

入門講座

高温酸化の基礎と実際-3

Fundamental and Practical of High-Temperature Oxidation-3

谷口 滋次
Shigeji Taniguchi

大阪大学 大学院工学研究科 特任教授
北海道大学 エネルギー変換マテリアル研究センター 客員教授

この入門講座ではこれまで2回にわたり、主に酸化現象そのものを説明し耐熱材料において耐酸化性を上げる観点に重きをおいて述べてきたが、今回は金属製造過程における酸化の例として鉄鋼の圧延過程における酸化の問題を取り上げる。この場合は、これまで用いてきた「酸化皮膜」より「スケール」という語がより好まれるので、以後これを用いる。

10 鉄鋼の熱間圧延と高温酸化

通常の鋼板製造過程では、厚さ200～250 mmのスラブを1500K付近の高温に加熱し、熱間圧延（熱延）する。圧延前の加熱で成長する厚さ数mmのスケールを一次スケールと呼ぶ。この大半は粗圧延直前に高圧水ジェットで除去（デスケール）される。デスケールと粗圧延を7回程度以上繰返して鋼板を厚さ20～30 mmまで薄くする。この圧延中とその後のスケールを二次スケールと呼び、その厚さは数十 μm である。二次スケールは仕上げ圧延直前に高圧水ジェットでデスケールされ、鋼板は仕上げ圧延機で厚さ1.2～12 mmまで薄くされる。仕上圧延中およびその後のスケールを三次スケールと区別する場合もある。仕上圧延後にある温度まで下がると鋼板はコイルに巻き取られ、次の処理まで保存される。

熱延中のデスケールが不適切だと圧延製品の表面にスケール押込み疵が発生する。残存スケールに起因する赤スケールを形成する場合があります商品価値を下げる。さらに、ロール表面の荒れによりスケール表面に疵が発生する場合もある。熱延中鋼板は高温であるので酸化が進行し、スケールを全て除去することはできない。一方、スケールは保温の役目を果たしているし、ロールと鋼との焼付きを防止している。さらに、薄いスケールは伸びて潤滑剤の働きをしているので、そういう特徴を生かすようにスケール性状を制御するのが有効である。

熱延スケールに起因する問題⁸¹⁾を解決するにはその性状を把握する必要がある。スケール性状は鋼組成、酸化条件および圧延履歴に大きく依存する。影響する因子が多く、高温高速という過程であるので、その実情を知るのは困難である。さらに、鋼板コイルの巻き取り条件によってはFeOの共析変態によりマグネタイトシームが形成され、冷間圧延（冷延）前の酸洗による脱スケールが困難になる。このように問題点が多いが、生産性向上、歩留改善や環境対策の観点からも、デスケール性の向上と残存スケールの性状制御は重要であるので何とか打開しなければならない。

11 純鉄の高温酸化の概略

11.1 スケール構造と酸化機構

鉄鋼の高温酸化特性を理解するには純Feの高温酸化に関する知見が有用であり不可欠である。まず、必要となるFe-O系相平衡状態図を図21⁸²⁾に示す。純Feの酸素中や空気中843K以上での酸化では図22に示すように3層構造を有するスケールが形成される。それぞれの層は外側（ガス側）から順にFe₂O₃、Fe₃O₄、FeO（ウスタイト）で、その厚さの比は約1：4：95である。この比はそれぞれの層内を優先的に拡散するイオンの流束の大きさによる。

それぞれの層内の物質と電荷の移動およびそれぞれの界面における化学反応は図22のように表せる³⁾。界面Ⅰでは反応(a)によりFeがFe²⁺と電子に解離してFeO層へ移る。このFe²⁺はV_{Fe}^{''}を介してFeO中を拡散し、界面Ⅱに到達する。その一部は反応(b)によりFeOを形成し、残りはFe²⁺およびFe³⁺としてFe₃O₄層へ移り界面Ⅲへ拡散する。界面Ⅲでは反応(c)と(d)によりそれぞれFe₃O₄層とFe₂O₃層が成長する。Fe₂O₃層は主に酸素イオンの拡散で成長する。界面Ⅳ

* 章番号、図表番号、式番号、参考文献番号は前回 (Vol.12 No.11) 掲載分からの通し番号になっています。

では反応 (e) により酸素が還元され O^{2-} となる。高温では界面における化学平衡が成り立っていると考えられ、酸化物層内の物質移動が酸化の律速過程である。

843K以下ではFeOは熱力学的に不安定なので、スケールは Fe_2O_3 層と Fe_3O_4 層の2層からなる。FeO層を含むスケールを843K以下で保持すると式 (26) に示す共析変態が起こり、このとき析出する Fe_3O_4 とFeの形態や分布状態が問題になる。



