

© 1985 ISIJ

方向性珪素鋼におけるスラブ加熱時の
酸化防止技術の開発

技術報告

小田島壽男*・北山 實*²・田中 潔*³・猿渡康隆*³Development of Non Scale Technique on Slab Heating for
Grain-oriented Silicon Steel

Hisao ODASHIMA, Minoru KITAYAMA, Kiyoshi TANAKA and Yasutaka SARUWATARI

Synopsis :

Characteristics of a newly developed oxidation inhibitor composed of a refractory powder, SiO_2 , SiC , synthetic mica, colloidal silica, surface active agent and coking bond have been investigated.

When slab is exposed for a long period under rigorous heating condition which causes the slab to form slag, the grain-oriented silicon steel (3% silicon steel) coated with the inhibitor shows an excellent antioxidability as compared with non-coated steel.

In provision of coating weight of 1.5 kg/m^2 on the slab, the iron loss due to scale formation and slag mainly composed of fayalite ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) is reduced to one-eightieth or one-hundredth.

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 surfaces without defects. In addition, a high yield of production of the rolled sheets has been obtained because of the minimum scale loss.

The thermal absorptivity and conductivity of the inhibitor film are very good, and so temperature distribution state of coated slab after heating has been nearly equivalent to non-coated slab.

Magnetically, both core loss $W_{17/50}$ (W/kg) and induction B_{10} (T) of coated slab have been nearly equivalent to non-coated slab, too.

1. 結 言

従来、方向性珪素鋼材は鋳片(鋼片)を加熱炉で $1350 \sim 1400^\circ\text{C}$ の高温で長時間(一般には $3 \sim 8 \text{ h}$)加熱して製造する。ここで方向性珪素鋼材は通常 3% 前後の Si を含むため、加熱時 Fayalite ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) を主成分とするスケールが形成される。Fayalite の融点は 1205°C で、 $\text{Fe}-2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 共晶温度は 1170°C ¹⁾であり加熱温度と比べかなり低く、従つて加熱時スケールは溶融しノロとなつて炉床にたまる。スケール及びノロの発生によつて一般に歩留りは $3.5 \sim 6.0\%$ も低下する。また、炉床に蓄積した大量のノロは炉の稼働率を大幅に下げ、しかも炉の維持を困難にする。こうした方向性珪素鋼材の加熱時の種々の問題点を解決するため酸化防止剤の適用について検討した。

筆者らは前報において耐火粉- SiO_2 - MnO_2 -コロイダルシリカ-粘結剤系²⁾³⁾(MnO_2 系酸化防止剤)及び耐火粉- SiO_2 -Al-合成雲母-コロイダルシリカ-粘結剤系⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾(金属 Al 系酸化防止剤)からなる酸化防止剤に

ついてすでに報告した。 MnO_2 系酸化防止剤は自身きわめて低コストであり、普通鋼用の酸化防止剤として適し、金属 Al 系酸化防止剤は高温・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、粒界酸化に対しても十分な抑制能を有するため特殊鋼用として最適である。このように各鋼種にあつた優れた酸化防止剤の開発にすでに成功しているが、方向性珪素鋼材に酸化防止剤を適用する場合さらにいくつかの問題点を克服しなければならない。すなわち、方向性珪素鋼材に使用する酸化防止剤は前述した高温かつ長時間の加熱でも優れた酸化防止能を発揮し、しかも、ノロの過酷な浸蝕にも十分耐えるものでなければならない。また、方向性珪素鋼材ではスラブ(鋳片)の加熱炉での焼き上がり状態が特性(磁性)に大きな影響を与えるため熱吸収性及び熱伝導性のよい酸化防止剤皮膜が要求される。また、圧延後酸化防止剤が鋼板表面に残存すると製品価値は著しく低下するため熱延工程で酸化防止剤皮膜が完全に剝離することは必須条件である。高温・長時間加熱で、かつ、ノロ等の低融点物質が形成されやすい条

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 1 月 28 日受付 (Received Jan. 28, 1985)

* 新日本製鉄(株)広畑技術研究部 (Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

*² 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp.)

