



# Cr含有鋼の高温酸化スケール形態と2次冷却特性

加藤 徹\*・伊藤 義起\*・原口 洋一\*・山中 章裕\*

High Temperature Oxide Scale Morphology and Secondary Cooling Property of Cr Bearing Low Alloy Steel

Toru KATO, Yoshiki ITO, Yoichi HARAGUCHI and Akihiro YAMANAKA

**Synopsis :** The high temperature oxidation behavior in air atmosphere and air-mist cooling property of 1 ton ingot are investigated using plain carbon steel (P.C. steel), chromium bearing steel (Cr steel) and chromium and nickel bearing steel (Cr-Ni steel) in order to clarify the effect of surface oxidation on cooling property. The results obtained are summarized as follows.

At 1573K, Cr enriched outer scale layer and internal oxide consist of  $Fe_2SiO_4$  eutectic oxide are formed on Cr steel, whereas characteristic subscale of Ni bearing steel is formed on Cr-Ni bearing steel. These characteristics disappear at lower oxidation temperature.

At mist cooling, cooling rate, and hence heat transfer coefficient of Cr steel is significantly reduced compared with P.C. steel and Cr-Ni steel. Characteristics of scale morphology and cooling property due to chromium bearing disappear by Ni addition. Comparing with other cooling experiments, specimen dimension has significant effects on cooling properties.

As air-mist cooling intensity is mild in this work, insulation effect of surface scale or subscale layer is insufficient to explain the cooling property. It is considered that the morphology change of cast surface is caused by the formation of chromium oxide layer at the inside of outer scale and hence prevention of FeO or  $Fe_2SiO_4$  formation which clamp scale layer.

**Key words:** oxidation; scale; chromium; high temperature; heat transfer; mist cooling; boiling; low alloy steel.

## 1. 緒言

鋼の製造において水を冷媒とした冷却はプロセス上重要な役割を担っており、鋳片などの半製品や製品の品質にも大きな影響を与えることから、その冷却特性に関しては盛んな研究が行われ、共同研究成果としても整理されている<sup>1,2)</sup>。連続鋳造においても鋳片の矯正温度が表面割れ感受性に影響することなどから、2次冷却制御は重要な技術開発項目となっている<sup>3)</sup>。最近では割れ感受性の高い新材質の開発とその連続鋳造化、あるいは内部品質向上のための新技術開発<sup>4,5)</sup>などに伴い、鋳片表面温度や内部凝固の高精度な制御の必要性が高まり、鋳片の2次冷却特性を明らかにすることがますます重要となっている。

これに対して、著者らはNi濃度を0~5%に変化させ高温酸化時のスケール生成状況と、スプレーおよびミスト冷却時の冷却特性の変化を調査し、Ni含有鋼では表面に固着するサブスケール層の断熱効果により遷移沸騰化し、冷却速度が増加することを明らかにした<sup>6,7)</sup>。

このように鋳片表面に生成する酸化スケールが冷却特性に影響を与えるが、酸化スケールに関する研究は材料性能としての耐酸化性などを評価した研究は非常に数多く報告されているものの、鉄鋼製造プロセスの関連では表面性状への影響からデスケリング性など酸化スケールの除去に主眼に置いた報告が多い<sup>8,9)</sup>。

そこで本報ではNiの他に酸化スケール性状を変化し、冷却特性に影響を与える元素であるCrに着目し、Cr添加鋼およびCr-Ni同時添加鋼を使用して大気雰囲気下での酸化スケール生成状況を調査するとともに、1 tonの大型凝固まま鋳片を使用してミスト冷却試験を行い、凝固まま鋳片の2次冷却特性に及ぼす表面酸化スケールの影響を調査した。

## 2. 実験方法

実験に使用した鋼の組成を Table 1 に示す。実用鋼の成分系を基に炭素鋼とCrを2%添加したCr鋼、0.6%のCrと0.3%のNiを添加したCr-Ni鋼の3鋼種を使用して酸化スケール生成状況と冷却特性を調査した。

酸化スケールの生成状況は所定温度に保持した電気炉に装入し、大気雰囲気中で酸化した試験片により調査した。高温酸化温度は1273K、1373K および1523Kでありそれぞれ300、600、1800、3600 s 炉内で酸化した。試験片は前報<sup>6)</sup>

Table 1. Chemical composition of specimen for oxidation tests and secondary cooling tests. (mass%)

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu
P.C. steel	0.06	0.2	1.3	Tr.	Tr.	Tr.
Cr steel	0.08	0.3	0.5	2.1	Tr.	Tr.
Cr-Ni steel	0.11	0.3	1.3	0.6	0.3	0.3

と同様の20×20×10mmの大きさであり、高温酸化条件を同一にするために、3鋼種の試験片を同時に炉内に出し入れた。所定時間後に炉から取り出し、大気中で放冷した後、表面に生成した酸化スケールが剥離しないように当て金を当てた上で樹脂埋め、研磨して断面を調査した。スケールの形態および成分を光学顕微鏡およびSEM/EDSにより調査した。各部組成の定量分析は標準試料を使用しないZAF補正法により行った。

