



Title	SiおよびCu添加熱延鋼板におけるスケール疵発生機構
Author(s)	深川, 智機
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3161879
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

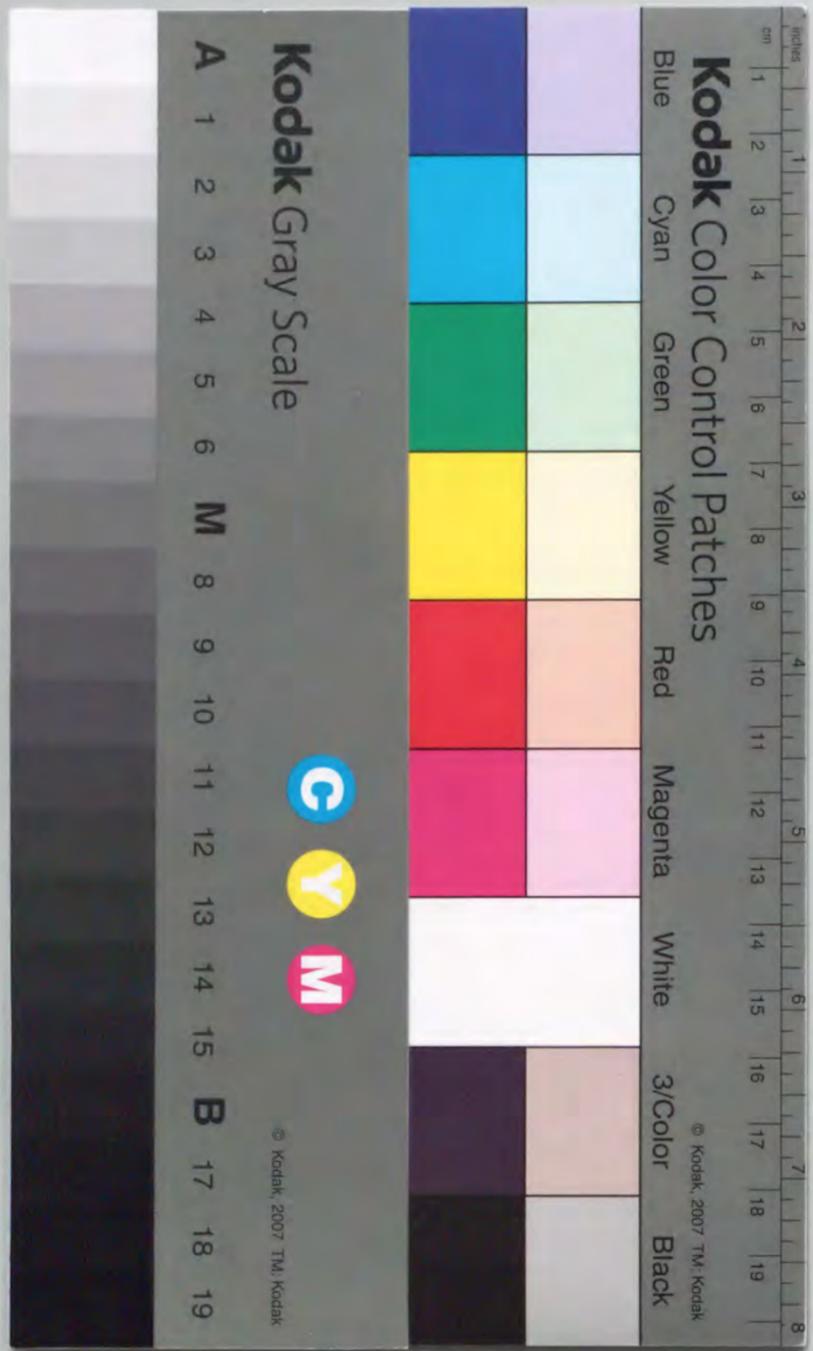
The University of Osaka

SiおよびCu添加熱延鋼板における

スケール疵発生機構

平成11年5月

深川智機



①

Si および Cu 添加熱延鋼板における
スケール疵発生機構

平成11年5月

深川 智機

目次

第1章 序論	1
1. 緒言	1
2. 従来の研究	6
2. 1. Feの酸化とスケール構造	6
2. 2. Fe-Si合金の高温酸化挙動に及ぼすSi量と酸化温度の影響	6
2. 3. Fe-Si合金の高温酸化挙動に及ぼす雰囲気の影響	10
2. 4. Fe合金の高温酸化に及ぼすSi以外の合金元素の影響	13
2. 5. Si添加鋼板の高圧水によるデスケリング性に及ぼすスケール構造の影響	15
2. 6. 圧延中に生成するスケールの高圧水デスケリングによる剥離性に関する研究	18
2. 7. Cu添加鋼の熱間脆性に関する研究	20
3. 本研究の目的と概要	22
4. 参考文献	24
Si添加鋼の高温酸化に関する文献	24
Cu添加鋼の熱間脆性に関する文献	25
第2章 Si添加熱延鋼板における赤スケール疵発生機構	27
1. 緒言	27
2. 実験方法	27
3. 実験結果	30
3. 1. Si添加鋼における赤スケールの実態	30
3. 2. 2次スケールの影響のみに関する実験結果	31
3. 3. 1次スケールも含んだ場合の実験結果	34
4. 考察	40
4. 1. FeOの破碎による赤スケールの生成機構	40
4. 2. Si鋼における赤スケールの生成機構	41
5. 結論	44
6. 参考文献	45

第3章 Si添加熱延鋼板の赤スケール疵発生に及ぼす微量Niの影響	46
1. 緒言	46
2. 実験方法	46
3. 実験結果	49
4. 考察	56
5. 結論	62
6. 参考文献	63
第4章 Si添加熱延鋼板の赤スケール疵発生に及ぼすSの影響	64
1. 緒言	64
2. 実験方法	64
3. 実験結果	66
3. 1. 赤スケール面積率に及ぼす鋼中Sの影響	66
3. 2. スケール構造に及ぼす鋼中Sの影響	71
3. 3. スケール構造に及ぼす加熱温度の影響	74
4. 考察	75
4. 1. Sの存在状態に関する熱力学的考察	75
4. 2. Si添加鋼板のデスケーリング性に及ぼすSの影響	79
5. 結論	80
6. 参考文献	81
第5章 Si添加熱延鋼板の赤スケール疵発生に及ぼすPの影響	82
1. 緒言	82
2. 実験方法	82
3. 実験結果	85
3. 1. Si添加鋼板の赤スケール面積率に及ぼす鋼中Pの影響	85
3. 2. Si添加鋼板のスケール構造に及ぼす鋼中Pの影響	90
3. 3. Fe-Si-P複合酸化物の合成と元素分析	91
3. 4. DSC (示差走査熱量計) による合成Fe-Si-P複合酸化物の融点測定	94
4. 考察	95

4. 1. P酸化物のスケール/鋼界面濃化機構	95
4. 2. Fe-Si-P複合酸化物の融点	97
4. 3. Si添加鋼板の高圧水によるデスケーリング性に及ぼすPの影響	97
5. 結論	100
6. 参考文献	101
第6章 Cu添加熱延鋼板の熱間脆性に及ぼす微量Niの影響	102
1. 緒言	102
2. 実験方法	102
3. 実験結果	104
3. 1. 高温酸化+引張試験結果	104
3. 2. スケール/鋼界面近傍の観察	106
4. 考察	111
4. 1. 熔融Cu脆化に及ぼすNi添加量の影響のまとめ	111
4. 2. 高温酸化に伴うCu, Niの濃化機構	112
4. 3. 酸化温度上昇に伴うスケール/鋼界面の凹凸化機構	113
5. 結論	118
6. 参考文献	119
第7章 総括	120
発表論文	124
謝辞	125

第1章 序論

1. 緒言

最近、地球温暖化防止の視点から、我が国の炭酸ガス排出量の約20%を占める運輸分野での削減が必要とされている。その運輸分野での炭酸ガス発生の90%は自動車に起因しており、エンジン効率の向上と並んで車体重量の軽量化が重要な課題となっている。車体の軽量化には従来の鋼板に代わってアルミ、マグネシウム、プラスチックなどを使用する方法もあるがコスト、リサイクルなど問題が多く、400-600MPa級の高強度鋼板の適用が最も効果的と期待されている。

ただし、自動車用の高強度鋼板の多くは、単に高強度化のみならず、成形性も同時に要求されることが多い。したがって強化方法としては、析出強化や変態強化のような第2相を利用する方法よりも、加工性の低下が少ない固溶強化が最も適している。フェライトの固溶強化元素として、Siは延性をあまり低下させず、原料費が安価なので、実用的には最も好ましい添加元素である。したがって、Si添加高張力鋼板は軽量化に適した鋼板として期待されている。

しかし、課題として、Siを0.1%以上添加した鋼では、熱間圧延中に生じる赤スケール、あるいは島状スケールと呼ばれる不均一なスケール庇で、熱延鋼板あるいはその後冷間圧延と焼鈍を行う冷延鋼板の外観を著しく損なう問題があり、実用化が限定されている。また、島状スケールの発生した熱延鋼板を酸洗すると、赤スケール部は黒スケール部（正常部）に比べてくぼんでおり、表面が粗い。例えば、乗用車のホイールには模様が出ると外観上使用しにくく、Si添加鋼はレインフォースメントなど不可視部品に限定使用されているのが現状と言える。

以上のように、機械的性質に優れたSi添加高張力鋼板を拡販するためには、島状スケール防止法の開発が急務である。その発生原因は加熱時に生成する低融点 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 共晶化合物にあると言われているが詳細は不明であり、スケール構造とスケール疵との関連やその組織変化についての詳細は未だ明かでない。したがって、抜本策が立てられないのが現状である。

鉄鋼材料を製造する際、薄板に限らず必ず熱間加工の工程がある。Fig. 1-1に住友金属鹿島製鉄所内にある熱間圧延工場の写真と熱間圧延工程の模式図を示す。真っ赤に焼けた鋼板が連続圧延機によって圧延されていく様子が見える。連続圧延機で凝固工程を終えて、切断され

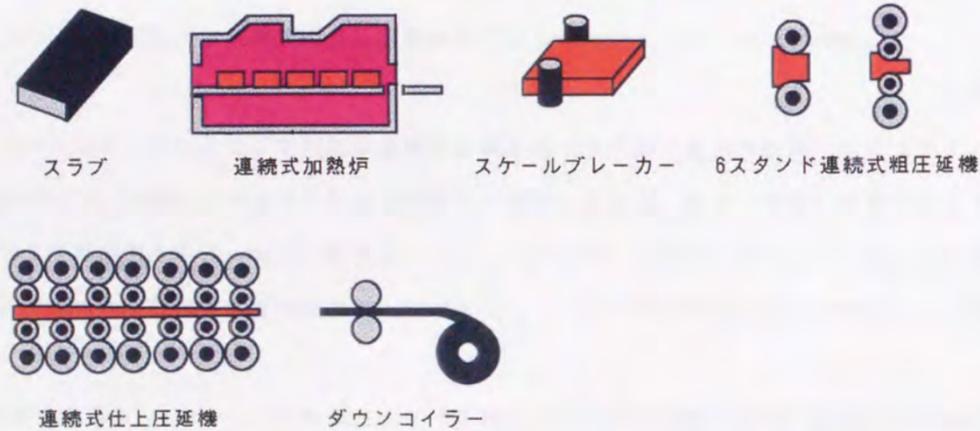


Fig. 1-1 住友金属鹿島製鉄所内の熱間圧延工場と熱間圧延工程の模式図

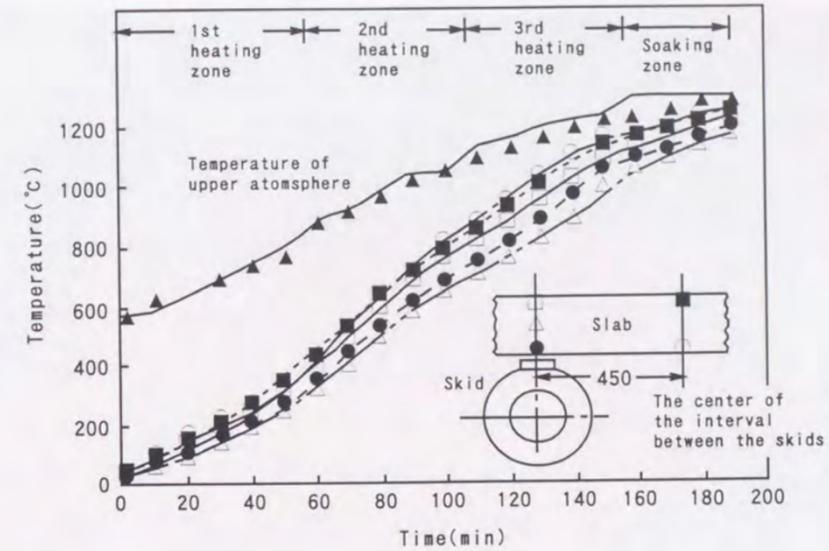


Fig. 1-2 Measurement and calculation of slab temperature in a walking beam furnace¹⁾.

れた約200mmの厚さのスラブは連続式加熱炉中で通常1200℃以上に加熱される。この時、酸化に伴ってスケールが生成する。スケールは、スケールブレイカーで浮かされ、デスケラーで除去される。スラブは、6スタンドの連続式粗圧延機で約30mmまで圧延される。さらに連続式仕上圧延機によって最終板厚まで圧延され、ホットランテーブルで500℃以下まで冷却されて、ダウンコイラーで巻き取られる。生産効率を高くするためには大重量のスラブを用いなければならない。圧延前にそれらの内部まで温度を上げるには時間をかけて少なくとも1100℃以上、薄板圧延用のスラブであれば3時間程度かけて1200℃以上の温度まで昇温しなければならない¹⁾ (Fig. 1-2)。したがって、必然的に鋼板表面には5mm以上の分厚いスケールが発生する。このようにしてスラブ表面に生成したスケールは、そのまま圧延すると鋼板表面が疵だらけになってしまうので、当然除去されなければならない。そこで圧延前には通常高圧水によるデスケリングが行われる (Fig. 1-3)。デスケリングノズルからは数10MPaの圧力の高圧水がスケール表面に向かって噴射される。また、圧延途中にもスケールが生成するのでミルスタンド間でデスケリングが行われる。Fig. 1-4に熱間圧延機におけるデスケリングヘッダーの配置例を示す²⁾。普通、主として高温で板厚が厚くて温度降下の小さい粗圧延段階にスケールを十分に除去しなければならない。ところが、Siが0.1%以上添加された鋼ではデスケリング不良が発生し易く、残存スケールで鋼板表面が押し込まれたままに熱間圧延工程を終了し易い。デスケリング不良部は赤スケールとなって外観を損ねる。

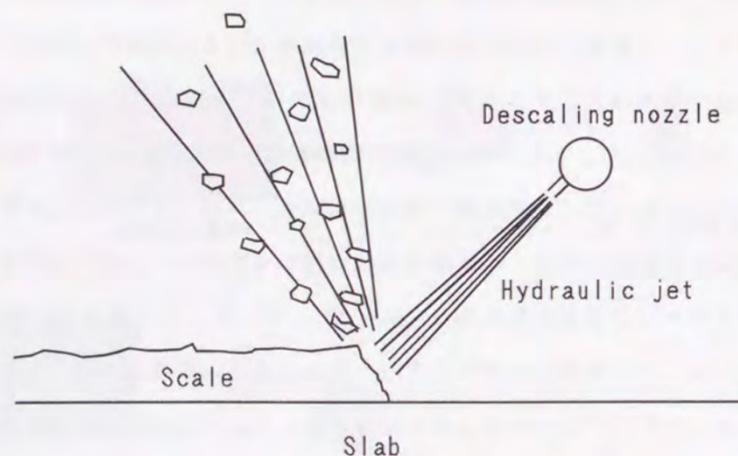
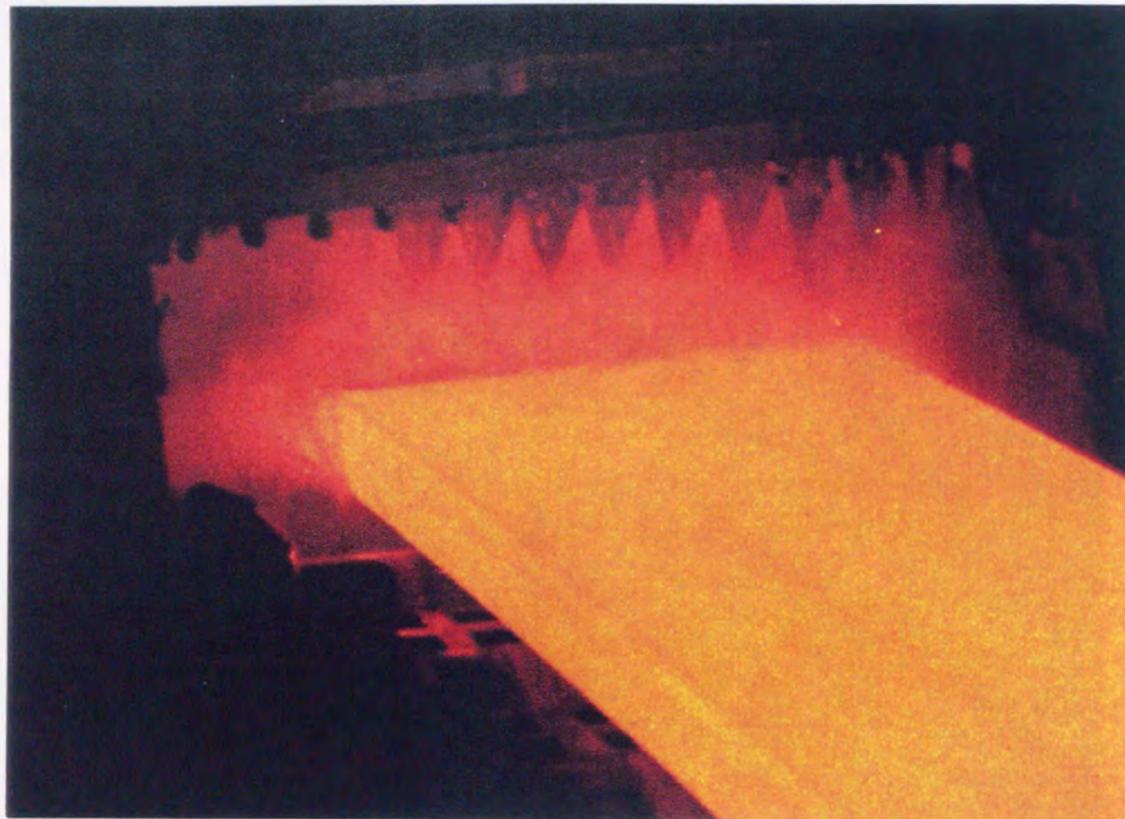


Fig.1-3 Photograph of "Descalers" and schematic illustration of "Descaling"

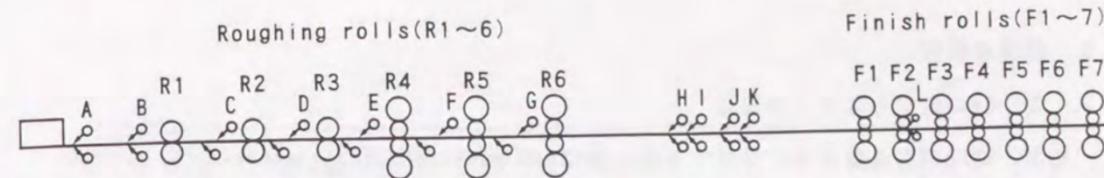


Fig.1-4 Example of the arrangement of descaling headers (A~L)²¹⁾.
(Kashima hot strip mills)

以上のような問題は、元来要素技術として“高温酸化”の見地から検討すべき問題である。しかし、Fe基2元合金の高温酸化、特にFe-Siのような単純な系は古くから研究されており、最近の学会・論文での発表はあまり見られない。また、高温酸化の研究者は耐熱合金、耐酸化合金および耐高温腐食合金などの高合金鋼や非鉄材料に集まっており、薄板のような合金添加量の少ない鋼の高温酸化に取り組む研究者があまり多いとは言えなかった。しかしながら、たとえFe-Siのような単純な系であっても、商用鋼である限りは微量元素が多く含まれており、Siのみならず、他の微量元素が、高温長時間酸化によってスケール/鋼界面に酸化物として集まってくる。また、その影響でスケール/鋼界面の形態も変化する。以上の点で従来のFe-Si 2元合金における高温酸化の研究とは異なる。

今まで述べてきた、Si添加高張力鋼板の問題は、自動車車体軽量化、さらには炭酸ガスの低減と関連し、地球環境問題の内、どちらかと言えば従来型の公害問題に属する。一方、最近の地球環境問題で新たに並び論じられるようになってきたのが、都市型・生活型の廃棄物問題である。こうした廃棄物問題に対処するためには、我が国の産業構造を循環型に転換していくことが不可欠である。スクラップを原料として使用することは、資源の消費を抑えるとともに、老廃物が山野に埋められて環境破壊を起こすことを防ぐという2重の意味をもっている。最近、スクラップ供給量は年々増加の一途にある。市中から回収されるスクラップについてみると、自動車や家電製品からのスクラップを含め品位が年々低下し、スクラップ中に含まれるCu, Sn, As, Sb, Niなどの不純物元素は、現在の製鋼プロセスでは除去困難であるために、いわゆるトランプエレメントとなってスクラップ中に循環濃縮していくと懸念される。この中でもCuは熱間圧延プロセスにおいて表面割れを引き起こすことが良く知られている。この現象は次のように理解されている。Cuの酸化傾向が鉄よりも弱いので熱間加工前の再加熱時に酸化物相にCuが分配されず、Fe基地中に分配される。そのため、Cu融液がスケール/鋼界面に濃縮し、それが鋼の粒界に進入することによって割れが発生する。

ただし、従来より高温酸化に伴うCu割れに関しては多くの研究があるが、未だ十分に理解されているとは言えない。

2. 従来の研究

2. 1. Feの酸化とスケール構造

まず、純Feの高温酸化時に生成する酸化物はFeO (wustite), Fe_3O_4 (magnetite), αFe_2O_3 (hematite)である。これらは通常層状構造を成して成長する。FeOは、570℃以上で安定であるので、570℃以下での酸化では、FeOは生成しない。570℃以下ではFe/ Fe_3O_4 / αFe_2O_3 であり、570℃以上では、Fe/FeO/ Fe_3O_4 / αFe_2O_3 の構造である。FeOにおけるFeとOの比率は厳密には1:1ではなく、Feの比率が小さい。このようにFeO中には多量のFeイオン欠陥が存在するため、FeO中におけるFeイオンの拡散は、 Fe_3O_4 や αFe_2O_3 中と比べて著しく速い。高温酸化の際、Feイオンは、Fe/FeO界面からFeO中を拡散し、FeO/ Fe_3O_4 界面に到達する。FeOの生成は、この界面における、Feと Fe_3O_4 の反応によって生成する。したがって、FeOの生成速度は、 Fe_3O_4 や αFe_2O_3 と比べて著しく大きい。このため、鉄を高温で酸化した場合、約750℃以上では、 αFe_2O_3 と Fe_3O_4 は極めて少なく、FeOが主となる。特に1000℃ではFeO, Fe_3O_4 , αFe_2O_3 の体積比率が95:4:1の割合であることが報告されている³⁾。

2. 2. Fe-Si合金の高温酸化挙動に及ぼすSi量と酸化温度の影響

Fe-Si合金の高温酸化挙動に関しては、従来より多くの研究がなされている。以下には、Si量、酸化温度が、その酸化挙動およびスケール構造におよぼす影響についてまとめたものである。Siを添加した場合、Fe酸化物と同時にSi酸化物が生成する。FeOと SiO_2 の間には、Fig. 1-5の状態図から明らかなように、FeとSiの複合酸化物Fayalite Fe_2SiO_4 が安定相として生成する⁴⁾。 Fe_2SiO_4 (Fayalite)の結晶構造をFig. 1-6に示す。これは斜方晶かんらん石構造とよばれ、 SiO_4 四面体が独立して並びその間に2価の陽イオンが配置しているオルト珪酸塩であり、a軸, b軸, c軸はそれぞれ、6.093, 4.820, 10.485Åである⁵⁾。

Fe_2SiO_4 はFeO中への固溶度が小さいために、鋼中のSi%が数%と少なくとも独立した酸化物相としてスケール中に認められるようになる。 Fe_2SiO_4 はFeOと混合した状態で存在することが多い。 Fe_2SiO_4 はFeイオンの拡散障害壁として作用し、酸化速度を小さくする。

Adachiらは、Fe-Si合金の900℃および1100℃の高温酸化において、 Fe_2SiO_4 はFeイオンの拡散障害壁となり、酸素の比率の大きい αFe_2O_3 が多く生成することを指摘している⁶⁾。三島らは1100℃で酸化した後のスケール構造を報告している^{7, 8, 9)}。1100℃におけるスケール構造に及ぼすSi量の影響をFig. 1-7に示す。Si%の増加と共に Fe_2SiO_4 の量が増し、FeOは減少する。これは Fe_2SiO_4 がFeイオンの拡散障害壁となるためである。Siが3%を超えると SiO_2 が生成し始め、

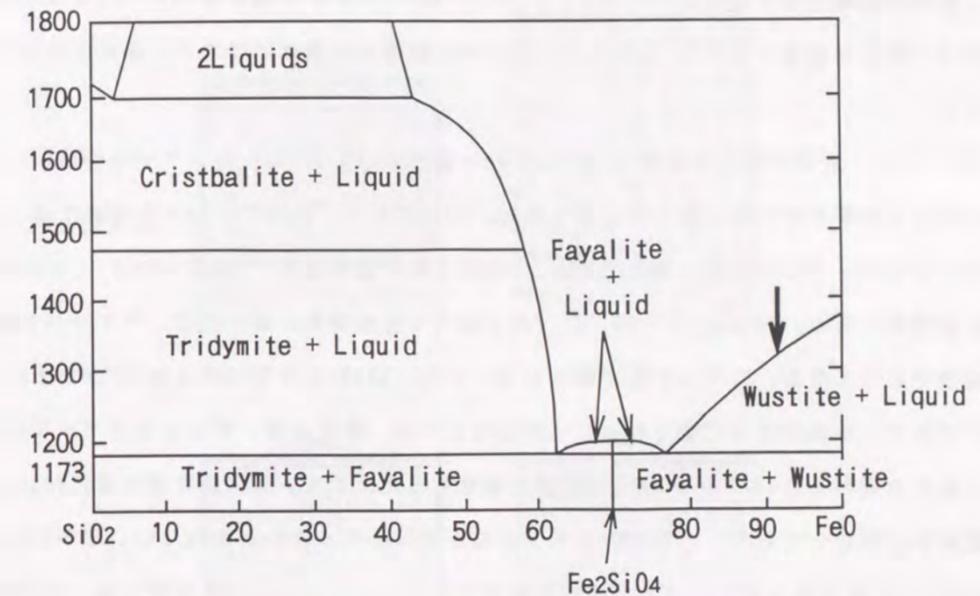


Fig.1-5 Phase diagram of the FeO-SiO₂ system⁴⁾.

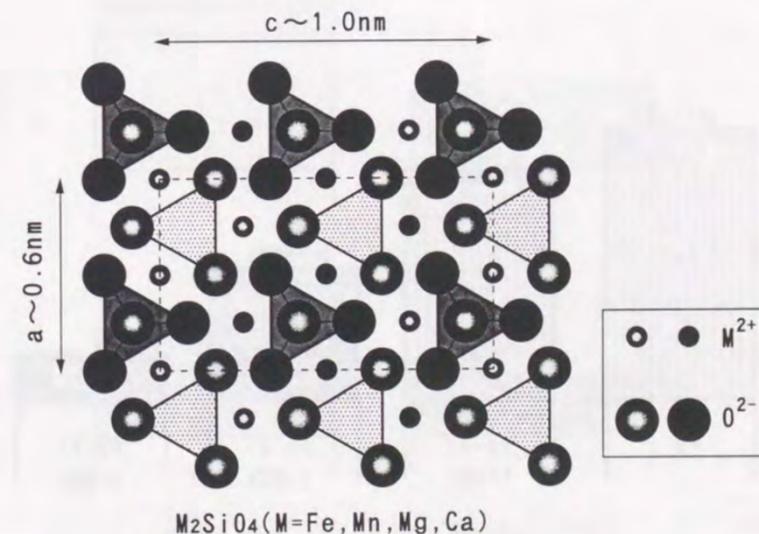


Fig.1-6 Schematic illustration of olivine structure⁵⁾.

5%を超えると急激にスケールの厚さが減少し、8%になるとクリストバライドの白色皮膜となり、優秀な耐酸化性を示すようになる。しかし、FeO/Fe₂SiO₄共晶温度(1173℃)以上では融液となり、酸化を促進する¹⁰⁾。このようにスケール構造はSi量だけでなく、温度にも大きく依存する。

Fig. 1-8は、大気中酸化の場合のFeおよびFe-Si合金 (Si<3%) のスケール構造に及ぼす酸化温度の影響を定性的に示したものである。1050℃以下において、Fe-Si合金では、Si酸化物によるFeイオンの拡散の抑制により、FeOの生成が抑制され、Oの多いFe₃O₄とαFe₂O₃が増える傾向にある。Fe₃O₄とαFe₂O₃は、FeOと比べて生成速度が遅いので、スケール全体の生成速度がおそくなり、スケール厚が薄くなる。また、550℃以下ではもともとFeOが生成しないのでスケール厚がさらに薄くなる。1100℃付近では、酸化速度、すなわちスケール厚は純鉄とあまり変わらない¹¹⁾。スケール構造を調査すると、スケール/鋼界面付近にFe₂SiO₄が不連続的に存在しており、これがFeイオンの拡散を抑制する因子とならないことがわかる。FeO/Fe₂SiO₄共晶点1173℃を超える温度で酸化させると、スケール/鋼界面付近に共晶融液が存在するため、Feイオンの拡散が加速され、酸化が著しく促進される。

但し、これらの研究は短時間の酸化についてであり、本研究における熱間圧延前のスラブ加熱のような高温長時間の酸化に関する研究は少ない。

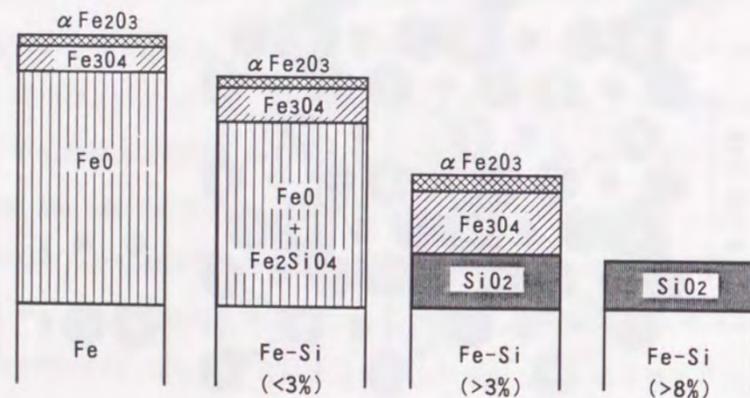


Fig.1-7 Qualitative illustration about effect of Si content on the scale structure of Fe and Fe-Si alloy after oxidation at 1100°C in air¹⁰⁾.

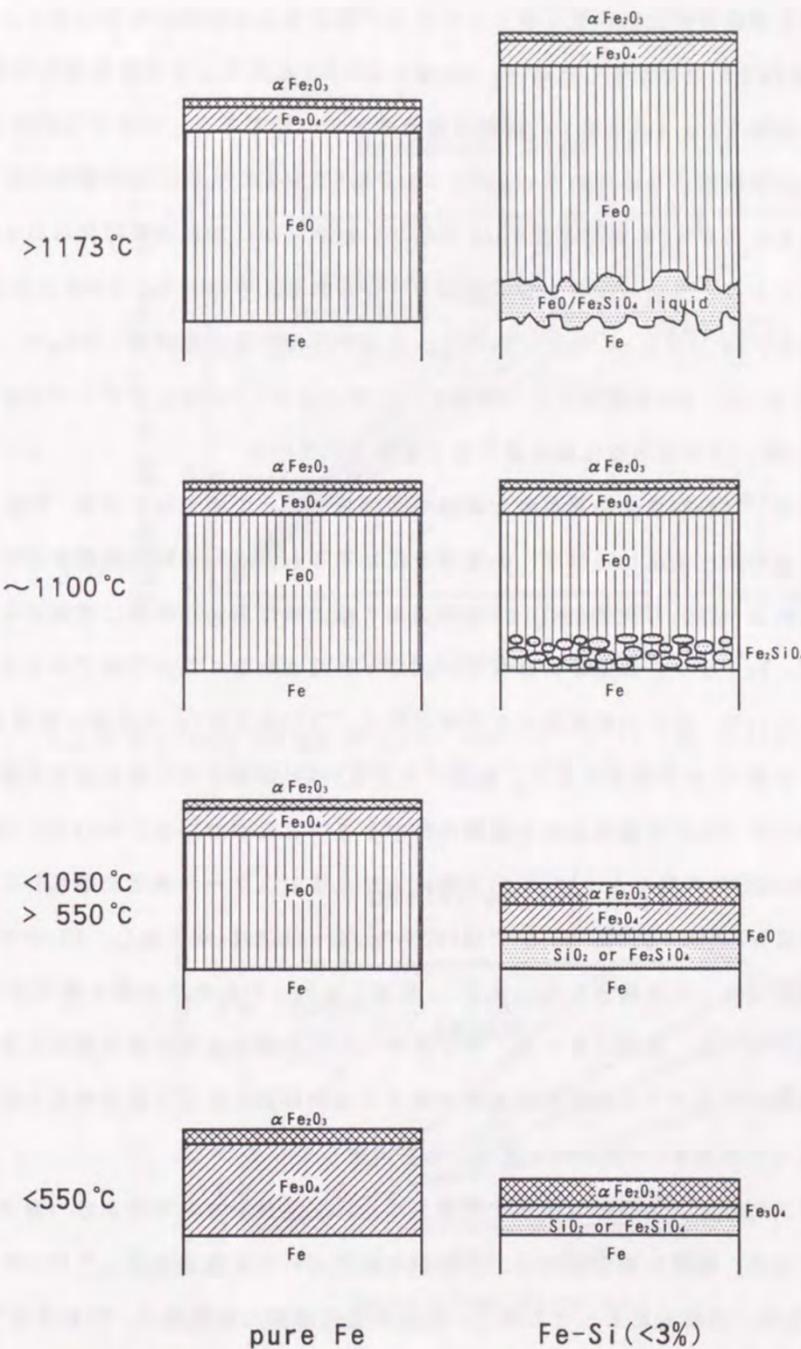


Fig.1-8 Qualitative illustration about effect of oxidation temperature on the scale structure of Fe and Fe-Si alloy after oxidation in air.

2. 3. Fe-Si合金の高温酸化挙動に及ぼす雰囲気の影響

Fe-Si合金の酸化挙動は酸化雰囲気によっても大きく異なることが知られている。

Tuckらは¹²⁾、純FeをO₂中で酸化した時と、CO₂またはH₂Oを加えたときの重量増加速度を調査している。その結果をFig. 1-9に示す。縦軸は重量増加の二乗である。O₂中では直線よりやや下方に変位し、放物線則からはずれているが、CO₂やH₂Oを加えたものは放物線則に従うようになる。重量増加に対するCO₂の寄与はH₂Oより小さいが明らかに加速効果は見られる。加速機構としては、やはり、ガスの侵入と解離機構と考えられる。すなわち、H₂Oガスがスケール中に侵入した場合、 $Fe + H_2O \rightarrow FeO + H_2$ によってスケール生成の際発生したH₂が、再び $FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$ で、FeOを還元する(解離)。これにより、FeO中にポイドが発生すると同時に、このH₂Oが、内向きの酸化を促進すると推定されている¹³⁾。

一方、Rahmelらは¹⁴⁾ Fe-Si合金の高温酸化挙動を雰囲気を変えて調査している。Fig. 1-10に、Fe-1.14%Si合金の酸化速度に及ぼす、O₂雰囲気に対するH₂OとCO₂の添加効果を示す。純Feにおける結果と同様、純O₂雰囲気にH₂OとCO₂を添加すると酸化速度が顕著に増加することがわかる。これは、Feイオンの拡散を抑制するSiO₂層が形成されなくなるためであるとしている。また、Fig. 1-11は、純Feの放物線酸化速度定数(k_p^{Fe})に対するFe-Si合金の定数(k_p^{Fe-Si})の比の対数とSi量(%)との関係を示す。乾燥O₂中ではSi%の増加と共に酸化速度は著しく減少するが、湿潤O₂中ではSiを添加しても耐酸化性が小さいことがわかる。Tuckは1.74%Si-0.3%Al鋼を800~1000℃の大気中およびCO₂中で酸化させた後のスケール構造を調査した。その結果、大気中では $\alpha-Fe_2O_3 + SiO_2$ 、CO₂中では $FeO + Fe_3O_4 + Fe_2SiO_4$ が生成し、CO₂中では酸化速度が著しく増加することを報告している¹⁵⁾。草開らはFe-Si合金の高温水蒸気中の酸化挙動に関して表層スケール、内部スケール、サブスケールの各部の成長速度を個別に調査し、内部スケールおよびサブスケールは拡散律速を示唆する放物線則に従って成長すると結論した。成長を律速する拡散種がFeO中のFeであることを推定している¹⁶⁾。

鉄鋼製造プロセスでは以上のような強酸化雰囲気他に、窒素や水素中の水分(露点)による酸化も問題となる。特にSi添加鋼では、H₂雰囲気中においても露点によってはSiO₂やFe₂SiO₄が生成するため、溶融亜鉛めっきの際に、鋼板が亜鉛融液にぬれない、いわゆる”不めっき”が生じたり、りん酸塩による化成処理の際に反応が抑制されたりする¹⁷⁾。

また、方向性電磁鋼板の1次再結晶焼鈍(脱炭連続焼鈍)では、後工程におけるフォルステライト(Mg₂SiO₄)皮膜生成のために、表面に生成するSi酸化物の制御が極めて重要である。森戸らは「微量Mnを含有するFe-3%Si合金のH₂O-H₂雰囲気中酸化の熱天秤と赤外分光による研

究」を行っている。わずかでもMnを含むと、(Fe, Mn)₂SiO₄と(Fe, Mn)SiO₃が生成し、酸化を促進することを明らかにしている^{18, 19)}。

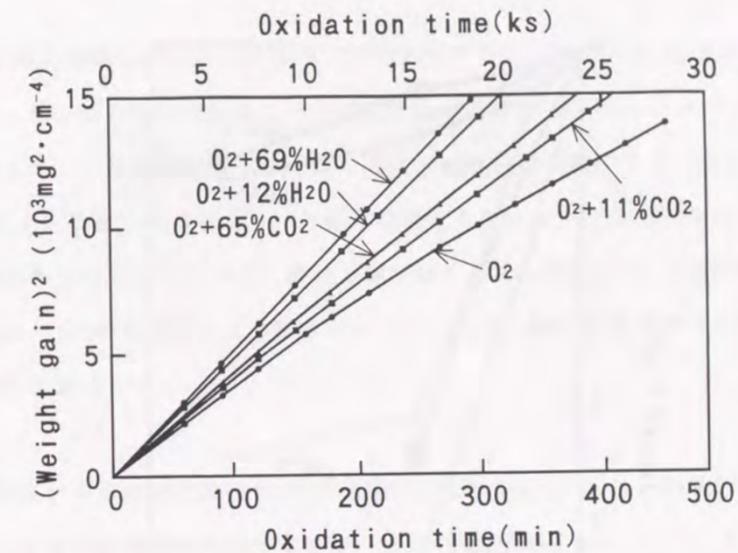


Fig.1-9 Effect of addition of H₂O and CO₂ to the O₂ atmosphere on oxidation rate of Fe at 950°C¹²⁾.

