

再結晶焼鈍時に濃化した鋼板表面のMn酸化物の 形態に及ぼす鋼中Bの影響

鈴木 善継*・京野 一章*・加藤 千昭*・望月 一雄*²

Influence of B in Steel on the Morphology of Selectively Formed Mn-oxides on the Steel Sheet Surface during Recrystallization Annealing

Yoshitsugu SUZUKI, Kazuaki KYONO, Chiaki KATO and Kazuo MOCHIZUKI

Synopsis : Influence of B on the selective surface oxidation behavior of Mn during recrystallization annealing was investigated by glow discharged spectroscopy, secondary electron microscopy and auger electron spectroscopy, on the 0.4 mass% Mn added ultra low carbon steel.

It is well known that both Mn and B are segregated on the surface due to the selective surface oxidation during the annealing in a reducing atmosphere. When the amount of B in the steel was 11 ppm, a B-Mn compound oxide is considered to be in molten phase, because the melting point of the compound oxide is lowered than the annealing temperature. As a result, the compound oxide was in globular shape in annealing at 850°C, due to the effect of surface tension.

In case of B free steel, Mn was found on the grain-boundary as Mn oxide, because of preferable diffusion through grain-boundary after recrystallization annealing. In case of B added steel, B segregated precedingly before recrystallizing, both on the grain-boundary and in the grain. Mn segregated after recrystallizing, forming a B-Mn compound oxide in molten phase. Because the compound oxide is considered to coagulate and move on the steel surface during annealing, the oxide was eventually distributed both on the grain-boundary and in the grain.

The morphology of a B-Mn compound oxide changed diversely according to the amount of the B in steel. It is considered that the melting point and the chemical composition of the compound oxide influence the morphology of the selective surface oxide of the annealed B added steel.

Key words : Mn; B; recrystallization annealing; selective surface oxidation; morphology; phase diagram.

1. 緒言

冷延鋼板の再結晶焼鈍は、Fe にとっては熱力学的に還元性であるが、B, Mn 等の易酸化元素にとっては酸化性である雰囲気中で行われる。そのため、鋼中から鋼板表層に拡散した Mn は、選択的外部酸化反応によって、いわゆる表面濃化物と呼ばれる酸化物として鋼板表面に析出・濃化することが知られている¹⁻⁶⁾。

この表面濃化物は溶融亜鉛との濡れ性に劣ると考えられており、連続式溶融亜鉛めっきライン (Continuous Galvanizing Line, CGL) において、めっき直前に実施される還元焼鈍工程での Mn 表面濃化量が多い場合には、不めっき欠陥が発生することが知られている^{1,4-6)}。また、めっき層中の亜鉛と地鉄とを合金化させて合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する際に、先述の表面濃化物は合金化反応を阻害することが知られている⁷⁻¹¹⁾。そのため、めっき層と地鉄界面に存在する酸化物層の形態、分布、および表面濃化物の濃化挙動の理解は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の品質を確保するために必要であると考えられる。しかしながら、表面濃化物の形態に及ぼす要因についての報告は、これまで

のところほとんどない。

著者らは 0.4 mass% Mn 含有 Nb 系極低炭素鋼の焼鈍板表面濃化物の析出形態が、B 添加鋼と無添加鋼とで異なることを見出したので、さらに B 添加量が表面濃化物の析出挙動と形態に及ぼす影響について調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験室真空溶解材を熱間圧延し、その後、冷間圧延した Nb 系極低炭素鋼を供試鋼とした。供試鋼の化学成分を Table 1 に示す。真空溶解炉で溶解し、真空鑄造による鋼塊とした後、1250°C に加熱して実験室熱間圧延機で粗圧延し、厚さ 30 mm のシートパースラブとした。これを加熱温度 1250°C で 3600 s 保持し、実験室熱間圧延機で 3 パスで 4~6 mm の板厚まで圧延した。最終パスの温度は 880~930°C であり、圧延後空冷した。実験室熱延ロールに起因する表面の凹凸の影響を除去するために、熱間圧延板の表面を #120 番までグラインダー研磨して黒皮を完全に除去して板厚 3.2 mm まで減厚した。機械加工による歪み

平成 14 年 4 月 1 日受付 平成 14 年 7 月 19 日受理 (Received on Apr. 1, 2002; Accepted on July 19, 2002)

* 川崎製鉄 (株) 技術研究所 (Technical Research Labs., Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasakidori Mizushima Kurashiki 712-8511)

*² 川崎製鉄 (株) 本社薄板セクター室 (Sheet Business Planning Dpt., Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of substrates (in mass%; C, S, N, B in ppm).

C	S i	M n	P	S	A l	N	B	N b
26	0.032	0.41	0.053	85	0.032	12	0	0.014
24	0.032	0.39	0.049	84	0.033	13	1	0.014
15	0.032	0.42	0.052	85	0.032	13	6	0.014
20	0.034	0.41	0.055	80	0.032	13	12	0.015
16	0.032	0.42	0.049	85	0.035	12	35	0.015

を除去するため、大気中にて600°Cで600s加熱処理することにより酸化皮膜を付けた。この加熱処理した熱延鋼板を、80°C、5 mass% HCl水溶液中に40~60s浸漬して酸化皮膜を酸洗除去した後、実験室冷間圧延機で圧下率78%の条件で板厚0.7mmまで圧延した。冷延鋼板は幅70mm、長さ180mmに剪断した後、アルカリ電解脱脂(3.4 mass% NaOH水溶液中1200 A m⁻²で15s電解)、塩酸酸洗(60°C、5 mass% HCl水溶液中6s浸漬)の前処理を施した。前処理済みの冷延鋼板を、5 vol% H₂-N₂、露点-20°Cに雰囲気調整した赤外線加熱炉にて、15°C s⁻¹で700~850°Cまで昇温し、均熱時間を1~20sの間で変化させ、再結晶焼鈍を行った。なお、表面濃化物形態の観察にあたっては、焼鈍温度850°C、均熱時間20sを標準の焼鈍条件とした。

