技術論文

表面酸化物機能向上のためのその場解析

Dynamics of Oxide Films Using in-situ Analysis for Surface Properties of Steel Products

來村和潔* 土 井 西山佳孝 教 史 日 高康善 Kazuyuki KITAMURA Yoshitaka NISHIYAMA Yasuyoshi HIDAKA Takashi DOI 田泰斗 正木康浩 大塚伸夫 Nobuo OTSUKA Yasuto HIGASHIDA Yasuhiro MASAKI

抄 録

その場解析技術を中心とした解析技術により,高温酸化皮膜の挙動を明らかにし,鋼材の表面機能の 作用メカニズムを明らかにした例を報告した。酸化の初期過程でのO₂の吸着と酸化物層の成長挙動,成 長過程での添加元素により上昇した内部応力による成長速度抑制,破壊過程では,内部応力と破壊の挙 動や酸化皮膜の剥離特性に影響があると考えられるウスタイト変態挙動などを明らかにした。

Abstract

Dynamics of oxide films, such as initial stage, growth and fracture, reveal surface properties of steel by using in-situ analytical technique. In this article, we report O_2 adsorption and oxidation on Ni surface at initial stage of oxidation and the kinetics of low growth rate at growth stage. And at fracture stage, we also present the dynamics of stress and fracture and transformation of wüstite scale.

1. 緒 言

ステンレス鋼を含む鉄鋼材料は、大気や水溶液に曝され ると必ず表面金属は酸化され、酸化皮膜(スケール)で覆 われている。したがって、材料の表面が関与するすべての 反応は、酸化皮膜が関与しており、材料の表面機能の向上 には、この酸化皮膜が重要な役割を果たす。新日鐵住金(株) においても、酸化皮膜に着目した研究が数多くなされてき た。

鋼材製品の表面酸化皮膜に着目した研究として、室温で 形成した酸化皮膜による耐食性の向上技術を目的とした、 低合金鋼の大気腐食問題がある。鋼材表面のさびを、多種 の分析機器を駆使し、詳細に分析することにより、耐食性 の向上をもたらす元素や表面処理の作用機構を明らかにし ている¹⁴。

また,ステンレス鋼は室温において不動態皮膜と呼ばれ る自然酸化皮膜により耐食性をもたらしていることはよく 知られている。この自然酸化皮膜による耐食性向上を発展 させ,高温で予め酸化皮膜を生成し,高温水や超純水への 金属溶出低減や腐食性ガスに対する耐食性の向上を図る技 術において,松田は,ラマン散乱分光法などを用いて,こ の保護機能を有する酸化皮膜の生成条件による皮膜への影 響を調査している⁹。ステンレス鋼は,高温耐食材料としても,古くから利用されてり,繰り返し熱履歴という新たな使用環境に対応した材料も開発されている^{6,7}。

高温においては、反応が劇的に起こることから、表面酸 化皮膜の果たす役割は、一層重要になる。酸化皮膜層が環 境遮断の機能を担うため、酸化皮膜層が破壊されると金属 母材が直接環境に曝され、破滅的な反応により母材金属の 著しい消耗や焼損に至る。したがって、耐環境材料の開発 には、保護性を有する皮膜を形成、保持させることが重要 であり、使用する環境において、どのような酸化皮膜が、 どのように形成するのか、また、そこへ鋼材成分はどのよう な役割を果たすのかに帰着されるといっても過言ではない。

その一方,表面酸化皮膜が鋼材の表面機能へ影響を及 ぼす例は,鋼材製品だけでなく製造工程にも多数報告され ている。製造工程での酸化皮膜すなわちスケールが関与す る例としては,熱間圧延(以下熱延)スケール疵問題があ る。岡田らは,スケールを除去するプロセスである高圧水 デスケーリングに対する影響や熱延プロセスにおけるス ケール変形に着目した研究を行っている^{8,9}。また,近藤ら は,スケールが自発的に膨れて剥離する現象(ブリスタリ ング)に着目した研究を行っている^{10,11}。また,日高らは, スケールの主成分である種々のFe酸化物について高温強



