



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115023509 B

(45) 授权公告日 2025.02.14

(21) 申请号 202180011845.9

(22) 申请日 2021.01.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115023509 A

(43) 申请公布日 2022.09.06

(30) 优先权数据
2020-015660 2020.01.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/002990 2021.01.28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/153657 JA 2021.08.05

(73) 专利权人 日本制铁株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 林功辅 日高康善 近藤泰光

藤田亚弥 宫本圣司 加苺崇敬
野原涉

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
G21D 1/70 (2006.01)
C03C 8/16 (2006.01)
C09K 15/02 (2006.01)
G22C 19/05 (2006.01)
G22C 38/00 (2006.01)
G22C 38/38 (2006.01)

(56) 对比文件
JP S5280228 A, 1977.07.05
JP 2004285393 A, 2004.10.14

审查员 季柏仁

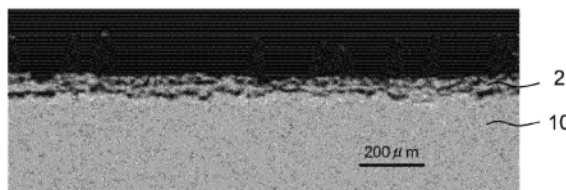
权利要求书1页 说明书19页 附图5页

(54) 发明名称

合金材料加热用抗氧化剂和使用了其的合金材料的加热方法

(57) 摘要

本发明提供一种耐粘连性优异、进而即便在高温长时间加热的情况下耐氧化性也优异的合金材料加热用抗氧化剂。本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂以质量%计含有SiO₂:40.0~80.0%、Al₂O₃:0~30.0%、MgO:0~5.0%;以及合计为10.00~50.00%的选自Na₂O:10.0%以下、K₂O:20.00%以下和CaO:25.0%以下组成的组中的1种以上,以及B₂O₃:0%以上且小于0.5%,余量由杂质组成,且满足式(1)。(2SiO₂+Al₂O₃)/(0.1MgO+0.2B₂O₃+6Na₂O+1.4K₂O+2CaO)≤2.50(1) 此处,向式(1)中的各化学式中代入对应成分的以质量%计的含量。



1. 一种合金材料加热用抗氧化剂,其在换算成氧化物的情况下,以质量%计含有
SiO₂:40.0~80.0%、
Al₂O₃:0~30.0%、
MgO:0~5.0%、
Na₂O:大于0%且为6.0%以下、
K₂O:大于0%且为20.00%以下、
CaO:大于0%且为25.0%以下、以及
B₂O₃:0%以上且小于0.5%、
进而,Na₂O、K₂O和CaO合计为10.00~50.00%、
余量由杂质组成,且满足式(1),
$$(2\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)/(0.1\text{MgO}+0.2\text{B}_2\text{O}_3+6\text{Na}_2\text{O}+1.4\text{K}_2\text{O}+2\text{CaO}) \leq 2.50 \quad (1)$$
 此处,向式(1)中的
各化学式中代入对应成分的以质量%计的含量。
2. 一种合金材料的加热方法,其具备:
将权利要求1所述的合金材料加热用抗氧化剂涂布于合金材料的表面的工序;以及
将涂布有所述合金材料加热用抗氧化剂的所述合金材料加热的工序。
3. 根据权利要求2所述的合金材料的加热方法,其中,
所述合金材料的化学组成含有12~50质量%的Cr。
4. 根据权利要求3所述的合金材料的加热方法,其中,
所述合金材料的化学组成含有1~15质量%的Mo。
5. 根据权利要求2~4中任一项所述的合金材料的加热方法,其中,
在所述加热的工序中,将涂布有所述合金材料加热用抗氧化剂的所述合金材料以1000
~1350°C的温度加热15~50小时。

合金材料加热用抗氧化剂和使用了其的合金材料的加热方法

技术领域

[0001] 本发明涉及合金材料加热用抗氧化剂和使用了其的合金材料的加热方法。

背景技术

[0002] 作为合金材料,已知例如含有Cr的合金材料。合金材料通过以下的工序来制造。首先制造钢水。对钢水进行铸造,得到铸造材料(板坯、大方坯、铸锭)。将铸造材料加热。对经加热的铸造材料进行热加工。根据需要对经热加工而得到的中间材料进行冷加工等,从而成形。

[0003] 如上所述,合金材料在热加工前被加热。合金材料在热加工前的加热时,在表面生成钝化覆膜。钝化覆膜主要是以氧化铬(Cr_2O_3)作为主体的覆膜。以下,也将以氧化铬(Cr_2O_3)作为主体的覆膜称为 Cr_2O_3 覆膜。

[0004] Cr_2O_3 覆膜会抑制合金材料的氧化。然而,在热加工前的加热中,有时在例如 1000°C 以上的高温下对合金材料进行加热。在 1000°C 以上的高温下将合金材料加热时,容易在合金材料的表面生成以Fe作为主体的氧化皮来代替 Cr_2O_3 覆膜。如果在合金材料的表面生成以Fe作为主体的氧化皮,则有时因其后的热加工而在合金材料的表面产生由以Fe作为主体的氧化皮引起的瑕疵。因此,期望即便在热加工前在高温下进行加热的情况下,也可抑制合金材料的氧化。

[0005] 例如,日本特开2007-314875号公报(专利文献1)、日本特开平2-209420号公报(专利文献2)、日本特开平3-291325号公报(专利文献3)、日本特开昭56-026603号公报(专利文献4)、日本特开平4-072019号公报(专利文献5)、日本特开平4-072011号公报(专利文献6)、日本特开平6-158153号公报(专利文献7)、日本特开平7-062429号公报(专利文献8)和日本特开平6-198310号公报(专利文献9)中公开了抑制合金材料发生氧化的技术。

[0006] 专利文献1~9均公开了使用抗氧化剂来抑制合金材料的氧化的技术。专利文献1~3中设想了处理时间为20分钟~4小时左右的短时间加热。专利文献4中,不以热加工前的加热时作为对象。专利文献5~8中,以加工后的合金材料作为对象。

[0007] 具体而言,专利文献1中设想了处理时间为20分钟左右的热处理。专利文献1中记载了:专利文献1的抗氧化剂组合物包含多种软化点不同的玻璃料。由此,抗氧化剂组合物根据不同的温度范围而维持适当的粘度,抗氧化剂组合物被保持于钢表面。其结果,在热处理时抑制氧化皮的生成。

[0008] 专利文献2中设想了处理时间为1小时左右的热处理。专利文献2中记载了:专利文献2的高温用抗氧化剂由含有软化点为 1000°C 以下的玻璃成分且整体在 1200°C 的温度下的粘度为 10^3 泊以上的玻璃组合物形成。由此,在高温下的热处理时,能够将玻璃组合物维持于钢表面,抑制氧化皮的形成。

[0009] 专利文献3中设想了处理时间为4小时左右的热处理。专利文献3中记载了:专利文献3的防止金属材料发生高温氧化的方法的特征在于,在将金属材加热并进行轧制时,在加热之前,将由玻璃成分50~95重量%和骨料5~50重量%形成的钢材加热用抗氧化剂涂布

成厚度50~500 μm 。由此,即便在氧化性气氛中加热至900~1300 $^{\circ}\text{C}$ 也能够防止表层氧化。

[0010] 专利文献4中记载了:在专利文献4中,向钢片的表面涂布抗氧化剂,将其表面的一部分或全部用钢板覆盖并加热。由此抑制晶界氧化。

[0011] 专利文献5~专利文献8中提出了在热轧和/或冷轧后的退火处理中对于合金加工材料而言抑制氧化皮的技术。可以认为:专利文献5~专利文献8中设想了处理时间为1小时左右的热处理。专利文献5~专利文献8中,以加工后的钢材作为热处理对象。

[0012] 专利文献9中记载了:专利文献9的无缝不锈钢管的制管方法的特征在于,在将含有12wt%以上的铬的铁基合金制坯料加热至规定温度并输送至后续的轧机而实施规定轧制的无缝不锈钢管的制管方法中,在加热之前向坯料的外表面涂布抗氧化剂,并在利用轧机的轧制开始之前将抗氧化剂去除。由此防止以高温氧化物的形式生成氧化皮。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本特开2007-314875号公报

[0016] 专利文献2:日本特开平2-209420号公报

[0017] 专利文献3:日本特开平3-291325号公报

[0018] 专利文献4:日本特开昭56-026603号公报

[0019] 专利文献5:日本特开平4-072019号公报

[0020] 专利文献6:日本特开平4-072011号公报

[0021] 专利文献7:日本特开平6-158153号公报

[0022] 专利文献8:日本特开平7-062429号公报

[0023] 专利文献9:日本特开平6-198310号公报

发明内容

[0024] 发明要解决的问题

[0025] 然而,在将合金材料加热时,有时使用分批式的加热炉。在分批式的加热炉内,合金材料在上下层叠的状态下被加热。在加热结束后,利用吊车等搬运手段从加热炉中一个个地取出合金材料。具体而言,打开加热炉的顶板。并且,利用吊车等搬运手段来掌控层叠在加热炉内的多个合金材料之中的配置于最上方的合金材料,将所掌控的合金材料从加热炉中提起,并从加热炉中取出。将所取出的合金材料配置在与轧制装置等热加工装置相连的搬运路径上。

[0026] 如果多个合金在分批式的加热炉内以上下层叠的状态暴露在高温环境中,则有时因表面的抗氧化剂而导致上下层叠的合金材料彼此粘合。如果合金材料彼此粘合,则有时难以将合金材料以单体的形式从加热炉中取出。本说明书中,将合金材料彼此粘合至难以以单体的形式从加热炉中取出的程度称为粘连。若发生粘连,则从加热炉中取出合金材料的操作明显变得复杂,操作性显著降低。因此,对抗氧化剂要求优异的耐粘连性。

[0027] 然而,专利文献1~专利文献9中没有对合金材料彼此的粘合进行记载。换言之,专利文献1~专利文献9中甚至没有对粘连进行研究。

[0028] 另外,另一方面,合金材料大量包含合金元素。因此,在合金材料中容易发生偏析。如果在高温下长时间实施加热,则合金元素的扩散加剧,偏析降低。因此,合金材料有时在

高温下长时间实施加热。具体而言,在热加工前,有时在1000~1350°C的温度下实施15小时~50小时、尤其是实施25小时以上的均热。

[0029] 然而,在1000~1350°C的温度下实施15小时~50小时的均热那样的高温长时间均热时,会在合金材料表面过度地生成氧化皮。过度的氧化皮会降低合金材料的成品率。因此,优选的是:即便在对合金材料实施高温长时间的均热的情况下,也可抑制氧化皮的生成。因此,对于抗氧化剂,要求即便在高温长时间加热的情况下,抗氧化性也优异。

[0030] 专利文献1~专利文献9的主要目的不是为了降低合金材料的偏析的高温长时间加热(均热)。因此,将专利文献1~专利文献9中公开的抗氧化剂应用于上述合金材料的高温长时间加热(均热)的情况下,有时无法充分抑制氧化皮的生成。

[0031] 本发明的目的在于,提供耐粘连性优异、进而即便在高温长时间加热的情况下抗氧化性也优异的合金材料加热用抗氧化剂,以及能够抑制粘连、进而即便在高温长时间加热的情况下也能够抑制合金材料的氧化的合金材料的加热方法。

