
綿材および棒鋼製品のスケール特性

Properties of Scales in Steel Wire Rods and Bars

峰 公雄(Kimio Mine) 藤田 利夫(Toshio Fujita) 佐々木 徹(Toru Sasaki) 田中
智夫(Tomoo Tanaka) 佐藤 周三(Shiuzo Sato) 野田 昭雄(Akio Noda) 中尾 敏朗
(Toshiro Nakao)

要旨：

熱間圧延綿材および綿鋼表面スケールの成長および剥離性におよぼす鋼中成分ならびに冷却条件の影響をリムド、AI キルド、AI - Si キルドおよび Si キルド鋼を用いて調査し、以下の結果を得た。(1) スケールは S 量が増加するにつれ厚くなり、Si および AI 添加によって減少する。(2) 機械的な剥離性はスケール厚さ 15 μ m 程度までは厚いほど向上し、また、スケールと地鉄の界面に生成する Si, AI および S 化合物により向上する。スケール厚さが 20 μ m 以上になると、薄い酸化物である magnetite seam が残るために、機械的剥離後の残存スケールが増加する。(3) 酸洗所要時間はスケール層が薄いほど短い。

Synopsis：

The present experiment was intended to investigate the effect of chemical composition and cooling condition on the growth and removal of scales formed on hot-rolled wire rods and bars of rimmed, Al-killed, Al-Si-Killed, and Si-killed steels. The results obtained are given below: (1) Scale thickness increases with an increasing S content. It is, however, reduced by the addition of Si and/or Al. (2) Scale properties suitable for mechanical descaling are improved with an increase in scale thickness within the range of less than 15 μ m. They are also improved by the formation of chemical compounds consisting of S, Si, and Al at the interface between base metal and the iron oxide layer. When the scale thickness exceeds 20 μ m, the amount of the residual scale after mechanical descaling increases with an increasing scale thickness, because thin film of magnetite has a propensity to remain on the base metal surface. (3) The thinner the scale layer, the shorter the pickling time.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

線材および棒鋼製品のスケール特性

Properties of Scales on Steel Wire Rods and Bars

峰 公 雄*

Kimio Mine

藤 田 利 夫**

Toshio Fujita

佐々木 徹*

Toru Sasaki

田 中 智 夫***

Tomoo Tanaka

佐 藤 周 三****

Shuzo Sato

野 田 昭 雄*****

Akio Noda

中 尾 俊 朗*****

Toshiro Nakao

Synopsis:

The present experiment was intended to investigate the effect of chemical composition and cooling condition on the growth and removal of scales formed on hot-rolled wire rods and bars of rimmed, Al-killed, Al-Si-killed, and Si-killed steels. The results obtained are given below:

- (1) Scale thickness increases with an increasing S content. It is, however, reduced by the addition of Si and/or Al.
- (2) Scale properties suitable for mechanical descaling are improved with an increase in scale thickness within the range of less than $15\mu\text{m}$. They are also improved by the formation of chemical compounds consisting of S, Si, and Al at the interface between base metal and the iron oxide layer. When the scale thickness exceeds $20\mu\text{m}$, the amount of the residual scale after mechanical descaling increases with an increasing scale thickness, because thin film of magnetite has a propensity to remain on the base metal surface.
- (3) The thinner the scale layer, the shorter the pickling time.

1. 緒 言

線材および棒鋼製品は脱酸法でリムド鋼, Alキルド鋼, Al-Si キルド鋼および Si キルド鋼, また成分で低・中・高炭素鋼および各種合金鋼よりなり, さらに, サイズ的には $5.5\text{mm}\phi$ から約 $80\text{mm}\phi$ というように, 多品種多サイズにわたっている。

熱間圧延で生じる表面酸化スケールは酸洗あるいは機械的変形によって剥離され, その剥離性の

良否は二次加工製品の表面品質, 工具寿命および生産性に大きな影響を与える。

リバースペンディングローラ法, ショットブラスト法およびエアブラスト法などによる機械的剥離法は, 酸洗法での廃酸およびスラジ処理費用の上昇に伴い普及してきた技術であるが, 主として, 低・中・高炭素鋼の急速冷却可能な製品への適用である。この機械的剥離はその方法および機械的剥離に適するスケールをもつ線材製品製造の両面の技術において, まだ完成されたとはいえない

* 技術研究所水島研究室主任研究員
 *** 技術研究所水島研究室室長
 ***** 水島製鉄所条鋼圧延部条鋼技術室主査(課長待遇)

(昭和55年12月3日原稿受付)

** 技術研究所水島研究室
 **** 水島製鉄所管理部主査(副部長待遇)兼条鋼管理課課長
 ***** 技術本部鋼材技術部東京鋼材技術室主査(課長待遇)

したがって、圧倒的多数の線材および棒鋼製品は塩酸もしくは硫酸による酸洗法でスケールが剥離されているのが実情である。

本報告は熱間圧延線材および棒鋼のスケール生成量、組成および構造とそれらの酸洗性および機械的剥離性等の特性との関連、さらに、これらにおよぼす鋼中成分および冷却条件の影響について検討したものである。

2. 実験材および実験方法

2.1 実験材

実験材の化学成分を Table 1 に示す。これらは現場で製造した線材および棒鋼製品に加え、小型溶解材を実機で圧延したものである。鋼種はリムド、Al、Al-Si、および Si キルド鋼を対象とした。ピレットからの製造工程は次のとおりである。すなわち、1050°C および 1150°C に加熱後線材および棒鋼に圧延し、線材は 800~1000°C に水冷後ステルモアラインで調整冷却し、一方棒鋼は、750~990°C に水冷後ファン冷却あるいは放冷した。