鑄片の冷却特性は大気炉で溶解した所定の成分の溶鋼を上注ぎにより静止鑄造した後、未凝固溶鋼が残る段階で直ちに鑄型から取りだし、エアーミストノズルにより2次冷却する試験により調査した。実験装置の概要をFig. 1に示す。薄肉の試験片の冷却特性調査結果と比較し、実際の連続鑄片の熱容量を模擬するため本報では1tonの溶鋼を使用した。鑄片断面寸法は厚さ310mm、幅400mmであり、鑄型から取り出した後表面に圧着させた熱電対により鑄片の表面温度を測定した。この熱電対と、放射温度計による表面温度測定結果はほぼ同様の推移となることを確認している。局所的な冷却を避け、連続鑄造における鑄片の移動を模擬できるように2本のノズルを390mm間隔で設置し、300mmのストロークを約12秒周期で上下に反復移動した。表面温度がある程度まで低下したところでいったん冷却を中止し、鑄片の持つ熱量により復熱させた後、冷却条件を変化して複数回の冷却試験を行った。鑄片を鑄型から取り出し表面温度測定の熱電対を接着するために時間を要すること、鑄片の復熱には限度があることから冷却開始時の鑄片表面温度は実験初期には約1320K、末期には1200Kであった。

ノズルの噴霧特性に関してはあらかじめ冷間で柵状に分割した水槽に所定の条件で噴霧する実験を行い、水量分布

を調査した。実験での単位面積あたりの水量密度はノズル正面位置で0.00081 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/sである。

得られた冷却曲線より前報<sup>7)</sup>と同じくJ. V. Beckらの逆計算アルゴリズム<sup>10)</sup>を差分計算に適用したプログラムを使用して表面熱伝達係数を逆計算し、冷却特性を評価した。計算では熱伝導率などの物性値の温度依存性は考慮しているが、鋼種にかかわらず同一の物性値とし、試料表面に固着するスケールの存在を考慮していない。また、鋼種および水量密度などは異なるが前報<sup>7)</sup>の結果や0.7%のNiを含有する200kgの静止鑄造鑄片をミスト冷却した結果<sup>11)</sup>に関しても同様の解析を行い、比較を行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 酸化スケール生成状況

各鋼種を1523Kおよび1373Kで3600s酸化した時の母材スケール界面近傍の断面性状をFig. 2に示す。表層スケールと母材に固着した層の間に空隙が発生する可能性があるが、いずれの温度、鋼種とも層状の酸化スケールが形成

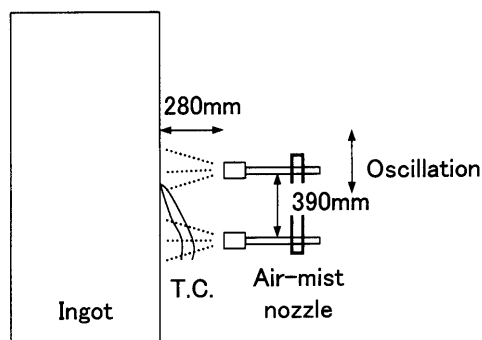


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus for ingot cooling test.

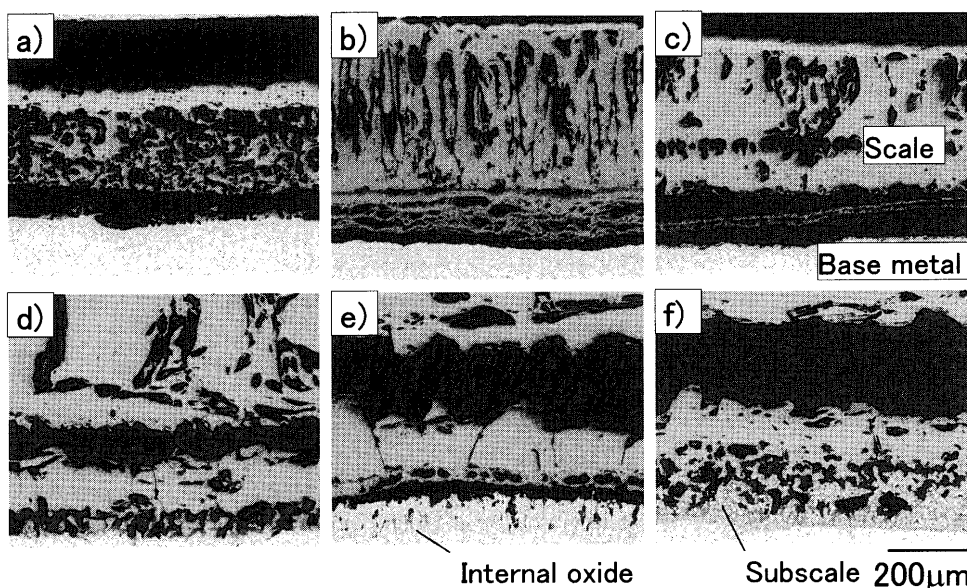


Fig. 2. Cross section of scales oxidized for 3600 s (a) P.C. steel at 1373K. (b) Cr steel at 1373K. (c) Cr-Ni steel at 1373K. (d) P.C. steel at 1523K. (e) Cr steel at 1523K. (f) Cr-Ni steel at 1523K.