純Feの高温酸化では、それぞれの酸化物層がほぼ放物線則に従って成長するので全体としての酸化もほぼ放物線則に

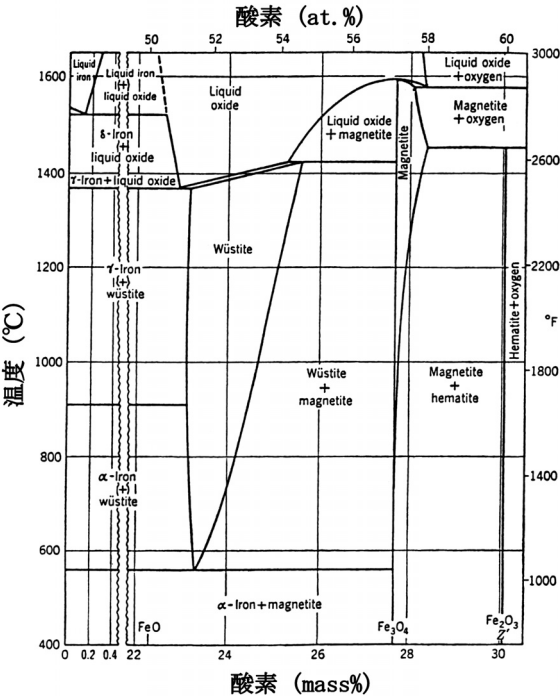


図21 Fe-O系相平衡状態図

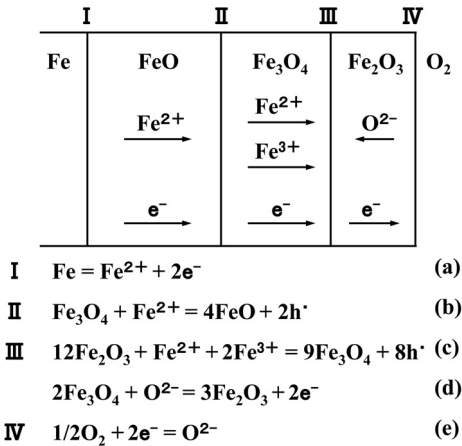


図22 Feの酸化機構と相界面反応

従う。放物線速度定数 k_p は図23⁸³⁾のようにまとめられている。酸化の活性化エネルギーは約160 kJ・mol⁻¹であり、スケールの大半を占めるFeO中の Fe^{2+} の拡散のそれに近い。スケール中の気孔は非常に少ない。純Feの高温酸化機構は図22に示すようにほぼ確立されている。その詳細は文献^{84,85)}を参照していただきたい。以下では、比較的研究の少ないスケールの機械的性質に関する事項について述べる。

11.2 スケールの密着性

理想的な酸化では、スケールと下地の密着性は維持され、スケールに気孔や割れなどの欠陥がなく、場所による構造上の不均一もないが、実際の酸化中にはスケールは下地から部分的に剥離し、スケール／下地界面やスケール中に気孔が形成され、スケール厚さは不均一になる場合がある。

部分的剥離の例⁸⁶⁾を図24に示す。スケール／下地界面で下地の一部が円錐台状になり、その上面とスケールの間に隙間がある。この部分のスケールは下地と密着している部分よ

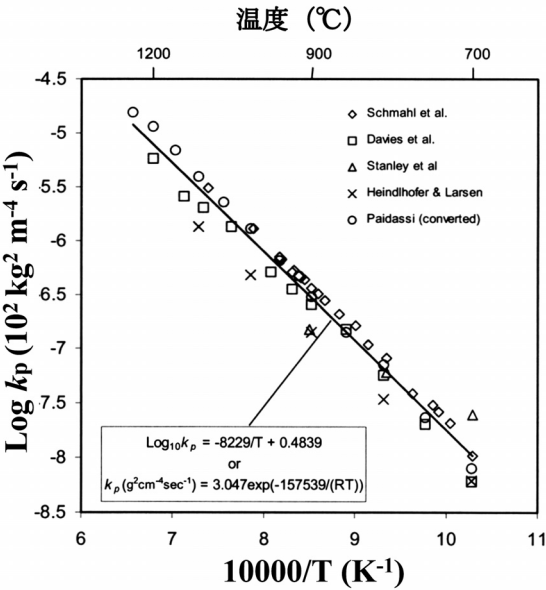


図23 純Feの酸化における k_p のまとめ

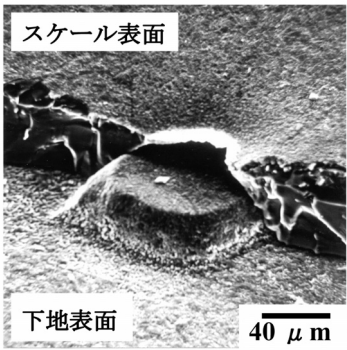


図24 スケールの部分的剥離
純Feを大気圧の酸素中1173Kで180s酸化

りかなり薄い。これは、酸化中にスケールが部分的に剥離したことを示す。剥離した部分ではスケールへのFeの供給が殆どなくなる。つまり、反応 (a) と (b) が殆ど止まる。しかし、反応 (c) - (e) は進み Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の割合が上がるが、スケールの成長は非常に遅くなる。剥離の原因はFeOの成長に伴いスケール/下地界面に拡散してきた V_{Fe} の凝集による気孔の形成である。

