

鋼表面のスケール生成時におけるブリスタリング挙動

Blistering Behavior during Oxide Scale Formation on Steel Surface

近藤 泰光*
Yasumitsu KONDO多根井 寛志
Hiroshi TANEI鈴木 規之
Noriyuki SUZUKI潮田 浩作
Kohsaku USHIODA前田 宗之
Muneyuki MAEDA

抄 録

鋼材表面疵の原因となるブリスタリングの発生挙動を調査した。ブリスタリングとは鋼材が高温で酸化される際にスケールが剥離する現象である。ブリスタリングには核生成とそれにつづく成長過程があることを示した。核生成段階ではスケール/鋼界面でスケールが剥離する。その際のブリスター内部のガスはCO、CO₂、N₂からなり、ブリスター内部で鋼表面が酸化され、成長段階ではブリスター内部のガスはN₂のみであり、ブリスター内部で鋼表面は酸化されない。

Abstracts

Blistering occurs when oxide scale is swollen during oxidation. Blistered scale causes surface defect problems when it is rolled. Present study investigated the nucleation and growth behavior of blistering when steel is oxidized at high temperature. The following conclusions are drawn. Blistering phenomenon has the nucleation and growth process. At the nucleation stage scale is delaminated at the scale/metal interface. The gas compositions inside blisters at this stage are CO, CO₂, and N₂. The steel surface inside blisters is oxidized while the stage changes from nucleation to growth. At the growth stage, the separated steel surface from the scale is not oxidized.

1. 緒 論

熱間圧延中に鋼材表面の酸化スケールが剥離して膨れるブリスタリングという現象がある。ブリスターが発生した状態で鋼材が圧延されると表面疵の原因となることが知られている。鋼材の表面疵を防止するためにも、ブリスターの発生機構を理解することが重要である。ブリスターの発生はスケール生成に伴う成長応力^{1,4)}あるいはスケール/鋼界面での鋼材からのガス発生^{1,2,5,6)}が関与するという主にふたつの機構が報告されている。Griffiths¹⁾は様々な雰囲気条件での実験を行い、純酸素雰囲気や加湿した雰囲気ではブリスターの発生が抑制されることを示している。松野³⁾はブリスター発生挙動への温度の影響を調査し、950~1000℃の温度域で最も発生しやすいことを示し、ブリスターの発生原因がスケールの成長応力に起因すると推定した。木津⁴⁾はブリスター発生開始時間への合金元素の影響を調査するとともに、スケール成長時のスケールの集合組織の解析からスケールの成長応力が主要因であると報告している。

一方、鋼材の炭素濃度が高い場合にブリスターが発生しやすい⁶⁾。この結果はスケール下部での脱炭によって発生するCOやCO₂ガスがブリスターの発生原因であることを示している。Chen⁷⁾は850~1180℃の温度域での短時間での酸化を調査し、ブリスターは試料の端の表面が滑らかな部位から発生することを明らかにしている。このようにブリスターの発生挙動を示す多くの報告があるものの、ブリスターの核生成から成長に関する詳細な報告は少ない。本研究はブリスターの発生原因を解明することを目的として、ブリスターの発生から成長過程を調査する。

2. 実験方法

表1に示す化学成分の鋼材を供試材とした。試料は30mm×30mm×4mmのサイズとし、表面を研削して使用

表1 供試材の化学成分
Chemical compositions of the sample (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Al
0.16	0.071	0.7	0.008	0.008	0.018

* プロセス研究所 一貫プロセス研究部 首席主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

表2 実験条件
Experimental conditions

No.	Temperature	Oxidizing atmosphere and oxidation time
A	950 °C	Air × 120 s
B	1000 °C	Air × 120 s
C	950 °C	Air × 12 s
D	950 °C	(21%O ₂ +31%H ₂ O+48%N ₂) × 120 s
E	1000 °C	(1%O ₂ +31%H ₂ O+68%N ₂) × 30 s → Air × 17 s

した。赤外線加熱炉を用いて所定の温度と雰囲気中で加熱した。いずれの条件においても目標とする温度までをN₂雰囲気中で試料を加熱し、その温度で1時間保持した。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。酸化条件は表2に示す5条件である。炉内への雰囲気ガスの導入量は10NL/minとした。酸化後はN₂雰囲気で試料を冷却した。但し、プリスター内部のガス組成を測定する条件Eでは、Heガス雰囲気で冷却した。酸化中の試料をビデオにて観察し、プリスターの発生と成長過程を記録した。

酸化後のプリスターの発生状況を観察した。また条件Aについてはプリスター発生部位の断面を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。また、スケールの組成を求めるために、グロー放電発光分光分析 (GD-OES) にて深さ方向の元素分布を測定した。

条件Eではプリスター内部のガスを測定した。酸化後冷却されたサンプルの表面をエポキシ系樹脂の真空用接着剤でコーティングした。硬化後に真空チャンバー内にドリルを有する装置で切削しながら放出されるガスを質量分析計にて質量電荷比 (以下質量数と略す) 毎のスペクトル強度を測定した⁸⁾。

3. 実験結果

3.1 条件A

大気雰囲気の950°Cで酸化させた場合 (条件A) の酸化中の試料外観を図1に示す。酸化雰囲気への切り替え後約14秒後にプリスターが発生し始める (図1(a))。19秒後にはプリスターは次第に大きく成長し、隣あったものと合体する場合もある (図1(b))。一方でほとんど成長しないものもある (図1(c))。29秒後にはプリスターの成長はほとんど停止する (図1(d))。冷却後に取り出し膨らんだスケールを除去した試料 (図1(e)) は高温の炉内での観察状態と一致している。プリスターが最初に発生した部分はその後成長する同一のそのほぼ中心に位置している。五か所からのプリスターの発生が図1(a)のArea 1に見られる。

