

技術報告

耐火粉-SiO₂-MnO₂-コロイダルシリカ-粘結剤系
酸化防止剤の特性小田島壽男*・北山 実*²・前田 重義*³Characteristics of an Oxidation Inhibitor Composed of Refractory
Powder-SiO₂-MnO₂-Colloidal Silica-Coking Bond

Hisao ODASHIMA, Minoru KITAYAMA, and Shigeyoshi MAEDA

Synopsis :

Characteristics of a newly developed oxidation inhibitor composed of a refractory powder-SiO₂-MnO₂-colloidal silica-coking bond have been investigated.

The steel coated with the inhibitor shows an excellent antioxidability as compared with non-coated steel at high temperatures from about 1 000 to 1 250°C.

The inhibitor can be easily applied to the surface of ordinary steel slab by spraying in production line.

The production test also shows that the inhibitor film on the heated slab can be removed completely by subsequent scale breaker and that the steel sheets after hot rolling have a surface without defects.

In addition, a high degree of production yield of the rolled sheets has been obtained because of the minimum scale loss.

Antioxidation effect of the inhibitor has been found to depend on the formation of eutectic material that effectively reduces the oxygen diffusion from atmosphere.

1. 結 言

一般に鋼材は鋼片(鋳片)→加熱炉加熱→圧延→製品の工程を通つて製造される。ここで、加熱炉では高温で長時間加熱されるため加熱中に多量のスケールが生じ、歩留りが著しく低下することが省資源の観点から大きな問題となつている。また、鋼種によつては加熱時に剝離しにくいスケールが生じるため、熱間圧延時にかみこんで表面疵を形成し、製品価値を低下させる。こうしたスケールの発生及びそれに起因する弊害を防止する方法として加熱炉装入前に鋼片(鋳片)に酸化防止剤を塗布して加熱する方法が考えられる。

酸化防止剤の開発にあつて防止剤に要求される諸性質として次のような項目をあげることができる。

- ① 安価なこと。
- ② 無公害であること。
- ③ 塗布-乾燥などの作業が容易であること。
- ④ 高温域で優れた酸化防止効果を有すること。
- ⑤ 熱間圧延時に酸化防止剤が 100% 剝離すること。

ここで熱間圧延時に酸化防止剤が残存すると、かみこんでいわゆるれんが疵やあばた疵の原因となるため、生

産ラインの熱延工程で酸化防止剤を適用する場合、特に⑤の性質は必須条件となる。

これに対し、すでに多くの酸化防止剤が研究開発されている^{1)~4)}。しかし、上記①~⑤の性質を同時に満足する酸化防止剤は従来きわめてまれである。

筆者らは多くの検討を重ねた結果、耐火粉-SiO₂-MnO₂-コロイダルシリカ-水溶性樹脂からなる酸化防止剤が①~⑤の性質を同時に満足することを見いだした⁵⁾。本報告では、この酸化防止剤(上記系による酸化防止剤を本報告では MnO₂ 系酸化防止剤と呼ぶことにする)の特性を明らかにするとともに、高温域での被膜挙動を解析し、酸化防止機構について考察した。

2. 実験方法

2.1 基礎実験による酸化防止能の確認

板厚 10 mm の熱延鋼板を 100×100 mm の大きさに切断後、酸化防止剤を塗布し加熱後試料の重量減を求めて防止能を測定した。

試料の化学組成: Table 1 のとおりである。

酸化防止剤組成:

シャモット (3Al₂O₃·2SiO₂) 100 (重量部)

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 11 月 24 日受付 (Received Nov. 24, 1982)

* 新日本製鉄(株)広畑技術研究所 (Hirohata Technical Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

*² 新日本製鉄(株)第二技術研究所 (R & D Laboratories-II, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)第一技術研究所 工博 (R & D Laboratories-I, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of specimens. (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
40(kgf/mm ²)	0.18	0.05	0.64	0.007	0.019	0.01	0.018	0.018
50(kgf/mm ²)	0.16	0.43	1.35	0.027	0.016	0.03	0.015	0.028

SiO₂(無水けい酸) 100 (重量部)
 MnO₂ 5~10 (重量部)
 コロイダルシリカ (固形分) 6 (重量部)
 ポリアクリル酸ソーダ (固形分) 3 (重量部)
 H₂O 80 (重量部)

塗布量: 0.5~4.0 kg/m² (固形分)

