

(論文)

スケール微細構造と密着性に及ぼすCrおよび加熱条件の影響

Influence of Cr Content and Heating Conditions on the Microstructure and Adhesion of Scales in Cr Steels



武田実佳子*
Mikako Takeda



串田 仁*
Hitoshi Kushida



大西 隆*(工博)
Dr. Takashi Onishi



小泉富士雄**
Fujio Koizumi



外山雅雄***
Masao Toyama

The adhesion and microstructure of scales formed in LNG combustion gas at 1,373-1,573K for up to 6.0ks on low-alloy steels containing 0 to 1.5mass%Cr have been studied using a hot compression test at 1,273K, Raman spectroscopy, and EPMA analysis. These methods all show that the subscales at the scale/steel interface, which is composed of $FeCr_2O_4$ and Fe_2SiO_4 , are strongly attached to the steel. However, the adhesion of the scale decreases as the heating temperature increases, because the subscale is transformed to a structure containing brittle FeO.

まえがき = 鋼材の表面特性に対する要求性能は近年ますます厳しくなっているが、高温プロセスで発生するスケールは、最終製品の表面疵や、2次加工性、外観不良など、種々の表面不良の原因となっている。例えば、鋼材の熱間圧延プロセスにおいては、加熱炉内で鋼材表面に形成される1次スケールをデスクーラで除去後、圧延されるが、スケール剥離が不十分なまま圧延されると残存スケールが鋼材に押込まれ、製品の表面品質を著しく損なう。

特に、Cr、Siなどの合金元素を含有する低合金鋼では、スケールと鋼の界面にCr、Siが濃化したサブスケールが形成され、1次スケールと鋼の密着性を極めて強固にしてデスクーリング性を悪化させるため、サブスケールの微細構造とスケール密着性の関係を明らかにすることが重要である。

スケールの密着・剥離性の評価については、メカニカルデスク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^{1)~3)}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^{4),5)}はあるものの、確立された手法はない。

スケール生成に及ぼすSiの影響については、種々の報告があり、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^{6)~9)}。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¹⁰⁾、1,443K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ことが報告されている^{11)~13)}。

一方、鋼材中のCrの影響については、ステンレス鋼に関しては多数報告されているものの^{14)~18)}、低合金鋼に

関する検討は少なく、特にスケールの微細構造と高温密着性に及ぼす合金元素や加熱条件の影響については体系的な研究がほとんどなされていないのが現状である。

本研究では、Cr量の異なる低合金鋼のスケールの高温密着性を圧縮試験により評価し、スケールの高温密着性と微細構造に及ぼす加熱温度、Cr量の影響を検討した。

1. 実験方法

1.1 供試材と加熱方法

供試材には表1に示す組成の8mm×12mmLの円柱状試験片を使用した。供試材を燃焼ガス雰囲気中で加熱後、樹脂に埋込み、検鏡用試料に供した。加熱温度は1,373, 1,473, 1,573Kとし、30~100min保持した。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。図1に実験の概略を示す。加熱雰囲気は実操業で使用されているLNGの燃焼組成を想定し、空気比1.0のガス組成(71.8%N₂ - 18.22%H₂O - 9.98%CO₂)を基本組成とした。

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 1次スケールの高温密着性評価

加熱後には、外層に Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOの3層スケ-

表1 鋼材の成分
Table 1 Chemical compositions of Cr containing steels

Steel	C	Si	Mn	P, S	Cr
A	0.95 - 1.10	0.15 - 0.35	<0.05	<0.025	1.30 - 1.60
B	0.33 - 0.38	0.15 - 0.35	0.60 - 0.85	<0.030	0.90 - 1.20
C	0.08 - 0.13	0.10 - 0.20	0.30 - 0.60	<0.030	

*技術開発本部 材料研究所 **鉄鋼部門 神戸製鉄所 条鋼技術部 ***鉄鋼部門 神戸製鉄所 条鋼圧延部 現職コベルコ科研

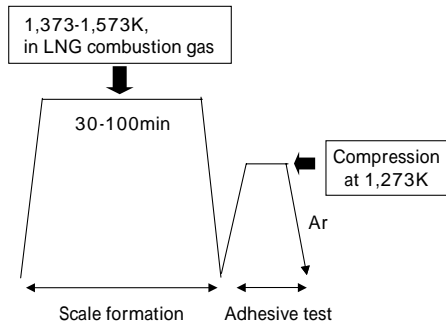


図1 実験の概略図
Fig. 1 Schematic diagram of experiment

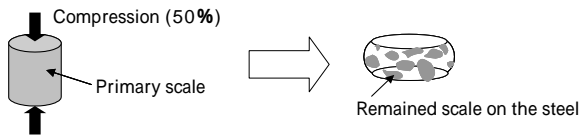


図2 スケールの高温密着性評価試験の概略図
Fig. 2 Schematic diagram of evaluation for adhesive test at high temperature

