

© 1991 ISIJ

論 文

冷延鋼板の焼鈍における表面黒鉛生成機構

中 村 峻 之*・佐 藤 始 夫*²Graphite Pollution Mechanism at the Surface of Steel Sheet
on Annealing

Takayuki NAKAMURA and Motoo SATO

Synopsis:

Graphite can occur on the steel surface when the cold rolled steel sheets are batch-annealed under non-oxidizing atmosphere. The mechanism of graphite formation was studied by examining the influence of annealing atmosphere and temperature on graphitization reaction and the main results are summarized as follows. (1) Oxygen present on the steel surface plays the most important role and is indispensable to the graphite formation. (2) CO gas generated by the reaction with the solute carbon in steel and the oxygen in oxide film on the surface is decomposed into graphite and CO₂ gas. (3) The graphite formed in a carburizing atmosphere with some extent of CO gas shows the same morphology of the graphite formed in non-oxidized atmosphere, and CO gas in an annealing atmosphere requires the critical partial pressure, 0.1 atm, for the graphite formation on steel sheet. (4) The dependency of oxide film thickness on crystallographic orientation of iron may be responsible for the orientation dependence of graphite formation.

Key words: graphite pollution; sheet surface; annealing atmosphere; oxide film; orientation preference of graphite.

1. 緒 言

低炭素冷延鋼板は冷延後に光輝雰囲気中で再結晶焼鈍して製造されるが、この焼鈍をバッチ炉で行うと鋼板表面が黒色に汚染されることがあり、鋼板の外観や塗装性を害することからその発生原因の究明につき多くの報告^{1)~6)}がある。これらによればこの付着物は黒鉛であり、鋼板表面を十分に清浄にした低炭素鋼板 (0.02~0.1%C) をカーボンポテンシャルをもたない非酸化性雰囲気中で焼鈍してもこの現象が再現できると報告しており⁴⁾⁵⁾、古くから知られている雰囲気ガスや付着油の分解炭化によるスーティグ現象⁷⁾⁸⁾とは異なるものである。

Fe-C 合金において Fe₃C は準安定相であり黒鉛が安定相であることは周知であるが、0.1%C 以下の低炭素鋼において鋼中に黒鉛が析出した例はなく、鋼板表面でも黒鉛の析出は特異な現象と考えられる。

この黒鉛生成の機構につき、矢野ら⁹⁾は鋼中の炭化物が鋼板表面に再析出してそれが高温下で分解するときに

黒鉛が生成すると提唱し、INOKUTI⁵⁾、LEROY¹⁰⁾は鋼板中または鋼板表面の酸素と鋼中の炭素との反応により生成する CO ガスの分解によって黒鉛が生成すると推測している。しかし CO ガス関与の直接的な証拠は示しておらず、低炭素冷延鋼板の焼鈍時における鋼板表面の黒鉛生成現象は十分には解明されていない。

本研究は焼鈍の雰囲気や温度を変化させて黒鉛の生成量や形態を調べることにより黒鉛生成機構の検討を行った。

2. 実験方法

実験に用いた供試材は 0.7 mm 厚さの商用冷延リムド鋼板を用い、その化学成分を Table 1 に示す。ここで試料 No. 2, 5 は比較的 Cr を多く含む鋼種である。供試材の大半は表面を脱脂洗浄し、一部の試料は化学研磨して用いた。洗浄はトリクレンとメチルアルコール中で超音波洗浄し、温風乾燥した。化学研磨には 3%HF + H₂O₂ 溶液を用い、試料を水洗後に温風乾燥した。

焼鈍は非酸化性雰囲気中 (H₂ + N₂, Ar, N₂, ~10⁻⁴

平成 2 年 12 月 21 日受付 (Received Dec. 21, 1990)

* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

*² (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

torr 真空)と浸炭性雰囲気中 ($\text{CO} + 8\%\text{H}_2 + \text{N}_2$) で行った。前者の焼鈍では 0.7 mm 厚さ, 50 mm 幅, 150 mm 長さの洗浄した 5 枚の試料を 1 組として重ね合わせて (タイト状態) ステンレス線で縛り, 600~720°C の炉中で 5 h 保持して炉冷した。後者の焼鈍では洗浄した前記形状の試料を単板 (オープン状態) で 675°C の炉中で 3 h 保持し, 炉内冷却帯に引き出した。これらの焼鈍における試料の温度履歴を Fig. 1 に示す。

鋼板表面に生成した黒鉛量は X 線反射回折法による

Table 1. Chemical composition of the cold rolled steel sheets (wt%).

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
1	0.041	0.001	0.27	<0.005	0.008	0.016	0.009
2	0.055	0.002	0.29	0.006	0.013	0.014	0.044
3	0.056	0.001	0.26	0.006	0.015	0.016	0.010
4	0.044	0.001	0.25	<0.005	0.007	0.015	0.010
5	0.046	0.001	0.28	<0.005	0.013	0.015	0.046
6	0.039	0.001	0.25	0.007	0.014	0.011	0.009

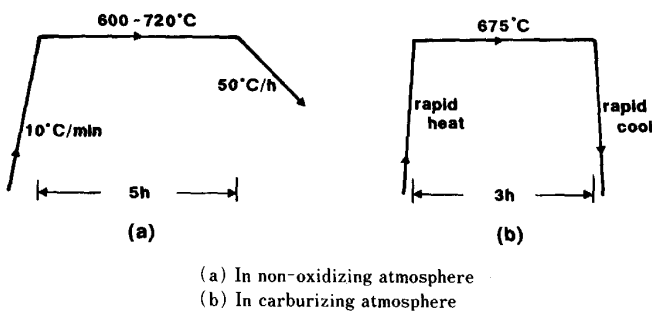


Fig. 1. Annealing cycles for the graphite formation.