塗布方法: スプレー塗布

乾燥: 自然放置乾燥

加熱: シリコニット電気炉

雰囲気: 静止大気雰囲気

酸化防止能の測定: あらかじめ試料の重量を求め、その上に酸化防止剤を塗布して加熱後、防止剤及びスケールを除去し、重量の差を測定して防止能を求めた。スケールの除去方法としてはケレンハンマーで大部分のスケールを除去後 5% HCl 液中で電流密度 $D_k = 1.0 \text{ A/dm}^2$ で陰極電解を行った。

2.2 基礎実験による被膜の剥離性の確認

鋼材に酸化防止剤を塗布し、加熱後高圧水をかけ被膜の剥離性を調べた。実験は次の条件で行った。①試料: 鋼材は 40 kgf/mm² 鋼で組成は Table 1 と同じであり、試料の大きさは 100×200×400 mm である。②剥離性テスト: 加熱炉から抽出後 10~150 kgf/cm² の高圧水を 2~3 s スプレーし、スプレー後の被膜の残存面積を測定し、剥離率を%で表示した。

2.3 生産材による特性の確認

あらかじめ秤量したスラブに酸化防止剤を塗布し、加熱-圧延後製品の重量を測定し、スラブとの重量差から歩留り (酸化防止能) を求めた。加熱-圧延の際、裸材 (無処理材) を処理材と常時ペアで装入し比較材とした。使用したスラブの組成は Table 1 と同様である。スケールブレーカー (RSB) 通過時点のスラブの表面を観察し、生産ラインにおける熱間圧延時での酸化防止剤の剥離性について調べた。また、製品について酸化防止剤の残存の有無及び表面疵の挙動についても調査した。スケールによる表面疵の発生割合は (疵発生枚数/処理枚数) × 100 (%) で評価した。

2.4 酸化防止剤被膜の挙動解析

2.4.1 熱分析および重量変化の測定

スラリー状の酸化防止剤を乾燥し、粉末にして示差熱天秤の試料とした。測定には理学電機製示差熱分析装置

を用いた。測定条件は①試料採取量: 12 mg, ②標準試料: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ③雰囲気: 大気雰囲気, ④加熱速度: 10 °C/min, ⑤感度: TGA, 10 mg, DTA, $\pm 100 \mu\text{V}$, ⑥チャートスピード: 5 mm/min である。

2.4.2 熱膨張率の測定

次の条件で酸化防止剤の熱膨張率を測定した。①昇温速度: 4 °C/min, ②測定温度域: 常温~1300 °C, ③試料保持: MgO

2.4.3 外観観察

ライツ高温顕微鏡を用い昇温時における被膜 (酸化防止剤) の外観観察及び軟化点の測定を行った。測定条件は①昇温速度: 10 °C/min, ②雰囲気: 大気雰囲気, ③測定温度域: 常温~1600 °C である。

2.4.4 荷重軟化点の測定

次の条件で荷重軟化点を測定した。①荷重: 2 kgf/cm², ②昇温速度: 10 °C/min

2.4.5 高温X線回折

高温X線回折により高温域における被膜の挙動を調査した。測定条件は①測定温度: 常温~1300 °C, ②雰囲気: 大気雰囲気, ③試料保持: MgO, ④昇温速度: 4 °C/min, ⑤X線回折条件: CuK α , 35 kV, 12 mA である。

2.4.6 加熱時の被膜の断面観察

40 kgf/mm² 鋼に酸化防止剤を塗布し、乾燥後 10 °C/min で昇温し、1200 °C に到達した時点でさらに 60 min 均熱加熱を行った。各温度に到達した時点で試料を回収し、被膜の断面写真観察を行った。

2.4.7 加熱時の被膜のX線回折

2.4.6 で回収した被膜を乳鉢ですりつぶし、粉末にしてX線回折を行った。X線回折条件は CuK α , 35 kV, 20 mA である。

2.4.8 EPMA 解析

2.4.6 で回収した被膜の断面を研磨し、膜厚方向に走査して各元素の分布状態を調べた。

3. 実験結果及び考察

3.1 基礎実験による酸化防止能の確認

40 kgf/mm² 鋼における MnO₂ 系酸化防止剤の塗布量と防止能の関係を Fig. 1 に示す。1250 °C × 4 h 加熱の条件では裸材におけるスケールの発生による鉄減量は

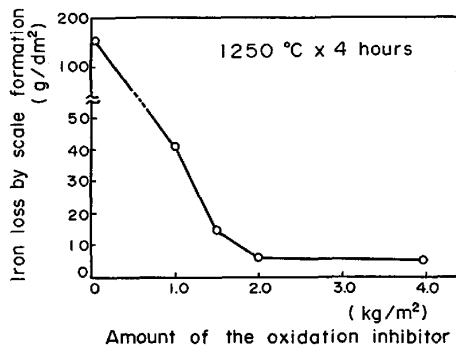


Fig. 1. Effect of the amount of the oxidation inhibitor on iron loss by scale formation.

