

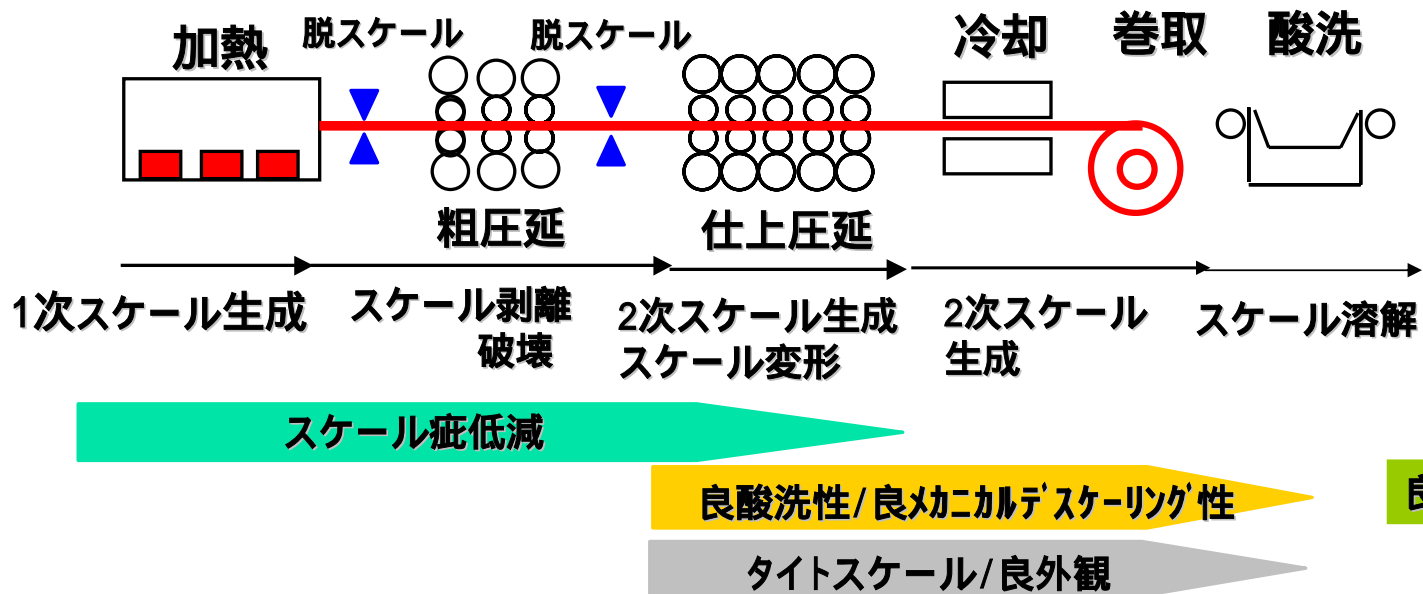
XRDを用いたSi添加鋼の 高温酸化過程のその場観察

(株)神戸製鋼所 材料研究所

武田実佳子, 中久保 昌平

(株)コベルコ科研 早川 敬済, 北原 周, 稲葉 雅之

背景 - 鉄鋼材料製造過程における表面性状課題 -

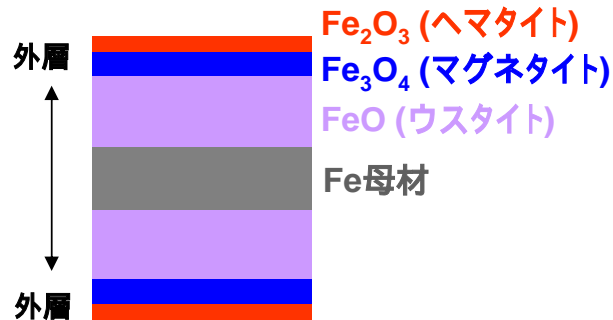


加熱炉で生成する1次スケールや圧延中に生成する2次スケールの剥離不良が原因で、スケール疵、酸洗、めっき不良などの表面不良が発生する

- スケールとは -

鉄鋼材料の熱間圧延工程では鋼板表面に酸化皮膜(スケール)が生成する

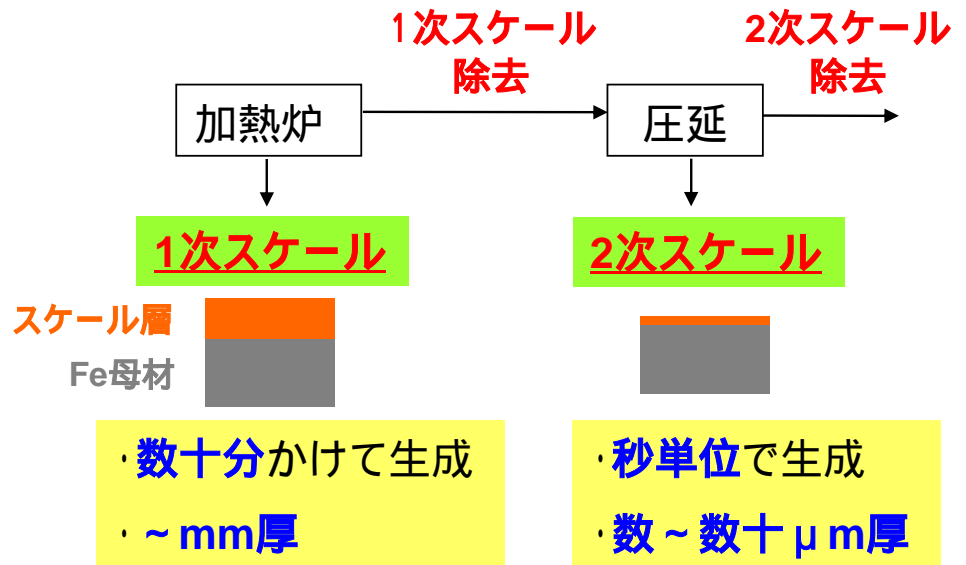
