

加熱，圧延鋼材の脱炭現象の解析

市原 明恵*1・塗 嘉夫*2

Analysis of Decarburization Phenomena during Heating and Rolling of Billets
Akie Ichihara and Yoshio Nuri

Synopsis: This study was carried out to establish an analytical technique for decarburization phenomena during heating and rolling of steel billets,

Firstly, for theoretical calculation of the carbon distribution, we applied the Birks's equation based on Fick's second law. The oxidation constants necessary for the calculation were determined by high temperature oxidation experiments with steels. As for the carbon distribution in steel, the theoretical calculation was in good agreement with the value analyzed by EPMA.

Secondly, theoretical equation was modified in order to apply to practical rolling billets. The modified equation was applied to analysis of the carbon distribution for various size of bars, ϕ 34, 42, 53, 70, 85mm in outer diameter, respectively. Consequently, the theoretical calculation and the observed value were in good agreement with carbon concentration profiles and decarburization depth.

Key words: Oxidation constant; Decarburization; Carbon concentration; Bar; Billet;

1. 緒言

鋼材の加熱や圧延時に起こる表面脱炭は鋼材の機械的性質に大きな影響を与える。特に脱炭層厚の大きい低炭素鋼においてはより重要となる。また鋼材の表面近傍には内部酸化層と共に脱炭層の見られる場合が多い。したがって、鋼材の加熱や圧延時に起こる脱炭現象の定量化やその解析は材質制御のみならず欠陥発生時の温度，加熱時間，雰囲気などの発生条件を特定する上からも重要な研究課題であるにも関わらず，これらに視点を合わせた研究は少ないように思われる。

まず本研究では，Fickの第二法則をベースとして構築したN. Birks^{1,2)}の理論に二，三の鋼の高温酸化実験により求めた酸化速度係数を適用し高温酸化時の炭素の濃度プロファイルと脱炭層厚みの理論式を検討した。ついで，実験室規模で行った高温加熱材のEPMAによる脱炭測定を行い，これにより理論式の妥当性について検証した。さらに，寸法の異なる実機の圧延鋼材の脱炭解析に，圧延時の脱炭現象を考慮した理論式を検討し，その有用性について確認した。本報ではこれらの結果について述べる。

2. 理論

2・1 炭素の濃度プロファイル

まずスケール生成と脱炭が同時に起こる場合の炭素の濃度プロファイルについて検討する。

Fig.1はスケールの生成と脱炭が同時に起こる場合の炭素分布の模式図²⁾であり， C_0 は初期炭素濃度， C_s はスケール/金属界面での炭素濃度， x は初期金属表面からの距離， X はスケール/金属界面の位置である。

スケールの生成と脱炭が同時に起こる場合の炭素の濃度プロファイルは，半無限スラブの場合，Fickの第二法則をベースとして構築したN. Birks²⁾の理論に，酸化速度係数 kc を適用することにより推定できる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{for } x > X \quad \dots (1)$$

炭素の拡散係数， D が一定であると仮定して求めた，一般的解より，式(2)が導出される。

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_s} = \frac{\text{erfc}\left(\frac{x/2 - \sqrt{Dt}}{2D}\right)}{\text{erfc}(kc/2D)^{1/2}} \quad \dots (2)$$

ここで， kc は酸化速度係数， t は時間であり， C_s は非常に小さい(0.01%)ので， $C_s = 0$ とおくことにより，

*1 技術研究所 プロセス開発グループ(現，安全環境室)

*2 技術研究所 プロセス開発グループ，工博

式(3)が得られる。erfcは補誤差関数である。

$$C = C_0 \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}\left(x / 2\sqrt{Dt}\right)}{\operatorname{erfc}\left(kc / 2D\right)^{1/2}} \right] \quad \dots (3)$$

式(3)に目的とする鋼材のkcおよびDを代入すると，各温度，各時間における任意の位置の炭素濃度を求めることが可能となる。本報においては，DはR.P.Smith³⁾の値を，kcは今回測定した値を用いた。

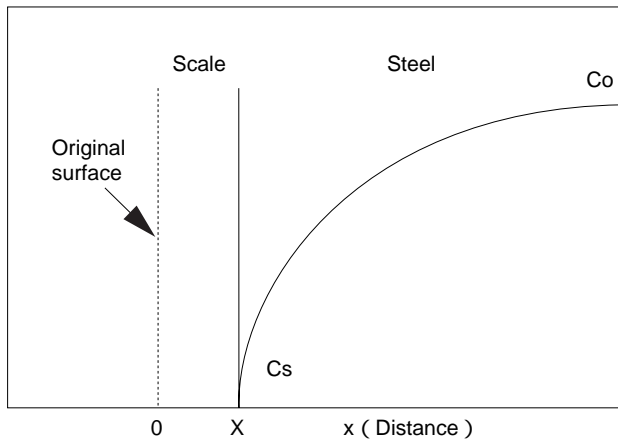


Fig. 1. Carbon concentration profiles during simultaneous scaling and decarburization.