[0032] 用于解决问题的方案

[0033] 本申请的合金材料加热用抗氧化剂在换算成氧化物的情况下,以质量%计含有

[0034] SiO_2 :40.0~80.0%、

[0035] Al_2O_3 :0~30.0%、

[0036] MgO :0~5.0%、

[0037] 合计为10.00~50.00%的选自由 Na_2O :10.0%以下、 K_2O :20.00%以下和 CaO :25.0%以下组成的组中的1种以上、以及

[0038] B_2O_3 :0%以上且小于0.5%、

[0039] 余量由杂质组成,且满足式(1)。

[0040] $(2\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)/(0.1\text{MgO}+0.2\text{B}_2\text{O}_3+6\text{Na}_2\text{O}+1.4\text{K}_2\text{O}+2\text{CaO}) \leq 2.50$ (1)

[0041] 此处,向式(1)中的各化学式中代入对应成分的以质量%计的含量。

[0042] 本申请的合金材料的加热方法具备:

[0043] 将上述合金材料加热用抗氧化剂涂布于合金材料的表面的工序;以及

[0044] 将涂布有前述合金材料加热用抗氧化剂的前述合金材料加热的工序。

[0045] 发明的效果

[0046] 本申请的合金材料加热用抗氧化剂的耐粘连性优异,进而,即便在高温长时间加热的情况下,抗氧化性也优异。另外,本申请的合金材料的加热方法能够抑制粘连,进而,即便在高温长时间加热的情况下,也能够抑制合金材料的氧化。

附图说明

[0047] 图1是实施例中的试验编号1-1的板状试验片的平面图。

[0048] 图2是实施例中的试验编号1-2的板状试验片的平面图。

[0049] 图3是实施例中的试验编号1-3的板状试验片的平面图。

[0050] 图4是实施例中的试验编号1-1的基于扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope:SEM)的截面观察图。

[0051] 图5是实施例中的试验编号1-2的基于SEM的截面观察图。

[0052] 图6是实施例中的试验编号1-3的基于SEM的截面观察图。

[0053] 图7是利用电子射线微分析仪(Electron Probe Micro Analyzer:EPMA)对实施例中的试验编号1-1的板状试验片的截面进行分析而得到的图。

[0054] 图8是利用EPMA对实施例中的试验编号1-2的板状试验片的截面进行分析而得到的图。

[0055] 图9是利用EPMA对实施例中的试验编号1-3的板状试验片的截面进行分析而得到的图。

[0056] 图10是使用实施例中的试验编号1-1和试验编号1-2的合金材料加热用抗氧化剂时的煤灰产生量(mg/m^3)的图。

[0057] 图11是用于评价耐粘连性的装置的示意图。

具体实施方式

[0058] 本发明人等对于耐粘连性优异、进而即便在高温长时间加热的情况下耐氧化性也优异的合金材料加热用抗氧化剂进行了各种调查和研究。在以下的说明中,将在 $1000 \sim 1350^\circ\text{C}$ 的温度下加热 $15 \sim 50$ 小时的处理称为“高温长时间加热”。

[0059] 本发明人等首先调查了即便使用上述专利文献1~专利文献9中公开的抗氧化剂,在进行高温长时间加热的情况下有时也得不到充分耐氧化性的原因。

[0060] 如上所述,对合金材料实施高温长时间加热时,容易生成以Fe为主体的氧化皮来代替 Cr_2O_3 覆膜。与短时间的加热相比,尤其在15小时以上的长时间加热中,向加热中的合金材料表面供给的氧的总量变多。该情况下,与对于维持和生成 Cr_2O_3 覆膜而言所需的Cr量相比,从合金材料的内部向合金材料表面供给的Cr量不足。若向合金材料表面供给的Cr量不足,则在合金材料表面,Fe比Cr优先发生氧化而形成FeO。所形成的FeO进一步与 Cr_2O_3 覆膜发生 $\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{FeCr}_2\text{O}_4$ 的反应。因该反应而导致 Cr_2O_3 被消耗, Cr_2O_3 覆膜破损。在 Cr_2O_3 覆膜发生破损的部分,合金材料的氧化进一步加速。其结果,在合金材料的表面生成以FeO和 FeCr_2O_4 为主体的氧化皮。将以FeO和 FeCr_2O_4 为主体的氧化皮的生成称为异常氧化。在发生异常氧化的情况下,有时成品率降低。因此,优选在高温长时间加热中能够抑制异常氧化的发生。

[0061] 因而,本发明人等研究了能够抑制异常氧化的抗氧化剂。本发明人等首先对表面涂布有以往的抗氧化剂的合金材料实施了高温长时间加热。其结果发现:以往的抗氧化剂在实施高温长时间加热的过程中,抗氧化剂从合金材料的表面向下方流落或滴落。成为加热对象的合金材料并不是仅由与水平面平行的平面构成的,其是具有上表面、下表面、侧面等的立体形状。在高温长时间加热的情况下,抗氧化剂在长时间的加热中发生软化,并从合金材料的表面滴落。尤其是,在炉中的涂布于合金材料的侧面、下表面的抗氧化剂在长时间加热的过程中容易向下方滴落。在合金材料的表面之中的合金材料加热用抗氧化剂发生滴落的部分, Cr_2O_3 覆膜容易破损,容易发生异常氧化。

[0062] 因而,本发明人等研究了在高温长时间加热中不易从合金材料表面滴落的抗氧化剂,换言之、即便在高温长时间加热中也容易残留于合金材料表面的抗氧化剂。经研究的结果,本发明人等考虑为了使合金抗氧化剂残留于合金材料表面而提高合金抗氧化剂的软化点。本发明人等反复进行了各种研究,结果获知:如果合金材料加热用抗氧化剂的软化点为 800°C 以上,则即便实施高温长时间加热,合金材料加热用抗氧化剂也不易从合金材料的表

面滴落,合金材料加热用抗氧化剂容易残留于合金材料的表面。因而,本发明人等研究了能够使软化点为800°C以上的合金材料加热用抗氧化剂的组成,并得到了软化点达到800°C以上的合金材料加热用抗氧化剂。

[0063] 然而,即便使用软化点为800°C以上的合金材料加热用抗氧化剂,有时也仍然会发生异常氧化。因而,本发明人等进一步实施了调查和研究。其结果获知:即便软化点高,在合金材料加热用抗氧化剂含有与 Cr_2O_3 覆膜反应的成分的情况下,也会发生异常氧化。如果合金材料加热用抗氧化剂含有与 Cr_2O_3 覆膜反应的成分,则合金材料加热用抗氧化剂与 Cr_2O_3 覆膜反应, Cr_2O_3 覆膜发生溶解。因此,为了抑制合金材料的表面的异常氧化,由不易与 Cr_2O_3 覆膜反应的化合物构成合金材料加热用抗氧化剂是有效的。

[0064] 作为合金材料加热用抗氧化剂,通常使用玻璃料。玻璃料是指将玻璃粉碎成适当大小而得到的薄片状、粒状或粉末状的玻璃。作为玻璃料,通常利用 B_2O_3 。然而, B_2O_3 会与 Cr_2O_3 覆膜反应而将 Cr_2O_3 覆膜溶解。因此,本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂中,优选尽可能降低 B_2O_3 的含量。

[0065] 另外,作为合金材料加热用抗氧化剂的玻璃料,通常也利用 Na_2O 。然而, Na_2O 也与 B_2O_3 同样地会与 Cr_2O_3 覆膜反应而将 Cr_2O_3 覆膜溶解。因此,本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂中,也优选尽可能降低 Na_2O 的含量。

[0066] 因而,本发明人等研究了抑制在高温长时间加热时容易与 Cr_2O_3 覆膜反应的 B_2O_3 和 Na_2O 的含量,且使软化点达到800°C以上的抗氧化剂的成分。其结果发现:如果是在换算成氧化物的情况下以质量%计含有 SiO_2 :40.0~80.0%、 Al_2O_3 :0~30.0%、 MgO :0~5.0%,进而含有合计为10.00~50.00%的选自 Na_2O :10.0%以下、 K_2O :20.00%以下和 CaO :25.0%以下组成的组中的1种以上,进而含有 B_2O_3 :0%以上且小于0.5%的合金材料加热用抗氧化剂,则即便在高温长时间加热中也不易从合金材料表面滴落,容易残留于合金材料表面,且还能够抑制由与 Cr_2O_3 的反应而引起的异常氧化的发生。使用具有上述组成和软化点的合金材料加热用抗氧化剂,对合金材料进行高温长时间加热时,能够充分抑制合金材料的氧化。

[0067] 然而,具有上述组成和软化点的合金材料加热用抗氧化剂有时即便能够抑制高温长时间加热中的合金材料的氧化,也无法抑制上述粘连。本发明人等对其原因进行了详细调查。其结果,得到以下的见解。

[0068] 合金材料加热用抗氧化剂在加热前为例如薄片状、粒状或粉末状。通过进行加热而使合金材料加热用抗氧化剂熔融。在熔融的合金材料加热用抗氧化剂中形成网格结构。网格结构是在熔融的合金材料加热用抗氧化剂中扩展成网状的结构,其能够彼此连结。熔融的合金材料加热用抗氧化剂因网格结构彼此连结而拉丝性提高。拉丝性是指延伸成丝状的性质。如果合金材料加热用抗氧化剂的拉丝性高,则合金材料加热用抗氧化剂容易延伸成丝状。

[0069] 如上所述,作为将合金材料加热的加热炉,有时利用分批式的加热炉。在利用分批式加热炉将合金材料加热的情况下,合金材料在分批式加热炉内以层叠状态进行加热。在加热炉内,合金材料以表面附着有抗氧化剂的状态与其它合金材料层叠。因此,在层叠的合金材料之间夹设有抗氧化剂。如果抗氧化剂的拉丝性高,则在高温环境下彼此层叠的合金材料会借助抗氧化剂而发生粘合。如果彼此层叠的合金材料过度粘合,则难以以单体的形式从加热炉中取出。本说明书中,将合金材料彼此粘合至难以以单体的形式从加热炉中取

出的程度称为粘连。另一方面,如果合金材料加热用抗氧化剂的拉丝性低,则合金材料彼此不易粘合。该情况下,粘连受到抑制。

[0070] 因而,本发明人等对于属于不易与 Cr_2O_3 反应的组成且软化点为 800°C 以上、进而能够抑制粘连的抗氧化剂,从组成的观点出发进一步进行了研究。其结果,本发明人等进一步获得如下的见解。

[0071] 在覆膜中形成网格结构的成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 。另一方面,切断网格结构的成分为 MgO 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 和 CaO 。借助形成网格结构的成分,合金材料加热用抗氧化剂的拉丝性会提高。另一方面,切断网格结构的成分会使合金材料加热用抗氧化剂的拉丝性降低。因而,本发明人等认为:通过适当地调整形成网格结构的成分与切断网格结构的成分的平衡,从而能够降低合金材料加热用抗氧化剂的拉丝性。

[0072] 具体而言,如果合金材料加热用抗氧化剂满足式(1),则能够降低拉丝性。

[0073] $(2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (0.1\text{MgO} + 0.2\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{Na}_2\text{O} + 1.4\text{K}_2\text{O} + 2\text{CaO}) \leq 2.50$ (1)