純鉄のスケール構造



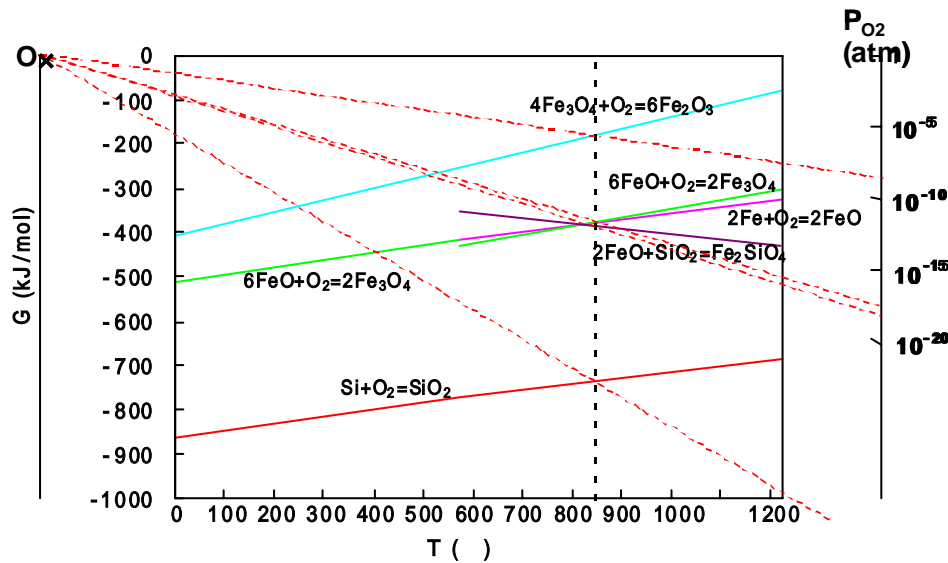
厚みの比率(570 以上)



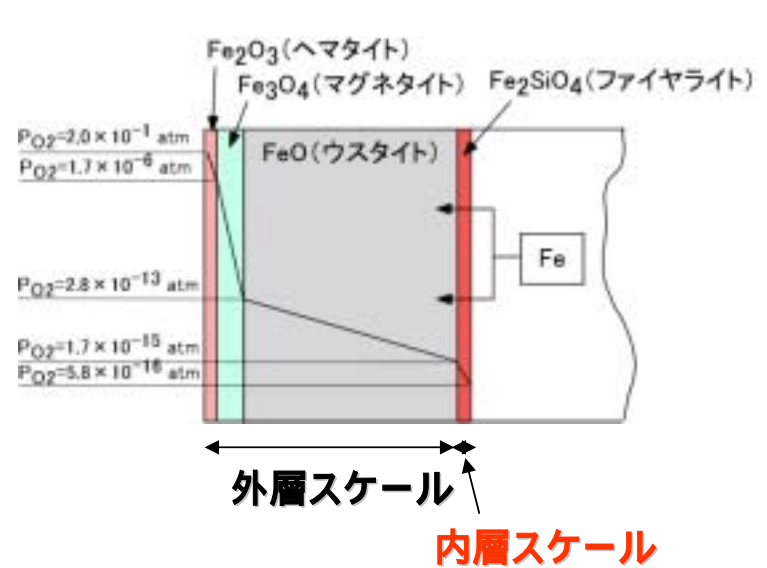
熱間圧延工程



- Si添加鋼のスケール性状 -



Fe, Siの酸化還元平衡図

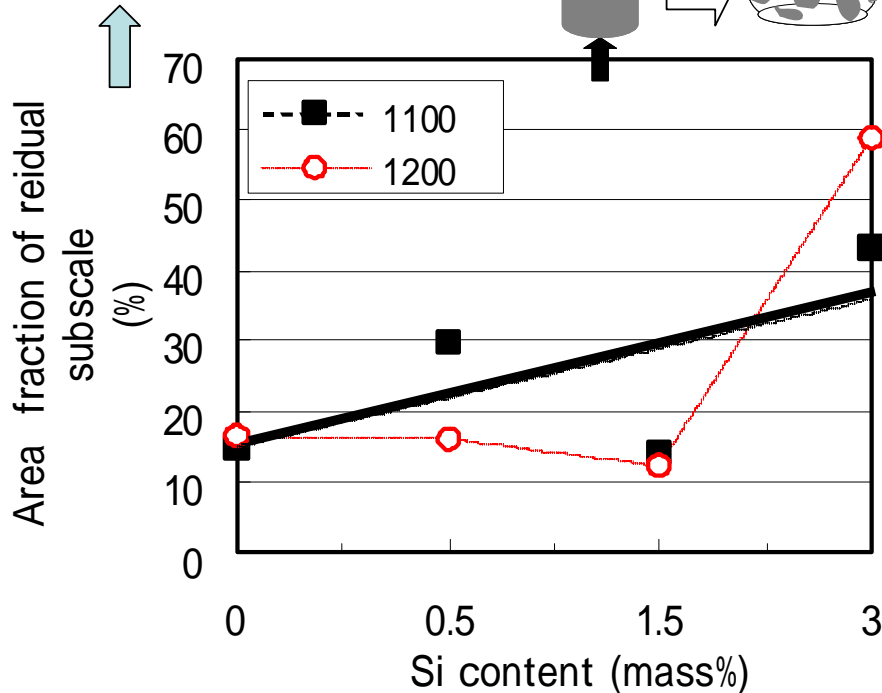


Fe-Si鋼に生成するスケールの酸素ポテンシャル分布(1000)

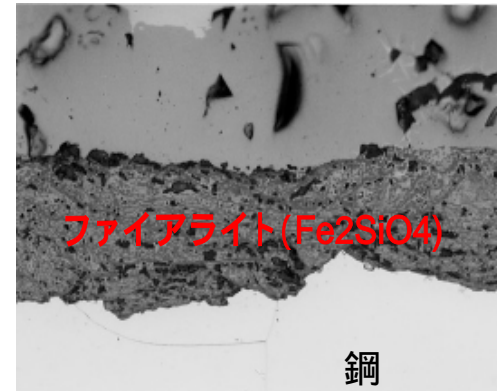
Si添加鋼を高温酸化させると、ファイアライト(Fe_2SiO_4)が内層として生成する