件下では低融点物質の粘着性のため剥離性は阻害される傾向にある。しかし、これら過酷な状況下においてもなお熱延工程で特にスケールブレイカー (RSB) 通過時点で 100% 剥離する皮膜でなければならない。

筆者らは多くの検討を重ねた結果、耐火粉-SiO₂-Si-SiC-合成雲母-コロイダルシリカ-界面活性剤-粘結剤系からなる酸化防止剤⁹⁾¹⁰⁾(本報ではこれを Si-SiC 系酸化防止剤とよぶ) が上記条件をいずれも満足することをみいだした。

本報では Si-SiC 系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

次の方法により方向性珪素鋼材での酸化防止能を求めた。

試料: Conventional Grain Oriented steel (CGO steel) 及び HI-B steel を供試材として用いた。試料の化学成分は Table 1 に示すとおりである。100×100×100 mm の大きさに切断し、300°C に予熱後 (一般に方向性珪素鋼は温片 (100~400°C) あるいは熱片 (400~1000°C) の状態で加熱炉に装入するため)、酸化防止剤を塗布した。

酸化防止剤組成:

シャモット (3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	100 (重量部)
SiO ₂ (無水ケイ酸)	100 (重量部)
Si 粉 (金属 Si 粉)	30 (重量部)
SiC 粉	150 (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)	4.5 (重量部)
カルボン酸型界面活性剤	2 (重量部)
ポリアクリル酸ソーダ (固形分)	16 (重量部)
H ₂ O	145 (重量部)

塗布量: 0.5~2.0 kg/m²(固形分)

塗布方法: 塗布時 1 度に目的量塗布すると試料の残熱によつて被膜中の水分が突沸しポーラスな皮膜が形成されるためスプレーで数回に分けて目的量塗布し緻密な皮

膜を形成した。

乾燥: 試料の残熱によつて極短時間 (2~3 s) のうちに皮膜は乾燥した。

加熱条件: 300°C の試料を 2 h かけて 1380°C (試料温度) に加熱し、その後 2 h 均熱し (トータル在炉時間 4 h) 抽出した。また、大気雰囲気中で加熱した。

酸化防止能の測定: 加熱後試料の重量減を求めて防止能を測定した。測定方法は前報³⁾⁶⁾と同様である。

2.2 基礎実験による皮膜の熱伝導性の確認

熱電対をうめこんだ方向性珪素鋼材に酸化防止剤を塗布し、鋼材の昇熱曲線を測定した。実験は次の条件で行った。①試料の化学成分: Table 1 と同じである。②試料の大きさ: 200×400×500 mm, ③酸化防止剤塗布量: 試料全面に 1.5 kg/m² 塗布 (固形分), ④加熱条件: 1380°C×4 h, ⑤測温位置: 試料センターの表面直下 5 mm (Fig. 1)。

2.3 基礎実験による皮膜の剥離性の確認

鋼材に酸化防止剤を塗布し、加熱後高圧水をかけ皮膜の剥離性を調べた。試料の成分、大きさ、酸化防止剤塗布量、加熱条件は 2.2 と同様である。また、剥離性テスト及び評価方法は前報³⁾⁶⁾と同様である。

2.4 生産ラインにおける特性の確認

生産材に本系防止剤を適用した場合、酸化防止効果 (歩留りの向上)、表面疵及び磁性がどのようになるか生産ライン (新日鉄・広畑製鉄所・連続熱延工場) で確認を行った。

生産工程: 铸片→秤量→酸化防止剤塗布→反転→酸化防止剤塗布→加熱→RSB→圧延→秤量

铸片: 方向性珪素鋼材 (3%Si 鋼) を使用した。

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 1.5 kg/m² とし自動スプレー塗装機で数回に分けて目的量塗布した。

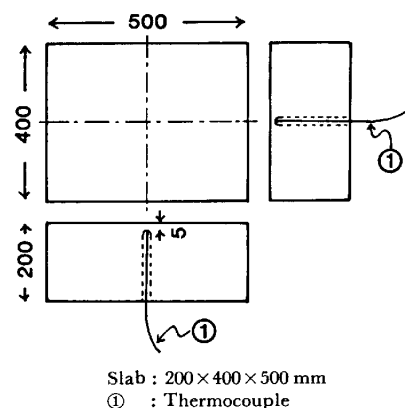


Fig. 1. Situation of thermocouple for measurement of heating curves.

Table 1. Chemical composition of specimens.

