

# 直火加熱式竪型焼鈍炉による SUS304鋼焼鈍材の脱スケール性改善

木谷 滋\*・林 美生\*・小島 寿男\*<sup>2</sup>・日向寺 幸夫\*<sup>2</sup>

Improvement of the Descalability of Annealed SUS304 Steel  
by Using the Vertical Type Direct Fired Heating Furnace

Shigeru KIYA, Yoshio HAYASHI, Toshio KOJIMA and Yukio HYUGAJI

**Synopsis :** Effects of heating conditions on the thickness and composition of the scale, and on the descalability (ease of descaling) of annealed stainless steel were investigated. Cold rolled SUS304 steel strips were continuously heated, soaked and cooled using an experimental annealing line which was equipped with direct fired heating furnaces. Then, specimens from the strips were analyzed by secondary ion mass spectrometry and thin film X-ray diffractometry, and were examined in descaling test. The results obtained are as follows :

Rapid heating of SUS304 steel with impinging flame burners at 673~1173K decreases accumulation of Fe and Si oxides into scale, meanwhile soaking at the temperature above 1273K for 10~20s accumulates Cr and Mn oxides into the scale. We presume that two annealing conditions above mentioned improve the descalability of SUS304, because oxides of Cr and Mn dissolve rapidly by electrolysis in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution in descaling process, while oxides of Fe or Si does not dissolve so rapidly or at all. But, too long soaking forms a thicker and Si concentrated scale which makes the time required for descaling longer.

**Key words :** stainless steel ; heating ; annealing ; oxidation ; direct fired heating ; impinging flame burner ; scale ; descaling ; descalability ; surface analysis.

## 1. 緒言

ステンレス鋼薄板の製造工程において、冷間圧延後の鋼帯は、通常、炭化水素ガスを燃料とする燃焼加熱炉を用いて焼鈍される。従来の焼鈍炉では、熱伝達の多くを高温の炉壁からの輻射によっているが、ステンレス鋼は輻射熱の吸収率が低いいため、特に、加熱初期における昇温が遅い。この問題点を改善するために、燃焼バーナーの火炎を高速で鋼板に衝突させ、対流伝熱によって急速加熱する装置が提案されている<sup>1)</sup>。このような直火式加熱方法は、(1)加熱速度が大きく、炉長を短くできる(2)加熱の加速、減速の制御が容易、という設備上、操業上の利点を有するが、同時に、スケールが薄くなるために脱スケールが容易となる可能性も期待される。

オーステナイト系ステンレス鋼SUS304の冷延鋼帯の焼鈍後の脱スケールは、酸化スケールを中性塩電解法<sup>2)</sup>で溶解し、その後、硝ふっ酸(硝酸とふっ化水素酸の混酸)への浸漬によって酸洗する方法が近年多用されている。上記の脱スケールプロセスは化学反応を利用するので、ステンレス鋼焼鈍材の脱スケール性(脱スケールの容易さ)はスケールの厚

さだけでなく、組成との関係が深いと推測される。焼鈍時の雰囲気ガスがスケール組成や脱スケール性に及ぼす影響については大串<sup>3)</sup>や大和田ら<sup>4)</sup>の研究が知られているが、加熱速度等の加熱条件の影響に関する研究は見当たらない。

そこで本研究では、SUS304鋼の焼鈍における加熱条件およびこれに伴う鋼板温度の経時変化がスケール特性および脱スケール性に及ぼす影響とその機構を明らかにするため、衝突火炎式加熱炉を有する小型の連続焼鈍実験装置を用いた焼鈍実験、実機での条件を模擬した脱スケール試験および表面分析によるスケール特性の調査を行った。

本報告では、これらの実験によって得られた新しい知見と直火式バーナーを用いた急速加熱による脱スケール性改善効果とその機構、および実機連続焼鈍酸洗ラインへの適用結果について述べる。