2.2 分析方法

本実験条件のような短時間加熱処理による焼鈍板最表面の濃化層は非常に薄いため、湿式分析等他の分析手法によるB、Mn表面濃化量の絶対量の定量化は困難と考えられる。そのため測定感度が良好でかつ定量性が高いと考えられるグロー放電発光分光分析法(GDS)で測定した濃度プロファイルを基に表面濃化量を定量化した。焼鈍板表面におけるBとMnの濃度分析は、同分析装置(GDLS5017型:島津製作所)を用い、試料電流20mA、Arガス流量8.3 ml s⁻¹の条件で、鋼板表面から深さ方向に15sスパッタリングした。スパッタリング速度はFe換算で0.01 μm s⁻¹である。表面濃化量を定量化するため、GDSデプスプロファイルにおいて表面濃化層に相当すると考えられる、焼鈍板最表面の濃化ピークに着目した。定量化のための標準酸化物試料が入手できず、GDS測定結果を表面濃化絶対量へ換算することはできなかったため、この濃化ピークがほぼ全量含まれる初期の4sまでのB、Mnの積算値(任意単位; a.u.)を表面濃化量とした。ここで鋼中における各元素の含有量の違いによってデプスプロファイルのベースラインが異なることを考慮し、スパッタリング時間が11~15sまでの積算値をそれぞれ差し引いた。測定はすべて同一測定感度で実施し、同一元素同士について相対的に比較できるようにした。測定値ばらつきは±10%以内に抑えられることを確認している。供試鋼の主な表面濃化元素がMnもしくはB、Mnであるため、本報告ではB、Mn表面濃化量の比の値を指標として、表面濃化物形態の相違を考察した。以後この値をB/Mn比として使用した。なお、参考として、B添加量35ppmの鋼板(Mn=0.42 mass%, B=35

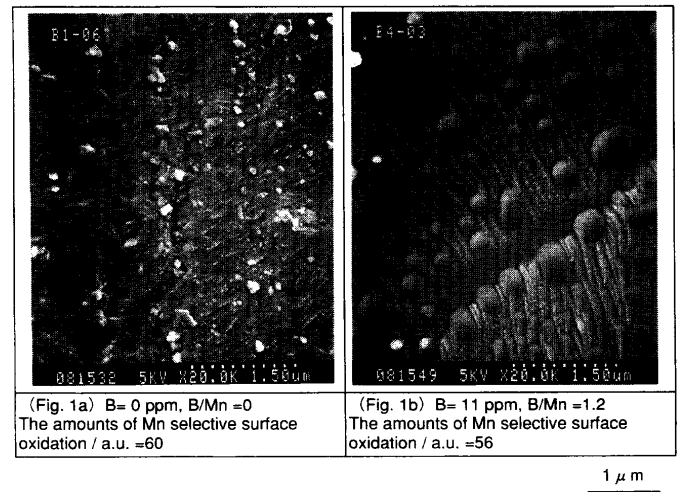


Fig. 1. SEM photographs of the surface appearances of annealed sheet steels (annealed at 850°C, 20 s).

ppm)の母材を表面濃化量定量時間と同じ4sスパッタした場合の積算値は、それぞれMn=15/a.u., B=22/a.u.であった。

表面濃化物の観察は電子顕微鏡(S800-SEM;日立製作所)、組成分析には電解放射型のオージェ電子分光装置(FE-AES model670; PHI社製)および透過型電子顕微鏡(H700-HS;日立製作所)を用い、それぞれ5kV、10kV、150kVの加速電圧で測定した。表面濃化物の析出サイトを調査するにあたり、電子顕微鏡による観察位置とFE-AESによる分析位置を一致させるため、まず測定試料表面にあらかじめカッターナイフでマーキングを付けてFE-AES分析を行った。その後表面をナイトール溶液でエッチング処理して粒界を現出させ、電子顕微鏡観察した。

3. 結果

3.1 B添加の有無がMn表面濃化量および表面析出物の析出サイトに及ぼす影響

B無添加の鋼板とB添加量が11ppmの鋼板を850°Cで20s加熱し、電子顕微鏡で観察した焼鈍板表面形状をFig. 1に示す。B無添加鋼の表面には、ほぼ0.3 μm以下の大きさの不定形状物質が析出していた。GDS測定で定量化したMn表面濃化量は60(任意単位)だった(Fig. 1(a))。B添加鋼(B添加量11ppm)の表面には、主として0.1~0.5 μmの大きさの球形状物質が析出していた(Fig. 1(b))。Mn表

面濃化量は 56 (任意単位), B/Mn 比は 1.2 で, B 添加鋼と B 無添加鋼の Mn 表面濃化量はほぼ同等だった。また, B 添加鋼では焼鈍板の地鉄表面にキンク, テラスと思われる形状が明瞭に認められた。焼鈍板表面の GDS 測定結果を

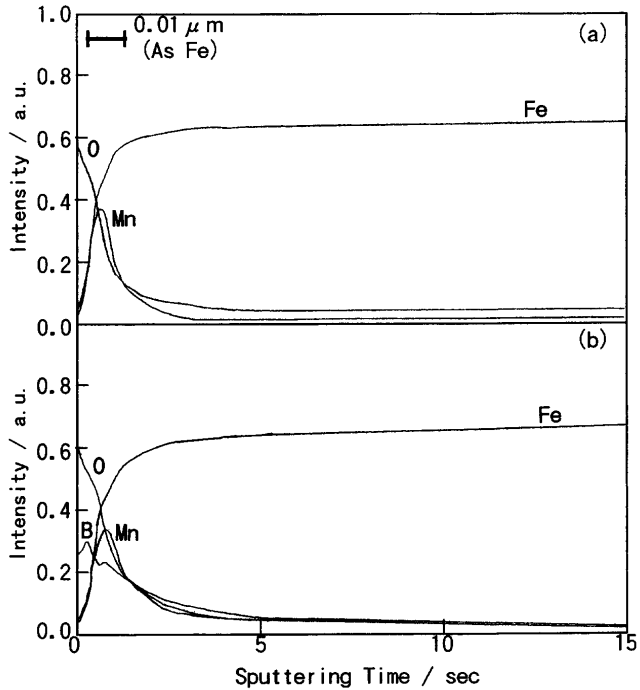


Fig. 2. The depth profiles of the annealed B-added and B-free sheet steels (a: B-free steel, b: B-added steel).

