFe₃O₄層とFeO層からなる二層構造のスケールの場合には、ブリスターは発生しないことを示している。以下、Fe₂O₃層生成とブリスター発生との関係を考察する。

4・1 スケール生成時のスケール成長応力

まず、スケール生成時のスケール成長応力について考察する。スケールがFeO単層から三層構造にする時にブリスターが発生する。従って、スケールの層構造が一定の場合ではなく、スケールの層構造が変化する時のスケール成長応力に着目する。

スケールの層構造がFeO単層から三層構造へ変化する時のスケール成長応力を評価する。実験条件をTable 2のGに示す。FeO単層のスケールが成長すると考えられる1%O₂の低酸素濃度雰囲気での条件ではスケール内に圧縮応力が発生する。これは試料が非酸化面側に曲っていることからわ

Fig. 4. Oblique views of the sample surface during oxidation in air after 600s of oxidation in a 1% O₂ + 31% H₂O atmosphere (Condition F). (a) Oxidized in 1% O₂ + 31% H₂O for 180s. (b) Oxidized in air for 10s after the atmosphere change. (c) Oxidized in air for 15s after the atmosphere change. (d) Oxidized in air for 20s after the atmosphere change. (e) Oxidized in air for 25s after the atmosphere change. (f) Oxidized in air for 120s after the atmosphere change. (g) After completion of the oxidation. (Online version in color.)

かる (Fig.5 (b))。雰囲気酸素濃度の高い大気に変えることで、スケールの層構造がFeO単層から Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、FeOの三層構造に変化する。その過程で試料の非酸化面側への反りは小さくなりほぼまっすぐとなる (Fig.5 (c))。これはスケール内の圧縮応力がほとんど解放されたことを示している。これは、ブリスターが発生開始時にはスケール内には圧縮応力がほとんど作用していないことを示している。その後の酸化により試料は再び非酸化面側に反り (Fig.5 (d))、再びスケール内に再び圧縮応力が作用することを示している。この結果からブリスター発生をスケール成長応力で説明することは難しいことがわかる。

このようにFeO単層から三層構造へのスケールの層構造時に、スケール成長に伴う圧縮応力が軽減することは、FeOの非化学量論組成変化で説明できる。FeOは広い範囲の非化学量論組成を持ち、組成により格子定数が変わることが知られている⁹⁾。FeOの組成を Fe_{1-x}O と表わすとすると、FeO単層の場合、FeOは平均的には比較的低い酸素ポテンシャル領域にあると考えられ、 x の値は比較的小さな値となり大きな格子サイズとなる。一方、三層構造スケールの場合、FeO層の上面に Fe_3O_4 層が存在するため、FeOは平均的には高い酸素ポテンシャル領域にあると考えられ、 x の値は比較的大きな値となり小さな格子サイズとなる。従って、FeO単層から三層構造に変化する際には、FeOが全体として収縮することになり、スケール内に発生していた圧縮応力が減少すると考えられる。

4・2 スケール／鋼界面でのガス発生

スケール／鋼界面でのガス発生を考察する。我々はこれまでの調査からブリスター発生時のブリスター内部のガス

は主に N_2 、 CO 、 CO_2 であり、これらのガス発生がスケールを剥離させる可能性があることを示している⁶⁾。さらにブリスターの成長過程では N_2 ガスのみがブリスター内部に確認されていることも示している⁷⁾。これらの結果は、スケール／鋼界面での N_2 、 CO 、 CO_2 のガス生成がブリスター発生に影響していることを示している。まず、ブリスター発生前に既にスケール／鋼界面にはこれらのガスが存在する隙間があると推定する。Fig.6 (a) は950℃の大気中で120秒酸化させた場合の、スケールが密着している部位のスケール／鋼界面の断面の拡大写真である。このようにスケールが密着している状態でもスケール／鋼界面には隙間が存在していることがわかる。Fig.6 (a) は一例であるが、スケール／界面にはボイドなど何らかの空間があると推定される。スケール／鋼界面で N_2 、 CO 、 CO_2 のガスが発生してこのような隙間に蓄積され、その圧力によりスケールが剥離すると考えられる。

