

Ni含有鋼の冷却特性に及ぼす酸化スケールの影響

加藤 徹*・原口 洋一*・川本 正幸*・渡部 忠男*

Influence of Oxide Scale on Heat Transfer Properties of Ni Bearing Low-alloy Steel.

Toru KATO, Yoichi HARAGUCHI, Masayuki KAWAMOTO and Tadao WATANABE

Synopsis : The effect of surface oxidation on heat transfer of a low-alloy steel with Ni of 0-4.9mass% was investigated. Cooling curves were obtained by means of 10mm thick plate heated and oxidized by induction heating in air at 1473K for 300 sec. The results obtained are summarized as follows.

Heat transfer properties change noticeably depending on Ni content. As the Ni content increases, transition boiling begins at higher temperature. At temperatures below the breakdown temperature of film boiling, i.e. the lower limit temperature of film boiling, the heat transfer coefficient has risen with Ni increase, while above that temperature it is independent of Ni content.

During the heating and cooling scale layer adheres to Ni bearing steel surface. The adherent scale layer becomes thicker with increase in Ni content.

The scale layer consists of oxide and Ni enriched metal, and seems to be a subscale peculiar to Ni bearing steel. Change of the heat transfer properties depending on Ni content is due to the adherent scale layer. The scale layer has low effective thermal conductivity, and produces a steep temperature gradient in it during cooling. As a result true surface temperature is lowered, and transition boiling begins at higher temperature.

Key words : heat transfer ; oxidation ; cooling ; boiling ; low-alloy steel ; Fe-Ni alloy ; subscale ; mist cooling ; spray cooling.

1. 緒言

高温鋼材の噴霧冷却挙動を解明することは、鋼の製造時の表面疵を防止し、高精度の熱処理を行うために非常に重要である。このため、水量密度、衝突速度などの冷却水側因子に着目し、熱流束或いは熱伝達係数との相関を定式化した研究は数多い¹⁻³⁾。

また、冷却特性に及ぼす被冷却側因子の影響に着目し、冷却面の表面粗さが熱伝達特性に与える影響は小さいこと⁴⁾、熱伝導率の低い被覆層が存在すると、熱流束が極小となる温度が高温側に移動すること^{5,6)}などが報告されている。表面の濡れ性の影響については評価が分かっている^{5,6)}。

このように冷却面の表面性状により冷却特性が変化することから、表面に生成する酸化スケールも鋼材の冷却に影響を与えるものと考えられる。しかしながら、スケール厚さの増加に伴い、膜沸騰終了温度が高温側に移動すること⁷⁾、スケールの剥離により沸騰状態が変化し、冷却特性が変化すること⁸⁾が報告されているものの、冷却特性に及ぼす表面酸化の影響を系統的に調査した研究は少ない。

一方、Niを含有する高張力低合金鋼の冷却特性は、含有しない場合と大きく異なるとの報告があり、これには酸化

スケールが関与しているものと推定されている⁹⁾。そこで、著者らはNiを0~4.9mass%含有する鋼の高温酸化試験を行い、Niの濃度が1mass%未満の少量であっても、表面にサブスケールが生成し、その厚さはNi濃度の増大に伴い増加することを明らかにした¹⁰⁾。今回、同じ鋼種の冷却特性を調査し、Ni濃度による冷却特性の変化と、これに及ぼす酸化スケールの影響について検討した。

2. 実験方法

実験には、前報¹⁰⁾と同様に実用鋼組成を基準に、Ni濃度のみ0~4.9mass%に変化した鋼を使用した。供試材組成をTable 1に示す。30Kgの真空溶解炉で溶製し、切断、切削加工してFig. 1に示す厚さ10mmの板状の試験片を作製し、これを使用して冷却特性を調査した。

実験装置の概要をFig. 2に示す。大気中で試験片を高周波誘導により1473Kに加熱して300sec.保持し、スケールを生成、均熱化した。その後、試験片を降下し、冷却面が垂直になるようにセットし、あらかじめ条件を設定しておいたスプレー或いはミストにより室温まで連続的に冷却した。

実験に使用したスプレー及びミストノズルの仕様と噴霧

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

C	Si	Mn	P	S	Cu	Nb	Ni	Al
0.08	0.3	1.4	<0.003	<0.003	0.2	0.01	0.0-4.9	0.03

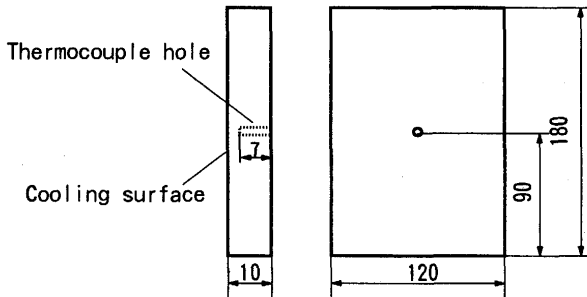


Fig. 1. Profile of specimen.