Fig. 2 に示す。B 無添加鋼では Mn が, B 添加鋼では Mn と B が主として表面濃化していた。

鋼中への B 添加が表面析出物の析出サイトに及ぼす影響を調べるため, 電子顕微鏡と FE-AES を用いて焼鈍板表面における Mn の析出分布と結晶粒界との対応を調査した。B 無添加の鋼板および B 添加量が 11 ppm の鋼板についての測定結果をそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示す。ここで Fig. 3(a) および Fig. 4(a) のそれぞれの写真下部にある凹凸形状はマーキングである。B 無添加鋼では, 地鉄結晶粒内にも Mn と O の析出が認められるものの, 主としてほぼ粒界に沿って Mn と O とが析出しており, Mn 酸化物主体と考えられる表面析出物の粒界偏析傾向が高いことが分かった (Fig. 3)。一方 B 添加鋼では, B, Mn, O が粒界だけでなく粒内にもほぼ一様に分布しており, B, Mn 酸化物主体と考えられる表面析出物の粒界偏析傾向は低いことが分かった (Fig. 4)。

B 添加量が 11 ppm の鋼板の焼鈍板表面析出物を FE-AES で高倍率で分析した結果を Fig. 5 に示す。主として B, Mn, O, Fe が検出された。

鋼中への B 添加により, 焼鈍板表面析出物の分布が異なったことから, 焼鈍工程の初期過程の表面濃化挙動に注目した。600~850°C のそれぞれの温度で 1s 均熱保持・冷却後, 取り出した試料を分析し, 昇温過程における表面濃化挙動を調査した。B, Mn の表面濃化量と B/Mn 比で評価

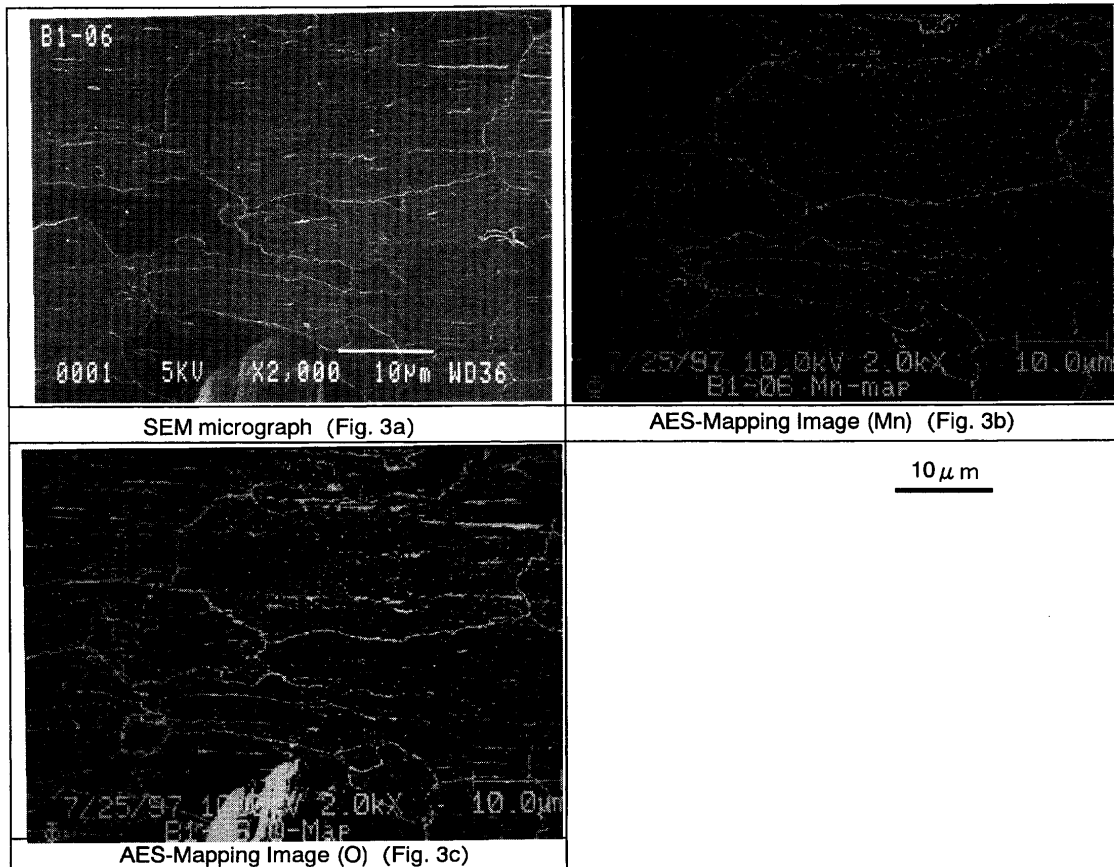


Fig. 3. Mapping images of the B-free annealed sheet steel surface.

