

熱間圧延工程における鋼の抜熱に対する 鉄酸化スケール起因の熱抵抗因子の評価

東京工業大学・物質理工学院・遠藤理恵
茨城大学大学院理工学研究科・量子線科学専攻・西剛史

1. 緒言

高層建築物や橋梁など安全性の高い建造物には強度・靱性などの特性を持つ厚鋼板が利用されている。厚鋼板の製造では、熱間圧延後の約900℃の高温鋼板を水冷するときに急速冷却と温度制御を両立させて、優れた特性を持つ鋼板としている。鋼板に冷却水が直接かかるとその瞬間は急速に冷却される(核沸騰)が、瞬時に水蒸気膜が形成され、熱伝達の悪い膜沸騰へと沸騰状態が遷移する。したがって、均一な特性を持つ鋼板の製造には、均一な冷却が課題とされている。この解決方法の1つとして、核沸騰状態を安定的に保つことが挙げられ、鋼板表面に自然に形成される厚さ数10 μmの酸化膜(酸化スケール)の利用が検討されている。酸化スケールの熱伝導率は鋼よりも小さく、その断熱性のために表面温度は鋼板温度よりも十分に低くなる。したがって、冷却水と酸化スケールは直接接触しやすく、核沸騰状態を維持しやすくなると考えられる。この現象を理解して鋼の温度をコントロールするには、鋼-冷却水間の伝熱に対する酸化スケールによる熱抵抗の理解および酸化スケールの熱拡散率・熱伝導率が必須である。報告者のグループではこのような観点からFeO(酸化スケールの主相)スケールの熱拡散率測定とFeOと鉄の界面の熱抵抗を報告してきた[1-7]。前者は酸化スケール自身による温度低下、後者は界面熱抵抗による温度低下を見積もるためのパラメータとなる。

これまでの研究の結果、FeO/鉄界面の熱抵抗は室温において $7.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ KW}^{-1}$ であり、厚さ20 μmのFeOの熱抵抗に匹敵することが分かった。これは鋼板の冷却の際に厚さ数10 μmの酸化スケールが存在するが、それと同等の界面熱抵抗も存在することを意味し、鋼の温度制御のシミュレーションに対して大きな影響を与える。一方で、この界面熱抵抗はAl₂O₃などの他の界面熱抵抗の報告($10^{-6} \text{ m}^2 \text{ KW}^{-1}$ オーダー[8])に比べて100倍程度大きい値であるため、FeO/Feの界面熱抵抗の報告の正確性には疑問が残る。この界面熱抵抗の不確かさの要因には(i)不定比性酸化物であるFeO中のFeの濃度勾配の影響と(ii)FeOスケール中に含まれる空隙構造の影響が挙げられる。本研究ではこれらのFeO主体の酸化スケールの特徴が界面熱抵抗の測定に与える影響について再評価することを目的とする。

2. 実験

従来は、レーザフラッシュ法により酸化スケールの熱拡散率を測定し、熱伝導率に換算してきた。得られた値は酸化スケール内の平均値と考えられる。本研究では、FeO主体の酸化スケールの特徴であるFeの濃度勾配と空隙の影響を見積もるために、局所的な熱物性測定とFeOスケールの分析を行う。熱物性顕微鏡は局所周期加熱法とサーモリフレクタンス法の組み

合わせによって直径 $10\mu\text{m}$ 程度の領域の熱浸透率が測定できる。[9-13]

試料は、純度 99.99%の鉄板(厚さ 1 mm)から切り出し、幅 10 mm、長さ 20 mm に成形した。鉄板の両面を耐水研磨紙の#2000 まで研磨を行った。これを温度 850°C に設定した縦型電気抵抗炉の中に吊るし、3 min、大気酸化を行った。酸化後の試料は X 線回折で相同定を行った。さらに樹脂埋めして、走査型電子顕微鏡(SEM)で断面観察を行った。最後に厚さ約 100 nm のモリブデン薄膜を DC スパッタリングにより製膜し、熱物性顕微鏡による測定に供した。測定は、酸化スケールの断面方向に対して行った。

