

(論文)

鉄鋼 1 次スケールの構造・密着性に及ぼすSi濃度の影響

Influence of Silicon Content on the Structure and Adhesion of Primary Scales on Si Containing Steels



武田実佳子*
Mikako Takeda



大西 隆*(工博)
Dr. Takashi Onishi



向井陽一**
Youichi Mukai

The adhesion and structure of scales formed in LNG combustion gas on steels with an Si content increased up to 3.0wt% were studied by hot-compression testing, Raman spectroscopy, and X-ray absorption fine structure (XAFS) testing. The Fe_2SiO_4 content at the scale/steel interface increased as the Si content increases. This suppresses the diffusion of Fe ions from the steel and results in a compact subscale, when oxidized below the temperature at which Fe_2SiO_4 melts. The strong adhesion of scales to the high Si content steel is due to the structure of subscale at the interface.

まえがき = 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・除去されるが、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、および高温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^{1)~4)}。鋼材中のSiは、合金表面に SiO_2 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⁵⁾、1443Kを超える高温で液相化された Fe_2SiO_4 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%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^{6)~8)}。

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^{9)~11)}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、引張試験、曲げ試験など若干の報告例^{12)~13)}はあるものの、確立された手法はない。

一方、スケールの構造解析については、ラマン分光法やグロー放電分光法¹⁴⁾、透過型電子顕微鏡法¹⁵⁾を用いたステンレス鋼上の極薄酸化膜の解析などが報告されている。これらの解析手法は、酸化膜中の元素分布や酸化膜の構造・形態の解明を目的としたものであり、材料やプ

ロセスの開発に広く活用されている。しかしながら、スケールの形成メカニズムと高温密着性への影響を解明するためには、加熱条件や成分によるスケールの微細構造の変化を明らかにすることが重要と考えられる。

そこで、本研究では金属元素周りの微細構造の特定が可能な放射光によるXAFS(X-ray Absorption Fine Structure)と顕微ラマン分光法を用いて、Si含有鋼の1次スケールの微細構造に及ぼすSi濃度・加熱条件の影響を調べた。さらに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、高温密着性とSi濃度、加熱温度の関係を系統的に調べた。

1. 実験方法

1.1 供試材

表1に示すFe-Si(0, 0.5, 1.5, 3.0) mass%合金をVIF(Vacuum Induction Furnace)により溶解・鑄造し、ついで均熱処理・鍛造・熱間圧延、冷間圧延を行って、厚さ5mm, 10×10mmの板状試験片とした。その後、エメリー#1500で表面研磨後、パ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。

1.2 燃焼ガス雰囲気下でのスケール生成

1.2.1 酸化実験

加熱温度は1373K, 1473Kとし、加熱時間は60分と

表1 Si含有鋼の組成
Table 1 Chemical compositions of silicon containing steels (mass%)

Sample	C	Si	Mn	P	S
S1	0.1	0.03	0.05	0.025	0.025
S2	0.1	0.5	0.05	0.025	0.025
S3	0.1	1.5	0.05	0.025	0.025
S4	0.1	3.0	0.05	0.025	0.025

*技術開発本部 材料研究所 **鉄鋼部門 加古川製鉄所 技術研究センター

した。N₂ 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、N₂ 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%H₂O-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/cm²) を算出して、酸化挙動を評価した。

1.2.2 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 Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO の3層スケール, 内層に Si が濃化したサブスケール) が生成する。外層の3層スケールは容易に剥がれるが、サブスケールは強固に鋼に密着して残る。高温密着性は、サブスケール層が全面に残った試験片を真空中で昇温して1273K に到達後、圧縮してサブスケールを剥離させることにより評価した。圧縮歪率は50%, 歪速度は10mm/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。

1.2.3 1次スケールの構造評価

加熱試験後のサンプルから断面試料を作製し、スケール各層の構造を日本電子製 RS-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 イオンレーザー(λ = 514.5nm) 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。

サブスケールの微細構造解析には、XAFS を用いた。サブスケールと外層スケールの一部が残留した試験片から、Br-メタノール溶液により地鉄を溶解除去してサブスケールを抽出し、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。