2.2 実験方法

これらの実験材についてスケールの特性を以下

の方法で調べた。スケール量を酸洗前後の重量差から測定し、スケールの構造および厚さを光学顕微鏡で観察した。スケールの組成は X 線回折法で行った。線材での機械的剥離性の評価は、引張りずみを付与する前後の重量とインヒビターを添加した 3% HCl 水溶液による残存スケール除去後の重量から、スケールの剥離率および残存スケール量を求めて行った。機械的剥離後の残存スケールの状態を SEM で観察し、スケールと地鉄界面への元素の濃化を XMA およびオージェ分光分析で検出し、FeS の同定を回転陽極 X 線回折法で行った。

酸洗性は 30% HCl 水溶液で酸洗中に生じる酸化物/酸溶液/地鉄の局部電池の電位を Fig. 1 のように測定し、測定開始から地鉄表面電位に到達するまでの時間、pickling lag time をもって評価した。

3. 実験結果

3.1 スケール量およびスケール組成

低炭素リムド鋼 (LCR)、低炭素 Al キルド鋼 (LCA) および高炭素 Si キルド鋼 (HCS) 5.5mmφ 線材のスケール量 W_s を捲取温度 T_L を変えて測

Table 1 Chemical compositions of steels used

Product	Melting furnace	steel		Mark	Composition (wt. %)						
					C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
Wire rods	200t LD	Rimmed	Low carbon	LCR	0.01~0.06	tr.	0.30	0.017	0.020	—	—
		Al-killed	"	LCA	0.06	"	0.30	0.013	0.022	—	0.020
		Si-killed	High carbon	HCS	0.62~0.72	0.20	0.50	"	0.006	0.02	0.001
	50kg high frequency (Vacuum)	Rimmed	Low carbon	LCR	0.05	0.01	0.20	0.002	0.013	—	"
				"	0.03	0.02	0.19	0.002	0.023	—	"
	50kg high frequency (Air)	Si-killed	High carbon	HCS	0.70	0.24	0.55	0.010	0.010	—	—
				"	"	"	"	"	0.024	—	—
				"	"	"	"	"	0.031	—	—
Bars or Bars in coil	200t LD	Rimmed	Low carbon	LCR	0.17	tr.	0.50	0.019	0.020	—	—
		Al-killed	"	LCA	0.19	0.02	0.40	"	0.015	—	0.032
		Al-Si-killed	High carbon	HCAS	0.45	0.20	0.75	0.017	0.016	0.10	0.013
		Si-killed	Low carbon	LCS	0.18	0.21	0.70	0.020	0.028	0.02	0.001

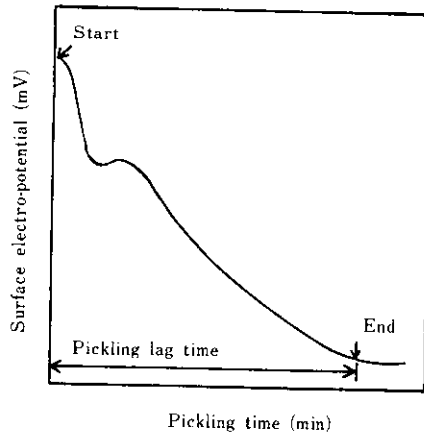


Fig. 1 Schematic diagram of time vs surface electro-potential during pickling

定した結果を Fig. 2 に示す。 W_s は T_L が高いほど増加する傾向を示すと同時に、鋼種ではリムド鋼 LCR が最も多く、次いで Al キルド鋼 LCA、高炭素 Si キルド鋼 HCS は最も少ない。

S 量による W_s の変化を HCS について調べた結果が Fig. 3 である。S 量が増加するほど W_s は増加する。

機械的および酸洗による剥離性に影響を与える FeO 量 W_{FeO} のスケール厚さ t_s による変化は Fig. 4 に示すように、 t_s とともに増加する。高炭素 Si キルド鋼の(HCS)は LCR および LCA に比

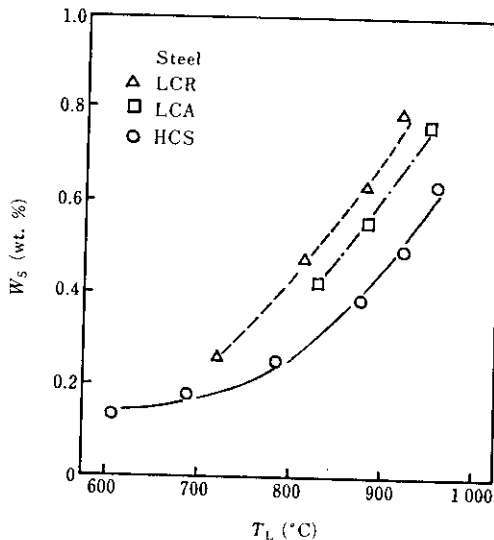


Fig. 2 Effect of laying temperature T_L on the amount of scale W_s formed on 5.5mmφ wire rods