そのプリスターは成長してひとつに合体する (図1(b)~(d))。図1(e)のArea 2を拡大して図2に示す。プリスターの発生開始場所は黒くなっている。その後プリスターが成長した部位は酸化されておらず金属光沢を有している。このように、プリスターにはその発生段階と成長段階とが認

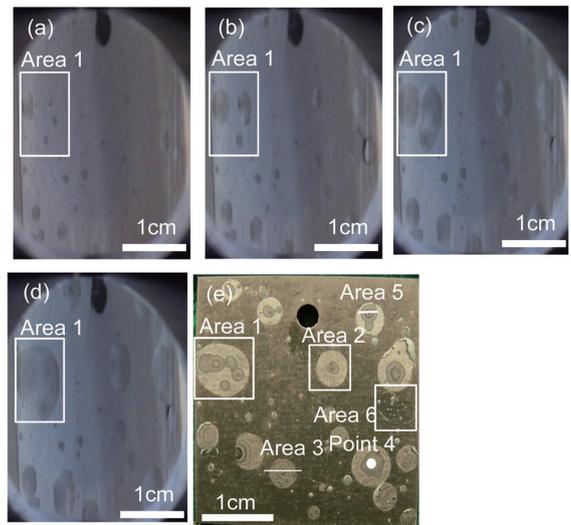


図1 条件Aの実験時の試料外観
(a) 14秒 (b) 19秒 (c) 24秒 (d) 29秒 (e) 酸化後
Surface appearances during and after the oxidation at 950 °C in Condition A
(a) 14s. (b) 19s. (c) 24s. (d) 29s. (e) After the oxidation.

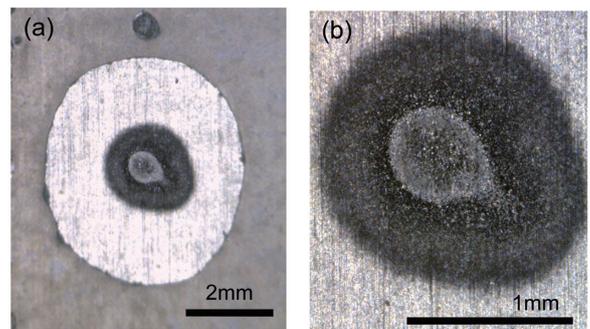


図2 図1のArea 2の拡大写真
(a) プリスター部全域 (b) プリスター内部の拡大
Magnified blister at Area 2 in Fig. 1
(a) Whole blister. (b) Magnified blister center.

められる。また、加熱されている試料を直接観察することでプリスターの発生から成長挙動を観察できることもわかる。

図1(e)のArea 3に示す発生部位の断面の光学顕微鏡写真を図3に示す。プリスター中心の黒色部にはスケールが生成しており、周辺部の金属光沢部分にはスケールは生成していない。黒色部のスケールはプリスター中央では厚く、端部では薄くなっている。

プリスター中央部に生成した黒色部スケールの深さ方向の元素分布をGD-OESにて測定した結果を図4(a)に示す。一方、プリスターの発生していない正常部を同様に測定した結果を図4(b)に示す。黒色部 (図4(a)) ではスケール厚がなだらかに変化する部分を測定しているために、界面に濃化する元素がブロードに分布して測定される。黒色部のスケールはスケール内にはMnが分布しており、界面にはSiが濃化しており、銅内部にCが分布している。正常部 (図4(b)) と比較して大きな特徴の差は見られない。

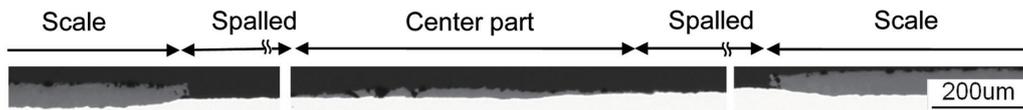


図3 図1のArea 3の断面の光学顕微鏡写真
 (a) ブリスター部全域 (b) ブリスター内部の拡大
 Optical microscope image at the cross section of the blister at Area 3 in Fig. 1
 (a) Whole blister. (b) Magnified blister center.

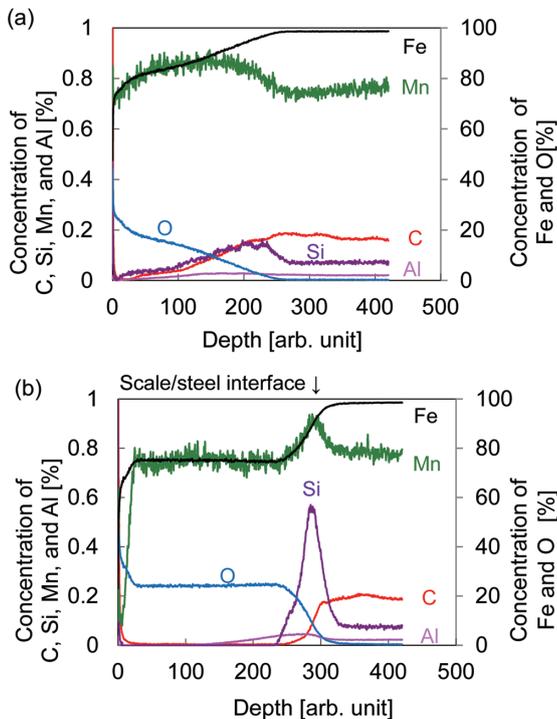


図4 図1に示すサンプルのGD-OES分析結果
 (a) ブリスター中央部 (図1のPoint 4) (b) 通常のスケール生成部位
 GD-OES measurements on the sample shown in Fig. 1
 (a) At the blister center (Point 4 in Fig. 1). (b) At a normal scale area.