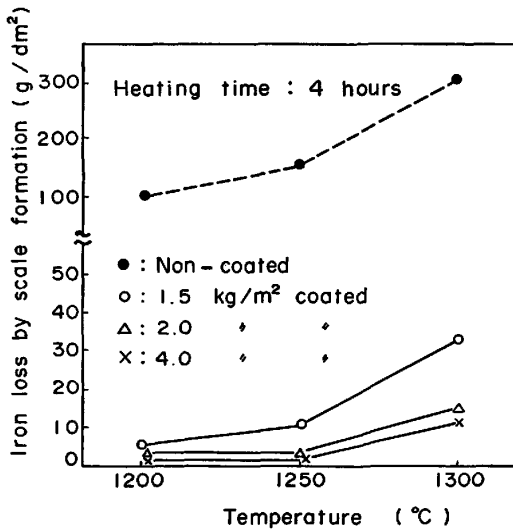


Fig. 2. Effect of the amount of the oxidation inhibitor and the heating temperature on iron loss by scale formation.

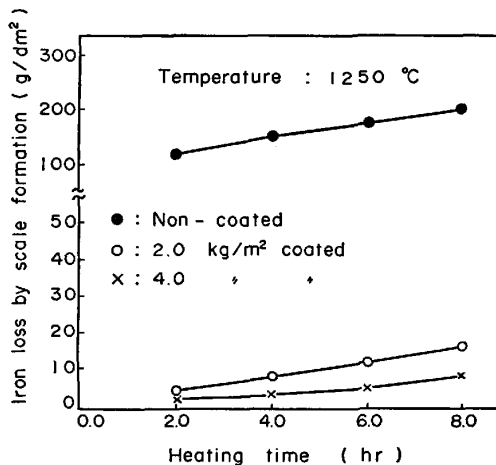


Fig. 3. Effect of heating time on iron loss by scale formation.

150 g/dm² であるが、MnO₂ 系酸化防止剤を塗布すると鉄減量は著しく減少する。塗布量の増加につれて防止能はほぼ直線的に向上するが、2 kg/m² 以上ではほぼ一定となり、裸材と比べスケールの発生による鉄減量を 1/

50 以下に押さえることができる。また、Fig. 2 に示すように加熱温度が高くなると防止能はやや低下する傾向を示し、特に 1250°C 以上の高温域ではこの傾向は強くなる。加熱時間と防止能の関係を Fig. 3 に示す。2 kg/m² 以上では加熱時間が長くなるにつれ、防止能は徐々に低下するもののほぼ安定した結果を示す。

次に MnO₂ 系酸化防止剤の加熱直後の被膜の剝離性について調べた。生産ラインにおける熱延工程で酸化防止剤を適用する場合、被膜の剝離性はきわめて重要で、防止剤が残存すると製品価値を低下させる。したがって酸化防止剤は熱延工程の途中、特に RSB 通過時点で 100% 剝離することが望ましい。これに対し、MnO₂ 系酸化防止剤の剝離性は良好で 30 kgf/cm² 以上の高圧水で 100% 剝離する。通常の生産ラインでのデスクレーンングのスプレー水圧は 70 ~ 150 kgf/cm² であることから MnO₂ 系酸化防止剤の剝離性は問題ないものと思われる。

3.2 生産ラインにおける特性の確認

40 kgf/mm² 鋼, 50 kgf/mm² 鋼を対象として種々の形状の厚板用スラブに MnO₂ 系酸化防止剤を全面(スラブの上, 下, 側面)に塗布し、生産ライン(新日鉄広畑製鉄所厚板工場)で確認実験を行った。まず、スラブの上面に塗布し、乾燥後反転して裏面及び側面に塗布した。塗布はスプレー方式による自動塗装機で行った。乾燥は 50~60°C の温風が発生するバッチ式乾燥炉を用いた。MnO₂ 系酸化防止剤は粘結剤として低粘度の水溶性樹脂(ポリアクリル酸ソーダ)を用い、かつ、含水量も 35% 程度であるため、比較的短時間で乾燥させることができ、作業性は良好であった。処理後、スラブはマグネットあるいはワイヤーでつりテーブルロールにのせて移動し、プッシャー式加熱炉に装入した。これら作業時に被膜が剝離する形跡はほとんど認められず、被膜のスラブへの密着力は良好であった。加熱後 RSB 通過直後の外観写真を Photo. 1 に示す。MnO₂ 系酸化防止剤の熱間圧延時での被膜の剝離性は良好で、塗布量のいかんにかかわらず RSB 通過時点で 100% 剝離した。したがって、その後の圧延工程で酸化防止剤がかみこんでれんが疵、あばた疵などをつくるという弊害はまったく生じなかつた。次に 40 kgf/mm² 鋼, 50 kgf/mm² 鋼に MnO₂ 系酸化防止剤を適用した場合の歩留りの結果を Fig. 4 に示す。裸材のスケールロスによる歩留りの低下は 40 kgf/mm² 鋼, 50 kgf/mm² 鋼それぞれ平均 0.65 及び 0.70% であるが、処理材の歩留りの低下は 0.1% 以下で、MnO₂ 系酸化防止剤を処理することにより、それぞれ平均 0.55%, 0.60% 歩留りが向上した。