2・2 脱炭層厚み

脱炭層厚みの実際の値を決定することは困難であると言われている⁴⁾。その理由は炭素の分布は連続的であり，内部の脱炭限界を定めることが難しいからである。N. Birksら⁴⁾は，この限界は鋼の機械的性質が規準より低下する位置とすべきであり，それは鋼もとの初期炭素量の92%位置であるとしている。本報では，より汎用性を持たせるため，初期炭素量のA%の位置を内部の脱炭限界として，任意の位置における脱炭層厚みを導出できるように，一般解を導出した。

内部限界の位置を $x=x^*$ ， $C = C^* = \frac{A}{100} \cdot C_0$ とすると脱炭層厚みdは式(4)で示される。

$$d = x^* - X = x^* - (2kc \cdot t)^{1/2} \quad \dots (4)$$

また， $C - C_s \approx C_0$ より，

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_s} = 1 - \frac{A}{100} \quad \dots (5)$$

式(2)にこの値を代入すると， x^* に対する式(6)，(7)が導かれる。

$$\operatorname{erfc}\left(x^* / 2\sqrt{Dt}\right) = \left(1 - \frac{A}{100}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(kc / 2D\right)^{1/2} \quad \dots (6)$$

$$x^* = 2\sqrt{Dt} \cdot \operatorname{erfc}^{-1}\left[\left(1 - \frac{A}{100}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(kc / 2D\right)^{1/2}\right] \quad \dots (7)$$

したがって，式(4)は式(8)のようになり，脱炭層の一般的解が導かれる。

$$d = x^* - (2kc \cdot t)^{1/2} = \left\{ 2\sqrt{D} \cdot \operatorname{erfc}^{-1}\left[\left(1 - \frac{A}{100}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(kc / 2D\right)^{1/2}\right] - \sqrt{2kc} \right\} \cdot t^{1/2} \quad \dots (8)$$

2・3 酸化速度係数(kc)

酸化速度係数，kcは，鋼の高温酸化実験により求める。試験片を酸化雰囲気にて一定温度まで昇温し，酸化による経時的な重量変化により，酸化速度係数を測定する。測定の概要は以下の通りである。

スケール生成によって消費された試験片の厚さXは，酸化反応が拡散律速に支配される場合，式(9)に従う。

$$\frac{dX}{dt} = \frac{kc}{X} \quad \text{すなわち} \quad X = (2kc \cdot t)^{1/2} \quad \dots (9)$$

初期寸法が一片 x_0 立方体の試験片の酸化を考える場合，金属の酸化消費後の一片の長さをxとおくと，消費された金属厚さXは，

$$\frac{(x_0 - x)}{2} = X \quad \dots (10)$$

となり，(9)(10)より，

$$x = x_0 - \sqrt{8kc \cdot t} \quad \dots (11)$$

が得られる。

試験片中のCの脱炭や，温度上昇初期における表面付着有機物質の揮発等各種要因に起因する質量の微減少については，測定誤差内であるものとし，酸化雰囲気下における質量変化は酸化反応による酸素の化合のみとする。この質量増分をm，FeおよびOの質量数を M_{Fe} ， M_O ，鋼の密度を ρ とする。また，酸化反応によりFeはFeO， Fe_3O_4 ， Fe_2O_3 の酸化状態をとる。スケールの平均組成を $Fe_{1-n}O$ とすると，スケール生成によって消費された金属量に関して式(12)が成り立つ。

$$\Delta m \times \frac{(1-n)M_{Fe}}{M_O} = (x_0^3 - x^3) \times \rho \quad \dots (12)$$

式(12)及び(11)より，

$$\Delta m = \frac{M_O}{(1-n)M_{Fe}} \cdot (3Kx_0^2 - 3K^2x_0 + K^3) \cdot \rho \quad \dots (13)$$

ここで， $K = \sqrt{8kc \cdot t}$ である。

式(13)にて，スケール生成時の質量の経時変化を回帰し，各温度における酸化速度係数kcを算出できる。

ここで，酸化速度係数kcはArrheniusの式にしたがって変化し式(14)で示される。

$$kc = k_0 \exp(-Q/RT) \quad \dots (14)$$

ここで， k_0 は頻度因子，Qは活性化エネルギーである。

式(13)より求めた，各温度におけるkcを，温度1/Tに対してプロットし，式(14)で回帰する事によって， k_0 ，Qが求められる。

3. 実験方法

3.1 供試材

供試鋼材の化学成分をTable 1に示す。鋼Aは0.2%Cの低碳素鋼，鋼Bは0.55%Cの中炭素鋼である。鋼Bについては高温酸化実験を行うと共に， ϕ 167mmから ϕ 34, 42, 53, 70, 85mmのサイズの棒鋼にそれぞれ圧延し脱炭層を測定した。

Table 1. Chemical compositions of steels. (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al
A	0.20	0.24	0.89	0.014	0.015	0.012
B	0.55	0.20	0.69	0.015	0.015	0.010

3.2 高温酸化試験（酸化速度係数の測定）

Fig.2に実験装置の模式図を示す。実験装置は，ゴールドイメージ炉と熱天秤で構成され，これを用いて800～1200の温度範囲でTable 1に示した鋼材を高温酸化させ鋼材の重量変化を下吊り型トーションリボン方式のマイクロ電子天秤で連続的に測定した。試料の大きさは10mm角である。

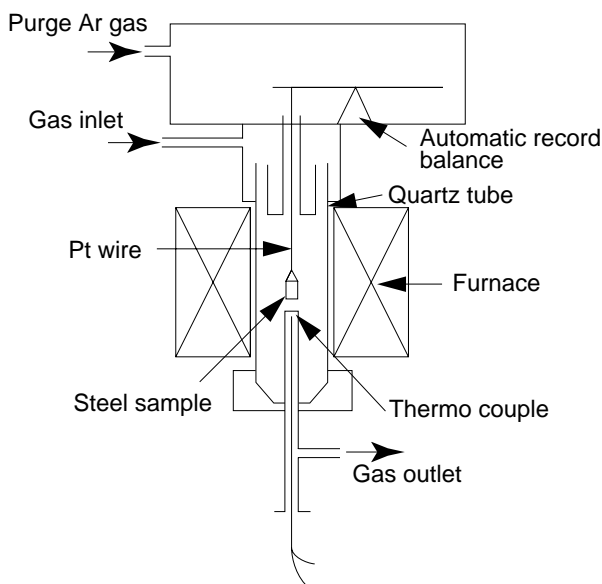


Fig. 2. Experimental apparatus for high temperature oxidation of steel.