3. 実験結果

XRD による分析結果より、酸化スケールは FeO 、 Fe_3O_4 および Fe_2O_3 から構成されていることがわかった。図 1 に試料断面の SEM 写真を示す。鉄板上に厚さ約 $80\mu\text{m}$ の酸化スケールが形成している。酸化スケールは FeO が主体であり、鉄板との密着性がよいことがわかる。表面には Fe_3O_4 が存在している。また、 FeO 層中の鉄との界面から $10\text{-}20\mu\text{m}$ の領域(図中の点線で囲った領域)には、空隙が多く存在している。図 2 に、SEM-EDS を用いて、図 1 の縦方向に対する鉄の分布を分析した結果を示す。横軸は Fe と FeO との界面からの距離としている。 Fe 、 FeO および Fe_3O_4 と存在する相に応じた Fe の分布が得られ、 FeO 層中では Fe 層からの距離が離れるにつれ、わずかに Fe 濃度が減少している。これは、 FeO の不定比性によるものである。

図 3 に熱物性顕微鏡により得られた酸化スケール断面に対する熱浸透率分布を示す。横軸は Fe と FeO との界面からの距離としている。測定は $5\mu\text{m}$ ごとに行った。鉄の熱浸透率は酸化スケールよりも大きい。これは、鉄の熱伝導率の方が酸化スケールよりも大きいことと対応している。酸化スケールの熱浸透率の値は、過去の測定値[7]($2.52\text{ kJs}^{1/2}\text{m}^2\text{K}$)ともよく一致している。酸化スケール中では、 Fe との界面から離れるにつれ熱浸透率は減少する傾向にある。しかしながら、界面からの距離 $10\text{-}20\mu\text{m}$ では熱浸透率

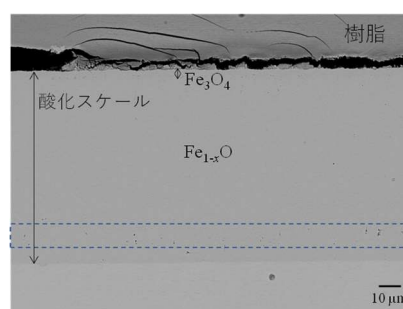


図 1 試料に形成した酸化スケールの断面 SEM 写真

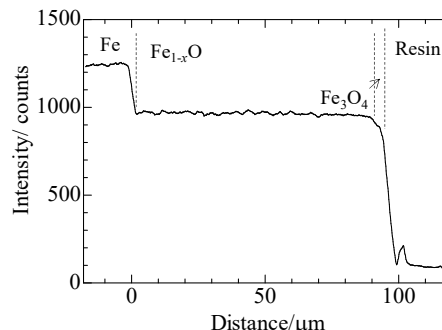


図 2 SEM-EDS による試料断面の Fe の分布分析結果

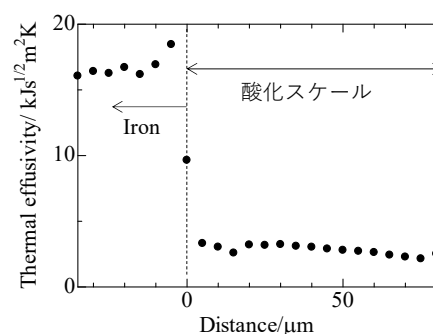


図 3 熱物性顕微鏡による試料断面の熱浸透率分布測定結果

の値が小さくなっている。この部分では、図 1 に見られたように空隙が多く存在するため、熱浸透率も小さくなったと考えられる。

4. 考察

図 4 に従来のレーザーフラッシュ法による酸化スケールの熱拡散率測定の様式図を示す。試料は、酸化スケールを形成した鋼板である。試料の片面からパルスレーザーを照射して加熱し、裏面の温度上昇を測定する。この温度上昇と試料厚さより、試料の見かけの熱拡散率(α_s)を求める。酸化スケールの熱拡散率は得られた α_s と多層解析を用いて求める。例えば、鋼板両面に同じ厚さの酸化スケールが存在する場合には、以下の式で酸化スケールの熱拡散率が求められる。

