

# Si添加熱延鋼板の高圧水によるデスケーリング性に及ぼす鋼中Sの影響

深川 智機\*・岡田 光\*・前原 泰裕\*2

Effect of S in Steel on Hydraulic-descaling-ability in Si-added Hot-rolled Steel Sheets

Tomoki FUKAGAWA, Hikaru OKADA and Yasuhiro MAEHARA

**Synopsis :** Effect of S on red scale defect, which is often observed as abnormal red scale stripes within normal black scale matrix especially in hot-rolled Si-added steel sheets, has been studied by means of laboratory hot rolling test. It was found that the area of red scale defect on the sheet surface decreases with increasing the S content. This can be explained by the formation of the eutectic compound of FeO/FeS with the low melting point of 940°C between steel substrate and upper eutectic compound of FeO/Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> with the melting point of 1173°C, i.e., the descaling ability of the primary scale is largely improved by the existence of the liquid phase in the process. The cause of formation of only FeS without MnS at the scale/steel interface in spite of significantly high amount of 1.5%Mn, is also discussed on the basis of chemical equilibrium diagrams calculated by the thermodynamic database "MALT2".

**Key words :** scale ; red scale ; Si steel ; descaling ; oxidation ; sulfur ; manganese ; hot rolling.

## 1. 緒言

最近、自動車軽量化材料として高張力鋼板が従来以上に用いられようとしており、特に強度—延性バランスに優れたSi添加熱延鋼板の開発が進められている。

しかし、Si添加鋼板は熱間圧延時にデスケーリング不良が発生しやすく、結果として「赤スケール」と呼ばれる異常な赤色の帯状スケールが正常な黒スケールの中に発生しやすい。これを酸洗すると、赤スケール部は黒スケール部(正常部)に比べてくぼみ、表面が粗くなる<sup>1)</sup>。したがって外観が損なわれ、商品価値が劣化する。

著者らは、今までに赤スケールの再現試験<sup>2)</sup>によって赤スケール生成機構の解明を行ってきた<sup>1)2)</sup>。その結果、Si添加鋼におけるデスケーリング不良の原因は、加熱炉中においてスケール/鋼界面に生成するFeO/Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>共晶化合物であることを確認した。すなわち、比較的低融点(1173°C)の共晶化合物がFeO側と鋼側に複雑に入り組んだ形態で生成し、一旦凝固すると高温であつても強度が高く、除去し難くなるためであることを明らかにした<sup>1)2)</sup>。

一方、Si添加鋼のデスケーリング性には鋼中Sが影響し、その原因はスケール/鋼界面に生成する低融点FeO/FeS共晶化合物にあると言われている<sup>3)4)</sup>。しかし、S添加でデスケーリング性が劣化するとも<sup>3)</sup>、向上するとも<sup>4)</sup>言われ、その効果は不明確である。

また、Sを含む鋼の高温酸化スケール構造の研究は、ステンレス鋼に関して多くの研究があるが<sup>5)</sup>、普通鋼に関する研

究<sup>3)4)6)</sup>は少ない。また、SO<sub>2</sub>中の高温腐食においては、FeO/FeS共晶化合物の生成機構が提案されているが<sup>7)</sup>、本研究のようにSを鋼中に含む場合の生成機構はまだ提案されていない。

そこで本研究では、まず上述の赤スケール生成機構<sup>1)</sup>との関連に注目して、熱間圧延後の赤スケール面積に及ぼす鋼中Sの影響を明らかにする。また、Si, Mn, S含有鋼のスケール/鋼界面におけるFeSの生成機構も明らかにする。

## 2. 実験方法

Table 1 に供試鋼の化学成分を示す。S1 ~ 8 鋼はSi, S量を変え、真空溶解して得た50kg鋳塊を900°C以上の熱間鍛造で厚さ40mmに仕上げた後、スケール除去のために表面を研削して厚さ30mmとし、赤スケール再現試験用母材とした。

