

In-situ 高温 X 線回折による 鉄鋼材料の構造変化の解析*

川崎製鉄技報
31 (1999) 2, 111-115

In-situ High Temperature X-ray Diffraction Study on Phase Changes of Steel Materials



酒井 稔
Minoru Sakai

技術研究所 分析・物
性研究部門 主任研究
員(掛長)



藤村 亨
Toru Fujimura

技術研究所 分析・物
性研究部門 主任研究
員(課長補)・工博



古岡 啓一
Keiichi Yoshioka

技術研究所 分析・物
性研究部門長・工博

要旨

鉄鋼材料の高温における製造プロセスの解明のために *in-situ* 高温 X 線回折装置を開発した。イメージングプレートを検出器とした Seemann-Bohlin カメラと直接通電加熱炉を用いることにより、短時間での材料の相変化を測定することが可能になった。この装置の適用例として、溶融亜鉛めっき鋼板の合金化過程および熱間圧延鋼板のスケール生成過程を測定した。各温度に対応した X 線回折スペクトルの測定結果から、亜鉛めっき層中の Al が増加すると合金化が遅くなることが実験的に確認された。炉内雰囲気ガス組成を変えた実験から、鋼板スケール生成の反応過程が雰囲気ガス成分 (O_2 の有無) に影響されることが確認された。

Synopsis:

A new-type *in-situ* X-ray diffractometer for high temperatures was developed in order to elucidate the mechanism of steel sheet production processes. The combined use of a Seemann-Bohlin camera equipped with imaging plates and a direct electrical heating furnace was successfully applied to accomplish the measurements of fast phase transformation. This apparatus was applied to the *in-situ* measurements of alloying process of galvanized steel sheets and oxidizing process of hot-rolled steel sheets at high temperatures, higher than 500°C . From the experimental results of X-ray diffraction spectrum measured, it was clarified that the phase changes of a plated layer delayed as Al content in the coating increased. The X-ray diffraction measurements of different atmospheric gas compositions showed that the phase changes of oxide layer of steel were affected by the content of atmospheric gas.

1 はじめに

優れた特性を持った材料の開発あるいは製造プロセスの安定化を図るためには、その材料の製造時の反応過程を正確に把握することが必要である。例として、自動車用鋼板として使用されている耐食性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を考えてみる。Fig. 1 に示すように、Zn-Fe 合金相には δ 相 (FeZn_{13})、 δ_1 相 (FeZn_7)、 Γ_1 相 ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{21}$)、 Γ 相 ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$)¹⁾ がある。めっき層中に δ 相が存在するとプレス成形時にめっき層の鱗片状剥離 (フレーキング) が促進され、 Γ 相が存在するとめっき層の粉状剥離 (パウダリング) が促進され^{2,3)} プレス成形が阻害される。このため、プレス成形性を向上するためには合金化過程におけるめっき層の相変化を知ることが重要である。もう一つの例として熱間圧延鋼板のスケールについて取り上げる。熱間圧延鋼板は次の形態により出荷される。スケールがついたままで出荷する。酸洗などによりスケールを除去して出荷す

る。次工程の冷間圧延を施して製品とする。そのため製品の出荷形態や用途に応じてスケールを作り分けている。スケールの性状はスケールの組成と厚さに依存するので、スケールの生成挙動を解析することは操作上重要である。ところで、スケールは、 FeO (ウスタイト)、 Fe_3O_4 (マグネタイト)、 Fe_2O_3 (ヘマタイト) の 3 種の酸化物より構成される⁴⁾。Fig. 2 に示すように大気中においては、 570°C 以上では Fe_3O_4 と FeO が生成され、 570°C 以下では Fe_3O_4 のみが生成される。このことから熱間圧延鋼板のスケールは熱間圧延時のみならず圧延後も余熱で相変化を生じると考えられ、この点を考慮した操業管理が行われている。

