

厚板の高温酸化スケール性状に 及ぼすSi, Mn, Cの影響

中村 峻之*・佐藤 始夫*²

Effects of Si, Mn and C Content on Scale Properties
of Steel Plates Oxidized at High Temperature

Takayuki NAKAMURA and Motoo SATO

Synopsis : Oxide scale properties on reheating slabs were studied from the point of steel compositions and oxidation conditions. The gas atmosphere was simulated to combustion gas of butane. Increase in scale thickness, the apparent porosity and the mean pore diameter in scale under the influence of oxidation temperature and time were investigated. The main results are summarized as follows. Si in steel had an important effect upon the behavior of scale formation of Fe_2SiO_4 between the iron substrate and the scale. When Si content in steel is more than 0.2%, the oxidation slowed down below 1170°C , which is the eutectic temperature of FeO and Fe_2SiO_4 . Above 1170°C , scaling became heavy and the pores in scale became large by their agglomeration. C in steel resulted in a greater pore formation because of CO gas formation on oxidation. Mn in steel dissolved in scale uniformly but had a minor effect on the scale properties.

Key words : oxide scale ; steel slab ; combustion gas of butane ; porosity in scale ; pore diameter in scale ; fayalite, Fe_2SiO_4 , effects of Si ; Mn and C on scale.

1. 緒言

厚板はスラブを熱間圧延して製造されるが¹, このスラブ加熱時に鋼材表面は厚い酸化スケールに覆われる。このスケールを圧延直前に高圧水を吹きかけて剥離・除去するが², これが不十分な状態で圧延すると鋼板表面にスケールが押し込まれて疵となり製品の表面品質を低下させる。高温でのスケール剥離性には多くの要因があるが³, 最も大きな因子はスケールの性状である。このため, 鋼の高温酸化挙動について古くから多くの報告例^{1)~3)}があるが, 鋼種や酸化雰囲気とスケール性状との関連については不明な点が多い。

厚板製造の操業条件とスケール剥離性の関係は前報⁴⁾で報告し, そこではスケール中の気孔の状態がスケール剥離性を支配する大きな要因であることを指摘した。そこで, 本研究は鋼種と酸化条件によるスケール性状への影響について検討した。

2. 実験方法

2・1 供試材

商用厚板鋼から採取した鋼片を熱間圧延で厚さ 8 mm の板とした後, 厚さ 6 mm, 幅 15 mm, 長さ 150 mm の試験片形状

Table 1. Chemical composition of steels (mass%).

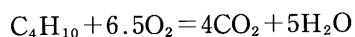
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Al
S0	0.18	0.04	0.75	0.013	0.029	0.022	0.017	0.020	0.001
S1	0.09	0.22	0.40	0.020	0.021	0.014	0.022	0.019	0.001
S2	0.26	0.21	0.74	0.020	0.017	0.006	0.014	0.018	0.008
S3	0.20	0.40	1.43	0.020	0.013	0.012	0.016	0.009	0.009
A1	0.15	0.24	1.05	0.018	0.010	0.012	0.015	0.016	0.028
A2	0.51	0.26	0.74	0.022	0.010	0.009	0.014	0.015	0.021

に機械加工し, これを脱脂後に秤量して供試材とした。供試材の化学成分は Table 1 に示す。

2・2 酸化実験

厚板スラブは種々の燃料の燃焼ガス中で加熱されるが, 本実験ではブタンの燃焼ガス中での酸化におけるスケールの生成挙動を調べた。酸化実験に用いた装置の概要を Fig. 1 に示す。

ブタンの燃焼方程式⁵⁾は次式で表される。



ブタンが空気と混合して完全燃焼したときのガス組成は $12\% \text{CO}_2 - 15\% \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2 \text{bal.}$ となるが, 実操業の加熱炉ではブタンの完全燃焼に必要な空気量より余剰に吹き込む空気や炉内より炉内に混入する空気により雰囲気中に 2 ~ 8 % の酸素が含まれている。したがって, 加熱炉内のガス組成はブタ

平成 4 年 8 月 17 日受付 平成 4 年 12 月 8 日受理 (Received on Aug. 17, 1992; Accepted on Dec. 8, 1992)

* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron&Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 2222-1 Ikeda Onoe-cho Kakogawa 675)

* 2 (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

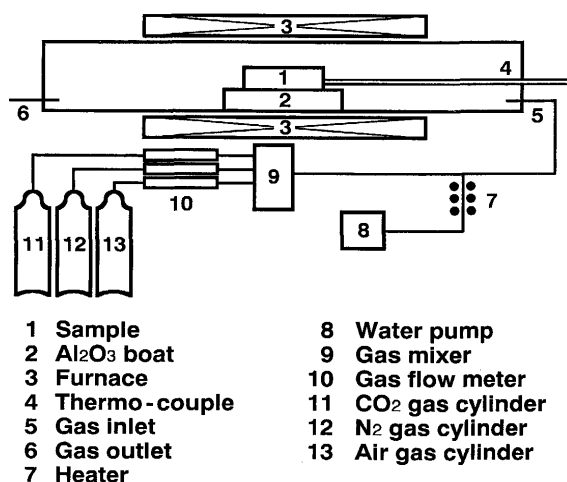


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus to oxidize the specimen in various atmosphere.

