

# 方向性珪素鋼に対する Si-SiC 系酸化防止剤 の酸化防止機構

小田島 壽 男\*・北 山 實\*<sup>2</sup>

## Antioxidation Mechanism of Si-SiC Oxidation Inhibitor for Grain-oriented Silicon Steel

Hisao ODASHIMA and Minoru KITAYAMA

### Synopsis:

Antioxidation mechanism of a newly developed oxidation inhibitor of refractory powder mixture composed of SiO<sub>2</sub>, Si, SiC, synthetic mica, colloidal silica, surface active agent, and coking bond has been investigated.

During heating, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is formed as a result of the decomposition by Si (metallic silicon) of mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) contained in refractory powder. Furthermore, the fine SiC powder is oxidized and changes gradually to a protective cristobalite-SiO<sub>2</sub> (C-SiO<sub>2</sub>) layer which acts as an excellent diffusion barrier to oxygen from atmosphere. The protective C-SiO<sub>2</sub> is not formed from the C-SiO<sub>2</sub> which is added in the oxidation inhibitor but is formed through the oxidation process of the SiC.

On the other hand, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which is formed by the decomposition of mullite becomes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> in combination with SiO<sub>2</sub>. On the steel surface, however, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> becomes highly protective FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or 3FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SiO<sub>2</sub> layer and, at the same time, it prevents the formation of a low melting point material such as fayalite (2FeO·SiO<sub>2</sub>).

It has been clarified that this oxidation inhibitor exhibits the excellent antioxidability due to superposed effect of above-mentioned reactions.

**Key words:** painting; protective coating; corrosion; corrosion resistance; oxidation.

## 1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>において耐火粉-SiO<sub>2</sub>-Si-SiC-合成雲母-コロイダルシリカ-界面活性剤-粘結剤系(本報ではこれの系からなる酸化防止剤を Si-SiC 系酸化防止剤と呼ぶ)からなる酸化防止剤が方向性珪素鋼に対し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(鑄片)に塗布して加熱するとスケール及びファイヤライト(2FeO·SiO<sub>2</sub>)を主成分とするスラグの発生を押さえ、大幅に歩留りが向上することを報告した。また、本系酸化防止剤はスケールブレーカー通過時点で完全に除去され、したがって本系酸化防止剤に起因する表面疵は皆無であること、また、本系酸化防止剤の熱吸収性及び熱伝導性はきわめて良好で、加熱後の塗布スラブの焼上がり状態は裸材と差がなく、したがって磁性においても塗布材は裸材と同水準の特性を確保できることをすでに報告した。

本報では、これら Si-SiC 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検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試剤の化学組成

次の組成を標準とした Si-SiC 系酸化防止剤を作製し測定に供した。なお、右の数値は重量部(重量比)を示す。

シャモット (3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> )	100
無水けい酸 (SiO <sub>2</sub> )	100
Si 粉	30
SiC 粉 (粒度: 10 μm 以下)	150
合成雲母 (K <sub>1/3</sub> Mg <sub>5/2</sub> Li <sub>1/3</sub> SiO <sub>12</sub> F <sub>2</sub> )	5
コロイダルシリカ (固形分)	4.5
カルボン酸型界面活性剤	2
ポリアクリル酸ソーダ (固形分)	16
水	145

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 6 月 9 日受付 (Received June 9, 1986)

\* 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)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (現: 中国塗料(株)) 工博 (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp., Now Chugoku Marine Paints, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of steel specimen.  
(wt%)

	Si	Mn	Sol. Al
CGO steel	3.20~3.30	0.05~0.07	<0.01

## 2.2 示差熱天秤による熱分析

スラリー状の本系酸化防止剤を乾燥し、粉末にして熱分析の試料とした。測定には示差熱天秤を用いた。測定条件は①試料採取量：12 mg，②基準物質： $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，③雰囲気：大気，④加熱温度： $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，⑤感度（フルスケール）：TG, 10 mg；DTA,  $\pm 100 \mu\text{V}$ ，⑥チャートスピード：5 mm/minである。

## 2.3 外観観察

高温顕微鏡を用い昇温時における試料（本系酸化防止剤）の外観観察を行った。スラリー状の本系酸化防止剤を乾燥し、 $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}$ の大きさに加工し測定試料に供した。測定条件は①昇温速度： $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，②雰囲気：大気，③試料保持：マグネシア磁器，④測定温度域：常温～ $1600^\circ\text{C}$ である。

## 2.4 高温X線回折

高温X線回折により昇温時の化学成分の変化を調べた。測定条件は①測定温度：常温～ $1300^\circ\text{C}$ ，②雰囲気：大気，③試料保持：MgO，④昇温速度： $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，⑤X線回折条件： $\text{CuK}\alpha$ ，40 kV，25 mAである。

## 2.5 加熱後の被膜の断面観察

Table 1 に示す CGO 鋼 (Conventional Grain Oriented Steel) に本系酸化防止剤を  $1.5 \text{ kg}/\text{m}^2$  (固形分) 塗布し、乾燥後  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温し、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。最高温度である  $1380^\circ\text{C}$  まで加熱した場合には、その温度で 2 h 均熱した試料についても観察を行った。