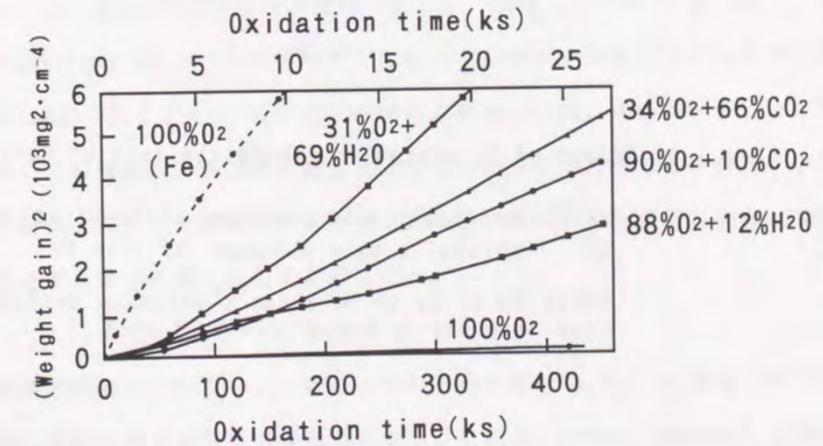


Fig.1-10 Effect of addition of H₂O and CO₂ to the O₂ atmosphere on oxidation rate of Fe-1.14Si alloy at 950°C¹⁴⁾.

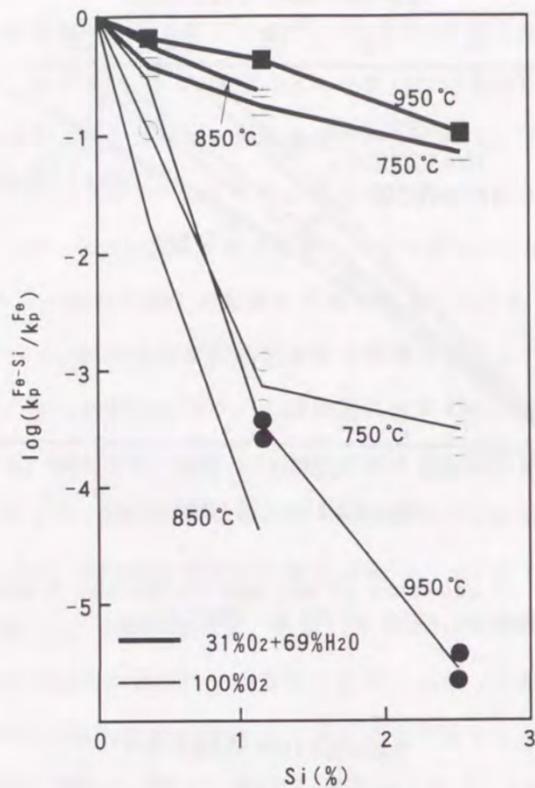


Fig.1-11 Effect of Si content on oxidation rate of Fe-Si alloy¹²⁾.

k_p^{Fe-Si} : parabolic rate constant of Fe-Si alloy
 k_p^{Fe} : parabolic rate constant of pure Fe

Addition of Si to Fe doesn't decrease oxidation rate in humid O₂ atmosphere very much.

2. 4. Fe合金の高温酸化に及ぼすSi以外の合金元素の影響

実用鋼は多数の微量元素を含有しているので、Feの高温酸化挙動に及ぼすそれぞれの元素の影響を知っておく必要がある。

(1) Alの影響

Fe-Al合金の酸化挙動はFig. 1-12のようにまとめられる²⁰⁾。FeOとAl₂O₃との間にはFeO·Al₂O₃ (hercynite)なる複合酸化物があり、約5%未満のAl添加では、FeO·Al₂O₃が最内層に生成する。これがFeイオンの拡散障壁層として働くので、酸化速度は減少する。Alが3%程度になるとFeO·Al₂O₃は完全に覆うようになり、外部へ拡散するFeイオンが少なくなるのでFeOは1200℃という高温でも生成できなくなり、酸化の進行はさらにおそくなる。Al%がさらに増大すると、5%程度からAl₂O₃が生成するようになり、これが完全に鋼の表面を覆うようになると、酸化の進行は著しく遅くなる。

(2) Crの影響

Fe-Cr合金のスケール構造に及ぼすCr%の影響をFig. 1-13に示す²¹⁾。FeO-Cr₂O₃系には、FeO·Cr₂O₃なるスピネル型複合酸化物が生成し、添加Cr%が増加するにつれて、FeO·Cr₂O₃の他にCr₂O₃が生成するようになる。FeO·Cr₂O₃が生じると、Feイオンの拡散速度が減少するので、酸化速度は減少する。Cr₂O₃が生成するようになると、酸化速度はさらに著しく減少する。また、酸化温度が低いとFig. 1-13に示したよりも少量のCr%でスケール構造に変化が生じる。例えば1200℃では、8%Cr合金でFeOの生成が認められるが、低温ではFeOは生成しない。同様に1200℃ではCr₂O₃はCrが15%以上で生成することになっているが、低温では、Feイオン拡散が遅くなり、Crが15%より低くてもCr₂O₃の生成が認められる。Crは、前述のSiやAlとは異なって、多量に添加しても機械的性質に悪影響を及ぼすことが少ない。そのため、ステンレス鋼や、耐熱合金に用いられることが多い。このような場合、機械的にも安定なCr₂O₃皮膜が生成するように、後述するように種々の工夫が図られる。

(3) Mnの影響

MnはCrよりも酸素との結合力が強い。しかし、Mnの場合には、Si, Al, Crとは異なってスケール中に単独の酸化物相を形成することは起こらない。これは、FeOおよびFe₃O₄との固溶体生成範囲が広いためである。通常の鋼では、数%のMnが含まれるが、上述の理由で、酸化されたMnはFeO中、またはFe₃O₄中に固溶されてしまう。しかし、MnO→Mn₃O₄の変化は、Feの共存下では生じにくいので、Mn³⁺は生成せず、α-Fe₂O₃中にはMnは固溶されない。

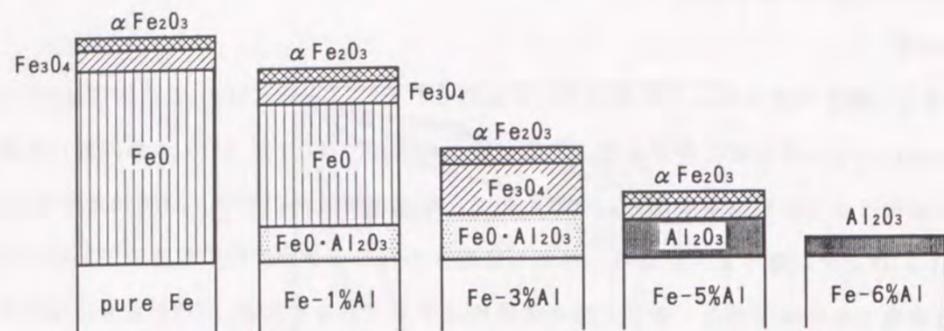


Fig.1-12 Scale structures of Fe-Al alloys after oxidation at 1200°C²⁰⁾.

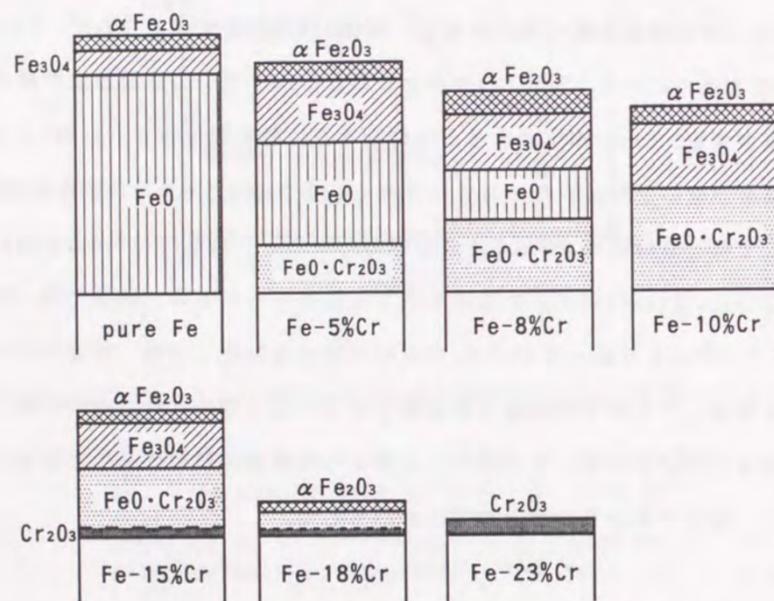


Fig.1-13 Scale structures of Fe-Cr alloys after oxidation at 1200°C²¹⁾.

(4) Niの影響

今まで述べてきたSi, Al, Cr, MnはいずれもFeよりも酸素との結合力が強い元素である。このような元素は、Feよりも酸化されやすいのでスケールの表面ではこれらの元素が不足した状態となる。これに対し、NiはFeよりも酸素との結合力が弱いため、スケール/鋼界面での酸化 ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$) は進行しにくい。このため、Feの選択的な酸化が進行し、スケール/鋼界面では、Ni富化ゾーンが形成される。NiをFeに添加していくと、FeOの生成が抑制され、酸化速度は減少する²²⁾。この理由は、上記Ni富化ゾーンが、鋼中におけるFeの拡散障害壁層となるためと考えられている。また、Fe-Ni合金のもう一つの特徴は、粒界酸化が顕著なことである。合金結晶粒/スケールの界面では、Ni富化ゾーンの形成により、酸化反応 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$) が進行しにくいのにに対し、粒界では内部からのFeの拡散が容易であるので、相対的に粒界での酸化が速く進み、著しく粒界酸化することになる。

(5) Moの影響

FeにMoを添加すると酸化が遅くなる。数%のMoの添加で、酸化速度が顕著に減少している。このような場合には、スケールの最内層にMo-Fe-スピネルや、Mo%が多い場合にはMoO₂が生成し、Feイオンの拡散障害壁層となっている²³⁾。また、MoはFe中における拡散がFeよりも遅く、酸化時には表面近傍に富化する。この富化層もFeの拡散障害壁層として作用し、酸化が遅くなる²⁴⁾。

2. 5. Si添加鋼板の高圧水によるデスケリング性に及ぼすスケール構造の影響

これまで、鋼の高温酸化現象の内、酸化速度やスケール構造に関して述べてきた。これらは多くの研究により、“指導原理”と、不十分であるが定量的知識を得つつある段階にあるといえる。しかしながら、スケールの剥離機構や機械的性質については、定性的でしかも極めて不十分な知識しか得られていないのが現状である。これまで、高圧水デスケリングにおけるスケールの剥離機構について、①水流の冷却により生じる熱応力、②高圧水の衝突による機械的応力、③噴射した水の蒸気化により発生する応力、④スケール成長により生じる圧縮応力等が関与していると言われている²⁵⁻³¹⁾。また、酸化物の機械的性質も大きく影響する。その機械的性質には、結晶粒径、気孔率が大きく影響するといわれている^{32, 33)}。

中村、福塚、佐藤らは厚板スケールにおいて、高温酸化スケールの機械的性質に影響を与える因子の内、特に気孔と剥離性との関係について詳細な検討を行っている³⁴⁻³⁷⁾。

Siキルド鋼は普通鋼に比べて加熱炉スケール(1次スケール)の剥離性が劣る。加熱炉内

でのスラブ加熱温度と脱スケール直前でのスケール表面温度が剥離性に大きな影響を与える。特にSiキルド鋼ではスケール表面温度が高いほど、剥離性が良くなる。1次スケール剥離性を支配する1つの大きな要因は放冷時のスケール割れ形態であり、これは気孔の形態に大きく左右される。気孔率は酸化温度の上昇と共に増加する。ただし、共晶点を境に一度低下する。Mnは気孔の性状に影響しない。鋼中Cは気孔径を大きくする。これはスケール/鋼界面で生成するCOガスのためであろう。雰囲気中H₂Oは気孔径を大きくする。これはH₂Oの解離機構による酸化のためと考えられる。Siキルド鋼ではスケール/鋼界面近傍にFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物が生成し、共晶点以上での酸化ではSiは、気孔発生頻度を高め、気孔径を大きくする。そのため、Siキルド鋼は普通鋼と比べて、放冷中の割れがスケールの厚さ途中で止まり易く、デスケリング時に割れが鋼と平行に伝搬して鋼側のスケールが残存し易いためにスケール剥離性が悪い。また、スケール共晶点以下になると鋼へのスケール固着性が強くなるためにデスケリング性が劣化する。一方、森田らはデスケリング性が鋼中のSi量とS量、および圧延温度に依存する点を指摘した^{38, 39)}。すなわち、Si量が増加すると、スケール剥離性が劣化するが、S量が増えると逆に改善される。これはスケール/鋼界面にFeS(熔融相)が生成し、界面の密着性を低下させるためであるとした。沖田らは「Si添加鋼の高圧水デスケリング試験」を行い、いわゆる赤スケールは140kg/cm²まで圧力を上げると軽減するが、熱延常用圧力以上の170kg/cm²まで圧力を上げて完全には無くならないことを報告している⁴⁰⁾。また、赤スケールは、鋼の結晶粒界に侵入した低融点酸化物よりなるスケールがアンカーをなし、低融点酸化物を含む1次スケールの剥離性を悪化させ、デスケリングで完全に除去できないために生成することを報告している⁴¹⁾。ゆえに、結晶粒界へのスケールの侵入の有無が、赤スケールの発生の有無に相関があるとしている。さらに、侵入スケールの個数にはスラブ加熱温度依存性があり、1160℃では侵入スケールが認められないが、1180~1220℃では極めて多くなり、1250~1300℃になると再びその個数が減少していくとしている。

TuckらはFeO中へのFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物の侵入深さと脱スケール後の残存スケール量との間に強い相関があることを見出している⁴²⁾(Fig. 1-14)。すなわち、侵入深さが深いほど残存スケール量が多い。

以上により、加熱炉で生成する1次スケールの剥離性が、スケールの機械的性質に大きく左右され、スケールの機械的性質が気孔や熔融相の存在および形態に大きく依存することが明らかにされつつある。しかし、その全貌が系統的に研究されているとは言い難い。

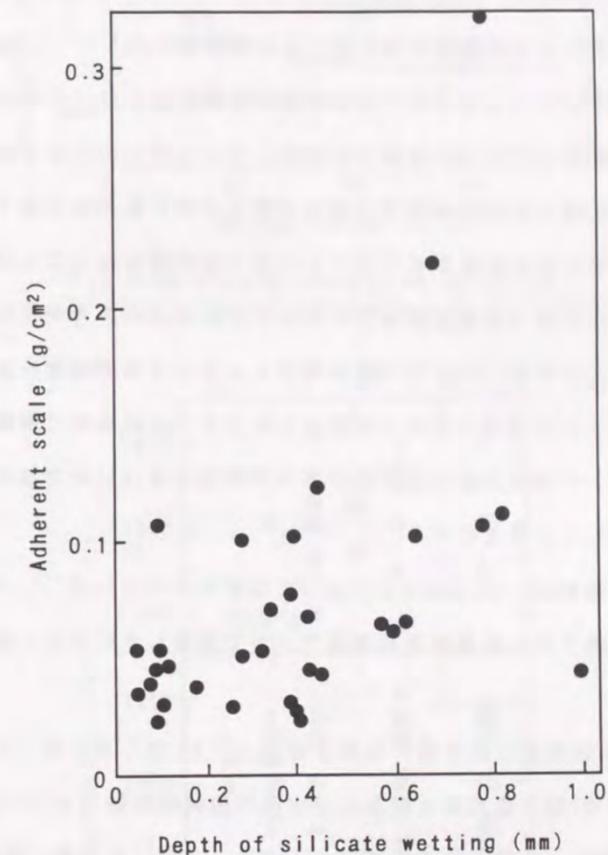


Fig.1-14 Relationship between the amount of adherent scale and the depth of silicate wetting³⁹⁾.

2. 6. 圧延中に生成するスケールの高圧水による剥離性に関する研究

圧延中に生成するスケール、いわゆる2次スケールの高圧水によるデスケリング挙動についても、いくつかの報告がなされている。

松野は「高温におけるリムド鋼スケールのプリスター生成と水流による剥離性」について報告している。等温酸化では約850~1200℃でプリスター（ふくれ）が発生することを指摘し、プリスターが生じると水流による剥離性が良くなることを指摘した^{26, 27)}。通常リムド鋼のような普通鋼では等温酸化を行ってもスケールの破壊が容易に生じる。このような場合、スケールは鋼から剥がれて膨れ上がりプリスターとなる。プリスターの大きさは試験片の大きさに依存し、厚鋼板の熱処理のための加熱では直径が数センチに及ぶものまで観察される。スケールにはほぼ等方的な応力が作用するのでプリスターは円形となることが多い。プリスター発生にはFig. 1-14に示すような温度依存性がある。これは成長応力やそれを緩和する塑性変形性などの影響と考えられる。Fig. 1-15は水流ジェットによる剥離性を示す。4kg/cm²および15kg/cm²の水流ジェットではプリスターが生成したスケールは良好に剥離した。実験に用いた低圧の水流ジェットの場合大きな機械的な応力は期待できないので冷却による熱応力の作用により、剥離が生じると考えられる。

水流ジェットによる剥離性は、Sheppardらによっても研究されている²⁵⁾。彼らは、600~1100℃で酸化させた鋼の脱スケール過程を高速度カメラで撮影し次のように脱スケール機構を提案している。

- (1) 水流による熱衝撃が鋼界面向う割れを発生させる。
- (2) 鋼界面向った割れは熱応力によって界面に広がる。
- (3) 鋼界面に沿った割れは水流の機械的振動でさらに広がっていく。
- (4) スケールの破片は水流により流し去られていく。また、スケールが薄く温度の高い方が脱スケール性が良くなる。

以上のように、薄い2次スケールの場合、スケールの成長応力、塑性変形性、さらには熱応力の影響が極めて大きい。

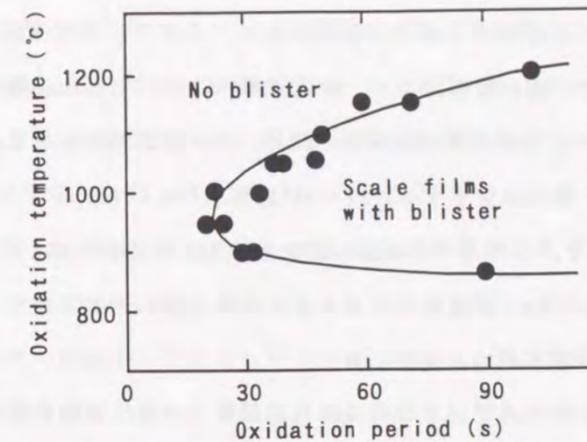


Fig.1-15 Blister formation behavior during isothermal oxidation²⁶⁾.

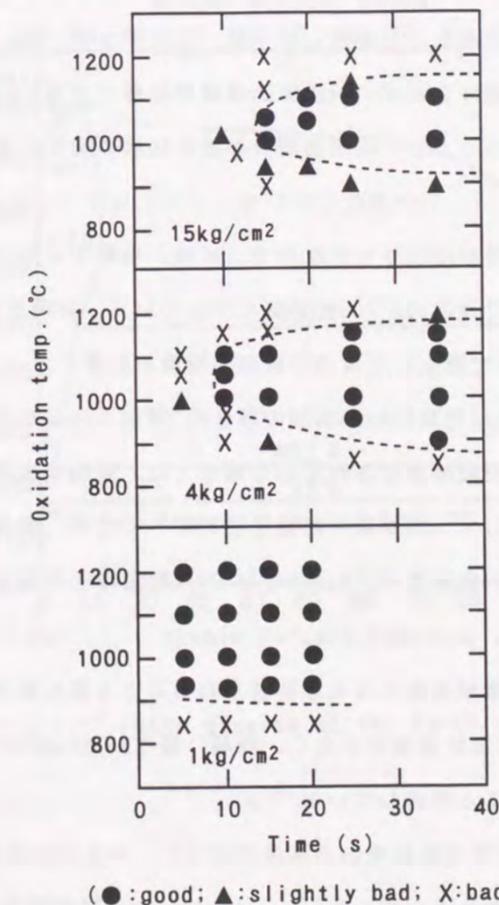


Fig.1-16 Descaling ability by hydraulic jet²⁶⁾.

2. 7. Cu添加鋼の熱間脆性に関する研究.

Cuによる鋼の脆化に関しては従来から多くの報告があり^{43, 45-58)}、その脆化機構は次のように理解されている。高温での鋼の酸化により、酸化し難いCuがスケール/鋼界面に取り残される。そのCuはオーステナイト中のCuの固溶限を越え、Cuの液体が析出する。そのCuがオーステナイト粒界に侵入し、割れが発生する。Fe-Cu状態図をFig. 1-17に示す⁴⁴⁾。γ FeへのCuの固溶限は約10%程度である。このような溶融Cu割れを防止するためには、Niが添加される。Niの効果としては、① γ Fe中のCuの固溶限を増加させるため、もしくは②液相が純CuからCu-Ni合金に変化して融点を高めるためとの説がある。

最近、赤松らはCu起因の熱間割れに対するNiの防止効果について定量的に検討した^{43, 45)}。まず、単純なFe-Cu系、Fe-Cu-Ni系を用いて加熱スケール生成時のスケール/鋼界面近傍の組成変化を調査した。次に、得られた実験結果を各系の熱力学データベースThermo-Calcによる計算状態図と比較した。その結果、Ni/Cu比が0.5程度ではCu濃化相の融点上昇が僅かであり、また固溶限の増加も僅かであることを示している。したがって、①、②の説では説明できない。また、液相の出現は避けられず、Ni添加効果は相分解(γ → Liquid + γ)の始まりだけで論ずるのは不十分であるとし、液相出現後の地鉄組成の変化に着目して考察している。まず、酸化の進行と共に、Cu, Niが濃化していき、ついにはγ → Liquid + γの相分解が生じて、液相が出現する。液相はCuリッチなので、当然、地鉄ではNi/Cu比が高くなる。このようにして酸化の進行と共に地鉄のNi/Cu比が高くなっていく。局所平衡の考え方で、酸化の進行によりNi/Cu比が1にまで濃化した場合の液相出現量を計算したところ、初期のNi/Cu比が0.5でも1250℃以下の液相出現量はNi無添加の場合の20%以下にしかならないことがわかった。すなわち、NiがCuの半分程度添加されている場合では、液相の出現自体を抑制することはできないが、相分解に際して、Niが鋼中に富化されていくため、効果的にその後の液相出現量を抑制する。工業的なNi添加量が、Ni/Cuにして0.5程度である理由も、この計算結果より初めて説明できるとしている。

一方で溶融Cu割れは酸化温度が高温になると抑制されることも良く知られている。

Melfordは、高温ではFe中の拡散速度が大きく、表層に濃化したCuがFe中に拡散し、Cuが鋼の表面に析出しないためであると報告している⁴⁶⁾。

Nicholsonらはスケールの化学分析結果から高温ではスケール中にCu粒が吸収されるため、液体Cuが鋼表面に析出しないためとしている⁴⁷⁾。しかし、Cuの存在形態やスケール中に吸収される機構については全く触れていない。

今井らは、Cu-Ni添加鋼を種々の温度で酸化した後のスケール/鋼界面に濃化したCu-Ni-Fe合金の組成を詳細に調査し、3元状態図の計算結果を用いて考察を行っている^{43, 48)}。その結果、Ni添加によりCuリッチ相がスケール中に取り込まれ、Feリッチ相がスケール/鋼界面に取り残される現象に関して、両相の組成が計算状態図による2相の組成とほぼ一致することを明らかにしている。

梶谷らは、割れが抑制されるのはFeO/Fe₂SiO₄の共晶点以上でスケール中にSi濃度の高い液相が生成し、これに液体Cuが取り込まれるとしている⁴³⁾。また、これがスケール/液体Cu間の界面エネルギーが低下したためとしている。さらに、鋼中Si濃度が小さいほど、溶融スケールの生成量が少ないために、脆化温度が高温側に広がるとしている。ただし、Siを添加しなくても高温で割れは抑制されるためこのメカニズムでは説明しきれない。

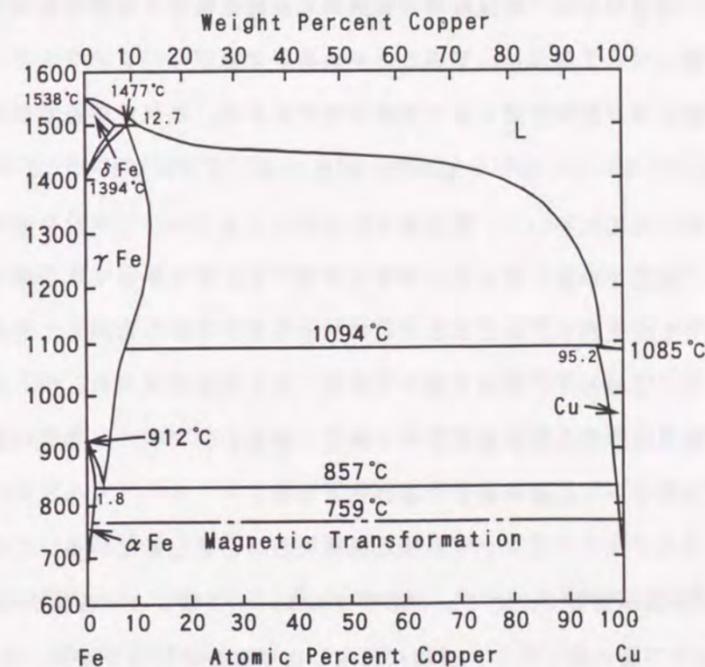


Fig.1-17 Phase diagram of the Fe-Cu system³⁸⁾

3. 本研究の目的と概要

商用鋼は多くの微量元素を含有しているため、その熱間圧延前のスラブ加熱における酸化挙動は、高温酸化のテキストに書かれている単純な高純度Fe-Si合金あるいは高純度Fe-Cu合金の酸化挙動だけから理解することはできない。実際、1200℃以上の長時間の酸化によってスケール/鋼界面近傍のスケール側もしくは鋼側に濃化するため、微量元素といえども、無視できないほどの影響を及ぼす。また、高温長時間酸化で形成される酸化物およびスケール/鋼界面の形態の影響も無視できない。

Si添加鋼板は熱間圧延工程での高圧水によるデスケーリング性が悪く、スケールが残存したまま圧延されるため、表面疵が発生し易い。従来より、スラブ加熱の際にスケール/鋼界面に生成するFeO/Fe₂SiO₄（共晶点：1173℃）共晶化合物が原因であることはわかっていたが、全貌を解明するには至っていなかった。本研究ではデスケーリング装置付きの実験ミルを用いてスケール疵の再現を行い、高温酸化の観点から疵発生機構と疵発生に及ぼす諸要因、特に添加元素の影響について明らかにすることを目的とする。

一方、Cu添加鋼板は、熱間圧延工程で割れが発生し易く、これを防止するために現状ではNiをCuの1/2も添加している。しかしながら、Ni添加はコスト高であり、できれば添加量を少なくしたい。溶融Cu脆化において、酸化温度が高温になるとCuリッチな合金相がスケール中に取り込まれて、脆化が抑制されることが知られている。したがって、現場においてNiを多量に添加しなくても脆化割れが防止できる可能性がある。しかしながら、その原因については未だ明らかにされておらず、現場で適用し難い。そこで本研究では、Cu、Ni含有鋼脆化割れとスケール/鋼界面形態との関係について詳しく調査し、スケール中にCu濃化相が取り込まれるメカニズムについて提案することを目的とする。

まず、第2章ではデスケーリング不良発生機構についてまとめている。ここではFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物の挙動が重要で、ポイントは2つある。1つはこの化合物がFeOと鋼の間に生成し、上層のFeOと下層の鋼に対し、複雑に侵入した形態をなす点である。もう1つは、スラブ加熱時（通常1200℃以上）には溶融しているこの化合物が、一旦凝固すると極めて高い機械的強度を有する点である。これより、共晶化合物が接着剤の役割をなし、スラブ加熱で生成したFeOの内、機械的強度の弱い気孔部より下層のFeOがデスケーリング後も残存し易くなるメカニズムを初めて明らかにした。また、スケールが赤色を呈する原因についても言及している。デスケーリング不良で圧延前のスケールが厚いと圧延時にスケール（大部分FeO）が破壊し易い。さらにFeOが破壊して粒状になり、Feイオンの拡散が抑制されるのでFe比率の少

ない酸化物 α -Fe₂O₃が生成することによって赤色を呈すると解釈した。

第3章ではFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物と鋼との界面凹凸についても、鋼中に不可避免的に含まれる0.02%程度の微量Niが原因で起こることを初めて明らかにしている。その中で、スラブ加熱時に内部酸化物が原因でNiがスケール/鋼界面に不均一に濃化する機構を提案している。

次に、第4章ではS添加によりデスケーリング性が向上することを再現試験により明らかにした。その原因は、スケール/鋼界面にFeSが生成し、FeO/Fe₂SiO₄よりも低い共晶点（940℃）を有するFeO/FeS共晶が生成し、界面が溶融状態でデスケーリングされるためであると解釈した。また、鋼中MnSが酸化されるとMnOとなり、Sはスケール/鋼界面に達し、FeSが生成することを熱力学的に考察した。

第5章ではPの影響を調査した。P添加により、スラブ加熱で生成するFeO/Fe₂SiO₄酸化物の共晶点が下がり、デスケーリング性が改善されることが判明した。

第6章ではCu添加鋼の表面割れに及ぼす微量Niの影響について報告した。これはSi添加鋼で得られた第3章の知見をCu添加鋼にも適用したもので、高温側でスケール中にCu粒が取り込まれ、割れが抑制される原因に答えを与えている。すなわちNi含有量が0.01%未満では1300℃の高温酸化でも割れを抑制できない。Ni含有量が0.01%以上では1300℃では割れが抑制できることがわかった。

第7章では、第2章から第6章までの内容を総括している。また、本研究においては、高圧水によるデスケーリング不良原因がスラブ加熱炉で生成する1次スケール構造のみで論じられており、圧延中に生成する2次スケールに関して全く触れていない。そのため、今後の展望として、2次スケールからのアプローチが必要である。また、高圧水の機械的応力のみで1次スケールのデスケーリング性を論じており、その他の水冷による熱応力、水の蒸気化による応力、スケール成長応力に関しては論じていない。この点についても今後の課題である。一方で、疵の原因として扱ってきた”スケール”をもっと積極的に利用する技術開発が進行していることに言及している。

4. 参考文献

Si添加鋼の高温酸化に関する文献

- (1) 第3版鉄鋼便覧Ⅲ(1) 圧延基礎・鋼板 日本鉄鋼協会編(1980), 15.
- (2) 特別報告書NO. 23「わが国における最近のホットストリップ設備および製造技術の進歩」
日本鉄鋼協会編(1976), 217.
- (3) S. Mrowec and K. Przybylski: *Oxid. Met.*, **11**(1977), 383.
- (4) N. L. Brown and J. F. Schairer: *Am. J. Sci.*, 5th Ser., **24**(1932), 200.
- (5) 桐山良一: 構造無機化学Ⅲ 第2版(1978), 共立全書, 172.
- (6) T. Adachi and G. H. Meier: *Oxid. Met.*, **27**(1987), 347.
- (7) 三島徳七, 梶山正孝: 鉄と鋼, **30**(1943), 231.
- (8) 三島徳七, 梶山正孝: 鉄と鋼, **32**(1946), 10.
- (9) 三島徳七, 梶山正孝: 鉄と鋼, **34**(1947), 26.
- (10) 第3版鉄鋼便覧Ⅲ(1) 圧延基礎・鋼板 日本鉄鋼協会編(1980), 36.
- (11) 深川智機: 私信
- (12) C. W. Tuck, M. Odgers, and K. Sachs: *Corros. Sci.*, **9**(1969), 271.
- (13) C. T. Fujii and R. A. Meussner: *J. Electrochem. Soc.*, **111**(1964), 1215.
- (14) A. Rahmel and J. Tobolski: *Werkst. Korros.*, **16**(1965), 662.
- (15) C. W. Tuck: *Corros. Sci.*, **5**(1965), 631.
- (16) 草開清志, 杉原俊秀, 大岡耕之: 鉄と鋼, **77**(1991), 123.
- (17) 西村一実, 小田島壽男, 岸田宏司, 織田昌彦: 鉄と鋼, **79**(1992), 590.
- (18) N. Morito and T. Ichida: *Corros. Sci.*, **17**(1977), 961.
- (19) N. Morito and T. Ichida: *Scr. Metall.*, **10**(1976), 619.
- (20) 三島徳七, 梶山正孝: 鉄と鋼, **32**(1945), 184.
- (21) 三島徳七, 梶山正孝: 鉄と鋼, **36**(1950), 263.
- (22) 深瀬幸重, 西間勤, 遅沢浩一郎, 根本力男: 日本金属学会誌, **32**(1968), 33.
- (23) S. S. Brenner: *J. Electrochem. Soc.*, **102**(1955), 7.
- (24) A. Rahmel, W. Jager, K. Beeker: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **30**(1959), 351, 435.
- (25) T. Sheppard, W. M. Steen: *J. Iron Steel Inst.*, **208**(1970), 797.
- (26) 松野二三朗: 鉄と鋼, **65**(1979), 599.
- (27) F. Matsuno: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **20**(1980), p. 413.

- (28) 和田忠義, 上田正雄, 押見正一: 鉄と鋼, **77**(1991), 1450.
- (29) D. T. Blazavac: *Proc. of 4th. Int. Steel Roll Conf.* 1(1991), A. 38. 1.
- (30) N. B. Zhukov: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Chern. Metall.*(1991), 59.
- (31) H. F. Marston: *Proc. Conf. on Hydraulic Descaling in Rolling Mills. Inst. of Mater.*,
London(1995), 1.
- (32) E. M. Passmore, R. M. Spriggs, T. Vasilos: *J. Am. Ceram. Soc.* **48**(1965), 1.
- (33) H. P. Kirchner, R. M. Gruver: *ibid.*, **53**(1970), 232.
- (34) 福塚淑郎, 中村峻之, 佐藤始夫, 小久保一郎, 石田隆一: 鉄と鋼, **66**(1980), 1512.
- (35) 中村峻之, 佐藤始夫: 鉄と鋼, **79**(1993), 597.
- (36) 中村峻之, 佐藤始夫: 鉄と鋼, **79**(1993), 692.
- (37) 中村峻之, 佐藤始夫: 鉄と鋼, **80**(1994), 237.
- (38) 森田正彦, 伊藤庸, 東野建夫, 岡本昇: 鉄と鋼, **63**(1977), S878.
- (39) 森田正彦, 西田稔, 田中智夫: 鉄と鋼, **68**(1982), S438.
- (40) 沖田美幸, 永井秋男: 材料とプロセス, **2**(1989), 1508.
- (41) 沖田美幸, 永井秋男, 品川岩美, 堀之内耕一: 材料とプロセス, **2**(1989), 1509.
- (42) C. W. Tuck and J. Barlow: *IRON and STEEL February*(1972), 31.

