

討20

冷 延 鋼 板 の 表 面 性 状

住友金属工業(株) 中央技術研究所 工博 高橋政司
 工博 西原 実
 理博○藤野允克

1. 緒 言

冷延鋼板の表面は、その製造過程、大気中雰囲気等によって化合物を生成し、また鋼板の化学反応に対する性質に大きく影響する。このような表面状態を知ることは極めて重要な問題であったが、最近までこの表面を調査する技術が発達せず経験的に推定するに過ぎなかった。最近に至って、表面分析技術が発達し、イオンマイクロアナライザー(IMMA) 光電子分光分析(ESCA), オージェ電子分光(AES)等の有力な分析装置が市販され、冷延鋼板への応用もようやく実用化の段階になった。

本討論では、冷延鋼板を焼鈍した際に生ずる表面への元素の濃化現象を調査し、この濃化現象と焼鈍条件との関係を調査し、この濃化の機構を推察し、併せて化成処理性、酸洗減量との関係を検討した。

この調査の結果、鋼板表面に濃化する元素はMn, Si, Al, Cr, P¹⁾²⁾³⁾⁴⁾であり、存在状態としては酸化状態であることが判明し、焼鈍炉内雰囲気測定の結果から焼鈍炉内雰囲気がこれらの元素に対しては酸化雰囲気である為選択酸化によって生じたものと推察された。また、雰囲気中の酸素分圧、温度等によって選択酸化層の組成は大きく影響される事を確認した。

一方、鋼板の化学反応性については、磷酸亜鉛系化成処理および酸洗減量とに関し調査した結果、選択酸化層の生成が大きく影響することが判明した。

2. 実 験

試験材：リムド鋼，Al キルド鋼，試験溶製材の冷間加工フルハード品および焼鈍材

装 置：IMMA (ARL製 IMMA), O₂⁺, N₂⁺一次イオン (+6~20KV)

ESCA (VG製 MKII ESCA 3), 5KV AlK α

AES (VG製 MKII ESCA 3 付属品)

蛍光X線分析 (理学 IKF-4)

雰囲気分析装置 (島津製オンライン用ガスクロマトグラフGC-6AM) TCD, FIM

表面自然電位測定装置 (カロメル電極表面電位測定装置)

3. 表面分析法

鋼板の表面分析については、最近の表面分析技術の進歩によってかなりの定量性が得られるが、表面濃化元素の測定は対象元素およびその量により、装置の使い分けが要求される。これらの装置の特性を考慮してそれぞれの分析方法の対象を表1の如く定めた。

表1. 表面分析装置と分析対象

	対 象 元 素	対 象 深 さ	備 考
IMMA	Mn, Cr, S, P, Si, Al	100Å (0~1μm)	高感度, 深さ方向分析, 元素分布
ESCA	Fe, Mn, S, P, O	10Å (0~0.1μm)	低感度, 状態分布, 深さ方向分析
蛍光X線	Mn, P, Si	0.1~100μ	軽元素表面濃化: 濃化, 汚染確認
AES	S, P	10Å	高感度表面濃化分析

4. 表面元素濃化現象

焼鈍時に生ずる元素濃化現象の確認はIMMAによる元素の深さ方向分析および元素の分布像によって確認を行った。この代表的な例を図1～4に示す。図1は一般に認められるMn濃化のIMMAによる深さ方向分析結果であり、約1000Åの深さで濃化が生じている。定量結果については後述する。図2は特定の条件にて発生するPの濃化のIMMAによる深さ方向分析結果を示す。

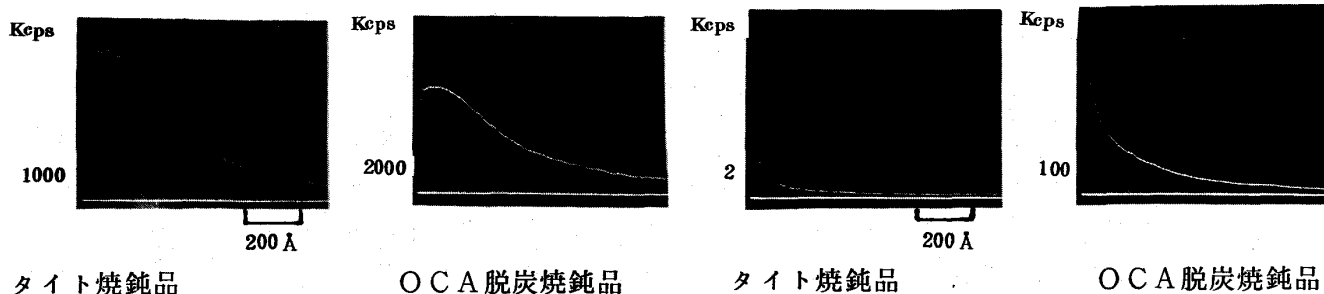


図1. Mnの濃化現象 (IMMA-Depth profile) N_2^+ 一次イオン (20KV)
AF: タイト焼鈍 OCA: オープンコイル焼鈍

図2. Pの濃化現象 (IMMA-Depth profile)

