

in situ XRDによるSi添加鋼の 2次スケール生成挙動の解析

稲葉雅之¹、大西 隆²、
武田実佳子²、渡部 孝¹

1 コベルコ科研、2 神戸製鋼所

鋼板表面スケールの研究

- 対象
 - 熱延鋼板の表面スケール
- 課題
 - スケールの性状把握と制御



図1 熱間圧延工程

問題点

スケールは連続的に生成するため、層状かつ複数酸化物の混合状態となる

目的: スケール生成過程の直接観察

- SRを利用したスケール評価手法の確立
 - スケールの性状把握
 - スケール生成プロセスの解明

in situ XRDによる表面スケール観察

実験方法

in heating XRD (transmission mode, BL16B2)

入射光

- ・ Si(311)2結晶分光器使用、1次光、40keV
- ・ ミラー無し

試料環境

- リガク製透過XAFS/XRD用加熱炉
 - 最高温度 1000
 - 最大昇温速度 20 /min
 - 雰囲気制御可能 大気 / 真空 / 置換ガス

検出系

- ・ 浜松ホトニクス製X線イメージインテンシファイア (XII)
 - 微弱なX線を可視光に変換
 - 受光面 直径12インチ
 - 超微細針状CsI結晶採用入力蛍光面 + アルミニウム入力窓
- ・ 日本ローパー製X線CCDカメラ (Redlake MegaPlus 4.2i)
 - 有効ピクセル数 2029 × 2044、ピクセルサイズ 9 μm
 - 8/10bit モノクロ
 - メカニカルシャッター (最大2.1フレーム / 秒)

