

鋼片加熱炉中の酸化スケール生成について

今田 守彦

1. 緒言

鋼片加熱炉中の酸化スケールの生成は製品歩留まりに直接影響を与える重要な問題である。酸化速度を方物線則により見積もったいくつかの文献^{1)~3)}があるが、報告されている酸化減量の値は、文献間で必ずしも一致していない。

弊社で行ったテスト⁴⁾においてもこれらの文献から得られる酸化減量と異なり、酸化減量を予想することの難しさが認識される。しかし、一方顧客より酸化減量の保証値を要求されることがある。しかもこの値は、加熱炉における技術評価項目のひとつであるからあまり安全側に設定するわけにもいかない。

このような状況を踏まえ現在得られているのデータから最も確からしいと考えられる設計基準を提供する事を目的とし、本報告では以下の事を試みる。

上記文献のなかで、現実の加熱炉においてモデルのシミュレーションを行い、かなりの一致をみている Jarl ら¹⁾の報告を中心に数学的モデルを構築し、普通鋼におけるモデル式のパラメータを決定し、絶対量を予測する。

鋼種による酸化減量差、また燃料、排ガス組成、残存酸素量よる差は各テ

ストデータを比較し予測モデル式からのずれを補正係数で修正する。

また最後に脱炭について若干の考察を行う。加熱炉内の脱炭は酸化と同時に進行し、酸化スケール中の炭素の拡散をどのように扱うか、文献もほとんど無く難しい問題である。酸化層の無い場合を基準とし実テスト結果と比較することにより加熱炉内の脱炭速度を予想する。

2. マスモデル

マスモデルとして本報告では、拡散律速から導かれる放物線則と界面反応律速から導かれる線形則との混合則を適用する。このモデルでは、2段階のスケール生成過程を概略説明できる。すなわち、鉄原子もしくは空孔の酸化層内の拡散過程と炉内酸素のガス境膜層内の拡散過程である。

$$\frac{1}{K_L} \frac{\Delta m}{A} + \frac{1}{K_p} \left(\frac{\Delta m}{A} \right)^2 = t \quad \dots 1)$$

570°C以上の温度において鉄は3種類の酸化物を形成する。すなわち、ウスタイト(FeO)、マグネタイト(Fe₃O₄)、ヘマタイト(Fe₂O₃)の3種である。

鉄の酸化層は通常、内側からウスタイト、マグネタイト、ヘマタイトの順

に3層になっている。ただ、加熱炉中の鉄の酸化のように高温で形成される酸化層はほとんどがウスタイトで1割程度がマグネタイト、ヘマタイトである。⁵⁾

ウスタイトがマグネタイトに覆われている場合、放物線則の係数は雰囲気酸素濃度にはほとんど影響なくウスタイト、マグネタイトの平衡鉄イオン空孔濃度と鉄、ウスタイト平衡鉄イオン空孔濃度によって決まる濃度勾配に比例する。

$$\frac{d\Delta m}{dt} = 3A \cdot D_{Fe^{2+}} \frac{\rho_{FeO} \cdot M_{Fe}}{M_{FeO}} \frac{y_{FeO/Fe_3O_4} - y_{FeO/Fe}}{x} \quad \dots 2)$$

一方酸化減量は以下のようにあらわせる。

$$\Delta m = \rho_{FeO} \cdot A \cdot x \frac{M_{Fe}}{M_{FeO}} \quad \dots 3)$$

式(2), (3)より次式を得る。

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = 6 \frac{\rho_{FeO}^2 M_{Fe}^2}{M_{FeO}^2} D_{Fe^{2+}} (y_{FeO/Fe_3O_4} - y_{FeO/Fe}) t = K_p t \quad \dots 4)$$

一方線形則の係数はほぼ酸素の移動度と考えられ、被加熱物表面のガス境膜厚み(レイノルズ数、プラントル数で表せる)、沖合酸素濃度、表面酸素濃度の関数である。

$$K_{L_{O_2}} = \frac{4}{3} M_{Fe} \sqrt{\frac{D_{O_2} u}{L}} \sqrt{\frac{D_{O_2}}{v}} (C_{O_2}^{gas} - C_{O_2}^{surf}) \quad \dots 5)$$

