

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04735

研究課題名（和文）鋼板上に形成した酸化膜の熱浸透率の高温測定と鋼板冷却の沸騰現象に対する理解

研究課題名（英文）High-temperature measurement of thermal effusivity of oxide film formed on steel plate and understanding of boiling phenomenon during cooling of steel plate

研究代表者

遠藤 理恵（Endo, Rie）

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：00372459

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：鉄鋼製造の熱感圧延工程において鋼表面に生成する酸化スケールの構成相の熱物性値を測定し、その結果をもとに鋼板の冷却工程におけるクエンチ点の理解を深めることを目的とした。酸化スケールの構成相の熱浸透率と熱伝導率の測定にホットストリップ法、レーザフラッシュ法、熱物性顕微鏡を用いた方法を検討し、測定を行った。Fe₂O₃およびFe₂SiO₄の熱伝導率を詳細に測定し、酸化スケールの構造と比較したところ、これらを含む層の熱抵抗が大きいことが分かった。特に、Fe₂SiO₄が存在するときには空隙も同時に存在するため、鋼を均一に冷却するためには、酸化スケール中の空隙の形成を制御する必要性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義は、酸化スケールの熱物性値を詳細に解明した点である。これまで、酸化スケールの熱物性に対して構造も考慮して測定された例はなかった。本研究では特に、Fe₂O₃およびFe₂SiO₄の熱伝導率を精密に測定し、それぞれの構成相の熱抵抗の違いを示した。これらにより、酸化スケールの層構造が鋼板の冷却プロセスに与える影響を理解することができる。

社会的意義は、鋼板の冷却工程の最適化に寄与することである。酸化スケール中の空隙形成を制御することで、冷却の均一性が向上し、製品品質の向上と製造コストの削減が期待できる。さらに、この研究成果は環境負荷の低減にも寄与し、持続可能な製造プロセスの構築に貢献する。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to measure the thermal properties of the constituent phases of the oxide scale formed on the surface of steel during the hot-rolling process in steel manufacturing and to deepen the understanding of the quenching point in the steel cooling process based on the results. Methods such as the hot strip method, laser flash method, and thermophysical microscopy were considered and used to measure the thermal diffusivity and thermal conductivity of the constituent phases of the oxide scale. Detailed measurements of the thermal conductivities of Fe₂O₃ and Fe₂SiO₄, compared with the structure of the oxide scale, revealed that the layers containing these compounds have high thermal resistance. In particular, when Fe₂SiO₄ is present, voids are also present, indicating the necessity of controlling the formation of voids in the oxide scale to achieve uniform cooling of steel.

研究分野：高温熱物性

キーワード：熱伝導率 熱浸透率 熱拡散率 酸化スケール 熱間圧延

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼製造の熱間圧延工程では、鋼板の表面には酸化膜(酸化スケール)が必ず存在し、鋼板の冷却速度を変化させる。冷却時に鋼板の温度はクエンチ点で急激に低下する。クエンチ点より高温では、鋼板と冷却水の間には水蒸気膜が存在して(膜沸騰)冷却速度は遅いが、クエンチ点より下では、鋼板と冷却水が直接接触するため(遷移沸騰・核沸騰)、急冷される。鋼板の冷却速度によって硬さなどの鋼板の重要な特性が変化するため、均質な鋼板を製造するには、クエンチ点の制御が求められる。厚い酸化スケールの場合、クエンチ点は高温・短時間側で現れ、薄くなると低温・長時間側へシフトする。酸化スケールは鋼よりも熱伝導率が小さく断熱層として働くため、水との界面温度は鋼板温度よりも低く、スケール厚さによっても異なると考えられる。さらに、水と鋼板の接触を説明するためには、界面温度が水の過熱限界温度(約 300°C)以下になる必要がある。しかし、クエンチ時における酸化スケールと水の界面温度は実際には未だわかっていない。

