

© 1992 ISIJ

論 文

# オープンコイル焼鈍における冷延鋼板の 表面黒鉛生成機構

中村 峻之\*・佐藤 始夫\*<sup>2</sup>・田中 純彦\*<sup>2</sup>

## Graphite Pollution Mechanism at the Steel Surface on Annealing of Cold Rolled Open-coil

Takayuki NAKAMURA, Motoo SATO and Sumihiko TANAKA

### Synopsis:

On open-coil annealing of cold rolled steel sheet in HNX gas, the gas composition in the furnace are analyzed. On heating, CO, CO<sub>2</sub> and hydrocarbons are generated in the atmosphere by combustion and vaporization of the lubricant on the sheet surface. In order to simulate the open-coil annealing, a steel sheet is annealed in CO-CO<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. Then, the graphite and cementite are formed on the sheet surface. The graphite pollution on the steel surface can be reproduced by the simulative annealing, because the morphology of graphite by the simulative annealing is same as the formed by the open-coil annealing. According to the addition of CO<sub>2</sub> in CO-8%H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> atmosphere, the graphite increases incipiently and then decreases, and more addition than the critical CO<sub>2</sub> content, which is affected with CO<sub>2</sub>/CO, suppresses the formation of graphite perfectly. From these results, the graphite on steel surface by annealing in HNX gas atmosphere are formed by the decomposition of CO, and the lubricant for cold rolling is one of the carbon source.

**Key words:** graphite pollution; cementite by carburization; cold rolled open-coil; annealing in HNX gas; combustion and vaporization of lubricant; carbon source of graphite.

## 1. 緒 言

冷延鋼板は冷延コイルを光輝焼鈍して製品となるが、焼鈍後の鋼板表面が黒く汚染（カーボン汚れと呼ぶ）されることがある。この表面汚染が起こると商品価値を下げるるとともに後工程での亜鉛メッキの密着性<sup>1)</sup>や磷酸塩の皮膜処理性<sup>2)</sup>に悪影響するためその発生原因の究明に関しての多くの研究がある。これらの報告は雰囲気ガスや圧延油が熱分解して生じる遊離 C のスーティング現象<sup>3)4)</sup>と鋼中 C が原因で鋼板表面に黒鉛が生成する現象<sup>5)~7)</sup>に大別できる。遊離 C の防止は雰囲気に C を含まないガスの使用や、鋼板を脱脂して圧延油の炉内持ち込み量を減少させることにより防止が可能である。しかし、鋼中 C による黒鉛生成現象は複雑であり、その機構解明について多くの研究<sup>5)~7)</sup>がある。

鋼板表面での黒鉛生成機構に関するこれまでの研究は複数の鋼板を重ね合わせたタイト焼鈍に限られている

が、操業におけるオープンコイル焼鈍でも黒鉛の生成が認められることがあることから研究結果との対応が問題であった。著者らはタイト焼鈍における鋼板表面の黒鉛生成機構を調べ、無酸化雰囲気中の焼鈍において、鋼中 C と鋼板表面の酸化皮膜が反応して生成する CO の分解により黒鉛が生成し、黒鉛の生成は鋼板表面に CO の存在が不可欠であることを報告<sup>8)</sup>した。

本研究は冷延鋼板のオープン焼鈍における黒鉛生成機構を解明するために操業条件を解析し、これに基づく実験室の再現試験を行なった。その結果から、実操業のコイル昇温過程での圧延油の分解によって焼鈍雰囲気中に発生する CO、CO<sub>2</sub> 濃度の黒鉛生成におよぼす影響を調べて圧延油の黒鉛生成への寄与を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 操業条件解析

オープンコイル焼鈍における雰囲気ガス組成の時間変

平成 3 年 10 月 28 日受付 平成 4 年 7 月 3 日受理 (Received on Oct. 28, 1991; Accepted on July 3, 1992)

\* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 2222-1 Ikeda Onoe-cho Kakogawa 675)

\*<sup>2</sup> (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

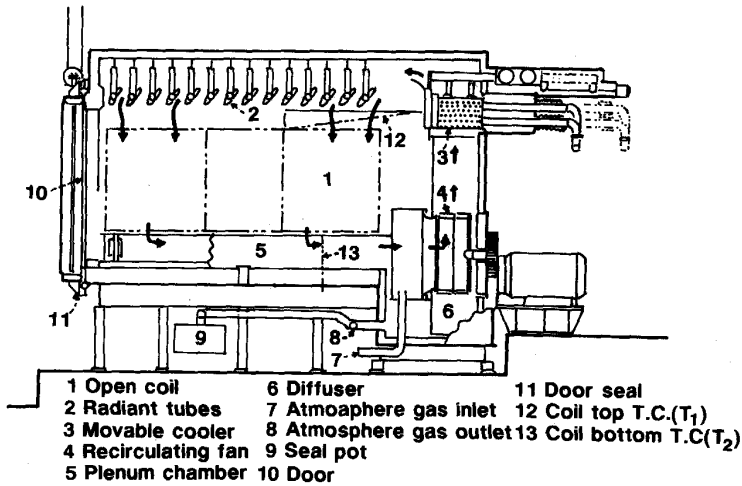


Fig. 1. Cross section of the U. A. D. furnace.