	Si	Mn	Sol Al
CGO steel	3.20~3.30	0.05~0.07	<0.01
HI-B steel	3.20~3.30	0.07~0.09	0.024~0.032

(wt%)

加熱：いずれもウォーキングビーム式連続加熱炉で行った。

評価：1) 歩留り (酸化防止能)：鋼片 (鋳片)の重量から圧延後のコイルの重量を差し引きスケール及びノロ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剝離性：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) スラブの焼き上がり状態観察：同一形状の酸化防止剤を塗布したスラブと裸のスラブ (比較材)をペアーで加熱炉に装入し抽出後スラブを切断しマクロ粒成長率を求めて焼き上がり状態を比較した。4) 表面疵：製品コイルの表面を縦 (コイルの幅方向に5分割)×横 (コイル長手方向に200mm)に分割して帯状のマス目を作り1カ所でも表面疵が認められるマス目の数を求め全体のマス目の数に対する比率を計算し発生割合 (%)を求めた。また、表面疵は重欠陥 (深い疵)と軽欠陥 (軽微な疵)に分類して求めた。5) 磁性：熱間圧延後方向性珪素鋼板の製造工程に従って通板し、鉄損 (Core Loss $W_{17/50}$ (17 Kilo Gause, 50 Hz) (W/kg))及び磁束密度 (Induction B_{10} (Tesla))を調査した。

3. 実験結果及び考察

3.1 酸化防止能

Si-SiC系酸化防止剤に含まれるSiCの粒度の酸化防止能に与える影響について検討した。素材はCGO鋼を用い酸化防止剤に添加するSiCは150部 (一定)とし、塗布量も1.5 kg/m² (一定)で行った。SiCの粒度は酸化防止能に大きな影響を与え、粒度が大きくなるほど防止能は向上し、特に10 μm以下では優れた防止能が得られた (Fig. 2)。これら傾向はHI-B鋼でも同様であった。従って本系防止剤に使用するSiCは10 μm以下の微粉を使用することとする。次に本系防止剤の塗布量と酸化防止能の関係を Fig. 3 に示す。加熱条件は 300°C $\xrightarrow{120 \text{ min}}$ 1380°C×120 min (均熱, 試料温度)であるが、無塗布の3%Si鋼の場合このような高温域での加熱では酸化による2FeO·SiO₂ (Fayalite: 融点1205°C)の形成及びこれらを主成分とするノロの流出によって鉄減量はかなり大きく175 g/dm²にも達する。これに対し本系防止剤を塗布すると鉄減量は著しく減少した。塗布量の増加につれ防止能は大幅に向上し、裸材と比べ1.0 kg/m²ではスケール及びノロの発生による鉄減量を1/20~1/30に、1.5 kg/m²では1/80~1/100に抑えることができた。また、Fig. 4に示すように塗布量が1.5 kg/m²確保されれば加熱温度が高くなつても防止能はかなり安定して優れた結果を示した。次に加

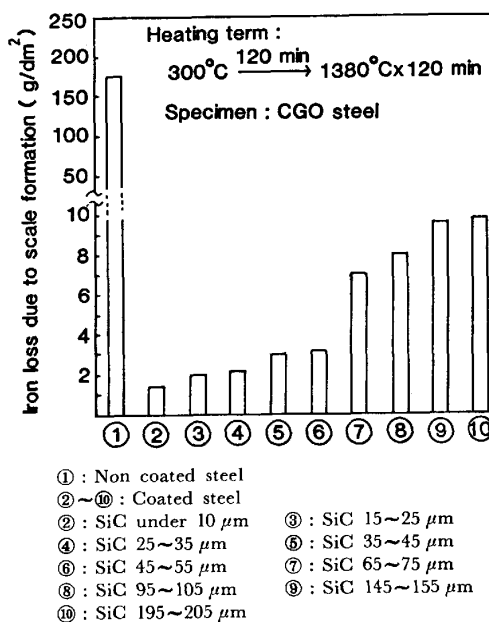


Fig. 2. Relation between size of SiC in the oxidation inhibitor and an antioxidability.

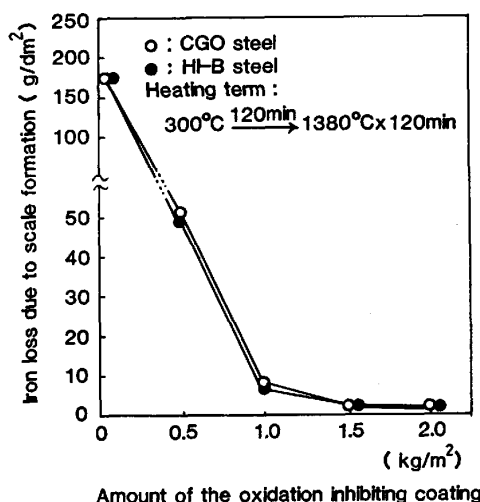


Fig. 3. Effect of the amount of the oxidation inhibiting coating on iron loss due to scale formation.