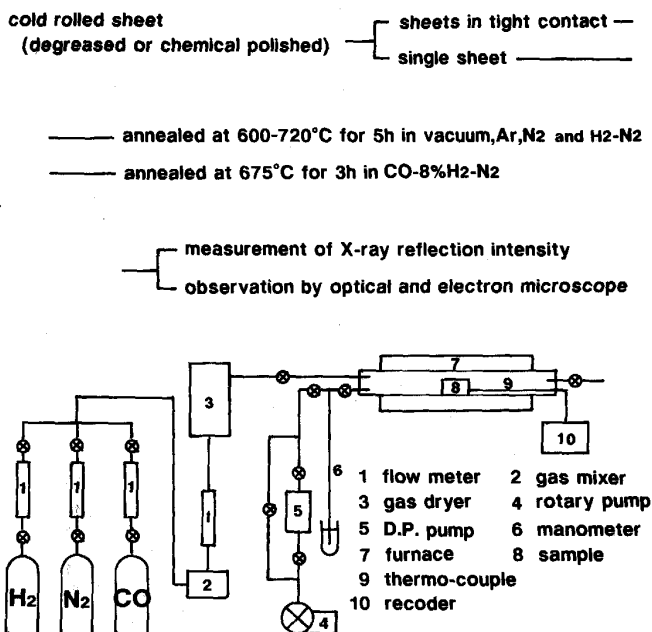


Fig. 2. Experimental procedure and annealing apparatus.

黒鉛の (002) 回折強度を用いて表示した。測定には Cu ターゲットとグラファイトモノクロメーターを用いた回転陰極 X 線発生装置により行い, 黒鉛測定時の X 線試料照射面積は 197 mm² である。浸炭雰囲気中の焼鈍により生じる Fe₃C 量は 700°C で 10%CO-8%H₂-N₂ 中の焼鈍で生成した Fe₃C による X 線反射強度を 100 とし, 他の焼鈍条件で生成した Fe₃C からの X 線反射強度比により表示した。鋼板表面に生成した黒鉛の形態は光学顕微鏡観察および抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察を行った。実験の手順と焼鈍に用いた装置の概要を Fig. 2 に示す。

3. 実験結果

3.1 非酸化性雰囲気焼鈍での黒鉛生成

黒鉛生成量におよぼす焼鈍雰囲気の影響を調べるため, 試料 No. 3 を脱脂洗浄後にタイト状態とし Ar と H₂-N₂ (H₂: 0~100%) 雰囲気中で 700°C・5 h の焼鈍を行い, 鋼板表面での黒鉛生成量を評価した結果を Fig. 3 に示す。黒鉛生成量は焼鈍雰囲気中の H₂ 濃度に依存し, 40% 以上では黒鉛は生成しない。次に, 試料 No. 1~6 を 8%H₂-N₂ 中で昇温し, 675°C で 0, 1, 3, 5 h 保持後にガス置換して H₂ 雰囲気として全保持時間を 5 h とした時に生成した黒鉛量を Fig. 4 に示す。この結果は黒鉛量が 8%H₂-N₂ 中の保持時間に依存し H₂ 中では黒鉛は生成していないことを示す。また, 試料を 675°C まで H₂ 中で昇温し, その後に炉内をガス置換して 8% H₂-N₂ とし 5 h 保持したが黒鉛は全く生成しなかった。

以上の結果から, 雰囲気中の水素が鋼板表面を還元することにより黒鉛生成が阻止されることになり, これは水素が鋼板表面の酸素 (吸着または酸化皮膜中の酸素)

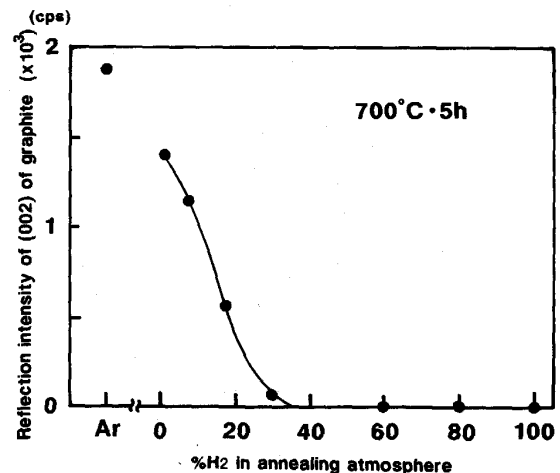


Fig. 3. Variation in the reflection intensity of (002) plane of graphite for the specimens annealed at 700°C for 5 h in H₂-N₂ mixture gas atmosphere.