一方、下地と接触を保っていた部分ではスケールが厚い。スケールは主にFeの外向き拡散で成長するが、薄くなる下地と密着性を維持している。これは、スケールがかなり塑性変形して後退する下地に追従したことを示している。この塑性変形がなければ、剥離した部分ではスケールは大きく凹みはずである。このような円錐台状の突起は下地全般に見られる場合⁸⁶⁾もある。さらに、長時間酸化後にはその形が崩れている⁸⁷⁾。これは突起とスケールとの再結合や応力の影響を受けたことを示唆している。

さらに、FeOを主体とするスケールの塑性変形を示唆する結果を図25⁸⁷⁾に示す。973K、24ksの酸化ではスケールの厚さは不均一である。これはスケールが部分的に剥離していたことを示す。しかし、同じ温度で60ksまで酸化すると試料端部を除いてスケール厚さはかなり均一である。これは剥離部の再結合を示唆している。1173Kではスケールの塑性変形能が高く、酸化の進行とともに収縮する下地に追従して密着している。試料端部を除いてスケール厚さは均一である。1173K、6ksの酸化では、Feの大部分は酸化で消費されているが、スケール厚さは均一である。試料中心部の隙間は V_{Fe} の凝集による。

図25 (a) はスケールの大半が冷却中に剥離したことを示すのに対して、(b) では剥離はない。このことも (b) では一時的な剥離部分が再結合したことを示している。

部分的剥離が起こると酸化増量より求めた酸化曲線に一時的な停滞が起こる。これに対応して k_p が下がるが、スケール

の塑性変形で密着性が回復すると k_p もそれに対応して剥離前の値に近づく³⁹⁾。

11.3 ブリスター形成

等温酸化中スケールには成長応力が作用しているし、温度変化がある場合はこれに加えて熱応力が作用する。この応力が密着力を超えるとスケールはブリスターを形成する(7.1節参照)。その例^{86, 87)}を図26に示す。ブリスターは後述するように炭素鋼の酸化でも発生し、圧延による表面欠陥の大きな原因のひとつである。スケールが球殻状に浮き上がりブリスターとなる。このことは、応力の発生、スケールに塑性変形能があることおよびスケール/下地界面に部分的剥離があることを示している。

図26 (a) は1073Kで600s酸化した純Feの冷却中に発生したブリスターで、成長中のスケールはこの温度範囲でも塑性変形することがわかる。(b) のブリスター表面に同心円状の模様が見える。これはブリスターが段階的に広がっていく場合があることを示唆している。はじめにスケール/下地界面に小さい面積で剥離が起こり、スケールに作用している圧縮応力のため外側に張り出す。応力の一部は開放されるが、続く酸化でブリスターの根元に応力集中が起こる。このためブリスターが広がる。これが繰返される。ブリスターの壁を除いて下地を観察すると下地表面がファセットを起こしていること⁸⁶⁾がわかった。これも剥離がある時間あったことを示唆している。さらに、ブリスター部と密着しているスケールで表面模様が異なること⁸⁶⁾も応力の有無を示唆している。

FeOの塑性変形能を直接確認するため、FeをFeOまで酸化して作成した試料の高温引張試験^{55, 56)}が行われた。その例を図27⁵⁶⁾に示す。FeO試料は973K付近以上で塑性変形し、破断歪は1073Kでは50%を越え、1173Kでは80%近くある。実際のスケールでは変形能の非常に低い Fe_3O_4 層と Fe_2O_3 層がついていることを考慮する必要がある。

Feの酸化中に発生する応力源とその変化についてはそれぞれ7.2節と図17に示してある。

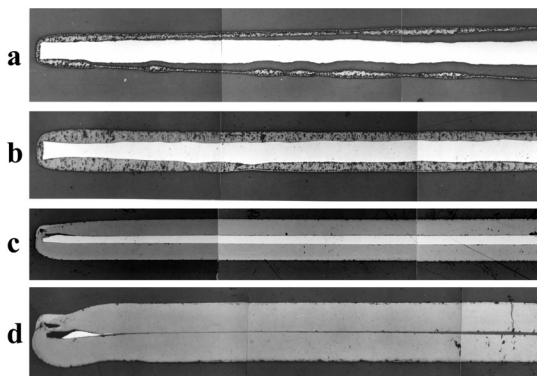


図25 純Fe上のスケールの形態
酸素中で酸化、(a) 973K, 24ks, (b) 973K, 60ks, (c) 1173K, 1.8ks, (d) 1173K, 6ks