Cu添加鋼の熱間脆性に関する文献

- (43) 「トランプエレメントの鉄鋼材料科学」材料の組織と特性部会 スクラップ起因不純物
元素の鋼材への影響研究会 日本鉄鋼協会 (1997).
- (44) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams* (ASM Int. Mater. Park, Ohio), **2**(1990).
- (45) 赤松聡, 瀬沼武秀, 秋末治: 材料とプロセス, **7**(1994), 1712.
- (46) D. A. Melford: *J. Iron Steel Inst.*, **200**(1962), 290.
- (47) A. Nicholson and J. D. Murray: *J. Iron Steel Inst.*, **203**(1965), 1007.
- (48) N. Imai, N. Komatsubara and K. Kunishige: *Iron Steel Inst. Jpn. Int.*, **37**(1997), 224.
- (49) 梶谷敏之, 若生昌光, 徳光直樹, 萩林成章, 溝口庄三: 鉄と鋼, **81**(1995), 29.
- (50) K. Born: *Stahl Eisen*, **73**(1953), 1268.
- (51) 大竹正, 石崎敬三, 江口直記: 日本金属学会誌, **21**(1957), 640.
- (52) F. Nehl: *Stahl Eisen*, **53**(1933), 773.
- (53) A. R. Cox and J. M. Winn: *J. Iron Steel Inst.*, **203**(1965), 175.

- (54) P. J. Lewis: Ironmaking Steelmaking, **20** (1993), 126.
(55) M. Wolf: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **24** (1984), 351.
(56) G. L. Fisher: J. Iron Steel Inst., **207** (1969), 1010.
(57) W. J. Salter: J. Iron Steel Inst., **207** (1969), 478.
(58) 藤原唯義, 山下伸六: 鉄と鋼, **5** (1939), 376.

第2章 Si添加熱延鋼板における赤スケール疵発生機構

1. 緒言

Si添加鋼板は、熱延工程において赤スケールと呼ばれるスケール疵¹⁾が不均一に発生し易い。そのため、Siを添加しない場合と比べて表面品質が劣る。疵の発生原因は加熱時に生成する低融点FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物にあると言われているが詳細は不明であり、抜本策が立てられないのが現状である。今まで、赤スケール疵に関する報告はいくつかあるものの、実際に疵の再現が行われたことはほとんどない。疵発生に及ぼす要因を詳細に把握するためには疵の再現が必須である。岡田らは赤スケール疵の再現に初めて成功し、赤スケール疵発生に及ぼすSi添加の影響、スラブ加熱条件の影響、圧延温度の影響等について詳細な報告を行った^{2, 3)}。著者も赤スケール疵再現試験法を用いてスケール疵に及ぼす低融点FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物の影響について報告している⁴⁾。

本章では、Si添加鋼における赤スケールの実態調査、再現実験および赤スケール疵の発生機構について述べる。

2. 実験方法

Fig. 2-1に赤スケール再現のために用いた試験設備を示す⁵⁾。この設備は、エッジャー、高圧水デスクレーラー、圧延機3基、水冷装置から構成されている。まず、電気炉に77.1%N₂+14.3%H₂O+8.6%CO₂のガスを流し、実機における燃焼式加熱炉の雰囲気を再現した。また、高圧水デスクレーラーの前にロール径200φのエッジャーを設置し、実機におけるVSB (Vertical Scale Breaker) を模擬した。高圧水デスクレーラーの仕様は実機とほぼ等しくし、圧力を15MPaとした。圧延機出側には水冷装置を設置し、試験片を水冷した。

Table 2-1に供試鋼の化学成分を示す。これら2鋼種のスラブを炉内で1220℃に2h加熱後、3種類の圧延・デスクレーリング試験を行い、鋼板表面の外観観察、スケール断面の光学顕微鏡観察、SEM (反射電子像) 観察およびEPMAによる元素分析を行なった。

Fig. 2-2に試験方法²⁾の模式図を示す。Test A, Bでは加熱前に試料をステンレス板で包むことによって、加熱中に生成するスケール (以下、1次スケールと呼ぶ。) を抑制し、圧延中に生成するスケール (以下、2次スケールと呼ぶ。) の影響だけを考慮した試験である。Test Aは1次、2次スケール共に生成させないようにして、圧延した場合 (デスクレーリング正

常)、Test Bは1次スケールを防止し、2次スケールを生成させた状態(2次スケールのデスケーリング不良を想定)で圧延した場合である。また、Test Cでは加熱炉で1次スケールを生成させ、デスケーリング・圧延後40s待機させ、再度デスケーリング・圧延を行った。

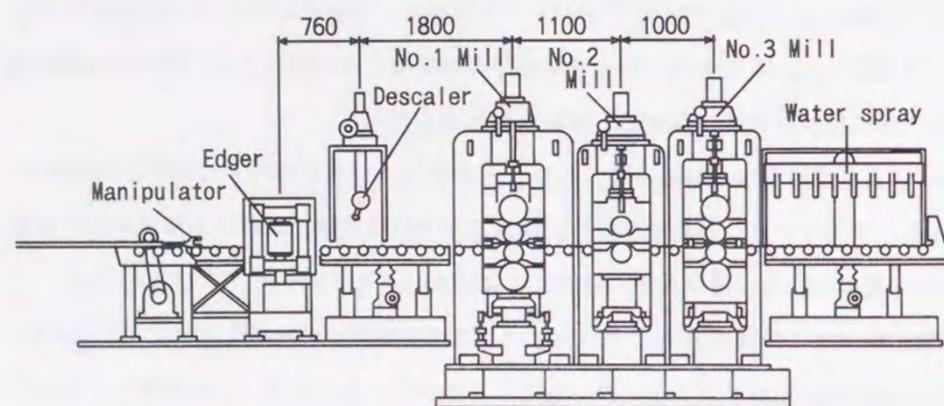
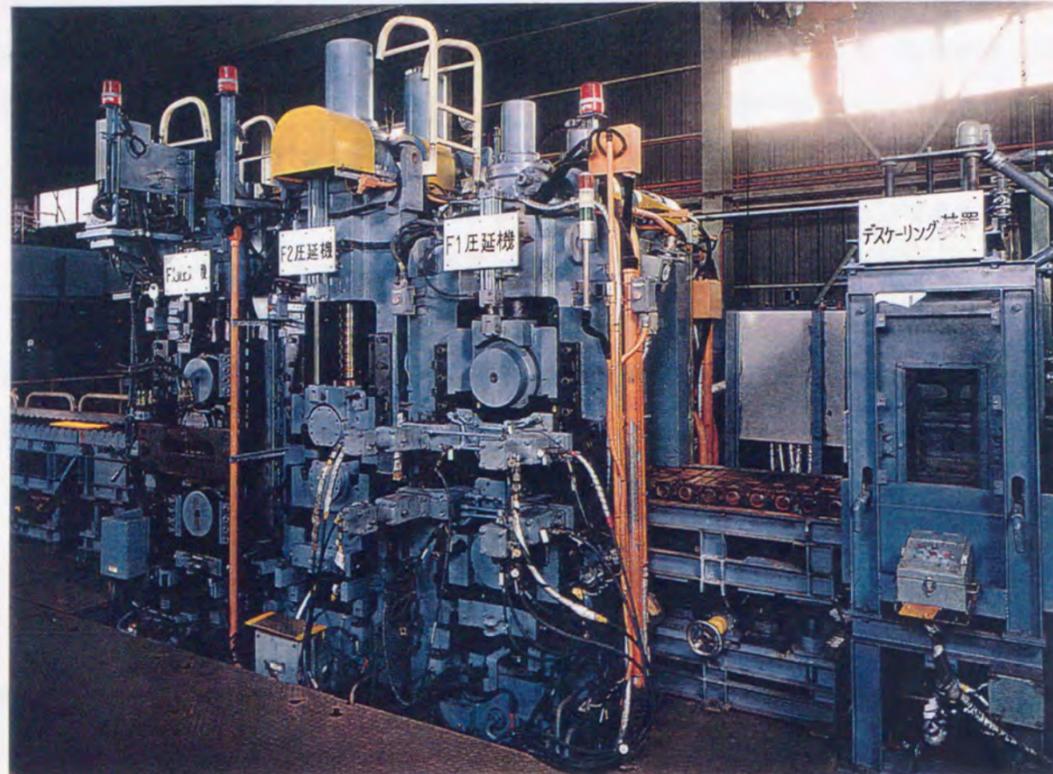


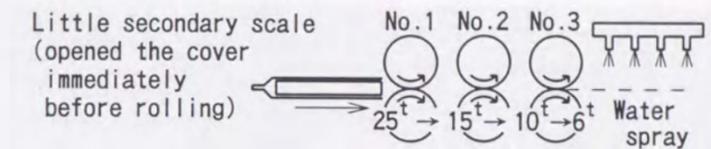
Fig. 2-1 Experimental assembly for red scale reproduction test⁵⁾.

Table 2-1 Chemical composition of the steel used (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	N
1	0.09	0.54	1.46	0.009	0.0014	0.01	0.02	0.02	0.01	0.019	0.0023
2	0.05	0.005	0.15	0.009	0.013	0.01	0.02	0.02	0.01	0.024	0.0016

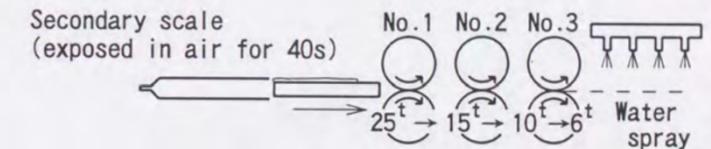
Test A

Formation of no primary scale (covered with stainless steel sheet)



Test B

Formation of no primary scale (covered with stainless steel sheet)



Test C

Descaller No.1 Primary scale Specimen 30^t → 25^t

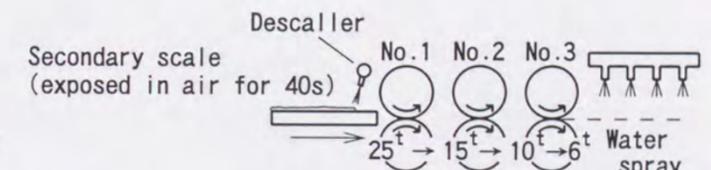


Fig. 2-2 Schematic illustration of reproducing test of red scale defect before final 3-pass rolling.

The slabs were heated at 1220°C for 2h in an atmosphere of 77.1%N₂+14.3%H₂O+8.6%CO₂ with or without the stainless steel sheet cover. After the tests, the slabs were cooled by water spray in order to inhibit the further change of scale structure.

3. 実験結果

3. 1. Si添加鋼における赤スケールの実態

Fig. 2-3は鋼1に近い成分の鋼を製造工場で熱間圧延し、赤スケールが発生した熱延鋼板の外観を示す。正常部の黒スケール部に対し、異常部の赤スケール部が圧延方向に沿ってむらになって分布している。Fig. 2-4はそれを酸洗した後、表面粗さを測定したものであり、酸洗前に黒スケールであった部分が滑らかであるのに対し、赤スケールであった部分は凹凸が激しく、黒スケールであった部分に比べて窪んだ状態となっている。

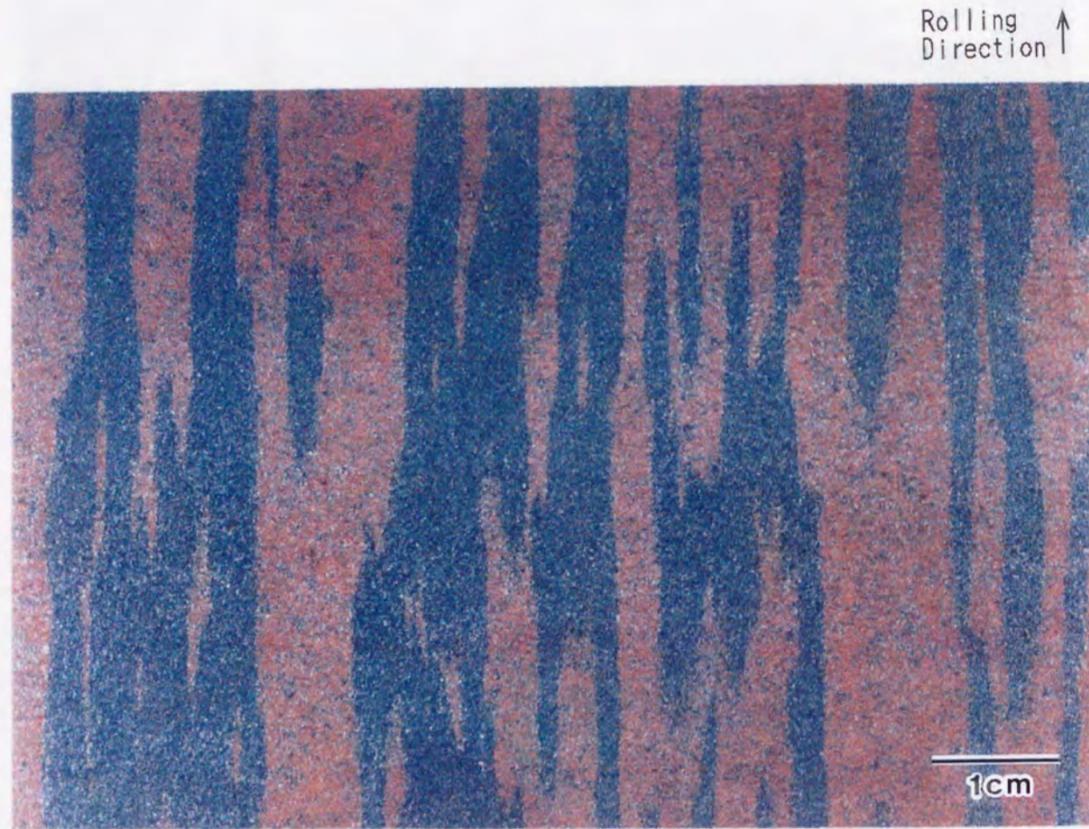


Fig. 2-3 Appearance of red scale defect in a Si-added hot rolled steel sheet.
The chemical composition is almost the same as that of Steel 1 shown in Table 2-1.

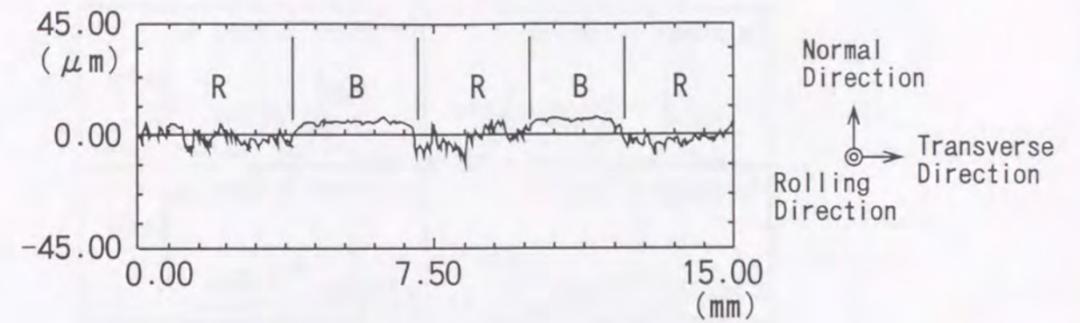


Fig. 2-4 Surface roughness profile after pickling in a transverse direction of the sheet shown in Fig. 2-3.

R: Red scale area before pickling

B: Black scale area before pickling

3. 2. 2次スケールの影響のみに関する実験結果

1次、2次スケールとも防止したTest Aでは両鋼とも表面が単に黒色を呈した。これに対し、2次スケールを故意に生成させたTest Bでは両鋼とも表面が赤色を呈した。圧延前のスケール厚を測定したところ、鋼1においてTest Aでは $20\mu\text{m}$ 、Test Bでは $70\mu\text{m}$ であった。Fig. 2-5にX線回折の結果を示す。Test Aでは FeO と Fe_3O_4 の2種類の酸化物が検出されたのに対し、Test Bではそれに加えて $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ が認められた。またこれらの結果は鋼種によらないことも注目しておく必要がある。Fig. 2-6にはTest A, Bの後のスケール断面の光学顕微鏡写真を示す。スケール最表層の白色の層は保護用のNiめっきである。圧延前のデスケリングが十分なされたTest Aでは、両鋼共に薄い FeO と Fe_3O_4 の2層からなる緻密なスケールが生成しているが、圧延前にスケールを付けたTest Bでは両鋼共にスケールの著しい破壊が生じており、破壊した部分に赤い $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ が見られる。

今までの結果を模式的に表したのがFig. 2-7である。すなわち、圧延前のスケール厚（ほとんど FeO ）によって圧延後のスケール形態が変わることを意味している。また、Test A, Bの結果をまとめるとTable 2-2のようになる。1次、2次スケールとも抑制したTest Aの場合、スケールは薄いために塑性変形するか、もしくは破壊したとしてもその後に修復されて破壊の後が見られない。一方、Test Bでは、生成した2次スケール（ほとんど FeO ）が厚いので、ロールによるせん断応力を受け、 FeO と Fe_3O_4 が一部破碎して $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の量が増加し、その部分が赤く見える。

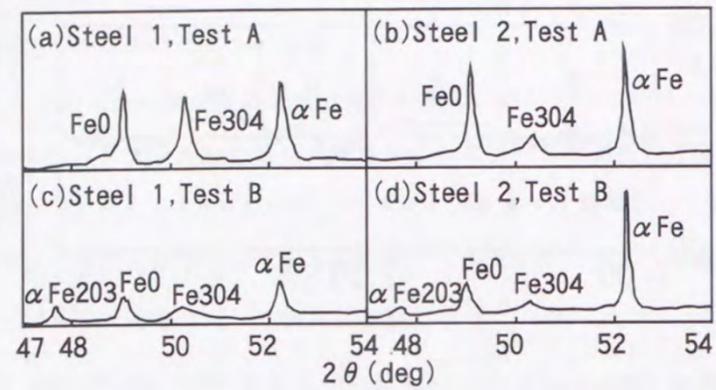


Fig. 2-5 X-ray diffraction patterns of the scales after Tests A and B.

- (a) Steel 1, Test A; starting temperature of rolling :1118°C
- (b) Steel 2, Test A; starting temperature of rolling :1122°C
- (c) Steel 1, Test B; pre-oxidized from 1184 to 1000°C for 30 s before rolling
- (d) Steel 2, Test B; pre-oxidized from 1090 to 929°C for 33 s before rolling

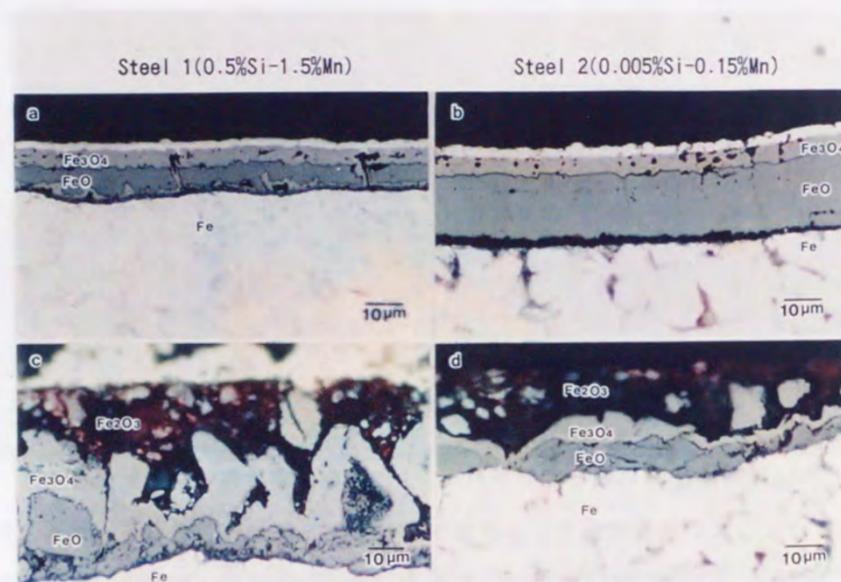


Fig. 2-6 Optical micrographs on transverse cross sections showing scale structures.

- (a) Steel 1, Test A; starting temperature of rolling :1118°C
- (b) Steel 2, Test A; starting temperature of rolling :1122°C
- (c) Steel 1, Test B; pre-oxidized from 1184°C to 1000°C for 30 s before rolling
- (d) Steel 2, Test B; pre-oxidized from 1090°C to 929°C for 33 s before rolling

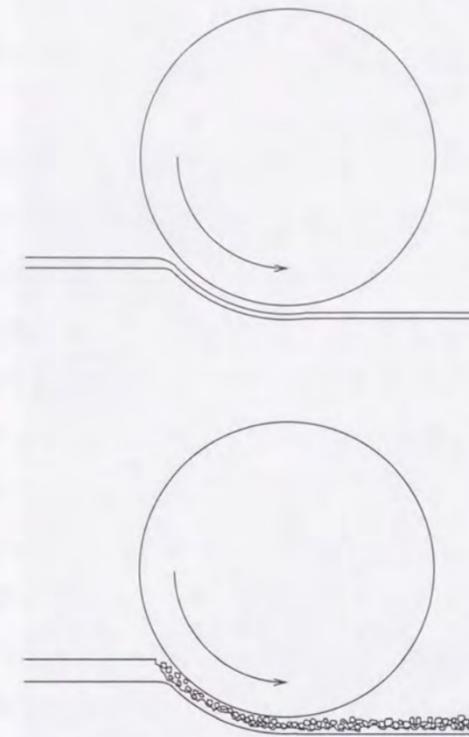


Fig. 2-7 Schematic diagram representing the relation between the scale thickness before rolling and the scale destruction during rolling.

Table 2-2 Summary of hot ductility and constituent of scale in Tests A and B

Tests	Before rolling	Deformation of FeO by rolling	Final constituent of scale
A	Thin scale (20 μm)	Apparently ductile	FeO + Fe ₃ O ₄
B	Thick scale (70 μm)	Brittle fracture (Impression into steel)	FeO + Fe ₃ O ₄ + α Fe ₂ O ₃ (red)

3. 3. 1次スケールも含んだ場合の実験結果

Fig. 2-8にTest Cの結果を示す。低Siの鋼2では表面が黒くなったのに対し、高Siの鋼1では赤くなっており鋼種の差が歴然としている。ここで、低Si鋼2で鋼板の中央部が白くなっているのは最終圧延後に急冷したために表面のスケールがはがれ落ちたことが原因であり、本質的な問題ではない。

Fig. 2-9に1次スケールの断面光学顕微鏡写真を示す。極めて分厚く、スケール下半分には大きな気孔が空いている。大部分はFeOであり、冷却の際の共析分解によるFe₃O₄の析出も見られる。FeOの上層にはFe₃O₄と α -Fe₂O₃が存在している。鋼近傍にはコントラストの異なる化合物（後でFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物と同定される）が上層のFeO側に進入しており、また下層の鋼側にも密着している。高Siの鋼1の1次スケール/Fe界面近傍はFig. 2-10(a)に示すように、鋼と2種類の酸化物が複雑に入り組んだ状態になっている。また、鋼には激しい内部酸化が生じている。EPMAによるSiのK α 線像によると、Fig. 2-10(b)に示すように2種類の酸化物のうち、鋼に近い方にSiの濃化が見られる。Si濃化部を定量分析したところ、Fe:Siがat%で約2:1であることがわかった。Fig. 2-11は上層のFeOをできるだけ除去した後、鋼に残存したスケールのX線回折測定を行ったものである。記号Fで示すFe₂SiO₄のピークが明瞭に認められる。以上の結果から、鋼に近い方がFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物、遠い方がFeOであると判断される。低Siの鋼2のスケール/鋼界面付近も複雑に入り組んでいるが、Fig. 2-12に示すようにスケールはFeO単相である。

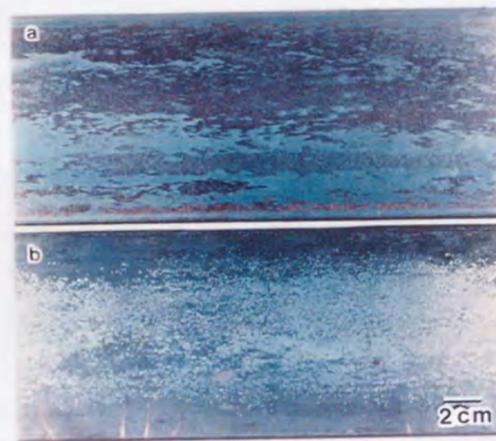


Fig. 2-8 Appearance of the sheet after Test C.

- (a)Steel 1
- (b)Steel 2

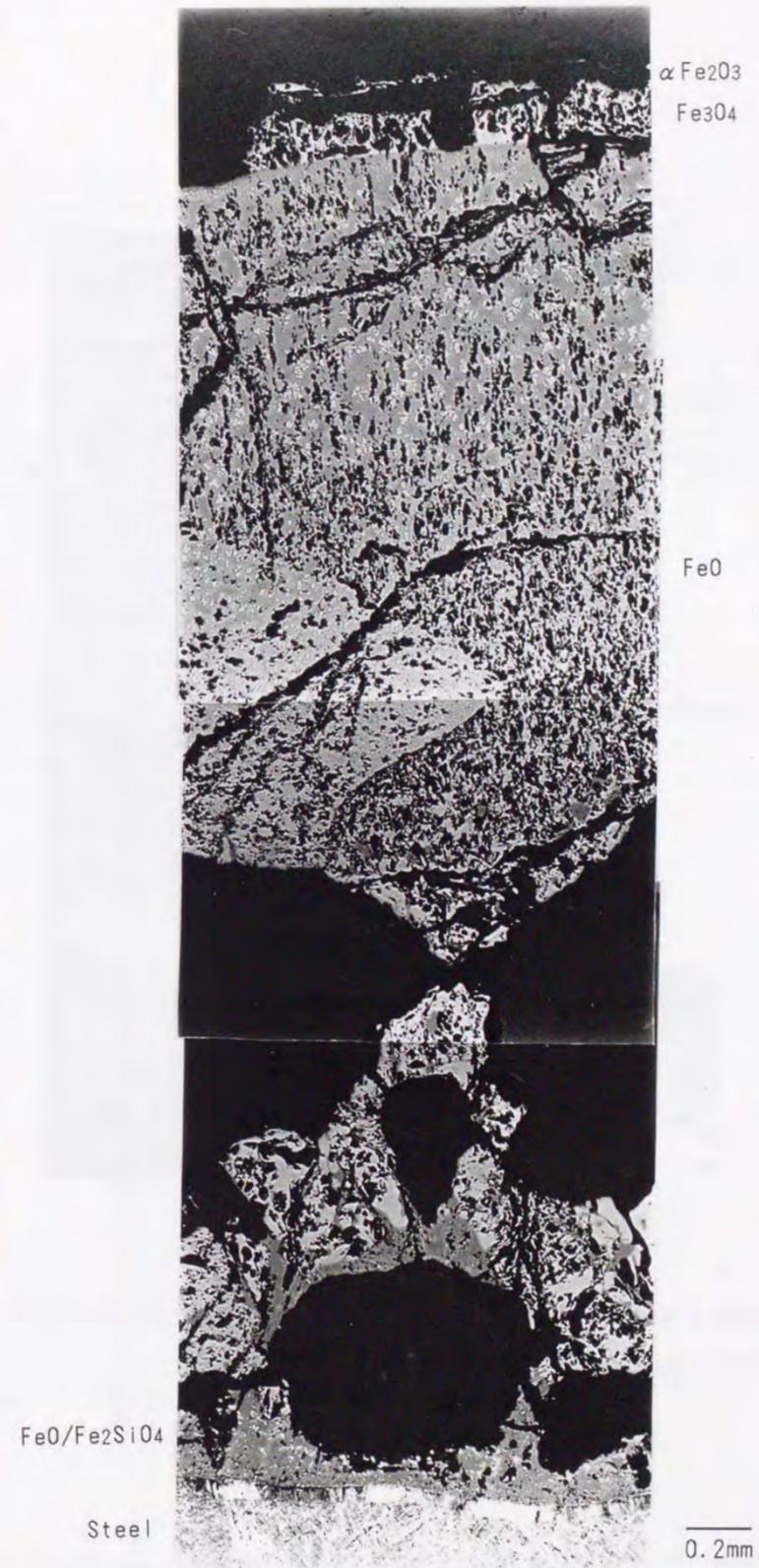


Fig. 2-9 Optical micrograph of the cross section of the primary scale.

The slab of Steel 1 was heated at 1220° C for 2h in an atmosphere of 77.1%N₂+14.3%H₂O+8.2%CO₂

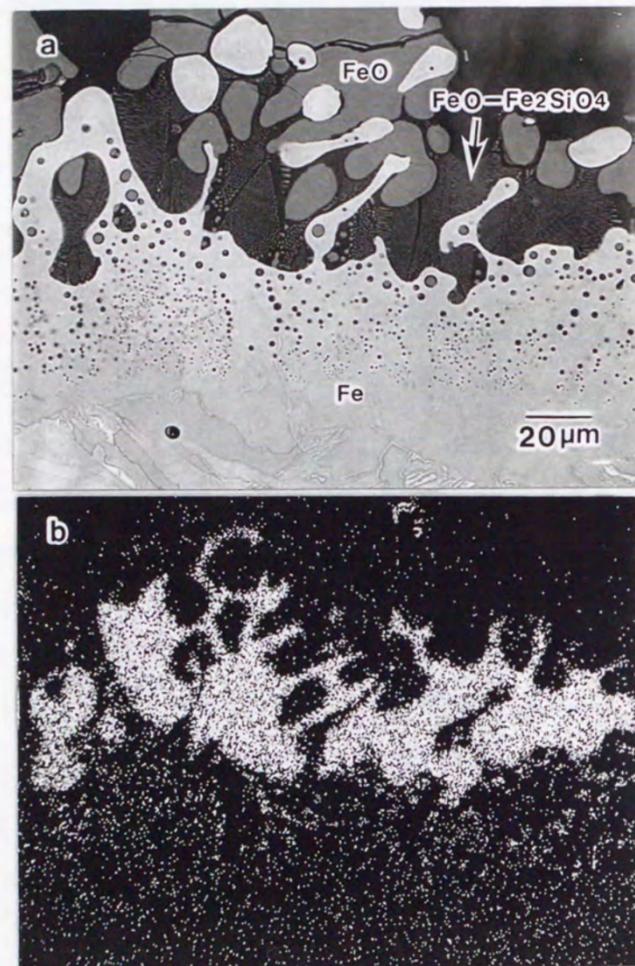


Fig. 2-10 (a) Back scattered electron and (b) Si-K α X-ray image in the vicinity of the primary scale/steel interface of Steel 1 in Test C.

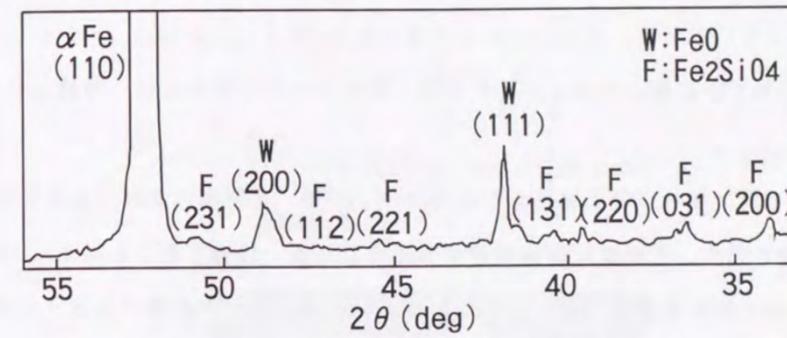


Fig. 2-11 X-ray diffraction pattern of Steel 1 in Test C, showing the existence of FeO and Fe₂SiO₄ in the primary scale.

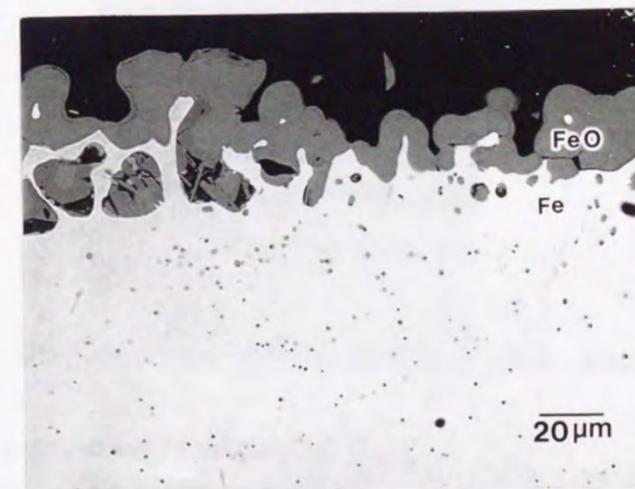


Fig. 2-12 Back scattered electron image in the vicinity of the primary scale/steel interface of Steel 2 in Test C.

1次スケールをデスケーリングした直後の残存スケールをFig. 2-13に示す。高Siの鋼1では、 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 共晶化合物が鋼のみならず FeO の粒界にも浸透して FeO を包み込むようなスケール構造となっているため、デスケーリング後も FeO が残っている (Fig. 2-13 (a))。低Si鋼1では FeO のみがわずかに残っているが、これはデスケーリングされた後、再酸化したものであろう (Fig. 2-13 (b))。

Fig. 2-14に1次スケールの上層部をデスケーリング後、2種類の温度で圧延した後のスケール断面SEM像を示す。圧延温度は加熱炉から抽出した後、待機することによって調整し、圧延機入側において放射温度計を用いて測定した。したがって、測定値はスケール/鋼界面温度よりも低い値と推定される。圧延開始温度が 1163°C の場合には、 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 共晶組織が圧延によって伸展している様子が見られ、スケールの破壊は見られない (Fig. 2-14 (a))。 1107°C の場合には $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 共晶組織は圧延によって伸展している様子はなく、破壊もしていないが、その周囲の FeO が破壊している (Fig. 2-14 (b))。

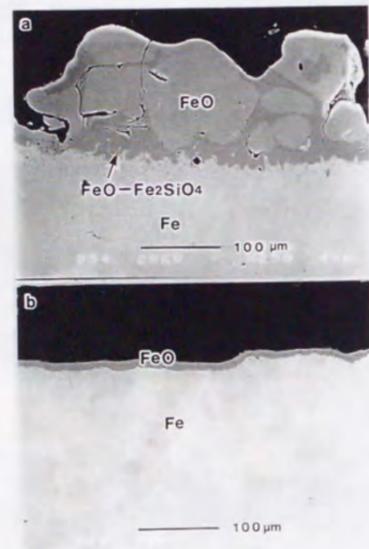


Fig. 2-13 Back scattered electron image of remained scale after descaling the primary scale in Test C.
 (a) Steel 1
 (b) Steel 2

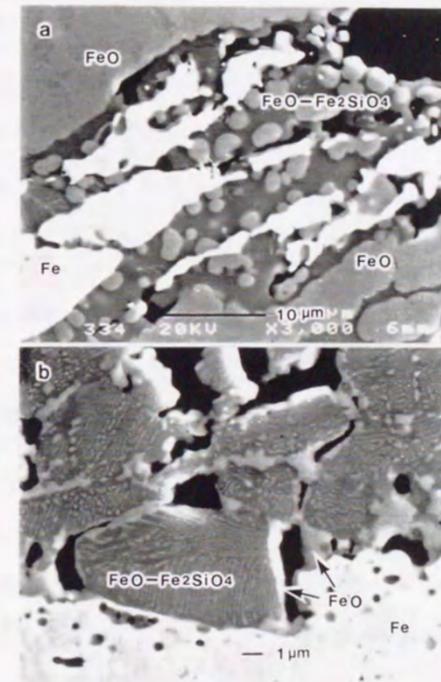
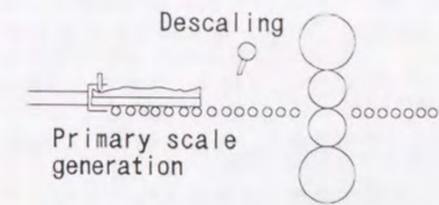


Fig. 2-14 Effect of rolling temperature on the $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ eutectic structure of Steel 1 in Test C.
 (a) Starting temperature of rolling: 1163°C
 (b) Starting temperature of rolling: 1107°C

4. 考察

4. 1. FeOの破碎における赤スケールの生成機構

まず、スケールが破碎するとなぜ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ が発生して赤くなるかについて考える。Fig. 2-15にそのメカニズムを模式的に示している。通常Fe上に生成するスケールはFeO, Fe_3O_4 , $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ であり、その比率は1000℃においては約95:4:1であると言われている⁶⁾。すなわちFe上に生成したスケールのほとんどがFeOである。しかし破碎して細粒となったFeOには、鋼からのFeイオンの供給よりも、Oが過剰に供給されるため $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の反応が容易に起こり、この $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ が赤く見える。浅井らはスケールの色と $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末の粒度との関係を詳細に調査し、赤色の度合いが粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の量で決まることを報告している⁷⁾。赤スケールが発生した現場材の赤色スケール部分においてもスケール破碎が生じており、両者は同じものと考えられる。Test Bはデスケーリング不良でスケール残りが生じた場合に相当するので、赤スケールの成因はデスケーリング不良によるものと考えられる。

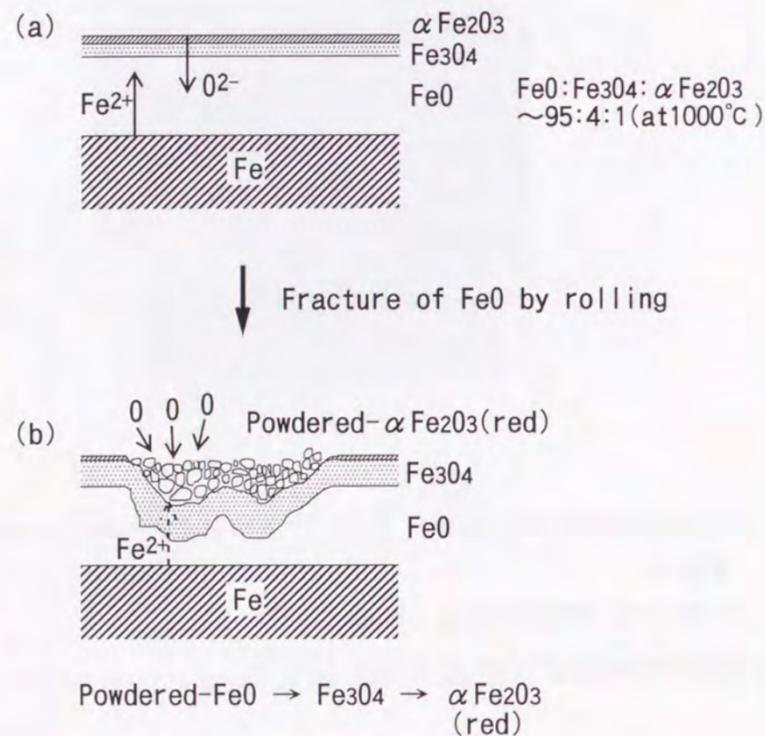


Fig.2-15 Mechanism of red scale formation by fracture of FeO layer during rolling.

