

討25

ぶりきの耐食性におよぼすキルド鋼組成の影響

川崎製鉄(株)技術研究所

○望月一雄 番 典二

原田俊一

1. 緒 言

最近の表面分析技術の進歩により、冷延鋼板を焼鈍すると鋼板表面にSi, Mn, Alなどの元素が濃化する現象が詳細に調べられるようになった。さらに、表面濃化したこれらの元素が化成処理性¹⁾、はんだ性²⁾などの表面処理性に影響を与えることが明らかになってきた。一方ぶりきの耐食性は焼鈍、脱脂、酸洗などのめつき前処理条件や鋼組成に影響されることが知られているが、ぶりき原板に連鑄材の適用が増すにつれ、鋼中に含まれるSi, Alなどの元素がぶりきの耐食性におよぼす影響を明らかにすることが必要となった。これまでの研究で、リムド鋼にSi, Alを単独添加した真空溶製材を用いて調べた結果、鋼中のSiは長時間焼鈍により鋼板表面に濃化し、ぶりきの耐食性を害するがAlは濃化しても耐食性にほとんど影響はなく、Mnは焼鈍雰囲気露点が高い場合に濃化し耐食性を害することが分つた。

そこで、本実験ではSi, Mn, Al濃度の異なるキルド鋼組成の真空溶製材を用いて、SiとAlとを同時に含む場合に鋼組成がぶりき耐食性におよぼす影響を合金層の観察、原板の陰分極特性、鋼板の表面濃化について調べた結果、適正な鋼組成を選ぶことにより、連鑄材で高耐食性ぶりきが得られる可能性のあることが判明したので報告する。

2. 実験方法

表1 化学組成 (wt%)

2.1 供試材

供試材の化学組成を表1に示す。
供試材はSiを0.01~0.05%、Alを0.03~0.07%、Mnを0.15と0.30%に変えたキルド鋼組成の真空溶製材で、Mnを0.15%含むものは熱間圧延時の熱間脆性を考慮してSを0.008%にした。

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Al
A	0.035	0.010	0.30	0.015	0.014	0.013	0.01	0.048
B	0.039	0.036	0.32	0.014	0.014	0.011	0.01	0.050
C	0.038	0.053	0.31	0.015	0.015	0.011	0.01	0.050
D	0.051	0.031	0.30	0.014	0.014	0.011	0.01	0.028
E	0.051	0.026	0.30	0.014	0.014	0.010	0.01	0.074
F	0.034	0.010	0.15	0.013	0.008	0.011	0.01	0.044
G	0.052	0.028	0.15	0.014	0.008	0.010	0.01	0.047
H	0.047	0.046	0.12	0.013	0.008	0.010	0.01	0.051
I	0.050	0.026	0.15	0.013	0.008	0.010	0.01	0.029

2.2 製造工程

鋼塊を2.3~2.5mmの厚さまで熱間圧延し、0.23mmに冷間圧延した。苛性ソーダで電解脱脂後、露点-40℃(ドライ)と0℃(ウェット)のHNX(10% H_2 +90% N_2)ガス雰囲気中で680℃、1分と6時間のオープン焼鈍を行つた。1~3%スキンプス後、苛性ソーダ脱脂、硫酸酸洗の前処理ののちハロゲン法により錫めつきを行つた。直ちにリフローを行い各試験に供した。

2.3 測 定

- (1)ぶりき耐食性：ATC試験，鉄溶出試験（ISV）
- (2)合金層の走査型電顕観察
- (3)原板の陰分極特性：硫酸酸洗（25g/l，3秒）した原板の陰分極をATC試験に用いるのと同様の脱気グレープフルーツジュース中で、走査速度2mv/秒の動電位法により測定した。
- (4)表面濃化：原板の表面濃化をグロー放電分光分析法（GDS）により、表面から約300Åの深さまでスパッターし、積算カウント値で調べた。

3. 実験結果

3.1 ぶりき耐食性

Mn 濃度 0.30% の鋼では、Si 濃度の増加とともに ATC 値は漸増するが露点の高い方が ATC 値は高く、6 時間焼鈍の場合、ウェット雰囲気とくに高い値となる。(図 1) Al 濃度の影響は Si ほど顕著でなく、Al 濃度の増加とともに ATC 値はやや上昇する。(図 2) 一方 Mn 濃度を変化させて調べてみると 1 分焼鈍の場合も 6 時間焼鈍の場合も同様に、Mn 濃度の低い方が ATC 値は低い。そして、ウェット・6 時間焼鈍の場合この傾向は顕著で、Mn 濃度が 0.15% では Si が 0.01 ~ 0.03% の範囲に変化しても ATC 値は一樣に低く、ドライ・6 時間焼鈍の場合とほとんど差がなくなる。(図 3)