## 2.6 加熱後の被膜のX線回折

2.5 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  $\text{CoK}\alpha$ ，35 kV，20 mA である。

## 2.7 加熱後の被膜断面のEPMA解析

2.5 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 高温域での被膜外観

マグネシア磁器上に本系酸化防止剤試料を保持し昇温した場合の高温顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。加熱時に水分の蒸発、粘結剤の分解などがおきるが、常温～ $1500^\circ\text{C}$ の温度領域で被膜の外観は特に変化しない。ま

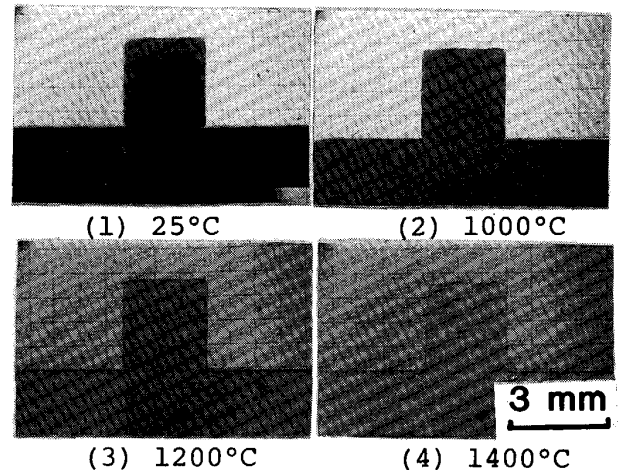


Photo. 1. Change in appearance of oxidation inhibitor samples by heating.

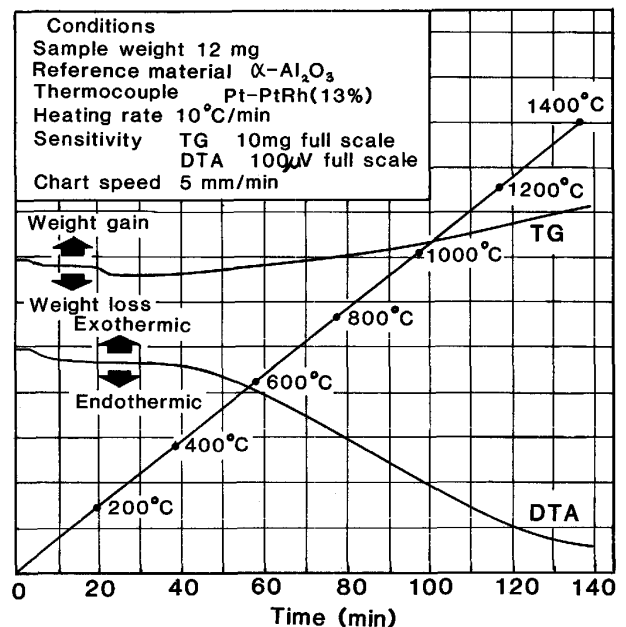


Fig. 1. TG and DTA curves of oxidation inhibitor.

た、本系酸化防止剤の融点あるいは軟化点はきわめて高く、 $1600^\circ\text{C}$ 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. 1 に示す。昇温にしたがつてまず水分がしだいになくなり、 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 前後ではほぼ消失する。その後、粘結剤であるポリアクリル酸ソーダが徐々に分解し  $500\sim 600^\circ\text{C}$ 付近で消失する。その後、重量はしだいに増加し、かなり高温領域でもこの傾向は続き、化学反応がおこっていることを示す。

### 3.3 昇温時の化学成分の変化

前報<sup>1)</sup>において本系酸化防止剤では SiC の粒度が酸

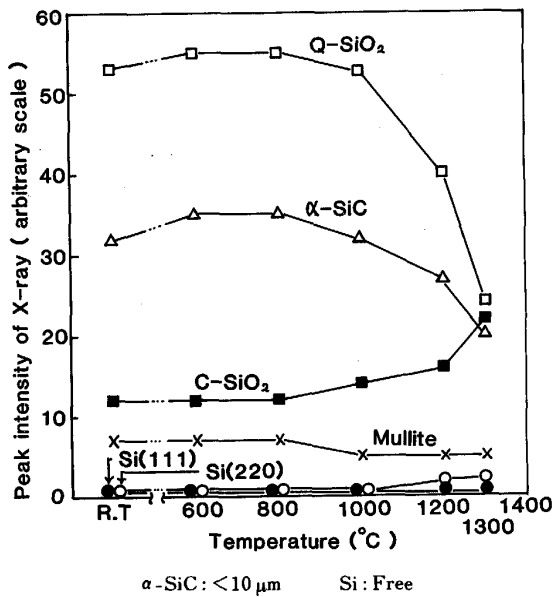


Fig. 2. Variation in composition of Si-free oxidation inhibitor with temperature.