熱時間と酸化防止能の関係を Fig. 5 に示す。300°Cの試料を2hかけて1380°Cに加熱し、その後1380°Cで均熱し加熱時間によつて防止能がどのような影響を受けるか塗布量をかえて調査した。加熱 (均熱) 時間が長くなると防止能はやや低下するが、塗布量の増加によりその傾向は小さくなり特に1.5 kg/m²以上では長時間加熱しても安定して優れた防止能を維持した。以上 Fig. 3, 4, 5はCGO鋼による結果であるがHI-B鋼でも同様な結果が得られた。

3.2 酸化防止剤皮膜の熱伝導性

本系防止剤を塗布したCGOスラブの昇熱曲線を

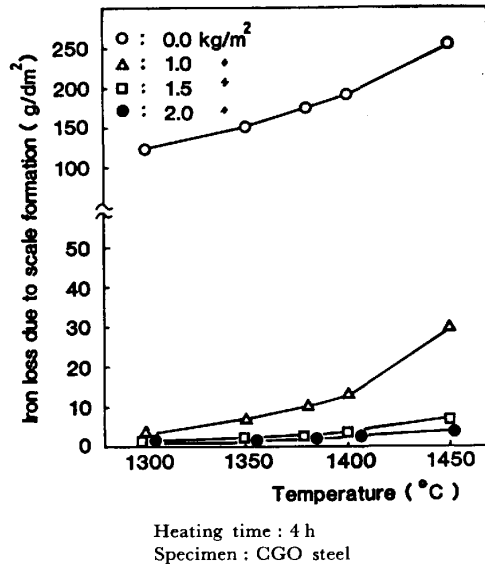


Fig. 4. Effect of the amount of the oxidation inhibiting coating and the heating temperature on iron loss due to scale formation.

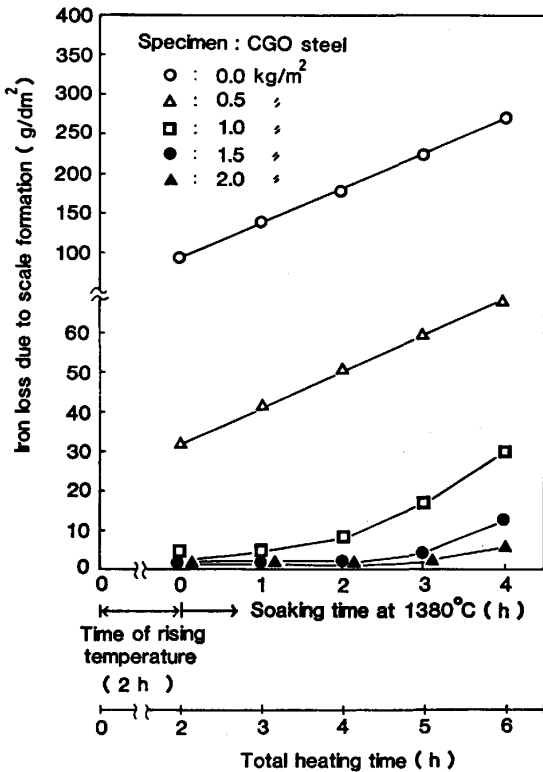
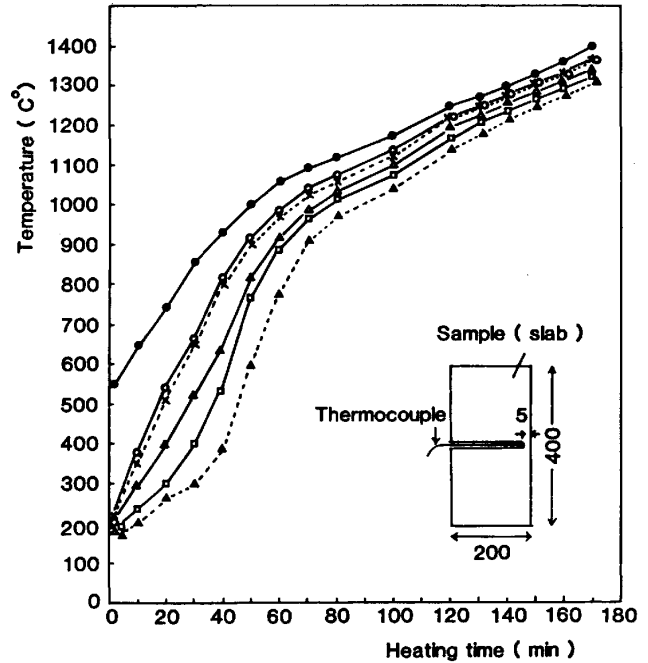


