

SUS304冷延焼鈍板の脱スケール性におよぼす酸化皮膜構造の影響

福田 國夫*・宇城 工*・佐藤 進*・太田 裕樹*

Effect of Surface Oxide Structure on the Descalability of Cold-rolled and Annealed SUS304

Kunio FUKUDA, Takumi UJIRO, Susumu SATOH and Hiroki OHTA

Synopsis : In order to obtain good descalability of cold rolled and annealed Type 304 stainless steels, oxidation behavior and scale structure of the steels were investigated. The oxide scale consisted of four layers. The outer first layer was composed of Fe_2SiO_4 and Fe_3O_4 , the second layer was $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$, the third layer was Cr_2O_3 , and the fourth layer adjacent to substrate was amorphous oxide, SiO_2 . The third layer became thick and the Si content in the fourth layer increased with the rise of annealing temperature. The thick third layer provided a large Cr depletion zone at the surface layer of substrate. Thus, annealing at higher than 1125°C to develop the Cr depletion zone is effective to obtain good descalability in Type 304 stainless steels.

Key words : stainless steel ; annealing ; oxidation ; scale ; descalability ; surface analysis.

1. 緒言

ステンレス鋼は冷間圧延後に加工性および耐食性を確保するため焼鈍される。ステンレス鋼の代表的な焼鈍方法としては、還元性雰囲気ならびに燃焼ガス雰囲気中で処理する2種類がある。前者は光輝焼鈍(BA)処理とよばれ酸化皮膜(スケール)がほとんど生成しないため、圧延まの光沢が得られる。一方、後者の雰囲気中では焼鈍時にスケールが生じるため、そのままでは光沢および耐食性に問題を生じる。通常、燃焼ガスを用いた製造方法では、スケールを除去するため、焼鈍にひきつづき脱スケール工程が実施される。オーステナイト系ステンレス鋼の代表鋼種であるSUS304の酸洗方法として、一般にはアルカリ溶融塩に浸漬するソルト処理または中性塩溶液中における電解処理等の前処理を行った後、硝酸酸溶液中に浸漬する方法が用いられている^{1,2)}。この場合、焼鈍温度や鋼中成分により、生成するスケールの構造が変化し、さらにスケール直下の脱Cr層(Cr含有量が地鉄のそれよりも低下する領域)も変化する。これらは酸洗工程での脱スケール性に影響し、スケール残りなどの不具合を生じさせる場合がある。さらに、表面品質や耐食性等の特性にも大きな影響を与える。したがって、ステンレス鋼の連続焼鈍酸洗工程での生産性向上や、製品の良好な表面光沢や耐食性を確保するためには、燃焼ガス雰囲気におけるスケール生成に関する基礎的な検討が重要である。

これまでにステンレス冷延板のスケールの生成におよぼ

す焼鈍条件の影響に関して、いくつかの報告がある³⁻⁶⁾。しかしながら、いずれの報告でも冷延焼鈍板のスケールの厚みやスケールの構造は明確になっていない。また、鋼中のSi, Nb, Alといった成分は焼鈍時にスケールと地鉄との界面に濃化することが報告されている^{7,8)}が、それら濃化元素のスケール板厚方向の分布に関する検討は不十分である。

本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼の代表的な鋼種であるSUS304について、燃焼ガス雰囲気中で生成するスケール構造におよぼす焼鈍温度の影響を、透過型電子顕微鏡、および各種の表面分析装置を用いて詳細に検討した。

2. 実験方法

2・1 供試材および焼鈍方法

供試材には、クラスターミルで板厚1.0mmに圧延した商用工程の実験材、SUS304冷延鋼板を用いた。化学組成をTable 1に示す。供試材は200×300mmに切断し、ホメザリン、アセトン脱脂後、純水で洗浄し十分乾燥させた後、実機の冷延板焼鈍を模擬した焼鈍に供した。

焼鈍は C_mH_n 、 CO_2 、 CO 、 H_2 を主成分とする燃焼性ガスと空気を混合し燃焼させたバーナー直火により行った。空気と燃焼性ガスの混合比は、空気比で1.2である。炉内燃焼排ガスは供試材近傍の雰囲気ガスをポンプで吸引採取して、水分をトラップした後、ガスクロマトグラフィーで O_2 、 CO_2 、 CO の濃度を分析した。その時の燃焼ガスの組成をTable 2に示す。焼鈍条件は、温度を 1025°C 、 1050°C 、 1075°C 、 1100°C 、

Table 1. Chemical composition of steel used (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	N	O
0.061	0.54	1.00	0.031	0.002	8.29	18.73	0.28	0.027	0.0060

Table 2. Chemical composition of combustive gas for annealing in laboratory (volume%).

CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂
7.0	3.0	0.0	0.0	0.0	20.0	70.0

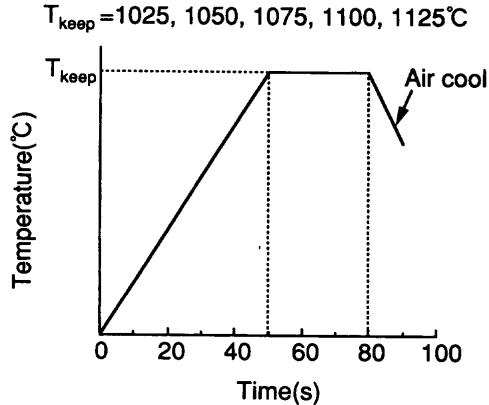


Fig. 1. Heat pattern for simulating annealing process.

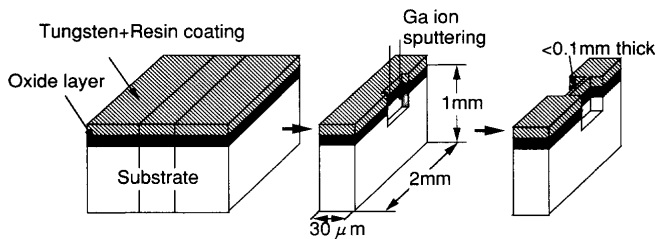


Fig. 2. Preparation of cross-sectional specimens by FIB.

Table 3. Descaling conditions in laboratory after annealing.

Solution	Concentration (mass%)	Temperature (°C)	Electrolysis value (C/m ²)
Neutral salt	Na ₂ SO ₄ : 20.0	80	12000 (-) → 12000 (+)
Mixed acid	HNO ₃ : 6.0, HF : 2.5	60	

1125°Cで、均熱時間は全て30sとし、冷却は空気中で自然冷却した。その時の焼鈍パターンをFig. 1に示す。

2・2 酸化スケールの分析

各試験片の焼鈍後の酸化スケールの解析は薄膜X線回折、グロー放電発光分析(GDS: Glow Discharged Spectroscopy)により行った。また、一部の焼鈍条件の板については、酸化表層部断面を集束イオンビーム加工装置(FIB: Focused Ion Beam)で薄膜化し、透過型電子顕微鏡(FE-TEM: Field Emission-Transmission Electron Microscope)で観察した。その薄膜化方法をFig. 2に示す。

2・3 酸洗方法

酸洗は焼鈍後の供試材から40×70mmのサンプルを切断し、表面、裏面40×50mmを残して、その他の部分はシールし、中性塩電解、硝酸浸漬する方法で行った。またこのとき

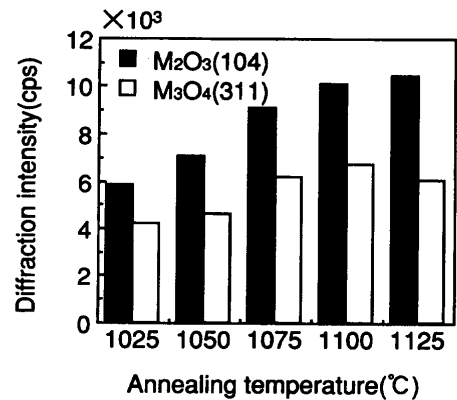


Fig. 3. Effect of annealing temperature on the scale structure of the steels annealed in the combustive atmosphere.

硝酸での浸漬時間を変化させることにより各試験片の酸洗減量を調査した。中性塩溶液、硝酸溶液の濃度、温度、電解および浸漬条件をTable 3に示す。

3. 実験結果

3・1 スケール構造におよぼす焼鈍温度の影響

鋼板表面に生成するスケールは、焼鈍温度1125°Cでは濃い緑色を、1100°Cでは紫色であった。また、それより低い1075°Cでは青みをおびた黄金色の皮膜で、1050°Cおよび1025°Cでは濃い青色の皮膜となった。これら焼鈍材の薄膜X線回折の結果をFig. 3に示す。観測された酸化物はスピネル型酸化物(M₃O₄)とコランダム型酸化物(M₂O₃)であり、焼鈍温度が高くなるとコランダム型酸化物のピーク強度が相対的に高くなった。

