

UDC 620.191.32 : 620.193.54

論 文

高温におけるリムド鋼スケールのブリストア生成と水流による剝離性*

松 野 二 三 朗**

Blistering and Hydraulic Removability of Scale Films of Rimmed Steel at High Temperature

Fumio MATSUNO

Synopsis :

Under the protection from the oxidation, rimmed steel plates are heated to temperatures between 800°C and 1250°C. Then they are oxidized in air for very short periods. Blistering and hydraulic removability of scale films of them are studied.

Blisters, which are caused by the compressive stresses such as oxide growth stress and thermally induced stress, are small round spots at first, and they grow rapidly. The periods from the start of oxidation to the appearance of blisters are measured at various conditions.

The removability of scale films is measured by the water jet of 1, 4 and 15 kg/cm². Scale films with some blisters are removed readily by the water jets.

Based on the above results, the cohesion or adhesion of scale films at high temperature is discussed.

1. 緒 言

鋼の熱間におけるデスケーリング性には、スケール被膜の性質が関係する。スケール被膜の生成機構や構造については多くの研究¹⁾²⁾がなされているが、デスケーリング性に関連した高温におけるスケール被膜の性状についての報告は少なく、不明な点が多い。そこで本研究では、鋼の熱間圧延中に生成するいわゆる2次スケール被膜を対象に、約800~1250°Cにおける被膜の性状及び水流ジェットによる剝離性について検討した。

SHEPPARD³⁾によると、デスケーリング中にスケール被膜中に生じる応力は、水流ジェットの冷却により生じる熱応力とジェットの衝突により生じる機械的応力、及び被膜成長に伴って生じる圧縮応力の総合されたものである。彼らは第3番目の圧縮応力の影響が大きいことを示唆している。したがって剝離性の検討には、スケール被膜に作用している応力の状態についての検討が必要と考えられた。

この種の応力は酸化物成長応力(Oxide growth stress)として知られている。この応力の発生源が酸化に伴って生じる体積変化であることを最初に解析し報告したのは、PILLINGとBEDWORTH⁴⁾である。彼らは金属格子中に酸素が拡散して酸化物が生成すると考え、酸化物被膜の安定性を金属と酸化物の体積比を用いて論じた。この比は報告者の名前にちなんでPILLING-BEDWORTH比と称され、 V_{metal} なる体積の金属が V_{oxide} なる体積の酸化物になった場合 $V_{\text{oxide}}/V_{\text{metal}}$ で定義される。P-B比=1.0のときは応力は生じず、P-B比>1.0のときは酸化物被膜に圧縮応力がまた金属側に引張応力が生じ、P-B比<1.0のときはその逆となる。彼らの考えた酸化機構は、現在のものとは異なっているが、P-B比は、応力状態の定性的な判定に現在でも用いられている。その後多くの研究がなされ、種々の金属について、スケール被膜が成長する際には応力が生じ、それは十分検知できる程度のものであることが明らかにされている^{5)~9)}。

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表 昭和53年9月25日受付 (Received Sept. 25, 1978)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasu-hondori Amagasaki 660)

多くの金属の表面に生成するスケール被膜は、よく知られているようにアニオン又はカチオンが被膜中を拡散することにより成長する。アニオンの拡散が優勢な系では、空格子点の拡散と凝集により、酸化物が成長しうるだけの空間が被膜中に生じないとすると、応力が生じてくる現象は容易に理解できる。しかしカチオンの拡散が優勢な系では、酸化物の成長が生じるガス/酸化物被膜の界面には十分な空間があるので、応力の発生機構は前者ほど単純ではない。この点を説明するためいくつかの機構が考えられている。JAENICKEら¹³⁾は、スケール被膜中のクラックや開気孔中に新しく酸化物結晶が成長することによると考えた。RHINESら¹²⁾はクラックが生じるためにも酸化機構そのものに基く応力発生機構が必要であることを指摘し、Niの表面に成長するNiO結晶の形態観察から、結晶粒界で、新しく酸化物結晶が成長することにより応力が生じるという機構を提案している。RHINESらの示した機構は支持者が多く、耐熱鋼に生じるスケール被膜の熱間での安定性の説明などに使われている²⁰⁾。しかしHARRISら²¹⁾²²⁾は、RHINESらの示した機構の前提となつている、アニオンの拡散が結晶粒界ではカチオンより優勢となるという現象は生じにくいとし、JAENICKEら¹³⁾の機構の方がより可能性が大きいと考えている。

以上のように、酸化物成長応力の発生機構についてはまだ不明な点が残されているものの、スケール被膜に応力が作用していることは確実であると考えられる。鉄及び鋼の場合には、酸化鉄と鉄の体積比すなわち前述のPilling & Bedworth比はFeOで1.78、Fe₃O₄で2.1と1より大きい²³⁾ので、スケール被膜には圧縮応力がまた鉄側には引張応力が作用する。この応力状態は、片面の酸化を防止したら旋状の鉄箔を酸化することにより、ENGELL¹⁹⁾らによつて実験的に確かめられている。

酸化物成長応力は、金属のクリープ挙動¹²⁾¹⁷⁾や、片面だけを酸化した場合の試験片の変形挙動¹⁹⁾などから測定されている。しかしこれらの方法を本研究の目的である熱間圧延中に生じる2次スケール被膜に適用することは酸化が短時間に限られることや、高温まで検討することが必要であるため困難である。そこで本研究では、酸化物成長応力などでスケール被膜に生じるとされているブリストアに着目し、その発生挙動から、被膜中の応力状態を推定した。ところで、ブリストアは酸化物成長応力のほかにも、鋼から放出されるガスや脱炭反応により生成するCOガスなどの圧力で生じることが報告²⁴⁾²⁵⁾されている。そこで、ガスによるブリストアが本実験で用いた供試鋼で生じるか否かの検討も行つた。また、熱