酸化スケールの表面温度、すなわち、酸化スケールと冷却水の界面温度は、初期温度 $T_{1,i}$ と $T_{2,i}$ の 2 つの半無限物体 1 および 2 を接触させたときのモデルから見積もられる。この場合の界面温度(T_s)は以下の式で表される。

$$T_s = \frac{b_1 T_{1,i} + b_2 T_{2,i}}{b_1 + b_2} \quad (1)$$

ここで、 b_1 および b_2 は物体 1 および 2 の熱浸透率($= (C_p \rho k)^{1/2}$, C_p : 比熱、 ρ : 密度、 k : 熱伝導率)である。この界面温度は、接触時間によらず一定であるため、酸化スケールと冷却水が接触した瞬間の温度も与える。すなわち、鋼板と水の直接接触とクエンチを議論するには酸化スケールの熱浸透率が必須である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、酸化スケールの熱浸透率/熱伝導率等の熱物性値を測定し、鋼板の水冷却工程におけるクエンチ点を理解することである。

3. 研究の方法

3.1 ホットストリップ法による測定条件の検討

Fig. 1 にホットストリップ法の模式図を示す。この方法では、一定の熱流束(Q)をヒータから試料に与える。ヒータの温度上昇(ΔT)は以下の式で表される[1]。

$$\Delta T = (Q/4k\pi^{1/2})\tau\{erf\{(a)/2a\tau\} + erf\{(a)/2a\tau\}\}$$

ここで、 $\tau = (\alpha t)^{1/2}/a$ 、 α は熱拡散率、 a はヒータの半幅、 t は時間を表す。時間が十分に短い範囲($\tau < 0.5$)の解析からは試料の熱浸透率($b = k/\sqrt{\alpha}$)が得られ、長時間側の解析から熱伝導率が得られる。実際には、金属製のヒータに一定電流を供給してジュール発熱させ、ヒータの温度上昇は抵抗変化として 4 端子法により測定される。

従来方法[2]では 2 枚の板状試料でヒータを挟んでいた。これは、ヒータと試料との密着性を確保するためである。一方で、ホットストリップ法の原理に基づくと、試料は 1 枚で、ヒータが試料と密着していればよい。本研究ではこれを実現するためのヒータ条件を検討した。

3.2 ホットストリップ法による溶融石英の測定

試料として、溶融石英(幅 20 mm, 長さ 40 mm, 厚さ 10 mm)を用いた。ヒータとして従来のスパッタにより作製した Pt 膜、Pt-13%Rh 箔および Pt 箔を用いた。スパッタにより Pt 膜を成膜する際には、溶融石英と Pt 膜との密着性を改善するために Ni 膜をあらかじめ施した。ヒータに箔を用いた場合には、箔と試料の間の熱抵抗を低減するために熱伝導 그리스 および Pt ペーストを用いて熱伝導率測定を行った。Pt ペーストの焼成は、1000°C において 1 h 行った。熱伝導率測定において、ヒータの温度上昇は、抵抗変化として 4 端子法により測定した。測定は、室温で行った。また、高温での測定の問題点を明らかにするために、室温 ~ 1000 の範囲で熱伝導率測定を行った。

3.3 Fe₂O₃ スケールの熱伝導率測定

Fe₂O₃ スケールの熱伝導率の温度依存性を明らかにすることを目的とし、Fe₂O₃ スケールの熱拡散率を測定した。厚さ 0.5mm の鉄板を空气中で 850°C に保持し、十分に酸化させて、全体を Fe₂O₃

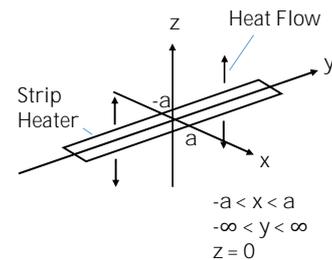


Fig. 1 Schematic illustration of a strip heater

by hot-strip method

単相とした。酸化後の試料厚さは約 1 mm となった。この試料の熱拡散率をキセノンフラッシュ法により室温 ~ 500°C の温度範囲で測定し、熱伝導率を求めた。

3.4 Fe₂SiO₄ の熱浸透率/熱伝導率測定

Si を含む鋼では、鋼と FeO スケールの界面に Si を含む層 (Fe₂SiO₄、FeO および空隙から形成される層) が存在することが知られている。Fe₂SiO₄ 相は非常に小さく、熱物性値の測定が困難であるため、試薬の Fe₂SiO₄ の熱浸透率を測定した。測定には 10 μm 程度の小さな領域の熱浸透率の測定が可能な熱物性顕微鏡を用いた。試薬の Fe₂SiO₄ は粉状であるため、大きい粒 (150-180 μm) を篩を用いて選別し、樹脂埋め、研磨後に測定に供した。