図1(e)のArea 5のブリスター内部の黒色部スケール断面のSEM観察結果を図5に示す。スケール内に析出物等はみられず、均一な組織である。図5に示す三か所においてエネルギー分散X線分光法(EDX)での測定を行った結果を表3に示す。スケール/鋼界面にはO, Fe, Siを検出しており、ファイアライト(Fe_2SiO_4)が界面に析出していると考えられる。これらを測定したブリスター内部のスケールはSiを含有する鋼のスケールで、特異な組織は認められない。

3.2 条件B

1000℃の温度条件で酸化させた場合(条件B)の酸化中の試料外観を図6に示す。酸化開始から17秒でブリスターが発生開始する(図6(a))。この発生初期のブリスターのサイズは950℃の場合(条件A)のそれよりも大きい。その後、ブリスターは若干成長して、合体する場合もある(図6(b), (c))。酸化開始から29秒でブリスターの成長は停

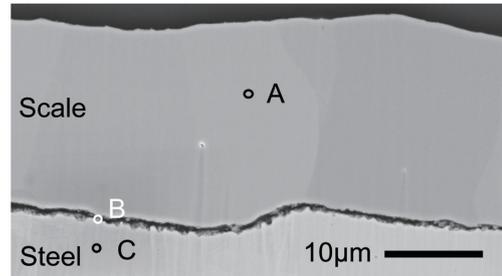


図5 図1のPoint 5部断面のSEM像
 SEM image of the scale formed at the center of the blister at Point 5 in Fig. 1

表3 図5に示す部位のEDX分析で検出される元素
 EDX analysis results at the points shown in Fig. 5

Point	Detected elements
A	O, Fe
B	O, Fe, Si
C	Fe

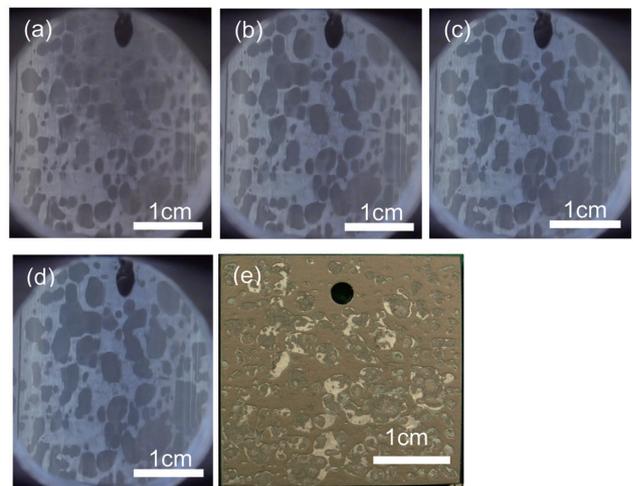


図6 条件Bの実験時の試料外観
 (a) 17秒 (b) 21秒 (c) 25秒 (d) 29秒 (e) 酸化後
 Surface appearances during and after the oxidation at 1000℃ in condition B
 (a) 17s. (b) 21s. (c) 25s. (d) 29s. (e) After the oxidation.

止する(図6(d))。剥離したスケールを除去後の試料外観(図6(e))とブリスターの成長過程(図6(a)~(d))とを比較すると、ブリスター発生初期に対応する部分が黒く酸化されており、その後成長した部位が金属光沢となっている。これは950℃の場合(条件A)と同様である。

3.3 条件 C

プリスター発生開始直後の状態を観察するために、12秒で酸化を終了させた条件Cの外観写真を図7に示す。膨らんだスケールを除去した部分は金属光沢となっており、下部のスケールの生成は確認できない。断面観察でもスケールの生成は確認されない。この結果はプリスターの発生から成長は次のような過程を経ることを示している。プリスターの発生開始時にはスケールが界面から剥離し、その後剥離部の銅表面が酸化され、さらに続く成長過程では界面からの剥離が進行するものの銅は酸化されない。これより、プリスターの発生段階と成長段階とは異なる機構で進行しているものと推定される。

3.4 条件 D

酸素濃度を大気と同じ21%とし雰囲気中に水蒸気を加えた条件(条件D)で酸化させた場合の実験後の試料外観を図8に示す。この条件は条件Aとほぼ同一であるが、雰囲気中に水蒸気を含んでいる点が異なるだけである。膨らんだスケールを除去したところ、プリスターの周辺部も酸化している点を除いて、プリスターの発生から成長の過程は条件Aに似ている。

3.5 条件 E

17秒間だけ酸化させプリスター発生初期段階で酸化を

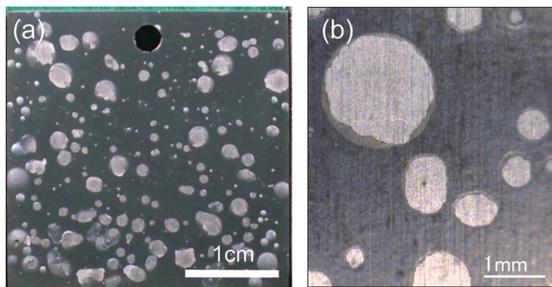


図7 950°Cで12秒間酸化した後の試料の外観写真
(a) 試料全体 (b) 拡大写真

Surface appearances of the sample oxidized for 12s at 950°C in Condition C

(a) Whole surface area. (b) Magnified image.