図1 スケールの初期, 成長, 破壊の過程における挙動の鍵となる事象 Schematic illustration of key points of oxide films dynamics

度に着目した研究を行っている 12,13)。

このように、高温におけるスケールを含む表面酸化皮膜 は重要な役割を果たしているが、この表面酸化皮膜は、高 温で反応速度が早いため、経過時間や温度、雰囲気といっ た環境により刻一刻と変化し続けている。この変化のため、 どの時点における表面酸化皮膜に着目すべきなのか、問題 解決の鍵となっているかは手探りで研究がなされている場 合が多い。したがって、表面酸化皮膜の初期から成長過程、 冷却中などの破壊までを'知る'必要がある。これにより、 鋼材添加元素の役割の明確化、適正な成分配合等、鋼材開 発の指針を得ることが可能になると考えている。表面酸化 皮膜の各過程における挙動を理解する鍵となる事象を図1 にまとめる。

初期から成長過程,冷却中などの破壊の各過程において 表面酸化皮膜を知ること,すなわち解析する手法は,分析 技術の発展とともに,より微小な領域,より微量な検出量 へと高度化されてきた。これらと,電子機器などの周辺装 置の発展により,腐食環境や高温酸化環境といった実際の 表面酸化皮膜の生成している環境において,観察,分析を 実施する,その場解析技術が可能となってきた。その場解 析技術は,表面酸化皮膜の各過程における反応や挙動を直 接解析することができることから,非常に有力な解析手法 であるといえる。

本稿では、その場解析技術を中心とした解析技術により、 表面酸化皮膜の挙動を明らかにし、鋼材の表面機能の作用 メカニズムを明らかにした例を報告する。

2. 表面酸化皮膜生成の初期挙動

酸化の初期における挙動は、よくわかっていない。新居 によると、酸化初期の薄膜を中心に9つもの理論が提唱さ れている¹⁴⁾が、統一的な理解には至っていない。この原因 は、試験後の試料では、類推するしかないことと、皮膜の 厚みが薄く、微量かつ微小領域の解析技術が必要なためで あると考えられる。しかし、材料の耐環境性を評価する上 では、高温酸化環境での環境-材料界面でのガスと金属間 で進行する反応を詳しく調べることが重要であると考えら れる。

2.1 Ni の初期酸化過程

実用の合金材料における酸化現象は、合金元素の表面偏 析や内部酸化などの進行による界面での反応性の変化等か ら非常に複雑なものになることが予想される。これを紐解 くためには、まず純金属の初期酸化挙動から、理解する必 要がある。したがって、高温の酸化ガス共存下での金属表 面の変化については、いくつかの純金属を中心に詳細に調 べられ^{15,16)}ており、雰囲気ガスの化学吸着、解離、酸化物 の核生成、2次元成長、厚みの増加という酸化の基本的な 現象について有益な情報を与えてくれる。同様に、著者ら は、X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy, 以下 XPS 法)を SPring-8 により得られた高輝度な X 線を 励起源として、高感度にその場解析による Ni 表面の初期 酸化挙動の解明を行った¹⁷⁾。

XPS 法は, X 線をプローブとして試料に照射し, 放出される電子の運動エネルギーと強度を測定する分光法であり,酸化皮膜中に存在する元素の結合状態情報, 価数情報, 組成などの情報を得ることのできる, 表面分析の代表的な 手法の一つである。

SPring-8 は、兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高 性能の放射光を生み出すことができる大型放射光施設であ り、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、磁石によって 進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波(本報 では X 線)を利用した¹⁸。

