

熱間圧延工程において生成する酸化スケールの熱伝達特性に 対する構造と雰囲気の影響

芝浦工業大学 工学部 材料工学科
准教授 遠藤 理恵

(2019 年度 一般研究開発助成 AF-2019032-B3)

キーワード：酸化スケール，熱伝導率，構造

1. 研究の目的と背景

鋼の熱間圧延工程では、加熱炉から出されたスラブは粗圧延と仕上げ圧延を経て、水冷却される。このとき、各圧延前には鋼表面に存在する酸化膜（以降、酸化スケール）が高圧水によって取り除かれているが、高温であるために鋼は瞬時に酸化されて表面に厚さ数 10 μm の酸化スケールがある状態で圧延、冷却されている。したがって、鋼の圧延を高精度に行っていくためには、表面の酸化スケールの存在を考慮する必要がある。

このような背景のもと、鋼の熱間圧延のロール圧延中におけるロールと被加工材の界面の現象についてロールバイト中のスケールの変形や被加工材からロールへの酸化スケールを介した熱移動等の解明に関する研究が行われている。既往の研究では、酸化スケールの存在を考慮することで圧延中の酸化スケールの挙動が明らかになり、表面欠陥等を防止し操業を安定化させるための基礎的な理解が進んでいる²⁾。この研究では、低炭素鋼板を対象として比較的単純な酸化スケールが取り扱われている。また、東海林らは、約 900°C に加熱した鋼板の水冷実験を行い、酸化スケールが存在するとより高温で急激に冷却されることを報告している³⁾。鋼板の冷却に対しても、酸化スケールの存在は無視できず、その熱物性値に基づく理解が必要とされている。この研究においても、単純な酸化スケールが用いられていた。

一方で、実際の鋼板は合金元素が添加されることも多く、酸化スケールもそれに応じて変化する。すなわち、空隙を含む構造、割れ、酸化膜の化学成分などが変わってくる。酸化スケールは被圧延材からロールへの熱伝達における熱抵抗因子であるため、その熱伝導率の値は重要である。熱伝導率は、空隙構造や化学成分、また、空隙に存在する物質によって変化するため、それらの影響を評価しておくことは実用鋼板の熱間圧延の今後の高精度化に向けて必要なデータになると考えられる。

酸化スケールの熱伝導率に関する既往の研究では、主として鉄を熱酸化させた FeO スケールおよび Fe₃O₄ スケールが試料として用いられてきた⁴⁾¹⁰⁾。これらは緻密であり、空隙のない構造をしている。一方で、上述のように実際の酸化スケールは空隙も含まれている。以上より、本研究では、酸化スケールの構造に着目して、見かけの熱伝導率を評価する。ここで、“見かけ”とはデータブックに掲載され

ているような熱物性値ではなく、より現実的な酸化スケールの構造や存在する雰囲気を加味した値であることを指している。

2. 実験方法

2.1 方法

熱伝導率(λ)は以下の式を用いて求められる。

$$\lambda = C_p \rho \alpha \quad (1)$$

$$\lambda = b \alpha^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 C_p は熱容量、 ρ は密度、 λ は熱拡散率、 b は熱浸透率を示している。通常、熱伝導率は式(1)を用いて求められているが、本研究では式(2)によって求める。熱浸透率測定にはホットストリップ法を用い、熱拡散率測定にはレーザフラッシュ法を用いた。

2.2 ホットストリップ法による熱浸透率測定

図 1(a)にホットストリップ法の模式図を示す。ヒーターとして Pt-13%Rh 箔(長さ 40 mm, 幅 3 mm, 厚さ 10 μm)を用い、2つの試料の酸化膜がある面で挟む。試料とヒーター間の熱抵抗を無くすため、両者の間にグリスを塗布し、ヒーターを試料間に挟み、万力で締め付けた。ヒーターに定電流を供給するとヒーターは加熱され、その熱は酸化膜に伝わり、酸化膜の熱物性に応じた温度上昇を示す。時間初期の温度上昇(電圧として測定)から、熱浸透率は以下の式より求められる。

$$b = \left(\frac{Q}{2a\pi^{1/2}} \right) / \left(\frac{d\Delta T}{dt^{1/2}} \right) \quad (3)$$

