

## 解説

研究会成果報告-20

# 鉄表面に生成した酸化スケールの熱拡散率 / 熱伝導率の測定

Measurements on Thermal Diffusivity/  
Conductivity of Oxide Scale Formed on Iron Surface

国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
物質計測標準研究部門  
熱物性標準研究グループ  
研究員

李 沐

Mu Li

東京工業大学  
物質理工学院 材料系  
教授

須佐匡裕

Masahiro Susa

## 1 はじめに

著者は、平成26～28年度の3年間、日本鉄鋼協会・生産技術部門・圧延理論部会の下で、「スケールの伝熱特性支配因子調査」研究会を組織し、鉄表面に生成する酸化スケール（以下、スケール）の熱物性値測定を目的として研究活動を展開してきた。本稿では、その活動成果の一部を題材にして、スケールの熱拡散率/熱伝導率の測定について解説したい。

鋼材の熱間加工においては、その表面にスケールと呼ばれる酸化皮膜が不均一に生成する。そのためスケールは、鋼材の温度制御や表面品質に大きな影響をおよぼす。本協会に従前設置された「熱延ROT冷却モデル構築」研究会（H22～24年度）では、鋼材の冷却特性がスケールによって変化することが示され、さらに「加工プロセスにおける酸化被膜の影響」研究会（H24～26年度）では、スケール変形におよぼす温度の影響が明らかにされてきた。スケールの伝熱特性の解明は、熱間圧延工程における温度予測精度の向上、ロール等の工具側への熱移動量の把握、スケールの密着性評価などの技術にもつながると考えられてはいるものの、圧延や水冷却中のスケールを介した伝熱特性には不明な点が多いとされている。

以上のような背景のもと、まずH24年度に圧延理論部会内に「スケール熱物性調査」技術検討会を設置して、2年間にわたり伝熱特性の基本であるスケールの熱拡散率/熱伝導率についての文献調査を行うとともに、鋼板上に生成したスケールの熱拡散率/熱伝導率の測定可能性を探った。スケールの構成相であるFeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の焼結体に関しては、熱拡散率/熱伝導率の値は報告されてはいるものの、それらの温度依存性を含めて、測定者間での相違が大きい<sup>1,3)</sup>。たとえば、スケールの主要相であるFeOの室温付近での熱拡散率

でき、報告値が $2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \sim 7 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と大きくばらつき、決定的な値が得られていない状況であった。また、焼結体試料は、気孔構造の点から、鋼板上に熱酸化で生成したスケールの模擬試料とはなり得ないことを指摘し、レーザーフラッシュ法を適用すれば、鉄基板上に生成した酸化スケールに関しても、その熱拡散率/熱伝導率を温度の関数として評価が可能との目処を立てた<sup>4)</sup>。

このような経緯を経て、H26年度に「スケールの伝熱特性支配因子調査」研究会を発足させ、以降3年間にわたり、鋼板表面に熱酸化で生成したスケールの熱物性値の取得を目標に研究を行ってきた。熱物性の研究対象は広範囲であるため、3年間という研究会の設置期間を考慮して、主な測定対象を熱拡散率/熱伝導率および放射率と絞った。ただし、著者らを含む大学側研究者の多くは熱物性研究には携わってはいなかったが、スケールを対象とするのは初めてであったため、まずは熱物性測定に資するスケールの作製方法の開発から始めた。さらに、それぞれのこれまでの研究経験を活かし、スケールの他の物性値や特性値、表面温度などの新たな評価法についても研究を行った。

以上のような活動の結果を平成30年5月に報告書にまとめたが、内容の多くは未だ一般に公開されていない。そこで本稿では、著者らが担当し、すでに投稿論文<sup>5,6)</sup>として公開されている熱拡散率/熱伝導率の測定について、その概要を解説する。