- 1. Gas inlet
- 2. Pt net
- 3. Standard electrode of Fe+FeO
- 4. Solid electrolyte of ZrO<sub>2</sub>
- 5. Ceramic cement
- 6. Electric furnace
- 7. Lead wire
- 8. Quartz tube
- 9. C.A thermocouple
- 10. Rubber stopper
- 11. Copper tube
- 12. Gas outlet
- 13. Recoder

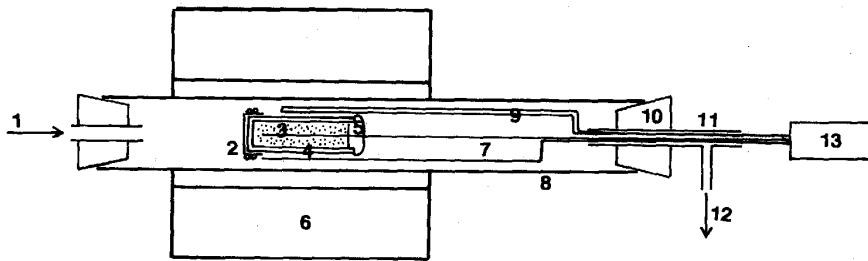


Fig. 2. Schematic diagram of the oxygen sensor.

化を神戸製鋼所・加古川製鉄所の焼鈍設備である U. A. D. (Unitized Annealing Department) での操業について調べた。U. A. D. 焼鈍炉の構造は Fig. 1 に示すが、操業の詳細は別報<sup>9)10)</sup>を参照されたい。

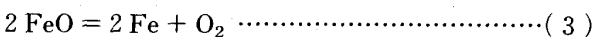
焼鈍雰囲気中のガス組成変化を調べるため、Fig. 1 の 8 より炉内ガスを 15 分間隔で採取してガスクロマトグラフにより組成を定量した。焼鈍雰囲気ガスは 4~10% H<sub>2</sub> を含む HNX ガスを用いているため、H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 以外のガス成分の変化を測定した。また、雰囲気中の酸素分圧の変化を Fig. 2 に示す固体電解質を用いた酸素濃淡電池法<sup>11)</sup>により測定した。センサーの固体電解質にはジルコニア (ZrO<sub>2</sub>) を、標準電極には FeO を用いた。採取した炉内ガスを 800°C の小型電気炉に導入してこの温度での平衡酸素分圧を測定端子間の起電力から求めた。測定の原理を次に示す。

$$P_{O_2}/\text{固体電解質}/P'_{O_2} \dots\dots\dots(1)$$

$$E = RT/4F \ln(P_{O_2}/P'_{O_2}) \dots\dots\dots(2)$$

E: 起電力 (V), F: ファラデー定数, R: ガス定数, T: 絶対温度 (K), P<sub>O<sub>2</sub></sub>, P'<sub>O<sub>2</sub></sub>: 左右両極の酸素分圧

ここで標準電極を FeO とし、純物質の Fe, FeO の活量を 1 とすると



$$K = a_{\text{FeO}}^2 / a_{\text{Fe}}^2 \cdot P_{O_2} = 1/P_{O_2} \dots\dots\dots(4)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -124,100 + 29.90 T^{12)} \dots\dots(5)$$

Table 1. Chemical composition of the cold rolled steel sheets (mass%).

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
1	0.041	0.001	0.27	<0.005	0.008	0.016	0.009
2	0.055	0.002	0.29	0.006	0.013	0.014	0.044

測定から求めた E と (4)(5)式から求めた P<sub>O<sub>2</sub></sub> を (2)式に代入すると雰囲気中の酸素分圧である P'<sub>O<sub>2</sub></sub> が求まる。

2.2 実験室での再現実験

雰囲気中の黒鉛生成への影響を調べるため、8% H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> に CO, CO<sub>2</sub> を混合した雰囲気中で焼鈍して黒鉛の生成状況を調べた。鋼中成分の中で炭化物生成元素は黒鉛生成を抑制する<sup>5)7)8)</sup>と報告されていることから、Cr の黒鉛生成に及ぼす影響を調べるために Cr 量の異なる 2 鋼種を供試材とし、その化学成分を Table 1 に示す。

鋼板表面に生成した黒鉛およびセメントタイトの量は X 線反射強度により定量化した。また、生成黒鉛の形態は抽出レプリカ法を用いた電子顕微鏡により観察した。焼鈍に用いた装置および黒鉛とセメントタイトの定量化方法の詳細は前報<sup>8)</sup>で報告したのでそれを参照されたい。

### 3. 実験結果

#### 3.1 操業条件解析

##### 3.1.1 焼鈍雰囲気組成の変化

焼鈍における雰囲気中の  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  と  $P_{\text{O}_2}$  の変化の一例を Fig. 3, 4 に示す。Fig. 3 は電解清浄処理により脱脂したコイルを焼鈍した結果であり、Fig. 4 は脱脂をしないコイルを焼鈍した結果である。

昇温初期には炉内に水蒸気を吹き込んで露点調整を行うため、コイルに付着した圧延油は蒸発して水蒸気と反応し  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  が発生する。また、圧延油が熱分解したことによる種々の炭化水素ガスが認められたが、これらの発生は微量なために  $\text{CH}_4$  のみを定量した。 $\text{CH}_4$  は鋼中  $\text{C}$  と雰囲気中の  $\text{H}_2$  の反応が考えられるが、Fruehan<sup>13)</sup> によればこの反応の進行は非常に遅く無視できる。また、タイトコイル焼鈍での雰囲気ガスの変化については報告例<sup>2)14)</sup>があり、本結果と同様に  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  の発生が報告されていることから、 $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  の発生は圧延油の熱分解によるものと考えられる。ガスの発生量はチャージ毎に変化し、これは各焼鈍コイルで鋼板表面積が異なるためコイルに付着した圧延油の炉内持ち込み量の変動によると考えられる。

