'78－A163

669.148: 669.5: 620.192.43: 621.785.3: 669.141.241.2: 548.526

討19　ぶりき原板の焼鈍過程に於ける表面濃化現象について

東洋鋼鈑　技術研究所　○吉岡　治　西條　謹二
乾　恒夫

1　緒　　言

近年，表面分析法の発達と普及にともない，鋼板表面に於ける焼鈍時のMn，Siの表面濃化に関する報告が多くなってきた。鋼板のこれら表面濃化物は，ぶりきなどの表面処理板の特性に大きく影響を及ぼすことが考えられる。従来，経験的に焼鈍方法がぶりき特性に影響を及ぼすことは認められている。通常，箱型焼鈍材は表面の清浄性が劣るため，ぶりきの溶融光輝化処理後の錫結晶粒が小さく，更に合金層が粗くなり，ＡＴＣ値が高くなる[1)]ので，とくに耐食性が要求される仕様のぶりきは連続焼鈍材を用いて製造されている。表面清浄性の劣る大きな要因としては，一般にクリーナー工程に於ける析出Siと考えられていた。しかし，Siキルド鋼等の連鋳材が用いられるようになって，鋼の材質により異なった挙動を示すことが明らかになった。即ち，Siキルド連鋳材と通常のリムド鋼では，Si含有量の多いSiキルド連鋳材の方が表面酸化物が多く，めっき性を阻害する場合があり，これは主として焼鈍過程に於ける表面濃化の影響と推定される。

そこで，本実験では箱型焼鈍に於いて表面濃化に及ぼす，素材，クリーナー工程に於ける析出Si，焼鈍雰囲気ガスの露点及び流量の影響をＥＳＣＡ，透過電子顕微鏡により調べたものである。

2　実験方法

実験室箱型焼鈍の供試材には市販の冷延鋼板の冷延後採取したリムド鋼，Siキルド鋼，Aℓキルド鋼を用いた。Table.1にその化学成分を示す。試料は９０×９０㎟に切り出し，アセトンによる脱脂後，実験室箱型焼鈍炉を用いて，雰囲気ガス（5％ H_2+N_2）の露点，流量を変化させて焼鈍し，焼鈍時のMn，Siの表面濃化現象について検討した。ガス流量の影響は，試片を１㎝間隔に立てた場合と重ね合わせてホルダーで締めつけた場合について調べた。また，雰囲気ガス上昇（＋18℃）の場合は均熱終了までとし，冷却後は露点の低いガス（－45℃）と置換した。これら焼鈍前後の各試料の極表層に於けるMn，Siの濃化を調べるため，各試料のFe2P，3P，Mn2P，3P，Si $2P_{3/2}$，O1s，C1sの各スペクトルをＥＳＣＡにより測定した。なお，エネルギー補正にはC1s（Kinetic Energy 1197.2eV）を，定量補正にはWagnerのデータ[2)]を用いた。また，焼鈍前後の原板表面の厚さ方向への合金元素濃度分布はＥＳＣＡ装置内でAr ion Sputtering（ビーム電圧：１KV，ビーム電流：２０μA/㎠）を併用して調べ，同時に透過電子顕微鏡を用いて表面組成物の観察を行なった。

Table.1　鋼の化学成分　（wt％）

Steel	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Cu	O
Rimmed Steel	0.057	0.01	0.35	0.022	0.026	0.0014	0.022	0.022	0.022
Si Killed Steel	0.048	0.06	0.44	0.017	0.016	0.0039	0.020	0.006	0.007
Al Killed Steel	0.059	0.03	0.34	0.012	0.026	0.0060	0.032	0.009	0.002

3　実験結果及び考察

3-1　焼鈍時のMn，Siの表面濃化

焼鈍時に於けるMn，Siの表面濃化を調べるため，鋼種の異なる焼鈍後の鋼板の表面濃化をＥＳＣＡにて調べた。Table. 2にその結果を示す。Mn2P/Fe2P及びMn3P/Fe3Pの値より，Siキルド鋼CでMnが異常に表面に濃化していることがわかる。リムド鋼DでもSiキルド鋼A,Bと同程度の濃化が認められ，Fig. 1よりMnの表面濃化は鋼中のMn量に依存し，Mnは表層ほど濃化していることがわかる。箱型焼鈍に

比べ連続焼鈍材のMn濃化が少ないのは，焼鈍時間が極めて短いため，Mnの供給が不足することによるものと推定される。Si表面濃化率はTable.2に示すように，鋼中のSi含有量に比べ，クリーナー工程に於ける析出Siが大きく影響していると考えられる。

