

(論文)

# 熱間圧延プロセスにおけるスケール密着性評価技術

## Scale Adhesion Evaluation Technology in Hot Rolling Process



山田遥平\*1  
Yohei YAMADA



中久保昌平\*1  
Shohei NAKAKUBO



武田実佳子\*1 (博士(工学))  
Dr. Mikako TAKEDA



大村浩三朗\*2  
Kozaburo OMURA



福島浩樹\*3  
Koki FUKUSHIMA



高橋憲司\*4  
Kenji TAKAHASHI

The adhesion of scale generated during the hot rolling process greatly affects the quality of steel surfaces, causing red scale, loose scale, etc. However, there are few reports on quantitative evaluation techniques for the adhesion of scale. Hence, this research has focused on a tensile test for high-temperature evaluations as a method of quantitatively evaluating scale adhesion and has studied how steel composition affects adhesion. As a result, it was determined that the adhesion decreases with increasing Mn content. This result is probably attributable to Mn that has dissolved into the scale as solid solution, suppressing its transformation into  $Fe_3O_4$ , a compound regarded as a good adherent, thus deteriorating the adhesion.

まえがき = 近年、自動車軽量を目的とした鋼材の高強度化需要の高まりから、種々の元素を添加した鋼材の開発が進められている。またそれらの開発鋼に対しては、機械的特性と表面外観品質の両立が求められている。鋼材の熱間製造プロセスにおいて、表面には酸化皮膜（スケール）が生成する。鋼板外観が赤色化することで鋼材の表面品質を悪化させる赤スケールや、スケールの剥離（はくり）により外観不良となるルーズスケールといった不良は、圧延および冷却時のスケールの密着性が大きく影響することが知られている<sup>1)~4)</sup>。そのため、鋼材品質の確保には、スケールの密着制御が不可欠である。高精度のスケール密着制御には定量的な密着性評価技術が必要と考えているが、そのような評価手法についての報告は少ない。とくに、高温での密着性を評価した例は極めて少なく、評価技術の構築が求められている。

いっぽう、スケール密着性には鋼成分や製造条件などが影響を及ぼすことが知られている。例えば、鋼材にSiやCrが添加されている場合は、スケール/鋼界面にこれらの元素の濃化層が形成されるため密着性が向上する<sup>5)</sup>ことや、仕上圧延温度とコイル巻き取り温度の低温化はスケールの厚さを低減させて密着性を向上させる<sup>6)</sup>ことが知られている。また、高温環境下でのスケールの密着性については、ブリスター<sup>注)</sup>の発生状況によって考察され、C、Mn、P量の増加によりブリスターの発生が促進されること<sup>7)</sup>が報告されている。

そこで本検討では、高温での試験とスケール剥離挙動の観察が容易である引張試験に着目した。まずは評価手法の構築のため、スケールを生成させた試験片を用い、

高温よりもスケール剥離の観察が容易と考えられる常温での引張試験を行って密着性の定量評価を試みた。また、スケール密着性に影響する成分の一つと考えられるMnに着目し、本手法を用いてスケール密着性を定量評価した。さらに、スケールの組成や構造が密着性に及ぼす影響についても検討した。

### 1. スケールの密着性評価方法

密着力は、基材から薄膜を引き剥（は）がすのに必要なエネルギーを指標として表すことができる。すなわち、基材と薄膜が界面エネルギー  $\gamma_{fs}$  でもって一体化した状態から基材（表面エネルギー  $\gamma_s$ ）と薄膜（表面エネルギー  $\gamma_f$ ）の二つの自由表面に等温可逆的に分離するために必要な仕事（エネルギー）が密着力を表す指標であり、密着エネルギー  $G$  はDupreの式  $G = \gamma_s + \gamma_f - \gamma_{fs}$  で表される<sup>8)</sup>。