in situ XRDによる表面スケール観察

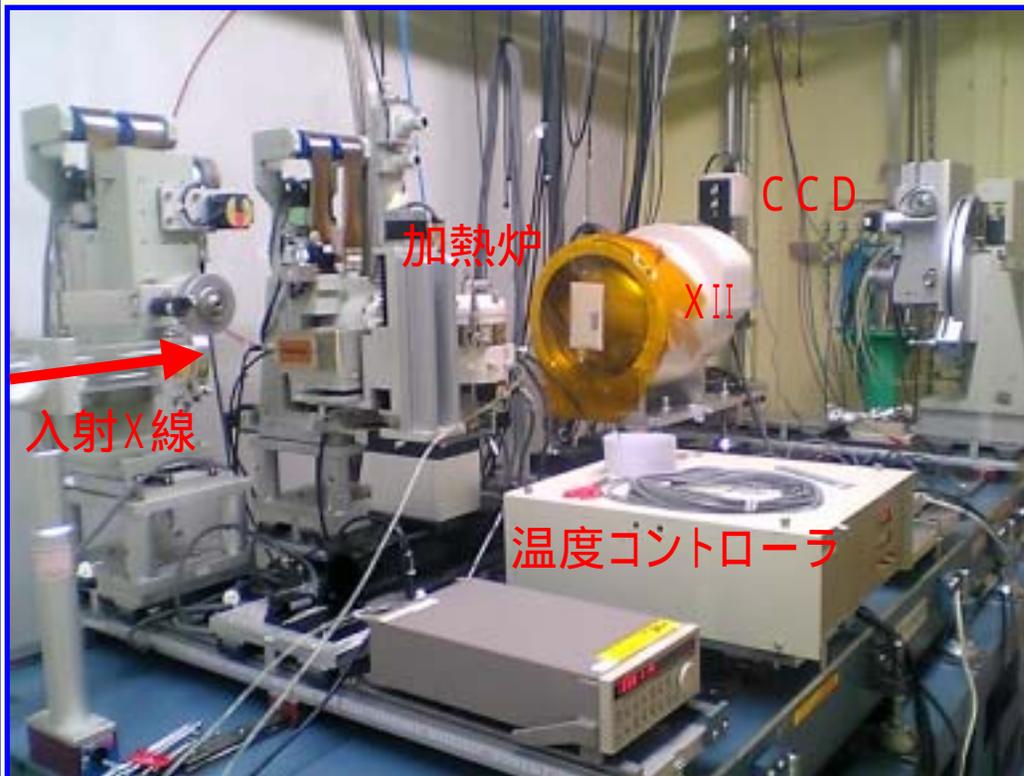


図2-1 *In heating* XRDにおける機器セッティング

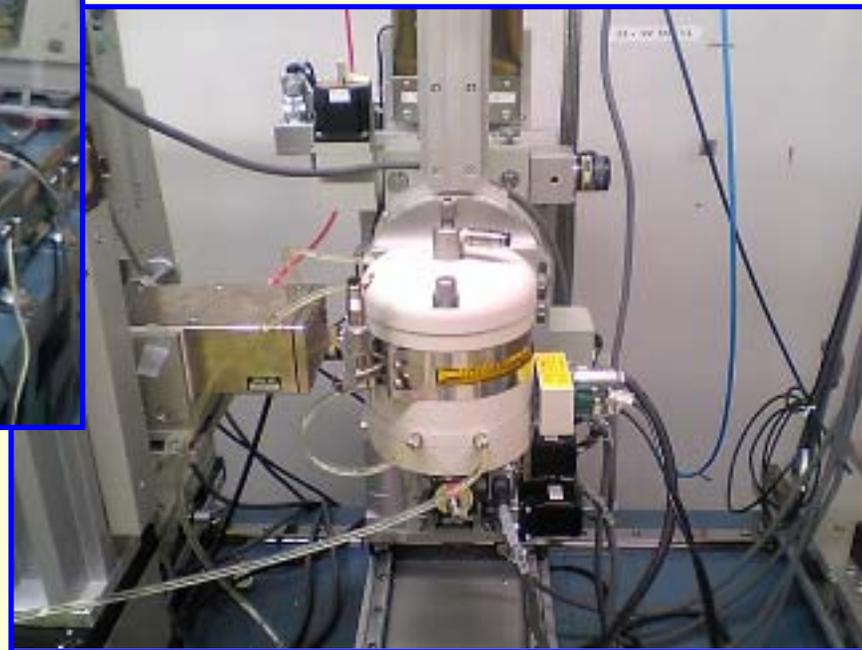


図2-2 *In heating* XRDにおける機器セッティング
(加熱炉周辺)

昇温過程における生成スケールの観察

目的

生成酸化物種の把握

試料

Si添加鋼 2種

- ・ 主成分 Fe
- ・ 微量成分 C=0.1, Cr 0.025, Mn 0.05, P 0.025, S 0.025
- ・ Siのみ変化、0.0wt%と3.0wt%の2種
- ・ 1×1×0.5mm厚、表面は鏡面研磨し酸化膜除去

d値校正用標準試料

- ・ Si粉末
- ・ CeO₂粉末

観察条件

試料雰囲気

- ・ 大気

加熱条件

- ・ 20 /minで室温から900 まで加熱

撮影条件

- ・ 露光時間 4.5秒、シャッター間隔 5.5秒、ゲイン 0db
- ・ ダイレクト光が飽和しないように、XII前置吸収体の厚みを調整

CCD画像処理

- ・ d値既知の標準物質 (SiおよびCeO₂) 画像を用いて、画像上の距離をd値に変換する式を求める
- ・ JCPDFカードより純FeおよびFe酸化物のd値を調べ、画像上での各回折ピークの出現位置を求める
- ・ 物質ごとに同定用のテンプレートを作成する
- ・ 得られた画像に対してテンプレートをあてて同定を行う

