



M. Nankō

鉄鋼材料に生成する酸化スケールの機械的特性

南口 誠*

1. はじめに

熱間圧延や熱間型鍛造といった熱間塑性加工は鉄鋼材料の素形材加工法として欠かすことができない。多くの熱間塑性加工では、ワークは酸化雰囲気中で高温にさらされるため、その表面に酸化スケールが生じる。酸化スケールは、熱間塑性加工において、ワークと金型などの工具との間の焼付きを防止し、離型剤や潤滑剤として働くといったプラスの効果がある一方、ロールや金型、ワークにダメージを与え、ワークの表面粗さを大きくするといったマイナスの効果がある。工程中での酸化スケールの挙動は古くから注目されているものの定量的な評価は十分ではない。また、酸化スケールの機械的特性が正確に求められていないため、酸化スケールを加味した塑性加工のシミュレーションができない状態にある。

一方、高温の構造用合金では保護性スケールによる耐食性付与が必要とされる。多くの耐熱合金は高温とともに機械的ストレスも同時に受けるため、酸化スケールの破壊、剥離、摩耗も同時に起きることが多い。加えて、酸化スケールの成長応力による破壊が高温耐食性を著しく低下させる場合がある。高温用構造用合金への要求も過酷なものになり、耐酸化性の維持のために酸化スケールの機械的特性も加味した材料設計が必要になる。そのため、酸化スケールの機械的特性を正確に把握する必要性が高まっている。

以上述べたように、熱間塑性加工、鉄鋼材料の製造プロセス、高温防食の観点において、酸化スケールの力学的特性は非常に重要であるが、その評価は十分されているとはいえない¹⁻³⁾。そこで、我々は、高温、高速変形の熱間型鍛造における酸化スケールの変形挙動の理解を目的に、高温、高速な変形における酸化スケールにおける機械的特性の系統的評価を始めた。現在のところ、鉄鋼材料の酸化スケールである FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 の焼結体を作製し、それらの高温硬さを測定した。加えて、高温曲げ試験機を自作し、 Fe_3O_4 や Fe_2O_3 の曲げ試験を行った。今後、曲げ試験に関しては、変形速度や雰囲気の影響を加味した検討を行う予定である。

2. 実験方法

2.1 高温曲げ試験機の設計作製

図1に本研究で設計試作した高温曲げ試験機（最大荷

重 1000kN、変形速度 0.1–50mm/s、最高試験温度 800℃）の外観を示す。この装置では、①ステッピングモーターを用いた電動アクチュエーターを用いる、②操作性や精度をある程度犠牲にして構造を簡単にするものとし、電気炉の外で固定した試料押し棒（超合金ないしステンレス鋼製棒）により試料に荷重印可を行う、③試料寸法は 3×4×25mm、スパン間距離 15mm として極力小型化する、ものとした。