[0074] 此处,向式(1)中的各化学式中代入对应成分的以质量%计的含量。

[0075] 定义 $(2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (0.1\text{MgO} + 0.2\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{Na}_2\text{O} + 1.4\text{K}_2\text{O} + 2\text{CaO}) = \text{F1}$ 。F1可用作表示合金材料加热用抗氧化剂的拉丝性的指标。如果是 $\text{F1} \leq 2.50$,相对于形成网格结构的成分,充分包含切断网格结构的成分。该情况下,合金材料加热用抗氧化剂的拉丝性变低。其结果,能够抑制粘连。

[0076] 基于以上的见解而完成的本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂和合金材料的加热方法具有以下构成。

[0077] [1]一种合金材料加热用抗氧化剂,其在换算成氧化物的情况下,以质量%计含有

[0078] SiO_2 :40.0~80.0%、

[0079] Al_2O_3 :0~30.0%、

[0080] MgO :0~5.0%、

[0081] 合计为10.00~50.00%的选自由 Na_2O :10.0%以下、 K_2O :20.00%以下和 CaO :25.0%以下组成的组中的1种以上、以及

[0082] B_2O_3 :0%以上且小于0.5%、

[0083] 余量由杂质组成,且满足式(1)。

[0084] $(2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (0.1\text{MgO} + 0.2\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{Na}_2\text{O} + 1.4\text{K}_2\text{O} + 2\text{CaO}) \leq 2.50$ (1)

[0085] 此处,向式(1)中的各化学式中代入对应成分的以质量%计的含量。

[0086] [2]一种合金材料的加热方法,其具备:

[0087] 将[1]所述的合金材料加热用抗氧化剂涂布于合金材料的表面的工序;以及

[0088] 将涂布有前述合金材料加热用抗氧化剂的前述合金材料加热的工序。

[0089] [3]根据[2]所述的合金材料的加热方法,其中,

[0090] 前述合金材料的化学组成含有12~50质量%的Cr。

[0091] [4]根据[3]所述的合金材料的加热方法,其中,

[0092] 前述合金材料的化学组成含有1~15质量%的Mo。

[0093] [5]根据[2]~[4]中任一项所述的合金材料的加热方法,其中,

[0094] 在前述加热的工序中,将涂布有前述合金材料加热用抗氧化剂的前述合金材料以 $1000 \sim 1350^\circ\text{C}$ 的温度加热15~50小时。

[0095] 本实施方式所述的合金材料加热用抗氧化剂适合于将要生成 Cr_2O_3 覆膜的合金材料以 $1000 \sim 1350^\circ\text{C}$ 的温度加热 $15 \sim 50$ 小时的情况,特别适合于以 1300°C 以上的高温加热 25 小时以上的情况。

[0096] 若使用本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂,则对于要生成 Cr_2O_3 覆膜的合金材料而言,即便实施以 $1000 \sim 1350^\circ\text{C}$ 的温度保持 $15 \sim 50$ 小时的长时间加热,抗氧化性也优异。本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂的耐粘连性也优异。

[0097] 以下,对于本实施方式所述的合金材料加热用抗氧化剂进行详述。与各成分有关的“%”只要没有特别记载,就意味着将合金材料加热用抗氧化剂的化合物组成的总量设为 100% 时的质量%。

[0098] 本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂含有如下的化合物。如果合金材料加热用抗氧化剂由如下的化合物构成,则能够使合金材料加热用抗氧化剂的软化点为 800°C 以上。需要说明的是,合金材料加热用抗氧化剂为薄片状、粒状或粉末状的玻璃料,各化合物的含量是一粒玻璃料中平均含有的含量。

[0099] SiO_2 : $40.0 \sim 80.0\%$

[0100] 二氧化硅(SiO_2)在高温长时间加热中与其它成分一同在合金材料表面形成保护覆膜。 SiO_2 成为保护覆膜的基质。保护覆膜抑制向合金材料表面供氧。 SiO_2 还具有 1600°C 以上的高软化点。如果合金材料加热用抗氧化剂含有 SiO_2 ,则合金材料加热用抗氧化剂的软化点提高。因此,在高温长时间加热中,合金材料加热用抗氧化剂也不易从合金材料表面滴落,容易残留于合金材料表面。如果合金材料加热用抗氧化剂中的 SiO_2 含量为 40.0% 以上,则即便在高温长时间加热中也能够覆盖合金材料表面,抑制向合金材料表面供氧。其结果,抗氧化性提高。如果抗氧化性高,则在使用还包含 Mo 的合金材料的情况下,能够抑制源自 MoO_3 的煤灰。即,防尘性提高。在 SiO_2 含量小于 40.0% 的情况下,在高温长时间加热中,合金材料加热用抗氧化剂的粘度变低,容易滴落。其结果,无法充分获得上述效果。另一方面,如果 SiO_2 含量超过 80.0% ,则合金材料加热用抗氧化剂的软化点变得过高。该情况下,合金材料加热用抗氧化剂不易润湿扩散。其结果,难以用合金材料加热用抗氧化剂均匀地覆盖合金材料表面整体,抗氧化性降低。如果抗氧化性降低,则在使用包含 Mo 的合金材料的情况下,防尘性也降低。若 SiO_2 含量超过 80.0% ,则合金材料加热用抗氧化剂的软化点进一步变高。因此,所混合的成分不易熔融,合金材料加热用抗氧化剂的制造自身变得困难。因此, SiO_2 含量为 $40.0 \sim 80.0\%$ 。 SiO_2 含量的下限优选为 45.0% ,进一步优选为 50.0% 。 SiO_2 含量的上限优选为 75.0% ,进一步优选为 70.0% 。

[0101] Al_2O_3 : $0 \sim 30.0\%$

[0102] 可以不含有氧化铝(Al_2O_3)。换言之, Al_2O_3 含量可以为 0% 。在含有的情况下, Al_2O_3 与 SiO_2 同样地在高温长时间加热中在合金材料表面形成保护覆膜。 Al_2O_3 进一步提高合金材料加热用抗氧化剂的软化点。因此,在高温长时间加热中,合金材料加热用抗氧化剂不易滴落,容易残留于合金材料表面。其结果,合金材料的抗氧化性提高。若合金材料的抗氧化性提高,则在使用包含 Mo 的合金材料的情况下,防尘性也提高。然而,若 Al_2O_3 含量超过 30.0% ,则 SiO_2 的含有比率会降低,因此,保护覆膜不会形成 SiO_2 主体的基质。其结果,合金材料加热用抗氧化剂的粘度变低,在高温长时间加热中发生滴落。因此, Al_2O_3 含量为 $0 \sim 30.0\%$ 。 Al_2O_3 含量的下限优选为 1.0% ,进一步优选为 5.0% ,进一步优选为 10.0% 。 Al_2O_3 含量的上

限优选为28.0%，进一步优选为25.0%。

[0103] MgO:0~5.0%

[0104] 可以不含有氧化镁(MgO)。换言之,MgO含量可以为0%。在含有的情况下,MgO与SiO₂和Al₂O₃同样地在高温长时间加热中在合金材料表面形成保护覆膜。MgO进一步降低合金材料加热用抗氧化剂的软化点。因此,在高温长时间加热中,合金材料加热用抗氧化剂发生润湿扩散,均匀地覆盖合金材料表面。然而,若MgO含量超过5.0%,则MgO会溶解作为保护覆膜的Cr₂O₃覆膜,因此,不会充分地形成Cr₂O₃覆膜。其结果,耐氧化性降低。并且,在使用包含Mo的合金材料的情况下,防尘性也降低。因此,MgO含量为0~5.0%。MgO含量的下限优选为0.1%,进一步优选为0.2%。MgO含量的上限优选为4.0%,进一步优选为3.0%。

[0105] 选自由Na₂O:10.0%以下、K₂O:20.00%以下和CaO:25.0%以下组成的组中的1种以上:合计为10.00~50.00%

[0106] Na₂O超过0%,K₂O超过0%,CaO超过0%。选自由Na₂O:10.0%以下、K₂O:20.00%以下和CaO:25.0%以下组成的组中的1种以上的总含量小于10.00%时,合金材料加热用抗氧化剂在高温时的流动性降低。另一方面,选自由Na₂O:10.0%以下、K₂O:20.00%以下和CaO:25.0%以下组成的组中的1种以上的总含量超过50.00%时,合金材料加热用抗氧化剂的软化点会过度降低。如果合金材料加热用抗氧化剂的软化点降低,则在高温长时间加热中,合金材料加热用抗氧化剂从合金材料表面滴落。因此,选自由Na₂O:10.0%以下、K₂O:20.00%以下和CaO:25.0%以下组成的组中的1种以上的总含量为10.00~50.00%。

[0107] 选自由Na₂O:10.0%以下、K₂O:20.00%以下和CaO:25.0%以下组成的组中的1种以上的总含量的下限优选为15.00%,进一步优选为20.00%。选自由Na₂O:10.0%以下、K₂O:20.00%以下和CaO:25.0%以下组成的组中的1种以上的总含量的上限优选为45.00%,进一步优选为40.00%。

[0108] Na₂O:10.0%以下

[0109] 氧化钠(Na₂O)不可避免地含有在以SiO₂为主的合金材料加热用抗氧化剂中。Na₂O会提高合金材料加热用抗氧化剂在高温时的流动性。然而,Na₂O容易与Cr₂O₃覆膜反应而使Cr₂O₃覆膜破损。尤其是,合金材料的Cr含量小于20.0质量%时,Cr₂O₃覆膜容易破损。进而,如果Na₂O含量超过10.0%,则合金材料加热用抗氧化剂的软化点过度降低。因此,Na₂O含量为10.0%以下,更具体而言,Na₂O含量超过0%且为10.0%以下。Na₂O的下限优选为0.1%,进一步优选为0.2%。Na₂O含量的上限优选为9.0%,进一步优选为7.0%,进一步优选为6.0%,进一步优选为5.0%,进一步优选为4.0%,进一步优选为3.0%,进一步优选为2.0%。

[0110] K₂O:20.00%以下

[0111] 氧化钾(K₂O)不可避免地含有在以SiO₂为主的合金材料加热用抗氧化剂中。K₂O会降低合金材料加热用抗氧化剂的软化点。如果软化点降低,则高温下的流动性提高,容易向合金材料表面润湿扩散。其结果,容易用合金材料加热用抗氧化剂均匀地覆盖合金材料表面。然而,若K₂O含量超过20.00%,则合金材料加热用抗氧化剂的软化点过度降低。该情况下,在高温长时间加热中,合金材料加热用抗氧化剂从合金材料表面滴落,容易发生异常氧化。如果合金材料加热用抗氧化剂从合金材料表面滴落,则在使用含有Mo的合金材料的情况下,容易产生源自MoO₃的煤灰。因此,K₂O含量为20.00%以下,更具体而言,K₂O含量超过