(a)Scale structure before rolling

(b)Scale structure after rolling

4. 2. Si鋼における赤スケールの生成機構

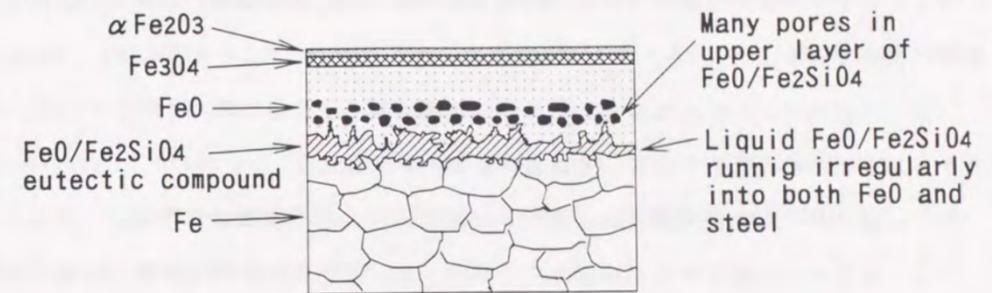
2次スケールだけを考慮したTest A, Bでは、高Siの鋼1と低Siの鋼2の差、すなわち高Si鋼に赤スケールが多発するという経験的現象が再現されていないが、加熱炉における1次スケールの影響を加味したTest Cを行うとそれが再現される。このことは、Si鋼における赤スケールの生成原因が1次スケールにあることを示している。

従来、Si添加鋼板におけるデスケーリング不良の原因として高圧水による衝撃力が溶融共晶化合物のために緩和されるためという説がある⁸⁾。しかし、森田らはSi含有鋼板においてS量が多いとFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物よりもFe側に低融点FeS/FeO共晶(共晶点950℃)が生成し、これが剥離性を向上させるとの報告をしており⁹⁾、溶融スケールによる剥離性悪化説には疑問がある。これに対し、沖田らは鋼の結晶粒界に侵入した低融点酸化物よりなるスケールがアンカー効果をなし、1次スケールの剥離性を悪化させるのがデスケーリング不良の原因であると報告をしている¹⁰⁾。しかしながら、これを確認するためにはFe₂SiO₄の高温での機械的性質との関連を議論せねばならない。なぜなら、もし高温でFe₂SiO₄の延性が高いか強度が低ければ、アンカーにならないからである。すなわち、Fig. 1-5のFeO-SiO₂系状態図において、FeOに近い領域の共晶点1173℃以下での機械的性質が重要である。Fig. 2-14に示されている1163℃と1107℃は表面温度であり、1163℃の場合、界面は1173℃以上と考えられ、実際には共晶化合物が溶融した状態で圧延されていると推定される。圧延後にFeOが球状化(Fig. 2-14(a))しているのはそのためであろう。一方、FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物は1107℃に相当する温度で圧延した場合は伸びない(Fig. 2-14(b))。しかも周囲のFeOが破壊していることからFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物は1107℃においてFeOよりも硬いと判断される。このようにFe₂SiO₄が凝固後に高温で高い強度を持つことは、共晶化合物がFeOと鋼をつなげ、スケールの剥離性を悪化させる作用を持つことを示唆しており、沖田らの結果¹⁰⁾とも矛盾しない。また、中村、福塚、佐藤は厚板スケールにおいて、高温酸化スケール性状の内、気孔と剥離性との関係およびSiキルド鋼と普通鋼における気孔の違いについて次のように指摘している^{11, 12, 13)}。Siキルド鋼ではスケール/鋼界面近傍にFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物が生成し、共晶点以上における酸化ではSiは、気孔発生頻度を高め、気孔径を大きくする。そのためSiキルド鋼は普通鋼と比べて放冷中の割れがスケールの厚さ途中で止まり易く、デスケーリング時に割れが鋼と平行に伝搬して鋼側のスケールが残存し易いためにスケール剥離性が悪いとしている。

Si添加鋼における赤スケール発生機構の模式図をFig. 2-16に示す。まず、加熱炉で分厚い1次スケールが生成するが、その大部分がFeOである。Si添加鋼の場合、スケール/鋼界面付

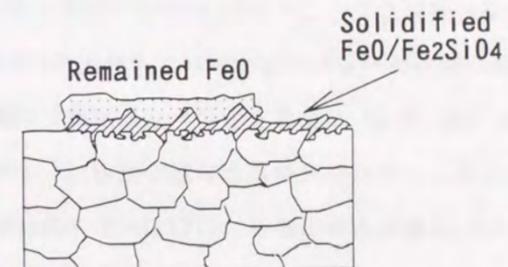
近にFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物が、FeOと鋼の両側に入り組んだ形で生成する (Fig. 2-10 (a))。また、FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物層の上層に大きな気孔が存在する。次に、加熱後のスラブはデスケーリングのために高圧水を噴射される。1次スケールの内、気孔部は強度的に弱いので、気孔より上層は必ず除去される。ただし、デスケーリング時点の界面温度が1173℃以下ではFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物が凝固し、その高温強度が高いので (Fig. 2-14)、上層FeOが残存する。また、高圧水によって共晶化合物が凝固することも考えられる。したがって、デスケーリング温度が重要となる。デスケーリング後のスラブは圧延される。残存FeOは圧延の際ロールで破碎され、Fe₃O₄、さらには α -Fe₂O₃となり、この α -Fe₂O₃が赤く見える。従来から、Si添加鋼における赤スケールの発生は1次スケールで生成する低融点FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物によるデスケーリング不良が原因であると言われてきた。ここでは、新たに共晶化合物の融点以下での機械的性質と赤スケールの発生原因とを解明し、疵発生機構を明かにした。

(a) Formation of primary scale



(b) Remainder of the scale even after descaling

The strength of solidified FeO/Fe₂SiO₄ eutectic compound is high. The pore layer is weak. So FeO layer under the pores remains even after descaling. (Incomplete descaling)



(c) Red scale formation

Impression to steel and fracture of remained FeO

α -Fe₂O₃(red)

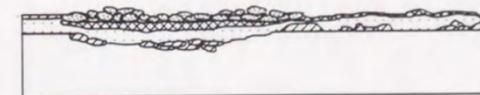


Fig. 2-16 Mechanism of Red scale formation in Si added hot rolled steel sheet.

5. 結論

Si添加熱延鋼板の赤スケール疵の実機サンプルを調査した結果、次の事実が判明した。

(1) スケール表面を観察すると、圧延方向に長く伸びた赤色スケールと黒色スケールが帯状に並んでいる。

(2) 黒色スケール部に比べて赤色スケール部は厚く、その分鋼がくぼんでいる。さらにスケール表面の破碎箇所が多く、その破碎箇所が赤く見える。

次に、赤スケール疵を実験室的に再現した結果、次のような結論を得た。

(3) 赤スケール疵は何らかの原因でデスケーリング不良になれば鋼種に関係なく発生する。すなわち、デスケーリング不良が生じるとスケールは圧延で咬み込まれ押し込み疵を生じる。押し込まれたスケール(大部分はFeO)は厚いので、圧延で伸びずロールによる剪断力で破碎され、粉状のFeOには鋼からのFeイオンの供給よりもOの過剰供給を受けるので $FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow \alpha Fe_2O_3$ の反応が起こり、この αFe_2O_3 が赤く見える原因となる。

(4) Si添加鋼の赤スケールもデスケーリング不良が原因で発生する。加熱炉中では数mm厚の1次スケール(殆どFeO)が生成するが、Si添加鋼では数 μm の FeO/Fe_2SiO_4 共晶化合物層が鋼とFeOの間に生成し、それが両側に食い込むために、デスケーリング不良の原因となる。

(5) FeO/Fe_2SiO_4 共晶化合物は融点(1173℃)から約60℃低い温度域でも圧延で伸びない。このように、 Fe_2SiO_4 は一度凝固してしまえば高温強度が高い。したがって、Si添加鋼の1次スケールに、共晶点以下でデスケーリングを施しても、気孔部より下層の共晶化合物とFeOの混在部分が残存し、赤スケールの原因となる。

6. 参考文献

- (1) たとえば、小野田克己, 岡部央, 能見亮一, 長谷登: 住友金属, **20** (1968), 1.
- (2) 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.
- (3) H. Okada, T. Fukagawa, H. Ishihara, A. Okamoto, M. Azuma and Y. Matsuda: Iron Steel Inst. Jpn. Int., **35** (1995), 886.
- (4) T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara: Iron Steel Inst. Jpn. Int., **34** (1994), 906.
- (5) 佐々木保, 新城昭夫, 国重和俊, 沖田美幸, 江袋忠男: 住友金属 **44** (1992), 23.
- (6) S. Mrowec and K. Przybylski: Oxid. Met., **11** (1977), 383.
- (7) 浅井達也, 中村峻之, 井上毅: 材料とプロセス **6** (1993), 357.
- (8) 滝沢昇一: 第3版鉄鋼便覧Ⅲ-(1) 圧延基礎・鋼板(日本鉄鋼協会編)"スケール"(丸善) (1980), 3.
- (9) 森田正彦, 西田稔, 田中智男: 鉄と鋼 **68** (1982), S438.
- (10) 沖田美幸, 永井秋男, 品川岩美, 堀之内耕一: 材料とプロセス **2** (1989), 1509.
- (11) 中村峻之, 佐藤始夫: 鉄と鋼, **79** (1993), 597.
- (12) 中村峻之, 佐藤始夫: 鉄と鋼, **79** (1993), 692.
- (13) 中村峻之, 佐藤始夫: 鉄と鋼, **80** (1994), 237.

第3章 Si添加熱延鋼板の赤スケール疵発生に及ぼす

微量Niの影響

1. 緒言

本研究の目的は赤スケールの生成機構およびそれに及ぼす様々な要因を明らかにし、赤スケール防止策への指針を得ることにある。前章¹⁾で、赤スケールの原因は加熱時に生成する低融点FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物によるデスケーリング不良にあること、デスケーリング不良の原因は、凝固後の高温強度が極めて高いFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物がFeOと鋼の両側に食い込むことにあることを示した。また、デスケーリング不良でスケールが赤く見えるのは、残存スケールがロールで破碎され、 α -Fe₂O₃が生成するためであることも明らかにした^{1), 2)}。赤スケールに及ぼす要因は多く^{2), 3)}、それらについても逐次明らかにする必要がある。特に赤スケールに及ぼす添加元素の影響に関する研究は皆無であり、その詳細を解明する必要がある。

スケール/鋼界面凹凸がSi添加熱延鋼板の赤スケールの原因の一つであることは従来から指摘されており、熔融FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物の γ -Fe粒界侵入が原因であるとも言われてきた。しかしながら現象論的な報告が多く、系統的な研究がなされていないのが現状である。

今まで著者は、研究室溶解で作製したスラブを用いて、熱間でのデスケーリング性に及ぼす鋼中添加元素の影響を調べてきた。その結果、Siだけを0.5~1.5wt%程度添加した鋼では共晶化合物/鋼界面が凹凸化せず、赤スケールが発生しないことがわかった。さらに実験を進めた結果、量産鋼の中に不可避免的に0.02%程度含まれる微量なNiでスケール/鋼界面が凹凸化することに気づいた。

そこで、本研究では、赤スケールに及ぼすNiの影響を明らかにするために、Si, Ni量の異なる鋼種を用いて、デスケーリング装置付きの圧延機で赤スケール再現試験を行い、試験材のスケール構造を調査し、赤スケールに及ぼす微量Niの影響について検討した。

2. 実験方法

Table 3-1に供試鋼の化学成分を示す。真空溶解により、Si, Mn, Ni量を系統的に変えて作製した50kg鑄塊を熱間鍛造で厚さ40mmに仕上げた後、スケール除去のために表面を研削して厚さ30mmとし、赤スケール再現試験用母材とした。

デスケーリング・圧延のための試験設備は、第1章で用いた設備と同じである³⁾。また、

スラブ加熱の際の燃焼式加熱炉の雰囲気も同じ77.1%N₂+14.3%H₂O+8.6%CO₂ガスを用いた。

また、高圧水デスケラーの前にロール径200mmのエッジャーを設置し、実機におけるVSB (Vertical Scale Breaker)を模した。エッジャー、デスケラー、圧延機間はマニプレータにより試験片を0.5m/sで搬送した。高圧水デスケラーの仕様は、圧力15MPa、流量1.8l/s、スプレー開度25°、ノズルの傾斜角10°、ノズルと供試材間の垂直距離250mmとし、実機の仕様とほぼ等しくした。3基の圧延機の入出側には放射温度計を設置し、圧延前および圧延中の鋼板表面温度を測定した。圧延機は入側より4Hi, 2Hi, 4Hiとなっており、それぞれのワークロール径は200mm, 220mm, 220mmである。圧延機出側には水冷スプレーを設置し、試験終了後のスケールの状態を凍結するために試験片を水スプレーにて冷却した。

赤スケール再現実験方法の模式図をFig. 3-1に示す。1220℃で2h、上述の雰囲気中で加熱して1次スケールを生成させた後、デスケーリングし、30mmから25mm厚まで圧延した。さらに40s待機して2次スケールを発生させ、再度デスケーリングを行って圧延・水冷した。また、再現試験の他に1次スケールの状態を調べるために供試材を加熱炉で酸化・徐冷し、スケール/鋼界面を、光学顕微鏡とSEM (反射電子像) で観察し、EPMAで元素分析を行った。また、1260℃に加熱したスラブをデスケーリングする際のスケール/鋼界面近傍における温度を測定したところ、FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物の融点より低い、1147℃であることを確認した。今回のスラブ加熱は1220℃なので、第1回目のデスケーリングは明らかに共晶化合物が凝固した状態で行われたと判断される。

Table 3-1 Chemical composition of the steels used (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni
N1	0.091	0.49	1.51	0.002	0.0008	0.050	0.0013	0.0039
N2	0.093	0.52	1.46	0.002	0.0008	0.053	0.0012	0.010
N3	0.091	0.47	1.36	0.002	0.0009	0.049	0.0008	0.020
N4	0.091	0.51	1.44	0.001	0.0008	0.050	0.0011	0.058
N5	0.092	1.49	1.49	0.001	0.0009	0.050	0.0010	0.0034
N6	0.092	1.51	1.42	0.001	0.0009	0.055	0.0011	0.020
N7	0.094	1.50	0.010	0.002	0.0008	0.059	0.0019	0.020
N8	0.093	0.50	0.020	0.001	0.0007	0.055	0.0007	0.020
N9	0.091	0.12	1.39	0.002	0.0008	0.048	0.0008	0.020
N10	0.093	0.10	0.81	0.002	0.0008	0.053	0.0008	0.020
N11	0.094	0.10	0.030	0.001	0.0006	0.058	0.0007	0.020

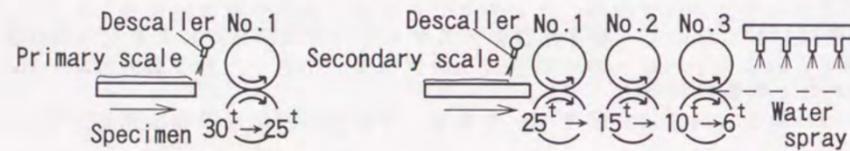


Fig. 3-1 Schematic illustration of experimental procedure. The slabs were heated at 1220°C for 2h in an atmosphere of 77.1%N₂+14.3%H₂O+8.6%CO₂. After 1 pass rolling, the slabs were oxidized in air for 40s before the secondary descaling. Descaling pressure was 15MPa.

3. 実験結果

0.5%Si-1.5%Mn鋼ベースでNi量を変えた4鋼種の赤スケール再現試験後の鋼板表面性状をFig. 3-2に示す。Ni量の増加と共に赤スケール面積率が増加していき、0.02%でほぼ全面赤スケールとなり、0.058%では100%赤スケールとなる様子がわかる。Fig. 3-3はそれらの1次スケール断面の光学顕微鏡写真である。Ni量が増加するにつれて、粒界選択酸化が顕著になっていく様子がわかる。

1.5%Si-1.5%Mn鋼ベースでNi量を変えた2鋼種の圧延試験後の鋼板表面性状をFig. 3-4に示す。1.5%SiであってもNi含有量が0.0034%程度であれば、赤スケールはほとんど発生しないが、Ni含有量が0.02%になると0.5%Siに比べて赤色の濃い全面赤スケールとなる。Fig. 3-5はFig. 3-4に対応する1次スケール断面の光学顕微鏡写真を示したものである。0.0034%Ni (Fig. 3-5 (a), (b))では、スケール/鋼界面に顕著な凹凸は見られない。しかし、0.020%Ni (Fig. 3-5 (c), (d))では、粒界選択酸化だけでなく、粒内でもスケール/鋼界面の凹凸が激しくなっている。

Fig. 3-6は0.54%Si-1.46%Mn-0.015%Ni鋼における1次スケール/鋼界面付近のSEMによる反射電子像およびSi, Mn, Niの元素分布像を示す。Siが著しく濃化している部分にはFeO/Fe₂SiO₄が形成されていることがわかる。Mnは内部酸化部分に濃化が見られる以外は、一般的に均一に分布している。なお、この内部酸化物が(Mn, Fe)O/(Mn, Fe)₂SiO₄であることは、第4章で示される³⁾。またNiが局部的に濃化しており、それは矢印で示したような鋼の凸部もしくはスケール中に孤立した鋼部であることがわかる。

ここで、1.5%Mn-0.02%NiベースでSi量の異なる、Fig. 3-3 (c)の0.5%Siの場合とFig. 3-5 (d)の1.5%Siの場合を比較すると、結晶粒内における内部酸化深さは0.5%Siでは70~100μm、1.5%Siでは20~30μmである。このように、Si量が多いと、粒内における内部酸化が浅くなる。

次に、内部酸化物がSiとMnの複合酸化物であることから、0.02%Niを含有した鋼の1次スケール/鋼界面性状に及ぼすMnの影響についても調査した。Fig. 3-7に1次スケール/鋼界面性状に及ぼすMnの影響を示す。Si添加ほどではないが、内部酸化が浅くなり、スケール/鋼界面の凹凸化が進むことがわかる。このように、0.02%Ni添加鋼における1次スケール/鋼界面の凹凸化は、Si添加だけでなくMn添加によっても起こることがわかった。このことは、1次スケール/鋼界面の凹凸化が、Feよりも酸化しやすい合金元素による内部酸化と深く関係していること示唆している。

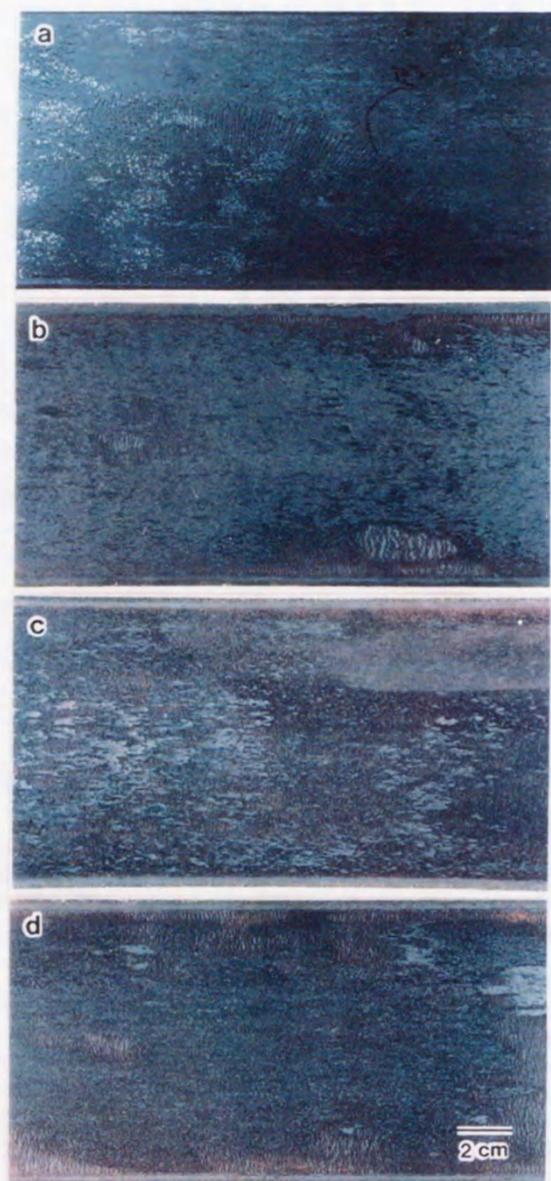


Fig. 3-2 Effect of Ni on the surface appearance of 0.5%Si-1.5%Mn steels after red scale reproduction test.
 (a) 0.0039%Ni (b) 0.010%Ni (c) 0.020%Ni (d) 0.058%Ni

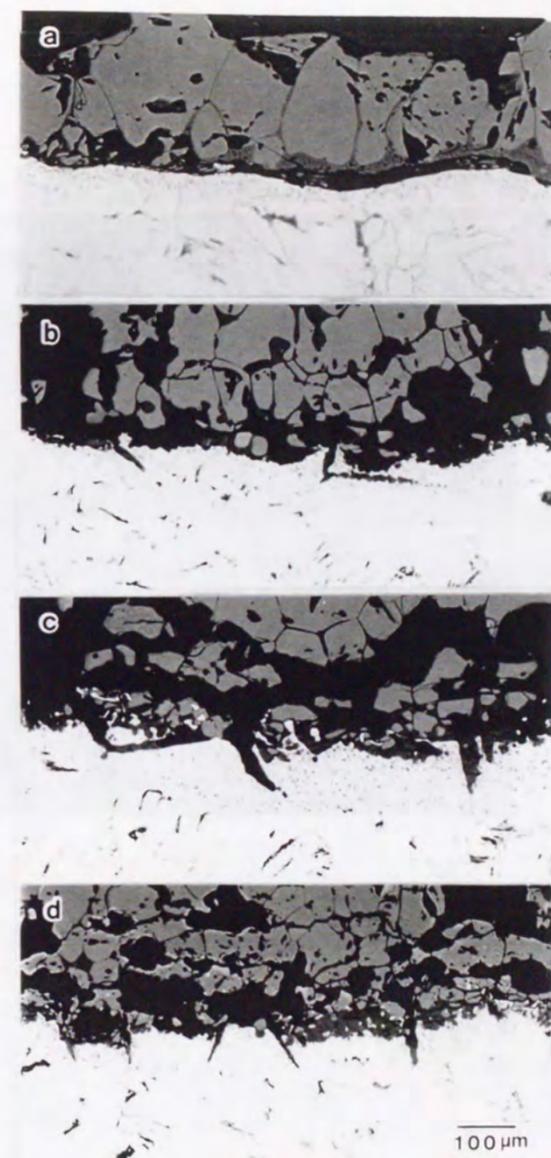


Fig. 3-3 Effect of Ni on the primary scale/steel interface of 0.5%Si-1.5%Mn steels after oxidation at 1220°C for 2h in 77.1%N₂ + 14.3%H₂O + 8.6%CO₂.
 (a) 0.0039%Ni (b) 0.010%Ni (c) 0.020%Ni (d) 0.058%Ni

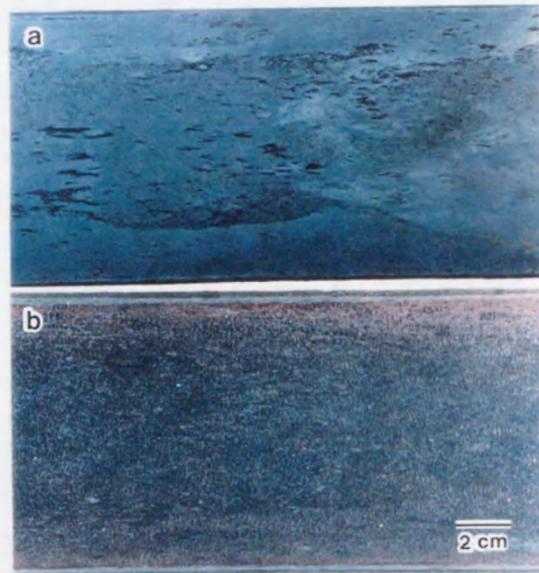


Fig. 3-4 Effect of Ni on the surface appearance of 1.5%Si-1.5%Mn steels after red scale reproduction test.
 (a) 0.0034%Ni (b) 0.020%Ni

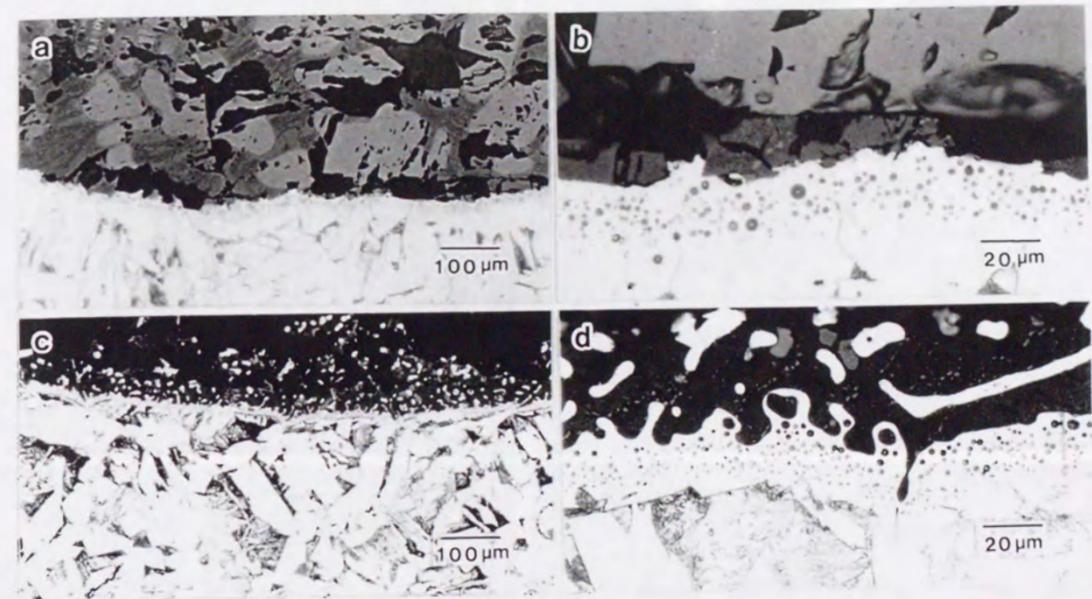


Fig. 3-5 Effect of Ni on the primary scale/steel interface of 1.5%Si-1.5%Mn steels after oxidation at 1220°C for 2h in 77.1%N₂ + 14.3%H₂O + 8.6%CO₂.
 (a), (b) 0.0034%Ni (c), (d) 0.020%Ni

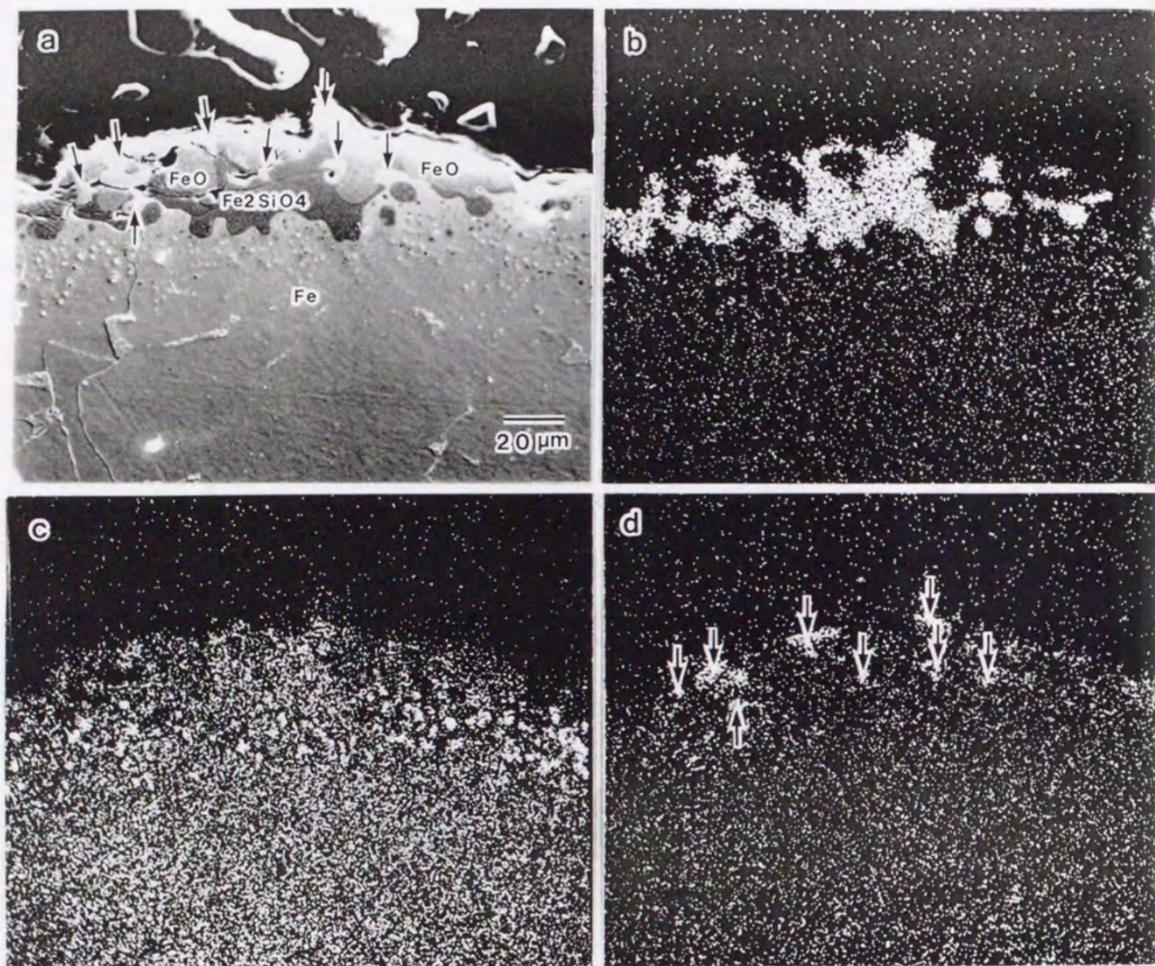


Fig. 3-6 Primary scale/steel interface of 0.5%Si-1.5%Mn steel after oxidation at 1220°C for 2h in 77.1%N₂ + 14.3%H₂O + 8.6%CO₂.

(a) SEM micrograph (b) Si-K α X-ray image
(c) Mn-K α X-ray image (d) Ni-K α X-ray image



Fig. 3-7 Effect of Mn on the primary scale/steel interface of 0.1%Si-0.020%Ni steels after oxidation at 1220°C for 2h in 77.1%N₂ + 14.3%H₂O + 8.6%CO₂.

(a) 0.030%Mn (b) 0.18%Mn (c) 1.39%Mn

4. 考察

従来、スケール/鋼界面が複雑に入り組む原因は、FeO/Fe₂SiO₄共晶融液の粒界侵入⁵⁾であると言われてきた。しかし、Fig. 3-3, 5に示すように、0.004wt%程度のNiでは粒界侵入していないので、この原因はこの説で説明できない。

Niが5%以上のFe-Ni合金の酸化に関しては多くの報告があり⁶⁻¹³⁾、表層スケールの他に、粒界酸化部および金属/酸化物混合層からなる特徴あるサブスケールを形成することが報告されている。また、サブスケールの酸化物近傍の金属部分ではFe濃度が低く、Niが富化することがわかっている。本章のような0.01~0.02%程度の微量Ni含有鋼においても同様の結果となった。このNiが酸化物でないことはFig. 3-8に示すFe-Ni系合金の酸化平衡状態図¹⁴⁾からもわかる。すなわち、FeOが生成するようなNi組成において、NiOまたはNiFe₂O₄のようなNiを含む酸化物はスケール/鋼界面近傍で生成しない。

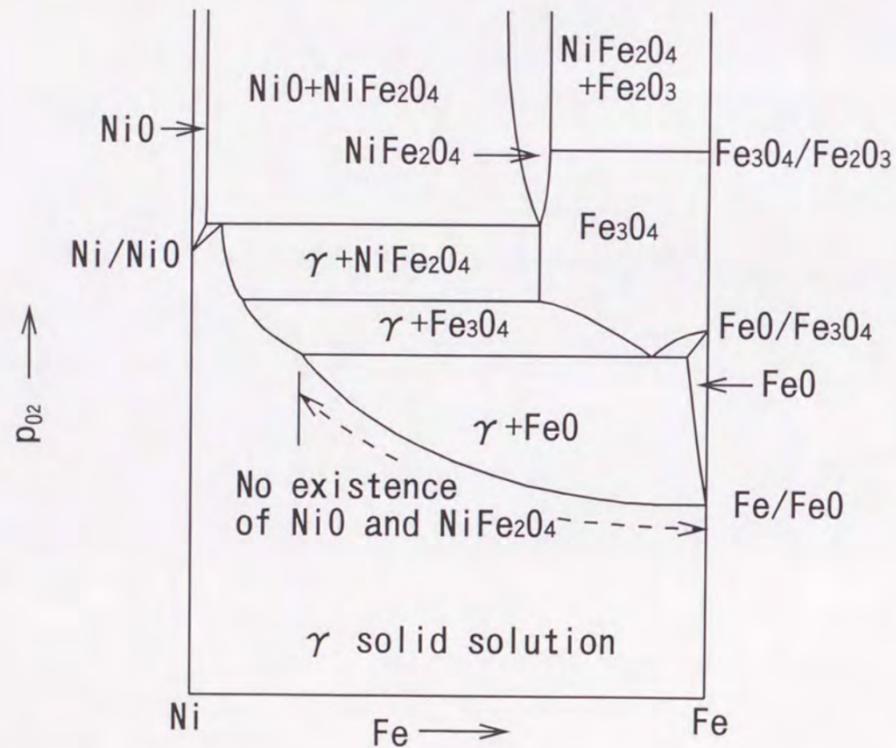


Fig.3-8 Phase equilibrium diagram in oxidation of Fe-Ni alloys¹⁵⁾

松野らはFe-Ni合金のサブスケールが次のような過程を経て成長すると考えた^{6, 7)}。すなわち、酸化の初期において、酸素に対するFeとNiの親和力の違いからFeが選択的に酸化されるため、合金表面ではNiの富化した領域が生じ、しかも酸化は次第に進行しにくくなる。酸化時間が経過すると、Ni富化領域でも原子の拡散の容易な結晶粒界で局所的な酸化が起こり、粒界酸化物の優先的な生成が起こるようになる。さらに酸化が進行すると粒内でも酸素濃度は次第に高くなり、ついに内部酸化物としてFeOの核生成が起こり成長し始める。それと同時にNiがその廻りに濃化する。Wulfra¹³⁾によると、このNi富化層は初期のNi濃度に関わらず、70~90%に達するといわれており、Feの活量低下により、酸化され難くなる。したがって選択酸化が顕著になり、スケール/鋼界面の凹凸を形成する。本研究のような0.5あるいは1.5%Si-1.5%Mn-0.02%Ni鋼では、内部酸化物としてFeOの代わりに(Mn, Fe)O/(Mn, Fe)₂SiO₄が生成する³⁾。この内部酸化物の周囲にも、当然Niが濃化する。

ここで、スケール/鋼界面近傍で観察される酸化物についてSi, Mnの活量を考慮した平衡酸素分圧を計算したところ¹⁴⁾、Mn₂SiO₄が最も生成酸素分圧が低く、内部酸化で生成し易いことがわかった (Fig. 3-9)。また、Fe₂SiO₄とMn₂SiO₄は全率固溶である¹⁵⁾ (Fig. 3-10)。したがって、鋼中のSi, Mn量が多いとこの内部酸化物が成長し、やがては外部酸化物のFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物層と合体し、Fe量の多い(Fe, Mn)O/(Fe, Mn)₂SiO₄となる。これと同時に、外部酸化が原因で濃化したNiと内部酸化が原因で濃化したNiとが混じるため、Niの分布が不均一となり、その後の外部酸化が場所的に不均一に進行する。

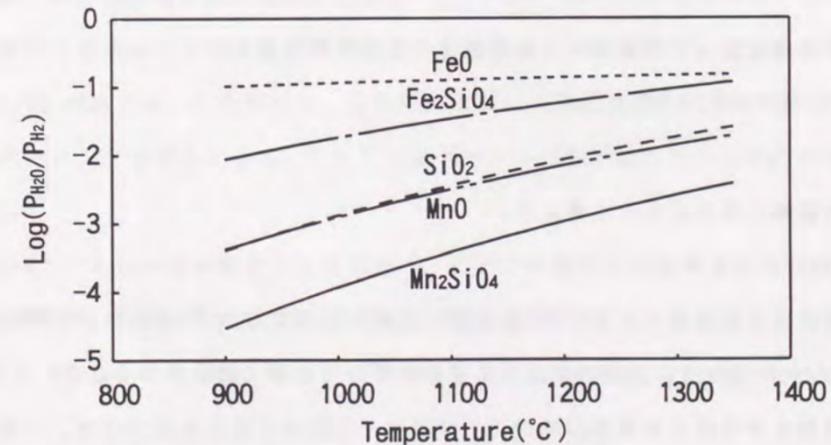


Fig.3-9 Equilibrium partial oxygen pressure of oxides formed on the surface of 0.5%Si-1.5%Mn steel as a function of temperature.