ここに挙げたこれらの亜鉛めっき鋼板の合金化過程や、鋼板表面の酸化スケールの生成過程などの高温における短時間での構造変化の解析^{2,5)} では、試料を高温から急冷後室温で構造を測定するか、または急速加熱が困難な間接加熱 (ヒーター) 方式を用いて解析が行われてきた。しかし、これらの方法が実工程の反応過程を適確にとらえているとはいえない。そこで、このような迅速な反応過程を高い時間分解能で *in-situ* 測定することを目的として高温 X 線回折装置を開発した⁶⁻⁸⁾。本稿では、装置の概要について述べる。次い

* 平成 11 年 5 月 20 日原稿受付

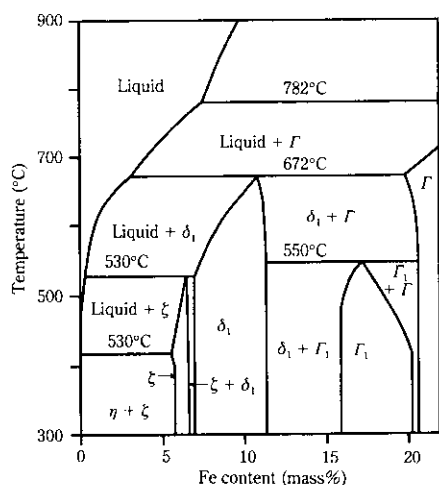


Fig. 1 Phase diagram of Zn-Fe binary system

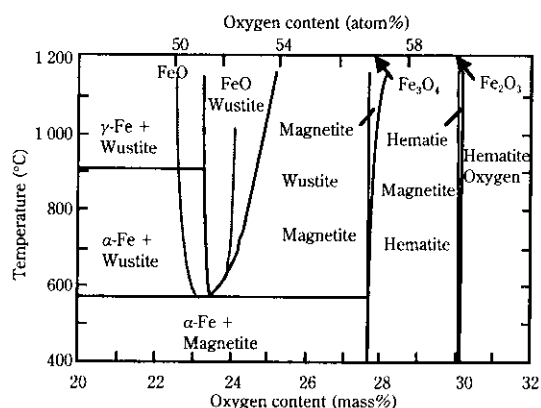


Fig. 2 Phase diagram of Fe-O binary system

で、溶融亜鉛めっき鋼板の合金化過程および鋼板スケールの生成過程についての測定例を報告する。

2 高温 X 線回折装置

当社において開発した高温 X 線回折装置の特長は (1) *in-situ* 測定, (2) 試料急速加熱および (3) 任意の雰囲気設定を可能にしたことである。

高温 X 線回折装置の概略図を Fig. 3 に示す。この装置は、回転対陰極式の X 線管球、Seemann-Bohlin[®] カメラによる X 線光学系、直接通電方式の急速加熱炉を備えかつ炉内雰囲気ガスが置換可能な試料容器およびイメージングプレート (IP) を用いた X 線検出器によって構成されている。Seemann-Bohlin カメラは強い回折線の得られる集中カメラであり、試料表面への X 線入射角が 20° のとき、発散スリットの拡がりを 1° とした。IP は輝度性蛍光体 (BaFBr:Eu²⁺) をプラスチックベース上に塗布した二次元放射線画像センサーであり、感度が写真法の数十倍～数百倍でしかも、ダイナミックレンジが写真法の 10² 程度に対して 10⁴～10⁵ と広い^{10,11)} ことなどから短時間の露光でも測定が可能である。さらに IP はシート状であるため、Seemann-Bohlin カメラの焦点円にそって湾曲した形状で設置した。そこで、水平面上の焦点円にそって湾曲させた IP を露光窓のついたマスク (Fig. 4) の裏側に設置し、IP を自動送り機構により垂直方向に移動させることにより時間追従性をもたせた。ま