ン燃焼ガスを余剰空気で希釈した組成になる。しかし、本報告ではCO₂、H₂O量を完全燃焼の組成に固定し、O₂を5%添加した12%CO₂-15%H₂O-5%O₂-N₂bal.雰囲気中での酸化挙動について調べた結果を述べ、雰囲気中のH₂O、O₂量の酸化におよぼす影響は次報で報告する。

酸化実験の雰囲気ガスはCO₂、N₂、空気のガスボンベから流量計で目標成分に混合し、H₂Oはwater pumpで所定の量を定量後に水蒸気にして混合ガス配管の途中に添加した。雰囲気ガスの流量は35cc/cm²・minとし、ガス成分は水蒸気を添加する前の混合ガスをオルザットのガス分析器で検定して、所定のガス成分になっていることを確認した。酸化は下記の条件で行ない、酸化後に空冷した。

酸化温度 (°C) : 1000, 1050, 1100, 1150, 1175, 1200, 1250

酸化時間 (h) : 1, 2, 3, 4, 5

酸化試料は秤量後に樹脂に埋め込み、断面を研磨して検鏡に供した。検鏡試料は酸化試料のほぼ中央部から切り出し、スケールと残存鉄の厚さと幅およびスケール中の気孔数を測定した。スケール組織の観察からほとんどの気孔はFeO中にみられるので、測定からFeOの体積を求め、これを酸化増量から計算した気孔を含まないFeOの体積との比をとることにより気孔率を求めた。測定は試料の2ヶ所の断面で行い、その平均値から酸化温度・時間を変えたときに生成する酸化増量、見かけの気孔率、平均気孔径を以下の計算により求めてスケール性状を検討した。

酸化増量 : W_g (mg/cm²)

$$W_g = (W - W_0) / S$$

W : 酸化後の試料重量 W_0 : 酸化前の試料重量

S : 酸化後の未酸化鉄の表面積

見かけの気孔率 : P (%)

$$W_{\text{Fe-scale}} = V_{\text{Fe-scale}} \times \rho_{\text{Fe}}$$

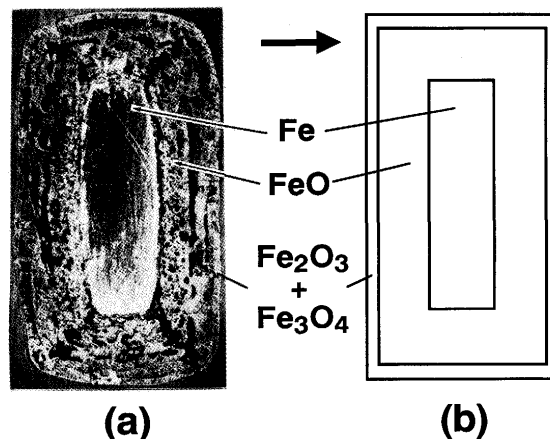


Fig. 2. Approximation method for calculation of porosity and mean pore diameter in scale (a) section of oxidized specimen (b) rectangular approximation to decide the dimension.

$W_{\text{Fe-scale}}$: スケールになった鉄の重量

$V_{\text{Fe-scale}}$: スケールになった鉄の体積

ρ_{Fe} : 鉄の密度

$$W_{\text{scale}} = W_{\text{Fe-scale}} + (W - W_0)$$

W_{scale} : 生成スケールの重量

$$W_{\text{FeO}} = W_{\text{scale}} - V_{\text{H+M}} \times \rho_{\text{H+M}}$$

W_{FeO} : FeOの重量

$V_{\text{H+M}}$: スケール中のFe₂O₃+Fe₃O₄の体積

$\rho_{\text{H+M}}$: Fe₂O₃+Fe₃O₄の理論平均密度

$$V_{\text{FeO/cal}} = W_{\text{FeO}} / \rho_{\text{FeO}}$$

$V_{\text{FeO/cal}}$: 上記計算から求めたFeOの体積

ρ_{FeO} : FeOの理論密度

$$P = (1 - V_{\text{FeO/cal}} / V_{\text{FeO/obs}}) \times 100$$

$V_{\text{FeO/obs}}$: 測定より求めたFeOの体積

平均気孔径 : D_m (μm)