試験設備をFig. 1 に示す<sup>2)</sup>。この設備は、電気炉 2 基、エ

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

Steel	C	Si	Mn	S	Al	N
S1	0.093	0.53	1.52	0.0100	0.053	0.0015
S2	0.095	0.53	1.52	0.0200	0.056	0.0015
S3	0.100	0.54	1.49	0.0560	0.052	0.0024
S4	0.098	0.54	1.48	0.1100	0.051	0.0016
S5	0.100	1.62	1.53	0.0130	0.055	0.0010
S6	0.100	1.62	1.54	0.0220	0.057	0.0008
S7	0.100	1.62	1.51	0.0560	0.052	0.0012
S8	0.100	1.63	1.52	0.1100	0.052	0.0010

P<0.001% Ni: ≈0.020%

平成 6 年 9 月 30 日受付 平成 7 年 2 月 10 日受理 (Received on Sep. 30, 1994; Accepted on Feb. 10, 1995)

\* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

\* 2 住友金属工業(株)未来技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

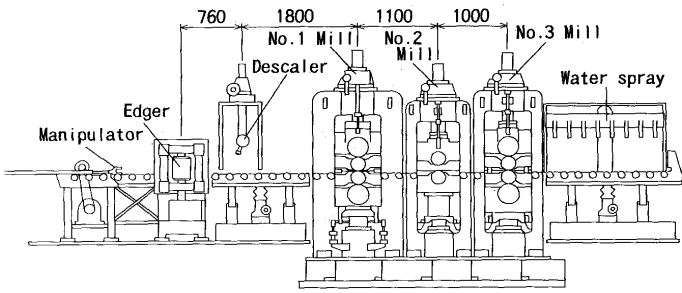


Fig. 1. Experimental apparatus for red scale reproduction test<sup>2)</sup>.

ッジャー，高圧水デスケラー，圧延機3基，水冷装置から構成されている。電気炉には77.1%N<sub>2</sub>+14.3%H<sub>2</sub>O+8.6%CO<sub>2</sub>の混合ガスを流し，実機における燃焼式加熱炉の雰囲気模している。また，高圧水デスケラーの前にロール径200mmφのエッジャーを設置し，実機におけるVSB (Vertical Scale Breaker)を模した。エッジャー，デスケラー，圧延機間はマニプレータにより試験片を0.5m/sで搬送した。高圧水デスケラーの仕様は，圧力15MPa，流量1.8l/s，スプレー開度25°，ノズルの傾斜角10°，ノズルと供試材間の垂直距離250mmとし，実機の仕様とほぼ等しくした。3基の圧延機の入出側には放射温度計を設置し，圧延前および圧延中の鋼板表面温度を測定した。圧延機は入側より4 Hi，2 Hi，4 Hiとなっており，それぞれのワークロール径は200 mm，220mm，220mmである。圧延機出側には水冷スプレーを設置し，試験終了後のスケールの状態を凍結するために試験片を水冷した。

試験方法の模式図をFig. 2に示す。まず，試験片を炉内で1220°Cまたは1260°Cに加熱(酸化)，2h保持して1次スケールを生成させた後，1次スケールを高圧水を用いてデスケリングし，30から25mm厚まで圧延した。さらに40s待機して2次スケールを発生させ，再度デスケリングを行って圧延・水冷した。また，加熱(酸化)前のスラブ表面に熱電対を溶着し，加熱炉にて1260°C×2h酸化させ，炉から抽出し，1次デスケリング直前の温度を測定したところ1147°Cであった。

一部については，赤スケール再現試験の他に1次スケールの状態を調べるためにスラブを加熱炉で酸化させた後空

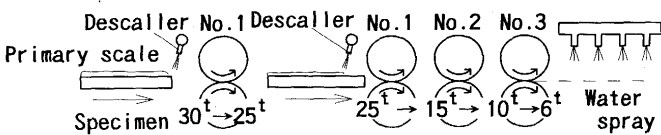


Fig. 2. Schematic illustration of an experimental procedure. The slabs were heated at 1220 or 1260°C for 2h in an atmosphere of 77.1% N<sub>2</sub>+14.3% H<sub>2</sub>O+8.6% CO<sub>2</sub>. After 1 pass rolling, the slabs were oxidized in air for 40s before the secondary descaling. Descaling pressure was 15MPa.