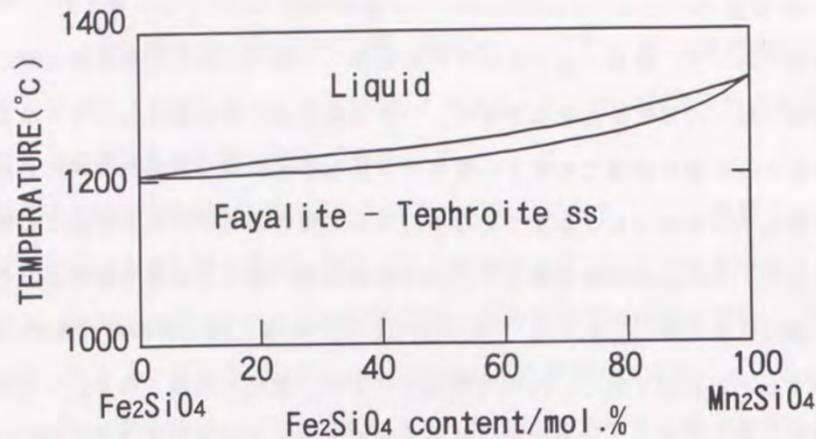


Fig.3-10 Phase diagram of the $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Mn}_2\text{SiO}_4$ system¹⁶⁾.

次に、スケール/鋼界面の形態に及ぼすSi, Mn量の影響に関して考察する。ここでは、MOなる化学式の酸化物が生成するとする。Wagnerの内部酸化の理論より¹⁶⁾、スケール/鋼界面における酸素のモル分率を N^{S_0} 、鋼中における酸素の拡散速度を D_0 、Feより卑な合金元素の酸化前の濃度を N^{M_0} 、拡散係数を D_M 、 $\psi = D_0/D_M$ 、内部酸化の深さを ξ 、酸化時間を t とすると、一般解として次式が得られる。

$$\frac{N^{\text{S}_0}}{\nu N^{\text{M}_0}} = \frac{\exp(\gamma^2) \cdot \text{erf}(\gamma)}{\psi^{1/2} \cdot \exp(\gamma^2 \psi) \cdot \text{erf}(\gamma \psi^{1/2})} \quad (1)$$

ここで、 γ は次式によって定義される内部酸化の速度定数である。

$$\xi = 2\gamma (D_0 t)^{1/2} \quad (2)$$

ここで2つの極端な場合について考える。

(a) $D_M/D_0 < N^{\text{S}_0}/N^{\text{M}_0} < 1$ の場合

この場合は酸素の拡散係数が金属Mの拡散係数と比較して非常に大きいので、内部酸化は酸素の内方拡散によって進行し、金属Mはほとんど動かず、その場で酸化される。このときの内部酸化層の厚さは次式で与えられる。

$$\xi = [2(N^{\text{S}_0}/\nu N^{\text{M}_0}) D_0 t]^{1/2} \quad (3)$$

(b) $N^{\text{S}_0}/N^{\text{M}_0} < D_M/D_0 < 1$ の場合

この場合は内部酸化層は酸素の内方拡散と金属Mの外方拡散により成長する。したがって、内部酸化層内にはMの濃縮が起こる。このときの内部酸化層の厚さは次式で与えられる。

$$\xi = \pi^{1/2} (N^{\text{S}_0}/\nu N^{\text{M}_0}) (D_0 t)^{1/2} / D_M^{1/2} \quad (4)$$

本研究のように内部酸化から外部酸化への遷移を問題にする場合は、ケース (b) を考えればよい。内部酸化層内の酸化物 M_0 のモル分率を f とすると、式 (4) よりMの内部酸化層内への濃縮係数は次のように表される。

$$f/N^{\text{M}_0} = (2\nu/\pi) [(N^{\text{M}_0} D_M)/(N^{\text{S}_0} D_0)] \quad (5)$$

ここでNi量が増加すると、 N^{S_0} は増加し、 D_0 は減少すると言われている⁷⁾。しかし、Ni添加量を0.02wt%と固定した場合はこれらが固定されると考えると、内部酸化の深さ ξ 、濃縮係数 f は N^{M_0} および D_M で決定される。したがって、酸化時間 t が同じ場合、合金元素Si, Mnの酸化前の濃度 N^{M_0} が多いほど内部酸化深さは浅くなり、合金元素Si, Mnの濃縮が起こりやすく、内部酸化物が成長し易い。

次に、内部酸化とNiの濃化との関係について詳しく考察する。なぜなら、Niの有無に関わらず、内部酸化物は成長するが、界面の凹凸化はNiが無いと発生しないからである。Niの γ -Fe中での拡散係数は、Si, Mnのそれに比べて小さい¹⁷⁾。したがって内部酸化物の成長速度に、Niの拡散がついていかず、内部酸化物の周囲にはNiが濃化していく (Fig. 3-11)。したがって、内部酸化物が外部酸化物と合体した時に、界面におけるNiの分布が不均一となり、その後の外部酸化が場所的に不均一に進行する。このようにして内部酸化/外部酸化遷移状態 (Fig. 3-3, 5, 7) が起こる。したがって、結晶粒内において共晶化合物/鋼界面の凹凸が顕著となり、デスケーリング性が劣化する。Fig. 3-12にスケール/鋼界面における凹凸の生成機構をまとめた。

(1) NiよりもFeの方が酸化され易いので、Feだけが選択的に酸化され、Niがスケール/鋼界面の鋼側に取り残される。このようにして富化したNiにより、酸化は次第に進行しにくくなる。(2) しかしながら、Ni富化領域でも原子の拡散の容易な結晶粒界や各種格子欠陥を経て酸素はしだいに合金内部に浸透し、まず粒界で局所的な酸化が起こり、粒界酸化物の優先的な生成が起こるようになる。また、粒内でも酸素濃度は次第に高くなり、ついに内部酸化物として (Mn, Fe)Oや (Mn, Fe)₂SiO₄の核生成が起こり成長し始める。それと同時にNiがその周りに濃化する。(3) 内部酸化物はさらに発達し、FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物層と合体する。

一方内部酸化物のNi濃化部は酸化され難い。したがって、スケール鋼/界面で酸化のされかたに不均一が生じるために凹凸化する。

デスケーリング不良の原因は、①FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物のFeOと鋼へのアンカー（凹凸）効果、および②共晶化合物が凝固点直下でも高い機械的強度を有する点にある。本研究では共晶化合物の鋼に対するアンカー（凹凸）が、量産鋼に含まれる0.02%程度の微量Niで生じ、また、Si, Mn添加量の増加と共に内部酸化物が成長するため、凹凸化が促進されることを明らかにした。

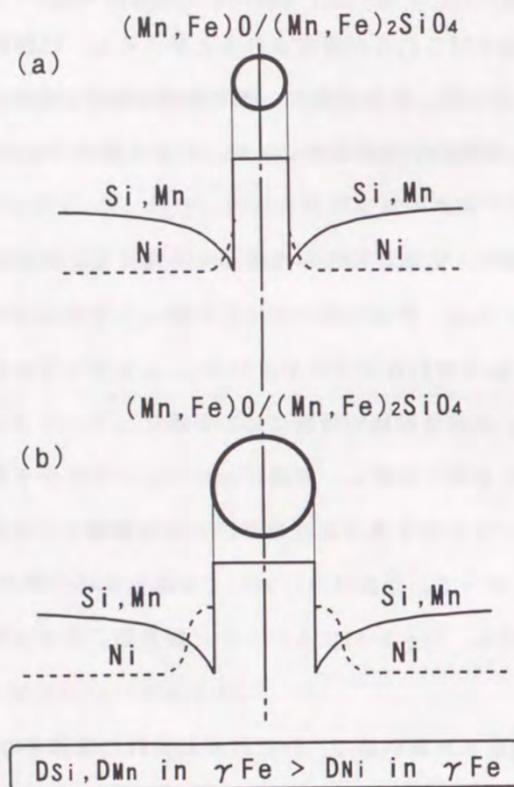


Fig.3-11 Enrichment mechanism of Ni around the internal oxide.

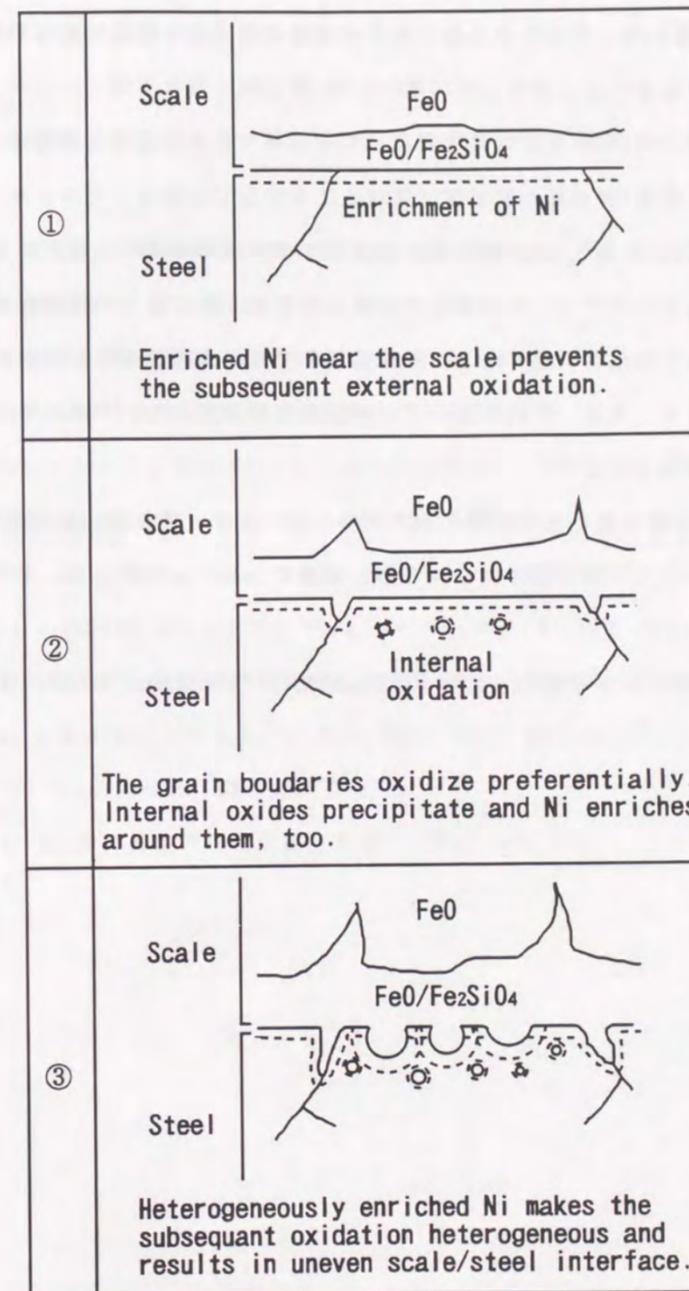


Fig. 3-12 Mechanism of uneven structure formation in the scale/steel interface.

5. 結論

Si添加熱延鋼板の赤スケールに及ぼすNiの影響を調査した結果、次のことがわかった。

- (1) 0.004%Niでは1.5%Siであっても赤スケールがほとんど発生しない。これは共晶化合物/鋼界面が滑らかであることと対応している。
- (2) Niが1桁多い0.010%以上になると、0.5%Siで赤スケールが発生し始める。これはNi量の増加と共に共晶化合物/鋼界面が凹凸化することと対応している。
- (3) Ni量増加と共に共晶化合物/鋼界面が凹凸化するのは次のような理由である。すなわち、FeはNiよりも酸化されやすく、Feが選択的に酸化されることによりNiは鋼表面近傍に取り残される。そのために酸化され難くなるが、結晶粒界では元来拡散速度が速いので粒内よりも優先的に酸化される。また、粒内においては内部酸化物周囲にもNiが濃化するため、その後の不均一酸化の原因となる。
- (4) Si, Mnの添加量が多いと内部酸化物が成長し易いため、内部酸化から外部酸化への遷移が生じ易く、スケール/鋼界面の凹凸はさらに顕著になる。したがって、デスケーリング性はさらに劣化する。
- (5) 通常の量産鋼には不可避免的に0.01~0.02%程度のNiが含まれており、これが赤スケールの発生原因となる。

6. 参考文献

- (1) T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara: Iron Steel Inst. Jpn. Int., **34** (1994), 906.
- (2) 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.
- (3) 深川智機, 岡田光, 前原泰裕: 鉄と鋼 **81** (1995), 559.
- (4) 佐々木保, 新城昭夫, 国重和俊, 沖田美幸, 江袋忠男: 住友金属 **44** (1992), 23.
- (5) 沖田美幸, 永井秋男: 材料とプロセス **2** (1989), 1509.
- (6) 松野二三朗, 錦田俊一, 原田武男: 鉄と鋼 **67** (1981), 2029.
- (7) 松野二三朗, 錦田俊一: 鉄と鋼 **68** (1982), 301.
- (8) 草開清志, 土岐浩之, 石黒隆義, 大岡耕之: 鉄と鋼 **74** (1988), 871.
- (9) W. J. Tomlinson, and I. A. Menzies: Oxid. Met., **12** (1978), 215.
- (10) W. J. Tomlinson, and I. A. Menzies: J. Electrochem. Soc., **125** (1978), 279.
- (11) I. A. Menzies and J. Lubkiewicz: Oxid. Met., **5** (1971), 41.
- (12) I. A. Menzies and J. Lubkiewicz: J. Electrochem. Soc., **117** (1970), 1539.
- (13) G. L. Wulf, J. J. Carter and G. P. Wallwork: Corros. Sci., **9** (1969), 689.
- (14) 腐食防食協会編: 「金属材料の高温酸化と高温腐食」 (丸善), (1982), 139.
- (15) P. T. Carter, A. B. Muard, and R. Hay: J. West. Scot. Inst., **60** (1952-53), 126.
- (16) C. Wagner: Z. Elektrochem., **63** (1959), 772.
- (17) 鉄鋼便覧Ⅲ 第3版, 日本鉄鋼協会編, 丸善, (1981), 349, 586.

第4章 Si添加熱延鋼板の赤スケール疵発生に及ぼすSの影響

1. 緒言

著者らは、今までに赤スケールの再現試験^{1)・2)}によって赤スケール生成機構の解明を行ってきた^{1)・2)}。その結果、Si添加鋼におけるデスクーリング不良の原因は、加熱炉中においてスケール/鋼界面に生成するFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物であることを確認した。すなわち、比較的融点(1173℃)の共晶化合物がFe側と鋼側に複雑に入り組んだ形態で生成し、一旦凝固すると高温であっても強度が高く、除去し難くなるためであることを明らかにした^{1)・2)}。

一方、Si添加鋼のデスクーリング性には鋼中Sが影響し、その原因はスケール/鋼界面に生成する低融点FeO/FeS共晶化合物にあると言われている^{3)・4)}。しかし、S添加でデスクーリング性が劣化するとも³⁾、向上するとも⁴⁾言われ、その効果は不明確である。

また、Sを含む鋼の高温酸化スケール構造の研究は、ステンレス鋼に関して多くの研究があるが⁵⁾、普通鋼に関する研究^{3)・4)・6)}は少ない。さらに、SO₂中の高温腐食においては、FeO/FeS共晶化合物の生成機構が提案されているが⁷⁾、本研究のようにSを鋼中に含む場合の生成機構は未だ提案されていない。

そこで、本章では、まず上述の赤スケール生成機構¹⁾との関連に注目して、熱間圧延後の赤スケール面積に及ぼす鋼中Sの影響を明らかにする。また、Si, Mn, S含有鋼のスケール/鋼界面におけるFeSの生成機構を述べる。

2. 実験方法

Table 4-1に供試鋼の化学成分を示す。S1~8鋼はSi, S量を変え、真空溶解して得た50kgの鋳塊を900℃以上の熱間鍛造で厚さ40mmに仕上げた後、スケール除去のために表面を研削して厚さ30mmとし、赤スケール再現試験用母材とした。

デスクーリング・圧延試験のための設備は、第2, 3章で用いた設備と同様である²⁾。加熱炉の雰囲気も、今までと同様に実機における燃焼式加熱炉の雰囲気を模している。また、エッジャー、デスクーラー、圧延機間はマニプレータにより試験片を0.5m/sで搬送した。高圧水デスクーラーの仕様も第3章と同じである。圧延機出側には水冷スプレーを設置し、試験終了後のスケールの状態を凍結するために試験片を水冷した。

試験方法の模式図をFig. 4-1に示す。まず、試験片を炉内で1220℃または1260℃に加熱(酸

化)、2h保持して1次スケールを生成させた後、1次スケールを高圧水を用いてデスクーリングし、30から25mm厚まで圧延した。さらに40s待機して2次スケールを発生させ、再度デスクーリングを行って圧延・水冷した。また、加熱(酸化)前のスラブ表面に熱電対を溶着し、加熱炉にて1260℃で2h酸化させ、炉から抽出し、1次デスクーリング直前の温度を測定したところ1147℃であった。このことは、第1回目のデスクーリングが明らかに共晶化合物が凝固した状態で行われたことを示している。

一部については、赤スケール再現試験の他に1次スケールの状態を調べるためにスラブを加熱炉で酸化させた後空冷した。それらのスケール/鋼界面について、光学顕微鏡観察、SEM(反射電子像)観察、TEM観察、EPMAによる元素分析を行った。

Table 4-1 Chemical composition of steels (mass %)

Steel	C	Si	Mn	S	Al	N
S1	0.093	0.53	1.52	0.0100	0.053	0.0015
S2	0.095	0.53	1.52	0.0200	0.056	0.0015
S3	0.100	0.54	1.49	0.0560	0.052	0.0024
S4	0.098	0.54	1.48	0.1100	0.051	0.0016
S5	0.100	1.62	1.53	0.0130	0.055	0.0010
S6	0.100	1.62	1.54	0.0220	0.057	0.0008
S7	0.100	1.62	1.51	0.0560	0.052	0.0012
S8	0.100	1.63	1.52	0.1100	0.052	0.0010

P<0.001% Ni:~0.020%

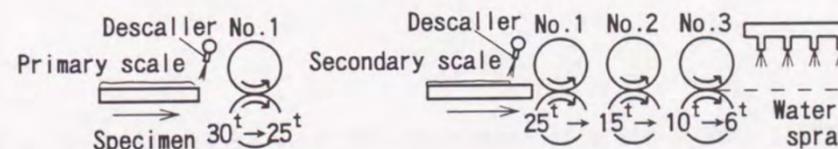


Fig. 4-1 Schematic illustration of experimental procedure. The slabs were heated at 1220 or 1260℃ for 2h in an atmosphere of 77.1%N₂+14.3%H₂O+8.6%CO₂. After 1 pass rolling, the slabs were oxidized in air for 40s before the secondary descaling. Descaling pressure was 15MPa.

3. 実験結果

3. 1. 赤スケール面積率に及ぼす鋼中Sの影響

Fig. 4-2は0.5%Si鋼をベース鋼としてS量を変えたS1~4鋼を1220℃で加熱（酸化）後、赤スケール再現試験を行った後の鋼板表面性状である。S量の増加と共に赤スケールの面積率が減少していく様子がわかる。Fig. 4-3は1.5%Si鋼をベース鋼とした場合である。赤スケールの面積率の減少が0.5%Si鋼ベースと比べて鈍ることがわかる。Fig. 4-4は0.5%Si鋼ベースで加熱（酸化）温度を1260℃に上げた場合である。赤スケール面積率が顕著に減少していることがわかる。Fig. 4-5は1.5%Si鋼ベースで加熱（酸化）温度を1260℃に上げた場合である。この場合は今までのようにS量と共に赤スケール面積率が単調に減少しない。この理由はわからない。Fig. 4-6は赤スケール再現試験後の赤スケール面積率に及ぼすSi量、S量およびスラブ加熱温度（酸化温度）の影響をまとめたものである。S量の増加と共に赤スケール面積率が減少する。その度合いはSi量が高いほど小さく、スラブ加熱温度（酸化温度）が高いほど大きいことがわかる。一方、Sの増量は熱間脆化を招くことが良く知られているが⁸⁾、今回用いた高Mn鋼ではMnがMnSとしてSを固定するので、全く熱間割れは認められなかった。

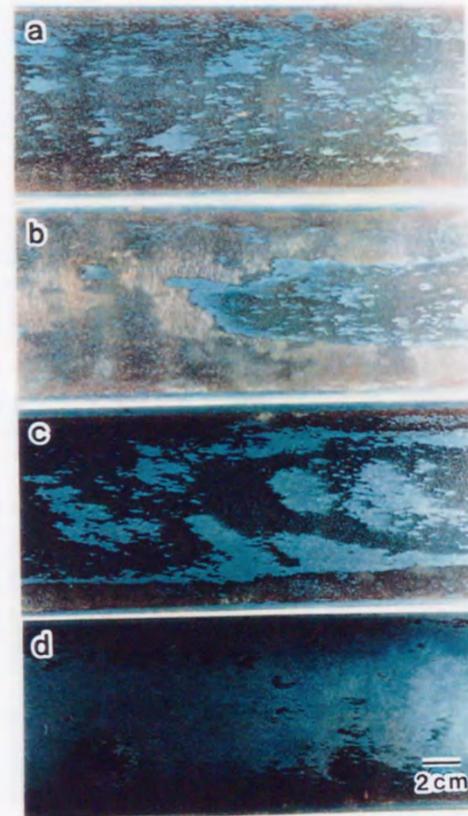


Fig. 4-2 Effect of S on the appearance of 0.1%C-0.5%Si-1.5%Mn-0.02%Ni steel sheets after red scale reproduction test. The slabs were oxidized at 1220℃ for 2h before hot rolling.

S(wt%) (a)Steel 1: 0.010 (b)Steel 2: 0.020
(c)Steel 3: 0.055 (d)Steel 4: 0.110

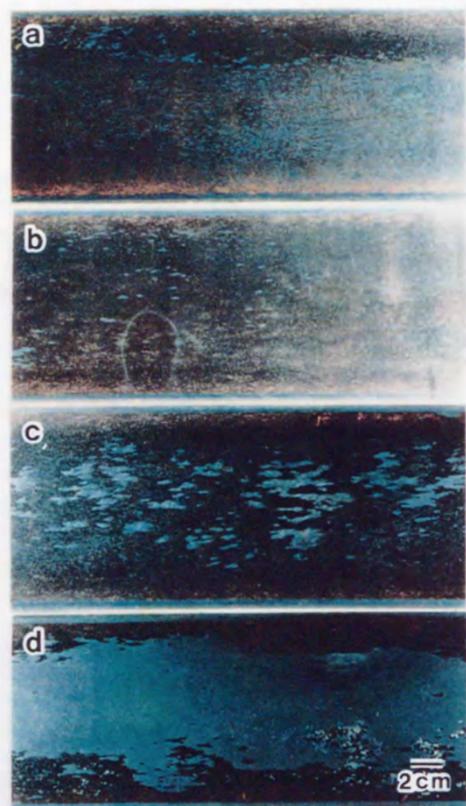


Fig. 4-3 Effect of S on the appearance of 0.1%C-1.5%Si-1.5%Mn-0.02%Ni steel sheets after red scale reproduction test. The slabs were oxidized at 1220°C for 2h before hot rolling.

S(wt%) (a)Steel 1: 0.010 (b)Steel 2: 0.020
(c)Steel 3: 0.055 (d)Steel 4: 0.110

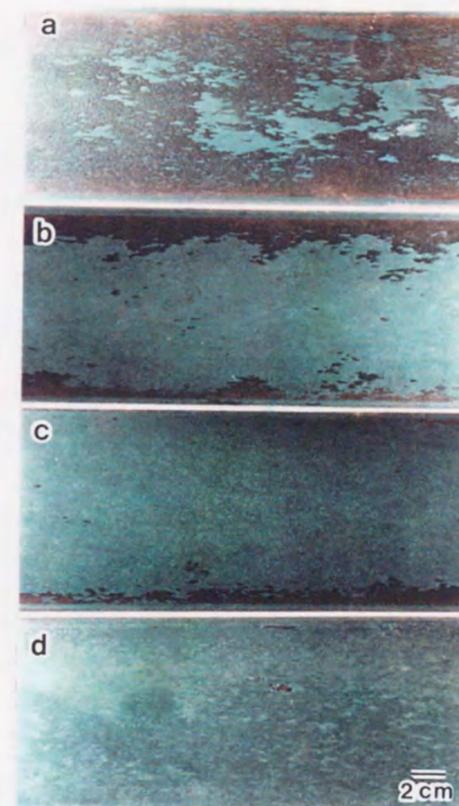


Fig. 4-4 Effect of S on the appearance of 0.1%C-0.5%Si-1.5%Mn-0.02%Ni steel sheets after red scale reproduction test. The slabs were oxidized at 1260°C for 2h before hot rolling.

S(wt%) (a)Steel 1: 0.010 (b)Steel 2: 0.020
(c)Steel 3: 0.055 (d)Steel 4: 0.110

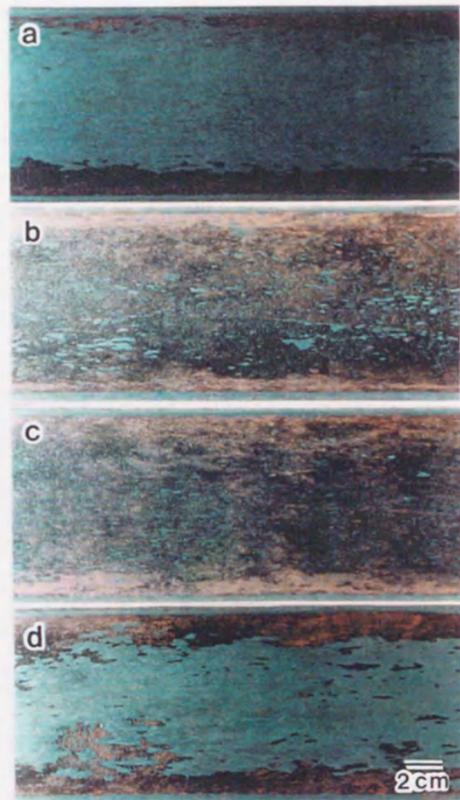


Fig. 4-5 Effect of S on the appearance of 0.1%C-1.5%Si-1.5%Mn-0.02%Ni steel sheets after red scale reproduction test. The slabs were oxidized at 1260°C for 2h before hot rolling.

S(wt%) (a)Steel 1: 0.010 (b)Steel 2: 0.020
(c)Steel 3: 0.055 (d)Steel 4: 0.110

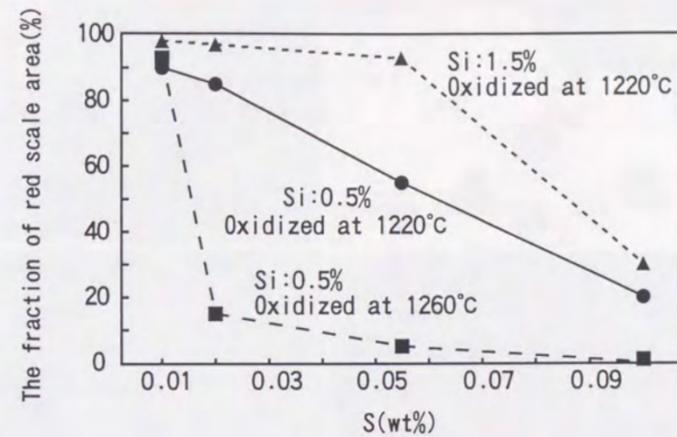


Fig. 4-6 Effect of Si,S and oxidation temperature on the fraction of red-scale area after red scale reproduction tests.

3. 2. スケール構造に及ぼす鋼中Sの影響

Fig. 4-7にスケール/鋼界面近傍におけるSEM観察および主要元素の面分析結果を示す。FeO/Fe₂SiO₄共晶に加えて、FeO/鋼界面もしくはFe₂SiO₄/鋼界面に硫化物の存在が認められた。また、内部酸化物はコントラストの異なる2つの部分からなり、Mnの富化部分とMn, Siの同時富化部分が存在することがわかった。さらに、それぞれの元素に関して、各相の定量分析を行った結果をFig. 4-8に示す。Sは白っぽい④番の相に濃化している。ただし、この中のMn量は少なく、ほぼFeとSからなることがわかる。Mnは内部酸化物⑤番に多く濃化している。内部酸化物を抽出レプリカで採取し、TEM観察を行った結果、Fig. 4-9に示すように、(Fe, Mn)₂SiO₄であることが判明した。このことより、Mn, Siの同時富化部分はこの化合物であると考えられる。また、Mnだけの富化部分は(Fe, Mn)Oであろう。

以上より、Fig. 4-8の①~⑤の相を推定すると、①鋼、②FeO、③Fe₂SiO₄、④FeS、⑤(Fe, Mn)O/(Fe, Mn)₂SiO₄と判断される。

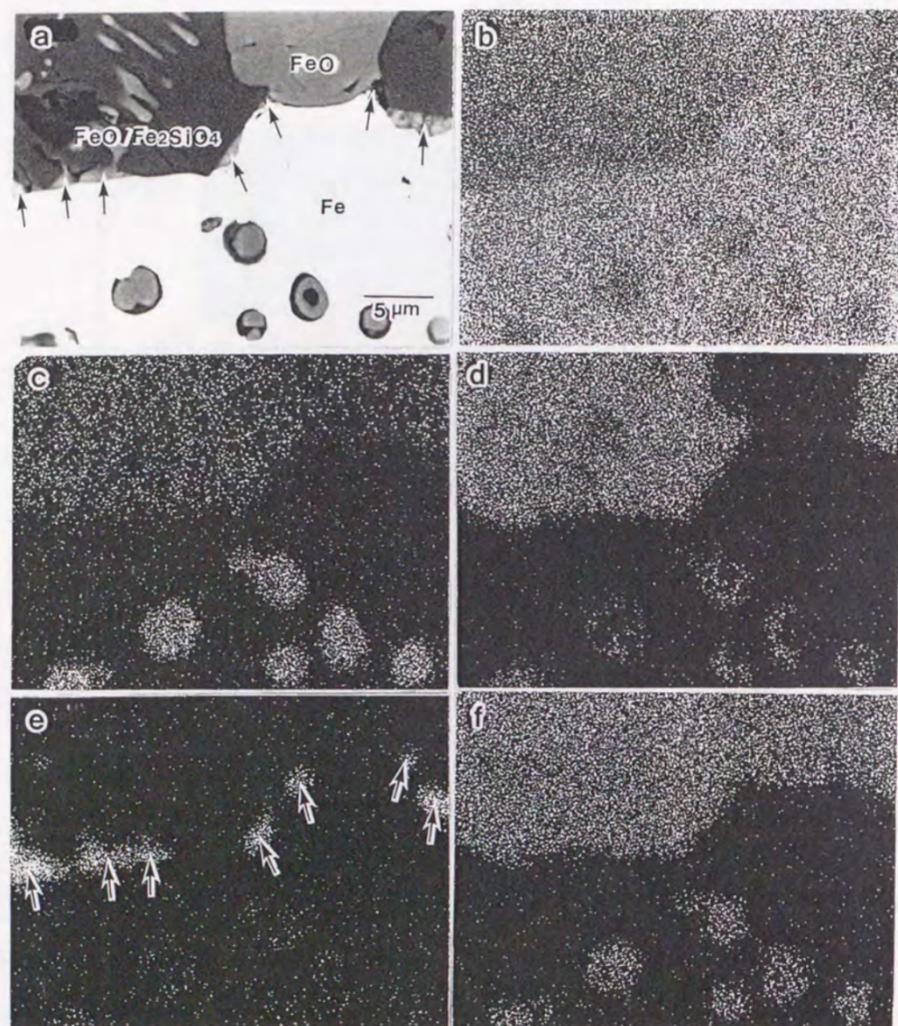
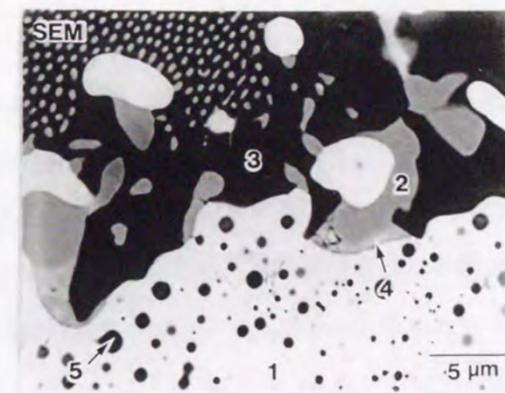


Fig. 4-7 Back scattered electron image, Fe, Mn, Si, S and O-K α mappings near the scale/steel interface of 1.5%Si-0.1%S steel oxidized at 1220°C for 2h.
 (a) SEM micrograph. (b) Fe-K α image.
 (c) Mn-K α image. (d) Si-K α image.
 (e) S-K α image. (f) O-K α image.



	(wt%)				
	①Steel	②FeO	③Fe ₂ SiO ₄	④FeS	⑤(Fe, Mn) ₂ SiO ₄
Fe	96.00	98.02	74.38	71.99	51.08
Mn	1.36	1.53	2.49	0.53	19.12
Si	1.64	0.38	23.00	0.05	29.63
S	0.07	0.07	0.12	27.44	0.17

Fig. 4-8 SEM micrograph and EPMA analysis of each phase near the scale/steel interface of 1.5%Si-0.1%S steel oxidized at 1220°C for 2h.

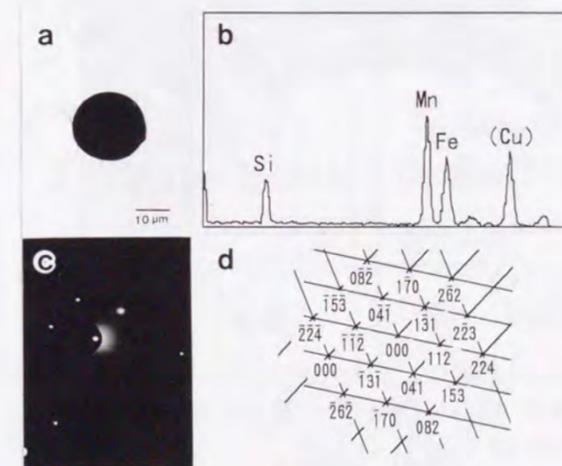


Fig. 4-9 Identification of internal oxides.
 (a) TEM micrograph.
 (b) EDX spectrum.
 (c) Electron diffraction pattern.
 (d) Schematic representation of (c), showing (Mn, Fe)₂SiO₄.

3. 3. スケール構造に及ぼす加熱温度の影響

Fig. 4-10に、異なる温度で加熱（酸化）後の0.5%Si鋼のスケール／鋼界面付近における断面組織を示す。1260℃加熱材の方が1220℃加熱材よりも内部酸化が深く進行しており、内部酸化物の大きさも大きい。また、界面の凹凸が激しい。

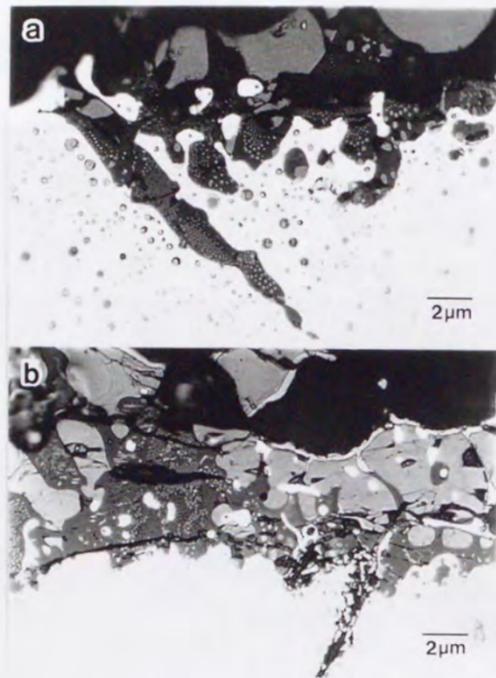


Fig. 4-10 Effect of oxidation temperature on internal oxidation in the vicinity of scale/steel interface of 0.5%Si-0.020%S steels.
(a)Oxidized at 1260°C for 2h.
(b)Oxidized at 1220°C for 2h.

4. 考察

4. 1. Sの存在状態に関する熱力学的考察

FeSを生成したSは鋼中に存在するMnSから供給されたと考えるのが妥当である。このようなSの存在状態について熱力学計算ソフトMALT⁹⁾で計算した化学平衡図による考察を行った。

まず、1220℃におけるMn-S-OおよびMn-Si-S-O系化学平衡図をFig. 4-11に示す。横軸は酸素ポテンシャル、縦軸は硫黄ポテンシャルである。Mnの活量は重量%を原子%になおしたそのままの値を用い、 $\log a_{Mn} = -1.83$ とした。これはFe-Mn間の相互作用が小さく、Fe-Si間の相互作用に比べて1/100程度であるからである¹⁰⁾。また、Siの活量を $\log a_{Si} = -5.12$ として計算した。これらの図はMnSは酸素分圧がある量を越えると分解し、MnOまたは Mn_2SiO_4 となることを示している（矢印）。また、この反応はスケール／鋼界面に相当する Fe_2SiO_4/Fe の平衡酸素分圧（破線）よりも低酸素分圧側で生じることがわかる。したがって、鋼の表面近傍において酸素によるMnSの分解反応が起こっていると考えられ、実験結果とも一致する。

なお、ここで用いた鋼中におけるSiの活量、 $\log a_{Si} = -5.12$ はSi量を1.5wt%として下記の式で計算した¹¹⁾。

$$\log a_{Si} = \log(Si \text{ (at\%)}) + \log f_{Si}^{Fe-Si} \quad (1)$$

$$\log f_{Si}^{Fe-Si} = -4540/T - 0.549 \quad (2)$$

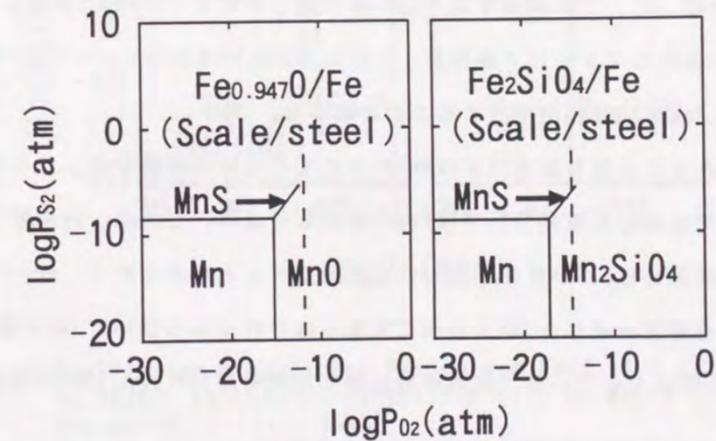


Fig. 4-11 Equilibrium diagram for Mn-S-O and Mn-Si-S-O systems at 1220°C calculated by MALT2.
 $\log a_{Mn} = -1.83$ (Mn:1.5wt%), $\log a_{Si} = -5.12$ (Si:1.5wt%)
Arrows show that MnS decomposes with increasing O_2 partial pressure and it becomes MnO or Mn_2SiO_4 in the steel just below the scale.