$$S_{\text{t.pore}} = S_{\text{FeO}} \times P$$

$S_{\text{t.pore}}$: 試料断面での気孔の全面積

S_{FeO} : 試料断面での気孔を含むFeOの面積

$$S_{\text{m.pore}} = S_{\text{t.pore}} / N_p$$

$S_{\text{m.pore}}$: 試料断面での気孔一つ当たりの平均面積

N_p : 気孔の全数

$$D_m = 2 \sqrt{S_{\text{t.pore}} / \pi}$$

酸化試料の断面組織の一例をFig. 2 (a)に示すが、スケールと地鉄の界面やスケールのコーナー部は円みを帯びている。スケール厚さや未酸化鉄の測定はこれらの曲率を無視して、断面形状をFig. 2 (b)に示すように長方形に近似してコンパレータにより測定し、体積を直方体に近似して計算を行った。スケールの組織観察からFe₂O₃とFe₃O₄の各々の厚さを測定することは難しいので2層込みの厚さを測定して、Fe₂O₃とFe₃O₄の厚さ比が1:5であると仮定⁶⁾した理論平均密度 ($\rho_{\text{H+M}} = 5.215 \text{ g/cm}^3$) を用いてFe₂O₃+Fe₃O₄の重量を算出した。また、酸化物の密度(g/cm³)はASTM

カードより $\rho_w=5.927$, $\rho_M=5.197$, $\rho_H=5.287$ を用いた。

3. 実験結果

3.1 酸化増量

ブタン燃焼ガス組成相当の混合ガス（以後は燃焼ガスと呼ぶ）中で1250°Cでの酸化における時間にたいする酸化増量を調べた結果をFig. 3に示す。一般に等温酸化での時間にたいする酸化増量はFickの第一法則より導かれる放物線則に従う⁷⁾⁸⁾ことが知られ、次式で表される。

$$(\Delta W/S_0)^2 = k \cdot t$$

ΔW : 酸化増量 S_0 : 酸化前試料表面積

k : 酸化速度定数 t : 加熱時間

鋼の酸化増量(ΔW)は鉄と結合した酸化の重量と脱炭による炭素減量の和として求められ、酸化と同時に起こる脱炭は鋼中Cの拡散が律速することから鋼の酸化挙動は放物線則に従う⁹⁾¹⁰⁾ことが明らかにされている。本実験結果でも $(\Delta W/S_0)^2$ と酸化時間の関係を整理すると、酸化速度定数は鋼種により若干異なるが良好な直線性を示して放物線則に従うことが確認できた。酸化と並行して起こるC減量の定量化は難しく、気孔率の算出には酸化前後の重量増加 ΔW を測定値のまま用いたため、気孔率の絶対値は過大評価した結果となる。したがって、鋼種間の気孔率の比較において、C量が近い鋼種(S0, S2, A3, A1)間では結果の相対比較は可能と考え、C量の異なるS1, A2については脱炭の影響を考慮して検討した。

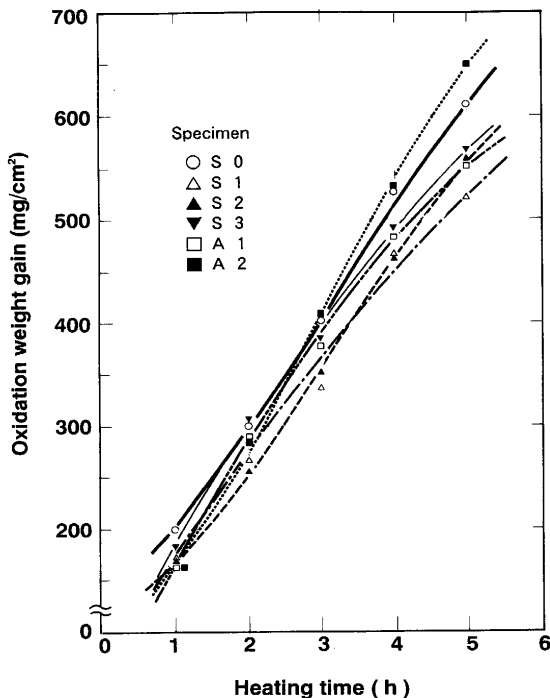


Fig. 3. Weight increase on isothermal oxidation of specimens at 1250°C in 12%CO₂-15%H₂O-5%O₂-N₂.