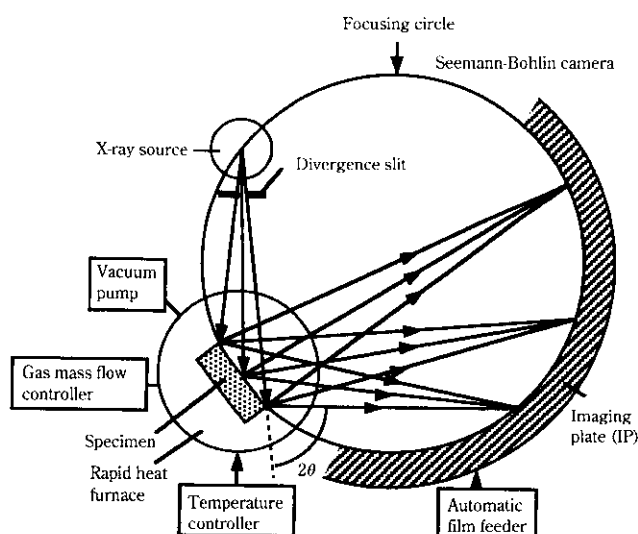


Fig. 3 Schematic view of the high-temperature X-ray diffractometer

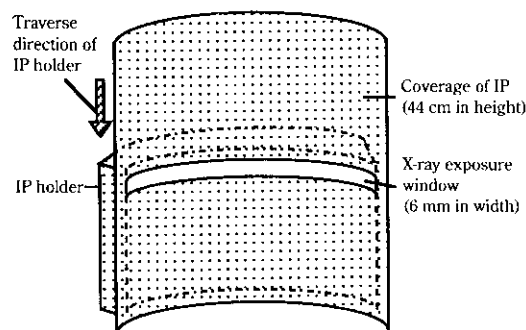


Fig. 4 Method of temporally resolved analysis of X-ray diffraction by using IP

た、IP カセットの IP の裏側に接する面に真空引き用の孔を多数開け、真空ポンプで引くことにより、IP をカセットに密着させ、焦点円上に再現性よく設置することができる。

急速加熱炉は直接通電方式であり、試料 (長さ 200 mm × 幅 10 mm × 厚み ~1 mm) を上下の電極ではさみ最高 10 kW (10 V, 1000 A) で加熱することができる。試料裏面にスポット溶接した熱電対で测温し、PID (比例、積分、微分) 方式で試料への電流を制御して所要のヒートパターンを得る。なお、昇温の際試料が熱膨張するため、上部電極の上に取り付けたベローズ内を真空ポンプで引いて、大気との圧力差により試料の熱膨張分を上を引き上げ、膨張によるそりを抑えている。

試料容器は加熱雰囲気を置換するためのガスフロー装置と真空ポンプを備えており、N₂ などの不活性ガスや低真空雰囲気での測定が可能である。

測定後、IP の表面に He-Ne レーザーを照射し、0.1 mm × 0.1 mm を 1 画素として IP のデータを読み取り、IP の移動方向に通常 50 画素積算して X 回折スペクトルを得る。ただし、Seemann-Bohlin カメラでは、試料と検出器との距離が一定である通常のカウンタースキャン法とは異なり、試料と焦点円上の検出器 (IP) との距離が回折角の変化にともなって変化する。カウンタースキャン法と Seemann-Bohlin カメラ法でそれぞれ得られた X 線回折スペクトルを比較した模式図を Fig. 5 に示す。試料表面への X 線入射角が 20°

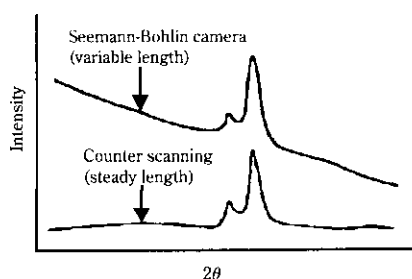


Fig. 5 Difference in X-ray spectral background between Seemann-Bohlin camera and counter scanning