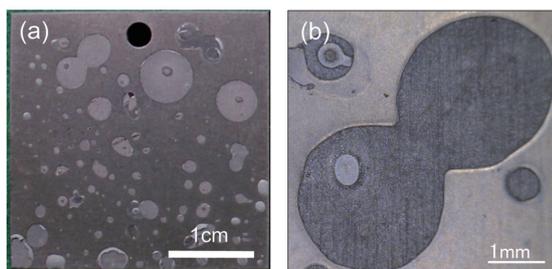


図8 950°Cで120秒間酸化した後の試料の外観写真
(a) 試料全体 (b) 拡大写真

Surface appearances of the sample oxidized for 120s at 950°C in the atmosphere with water vapor in Condition D

(a) Whole surface area. (b) Magnified image.

停止した条件Eの試料外観と表面を樹脂でコーティングした状態の写真を図9に示す。四か所でプリスター内部のガス組成の測定を行い、図9に示すPoint 2およびPoint 3から有意なガスを検出している。他の二か所では酸素と考えられる質量数32を10%程度検出しており大気が侵入していると考えられる。

Point 2でのガス放出時およびバックグラウンド時の、質量スペクトルを図10に示す。ここでバックグラウンドとは測定位置をドリルで切削中にガス放出がある直前に測定したスペクトルである。バックグラウンド(図10(a))と比べて、ガス放出時検出される有意な質量数は12, 14, 15,

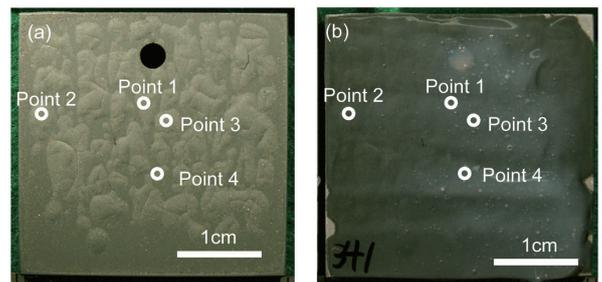


図9 条件Fで酸化した後の試料の外観写真
(a) 酸化後の試料表面 (b) 表面の樹脂コーティング後
Surface appearances with gas analysis points of the sample in Condition F

(a) After the oxidation. (b) After the resin coating.

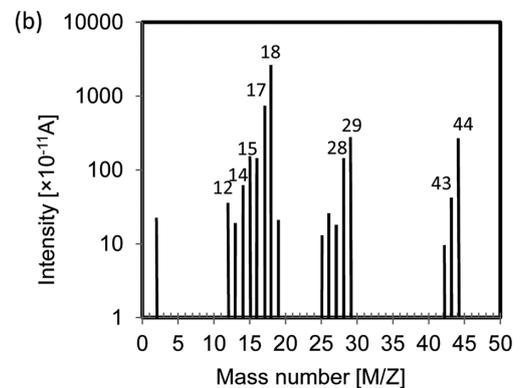
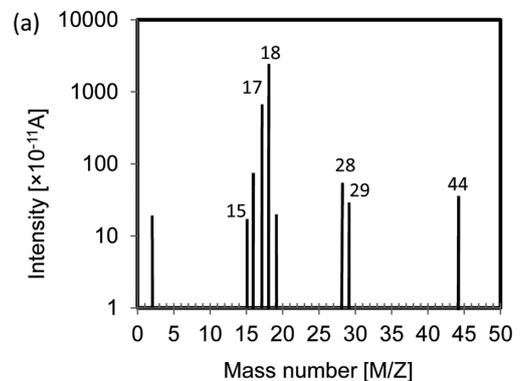


図10 図9のPoint 2のプリスター内部のガス分析結果
(a) バックグラウンド (b) ガス放出時
Gas analysis results at Point 2 in Fig.9 by mass spectroscopy method
(a) At the background. (b) At the peak.

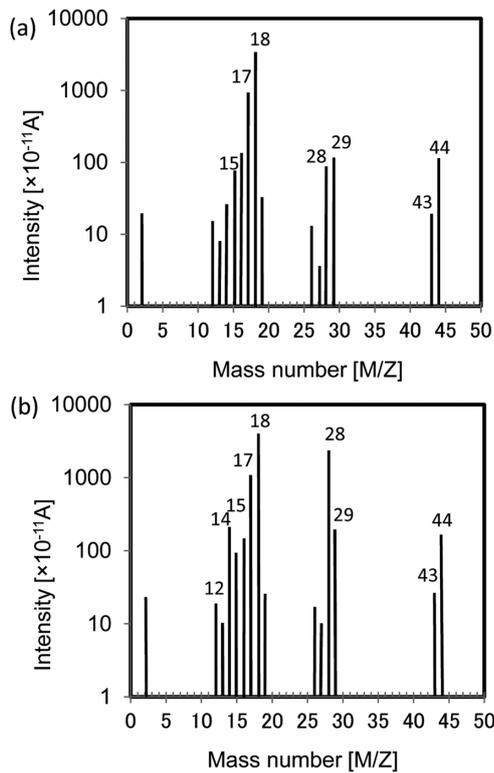


図 11 図9の Point 3 のプリスター内部のガス分析結果
(a)バックグラウンド (b)ガス放出時
Gas analysis results at Point 3 in Fig.9 by mass spectroscopy method
(a) At the background. (b) At the peak.