応力も影響すると考えられたので、実際の2次スケールの生成条件にほぼ一致させた冷却条件で冷却しつつ酸化を行い、ブリストア発生挙動を検討した。

このような検討と併せて、SHEPPARDら³⁾の方法に準じた方法で、水流ジェットによるスケール被膜の剥離性を調べ、被膜中の応力状態とデスケリング性との関連について検討した。

2. 実 験

供試鋼としては Table 1 に化学組成を示すリムド鋼を主として用いた。熱間圧延中に生成する2次スケールを対象とするので、800~1250°Cで約200sまでの範囲で生じるスケールについて以下の調査を行つた。

2.1 スケール被膜の成長速度とマイクロ構造

被膜の成長速度を次の方法で調べた。20×10×3mmの鋼片を切出し試験片とした。表面を600番までの研磨紙で研磨し、石油エーテルで脱脂洗浄した。酸化実験には、石英ガラス管を炉芯管とし、真空加熱のできる装置を用いた。10⁻³Torr程度に真空度を保ちながら、試験片を950, 1000, 1050, 1100, 1150°Cまで昇温した。その後炉内に空気を送り込み、それぞれの温度で30, 60, 90, 120, 150s酸化した。酸化終了後炉内を再び真空にし、室温まで冷却した。これらの試験片について、酸化増量を測定し、スケール被膜の成長速度を求めた。

上記試験片及び上記の方法で酸化し室温までの冷却を大気中で行つた試験片について、マイクロ観察、X線回折によりスケール被膜の構造を調べた。

2.2 ブリストア発生挙動の観察

(1) ブリストア発生原因の検討

鋼中から放出されるガス(H₂など)や脱炭反応で生成するCOガスなどでブリストアが生じると報告²⁴⁾²⁵⁾されている。そこで本研究で用いた供試材に、ガスが原因となつてブリストアが生じるか否か確かめるために、リムド鋼に加えCが0.001以下の純鉄を用いて検討した。10⁻⁴Torr程度の真空中で900°Cまで昇温し、60min保持した後に空気中で酸化し、ブリストアの発生挙動を比較観察した。用いた試験片は50×50×3mmである。

Table 1. Chemical compositions of examined rimmed steel (%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr
0.08	0.01	0.36	0.008	0.020	0.05	0.02

(2) 等温酸化時のプリスター発生挙動

ミルスケール被膜を塩酸で除去した熱延鋼板から、50×50×3 mm の大きさに試験片を切出した。所定の温度に保持した管状電気炉内に試験片を挿入し加熱した。炉内には Ar ガスを流し、試験片の表面を厚さ 0.6 mm の冷延鋼板で覆い、昇温中に生じる酸化を防いだ。炉芯管の両端は耐火物でふたをし、一方のふたにあけた約 5 mmφ の穴から内部を観察した。試験片の温度は、0.2 mmφ の 13%PR 熱電対を表面に融着し、測定した。所定の温度に昇温後、Ar ガスをとめ、炉ふたをはずして炉内を空気と置換した。再び炉ふたをし、覆いの冷延鋼板に付着せしめたニクロム線をひつぱり覆いをはずし、酸化を開始した。酸化中の炉温は P. I. D. 式温度制御装置で±3°C に制御した。

(3) 冷却中酸化時におけるプリスター発生挙動

上記の方法で所定の温度まで試験片を加熱後、炉外に試験片を取り出し空冷しながら酸化した。それにより、熱応力が作用する場合のプリスター発生挙動を観察した。100×100 mm の試験片を用い、厚さを 3, 10, 20, 30 mm に変えて冷却速度を変化させた。

以上の観察に加え、酸化中の試験片の表面に部分的にアルゴンガスを吹きつけて局部的に冷却し、熱応力の影響をより顕著にすることを試みた。

2.3 水流ジェットによるスケール被膜の剝離挙動

100×100×30mm の試験片を用い前記の加熱方法で所定の温度まで加熱した。その後 Fig. 1 に示す水流ジェット噴射装置にセットし、そこで覆いの冷延鋼板を除去し、酸化を開始した。所定の時間酸化後、試験片の表面に所定の圧力の水流ジェットを噴射しスケール被膜の剝離状況を観察した。水流ジェットの噴射に用いたノズルは、市販の広角円形全面撒水型スプレーノズルである。試験片の直上約 110 mm の位置にノズルをセットし、試験片の全面に水流ジェットがほぼ均一に当たるようにした。製造現場では 100~250 kg/cm² の水流ジェットが用いられているが、そのような高圧水流ジェットを得る設備がなかつたので、本実験では Fig. 1 の装置の限界である 15 kg/cm² まで検討することとし、1, 5, 15, kg

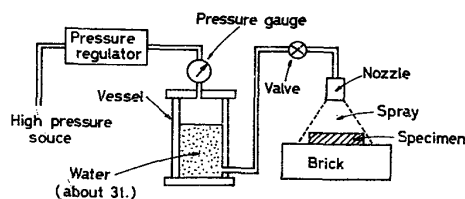


Fig. 1. Diagram of experiment on the removals of scale films.

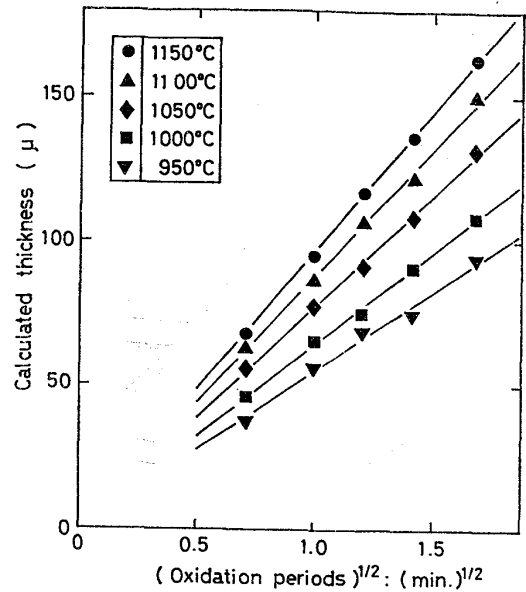


Fig. 2. Relation between the thickness of scale films and the oxidation periods.