図3, 4はそれぞれ表面下100Å及1000Åにおける元素分布をIMMAにて測定した結果を示す。この結果表面では面状に、やゝ深い部分では粒界に濃化が生じていることが判明した。

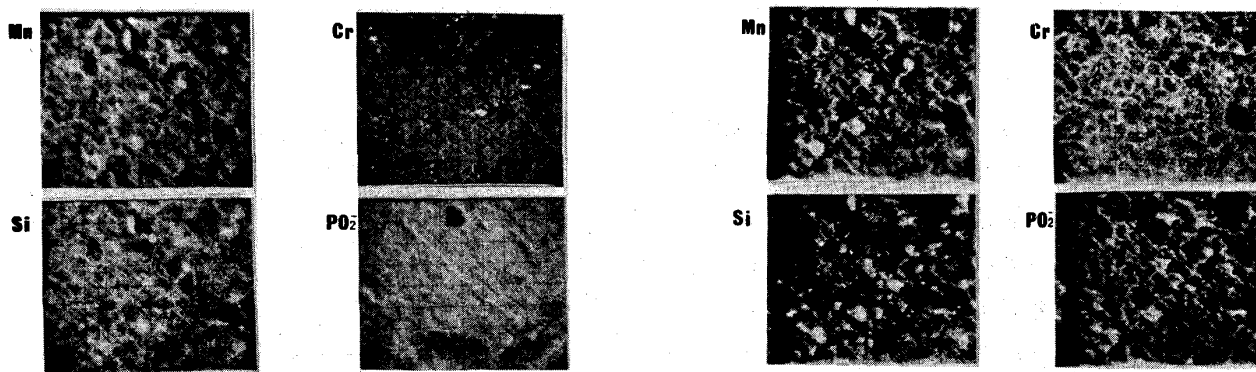


図3. IMMA元素分布像 (表面下100Å) (リムド鋼OCA焼鈍)

図4. IMMA元素分布像 (表面下1000Å) IMMA N_2^+ イオン (20KV)

表面濃化元素の存在状態および濃度を確認するためには、ESCAによる結合状態分析と簡易定量法を行い、Arイオンスパッタリングによって深さ方向分析をも行った。この結果、鋼板最外表面には大気酸化によると考えられる酸化鉄及吸着酸素が認められ、IMMAで認められる元素濃化層域においては、Mnは酸化物状態であり、またP濃化層も同じく酸化状態であることが確認された。このスペクトルを図5に示す。表面での濃度はMn, Pはそれぞれ45及25 at. %に達する。⁵⁾

以上の結果から、表面元素濃化現象は焼鈍時の選択酸化現象であることが推定され、これらの確認実験を実験室におけるシュミレートと製品生産用実炉による確認実験を行った。

さらにIMMAにおいては酸化物の確認と定量測定を目的として N_2^+ イオンを用いてESCAによって定量した試料を測定し、表面酸化Mn, Si, 微量Crが酸化物であることを確認し、定量結果もESCAの結果とほぼ一致することを確認した。⁶⁾