冷した。それらのスケール/鋼界面について，光学顕微鏡観察，SEM(反射電子像)観察，TEM観察，EPMAによる元素分析を行った。

### 3. 結果

#### 3・1 赤スケール面積率に及ぼす鋼中Sの影響

Fig. 3は0.5%Si鋼をベース鋼としてS量を変えたS1~4鋼を1220°Cで加熱(酸化)後，赤スケール再現試験を行った

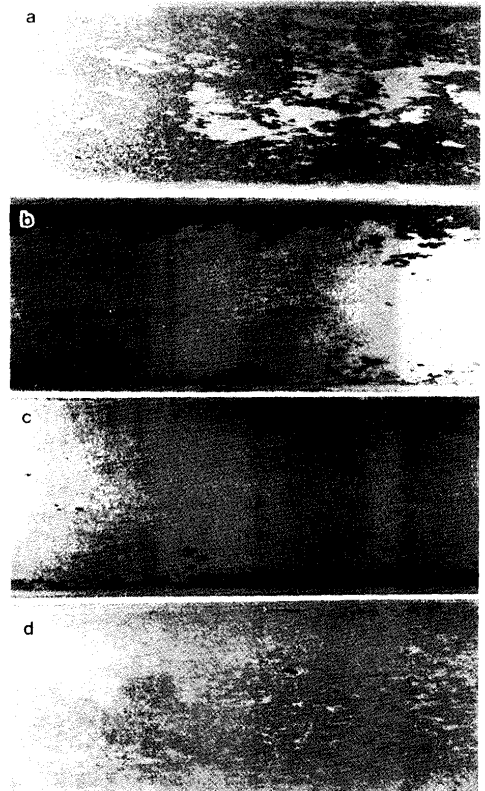


Fig. 3. Effect of S on the appearance of 0.1%C-0.5%Si-1.5%Mn-0.02%Ni steel sheets after red scale reproduction test. The slabs were oxidized at 1220°C for 2h before hot rolling. S(wt%) (a)Steel 1: 0.010 (b)Steel 2: 0.020 (c)Steel 3: 0.055 (d)Steel 4: 0.110

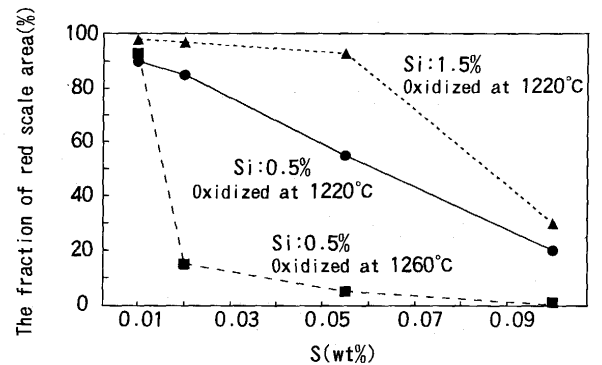


Fig. 4. Effect of Si, S and oxidation temperature on the fraction of red scale area after reproduction tests.

後の鋼板表面性状である。S量の増加と共に赤スケールの面積率が減少していく様子がわかる。Fig. 4は赤スケール再現試験後の赤スケール面積率に及ぼすSi量, S量およびスラブ加熱温度(酸化温度)の影響をまとめたものである。S量の増加と共に赤スケール面積率が減少する。その度合いはSi量が高いほど小さく, スラブ加熱温度(酸化温度)が高いほど大きいことがわかる。

一方, Sの増量は熱間脆化を招くことが良く知られているが<sup>8)</sup>, 今回用いた高Mn鋼ではMnがMnSとしてSを固定するので, 全く熱間割れは認められなかった。