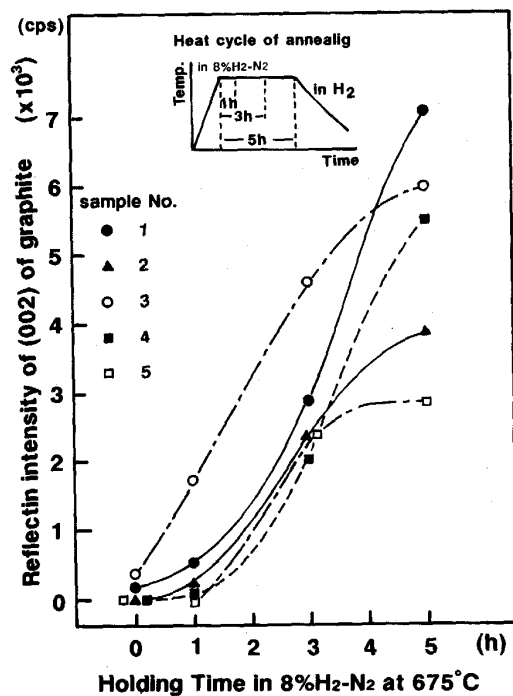


Fig. 4. Variation in the reflection intensity of (002) plane of graphite for the samples annealed at 675°C for 5 h in 8% H_2 - N_2 following in H_2 atmosphere.

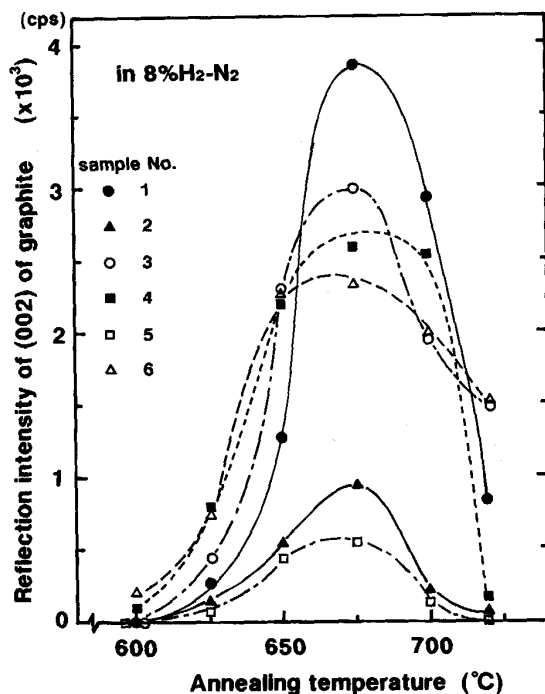
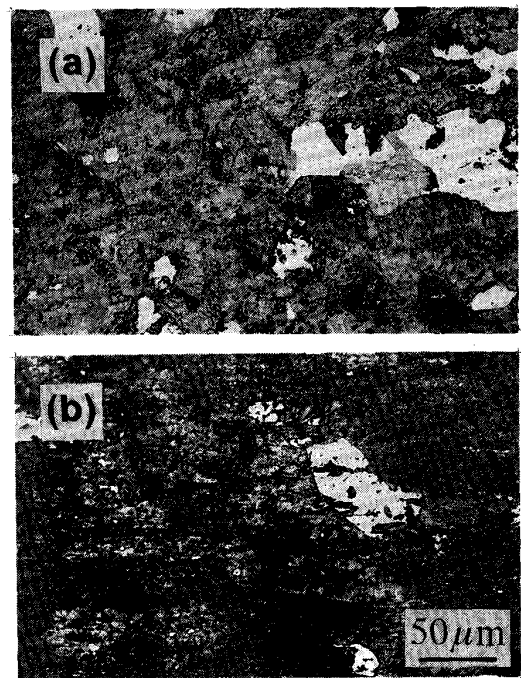


Fig. 5. Dependence of annealing temperature of the variation on the reflection intensity of (002) plane of graphite for the specimens at various temperature for 5 h in 8% H_2 - N_2 atmosphere.

と反応してこれを黒鉛生成の反応系外に除去する役割を果たすためと考えられる。黒鉛となる炭素の起源は鋼中



(a) Chemical polished sample (b) Degreased sample

Photo. 1. Photomicrographs of graphite formed on the surface of steel sheet annealed at 675°C for 5 h in 8% H_2 - N_2 .

の固溶炭素 (以後 C で表す) であることから、鋼板表面での黒鉛生成には CO ガスとしての関与が考えられる。

3.2 焼鈍温度と黒鉛生成

黒鉛生成におよぼす焼鈍温度の影響を調べるため、試料 No. 1~6 を脱脂洗浄後にタイト状態とし 8% H_2 - N_2 中で 600~720°C・5 h の焼鈍を行った。結果は Fig. 5 に示すように黒鉛生成の温度依存性は 675°C で最大となり 600°C 以下では黒鉛はほとんど生成しない。試料 No. 2, 5 は他に比べて黒鉛生成量は少なく、これは Cr 量の影響⁶⁾ と考えられる。黒鉛生成状況を光学顕微鏡観察すると Photo. 1 に示すように黒鉛は不均一に生成しており、この単位は鋼板の結晶粒径とほぼ一致することから黒鉛生成の下地となる鋼板の結晶方位依存性⁵⁾ を示すものと考えられる。

3.3 浸炭性雰囲気焼鈍における黒鉛生成

鋼板表面での黒鉛の生成は 3.1 の実験結果から、鋼板表面の O と鋼中の C が反応してできた CO ガスの分解によると考えた。そこで、試料をオープン状態で CO ガス分圧を与えた雰囲気中で焼鈍して黒鉛生成の状況を調べた。脱脂洗浄した試料 No. 1 を一枚ずつ CO 濃度を 0.05~10% に調整した 675°C の炉に挿入して 3 h 保持後に炉内冷却帯に引き出して試料表面での黒鉛および