0%且为20.00%以下。 K_2O 含量的下限优选为0.01%，进一步优选为0.02%。 K_2O 含量的上限优选为19.50%，进一步优选为19.00%。

[0112] CaO :25.0%以下

[0113] 氧化钙(CaO)不可避免地含有在以 SiO_2 为主的合金材料加热用抗氧化剂中。 CaO 与 K_2O 同样地会降低合金材料加热用抗氧化剂的软化点。如果软化点下降,则高温下的流动性提高,容易向合金材料表面润湿扩散。其结果,容易用合金材料加热用抗氧化剂均匀地覆盖合金材料表面。然而,若 CaO 含量超过25.0%,则合金材料加热用抗氧化剂的软化点过度降低。如果合金材料加热用抗氧化剂的软化点降低,则在高温长时间加热中,合金材料加热用抗氧化剂从合金材料的表面滴落,容易发生异常氧化。如果合金材料加热用抗氧化剂从合金材料表面滴落,则在使用含有 Mo 的合金材料的情况下,容易产生源自 MoO_3 的煤灰。因此, CaO 含量为25.0%以下,更具体而言, CaO 含量超过0%且为25.0%以下。 CaO 含量的下限优选为0.6%,进一步优选为0.8%,进一步优选为10.0%,进一步优选为11.0%,进一步优选为12.0%。 CaO 含量的上限优选为24.5%,进一步优选为24.0%。

[0114] B_2O_3 :0%以上且小于0.5%

[0115] 硼酸(B_2O_3)是杂质。换言之, B_2O_3 含量可以为0%。 B_2O_3 是作为抗氧化剂而公知的化合物。然而, B_2O_3 会与 Cr_2O_3 覆膜反应而在高温长时间加热中将 Cr_2O_3 覆膜溶解。该情况下,容易发生异常氧化。如果将 Cr_2O_3 覆膜溶解,则在使用还包含 Mo 的合金材料的情况下,容易产生源自 MoO_3 的煤灰。因此, B_2O_3 含量为0%以上且小于0.5%。优选 B_2O_3 含量尽可能低。 B_2O_3 含量的上限优选为0.4%,进一步优选为0.3%,进一步优选为0%。

[0116] 本发明的实施方式所述的合金材料加热用抗氧化剂的化合物组成的余量由杂质组成。此处,杂质是指:在工业上制造合金材料加热用抗氧化剂时,从作为原料的无机材料或制造环境等中混入的物质,其在不对本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂造成不良影响的范围内是可接受的。

[0117] [式(1)]

[0118] 合金材料加热用抗氧化剂满足式(1)。

[0119] $(2SiO_2 + Al_2O_3) / (0.1MgO + 0.2B_2O_3 + 6Na_2O + 1.4K_2O + 2CaO) \leq 2.50$ (1)

[0120] 此处,向式(1)中的各化学式中代入对应成分的以质量%计的含量。

[0121] 定义 $(2SiO_2 + Al_2O_3) / (0.1MgO + 0.2B_2O_3 + 6Na_2O + 1.4K_2O + 2CaO) = F1$ 。如果 $F1$ 超过2.50,则在合金材料加热用抗氧化剂的成分中,与切断网格结构的成分相比,过量包含形成网格结构的成分。因此,合金材料加热用抗氧化剂的拉丝性提高。其结果,在高温长时间加热后,合金材料彼此粘合而发生粘连。因此, $F1 \leq 2.50$ 。 $F1$ 的上限优选为2.45,进一步优选为2.40,进一步优选为2.30。 $F1$ 的下限没有特别限定,例如为0.62。

[0122] [软化点]

[0123] 合金材料加热用抗氧化剂的软化点为 $800^\circ C$ 以上。如果合金材料加热用抗氧化剂的软化点为 $800^\circ C$ 以上,则实施高温长时间加热时,合金材料加热用抗氧化剂润湿扩散至合金材料表面整体,覆盖表面。其结果,可抑制合金材料表面的氧化。在合金材料加热用抗氧化剂的软化点低于 $800^\circ C$ 的情况下,实施高温长时间加热时,合金材料加热用抗氧化剂从合金材料表面滴落,合金材料表面局部露出。在所露出的部分,无法抑制向合金材料表面的供氧。其结果,在合金材料表面发生异常氧化。进而,由于无法抑制向合金材料表面的供氧,因

此,在使用包含Mo的合金材料的情况下,容易产生源自 MoO_3 的煤灰。因此,合金材料加热用抗氧化剂的软化点为 800°C 以上。合金材料加热用抗氧化剂的软化点的下限优选为 820°C ,进一步优选为 840°C ,进一步优选为 860°C 。合金材料加热用抗氧化剂的软化点的上限没有特别限定,例如为 1100°C 。

[0124] 合金材料加热用抗氧化剂的软化点根据合金材料加热用抗氧化剂的化合物的组成来确定。如果是本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂的化合物的组成,则软化点达到 800°C 以上。

[0125] [软化点的测定方法]

[0126] 合金材料加热用抗氧化剂的软化点使用热重-差热同时测定装置(TG-DTA)进行测定。具体如下。将 10mg 合金材料加热用抗氧化剂置于TG-DTA的试样架。将合金材料加热用抗氧化剂以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度加热至 1300°C 为止。加热中的气氛设为大气。测定此时的差热,将DTA(差热)谱图的第四拐点作为合金材料加热用抗氧化剂的软化点。

[0127] 上述合金材料加热用抗氧化剂的耐粘连性优异,进而,即便在高温长时间加热的情况下,抗氧化性也优异。本发明人等进一步发现:在涂布于含有Mo的合金材料的情况下,上述合金材料加热用抗氧化剂显示优异的防尘性。

[0128] 使用以往的包含 SiO_2 和超过 10.0% 的 Na_2O 的合金材料加热用抗氧化剂的情况下,如上所述, Na_2O 会过量地溶解合金材料的 Cr_2O_3 覆膜。如果 Cr_2O_3 覆膜发生溶解,则合金材料内部的Mo与空气中的氧反应,生成 MoO_3 。 MoO_3 的沸点低。因此,在高温长时间加热时和热加工时,产生源自 MoO_3 的白色煤灰。煤灰会使操作人员的观察性降低。因此,优选能够抑制源自 MoO_3 的煤灰的产生。

[0129] 使用本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂时, Cr_2O_3 覆膜不易被溶解。因此,合金材料内部的Mo不易发生氧化反应,不易生成 MoO_3 。其结果,能够在高温长时间加热时和热加工时抑制源自 MoO_3 的白色煤灰的产生。

[0130] [合金材料加热用抗氧化剂的形态]

[0131] 合金材料加热用抗氧化剂为玻璃料。玻璃料是指将上述各成分的粉末熔融并使其凝固后,进行粉碎而得到的玻璃。合金材料加热用抗氧化剂例如为薄片状、粒状或粉末状。

[0132] 合金材料加热用抗氧化剂为粉末状时,粒径优选为 $25\mu\text{m}$ 以下。此处提及的粒径是体积平均粒径(中值粒径)D50。体积平均粒径D50通过以下的方法来求出。利用粒度分布测定装置来求出玻璃料的体积粒度分布。使用所得体积粒度分布,将从累积体积分布中的小粒径侧起的累积体积达到 50% 时的粒径定义为体积平均粒径D50。如果粒径为 $25\mu\text{m}$ 以下,则在常温下,合金材料加热用抗氧化剂容易分散于溶液(水),容易生成浆料。

[0133] [合金材料加热用抗氧化剂的制造方法]

[0134] 本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂利用以下的方法来制造。将构成合金材料加热用抗氧化剂的上述成分混合。将混合的成分熔融,在水中或空气中骤冷而使其玻璃化。熔融温度例如为 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ 。在熔融后进行骤冷,并进行粉碎。本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂的粒度例如为 $1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 。由此,能够调整至本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂的软化点。本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂通过以上的工序来制造。

[0135] 本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂可用于制造合金材料。本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂可以在例如以 $1000\sim 1350^\circ\text{C}$ 的温度对Cr含量为 $12\sim 50$ 质量%的合金

材料实施15~50小时的加热(高温长时间加热)时应用。本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂特别适合于1300°C以上且25小时以上的加热。即便在以1000~1350°C的温度实施小于15小时的短时间加热的情况下,也具有优异的抗氧化性。以下,对这一点进行说明。

[0136] [合金材料]

[0137] 作为使用本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂的对象合金材料是指含有Cr的Fe基或Ni基的合金材料。Fe基的合金材料是指Fe含量为50质量%以上的合金材料。Ni基的合金材料是指Ni含量为50质量%以上的合金材料。合金材料中的Cr含量以质量%计可以为12~50%。合金材料中的Cr含量以质量%计可以为20~40%。包含Cr的合金材料可以是例如含有Si:0~5%、Mn:0~20%、Cr:12~50%、Mo:0~15%、W:0~10%、Cu:0~5%、Ti:0~3%、V:0~1%、Al:0~5%,且上述元素以及Fe和/或Ni的总含量为99%以上的合金材料。如果合金材料的Cr含量为20质量%以上,则容易更长时间地维持Cr₂O₃覆膜。

[0138] 本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂特别适合于铸造材料的合金材料。合金材料例如为不锈钢材,例如为马氏体系不锈钢材、铁素体系不锈钢材、奥氏体系不锈钢材、析出硬化系不锈钢材和二相不锈钢材。本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂特别适合于铸造材料的合金材料。然而,本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂不限于铸造材料,可以应用于对铸造材料实施热加工而得到的加工材料。简而言之,本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂可广泛应用于合金材料(铸造材料、加工材料)。

[0139] 进而,本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂使用属于上述合金材料、且Mo含量超过0%的合金材料时,具有优异的防尘性。如上所述,在高温长时间加热时,Cr₂O₃覆膜容易溶解。若含有Mo的合金材料的Cr₂O₃覆膜发生溶解,则生成MoO₃。其结果,产生源自MoO₃的煤灰。然而,使用本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂时,能够更长时间地维持Cr₂O₃覆膜,因此,能够抑制MoO₃的生成。

[0140] [使用本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂进行的合金材料的加热方法]

[0141] 本实施方式的合金材料的加热方法具备:将合金材料加热用抗氧化剂涂布于合金材料的表面的工序;以及,将涂布有合金材料加热用抗氧化剂的合金材料加热的工序。

[0142] [涂布工序]

[0143] 在涂布工序中,首先准备合金材料加热用抗氧化剂。将准备的合金材料加热用抗氧化剂例如制成浆料。浆料例如向合金材料加热用抗氧化剂中混合水来制造。对加热前的合金材料的表面(上表面、下表面和侧面)涂布浆料。通过涂布浆料形式的合金材料加热用抗氧化剂,从而容易在加热前的合金材料表面大致均匀地涂布合金材料加热用抗氧化剂。

[0144] 在浆料内,相对于合金材料加热用抗氧化剂100质量份,水的含有率优选为70~100质量份。如果水的含有率过少或过多,则难以涂布合金材料加热用抗氧化剂。如果调整水的含有率,则能够在常温下将浆料粘度调整至可大致均匀地涂布于合金材料表面的程度。

[0145] 浆料可以进一步含有悬浮剂和分散剂。

[0146] 悬浮剂将合金材料加热用抗氧化剂等大致均匀地分散在溶液(水)中。悬浮剂例如含有蛙目土且含有膨润土和/或海泡石。如果本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂与蛙目土以及膨润土和/或海泡石一同涂布于合金材料的表面,则在合金材料的表面,合金材料加热用抗氧化剂不易滴落,且在进行干燥而制成固体时,合金材料加热用抗氧化剂不易从