## 2 鉄基板上の熱酸化FeOスケールの熱拡散率/熱伝導率の温度依存性<sup>5)</sup>

先にも述べたが、研究会発足当時、スケールの熱拡散率/熱伝導率の測定のほとんどは、酸化鉄単体の焼結体を対象と

して行われており、著者らの知る限り、熱酸化で形成したスケールについて測定した研究は1件しかなかった<sup>7)</sup>。しかしながら、実際のスケールは、組織や気孔率などが焼結体とは異なるため、熱物性値も違うことが予想される。そこで、著者らは、鉄基板（純度：99.99%，サイズ：10×10×0.5 mm<sup>3</sup>）を熱酸化し、スケールの主要構成相であるFeOを形成し、これについてレーザーフラッシュ法によって熱拡散率/熱伝導率の評価を行った。

試料の作製には、TaneiとKondoが報告している方法を用いた<sup>8)</sup>。すなわち、まず鉄基板を973 K、空气中で、所望の厚さに応じて1.5 hあるいは5.5 h酸化させた。この段階でスケールはFeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相の3相から成っている。これを1273 K、窒素中で1.5 hあるいは3 h還元して、FeOのみから成るスケールを作製した。このような方法で得られたスケールは、厚さが約50 μmおよび約100 μmであったが、測定に用いた40 μm及び60 μm～100 μm間の厚さのスケール試料は、厚さ約50 μmおよび約100 μmのスケール試料を研磨して作製した。また、これらのスケールがFeOのみで構成されていることをXRDによって確認した。ただし、FeOは843 K以上で安定に存在する相であるため、ここで得られたFeOは非平衡相である。

熱拡散率の測定は、室温から1164 Kの温度範囲において、レーザーフラッシュ法を用いてISO18555<sup>9)</sup>に準じて行った。Fig.1にレーザーフラッシュ法の模式図を示す。スケール/鉄基板/スケールの3層構造の試料の片面にレーザーパルスを照射し、試料裏面の温度変化を放射温度計で測定した。この温度変化の一例をFig.2に示す。これは、スケール厚さが約100 μmの試料の測定結果であるが、カーブフィットしたところ、試料裏面の温度は、パルス照射後0.141 sで最大温度上昇0.43 Kを示した。この時間の値から、熱拡散率を算出する。ただし、試料からの熱損失があり、この方法では正しく求められない場合がある。本研究でも、正確を期すために、図中にA<sub>d</sub>で示された面積（熱拡散面積と呼ぶ）から、スケールの熱拡散率を求めた。すなわち、A<sub>d</sub>は、スケールおよび鉄基板の熱拡散率、比熱容量、密度および厚さと関係づけられており<sup>10)</sup>、その関係式のスケールの熱拡散率以外の部分に、測定

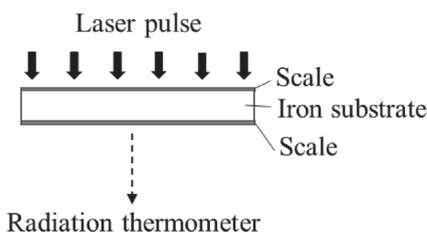


Fig.1 Schematic diagram of laser flash measurement.

値や文献値を代入して、スケールの熱拡散率を求めた。さらに、熱拡散率を熱伝導率に換算した。測定および解析の詳細については、文献5を参照されたい。

測定は、FeOスケールの厚さを約40 μm～100 μmと変化させた試料について室温において行った。この測定から得られた熱拡散率を熱伝導率に換算した結果をFig.3に示す。この図では、スケールの熱伝導率は、スケールが厚くなるほど、大きくなる傾向となっている。本来、熱伝導率の値は試料の厚さには依存しないはずである。図のように、厚さに依存する傾向を示す原因は、上記の方法で求めた熱伝導率がスケールと鉄基板の間に存在する界面の影響を含んでいることによる。すなわち、試料の見かけの熱抵抗はFeO自身の熱抵抗と界面熱抵抗から成ると考えられ、そのために、薄い試料のほうが界面熱抵抗の影響をより強く受けている。この考えに基づくと、測定されたスケールの見かけの熱伝導率の値 ( $k_{\text{scale-meas}}$ ) と本来のスケールの熱伝導率の値 ( $k_{\text{scale}}$ ) の関係は、以下のように表される。

