

Title	鉄鋼材料製造過程に生成するスケールの性状と高温物 性に関する研究
Author(s)	武田, 実佳子
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/591
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

## 鉄鋼材料製造過程に生成する

スケールの性状と高温物性に関する研究

## 武田 実佳子

目 次

## 第1章 序論

1	•	1	本研究の目的	1
1	•	2	高温酸化機構とスケール構造	2
1	•	3	スケール性状と脱スケール特性に関する研究	5
	1.	3.1	炭素鋼の高温酸化とスケール性状	5
	1.	3.2	スケール性状に及ぼす合金元素の影響	7
	1.	3.3	脱スケール特性に関する研究	9
		1.3	3.3.1 スケールの熱間剥離性	10
		1.3	3.3.2 スケールの冷間剥離性	11
	1.	3.4	スケールの機械的性質に関する研究	11
1	•	4	本研究の構成	12

参考文献

### 第 2 章 Si 含有鋼の1次スケールの性状と高温密着性

2.1	緒言	18
2.2	実験方法	19
2.2.1	供試材	19
2.2.2	燃焼ガス雰囲気下でのスケール生成	19
2.2.	2.1 酸化実験	19
2.2.	2.2 1 次スケールの高温密着性評価	20
2.2.	2.3 1次スケールの構造評価	21
2.3	実験結果および考察	22
2.3.1	スケールの成長挙動と構造	22
2.3.2	スケールの高温密着性に及ぼすスケール構造の影響	38
2.4	結言	39

#### 第 3 章 Si 含有鋼の 2 次スケール成長挙動

~ 透過法による高温酸化過程のin - situ観察 ~

3	•	1	緒言	42
3	•	2	実験方法	43
	3.	2.1	供試材	43
	3.	2.2	in-situ 透過モード XRD によるスケール生成初期過程の動的観察	43
		3.2	2.2.1 測定系の構成と測定方法	43
		3.2	2.2.2 試料の加熱条件	44
3	•	3	実験結果および考察	47
	3.	3.1	大気中昇温過程におけるスケール生成挙動の in-situ 観察	47
	3.	3.2	大気中等温過程におけるスケール生成挙動の in-situ 観察	55
	3.	3.3	スケール生成に及ぼす雰囲気(酸素分圧)の影響	57
	3.	3.4	大気中スケール生成に及ぼす Si の影響	61
3		4	結言	63

参考文献

## 第 4 章 Si 含有鋼の表面性状に及ぼすスケールの高温物性の影響

4	•	1	緒言	65
4	•	2	実験方法	67
	4.	2.1	酸化物単体試料の作製	67
		4.2.	.1.1 FeO 単体試料の作製	67
		4.2.	.1.2 Fe3O4単体試料の作製	68
		4.2.	.1.3 Fe2O3単体試料の作製	68
		4.2.	.1.4 Fe2SiO4 単体試料の作製	68

4.2.1.5	酸化物焼結体の純度と密度	69
4.3	酸化物単体試料の高温物性の測定	70
4.3.1	硬度	70
4.3.2	ヤング率	70
4.3.3	熱膨張係数	71
4.3.4	熱伝導率	72
4.4	実験結果および考察	73
4.4.1	酸化物の純度および焼結密度	73
4.4.2	硬度	76
4.4.3	ヤング率	78
4.4.4	熱膨張係数	80
4.4.5	熱伝導率	81
4.4.6	Si 含有鋼の表面性状に及ぼすスケール高温物性の影響	82
4.4	.6.1 Si 含有鋼上に形成されるスケールの高温密着性	82
4.4	6.2 圧延後の Si 含有鋼の表面性状	83
4.5	結言	84

参考文献

## 第 5 章 Si 含有鋼における内部酸化挙動の解明

5.1	緒言	88
5.2	内部酸化の動力学	89
5.2.1	内部酸化の進入速度	89
5.2.2	内部酸化から外部酸化への移行	91
5.2.3	内部酸化と外部酸化の境界条件	92
5.3	実験方法	93
5.4	実験結果及び考察	94
5.4.1	内部酸化速度定数の算出	94
5.4.2	内部酸化速度定数の測定	96
5.4.3	内部酸化速度に対する計算値と実験値の比較	98

5.5 結言 107

参考文献

#### 第 6 章 Cr 含有鋼の1次スケールの性状と高温密着性

6.1	緒言	109
6.2	実験方法	110
6.2.1	供試材と酸化実験	110
6.2.2	1 次スケールの高温密着性評価	112
6.2.3	1 次スケールの微細構造の評価	114
6.3	実験結果	116
6.3.1	Cr 含有鋼の酸化挙動	116
6.3.2	Cr 含有鋼に生成する 1 次スケールの微細構造	117
6.3.3	Cr 含有鋼に生成する 1 次スケールの高温密着性評価	125
6.4	考察	127
6.4.1	Cr 含有鋼のスケール構造	127
6.4.2	Cr 含有鋼のスケール微細構造に及ぼす酸化温度と Cr 濃度の影響	130
6.4.3	Cr 含有鋼のスケール構造と高温密着性の関係	131
6.5	結言	132
参考文南	χ	

第7章 総括

136

## 本論文に関連した発表論文

#### 謝辞

## 第1章

## 序論

## 1.1 本研究の目的

線材、薄板、厚板など鋼材の製造プロセスにおいては、スラブやビレットを 1000 以 上の高温に加熱し、熱間圧延するため、スケールの生成は避けることができない。スケー ルについては、熱間圧延製品、および冷間加工製品の表面性状や、線材2次加工時の工具 寿命などに影響を与えるため、従来からさまざまな研究が行われている。

熱間圧延工程においては、加熱炉内で鋼材表面に厚さ数mm程度の酸化スケール(1次 スケール)が形成される。1次スケールは高圧水ジェットにより剥離・除去(脱スケール) されたのち、圧延される。また、圧延中に新たに生成するスケールを2次スケールと呼び、 その厚さは数µm~数+µmである。2次スケールは仕上げ圧延直前に高圧水ジェットで脱 スケールされ、鋼材は仕上げ圧延機で所定の厚さに圧延されたのち、コイルに巻き取られ る。

熱間圧延中の脱スケールが不十分な場合は、残存スケールが圧延により鋼材表面に押し 込まれ、"スケール押し込み疵"が発生する。また鋼材表面に"赤スケール"を形成する場 合もあり、製品の表面品質を著しく低下させる。

さらに、冷間圧延を行う場合においては、熱間圧延中に生成した厚さ数µm~数+µmの 2 次スケールを冷間圧延に先立ち脱スケールする必要があり、酸洗法が一般的に採用され ている。鋼材の巻取り条件によっては、FeO(ウスタイト)の共析変態によりマグネタイトシ ームが形成され、冷間圧延前の脱スケールが困難となる。

以上のように、鋼材表面に生成されたスケールの除去は、生産性向上や鋼材の表面性状 の改善の観点から極めて重要であり、スケール剥離性に優れたスケール性状の解明と残存 スケール性状の制御方法の開発が期待されている。

本研究においては、自動車用などの高張力鋼で使用される Si 含有鋼の表面性状の改善 を目的に、加熱炉の燃焼ガス雰囲気で形成される 1 次スケールの生成挙動とスケール性状 およびスケールの剥離性に及ぼす加熱条件とSi 含有量の影響、さらには、熱間圧延中に大 気雰囲気で形成される 2 次スケールの生成挙動、および圧延による 2 次スケールの破壊・ 変形挙動に大きな影響を与えるスケールの高温物性を明らかにし、Si 含有鋼の表面特性に 及ぼすスケール性状の影響について検討した。さらに、Si 含有鋼の表面性状に大きな影響 を与えるファイアライト(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)の生成機構解明の一環として、Si の内部酸化挙動につ いて内部酸化速度式や内部酸化から外部酸化への移行予測について検討を行った。加えて、 Cr 含有鋼についても、1 次スケールの生成挙動とスケール性状およびスケールの剥離性に 及ぼす加熱条件と Cr 含有量の影響を明らかにし、剥離性の良いスケール性状とその制御法 について検討した。

#### 1.2 高温酸化機構とスケール構造

鉄鋼の高温酸化を考察するためには、純鉄の高温酸化の理解が不可欠である。Fig.1-1 に Fe-0 系平衡状態図を示す。純鉄の酸素中や大気中における 570 以上の酸化において は、3 層構造を有するスケールが生成する。気相側の最外層から順にヘマタイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) マグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),ウスタイト(FeO)で、その厚さの比はFig.1-2に示すように約1:4:95 となる。各層の厚さの比は、それぞれの層内を優先的に拡散するイオンの流束の大きさに よって決まる。各層における物質と電荷の移動、およびそれぞれの界面における化学反応 を Fig.1-3<sup>1)</sup>に示す。界面 においては、反応(a)により、Fe が Fe<sup>2+</sup>と電子に解離して FeO 層に移動する。この Fe<sup>2+</sup>は VFe"を介して FeO 層中を拡散し、界面 に到達する。その一部 は反応(b)により FeO を形成し、残りは Fe<sup>2+</sup>および Fe<sup>3+</sup>として Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 層へ移り、界面 へ拡 散する。界面 においては、反応(c),(d)によりそれぞれ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 層へ移り、界面 へ拡 散する。界面 においては、反応(c),(d)によりそれぞれ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 層と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層が成長する。 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は主に酸素イオンの内方拡散によって成長する。界面 においては、反応(e)により 酸素が還元され、0<sup>2-</sup>となる。高温では界面における化学平衡が成り立っていると考えられ、 酸化物層内の物質移動が酸化の律速過程となる。一方、570 以下では FeO は熱力学的に 不安定であり、スケールは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の 2 層から形成される。すなわち、FeO 層を含む スケールを 570 以下で長時間保持すると、式(1-1)に示す共析変態が生じる。

$$4Fe0 = Fe_3O_4 + Fe$$
 (1 - 1)

例えば、熱延後に冷却したあと、鋼材はコイルに巻き取られるが、この際の温度や冷却 速度が重要で、温度が高い場合や冷却速度が遅い場合に Fe0 の共析変態が生じて、Fe0 層 中に Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> と Fe が析出し、その析出形態によってスケールの酸洗性に大きく影響する。



Fig.1-1 Phase diagram of Fe-O system.

Fig.1-2 Oxidation kinetics of iron.



$$\begin{array}{ll} \mbox{Fe}=\mbox{Fe}^{2+}+\mbox{2e}^{-} & (a) \\ \mbox{Fe}_{3}\mbox{O}_{4}+\mbox{Fe}^{2+}=\mbox{4Fe}\mbox{O}+\mbox{2h}* & (b) \\ \mbox{12Fe}_{2}\mbox{O}_{3}+\mbox{Fe}^{2+}+\mbox{2Fe}^{3+}=\mbox{9Fe}_{3}\mbox{O}_{4}+\mbox{8h}* & (c) \\ \mbox{2Fe}_{2}\mbox{O}_{3}+\mbox{O}_{2}-\mbox{=}\mbox{3Fe}_{2}\mbox{O}_{3}+\mbox{2e}^{-} & (d) \\ \mbox{1/2O}_{2}+\mbox{2e}^{-}=\mbox{O}^{2-} & (e) \end{array}$$

Fig.1-3 Oxidation behavior of Fe and phase reaction.

## 1.3 スケール性状と脱スケール特性に関する研究

## 1.3.1 炭素鋼の高温酸化とスケール性状

1.1に述べたように、熱間圧延プロセスにおいては、加熱炉で生成される厚い1次ス ケールおよび圧延中に生成する薄い2次スケールの脱スケール性が主たる課題となってい る。

炭素鋼上に形成される1次スケールと2次スケールの組成は、純鉄上のスケールと同様、 最外層からヘマタイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、マグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、ウスタイト(FeO)からなる3層 構造から成り、その生成比率は温度や酸素分圧によって異なる。FeO 層の厚さの割合は、 純鉄と比べると小さい。

1次スケールは LNG (Liquid Natural Gas) などの燃焼ガス雰囲気中で、約 1000 高温下で長時間曝されて生成することから、熱間圧延中や冷却過程で形成される 2 次スケ ールとは異なる性状を有している。炭素鋼表面に生成される 1 次スケールに関しては、多 数の報告があり、最外層の薄いヘマタイト (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に続いてマグネタイト層 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)があ り、最内層にウスタイト (Fe0)が生成する。最内層のウスタイトは、緻密なウスタイトと 多孔質なウスタイトから構成されている<sup>2)</sup>。また、鋼中に Si が添加されている場合には、 スケールの最下層にファイアライト (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)が生成されることもある。

1 次スケールの最大の特徴は、ウスタイト層内に大きな気孔が存在することである。気 孔生成の原因として、

(1)鋼中のCの酸化によるCOガスの発生<sup>3)</sup>

(2)高温で溶融した Fe0 と Fe<sub>2</sub>SiO₄の共晶液相よりのガス放出<sup>4)</sup>

(3) Fe0(ウスタイト)中の Fe<sup>2+</sup>イオンの外方拡散に伴う空孔の内方拡散 <sup>5-7)</sup>、

などが原因となると言われている。

また、気孔の生成は加熱条件の影響を受けることがよく知られている。Tuck ら<sup>8)</sup>は、ス ケール性状と加熱条件の関係について調査し、加熱温度が高く、長時間酸化となるほど、 スケールの気孔性が高まることを報告している。また、スケール中の気孔の形状やクラックの発生状況などから、(1)Coherent scale、(2)Layered structure、(3)Porus structure、(4)Tranversely cracked structureの4種類に分類している。

一方、福塚らの報告<sup>2)</sup>は、雰囲気ガス中のH<sub>2</sub>0が気孔の生成に影響を与えることを示唆 しており、H<sub>2</sub>0が気孔径を増大させることを報告している。Siを含む鋼種においては、Fe0 と Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の共晶温度以上の温度で気孔の成長がさらに増長する。なお気孔成長に及ぼす 燃焼雰囲気の酸素分圧の影響は小さいとされている<sup>2)</sup>。また、酸化はほぼ放物線則に従う が、気孔形成のために、Kpは純鉄の場合より数十%小さいとされている<sup>9)</sup>。

一方、2次スケールは熱間圧延工程あるいは冷却途中において大気雰囲気で形成される ため、1 次スケールとは異なるスケール性状を有する。加熱炉内で数 mm 程度の厚さに達す ることもある1次スケールと比較すると、2次スケールは数μm~数十μmと薄く、1次ス ケールによく見られる気孔はほとんど見られない。また、"マグネタイトシーム"と呼ばれ る薄いマグネタイト(Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>)の層がスケールと下地鋼の界面に生成することがあり、スケ ールが 4 層構造をとることになる。マグネタイトシームは、Fe0 層が 570 以下で保持さ れた場合に -Fe と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に分解するために生じることが知られている <sup>10,11</sup>)。分解前の FeO と鋼材の界面に連続冷却中に形成されたマグネタイトシーム(Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>)は酸洗や種々のデス ケーリング法で除去されにくい酸化物<sup>12-16)</sup>であり、FeOの分解でマグネタイトシームが 生じると脱スケール性が悪化するため、低炭素鋼を中心にマグネタイトシームの生成条件 について検討されている。例えば、熱延後に冷却したあと、鋼板はコイルに巻き取られる が、この際の巻取温度や冷却速度がマグネタイトシームの形成に大きく影響する。巻取温 度が高い場合や冷却速度が遅い場合に Fe0 の共析変態が生じて、Fe0 層中に Fe₃0₄と Fe が 析出し、その析出形態によってスケールの酸洗性や機械的剥離性を悪化させることがある <sup>17,18)</sup>。さらに、2次スケールが薄い場合には、スケールの成長応力が開放されにくく、ブ リスターが発生したり<sup>19-21)</sup>、スケールに割れ<sup>22,23)</sup>が発生することが知られている。

## 1.3.2 スケール性状に及ぼす合金元素の影響

近年は、鋼材強度を上げるために、Si、Cr などの添加元素の濃度を高める傾向にあり、 Feより酸化しやすいこれらの元素は、下地鋼との界面近傍に内層スケールを、さらに下地 鋼内部に内部酸化物や粒界酸化物を形成し、純 Fe とは異なる複雑な酸化挙動とスケール性 状を示す。

特に Si については、赤スケールと呼ばれる概観不良が発生することから、Si を含有す る鋼材のスケール性状については従来から多数報告されている。

例えば、Tuck ら<sup>24)</sup>は、Fe-1.74 %Si 合金の 800~1000 における酸化挙動を調べ、乾 燥大気中では、保護性を有する SiO,皮膜が形成されるが、CO,雰囲気においては Fe,SiO4 の生成によって保護性が失われ、直線則に従って酸化が進行することが示されている。 Smeltzer ら<sup>25)</sup>は、Fe-1.5 %Si 合金を CO<sub>2</sub>-CO 雰囲気中で 1000 で酸化させた場合、外層 に Fe0、内層に Fe0-Fe<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub>層が形成され、その酸化速度は直線則に従い、Fe0/雰囲気界面 における CO2の解離と吸着酸素の FeO への移動による界面反応に律速されることを報告し ている。また、Logani ら<sup>26)</sup>は同様に、Fe-1.5 %Si 合金を CO<sub>2</sub>-CO 雰囲気中、1000 で酸 化させると、Fe0 と Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が合金表面全体に横方向にノジュール状に成長すると同時に、 酸素が合金内部に拡散し、 -tridymite として SiO<sub>2</sub>が析出することを示した。天野ら<sup>27)</sup> も酸素中、600~1000 で Fe-(0.5~3.0) %Si 合金を酸化させた場合のノジュール状ス ケールの成長について報告している。福本ら<sup>28)</sup>は、Fe-(0.1~1.5) %Si 合金の大気中 1100 における初期(~150 秒)の酸化挙動について調べ、Fe-1.5 %Si合金のスケー ~ 1200 ル構造は、1100 で Si-rich 相 ( SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> )と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、1200 で Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, FeO, FeO + Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>の混合相、Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>の構造を有し、Fe<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub>は液相を形成してスケール中に入り 込んでいることを示した。

一方、水蒸気を含む雰囲気については、Rahmel ら<sup>29)</sup>が Fe-(0.35~3.98) %Si 合金の
02による酸化に及ぼす水蒸気の影響を 750~1050 で調査しており、乾燥 02中では Si 量の増加による酸化増量抑制効果が大きいものの、湿潤 02中では酸化抑制効果が見られず、

- 7 -

水蒸気分圧の増加によって外層スケールと下地鋼の間に存在する内層スケール(Fe0 + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)が増加して酸化速度が増加することを明らかにしている。また、草開ら<sup>30)</sup>も727 ~1127 における Ar-(1,10) %H<sub>2</sub>O 雰囲気中の酸化で生成するスケールは、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>か らなる外層スケールと、FeO、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>からなる内層スケール、サブスケール(内部酸化層) は FeO、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、および非晶質の SiO<sub>2</sub>の混在組織からなることを示し、Si によって酸化が 抑制されることを示した。Yanagihara ら<sup>31)</sup>や Blocks ら<sup>32)</sup>は、Fe-6 %Si 合金を種々の H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 雰囲気で焼鈍した場合、H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> 比によって表面酸化層の組成と性状が変化し、外部 酸化から内部酸化への遷移に影響を与えることを示している。

Si を添加した鋼材の熱延においては、"赤スケール"と呼ばれる帯状のスケール模様が 発生することがあり、赤く見える原因は粉状の Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>の生成<sup>33)</sup>と言われている。赤スケー ルは鋼板表面に不均一に発生するために、熱延板の外観を著しく損なう上、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>が圧延時 に鋼板表面に押し込まれて疵が発生し、酸洗後の表面粗度を増加させるという問題もある。 したがって、赤スケールを防止するための加熱温度の制御や脱スケール性に関する報告が 多数なされている。Fukagawa ら<sup>33)</sup>は、低融点の Fe0/Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の共晶化合物が鋼材に浸潤し て脱スケール不良が発生すると、赤スケールが生じることを報告している。

さらに、赤スケール生成に及ぼす添加元素の影響についても報告されている。例えば、 Si 添加鋼板に 0.01~0.11 %の S を添加するとデスケール性が向上し、その度合いが S/Si 比が大きいほど、加熱温度が高いほど大きいことが報告されている<sup>34)</sup>。これは、加熱中、 Fe0/Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 共晶より低融点の Fe0/FeS 共晶が生成するため、スケール/鋼界面が溶融状態 のままデスケールされるためとされている。また P の微量添加も同様の効果があると報告 されている<sup>35)</sup>。一方で、Ni の添加については、Ni が 0.01 %以上になると 0.5 %Si で赤ス ケールが発生すると報告されている<sup>36)</sup>。これは Ni 量の増加とともに共晶化合物/鋼界面が 凹凸化するためとされている。

Mn の影響については、Si に比べて報告例は少ないが、1 次スケールの性状に及ぼす Mn の影響については、深川ら<sup>36)</sup>が調べている。Mn は下地鋼内部において、Mn0 や Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の 内部酸化物となるが、Si と同様、Mn を多く添加すると下地鋼内の内部酸化が浅くなり、ス