ここで、 Q は単位長さ当たりの発熱量、 a はヒーターの半幅、 ΔT はヒーターの温度上昇、 t は時間を示す。実際には図 1(b)のようにヒーターの温度上昇はヒーターの抵抗変化として 4 端子法により測定する。

測定は図 2 に示すチャンバ内で行った。チャンバは真空とガス置換できるようにしてある。試料はチャンバ内に設置し、測定に必要な 4 つの端子をチャンバの外に取り出した。ガルバノスタットを用いてヒーターに定電流(4.5 A)を流し、電位差を測定しヒーターの温度上昇を電圧変化(ΔV)として記録した。

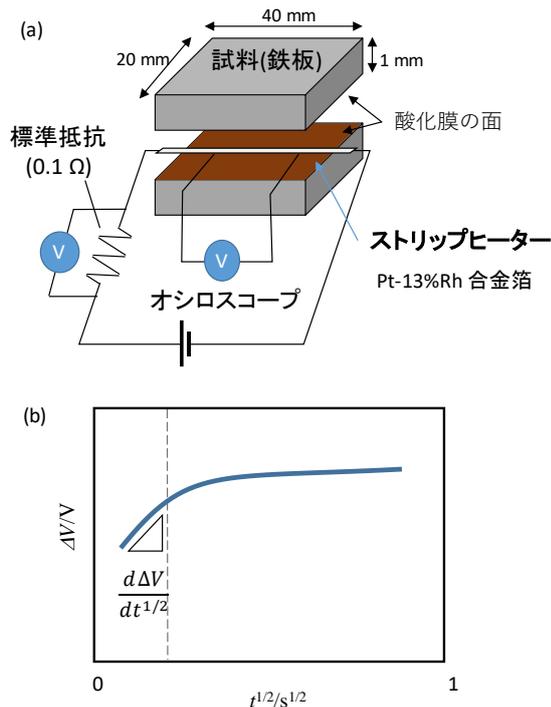


図 1 (a)ホットストリップ法の模式図と(b)得られる電圧上昇



図 2 ホットストリップ法に用いた測定用チャンバの写真

2・3 レーザフラッシュ法による熱拡散率測定

図 2(a)にレーザフラッシュ法の模式図を示す。板状試料の片側の面から均一なパルスレーザーを照射すると、裏面は図 2(b)のような温度上昇を示す。この温度上昇速度を解析することで、試料の見かけ熱拡散率が得られる。先に測定した酸化膜の熱浸透率とこの測定による試料の熱拡散率を合わせることで、酸化膜の熱拡散率が求められる。この解析方法は ISO18555 に定められている。最終的に式(2)より酸化膜の熱伝導率を決定する。

実際の測定では、試料を試料台上に設置し、試料に波長 694 nm のルビーレーザーを照射し、瞬間的に加熱する。昇温した試料表面から内部に向かって熱が一時的に拡散する。この時の試料裏面の温度上昇を赤外線検出器により測定した。

2・4 試料

試料にはアルミナ溶射膜を付けた鋼板(SUS304)を用いた。アルミナ溶射膜は、大気プラズマ溶射によって行った。溶射条件をかえて、空隙率の異なる 2 つのサンプル(ノーマルとポーラス)を作製した。ホットストリップ法に用いた鋼板は 20 mm × 40 mm × 5 mm、レーザフラッシュ法に用いた鋼板は直径 10 mm、厚さ 1 mm とした。アルミナ溶射膜の焼成は電気炉を用いて、ロータリーポンプによる真空下で 1000 °C で 1 時間行った。また、レーザフラッシュ法に用いた試料にはレーザーの光を吸収するよう、両面に Au スパッタ処理とカーボンスプレーによる黒化処理を行った。測定後の試料は、走査型電子顕微鏡(SEM)により断面観察を行い、画像解析により空隙率と見かけ密度を算出した。