Table 1 System of high-temperature X-ray diffractometer

Heating unit	DC current, 10 kW (10 V, 1 000 A)
Maximum temperature	Rapid heating: 600°C Moderate heating: 1 500°C
Maximum heating rate	Rapid heating: 470°C/s Moderate heating: 100°C/min
Chamber atmosphere	Air, inactive gas, low vacuum
X-ray detector	Imaging plate
Range of detection angle, 2θ	Incident angle, 20° : 32° – 72° Incident angle, 30° : 60° – 150°
Angular resolution	2θ , 0.1°
Exposure time	Continuous exposure: 1 s in mean time Repeated exposure: 2 s

のときの回折角の測定範囲である $32^\circ \sim 72^\circ$ の間では、回折角が高角度側になると試料と焦点円上の検出器との距離が長くなるのにもない、バックグラウンド強度が次第に低下する。このため、バックグラウンドを3次式で近似しスペクトルより差し引いている。

Table 1 に本装置の性能をまとめて示す。本装置によれば、たとえば α -Fe の (110) 面の回折線については、露光時間 2 s で約 8 000 カウントのピーク強度を得ることができる。

3 実験方法

試料は亜鉛めっき鋼板および冷間圧延鋼板を用いた。用いた亜鉛めっき鋼板は熔融亜鉛めっき鋼板 (Zn 目付量: 35 g/cm^2 , 厚さ: 0.7 mm , Al 量: 0.12 g/m^2 および 0.17 g/m^2) および電気亜鉛めっき鋼板 (Zn 目付量: 30 g/m^2 , 厚さ 0.7 mm , Al なし) である。また冷間圧延鋼板は冷間圧延ままの低炭素鋼 (厚さ: 0.7 mm) を用いた。それぞれの試料は $200 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の矩形に切断して用いた。

試料加熱において試料温度をコントロールするために試料裏面の亜鉛めっきあるいはスケールをエメリーペーパーで研削し、クロメル-アルメル熱電対をスポットウェルダでスポット溶接し测温した。

亜鉛めっき鋼板の測定では X 線ターゲットは Cu を、 K_β フィルターは Ni を用い、試料雰囲気は大気とした。鋼板スケールの生成過程の測定では X 線ターゲットは Co を、 K_β フィルターは Fe を用い、雰囲気は大気あるいは N_2 とした。

4 実験結果および考察

4.1 亜鉛めっき鋼板の合金化過程

亜鉛めっき鋼板の合金化過程の *in-situ* 測定を高温 X 線回折を用

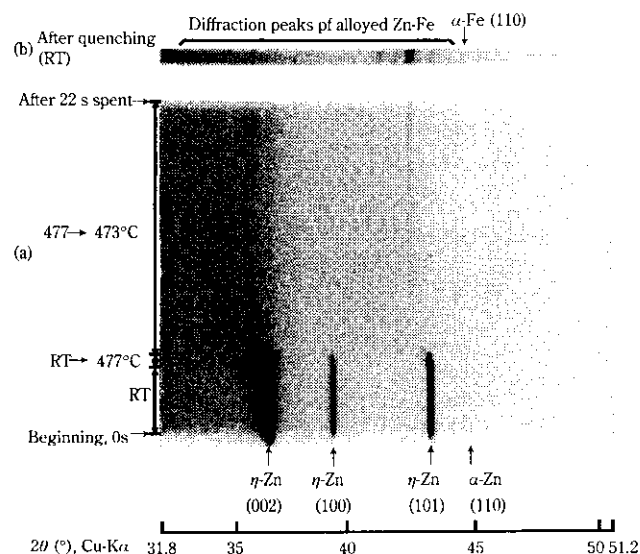


Photo 1 IP images of galvanized steel sheet specimen at room temperature to 470°C for 1 s; (a) Continuously observed image at 6 mm/s of IP speed, (b) Image observed after quenching

