

加熱スラブにおけるスケールの高温剥離性

中村 峻之*・佐藤 始夫*²

Descalability on Reheated Steel Slabs at High Temperature
Takayuki NAKAMURA and Motoo SATO

Synopsis : The mechanism of descaling at high temperature was investigated from the analysis of operation factors in plate rolling shop and the study of scale properties oxidized at high temperature. The descalability of Si-killed steels was inferior to semi-killed steels, because their sensitivity of scale cracking on air cooling was more than on semi-killed steels. The state of cracks in scale on air cooling controlled the descalability of steels. The oxide scale of Si-killed steels including large pores cracked easily but these cracks usually stopped at large pores which were at nearly half thickness of scale. At descaling by the hydraulic scale breaker, the cracks propagated in the scale parallel to the iron substrate and therefore the lower parts of scale thickness remained on the steel slab surface. On Si-killed steels, the fayalite, Fe_2SiO_4 , was formed in layers at the interface of scale/iron. Under 1170°C, which was eutectic point of Fe_2SiO_4 and FeO, the fayalite became solid, and then the descalability became worth owing to the increase in adhesion of scale to iron substrate.

Key words : oxidation ; rolling ; descaling at high temperature ; scale property ; Si-killed steel ; semi-killed steel ; hydraulic scale breaker ; fayalite ; Fe_2SiO_4 ; adhesion of scale.

1. 緒言

鋼板はスラブを熱間圧延して製造されるが、圧延に先立つ高温加熱によりスラブ表面に厚い酸化スケールが生成する。そこで、工業的には熱延の直前でスラブ表面に高压水を噴射してスケールを除去するためのデスケーラー(Hydraulic Scale Breaker : HSB)が用いられている。このデスケール工程でのスケール剥離が不十分なままで圧延すると、スケールが鋼板に押し込まれて表面疵の原因となるため、スケール剥離性の検討が重要である。

室温でのスケール剥離性については多くの報告^{1)~3)}がある。しかし、高温での剥離性の報告は実験の難しさのために少なく、デスケール条件⁴⁾⁵⁾やスケール性状からの検討⁷⁾⁸⁾はあるが、操業下のスケール剥離機構は十分には解明されていない。

著者らは厚板製造の操業条件とスケール剥離性⁹⁾、および鋼成分や酸化条件とスケール性状¹⁰⁾¹¹⁾について既報で報告した。本研究では厚板圧延ラインにおけるスケールの熱間剥離状況および実験室での酸化スケールの性状を調査した結果から、高温におけるスケールの剥離機構について考察した。

2. 実操業におけるスケールの高温剥離性調査

厚板圧延ラインにおいてHSB前のローラーテーブル上に放射温度計を設置し、加熱炉から抽出されたスラブがデスケールされる直前のスケール表面温度を測定した。また、HSBによるデスケール前後のスラブ表面状況を写真撮影してスケールの剥離性を調べた。実験の概略を模式的にFig. 1に示す。HSB通過後のスラブ表面にスケールが残存すると、スケール表面は地鐵より温度低下が大きいために黒く見え、スケールが剥離したところと容易に識別できる。そこで、スケール剥離性を定量評価するため、デスケール後のスラブ表面の目視観察から残存スケール量を5段階に層別した。スケール残存度の評価基準としたスラブ表面状況をFig. 2に

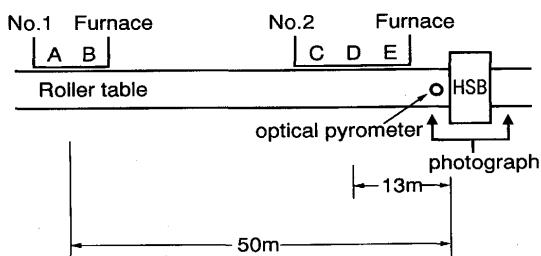


Fig. 1. Layout of hot rolling shop of plates and arrangement of optical pyrometer and camera to take a photograph of slab surface.

平成5年7月12日受付 平成5年11月12日受理 (Received on July 12, 1993; Accepted on Nov. 12, 1993)

* (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.)

