

1 mass% Si含有低炭素鋼の再結晶焼鈍時の表面濃化挙動に及ぼす鋼中Mn添加量影響

鈴木 善継*・杉本 芳春*・藤田 栄*

Effect of Mn Content in Steels on the Selective Surface Oxidation Behavior of 1 mass% Si Bearing Low C Steels in Recrystallization Annealing

Yoshitsugu SUZUKI, Yoshiharu SUGIMOTO and Sakae FUJITA

Synopsis : Effect of Mn content and dew point of recrystallization annealing atmosphere were investigated, on the selective surface oxidation and the internal oxidation behavior of 1 mass% Si bearing steels at 800°C, by glow discharged spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, secondary electron microscopy, transmission electron microscopy, auger electron spectroscopy, and IR absorption spectroscopy. For the steel of which Mn content was 1 mass% or less, the amount of the selective surface oxides of Si and Mn on the surface after annealing, were increased with the increase in the Mn content in steels, due to suppression of protective SiO₂ formation. For the steel of which Mn content was more than 1 mass%, both the selective surface oxidation and the internal oxidation behavior were remarkably affected by dew point of recrystallization annealing atmosphere. In case the dew point was -40°C, the amount of Si selective surface oxidation was almost constant and the internal oxidation was not occurred regardless of Mn content in steel. While in case the dew point was -30°C, the amount of Si selective surface oxidation was decreased and the amount of internal oxidation was increased with the increase in the Mn content in the steel. Those differences were explained by lowering thermodynamical oxidation potential of Si, Mn bearing steels with increase in the Mn content. At higher dew point, non-protective Si, Mn-oxides were formed at lower dew point of annealing atmosphere, which accelerated internal oxidation of Si, Mn bearing steels.

Key words: Si; Mn; selective surface oxidation; internal oxidation.

1. 緒言

冷延鋼板の連続焼鈍炉における再結晶焼鈍は、圧延組織の回復のみならず表面の酸化皮膜を還元して表面を活性化するため、通常数%のH₂を含むN₂中、露点0°C以下、800°C前後の雰囲気中で条件で実施されることが多い¹⁾。これは、熱力学的にはFeにとっては還元性の雰囲気であるが、Si, Mn等の易酸化性元素にとっては酸化性である²⁾。このような雰囲気で易酸化性元素を含む鋼板を加熱すると、低酸素ポテンシャルでは易酸化性元素は外部酸化するが、酸素ポテンシャルの上昇に伴い外部酸化から内部酸化へ移行することが知られている³⁻⁵⁾。そのため、雰囲気中の露点は鋼板表面近傍の易酸化性元素の酸化状態に大きく影響する⁶⁻¹¹⁾。

自動車車体の軽量化のために需要が急増している高強度鋼板は^{12,13)}、機械的特性の改善のため、SiやMn等の添加が広く行われている^{14,15)}。Si, Mn添加鋼において、再結晶焼鈍時に、雰囲気中に微量含まれるH₂Oから鋼板表面で乖離した酸素によってSi, Mnが選択表面酸化し、焼鈍板表面にSi, Mn表面濃化物が生成することが知られている¹⁶⁾。一

方、自動車用鋼板は化成処理や溶融亜鉛めっき処理等の表面処理が一般的に行われ、これら表面濃化物が化成処理性^{17,18)}、めっき性¹⁹⁻²¹⁾等に影響することが知られている。そのためSi, Mn表面濃化物の形成挙動を理解することは重要である。

Si添加鋼におけるMn添加量が増えると、表面状態が大きく変化することが報告されている。森戸らは3 mass% Si添加鋼のH₂O-H₂雰囲気中での加熱実験において、0.1 mass%の微量のMn添加が酸化促進に大きく影響することを報告している²²⁾。堀らは0.7 mass% Si添加鋼の溶融亜鉛めっき性がMn添加量が多く、露点が高い条件で改善されることを報告している²³⁾。一方、長瀬らは0.5 mass% Si添加鋼に対してMnを添加するとMn濃化量は殆ど変化しないがSi濃化量は漸増することを報告している²⁴⁾。また山下らは0.5 mass% Si添加鋼をベースにMn添加量を変化させた場合の表面濃化物組成を詳細に報告している²⁵⁾。以上のように鋼中成分であるSi, Mn添加量比が表面状態に大きく影響することが報告されている。しかしながら、Si添加量1 mass%前後の冷延鋼板について、Si, Mn添加量の比と露点が増えた場合に外部酸化と内部酸化の関係から表面状

態がどのように影響を受けるかについて系統的に報告された例は殆ど無い。

本論文では自動車用高強度鋼板の表面状態支配要因を明確化することを目的とし、1 mass% Si添加鋼をベースにMn添加量を0.01~3.01 mass%まで変化させた鋼板を用いて、露点を変化させた場合の外部酸化及び内部酸化挙動を調査したので報告する。

2. 実験方法

供試鋼の化学成分をTable 1に示す。厚さ2.0 mmの熱延鋼板を80°C、5 mass% HCl水溶液に浸漬して黒皮スケールを除去した後、冷間圧延を行い、厚さ1.0 mmの冷延鋼板を作製した。冷延鋼板は3.4 mass% NaOH水溶液中で790 A m⁻²、15秒間電解脱脂し、80°C、5 mass% HCl水溶液中に6秒間浸漬して表面を清浄化し、めっき用原板とした。この原板を3 vol% H₂-97 vol% N₂、露点(dp)を-30°C及び-40°Cになるように雰囲気調整した赤外線加熱炉にて600°Cまで12°C s⁻¹、800°Cまで2°C s⁻¹で昇温し、60秒間保持することで再結晶焼鈍した。なお、露点の影響を詳細に調査する目的で-50°Cから0°Cまで変化させた実験も行った。

再結晶焼鈍板の表面濃化及び内部酸化層の深さ方向組成分析には、グロー放電発光分析法(GDS: GDLS5017型-島津製作所)で濃度プロファイル測定した。表面濃化量の定量化は、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のほぼ全域が含まれる初期の15秒までのSi, Mn積算値(任意単位; a.u.)として算出した。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15~30秒までの積算値を各元素のベース強度としてそれぞれ差し引いた。スパッタ深さを変更するため電流値、Arガス流量及びスパッタ時間を適宜変更した。表面濃化層の測定条件は、電流20 mA, Arガス流量8.3 mL s⁻¹とし、その際のスパッタリング速度はFe換算で約0.01 μm s⁻¹であった。また内部酸化層の測定条件は、電流30 mA, Arガス流量6.7 mL s⁻¹とし、スパッタリング速度はFe換算で約0.05 μm s⁻¹であった。また再結晶焼鈍時に生成する内部酸化量は以下のように求めた。まず焼鈍板表面に生成したSiO₂及びMn₂SiO₄等の選択表面酸化物を除去するため、Mn₂SiO₄だけでなくSiO₂を可溶性5 mass% HF水溶液中に焼鈍板を10秒間浸漬した後に水洗乾燥した²⁶⁾。酸洗で表面濃化層のみが除去され、内部酸化層が残存していることを確認するため、露点-20°Cで再結晶焼鈍した1 mass% Si-1.50 mass% Mn添加鋼について、5 mass% HF水溶液中での酸洗前後の鋼板表面をGDSで分析した結果をFig. 1に示す。後述するように、選択外部酸化で表面濃化したSi, Mnの濃化ピークが除去され、内部酸化で形成したSi,