超高真空中で清浄表面を得た後,室温で 5×10^{-4} Pa の微量な酸素ガスにより酸化層を形成させ,そのまま650 C (927K) へ昇温させた。この過程を,SPring-8 BL23SXUにて,XPS 法によりリアルタイム観察した。図2(a) に Ni2p3/2 のピークの室温保持における変化を示す。清浄な Ni に対し,O₂ 吸着し NiO 層が形成する様子を観測することができた。また,図2(b) には,その後の高温保持過程での NiO 層の成長がリアルタイムで追跡できた。



(a) O_2 adsorption process and oxidation process at room temperature

(b) Oxidation process at 650°C

本手法を用い,多元素な合金鋼の酸化初期の挙動調査も 進めている¹⁹⁾。これらにより,合金元素の各元素の役割の 明確化や作用機構が明らかにすることができ,鋼材開発の 新たな切り口として,開発の指針を得ることが可能になる と考えている。

3. 表面酸化皮膜の成長過程

表面酸化皮膜の成長速度は、成長過程における重要で基本的な知見の一つである。それは、表面酸化皮膜の成長速度により、鋼材の寿命が決定されるためである²⁰⁾。表面酸化皮膜の成長過程における有名な理論としては、Wagnerの酸化の理論がある²¹⁾。これによると、酸化皮膜の成長速度は、元素の拡散速度に依存する。しかし、その一方で、Kofstadによると、Cr₂O₃の成長速度は、3桁近い違いを持つことが報告されている²²⁾。この原因を明らかにする手がかりは、その場解析により'なにが、どのように'を明らかにすることにあると考えている。

ステンレス鋼の高温酸化皮膜の成長応力と RE 添 加効果

この 'なにが, どのように 'を明らかにするために, 著者 らは, ラマン散乱分光法を用いステンレス鋼の高温酸化皮 膜のその場観察を行った²³⁾。

ラマン散乱分光法は、物質のフォノン(格子振動)によ り入射光からフォノンのエネルギー分だけずれた周波数を もつラマン散乱光を分光により検出し、そのスペクトルが 物質の組成、構造に固有な形状(ピーク位置,ピークの数) を示すことを利用した結晶構造解析法である。分子レベル の構造情報を持つことから、X線回折法(X-ray diffraction, 以下 XRD 法)などでも評価しにくい結晶性の低い水酸化 物や酸化物の構造解析に広く用いられている。また、入射 光を可視レーザーとし分光領域も可視光領域とすることに より,窓材や水溶液や酸化ガスといった透明な物質は,測 定の障害とならず,光学顕微鏡と組み合わせ,数μmの空 間分解能を持ちながら,環境その場での構造解析が可能な ことも大きな特徴となっている。これにより,腐食生成物 層の構造解析^{24,25)}や,水溶液中でのその場分析²⁶⁾に用い られている。また,ラマン散乱ピークが,応力にも敏感な ことから,酸化皮膜の応力解析にも適用されている⁵⁾。

波長 514.5 nm の Ar イオンレーザーを入射光に用い, 17 mass%Cr ステンレス鋼および 25 mass%Cr-20 mass%Ni ステンレス鋼(以下 25Cr-20Ni)の 900℃における酸化皮 膜の成長の観測を行った²³⁾。得られたスペクトルからいず れの鋼材でも α -Cr₂O₃ 単層の皮膜が形成していることが判 明した。さらに、焼結した α -Cr₂O₃表面を用いた標準スペ クトルの温度依存性を予め測定し、この標準スペクトルか ら測定スペクトルへのピークシフト量を図3に示す。酸化 試験後の酸化物層が Cr₂O₃ 単層であることから、このピー クシフトは応力状態を示すと考えている。シフト量と応力 値との換算においては、高温における測定例がないため、 Mougin ら²⁰ による測定値を用い、図3の右軸とした。