Fig. 4にGDSによる各元素の表面近傍深さ方向の濃度プロファイル焼鈍温度1075°C, 1100°C, 1125°Cの場合について示す。酸素濃度のプロファイルがスケールの厚みに対応すると考えると、焼鈍温度が高いとスケールは厚くなり、スケール中のCr強度も高くなるのがわかる。しかし、これらの試料のスケールは薄く、GDSだけでは厚みやスケール中のFe, Cr, Si等の濃化の度合いなどスケール構造を正確に判定することは難しい。そこで、これらをさらに詳細に調査するため、表層部断面を集束イオンビーム加工装置(FIB)で薄膜化し、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。Fig. 5に各試料の表層スケール断面のTEM写真を示す。焼鈍温度1075°Cでは、スケールの厚みは約0.15μmであり、地鉄にそってほぼ均一にスケールが生成していることがわかった。また、写真ではわかりにくいスケールと地鉄の界面に白色の薄い層状の部分が確認できた。焼鈍温度が1100°Cになるとスケールの厚みは約0.20μmで、スケールと地鉄の

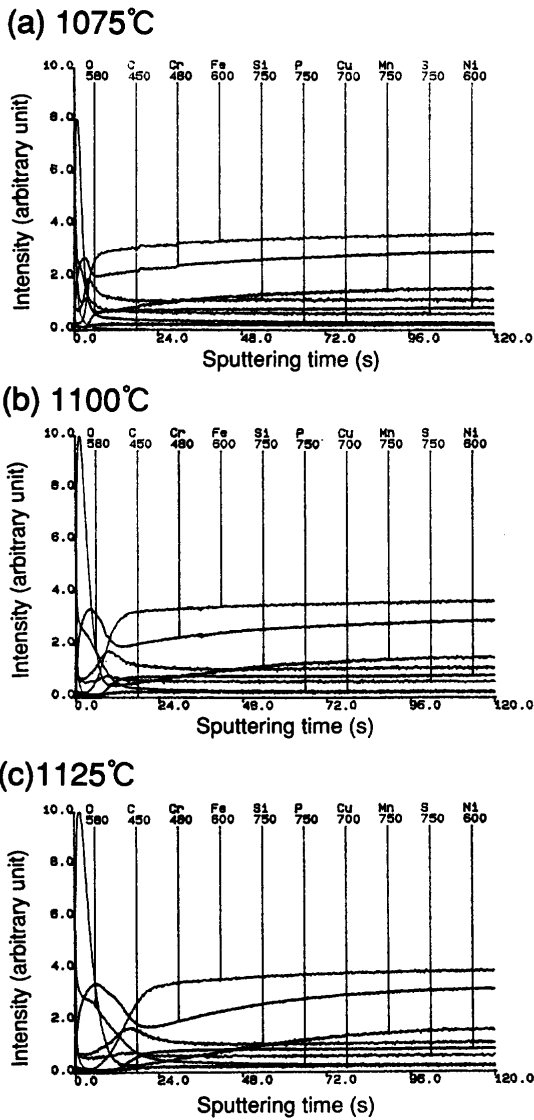


Fig. 4. Glow discharge spectroscopy analysis on the oxide layers of the steels annealed at (a) 1075°C, (b) 1100°C, and (c) 1125°C.