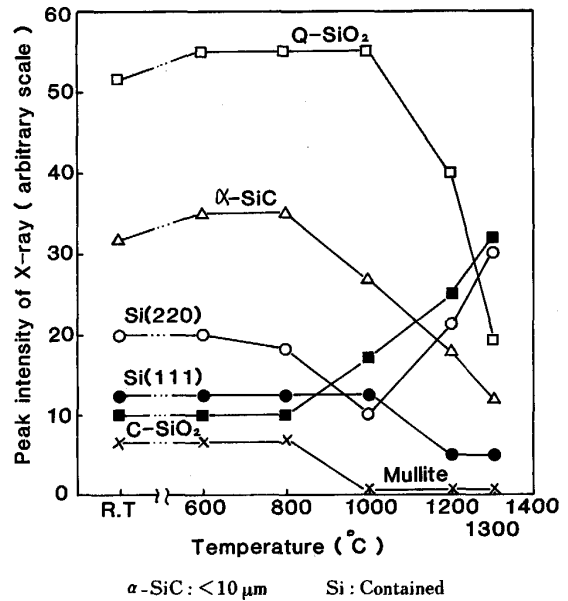


Fig. 3. Variation in composition of Si-containing oxidation inhibitor with temperature.

化防止能を支配するかなり大きな因子であり、粒度が細くなるほど防止能は向上することを報告した。そこで、2・1 で示した配合組成を標準とした酸化防止剤を用い、SiC の粒度及び金属 Si の添加量をかえ本系酸化防止剤被膜の成分が温度に応じてどのように変化するか高温 X 線回折で測定した。石英-SiO<sub>2</sub>(Q-SiO<sub>2</sub>) は 700°C を境に  $\alpha$  型から  $\beta$  型へ変態するがいずれも (100) 面反射のピーク強度を、クリストバライト-SiO<sub>2</sub>(C-SiO<sub>2</sub>) は 500°C 前後で同様に  $\alpha$  型から  $\beta$  型へと変態するが  $\alpha$  型は (100)、 $\beta$  型は (111) 面反射のピーク強度を用いて成分の変化を調査した。また  $\alpha$ -SiC は (111)、ムライトは (210)、金属 Si は (111) 及び (220) 面反射のピーク強度を用いて調査した。

10  $\mu$ m 以下の SiC を 150 部添加し Si を混合しない酸化防止剤の加熱時の成分の変化を Fig. 2 に示す。1000°C 以上になると  $\alpha$ -SiC のピーク強度はやや減少する。また、Q-SiO<sub>2</sub> は急激に減少するのに対し、C-SiO<sub>2</sub> はやや増加する。ムライト (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) は 800°C を超えたあたりからやや減少し、一部分解していることを示す。Si に関しては (111) 面反射のピークは最後まで認められないが (220) 面反射のピークは 1000°C 以上でわずかではあるが検出される。次に、上の場合と同じように 10  $\mu$ m 以下の微粉の SiC を 150 部添加し、さらに Si を 30 部添加した場合の成分の変化を Fig. 3 に示す。Q-SiO<sub>2</sub> は Fig. 2 と同様 1000°C 以上で急激に低下する。 $\alpha$ -SiC は Si を含まない場合にはただらかに減少するのに対し、Si が存在すると減少傾向は加速される。Si の (111) 面反射強度は温度上昇と

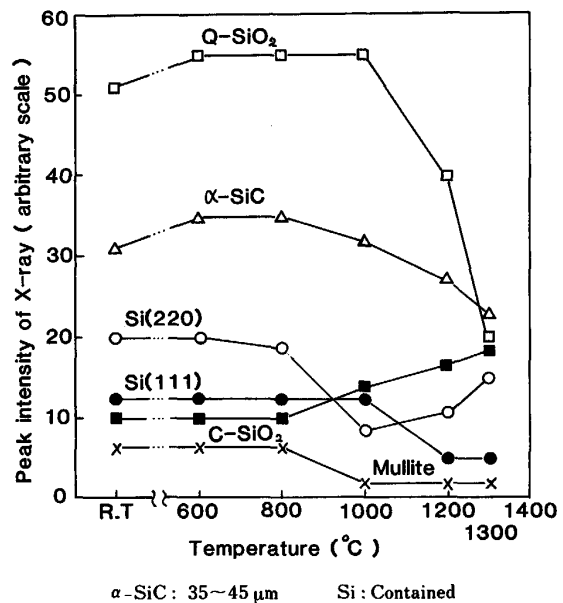


Fig. 4. Variation in composition of Si-containing oxidation inhibitor with temperature.

もにじだいに減少するが、Si の (220) 面反射強度は 1000°C を境として急激に増加する。それと対応して C-SiO<sub>2</sub> も増加する。また、ムライトは 1000°C 以上ではほとんど検出されず大部分が分解していることがわかる。Fig. 4 に Si を Fig. 3 と同様添加し、 $\alpha$ -SiC は 35~45  $\mu$ m の粒度のやや粗いものを用いた場合の結果を示す。Fig. 3 と比べ Q-SiO<sub>2</sub>、Si の (111) 面反射強度及びムライトの挙動はほぼ同様であるが、 $\alpha$ -SiC の減少傾向はややゆるやかとなり、また、Si の (220) 面反射強度の 1000°C 以上での増加傾向もかなり小さい。それと対応し C-SiO<sub>2</sub> も高温域でわずかに増加するにす