#### 1.1 引張試験による密着性評価

本検討では密着エネルギーによってスケール密着性を評価することとした。密着エネルギーを直接的に測定することは困難であるが、引張試験ではひずみエネルギーから密着エネルギーを求めることが可能である。スケールに外力が負荷された場合、スケールに蓄積するひずみエネルギーがスケールの密着エネルギーを上回った時に剥離が発生する。この剥離条件は次の式（1）で表される<sup>9)</sup>。

$$G \leq u \cdot t \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $G$ : スケールの単位面積あたりの密着エネルギー ( $J/m^2$ )、 $u$ : スケールに蓄積する単位体積あたりのひずみエネルギー ( $J/m^3$ )、 $t$ : スケール厚さ (m) である。すなわち、剥離が起こった瞬間の  $u$  と  $t$  を求めること

脚注) 鋼成分の違いによってスケールが自然に剥離して膨れ上がる現象。

\*1 技術開発本部 材料研究所 \*2 鉄鋼事業部門 薄板部 \*3 鉄鋼事業部門 薄板部 (現 鉄鋼事業部門 技術開発センター プロセス技術開発室)  
\*4 鉄鋼事業部門 鋼板技術部

で密着エネルギー $G$ を導出することが可能である。引張試験におけるひずみエネルギーはスケールに作用する応力 $\sigma$ をひずみ $\varepsilon$ で積分することによって求めることができる(式(2))。

$$u = \int \sigma d\varepsilon \quad \dots\dots\dots (2)$$

つぎに、スケールに作用する応力を求める方法について述べる。引張試験時のスケール状態は以下の3段階に分けられることが提唱されている<sup>10)</sup>。

- Stage1: スケールには残留応力のみ作用している状態
- Stage2: スケールと鋼が共に弾性変形している状態
- Stage3: スケールは弾性変形し、鋼は塑性変形している状態

これら3段階の引張応力負荷前、鋼の降伏点、スケール剥離点におけるスケールに作用する応力とひずみの関係は以下の式で表される<sup>10)</sup>。

$$\sigma_1 = \sigma_{res} = E_{ox} \varepsilon_{res} / (1 - \nu_{ox}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\sigma_2 = E_{ox} (1 - \nu_m \nu_{ox}) (\varepsilon_2 - \varepsilon_{res}) / (1 - \nu_{ox}^2) + \sigma_1 \quad \dots\dots (4)$$

$$\sigma_3 = E_{ox} (1 - \nu_{ox} / 2) (\varepsilon_3 - \varepsilon_2) / (1 - \nu_{ox}^2) + \sigma_2 \quad \dots\dots (5)$$

ここで、 $\sigma$ : 応力(Pa),  $E_{ox}$ : スケールのヤング率(Pa),  $\varepsilon$ : ひずみ,  $\nu_{ox}$ : スケールのポアソン比,  $\nu_m$ : 鋼のポアソン比である。

本検討では、鋼とスケールに同等のひずみが蓄積されると仮定して $\sigma_1 \sim \sigma_3$ および $\varepsilon_1 \sim \varepsilon_3$ を導出した。 $\sigma_1$ はスケール中の残留応力 $\sigma_{res}$ であり、X線回折(X-ray diffraction, 以下XRDという)によって測定可能である。これから式(3)より残留応力によるスケールのひずみ $\varepsilon_{res}$ を求めることができる。 $\sigma_2$ は鋼の降伏点でのスケールの応力であり、 $\varepsilon_2$ を鋼の降伏ひずみから換算し、式(4)から求めることができる。スケール剥離時の鋼のひずみから $\varepsilon_3$ を換算し、式(5)より剥離時の応力 $\sigma_3$ を導出可能である。式(3)～式(5)から推定されるスケールの応力-ひずみ曲線の概念図を図1に示す。スケールが生成した後、冷却されることによって鋼とスケールの熱膨張率の差から圧縮応力が発生し、引張試験前の初期状態はStage1の領域となる。引張試験開始後、スケールの応力は圧縮から引張へ、ひずみは負から正へと推移して最終的に剥離する。本検討では、図中の斜線を