この式から温度の関数である物性常数をひとくくりにし、境膜厚みを決め

る表面ガス速度、被加熱物の代表長さと酸素濃度だけでこれを表すと、1200°Cでも表面平衡酸素濃度は 10^{-4} と沖合酸素濃度に比すと無視しえるため、次のようになる。

$$K_L \approx K_{L_{O_2}} \approx F(\theta) \sqrt{\frac{u}{L}} (\text{vol}\% O_2) \quad \dots 6)$$

Nomenclature

- A: 表面積 (m²)
- C_{O₂}^{gas}: 沖合の酸素濃度 (mol/m³)
- C_{O₂}^{surf}: 材料表面での酸素濃度 (mol/m³)
- D_{Fe²⁺}: 鉄イオン空孔の拡散係数 (m²/s)
- D_{O₂}: ガス中の酸素の拡散係数 (m²/s)
- F(θ): 温度の関数 (kg/m²s^{1/2})
- K_L ~ K_{L_{O₂}}: 線形関係定数 (kg/m²s)
- K_p: 放物関係定数 (kg²/m⁴s)
- L: 材料の代表長さ (m)
- Δm: 酸化減量 (kg)
- M_{Fe}, M_{FeO}: Fe, FeO の分子量
- t: 時間 (s)
- t_u: 材料が炉温に到達するまでの時間 (s)
- u: ガスの速度 (m/s)
- x: ウスタイト層の厚さ (m)
- y_{FeO/Fe}, y_{FeO/Fe₃O₄}: それぞれ Fe と FeO, FeO と Fe₃O₄ 平衡するウスタイト中の Fe イオン空孔のモル分率
- ρ_{FeO}: ウスタイトの密度 (kg/m³)
- v: ガスの動粘性係数 (m²/s)

3. 軟鋼の酸化減量

基準材として、文献からそれぞれ典型的軟鋼として選択された4鋼種について検討する。(次ページ)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al
1) Jarl	0.05	0.03	0.21	0.005	0.018	0.03	0.05	0.041	<0.01
2) Sacks	0.065	<0.01	0.29	0.017	0.017		0.042	0.023	
3) 中村	0.15	0.06	1.05	0.004	0.007				0.025
4) 中外	0.13	0.2	0.52	0.015	0.013				

実験データとして(1)(4)は酸化減量(メタルロス)(2)(3)は酸化増量で与えている。また温度として(1)(2)は1200°C、(3)(4)は1250°Cの値である。

残留酸素は3~5%、またH₂O比10~15%でそれぞれ異なるが、後からの考察でも述べるようにこの範囲では酸化量は数%の差であろうと考えられる。

比較のため酸化増量は1割がヘマタイト、マグネタイトで9割がウスタイトと仮定し酸化減量に換算する。

(3.4倍する)

またマスモデルを用い Jarl らの実験データより 1250°Cの酸化増量を計算して中村ら³⁾のデータとリンクさせて全体を比較する事にする。

Jarl らの 1200°C、3%O₂、約 15%H₂O、1h の酸化増量値は、357mg/cm² である。また 1250°Cのモデルによる計算値は 1h で 447mg/cm² である。

Sacks²⁾らの値は 1200°C、3.6%O₂、10%H₂O、1h で 302mg/cm² で、2割程度 Jarl らの値より少ない。Jarl らは実バーナを備えたテスト炉での結果であり、より実炉に近いと思われるが、Sacks らのテストは熱天秤による比較的小さい装置で行っているため試片表面のガスの流速が実炉よりかなり遅い可能性がある。