3.3 EPMAによる炭素プロファイルの測定

炭素プロファイルの測定はEPMA（島津製作所製EPMA1600）にて行った。試験片は高温酸化定量装置により酸化実験を行った後，試験片を半分に切断し，樹脂埋め込み後，鏡面研磨して作成した。炭素を多く含む樹脂からの汚染を防止し，同時に試験片最表面からの測定を可能

とするため，樹脂埋め込み前に化学めっきを行い，試験片最表面にNi層を付与した。

EPMAの主な測定条件は，加速電圧10KV，試料電流0.1 μ A，ビーム径10 μ m，ステップサイズ4 μ m，測定時間50msであり，分光結晶LSA120を用いて，幅方向に約0.8mm，深さ方向は母材C濃度になるまで測定した。Cの濃度プロファイルはこの測定値を用いて表示した。

4. 実験結果

4.1 酸化速度係数と活性化エネルギー

得られた酸化増量曲線のうち一例として，鋼Bの1073～1473Kの結果をFig.3に示す。加熱温度が高いほど酸化増量は大きくなり，スケール厚みも増す。1473Kと1073Kでは酸化増量に10倍以上の差がある。

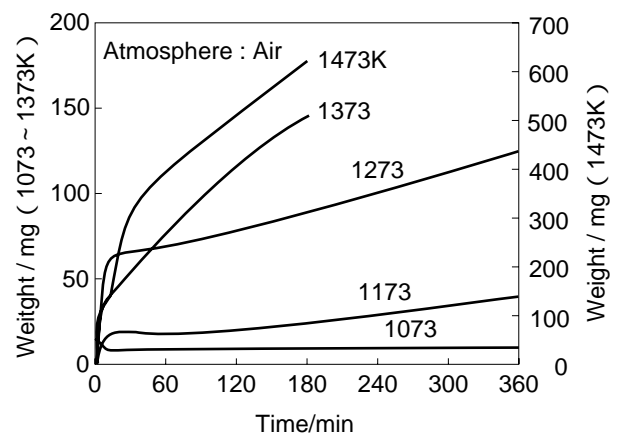


Fig. 3. Weight increment as a function of time for various temperature of steel B.

Fig.3からわかるように1473Kおよび1373Kでは酸化増量曲線は放物線則にしたがっている。しかし，1273K，1173Kおよび1073Kの場合は放物線則から外れており，途中では酸化が停滞するという現象が見られた。酸化時間5分と100分の酸化実験を別途行い，この試料を顕微鏡観察したところ酸化時間5分の場合は酸化時間100分の試料に比べスケールと地鉄と剥離が著しかった。したがって，このことが酸化停滞の主原因と考えられる。

得られた酸化速度係数， k_c をFig.4にアレニウスプロットした。同図には FeO ， Fe_3O_4 および Fe_2O_3 中のFeの拡散の活性化エネルギーから求められる結果も並記した。

鋼A（0.2%C）の k_c は鋼B（0.55%C）のそれに比し大きい。また，鋼Bの例では大気酸化雰囲気の場合は，当然のことながら，2% O_2 雰囲気には比べ k_c は大きい値を示した。

Table 2にFig.4から計算した活性化エネルギーの値を示した。鋼Bは75～84kcal/molであり， Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の中間の値を示すがむしろ， Fe_3O_4 中のFeの拡散の活性化エネルギー

Table2. Oxidation rate constants

$$k_c = k_0 \cdot \exp(-Q/RT)$$

Steel	C (mass%)	Tem. (K)	Atmosphere	k_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Q (kcal/mol)	Author
A	0.20		2%O ₂	1.287×10^4	65.7	
B	0.55	1073 ~ 1473	Air	1.639×10^3	74.5	Present work
			2%O ₂	7.676×10^3	84.1	
(Diffusing element)						
Fe in FeO		-	-	0.118	29.7	
Fe in Fe ₃ O ₄		1123 ~ 1348	Ar	1×10^4	74.7	P.Kofstad ⁵⁾
Fe in Fe ₂ O ₃		1223 ~ 1323	Air	1.3×10^3	100.2	

