

## 第 8 会 場 (加工・分析)

621.7.025.3:669.14-122.4-415

## (189) 熱延鋼板スケールの酸洗性について

No. 64251

富士製鉄, 室蘭製鉄所研究所 北川 一 智  
 “ 製鋼部 小野 修二郎  
 “ 研究所〇三国 修  
 “ “ 齋藤 力

## On the Pickling of Mill Scale in Hot Strip Coils.

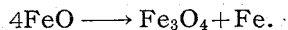
PP2074~2076  
 Kazutomo KITAGAWA, Syujirō ONO,  
 Osamu MIKUNI and Chikara SAITŌ

## I. 緒 言

通常冷延用熱延鋼板の表面スケールは酸洗工程で除去されるが, 酸洗不良による残存スケールは冷延後の表面品質上, および鍍金工程で非常に悪影響をおよぼしていることは周知のとおりである。しかしながら従来の研究の大部分は酸洗作業面に集中されていて, 余り熱延作業面からの研究はなされていなかつたようである。一方スケールの性質についての基礎的研究は多数なされているが, スケールの性質の総合的解析の困難さや, スケールの形態定量分析法の不確立のためか, 従来の研究成果も相互の関連性が少ないと思われる。このためにスケール自体の酸洗性についての検討ができていたようだ。本報ではこの点から熱延鋼板コイルのスケールについて調査し, 酸洗性に影響する種々の性質の解明を行ない酸洗性のよいスケールの製造条件について若干の知見を得たので報告する。

## II. 調 査 内 容

一般に熱延鋼板コイルのスケール構造は種々の調査の結果スケール厚さは 6~9 $\mu$  程度である。組成的にはほとんどがマグネタイトと金属鉄からなり, 捲取り後空気と容易に接する個所のスケールはヘマタイト, マグネタイトおよび金属鉄である。このように熱延鋼板コイルにはほとんどウスタイトが存在しないことについては次式の反応が 570°C 以下で進行することで十分説明がつく。



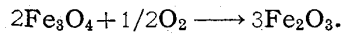
一方ヘマタイトの存在は捲取り後の冷却 (空冷) 過程で次の反応が進行するためと思われる。

Table 1. Chemical composition of sample (in wt. %)

C	Si	Mn	P	S
0.06	tr.	0.28	0.019	0.015

Table 2. Thickness and composition of mill scale.

		Sample A	Sample B
Thickness ( $\mu$ )		8.2	8.0
Composition	Edge Center	$\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$



そこで本報では上記の考えを確かめると同時にスケールの酸洗性に影響する種々の性質を検討するために, 次のような条件の熱延鋼板コイルについて調査を行なった。

試料A: 捲取り温度 600°C, 捲取り後水冷。

試料B: 捲取り温度 600°C, 捲取り後空冷。

試料A, Bは同一チャージより採取した。またその化学成分は Table 1 のとおりである。

## III. 実験結果および考察

## 1) スケール構造

顕微鏡観察および X 線回折により調査した結果を Table 2 に示す。

この結果では A, B 試料ともスケール厚さには差はない。すなわちコイル捲取り後の冷却過程での酸化はスケール厚さにはほとんど影響しない。スケール組成については前述のとおりウスタイトの共析変態温度 (570°C) 以下の冷却速度を速くした場合はウスタイトが残存し, 徐冷した場合は明らかにマグネタイトを金属鉄に分解しウスタイトは存在しない。またコイルの末端および Edge 部の冷却中に空気と接する所にはヘマタイトが存在する。

## 2) 酸洗時間

酸洗条件は 70°C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 23 wt% である。酸洗終了時の判定には電位差法を用いた。試料は鋼板巾方向に 30mm × 120mm の短冊形に切り, 測定面以外の不要部分および表面電位に影響する部分は樹脂で完全に絶縁した。

コイルの中央部の巾方向における酸洗時間の変動を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 より試料Bの場合は大体 W 字形の傾向があるが, 試料Aの場合は大体平均化している。またいろいろの調査の結果, 空冷の場合は圧延方向についても大体巾方向と同様に W 字形になっている。

このようにスケールの酸洗時間はコイル捲取り後の冷却速度の大小によつて非常に影響をうける。このことは最近の報告とも一致する。なお試料はコイルの中央部より採取するためにレベラーなどによる曲げ応力が加わるので, スケール層には亀裂がかなり入っていることが考えられる。