- 8 -

ケール/鋼界面の凹凸化が進行してデスケーリング性が劣化することが報告されている。

Crの影響については、ステンレス鋼を対象に、酸化皮膜性状と酸化挙動について多数報 告がある。ステンレス鋼の熱延や焼鈍プロセスにおける温度、雰囲気などは酸化皮膜の成 長や酸洗性に影響を与え、最終の表面品質を決定づけるため、種々の検討がなされている。 例えば、0zturkら<sup>37)</sup>は、スラブ加熱時の燃焼雰囲気(空燃比)とスケール形態の関係を 調査し、保護性を有する酸化皮膜である Cr₂0₃、(Fe,Cr)₃0₄の生成に及ぼす空燃比の影響を 明らかにし、保護皮膜のブレークダウンが生じる雰囲気条件について述べている。福田ら <sup>38)</sup>は、ステンレス鋼の燃焼ガス雰囲気で生成するスケール構造に及ぼす焼鈍温度の影響を 調査し、焼鈍温度上昇により脱 Cr 層を形成することにより酸洗による脱スケール性が改善 されることを報告している。Jianian ら<sup>39)</sup>は、Fe-15Cr,20Cr 合金の湿潤酸素中の高温酸 化挙動について調べ、酸素中の水蒸気がスケールのブレークダウンを加速させること、Cr の増量でブレークダウンが発生するまでの潜伏期を長くする効果があることなどを報告し ている。なお、本研究で対象とする Cr が 2 %未満の低合金鋼に関しては報告例が極めて少 ないが、Yanagihara ら<sup>40)</sup>は 800 、1000 で乾燥および湿潤大気中において Fe-1 %,5 %Cr 合金上に生成するスケールの冷却過程での破壊挙動に及ぼす Cr量と水蒸気の影響を AECア コースティックエミッションを用いて調べ、スケールの破壊挙動が水蒸気の影響を強く受 けることを報告している。

## 1.3.3 脱スケール特性に関する研究

従来より、脱スケール特性改善を目的に、スケールの冷間剥離性や熱間剥離性の評価に 関して種々の検討がなされている。冷間剥離性については、主として2次スケールを冷間 で機械的に剥離させて定量的に評価する方法が確立されており、線材のメカニカルデスケ ーリング性を中心に多数の報告がある。 一方、熱間剥離性については、熱間圧延時の1次スケールや2次スケールの脱スケール 特性改善を目的にいくつかの報告があるが、高温におけるスケール剥離性の簡便な定量的 評価手法が不可欠である。以下、脱スケール特性評価に関しての従来の研究について述べ る。

#### 1.3.3.1 スケールの熱間剥離性

スケールの熱間剥離性について、その剥離機構や評価方法について種々の試みがなされ ている。

スケールの高温剥離機構について、Sheppard ら<sup>41)</sup>が、高圧水ジェットによる脱スケール 性評価装置を作製し、600~1100 で酸化させた鋼材の脱スケール過程を高速カメラで撮 影して、下記のような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材界面に向かう割れを発生させる。
- (2) 鋼材界面に至った割れは熱応力によって界面に沿って拡がる。
- (3) 鋼材界面に沿った割れは水流に沿った割れは、水流の機械的振動で更に拡がる。
- (4) スケールの破片が水流により除去される。

松野ら<sup>21)</sup>も熱間圧延時の2次スケールを対象に、高圧水ジェットによる脱スケール性を 評価し、同様の剥離機構を支持する結論を得ている。またブリスターの生成が剥離性を向 上させることを示している。また、Si 系鋼種のスケールに対し、高圧水ジェットでスケー ルを剥離させ、脱スケール性を評価する試みについても報告がある<sup>8)</sup>。

一方、実際の脱スケールに即した方法ではないが、高温でさまざまな手法でスケールを 剥離させて、脱スケール性を評価する試みもいくつか報告されている。

例えば、Tuck ら<sup>42)</sup>は、加熱炉を燃焼ガス組成雰囲気とし、1次スケールを生成させた 後、ただちに曲げ試験装置で熱間剥離試験を行い、剥離前後の試験片の重量変化から、残 存スケール量を測定している。また、Ghosh ら<sup>43)</sup>は、加熱炉内で生成された1次スケー ルの表面に熱間で衝撃力を与えて剥離したスケール量を測定している。さらに、高温引張

- 10 -

試験で2次スケールを剥離させ、スケールの剥離強度と残存スケール量を測定した例<sup>44)</sup> もある。谷口ら<sup>45)</sup>は熱間圧延工程中に生成する2次スケールを想定し、冷却中の2次ス ケールの損傷をAE(アコースティックエミッション)を用いて測定し、スケールの剥離特 性(損傷開始温度)を評価している。

#### 1.3.3.2 スケールの冷間剥離性

スケールの冷間剥離性については、線材のメカニカルデスケーリングを中心に評価手法 が確立されている。線材のスケールの機械的剥離性は、線材に 8~10%の引張変形を与え、 そのとき剥離したスケール量と線材表面の残存スケール量で評価される<sup>15,46,47)</sup>。スケール の剥離性はスケール厚さ(スケール付着量)が厚くなると改善される<sup>47-49)</sup>。しかしながら、 スケールが厚い場合でも、完全にスケールが除去されるのではなく、スケールの一部が残 存することがある。例えば、Sack ら<sup>46)</sup>は、スケール生成条件とスケール付着量、残存ス ケール量の関係を調べ、スケール付着量が多いほど残存スケール量が少なくなる結果を得 るとともに、マグネタイトシームが残存スケールの原因であることを明らかにしている。 したがって、ウスタイトの分解により生成するマグネタイトシームはできる限り少ないほ うが望ましいとされている。

## 1.3.4 スケールの機械的性質に関する研究

鋼材の熱間圧延は800~1000 の高温で行われるため、圧延時に不可避的に鋼材表面に スケールが生成する。デスケーリングが不十分で、スケールが完全に除去できなかったり、 あるいは除去しても直ちに鋼材表面が酸化されて2次スケールが生成するため、圧延ロー ルと鋼材表面の間に常にスケールが存在した状態で圧延される。

圧延ロールと鋼材間のスケールの存在は、摩擦などのトライボロジー特性に加え、熱伝

導<sup>50)</sup>や鋼材の表面性状に大きな影響を与える。特にスケールの剥離・変形・破壊形態がさ まざまな形態の表面疵(スケール疵)を引き起こし、問題となる。

スケールの剥離・破壊の原因として、鋼とスケールの界面に蓄積した応力が考えられて いる。高温酸化時に酸化物が成長する際の応力(growth stress)の発生機構として、 "Pilling Bedworth ratio(体積比)"の違いや、加熱・冷却時における鋼とスケールの 熱膨張係数の違いが提案されている <sup>51,52</sup>。この応力を見積もるためには"熱膨張係数"、 スケールの変位と応力を関連づけるパラメータである"ヤング率"を把握することが重要 である。

Si 等の合金元素を含まない普通鋼については、スケールの機械的特性と変形挙動につい て報告がなされている。例えば、岡田<sup>53)</sup>は、普通鋼のスケールの生成挙動とその機械的性 質について試験圧延機を用いて調査し、圧延時のスケール変形は圧延温度が高く、スケー ルが薄い場合にはスケールは下地鋼とともにほぼ均一に圧延され、それ以外の場合はスケ ールの割れや粉状破壊が生じることを明らかにしている。日高ら<sup>54-56)</sup>は、純鉄を酸化さ せて Fe0,Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>,Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>の各酸化物試料を作製し、その高温引張試験を行って、各酸化物の塑 性変形能を明らかにしている。天野ら<sup>57)</sup>は、Si 含有鋼を高温で酸化して生成するスケー ルについて、室温と 1000 において、ビッカース硬度計を用いるインデンテーション法 により、酸化試料の断面から各酸化物層(Fe0、Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub>)毎に測定している。 また、Antis <sup>58)</sup>らは、同様の方法で Fe0 の破壊靱性を測定している。

#### 1.4 本研究の構成

以上のように、スケール性状やその機械的特性について報告は多数あるものの、特に Si、 Cr 等の合金元素を添加した鋼材のスケール微細構造とその高温での剥離性などの高温物 性との関係に関する報告は少ない。本研究では、このような背景のもと、次のような構成 でまとめる。 第2章では、Si含有鋼について、加熱炉の燃焼ガス雰囲気下で生成するスケールの高温 剥離性を高温圧縮試験により調べ、ラマン分光法や XAFS により明らかにしたスケールの微 細構造との相関を考察し、剥離性の良いスケール性状を得る加熱条件、Siの影響について 述べる。

第3章では、Si含有鋼について、圧延過程における大気中の2次スケールの成長に着目 し、大気雰囲気下における2次スケールの成長について、放射光を用いた in-situ 透過モ ード XRD によりスケール生成の初期過程を観察し、鋼材中の Si が2次スケールの成長挙動 とその組成に及ぼす影響について述べる。

第4章では、Si含有鋼に生成するスケールの高温物性と鋼材表面特性との関係を明らか にすることを目的に、各種酸化物(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)の高温物性(硬度、ヤン グ率、熱膨張係数、熱伝導率)を測定し、Si含有鋼に特徴的な赤スケールなどの鋼材表面 特性とスケール高温物性の関係を考察した結果について述べる。

第5章では、Si含有鋼に生成するファイアライト(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)の生成機構解明の一環として、Siの内部酸化に関して速度定数の算出を試み、内部酸化の侵入深さの予測と実証を行った。また、内部酸化から外部酸化への移行条件を算出した結果について述べる。

第6章では、Cr含有鋼について、加熱炉の燃焼ガス雰囲気下で生成するスケールの剥離 性とスケールの微細構造に及ぼすCr、加熱条件の影響について明らかにし、剥離性の良い スケール性状とそれを得る加熱条件について述べる。

第7章では、本研究の総括と今後の展開について述べる。

## 参考文献

- P. Kofstad : High-Temperature Oxidation of Metals, John Wiley & Sons, INC., N.Y., (1966).
- 2) T. Fukutsuka, T. Nakamura, H. Kawakami: Bull. Inst. Metals, 19 (1980), 231.
- 3) S. Modin and E. Tholander : Jernkont.Ann., 144 (1960), 813.
- 4) J. Moreau and M.Cagnet : Rev. de Met., 5 (1957), 383.
- 5) K. Hauffe : Oxidation of Metals, Plenum Press, New York, (1965), 142.
- 6) B. W. Dunnigton, F. H. Beck and M. G. Fontana : Corrosion, 8 (1952), 2.
- 7) S. Taniguchi and D. L. Carpenter : Corros. Sci., 19 (1979), 15.
- 8) C. W. Tuck and J. Barlow : Iron Steel, 45 (1972), 31.
- 9) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen : Oxid. Met., 59 (2003), 433.
- 10) S. Garber : Journal of the iron and steel institute, 192 (1959), 153.

11) K. Sacks and G. T. F. Jay : Journal of the iron and steel institute, 195 (1960),180.

12) J. Tominaga, K.Wakimoto, T. Mori, M. Murakami, and T. Yoshimura : Transactions of ISIJ, 22 (1982), 646.

13) M. Confente, D. Genève, B. Resiak, and M. Jallon : Wire Journal International28 (1995), 238.

14) R. H. B. Queiroga, R. J. M. Santos, and D. B. Santos : Wire Journal International 28 (1995),56.

- 14 -

- 15) M. Baroux : Wire Journal, May (1979), 62.
- 16) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen, and R. Hull : SEAISI Quarterly, 68(2000).
- 17) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen : Oxid. Met., 53 (2000), 539.
- 18) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen, Oxid. Met., 56 (2001), 89.
- 19) S. Taniguchi and D. L. Carpenter : Trans. JIM, 18 (1977), 721.
- 20) J. Stringer : Corros. Sci., 10 (1970), 513.
- 21) 松野二三朗 : 鉄と鋼, 65 (1979), 599.
- 22) D. Bruce and P. Hancock : J. Inst. Met., 97 (1969), 140.
- 23) R. C. Hurst, M. Davies and P. Hancock : Oxid. Met., 9 (1975), 161.
- 24) C. W. Tuck : Corros. Sci., 5 (1965), 631.
- 25) W. W. Smeltzer, L. A. Morris and R. C. Logani : Can. Metall. Quart., 9 (1970), 513.
- 26) R. C. Logani and W. W. Smeltzer : Oxid. Met., 3 (1971), 15.
- 27) T. Amano, K. Yamada, M. Okazaki, K. Takeuchi, M. Takeda and T. Onishi
- : CAMP-ISIJ, 16 (2003), 1349.
- 28) M. Fukumoto, S. Hayashi, S. Maeda and T.Narita: Tetsu-to-Hagane, 85(1999), 878.
- 29) A. Rahmel and J. Tobolski : Werkstoffe u. Korros., 16 (1965), 662.
- 30) 草開清志、杉原俊英、大岡耕之 : 鉄と鋼, 77 (1991), 123.
- 31) K. Yanagihara, S. Suzuki and S. Yamazaki : Oxid. Met., 57 (2002), 281.
- 32) W. F. Block and N. Jayaraman : Mater. Sci. Technol., 2 (1986), 22.
- 33) T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara : ISIJ Int., 34 (1994), 906.

- 34) 深川智機、岡田光、前原泰裕 : 鉄と鋼, 81 (1995), 559.
- 35) 深川智機、岡田光、富士川尚男:鉄と鋼,83 (1997),305.
- 36) 深川智機、岡田光、前原泰裕、富士川尚男:鉄と鋼,82 (1996),63.
- 37) B. Ozturk and R. Matway : ISIJ Int., 37 (1997), 169.
- 38) 福田國夫、宇城工、佐藤進、太田裕樹 : 鉄と鋼, 84 (1998), 25.
- 39) S. Jianian, Z. Longjiang and L. Tiefan : Oxid. Met., 48 (1997), 347.
- 40) K. Yanagihara, D. Renusch, M. Rohrig and M.Shutze : Materials Science Forum, 522-523(2006), 497.
- 41) T. Sheppard and W. M. Steen : J. Iron Steel Inst., 208 (1970), 797.
- 42) C. W. Tuck and J. Barlow: Iron Steel, Feb (1972), 31.
- 43) A. K. Ghosh and R. Rolls: Iron Steel, June (1969), 151.
- 44) M. Morita, M. Nishida and T.Tanaka: Tetsu-to-Hagane, 68(1982), S438.
- 45) 谷口滋次、華本勇己 : 鋼材表面特性に及ぼすスケール性状の影響,日本鉄鋼協会 材 料の組織と特性部会,シンポジウム,(2005),37.
- 46) K. Sacks and T. Pitt : J. Iron Steel inst., 197 (1961), 1.
- 47) K. Sacks and G. T. F. Jay : J. Iron Steel Inst., 193 (1959), 34.
- 48) S. Garber and G. M. Sturgeon : Wire Ind., Mar., (1961), 257.
- 49) A. B. Dove : Wire and Wire Products, 35 (1960), 1547.
- 50) Fletcher, J. D. & Beynon, J. H.: J. Iron Steel Inst., 23 (1996), 52.
- 51) P. Kofstad : High Temperature Corrosion, Elsevier (1998).
- 52) M. Schutze : Protective Oxide Scales and Their Breakdown, J. Wiley & Sons (1997).

53) 岡田光 : 鋼材表面特性に及ぼすスケール性状の影響,日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会,シンポジウム, (2005), 111.

54) Y. Hidaka, T. Anraku and N. Otsuka : Materials Science Forum, 369-372 (2001), 555.

55) Y. Hidaka, T. Anraku and N. Otsuka : Oxid. Met., 59 (2003), 97.

56) 日高康善、大塚伸夫、安楽敏朗: 鋼材表面特性に及ぼすスケール性状の影響,日本 鉄鋼協会 材料の組織と特性部会,シンポジウム,(2005),27.

57) T. Amano, M. Okazaki, Y. Takezawa, A. Shino, M. Takeda, T. Onishi, K. Seto, A. Ohkubo and T. Shishido : Materials Science Forum, 522-523 (2006), 469.

58) G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall : J. Am. Ceram. Soc.,64 (1981), 533.

## 第 2 章

# Si 含有鋼の1次スケールの性状と 高温密着性

## 2.1 緒言

鋼材の熱間製造プロセスにおいては、加熱時に鋼材表面に厚い酸化スケール(1 次スケ ール)が形成される。1 次スケールは圧延直前に高圧水により剥離・除去され、除去が不 十分なまま圧延されたり、新たに生成する2次スケールが破壊されて圧延中に押し込まれ ると製品の表面品質を著しく低下させる。したがって、鋼材表面の品質向上を図るために は、スケールの成長挙動とその性状および密着性との関係を明らかにすることが望まれる。

鉄鋼の高温酸化においては、Si がスケールの成長速度やその性状に影響を及ぼすことが 知られている<sup>1)~4</sup>。鋼材中のSi は、合金表面にSiO<sub>2</sub>を形成し、その後FeO と反応して  $Fe_2SiO_4$ (ファイアライト)を形成するが<sup>5)</sup>、1170 を超える高温で液相化されたFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> は酸化速度や剥離性に影響を与え、赤スケールなどのスケール性欠陥の原因となって表面 品質を著しく低下させる。例えば、0.5 mass%を超えるSi を含有する鋼を加熱した場合に、  $Fe_2SiO_4$ が原因となってデスケーリング時に除去できずに残ったスケールが付着したまま 圧延されて赤スケールが生じることが報告されている<sup>6)~8</sup>。

スケールの密着・剥離性の評価については、メカニカルデスケーリングを対象にしたものを中心に多くの報告がなされている<sup>9)~11)</sup>が、室温での評価が主体である。熱間圧延プロセスを対象とした高温の密着・剥離性に関しては、高温衝撃試験、引張り試験、曲げ試験など若干の報告例<sup>12)~14)</sup>はあるものの確立された手法はなく、これまでスケールの微細

構造と高温密着性との関係について系統的に調べられた報告は極めて少ない。

そこで、本研究では1次スケールの剥離性改善を目的として、Si 含有鋼の1次スケールの高温密着性を高温圧縮試験により評価し、1次スケールの微細構造、高温密着性に及ぼす Si 濃度、加熱温度の影響を調べた。

#### 2.2 実験方法

## 2.2.1 供試材

Table 2-1 に示す Si 含有鋼を真空誘導溶解炉にて溶解・鋳造し、ついで均熱処理・鍛造・ 熱間圧延、冷間圧延を行って、厚さ 5 mm、10 mm × 10 mm の板状試験片とした。その後、エ メリー#1500 で表面研磨後、バフ研磨して鏡面仕上げとし、エタノール中で超音波洗浄後、 供試材とした。

Steel	С	Si	Mn	Р	S
Fe	0.1	<0.03	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-0.2Si	0.1	0.20	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-0.5Si	0.1	0.50	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-1.0Si	0.1	1.00	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-1.5Si	0.1	1.50	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-2.0Si	0.1	2.01	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-3.0Si	0.1	2.99	<0.05	<0.025	<0.025

Table 2-1 Chemical compositions of steels (mass%)

## 222 燃焼ガス雰囲気下でのスケール生成

#### 222.1 酸化実験

加熱温度は 1100,1200 とし、加熱時間は 60 分とした。N<sub>2</sub> 雰囲気中で昇温し、材料温 度が所定温度に到達した後、燃焼雰囲気組成の混合ガスを導入して所定時間保持し、N<sub>2</sub> 雰 囲気中で降温して常温まで冷却した。混合ガス組成は、実操業で使用されている LNG ガス の燃焼ガス組成を想定し、74 %N2-17 %H20-8 %CO2-1 %O2とした。

高温酸化処理前後の試験片の重量を測定し、その差から試験片の単位表面積あたりの酸化 増量(mg/cm<sup>2</sup>)を算出して、酸化挙動を評価した。

## 2222 1 次スケールの高温密着性評価

加熱試験後、厚い1次スケール(外層に -Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>,Fe0の3層スケール、内層にSi が濃化した内層スケール)が生成する。外層の3層スケールは容易に剥がれるが、内層ス ケールは強固に鋼に密着して残る。高温密着性は、内層スケールが全面に残ったSi 量が 0,0.5,1.5,3.0 mass%の試験片を真空中で昇温して1000 に到達後、圧縮して内層スケー ルを剥離させることにより評価した(Fig.2-1,2)。圧縮歪率は50%、歪速度は10 mm/sec である。その後、Ar中で常温まで急冷し、剥離後のスケール生成を抑制した。スケールの 密着性は、残留したスケールが付着した面積の全面積に対する割合で定量化した。

なお、従来報告されている高温密着性試験<sup>9-14)</sup>においては、スケールの密着性をスケー ル剥離後の試験重量の変化で評価している。しかし、実際には、内層スケールの取れ残っ た面積が多いほど疵などの欠陥を鋼材表面に発生させやすいことから、本研究においては、 残留スケールの面積率でスケールの高温密着性を評価した。



Fig.2-1 Schematic diagram of experiment



Fig.2-2 Schematic diagram of adhesion test

## 222.3 1次スケールの構造評価

加熱試験後の Si 量が 0,0.5,1.5,3.0 mass %のサンプルに対して断面試料 を作製し、スケール各層の構造を日本電子製 JRS-SYS1000 型顕微ラマン分光 装置を用いて同定した。入射光源として Ar<sup>+</sup>イオンレーザー( =514.5 nm) を用い、照射出力は 40 mW とした。測定配置は 180°後方散乱配置で行った。 ラマンスペクトルは、文献 <sup>15,16)</sup>に示されている標準スペクトルをもとに同 定した。Fig.2-3 に顕微ラマンによるスケール構造評価の例を示す。

内層スケールの微細構造解析には、XAFS(X-Ray Absorption Fine Structure)を用いた。内層スケールと外層スケールの一部が残留した試験片を、Br-メタノール溶液により下 地鋼を溶解除去して内層スケールを抽出し、供試材とした。測定は SPring8 の BL16B2 で Fe 原子周りの K-吸収端スペクトルを測定した。Si 周りの k-吸収端スペクトルは、Lawrence Berkeley National Laboratory の Advanced Light Source(ALS)にて測定した。

さらに、0.5%Si 鋼については、内層スケールの TEM、HAADF - STEM 像(High Angle Annular Dark Field - Scanning Transmission Electron Microscope)を撮影すると ともに、電子線回折像の解析を行って微細構造を評価した。スケール/鋼界面部より試験片 を採取し、日立製作所製集束イオンビーム加工装置(FB-2000A)を用いて TEM 観察可能な 厚さまで薄膜化して、観察用試料として供した。TEM 観察は HAADF を備えた JEOL 製電界放 射型透過電子顕微鏡(JEM-2010F)を用い、加速電圧 200 kV で行った。HAADF - STEM 法は 高角側に散乱された弾性散乱電子を円環状検出器で集めて像信号を得る方法である。 HAADF-STEM 像は回折コントラストの影響をほとんど受けず、コントラストは原子番号のほ ぼ2乗に比例するという特徴があり、得られた像がそのまま組成情報を持つ2次元マップ となる。スケールの微細構造を評価するにあたっては微量元素も感度良く検出できること が特徴である。



Fig.2-3 Example showing characterization of the scale structure by micro-Raman spectroscopy.