Table 1. Chemical composition of the specimens (in mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
0.01mass%Mn	0.150	0.99	0.01	0.010	0.0010	0.029	0.0012	0.0007
0.10mass%Mn	0.150	1.02	0.10	0.010	<0.0007	0.032	0.0015	0.0021
0.51mass%Mn	0.151	1.02	0.51	0.011	<0.0007	0.035	0.0013	0.0020
1.00mass%Mn	0.152	1.00	1.00	0.009	0.0010	0.028	0.0012	0.0010
1.50mass%Mn	0.149	1.04	1.50	0.011	0.0009	0.030	0.0017	0.0015
2.03mass%Mn	0.140	0.97	2.03	0.011	<0.0007	0.031	0.0034	0.0023
2.55mass%Mn	0.154	0.97	2.55	0.011	0.0008	0.034	0.0017	0.0012
3.01mass%Mn	0.154	0.96	3.01	0.011	0.0007	0.034	0.0017	0.0014

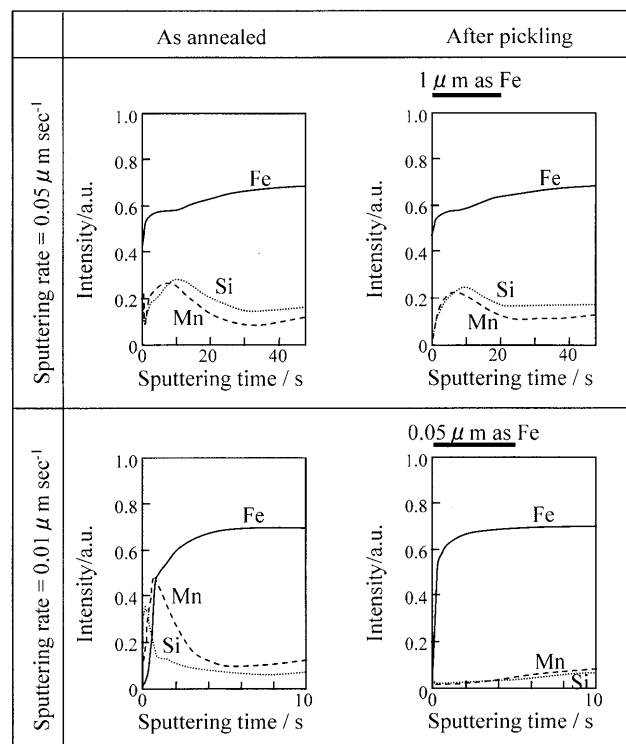


Fig. 1. GDS depth profiles of the 1mass%Si-1.50mass%Mn bearing steel surface, annealed at the dew point of -20°C, as annealed and after 5 mass% HF pickling. Sputtering rate is at about 0.05 μm s⁻¹ (upper) and 0.01 μm s⁻¹ (lower) as Fe.

Mn濃化ピークは地鉄中に残存していることが分かる。次に、この試料の化学組成を分析し、未焼鈍板に対する鋼中酸素量の増加量を化学分析値から求め、単位面積当たりの酸素増加量をもって内部酸化量として定量化した。

焼鈍板の断面は、試料を樹脂に埋め込み断面をダイヤモンドペースト塗布したバフで研磨し、ナイタールでエッチングして試料を作製し、走査型電子顕微鏡(SEM: 840F-JEOL)で観察した。焼鈍板表面は同じ走査型電子顕微鏡で観察し、表面濃化物組成は、電解放射型のオージェ電子分光装置(FE-AES model670: PHI社製)、反射型赤外線吸収スペクトル及びXPS(KRATOS AXIS-HS: 島津製作所)で同定した。なお赤外線吸収スペクトルの測定範囲は450~1400 cm⁻¹である。焼鈍板の内部酸化物の観察には試料断面の抽出レプリカを作成し、透過型電子顕微鏡(TEM: H700-HS: 日立製作所)観察を行った。ここで最

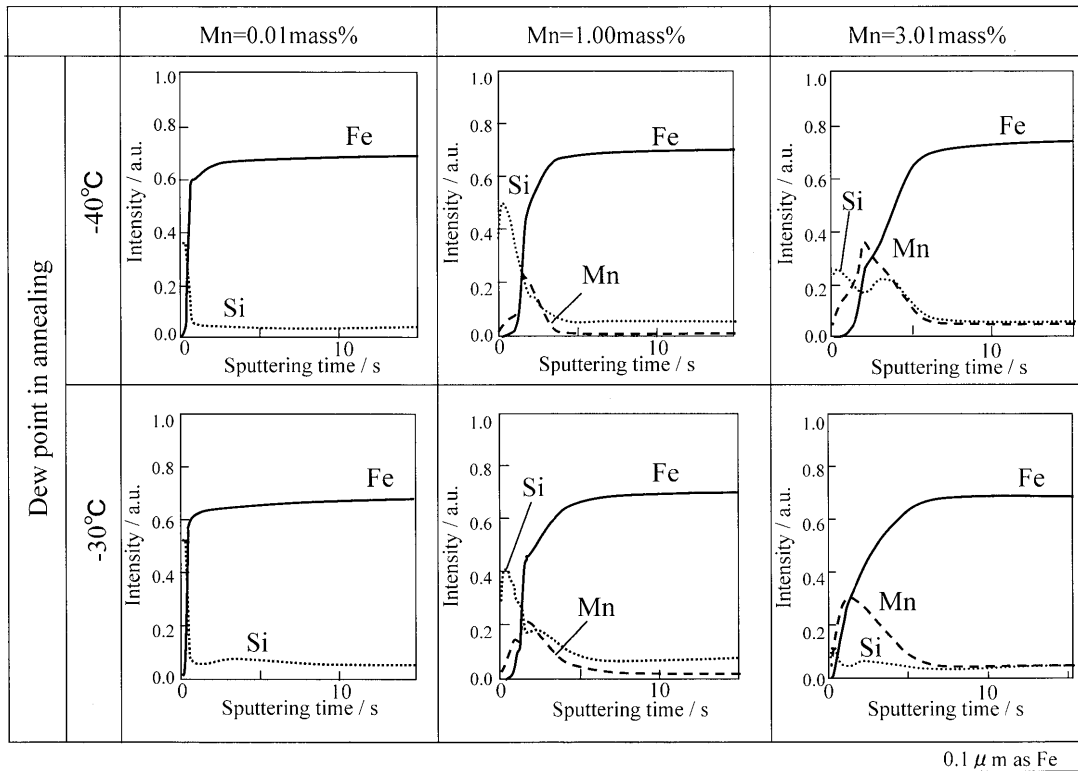


Fig. 2. GDS depth profiles of the 1mass%Si-(0.01~3.01mass%)Mn bearing steel surface, annealed at the dew point of -30 or -40°C . (Sputtering rate is at about $0.01 \mu\text{m s}^{-1}$ as Fe.)