酸化温度が1000~1250°Cで、保持時間を5hとした時の温度と酸化増量の関係をFig. 4に示す。Si量が少ないS0では温度の上昇により増量はほぼ直線的に増加するが、Si量が0.2%以上の他の鋼種は1150°C以下と1175°C以上の間で増量の勾配に変化がみられる。Si含有鋼を酸化させるとスケール/地鉄界面にファイヤライト(Fe₂SiO₄)が生成¹¹⁾し、Fe₂SiO₄とFeOの共晶点が1170°Cにあることは周知である。Fig. 5にS1(0.22%Si)を1150°Cと1175°Cで酸化させた試料でのスケール/地鉄界面に生成したFe₂SiO₄の状態の観察結果を示す。1150°Cで生成したFe₂SiO₄は単相であるのに対し1175°Cで生成したFe₂SiO₄はFeOとの共晶組織を示し、Si量が0.2%以上の鋼種での酸化増量の勾配が変化する温度はこの共晶温度と一致していることから、Fe₂SiO₄の生成量や存在形態が酸化挙動に影響していることを示唆している。

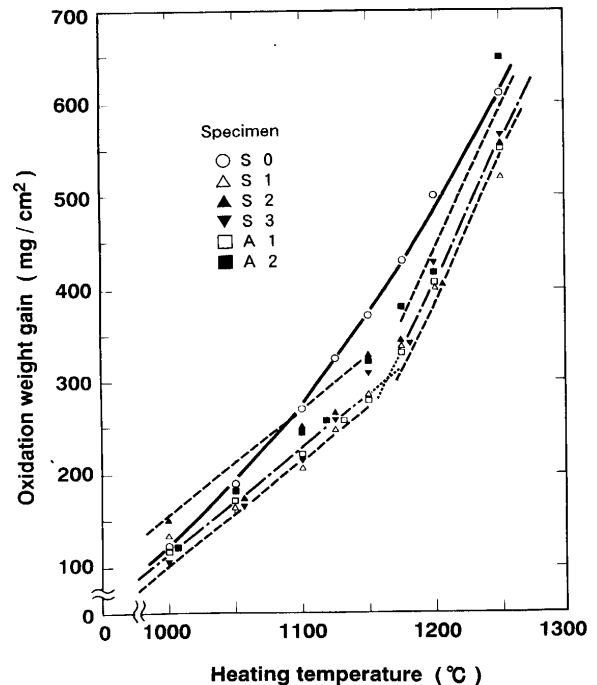


Fig. 4. Oxidation curves of weight gain for specimens heated at 1000~1250°C for 5h in 12%CO₂-15%H₂O-5%O₂-N₂.

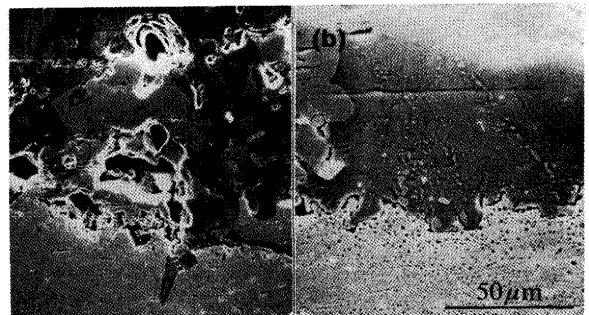


Fig. 5. Structure of fayalite formed at the interface between scale and base metal of specimen S1 oxidized at 1150°C and 1175°C (a) at 1150°C (b) at 1175°C.

3・2 酸化スケール組織

酸化温度が1250°Cでの時間に対するスケール厚さ変化をFig. 6に示し、そのスケール中の気孔率と平均気孔径の変化

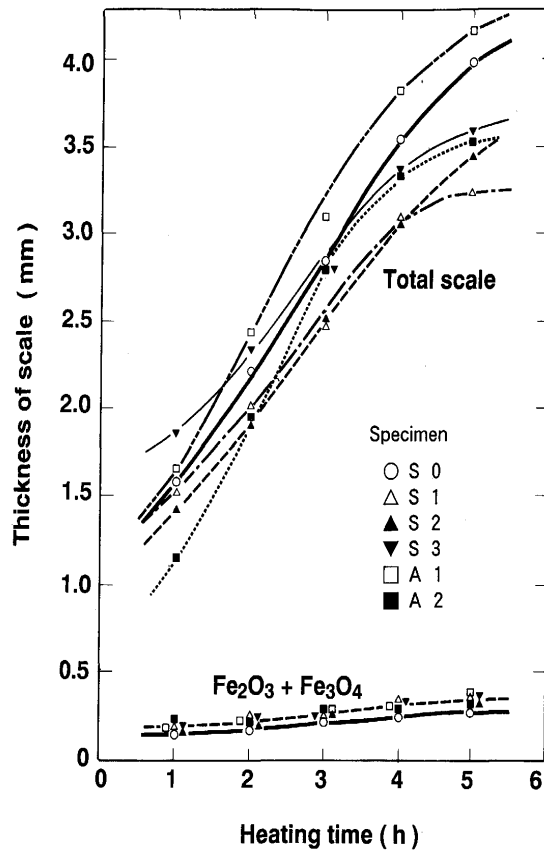


Fig. 6. Growth of scale thickness on isothermal oxidation of specimens at 1250°C in 12%CO₂-15%H₂O-5%O₂-N₂.