図3が示すように、25Cr-20Niステンレス鋼 1.2mm 厚試 験片では、約0.7GPaの圧縮の内部応力が観測されたが、 17%Crステンレス鋼 1.2mm 厚試験片および 25Cr-20Niス テンレス鋼 0.1mm 厚試験片では、0.2~0.3GPaの圧縮の 内部応力と小さな値を示すことが判明した。これは、フェ ライトステンレス鋼であり材料強度が低い場合、高い場合 でも厚みが不足し基材として強度を発揮できない場合に は、母材が変形することにより皮膜への内部応力が緩和さ れることを示している。

同様の観測を 25Cr-20Ni に 0.03%程度希土類(Rare-earth: 以下 RE) 元素を添加したステンレス鋼を用いて行った^{6,7)}。



図3 ステンレス鋼の成長応力 (マイナス値は圧縮応力を示す) ● 25Cr-20Ni 1.2mm 厚, ○ 25Cr-20Ni 0.1mm 厚, △ 17Cr 1.2mm 厚

Growth stress of stainless steels (negative values are compressive stress)

Solid circle: 25Cr-20Ni 1.2mm thick, Open circle: 25Cr-20Ni 0.1mm thick, Solid triangle: 17Cr 1.2mm thick

その結果,24h加熱後の成長応力は,1.2GPa に達すること が判明した。前述のRE 元素無添加の場合の0.7GPa と比 較すると、イオン半径の大きいRE 元素が酸化物の結晶粒 界に偏析することで結晶構造に大きなひずみが生じ、その 結果圧縮応力が高まったと考えている。応力状態はその中 のイオンの拡散に影響を及ぼす。すなわち、圧縮応力が高 くなるほど酸化物粒界を通した Cr³⁺および O²⁻が拡散し難 くなると考えられ、この結果、24h加熱後の表面酸化皮膜 層の厚みの低下、すなわち Cr₂O₃の成長速度の低下をもた らしたと考えている。

このように、ステンレス鋼板上に生成する Cr₂O₃ 層の局 所構造制御を行うことで、その成長速度を低減することが 可能となり、800℃以上の高温ガス環境下において薄肉ス テンレス鋼板を適用することに成功した⁶。

4. 表面酸化皮膜の破壊

高温において、スケールの破壊は、致命的な影響を材料 にもたらす。それは、スケールが保護的に働き、環境と材 料を遮断することにより材料の耐環境性を発揮しているか らである。ひとたび、表面酸化皮膜が破壊され、材料が環 境にさらされると、急激な酸化により材料の有効成分の消 費が加速されたり、保護的な酸化皮膜を生成することがで きず破滅的な酸化挙動に推移したりすることが知られてい る²⁸⁾。また、表面酸化皮膜の破壊特性は、剥離の挙動に結 びつくことから、表面酸化皮膜の除去性も表面酸化皮膜破 壊の一形態であると考えられる。前述のように、表面酸化 皮膜(スケール)の除去性は、スケール疵問題として、製 造プロセスにおける重要課題の一つとして研究されてき た。

このように,表面酸化皮膜の破壊は,鋼材寿命やその表 面特性に大きな影響を及ぼすが,そのメカニズムは,明ら かになっているとは言い難い。

4.1 冷却中の表面酸化皮膜破壊挙動と RE 添加効果

表面酸化皮膜剥離は、冷却中に表面酸化皮膜層と母材の 熱膨張係数の違いにより酸化皮膜層に圧縮応力が発生し、 この応力により発生することが知られているが、その詳細 なメカニズムや挙動はよくわかっていない。これを調査す るために、著者らは、前述のラマン散乱分光法による表面 酸化皮膜内部応力評価とアコースティックエミッション(以 下 AE) 観測によるスケール破壊挙動観察をその場で行っ た^{7,29}。

25Cr-20Ni ステンレス鋼を用い, 試験片厚みを1.2 および 0.1mmとし, 900℃で3時間加熱し表面酸化皮膜層を形成 した後, 冷却速度-0.83Ks⁻¹で冷却中その場でのAEおよ びラマンスペクトルを取得した。なお, AE 測定は連続的 に冷却したが, ラマン測定時は冷却を一旦停止し, 300s間 等温に保持して行った。