表層の断面部の抽出レプリカは試料作製時に破損し易いため、試料を観察面を内側にして2枚重ねにして樹脂に埋め込み、断面を研磨した後、観察面が向き合った箇所からレプリカを作製した。抽出された内部酸化物の化学組成は、エネルギー分散型X線分光法(EDX)及び電子エネルギー損失分光法(EELS)で測定した。

3. 実験結果

3.1 鋼中 Mn 添加量が 1 mass% Si 添加鋼の表面濃化挙動に及ぼす影響

鋼中 Mn 量を変化させた試料をそれぞれ露点 -30°C 及び -40°C の雰囲気中で再結晶焼鈍し、焼鈍板の最表層を GDS で分析した結果を Fig. 2 に示す。0.01 mass% Mn 添加鋼では露点によらず厚さ $0.01 \mu\text{m}$ 以下の薄い Si の表面濃化ピークが認められた。1.00 mass% Mn 添加鋼では Si 及び Mn のブロードな濃化ピークが認められた。ピーク幅から推定される Si, Mn の濃化領域の厚みは、Fe 換算値として約 $0.05 \mu\text{m}$ であり、0.01 mass% Mn 添加鋼よりブロードであった。3.01 mass% Mn 添加鋼では同じく Si 及び Mn のブロードな濃化ピークが認められたが、露点 -30°C では 1.00 mass% Mn 添加鋼と比較して Si の濃化ピーク強度が顕著に低下した。

露点が Si, Mn 表面濃化挙動に及ぼす影響を詳細に調査した結果を Fig. 3 に示す。露点 -40°C では Mn 添加量の増加

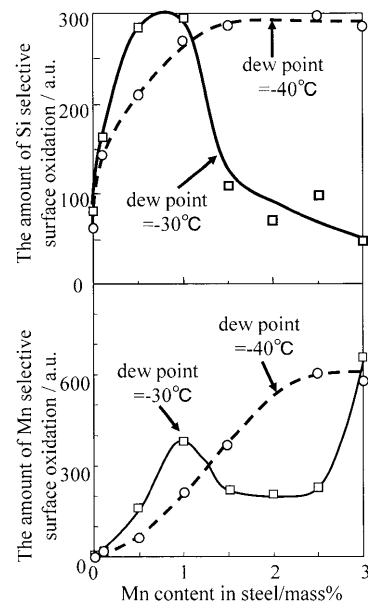


Fig. 3. Si and Mn selective surface oxidation behavior of the 1mass%Si-(0.01~3.01mass%)Mn bearing steel annealed at the dew point of -30 or -40°C .

とともに Si 表面濃化量が増加し、Mn 添加量が 1 mass% 越えではほぼ一定となった。Mn 含有量が 2.5 mass% までは、Mn 添加量の増加に伴い Mn 表面濃化量は増加した。一方、露点 -30°C では Mn 添加量の増加とともに Si 表面濃化量が増加し、Mn=1 mass% で極大値をとった後減少した。Mn 表面濃化量は Mn 添加量が 1 mass% までは増加、2.5 mass% ま

では漸減し、2.5 mass% 越えで再度増加した。

Mn 添加量と露点によって表面濃化挙動が異なったため、焼鈍板表面の反射型 IR 吸収スペクトルを測定することで表面濃化物組成を調査した。測定結果を Fig. 4 に示す。表面濃化物は露点によらず 0.01 mass% Mn 添加鋼では SiO₂、1.00 mass% Mn 添加鋼では Mn₂SiO₄ 及び SiO₂、3.01 mass% Mn 添加鋼からは Mn₂SiO₄ 主体であることが分かった²⁵⁾。また、焼鈍板表面の XPS スペクトルの測定結果を Fig. 5 に示す。O, Si, Mn についての測定結果から、3.01 mass% Mn 添加鋼では Mn-O, SiO₄²⁻、1.00 mass% Mn 添加鋼では Mn-O, SiO₂, SiO₄²⁻、0.01 mass% Mn 添加鋼では SiO₂ に帰属出来るスペクトルが得られ²⁷⁾、Fig. 4 の FT-IR の測定結果と合致した。

焼鈍板表面における表面濃化物の分布を調査するため、

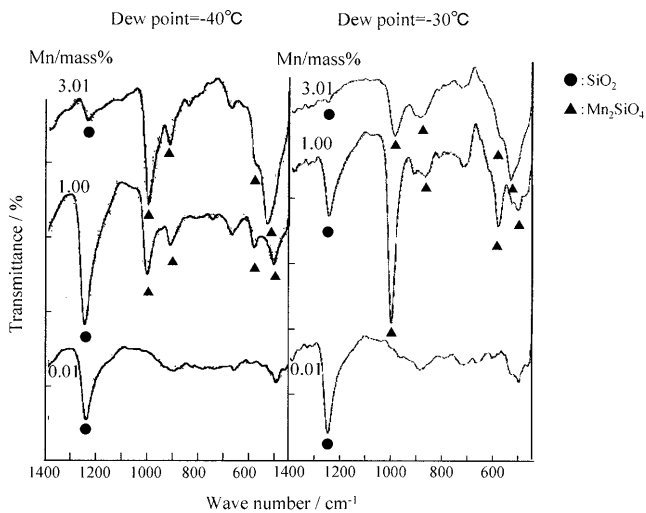


Fig. 4. IR reflection spectra of the annealed steel surface of the 1mass%Si-(0.01~3.01mass%)Mn bearing steel.