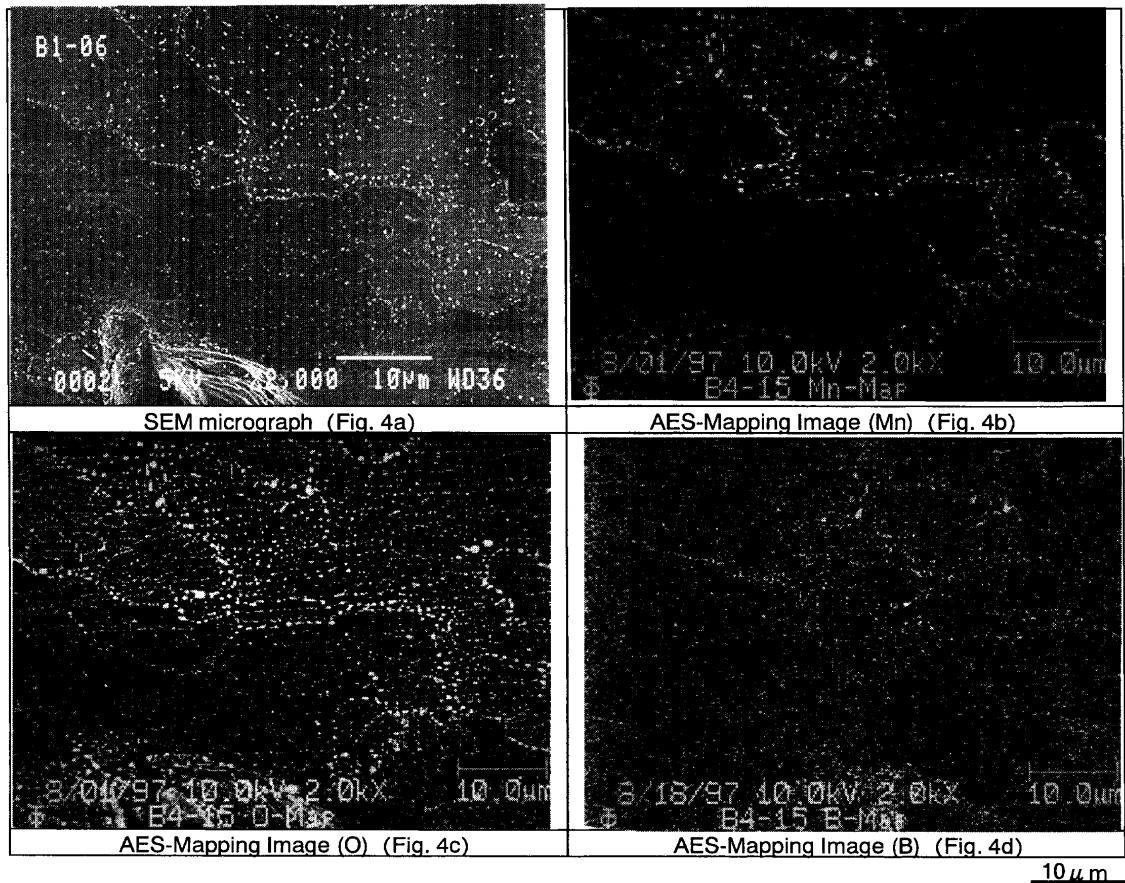


Fig. 4. Mapping images of the B-added (11 ppm) annealed sheet steel surface.

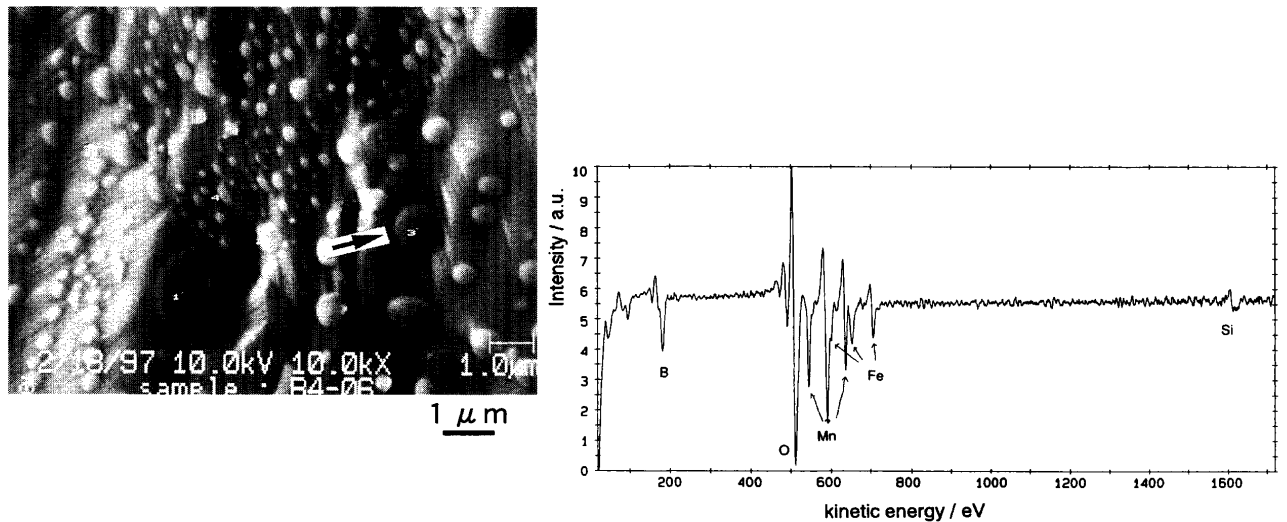


Fig. 5. FE-AES analysis of the surface oxide of the annealed sheet steel (B=11 ppm).