2. 実験結果および考察

2.1 加熱炉雰囲気でのスケール成長挙動・性状に及ぼす Si の影響

2.1.1 スケールの成長挙動と構造

図1に、1373K, 1473K における酸化増量に及ぼす Si の影響を示す。1373K では、酸化増量は Si 量の増大に伴いおおむね減少する傾向がみられた。逆に、1473K では Si 量の増大に伴い、酸化増量がおおむね増加する傾向がみられた。

写真1, 2 に1373K 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 を含有しない鋼においては、顕微ラマンにより FeO, Fe₃O₄ が検出された。最表面には -Fe₂O₃ が存在すると推察されるが、その厚さがごく薄いため、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(サブスケール) が発生している。0.5%, 1.5% Si 鋼では、-Fe₂O₃,

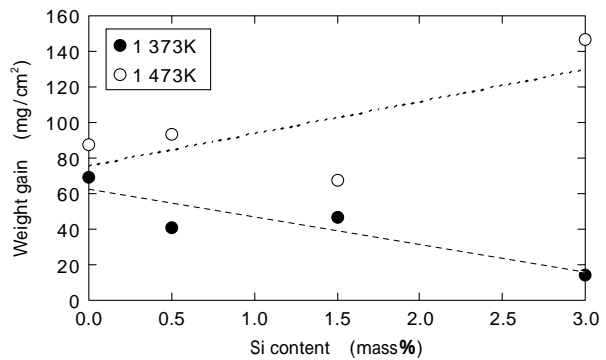


図1 酸化増量に及ぼす Si の影響
Fig. 1 Effect of silicon content on weight gain of samples

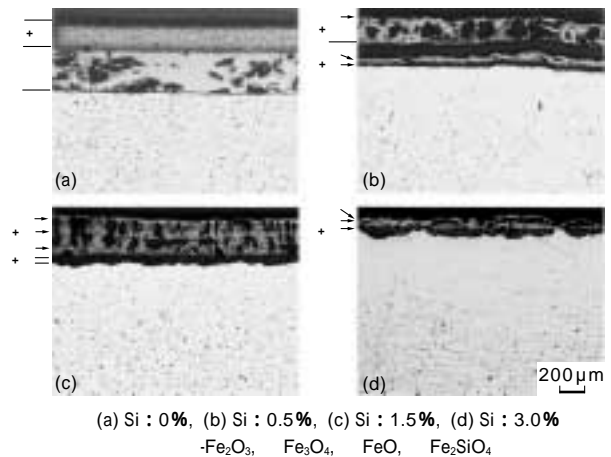


写真1 1373Kで酸化した Si 含有鋼のスケール断面
Photo 1 Cross sections of Si containing steels oxidized at 1373K

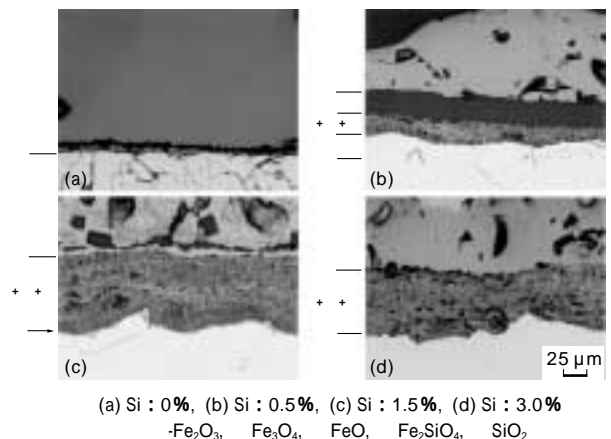


写真2 1373Kで酸化した Si 含有鋼のスケール/鋼断面の拡大写真
Photo 2 Magnified cross sections of scale/steel interface of Si containing steels oxidized at 1373K

Fe₃O₄ + FeO, FeO と Si 濃化層の4層構造が観察された。一方、3% Si 鋼においては FeO 層は顕著には認められず、上層から -Fe₂O₃, Fe₃O₄, 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 の厚さが減少してスケール全体の厚さが薄くなり、3% Si 鋼ではスケールの厚さが著しく薄くなっている。なお、写真2に示すように、Si 濃化層は、Fe₂SiO₄ からなる濃色部と FeO または Fe₃O₄ 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。一方、0.5% Si 鋼においては、合金中に球状の内部酸