ル、内層に Cr, Si が濃化したサブ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、サブ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。外層スケールをあらかじめ取除き、サブスケール層のみ残った試験片を真空中で昇温して1,273K 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高温密着性を評価した。図2に密着性評価試験の概略図を示す。圧縮歪率は50%、歪速度は10mm/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。

1.3 1次スケールの構造評価

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15kV、照射電流は0.1μA、ビーム径を2.0μmとした。

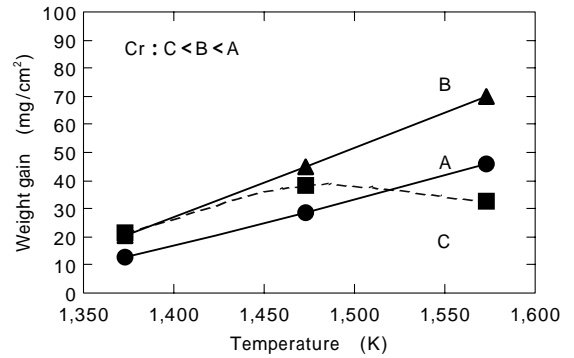


図3 スケールの成長に及ぼすCr, 加熱温度の影響(30分酸化時)
Fig. 3 Effect of Cr content and heating temperature on scale growth (for 30min)

1次スケールの各層の構造を、顕微ラマン分光装置(日本電子製JRS-1000)を用いて評価した。入射光源として、Arレーザ(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。

2. 実験結果および考察

2.1 1次スケールの構造に及ぼす加熱温度, Crの影響

図3に、スケールの成長に及ぼす加熱温度, Cr量の影響を示す。Crを含む鋼A, Bについては、酸化温度の増加に伴って酸化量が増加した。また, Cr量の少ないBの方が酸化量が多く、スケールがより成長していることがわかる。Crを含有しない鋼Cでは、1,473Kまでは酸化量が増加したが、1,473Kを超えると減少に転じた。

LNG 燃焼ガス組成中で1,373, 1,473, 1,573Kで酸化させた鋼A, Bのスケール断面のSEM写真およびEPMAによるCr, Si分布図を、写真1および写真2に示す。写真には顕微ラマンにより同定したスケール構造も合わせて示した。

1,373Kの加熱では、鋼A, BともCrがスケールと鋼の界面部に濃化しており、緻密なCrを含有するサブスケール層が界面部に生成している。特にCr濃度の高い鋼AでCrの濃化の程度が著しい。また, SiもCrと同一箇所に濃化している。CrはFeCr₂O₄, SiはFe₂SiO₄の形

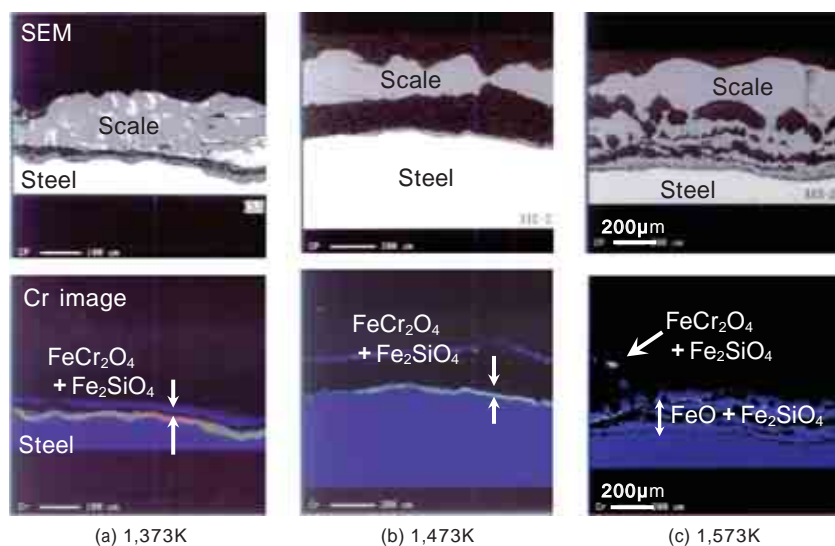


写真1 サブスケール構造に及ぼす加熱温度の影響(鋼A)
Photo 1 Effect of heating temperature on structure of subscale on Steel A

