

© 1983 ISIJ

耐火粉-SiO₂-Al-合成雲母-コロイダルシリカ-粘結剤系酸化防止剤の特性

技術報告

小田島壽男*・北山 実**・前田 重義**

Characteristics of an Oxidation Inhibitor Composed of a Refractory Powder-SiO₂-Al-Synthetic Mica-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-Al-synthetic mica-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 1 300°C. The inhibitor can prevent intergranular oxidation and selective oxidation of alloying elements. The inhibitor can be easily applied to the surface of slab by spraying in production line.

The production test also shows that the inhibitor film on the heated slab can be removed completely by the 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.

1. 結 言

一般に鋼材は鋼片（鋳片）を加熱炉で加熱し圧延して製造される。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ため、省資源の観点から大きな問題となつている。また、鋼材には 40 kgf/mm² 鋼に代表される普通鋼のほか、高張力鋼、耐候性鋼、9%Ni 鋼、ステンレス鋼など各種特殊鋼がある。特殊鋼は一般に Ni, Cr, Si, Cu, Mo, Mn, C, V, Sb, Ti, Al, Nb その他多くの元素を目的に応じて添加するが、これら元素のうち特に Ni, Cu, Cr, Si は加熱時に選択酸化をおこし界面に濃縮して剝離しにくい強固なスケールを形成する。したがって、熱間圧延時に高圧水によるデスケールリングを行つても一部残存し、かみこんであばた状の表面疵を形成する。また、これら元素は多くの場合、粒界酸化もおこし圧延時に網割れ状の表面疵が発生する。表面疵は製品価値を低下させるためグラインダーなどにより除去しなければならないが、かなりの費用を必要とする。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が、前記特殊鋼の合金元素

の選択酸化、粒界酸化をも十分押さえるためにはかなり優れた防止能を有する酸化防止剤が要求される。

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が、上記防止能を有する酸化防止剤は従来きわめてまれである^{1)~5)}。

筆者らは前報において耐火粉-SiO₂-MnO₂-コロイダルシリカ-粘結剤系からなる酸化防止剤 (MnO₂ 系酸化防止剤) についてすでに報告した。一般に普通鋼（量産鋼）は鋼材単価が安価なため、スケールの発生による損失も鋼材単位（t）あたりではそれほど大きな額にはならない（例えば鋼片単価 70 000 円/t、スケールの発生による歩留り減少を 0.7% とすると、ほぼ 70 000 円/t × 0.007 = 490 円/t で数百円/t のオーダーである）。したがって、普通鋼ではそれにみあつた低コストの酸化防止剤を用いなければあまりメリットは得られないが、MnO₂ 系酸化防止剤は自身きわめて低コストであるため、普通鋼用酸化防止剤として最適といえる。しかし、反面、前述した合金元素の選択酸化、粒界酸化をかならずしも十分押さえきれないため特殊鋼への適用は一部難点がある。

一方、筆者らは多くの検討を重ねた結果、耐火粉-SiO₂-Al-合成雲母-コロイダルシリカ-粘結剤系からな

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 2 月 16 日受付 (Received Feb. 16, 1983)

* 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)

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

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

酸化防止剤 (本報告ではこれを金属 Al 系酸化防止剤と呼ぶことにする) が, 高温・長時間加熱においても優れた酸化防止能を維持し, かつ, 合金元素の選択酸化, 粒界酸化を十分押さえることができることをみいだした⁶⁾⁷⁾. また, 金属 Al 系酸化防止剤のコストは MnO₂系と比べ割高であるが, 特殊鋼の鋼材単価が高いため十分適用可能であり, 歩留りの向上及び表面疵の低減によつて大きなメリットが生まれることがわかつた.

本報では, この酸化防止剤の特性を明らかにするとともに生産材に適用した場合の結果について報告する.

2. 実験方法

2.1 基礎実験による酸化防止能の確認

10 mm 板厚の熱延鋼板を 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.

試料の化学成分: Table 1 のとおりである.