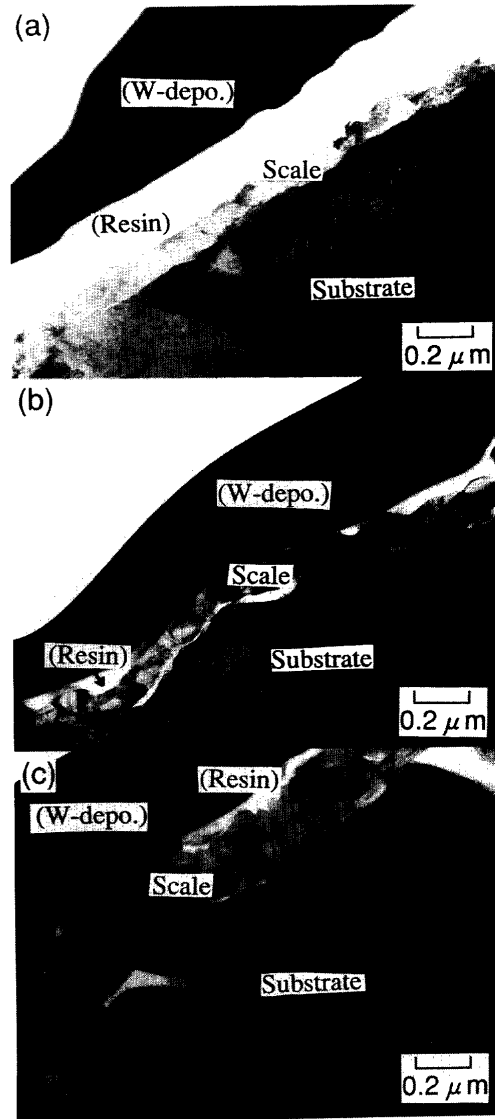


Fig. 5. TEM images of cross-sectional oxide layers of the steels annealed at (a) 1075°C, (b) 1100°C, and (c) 1125°C.

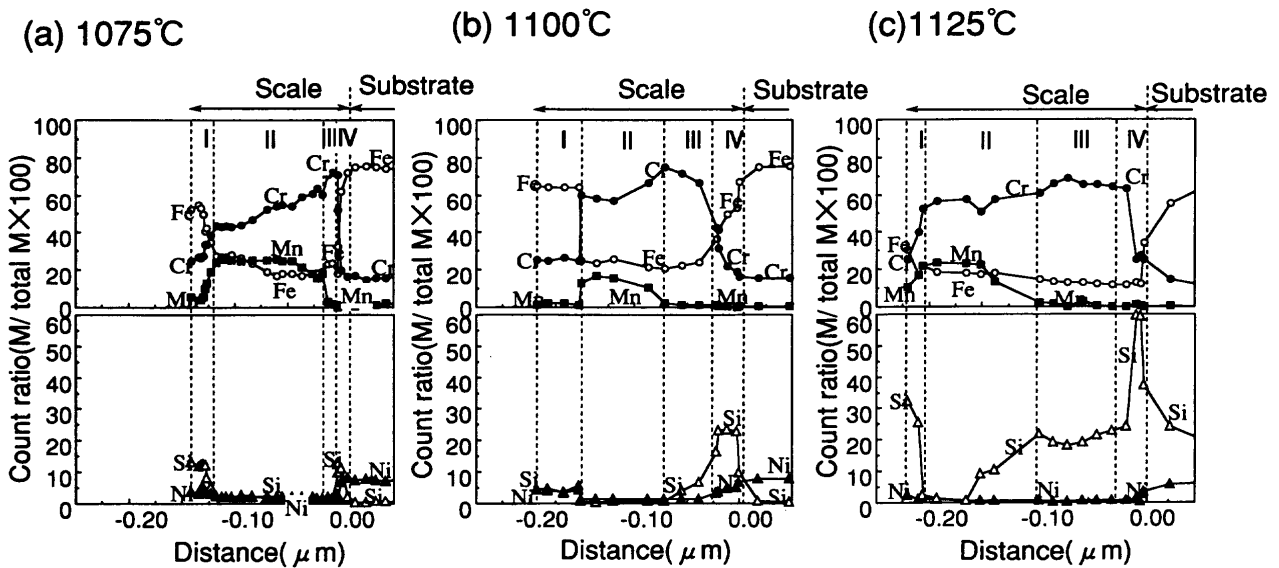


Fig. 6. EDX analysis for depth profile of Cr, Fe, Mn, Ni, and Si count ratios in the oxide layers of the steels annealed at (a) 1075°C, (b) 1100°C, and (c) 1125°C.

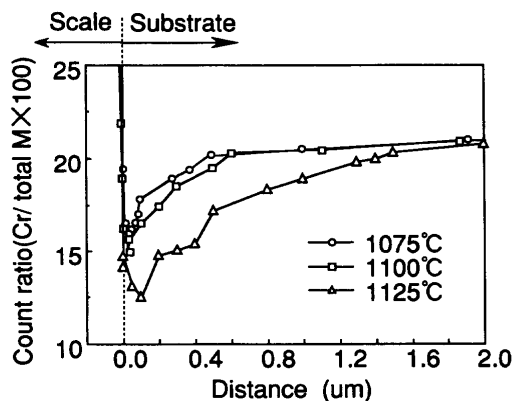


Fig. 7. EDX analysis for depth profile of Cr count ratio at the interface between scale and substrate in the steels annealed at (a) 1075°C, (b) 1100°C, and (c) 1125°C.