化物，粒界酸化が顕著にみられる。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_2 が生成することが報告されており^{3),16)}，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_2 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_2 からなると推定される内部酸化層が浅くなり，3%Si 鋼では内部酸化，粒界酸化は消失して，厚いサブスケール層 (Fe_2SiO_4) が形成されている。

写真 3, 4 に 1 473K 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 含有鋼ではサブスケール (Fe_2SiO_4) 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%Si 鋼では，液相化したサブスケールが地鉄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，1 373K 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_2SiO_4 と FeO ， Fe_3O_4 が主体であり， Fe_2O_3 は検出されなかった。Si を含有しない鋼でも， FeO ， Fe_3O_4 が主体で， Fe_2O_3 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（地鉄内部の内部酸化層を含む Si 濃化したサブスケール）の構造

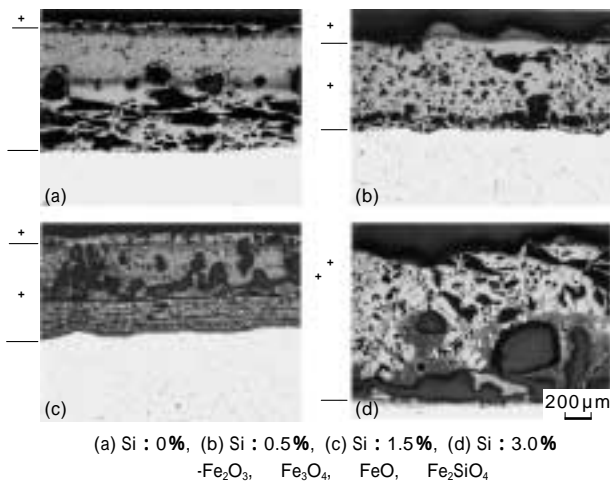


写真 3 1 473K で酸化した Si 含有鋼のスケール断面
 Photo 3 Cross sections of Si containing steels oxidized at 1 473K

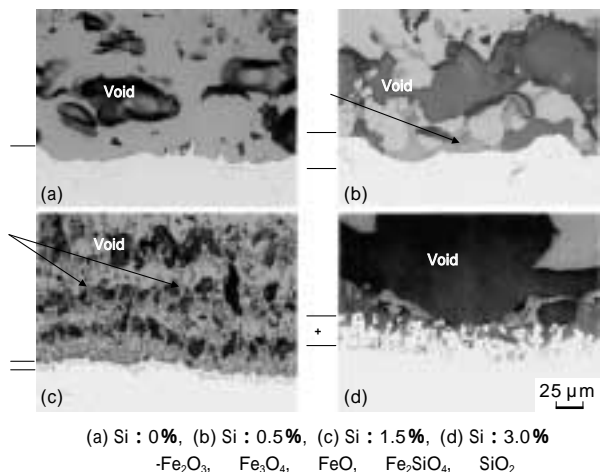


写真 4 1 473K で酸化した Si 含有鋼のスケール/鋼断面の拡大写真
 Photo 4 Magnified cross sections of scale/steel interface of Si containing steels oxidized at 1 473K

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 (Radial Distribution Function: 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，図 2 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で Fe 酸化物の構造変化が明らかとなる。