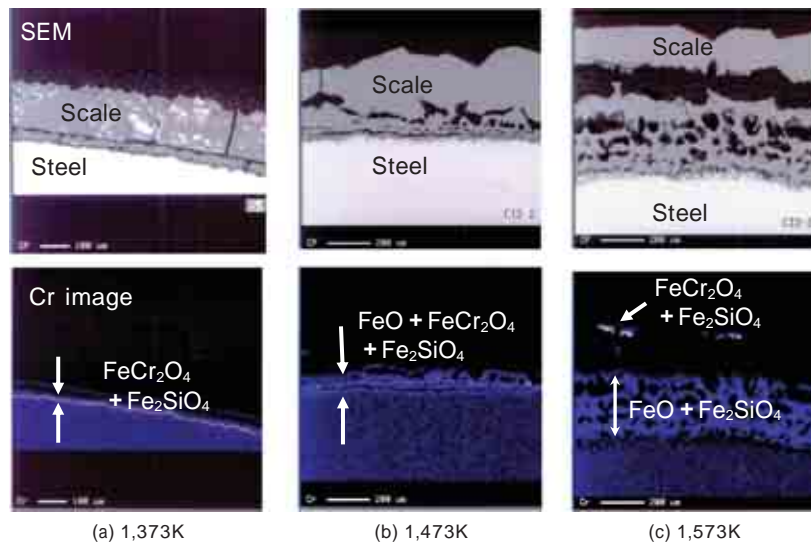


写真2 サブスケール構造に及ぼす加熱温度の影響(鋼B)
Photo 2 Effect of heating temperature on structure of subscale on Steel B

で存在し、サブスケールはこれら酸化物から構成されていることが顕微ラマン法により明らかとなった。

1,473K で加熱した場合は、鋼 A では Cr, Si がスケールと鋼の界面部に濃化している。鋼 B ではサブスケール部は不連続な Cr, Si の濃化層と地鉄の間に薄い FeO 層が挟まれた構造となっており、1,373K の場合よりサブスケール部の厚さが増えている。

1,573K の加熱では、鋼 A, B ともに Cr, Si の濃化層 (FeCr₂O₄, Fe₂SiO₄ の混合相) がスケール層の中間部に不連続に存在する。その下層に厚い FeO 層が形成されていることが顕微ラマン法によりわかった。特に鋼 B では Cr の濃化層 (FeCr₂O₄, Fe₂SiO₄ の混合相) の下層に、より厚い FeO 層が形成されている。またいずれの鋼においてもサブスケール内に気泡が多数発生しているが、特に鋼 B で著しい。

以上の結果から、サブスケール構造は加熱温度および Cr 量の影響を強く受け、また加熱温度が高いほどスケールは成長することが判明した。加熱温度とスケールの成長および構造との関連については、図 4 のように推定できる。

加熱温度が低い場合 (図 4 (a)) は、緻密で保護性のあるサブスケール (FeCr₂O₄, Fe₂SiO₄) が層状に均一に形成され、これにより Fe²⁺ の拡散が減少し、スケールの成長が抑制されると考えられる。

加熱温度が高くなる (図 4 (b)) と、温度上昇による

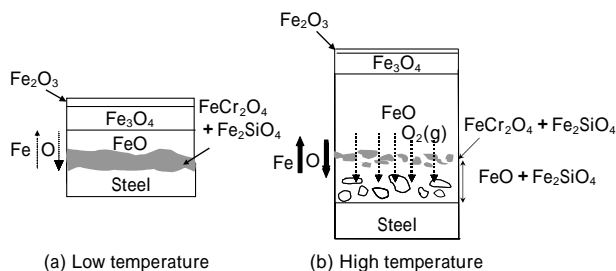


図 4 Cr 含有鋼の 1 次スケール構造に及ぼす加熱温度の影響に関する模式図

Fig. 4 Schematic diagram showing influence of heating temperature on scale structure of primary scales on Cr containing steels