4. 研究成果

4.1 ホットストリップ法による熱浸透率測定条件の検討結果

ヒータの条件として従来の熱伝導率測定に用いられてきた Pt-13%Rh 箔とヒータをより簡略化した Pt 箔の場合について、測定の可能性を検討した。測定時に十分なシグナルが得られることを電気抵抗率の観点から調査した[3]。Pt 箔を用いると電気抵抗率は Pt-13%Rh 箔よりも小さくなるが、十分に測定できる抵抗値であることがわかった。また、電気抵抗率の温度係数は Pt の方が大きく、ヒータの温度上昇を測定するためには従来の Pt-13%Rh 箔よりも有利であることがわかった。

4.2 ホットストリップ法による標準試料の測定結果

ストリップヒータとして Pt スパッタ膜を利用して熔融石英を測定したところ、想定よりも大きな熱伝導率が得られた。この原因を Pt 膜とサンプルとの間に施した Ni 膜の影響と考えた。そのため、すべて同じ材質として、Pt 箔と Pt ペーストでヒータを形成することにした。(i)従来の Pt-13%Rh 箔ヒータとグリスをういた場合、(ii)Pt 箔ヒータとグリスをういた場合、(iii)Pt 箔ヒータと Pt ペーストを用いた場合でそれぞれ熔融石英の熱伝導率を測定した。(i)および(ii)の条件では、試料は 2 枚準備して、ヒータを挟み込んで測定した。(iii)の条件では、試料は 2 枚または 1 枚とした。その結果、いずれの条件においても測定の際のばらつき範囲内で、一致した熱伝導率が得られた。Pt 箔ヒータに Pt ペーストを用いることで、グリスを不要の測定方法であることを室温で確認し、高温に適用できるセッティングを決定した。

高温での測定の可能性を検討するために、まず 200 °C まで昇温して測定を行った後、再度、室温での測定を行った。試料は 1 枚とし、試料上面にヒータ箔を取り付けた。200 °C および降温後の室温での測定において、熔融石英の熱伝導率よりも約 10% 大きな値が得られた。この要因はヒータと試料との密着性が失われたためと考えた。したがって、1 枚の試料上にヒータを形成して測定することは技術的に困難であり、2 枚の試料で挟み込んで測定する方針とした。この際に Pt ペーストを試料とヒータ間に施すことで、界面熱抵抗を低減でき、従来方法よりも高精度に測定できる。室温 ~ 1000 °C の範囲で熱伝導率測定を行い、得られた熱伝導率は文献値と一致していることを確認した。

この方法では、ヒータと試料との密着性が必須のため、試料表面を平滑にする必要がある。後述のように Fe₂O₃ スケールにおいて測定のために表面を研磨すると、本来必要とされる最表面の層が失われる。このため、ホットストリップ法による熱浸透率/熱伝導率の測定から他の方法による熱物性測定に変更した。また、Fe₂O₃ スケールが割れやすいことも、ホットストリップ法の適用において問題となることが分かった。

4.3 Fe₂O₃ スケールの熱伝導率

Fe₂O₃ スケールの熱拡散率は室温において $4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、温度上昇とともに低下した。熱伝導率も同様に負の温度依存性を示した。室温における熱拡散率は、Akiyama らの Fe₂O₃ 焼結体に対する値に近かったが[4]、その他の報告値[5]よりも 1 桁小さかった。この要因を調査するために、Fe₂O₃ スケールの断面(破断面)組織を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。Fe₂O₃ スケールは試料厚さ方向に対して 2 枚に分かれており、さらに、それぞれが 2 つの層から成っていた。つまり、気相に接していた面は結晶粒が細かく、試料の内側は、気相に向かって粒が大きく成長していた。粒が細かい部分は粒界による熱抵抗が大きくなるため、結果として熱拡散率が小さくなると考えられる。このことは、Fe₂O₃ スケールの表面を研磨したものを試料として用いると、最表面の細かい Fe₂O₃ 層が失われ、大きな熱伝導率が得られることを示している。