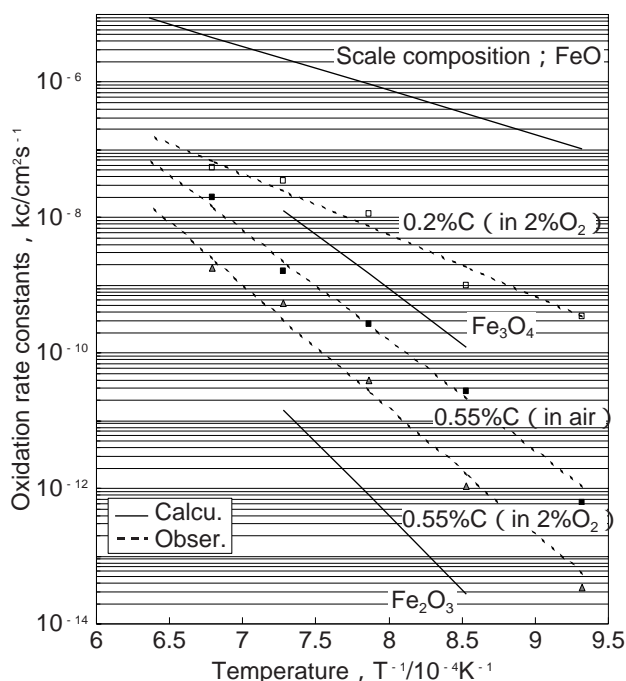
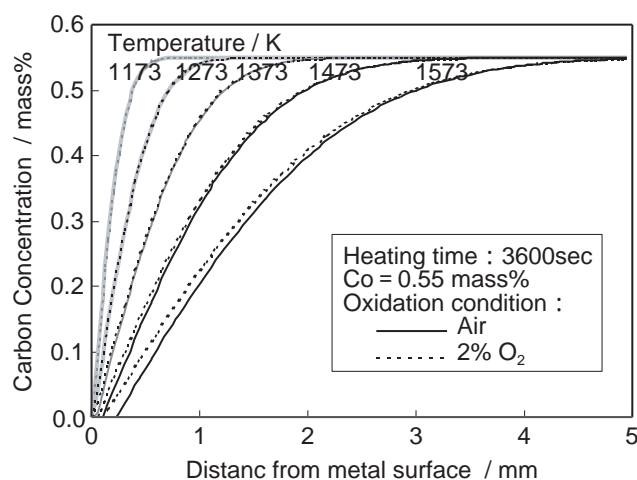


Fig. 4. Plot of oxidation rate constants versus temperature.



$$D = 66.3 \exp(-37.46 \times 10^3/RT) \text{ mm}^2\text{s}^{-1} \text{ [R.P.Smith] }^{3)}$$

$$k_c = 163927 \exp(-74462/RT) \text{ mm}^2\text{s}^{-1} \text{ [Air]}$$

$$k_c = 767615 \exp(-84101/RT) \text{ mm}^2\text{s}^{-1} \text{ [2\%O}_2 \text{]}$$

Fig. 5. Result of theoretical calculation of carbon concentration

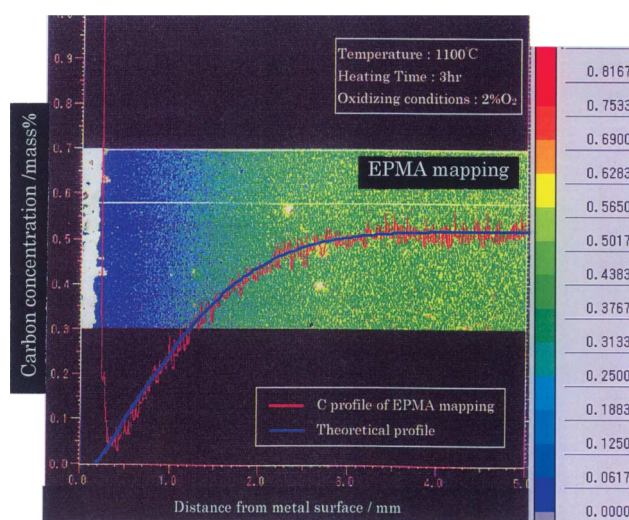
値75kcal/molに近い。一方，鋼Aの場合はFeOとFe₃O₄の中間の値を示すがこれも，Fe₃O₄中のFeの拡散の活性化エネルギー値に近いことがわかる。

4・2 Cの濃度プロファイル計算結果

Fig.5に実験により求めた k_c を用いて式(3)より算出したCの濃度プロファイルを示す。実線が大気であり、破線が2%O₂雰囲気の結果である。加熱温度の高いほど、脱炭の進行している様子が良く把握できる。大気および2%O₂を比較すると、比較的低い温度域においてはほとんど差が認められないが、高温では濃度プロファイルに微妙な差が見られることがわかる。

4・3 EPMAプロフィールとの比較

ここでは理論計算により求めたCの濃度プロファイルの妥当性についてEPMA分析結果から検討する。Fig.6は鋼材Bを1373Kで3時間2%O₂雰囲気で酸化させた場合のEPMAで測定したCの濃度プロファイルと理論計算結果を重ねあわせたものである。両者は非常によく一致しており理論予測の妥当性がうかがえる。



$$D = 66.3 \exp(-37.46E3/RT) \text{ mm}^2\text{s}^{-1} \text{ [R.P.Smith] }^{3)}$$

$$k_c = 767615 \exp(-84101/RT) \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$$

Fig. 6. Carbon concentration profiles analyzed by EPMA mapping method and theoretical calculation for steel B.

