

討21 焼鈍による冷延鋼板表面への不純物元素の濃化現象

川崎製鉄 技術研究所 ○小西 元幸 有馬 与志広
小原 隆史 田中 智夫

1. 緒言

鋼板の表面特性(耐錆性、化成処理性、メッキ性、塗装性、潤滑性、耐焼付性等)はその表面組成によって変化すると考えられるが、鋼板の極表面層部の分析は、最近の分析技術の進歩によってようやく可能となった分野であり、その分析結果は必ずしも一致しておらず不明確な点が多い。冷延鋼板の再結晶焼鈍過程では鋼板中に存在する諸元素が鋼板表面に濃化し、焼鈍雰囲気と反応する。そのために表面組成は鋼板の平均組成とは著しく異なり、同一平均組成の鋼板でも製造条件によって表面組成は著しく変化する。¹⁾ 本報告は低炭素冷延鋼板の表面組成が焼鈍条件によってどのように変化するかを検討したものである。

2. 試料および実験方法

電解鉄を真空溶解して組成の異なる鋼塊を溶製し、鍛造、熱延、冷延して冷延板とした。冷延板をトリクレンで脱脂後3% NaOH 水溶液中で陽極電解洗滌、またはさらに3% Na₄SiO₄ 水溶液中で陰極電解洗滌し、水洗、乾燥後同一処理した同種の鋼板を2枚ずつ重ね合せ種々の条件で焼鈍した。焼鈍後鋼板の重ね合わせた面について、主として蛍光X線により表面組成を分析した。

3. 実験結果

3.1 鋼板組成と焼鈍後の表面組成の関係：焼鈍後の鋼板表面の諸元素の濃度が鋼中でのそれら元素の濃度および同時に存在する他元素の濃度によってどのような影響を受けるかを調べるために、通常鋼中に含まれる元素について含有量の異なる試料をつくり、焼鈍後の各元素の表面濃度の変化を調べた。

図1はC、MnおよびP含有量の異なる試料をNaOH電解洗滌後DXガス中で焼鈍した場合の表面の蛍光X線分析結果を示す。各元素の表面濃度レベルは洗滌条件、焼鈍ガスの種類によって異なるが、鋼中C、Mn、P含有量による変化は僅少である。Mn、Pの鋼中含量の増加とともにその表面濃度は顕著に増加するが、他元素の表面濃度にはほとんど影響しない。