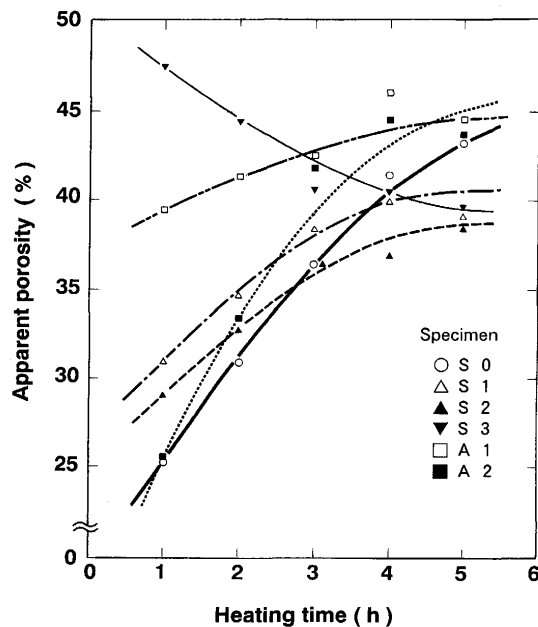


Fig. 7. Change of porosity in scale on isothermal oxidation of specimens at 1250°C in 12%CO₂-15%H₂O-5%O₂-N₂.

をFig. 7, 8に示す。スケール厚さは時間とともに増加するが、Fe₂O₃+Fe₃O₄の成長は小さいことからスケール厚さ増加の大部分はFeOの成長によることを示す。Si量が他の鋼種より多いS3の気孔率は酸化初期に高く時間とともに低下す

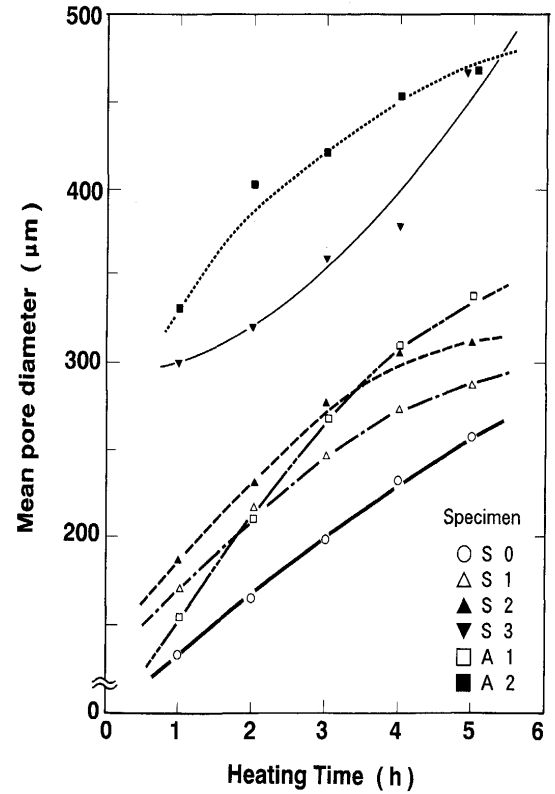


Fig. 8. Change of mean pore diameter in scale on isothermal oxidation of specimens at 1250°C in 12%CO₂-15%H₂O-5%O₂-N₂.

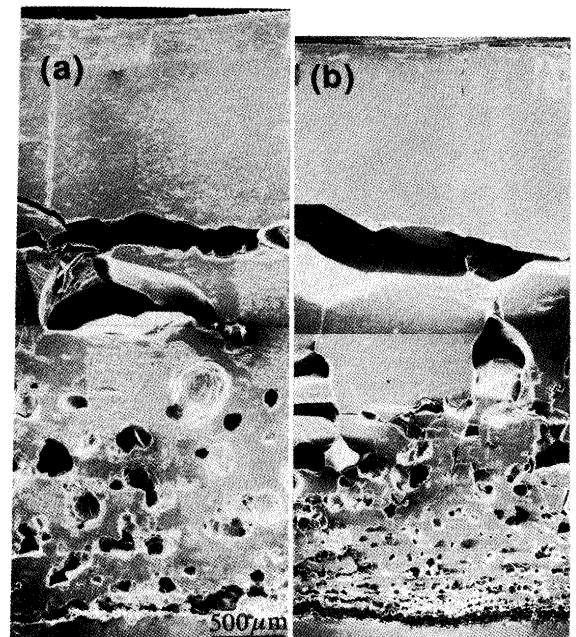


Fig. 9. Structure of scale layer formed on specimen S0 and S1 after 5h oxidation at 1250°C in 12%CO₂-15%H₂O-5%O₂-N₂ (a)S0 (b)S1.