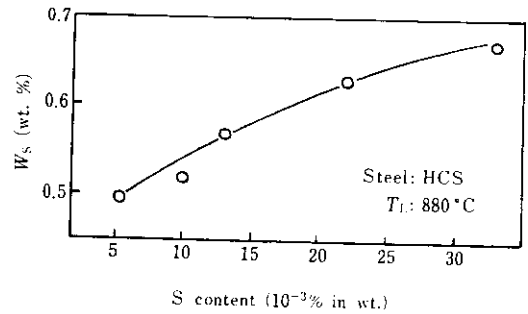


Fig. 3 Effect of S content on the amount of scale formed on 5.5mmφ wire rods

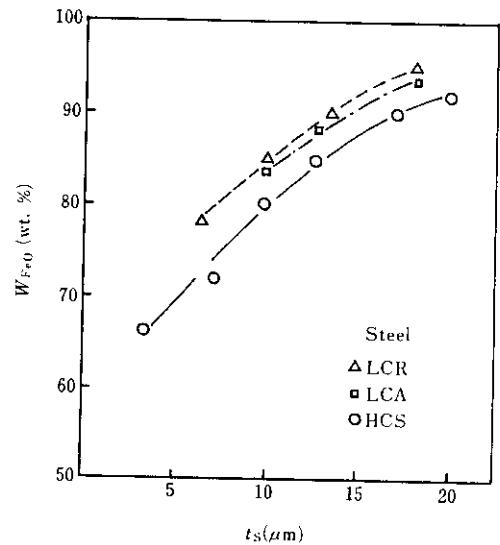


Fig. 4 Relation between scale thickness t_s and FeO content W_{FeO} in total scale on 5.5mmφ wire rods

較して幾分少ない値を示す。同一 t_s のときに S 量の増減による W_{FeO} の変化は認められなかった。

次に、棒鋼のスケール特性を以下に述べる。棒鋼のスケールが線材のそれと異なるのは、圧延後の冷却速度が遅く、したがって、 t_s が線材では 20μm 以下であるのに対して、棒鋼では容易に 20μm 以上に達すること、および $FeO \rightarrow Fe_3O_4$ の変態を阻止するに必要な臨界冷却速度 (約 50°C/min 以上)¹⁾ が得にくいことである。

棒鋼の直径 D と t_s との関係を Fig. 5 に示す。 D の増大とともに t_s は増加する。また、棒鋼の結果でも低炭素リムド鋼の t_s は大であり、Al キルドおよび Al-Si キルド鋼 (HCAS) の t_s は小さい。この HCAS は材質を軟化するために弱冷したために、LCA よりスケール量が多くなっている。さ

らに、Fig. 6 に示すように、冷却速度の低下で同一 t_S でも W_{FeO} が減少している。

冷却速度が遅い棒鋼では、 W_{FeO} は t_S の増加に伴い減少する。これはスケール量の増加に伴いスケール層にクラックが発生し、 $FeO \rightarrow Fe_3O_4$ の酸化が促進されることによる。

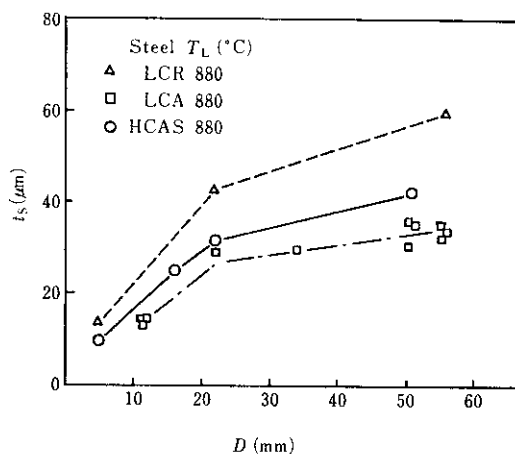


Fig. 5 Effect of diameter of rods and bars D on scale thickness

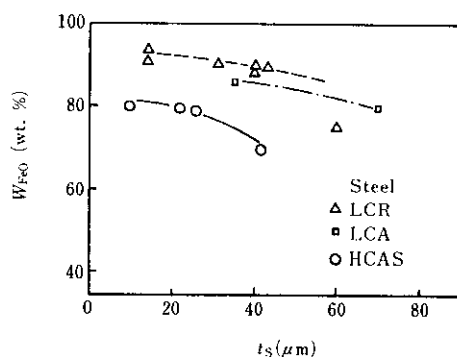
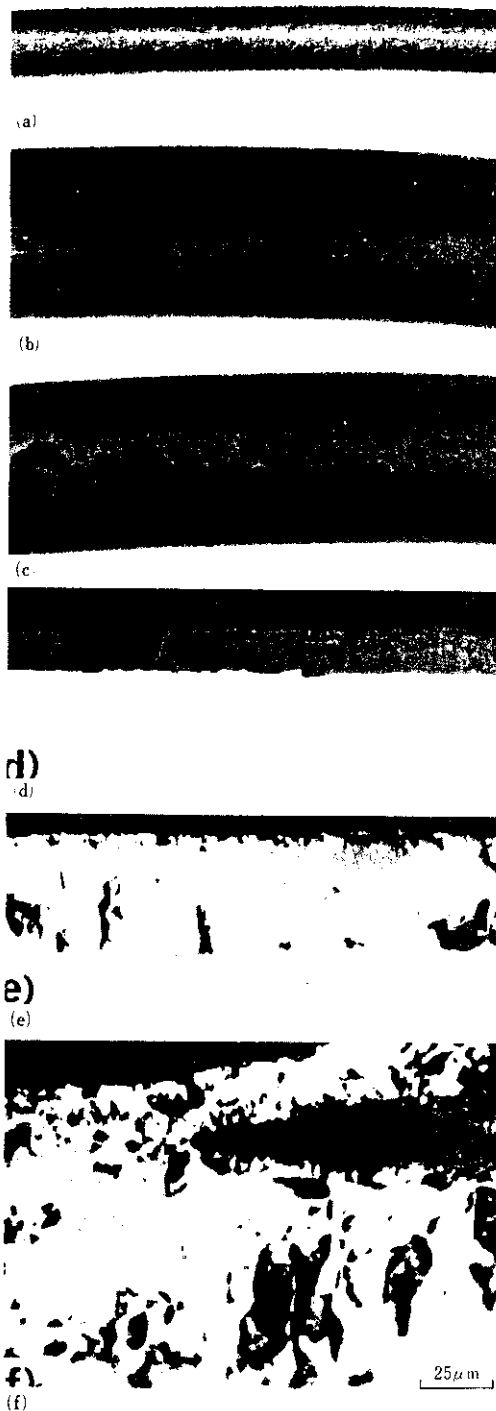