AE 観測は、炉内の試験片から Pt 線により接続されたセ ンサーによりスケール破壊(われや剥離)により発生した 振動を検出する手法である。通常 AE 測定においては、あ る一定以上の信号強度の発生数をイベント数として計測す る場合が多いが、このイベント数は、酸化皮膜の破壊の発 生数の情報であり、大きさに関する情報は含まれない。そ こで、AE波形の最大振幅 Vp を用い、AE エネルギーを簡 易的に Vp の2乗と推定し、AE 発生からの累積で整理した (図4)。このAEエネルギーは、皮膜内から解放されたエ ネルギーに相当する。1.2mm厚の場合(図4中の実線), 累積 AE エネルギーは - ムT=500K で大きく立ち上がってい る。また、さらに冷却が進行するに伴い、AEエネルギー は増加した。このように、エネルギー解放に対応する AE エネルギーの累積変化をその場観測することで、皮膜破壊 の挙動を把握することができる。また、この立ち上がる温 度を $-\Delta T_{AF}$ とし,表1にまとめる。

酸化温度 900℃(1173K)からの冷却過程その場ラマン 測定の結果,各測定温度での標準スペクトルから測定スペ クトルへのピークシフト量を図5に示す。また,表面酸化 皮膜層と母材の熱膨張係数の違いにより酸化皮膜層に発生 する応力(σ_{th} ,以下熱応力)を式(1)により算出した結果 も合わせて示す。

$$\sigma_{\rm th} = \frac{E_{\rm ox} \cdot \Delta T \cdot (\alpha_{\rm Me} - \alpha_{\rm ox})}{(1 - \nu) \cdot \{1 + 2 \left(E_{\rm ox} / E_{\rm Me} \right) (h_{\rm ox} / h_{\rm Me}) \}} \tag{1}$$

E:ヤング率, α:線膨張係数, ν:ポアソン比, h:厚み 添え字 *Me*:金属母材層, 添え字 *Ox*:酸化層

さらに,図3と同様に Mougin らの換算係数²¹⁾を用いた 換算応力値を右軸に示す。1.2mm 厚の場合(図5中の○), 圧縮応力値は -*ΔT*=400K まで式(1)に従い上昇した後, 式(1)から離れ一定値を示した。また,0.1mm 厚の場合(図





Temperature dependence of AE energy of the stainless steel (solid line: 1.2 mm thick, broken line: 0.1 mm thick)

表1	AE およびう	マン測	定に、	よる遷	墨移温度	$(-\Delta T_{AE})$	$-\Delta T_R$)
Critica	temperatu	res fron	ו AE	and	Raman	measure	ements
$(-\Delta T_{AF})$	$-\Delta T_{R}$)						

Specimen thickness (mm)	$-\Delta T_{AE}(\mathbf{K})$	$-\Delta T_{R}(\mathbf{K})$	
1.2	500	400	
0.1	600	200, 600	



図5 ステンレス鋼の冷却中の応力挙動(マイナス値は圧縮 応力を示す)

● 25Cr-20Ni 1.2mm 厚, ○ 25Cr-20Ni 0.1mm 厚 Temperature dependence of stress of the stainless steel (negative values are compressive stress) Solid circle: 25Cr-20Ni 1.2mm thick, Open circle: 25Cr-

20Ni 0.1 mm thick, Solid line: calculation of Eq.(1)

5中の●), 圧縮応力値は $-\Delta T = 200 \text{K}$ まで式 (1) に従い上 昇した後,式(1) から離れ一定値を示した後,再び上昇し $-\Delta T = 600 \text{K}$ から一定値を示す変化をした。これらの温度に おいては,熱応力により付加される応力が緩和されている 現象をとらえたと考えている。この応力緩和を示す特徴的 な温度を $-\Delta T_{4F}$ とし,表1にまとめる。

