

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Pの影響

深川 智機*・岡田 光*・富士川 尚男*²

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

Tomoki FUKAGAWA, Hikaru OKADA and Hisao FUJIKAWA

Synopsis : Scale defects, called "red-scale", frequently form in Si-added hot-rolled steel sheets because of poor hydraulic-descaling-ability in hot-rolling process. In this work, effect of P on the hydraulic-descaling-ability in Si-added hot-rolled steel sheets and the mechanism of descaling are investigated by red-scale reproduction test and the analysis of Fe-Si-P oxide.

(1) Addition of P to Si-added steel improves the hydraulic-descaling-ability.

(2) Because the addition of P lowers binary eutectic temperature of FeO/Fe₂SiO₄ oxides formed during slab soaking. Therefore the liquid eutectic compound in the scale/steel interface during the descaling improves the hydraulic-descaling-ability.

(3) Furthermore high slab soaking temperature in addition to increase of P is more effective to improve the hydraulic-descaling-ability because of high descaling temperature.

(4) The Fe-Si-P scales were synthesized from mixtures of the reagents of Fe, Fe₃O₄, SiO₂ and P₂O₅. Decrease in the binary eutectic temperature of FeO/Fe₂SiO₄ with P₂O₅ is clarified by thermal analysis of them.

Key words : scale ; red scale ; silicon steel ; descaling ; oxidation ; phosphorus ; 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行中である。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、熱延後に「赤スケール」がむら状に発生する「島状スケール」と呼ばれる表面欠陥が生じやすい。島状スケールの発生した熱延鋼板を酸洗すると、赤スケール部は黒スケール部(正常部)に比べてくぼんでおり、表面が粗い。したがってその外観を損なうばかりか、成形時に型かじりが生じるため、島状スケール疵防止が急務である。著者らは、今まで島状スケールの再現試験に成功し、そのメカニズム¹⁻³⁾および鋼中添加元素の影響^{4,5)}を詳しく調査してきた。本研究はSiと共に固溶強化元素として用いられることの多い鋼中Pの影響を調べることを目的とする。

2. 実験方法

Table 1 に供試鋼の化学成分を示す。Si, P量を変え、Ni

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

STEEL	C	Si	Mn	P	S	SoL Al	Ni
A	0.100	0.51	1.52	0.009	0.0006	0.053	0.02
B	0.098	0.50	1.51	0.018	0.0004	0.057	0.02
C	0.095	0.50	1.52	0.050	0.0004	0.051	0.02
D	0.100	0.51	1.55	0.099	0.0004	0.054	0.02
E	0.100	1.58	1.53	0.008	0.0003	0.051	0.02
F	0.100	1.56	1.50	0.018	0.0004	0.051	0.02
G	0.100	1.58	1.52	0.050	0.0005	0.052	0.02
H	0.100	1.57	1.52	0.100	0.0004	0.053	0.02

を0.02wt%添加して、真空溶解した50kg鋼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、島状スケール再現試験用母材とした。ここでNiを添加したのは、現場材が必ずこの程度の量のNiを不純物として含んでおり、そのことが島状スケール発生原因の1つになっていることを考慮したためである⁵⁾。

試験設備は⁶⁾、電気炉2基、エッジャー、高圧水デスケーラー、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模している。また、

平成8年10月21日受付 平成9年3月7日受理 (Received on Oct. 21, 1996; Accepted on Mar. 7, 1997)

* 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) (Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

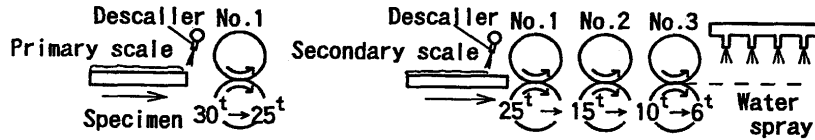


Fig. 1. Schematic illustration of red scale reproduction test.

Table 2. Weights of starting reagents mixed for synthesis of Fe-Si-P scales and expected chemical compositions converted to FeO, SiO₂ and P₂O₅.