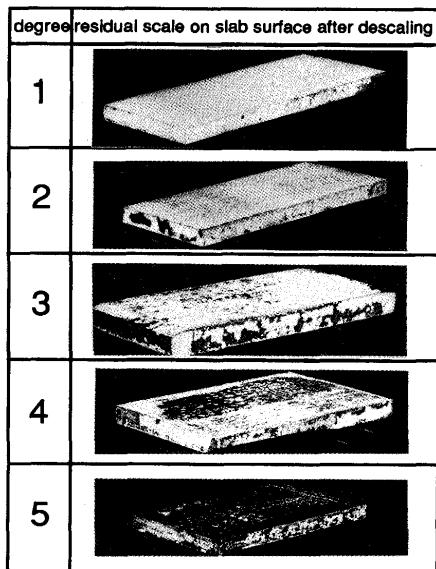


Fig. 2. Typical examples for the degree of residual scale on slab surface after descaling.

示す。スケールの残存度が3以上になるとスケール疵の発生頻度が高くなることが製品の品質検査から確認⁹⁾できており、スケール残存度をスケール剥離性の評価として用いることができると考えられる。

デスケール後のスケール残存度を通板量の多い3鋼種のスラブ(総計168本)について評価した結果をFig. 3に示す。SK鋼はセミキルド鋼($\text{Si} \leq 0.05\%$)を、KS1($0.15\% \leq \text{Si} \leq 0.25\%$)とKS2($0.35\% \leq \text{Si} \leq 0.45\%$)はSiキルド鋼(以後はKS鋼と呼ぶ)を表す。各々の鋼種での平均スケール残存度を求めると1.3, 2.7および3.1であり、鋼種によりスケール剥離性が明瞭に異なる。

HSB通過前後のスラブ表面状況とデスケール前のスケール表面温度を測定した一例をFig. 4に示す。加熱炉から抽出されたスラブがHSBに搬送されるまでの放冷中に、多くのスラブ表面にスケール割れが観られる。この割れにより地

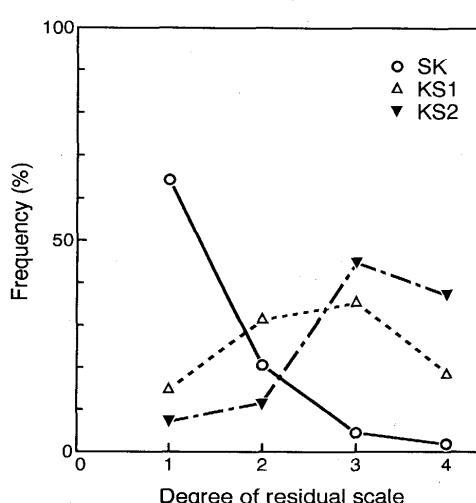


Fig. 3. Frequency distribution curves on the residual scale on slabs after descaling. SK: semi-killed steels, KS1 and KS2: Si killed steels.

鉄から浮き上がったスケールは温度低下が大きいために黒く見える。デスケール前のスラブ表面観察から放冷でのスケール割れの程度は鋼種により異なり、SK鋼ではスケール割れが少なくKS鋼ではスケール割れが顕著である。これをデスケールすると、SK鋼ではスケールはほとんど残存しないが、KS鋼ではスケールが残存することが多い。この結果から、鋼種によって加熱中に生成するスケール性状が異なり、これがスケール割れやスケール剥離性に影響していることを示唆している。

スケール表面温度とスケール残存度との関係をKS鋼に限定して調査した結果をFig. 5に示す。スケール表面温度はスラブ幅中央の長さ方向での測定で得られた最高値をそのスラブの代表温度とした。スケール表面温度が下がると残存

