

鑄片の表面ワレ部に発生する酸化物析出層の生成機構

草野 昭彦*・三隅 秀幸*²・原田 慎三*³

The Mechanism of the Internal Oxidation Layer along the Surface Crack on the Slab

Akihiko KUSANO, Hideyuki MISUMI and Sinzō HARADA

Synopsis : When surface cracks on continuous casted slab were observed by a microscope, internal oxidation layers were sometimes present along the cracks. These layers that were called subscales were paid attention. The subscale was formed in steam atmosphere in laboratory for considering of the generated mechanism of the surface crack.

The results are summarized as follows,

- (1) The subscale was the internal oxidation layer where the generated rate of scale was greatly reduced.
- (2) The thickness of the subscale depended on the temperature and the time, and that was calculated by the internal oxidation theory.
- (3) The type and the diameter of particles in the subscale also depended on the temperature.
- (4) Therefore, the surface crack formed temperature and position in the continuous caster were able to decide by the observation of the subscale.

Key words : continuous casting ; oxidation ; carbon steel ; surface crack ; steam atmosphere ; subscale ; scale.

1. 緒言

連鑄材の鑄片表面には熱応力、機械的な力に起因するヨコワレ、タテワレ、ヒビワレ等のワレ疵が発生する。これらのワレの生成機構については、種々の研究がなされ、その防止策が考えられているが、未だ完全に解決されたとは言えない。

実在のワレサンプルを顕微鏡で観察すると、ワレの付近にはサブスケールと呼ばれる酸化物の析出層が存在しているサンプルが多い。またサブスケールの厚みおよびその有無はワレの種類によっても異なっている。そのため、このサブスケールに着目し、その生成機構を究明すれば、表面ワレの生成機構、特に連鑄機内での発生位置を推定しうる有力な手段になると考えられる。

サブスケールの生成機構については、非鉄金属を中心として種々の研究報告¹⁾²⁾がなされているが、鋼のワレ部分のサブスケールに関しては、論及されていない。

それ故、本研究では、引張試験機によりワレ疵を作成して、実験的に水蒸気雰囲気中でサブスケールを生成させ、サブスケールの生成機構を定量的に考察した。その結果、ワレ部におけるサブスケールの生成機構がほぼ判明し、連鑄材の表面ワレの連鑄機内の発生位置を推定する一手段となりうる事が判明したので報告する。

2. 試験方法

雰囲気調整の出来る横型電気抵抗炉により、温度、時間、雰囲気の種類等の条件下でサブスケールを実験的に生成させた。

2・1 試験装置

試験装置の概略図をFig. 1に示す。ステンレス製の反応管(89φ×1000)を使用した。また雰囲気調整のため、水滴下用のビューレットおよび空気を送る管を装備した。温度はSCR(シリコン制御整流素子)を用いた指差式温度制御により土

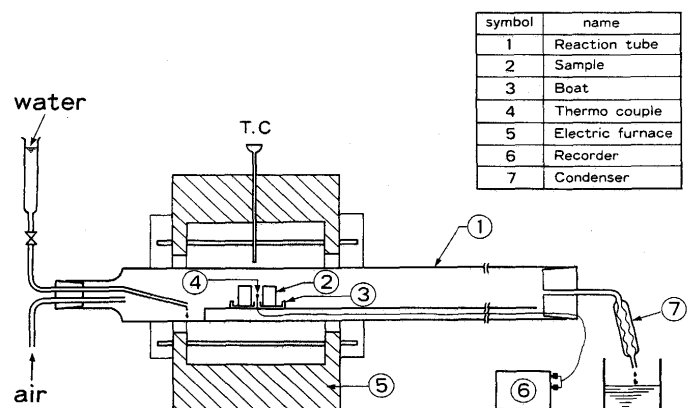


Fig. 1. Experimental apparatus.