Fig. 6 Relation between scale thickness and FeO content in total scale

3.2 スケールの外観および構造

スケールの外観および断面構造を Photo. 1 に示す。約 $15\mu m$ 以下のスケールは、地鉄側に隣接した厚い FeO 層と外層の薄い Fe_3O_4 および Fe_2O_3 からなっており、このような構造のスケールの機械的剝離性は良好である。Photo. 1 (c) および (e) のような厚いスケールでは、鋼種によらずふくれおよび亀裂が生成しており、亀裂付近では、 FeO の Fe_3O_4 への酸化が起きている。このよ



(a), (d): Thin scale on HCS 5.5mm ϕ wire rod
(b), (e): Thick scale on LCA 22mm ϕ bar
(c), (f): Thick scale with blister on LCA 22mm ϕ bar

Photo. 1 Appearance and microstructures of scale formed on wire rods and bars

うな構造を有する場合には、スケールが局部的に残存するので、機械的剥離性は劣る。また、 FeO は Fe^{2+} イオンが外側へ拡散して成長するので、厚いスケールには FeO 層の地鉄側に空孔が集積した結果としてのボイドが生じている。

圧延後の棒鋼を冷却水により強冷すると、しばしば最表面に粉状の赤いスケールが発生する。このスケールは Fe_2O_3 であり、その生成条件はFig. 7に示すように、水冷時間が長いほど、また、水冷後大気中での冷却速度が遅いほど発生量が増大する傾向を示す。

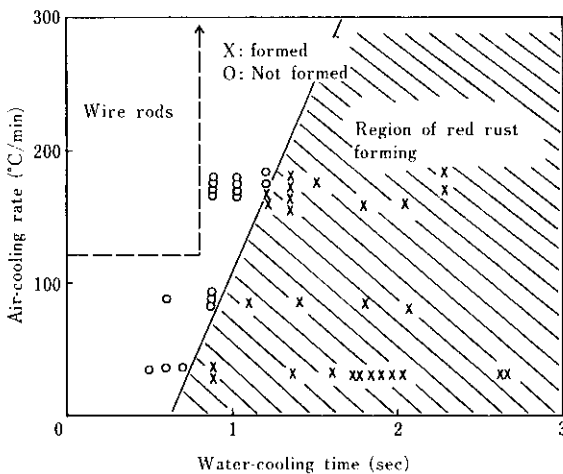


Fig. 7 Influence of water-cooling time and successive air-cooling rate on formation of red rust-like powder

3.3 スケールの機械的剥離性

3.3.1 スケール量および鋼中成分の影響

スケールの機械的剥離性はスケール付着量（またはスケール厚さ）が多いほど良好になるといわれている^{1,2)}。Fig. 8は剥離後の線材表面に残存するスケール量 W_{RS} およびスケール剥離率におよぼす W_S の影響を示したものである。 W_S が増加するにつれ、 W_{RS} は減少し剥離率は増大する。しかし、約0.6%以上では W_S の効果は消滅し剥離率は一定値に到達する。また、この図より鋼種別ではHCSが最も優れ、次いでLCAで、LCRが最も劣ることがわかる。以下剥離性を評価する指標として、二次加工時の工具寿命および表面性状などに直接影響をおよぼす W_{RS} を用いることにす

る。

次に、 W_{RS} におよぼす成分の影響を S 量に注目して調べた結果をFig. 9に示す。これは引張りずみを付与した場合であるが、全ひずみ領域で S 量

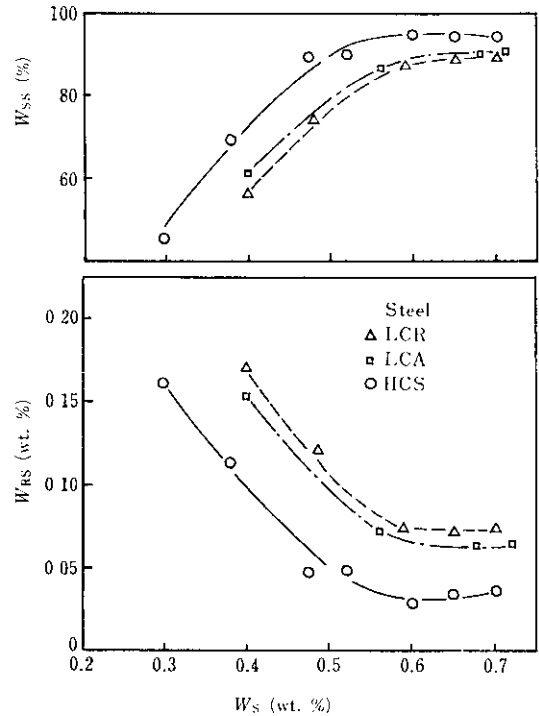


Fig. 8 Effect of amount of scale on the amount of residual scale W_{RS} and spalled-off scale W_{SS} of mechanically descaled 5.5mm ϕ wire rods