### 3・2 スケール構造に及ぼす鋼中Sの影響

Fig. 5にスケール/鋼界面近傍におけるSEM観察および主な元素の面分析結果を示す。FeO/Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>共晶に加えて, FeO/鋼界面もしくはFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/鋼界面に硫化物の存在が認められた。また, 内部酸化物はコントラストの異なる2つの部分からなり, Mnの富化部分とMn, Siの同時富化部分が存在することがわかった。さらに, それぞれの元素に関して, 各相の定量分析を行った結果をFig. 6に示す。Sは白っぽい④番の相に濃化している。ただし, この中のMn量は少なく, ほぼFeとSからなることがわかる。Mnは内部酸化物⑤番に多く濃化している。内部酸化物を抽出レプリカで採取し, TEM観察を行った結果, Fig. 7に示すように, (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>であることが判明した。このことより, Mn, Si

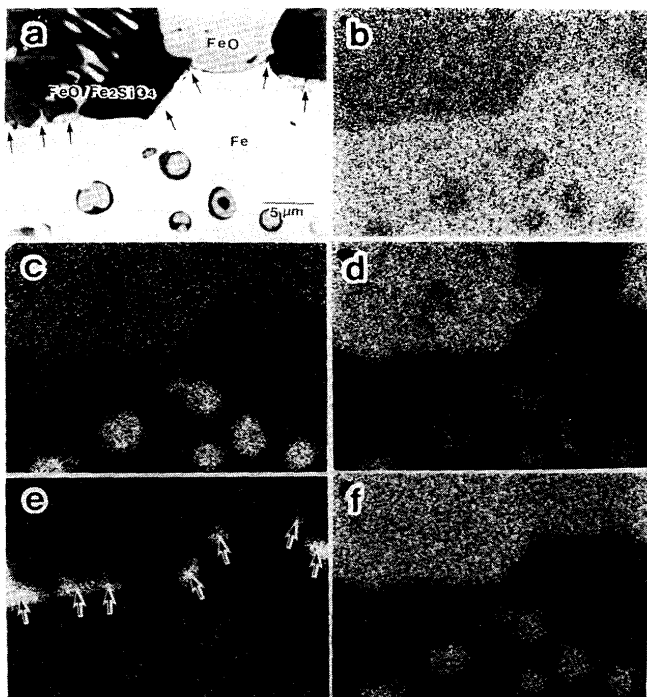
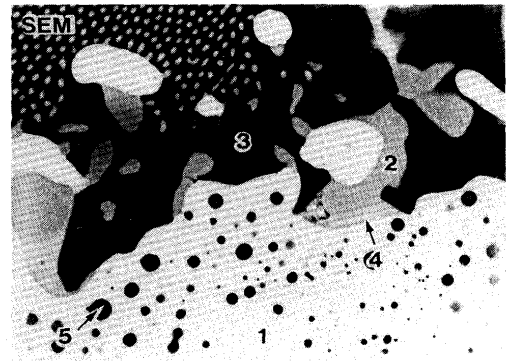


Fig. 5. Back scattered electron, Fe, Mn, Si and S-K $\alpha$  images near the scale/steel interface of 1.5%Si-0.1%S steel oxidized at 1220°C for 2h.

(a)SEM micrograph. (b)Fe-K $\alpha$  image.  
(c)Mn-K $\alpha$  image. (d)Si-K $\alpha$  image.  
(e)S-K $\alpha$  image. (f)O-K $\alpha$  image.



	(wt%)				
	①Steel	②FeO	③Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	④FeS	⑤(Fe, Mn) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Fe	96.00	98.02	74.38	71.99	51.08
Mn	1.36	1.53	2.49	0.53	19.12
Si	1.64	0.38	23.00	0.05	29.63
S	0.07	0.07	0.12	27.44	0.17

Fig. 6. SEM micrograph and EPMA analysis of each phase near the scale/steel interface of 1.5%Si-0.1%S steel oxidized at 1220°C for 2h.

