

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微量Niの影響

深川 智機*・岡田 光*・前原 泰裕*²・富士川 尚男*³

Effect of Small Amount of Ni on Hydranlic-descaling-ability in Si-added Hot-rolled Steel Sheets

Tomoki FUKAGAWA, Hikaru OKADA, Yasuhiro MAEHARA and Hisao FUJIKAWA

Synopsis : Poor descaling ability in Si-added hot-rolled steel sheets can be explained in term of anchor effect of FeO/Fe₂SiO₄ eutectic-compound cutting into both steel and upper FeO sides, which is formed during slab soaking. Although the uneven interface of eutectic-compound/steel can result from penetrating of liquid FeO/Fe₂SiO₄ eutectic-compound into γ grain boundaries, the details have not been clear so far. Thus, in this work, we have studied the behavior with particular emphasis on the small amount of Ni, which is unavoidably included in the steel making process. Reproduction tests of red scale by a laboratory 3-stand tandem-mill with descaling apparatus suggests that the uneven interface is closely related to the small amount of Ni. That is, in 1.5wt% Si-added steel which includes only 0.0034wt% Ni, eutectic compound/steel interface in primary scale is flat and no red-scale forms. Whereas, in 0.02wt% Ni steel, the interface of eutectic-compound/steel in the primary scale was quite uneven even in the case of lower Si content of 0.5%, and typical red scale was observed, resulting in poor descaling ability. Increase of Si, Mn accelerates unevenness of eutectic-compound/steel interface through the growth of internal oxides.

Key words : scale ; red scale ; Si steel ; descaling ; oxidation ; nickel ; manganese ; hot-rolling.

1. 緒言

最近、自動車の車体軽量化のために高張力鋼板が従来以上に使用されようとしている。成形性の確保には固溶強化が望ましく、コスト抑制の面から、Si添加が有効である。しかし、高Si材の熱延工程においては赤スケールと呼ばれるスケール疵が発生し、しかも鋼板表面に不均一に発生するため熱延および酸洗後の外観を著しく損なう。

本研究の目的は赤スケールの生成機構およびそれに及ぼす様々な要因を明らかにし、赤スケール防止策への指針を得ることにある。前報¹⁾で、赤スケールの原因は加熱時に生成する低融点FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物によるデスケーリング不良にあること、デスケーリング不良の原因は、凝固後の高温強度が極めて高いFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物がFeOと鋼の両側に食い込むことにあることを報告した。また、デスケーリング不良でスケールが赤く見えるのは、残存スケールが³ロールで破碎し、Fe₂O₃が生成するためであることも明らかにした^{1,2)}。赤スケールに及ぼす要因は多く^{2,3)}、それらについても逐次明らかにする必要がある。特に赤スケールに及ぼす添加元素の影響に関する研究はSi、S³⁾以外は皆無であり、その詳細を解明する必要がある。

スケール/鋼界面凹凸が³Si添加熱延鋼板の赤スケールの原因の一つであることは従来から指摘されており、溶融FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物の γ -Fe粒界侵入が原因であるとも言われてきた。しかしながら現象論的な報告が多く、系統的な研究がなされていないのが現状である。

今まで著者は、研究室溶解で作製したスラブを用いて、熱間でのデスケーリング性に及ぼす鋼中添加元素の影響を調べてきた。その結果、Siだけを0.5~1.5wt%程度添加した鋼では共晶化合物/鋼界面が凹凸化せず、赤スケールが発生しないことがわかった。さらに実験を進めた結果、量産鋼の中に不可避免的に0.02%程度含まれる微量なNiでスケール/鋼界面が凹凸化することに気づいた。

そこで、本研究では、赤スケールに及ぼすNiの影響を明らかにするために、Si、Ni量の異なる鋼種を用いて、デスケーリング装置付きの圧延機で赤スケール再現試験を行い、試験材のスケール構造を調査し、赤スケールに及ぼす微量Niの影響について検討した。

2. 実験

Table 1 に供試鋼の化学成分を示す。真空溶解により、Si、

平成7年7月19日受付 平成7年11月29日受理 (Received on July 19, 1995; Accepted on Nov. 29, 1995)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所(Corporate Research & Development 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.)