酸化防止剤組成:

シャモット (3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	100(重量部)
SiO ₂ (無水けい酸)	100(重量部)
Al 粉	120(重量部)
合成雲母 (K _{1/3} ·Mg _{2/3} ·Li _{1/3} (Si ₄ O ₁₂)·F ₂)	5(重量部)
コロイダルシリカ (固形分)	5(重量部)
ポリアクリル酸ソーダ (固形分)	3(重量部)
H ₂ O	160(重量部)

塗布量: 0.3~1.0 kg/m²(固形分)

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V
40(kgf/mm ²)	0.16 ~ 0.19	0.04 ~ 0.06	0.50 ~ 0.70	0.01 ~ 0.02	0.01 ~ 0.02	—	—	—	—	—
50(kgf/mm ²)	0.15 ~ 0.17	0.40 ~ 0.50	1.20 ~ 1.50	0.01 ~ 0.02	0.01 ~ 0.02	—	—	—	—	—
60(kgf/mm ²)	0.09 ~ 0.16	0.15 ~ 0.55	0.90 ~ 1.50	0.01 ~ 0.02	0.01 ~ 0.02	0.20 ~ 0.30	0.40 ~ 0.60	—	0.20 ~ 0.30	0.05 ~ 0.10
80(kgf/mm ²)	0.09 ~ 0.16	0.15 ~ 0.35	0.60 ~ 1.20	0.01 ~ 0.02	0.01 ~ 0.02	0.40 ~ 0.80	0.40 ~ 1.50	0.15 ~ 0.50	0.30 ~ 0.60	0.05 ~ 0.10
CORTEN·O	0.09 ~ 0.12	0.25 ~ 0.75	0.20 ~ 0.50	0.07 ~ 0.15	0.01 ~ 0.02	0.30 ~ 1.25	0.50 ~ 0.65	0.25 ~ 0.55	—	—
9 % Ni	0.04 ~ 0.07	0.15 ~ 0.22	0.40 ~ 0.70	0.001 ~ 0.003	0.001 ~ 0.005	0.04 ~ 0.06	8.90 ~ 9.20	—	—	—
SUS 304 stainless	0.08 ~ 0.04	0.50 ~ 1.00	1.50 ~ 2.00	0.01 ~ 0.02	0.01 ~ 0.02	18.00 ~ 20.00	8.00 ~ 10.50	—	—	—
Hot strip coil.	0.005 ~ 0.015	0.005 ~ 0.015	0.10 ~ 0.30	0.005 ~ 0.015	0.005 ~ 0.015	—	—	—	—	—

塗布方法, 乾燥, 加熱方法, 加熱雰囲気, 酸化防止能の測定方法は前報と同様である.

粒界酸化, 選択酸化の有無の確認: 加熱後試料の断面を顕微鏡観察することにより調査した.

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つた. ①試料の化学成分: Table 1 と同じである. ②試料の大きさ: 100×200×400 mm, ③酸化防止剤塗布量: 0.5 kg/m² (固形分). ④加熱条件: 1250~1300°C×3 h. 剥離性テスト及び評価方法は前報と同様である.

2.3 生産ラインにおける特性の確認

生産材に酸化防止剤を適用した場合, 酸化防止効果 (歩留りの向上) 及びスケールに起因する表面疵がどのようになるか厚板材, 大形材, ホット材について, それぞれ生産ライン (新日鉄・広畑製鉄所・厚板工場, 大形工場, 連続熱延工場) で確認を行つた.

作業工程: 鋼片 (鋳片) → 秤量 → 酸化防止剤塗布 → 乾燥 → 反転 → 酸化防止剤塗布 → 乾燥 → 加熱 → スケールプレーカー (RSB) → 圧延 → 秤量 → (ショット) → 表面疵検査.

鋼片 (鋳片): 1) 厚板用スラブ: 40 kgf/mm² 鋼, 50 kgf/mm² 鋼, 60 kgf/mm² 鋼, CORTEN 鋼 (以上, スケールまま材), 80 kgf/mm² 鋼, 9%Ni 鋼, SUS 304 鋼 (以上, グラインダー手入れ材: スケール除去) を使用した. 2) 大形用鋼片: 40 kgf/mm² 鋼 (スケールまま材), 9%Ni 鋼 (グラインダー手入材) を使用した. 3) ホット用スラブ: ぶりき原板用鋼 (スケールまま材) を使用した. 成分はいずれも Table 1 と同じである.

酸化防止剤: 酸化防止剤の成分は 2.1 と同じである. 塗布量は 0.5 kg/m² とし自動スプレー塗装機で塗布した.

乾燥: いずれもプッシャー式連続加熱炉で行つた.

評価: 1) 歩留り (酸化防止能): 鋼片 (鋳片) の重量から圧延後の製品の重量を差し引きスケール発生による鉄減量を求めて歩留りを計算した. 2) 熱間圧延時の酸化防止剤の剥離性: RSB 通過時点で酸化防止剤の残存状態を観察し評価した. 3) 表面疵: 圧延後の製品について酸化防止剤の残存の有無について調査した. また, 製品をショットし1次及び2次スケールに起因する表面疵の観察を行つた. 表面疵の発生割合は (疵発生枚数/処理枚数) × 100% で評価した. また, 0.05 mm 以上の深さのものを疵とし, これが1か所でも認められた場合疵製品と見なした.