No.	Weights of starting reagents for synthesis of the scales (g)				Expected chemical compositions of the synthesized scales (mass%)			
	Fe	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	P ₂ O ₅	FeO	SiO ₂	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ /(SiO ₂ +P ₂ O ₅)
(1)	16.0	16.0	6.0	0.0	76.8	23.2	0.0	0.0
(2)	16.0	16.0	5.5	0.5	76.8	21.3	1.9	8.3
(3)	16.0	16.0	5.0	1.0	76.8	19.3	3.9	16.3
(4)	16.0	16.0	4.5	1.5	76.8	17.4	5.8	25.0
(5)	16.0	16.0	4.0	2.0	76.8	15.5	7.7	33.3
(6)	16.0	16.0	3.5	2.5	76.8	13.5	9.7	41.7

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、圧延機間はマニピュ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4Hi, 2Hi, 4Hi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。

島状スケール再現実験方法の模式図をFig. 1に示す。試験片を1220°Cおよび1260°Cで加熱、2h保持してスケール(以下1次スケールと呼ぶ)を生成させた。1次スケールの生成した試験片はエッジャーでスケールを浮き上がらせ、高圧水を用いてデスケリングし、圧延(30t→25t)した。さらに40秒待機して再びスケール(2次スケール)を発生させ、再度デスケリングを行って3パスの圧延を行い、水冷した。

前報^{1,2)}において、1260°Cに加熱したスラブを第1回目に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。今回のスラブ加熱温度は1220°Cおよび1260°Cなので、第1回目のデスケリングは明らかに共晶点1173°C以下と判断される。

一部については、再現試験の他に1次スケールの状態を調べるために試験用母材を加熱炉で酸化させた後空冷した。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、EPMAによる元素分析を行った。

また、1次スケール中のSi, P濃化部は上層FeO部とは分離し難いため、元素分析はできても、状態分析や融点測定

ができない。そこでFe-Si-P複合酸化物について詳しく調査するために、Fe, Fe₃O₄, SiO₂, P₂O₅の試薬粉末を種々の割合で混ぜてFeるつばに詰めて封入し、1200°CのAr雰囲気中で1h保持した後、水中に焼き入れた。試薬の混合方法をTable 2に示す。金属Feが十分余るようにし、FeO/Fe₂SiO₄の共晶組成⁶⁾をベースにSiO₂の一部がP₂O₅で置換されるようにSiO₂とP₂O₅の試薬の混合比を変えている。このようにして合成したスケールのSEM観察、EPMAによる元素分析、X線回折、およびDSC(示差走査熱量計)による熱分析を行った。

3. 実験結果

3.1 Si添加鋼板の赤スケール面積率に及ぼす鋼中Pの影響

Fig. 2は0.5%Si鋼をベース鋼としてP量を変えた鋼種(A~D)を1220°Cで加熱した後、島状スケール再現試験を行った後の鋼板表面性状である。デスケリングが正常に行われた場合には、再酸化で生じた青黒いFeOとなる。一方、デスケリング不良の場合は、残存スケールがロールで破碎し、α-Fe₂O₃が生成するために赤スケールとなる¹⁻³⁾。0.009%Pでも赤スケール面積率はかなり小さいが、P量が増加するとともに赤スケール面積率は減少し、0.099%Pでは鋼板の両端部にわずかに残存しているのみである。Fig. 3は1.5%Si鋼をベース鋼としてP量を変えた鋼種(E~H)を1260°Cで加熱した後、島状スケール再現試験を行った後の鋼板表面性状である。0.008%Pでは90%以上赤スケールであるが、P量が増加するとともに赤スケール面積率は減少していき、0.100%Pでは80%以上黒スケールになっている。Fig. 4は島状スケール再現試験後の赤スケール面積率の変化を定量的に示したものである。基本的にはP量と共に赤スケール面積率が低下する傾向にある。しかし、1.5%Si鋼をベースとした場合、1260°Cから1220°Cに加熱温度を下げるとP量を0.10%まで添加してもあまり効果が無い。一方、0.5%Si鋼