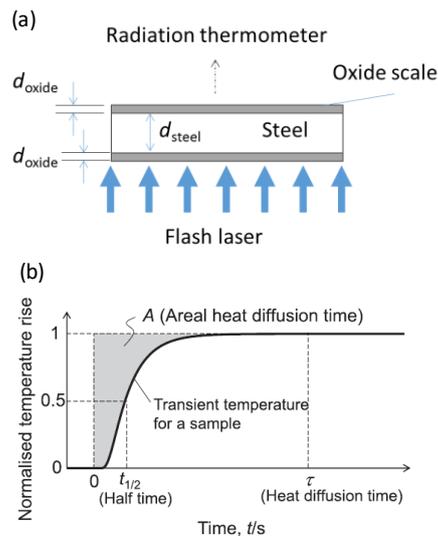


図 3 (a)レーザフラッシュ法の模式図と(b)得られる温度上昇

2・5 測定雰囲気

熱浸透率と熱拡散率の測定は、大気中、アルゴン中、真空中で室温において行った。表 1 にそれぞれの熱伝導率の報告値を示す。空気とアルゴンの熱伝導率は水蒸気と同程度であることが分かる。したがって、熱伝導率の観点からは、水蒸気雰囲気での測定する代用として、アルゴンまたは空気雰囲気での熱伝導率測定を行えば十分であると言える。

表 1 各ガスの熱伝導率^{11, 12)} (単位: $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)

温度	0°C	100°C
空気	24.17	30.54 (87 °C)
アルゴン	16.34	20.56 (87 °C)
水蒸気	15.8	23.5

3. 結果と考察

3.1 試料

ホットストリップ法に使用したアルミナ溶射膜の SEM による断面観察結果を図 4 に示す。図 4(a) および図 4(b) はそれぞれノーマルおよびポーラス試料に対応している。断面には多数の孔が観察でき、空隙の存在を確認できた。また ImageJ¹³⁾ を用いてノーマルとポーラスの気孔率を測定した。解析の結果、ノーマルの気孔率は 10%、ポーラスの気孔率は 18 %と得られた。

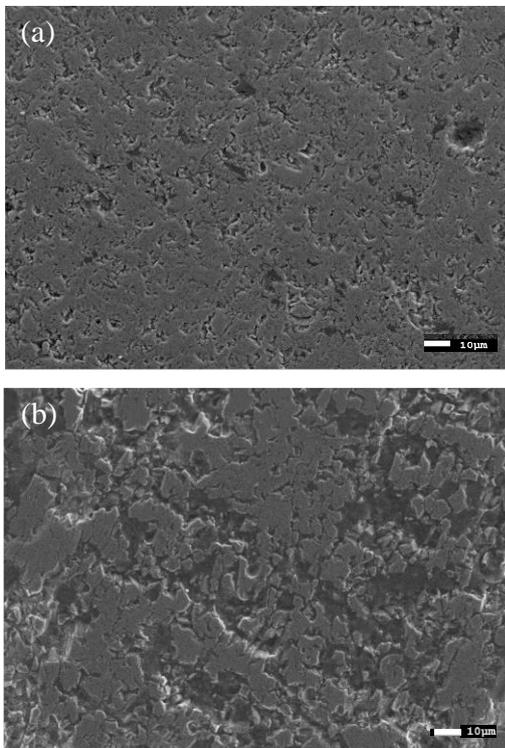


図 4 SEM による試料の断面写真: (a) ノーマル試料および(b) ポーラス試料

3.2 ホットストリップ法による熱浸透率測定結果

図 5 にホットストリップ法による熱浸透率測定結果の 1 例として、ノーマル試料の真空中における結果を示す。ホットストリップ法の解析時間の範囲は $\sqrt{t/s} < 0.1$ とした。表 2 に熱浸透率の測定結果を示す。アルミナの熱浸透率は $9606 \text{ Jm}^{-2}\text{s}^{-1/2}\text{K}^{-1}$ ¹⁴⁾ と報告されている。今回の測定結果は文献値よりも約 1/30 と小さな値であった。これは空隙の影響である。一方で、ノーマルとポーラスで熱浸透率の値に明確な違いは見られなかった。、空気と真空中では同様の値を示したが、Ar 中では熱

浸透率が小さくなることが分かった。この要因の 1 つとして、ホットストリップ法で測定する際に使用したグリスの影響が考えられる。塗布するグリスの量が多いと、本来測定したい試料の熱浸透率にグリスの熱浸透率の影響が加わった可能性がある。