する。炉内装入時間を短縮すると酸化スケールの厚さは薄くなるが、形態は3600s酸化時と同様となる。同一の倍率で撮影したところスケール厚の薄い1373Kでは全厚みが視野内に収まったが、1523Kでは界面近傍のみの部分的な視野となった。

Cr鋼を1523Kで酸化時には母材表層部の厚さ約150 $\mu\text{m}$ の範囲に内部酸化物が認められる。Cr濃度が減少しているがNiを同時添加したCr-Ni鋼を1523K酸化時にはスケール形態が大きく変化し、母材表層部にNi含有鋼の特徴である<sup>6,12)</sup>金属と酸化物の混合層からなるサブスケールが生成している。低炭素鋼では母材表皮部分に凹凸が生じているが、サブスケールや内部酸化のような際だった特徴は認められない。酸化温度を低下し1373Kあるいは1273Kとするとこれらの特徴がほとんど認められなくなり、3鋼種の違いが小さくなる。

各条件で測定した酸化スケールの厚さをFig. 3に示す。酸化温度が高いほどスケール厚みも増加する。低炭素鋼は

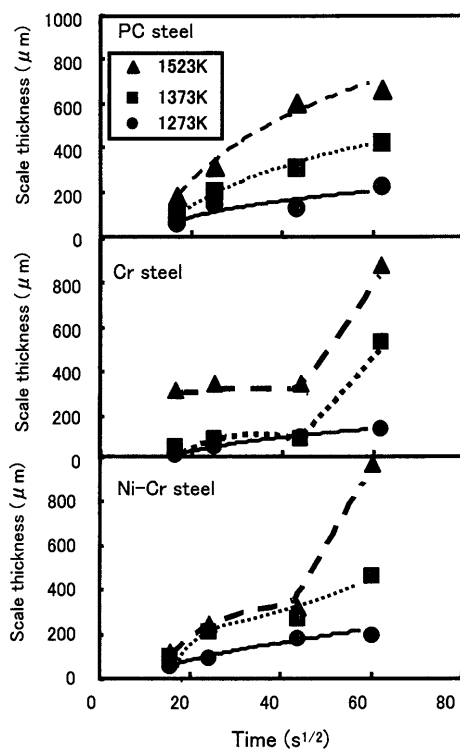


Fig. 3. Scale thickness of each steel as a function of time in parabolic form.

1273, 1373, 1523Kのいずれの温度でも概ね一本の滑らかな曲線上にデータが並び、厚さの絶対値も前報の結果<sup>6)</sup>と概ね一致しており、放物線則にはほぼ対応する。これに対して、Cr鋼とCr-Ni鋼では一般に炭素鋼より薄く、放物線則に近い挙動となるものの、スケールが厚くなる1373, 1523Kで3.6ks酸化時には急激に増加し、炭素鋼と同等かむしろ厚くなる。スケールの成長挙動は酸化皮膜が破れない限り被膜中の拡散が律速となり、放物線則に従うことが知られている。1373, 1523Kで3.6ks酸化時には被膜が破損したことが引き金となり急速に酸化が進行したものと考えられる。

Fig. 4に3鋼種を1523Kで3600s酸化したときの母材表面部分を拡大して撮影した反射電子線像を示す。炭素鋼を酸化した場合には母材表面にやや凹凸が生成し、スケールと母材の界面部分に異相が生成する。この部分を定量分析したところ、原子比でFe:Si:Oが2.2~2.7:1:4.1~4.7となり $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ の化学量論比にほぼ一致し、他の元素はほとんど顕出されなかった。一般にZAF補正法による分析結果では軽元素の定量分析値の精度は低いですが、他のスケール部分でもFeO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の化学量論比にほぼ一致する結果が得られた。これらの結果は反射電子線像で撮影した各部分の濃淡や、平衡酸素分圧の順位から推察される結果とも一致しており、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 相と判断した。スケールの他の部分に関しても同様の方法により組成を決定した。炭素鋼では1173, 1373Kで酸化したときにも母材と酸化スケールの界面部分に $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ が生成していた。

これに対してCr鋼では母材の金属相が空隙に隣接する部分が多く、内部酸化物が生成する。Fig 4(b)と同一部分についてEDXでCr, Si, O, Feのマッピング分析した結果をFig. 5に示す。図ではそれぞれの元素の検出部分が白点で表示されている。Feの酸化物を主体とするスケール層の母材近傍部分にCrの濃化した酸化物層が生成する。この層の酸化物はFeとCrを含有する酸化物を主体として $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 相が複雑に入り組んだ形態となっている。Feに少量のCrを含有する合金を酸化するとFeO層の内部あるいは金属側にスピネル型の複酸化物 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ が生成することが知られている<sup>13)</sup>。分析の結果、Fe:Crの原子比は1:0.6~1.0程度でありスピネル型の $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ よりCrの濃度が低いですが、Fe+Cr:Oの原子比は1:1.2~1.5となっており、

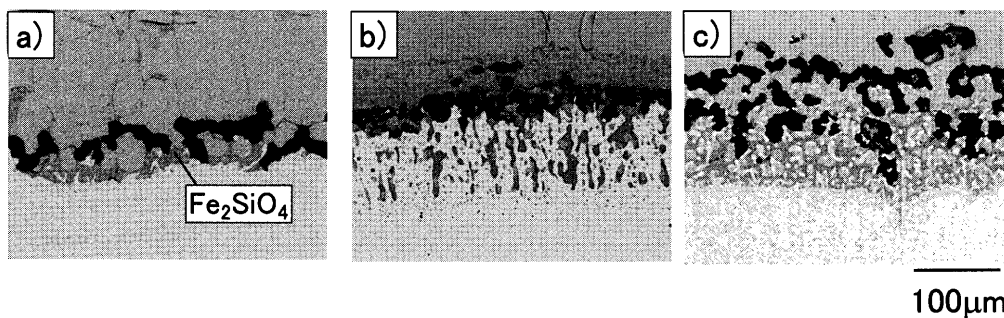


Fig. 4. BSE images at scale-metal interface region oxidized at 1523K for 3600 s. (a) P.C. steel. (b) Cr steel. (c) Cr-Ni steel.