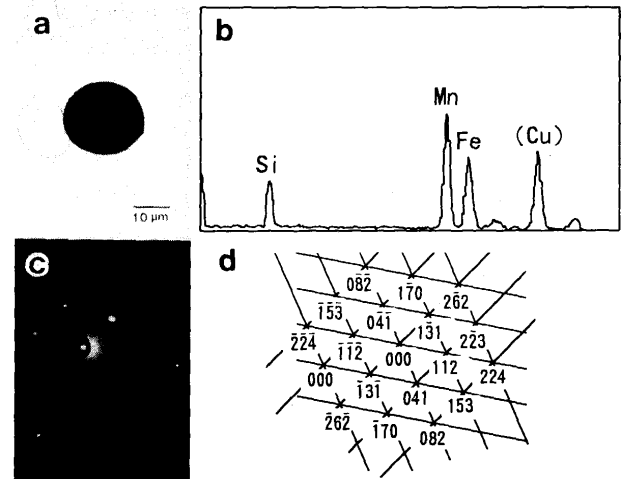


Fig. 7. Identification of internal oxides.

(a)TEM micrograph.  
(b)EDX spectrum.  
(c)Electron diffraction pattern.  
(d)Schematic representation of (c), showing (Mn, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

の同時富化部分はこの化合物であると考えられる。また, Mnだけの富化部分は(Fe, Mn)Oであろう。

以上より, Fig. 6の①~⑤の相を推定すると, ①鋼, ②FeO, ③Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ④FeS, ⑤(Fe, Mn)O/(Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>と判断される。

### 3・3 スケール構造に及ぼす加熱温度の影響

Fig. 8に, 異なる温度で加熱(酸化)後の0.5%Si鋼のスケール/鋼界面付近における断面組織を示す。1260°C加熱材の方が1220°C加熱材よりも内部酸化が深く進行しており, 内部酸化物の大きさも大きい。また, 界面の凹凸が激しい。

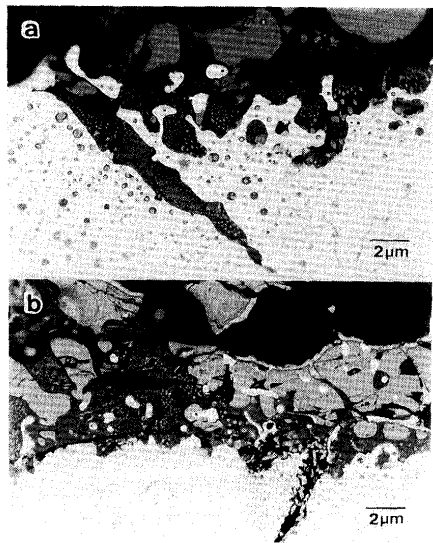


Fig. 8. Effect of oxidation temperature on internal oxidation near the scale/steel interface of 0.5%Si-0.020%S steels. (a)Oxidized at 1260°C for 2h. (b)Oxidized at 1220°C for 2h.

### 4. 考察

#### 4・1 Sの存在状態に関する熱力学的考察

FeSを生成したSは鋼中に存在するMnSから供給されたと考えるのが妥当である。このようなSの存在状態について熱力学計算ソフトMALT 2<sup>9)</sup>で計算した化学平衡図による考察を行った。

まず、1220°CにおけるMn-S-OおよびMn-Si-S-O系化学平衡図をFig. 9に示す。横軸は酸素分圧、縦軸は硫黄分圧である。Mnの活量は重量%を原子%になおしたそのままの値を用い、 $\log a_{Mn} = -1.83$ とした。これはFe-Mn間の相互作用が小さく、Fe-Si間の相互作用に比べて1/100程度であるからである<sup>10)</sup>。また、Siの活量を $\log a_{Si} = -5.12$ として計算した。これらの図はMnSは酸素分圧がある量を越えると分解し、MnOまたはMn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>となることを示している(矢印)。

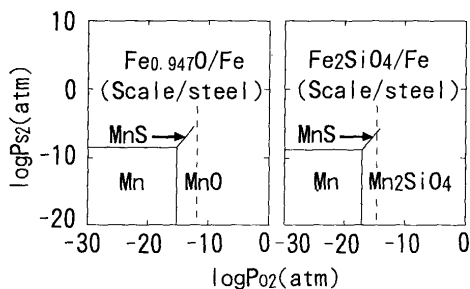


Fig. 9. Chemical diagram in Mn-Si-S-O system at 1220°C calculated by MALT2.  $\log a_{Mn} = -1.83$  (Mn: 1.5wt%)  $\log a_{Si} = -5.12$  (Si: 1.5wt%) Arrows show that MnS decomposes with O<sub>2</sub> partial pressure and it becomes MnO or Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> in the steel just below the scale.