1 373K，1 473K でのサブスケールの Fe-K 吸収端スペクトルを図 3, 4 に示す。1 373K，1 473K のいずれにおいて

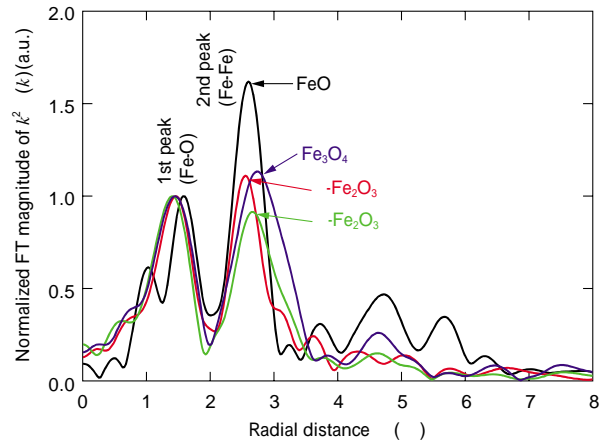


図 2 標準鉄酸化物の動径分布関数
 Fig. 2 RDF of standard iron oxides

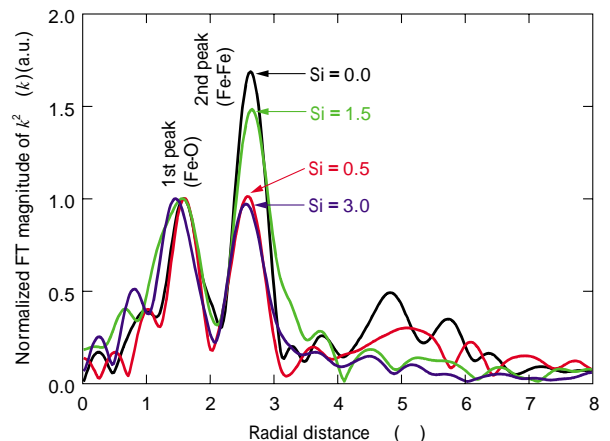


図 3 1 373K で生成するサブスケールの動径分布関数
 Fig. 3 RDF of subscales formed at 1 373K

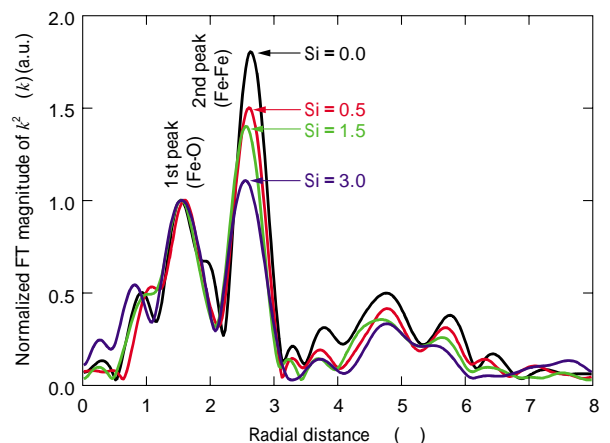


図 4 1 473K で生成するサブスケールの動径分布関数
 Fig. 4 RDF of subscales formed at 1 473K

も、Si 量の増大とともに第 2 ピーク強度がおおむね減少した。各酸化物における第 2 ピーク強度と Fe-O の最隣接距離に相当する第 1 ピーク強度の比を求め、各温度のサブスケール構造に及ぼす Si 濃度の影響を調べた結果を、図 5 に示す。1 373K, 1 473K いずれの温度においても、Si 濃度が増大するとサブスケールの構造は高次酸化物に移行する傾向がみられた。

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、1 373K, 1 473K のサブスケールの Si-K 吸収端スペクトルを測定した。図 6 に、各種 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。SiO₂ のメインピークは 1.844keV, Fe₂SiO₄ では 1.848keV であり、Fe₂SiO₄ 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、1.848keV ピークが顕著になる。

1 373K, 1 473K でのサブスケールの Si-K 吸収端スペクトル（規格化後）を、図 7, 8 に示す。1 373K 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、1.848keV ピークが顕著となった。したがって、Si 量の増加に伴って、サブスケールは SiO₂ と Fe₂SiO₄ からなる構造から、Fe₂SiO₄ 主体の構造へ変化したものと考えられる。

一方、1 473K では Si 量が増えても吸収端位置はほぼ同

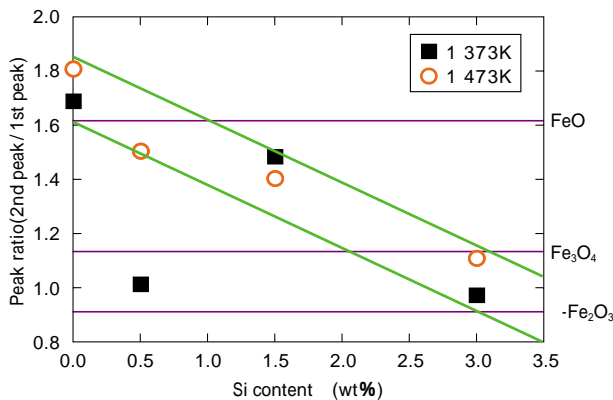


図 5 (Fe-Fe)/(Fe-O) 比に及ぼす Si 濃度の影響
Fig. 5 Effect of Si content on peak ratio (Fe-Fe)/(Fe-O)