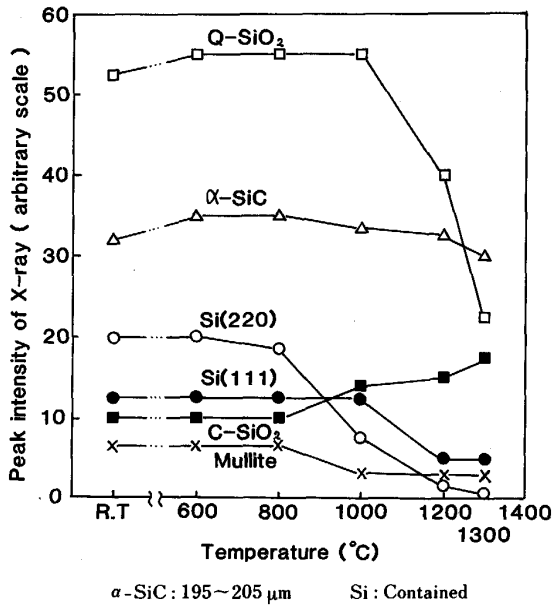


Fig. 5. Variation in composition of Si-containing oxidation inhibitor with temperature.

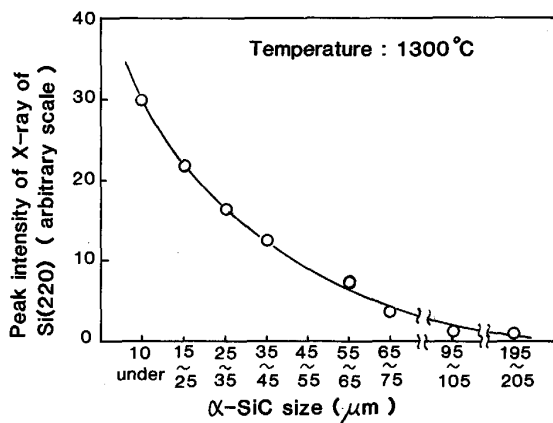


Fig. 6. Relation between peak intensity of X-ray of Si(220) in oxidation inhibitor at 1300°C and  $\alpha$ -SiC particle size.

ぎない。次に 195~205  $\mu\text{m}$  のかなり粗い  $\alpha$ -SiC を用いた場合の結果を Fig. 5 に示す。Q-SiO<sub>2</sub>, Si の (111) 面反射強度及びムライトの挙動はこれまでと変わらないが、 $\alpha$ -SiC の減少傾向はさらにゆるやかとなり、Si の (220) 面反射強度の増加傾向は認められず、しだいに減少してほとんど消滅する。また、C-SiO<sub>2</sub> の増加傾向はこれまでと比べさらに小さい。

次に  $\alpha$ -SiC の粒度をこまかく変化させて、Fig. 3, 4, 5 に準じて処理し、用いた  $\alpha$ -SiC の粒度と高温域で生じる Si 量との関係を調査した。Si 量としては 1300°C での Si の (220) 面反射のピーク強度を用いた。結果を Fig. 6 に示す。あらかじめ酸化防止剤に Si を添加した場合、 $\alpha$ -SiC の粒度と 1300°C での Si 量との間には相関関係が認められ、 $\alpha$ -SiC の粒度が細くなるほど高

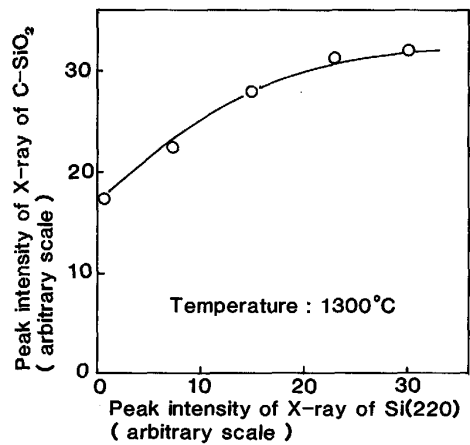


Fig. 7. Relation between peak intensity of X-ray of Si(220) and that of C-SiO<sub>2</sub> in oxidation inhibitor at 1300°C.

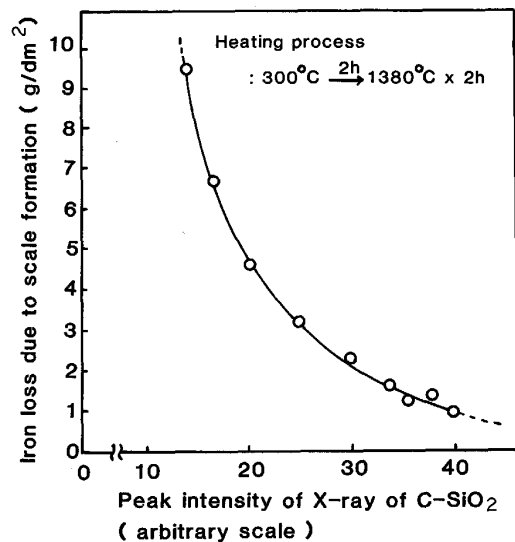


Fig. 8. Relation between peak intensity of X-ray of C-SiO<sub>2</sub> in oxidation inhibitor and antioxidability.