4.4 Fe₂SiO₄ の熱浸透率/熱伝導率

測定により得られた熱浸透率と熱伝導率は、それぞれ $4.1 \pm 0.2 \text{ kJs}^{-0.5}\text{K}^{-1}\text{m}^{-2}$ と $6.0 \pm 0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。粒に対する測定であったが、測定における熱拡散距離を考慮するとこれらの値はバルクに対する値を表していると考えられる。また、Fe₂SiO₄ の熱伝導率は、酸化スケールの主成分である Fe_{1-x}O の熱伝導率よりも高いことがわかった[6]。

4.5 鋼板の冷却に対する各相の影響

実際の鋼板においては、表面に生成する Fe₂O₃ スケールの粒は小さいことが報告されている。酸化スケール中の Fe₂O₃ の存在割合は 1% と少ないが、Fe₂O₃ は最表面に存在すること、その熱抵

抗が大きいことを考慮すると、 Fe_2O_3 スケールの鋼の冷却速度に対する影響は大きいと考えられる。

厚鋼板上に形成された酸化スケールは、Si リッチ層、 Fe_{1-x}O 層、 Fe_3O_4 層および Fe_2O_3 層で構成される。また、Si リッチ層は、 Fe_2SiO_4 、ウスタイト、および気孔で構成される。鋼板上に形成された酸化スケールを観察して、Si リッチ層の有効熱伝導率を計算したところ、Si リッチ層の熱伝導率が低く、この層の熱伝導率が酸化スケールの気孔率に大きく影響されていることを示していた。さらに、Si リッチ層は薄い、酸化スケールの熱抵抗に大きく寄与することがわかった。

酸化スケール中の鋼界面に存在する Si リッチ層の熱抵抗が酸化スケールと冷却水との界面温度を決定すると考えられたため、クエンチ点を式(1)ではなく、有限要素法により求めた。厚さ 5 の空隙が存在するとクエンチ点が 100 も上昇することが明らかになった。鋼を均一に冷却するためには、酸化スケール中の空隙の形成を制御する必要性が示された。

参考文献

- [1] R. Endo, H. Hayashi, M. Li, M. Akoshima, H. Okada, H. Tanei, M. Hayashi and M. Susa: ISIJ Int., **60** (2020), 2773.
- [2] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger: Conduction of heat in solids, Oxford: Clarendon Press, (1986).
- [3] F. R. Caldwell: NBS MONO, **40** (1962)
- [4] T. Akiyama, H. Ohta, R. Takahashi, Y. Waseda and J. Yagi: ISIJ Int., 32 (1992), 829.
- [5] J. Slowik, G. Borchardt, C. Köhler, R. Jeschar and R. Scholz: Steel Res., 61 (1990), 302.
- [6] M. Li, R. Endo, M. Akoshima and M. Susa: ISIJ Int., 57 (2017), 2097.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Suganuma Yuto, Shinohara Saori, Inoue Yuta, Nishi Tsuyoshi, Ohta Hiromichi, Tanei Hiroshi, Susa Masahiro, Endo Rie	4. 巻 52
2. 論文標題 Quantitative thermal investigation of a fayalite particle and a Si-rich layer in oxide scale formed on steel	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 High Temperatures-High Pressures	6. 最初と最後の頁 285 ~ 305
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.32908/hthp.v52.1409	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 遠藤理恵
2. 発表標題 酸化スケールの熱伝導率と熱抵抗の評価
3. 学会等名 (社)日本鉄鋼協会 創形創質工学部会冷却フォーラム 第2回講演会「ROT冷却研究の進展」
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大関倅輔, 助永壮平, 遠藤理恵
2. 発表標題 ホットストリップ法と非正常熱線法を用いた熱伝導率測定におけるふく射の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第185回春季講演大会 学生ポスターセッション
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 遠藤理恵
2. 発表標題 酸化スケールの熱物性 ~Si濃化層に対する検討~
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 創形創質部会 冷却フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 遠藤理恵
2. 発表標題 ホットストリップ法による熱伝導率/熱浸透率測定の高温化に対する検討
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第184回秋季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 遠藤理恵
2. 発表標題 酸化スケールの熱物性に基づく鋼板水冷却時のクエンチ点に対する検討
3. 学会等名 一般社団法人日本鉄鋼協会 第183回春季講演大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	西 剛史 (Nishi Tsuyoshi) (70518331)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------