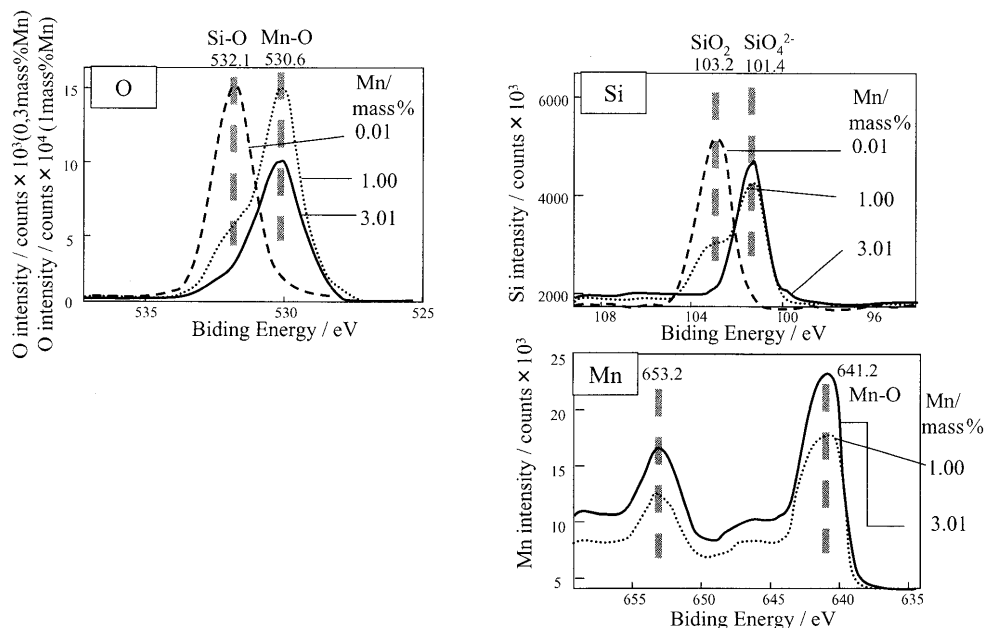


Fig. 5. XPS spectra of the annealed steel surface of the 1mass%Si-(0.01~3.01mass%)Mn bearing steel (dew point = -30°C).

焼鈍板表面の SEM 観察を行った。結果を Fig. 6 に示す。0.01 mass% Mn 添加鋼の表面は比較的平滑に見えた。1.00 mass% Mn 添加鋼では比較的平滑に見える結晶面(A)と、直径約 0.2~0.8 μm の粒状析出物が観察される面(B)が認められた。3.01 mass% Mn 添加鋼では直径 0.1 μm 未満の微細な粒状析出物が全面に析出していた。1.00 mass% Mn 添加鋼表面における析出物の分布が結晶面によって異なることから、析出物が認められた面と認められない面について、Fig. 2, 4, 5 の GDS, IR, XPS の測定結果で検出された Si, Mn, O について AES 分析を行った。結果を Fig. 7 に示す。Fig. 6 の SEM 観察で析出物が認められなかった面(A)では Si, O 強度が強くと Mn が殆ど検出されなかった。析出物が認められた面(B)では Si, Mn, O が検出されたが、面(B)における Si 強度は面(A)における Si 強度と比較し弱かった。

3・2 鋼中 Mn 添加量が 1 mass% Si 添加鋼の内部酸化挙動に及ぼす影響

鋼中 Mn 量と露点を変化させて作製した試料の内部酸化挙動を調査するため、GDS で焼鈍板表面から深さ方向への分析を実行し、地鉄内部における Si, Mn 濃度プロファイル測定した。結果を Fig. 8 に示す。0.01 mass% Mn 添加鋼では地鉄内部における Si, Mn の濃度変化は殆ど認められなかった。1.00 mass% Mn 添加鋼において、露点 -40°C では、Fig. 2 の Si, Mn 表面濃化に対応する Si, Mn の濃化ピークが最表層で認められた。露点 -30°C ではこの Si, Mn の濃化ピーク以外に、地鉄内部の約 0.5 μm までの領域に Si のブロードな濃化ピークが認められた。露点 -40°C で焼鈍した 3.01 mass% Mn 添加鋼では、同一露点で焼鈍した 1.00 mass% Mn 添加鋼より高い表層の Si, Mn の濃化ピークが認められた。露点 -30°C では 1 mass% Mn 添加鋼の場合と同様 0.5 μm までの領域に、1 mass% Mn 添加鋼より高い

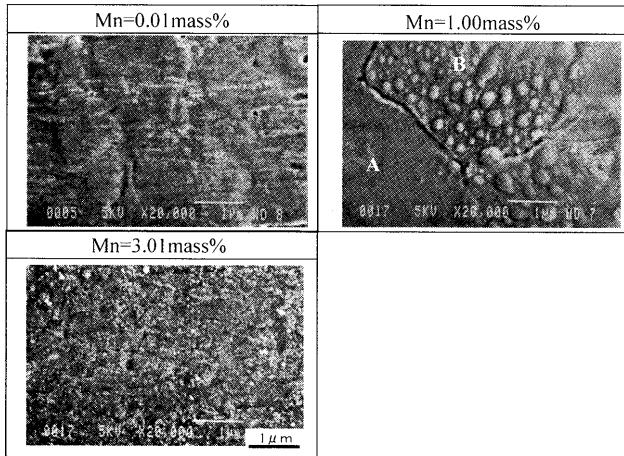


Fig. 6. SEM photographs of the annealed steel surface of the 1mass%Si-(0.01~3.01mass%)Mn bearing steel (dew point = -30°C).

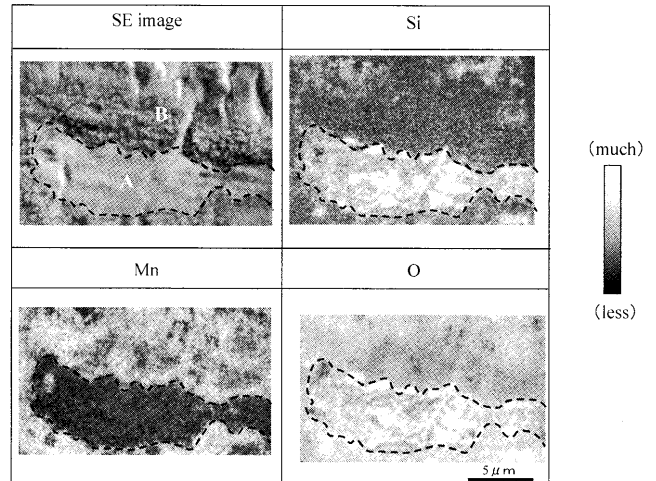


Fig. 7. AES mapping results of the annealed 1mass%Si-1.00mass%Mn bearing steel surface (dew point = -30°C).