Fig. 5. Effect of the amount of the oxidation inhibiting coating and the heating time on iron loss due to scale formation.



Slab size : 200x400x500mm
 Specimen : CGO steel
 ●—● : Temperature of the atmosphere
 ×—× : Non coated steel
 ○—○ : Coated steel (SiC : under 10 μ m)
 ▲—▲ : (SiC : 45 ~ 55 μ m)
 □—□ : (SiC : 195 ~ 205 μ m)
 △—△ : (SiC : non addition)
 Amount of the coating : 1.5 kg/m²

Fig. 6. Heating curves of slabs coated with and without oxidation inhibiting coating.

10 μ m 以下の SiC を混合した酸化防止剤を 1.5 kg/m² 塗布した場合の昇温曲線は裸材とほぼ一致した。ここで方向性珪素鋼材を製造するにあたり加熱炉でスラブを特定温度に均一に焼き上げることは優れた磁性を確保する上で必須であるが、酸化防止剤の熱伝導性及び熱吸収性がわるいと燃料原単位が増加し、また、均一加熱がそれだけ困難になる。しいし、優れた熱吸収性及び熱伝導性を有する皮膜を形成する本系防止剤ではこれら弊害はないと言つてよい。

3.3 酸化防止剤皮膜の熱間剥離性

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されることが望ましい。300°C の方向性珪素鋼スラブに本系防止剤を 1.5 kg/m² 塗布し 300°C $\xrightarrow{120 \text{ min}}$ 1380°C \times 120 min (均熱, 試料温度) の条件で加熱し、加熱炉から抽出直後に高圧水を 2~3 s スプレーし皮膜の剥離性を調べた。結果を Table 2 に示す。表から明らかかなように

Fig. 6 に示す。SiC を含まない酸化防止剤を塗布した場合、スラブの昇熱は裸材と比べかなりおくれた。しかし、SiC の添加によって酸化防止剤皮膜の熱吸収性及び熱伝導性は向上した。しかも、SiC の粒度によって左右され、粒度が細くなるほど大幅に改善された。特に

Table 2. Exfoliation of the oxidation inhibitor.

Pressure of Spraying Water (kg/cm ²)	10	20	30	40	50	70	100
CGO steel	×	×~△	○	○	○	○	○
HI-B steel	×	×~△	○	○	○	○	○

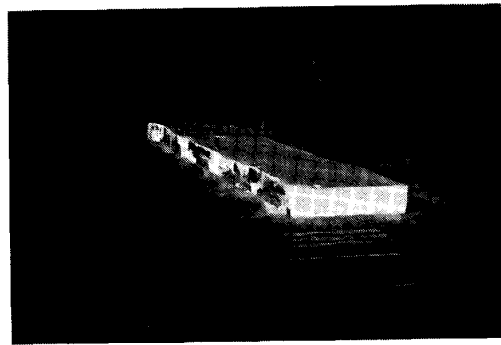
○ : 100% △ : 95~100% × : 50~95%

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容易に 100% 剝離した。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。