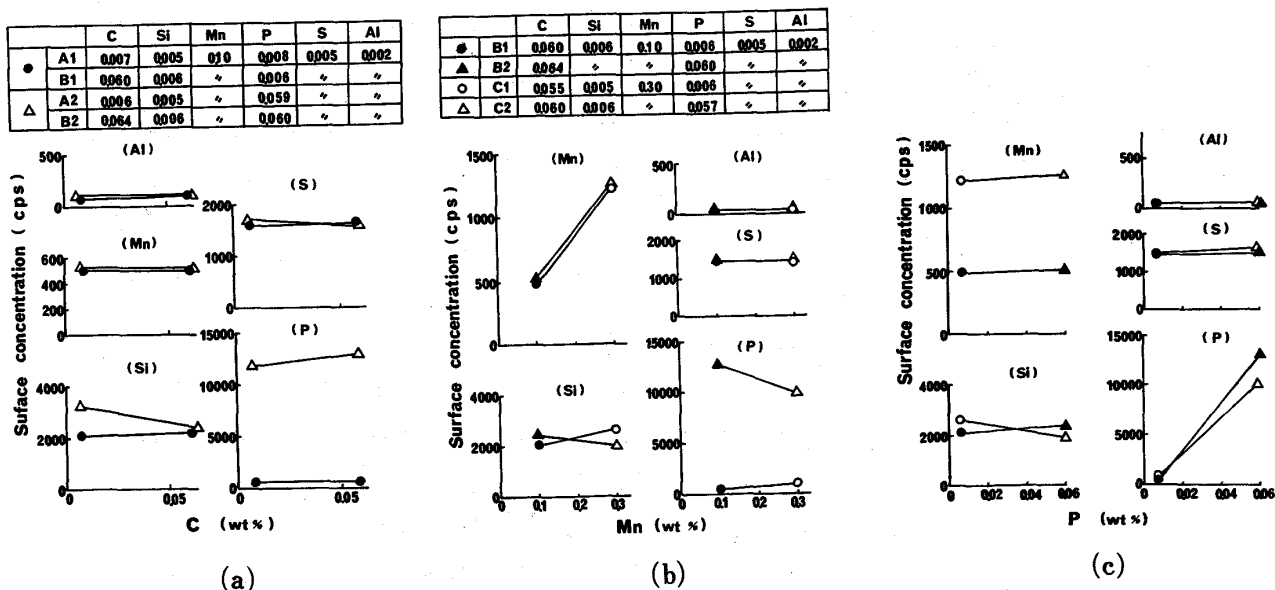


図1 焼鈍後の鋼板表面諸元素の濃度と鋼板中C、MnおよびP含有量の関係

図2はSiおよびAl含有量の異なる試料を実験室炉で露点の異なるH₂中で焼鈍、および現場炉でHNXあるいはDXガス中で焼鈍による各元素の表面濃度を示す。(a)の表面Si濃度と鋼中Si含有量との関係は、Al共存の有無によってほとんど影響をうけず、焼鈍雰囲気組成によって変化することが認められる。

図2(b)においてAl含有量の増加とともに表面Al濃度が増加するだけでなく、P濃度も幾分増加している。同様の傾向は(a)においてAlが共存する試料の表面P濃度が高くなっていることから認められる。

図3はSおよびCr含有量の異なる試料を露点の異なるH₂中で焼鈍した場合の各元素の表面濃度とSおよびCr含有量との関係を示す。S含有量の増加とともに表面のS濃度が増加し、MnおよびSi濃度が低下する傾向が認められる。Mn含有量が一定でS含有量が増加するとfree Mn量が減少しそのために焼鈍中のMnの表面への濃化が抑制されることが考えられるが、表面S濃度の増加とともに表面のMn濃度が低下することは表面へのMnおよびSの濃化が鋼板表面でのMnS形成によるものではないことを示している。

これらの実験結果から焼鈍後の鋼板の各元素の表面濃度は鋼中におけるその元素の含有量に応じて変化するが、他元素の含有量変化の影響は比較的少なくむしろ焼鈍雰囲気組成の変化の寄与の方が顕著に認められる。

3.2 焼鈍雰囲気と焼鈍後の表面組成の関係
組成の異なる鋼板をNaOHあるいはNa₄SiO₄水溶液中で電解洗滌後H₂、N₂およびArガス(dp=-40°C)中で焼鈍し、焼鈍後の表面組成を蛍光X線で分析した結果これらのガスの種類による表面組成の変化は認められなかった。同じ試料を現場工程でAX、HNXおよびDXガス

中で焼鈍した場合 図4 に示すようにDXガス中では著しいPの表面濃化が認められた。DXガスがAXあるいはHNXガスと著しく異なる点はCOおよびCO₂を含み露点が高いことである。そこでH₂+CO₂あるいはH₂+H₂O 雰囲気中で焼鈍後の鋼板の表面組成を分析した結果、Pco₂およびPH₂Oの増加とともに焼鈍後の鋼板表面のP濃度が増加することが認められた。図5はH₂+H₂O雰囲気中で焼鈍後の鋼板表面のP濃度とPH₂Oとの関係を示す。焼鈍前にNa₄SiO₄中で電解洗滌した試料はNaOH中で電解洗滌したも

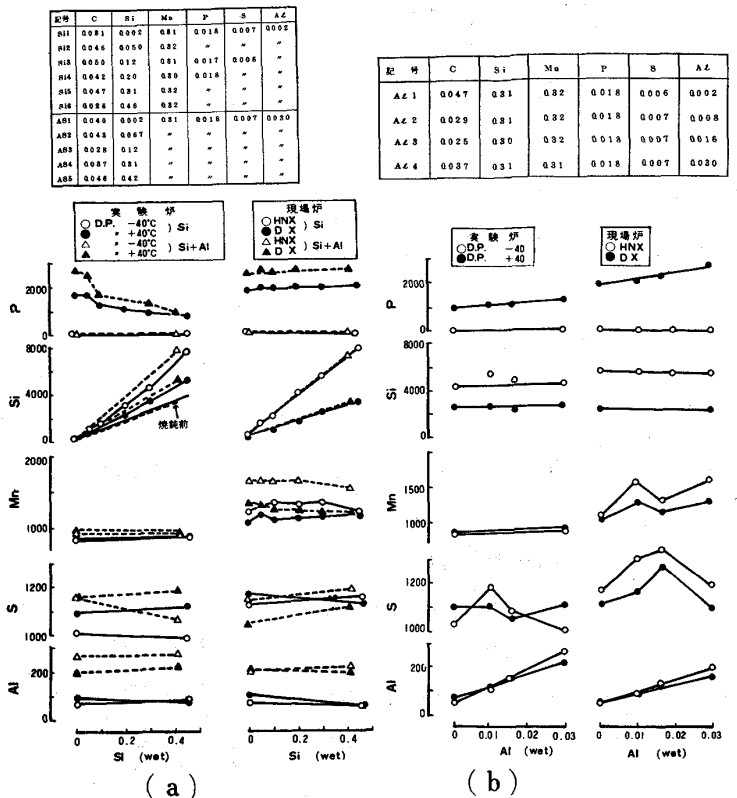


図2 焼鈍後の鋼板表面諸元素の濃度と鋼板中SiおよびAl含有量の関係(実験炉焼鈍700°C×4h 現場炉焼鈍 DX680°C×10h HNX 700°C×30h)