- Si添加鋼スケールの高温密着性 -

密着性:高



スケールの高温密着性評価
(高温圧縮試験)

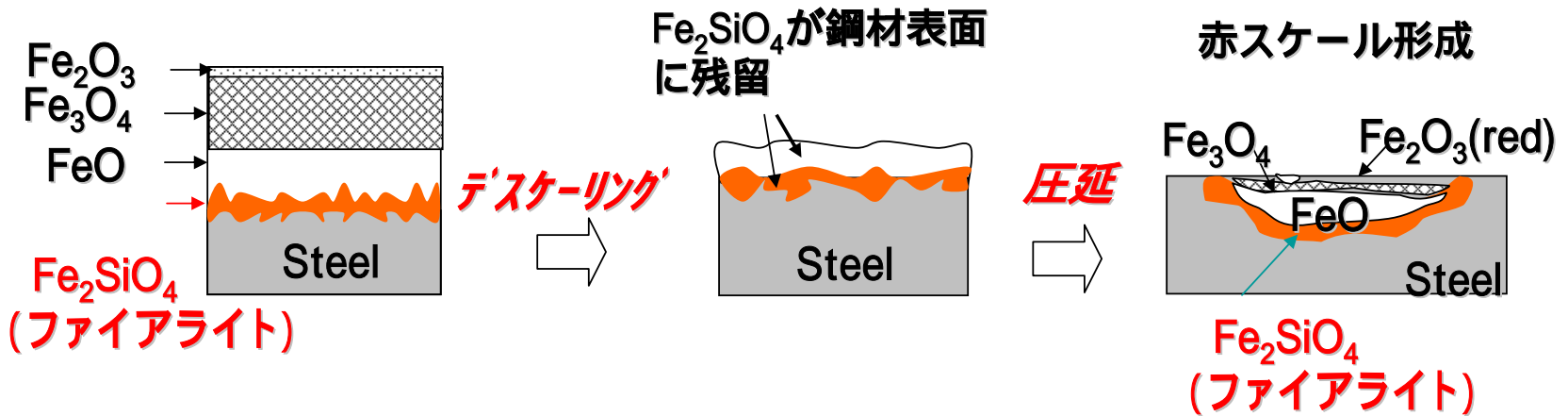


	Low	Si →	High
1373K	SO_2, Fe_2SiO_4, FeO Weak adhesion		Fe_2SiO_4, Fe_3O_4 Strong adhesion
1473K	$FeO - Fe_2SiO_4$ (liquid) Weak adhesion (Si: 0-1.5%)		Strong adhesion (Si: 3%)

内層スケールの性状と高温密着性

ファイアライトはSi増に伴って厚く生成し、スケール密着性を高める

- Si添加鋼の表面性状に及ぼすスケールの影響 -



ファイアライトは鋼材との密着性を高め、脱スケール性が悪いいため、鋼材表面に押し込まれて表面性状が悪化する。

本研究の目的

自動車用などの高張力鋼で使用されるSi添加鋼の表面性状改善を目的に、脱スケール性に影響するファイアライトの生成、およびFeスケールの生成挙動を明らかにする

1次スケールの特徴

長時間(～数十分)で生成する
厚いスケール(～mm)



厚いスケール層全体の生成
挙動の観察技術が必要



2次スケールの特徴

短時間(～秒)で生成する
薄いスケール(数～数十 μm)



表面敏感で、短時間(～秒)
ステップでの生成挙動の観察
技術が必要

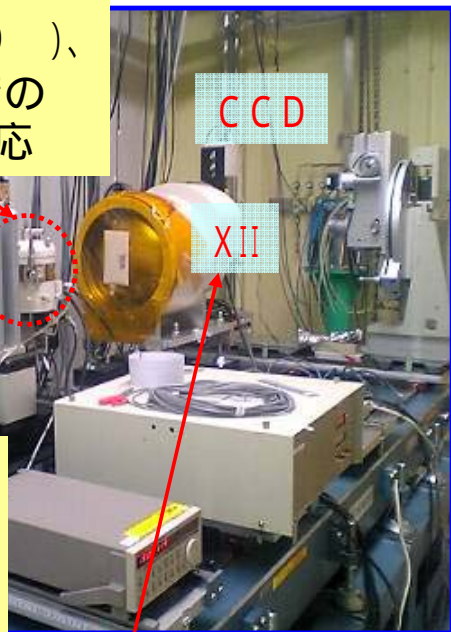
放射光を用いた透過型および反射型 in-situ XRDの特徴

透過型	反射型
<p data-bbox="147 344 902 552">スケールが厚く生成した場合でも、内層も含めたスケール全量の評価が可能</p> <p data-bbox="147 639 879 776">✕ 表面感度が低く、生成初期の薄いスケールの検出は困難</p>  <p data-bbox="147 930 820 1136">長時間(～数十分)で生成する厚い(～mm)1次スケールの観察に適している</p>	<p data-bbox="1006 344 1375 395">表面感度が高い</p> <ul data-bbox="948 436 1676 666" style="list-style-type: none">・初期酸化挙動の観察が可能・微量成分の検出が可能・短時間ステップでの測定が可能 <p data-bbox="942 755 1663 889">✕ スケールが厚く生成した場合の内層スケールの評価は困難</p>  <p data-bbox="942 1012 1639 1218">短時間(～秒)で生成する薄い(数～数十μm)2次スケールの観察に適している</p>