3.4 生産ラインにおける特性の確認

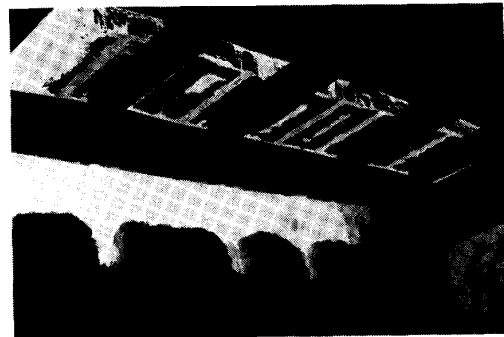
3.4.1 熱延歩留り

種々の形状の方向性珪素鋼スラブに本系防止剤をスラブの表面あるいは表面及び裏面（側面は塗布せず）に 1.5 kg/m² 塗布し、生産ライン（新日鉄・広畑製鉄所・連続熱延工場）で確認実験を行つた。方向性珪素鋼スラブは温片（100~400°C）あるいは熱片（400~1000°C）で加熱炉に装入するが、塗布時酸化防止剤に含まれる水分の突沸によつてポーラスな皮膜が形成されるのを防止するため自動塗装機でスプレーで数回に分けて目的量塗布し緻密な皮膜を形成させた。本系防止剤はスラブの残熱によつて極短時間のうちに乾燥し、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、移動してウォーキングビーム式連続加熱炉に装入した。これら作業時に皮膜が剝離する形跡はほとんど認められず、本系防止剤皮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ーで装入し比較材とした。方向性珪素鋼に応じた加熱条件で加熱後圧延した。加熱炉抽出直後のスラブ表面の外観状態を Photo. 1 に示す。方向性珪素鋼用の過酷な加熱条件でも、また、一部発生するノロにもほとんど浸蝕されず酸化防止剤皮膜は安定して存在した。スラブ裏面に塗布された酸化防止剤皮膜も加熱炉抽出時までスラブに強固に付着し、加熱途中で炉内に皮膜が剝離する形跡はほとんど認められなかつた（Photo. 2）。次に第 2 粗スタンド通過直後の皮膜の剝離状況を Photo. 3 に示す。熱間圧延時での本系防止剤皮膜の剝離性は良好で、いずれのスラブも RSB 通過時点ですべて 100% 剝離した。次に熱延歩留りの結果を Fig. 7 に示す。本系防止剤をスラブの表面のみ（側面と裏面は塗布せず）1.0, 1.2, 1.5 kg/m² 塗布することにより COG 鋼の熱延歩留りは裸材（平均値を



Slab : Coated CGO steel (coating weight : 1.5 kg/m²)

Photo. 1. External appearance of obverse of slab discharged from heating furnace.



Slab : Coated CGO steel (coating weight : 1.5 kg/m²)

Photo. 2. External appearance of reverse of slab discharged from heating furnace.



Slab : Coated CGO steel (coating weight : 1.5 kg/m²)

Photo. 3. External appearance of steel passing through roughing mill.

基準）と比べそれぞれ 1.28, 1.32, 1.59% 向上し、また、スラブの表面及び裏面（側面は塗布せず）に 1.0, 1.2, 1.5 kg/m² 塗布した場合には 2.31, 2.43, 2.85% 向上した。このように塗布量の増加によつて熱延歩留りが次第に向上し、スラブ表面のみに塗布した場合と比べ表面及び裏面に塗布した場合はほぼ倍ほど熱延歩留りが向上することがわかつた。また、HI-B 鋼も COG 鋼とほぼ同様の傾向を示した。

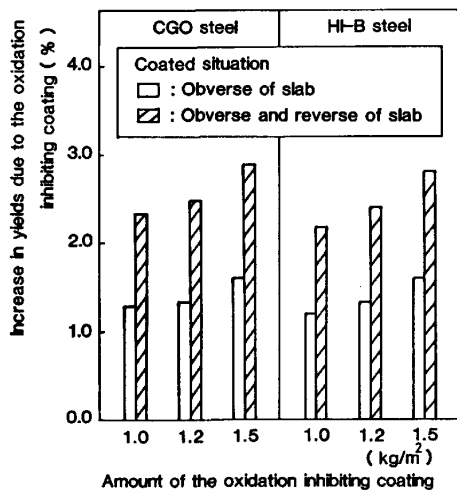


Fig. 7. Increase in production yields due to the oxidation inhibiting coating.