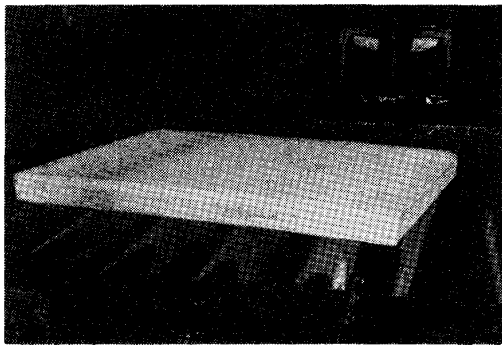


Photo. 1. The appearance of slab passing through the scale breaker.

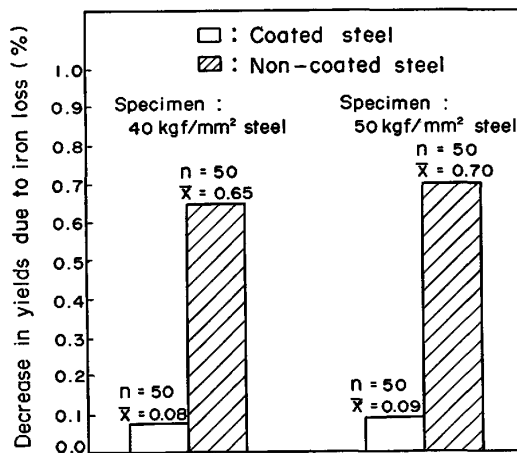


Fig. 4. The decrease in yields of 40kgf/mm² and 50kgf/mm² steel after hot rolling.

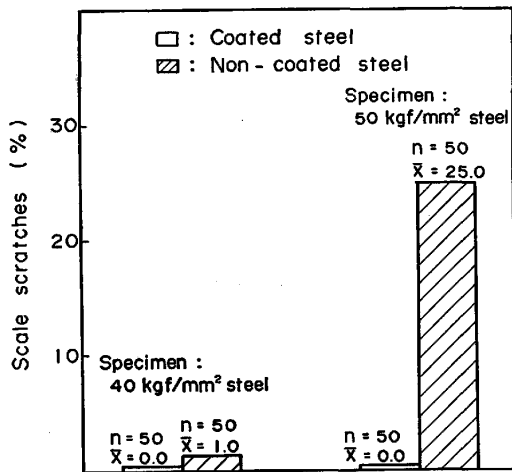


Fig. 5. Scale scratches on 40 kgf/mm² and 50 kgf/mm² steel after hot rolling.

次に製品における表面疵の発生割合を Fig. 5 に示す。スケール及び酸化防止剤残存による表面疵を主体に調査した。検査基準は製品をショット後疵観察を行い製品の表、裏面に疵が一か所以上認められた場合、疵製品としてカウントした。また、0.05 mm 以上の深さのものを疵とした。40 kgf/mm² 鋼では裸材（比較材）にお

るスケールによる表面疵の発生割合は 1% 前後であるが、MnO₂ 系酸化防止剤を塗布すると皆無になった。また、処理材は酸化防止剤残存によるれんが疵、あばた疵なども皆無であった。50 kgf/mm² 鋼では裸材におけるスケールによる表面疵はきわめて多く 25% ほどに達する。これは強度を高めるために Si, Mn などの合金元素を増量し、かつ、40 kgf/mm² 鋼に比べやや高温で加熱するため、加熱時に特に Si が酸化され無定形の SiO₂ や 2FeO·SiO₂ などの低融点化合物がスケール中、特にスケールと母材との界面近傍に濃縮した状態で形成され^{6)~9)}、それによつてスケールの剝離が阻害されるためである。これに対し、MnO₂ 系酸化防止剤で処理するとスケールの発生及び無定形の SiO₂ や 2FeO·SiO₂ などの形成が著しく押さえられるため、40 kgf/mm² 鋼の場合と同様スケール疵は皆無であった。また、酸化防止剤残存によるれんが疵、あばた疵なども皆無であった。