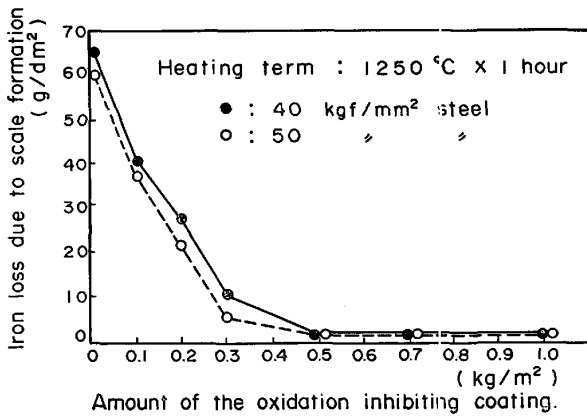


Fig. 1. Effect of the amount of the oxidation inhibiting coating on iron loss due to scale formation.

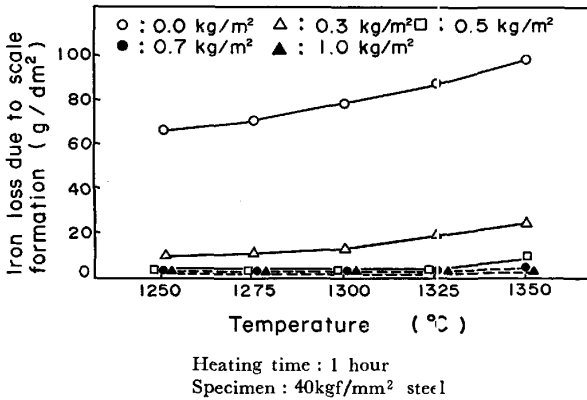


Fig. 2. Effect of the amount of the oxidation inhibiting coating and the heating temperature on iron loss due to scale formation.

3. 実験結果及び考察

3.1 酸化防止能

金属 Al 系酸化防止剤の塗布量と酸化防止能の関係を示す Fig. 1 に示す。1250°C×1h 加熱の条件では裸材(無処理の比較材)の 40 kgf/mm² 鋼, 50 kgf/mm² 鋼におけるスケールの発生による鉄減量は 65 g/dm², 60 g/dm² であるが, 本系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大幅に向上し, 0.5 kg/m² 以上で安定した結果を示し, 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, 塗布量が 0.5 kg/m² 以上確保されれば加熱温度が高くなっても防止能はかなり安定して優れた結果を示す。加熱時間と防止能の関係を Fig. 3 に示す。加熱時間が長くなるにつれ防止能はやや低下する傾向を示すが, 塗布量の増加によりその傾向は小さくなる。次に本系防止剤が特殊鋼をはじめ全鋼種に対し適用できるかどうか検討した。試料は Table 1 に示す成分のものを用いた。酸化防止剤の塗布

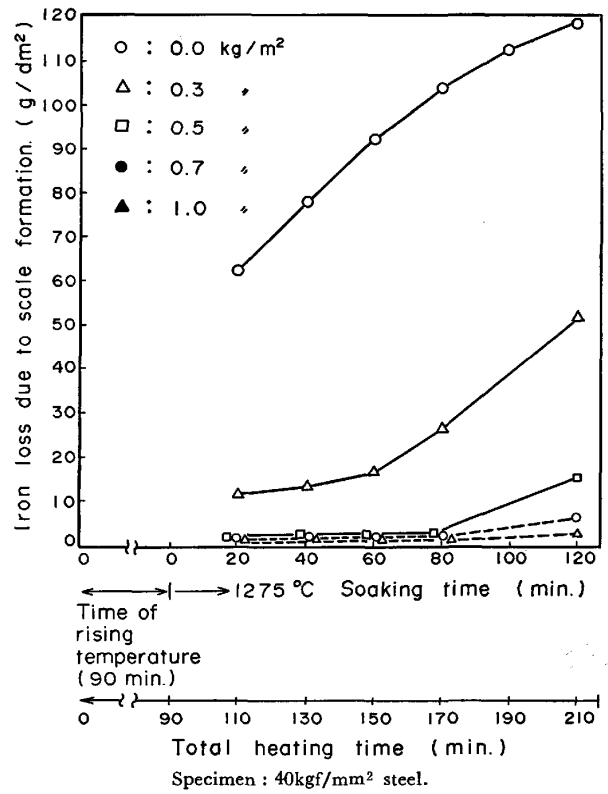


Fig. 3. Effect of the amount of the oxidation inhibiting coating and the heating temperature on iron loss due to scale formation.

