

© 1984 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酸化防止機構

論文

小田島壽男*・北山 實*²・前田 重義*³Antioxidation Mechanism of an Oxidation Inhibitor Composed of Refractory Powder-SiO₂-Al-Synthetic Mica-Colloidal Silica-Coking Bond

Hisao ODASHIMA, Minoru KITAYAMA, and Shigeyoshi MAEDA

Synopsis:

Antioxidation mechanism of a newly developed oxidation inhibitor composed of a refractory powder-SiO₂-aluminum-synthetic mica-colloidal silica-coking bond has been investigated.

During heating, the metallic silicon is formed after the reduction by the metallic aluminum of both mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) containing in refractory powder and SiO₂. This is oxidized again so as to change gradually to protective amorphous SiO₂ layer which acts as an excellent diffusion barrier to oxygen from atmosphere. Aluminum, in turn, is oxidized to form the protective films composed of α-Al₂O₃ and FeO·Al₂O₃. In addition, a spinel (FeO·Al₂O₃) prevents effectively the formation of low melting fayalite (2FeO·SiO₂), and consequently the protective films remain stable even after prolonged heating at high temperatures.

On the other hand, a lot of pores are formed by the volume reduction due to the melting of aluminum, the oxidation of aluminum and the reduction of SiO₂, by which the diffusion of Fe²⁺ and O²⁻ is effectively inhibited.

1. 結 言

前報¹⁾において耐火粉-SiO₂-Al-合成雲母-コロイダルシリカ-粘結剤系(本報ではこれら系からなる酸化防止剤を金属 Al 系酸化防止剤と呼ぶことにする)からなる酸化防止剤がきわめて優れた酸化防止能を有し、鋼材の製造にあたり加熱炉装入前に鋼片(鋳片)に塗布して加熱するとスケールの発生を大部分押え、大幅に歩留りを向上するとともに、各種特殊鋼に含まれている Ni, Cu, Cr, Si などの合金元素の粒界酸化、選択酸化を十分押さえ、圧延後製品における一次及び二次スケールに起因する表面疵を皆無にすることができ、特殊鋼をはじめいづれの鋼種にも適用可能であることをすでに報告した。

本報では、これら金属 Al 系酸化防止剤の加熱時の被膜の状態について調査し、酸化防止機構について解析した結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 供試剤の化学組成

次の組成からなる金属 Al 系酸化防止剤を作製し測定

に供した。

シャモット (3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	100(重量部)
無水ケイ酸 (SiO ₂)	100(重量部)
Al 粉	120(重量部)
合成雲母 (K _{1/3} ·Mg _{2.2/3} ·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)

2.2 示差熱天秤による熱分析

スラリー状の酸化防止剤を乾燥し、粉末にして熱分析の試料とした。測定には理学電機製示差熱天秤を用いた。測定条件は①試料採取量: 12 mg, ②標準試料: α-Al₂O₃, ③雰囲気: 大気雰囲気, ④加熱速度: 10°C/min, ④感度(フルスケール): TGA, 10 mg, DTA, ±100 μV, ⑤チャートスピード: 5 mm/min である。

2.3 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試料サイズ: Fig. 1 に示す試料を作製し測定に供した。②昇温速度: 4°C/min, ③測定温度域: 常温 ~ 1300°C, ④試料保持: MgO, ⑤測定方法: 昇温時における試料の

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 7 月 20 日受付 (Received July 20, 1983)

* 新日本製鉄(株)広畑技術研究所 (Hirohata Technical Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 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.)

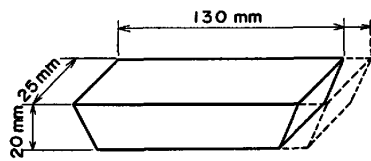


Fig. 1. Shape and dimension of sample for measurement of rate of expansion.

寸法変化量をカセットメーターで測定し膨張量を求めた (Fig. 1 参照).

2.4 外観観察

ライツ高温顕微鏡を用い昇温時における試料 (酸化防止剤) の外観観察を行った. 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.

2.5 高温 X 線回折

高温 X 線回折により昇温時の化学組成の変化を調べた. 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, ⑤ X 線回折条件: CuK α , 35 kV, 12 mA である.

2.6 加熱後の被膜の断面観察

Table 1 に示す組成の 40 kgf/mm² 級鋼, 50 kgf/mm² 級鋼に金属 Al 系酸化防止剤を塗布し, 乾燥後 10°C/min で昇温し, 1275°C に到達した時点でさらに 60 min 均熱を行った. 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.

2.7 加熱後の被膜の X 線回折

2.6 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 CoK α , 35 kV, 20 mA である.