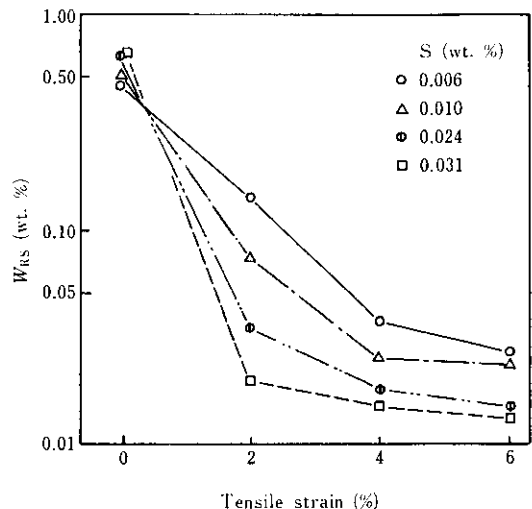


Fig. 9 Effect of S content on the amount of residual scale after tensile stretching of high-carbon Si-killed rods

が多いほど W_{RS} は少なく、剥離性は良好となることかわかる。同様な傾向はリバースペンディングローラを使用した実験でも確認された。

棒鋼のペンディングローラ通過後のショットブラストによる剥離性を Table 2 に示す。スケールが $30\mu\text{m}$ と厚い場合搬送速度を遅くする必要があるが、 $15\mu\text{m}$ の厚さのときには速度を上げてても良好な剥離性を示す。スケールが厚くなると Photo. 1 に示したように、スケールの構造が複雑で、かつ、ブリストアおよび亀裂が生じているために、ショットによる剥離片が小さく、また、後述の magnetite seam も残るので、剥離性が劣化するものと考えられる。

Table 2 Comparison of shot-blasting line speeds required to remove scale on bar in coil by the change of scale thickness

Specimen	Scale composition (wt.%)			Thickness (μm)	Relative line speed
	FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3		
A	73.8	24.7	1.5	15	100
B	88.8	10.2	1.0	29.9	40

3.3.2 機械的剥離後の表面性状

引張あるいはショットブラスト後の表面を、Photo. 2 に示す。残存スケールは (a) に示すような表面疵部に残るものが多い。また、スケール量が増加すると、(b) および (c) に示すような斑点状のスケールが残存する。このスケールは 1 ~ 6

μm 程度の厚さで、2mm 以下の円形ないしは楕円形を呈する。2 次スケールの後で生成するので、3 次スケールと呼ぶべきものであるが、一般には magnetite seam³⁻⁵⁾ と呼ばれている。地鉄側に、FeO 層、外側に薄い Fe_3O_4 層からなる構造である。

magnetite seam の生成程度を評点化し、これと 2 次スケールとの関係をみたのが Fig. 10 である。

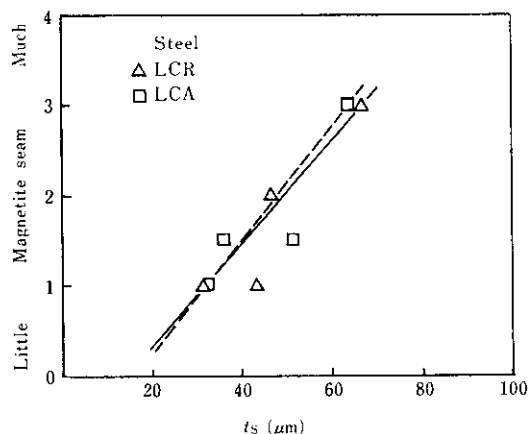
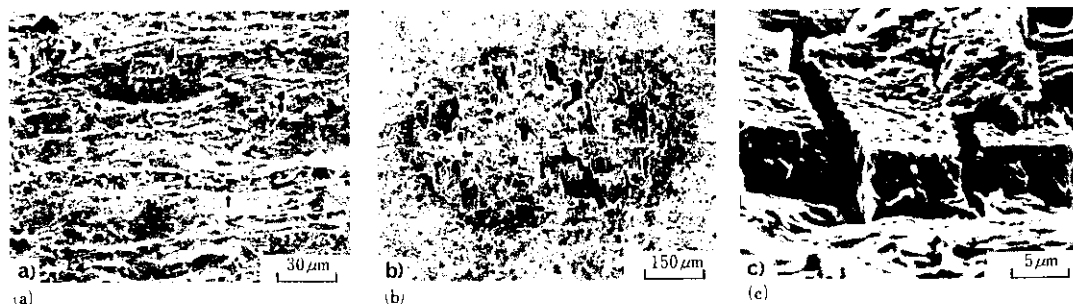


Fig. 10 Relation between scale thickness and index of magnetite seam formation

2 次スケールが $20\mu\text{m}$ 以上になると magnetite seam が発生することがわかる。また、この magnetite seam はスケールのふくれ、すなわち、ブリストが生じている地鉄表面に発生し、この下の地鉄表面は酸化が遅れた凸状となっていることを確認している。



(a): Adherent scale indicated by arrow on surface crack of 5.5mm ϕ HCS rod tensile-stretched
(b): Magnetite seam on the surface of 22mm ϕ HCA bar shot-blasted,
(c): Magnified picture of (b) exhibiting cracks formed

Photo. 2 Appearance of mechanically descaled surface

3.4 スケールと地鉄界面に形成される物質について

スケールの生成量および剥離性は鋼種ならびに S 量によって大きく影響を受けるので、地鉄とスケールの界面に鋼中成分が濃化していることが考えられる。XMA でライン分析した結果の一例を Fig. 11 に示す。Si および S が界面でピークを示し、S のピーク値は鋼中の S 量が増加するほど高くなることが確認された。これら濃化元素の存在幅は $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度である。また、Si および S のほかに、O および Al の存在も認められた。

スケール剥離後の表面を回転陽極 X 線回析装置で FeS の定量分析を行った結果を Table 3 に示す。軟鋼および高炭素鋼とも S の増加とともに FeS の面間隔 $d=2.67\text{Å}$ に対応する回析強度が増加し、FeS が増加することが確認できた。