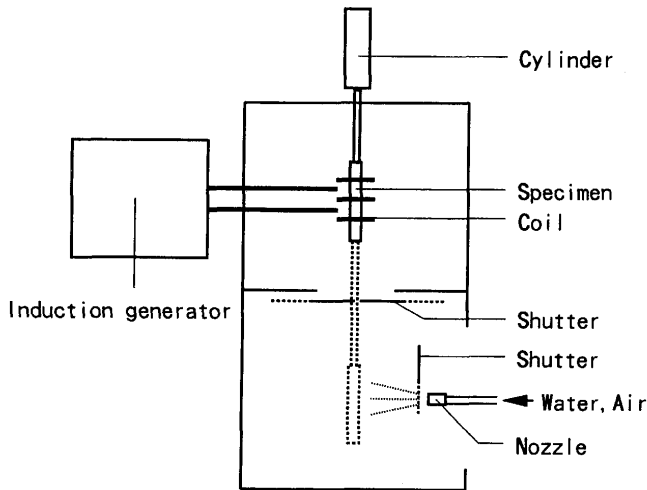


Fig. 2. Experimental apparatus.

条件をTable 2に示す。圧力はノズル供給側の値を示す。試験片と冷却面の距離を変えることにより、冷却面における水量密度を変化させ、冷却の強さを変化させた。スプレーとミストでは噴霧特性が異なるが、水量分布をあらかじめ測定し、冷却面表面のノズル正面位置の水量密度Wにより条件を整理した。

冷却面から3mm位置に埋め込み、押さえ金具で固定した直径1mmの接地型のKシーす熱電対により、温度を測定した。得られた冷却曲線より表面熱伝達係数を逆計算し、冷却特性を検討した。計算には、J.V.Beckらの逆計算アルゴリズム¹¹⁾を差分計算に適用し、物性値の温度依存性を考慮可能とした、熱伝達係数逆計算プログラムを使用した。計算では、試験片組成の変化に伴う熱伝導率などの物性値の変化は考慮していない。

さらに、冷却試験後の試験片表面及び断面を目視或いは光学顕微鏡、SEMにより調査した。

Table 2. Experimental conditions.

	Spray	Mist
Type	Fullcone	Flat
Water Pressure(Pa)	3.8×10^5	1.6×10^5
Water flow rate(m ³ /s)	9.2×10^{-5}	9.2×10^{-5}
Air pressure(Pa)	—	1.4×10^5
Air flow rate(m ³ /s)	—	2.6×10^{-3}
Distance(m), Water flux at plate surface(m ³ /m ² s)	0.13, 0.0035 0.34, 0.0006	0.13, 0.0165 0.34, 0.0043 0.60, 0.0015

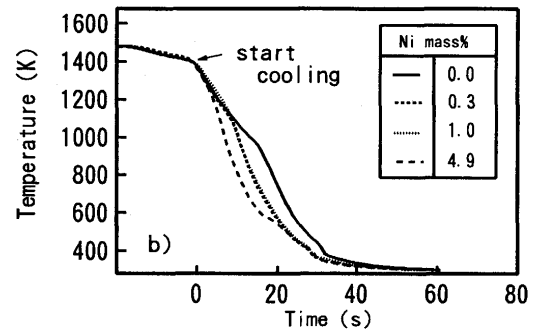
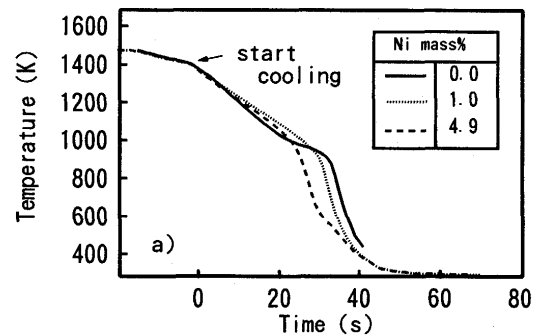