平成6年2月28日受付 平成6年10月14日受理 (Received on Feb. 28, 1994; Accepted on Oct. 14, 1994)

* 新日本製鉄(株)光製鉄所 (Hikari Works, Nippon Steel Corp., 3434 Shimata Hikari 743)

* 2 新日本製鉄(株)大分技術研究部 (Oita R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

* 3 産業振興(株)(元新日本製鉄(株)大分技術研究部) (The Sangyo Shinko Co., Ltd., Formerly Oita R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

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

C	Si	Mn	Al
0.149	0.159	0.49	0.017

Table 2. Experimental condition.

Temperature (°C)	800, 850, 900, 1050, 1250		
Time (min)	30, 60, 120, 180		
Flow rate of mixed gas	Run No.	Water(ml/min)	Air(ml/min)
	1	30	0
	2	30	100
	3	30	700

2°Cにて制御した。

2・2 サンプル

一般の炭素鋼であり、Table 1 にその成分を示す。サンプル内にワレを生成する方法として引張試験機を利用した。すなわち、試験片を引っ張る途中、ワレが発生した瞬間に停止し、サンプルを10mm中に切り出した。

2・3 試験条件

Table 2 に試験条件を示す。雰囲気条件は、一定速度で滴下した水量と空気量で調整した。水量と空気量の比率は30：0，30：100，30：700の3水準を選んだ。

2・4 サンプルの冷却法

炉からサンプルを取り出し、反応管出口部にてアルゴンガスを吹付け、冷却した。

2・5 調査項目および測定方法

試験サンプルのワレ疵部を、鋳片表面に対して垂直に切断し、顕微鏡にて鋳片表面のスケールおよびワレ近傍に存在する酸化物の析出層（以下サブスケールと称す）をワレの深さ方向に沿って観察した。スケール厚は鋳片サンプルの表面に発生しているスケールの厚みを任意の場所で10点測定し、また、サブスケール厚は所定の場所で5点を測定し、いずれもその平均値を測定値とした(Fig. 2, Table 3 参照)。また、サブスケール内にある任意の20個の析出物の直径を測定し、その平均値を析出物の大きさとした。

3. 試験結果

3・1 試験サンプルの外観と酸化速度

水蒸気100%の雰囲気において加熱した試験サンプル(人

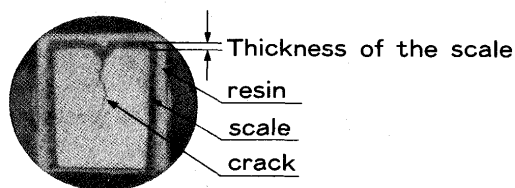


Fig. 2. Appearance of samples.

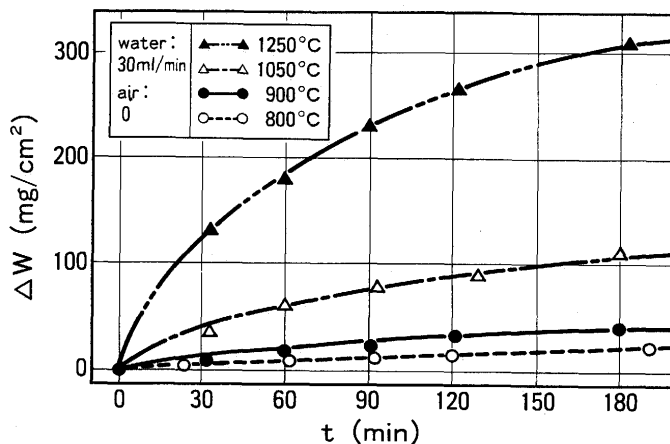


Fig. 3. Relationship between the holding time and the increased weight.