2.8 加熱後の被膜断面の EPMA 解析

2.6 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

3.1 熱膨張率

金属 Al 系酸化防止剤の熱膨張率を Fig. 2 に示す. 低温域では本系酸化防止剤の熱膨張率は γ -Fe よりやや大きい値を示すが, 900°C 付近で不可逆的变化を示し膨張率は急激に増加する. これは加熱により粉末が組成変化 (化学反応) をおこすため, Al の溶融 (一般に

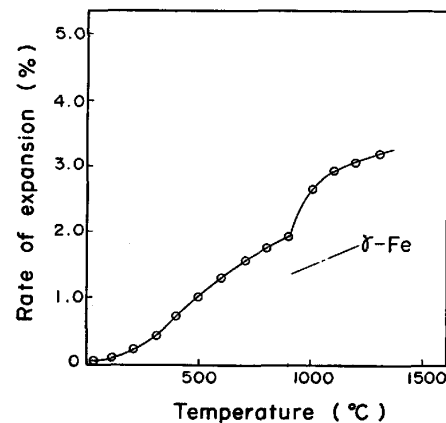


Fig. 2. Rate of expansion of oxidation inhibitor.

液体の膨張率は固体のそれより一桁大きい) によるものと思われる. 次に昇温時における酸化防止剤試料の高温顕微鏡写真を Photo. 1 に示す. 600~700°C 付近で被膜中の Al が融解するが特に試料の形状に変化は認められない. さらに高温域になつても被膜の外観は特に変化せず本系酸化防止剤の融点 (ないし軟化点) はきわめて高く, 1600°C 以上である.

3.2 昇温時の重量変化及び吸・発熱反応

本系酸化防止剤の昇温時の重量変化及び吸・発熱反応の結果を Fig. 3 に示す. 昇温にしたがつてまず H₂O がしだいになくなり 100~150°C 前後ではほぼ消失する. その後, ポリアクリル酸ソーダ (粘結剤) が徐々に分解して 500~600°C 付近で消失する. また, 600~700°C で吸熱反応が認められるのは Al の融解によるものと思われる. 次に 800~900°C 付近から強い発熱反応のピークが認められるが, これとよく対応して重量が増加していることから, これは Al の酸化 ($4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$)

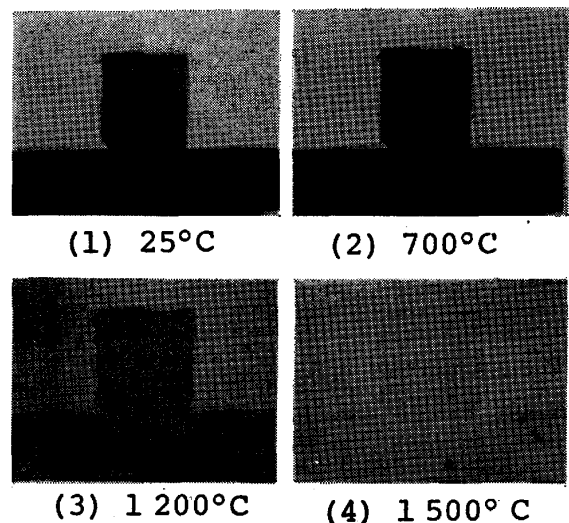


Photo. 1. Change in appearance of oxidation inhibitor samples by heating.

Table 1. Chemical composition of steel specimens.

Steel	(wt %)							
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
40(kgf/mm ²)	0.18	0.05	0.64	0.007	0.017	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

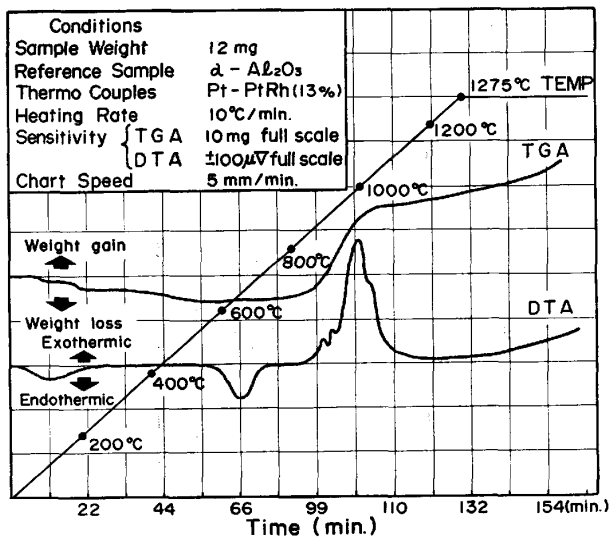


Fig. 3. TGA and DTA curves of oxidation inhibitor.