両者の値の差は、この鋼片表面のガスの流速差、すなわち境界膜厚みの差による線形関係定数 K_L の違いから生じたと考えられる。

中村らのテスト結果では 1250°C、5%O₂、15%H₂O、1h で 466mg/cm² の値である。

これは Jarl らのモデルからの計算値 447mg/cm² と%O₂ まで考慮すると非常に良い一致を示す。

中外炉、太田ら⁴⁾のデータは O₂ 約 4%、13.3%H₂O で 1250°C、1h で 280mg/cm²、上記データの 63%である。

これは Sacks らと同じくマッフル炉を使用したため鋼片表面のガス流速が Jarl らの実験より遅かった可能性があること、また試験片を 9 個同時にテストしその温度分布のため実体温度の平均がスケール生成から考えた代表温度より低かった可能性があることなどが考えられる。

以上より軟鋼に関しては Jarl らのテストデータの半実験式を基準にする。

ここで軟鋼の範囲であるが、炭素は、0.18%以下の亜包晶鋼で P, S はいうに及ばず Cr, Ni, Cu など極力少ないことも条件である。特に Si は後述するように 1170°Cを越える場合スケールの増加が顕著である。弊社基準とし

て軟鋼といった場合 0.1%Si 以下であることを条件とする。

燃料の違いによる酸化速度の差は排ガス組成の違いやフラーム性状の差による炉内温度分布に影響されると考えられる。しかし炉内温度分布はフラーム性状の差による伝熱形態の差だけではなくバーナや炉形状からの影響があり、解析が複雑になるためここでは燃料の違いは排ガス組成の差だけを考える事にする。

その中でも比較的大きく影響するパラメータは蒸気比率、残留酸素比率である。

中村ら³⁾によれば、水蒸気比は生成スケールの気孔率、気孔径に影響を与え、その結果、酸化増量は 1250°C で水蒸気比 14% から 18% の範囲に対して 7% 差の影響を及ぼす。

また Sacks ら²⁾によれば残留酸素とは独立に、1200°C で水蒸気比 10% から 20% の範囲で酸化量は 20% 変化する。

この値は中村らのデータを外挿した値と良く一致する。

一方 Jarl ら¹⁾のテストでは燃料としてプロパンと重油を扱っている。

空気比約 1.1 の時(彼らのデータでは 3%O₂ に対応)水蒸気比はプロパン 15.1% に対し重油 10.6% となり水蒸気比だけから見るとプロパンの方が 13% 程度酸化減量が多いはずであるが実際のデータから見れば軟鋼の場合ほとんど差はない。

これは重油の場合、1.3%の硫黄を含んでいることや、火炎輝度による影響が水蒸気比の影響を相殺しているの

であろう。

水蒸気の影響は、ガス燃料に限って有効と考える。

例えば COG や天然ガスでは水蒸気比は 20% もしくは越える値となり、酸化減量はプロパンの場合の 8% 増となる。しかし Jarl らの研究以外は全て排ガスを合成ガスでシミュレートしている。実炉データでの検証が望ましい。

以上の考察より軟鋼の場合の酸化減量を表すアイソサーマル式は以下のようなになる。

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{-K_p + \sqrt{K_p^2 + 4tK_pK_L^2}}{2K_L} \quad \dots(7)$$

ここで

$$K_p = 0.00834 \cdot \exp(0.00865 \cdot T)$$

$$K_L = 0.00194 \cdot (\%O_2) \cdot \exp(0.00614 \cdot T)$$

$$t: \text{時間 (min.)} \quad T: \text{温度 (K)}$$

$$\Delta m/A: \text{酸化減量 (mg/cm}^2\text{)}$$

但し本式はプロパンの時で水蒸気比約 15% に対応する。

ガス燃料に対して水蒸気比 10% から 20% に対して 15% を基準に下記値で変化する。

$$[7.6 \{ (\%H_2O) - 9.4 \}^{0.5} + 82] \%$$

また重油に関しては(7)式をそのまま適用する。

4. 合金元素の酸化量に及ぼす影響

酸化により鋼表面にどのような酸化物層が形成するかは合金元素の酸

素親和力すなわち酸化物の安定性に関係する。

例えばNi, Cu, Mo, Co等は鉄が優先的に酸化されるため酸化の進行とともに鋼表面に濃化する。

反対に鉄より先に酸化される元素としてSi, Al, Ti, Mn, Cr, 等があり、酸化物層の酸素の内方拡散が鉄、合金元素の外方拡散速度より速い場合は内部酸化が逆の場合選択酸化がおこる。