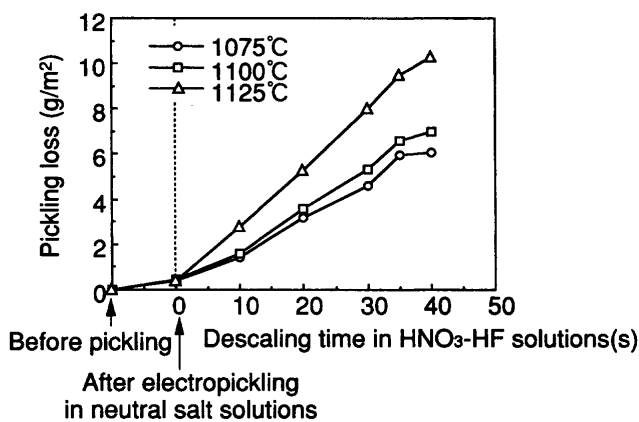


Fig. 8. Effect of annealing temperature on pickling loss of the steels annealed in the combustive atmosphere.

界面の白色の層は不連続に分布し、厚い部分と薄い部分が確認できる。焼鈍温度の一番高い1125°Cでは、スケールの厚みは0.25 μ m程度と厚く、白色の層の分布の形態は1100°Cのときとほぼ同じであった。Fig. 6にEDXによる厚さ方向のスケール中のFe, Cr, Mn, Si, Niの強度とこれら全元素の強度との比(以下強度比と記す)を示す。この結果から、スケールは4層に区別され、そのいずれの層もFe, Crを主成分とするが、Si, Mnも含めた濃化の程度が各層で異なっていた。すべての焼鈍材でスケールの最外層は、Si強度比が高く、CrよりFeの強度比の方が高かった(第1層)。そして、その内側ではFeよりもCrの強度比が高くなり、Mnも地鉄より高かった(第2層)。さらに内側にはCr強度比のみが高くなり、Mn強度が低下する部分が存在した(第3層)。地鉄とスケールの境界層、すなわちFig. 5のTEM写真の白色部分では、再びSiの強度比が高くなり、Cr強度が低下した(第4層)。また、焼鈍温度が高くなるにつれ、とくに第3層の厚みが厚くなり、第4層のSi強度比は高くなった。

3・2 脱Cr層と酸洗溶解量におよぼす焼鈍温度の影響

Fig. 7にスケールと地鉄界面近傍のCr強度比のEDXによる分析結果を示す。焼鈍温度が高くなると地鉄の脱Cr層は

Table 4. Base phases and oxides used for thermo dynamic calculation.

Base phases	Oxides
Austenitic phase, Ferritic phase	Fe ₃ O ₄ , FeCr ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
Carbo-nitriding phase	Fe ₂ MnO ₄ , FeO, SiO ₂ , MnO, Mn ₂ O ₃
Sigma phase, M ₂ (C, N)= ϵ phase	Fe ₂ SiO ₄ , FeSiO ₃ , Ni ₂ SiO ₄ , Fe ₂ NiO ₄
M ₇ C ₃ , M ₂₃ C ₆ , Cementite	Cr ₂ NiO ₄ , NiO

発達した。その厚さは焼鈍温度1075°C, および1100°Cでは0.6 μ m程度で、1125°Cでは約3倍の1.8 μ mであり、また界面のCr強度比は焼鈍温度1075°C, 1100°Cでは15%程度なのに對し、1125°Cでは12%程度にまで低下した。

Fig. 8に各焼鈍材の中性塩電解, 硝酸浸漬における酸洗減量を示す。各焼鈍材とも中性塩電解での減量は0.4(g/m²)程度と変わらなかったが、硝酸での減量は焼鈍温度が高い1125°Cのものが多くなった。

4. 考察

4・1 スケール構造

EDXによるスケール断面の分析結果(Fig. 6)より、SUS304冷延焼鈍板のスケールは4層構造となることがわかった。一般に合金の酸化においては、数種の酸化物が生成する場合、平衡解離圧の高いものが外層に、低いものは内層に生成し層構造をとる⁹⁾。そこで、ここでは合金状態図や熱力学的性質あるいは、析出挙動などを近似計算するのに一般に使用されている平衡計算ソフトであるThermo-Calc¹⁰⁾を用いて、分析結果と照合し、SUS304冷延板焼鈍時に生成しうる酸化物を推定した。