18, 28, 29, 43, 44である(図10(b))。質量数18は掘り進むに従って増加しており、樹脂から放出される水分であると考えられる。質量数28を顕著に検出している(図10(b))。これはCOあるいはN₂と考えられる。それぞれのフラグメントであるCあるいはNの質量数の12と14を考え、質量数12も質量数14も有意に検出されることから、COとN₂が共に存在していることが確認できる。また質量数44はCO₂と考えられる。15, 29, 43は本実験に関与すると思われる適当なガスがなく、樹脂から放出される炭化水素系のガスと考えられる。

Point 3でのガス放出時およびバックグラウンド時の、質量スペクトルを図11に示す。バックグラウンドと比べて、ガス放出時検出される有意な質量数はPoint 2同様に、12, 14, 15, 18, 28, 29, 43, 44である。

プリスターの発生に関与していると考えられる質量数12, 14, 28, 28, 44の測定結果を整理して図12に示す。Point 2ではバックグラウンドと比較して12, 14, 28, 44の質量数が増加している(図12(a))。18はバックグラウンドとほぼ同じレベルである。Point 3もPoint 2と同様の結果である(図12(b))。これらの結果から、プリスターの発生初期にはCO, CO₂, N₂のガスが内部に存在することを示している。

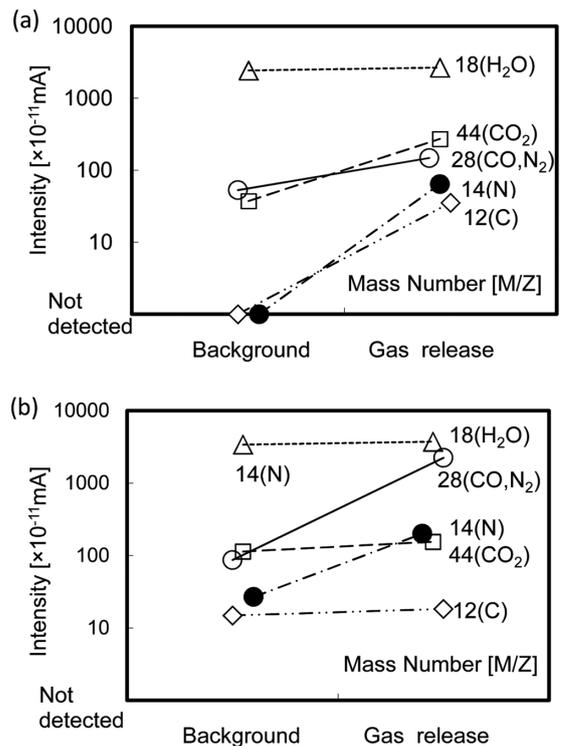


図 12 バックグラウンドとガス放出時の分析結果の比較
(a)図9の Point 2 の測定 (b)図9の Point 3 の測定
Comparison of the peak and the background in the gas spectroscopy measurements
(a) At Point 2 in Fig. 9. (b) At Point 3 in Fig. 9.

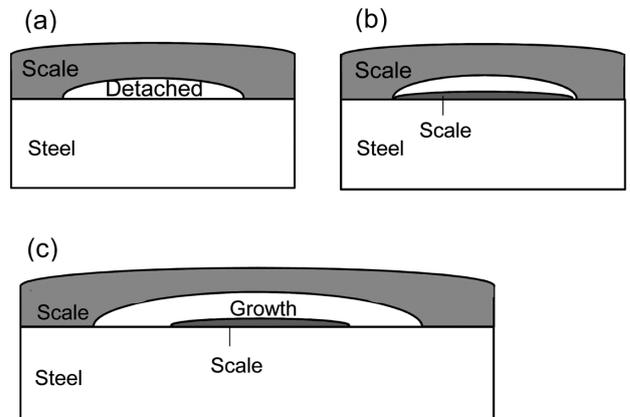


図 13 プリスターの核生成および成長段階の模式図
(a)核生成段階 (b)プリスター内部での鋼の酸化 (c)プリスターの成長
Schematic illustration of nucleation and growth process of blistering
(a) Blister nucleation. (b) Oxidation inside blister. (c) Blister growth.

4. 考 察

950℃で実験した条件Aと条件Cからわかるプリスターの成長過程を模式的に図13に示す。Rolls²⁾はプリスタリング現象には核生成、合体、収縮、破裂の過程があることを示している。実験結果をもとにこれらの過程について議論する。

4.1 核生成

プリスターの核生成は酸化開始から短時間で開始する。この状態でのプリスター内部には、CO、CO₂、N₂ ガスがプリスター内部に存在していることを確認している (図 12)。プリスタリングの発生はスケール生成に伴う成長応力¹⁴⁾や鋼材からのガス発生^{1,2,5,6)}に起因すると考えられているが、この結果はガス発生が関与していることを示唆するものである。しかしながらその特定にはさらなる調査が必要である。

核生成の位置は酸化前の表面状態からも観察した範囲では特異な点は見られない。池田⁹⁾はプリスターの発生起点としてアルミナ系非金属介在物が関与していると指摘している。本研究で、プリスターの発生起点となっているプリスター下部のスケール生成部を、GD-OES による元素分布 (図 4)、および SEM による組織観察 (図 5 および表 3) で調査しているが、観察した範囲では発生起点となるような特異な組織は観察されていない。表層をより拡大した *in-situ* での観察手法⁹⁾で酸化時の相変化をとらえることができてきている。そのような観察がプリスターの発生起点の調査にも有効と考えられる。