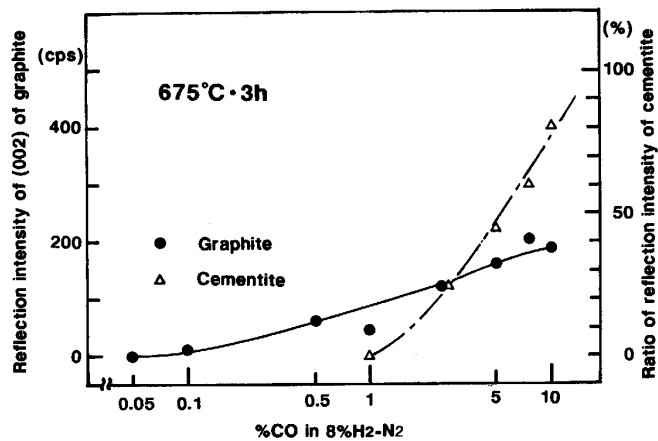


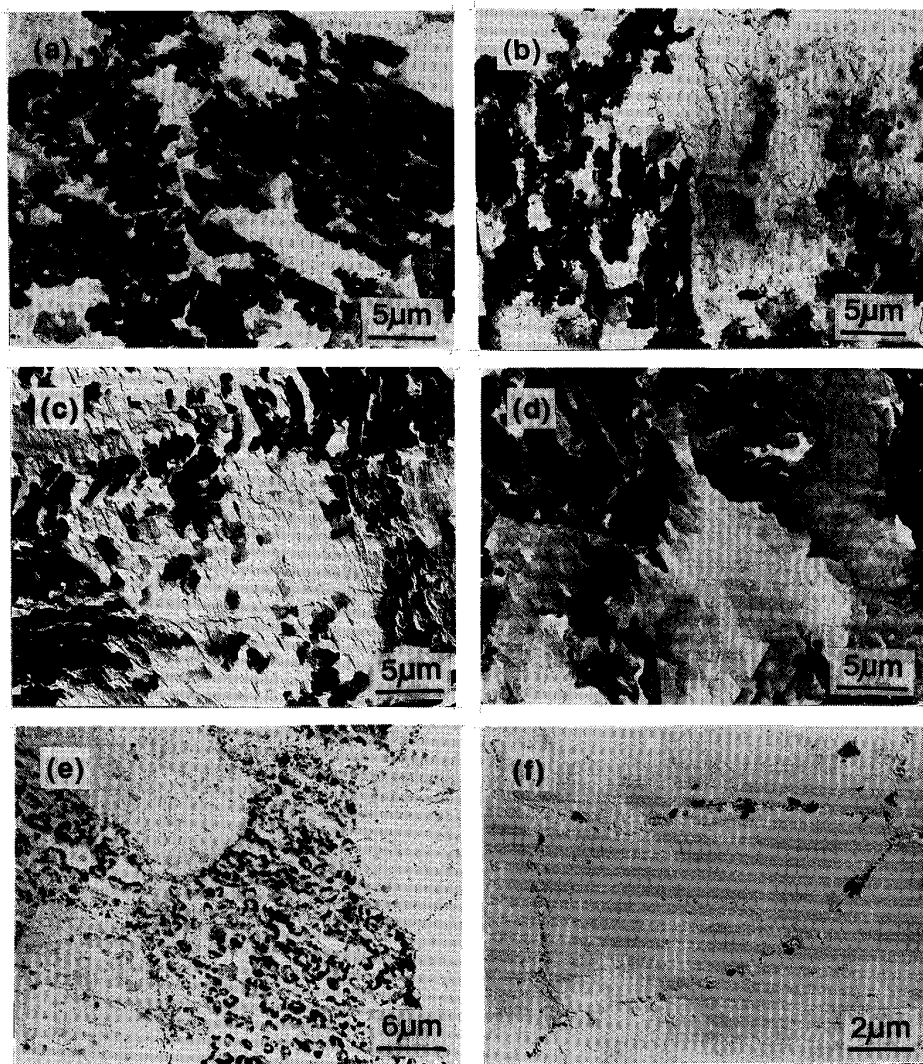
Fig. 6. Relation between the reflection intensity of (002) plane of graphite and the density of CO in 8% H_2 - N_2 for samples annealed at 675°C for 3 h.

Fe_3C の生成量を調べた。その結果は Fig. 6 に示すように、雰囲気中の CO 濃度が 0.1% 以上になるとオープン状態でも鋼板表面に黒鉛が生成し、CO 濃度が 2.5% 以上になると黒鉛と Fe_3C が同時に生成した。

非酸化雰囲気中でのオープン焼鈍では黒鉛の生成は認められず、黒鉛生成に関する多くの報告^{1)~10)}でもタイト焼鈍に限られているのは鋼板表面の黒鉛生成には臨界分圧以上の CO ガスが必要であるためと考えられ、オープン焼鈍では鋼板表面に生成した CO が雰囲気中に逸散して臨界分圧を保持できないために黒鉛が生成しないと考えられる。