## 3) スケールの酸洗機構

スケールの酸洗機構が組成によつてどう変わるかを顕微鏡観察によつて調べた。実験方法は鋼板スケールを酸洗液に浸漬し, 一定時間毎に取り出して断面を観察した。

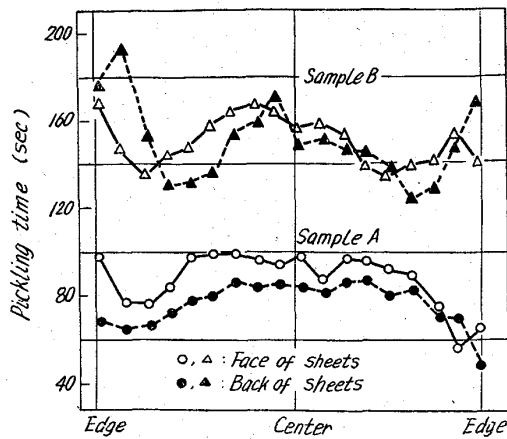


Fig. 1. Pickling time of middle in coils. (Pickling condition: 70°C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 23%)

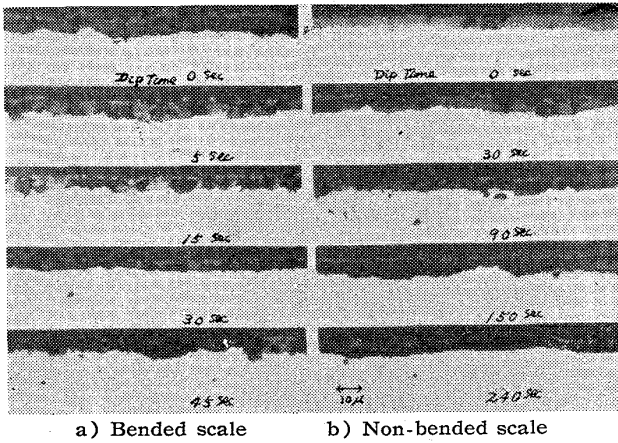


Photo. 1. Pickling process of scale water quenched. (FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ×480 (1/2)

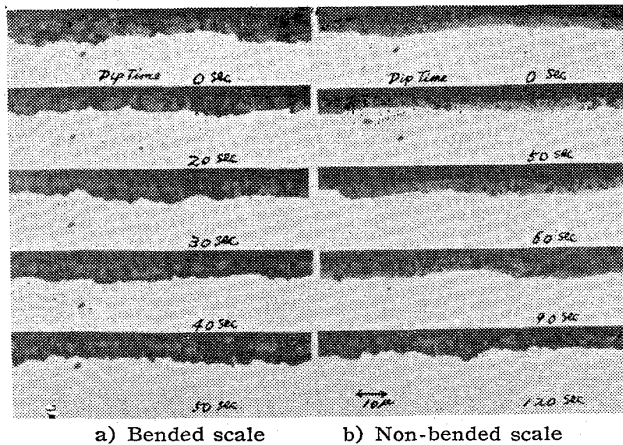


Photo. 2. Pickling process of scale air cooled. (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Fe) ×480 (1/2)

その結果を Photo. 1, Photo. 2 に示す。

Photo. 1 はコイルの冷却速度が非常に大きい場合のウスタイト、マグネタイトおよびヘマタイトの3相よりなるスケールの酸洗過程である。Photo. 2 は冷却速度が小さい場合のコイル中央部に認められるマグネタイトと金属鉄の2相よりなるスケールの酸洗過程である。なお a) は曲げ応力を加えた場合であり、b) はそうでな

い場合である。

Photo. 1, Photo. 2 のいずれの場合でも酸洗機構にはスケール中の亀裂が重要な役割を果していることは確かである。ウスタイトの存在する場合は Fe/Fe<sub>1-y</sub>O の局部電池<sup>2)</sup>で、ウスタイトが溶解する。その過程および末期に地金と酸が反応して水素が発生し、そのために外層スケールの剝離が促進されると思われる。徐冷の場合のスケールは地金の上にマグネタイトと金属鉄との共存層があり、その層が溶解することによつて、ウスタイトの場合と同様に最終的に水素発生によつてスケール剝離が行なわれると思われるが、金属鉄の影響は無視できないと考える。