ISV はいずれの場合も $3\mu\text{g}/3\text{in}^2$ 以下の低い値を示している。ウェット・6 時間焼鈍の場合 Si 濃度とともに ISV は上昇するが、Mn 濃度が低い時にはそれほど上昇しない。(図 4) Al 濃度も同様な傾向を示す。(図 5) 一方ドライ・6 時間焼鈍の場合には、Si 濃度にも Al 濃度にもほとんど影響されず ISV は低い値となる。

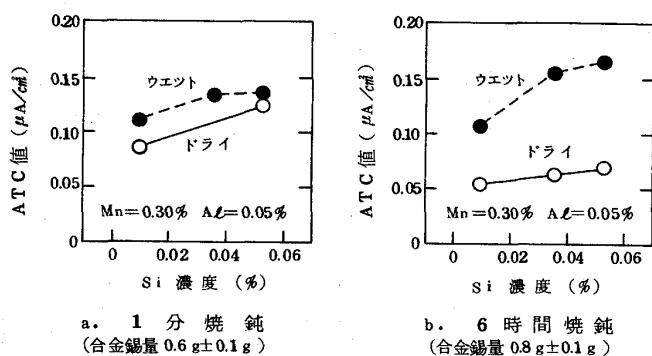


図 1 Si 濃度と ATC 値の関係

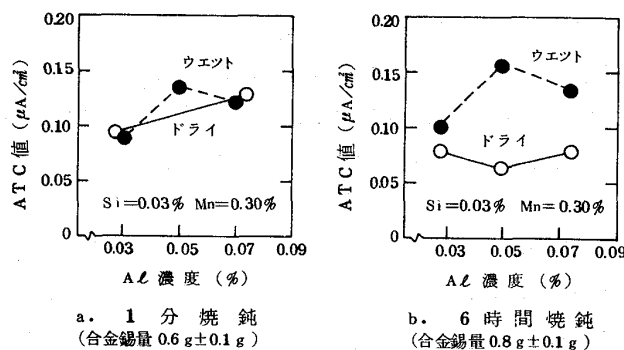


図 2 Al 濃度と ATC 値の関係

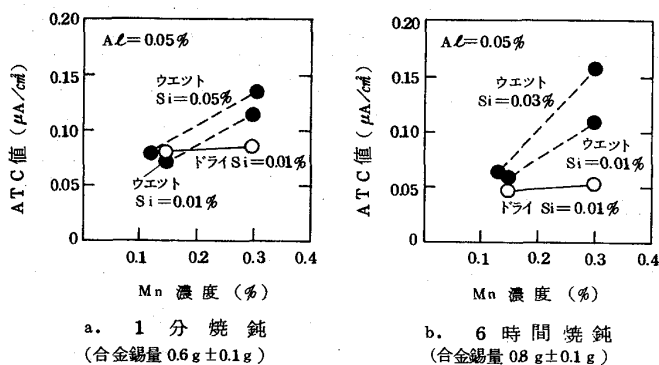


図 3 Mn 濃度と ATC 値の関係

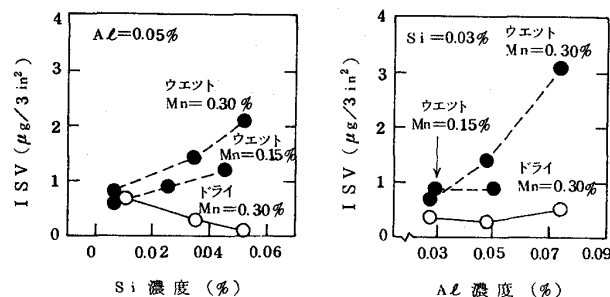


図 4 Si 濃度と ISV の関係 (6 時間焼鈍)

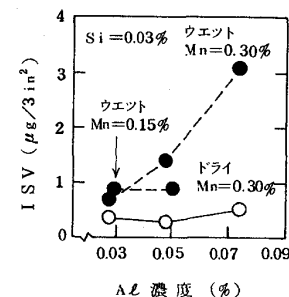
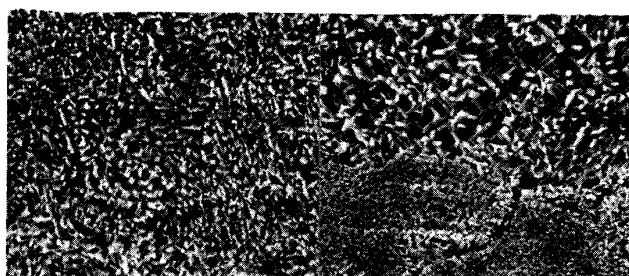