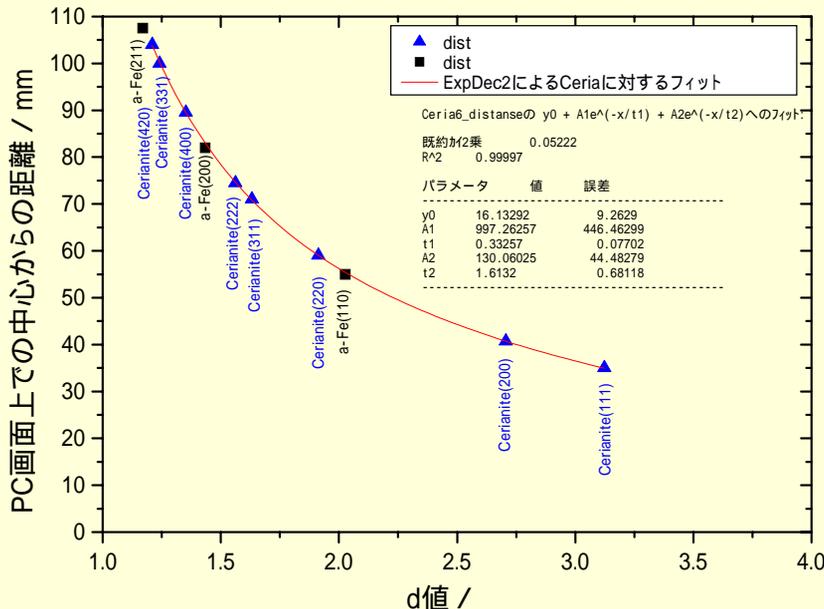


図3-1 CCD画像上距離対d値の変換曲線

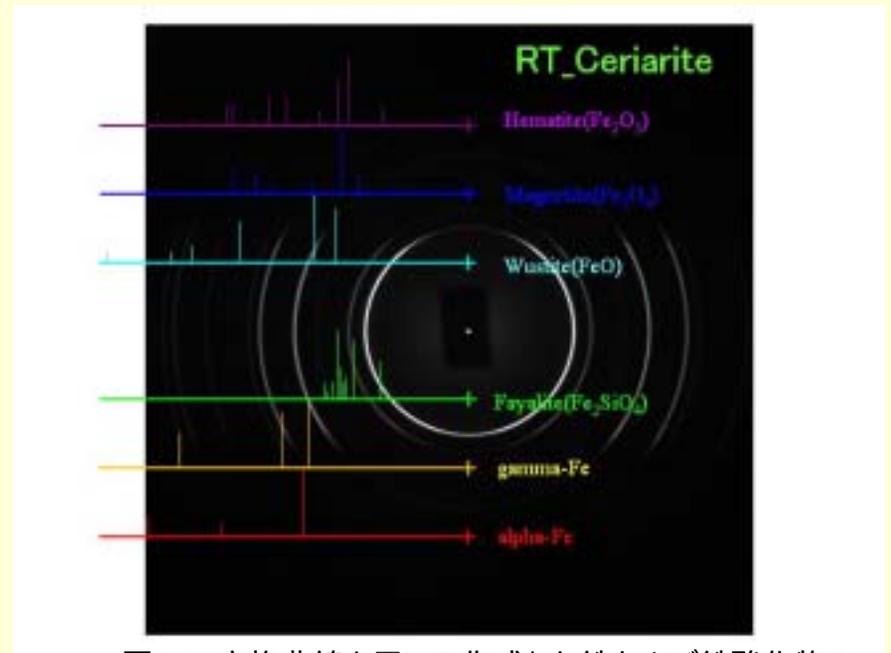