/cm² の水圧で実験した。

3. 実験結果

3.1 スケール被膜の成長速度とマイクロ構造

酸化増量の測定値から算出したスケール被膜の厚さと酸化時間の関係を Fig. 2 に示す。スケール被膜はすべて FeO (Wüstite) と仮定し、Wüstite の密度を 5.7 (g/cm³)²⁶ として計算した。950~1150°C における 30~180 s の短時間での酸化でも、スケール被膜の成長はよく知られたパラボリック則に従っていた。マイクロ観察から求めたスケール被膜の厚さは Fig. 2 の計算結果とほぼ一致した。

酸化後大気中で冷却した試験片のスケール被膜は、従来の結果¹⁾²⁾と一致して Fe/FeO/Fe₃O₄/α-Fe₂O₃ の層状構造であつた。Photo. 1 に代表例として 1000, 1100°C でそれぞれ 60 s 酸化することによつて得られたスケール被膜のマイクロ組織を示す。α-Fe₂O₃ 層は薄く、被膜の大部分は FeO および Fe₃O₄ であつた。酸化温度が高いほど、FeO 層の割合が増加していた。

3.2 スケール被膜のプリスター発生挙動

真空焼鈍に引き続き 900°C で酸化を行つた純鉄の外観を Photo. 2 に示す。リムド鋼の場合も純鉄と同様にスケール被膜にはプリスターが発生した。両者のプリスター発生過程は、後述する真空焼鈍を行つていない供試材の場合と同様であり、酸化後約 25~30 s 経過した時点で供試材の一部にプリスターが発生しはじめ、それらはその後成長した。このことから鋼から放出されるガス

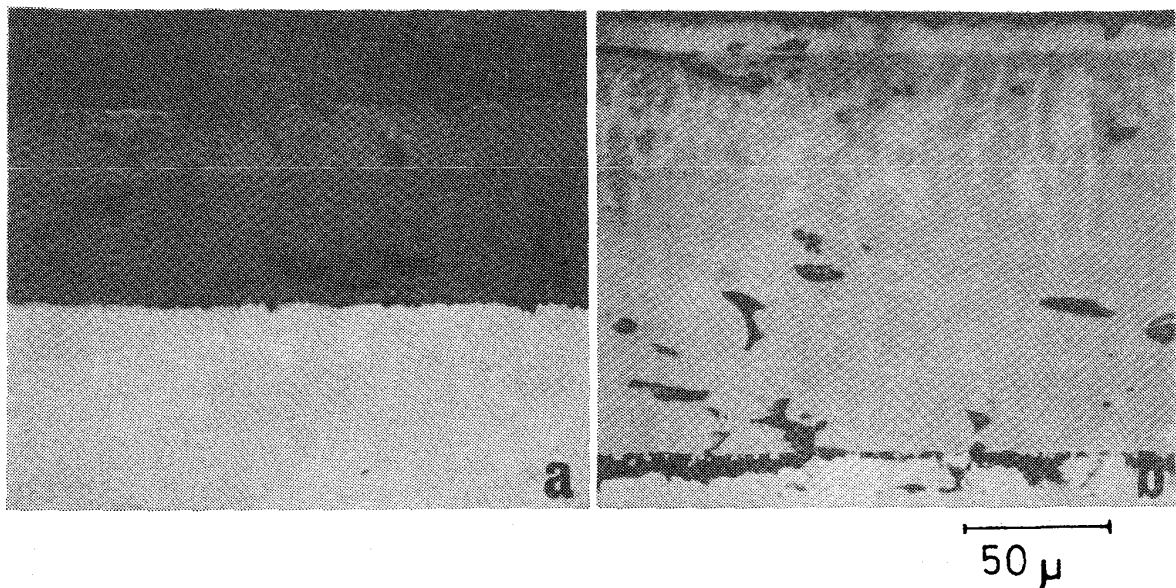


Photo. 1. Microstructures of scale films of rimmed steel.

a : oxidized at 1000°C for 60 s.

b : oxidized at 1100°C for 120 s.

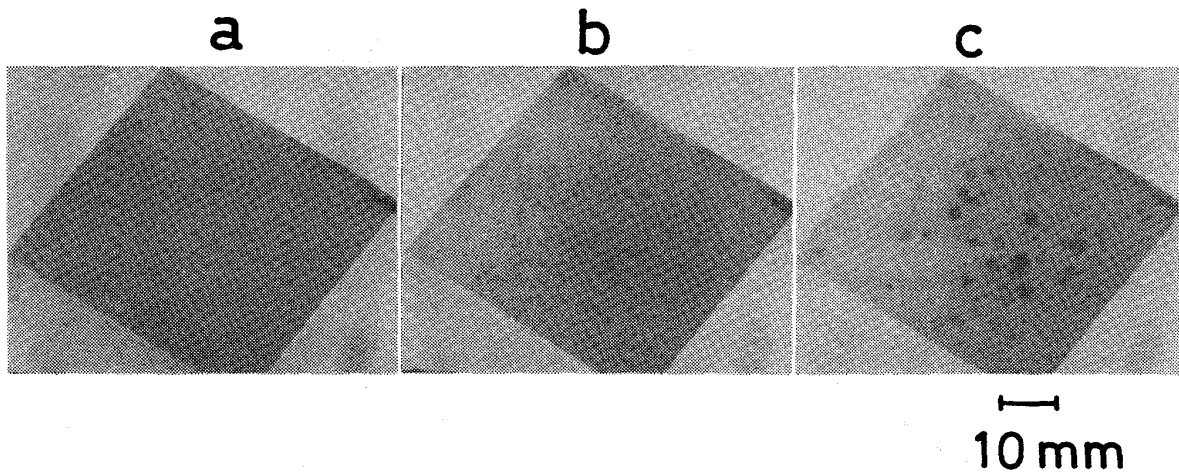


Photo. 2. Blistering of scale films of pure iron oxidized at 900°C for 15 s (a), 25 s (b), and 40 s (c) in air after the heat treatment in vacuum at 900°C.