4・4 圧延材の脱炭

Fig.8に $\phi 167\text{mm}$ から $\phi 34, 42, 53, 70$ および 85mm の棒鋼にそれぞれ圧延したときの脱炭層厚の測定結果を併示した。サイズが小さくなるほど脱炭層厚は薄くなることわかる。この現象については5・2で考察を加える。

5．考察

5・1 母材のC量と酸化速度係数

Fig.4に示したように0.55%Cの中炭材は0.20%Cの低炭材に比し酸化速度係数が小さい。ここではこの点について考察する。

Fig.4に示した酸化速度係数のArrheniusプロットより、0.55%C鋼のスケール組成は Fe_3O_4 および Fe_2O_3 の割合が高いと推定される。このことを明らかにするため、0.55%C鋼のスケール部の任意位置10点についてEPMAによる定量分析を行い、Table 3の結果を得た。

一般的にスケールの組成別の厚さの比は各層内の酸化鉄中のFeの拡散係数の比によって決まり、 $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Table3. Analysis of scale of 0.55%C steel (mass%)

Number	Fe	O
1	59.244	23.999
2	68.295	28.965
3	68.558	29.290
4	54.406	21.787
5	66.384	28.034
6	69.618	28.831
7	69.716	29.257
8	70.428	27.518
9	69.483	29.559
10	71.051	26.646
Ave.	66.72	27.39

の場合には約95/5/1と計算され⁹⁾、実際にもほぼこの値が実測されている。Table 3より、測定したスケール部の平均組成は、 $\text{Fe} : \text{O} = 41.1 : 58.9 = 0.70 : 1$ であり、FeOと考えると酸素値が過剰である。これより、FeO層に対して Fe_3O_4 層や Fe_2O_3 層の割合が高い事が推察される。この原因はスケール生成過程において、0.55%C鋼の方が0.20%C鋼に比し、スケール/Fe界面においてボイドが生じ易くなったためではないかと考えられる。

Fig.7は鉄の酸化機構について示されたものである⁷⁾。Fe/FeO界面にボイドが生じて金属とスケールが分離し、金属からの Fe^{2+} と $2e^-$ の供給が不十分になると (Fig.7 (b))、内部の酸素圧は平衡解離圧により高くなり、FeOは Fe_3O_4 に酸化され、FeOの厚さは減少する。酸化速度定数の値およびEPMAによるスケール部組成より、0.55%C鋼の酸化過程においてボイドがより生成しやすく、FeOが Fe_3O_4 に酸化されたことが推察される。

Fig.3において、鋼の酸化増量の経時的な変化が、酸化初期と後期で異なっていた。この変化はスケールの生成形態に変化が生じた結果と思われる。この変化の起こる部位がいずれも酸化初期で起こっていることより、この近傍で鋼/スケール界面でボイドが発生し、スケールの生成反応がFeOの生成から、 Fe_3O_4 の生成へと変化したのではないかと推察される。

またFig.4より明らかなように0.20%C鋼のスケール組成は酸化速度係数の値からFeOリッチと考えられる。したがって0.20%C鋼の高温加熱時は鋼/スケール界面の接触が良く、酸化過程においてボイドの生成率が低いことが考えられる。このボイド生成傾向は鋼の炭素含有率の差に由来するものと思われる。

鋼材のC量が増加するほどボイドが生成しやすいのは、C量が高いほどCOまたは CO_2 ガス発生量が多く、その結果として鋼/スケール界面のボイド発生率が高くなる⁸⁾。このことが酸化速度係数を小さくさせる原因と推測される。

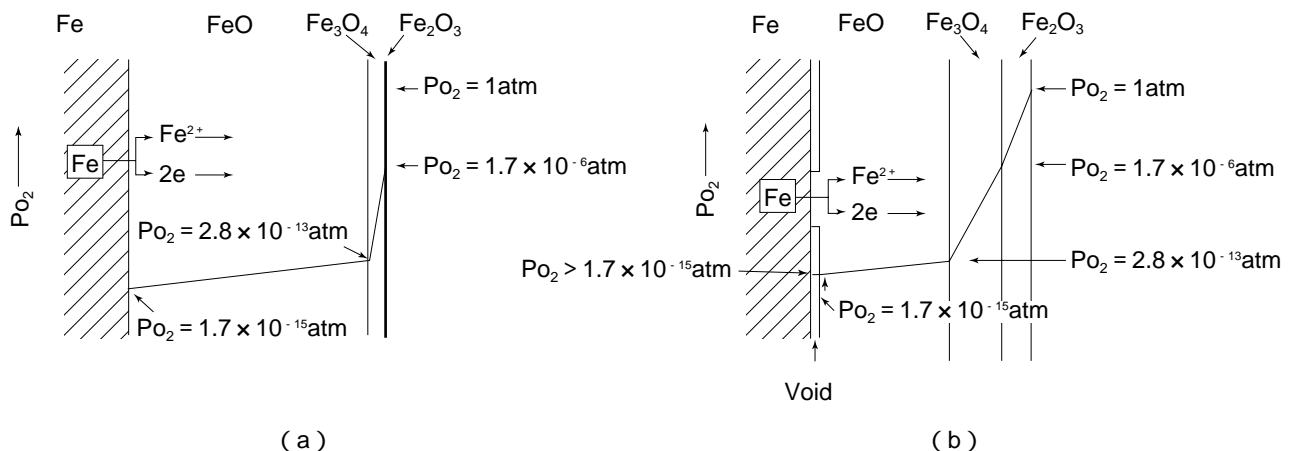


Fig. 7. High temperature oxidation mechanism of metals ⁷⁾.