実験方法 —放射光を用いた透過型 in-situ XRD測定—

加熱炉

高温 (MAX1000)、
所定の雰囲気での
in-situ観察に対応



入射X線
40~60keV

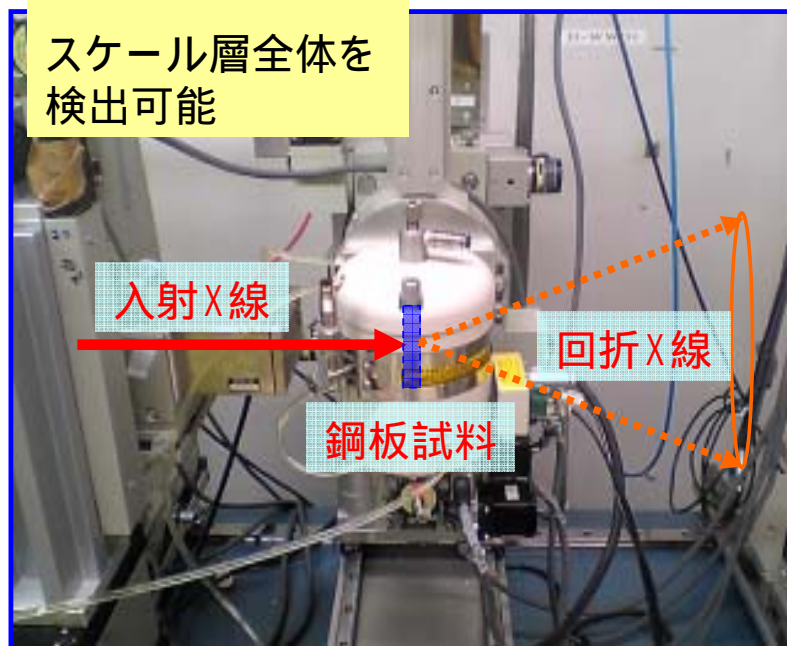
放射光

高感度・高速観察・
微量検出に対応

2次元検出器

試料透過配置

スケール層全体を
検出可能

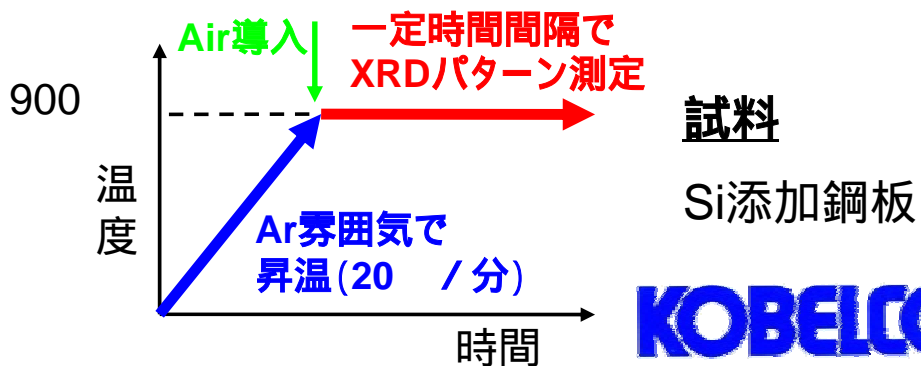


入射X線

回折X線

鋼板試料

測定手順



加熱炉内で長時間 (~ 数十分)
で生成する厚い (~ mm) 1次ス
ケールを観察可能

結果 - Si添加鋼の1次スケールの生成挙動 -

放射光を用いた透過型in-situ XRDによる1次スケール評価

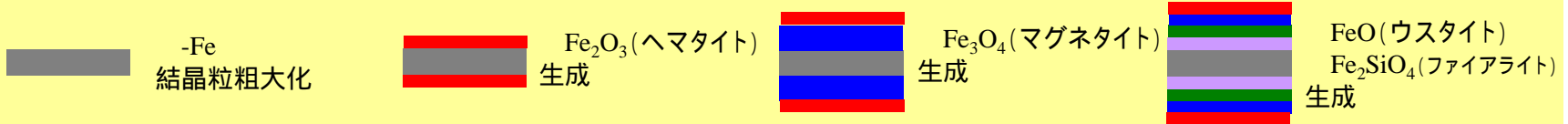
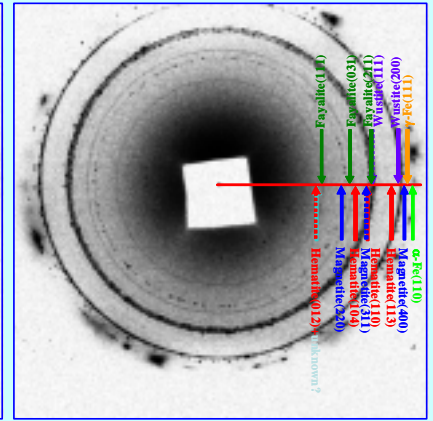
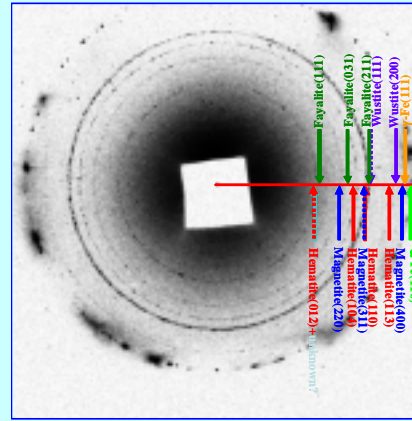
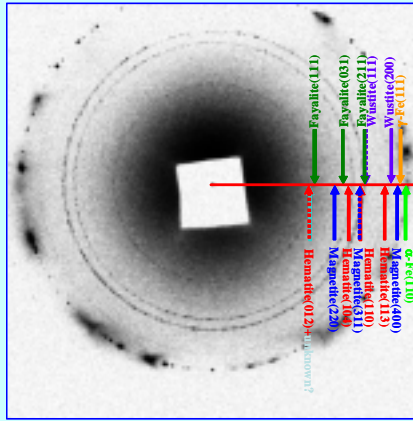
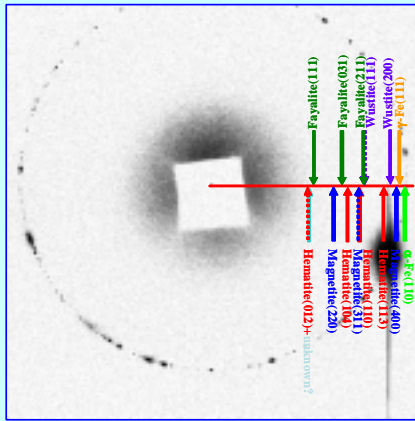
In heating XRD : 1.5%Si添加鋼、大気中1173K保持