3.3 酸化防止能の解析

3.3.1 酸化防止剤の物性

MnO₂ 系酸化防止剤の熱膨張率を Fig. 6 に示す。熱膨張率は 700~800°C まではほぼ一定で炭素鋼の膨張率に近い値を示すが、800~1100°C で膨張が止まり、1100°C 以上では逆に収縮が始まる。800~1100°C の間で膨

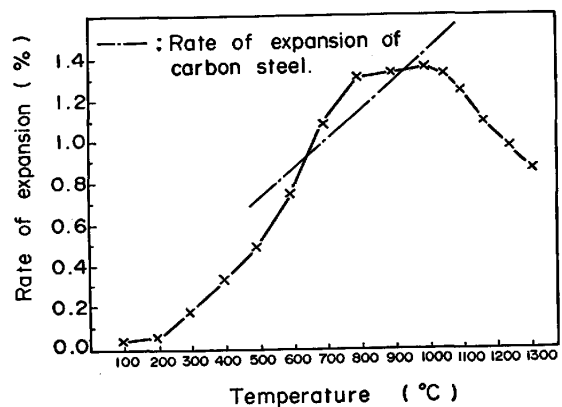


Fig. 6. The rate of expansion of the oxidation inhibitor.

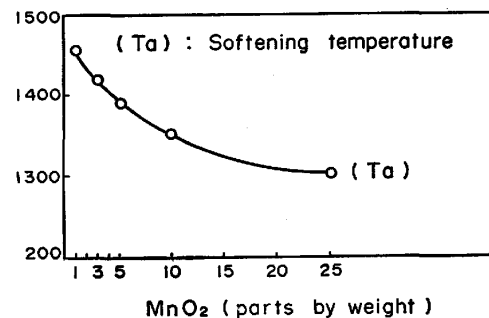


Fig. 7. The variation of the softening temperature with addition of MnO₂.

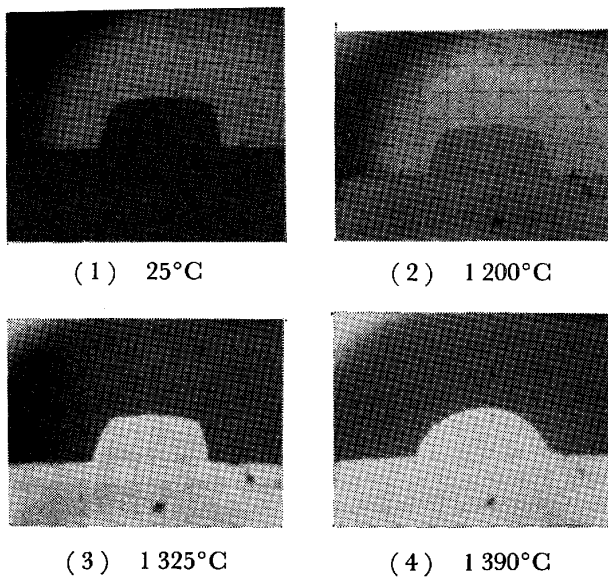


Photo. 2. The change in appearance of the film of the oxidation inhibitor on steel by heating.

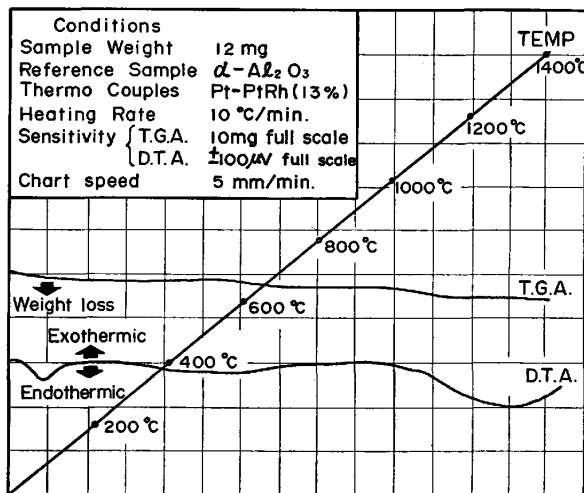


Fig. 8. TGA and DTA curves of the oxidation inhibitor.