現在、大気解放の高温曲げ試験しかできないので、今後、試料および試料ホルダーを石英ガラス管中に設置できるように改良する予定である。

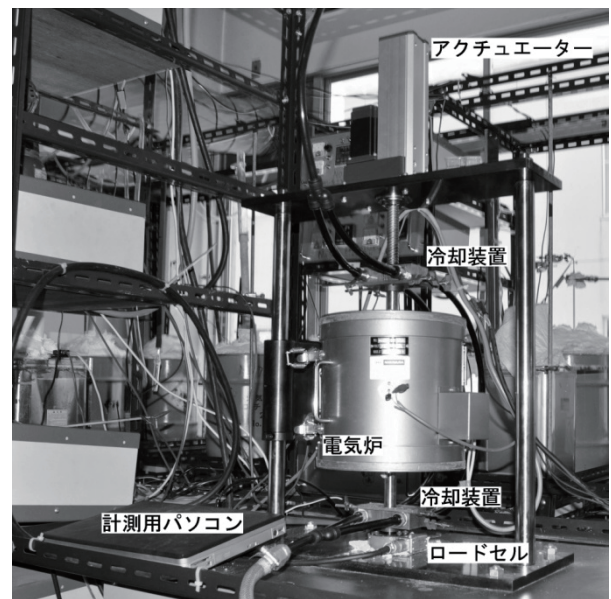


図1 圧縮試験機の外観図

2.2 焼結体の作製

① FeO 焼結体の作製

FeO 粉末は、市販の $\alpha\text{-Fe}$ 粉末と Fe_2O_3 粉末をモル比 1 : 1 に秤量・混合し、真空熱処理を経て FeO を合成した。得られた試料は乳鉢で乾式粉碎して金型成型した後、200MPa での冷間等方加圧 (CIP) により成形体を作製した。その成形体を、還元防止の目的で Fe_2O_3 成形体とともに BN 粉末の中に埋めて、パルス通電焼結 (PECS) により焼結固化した。焼結条件は型温度 1000℃、成形圧 30MPa、保持時間 5min とした。その試料を X 線回折 (XRD) による相同定を行った。トルエンを用いたアルキメデス法による密度測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) による組織観察を行った。

* 長岡技術科学大学工学部機械系・准教授

②Fe₃O₄ 焼結体の作製

市販の Fe₃O₄ 粉末を PECS により固化した。焼結条件は、型温度 1000°C、成形圧力 30MPa、保持時間 5min とした。黒鉛型と Fe₃O₄ が強く反応するため、粉末を充填する前に黒鉛型にグラファイトシートを挿入し、その内側に BN 粉末を厚く塗布した。その試料を FeO と同様の評価を行った。

③Fe₂O₃ 焼結体の作製

Fe₂O₃ 焼結体は、市販 Fe₂O₃ 粉末を金型成型後、200MPa の CIP 処理を経て成形体を得た。その後、焼結温度 800 から 1300°C、保持時間 3h で大気焼結した。その試料を FeO と同様の評価を行った。

2.3 高温硬さ試験

高温硬さ試験機（ニコン QM-2）を用い、サファイア製圧子により高温ビッカース硬さ試験を行った。雰囲気は高純度アルゴン（純度 99.9995%）フロー（流量 50ml/min）とした。試験条件は、荷重 0.49 ないし 2.94N、保持時間 10s、圧子速度 0.3mm/s とし、各温度で最低 3 点の測定を行い、平均値を持って、その温度での硬さとした。

2.4 曲げ試験

Fe₂O₃ と Fe₃O₄ に関して曲げ試験が可能な大きさの試料を得ることができたので曲げ試験を行った。試料寸法は 2.1 に示すとおりとした。また、ヘッド速度は本装置の最低速度である 0.1mm/s とし、比較のため、インストロンにより JIS 規格既定の試験も行った。

現在、自作の高温曲げ試験装置は雰囲気制御ができないので Fe₂O₃ のみを大気中での高温曲げ試験を行った。

3. 実験結果・考察

3.1 焼結体の作製プロセス

①FeO

図 2 に PECS した FeO 焼結体の XRD パターンを示す。α-Fe のピークがわずかに認められるが、ほぼ FeO 単相の試料が得られた。570°C 以下では、FeO は安定相として存在しない⁴⁾。しかし、パルス通電焼結は冷却がかなり速いこと、試料が緻密で相変化に伴う体積変化が難しいことなどからの理由から FeO の分解がほとんど起きなかったものと考えている。

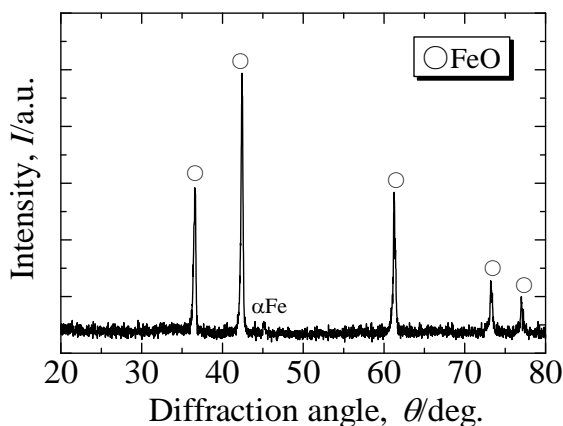


図 2 FeO 焼結体の XRD パターン

図 3 に FeO 焼結体の破断面 SEM 像を示す。試料は緻密で気孔はほとんど観察されない。アルキメデス法の結果でも相対密度はほぼ 100%であり、図 3 の観察結果と一致する。また、結晶粒径はほぼ 5μm であった。