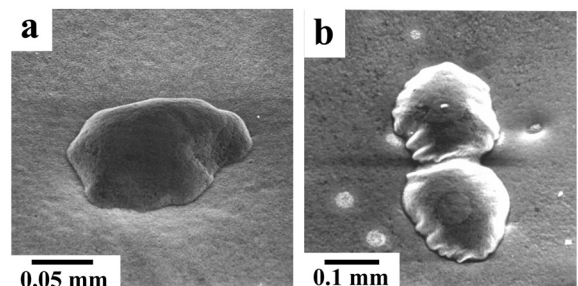


図26 酸化後、空冷中に発生した純Fe上のスケールのブリスター
大気圧の酸素中で酸化 (a) 1073K, 600s, (b) 1173K, 180s

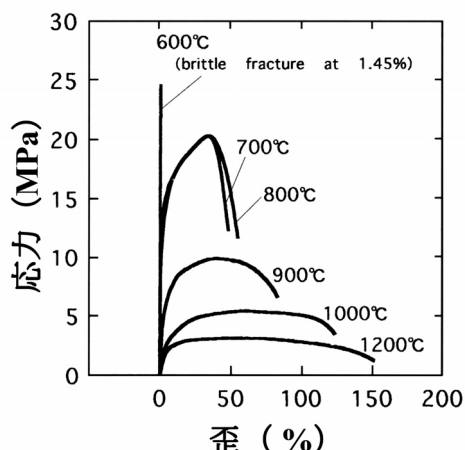


図27 Feを酸化して作製したFeO引張試験片の応力-歪曲線

12 炭素鋼の高温酸化

12.1 スケール構造

炭素鋼上の一次スケールも純Fe上のスケールと同様に外側より順に Fe_2O_3 層、 Fe_3O_4 層およびFeO層の3層からなるが、FeO層の厚さの割合は純Feの場合よりかなり小さい。FeO層は緻密層と下地側の多孔質層の2層からなる⁸⁸⁾。さらに、多くの場合脱酸のためあるいは添加元素として鋼中にSiを含むので、スケール下部に Fe_2SiO_4 が存在する。

気孔生成の原因は、鋼中のCの酸化によるCOガスの発生、FeOと Fe_2SiO_4 の共晶（以後、W/F共晶と記す）液相よりのガス発生および V_{Fe} の凝集である。Si濃度が上がると気孔径が大きくなる。酸化はほぼ放物線則に従うが、気孔形成のため k_p は純Feの場合より数十%小さい⁸³⁾。

通常、スラブはコークス炉ガスや液化天然ガスなどの燃焼雰囲気中で加熱されるので、それに含まれる H_2O （水蒸気）と CO_2 の一次スケールに及ぼす影響を検討する必要がある。酸素中や空気中の酸化ではスケール中の気孔は少ないが、 H_2O は気孔径を大きくする⁸⁹⁾。これは次に述べる解離機構を促進するためと考えられ、 CO_2 も同様に影響する。気孔性状に及ぼす燃焼雰囲気中の酸素分圧の影響は小さい⁸⁹⁾。

気孔はFeO/鋼界面で生成し小さいが、酸化の進行とともに合体して大きくなる。それと同時にスケールの外側に向かって徐々に移動する。この移動は図28に示すように解離機構で説明³⁾されている。例として、気孔内に $\text{CO} + \text{CO}_2$ が存在する場合を示す。気孔の両端でわずかな酸素分圧の差がありそれに基づいて、外側の界面Ⅱから界面Ⅰに酸素が運ばれる。すなわち、界面Ⅰでは CO_2 によりFeが酸化されFeOになる。一方、界面ⅡではFeOがCOで還元され生成したFeは外向きに拡散していく。結局COは酸化と還元を繰返し、酸素を外側から内側に運ぶ。界面Ⅰ側ではFeOは成長

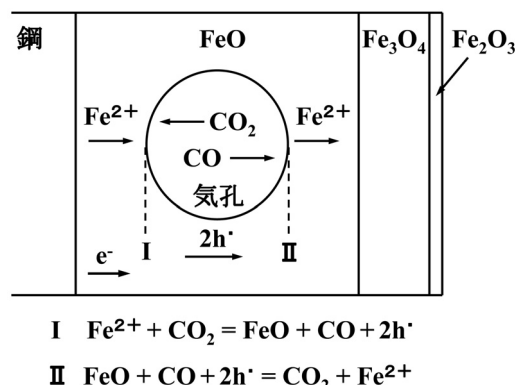


図28 FeO層における気孔の移動モデル

するが界面Ⅱでは瘦せる。これ繰返すと界面Ⅰと界面Ⅱは右側に移動する。そのときに小さい気孔を吸収して大きくなる。COの代わりに H_2 が存在しても同様である。 H_2 やCOは加熱炉の燃焼雰囲気から供給されるし、COは鋼中の炭素の酸化でも発生する。

デスケール時の剥離は主に大きな気孔をつなぐ面で起こり、鋼下地との界面では起きる場合は少ない。従って、鋼種と加熱条件によってはスケールの一部が厚く残るという問題がある。あるいはそれを除去するのにデスケールを繰返す必要がある。

上述したように一次スケール中のFeO層は非常に多孔質であるが、その大半は除去され圧延されるので、二次スケールは薄く気孔は殆どない。その構造は純Fe上のものと似ているが、スケール/鋼界面に Fe_2SiO_4 が存在する。この界面近傍の下地中には内部酸化物としてSi酸化物およびMn酸化物あるいは両者の複酸化物が存在する。これらが純Feの場合と異なる点である。

