

## 討20 冷延鋼板の焼鈍雰囲気と表面

住友金属工業(株) 中央技術研究所 理博○藤野 允克  
 工博 西原 実  
 和歌山製鉄所 森野 久和  
 鹿島製鉄所 松田 行雄

### 1. 緒言

冷延鋼板は用途上から考えて、常に何らかの処理すなわち化成処理、メッキ、塗装、溶着等が行われる。これらの場合いずれにせよ鋼板の表面の性状によって反応が影響されることが推定されてきたが、表面分析技術の進歩により表面性状と性能との関連が明らかになってきた。<sup>1) 2)</sup>

冷延鋼板の表面を定める要因を考えると、鋼板の組成、結晶方位の材料特性と、その履歴、すなわち製造中の温度、雰囲気、滞在時間などが挙げられる。すなわち、鋼板界面と雰囲気との平衡と、その反応時間とによって生じた化学反応生成物によって表面物質とその厚さが決定され、通常の生産によって作られた冷延鋼板においてはこれらの生成物の厚さは薄く、いわゆる表面分析装置によって漸やく分析が可能な程度のものであることが多く、1970年代後半より多くの知見がもたらされ、その成因が明らかにされてきた。

特に冷延鋼板の表面が性能に影響する最も大きいものは、燐酸系化成処理性に関するものであり、表面分析で明らかにされた事実から、焼鈍時における酸化現象と分解析出カーボンが最も大きな問題であることが判明した。

本討論では、これらの表面の解析の具体的事例を示し、表面分析より得た情報をもとにして、実操業における反応を推定し、実験的確認手段と、対策としての雰囲気制御法の開発の過程を示す。

### 2. 鋼板の表面分析

表面性状についての問題となる現象は既に報告しているので、解析に用いる分析機器と目的対象とを表1にまとめて示す。 Table 1 Analytical Methods and Objects

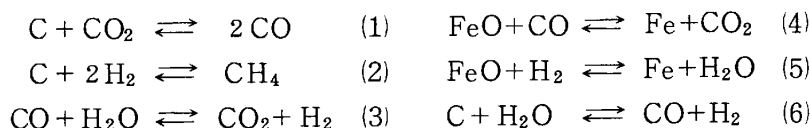
Analytical Methods	Objects	Surface Selective Oxide layer	Temper Color	Graphite Stain	Smudge	ECL color
		Oxidation during annealing	Oxidation of Fe at low temp.	Crystalline graphite	Amorphous carbon	Ortho- $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ thin layer
ESCA VG ESCA3-MKII	State and depth analysis of Mn, Si, P, Fe	State analysis of Fe	State analysis of C	State analysis of C	State analysis of Si	
IMMA ARL IMMA	Image and depth analysis of selective-oxide	Thickness of oxide	High-sensitive analysis of elements in steel	----	Image and depth analysis of Si	
EPMA/SEM Shimadzu EMX-7ch ASM-SX	Observation of phosphating surface	Observation of phosphating surface	Image of graphite	Image of amorphous carbon	Image of silicate	
XRF Rigaku IKF-4	Quantitation of oxide (Mn, P)	----	Quantitative analysis of Mn, Cr in steel	Quantitative analysis of carbon	Quantitative analysis of Si	
XRD Rigaku RU-500	----	----	Identification of graphite	Identification of amorphous C	----	
Carbon Analysis	----	----	Determination & state analysis of C	Determination & state analysis of C	----	

3. 焼鈍炉内反応

3-1. 焼鈍雰囲気と選択酸化

鋼板表面における元素濃化現象が、焼鈍雰囲気がFeに対しては還元雰囲気であるに対し、Mn, Si, Crに対しては酸化雰囲気となり、Pは露点によって両方の立場であり、濃化に選択酸化による表面・粒界酸化物の生成であることを証明し、併せてこれらの分散酸化物が化成処理反応の起点として働くことを示した。この関係をFig. 1に示す。

実験室実験においては、焼鈍雰囲気は正確に把握できるが、実際の操業時の雰囲気測定を行った。この測定は島津製GC-6AMを自動型としたものを用いた。この分析結果の例をFig. 2に示す。この炉内平衡として



が主なものとなる。

この場合、炉内ガスの組成は必ずしも各コイルの鋼板層内の値とは一致せず、特にタイトコイルでは閉じられた雰囲気中の存在も考慮せねばならないが、実験値からは鋼板表面の酸化物は平衡値から推定される反応が生じていることが確認された。