大気導入前 (Ar充填)

大気導入後 1分経過

大気導入後 5分経過

大気導入後 30分経過

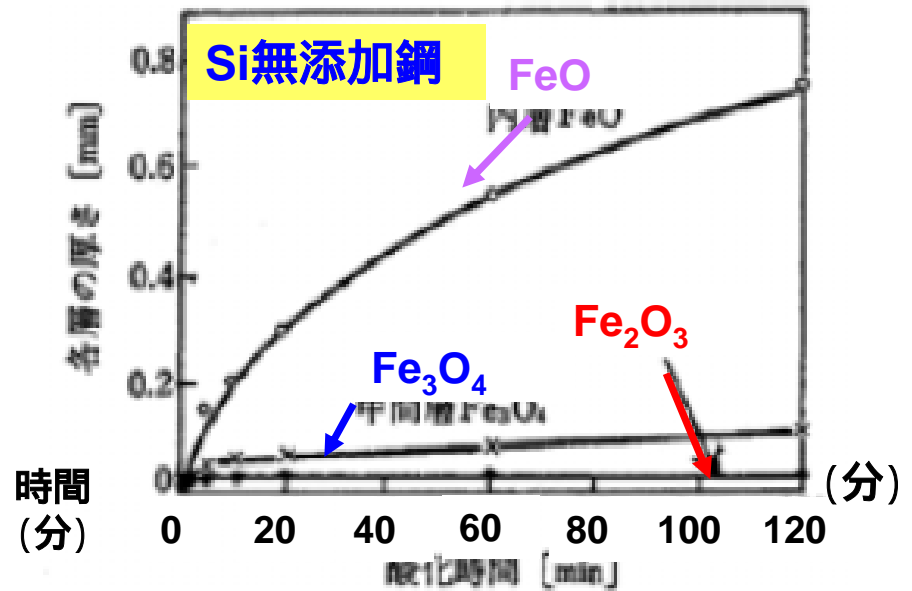
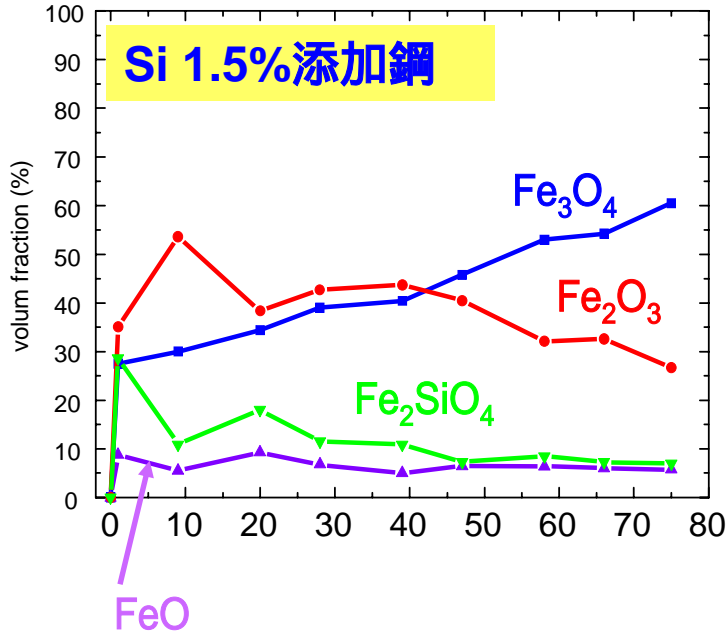


試料透過配置により、数十分かけて生成する厚い

1次スケールの全層評価が可能

結果 - Si添加鋼の1次スケールの生成挙動 -

出典: 鉄鋼便覧(日本鉄鋼協会)