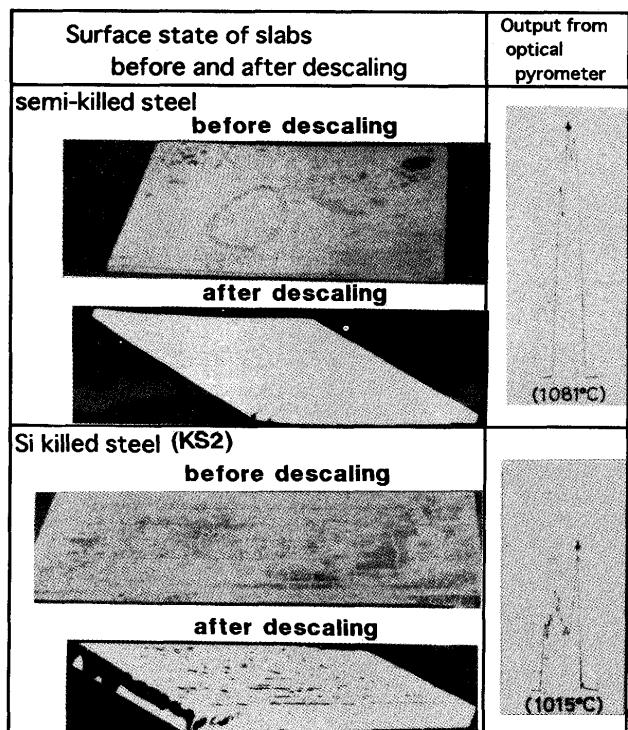


Fig. 4. Surface appearance of slab immediately before and after descaling, and surface temperature of scale immediately before descaling.

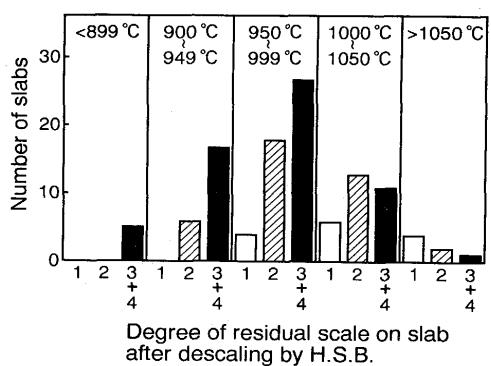


Fig. 5. Relation between the surface temperature of scale immediately before descaling and the degree of residual scale on slabs after descaling.

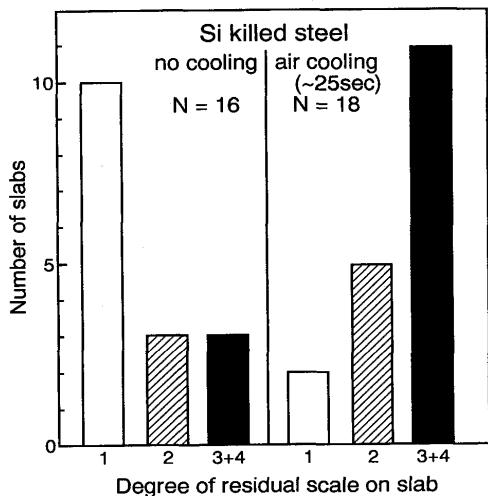


Fig. 6. Effect of air cooling on the descaling property of Si killed steels.

度 $3+4$ の発生率が増加することから、表面温度の低下がスケール剝離性を劣化させることを示す。デスケール前のスケール表面温度に差が観られるのは均一な操炉条件下ではスラブを加熱炉から抽出後にデスケーラーへ搬送する迄の放冷時間の差が主な要因である。そこで、同一条件(鋼種、スラブ形状、加熱条件が同じ)で加熱されたスラブを2号炉E列から抽出後にローラーテーブル上で25秒間(1号炉A列から抽出されたスラブがデスケーラーに搬送される時間)放冷したスラブと、2号炉E列から抽出後に直ちにデスケールしたスラブのスケール残存度を評価した結果をFig. 6に示す。ローラーテーブル上での放冷の有無によりスケール剝離性は大きく変化し、これは冷却中にスケール性状が変化していることを示唆している。