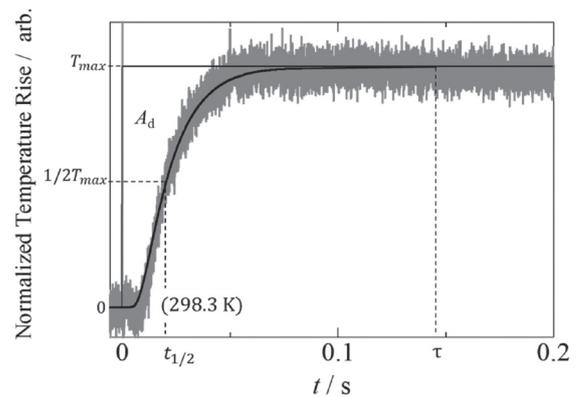


Fig.2 Normalised temperature rise curve of 100-μm-thick FeO scale sample at room temperature.

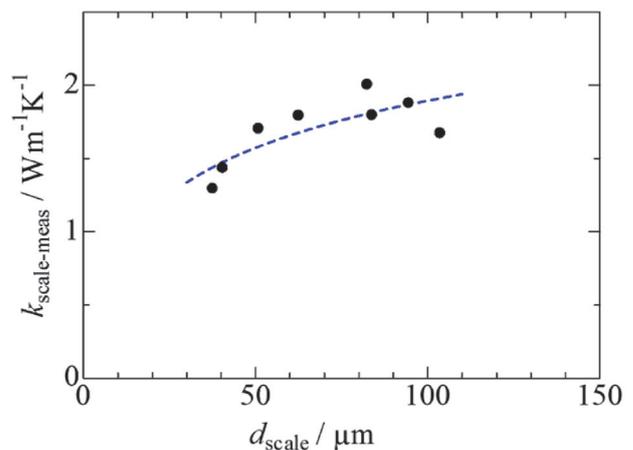


Fig.3 Thermal conductivity values of FeO scale obtained at room temperature, plotted against FeO scale thickness.

$$d_{\text{scale}}/k_{\text{scale-meas}} = d_{\text{scale}}/k_{\text{scale}} + h \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $d_{\text{scale}}$  はスケールの厚さ、 $h$  はスケール/鉄基板間の界面熱抵抗である。式 (1) に基づいて、 $d_{\text{scale}}/k_{\text{scale-meas}}$  の値を  $d_{\text{scale}}$  の値に対してプロットしたのが、Fig.4である。図より、 $d_{\text{scale}}/k_{\text{scale-meas}}$  と  $d_{\text{scale}}$  の間には直線関係が認められる。また、この直線は原点を通過しておらず、ある値の切片をもっている。この切片の値が界面熱抵抗に対応する。この切片より、室温におけるスケール/鉄基板間の界面熱抵抗を  $8.3 \times 10^6 \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$  と決定した。以下に、高温における熱拡散率/熱伝導率の評価を行うが、界面熱抵抗の値は温度によらず一定と仮定し、 $8.3 \times 10^6 \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$  の値を用いている。しかしながら、最近の著者らの研究では、この界面熱抵抗には温度依存性があることが明らかになった。これについては、現在 ISIJ International Vol.59 No.3 に論文として掲載予定であるが、その温度依存性を考慮しても、FeO の熱拡散率/熱伝導率の値に大幅な変更はないことを付記しておく。

Fig.5 に、室温から 1164 K までの温度範囲内において測定したスケールの熱拡散率の値を温度の関数として示す。なお、これらの値は全て、界面熱抵抗を補正した熱伝導率から換算して得た値である。測定は室温から開始し、約 1200 K までの昇温過程と、そこから室温までの降温過程において行った。昇温過程においては、各測定温度において温度一定の状態をつくり測定したが、降温過程においては冷却しながら測定を行った。COMSOL によるシミュレーションによると、降温中の試料中心部とスケール表面の温度差は最大でも 0.02 K であり、これに対して、レーザーパルスによる温度上昇は 0.23 K~0.43 K と見積もれることから、本研究においては、冷却しながらの測定も合理的な測定になっていると考