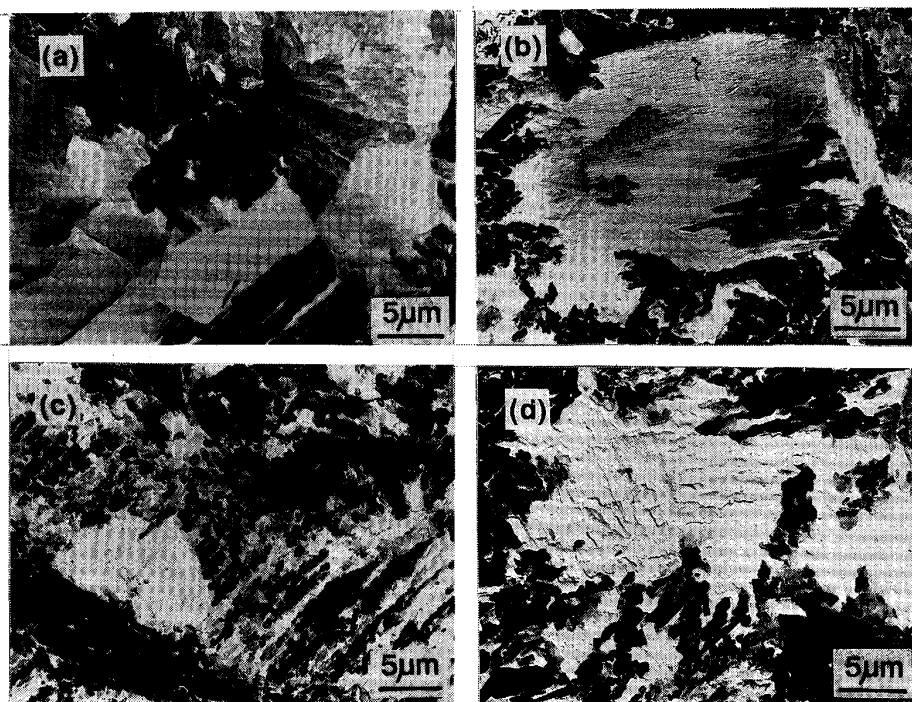
3・4 生成黒鉛の形態観察

焼鈍雰囲気が生成黒鉛の形態におよぼす影響を調べるため、 N_2 、Ar、真空、8% H_2 - N_2 、 H_2 、1%CO + 8% H_2 +



(a) In N_2 (b) In Ar (c) In 8% H_2 - N_2 (d) In vacuum (e) In 1%CO-8% H_2 - N_2 (f) In H_2

Photo. 2. Graphite morphology formed on the surface of steel sheet annealed at 675°C for 5 h in various atmosphere.



(a)(b) Annealed after chemical polishing (c)(d) Annealed after degreasing
(a)(c) Annealed in vacuum (b)(d) Annealed in 8% H_2 - N_2

Photo. 3. Graphite morphology formed on the surface of steel sheet annealed at 675°C for 5 h in vacuum or 8% H_2 - N_2 .

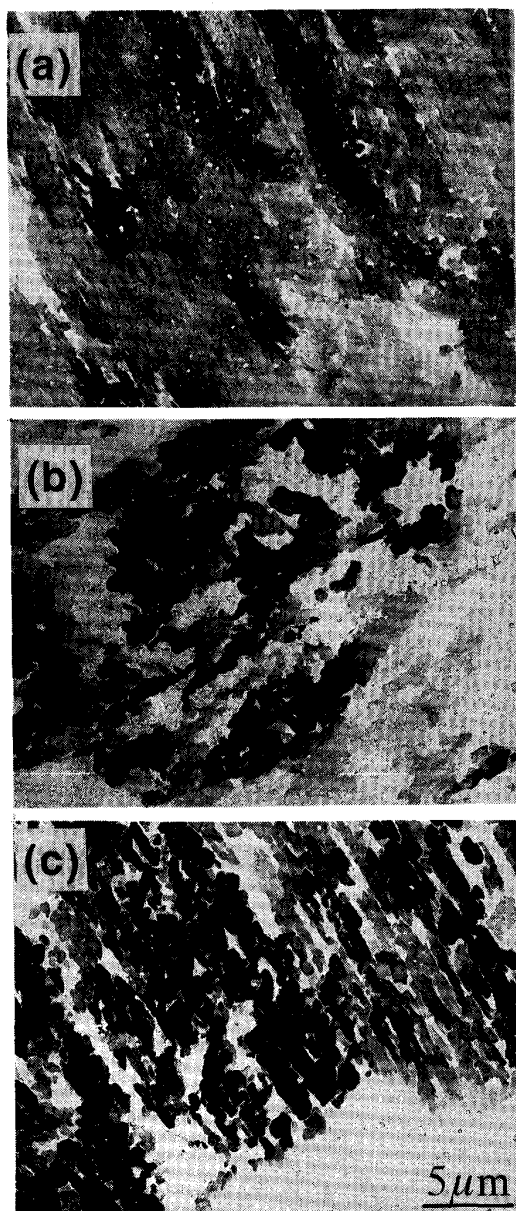
N_2 の各雰囲気中で焼鈍した時に生成した黒鉛を抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察した結果を Photo. 2 に示す。脱脂洗浄した試料を N_2 , Ar, 8% H_2 - N_2 中で焼鈍した時に生成する黒鉛は同じ形態を示し、約 $1\mu m$ の小判型黒鉛が多量に核生成しこれらが積層して成長している。しかし、化学研磨した試料を真空中と 8% H_2 - N_2 雰囲気中で焼鈍すると Photo. 3 (a), (b) に示すように薄膜状と小判型の黒鉛が雰囲気の違いにより生成し、脱脂洗浄した試料を二種類の雰囲気中で焼鈍すると Photo. 3 (c), (d) に示すように小判型の黒鉛が生成することから、供試材の焼鈍前処理による表面状態の違いと焼鈍雰囲気は黒鉛の核生成頻度や成長挙動に影響すると思われる。浸炭性ガス中で生成する黒鉛は Photo. 2 (e) に示すように他と形態が異なるように見えるが、これを高倍率で観察すると Photo. 4 に示すように 8% H_2 - N_2 中で生成した黒鉛と同じ形態が認められることから、非酸化性雰囲気中焼鈍の鋼板表面に生成した黒鉛も同じ機構により生成し CO ガスを経由して黒鉛が生成していると考えられる。