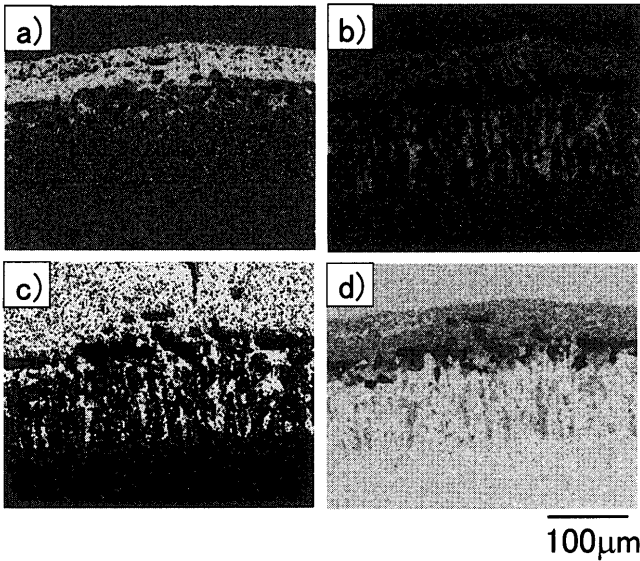


Fig. 5. EPMA mapping images of Cr steel at the same region as Fig. 4(b). (a) Cr. (b) Si. (c) O. (d) Fe.

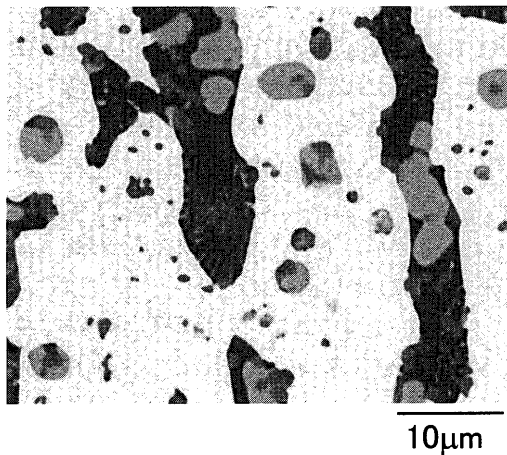


Fig. 6. BSE image of internal oxide formed in Cr steel oxidized at 1523K.

スケール中に生成するCrの濃化した酸化物相は $(Fe, Cr)_3O_4$ の構造が主体と考えられる。

内部酸化物部分を拡大した反射電子線像をFig. 6に示す。酸化物中には斑点状あるいは縞模様状の共晶反応により生成したと考えられる形態が認められ、同様の検討を行った結果それぞれの酸化物は $Fe_2SiO_4$ と $FeO$ と考えられる。この結果は $Fe_2SiO_4$ と $FeO$ の擬二元系状態図が共晶型となり、共晶温度は約1450Kであることに対応しており<sup>14)</sup>、内部酸化物の生成時には熔融酸化物として存在していたことを示している。

Cr-Ni鋼を1523Kで酸化時に生成するサブスケール層は、Fig. 4(c)に示すようにNiを単独添加した場合と同様<sup>6,12)</sup>、金属相中にはNiおよびCuが数%程度に濃化し、酸化物相は濃灰色の $Fe_2SiO_4$ と淡灰色の $FeO$ とが混合している。Crはスケール中に分散して存在しておりCrを同時添加したにもかかわらずCr鋼に生成したCr濃化酸化物層

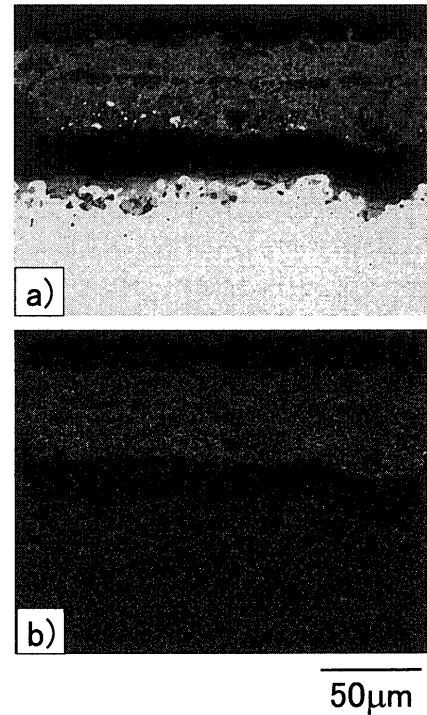


Fig. 7. Scale-metal interface region of Cr-Ni steel oxidized at 1373K. (a) BSE image. (b) EPMA mapping images of Cr.