3. 酸化実験によるスケール性状

SK鋼とKS鋼の厚板スラブからTable 1に示す化学成分の3鋼種の試料を採取し、これらを高温酸化させたときのスケール性状を調査した。酸化はブタン燃焼ガス組成を想定した $12\%CO_2-15\%H_2O-5\%O_2-bal.N_2$ 混合ガス雰囲気の炉内で $1250^{\circ}C \cdot 1 \sim 5\text{ h}$ の加熱により行った。酸化增量とスケール中の気孔の平均径をFig. 7に示し、スケール組織の一例をFig. 8に示す。鋼成分や雰囲気組成が酸化挙動やスケール内の気孔生成挙動におよぼす影響とスケール内の平均気孔径の求め方については既報^{[10][11]}で詳述している。Fig. 7から、鋼種の違いは酸化增量にほとんど影響しないが、スケール内の平均気孔径には大きく影響し、操業でスケール剝離性が悪い鋼種ほど平均気孔径が大きい。これはスケール内の気孔の状態(大きさ、分布)がスケール剝離性に大きく影響していることを示し、スケールの高温剝離機構を明らかにするにはこれらの関連を検討する必要がある。

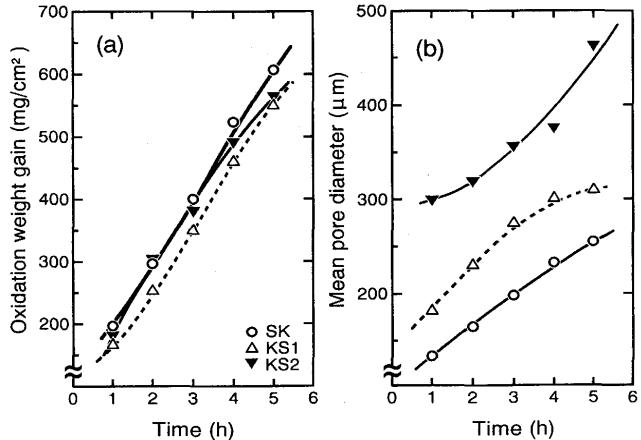


Fig. 7. Change of (a) oxidation weight gain and (b) mean pore diameter in scale as a function of time for samples during isothermal oxidation at $1250^{\circ}C$ in $12\%CO_2-15\%H_2O-5\%O_2-bal.N_2$.

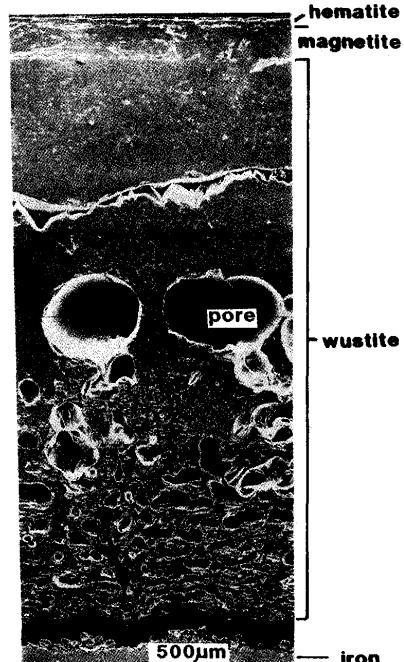


Fig. 8. Structure of scale layer formed on specimen KS1 oxidized at $1250^{\circ}C$ for 5h in $12\%CO_2-15\%H_2O-5\%O_2-bal.N_2$.

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

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Al
SK	0.18	0.04	0.75	0.013	0.029	0.022	0.017	0.020	0.001
KS1	0.09	0.22	0.40	0.020	0.021	0.014	0.022	0.019	0.001
KS2	0.20	0.40	1.43	0.020	0.013	0.012	0.016	0.009	0.009

4. スケール冷却実験

厚板の操業解析からデスケール前のスケール表面温度がスケール剝離性に影響することを示したが、その機構は明らかではない。そこで、冷却中のスケール性状変化を検討するためにスケールの冷却実験を行った。

KS1鋼をブタン燃焼ガス組成の雰囲気中で $1250^{\circ}C \cdot 5\text{ h}$ の酸

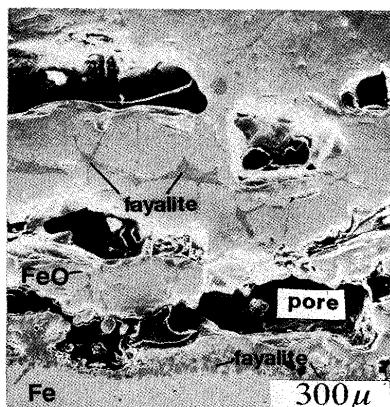


Fig. 9. Neighboring structure of scale/iron interface on specimen KS1 oxidized at 1250°C for 5h in 12%CO₂-15%H₂O-5%O₂-bal.N₂.