によるものと思われる。その後、吸・発熱反応はほとんど検出されないが徐々に重量増加が認められることからこの反応はわずかではあるがさらに続いているものと思われる。

3.3 昇温時の化学組成の変化

高温X線回折による昇温時の化学組成の変化を Fig. 4 及び Table 2 に示す。図の回折強度は各物質の特定方位 (たとえば (111) 面) に関するもので、同一物質の濃度の相対的变化は分かるが、異物質間の濃度は比較できない。Al は 700°C 前後で大部分熔融して液状にかわり、次いで徐々に酸化され 1000°C 前後でその多くは Al₂O₃ になる。Al₂O₃ は 1200°C 付近まで増加するが、それ以上の温度域ではやや減少する傾向を示す。SiO₂ は α-, β-Cristobalite, ならびに α-, β-Quartz いずれも 700°C あたりから徐々に減少し、1300°C でほとんど消失する。3Al₂O₃·2SiO₂ (Mullite) もしだいに減少し、1000°C 前後で完全に認められなくなる。これら SiO₂ 及び 3Al₂O₃·2SiO₂ の減少とよく対応して 800°C 前後から単体の Si (金属 Si) が出現し、温度の上昇とともに急激に増加していく。金属 Si の出現と前後して組成不明物質 (X) が一部出現するが、X は 1300°C では完全に消失する。また、SiO₂ の減少及び X の消失と対応して Amorphous SiO₂ がしだいに増大する (ベースラインの盛り上がりより推定可能)。1300°C における組成は金属 Si, α-Al₂O₃, 一部の結晶性 SiO₂ 及び Amorphous SiO₂ からなり Mullite は存在しない。しかし、冷却すると Mullite は再び出現する。

3.4 鋼材上での被膜の状態

鋼材 (40 キロ鋼) 表面に金属 Al 系酸化防止剤を塗布して加熱し、各温度に到達した時点で試料を回収し、被

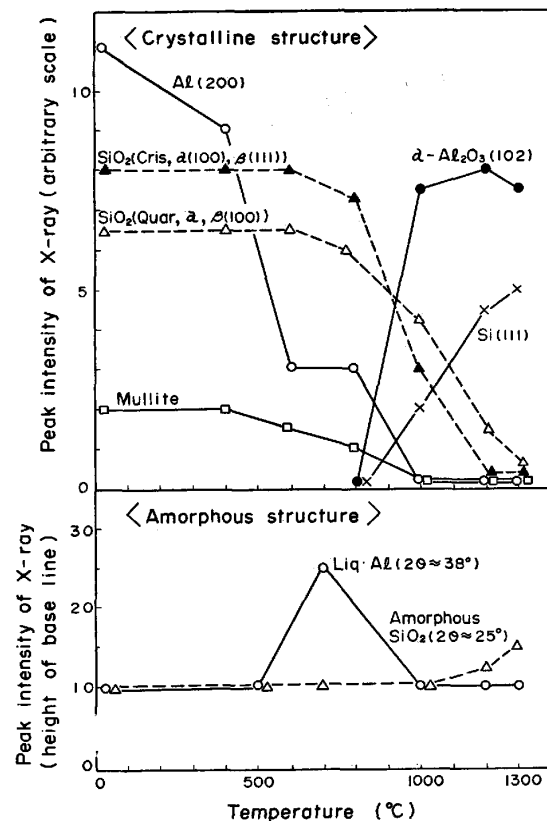


Fig. 4. Variation of oxidation inhibitor composition with temperature.

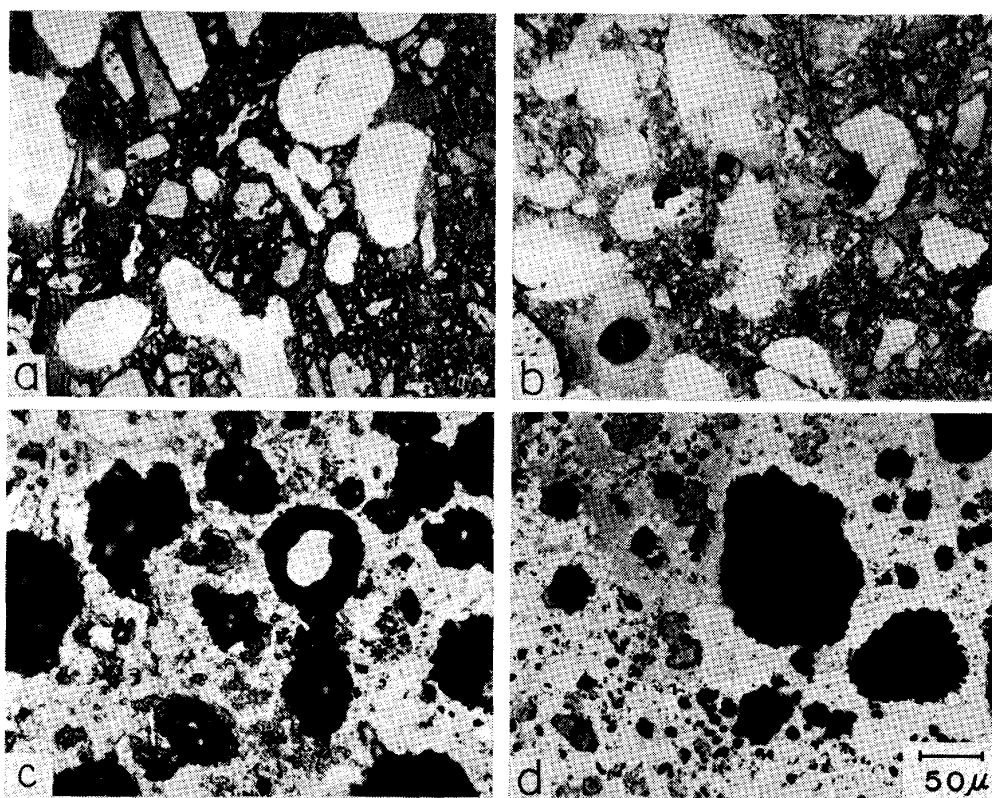
Table 2. Change in oxidation inhibitor composition by heating.