は認められない。

Cr-Ni鋼を1373Kで酸化したときの反射電子線像および同じ部分のCr面分析結果をFig. 7に示す。1523Kで酸化したときとは異なり、スケール層の母材側にはCrの濃化した酸化物層が生成しており、明瞭なサブスケールは生成していない。しかし、表層近傍の金属粒部分ではNi, Cuがそれぞれ最大20, 13 mass%程度まで濃化しており、サブスケール生成機構である選択酸化は進行していたことを示している。高温で金属相中のNi, Cuの濃化が抑制される結果は、Ni-Cu含有鋼に生成する酸化スケールの特徴<sup>6)</sup>と共通する。

### 3.2 鋳片の冷却特性

各鋼種をミスト冷却したときの冷却曲線をFig. 8に示す。炭素鋼とCr-Ni鋼はほぼ同様の冷却曲線となるが、Cr-Ni鋼の方がやや早く温度が低下する。これに対して、同一の条件で冷却しているにもかかわらず、Cr鋼は明らかに冷却速度が低下しており、またミストノズルの上下運動に伴い水量密度が低下した間には復熱するという特徴がある。目視観察でもCr鋼の鋳片表面温度は明らかに高く、鋳片表面では水滴が弾かれるような挙動を示しており、安定な膜沸騰状態が長く継続していた。

得られた各鋼種の冷却曲線から計算した熱伝達係数の解析結果をFig. 9に示す。炭素鋼とCr-Ni鋼はほぼ同様の冷却特性を示すが、Cr-Ni鋼の方がやや高めに推移している。明らかに冷却速度が低下したCr鋼では熱伝達係数も低下しており、温度の振幅に伴い計算結果も振動している。水

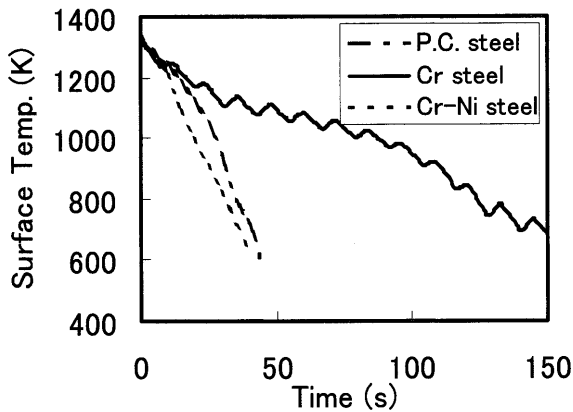


Fig. 8. Cooling curves of each steel cooled by intermittent air-mist spray at same condition.

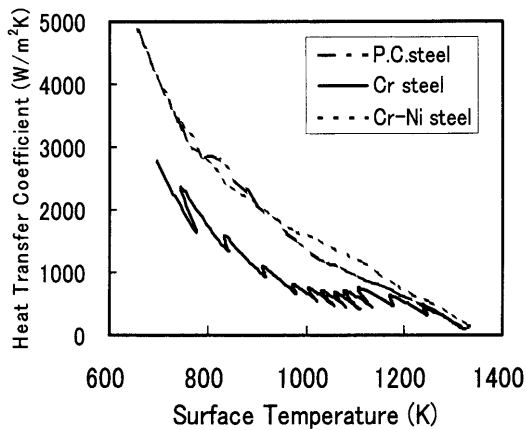


Fig. 9. Calculated surface heat transfer coefficients of each steel grade against the surface temperature.

量密度が低下した複熱中のみでなく冷却中の熱伝達係数も炭素鋼やCr-Ni鋼と比べて小さく、同じ表面温度でも鋼種により沸騰状態が異なる。炭素鋼とCr-Ni鋼では勾配の変化が少なく膜沸騰域と遷移沸騰域の区別が困難だが、Cr鋼では約1000Kを境界として勾配が変化し膜沸騰域が低温まで拡大しており、低温に至るまで膜沸騰状態が長く続いたことに対応している。

## 4. 考察

### 4.1 酸化スケール生成機構

1523Kで酸化時に各鋼種のスケールの特徴が顕著に現れたことは、温度が高く酸化速度が速いことに加え、FeOと $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ の共晶温度である約1450Kより高く、液相の酸化物融体が生成したことが原因と考えられる。Cr-Ni鋼を1523Kで酸化時には液相の $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ が生成するために、酸化物中の $\text{Fe}^{2+}$ イオンの拡散速度が早く、金属相中のNiの濃化を待たずに母材側に酸化が進行し、厚いサブスケール層が形成される。1373Kおよび1273Kで酸化時には酸化物が固相のために母材側への成長が遅く、Niの濃化が顕著になる。Cr鋼でも1523Kで酸化時には内部酸化物が液相

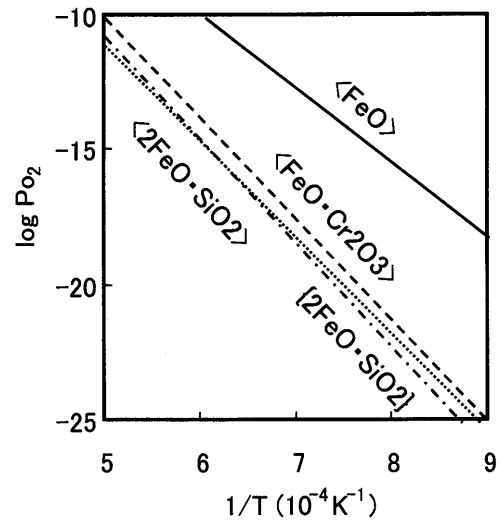


Fig. 10. Equilibrium oxygen potentials at which the oxides composing the scale are formed.