温域で生じる Si は増加する。また、1300°C の時点で、Si の (220) 面反射のピーク強度と C-SiO<sub>2</sub> のピーク強度との間にも Fig. 7 に示すように、Si の反射強度が強いほど C-SiO<sub>2</sub> の強度も強いという相関関係が認められ、Si の量に応じて一部が C-SiO<sub>2</sub> に変化していることがわかる。

次に高温域で検出された C-SiO<sub>2</sub> 量と酸化防止能の関係について検討した。酸化防止能としては 300°C  $\xrightarrow{(2h)}$  1380°C  $\times$  2 h の全加熱工程でのスケール発生による鉄減量の値を、C-SiO<sub>2</sub> 量としては同じ条件で加熱した場合のピーク強度を用いた。ここで、スケール発生による鉄減量の値は前報<sup>2)</sup>と同様の方法で求めた。Fig. 8 に示すように高温域で C-SiO<sub>2</sub> が多いほど優れた酸化防止能を示す。ここで  $\alpha$ -SiC の酸化に応じて C-SiO<sub>2</sub> が形成されていくが、あらかじめ C-SiO<sub>2</sub> を添加した場合

にはこのように優れた酸化防止能は得られない。したがって  $\alpha$ -SiC が酸化されて C-SiO<sub>2</sub> が形成されていく過程で優れた酸化防止能を有する緻密な被膜が形成されるものと思われる。

次に 2・1 に示した本系酸化防止剤被膜の加熱時の成分の変化をまとめて Table 2 に示す。Q-SiO<sub>2</sub> は長時間加熱するとやや減少するが、Si,  $\alpha$ -SiC, C-SiO<sub>2</sub> は高温域でもかなり多く存在する。ムライトは 800°C 前後から分解し 1000°C 以上では認められなくなる。また、ムライトの分解と対応して、これまで検出されなかつた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が現れるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も高温で長時間加熱すると消滅する。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub><sup>3/4</sup> が 800°C 以上の全実験温度域で認められるが、これはムライトの分解によって生じた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Q-SiO<sub>2</sub> あるいは C-SiO<sub>2</sub> との反応によって生じたものと思われる。グラファイト(六方晶系)は  $\alpha$ -SiC の酸化によって生じたものであるが、かなり高温領域でも残存している。このように多量の Si 及び

少量ではあるがグラファイトが存在することから、かなり高温で長時間加熱しても本系酸化防止剤被膜は外部から拡散してくる酸素を捕捉する状態にあるといえる。

3・4 鋼板上での被膜の状態

次に鋼材表面で本系酸化防止剤がどのような変化をおこすか調査した。鋼材 (CGO 鋼) 表面に本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、被膜の状態を調査した。使用した酸化防止剤は 2・1 に示した標準組成のものである。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、各成分は一様に分布している。白い粒が Si 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それらの外部への拡散が起こるが、被膜はもとの状態を維持しほとんど変化しない。1200°C になると一部に空洞が現れる。1380°C では空洞がやや多くなる傾向を示すが 1200°C の場合と大差なく、Si も多量検出される。1380°C で 2 h 均熱すると被膜内の空洞がさらに増加する。この時点でも多くの Si が認められる。

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. 9 に示す。各元素の分布状態は次のとおりである。

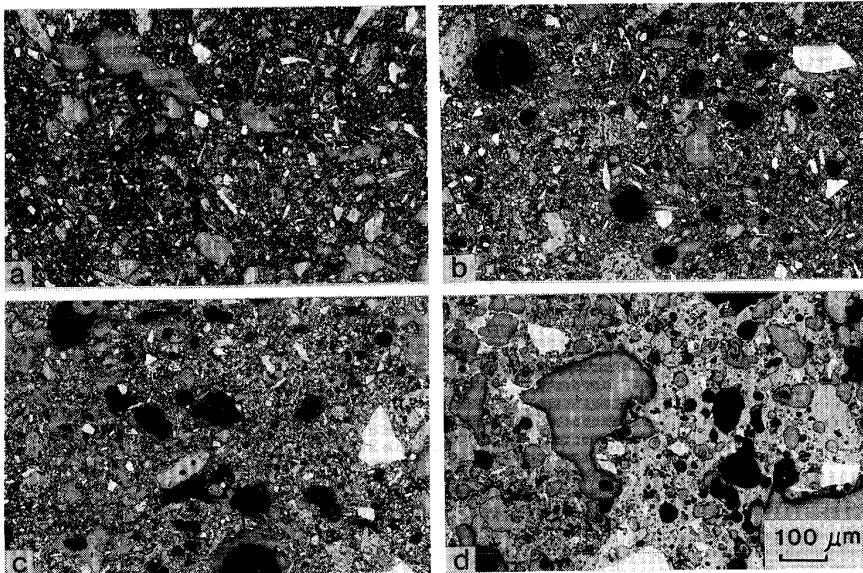
[O]: 空洞及び金属 Si の個所を別にすると、被膜内では酸素はいずれの温度域でもほぼ均一に分布している。

[Fe]: 800°C 前後から Fe の被膜内への拡散の形跡が認められ、加熱が進むにつれだいに拡散層は厚く成長していく。鋼材側の内層における Fe の局所的なピークはいずれも Al のピークと対応し Fe 及び Al の複合酸化物ができていることを示唆する。これに対し、外層で

Table 2. Change in oxidation inhibitor composition by heating.