えている。しなしながら、Fig.5 には、昇温測定と降温測定で得られた

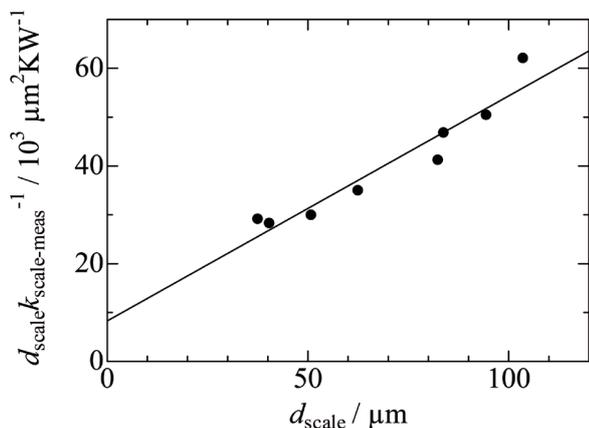


Fig.4 Relationship between FeO scale thickness  $d_{\text{scale}}$  and heat resistance  $d_{\text{scale}}/k_{\text{scale-meas}}$ .

熱拡散率にヒステリシスが見られる。すなわち、スケールの熱拡散率の値は、室温において  $5.5 \times 10^7 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  程度であるが、676 K まで加熱すると、約  $9.6 \times 10^7 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  まで上昇し、1164 K においては  $4.5 \times 10^7 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  程度まで低下している。降温過程では、冷却とともに熱拡散率の値は徐々に上昇し、室温ではほぼ最初の値に戻っている。このヒステリシスの原因は、室温における FeO は非平衡相であり、676 K においては、FeO がこの温度での安定相である  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と Fe に相変態していたことによると考えられる。さらに高温の 843 K 以上では、再び FeO 相が安定になるために FeO の熱拡散率が測定されており、降温過程においては FeO を測定していたと考えられる

そこで、FeO を形成した試料に熱拡散率測定と同じ温度履歴を与え、各温度から急冷した試料の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。その観察で得られた組織変化を Fig.6 に示す。室温から 460 K においては、スケールは FeO 相のみから成っているが、676 K まで昇温すると、FeO のほとんどが  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と Fe に相変態しており、さらに温度を上げると、FeO 母相の中に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と Fe の粒子が分散している状態になっていることが確認できた。そこで、画像解析ソフトを使い  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と Fe 分散相の体積分率を求めた。

最後に、分散相を有する複合材料に対する熱伝導率推算式を用い<sup>11)</sup>、それぞれの温度における分散相の体積分率と熱伝導率を代入し、界面熱抵抗を補正したスケールの熱伝導率から FeO のみの熱伝導率を算出し、それを熱拡散率に換算した。Fig.7 に FeO スケールの熱拡散率を示す。なお、降温測定時の分散相の体積分率は、1164 K の値 (約 97%) と同じと仮定している。Fig.7 より、鉄基板を熱酸化して形成した FeO の熱拡散率は、おおむね負の温度依存性を示しており、室温および 1164 K において、それぞれ約  $5.5 \times 10^7 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  および約  $4.0 \times 10^7 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  となっている。なお、それぞれに対応する熱伝導率は、約  $2.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、約  $2.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  である。

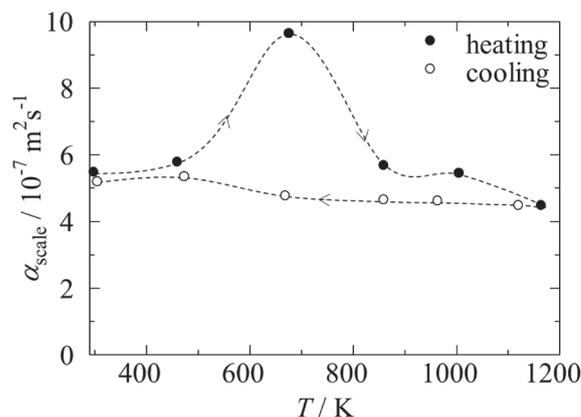


Fig.5 Temperature dependence of apparent thermal diffusivity of scale after correction of interfacial heat resistance.