化をさせることにより生成したスケール/地鉄界面の組織を Fig. 9 に示す。地鉄界面およびスケール粒界にはファイヤライト(Fe₂SiO₄)が生成¹²⁾しており、これらを高倍率で観察すると共晶組織が観られることから高温では溶融していたことを示す。Fe₂SiO₄は1170°C以上では液相であり、この温度以下になるとFeOと共晶して固相になることは周知である。0.2%以上のSiを含むKS鋼のスラブを通常の操業条件で(1250°C以上)加熱するとスケール/地鉄界面にFe₂SiO₄が層状に生成されるが、デスケール時の界面温度によってFe₂SiO₄層が液相であるか固相であるかはスケール剥離性に大きく影響すると考えられる。

加熱炉から抽出されたスラブのスケール/地鉄界面における放冷時の温度変化を検討するために熱伝導解析を行った。熱解析には汎用プログラムのMARCを用い、有限要素法による板厚方向での1次元熱伝導方程式を解く方法を用いた。計算にはスケールの高温物性値(熱伝導率、比熱、密度)が必要であるが、実操業下で生成されるスケールはFe₂O₃、Fe₃O₄と気孔が内在するFeOの3層構造であるため、個々の物性値の組み合わせでは問題があるしそれらの信頼できる物性値も見あたらない。そこで、3層からなるスケールを均一な1層とみなし、下記の実験から見かけの物性値を求めた。

KS1鋼から厚さ6mmと10mmで一辺が100mmの正方形の板状試料を各1枚ずつ機械加工により作製した。板の一辺の幅と板厚の中央に板中心まで径2mmの穴をあけ、穴の底に径0.3mmのPR熱電対を点溶接した。これらをブタン燃焼ガス組成の雰囲気中で1250°C・5hの酸化をさせ、炉から引き出して放冷中のスケール表面と板中心の冷却曲線を放射温度計と熱電対により測定した。このときに生成したスケール厚さは3.2mm、FeOの気孔率は38%であった。測定方法の概略はFig.10に示す。測温実験から求めた板中心とスケール表面での冷却曲線とスケールの熱伝導率(λ)と密度(ρ)×比熱(c)を変数として数値計算した冷却曲線とを対比して、これらが最も良く一致する λ と $\rho \cdot c$ の組み合わせを求

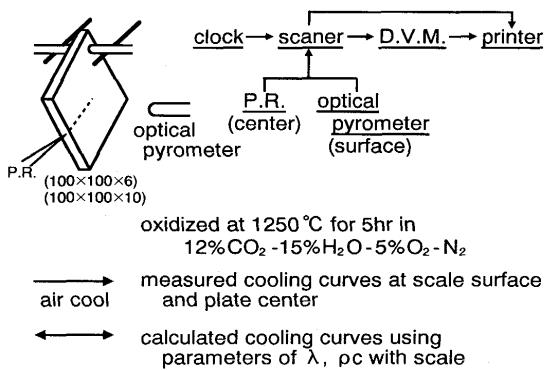


Fig. 10. Experimental procedure to determine the thermo-physical properties of scale at high temperature.