合金材料的表面剥离。

[0147] 蛙目土含有高岭土质的粘土和多个石英颗粒。更具体而言,蛙目土含有高岭石、多水高岭土、石英。

[0148] 蛙目土会提高液态的合金材料加热用抗氧化剂的耐滴落性。含有蛙目土的浆料在常温下被涂布于合金材料的表面后,不易滴落。因此,如果含有蛙目土,则合金材料加热用抗氧化剂在常温下容易覆盖合金材料的表面整体。

[0149] 在浆料含有蛙目土的情况下,在浆料内,相对于合金材料加热用抗氧化剂100质量份而言,蛙目土的含有率优选为4质量份以上。该情况下,常温下的合金材料加热用抗氧化剂不易滴落。蛙目土的含有率进一步优选为5质量份以上,进一步优选为6质量份以上。如果浆料中过量地含有蛙目土,则浆料内的合金材料加热用抗氧化剂不易均匀地分散于合金材料的表面,耐氧化性降低。因此,蛙目土的含有率的上限优选为30质量份。

[0150] 其中,即便蛙目土的含有率小于4质量份,也能够某种程度地抑制合金材料加热用抗氧化剂在常温下的滴落。

[0151] 膨润土是以蒙脱石作为主成分的粘土。膨润土可以进一步含有石英和蛋白石等硅酸矿物、长石和沸石等硅酸盐矿物、白云石等碳酸盐矿物、硫酸盐矿物、黄铁矿等硫化矿物等。

[0152] 海泡石为含水镁硅酸盐,例如用 $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ 的化学式表示。

[0153] 膨润土和海泡石均会抑制合金材料加热用抗氧化剂发生剥离。具体而言,液态的浆料被涂布于合金材料的表面。并且,通过加热或干燥而使涂布于合金材料的浆料的水分蒸发,合金材料加热用抗氧化剂发生固态化。在浆料含有膨润土和/或海泡石的情况下,膨润土和海泡石会抑制固态化的合金材料加热用抗氧化剂从合金材料的表面剥离。含有膨润土和/或海泡石的浆料即便在承受外力的情况下也不易剥离。在浆料含有膨润土和/或海泡石的情况下,浆料只要含有膨润土和海泡石中的任1种以上即可。

[0154] 在浆料含有膨润土和/或海泡石的情况下,在浆料内,相对于合金材料加热用抗氧化剂100质量份,膨润土和/或海泡石的含有率下限优选为4质量份以上。如果膨润土和/或海泡石的含有率为4质量份以上,则合金材料加热用抗氧化剂的耐剥离性进一步提高。在浆料含有膨润土和海泡石的情况下,膨润土含有率与海泡石含有率的合计值的下限优选为5质量份以上。

[0155] 另外,在浆料含有膨润土和/或海泡石的情况下,相对于合金材料加热用抗氧化剂100质量份,膨润土和/或海泡石的含有率上限优选小于9质量份。若膨润土和/或海泡石的含有率超过9质量份,则在液态的浆料内,合金材料加热用抗氧化剂不易分散。换言之,合金材料加热用抗氧化剂不易浆料化。在浆料含有膨润土和海泡石的情况下,膨润土含有率与海泡石含有率的合计值的上限优选小于8质量份。

[0156] 其中,即便在膨润土和/或海泡石的含有率超过上述范围的情况下,也能够某种程度地获得抑制合金材料加热用抗氧化剂发生剥离的效果。

[0157] 悬浮剂可以包含除了上述蛙目土、膨润土和海泡石之外的其它粘土类。粘土类例如含有氧化铁(Fe_2O_3)。

[0158] 本发明的实施方式中,浆料可以不含分散剂。然而,从提高合金材料加热用抗氧化剂整体的分散性、提高施工性的观点出发,浆料优选含有分散剂。如果浆料含有分散剂,则

能够进一步降低使合金材料加热用抗氧化剂分散的水量,其结果,附着性提高。分散剂例如为选自由三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、多聚磷酸钠、酸式六偏磷酸钠、硼酸钠、碳酸钠、聚偏磷酸等无机盐、柠檬酸钠、酒石酸钠、聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、磺酸钠、多羧酸盐、 β -萘磺酸盐类、黑色素磺酸盐类和萘磺酸组成的组中的1种以上。在浆料内,相对于合金材料加热用抗氧化剂100质量份,分散剂的含量合计优选小于4.5质量份。

[0159] 将制成了浆料的合金材料加热用抗氧化剂涂布于加热前的合金材料的表面。换言之,将制成了浆料的合金材料加热用抗氧化剂涂布于常温的合金材料的表面。

[0160] 制成了浆料的合金材料加热用抗氧化剂的涂布方法没有特别限定。操作人员可以使用毛刷在合金材料的表面涂布制成了浆料的合金材料加热用抗氧化剂。另外,也可以通过喷雾等而将制成了浆料的合金材料加热用抗氧化剂涂布于合金材料的表面。还可以准备储存有制成了浆料的合金材料加热用抗氧化剂的浴槽,并将合金材料浸渍于该浴槽(所谓“槽浸渍”)。通过这些涂布方法,合金材料加热用抗氧化剂被涂布于合金材料的表面。可以在将合金材料加热用抗氧化剂涂布于合金材料的表面后,将合金材料加热用抗氧化剂进行干燥。

[0161] [加热工序]

[0162] 接着,将涂布有合金材料加热用抗氧化剂的合金材料加热(加热工序)。在加热工序中,对于涂布有合金材料加热用抗氧化剂的合金材料,例如以 $1000 \sim 1350^{\circ}\text{C}$ 的温度加热 $15 \sim 50$ 小时。

[0163] 本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂含有上述化合物。上述化合物不易与合金材料表面的 Cr_2O_3 覆膜反应。因此,在高温长时间加热中,抑制 Cr_2O_3 覆膜发生破损。进而,应用于含有Mo的合金材料时,能够抑制源自 MoO_3 的煤灰。进而,本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂的软化点为 800°C 以上。因此,即便在高温长时间加热中,合金材料加热用抗氧化剂也不易从合金材料表面滴落,而是残留于合金材料表面。其结果,能够抑制异常氧化的发生,即便是高温长时间加热,也能够抑制合金材料的氧化。本实施方式的合金加热用抗氧化剂还满足式(1)。因此,合金材料加热用抗氧化剂的拉丝性低。其结果,能够抑制合金材料彼此的粘合,能够抑制粘连。

[0164] [实施例1]

[0165] 以下,通过实施例,更具体地说明本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂的效果。以下的实施例中的条件是为了确认本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂的可实施性和效果而采用的一个条件例。因此,本实施方式的合金材料加热用抗氧化剂不限于这一个条件例。

[0166] 准备化合物的组成不同的多个合金材料加热用抗氧化剂。使用所准备的多个合金材料加热用抗氧化剂,作为耐氧化性的评价,实施氧化确认试验和氧化减量测定试验。

[0167] [氧化确认试验]

[0168] 准备表1所示的合金材料加热用抗氧化剂。试验编号1-1和试验编号1-4是表1所述的组成,余量为杂质。合金材料加热用抗氧化剂的组成通过在制造合金材料加热用抗氧化剂后进行干燥并进行高频电感耦合等离子体(ICP:Inductively Coupled Plasma)分析来获得。具体而言,将通过ICP而得到的Si、Al、Mg、Na、K、Ca和B的含量分别换算成 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 和 B_2O_3 的含量,求出各成分的含量。试验编号1-2使用东罐材料科技公司

制的制品名AKNAS (软化点:700°C)。制品名AKNAS的化合物的组成不明。

[0169] [表1]

[0170]

试验编号	高合金属材料加热用抗氧化剂的组成 (单位为质量%, 余量为杂质)					Na ₂ O、K ₂ O、CaO 总含量 (质量%)	软化点 (°C)	氧化确认试验		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO			氧化状态	对母材造成的影响	合格与否
1-1	56.8	11.5	0.2	0.2	18.20	31.40	870	均匀、正常氧化	无	合格
1-2	不明						700	发生异常氧化	在多处产生深度约为1.5mm的凹陷	不合格
1-3	未涂布抗氧化剂							整面剧烈氧化	整面减薄约0.8mm	不合格
1-4	60.1	14.6	0.2	1.5	0.02	25.02	900	均匀、正常氧化	无	合格

[0171] 使用热重-差热同时测定装置(TG-DTA)来测定各试验编号的合金材料加热用抗氧化剂的软化点。具体如下。将10mg合金材料加热用抗氧化剂设置于TG-DTA的试样架。将合金材料加热用抗氧化剂以10°C/分钟的升温速度加热至1300°C为止。加热中的气氛设为大气。测定此时的潜热,将DTA(差热)谱图的第四拐点作为合金材料加热用抗氧化剂的软化点。将结果示于表1。

[0172] 准备对合金材料加以模拟的板状试验片。板状试验片使用与ASTM中规定的A240 UNS S39274相当的二相不锈钢材。板状试验片的尺寸为厚13mm、纵40mm和横100mm。

[0173] 浆料通过相对于合金材料加热用抗氧化剂100质量份混合蛙目土6质量份、膨润土5质量份、水70~100质量份来生成。使用毛刷将所得浆料涂布于作为板状试验片上表面的40mm×100mm的面后,进行干燥。

[0174] 将涂布合金材料加热用抗氧化剂后的板状试验片以1300°C加热25小时。关于气氛,对LNG燃烧加以模拟。具体而言,以气氛气体的组成成为2~3%O₂、8~10%CO₂、15~20%H₂O和余量N₂的方式调整气氛气体。

[0175] 利用下述方法来确认加热后的板状试验片是否发生异常氧化。对于加热后的板状试验片,通过目视来观察作为上表面的40mm×100mm的面。进而,利用扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope:SEM),观察与40mm×100mm的面垂直的截面之中的板状试验片的表层部分(40mm×100mm的面附近)。SEM的观察条件设为:倍率40倍、视野面积2000μm×2000μm。通过目视来确认异常氧化的有无。根据目视评价,在板状试验片的40mm×100mm的面和/或与40mm×100mm的面垂直的截面中,将存在异常氧化的情况记为不合格(在表1的“氧化确认试验”“合格与否”一栏中,用“不合格”表示)。将没有异常氧化的情况记为合格(在表1的“氧化确认试验”“合格与否”一栏中,用“合格”表示)。

[0176] 图1是试验编号1-1的板状试验片的平面图。图2是试验编号1-2的板状试验片的平面图。图3是试验编号1-3的板状试验片的平面图。在板状试验片的40mm×100mm的上表面明显观察到异常氧化区域时(例如,图2中的符号1和图3的整面),判断为发生了异常氧化。另一方面,如图1那样,在试验片的40mm×100mm的面中未观察到异常氧化时,判断为未发生异常氧化。

[0177] 进而,通过与40mm×100mm的面垂直的截面的SEM观察,还调查了对母材造成的影响。图4是试验编号1-1的基于SEM的截面观察图。图5是试验编号1-2的基于SEM的截面观察图。图6是试验编号1-3的基于SEM的截面观察图。如图4那样,未观察到异常氧化时,判断为未发生异常氧化。另一方面,在与40mm×100mm的面垂直的截面中明显观察到异常氧化区域时(例如,产生图5的符号3和图6的符号4那样的氧化皮,观察到母材减薄的状态时),判断为发生了异常氧化。