生成黒鉛の形態に及ぼす焼鈍温度の影響を調べた結果を Photo. 5 に示す。生成黒鉛の形態は焼鈍温度が低い時は核生成頻度が低く平面状に成長するために薄膜状となり、温度が高くなると核生成頻度が高くなるために小



(a) In 8% H_2 - N_2 (b) In 1%CO-8% H_2 - N_2

Photo. 4. Comparison of graphite morphology formed on the surface of steel sheet annealed at 675°C in 8% H_2 - N_2 and 1%CO-8% H_2 - N_2 .



(a) At 600°C (b) At 650°C (c) At 700°C

Photo. 5. Effect of annealing temperature on graphite morphology formed on the surface of steel sheet annealed for 5 h in 8% H_2 - N_2 .

判状に変化している。このことから焼鈍温度は黒鉛の核生成と成長の両方に影響していると考えられる。

黒鉛の形態を観察する中で生成機構を反映すると思われる観察結果を Photo. 6, 7 に示す。Photo. 6 は真空中で 700°C・5 h の焼鈍により生成した黒鉛であり、階段状に成長した黒鉛がみられる。鋼板表面に生成する黒鉛は六方晶の底面である (001) 結晶面を鋼板表面とする結晶⁷⁾であることから、階段状黒鉛は黒鉛の第一層が成長してある大きさになると、その上に (001) 面を共有する黒鉛が順次核生成と成長を繰り返した結果と考えら



Photo. 6. Graphite morphology formed on the surface of steel sheet annealed at 700°C for 5 h in vacuum.

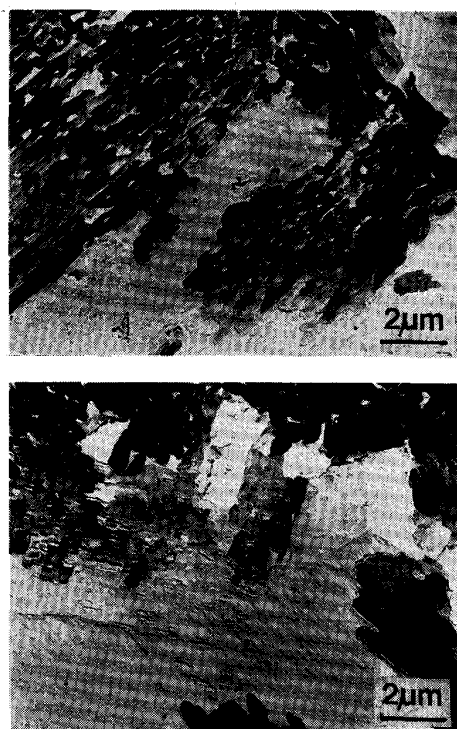


Photo. 7. Morphology of the formed graphite and its substratum, surface of steel sheet, annealed at 675°C for 5 h in 8% H_2 - N_2 .

れ、黒鉛の成長に必要な C は鋼中から直接供給されるものでないことを示す。Photo. 7 は黒鉛の形状とその下地の鋼板表面での荒れを示すもので、これらの間には密接な相関がみられる。 H_2 中の焼鈍では Photo. 2 (f) に示すように、試料表面にはサーマルエッチにより粒界がグルーピングされているのがみられるのみである。一方、黒鉛が生成する焼鈍では下地の鋼板表面に黒鉛の形状と類似した荒れが生じていることから、この荒れは黒

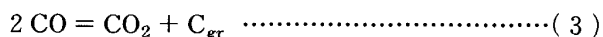
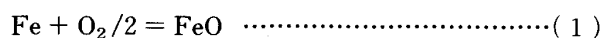
鉛の生成機構と重要な関係にあることを示唆している。