5・2 圧延材の脱炭層と濃度プロファイル

次に圧延鋼材について検討する。鋼片は，加熱後，圧延工程を経て所定の寸法に圧延される。圧延工程による脱炭層厚の変化は，延伸による断面積の減少の他に，圧延時の表面酸化による脱炭量の増加やスケールロスなどの現象が複雑に影響すると考えられる。

Fig.8は圧延後の鋼材寸法と脱炭層厚の関係をTable 1に示した組成の鋼材Bについて示したものである。同一鋼材Bをカンタル炉を用いて圧延前加熱炉条件と同一条件で酸化させた所，脱炭層厚は0.8mmであった。Fig.8の中の点線は初期脱炭層厚0.8mmに，圧延寸法 / 圧延前寸法を乗じて寸法補正した結果である。圧延後の棒鋼の実測脱炭層厚（印）はこれよりも大きい値を示しており，圧延時における脱炭の進行が示唆される。

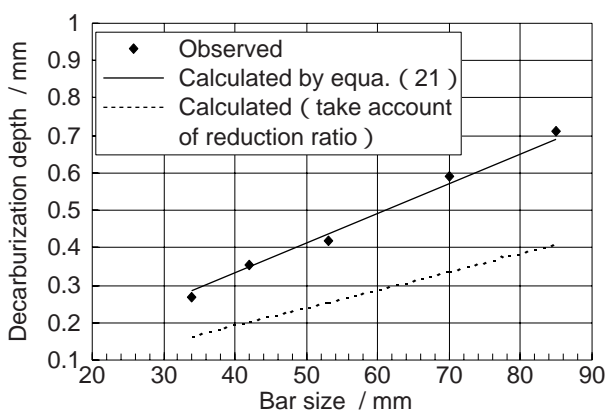


Fig. 8. Comparison between observed and calculated value for decarburization depth with various size of steel bars.

ここでは，まず φ 42mmの棒鋼について検討する。Fig.8より，圧延前の加熱炉での脱炭層厚0.8mmを有する鋼片の脱炭層厚は，φ 42mm に圧延後は0.202mmである。これより，圧延による脱炭深さの減少率は0.202/0.802 = 0.252と計算される。しかし，前述したように，圧延工程における脱炭量の変化は，圧延時の脱炭進行などが影響するため，圧延後の炭素濃度プロファイルは単に加熱炉において生成した脱炭プロファイルの距離軸の値にこの減少率をかけたものとは一致しない。その一例を示せばFig.9の黄線のようなになる。

そこで，圧延時における脱炭層厚の変化を，加熱炉にて起きた脱炭，圧延中に起きた脱炭，圧延直後，温度低下時に起きた脱炭，の3段階に分けて考察する。

まずである。加熱炉中の脱炭は，加熱炉条件より算出が可能である。実機材として，φ 42mmの棒鋼を調査した。圧延温度997，加熱条件を1100 50分-1000 70分として計算した。なお，この棒鋼はピーリング鋼片を加熱・圧延したもので，鋼片加熱炉装入前の素材の脱炭層は除去されている。

つぎにの圧延途中の脱炭であるが，圧延中はロールとの接触により生成スケールは直ちに剥離するため，FeOの

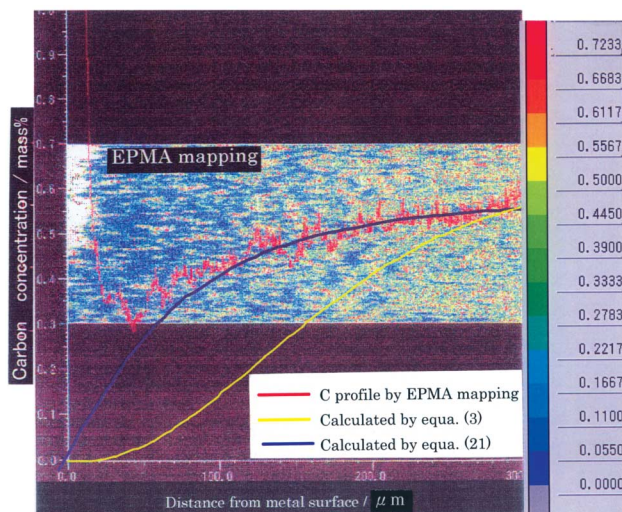


Fig. 9. Carbon concentration profiles analyzed by EPMA mapping method and the theoretical calculation.

成長に伴う，Fe₃O₄およびFe₂O₃の生成反応は起こりにくいと推測される。すなわち，常に鋼材の表面ではFeOの生成が起こっていると考える。このため，圧延途中の脱炭進行に関しては，FeO中のFeの拡散係数の値を酸化速度定数とした。また，圧延中は加工発熱により，鋼材温度は抽出温度よりも上昇すると考えられるので，この上昇幅を100，圧延時間を2分と仮定した。

最後にである。圧延後の脱炭の進行についても，温度を抽出温度 + 100 とし，時間を0.5分とした。

炭素濃度プロファイルは初期炭素量，C₀に漸近する連続した変化であり，脱炭表面より無限遠方にて初期炭素量となる。ここでは初期炭素濃度に対して一定の割合 (C/C₀) を示す位置を脱炭深さと判定する。圧延工程による脱炭層厚の変化は，単に寸法変化によってのみ脱炭層厚が減少するのではなく，加熱炉にて生成した濃度プロファイルが，圧延中および圧延後の脱炭反応によりその影響を受け継いだプロファイルへと変化すると考えられる。

以上のことを考慮し，圧延後の鋼材の炭素濃度プロファイルを，前出の(3)式より導出する。

$$C = C_0 \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}\left(x / 2\sqrt{D_{(T)}t}\right)}{\operatorname{erfc}\left(kc_{(T)} / 2D_{(T)}\right)^{1/2}} \right] \dots (3)$$