これらの結果から、スケールの内部応力と破壊挙動につ いて考察する。表1より1.2mm 厚試験材において-△T,= 400K と $-\Delta T_{AF}$ =500K, 0.1mm 厚試験材における $-\Delta T_{B}$ = 600Kと-*ΔT*_{ar}=600Kは、ラマン測定が200℃間隔で実施 されていることを考慮すると、ほぼ一致していると考えて いる。したがって、これらの温度において、熱応力により 表面酸化皮膜破壊が引き起こされ、これにより応力が緩和 される現象をとらえることができたと考えている。また, 表面酸化皮膜破壊が発生する応力値に着目すると、この温 度域(-ΔT_{4F}=600K以下, 300℃以下)における,酸化皮 膜-母材の密着強度,酸化皮膜組成,破壊の形態により決 定されることが推測され,酸化皮膜組成,破壊の形態が同 じであれば、スケール-母材の密着強度を定量評価可能と する指標であると考えられる。さらに、この指標を活用す ることにより添加元素効果を定量評価することが可能とな り、鋼材開発の指針となると考えている。

その一方,0.1mm 厚試験材における -*ΔT_R*=200K の応力 緩和では酸化皮膜破壊が観測されていない。材料の高温強 度の実測値と概算による母材に付加される力を比較すると 同オーダーとなることから,母材の変形により応力緩和が 発生したと考えている。薄肉な試験片の高温酸化実験にお いて,試験片のうねりなどの変形はよく観測される現象で あり,この現象も同様に,冷却による熱応力を母材の変形 により応力緩和することによって生じたと考えられる。

このように、2つのその場解析手法を連携することによ り表面酸化皮膜の内部応力と酸化皮膜破壊の挙動を明確に 観測することが可能となり、表面酸化皮膜破壊のメカニズ ム解明やそれを防止する鋼材開発の指針の取得などに活用 できると考えている。

4.2 温度変化による表面酸化皮膜変態挙動

冷却中すなわち温度変化により表面酸化皮膜が相変態す ることが知られており、その変態による酸化皮膜破壊への 直接的な影響や変態により生じた酸化皮膜組織による酸化 皮膜破壊への影響があると予想されているが、その変態挙 動にはまだ明らかになっていない点が多い。鉄酸化皮膜を 例にあげると、570℃以上の高温では FeO が安定であるが、 それ以下の低温では不安定となり、冷却過程で Fe と Fe₃O₄ に共析変態する(ウスタイト変態)ことがよく知られてい る²⁶⁾。

このウスタイト変態で形成される変態組織は鋼の化学組 成や冷却パターンに依存する。著者らは、この酸化皮膜変 態過程を XRD 法でその場分析した³⁰。

鉄鋼材料や,その表面に生成する腐食生成物や酸化物の 多くは、多結晶体の集合であるから、単色のX線束を照射 した場合、入射X線は、試料中の結晶粒子の格子面によっ て回折され、ブラッグ条件2dsin θ = nλ(d:格子面間隔, θ: 格子面とX線のなす角、λ:X線波長)を満たす回折線を 示す。XRD法は、この回折線のパターンが物質の組成、 構造により固有であることを利用した結晶構造解析法であ る。X線は透過性が高く、ある程度の水溶液やガスが共存 する環境であっても透過できることから、その場分析に広 く用いられている。CrKa、CoKa、CuKa、MoKa線など のほぼ単色化されたX線を用いた角度分散XRD法が一般 的であるが、多次元ピクセル検出器を用いることで時間分 解能が向上し、高温酸化での過渡現象の追跡もできるよう になってきた。

試料には,0.048 mass%C-Fe を用い,670℃で180s 加熱後, それぞれ 400℃,450℃,500℃の温度で保持し,その間の 等温変態挙動を XRD 法を用いて調査した。数 µm 以上に 成長する鉄酸化皮膜および直下の母材の構造,組成変化の その場分析には,高輝度の線源と,高速かつ高感度の検出 器の組み合わせが適していることから,SPring-8の BL19 B2 において,28keVのX線を用い,検出器には2次元ピ