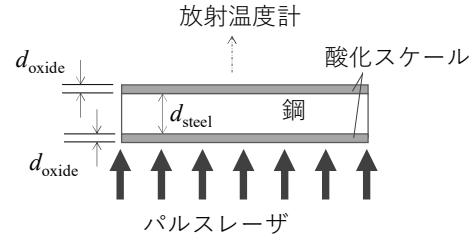


図 4 レーザフラッシュ法による酸化スケールの熱拡散率測定の様式図

$$\frac{d_s^2}{6\alpha_s} = \frac{(\Gamma_{\text{steel}} + 3\Gamma_{\text{oxide}}) \frac{d_{\text{steel}}^2}{\alpha_{\text{steel}}} + (\Gamma_{\text{oxide}} + 3\Gamma_{\text{steel}}) \frac{d_{\text{oxide}}^2}{\alpha_{\text{oxide}}}}{6(\Gamma_{\text{steel}} + \Gamma_{\text{oxide}})} \quad (1)$$

$$\Gamma = C_p \rho d$$

ここで、 d , α , C_p , ρ および d はそれぞれ厚さ、熱拡散率、熱容量および密度を表し、添え字の s, steel および oxide は試料、鋼および酸化スケールを示している。式(1)を用いて酸化スケールの熱拡散率を求めるためには、酸化スケールの $C_p \rho$ (単位体積当たりの熱容量)が必要になる。図 1 および 2 より、酸化スケールの FeO 層には Fe の濃度勾配と空隙が存在するため、その影響も考慮した平均的な $C_p \rho$ を適用する必要がある。式(1)は $C_p \rho = e \alpha^{1/2}$ (e は熱浸透率)の関係を用いると、以下のように書き換えることができる。

$$\frac{d_s^2}{6\alpha_s} = \frac{\left(\Gamma_{\text{steel}} + 3 \frac{e_{\text{oxide}}}{\sqrt{\alpha_{\text{oxide,m}}}} d_{\text{oxide}} \right) \frac{d_{\text{steel}}^2}{\alpha_{\text{steel}}} + \left(\frac{e_{\text{oxide}}}{\sqrt{\alpha_{\text{oxide,m}}}} d_{\text{oxide}} + 3\Gamma_{\text{steel}} \right) \frac{d_{\text{oxide}}^2}{\alpha_{\text{oxide,m}}}}{6 \left(\Gamma_{\text{steel}} + \frac{e_{\text{oxide}}}{\sqrt{\alpha_{\text{oxide,m}}}} d_{\text{oxide}} \right)} \quad (2)$$

式(2)より、ある α_s の値に対して、入力する e_{oxide} の値が大きくなると、得られる α_{oxide} の値も大きくなっていくことがわかる。

Li ら[4]は、FeO と Fe の界面熱抵抗を報告しているが、このとき図 5 のように FeO/Fe/FeO から構成される試料に対して熱拡散率を測定している。FeO の厚さの異なる試料とするために、

FeO 層を研磨して厚さの調整を行っていた。すなわち、FeO の厚さに応じて平均の密度および熱浸透率が変化することになる。しかしながら、その変化は解析には考慮されていなかった。ここで、熱浸透率分布と熱拡散率の解析との関係を考える。図 5 に酸化スケールの厚さに対する熱浸透率の平均値を図 3 に基づいて計算した結果を示す。酸化スケール厚さ 20 μm 以下では、空隙の影響により、厚さの増加に対して熱浸透率の平均値が低下している。厚さ 40 μm 以上においても、熱浸透率の平均値は厚さに対して低下する。これは、FeO の不定比性によるものと考えられる。Li らが用いた酸化スケールの厚さは 40-100 μm であった。酸化スケールの作製温度が異なるため、直接の比較はできないが、図 5 の 35 μm 以上の厚さ、すなわち、FeO の不定比性が影響する領域の試料厚さを Li らの解析では使用していたと考えられる。図 6 に Li らが報告した酸化スケールの熱拡散率の厚さ依存性を示す。厚さが薄くなるにしたがって、熱拡散率は小さくなっている。このとき、実際には酸化スケールの熱浸透率の平均値は厚さの減少とともに増加していく。したがって、計算より得られる熱拡散率は Li らの報告値よりも大きくなる。すなわち、熱浸透率の分布を考慮すると、図 6 中の点線で示すように熱拡散率の値は厚さの減少に対して顕著な依存性を示さなくなると考えられる。これは、熱拡散率より計算した熱伝導率が酸化スケールの厚さに対して依存性を示さず、界面熱抵抗の値が小さくなることにつながる。