また、この反応はスケール/鋼界面に相当するFe<sub>0.947</sub>O/FeまたはFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/Feの平衡酸素分圧(破線)よりも低酸素分圧側で生じることがわかる。したがって、鋼の表面近傍において、酸素によるMnSの分解反応が起こっていると考えられ、実験結果とも一致する。なお、ここで用いた鋼中におけるSiの活量、 $\log a_{Si} = -5.12$ はSi量を1.5wt%として下記の式で計算した<sup>11)</sup>。

$$\log a_{Si} = \log(\text{Si(at\%)}) + \log f_{Si}^{\text{Fe-Si}} \dots\dots\dots (1)$$

$$\log f_{Si}^{\text{Fe-Si}} = -4540/T - 0.549 \dots\dots\dots (2)$$

Fig.10に鋼の表面近傍におけるMnSの分解反応の模式図を示す。

次に、MnSの分解反応で発生し、スケール/鋼界面に達したSの状態について議論する。Fig.11は1220°CにおけるFe-S-OおよびFe-Si-S-O系化学平衡図である。Siの活量は $\log a_{Si} = -5.14$ として計算した。この計算では、SiO<sub>2</sub>が生成してもすぐにFeOと反応してFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>になるとした。この図からスケール/鋼界面、すなわちFeO/FeまたはFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/Fe界面における硫黄分圧の上昇(矢印)でFeSが生成することがわかる。

FeSが生成するために必要な硫黄分圧はMnSが生成する

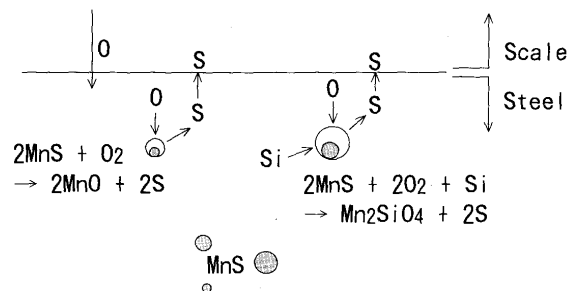


Fig. 10. Schematic illustration of decomposition reaction of MnS in the steel just below the scale.

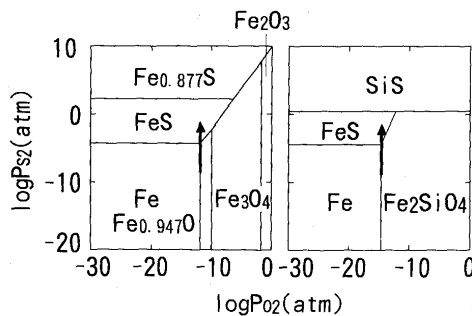


Fig. 11. Chemical diagram in Fe-S-O and Fe-Si-S-O system at 1220°C calculated except for SiO<sub>2</sub> by MALT2.  $\log a_{Si} = -5.12$  (Si: 1.5wt%) Arrows show that FeS forms with S<sub>2</sub> partial pressure at the FeO/Fe or Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/Fe equilibrium O<sub>2</sub> partial pressure corresponding to the scale/steel interface.