Mn₂SiO₄の代わりにMnOとして計算しても、同様の結果が得られる。Fig. 4-12に鋼の表面近傍におけるMnSの分解反応の模式図を示す。

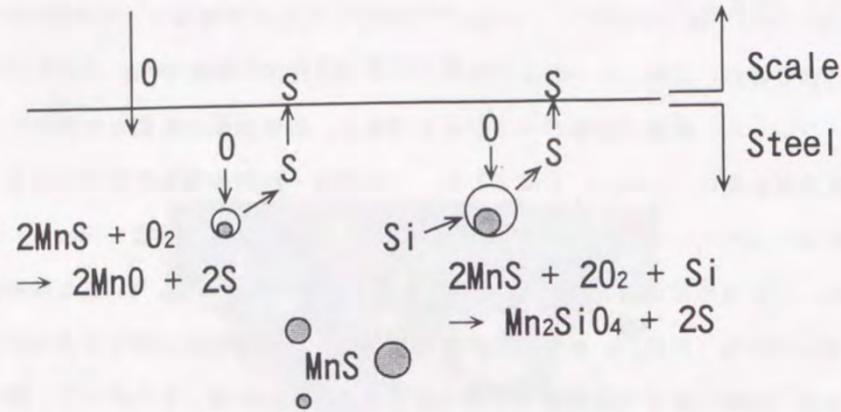


Fig. 4-12 Schematic illustration of decomposition reaction of MnS in the steel just below the scale.

次に、MnSの分解反応で発生し、スケール/鋼界面に達したSの状態について議論する。Fig. 4-13は1220°CにおけるFe-S-OおよびFe-Si-S-O系化学平衡図である。Siの活量はlog a_{Si} = -5.14として計算した。この計算では、SiO₂が生成してもすぐにFeOと反応してFe₂SiO₄になるとした。この図からスケール/鋼界面、すなわちFeO/FeまたはFe₂SiO₄/Fe界面における硫黄分圧の上昇(矢印)でFeSが生成することがわかる。

FeSが生成するために必要な硫黄分圧はMnSが生成するための硫黄分圧よりも高い。したがって、MnSの分解で生成した硫黄分圧ではFeSは生成し得ない。これは、内部酸化物(Fe, Mn)O/(Fe, Mn)₂SiO₄の周囲にはFeSが存在しないことと対応すると考えられる。FeSが生成するためには多数のMnSの分解で生成したSが1カ所に集まらなければならない。Sは熔融状態のFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物中に入っていく、加熱炉抽出後の冷却時にFeO, Fe₂SiO₄が晶出の後、FeSとして晶出する。

ここで、考慮しなければならないのは、スケール/鋼界面においてMnSとFeSのどちらが安定かという問題である。下記の反応を考えると、



1220°Cでは、



となり、反応は右に進行する。これはMnがSiと共に複合酸化物を作って安定化するためと考えられる。

実際には各化合物どうしがお互いに固溶しており、正確な取り扱いは極めて困難である。しかし、高Mn鋼であってもスケール/鋼界面でFeSが生成する現象は式(3)の反応で説明できると考えられる。

以上の結果をまとめたものがFig. 4-14である。まず鋼中Sは少なくとも加熱初期にはMnSとして存在している。表面近傍において、MnSは鋼中の酸素ポテンシャルでも分解する。このとき生じたSはスケール/鋼界面に達し、そこでの硫黄ポテンシャルを上げる。それにより、酸素レベルの比較的低いこの界面ではFeSが生成する。また、スケール上層では酸素分圧が高いので反応が左に進行し、FeSは安定に存在し得ない。

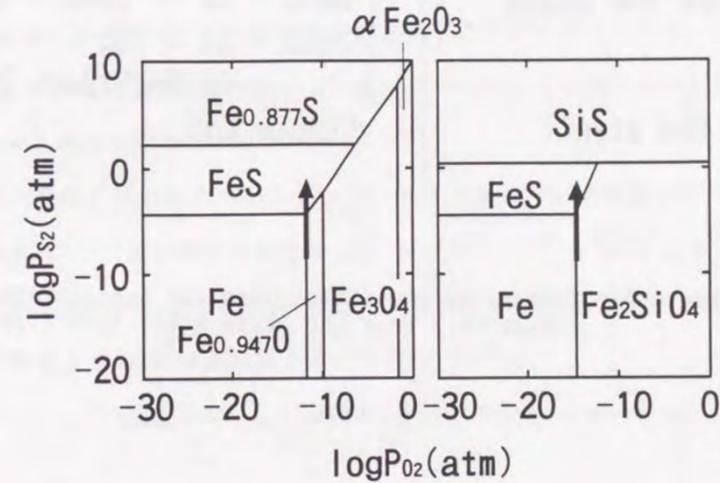


Fig. 4-13 Equilibrium diagram for Fe-S-O and Fe-Si-S-O systems at 1220°C calculated except for SiO₂ by MALT2. log a_{Si} = -5.12 (Si:1.5wt%) Arrows show that FeS forms with increasing S₂ partial pressure at the FeO/Fe or Fe₂SiO₄/Fe equilibrium O₂ partial pressure corresponding to the scale/steel interface.

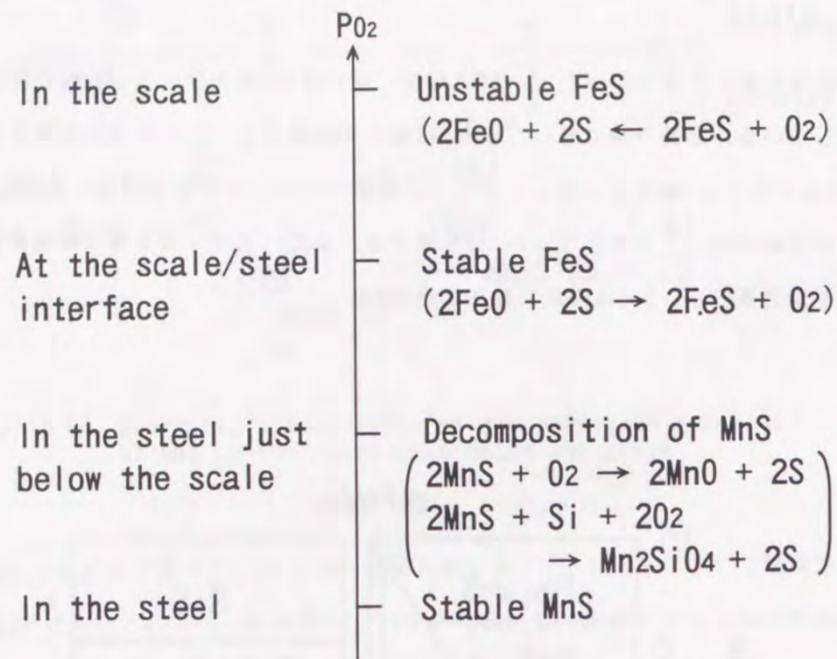


Fig.4-14 Summary of the thermodynamical equilibrium states of S near the scale/steel interface.

4. 2. Si添加鋼板のデスケーリング性に及ぼすSの影響

本章で用いた試験片は、実機スラブに比べてはるかに小さく、温度低下が大きい。加熱（酸化）温度が1260℃の場合、第1回目のデスケーリング直前の試験片の表面温度を測定すると1147℃で、FeO/Fe₂SiO₄の共晶点(1173℃)を大きく下回っており、この化合物が完全に凝固した状態でデスケーリングされている。1220℃加熱（酸化）の場合も同じである。

著者らは、FeO/Fe₂SiO₄化合物の存在下におけるデスケーリング性とデスケーリング温度との関係について検討し、共晶点以下でデスケーリングすると、この化合物の高温強度が高いため高圧水スプレーによる大きな衝撃、熱応力でも除去できないことを報告した¹¹。したがって、共晶点以上でデスケーリングした場合には除去可能な部分が発生し、共晶点直上でデスケーリングするとむらが発生する。また、共晶点より上でデスケーリング温度を上げるとデスケーリングされる面積が増加し、黒スケール面積率が増える。本研究のようにSi添加鋼にSを添加すると、スケール/鋼界面においてFeSが生成し、FeO/FeS共晶（共晶点：940℃）化合物となり（Fig. 4-15¹²⁾）、スケール/鋼界面が熔融状態のため、デスケーリング性が向上する。これがS添加によって黒スケール面積率が増加する理由と考えられる。したがって、S/Si比を上げるとデスケーリング性が向上するのは上述の共晶化合物の生成に寄与するFeSの量が増加するためと考えられる。

また、加熱（酸化）温度を上げるとデスケーリング性が向上する原因もスラブ加熱中の酸化反応で生成するFeSの量が増加するためと考えられる。そのことはFig. 4-10に示す内部酸化の度合いの差から判断される。この差はMnSの分解反応の度合いの差につながり、1260℃酸化の方が1220℃酸化よりもFeSの生成量が多いと考えられる。

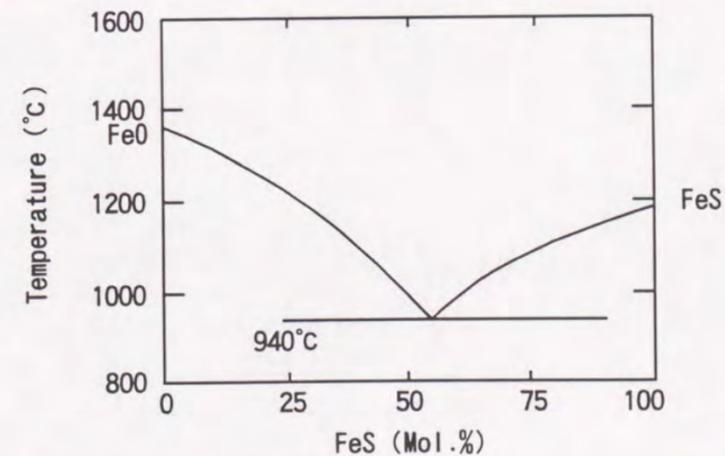


Fig.4-15 Phase diagram in FeO-FeS system¹²⁾.

5. 結論

Si添加熱延鋼板で多発する赤スケールに及ぼす鋼中Sの影響について調査し、以下のような結論を得た。

(1) Si添加鋼にSを添加すると、添加しない場合に比べてデスケリング性が向上する。その度合いはS/Si比が大きいほど大きい。また、加熱（酸化）温度が高いほど大きい。

(2) EPMAでスケール断面の元素分析を行った結果、以下のことがわかった。Si添加鋼の場合、スケール/鋼界面に、FeO/Fe₂SiO₄共晶が生成するが、Sを添加した場合、FeOまたはFe₂SiO₄よりも鋼側に硫化物が生成する。また、内部酸化物はMnを多く含んだ(Fe, Mn)O/(Fe, Mn)₂SiO₄共晶化合物である。

(3) Mnが1.5wt%にもかかわらずスケール/鋼界面において、硫化物はMnSでなくFeSとして存在する。

(4) 熱力学データベースMALT2により計算した化学平衡図を用いてSの存在状態を考察した。鋼表面近傍のMnSは酸素によって分解され、MnOまたはMn₂SiO₄となる。この反応で発生したSはスケール/鋼界面に達し、FeSとなる。スケール上層においては酸素分圧が高すぎてFeSは存在し得ない。このように、熱力学的にも実際の現象を説明できる。

(5) S添加によってSi添加鋼板のデスケリング性が向上するのはFeO/Fe₂SiO₄共晶（共晶点：1173℃）よりも鋼側にFeSが生成してFeO/FeS共晶（共晶点：940℃）となり、スケール/鋼界面が熔融状態のままデスケリングされるためである。

(6) 加熱温度の上昇とともにデスケリング性が向上するのは、スケール/鋼界面のFeSの量が増加するためと考えられる。

6. 参考文献

- (1) T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara: Iron Steel Inst. Jpn. Int., **34** (1994), 906.
- (2) 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.
- (3) A. K. Ghosh, et al.: Iron Steel, **42** (1969), 151.
- (4) 森田正彦, 西田稔, 田中智男: 鉄と鋼, **68** (1982), S438.
- (5) 例えば, 富士川尚男, 村山順一郎, 藤野允克, 諸石大司, 庄司雄次: 鉄と鋼, **67** (1981), 159.
- (6) E. Scheil and K. Kiwit: Arch. Eisenhüttenwes., **9** (1936), 405.
- (7) 例えば, 黒川一哉, 成田敏夫, 西田恵三: 防食技術, **30** (1981), 396.
- (8) 例えば, K. Yasumoto, Y. Maehara, S. Ura and Y. Ohomori: Mater. Sci. Technol., **1** (1985), 111.
- (9) 日本熱測定学会・熱力学データベース作業グループ: パソコン用熱力学データベース「MALT2」(1992).
- (10) 西沢泰二: 日本金属学会報, **12** (1973), 197.
- (11) W. C. Leslie: "Nitrogen in Ferritic Steels", AIME (1959), 25.
- (12) P. Asanti and E. J. Kohlmeier: Z. Anorg. Chem., **265** (1951), 94.

第5章 Si添加熱延鋼板の赤スケール疵発生に及ぼすPの影響

1. 緒言

著者らは、今まで島状スケールの再現試験に成功し、そのメカニズム^{1), 2), 3)}および鋼中添加元素の影響^{4), 5)}を詳しく調査してきた。第4章ではSの効果について述べたが、Sを多量に添加するとMnSの量が増加する。MnSはA系介在物として熱間圧延中に伸ばされ、機械的性質を劣化させるため、表面疵除去だけのためにSを添加するわけにはいかない。したがって、S添加は実用上問題がある。したがって、S以外で同様の効果を有し、鋼の機械的性質を阻害しない元素を探す必要がある。製鉄所では経験的に島状スケールに対するP添加の効果が知られている。Pは固溶強化元素として知られており、Sと比べて機械的性質を悪化させる第2相を作りにくい。したがって、P添加はS添加と比べて現実的である。本章では鋼中Pの影響を調べた結果について述べる。

2. 実験方法

Table 5-1に供試鋼の化学成分を示す。Si, P量を変え、Niを0.02wt%添加して、真空溶解した50kg鋼塊を熱間鍛造で厚さ40mmに仕上げた後、スケール除去のために表面を研削して厚さ30mmとし、島状スケール再現試験用母材とした。ここでNiを添加したのは、現場材が必ずこの程度の量のNiを不純物として含んでおり、そのことが島状スケール発生原因の1つになっていることを考慮したためである⁵⁾。

Table 5-1 Chemical compositions of the used steels (mass%).

STEEL	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Ni
P1	0.100	0.51	1.52	0.009	0.0006	0.053	0.02
P2	0.098	0.50	1.51	0.018	0.0004	0.057	0.02
P3	0.095	0.50	1.52	0.050	0.0004	0.051	0.02
P4	0.100	0.51	1.55	0.099	0.0004	0.054	0.02
P5	0.100	1.58	1.53	0.008	0.0003	0.051	0.02
P6	0.100	1.56	1.50	0.018	0.0004	0.051	0.02
P7	0.100	1.58	1.52	0.050	0.0005	0.052	0.02
P8	0.100	1.57	1.52	0.100	0.0004	0.053	0.02

デスケーリング・圧延試験のための設備は、第2, 3, 4章で用いた設備と同様である⁶⁾。加熱炉の雰囲気も、今までと同様に実機における燃焼式加熱炉の雰囲気を模している。また、エッジャー、デスケラー、圧延機間はマニプレータにより試験片を0.5m/sで搬送した。高圧水デスケラーの仕様も第3, 4章と同じである。圧延機出側には水冷スプレーを設置し、試験終了後のスケールの状態を凍結するために試験片を水冷した。

島状スケール再現試験方法の模式図をFig. 5-1に示す。試験片を1220℃および1260℃で加熱、2h保持してスケール（以下1次スケールと呼ぶ。）を生成させた。1次スケールの生成した試験片はエッジャーでスケールを浮き上がらせ、高圧水を用いてデスケーリングし、圧延（30t→25t）した。さらに40s待機して再びスケール（2次スケール）を発生させ、再度デスケーリングを行って3パスの圧延を行い、水冷した。

前章^{1), 2)}において、1260℃に加熱したスラブを第1回目にデスケーリングする際のスケール/鋼界面近傍における温度は、FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物の融点より低い、1147℃であることを報告した。本章においても、スラブ加熱温度は1220℃および1260℃なので、第1回目のデスケーリングは明らかに共晶点1173℃以下と判断される。

一部については、再現試験の他に1次スケールの状態を調べるために試験用母材を加熱炉で酸化させた後空冷した。それらのスケール/鋼界面について、光学顕微鏡観察、SEM（反射電子像）観察、EPMAによる元素分析を行った。

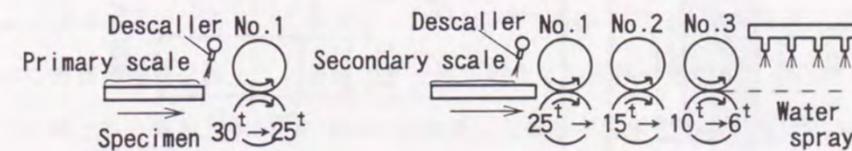


Fig. 5-1 Schematic illustration of red scale reproduction test. The slabs were heated at 1220 and 1260℃ for 2h in an atmosphere of 77.1%N₂+14.3%H₂O+8.6%CO₂. After 1 pass rolling, the slabs were oxidized in air for 40s before the secondary descaling. Descaling pressure was 15MPa.

また、1次スケール中のSi、P濃化部は上層FeO部とは分離し難いため、元素分析はできても、状態分析や融点測定ができない。そこでFe-Si-P複合酸化物について詳しく調査するために、Fe、Fe₃O₄、SiO₂、P₂O₅の試薬粉末を種々の割合で混ぜた後、Fig. 5-2に示すFeのつばに詰めて封入し、1200℃のAr雰囲気中で1H保持した後、水中に焼き入れた。試薬の混合方法をTable 5-2に示す。金属Feが十分余るようにし、FeO/Fe₂SiO₄の共晶組成⁶⁾をベースにSiO₂の一部がP₂O₅で置換されるようにSiO₂とP₂O₅の試薬の混合比を変えている。このようにして合成したスケールのSEM観察、EPMAによる元素分析、X線回折、およびDSC(示差走査熱量計)による熱分析を行った。

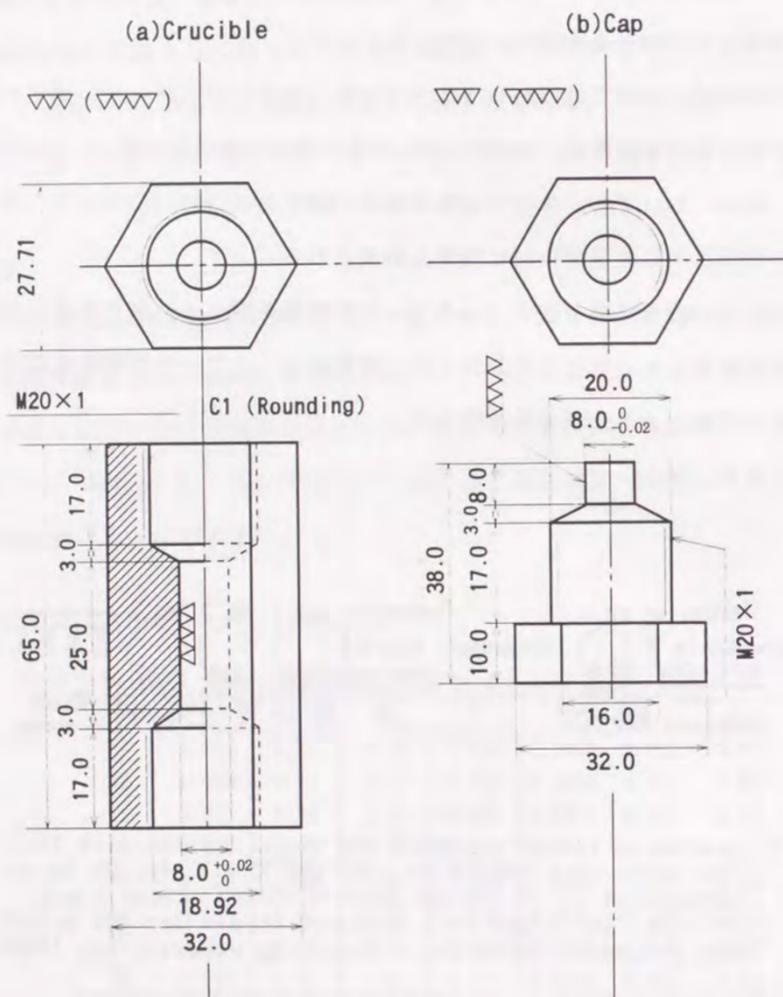


Fig.5-2 Projection of the crucible and the cap for synthesizing the Fe-Si-P-O scale. (Scale:1/1, Material:SS41)

Table 5-2 Weights of starting reagents mixed for synthesis of Fe-Si-P scales and expected chemical compositions converted to FeO, SiO₂ and P₂O₅.

No.	Weights of starting reagents for synthesis of the scales (g)				Expected chemical compositions of the synthesized scales (mass%)			
	Fe	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	P ₂ O ₅	FeO	SiO ₂	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ /(SiO ₂ +P ₂ O ₅)
(1)	16.0	16.0	6.0	0.0	76.8	23.2	0.0	0.0
(2)	16.0	16.0	5.5	0.5	76.8	21.3	1.9	8.3
(3)	16.0	16.0	5.0	1.0	76.8	19.3	3.9	16.3
(4)	16.0	16.0	4.5	1.5	76.8	17.4	5.8	25.0
(5)	16.0	16.0	4.0	2.0	76.8	15.5	7.7	33.3
(6)	16.0	16.0	3.5	2.5	76.8	13.5	9.7	41.7

3. 実験結果

3. 1. Si添加鋼板の赤スケール面積率に及ぼす鋼中Pの影響

Fig. 5-3は0.5%Si鋼をベース鋼としてP量を変えた鋼(P1~4)を1220℃で加熱(酸化)した後、島状スケール再現試験を行った後の鋼板表面性状である。デスケリングが正常に行われた場合には、再酸化で生じた青黒いFeOとなる。一方、デスケリング不良の場合は、残存スケールがロールで破碎され、 α -Fe₂O₃が生成するために赤スケールとなる^{11, 2)}。0.009%Pでも赤スケール面積率はかなり小さいが、P量が増加するとともに赤スケール面積率は減少し、0.099%Pでは鋼板の両端部にわずかに残存しているのみである。Fig. 5-4は1.5%Si鋼をベース鋼とした鋼(P5~8)を1220℃で加熱した場合の結果である。Pを0.1%まで増やしてもほとんどデスケリング性が改善されない。Fig. 5-5は0.5%Si鋼をベース鋼とした鋼(P1~4)を1260℃で加熱した場合の結果である。この場合、Pが0.009%でも赤スケール面積率が小さい。Pの増加とともに鋼板の端部に残っている赤スケールが消えていく様子がわかる。Fig. 5-6は1.5%Si鋼をベース鋼とした鋼種(P5~8)を1260℃で加熱した場合の結果である。0.008%Pでは90%以上赤スケールであるが、P量が増加するとともに赤スケール面積率は減少していき、0.1%Pでは80%以上黒スケールになっている。Fig. 5-7は島状スケール再現試験後の赤スケール面積率の変化を定量的に示したものである。基本的にはP量の増加と共に赤スケール面積率が低下する傾向にある。しかし、1.5%Si鋼をベースとした場合、1260℃から1220℃に加熱温度を下げるとP量を0.10%まで添加してもあまり効果が無い。一方、0.5%Si鋼をベースとした場合、1220℃から1260℃に加熱温度を上げると、より一層赤スケール低減効果がある。このように加熱温度によってもデスケリング性が変化することがわかった。

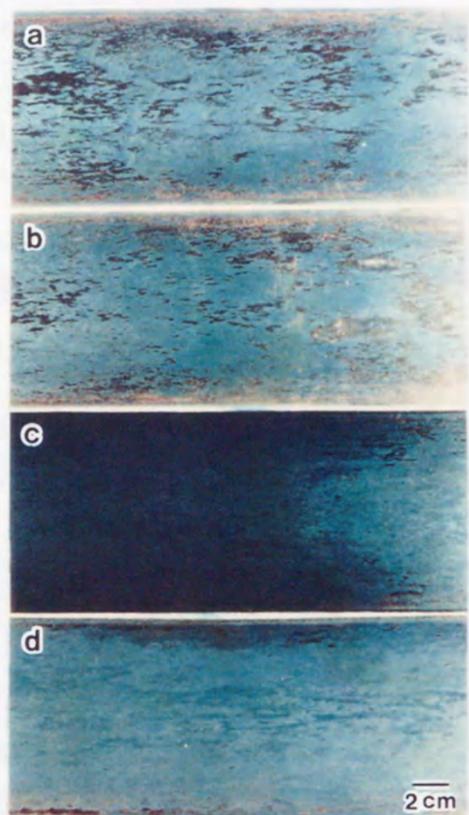


Fig. 5-3 Effect of P on the surface appearance of 0.5%Si-1.5%Mn steels after red scale reproduction test.

(a) 0.009%P (b) 0.018%P (c) 0.050%P (d) 0.099%P

Slab-reheating (oxidation) temperature: 1220°C

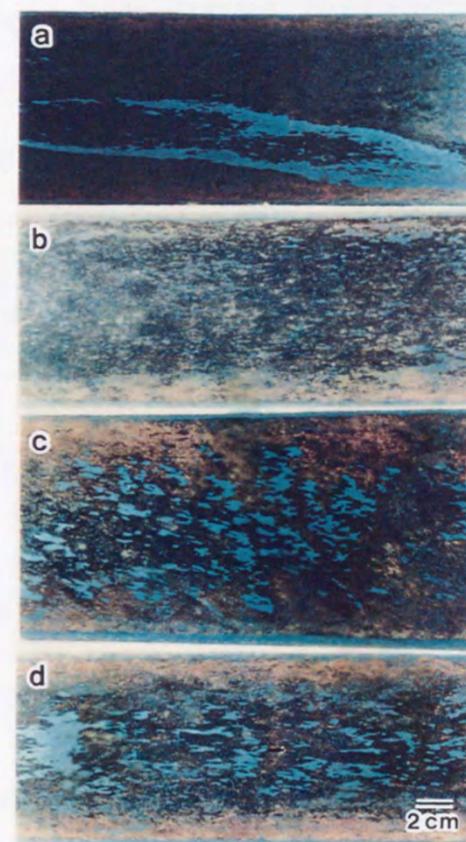


Fig. 5-4 Effect of P on the surface appearance of 1.5%Si-1.5%Mn steels after red scale reproduction test.

(a) 0.008%P (b) 0.018%P (c) 0.050%P (d) 0.100%P

Slab-reheating (oxidation) temperature: 1220°C

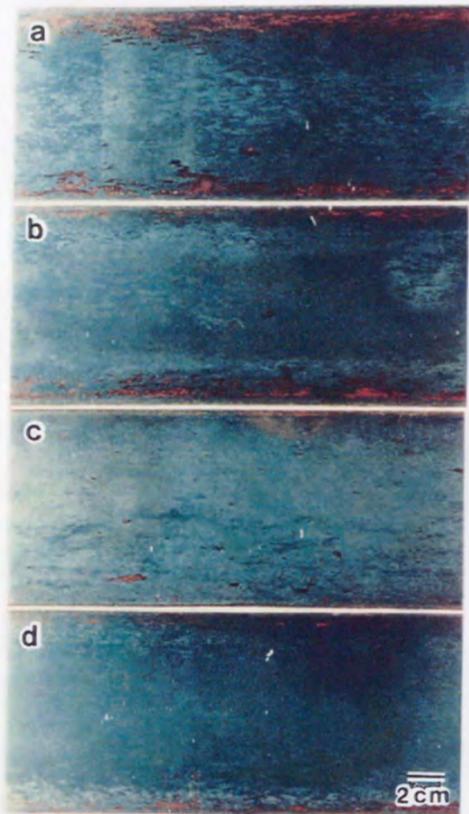


Fig. 5-5 Effect of P on the surface appearance of 0.5%Si-1.5%Mn steels after red scale reproduction test.

(a) 0.009%P (b) 0.018%P (c) 0.050%P (d) 0.099%P
Slab-reheating (oxidation) temperature: 1260°C

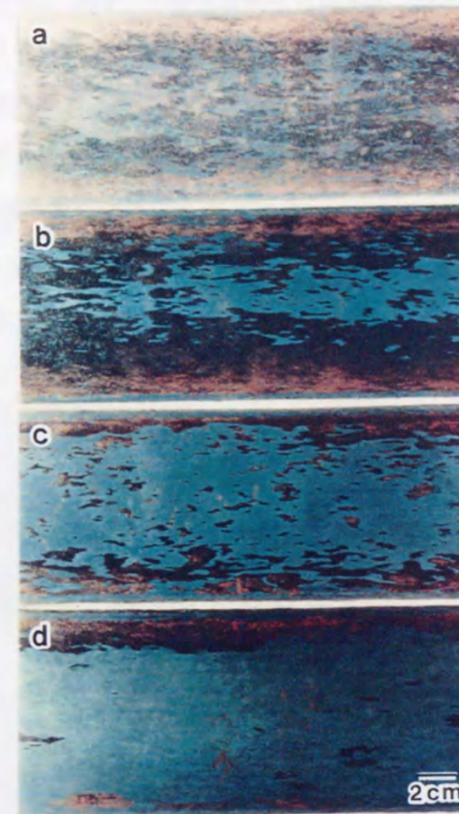


Fig. 5-6 Effect of P on the surface appearance of 1.5%Si-1.5%Mn steels after red scale reproduction test.

(a) 0.008%P (b) 0.018%P (c) 0.050%P (d) 0.100%P
Slab-reheating (oxidation) temperature: 1260°C

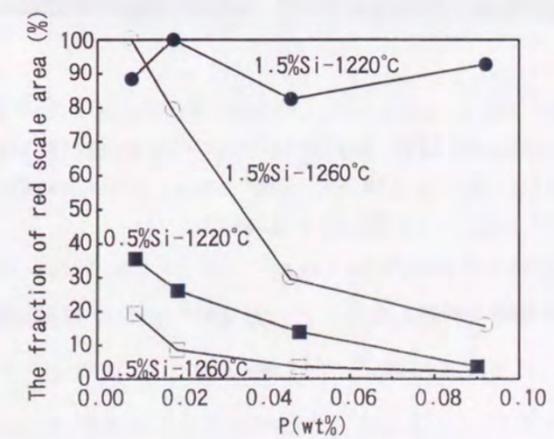


Fig. 5-7 Effect of Si, P and slab-reheating (oxidation) temperature on the fraction of red scale area after reproduction tests.

3. 2. Si添加鋼板のスケール構造に及ぼす鋼中Pの影響

Fig. 5-8は1.5%Si-0.05%P鋼を1220℃×2h酸化処理した後のスケール/鋼界面近傍の反射電子像および元素分布である。反射電子像だけで見ると、観察される酸化物はコントラストの異なる2種類の酸化物だけであり、何れの酸化物にもFeを含んでいる。今までの研究より¹⁾、コントラストの薄い方はFeOである。コントラストの濃い方の酸化物にはSiが濃化している。Pもコントラストの濃い酸化物中に存在しているが、濃化している部分とあまり濃化していない部分とがある。したがって、コントラストの濃い酸化物は2種類の相からなると予想され、Pがあまり濃化せず、FeとSiが濃化した相は Fe_2SiO_4 であろう¹⁾。

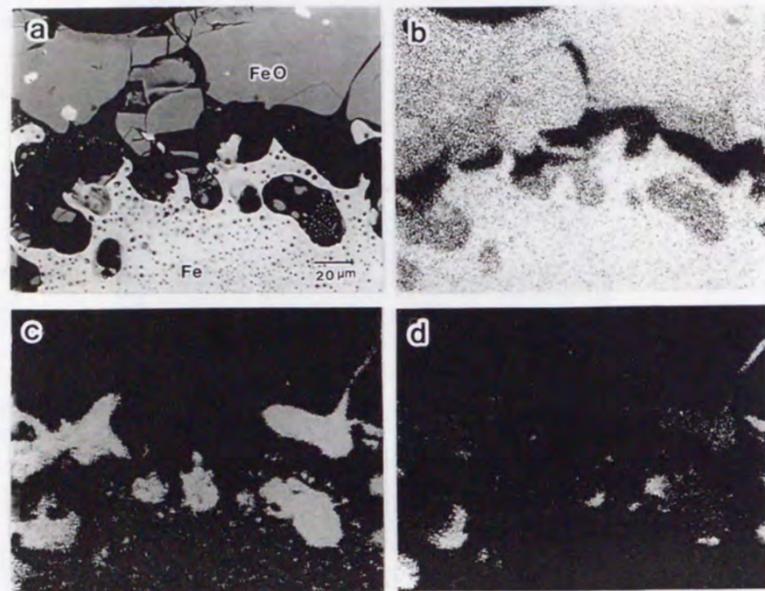


Fig. 5-8 SEM micrograph and EPMA analysis near the primary scale/steel interface of 1.5%Si-1.5%Mn-0.050%P steel after oxidation at 1220℃ for 2h in 77.1%N₂ + 14.3%H₂O + 8.6%CO₂.
 (a) Back scattered electron image (b) Fe-Kα X-ray image
 (c) Si-Kα X-ray image (d) P-Kα X-ray image

3. 3. Fe-Si-P複合酸化物の合成と元素分析

合成したFe-Si-P複合酸化物の断面SEM写真およびEPMAによる元素分析結果をFig. 5-9に示す。これはTable 5-2における試料(3)である。(a)の明るい粒子状の部分は金属Feである。それ以外は酸化物であるがそこにもFe元素が存在する。また、酸化物中にはSiも含まれているが、Pの濃化部分にはほとんどSiが濃化しておらず、明確に2相に分かれている。2相の酸化物の存在は1次スケールの分析結果(Fig. 5-8)と同じであるが、SiとPが明確に分かれている点異なる。

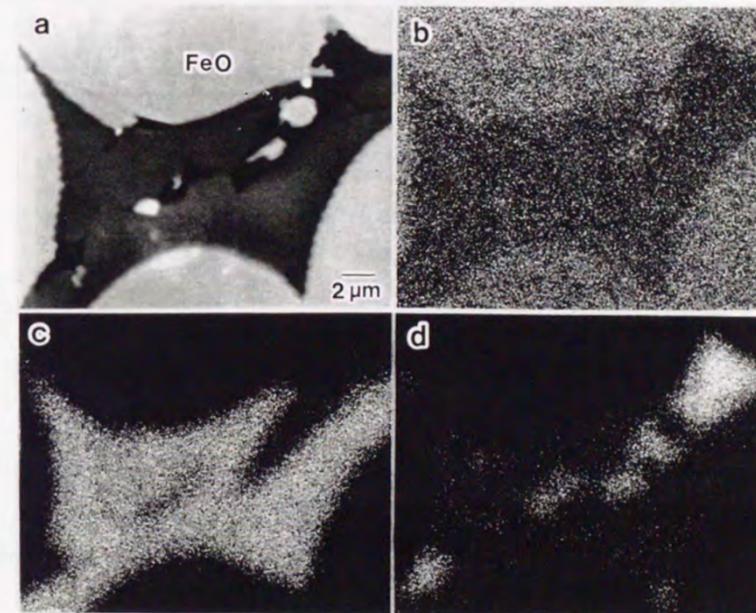


Fig. 5-9 SEM micrograph and EPMA analysis of the synthetic Fe-Si-P-O scale of sample (3).
 (a) Back scattered electron image (b) Fe-Kα X-ray image
 (c) Si-Kα X-ray image (d) P-Kα X-ray image

次にPを添加してない試料(1)およびPを添加した試料(5)の2種類の酸化物の粉末X線回折パターンをFig. 5-10に示す。試料(1)では、a軸、b軸、c軸がそれぞれ、0.610, 1.051, 0.482nmの斜方晶であり、 Fe_2SiO_4 であることがわかった。Fig. 5-7よりPも少し濃化しているが、固溶していると考えられる。一方、試料(5)もa, b, c軸がそれぞれ、0.608, 1.058, 0.479nmの斜方晶でほぼ同じ構造であることが判明した。

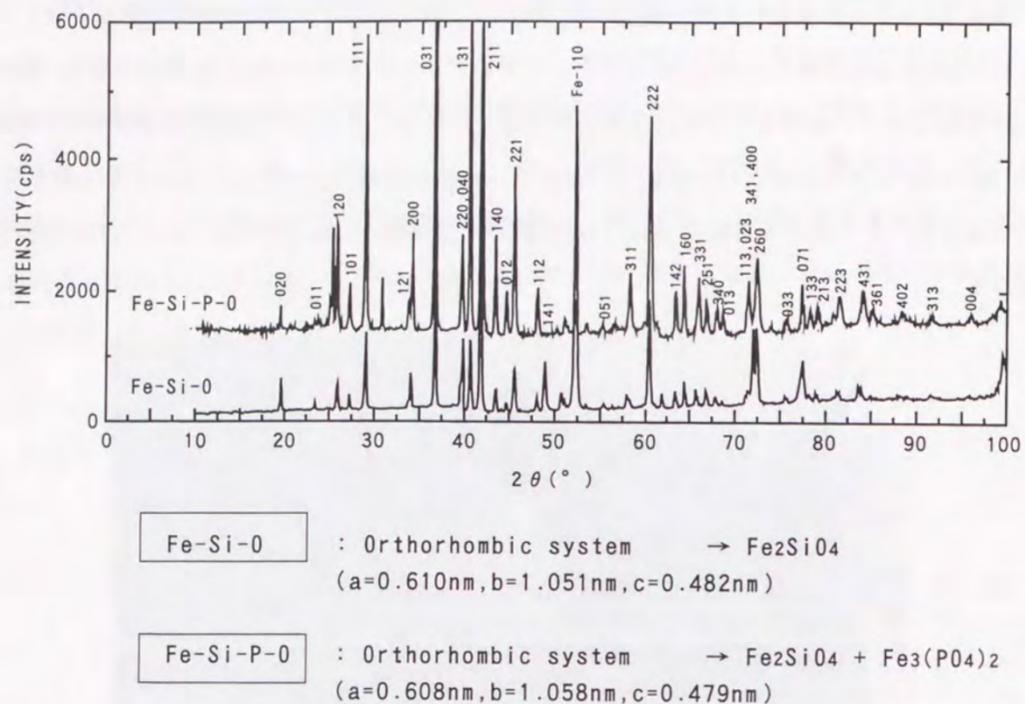


Fig. 5-10 X-ray diffraction patterns of the synthetic Fe-Si scale of sample (1) and Fe-Si-P scale of sample (5) representing that both have olivine structures.