工ワレ疵)の断面切断写真をFig. 2 に示す。サンプルの酸化重量増加量(ΔW)を求め、保定時間(t)との関係をFig. 3 に示した。ΔWとtとの関係は放物線の関係であり、酸化速度に関しては他の研究¹⁵⁾と同様、放物線則が成り立っている。

3・2 サブスケールの厚み

鋳片の表面よりワレの深さ方向に対して、ワレの開口巾、サブスケール厚の測定結果として、水蒸気中(1250°C×3時間)の結果をFig. 4 に示す。サブスケール厚は、ワレの開口巾が300μm以下においてほぼ一定となる。また1つのワレに沿って観察したサブスケールの顕微鏡写真をFig. 5 に示す。これらの観察結果を要約すると下記の結果となる。

- (1) 試料の表面にはサブスケールはほとんどない。
- (2) ワレの開口巾の大きい「幹」の部分においては、サブスケール厚は一定でなく、入口に近いほどサブスケール厚は小である。しかし、ワレ開口巾が小さい末端部ではサブスケール厚はほぼ一定となる。
- (3) ワレの開口巾の小さい「枝」の部分では、サブスケール厚はほぼ一定である。

800~1250°Cの温度域での観察の結果、各試験条件におけるサブスケール厚として「1250°Cではワレの先端部の開口

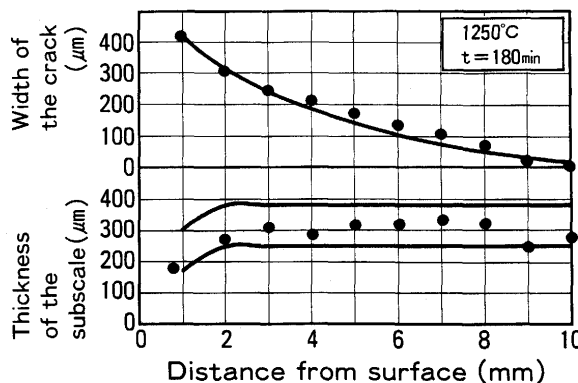
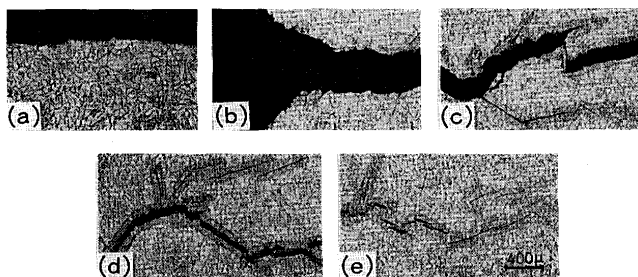


Fig. 4. The thickness of the subscale along the crack.



(a) Surface of sample
 (b) The entrance part of crack
 (c) The trunk part (d). The bough part
 (e) The twig part

Fig. 5. Photographs of subscale along the crack at 1050°C.

巾200 μ m以下, 1050°Cでは5 μ m, 800~900°Cでは3 μ m以下のワレに生じたサブスケール厚」を測定した。

Table 3. Types of subscale.

type	Illustration	explanation
A		(1) The particles are not observed by a microscope of 400 magnifications. (2) The boundary line of layer between the precipitate layer and steel bulk is clearly observed. (3) ξ is the thickness of subscale.
B		(1) A few particles are observed. (2) The boundary line of layer is clearly observed.
C		(1) Many larger particles are observed. (2) The boundary line of layer is clearly observed.
D		(1) Many larger particles are observed. (2) The boundary line of layer is indistinct.

3・3 サブスケールのタイプ

サブスケールを顕微鏡下で見ると、4つのタイプに分けられる。Table 3にタイプ別の特徴を示し、Fig. 6にその顕微鏡写真を示す。100倍では析出物が見られない場合でも、倍率をあげることにより、サブスケール内には析出物が見つけられる。このサブスケールのタイプは雰囲気条件とは関係なく温度と密接な関係があり、Fig. 7に示すようにDタイプは1250°C, Cタイプは1050°C, A, Bタイプは900°C以下にそれぞれ対応する。また、内部における析出物の大きさに注目し、温度と析出物の平均粒径との関係を示したのがFig. 8である。温度が高くなるほどサブスケール内の析出物の粒径は大きくなる。