4. 考 察

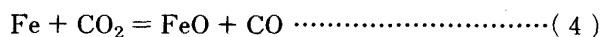
鋼板表面での黒鉛生成は焼鈍雰囲気の影響を大きく受け Fig. 3 に示すように雰囲気中の水素濃度が 40% 以上になると黒鉛生成は完全に阻止される。冷延鋼板の表面は 100 Å 前後の酸化皮膜に覆われている¹¹⁾ ことは周知であるが、雰囲気中の水素が増えると鋼板表面を還元して酸化皮膜の厚さが薄くなり黒鉛生成が抑制されたと考えた。そこで、酸化皮膜の厚さを変えて黒鉛生成への影響を調べた。脱脂洗浄した試料を 200~350°C の大気炉で 1~100 min 保持し生成する酸化皮膜の厚さを変化させ、これを 8%H₂ + N₂ 中で 675°C・5 h のタイト焼鈍を行って酸化皮膜厚さと黒鉛生成との関係を調べた結果を Fig. 7 に示す。この時の酸化皮膜厚さはエリプソメーターで測定し、黒鉛生成は巨視的にみた鋼板表面の黒鉛量を黒鉛生成面積率で表した。この結果から、鋼板表面の酸化皮膜厚さが 250 Å 以上になると黒鉛の生成は起こらなくなる。このように、鋼板表面の酸化皮膜厚さは黒鉛生成に対し適当な範囲があり、鋼板表面の酸素が黒

鉛生成に重要な役割を果たすと考えられる。

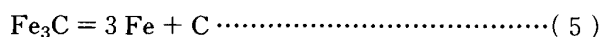
以上の結果を基に黒鉛の生成機構は次の反応式で表される。



(3) の CO₂ は (4) のように Fe と反応して FeO と CO を生成し (2), (3) に FeO や CO を供給する。



C の供給は鋼中の炭素であるから (5) で示される。

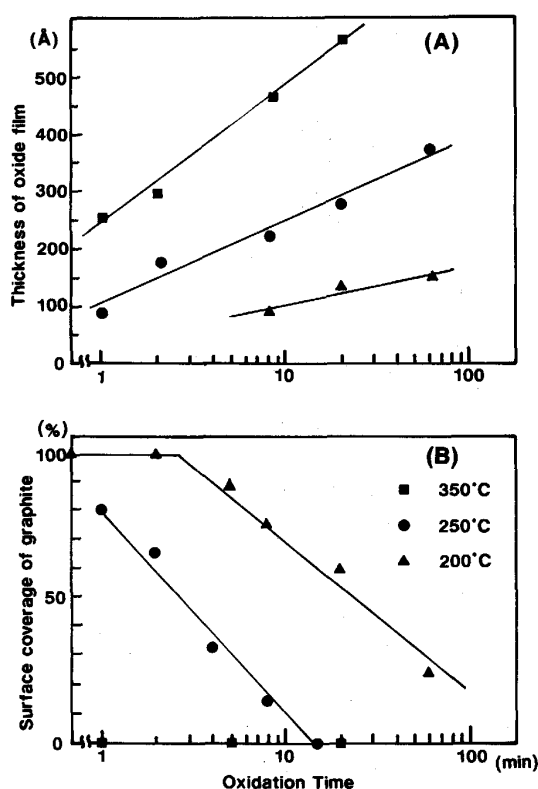


セメントイトと平衡する C は温度の上昇と共に増加し、(2) に示すように鋼板表面の酸化皮膜（ここでは低次酸化物の FeO で代表）または吸着の酸素と反応して CO を生成し、これが所定の分圧を超えると鉄を触媒として (3) の右向きの反応^{12)~14)} が進行して黒鉛が生成する。しかし、反応の進行にともない C がフェライト中での固溶限に近づくと C 供給が減少して CO 発生が少なくなるため黒鉛の生成が停止する。

鋼板表面への C 拡散の駆動力は LEROY ら¹⁰⁾ が指摘するように解明されていないが、初期では鋼板表面の酸化皮膜と C の反応による CO 脱炭によって生じる濃度勾配であり、黒鉛の生成後では黒鉛または Fe₃C とフェライトが平衡する固溶炭素量の差によると考えれば説明できる。SWAITZ¹⁵⁾ はフェライトへの黒鉛と Fe₃C の溶解度を求めており、これから 600~700°C では黒鉛の溶解度が Fe₃C に比べ約 30 ppm 少なくこれが鋼板表面への C 供給の駆動力になると考えられる。また、鋼中に炭化物生成元素の Cr, Mo, V 等が存在すると平衡の固溶炭素量が下がり黒鉛との固溶度の差が小さくなって鋼板表面への C 供給の駆動力が低下し黒鉛の生成量が少なくなると考えられる。

黒鉛生成は不活性ガス (Ar, N₂) 雰囲気中や真空雰囲気中の焼鈍においても顕著に認められているが^{1)~10)}、いずれの場合もタイト焼鈍が不可欠である。これは焼鈍前から存在する鋼板表面の酸化皮膜が昇温中に鋼中 C と反応して CO ガスになり、鋼板表面から飛散しないことが黒鉛生成の必要条件であることを示唆するものである。この考えは Fig. 6 に示すように 0.1% 以上の CO 分圧を有する雰囲気ではオープン焼鈍においても黒鉛生成が認められることから妥当であると考えられる。

鋼板表面では黒鉛生成の過程で (1), (2), (4) 式で示すように酸化と還元を繰り返して表面荒れが起こると考えられ、黒鉛生成の過程を模式図で示すと Fig. 8 のようになる。



(A) Increasing of oxide film thickness heated in air at 200 ~ 350°C (B) Surface coverage of graphite in oxidized sample annealed at 675°C for 5 h in 8%H₂-N₂ atmosphere

Fig. 7. Relation between the thickness of oxidized film and the coverage of graphite on sheet surface after annealing at 675°C for 5 h in 8%H₂-N₂.