ここで，拡散係数，Dおよび酸化速度係数，kcはArrheniusの式に従う温度，Tの関数なので，それぞれD_(T)，kc_(T)と置き換えた。

加熱炉の温度をT₁，在炉時間をt₁とすると，加熱炉で生成する炭素濃度，C₁は，(15)式となる。

$$C_1 = C_0 \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}\left(x / 2\sqrt{D_{(T_1)}t_1}\right)}{\operatorname{erfc}\left(kc_{(T_1)} / 2D_{(T_1)}\right)^{1/2}} \right] \dots (15)$$

つぎに, 圧延時の温度を T_2 , 圧延時間を t_2 とすると, 圧延温度および時間, 初期炭素濃度, C_0' にて生成する炭素濃度, C_2 は,

$$C_2 = C_0' \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}\left(x/2\sqrt{D_{(T_2)}t_2}\right)}{\operatorname{erfc}\left(k_{C_{(T_2)}}'/2D_{(T_2)}\right)^{1/2}} \right] \quad \dots (16)$$

ここで, 前述したように, 圧延中は圧延時間の短いことから生成するスケールの組成はFeOと考える。 $k_{C_{(T_2)'}}$ はFeO中のFeの拡散係数を用いることにする。

加熱炉および圧延時に生成した脱炭層は圧延により延伸する。圧延後の表面からの距離を x' , 圧延前の鋼片径を d_0 , 圧延後の棒鋼径を d_1 とすると,

$$x' = x \frac{d_1}{d_0} \quad \text{より} \quad x = x' \frac{d_0}{d_1} \quad \dots (17)$$

よって, (15), (16) 式より, (18), (19) 式を得る。

$$C_1 = C_0 \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}\left(x'd_0/2d_1\sqrt{D_{(T_1)}t_1}\right)}{\operatorname{erfc}\left(k_{C_{(T_1)}}'/2D_{(T_1)}\right)^{1/2}} \right] \quad \dots (18)$$

$$C_2 = C_0' \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}\left(x'd_0/2d_1\sqrt{D_{(T_2)}t_2}\right)}{\operatorname{erfc}\left(k_{C_{(T_2)}}'/2D_{(T_2)}\right)^{1/2}} \right] \quad \dots (19)$$

つぎに, 圧延後の温度を T_3 , 空冷されるまでの時間を t_3 とすると, 初期濃度 C_0'' に対して圧延後に生成する炭素濃度, C_3 は, (20) 式となる。

$$C_3 = C_0'' \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}\left(x/2\sqrt{D_{(T_3)}t_3}\right)}{\operatorname{erfc}\left(k_{C_{(T_3)}}/2D_{(T_3)}\right)^{1/2}} \right] \quad \dots (20)$$

ここで, $C_1 = C_0'$, $C_2 = C_0''$ とおくことができるので, 圧延工程を経た鋼の炭素濃度, C_T は (18), (19), (20) 式より, (21) 式を得る。

$$C_T = C_0 \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}\left(x'd_0/2d_1\sqrt{D_{(T_1)}t_1}\right)}{\operatorname{erfc}\left(k_{C_{(T_1)}}'/2D_{(T_1)}\right)^{1/2}} \right] \times \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}\left(x'd_0/2d_1\sqrt{D_{(T_2)}t_2}\right)}{\operatorname{erfc}\left(k_{C_{(T_2)}}'/2D_{(T_2)}\right)^{1/2}} \right] \times \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}\left(x/2\sqrt{D_{(T_3)}t_3}\right)}{\operatorname{erfc}\left(k_{C_{(T_3)}}/2D_{(T_3)}\right)^{1/2}} \right] \quad \dots (21)$$

(21) 式より, 棒鋼圧延後の脱炭層深さを計算した結果をFig.8に実線で示した。これより計算値は実測値とよく一致することが判る。

また, Fig.9にはEPMAによるCの濃度プロファイルの測定結果と, 理論プロファイルの計算結果を併せて示した。ここで, 黄線は加熱炉脱炭に寸法補正のみ行ったものであり,

青線が(21)式により計算した炭素の濃度プロファイルである。計算した濃度プロファイルは実測値と良い一致を示すことがわかる。以上より, 圧延工程を経た鋼材の脱炭層は, 加熱炉脱炭, 圧延時の脱炭, 圧延後の脱炭および圧下率の影響を受けており, その炭素濃度プロファイルの推定は, これらの影響を考慮した(21)式の理論計算を行うことで可能となることが示された。

以上に述べたような脱炭層厚とCの濃度プロファイルから加熱条件を推定することは有用である。この目的のために, 式(8)を基に, Fig.10に示したようなアルゴリズムを構築した。これによりExcelブックから加熱条件を推測することも可能にした。