12.2 ブリスター挙動

等温酸化中でも冷却中でも炭素鋼上のスケールにブリスターが発生する。熱延中、二次スケールにブリスターが発生するとスケール欠陥が発生しやすくなる。ブリスター発生までの時間と温度の関係を図29⁹⁰⁾に、冷却中のブリスター発生挙動を図30⁹⁰⁾にそれぞれ示す。これらの特徴は、発生時間が1273K近傍のある温度で最短で、その温度より上下にはなれると徐々に長くなり、いわゆるC型曲線を示す^{90, 91)}ことである。この2図を比較すると、冷却の場合、曲線が短時間側および高温側に移動していること、つまり、冷却に伴う熱応力の影響が大きいことがわかる。

C型を示す理由として、スケールに作用している応力と密着力の比較（7.1項参照）に基づき図31⁹⁰⁾のように説明されている。温度の上昇とともに酸化速度が上がり成長応力は上がるが、ある温度を超えるとスケールの塑性変形能が上がる

ので成長応力は下がる。一方、スケールの密着性は温度とともに上がる。短時間酸化では成長応力は低く密着力が高いのでブリスターは発生しないが、ある時間で成長応力が密着力を超えるとブリスターが発生する。これで一見ブリスター曲線がC型を示す理由が説明できたと見えるが、密着力が温度上昇とともに直線的に増大するか、また時間（またはスケール厚さ）に対して不変であるかは議論の余地がある。

添加元素の種類や量によりブリスター曲線の位置と形状が

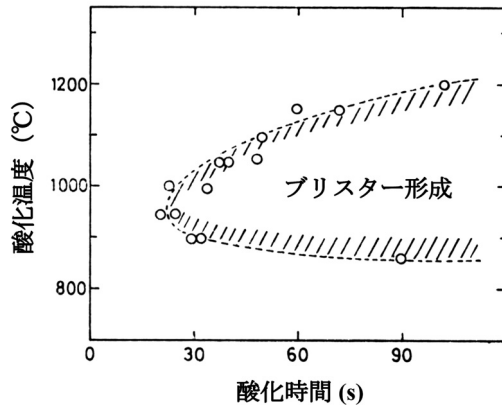


図29 鋼の等温酸化中におけるブリスター発生領域

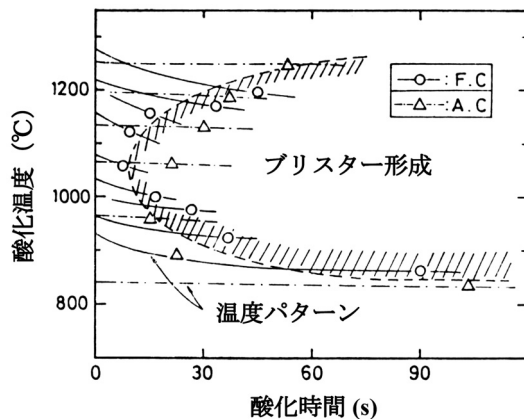


図30 鋼の冷却中におけるブリスター発生領域
F.C.: 炉冷, A.C.: 空冷

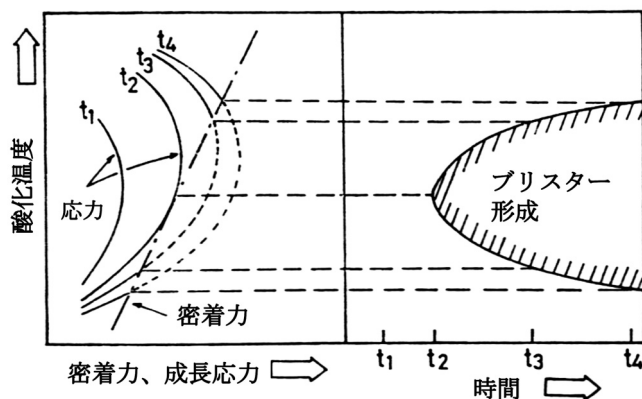


図31 ブリスター発生機構のモデル

変わる⁹¹⁾ので、鋼種ごとにそれを調べておき、プロセスに生かす必要がある。例えば、ブリスター発生前に圧延機に通すなどである。ブリスターが問題になる例を次に示す。ロールにスケールが接触したときブリスター部分では密着部より温度が下がるし、FeOの割合が減っていて硬くなっている。このため密着部とブリスター部で変形能に差が出る。

12.3 FeOの共析変態とコイル巻き取り温度

熱延後ある温度まで冷却されると鋼板はコイルに巻き取られるが、このときの温度が重要で、高いとコイル内では冷却が遅いためFeOの共析変態が進み、FeO層中にFe₃O₄とFeが析出する。この変態の起こる温度と時間の関係も図32⁹²⁾に示すようにC型となる⁹²⁻⁹⁴⁾。約730Kで最も早くこの変態が始まる。高温側では変態温度との温度差が小さい、つまり駆動力が小さい。低温側では、拡散が遅い。これらの影響でC型となる。C型より複雑になる場合⁹⁴⁾もある。