多くの焼鈍での測定結果から脱脂処理の有無により  $\text{CO}$  発生量に明瞭な差が認められた。脱脂コイルでは

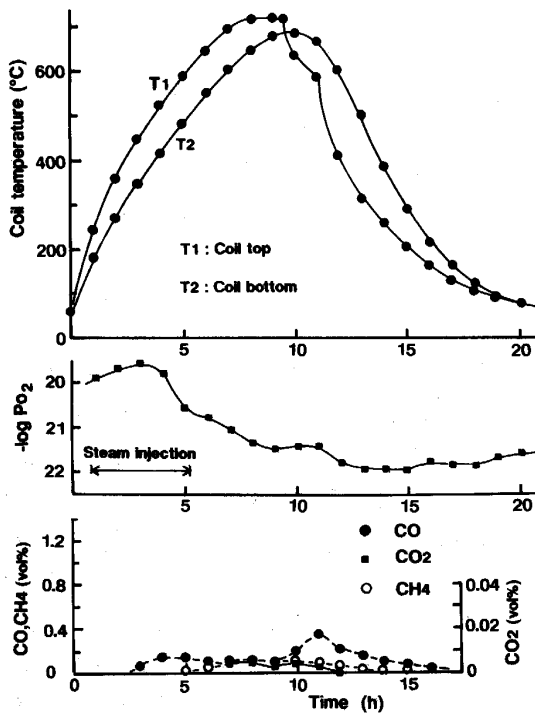


Fig. 3. Change of gas composition and oxygen content in annealing atmosphere of degreased coil.

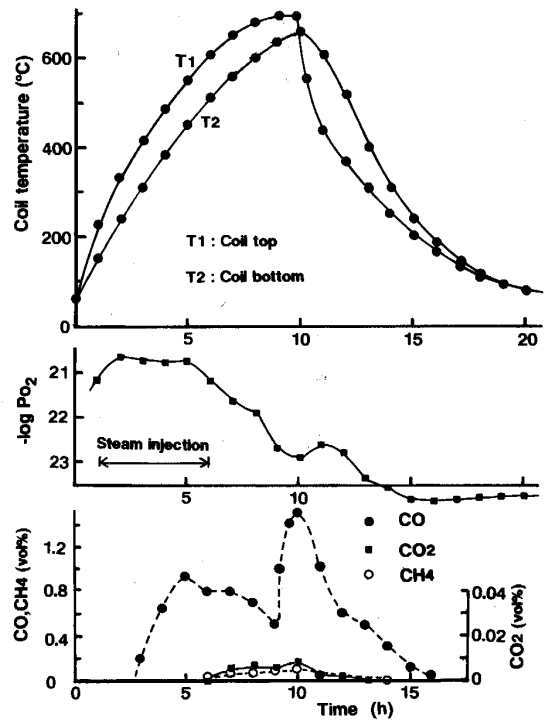


Fig. 4. Change of gas composition and oxygen content in annealing atmosphere of non-degreased coil.

$\text{CO}$  発生量は少なく、脱脂しないコイルでは  $\text{CO}$  発生量が多くなり、Fig. 4 のように 1.6% もの高濃度になる場合がみられた。 $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  の発生量には脱脂の有無による差は認められない。操業実績では脱脂コイルのカーボン汚れ発生率は非常に低いことから、カーボン汚れと雰囲気中の  $\text{CO}$  量とは密接な関係にあることを示している。

酸素分圧は露点調整時に高く、水蒸気吹き込みを終了して数時間後に低下する。脱脂コイルの焼鈍では脱脂しないコイルの焼鈍に比べ酸素分圧の低下が小さい。これは脱脂しないコイルでは吹き込んだ水蒸気が圧延油の燃焼に消費されるためであり、脱脂コイルではこの消費量が少なく余剰の水蒸気が残るためである。

冷間圧延は圧延油を水で希釈したエマルジョンを用いるが、圧延後の鋼板表面には水分はほとんど蒸発して圧延油のみが残存していると推定される。そこで、圧延油の昇温過程での蒸発挙動を示差熱天秤を用いて調べた結果を Fig. 5 に示す。雰囲気は乾燥した 8%  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$  とし、昇温速度は操業炉の低温側昇温速度に近い 2.5°C/min とした。この結果から、圧延油は約 100°C で蒸発を始め 500°C 以下で蒸発を完了する。しかし、Fig. 3, 4 に示すように操業ではコイル温度が 400°C でないと  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  は発生せずこの結果と一致しない。これは炉内のガス置換に要する時間が原因と考え、コイルを炉に装入

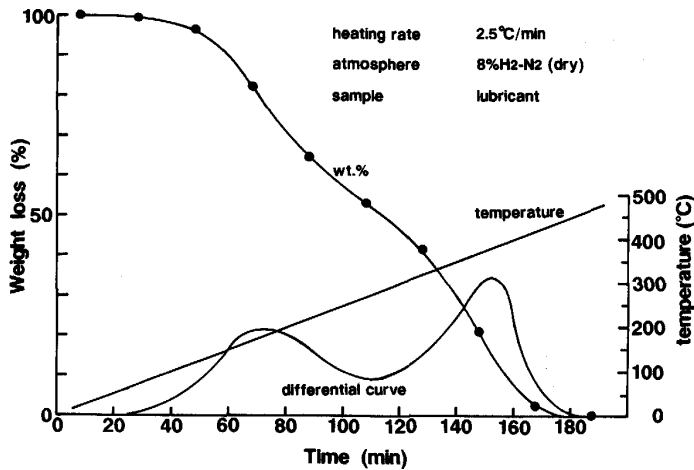


Fig. 5. Weight change of lubricant on heating in 8% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> measured by the thermo-balance.