* 3 住友金属工業(株)(Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of the used steels.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni
A	0.091	0.49	1.51	0.002	0.0008	0.050	0.0013	0.0039
B	0.093	0.52	1.46	0.002	0.0008	0.053	0.0012	0.010
C	0.091	0.47	1.36	0.002	0.0009	0.049	0.0008	0.020
D	0.091	0.51	1.44	0.001	0.0008	0.050	0.0011	0.058
E	0.092	1.49	1.49	0.001	0.0009	0.050	0.0010	0.0034
F	0.092	1.51	1.42	0.001	0.0009	0.055	0.0011	0.020
G	0.091	0.12	1.39	0.002	0.0008	0.048	0.0008	0.020
H	0.093	0.10	0.81	0.002	0.0008	0.053	0.0008	0.020
I	0.094	0.10	0.030	0.001	0.0006	0.058	0.0007	0.020

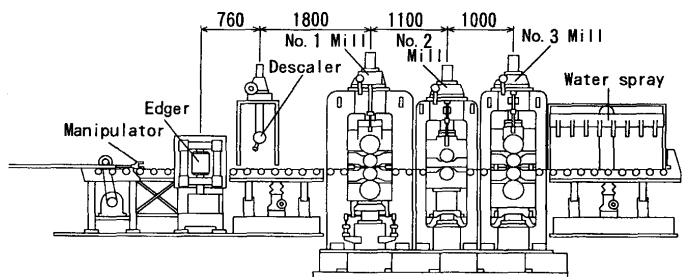


Fig. 1. Experimental assembly for red scale reproduction test⁴⁾.

Mn, Ni量を系統的に変えて作製した50kg鑄塊を熱間鍛造で厚さ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⁴⁾。この設備は、電気炉2基、エッジャー、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%N₂+14.3%H₂O+8.6%CO₂の混合ガスを流し、実機における燃焼式加熱炉の雰囲気を模している。また、高圧水デスケラーの前にロール径200mm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200mm, 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スプレーにて冷却した。

赤スケール再現実験方法の模式図をFig. 2に示す。1220°Cで2h、上述の雰囲気中で加熱して1次スケールを生成させた後、デスケリングし、30mm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、再度デスケを行って圧延・水冷した。

また、再現試験の他に1次スケールの状態を調べるために供試材を加熱炉で酸化・徐冷し、スケール/鋼界面を、光

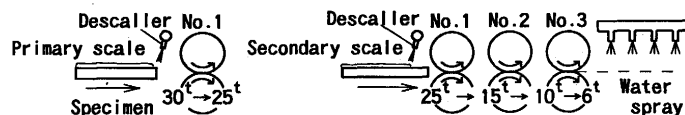


Fig. 2. Schematic diagram of red scale reproduction test.

学顕微鏡とSEM(反射電子像)で観察し、EPMAで元素分析を行った。

前報³⁾において、1260°Cに加熱したスラブをデスケリングする際のスケール/鋼界面近傍における温度は、FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物の融点より低い、1147°Cであることを報告した。今回のスラブ加熱は1220°Cなので、第1回目のデスケリングは明らかに共晶化合物が凝固した状態で行われたと判断される。

3. 結果

0.5%Si-1.5%Mn鋼ベースでNi量を変えた4鋼種の赤スケール再現試験後の鋼板表面性状をFig. 3に示す。Ni量の増加と共に赤スケール面積率が増加していき、0.02%では全面赤スケールとなり、0.058%では100%赤スケールとなる様子がわかる。Fig. 4はそれらの1次スケール断面の光学顕微鏡写真を示したものである。Ni量が増加するにつれて、粒界選択酸化が顕著になっていく様子がわかる。