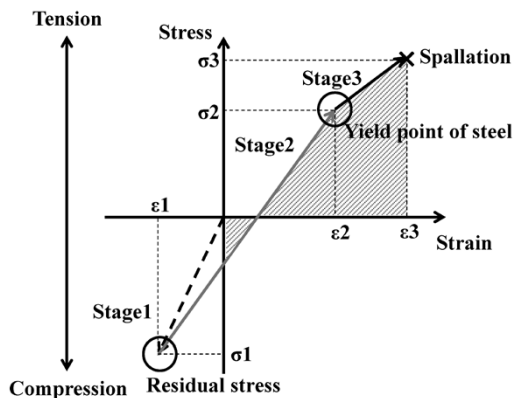


図1 スケールの応力-ひずみ曲線

Fig. 1 Stress-strain curve of oxide scale for scale-steel system

で示すひずみが正となった部分の面積を単位体積あたりのひずみエネルギーとして算出し、これにスケール厚さを掛けることによってスケールの密着エネルギーを導出した。

## 1.2 スクラッチ試験による密着性評価

引張試験によって求めたスケールの密着エネルギーの妥当性を調査するため、スクラッチ試験によって密着性を評価した。スクラッチ試験によって求めることができる値は剥離時の垂直荷重や摩擦力であり、式(6)によって密着エネルギーを求めた<sup>11)</sup>。

$$G = (\nu (\mu_c L_c / A + \sigma_{res}))^2 (t / 2E) \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $L_c$ : 剥離荷重(N),  $\mu_c$ : 剥離時の摩擦係数,  $\nu$ : スケールのポアソン比,  $A$ : スクラッチ痕の断面積(m<sup>2</sup>),  $\sigma_{res}$ : スケールの残留応力(Pa),  $t$ : スケール厚さ(m),  $E$ : スケールのヤング率(Pa)である。

また、スクラッチ痕の断面積 $A$ は式(7)で表される<sup>11)</sup>。

$$A = R^2 \sin^{-1}(d/2R) - (d/2) \{R^2 - (d/2)^2\}^{1/2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 $R$ : 圧子先端の曲率半径(m),  $d$ : スクラッチ痕の幅(m)である。

スクラッチ痕内で最初に基材が露出した箇所を剥離点とし、この点での剥離荷重と摩擦係数、光学顕微鏡観察によって測定したスクラッチ痕の幅を用い、式(6)および(7)から密着エネルギーを求めた。

## 2. 実験方法

供試材の代表成分を表1に示す。これらの材料から90×10×2mmの短冊状の引張試験片を作製した。表面はエメリー紙#600で研磨し、酸化前にアセトンで超音波洗浄を施した。熱間圧延中に生成するスケールはFeOであるが、その後の冷却によりFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に変態する。本検討では、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>スケールの生成を模擬するため、つぎの方法・手順によって試験片表面にスケールを生成させた。

- 1) N<sub>2</sub>-1%O<sub>2</sub>雰囲気中で、770~850℃で20秒間酸化した。
- 2) N<sub>2</sub>中で冷却し、550℃から400℃までを3,600秒間で徐冷した。

試験片を切断して樹脂に埋め込み、断面のSEM観察からスケールの厚さを測定した。スケール組成および残留応力はXRDを用いて測定した。

表1 供試材の成分  
Table 1 Chemical composition of samples (mass%)

Steel	Fe	C	Si	Mn
A	Bal.	<0.01	<0.02	<0.03
B	Bal.	1.00	<0.02	<0.03
C	Bal.	0.12	<0.02	0.90
D	Bal.	0.14	<0.02	0.90
E	Bal.	0.16	<0.02	0.70
F	Bal.	0.15	<0.02	0.50

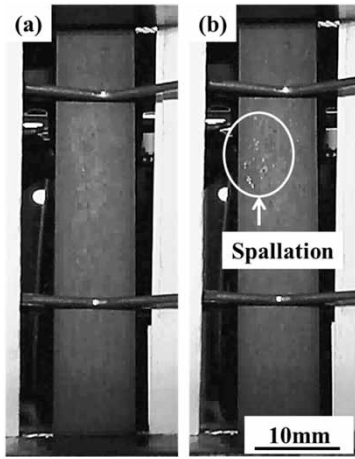


図2 引張試験前後の試験片の外観 (a): 試験前, (b)試験後  
Fig. 2 Surface appearances of specimens (a) before and (b) after tensile test