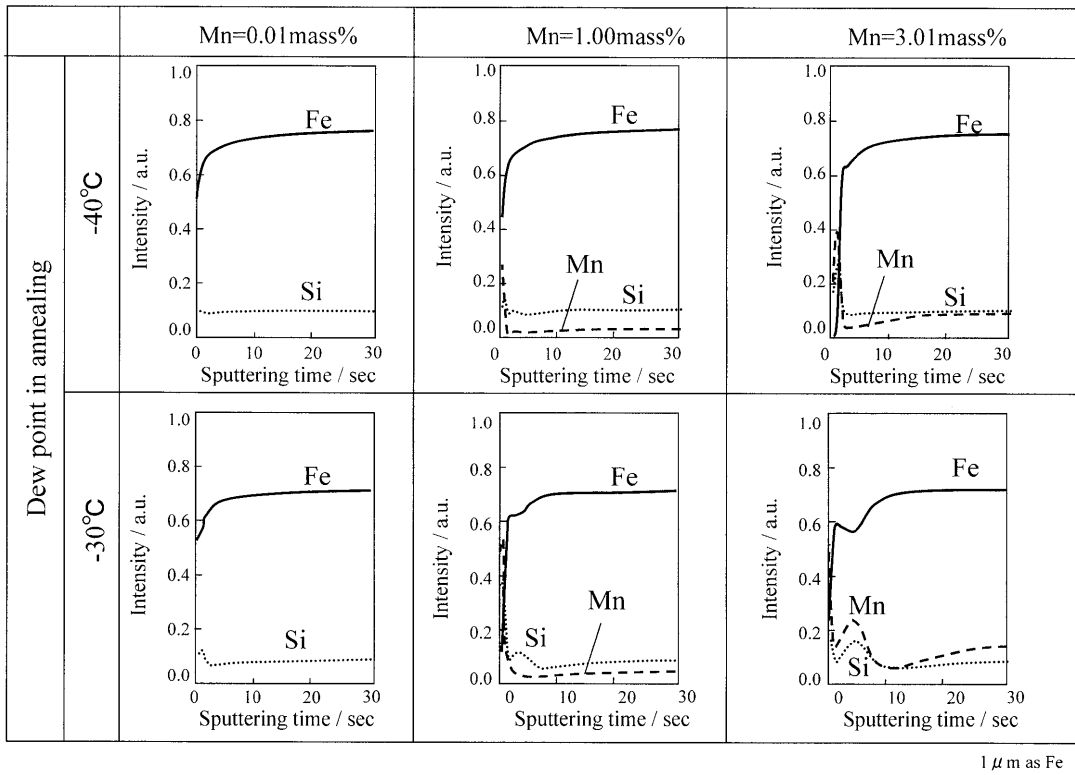


Fig. 8. GDS depth profiles of the 1mass%Si-(0.01~3.01mass%)Mn bearing steel surface, annealed at the dew point of -30 or -40°C . (Sputtering rate is at about $0.05 \mu\text{m s}^{-1}$ as Fe).

Si及びMnのブロードな濃化ピークが認められた。

露点 -30°C で焼鈍した試料において、GDS分析結果から地鉄内部における最表層の領域にSi, Mnの濃化層が認められたため、SEMによる直接断面観察を実施した。結果をFig. 9に示す。0.01 mass% Mn添加鋼では析出物が認められなかった。一方、1.00及び3.01 mass% Mn添加鋼において、GDSでSi, Mn濃化ピークが認められた表面から深さ $0.5 \mu\text{m}$ までの最表層の領域に着目すると、析出物の存在が認められた。しかしながら形態が明瞭に確認出来な

かったため、表層部の抽出レプリカを作製し、TEM観察及び組成分析を行った。結果をFig.10に示す。1.00 mass%, 3.01 mass% Mn添加鋼についてそれぞれ地鉄表層部から約 $1\sim 2 \mu\text{m}$ までの領域で析出物が抽出された。EDXによる組成分析からSi, Mnが検出され、EELS分析から全て酸素が検出されたため、これら析出物はSi, Mnを含む内部酸化物であると考えられる。

露点 -30°C 条件において、1.00及び3.01 mass% Mn添加鋼でSi, Mnが内部酸化していることが分かったため、Mn

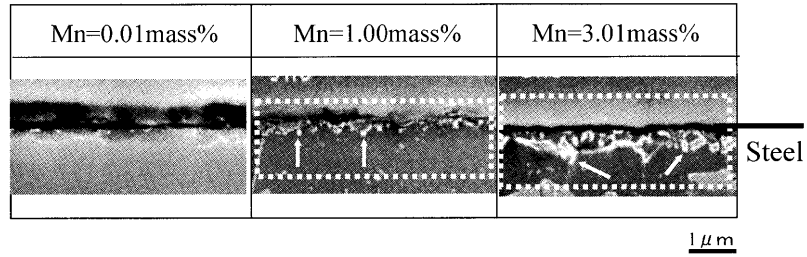


Fig. 9. Cross-sectional SEM photographs of the annealed 1mass%Si-(0.01~3.01mass%)Mn bearing steel surface (dew point=-30°C).

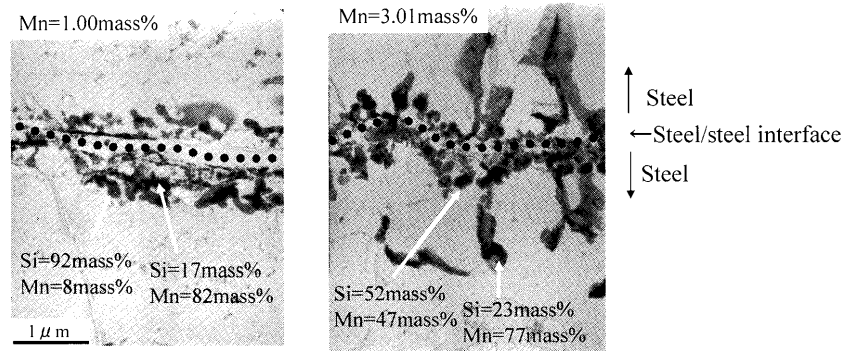


Fig. 10. TEM micrographs and EDX analytical results of the extracted replica of the annealed 1mass%Si-(1.00, 3.01mass%) Mn bearing steel (dew point=-30°C).

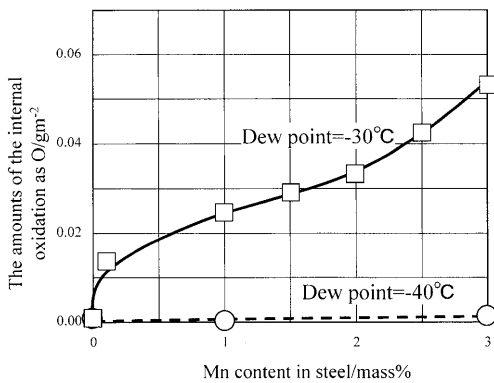


Fig. 11. Internal oxidation behavior of the 1mass%Si-(0.01~3.01mass%)Mn bearing steel annealed at the dew point of -30 or -40°C.