また、1.5%Si-1.5%Mn鋼ベースでNi量を変えた2鋼種の圧延試験後の鋼板表面性状をFig. 5に示す。1.5%SiであってもNi含有量が0.0034%程度であれば、赤スケールはほとんど発生しないが、Ni含有量が0.02%になると0.5%Siに比べて赤色の濃い全面赤スケールとなる。Fig. 6はFig. 5に対応する1次スケール断面の光学顕微鏡写真を示したものである。0.0034%Ni(Fig. 6(a), (b))では、スケール/鋼界面に顕著な凹凸は見られない。しかし、0.020%Ni(Fig. 6(c), (d))では、粒界選択酸化だけでなく、粒内でもスケール/鋼界面の凹凸が激しくなっている。

Fig. 7は0.54%Si-1.46%Mn-0.015%Ni鋼における1次スケール/鋼界面付近のSEMによる反射電子像およびSi, Mn, Niの元素分布像を示す。FeO/Fe₂SiO₄部分にSiが著しく濃化していることがわかる。Mnは内部酸化部分に濃化が見られる以外は、全般的に均一に分布している。なお、この内部酸化物は(Mn, Fe)O/(Mn, Fe)₂SiO₄であることがわかっている³⁾。またNiが局部的に濃化しており、それは矢印で示したような鋼の凸部もしくはスケール中に孤立した鋼部であることがわかる。

ここで、1.5%Mn-0.02%NiベースでSi量の異なる、Fig. 4(c)の0.5%Siの場合とFig. 6(d)の1.5%Siの場合を比較すると、結晶粒内における内部酸化深さ(ξ)は0.5%Siでは70~100μm、1.5%Siでは20~30μmである。このように、Si量が多いと粒内における内部酸化が浅くなる。

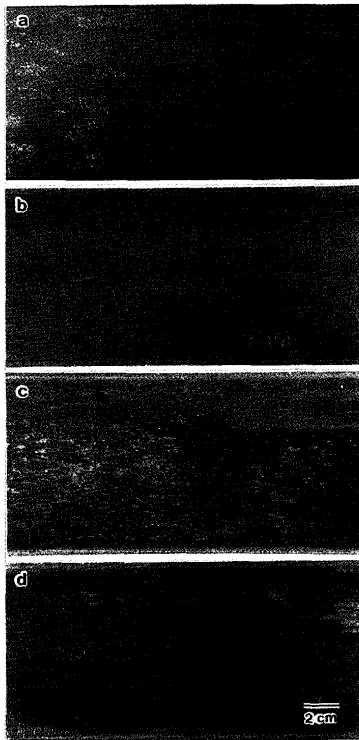


Fig. 3. Effect of Ni on the surface appearance of 0.5%Si-1.5%Mn steels after red scale reproduction test.
(a)0.0039%Ni (b)0.010%Ni (c)0.020%Ni (d)0.058%Ni

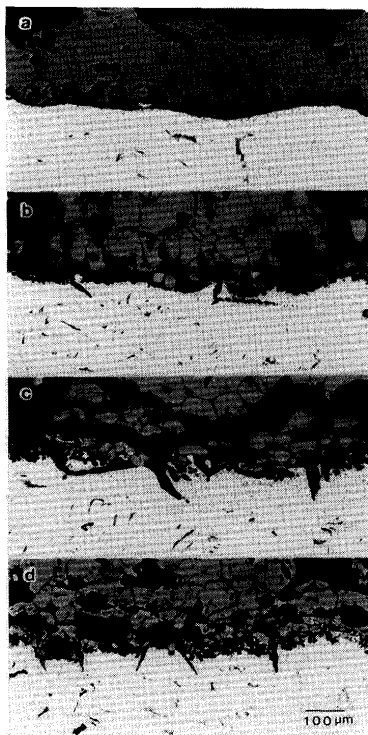


Fig. 4. Effect of Ni on the primary scale/steel interface of 0.5%Si-1.5%Mn steels after oxidation at 1220°C for 2h in 77.1%N₂+14.3%H₂O+8.6%CO₂.
(a)0.0039%Ni (b)0.010%Ni (c)0.020%Ni (d)0.058%Ni