Si添加の有無で1次スケールの生成挙動が異なる
 Si添加鋼はFe₂SiO₄が生成。Fe₂O₃、Fe₃O₄が多く、
 FeOが少ない1次スケール性状となる。

実験方法 —放射光を用いた反射型 in-situ XRD測定—

放射光

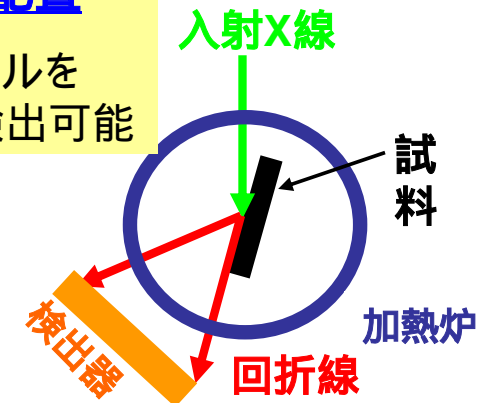
高感度・高速観察・
微量検出に対応

加熱炉

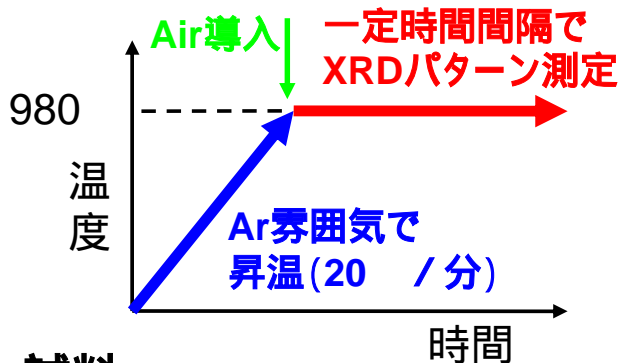
高温 (MAX1000)、
所定の雰囲気での
in-situ観察に対応

試料反射配置

表層スケールを
高感度で検出可能



測定手順



試料

Si添加鋼板、Si無添加鋼板

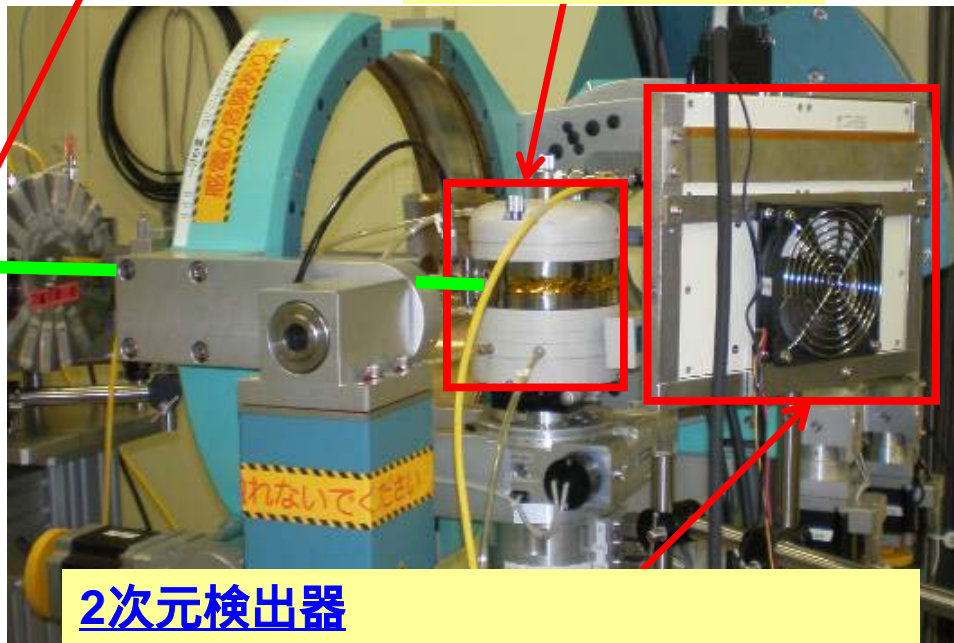
KOBELCO

2次元検出器

FPD or PILATUS

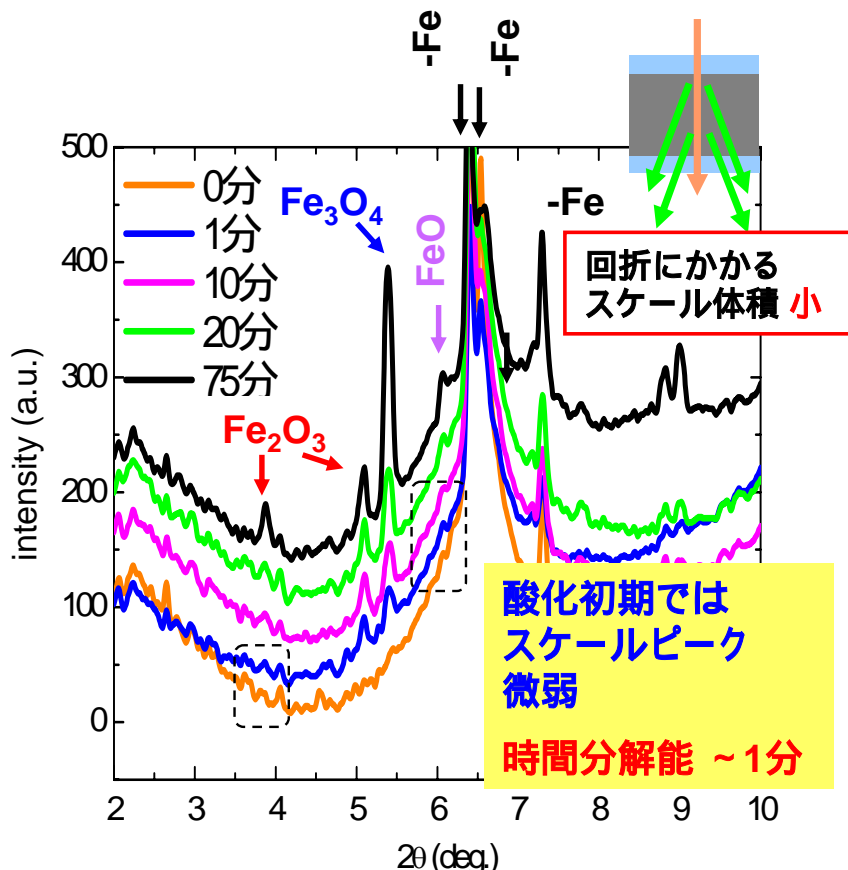
広い2 領域を連続で測定可能

さらなる高速観察に対応 (秒オーダー)