Fig. 5-11に試料(1)および試料(5) (すなわち、Fe-SiおよびFe-Si-P酸化物)の赤外吸収スペクトルを示す。黒丸はSiO₄⁴⁻イオンによる吸収ピークである。いずれの試料でもほぼ同じ波数でこれらが観測される。これは、Fig. 5-8および9においてFe₂SiO₄にPが少し固溶していてもSiO₄⁴⁻イオンの存在には影響しないことを示している。また、Fe-Si-P酸化物ではSiO₄⁴⁻イオン以外による吸収ピークも見られる。これらのピークはPO₄³⁻イオンによるものと推察される。Fig. 5-12にオルト珪酸イオン、オルト燐酸イオンおよびかんらん石構造の模式図を示す。燐酸塩ではFe₂SiO₄と同じかんらん石構造のFe₃(PO₄)₂があり、Sarcopsideと呼ばれている⁷⁾。試料(5)はおそらくこの物質とFeO、Fe₂SiO₄が混じったものであろう。Fig. 5-8の1次スケールの分析結果ではSiとPとが明確に分かれていなかったがこれは冷却速度が速かったためと予想される。

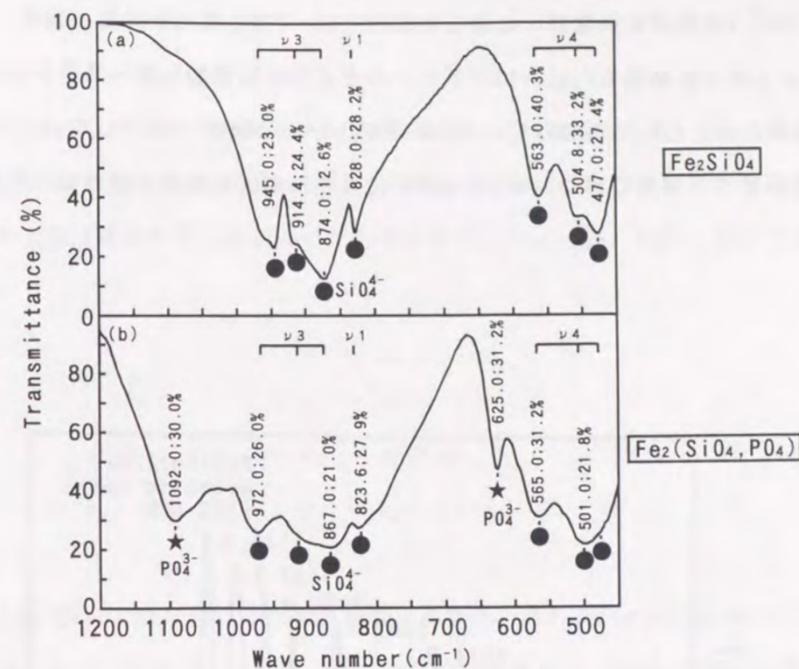


Fig.5-11 Infrared spectra of Fe-Si-0 and Fe-Si-P-0 oxides.

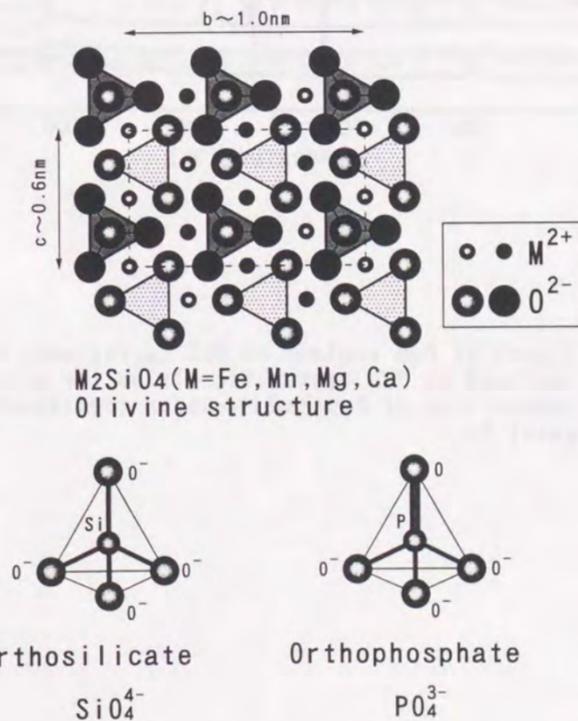


Fig.5-12 Schematic illustration of olivine structure.

3. 4. DSC (示差走査熱量計) による合成Fe-Si-P複合酸化物の融点測定

DSCによる熱分析結果をFig. 5-13に示す。まず、P₂O₅を添加しない場合は1166℃に強いピークが1本現れる。P₂O₅を添加していくと、そのピークが徐々に低下していく。一方1200℃前後にも弱いピークが見られる。また、890℃付近のほぼ同じ温度で弱いピークが観察される。

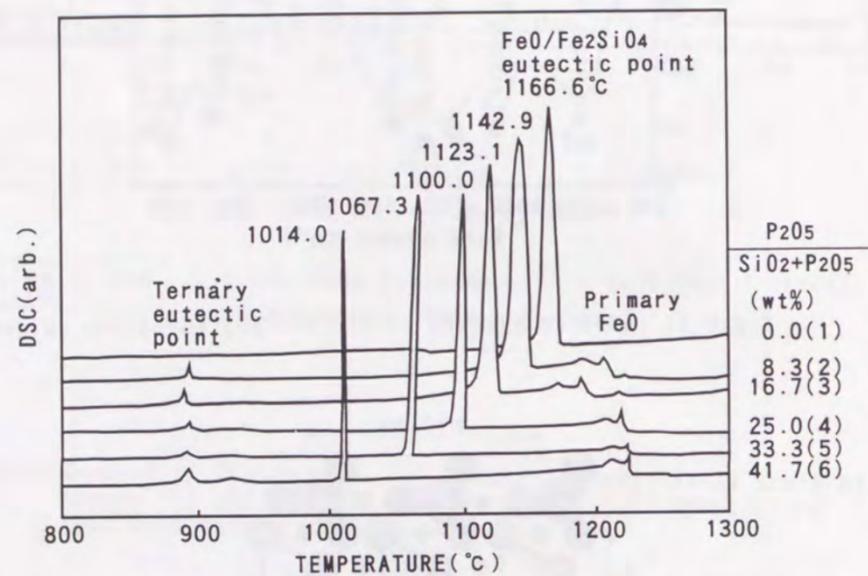
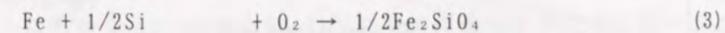
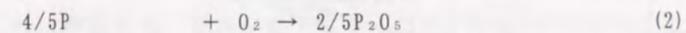
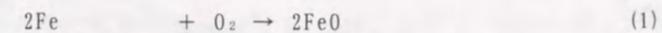


Fig.5-13 Effect of P₂O₅ content on DSC curves when SiO₂ was replaced by P₂O₅ systematically on the eutectic composition of FeO/Fe₂SiO₄ under coexistence with metal Fe.

4. 考察

4. 1. P酸化物のスケール/鋼界面濃化機構

まず、Pの酸化物がスケール/鋼界面に濃化する機構について考察する。Fig. 5-14にFe, Si, P酸化物のGibbsの自由エネルギーを示す。1220℃におけるFe, Si, Pの酸化物の自由エネルギーは、下記の化学反応式を用いてkJ/molで計算すると、FeO:-333, P₂O₅:-334, Fe₂SiO₄:-608となる⁸⁾。



すなわち、P₂O₅はFeOとほぼ同じ自由エネルギーとなる。これはFig. 5-14において2FeOと1/5P₂O₅が交差するあたりである。しかし、今までの分析結果より、PはFeと共に複合酸化物Fe₃(PO₄)₂を作る。この物質の熱力学データは見つからないが、複合酸化物を作るということは、P₂O₅の活量が下がり(点線で示したFe-Si-P-O)、低い酸素分圧下でも安定に存在し得ることを意味している⁹⁾。したがって、熱力学的にはP酸化物がスケール/鋼界面に濃化し得ることがわかる。ここで文献にはP₂O₅ではなくP₄O₁₀分子で示されている^{7), 8)}。

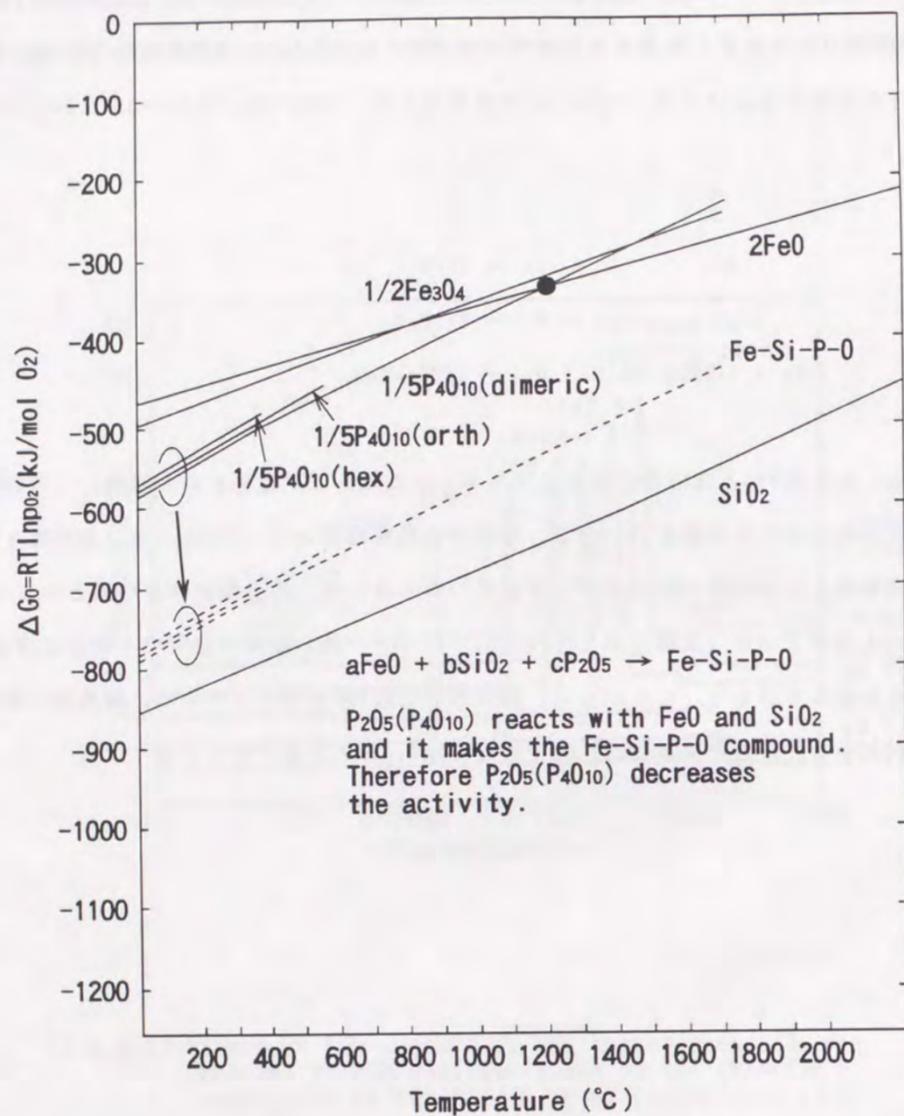


Fig.5-14 The Gibbs free energy of Fe,Si,P oxides⁸⁾.

4. 2. Fe-Si-P複合酸化物の融点

次に、Fig. 5-13で測定したDSCのピーク温度を用い、Fe-Si-P複合酸化物の融点に関して考察する。そのために、FeO-SiO₂系¹⁰⁾、FeO-P₂O₅系¹¹⁾、およびSiO₂-P₂O₅系¹²⁾のそれぞれの2元系状態図を用いて、3元系状態図を予想した(Fig. 5-15(a))。3つの2元系状態図はいずれも共晶系であるから、必ず3元共晶点が存在する(E_M)。3元系状態図中の両矢印の太線が本研究で作成した合成スケールの組成領域である。それを拡大したものをFig. 5-15(b)に示す。ある組成の合成スケールを、全体が液相となるまで温度を上げた後、冷却したとする。まず、M₁に達する。その時に初晶FeOを晶出する。DSCにおいて、1200℃以上の数カ所で見られる弱いピークがこれに相当する。温度が低下するにつれ、初晶FeOが増加すると共に、液相の組成はM₁からE_Mに向かう。E_MはFeOとFe₂SiO₄の2元共晶曲線上の点であり、ここからFe₂SiO₄が晶出し始める。DSCでは非常に大きなピークとして観察される。さらに温度が低下するとFeOとFe₂SiO₄を晶出しながら、液相の組成はE_Mから3元共晶点E_Mに向かって移動する。3元共晶点に達すると、Fe₃(P₂O₇)₂が晶出する。これがDSCにおける890℃付近のほぼ同じ温度のピークに相当すると考えられる。Fig. 5-16にそれら3つの変態点を示す。P₂O₅の比率と共に、FeO/Fe₂SiO₄ 2元共晶点E_Mが低下していくことがわかる。

4. 3. Si添加鋼板の高圧水によるデスケーリング性に及ぼすPの影響

著者らは、FeO/Fe₂SiO₄共晶点とデスケーリング温度との関係について明かにし、共晶点以下でデスケーリングすると、この化合物の高温強度が高いので高圧水スプレーによる大きな衝撃、熱応力でも除去できないことを報告した^{11)・2)}。したがって、共晶点以上でデスケーリングした場合には除去可能な部分が発生し、共晶点直上でデスケーリングするとむらが発生する。また、共晶点より十分高温でデスケーリングするとデスケーリングされる面積が増加し、黒スケール面積率が増える。Si添加鋼にPを添加すると、FeO/Fe₂SiO₄の共晶点が低下するため、デスケーリング性が向上したものと考えられる。

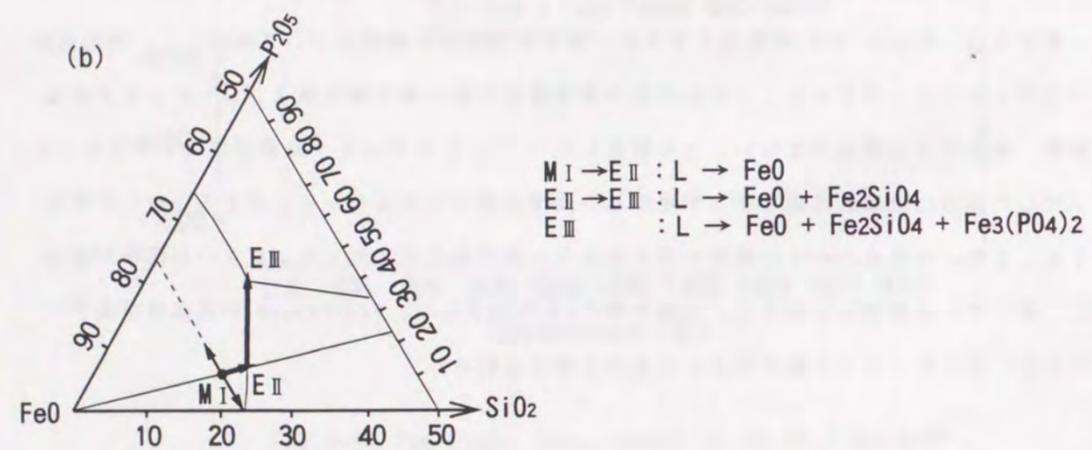
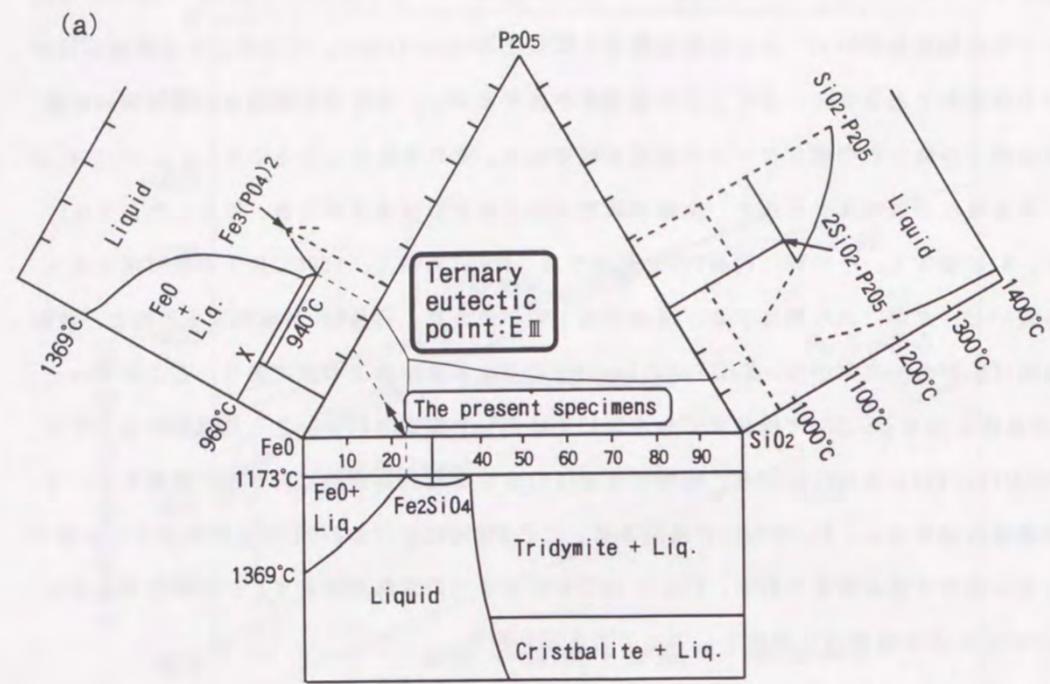


Fig.5-15 Phase diagram of the FeO-SiO₂-P₂O₅ ternary eutectic system.

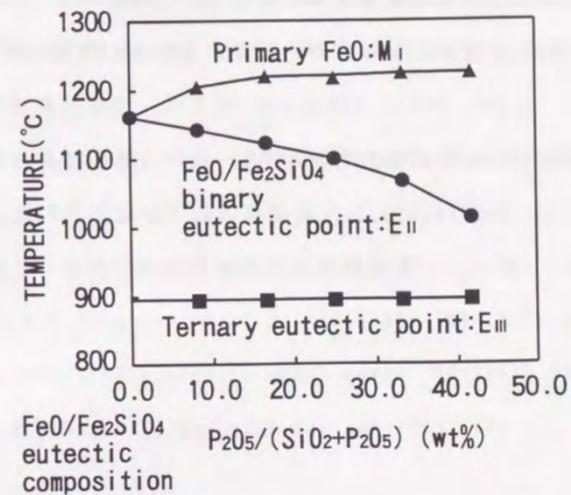


Fig.5-16 Effect of the P₂O₅ content on the FeO/Fe₂SiO₄ binary eutectic point.

5. 結論

Si添加熱延鋼板の高圧水によるデスケーリング性に及ぼすPの影響を調査した。

(1) Si添加鋼にPを添加するとデスケーリング性が改善される。

(2) なぜなら、P添加により、スラブ加熱で生成する $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ の共晶点が下がるためである。したがって、デスケーリングの際にスケール/鋼界面において共晶化合物が液状で存在するため、デスケーリング性が改善される。

(3) また、P添加に加えてスラブ加熱温度を高くすると、一層デスケーリング性改善に有効である。これはデスケーリング温度が高くなり、液相の量が多い状態でデスケーリングされるためである。

(4) Fe , Fe_3O_4 , SiO_2 および P_2O_5 の試薬混合物から Fe-Si-P 酸化物を合成した。これらについて熱分析を行ったところ、 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 2元共晶点の低下が確認された。

6. 参考文献

- (1) T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara: Iron Steel Inst. Jpn. Int., **34** (1994), 906.
- (2) 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.
- (3) H. Okada, T. Fukagawa, H. Ishihara, A. Okamoto, M. Azuma and Y. Matsuda: Iron Steel Inst. Jpn. Int., **35** (1995), 886.
- (4) 深川智機, 岡田光, 前原泰裕: 鉄と鋼 **81** (1995), 559.
- (5) 深川智機, 岡田光, 前原泰裕, 富士川尚男: 鉄と鋼 **82** (1996), 63.
- (6) 佐々木保, 新城昭夫, 国重和俊, 沖田美幸, 江袋忠男: 住友金属 **44** (1992), 23.
- (7) 桐山良一: 構造無機化学Ⅲ, 第2版(共立出版), (1978), 143.
- (8) 日本熱測定学会・熱力学データベース作業グループ: パソコン用熱力学データベース「MALT2」(1992).
- (9) 腐食防食協会編: 「金属材料の高温酸化と高温腐食」(丸善), (1982), 26.
- (10) N. L. Brown and J. F. Schairer: Am. J. Sci., 5th Ser., **24** (1932), 200.
- (11) Tromel and Schwerdtfeger: Arch. Eisenhüttenwes., **34** (1963), 55.
- (12) T. V. Tien and F. A. Hummel: J. Am. Ceram. Soc., **45** (1962), 424.

第6章 Cu添加熱延鋼板の熱間脆性に及ぼす微量Niの影響

1. 緒言

今日まで、高温酸化に起因するCu含有鋼の熱間脆化に関しては多くの報告がある¹⁻⁵⁾。また、最近リサイクルの関連でスクラップを多量に利用した鋼材に対する関心が高まっている⁶⁾。特にCu, Ni等の元素がトランプエレメントとして多く混入し、このような鋼においてはスケール起因の熱間割れが問題となる。そこで本章では、Cu, Ni含有鋼における高温酸化スケール構造と熱間割れの関係を調査した。

最近、赤松ら⁶⁾および今井ら⁷⁾は、Cu, Ni含有鋼を種々の温度の大気中で酸化させた後のスケール/鋼界面近傍に存在するCu-Ni-Fe合金の組成について詳細に調査し、熱力学的な解釈を与えている。赤松らは、①Ni濃化相と、Cu濃化相の2相が共存すること、②Ni/Cu=0.5の場合、Cu濃化相は全体の20%にしかならないので割れが抑制されることを報告している。今井らは、酸化温度が高くなるにつれて、スケール中にCu濃化相が取り込まれるようになり、液相の粒界侵入による表面割れが抑制されることを報告している。

しかしながら、なぜスケール中にCuの濃化した合金相が取り込まれるようになるのかは未だ明らかにされていない。梶谷ら⁸⁾はCu含有鋼にSiを添加することにより、酸化温度が高くなると共に、液体Cu粒子が、酸化で生成したFeO/Fe₂SiO₄共晶融液中に取り込まれることで割れが抑制される機構を提案している。しかし、赤松らおよび今井らの結果では、Siが添加されない場合でも同様な現象が起こるので、梶谷らのメカニズムでは十分な説明ができない。

本章では、Cu, Ni含有鋼のスケール/鋼界面の形態変化について詳しく調査し、スケール中にCu濃化相が取り込まれるメカニズムについて検討した結果を述べる。

2. 実験方法

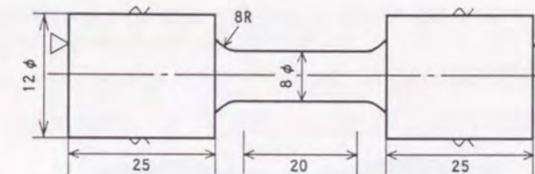
供試鋼の化学成分をTable 6-1に示す。C, Si, Mn, P, S, Sol. Al, Nをほぼ固定し、Cu, Niの量を変えて、真空溶解した30kg鋼塊を900~1200℃の温度域で熱間鍛造し、厚さ30mmに仕上げた。これら鍛造材を1200℃で30min加熱後熱間圧延し、880℃以上で20mmに仕上げた。これよりFig. 6-1(a)に示す引張試験片を採取した。試験条件をFig. 6-2に示す。引張試験片を1100℃から1300℃までの温度範囲で2h酸化し、空冷した。次に、Fig. 6-1(b)に示すように試験片のチャック部だけのスケールを除去してねじ切りを行った後に、下記の条件の酸化処理を

行い、Ar雰囲気中で1100℃に1min保持した後、歪速度 $0.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を行った。また、酸化処理を施さず、Ar雰囲気中で同じ温度で焼鈍した試験片についても、同様の引張試験を行った。

Table 6-1 Chemical composition of steels (mass %)

steel	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	N	Cu	Ni
C1	0.0495	0.02	0.29	0.020	0.007	0.033	0.0078	0.51	0.001
C2	0.0484	0.02	0.29	0.018	0.006	0.034	0.0076	0.51	0.023
C3	0.0505	0.02	0.30	0.020	0.006	0.034	0.0062	0.51	0.250

(a) Test piece for oxidation



(b) Test piece threaded for hot tensile deformation

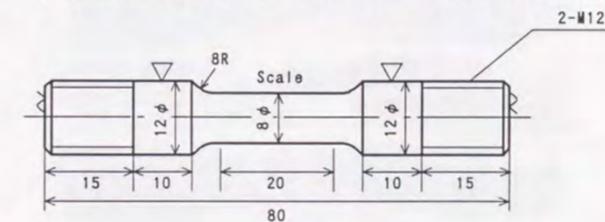


Fig. 6-1 Test pieces for oxidation and hot tensile deformation.

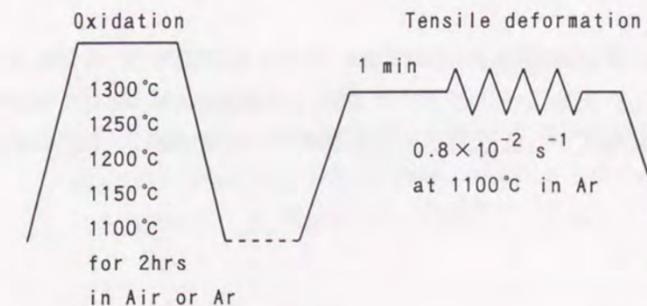


Fig. 6-2 Experimental conditions for investigating hot workability.

3. 実験結果

3. 1. 高温酸化+高温引張試験結果

Table 6-1に示す異なるCu, Ni量の鋼の引張試験を酸化無しで行った。その結果、ほとんど100%の断面絞り率となった。これは、酸化+高温引張試験における母材の影響をほとんど無視してよいことを示している。

酸化+引張試験後の試験片外観をFig. 6-3, 4および5に示す。それぞれ、0.50%Cu-0.001%Ni鋼, 0.50%Cu-0.023%Ni鋼および0.50%Cu-0.25%Ni鋼の結果である。Fig. 6-3に示すように、0.50%Cu-0.001%Ni鋼では1100℃から1300℃までの全酸化温度域で表面割れが発生し、断面収縮率はほとんど0に近い。一方、0.50%Cu-0.023%Ni鋼では、Fig. 6-4に示すように1250℃以上の酸化温度になると表面割れが発生しなくなり、断面収縮率が100%となる。さらに、0.50%Cu-0.25%Ni鋼では、Fig. 6-5に示すように全酸化温度域において全く表面割れが発生せず、断面収縮率が100%である。

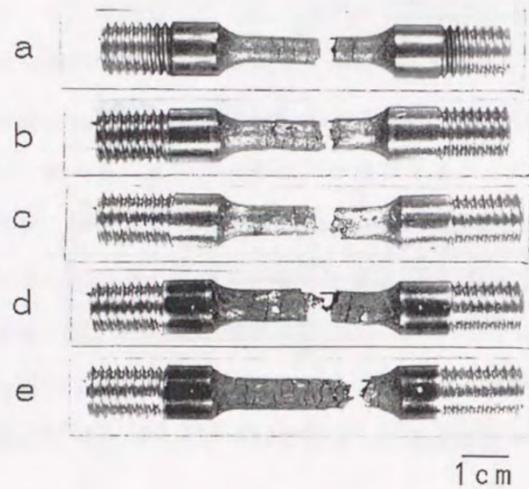


Fig. 6-3 Effect of oxidation temperature on the appearance of test pieces of the C1(0.50%Cu-0.001%Ni) after oxidation and ductile tests.
(a)1300℃ (b)1250℃ (c)1200℃ (d)1150℃ (e)1100℃

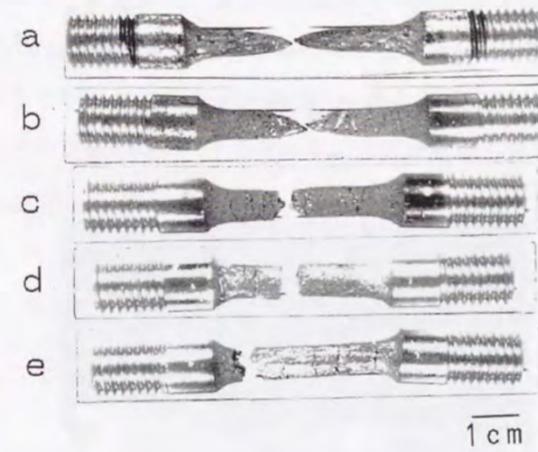


Fig. 6-4 Effect of oxidation temperature on the appearance of test pieces of the C2(0.50%Cu-0.023%Ni) after oxidation and ductile tests.
(a)1300℃ (b)1250℃ (c)1200℃ (d)1150℃ (e)1100℃

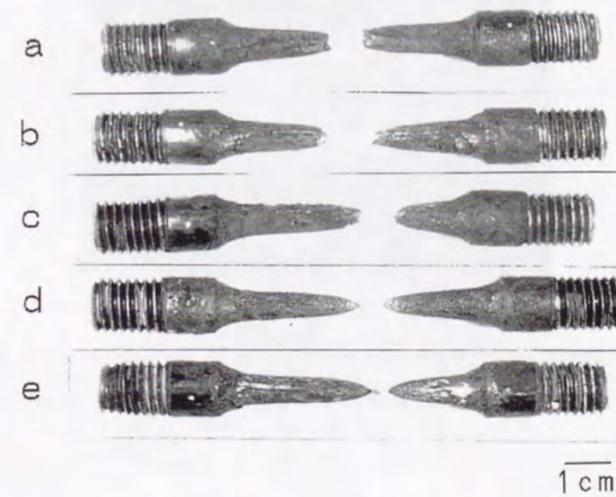


Fig. 6-5 Effect of oxidation temperature on the appearance of test pieces of the C3(0.50%Cu-0.25%Ni) after oxidation and ductile tests.
(a)1300℃ (b)1250℃ (c)1200℃ (d)1150℃ (e)1100℃

3. 2. スケール/鋼界面近傍の観察

Fig. 6-6に0.50%Cu-0.001%Ni鋼 (C1) を高温酸化させた後のスケール/鋼界面近傍の断面光学顕微鏡写真を示す。1100℃～1300℃の全温度域でスケール/鋼界面が滑らかであり、Cuが界面に層状に濃化している。また、Cuの粒界侵入が見られる。

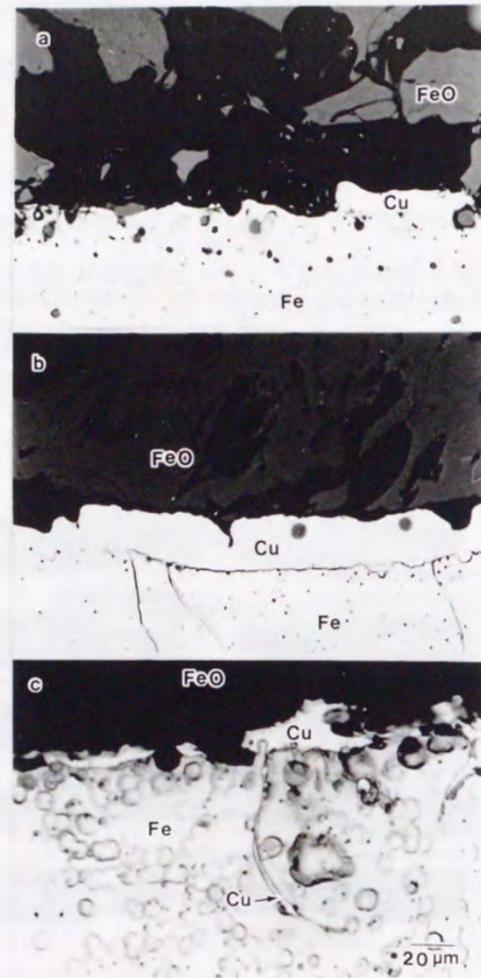


Fig. 6-6 Effect of oxidation temperature on the morphologies near the scale/steel interface of the C1(0.50%Cu-0.001%Ni) after oxidation for 2h in air at (a)1300℃, (b)1200℃ and (c)1100℃.

Fig. 6-7はC1を1200℃で高温酸化させ、1100℃で引張った後の破面のSEM反射電子像である。Cu融液の浸透した後が、粒界および亀裂の先端部に見られる。Fig. 6-8と9に、それぞれ0.50%Cu-0.023%Ni鋼および0.50%Cu-0.25%Ni鋼におけるスケール鋼界面近傍の断面光学顕微鏡写真を示す。どちらの鋼においても酸化温度の上昇と共にスケール鋼界面が凹凸化し、金属粒がスケール中に取り込まれていく。0.023%程度の微量なNi量でも1300℃では界面が凹凸化する。このような傾向は0.023%Niよりも0.25%Niの方が顕著である。

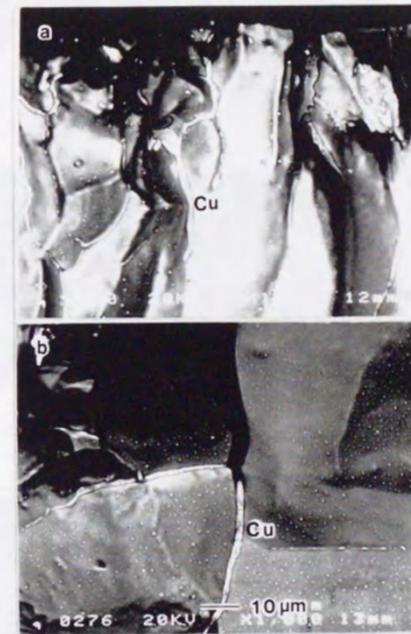


Fig. 6-7 SEM Back scattered electron images of fractured surface of the C1 after oxidation at 1200℃ for 2h in air and ductile test at 1100℃.

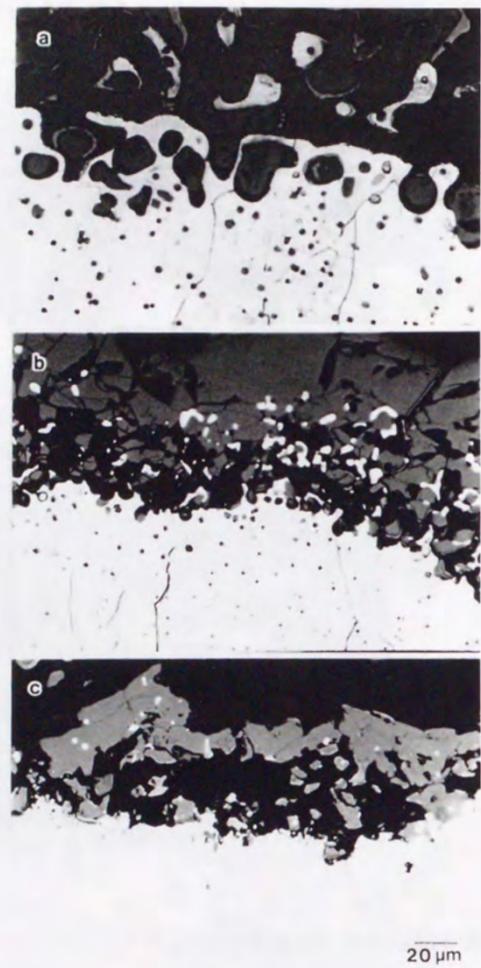


Fig. 6-8 Effect of oxidation temperature on the morphologies near the scale/steel interface of the C2(0.50%Cu-0.023%Ni) after oxidation for 2h in air at (a)1300°C, (b)1200°C and (c)1100°C.