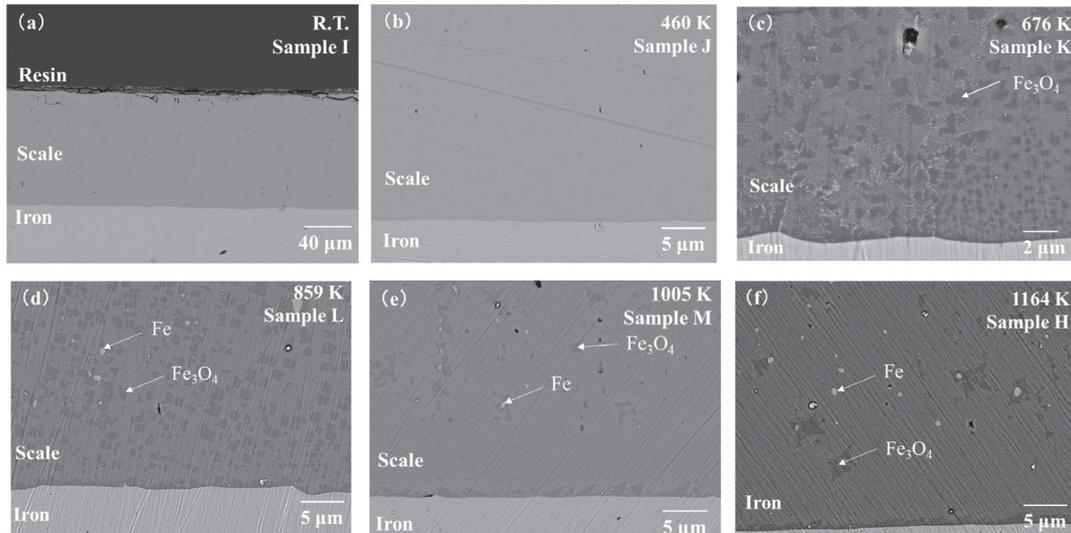


Fig.6 Cross-sectional SEM images of FeO scale samples heated at (a) room temperature, (b) 460 K, (c) 676 K, (d) 859 K, (e) 1005 K and (f) 1164 K.

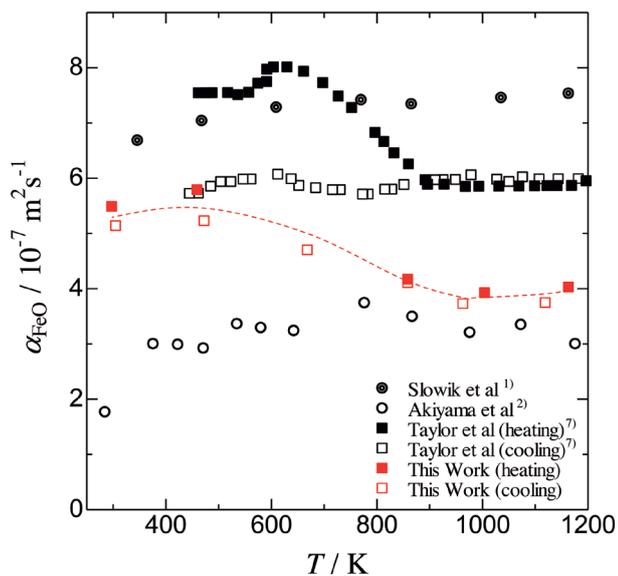


Fig.7 Comparison of thermal diffusivity of FeO scale with reported values.

### 3 ブンゼン型氷熱量計を利用したシート状試料の熱伝導率測定法の開発<sup>6)</sup>

上述のように、スケールと鉄の界面は熱抵抗としてはたつき、スケールの熱拡散率/熱伝導率に影響を及ぼす。スケールの熱拡散率/熱伝導率をより正しく評価するためには、界面熱抵抗の影響を受けない測定方法を考案する必要がある。そこで著者らは、ブンゼン型氷熱量計を利用して、シート状の試料の熱伝導率測定法を開発した。