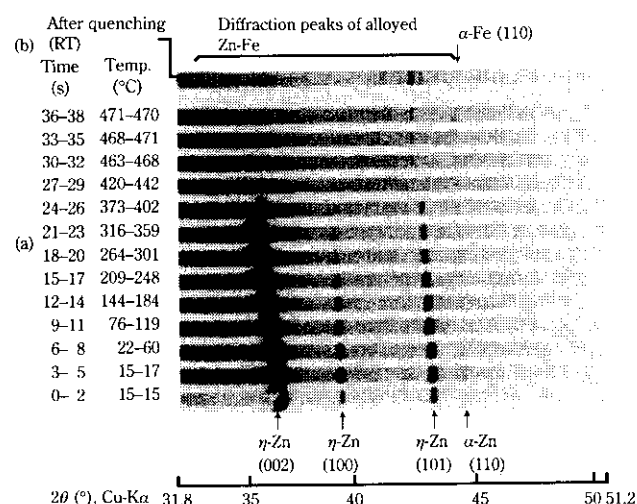


Photo 2 IP images of galvanized steel sheet specimen at room temperature to 470°C ; (a) Images during heating to 470°C at 100°C/min , (b) Image after quenching

いて行った。熔融亜鉛めっき鋼板 (Al 量: 0.12 g/m^2) を室温から 1 s で 470°C に昇温、保持した時の IP 像を **Photo 1** に示す。(a) は昇温中の時間経過にともなう回折像の変化を、(b) は冷却後室温に戻してから回折像を示している。加熱前には η -Zn の回折線と下地鋼板の α -Fe の回折線が測定されている。昇温後は η -Zn の回折線が消失し、Zn-Fe の合金相に徐々に変化したことがわかる。

Photo 1 で使用したのと同じ試料を室温から 100°C/min で 470°C に昇温したときの IP 像を **Photo 2** に示す。(a) は露光時間 2 s、待機時間 1 s でのステップ露光、(b) は室温に冷却後露光時間 2 s での測定である。 η -Zn および α -Fe の回折線が熱膨張により低角度側に移動し、 420°C 付近で η -Zn の回折線が消失し (Zn の融点 $419.7^\circ\text{C}^{12)}$ 、合金化した Zn-Fe からの回折線が得られた。なお前述したように Seemann-Bohlin カメラでは、回折角が高いほどバックグラウンドは低くなっていることがわかる。

Photo 2 の IP 像からバックグラウンドを差し引いて得られた、

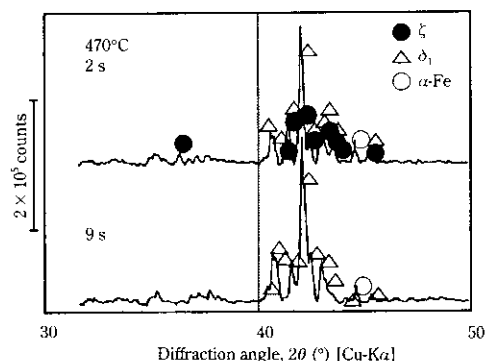


Fig. 6 Change in X-ray diffraction spectra of galvanealed steel sheet being held at 470°C

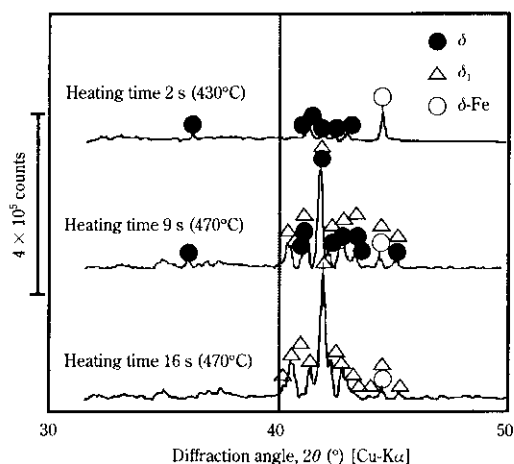


Fig. 7 Change in X-ray diffraction spectra of galvanized steel sheet specimen (A): Al content = 0.12 g/m², heating time 20 s (470°C)

470°C に昇温後 2s と 9s の X 線回折スペクトルを Fig. 6 に示す。昇温後 2s のにおける Zn-Fe 合金の ζ 相と δ_1 相が共存した状態が、9s の保持後では δ_1 単相に変化したことがわかる。

溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層中 Al 量はその合金化過程におよぼす影響を調査するために、めっき層中の Al 量が異なる二つの試料 (A) 0.12 g/m², (B) 0.17 g/m² について、470°C で Zn-Fe 合金相の変化を測定した。室温から 420°C まで 1s で昇温し、その後 470°C までは 10°C/s で昇温し 20s 保持後、室温まで徐冷し、その過程を高温 X 線回折で *in-situ* 測定した。試料 A および B についての結果を Fig. 7, 8 に示す。Fig. 7 より、試料 (A) は加熱開始 2s 後 (430°C) では ζ 相のみが測定されたが、9s 後 (470°C) では δ_1 相が測定され、16s 後 (470°C) に δ_1 相のみとなることがわかった。また、Fig. 8 より、試料 (B) は加熱開始 2s 後および 9s 後 (470°C) では ζ 相のみが測定され、16s 後に δ_1 相のみが測定された。昇温後 10s の時点で試料 (A) は δ_1 単相に変化しているのに対して、試料 (B) は ζ 相が残存しており、めっき層中 Al 量の増加にともなう合金化速度の低下が認められた¹³⁾。これはめっきと地鉄の界面において Al 量の多い合金相が形成されるため³⁾と考えられる。

さらに、加熱温度・時間とめっきの相変化過程との関係におよぼすめっき層中の Al 量の影響を調査するために試料 (A) (Al 量: 0.12 g/m²)、試料 (B) (Al 量: 0.17 g/m²) および試料 (C) (Al なし) を用いて高温 X 線回折による *in-situ* 測定を行った。試料 (A) および (B) では 440, 470, 500 および 530°C で 20s 加熱・保持し、試料 (C)

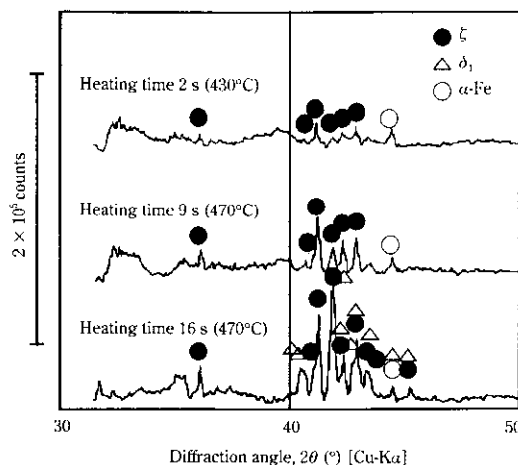


Fig. 8 Change in X-ray diffraction spectra of galvanized steel sheet specimen (B): Al content = 0.17 g/m², heating time 20 s (470°C)

Table 2 Thermal expansion coefficients of lattice constant of Zn-Fe alloy, η -Zn and α -Fe

Phase (crystal system)	Thermal expansion coefficient ($\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$)		
	a	b	c
ζ (single crystal)	0.291	0.279	0.238
δ_1 (hexagonal)	0.198	—	0.292
F_1 (cubic)	0.246	—	—
F (cubic)	0.213	—	—
η -Zn (hexagonal)	0.179	—	0.649 (0.530 ¹⁴⁾)
α -Fe (cubic)	0.144 (0.138 ¹⁴⁾)	—	—

では 440 および 470°C で 20s 加熱・保持して測定した。試料 (A) および (B) において 500°C 以上に加熱すると δ_1 相のみが、440 および 470°C に加熱すると ζ 相が測定された。ただし δ_1 相への変化速度は、Al 量の多い試料 (B) の方が小さいことがわかった。また Al 無添加の試料 (C) の結果より、440°C ですでに δ_1 相と ζ 相が出現し数秒でほぼ全体が δ_1 相に変化してしまうことから、低 Al 量の試料の方が合金化速度が大きいことがわかる。Zn-Fe 合金には ζ 相や δ_1 相よりも Fe 濃度が高い F_1 , F 相が存在するがこれらの成長過程を測定するために試料 (A), (B) および (C) を 470°C で長時間保持し高温 X 線回折で *in-situ* 測定をした。その結果、めっき層中の Al 量が増加すると F_1 , F 相への変化速度は小さくなることがわかった。すなわち、亜鉛めっき浴中への Al の添加によりめっき層と下地鋼板の界面に Al 富化層が形成され、この Al 富化層が合金化速度を小さくする³⁾と考えられる。