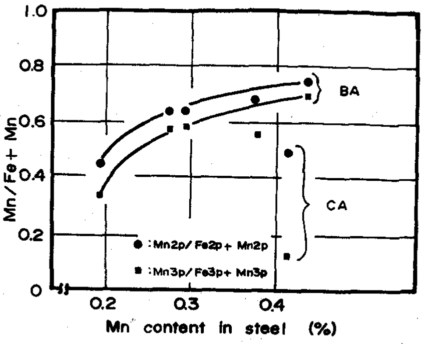

Fig.1　Mn含有量のMnの表面濃化に及ぼす影響

Table.2　ＥＳＣＡによる焼鈍時のMn，Siの表面濃化率

Sample		A BA	B BA	C BA	D BA	E BA	F CA
Mn	Mn 2P／Fe 2P	2.00	0.80	3.00	1.80	1.70	1.00
	Mn 3P／Fe 3P	1.20	0.50	2.19	1.33	1.30	0.26
Si	Si 2P$_{3/2}$／Fe 2P	0.50	1.00	1.50	0.90	1.00	0.10
	Si 2P$_{3/2}$／Fe 2P+Mn 2P	0.16	0.53	0.38	0.31	0.36	0.04
Content in Steel (wt%)	Mn	0.27	0.19	0.43	0.29	0.37	0.41
	Si	0.11	0.06	0.05	0.01	0.02	0.05

次に，Photo.1に焼鈍過程で形成される酸化物の透過電子顕微鏡写真を示す。焼鈍過程で原板表面に形成される酸化物は，箱型焼鈍と連続焼鈍では形態が異なる。箱型焼鈍材の表面酸化物には，薄い膜状の酸化物と粒状の粒界酸化物がある。薄い白い斑点のある酸化物はクリーナー工程で析出したSiと鋼成分のFe，Mn及びSiの酸化物で，焼鈍初期に形成された酸化物が還元されずに残ったものと表面濃化したMn，Siの酸化物が混在しているものと推定される。この白い斑点模様の鋼種による差異は少なく，この形態はオルソ珪酸ソーダによるクリーニング処理特有のもので，焼鈍初期に形成される。オルソ珪酸ソーダによる析出Siが無いものでは認められない。連続焼鈍材の表面酸化物は箱型焼鈍材に比べ量が少なく，また，クリーニング工程も異なるので斑点状の模様は認められない。

3-2　クリーナー及び焼鈍前後のSiの形態

未焼鈍のクリーナー工程前後の試料のSi 2P$_{3/2}$スペクトルをＥＳＣＡで測定するとFig. 2に示すように，クリーナー工程前の試料にはSiのピークが認められず，鋼中のSiは検出されないことがわかる。クリーナー工程後の試料には，1380.2eVにオルソ珪酸ソーダによる析出Siのピークが認められる。Fig.3は焼鈍前後の試料のSi 2P$_{3/2}$スペクトルを示したものであり，焼鈍前にはクリーナー工程での析出Siによるピークが認められるが焼鈍後のピーク強度は著しく低下しており，クリーナー工程で析出したSiは焼鈍により減少することがわかる。また，雰囲気ガスの露

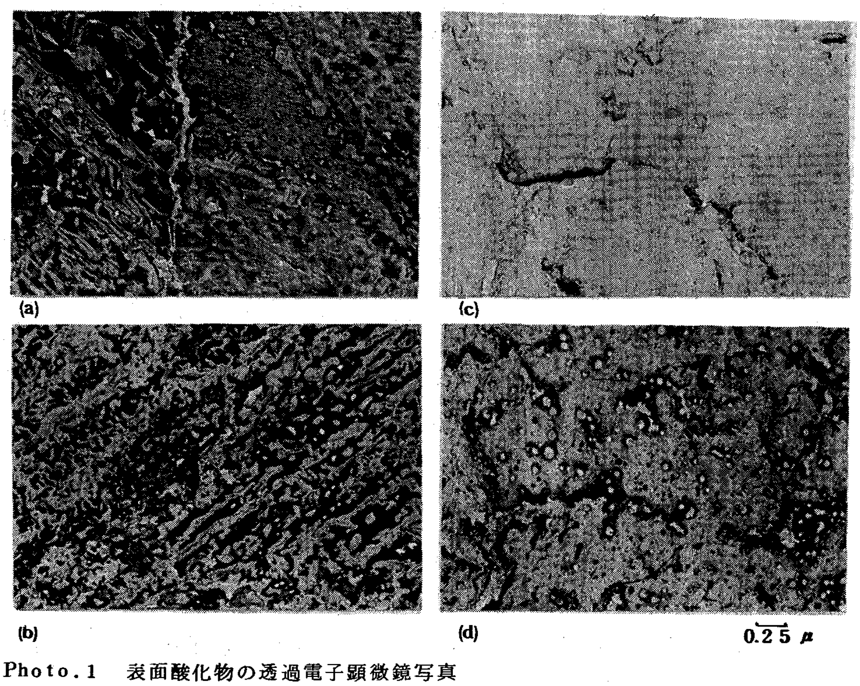

Photo.1　表面酸化物の透過電子顕微鏡写真
(a) 加熱初期のSiキルド鋼(クリーナー工程無し)　(c) 連続焼鈍後のリムド鋼
(b) 同　上　(クリーナー工程有り)　(d) 箱型焼鈍後のリムド鋼