3.4.2 スラブの焼き上がり状態

COG スラブについて本系防止剤塗布材と裸材をペアーで加熱炉に装入しスラブの焼き上がり状態を加熱炉抽出後のスラブのマクロ粒成長状態から観察した。その結果裸材の粒成長率 88% に対し本系防止剤をスラブの表面のみに 1.5 kg/m² 塗布した場合で 89%, 表面及び裏面にそれぞれ 1.5 kg/m² 塗布した場合で(いずれも側面は塗布せず) 88% であり, マクロ粒成長率はほとんど差は認められなかつた。これは本系防止剤皮膜の熱吸収性及び熱伝導性が良好なため, 塗布してもスラブは裸材と同じように焼き上がることを示す。

3.4.3 コイルの耳荒状態

本系防止剤を塗布することにより熱延後のコイルの両エッジ部の荒状態(耳荒状態)がどのように変化するか観察した。熱延板精整ラインでコイルの耳荒状態に応じて両エッジ部を切断するためその歩留りを比較することによりコイルの耳荒状態を評価した。その結果, COG 鋼について裸材の精整歩留りに対し本系防止剤をスラブ表面のみに 1.5 kg/m² 塗布した場合で +0.1%, 表面及び裏面にそれぞれ 1.5 kg/m² 塗布した場合で(いずれも側面は塗布せず) ±0% であり, ほとんど差は認められなかつた。

3.4.4 表面疵

次に製品における表面疵の発生割合を Fig. 8 に示す。表面疵は重欠陥と軽欠陥に分類して表示した。CGO 鋼, HI-B 鋼いずれも本系防止剤残存に起因する表面疵は皆無であつた。また, 1 次, 2 次スケール起因疵をはじめその他の表面疵も本系防止剤塗布材と裸材では特に差は認められず, 総合的に表面疵の発生割合は重欠陥, 軽欠陥とも同レベルであつた。

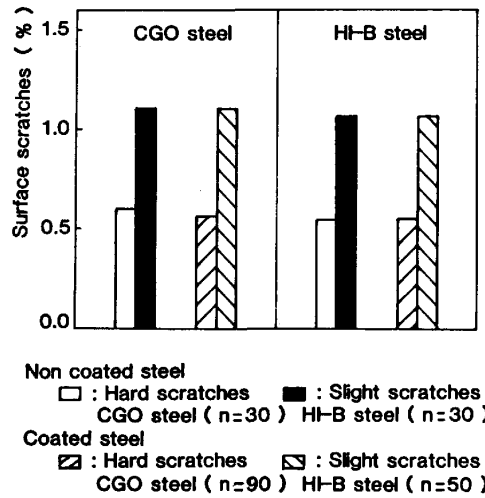


Fig. 8. Scratches of surface on steel plates.

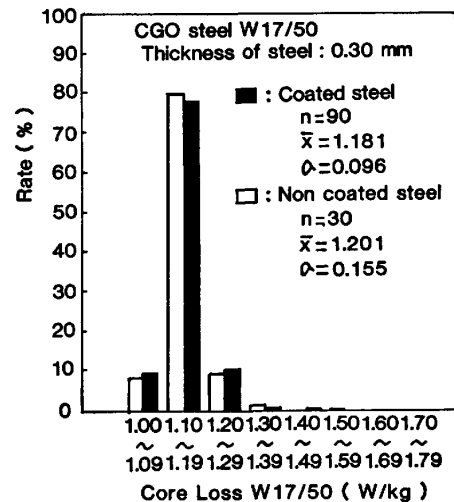


Fig. 9. Magnetism of CGO steel coated with and without oxidation inhibiting coating.

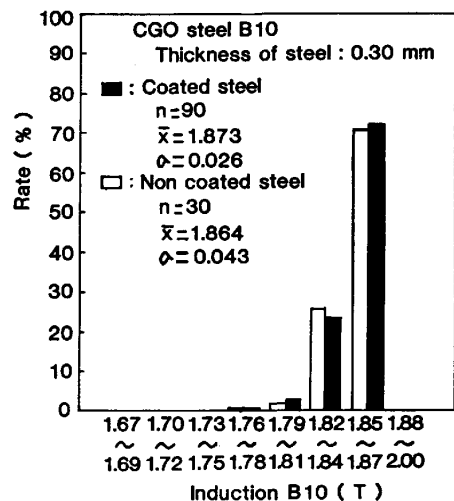


Fig. 10. Magnetism of CGO steel coated with and without oxidation inhibiting coating.