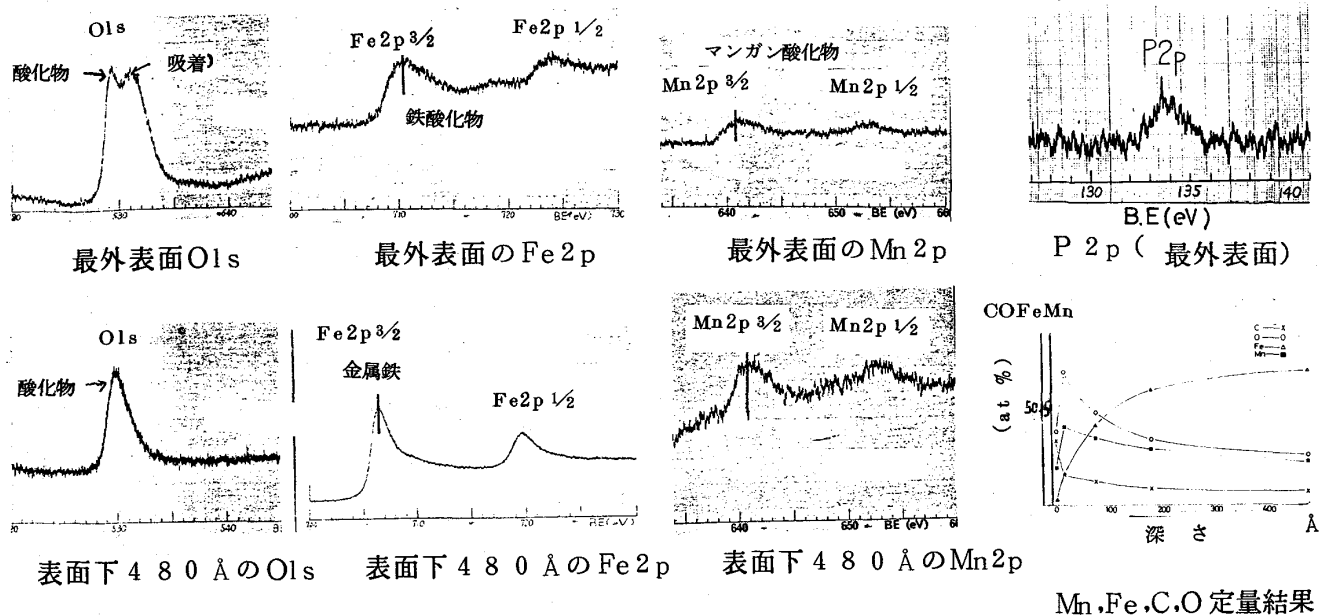


図5. ESCAによるO, Fe, Mn, Pの状態分析およびMnの定量結果

5. 焼鈍条件と濃化現象との関係

実験室によるシュミレート実験をN₂ 90%, H₂ 10%の雰囲気で行い、雰囲気露点、温度、保持時間とMn及Pの濃化現象を調査した。この結果を図6～8に示す。なお雰囲気はガスクロ式自動ガス分析計を使用した。実験結果を図6～8に示す。図6はMnの濃化と温度との関係を示し、濃化現象は500℃以上にて生ずることが明らかとなった。また、700℃における在炉時間との関係をIMMAのDepth-profileにて図7に示す。Pの濃化現象は雰囲気露点にて著るしく異なり、D.P. -20℃では全く濃化は生ぜず、D.P. 10℃の場合には時間と共に増大することを図8に示す。⁴⁾

この結果から、焼鈍雰囲気は $H_2O + C \rightleftharpoons CO + H_2$ の平衡状態が存在し、この雰囲気はFeに対しては還元雰囲気となっているけれども、濃化現象を生ずるMn, Si, Cr, Al等に対しては十分な酸化雰囲気であることが判明した。従って、表面濃化現象は選択酸化による酸化物の濃縮であると推論される。Pの濃化については、Pの酸化傾向はFeより強く、Mn, Siより弱いことから、雰囲気酸素分圧によって濃化を生ずる場合と生じない場合とに分れると考えられる。

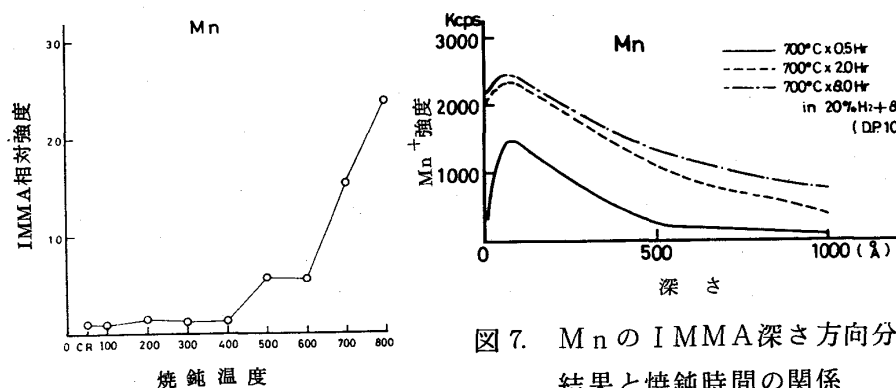


図7. MnのIMMA深さ方向分析結果と焼鈍時間の関係

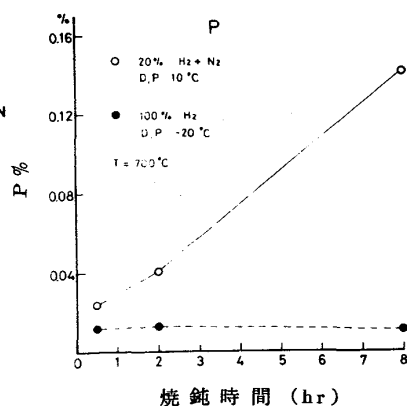


図8. Pの表面濃化と焼鈍時間の関係(700℃)