添加量を変化させた試料の内部酸化量を求めた。結果を Fig.11 に示す。露点 -40°C では殆ど内部酸化量は増加しないが、露点 -30°C では Mn 添加量の増加に伴い内部酸化量が増加した。

露点 が 表面濃化挙動及び内部酸化挙動に影響を及ぼすことが示唆されたため、Mn 添加量の異なる試料について種々露点を変化させ、Si, Mn 表面濃化量及び内部酸化量を調査した。結果を Fig.12 に示す。0.01 mass% Mn 添加鋼では露点 が Si 表面濃化量に及ぼす影響は明確に認められなかった。内部酸化は露点 -20°C 以上で僅かに増加した。1.00 mass% Mn 添加鋼は、露点上昇に伴い露点 が -35°C までは Si, Mn 表面濃化量が増加し、-35°C 越えて減少した。内部酸化量は -30°C 以上で増加した。3.01 mass% Mn 添加

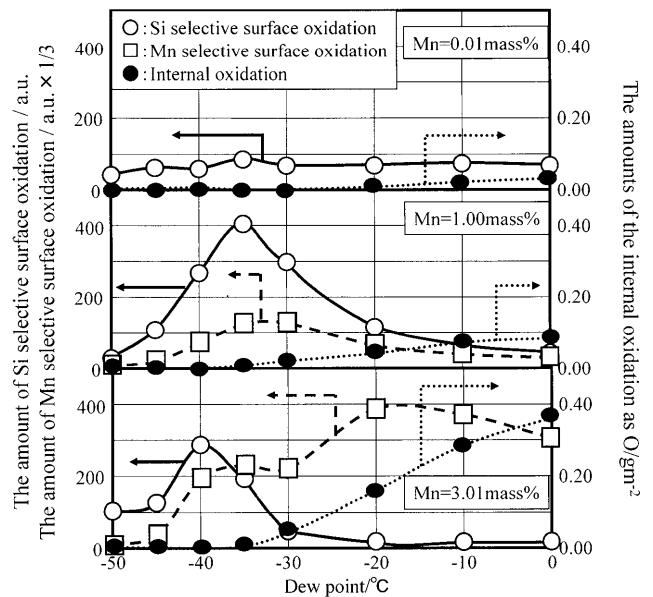


Fig. 12. Selective surface oxidation and internal oxidation behavior of the 1mass%Si-(0.01~3.01mass%)Mn bearing steel, annealed at the dew point of -50~0°C.

鋼は、同様に露点上昇に伴い露点 が -40°C までは Si, Mn 表面濃化量が増加し、-40°C 越えて減少した。Mn 濃化量は露点 -40°C から増加し -20°C で極大値を取った後、-10°C 以上で漸減した。内部酸化量は -30°C 以上で増加した。また Mn 添加量が多いほど露点に対する内部酸化量の増加が顕著だった。

4. 考察

4.1 鋼中 Mn 添加量が 1 mass% Si 添加鋼の表面濃化挙動に及ぼす影響（鋼中 Mn 添加量が 1 mass% 以下の場合）

Fig. 2, 3 から、0.01 mass% Mn 添加鋼では Si は殆ど表面濃化しないが、Mn 添加量を 1 mass% まで増加させると Si 表面濃化量が顕著に増加した。鋼中への Mn と Si 添加量の比が比較的低い鋼組成におけるこのような挙動について表面濃化生成物の性状の観点から考察する。

表面濃化反応、即ち選択酸化反応に消費される酸素は、鋼板表層に吸着した H_2O と H_2 の解離平衡反応によって供給される⁵⁾。Si, Mn 複合添加鋼の再結晶焼鈍時の表面濃化生成物種としては、 Mn_2SiO_4 と SiO_2 等が報告されている²⁵⁾。このうち、 SiO_2 は緻密で保護性であることが知られている^{28,29)}。

Fig. 4 に示すように、焼鈍板表面の分析結果から 0.01 mass% Mn 添加鋼では SiO_2 のみが検出され、1.00 mass% Mn 添加鋼では SiO_2 に加えて Mn_2SiO_4 が検出された。また、Fig. 7 のように、焼鈍板表面は局所的に Si と O 濃度が高い部分 (A) と、A と比較して相対的に Si, O 濃度が低く Mn 濃度が高い部分 (B) が混在していた。これらのことから考えると、Fig. 6 において、一部の結晶粒面で認められる粒状析出物は選択外部酸化で表面濃化した Mn_2SiO_4 であると考えられる。また SEM 観察で比較的平坦に見える結晶粒面上では同様に生成した SiO_2 が生成していると考えられる。そのため 1.00 mass% Mn 添加鋼では SiO_2 組成が高い部分と Mn_2SiO_4 の比率が高い場所が混在していることが分かる。

以上のことから考えると、鋼中 Si 添加量が変わらないにもかかわらず鋼中 Mn 添加量が少ない場合に Si 表面濃化が抑制されるのは、保護性皮膜である SiO_2 生成比率が増加し、 SiO_2 と鋼板素地界面の酸素ポテンシャルが低下して酸素内方拡散が抑制されることにより、選択酸化反応が阻害されたためと考えられる。

このように、結晶面によって酸化生成物が異なっていることが観察された。地鉄表面の結晶面方位については未調査であるが、3 mass% Si 鋼において結晶面方位が低酸素ポテンシャル時の酸化反応に影響することが報告されているため³⁰⁾、結晶面方位が酸化生成物種に影響していることを示している可能性がある。

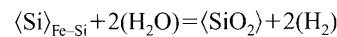
4.2 鋼中 Mn 添加量が 1 mass% Si 添加鋼の内部酸化及び表面濃化挙動に及ぼす影響（鋼中 Mn 添加量が 1 mass% 越えの場合）

森戸らは H_2O-H_2 中での 3 mass% Si 添加鋼の加熱実験において、鋼中に Mn を 0.1 mass% 添加することで酸化増量が増加することを報告しており、この原因として、 $(Fe, Mn)SiO_3$ 、 $(Fe, Mn)_2SiO_4$ が形成されることでより低い

酸素ポテンシャルで 3 mass% Si-0.1 mass% Mn 添加鋼が酸化されるためであると結論している²²⁾。

本論文では、Fig. 9, 10 より、露点 $-30^\circ C$ の場合に Mn 添加量増加に伴い Si, Mn 酸化物が地鉄表層部の内部に生成した。また、Fig. 11 より同様な条件において、鋼中酸素量が増加した。これらの結果から、Fig. 8 で露点 $-30^\circ C$ 、Mn 添加量 1.00 及び 3.01 mass% の場合に地鉄表層直下に認められる Si, Mn 濃化ピークは再結晶焼鈍時に於ける Si, Mn の内部酸化によるものと考えられる。一方、Fig. 3 に示すように、露点 $-40^\circ C$ では鋼中 Mn 量増加に伴う内部酸化量の増加や Si 表面濃化量の変化は認められなかったが、露点 $-30^\circ C$ では Mn 添加量増加に伴い Si 表面濃化量が顕著に減少した。このように Si 添加量が一定であっても、Mn 添加量及び露点によって、Si 表面濃化と内部酸化挙動が大きく異なった。この理由について、Si, Mn 量を変化させた鋼の鋼板表面に形成した表面選択酸化物の性状及び鋼板の熱力学的な平衡論に基づいて計算することで、鋼中 Mn/Si 比率が酸化挙動に及ぼす影響を検討した³¹⁾。