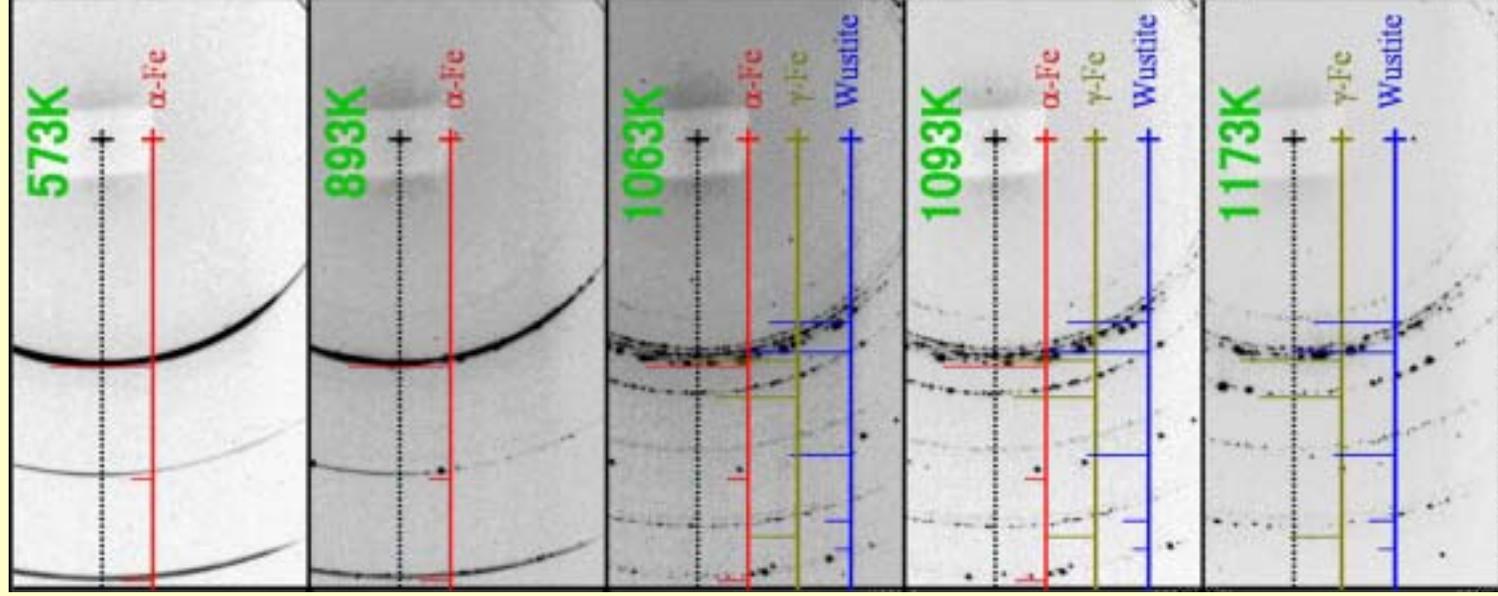
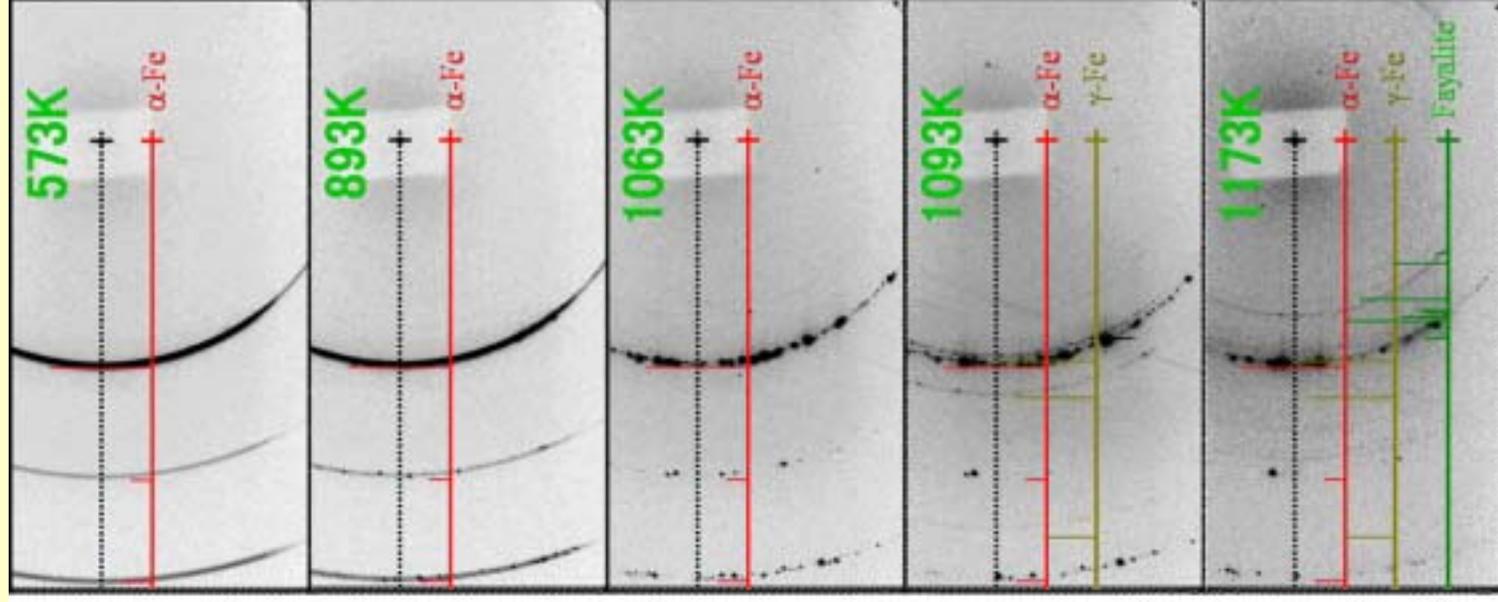