またこのような選択酸化、内部酸化は粒界で生じやすくこれらの元素を多量に含む鋼においてはサブスケールが粒界に沿って深く侵入している組織を呈することが多い。⁴⁾

いずれにしてもこのような合金元素による層は鉄イオン空孔の拡散の障壁になるため、一般的には合金元素が多く含まれるほど酸化減量は少なくなる。特にAl, Cr, Siは耐酸化性を向上させる。

それぞれ5%、16%、6.5%で1000℃における酸化量は1/100に減少すると言われている。⁶⁾

しかし、これらの元素も1200℃を越える鋼片加熱炉中では全く異なる影響を及ぼす。

例えば形成される酸化物が共晶を造る場合は反対に酸化量が激増する。

Alはウスタイトとアルミナの共晶が1320℃であるため通常の鋼片加熱炉においては、影響は少ないがSiの場合は1000℃以上でファイアライト $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ が形成され温度の低い間は酸化保護層として働くが1170℃でウスタイトと共晶をもち、熔融層が生じ

る。このためイオンの移動度があがり酸化が促進される。

またCrも1000℃以上では CrO_3 なる酸化物の蒸発量が無視できなくなる。

同様な元素にMoやVがあり V_2O_5 、 MoO_3 の融点が低く熔融や蒸発により形成された酸化保護被膜の破壊を起こす。

ここでは加熱炉にとってしばしば問題となるSiについて特に1170℃以上の酸化に定量的にどれぐらい影響するかを考える。

三島ら⁶⁾の報告によると1200℃、1hの加熱、4%Siで酸化量は軟鋼の約2.5倍になっている。

Jarlらの結果では1.5%Siで1100℃では軟鋼の約65%であるが1200℃では反対に約1.5倍になっている。

中村らの結果では0.4%Siで1250℃で水蒸気圧にもよるがおよそ1.1倍になっている。

以上の結果と経験的に0.1%SiまではSiの影響はほとんどないこととから1170℃を越える場合のSiの影響は、軟鋼の酸化量に下記修正値 C_{Si} をかけるものとする。

$$C_{\text{Si}} = \exp [0.3 \cdot (\% \text{Si} - 0.1)]$$

但し $0.1 < \% \text{Si} < 1.5$

弊社太田ら⁴⁾のテスト結果からするとSKH4A、SKH51、SUP9、S45C、SCM420、SUJ2、においてもSi量だけに着目しこの式を適用すれば、酸化減量の変化は、ほぼ説明できる。

前述したように1170℃以下ではC

を含め他の合金元素の影響で軟鋼より酸化減量が低い。しかし酸化反応のおこるのは鋼表面で加熱炉においては鋼材表面は少なくない時間 1170°C 以上に加熱される。従って合金の酸化量を推定する時はこの温度以下では軟鋼の予想式を使用し、1170°C 以上では Si 含入補正式を使用することが安全側である。

また、太田らのテスト結果からみると SUS410、SUS304 については、1250°C で軟鋼の 66% の酸化量になっている。

これらも 1100°C 以下では軟鋼の 66% よりさらに低い値を示すが、軟鋼の予想式の 2/3 を推定酸化量としたい。

5. 実加熱炉における酸化減量予測

実加熱炉においては鋼片表面温度は連続的に変化する。これに対し、得られている予想式は等温変化（アイソサーマル）式であるから、表面温度の昇温カーブをステップ関数として近似し、それぞれのスケール量の総和をとることになる。

しかし実炉においては生成したスケールの剥離がおこる。剥離は熱膨張差だけでなく搬送もしくはアイドリング中の移動、固定ビーム上のスキッドボタンと繰り返し接触するという機械的なショックによるスケール層の破壊から生じる。

鉄の場合スケールの熱膨張率は Fe-FeO 間で 0.84、FeO-Fe₃O₄ 間でも 0.84 と比較的密着性はよい。⁷⁾ また Cu などの酸素に対し、鉄より親和力の小さいものと Si、Al のように親和力の大き