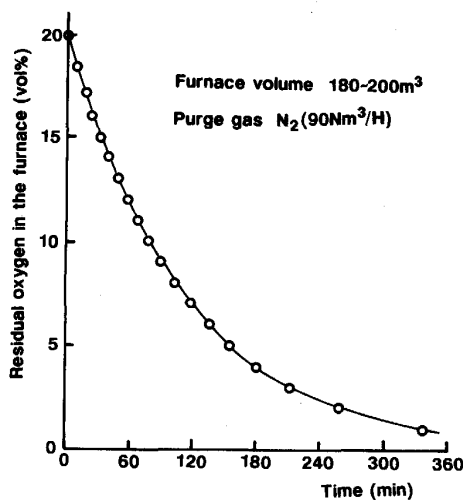


Fig. 6. Change of oxygen content on purging off air in the furnace by N<sub>2</sub> gas.

して炉内空気を N<sub>2</sub> で置換した時の炉内 O<sub>2</sub> 量の時間変化を調べた結果を Fig. 6 に示す。炉内ガス容積は各チャージの装入コイル容積によって異なるが 180~200 Nm<sup>3</sup> であり、バージ用の N<sub>2</sub> 流量は操業時の HNX ガス流量と同じ 90 Nm<sup>3</sup>/H とした。この結果から、炉内ガスの入れ替わりには 5 時間以上を要し、油の蒸発挙動と雰囲気ガス測定結果の時間のずれが説明できる。オープンコイルの焼鈍ではタイトに巻かれた冷延コイルをルーズコイルに巻き直して炉に搬入するが、コイル搬送の際にコイル内の板間隔が変化して不均一が起こることや、焼鈍時にコイルに熱歪が生じて板間隔が変化することが推測されることから、コイル内でのガス流は不均一になり板表面近傍での雰囲気は場所により炉内の平均ガス濃度と異なると考えられる。特に板間隔が小さくなった所ではガスの入れ替わりが困難なためにこの傾向が顕著となり、Fig. 3, 4 に示す平均ガス組成より高濃度の CO の滞留が予想される。

### 3.2 カーボン汚れ再現実験

鋼板表面の黒鉛は表面の酸素(酸化皮膜と吸着酸素)と鋼中 C とが反応した CO が分解して生成し、CO が黒鉛生成の臨界分圧 (0.1% CO)<sup>8)</sup> 以上であれば板表面がガス流に曝されるオープン焼鈍でも黒鉛が生成することを前報に示した。そこで、本実験はオープン焼鈍における温度および雰囲気中の CO 濃度と黒鉛生成量の関係を調べた。

Cr 量の異なる試料 No. 1, 2 につき雰囲気中の CO 濃度と焼鈍温度を変えて生成する黒鉛とセメントタイトの量を X 線反射強度で調べた結果を Fig. 7, 8 に示す。黒鉛の生成量は 7.5% CO で最大値を示し、焼鈍温度が高い方が多くなる。セメントタイトの生成量は CO 濃度とともに増加する。非浸炭性雰囲気(不活性ガスまたは真空)の焼鈍では鋼中 C が黒鉛生成の供給源であり炭化物生成元素の Cr 量は黒鉛生成量に影響<sup>5)</sup>したが、試料 No. 1, 2 での黒鉛とセメントタイトの生成量には顕著な差は認められないことから、雰囲気から CO を供給する時には鋼中の Cr は黒鉛生成量に影響しない。また、その他の微量な元素も雰囲気からの黒鉛生成には影響しないことを示す。

CO の分解には CO<sub>2</sub> が影響するので、雰囲気に CO と CO<sub>2</sub> を同時に添加した時の黒鉛生成への CO<sub>2</sub> 量の影響を調べた結果を Fig. 9, 10 に示す。Fig. 9 は 650°C と 700°C の焼鈍において 1% CO + 8% H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> に CO<sub>2</sub> を添加した雰囲気としたときの CO<sub>2</sub> 添加量に対する黒鉛生成量の変化である。黒鉛生成量は CO<sub>2</sub> の添加量とともに増加し、最大値の後に減少してある添加量以上では生成は完全に抑制される。CO<sub>2</sub> の添加量の増加により露点が微増することから CO<sub>2</sub> が H<sub>2</sub> に還元されて CO が増加することを示す。少量の CO<sub>2</sub> 添加での黒鉛量の増加は雰囲気中の CO の増加によるため

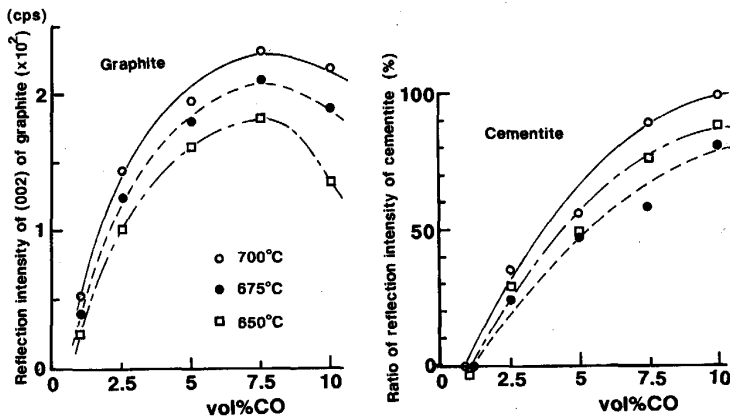


Fig. 7. Relations between the graphite or the cementite and the density of CO in 8% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> for No. 1 sample annealed at 650~700°C for 3h.