図3-2 変換曲線を用いて作成した鉄および鉄酸化物の同定用回折パターン(画像はCeO₂)



(a)



(b)

図4 加熱過程におけるX線回折パターン比較

(a) Silicon free steel, (b) 3wt% silicon contained steel

昇温過程における生成スケールの観察

まとめ

デバイ環のスポット化により、結晶粒の粗大化を確認した
相変態の過程を確認した

生成酸化物の種類、生成順序および生成温度が母材組成により異なることを確認した

850 以上のSi添加鋼でFayalite (Fe_2SiO_4) 生成を確認した

今後の課題

– 高温酸化過程の観察(次項)

定量的評価の導入

微量生成物の確認(感度向上)

実機環境の再現

・ 水分含有雰囲気

加熱保持過程における生成スケールの観察

目的

高温で加熱保持された雰囲気における酸化過程の直接観察

試料

Si添加鋼 (Si=3.0wt%)

・ 1×1×0.5mm厚、表面は鏡面研磨し酸化膜除去

d値校正用標準試料

・ Si粉末

・ CeO₂粉末

観察条件

試料雰囲気

・ 事前脱気 スクロールポンプによる真空引き後、Arガスフロー繰り返し

・ 昇温時 Arガスフロー

・ 900 昇温後、Arガスフローから大気開放に切り替え

加熱条件

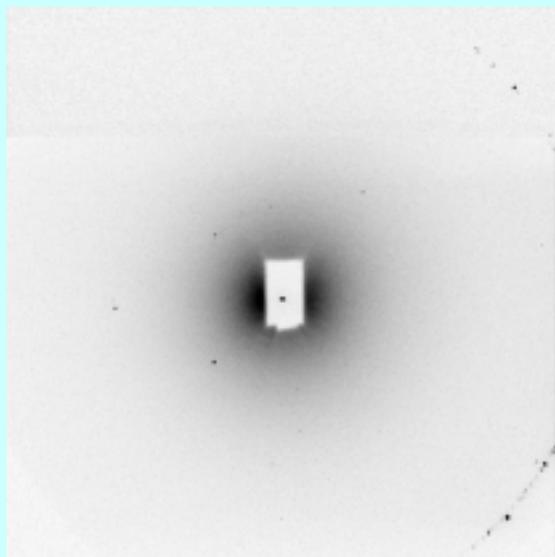
・ 20 /minで室温から900 まで加熱、以降900 で保持

撮影条件

・ 大気開放と同時に撮影開始

・ 露光時間 19秒、シャッター間隔 20秒、ゲイン 0db

・ ダイレクト光が飽和しないように、XII前置吸収体の厚みを調整



加熱保持過程における生成スケールの観察

まとめ

昇温中にArガスフローを行うことにより、酸化を抑制しつつ900℃まで昇温できることを確認した

大気導入後の連続撮影により、加熱保持過程における生成酸化物種を確認した

今後の課題

定量的評価の導入

微量生成物の評価(感度向上)

実機材における測定条件検討

実機環境の再現

- 水分含有雰囲気
- 雰囲気切り替え速度の改善
- 酸化速度上昇に対応した高速撮影

他手法による表面スケールの分析

Si添加鋼の表面スケール構造解析

実験手法

- ・ Fe K吸収端XAFS (BL16B2)
- ・ XRD (BL16XU)

結果

- ・ アニール温度は鉄酸化物の混合比(鉄の酸化数)に影響を及ぼす。
- ・ Si含有量の増加によりFayalite (Fe_2SiO_4) 層の厚みも増加する。

今後の課題

実機材の測定

時間分解XAFS測定(透過XRDデータとの関連付け)