このようにサブスケールのタイプおよび析出物の大きさを測定することによりおよそのサブスケール生成温度が推定出来る。

3・4 サブスケール内析出物の同定

サブスケール内の析出物の大きさは0.2~0.7 μ m程度の微

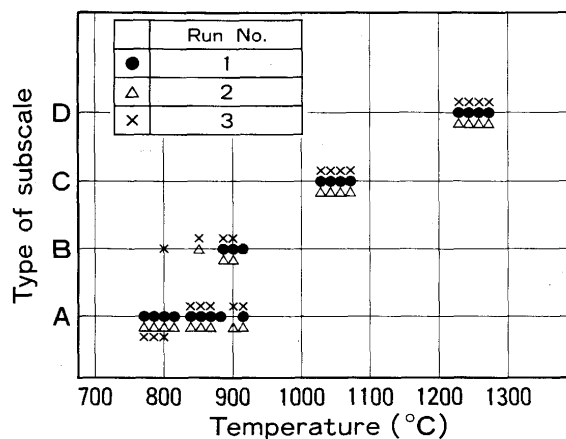
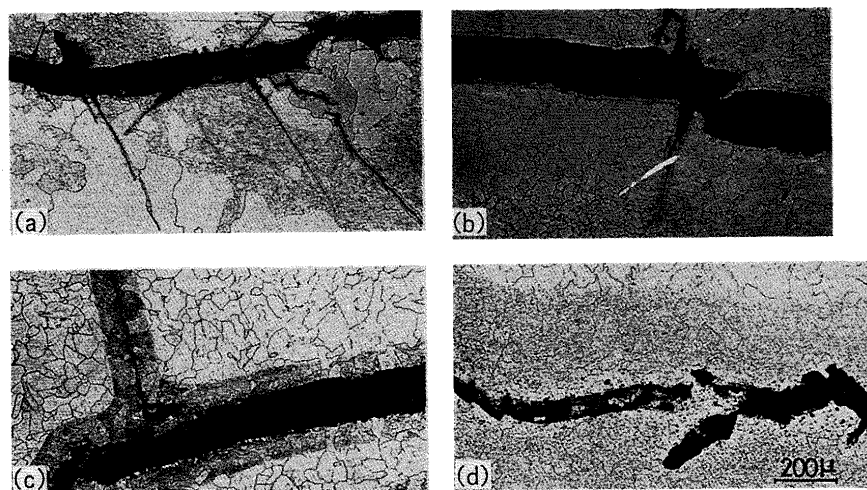


Fig. 7. Relationship between the type of subscale and temperature.



(a) Type of A (800°C) (b) Type of B (900°C)
 (c) Type of C (1050°C) (d) Type of D (1250°C)

Fig. 6. Types of subscale.

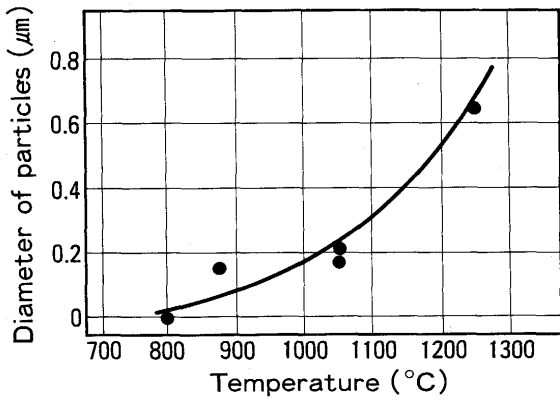


Fig. 8. Relationship between the diameter of particles in the subscale and temperature.