## 2. 実験方法

### 2・1 供試材および焼鈍方法

連続焼鈍の基礎実験にはTable 1に化学組成を示すSUS304鋼冷延鋼帯(板幅100mm)を用いた。なお、Table 1

平成7年5月19日受付 平成7年6月19日受理 (Received on May 19, 1995; Accepted on June 19, 1995)

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 3 Hikari Kashima 314)  
\* 2 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of SUS304 strips used.

| Strip code | Gauge (mm) | Content(mass%) |      |      |       |       |       |      |      |      | Annealing furnace                         |
|------------|------------|----------------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|---|
|            |            | C              | Si   | Mn   | P     | S     | Cr    | Ni   | Mo   | Cu   |   |
| A1~4       | 0.3~0.4    | 0.07           | 0.44 | 1.18 | 0.034 | 0.007 | 18.53 | 8.51 | 0.24 | 0.26 | Experimental<br>Conventional<br>Developed |
| AY         | 0.4        | 0.05           | 0.62 | 1.17 | 0.035 | 0.005 | 18.08 | 8.34 | 0.25 | 0.41 |   |
| AT         | 1.0        | 0.06           | 0.32 | 1.21 | 0.032 | 0.009 | 18.18 | 8.32 | 0.26 | 0.23 |   |

には、脱スケール試験の比較材として用いた、従来の横型焼鈍炉(従来炉と略称)での焼鈍材および後述の堅型焼鈍炉(開発炉)での焼鈍材の化学組成も併せて示した。連続焼鈍実験装置は予熱帯、加熱炉(2基)、均熱炉および冷却帯が上部より垂直に配列された構造を有し、この内加熱炉には三菱重工業(株)製の直火式インピンジグバーナー、均熱炉には非直火式のカップバーナーを用いた。加熱炉の燃料としてブタン、ブチレン等の混合ガスを用い、燃焼ガス中の水蒸気による加速酸化<sup>4)</sup>を避けるために、残留酸素濃度が3.5vol%になるように燃料と空気の混合比率を調節した。供試鋼帯の温度は各炉の入口または出口において非接触放射温度計で測定し、昇温曲線や焼鈍温度を調べた。

2・2 脱スケール性評価方法

本研究では製造ラインでの方法と同じく、中性塩電解法(硫酸ナトリウム水溶液中での電解)と硝ふっ酸浸漬法を組み合わせた方法(Table 2)で、実験室的に脱スケールを行った。中性塩電解法では定電流制御可能な直流電源と極性変換装置を用い、SUS304鋼板を対極として、50×70mmの試験面を交番電解処理した。脱スケール時間は、中性塩電解3s+硝ふっ酸浸漬1.5s(合計4.5s)の整数倍とし、同一条件・同一時間で各3試料を脱スケール処理した。次に、脱スケール後の試験片表面を光学顕微鏡で観察し、(倍率400倍、20視野/試料)、残存するスケールの面積率を調べた。そして、スケールをほぼ完全に除去する(格子点法によるスケール残存率0.02%以下)のに要する時間の長さ(以後、単に脱

Table 2. Methods and conditions for descaling.

|                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| 1st descaling                         | Electrolysis in Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution (20mass%, pH3, 353K) by alternating current (rectangular wave). (Positive, 2s) ⇄ (Negative, 1s), by turns. Current density:800A/m <sup>2</sup> |
| 2nd descaling                         | Immersion in 8%HNO <sub>3</sub> -0.7%HF solution(323K)  |
| Ratio of time of 1st descaling to 2nd | 2 : 1   |

Table 3. Methods, apparatus and conditions for the surface analysis.