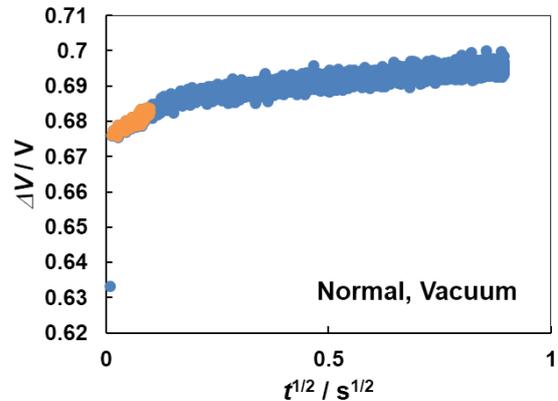


図 5 ホットストリップ法の測定結果(試料: ノーマル, 雰囲気: 真空)

表 2 熱浸透率の測定結果 (単位: $\text{Jm}^{-2}\text{s}^{-1/2}\text{K}^{-1}$)

雰囲気	ノーマル	ポーラス
真空	337	348
空気	338	346
アルゴン	331	320

3.3 レーザフラッシュ法による熱拡散率の測定結果

図 6 にレーザフラッシュ法の 1 例としてノーマル試料の空気中での測定結果を示す。

今回、焼成の際にアルミナ溶射膜が鋼板から剥離したため、レーザフラッシュ法はアルミナ溶射膜に対してのみ行った。図 6 では、レーザー発射直後に大幅な温度上昇が記録されているが、これはレーザーの漏れ光によるものである。その後、試料の温度上昇が検出されている。応答曲線の立ち上がりは 0

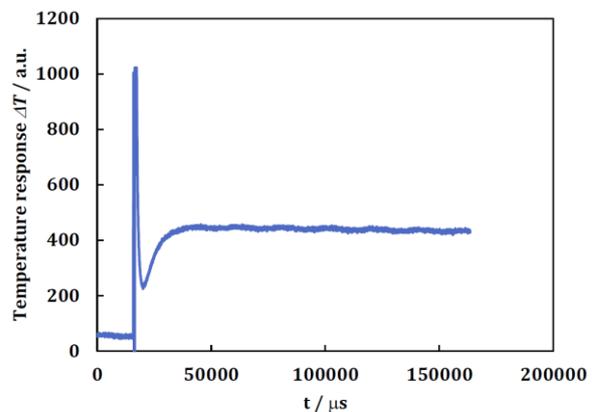


図 6 レーザフラッシュ法の測定結果(試料: ノーマル, 雰囲気: 空気)

まで下がりきらずに起こった。これは、試料が薄かったためと考えられる。アルミナ溶射膜の熱拡散率はハーフタイム法により求めた。ノーマル試料の熱拡散率は、 $2.68 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、ポーラス試料の熱拡散率は $1.26 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ と得られた。

Al_2O_3 の熱拡散率は $10.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ¹⁴⁾ と報告されている。今回のノーマルの測定結果は文献値より約 1/4 小さな値であった。一方、ノーマルとポーラスの熱拡散率の値を比較するとノーマルの方が約 2 倍大きくなった。この要因としては、空隙の影響が考えられる。今回使用したノーマルとポーラスでは、ポーラスの気孔率の方が大きい。したがって、アルミナ溶射膜中に存在する気孔の影響で熱拡散率に差が生じたことがわかる。

3・4 複合材料の熱伝導率

3・2 および 3・3 において測定したアルミナ溶射膜の熱浸透率と熱拡散率より、熱伝導率を算出した。その結果、ノーマルが $0.55 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、ポーラスが $0.39 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と求められた。アルミナ溶射層状に並んだ 2 相から成る複合材料の熱伝導率 (λ_{app}) は、以下の 2 つの式で表される。

<積層の方向と熱流束の方向が同じ場合(平行モデル)>

$$\frac{1}{\lambda_{app}} = \frac{V_1}{\lambda_1} + \frac{V_2}{\lambda_2}$$

<積層の方向と熱流束の方向が垂直の場合(垂直モデル)>

$$\lambda_{app} = \lambda_1 V_1 + \lambda_2 V_2$$

ここで、 λ_1 および λ_2 は相 1 および相 2 の熱伝導率を表す。また、 V_1 および V_2 は相 1 および相 2 の体積分率を表す ($V_1 + V_2 = 1$)。