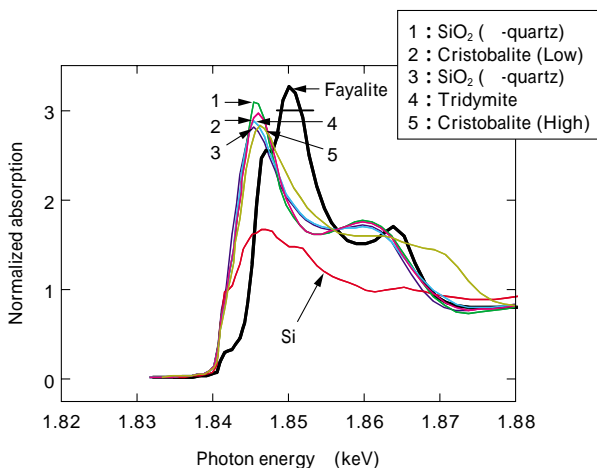


図 6 標準 Si 酸化物の Si 周りの K 吸収端 XANES スペクトル（規格化後）
Fig. 6 K edge XANES normalized spectra of Si oxides around Si atoms

じであり、サブスケールの構造は Si 量に依らず Fe₂SiO₄ 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、図 9 に示す。Si 量の増

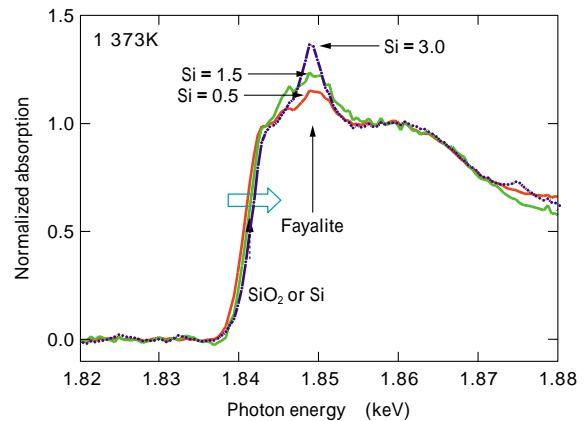


図 7 1 373K で形成されるサブスケールの Si 周りの K 吸収端 XANES スペクトル（規格化後）
Fig. 7 K edge XANES normalized spectra around Si atoms of subscales formed at 1 373K

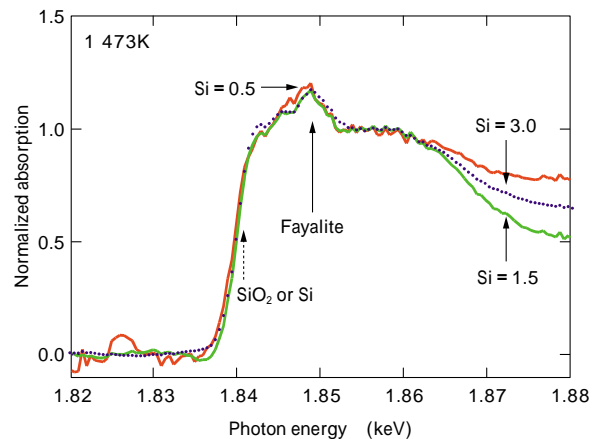


図 8 1 473K で形成されるサブスケールの Si 周りの K 吸収端 XANES スペクトル（規格化後）
Fig. 8 K edge XANES normalized spectra around Si atoms of subscales formed at 1 473K

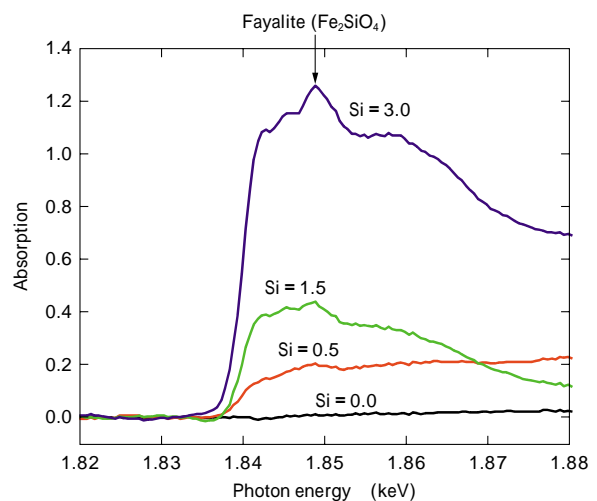


図 9 1 473K で形成されるサブスケールの Si 周りの K 吸収端 XANES スペクトル
Fig. 9 K edge XANES spectra around Si atoms of subscales formed at 1 473K