いもののが混在すると非常に複雑なスケール層を形成しくさび効果により密着性を増すといわれている。

しかしスケールは、現実にはどのような鋼種においても相当量炉内に落下している。

このような剥離がどのような影響を与えるか考えてみる。

放物線則の意味は、スケールの厚みの増分はその時のスケール厚みの逆数に比例するというに由来する。すなわちスケール厚みが増すにつれ、酸化速度は減少していく。

しかし剥離が起こると、突然スケール厚みが減少し酸化速度は急激に立ち上がる。いわゆる breakaway oxidation が起こり、続いて再び酸化速度が減少していく healing が起こる。

もちろん上面、下面では剥離頻度は異なるであろう。

このような現象から実炉ではどの程度予測式より酸化量が増えるか非常に予想しがたい。

上術したステップ関数による計算はステップを細かくすればより正確になるが、剥離などの影響を考えればあまり詳細におこなっても意味がない。

図 1 に 900°C から 1300°C までの、燃焼排ガス中の残量酸素 2%O₂、水蒸気比 15%H₂O の軟鋼における酸化減量の等温変化グラフを示す。

グラフより同じ酸化減量になる時間は温度が 100°C 下がるごとに約 2.1 倍になる事が分かる。

このことから、実践的な方法として

次の手順を推奨する。

- 1) 鋼片上下表面温度の昇温曲線より、最高到達温度（通常は抽出温度）における均熱時間 t_1 を求める。（普通 40 分程度）
- 2) 残り昇温曲線を 2 段階程度のステップ関数で近似する。この時ステップ値の上下にある時間がおおよそ 1:2 になるようにステップ温度を決める。
- 3) 最高到達温度を基準として 100°C 下がるごとに 2.1 で割って等価時間 t_2 を求める。
- 4) 搬送中の剥離は平均して全面 1 回起こると考え、最高到達温度で、0 分よりそれぞれ t_1 、 t_2 時間後の酸化減量を求め、これらの和を求める。
これが求める酸化増量である。

フル操業で通常の滞炉時間で 1250°C 抽出された場合 t_1 、 t_2 は、それぞれおおよそ 40 分、20 分程度で酸化減量は $370+250 = 620 \text{ mg/cm}^2$ となる。（例えば添付の鉄鋼便覧鉄鋼協会編 vol. 3-1p. 356 の場合 1250°C 約 40 分、 1150°C 約 40 分と近似できる。）

スラブサイズを 250mm 厚み、950mm 幅、8000mm 長さとする、メタルロスは約 0.8% となり、一般的に言われている値とよく一致する。

6. 脱炭について

加熱炉中の鋼材からの脱炭は酸化と同時に進行する。しかも形成された

酸化皮膜が加熱中に剥離し不連続な複雑な反応となる。

加熱炉中の温度域では炭素は鉄に比べ酸素親和力が強いので鉄酸化被膜の内側で酸化し一酸化炭素となり、一酸化炭素として酸化被膜中を拡散すると考えられるが、途中スケール中に気孔を生成したりその過程は複雑である。⁸⁾ この拡散は鉄の原子空孔を介して行われ、オーステナイト中の炭素の拡散より遅く脱炭を抑制する方向に働くが、上述の剥離による加速や、ポラスな組織を拡散するクヌンゼン拡散のような反対に脱炭を速める要因がある。

ここではとりあえずオーステナイト中の拡散だけを考えテスト結果と比較する事により加速、減速要因が混在する実脱炭深さを予想する。

燃焼排ガスのもつカーボンポテンシャルすなわちオーステナイト中の炭素濃度と平行する化学ポテンシャルはほとんど 0 と考えられる。よって鋼材表面で常に炭素濃度 0 であるとして炭素の γ 鉄中の拡散を考える。

拡散は Fick の第 2 法則より次の方程式で記述される。但し単純化するため拡散係数は炭素濃度によらないと考える。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots 8)$$