Fig. 3. Effect of Ni content on cooling curves. a) spray cooling ($W=0.0035\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}$) b) mist cooling ($W=0.0165\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}$)

3. 実験結果

3.1 冷却特性の調査

スプレー冷却、ミスト冷却時の冷却曲線の一例をFig. 3に示す。1473Kで加熱、保持された試験片は冷却位置まで降下中に約1400Kとなる。冷却開始とともに温度が急速に低下し、スプレー冷却時にはいずれも850~1100Kより冷却速度が増加する。冷却が加速され、冷却曲線の勾配が変化する温度は、Ni濃度の増加とともに高温側に移動する。ミスト冷却時にも同様の傾向が認められる。

いずれの鋼種も試験片の加熱中に表面の酸化スケールが浮き上がり、冷却の開始とともに剥離した。しかし、目視観察では鋼種による剥離状況の差は認められず、C.Köhlerらの実験結果⁸⁾と異なり、冷却特性の変化はスケールの剥離に起因するものではない。

Fig. 3の冷却曲線に対する試験片表面温度と表面熱伝達係数の計算結果をFig. 4に示す。スプレー冷却、ミスト冷却

とも表面温度の低下とともに熱伝達係数が増加し、前述の冷却速度の変化に対応し、850~1100Kで勾配が変化する。これは、膜沸騰から遷移沸騰への沸騰状態の変化に起因すると考えられる。この温度について、本報告では膜沸騰崩壊温度と呼ぶ。

膜沸騰崩壊温度より高温側の膜沸騰域ではNi濃度による冷却特性の差は認められない。低温側では同じ表面温度でもNi濃度の増加に伴い熱伝達係数が増加する。このため、Niを含有する鋼の連続製造時には、同一水量でもNiを含有しない場合と比較して表面温度が低下するものと考えられる。また、Fig. 4 a), Ni=0%のように冷却条件により900K近傍で変態潜熱に起因して見かけ上熱伝達係数が低下し、凹部が生じる場合がある。

種々の条件における膜沸騰崩壊温度をFig. 5に示す。膜沸騰崩壊温度はNi濃度の増加に伴い高温側に移動する。また、水量密度を増加し、冷却を強化するとNi濃度による膜沸騰崩壊温度の変化が大きくなる。Fig. 5 b)の▲のみ傾向が異なるが、これは変態潜熱により、膜沸騰崩壊温度に誤差が生じたことが原因と考えられる。

一方、同じ加熱条件で水を噴霧せず、放冷したときの冷却曲線をFig. 6に示す。Ni濃度による冷却曲線の変化は認められず、Fig. 3~5に示したNi濃度による冷却特性の変化は、スプレー或いはミスト冷却した際に特有の現象であることが判明した。

3・2 試験片表面性状の調査

冷却後の試験片の表面状況を調査した。いずれの条件でも表層のスケールが剥離した状態であり、目視観察では成

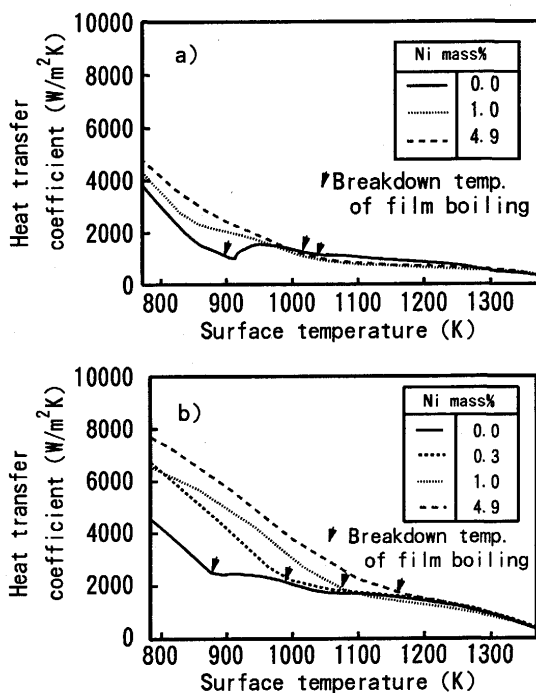


Fig. 4. Effect of Ni content on heat transfer coefficient. a) spray cooling ($W = 0.0035 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) b) mist cooling ($W = 0.0165 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)