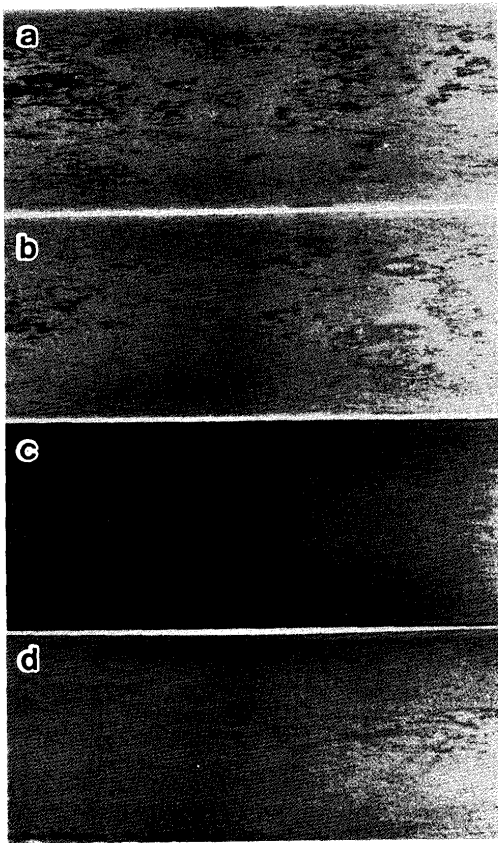


Fig. 2. Effect of P on the surface appearance of 0.5%Si-1.5%Mn steels after red scale reproduction test. (a)0.009%P (b)0.018%P (c)0.050%P (d)0.099%P Slab-reheating (oxidation) temperature: 1220°C

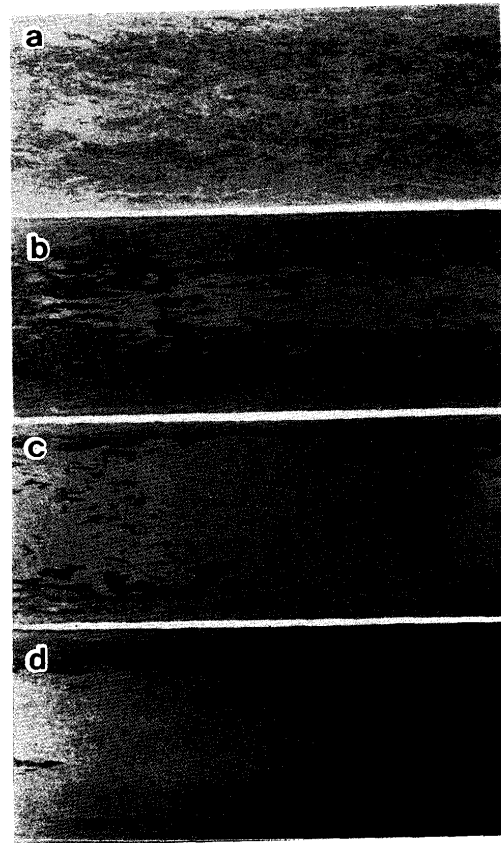


Fig. 3. Effect of P on the surface appearance of 1.5%Si-1.5%Mn steels after red scale reproduction test. (a)0.008%P (b)0.018%P (c)0.050%P (d)0.100%P Slab-reheating (oxidation) temperature: 1260°C

をベースとした場合、1220°Cから1260°Cに加熱温度を上げると、より一層赤スケール低減効果がある。このように加熱温度によってもデスケーリング性が変化することがわかった。

3・2 Si添加鋼板のスケール構造に及ぼす鋼中Pの影響

Fig. 5は1.5%Si-0.05%P鋼を1220°C×2h酸化処理した後のスケール/鋼界面近傍の反射電子像および元素分布である。反射電子像だけで見ると、観察される酸化物はコントラストの異なる2種類の酸化物だけであり、何れの酸化物にもFeを含んでいる。今までの研究より、コントラストの薄い方はFeOである。コントラストの濃い方の酸化物では、PがSiと同じ場所に濃化しており、Pの分布には2種類の濃淡 (richと poor) が見られる。

3・3 Fe-Si-P複合酸化物の合成と元素分析

合成したFe-Si-P複合酸化物の断面SEM写真およびEPMAによる元素分析結果をFig. 6に示す。これはTable 2における試料(3)である。SiとPがほぼ同じ部分に濃化しており、Pの濃化部に2つのコントラストの異なった相が観察される (richと poor)。すなわち、FeとSiが濃化し、Pがわずかに濃化した相とFeとPが濃化し、Siがほとんど濃化していない相の2つが見られる。この点は1次スケールの分析結果 (Fig. 5) と同じである。次にPを添加してない試料(1)お

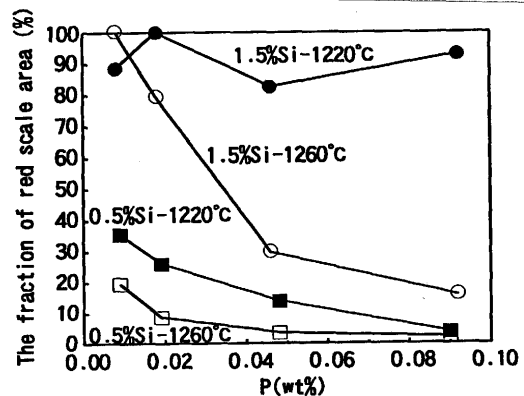


Fig. 4. Effect of Si, P and slab-reheating (oxidation) temperature on the fraction of red scale area after reproduction tests.