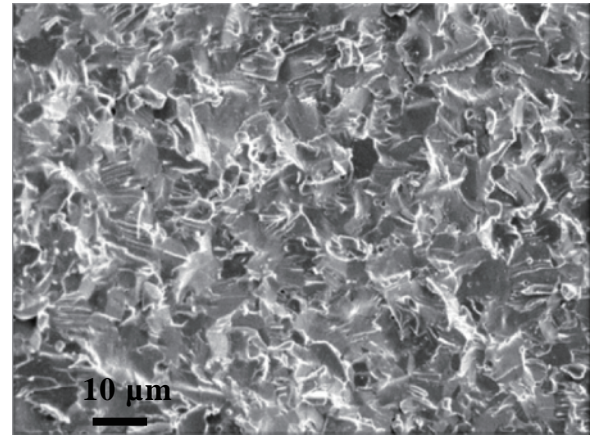


図 3 急冷した FeO 焼結体の破断面 SEM 写真

②Fe₃O₄

得られた Fe₃O₄ 焼結体は緻密化しており、相対密度は 99% であった。図 4 に Fe₃O₄ の破断面 SEM 写真を示す。ほとんど気孔も認められず、粒径はおおむね 1μm であった。また、図 5 に示す XRD の結果から Fe₃O₄ はほぼ単相であることがわかった。

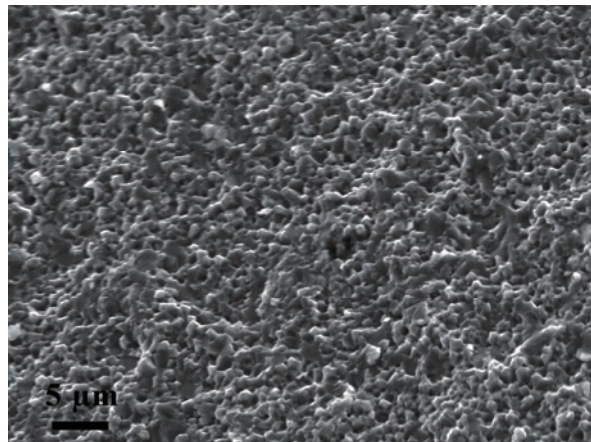


図 4 Fe₃O₄ 焼結体の破断面 SEM 写真

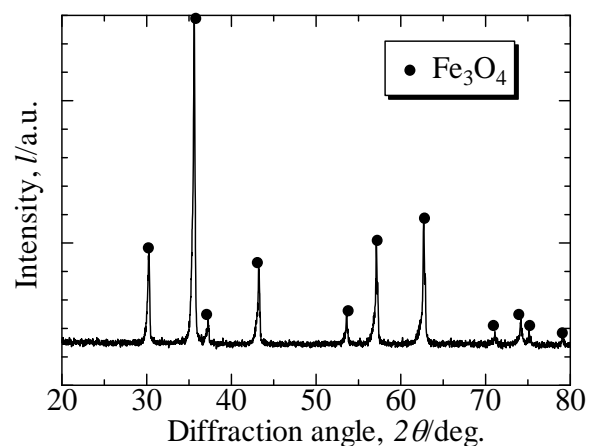


図 5 Fe₃O₄ 焼結体の XRD パターン

③ Fe₂O₃

Fe₂O₃ に関しては大気焼結で容易に緻密化した。図 6 に焼結温度 1000℃と 1200℃で得られた焼結体における破断面 SEM 写真を示す。緻密で気孔が認められないことがわかる。