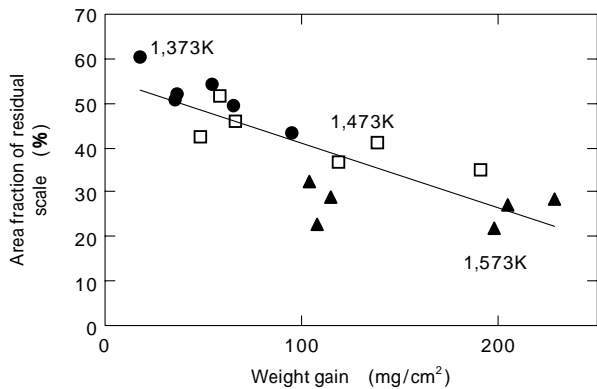
急激なスケール成長に伴って界面応力が増加したために、サブスケール層が破壊されたと推定される。その結果、破壊されたサブスケール間を酸素が進入し、スケールと鋼の界面の酸素ポテンシャルが高まって鋼内部が酸化されるため、サブスケール (FeCr₂O₄, Fe₂SiO₄ の混在相) と FeO 層の混在層、もしくはサブスケール層の内層に厚い FeO 層が形成されたと考えられる。また、サブスケール内に FeO 層が生成される構造変化は、鋼 B の方が低い温度で見られることから、Cr 量の違いによるサブスケールの緻密性の差異が、サブスケールの破壊と FeO の形成に影響しているものと考えられる。

なお Cr を含有しない鋼 C におけるスケールの成長は、温度上昇により FeO 層の成長が進むためであり、サブスケールを生成する鋼 A, B とは異なる機構でスケールが成長すると考えられる。

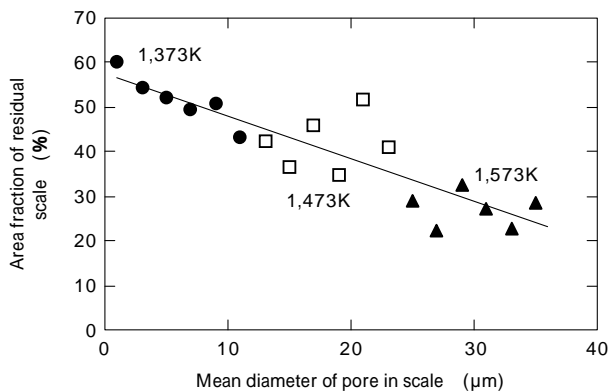
2.2 スケールの高温密着性に及ぼす加熱温度, Cr の影響

図 5 に、鋼 A におけるスケールの高温密着性と加熱温度の関係を示す。残留スケール面積率が大きいほど密着性が大 (剥離性: 劣)、また小さいほど密着性が小 (剥離性: 良または優) となることを示す。図 5 (a), (b) の横軸はそれぞれ酸化増量、サブスケール内の平均気泡径を示す。図 5 より、高温 (1,573K) で加熱するほど酸化増量 (スケールの厚さ) が増え、サブスケール内の気泡径が増大して密着性が低下することがわかる。この現象に関しては以下の原因で生じると推察される。

1,373K の加熱では、界面に緻密で強固なサブスケール層 (FeCr₂O₄, Fe₂SiO₄ の混在相) が生成して密着性が高い。1,573K の加熱では、サブスケール層の破壊によって酸素が内部に侵入して内層に FeO 層が形成される。FeO は多くの欠陥を含んでいるために脆い¹⁹⁾、破壊強度は FeO で 0.04kgf/mm², Fe₃O₄ で 1.0 kgf/mm², Fe₂O₃ で 4.0 kgf/mm², FeCr₂O₄ で 1.0 ~ 1.5 kgf/mm² である²⁰⁾。したがって、界面部の緻密で強固なサブスケールが脆い FeO 層に置換わり、かつ大きい気泡が FeO 層内に発生してポラスな構造となったために、強度が低下してき裂が発生しやすくなり、界面からスケールが剥離しやすくなっ



(a) Weight gain versus area fraction of residual scale



(b) Mean diameter of pore in scale versus area fraction of residual scale

図5 スケールの高温密着性に及ぼす加熱温度の影響(鋼A)

Fig. 5 Effect of heating temperature on area fraction of residual scale at high temperature of scales on Steel A

たと考えられる。

図6に、スケールの高温密着性に及ぼす成分(Cr)の影響を示す。鋼A、Bともに加熱温度の上昇とともにスケールの密着性が低下する傾向にあるが、いずれの温度でも鋼Bの方がAより密着性が小さい。写真1、2に示したように、サブスケール内にFeO層が生成される構造変化は、鋼Bの方が低い温度で見られることから、Cr量の違いによるサブスケールの緻密性の差異がスケールの高温密着性に影響していると推定される。一方、図6にはCrを含有しない鋼Cの密着性評価結果も比較例として示した。鋼Cでは、鋼A、Bと逆の傾向が見られる。Crを含有しない場合は、密着強固なCrを含有するサブスケールが発生しないため、1,373Kでは鋼A、Bと比較して密着性が小さく、スケールが剥離しやすい。しかしながら、温度が上昇すると、FeO層が非常に厚くなったためにスケールの残留率が増えたものと推定される。