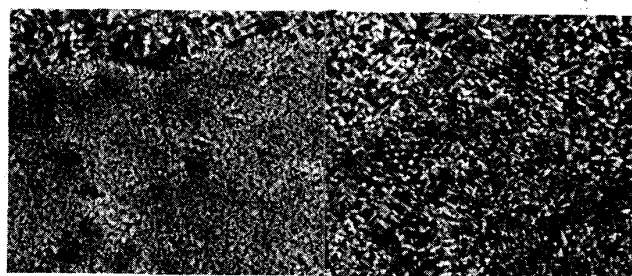
図 5 Al 濃度と ISV の関係 (6 時間焼鈍)

3.2 合金層の走査型電顕観察

ドライ・6 時間焼鈍した 0.01Si-0.30Mn-0.05Al 鋼の場合、合金層は比較的緻密で地鉄の保護作用は大きいと思われるが、ウェット・6 時間焼鈍の場合おそらく地鉄表面の粒界と思われる部分に合金層が形成されないのが観察される。Mn 添加量の少ない 0.03Si-0.15Mn-0.05Al 鋼ではドライ雰囲気でもウェット雰囲気でも緻密な合金層となっており、Mn が 0.15% の場合雰囲気によらず良好な合金層が得られることが分つた。



a. ドライ・6時間焼鈍



b. ウェット・6時間焼鈍

0.01 Si - 0.3 Mn - 0.05 Al 鋼

写真1 合金層の走査型電顕写真

5 μ

3.3 原板の陰分極特性

A T C 試験では試片が錫の電位 (-610mV , SCE) まで分極すると思われるので、脱気グレープフルーツジュース中で原板が -610mV まで分極するのに要する電流を分極電流とし、陰分極特性を比較した。6時間焼鈍した場合 Si 濃度とともに分極電流はわずかに増加するが、ウェット雰囲気での分極電流はドライ雰囲気の約2倍の値となる。(図6) Al 濃度の影響も Si の場合と同様である。(図7) Mn 濃度の影響はウェット雰囲気では Si が 0.05% の場合にのみ表われ、Mn 濃度が下がると分極電流は低下する。(図8)

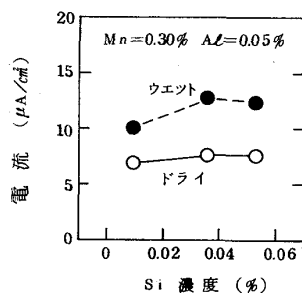


図6 Si 濃度と分極電流*の関係 (6時間焼鈍)

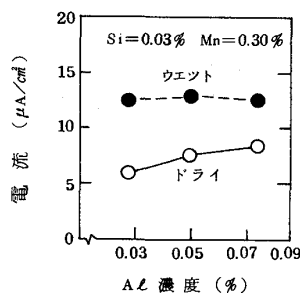


図7 Al 濃度と分極電流*の関係 (6時間焼鈍)

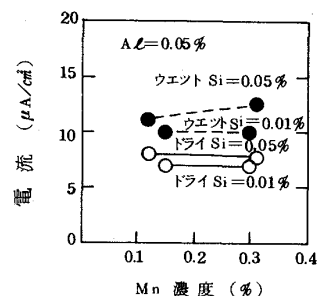


図8 Mn 濃度と分極電流*の関係 (6時間焼鈍)

* 分極電流は原板を脱気グレープフルーツジュース中で -610mV , SCE まで陰分極するのに要する電流である。

3.4 表面濃化

Si は 6 時間焼鈍の場合、Si 濃度が 0.03% 以下では濃化は小さいが、それ以上の濃度では顕著に濃化しドライ雰囲気の方が濃化は大きい。Mn の濃化は Si 濃度に依存せずウェット雰囲気の場合顕著であるが、ドライ雰囲気の場合にはほとんど濃化しない。(図9)

Si の表面濃化に Al 濃度はほとんど影響をおよぼさない。Mn はウェット雰囲気の場合 Al 濃度が増すとともに顕著に濃化するがドライ雰囲気の場合にはほとんど濃化しない。(図10)

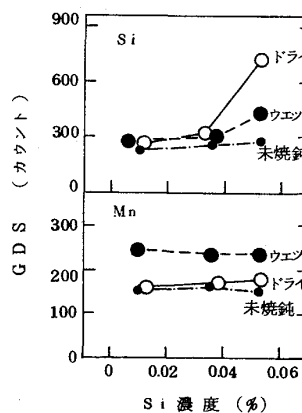


図9 Si 濃度と Si, Mn の表面濃化の関係 (6時間焼鈍)