今回用いた熱力学データベースはSGTE-Solution databaseとSGTE-Substance databaseの94年版であり、酸化物としてFe-Cr-Mn-Si-Ni-Oの6元系で検索し、該当する化合物を引用した。計算に考慮した相をTable 4に示す。計算は組成および温度を1100°Cで一定とし、また、各酸化物は生成初期には地鉄と接しているものとして平衡計算を実施した。その計算結果をFig. 9に示す。ここで、横軸は酸素の活量であり、縦軸は系全体を1としたときの各析出物相の量の重量比である。例えば、Fig. 9において、酸素ポテンシャル10⁻¹³ではオーステナイト層、FeCr₂O₄, MnOが生成し、酸素ポテンシャル10⁻¹²では、FeO, FeCr₂O₄, オーステナイト層およびFe₂SiO₄が生成し、その比率は縦軸の重量比になる事を表している。横軸の酸素の活量が、実際の酸化物生成中の酸素の活量と一致するかは不明であるが、この係数が高い酸化物ほど、平衡解離圧は高く、外層に出来やすいと考えた。この計算結果と分析結果より、各酸化物層の構造を推測してみる。

まず、Fig. 9から、第1層(外層)には、Fe₂SiO₄とFeOが生成する可能性があることがわかる。FeOは冷却時に変態してFe₃O₄になることおよび薄膜X線では、M₂O₃およびM₃O₄しか観測されなかったことを考えると、第1層(外層)は

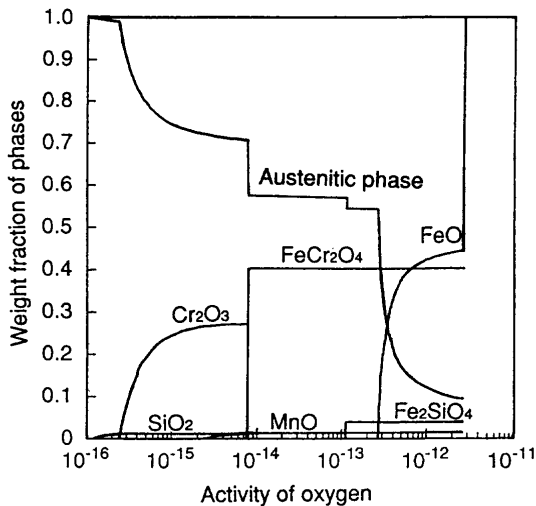


Fig. 9. Relation between activity of oxygen and oxide weight fraction calculated by thermo dynamics.

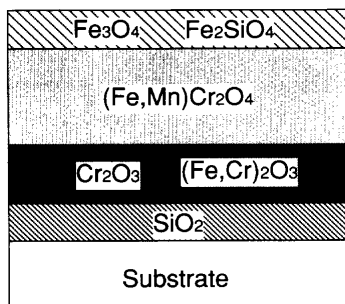


Fig. 10. Oxide structure of type 304 stainless steels annealed at temperatures of 1025-1150°C in the combustive atmosphere.

Fe₂SiO₄, Fe₃O₄となっていると考えられる。

そして、Fig. 9 から、第2層にはFeCr₂O₄とMnOが生成する可能性があることがわかる。しかし、MnOに関しては、今回の計算ではMn酸化物としてMnCr₂O₄のデータがなく考慮されていないためMnOとして計算されたためであり、実際にはX線の結果等からFeCr₂O₄のスピンルにMnが置換していると考えるのが妥当である。したがって、第2層は(Fe, Mn)Cr₂O₄と考えられる。

同様に第3層には、計算結果では(Fe, Cr)₂O₃はでてこなかったが、これもデータベースに(Fe, Cr)₂O₃のデータがないためと考えられ、Fig. 6では第3層にもFeが観測されていることから、第3層の構造は(Fe, Cr)₂O₃, Cr₂O₃と推測される。

また、地鉄界面の第4層はSiO₂となり得る可能性があることがわかり、このことは分析結果とよく一致している。

以上をまとめると、SUS304冷延焼鈍板のスケール構造は、Fig.10に示すように第1層(外層)はFe₂SiO₄とFe₃O₄、第2層は(Fe, Mn)Cr₂O₄、第3層は(Fe, Cr)₂O₃とCr₂O₃、第4層はSiO₂になっていると考えられる。