粒子である。この粒子の組成を知るため粒子をレプリカ法により抽出し、電子線回析とEPMAによって同定した。その結果は、 $2(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ であった。

4. 考察

4.1 過去の研究結果の整理

内部酸化については、C.Wagnerを中心に種々の研究結果^{1)~5)}が発表されている。また、鋼のスケールの生成機構についても多くの研究⁶⁾⁹⁾¹⁰⁾がなされている。サブスケールの生成機構を考えるにあたって、これらの文献を整理してみた。

4.1.1 サブスケール

C.Wagner¹⁾²⁾は内部酸化モデルから、内部酸化量を表現する式を導き出した。

$$N_o \cdot D_o = \frac{\nu N_B \xi (\xi - X)}{2t \cdot F [\xi/2 \cdot (D_B \cdot t)^{1/2}]} \dots\dots\dots (1)$$

ただし

$$F(u) = \pi^{1/2} \cdot u e^{u^2} \cdot \text{erf}(u) = 1 - \frac{1}{2u^2} + \frac{3}{4u^4} + \dots\dots\dots (2)$$

- ξ ; メタルスケール界面からのサブスケール厚(mm)
- X ; 酸化によりスケールになった地鉄厚み(mm)
- N_o ; メタルスケール界面での酸素濃度(mass%)
- N_B ; 鉄中のB成分の濃度(mass%)
- D_o ; 鉄中の酸素の拡散定数(mm²/s)
- D_B ; 鉄中のB成分の拡散定数(mm²/s)
- ν ; B成分の酸化物形態をBO _{ν} とする
- t ; 時間(s)

この(1)式を使うとサブスケール厚 ξ を計算することが可能である。

4.1.2 スケール

三吉ら⁶⁾の研究結果より酸化によりスケールになった地鉄の厚み(X)は下式(3)(4)で計算出来る。

$$X = \ell \times \frac{\rho_{\text{FeO}}}{\rho_{\text{Fe}}} \times \frac{56}{72} = 0.555\ell \dots\dots\dots (3)$$

$$\ell^2 = \frac{k \cdot t}{3600} \left[\frac{1}{d_{\text{FeO}}} \times \frac{M_{\text{FeO}}}{M_o} \right]^2 \dots\dots\dots (4)$$

- ρ_{FeO} ; FeOの比重(≒5.57)
- ρ_{Fe} ; Feの比重(≒7.8)
- d_{FeO} ; FeOの密度(mg/cm³)
- M_{FeO} ; FeOの分子量
- M_o ; Oの原子量
- k ; 酸化速度定数(mg²/cm⁴・H)
- X ; スケールになった地鉄厚み(mm)
- ℓ ; スケール厚(mm)

4.2 サブスケールの厚み

4.2.1 本研究での考え方

C.Wagnerにより導かれたサブスケール厚に関する式(1)(2)および三吉らのスケールの生成厚に関する式(3)(4)を同時に解くと、鋼中のサブスケールの厚みが計算で求められる。

しかし、(1)(3)式を同時に数学的に解くことは難しいので、簡単化のため次のような仮定をおいて考えることにした。

[仮定] サブスケール厚(ξ)=スケールの生成界面が進行しない($X=0$)と考えた場合のサブスケール厚(ξ_t)=スケールになった地鉄の厚み(X)

この仮定より

$$\xi = \xi_t - X \dots\dots\dots (5)$$

となる。ここでサブスケール内の析出物はシリケートであるので、下記の鋼中における物理定数を使って ξ_t を算出した。

$$D_o = 2.14 \exp(-17.5 \times 10^3 / RT)^{\gamma} \quad (\gamma - \text{Fe})$$

$$D_o = 0.24 \exp(-10.1 \times 10^3 / RT)^{\alpha} \quad (\alpha - \text{Fe})$$

$$D_B = D_{\text{Si}} = 0.73 \exp(-52.7 \times 10^3 / RT)^{\delta}$$

$$N_o = 0.0002 \sim 0.0017\% \quad (\text{Fe-O系状態図})^{\eta}$$

$$N_B = N_{\text{Si}} \approx 0.20\% \quad (\text{サンプル分析値})$$

$$\nu = 2 \quad (\text{SiO}_2 \text{と想定})$$

上記の物理定数より、(1)(2)式における u を計算すると800~1250°Cの温度範囲において $u=28\sim40$ となる。従って $1/2u^2 \approx 5.5 \times 10^{-4} \ll 1$ となり(2)式の第2項以下は実験誤差内において省略出来て、 $F(u) \approx 1$ となる。

