

討22

連 鑄 材 の 表 面 性 状

住友金属工業(株) 中央技術研究所 工博 西原 実 若野 茂
理博 藤野 允克 薄木 智亮

1. 緒 言

最近では連続鑄造技術の向上により、多くの鋼種の製造が連鑄によって行われ、従来の鋼塊材に代って用いられるようになってきている。連鑄造は形状が安定していること、材質が均一であることなどの一般的特質を有しているが、本報においては冷延鋼板製品の表面について考察する。

冷延用CC材は表面性状が良好なことが及び機械的性質の優秀なことから冷延鋼板として多方面に使用され、従来からの鋼塊キルド材、リムド材、コア・キル材などと共に用いられている。これらの材料の差は極めて僅かなAl, Siの差であるが、表面についてはかなりの差が考えられる。本報では表面分析をイオン・マイクロアナライザー(IMMA)、電子分光分析(ESCA/AES)を用いて種々の焼鈍条件に対応する実験試料および実製品試料を調査し、基本的な考え方を示し、種々の表面処理に対する影響を推測した。

2. 実 験

使用した試料は実製品の冷延フルハード材、焼鈍材及び小型真空溶製材を用いた。この成分分析値を表1に示す。

表 1. 供試材の化学分析値(%)

	C	Si	Mn	P	S	sol. Al
連鑄材 (Alキルド)	0.040	0.02	0.21	0.012	0.009	0.045
鋼 塊 リ ム ド	0.058	<0.01	0.29	0.012	0.013	Tr
鋼 塊 コ ア キ ル	0.035	0.01	0.22	0.017	0.011	0.075
真 空 溶 製 材 1	0.033	<0.01	0.30	0.003	0.006	Tr
2	0.036	0.038	0.30	0.003	0.007	Tr
3	0.038	0.054	0.29	0.003	0.007	0.048
4	0.048	0.058	0.48	0.003	0.006	0.043

焼鈍条件は実験室条件ではバッチ焼鈍パターン(700°×5hr. in 10%H₂-N₂)を標準とし、保持時間、温度の影響について調査し、さらに熔融亜鉛メッキのゼンジマー式加熱炉パターン(600°C×30sec in air +800°C×5min in 40%H₂-N₂)についても調査した。また比較として実生産のタイト焼鈍品についても同様の調査を行った。

分析装置はIMMA(ARL), ESCA/AES(V.G., ESCA-3), EPMA(島津EMX-7ch.), 蛍光X線分析(理学IKF-4)である。

3. 表面選択酸化層

表面選択酸化層は、焼鈍時にFeが還元され、合金成分が酸化されて生ずる1000Å以下の合金成分の濃化層であり、微量成分の影響を大きく受けるものである。この現象を確認する為の実験を行い、その結果を以下に示す。

(1) バッチ焼鈍パタン

バッチ焼鈍パタンの実験はタイト焼鈍シュミレートとし、 $700^{\circ}\text{C} \times 5\text{hr.}$ で10% $\text{H}_2\text{-N}_2$ (D.P.- 20°C)にて焼鈍した。連铸キルドとリムドとを比較し図1にESCAによる最外表面の元素の結合状態と存在面積率を示した。また、選択酸化層のIMMAによる深さ方向分析結果を図2に示す。