析出物の形態は鋼種と冷却速度あるいは巻き取り温度に依存する。条件によっては鋼に接して薄い連続したFe₃O₄層、いわゆるマグネタイトシームを形成する場合がある。酸洗の場合これはFeOより溶解除去しにくいという問題がある。酸洗前にスケールに歪を与えて割れを発生させ、酸洗を促進させることもあるが、その場合でもマグネタイトシームが形成されると脱スケールしにくい。最近の研究³²⁾によると、Fe₃O₄/鋼界面の結晶格子歪はFeO/鋼界面のそれより小さく、これがマグネタイトシームの除去を困難にしている一因である(7.2.3項参照)。

一方、コイルの両端部では酸素の供給があるので、冷却中でも酸化がある程度進み、Fe₂O₃層とFe₃O₄層の割合が増す⁹³⁾。これらはFeOより酸洗除去しにくいなどの問題を引き起こす。

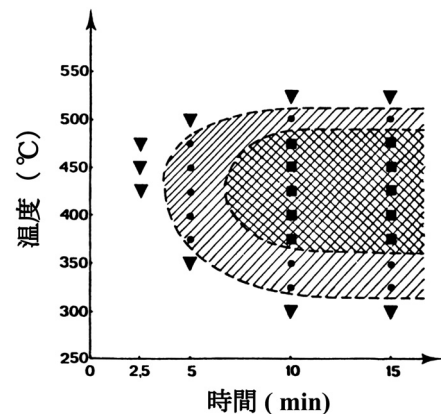


図32 FeOの共析変態挙動
純Feを1173Kで酸化し厚さ20μmのスケールを形成した後、Ar中で冷却・定温保持した
FeO層/Fe界面のFe₃O₄の形態：■連続膜、●核形成、▼無し

13 赤スケールの発生

13.1 赤スケールの発生機構

近年では鋼板強度を上げるためSi濃度を高める傾向にある。0.5%以上のSiを含有する鋼板を熱延すると、赤スケールと呼ばれる帯状のスケール模様が発生することがある。赤くなる原因は赤い粉状の Fe_2O_3 の生成⁹⁵⁾である。赤スケールは鋼板表面に不均一に発生するため熱延板の外観を著しく損なう。また、 Fe_2O_3 は硬いので圧延時にその部分のスケールが鋼に食い込み、酸洗後の鋼板表面を粗くするという問題がある。この赤スケールを防止するため加熱温度制御、デスケール強化等の対策が行われてきたが、その防止手段は確立されているとは言い難い。

赤スケール発生機構⁹⁵⁾は次のようである。加熱中にスケール／鋼界面にW/F共晶液相が生成し、粒界に沿ってスケールと鋼の両方に侵入する。圧延中にこれが凝固すると通常のデスケール条件ではスケールの一部が残る。これがその後の圧延で粉碎され、ここへはFeが供給されないで、その後の圧延中あるいは圧延後の冷却時に粉碎されたスケールは Fe_2O_3 まで酸化される。

W/F共晶液相が発生しない二次スケールを想定した場合の赤スケール発生に及ぼすスケール厚さと圧延温度の関係を図33⁹⁶⁾に示す。この場合は高Si鋼(0.54%Si)、低Si鋼(0.005%Si)にかかわらず、圧延前のスケール厚さが20 μm 以上で、1173K以下で連続圧延し、水冷却すると赤スケールが発生する。1173K以上で、スケールが厚くなっても赤スケールが発生しにくくなるのは、スケールが塑性変形し、粉碎されにくくなるためであろう。このことは一次スケールを適切に除去しても、二次スケールが厚くなると赤スケールが発生する可能性があることを示している。

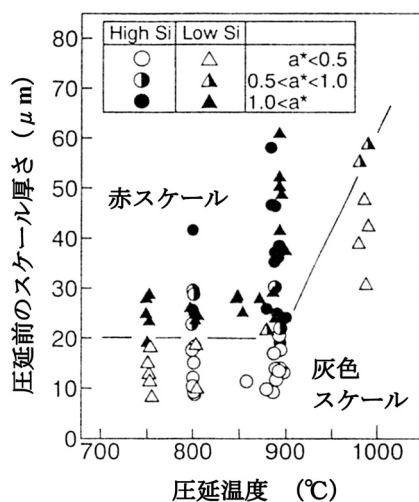


図33 赤スケール発生領域図
a*は赤色の程度を表す

13.2 赤スケール対策

赤スケール対策の一例として、S添加の影響⁹⁷⁾について述べる。Si添加鋼板に0.01~0.11%のSを添加すると、デスケール性が向上し、その度合いはS/Si比が大きいほどまた加熱温度が高いほど大きい。デスケール性が向上した結果、赤スケールの発生が抑制される。これらの結果は次のように説明されている。加熱中、W/F共晶よりも鋼側にFeSが生成してFeOとFeSの共晶となり、その融点がW/F共晶より低いのでスケール／鋼界面が熔融状態のままデスケールされるためである。加熱温度とともにデスケール性が向上するのはスケール／鋼界面に生成するFeSの量が増加するためである。通常鋼中のSはMnSとして存在するが、スケール／鋼界面近傍ではこれが酸化され、SはFeSに、MnはMnOと Mn_2SiO_4 となる。S/Si比はFeO/FeS共晶とW/F共晶の量比に関係している。Pの微量添加も同様の効果⁹⁸⁾がある。