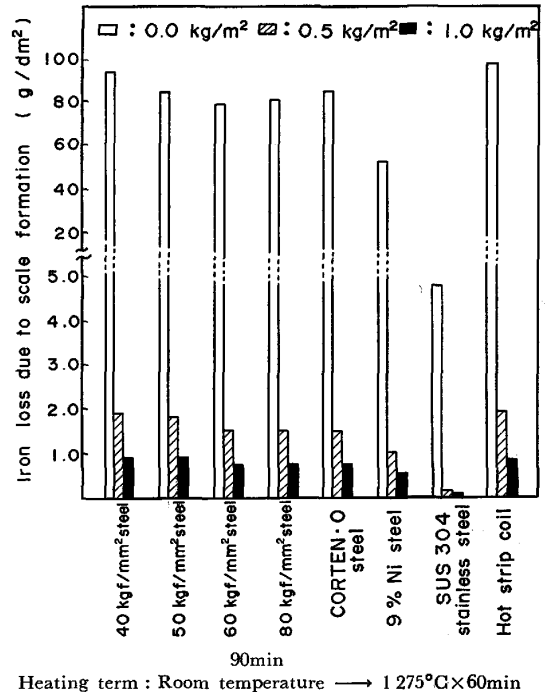
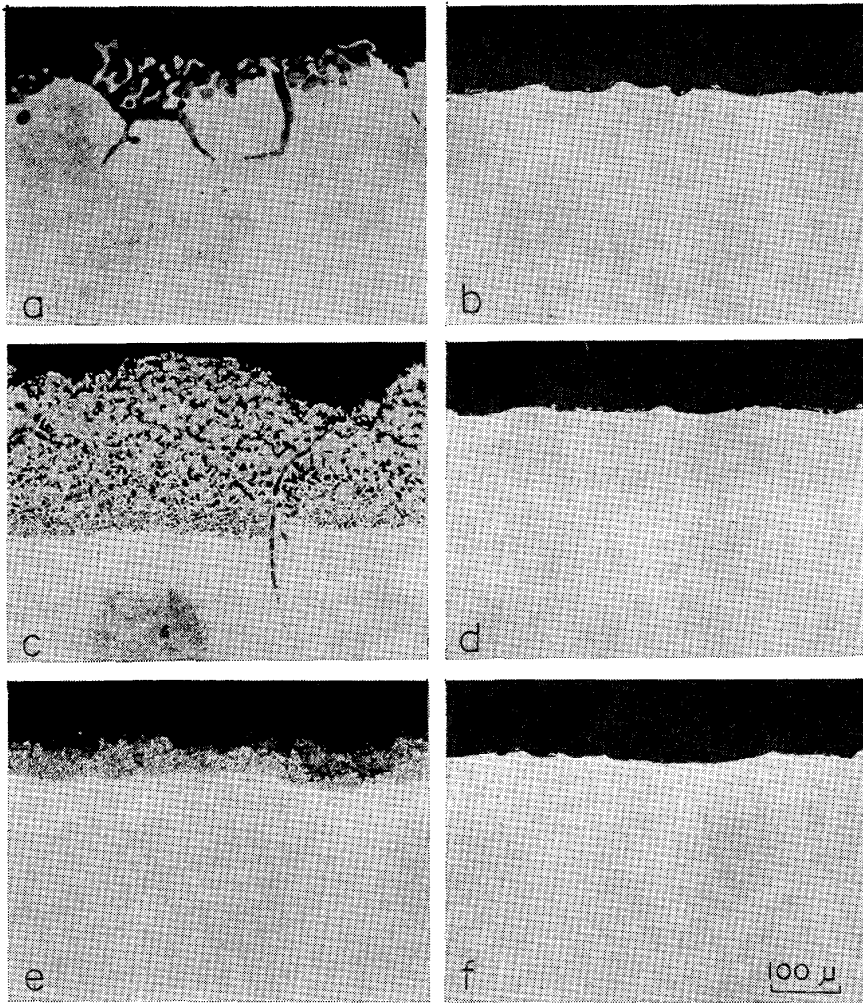


Fig. 4. Effect of the amount of the oxidation inhibiting coating on iron loss due to scale formation.