Room temperature	500°C	700°C	1000°C	1200°C	1300°C	After cooling
Al	Al	(Liq.)	Al ₂ O ₃ (d. 3. θ)	Al ₂ O ₃ (d. 3. θ)	Al ₂ O ₃ (d. θ)	α-Al ₂ O ₃
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (Mullite)	Mullite	Mullite				Mullite
* SiO ₂ (d, β-Q) (d, β-Cr)	α, β-Q β-Cr	β-Q β-Cr	β-Q β-Cr	β-Q β-Cr		β-Cr (SiO ₂)
Synthetic mica			Si X (?)	Si X (?)	Amor. SiO ₂ Amor. SiO ₂	Si

* Crystal structure of SiO₂ :

- α-Q α-Quartz (Trigonal system)
- β-Q β-Quartz (Hexagonal system)
- α-Cr α-Cristobalite (Tetragonal system)
- β-Cr β-Cristobalite (Cubic system)

膜の状態を調査した。各温度における被膜の断面の状態を Photo. 2 に示す。塗布・乾燥後の被膜の断面は比較的緻密であり、各成分は一樣に分布している (白い粒が金属 Al 粉)。昇温時に水分の蒸発、ポリアクリル酸ソーダの分解及びそれらの外部への拡散をとまらすが、被膜はもとの状態を維持し、600~700°C 前後まではほとんど変化しない。800°C ではすでに金属 Al は溶解しているが、この時点においても被膜自身はそれまでの状態



(a) 25°C (b) 800°C (c) 1200°C (d) 1275°C for 1.0 h
Photo. 2. Cross section of oxidation inhibitor film at each temperature.

を維持している。1000°C 以上になると金属 Al の大部分は消滅し新たに金属 Si (白い粒) が認められる。1200°C では被膜内の気孔の存在率が大きくなり、かつ、金属 Si 粒はさらに発達している。同時に被膜内層 (鋼材側) に異種の半溶融層の形跡が認められ 1275°C×60 min 均熱ではこれら半溶融層はさらに厚く成長している。

次に各温度における被膜断面の EPMA による元素分析の結果を Fe, Al, Si の三元素のみについて Fig. 5 に示す。各元素の分布状態は次のごとくである。

[O]: 気孔の個所を別にするると被膜内では酸素はいずれの温度域でもほぼ均一に分布している。

[Fe]: 800°C 前後から Fe の被膜内への拡散の形跡が認められ、加熱が進むにつれしだいに拡散層は厚く成長していく。内層 (鋼材側) での局所的なピークはいずれも Al のピークと対応し Fe-Al 化合物ができていることを示唆する。これに対し、外層ではこのような傾向は認められない。

[Al]: 800°C 前後まで金属 Al のピークが認められるが 1000°C になるとほとんど消滅し、いずれも大部分がすでに Al₂O₃ になっていることを示す。低温域では Si のピークと一致するもの (3Al₂O₃·2SiO₂) としないもの (Al, Al₂O₃) とがあるが、高温域になると被膜の

内層で Fe のピークと対応し、Si とは逆の対応になっている。すなわち内層では Si-Al 化合物は形成されていないといえる。

[Si]: 低温域では Si のピークは Al のピークと対応するものとししないものがある。対応するものは 3Al₂O₃·2SiO₂ であり、対応しないものは SiO₂ である。1000°C 以上の高温域になると、金属 Si の単体の結晶による異常に高いピークが認められる。また、被膜内に拡散してきた Fe のピークと Si のピークはまったく対応していない。すなわち 2FeO·SiO₂ などの Fe-Si 化合物は形成されていない。