さらに、S 量を 0.006、0.024 および 0.031% にした高炭素キルド鋼のスケールを機械的に除去した後、オージェ分光分析した結果を Fig. 12 に示す。S の表面への濃化と含有量増加に応じた S の表面濃化度の増大が明瞭である。

Si および Al 化合物の同定は行っていないが、Si は $\text{SiO}_2^{6)}$ あるいは $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2^{7)}$ 、Al は Al_2O_3 あるいは $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3^{6)}$ として存在すると考えられる。

3.5 酸洗性

線材および棒鋼について、スケールの酸洗に要する時間 t_p をスケール厚さ t_s に対して求めた結

果を Fig. 13 に示す。 t_p は t_s が厚くなるとともに

Table 3 Diffraction count from the 2.67 Å grating plane

Steel	S (wt. %)	Diffraction count (CPS)
Low-carbon rimmed	0.013	25.6
	0.023	30.4
	0.031	36.8
High-carbon Si-killed	0.005	44.0
	0.024	61.6

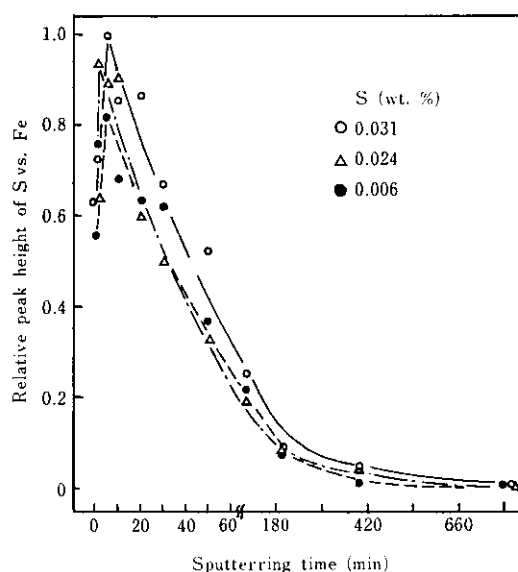


Fig. 12 Influence of S content on S distribution on the surface of high-carbon Si-killed 5.5mm ϕ wire rods revealed by Auger analysis

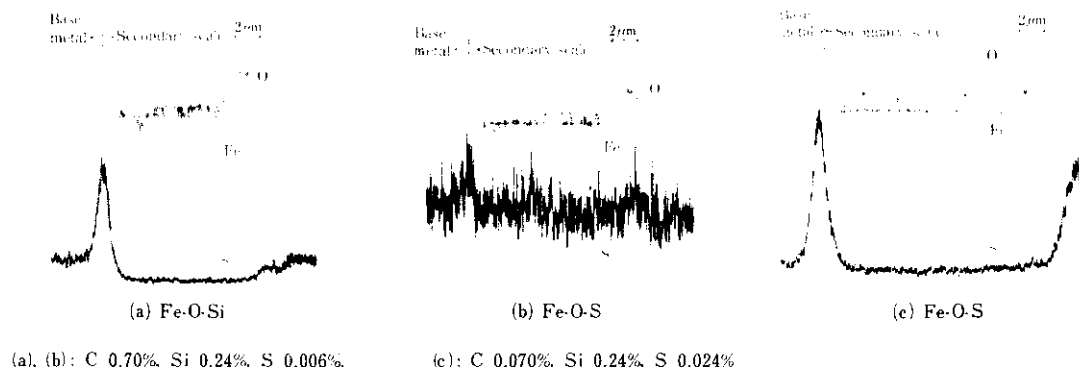


Fig. 11 Distribution of alloying element in the scale layer formed on wire rods

長くなる。また、鋼種が異なっても、またFig. 4 および Fig. 6 で示したようにそれぞれ FeO 量が変化しても、ほぼ同一の直線関係となっている。実験で得られた t_p と t_s の関係は (1) 式で表わされる。

$$t_p(\text{min}) = 0.203 t_s(\mu\text{m}) \quad \cdots \cdots (1)$$

酸洗では FeO の溶解が他の組成よりも先に進行し、また、スケール層の亀裂から浸透した酸による地鉄側のスケールの溶解作用が重要な役割を果たす⁸⁾といわれている。今回の実験で明らかのように、スケール量の増大にともなって FeO 量は増大するが、クラックの増加によって FeO 量はかえって減少する。それゆえ、(1) 式の勾配は FeO 量およびクラック数の変化が微妙に影響していると考えられる。

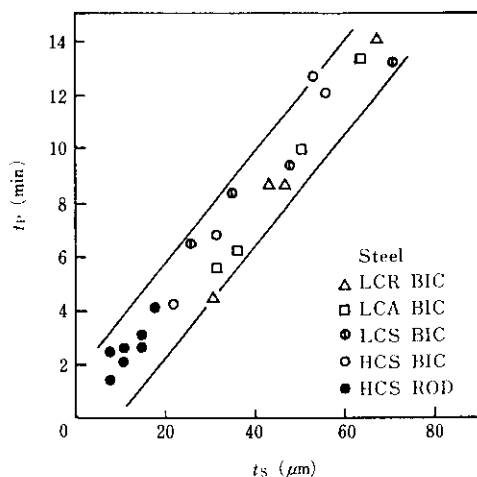


Fig. 13 Relation between scale thickness and pickling lag time t_p

4. 考 察

以上の実験から、線材および棒鋼のスケールの生成および剥離性に対して、鋼中の成分および冷却条件が大きな影響を与えることがわかった。これらの要因の作用機構について以下に考察する。