分及び冷却条件による大きな差は認められなかった。

次に、ノズル正面位置の冷却面断面を鏡面研磨し、観察した。ミスト冷却した試料の断面形態をFig. 7に示す。Niを含有しないときには母材表面の凹凸が少なく、粒界酸化部は存在せず、表層スケールも大半が剥離している。これに対して、Niを含有する場合には、Niの濃化した金属相と、FeOを主体とする酸化物がが入り組んだスケール層が表面に固着し、スケール層中及び母材との界面部分には空隙が認められる。母材側にはFeOを主体とする酸化物が粒界に生成し、粒界酸化部となる。また、いずれも母材表面の近傍には内部酸化物が生成している。冷却条件にかかわらず同様の断面性状であった。

冷却面に固着したスケール層の厚さを表層スケール d_0 と粒界酸化部 d_1 に分けて測定した。冷却面中央20mmを測定

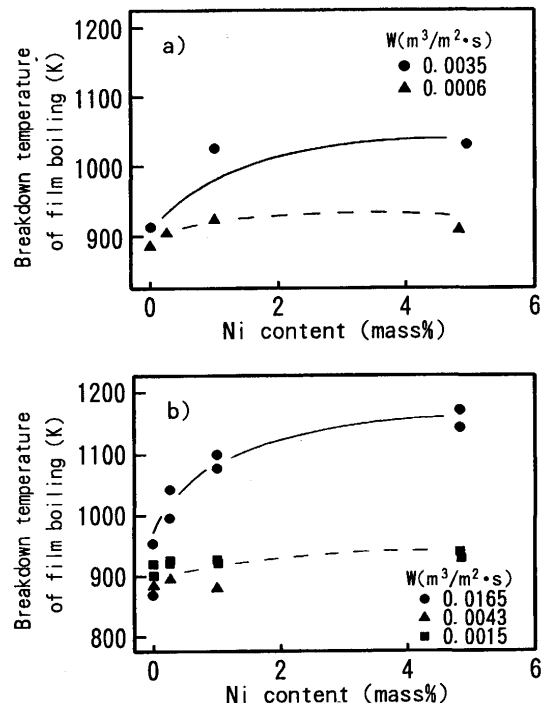


Fig. 5. Breakdown temperature of film boiling during the cooling experiment. a) spray cooling b) mist cooling

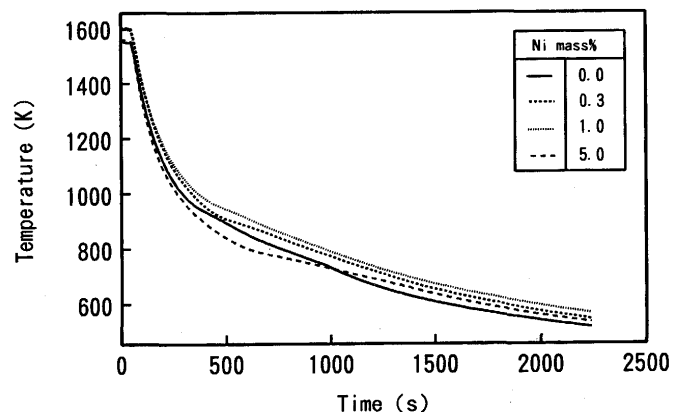
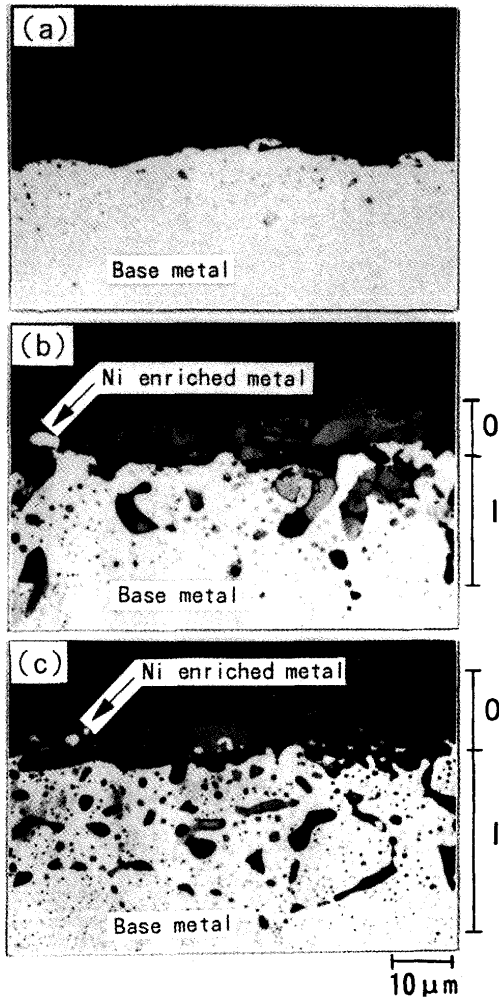


Fig. 6. Cooling curves during radiative cooling.