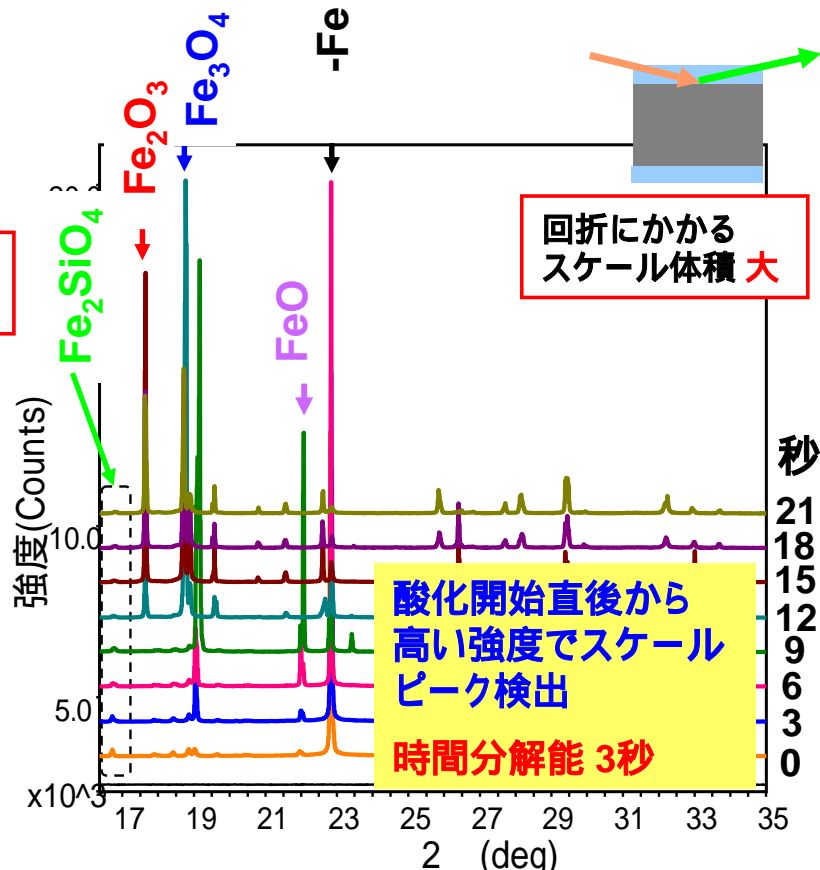


結果 - Si添加鋼の初期酸化挙動の観察結果(FPD) -

透過法 (1.5% Si添加鋼)



反射法 (1.5% Si添加鋼)

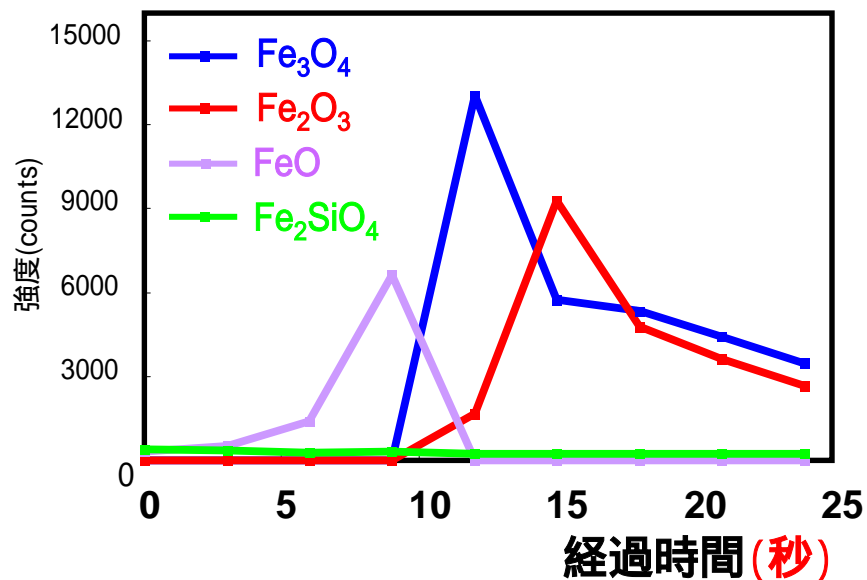


透過法と比較して、生成初期の薄いスケールに対する感度が向上
3秒ステップでの2次スケール生成挙動の観察が可能

結果 - Si添加鋼の2次スケールの構造変化 -

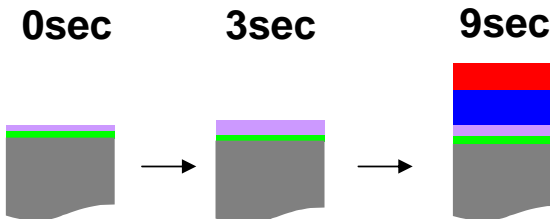
反射法 (1.5% Si添加鋼)

(@BL16XU 15keV FPD)



2次スケールの構造変化 (1.5% Si添加鋼)

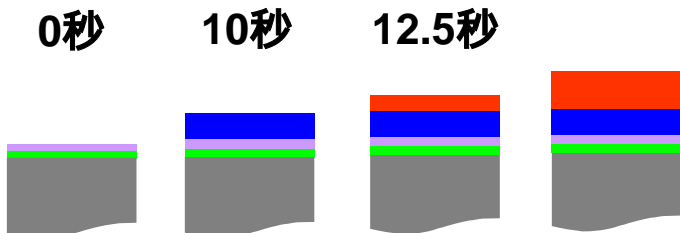
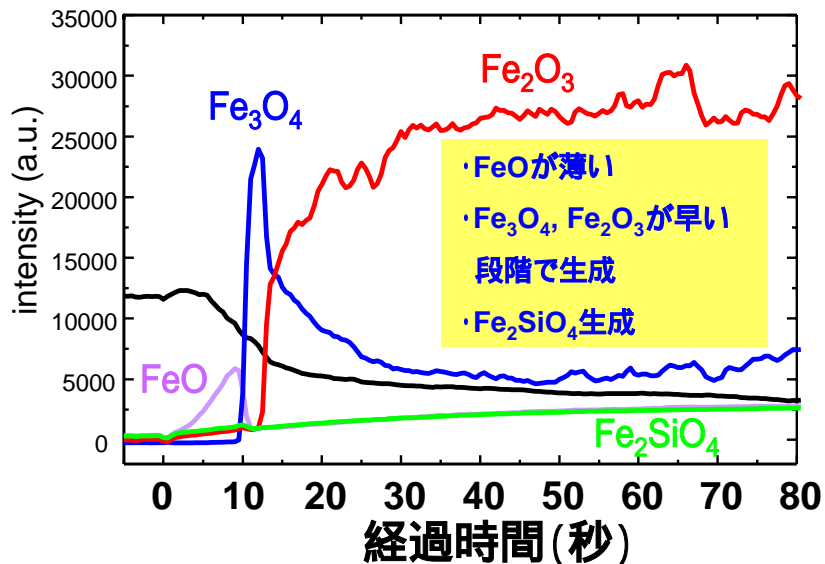
- Fe₂O₃
- Fe₃O₄
- FeO
- Fe₂SiO₄