量は 0.5~1.0 kg/m², 加熱条件は昇温 (90 min) → 1275°C×60 min 均熱 (試料温度) (トータル在炉時間 150 min) とした。各鋼種に本系防止剤を塗布した場合及



90 min
Heating term : Room temp. → 1250°C
×60min.

- a : CORTEN-O steel (0.0kg/m²).
- b : CORTEN-O steel (0.5kg/m²).
- c : 9%Ni steel (0.0kg/m²).
- d : 9%Ni steel (0.5kg/m²).
- e : SUS 304 steel (0.0kg/m²).
- f : SUS 304 steel (0.5kg/m²).

Photo. 1. Cross sectional photographs of CORTEN-0, 9%Ni and SUS 304 steel after heating.

び裸材のスケール発生による鉄減量を Fig. 4 に示す。供試全鋼種において裸材と比べスケールの発生による鉄減量を 0.5 kg/m² 塗布では 1/50 以下に, 1.0 kg/m² 塗布では 1/100 以下に押さえることができる。次に, 各鋼種について加熱時における合金元素の粒界酸化, 選択酸化の有無について調査した。粒界酸化, 選択酸化を最もおこしやすい CORTEN 鋼, 9%Ni 鋼及びタイトなスケールが形成されやすい SUS 304 鋼について, 加熱後の界面近傍における断面の状態を Photo. 1 に示す。CORTEN 鋼及び 9%Ni 鋼の裸材には外層に選択酸化により合金元素がかなり濃縮した剥離しにくいスケールが形成され, 内層には粒界酸化の形跡が認められる。これに対し, 本系防止剤塗布材には選択酸化及び粒界酸化の形跡はまったく認められない。SUS 304 鋼においても裸材では合金元素の濃縮したかなりタイトなスケールが形成されているが, 塗布材ではこれらスケールは認められない。60 kgf/mm² 鋼, 80 kgf/mm² 鋼の場合も同様で塗布材では粒界酸化, 選択酸化の形跡は皆無である。

Pressure of spraying water (kg/cm ²)	10	20	30	40	50	70	100
40 (kgf/mm ²)	×	×~Δ	○	○	○	○	○
50 (kgf/mm ²)	×	×~Δ	○	○	○	○	○
60 (kgf/mm ²)	×	×~Δ	○	○	○	○	○
80 (kgf/mm ²)	×	×	×~Δ	○	○	○	○
CORTEN-O	×	×~Δ	○	○	○	○	○
9 % Ni	×	×	×~Δ	○	○	○	○
SUS304 stainless	×	×	×~Δ	○	○	○	○
Hot strip coil	×	×~Δ	○	○	○	○	○

○: 100%, Δ: 95~100%, ×: 50~95%

Table 2. Exfoliation of the oxidation inhibitor.

3.2 剥離性

熱間圧延時に酸化防止剤が残存すると圧延時にかみこんでいわゆるれんが疵やあばた疵の原因となり製品価値を著しく低下させるため, 生産ラインの熱延工程で酸化防止剤を実用する場合, 酸化防止剤が 100% 剥離することは必須条件で, 特に RSB 通過時点で完全に除去

Slab : Coated 9%Ni steel (0,5kg/m²)

Photo. 2. External appearance of slab passing through scale breaker.

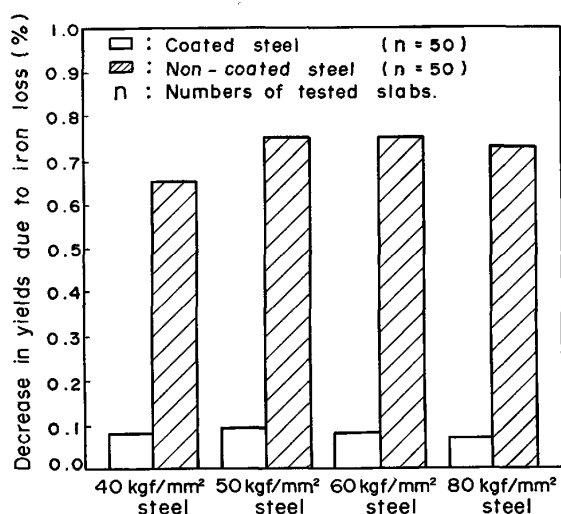


Fig. 5. The decrease in yields of hot rolled steels.