6. 結言

鋼材の加熱時と圧延時の炭素の濃度プロファイルと脱炭層厚みの測定と解析を行い, 以下の結果を得た。

- 炭素量の異なる2鋼種の酸化速度係数, kc は以下の値となり, Cの高い鋼材の方が kc 値は小さい。
0.20% C (2% O₂雰囲気) $kc = 1.287 \times 10^4 \exp(-65.7/RT)$ (cm²s⁻¹)
0.55% C (Air雰囲気) $kc = 1.639 \times 10^3 \exp(-74.5/RT)$ (cm²s⁻¹)
0.55% C (2% O₂雰囲気) $kc = 7.676 \times 10^3 \exp(-84.1/RT)$ (cm²s⁻¹)
- 上記の活性化エネルギー, 66~84kcal/molはFe₃O₄中のFeの拡散の活性化エネルギー, 75 kcal/molに近い。
- Cの高い鋼種の kc 値が小さいのは, 地鉄とスケール界面でポイドが生成し易いためと推測される。
- 加熱材の炭素の濃度プロファイルと脱炭層厚みをFickの第2法則をベースにしたBirksの式に実験で求めた kc を用いて計算した。計算値はEPMAで測定した炭素の濃度プロファイルと良好な一致を示した。
- 圧延鋼材に適用するための修正式を提案した。本式をφ34, 42, 53, 70, 85mmのサイズの棒鋼の脱炭層の解析に適用し, 修正式による理論計算と実測値が良く一致することを示した。
- Cの濃度プロファイルから鋼材の加熱条件を推測するアルゴリズムを構築しExcelブック上で計算可能にした。

文献

- N. Birks and W. Jackson : JISI, 208 (1970), 81 .
- N. Birks and G. H. Meier : Introduction to High Temperature Oxidation of Metals. (Translated Japanese in 1988 by K. Nishida and T. Narita), (1988), 185 .
- R.P.Smith : Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), 476 .
- N.Birks and A.Nicholson : ISI Publication 123, (1970), 219 .

5) P. Kofstad : Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metals Oxides, Wiley-Interscience, (1972).
 6) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食，丸善，東京，(1982), 23 .

7) ibid ,(1982), 27 .
 8) 梶山正孝：金属材料の加熱と酸化，誠文堂新光社，東京，(1955), 87 .

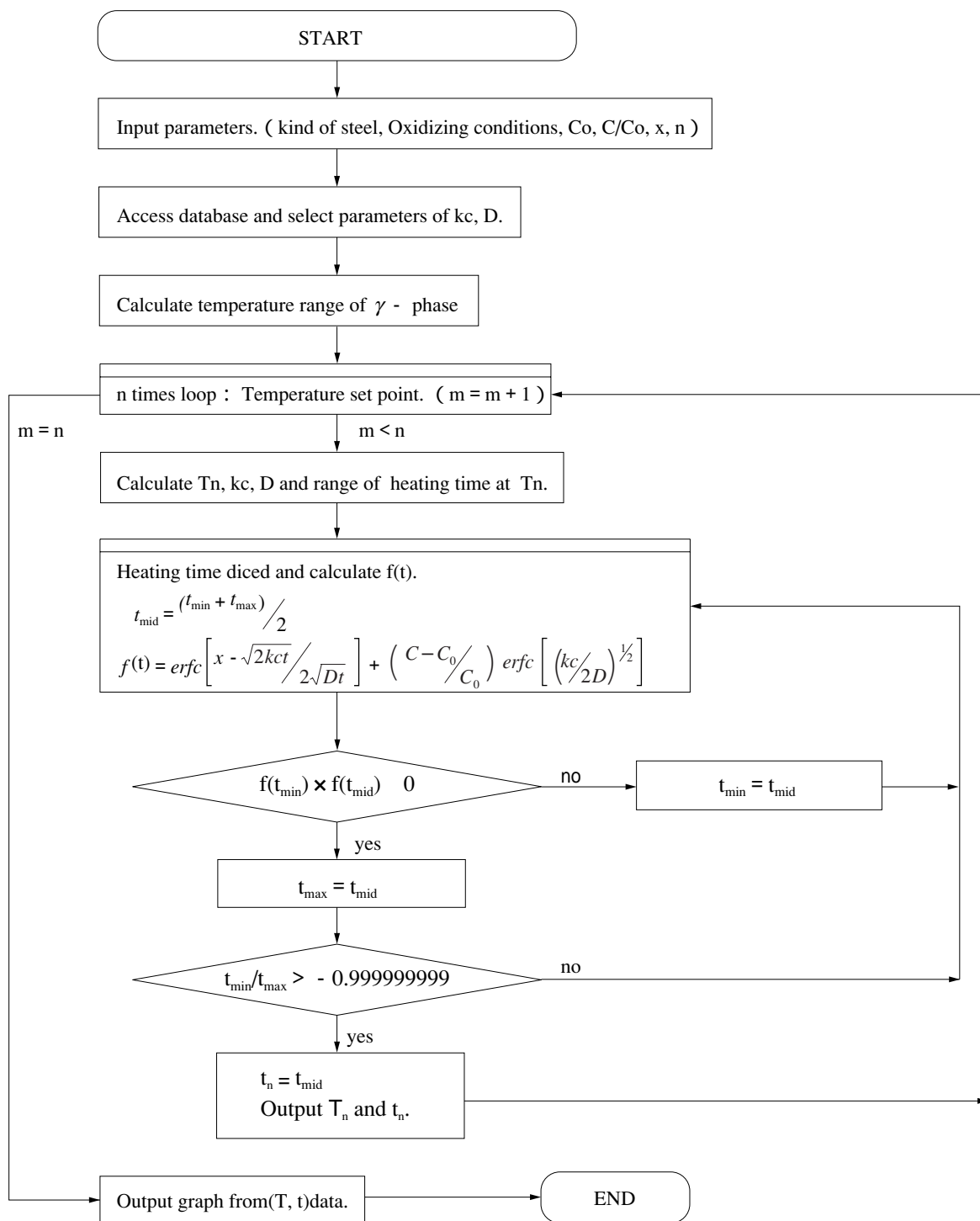


Fig. 10. The algorithm to predict for heating conditions of steel.