図 7 に相 1 をアルミナ、相 2 を空気とした場合の見かけ熱伝導率の空隙率依存性を 2 つのモデルで求めた結果を示す。垂直モデルの熱伝導率は空隙率に対して線形に変化するのに対し、平行モデルの熱伝導率は、空隙が入ると急激に低下することが分かる。同図には、本研究の測定値も同時に示している。本研究の測定値は、平行モデルの熱伝導率の推測値とよく一致している。

一方で、表 1 に示したように、気体の熱伝導率はアルミナ ($43 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ¹⁴⁾) と比べて 2-3 桁小さい。このことから、空隙がある場合の熱伝導率は、その構造に依存するが、気体の種類には大きくは依存しないと言える。

酸化スケールの場合には、空隙は 1% 程度含まれている ⁹⁾。このことは、図 6 に基づいて考えると、空隙を含むことによって、熱伝導率は大幅に変化する領域であることが分かる。

4. 結言

酸化スケールの模擬試料としてアルミナ溶射膜を用い、その熱伝導率を決定した。空隙が多くなるほど熱伝導率は小さくなる。見かけ熱伝導率に対する空隙中のガス種の影響は小さく、構造や空隙率が見かけ熱伝導率を変化させることが分かった。

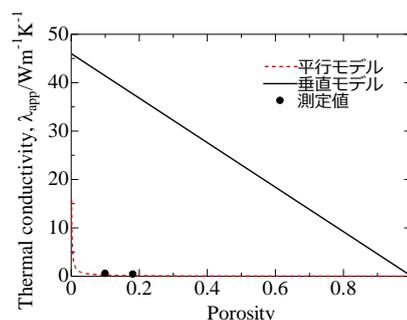


図 7 アルミナ-空気系の平行モデルと垂直モデルによる熱伝導率推算結果

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の 2019 年度一般研究開発助成 (AF-2019032-B3) の支援を受けて実施されました。心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 岡田光:スケール制御技術開発の変遷と今後, 第 221 回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会 (2015)
- 2) 小豆島明, 宇都宮裕: 鉄と鋼, **100** (2014) 1456.
- 3) 東海林成人, 原口洋一, 播木道春: 日本伝熱シンポジウム講演論文集, 34, Vol. 3, 737.
- 4) M. Li, R. Endo, M. Akoshima, M. Susa: ISIJ Int. **57** (2017), 2097.
- 5) Y. Yang, H. Watanabe, M. Ueda, M. Hayashi, M. Susa, R. Endo: ISIJ Int. **58** (2018), 2186.
- 6) M. Li, R. Endo, M. Akoshima, H. Tanei, H. Okada, M. Susa: ISIJ Int., **59** (2019), 398.
- 7) R. Endo, H. Hayashi, M. Li, M. Akoshima, H. Okada, H. Tanei, M. Hayashi, M. Susa: ISIJ Int. **60** (2020), 2773.
- 8) Y. Yang, H. Watanabe, M. Akoshima, M. Hayashi, M. Susa, H. Tanei, H. Okada, R. Endo: ISIJ Int. **61** (2021), 26.
- 9) S. Shinohara, R. Endo, T. Watanabe, M. Hayashi, H. Tanei, M. Susa: Tetsu-to-Hagane. **107** (2021)
- 10) M. Li, M. Akoshima, R. Endo, M. Ueda, H. Tanei, M. Susa: ISIJ Int. **62** (2022), 275.
- 11) 日本熱物性学会: 熱物性ハンドブック, 養賢堂, (2008), 54, 67
- 12) 国立天文台: 理科年表プレミアム 2023 年度, 丸善
- 13) W.S. Rasband, ImageJ, 1997–2012.
<https://imagej.nih.gov/ij/>
- 14) 日本熱物性学会: 熱物性ハンドブック, 養賢堂, (2008), 271.
- 15) W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott: J. Appl.Phys., **32** (1961), 1679.