よびPを添加した試料(5)の2種類の酸化物の粉末X線回折パターンをFig. 7に示す。試料(1)では、a軸、b軸、c軸がそれぞれ、0.610、1.051、0.482nmの斜方晶であり、 Fe_2SiO_4 であることがわかった。一方、試料(5)もa、b、c軸がそれぞれ、0.608、1.058、0.479nmの斜方晶ではほぼ同じ構造であることが判明した。磷酸塩では Fe_2SiO_4 と同じかんらん石構造の $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ があり、sarcopsideと呼ばれている⁷⁾。試料

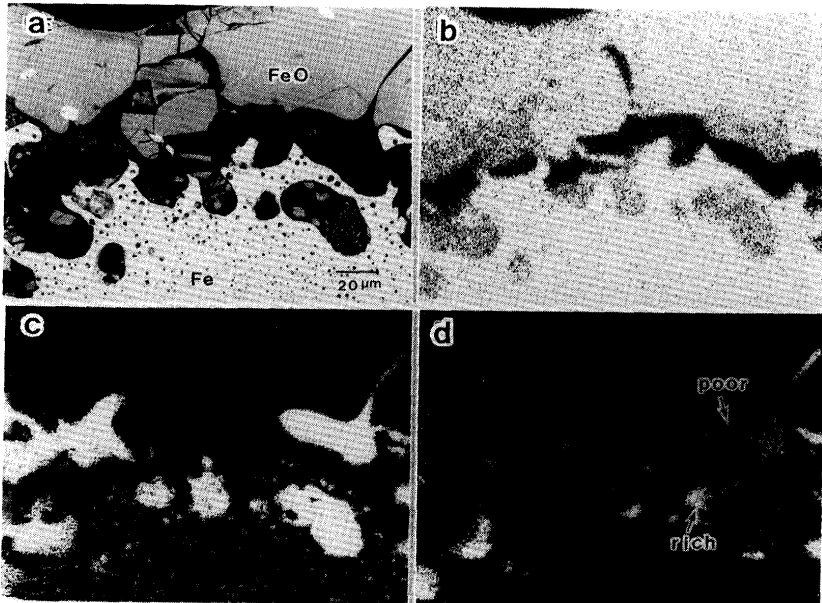


Fig. 5. SEM micrograph and EPMA analysis near the primary scale/steel interface of 1.5%Si-1.5%Mn-0.050%P steel after oxidation at 1220°C for 2h in 77.1%N₂+14.3%H₂O+8.6%CO₂. (a) Back scattered electron image (b) Fe-K α X-ray image (c) Si-K α X-ray image (d) P-K α X-ray image