[Mg]: 合成雲母に存在する Mg は低温域では一様に分布しているが、高温域になると被膜の外層に存在する傾向を示す。

次に各温度で回収した被膜を粉末にして X 線回折により組成変化を調べた。結果を Table 3 に示す。Mullite は 800°C あたりまで一部認められるがそれ以上の温度域では検出されない。金属 Al は 1000°C 前後まで多量に検出されるが、それ以上の温度域では認められない。金属 Al の消失と前後して 1000°C あたりから α-Al₂O₃ が多量に検出される。また、それとほぼ同時期に多量の金属 Si が認められ、これは 1275°C×60 min 均熱後でもまだ十分認められる。FeO·Al₂O₃ は低温域で

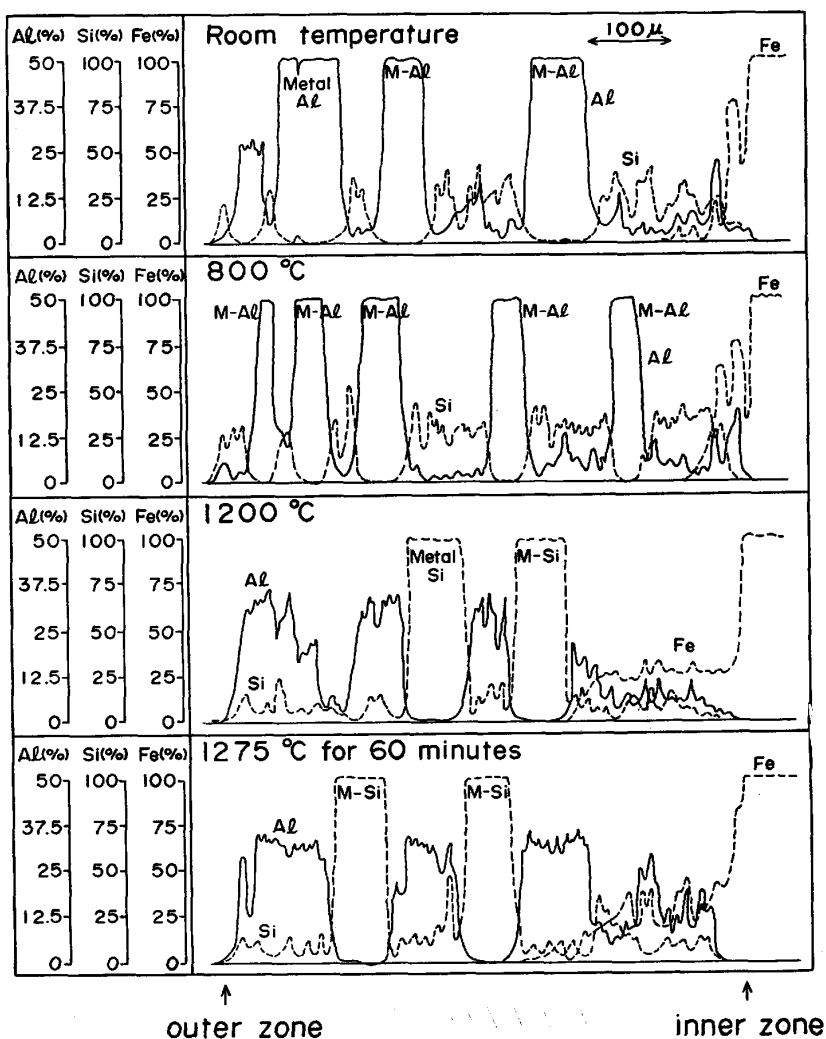


Fig. 5. Change in composition of oxidation inhibitor film by heating. (EPMA)

Table 3. Change in composition of oxidation inhibitor film on steel by heating.

Temperature	25 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C	1275 °C	1275 °C X 30 (min.)	1275 °C X 60 (min.)
	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	○	○	—	—	—	—
Al	◎	◎	◎	—	—	—	—
α-Al ₂ O ₃	—	—	◎	◎	◎	◎	◎
SiO ₂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Si	—	—	○	◎	◎	◎	◎
FeO·Al ₂ O ₃	—	—	○	○	○	○	○
2FeO·SiO ₂	—	—	—	—	—	—	—
α-Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—
FeO	—	—	—	—	—	—	—

は認められないが、800°C以上になると検出され、温度の上昇につれ割合は増加していく。また、2FeO·Si₂O (Fayalite), α-Fe₂O₃, FeOなどはまったく認められない。