されることが望ましい。金属 Al 系酸化防止剤を塗布した試験片を加熱し、加熱炉から抽出直後に高圧水を 2～3 s スプレーし被膜の剝離性を調べた。結果を Table 2 に示す。表から明らかなように、各鋼種によつて一部異なるものの本系防止剤の剝離性は良好で 30～40 kgf/cm² 以上の高圧水のスプレーで 100% 剝離する。通常の生産ラインでのデスクーリングにおけるスプレー水圧は 70～150 kgf/cm² であるから、本系防止剤の剝離性は問題ないものと思われる。

3.3 生産ラインにおける特性の確認

3.3.1 厚板材への適用

種々の形状の厚板用スラブに金属 Al 系酸化防止剤を全面 (スラブの上, 下, 側面) に 0.5 kg/m² 塗布し、生産ライン (新日鉄・広畑製鉄所・厚板工場) で確認実験を行つた。本系防止剤は短時間で乾燥することができ、作業性は良好であつた。処理後、スラブはマグネットあるいはワイヤーで吊つてテーブルロールにのせ、移動してプッシャー式連続加熱炉に装入した。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、本系防

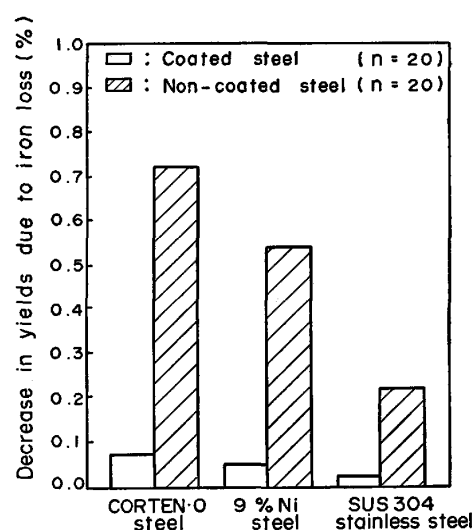


Fig. 6. The decrease in yields of hot rolled steels.

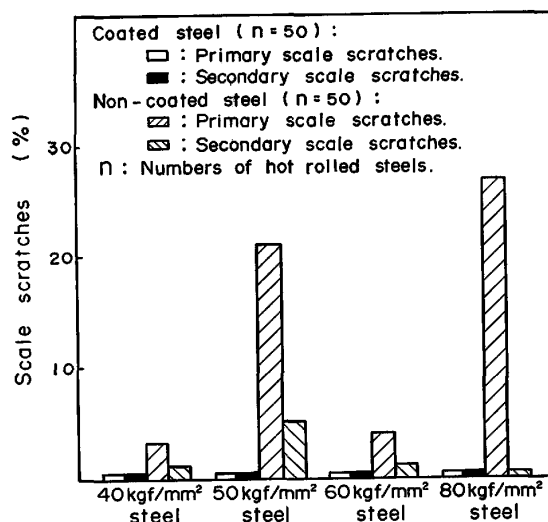
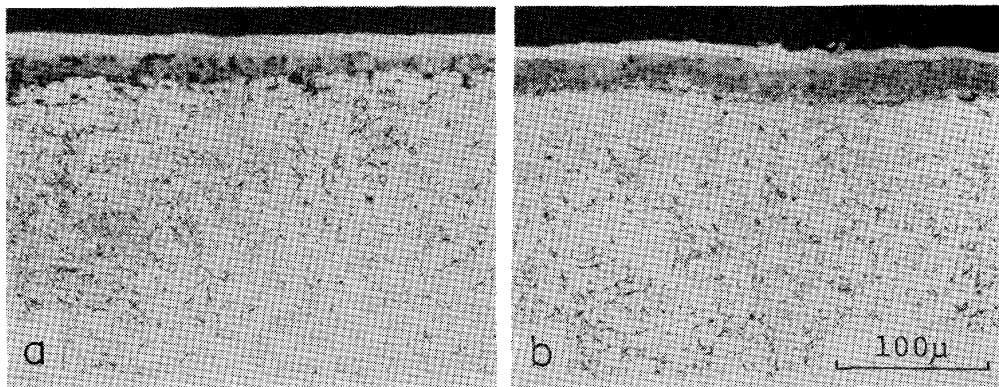


Fig. 7. Scale scratches on steel plates after hot rolling.