はブリストアの主要原因ではないことがわかり、また純鉄とリムド鋼との比較から、脱炭により生じるガスも主要原因ではないことがわかった。鋼板で覆いをし、加熱した試験片の場合ブリストアは酸化を開始してから一定時間経過した後に生じ、この時間は温度により変化した。ブリストア発生過程の1例として、1054°Cから冷却しながら酸化した試験片の例をPhoto. 3に示す。この場合には、酸化開始から約8s後にブリストアが発生した。ブリストアは多数の斑点として、出現した。個々のブリストアは出現後すみやかに成長し、隣接したブリストアと合体することによって、さらに大きく成長した。成長速度は、時間とともに小さくなった。

ブリストアを断面から観察すると、スケール被膜は鋼

との界面で剥離していた。ブリストアとなった被膜は、剥離が生じる前に密着していた鋼に比べ伸びており、最も発達したブリストアでは伸びは約7%であった。大部分のブリストアでは、内部の鋼表面には青又は薄茶色の干渉色状の薄いスケールが生じていた。ブリストアを損傷しないように注意して冷却した場合には、スケール被膜がほとんど生じていない白色の表面であった。これらのことから、ブリストアの発生及び成長時には、スケール被膜は、損傷をほとんど受けずに、変形しうることがわかった。

酸化開始からブリストア発生までの時間を測定した。等温酸化では、Fig. 3に示す結果となった。ブリストア発生までの時間は±5sの範囲ではほぼ一定であった。

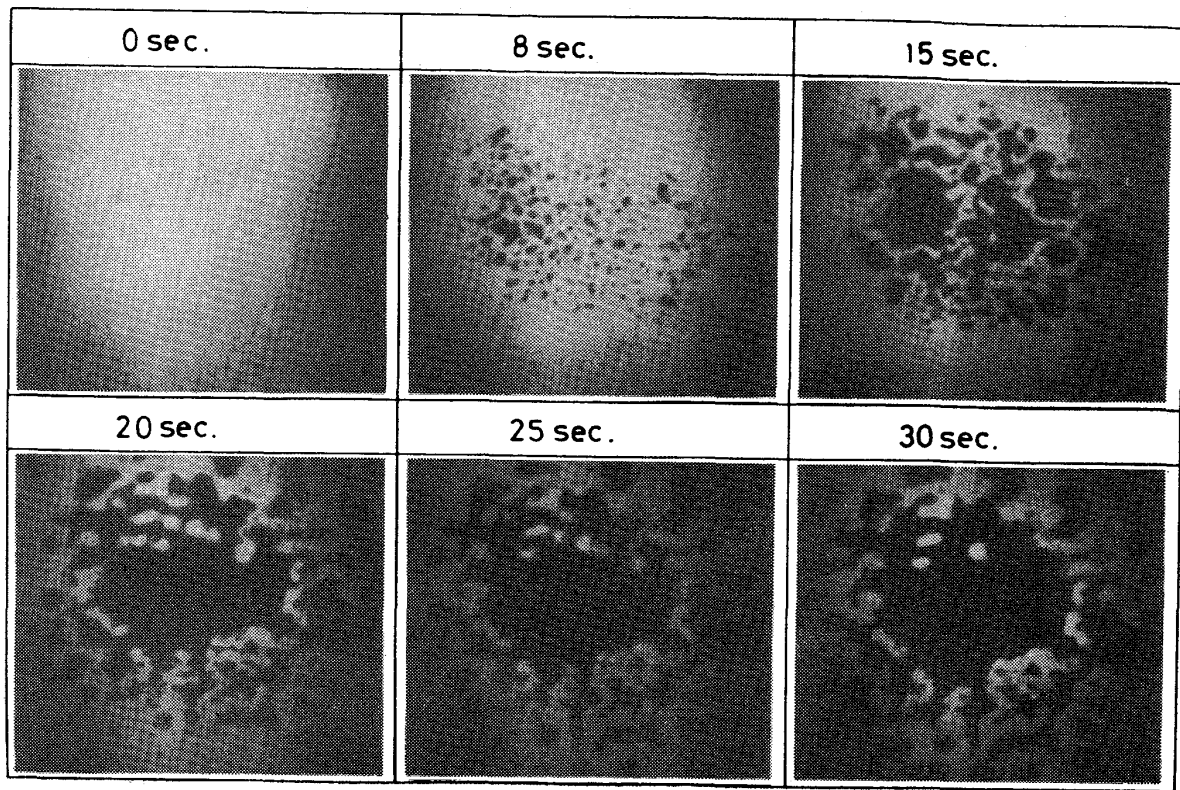


Photo. 3. Blistering of scale film during the air cooling from 1054°C.

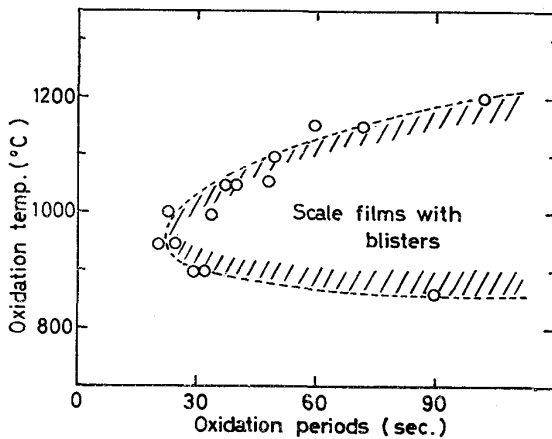


Fig. 3. Blistering behaviours of scale films at the isothermal oxidation.