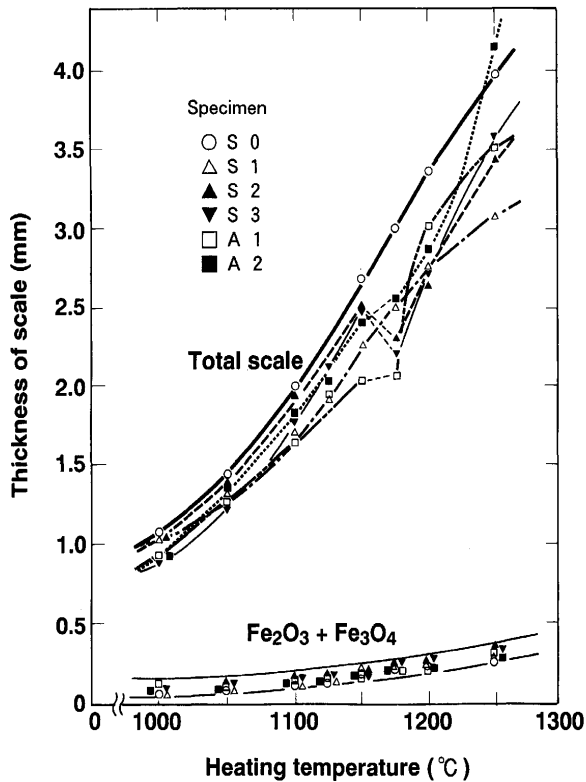


Fig. 10. Growth of scale thickness for specimens oxidized at 1000~1250°C for 5h in 12%CO₂-15%H₂O-5%O₂-N₂.

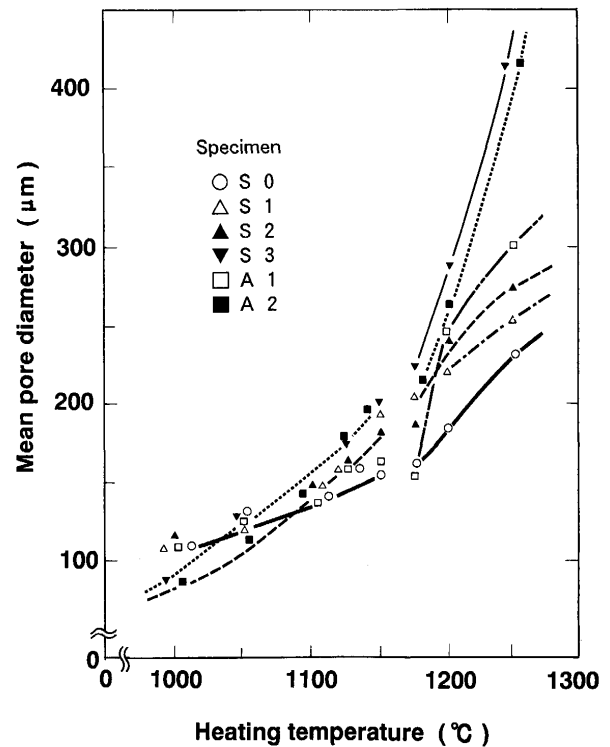


Fig. 12. Change of mean pore diameter in scale for specimens oxidized at 1000~1250°C for 5h in 12%CO₂-15%H₂O-5%O₂-N₂.

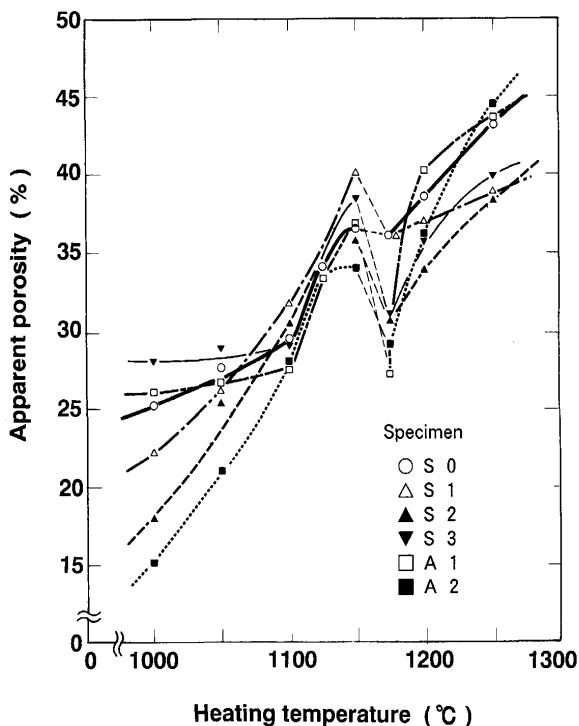


Fig. 11. Change of porosity in scale for specimens oxidized at 1000~1250°C for 5h in 12%CO₂-15%H₂O-5%O₂-N₂.