止剤被膜のスラブへの密着力は良好であつた。また、同一鋼種、同一形状の裸材を塗布材と常時ペアで装入し比較材とした。各鋼種に応じた加熱条件で加熱後圧延した。9%Ni 鋼の RSB 通過直後の被膜の剝離状況を Photo. 2 に示す。熱間圧延時での本系防止剤の被膜の剝離性は良好で、いずれの鋼種においても RSB 通過時点ですべて 100% 剝離した。40 kgf/mm² 鋼の場合、裸材 (比較材) のスケールロスによる歩留りの減少は 0.65% であるのに対し、塗布材の歩留りの減少は 0.08% で本系防止剤を塗布することにより歩留りを 0.65-0.08=0.57% 向上できた。また、50 kgf/mm² 鋼、60 kgf/mm² 鋼、80 kgf/mm² 鋼、CORTEN 鋼、9%Ni 鋼においても塗布材の歩留りの減少は 0.08% 以下で塗布することにより歩留りはほぼ 0.50～0.67% 向上した。



a : Non-coated steel. b : Coated steel.
Photo. 3. Cross sectional photographs of 9%Ni steel after hot rolling.

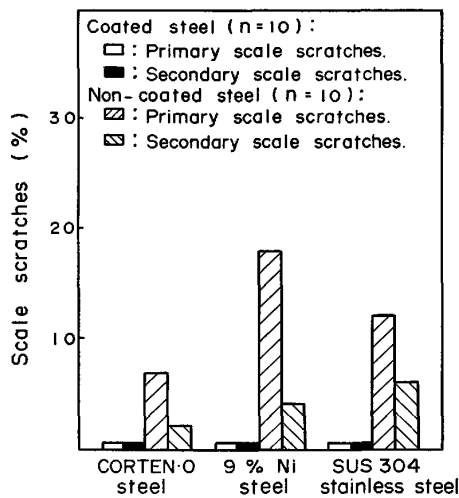


Fig. 8. Scale scratches on steel plates after hot rolling.

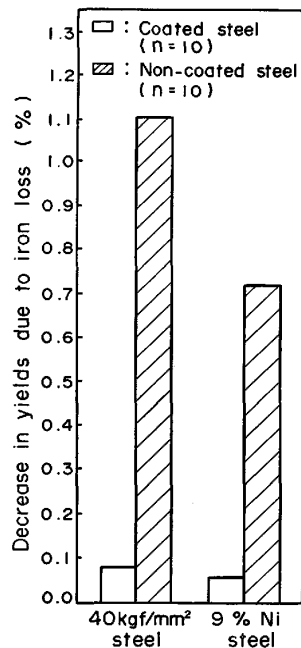


Fig. 9. The decrease in yields of hot rolled

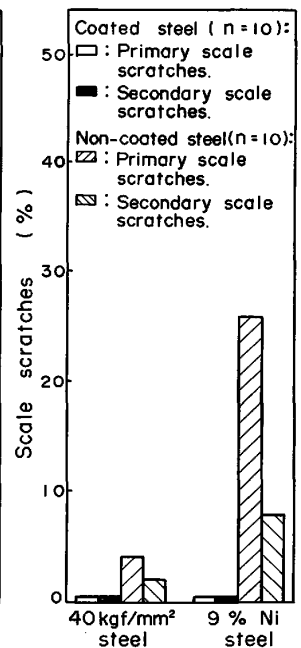


Fig. 10. Scale scratches on steel plates after hot rolling.

SUS 304 鋼については裸材の歩留りの減少が 0.2~0.3 % で塗布材の歩留りの減少は 0.02% 以下であった。(Fig. 5, 6)

次に製品における表面疵の発生割合を Fig. 7, 8 に示す。1次、2次スケール及び酸化防止剤残存に起因する表面疵を主体に調査した。40 kgf/mm² 鋼では裸材における1次及び2次スケールに起因する表面疵の発生割合はそれぞれ 3%, 1% 前後であるが、本系防止剤塗布材ではいずれも皆無であった。50 kgf/mm² 鋼, 60 kgf/mm² 鋼, 80 kgf/mm² 鋼, CORTEN 鋼及び 9% Ni 鋼における裸材の場合の1次スケールに起因する表面疵はそれぞれ 21%, 4%, 26%, 7%, 18%, 2次スケールに起因する表面疵はそれぞれ 5%, 1%, 0%, 2%, 4% 程度であるが本系防止剤を塗布することによりこれら表面疵をいずれも皆無にすることができた。ここで本系防止剤を塗布することにより、1次スケールのみならず2次スケールに起因する表面疵も十分防止できることは興味ある点である。また、Photo. 3 に 9%Ni 鋼