[0178] 进而,对于与板状试验片的40mm×100mm的面垂直的截面,使用电子射线微分析仪(Electron Probe Micro Analyzer:EPMA),实施基于元素映射的元素分析。通过元素分析来分析氧化皮状态。将结果示于图7~图9。图7是表示试验编号1-1的元素映射分析结果的图。图8是表示试验编号1-2的元素映射分析结果的图。图9是表示试验编号1-3的元素映射分析结果的图。

[0179] [试验结果]

[0180] 参照表1,试验编号1-1中,由于化合物的组成适当,因此,合金材料加热用抗氧化

剂的软化点为800℃以上。因此,参照图1和图7,在板状试验片的表面形成有均匀厚度的Cr₂O₃覆膜2,观察到正常氧化。参照图4,在试验编号1-1中,母材10未进一步减薄。换言之,通过使用试验编号1-1的合金材料加热用抗氧化剂,从而合金材料的耐氧化性提高。

[0181] 试验编号1-4中,化合物的组成也适当,因此,合金材料加热用抗氧化剂的软化点为800℃以上。其结果,在板状试验片的表面形成有均匀厚度的Cr₂O₃覆膜,观察到正常氧化。试验编号1-4中,母材未进一步减薄。换言之,通过使用试验编号1-4的合金材料加热用抗氧化剂,从而合金材料的耐氧化性提高。

[0182] 另一方面,试验编号1-2中,合金材料加热用抗氧化剂的软化点低于800℃。由于软化点低于800℃,因此,可以认为试验编号1-2中的化合物组成也不合适。因此,参照图2,发生了异常氧化1。试验编号1-2中,进一步参照图5,在母材20中生成了深度约为1.5mm的凹陷。试验编号1-2中,进一步参照图8,形成了以Fe作为主体的氧化皮3。由于使用试验编号1-2的合金材料加热用抗氧化剂,从而合金材料的耐氧化性未提高。

[0183] 试验编号1-3中,不使用合金材料加热用抗氧化剂。因此,参照图3,板状试验片的表面整体剧烈氧化。试验编号1-3中,进一步参照图6,母材30的表面整体减薄约0.8mm,形成了氧化皮4。试验编号1-3中,进一步参照图9,形成了以Fe和Cr作为主体的氧化皮4。

[0184] [氧化减量测定试验]

[0185] 准备表2所示的合金材料加热用抗氧化剂。试验编号2-2~2-4是表2所述的组成。试验编号2-2中,表2所述的各成分的总量为100质量%。试验编号2-3和试验编号2-4中,表2所述的各成分的总量小于100质量%,余量为杂质。合金材料加热用抗氧化剂的组成通过在制造合金材料加热用抗氧化剂后,进行干燥并进行ICP分析来获得。具体而言,将通过ICP而得到的Si、Al、Mg、Na、K、Ca和B的含量分别换算成SiO₂、Al₂O₃、MgO、Na₂O、K₂O、CaO和B₂O₃的含量,求出各成分的含量。

[0186] [表2]

试验编号	高合金材料加热用抗氧化剂的组成 (单位为质量%, 余量为杂质)						Na ₂ O、K ₂ O、CaO 总含量 (质量%)	氧化减量 (g/mm ²)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO		
2-1	未涂布抗氧化剂							0.264
2-2	53.9	13.0	0.2	1.5	10.50	20.9	32.90	0.137
2-3	65.4	22.6	2.6	6.7	1.10	0.9	8.70	0.205
2-4	54.7	13.3	0.2	10.3	0.02	21.4	31.72	0.248

[0188] 准备对合金材料加以模拟的板状试验片。板状试验片是以质量%计含有Fe 87%和Cr 13%的不锈钢材。板状试验片的尺寸为厚度10mm、纵20mm和横20mm。测定涂布浆料前的板状试验片的质量(g),作为试验前质量(g)。

[0189] 浆料通过相对于合金材料加热用抗氧化剂100质量份混合蛙目土6质量份、膨润土5质量份、水70~100质量份来生成。使用毛刷,将所得浆料涂布于板状试验片的整个表面(上表面、下表面和四个侧面)后,使其干燥。

[0190] 对加热工序进行模拟,将板状试验片以1200℃加热2小时。关于气氛,对LNG燃烧进行模拟。具体而言,以气氛气体的组成成为2~3%O₂、8~10%CO₂、15~20%H₂O和余量N₂的方式调整气氛气体。将因加热而附着于板状试验片的氧化皮浸渍于碱水溶液后,进一步浸

渍于柠檬酸水溶液,由此去除。测定将氧化皮去除后的板状试验片的质量(g),作为试验后质量(g)。

[0191] 加热前的板状试验片的质量(g)与加热后的板状试验片的质量(g)之差除以板状试验片的表面(上表面和四个侧面)的表面积(1200mm^2),将由此得到的值作为氧化减量。将氧化减量为 $0.200\text{g}/\text{mm}^2$ 以下的试验片判断为耐氧化性优异。

[0192] [试验结果]

[0193] 试验编号2-2中,由于化合物的组成适当,因此,合金材料加热用抗氧化剂的软化点为 800°C 以上。其结果,试验编号2-2的合金材料加热用抗氧化剂的氧化减量为 $0.200\text{g}/\text{mm}^2$ 以下,耐氧化性优异。

[0194] 另一方面,试验编号2-1中,不使用合金材料加热用抗氧化剂。因此,氧化减量高于 $0.200\text{g}/\text{mm}^2$,耐氧化性差。

[0195] 试验编号2-3中, Na_2O 、 K_2O 和 CaO 的总含量低。因此,软化点小于 800°C 。因此,合金材料加热用抗氧化剂的流动性低。其结果,氧化减量高于 $0.200\text{g}/\text{mm}^2$,耐氧化性差。

[0196] 试验编号2-4中, Na_2O 的含量高。因此,作为保护覆膜的 Cr_2O_3 覆膜发生溶解。其结果,氧化减量高于 $0.200\text{g}/\text{mm}^2$,耐氧化性差。

[0197] [耐粘连性评价试验]

[0198] 准备表3所示的合金材料加热用抗氧化剂。试验编号3-1~3-5是表3所述的组成。试验编号3-3中,表3所述的各成分的总量为100质量%。试验编号3-1、3-2、3-4和3-5中,表3所述的各成分的总量小于100质量%,余量为杂质。合金材料加热用抗氧化剂的组成通过在制造合金材料加热用抗氧化剂后,进行干燥并进行ICP分析来获得。具体而言,将通过ICP而得到的Si、Al、Mg、Na、K、Ca和B的含量分别换算成 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 和 B_2O_3 的含量,求出各成分的含量。需要说明的是,试验编号3-1与试验编号1-1相同。试验编号3-2与试验编号1-4相同。试验编号3-3与试验编号2-2相同。

[0199] [表3]

试验编号	合金材料加热用抗氧化剂的组成 (单位为质量%, 余量为杂质)							Na_2O 、 K_2O 、 CaO 总含量 (质量%)	F1	粘合力 (kg)
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	B_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO			
[0200] 3-1	56.8	11.5	0.2	0.0	0.2	18.20	13.0	31.40	2.37	0.72
3-2	60.1	14.6	0.2	0.0	1.5	0.02	23.5	25.02	2.41	2.54
3-3	53.9	13.0	0.2	0.0	1.5	10.50	20.9	32.90	1.84	1.42
3-4	62.7	21.7	2.5	0.0	6.4	1.06	5.0	12.48	2.93	2.84
3-5	59.0	14.3	0.3	0.0	1.6	1.94	22.8	26.34	2.28	1.55

[0201] 准备对合金材料加以模拟的板状试验片。板状试验片使用与ASTM中规定的A240 UNS S39274相当的二相不锈钢材。板状试验片的尺寸为厚4mm、纵25mm和横80mm。浆料通过相对于合金材料加热用抗氧化剂100质量份混合蛙目土6质量份、膨润土5质量份、水70~100质量份来生成。使用毛刷将所得浆料涂布于作为板状试验片上表面的 $25\text{mm}\times 80\text{mm}$ 的面之中位于端部的 $25\text{mm}\times 20\text{mm}$ 的面后,进行干燥。将两张板状试验片以浆料涂布面彼此整面接触的方式进行重叠。

[0202] 将涂布合金材料加热用抗氧化剂后的板状试验片以 1300°C 加热2小时。气氛设为

大气气氛下。

[0203] 评价加热后的两张板状试验片是否发生了粘合。图11是用于评价耐粘连性的装置的示意图。两张板状试验片是否发生了粘合使用图11所示的装置来评价。具体而言,参照图11,通过焊接而将金属棒100预先固定在两张板状试验片之中的一个板状试验片A的端部。将焊接有金属棒100的板状试验片A与另一张板状试验片B以浆料涂布面彼此整面接触的方式进行重叠。借助固定工具120将板状试验片B固定在管状炉110内。将金属棒100沿着水平方向进行拉扯,测定两张板状试验片沿着相对于 $25\text{mm} \times 80\text{mm}$ 的面而言为水平的方向发生剥离时的粘合力 $F(\text{kg})$ 。粘合力的测定中,使用TRUSCO中山公司制的数字吊秤TDTB-25。测定时的试验片加热温度为 1300°C 、测定环境为大气气氛、拉伸速度为 $10 \sim 20\text{cm/秒}$ 。将结果示于表3中的“粘合力(kg)”一栏。

[0204] [试验结果]

[0205] 参照表3,试验编号3-1~3-3和3-5的合金材料加热用抗氧化剂中,各成分的含量适当,且满足式(1)。因此,将两张板状试验片剥离时的粘合力为 2.60kg 以下。试验编号3-1~3-3和3-5的合金材料加热用抗氧化剂的耐粘连性优异。

[0206] 另一方面,试验编号3-4的合金材料加热用抗氧化剂中,各成分的含量适当,但不满足式(1)。因此,将两张板状试验片剥离时的粘合力为 2.84kg 。试验编号3-4的合金材料加热用抗氧化剂的耐粘连性不好。

[0207] [实施例2]

[0208] [防尘性评价试验]

[0209] 准备表1的试验编号1-1和表1的试验编号1-2的合金材料加热用抗氧化剂。试验片准备JIS SUS312L的钢材。

[0210] 将表1的试验编号1-1的合金材料加热用抗氧化剂的浆料涂布于钢材。合金材料加热用抗氧化剂的浆料通过相对于合金材料加热用抗氧化剂100质量份混合蛙目土6质量份、膨润土5质量份、水 $70 \sim 100$ 质量份来生成。将所得浆料涂布于钢材的表面(上表面、下表面和四个侧面)后,使其干燥,实施均热处理。均热处理以 1270°C 实施50小时。在均热处理中,每1小时从均热炉的烟囱回收排出气体。利用排出气体测定装置对所回收的排出气体量进行测定。进而,将回收的排出气体内的白色固态物作为煤灰,进行重量测定。算出煤灰(白色固态物)相对于每单位体积排出气体的重量作为煤灰产生量(mg/m^3)。在均热处理中,每1小时进行上述试验,合计进行50次,将所得煤灰产生量(mg/m^3)的最大值设为试验编号1-1的煤灰产生量(mg/m^3)。对于表1的试验编号1-2的合金材料加热用抗氧化剂,利用与表1的试验编号1-1的合金材料加热用抗氧化剂相同的方法,进行防尘性评价试验。关于试验编号1-2的加热用抗氧化剂,也是将以与试验编号1-1相同的比例生成的浆料涂布于钢材的表面(上表面、下表面和四个侧面)。对于涂布有试验编号1-2的合金材料加热用抗氧化剂的钢材,与试验编号1-1同样地实施均热处理。关于试验编号1-2的合金材料加热用抗氧化剂,与使用试验编号1-1的合金材料加热用抗氧化剂的情况同样地求出均热处理中的煤灰产生量。将结果示于图10。