Fig. 2 (a), (b), (c)において付着油分の影響、露点による酸素分圧の差による反応の差が明らかにされている。

表面酸化物(Mn, P)についてのIMMA分析結果をFig. 3に示す。この結果は既に調査した実験室実験と完全に一致している。

さらにテンパーカラーについても合金成分の有無と発生温度、雰囲気との関係をFig. 1の平衡によって説明することが可能である。<sup>3)</sup>

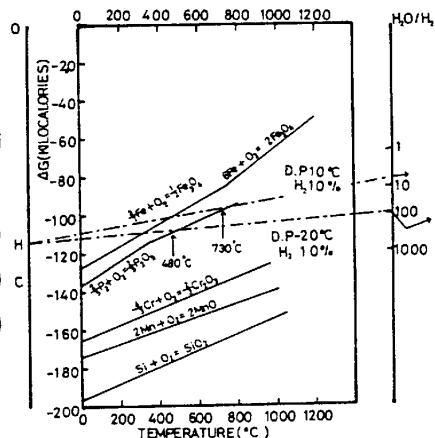
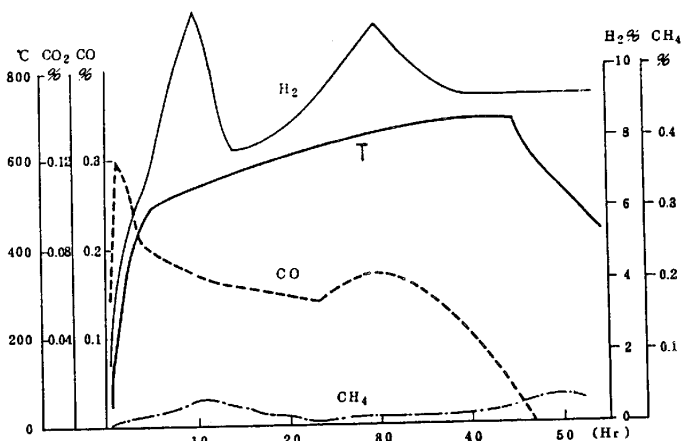
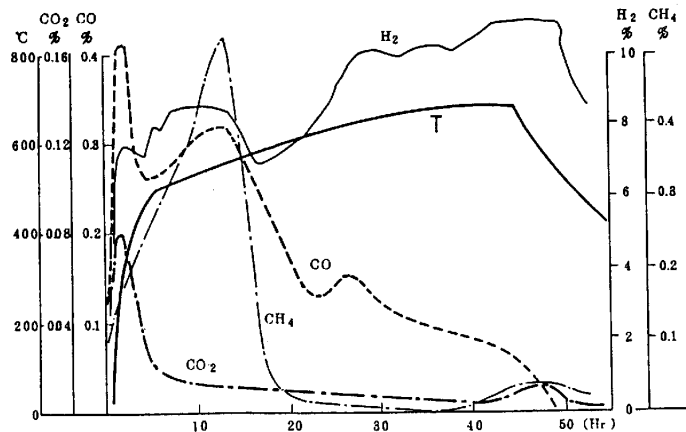


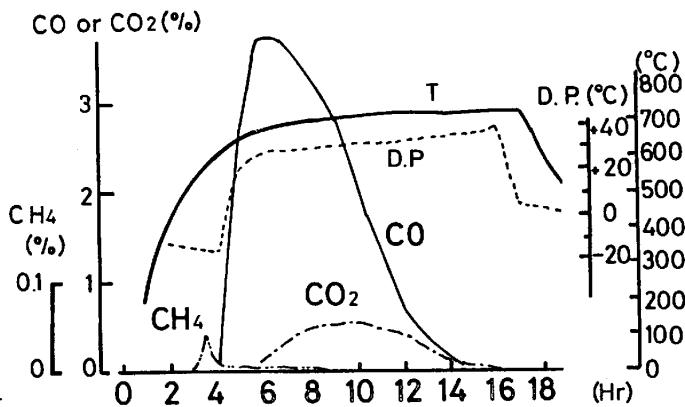
Fig. 1 The standard free energy of formation



(a) tight coil annealing (ECL)



(b) tight coil annealing (No ECL)



(c) decarbonized annealing (ECL)