4.1 スケールの生成

4.1.1 スケール量におよぼす鋼中成分の影響

鋼材の成分によりスケール量が異なっていた。これは鋼中成分が地鉄とスケールの界面へ濃化する

ることによって生じる FeS, SiO₂ あるいは 2FeO·SiO₂ および Al₂O₃ あるいは FeO·Al₂O₃ の影響であると考えてよい。

スケール層の成長では成長定数、 R' が大きい FeO が、 R' の小さい Fe₃O₄ および Fe₂O₃⁹⁾ に比べより早く、多く生成される。このことはスケールの断面構造での FeO の厚さが、他の組成より圧倒的に厚いことから明らかである。この FeO 層は地鉄の Fe が Fe²⁺ イオンとなり、FeO 中の空孔を介して拡散成長する⁹⁾と考えられている。

地鉄と FeO の界面に存在する FeS, 2FeO·SiO₂ および FeO·Al₂O₃ 等の FeO 成長への影響は、地鉄からの Fe²⁺ イオンが界面物質層を拡散する速度を通して現われると考えられる。

SiO₂ および Al₂O₃ の電気伝導度は 1 000°C でそれぞれ 10^{-8} および $10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ⁹⁾、常温でそれぞれ 10^{-12} および $10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ¹⁰⁾ と小さく、これらの層中では Fe²⁺ イオンの拡散は抑制され、FeO の成長は遅れるといえる。Cr 添加材で生成される Cr₂O₃ あるいは FeO·Cr₂O₃ も同じ働きをする⁶⁾と考えられている。

FeS は鋼中から拡散して来た S の濃化により、Fe と化合して界面に形成される。この FeS は、FeO と同じ型の金属不足型の半導体であり、伝導度が FeO に近い $3.78 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ¹¹⁾ と良好である。Fig. 3 のように、S 量の増加とともにスケール量が増えるのは、Fig. 12 に示したように、界面への S 濃化量の増大とともに界面の 2FeO·SiO₂ 等の不良伝導物質と FeS の置換が進行することによると考えられる。

C は CO および CO₂ ガスを生じ、酸化速度を遅らせ、一方、ふくれおよび亀裂を生成させる作用がある⁶⁾。この C の作用は鋼中 C 量に依存し、C 量が多いほどスケール量は少なくなる傾向がある^{4,6)}。Fig. 8 のように今回の実験で高炭素鋼の機械的剥離性がスケール量がさほど多くなくても良好であったのは、この CO 等のガス圧による応力負荷効果も寄与していると考えられる。

4.1.2 スケールに発生する応力

スケールに発生する応力は、先に述べた CO あるいは CO₂ ガスによる応力のほかに、Fe が酸化して体積膨張することによるスケール成長応力 σ_s 、

および冷却時の地鉄とスケールの熱膨張量の差に基づいて生じる応力 σ_e がある。材料を半径 r の円柱とし、スケールに作用する長さ方向の応力 σ_z は近似的に (2)~(4) 式で示すことができる。

$$\sigma_z = \sigma_{\theta z} + \sigma_{e z} \quad \cdots \cdots (2)$$

$$\sigma_{\theta z} = (1 - \phi^{1/3}) E_S \quad \cdots \cdots (3)$$

$$\sigma_{e z} = \frac{E_1 \cdot E_S}{E_1 + E_S \frac{2t_S}{r}} (\alpha_S - \alpha_1) \Delta T \approx E_S (\alpha_S - \alpha_1) \Delta T \quad \cdots \cdots (4)$$

ここで、 E_1 , E_S : 鉄とスケールのヤング率
 α_1 , α_S : 鉄とスケールの熱膨張係数
 ϕ : 鉄と酸化物の容積比
 ΔT : 温度変化量
 t_S : スケールの厚さ
 r : 線材または棒鋼の半径

$\sigma_{\theta z}$ は r が t_S より圧倒的に大きく、また、FeO のクリープ変形が起こらなくなる低温 ($\leq 1100^\circ\text{C}$)¹²⁾ でスケールが生成するので、スケールの体積膨張によって、鉄およびスケールは塑性変形しないとして求めた。

今、オーステナイト領域での応力の発生を考える。 ϕ は $1.77^{13)}$, α_1 は $920 \sim 1070^\circ\text{C}$ で $19.1 \times 10^{-6} 13)$, α_S は約 $14 \times 10^{-6} 13, 14)$, ΔT は 250°C として計算すると、 $\alpha_{zs} = -0.211 E_S$ と圧縮応力になる。すなわち、この圧縮応力により、スケールが浮き上がり、ブリスターが発生して magnetite seam が生成したものと考えられる。

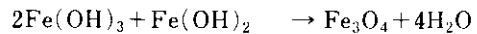
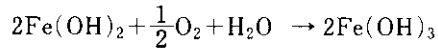
また、冷却中塑性変形せず、スケールと地鉄の密着性が保たれているとすれば、冷却後のスケールには圧縮応力が作用していることになる。このことは曲げ加工でスケールを剥離する場合に、圧縮応力が付与される曲げ内側からスケールが剥離し始める経験的事実と一致する。

4.1.3 赤さび発生機構

圧延後水冷を強化した棒鋼製品には粉状の赤さびが発生する。この赤さびは水冷時間を長くし、かつ、大気中での冷却速度を遅くした場合に顕著に認められる。このことは水冷時の腐食とこの腐食生成物の大気中での挙動が赤さび発生の程度を定めていることを示唆している。

線材および棒鋼水冷時の腐食条件は、高温材料に対し比較的高圧の水で間接的に冷却するもの

である。高温の鋼材を高圧水で冷却したときに、材料表面に Fe_3O_4 の生成が認められており、この Fe_3O_4 は内層側が緻密で密着性に富み、外層は黒色で光沢ある粒状の結晶粒である¹⁵⁾。これは水溶液中で、次式で示されるような反応が起こり、 Fe_3O_4 が生じたものと考えられる。