むすび = Crを含有する低合金鋼について、燃焼ガス雰囲気中で1,373、1,473、1,573Kで高温酸化を行い、1次スケールの構造と高温密着性との関連性について以下の知見を得た。

- 1) Crを含有する低合金鋼を高温酸化すると、スケールと鋼の界面部に FeCr_2O_4 、 Fe_2SiO_4 からなるサブスケールが生成する。

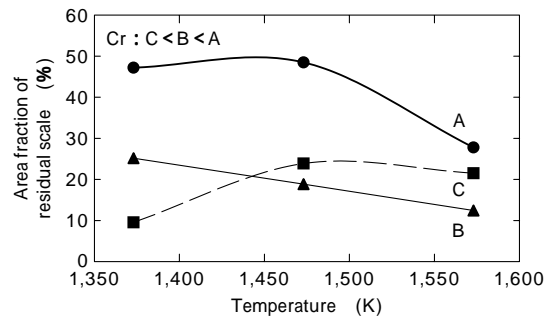


図6 スケールの高温密着性に及ぼすCr量の影響

Fig. 6 Effect of Cr content on area fraction of residual scale at high temperature of primary scale

- 2) サブスケールがFeイオンの外方拡散を妨げ、スケールの成長が抑制されるとともに、1次スケールの密着性増加の原因となっていると推定される。
- 3) 高温で酸化させるとスケールが急激に成長し、サブスケール層が崩壊する。その結果、内層にポーラスで脆いFeOが形成されるため、スケールの強度が低下し、スケール剥離性が向上する。
- 4) スケールの高温密着性は、サブスケールの構造と密接な関係があり、高温で酸化するほど、Cr量が低いほどスケールの密着性が低下する。

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活用することにより、高温プロセスでの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や加熱条件の影響を明らかにすることが可能となる。本技術は、加熱炉で発生する1次スケールのデスクーリング性改善に代表される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している。

今後は、熱間圧延時に発生する2次スケールなどを対象とし、スケールの成長(スケールの組成、厚さ、酸化物種の比率)や破壊・変形を定量的に予測できるシミュレーション技術を開発して、さらに高まりつつある鋼材の表面品質改善への要求に応えていきたい。

参考文献

- 1) M. Baroux : Wire J, (May 1979) p.62.
- 2) 富永治朗ほか : 製鉄研究, Vol.303 (1980) p.60.
- 3) J.Robertson et al. : Mater. Sci. Technol., Vol.6 (Jan. 1990) p.81.
- 4) A. K. Ghosh et al. : IRON and STEEL, (Feb.1972) p.31.
- 5) C. W. Tuck et al. : IRON and STEEL, (June 1969) p.151.
- 6) C. W. Tuck : Corros. Sci., Vol.5 (1965) p.631.
- 7) 福本倫久ほか : 鉄と鋼, Vol.85, No.12 (1999) p.878.
- 8) T. Amano et al. : CAMP-ISIJ, Vol.16, No.6 (2003) p.1349.
- 9) T. Amano et al. : Proc. 2nd Int. Conf. EDEM (2003).
- 10) 西田恵三ほか訳 : 金属の高温酸化入門, (1988) p.119, 丸善 .
- 11) 岡田 光ほか : 鉄と鋼, Vol.80, No.11 (1994) p.849.
- 12) 深川智機ほか : 鉄と鋼, Vol.81, No.5 (1995) p.559.
- 13) 深川智機ほか : 鉄と鋼, Vol.82, No.1 (1996) p.63.
- 14) 奥 学ほか : CAMP-ISIJ, Vol.8, No.6 (1995) p.1400.
- 15) S. Jianian et al. : Oxidation of Metals, Vol.48, Nos.3/4 (1997) p.347.
- 16) S. R. Pillai et al. : Oxid. Met., 49, Nos.5/6 (1998) p.509.
- 17) S.K.Yen et al. : J. Electrochem. Soc., 143 (1996) p.2493.
- 18) B. Ozturk et al. : ISIJ International, Vol.37, No. 2 (1997) p.169 .
- 19) M. Schutze : Oxid. Metals, 44 (1995) Nos.1/2, p.29.
- 20) 秦 和宣ほか : 日立評論, Vol.67, No.4 (1985) p.41 .