O: Outer scale I: Intergranular oxidation zone
 Fig. 7. Microstructure of adherent scale after mist cooling
 a) Ni=0.0% b) Ni=0.3% c) Ni=4.9%

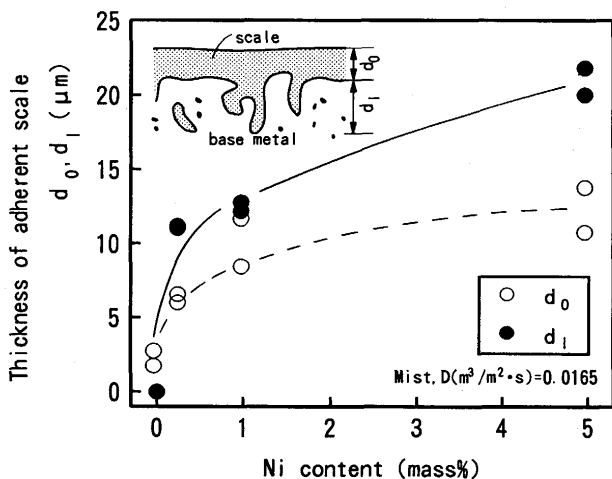


Fig. 8. Relationship between Ni content and thickness of adherent scale.

し、平均した結果の一例をFig. 8に示す。表層スケール、粒界酸化部ともにNi濃度の増加に伴い厚くなる。また、固着するスケールの厚さに及ぼす冷却条件の影響は小さく、Ni

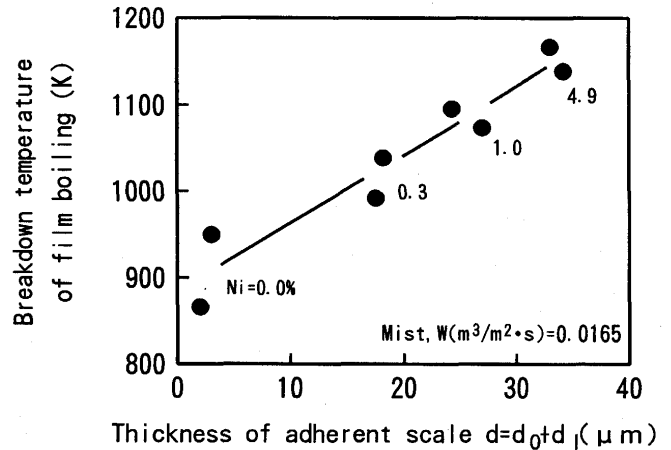


Fig. 9. Relationship between thickness of adherent scale and breakdown temperature of film boiling.

濃度の同じ試験片では冷却条件にかかわらず同程度の厚さのスケールが固着していた。

前報¹⁰⁾では、Niを0~4.9mass%含有する鋼の高温酸化試験を行い、Niをわずかでも含有するとNiの濃化した金属相と、酸化物とが複雑に入り組んだサブスケールが生成することを明らかにした。今回、冷却試験後に試験片表面に固着したスケール層は、このサブスケールと同様の形態となる。サブスケールは、金属と酸化物が入り組んだ構造のために剥離しなかったものと考えられる。

表層スケール d_0 と粒界酸化部 d_1 の和と、膜沸騰崩壊温度の関係をFig. 9に示す。膜沸騰崩壊温度は、スケール層の厚さに対して線形的に高温側に移動する。他の条件でも同様の結果であった。

4. 考察

4.1 冷却特性変化の機構

Ni濃度により冷却特性が変化する機構を検討する。冷却試験後の試験片表面の観察結果より、冷却面に固着するスケール層が冷却特性に影響を与えるものと考えられる。一方、スプレー或いはミスト冷却時の冷却特性に影響を与える試験片側因子として、表面粗さ、濡れ性及び表層部の熱伝導率が考えられ⁴⁻⁶⁾、それぞれの検討を行った。