一般に鋼材中に Si が含まれていたり、鋼材表面に SiO₂ などが存在した場合、加熱すると 2FeO·SiO₂ などが形成される。これら物質の融点 (2FeO·SiO₂ の融点は 1205°C²⁾) は低く、加熱時に熔融層を形成しやすいため Fe²⁺, O²⁻ などのイオンの拡散を容易にし、スケールの生成を促進する (したがって単なる Si 鋼は 1200°C 以上では用いられない³⁾)。これに対し、Fayalite などの低融点物質がまったく形成されない点は金属 Al 系酸化防止剤の大きな特徴である。

4. 考 察

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 (金属 Al 系酸化防止剤) は前に報告⁴⁾した耐火粉-SiO₂-MnO₂-コロイダルシリカ-粘結剤系酸化防止剤 (MnO₂ 系酸化防止剤) と比べ、著しく異なる挙動を示す。これは MnO₂ が強力な酸化剤であるのに対し、Al は強力な還元剤であることから予想されることである。金属 Al 系酸化防止剤の大きな特徴と

して、①熱膨脹率が鉄に比べて大きい。②被膜内に多くの気孔が存在する(空隙率:ほぼ40%)。③Alは $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 及び SiO_2 を分解してSiを生成する。④内層(鋼材界面近傍)には $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 被膜を形成する。⑤ $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ などの低融点物質を形成しない、などをあげることができる。なかでも③は最も大きな特徴で金属Al系酸化防止剤の優れた酸化防止能は主にこの点に起因しているものと思われる。

ここでAlの役割が大気中から拡散してくる O_2 (酸素)を直接捕獲すること($4\text{Al} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$)にあるのではなく、主に $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ および SiO_2 をSi(金属Si)に還元することにあることは次の計算からも推察することができる。

今、シャモット(100)-無水ケイ酸(100)-合成雲母(5)-コロイダルシリカ(5)の系においてシャモット100g, 無水ケイ酸100g, コロイダルシリカ5g中に含まれる SiO_2 は次のとおりである。

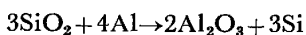
(1) シャモット100g中の SiO_2 分: 59.66% → 59.7g

(2) 無水ケイ酸100g中の SiO_2 分: 77.6% → 77.6g

(3) コロイダルシリカ5g(固形分)中の SiO_2 : 5.0g

したがって SiO_2 全量は $59.7 + 77.6 + 5.0 = 142.3$ gである。ここでシャモット(分析値): Al_2O_3 33.83%, SiO_2 59.66%, その他6.2%, 無水ケイ酸(分析値): SiO_2 77.59%, Al_2O_3 17.17%, その他4.57%のものをを用いた。

Alによる SiO_2 の還元反応は次式



で表されるから、 $142.3 \times (4 \times 27 / 3 \times 60) = 85.4$ g, すなわち全 SiO_2 分を還元するのに必要なAlの量は約85gとなる。一方、金属Al系酸化防止剤の酸化防止効果のAl添加量による変化はFig. 6のとおりであり、Alの添加量に応じて酸化防止能は向上し、しだいに飽和に達する。酸化防止効果が飽和に近くなる点におけるAl添加量と上記計算値とがよく一致することは、Alの役割が主として SiO_2 の還元にあることを示していると推察できる。還元されて生じたSiの作用はFig. 4にみられるように温度上昇とともにSiの増加がにぶり、同時に無定形の SiO_2 が増加することからみると大気中の O_2 によつて再び SiO_2 (ガラス状)に酸化され保護性の被膜を形成し、それ以降の O^{2-} イオンの拡散を防止するものと思われる。Si鋼の優れた耐酸化性は SiO_2 被膜の保護作用によるものであるが、この場合

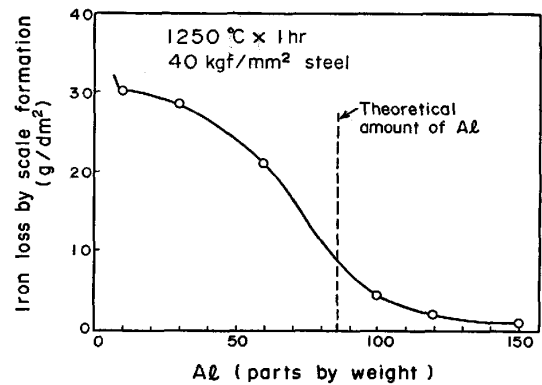


Fig. 6. Variation of antioxidation effect with addition of Al.