ここで、温度変化にともなう変化する回折線のピーク位置のシフト量より Zn-Fe 合金の各相の格子定数の熱膨張係数を求めた結果を Table 2 示す。比較のため η -Zn と α -Fe の測定値および文献値¹⁴⁾も示した。その結果、各合金相は α -Fe に比べ熱膨張係数が大きく、室温に冷却した場合、めっき層には引張応力がかかるものと推定される。

4.2 鋼板スケールの生成過程

大気中で冷延鋼板を室温から 700°C に 10°C/s で昇温し、30s 保持して冷間圧延鋼板の表面にスケールを生成させた。生成したスケール

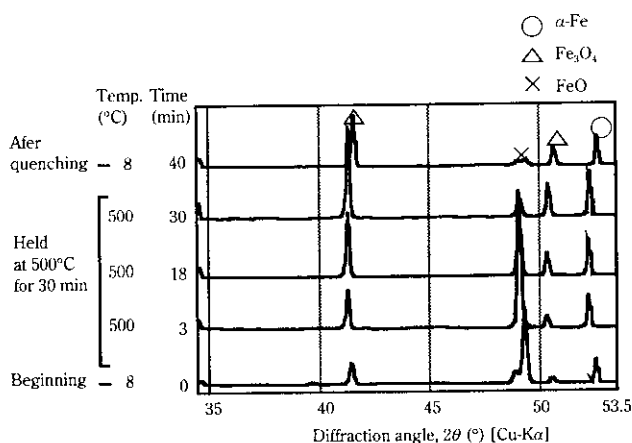
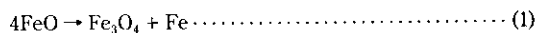


Fig. 9 X-ray diffraction spectra of oxide layer on steel sheet specimen held at 500°C in N_2

ールの組成は FeO および Fe_3O_4 で構成され、表面側が Fe_3O_4 、下地鋼板側が FeO という二層構造になっている。前述したように熱間圧延鋼板のスケールは熱間圧延後にも鋼板の余熱で相変化が生じると考えられる。そこで、熱間圧延後のスケール組成変化を想定し、上記のようにして作製したスケール鋼板試料を用いて大気中および N_2 中で再加熱しスケールの相変化を高温 X 線回折で *in-situ* 測定を行った。室温から 500°C まで 10°C/s で昇温し 30 min 間保持してスケールの相変化過程を測定した。その結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 より、 N_2 中ではスケール中の FeO の X 線回折強度は時間経過とともに減少していき、一方、 Fe_3O_4 の回折強度は時間とともに増加し、最後にはスケール組成のほぼ全体が Fe_3O_4 になった。Fig. 10 より、 N_2 中での測定と同様に大気中でもスケール中の FeO の回折強度は時間とともに減少していき、 Fe_3O_4 の回折強度は増加し、スケール組成のほぼすべてが Fe_3O_4 になり、 Fe_2O_3 も生成された。