- 93 -

クセル検出器 Pilatus を用いて実施した³¹⁾。

図6に実験で得たデバイリングを示す。本画像を30sご とに取得し、それぞれ一次元化することで結晶構造を評価 した。図7には、400℃でのFeOの等温変態時の構造変化 を例示する。

その結果, 500℃での等温変態では 670℃で形成されていた $Fe_{I_x}O$ から Fe_3O_4 が直接生成されるのに対して, 400℃, 450℃では, Fe 成分の多い $Fe_{I_y}O$ (y<x) が, まず形成され, その後, Fe_3O_4 および Fe が形成されていく様子をつぶさに



図6 2次元検出器による回折デバイリングの測定例 (450℃,大気中 6.6ks 保持)

Quarter circle of the Debye –Scherrer diffraction rings obtained for the wüstite scale transformed at 450°C for 6.6 ks in laboratory air



図7 大気中 400℃保持における (a) 回折ピーク位置 (2θ) および (b) ウスタイト (200) ピークの面積強度の変化 Changes of (a) Diffraction angle 2θ and (b) Integrated intensity of (200) wüstite as a function of time Isothermal transformation at 400℃ in laboratory air

観察することができた。

前述のとおり,スケールは,鉄鋼製品の製造プロセスに とって重要である。本研究で,保持温度によるスケール変 態への理解が深まるとともに,本手法を用いることで,ス ケールの剥離特性のメカニズムを明らかにすることが可能 となり,プロセス改善の糸口や材料開発の指針として活用 できると考えている。

5. 結 言

その場解析技術を中心とした解析技術により,表面酸化 皮膜の挙動を明らかにし,鋼材の表面機能の作用メカニズ ムを明らかにした例を報告した。

酸化の初期過程では、XPS 法と SPring-8 の組み合わせに より、O₂の吸着と酸化物層の成長挙動を観測できた。表面 酸化皮膜成長過程では、ラマン散乱分光法によりスケール 内部応力を評価し、添加元素による成長速度抑制を明らか にした。酸化皮膜破壊過程では、AE 法とラマン散乱分光 法の組み合わせにより、応力と破壊の挙動を明らかにした。 また、XRD 法と SPring-8 の組み合わせにより、表面酸化皮 膜の剥離特性に影響があると考えられるウスタイト変態挙 動を明らかにした。これらの知見は、添加元素の影響明確 化などに繋がるものである。

本稿で報告したように,酸化初期から成長過程,冷却中 などの破壊までの各過程やそれらの繋がりよる変化につい て,経過時間や温度,雰囲気といった環境により刻一刻と 変化し続けている表面酸化皮膜を'知る'ためには,その場 解析技術が非常に有効である。これらの解析技術を単なる 現象の理解に用いるのではなく,鋼材成分や組織といった 鋼材開発すなわち材料の創り込み,"表面メタラジー"へ展 開し,表面機能に優れた鋼材として,顧客の幅広い,高度 な要望に応えていきたい。

参照文献

- Kihira, H., Ito, S., Mizoguchi, T., Murata, T., Usami, A., Tanabe, K.: Zairyo-to-Kankyo. 49, (2000)
- 2) 岡田秀弥: 材料. 17, 705 (1968)
- Yamashita, M., Miyuki, H., Nagano, H., Misawa, T.: Zairyo-to-Kankyo. 43, 26 -32 (1994)
- 4) 土井教史 ほか:日本金属学会誌. 74(1), 10-18(2010)
- 5) 松田恭司:まてりあ. 38, 633 (1999)
- 6) 西山佳孝 ほか:まてりあ. 49, 72 (2010)
- 7) 西山佳孝 ほか:日本金属学会誌. 71, 55 (2007)
- 8) 岡田光 ほか:鉄と鋼. 80(11), 849-854(1994)
- 9) 岡田光:新日鉄住金技報. (401), 75 (2015)
- 10) 近藤泰光 ほか: 鉄と鋼. 100 (3), 352-358 (2014)
- 11) 近藤泰光 ほか:新日鉄住金技報. (401), 82 (2015)
- 12) 日高康善 ほか:日本金属学会誌. 64 (5), 291-294 (2000)
- 13) 日高康善 ほか:日本鉄鋼協会講演論文集. 13 (6), 1099-1102