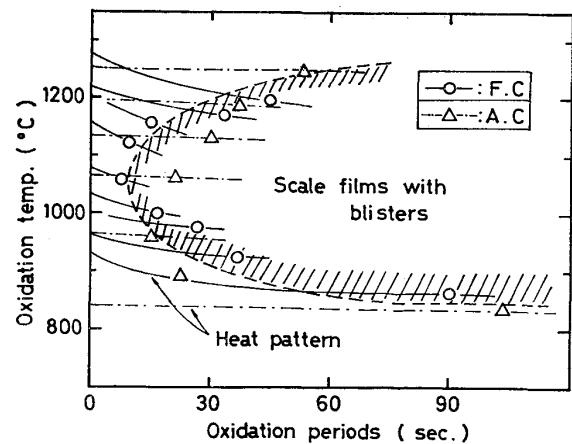


Fig. 4. Blistering behaviours of scale films at the oxidation during the cooling.

Fig. 3 に示すように、等温酸化では 950~1000°C で、プリスター発生までの時間が最も短かつた。この温度範囲をはずれると、プリスター発生までの時間は長くなつた。850°C 以下及び 1250°C 以上ではプリスターは生じなかつた。等温酸化の場合でも、プリスター発生の状況は Photo. 3 の場合と同様であつた。発生後の成長は 950~1000°C が他の温度よりすみやかであつた。

950~1250°C から放冷しながら酸化した場合のプリ

スター発生状況を Fig. 4 に示す。Fig. 3 の結果と比較すると、冷却しながら酸化した場合には、等温酸化に比べ、プリスター発生までの時間が短くなり、かつプリスターの生じる温度範囲も拡がることわかつた。また、最も短時間でプリスターが生じる温度範囲が 1000~1150°C となつた。これらの発生挙動の変化は、プリスターを生じしめる応力として熱応力が更に加わることによると考えられた。

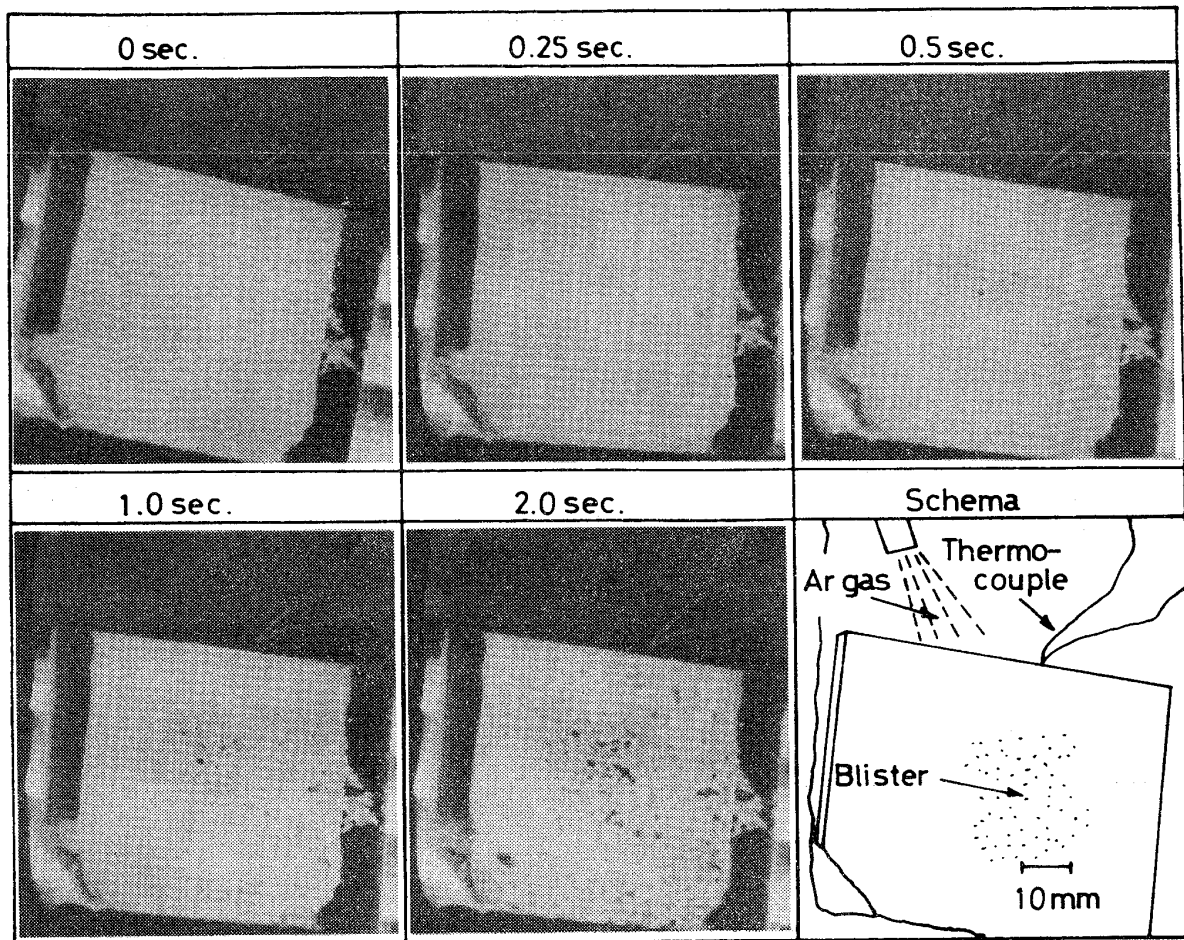


Photo. 4. Blistering of scale films by Ar gas blowing after the oxidation at 1200°C for 10 s.