張率がゼロに近くなるのは被膜中の SiO_2 粒子が半無定形化 (ガラス状) して結合しつつある状態に対応するものと思われる。1100°C 以上で膨張率が負になるが、Fig. 7 から明らかなように、 MnO_2 の添加量が増すと被膜の軟化点が低下することから、これは MnO_2 との共融混合物 (低融点) が生成し、この液体物質が徐々に濃度を増している状態に対応するものと思われる。

3.3.2 昇温時における被膜の外観、重量増減及び吸・発熱反応

MnO_2 系酸化防止剤を鋼材表面に置いた場合の昇温時における高温顕微鏡写真の例を Photo. 2 に示す。1200°C 前後までは外観はほとんどそのままであるが、1390°C になると明確に形状の変化が認められる。次に被膜

の昇温時における重量の増減及び吸・発熱反応の状態を Fig. 8 に示す。昇温にしたがって粘結剤のポリアクリル酸ソーダが徐々に分解して 600°C 付近で消失する。しかし、それと前後してコロイダルシリカが一部焼結するため酸化防止剤は被膜として維持され、かつ、800°C を超えると SiO_2 粒子の半無定形化 (ガラス状) による結合によつてさらに強固な被膜が形成される。したがつて少なくとも通常のスラブの加熱温度域 (1250°C 以下) では全温度域で被膜は安定した状態で存在する。次に 1000°C 前後から一部重量減少が認められるが、それとよく対応して吸熱反応の形跡が認められ、何らかの反応が起こっていることを示唆する。

3.3.3 加熱時の組成の変化 (高温 X 線回折)

被膜の昇温時における組成の変化を高温 X 線回折により調べた。Fig. 9 は X 線ピーク強度 (任意スケール) を縦軸に、加熱温度を横軸にとり加熱により各化合物のピーク強度がどのように変化するかを示したもので、Table 2 はそれらをまとめたものである。ここで α -Cristobalite (Tetragonal system) はシャモット粉に含有されているもので、 α -Quartz (Trigonal system) は SiO_2 (無水けい酸) からのものと思われる。Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) は 1200°C 以上でピーク強度が低下する。 α -

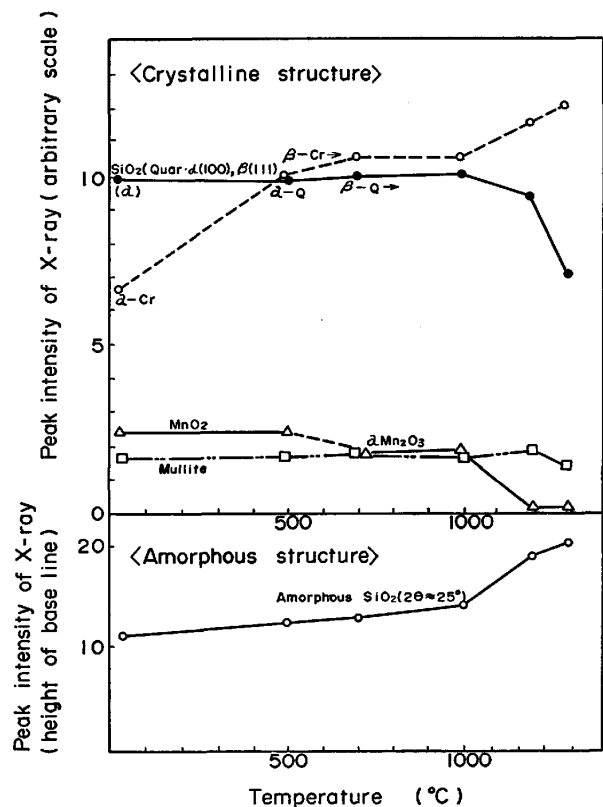
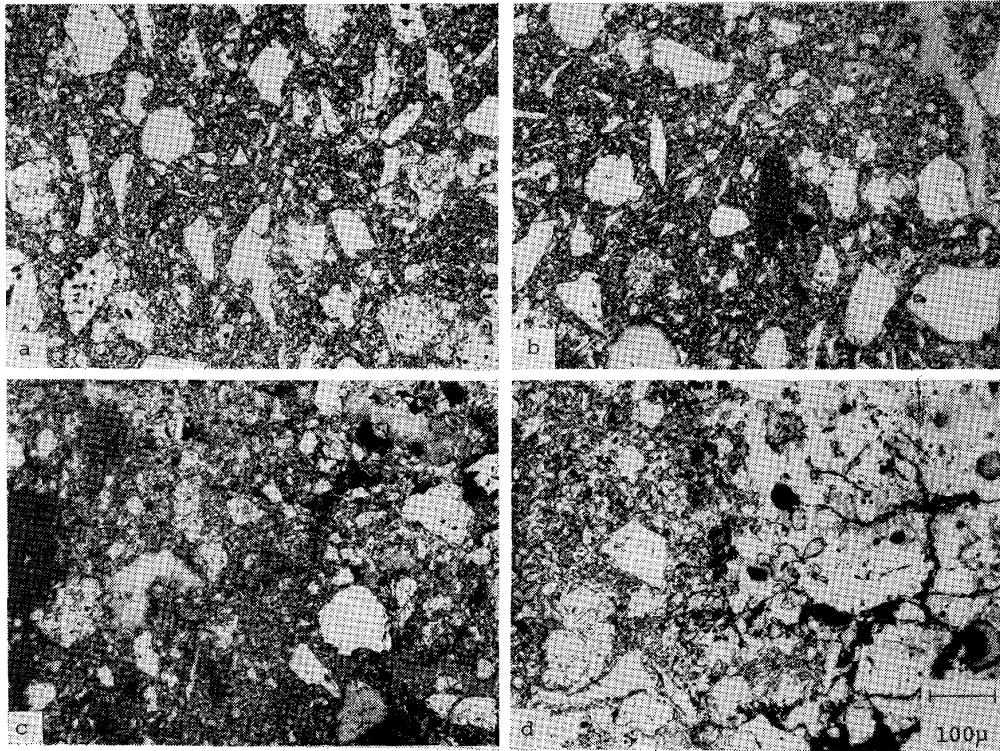