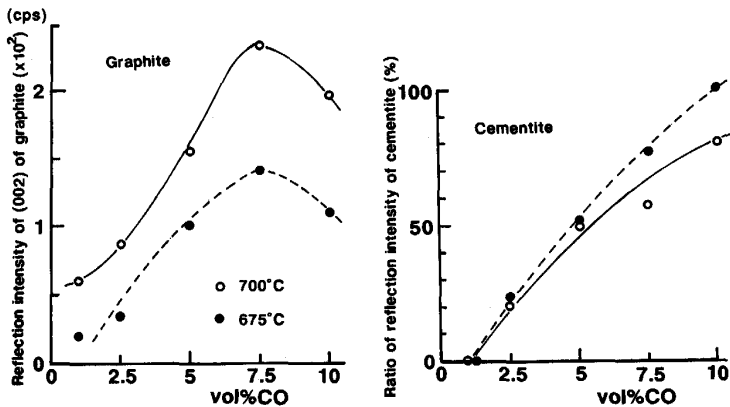


Fig. 8. Relations between the graphite or the cementite and the density of CO in 8% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> for No. 2 sample annealed at 675°C and 700°C for 3h.

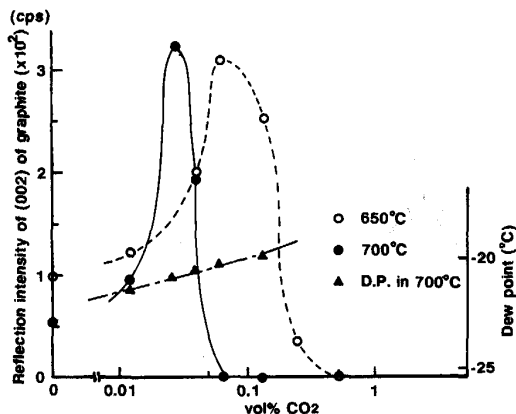


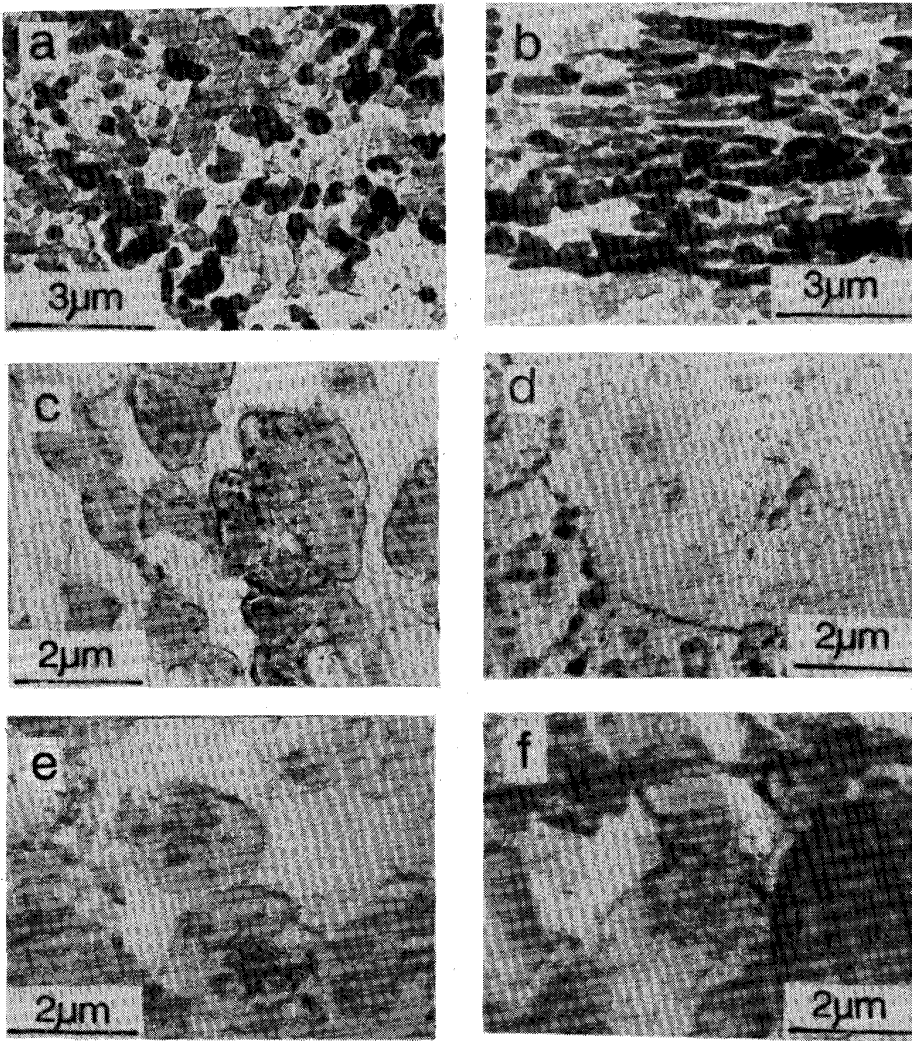
Fig. 9. Dependence of annealing temperature on the quantity of graphite, increasing with the density of CO<sub>2</sub> in 1% CO-8% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> for No. 1 sample annealed at 650°C and 700°C for 3h.