| Method                                 | Apparatus        | Condition  |
|--|------------------|--|
| Secondary ion mass spectrometry (SIMS) | HITACHI/IMA-3    | Primary ion : <sup>28</sup> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Acceleration voltage : 15kV, Primary ion current : 1×10 <sup>-7</sup> A(in Faraday Cup), Secondary ions : <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>28</sup> Si <sup>+</sup> , <sup>50</sup> Cr <sup>+</sup> , <sup>55</sup> Mn <sup>+</sup> , <sup>56</sup> Fe <sup>+</sup> , <sup>60</sup> Ni <sup>+</sup> |
| Thin film X-ray diffractometry (TFXD)  | PHILLIPS/PW-1700 | X-ray : Co K $\alpha$ (40kV, 50mA)<br>Incident angle : 0.5°  |

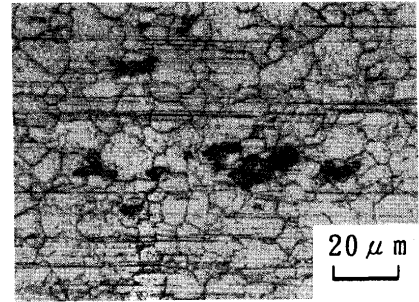


Fig.1. Optical micrographs of the insufficiently descaled surfaces of SUS304.

スケール時間と略記する)の3試料の平均値で脱スケール性を評価した。Fig. 1にスケールがわずかに残存する表面の光学顕微鏡写真を示す。

2・3 表面分析方法

焼鈍後のステンレス鋼表面を二次イオン質量分析法(SIMS)および薄膜X線回折法(TFXD)によって分析した。これらの分析に用いた装置および分析条件をTable 3に示す。

3. 実験結果

3・1 スケール組成に及ぼす加熱温度の影響

焼鈍時に鋼板温度が上昇する過程でのスケール組成の変化を調べるため、連続焼鈍実験装置の均熱炉のみを用いて、焼鈍温度より低い温度、すなわち、556K, 667K, 765K, 970K, 1059K, 1165Kおよび1261Kの各温度が炉出口付近での最高到達温度になるように供試鋼帯を加熱した後(加熱時間: 22.0~27.5s)、室温まで送風空冷し、表面をSIMSで分析した。Fig. 2は加熱後の供試材の表面層(スケール)中におけるCr, Mn, Siの二次イオン強度とFeの二次イオン強度の比(以後Cr/Fe比, Mn/Fe比, Si/Fe比と略記)および酸素の二次イオン強度の深さ方向分布を、4種の加熱温度について示したものである。(ただし、1421Kは別途行った後述の焼鈍実験による)。図の酸素の分布曲線より、加熱温度が高

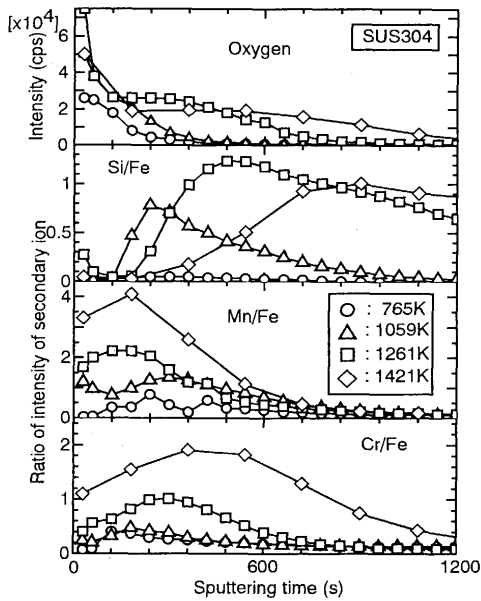


Fig. 2. Depth profiles of the ratios of intensities of secondary ions (Cr/Fe), (Mn/Fe) and (Si/Fe), and the intensity of oxygen for SUS304 heated at the temperature of 765K(○), 1059K(△), 1261K(□) and 1421K(◇), by SIMS.