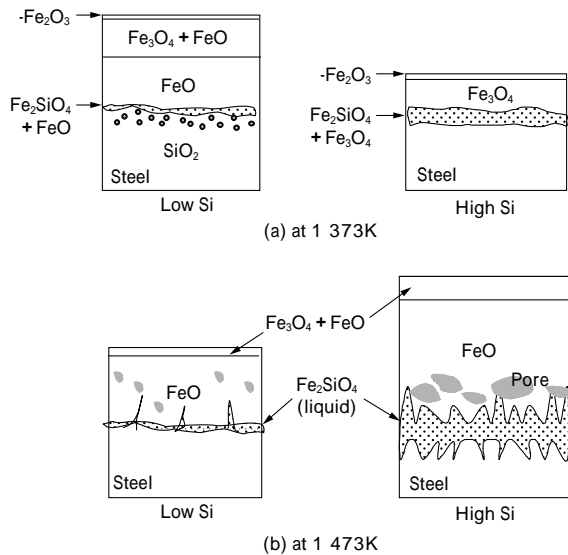


図10 1次スケール構造に及ぼすSi濃度の影響に関する模式図
Fig.10 Schematic diagram showing the effect of Si content on structure of primary scales

加に伴って Fe_2SiO_4 のピーク強度は増大した。

以上の結果をもとに、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、図10に模式的に示す。

1373Kにおいては、Si量の増加に伴い、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_2 が FeO と反応することにより Fe_2SiO_4 粒が生成して、 FeO 内に取込まれていく⁵⁾が、写真2、図7に示すように、Si量の増加に伴い Fe_2SiO_4 の比率が高まり、 Fe_2SiO_4 が層状に厚く生成する。さらに、図5にも示すように、サブスケール中の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_2 が生成し、 FeO と反応して Fe_2SiO_4 粒子が生成し始め、サブスケールは FeO と Fe_2SiO_4 の混在層となる。Si量が増加すると Fe_2SiO_4 が増え、Feイオンの外方への拡散を抑制するとともに表面からの酸素イオンの拡散が進行し、サブスケールが Fe_2SiO_4 と高次酸化物(Fe_3O_4)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たと考えられる。3%Si鋼においては、サブスケール層によるFeイオン拡散抑制が特に顕著であり、表面からの酸素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 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 の高次酸化物のみが形成されたと考えられる。

1473Kにおいては、1373K酸化時と比較して酸化量が増え、Si量の増加に伴って酸化量が増大した。 FeO-SiO_2 系状態図¹⁷⁾にも示されるように、1473Kでは液相が生成する。液相では原子空孔が多くFeイオンの拡散が容易と推測できるため¹⁸⁾、地鉄から FeO へのFe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_2SiO_4 量の増加を示唆する結果が得られており、Fe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。さらに、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/鋼界面近傍に発生する肥大化した気孔周辺で剥離していた。これは、

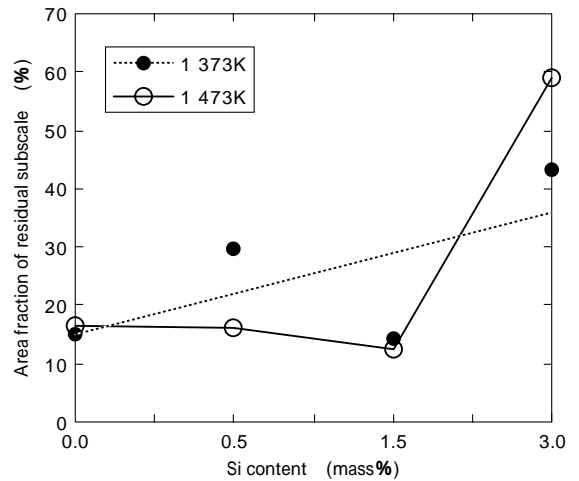


図11 1次スケールの密着性及び及ぼすSiの影響
Fig.11 Effect of Si content on adhesivity of primary scales

溶融した Fe_2SiO_4 が気孔の凝集を促進する¹⁸⁾との報告があり、 Fe_2SiO_4 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。