Fig. 2 The result of Gas analysis in the atmosphere during annealing

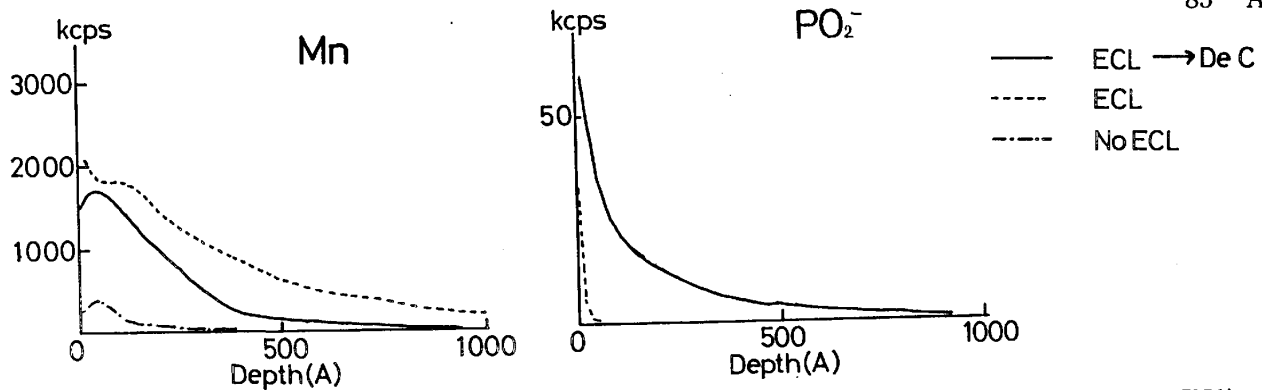


Fig. 5 In-depth analysis of Mn, P using IMMA

3 - 2. 焼鈍炉中のカーボン析出反応

炉内ガスのカーボン析出に関する反応式(1), (2), (6)を代表的な焼鈍雰囲気の時変化の記録 (Fig. 2(a), (b), (c))と比較すれば、脱炭焼鈍の場合はH<sub>2</sub>O分圧が高く、(6)式は常にC析出が起らぬ状態に保たれている。また、タイト焼鈍ではCO<sub>2</sub>は昇温初期を除いて一方的に(3)式左辺移行しており、いま考える必要は無い。平衡の式を考える上で、反応速度が入っていないので、(2)と(6)との何れの反応が優先するかは触媒作用(鋼板の表面)も考えねばならず、実験的に確認したが、鋼板の存在下では(6)が速度的に優先することが確認された。(2)式においてはCH<sub>4</sub>の分解速度は大であるに反し、右辺への移行は極めて遅い。現在までの結果を列記すると、

- (1) グラファイトは気相状態のCO, CH<sub>4</sub>の解離により生じ、雰囲気中のCO濃度を上げる源としては鋼中Cおよび炭化水素の何れもが同じ効果をもつ。
- (2) 平衡条件からC析出状態にあっても、グラファイトステンにまで大量にグラファイトが析出するとは限らず、極く一部に発生するものが多い。この場合選択酸化層の存在が析出速度を著しく遅らすことが認められた。選択酸化を生ずるMn, Crなどは炭化物フォーマとしての相乗効果もあるが、Fe表面が触媒作用を行うことが推定される。
- (3) スマッジの発生も平衡的にはほぼ同じと考えて良いが、昇温途上に存在する炭化水素の分解反応が関与しており、起点の存在となることが推定されるが結論は得られていない。
- (4) カーボン析出は何れにせよCO, CH<sub>4</sub>気相の分解析出により発生するもので、雰囲気によって防止が可能でありこの対策としH<sub>2</sub>O分圧上昇が最も有利な方法と考えられる。<sup>4)</sup>

焼鈍雰囲気と(6), (2)式の平衡をFig. 2 (a), (b)のデータを基としてグラフにしてFig. 4に示す。

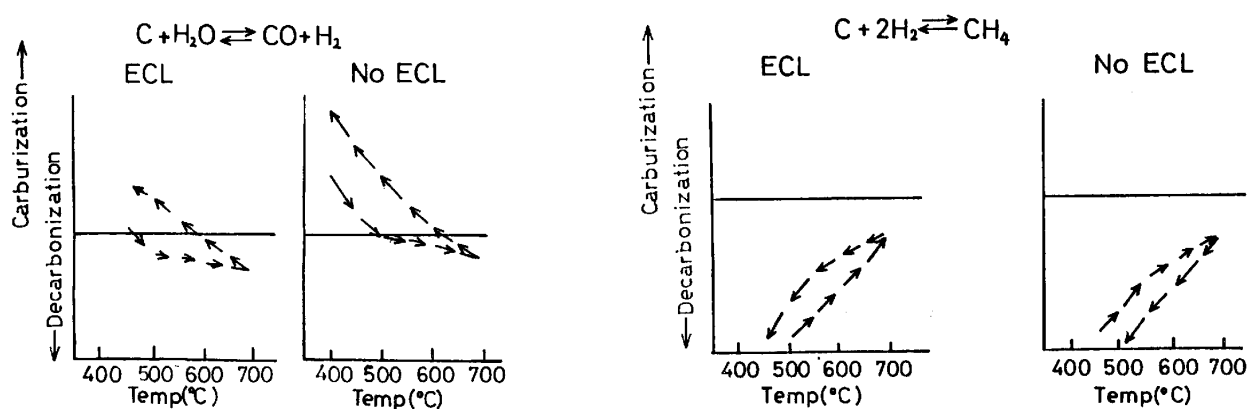


Fig. 4 Tendency to carburization or decarbonization during annealing

4. 鋼板のカーボン析出問題の解決法

鋼板表面へのカーボン析出に関する対策は、以上に述べた如く雰囲気焼鈍炉の酸素分圧 ( $H_2O$ ) のコントロールが最も有利であることが判明したが、実操業に応用するために次の開発ステップによって、確認が行われ、現在和歌山製鉄所および鹿島製鉄所によって実施されるに至った。開発段階を次に示す。