で生成するために、拡散が早く粗大な内部酸化物となる。

今回の酸化スケール生成実験で生成したFeO,  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ の標準生成自由エネルギーは(1)~(4)式のように表せる<sup>15)</sup>。

$$\Delta G_{\text{FeO}}^{\circ} = 263700 - 64.35T \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta G_{2\text{FeOSiO}_2\text{sol}}^{\circ} = 1469500 - 325.3T \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta G_{2\text{FeOSiO}_2\text{liq}}^{\circ} = 1377500 - 263.6T \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta G_{\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\circ} = 1426900 - 319.9T \dots\dots\dots (4)$$

これらの標準生成自由エネルギーから平衡酸素ポテンシャルを計算した結果をFig.10に示す。いずれの温度でもFeO,  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ の順で酸素ポテンシャルが低下している。前述のように低炭素鋼とCr-Ni鋼ではスケール相の母材側にはFeO相が生成するのに対して、Cr鋼では $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 相が生成する。1523Kでの母材表面部分の酸素ポテンシャルはFeO相が生成する場合には $4.2 \times 10^{-12}$ に対して $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ が生成すると $7.6 \times 10^{-17}$ 程度まで低下する。実際にはFeの割合が高い $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ であり、酸素ポテンシャルもやや高くなるがFeOよりは格段に低いと考えられる。これに対して $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ すなわち $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ の酸素ポテンシャルは $1.8 \times 10^{-17}$ とさらに低くなる。このようにスケール-母材界面部分の酸素ポテンシャルが異なるため、低炭素鋼とCr-Ni鋼では母材表面部分でFeの酸化が進行するのに対して、Cr鋼ではFeの酸化は抑制され、より低い酸素ポテンシャルで生成する $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ が内部酸化により生成したものと考えられる。

### 4.2 表面熱伝達係数

今回のCr-Ni鋼の解析結果を0.3% Niを含有する10mm厚試験片でのミスト冷却の結果<sup>7)</sup>、および0.7%のNiを含有する200kg 鋳片をミスト冷却したときの冷却曲線<sup>11)</sup>を解析した結果と比較してFig.11に示す。それぞれの実験における主要な条件をTable 2に示す。実験条件には成分系や

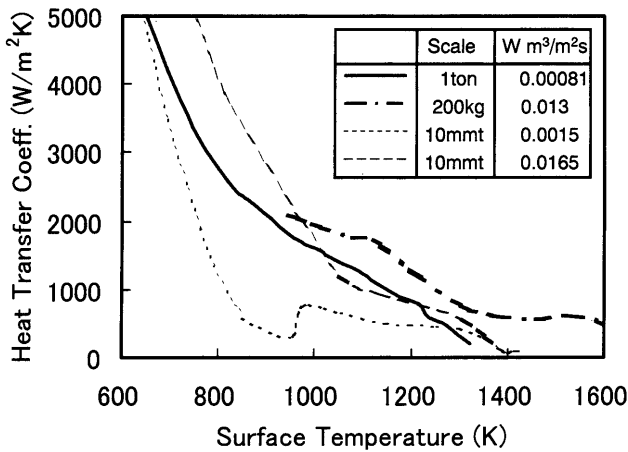


Fig. 11. Calculated surface heat transfer coefficients of Ni bearing steel under various experimental conditions cooled by air-mist spray.

Table 2. Experimental conditions of each experiment for surface heat transfer coefficient calculation of Ni bearing steel.

	scale	Chemical composition (mass%)				Air /Water ratio	Water dens. (m³/m²s)
		C	Mn	Cr	Ni		
Present work	1ton	0.11	1.3	0.6	0.3	46	0.00081
Ingot cooling test <sup>1)</sup>	200kg	0.07	1.5	Tr.	0.7	20	0.013
Plate cooling test <sup>2)</sup>	10mmt	0.08	1.4	Tr.	0.3	30	0.0015
Plate cooling test <sup>2)</sup>	10mmt	0.08	1.4	Tr.	0.3	30	0.0165

試験片寸法のみでなく水量密度や気水混合比、冷却開始温度などの冷却条件が異なり単純比較は困難だが、定性的な比較のために1枚の図中に表示した。

いずれの実験でも冷却開始直後に熱伝達係数が徐々に増加している。これは冷却開始前の試験片内部温度分布から冷却の影響が内部に浸透し、定常的な温度勾配を形成するまでの過渡期に対応すると考えられる。この冷却開始過渡期の影響を除くと、10mm厚の試験片の結果では1100K以下で膜沸騰から遷移沸騰の変化に対応すると考えられる明白な勾配の変化が認められるのに対して、水量密度が異なり熱伝達係数の絶対値は異なるものの200kg 鋳片では1200K以上で勾配が変化している。1tonのインゴットでは冷却開始温度が低く冷却開始過渡期とに紛れて、勾配の変化が確認できないが、1200K未満での挙動は200kg 鋳片と類似しており、1200K以上で勾配が変化するものと考えられる。