Fig.8に開発した装置の模式図を示す。容器の中には氷と水が入っている。その容器自体は氷の中に設置されている。

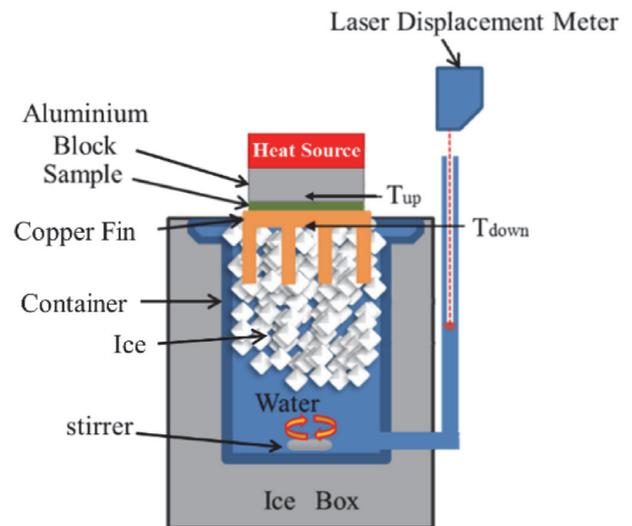


Fig.8 Schematic diagram of thermal conductivity measurement apparatus.

氷水の容器をフィン付きの銅板で密閉する。銅板の下には熱電対 ( $T_{down}$ ) が設置されている。その上にシート状試料と熱電対 ( $T_{up}$ ) 設置用の金属ブロックを置く。一方、氷水の容器の下部はパイプと接続されていて、パイプ内の水位の変化をレーザー変位計で計測できるようになっている。今、金属ブロックの上に、熱源として高温の金属ブロックを置いたとする。熱源からの熱は、金属ブロック、シート状試料、銅板を通過し、氷水に伝わる。シート状試料は薄いために、そこを通過した熱は全て銅板に達することを COMSOL のシミュレーションで確認している。試料を通過した熱により氷の一部が融け、氷水の体積が減少し、パイプ内の水位が低下する。こ

の水位変化をレーザー変位計で測定すると、融けた氷の量が分かることから、試料を通過した熱流束を求めることが可能である。この熱流束および  $T_{up}$ 、 $T_{down}$  にフーリエの法則を適用すると、試料の熱伝導率が評価できる。実際の測定においては、金属ブロック/試料および試料/銅板間の界面、熱電対の位置などの問題があるために、同じ種類の、厚さの異なる試料を2個測定し、得られた熱流束の差をとることで、界面熱抵抗などの影響を除くこととした。

測定原理の合理性を確認するため、インコネル (厚さ0.1 mmと0.5 mm)、アルミナ (厚さ0.2 mmと0.5 mm) およびテフロン (厚さ0.2 mmと0.5 mm) を試料として実証実験を行った。一例として、Fig.9 (a) および (b) に厚さ0.5 mmのインコネルの実験結果を示す。873 Kに加熱した熱源を100 sの時点で金属ブロックの上に設置した。Fig.9 (a) に示すように、熱源設置直後に  $T_{up}$ 、 $T_{down}$  はともに上昇し、最大値に達した後下降している。また、水位はFig.9 (b) に示すように0~100 sにおいては直線的に低下しているが、熱源設置直後に大きく低下している。前者は環境からの熱による自然な氷の融解による変化、後者は熱源からの熱の影響も受けた変化である。そこで、100 s以前の直線の部分を延長し、その延長線と

実際得られた水位曲線との差分を取り、熱源からの熱による氷の融解量を計算し、試料を通過した熱流束 ( $q_{ice}$ ) を求めた。その熱流束をFig.10に示す。なお、ここには厚さ0.5 mmとともに0.1 mmのインコネルの結果も含めてある。温度変化と同様、熱流束は熱源を設置した後に上昇し、最大値に達した後下降しているが、薄い試料のほうが、熱流束の上昇速度が速く、また最大値もより大きくなっている。

厚い試料 (sample 1) と薄い試料 (sample 2) の場合について、フーリエの法則を  $T_{up}$  と  $T_{down}$  の間で書き下し、それらの熱流束の差をとると、式 (2) が導ける。

$$(1/q_{ice1} - 1/q_{ice2})^{-1} = k_{sample} [(T_{up} - T_{down}) / (x_{sample1} - x_{sample2})] \dots (2)$$