集して外部へ放出されることを示す。この結果から、Siがスケール中の気孔の生成・成長を促進すると考えられる。Fig. 9にS0とS1を1250°Cで5h酸化させたときのスケール断面組織を示し、この観察結果からSi量の増加にともない気孔径が大きくなる傾向が明らかに認められる。C量の多いA2では気孔率が低いのに平均気孔径が大きいことから、脱炭で生成するCOガスが大きな気孔を数少なく生成させることを示唆している。

酸化温度が1000~1250°Cで5h保持した時の温度にたいするスケール厚さの増加をFig.10に示す。酸化温度の上昇により、S0, S1のスケール厚さは連続的に増加するが、他の鋼種は1150°Cと1175°Cの間で不連続な変化が認められる。Fe₂O₃+Fe₃O₄の厚さは温度の上昇により連続的に微増するため、スケール厚さの不連続な変化はFeOの厚さ変化によることを示す。スケール中の気孔率と平均気孔径の変化をFig.11, 12に示す。全ての鋼種で気孔率と平均気孔径は1150°Cと1175°Cの間で不連続に変化し、Si量の少ないS0は他の鋼種より変化量が小さく、C量の多いA2は変化量が多い。これらの結果から、Fe₂SiO₄生成量と存在状態および脱炭挙動が気孔の性状やスケール厚さに影響することを示唆している。

4. 考察

鋼の高温酸化におけるスケールの生成挙動について定量的な取扱いを試み、スケール中の気孔生成機構を考察した。

るが、平均気孔径は時間とともに大きくなることから、酸化の初期に多量の気孔が生成して、酸化とともに気孔が凝

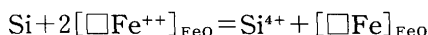
スケール内の気孔率の定量化において、脱炭の影響を定量化できなかったことや試料および酸化物の比重に物性値を用いたために結果の絶対値に問題はあるが、本実験で用いた試料間の相対的な比較は可能であると考えた。そこで、本実験では厚板用鋼の燃焼ガス雰囲気中での高温酸化におけるSi, Mn, Cのスケール性状におよぼす影響について検討した。

供試材の中でC量がほぼ等しくSi量の異なるS0, A1, S3についてSi量の気孔率、平均気孔径への影響をFig.11, 12について検討した。これらの結果から、Si量が増加しても気孔率には影響しないが、平均気孔径には酸化温度の上昇にともない顕著に影響することから、 Fe_2SiO_4 は気孔の生成より成長に影響し、特に溶融した Fe_2SiO_4 は気孔の凝集を著しく促進することを示す。

Si量がほぼ同じS1, S2, A1についてMn量のスケール性状におよぼす影響を検討したが、これらの鋼種間で大きな差はみられず、Mn量はスケールの生成挙動に影響しないことを示している。これはMnOとFeOの生成自由エネルギー変化の差が小さいためにMnはFeと同等に酸化されてMnは Mn^{++} となりFeO中で Fe^{++} と置換してスケール中に均等に固溶するためと考えられる。

Si量とMn量がほぼ同じS1, S2, A2についてC量の影響を検討した。これらの鋼種間で酸化増量と気孔率には見かけ上では大きな差は認められないが、C量の増加にともなう脱炭の影響を考慮すると、C量の増加にともない気孔率も増加の傾向にあると考えられる。平均気孔径の変化においてC量の多いA2での気孔径の増大が顕著であり、これは脱炭により生成したCOガスが大きな気孔の生成に関与したためと考えられる。

以上の実験結果を基に鋼の高温酸化におけるスケール生成機構について検討した。鋼の高温酸化機構はFig.13のように示され、スケールの大部分を占めるFeOは Fe^{++} の空孔($\square\text{Fe}^{++}$)を媒体にして成長する。FeにMnを合金するとMnはFeと同じ二価イオンとなるのでこの成長機構は変わらない。水蒸気を含む雰囲気中の酸化においてスケールが多孔質化する¹²⁾ことは周知である。スケール中の気孔の生成は水蒸気の解離機構によることがFujii¹³⁾らによって明らかにされているが、鋼中成分の気孔生成への影響については不明であり、鋼中のSiとCの気孔生成への影響について以下のように考察した。FeにSiを合金した鋼が酸化するときは次式に示すように中性の空孔が生成され、これは $\square\text{Fe}^{++}$ と異なり酸化の進行により消滅しない。



このように、Siを含むFe合金は酸化の進行によりスケール中に余剰の空孔が生成され、これが集合して気孔が生成される。鋼の酸化時の鋼中Cはスケール中にほとんど固溶しないため、Cはスケール/地鉄界面で酸化されてCOガスとな

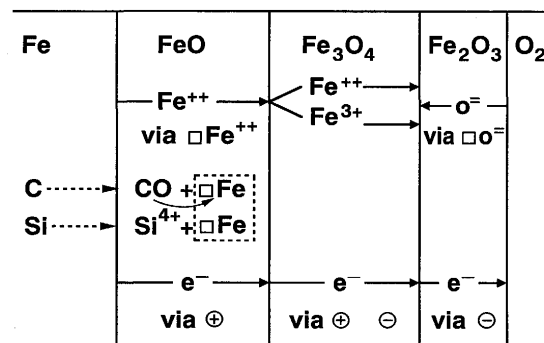
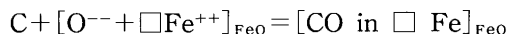


Fig. 13. Oxidation mechanism of steel containing Si.