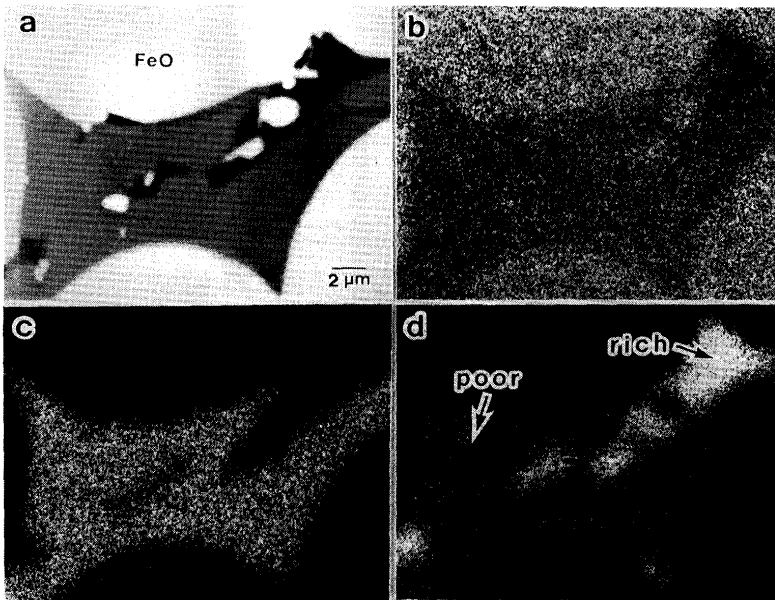
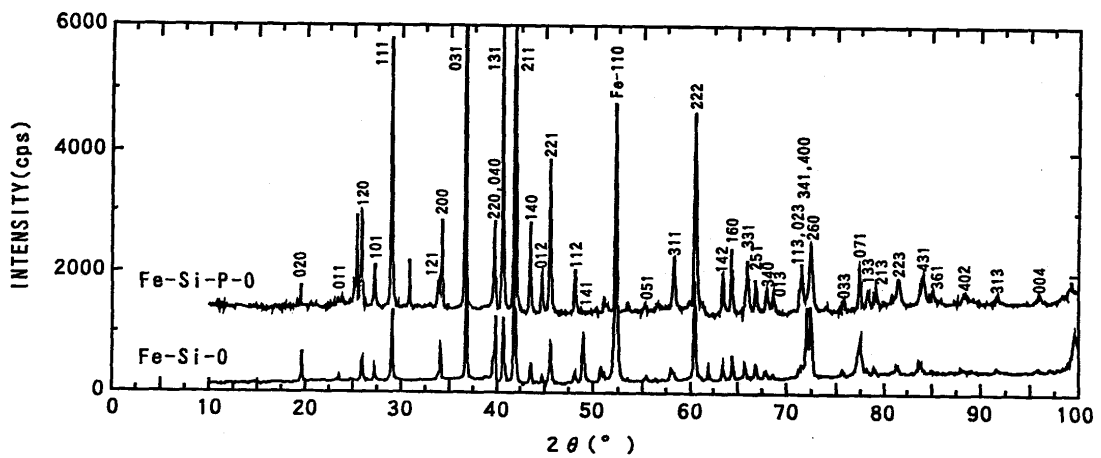


Fig. 6. SEM micrograph and EPMA analysis of the synthetic Fe-Si-P scale of sample (3). (a) Back scattered electron image (b) Fe-K α X-ray image (c) Si-K α X-ray image (d) P-K α X-ray image



Fe-Si-O : Orthorhombic system \rightarrow Fe₂SiO₄ (a=0.610nm, b=1.051nm, c=0.482nm)
 Fe-Si-P-O : Orthorhombic system \rightarrow Fe₂SiO₄ + Fe₃(PO₄)₂ (a=0.608nm, b=1.058nm, c=0.479nm)

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the synthetic Fe-Si scale of sample (1) and Fe-Si-P scale of sample (5) representing that both have olivine structures. The Fe-Si scale is Fe₂SiO₄. The Fe-Si-P scale is Fe₂SiO₄ and Fe₃(PO₄)₂.

(5)はおそらくこの物質とFeO, Fe₂SiO₄が混じったものであろう。

したがって、Fig. 6の試料(3)においても、Pのpoorな部分がFe₂SiO₄であり、Pのrichな部分がFe₃(PO₄)₂と考えられる。

3・4 DSC(示差走査熱量計)による合成Fe-Si-P複合酸化物の融点測定

DSCによる熱分析結果をFig. 8に示す。まず、P₂O₅を添加しない場合は1166°Cに強いピークが1本現れる。P₂O₅を添加していくと、そのピークが徐々に低下していく。一方1200°C前後にも弱いピークが見られる。また、890°C付近のほぼ同じ温度で弱いピークが観察される。

4. 考察

4・1 P酸化物のスケール/鋼界面濃化機構

まず、Pの酸化物がスケール/鋼界面に濃化する機構について考察する。1220°CにおけるFe, Si, Pの酸化物の自由エ

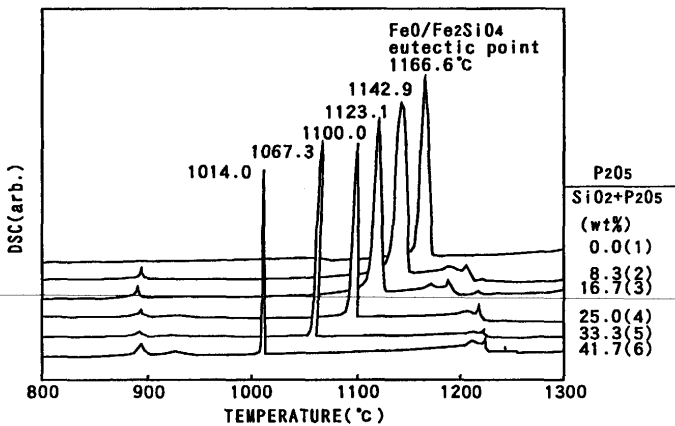
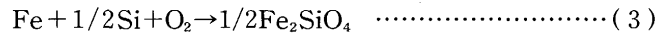
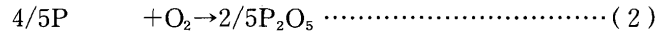