- (1) 焼鈍炉内雰囲気データの蓄積
- (2) 冷延板付着カーボン自動測定装置によるスマッジの定量データの蓄積
- (3) 直送品対策としての  $H_2O$  吹込量および  $H_2O$  発生技術の確立
- (4) 露点コントロールシステムの開発
- (5) 実炉の改造

この実炉の露点コントロールは、分析計において雰囲気 ( $H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O$ ) を測定し、これに対応する水蒸気量をコントロールする方法を基本としたが、他の成分の安定化により、コントロール可能な DP のみの制御プログラムを完成した。このブロック図を Fig. 5 に示す。また全炉の集中コントロールとして二段コントロールが用いられている (Fig. 6)。この結果を Fig. 7 に示す。<sup>5)</sup>

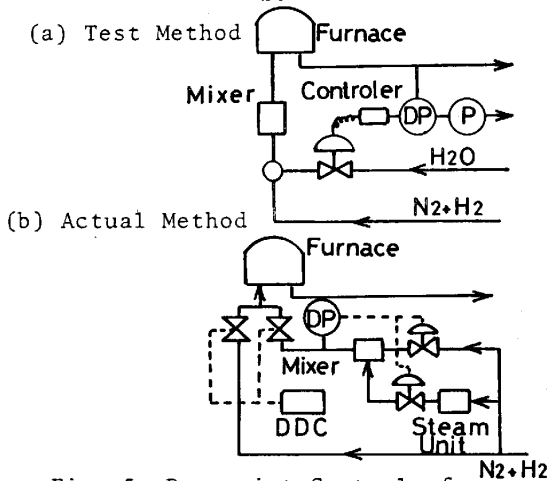


Fig. 5 Dew point Control of Tight Annealing Furnace

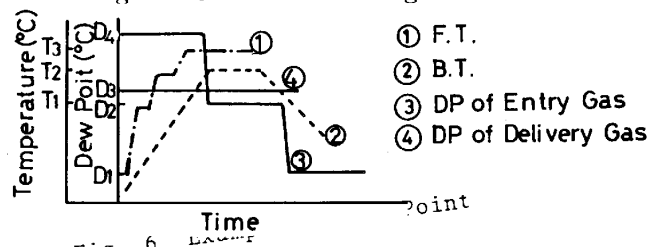


Fig. 6

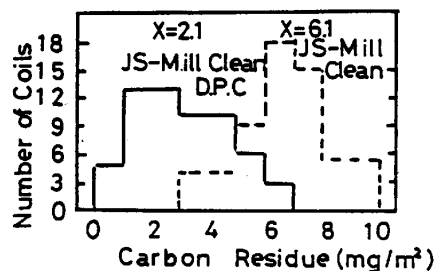


Fig. 7 Gas Cleaning Effect of Dew Point Control

5. 結 言

- (1) 鋼板表面の選択酸化、テンパーカラーは焼鈍過程の雰囲気、温度、鋼中成分によって決定され、表面分析結果、雰囲気焼鈍実験、平衡計算による結果は極めて良く一致する。
- (2) 鋼板表面のグラファイト、スマッジの析出は鋼板間の雰囲気により生じ、炉内雰囲気の測定によって析出傾向を推定することが可能となった。
- (3) カーボン析出防止対策として水蒸気吹込が有利であると判断し、実炉に適用することによって効果が確認され現在の設備はこの方式で操業している。

6. 文 献

- 1) 若野茂, 薄木智亮, 西原実, 藤野允克: 鉄と鋼, 66 (1980) 945
- 2) 藤野允克, 稲永昭二, 薄木智亮, 若野茂: 住友金属, 34 (1982) 596
- 3) 高橋政司, 藤野允克, 若野茂, 薄木智亮, 渡辺清治, 金谷喬: 鉄と鋼, 64 (1978) S226
- 4) 高橋政司, 西原実, 藤野允克: 鉄と鋼, 64 (1978) A167
- 5) 松田行雄, 田中茂, 川崎弘, 藤野允克, 森野久和, 向窪順生: 鉄と鋼, 70 (1984) S1057