4・2 鋼板の酸化挙動

次に、各層の生成過程について検討する。酸化の初期で

は酸化は地鉄界面より内方でおこり、表面付近には平衡解離圧が高く、生成速度の速いスピネル系の酸化物、つまり第1層および第2層が主に生成し、その内部には平衡解離圧の低いCr₂O₃やSiO₂が生成すると考えられる。そして、ある程度酸化が進み、Cr₂O₃の連続した保護性の皮膜が生成されると、皮膜と地鉄界面の酸素ポテンシャルはCr₂O₃の解離圧程度にまで下がり、Feの酸化反応は抑制される¹¹⁾。また、SiO₂中のCrの拡散速度は遅いと考えられるが、Fig. 5からもわかるようにSiO₂は連続的な皮膜になりにくいいため、Crの拡散を全面的に妨げることはない。したがってそれ以後の酸化は主に第3層のCr₂O₃およびその内層のSiO₂のみが成長すると考えられる。また、第1層のSi酸化物は酸化初期に生成したものと考えられるが、このような最外層のSi濃化はSUS430の弱酸化性雰囲気における酸化皮膜分析においても報告されている¹²⁾。

4・3 焼鈍温度とスケール厚みとの関係

スケールの厚み、特にCr₂O₃を主体とする第3層の厚みは焼鈍温度が上がるにつれて厚くなることがわかった。1100°C程度の温度での酸化では、オーステナイト中のCrの拡散速度が遅いため、Cr₂O₃が成長すると脱Cr層が発達することが示されており^{6,8)}、従ってCr₂O₃酸化物層の厚さは硝酸中での溶解性にほぼ対応すると考えられる。そこで、焼鈍条件と生成するCr₂O₃酸化物層の厚さについて検討した。

0.1μm以上の酸化物の成長については、酸化物と金属との密着性が低いときには(1)式に示す直線酸化則が、密着性の高い保護性のスケールが生成する場合には、(2)式に示す放物線酸化則に従うとされている¹³⁾。

$$\Delta W = k_1 t \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\Delta W = (k_p t)^{1/2} \quad \dots \dots \dots (2)$$

(ΔW (g/cm²)…酸化増量, k_1 (g/cm²・s), k_p (g²/cm⁴・s) …酸化速度定数, t (s)…時間)

本実験のような焼鈍条件では、密着性の高い保護性のCr₂O₃が生成しているので、Cr₂O₃の成長においては放物線則が成り立つと仮定できる。Cr₂O₃の k_p の温度依存性は、次の(3)式で表される¹⁴⁾。

$$k_p = 3.16 \times 10^{-4} \cdot \exp(-1.71 \times 10^5 / RT) \quad \dots \dots \dots (3)$$

(R (J/mol・K)…気体定数, T (K)…温度)

実際には、Cr₂O₃の下層にSiO₂が成長するとCrの拡散が妨げられることや、またCr₂O₃中の酸素の拡散速度は周囲の酸素ポテンシャルにより変化することから¹⁵⁾、下層にSiO₂が、上層にスピネル酸化物が存在する場合には、 k_p の値は(3)式よりずれると予想される。しかし、ここでは計算を単純にするため、焼鈍の最初から最後まで(3)式が成り立つとした。

(3)式を(2)式に代入すると、 $R=8.31$ (J/mol・K)であるから、

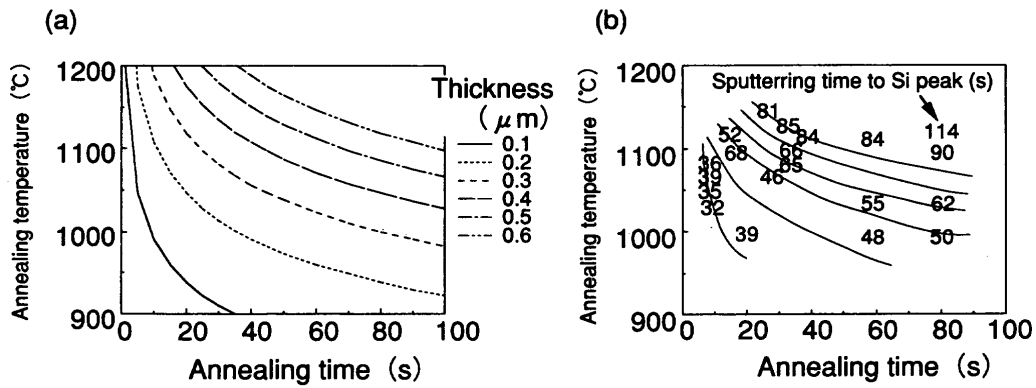


Fig. 11. Relation between thickness of scale and annealing condition. (a) Calculated curves and (b) sputtering time to Si peak by GDS analysis as a function of annealing time and temperature.

$$T = (2.06 \times 10^4) / (1 \ln(3.16 \times 10^{-4} \cdot t / \Delta W^2)) \quad \dots\dots (4)$$