あり、ある添加量以上で減少するのは CO と CO<sub>2</sub> の平衡により CO の分解が抑制されるためである。生成黒鉛量が最大値を示す CO<sub>2</sub> 添加量は焼鈍温度が高いほど少なくなるが、これは温度が高いほど CO と CO<sub>2</sub> のガス平衡が CO<sub>2</sub> の低濃度で達成されるためと考えられる。Fig. 10 は 700°C 焼鈍において、雰囲気中の CO 濃度を 5% としたときの CO<sub>2</sub> 添加の影響を調べた結果で

ある。1% CO にくらべ黒鉛生成範囲が広がり、CO<sub>2</sub> 添加による抑制効果が弱くなる。これらの結果から黒鉛生成量は雰囲気中の CO、CO<sub>2</sub> の分圧比により決まることを示している。

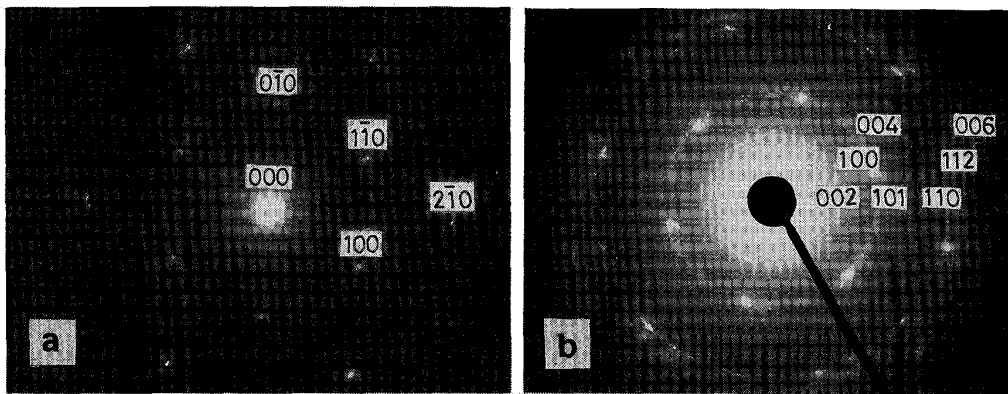
### 3.3 カーボン汚れの形態観察

操業と再現実験で生成したカーボン汚れ材の表面付着物を電子顕微鏡で観察した結果を対比して Photo. 1 に示す。その付着物からの電子線回折像を Photo. 2 に示し、それから求めた格子定数を Table 2 に示す。Photo. 1-a, b の付着物は明瞭な回折斑点を示し、黒鉛の (002) 面からの回折像と一致する。Photo. 1-c, d, e, f の回折像は連続したリングを示し、この格子定数も黒鉛のものと一致することから、鋼板表面の付着物は黒鉛である。操業で生成する黒鉛の形態は Photo. 1-a, c, e に示すように三種類に大別でき、焼鈍チャージの違いや同一コイルでも場所の違いにより異なった形態の黒鉛が観察される。再現実験で生成した黒鉛の形態は Photo. 1-b, d, f に示す。Photo. 1-b は 8% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 雰囲気中のタイト焼鈍で生成した黒鉛であるが、操業で生成した Photo. 1-a と同じ形態である。また、Photo. 1-d, f は CO を含む雰囲気中で実験室でのオープン焼鈍により生成した黒鉛であり、操業材にも Photo. 1-c, e に示すよ



a, c, e : In U. A. D. furnace.  
b, d, f : In experimental furnace.

Photo. 1. Comparison of the morphology of carbon pollution on the steel surface formed at annealing in U. A. D. furnace and in experimental furnace.



a : From the the carbon pollution of photo. 1-a, b. b : From the carbon pollution of photo. 1-c, d, e, f.

Photo. 2. Electron diffraction patterns from the carbon pollution on the steel surface.

うに同じ形態の黒鉛が認められることから、操業でのカーボン汚れは実験室で再現できたと考えられる。

4. 考 察

焼鈍過程の炉内酸素分圧の変化を Fig. 3, 4 に示したが、これはガス温度が 800°C での平衡酸素分圧であり、

コイルが実際に曝されている温度での酸素分圧に換算する必要があることから、以下の補正を行った。この補正では O<sub>2</sub> は H<sub>2</sub> とのみ平衡すると仮定した。

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \dots\dots\dots(6)$$

$$K = P^2_{H_2O} / P^2_{H_2} \cdot P_{O_2} \dots\dots\dots(7)$$

$$\Delta G^\circ = -118\,000 + 26.75 T^{(4)} = -RT \ln K \dots\dots(8)$$

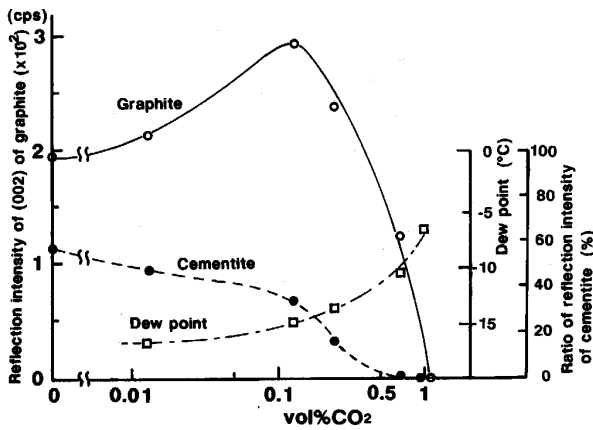


Fig. 10. Dependence of the quantity of graphite and cementite, increasing with the density of CO<sub>2</sub> in 5% CO-8% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> for No. 1 sample annealed at 700°C for 3h.