1200°C以上では酸化防止効果はかえつて悪くなる⁵⁾。これは低融点のFayalite($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)の生成によるものである。これに対し金属Al系酸化防止剤被膜ではFayaliteは生成していない。すなわち、 SiO_2 がいつたんSiに還元されること、およびAlの酸化によつて鋼材界面近傍に $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が形成されることにより、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ の生成は抑制されるものと思われる。したがつてSiの酸化によつて生じた SiO_2 (ガラス状)は1200°C以上の高温域においても保護性の被膜として存在し、ひきつづき O^{2-} イオンの拡散を防止するものと思われる。また、Al添加鋼も同じく優れた耐酸化性を示すが、これは $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネル(低Al鋼)、もしくは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被膜(高Al鋼)の保護作用によるものといわれている⁶⁾。金属Al系酸化防止剤被膜は内層に $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、外層に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成されており、これらの被膜もかなり重要な役割をはたしているものと思われる。ここで金属Al系酸化防止剤の成分のAlを Al_2O_3 におきかえても酸化防止効果は改善されない。これはあらかじめ添加した SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は酸化防止効果にあまり寄与せず、単体のSi、Alが加熱時に酸化する過程で生成した SiO_2 (ガラス状)、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が保護性の被膜を形成するものと結論できる。また、金属Al系酸化防止剤の成分の SiO_2 を一部Siでおきかえ、Alを減らしたもの(シャモット中のMulliteを分解するだけの量としたもの)でも同じように優れた酸化防止効果を示すが、このことも $\text{Si} \rightarrow \text{Amorphous SiO}_2$ による保護作用をうらづけている。合成雲母の役割はその添加量が少ない(約1.5%)こともあつて明確でないが、合成雲母はおそらく高温での被膜強度の向上と、一部被膜を緻密化するのに寄与しているものと思われる。

次に金属Al系酸化防止剤の気孔の存在について述べる。金属Al系酸化防止剤被膜の加熱後の気孔率(空隙率:実測値約40%)は通常の耐火物れんがなどの気孔

率 (10~20%) と比べてもかなり大きい。これはもともと存在していた空隙の集合 (液体 Al の毛細管現象によつて一部はふさがっていくが、他方大きな気泡を残すことによるもの) の他に、化学反応 (Al→Al₂O₃, SiO₂→Si) に基づく体積変化によつて新しく気孔が生成することによると予想される。すなわち、Table 4 に示すように Al→Al₂O₃ によつて若干体積が増大するものの、SiO₂→Si (SiO₂ のほぼ全量が Si に変化したと仮定: Fig. 4 参照) による体積減少が大きいため計算上は約 18.1% の空隙が加熱によつて生成することになる。初めの粉末の空隙率を 25.95% (球における最密充填の場合の理論値⁷⁾) と仮定すると、加熱後の空隙率は約 44% となり実測値に近い (実際には添加した各成分の粉末はそれぞれ粒度分布をもち混在する微粉がさらに空隙をうめるため初めの空隙率は理論値の 25.95% より小さくなるであろうから一致はさらによくなるとみられる)。生成した気孔内には大気中の N₂ の他にポリマーの燃焼によつて生成したガス (CO, CO₂) が存在しているものと予想される (冷却後に気孔の中に一部 Si の結晶が認められることは、このガスは還元性であることを推測させる)。いずれにしてもこのような気孔は Fe²⁺, O²⁻ イオンの拡散に対する物理的障壁となるから酸化防止作用の一要因を構成するものであろう。

以上の考察をもとに金属 Al 系酸化防止剤の被膜内でおきている化学反応を整理すると次のようになる。

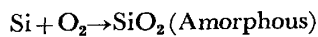
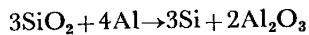
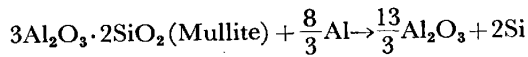


Table 4. Variation of porosity of oxidation inhibitor film due to chemical reaction.

Room temperature			1300 °C		
Component	Weight (g)	Volume (cm ³)	Component	Weight (g)	Volume (cm ³)
SiO ₂	142.3	61.9 (142.3/2.3)	(SiO ₂ →) Si	66.4 (142.3 × 28/60)	27.7 (66.4/2.4)
Al ₂ O ₃	57	14.3 (57/3.99)	Al ₂ O ₃	57	14.3
Al	120	44.4 (120/2.7)	(Al→) Al ₂ O ₃	226.7 (120 × 192/54)	56.8 (226.7/3.99)
Total		120.6	Total		98.8
Variation of volume : $\frac{120.6 - 98.8}{120.6} \times 100 = 18.1\%$					

Density Al (2.7 g/cm³), Al₂O₃ (3.99 g/cm³)
Si (2.4 g/cm³), SiO₂ (2.3 g/cm³)

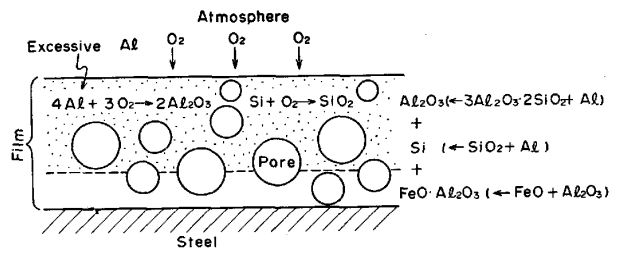
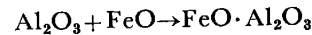


Fig. 7. Schematic representation of antioxidation mechanism of oxidation inhibitor film.