点を上昇し，焼鈍の冷却過程で徐冷を行なうと試料表面は酸化黒変し，その黒変状態はクリーナーの有無により異なり，クリーナー無しの方がより黒変しており，析出したSiが母材である鉄の酸化抑制効果を有するものと推定される。Fig.4は箱型焼鈍を行なった試料の$Si2P_{3/2}$スペクトルのピーク位置より，Siの形態を検討したものである。焼鈍後のピーク位置はFig.2との対比によりわかるように，クリーナー工程後の試料のピーク位置と一致している。つまり，クリーナー工程で析出したSiと焼鈍後でのSiの酸化数は同じであると推定される。この場合，酸化数はピーク位置がSi^{0}とSi^{4+}の間であることより，2価あるいは3価，たとえばSiO，Si_2O_3及びクリーナー工程時での析出Siは水和酸化物の形が考えられれる。しかし，SiO，Si_2O_3は固体状態では準安定状態という意見[3]もあり，その存在は定かではないが本実験に於いて検出されたSiの酸化数は4よりも小さいものと推定される。

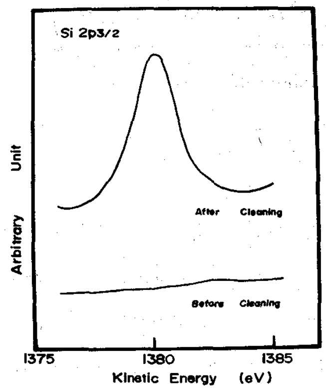

Fig.2 クリーナー工程に於ける Si析出

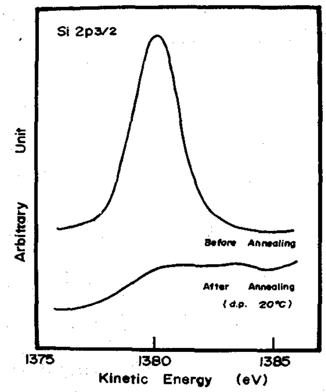

Fig.3 焼鈍前後の原板表面に於けるSiのX.P.S

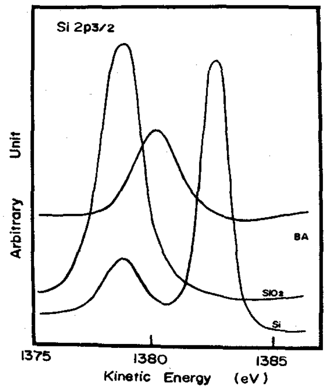

Fig.4 ぶりき原板表面のSiのX.P.S

3-3 実験室箱型焼鈍結果

実験室箱型焼鈍試料のESCA測定結果より，雰囲気ガスの露点上昇の影響としてはSiよりもMn濃化に対して，より効果があることがわかる。それはOpen状態つまり試料を1㎝間隔に置き，試料へのガス供給を大きくした場合に特に効果が認められ，露点の低い場合と比べるとその強度比は⅓以下となる。しかし，これは焼鈍温度が720℃の場合であり，焼鈍温度が600℃では露点の低い試料に比べて，10％程度が減少する。また試料の影響を見た場合，リムド鋼はSiキルド鋼に比べてMn，Siともに表面濃化量が少なく，特にクリーナー工程前のリムド鋼では，Siの濃化は極めて少ない。ここで興味深いのはクリーナー工程での析出SiがMnの表面濃化にも影響を及ぼすことである。これらの結果より，Mn，Siの表面濃化は材料，クリーナー，雰囲気ガスの露点及び流量の影響を受け，Siキルド鋼よりリムド鋼の方，クリーナーは行なわない方，即ちオルソ珪酸ソーダからの析出Si量が少ない方，露点が高い方，ガス流量が多い方がMn，Siの濃化が少なく，表面濃化は焼鈍温度への依存性が大きい。また，Fig.2に於いてクリーナー工程前では，SiはESCAにより検出されなかったが，実験室箱型焼鈍結果に於けるSiキルド鋼のクリーナー工程前の試料に着目すると，$Si2P_{3/2}/Fe3P+Mn3P$及び$Si2P_{3/2}/Fe2P+Mn2P$の値として0.03～0.18を得た。このことは焼鈍中に鋼中のSiが析出したことを示し，焼鈍時のSiの表面濃化については，クリーナー工程で析出したSiの減少反応と酸化による濃化Siを考慮する必要がある。