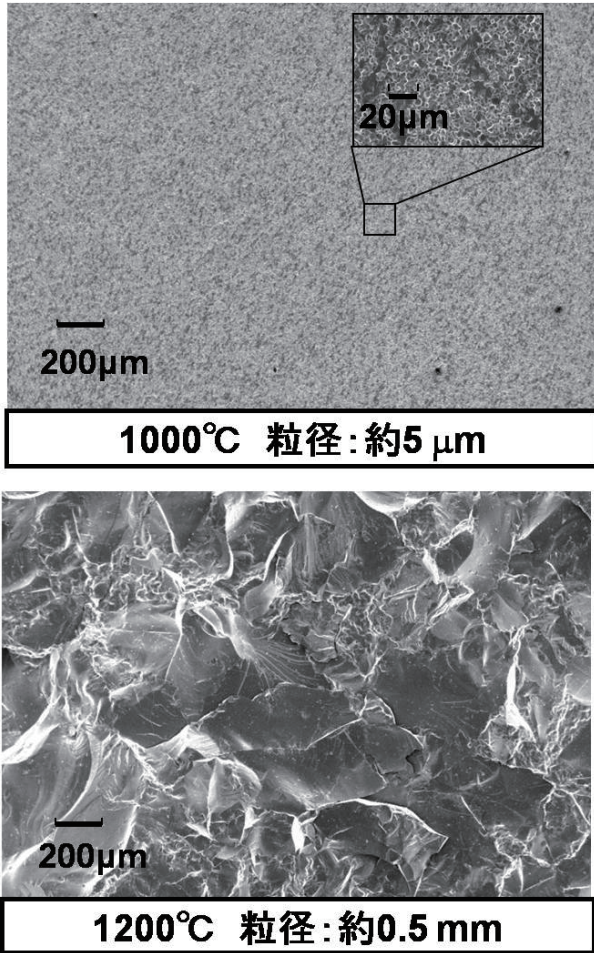


図 6 Fe₂O₃ 焼結体における破断面 SEM 写真

その写真をもとに求めた図 7 および 8 に Fe₂O₃ の密度と粒径の焼結温度依存性を示す。900℃以上ではほぼ完全に緻密化していることがわかる。また、結晶粒径は 1100℃以上の焼結温度で急激な粗大化を起こすことがわかる。