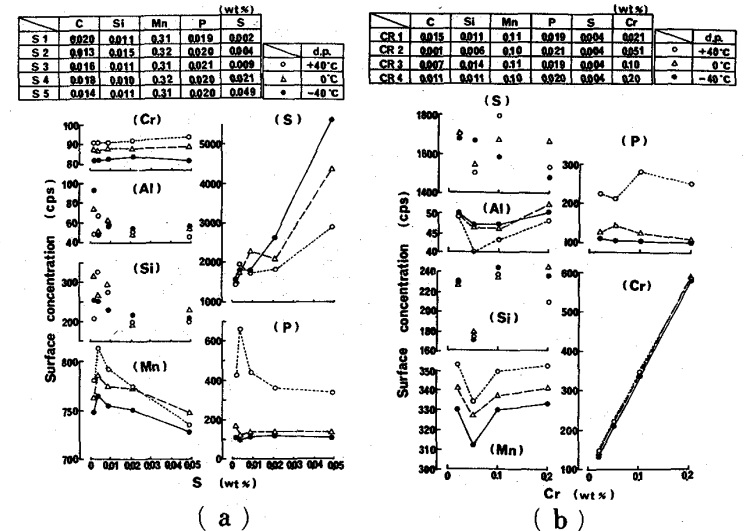


図3 焼鈍後の鋼板表面諸元素の濃度と鋼板中SおよびCr含有量の関係(700°C×4h焼鈍)

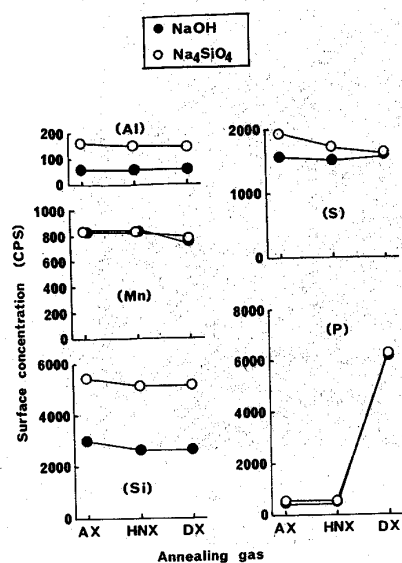


図4 焼鈍後の鋼板表面諸元素濃度とガス組成の関係

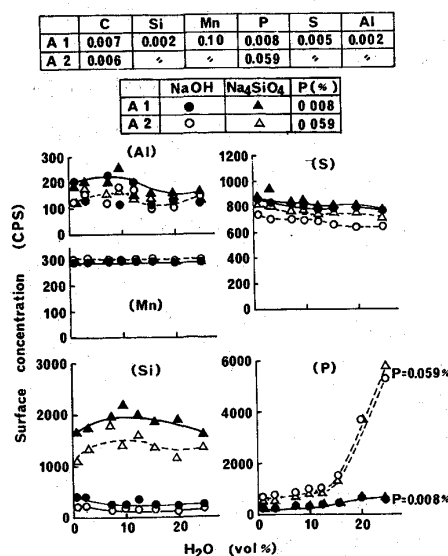


図5 焼鈍後の表面諸元素濃度と雰囲気中H₂O濃度の関係

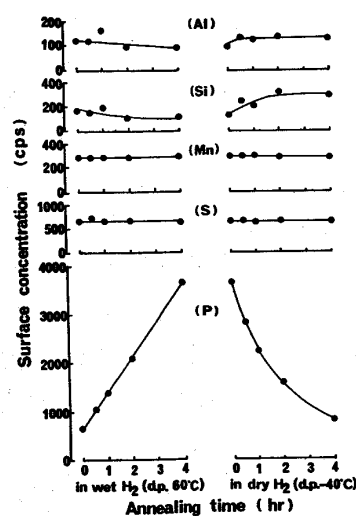


図6 wetH₂およびdryH₂中焼鈍時の表面諸元素の変化

のより表面Si濃度は明らかに高いが、このような表面Si濃度の差は焼鈍雰囲気組成の変化によるPの表面への濃化挙動に対しては何ら影響していない。このことは焼鈍中のPの表面濃化のdriving forceが鋼板の表面エネルギーの低下によるものでないことを示している。