次に、酸化スケールを通してのガス透過性が重要と考える。スケール／鋼界面で発生するガスの圧力によりブリスターが発生することを証明するためには、スケールを通してのガス透過性がスケールの層構造によって異なることを示す必要がある。すなわちFeO単層のスケールはガス透過性が高く、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、FeOの三層構造のスケールはガス透過性が低いと推定される。ガス透過性を評価するTable 2に示す条件Hおよび条件Iの実験を行い、ガス成分であるNの分布をグロー放電発光分析法 (GD-OES) にて調査した。三層構造のスケールが生成すると考えられる高酸素濃度雰囲気での酸化条件 (条件H) では、ガス成分であるN

Fig. 5. Side views of thin specimens during oxidation using condition G. (a) Before oxidation. (b) Oxidized in a low O_2 concentration atmosphere for 300s. (c) Oxidized in air for 11s after changing from the low O_2 concentration atmosphere. (d) Oxidized in air for 120s after changing from the low O_2 concentration atmosphere. (Online version in color.)

Fig. 6. Scale/steel interface. (a) SEM image of the scale/steel interface of the sample oxidized 950℃ for 120s. There are spaces at the scale/steel interface. The scale is well adhered. (b) Schematic image of scale/steel.

はスケール／鋼界面に濃化して分布している (Fig.7 (a))。一方、大気雰囲気で酸化後、Ar 雰囲気で保持した条件 (条件 I) では、雰囲気中に O_2 を含まないために Ar 雰囲気保持中にスケールの層構造が三層構造から FeO 単層に変化すると考えられる¹⁰⁾。この条件ではガス成分である N はほとんど散逸してスケール／鋼界面にはほとんど存在していない (Fig.7 (b))。N₂ は雰囲気に散逸したものと考えられる。これらの実験結果 (Fig.7 (a), (b)) は N₂ ガスのスケールを通しての透過性がスケールの層構造に大きく依存することを示している。Fig.7 (b) ではスケール内部の O 濃度と比べて最表面の O 濃度が高くなっている。これは試料を炉から取り出す際に表面が酸化されたものと考えられる。なぜならば 850 °C の Ar 雰囲気では Fe_2O_3 は安定ではなく、スケールの Fe_2O_3 層は FeO 層まで還元されると考えられるためである。

本研究でわかったブリスター発生挙動を Fig.8 に示す。酸化初期で酸化の速度則が直線則に支配される領域ではスケールが FeO 単層のスケールとなりブリスターは発生しない (Fig.8 (a))。この状態ではスケール下部で発生する CO, CO₂, N₂ のガスはスケール内の細孔を通して透過するため、ブリスターを発生することはないと考えられる。酸化の速度則が直線則から放物線則に移移する時に Fe_3O_4 , FeO の二層のスケールとなる。この状態でも CO, CO₂, N₂ のガ

スはスケール内の細孔を通して透過しブリスター発生には至らないと考えられる (Fig.8 (b))。これらの状態は長くは続かず酸化の速度則は放物線則に移行すると Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO からなる三層構造のスケールとなり、この時にブリスターが発生開始する (Fig.8 (c))。このような実験結果から、スケールの FeO 層や Fe_3O_4 層と比べて、 Fe_2O_3 層のガス透過性が著しく低いと推定される。異なる層構造を有するスケールを通してのガス透過性の実測で層毎のガス透過性を求めることが有用である。

鋼の脱炭に関してスケールのガス透過性が議論されている。一般に、高温ではスケールの下部で鋼が脱炭することが知られている¹¹⁾。脱炭反応が進行するには、脱炭反応の反応生成物である CO や CO₂ ガスがスケール／鋼界面から雰囲気に散逸できる必要があり、スケールには微細な細孔があると考えられている¹¹⁾。このような細孔を通して、スケール下部のガスが散逸すると考えられるものの、スケールの層構造の違いによりガスの透過性が異なる理由は今後の研究課題である。