まず、温度が上昇すると金属 Al は溶融するが、次いで Mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) とあらかじめ添加した SiO₂ を分解して金属 Si を生じる。金属 Si はその後徐々に酸化され保護作用の強い Amorphous SiO₂ を形成していく。また、Al は初期の役割としては Mullite 及び SiO₂ の分解に作用するが、後半では Al はしだいに酸化され保護性の強い α-Al₂O₃ へと変化し、さらに鋼材界面近傍に存在する Al₂O₃ は一部存在する FeO と結合してやはり保護性の強い FeO·Al₂O₃ を形成する。これらの機構をまとめて図式化すると Fig. 7 のようになる。

最後に金属 Al 系酸化防止剤の熱間圧延時での被膜の剥離性について考察する。酸化防止剤を熱延工程の生産ラインで実用する場合、被膜の熱間圧延時での剥離性はきわめて重要であるが、前報⁸⁾ で報告したように金属 Al 系酸化防止剤の剥離性は良好で 30~40 kgf/cm² 以上の高圧水をスプレーすることにより容易に除去することが可能である。このように金属 Al 系酸化防止剤被膜の剥離性がよい理由は次のように考えられる。一般に、粘性物質を高圧水などのスプレー方式でごく短時間のうちに除去することはきわめて困難である。したがって加熱時に酸化防止剤被膜が鋼材やスケールと反応して低融点物質が形成されると剥離性はいちじるしく低下する。これに対し、金属 Al 系酸化防止剤では 2FeO·SiO₂ などの低融点物質はまったく形成されず、これは剥離性向上の観点からきわめて有利といえる。一方、金属 Al 系酸化防止剤被膜の熱膨脹率が鉄に比べて比較的大きいこと、および多くの気孔が存在することも一つの要因として作用しているものと思われる。これらの総合効果として金属 Al 系酸化防止剤被膜の熱間圧延時での良好な剥離性は得られるものと考えられる。

5. 結 言

新しく開発された耐火粉-SiO₂-Al-合成雲母-コロイ

ダルシリカ-粘結剤系酸化防止剤 (金属 Al 系酸化防止剤) の加熱時における被膜の状態を解析し、次の結論を得た。

1) 酸化防止機構

金属 Al 系酸化防止剤の酸化防止機構は次のとおりである。

加熱時金属 Al は耐火粉 (シャモット) 中の Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) およびあらかじめ添加した SiO_2 を分解して金属 Si を生成させる。これら Si は空気中の酸素によつて酸化されて徐々に保護性の Amorphous SiO_2 被膜を形成し、それ以降の O^{2-} イオンの拡散を防止する。Al は Mullite 及び SiO_2 を分解した後、酸化されて同じく保護性の強い $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 被膜を形成する。また、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の形成によつて本系酸化防止剤では Fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) などの低融点物質の生成が抑制され、したがつて高温・長時間加熱後においても保護性被膜は安定に存在する。これら保護性のよい Amorphous SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 被膜は、酸化防止剤にあらかじめ添加した SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からは形成されず、単体の Al 及び Si が加熱によつて酸化物となるとき形成される。一方、Al の溶融及び $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$ の化学変化にとまらう体

積減少によつて多数の気孔が形成され、これら気孔も Fe^{2+} , O^{2-} イオンの拡散の障壁となる。以上の複合作用により、金属 Al 系酸化防止剤はきわめて優れた酸化防止能を示すことがわかつた。

2) 剝離性

金属 Al 系酸化防止剤被膜の熱間圧延時での剝離性が良好なのは、加熱時、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ などの低融点物質を形成しないことおよび被膜の熱膨張率が鉄に比べて比較的大きく、かつ、多くの気孔が存在することなどによることがわかつた。

文 献

- 1) 小田島寿男, 北山 実, 前田重義: 鉄と鋼, 96 (1983), p. 1645
- 2), 3) 荒木 透, 金子秀夫, 三本木貢治, 橋口隆吉, 盛 利貞, 森岡 進: 鉄鋼腐食科学, 鉄鋼工学講座 11 (1972), p. 56 [朝倉書店]
- 4) 小田島寿男, 北山 実, 前田重義: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1638
- 5) 梶山正孝: 金属材料の加熱と酸化 (1964), p. 113 [誠文堂新光社]
- 6) 梶山正孝: 金属材料の加熱と酸化 (1964), p. 109 [誠文堂新光社]
- 7) 素木洋一編: セラミック手帳 (1972), p. 155 [技報堂]
- 8) 小田島寿男, 北山 実, 前田重義: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1649