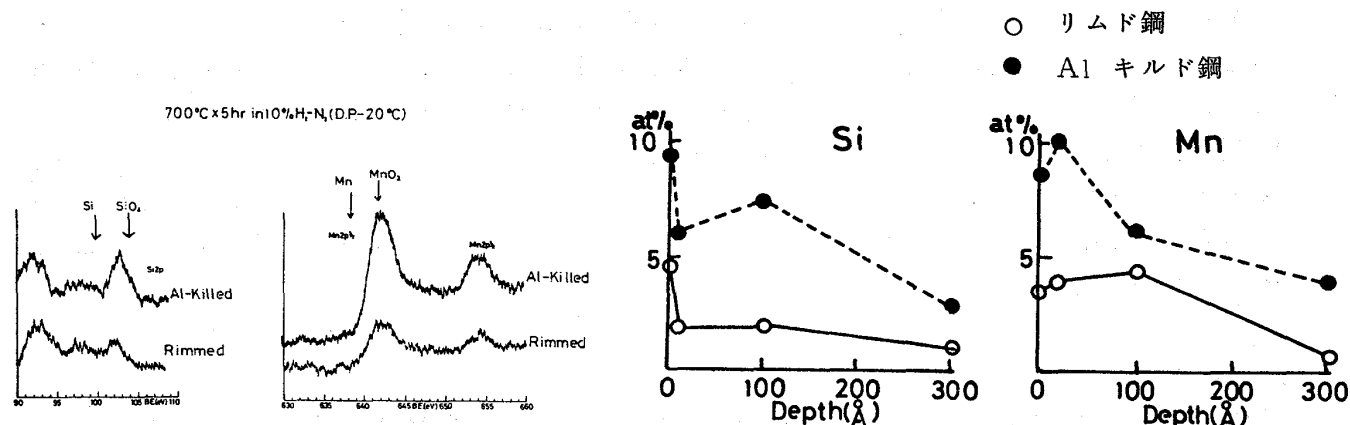
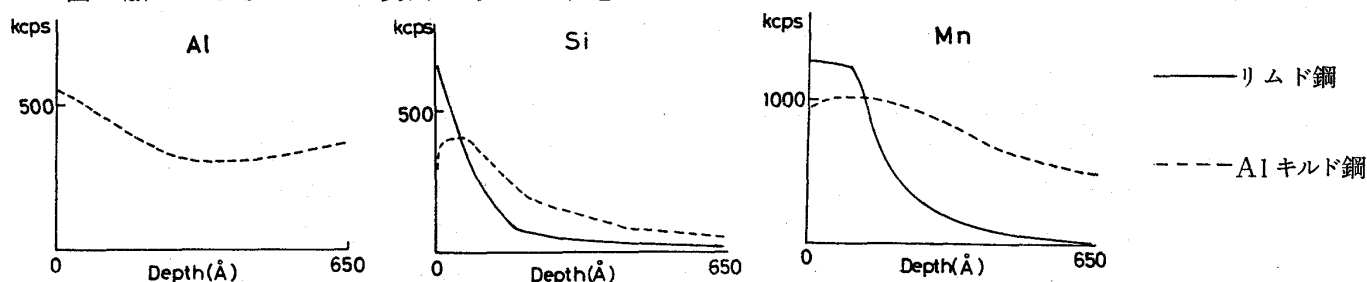
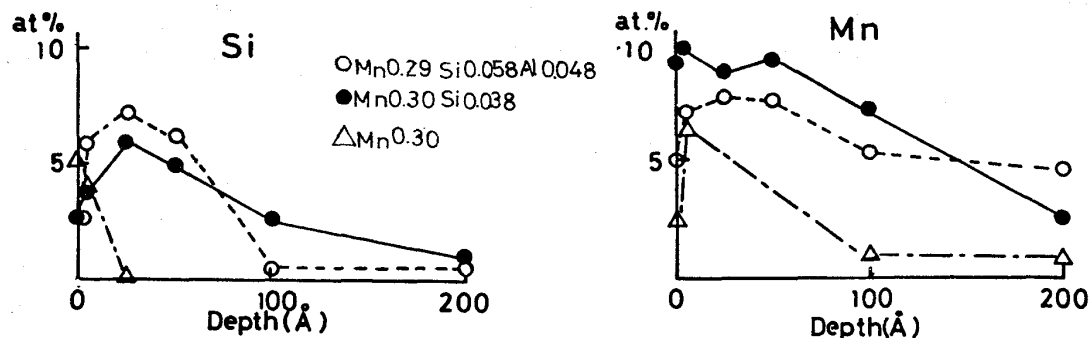


図1(a) ESCAによる表面Si, Mnの状態分析

図1(b) ESCAによる表面Si, Mnの存在比

図2. IMMAによる選択酸化層の深さ方向分析(20KV, N_2^+ 一次イオン使用)

以上の結果から、同一条件の焼鈍によっても表面選択酸化層の生成状態が異り、濃化の程度は連铸材の方が多いたことが判明した。この差は母材表面の成分の差によると考えられるので、小型真空炉にて溶製した材料を用いてSi, Alの差を確認した。この結果を図3に示す。

図3. 焼鈍材の表面選択酸化層の濃化度比較(ESCA, $\text{AlK}\alpha$)

以上の結果より、バッチ焼鈍の場合に濃化するMnは、微量成分のAl, Si量の影響を受け、連铸キルド材の如く、Al, Siを含む場合にはリムド鋼に比し大となる。この表面の化学反応性は酸洗減量に影響を与えているが、磷酸亜鉛化成処理に対する影響は小である。この結果を図4に示す。