図6は露点60°CのwetH₂中で700°Cで0～4h焼鈍後の試料およびwetH₂中で4h焼鈍後さらに露点-40°CのdryH₂中で0～4h焼鈍した試料について表面各元素濃度の蛍光X線による分析値と焼鈍時間との関係を示す。wetH₂中焼鈍によって濃化したPはその後のdryH₂中焼鈍によって再び低下し、焼鈍中の雰囲気組成の変化に応じて可逆的に変化すると考えられる。図7は露点60°CのwetH₂中で600°C、650および700°Cで0～60h焼鈍、および露点55°CのwetH₂中で600°Cで0～60h焼鈍後の試料表面の各元素濃度と焼鈍時間との関係を示す。表面P濃度は焼鈍時間の増加とともに増大するが、同一焼鈍時間では必ずしも焼鈍温度が高いほど大きくはならない。650°Cで焼鈍した場合の方が700°Cで焼鈍した場合より表面P濃度は高い。このことは焼鈍過程での鋼中Pの表面への濃化現象の律速過程が鋼中Pの拡散だけではないことを示している。Mnの表面濃度は焼鈍時間が4hまではほとんど変化しない(図6と一致)が10h以上になると急激に濃化することが認められる。Mnの表面濃度は焼鈍温度が高いほど大きい傾向が認められるが同一表面濃度に達するに要する時間と温度の関係は鋼中Mnの拡散速度の変化から予想される結果とは一致しない。蛍光X線のカウント数と表面濃度との関係についても多くの問題点があるが焼鈍過程での鋼中諸元素の表面濃化機構は複雑で同一組成の鋼板においても焼鈍条件(雰囲気組成、温度等)によって変化する。

3.3 焼鈍過程での鋼中Pの変化挙動：図8はwetH₂中で700°C×4h焼鈍後の試料およびこれをdryH₂中で5および10min焼鈍後の試料表面のEPMA走査像を示す。図9はwetH₂中焼鈍後およびこれをdryH₂中で0.5および4h焼鈍後の試料表面のEPMAラインアナリシス結果を示す。wetH₂中で焼鈍後の鋼板表面粒界にはP、

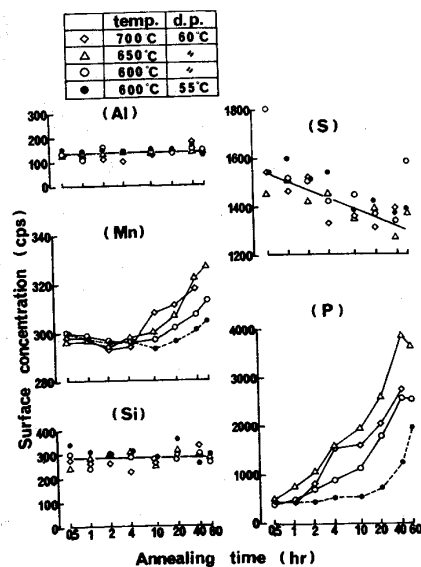


図7 焼鈍温度が異なる場合の表面諸元素濃度の変化

MnおよびOが著しく濃化していることが認められる。試料断面について検討した結果、このような粒界濃化は表面から2 μ 程度の深さに達していることが認められた。wetH₂焼鈍後の鋼板をdryH₂中で焼鈍するとまずOが急激に低下する。走査像では5minのdryH₂中焼鈍でOの粒界偏析はほとんど認められなくなるが、ラインアナリシスでは10min焼鈍後もピークが認められ、0.5h焼鈍で消滅する。

PのピークはdryH₂中で0.5h焼鈍しOピークが消滅後も認められるが4h焼鈍後は認められなくなる。wetH₂中焼鈍によって鋼板表面に濃化したP、O、Mnはその後のdryH₂焼鈍によって同時に低下するのではなく、まずOが減少し、その後Pが低下し、Mnはこれらが低下後徐々に減少する。