5. 結言

850 $^{\circ}\text{C}$ において鉄板の大気酸化により形成した酸化スケールに対して、熱物性顕微鏡を用いて熱浸透率の分布を測定した。その結果、空隙とFeO の不定比性によって熱浸透率が変化することがわかった。酸化スケールの熱拡散率および熱伝導率を正確に決定するためには、熱浸透率の分布を考慮する必要がある。さらに、熱浸透率分布を考慮すると Fe/FeO 界面の熱抵抗は小さくなると考えられる。

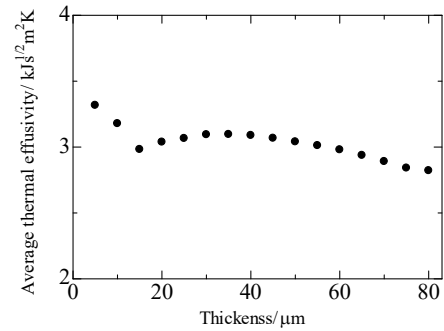


図 5 酸化スケール厚さとその平均熱浸透率の関係

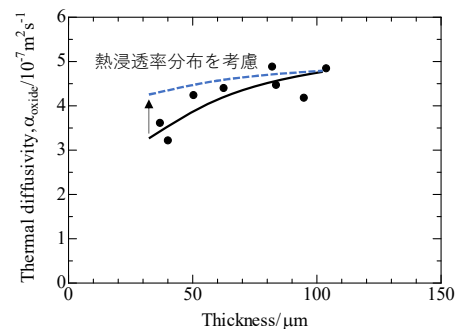


図 6 FeO スケールの熱拡散率の厚さ依存性

謝辞

本研究は、公益社団法人大畑財団の研究助成を受けて実施されたものです。心より感謝申し上げます。また、熱物性顕微鏡による測定を行っていただきました茨城大学大学院理工学研究科の太田弘道教授および大学院生の伊藤俊亮様に御礼申し上げます。

参考文献

- [1] M. Li, R. Endo, M. Akoshima, H. Tanei, H. Okada, M. Susa: SIJ International, **59** (2019) 398.
- [2] Y. Yang, H. Watanabe, M. Ueda, M. Hayashi, M. Susa, R. Endo: SIJ International, **58** (2018) 2186.
- [3] 大杉祐人, 上田光敏, 遠藤理恵, 須佐匡裕: 鉄と鋼, **104** (2018) 72.
- [4] M. Li, R. Endo, M. Akoshima, M. Susa: SIJ International, **57** (2017) 2097.
- [5] M. Li, R. Endo, Li-Ju Wang, L. Li, M. Susa: SIJ International, **56** (2016) 366.
- [6] R. Endo, T. Yagi, M. Ueda, M. Susa: SIJ International, **54** (2014) 2084.
- [7] R. Endo, H. Hayashi, M. Li, M. Akoshima, H. Okada, H. Tanei, M. Hayashi, M. Susa: SIJ International, **60** (020) 1.
- [8] D. S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean and C. Martin: J. Am. Ceram.Soc., **86** (2003) 105.
- [9] K. Hatori, N. Taketoshi, T. Baba, H. Ohta: Rev. Sci., **76**(2005) 114901.
- [10] H. Ohta, K. Hatori and G. Matsui and T. Yagi, S. Miyake, T. Okamura, R. Endoh, R. Okada, K. Morishita, S.Yokoyama, K. Taguchi, H. Kato: Meas. Sci. Technol., **27**(2016) 115002.
- [11] S. Miyake, G. Matsui, H. Ohta, K. Hatori, K. Taguchi, S. Yamamoto: Meas. Sci. Technol., **28**(2017) 075006.
- [12] H. Shibata, H. Ohta, T. Nemoto, S. Nagayama, Y. Waseda, K. Fujii, K. T. Jacob: High Temp. Mater. Process., **29**(2010) 515.
- [13] H. Fukuyama, T. Yoshimura, H. Yasuda, H. Ohta: Int. J. Thermophys., **27**(2006) 1760.