めた。計算に用いた地鉄の高温物性値は $\lambda = 25\text{kcal}/\text{mh}^\circ\text{C}^{13)}$ 、 $c = 1.6\text{kcal}/\text{g}^\circ\text{C}^{14)}$ 、 $\rho = 7.8\text{g}/\text{cm}^3$ である。この方法から得られたスケールの見かけの物性値は $\lambda = 1.8\text{kcal}/\text{mh}^\circ\text{C}$ 、 $\rho \cdot c = 1.6 \times 10^3\text{kcal}/\text{m}^\circ\text{C}$ である。Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeOの高温での密度は不明のため、各酸化物の室温での密度を用いてFeO中に38%の気孔率を考慮したスケールの見かけの密度を求ると $\rho = 3.8\text{g}/\text{cm}^3$ となる。これを上記方法から求めた $\rho \cdot c$ に代入するとスケールの比熱は $c = 0.42\text{kcal}/\text{g}^\circ\text{C}$ となる。物性表¹⁵⁾から700°CにおけるFe₂O₃、FeOの比熱は0.367kcal/g°Cと0.196kcal/g°Cであるのに比べ求めた値は若干高めであるが、温度やその他の条件の違いを考慮するとほぼ妥当な値と判断できる。また、これとの組み合わせで求めたスケールの λ 値も概ね妥当と考えられる。

5. 考察

厚板におけるスケールの高温剥離性は加熱炉中で生成するスケール性状と、デスケール直前のスケール表面温度に支配されることが操業調査で明らかになった。そこで、鋼種によるスケール性状の違いを酸化実験より明らかにし、これを操業調査によるスケール剥離性と対比して、スケールの高温剥離機構を検討した。

水蒸気を含む雰囲気中で鋼を高温酸化させると、生成するスケールはFe₂O₃、Fe₃O₄、FeOの3層構造となり、スケールの大半を占めるFeO内には気孔が生成¹⁶⁾してボーラスとタイトな2層から形成される。スケールの放冷中に発生する熱応力¹⁷⁾を考えるときスケール中の気孔は伝熱断面積を減少させるため、スケールの気孔率および気孔の大きさや分布による熱伝導率の変化を考慮する必要がある。スラブ放冷時のスケール表面温度は表面からの脱熱量と地鉄界面からの供給熱量のバランスによって決まる。数値計算からも明らかなように鉄の熱伝導率はスケールの熱伝導率より1桁以上大きく、スラブのように地鉄の熱容量が大きいときはスケール/地鉄界面の冷却速度は小さい。従って、熱伝導率が大きいスケールでは地鉄からスケール表面への熱供給

が大きく、スケール内の温度勾配は小さくなりスケール表面温度は下がり難い。工場実験によりSK鋼とKS鋼の各々82本のスラブにおけるスケール表面温度の平均を測定した結果、SK鋼では1043°CでありKS鋼では981°Cであった。このことから、SK鋼はKS鋼に比べスケールの熱伝導率が大きいと推定されるためにスケール内の温度勾配は小さく、スケールに働く熱応力は小さいと考えられる。一方、KS鋼はSK鋼に比べスケール内の温度勾配が大きくなりスケールに大きな熱応力が働くと考えられ、KS鋼がスラブの放冷時にスケール割れが起こり易いのはこのような理由によると推測できる。

スケール中の気孔径はFig. 8に示すように地鉄界面からスケールの表面に向かって大きくなる。この傾向はKS鋼でより顕著であり、SK鋼は小さな気孔が比較的均一に分布している。スケールは高温でも延性がほとんど無いため、放冷による熱応力でスケール表面から割れが発生する。放冷時の鋼種によるスケール割れの違いは短時間硫化法を用いて調べ、KS鋼とSK鋼での割れの伝播挙動について既報⁹⁾で報告した。その結果、KS鋼のように気孔が大きい場合は割れがタイトとポーラスの境の気孔に達すると、気孔による応力緩和によってそこより地鉄側への割れの進行が阻止される。しかし、SK鋼のように気孔が小さいと応力緩和が小さく、割れは気孔を伝って地鉄界面まで進行する。このように放冷時のスケール割れの状況が異なるSK鋼とKS鋼に高圧水を噴射してデスケールした状況をFig.11に模式図で示す。スケール厚さ途中で割れが止まった状態に高圧水でスケール表面を急冷すると、表層部が収縮して割れは大きな気孔を伝わって横方向に伝播し、高圧水によりスケール厚さの上部が吹き飛ばされてポーラスなスケール部分が地鉄上に残る。放冷によるスケール割れが地鉄に達している状態に高圧水を噴射すると、熱応力はスケール/地鉄界面での剪断力として働き、スケールを地鉄から剥離させて、浮き上がったスケールを高圧水で吹き飛ばす。このような機構により、放冷でのスケール割れ状態の違いがデスケール性を支



Fig. 12. Surface appearance of slab after descaling by hydraulic scale breaker.
Region (a): Showered immediately after extraction from furnace.
Region (b): Air cooled till descaling.