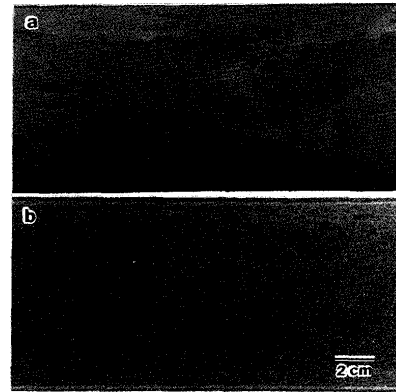


Fig. 5. Effect of Ni on the surface appearance of 1.5%Si-1.5%Mn steels after red scale reproduction test.
(a)0.0034%Ni (b)0.020%Ni

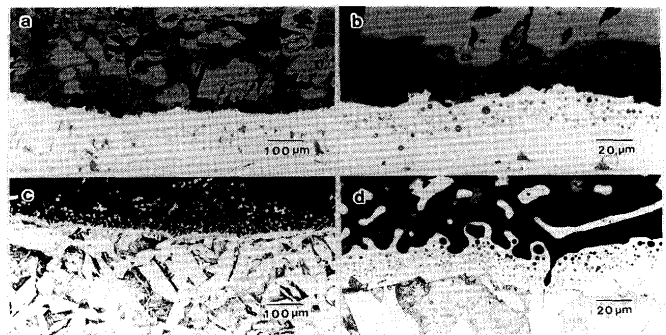


Fig. 6. Effect of Ni on the primary scale/steel interface of 1.5%Si-1.5%Mn steels after oxidation at 1220°C for 2h in 77.1%N₂+14.3%H₂O+8.6%CO₂.
(a),(b)0.0034%Ni (c),(d)0.020%Ni

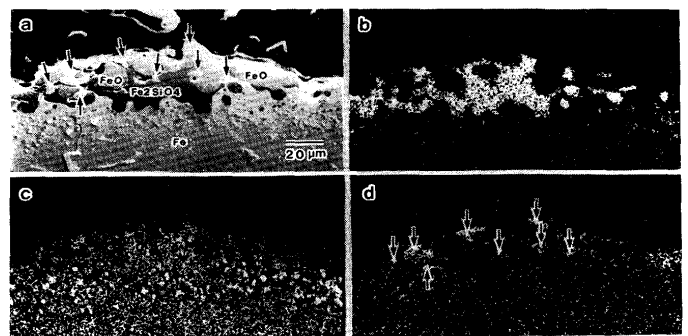


Fig. 7. Primary scale/steel interface of 0.5%Si-1.5%Mn steel after oxidation at 1220°C for 2h in 77.1%N₂+14.3%H₂O+8.6%CO₂.
(a)SEM micrograph (b)Si-K α X-ray image (c)Mn-K α X-ray image (d)Ni-K α X-ray image

次に、内部酸化物が³SiとMnの複合酸化物であることから、0.02%Niを含有した鋼の1次スケール/鋼界面性状に及ぼすMn量の影響についても調査した。Fig. 8に1次スケール/鋼界面性状に及ぼすMnの影響を示す。Si添加ほどではないが、粒内における内部酸化が浅くなることわかる。また、スケール/鋼界面の凹凸化が進むこともわかる。このように、

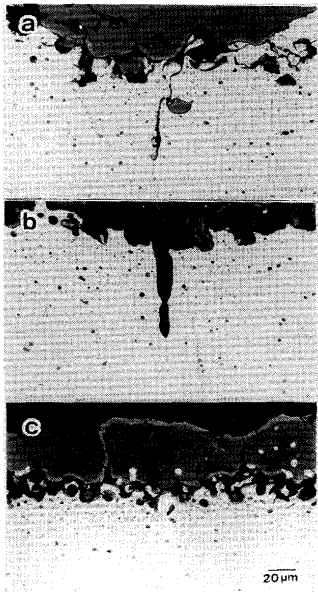


Fig. 8. Effect of Mn on the primary scale/steel interface of 0.1%Si-0.020%Ni steels after oxidation at 1220°C for 2h in 77.1%N₂+14.3%H₂O+8.6%CO₂. (a)0.030%Mn (b)0.18%Mn (c)1.39%Mn