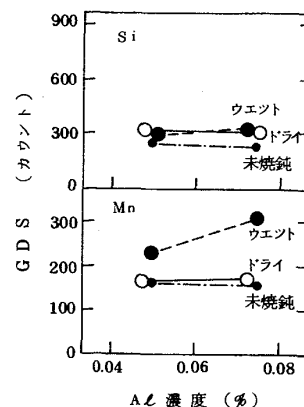


図10 Al 濃度と Si, Mn の表面濃化の関係 (6時間焼鈍)

4. 考 察

Si と Al を同時に含むキルド鋼組成の真空溶製材を用いてぶりきの耐食性を調べた結果、ATC 値におよぼす添加元素の影響を要約すると以下のとおりである。

- (1) Si 濃度が増すとともにどの焼鈍条件でも ATC 値は増加し、6 時間焼鈍の場合原板の陰分極特性と ATC 値の傾向が一致する。
- (2) Al 濃度が ATC 値におよぼす影響は Si の場合ほど顕著ではないが、Al 濃度が増すとともに ATC 値はやや増加する。
- (3) Mn 濃度が 0.15 % になるとどの焼鈍条件でも ATC 値は低くなるが、とくに露点 0 °C で 6 時間焼鈍した場合にこの傾向は顕著であり、合金層は緻密になる。

ATC 値に影響をおよぼす因子としては、合金層の緻密さと原板表面の陰分極特性があげられる。これまでの研究で、鋼に含まれる元素が表面濃化し、これらが各々の因子に与える影響が明らかになった。Mn が 0.30 % の Al 添加鋼を露点 0 °C で 6 時間焼鈍すると、地鉄の表面近傍粒界の部分に MnO が粒状酸化物として濃化析出するのが観察された³⁾が、本実験では Mn を 0.15 % に低くすることにより Mn の粒界への濃化が少なくなるものと思われ、表面近傍粒界で合金層が緻密に形成されている。鋼中の Si は焼鈍時に鋼表面に濃化するが、脱気したグレープフルーツジュース中で錫と鋼をカップルさせたときの腐食電流は Si の濃化の程度が大きくなるとともに増大し、ATC 値が大きくなることを報告した³⁾。本実験に用いた供試鋼でも Si 濃度は ATC 値に対して同様の影響をおよぼすことがわかった。一方原板の陰分極特性に対して Mn は大きな影響をおよぼしていないが、Si 濃度の高い場合に Mn 濃度が下がることによつて -610 mV まで分極させるのに必要な電流が低下している。ところで、Mn の濃化に関してこれまで以下の事実が知られている。

- (1) Mn の濃化は Si 濃度が増すとともに大きくなる³⁾。
- (2) クリーナー工程での析出 Si が少ない方が Mn の濃化は少ない⁴⁾。
- (3) Si 脱酸連铸材のテンパーカラー生成物を調査した結果、 Mn_2SiO_4 が同定されている⁵⁾。

これらの事実から、表面濃化は Si, Mn, Al などの元素の選択酸化によつて生ずる⁶⁾が、焼鈍条件によつては Si と Mn は単独の酸化物としてより複合酸化物として存在する方が安定であることを示しており、Si の表面濃化に Mn 濃度が影響する可能性のあることが考えられる。ISV は露点 0 °C で 6 時間焼鈍する場合には Si 濃度、Al 濃度とともに高くなるが、Mn を 0.15 % にするとこれらの元素の影響は小さくなる。ISV に対して影響をおよぼす因子としては、リフロー時の溶融 Sn による濡れ性、すなわち鋼表面の被覆が表面近傍の粒界に析出した酸化物に阻害されることや鋼表面の電気化学的特性が重要であると考えられる。以上のように Mn を 0.15 % 程度に下げることにより Si, Al が添加されても ATC 値、ISV を低くすることが可能で、連铸材で高耐食性ぶりが得られる可能性が明らかとなった。

文 献

- 1) 高橋, 藤野, 西原, 若野, 薄木, 八内: 鉄と鋼, 63 (1977) S872
- 2) 小西, 小原, 橋本, 田中: 鉄と鋼, 65 (1979) S938
- 3) 望月, 番, 原田: 鉄と鋼, 65 (1979) S952
- 4) 吉岡, 西條, 乾: 鉄と鋼, 64 (1978) A163
- 5) 野村, 荒瀬, 佐藤: 鉄と鋼, 63 (1977) S873
- 6) 高橋, 西原, 藤野: 鉄と鋼, 64 (1978) A167