ここで、 $k_{sample}$  は試料の熱伝導率、 $x$  は試料の厚さである。この差をとることで、金属ブロック/試料および試料/銅板間の界面、熱電対の位置などの問題が相殺される。Fig.11はインコネル試料に関して、式 (2) に基づいて、 $(1/q_{ice1} - 1/q_{ice2})^{-1}$  を  $[(T_{up} - T_{down}) / (x_{sample1} - x_{sample2})]$  に対してプロットした結果である。Fig.10のデータの、200~300sの範囲において、Fig.11では良い直線性が得られている。この時間帯でフーリエの法則が成立していると考えられる。その直線の傾きか

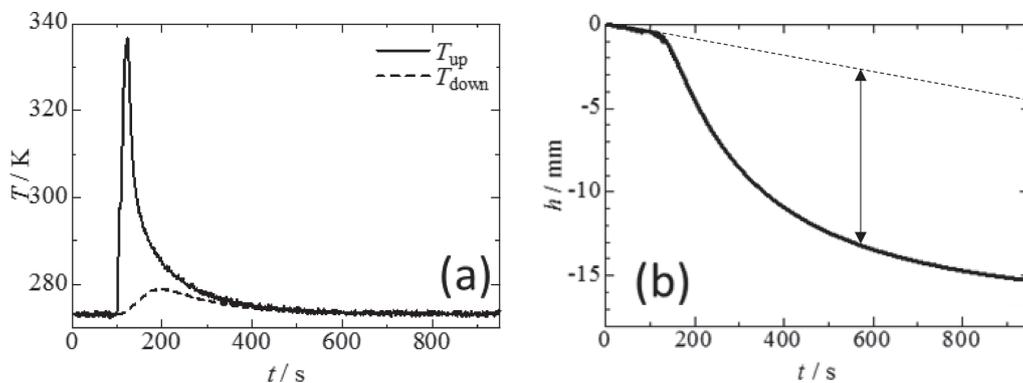


Fig.9 Change with time in (a) temperature and (b) water height for Inconel 0.5 mm thick.

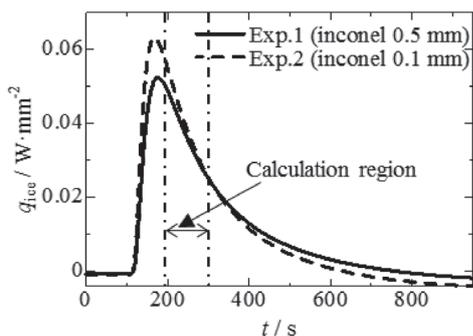


Fig.10 Comparison between heat flux changes with time for Inconel samples with different thicknesses.

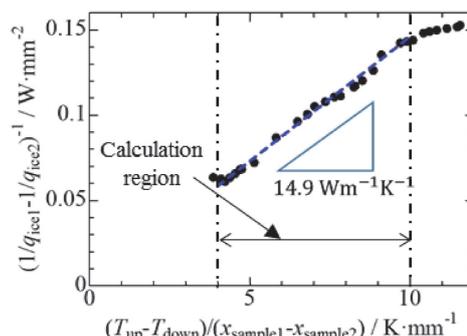


Fig.11 Plots of  $(1/q_{ice1} - 1/q_{ice2})^{-1}$  against  $[(T_{up} - T_{down}) / (x_{sample1} - x_{sample2})]$  for Inconel samples based upon Eq. (2).

ら、インコネルの熱伝導率は $14.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と決定できた。この値は文献値 ( $14.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) とよく一致している。著者らは、インコネル以外に、熱伝導率が $23\sim 30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と報告されているアルミナ、約 $0.25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と報告されているテフロンについても測定し、いずれも文献値とよく一致する値を得ている。したがって、この方法はかなり広い熱伝導率の範囲のシート状試料に適用できるといえる。

最後に、鉄基板の熱酸化で約 $50 \mu\text{m}$ と $100 \mu\text{m}$ 厚さに形成したFeOスケールに本方法を適用してみた<sup>12)</sup>。得られた熱伝導率の値は $6.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、前節に述べたレーザーフラッシュ法によって得られた値より大きい。現在のところ、原因は特定できていないが、スケールの厚さが薄いために、熱流束の差を正確に検出できていない可能性があること、シート状の試料とは異なり、スケールの厚さが不均一であることによるのではないかと考えている。