他手法による表面スケールの分析

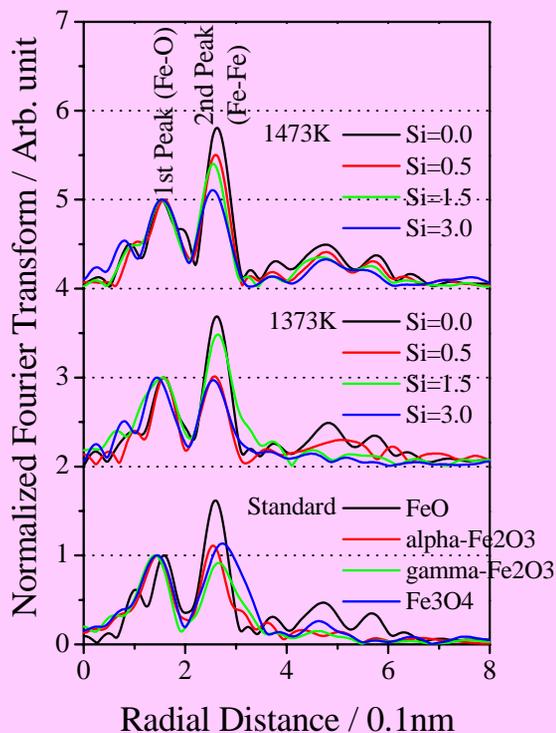


Fig.6-1 RDF of scale samples annealed at 1374K/1474K and standard iron oxide

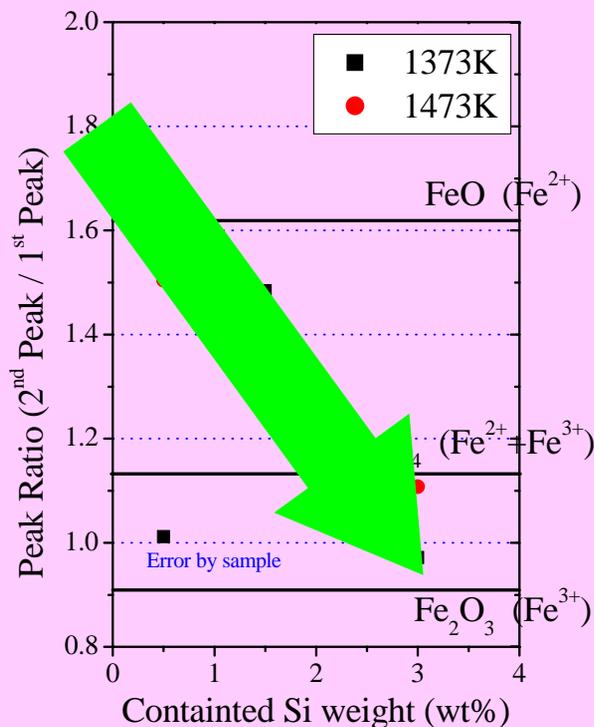


Figure 6-2 Comparison of 2nd peak height changed by contained Si weight and annealed temperatures.

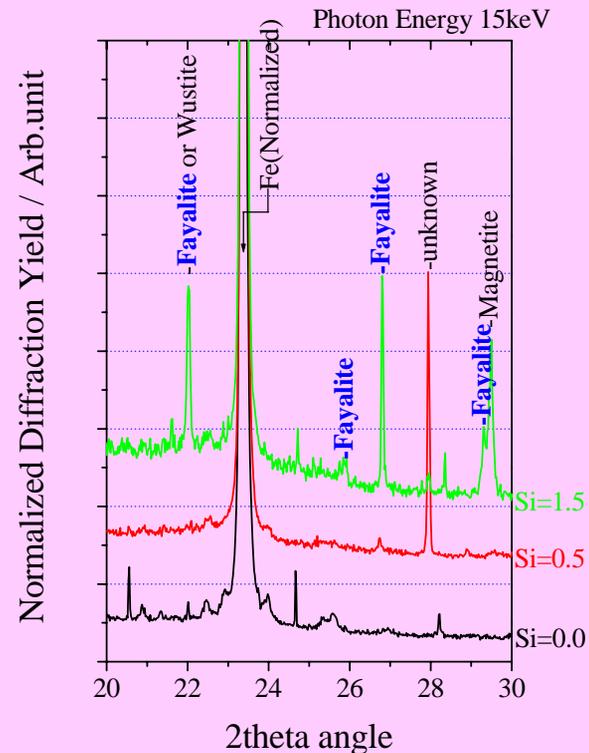


Fig.6-3 X-ray diffraction patterns of scale samples annealed at 1473K