2.1.2 1次スケールの微細構造と高温密着性の関係

サブスケールの密着性を、1273Kで圧縮後の残留面積率で評価した結果を図11に示す。

1373Kでのサブ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みられた。Si量の増加に伴って、サブスケールは Fe_2SiO_4 の増加が原因で Fe_3O_4 との混在層となって緻密化し、低強度の FeO が少なくなるために、剥離性が劣化するものと考えられる。

一方、1473Kにおいては、Si量が1.5%Siまでは残留面積率に及ぼすSi濃度の影響は小さく、3%Siまで増加すると残留面積率が1.5%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%Siまでは液相化した Fe_2SiO_4 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%Siでは、鋼内部に浸潤した Fe_2SiO_4 は除去できず、剥離後も試験片のほぼ全面にサブスケールが残った。したがって、 Fe_2SiO_4 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、スケール剥離が困難となる。

むすび = Si含有鋼の1次スケールの微細構造と高温密着性に及ぼすSiの影響を調べ、以下のことが明らかとなった。

1) Fe_2SiO_4 の融点以下である1373Kでの加熱では、Si量の増加に伴って Fe_2SiO_4 が増加し、サブスケールは Fe_2SiO_4 と Fe_3O_4 の混在層となって緻密化する。サブスケールが地鉄からのFeイオンの外方拡散を抑制し、酸素イオンの内方拡散が進行した結果、外層スケールとして $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ および Fe_3O_4 からなる高

次酸化物が形成され、スケール厚さが減少する。Si量の増加に伴うサブスケールの密着性の増加は、サブスケールの緻密化に起因すると考えられる。

- 2) Fe_2SiO_4 の融点以上となる 1473K では、Si 量の増加に伴って液相化した Fe_2SiO_4 量が増大し、地鉄から FeO への Fe イオンの拡散経路が増えた結果、 FeO の成長が促進され、スケール厚さが増加する。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_2SiO_4 が鋼側に浸潤し、スケールの剥離性を劣化させる。

本研究で確立した鉄鋼スケールの微細構造および高温密着性評価技術を用いれば、熱間圧延プロセスで生ずるスケールの微細構造および高温密着性に及ぼす合金成分・加熱条件の影響を明らかにすることができ、デスクレーリング性に代表されるスケール特性改善を目的とした実機操業条件の最適化が可能となる。今後も本手法を用いて鉄鋼製品の表面品質改善の要望に応じていく所存である。

参 考 文 献

- 1) C. W. Tuck : Corros. Sci., Vol.5 (1965) p.631.
- 2) 福本倫久ほか：鉄と鋼，Vol.85, No.12 (1999) p.878.
- 3) T. Amano et al. : CAMP-ISIJ, Vol.16, No.6 (2003) p.1349.
- 4) T. Amano et al. : Proc. 2nd Int. Conf. EDEM (2003).
- 5) 西田恵三ほか訳：金属の高温酸化入門，(1988) p.119, 丸善。
- 6) 岡田光ほか：鉄と鋼，Vol.80, No.11 (1994) p.849.
- 7) 深川智機ほか：鉄と鋼，Vol.81, No.5 (1995) p.559.
- 8) 深川智機ほか：鉄と鋼，Vol.82, No.1 (1996) p.63.
- 9) M. Baroux : Wire J, (1979) May, p.62.
- 10) 富永治朗ほか：製鉄研究，Vol.303 (1980) p.60.
- 11) J. Robertson et al. : Mater. Sci. Technol., Vol.6, Jan. (1990) p.81.
- 12) A. K. Ghosh et al. : IRON and STEEL, Feb. (1972) p.31.
- 13) C. W. Tuck et al. : IRON and STEEL, June (1969) p.151.
- 14) 古主泰子ほか：鉄と鋼，Vol.85, No.2 (1999) p.59.
- 15) 福田國夫ほか：鉄と鋼，Vol.84, No.5 (1998) p.25.
- 16) K. Kusabiraki et al. : CAMP-ISIJ, Vol.16, No.6 (2003) p.1341.
- 17) 相山正孝：金属材料の加熱と酸化，(1955) p.119, 誠文堂。
- 18) 中村峻之ほか：鉄と鋼，Vol.79, No.5 (1993) p.597。