4・3 ブリスター発生への温度および酸化時間の影響

ブリスター発生への温度と酸化時間の影響を議論する。松野は 950 °C 以上の温度域では温度が高いほどブリスター発生開始時間が長くなること、さらに 950 °C 以下ではブリ

Fig. 7. GD-OES measurement results after oxidation. (a) Oxidized in an O_2 atmosphere for 120s after oxidation in air for 600s (Condition H). (b) Held in an Ar atmosphere for 120s after the oxidation in air for 600s (Condition I).

Fig. 8. Schematic image of the blister initiation mechanism. The arrows show the gas flow of CO, CO₂, and N₂. They are generated at the scale/steel interface. (a) Initial stage of oxidation. The scale is the wustite mono-layer type. (b) A two-layered scale comprised of magnetite, and wustite is formed. (c) A three-layered scale comprised of hematite, magnetite, and wustite is formed. The blister is initiated.

スターはほとんど発生せず、発生する場合でも発生開始までに長時間を要することを示している (Fig.9)³⁾。彼はこれらの温度依存性をスケール密着力とスケール成長応力との関係で説明している³⁾。上述したようにブリスター発生開始にはスケール成長応力はほとんど作用せず、スケール／鋼界面でのガス発生がブリスター発生開始の主な機構であると推定できる。従ってブリスター発生開始時間への温度と酸化時間の影響をスケールの成長機構およびスケールの密着性の関係で説明する。

まず、ブリスター発生開始時間はスケール成長に伴う層構造変化で説明できる。本研究の実験結果からスケールがFeO単層からFe₂O₃、Fe₃O₄、FeOの三層構造に変化する時にブリスターが発生開始することがわかっている。鉄上に生成するスケールは、スケール内の鉄イオンの拡散が律速する場合にはFe₂O₃、Fe₃O₄、FeOから成る三層構造となり放物線則に従って成長する。一方、雰囲気中の酸素濃度が低いなどの理由で、鋼表面へのO₂ガスの供給が律速する場合にはFeO単層のスケールとなり直線則に従って成長する^{12,13)}。この直線則領域ではスケールの成長は温度にほとんど依存しない^{13,14)}。放物線則と直線則とを比較して

Fig. 9. The relationship between blister initiation time and oxidation temperature during the isothermal oxidation³⁾.

Fig. 10. The relationship between parabolic rate law and linear rate law. Blister initiates at the point when the kinetics changes from the linear rate law to the parabolic rate law.

より遅い速度則が全体の酸化速度を律速するという関係を図.10に示す。より遅い速度則が酸化反応を律速している。まずある温度を想定する。酸化初期のスケールが薄い状態では、スケール内の鉄イオンの拡散律速とはならず直線則に従う (Fig.10のAからB)。その後のスケール成長とともに拡散律速に遷移する (Fig.10のBからC)。次により高い温度条件では、直線則の酸化速度は変わらないものの (Fig.10のAからD)、直線則から放物線則への遷移は遅くなり、放物線則時の酸化速度は速くなる (Fig.10のDからE)。この速度則の遷移のタイミングがスケールの層構造がFe単層からFe₂O₃、Fe₃O₄、FeOの三層構造への変化する時であり、かつブリスターが発生開始する時間でもある。従って、温度が高いほどブリスター発生開始時間が長くなることが説明できる。

ブリスター発生有無への温度依存性はスケールの密着性に関係していると考えられる。本実験で用いた鋼材に生成するスケールを機械的に剥離させるときに必要な力、いわゆるスケールの密着力を測定した結果を図.11に示す。スケールの密着力には温度依存性があり高温になるほど密着力は低下する⁶⁾。一方、スケール／鋼界面ではCO、CO₂、N₂

Fig. 11. Relationship between the scale adhesive force and the temperature⁶⁾.

Fig. 12. Schematic image of the relationship between the blister initiation time and the temperature.