Fig. 9. The variation of the oxidation inhibitor composition with temperature.

Table 2. The change in the oxidation inhibitor composition by heating.

Room temperature	500°C	700°C	1 000°C	1 200°C	1 300°C
Mullite (3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	Mullite	Mullite	Mullite	Mullite	Mullite
α-Cristobalite (SiO ₂)	β-Cristobalite	β-Cristobalite	β-Cristobalite	β-Cristobalite	β-Cristobalite
α-Quartz (SiO ₂)	α-Quartz	β-Quartz	β-Quartz	β-Quartz	β-Quartz
MnO ₂ Amorphous (Silicate-glass)	MnO ₂ Amorphous	α-Mn ₂ O ₂ Amorphous	α-Mn ₂ O ₃ Amorphous	— Amorphous	— Amorphous



(a) 25°C (b) 1000°C (c) 1200°C (d) 1200°C-1.0h
Photo. 3. The section of the film of the oxidation inhibitor at each temperature.

Quartz は 700°C を境に α 型から β 型 (Hexagonal system) へと変態し 1000°C 以上で減少する傾向を示す。α-Cristobalite は 500°C 以上では β 型 (Cubic system) へと変態し、1000°C 以上でピーク強度は増加する傾向にある。また、MnO₂ は 1000°C 前後から減少をはじめ、1200°C 以上では認められなくなる。ここで MnO₂、β-Quartz 及び Mullite の減少と Amorphous SiO₂ の増大とがよく対応していることから、Mn は SiO₂ 及びアルミノ珪酸の無定形化に作用していることが推定される。例えば MnO と SiO₂ とによる 2MnO·SiO₂ の融点は 1160°C 前後であり、MnO、SiO₂、Al₂O₃ の三成分系化合物においても融点は低く、3MnO·Al₂O₃·3SiO₂、2MnO·2Al₂O₃·5SiO₂ の融点も 1160°C である¹⁰⁾。ここで Mn はその濃度が低いので半無定形状態 (ガラス状) の網目の中に部分的に置換固溶した状態として存在し (いわゆる網目修飾剤)、これら被膜の無定形化を促進し、

緻密化して酸素の拡散の遮断に役立つものと思われる。

3.3.4 鋼材上での被膜の挙動

鋼材 (40 kgf/mm² 鋼) 表面に MnO₂ 系酸化防止剤を塗布して加熱した場合の各温度における被膜の断面の状態を Photo. 3 に示す。塗布・乾燥後の被膜の断面は比較的緻密である。昇温時に水分の蒸発、ポリアクリル酸ソーダの分解及びこれらの外部への拡散をともなうが、被膜はもとの状態を維持し、1000°C 前後まではほとんど変化しない。1000°C 以下の比較的低温域では緻密な被膜自身が酸素の拡散を遮断し、酸化防止能を維持するものと思われる。1200°C に到達すると被膜のいたるところに半溶融物質が形成され、1200°C×60 min 均熱するとこれら半溶融物質はさらに拡がり被膜をいつそう緻密化している。また、鋼材に接した側に異種の半溶融物質の層が形成され、1200°C×60 min 均熱するとこ