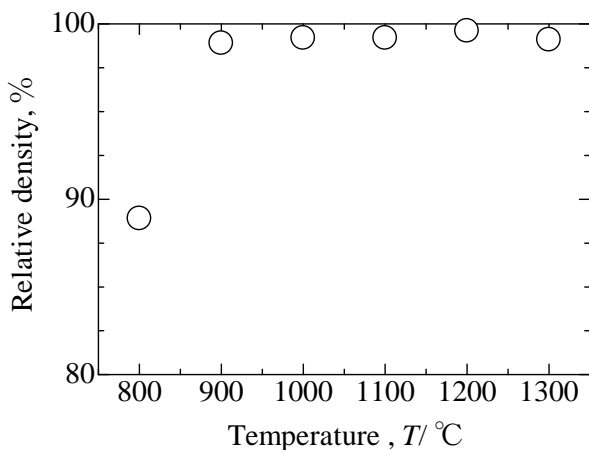


図 7 Fe₂O₃ 焼結体における密度の焼結温度依存性

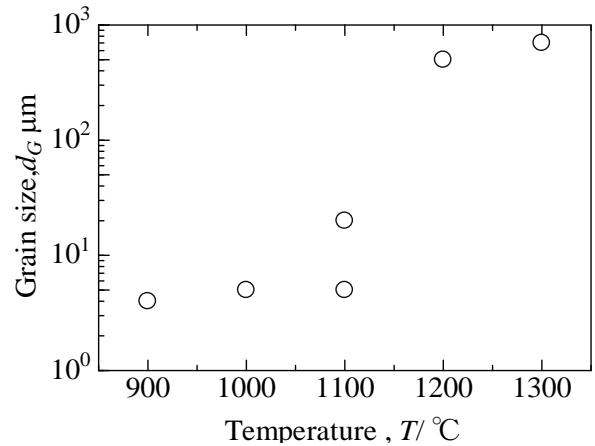


図 8 Fe₂O₃ 焼結体における結晶粒径の焼結温度依存性

3.2 高温硬さ試験

図 9 にビッカース硬さの硬さ依存性を示す。鍛造されるワークとして S55C、金型材料として SKD61 と SKT4 ついても測定した。

FeO に関しては、FeO 安定温度である 600℃で硬さ試験を行った。その硬さは、室温で S55C よりも若干低い。緻密な FeO 焼結体であれば S55C よりも硬さは高く、SKT4 よりもやや低い程度であるが、600℃以上では S55C とほぼ同程度であり、かなり軟らかいといえる。また、Fe₃O₄ の硬さは室温しか測定していないが、Hv600 強と FeO よりも高く、Fe₂O₃ よりも低い値となった。

一方、Fe₂O₃ に関しては、結晶粒径の大きさの影響を考慮するため、焼結温度 1000℃と 1200℃の試料について高温硬さ試験を行った。いずれの試料とも、試験荷重 0.49N では、試料にクラックが生じており、厳密な意味では、硬さを測定できているとは言えないので、参考値として認識すべきといえる。Fe₂O₃ 焼結体の硬さは、いずれの温度域でも S55C や FeO 焼結体よりもはるかに高いことがわかる。室温では Hv800 以上とかなり高いが、温度の上昇によって低下し、700℃付近では Hv100 を下回るようになる。なお、400 から 600℃では金型鋼材である SKT4 や SKD61 といった金型鋼材は温度上昇による硬さ低下が鈍くなる。結果的に SKD61 は Fe₂O₃ よりも高い方を示す。また、室温では 1000℃で焼結した試料、すなわち、結晶粒径が細かい試料の方が硬い。しかし、結晶粒径の影響は高温では認められなくなる。なお、Fe₂O₃ の高温硬さについては、Kollenberg の報告¹⁾と同程度であった。

一般に、ハンマー鍛造における金型表面温度は 600℃と言われている⁵⁾。したがって、特に表面処理を施していない金型でも、鉄鋼材料の酸化スケール中では最も硬い Fe₂O₃ とほぼ同程度の硬さを有していることになる。

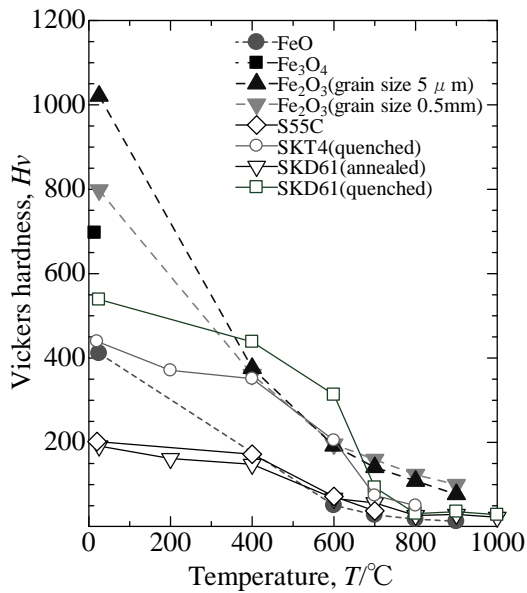


図9 酸化鉄焼結体におけるピッカース硬さの温度依存性

3.3 曲げ試験

図10に Fe_2O_3 の曲げ試験結果を示す。室温での曲げ強度は150MPaであるが、温度の上昇とともにわずかにその値は低下し、800°Cでは130MPaになっている。なお、 Fe_3O_4 は室温強度だけであるが100MPaであった。 Fe_2O_3 に比べると7割程度の値であり、曲げ強さも Fe_2O_3 に比べて Fe_3O_4 は強いことがわかる。なお、 Fe_2O_3 に関してJISに準拠した曲げ試験（試料スパン距離30mm、ヘッド速度0.1mm/min）も行ったところ、自作試験機との間に有意な差異はなかった。本試験のクロスヘッド速度域では、曲げ強度の変形速度依存性がないことがわかった。