0.02%Ni添加鋼における1次スケール/鋼界面の凹凸化は、Si添加だけでなくMn添加によっても起こることがわかった。このことは、1次スケール/鋼界面の凹凸化が、Feよりも酸化しやすい合金元素による内部酸化と深く関係していることを示唆している。

4. 考察

従来、スケール/鋼界面が複雑に入り組む原因は、FeO/Fe₂SiO₄共晶融液の粒界侵入⁵⁾であると言われてきた。しかし、Fig. 4, 6に示すように、0.004wt%程度のNiでは粒界侵入してないので、この原因はこの説で説明できない。

Niが5%以上のFe-Ni合金の酸化に関しては多くの報告があり⁶⁻¹⁴⁾、表層スケールの他に、粒界酸化部および金属/酸化物混合層からなる特徴あるサブスケールを形成することが報告されている。また、サブスケールの酸化物近傍の金属部分ではFe濃度が低く、Niが富化することがわかっている。今回、0.01~0.02%程度の微量Ni含有鋼においても同様の結果となった。このNiが酸化物でないことはFig. 9に示すFe-Ni系合金の酸化平衡状態図¹⁵⁾からもわかる。すなわち、FeOが生成するようなNi組成において、NiOまたはNiFe₂O₄のようなNiを含む酸化物はスケール/鋼界面近傍で生成しない。

松野らはFe-Ni合金のサブスケールが次のような過程を経て成長すると考えた^{6,7)}。すなわち、酸化の初期において、酸素に対するFeとNiの親和力の違いからFeが選択的に酸化されるため、合金表面ではNiの富化した領域が生じ、しかも酸化は次第に進行しにくくなる。酸化時間が経過すると、

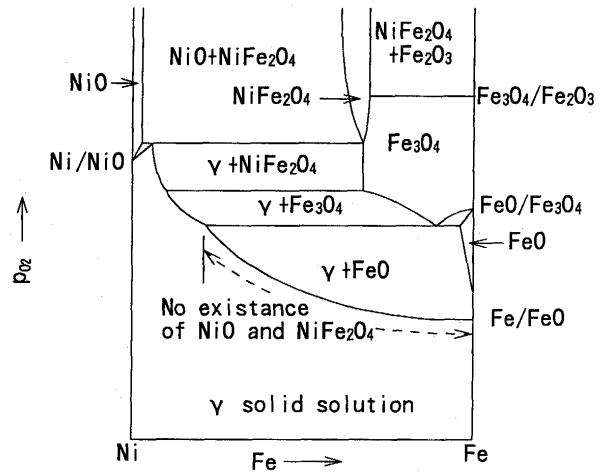


Fig. 9. Phase equilibrium diagram in oxidation of Fe-Ni alloys¹⁵⁾.

Ni富化領域でも原子の拡散の容易な結晶粒界で局所的な酸化が起こり、粒界酸化物の優先的な生成が起こるようになる。さらに酸化が進行すると粒内でも酸素濃度は次第に高くなり、ついに内部酸化物としてFeOの核生成が起こり成長し始める。それと同時にNiがその廻りに濃化する。Wulfら¹⁴⁾によると、このNi富化層は初期のNi濃度に関わらず、70~90%に達するといわれており、Feの活量低下により、酸化され難くなるので、スケール/鋼界面の凹凸を形成する。今回のような0.5あるいは1.5%Si-1.5%Mn-0.02%Ni鋼では、内部酸化物としてFeOの代わりに(Mn, Fe)O/(Mn, Fe)₂SiO₄が生成する。この内部酸化物の周囲にも、当然Niが濃化する。