した結果を Fig. 6 に示す。表面濃化が認められないと考えられる未焼鈍状態と比較し、B は 700°C 以下の温度領域で既に表面濃化し、Mn は 700°C 以上の温度で顕著に表面濃化量が増加した。その結果、600~800°C までの範囲では Mn 表面濃化量の増加割合は B 表面濃化量の増加割合を上回り、B/Mn 比は均熱温度の上昇に伴い漸減した。800°C 以上では B, Mn とも表面濃化し、B/Mn 比の変化は少なかった。以上のことから、焼鈍工程の初期過程においては

B の表面濃化が先行し、その後、Mn が表面濃化することが分かった。

3・2 B 添加量が Mn 表面濃化量と表面析出物形態に及ぼす影響

B 添加量が異なる鋼板を 850°C、20 s の加熱条件で焼鈍し、それぞれの焼鈍板の Mn 表面濃化量を測定することで、鋼中 B 添加量が Mn 表面濃化量に及ぼす影響を調査した。結果を Fig. 7 に示す。B 添加量が 0~35 ppm の範囲では、

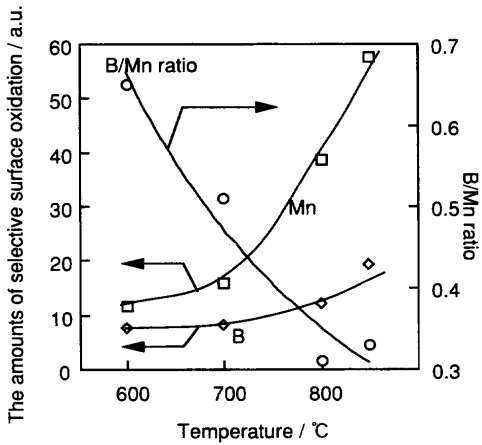


Fig. 6. Selective surface oxidation behavior of B, Mn and the change of B/Mn ratio of 1ppm B-added steel, at initial stage in the annealing process.

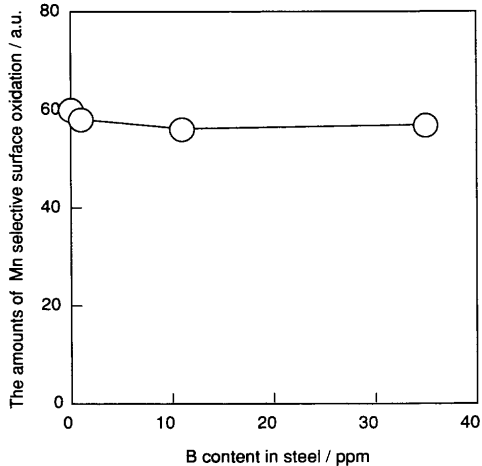


Fig. 7. Influence of B in steel on the amounts of Mn selective surface oxidation.

B 量が供試鋼の Mn 表面濃化量に及ぼす影響は認められなかった。B 添加量が 1, 35 ppm の鋼板を 850°C, 20 s の標準条件で焼鈍した試料表面の電子顕微鏡観察結果を Fig. 8(a), 8(b) に示す。Fig. 8(a) に示すように、B 添加量が 1 ppm の場合には、焼鈍板表面にほぼ 0.3 μm 以下の不定形塊状形態の析出物が認められた。Mn 表面濃化量は 58 (任意単位) B/Mn 比は 0.2 であった。Fig. 8(b) に示すように、B 添加量が 35 ppm の場合には主として 1 μm 前後の柱状形態の析出物が認められ、Mn 表面濃化量は 57 (任意単位)、B/Mn 比は 2.6 であった。この供試鋼について、焼鈍の途中過程における表面析出物の形態変化を調査するため、700°C, 800°C で 1 s 均熱保持した試料表面を観察した結果を Fig. 8(c), 8(d) に示す。700°C 均熱した試料では、約 0.1~0.2 μm 以下の微細な球状の析出物が認められた (Fig. 8(c))。一方、800°C 均熱した試料では、球状形態と柱状形態の析出物の両方が認められた (Fig. 8(d))。

同様な手法で焼鈍温度を 700~900°C まで変化させた場合の焼鈍板表面析出物の形態を、B/Mn 比と焼鈍温度で整

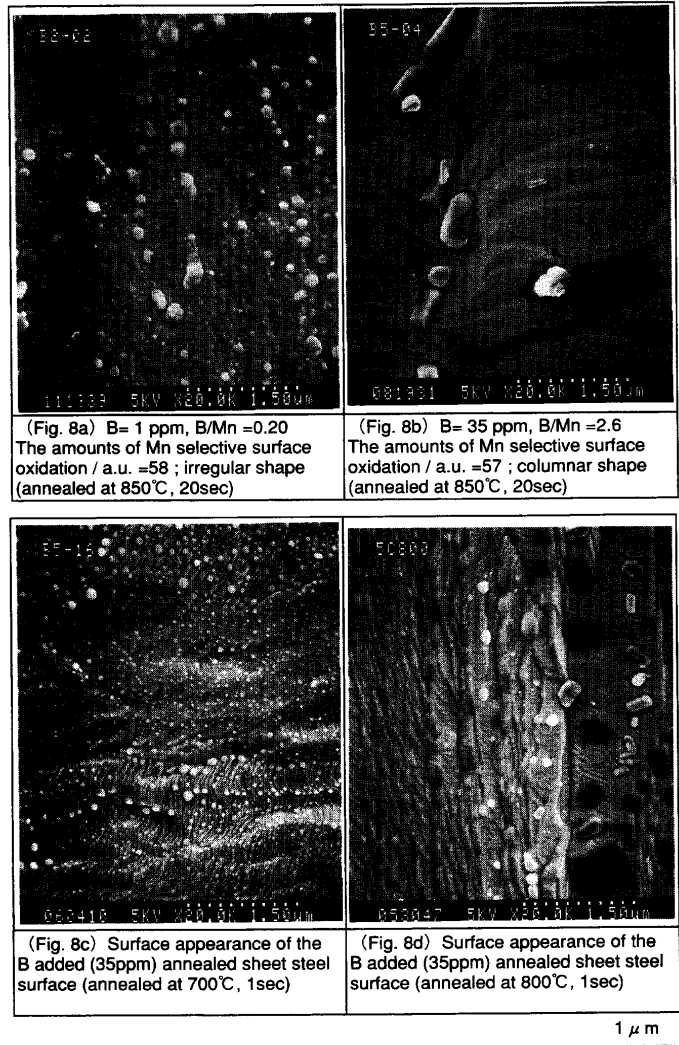


Fig. 8. SEM photographs of the surface appearance of the 35 ppm B-added annealed sheet steel.