したがって、熱間圧延鋼板の熱間圧延後のスケール組成変化は次のように考えられる。熱間圧延後に鋼板表面に空気が存在しない場合は鋼板表面への酸素の供給がたたれ、



式 (1) の反応でスケール全体が Fe_3O_4 になりスケール中に島状の α -Fe が析出する。一方、鋼板表面に空気が存在する場合、

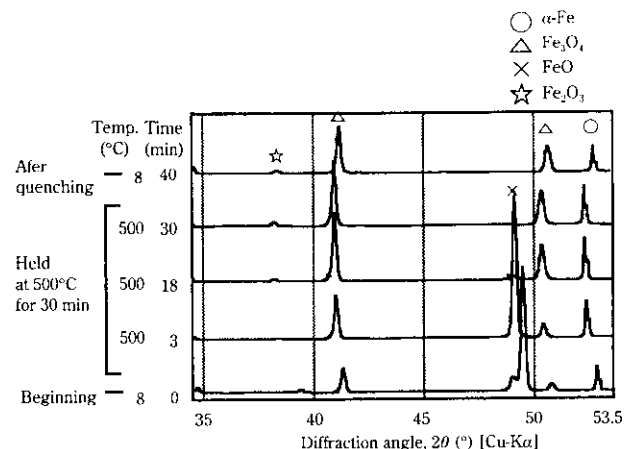
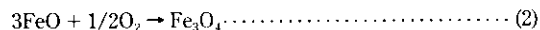
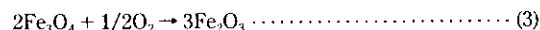


Fig. 10 X-ray diffraction spectra of oxide layer on steel sheet specimen held at 500°C in air



式 (2) の反応でスケール全体が Fe_3O_4 になる。また、



式 (3) の反応が逐次的に進行しスケール表面に Fe_2O_3 が生成される。したがって、熱延鋼板のスケールは熱間圧延後も組成変化をし、鋼板表面に接する雰囲気に影響されることが考えられる。

5 まとめ

高温 X 線回折装置を開発した。この装置を利用して溶融亜鉛めっき鋼板および鋼板スケールの高温における相変化を *in-situ* 測定した。その結果、亜鉛めっき中の Al 濃度の増加にともなって合金化速度が低下すること、および熱延鋼板のスケールの組成変化の反応過程は雰囲気に影響されることがわかった。

今後、温度がさらに高い条件下での相変化過程あるいは鉄鋼材料の対象範囲を広げての測定解析を行い、本測定法の材料製造プロセスへの寄与を図る予定である。

本報告の実験は、当社と理学電気(株)と共同で開発した高温 X 線回折装置を用いた。開発にあたりご尽力いただいた理学電気(株)の小林勇二氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) 金丸辰也：「自動車用防錆鋼板の諸特性と今後の動向」，西山記念技術講座 (第 138, 139 回)，日本鉄鋼協会，(1991)，173
- 2) 稲垣淳一，櫻井理孝，渡辺豊文：鉄と鋼，**79**(1993)，1273
- 3) L. S. Darken and R. W. Gurry: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**(1946)，798
- 4) 日本金属学会，日本鉄鋼協会編：「鉄鋼材料便覧第 2 版」，(1979)，215，[丸善]
- 5) 川崎製鉄(株)，理学電気(株)：特開平 7-270345
- 6) 藤村 亨，下村順一，五味修二，片山道雄，小林勇二：まてりあ，**34**(1995)，783
- 7) B. D. Cullity：「X 線回折要論」，松村源太郎訳，(1961)，158 [アグネ社]
- 8) 藤村 亨，下村順一，五味修二，片山道雄，小林勇二：理学電機ジャーナル，**28**(1997)，22
- 9) 宮原諒二：「イメージングプレートの原理と応用」，日本分析化学会関東支部第 1 回セミナー，(1993)，5
- 10) 宮原諒二，南宮慶幸，松下 正：日本物理学会誌，**45**(1990)，398
- 11) 稲垣淳一，櫻井理孝，渡辺豊文：鉄と鋼，**79**(1993)，1273
- 12) P. Angermayer, M. Mayr, J. Angeli, and J. Faderl: *Z. Metallkd.*, **84**(1993)，716
- 13) 五味修二，藤村 亨，下村順一，加藤千昭，望月一雄，片山道雄：CAMP-ISIJ，**8**(1995)，1545
- 14) 藤村 亨，下村順一，五味修二，片山道雄，小林勇二：CAMP-ISIJ，**8**(1995)，993
- 15) 久保亮五，長倉三郎，井口洋夫，江沢 洋編：「理化学辞典第 4 版」，(1987)，831，[岩波書店]