いほど酸化物層が厚くなることの方がわかる。また、Cr/Fe比、Mn/Fe比、Si/Fe比の分布曲線より、1059KではCr、Mn、Siの濃化位置(表面からの距離)にはあまり差が無いが、1261K以上ではMn、Cr、Siの順で濃化位置が深くなることわかった。また、Mn/Fe比の分布曲線のピークは加熱温度1059KではCr/Fe比のピークの内層側に現れたが、1165K以上では外層側に現れた。これらの比の極大値の内、Cr/Fe比およびMn/Fe比はFig. 3に示すように、加熱温度1421Kで最も大きくなったが、Si/Fe比は1165~1261Kで最も大きくなった。また、Si/Cr比は1059~1165Kで最も大きくなった。なお、今回のSIMS分析におけるスパッタリング速度は、金属と酸

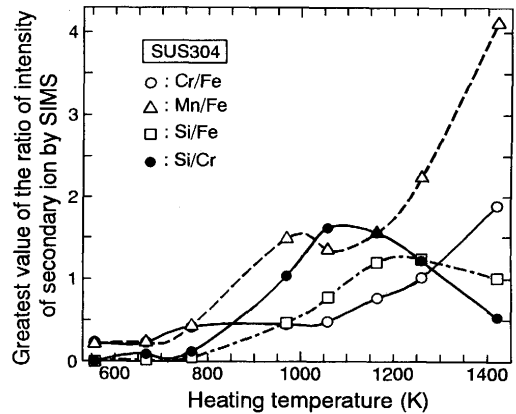


Fig. 3. Effect of heating temperature on the surface composition of SUS304.

化皮膜では異なると推測されるが、純鉄の場合は3600sのスパッタリングで約0.8μmの深さまでエッチングされることを確認した。また、TFXDによれば、1059K以上での加熱でM<sub>3</sub>O<sub>4</sub>タイプの酸化物の回折線が検出され、温度が高くなるにつれて強度が大きくなった。

### 3・2 脱スケール性に及ぼす加熱パターンの影響

実験装置の予熱帯、加熱炉、均熱炉および冷却帯の全てを用い、供試鋼帯の送り速度とバーナー負荷を調節することによって後述の開発炉での焼鈍を模擬した種々の加熱パターン(昇温曲線)の焼鈍を行い、それらの脱スケール性を調べた。なお、本実験での焼鈍は下記の①~④の段階から成る加熱パターンを基本にして実施した。①予熱帯における比較的低温での加熱(加熱炉の排ガス利用による熱エネルギー節約を目的とするもので、上限温度は673Kとした)、②直火加熱炉での急速加熱(673~1173Kの温度域で加熱速度を種々に変えた)、③均熱へ移行するための減速加熱(温度幅約100Kでの可及的短時間の加熱)、④均熱(整粒化促進を目的とし、1273~1393K±30Kの温度域を上昇する形で、加

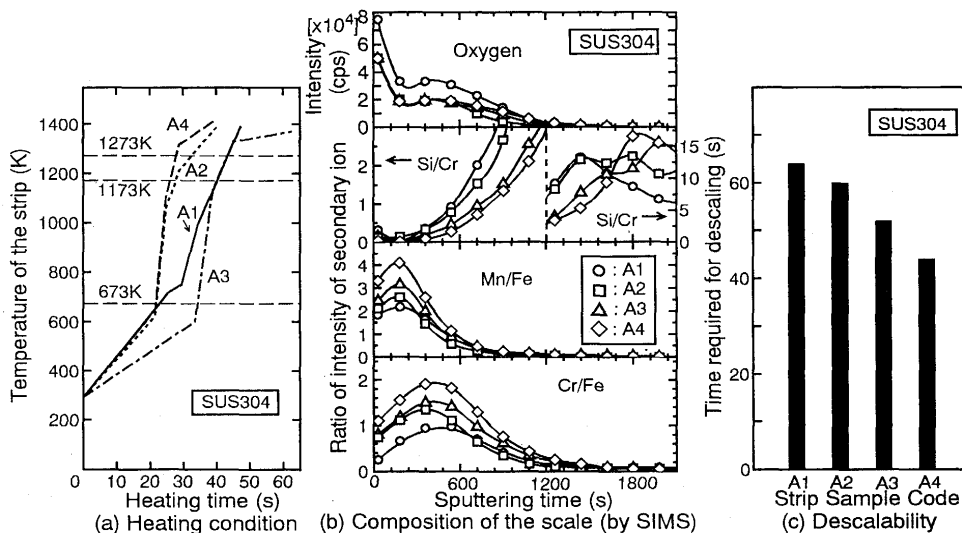


Fig. 4. Effect of heating pattern on the time required for descaling and compositions of scales.