まず、優先的に酸化される Si の酸化反応を考える。Fe-Si 合金中の Si の酸化反応式は、



であり、その時の SiO_2 生成酸素ポテンシャルは

$$\log(P_{H_2O}/P_{H_2})_{Fe-Si}^{SiO_2} = -9871/T + 1.809 - 0.5 \log(a_{Si})$$

で表される³¹⁾。

ここで、

P_{H_2O} : H_2O の分圧

P_{H_2} : H_2 の分圧

$(P_{H_2O}/P_{H_2})_a^b$: 合金 a において b が生成する H_2O と H_2 の分圧比

a_X : 元素 X の活量

T : 絶対温度/K

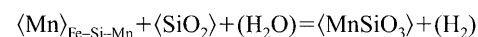
であり、Fe-Si 合金中の Si の活量係数 f_{Si}^{Fe-Si} と活量 a_{Si} との間には以下の関係式が成り立つ³¹⁾。

$$\log a_{Si} = \log(Si/mass\%) + \log f_{Si}^{Fe-Si}$$

$$f_{Si}^{Fe-Si} = -4540/T - 0.549$$

次に Fe-Si 合金に Mn が微量添加された場合を考える。Mn の酸化挙動を評価する指標として、優先的に酸化されて生成する SiO_2 と Mn との反応による $MnSiO_3$ の生成反応を選択することで、Mn 添加量による影響を検討した。

SiO_2 生成と同様に考えると、Fe-Si-Mn 合金中の Mn の酸化反応式は、



であり、その時の $MnSiO_3$ 生成酸素ポテンシャルは

$$\log(p_{H_2O}/p_{H_2})^{MnSiO_3}_{Fe-Si-Mn} = -8520/T + 1.596 - \log(a_{Mn})$$

で表される³¹⁾。ここで、本論文では a_{Mn} をMnの原子分率と等しいと仮定して計算した³¹⁾。

以上の関係式に基づいて、焼鈍温度800°CにおけるSiO₂及びMnSiO₃生成の酸素ポテンシャルを計算した結果をFig.13に示す。比較としてSiO₂が生成する露点も示す。鋼中Mn添加量増加に伴い、1mass% Si添加鋼におけるMnSiO₃が生成する酸素ポテンシャルが顕著に低下し、Mn

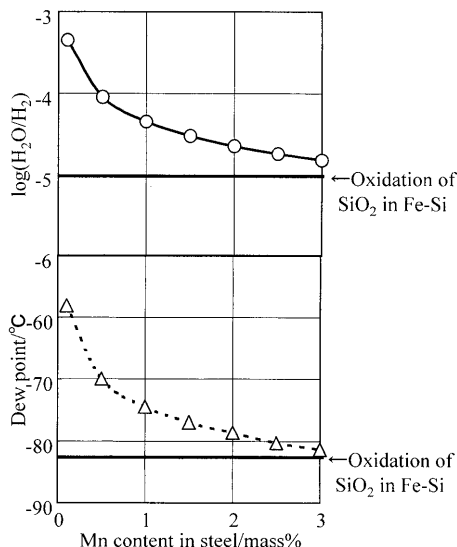


Fig. 13. Relationship among Mn content in steel, the oxidation potential and corresponding dew point of 1mass%Si-(0.01~3.01mass%)Mn bearing steel annealed at 800°C in the atmosphere of 3vol%H₂-N₂.

添加量が3mass%ではほぼSiと同等レベルにまで酸化しやすくなった³¹⁾。これは、MnはSiより酸化しにくい、Siと共存することで、より酸化ポテンシャルの低いMnSiO₃等の複合酸化物が形成されたためと考えられる。

このように、Si添加量が一定であっても、Mn添加量が増加すると極めて低い酸素ポテンシャルで鋼板が酸化してSi, Mn複合酸化物が生成するようになる。そのため、鋼板表面をこの酸化物が覆えば鋼素地と酸化物界面の酸素ポテンシャルはSiO₂と同程度にまで低下することが予想される。しかしながらFig. 6に示したように、Si, Mn複合酸化物はSiO₂と比べて粒状に成長しやすいため、酸素の内方拡散を抑制するバリヤ効果が小さい。さらに、Mn添加量が増加すると前述のように極めて低い酸素ポテンシャルで鋼板が酸化する。そのため、露点-30°Cでは、Si添加量が一定であっても、Mn添加量の増加に伴い内部酸化し易かったため、表面濃化が抑制されたと考えられる。このように鋼板表面に生成する表面濃化物の組成や形態の変化によって内部酸化挙動が変化すると考えられる。なお、露点-40°Cでは-30°Cと比較し相対的に酸素ポテンシャルが低いために、表面濃化物の性状によらず酸素の内方拡散が抑制され、Fig.11に示すように殆ど内部酸化しなかった。そのため、Mn添加量がSi表面濃化量に及ぼす影響が認められなかったものと考えられる。

Fig. 3に示すように、Mn表面濃化量は、露点-40°CではSiと同様、Mn添加量増加に伴い増加する挙動を示したが、露点-30°CではSiとは異なり、Mn添加量が3mass%でMn表面濃化量が増加に転じた。これは、Mn添加量が