4) 亀裂量と酸洗時間

上記の酸洗過程の顕微鏡観察の結果、酸洗時間の長短にはスケール組成の違いとともに、亀裂量の大小の影響が大きいと考えられるので亀裂量と酸洗時間の関係について検討を行なつた。亀裂量は直接測定できないので、一応沃素アルコール法を用いて亀裂量を推定した。その結果は Fig. 2 に示すように亀裂量と酸洗時間とは大体負の直線関係があり、酸洗過程の観察の結果と一致する。

5) スケール組成と酸洗時間

Fig. 1 に示すように冷却速度の大小による組成のちがいが酸洗時間に大きな影響を与えている。このようにスケール組成によつて酸洗時間の長短があるので以下ウスタイト、マグネタイトおよびヘマタイトの各酸化物の酸洗性に対する影響について考えてみる。

(a) ウスタイト

スケール中に存在するウスタイトは一般に FeO の化学量論的組成ではなく、Fe<sub>1-y</sub>O として示される非化学量論的なものであるといわれている<sup>3)</sup>。またこれは他の酸化物よりも酸に対する溶解速度は大きい。これらのことよりウスタイトが存在すると酸洗時間が短いのは溶解速度が大であることと、さらに Fe/Fe<sub>1-y</sub>O の局部電池

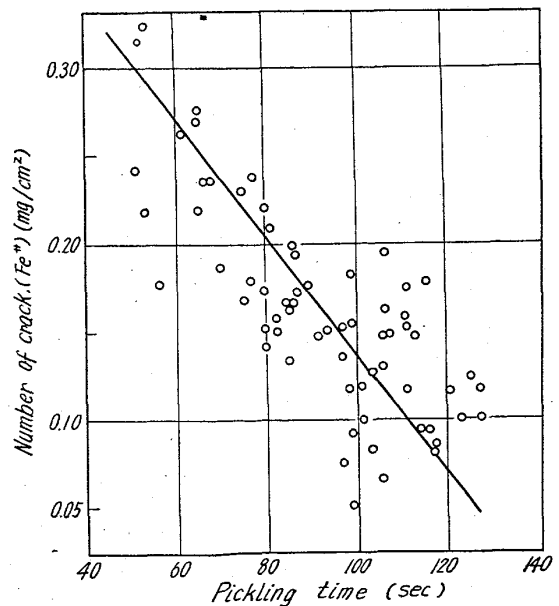


Fig. 2. Relationship between the number of crack and pickling time.

構成による地金～スケール境界面の酸に対する活性化<sup>2)</sup>が十分考えられる。

一方力学的にはウスタイトが存在すると非常に亀裂が入りやすくなると考えられる。すなわち、マグネタイト、ヘマタイトの破断強度はそれぞれ  $4.00 \text{ kg/mm}^2$ ,  $1.00 \text{ kg/mm}^2$  であるのに対し、ウスタイトのそれは  $0.04 \text{ kg/mm}^2$  程度であるといわれており<sup>4)</sup>、しかも常温で存在するウスタイトは過冷却歪を内蔵しているために比較的容易に破壊しやすいと思われる。

このようにウスタイトは化学的および電気化学的には、酸に対する溶解速度が大きく、また力学的には非常に亀裂が入りやすい性質を有していると思われるので、酸洗性には最適のものであるといえよう。

#### (b) マグネタイト (マグネタイト+金属鉄)

マグネタイトの酸洗性に対する影響は明瞭ではないがウスタイトと共存する場合はウスタイトの優れた酸洗性のために、その影響は無視されると思われる。マグネタイトがウスタイトの分解生成物の場合は金属鉄がマグネタイトの結晶粒界に析出しているといわれている<sup>5)</sup>。またマグネタイトは他の酸化物よりも破断強度は強いといわれており、さらに金属鉄と共存すると、ウスタイトよりも多分破壊されにくいと思われる。一方マグネタイトの酸に対する溶解速度はウスタイトとヘマタイトの中間に位するが、金属鉄と共存する場合は多分溶解速度は増すと思われる。