3.4.5 磁性

本系防止剤を塗布した CGO 鋼の 0.3 mm 材における磁性の結果を Fig. 9, 10 に示す。本系防止剤塗布材の鉄損 $W_{17/50}$ は $\bar{X}=1.181$ W/kg, 磁束密度 B_{10} は $\bar{X}=1.873$ T で 裸材の $W_{17/50}$ は $\bar{X}=1.201$ W/kg, B_{10} は $\bar{X}=1.864$ T であり本系防止剤塗布材と裸材とでは特に差は認められなかつた。HI-B 鋼でも同様の傾向を示した (Fig. 11, 12)。以上示すように本系防止剤塗布材は裸材とまったく同レベルの磁性を確保することができ

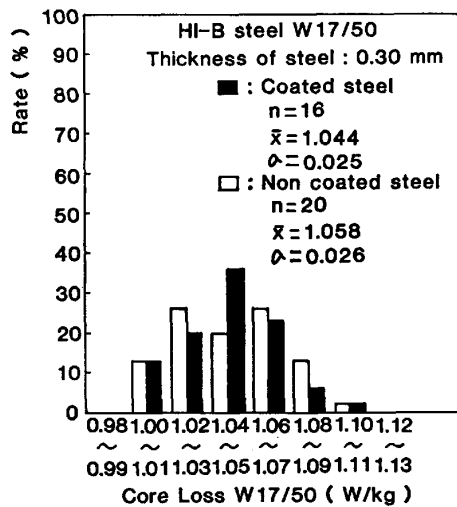


Fig. 11. Magnetism of HI-B steel coated with and without of oxidation inhibiting coating.

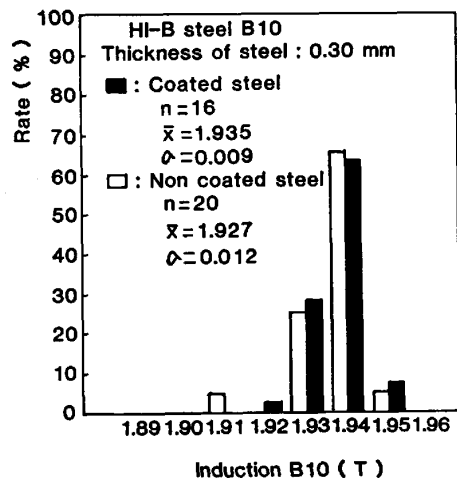


Fig. 12. Magnetism of HI-B steel coated with and without of oxidation inhibiting coating.

るが、加熱炉でのスラブの焼き上がり状態が両者で差がないことからこれらの結果はむしろ当然と言えよう。

4. 結 言

Si-SiC 系酸化防止剤 (耐火粉-SiO₂-Si-SiC-合成雲母-コロイダルシリカ-界面活性剤-粘結剤系酸化防止剤) の特性を調査し、また、生産ラインで確認実験を行つた結果次の結論を得た。

本系防止剤は過酷な加熱条件下におかれる方向性珪素鋼材 (3%Si 鋼) に対し優れた酸化防止能を発揮し、1.0 kg/m² 塗布することによりスケール及び Fayalite (2FeO·SiO₂) を主成分としたノロの発生によつて生じる鉄減量を 1/20~1/30 に、1.5 kg/m² では 1/80~1/100 に抑えることができた。連続熱延工場の生産ラインで方向性珪素鋼用スラブを用いて確認した結果、スケール及びノロの発生を大部分抑え歩留りは大幅に向上した。また、熱間圧延時での本系防止剤皮膜の剝離性は良好で RSB 通過時点で 100% 剝離し、製品段階での残存の形跡はまったくなく、従つて本系防止剤起因による表面疵は皆無であつた。また、本系防止剤皮膜の熱伝導性及び熱吸収性は良好であり、塗布したスラブの加熱後の焼き上がり状態は裸材と比べほとんど差がなかつた。一方、磁性においても CGO 鋼及び HI-B 鋼いずれも塗布材と裸材とでは鉄損 $W_{17/50}$ (W/kg), 磁束密度 B_{10} (T) 共両者間で差がなく本系防止剤塗布材は裸材と同レベルの磁性を確保できることがわかつた。

文 献

- 1) 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. 56 [朝倉書店]
- 2) 特公昭 55-048571
- 3) 小田島壽男, 北山 實, 前田重義: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1638
- 4) 特公昭 55-038408
- 5) 特公昭 56-026693
- 6) 小田島壽男, 北山 實, 前田重義: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1645
- 7) 小田島壽男, 北山 實, 前田重義: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 733
- 8) 特公昭 58-48008
- 9) 特公昭 59-21925
- 10) 特開昭 57-39122