Table 2. Comparison of lattice spacing of graphite formed on the steel surface and from ASTM's card.

From ASTM's card		From electron diffraction	
hk1	d(A)	hk1	d(A)
002	3.36	002	3.348
100	2.13	100	2.127
101	2.03	101	2.028
102	1.800		
004	1.678	004	1.674
103	1.544		
110	1.232	110	1.228
112	1.158	112	1.153
105	1.138		
006	1.123	006	1.116
201	1.054		

酸素分圧が Fig. 3, 4 で示すように低い場合には (6) 式の H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O の変化も小さいと考えられるため、ガス温度が変化しても (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>)<sup>2</sup> は一定であると仮定すると

$$K_1 \cdot P'_{O_2} = K_2 \cdot P''_{O_2} \dots\dots\dots (9)$$

K<sub>1</sub>: 800°C での H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O の平衡定数, P'<sub>O<sub>2</sub></sub>: 800°C での酸素分圧, K<sub>2</sub>: コイル温度での H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O の平衡定数, P''<sub>O<sub>2</sub></sub>: コイル温度での酸素分圧.

(9)式からコイル上下部の温度 (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>) での P<sub>O<sub>2</sub></sub> を求め、その結果を Fe の酸化平衡酸素分圧とともに Fig. 11, 12 に示す。Fig. 11 は Fig. 3, Fig. 12 は Fig. 4 に対応する。この結果から、加熱時のコイル上部は約 600°C まで酸化雰囲気であり、それ以上の温度および冷却時では還元雰囲気となる。コイル下部はコイル脱脂の有無により傾向が異なり、脱脂コイル (Fig. 11) では昇温時の約 400°C までは酸化雰囲気であり、より高温では還元雰囲気となる。脱脂しないコイル (Fig. 12) では低温域からは還元雰囲気である。従って、脱脂コイルは昇温時の低温域で軽度に酸化され、高温部で還元され

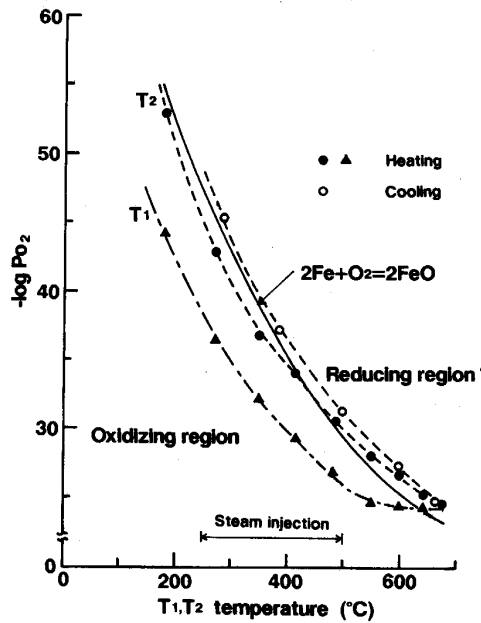


Fig. 11. Change of oxygen content in atmosphere with coil temperature on annealing of the degreased coil.

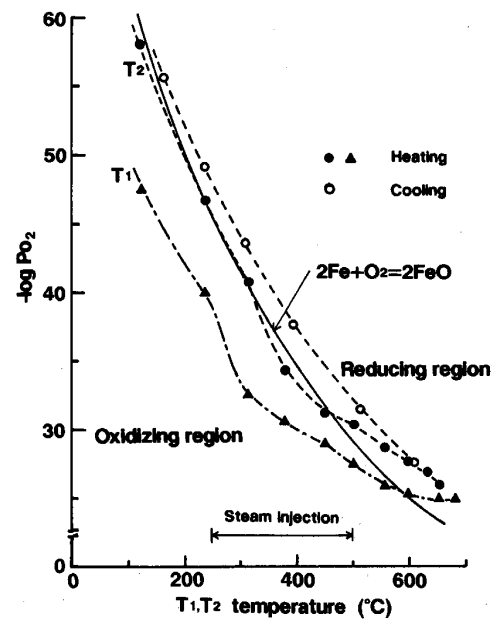
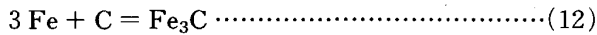
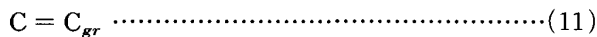
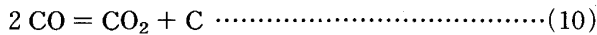


Fig. 12. Change of oxygen content in atmosphere with coil temperature on annealing of the non-degreased coil.