配していると考えられる。この考え方の妥当性を確認するため、放冷によってスケール剥離性を害する割れが起こる前にシャワー冷却による大きな熱応力を発生させ、スケール割れを一気に地鉄界面まで到達させてからデスケールしたときのスケールの剥離性を検討した。実験は1号炉前のローラーテーブル上にスラブ搬送方向と直角にシャワーノズルを設置し、スケール剥離性の悪いKS鋼を加熱炉から抽出した直後にスラブ幅の半分をシャワー冷却により急冷して、スケール割れを変化させたときの剥離性におよぼす影響を調べた。シャワー冷却後のスラブを通常の条件でデスケールし、スケール剥離状況を観察した結果をFig.12に示す。シャワー冷却部はしない部分に比べてスケール剥離性は明らかに改善されており、放冷時のスケール割れの状況がスケール剥離性に大きな影響をおよぼすことが明らかとなった。

スケールの高温剥離性を検討するとき、スラブ抽出後の放冷時のスケール割れ状況と地鉄界面での Fe_2SiO_4 の状態を検討する必要がある。 Si が0.2%以上含有する鋼ではスケール/地鉄界面に Fe_2SiO_4 が層状に生成し、1170°C以上では溶融状態にある。デスケール時にスケール/地鉄界面の Fe_2SiO_4 が溶融しているとスケールの地鉄への固着力が弱く、スケール剥離には好都合と推測される。このことから、デスケール時のスケール/地鉄界面温度がスケール剥離性にとって重要な問題である。

本実験で求めたスケールの高温物性値を用いて1250°Cに加熱した板厚250mm、スケール厚3.5mmのスラブを加熱炉から抽出したときのスケール表面とスケール/地鉄界面の冷却曲線を計算により求めた結果をFig.13に示す。この結果から、スケール/地鉄界面の Fe_2SiO_4 が固化する温度の1170°Cになるのはスラブを抽出して約70秒後であり、その時のスケール表面温度は970°Cである。Fig. 5に示したように操業におけるスケール剥離性はスケール表面温度が1000°C以下になると急速に悪化している。スケール剥離性が悪化する表面温度は計算から求めたスケール/地鉄界面で Fe_2SiO_4 が固化する温度より約30°Cほど高くなっているが、これは測定による各スラブのスケール表面最高温度をそのスラブの代表温度としたためのずれと考えられ、スケール表面の大部分はこれより低い温度である。従って、スケールの表面温度が1000°C以下になると、地鉄界面の Fe_2SiO_4 の大部分が固化するためスケールの地鉄への固着力が増大して剥離性が劣化した

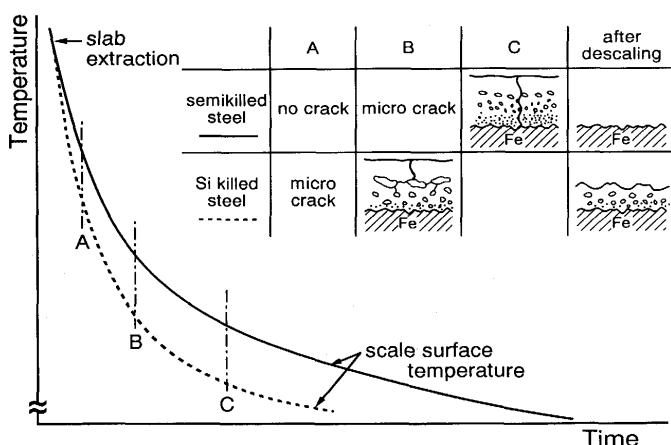


Fig. 11. Schematic representation of descaling process on the reheated slab.