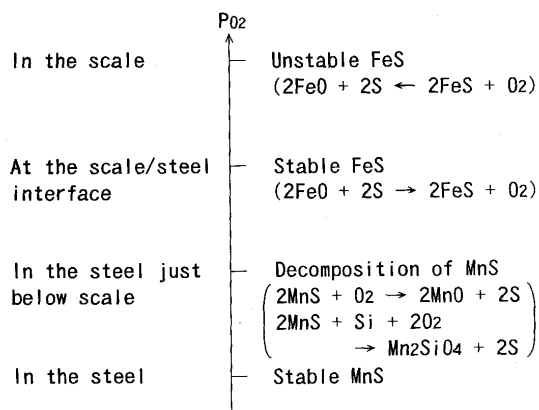
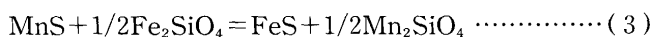


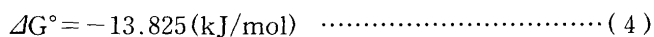
Fig. 12. Summary of the compound of S near the scale/steel interface.

ための硫黄分圧よりも高い。したがって、MnSの分解で生成した硫黄分圧ではFeSは生成し得ない。これは、内部酸化物(Fe, Mn)O/(Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の周囲にはFeSが存在しないことと対応すると考えられる。FeSが生成するためには多数のMnSの分解で生成したSが1カ所に集まらなければならない。Sは溶融状態のFeO/Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>共晶化合物中に入っていく、加熱炉抽出後の冷却時にFeO, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が晶出の後、FeSとして晶出する。

ここで、考慮しなければならないのは、スケール/鋼界面においてMnSとFeSのどちらが安定かという問題である。下記の反応を考えると、



1220°Cでは、



となり、反応は右に進行する。これはMnがSiと共に複合酸化物を作って安定化するためと考えられる。

実際には各化合物どうしがお互いに固溶しており、正確な取り扱いが極めて困難である。しかし、高Mn鋼であってもスケール/鋼界面でFeSが生成する現象は式(4)の反応で説明できると考えられる。

以上の結果をまとめたものがFig.12である。まず鋼中Sは少なくとも加熱初期にはMnSとして存在していると考えるのが妥当である。表面近傍において、MnSは鋼中の酸素レベルでも分解する。このとき生じたSはスケール/鋼界面に達し、そこでの硫黄レベルを上げる。それにより、酸素レベルの比較的低いこの界面ではFeSが生成する。また、スケール上層では酸素分圧が高いので反応が左に進行し、FeSは安定に存在し得ない。

#### 4・2 Si添加鋼板のデスケーリング性に及ぼすSの影響

本研究に用いた試験片は、実機スラブに比べてはるかに小さく、温度低下も大きい。加熱(酸化)温度が1260°Cの場合、第1回目のデスケーリング直前の試験片の表面温度を

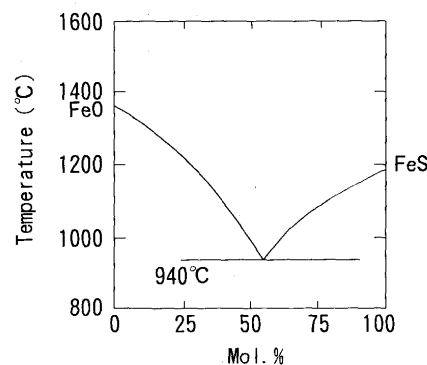


Fig. 13. Phase diagram in FeO-FeS system<sup>12)</sup>.

測定すると1147°Cで、FeO/Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の共晶点(1173°C)を大きく下回っており、この化合物が完全に凝固した状態でデスケーリングされている。1220°C加熱(酸化)の場合も同じである。

著者らは、共晶点1173°CのFeO/Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>化合物の存在下におけるデスケーリング性とデスケーリング温度との関係について検討し、共晶点以下でデスケーリングすると、この化合物の高温強度が高いため高圧水スプレーによる大きな衝撃、熱応力でも除去できないことを報告した<sup>1)</sup>。したがって、共晶点以上でデスケーリングした場合には除去可能な部分が発生し、共晶点直上でデスケーリングするとむらが発生する。また、共晶点より上でデスケーリング温度を上げるとデスケーリングされる面積が増加し、黒スケール面積率が増える。本研究のようにSi添加鋼にSを添加すると、スケール/鋼界面においてFeSが生成し、FeO/FeS共晶(共晶点:940°C)化合物となり(Fig.13<sup>12)</sup>)、スケール/鋼界面が溶融状態のため、デスケーリング性が向上する。これがS添加によって黒スケール面積率が増加する原因と考えられる。したがって、S/Si比を上げるとデスケーリング性が向上するのは上述の共晶化合物の生成に寄与するFeSの量が増加するためと考えられる。