## 2.1 引張試験方法

引張試験機はインストロン製5982型万能試験システムを用い、上記の試験片を対象に室温で引張試験を行った。クロスヘッド速度によって引張速度を0.21 mm/sに制御した。また、ひずみはひずみゲージによって測定した。スケールの剥離挙動の観察はビデオカメラを用いて行い、最初に剥離が観察された瞬間のひずみを読み取った。図2に引張試験前後の試験片の外観を示す。スケール剥離の判断は図中に示すような鋼素地の露出が発生した時点とした。

## 2.2 スクラッチ試験方法

スクラッチ試験機はCSM Instruments社製CH-2007を用いた。スクラッチ圧子の先端形状は対頂角120度、先端曲率半径0.2 mmの円錐状である。スクラッチ走査条件は荷重付加速度50 N/mm、走査速度5 mm/minとした。スクラッチ痕および剥離箇所は光学顕微鏡で観察し、スクラッチ開始点から剥離開始点までの距離から剥離時の垂直荷重を求めた。さらに、剥離時の摩擦力から摩擦係数を算出した。

## 3. 試験結果および考察

### 3.1 密着性評価方法の妥当性確認

#### 3.1.1 引張試験による密着性評価

A材は低強度材を想定した純鉄であり、B材は高強度材を想定した炭素含有鋼である。スケールの残留応力 $\sigma_{res}$ はXRDにより測定し、A材で-244.1 MPa、B材で-170.5 MPaであった。式(3)よりStage1でのひずみ $\varepsilon_{res}$ はそれぞれ-0.085%、-0.060%と算出した。

Stage2の鋼の降伏点におけるスケールのひずみ $\varepsilon_2$ は

鋼の降伏点のひずみから $\varepsilon_{res}$ を除くことで求めることができる。しかし、A材とB材のいずれも降伏現象が確認されなかったため、鋼の降伏点のひずみを0.2%と仮定し、 $\varepsilon_2$ をそれぞれ0.115%、0.140%とした。鋼の降伏点でのスケールに作用する応力 $\sigma_2$ は式(4)からそれぞれ155.9 MPa、229.5 MPaと導出できた。

スケール剥離時の鋼のひずみから換算したスケールのひずみ $\varepsilon_3$ はそれぞれ0.235%、1.040%であり、式(5)より剥離時のスケールに作用する応力 $\sigma_3$ はそれぞれ380.1 MPa、1910.8 MPaであった。なお、これらの計算に必要なスケールのヤング率とポアソン比はそれぞれ $E_{ox} = 200$  GPa、 $\nu_{ox} = \nu_m = 0.3$ とした。

これらの値により得られる剥離までのスケールの応力-ひずみ曲線を図3に示す。このグラフから式(2)よりひずみエネルギーを算出し、それぞれのスケール厚さ4.2  $\mu$ m、3.7  $\mu$ mを掛けることによって密着エネルギーを導出した。これらの結果を表2にまとめた。密着エネルギーはA材で1.70 J/m<sup>2</sup>、B材で36.2 J/m<sup>2</sup>となった。いずれの鋼も降伏点のひずみを0.2%と仮定したため、鋼の降伏点まで(Stage2)の挙動は応力、ひずみともほとんど差異はないが、降伏点から剥離点まで(Stage3)においてB材の方が剥離までのひずみが大きく、密着エネルギーに差が生じた。

#### 3.1.2 スクラッチ試験による密着性評価

スクラッチ試験を行った結果、スクラッチ痕内で基材の露出が確認された。スケールの剥離起点部を図4に示す。この部分におけるスクラッチ痕幅を測定し、式(7)よりスクラッチ痕断面積を求めた。さらに、測定した剥離荷重と摩擦係数から式(6)より密着エネルギーを導出した。計算で用いたヤング率とポアソン比はそれぞれ $E = 200$  GPa、 $\nu = 0.3$ とした。表3にスクラッチ試験結果