理した結果を Fig. 9 に示す。ここで、球状化形態をとる領域ととらない領域との境界を実線で示し、焼鈍温度、B/Mn 比と析出物形態との関係を明確化した。焼鈍温度が高い 900°C では、B/Mn 比が 0.3~2.9 の範囲でいずれも球状化形態をとり、850°C 以下では析出物形態は B/Mn 比に依存して変化した。また、球状化形態をとる領域の下限温度は B/Mn 比の増加に伴い変化した。

4. 考察

4.1 Mn 表面濃化物の球状化に及ぼす鋼中 B の影響

未焼鈍板の表面は冷間圧延されているためほぼ平滑であり、析出物は認められなかったが、B 添加量によらずいずれの焼鈍板表面にも、未焼鈍状態では見られなかった析出物が認められた (Fig. 1, 8(a), 8(b))。焼鈍板表面の GDS 測定では、B 無添加鋼では易酸化元素である Mn の、B 添加鋼では Mn と、Mn と同様易酸化元素である B の濃化ピークが認められた (Fig. 2)。B 添加鋼表面の析出物の FE-AES 分

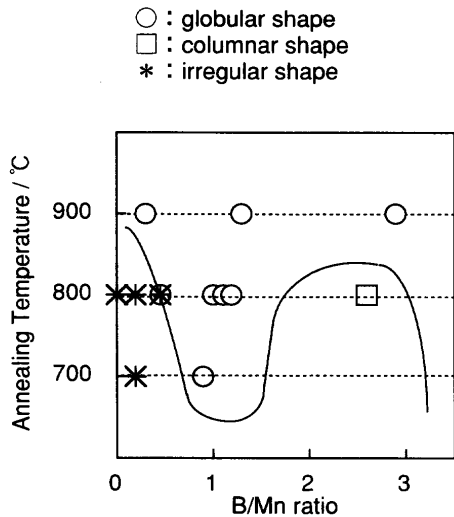


Fig. 9. Relationship between B/Mn ratio, annealing temperature and the morphology of B-Mn compound oxide of the annealed sheet steel surface.

析結果 (Fig. 5) から, B, Mn, O, Fe が主として検出された。試料は還元性雰囲気中で均熱処理したため, 熱力学的に Fe は酸化されえないことと, 加速電圧が 10kV と比較的高目であったことから, 検出された Fe ピークは地鉄に由来するものと考えられる。従って, B, Mn, O 主体のこれらの析出物が, 易酸化元素である B, Mn が再結晶焼鈍時に選択酸化されることで, 鋼板の最表面に析出した外部酸化物 (以後, 表面濃化物と記述) に相当すると考えられる。

焼鈍温度条件が 850°C の場合, Fig. 1 に示すように, 主として Mn のみが表面濃化した B 無添加の鋼板の表面濃化物は不定形の塊状であり, 主として B と Mn が表面濃化した B 添加鋼 (B=11 ppm) の表面濃化物は球状形態であった。B₂O₃ は多くの他元素の酸化物と複合酸化物を形成すると非晶質化していわゆるガラス状態をとり, 相手の酸化物の融点を低下させる傾向が見られることが知られている¹²⁾。B-Mn 複合酸化物の相図を Fig.10 に示す¹³⁾。MnO の融点 1650°C は B₂O₃ の融点 577°C より高いが, B₂O₃ と複合酸化物化することにより, 複合酸化物の融点は MnO の融点 1650°C より低下する。また融解状態の物質が支持基盤との濡れ性が悪い場合には, 表面張力の寄与により融解した物質は球状化すると考えられる。

Fig.10 の相図から考えると, B 添加鋼の表面濃化物は, B, Mn からなる (B, Mn)_xO_y のような複合酸化物になっているものと考えられる。本実験で観察された表面濃化物の B, Mn 含有の絶対比率はよく分からないため, 複合酸化物の正確な組成は不明であるが, B₂O₃ 含有率が 40~60 mol%, および 75 mol% より高い範囲では B-Mn 複合酸化物の融点は 850°C 以下であるため, この組成に該当する B 添加鋼の表面濃化物は 850°C 焼鈍中に融解していると考えられる。一方, B 無添加鋼の表面濃化物の主組成と考えられる MnO の融点は 1650°C と極めて高いため, 焼鈍過程で融解

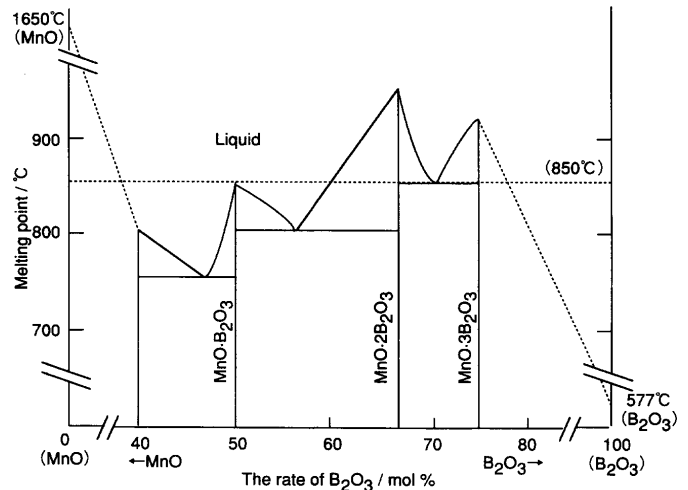


Fig. 10. Phase diagram of B₂O₃-MnO.¹³⁾

Table 2. Diffusion coefficient of B and Mn at 850°C.