結果 - 2次スケール生成挙動 -

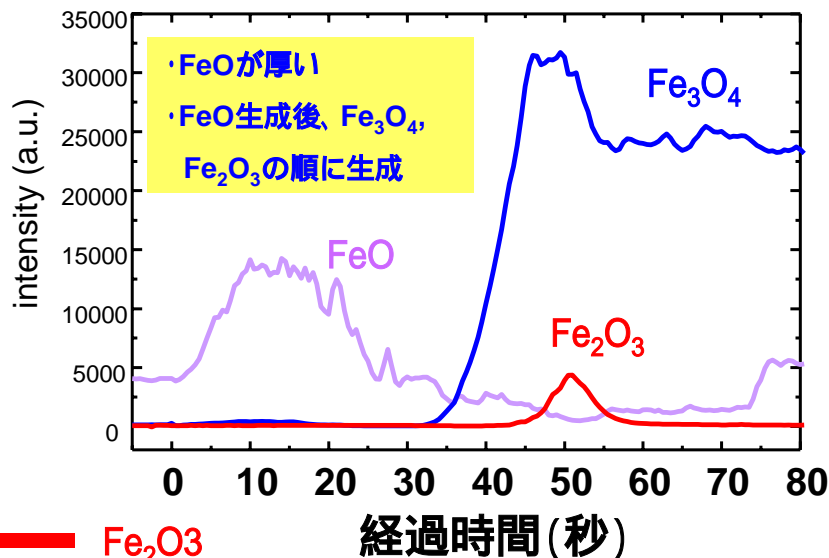
反射法 (Si添加鋼)

(@BL16XU 15keV Pilatus)

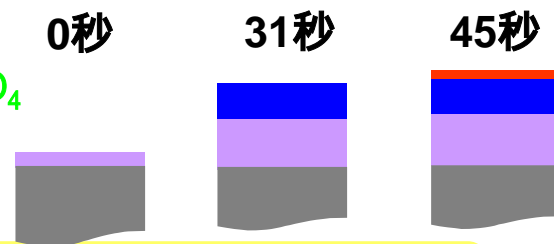


反射法 (Si無添加鋼)

(@BL16XU 15keV Pilatus)

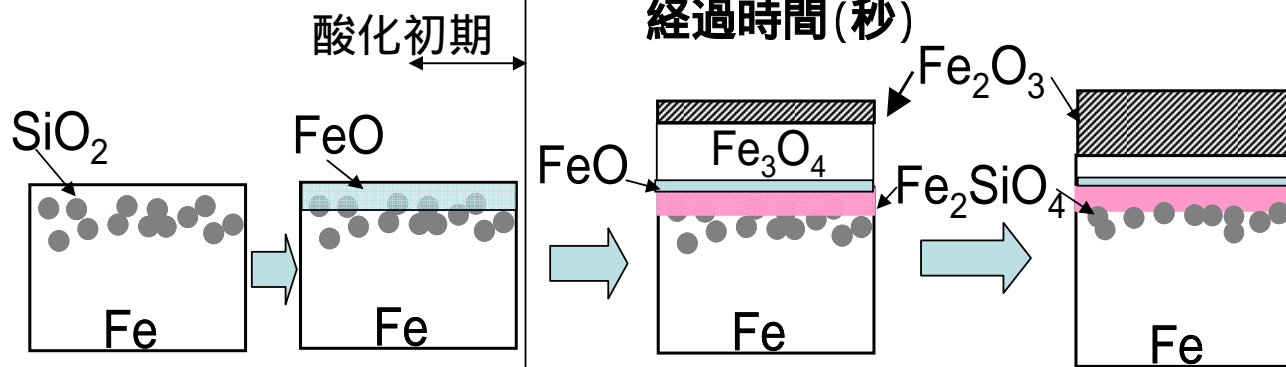
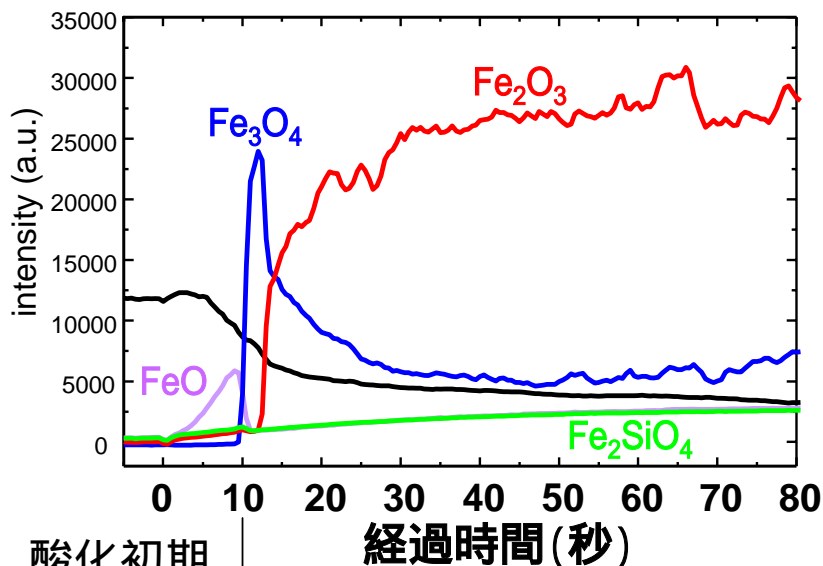


Legend: Fe_2O_3 (red), Fe_3O_4 (blue), FeO (purple), Fe_2SiO_4 (green)



Si添加の有無で2次スケール生成挙動の差異が確認された

考察 - 初期酸化挙動に及ぼすSiの影響 -



SiO₂とFeOが反応し始める

SiO₂とFeOの反応によりFe₂SiO₄が生成。
Fe拡散バリアとなり、FeOの生成抑制。

酸素の内方拡散が優勢となり、Fe₂O₃が増加

本研究のまとめ

- (1) Si添加鋼の表面性状改善を目的に、1次、2次スケール生成時のファイアライトの生成、およびFeスケールの生成挙動を透過型および反射型in - situ XRDにより明らかにした。
- (2) 反射型XRDにより初期酸化挙動に及ぼすSiの影響を明らかにした。