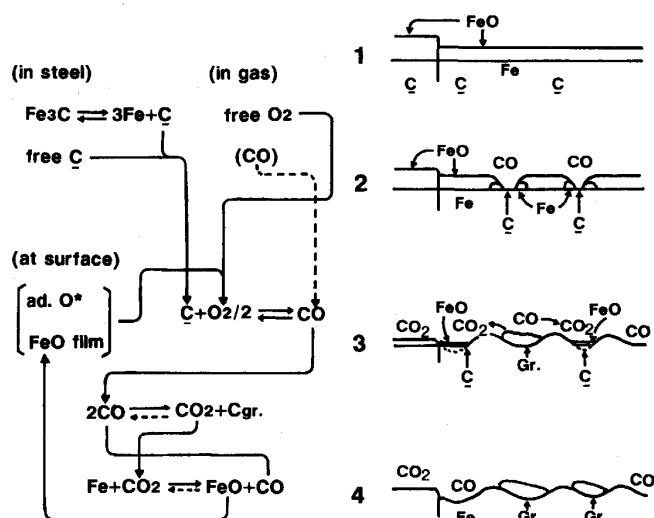


Fig. 8. Schematic figure of the graphitization mechanism on the surface of steel sheet.

黒鉛の生成は INOKUTI⁵⁾ が示すように下地の鋼板結晶方位に依存し、(110) 結晶面を中心に黒鉛が生成しており (100), (111) 面近傍の結晶方位粒では生成しにくい傾向がみられた。この黒鉛生成の方位依存性は LEROY ら¹⁰⁾ も報告しており、黒鉛の生成しない結晶方位粒には Mn の表面濃化が認められることから酸化皮膜の黒鉛生成への強い関与を指摘している。黒鉛生成の方位依存性は鋼板の酸化皮膜厚さの方位依存性と逆の関係にあり、WAGNER ら¹⁶⁾ や BOGGS¹⁷⁾ は鉄マトリックスの方位に対し酸化皮膜は (100) > (111) > (110) の順に厚くなると報告している。Fig. 7 に示したように酸化皮膜厚さが黒鉛生成量に大きく影響することから、酸化皮膜の厚い (100), (111) 面近傍の結晶方位粒では供給 C より表面酸素が多くなり CO より CO₂ の発生が優先して黒鉛の生成を抑制すると考えれば黒鉛生成の方位依存性を説明できる。

5. 結 言

冷延鋼板を再結晶させるためのバッチ焼鈍において、鋼板表面に観られる黒鉛生成の機構を解明する目的で再現試験を行い以下の結果が得られた。

(1) 焼鈍雰囲気中の水素濃度を 40% 以上にすると黒鉛は生成しなくなる。これは水素が鋼板表面を還元して酸素を反応系外に除去することによる。

(2) 鋼板表面の酸化皮膜厚さは黒鉛生成に大きく影響し、250 Å 以上の厚さになると黒鉛生成は阻止される。

(3) 黒鉛生成量は焼鈍温度に依存し、600°C 以下では生成せず 675~700°C で最大となる。低温では黒鉛の核生成が少なく薄膜状に成長し、高温では多くの核生成が起こるため小判型の黒鉛が生成する。

(4) 鋼板表面の黒鉛生成は鋼中炭素と表面の酸化皮膜が反応してできる CO が分解するとき黒鉛として析出する。

(5) 黒鉛生成には CO の臨界分圧があり、タイト焼鈍では板相互の間にこの分圧が保たれるときに黒鉛が生成し、オープン焼鈍では雰囲気中に 0.1% 以上の CO 分圧を保持することによりタイト焼鈍と同じ形態の黒鉛が生成する。

文 献

- 1) 島田昌治: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1530
- 2) 大村雅紀, 西本昭彦, 中岡一秀: 鉄と鋼, **67** (1981), S1131
- 3) 有賀慶司, 野村義一郎, 西条謹二: 金属表面技術協会第 45 回大会要旨集 (1972), p. 100
- 4) 花井 諭, 北西 碩, 塚原靖夫: 鉄と鋼, **58** (1972), S275
- 5) Y. INOKUTI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **15** (1975), p. 314
- 6) Y. INOKUTI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **15** (1975), p. 324
- 7) G. W. GROSSMAN: Official Digest (1959) 12, p. 1959
- 8) 河上益夫: 日本金属学会会報 (1963), p. 318
- 9) 矢野 巖, 有賀慶司, 荒瀬健一, 西条謹二: 金属表面技術, **25** (1974), p. 131
- 10) V. LEROY, J. RICHELMI and H. GRAAS: Centre de Recherches Metallurgiques (1976) 49, p. 49
- 11) 前田重義: 防食技術, **32** (1983), p. 37
- 12) 柏谷悦章, 石井邦宜: 日本金属学会誌, **52** (1988), p. 1103
- 13) 安藤 繁, 長島友孝, 下尾聰夫, 木村 弘: 日本金属学会誌, **52** (1988), p. 553
- 14) 安藤 繁, 中山泰宏, 下尾聰夫, 木村 弘: 日本金属学会誌, **53** (1989), p. 63
- 15) J. T. SWALTZ: Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), p. 1083
- 16) J. B. WAGNER, Jr. and T. GWATHEY: Trans. Metall. Soc. AIME, **221** (1961), p. 257
- 17) W. E. BOGGS, R. H. KACHIK and G. E. PELLISIER: J. Electrochem. Soc., **114** (1967), p. 32