[0211] 与试验编号1-2的合金材料加热用抗氧化剂相比,试验编号1-1的合金材料加热用抗氧化剂的煤灰产生量明显少,防尘性优异。

[0212] 以上,针对本发明的实施方式进行了说明。然而,上述实施方式只不过是用于实施

本发明的例示。因此,本发明不限于上述实施方式,可以在不超出其主旨的范围内,适当变更上述实施方式来实施。

[0213] 附图标记说明

[0214] 1 异常氧化

[0215] 2 Cr_2O_3 覆膜

[0216] 3 以Fe为主体的氧化皮

[0217] 4 以Fe和Cr为主体的氧化皮

[0218] 10 母材

[0219] 20 母材

[0220] 30 母材

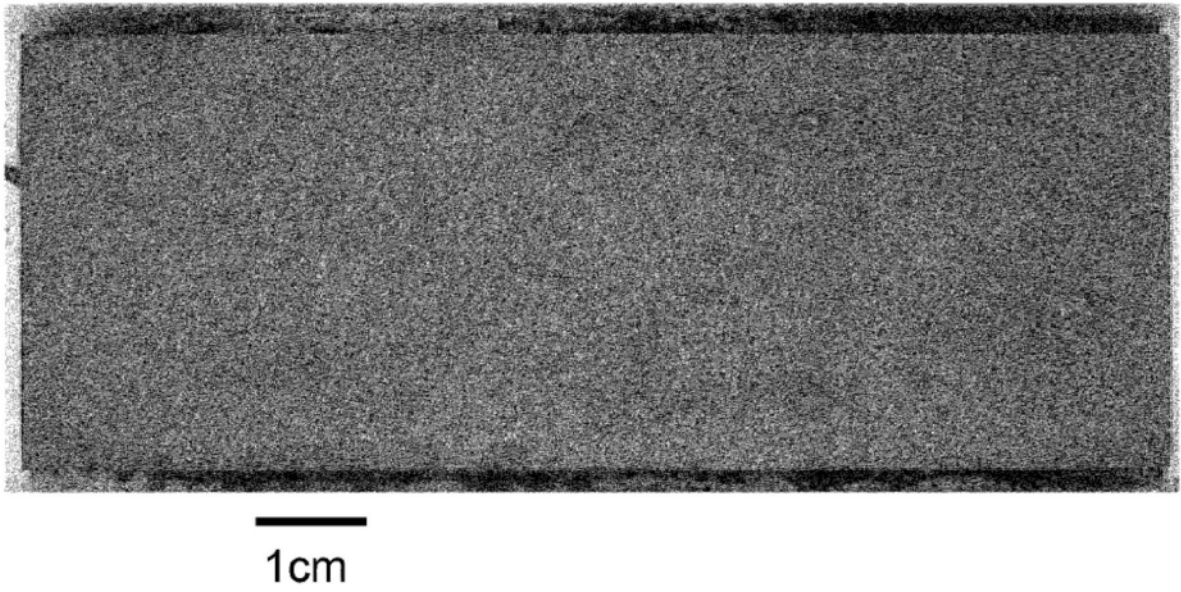


图1

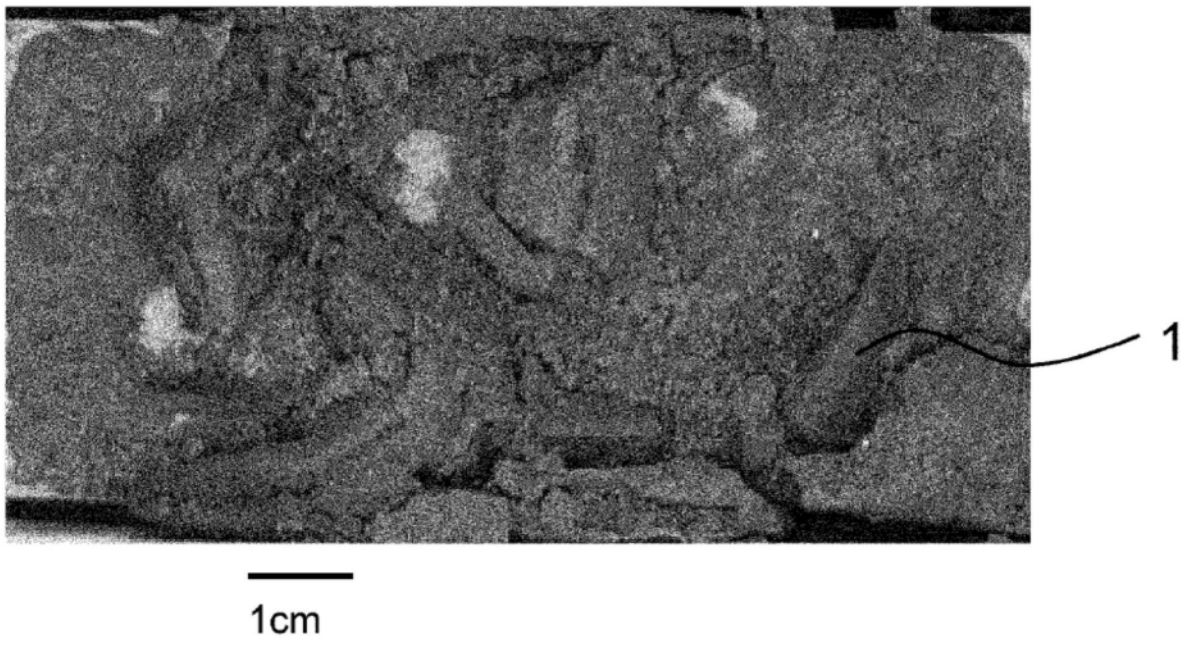