さらに、この Fe_3O_4 は酸素と反応して Fe_2O_3 の赤さびへと変化する。



したがって、水冷時間が長く空冷速度が遅い棒鋼の表面に生じる粉状の赤さびは、水冷中に生成した粒状の Fe_3O_4 が大気中で酸化され、 Fe_2O_3 へ変化したものであり、空冷速度が早い場合には、 Fe_2O_3 への変化が抑制されるものと考えられる。

4.2 機械的剥離性

リバースベンディングローラ法では、スケール層に曲げ応力と引張応力が作用する。曲げ加工においてスケール層に生じるひずみ ϵ_z およびスケールと地鉄界面に生じるひずみ ϵ_r は、スケール層が変形しないと仮定すれば、(5) 式で与えられる。

$$\epsilon_z = \pm \frac{1}{R/(r+t_S)+1}, \quad \epsilon_r = \frac{r}{R+r+t_S} \quad \cdots (5)$$

ここで、 R は曲げ半径、 r は線材半径、 t_S はスケール厚さで、中立軸を線材中心としている。+ は曲げ外側のスケール表面、- は曲げ内側のスケール表面におけるひずみである。 t_S が大きいほど ϵ_z は大きく、 ϵ_r は小さい。

また、長手方向の引張加工によるひずみを検討したところ、円周方向のひずみ ϵ_θ は t_S が大きいほど圧縮ひずみが小さくなり、長手方向および放射状方向のひずみは t_S に無関係である。

以上のように、曲げおよび引張り変形でスケールに生じるひずみはスケール厚さに関係する場合もあるが、その影響度は小さいといえる。このことから、実験で得られたスケールの剥離性が t_S によって大きく影響を受けたことは十分に説明でき

ない。それゆえ、スケールの剥離性はその厚さの単なる関数ではなく、スケール量増加に伴う応力分布および FeO 層の機械的強度の変化、さらに、界面物質に影響されるところが大きいものと考えられる。すなわち、残留応力は圧縮応力であること、ブリストア発生にいたるまでは、FeO が増加することにより、地鉄側にはボイドが生じてクラックを容易にすること、さらに、界面に存在する $\text{FeS}^{12)}$ 、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2^{16)}$ および $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ はスケールの密着性を阻害することなどが影響していると考えられる。これら界面物質はそれ自身の機械的性質のほか、応力発生の原因となる熱膨張係数および地鉄と酸化物の容積比などを介して、剥離性に影響していると考えられる。

このスケール中の応力および界面物質の寄与については、現在のところ酸化物および界面物質の諸特性値が十分明らかでなく、今後の研究課題である。

5. 結 言

熱間圧延された線材および棒鋼のスケール特性におよぼす鋼中成分および冷却条件の影響を調査し、機械的剥離性の解明を行った。

スケールは鋼中の S 量増加に伴って厚くなり、Si および Al 添加によって減少する。スケール量

は捲取温度の上昇あるいは冷却速度の遅滞で増加し、FeO 量の比率はスケール成長の初期約 $15\mu\text{m}$ までは増加するが、これを越えるとクラックが発生し大気が侵入するので減少する。水冷時間が長く空気中での冷却速度が遅いと、水冷時生じた水酸化鉄が Fe_2O_3 へ変化し、粉状の赤さびが発生する。

機械的剥離性はスケール厚さが $15\mu\text{m}$ 程度まではスケール量増加とともに向上し、また、S, Si および Al などのスケールと地鉄の界面に生成する化合物によって良好となる。一方、スケール厚さが $20\mu\text{m}$ 以上になると多数の亀裂が形成され、地鉄界面に $1\sim 6\mu\text{m}$ 厚の magnetite seam が生成して、剥離性および表面品質を劣化させる。

必要酸洗時間はスケール量、FeO 量およびスケール層の亀裂の影響があると考えられるが、見掛け上はスケール量の減少とともに直線的に短くなる。

今後、酸洗費用の上昇に伴い機械的剥離性のより優れたスケールを有する製品が要望されると思われる。スケールの剥離性に対してはスケール量の増加に伴う組成の変化、内部応力および亀裂の増加に加え、界面物質の集積など複雑な要因が重複して作用するので、これらのより一層の解明が必要である。

参 考 文 献

- 1) 垣見, 藤田: 住友金属, 18 (1966) 1, 35
- 2) S. Garber and G. M. Sturgeon: Wire Ind., Mar., (1961), 257
- 3) K. Sacks and G. T. F. Jay: JISI, 196 (1960), 180
- 4) K. Sacks and T. Pitt: JISI, 197 (1961), 1
- 5) J. Smuts and P. R. De Villiers: JISI, 204 (1966), 787
- 6) 大谷: 金属表面工学, (1977), 143 [日刊工業新聞社]
- 7) 白岩, 藤野, 松野: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, 534
- 8) 大谷: 金属表面工学, (1977), 173 [日刊工業新聞社]
- 9) 鉄鋼腐食科学 (三本木編), (1972), 9 [朝倉書店]
- 10) サムソノフ監修: 酸化物便覧, (1970), 223 [日・ソ通信社]
- 11) サムソノフ, ドロズドワ: 硫化物便覧, (1974), 182 [日・ソ通信社]
- 12) R. F. Tylecote: JISI, 196 (1960), 135
- 13) 松野: 鉄と鋼, 65 (1979) 6, 599
- 14) 本間: 防食技術, 25 (1976), 251
- 15) 鉄鋼腐食科学 (三本木編), (1972), 195 [朝倉書店]
- 16) 小野: 鉄と鋼, 46 (1960) 3, 320