核生成から成長への移行時に、プリスタリングにより剥離したスケール下部が酸化される (図 13(c))。この酸化はわずか数秒で進行している。核生成段階では鋼が酸化されていないこと (図 7) から、雰囲気中の酸化性ガスがスケール内部に侵入したとは考えられない。プリスター内部はウスタイトと鋼がガスを通して接しており、両者が平衡する酸素分圧になっていると考えられる。内部に O₂ ガスが存在すると考えると酸素分圧は 2×10^{-17} atm 程度と推定され、この酸素分圧では短時間で鋼が酸化されたことを説明することができない¹⁰⁾。

従って、次に示すように剥離したスケールがプリスター

内部のガスを介して鋼を酸化させる解離機構^{10,11)}のような酸化を考える必要がある。図 14 で解離機構について説明する。ボイド等でスケールと母金属とが離れた状態にあり、その中に CO-CO₂ あるいは H₂-H₂O のガスが存在する場合、剥離したスケールが酸素を放出し、CO ガスを CO₂ ガスに酸化させて生成した CO₂ ガスが鋼を酸化することができる。核生成後のガスの測定結果で CO と CO₂ を検出しており、これらのガスによる解離機構がプリスター下部の酸化に関与していると推定される。

プリスター内部のスケールは、中心から周囲にかけて徐々に薄くなっており (図 3)、プリスター発生後に、前述したような CO-CO₂ が関与する解離機構で下部の鋼が酸化されるものの、その後の成長過程では鋼側は酸化されていないことから、CO ガスと CO₂ ガスがプリスター内部から徐々に消失していく機構を考える必要がある。

まず、プリスター内部のガスがスケールを通して放出されていく機構が考えられる。スケールにガス透過能があれば説明できるが、逆に雰囲気中の大気も侵入する可能性があり、プリスターの周辺部が酸化されていないことから、実験結果と矛盾する考えである。

次に、プリスター内部の CO ガスと CO₂ ガスが時間とともに消失する機構 (図 15) を考える。スケールを通しての

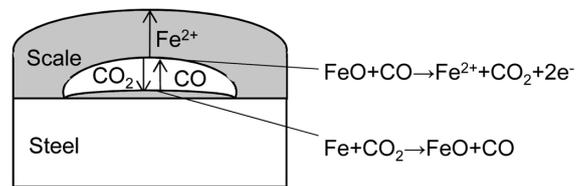


図 14 プリスター内部での解離機構による鋼の酸化
Dissociative process within blisters
Separated scale oxidized steel surface by this process.

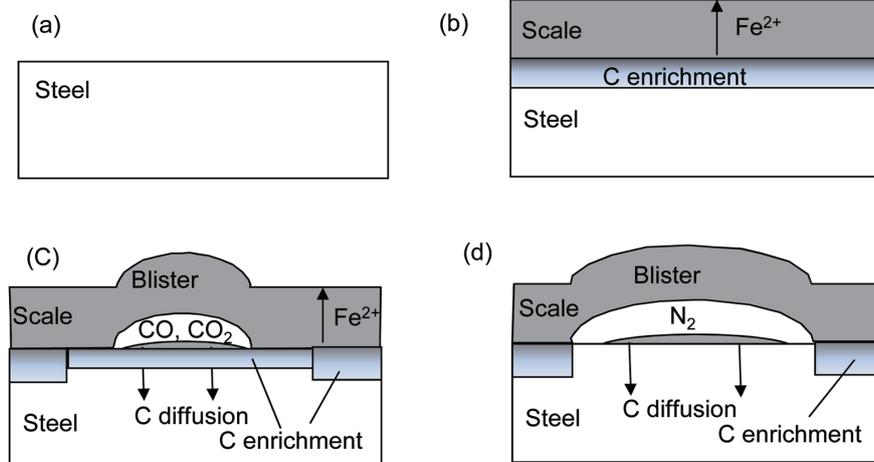


図 15 想定するプリスターの発生機構
(a) 酸化前 (b) 酸化による C 濃化 (c) スケールの剥離とプリスター内部の鋼
Assumed mechanism of blister nucleation

(a) Before oxidation. (b) Scale formation and carbon enrichment. (c) Scale separation and steel oxidation under the separated scale. (d) CO and CO₂ gas consumption and blister growth.

CO ガスの透過能が高い場合には、鋼が酸化する際に鋼表面が脱炭することが示されている¹²⁾が、上述したようにプリスター発生時のスケールのガス透過能は低いことが想定され、その場合は図 15(b) に示すように界面近傍の鋼中に C が濃化することが知られている^{12,13)}。このような場合、スケール/鋼界面の近傍の鋼中の C 活量が増加することで、スケール/鋼界面では (1) 式および (2) 式が右側に進行し、スケール/鋼界面の CO と CO₂ の分圧が増加する。スケール/鋼界面では FeO/Fe が平衡する CO と CO₂ の分圧比になると考えられる。これらのガスがプリスター発生の原因と仮定すると、CO、CO₂ のガスの圧力がスケールを剥離させる臨界圧を超えることでプリスターが発生すると考えられる (図 15(c))。

プリスター発生でスケールが剥離した部位では鋼の酸化は停止するために、C 濃化は進行しなくなり、逆に濃化した C は鋼内部に拡散し始める (図 15(c))。これによりプリスター発生部位の C 活量が徐々に低下する。それに従い、(1) 式と (2) 式の反応が左向きに進行し始め、鋼側が酸化される。これらの反応に関与しない N₂ は依然プリスター内部に残存すると考えられ、その後の成長過程では鋼は酸化されない (図 15(d)) ことも説明できる。