従って、 ξ_t は(1)式より

$$\xi_t = \left[\frac{2N_o D_o t}{\nu N_B} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (6)$$

となる。それ故、本研究では顕微鏡下で観察されるサブスケール厚(ξ)を(5)(6)式でもって考察した。

4.2.2 サブスケール厚の計算値と実測値の対応

(6)式による計算結果と実測値との対応を加熱時間180分

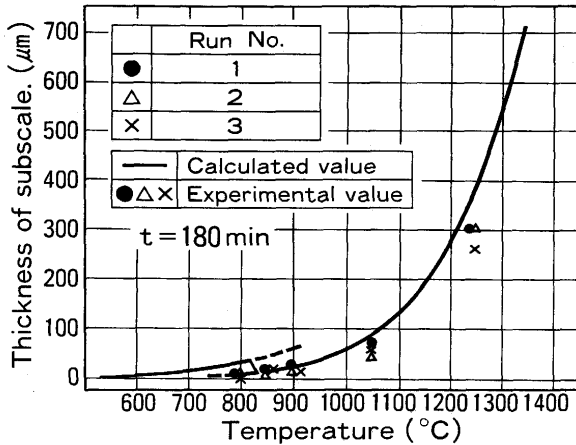


Fig. 9. Relationship between the temperature and the thickness of subscale.

についてFig. 9に示す。ワレ部のサブスケール厚は、雰囲気中のPO₂に関係なく計算値ε₁に比べやや小さいがほぼ一致している。

測定値が計算値に比べやや小さくなる理由は、X=0としてサブスケール厚を測定しているためと推定され、その誤差をワレ開口巾およびε₁の実測値より計算すると約5%程度となる。尚、計算値は800°C近傍にて不連続曲線となるが、これはDo, Noのα, γ相における差のためである。

以上のことから、Wagnerらのサブスケール生成モデルは鋼においても成立し、ワレ開口巾が小さい場合には、スケールによる侵蝕量を零とした(6)式のε₁に測定誤差内において一致する。

4.3 スケールの厚み

4.3.1 スケール厚みの計算

800~1250°Cの水蒸気中でのスケール組成はFeOである。FeOは室温までの過程でFe₃O₄に変態する。そのため冷却後のサンプルに生じているスケール厚は変態量を補正しなければならない。

O.Kabaschewskiら⁴⁾の値を使うと、その補正式は(7)式となる。

$$L = \{1.77(1-\alpha) + 2.10 \cdot \alpha\} \cdot \ell / 1.77 \dots (7)$$

- L ; 冷却後のスケール厚(mm)
- ℓ ; 変態が生じない場合のFeOのスケール厚(mm)
- α ; FeOのFe₃O₄への変態割合

サンプルの変態量をX線回析により測定した結果、約40%がFe₃O₄に変態していてサンプルが完全に急冷されていないことがわかった。そのためα=0.40を(7)式に代入し、スケール厚(L)を求めた。

$$L = (0.6 + 1.19 \times 0.4) \ell = 1.08 \ell \dots (8)$$

4.3.2 酸化速度定数の決定

酸化速度に関しては、放物線則が成立する。

$$\Delta W^2 = kt \dots (9)$$

このk値は一般に放物線速度定数(酸化速度定数)と呼ばれている。

今回の試験において、k値を求め、1/Tとの関係をFig.10に示した。今回の試験結果より

$$\log k = -0.91 \times 10^4 / T + 10.53 \dots (10)$$

となる。

4.3.3 計算値と実測値との対応

(10)式より各温度に対するkの値が計算出来るので(4)および(8)式を用いてスケール厚(L)を計算し、Fig.11に実測値とともに示した。実測値の方が計算値に比べやや大きい、測定誤差を考慮すれば実測値と計算値はほぼ一致し、三吉らのモデルが正しいことが判明した。