Temperature	25°C	800°C	1000°C	1200°C	1380°C	1380°C × 1.0 h	1380°C × 2.0 h
Si	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
$\alpha$ -SiC	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
$\alpha, \beta$ -Q-SiO <sub>2</sub>	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
$\alpha, \beta$ -C-SiO <sub>2</sub>	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2 SiO <sub>2</sub> (Mullite)	◎	◎	◎	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub>	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C (Graphite)	◎	◎	◎	◎	◎	—	—

Crystal structure of SiO<sub>2</sub>  
 $\alpha$ -Q:  $\alpha$ -Quartz (Trigonal system)  
 $\beta$ -Q:  $\beta$ -Quartz (Hexagonal system)  
 $\alpha$ -C:  $\alpha$ -Cristobalite (Tetragonal system)  
 $\beta$ -C:  $\beta$ -Cristobalite (Cubic system)  
 ◎: Found in abundance ○: Found just a little —: Trace



a: 25°C b: 1200°C  
 c: 1380°C d: 1380°C for 2.0 h  
 Photo. 2. Cross section of oxidation inhibitor film at each temperature.

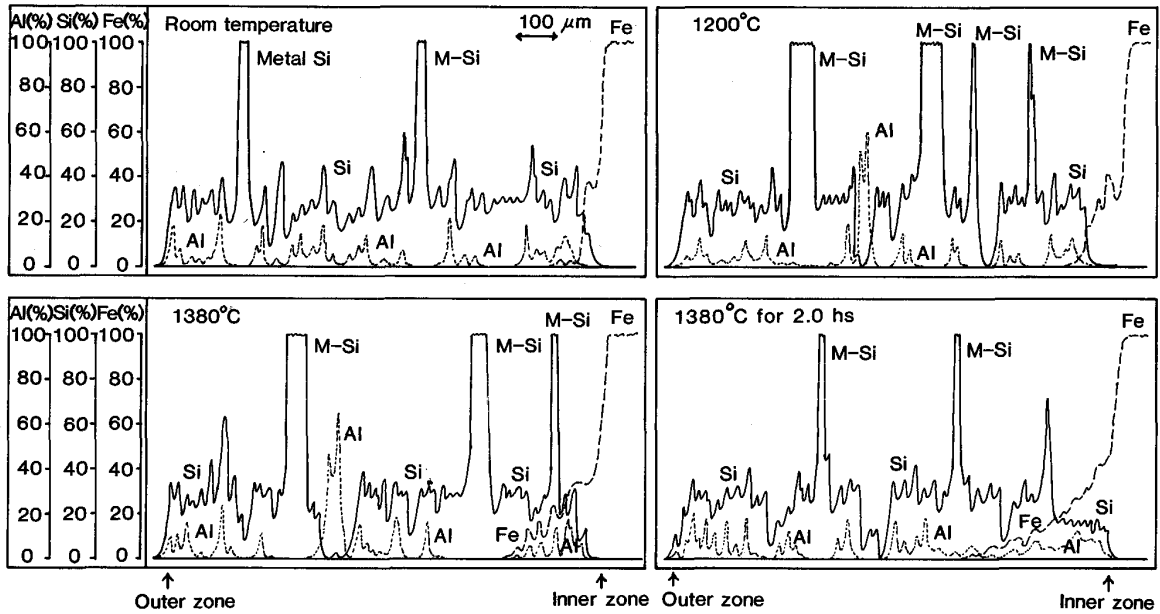


Fig. 9. Change in composition of oxidation inhibitor film by heating (EPMA).

は Fe は認められない。

[Al]: 低温域では Al のピークは Si のピークと一致する。X線回折結果と対比してみると  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  として存在していると考えられる。中温域になると Al のピークは O のピークとのみ対応するが、これはムライトの分解によって生じた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  によるものと思われる。高温域では被膜の内層で Fe と対応するものと Fe, Si 両者と同時に対応するものがあり、Fe 及び Al の酸化物による化合物と Fe, Al 及び Si の酸化物による化合物ができていることを示唆する。また、高温域で再び Al と Si のピークが一致するが、これは新たに Al 及び Si の酸化物による化合物が形成されていることを示す。

[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めないものがある。対応するものは  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  であり、しないものは  $\text{SiO}_2$  である。高温域になっても Si の単体の結晶による異常に高いピークが認められ、高温になるほどむしろ多くなる。また、被膜内に拡散してきた Fe によるピークと Si のピークはまったく対応していない。すなわち  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  などの Fe 及び Si の酸化物による化合物は形成されていない。

[Mg]: 合成雲母中に存在する 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。

次に同じく各温度に到達した時点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。Si,  $\alpha$ -SiC は最後までかなり多く検出される。Q-SiO<sub>2</sub> は高温域で長時間均熱するとやや減少