ここで、スケール/鋼界面近傍で観察される酸化物についてSi, Mnの活量を考慮した平衡酸素分圧を計算したところ¹⁵⁾、Mn₂SiO₄が最も生成酸素分圧が低く、内部酸化で生成し易いことがわかった(Fig.10)。また、Fe₂SiO₄とMn₂SiO₄は全率固溶である¹⁶⁾(Fig.11)。したがって、鋼中のSi, Mn量が多いとこの内部酸化物が成長し、やがては外部酸化物のFeO/Fe₂SiO₄共晶化合物層と合体し、Fe量の多い(Fe, Mn)O/(Fe, Mn)₂SiO₄となる。これと同時に、外部酸化が原因で濃化したNiと内部酸化が原因で濃化したNiが混じるため、Niの分布が不均一となり、その後の外部酸化が場所的に不均一に進行する。

次に、スケール/鋼界面の形態に及ぼすSi, Mn量の影響に関して考察する。Wagnerの内部酸化の理論より¹⁷⁾、スケール/鋼界面における酸素のモル分率をN₀^o、鋼中における酸素の拡散速度をD₀、Feより卑な合金元素の酸化前の濃度をN_M⁰、拡散速度をD_M、 $\phi = D_0/D_M$ 、内部酸化の最先端を ξ 、酸化時間をtとすると、一般解として次式が得られる。

$$\frac{N_0^o}{\nu N_M^0} = \frac{\exp(\gamma^2) \cdot \text{erf}(\gamma)}{\phi^{1/2} \cdot \exp(\gamma^2 \phi) \cdot \text{erf}(\gamma \phi^{1/2})} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 γ は次式によって定義される内部酸化の速度定数

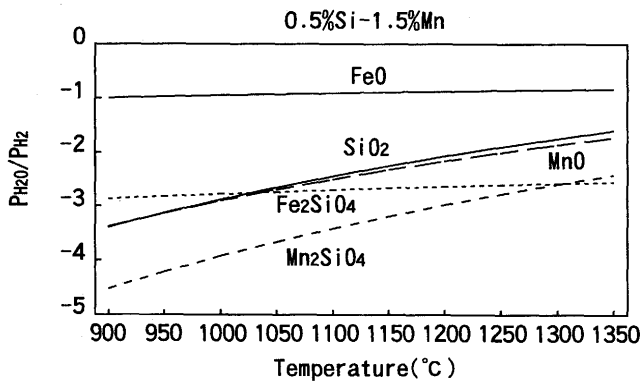


Fig. 10. Equilibrium partial oxygen pressure of oxides formed near the surface of 0.5%Si-1.5%Mn steel as a function of temperature.

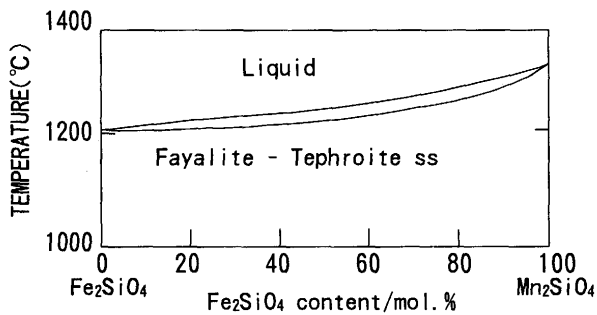


Fig. 11. Phase diagram in Fe_2SiO_4 - Mn_2SiO_4 system¹⁶⁾.