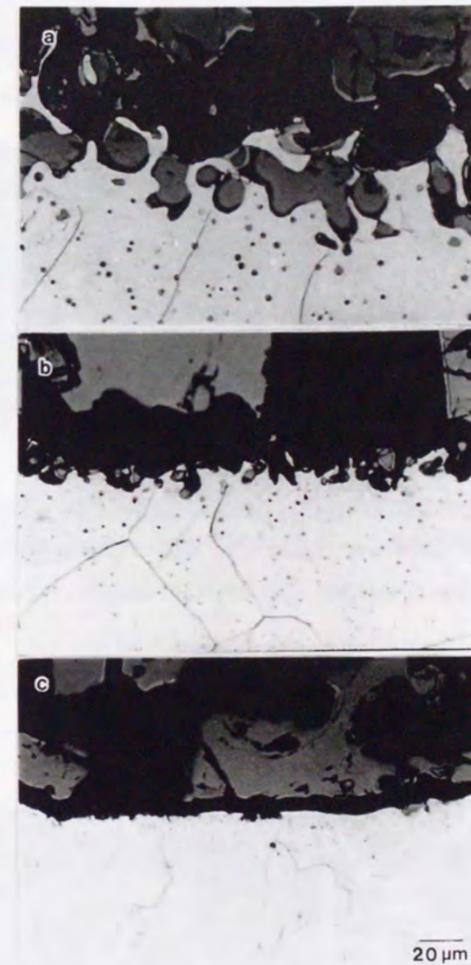


Fig. 6-9 Effect of oxidation temperature on the morphologies near the scale/steel interface of the C3(0.50%Cu-0.25%Ni) after oxidation for 2h in air at (a)1300°C, (b)1200°C and (c)1100°C.

0.5%Cu-0.023%Ni鋼(C2)を酸化させた後、スケール/鋼界面におけるCu, Niの濃化量をEDXで調査した結果をFig. 6-10と11に示す。1100℃では、Cuが56.7%濃化していることがわかった (Fig. 6-10)。しかしながら、1300℃酸化の場合はCuの濃化量は約8%である (Fig. 6-11)。このように、酸化温度が高くなるにつれてスケール/鋼界面におけるCu, Niの濃化量が減少することがわかった。

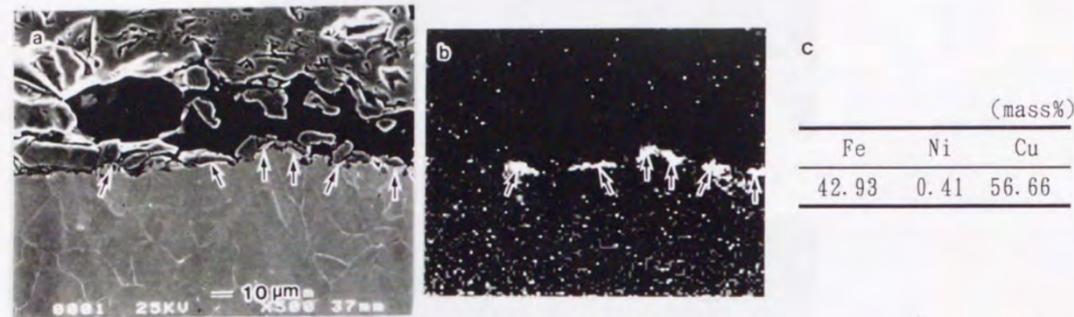


Fig. 6-10 SEM micrograph and EPMA analysis near the scale/steel interface of the C2(0.50%Cu-0.023%Ni) after oxidation at 1100°C for 2h in air. (a)SEMmicrograph (b)Cu-K α image (c)Quantitative analysis

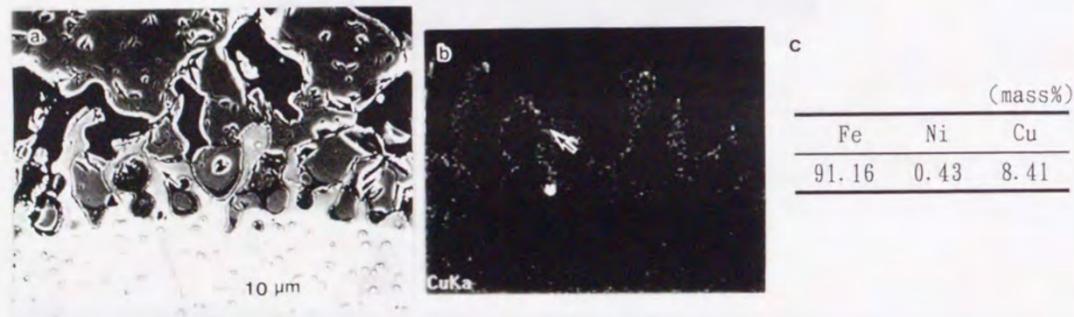


Fig. 6-11 SEM micrograph and EPMA analysis near the scale/steel interface of C2(0.50%Cu-0.023%Ni) after oxidation at 1300°C for 2h in air. (a)SEMmicrograph (b)Cu-K α image (c)Quantitative analysis

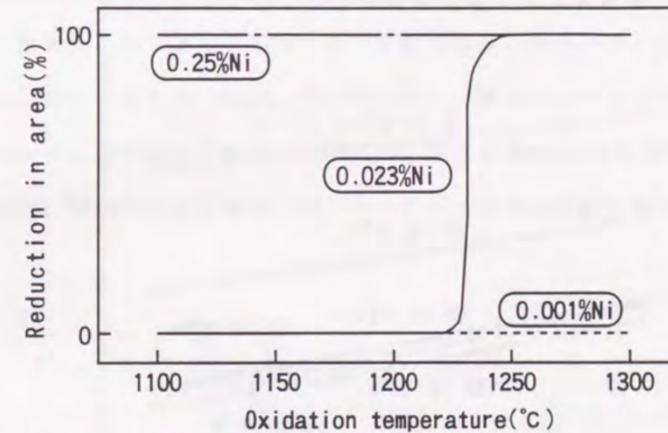
4. 考察

4. 1. 熔融Cu脆化に及ぼすNi添加量の影響のまとめ

熔融Cu脆化に及ぼすNi添加量の影響をFig. 6-12にまとめた。

Niが0.001%、すなわちほとんど添加しない場合、1100~1300℃の全酸化温度域で熔融Cuがスケール/鋼界面に層状に濃化し、熔融Cu脆化が発生する。Niを0.023%添加した場合、1200℃までの酸化温度で熔融Cu脆化が生じた。しかし、1250℃以上の酸化温度ではNi添加量が微量にもかかわらず、スケール/鋼界面が凹凸化し、Cu濃化合金の粒子が外部酸化FeO中に取り込まれて、スケール/鋼界面のCu濃化量が低下するために、熔融Cu脆化が抑制される。

NiをCuの半分の0.25%添加した場合、1100~1300℃の全酸化温度域で熔融Cu脆化が抑制される。これは赤松らの提案した液相の比率が著しく低下する機構によるものであろう。スケール/鋼界面形態が酸化温度と共に変化するのは0.023%Niの場合と同様である。しかし、熔融Cu脆化発生の有無には関係ない。



0.001%Ni
Liquid Cu embrittlement occurs at the oxidation temperature range from 1100°C to 1300°C.

0.023%Ni
Liquid Cu embrittlement is prevented after oxidation above 1200°C because scale/steel interface becomes irregular and Cu enriched phase is occluded into the scale.

0.250%Ni
Liquid Cu embrittlement is prevented because liquid phase decreases very much.

Fig.6-12 Summary of the influence of the amount of Ni on the liquid Cu embrittlement.

4. 2. 高温酸化に伴うCu, Niの濃化機構

CuおよびNiの酸化物の自由エネルギーはFeOのそれよりも大きいので、CuおよびNiは酸化されずに、スケール/鋼界面に取り残される傾向にある。CuとNiが界面付近に濃化するためには、FeOの生成速度の方が鋼中におけるCu, Niの拡散よりも速くなければならない。FeOの生成速度はFeO中のFeの拡散に対応する。Fig. 6-13にFe_{1-x}O中のFeおよびγFe中の諸元素の拡散係数の温度変化を示す。Fe_{1-x}O中のFeの拡散係数は基本的にγFe中のCu, Niのそれよりもはるかに大きい。したがって、Cl, 2および3において、これらの元素は界面に必ず濃化する。

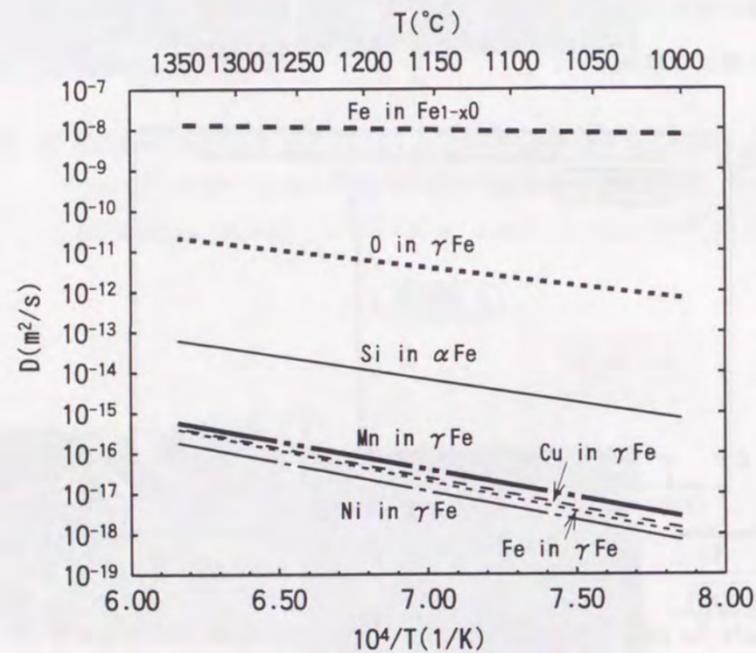


Fig.6-13 Diffusion coefficients of some elements in Fe alloys or FeO⁹⁾.

4. 3. 酸化温度上昇に伴うスケール/鋼界面の凹凸化機構

第3章ではSi添加熱延鋼板において、0.02%程度の微量Niでさえスケール/鋼界面を凹凸化させることを報告した¹⁰⁾。また、SiおよびMn量が多いと凹凸化が促進されることも示している。その中で上記の現象に関して、内部酸化物が成長する際に内部酸化物周囲にNiが濃化し、Niが不均一に濃化するために、その後の不均一酸化の原因となることをメカニズムを提案している。本章ではCuも添加されているが、Niと同様の挙動を示すと考えられる。この点に関しては状態図的な検討が必要である。今井らは、0.3%Mn-0.3%Cu-0.02%Ni鋼を1200℃の大気中で2h、酸化させた試料のスケール/鋼界面の詳しい分析を行った。その結果、スケール/鋼界面に存在しているCu, Ni, Feの組成は9%Cu-2%Ni-Feであるのに対し、スケール中に取り込まれた金属粒の組成は、87%Cu-2%Ni-Feであり、Fe-Cu 2元系状態図 (Fig. 1-17) により、後者は1200℃で液相であることを確認している。また、上記の2組成は状態図上でお互いに平衡な関係にあるとしている。

ここでは、第3章と同様に、速度論的な観点から、スケール/鋼界面の凹凸化、さらには上記のような濃化に至るまでの過程に及ぼす酸化温度の影響に関して詳しい考察を行う。

内部酸化現象については、Wagnerらが理論的な説明を行っている¹⁷⁾。N^S_O/N⁰_M < D_M/D_O < 1の場合を考えると、内部酸化層は酸素の内方拡散と金属Mの外方拡散により成長する。したがって、内部酸化層内にはMの濃縮が起こる。このときの内部酸化層の厚さは次式で与えられる。

$$\xi = \pi^{1/2} (N^S_O / \nu N^0_M) (D_O t^{1/2} / D_M^{1/2}) \quad (1)$$

ここで、スケール/鋼界面における酸素のモル分率をN^S_O、鋼中における酸素の拡散係数をD_O、Feより卑な合金元素、Mの酸化前の濃度をN⁰_M、拡散係数をD_M、ψ = D_O/D_M、内部酸化の最先端をξ、酸化時間をtとする。内部酸化層内の酸化物M₀のモル分率をfとすると、式(1)よりMの内部酸化層内への濃縮係数は次のように表される。

$$f/N^0_M = (2\nu/\pi) [(N^0_M D_M) / (N^S_O D_O)] \quad (2)$$

この式において、温度の因子は拡散係数D_MとD_Oの中に含まれ、下記の式で表される。

$$D_M = D_{0M} \exp(-Q_M/R/T) \quad (3)$$

$$D_O = D_{0O} \exp(-Q_O/R/T) \quad (4)$$

ここで、 Q_M と Q_O は活性化エネルギーである。また、内部酸化物形成元素はMはFe, MnおよびSiである。第4章では内部酸化物について詳しい分析を行っており、それによると、Si鋼における内部酸化物は(Mn, Fe)Oおよび(Mn, Fe)₂SiO₄であることがわかっている。本研究に用いた鋼ではSiをほとんど含んでいないので、内部酸化物は(Mn, Fe)Oである。Fig. 6-14に示すように、FeOとMnOは固溶域が広い。

ここで、簡単のために内部酸化物としてMnOだけが生成するとする。 γ Fe中におけるMnの拡散の活性化エネルギー Q_{Mn} は264kJ/mol、Oの拡散の活性化エネルギー Q_O は169kJ/molであり、 Q_{Mn} の方が大きい。よって、下記の式(5)の D_{Mn}/D_O は温度と共に大きくなる。

$$D_{Mn}/D_O = D_{0Mn}/D_{0O} \exp[-(Q_{Mn}-Q_O)/R/T] \quad (5)$$

したがって、Fig. 6-15に示すように式(2)で表されるMnの内部酸化層中への濃縮係数は温度上昇と共に大きくなる。これが酸化温度上昇と共に内部酸化物が大きく成長していく理由である。また、NiとCuの γ Fe中での拡散係数は、Mnのそれに比べて小さい。したがって内部酸化物の成長と共にその周囲にはNi, Cuが濃化していく(Fig. 6-16)。

以上の考察より、スケール/鋼界面においてCuとNiの濃化量が減少するメカニズムを説明する。その模式図をFig. 6-17に示す。

(1) Ni, CuよりもFeの方が酸化され易いので、Feだけが選択的に酸化され、Ni, Cuがスケール/鋼界面の鋼側に取り残される。このようにして富化したNi, Cuにより、酸化は次第に進行しにくくなる。(2) しかしながら、Ni, Cu富化領域でも原子の拡散の容易な結晶粒界や各種格子欠陥を経て酸素はしだいに合金内部に浸透し、まず粒界で選択的な酸化が起こるようになる。また、粒内でも酸素濃度は次第に高くなり、ついに内部酸化物としてMnやSiの酸化物の核生成が起こり成長し始める。それと同時にCu, Niがその廻りに濃化する。(3) 酸化温度が高いと内部酸化物は発達し易く、外部酸化物層と合体する。このようなCu, Ni不均一濃化はその後の外部酸化を不均一にする。スケール/鋼界面の凹凸化はこのようにして生成する。(4) さらにCuとNiの濃化した金属粒子がスケール中に取り込まれ、スケール/鋼界面近くのCuとNiの濃化量が減少する。

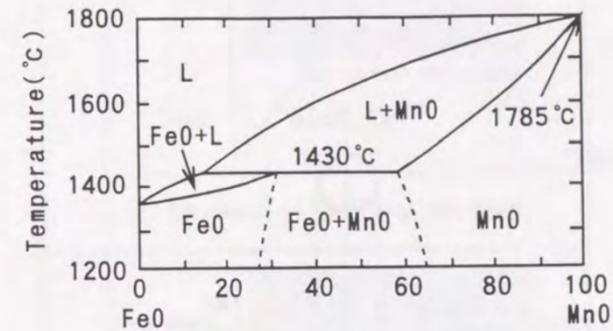
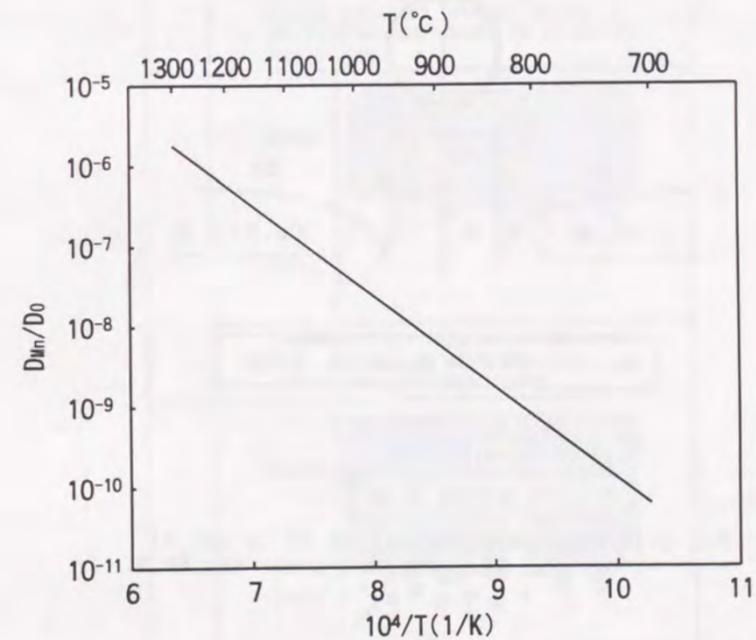


Fig. 6-14 Phase diagram of the FeO-MnO system¹³⁾.



The concentration ratio of Mn in the internal oxides

$$f/N_{Mn}^0 = (2/\pi) [(N_{Mn}^0 \cdot D_{Mn}) / (N_O^0 \cdot D_O)] \propto D_{Mn}/D_O$$

Fig. 6-15 Dependence of temperature on the concentration of Mn in the internal oxides^{11,12)}

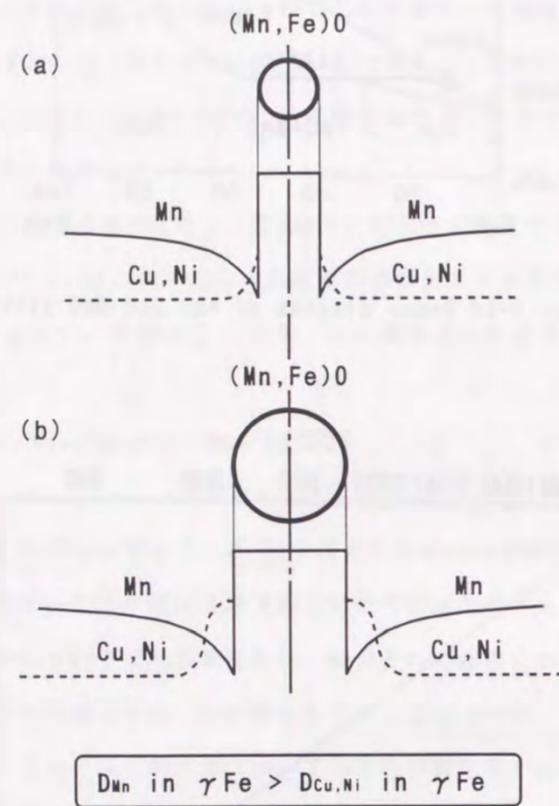


Fig.6-16 Enrichment mechanism of Cu and Ni around the internal oxide (Mn,Fe)O.

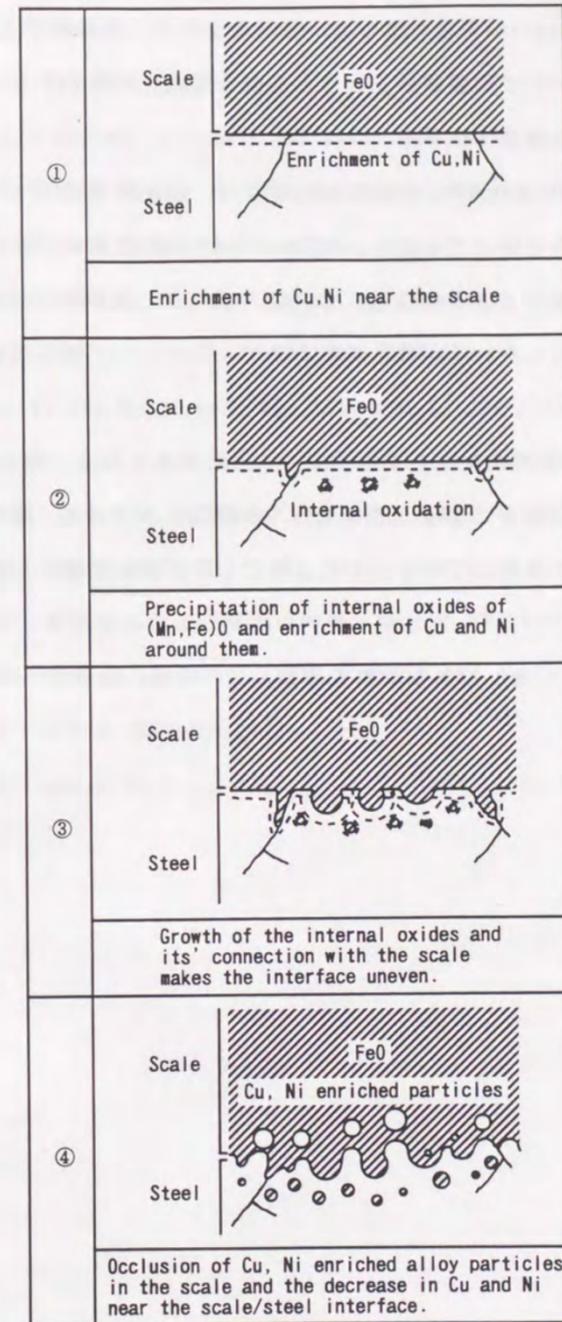


Fig.6-17 Mechanism of an uneven structure formation and the decrease in Cu, Ni enrichment near the scale/steel interface.

5. 結論

(1) 0.5%Cuに対し、0.001%Niを含む鋼では、高温酸化時に、Cu融液がスケール/鋼界面に層状に濃化するため、1100℃で引張試験を行うと熔融金属脆化が発生する。この現象は1100℃から1300℃までの全酸化温度で生じる。

(2) 0.5%Cu鋼に対し、Niを0.02%しか添加しなければ、酸化温度1100~1200℃の範囲での熔融金属脆化および低延性を防止できない。1250~1300℃の酸化温度の高い範囲では、0.02%のNi添加でも延性は回復するようになる。これはスケール/鋼界面の凹凸が激しくなり、スケール中にCu、Niの濃化した粒子が取込まれるので、スケール/鋼界面近傍のCuの濃化度が低下するためである。

(3) スケール/鋼界面が凹凸化する原因は次のように考えられる。酸化温度が1200℃を超えると内部酸化物の成長が顕著になる。そのため、外部酸化スケール/鋼界面と同様に、内部酸化物周囲にもCuとNiが濃化してくる。このようにして不均一に濃化したCuとNiはその後の酸化を不均一にする。

(4) Cuが0.5%に対し、Niを0.25%も添加すると、その延性はCuを全く添加しないのと同レベルまで回復する。

6. 参考文献

- (1) D. A. Melford: Phil. Trans. R. Soc. Lond., **A295** (1980), 89.
- (2) K. Born: Stahl Eisen, **73** (1953), 1268.
- (3) A. Nicholson and J. D. Murray: J. Iron Steel Inst., **203** (1965), 1007.
- (4) I. L. May and L. M. Schetky: Copper In Iron and Steel, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc., New York, (1982).
- (5) "Special Issue On Effects of Cu and Other Tramp Elements On Steel Properties", Iron Steel Inst. Jpn. Int., **37** (1997), 197-299.
- (6) S. Akamatsu, K. Koyama and O. Akisue: 材料とプロセス, **7** (1994), 1712.
- (7) N. Imai, N. Komatsubara and K. Kunishige: Iron Steel Inst. Jpn. Int., **37** (1997), 224.
- (8) 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.
- (9) 鉄鋼便覧Ⅲ 第3版, 日本鉄鋼協会編, 丸善, (1981), 349, 586.
- (10) 深川智機, 岡田光, 前原泰裕および富士川尚男: 鉄と鋼, **82** (1996), 63.
- (11) 金属の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会編, (1982), 66.
- (12) C. Wagner: Z. Electrochem., **63** (1959), 772.
- (13) R. Hay, D. D. Howat, and J. White: J. West Scotland Iron Steel Inst., **41** (1933-34), 97.

第7章 総括

1. Si添加熱延鋼板における赤スケール発生機構

Si添加鋼板製造上の問題点である赤スケールを実験室的に再現し、その生成機構を調査した。Si鋼に限らず、何らかの原因でFeOのデスクーリング不良が発生すれば、赤スケールは発生する。また、スケールが赤くなるのは、デスクーリングの際に取れ残った厚いFeOの表面がロールのせん断力で破壊されるためである。破壊された粒状のFeOは表面積が大きくなるために、酸化がさらに進み、 Fe_3O_4 を経て、 $\alpha-Fe_2O_3$ になる。Si添加鋼板におけるデスクーリング不良の原因は次の通りである。加熱炉中において、FeO/ Fe_2SiO_4 共晶化合物がスケール/鋼界面で鋼とFeOの両側に複雑に入り組んだ形で生成する。共晶化合物は凝固すると機械的強度が高い。したがって、高圧水の噴射が共晶化合物の融点以下で行われると、機械的強度の弱い気孔部より下層の共晶化合物とFeOの混在部分が残存する。このようにしてSi添加鋼板のデスクーリング不良が発生する。

2. Si添加熱延鋼板の赤スケール発生に及ぼす微量Niの影響

Si添加熱延鋼板の高圧水によるデスクーリング不良は、FeO/ Fe_2SiO_4 共晶化合物（共晶点：1173℃）の、鋼および上層FeOに対するアンカー効果で起こる。この内、共晶化合物/鋼界面の凹凸（アンカー）は、従来から共晶融液の γ 粒界侵入で起こると言われてきたが、不明な点が多かった。本研究では、製鋼段階で不可避免的に含まれる微量Niに重きを置いて、この挙動を調査した。著者らはデスクーリング装置付き実験ミルにより赤スケールを再現し、量産鋼中に不可避免的に含まれる0.02%レベルの微量Niの存在が赤スケール発生に大きく関係していることを見出した。すなわち、0.0034%程度のNi量では1.5%Siでも共晶化合物/鋼界面は平坦で赤スケールが発生しない。しかしながら、量産鋼に含まれる0.020%程度のNi量になると、0.5%Siでもスケール/鋼界面の凹凸が顕著になり、デスクーリング性が劣化する。界面の凹凸化の原因は、Niが外部酸化物/鋼界面だけでなく、内部酸化物周囲にも濃化し、その後の不均一酸化の原因となるためである。また、鋼中Si、Mn量の増加は内部酸化物の成長を通じて界面の凹凸化を促進する。その結果、デスクーリング不良、さらには赤スケールが発生する。

3. Si添加熱延鋼板の赤スケール発生に及ぼすSの影響

Si添加熱延鋼板では、正常な黒スケール部の中に赤スケールと呼ばれる異常な帯状の疵部が頻発する。今回、赤スケールに及ぼすSの影響を実験室的熱延試験により調査した。鋼中S量の増加に伴い、熱間圧延後における鋼板表面の赤スケール面積が減少する。その原因はFeO/FeS共晶化合物（940℃）が鋼とFeO/ Fe_2SiO_4 共晶化合物（1173℃）との間に生成するためである。すなわち、1次スケールのデスクーリング性はスケール/鋼界面における溶融相の存在により大きく改善される。Mnが1.5wt%と多量にもかかわらず、スケール/鋼界面にはMnSではなくFeSが生成するが、そのメカニズムに関して熱力学データベース「MALT2」で計算した化学平衡図を用いて議論した。スケール近傍の鋼中において、酸素ポテンシャルが上昇すると、MnS析出物は、分解し、MnはMnOとして存在する方が安定になる。ここで、フリーのSはFeO/ Fe_2SiO_4 共晶融液中に入る。ここで、硫黄分圧が上昇すると共にFeSが生成することを、化学平衡図より明らかにしている。

4. Si添加熱延鋼板の赤スケール発生に及ぼすPの影響

Si添加熱延鋼板では熱間圧延工程において高圧水デスクーリング性が悪く、赤スケールと呼ばれるスケール疵が頻発する。本研究では、Si添加熱延鋼板の高圧水デスクーリング性に及ぼすP添加の影響およびそのメカニズムを、赤スケール再現試験およびFe-Si-P酸化物の分析により調査した。その結果、以下のことがわかった。Si添加鋼にPを添加するとデスクーリング性が改善される。なぜなら、P添加により、スラブ加熱で生成するFeO/ Fe_2SiO_4 酸化物の共晶点が下がるためである。したがって、デスクーリングの際にスケール/鋼界面において共晶化合物が液状で存在するため、デスクーリング性が改善される。スラブ加熱温度を高くしても、デスクーリング性改善に有効である。これはデスクーリング温度が高くなるためである。Fe、 Fe_3O_4 、 SiO_2 および P_2O_5 の試薬混合物からFe-Si-P-Oスケールを合成した。これらについて熱分析を行い、FeO- SiO_2 、FeO- P_2O_5 、 SiO_2 - P_2O_5 の2元系状態図から予想した3元系状態図と照らし合わせた。その結果、 P_2O_5 量と共に、FeO/ Fe_2SiO_4 共晶点が低下することを確認した。

5. Cu添加熱延鋼板の熱間脆性に及ぼす微量Niの影響

今まで、高温酸化に起因するCu含有鋼の熱間脆化に関しては多くの報告がある。最近、リサイクルの関連でスクラップを多量に利用した鋼材に対する関心が高まっている。特にCu、

Ni等の元素がトランプエレメントとして多く混入し、このような鋼においてはスケール起因の熱間割れが問題となる。今回、Cu, Ni含有鋼のスケール/鋼界面の形態変化と割れの関係について詳しく調査した。また、スケール中にCu濃化相が取り込まれて割れが抑制されるメカニズムについて提案した。Cu添加Ni無添加鋼では、高温酸化時に、Cu融液がスケール/鋼界面に層状に濃化するため、1100℃で引張試験を行うと熔融金属脆化が発生する。この現象は1100℃から1300℃までの全酸化温度で生じる。0.5wt%Cu鋼に対し、Niを0.02%しか添加しなければ、酸化温度1100℃~1200℃の範囲での熔融金属脆化および低延性を防止できない。1250~1300℃の酸化温度の高い範囲では、0.023%のNi添加でも延性は回復するようになる。これはスケール/鋼界面の凹凸が激しくなり、スケール中にCu, Niの濃化した粒子が取込まれるので、スケール/鋼界面近傍のCuの濃化度が低下するためである。スケール/鋼界面が凹凸化する原因は次のように考えられる。酸化温度が1200℃を超えると内部酸化物の成長が顕著になる。そのため、外部酸化スケール/鋼界面と同様に、内部酸化物周囲にもCuとNiが濃化してくる。このようにして不均一に濃化したCuとNiはその後の酸化を不均一にする。Cuが0.5wt%に対し、Niを0.25%も添加すると、その延性はCuを全く添加しないのと同じレベルまで回復する。

6. 今後の展望

本研究では、Si添加熱延鋼板およびCu添加熱延鋼板のスケール疵発生機構に関して、スラブ加熱炉で生成する、いわゆる1次スケールを中心に述べてきた。以上の結論は今までとは全く新しい見解であり、薄鋼板の製造工程におけるデスケーリング不良対策および熔融Cu脆化防止のために非常に有益な知見を与えるものである。ただし、Si添加熱延鋼板のデスケーリング不良問題に関して、実際には熱間圧延の途中で生成する、いわゆる2次スケールにも、原因が存在する。なぜなら、実機の熱延ラインでは、1次スケールがたとえ完全には除去されなくても、圧延が何段にも繰り返されていくうちにFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物は破碎されて、アンカー効果が無くなるからである。さらに、新たな2次スケールが生成することも、アンカー効果を弱める原因になるはずである。しかしながら、赤スケールは発生する。1つの理由として、Si添加鋼板では2次スケールの生成速度が著しく小さく、2次スケールの除去に重要な役割を果たすプリスター（ふくれ）が生成し難いことがある。しかし、これだけでは十分な理由とは言えない。この点に関しては今後の研究課題となろう。

また、高圧水によるデスケーリングは、極めて複雑な現象である。高圧水によるスケールの剥離機構について、①水流の冷却による熱応力、②高圧水の衝突による機械的応力、③噴

射した水の蒸気化により発生する応力、④酸化皮膜成長により生じる応力が関与しているといわれている。本研究では、②の高圧水の衝突による機械的応力だけで論じている。すなわち、②の応力により、スケール内部の強度の最も弱い部分が破壊する。その部分が、気孔部であるか、FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物かによってデスケーリング不良か否かが決まる。共晶化合物が溶融している間に高圧水の噴射を行うとその部分が最も弱いので1次スケール全体が除去される。しかしながら、その他の①、③、④の応力の影響には触れていない。この点についても今後の詳細な研究が望まれる。

また、将来、薄鋼板の製造プロセスが大きく変化する可能性もある。例えば、薄スラブ連続鋳造や熱間圧延の連続化等の技術開発が実用段階に入っているが、その場合に新たなスケール問題が生じる可能性がある。この点についても今後の研究が期待される。

一方、本研究ではスケールを疵の原因として扱っているが、スケールを積極的に活用して新製品や新プロセスにつなげようとする試みもある。元来スケールは、鋼と比べて熱伝導率が低く、熱間圧延の際の保温機能を有している。スケールが無なければ、熱間圧延の際の冷却速度が大きく、熱間圧延工程の持つ2つの目的である薄肉化と金属組織制御の両方に悪影響をもたらすであろう。また、高温で柔らかいFeOが潤滑効果をもっていると言われており、FeOの生成し難いステンレス鋼やパイプの分野で積極的にFeOを出して疵防止につなげようという実験もある。また、スケールに添加剤を加えて、ロールの寿命を長くしようという試みもあるが、定量的な実験が難しく公表されたデータはほとんどない。これらはプロセス面であるが、製品面では、熱延鋼板を酸洗せずに黒皮で利用する場合があります。スケールの剥がれにくい鋼板の研究開発が進められている。以上のように、最近ようやくスケール制御の重要性が認識されつつあり、今後その制御技術はますます発展していくであろう。

発表論文

本論文は、住友金属工業株式会社 総合技術研究所において、過去8年間にわたり行った研究成果に基づき、5編の著者および他の研究者との共同研究による発表論文をまとめたものである。参考のために以下に発表論文を挙げておく。

(1) T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara:

"Mechanism of Red Scale Defect Formation in Si added Hot-rolled Steel Sheets", ISIJ Int., **34** (1994), 906.

(2) 深川智機, 岡田光, 前原泰裕:

「Si添加鋼の高圧水によるデスケーリング性に及ぼす鋼中Sの影響」
鉄と鋼, **81** (1995), 559.

(3) 深川智機, 岡田光, 前原泰裕, 富士川尚男:

「Si添加鋼の高圧水によるデスケーリング性に及ぼす微量Niの影響」
鉄と鋼, **82** (1996), 63.

(4) 深川智機, 岡田光, 富士川尚男:

「Si添加鋼の高圧水によるデスケーリング性に及ぼすPの影響」
鉄と鋼, **83** (1997), 305.

(5) T. Fukagawa and H. Fujikawa

"Effect of Small Amount of Ni on Liquid Cu Embrittlement after High Temperature Oxidation in Hot-rolled Mild Steel"
Oxidation of Metals, **52** (1999), 243.

また、以下の2編は本研究に関連する発表論文である。

(1) 岡田光 深川智機 石原晴彦 岡本篤樹 吾妻正敏 松田行雄

「赤スケール生成に及ぼす熱間圧延条件と高圧水デスケーリングの影響」
鉄と鋼, **80** (1994), 849

(2) Hikaru Okada, Tomoki Fukagawa, Haruhiko Ishihara, Atsuki Okamoto, Masatoshi Azuma and Yukio Matsuda

"Prevention of Red Scale Formation during Hot Rolling of Steels"
ISIJ Int., **35** (1995), 886

謝辞

本論文作成にあたり懇切なるご指導を賜りました、大阪大学工学部教授 柴田俊夫博士、同工学部教授 原茂太博士、同工学部教授 永井宏博士、同産業科学研究所教授 中嶋英雄博士に厚く御礼申し上げます。また、直接的に丁寧なご指導を頂きました同工学部 谷口滋次助教授に深く感謝致します。

本研究は住友金属工業(株)総合技術研究所にて行われたものであり、研究の機会を与えていただいた常務取締役 林豊博士、技監 大谷泰夫博士、住友金属テクノロジー(株)常務取締役 杉沢精一氏に感謝致します。

本研究の実施にあたり、懇切なる御指導および御鞭撻を頂いた住友金属工業(株)総合技術研究所 岡本篤樹博士、富士川尚男博士、屋鋪裕義博士、エレクトロニクス技術研究所 前原泰裕博士に深く感謝致します。

実験の遂行にあたり多くの方々に御協力頂きました。赤スケール再現試験は、鹿島製鉄所内クリエーター実験設備にて行いました。再現試験の考案者である岡田光副主任研究員、ならびに故大森忠吉氏、池田文夫氏、中森拓郎氏をはじめとするクリエーター実験設備の方々に感謝致します。また、スケールの観察試料作成については、浅山茂樹氏、岡村諭氏、伊藤薫氏に大変お世話になりました。実験結果を考察する際、熱力学および状態図に関して有益な議論をして頂いた、西澤泰二東北大学名誉教授、田中隆氏、今井規雄博士に厚くお礼申し上げます。