## 2.3 実験結果および考察

## 23.1. スケールの成長学動と構造

1100 ,1200 における酸化増量に及ぼす Si の影響を Fig.2-4 に示す。1100 では、

0.5 mass%まで酸化増量は急減し、その後 2 mass%までは大きな変化は見られないが、3 mass% まで増加すると酸化量がさらに減少した.

1200 では 0.2 mass%で一旦増加するものの、1.5 mass%までは減少に転じ、その後 Si 量の増加に伴って酸化増量が増加した。

1100 で加熱した場合のスケール/鋼断面観察結果、および顕微ラマンによる同定結果 をFig.2-5,2-6に示す。さらに、0.5 mass Si鋼を1100 で加熱した際のスケール/鋼界面 近傍の内層スケールをTEM、およびHAADF - TEMで観察した結果をFig.2-7に示す。



Fig.2-4 Effect of silicon content on the weight gain



 $\label{eq:Fig.2-5} Fig.2-5\ Cross\ sections\ of\ the\ Si\ containing\ steels\ oxidized\ at\ 1100 \qquad .$ 



25 µ m

 $\label{eq:Fig.2-6} Fig.2-6 Cross sections of scale/steel interface of the Si containing steels oxidized at 1100 .$ 





(a) Dark-Field image



(c) Diffraction patterns



(b) HAADF-STEM image

Fig.2-7 HAADF-STEM image of scale/steel interface of Fe-0.5 mass%Si alloy.

- (a) Dark-Field image
- (b) HAADF-STEM image
- (c) Diffraction patterns

Si を含有しない鋼においては、顕微ラマンにより Fe0,Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>が検出された。最表面には -Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>が存在すると推察されるが、その厚みは極薄いため、検出されなかったものと考 えられる。一方、Si 含有鋼では、いずれの Si 量においてもスケール/鋼界面部に Si 濃化 層(内層スケール)が発生している。0.5 mass%Si 鋼では -Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> + Fe0,Fe0 と Si 濃化層(内層スケール)の4層構造が観察された。スケール/鋼界面近傍の内層スケールを TEM および HAADF - TEM で観察し、電子線回折像を同定した結果(Fig.2-7)、濃いコントラ ストの箇所は、Fe<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub>、薄いコントラストの箇所は Fe0 であり、内層スケールは Fe0 と Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の混在層であることを確認した。また鋼材内部には内部酸化が確認された。1.5 mass%Si鋼では、 -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + FeO と Si 濃化層の 3 層構造が観察された。

一方、3 mass% Si 鋼においては FeO 層は顕著には認められず、上層から -Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>,Si 濃化層の3層より構成されるスケール構造が観察された。外層スケールは、Si 量の増大に 伴って FeO の厚みが減少してスケール全体の厚みが薄くなり、3 mass% Si 鋼ではスケール の厚みが著しく薄くなっている。なお、Fig.2-6 に示すように、Si 濃化層は、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>から なる濃色部と FeO または Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>からなる淡色部からなり、Si 量の増加に伴って、濃色部が 増えている。

0.5 mass% Si 鋼においては、合金中に球状の内部酸化物、粒界酸化が顕著に見られる。 Si 含有鋼の大気中の酸化では、内部酸化物・粒界酸化部に SiO<sub>2</sub>が生成することが報告され ており<sup>3),17)</sup>、本試験の燃焼ガス雰囲気下においても、合金中の内部酸化物・粒界酸化部 は SiO<sub>2</sub>から構成されているものと推察される。また、Si 量の増大に伴って SiO<sub>2</sub>からなる と推定される内部酸化層が浅くなり、3 mass% Si 鋼では内部酸化、粒界酸化は消失して、 厚い内層スケール層 (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)が形成されている。

Fig.2-8,2-9 に 1200 で加熱した場合のスケール / 鋼断面観察結果、および顕 微ラマンによる同定結果を示す。Si 含有鋼では内層スケール (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)が液相化し、スケール

中に入り込んでいる様子が観察された。3 mass% Si 鋼では液相化した内層スケールが下地鋼側にも入り込んでいることがわかる。また Si 含有鋼のスケール内には気孔が多数観察され、1100 酸化と比べると厚いスケールが成長した。スケールの構造は、いずれの Si 含有鋼でも、液相化した Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> と FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が主体であり、 -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は検出されなかった。Si を含有しない鋼でも、FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が主体で、 -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は顕著には認められない。

外層スケールを除去した後の残留スケール(下地鋼内部の内部酸化層を含む Si 濃化した内層スケール)の構造を XAFS により測定・評価した。XAFS スペクトルの 解析にあたり、Fe 酸化物の動径分布関数(RDF)の標準スペクトルをシミュレーシ ョンにより求めた結果を Fig.2-10 に示す。Fe-Fe の最隣接距離に相当する第2ピ ーク強度は、高次酸化物になるほど減少し、第2 ピーク強度の挙動を調べること により Fe 酸化物の構造変化が明らかとなる。



Fig. 2-8 Cross sections of the Si containing steels oxidized at 1200

(a) Si: 0 mass% (b) Si: 0.5 mass% (c) Si: 1.5 mass% (d) Si: 3.0 mass% ( $-Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , FeO,  $Fe_2SiO_4$ )



 $\label{eq:Fig.2-9} Fig.2-9 Cross sections of scale/steel interface of the Si containing steels oxidized at 1200 .$ 



Fig.2-10 RDF of standard iron oxide

1100 , 1200 での内層スケールの Fe-K 吸収端スペクトルを Fig.2-11,12 に示 す。1100 , 1200 のいずれにおいても Si 量の増大とともに第 2 ピーク強度が 概ね減少した。

各酸化物における第2ピーク強度とFe-0の最隣接距離に相当する第1ピーク強度の比を求め、各温度の内層スケール構造に及ぼすSi濃度の影響を調べた結果を Fig.2-13に示す。1100 , 1200 いずれの温度においても、Si濃度が増大すると 内層スケールの構造は高次酸化物に移行する傾向が見られた。


- 31 -



Fig. 2-13 Effect of Si content on the peak ratio (Fe-Fe)/(Fe-O)

Si-K吸収端についても同様に、標準 Si 酸化物の RDF スペクトルのシミュレーションを行い、1100 , 1200 の内層スケールの Si-K 吸収端スペクトルを測定した。

Fig.2-14 に Si 系酸化物の RDF 標準スペクトルをシミュレーションにより求め た結果を示す。SiO<sub>2</sub>のメインピークは 1.844 keV、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> では 1.848 keV であり、 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の比率が高まるとスペクトル全体が高エネルギー側にシフトし、1.848 keV ピークが顕著になる。



Fig.2-14 K edge XANES spectra of Si oxides around Si atoms

1: SiO<sub>2</sub> ( -quartz) 2: cristobalite(low) 3: SiO<sub>2</sub>( -quartz) 4: tridymite

1100 , 1200 での内層スケールの Si-K 吸収端スペクトル(規格化後)を Fig.2-15,2-16に示す。1100 でのスペクトルは、Si量が増えるほど吸収端位置が高エネ ルギー側にシフトし、1.848 keV ピークが顕著となった。したがって、Si量の増加に伴っ て、内層スケールは SiO<sub>2</sub> と Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> からなる構造から Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 主体の構造へ変化したものと 考えられる。一方、1200 では Si量が増えても吸収端位置はほぼ同じであり、内層スケ ールの構造は Si量に依らず Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> であると推察される。規格化前の Si-K 吸収端スペク トルで Si量の影響を調べた結果を Fig.2-17 に示す。Si量の増加に伴って Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> のピー ク強度は増大した。



Fig.2-15 K edge XANES normalized spectrum around Si atoms of inner scale formed at 1100 .



Fig.2-15 K edge XANES normalized spectrum around Si atoms of inner scale formed at 1200 .



Fig. 2-17 K edge XANES spectrum around Si atoms of inner scale formed at 1200

以上の結果をもとに、Si含有鋼の燃焼ガス雰囲気中で生成する1次スケール構造に及ぼす、Si量、加熱温度の影響をFig.2-18に模式的に示す。

1100 においては、Si 量の増加に伴い、概ね酸化量は減少した。低 Si 鋼では 合金表面に細かく分布した SiO<sub>2</sub>が FeO と反応することにより Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>粒が生成し て、FeO 内に取り込まれていく<sup>5)</sup>が、Fig.2-5,2-6 に示されるように、Si 量の増 加に伴い Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の比率が高まり、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が層状に厚く生成する。さらに、Fig.2-13 からも示されるように、内層スケール中の Fe 酸化物の構造は Si 量の増加に伴っ て高次酸化物に変化する。以上の結果より、酸化初期に SiO<sub>2</sub>が生成し、FeO と反 応して Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>粒子が生成し始め、内層スケールは FeO と Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の混在層となる が、Si 量の増加に伴って Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が増え、Fe<sup>2+</sup>イオンの外方への拡散を抑制すると ともに表面からの O<sup>2-</sup>イオンの拡散が進行し、内層スケールが Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>と高次酸化 物 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)の混在層となって緻密化したために外層スケールの成長が抑えられ、酸 化増量が減少したと考えられる。3 mass% Si 鋼においては、内層スケール層による Fe<sup>2+</sup>イオン拡散抑制が特に顕著であり、表面からの 0<sup>2-</sup>イオンの拡散がより支配的となるため、外層スケールとして -Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>の高次酸化物のみが形成されたと考えられる。

1200 においては、1100 酸化時と比較して酸化量が増えた。また、Si量が 0.5 mass%までは酸化量が増え、1.5 mass%まで一旦酸化量が減少した後、さらに Si量 が増加すると酸化量が急増した。Fe0-Si02 系状態図<sup>18)</sup>からも示されるように、 1200 では液相が生成する。液相では Fe<sup>2+</sup>イオンの拡散が容易と推測できるため <sup>19)</sup>、Fe<sub>2</sub>Si04が固相である 1100 の場合と比較して下地鋼から Fe0への Fe<sup>2+</sup>イオン の供給が増加してスケール成長が促進されたと考えられる。また、XAFS 測定より Si量の増加に伴って液相の Fe<sub>2</sub>Si04量の増加を示唆する結果が得られており、Fe<sup>2+</sup> イオンの拡散経路が増加したために酸化量が増大するものと考えられるが、0.5% ~1.5%の間で酸化量が減少した原因についてはさらに詳細な検討が必要である。

一方、Si量の増加に伴って、スケール内の気孔径が大きくなり、3 %Si鋼では スケール/鋼界面近傍に発生した肥大化した気孔周辺で剥離していた。溶融した Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が気孔の凝集を促進する<sup>19)</sup>と報告されており、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>量の多い 3 %Si鋼 で気孔の肥大化がより顕著となったと考えられる。



Fig.2-18 Schematic diagram of the influence of Si content on the scale structure of the primary scales

# 2.3.2 スケールの高温密着性に及ぼすスケール構造の影響

内層スケールの密着性について、1000 で高温圧縮後の試験片のスケール残留 面積率で評価した結果を Fig.2-19 に示す。

1100 での内層スケールの残留面積率は、Si量が増加するほど増え、鋼との密 着性が高まる傾向が見られた。Si量の増加に伴って、内層スケールは Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の 増加が原因で Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>との混在層となって緻密化し、剥離性が劣化したと考えられる。

一方、1200 においては、Si 量が 1.5 mass% Si までは残留面積率に及ぼす Si 濃度の影響は小さく、3 mass% Si まで増加すると残留面積率が 1.5 mass% Si までの値の約6倍まで急増した。本密着性評価の条件下では、1.5 mass% Si まで は液相化した Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> を含む外層スケールのほぼ全体が除去されて鋼表面が露出 し、スケールの残留面積率は低い値となった。しかしながら3 mass% Si では鋼内 部に浸潤した Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> は除去できず、剥離後も試験片のほぼ全面に内層スケールが 残った。したがって、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が界面に固相で存在する場合は密着性増加の原因と なるが、液相化した場合は FeO の成長が促進されるとともに、スケール内の気孔 が増大することから、スケールが脆くなり密着性が低下するものと考えられる。 ただし、液相量が増え、鋼まで浸潤した場合は密着性増加の原因となり、スケー

以上の結果から、1.5 mass%までの Si 量を含有する Si 含有鋼のスケール剥離性 改善には、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の融点以上となる加熱温度でスケールを生成させることによっ て、デスケーリング時にスケール全体が除去され、スケールの剥離性が改善され ると考えられる。3 mass%の Si を含有する鋼材においては、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の存在形態に よらず、スケールが鋼材に強固に密着するため、スケールの剥離性を改善するた めには、雰囲気制御や微量元素の添加など、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の生成を抑制する方策を検討 する必要があると考えられる。



Fig.2-19 Effect of Si content on the adhesion of the primary scales

# 2.4 結言

Si 含有鋼の1次スケールの構造と高温密着性に及ぼすSi の影響について、顕微ラマン、 XAFS を用いたスケールの微細構造解析と高温圧縮試験によるスケール密着性評価を行っ て調査した。Table 2-2 には、スケールの構造・密着性とSi の関係についてまとめた。Si 含有鋼の1次スケールの構造・密着性はFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の融点を境として下記のような挙動を示 した。

(1) Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の融点以下である 1100 の加熱では、Si 量の増加に伴って Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が増加 し、内層スケールは Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の混在層となって緻密化する。内層スケールが下地鋼 からの Fe<sup>2+</sup>イオンの外方拡散を抑制し、O<sup>2-</sup>イオンの内方拡散が進行した結果、外層スケー ルとして - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> からなる高次酸化物が形成され、スケール厚みが減少する。 Si 量の増加に伴う内層スケールの密着性の増加は、内層スケールの緻密化に起因すると考 えられる。

(2)Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の融点以上となる1200 の加熱では、Si量の増加に伴って液相化したFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 量が増大し、下地鋼から FeO への Fe<sup>2+</sup>イオンの拡散経路が増えた結果、FeO の成長が促進 され、スケール厚みが増加する。その結果、密着性は低下するが、高 Si 濃度の場合は、液 相化した Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が鋼側に浸潤し、スケールの剥離性を劣化させる。

Table 2-2 Influence of Si on the scale structure and adhesion at high temperature.

	Low Si	High		
	SiO <sub>2</sub> +Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> +FeO	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
1373K	Weak adhesion	Strong adhesion		
	FeO + Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (liquid)			
1473K	Weak adhesion (Si: 0-1.5%)	Strong adhesion (Si: 3%)		

# 参考文献

- 1) C. W. Tuck: Corros.Sci., 5(1965), 631.
- 2) M. Fukumoto, S. Hayashi, S. Maeda and T. Narita: Tetsu-to-Hagane, 85(1999), 878.
- 3) T. Amano, K. Yamada, M. Okazaki, K. Takeuchi, M. Takeda and T. Onishi
- : CAMP-ISIJ, 16(2003), 1349.
- 4) T. Amano, K. Yamada, M. Okazaki, M. Morikawa and M. Takeda
- : Proc.2<sup>nd</sup> Int.Conf.EDEM, (2003).
- 5) N. Birks and G. H, Meier: Introduction to High Temperature Oxidation of Metals (西田恵三、成田敏夫訳), 丸善, (1988), 119.
- 6) H. Okada, T. Fukagawa, H. Ishihara, A. Okamoto, M. Azuma and Y. Matsuda: Tetsu-to-Hagane, 80(1994), 849.
- 7) T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara: Tetsu-to-Hagane, 81(1995), 559.
- 8) T. Fukagawa, H. Okada, Y. Maehara and H. Fujikawa: Tetsu-to-Hagane, 82(1996), 63.
- 9) M. Baroux : Wire J., May (1979), 62.
- 10) T. Minamida, M. Murahashi, K. Ochiai and T. Nakamura: CAMP ISIJ, 5(1992), 2067.
- 11) J. Robertson and M. I .Manning : Mater.Sci.Technol., 6(1990), 81.
- 12) A. K. Ghosh and R. Rolls: IRON and STEEL, Feb (1972), 31.
- 13) M. Morita, M. Nishida and T.Tanaka : Tetsu-to-Hagane, 68(1982), S438.
- 14) C. W. Tuck and J. Barlow : IRON and STEEL, June(1969), 151.
- 15) F. Furunishi and M. Masuda : Tetsu-to-Hagane, 85 (1999), 59.
- 16) A. Chopelas : American Mineralogist, 76 (1991), 1101.
- 17) K. Kusabiraki, R. Watanabe, M. Takeda, H. Anada : CAMP ISIJ, 16(2003), 1341.
- 18) 椙山正考 : 金属材料の加熱と酸化, 誠文堂新光社, (1955), 119.
- 19) T. Nakamura and M. Sato : Tetsu-to-Hagane, 79(1993), 62.

# 第3章

# 2次スケール成長に及ぼす Si の影響

# ~透過法による高温酸化過程のin - situ 観察~

## 3.1 緒言

鋼材の熱間圧延プロセスにおいては、加熱炉で生成された厚さ数mmの厚いスケール(1) 次スケール)を高圧水によりデスケーリングしたのち、熱間圧延されて製品となる。第2 章で述べたように、1次スケールの除去が不十分であれば、スケール、特にSi含有鋼の場 合はファイアライト(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)が押し込まれてスケール疵となり、製品の表面品質を悪化 させる。

一方、加熱炉で生成された1次スケールがデスケーリングによって完全に除去できた場 合においても、その後の圧延過程で引き続き高温状態で大気雰囲気に曝されるために、新 たに厚み数µmから数+µmの薄い2次スケールが生成する。圧延による2次スケールの 破壊や変形は、圧延後の表面性状に大きな影響を与える。しかしながら、加熱炉内で数+ 分で成長する1次スケールとは異なり、2次スケールは圧延工程において極短時間で成長 するスケールであるため、酸化初期の挙動を明らかにする必要がある。しかしながら、2 次スケールの成長機構については十分に解明されていない。

本章では、圧延過程における大気中の2次スケールの成長に着目し、大気雰囲気下における2次スケールの成長について、放射光を用いた in-situ 透過モード XRD によりスケール生成の初期過程を観察し、鋼材中の Si が2次スケールの成長挙動とその組成に及ぼす影響について述べる。

## 3.2 実験方法

#### 3.2.1 供試材

Table 3-1 に示す種々の Si 量を含有する鋼から、15 mm×15 mm×0.5 mm 厚の板状試験片を切り出し、電解研磨を行って表面酸化皮膜を除去したものを測定に供した。

Steel	С	Si	Mn	Р	S
Fe	0.1	<0.03	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-0.2Si	0.1	0.20	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-0.5Si	0.1	0.50	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-1.0Si	0.1	1.00	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-1.5Si	0.1	1.50	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-2.0Si	0.1	2.01	<0.05	<0.025	<0.025
Fe-3.0Si	0.1	2.99	<0.05	<0.025	<0.025

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

# 3.2.2 in-situ 透過モード XRD によるスケール生成初期過程の動

## 的観察

# 3.2.2.1 **測定系の構成と測定方法**

in-situ 透過モード XRD 測定は、SPring-8 BL16B2 で行った。Si(311)2 結晶分光器に より得られる 50 keVの X 線を入射ビームとして用いた。

Fig.3-1 に測定系の構成を示す。測定試料の上流側には自動4象限のスリットを設置し、 入射ビームの整形と光量の調整を行った。測定試料は1000 までの加熱・保持が可能で、 雰囲気制御が可能な加熱炉内に設置した。加熱炉の下流側には、透過・回折したX線を受 光・増感し、可視光に変換するX線イメージインテンシファイア(Fig.3-1 中、X線 I.I. で表記。浜松ホトニクス製)と画像撮影用の高速度 CCD カメラ(RedIake MegaPlus 4.2i) を光軸に沿って配置した。CCD カメラの仕様は、解像度 2029 × 2044 pixels、ピクセルサイ ズ 9 μm角、露光時間 10~100,000 ミリ秒である。 撮影画像の領域と分解能は、入射エネルギーと、測定試料~X 線インテンシファイア受 光面間の距離(カメラ長)によって決定される。本研究では、カメラ長を 75cm とし、主成 分である Fe(110)回折より低角側の領域を詳細に観察するとともに、 Fe の観察 も行えるようにした。面間隔(d 値)が既知のセリアナイト(CeO<sub>2</sub>)の画像上の距離をもと に、d 値に変換する式を導出した。Fe および各種 Fe 酸化物の d 値をもとにそれぞれの各回 折ピークを求めて Fig.3-2 に示すような各酸化物種に対応するテンプレートを作成した。 得られた画像とテンプレートを比較して酸化物の同定を行った。

### 3.2.2.2 試料の加熱条件

#### (1) 大気中昇温過程におけるスケール生成挙動観察

種々の Si 量を含有する鋼試験片を大気中で室温から 900 まで 20 /min で昇温し、4 秒毎に透過 X 線回折像の撮影を行って、昇温中のスケール生成過程(各スケール層の生成 順序)を連続的に観察した。

#### (2) 大気中等温過程におけスケール生成挙動観察

1.5 mass%Si 鋼について、900 において大気中で保持した際のスケール生成過程を連続観察した。なお、昇温中は加熱炉内をAr雰囲気とした。900 に達した後、大気を導入 すると同時に透過X線回折像の撮影を開始し、900 の高温保持状態でのスケール生成過 程を連続的に観察した。降温時は再びArガスを導入した。

#### (3) 雰囲気制御下におけるスケール生成挙動観察

0.2 mass% Si 鋼について、900 において酸素分圧を制御した雰囲気下で保持した際の スケール生成過程を連続観察した。昇温中は加熱炉内を Ar 雰囲気とし、所定温度に達した 後、下記組成のガスを注入した。

(a) Air +  $N_2$ \_Mix : Air (0.5 L/min) +  $N_2$  (0.5 L/min)

(b) Air (大気相当) : Air (1.0 L/min)

降温時は再び Ar ガスを導入した。









Fig. 3-2 Diffraction patterns of Fe and various iron oxides.