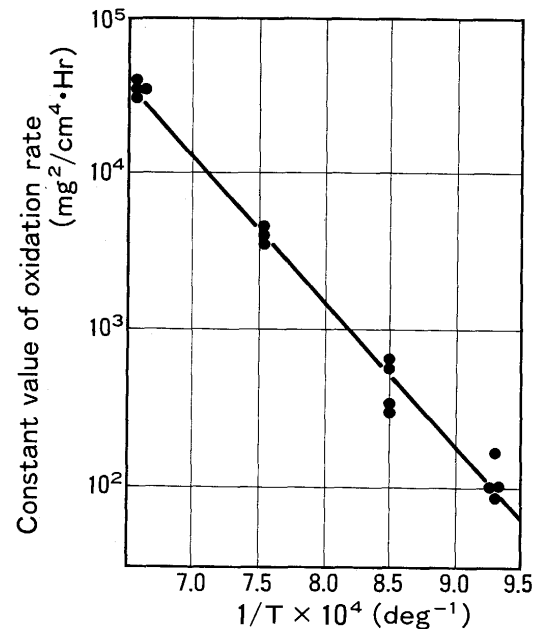


Fig.10. Effect of temperature on the constant value of oxidation rate.

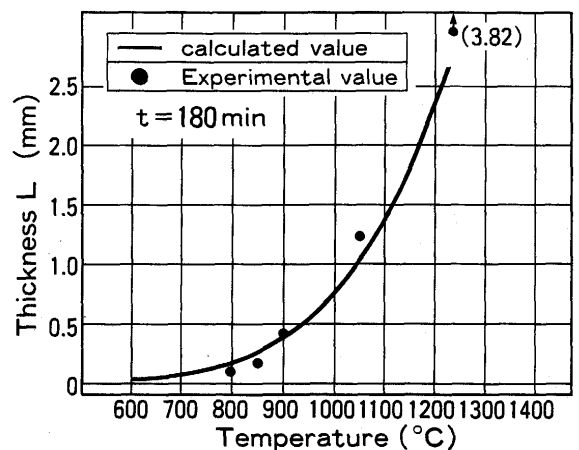


Fig.11. Relationship between the temperature and the thickness of the scale after cooling.

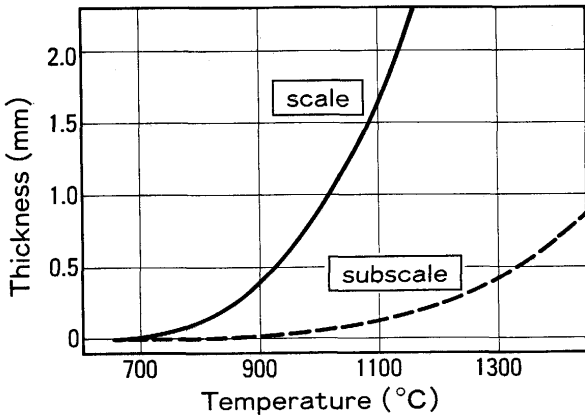


Fig.12. Comparison with the thickness of scale and subscale for 180 minutes.

4・4 ワレ部分におけるサブスケールの生成機構

4・4・1 サブスケールとスケール生成速度の比較

サブスケールの生成速度(6)式とスケール生成速度(8)式から、180分間に生じるそれぞれの生成量を計算して比較した結果をFig.12に示す。明らかにスケールの生成速度の方がはるかに大きい。それゆえ一般の自由表面ではサブスケールはほとんど観察されない。

4・4・2 ワレ部におけるサブスケールの存在

ワレ内面部のサブスケール厚はFig. 4に示すように開口巾が大きいものは小さく、開口巾が小さくなるに従って厚くなる。そして開口巾がある所定の値以下になるとほぼ一定の値を示す。この現象は次のように考えられる。