である。

$$\xi = 2\gamma(D_0t)^{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

ここで2つの極端な場合について考える。

(a) $D_M/D_0 < N_M^s/N_M^0 < 1$ の場合

この場合は酸素の拡散係数が金属Mの拡散係数と比較して非常に大きいので、内部酸化は酸素の内方拡散によって進行し、金属Mはほとんど動かず、その場で酸化される。このときの内部酸化層の厚さは次式で与えられる。

$$\xi = [2(N_M^s/\nu N_M^0)D_0t]^{1/2} \dots \dots \dots (3)$$

(b) $N_M^s/N_M^0 < D_M/D_0 < 1$ の場合

この場合は内部酸化層は酸素の内方拡散と金属Mの外方拡散により成長する。したがって、内部酸化層内にはMの濃縮が起こる。このときの内部酸化層の厚さは次式で与えられる。

$$\xi = \pi^{1/2}(N_M^s/\nu N_M^0)(D_0t^{1/2}/D_M^{1/2}) \dots \dots \dots (4)$$

ここでNi量が増加すると、 N_M^s は増加し、 D_0 は減少すると言われている⁷⁾。しかし、Ni添加量を0.02wt%と固定した場合はこれらが固定されると考えると、内部酸化の深さ ξ 、濃縮係数 f は N_M^0 および D_M で決定される。したがって、酸化時間 t が同じ場合、合金元素Si、Mnの酸化前の濃度 N_M^0 が多い

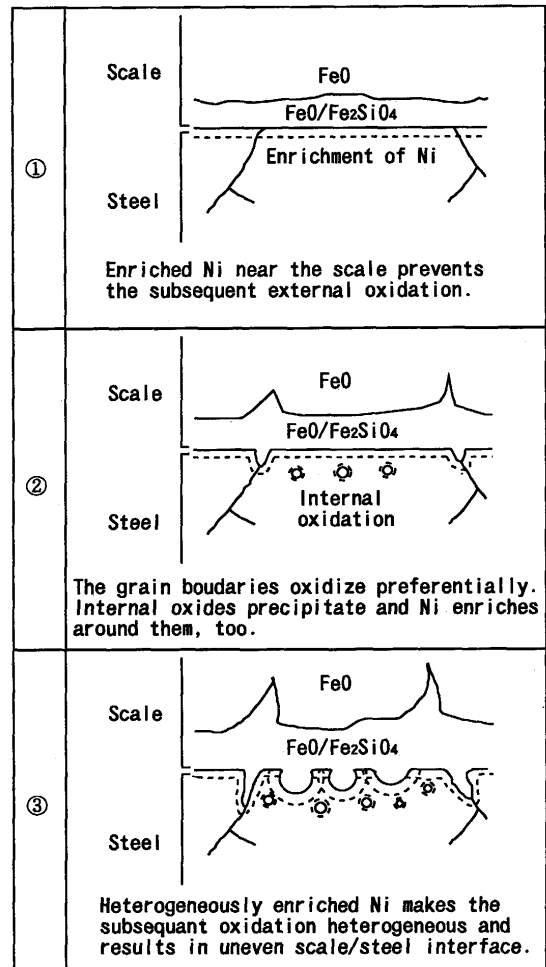


Fig. 12. Mechanism of irregular morphology formation in primary scale/steel interface.

ほど内部酸化深さは浅くなり、合金元素Si、Mnの濃縮が起こりやすい。また、さらにSi、Mn量を増やすと内部酸化から外部酸化への遷移が起こる(Fig. 3, 5, 7)。したがって結晶粒内において共晶化合物/鋼界面の凹凸が顕著となり、デスケリング性が劣化する。

Fig.12にスケール/鋼界面における凹凸の生成機構をまとめた。

(1) NiよりもFeの方が酸化され易いので、Feだけが選択的に酸化され、Niがスケール/鋼界面の鋼側に取り残される。このようにして富化したNiにより、酸化は次第に進行しにくくなる。(2) しかしながら、Ni富化領域でも原子の拡散の容易な結晶粒界や各種格子欠陥を経て酸素はしだいに合金内部に浸透し、まず粒界で局所的な酸化が起こり、粒界酸化物の優先的な生成が起こるようになる。また、粒内でも酸素濃度は次第に高くなり、ついに内部酸化物として(Mn, Fe)Oや(Mn, Fe)₂SiO₄の核生成が起こり成長し始める。それと同時にNiがその廻りに濃化する。(3) 内部酸化物はさらに発達し、FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物層と合体する。一方内部酸化物間のNi濃化部は酸化され難い。したがって、スケール鋼/界面で酸化のされかたに不均一が生じるために