熱応力の作用をより顕著にするために、プリスターが生じていないスケール被膜の 1 部に Ar ガスを吹きつけ、局部的に被膜を冷却してみた。Photo. 4 に 1200°C で 10 s 酸化後 Ar ガスを吹きつけた際の状況を示す。ガスを吹きつけてから約 0.25 s 後には、ガスが直接当たっている部分にプリスターが生じた。プリスターは、時間とともに数を増し、かつ発生範囲が拡がり、約 2 s 後には試験片の全面にわたってプリスターが生じた。このような挙動は、酸化開始温度を 850~1250°C に変えた場合にも同様であった。以上の結果から、プリスターの発生には熱応力の影響も大きいことがわかった。

本実験では、試験片の昇温中に生じる酸化を防ぐため冷延鋼板で覆う方法を採用した。試験片の表面に接しており、酸化温度から大気中を室温まで放冷した被覆鋼板の表面には、約 1 μ のスケール被膜が生じていた。このスケールは、Fig. 2 に示した酸化速度から推定するとほとんどが冷却中に生成したと考えられる。したがって加熱中において試験片の表面にはスケール被膜がほとんど生じていなかったと考えられる。

3.3 水流ジェットによるスケール被膜の剥離性

1, 4, 15 kg/cm² の水流ジェットによるスケール被膜の剥離実験結果を Fig. 5 に示す。水圧が 4, 15 kg/cm² と高く、噴射速度の大きい水流ジェットでは、Fig. 3 に示したプリスター発生領域にほぼ一致する領域で、スケール被膜がよく剥離した。この場合には、プリスター化した被膜のみならず鋼と密着している被膜も容易に剥離した。プリスター化した被膜は、衝突する水流ジェットにより壊されて流し去られたが、密着している被膜では、水流が当たると部分的な被膜の浮き上がりが生じ、次に水流ジェットでこの部分が壊されて流し去られた。水流ジェットにより剥離した部分の周辺では、次々にスケールの剥離と浮き上がりが生じ、表面から除去されていった。このような過程により、100×100 mm の試験片では、水流ジェットの噴射後およそ 0.3~0.5 s でスケール被膜はすべて除去された。

プリスターが生じていない密着した被膜で覆われた試験片では、4, 15 kg/cm² の水流ジェットによる剥離は生じにくかった。この場合には、まったく剥離が生じないか又はごく小部分の剥離が生じるだけであった。

1 kg/cm² の水流ジェットでは、前者とは異なつた挙

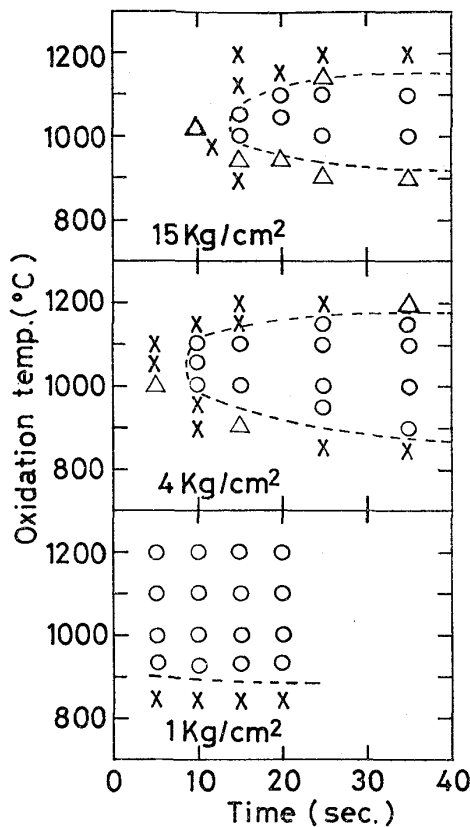


Fig. 5. Hydraulic removabilities of scale films by the water jets with the nozzle pressure of 15, 4 and 1 kg/cm². (○: good; △: slightly bad, ×: bad)

動が観察された。この場合、噴射されるジェットの水滴は高圧力のものより大きく、このような水滴がスケール被膜に当たると、ブリストア化した被膜では前述のように剝離が容易に進行した。更に、4, 15 kg/cm² の圧力で、水流がそれぞれ約 150 ml/s, 約 600 ml/s の水流ジェットでは剝離が生じにくかった密着したスケール被膜でも容易に剝離した。この場合には、水滴が当たった場所のスケール被膜が、鋼から剥れて浮き上がり、次に水流によつて、流し去られた。1 kg/cm² の水流ジェットでは、噴射水量が約 70 ml/s と少ないので、スケール被膜の除去にはおよそ 1~3 s と高圧水流ジェットよりは長時間を要した。

4. 考 察

4.1 ブリストアの発生原因について

スケール被膜にブリストアが発生する現象についての観察結果をまとめると次のようになる。

(1) ブリストアは鋼から放出されるガスや、脱炭により生じる CO, CO₂ ガスをできるだけおさえた条件下でも発生する。

(2) ブリストアの発生には酸化温度の影響が大きい

く、特定の温度範囲で発生しやすい。

(3) 酸化中における温度変化の影響も大きく、ブリストア発生温度範囲が拡がりかつ短時間で発生するようになる。

ブリストアはこれまで酸化物成長応力がスケール被膜に作用していることの証拠として指摘されたり、鋼から放出されるガスや脱炭時に生じるガスなどの内圧によつて生じる²⁴⁾²⁵⁾などと考えられてきた。しかし(1)の結果は、ガスによるという考え方を間接的ではあるが否定しているし、またガス説に従えばガスの発生そのものも(2)および(3)のような温度、時間特性を示すと考える必要があるが、ガス発生がこのような特性を有して生じることが考えにくいので、ガスによつてブリストアが生じるという考えを積極的に支持する結果は本研究では得られなかつた。結局、供試材であるリムド鋼ではガスによつてブリストアが生じるのではなく、よく知られた酸化物成長応力や熱応力によつて生じると考えられる。

4.2 ブリストアの発生機構について

酸化物成長応力はその作用により金属側に生じるクリープの観察¹²⁾¹⁷⁾や、片面を Ag や Au で保護した試験片に生じる変形挙動の観察¹⁹⁾などから測定されている。しかし本研究で検討した2次スケールの場合には短時間での現象であるので前者の方法で応力を調べることは困難であるし、温度が高いため後者の方法でも困難である。したがつて定性的にでも応力の状態を推定するため、本研究ではブリストアの発生挙動に着目している。ところで応力の状態を推定するためにはブリストア発生メカニズムを知る必要がある。しかるにメカニズムについては報告がほとんどなく、まったく不明である。そこで定性的ではあるが、以下にそのメカニズムについて考察してみる。