表1はwetH₂中で4h焼鈍後およびwetH₂中で4h焼鈍後dryH₂中で0.5h焼鈍した試料表面より抽出レプリカ法で得られた粒界析出物の電子線回析結果を示す。wetH₂中焼鈍後の試料表面から得られた析出物の結晶構造はFeP₂と一致し、dryH₂中で焼鈍後の試料表面から得られた析出物の結晶構造はFe₃Pと一致する。これらの化合物はともにMnおよびOを含まず、試料表面のEPMA分析結果とは一致しない。そこで電子線回析に用いた抽出物についてEPMA分析を行った結果、wetおよびdryH₂焼鈍後の試料から得られた抽出物はFe、P、OおよびFe、Pよりなることが確認された。Mnは今回の抽出条件(沃素アルコール抽出)では抽出され難く、電子線回析に供せられた析出物とは独立に存在すると考えられる。wetH₂中焼鈍後の試料より抽出された析出物はFe、P、Oを含んでおり、これらを含むFeP₂と類似の結晶構造の化合物と考えられる。

これらの結果から焼鈍過程での鋼中Pの表面濃化機構として以下のことが考えられる。wetH₂中でPが表面に濃化するのには表面粒界にはFe-P-O化合物が形成するが、これと平衡する鋼中P溶解度が非常に低いため鋼中Pは析出物との界面に向かって拡散し析出する。dryH₂中で焼鈍するとこのFe-P-O化合物の中のOが急速に除去され残ったFeとPはFe₃Pを形成する。Fe₃Pと平衡する鋼中Pの溶解度は十分大きいのでFe₃Pは急速に鋼中に溶解する。

1) 小西・有馬・田中：鉄と銅、63(1977)、S311

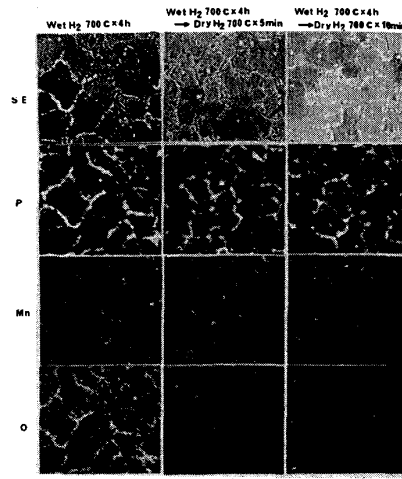


図8 露点の異なるH₂中で焼鈍後の試料表面のEPMA像 (試料A2 図1参照)

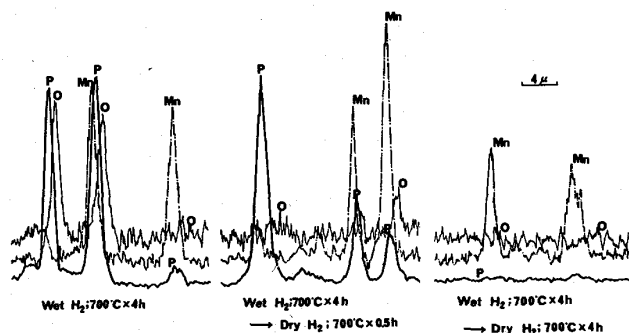


図9 露点の異なるH₂中で焼鈍した試料(A2)表面のEPMAラインアナリシス結果

表1 抽出物の電子線回析結果

析出物	面指数	面間隔 d (Å)		対象面	面角度 (°)		
		ASTM	Obs.		Cal.	Obs.	
FeP ₂	A	(111)	2.205	2.17	(111)/(101̄)	55°59'	57°50'
		(101)	2.460	2.55	(111)/(200)	26°17'	26°30'
		(200)	1.365	1.34			
	B	(221)	1.171	1.15	(221)/(222)	11°00'	11°00'
		(222)	1.102	1.13	(222)/(223)	9°30'	10°00'
		(223)	1.011	1.07			
	C	(121)	1.752	1.72	(121)/(1̄21)	79°47'	81°10'
		(200)	1.365	1.32	(121)/(042)	40°48'	39°30'
		(042)	1.140	1.12	(200)/(1̄21)	50°45'	50°40'
Fe ₃ P	A	(321)	2.20	2.20	(321)/(420)	64°24'	63°50'
		(420)	2.03	2.03	(420)/(141̄)	54°18'	54°40'
		(141)	1.978	1.997			
	B	(211)	3.01	3.02	(211̄)/(141)	97°34'	96°00'
		(141)	1.978	2.01	(141)/(1̄32)	35°32'	34°45'
		(132)	1.762	1.765			
	C	(211)	3.01	3.02	(211̄)/(321)	89°12'	89°30'
		(321)	2.20	2.21	(321)/(510)	36°24'	35°50'
		(510)	1.785	1.767			
FeP ₂ :	Orthorhombic	a ₀ = 2.730	b ₀ = 4.985	c ₀ = 5.668			
Fe ₃ P:	Tetragonal	a ₀ = 9.100	c ₀ = 4.4592				