4.2 核生成条件

次にスケールの密着力、スケールの変形能、スケール/鋼界面のガス圧力を考慮してプリスターが発生開始する核生成条件について考察する。

まず、高温状態でのスケールの密着性を推定する。スケールを剥離させる際の荷重を測定する実験を行った。以下に測定方法を示すが、これは申田ら¹⁴⁾が行った方法と同様である。直径 10mm の二つの試験片を冷間で上下試料間を 10mm 離して設置させた。最初窒素雰囲気中で試料を酸化温度まで加熱した後に、大気を導入して試料を酸化させた。その後上側試料を下降させて、一定荷重で押し付けたままの状態を維持してスケール同士を接着させた。スケールが接着後に、雰囲気窒素を切り替えてから上下の試料を引き離しその時の荷重変化を測定した。対象とする材料のスケール/鋼界面でスケールが完全に剥離することができた場合のみ実験が成立したとみなし、スケール剥離時の最大荷重をスケールの密着力とした。

得られたスケールの密着力の測定結果を図 16 に示す。1000℃ 以上ではプリスターが発生して測定ができなかった。スケールの密着力は温度が高いほど低下する傾向にあることが分かる。この傾向については Krzyzanowski からも同様の結果を報告している¹⁵⁾。また密着力は 1MPa から 2MPa 程度の範囲である。この値は申田ら¹⁴⁾の実験値よりもかなり低い値である。

次にスケールの変形を考える。高温で鋼上に生成するスケールの主成分は FeO である。FeO の降伏強度についてはいくつかの報告がある¹⁶⁻¹⁸⁾。日高ら¹⁸⁾の研究では 900℃ から 1000℃ の温度範囲で 4MPa から 1MPa の値と報告されており、図 17 にその値を示す。また測定したスケールの密着力もあわせて図 17 に示すが、スケールの密着力は降伏応力より小さい値となる。これはプリスター発生条件がスケールの密着力で決まることを示している。

さらに、スケール/鋼界面でのガス発生圧力について考察する。スケール/鋼界面の CO 分圧と CO₂ 分圧は (1) 式および (2) 式にそれぞれ示すように、鋼表面の C 活量と平衡していると考えられる。これまでに議論してきたように、スケール生成時には炭素が鋼表面に濃化し C 活量が上昇する。これにより CO 分圧も CO₂ 分圧も上昇する。 γ 鉄中の炭素活量¹⁹⁾を考慮すると、950℃ の温度条件で約 0.5 質量% の C 濃化でスケールの密着力である 1.5MPa に到達する。図 17 に示すようにプリスターの核生成条件は、スケール/鋼界面のガス圧力がスケールの密着力と等しくなった

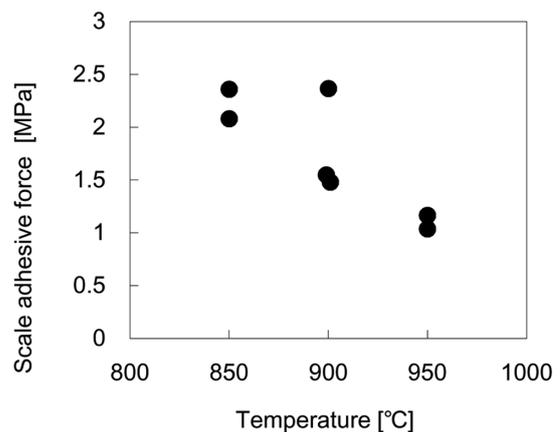


図 16 測定したスケールの密着力
Measured scale adhesive force

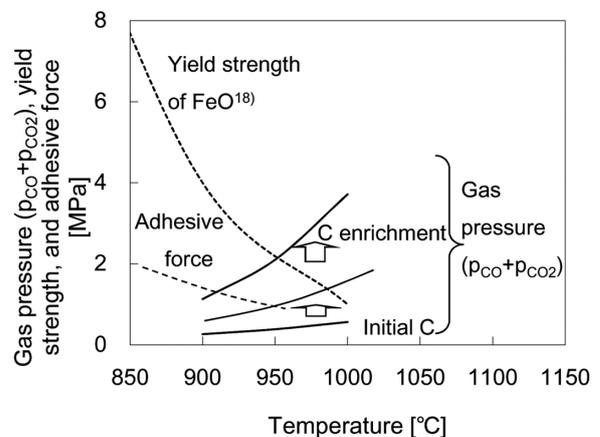


図 17 スケール/鋼界面で鋼中の C と平衡する CO、CO₂ の分圧および鋼の降伏強度およびスケールの密着力
Gas pressure of CO and CO₂ equilibrated carbon in γ -steel at the scale/steel interface including yield strength of FeO and scale adhesive force

場合と考えることができる。CO ガスと CO₂ ガスの圧力以外に N₂ ガスの発生圧力も考慮して考える必要がある。しかしながら、図4に示した GD-OES 分析では、スケール／銅界面にて顕著な C の濃化は観察されていない。冷却中に C が拡散した可能性も考えられ、ガス発生に関してはさらなる研究が必要である。

4.3 成長

プリスターは少しずつ膨らんで成長する。この成長過程でスケールが剥離した部位では銅表面は酸化されず界面で剥離したままの状態となる。上記の考察から内部には N₂ ガスが含まれていると考える。この成長過程の駆動力としてはスケールの成長応力¹⁴⁾あるいは窒素放出²⁾等の機構が作用していると推定される。プリスター内部の N₂ ガスは酸化前の窒素雰囲気での保持時の窒化によるものと考えられ、プリスターの成長に関与している²⁰⁾。

成長過程においても前述したような解離機構(図14)が作用した場合には剥離したスケールの下部が酸化されることが予想される。雰囲気に水蒸気を含有する場合(条件D)にはスケールを通して水素が内部に侵入することができ^{10,11)}ために、プリスターの成長過程においても銅表面が酸化した(図8)ものと考えられる。