冷却試験後の冷却面の表面粗さを調査した。温度測定位置の表面を縦方向、横方向に25mm測定し、JISB0601に基づき求めた10点平均粗さを平均し、Fig.10に示す。Ni濃度に伴う大きな変化は認められない。また、溝切りなどにより試験片の表面粗さを変化させても、冷却特性の変化は小さいとの報告があり^{4,5,7)}、冷却特性の変化が、表面粗さの変化に起因するとは考えられない。

Ni含有鋼では、Fig. 7 b)に示したようにFeOを主体とする酸化物とNiの濃化した金属からなるスケール層が固着する。Ni濃度の増加に伴い、このスケール層の厚さは増加す

るが、表層部の構造及び性状に差は認められない。したがって、濡れ性が大きく変化するとは考えられず、冷却特性の変化の原因とはならない。

Niの含有による鋳片内温度分布の変化を模式的にFig.11に示す。Niを含有すると母材表面にスケール層が固着するが、スケール層は母材と比較して熱伝導率が低いことから、冷却時にはこの部分に大きな温度勾配が生じ、スケール表

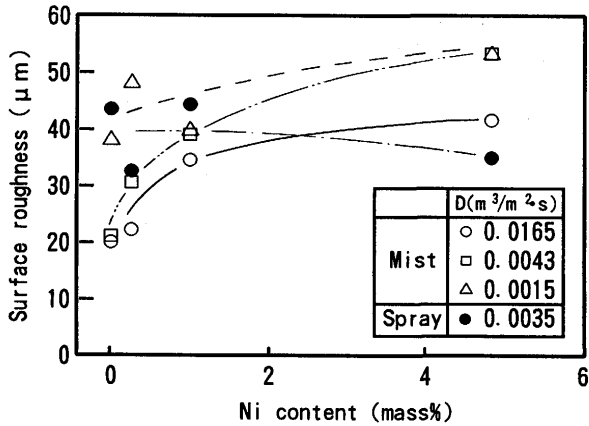


Fig. 10. Roughness of cooling surface after cooling.

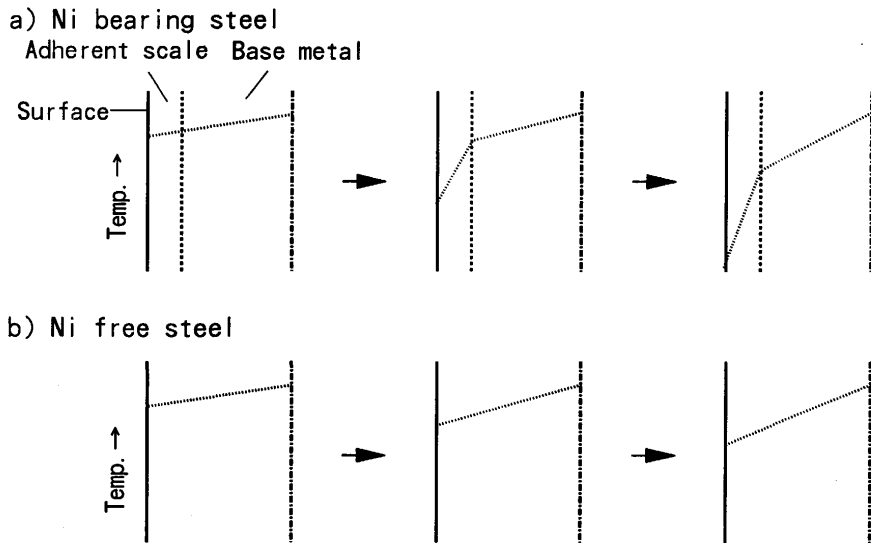


Fig. 11. Schematic illustration of temperature profile for (a) Ni bearing steel and (b) Ni free steel.

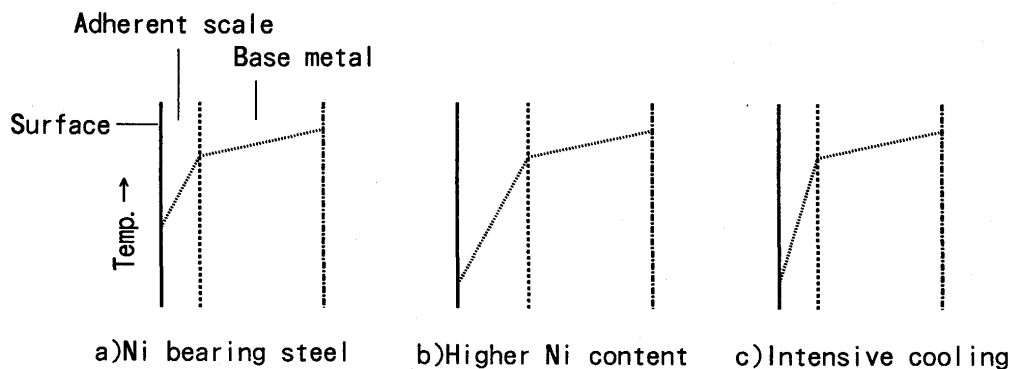


Fig. 12. Schematic illustration of temperature profile (b) for higher Ni content and (c) at intensive cooling compared with (a) Ni bearing steel.