Fig. 8. Effect of P₂O₅ content on DSC curves when SiO₂ was replaced by P₂O₅ systematically on the eutectic composition of FeO/Fe₂SiO₄ under coexistence with metal Fe.

ネルギーは、下記の化学反応式を用いてkJ/molで計算すると、FeO: -333, P₂O₅: -334, Fe₂SiO₄: -608となる⁸⁾。



すなわち、P₂O₅はFeOとほぼ同じ自由エネルギーとなる。しかし、今までの分析結果より、PはFeと共に複合酸化物Fe₃(PO₄)₂を作る。この物質の熱力学データは見つからないが、複合酸化物を作るということは、P₂O₅の活量が下がり、低い酸素分圧下でも安定に存在し得ることを意味している⁹⁾。したがって、熱力学的にはP酸化物がスケール/鋼界面に濃化し得ることがわかる。ここで文献にはP₂O₅ではなくP₄O₁₀分子で示されている^{7,8)}。

4・2 Fe-Si-P複合酸化物の融点

次に、Fe-Si-P複合酸化物の融点に関して考察する。そのために、FeO-SiO₂系¹⁰⁾、FeO-P₂O₅系¹¹⁾、およびSiO₂-P₂O₅系¹²⁾のそれぞれの2元系状態図を用いて、3元系状態図を予想した(Fig. 9 (a))。3つの2元系状態図はいずれも共晶系であるから、必ず3元共晶点が存在する(E_{III})。3元状態図中の両矢印の太線が本研究で作成した合成スケールの組成領域である。それを拡大したものをFig. 9 (b)に示す。ある組成の合成スケールを、全体が液相となるまで温度を上げた後、冷却したとする。まず、M_Iに達する。その時に初晶FeOを晶出する。DSCにおいて、1200°C以上の数カ所で見られる弱いピークがこれに相当する。温度が低下するにつれ、初晶FeOが増加すると共に、液相の組成はM_IからE_{II}に向かう。E_{II}はFeOとFe₂SiO₄の2元共晶曲線上の点であり、ここからFe₂SiO₄が晶出し始める。DSCでは非常に大きなピークとして観察される。さらに温度が低下するとFeOとFe₂SiO₄を晶出しながら、液相の組成はE_{II}から3元共晶点E_{III}に向かって移動する。3元共晶点に達すると、Fe₃(PO₄)₂が晶出する。これがDSCにおける890°C付近のほぼ同じ温度の

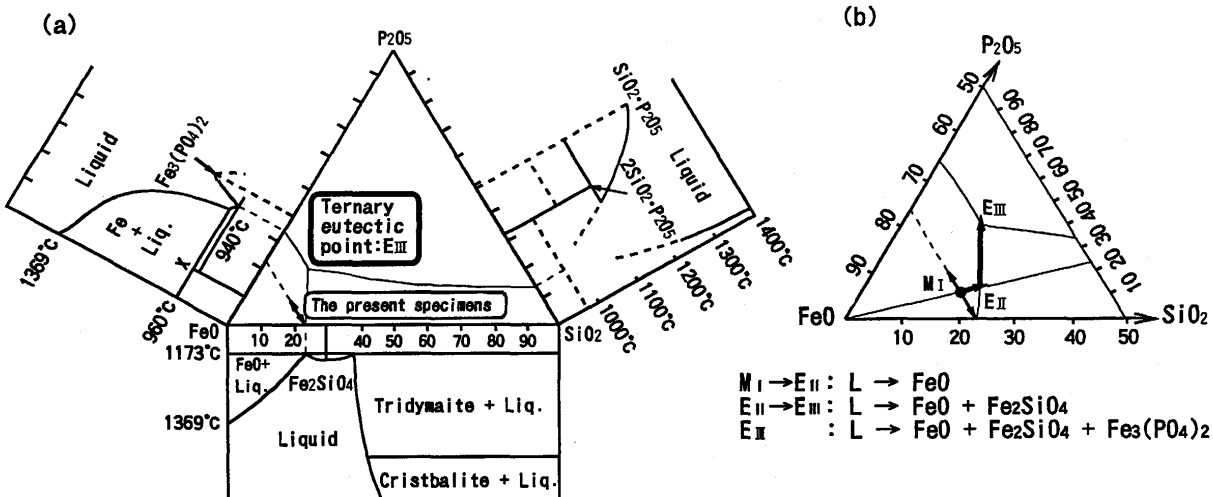


Fig. 9. FeO-SiO₂-P₂O₅ ternary eutectic system.