## 3.3 実験結果および考察

# 3.3.1 大気中昇温過程におけるスケール生成挙動の in-situ 観察

Fig.3-3~3-9 に、種々の Si 量を含有する鋼を大気中にて、室温から 900 まで 20 /min で昇温させた際の回折パターンの変化挙動を示す。これらの回折パターンを Fig.3-2 に示すテンプレートをもとに解析し、各酸化物の種類を同定した。大気中昇温過程におけ るスケール生成挙動に及ぼす Si の影響(各種酸化物: Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>、Fe0、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の生成 温度)についてまとめると Table 3-2 のようになる。

マグネタイト(Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>)はいずれの Si 量においても概ね 680 近傍の温度で生成した。 また、スケールの最外層に生成する高次酸化物であるヘマタイト(Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)は、Si 量が 0.5 % を超える鋼において、680 近傍の温度で生成した。

また、ウスタイト (FeO) は Si を含有しない鋼では 680 で生成したが、Si を含有す る鋼では 800 で生成した。ただし、Si 量が 1.5 mass%に増加すると FeO の生成は明確に は認められなかった。

一方、ファイアライト(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)は、Si量が0.5 mass%を超える鋼で生成し、その生成
 温度はSi量の増加に伴って上昇し、Si量が0.5 mass%でFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の生成温度は680、Si
 量が3.0 mass%では800 であることがわかった。



Fig.3-3 Diffraction patterns of scale formed on 0 mass% Si steel in air at 500-900  $% \left( 1-\frac{1}{2}\right) =0.000$  .



Fig.3-4 Diffraction patterns of scale formed on 0.2 mass% Si steel in air at 500-900 .





Fig.3-6 Diffraction patterns of scale formed on 1.0 mass% Si steel in air at 500-900 .



Fig.3-7 Diffraction patterns of scale formed on 1.5 mass% Si steel in air at 500-900 .



Fig.3-8 Diffraction patterns of scale formed on 2.0 mass% Si steel in air at 500-900 .



Fig.3-9 Diffraction patterns of scale formed on 3.0 mass% Si steel in air at 500-900 .

	500	680	800	900
Fe		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO		
Fe-0.2%Si	-	-	$Fe_3O_4$	FeO
Fe-0.5%Si	-	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ,Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		FeO
Fe-1.0%Si	-	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
Fe-1.5%Si	-	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ,Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Fe_2SiO_4$	
Eo-2.0%Si	-	Fo O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ,	
16-2.0%31			$Fe_2SiO_4$	
Fe-3.0%Si	-	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ,Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Fe_2SiO_4$	

Table 3-2 Oxidation behaviour on Si containing steel.

# 3.3.2 大気中等温過程におけるスケール生成挙動のin-situ観察

1.5 mass%Si鋼を大気中、900 にて等温保持した際の各酸化時間における回折パター ンをFig.3-10に示す。これらの回折パターンをFig.3-2に示すテンプレートをもとに解析し、 各酸化物の種類を同定した。Fig.3-11には1.5 mass%Si鋼の各酸化時間におけるXRDスペク トル中の酸化物のピーク強度を求めて酸化物の定量を行った結果を示す。酸化時間60 sで ヘマタイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)酸化時間300 sでマグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)酸化時間1.8 ksでファイア ライト(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)およびウスタイト(FeO)の生成が認められた。Fig.3-3~3-9、および Table 3-2に示すように、Si濃度が1.5 mass%以上の鋼を大気中で900 まで20 /minで短 時間加熱する過程においては、ウスタイト(FeO)の生成は明確に認められなかった。しか しながら、900 で等温保持すると、1.8 ksの酸化でウスタイト(FeO)とファイアライト (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)の生成が認められた。さらに、Fig.3-11に示すように、時間経過に伴いマグネ タイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)の比率が増加、ヘマタイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は酸化初期に増加したのち、ほぼ一定 の比率を示し、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比率の高いスケール組成となっていることがわかる。Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> がFe<sup>2+</sup>イオンの外方拡散を抑制した結果、FeOの比率が減少し、高次酸化物(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 主体のスケール組成となったと考えられる。



Fig.10 Change in diffraction patterns of scale formed on Fe-1.5 mass% Si in air at 900 for various oxidation periods.



Fig.3-11 Time dependence of the oxidation behaviour on Fe-1.5 mass% Si in air at 900 . ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , FeO,  $Fe_2SiO_4$ )

# 3.3.3 スケール生成に及ぼす雰囲気(酸素分圧)の影響

0.2 mass%Si 鋼を対象に、高温保持(900)過程におけるスケール生成挙動を測定し、 酸化挙動に及ぼす雰囲気(酸素分圧)の影響を調べた。

Fig.3-12(a)には、N<sub>2</sub>-10 %0<sub>2</sub>とした雰囲気、Fig.3-12(b)には大気相当の N<sub>2</sub>-20 %0<sub>2</sub>とした雰囲気における酸化過程での XRD スペクトルの時間変化を示す。さらに、Fig.3-12 (a),(b)の XRD スペクトルの各酸化物のピーク強度(ピーク高さ)を求め、各酸化物の生成 量の定量を行った結果をそれぞれ Fig.3-13 (a),(b)に示す。

N<sub>2</sub>-20 %0<sub>2</sub> 雰囲気における初期酸化においては、Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> 主体のスケールとなるが、酸素分 圧の低い雰囲気(N<sub>2</sub>-10 %0<sub>2</sub>)とすると酸化初期から Fe0 主体のスケールとなる。これは雰 囲気中の酸素分圧が少ないために、0<sup>2-</sup>イオンの内方拡散が減って Fe<sup>2+</sup>イオンの外方拡散が 相対的に増加し、酸化初期に Fe0 が優先的に成長したためと考えられる。

Fig.3-13(a)に示すように、N<sub>2</sub>-10 %0<sub>2</sub>雰囲気中の初期酸化で生成するウスタイト(Fe0)

については、酸化時間の経過に伴い FeO の比率が減少し、その分 Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> の比率が増加する。 また、雰囲気中の酸素分圧を増加させると(10 %0<sub>2</sub> 20 %0<sub>2</sub>)、FeO の比率減少(Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> の比 率増加)が早まることが明らかとなった。酸素分圧の増加で、酸素の内方拡散が支配的と なり、Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> の生成速度が増加したと考えられる。

以上の結果から、酸素分圧の影響によりスケール組成は大きく変動し、スケールの密 着・剥離特性に大きく影響する可能性が考えられる。



(b) N<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub>

Fig.3-12 Time dependence of the XRD spectrum during oxidation of 0.2 mass% Si steel.



(a) N<sub>2</sub>-10 %O<sub>2</sub>



Fig.3-13 Time dependence of the oxidation behaviour on Fe-1.5 mass% Si at 900 .

# 3.3.4 大気中スケール生成に及ぼす Si の影響

実際の熱間圧延工程においては、600~1000 前後の温度で圧延され、その際に極短時間の酸化で2次スケールが生成すると考えられることから、昇温過程の極短時間保持におけるスケール生成挙動のin-situ観察結果を中心に、2次スケールの生成について考察する。

大気中短時間酸化時のスケールの成長挙動に及ぼすSiの影響についてFig.3-14にまとめた。

大気中の短時間におけるスケールの成長にはSi量が大きく影響し、特にFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、FeOの 生成温度に敏感であることがわかった。鋼中のSiは鋼表面にSiO<sub>2</sub>を生成して細かく分散し、 SiO<sub>2</sub>がFeOと反応してFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を生成するとされている  $1^{-6}$ 。

SiO<sub>2</sub>は非晶質のため、XRDでは検出されていないが、酸化初期に鋼表面にSiO<sub>2</sub>の分散層が 生成すると考えられる。しかしながら、Si量が0.2%においては酸化初期のSiO<sub>2</sub>が少ないた めに、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>は十分に生成しないと考えられる。一方で、SiO<sub>2</sub>の分散層を介したFe<sup>2+</sup>の外 方拡散が優勢となり、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が生成し、その後FeOが生成する。

Si量が0.5%まで増加すると680 でFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が生成し、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>も生成する。900 ま で上昇するとウスタイト(FeO)が生成する。Si量が増えると、酸化初期に生成するSiO<sub>2</sub> が増え、SiO<sub>2</sub>の分散層を介したO<sup>2-</sup>イオンの内方拡散と母材の酸化により生成したFeOとSiO<sub>2</sub> が反応してFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が生成すると考えられる。Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>層はFe<sup>2+</sup>イオンの外方拡散を抑制し、 表面からのO<sup>2-</sup>イオンの内方拡散が支配的になるため、高次酸化物であるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成 するが、温度が上昇すると、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の保護性が弱くなり、Fe<sup>2+</sup>イオンの外方拡散により外 層スケール内にFeOを形成すると考えられる。

さらに、Si量が1.5 mass%まで増加するとFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の生成温度が800 に上昇することがわかった。Si量が増加すると、酸化初期に鋼材表面に連続的で保護性のあるSiO<sub>2</sub>スケールが生成し、O<sup>2-</sup>イオンの内方拡散が進行しにくいために、母材の酸化によるFeOの生成が困難であることから、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が生成されにくいと考えられる。

また、Si量が1.5 mass%を超えると900 に至るまでFeOの生成が認められないが、900 で1.8 ks保持すると、FeOが生成した。酸化を長時間継続して酸素の供給を続けると、鋼材 の表面近傍の酸素ポテンシャルが高まり、母材からFeOが生成し始めるとともに、Fe<sup>2+</sup>イオ ンの外方拡散により、外層スケール内にFeOが形成されるためと考えられる。 以上の結果から、加熱炉で生成する1次スケールを高圧水などのデスケーリングで除去 しても、圧延時に大気に曝されると極短時間で2次スケールが生成し、その2次スケールの 組成はSi濃度により大きく異なることがわかった。熱間圧延時の2次スケールの剥離や破 壊・変形は最終製品の表面性状に大きな影響を与えるため、2次スケールを構成する各種酸 化物の高温物性を把握する必要がある。特にSi濃度が0.5 mass%を超える高Si鋼において生 成する2次スケールにおいては、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が生成するのが特徴であり、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の生成が原因 で高次酸化物(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が成長しやすい傾向にある。一般的に高Si鋼においては低Si 鋼と比較して、"赤スケール"などの表面欠陥が発生しやすいといわれており<sup>7-9</sup>、2次ス ケールの組成とその高温物性が影響している可能性がある。

第4章では、Si含有鋼を高温で酸化した際に生成するスケールを構成する主な酸化物としてFe0、Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の各酸化物単体試料を焼結法により作成し、「硬度」「ヤン グ率」「熱膨張係数」「熱伝導率」の高温物性測定を試み、Si含有鋼に生成する2次スケール の高温物性をもとに、最終の表面性状に及ぼすFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の影響について検討を加える。



Fig.3-14 Schematic diagram of the influence of Si content on the behaviour of scale formation. (H:  $Fe_2O_3$ , M:  $Fe_3O_4$ , W: FeO, F:  $Fe_2SiO_4$ )

## 3.4 結言

放射光を用いた高温 in-situ XRD 測定により、大気中、および雰囲気制御下における スケールの成長挙動のその場観察を試み、以下のことが明らかとなった。

1.大気中昇温過程(~900)における極短時間でのスケールの成長挙動には Si 量が大 きく影響し、ファイアライト(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)、ウスタイト(FeO)の生成有無・生成温度に敏感 であることがわかった。

(1)Si 量が増加するほど FeO の生成温度が上昇する。Si 量が 1.5 mass%以上では、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>
 と高次酸化物であるマグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)およびへマタイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)からなるスケール
 構造となり、FeO が消失した。

(2)Si 量が 0.5 mass%以上で Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が形成され、Si 量の増加に伴って Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の生成温 度が上昇する。

2.大気中 900 で等温保持すると、1.5 mass% Si 鋼においても 1.8 ks の酸化で FeO が 生成する。

3.0.2 mass% Si 鋼の N<sub>2</sub>-20 %0<sub>2</sub>雰囲気における初期酸化においては、Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> 主体のスケー ルとなるが、酸素分圧の低い雰囲気(N<sub>2</sub>-10 %0<sub>2</sub>)とすると酸化初期から Fe0 主体のスケー ルとなる。

# 参考文献

1) C. W. Tuck : Corros. Sci., 5(1965), 631.

2) W. W. Smeltzer, L. A. Morris and R. C. Logani : Can. Metall. Quart., 9 (1970), 513.

3) R. C. Logani and W. W. Smeltzer : Oxid. Met., 3 (1971), 15.

4) K. Yanagihara, S. Suzuki and S. Yamazaki : Oxid. Met., 57(2002), 281.

5) K. Kusabiraki, T. Sugihara and T. Ooka : Tetsu-to-Hagane, 77 (1991), 123.

6) M. Fukumoto, S. Maeda, S. Hayashi, and T. Narita, Tetsu-to-Hagane, 85 (1999), 16.

7) T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara : Tetsu-to-Hagane, 81 (1995), 559.

8) T. Fukagawa, H. Okada, Y. Maehara and H. Fujikawa : Tetsu-to-Hagane, 82 (1996),
63.

9) H. Okada, T. Fukagawa, H. Ishihara, A. Okamoto, M. Azuma and Y. Matsuda : Tetsu-to-Hagane, 80 (1994), 849.

# 第 4 章

# Si 含有鋼の表面性状に及ぼすスケールの 高温物性の影響

# 4.1 緒言

熱間圧延工程において鋼材表面に生成するスケールは、高圧水によるデスケーリング によって剥離・除去される。しかしながら、デスケーリングしても取れ残った1次スケー ルや新たに生成する2次スケールは、圧延ロールによる破壊や変形を受けることにより鋼 材表面に押し込まれて表面疵となり、製品の表面品質を低下させる(Fig.3-1)。また、スケ ールは鋼材の表面温度のばらつきを誘発し、鋼材の表面性状や機械的特性に影響を与える。 したがって、スケールの生成と性状を制御し、鋼材の表面品質や機械的特性を改善するた めには、スケールの高温物性に対する理解が不可欠である。

鋼材を高温で酸化させると、鋼材側から外層に向かって FeO(ウスタイト)、 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(マ グネタイト)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ヘマタイト)の各酸化物が層状に生成する。一方、自動車用の高強 度鋼板として使用されている Si を含有する鋼材においては、スケールと鋼材の界面に Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(ファイアライト)と FeO の混合物からなる最内層が生成する<sup>1-5)</sup>。したがって、 スケールの破壊・変形挙動と圧延後の表面性状の影響を明らかにするためには、スケール を構成する各酸化物(FeO、 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)の高温における硬さや熱膨張係数、熱 伝導率などの物性値を把握する必要があるが、これまでに十分な検討がなされていない。

天野ら<sup>6)</sup>は、Si含有鋼を高温で酸化して生成するスケールについて、室温と1000 に おいて、ビッカース硬度計を用いるインデンテーション法により、酸化試料の断面から各 酸化物層(Fe0、 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3、</sub>Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)毎に硬度を測定している。また、Antis<sup>7)</sup>らは、同 様の方法で Fe0 の破壊靱性を測定している。

一方、日高ら<sup>8,9</sup>はスケールの変形挙動を明らかにする目的で、600-1250 における各 酸化物(Fe0、Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)の応力 歪曲線を測定している。純鉄の引張り試験片を、Fe0、 Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>となる各雰囲気条件で完全に酸化させて、それぞれの酸化物単体の引張試験片 としたのち、高温で引張試験を行い、それぞれの応力 - 歪曲線を得ることにより、スケー ルの高温変形や破壊挙動について詳細に検討している。しかしながら、酸化物試料が多孔 質であり、高温物性値に影響を与えている可能性がある。このように、スケールの高温物 性を測定するためには、高純度、高密度の酸化物単体試料を準備する必要があることから、 その報告例は極めて少ない。

本研究では、Si 含有鋼を高温で酸化した際に生成するスケールを構成する主な酸化物と して Fe0、 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3、</sub>Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の各酸化物単体試料を焼結法により作成し、「硬度」「ヤ ング率」「熱膨張係数」「熱伝導率」の高温物性測定を試みた。さらに、Si 含有鋼に生成す る Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の高温物性をもとに、スケールの密着性と表面性状に及ぼす Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の影響につ いて検討した。




### 4.2 実験方法

## 4.2.1 酸化物単体試料の作製

本研究においては、高純度、高密度の Fe0、 Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>0<sub>3、</sub>Fe<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub>の各酸化物単体試料 を焼結と調整雰囲気下における酸化によって作製し、高温物性の測定に供した。以下、各 酸化物単体試料の作製方法について述べる。

## 4.2.1.1 FeO 単体試出の作製

ウスタイト: Fe0 は Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/FeO の平衡酸素圧(2.8×10<sup>-13</sup> Pa at 850)と FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の平衡酸素圧(2.6×10<sup>-13</sup> Pa at 850)の狭い酸素分圧域で生成される酸化物であるが、 平衡状態では 570 以上の高温域においてのみ存在する相であり、低温(570 以下)で は熱力学的に存在しない<sup>10)</sup>。したがって FeO は室温を含む低温域では不安定な相であり、 室温では Fe と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に 2 相分離する傾向がある。高温で作製した FeO を急冷して凍結相を 作製することは可能であるが、この凍結相はポーラスであることから、そのままでは高温 物性測定試料には適しない。

そこで、Fe 粉末(純鉄)と Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>粉末を原料にして下記の手順で FeO 単体焼結体を作製し、測定に供した。

- (1) 原料準備: Fe 粉末と Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> 粉末を使用
- (2) 混合: Fe: Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> = 0.8:1の割合で混合
- (3) 金型プレス成形:55 mm×55 mm×8 mmt サイズに成形
- (4) CIP成形:荷重1.5~2.0 ton
- (5) 仮焼結:温度 1100 、時間 1 h、雰囲気 Ar 中
- (6) ホットプレス:温度 900 、保持時間 1 h、雰囲気 真空(1×10<sup>-4</sup> Torr 台)

#### プレス荷重:50 MPa

## 42.12 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>単体試料の作製

マグネタイト: Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> は Fe0/Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> の平衡酸素圧(2.6×10<sup>-13</sup> Pa at 850)と Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> の平衡酸素圧(4.1×10<sup>-3</sup> Pa at 850)の酸素分圧域で生成される酸化物であり比較的 安定であるが、高酸素雰囲気では Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>、低酸素雰囲気では Fe0 に相変態する可能性がある。 そこで Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> 粉末を原料にして、下記の手順で Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> 単体焼結体を作製し、測定に供した。

- (1) 原料準備: Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>粉末を使用
- (2) 金型プレス成形:55 mm×55 mm×8 mmt サイズに成形
- (3) CIP 成形:荷重 3.0 ton
- (4) 焼結:温度 1100 、時間 1 h、雰囲気 Ar 中

## 42.1.3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単体試彩の作製

ヘマタイト: Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> は Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>の平衡酸素圧(4.1×10<sup>-3</sup> Pa at 850)以上の酸素分
 圧域で生成される酸化物であり、安定なため製作が容易な酸化物といえる。しかしながら、
 不活性ガス雰囲気のような低酸素雰囲気では Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> に還元される。

そこで、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>粉末を原料にして下記の手順で Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>単体焼結体を作製し、測定に供した。

- (1) 原料準備: Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>粉末を使用
- (2) 金型プレス成形:55 mm×55 mm×8 mmt サイズに成形
- (3) CIP 成形:荷重 3.0 ton
- (4) 焼結:温度 1100 、時間 1h、雰囲気 大気中

# 4.2.1.4 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>単体試料の作製

ファイヤライト: Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>は SiO<sub>2</sub>と FeO の反応生成物であり、Si 添加鋼においては通常 FeO と下地鋼の界面に厚さ:数µm 以下の薄い層状の酸化物として生成される。それは Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が SiO<sub>2</sub> / Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の平衡酸素圧(2.7×10<sup>-14</sup> Pa at 850)と Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/FeO の平衡 酸素圧(2.8×10<sup>-13</sup> Pa at 850)の狭い酸素分圧の範囲でしか生成されないことによる。

したがって鉄鋼材料を酸化させることにより Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> を得ることは極めて困難であることから、市販の鉄カンラン石を原料にして下記の手順で Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 単体焼結体を作製し、測定に供した。

- (1) 原料準備:鉄カンラン石(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)岩石を使用
- (2) 粉砕
- (3) 分級: 粒度 150 mesh
- (4) 金型プレス成型:55 mm×55 mm×8 mmt サイズに成形
- (5) CIP 成形:荷重 1.5 ton
- (6) 焼結:温度 1130 、時間 1 h、雰囲気 真空(1×10<sup>-5</sup> Torr 以下)

## 4.2.1.5 酸化物焼結体の純度と密度

作製した各種酸化物焼結体に対して、X線回折測定により結晶質相の同定を行うととも に、同定された結晶質相の定量分析を行った。定量分析では各結晶質相の主要なピークを 選択し、そのピークについてピークフィッティングを行いピーク強度を求めた。求めたピ ーク強度を次式に代入して各結晶質相の相対濃度を算出した。

$$C_n = \frac{A_n \times Y_n}{\Sigma(A_i \times Y_i)} \tag{4 - 1}$$

ここで、Cn:成分nの相対濃度(vol %)

An: 成分 n の相対感度係数

作製した各種酸化物焼結体の密度は所定形状に機械加工した後、アルキメデス法により

室温にて測定した。

## 4.3 酸化物単体試料の高温物性の測定

#### 4.3.1 硬度

前述の方法により作製した各種酸化物単体試料(焼結体)を5 mm×5.2 mm×10 mm サイ ズの板状試片に機械加工し、エメリー紙(~#1500)およびダイヤモンドペースト(3 µm) を用いて試料表面を鏡面研磨した後、アセトン中で超音波洗浄(アセトン脱脂)して供試 材とした。このようにして作製した供試材に対して、日本光学製 MQ型高温顕微硬度計 を用いて、室温から 1000 までのビッカース硬度を測定した。硬度は各温度において3 点測定し、その平均値で算出した。

一方、比較材として、10 mm×20 mm×3 mm サイズの高純度鉄(純度:99.99%)とFe-3.0
 mass%合金を 1000 ×30 min.酸素雰囲気中で酸化させた試料のスケールに対して硬度測
 定を行った。試料には厚さ約 600 µm のスケールが生成されており、試料を断面加工してスケール断面を露出させ、各種酸化物が層状に形成されている部分に対して室温および
 1000 でビッカース硬度を測定した<sup>6)</sup>。

# 4.3.2 ヤング率

各種酸化物単体焼結体を 60 mm × 10 mm × 2 mm の短冊状の試料とし、試料を電磁駆動によって共振させ、その固有振動を検出する方法である「共振式」によってヤング率を測定した。 使用した装置は、日本テクノプラス社製 片持ち共振式高温(低温)弾性率等同時測定装置 EG-HT(EG-LT)である。 なお、ヤング率 E は(4 - 2)式から算出される。

$$E = 4 {}^{2}L^{4} S / ({}^{2}I) \times f^{2}$$
 (4 - 2)

ここで、 f:曲げあるいはねじり振動の周波数

L:長さ

:密度

S:断面積

I:慣性モーメント

, : 試料の保持方法や振動の次数によって決まる装置定数

K:断面形状による補正定数

である。

各酸化物に対する測定雰囲気を Table 4-1 に示す。

Table 4-1Atmosphere of the measurement of Young Modulus.