また、低水量密度で冷却時には950K付近に磁気変態のエネルギー変化に起因すると考えられる見かけ上の熱伝達係数の低下が認められるが、水量密度を増加するとこの抜熱量の低下が認められなくなる。これは水量密度の増加に伴い冷却速度が変態エネルギーの放出を上回ったことが原因と考えられる。

このように200kgおよび1tonの鋳片は水量密度が大きく異なるにもかかわらず類似の挙動となっており、勾配の変化点が10mm厚の試験片と比較して高温側に移動するこ

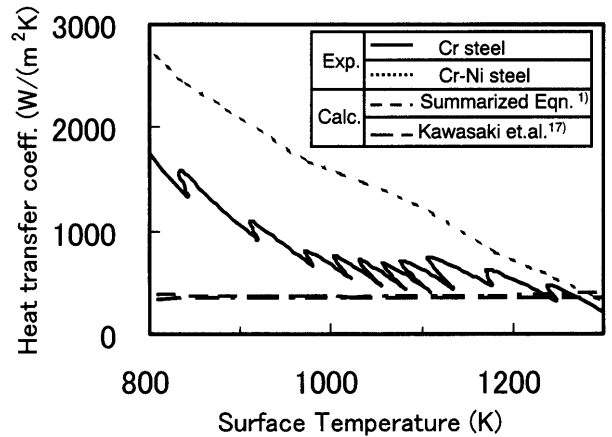


Fig. 12. Comparison between the heat transfer coefficients derived by the former reports and those calculated from the experimental result in this work.

とは試験片側因子に起因する特性と考えられる。

熱伝達係数に及ぼす伝熱面厚さの影響に関して、7mm厚以上のSUS板、もしくは伝熱面熱容量 $>20\text{kJ/m}^2\text{K}$ でほぼ一定になるとの報告がある<sup>16)</sup>。しかし、10mm厚試験片は伝熱面熱容量も約 $36\text{kJ/m}^2\text{K}$ と一定となる領域にある。一方、10mm厚試験片の実験や大久保らの研究<sup>16)</sup>は機械加工面あるいはその酸化面を冷却しているのに対して、鋳片の冷却では鋳肌面を冷却している。Fig.11の挙動の違いは試験片の熱量の違いが主因と考えられるが、インゴットと圧延材では表面性状にも大きな違いがあり、その影響に関しては検討の余地がある。

今回得られたCr鋼とCr-Ni鋼の1ton 鋳片の冷却特性を、従来報告されているミスト冷却時の熱伝達係数算出式<sup>1,17)</sup>と比較してFig.12に示す。熱伝達係数の算出では水量密度などには試験条件における値を使用した。熱伝達係数算出式の導出ではミスト冷却時には輻射の寄与が大きくなり、試料表面温度が上昇に伴い熱伝達係数がほとんど変化しないもしくは増加することが報告されている。一般に冷却特性を調査する実験では試料として薄肉の試験片を使用し、ステンレス鋼を使用するなど極力表面酸化の影響を排除した条件で、短時間の噴霧による実験を行っており、これらの算出式は膜沸騰領域での冷却となっている。このため今回膜沸騰状態が長く継続したCr鋼の冷却特性は算出式の冷却特性に比較的近いが、Cr-Ni鋼の場合には大きく勾配が異なる。Fig.11に示したように試験片の規模(厚さ)が近い10mm厚の試験片ではほとんど熱伝達係数の変化しない明白な膜沸騰領域が認められ、このときの挙動は推算式によく対応している。実際の鋳片の2次冷却では鋳片の規模や表面性状とも今回の大型鋳片の冷却特性に近いと考えられ、特に炭素鋼やCr-Ni鋼などの連続鋳造における凝固、冷却挙動特性を精度よく解析するためには熱伝達係数の取り扱い時に考慮する必要があることを示している。

### 4.3 酸化スケールと冷却特性

今回の試験の結果、Niを同時に添加したCr-Ni鋼では冷却速度が炭素鋼よりやや高くなっており、Cr鋼よりNi含有鋼の特徴を強く反映することが判明した。スケール生成試験でも1573Kで酸化した時のスケール形態はNiを含有することによりCr鋼の特徴が失われており、このことが冷却特性に影響を与えたものと考えられる。

Ni含有鋼は試料表面に固着するサブスケールが熱抵抗層より高温から遷移沸騰化するために冷却速度が増加するが<sup>7)</sup>、今回炭素鋼とCr-Ni鋼の冷却速度に大きな差は認められなかった。本試験では冷却水量密度が少なくスケールの断熱効果が顕在化しない条件であったと考えられ、Cr鋼で大幅に冷却特性が変化することをスケール層の断熱効果により説明することは困難である。

ミスト冷却時の表面熱伝達特性に及ぼす冷却面側因子の影響に関しては、伝熱面表面粗さの影響は小さいこと<sup>18)</sup>、濡れ性の増大とともに高温域下限界温度（膜沸騰崩壊温度）が高温側に移動すること<sup>19)</sup>が明らかになっている。今回の鑄片表面は冷却試験後に室温で観察するといずれも黒皮と呼ばれる酸化皮膜で覆われており、明瞭な差が認められないが、前述のように冷却試験中にはCr鋼では明らかに膜沸騰状態が長く継続しており、単に表面温度のみでなく、表面状態が異なったものと考えられる。