熱時間を種々に変えた)。

Fig. 4 (a)に代表的な4つの焼鈍材の昇温曲線を示す。また、これらの焼鈍材表面のSIMSによる二次イオン強度比の深さ方向の変化をFig. 4 (b)に、脱スケール時間をFig. 4 (c)に比較して示す。Fig. 4 (b)および(c)よりわかるように、SIMSによるCr/Fe比とMn/Fe比は供試材A1, A2, A3, A4の順で大きくなり、Si/Cr比は同じ順で小さくなったが、これは脱スケール時間が短くなる順番と同じであった。また、Fig. 4 (b)の酸素の分布曲線より、これらの焼鈍材表面の酸化層厚さには大きな差異は見られない。以上の実験結果より、焼鈍材表面のCr/Fe比やMn/Fe比が大きく、Si/Cr比が小さい場合に脱スケール時間が短くなること、および、このためには、673~1173Kでの加熱速度を速め、1273K以上での加熱時間を10s以上とすることが有効であることが示唆された。

#### 4. 開発炉での焼鈍実験結果

前述の焼鈍基礎実験結果等をベースにして開発した、当社の新連続焼鈍酸洗ラインの縦型焼鈍炉<sup>5)~8)</sup>(開発炉と略称: Fig. 5 参照)を用いてステンレス鋼帯の焼鈍のみを行い、実験室で脱スケール試験を行った。Fig. 6は開発炉と従来炉でのSUS304の昇温曲線の例を比較して示したものである。従来炉では主として炉壁からの輻射によって熱伝達されるため、昇温曲線は比較的ゆるやかであるが、開発炉では数ゾーンに分けて配置した直火バーナーにより加熱されるため、火炎の対流熱伝達と輻射熱伝達の相乗作用により、急速加熱が可能である。

Table 4にSUS304の焼鈍実験条件と焼鈍材の脱スケール試験結果を従来炉での焼鈍材と比較しながら示す。従来炉と開発炉で焼鈍したSUS304表面の深さ方向SIMS分析結果をFig. 7に示す。これらの結果よりわかるように、開発炉による焼鈍材は従来炉焼鈍材に比べて板厚が厚いにもかかわらず

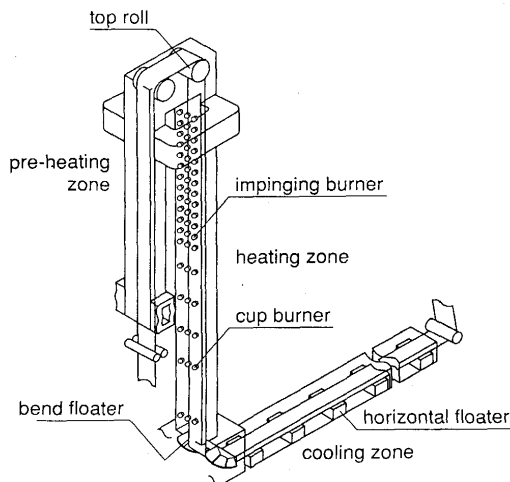


Fig. 5. Illustration of developed annealing furnace.