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

Temperature	25 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C	1380 °C	1380 °C × 1.0 h	1380 °C × 2.0 h
Si	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
$\alpha$ -SiC	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
$\alpha$ , $\beta$ -Q-SiO <sub>2</sub>	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
$\alpha$ , $\beta$ -C-SiO <sub>2</sub>	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
$\text{Al}_2\text{O}_3$	—	◎	◎	◎	◎	◎	—
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Mullite)	◎	◎	◎	—	—	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	—	—	◎	◎	◎	◎	◎
$3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	—	—	◎	◎	◎	◎	◎
$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	—	—
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	—	—	—	—	—	—	—
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C(Graphite)	◎	◎	◎	◎	◎	—	—

◎: Found in abundance ○: Found just a little —: Trace

するが、C-SiO<sub>2</sub> は増加する。ムライトは低温域で認められるが 1000°C 以上で検出されなくなる。それと対応して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が現れるが、それも高温域でしだいに消失していく。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の減少と対応して新たな化合物  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ <sup>3,4)</sup> が認められる。次に 1000°C 以上になると  $3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  が、さらに高温になると  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  が認められる。しかし、最も大きな特徴は  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  といった低融点物質が最後まで形成されない点である。

一般に鋼材中に Si が含まれていたり、鋼材表面に  $\text{SiO}_2$  などが存在した場合、加熱すると  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  などが形成される。 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  の融点は 1205°C<sup>5)</sup> と低く、加熱時に熔融層を形成しやすいため  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  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。このため単純な Si 鋼は 1200°C 以上では用いられ

ない<sup>5)</sup>。これに対してファイヤライトなどの低融点物質がまったく形成されない点は Si-SiC 系酸化防止剤の大きな特徴である。

#### 4. 考 察

Si-SiC 系酸化防止剤の優れた酸化防止能は主として、①Si は  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  を分解して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を生成する。②鋼材表面近傍の内層には  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  被膜を形成する。③ $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  などの低融点物質を形成しない。④微粒の SiC は酸化され保護性の強い C-SiO<sub>2</sub> を形成する、などによって得られるものと思われる。Si 鋼の優れた耐酸化性は SiO<sub>2</sub> 被膜の保護作用によるものであるが、この場合 1200°C 以上では酸化防止効果はかえって悪くなる<sup>6)</sup>。これは低融点のファイヤライト ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) の生成によるものである。これに対し本系酸化防止剤被膜ではファイヤライトは生成していない。すなわち、ムライトの分解によって生じた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  によって鋼材界面近傍に  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  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。また、Al 添加鋼も同じく優れた耐酸化性を示すが、これは  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  スピネルの保護作用によるものといわれている<sup>7)</sup>。本系酸化防止剤は内層に  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  が形成されており、この被膜も  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  の生成を抑制するとともに耐酸化性の向上に重要な役割をはたしているものと思われる。また、本系酸化防止剤の成分の  $\alpha$ -SiC の代わりに C-SiO<sub>2</sub> をあらかじめ添加しても酸化防止効果にあまり寄与しない。これは  $\alpha$ -SiC が加熱時に酸化される過程で生成した C-SiO<sub>2</sub> が保護性の強い被膜を形成するためであると結論できる。合成雲母の役割はその添加量が約 1.2% と少ないこともあつて正確ではないが、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。

以上の考察をもとに本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。

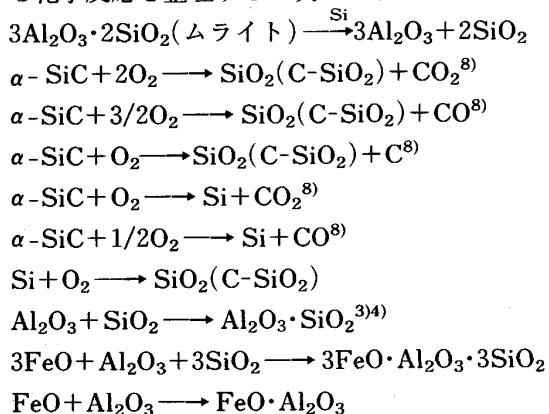


Table 4. Possible reactions of SiC with O<sub>2</sub>.

- |   |
|---|
| (1) $\text{SiC} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$ |
| (2) $\text{SiC} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}$ |
| (3) $\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{C}$     |
| (4) $\text{SiC} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}_2$ |
| (5) $\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$      |
| (6) $\text{SiC} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{C}$    |
| (7) $\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{CO}_2$     |
| (8) $\text{SiC} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{CO}$    |

まず、温度の上昇に伴いあらかじめ酸化防止剤に添加した金属 Si は  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  を分解し  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と SiO<sub>2</sub> を生成する。同時に  $\alpha$ -SiC も大気中から拡散してきた酸素によって酸化され Si, SiO<sub>2</sub>(C-SiO<sub>2</sub>), グラファイト (C) を生じる。 $\alpha$ -SiC は加熱過程で Table 4<sup>8)</sup> に示すように種々の酸化反応が考えられるが、本系酸化防止剤では被膜内に多量の Si 及び C-SiO<sub>2</sub> が生成し、また、少量ではあるが C が認められることから (1), (2), (3), (7), (8) の反応が主におきているものと思われる。生じた Si はさらに拡散してくる酸素を捕捉し C-SiO<sub>2</sub> になる。ここで微粒の  $\alpha$ -SiC を使用し、かつ、金属 Si をあらかじめ添加することによりこれら反応は著しく促進されるものと思われる。また、 $\alpha$ -SiC の酸化によって生じた C-SiO<sub>2</sub> は同時に保護性の強い被膜となり、それ以降の酸素の拡散を遮断し酸化防止能を向上する。一方、ムライトの分解によって生じた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は一部は SiO<sub>2</sub> と結合して  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ <sup>3)4)</sup> となるが、鋼材表面近傍では  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  あるいは  $3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  となり保護性の強い被膜を形成するとともにファイヤライトなどの低融点物質の生成を抑制する。低融点物質が形成されるとごく短時間のうちに被膜は侵食され酸化防止能は確保されなくなるが、これらが最後まで形成されないことはきわめて重要である。以上述べた反応機構をまとめて模式化すると Fig. 10 のようになる。