C を初期鋼材炭素濃度で基準化し、

$$t=0 \quad x \geq 0 \quad \text{で } C=1$$

$$t > 0 \quad \text{で } x=0 \quad \text{で } C=0 \quad x=\infty \quad \text{で } C=1$$

という条件で 8) 式を解くと、下記のようになる。

$$C = \frac{2}{\pi} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-y^2} dy \quad \dots 9)$$

ここで D は拡散係数で種々の値が報告されているが、ここでは脱炭を研究した Smith⁹⁾らの値を用いる。すなわち、

$$D = 0.663 \exp\left(-\frac{37460}{RT}\right) \quad \dots 10)$$

式(9)は、erf(x)をいわゆるガウスの誤差関数とすれば、1-erf(x)である。

その数値からこの式においては、 $x=4\sqrt{Dt}$ がほぼトータル脱炭深さに対応し、約 1/2 の濃度になる深さは、 \sqrt{Dt} に対応することがわかる。

1250°Cで1時間の均熱では、(10)式より、それぞれ 4.0mm、1.0mmとなる。

太田らのテスト結果ではもちろん鋼種によって異なるが、脱スケール後の全脱炭深さは同じ 1250°C、1時間で 1.7mm を越えることは殆どない。

前述の酸化スケール層厚みの予想値は 0.8mm 程度であるから酸化と同時におこる全脱炭深さは炭素鋼では、最大で $2.5\sqrt{Dt}$ と考えられる。

但しこれは半無限 1次元モデルであるから、ビレットなどのコーナ部は 2次元解析が必要で本考察よりさらに大きい。注意が必要である。

7. 結言及び留意点

鋼片加熱炉における酸化減量は、加

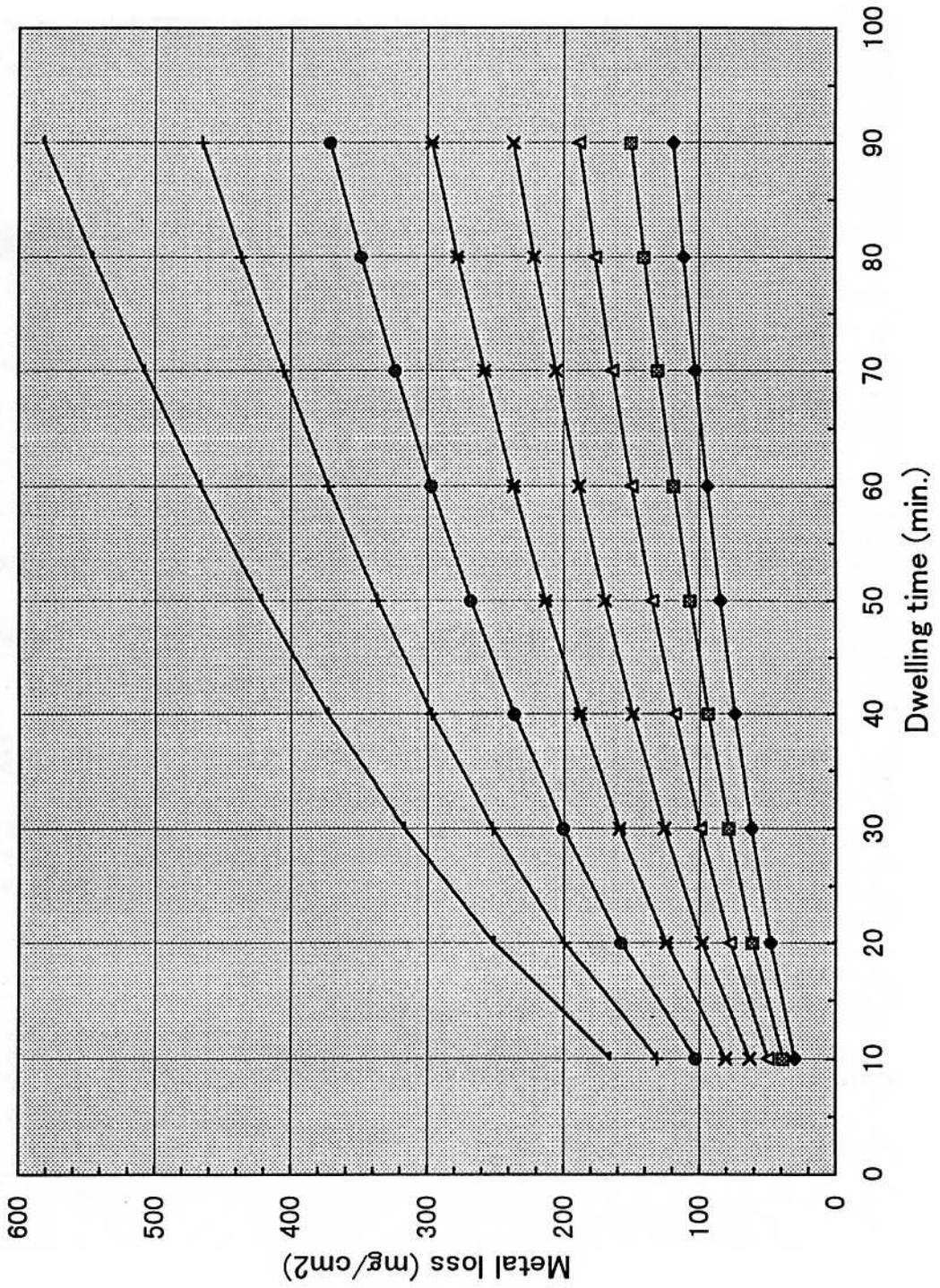
熱温度、滞炉時間、炉内排ガス雰囲気中の酸素量、水蒸気量、燃料種、被加熱鋼種、またスケール剥離頻度などの種々要因により変化しその予想は、なかなか難しい。