Oxide	Atmosphere
FeO	Ar
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ar
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Air
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	In Vacuum

# 4.3.3 熱膨張係数

各種酸化物単体焼結体を 3.5 mm×3.5 mm×18 mm サイズの棒状試片に機械加工し、アセトン中で超音波洗浄(アセトン脱脂)して供試材とした。このようにして作製した供試材

に対して、理学電機製 TMA8140型熱膨張計を用いて、室温から 1000 までの熱膨張係数 を測定した。測定の標準試料には石英を用い、Table 4-2 に示す雰囲気中で、昇温速度:5 /min で加熱しながら測定した。

Table	4-2	Atmosphere	of	the	measurement	of	Thermal	expansion
		coefficient.						

FeO	Ar
Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub>	Ar
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	Air
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Не

## 4.3.4 熱伝導率

前述の方法により作製した各種酸化物単体焼結体を 10 mm×1.5 mm サイズの円盤状試 片に機械加工し、アセトン中で超音波洗浄(アセトン脱脂)して供試材とした。このよう にして作製した供試材に対して、アルバック理工製 TC-7000 型熱定数測定装置を用いて、 室温から 1000 までの熱拡散係数をレーザーフラッシュ法により測定した。

なお、レーザーフラッシュ法により直接に測定できるのは熱拡散率であり、熱伝導率を 算出するためには、各種酸化物単体の「比熱」と「密度」を合わせて測定する必要がある。 比熱測定は各種酸化物焼結体を粉砕したものを試料とし、示差走査熱量計(DSC)法により Ar 雰囲気中で実施した。測定装置にはセイコーインスツルメンツ製 DSC220C型(室温測定) と NETZSCH 製 DSC404C型(200~800 測定)を使用した。このようにして測定した熱拡散 係数、比熱および焼結体密度から熱伝導率を算出した。

# 4.4 実験結果および考察

# 4.4.1 酸化物の純度および焼結密度

作製した各種酸化物焼結体に対して、X 線回折測定により結晶質相の同定を行った結果 を Fig.4-2~5 に示す。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の各単体焼結体ではそれぞれの酸化物 の回折ピークのみが検出され、ほぼ単体酸化物である(他の酸化物種は混入していない) ことが確認された。

一方、FeOの単体焼結体ではFeOの回折ピーク以外にFe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>の回折ピークが検出された。 そこで同定された結晶質相の定量分析を行った結果をTable 4-3に示す。FeOに対するFe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> の含有量は 2.0 mass%以下であった。以上の結果から、作製した各種酸化物焼結体はそ れぞれ単体酸化物で構成されているとみなすことができる。

またアルキメデス法により測定した各種酸化物焼結体( $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、FeO、 $Fe_2SiO_4$ )の 密度と文献による密度との比較を Table 4-4 に示す。焼結により得られた  $Fe_2O_3$ は文献値 よりも密度が低く、FeO は文献値<sup>11)</sup>よりも密度が高い試料であった。



Fig. 4-2 X-ray diffract pattern of  $Fe_2O_3$  specimen.



Fig. 4-3 X-ray diffract pattern of  $Fe_3O_4$  specimen.



Fig. 4-4 X-ray diffract pattern of FeO specimen.



Fig. 4-5 X-ray diffract pattern of  $Fe_2SiO_4$  specimen.

Fe <sub>2</sub> 03	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeO	α-Fe
0	1.9	86.8	11.3

Table 4-3 Concentration of oxide phase in FeO specimen (vol %).

Table 4-4 Density of the various oxides.

	Measurement	Literature		
	(g ⋅ cm <sup>-3</sup> )	(g ⋅ cm <sup>-3</sup> )		
Fe0	6.27	5.70		
Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub>	5.08	5.18		
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	4.69	5.27		
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	4.08	4.08		

## 4.4.2 硬度

各種酸化物単体の高温硬度を Fig.4-6 に示す。いずれの単体酸化物とも温度の上昇に伴って硬度は低下していくが、硬度は Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > FeO の順であり、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最も硬く、FeO が最も柔らかいことがわかった。なかでも Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の硬度は室温 で著しく高く、400 以上の高温では Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と同等の硬度となる。FeO の硬度は低いが、高 温(400)になると硬度は著しく低下する。なお Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> は融点が 1170 と低いこと から、1000 では試料の軟化が認められ、硬度測定ができなかった。 ここで測定した各種酸化物単体の硬度が高温酸化により得られるスケールの各酸化物 層の硬度を反映しているかどうかを検証するために、酸化物単体試料を用いて測定した硬 度とスケール断面から測定した各種酸化物層の硬度<sup>6)</sup>を比較した。前記2種類の方法で測 定した各種酸化物試料の硬度をTable 4-5 にまとめる。いずれの酸化物とも、室温および 高温(1000)とも、硬度はほぼ同じ値となっており、高温で酸化して得られるスケール に相当する高純度かつ高密度の酸化物単体が作製できていることが確認できた。



Fig. 4-6 Hardness of the specific iron oxides at high-temperature.

Temperature		Sample form			
		Sintered specimen	Scale formed on iron		
FeO	RT	1.67	3.50		
	1000°C	0.0436	0.05		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	RT	1.64	4.00		
	1000°C	0.0505	0.08		
$Fe_2O_3$	RT	3.27	6.70		
	1000°C	0.0734	0.53		
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	RT	3.29	5.50		
	1000°C	—	0.63		

Table 4-5 Comparison of Vickers hardness (GPa) of the specific iron oxides and the cross-sectional oxide scales on iron.

#### 4.4.3 ヤング率

各種酸化物単体のヤング率を Fig.4-7 に示す。室温から約 550 までは、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > FeO > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> となっている。しかしながら、ウスタイト(FeO)のみ、550 を超える温 度域でヤング率の急激な減少が認められ、800 を超える高温域では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > FeO > Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の順となった。550 付近で生じる FeO のヤング率の変化は状態図における Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Fe0の相変態温度(570)に対応している。Fe0の単体試料は他の酸化物とは異なり、 純粋な Fe0 ではなく、Table 4-3 に示すように、微量の Fe と Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>が混在している。この 試料を加熱した場合、570 以上の Fe0の安定温度域では、焼結体に残留している Fe と Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>が Fe0 に変態するため、ヤング率が変化したと考えられる。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> FeO

 $\rm Fe_2SiO_4$ 



Fig.4-7 Young Modulus of the specific iron oxides at high-temperature

## 4.4.4 熱膨張係数

各種酸化物単体の熱膨張係数を Fig.4-8 に示す。いずれの単体酸化物も温度が高いほど 熱膨張係数は増加する傾向にあるが、熱膨張係数は Fe0 > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の順となっ ており、Fe0 が最も大きく、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が最も小さいことが明らかとなった。なかでも Fe0 は 低温域(400)で熱膨張係数が大きいという特徴がある。Fe0 では 600 ~ 700 付 近で線膨張係数が急激に増加するが、これは Fe0 が相変態をおこし、熱膨張係数値に影響 を与えている可能性が考えられる。



Fig.4-8 Thermal expansion coefficient of the specific iron oxides at high-temperature.

#### 4.4.5 熱伝導率

各種酸化物単体の熱伝導率を Fig.4-9 に示す。いずれの単体酸化物も温度上昇に伴い熱 伝導率は単調に低下する傾向を示すが、熱伝導率は Fe0 > Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> > Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> > Fe<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub>の順であり、 Fe0 が最も大きく、Fe<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub> が最も小さいことが明らかとなった。酸化物種のうち、

・ Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>は室温での熱伝導率が最も大きいが、高温では急激に低下する

Fe₂SiO₄の熱伝導率は Fe0 に比べて極端に小さい

、ことがわかった。



Fig.4-9 Thermal conductivity of the specific iron oxides at high-temperature

#### 4.4.6 Si 含有鋼の表面性状に及ぼすスケール高温物性の影響

4.4.2~4.4.5 で述べたように、スケールを構成する各種酸化物(Fe0、 Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>0<sub>3、</sub> Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)の高温物性(硬度、熱膨張率、熱伝導率)は、酸化物の種類により異なることが 明らかとなった。ここでは、各種酸化物の高温物性をもとに、Si 含有鋼を高温で酸化した 際のスケールの生成と表面特性に及ぼす影響について考察する。

Si 含有鋼を高温酸化した際のスケールの生成挙動については種々報告されている。例え ば、Si 含有鋼のスケールと鋼材の界面に最内層として、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> と FeO の混合層が形成さ れる<sup>1-5)</sup>。しかしながら、Si 含有鋼中のSi 濃度が高くなるほど、内層中のFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の量が 増加し、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が下地鋼からのFe<sup>2+</sup>イオンの拡散を阻害するため、スケールの成長におい て O<sup>2-</sup>イオンの内方拡散が支配的となる<sup>12)</sup>。したがって、Si 濃度が高くなると外層スケー ルは低次酸化物である FeO が主体の組成から、高次酸化物である Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が主体の組 成に変化する<sup>12)</sup>。これらの結果は、高 Si 鋼の高温酸化において形成される Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(ファ イアライト)は、外層および内層スケールの組成に大きく影響すると考えられる。

本節では、高 Si 鋼に形成される Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(ファイアライト)がスケールの高温密着性や、 鋼材の表面性状に及ぼす影響について、スケールの高温物性値をもとに考察する。

#### 4.4.6.1 Si 含有鋼上に形成されるスケールの高温密着性

スケールの最内層と下地鋼の熱膨張係数の差によって生ずる熱応力は、熱間圧延中のス ケールの割れや剥離を発生させる。上述したように、高 Si 鋼上に形成される内層スケール は Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>であり、高 Si 鋼のスケールの密着性は Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>と鋼の熱膨張係数差の影響を受 ける。

Fig.4-8 に示すように、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の熱膨張係数は温度上昇に伴って増加する。Fe の熱膨張 係数は、800 において 14.6×10<sup>-6</sup> / ° C である<sup>13)</sup>が、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の熱膨張係数は 1000 の 高温に達すると Fe の値に近づくことがわかる。また、高温における Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の下地鋼との

- 82 -

密着性は、Fe0より高いことが報告されている<sup>12)</sup>。Siが増加すると、スケールが損傷しに くくなり、密着性が上がることも報告されている<sup>14)</sup>。

一方、Fig.4-7 に示すように、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>のヤング率は他の酸化物(FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)よ りも低く、特に 800 を超える高温で急激に低下する。FeO は高温での変形能が高いとの 報告があるが<sup>8,9)</sup>、本研究で得られたヤング率の測定においても、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>のヤング率は FeO と同等の値を示し、FeO と同等の高温変形能があると推定される。さらに 1000 を超える と Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>のヤング率は FeO よりも小さい値となり、より変形しやすくなると考えられる。 以上の結果から、800 を超える高温においては、鋼材表面の Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> は圧延ロールによ る応力負荷に対して変形しやすいために容易に除去されにくいと考えられる。

したがって、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> は鋼材に強固に密着し、デスケーリングを行っても除去が難しく、 また圧延中にも除去されずに鋼材表面に残留し、熱間圧延製品の表面性状に影響を与える と考えられる。

#### 4.4.6.2 **圧延後の**Si 含有鋼の表面性状

4.4.5.1 で述べたように、高温プロセスにおいては、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>は鋼材に強固に密着し、デ スケーリング性を悪化させる原因となる。デスケーリングした後、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が取れ残った箇 所においては、鋼材からの Fe<sup>2+</sup>イオンの拡散が阻害され、スケールの成長においては雰囲 気からの O<sup>2-</sup>イオンの内方拡散が支配的となる<sup>12</sup>)。

一方、Fig.4-9 に示すように、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の熱伝導率は、他の酸化物(FeO、 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と比較すると低い値を示している。この結果は、デスケーリングで取れ残った Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の、 熱伝導率が低いために冷却速度の低下をもたらし、その結果、鋼材の表面温度を上昇させ ることを示しており、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が取れ残った鋼材表面には、スケールの最外層として、高次 酸化物であるヘマタイト

(Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)が厚く成長すると考えられる。したがって、高 Si 鋼の熱間圧延においては、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> の破壊と変形の挙動が、鋼材の表面性状に大きく影響する。 Fig.4-6 に示すように、圧延温度に相当する 800 において Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>の硬さは他の酸化物 より大きい。また、Fig.4-7 に示すように、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>のヤング率は、いずれの温度においても 他の酸化物に比べて大きい値を示していることから、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>は他の酸化物よりも高温で変形 しにくいと考えられる。さらに、純鉄を Fe0、 Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>となる各雰囲気条件で完全に 酸化させて得られる酸化物試料の高温引張試験においても、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>の高温における変形能は、 Fe0と比べると低いことが報告されている<sup>8,9</sup>。

以上の結果からスケールの最外層に生成する Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> は高温で硬く、変形しにくいため、 圧延時に破壊・粉砕されやすいと考えられる。したがって高 Si 鋼においては、表面に厚く 形成されたヘマタイトが圧延により破壊・粉砕されて表面外観に影響を与えると考えられ る。

熱間圧延による鋼材の製造においては、鋼板表面が赤色になる、いわゆる、「赤スケール」 が発生することがある。赤スケールの発生機構と圧延時のスケール変形の観点から種々調 査されている<sup>15-18</sup>)。また、浅井ら<sup>19-21)</sup>は、赤スケールは、粉状の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が存在すると、 鋼板表面が赤色に見えることを報告しており、圧延時にスケールの一部が破壊され、粉状 の FeO が生成し、大気中冷却の間に酸化が進んで Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となって赤色を呈することを報告 している。これらの報告では鋼材に Si を含有しない普通鋼の酸化に関して議論されている。

本研究における高 Si 鋼の高温酸化においては、最内層に生成する Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の影響で鋼材 からの Fe 拡散が阻害されて表面酸化が支配的となるため、高温変形しにくい Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が厚く 生成し、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が圧延時に粉状に破壊されるために赤スケールとなると考えられる。

## 4.5 結 言

本章では、熱間圧延プロセスを想定した高温におけるスケールの破壊・変形挙動の観点 から、圧延後の表面性状に及ぼすスケールの高温物性の影響を明らかにすることを目的に、 スケールを構成する各酸化物単体試料としてウスタイト(Fe0)、マグネタイト(Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>)、 ヘマタイト(Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)、ファイアライト(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)を焼結法により作製し、「硬度」、「ヤング 率」、「熱膨張係数」、「熱伝導率」の各高温物性値について述べた。すなわち、高 Si 鋼を対 象とし、最内層としてスケール/鋼材界面に形成されるファイアライト(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)が、ス ケールの密着性と圧延後の表面性状に及ぼす影響について、各単体酸化物試料の高温物性 値の違いから考察し、以下のことが明らかとなった。

- (1)高温における「硬さ」、「ヤング率」、「熱膨張係数」から、高 Si 鋼上に最内層とし て形成されるファイアライト(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)は、鋼材に強固に密着し、デスケーリン グを行っても除去が難しく、また圧延中にも除去されずに鋼材表面に残留し、熱 間圧延製品の表面性状に影響を与える。
- (2) 高温における「熱伝導率」から、鋼材表面のファイアライト(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)は、冷却速 度の低下をもたらし、鋼材の表面温度を上昇させる。したがって、デスケーリン グによって Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が取れ残った鋼材表面には、スケールの最外層として、高次 酸化物であるヘマタイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が厚く成長する。
- (3)高Si鋼のスケール最外層に形成される $Fe_2O_3$ は、高温で硬く、変形しにくいため、 圧延時に破壊・粉砕されやすい。高Si鋼で発生する「赤スケール」は、 $Fe_2SiO_4$ が 原因で形成されるヘマタイト( $Fe_2O_3$ )の破壊・粉砕が原因であると考えられる。
- (4)以上の結果から、高 Si 鋼の熱間圧延においては、鋼材との密着性の高い Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が原因で発生する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の破壊と変形の挙動が、鋼材の表面性状に大きく影響す る。

# 参考文献

1) C. W. Tuck : Corros. Sci., 5 (1965), 631.

2) W. W. Smeltzer, L. A. Morris and R. C. Logani : Can. Metall. Quart., 9 (1970), 513.

3) R. C. Logani and W. W. Smeltzer : Oxid. Met., 3 (1971), 15.

4) K. Yanagihara, S. Suzuki and S. Yamazaki: Oxid. Met., 57 (2002), 281.

5) K. Kusabiraki, R. Watanabe, T. Ikehata, M. Takeda, T. Onishi and X. Guo : ISIJ Int.,47 (2007), 1329.

6) T. Amano, M. Okazaki, Y. Takezawa, A. Shino, M. Takeda, T. Onishi, K. Seto, A.
Ohkubo and T. Shishido : Materials Science Forum, 522-523 (2006), 469.
7) G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall : J. Am. Ceram. Soc.,

64 (1981), 533.

8) Y. Hidaka, T. Anraku and N. Otsuka : Materials Science Forum, 369-372 (2001), 555.

9) Y. Hidaka, T. Anraku and N. Otsuka : Oxid. Met., 59 (2003), 97.

10) L. S. Darken and W. R. Gurry : Physical Chemistry of Metals, McGrow-Hill Book Company, New York, (1953), 351.

11) K. H. Hellwege ed.: Landolt Borstein numerical data tables, Group 3, 12, Springer Verlag, Berlin, (1980), 8.

12) M. Takeda and T. Onishi: Materials Science Forum, 522-523 (2006), 477.

13) Metals Data Book, 4th Edition (Maruzen), 14.

14) 谷口滋次、華本勇己 : 鋼材表面特性に及ぼすスケール性状の影響,日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会,シンポジウム,(2005),37.

15) T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara : ISIJ Int., 34 (1994), 906.

16) 深川智機、岡田光、前原泰裕 : 鉄と鋼, 81 (1995), 559.

- 86 -

- 17) 深川智機、岡田光、富士川尚男 : 鉄と鋼, 83 (1997), 305.
- 18) 深川智機、岡田光、前原泰裕、富士川尚男 : 鉄と鋼, 82 (1996), 63.
- 19) 浅井達也、中村峻之、井上毅: 材料とプロセス, 6 (1993), 357.
- 20) 浅井達也、中村峻之、井上毅: 材料とプロセス,6 (1993), 1734.
- 21) 浅井達也、十代田哲夫: 材料とプロセス, 11 (1998), 1079.