また、加熱(酸化)温度を上げるとデスケーリング性が向上する原因もスラブ加熱中の酸化反応で生成するFeSの量が増加するためと考えられる。そのことはFig.9に示す内部酸化の度合いの差から判断される。この差はMnSの分解反応の度合いの差につながり、1260°C酸化の方が1220°C酸化よりもFeSの生成量が多いと考えられる。

## 5. 結論

Si添加熱延鋼板で多発する赤スケールに及ぼす鋼中Sの影響について調査し、以下のような結論を得た。

(1) Si添加鋼にSを添加すると、添加しない場合に比べてデスケーリング性が向上する。その度合いはS/Si比が大きいほど大きい。また、加熱(酸化)温度が高いほど大きい。

(2) EPMAでスケール断面の元素分析を行った結果、以

下のことがわかった。Si添加鋼の場合、スケール/鋼界面に、FeO/Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>共晶が生成するが、Sを添加した場合、FeOまたはFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>よりも鋼側に硫化物が生成する。また、内部酸化物はMnを多く含んだ(Fe, Mn)O/(Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>共晶化合物である。

(3) Mnが1.5wt%にもかかわらずスケール/鋼界面において、硫化物はMnSでなくFeSとして存在する。

(4) 熱力学データベースMALT 2により計算した化学平衡図を用いてSの存在状態を考察した。鋼表面近傍のMnSは酸素によって分解され、MnOまたはMn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>となる。この反応で発生したSはスケール/鋼界面に達し、FeSとなる。スケール上層においては酸素分圧が高すぎてFeSは存在し得ない。このように、熱力学的にも実際の現象を説明できる。

(5) S添加によってSi添加鋼板のデスケーリング性が向上するのはFeO/Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>共晶(共晶点: 1173°C)よりも鋼側にFeSが生成してFeO/FeS共晶(共晶点: 940°C)となり、スケール/鋼界面が熔融状態のままデスケーリングされるためである。

(6) 加熱温度とともにデスケーリング性が向上するのは、スケール/鋼界面のFeSの量が増加するためと考えられる。

本研究を行うにあたり、有益なご助言を頂きました住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 富士川尚男博士、岡本篤樹博士および大阪大学工学部助教授 谷口滋次博士に厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) T.Fukagawa, H.Okada and Y.Maehara: ISIJ Inter., **34** (1994), p.906
- 2) 岡田 光, 深川智機, 石原晴彦, 岡本篤樹, 吾妻正敏, 松田行雄: 鉄と鋼, **80** (1994), p.849
- 3) A.K, Ghosh and R.Rolls: Iron steel, **42** (1969), p.151
- 4) 森田正彦, 西田 稔, 田中智男: 鉄と鋼, **68** (1982), p.S438
- 5) 例えば, 富士川尚男, 村山順一郎, 藤野允克, 諸石大司, 庄司雄次: 鉄と鋼, **67** (1981), p.159
- 6) Scheil E. and Kiwit K.: Arch. Eisenhutten w., **9** (1936), p.405
- 7) 例えば, 黒川一哉, 成田敏夫, 西田恵三: 腐食防食協会, '80春期学術講演大会講演予稿集, (1980), p.189; 防食技術, **30** (1981), p.396
- 8) 例えば, K.Yasumoto, Y.Maehara, S.Ura and Y.Ohomori: Mater. Sci. Technol., **1** (1985), p.111
- 9) パソコン用熱力学データベース「MALT 2」, 日本熱測定学会・熱力学データベース作業グループ, (1992)
- 10) 西沢泰二: 日本金属学会報, **12** (1973), p.197
- 11) W.C.Leslie: Nitrogen in Ferritic Steels, AIME, (1959), p.25
- 12) P.Asanti and E.J.Kohlmeyer: Z.anorg. Chem., **265** (1951), p.94