このようにマグネタイトと酸洗性の関係は不明瞭な点が多いが、今後共存する金属鉄の分布状態やその挙動を明らかにする必要がある。

#### (c) ヘマタイト

ヘマタイトはコイルの Edge 部や末端部のスケール最外層にごく薄く存在する。ヘマタイトは酸に対して難溶性のために、スケールの内層にマグネタイトと金属鉄が共存する場合は、この共存層が比較的亀裂が入りにくいと考えられるために、ヘマタイトの化学的溶解速度に酸洗性は非常に影響される。しかし、スケール内層にウスタイトが存在する場合は、ウスタイトが力学的に脆いために亀裂が入りやすいことでヘマタイトの影響は無視されると考えられる。

以上のようにスケールの各組成は酸洗性に非常に大きな役割を有しているが、詳細な点ではまだ不明瞭である。しかしながら熱延鋼板コイルの酸洗性を良くするためには極力ウスタイトの分解反応を抑えるために、 $570^\circ\text{C}$  以上の温度より  $300^\circ\text{C}$  程度までを急冷すべきである。そのような処理によつて、ヘマタイトの生成も抑制されるし、またその影響も無視できて、酸洗性に優れたスケール構造にすることが可能である。

### IV. 結 言

- 1) 通常の熱延コイルの酸洗時間は圧延方向、巾方向ともに大体W字形に変動している。
- 2) スケールの酸洗時間は亀裂量と負の直線関係にある。
- 3) 熱延鋼板コイルの酸洗性を良くするには、捲取り後の冷却速度を大にすることができるだけウスタイトの分解反応を抑制する。
- 4) ウスタイトは酸洗性に非常に良く、徐冷の場合の

ヘマタイトは悪影響を与える。マグネタイトについてははつきりしない。

### 文 献

- 1) 高木: 鉄と鋼, 50 (1964), 4, p. 639
- 2) H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw. 27 (1956), p. 475
- 3) H. J. ENGELL: Z. Physik. Chem. NF. 7 (1956), p. 158
- 4) S. GARBER: Metallurgical Soc. Conf. 6 (1960), p. 41
- 5) G. CHAUDRON, H. FORESTIER: Acad. Sci. 178 (1924), p. 2173

6217.024.4 669.10-122.2-4/5

1538.247

### (190) 帯鋼の洗滌効果におよぼす消磁の影響について

東洋鋼板, 下松工場 No. 64352

鈴木桂一・〇四浦順一郎

### Influence of Demagnetization on the Cleaning Effect of Steel Strips.

Keiichi SUZUKI and Junichirō YOURA

#### I. 緒 言

薄鋼板の製造工程中冷間圧延では圧延油としてパーム油などを使用しているため、次工程の焼鈍に先立つて、クリーニング作業を行なうが、現行のアルカリ溶液を用いた一般的なクリーニング法には、洗滌効率の面から数種の問題点が見られる。クリーニングタンクの直流電解で走行中の帯鋼が巾方向に帯磁するために、表面に付着した鉄粉の除去が困難で、パスやメッキ工程において表面不良をひき起こす恐れがあることもその一つである。ここではクリーニングタンクの出側に消磁装置を試設し、帯鋼を連続的に消磁し、次段の洗滌装置の効率を上げる方法ならびに試験結果について報告する。

#### II. 消磁原理および装置

強磁性体の消磁には熱消磁と交流消磁の方法がある。本装置はソレノイドコイルによる交流消磁法であり、交流磁界によつて磁化し、その振巾を徐々に減少させて零に近づける方法を用いた。

ソレノイドコイル前後の磁界の強さは、コイルの中央を頂点にして距離  $x$  の関数で減少している。走行中の帯鋼の任意の点を考えると、コイルに近づくときは次第に交流磁束密度が増し、コイルを通過するときその磁束密度は飽和に達している。次に、コイルから遠くの場合はコイルからの距離の関数で磁束密度が次第に減少し、ついに交流磁界の影響を受けなくなつたとき直流磁気はほとんど完全に消去されている。

試設した消磁装置の本体は長さ約 2,000mm, 巾 185mm, 高さ 283mm の大ききでコイルをソレノイド状に 175 回を 5 組巻込み、コイル 5 組を並列接続して交流 60 c/s を流し、帯鋼がコアーとして内部を貫通する磁界能率のよい型に組んでいる。Fig. 1 (a), (b) に本体の正面図および断面図を、Fig. 2 にアルカリ電解クリーニング設備<sup>1)</sup>を示した。Fig. 2 において、巻戻りリール (1) よりほどかれた帯鋼 (2) は Hot caustic dip tank