凹凸化する。

デスケーリング不良の原因は、①FeO/Fe₂SiO₄共晶化合物のFeOと鋼へのアンカー(凹凸)効果、および②共晶化合物が凝固点直下でも高い機械的強度を有する点にある。本研究では共晶化合物の鋼に対するアンカー(凹凸)が、量産鋼に含まれる0.02%程度の微量Niで生じ、Si、Mn添加物の増加と共に内部酸化物が成長し易くなり、凹凸化が促進されることを明らかにした。

5. 結論

Si添加熱延鋼板の赤スケールに及ぼすNiの影響を調査した結果、次のようなことがわかった。

(1) 0.004%Niでは1.5%Siであっても赤スケールがほとんど発生しないことが判明した。これは共晶化合物/鋼界面が滑らかであることと対応している。

(2) Niが1桁多い0.010%以上になると、0.5%Siで赤スケールが発生し始める。これはNi量の増加と共に共晶化合物/鋼界面が凹凸化することと対応している。

(3) Ni量増加と共に共晶化合物/鋼界面が凹凸化するのには次のような理由である。すなわち、FeはNiよりも酸化されやすく、Feが選択的に酸化されることによりNiは表面近傍に取り残される。そのために酸化され難くなるが、結晶粒界では元来拡散速度が速いので粒内よりも優先的に酸化される。また、粒内においては内部酸化物周囲にもNiが濃化するため、その後の不均一酸化の原因となる。

(4) Si、Mnの添加量が多いと内部酸化物が成長するため、

内部酸化から外部酸化への遷移が生じ易く、スケール/鋼界面の凹凸はさらに顕著になる。したがって、デスケーリング性はさらに劣化する。

(5) 通常の量産鋼には不可避免的に0.01~0.02%程度のNiが含まれており、これが赤ケールの発生原因となる。

本研究を行うにあたり、有益な議論をして頂きました住友金属工業(株)総合技術研究所 屋鋪裕義博士に感謝致します。

文 献

- 1) T.Fukagawa, H.Okada and Y.Maehara: ISIJ Inter., **34** (1994), 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), 849.
- 3) 深川智機, 岡田 光, 前原泰裕: 鉄と鋼, **81** (1995), 559.
- 4) 佐々木保, 新城昭夫, 国重和俊, 沖田美幸, 江袋忠男: 住友金属, **44** (1992), 3,23.
- 5) 沖田美幸, 永井秋男: 材料とプロセス, **2** (1989), 1509.
- 6) 松野二三朗, 錦田俊一, 原田武男: 鉄と鋼, **67** (1981), 2029.
- 7) 松野二三朗, 錦田俊一: 鉄と鋼, **68** (1982), 301.
- 8) 草開清志, 土岐浩之, 石黒隆義, 大岡耕之: 鉄と鋼, **74** (1988), 871.
- 9) P.T.Carter, A.B.Murad and R.Hay: J.West.Scot. Inst., **60** (1952-53), 126.
- 10) W.J.Tomlinson and I.A.Menzies: Oxid. Metals, **12** (1978), 215.
- 11) W.J.Tomlinson and I.A.Menzies: J.Electrochem. Soc., **125** (1978), 279.
- 12) I.A.Menzies and J.Lubkiewicz: Oxid. Metals, **5** (1971), 41.
- 13) I.A.Menzies and J.Lubkiewicz: J.Electrochem. Soc., **117** (1970), 1539.
- 14) G.L.Wulf, J.J.Carter and G.P. Wallwork: Corros. Sci., **9** (1969), 689.
- 15) 金属材料の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会編, 丸善 (1982)
- 16) P.T.Carter, A.B.Muard and R.Hay: J.West. Scot. Inst., **60** (1952-53), 126.
- 17) C.Wagner: Z.Electrochem., **63** (1959), 772.