图2

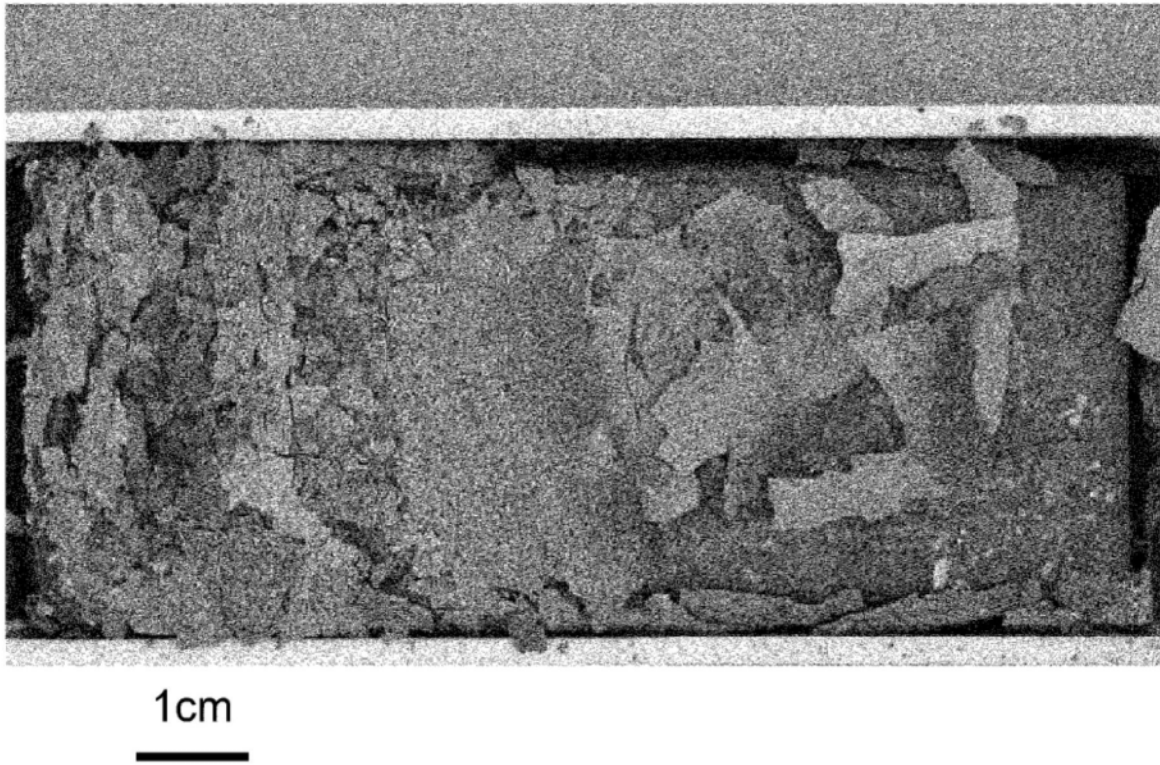


图3



图4

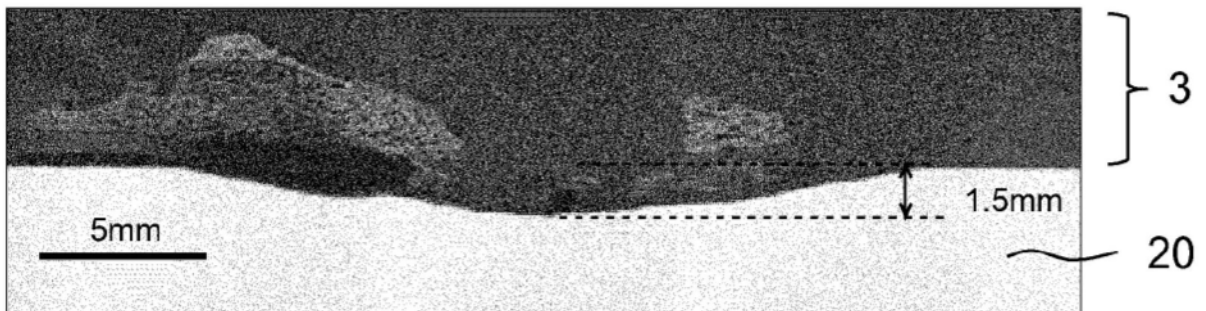


图5

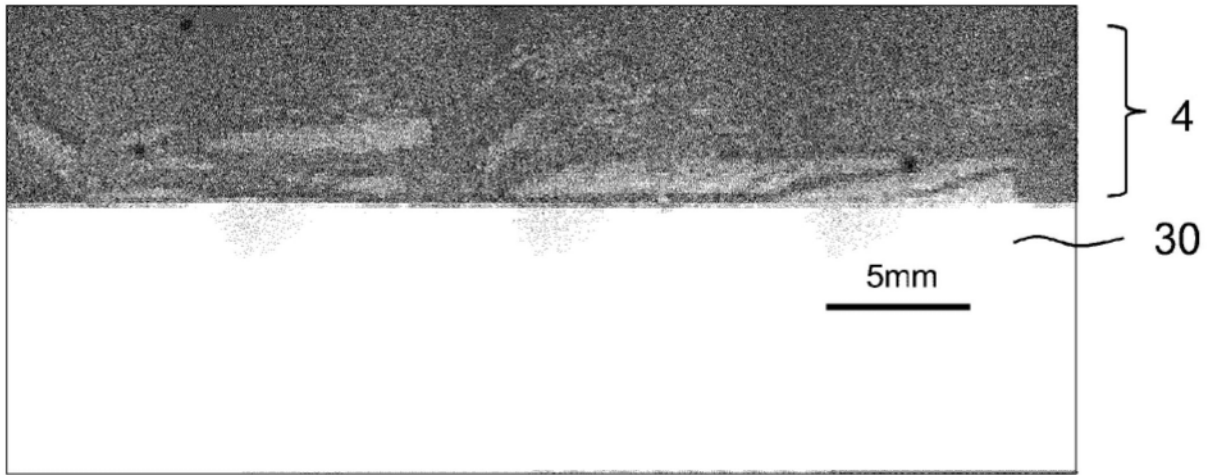


图6

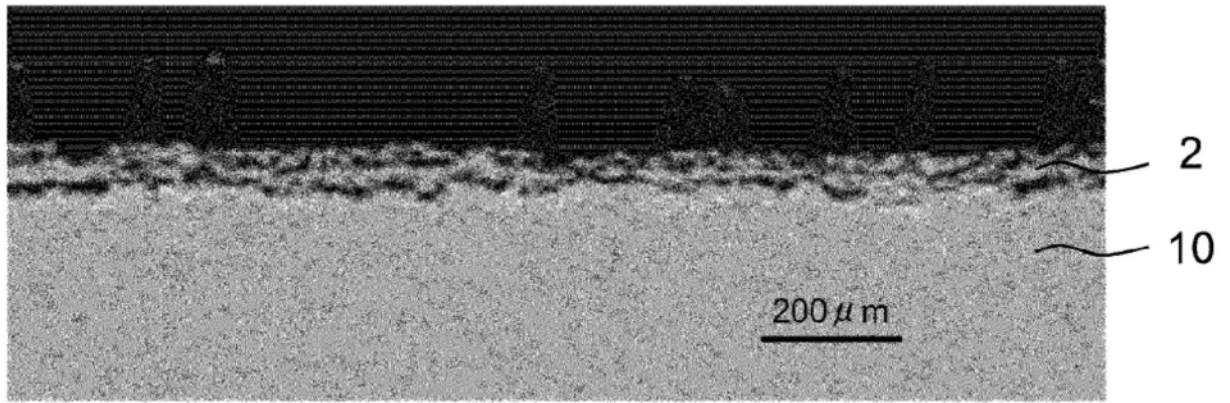


图7

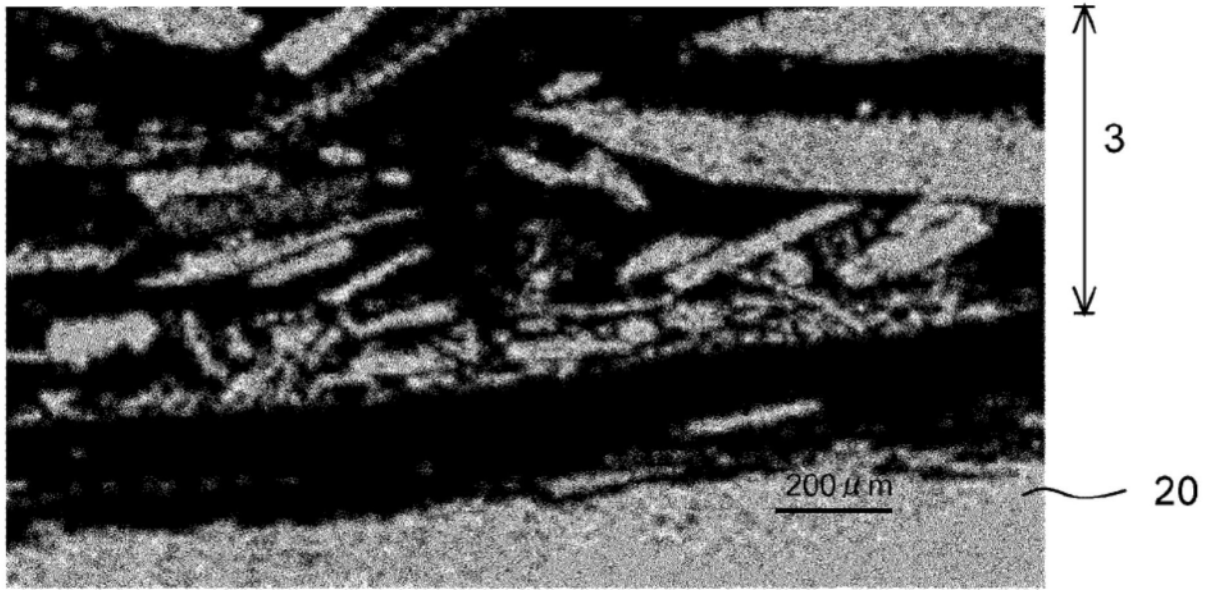


图8

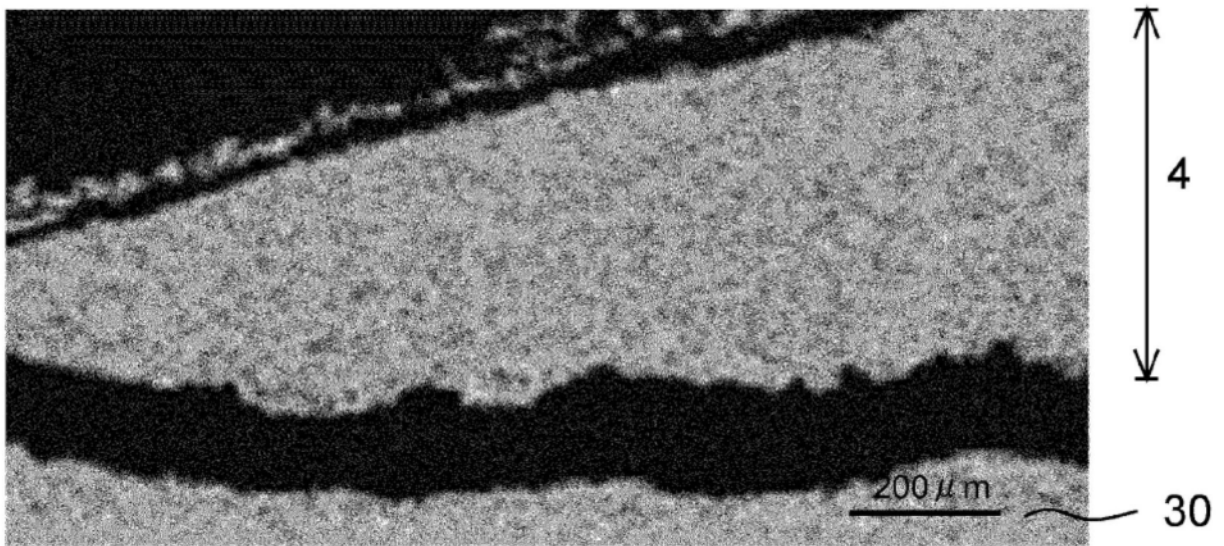


图9

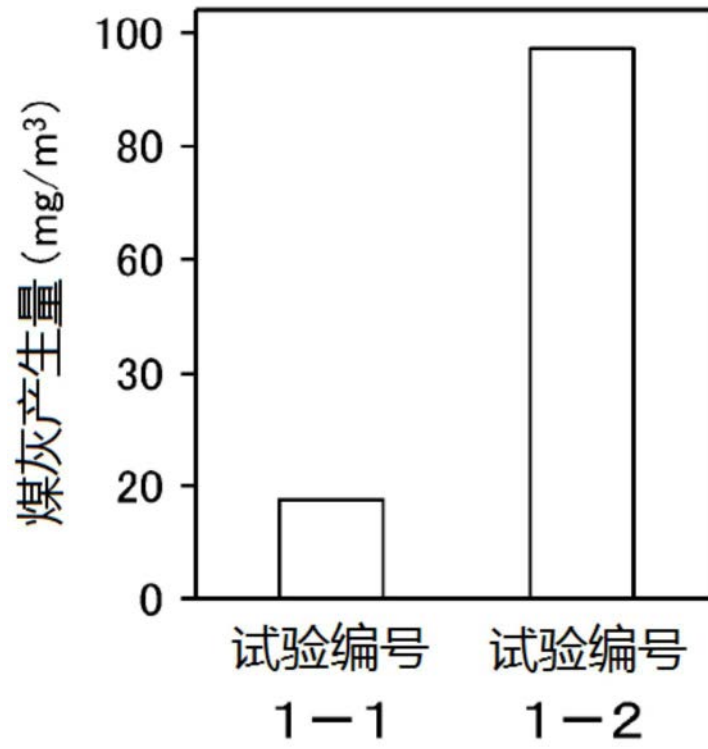


图10

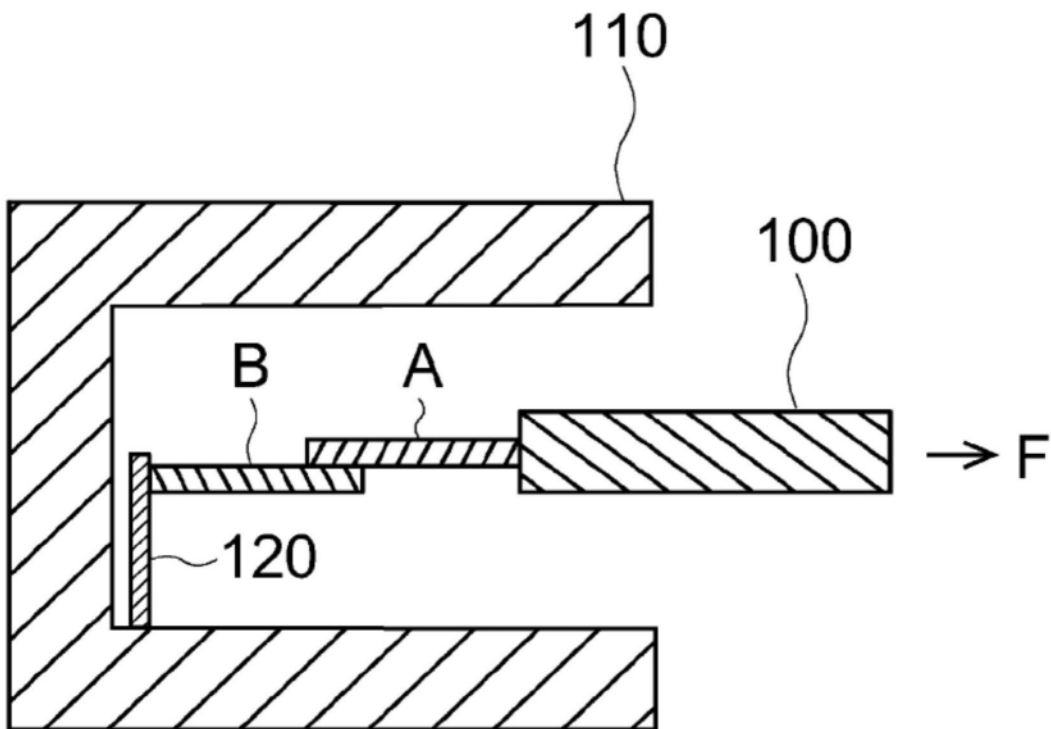


图11