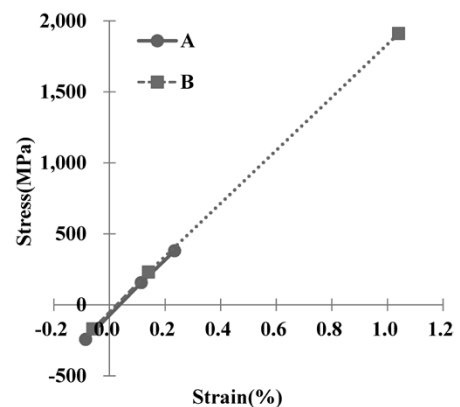


図3 試験片A、Bのスケールの応力-ひずみ曲線  
Fig. 3 Stress-strain curve of oxide scale for steel-scale system of specimen A and B

表2 試験片A、Bの各段階における応力とひずみ、および密着エネルギー  
Table 2 Stress and strain at each stages, and adhesion energy of specimen A and B

Steel	stage1		stage2		stage3		Adhesion energy G(J·m <sup>-2</sup> )
	$\sigma_{res}$ (MPa)	$\varepsilon_{res}$ (%)	$\sigma_2$ (MPa)	$\varepsilon_2$ (%)	$\sigma_3$ (MPa)	$\varepsilon_3$ (%)	
A	-244.1	-0.085	155.9	0.115	380.1	0.235	1.70
B	-170.5	-0.060	229.5	0.140	1910.8	1.040	36.2



表3 試験片A, Bのスクラッチ試験結果  
Table 3 Adhesion energy by scratch test for specimen A and B

Steel	Critical load Lc(N)	Coefficient of friction $\mu$	Cross-sectional area of scratch mark A(m <sup>2</sup> )	Adhesion energy G(J·m <sup>-2</sup> )
A	12.9	0.306	2.64 × 10 <sup>-9</sup>	2.90
B	31.4	0.261	1.37 × 10 <sup>-9</sup>	31.6

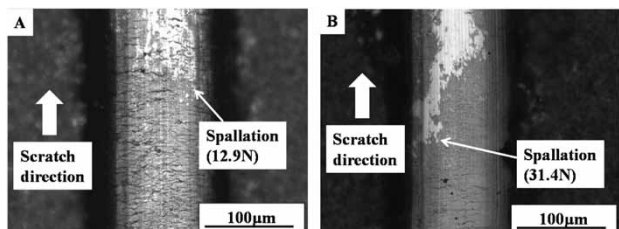


図4 試験片A, Bのスクラッチ痕の写真  
Fig. 4 Optical micrograph of scratch mark of specimen A and B

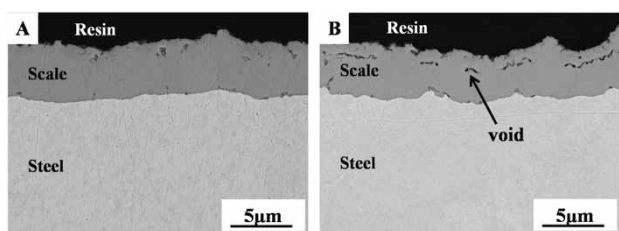


図5 試験片A, Bのスケール断面写真  
Fig. 5 Cross sections of scale of specimen A and B

を示す。A材に比べB材では剥離荷重が高く、摩擦係数が小さかった。この結果、密着エネルギーはA材で2.90 J/m<sup>2</sup>、B材で31.6 J/m<sup>2</sup>となった。

### 3.1.3 考察

A材, B材の密着エネルギーは、引張試験およびスクラッチ試験いずれの試験結果でもB材の方が高い結果となった。試験片Aおよび試験片Bにおけるスケールの断面観察写真を図5に示す。A材に比べB材ではスケール界面の凹凸が増えていることや、スケール内のポイドが多くなっていることが確認された。ポイドは、応力を緩和することによってひずみエネルギーの蓄積を抑制することが考えられる。また界面の凹凸は、アンカー効果によって密着性が高められると考えられる。これらの影響によりB材のスケールの密着性が高くなったと推察される。