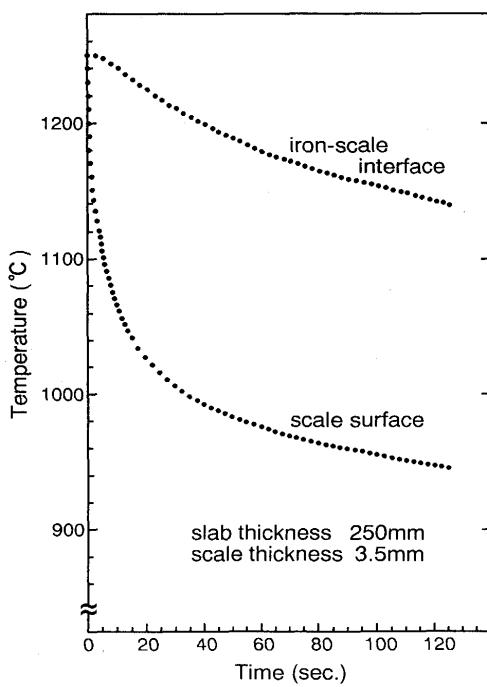


Fig. 13. Calculated cooling curves at scale/iron interface and scale surface of 250mm^t slab reheated at 1250°C.

と考えられる。

以上の結果から、スケールの熱間剥離性は放冷時のスケール割れの形態に大きく支配され、スケール割れの形態はスケール内の気孔の状態に影響される。Si量の多い鋼では気孔径が大きくなり¹⁰⁾、スケール/地鉄界面に層状に Fe_2SiO_4 が生成する。放冷時間が長いと、冷却中に起こるスケール割れの形態と地鉄界面での Fe_2SiO_4 の固化によりスケールの熱間剥離性が劣化する。

6. 結言

厚板圧延における操業解析と酸化スケールの性状調査に

よりスケールの高温剥離機構を検討した。得られた結果を要約すると下記のようになる。

- 1) 高温でのデスケール性は鋼種によって異なり、Siキルド鋼はセミキルド鋼に比べスケール剥離性が劣る。
- 2) スケール剥離性を支配する主な要因は放冷時のスケール割れの形態であり、これにはスケール中の気孔状態が大きく影響する。Siキルド鋼は気孔径が大きいために放冷中の割れがスケール厚さの途中で止まり易く、デスケール時に割れが地鉄と平行に伝播して地鉄側のスケールが残存し易いためにスケール剥離性が悪い。
- 3) Siキルド鋼はスケール/地鉄界面に Fe_2SiO_4 が層状に生成し、界面温度が Fe_2SiO_4 の凝固する 1170°C 以下になると地鉄へのスケール固着力が強くなるためにデスケール性が劣化する。

文 献

- 1) M.Baroux : Wire J., (1979) May, p.62
- 2) 富永治郎, 脇本欣也, 森俊道, 村上雅昭, 吉村隆文 : 製鉄研究, (1980) 303, p.60
- 3) J.Robertson and M.I.Manning : Mater. Sci. Technol., 6 (1990), p.81
- 4) F.K.Peters : J. African Inst. Mining and Met., 60 (1960), p.688
- 5) 和田忠義, 上田正雄, 押見正一 : 鉄と鋼, 77 (1991), p.1450
- 6) 松野二三朗 : 鉄と鋼, 65 (1979), p.599
- 7) A.K.Gosh and R.Roll : Iron Steel, 42 (1969), p.151
- 8) C.W.Tuck and J.Barlow : Iron Steel, 45 (1972), p.31
- 9) 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
- 10) 中村峻之, 佐藤始夫 : 鉄と鋼, 79 (1993), p.597
- 11) 中村峻之, 佐藤始夫 : 鉄と鋼, 79 (1993), p.692
- 12) S.Garber and E.Eng : ISIJ, 197 (1959), p.153
- 13) Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series 1, (1970), p.1122 [IFI Plenum/New York・Washington]
- 14) 同上, Series 4, (1970), p.621
- 15) 同上, Series 10, (1973), p.109
- 16) C.T.Fujii and R.A.Meuddner : J.Electrochem. Soc, 111 (1964), p.1215
- 17) T.Sheppard and W.M.Steen : ISIJ, 208 (1970), p.797