の圧延後の断面写真を示す。裸材の場合は粒界酸化の形跡が認められるが、本系防止剤塗布材ではこれがまったく認められなかった。SUS 304 鋼の場合は、それ自身に耐酸化性があるためスケールの発生量が少ないが、上記低合金鋼と同様に剥離しにくい強固なスケールが形成されるため、かみこみによるあばた疵が生じるが、これらも塗布材では皆無であった。また、いずれの鋼種においても酸化防止剤残存による表面疵は皆無であった。

3.3.2 大形材への適用

40 kgf/mm² 鋼, 9%Ni 鋼用ブルームを対象として本系防止剤を 0.5 kg/m² 塗布し、生産ライン(新日鉄・広畑製鉄所・大形工場)で確認実験を行った。各鋼種に応じた加熱条件で加熱後圧延し、インパートを製造し

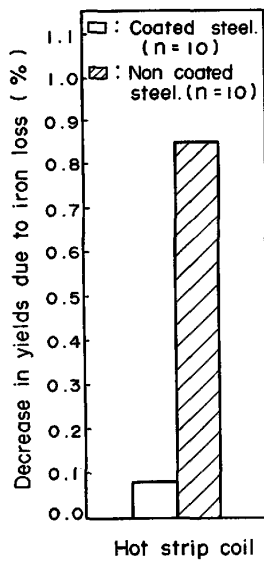


Fig. 11. The decrease in yields of hot rolled steels.

た。生産ラインにおける RSB のスプレー水圧は 70 kgf/cm² であるが、本系防止剤は両鋼種とも 100% 剥離した。また、大形材はスケールロスによる歩留りの低下が大きく、裸材の 40 kgf/mm² 鋼で 1.1%、9%Ni 鋼では 0.72% 程度であったが、本系防止剤を塗布することにより 0.08% 以下に押さえることができた。(Fig. 9)。裸材の 1 次及び 2 次スケールに起因する表面疵もかなり発生し、40 kgf/mm² 鋼の場合それぞれ 4.0%、2.0%、9%Ni 鋼の場合それぞれ 26%、8% であったが、これらについても本系防止剤を塗布することによりいずれも皆無にすることができた。(Fig. 10)。また、酸化防止剤残存による表面疵も皆無であった。

3.3.3 ホット材への適用

ぶりき原板ホット用スラブに本系防止剤を 0.5 kg/m² 塗布し生産ライン(新日鉄・広畑製鉄所・連続熱延工場)で確認実験を行った。ホット材においても本系防止剤の熱間圧延時での剥離性は良好で、RSB 通過時点で 100% 剥離した。スケールの発生による歩留りの低下は裸材ではほぼ 0.85% であるのに対し、本系防止剤

塗布材では 0.08% 以下であった。(Fig. 11)。スケール起因による表面疵はホット材の場合ほとんど発生せず、したがって本系防止剤塗布材においてもこれは当然発生しなかつた。また、酸化防止剤残存による表面疵も厚板、大形の場合と同様まったく生じなかつた。

4. 結 言

金属 Al 系酸化防止剤(耐火粉-SiO₂-Al-合成雲母-コロイダルシリカ-粘結剤系酸化防止剤)の特性を調査し、また、生産ラインで確認した結果次の結論を得た。

本系防止剤は通常の鋼材の製造における加熱条件(1000~1300°C×数h加熱)では、40 kgf/mm² 鋼、50 kgf/mm² 鋼、60 kgf/mm² 鋼、80 kgf/mm² 鋼、CORT-EN 鋼、9%Ni 鋼、SUS 304 鋼、冷延用ホット材などいずれの鋼種においても優れた酸化防止能を発揮し、0.5 kg/m² 及び 1.0 kg/m² 塗布することによりスケールの発生による鉄減量を裸材と比べそれぞれ 1/50、1/100 以下に押さえることができた。また、Ni、Cu、Si、Cr などの合金元素の粒界酸化、選択酸化をも十分防止することができた。厚板工場、大形工場、連続熱延工場などの生産ラインで確認した結果、本系防止剤は普通鋼、特殊鋼など全鋼種に適用可能であり、スケールの発生を大部分押さえ大幅に歩留りを向上するとともに、製品における 1 次及び 2 次スケールに起因する表面疵を皆無にすることができた。また、本系防止剤の熱間圧延時での被膜の剥離性は良好で、RSB 通過時点で 100% 剥離し、製品段階での残存の形跡は皆無であった。

文 献

- 1) 特開 50-134909
- 2) 特開 51-5217
- 3) 特開 51-70111
- 4) BS 1082605
- 5) US 3459602
- 6) 特公昭 55-038408
- 7) 特公昭 56-026693