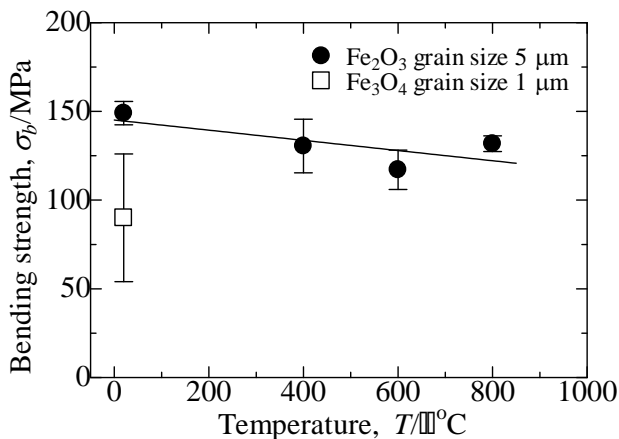


図10 Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の曲げ強度

今後、石英ガラス管などに試料ホルダーを設置して、雰囲気制御した混合ガス気流中で曲げ試験ができるように装置を改良する必要がある。特に、曲げ強度は雰囲気

の水蒸気分圧にも強く依存する可能性があるため、酸化スケールの曲げ強度における雰囲気の影響を検討することは非常に重要である。

4. まとめ

鉄鋼材料の熱間塑性加工における酸化スケールの影響を検討するための基礎研究として、高温における酸化スケールの機械的特性を評価した。今回は、安価な高温材料試験機の設計試作、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 の焼結体作製プロセスの検討、 FeO および Fe_2O_3 焼結体の高温硬さ試験、 Fe_2O_3 の高温曲げ試験を行った。

Fe_2O_3 は大気焼結により容易に焼結できた。 FeO と Fe_3O_4 は黒鉛型との反応を抑える工夫を施したパルス通電焼結により緻密な焼結体を得ることに成功した。

高温硬さ試験については、 FeO 焼結体の室温強度はS55Cよりも若干高く、SKT4よりもやや低い値となった。しかし、600°C以上の高温ではS55Cと同程度であり、非常に軟らかいことがわかった。 Fe_2O_3 は室温硬さがS55Cはもとより、 FeO 、 Fe_3O_4 や金型鋼材に比べかなり高い。しかし、400から600°Cでは金型鋼材であるSKD61の方が高い硬さを示す。 Fe_2O_3 焼結体は、高温硬さの粒径依存性はほとんどないことが明らかになった。

Fe_2O_3 の室温曲げ強度は150MPa程度であった。温度上昇により強度は緩やかに低下し、800°Cでは130MPaまで減少した。 Fe_3O_4 の室温曲げ強さは100MPaと Fe_2O_3 の7割ほどであった。

5. 謝辞

本研究の一部は、天田金属加工機械技術振興財団の研究開発助成を受けて行われたものであり、同財団および関係各位に熱く謝意を表したい。

また、本研究における高温硬さ試験の遂行において、長岡技術科学大学特認准教授松丸幸司博士に多大なるご協力を得た。また、曲げ試験の試料ホルダーに関しては小山高専機械工学科准教授北條恵司博士に御助言を頂いた。この場において感謝の意を表したい。

6. 参考文献

- 1) W. Kollenberg: J. Mater. Sci., 21 (1986) 4310-4314.
- 2) 日高康善, 中川隆久, 安楽敏朗, 大塚伸夫: 日本金属学会誌, 64 (2000) 291-294.
- 3) 岡田光: 塑性と加工, 44 (2003) 12-17.
- 4) 長崎誠三, 平林眞編: 二元合金状態図集, アグネ技術センター (2001) p.316.
- 5) 日本塑性加工学会鍛造分科会編: わかりやすい鍛造加工, 日刊工業新聞社(2005) p96.