## 4 おわりに

本稿では、平成26~28年度の3年間に「スケールの伝熱特性支配因子調査」研究会において行った研究のうち、2つのテーマについて解説させていただいた。

ブンゼン型水熱量計を利用したシート状試料の熱伝導率測定法は、原理的には、試料以外の熱抵抗を相殺でき、界面熱抵抗を含まないFeOのみの熱伝導率を測定できるという可能性はあるものの、現状ではスケールに適用できていない。また、試料の片側を $0^\circ\text{C}$ に保っているために、測定を高温にもっていくことも困難である。ただし、適切な厚さをもつシート状の試料であれば、高い精度で熱伝導率の値が得られたことから、新規材料の熱伝導率測定などに新たな展開を考えたい。

レーザーフラッシュ法による測定結果では、鉄基板を熱酸化して形成したFeOスケールの熱拡散率は、おおむね負の温度依存性を示しており、室温および $1164 \text{ K}$ において、それぞれ約 $5.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ および約 $4.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ となっている。なお、それぞれに対応する熱伝導率は、約 $2.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、約 $2.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ である。たとえば $1164 \text{ K}$ のように、FeOから相変態で生成した $\text{Fe}_3\text{O}_4$ とFeが分散する試料では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ とFeの熱伝導率を補正した。そのことによる誤差は否めないが、 $1164 \text{ K}$ においてFeOの体積分率は約97%であったことから、 $1164 \text{ K}$ 付近のFeOの熱伝導率は約 $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ である

といっても大きな間違いはないであろう。一方で、試料を急速加熱してレーザーフラッシュ測定を行う、光-通電ハイブリッドパルス加熱法のレーザーフラッシュ測定装置も開発されている<sup>13)</sup>。これを用いれば、FeOが相変態を起こす前に測定を完了できる可能性があるため、この方法の適用にも期待したい。

本稿では、スケール構成相のうちFeOに着目したが、使用したFeOは、熱物性測定用に作製された、筋の良い試料である。実際のスケールには $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相もあり、気孔も存在する。また、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 相がFeO/Fe界面に存在する場合がある。このようなことを考えると、実スケールを試料とした測定を試みる必要もあると考えている。

## 参考文献

- 1) J. Slowik, G. Borchardt, C. Kohler, R. Jeschar and R. Scholz : *Steel Res.*, 61 (1990), 302.
- 2) T. Akiyama, H. Ohta, R. Takahashi, Y. Waseda and J. Yagi : *ISIJ Int.*, 32 (1992), 829.
- 3) M. Takeda, T. Onishi, S. Nakakubo and S. Fujimoto : *Mater. Trans.*, 50 (2009), 2242.
- 4) R. Endo, T. Yagi, M. Ueda and M. Susa : *ISIJ Int.*, 54 (2014), 2084.
- 5) M. Li, R. Endo, M. Akoshima and M. Susa : *ISIJ Int.*, 57 (2017), 2097.
- 6) M. Li, R. Endo, L. J. Wang, L. Li and M. Susa : *ISIJ Int.*, 56 (2016), 366.
- 7) R. Taylor, C. M. Fowler and R. Rolls : *Int. J. Thermophys.*, 1 (1980), 225.
- 8) H. Tanei and Y. Kondo : *ISIJ Int.*, 52 (2012), 105.
- 9) ISO 18555 : 2016, Metallic and other inorganic coatings – Determination of thermal conductivity of thermal barrier coatings.
- 10) T. Baba : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48 (2009), 05EB04.
- 11) 太田弘道, 友田陽 : *日本金属学会会報*, 29 (1990), 147.
- 12) 李沐, 阿子島めぐみ, 遠藤理恵, 上田光敏, 須佐匡裕 : *材料とプロセス*, 29 (2016), 172, CD-ROM.
- 13) Y. Yang, H. Watanabe, M. Ueda, M. Hayahi, M. Susa and R. Endo : *ISIJ Int.*, 58 (2018), 2186.

(2018年10月23日受付)