面温度が低下する。このため、膜沸騰から遷移沸騰へと沸騰状態が変化し、熱伝達係数が増加、冷却能の向上を招いたものと考えられる。

Ni濃度を増加したとき、冷却を強化したときの温度分布を模式的にFig.12に示す。Ni濃度の増加時にはスケール層が厚くなり、また、冷却強化時にはスケール内の温度勾配が急になる。その結果、いずれもスケール表面温度が低下し、遷移沸騰化したものと考えられる。熱伝達係数の逆計算ではスケール層の存在を考慮しておらず、スケール表面の温度低下が加味されない。このため、Fig. 4, 5に示したように膜沸騰崩壊温度が高温側に移動したものと考えられる。

冷却面表面に熱伝導率の低い物質を塗布すると、本報の膜沸騰崩壊温度に相当する高温域下限温度が高温側に移動するとの報告がある⁵⁻⁷⁾。本試験の結果、Ni濃度により表面に固着するスケールの厚さが変化し、表面に熱伝導率の低い物質を塗布した場合と同様、膜沸騰崩壊温度が変化することが判明した。

また、Fig. 5に示したように同程度の水量密度では、膜沸騰崩壊温度はミスト冷却時の方がスプレー冷却時より小さ

な変化となるが、ミスト冷却では空気を同時に噴霧するために遷移沸騰化しにくくなる³⁾ことが一因と考えられる。

このように、Ni濃度の増加に伴いより高い温度から遷移沸騰化する。遷移沸騰域では低温部の熱伝達係数が顕著に増加することから、温度むらの生じやすい不安定な冷却となり、表面疵発生の原因となる。

4.2 固着スケール層の有効熱伝導率による検討

スプレー冷却に伴う試験片内の熱流束 q (W/m²)は、熱伝導率 k (W/m·K)、ある2点間の温度差 Δ (K)、ある2点間の距離 d (m)を用いて(1)式のように表せる。

$$q = k \cdot \Delta T / d \quad \dots\dots\dots (1)$$

Fig. 7に示したように、今回の冷却試験後の固着スケールには多数の気孔が存在することから、気孔を含めた有効熱伝導率 k_{eff} を考えることにより、スケール層の表裏間の温度差が計算できる。膜沸騰崩壊温度がNi濃度によりFig. 5に示したように変化するためには、これに対応する温度差が固着スケール層内に生じる必要がある。

気孔が存在するときの有効熱伝導率 k_{eff} は、空孔率 e を用いた推算式が提案されている¹²⁾。(2)式は気孔と酸化物が抜熱方向に垂直に層状になっていると仮定したときの推算式であり、このときの有効熱伝導率は理論的に最低となる。また、(3)式は固体の形状を仮定して導出した推算式の一例である。

$$k_{\text{eff}} = \{e/k_g + (1-e)/k_s\}^{-1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$k_{\text{eff}} = (2/3) \{e/k_g + (1-e)/k_s\}^{-1} + (1/3) \{e \cdot k_g + (1-e) \cdot k_s\} \quad \dots\dots\dots (3)^{12)}$$

ここで k_g : 空気の熱伝導率(W/m·K)、 k_s : 酸化物(FeO)の熱伝導率(W/m·K)を表す。

今回の固着スケールはFeOが主体と考えられることから酸化物はFeOと仮定する。FeOの1073Kにおける熱伝導率約3.6W/m·K¹³⁾と、空気の熱伝導率0.071W/m·K¹⁴⁾より、(2)(3)式を用いて気孔率による有効熱伝導率の変化を算出した。空孔率 e を0.15とするとスケール層の有効熱伝導率は0.42((2)式)、1.31((3)式)と、気孔の存在により有効熱伝導率はFeOのみの場合と比較して著しく低下する。Ni含有鋼では固着スケール層は酸化物と金属からなるが、今回の検討では金属の存在を無視した。