3-4 表面濃化元素の深さ方向への検討

Siキルド鋼に於ける諸元素の深さ方向への濃化程度をFig.5に示す。Mn，Siの濃化及び微量ながらPの濃化も認められる。この図より濃化厚さはSiが20～30Å，Mnが40～60Å程度と推定される。同時に，材料及び焼鈍方法を変えた各試料のSiについて測定した結果をFig.6に示す。Siの濃化程度はMn

に比べ，より表面に於いて大であり，クリーナー工程での析出Siがない連続焼鈍材でもSiは濃化していることがわかる。また，クリーナー工程後の試料は，これを箱型焼鈍したものより高いSi濃度を示し，前述したように焼鈍時に於けるSiの減少が認められる。

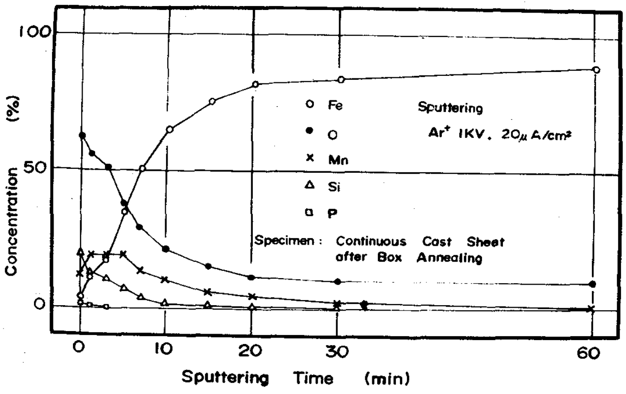

Fig.5 箱型焼鈍後の原板表面組成

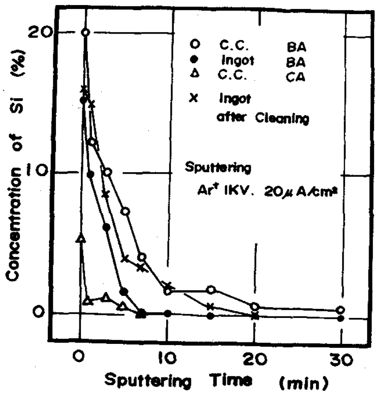

Fig.6 原板表面のSi濃化

3-5 Mn，Siの酸化反応

以上の結果より，Mn及びSiの表面濃化物は酸化物であり，Mn，Siの酸化反応により起こると推定される。これらの酸化物は焼鈍雰囲気中の水蒸気によると考えられるため，P_{H_2}/P_{H_2O}とFe，Mn及びSiの酸化反応の温度依存性を調べた結果，700℃以下の温度で焼鈍する場合を考えると，Mnに於いてMnOの還元が期待される雰囲気は，$P_{H_2}/P_{H_2O}>10^7$であり，$H_2\approx5$％とした場合，MnOの還元にはH_2Oを5×10^{-7}％にする必要があり，Mnの酸化反応を抑制することは困難であることがわかる。Siに於いては，更にその酸化反応を抑制することは困難である。しかるに，3-3の実験室箱型焼鈍結果からも明らかなようにMn，Siの表面濃化現象は雰囲気ガスの露点，流量に依存し，露点が高い程，言い換えれば酸素圧が高い程，またガス流量が多い程，Mn，Siの表面濃化は少ない。しかし，Mn，Siの酸化反応に於いてガス流量が増すことは酸素によって酸素が消費され，酸素圧が低下した鋼表面近傍のガスに順次，新しい酸素圧の高いガスが供給され，より酸化されやすい雰囲気になると考えると，単純なMn，Siの酸化反応では説明することはできない。

4. 結　言

以上，述べてきたことを要約すると次のようになる。

1. 焼鈍を行なうとMn，Si，P等の表面濃化現象が起こり，その濃化元素は酸化物であり，極めて表層に存在するが，この場合，SiはMnよりもより表層に濃化する。
2. Mn，Siの表面濃化は材料，クリーナー，雰囲気ガスの露点及び流量に依存し，連鋳材よりインゴット材の方，クリーナー工程での析出Siが少ない方，露点は高い方，ガス流量は多い方が，Mn，Siの濃化は少ない。
3. クリーナー工程で析出するSiは焼鈍過程により減少し，鋼中のSiは焼鈍により表面に濃化される。また，これらSiの形態はSiO_2ではなく，より酸化数の低いものである。

参考文献

1) L.J.Brown. Plating 2 (1966) 226～228
2) C.D.Wagner. Analytical Chemistry. (1972) 1050～1053
3) 金属酸化物の状態図 (1972) 122～152 〔日・ソ通信社〕