鋼に密着しているスケール被膜がブリストアとなるためには、被膜を鋼から剝離せしめるのに十分なだけの応力が作用し被膜の剝離が生じることと、被膜の変形が生じることが必要である。したがつてブリストアの発生には、主に駆動力たる応力と被膜の密着性及び塑性変形性の3つが関係すると考えられる。しかるに応力については前述のように十分には解明されておらず、後者の2つの要因についてもよくわかっているとはいえない。しかし、鋼とスケール被膜との密着性については酸化温度が高くなるほど大きくなるとの報告²⁷⁾があり、また塑性変形性については、スケールを構成する3種の酸化鉄のうち FeO は高温で塑性変形することが知られている²⁸⁾。そこで、少し大胆すぎるかも知れないが、ここでは密着性および塑性変形性の両者が酸化温度とともに増大する

と仮定し、応力がどのような状態となつた場合にプリスターが生じるか考察してみる。

まず酸化温度が変化しない等温酸化の場合について考えてみる。この場合は酸化物成長応力だけが被膜に作用する場合である。この応力は酸化物と金属の体積の差異に基いて生じる⁴⁾ものである。酸化速度が大なるほどすなわち高温ほど発達が速いと考えられる。しかし上述の仮定により高温になると被膜の塑性変形が生じやすいため、被膜の変形により応力が緩和され、ある温度以上では応力は温度の増加とともに逆に小さくなると推定される。このように考えると、プリスターの温度による発生挙動の変化は Fig. 6 によつて説明できると考えられる。Fig. 6 に示したメカニズムは、被膜に作用する応力が時間 t_1 , t_2 , t_3 とともに図のように変化し、応力が密着力を越えたときにプリスターが生じるというものである。このメカニズムでは酸化開始からの時間が同じでも、温度によつて応力の大きさが異なるため、密着力が大きくなるまでの時間に差が生じ、特定の温度範囲でプリスターが生じやすくなるので Fig. 3 の観察結果が説明できる。大気中酸化の場合、上述の応力の発達および緩和機構で生じる応力が最大となる温度は、Fig. 3 の結果から $950\sim 1000^\circ\text{C}$ と考えられる。

冷却しながら酸化を行つた場合には、酸化物成長応力に加えて熱応力の作用を考える必要がある。冷却時にはスケール被膜中や鋼中に温度の勾配が生じ、そのため実際には複雑な熱応力が生じてくると予想される。しかし被膜の剝離が鋼/FeO 層の界面で生じることから、ここでは現象を簡単化するためこの界面に限定して考えてみる。界面では鋼と FeO の温度は等しいので、ある温度でスケール被膜が生成した後一定の温度だけ冷却されたとすると、両者の収縮の度合が異なるため界面に熱応力が生じることになる。GORTONら²⁸⁾は高温 X 線回折で FeO 及び $\gamma\text{-Fe}$ の熱膨張を測定している。それによると $920\sim 1070^\circ\text{C}$ での $\gamma\text{-Fe}$ の熱膨張係数は 19.1×10^{-6}

$^\circ\text{C}^{-1}$ であり、 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ での FeO の熱膨張係数は $14.0\sim 14.1 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ である。このことから $\gamma\text{-Fe}$ の方が収縮量は大きいことがわかる。冷却後も両者が密着を保つているとすると、鋼側に引張応力がまた FeO 側に圧縮応力が作用することになる。すなわち、界面には酸化物成長応力と同種の応力が重畳して作用することになる。このような状況が冷却時に生じるため、Fig. 4 に示すプリスター発生挙動になると考えられる。

以上、スケール被膜の密着性と塑性変形性の両者が温度の増大に伴つて増大するという現在知られている知見から推察される最も確かと思われる仮定をもとにして、応力がどのような状態になれば Fig. 3 および Fig. 4 に示した結果が説明できるか考えてきた。スケール被膜の密着性や塑性変形性などについて詳細な知見が欠如しているため十分には考察できなかったが、基本的には Fig. 6 に示す結果に集約されると考えられた。スケール被膜の基本的性質に関する研究が今後進展することを望むものである。

4.3 スケールの状態と水流ジェットによる剝離性

プリスターが 1 部にでも生じた試験片では、水流ジェットによりスケール被膜が容易に剝離した。このことから、スケール被膜の状態とデスケーリング性とは密接に関連していることがわかる。プリスターが生じ始めた状態では、密着を保つている被膜でも Fig. 6 に示すように、内部応力と密着力とはほぼ釣合つた状態に近いと考えられ、剝離が生じる寸前の状態と考えられる。このような状態のスケール被膜に水流ジェットが噴射されれば、更に熱応力が作用するので、剝離が容易に生じ、デスケーリングが容易に進行するものと考えられる。

水圧の高い水流ジェットでは、Fig. 5 に示すように、プリスターの生成していない密着している被膜の剝離が生じにくかつた。この場合には、スケールを剝離しやすくする酸化物成長応力が未発達の状態で急冷されるため剝離しにくいと考えられる。しかし 1 kg/cm^2 の低圧水流ジェットでは、このようなスケール被膜でも剝離が良好に進行することから、被膜の剝離に有効に作用する応力の発達が冷却の方法で変化し、剝離挙動が異なつてくると考えられた。

SEPPARDら³⁾は、電気炉内でスケール被膜を生成させ、本実験と同様の水流ジェットで剝離挙動を調べている。彼らは、スケール被膜/鋼の界面での剝離と、垂直方向のひび割の発生により、スケール被膜がチップ状となり、これが水流により流されることによつてデスケーリングが進行すると報告している。本実験で観察された挙動も、彼らとほぼ同様の過程であるといえよう。彼ら

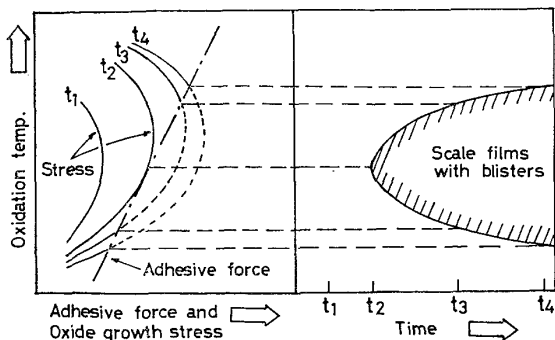


Fig. 6. Schematic illustrations of blistering behaviours at the isothermal oxidation.