Ni添加の影響⁹⁹⁾も検討された。その結果は次のようにまとめられる。Ni濃度0.004%では1.5%Si鋼でも赤スケールが殆ど発生しない。これは共晶化合物／鋼界面が滑らかであることとそれによるデスケール性の向上による。

しかし、通常の量産鋼には0.01~0.02%Niが含まれている。Niを0.01%に上げると0.5%Siで赤スケールが発生し始める。これはNiの増加とともに共晶化合物／鋼界面が凹凸化することと対応している。この凹凸化の機構は、Niにより生成が促進された内部酸化物とスケールの合体である。結晶粒界での優先酸化も凹凸化に寄与している。また、Si、Mnが多いと内部酸化物が多く形成されるので、凹凸化を促進する。

14 Cu起因表面赤熱脆性

14.1 鋼スクラップのリサイクルに伴う問題

日本国内における鉄鋼蓄積量は10億トンを越え、そのうち約3%にあたる3,000万トンが毎年老廃スクラップとして排出されている¹⁰⁰⁾。この老廃スクラップは年々増加の一途にある。地球環境保全の観点からまた資源の有効利用の観点から、これを資源として再利用することが不可欠である。

このスクラップ中には現在の製鋼プロセスでは除去が困難であるCu, Sn, As, Sb, Cr, Niなどの不純物元素が存在し、いわゆるトランプエレメントとして循環濃縮していく。その中でもCuは鉄鋼製造過程で表面赤熱脆性^{101, 102)}の原因となり、SnはCuと共存してそれを加速するという問題がある。

14.2 脆化機構

Cu含有鋼を高温で加熱するとFeは酸化してスケールを形成する。このときスケール／鋼界面の酸素ポテンシャルは低

いので、Cuは酸化せずこの界面に濃化する。一部はオーステナイト中へ固溶し拡散していくが、それ以上に濃化が速い場合や銅への固溶限を超えると、Cuは液相として界面やその近傍に析出する。この液相の一部が熱間圧延のときに銅の粒界に侵入し、銅板の表面割れを引き起こす。これは、FeとCuの酸化しやすさに大きな差があることに起因する。さらに、鉄酸化物と銅（オーステナイト）中へのCuの固溶度が低いことも寄与している。

Cuの濃化はFeの優先酸化によるので、Feの酸化を抑制してスラブを加熱すれば、脆化は回避できるが工業的には難しい。Cuの融点以下で加熱すれば回避できるが、圧延荷重が高くなり現実的ではない。

Sn単独では脆化させないが、Cuと共存すると脆化を加速する。Snの影響としてはオーステナイト中へのCuの固溶度を大きく下げることとCu液相の融点の低下が指摘されていて、前者の影響が後者よりはるかに大きい¹⁰¹⁾。

このCu起因表面赤熱脆性を回避するため種々の研究が行われたが、合金元素添加¹⁰³⁾で銅の粒界の性状を変えて、Cu液相が粒界に侵入しないようにする、あるいはオーステナイト粒を細かくして、粒界面積を増やし、それぞれの粒界に侵入するCu液相の量を少なくする¹⁰³⁾などがあるが、以下では主に酸化現象あるいは酸化物に関する事項を述べる。

14.3 添加元素の影響

脆化温度範囲に及ぼすSi添加の影響を図34¹⁰⁴⁾に示す。割れは1323K以上で発生するが、上限温度がある。さらに、Si濃度を上げていくと脆化温度範囲が狭くなる。高温側で割れが抑制されるのは、W/F共晶液相が生成し、これにCu液相が取り込まれるからである。Si濃度の影響もこれで説明できる。この点に関しては液体Cuと鉄酸化物との濡れ性の観点からも検討¹⁰⁵⁾されている。さらに、脆化温度範囲の上限はCu濃度の増加とともに高温側に広がることも示され

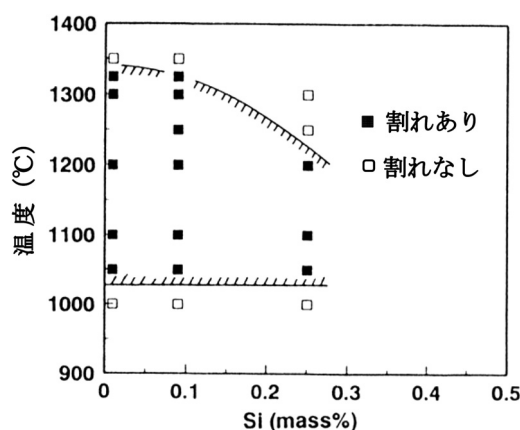


図34 Cu起因脆化温度範囲のSi濃度依存性

たが、これはCu濃度の増加とともに析出するCu液相の量が増えるためである。

次に、Ni添加の影響¹⁰⁶⁾を述べる。0.3% Cuと0.04% Snを含有する銅に0.3% Niを添加すると、酸化で生成するCu主体の液相は2相に分かれる。低Cu相が銅側に、高Cu高Sn相がその外側に形成する。このためCu液相の銅粒界への侵入が抑制され、これで脆化が防止できる。Ni添加はCu液相の融点を上げる効果もある。