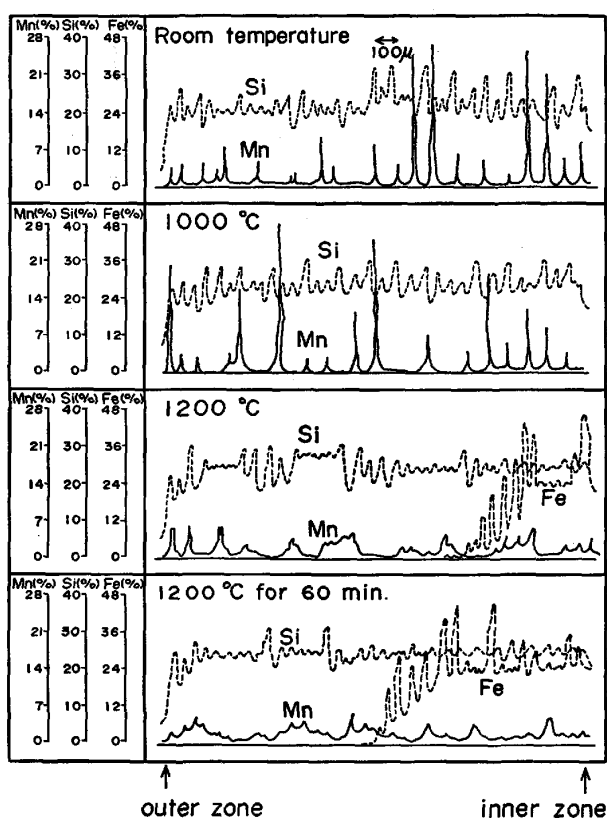


Fig. 10. The change in composition of the film by heating. (EPMA)

れら半溶融化物質の層も厚く発達している。

次に各加熱条件における被膜断面の EPMA による元素分析の結果を Fig. 10 に示す。加熱前の被膜では Mn がほぼ一様に鋭いピークとなつて検出されるが、1200 °C あるいは 1200 °C × 60 min 均熱では Mn のピークは一様に低くなだらかとなる。これは前述したように Mn が被膜の無定形化に作用しているのを裏付けるものである。また、1200 °C に到達すると鋼材側から被膜内に Fe が溶出しているのが認められる。Fe の多くは FeO, Fe₂O₃, 2FeO·SiO₂, Al₂O₃·FeO として存在するものと思われる (X線回折により検出)。

4. 結 言

MnO₂ 系酸化防止剤の特性を調査し、また、被膜の防

止機構の解明を行つた結果、次の結論を得た。

(1) MnO₂ 系酸化防止剤は通常の鋼材の製造における加熱条件 (1000~1250 °C × 数時間加熱) では、優れた酸化防止能を発揮し、裸材と比べスケールの発生による鉄減量をほぼ 1/50 以下に押さえることができる。また、本酸化防止剤の被膜の剝離性は良好で、30 kgf/cm² 以上の高压水で 100% 剝離する。

(2) 生産ラインで確認した結果、40 kgf/mm² 鋼、50 kgf/mm² 鋼いずれにおいてもスケールの発生を大部分押さえ、大幅に歩留りを向上できる。また、製品におけるスケールによる表面疵は本酸化防止剤で処理することにより皆無になる。また、本酸化防止剤の熱間圧延時の被膜の剝離性は良好でスケールブレーカー通過時点で 100% 剝離し、製品段階での残存の形跡は皆無である。

(3) MnO₂ 系酸化防止剤で処理した場合、形成された被膜は比較的緻密で低温域ではそれ自身酸素の拡散を遮断する。800 °C を超えると被膜中の SiO₂ 粒子の半無定形化 (ガラス状) による結合によつて被膜はさらに緻密化され、酸素の侵入を遮断するとともに強固なものになる。1100 °C 以上になると MnO₂ によつて低融点の共融混合物が生成し、被膜の無定形化を促進し、緻密化は一段と向上して優れた酸化防止能を発揮する。

文 献

- 1) 特開 50-3931
- 2) 特開 51-8913
- 3) BS 1082605
- 4) US 3459602
- 5) 特公 55-048571
- 6) 相山正孝: 金属材料の加熱と酸化 (1964), p.113 [誠文堂新光社]
- 7) 荒木 透, 森岡 進, 久松敬弘, 笛木和雄, 下平三郎, 大谷南海男: 鉄鋼腐食科学, 鉄鋼工学講座 11 (1972), p. 59 [朝倉書店]
- 8) 相山正孝, 中山忠行: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 534; 24 (1960), p. 370, p. 543
- 9) 中山忠行, 渡辺 靖: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 385
- 10) R. B. SNOW: J. Am. Ceram. Soc., 26 (1943) 1, p. 15