	D(850°C)/m ² s ⁻¹	Reference
Mn	2.1×10 ⁻¹⁵	15
	3.7×10 ⁻¹⁷	16
B	4.6×10 ⁻¹¹ (*)	17

*Calculated by the frequency factor and the activation energy determined in the range of 20-550°C.

することはありえない。

以上のことから, Fig. 1(b) に示すように, B を 11 ppm 含む鋼板を 850°C で焼鈍した試料の表面濃化物が球状化したのは, 表面濃化物における B₂O₃ 含有率がおそらく 40~60 mol%, もしくは 75 mol% より高い範囲であったため焼鈍中に融解し, その状態のまま凝固したためと推測される。同様に Fig. 1(a) に示すように B 無添加鋼の表面濃化物は融解しないため, 球状化することなく不定形の塊状形態をとったものと考えられる。

4.2 Mnの析出サイトに及ぼすBの影響

Fig. 3 に示すように, B 無添加鋼の焼鈍板表面では Mn は結晶粒界に優先的に析出し表面濃化した。これは, Mn は再結晶後において主として表面濃化するため, 相対的に拡散しやすい粒界を経て濃化したためと考えられる¹⁴⁾。一方, Fig. 4 に示すように B 添加鋼の焼鈍板表面では Mn の結晶粒界への濃化傾向は弱く, 粒界, 粒面を問わずほぼ全面に濃化した。このことを, 表面濃化物の構成元素である B と Mn の拡散挙動, および B-Mn 複合酸化物の融点と焼鈍温度の関係から考察する。

Table 2 に 850°C における Mn の αFe 中の拡散係数を示した^{15,16)}。B については, 該当する温度域のデータが見当たらないため 20~550°C における振動数項と活性化エネルギーの値を基に算出し, 参考値として比較した¹⁷⁾。Mn の拡散係数は測定者によって相違があるものの, B の方が Mn より拡散しやすいことが示唆される。Fig. 6 に示したように, 700°C 以下の焼鈍工程の比較的初期過程では, 拡散しやすい B が Mn に優先して表面濃化したものと推定

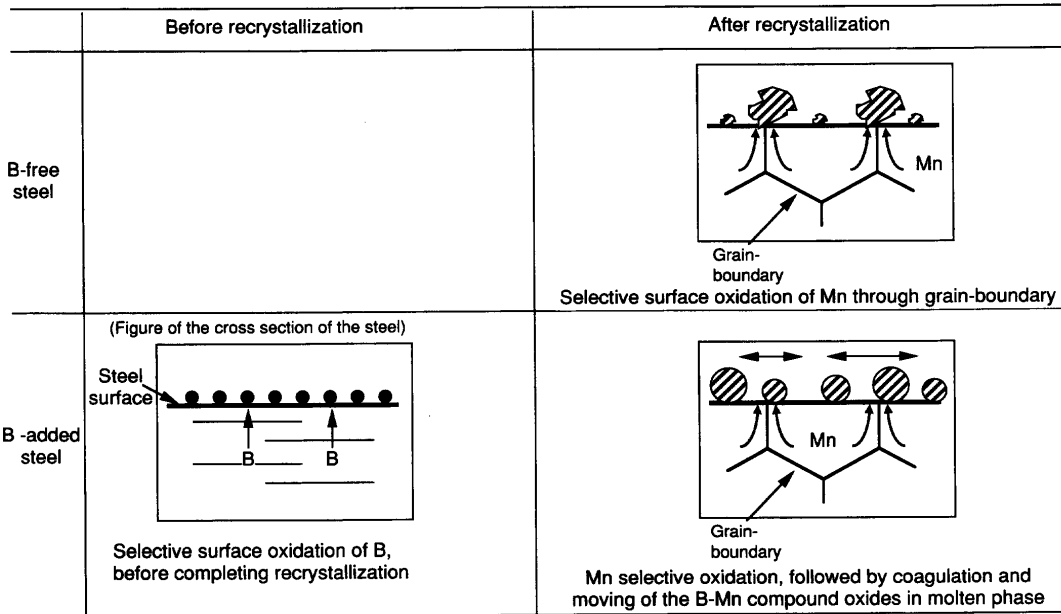


Fig. 11. Estimated mechanisms of Mn selective surface oxidation in both for B-free and B-added sheet steel.

される。低温域では冷延鋼板は再結晶が完了していない状態であるため、Bの拡散経路は再結晶後の粒界に依存しない。そのため焼鈍後にB表面濃化物は粒界、粒内を問わず地鉄表面のほぼ全面に分布したと考えられる。一方、同じくFig. 6から、Mnは主として再結晶過程以降に表面濃化すると考えられる。しかしながらBが先に表面濃化していることから、この時点で生成する表面濃化物はBの含有割合が相対的に高く、Fig.10の相図から考えられるように表面濃化物の融点は焼鈍温度より充分低いと考えられる。表面濃化物は焼鈍過程中に融解状態にあるため、焼鈍板表面で凝集、移動しながら成長すると推定される。その結果、焼鈍後の段階で比較すると、Fig. 4の様にB添加鋼では粒面にも多くのMn表面濃化物が分布したものと考えられる。以上のことをFig.11に模式的に示す。

高合金鋼などに見られる外部酸化現象は、一般に十分な酸化反応進行後の状態について議論されるケースが多いことから、鋼板表面全体に生成する比較的厚い外部酸化皮膜についての報告例が多い¹⁸⁾。本実験で得られた試料の表面濃化物が必ずしも鋼板表面全体を被覆していないのは、今回の実験条件が外部酸化の初期段階に相当するだけでなく、4.1項で述べたように、B添加鋼では表面濃化物が表面張力の作用により球状化し、酸化物による鋼板表面全体の被覆を妨げていることが寄与しているためと推定される。