となる。Cr₂O₃の密度を5.2(g/cm³), Crの原子量52, 酸素の原子量16¹⁶⁾とすると, Cr₂O₃酸化物層の厚さ ΔL (μm)と酸化増量 ΔW の関係は,

$$\Delta W = 5.2 \times 10^{-4} \cdot \Delta L \cdot 3 \times 16 / (2 \times 52 + 3 \times 16) \quad \dots (5)$$

と表される。これを(4)式に代入すると,

$$T = 2.06 \times 10^4 / 1 \ln(1.17 \times 10^4 \cdot t / \Delta L^2) \quad \dots\dots\dots (6)$$

となり, この式を用いれば, Cr₂O₃酸化物層の厚さと焼鈍温度, 酸化時間との関係を求めることができる。

(6)式を使って求めた, Cr₂O₃酸化物層厚さと焼鈍温度, 酸化時間の関係をFig.11(a)に示す。また, 実験材のスケールのGDSにおけるSiピークまでのスパッター時間と焼鈍温度, 均熱時間の関係をFig.11(b)に示す。4.1節, およびFig. 6の結果から, 焼鈍温度が高くなっても第1, 2層のスピネル酸化物層の厚みはそれほど変化せず, Cr₂O₃の皮膜が出来た後のスケールの成長はほぼCr₂O₃とSiO₂のみと考られることから, Siピークまでのスパッター時間の変化はCr₂O₃の厚みの成長に対応すると考えられる。(6)式を使ったCr₂O₃酸化物層厚さの計算値とSiピークまでのスパッター時間の等高線とは同じ傾向を示しており, 冷延板焼鈍のような短時間の酸化でもCr₂O₃の成長はほぼ放物線則で近似できることがわかり, Fig.11から各焼鈍条件における脱Cr層をある程度推定することができる。

5. 結論

SUS304冷延焼鈍板のスケール構造におよぼす焼鈍温度の影響を調査するとともに, 脱スケール性との関係を検討した結果, 以下の知見を得た。

(1)冷延焼鈍後に生成するスケールは4層構造をとり, その厚みは1075°C焼鈍で約0.15 μm , 1100°C焼鈍では約0.20 μm , 1125°Cでは約0.25 μm であった。

(2)酸化物層の第1層(外層)はFe₂SiO₄とFe₃O₄, 第2層は(Fe, Mn)Cr₂O₄, 第3層は(Fe, Cr)₂O₃とCr₂O₃, 第4層はSiO₂になっていると推定された。

(3)焼鈍温度が高くなると第3層が厚くなり, それに伴い地鉄の脱クロム層は発達し, また第4層のSi濃化の度合いが強くなった。

(4)焼鈍温度を高めて脱Cr層を発達させることにより, 硝酸中での溶解量は増大し, 脱スケール性を向上させることができる。

文 献

- 1) Edgar Braun: Iron Steel Eng., **57** (1980), 79.
- 2) Kubach and Soubrook: Sheet Metal Industries, **56** (1979), 36.
- 3) 大和田哲, 安原英子, 吉岡啓一, 佐藤邦昭: 第38回腐食防食講演集, (1991), 43.
- 4) 大串撤太郎: 金属表面技術, **37** (1986), 631.
- 5) 佐伯 功, 齊藤貴広, 金野英隆, 古市隆三郎: 腐食防食'95講演集, (1995), 223.
- 6) Bahri Ozturk and R.Matway: ISIJ Int., **37** (1997), 169.
- 7) 蓮野貞夫, 石川正明, 村林 実, 山口裕弘, 塩川 隆: 川崎製鉄技報, **23** (1991), 29.
- 8) 木谷 滋, 林 美生, 小島寿男, 日向寺幸夫: 鉄と鋼, **81** (1995), 65.
- 9) 新居和嘉: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会, 東京, (1984), 25.
- 10) B.Sundman: Calphad, **9** (1985), 153.
- 11) 新居和嘉: 防食技術, **26** (1977), 389.
- 12) 安原英子, 川崎龍夫, 井 莞爾, 鈴木重治: 熱処理, **28** (1988), 373.
- 13) Tetsutaro Ogushi: Boshoku Gijutsu, **33** (1984), 203.
- 14) 新居和嘉: 金属表面技術, **31** (1980), 492.
- 15) Per Kofstad: High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., England, (1988), 116.
- 16) 理化学辞典, 玉虫文一, 富山小太郎, 小谷正雄, 安藤鋭郎, 高橋秀俊, 久保亮五, 長倉三郎編, 岩波書店, 東京, (1971), 377; 512; 526.