# 第 5 章

# Si 含有鋼における内部酸化挙動の解明

# 5.1 緒言

近年、自動車用途を中心に広く使用されている高張力鋼板では、強度確保のために Si を多量に添加している。このような鋼材では、スケールはヘマタイト: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、マグネタイ ト: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、ウスタイト: FeO が表面から順に層状に形成され、FeO の下層にファイヤライ ト: Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が形成される。第2-4章において、Si 含有鋼のスケール性状やその高温物性、 および最終製品の表面性状には、ファイアライト(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)の生成が大きく影響すること を明らかにした。

Si 含有鋼の高温酸化においては、酸化初期の鋼材表面に内部酸化層として SiO<sub>2</sub> が形成されたあと、SiO<sub>2</sub> と FeO との反応によりファイアライト (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) が形成されると報告されている<sup>1-8</sup>。上述のように、ファイアライトは鋼材表面性状を支配することから、ファイ ヤライトの性状や生成機構を明らかにすることはスケールの性状やその密着性を制御するにあたり極めて重要である。

本研究では Si 含有鋼 (Fe-Si 系合金)を対象に、ファイアライトとして形成される前段 階である Si の内部酸化に関して、内部酸化速度定数の算出を試み、内部酸化の侵入深さの 予測と実証を行った。また、内部酸化に対して、内部酸化から外部酸化への移行条件を算 出した。

## 5.2 内部酸化の動力学

# 5.2.1 内部酸化の侵入速度

内部酸化とは、酸素が合金内に拡散し、1種類またはそれ以上の合金元素の酸化物を合金(マトリックス)表面近傍に微細な粒子として析出させる過程のことである。Fe-Si系合金では、溶質原子(Si)の酸化物が溶媒原子(Fe)の酸化物より安定であり、マトリックスの酸素溶解度が大きいため、SiO<sub>2</sub>の酸化物微粒子がFeの表面近傍に層状に析出し、内部酸化層を形成する。

内部酸化の進入速度は平面試片の形状に対して疑定常状態近似を用いて誘導する。 Fig.5-1にはA-B合金(Fe-Si合金)の内部酸化に対する簡略化した濃度分布を示す。こ こでは2元合金A-B(Fe-Si合金)の平板試片を考える。ここでB(Si)が希薄溶質であっ て、非常に安定な酸化物を形成するとする。また周囲の酸素分圧:PO2は低く、A(Fe)は 酸化できないが B(Si)は酸化できるとする。さらに疑定常状態近似では合金に固溶した 酸素の濃度分布は内部酸化層内で直線的であると仮定する。内部酸化層を通しての酸素の 流束:J0が金属元素の流束:JMよりも大きい場合に内部酸化が起こることになるが、内部 酸化層を通しての酸素の流束:J0は(5-1)式で与えられる。

$$J_{o} = \frac{D_{o} N_{o}^{(s)}}{V_{m} x}$$
 (5 - 1)

ここで D<sub>o</sub>:A(Fe)中の酸素の拡散係数、N<sub>o</sub><sup>(s)</sup>:A(Fe)中の酸素の溶解度、V<sub>m</sub>:合金の モル体積、x:内部酸化層の厚み である。

内部酸化層/合金界面に蓄積する酸素量は酸素流速:J。に等しいことから(5 - 2)式が 得られ、

$$J_{o} = \frac{D_{o} N_{o}^{(s)}}{V_{m} x} = \left(\frac{N_{B}^{(o)}}{V_{m}}\right) \left(\frac{dx}{dt}\right)$$
 (5 - 2)

(5-2)式を整理して積分すると(5-3)式が得られる。

$$x = \left(\frac{2D_o N_o^{(s)}}{N_B^{(o)} n}\right)^{1/2} t^{1/2}$$
 (5-3)

ここで N<sub>B</sub><sup>(0)</sup>:初期溶質濃度(Fe中のSi濃度) n:酸化物の係数(n=2) である。 (5-3)式より内部酸化層の進入速度は放物線則に従うことが推察できる。(5-3)式 の(2DoNo<sup>(s)</sup>/N<sub>B</sub><sup>(0)</sup>n)<sup>1/2</sup>は定数であるため、これを内部酸化速度定数と呼ぶことにし、 (2DoNo<sup>(s)</sup>/N<sub>B</sub><sup>(0)</sup>n)に材料物性定数を代入すると、内部酸化層の進入速度が求められる。



Fig.5-1 Approximate concentration profiles for oxygen and silicon in the internal-oxide layer of Fe-Si alloys.

# 5.2.2 内部酸化から外部酸化への移行

(5-3)式より、N<sub>0</sub><sup>(s)</sup>の増加とともに内部酸化速度が減少し、ある限界の濃度以上になると、相対的に B の外方拡散が大きくなり、鋼材表面に BO<sub>n</sub>の連続層が形成され、内部酸化が抑制される。この場合、内部酸化から外部酸化への移行が生じることになる。

Wagner の解法<sup>9)</sup>によると、「A中のBの初期濃度」と「A中の酸素の溶解度」の比は(5 - 4)式で表される。

$$\frac{N_0^{(s)}}{N_B^{(0)}n} = \frac{\exp(\gamma^2)erf(\gamma)}{\theta^{1/2}\exp(\gamma^2\theta)erfc(\gamma\theta^{1/2})}$$
 (5-4)

ここで n: BOn 酸化物の次数である。

このとき希薄合金の場合( $N_B^{(0)}$ が薄い場合)は 1 および <sup>1/2</sup> 1 であり、  $\frac{D_B}{D_0} \prec \frac{N_0^{(s)}}{N_B^{(0)}} \prec 1$ となり、

$$x = \left(\frac{2D_0 N_0^{(s)}}{N_B^{(0)} n}\right)^{1/2} t^{1/2}$$
 (5-5)

となる。

一方、希薄合金でない場合( $N_B^{(0)}$ が濃い場合)は 1 および <sup>1/2</sup> 1 であり、  $\frac{N_0^{(s)}}{N_B^{(0)}} \prec \frac{D_B}{D_0} \prec 1$ となり、

$$x = \left(\frac{\pi^{1/2} D_0 N_0^{(s)}}{N_B^{(0)} D_B^{1/2} n}\right) t^{1/2}$$
 (5-6)

となる。

また、この場合には、BO<sub>n</sub>としての B の濃縮がおこり、BO<sub>n</sub>のモル濃度をfとすると、

$$\frac{f}{N_B^{(0)}} = \frac{2n}{\pi} \frac{N_B^{(0)} D_B}{N_0^{(s)} D_0}$$
 (5 - 7)

となる。

さらに、合金のモル体積を ∨、酸化物のモル体積を ∨<sub>ox</sub>とすると、内部酸化層中の酸化物の体積分率:g<sup>\*</sup> は

$$g^* = f\left(\frac{V_{ox}}{V}\right) \tag{5-8}$$

で表される。

g<sup>\*</sup>がある臨界値(~0.3)を超えると、内部酸化から外部酸化に移行するが、 外部酸化のおこる B 濃度(初期濃度)は(5 - 7)式と(5 - 8)式を組み合わせた(5 - 9)式で与えられる<sup>10)</sup>。

$$N_B^{(0)} \ge \left(\frac{\pi g^*}{2n} \frac{N_0^{(s)} D_0 V}{D_B V_{ox}}\right)^{1/2}$$
 (5 - 9)

# 5.2.3 内部酸化と外部酸化の境界条件

前述したように、内部酸化現象は酸素の内方拡散速度が溶質元素:B の外方拡散速度よ リ速い場合に生じる。酸素の内方拡散速度(酸素ポテンシャル)が低い場合や、溶質元素: B の濃度が高い場合には内部酸化と外部酸化が拮抗して生じることになる。内部酸化から 外部酸化への移行条件は(5-9)式を変形した(5-10)式と、(5-11)式を連立 方程式として解くことにより求められる。ここで通常g<sup>i</sup>は~0.3が臨界値とされている<sup>10)</sup>。

$$N_{o}^{(S)} = \frac{2n \left( N_{B}^{(0)} \right)^{2} V_{ox} D_{x}}{\pi g^{*} V D_{o}}$$
 (5 - 1 0)

 $N_o^{(s)} = A(T) P_{02}^{1/2}$  (5 - 1 1)

ここで、A(T)は温度にのみ依存する比例係数である。

# 5.3 実験方法

Fe-0.1 mass%C-0.2 mass%, 0.5 mass%, 1.0 mass%, 2.0 mass%Si 合金を真空誘導溶解炉 にて溶解・鋳造した。溶製した鋼種の化学成分分析結果を Table 5-1 に示す。

Table 5-1 Chemical compositions of Si containing steels. (mass%)

Steel	С	Si	Cr	Mn	Р	S
Fe-0.2mass%Si	0.09	0.20	< 0.01	< 0.03	< 0.005	0.0023
Fe=0.5mass%Si	0.10	0.50	< 0.01	< 0.03	< 0.005	0.0006
Fe-1.0mass%Si	0.11	1.00	< 0.01	< 0.03	< 0.005	0.0031
Fe-2.0mass%Si	0.10	2.01	< 0.01	< 0.03	< 0.005	0.0018

溶製した鋳塊に対して、1100 ×10 h の均熱処理を施した後、鍛造(1100 ×2 h:
 30 ton)、熱間圧延(1100 ×1.5 h: 30 t 10 t)、脱スケール(ショットプラスト+両面ペーパー研磨)、冷間圧延(圧下率: 50 %、10 t 5 t)を行い、試料とした。各試料は6 mm×10 mmの円柱状試料に機械加工して、酸化実験に使用した。なお円柱状試料は側

面をバフ研磨により鏡面に仕上げた。

円柱状試料は雰囲気制御型熱処理炉に設置し、所定の酸素分圧下で850 で所定時間保 持する熱処理(酸化処理)を実施した。内部酸化が生じさせるためには、酸素分圧をFe/FeO の平衡酸素圧:2.76×10<sup>-13</sup> Pa (at 850 )以下にする必要がある。酸素分圧は露点調整 した N<sub>2</sub>-3 %H<sub>2</sub>混合ガスにより制御し、加熱時の昇降温速度は2.4 /sとした。 前記酸化試料は樹脂に埋め込み、円柱断面が露出するように樹脂ごと切断した後、断面を エメリー紙(#220~#1500)による研磨とアルミナ懸濁液を用いたパフ研磨により、鏡面に 仕上げた。円柱断面を SEM にて観察することにより、内部酸化の状況を調べるとともに、 円柱断面の SEM 像から内部酸化層の進入深さ(内部酸化層の厚さ)を測定した。

## 5.4 実験結果及び考察

# 5.4.1 内部酸化速度定数の算出

内部酸化速度定数:  $(2D_{o}N_{o}^{(s)}/N_{B}^{(0)}n)$ において、 $N_{B}^{(0)}$ 、n は既知であるが、 $D_{o}$ 、 $N_{o}^{(s)}$ は未知 であるため、内部酸化速度定数を求めるためには  $D_{o}$ 、 $N_{o}^{(s)}$ に最適値を設定する必要がある。 Takeda らは Fe-0.069~0.274 wt% Si 鋼における酸素の拡散定数:  $D_{o}$ を調査し、 $D_{o}$ は(5 - 1 2)式より表されると報告している<sup>11</sup>)。本研究においても  $D_{o}$ を(5 - 1 2)式より算 出した。

$$D_o = 2.91 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{89.5}{RT}\right) \qquad (m^2 \cdot s^{-1}) \qquad (5 - 12)$$

Fe-0.2 mass% Si 鋼を酸素分圧の異なる雰囲気中で 850 にて 10 分間加熱した場合の 内部酸化層の断面 SEM 像を Fig.5-2 に示す。表面近傍に SiO<sub>2</sub>の微細粒子が均一かつ層状に 分散した内部酸化層が認められるが、酸素分圧が高いほど内部酸化層厚が増加する傾向が みとめられる。これは内部酸化速度定数:  $(2D_0N_0^{(s)}/N_B^{(0)}n)$ において、 $N_0^{(s)}$ が酸素分圧の関 数になっており、酸素分圧が高いほど  $N_0^{(s)}$ の値が大きくなるためと考えられる <sup>11~14)</sup>。 すなわち、Fe 中の酸素の溶解度  $N_0^{(s)}$ はジーベルツの法則に従い、酸素分圧に依存し、(5 - 13)式で表されると考えられる。また酸化物と平衡する Fe 中の酸素の溶解度および溶 解度の温度依存性に対する測定結果から、Fe/Fe0 の平衡酸素分圧下における  $N_0^{(s)}$ の温度依 存性は(5 - 14)式で表されると報告されている <sup>14)</sup>。(5 - 13)式の PO<sub>2</sub>に Table 5-2 に示す Fe/Fe0 の平衡酸素圧を代入し、(5 - 14)式との連立方程式を解くことにより、 A(T)は(5 - 15)式で表される <sup>12,13</sup>。

$$N_o^{(s)} = A(T) \cdot P_{o_2}^{1/2}$$
 (mol/mol) (5 - 1 3)

$$N_o^{(s)} = 0.381 \exp\left(-\frac{104}{RT}\right)$$
 (mol/mol) (5 - 1 4)

$$A(T) = 9.67 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{161.95}{RT}\right) \qquad (5 - 15)$$

Table 5-2 Equilibrium oxygen pressures of Fe/FeO.

Temperature, 7/°C	800	825	850	875	900
Equilibrium oxygen pressure of Fe/FeO, Poz/Pa	1.96 × 10 <sup>-14</sup>	7.65 × 10 <sup>-14</sup>	2.80 × 10 <sup>-13</sup>	9.68 × 10 <sup>-13</sup>	3.17 × 10 <sup>-12</sup>

したがって、(5 - 1 3)式と(5 - 1 5)式より、Si 添加鋼(Fe-Si 系合金)中の酸素の溶解度:N<sub>o</sub><sup>(s)</sup>を算出することができる。

(5 - 1 2)式(5 - 1 3)式および(5 - 1 5)式より、酸素分圧が 3.42×10<sup>-15</sup> Paの 雰囲気下で 850 で加熱した場合、酸素の拡散定数は D<sub>0</sub>=1.99×10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s となり、酸素の 溶解度は N<sub>0</sub><sup>(s)</sup>=6.096×10<sup>-7</sup> mol/mol と算出できる。同様に、酸素分圧が 1.88×10<sup>-14</sup> Paの 雰囲気下で 850 で加熱した場合、酸素の拡散定数は D<sub>0</sub>=1.99×10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s となり、酸素の 溶解度は N<sub>0</sub><sup>(s)</sup>=1.432×10<sup>-6</sup> mol/mol と算出できる。したがって、内部酸化速度定数は (2D<sub>0</sub>N<sub>0</sub><sup>(s)</sup>/N<sub>B</sub><sup>(0)</sup>n)=3.033×10<sup>-15</sup> m<sup>2</sup>/s(酸素分圧: 3.42×10<sup>-15</sup> Pa) (2D<sub>0</sub>N<sub>0</sub><sup>(s)</sup>/N<sub>B</sub><sup>(0)</sup>n)=7.124× 10<sup>-15</sup> m<sup>2</sup>/s(酸素分圧: 1.88×10<sup>-14</sup> Pa)となる。



Fig. 5-2 Cross sectional SEM images of internally oxidized Fe-0.2mass%Si alloy specimens

oxidized for 10 minutes at 850 in fixed oxygen partial pressures of (a)  $PO_2=2.03 \times 10^{-16} Pa$ , (b)  $PO_2=3.42 \times 10^{-15} Pa$  and (c)  $PO_2=1.88 \times 10^{-14} Pa$ .

# 5.4.2 内部酸化速度定数の測定

Fe-0.2 mass%Si 鋼を酸素分圧が  $3.42 \times 10^{-15}$  Pa および  $1.88 \times 10^{-14}$  Pa の雰囲気下で 850 で加熱した際の、内部酸化層の断面 SEM 像を Fig.5-3,4 に示す。Fig.5-3,4 に示した結果 は、Fe-0.2 mass%Si 鋼における内部酸化速度の実測値である。この実験結果(実測値)か ら次の手順により内部酸化速度定数:  $(2D_0N_0(s)/N_B^{(0)}n)$ を算出することができる <sup>15)</sup>。 実験に使用した円柱状試料の酸化試験前の初期半径を  $r_1$ 、酸化試験後に内部酸化が生じて いない試料芯の半径を  $r_2$ とすると、 $r_1$ ,  $r_2$ と酸化時間:tには(5 - 1 6)式の関係が成 立する。したがって内部酸化層の厚みから(5 - 1 6)式の左辺を求め、酸化時間:tに 対してプロットすると、その直線の傾きから内部酸化速度定数:  $(2D_0N_0^{(s)}/N_B^{(0)}n)$ を算出で きる <sup>16</sup>)。

$$\frac{(r_1)^2}{2} - (r_2)^2 \left[ \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right) + \frac{1}{2} \right] = \left(\frac{2N_o^{(s)}D_o}{nN_B^{(o)}}\right) \cdot t \qquad (5 - 1 6)$$

Fig.5-3,4 に示した結果に対して、(5 - 1 6)式の左辺を縦軸に、酸化時間:tを横軸 にプロットした結果をFig.5-5 に示す。プロットはほぼ直線上に乗ることが確認でき、直 線の傾きを回帰計算(最小自乗法)により求めると、内部酸化速度定数:( $2D_0N_0^{(s)}/N_B^{(0)}n$ ) = 4.2718×10<sup>-15</sup> m<sup>2</sup>/s(酸素分圧:3.42×10<sup>-15</sup> Pa)、内部酸化速度定数:( $2D_0N_0^{(s)}/N_B^{(0)}n$ ) = 5.1434×10<sup>-15</sup> m<sup>2</sup>/s(酸素分圧:1.88×10<sup>-14</sup> Pa)が得られた。ここで実験的に求めた内部 酸化速度定数:( $2D_0N_0^{(s)}/N_B^{(0)}n$ )は、前節で算出した内部酸化速度定数: ( $2D_0N_0^{(s)}/N_B^{(0)}n$ )にほぼ等しく、(5 - 1 2)式(5 - 1 3)式および(5 - 1 5)式による 内部酸化速度定数の算出は妥当であると結論づけられる。



Fig. 5-3Cross sectional SEM images of internally oxidized Fe-0.2mass%Si alloyspecimens oxidized at 850for (a) 30 minutes, (b) 60 minutes and

(c) 120 minutes in oxygen partial pressures of  $PO_2=3.42 \times 10^{-15}$  Pa.



3 μ m

Fig. 5-4Cross sectional SEM images of internally oxidized Fe-0.2mass%Si alloyspecimens oxidized at 850for (a) 30 minutes, (b) 60 minutes and

(c) 120 minutes in oxygen partial pressures of  $PO_2=1.88 \times 10^{-14}$  Pa.



Fig. 5-5 Oxidation time dependence of penetration parameter Y of Fe-0.2 mass%Si alloy specimens at 850 .

# 5.4.3 内部酸化速度に対する計算値と実験値の比較

Fe-0.2 mass%Si 鋼と Fe-0.5 mass%Si 鋼を酸素分圧が 7.61×10<sup>-14</sup> Pa および 2.76×10<sup>-13</sup> Pa の雰囲気下で 850 で加熱した際の、内部酸化層の断面 SEM 像を Fig.5-6~9に示す。Fe-0.2 mass%Si 鋼、 Fe-0.5 mass%Si 鋼とも表面近傍に SiO<sub>2</sub>の微細粒子が均一かつ層状に分散した 内部酸化層の生成が認められた。これら内部酸化層の厚さは放物線則に従い、酸化時間の 増加とともに増加した。

これら Fe-Si 鋼の内部酸化速度(内部酸化層厚の時間依存性)を Fig.5-10~13 に示す。 Fig.5-10~13 には、5.1 節に記載した手法により算出した計算値もあわせて記載してい る。Fe-0.2 mass%Si 鋼と Fe-0.5 mass%Si 鋼とも、内部酸化速度の実験値は計算値より若 干大きいが、その差異は小さく、実験値と計算値とは概ね一致した。 この比較から、(5 - 1 2)式(5 - 1 3)式および(5 - 1 5)式による内部酸化速度定 数の算出は妥当であり、850 での酸化においては、Do、No<sup>(s)</sup>をそれぞれ

$$D_o = 1.99 \times 10^{-11}$$
 (m<sup>2</sup>/s)  
No<sup>(s)</sup> = 3.32 × 10<sup>3</sup> PO<sub>2</sub> (mol/mol)

と設定するのが適切であり、これらを定数として内部酸化速度を定量的に予測できること を検証した。



Fig. 5-6 Cross sectional SEM images of internally oxidized Fe-0.2 mass%Si alloy specimens oxidized at 850 for (a) 10 minutes, (b) 30 minutes and (c) 60 minutes in oxygen partial pressures of  $PO_2=7.61 \times 10^{-14} Pa$ .



Fig. 5-7 Cross sectional SEM images of internally oxidized Fe-0.5mass%Si alloy specimens oxidized at 850 for (a) 10 minutes, (b) 30 minutes and (c) 60 minutes in oxygen partial pressures of  $PO_2=7.61 \times 10^{-14}$  Pa.



Fig. 5-8 Cross sectional SEM images of internally oxidized Fe-0.2 mass%Si alloy specimens oxidized at 850 for (a) 10 minutes, (b) 30 minutes and (c) 60 minutes in oxygen partial pressures of  $PO_2=2.76 \times 10^{-13} Pa$ .



Fig. 5-9 Cross sectional SEM images of internally oxidized Fe-0.5mass%Si alloy specimens oxidized at 850 for (a) 10 minutes, (b) 30 minutes and (c) 60 minutes in oxygen partial pressures of  $PO_2=2.76 \times 10^{-13}$  Pa.



Fig. 5-10 Time dependence of thickness of internal-oxide layer in Fe-0.2 mass%Si alloy specimens in oxygen partial pressures of  $PO_2=7.61 \times 10^{-14}$  Pa at 850 .



Fig. 5-11 Time dependence of thickness of internal-oxide layer in Fe-0.5mass%Si alloy specimens in oxygen partial pressures of  $PO_2=7.61 \times 10^{-14}$  Pa at 850 .



Fig. 5-12 Time dependence of thickness of internal-oxide layer in Fe-0.2mass%Si alloy specimens in oxygen partial pressures of  $PO_2=2.76 \times 10^{-13}$  Pa at 850 .