今回、引張試験とスクラッチ試験により得られた密着エネルギーはよく一致しており、引張試験による密着性評価はおおむね妥当と考える。

## 3.2 スケール密着性に及ぼすMnの影響

### 3.2.1 密着性評価結果

スケール密着性に及ぼすMnの影響を調査するため、C~F材を用いて2章と同様の引張試験によって密着エネルギーを評価した。表4にMn添加量と密着エネルギーを示す。

Mn添加量が少ないほど密着エネルギーが増加する傾向が見られ、C材で0.467 J/m<sup>2</sup>、F材では48.8 J/m<sup>2</sup>であった。また図6にC材およびF材のスケールの応力-ひずみ曲線を示す。Mnを多く含むC材ではひずみの導入

表4 試験片C~Fの引張試験結果  
Table 4 Adhesion energy by tensile test for specimen C-F

Steel	Mn (mass%)	Adhesion energy G(J·m <sup>-2</sup> )
C	0.90	0.467
D	0.90	0.484
E	0.70	38.1
F	0.50	48.8

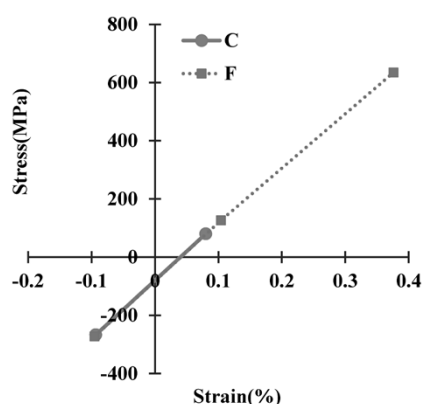


図6 試験片C, Fのスケールの応力ひずみ曲線  
Fig. 6 Stress-strain curve of oxide scale for steel-scale system of specimen C and F

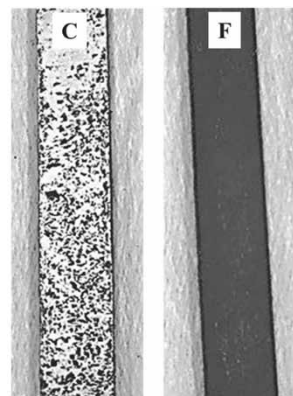


図7 引張試験後の試験片C, Fの外観  
Fig. 7 Appearances of specimen C and F after tensile test

が比較的少ない領域で剥離が発生しており、スケールが脆いことが示唆される。さらに図7にC材およびF材の7%ひずみ負荷後の外観を示す。同じひずみを加えた場合でもMn添加量の多いC材で剥離が顕著であることが認められた。

### 3.2.2 考察

Mn添加量が多いC材でスケールの剥離が顕著であることについて考察する。Mnが添加されている鋼材では、MnOが生成し、MnOはFeOに全率固溶する。このため、

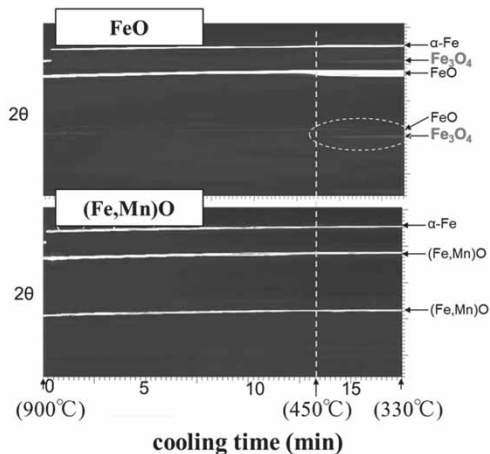


図8 冷却中のスケール組成の経時変化  
Fig. 8 Temporal changes of scale composition during cooling

Mn添加量の増加に伴い、スケール(FeO層)へのMnOの固溶が進み、MnO固溶FeO(以下、(Fe, Mn)Oという)が増加する。スケール密着性は、FeOよりもFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の方が高まることが知られており<sup>12)</sup>、今回の結果からは(Fe, Mn)OがFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>変態に何らかの影響を及ぼしている可能性が示唆された。

そこで、(Fe, Mn)Oの影響を調査するため、熱間圧延を模擬した熱処理を行い、SPring-8の放射光を用いたin-situ XRD(その場測定)によりスケールの相変態挙動を調査した。大気中で900°Cに加熱してFeOおよび(Fe, Mn)Oを形成した後、XRDによりスケール組成を測定しながら室温まで冷却した。