らず脱スケール時間がかなり短い。また、SIMS分析結果よりSUS304のスケール内層のSi濃化が顕著に少ないことがわかる。

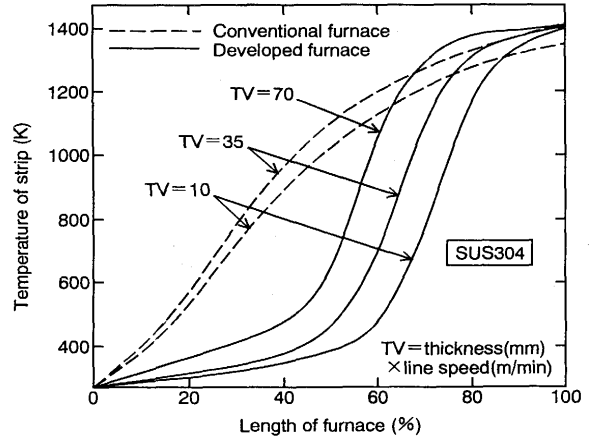


Fig. 6. Typical change of temperature of strips in developed annealing furnace and conventional annealing furnace.

Table 4. Comparison of the time required for descaling with the annealing test conditions using developed furnace and conventional furnace.

| Strip Sample Code               | AY           | AT        |
|---------------------------------|--------------|-----------|
| Thickness of strip (mm)         | 0.4          | 1.0       |
| Furnace used for annealing      | Conventional | Developed |
| Annealing temperature (k)       | 1393         | 1373      |
| Line speed (m/min)              | 70           | 51        |
| Time required for descaling (s) | 88           | 63        |

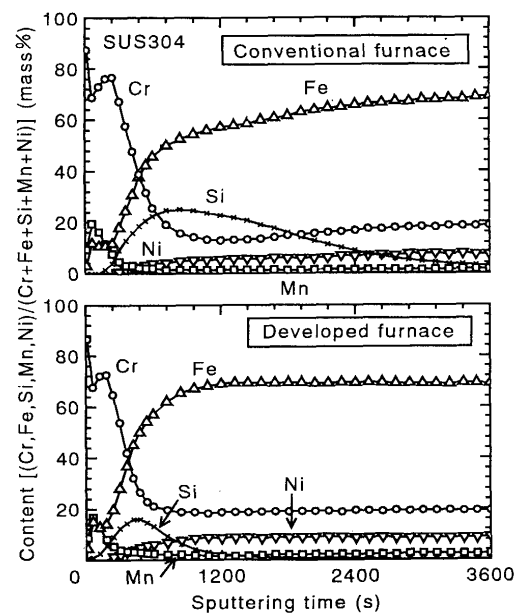


Fig. 7. Depth profiles of the contents of elements in the surface layers by SIMS of SUS304 annealed with developed furnace and conventional furnace.

## 5. 考察

### 5・1 脱スケール機構

本研究では、2つの方法を組み合わせて脱スケールを行ったが、最初の中性塩電解法ではスケール中のCr酸化物が陽極電解時に $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ として溶解することが知られている<sup>9)10)</sup>。一方、その他の元素の溶解機構は明確ではないが、Pourbaixの電位-pH図<sup>11)</sup>より、Mn酸化物はCrと同様に陽極電解時に $\text{MnO}_4^-$ として溶解するものと考えられる。また、Fe酸化物は陽極電解時に $\text{FeO}_4^{2-}$ として溶解する可能性があり、Siは $\text{SiO}_2$ の形で溶解しないと推測される。また、SUS304の酸化スケール中のこれらの元素の溶解速度に関する筆者らの実験結果によれば、CrおよびMnは中性塩電解の初期に急速に溶解するが、Feは比較的長時間にわたって徐々に溶解する<sup>12)13)</sup>。このようなFeの溶解挙動は、Feの酸化物がCrやMnの酸化物に比べて溶解速度が遅いためとも考えられるが、一方、スケールの内層になるにつれて酸化度の低い(金属により近い)Feが多く存在し、これが中性塩電解で溶けにくい原因とも考えられる。また、内層になるにつれて、中性塩電解で溶けないSiの濃度が高まるため、Feの溶解が妨げられる可能性もある。しかし、いずれにしても、前記の3・2の実験結果より、CrやMnの濃度が低く、SiやFe濃度の高いスケールが中性塩電解で溶解し難く、これが全体の脱スケールを律速するケースが多いと推測される。次に、中性塩電解に続いて行われるSUS304の硝ふっ酸酸洗においては、中性塩電解で溶け残ったSi濃化層および地金の一部が溶解することにより脱スケールが進むと考えられる。