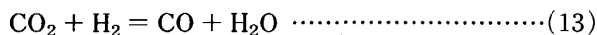
る。脱脂コイルを焼鈍するとカーボン汚れの発生をほとんど防止できるが、これは雰囲気中の CO 濃度の低下と鋼板表面が薄く酸化されることにより、黒鉛生成の温度域で CO が酸化皮膜を還元して表面近傍に CO<sub>2</sub> 濃度が増加し、CO の分解を抑えるためと考えられる。

カーボン汚れ再現実験の焼鈍雰囲気はコイル内のガス

流の不均一を考慮して、操業で得た CO, CO<sub>2</sub> 濃度より広範囲の影響を調べた。Photo. 1 に示すように実験室で操業のカーボン汚れが再現できることからカーボン汚れは雰囲気中の CO の分解が原因であり、下記の反応式で生成すると考えられる。



CO の分解は (10) 式から CO<sub>2</sub>/CO<sup>2</sup> で決まり、1% CO に平衡する CO<sub>2</sub> は 650°C と 700°C でそれぞれ 0.035% と 0.011% になる。この平衡濃度以上の CO<sub>2</sub> では CO は分解せず黒鉛生成が抑制されるはずであるが、Fig. 9 の結果では CO<sub>2</sub> の添加量が平衡 CO<sub>2</sub> 濃度の 3~5 倍まで黒鉛は生成する。この原因は次のように考える。Fig. 9 の横軸は室温で組成を調整した見かけの CO<sub>2</sub> 濃度であり、ガス温が上がると添加した CO<sub>2</sub> 量の増加にともない露点が増加することから次式で示すように CO<sub>2</sub> の一部は H<sub>2</sub> で還元されて減少し CO は増加する。



この CO, CO<sub>2</sub> の濃度変化が黒鉛生成に相乗効果として作用することからこのずれは説明できる。(10) 式で生成する C は (11)(12) 式で示すように黒鉛またはセメンタイトとなり、雰囲気中のカーボンポテンシャルが低いときは黒鉛のみが析出し、高くなると Photo. 3 に示すように黒鉛とセメンタイトが同時に生成する。

黒鉛の生成源である CO の発生は本報告で示した圧延油の分解・燃焼だけでなく、前報<sup>9)</sup>で述べた鋼中 C と鋼板表面の酸化皮膜との反応からも発生することからカーボン汚れの C 供給源は鋼中 C と圧延油の両者と考えられる。

## 5. 結 言

冷延鋼板の焼鈍条件を解析して、これを基に実験室でカーボン汚れの再現実験を行い次の結果が得られた。

(1) 昇温過程の雰囲気には冷延油の蒸発・燃焼による CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 等が発生するが、コイルの脱脂処理の有無により CO の発生量が異なり、無脱脂コイルでは多量の CO が発生する。

(2) 昇温過程の鋼板表面は鉄が酸化する酸素分圧に近い雰囲気であり、脱脂コイルは無脱脂コイルに比べ酸化傾向が強い。降温過程では還元雰囲気になる。

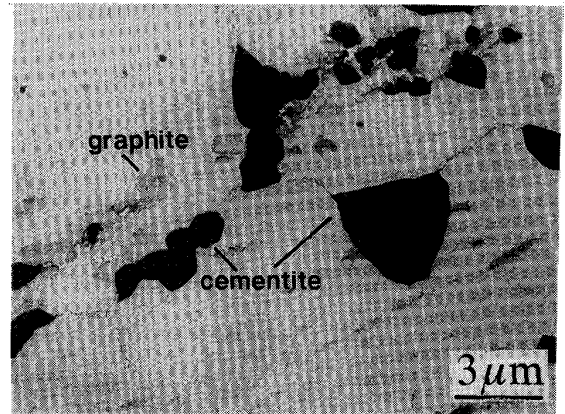


Photo. 3. Morphology of the formed graphite and cementite on the steel surface annealed 675°C for 3h in in 10% CO-8% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.

(3) 雰囲気中に CO, CO<sub>2</sub> を混合してオープン焼鈍を行うと鋼板表面に黒鉛が生成し、これらの形態が操業材のものと同じことから操業時のカーボン汚れが再現できたと考えられる。

(4) 雰囲気中の CO<sub>2</sub> 量を増加させると、黒鉛の生成量は増加の後に減少し、限界値以上では黒鉛生成は完全に阻止できる。この限界値は雰囲気中の CO 量により変化する。

(5) 上記結果から鋼板表面の黒鉛は CO の分解によるもので、圧延油は C の供給源の一つである。

## 文 献

- 1) V. Leroy: Mater. Sci. Eng., **42** (1980), p. 289
- 2) 島田昌治, 井浦輝生, 横大路照男: 金属表面技術, **27** (1976), p. 291
- 3) 河上益夫: 日本金属学会報 (1963), p. 318
- 4) T. Andersson, U. Smith: Met. Technol., **2** (1977), p. 106
- 5) V. Leroy, J. Richelmi, H. Grass: C. R. M., **49** (1976), p. 49
- 6) Y. Inokuti: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **15** (1975), p. 314
- 7) Y. Inokuti: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **15** (1975), p. 324
- 8) 中村峻之, 佐藤始夫: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1702
- 9) 松永寿男, 平野 坦, 佐藤益弘, 小久保一郎, 片井協一, 郡田和彦: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 126
- 10) 佐藤益弘, 小林潤吉, 田中純彦, 辻 邦夫: 熱処理, **23** (1983) 1, p. 8
- 11) 幸塚善作, 森山徐一郎: 日本金属学会報, **10** (1971), p. 28
- 12) 齊藤恒三, 佐野幸吉, 可知祐次, 川合保治, 森岡 進: 冶金物理化学 (1964), p. 41 [日本金属学会]
- 13) R. J. Fruehan: Metall. Trans., **3** (1972), p. 1447
- 14) 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 (1978), S226