Fig. 5-13 Time dependence of thickness of internal-oxide layer in Fe-0.5mass%Si alloy specimens in oxygen partial pressures of  $PO_2=2.76 \times 10^{-13}$  Pa at 850 .
#### 5.4.4 内部酸化と外部酸化の境界条件の算出

5.2.3 節に記載したように、内部酸化から外部酸化への移行条件は(5-10)式と、 (5-11)式を連立方程式として解くことにより算出することができる。そこで(5-10)式の D<sub>o</sub>、N<sub>o</sub><sup>(s)</sup>に5.4.3節で設定した値を代入し、温度を 850 に設定し、N<sub>B</sub><sup>(0)</sup> と PO<sub>2</sub>をパラメーターとして外部酸化と内部酸化の境界を算出した <sup>11-14)</sup>。なお計算に際し て、酸化物の係数:n、SiO<sub>2</sub>のモル体積: Vox、: Fe 中の Si の拡散係数: D<sub>x</sub>、内部酸化層中 の酸化物の体積分率:g<sup>\*</sup>、Fe のモル体積: V にはそれぞれ n=2、Vox= 23.11 cm<sup>3</sup>/mol、Dx= 4.28 ×10<sup>-15</sup> m<sup>2</sup>/s、g<sup>\*</sup>=0.3、V= 7.096 cm<sup>3</sup>/mol を使用した。

Si添加鋼(Fe-Si系合金)に対する850 での内部酸化と外部酸化の境界を計算した結 果をFig.5-14に示す。Fe中のSi初期濃度(モル分率)と雰囲気酸素圧(酸素分圧)をパ ラメータに計算を行っており、Fig.5-14は前者を横軸、後者を縦軸にしてその境界を示し ている。内部酸化が発生する酸素分圧域はSi濃度が増加するにしたがって狭くなり、Si 添加量が1wt%以上では内部酸化生成域がなくなることがわかる。

酸化機構の模式図を Fig.5-15 に示す。内部酸化が生じるのは Fig.5-14 における(c) の領域であり、これより酸素分圧の低い(d)の領域では外部酸化が生じる。これは(d) の領域では酸素分圧が低く、酸素の拡散が極端に遅いため、相対的に Si の表面拡散が速く なり表面に SiO<sub>2</sub>の極薄酸化皮膜(外部酸化)を生成されるために内部酸化が生じないと考 えられる。さらに酸素分圧の低い(e)の領域では絶対的に酸素が少ないことから、外部 酸化も内部酸化も生じない。一方、(c)より酸素分圧の高い(b)の領域ではファイヤラ イト: Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が内層スケールとして生成するため、内部酸化は生じなくなる。さらに酸素 分圧の高い(a)の領域では FeO が生成する。FeO の一部は SiO<sub>2</sub> と反応して Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> を生 成するが、SiO<sub>2</sub>が消費されると FeO の成長が続く。

なお、第2章で論じた加熱炉におけるスケール生成の雰囲気は、(a)、もしくは(b) の酸素分圧領域に相当し、外層スケールとして Fe0、内層スケールとして、Fe0 と SiO<sub>2</sub>の 反応により生成した Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> と Fe0 の混合層が生成し、Si 量によっては内部酸化層として SiO<sub>2</sub>が生成すると考えられる。2章の Fig.2-6 に示すように Si 量が 0.5 mass%の鋼材にお いては、内部酸化層が確認できたものの、Si 量が 1.5 mass%,3 mass%の鋼材では内部酸化 層が確認できていない。これは Si 濃度が増加するに伴って、内部酸化生成域が狭くなり、 1 mass%以上で内部酸化域がなくなることと対応している。 このように Si 添加鋼 (Fe-Si 系合金)における酸化の形態は、Si 濃度や酸素分圧(露 点)によって変化する。Fig.2-14 には所定の Si 濃度や酸素分圧で酸化実験を行った際の 酸化状況を実験的に確認、分類した結果も示している。内部酸化のみが起こる領域は Fig.2-14 における(c)の領域に対応している。また外部酸化や表面酸化が起こる領域も それぞれ Fig.2-14 における(d)(b)領域に対応している。



Fig. 2-14 Oxygen partial pressure vs Si concentration to illustrate transition from internal to external oxidation in Fe-Si alloys at 850 ; exhibiting internal oxidation; exhibiting internal and external oxidation; exhibiting external oxidation; exhibiting outer scale formation.



Fig. 2-15 Schematic representation of several scale structures of Fe-Si alloys. (a) formation of FeO scale, (b) formation of internal-oxide layer of SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> scale, (c) formation of internal-oxide layer of SiO<sub>2</sub>, (d) formation of external scale of SiO<sub>2</sub>, (e) no oxidation.

#### 5.5 結言

Si 添加鋼 (Fe-Si 系合金) に生成するファイヤライトの生成機構解明の一環として、フ アイアライト生成の前段階である内部酸化に関して、内部酸化数の算出を試みた。内部酸 化速度の計算式として x =  $(2D_0N_0^{(s)}/N_B^{(0)}n)^{1/2}t^{1/2}$ を設定し、内部酸化速度定数:  $(2D_0N_0^{(s)}/N_B^{(0)}n)$ を構成するパラメーターである  $D_0$ 、 $N_0^{(s)}$ に対して、種々の酸化条件におけ る値を明らかにし、内部酸化速度の計算式を導出した。この計算式から算出した内部酸化 速度は酸化実験から求めた内部酸化速度と一致し、前記計算式の妥当性が検証できた。

また、所定の酸化条件における D<sub>o</sub>、N<sub>o</sub><sup>(s)</sup>の値が明らかになったことから、これら数値を 内部酸化から外部酸化への移行予測式に代入し、「合金元素添加量(Si 濃度)」「雰囲気酸 素分圧」をパラメーターにして、内部酸化から外部酸化に移行する境界条件を算出した。 その結果、内部酸化が発生する酸素分圧域は Si 濃度が増加するにしたがって狭くなり、Si 濃度が 1wt%以下の Si 添加鋼でのみ内部酸化が発生することが明らかとなった。あわせて、 所定組成の Si 添加鋼に対して、内部酸化が発生する酸素分圧域、内部酸化から外部酸化へ 移行する酸素分圧も明らかとなった。なお、今後は同様の計算手法を用いて Cr 含有鋼の内 部酸化挙動についても調査し、内層スケール生成機構の解明とその制御方法に活用する。

#### 参考文献

1) C. W. Tuck : Corros. Sci., 5 (1965), 631.

2) W. W. Smeltzer, L. A. Morris and R. C. Logani : Can. Metall. Quart., 9 (1970), 513.

3) R. C. Logani and W. W. Smeltzer : Oxid. Met., 3 (1971), 15.

4) K. Yanagihara, S. Suzuki and S. Yamazaki : Oxid. Met., 57 (2002), 281.

5) K. Kusabiraki, H. Sugihara and T. Ooka : Tetsu-to-Hagane, 77 (1991), 15.

6) T. Nakamura and M. Sato : Tetsu-to-Hagane, 79 (1993), 597.

7) M. Fukumoto, S. Hayashi, S. Maeda and T. Narita: Tetsu-to-Hagane, 85 (1999), 878.

8) T. Amano, K. Yamada, M. Okazaki, K. Takeuchi, M. Takeda and T. Onishi: CAMP-ISIJ, 16 (2003), 1349.

9) C. Wagner : Z. Elektrochem., 63 (1959), 772.

10) R. A. Rapp: Acta Metall., 9 (1961), 730.

11) J. Takada and M. Adachi : J. Mater. Sci., 21 (1986), 2133.

12) M. T. Hepworth, R. P. Smith and E. T. Turkdogan : Trans. Metal. Soc. AIME, 236 (1966), 1278.

13) J. H. Swisher and E. T. Turkdogan : Trans. Metal. Soc. AIME, 239 (1967), 426.
14) J. Takada and S. Yamamoto, S. Kikuchi and M. Adachi : Oxid. Met., 25(1/2) (1986),
93.

15) J. H. Swisher and E. O. Fuchs : Trans. TMS-AIME, 245 (1969), 1789.

16) S. Wood, D. Adamonis, A. Guha, W. A. Soffa and G. H. Meier : Metal. Trans., 6A (1975), 1793.

### 第6章

# Cr 含有鋼の1次スケールの性状 と高温密着性

#### 6.1 緒言

鋼材の熱間圧延プロセスにおいては、鋼材表面に形成されるスケールの微細構造とその 剥離性は、表面疵などの鋼材の表面品質に大きな影響を与える。

熱間圧延プロセスの初期過程において、スラブが 1000 以上の高温に再加熱される際 にその表面に 1 次スケールが形成される。すなわち、Cr,Si 等の合金元素を含有する鋼材 においては、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ヘマタイト)、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(マグネタイト)、FeO(ウスタイト)から構成さ れる外層スケールと、Cr,Si を含有する酸化物から構成される内層スケールからなる 1 次 スケールが生成する。

外層スケールは、加熱後の高圧水デスケーリングによって容易に除去される。しかしな がら、Cr,Si を含有する内層スケールは鋼材表面に強固に密着し、高圧水デスケーリング による剥離性が悪くなる。その結果、内層スケールの一部はデスケーリング後も鋼材表面 に残留する。残留した内層スケールは熱間圧延中に鋼材表面に押し込まれ、その結果鋼材 表面に表面疵を生成させる。したがって、鋼材の表面品質を改善させるためには、デスケ ーリングによって内層スケールを容易に剥離させることが可能な加熱条件を明らかにする ことが重要である。 スケールの密着性の評価手法については、メカニカルデスケーリング性など室温での評価については確立された手法がある<sup>1-4)</sup>。しかしながら、高温でのスケール密着性の評価については、衝撃試験、引張り試験、曲げ試験<sup>5-7)</sup>などで試みた報告例があるが、確立された手法はない。したがって、スケールの微細構造と高温密着性の関係については十分に理解されていないのが現状である。

低炭素鋼の高温酸化については、スケールの生成挙動と微細構造について多くの文献 <sup>8-11)</sup>で報告されている。低炭素鋼のスケールは、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ヘマタイト)、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(マグネタイ ト)、FeO(ウスタイト)からなり、表面から鋼材側に平衡酸素ポテンシャルの高い酸化物 から低い酸化物となって層状に形成される。FeO 層は、570 以下で等温保持すると、α-Fe と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に分解することが知られている<sup>12,13</sup>)。しかしながら、分解前の FeO と鋼材の界面 に連続冷却中に形成された Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> はデスケーリング性を阻害する。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は酸洗や種々のデ スケーリング法で除去されにくい酸化物<sup>14,15)</sup>であり、FeO の分解で Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が生じるとスケ ールは除去されにくくなる<sup>1-4,16)</sup>。FeO の分解による Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の生成には、熱間圧延時のコイ ルの巻取温度や冷却速度が大きく影響し<sup>14,17)</sup>、熱間圧延後の酸洗速度に影響を与えること が報告されている。

Si 含有鋼の高温酸化においては、Si がスケールの成長と構造に影響を及ぼすことが報告されている <sup>18-25)</sup>。鋼材中のSi は酸化されてSiO<sub>2</sub>となって鋼材表面に分散し、これらが FeO と反応して Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が生成するとされている <sup>25)</sup>。1170 を超える温度においては、 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が液相となって楔状に鋼材の粒界に浸透し、酸化速度と高圧水によるデスケーリン グ性に影響を与えることが報告されている <sup>18-20)</sup>。

スケールの微細構造と特性に及ぼす Cr の影響については、ステンレス鋼に関して多数報告されている<sup>26,27)</sup>。しかしながら、2.0 mass %より少ない Cr を含有する低合金鋼の表面に生成するスケールの微細構造と密着性に関しては従来報告がなされていない。したがって、 Cr,Si を含む低合金鋼のデスケーリング特性を理解するためには、内層スケールの微細構造と高温密着性の関係を明らかにする必要がある。

本研究では、デスケーリングによって容易に剥離する内層スケールを生成させることが

- 110 -

できる加熱条件を調査するため、Crを含有する鋼材に形成される1次スケールの高温密着 性とその微細構造について、高温圧縮試験ならびに顕微ラマン分光法、EPMA、SEM を用い て調べた。

#### 6.2 実験方法

#### 62.1 供試材と酸化実験

本研究では、種々の Cr 量を含有する実用鋼を検討対象とした。Table 6-1 に鋼材の組成 を示す。鋼材から 8 mm × 12 mmL の円柱状試験片を切り出し、酸化試験の前に試験片表面 を研磨した。

 Table 6-1
 Chemical compositions of examined steels. (mass %)

Steel	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Fe
А	0.31	0.19	0.75	0.012	0.006	1.10	bal.
В	0.32	0.20	0.68	0.011	0.003	0.90	bal.
С	0.10	0.18	0.41	0.013	0.013	0.04	bal.

スケール生成とスケールの密着性評価の過程を Fig.6-1 に示す。まず、72 % N<sub>2</sub> +18% H<sub>2</sub>0 +10 % CO<sub>2</sub>のガス組成の雰囲気中で1.8 ~ 3.6 ks の酸化を行った。加熱温度は 1100、1200、 1300 とし、ガスの総流量は 30 l/min である。酸化雰囲気は、熱間圧延工程の加熱炉で 燃料としてしばしば使用される液化天然ガス(LNG)の燃焼ガスを模擬して調整したガス組 成としている。N<sub>2</sub>雰囲気中で昇温し、材料温度が所定温度に到達した後、上述の燃焼雰囲 気組成の混合ガスを導入して所定時間保持し、N<sub>2</sub>雰囲気中で降温して常温まで冷却した。 次に高温酸化処理前後の試験片の重量を測定し、その差から試験片の単位表面積あたりの



Fig. 6-1 Schematic diagram showing the experimental procedure.

#### 6.2.2 1次スケールの高温密着性評価

本研究では、スケールの密着性は、高温変形後に残留するスケールの面積率で評価した。 加熱時には、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO の 3 層からなる外層スケール、および Cr, Si が濃化した内層 スケール、すなわち内層スケールから構成される厚いスケールが生成するが、外層の 3 層 スケールは容易に剥がれるものの、内層スケールは強固に鋼に密着して残り、表面性状劣 化の原因となる。鋼材表面の表面疵などの微小欠陥は、内層スケール、すなわち内層スケ ールの取れ残りが多いほど増加する。

圧縮試験による密着性評価試験の概略を Fig.6-2 に示す。外層スケールをあらかじめ取り除き、内層スケールのみ残った試験片を真空中で昇温して 1000 に到達後 5 分保持し、

その後圧縮して内層スケールを剥離させることにより高温密着性を評価した。圧縮歪率は 50 %、歪速度は 10 mm/s である。その後、Ar 中で常温まで急冷し、剥離後のスケール生成 を抑制した。スケールの密着性は、残留したスケールが付着した面積の全面積に対する割 合で定量化した。



Fig.6-2 Schematic diagram showing the procedure used to evaluate adhesion at high temperature.







(a) optical micrograph of the steel surface after the compression test (b) binarized image (area fraction of remaining scale: 68 %)

Fig.6-3 Optical microgragh and binary image of the steel surface after the hot compression test.

Fig.6-3(a)に、圧縮試験後の試験片表面の光学写真を示す。スケールが残留している部 分とスケールが剥離した部分を2値化処理によって分離した。Fig.6-3(b)中の黒い部分は スケールが残留している部分を示す。スケールの密着性は、残留スケールの面積率を算出 して評価した。

#### 623 1次スケールの微細構造の評価

加熱試験後のサンプルに対して断面試料を作製し、1次スケールの構造評価を行った。1 次スケールにおける Cr,Si の濃化については EPMA(日本電子製 JXA-8800RL)を用いて調 べた。加速電圧は 15 kV、照射電流は 0.1 µA、ビーム径を 2.0 µm とした。

1次スケールの各層の構造評価には、顕微ラマン分光装置(日本電子製 JRS-1000)を用 いた。入射光源として、Ar レーザー( = 514.5 nm)を用い、照射出力は 40mW とした。 測定配置は 180 °後方散乱配置で行った。ラマンスペクトルは、文献<sup>28,29)</sup>に示されてい る標準スペクトルをもとに同定した。

Fig.6-3 に顕微ラマン法および EPMA によるスケールの層構造の評価例を示す。さらに、 内層スケールの鋼材側から観察した 3 次元構造を明らかにするため、Br-メタノール溶液に より下地鋼を溶解させ、抽出した内層スケールを SEM により観察した。



Fig.6-3 Example showing characterization of the scale structure by EPMA and micro-Raman spectroscopy.

#### 6.3 実験結果

#### 6.3.1 Cr 含有鋼の酸化学動

Fig.6-4 に 1100,1200,1300 で 30 分間 Cr 含有鋼を酸化させた際の酸化増量に及ぼす 酸化温度および Cr 濃度の影響を示す。Fig.6-4 に示すように、Cr 含有鋼の酸化増量は温度 上昇に伴って増加する。さらに、鋼材 B(Cr 濃度:小)の酸化増量は、鋼材 A(Cr 濃度: 大)よりも大きいことがわかる。一方、Cr を含まない鋼材 Cの酸化増量は 1200 で最大 値を示し、1300 で減少に転じた。



Fig.6-4 Effect of the amount of Cr and the temperature on the growth of scale (for 30 min)

#### 6.3.2 Cr 含有鋼に生成する1次スケールの微細構造

Fig.6-5 に鋼材 A (Cr 濃度:大)の1次スケールの断面写真および EPMA、顕微ラマン法 による1100 、1200 の酸化においては、スケールと鋼材の界面に、Cr,Si が濃化した 薄い内層スケール層が観察された。これらの層は、顕微ラマン法によって、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> およ び Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> と同定された。

一方、1300 の酸化においては、Cr,Siが濃化した内層スケール(FeCr<sub>2</sub>0<sub>4</sub> および Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) が不連続に生成することがわかった。さらに、ポーラスな酸化層(顕微ラマンにより、 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を含む FeO 層であることが確認できた)が、不連続な内層スケールと鋼材の間に生 成されていることがわかった。1300 においては、外層スケールの厚みが急激に増加し、 界面付近の内層スケールが FeO を主体とする構造に変化することがわかった。

鋼材側から見た内層スケールの3次元構造を明らかにするため、1100-1300 で酸化さ せた鋼材 A に生成する内層スケールの鋼材側から見た表面形態を SEM で観察した結果を Fig.6-6 に示す。Fig.6-7 に、1100 と 1300 で酸化させた鋼材 A に生成する内層スケ ールをさらに高倍率で撮影した SEM 像を示す。

1100 においては、内層スケール表面に微細酸化物が多数観察された。微細酸化物を SEM-EDX で分析した結果、高い Cr,Si が検出された。しかしながら、1300 においては、 Cr、Si を含有する微細酸化物が急激に減少し、ポーラスな表面形態を呈している。また、 これらの酸化物は顕微ラマンによると Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を含む FeO 層であると推定される。さらに、 粒界の数が酸化温度の上昇に伴って減少していることが確認された。





Fig.6-5 The structure of inner scale formed at various oxidation temperatures on Steel A (for 1.8 ks)







(b) 1200



(c) 1300

Fig.6-6 SEM image of the surface morphology of the inner scale from the steel side on steel A at various temperatures.



(a) 1100



(b) 1300

Fig.6-7 Magnified SEM images of the surface morphology of the inner scale from the steel side on steel A at 1100 and 1300 .

Fig.6-8 に鋼材 B のスケール断面と内層スケールの構造の評価結果を示す。1100 の酸 化においては、Cr,Si が濃化した内層スケールがスケールと鋼材の界面に生成しているこ とがわかった。また、内層スケールの厚みは鋼材 A より薄く、その構造は顕微ラマン法に より FeCr<sub>2</sub>0<sub>4</sub> と Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> と同定された。

1200 の酸化においては、Cr,Si が濃化した不連続な内層スケールが生成され、その構造は顕微ラマンにより FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>および FeO からなることがわかった。

1300 の酸化においては、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を含む FeO 層が不連続な内層スケールと鋼材の間に 生成していることがわかる。また Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を含む FeO 層は鋼材 A より厚く生成している。

以上の結果より、鋼材 B においても、1100 で内層スケール層が鋼材表面に均一に生成 されるが、1200 で内層スケールが不連続となり FeO が形成され、1300 でさらに FeO 層が厚くなる。このような内層スケールの構造変化は、Cr を多く含有する鋼材 A より低い 温度で生じている。

Fig.6-9 に鋼側から観察した鋼材 B の内層スケールの形態を示す。1100 の酸化においては、Cr,Siを含有する微細酸化物が密集している。

1300 で酸化した場合は、微細酸化物の数は減少し、Fe,Si,0を含むポーラスな酸化物が観察された。酸化温度の上昇に伴って、結晶粒界の数と深さは減少し、内層スケールと 鋼の界面が平坦化していることがわかる。

Fig.6-10 に 1100 および 1300 で酸化した際に生成する内層スケールをさらに拡大 して SEM 観察した結果を示す。鋼材 B 上に 1300 で酸化した際に生成する内層スケール の構造は、鋼材 B よりさらにポーラスな構造であることがわかる。



Fig.6-8 The structure of inner scale obtained at various temperatures on Steel B (for 1.8 ks).



(a) 1100



(b) 1200 100 μ m

(c) 1300

Fig.6-9 SEM image of the surface morphology of the inner scale from the steel side on steel B at various temperatures.



(a) 1100



(c) 1300

Fig.6-10 Magnified SEM images of the surface morphology of the inner scale from the steel side on steel B at 1100 and 1300 .

#### 6.3.3 Cr 含有鋼に生成する1次スケールの高温密着性評価

Fig.6-11(a),(b)にそれぞれ、内層スケールの密着性と酸化増量、スケール内の気孔径 との関係を示す。残留スケールの面積率が高い場合は密着性が良く(剥離性劣)、低い場合 は密着性が悪い(剥離性良)ことを示す。Fig.6-11より、高温で酸化すると酸化増量と気 孔径が増加し、スケールの密着性は低下することがわかる。

Fig.6-12 に、内層スケールの高温密着性と Cr 濃度の関係を示す。鋼材 A,B のスケール 密着性は酸化温度の上昇に伴って減少した。特に鋼材 B のスケール密着性は、酸化温度の 影響を大きく受け、全ての酸化温度で鋼材 A より低い密着性を示した。鋼材中に Cr を含ま ない鋼材 C のスケール密着性は、1100 では最も低いが、1200 では増加に転じた。



(b) mean diameter of pore in scale versus adhesion

Fig.6-11 Effect of temperature on adhesion of scale on Steel A at high temperature.

- (a) adhesion as a function of weight gain,
- (b) adhesion as a function of the mean diameter of the pores.



Fig.6-12 Effect of Cr content on the high temperature adhesion of scale (for 1.8ks).