### 5・2 加熱条件と脱スケール性の関係

SUS304焼鈍材の脱スケール性が673~1173Kでの急速加熱および1273K以上での10s以上の加熱によって改善される理由を推測するため、前述の3・1の実験結果に基づいて、焼鈍の過程で生成するスケールの構成や性質について考察した。すなわち、673K以下の加熱温度では薄くて地金に近い組成の表面酸化層と内部酸化層が生成すると考えられる。そして、673~1173Kでは、温度が高くなるにつれて地金中の合金元素の拡散係数が大きくなり、地金から内部酸化層へのCr、Mnの外方拡散が進み、970K以上では脱スケールを阻害するSiの外方拡散も高まって、これらの元素の不連続な酸化層が形成される。特に、1059~1165KではCrに対するSiの比率が最も大きくなるので(Fig. 3参照)、この温度域での加熱時間を短くすることが脱スケール性改善のために重要と考えられる。そして、1273K以上の温度での加熱においては、酸素の内方拡散に比べて、地金中のCrやMnの外方拡散がますます大きくなるので、地金から内部酸化層へのCrやMnの濃縮がさらに進む。そして、平衡解離圧の比較的大きい $\text{Mn}_3\text{O}_4$ が最外層に、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ がその内側に、連続層に近い形で濃縮するのに対して、平衡解離圧の小さい $\text{SiO}_2$ はこれらの内層に濃化する(1273Kにおける平衡解離圧は、 $\text{Mn}_3$

$\text{O}_4$ :  $2.2 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :  $2.5 \times 10^{-17} \text{Pa}$ ,  $\text{SiO}_2$ :  $1.1 \times 10^{-23} \text{Pa}$ )<sup>14)</sup>ので、中性塩電解によって溶解しやすいCr、Mn濃度の高い外層スケールが形成され、脱スケール性が改善されるものと推測される。しかし、SUS304の焼鈍温度のような高温での加熱時間が長すぎると、Si濃度の高い内層スケールが厚く成長し、硝ふっ酸浸漬法による脱スケール所要時間が長くなり、脱スケール性が再び劣化することを別途行った実験によって確認した。Fig. 8は673~1173Kでの加熱速度と1273K以上での均熱時間が脱スケール性に及ぼす影響を、等脱スケール時間曲線の形で概念的に示したものである。図中には、今回の実験に用いた供試材(記号: A1~4, AT, AY)の加熱速度と均熱時間を定性的に示すと同時に、それぞれの脱スケール時間を併記した。図からわかるように、673~1173Kでの加熱速度は速ければ速いほどスケールは薄くなり、外層スケール中のFeおよびSi濃度が低くなるので脱スケール時間は短くなるが1273K以上での均熱時間は適切な長さがある。すなわち、これが長すぎる場合には、外層スケール中のCrやMnの濃度が高まって中性塩電解では溶けやすくなるが、スケール(とりわけ、Siの濃化した内層スケール)が厚くなるために、硝ふっ酸浸漬を含めた全体の脱スケール時間が長くなる。また、逆に、1273K以上での均熱時間が短すぎる場合には、スケールは薄くても外層のCrやMn濃度が低いために中性塩電解で溶けにくく、全体の脱スケール時間は長くなる。前記の開発炉と従来炉での昇温パターンは実測できなかったが、Fig. 7のSIMS分析とTable 4の脱スケール時間を対比して考えると、従来炉は開発炉に比べて外層スケール中のFe濃度がむしろ低いにもかかわらず脱スケール時間が長いのは、1273K以上での加熱時間が長かったために、外層へのCrとMnの濃縮が進んでFe濃度は低下したが、同時に内層のSi濃化層が厚く成長したためと推測される。