Table 2. Temperature dependence of oxidation weight gain ($\text{mg}/\text{cm}^2/^\circ\text{C}$).

specimen	temperature range	low temp. range 1000~1150°C	high temp. range 1175~1250°C
S0		2.2	
S1		0.9	2.4
S2		1.0	2.8
S3		1.2	2.9
A1		1.1	2.9
A2		1.1	4.2

りスケールの生成と脱炭が並行して起こる。



生成したCOガスは $\square\text{Fe}$ の中に入り込み、これが集合して気孔になる。このように、鋼中のSi, Cはスケール中に気孔を生成させ、Mnはスケール性状に影響しないことが予想され、実験結果を良く説明できる。

鋼中のSiは耐酸化性を向上させる元素として知られ、本研究でもS0と他の鋼種の酸化増量変化に差が認められる。また、Siを0.2%以上含む鋼種での酸化増量の温度依存性は1150~1175°Cの間で変化しており、酸化増量の温度に対する勾配を最小二乗法で求めた結果をTable 2に示す。S0と他の鋼種の勾配の比較から、Siを0.2%以上含む鋼種は1150°C以下で酸化が抑制され、1175°C以上では酸化が促進されることを示す。これはSiの増加によりスケール/地鉄の界面に生成する Fe_2SiO_4 のためと考えられる。 Fe_2SiO_4 は1170°CでFeOと共晶し、この温度以上では固相から液相に変化する。固相の Fe_2SiO_4 は地鉄からFeOへの Fe^{++} 供給の障害となるが、液相では原子空孔が多く Fe^{++} の拡散が容易であると推測できるため、地鉄からFeOへ Fe^{++} の供給が増加してスケールの成長が促進されることが考えられる。

5. 結言

厚板用鋼をボタン燃焼ガス雰囲気中で酸化させ、生成スケール性状におよぼす成分元素の影響を検討して以下の結果が得られた。

(1) 酸化増量の温度依存性はSi量に影響され、 $\text{Si} \geq 0.2\%$

では Fe_2SiO_4 と FeO の共晶温度である 1170°C を境に酸化挙動が変化して、 Fe_2SiO_4 の生成は低温側では酸化を抑制し、高温側では酸化を促進する。

(2) スケール厚さの増加は FeO の成長が主であり、 1170°C を境にした FeO 中の気孔の生成挙動の変化により FeO の厚さ変化は2段になる。

(3) 気孔率は酸化温度の上昇とともに増加するが、 1170°C を境に1度の低下がみられる。これはスケール／地鉄界面に生成した Fe_2SiO_4 がこの温度以上で溶融して気孔の生成・凝集挙動に影響するためである。

(4) Mnはスケール中に均一に固溶して濃化は起こらず、気孔の性状にも影響しない。

(5) 鋼中C量の増加にともないスケール中の気孔径は大きくなる。これはスケール／地鉄界面で生成する CO ガスがスケール中に大きな気孔を生成させるためである。

文 献

- 1) 大竹 正, 青木宏一, 藤島敏行: 日本金属学会誌, **24** (1960), p.92
- 2) A.K.Ghosh and R.Rolls: Iron Steel, **42** (1969), p.151
- 3) C.W.Tuck and J.Barlow: Iron Steel, **45** (1972), p.31
- 4) 福塚淑郎, 中村峻之, 佐藤始夫, 小久保一郎, 石田隆一: 鉄と鋼, **66** (1980), p.1512
- 5) 石川政吉: ボイラ研究, (1977) 164, p.1
- 6) J.Paidassi: Acta Metall, **6** (1958), p.184
- 7) M.H.Davies, M.T.Simnad and C.E.Barchenall: J.Metals, **3** (1951), p.889
- 8) S.Morowec and A.Stocklosa: Werkstoffe und Korrosion, **21** (1970), p.934
- 9) K.Bohnenkamp and H.Engell: Arch. Eisenhüttenwes, **33** (1962), p.359
- 10) J.H.Barnett and F.J.Armson: Iron Steel, **43** (1970), p.151
- 11) S.Garber and E.Eng: JISI, **197** (1959), p.153
- 12) 金属材料の高温酸化と高温腐食 (腐食防食協会編), (1982), p.144 [丸善]
- 13) C.T.Fujii and R.A.Meussner: J.Electrochem, Soc, **111** (1964), p.1215