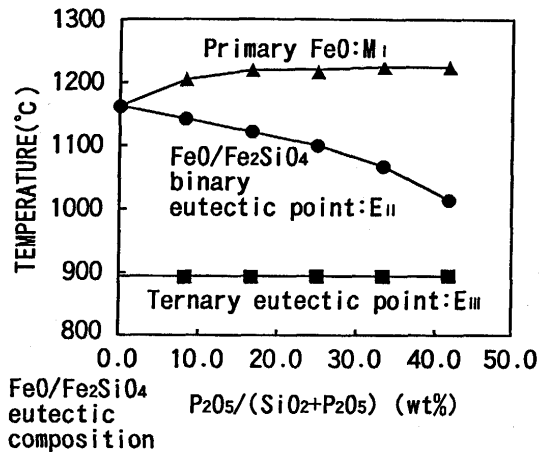


Fig. 10. Effect of P₂O₅ content on the FeO/Fe₂SiO₄ binary eutectic point.

ピークに相当すると考えられる。Fig.10にそれら3つの変態点を示す。P₂O₅の比率と共に、FeO/Fe₂SiO₄ 2元共晶点E_{II}が低下していくことがわかる。

4・3 Si添加鋼板の高圧水によるデスケーリング性に及ぼすPの影響

著者らは、FeO/Fe₂SiO₄共晶点とデスケーリング温度との関係について明らかにし、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ので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¹⁻³⁾。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、共晶点より十分高温でデスケーリングす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。Si添加鋼にPを添加すると、FeO/Fe₂SiO₄の共晶点が低下するため、デスケーリング性が向上したものと考えられる。

5. 結論

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

Pの影響を調査した。

(1) Si添加鋼にPを添加するとデスケーリング性が改善される。

(2) なぜなら、P添加により、スラブ加熱で生成するFeO/Fe₂SiO₄酸化物の共晶点が下がるためである。したがって、デスケーリングの際にスケール/鋼界面において共晶化合物が液状で存在するため、デスケーリング性が改善される。

(3) また、P添加に加えてスラブ加熱温度を高くすると、一層デスケーリング性改善に有効である。これはデスケーリング温度が高くなるためである。

(4) Fe, Fe₃O₄, SiO₂およびP₂O₅の試薬混合物からFe-Si-Pスケールを合成した。これらについて熱分析を行ったところ、FeO/Fe₂SiO₄ 2元共晶点の低下が確認された。

この研究を行うにあたり、多くの議論をしていただいた、西沢泰二東北大学名誉教授、今井規夫博士に感謝いたします。

文 献

- 1) T.Fukagawa, H.Okada and Y.Maehara: ISIJ Int., **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) H.Okada, T.Fukagawa, H.Ishihara, A.Okamoto, M.Azuma and Y.Matsuda: ISIJ Int., **35** (1995), 886.
- 4) 深川智機, 岡田 光, 前原泰裕: 鉄と鋼, **81** (1995), 559.
- 5) 深川智機, 岡田 光, 前原泰裕, 富士川尚男: 鉄と鋼, **82** (1996), 63.
- 6) 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.
- 7) 桐山良一: 構造無機化学III, 第2版, 共立出版, (1978).
- 8) 日本熱測定学会・熱力学データベース作業グループ: パソコン用熱力学データベース「MALT2」, (1992).
- 9) 金属材料の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会編, 丸善, (1982), 26.
- 10) N.L.Brown and E.F.Osborn: Phase Equilibria among Oxides in Steel-making, Addison-Wesley Publishing Co., (1965).
- 11) Tromel and Schwerdtfeger: Ach.f.Eisenhüttenw., **34** (1963), 55.
- 12) T.V.Tien and F.A.Hummel: J.Am.Ceram.Soc., **45** (1962), 424.