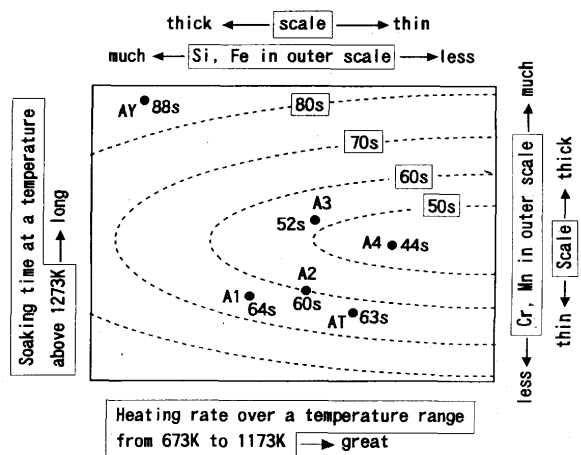


Fig. 8. Iso-descaling time curves diagram which illustrates the relation among the heating rate, soaking time, composition and thickness of scale and the time required for descaling.

## 6. 結言

オーステナイト系ステンレス鋼SUS304の焼鈍における加熱条件とスケール特性および脱スケール性の関係について調べた結果、以下のことが明らかになった。

(1) 673~1173Kの温度域を急速加熱後、1273K以上で短時間(10~20s)加熱することにより、Cr/Fe比やMn/Fe比が大きく、Si/Cr比が小さい外層スケールが生成し、脱スケール性が向上する。これは、中性塩電解によるスケール成分の溶解の容易さ(Cr, Mn>Fe>Si)が脱スケール速度に大きく影響を及ぼすためと推測される。しかし、1273K以上での加熱時間が長すぎると、Siが濃化した内層スケールが厚く生成するので、脱スケール性は劣化する。

(2) 直火バーナーを配置した縦型焼鈍炉によって、上記の加熱条件での焼鈍が可能となり、SUS304鋼焼鈍材の脱スケール性が改善された。

最後に、本研究の推進にあたり、焼鈍実験装置の製作および実験の実施に協力していただいた三菱重工業(株)広島研究所殿、表面分析をしていただいた住友金属テクノロジー(株)殿、ならびに論文の執筆にあたり、貴重な御助言を

いただいた住友金属工業(株)津田哲明博士に厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 特公昭 52-27606
- 2) 特公昭 38-12162
- 3) 大串徹太郎：金属表面技術, **37** (1986), p.631
- 4) 大和田哲, 安原英子, 古岡啓一, 佐藤邦昭：第38回腐食防食討論会講演集, (1991), p.43
- 5) 日向寺幸夫, 小島寿男, 奥田一成, 西山利文, 峯浦 潔：材料とプロセス, **7** (1994), p.468
- 6) 日向寺幸夫, 小島寿男：材料とプロセス, **7** (1994), p.1760
- 7) 林 美生, 木谷 滋, 小島寿男：材料とプロセス, **7** (1994), p.1704
- 8) 小島寿男, 日向寺幸夫, 峯浦 潔, 木谷 滋, 鈴木武則：住友金属, **46** (1994) 5, p.32
- 9) 秦 和宣, 山口輝雄, 丹野和夫, 古谷保正：日立評論, **58** (1976) 9, p.7
- 10) 古谷保正, 丹野和夫：電気化学, **45** (1977), p.252
- 11) P.Pourbaix：Atlas of Electrochemical Equilibria, (1966), [Pergamon Press, Oxford]
- 12) 林 美生, 木谷 滋, 金子啓文, 小池正夫：材料とプロセス, **6** (1993), p.476
- 13) 木谷 滋, 林 美生, 小島寿男, 日向寺幸夫：第91回表面技術協会講演大会要旨集, (1995), p.126
- 14) 新居和嘉：防食技術, **26** (1977), p.389