のガス発生がある。COとCO₂のスケール／鋼界面でのガス圧はスケールの密着力を十分上まわり、スケールを剥離させることがブリスターの発生開始の原因であると推定される⁶⁾。これらのガス発生の圧力に対して、スケールの密着力が等しくなる場合がブリスター発生の下限温度となると考えられる。従ってこのブリスター発生の下限温度はスケールの密着力に依存すると推定される。

ブリスター発生の温度と酸化時間の関係をFig.12のように示すように示すことができる。ブリスター発生開始時間はスケールのFe₂O₃層が生成し始める時間であり、直線則から放物線則に遷移する時間と等しい。温度が高いほどブリスター発生開始は遅くなる。一方、ブリスターが発生する臨界温度がある。これはスケール下部で発生するCO、CO₂、N₂ガスの圧力がスケールの密着力と等しくなる温度と推定される⁶⁾。筆者らはブリスターの発生限界はスケールの変形能ではなく、スケール密着性で決まると考えている。これは高温ではFeOの降伏応力よりスケールの密着力の方が小さいからである⁶⁾。この臨界温度を超えるとスケール下部でのガス圧力がスケールの密着力を超えてスケールが剥離する。

5. 結論

鋼材酸化時のブリスター発生に及ぼす雰囲気中の酸素濃度の影響を調査し、下記の結論を得ることができた。

(1) スケールがFeO単層あるいはFeO、Fe₂O₃の二層構造の場合にはブリスターは発生しない。

(2) ブリスターはスケールがFeO単層からFe₂O₃、Fe₃O₄、FeOの三層構造に変化する時に発生する。

(3) スケール生成に伴いスケール内に発生する圧縮応力は、スケールがFeO単層からFe₂O₃、Fe₃O₄、FeOの三層構造に変化する時点では、ほとんど解放される。このことからスケール内の圧縮応力がブリスター発生の主要因ではない。

(4) スケール／鋼界面でのCO、CO₂、N₂のガス発生がブリスターの発生の主要因と推定される。

(5) スケール生成時にスケール／鋼界面でCO、CO₂、N₂のガス発生がある状態で、スケール最表層にガス透過性の低いFe₂O₃層が生成することで、これらのガス圧力によりスケールが剥離するのがブリスターの発生機構であると推定される。

文 献

- 1) R.Griffith: *Heat Treating and Forging*, **20**(1934), 447.
- 2) R.Rolls: *Metallurgie*, **VII**(1967), 53.
- 3) F.Matsuno: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **20**(1980), 413.
- 4) T.Kizu, Y.Nagataki, T.Inazumi and Y.Hosoya: *ISIJ Int.*, **41**(2001), 1494.
- 5) S.Modin and E.Tholander: *Metal Treat.*, **28**(1961), 261.
- 6) Y.Kondo, H.Tanei, N.Suzuki, K.Ushioda and M.Maeda: *ISIJ Int.*, **51**(2011), 1696.
- 7) Y.Kondo, H.Tanei, K.Ushioda, M.Maeda and Y.Abe: *ISIJ Int.*, **52**(2012), In press.
- 8) R.Y.Chen and W.Y.D.Yuen: *Oxid. Met.*, **70**(2008), 39.
- 9) P.K.Foster and A.J.Welch: *Trans. Faraday Soc.*, **52**(1956), 1926.
- 10) R.Y.Chen and W.Y.D.Yuen: *Oxid. Met.*, **56**(2001), 89.
- 11) N.Birks and G.H.Meier: *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold, London, (1983), 175.
- 12) H.T.Abuluwefa, R.L.L.Guthrie and F.Ajerssch: *Metall. Mater. Trans. A*, **28A**(1997), 1633.
- 13) H.T.Abuluwefa, R.L.L.Guthrie and F.Ajerssch: *Oxid. Met.*, **46**(1996), 423.
- 14) A.Rahmel: *Werkstoffe und Korrosion*, **23**(1972), 95.