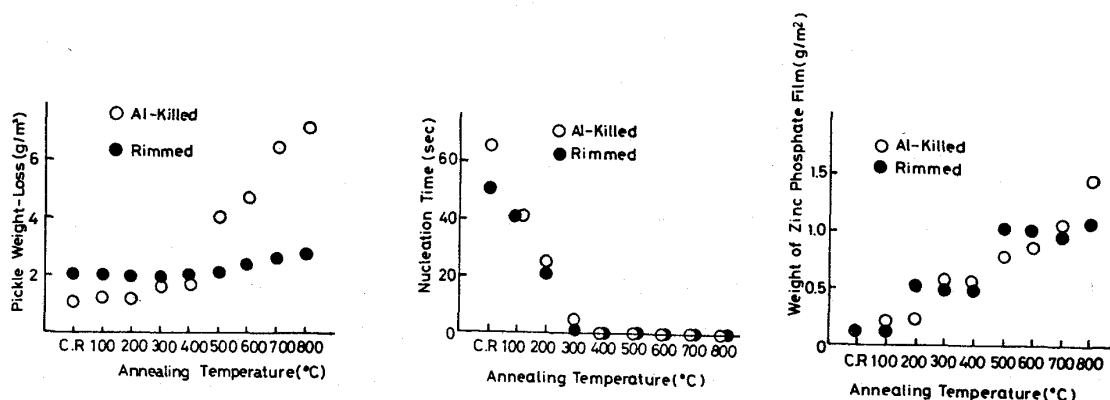


図4. 連铸Alキルド鋼と鋼塊リムド鋼の化学反応性比較 (10% H_2-N_2 , D.P. -20°C)

(2) 溶融亜鉛メッキ用ゼンジャー式加熱炉パターン

ゼンジャー式の加熱においては大気雰囲気中の酸化帯が存在し、このあとで還元が行われる点がバッチ焼鈍とは大いに異なる。この影響を知るために前述した真空溶製材を用いて比較を行った。この結果を図5~7に示す。

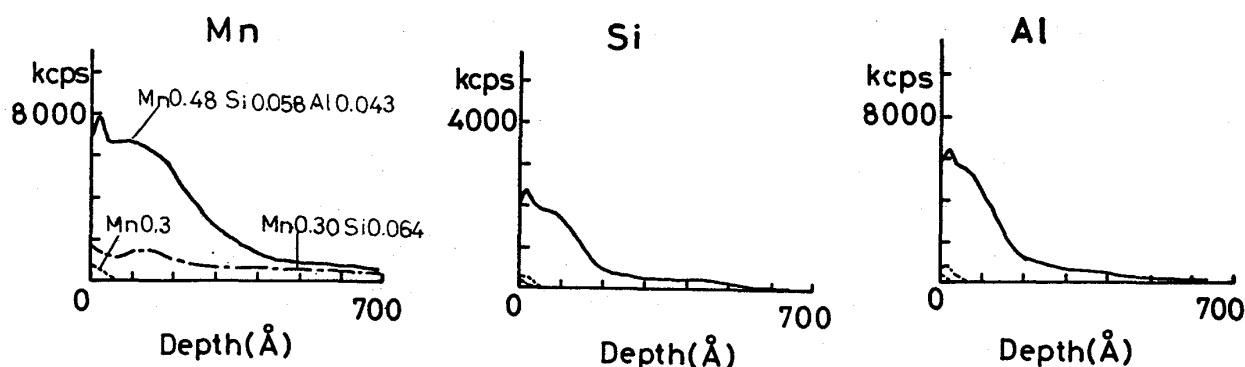
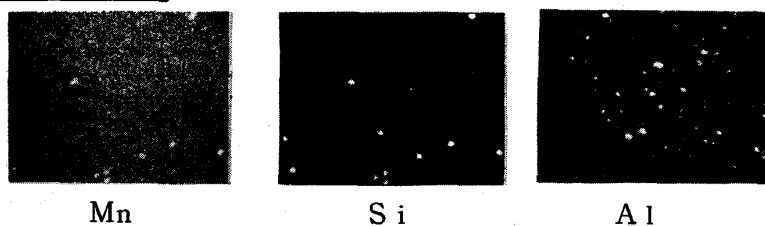
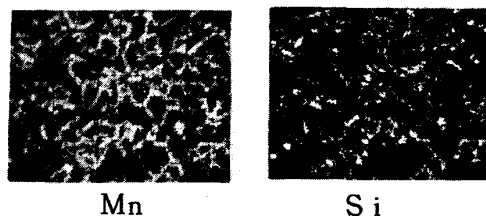


図5. IMAによる表面上りの深さ方向分析 (600°C×20 sec in air+800°C×5 min in 40% H_2+N_2)

Mn 0.30 材



Mn 0.48, Si 0.058, Al 0.043 材



Mn 0.29, Si 0.064 材

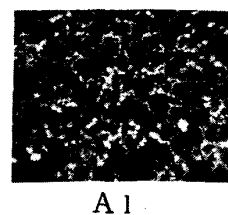
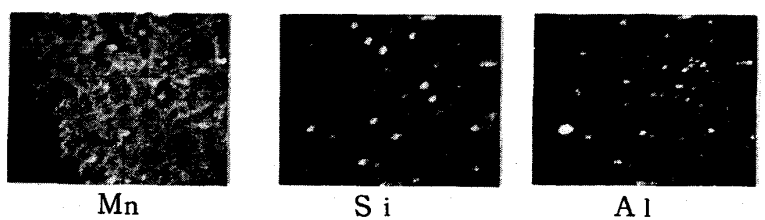