4.4 破裂と収縮

条件Aの状態ではプリスターの収縮と破壊も観察されている。酸化開始18秒から19秒の間にその現象を見ることができる。図18にその過程を示す。試料の右側にある膨らんだプリスター(図18(a))が破裂してすぐに収縮する(図

18(b))。その直後に破裂部近傍のスケール表面が黒くなり(図18(c))、その後、徐々に元の明るさに戻っている(図18(d), (e), (f))。これはプリスター内部からガスが放出されたためと考えられる。プリスター内部ではウスタイトと鉄が平衡する低酸素分圧であると考えられるために、ガス放出により表面が一瞬還元されたためと推定される。

5. 結 論

本研究では銅が高温で酸化される時のプリスタリングの核生成から成長過程を調査し、下記の結論を得た。

- 1) プリスターは核生成と成長の過程を経る。
- 2) プリスターの発生時はスケール／銅界面でスケールが剥離し、その時のプリスター内部には CO, CO₂, N₂ のガスが含まれている。
- 3) プリスターの核生成から成長への移行時に、プリスター内部の銅表面が酸化される。
- 4) プリスターの成長過程ではスケール／銅界面でスケールが剥離し、その内部は酸化されない。

参考文献

- 1) Griffith, R.: Heat Treating and Forging. 20, 447 (1934)
- 2) Rolls, R.: Metallurgie. VII, 53 (1967)
- 3) Matsuno, F.: Transactions of ISIJ. 20, 413 (1980)
- 4) Kizu, T., Nagataki, Y., Inazumi, T., Hosoya, Y.: ISIJ International. 41, 1494 (2001)
- 5) Modin, S., Tholander, E.: Metal Treatment. 28, 261 (1961)
- 6) Ikeda, K.: ISIJ Technical Society, Rolling Theory Div. 132nd Meeting. 2010
- 7) Chen, R.Y., Yuen, W.Y.: Oxidation of Metals. 70, 39 (2008)
- 8) Otsubo, T., Goto, S., Yaduda, H.: Tetsu-to-Hagané. 68, 150 (1982)
- 9) Melfo, W.M., Dippenaar, R.J.: J. Microscopy. 225, 147 (2007)
- 10) Fujii, C.T., Meussner, R.A.: J. Electrochem. Soc. 111, 1215 (1964)
- 11) Rahmel, A., Tobolski, J.: Corrosion Science. 5, 333 (1965)
- 12) Nishida, K., Narita, T.: Introduction to High Temperature Oxidation of Metals. Maruzen, Tokyo, 1988, p. 185
- 13) Baud, J., Ferrier, A., Manenc, J., Benard, J.: Oxidation Metals. 9, 69 (1975)
- 14) Kushida, H., Maeda, Y.: CAMP-ISIJ. 19, 398 (2006)
- 15) Krzyzanowski, M., Beynon, J.H.: ISIJ International. 46, 1533 (2006)
- 16) Matsuno, F., Nishikida, T.: Tetsu-to-Hagané. 71, 1282 (1985)
- 17) Matsuno, F., Nishikida, T.: Tetsu-to-Hagané. 72, 482 (1986)
- 18) Hidaka, Y., Nakagawa, T., Anraku, T., Otsuka, N.: J. Japan Inst. Metals. 64, 291 (2000)
- 19) Gurry, R.W.: Transactions of AIME. 188, 671 (1950)
- 20) Kondo, Y., Tanei, H., Ushioda, K., Maeda, M., Abe, Y.: ISIJ International. 52, 1650 (2012)

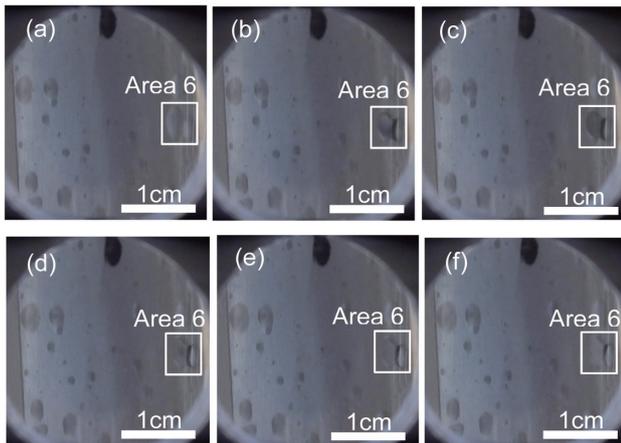


図18 条件Aでのプリスターの破壊

(a) 破壊の13秒前 (b) プリスター破壊時 (c) 破壊の0.03秒後 (d) 破壊の0.36秒後 (e) 破壊の0.73秒後 (f) 破壊の1秒後

Blister collapse process in Condition A

(a) 0.03s before the collapse. (b) Blister collapse. (c) 0.03s after the collapse. (d) 0.36s after the collapse. (e) 0.73s after the collapse. (f) 1s after the collapse.



近藤泰光 Yasumitsu KONDO
プロセス研究所 一貫プロセス研究部
上席主幹研究員 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



潮田浩作 Kohsaku USHIODA
技術開発本部 顧問 工学博士



多根井寛志 Hiroshi TANEI
プロセス研究所 一貫プロセス研究部
主任研究員 博士(工学)



前田宗之 Muneyuki MAEDA
大分製鉄所 生産技術部 生産技術室 主幹



鈴木規之 Noriyuki SUZUKI
鉄鋼研究所 利用技術研究部長 工学博士