さらに、Ni添加によりスケール／銅界面が凹凸化する。これも液相のスケールへの取り込みに寄与していると考えられる。これらのことは、酸化のみならず、状態図上の検討や酸化物と液体金属の濡れ性に関する知見も有効であることを示している。

15 おわりに

以上3回にわたり高温酸化の基礎事項を概説し、実例として金属間化合物の酸化と鉄鋼製造過程における酸化の概略を取り上げた。実例のうち、前者では保護性の高いスケールの形成とその維持が望まれるが、後者ではスケールの大半を適切に除去し残ったスケールの性状を高度に制御しなければならない。このように高温酸化が関与する範囲は広く多様性がある。

紙面の都合で、説明が不十分となった事項もあるが、必要に応じて参考文献に挙げた元の論文や成書を参照していただきたい。その意味でも多数の関連する文献を挙げておいた。

材料にますます高度の性能が要求され、その製造工程でさらなるコストダウンと環境調和性が追求される中、高温酸化の知見に基づいた技術が必要な場面が多々ある。さらに、耐熱被覆も含め新しい高温材料の開発では、強度と耐酸化性は表裏一体と思えるほど深く結びついている。片方だけ優れていても材料として受け入れられない。高温酸化の基礎知識は材料開発や高温機器の保守管理に関わる研究者や技術者の必須事項であろう。本入門講座が役に立つことを期待している。

参考文献

- 81) 鋼材表面特性に及ぼすスケール性状の影響，日本鉄鋼協会，材料の組織と特性部会，シンポジウム，(2005)
- 82) L.S. Darken and W.R. Gurry：Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill Book Company, New York, (1953), 351.
- 83) R.Y. Chen and W.Y.D. Yuen：Oxid. Met., 59 (2003), 433.
- 84) M.H. Davies, M.T. Simnad and C.E. Birchenall：

- Trans AIME, 191 (1951), 889.
- 85) L. Himmel, R.F. Mehl and C.E. Birchenall : JOM, 5 (1953), 827.
- 86) S. Taniguchi and D.L. Carpenter : Trans. JIM, 18 (1977), 721.
- 87) S. Taniguchi : Ph. D. Thesis, University of Wales, (1976)
- 88) 福塚淑郎, 中村峻之, 川上平次郎 : 日本金属学会会報, 19 (1980), 231.
- 89) 中村峻之, 佐藤始夫 : 鉄と鋼, 79 (1993), 692.
- 90) 松野二三朗 : 鉄と鋼, 65 (1979), 599.
- 91) 木津太郎, 長滝康伸, 稲積透, 細谷佳弘 : CAMP-ISIJ, 13 (2000), 1088.
- 92) J. Baud, A. Ferrier and J. Manenc : Oxid. Met., 12 (1978), 331.
- 93) R.Y. Chen and W.Y.D. Yuen : Oxid. Met., 53 (2000), 539.
- 94) B. Gleeson, S.M.M. Hadavi and D.J. Young : Mater. High Temp., 17 (2000), 311.
- 95) T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara : ISIJ Int., 34 (1994), 906.
- 96) 岡田光, 深川智機, 石原晴彦, 岡本篤樹, 吾妻正敏, 松田行雄 : 鉄と鋼, 80 (1994), 849.
- 97) 深川智機, 岡田光, 前原泰裕 : 鉄と鋼, 81 (1995), 559.
- 98) 深川智機, 岡田光, 富士川尚男 : 鉄と鋼, 83 (1997), 305.
- 99) 深川智機, 岡田光, 前原泰裕, 富士川尚男 : 鉄と鋼, 82 (1996), 63.
- 100) K. Noro, M. Takeuchi and Y. Mizukami : ISIJ Int., 37 (1997), 198.
- 101) D.A. Melford : JISI, 200 (1962), 290.
- 102) A. Nicolson and J.D. Murray : JISI, 203 (1965), 1007.
- 103) K. Shibata, S.-J. Seo, M. Kaga, H. Uchino, A. Sasanuma, K. Asakura and C. Nagasaki : Mater. Trans., 43 (2002), 292.
- 104) 梶谷敏之, 若生昌光, 徳光直樹, 荻林成章, 溝口庄三 : 鉄と鋼, 81 (1995), 185.
- 105) 田中敏宏, 高平信幸, 李俊昊 : 鋼材表面特性に及ぼすスケール性状の影響, 日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会, シンポジウム, (2005), 173.
- 106) N. Imai, N. Komatsubara and K. Kunishige : ISIJ Int., 37 (1997), 217.

(2007年11月5日受付)