図6. 表面下500Å下の元素分布 (IMA)

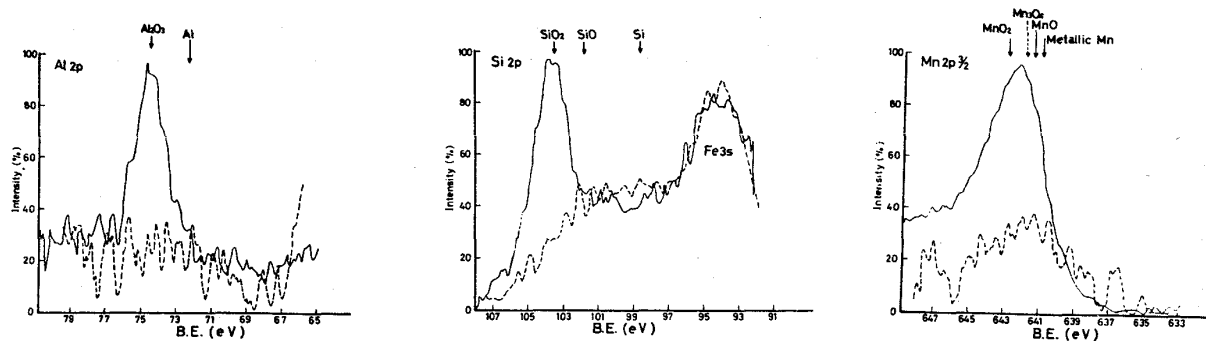


図7. 表面元素の結合状態 (ESCA, ----- $600^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ sec}$ 大気中
 ——— $600^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ sec}$ 大気中 + $800^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ min}$ 40% $\text{H}_2\text{-N}_2$)

以上に示した如く、ゼンジャー式焼鈍炉の場合、連铸CC材はMn, Si, Alの酸化物の生成が著しく多く、40% H_2 雰囲気でも還元はされていない。

従来より、キルド鋼の溶融亜鉛メッキの密着性が劣ることが言われてきたが、この種のAl, Siの酸化物の存在が原因であると推察された。

5. 鋼塊リムド鋼および連铸キルド鋼母材の表面成分

試験に用いた材料の成分は母材の平均成分で示しているが、真の表面反応を考える上では母材の表面成分を考える必要があり、また表面成分としては反応に授からないと考えられる介在物、析出物を除いた固溶成分を対象とすべきである。

これを確認するために、リムド冷延板と連铸キルド冷延板の断面をIMMA及EPMAで分析した結果を図8に示す。この結果は、マクロな分析ではリム層のMnはコアに比し低く出るものでも、母材の固溶Mnとして考えれば、高いことが示されている。これはMnS及MnO系の介在物がリム部では著しく低いことにより固溶度が高くなり、介在物をも含めて成分として考えたときにコア層が高くなっていると判断される。この傾向は熱延板においても全く同様である。この問題はより多くの例、元素について調査する必要があるので、今後の課題と考えている。

一方連铸キルドにおいては表面も内部も成分差はほとんどないことが確認された。

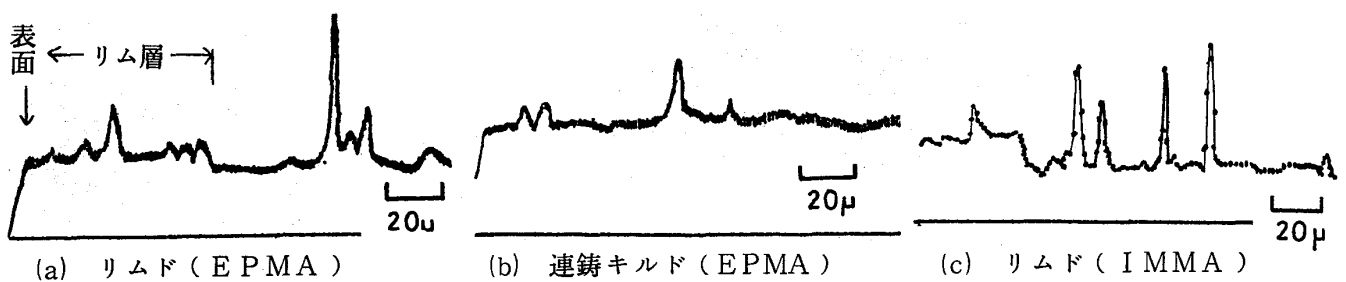


図8. リムド冷延板および連铸キルド冷延板の断面のマイクロ分析結果 (Mn)

5. 結 言

連铸キルド冷延板およびリムド冷延板の表面分析を行い、焼鈍過程に生ずる選択酸化層の組成、生成量が微量のSi, Alによって影響し、さらに化学反応性に差のあることを確認した。また固溶成分量についての検討を行った。