4.3 表面濃化物形態に及ぼすB/Mn比の影響

本実験では850°Cの焼鈍温度条件において、焼鈍板の表面濃化物形態がB添加量によって異なり、B/Mn比が0~0.2では不定形の塊状(Fig. 1(a), 8(a)), B/Mn比が1.2では球状(Fig. 1(b)), B/Mn比が2.6では柱状形態(Fig. 8(b))であった。

B添加量が35ppmの鋼板の焼鈍初期過程に着目すると、700°C 1sの均熱条件では表面濃化物は球状形態であったが(Fig. 8(c)), 800°C 1sの均熱条件では球状形態と柱状形態とが共存していた(Fig. 8(d))。これらの観察結果から、焼鈍過程において球状形態物は温度の上昇に伴い、柱状形態物に変換しているように見える。この現象はFig.10の相図を基に以下のように解釈できる。

前述のように、表面濃化物が B_2O_3 主体であると考えられる焼鈍時の初期過程では、融点が850°Cより低いために表面濃化物は焼鈍中に融解していると考えられる。その後この低融点の表面濃化物が凝集・成長・粗大化する過程において、Mnが追って表面濃化することでB/Mn比が低下し表面濃化物の融点が上昇したと考えられる。B添加量35ppmの焼鈍板表面濃化物(B/Mn比=2.6;柱状形態)が、焼鈍過程で一度融解状態を経て球状化したにもかかわらず、最終的に球状形態をとらなかったのは、B/Mn比が低下して表面濃化物融点が増加し、表面濃化物が柱状に結晶化した段階で焼鈍工程が終了したためと推定される。一方、B添加量が1ppmの鋼板における焼鈍板表面濃化物は、B無添加鋼と同様、不定形塊状であった(Fig. 8(a))。これは表面濃化物のB/Mn比が低く、複合酸化物の融点が焼鈍温度より上昇したためと推定される。

Fig. 8(d)から同一焼鈍板表面上に形態の異なる表面濃化物が存在することが確認され、粒面によって表面濃化物形態が異なるように見えることから、下地の結晶方位が結果的に表面濃化物形態に影響している可能性がある。このことから、結晶方位によってB, Mnそれぞれの表面濃化挙動が異なることが示唆されるが、地鉄の結晶方位や個々の表面濃化物組成は確認できていないため、詳細な機構については不明である。

以上のように、表面濃化物形態の相違をB-Mn複合酸化物の融点変化の観点から考察した。これはFig. 9に示すように球状酸化物形態をとる温度範囲がFig. 10のB-Mn複合酸化物相図における融点変化挙動と類似していることから支持されると考えられる。したがって、B-Mn複合酸化物を主体とする表面濃化物形態は、表面濃化物中のB-Mn含有比率、融点、および焼鈍温度により支配されると考えられる。

5. まとめ

0.4 mass% Mn含有Nb系極低炭素鋼板の焼鈍板表面濃化物の形態に及ぼす鋼中Bの影響について調査した結果、以下の知見を得た。

(1) Bが11 ppm添加された鋼板の表面濃化物は球状化した。これは、焼鈍中にB-Mn複合酸化物主体の表面濃化物が鋼板表面で融解して表面張力により球状化し、そのまま凝固したためと考えられる。

(2) B無添加鋼ではMn酸化物主体の表面濃化物が鋼板表面上の結晶粒界に偏析した。これはMnが主として再結晶後に粒界を経由して優先的に表面に拡散するためと考えられる。

(3) B添加鋼では、B-Mn複合酸化物主体の表面濃化物が粒界、粒内を問わず鋼板表面に分布した。これは焼鈍過程で再結晶完了前に拡散しやすいBが先行して表面濃化し、その後、Mnが表面濃化して形成されたB, Mn複合酸化物主体の表面濃化物が、鋼板表面で融解して凝集・移動

したためと考えられる。

(4) B-Mn複合酸化物を主体とする焼鈍板表面濃化物形態の変化は、表面濃化物中のB-Mn含有比率、複合酸化物の融点、および焼鈍温度により支配されると考えられる。

文 献

- 1) C.Kato, T.Sekine, S.Umino, T.Yamashita, K.Mochizuki and M.Masuda: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1511.
- 2) I.Olefjord, W.Leijon and U.Jelvestam: *Appl. Surf. Sci.*, **6** (1980), 241.
- 3) M.Nagase, S.Fujii and T.Taira: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1510.
- 4) N.Usuki and M.Hori: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 647.
- 5) M.Hori, T.Nakamori and N.Usuki: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 648.
- 6) M.Isobe, K.Kyono and N.Totsuka: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 649.
- 7) N.Fujibayashi, Y.Tobiyama and K.Kyono: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 609.
- 8) M.Sakurai, M.Morita, J.Inagaki and M.Yamashita: *CAMP-ISIJ*, **10** (1996), 513.
- 9) A.Nishimoto, J.Inagaki and K.Nakaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1404.
- 10) S.Gomi, T.Fujimura, J.Shimomura, C.Kato, K.Mochizuki and M.Katayama: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 514.
- 11) M.Hori, S.Wakano, T.Nakamori and M.Arai: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1291.
- 12) ガラスハンドブック, 作花濟夫, 境野照夫, 高橋克明編, 朝倉書店, 東京, (1985), 287.
- 13) C.Mazzetti and F.de Carli: *Gazz. Chim. Ital.*, **56** (1926), 27.
- 14) 第3版鉄鋼便覧 VI, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1982), 392.
- 15) K.Nohara and K.Hirano: Proc. Int. Conf. on Science and Technology of Iron and Steel, Part 2, ISIJ, Tokyo, (1971), 1267.
- 16) V.Irmer: *J. Phys. Chem. Solids*, **33** (1972), 2141.
- 17) S.A.Golovin: *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, (1968), 119.
- 18) N.Birks and G.H.Meier 著, 西田恵三, 成田敏夫訳: 金属の高温酸化入門, 丸善, 東京, (1988), 95.