ここでは、理論的考察と弊社でのテスト結果またいくつかの文献のテスト結果検討し、軟鋼における典型的条件下での酸化減量の等温変化を表すモデル式を構築した。また上記の種々の変化要因に対する補正係数、また実炉における酸化減量の予想方法を考察した。

また、脱炭深さに関しても若干考察し、全脱炭深さに対する予想式を提案した。

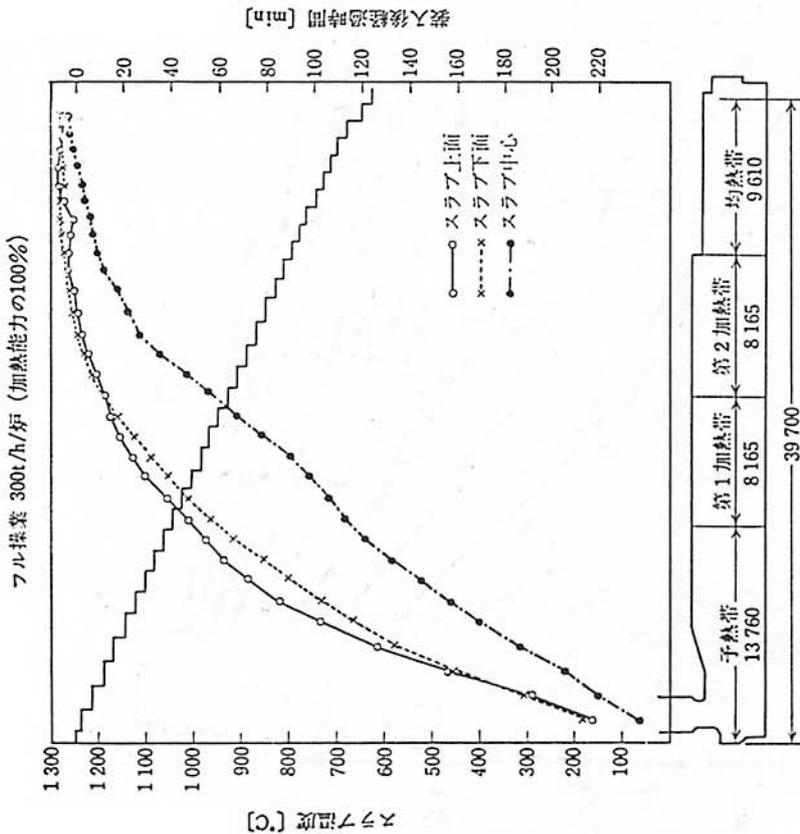
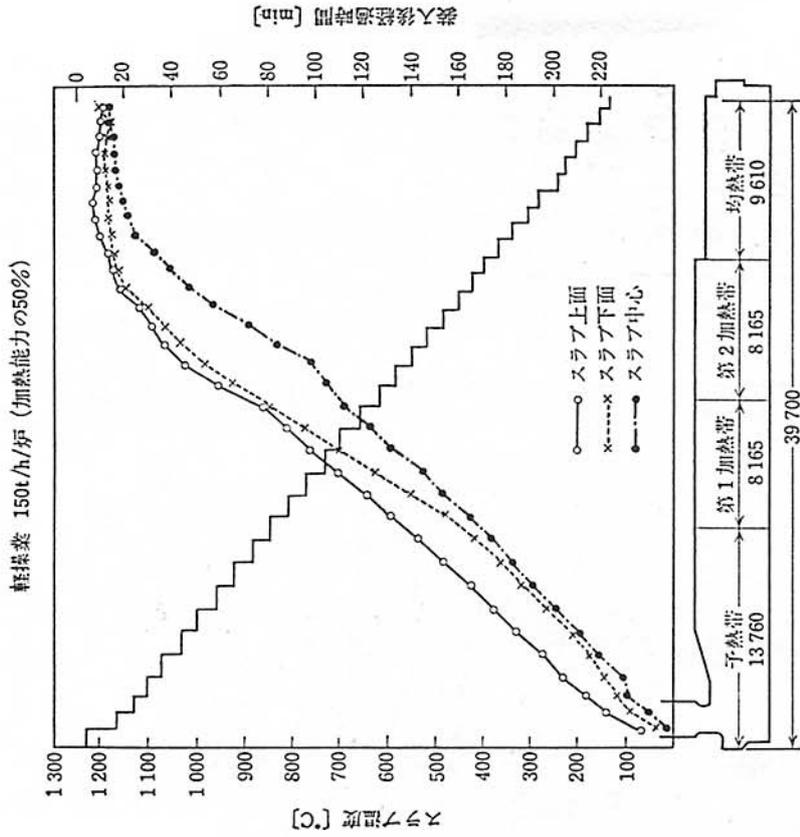
両者とも式より簡単に予想値を得ることができるが、実際の使用にあたっては、本文中の適用範囲、条件等を充分考慮、理解して、応用する必要がある。

Metal loss of steel in waste gas of propane



● 900°C O₂=2%
 ■ 950°C
 ▲ 1000°C
 × 1050°C
 * 1100°C
 ● 1150°C
 + 1200°C
 — 1250°C

7. 熱 間 延



	スラブサイズ		温度 [°C]	
	厚さ [mm]	長さ [mm]	予熱 第1加熱	予熱 第2加熱 均熱
上	220	1350	883	1046
下	220	9100	771	1210
			969	1221
			1267	1300

燃料バランス [%]	空 気 比		レキムベレータ温度 [°C]		熱効率 [%]
	予熱 第1加熱	予熱 第2加熱 均熱	入側	出側	
上	17.3	17.1	12.0	704	486
下	11.1	21.3	21.1	1.1	1.1

	スラブサイズ		温度 [°C]	
	厚さ [mm]	長さ [mm]	予熱 第1加熱	予熱 第2加熱 均熱
上	250	950	1200	1300
下	250	8000	1283	1310
			1315	1281
			1292	1281

燃料バランス [%]	空 気 比		レキムベレータ温度 [°C]		熱効率 [%]
	予熱 第1加熱	予熱 第2加熱 均熱	入側	出側	
上	21.5	7.1	4.0	2.8	899
下	22.3	27.1	8.9	6.3	1.1

図 7・12 加熱炉スラブ昇熱パターン (A 工場タータ, 8 帯式ウォーキングベーム炉)