(1)スケール厚がワレの開口巾より小さい場合

ワレ部においてスケール、サブスケールは時間とともに発達するが、スケールの生成面が自由であるため、スケール生成速度がサブスケールの生成速度に比べて大きい。

その結果、サブスケールが生じたと考えられる地鉄はスケール化されサブスケールは存在しない。

(2)生じたスケール厚がワレ開口巾より大きい場合

スケールがワレ部をおおってしまうと、それ以上のスケールの発達も停止される。それ以後、鋼中への酸素の拡散のみが起り、その結果としてサブスケールが観測されるようになる。

この場合のサブスケール厚は、

$$\xi = \xi_0 - X$$

であり、顕微鏡で観察されるサンプルのサブスケール厚は、 $t=0$ における界面から生じたサブスケール厚より小さい。そのためワレ部の開口巾によりサブスケール厚が異なるという現象が起る。

(3)ワレの開口巾がきわめて小さい(2~3 μ m)場合

ワレの開口部がきわめて小さいため、生じたサブスケール厚に比べ酸化によりスケールになった地鉄の厚みはきわめて小さい。即ち、 $X \approx 0$ となり $\xi = \xi_0$ となる。それ故サブスケール厚は温度によりほぼ一定の厚みとなる。

以上の考察より、ワレ部のサブスケール厚を求めるには、開口巾がきわめて狭い数 μ m程度のワレ部に発生したサブスケールの厚みを測定する方が、誤差も小さく正確なサブスケール厚を測定することができる。

4・5 鋳片ワレの連鋳機内発生位置の推定方法

実在サンプルのサブスケール厚として、数 μ m程度の開口巾をもつワレ部のサブスケール厚を測定すれば、そのワレの代表サブスケール厚となる。

一方、サブスケール厚は(6)式より計算することが出来る。即ち、各温度に対し(6)式より単位時間当りのサブスケール厚を求め、連鋳機内を通過する鋳片の温度履歴と組み合わせれば、連鋳機内の各位置に対し、サブスケール厚が計算される。この計算サブスケール厚と実在のワレサンプルのサブスケール厚とを対比すれば、連鋳機内での鋳片のワレ発生位置を推定出来る。

5. まとめ

連鋳機のスラブ表面に発生する表面疵(ワレ疵)の連鋳機内の発生位置を推定する手段の1つとして、ワレ部分に発生するサブスケールの生成機構を考察した。

その結果をまとめて下記に示す。

- (1)サブスケールはスケールの生成速度がきわめて小さくなった場所に発生する内部酸化層である。
- (2)サブスケール厚は温度および時間と密接な関係があり、内部酸化モデルにより計算出来る。
- (3)サブスケール層内の析出物のタイプおよび大きさも温度に依存する。
- (4)サブスケール層の厚みおよび析出物の大きさおよび形態を測定することにより、ワレが発生した時点の温度が推定出来る。

文 献

- 1) C.Wagner: Z.Electrochem., **63** (1959), p.772
- 2) C.Wagner: Z.Metallkunde., **52** (1961), p.545
- 3) D.E.Thomas: J.Metals, **3** (1951), p.929
- 4) O.Kabaschewski and B.E.Hopkins: Oxidation of Metals and Alloys, Butterworth, (1962), p.137
- 5) 三吉康彦, 門 智; 日本金属学会誌, **31** (1967), p.481
- 6) 三吉康彦: 社内報告 (1975), 私信
- 7) J.H.Swisher and E.T.Turkdogan: Trans. Met.Soc.AIME, **239** (1967), p.426
- 8) 第3版鉄鋼便覧I (日本鉄鋼協会編), (1981), p.350 [丸善]
- 9) 中村峻之, 佐藤始夫: 鉄と鋼, **79** (1993), p.61
- 10) S.Modin: Metal Treatment and Drop Forging, **29** (1962), p.89