炭素鋼やCr-Ni鋼を1523Kで酸化した場合には $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ がスケール界面部分に生成するのに対して、Cr鋼では $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ は界面には生成せず、内部酸化物中とCr濃化酸化相中に分離して存在する。 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ とFeOの共晶化合物はスケール層と母材の界面でアンカーの役割を果たしスケール剥離を阻害することが報告されているが<sup>8)</sup>、Cr鋼では界面部分には生成せず酸化物を固着する働きをしない。また、FeO相は高温で高い塑性を有することが知られているが、スケール層の母材側にはCrの濃化した酸化物が生成し、FeO層はその外側に生成する。そのためCr鋼は母材表面にスケール層が固着することなく界面で剥離し、金属層が直接冷却されることが考えられる。このような酸化スケール形態の違いにより冷却中の鑄片の表面状態が変化しCr鋼は同一の冷却条件で冷却しても膜沸騰状態が安定し長く継続し、熱伝達係数が小さく、温度の低下が少なくなるものと考えられる。

## 5. 結論

鑄片の冷却特性に及ぼす表面酸化の影響を検討するために、炭素鋼とCr鋼、Cr-Ni鋼の3鋼種を使用しての大気雰囲気中の酸化スケール生成試験と、1ton静止鑄造鑄片のミスト冷却試験を行った。

(1) 1523Kで酸化時には炭素鋼ではFeの酸化物からなるスケールが層状に生成するに対して、Cr鋼ではスケール層の母材側にCrの濃化した酸化物層が生成し、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ の共晶酸化物からなる内部酸化物が生成する。

ル層の母材側にCrの濃化した酸化物層が生成し、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ の共晶酸化物からなる内部酸化物が生成する。

Cr-Ni鋼ではCrを同時添加しているもののCr添加鋼の特徴が失われ、Ni含有鋼の特徴である金属と酸化物が複雑に入り組んだサブスケールが生成する。高温酸化温度を1373K、1273Kと低下するとこれらの特徴がほとんど認められなくなる。

(2) 3鋼種の冷却特性には顕著な差が認められ、同一の冷却条件にもかかわらずCr鋼は炭素鋼と比較して冷却速度および熱伝達係数が低下する。Niを同時に添加したCr-Ni鋼では炭素鋼に近い冷却特性となりCr含有鋼よりNi含有鋼の特徴を強く反映する。

(3) 従来の試験結果などと比較すると、試験片の大きさは冷却特性に大きな影響を与え、実際の連続鑄造時の冷却挙動などを検討する際には考慮する必要がある。

(4) 今回の冷却試験では水量密度が小さく、Niの有無による冷却曲線の差がほとんど認められない条件で冷却試験を行っており、Cr鋼の冷却特性の変化を鑄片表面のスケール層の断熱効果により説明することは困難である。スケール層内面にCrの酸化物層が生成することにより、母材表面にスケールを固着する原因となる $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ やFeOが母材表面部分に生成せず、表面状態が異なったことが冷却特性変化の原因と考えられる。

## 文 献

- 1) 鋼材の強制冷却, 日本鉄鋼協会, 東京, (1978), 98.
- 2) 鉄鋼製造プロセスにおける冷却技術, 日本鉄鋼協会, 東京, (1988), 69.
- 3) わが国における鋼の連続鑄造技術史, 日本鉄鋼協会, 東京, (1996), 530.
- 4) M.Zeze, H.Misumi, S.Nagata, S.Mizoguchi, T.Shirai and A.Tsuno-oka: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 77.
- 5) M.Adachi, H.Hayashi, A.Hirata, M.Kawamoto, K.Iwata and A.Yamanaka: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 170.
- 6) T.Kato, M.Kawamoto and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 564.
- 7) T.Kato, Y.Haraguchi, M.Kawamoto and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 611.
- 8) T.Fukagawa, H.Okada, Y.Maehara and H.Fujikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 63.
- 9) T.Asai, T.Soshiroda and M.Miyahara: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 272.
- 10) J.V.Beck, B.Blackwell and C.R.Clair, Jr.: *Inverse Heat Conduction*, A Wiley-Interscience Publication, New York, (1985), 131.
- 11) T.Kato, Y.Ito, A.Yamanaka and T.Watanabe: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1742.
- 12) F.Matsuno, S.Nishikida and T.Harada: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 2029.
- 13) 金属材料の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会編, 丸善, 東京, (1982), 61.
- 14) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: *Phase Diagram for Ceramist*, vol. 1, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, (1964), 59.
- 15) E.T.Turkdogan: *Physicalchemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 5.
- 16) H.Ohkubo and S.Nishio: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **57B** (1991), 2349.
- 17) M.Kawasaki, T.Watanabe, T.Hamana, K.Nakajima, H.Takashima and M.Hariki: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), S168.
- 18) H.Ohkubo and S.Nishio: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **54B** (1988), 934.
- 19) H.Ohkubo and S.Nishio: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **55B** (1989), 2846.