#### 6.4 考察

#### 6.4.1 Cr 含有鋼のスケール構造

Cr 含有鋼上に生成するスケールの層構造の詳細を明らかにするため、種々の酸化物の平 衡酸素分圧の計算を行った。Table 6-2 に 1100 における種々の酸化物の平衡酸素分圧の 計算結果を示す。

合金鋼の酸化においては、高い平衡酸素分圧を有する酸化物が外層スケールとして生成 し、低い平衡酸素分圧を有する酸化物は内層スケールとして生成する。平衡酸素分圧の計 算および顕微ラマン・EPMA によるスケール構造の評価から、1100 の酸化で生成する Cr 含有鋼のスケール構造を推定した。 外層スケールは上層から、 $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , FeO から構成され、内層スケールは Cr, Si を含有 する酸化物層からなることが上述の検討でわかった。熱力学計算の結果から、内層スケー ルの第1層目は  $Fe_2SiO_4$ であり、第2層目は  $FeCr_2O_4$ である。内層スケールのさらに下層(す なわち鋼材内部)には、 $SiO_2 \ge Cr_2O_3$ が内部酸化物として生成していると推定される。

SEM-EDX 分析から、Si が粒界酸化物で検出された。熱力学計算から、粒界酸化物はSiO<sub>2</sub> であると推定される。また、微細酸化物は、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>もしくはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であると考えられる。 1100 の酸化でCr 含有鋼に生成するスケールの微細構造の模式図をFig.6-13(a)に示す。 スケールの微細構造に及ぼすCr 濃度と酸化温度の影響については次節で詳しく考察する。

Reaction	Equilibrium oxygen pressure (Pa)			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =(2/3)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +(1/6)O <sub>2</sub>	5.7			
$Fe_{3}O_{4}=3FeO+(1/2)O_{2}$	4.1 × 10 <sup>-8</sup>			
$FeO = Fe+(1/2)O_2$	9.0 × 10 <sup>-9</sup>			
$Fe_2SiO_4 = 2Fe+O_2+SiO_2$	1.9 × 10 <sup>-9</sup>			
$FeCr_2O_4 = Fe + (1/2)O_2 + Cr_2O_3$	1.6 × 10 <sup>-10</sup>			
$Cr_2O_3=2Cr+(3/2)O_2$	2.8 × 10 <sup>-15</sup>			
SiO <sub>2</sub> =Si+O <sub>2</sub>	1.6 × 10 <sup>-22</sup>			

 Table 6-2
 Equilibrium oxygen pressure of various oxides formation at 1100





Fig.6-13 Schematic diagram of the scale structure of Cr containing steel.

#### 6.4.2 Cr 含有鋼のスケール微細構造に及ぼす酸化温度とCr 濃度の影響

1100 での低温の酸化においては、鋼材 A,B ともに、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> と FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> からなる内層ス ケールがスケール / 鋼界面に生成する。鋼材 A 上に生成する内層スケールの厚みは鋼材 B よりも大きい。高 Cr 濃度を含有する鋼材 A においては、厚い内層スケールが発生し、これ が Fe<sup>2+</sup>イオンの外方拡散を阻害するために、鋼材 A の酸化速度は鋼材 B より小さいと考え られる。Fig.6-13(b)に示すように、高い平衡酸素分圧を有する FeO は、低い平衡酸素分圧 を有する FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> や Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の下層に生成されない。しかしながら、Fig.6-5,8 に示すよう に、酸化温度の上昇に伴って、スケールが急激に成長し、Cr,Si が濃化した内層スケール が酸化膜の成長応力 <sup>30)</sup>によって破壊されたと考えられる。その結果、酸素が不連続な内 層スケール間を介して内方拡散し、スケール/鋼材界面の酸素分圧が上昇した結果、 Fig.6-13(b)に示すように、内層スケールの下層に FeO が生成したと考えられる。

酸化温度上昇に伴う内層スケールの構造変化は、鋼材側から観察した内層スケールの形 態からも確認できる。酸化温度が上昇すると、FeCr<sub>2</sub>0<sub>4</sub> と Cr<sub>2</sub>0<sub>3</sub> から構成されると推定され る微小酸化物の量が減少し、Fe,Si,O を含むポーラスな酸化物が観察された。EPMA、顕微 ラマンによる断面観察から、ポーラスな酸化物は Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> を含有する FeO 層であることが 確認できた。この現象は、低 Cr 濃度の鋼材 B で顕著に見られた。さらに、Fig.6-10 に示 すように、鋼材 B の粒界酸化物の数と粒界への侵入深さは、顕著に減少することが確認さ れた。このように、粒界を介した Cr,Si の拡散が減少し、Cr,Si が濃化した酸化物が生成 されにくくなり、その結果、界面における Fe の酸化が鋼材 A よりも早く生じたと考えられ る。したがって、鋼材 B のスケール/鋼材界面は、鋼材 A より平坦になったと考えられる。

鋼材 B において Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を含有する FeO 層が生成する温度は、鋼材 A より低い。さらに、 鋼材 B においては、鋼材 A より Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を含有する FeO 層が厚く、ポーラスな構造である ことがわかる。鋼材が酸化する際に Fe が酸化して体積膨張することにより発生する酸化物 の成長応力が原因で、低 Cr 濃度の鋼材に生成する薄い内層スケールが容易に破壊され、Fe<sup>2+</sup> イオンの拡散障壁が消失したために、厚くポーラスな Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> を含有する FeO 層が生成したと考えられる。

スケール中の気孔は、CO ガス生成による脱炭や雰囲気中の水分、さらには Fe<sup>2+</sup>イオンの 外方拡散に伴うボイドの生成<sup>31,32)</sup>が原因で生成すると報告されている。Fig. 6-5,8 に 示すように、酸化温度の上昇に伴って、界面近傍のスケール中の気孔の数と大きさが増加 した。これらの界面近傍の気孔は、Fe<sup>2+</sup>イオンの外方拡散とそれによって生じた Fe<sup>2+</sup>イオ ン空孔の合体によって生成したと考えられる。

#### 6.4.3 Cr 含有鋼のスケール構造と高温密着性の関係

6.3.3 においては、酸化温度の上昇に伴って、酸化増量が増加し、スケール密着性が低 下(すなわちスケール剥離性が増加)することが示された。このような種々の酸化温度に おけるスケール密着性の変化は、内層スケールの構造の違いに起因している。Fig.6-5,8 に示すように、低温の酸化においては、FeCr<sub>2</sub>0<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>から構成される緻密な内層スケー ルが鋼材に接して生成し、鋼材に強固に密着する。しかしながら、高温の酸化においては、 内層スケールが破壊され、酸素が内方拡散するために、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を含むポーラスな FeO 層が スケール/鋼材界面に生成する。このように、酸化温度が上昇すると、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> か ら構成される緻密な内層スケールがポーラスで脆い FeO 層に置き換わるために、圧縮試験 でスケールが容易に鋼材表面から剥離したと考えられる。

Fig.6-12 に示すように、鋼材 A,B のいずれにおいても酸化温度の上昇にともなってスケール密着性が低下(すなわちスケール剥離性が向上)した。 特に、低 Cr 濃度の鋼材 B の スケール密着性は、すべての酸化温度において、鋼材 A よりも小さい。これらの結果は、 内層スケールの緻密さと厚さが、スケール密着性に密接に関連することを示唆するもので ある。Fig.6-5,8 に示すように、鋼材 B のスケール構造の変化(すなわち、内層スケール の下層に Fe0 が生成される現象)は鋼材 A より低温で生じ、よりポーラスな酸化層が生成 する。したがって、鋼材Bのスケールは、鋼材表面からより容易に剥離すると考えられる。

Fig.6-12 では Cr を含有しない鋼材 C のスケール密着性も併せて示している。鋼材 C の スケールは、酸化温度の上昇に伴って、厚い FeO が急激に成長する。1100 の酸化では、 Cr,Si を含有する鋼材 C のスケール密着性は鋼材 A,B より小さい。しかしながら、酸化温 度が上昇すると、スケール密着性が増加し、デスケーリング性が悪化する。高温の酸化で は、FeO が急激に成長し、厚い FeO 層の中間で剥離が生じるために、デスケーリング性が 悪化したと考えられる。

これらの結果から、Cr 含有鋼の低温での酸化においては、緻密な内層スケールが生成し、 鋼材に強固に密着する。したがって、低温で生成した内層スケールが高圧水などのデスケ ーリングを行っても十分に除去できないために、圧延時に鋼材表面に押し込まれ、表面疵 を生成させるなど、表面品質を悪化させる。一方、高温での酸化で生じるポーラスな FeO 層は容易に剥離し、表面品質の向上に繋がると考えられる。

#### 6.5 結言

Cr含有鋼のスケール密着性と微細構造に及ぼす酸化温度およびCr濃度の影響について、 高温圧縮試験、および顕微ラマン、SEM、EPMAを用いて調べた。主な結果を示す。

(1) Cr 含有鋼においては FeCr<sub>2</sub>0<sub>4</sub> と Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>から構成される緻密な内層スケールが生成し、 スケールが強固に鋼材表面に密着する。それゆえ、高圧水などのデスケーリングを行って も完全に除去することが難しく、表面疵などの表面品質の劣化に繋がる。

(2) 高温での酸化は、内層スケールを破壊し、スケール/鋼材界面の酸素分圧が上昇する。 したがって、内層スケールの下層にポーラスで脆い Fe0 層が生成し、スケール密着性が低 下(すなわちスケール剥離性が向上する。したがって、高圧水などのデスケーリングで鋼 材表面から除去されやすく、表面品質の向上に繋がる。

(3) スケールの密着性と微細構造は、Cr 濃度の影響を強く受ける。高 Cr 濃度を有する鋼材のスケールの密着性は、低 Cr 濃度の鋼材の約2倍であった。低 Cr 鋼の内層スケールの 構造変化は、高 Cr 鋼より低い温度で生じた。

(4) Cr 含有鋼のスケール剥離性(デスケーリング性)は、酸化温度の上昇により大きく 改善される。

#### 参考文献

- 1) J. Tominaga, K.Wakimoto, T. Mori, M. Murakami, and T. Yoshimura : Transactions of ISIJ, 22 (1982), 646.
- 2) M. Confente, D. Genève, B. Resiak, and M. Jallon : Wire Journal International,
  28 (1995), 238.
- 3) R. H. B. Queiroga, R. J. M. Santos, and D. B. Santos : Wire Journal International, 28 (1995), 56.
- 4) M. Baroux : Wire Journal, May (1979), 62.
- 5) A. K. Ghosh and R. Rolls : Iron and Steel, 42 (1969), 151.
- 6) K. Sachs and T. Pitt : Journal of the Iron and Steel Institute, 197 (1961), 1.
- 7) C. W. Tuck and J. Barlow : Iron and Steel 45 (1972), 31.
- 8) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen : Oxid. Met., 59 (2003), 433.
- 9) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen : Oxid. Met., 57 (2002), 53.
- 10) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen : Oxid. Met., 70 (2008), 39.
- 11) L. Suárez, Y. Houbaert, X. Vanden Eynde, and R.Colás : Oxid. Met., 70 (2008),
  1.
- 12) S. Garber : Journal of the iron and steel institute, 192 (1959), 153.

13) K. Sachs and G. T. F. Jay : Journal of the iron and steel institute, 195 (1960),180.

- 14) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen : Oxid. Met., 53 (2000), 539.
- 15) L. Chang, and S. N. Lin : Oxid. Met., 63 (2005), 131.
- 16) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen, and R. Hull : SEAISI Quarterly, (2000), 68.
- 17) R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen : Oxid. Met., 56 (2001), 89.
- 18) T. Fukagawa, H. Okada and Y. Maehara : Tetsu-to-Hagane, 81 (1995), 559.

19) T. Fukagawa, H. Okada, Y. Maehara and H. Fujikawa : Tetsu-to-Hagane, 82 (1996),63.

20) H. Okada, T. Fukagawa, H. Ishihara, A. Okamoto, M. Azuma and Y. Matsuda : Tetsu-to-Hagane, 80 (1994), 849.

21) K.Yanagihara, S.Suzuki and S.Yamazaki : Oxid. Met., 57 (2002), 281.

22) C. W. Tuck : Corrosion Science, 5 (1965), 631.

23) T. Amano, K. Yamada, M. Okazaki, K. Takeuchi, M. Takeda and T. Onishi : CAMP-ISIJ,16 (2003), 1349.

24) M. Takeda and T. Onishi : Material Science Forum, 522-523 (2006), 477.

25) M. Fukumoto, S. Maeda, S. Hayashi, and T. Narita : Tetsu-to-Hagane, 85 (1999),16.

26) M. Oku, S. Nakamura, Y. Uematsu and N. Hiramatsu : CAMP-ISIJ, 8 (1995), 1400.

27) B. Ozturk and R. Matway : ISIJ International, 37 (1997), 169.

28) F. Furunishi, M. Masuda : Tetsu-to-Hagane, 85 (1999), 59.

29) A. Chopelas : American Mineralogist, 76 (1991), 1101.

30) S. Taniguchi : Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 25 (1985),3.

31) T. Fukutsuka, T. Nakamura, H. Kawakami : Bulletin of the Japan Institute of Metals,19 (1980), 231.

32) T. Nakamura, M. Sato : Tetsu-to-Hagane, 79 (1993), 74.

## 第7章

### 総括

鋼材の熱間圧延工程において発生するスケールの除去が不十分であると、残存スケールが鋼材表 面に押し込まれて表面疵が発生し、鋼材の表面性状を悪化させる。また、強度向上のために添加す る Si や Cr が脱スケール性を非常に困難にすることから、剥離性の良いスケール性状の解明と残存 スケールの制御技術の開発が望まれている。

本研究においては、鉄鋼製品の表面特性に及ぼす熱間圧延工程における高温酸化挙動、スケール 性状とその高温物性の関係について、特にSi、Crの影響に着目して考察し、剥離性の良いスケール 性状およびそれを得る加熱条件、またスケールの高温物性をもとにスケールが最終製品の表面特性 に及ぼす影響を明らかにした。

第1章では、「本研究の目的」ならびに「高温酸化機構とスケール構造」、「スケール性状とデスケール特性」、「スケールの機械的性質」、に関する従来の研究について述べた。

第2章では、Si 含有鋼の1次スケールの剥離性改善を目的として、スケールの高温密着性を高温 圧縮試験により評価し、1次スケールの微細構造、高温密着性に及ぼすSi 濃度、加熱温度の影響を 調べた。その結果、1次スケールの構造と高温密着性は Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の融点を境に下記のような挙動を示 すことが明らかとなった。

(1) Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の融点以下である 1100 の加熱では、Si 量の増加に伴って Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が増加し、 内層スケールは Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の混在層となって緻密化する。内層スケールが下地鋼から の Fe<sup>2+</sup>イオンの外方拡散を抑制し、O<sup>2-</sup>イオンの内方拡散が進行した結果、外層スケールと して - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> からなる高次酸化物が形成され、スケール厚みが減少する。Si 量の増加に伴う内層スケールの密着性の増加は、内層スケールの緻密化に起因すると考え られる。

(2)Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の融点以上となる 1200 の加熱では、Si 量の増加に伴って液相化した Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 量が増大し、下地鋼から FeO への Fe<sup>2+</sup>イオンの拡散経路が増えた結果、FeO の成長が促進 され、スケール厚みが増加する。その結果、密着性は低下するが、高 Si 濃度の場合は、液 相化した Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が鋼側に浸潤し、スケールの剥離性を劣化させる。

第3章においては、Si 含有鋼の熱間圧延時における大気中の2次スケールの成長に着 目し、大気雰囲気下における2次スケールの成長について、放射光を用いた in-situ 透過 モード XRD によりスケール生成の初期過程を観察し、鋼材中の Si が2次スケールの成長挙 動とその組成に及ぼす影響について述べた。その結果、大気中昇温過程(~1173K)におけ る極短時間でのスケールの成長挙動には Si 量が大きく影響し、ファイアライト(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)、 ウスタイト(Fe0)の生成有無・生成温度に敏感であることがわかった。

第4章においては、Si 含有鋼上に熱間圧延中に生成する2次スケールについて、その剥離、破 壊、変形が最終製品の表面性状に及ぼす影響を検討するため、Si 含有鋼のスケールを構成する 主な酸化物として Fe0、Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub>の各酸化物単体試料を焼結法により作製し、 「硬度」「ヤング率」「熱膨張係数」「熱伝導率」の高温物性測定を試み、最終の表面性状に 及ぼす Fe<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub>の影響について検討を行った。その結果、高 Si 鋼の熱間圧延においては、 下地鋼との密着性の高い Fe<sub>2</sub>Si0<sub>4</sub> が原因で発生する Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>の破壊と変形の挙動が、赤スケー ルの生成など鋼材の表面性状に大きく影響することがわかった。

第5章においては、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の生成機構解明の一環として、Siの内部酸化挙動について内部 酸化に関して、内部酸化速度定数の算出を試み、内部酸化の浸入深さの予測と実証を行っ た。Si量が1%を超える高Si鋼においては、内部酸化が発生しないことがわかった。

第6章においては、Cr 含有鋼を対象に、加熱炉の燃焼ガス雰囲気下で生成するスケー ルの剥離性とスケールの微細構造に及ぼす Cr、加熱条件の影響について調べ、剥離性の良 いスケール性状とそれを得る加熱条件について検討した。その結果 Cr 含有鋼においては FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> から構成される緻密な内層スケールが生成し、スケールが強固に鋼材表 面に密着するが、高温で酸化すると、内層スケールを破壊して、内層スケールの下層にポ ーラスで脆い FeO 層が生成するために、スケール密着性が低下(すなわちスケール剥離性 が向上)することがわかった。 本研究においては、実機における脱スケール性について簡便なラボ評価手法を開発し、剥離性の 良いスケール性状の解明に活用した。具体的には、高温圧縮試験によりスケールを剥離させ、残存 スケールの面積率でスケールの高温剥離性を定量評価する手法であり、実機における脱スケール性 の傾向とよく一致することが確認できている。さらに、放射光を利用した XAFS、高温 in-situ XRD 測定やラマン分光法によるスケール微細構造とスケール剥離性との相関を調べ、剥離性の良いスケ ール性状とその制御法を明らかにした。その結果、脱スケール性を高めるスケール性状としては、 下地鋼に密着して生成する内層スケールの性状を制御することが極めて重要であることがわかった。 例えば、Si 含有鋼に対しては、内層スケールとして生成する Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> は下地鋼との密着性の高い酸 化物であるため、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の生成を極力少なくする加熱制御方法や添加元素の解明が今後必要と考え られる。一方、Cr 含有鋼に対しては、緻密で剥離性の悪い内層スケール(FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を主成分とする酸 化物)をポーラスな性状に変化させる加熱制御が有効であり、本研究ではその手段として高温加熱 がスケールのポーラス化に効果があることを明らかにした。

以上のような剥離性の良いスケール性状やその制御法に関する知見は、種々の鋼種で、加熱炉で 発生する1次スケールの脱スケール性改善や2次スケール生成制御などの鋼材表面品質向上を目的 とした操業条件の検討などに幅広く活用が可能である。

今後は、熱間圧延工程におけるスケールの成長(スケールの組成、厚みやボイド形成、酸化物種の比率)や、スケールの破壊・変形を定量的に予測し、鋼材の表面特性を定量予測できるシミュレ ーション技術を開発し、さらに高まりつつある鋼材の表面品質改善への要求に対して応えていきた いと考えている。
## 本論文に関連した発表論文

第1報 M. Takeda and T. Onishi :

Oxidation behavior and scale properties on the Si containing steels. (Si 含有鋼の酸化挙動とスケール特性) Materials Science Forum : 522-523 (2006), 477.

第2報 M. Takeda, T. Onishi, S. Nakakubo, and S. Fujimoto : Physical Properties of Iron-Oxide scales on Si-containing Steels at High Temperature.

(Si 含有鋼上に生成する鉄酸化物の高温物性) Materials Transaction : 50 (2009), 2242.

第3報 M. Takeda, H. Kushida, T. Onishi, M. Toyama, F. Koizumi and S. Fujimoto :

Influence of Oxidation Temperature and Cr content on the Adhesion and Microstructure of Scale on Low Cr steels.

(低 Cr 鋼のスケールの密着性と微細構造に及ぼす酸化温度と Cr 量の影響)
Oxidation of Metals 掲載決定

第4報 T. Onishi, S. Nakakubo and M. Takeda :

Calculations of Internal Oxidation Rate Equations and Boundary Conditions between Internal and External Oxidation in Silicon Containing Steels

(Si 含有鋼における内部酸化挙動と外部酸化への移行条件の算出) Materials Transaction 投稿中

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始懇切丁寧なご指導を賜りました大阪大学大学院工学研究 科マテリアル生産科学専攻教授 藤本慎司博士に深く感謝すると共に、厚く御礼を申し上 げます。また、有益なご助言とご指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル 生産科学専攻教授 田中敏宏博士、同教授 荒木秀樹博士に心より御礼申し上げます。

さらに本研究の遂行にあたり、多大なるご協力、ご助言を賜りました北海道大学客員教授 授 谷口滋次博士に厚く御礼申し上げます。また、有益なご助言、ご協力を頂きました東 京工業大学教授 丸山俊夫博士、同助教 上田光敏博士に感謝申し上げます。また、多大 なるご協力、ご指導を賜りました湘南工科大学教授 天野忠昭博士に感謝申し上げます。

本研究は、株式会社神戸製鋼所 技術開発本部 材料研究所において行ったものであり、 研究の推進ならびに論文作成にあたって有益なご助言、ご協力を頂きました、材料研究所 主任研究員 大西隆博士、同主任研究員 串田仁氏、同研究員 稲葉雅之氏、同研究員 中 久保昌平氏に厚く御礼申し上げます。

本研究の実施にあたり、貴重なご意見と多大なご協力を頂きました、株式会社コベルコ 科研主任技師 外山雅雄氏、株式会社神鋼リサーチ知的財産情報センター主席研究員 十代田哲夫氏、株式会社神戸製鋼所鉄鋼部門神戸製鉄所条鋼技術部条鋼技術室主任部員 小泉富士雄氏、株式会社神戸製鋼所鉄鋼部門薄板商品技術部主任部員 向井陽一氏に謹ん で感謝いたします。

さらに、日常の研究業務におきまして、種々討論、ご指導をいただきました、株式 会社神戸製鋼所材料研究所、株式会社コベルコ科研の関係各位に感謝の意を表します。

最後に、本研究の発表のご許可をいただきました株式会社神戸製鋼所 技術開発本 部開発企画部長 杉崎康昭博士、技術開発本部材料研究所所長 久本淳氏に心より感 謝いたします。