(2000)

- 14) 新居和嘉:金属材料の高温酸化と高温腐食. 腐食防食協会編,
 東京, 丸善(株), 1984, p.41
- 15) Fehlner, F.P., Mott, N.F.: Oxidation of Metals. 2, 52 (1970)
- 16) Holloway, P.H.: J.Vac. Sci. Technol. 18, 653 (1981)
- 17) 土井教史 ほか: 材料と環境. 64 (8), 348 (2015)
- 18) SPring-8 ホームページ. http://www.spring8.or.jp/ja/
- 19) Doi, T., Nishiyama, Y., Yoshigoe, A., Teraoka, Y.: Surf. Interface Anal. 投稿中
- 20) Otsuka, N., Nishiyama, Y., Kudo, T.: Oxid. Met. 62, 121-139 (2004)
- 21) Wagner, C.: Z. Phys. Chem. (B), 21, 25 (1933)
- 22) Kofstad, P.: High Temperature Corrosion. London, Elsevier, 1988
- 23) Kitamura, K. et al.: Mat.Sci.Forum. 522-523, 489 (2006)
- 24) Doi, T., Kitamura, K., Nakanishi, K., Kashima, K., Kamimura, T., Miyuki, H., Ohta, T., Yamashita, M.: J. Japan Inst. Metals. 74, 10

(2010)

- 25) Kamimura, T., Doi, T., Kashima, K., Wagure, N., Hara, S., Nakahara, K., Ando, R., Miyuki, H.: J. Soc. Mater. Sci., Japan. 56, 1035 (2007)
- 26) Ohtsuka, T., Guo, J., Sato, N.: J. Electrochem. Soc. 133, 2473 (1986)
- 27) Mougin, J., Rosman, N., Lucazeau, G., Galerie, A.: J. Raman Spectrosc. 32, 739 (2001)
- Schütze, M.: Protective Oxide Scales and Their Breakdown. Chichester, Institute of Corrosion and Wiley, 1997
- 29) Kitamura, K., Nishiyama, Y., Otsuka, N., Kudo, T.: Corrosion/2007. No. 7466, Houston, TX: NACE, 2007
- Darken, L.S., Gurry, R.W., Bever, M.B.: Physical Chemistry of Metals. New York, McGraw-Hill Company, 1953, p. 351
- Otsuka, N., Doi, T., Hidaka, Y., Higashida, Y., Masaki, Y., Mizui, N., Sato, M.: ISIJ International. 53, 286 (2013)



來村和潔 Kazuyuki KITAMURA 先端技術研究所 基盤メタラジー研究部 主幹研究員 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



土井教史 Takashi DOI 先端技術研究所 基盤メタラジー研究部 主幹研究員 博士(工学)



西山佳孝 Yoshitaka NISHIYAMA 鉄鋼研究所 水素・エネルギー材料研究部長 博士(工学)



日高康善 Yasuyoshi HIDAKA プロセス研究所 鋼管プロセス研究部 主幹研究員 博士(工学)



東田泰斗 Yasuto HIGASHIDA プロセス研究所 鋼管プロセス研究部 主幹研究員



正木康浩 Yasuhiro MASAKI 鉄鋼研究所 鋼管研究部 上席主幹研究員 博士(工学)



大塚伸夫 Nobuo OTSUKA日鉄住金テクノロジー(株)尼崎事業所 博士(工学)