図6. Mnの表面濃化と焼鈍温度の関係(2時間)(IMMA)

6. 実炉の雰囲気測定

実験室におけるシュミレートと実炉との雰囲気比較を行うためにタイト焼鈍およびOCA焼鈍について雰囲気分析を行った。⁷⁾この結果の一例を図9に示す。

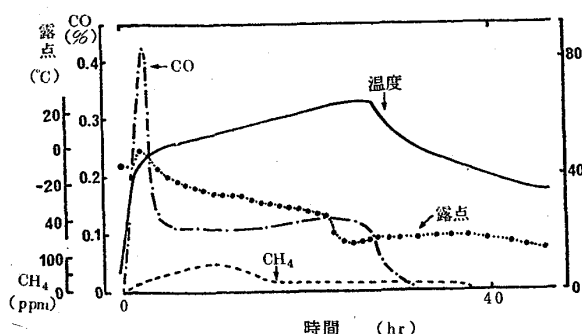


図9. タイトコイル焼鈍の炉内雰囲気ガス分析例 (10% H_2 -90% N_2)

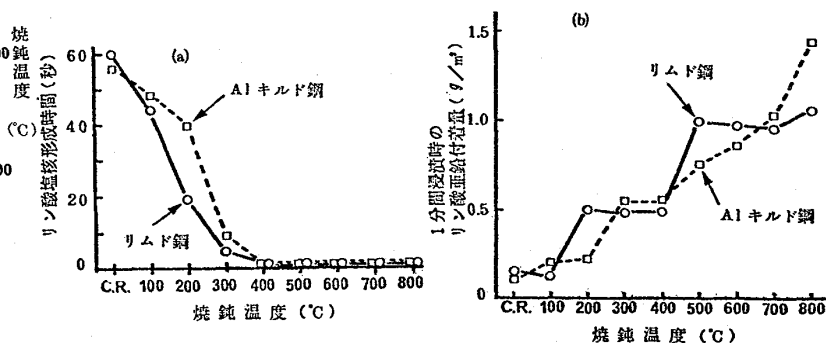


図10. 核形成時間(a)およびリン酸亜鉛付着量(b)
(焼鈍5時間, 10% H_2 - N_2 , D.P. < -20°C)

7. 表面濃化と化学反応性

焼鈍条件と表面濃化の関係は図6~8に示したが、これらの条件と化学反応性との関係を検討した。フルハード板を電解清浄した後、90% N_2 -10% H_2 雰囲気中で5時間焼鈍したものである。鋼板の反応性は表面自然電位測定による磷酸亜鉛化成処理の結晶核形成時間および蛍光X線分析による磷酸亜鉛付着量によって評価した。この結果を図10に示す。⁸⁾これらから判る様に表面選択酸化現象の開始と共に反応が著しく促進されることが確認された。また、表面選択酸化層を酸洗除去することによって除くと反応性が劣化することからも証明された。反応性の促進は選択酸化層の界面溶解による起点の形成に有効であると推論された。

8. 結 論

- (1) 冷延鋼板の焼鈍による元素濃化現象を、IMMA, ESCAによる表面分析の結果、表面より約1000 Åの範囲で生じ、Mn, Si, Al, Cr 場合によりPが濃化し、表面では層状、内部では粒界に濃化する。
- (2) 濃化元素の状態は何れも酸化状態であり、焼鈍雰囲気による選択酸化によって濃化層が生ずる。
- (3) 表面濃化層の形成は化成処理性に大きく影響し、化成処理時の鋼の溶解起点の形成に有効であると推論される。

文 献

- 1) D.J. Blicwede : Trans. ASM., 61, 653 (1968)
- 2) J.P. Servais, H. Graas, V. Leray : CRM Report, 44, 29 (1975)
- 3) 小西, 有馬, 田中 : 鉄と鋼, 63, S311 (1977)
- 4) 藤野, 村山, 薄木 : 鉄と鋼, 63, S871 (1977)
- 5) 藤野, 薄木 : 1978年金属学会春期大会講演
- 6) 藤野, 村山, 薄木 : 学振第141委 第12回研究会, 学振, 1978
- 7) 高橋, 藤野, 若野, 薄木, 渡辺, 金谷 : 鉄と鋼, 64, S226 (1978)
- 8) 高橋, 藤野, 西原, 若野, 薄木, 八内 : 鉄と鋼, 63, S872 (1977)