最後に Si-SiC 系酸化防止剤の熱間圧延時での被膜の剝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化する場合、被膜の熱間圧延時での剝離性はきわめて重要であるが、前報<sup>1)</sup>で報告したように本系酸化防止剤の剝離性は良好で 30 kgf/cm<sup>2</sup> 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。このように本系酸化防止剤被膜の剝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。特に加熱時に酸化防止剤被膜が鋼材やスケールと反応し低融点物質が形成されると剝離性は著しく阻害される。これに対し、本系酸化防止剤で  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  などの低融点物質がまったく形成されない

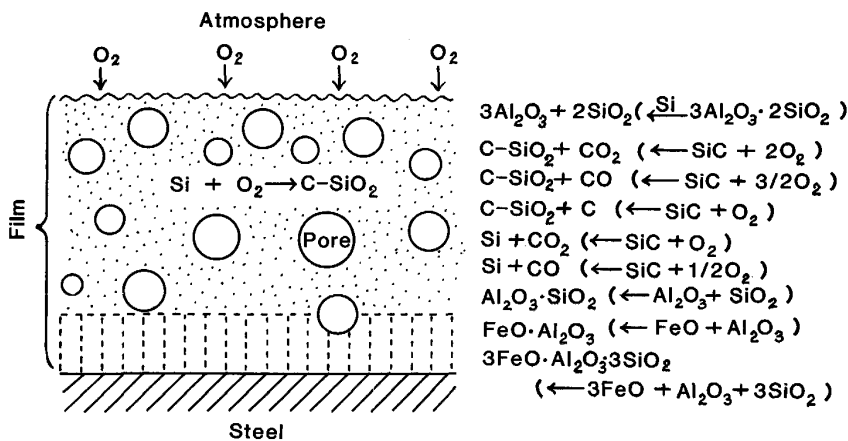


Fig. 10. Schematic representation of antioxidation mechanism of oxidation inhibitor film.

ことは剥離性向上の観点から有利であり、本系酸化防止剤被膜の熱間圧延時での良好な剥離性は主にこの点によって得られるものと思われる。

## 5. 結 言

新しく開発された耐火粉-SiO<sub>2</sub>-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(Si-SiC系酸化防止剤)について加熱にともない生じる変化を調査し、次の結論を得た。

### 1) 酸化防止機構

Si-SiC系酸化防止剤の酸化防止機構は次のとおりである。

加熱時あらかじめ添加した金属 Si は耐火粉中に含まれるムライト 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> を分解して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を形成する。さらに、微粉の SiC は酸化され保護性のきわめて強いクリストバライト-SiO<sub>2</sub>(C-SiO<sub>2</sub>) に徐々に変化し、大気中からの酸素の拡散を遮断する。保護性の強い C-SiO<sub>2</sub> は酸化防止剤にあらかじめ添加した C-SiO<sub>2</sub> からは形成されず、SiC が酸化されていく過程で形成される。一方、ムライトの分解によって形成された Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は SiO<sub>2</sub> と結合して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> となる。しかし、鋼材表面では FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは 3FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SiO<sub>2</sub> 層

となり保護性の強い被膜を形成するとともにファイヤライト 2FeO·SiO<sub>2</sub> などの低融点物質の生成を抑制する。以上の複合作用により本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った。

### 2) 剥離性

Si-SiC系酸化防止剤被膜の熱間圧延時での剥離性が良好なのは主に、加熱時、2FeO·SiO<sub>2</sub> などの低融点物質が形成されないことによる。

## 文 献

- 1) 小田島壽男, 北山 實, 田中 潔, 猿渡康隆: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1811
- 2) 小田島壽男, 北山 實, 前田重義: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1639
- 3) A. MUAN: J. Am. Ceram. Soc., **40** (1957), p. 127
- 4) J. W. WELCH: Nature, **186** (1960), p. 546
- 5) 森岡 進: 鉄鋼工学講座 11 (荒木 透, 金子秀夫, 三木本貢治, 橋口隆吉, 盛 利貞編) (1972), p. 56 [朝倉書店]
- 6) 梶山正孝: 金属材料の加熱と酸化 (1964), p. 113 [誠文堂新光社]
- 7) 梶山正孝: 金属材料の加熱と酸化 (1964), p. 109 [誠文堂新光社]
- 8) G. L. HUMPHREY, S. S. TODD, J. P. COUGHLIN and E. G. KING: U. S. Bur. Mines Rept. Invest., No. 4888 (1952), p. 23