固着スケールの気孔率を0.15と仮定すると、気孔の存在時のFeOの有効熱伝導率は(3)式を下回るとの報告があり¹⁵⁾、有効熱伝導率は0.5W/m·K程度と予想される。ミスト冷却、水量密度 W が0.0165m³/m²·sの条件では、膜沸騰域の熱流束はNi濃度にかかわらず 1.3×10^6 W/m²程度であり、スケール層の厚さ d を30 μ mと仮定すると、スケール層内での温度低下は(1)式より約78Kとなる。この値は、Fig. 5に示したNi濃度による膜沸騰崩壊温度の変化(約200K)と比較すると小さいものの、鋳片の表面に固着したスケール層

の断熱効果により冷却特性が変化することを示している。Ni含有鋼の場合には、これに加え金属相と酸化物との間に接触熱抵抗が発生するため、スケール層内における温度差はさらに大きくなるものと考えられる。

5. 結言

Ni濃度が鋼の冷却特性に及ぼす影響を明らかにするために、Niを0~4.9mass%含有する鋼を使用し、冷却特性の調査を行い、酸化スケールの影響について検討した。得られた知見を以下にまとめる。

(1)ミスト冷却、スプレー冷却のいずれの場合にもNi濃度の増加に伴い冷却特性が変化し、膜沸騰崩壊温度が高温化し、より高い表面温度から遷移沸騰化する。これに伴い、遷移沸騰域では、同じ表面温度に対する熱伝達係数がNi濃度の増加とともに増加し、冷却能が向上する。

(2)Ni濃度による膜沸騰崩壊温度の変化は水量密度を増加し、冷却を強化すると顕著になる。また、放冷時にはNi濃度による冷却特性の変化は認められない。

(3)Ni含有鋼の表面にはスケール層が固着し、その厚さはNi濃度の増加に伴い増加する。このスケール層は、Ni含有鋼に特有のサブスケールが固着したものであり、金属と酸化物の入り組んだ構造のために剝離しなかったものと考えられる。

(4)Ni含有鋼の冷却特性の変化は、表面に固着するスケール層に起因するものと考えられる。すなわち、Ni含有鋼では、スケール層が表面に固着するため、表層部分の有効熱伝導率が低下する。このスケール層の断熱効果により、表面温度が低下し、遷移沸騰化するために、冷却特性が変化したものと考えられる。

文 献

- 1) 三塚正志: 鉄と鋼, **69** (1983), 268.
- 2) 庄司正弘: 第15回日本伝熱シンポジウム論文集, (1978), 187.
- 3) 川崎守夫, 渡部忠男, 浜名孝年, 中島敬治, 高島啓行, 播木道春: 鉄と鋼, **69** (1983), S168.
- 4) 大久保英敏, 西尾茂文: 日本機械学会論文集, **54B** (1988), 934.
- 5) 大久保英敏, 西尾茂文: 日本機械学会論文集, **55B** (1989), 2846.
- 6) 淵澤定克, 奈良崎道治, 下山勇二郎, 武田信男: 精密機械, **46** (1980), 842.
- 7) 玉利孝徳, 吉田 博: 材料とプロセス, **8** (1995), 444.
- 8) C.Köhler, R.Jeschke, R.Scholz, J.Slowik and G.Borchardt: Steel Res., **61** (1990), 295.
- 9) 渡部忠男, 豊田 守, 山田和之, 中井 健, 播木道春: 鉄と鋼, **71** (1985), S1036.
- 10) 加藤 徹, 川本正幸, 渡部忠男: 鉄と鋼, **82** (1996), 564.
- 11) J.V.Beck, B.Blackwell and C.R.Clair, Jr.: Inverse Heat Conduction, A Wiley-Interscience Publication, New York (1985).
- 12) G.N.Dulnev and Y.P.Zarichnyak: Heat Trans.Sov. Res., **2** (1970), 89.
- 13) 秋山友宏, 小倉 岳, 太田弘道, 高橋礼二郎, 早稲田嘉夫, 八木順一郎: 鉄と鋼, **77** (1991), 231.
- 14) 甲藤好郎: 伝熱概論, 養賢堂, 東京, (1973), 441.
- 15) 秋山友宏, 福谷隆志, 太田弘道, 高橋礼二郎, 早稲田嘉夫, 八木順一郎: 鉄と鋼, **78** (1992), 870.