図8にFeOおよび(Fe, Mn)Oの冷却時の相変態挙動を示す。FeOでは450°C以下で密着性が高いFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への相変態が見られたものの、(Fe, Mn)OではFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への相変態は認められなかった。このことから、Mn添加量の増加はMnOのFeOへの固溶を促進し、密着性が高いFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への変態を阻害することでスケールの密着性を低下させると推定できた。

#### 4. 実操業への適用

3章で進めた検討より、MnOの固溶がスケール密着エネルギーを低減し、スケール剥離を促進する可能性を見出した。熱延プロセスのような高温環境下ではスケール生成後もスケール中へのMnの拡散が起こると考えられる。Mn添加量が同量であっても、拡散が促進される状態ではスケールへのMnOの固溶が進み、密着性が低下することが推測できる。元素の拡散は温度による影響が大きいため、温度管理方法の見直しによってスケールの密着性を改善できると考えられる。

そこで、一般構造用圧延鋼材を対象に、巻き取り温度

を変えた実機試作を行ってスケール中の(Fe, Mn)O量とスケール密着性との相関を調査した。その結果、熱延後の鋼板のコイル巻き取り温度が高いほど(Fe, Mn)Oの体積分率が大きく、密着性が低下する傾向があることが分かった。すなわち、一定の温度以上では、低温で巻き取った方がスケールの密着性が改善することが分かった。

いっぽう、巻き取り温度が低すぎる場合は、FeOからFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への変態が進まないことが知られており、鋼材のMn添加量やサイズ(コイル冷却速度)に応じて巻き取り温度を適正に制御する必要があることが分かった。

上記の知見に基づき、当社では鋼種成分やサイズに応じた巻き取り温度の調整を行い、スケール剥離による外觀不良(ルーズスケール)の改善を図った。

むすび=鋼材の表面品質改善に向けて、引張試験によるスケール密着性の定量的評価手法を検討した。検討にあたってはまず、引張応力負荷時のスケールに作用する応力とひずみの関係から、剥離時の密着エネルギーを導出した。その値はスクラッチ試験で得られた密着エネルギーとよく一致することが分かった。

また引張試験を用いた密着性評価から、Mn添加量の増加に伴って密着性が低下することを見出した。これは、スケール中へのMn固溶によるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への変態の抑制が原因であると推測された。本知見は、巻き取り温度制御により、ルーズスケールの改善に活用した。

今後は、引張試験によるスケール密着性評価手法を高温での評価に適用したいと考えている。それによって、高圧水によるスケール除去工程であるデスケリングを含めた熱間圧延時のスケール除去機構の解明につなげ、鋼材品質のさらなる向上に貢献する所存である。

#### 参考文献

- 1) T. Asai et al. CAMP-ISIJ. 1998, Vol.11, p.1079-1082.
- 2) T. Asai et al. CAMP-ISIJ. 1993, Vol.6, p.1734.
- 3) H. Okada et al. Tetsu to Hagane. 1994, Vol.80, No.11, p.43-48.
- 4) T. Fukagawa et al. Tetsu to Hagane. 1997, Vol.83, p.305.
- 5) T. Wada et al. CAMP-ISIJ. 1988, Vol.1, p.1875.
- 6) T. Nakamura et al. CAMP-ISIJ. 1988, Vol.1, p.1874.
- 7) T. Kizu et al. CAMP-ISIJ, 2000, Vol.13, p.1088-1091.
- 8) E. Iwamura. J. Surf. Finish. Soc. Jpn. 2007, Vol.58, No.5, p.260-266.
- 9) H. E. Evans. International Materials Reviews. 1995, Vol.40, No.1, p.1-40.
- 10) Somrerk Chandra-amnhorn et al. Materials Science Technology. 2007, Vol.23, p.497.
- 11) M. Nakamura et al. Journal of the Society of Materials Science, Japan. 2007, Vol.56, No.7, p.667-674.
- 12) A. Kobayashi et al. CAMP-ISIJ. 1998, Vol.11, p.1087-1090.