は、スケールの剝離に対して酸化物成長応力の影響が大きいことを示唆しているが、本実験により、およそのことが明らかになつたと考えられる。

ホットストリップミルなどでは、2次スケールのデスケーリングを $100\sim 250\text{ kg/cm}^2$ の高圧水流ジェットで行っている。このような場合には水流ジェットにより生じる機械的な応力も剝離に寄与すると考えられるが、スケール被膜は、条件さえよければ、Fig. 5 に示すように、実機の約 $1/10$ の圧力で十分除去可能である。実機においてもこのような領域を活用してデスケーリングを行うのが有利であると考えられる。

5. 結 言

熱間圧延中に生成する2次スケール被膜を対象に、熱間における性状及び水流ジェットによる剝離性について検討した。リムド鋼を供試材とし $950\sim 1150^\circ\text{C}$ での約 180 s 以内におけるスケール被膜の成長速度を調べるとともに、 $800\sim 1250^\circ\text{C}$ での被膜に生じるプリスターの生成挙動を観察し、被膜に作用する酸化物成長応力及び熱応力の状況を推定した。また $1, 4, 15\text{ kg/cm}^2$ の水流ジェットによるスケール被膜の剝離挙動を調べ、被膜の状態と剝離性との関連を明らかにした。得られた結果は次のようにまとめられる。

(1) 被膜の成長速度とマイクロ構造

約 180 s 以内に生成するスケール被膜も、よく知られている $\text{Fe/FeO/Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の層状構造であり、成長はパラボリック則に従っている。

(2) プリスターの生成

等温酸化では、約 $850\sim 1200^\circ\text{C}$ でプリスターが発生する。このうち $950\sim 1000^\circ\text{C}$ で最もプリスターが生じやすい。プリスターは、よく知られている酸化物成長応力により生じると考えられる。

圧延過程のように、冷却中に酸化が生じる場合には、熱応力の影響を受け、プリスターが生じやすくなる。

(3) 水流ジェットによる剝離性

スケール被膜に作用する応力の状態と剝離性には関係があり、プリスターが生じると、よく剝離するようになる。

おわりに、本研究の発表を許可された住友金属工業(株)取締役中央技術研究所長小田尚輝博士に深謝するとともに、いろいろな御助言と御指導を賜った同研究所副所長白岩俊男博士に深甚なる謝意を表す。

文 献

- 1) O. KUBACHAWOSKI and B. E. HOPKINS: "Oxidation of Metals and Alloys" (1953) London
- 2) K. HAUFFE: "Oxidation of Metals", (1965) New York
- 3) T. SHEPPARD and W. M. STEEN: JISI (1970) p. 797
- 4) N. B. PILLING and R. E. BEDWORTH: J. Inst. Metals. 29 (1923) p. 529
- 5) U. R. EVANS: Inst. Metals Symp. on Internal Stresses in Metals and Alloys (1947) p. 219
- 6) D. D. DANKOV and P. V. CHURAEV: Dokl. Akad. Nauk SSSR 73, (1950) p. 1221
- 7) D. L. DOUGALASS: Oxid. Metals 1 (1969) p. 127
- 8) J. STRINGER: Corros. Sci. 10 (1970) p. 513
- 9) R. E. PAWEL and J. J. CABELL: Acta Metall. 14 (1966) p. 1827
- 10) W. K. APPLEBY and R. F. TYLECOTE: Corros. Sci, 10 (1970) p. 325
- 11) C. ROY and B. BURGESS: Oxid. Metals 2 (1970) p. 235
- 12) F. N. RHINES and J. S. WOLF: Metall. Trans, 1 (1970) p. 1701
- 13) W. JAENICKE, S. LEISTIKOW and A. STADLER: J. Electrochem. Soc. 111 (1964) p. 1031
- 14) W. J. MOORE: J. Chem. Phys. 21 (1953) p. 1117
- 15) R. DARRAS, D. LECLERCQ and R. DAVID: J. Nucl. Mat. 8 (1963) p. 23
- 16) J. STRINGER: J. less-common Metals, 16 (1968) p. 55
- 17) J. D. NODEN, C. J. KNIGHTS and M. W. THOMAS: Brit Corros. J. 3 (1968) p. 47
- 18) J. E. ANTILL, M. J. BENNETT, G. H. CHAFFEY, K. A. PEAKALL and J. B. WARBURTON: J. Nucl. Mat, 36 (1970) p. 1
- 19) H. ENGELL et al: Acta Metall, 5 (1957) p. 695
- 20) F. A. GOLIGHTLY, F. H. STOOT and G. C. WOOD: Oxid. Metals, 10 (1976) p. 163
- 21) J. E. HARRIS: Acta. Met. 26 (1978) p. 1033
- 22) M. V. SPEIGHT and J. E. HARRIS: Acta Met. 26 (1978) p. 1043
- 23) 金属便覧 (金属学会編): (1971) p. 1586 [丸善]
- 24) 相山正考: "金属材料の加熱と酸化" (1955) p. 68 [誠文堂新光社]
- 25) S. MODIN and E. THOLANDER: Jern Kont Ann. 144 (1960) p. 813
- 26) G. V. SAMSONOV: "The Oxide Hand book" (1973) p. 34 [IFI/PLENUM New York-Washington-London]
- 27) C. W. TUCK and J. BARLOW: Iron. Steel, (1972) p. 31
- 28) A. T. GORTON, G. BITSIANES and T. L. JOSEPH: Trans. Met. Soc. AIME. 233 (1965) p. 233