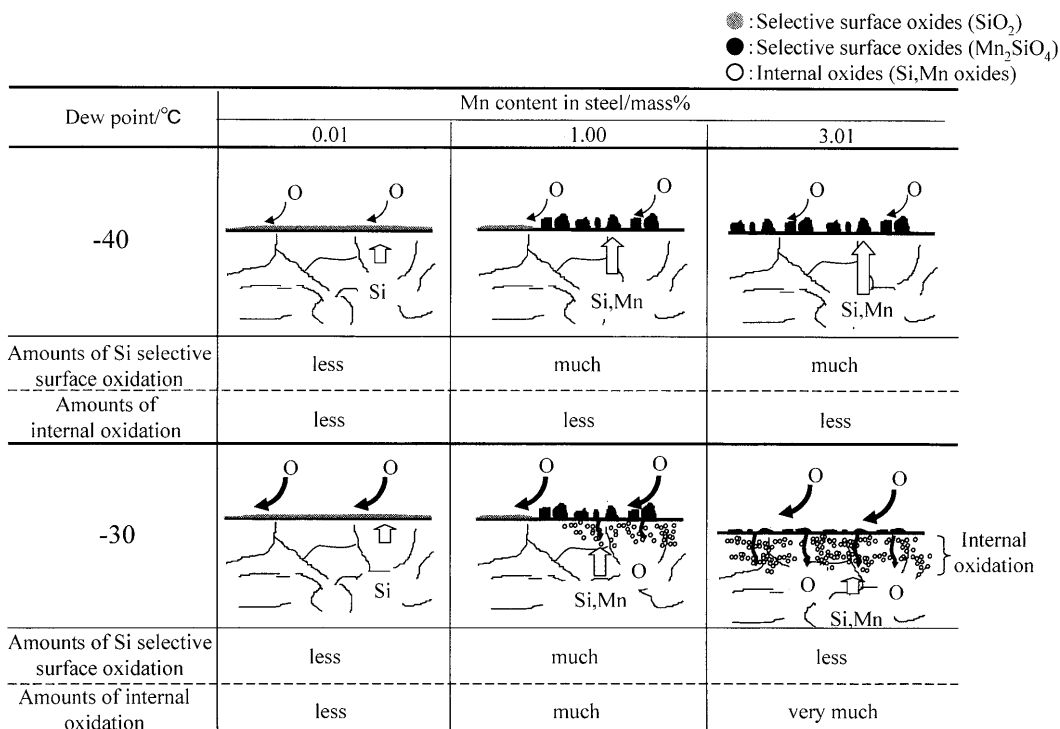


Fig. 14. Schematic illustration of the internal/external surface oxidation behavior of 1mass%Si-(0.01~3.01mass%)Mn bearing steel, annealed at the dew point of -30°C and -40°C.

多いため、内部酸化されずに鋼板表層に残存した固溶 Mn が表面濃化したと推定される。

以上の結果から、鋼中 Mn/Si 比率と加熱時の露点が、Si, Mn 添加鋼の表面濃化及び内部酸化挙動に及ぼす影響を Fig.14 に模式的に示す。

長瀬らが 0.5 mass% Si 添加鋼を用いて行った報告の中で、本論文と同じ 800°C における結果では、Mn 添加量増加に伴い Si 表面濃化量が漸増した。さらにこの報告中では Mn 表面濃化量は一定であるとしているが、実験データでは約 1 mass% 添加における Mn 表面濃化量が最も多い²⁴⁾。露点は報告されていないが本論文における露点 -40°C の結果と同様な傾向が見られるため、比較的低露点条件における本報告結果と同様な機構に基づく挙動であると推定される。

5. まとめ

1 mass% Si 添加鋼において、Mn 添加量と露点が変わった場合の表面濃化及び内部酸化挙動を調査した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 鋼中 Mn 添加量が 1 mass% までの場合、鋼中 Mn 添加量増加に伴い Si, Mn 表面濃化量が増加した。これは Mn 添加量増加に伴い、鋼板表面における表面濃化物が、保護性でかつ鋼板素地の酸素ポテンシャルを低下させる SiO₂ から粒状に成長し易くバリア効果が小さい Mn₂SiO₄ へと変化し、選択酸化反応が促進したためと考えられる。

(2) 鋼中 Mn 添加量が 1 mass% 越えの場合、露点 -30°C では Si 表面濃化量が減少し、内部酸化量が増加した。これは Mn 添加量の増加に伴い、より低い酸素ポテンシャルでバリア効果が小さい Si, Mn 複合酸化物が生成するようになるため内部酸化し易くなったためと考えられる。

(3) 同じく鋼中 Mn 添加量が 1 mass% 越え、露点 -30°C の条件の場合では、Mn 表面濃化量は鋼中 Mn 添加量が 2.5 mass% まで漸減した後、2.5 mass% 越えて Mn 表面濃化量が増加した。これは、Mn 添加量が多いため、内部酸化されずに鋼板表層に残存した固溶 Mn が表面濃化したためと推定される。

文 献

- 1) 例えば、第 3 版鉄鋼便覧 III (1)、日本鉄鋼協会編、(1980)、657、冷延鋼板マニュアル、日本鉄鋼協会編、(1996)、43。
- 2) 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、(1988)、18。
- 3) C.Wagner: *Z. Elektrochem.*, **63** (1959), 772.
- 4) R.A.Rapp: *Acta Metall.*, **9** (1961), 730.
- 5) T. Yamazaki: *Hyomen-gijutu*, **40** (1989), 894.
- 6) D.Huin, H.S-Raymond, D.Loison, F.Bertrand and M.-J.Cornu: *Galvatech'04*, (2004), 1135.
- 7) G.Angeli, H.Deihammer, J.Faderl, J.Angeli, I.Papst and M.Wolpers: 44th MW SP Conf. Proc., Vol. XL, (2002).
- 8) N.Morito and T.Ichida: *Scr. Metall.*, **10** (1976), 619.
- 9) S.Yamazaki: *Materia Jpn.*, **37** (1998), 179.
- 10) K.Yanaiharu, S.Suzuki and S.Yamazaki: *Oxid. Met.*, **57** (2002), 281.
- 11) I.Hertveldt, S.Claessens and B.C.De Cooman: *Mater. Sci. Technol.*, **17** (2001), 1508.
- 12) T.Shibata and H. Ohashi: *Jidosh-Gijyutsukai*, **55** (2001), No. 10, 4.
- 13) Y.Kuriyama, M.Takahashi and H.Ohashi: *Jidosh-Gijyutsukai*, **55** (2001), No. 4, 51.
- 14) 大和康二：溶融めっき鋼板の製造技術の進歩、西山記念技術講座、(1991)。
- 15) 鉄鋼便覧第 IV 版、日本鉄鋼協会編、第 6 巻 3 編 10・3・2+ 合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (追補)、(2002)。
- 16) I.Olefjord, W.Leijon and U.Jelvestam: *Appl. Surf. Sci.*, **6** (1980), 241.
- 17) S.Maeda, T.Asai, S.Arai and K.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2497.
- 18) M.Nomura, I.Hashimoto, Y.Omiya, S.Kamizuma and M.Yoshimura: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 1357.
- 19) C.Kato, T.Sekine, S.Umino, T.Yamashita, K.Mochizuki and M.Masuda: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1511.
- 20) A.Nishimoto, J.Inagaki and K.Nakaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **68**, (1982), 1404.
- 21) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumitani: *Tetsu-to-Hagané*, **68**, (1982), 665.
- 22) N.Morito and T.Ichida: *Corros. Sci.*, **17** (1977), 961.
- 23) M.Hori, T.Nakamori and N.Usuki: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 648.
- 24) M.Nagase, S.Fujii and T.Taira: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1510.
- 25) T.Yamashita, A.Yamamoto and C.Kato: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 388.
- 26) 化学便覧 基礎編 I 改訂 5 版、日本化学会編、丸善、(2004)、327。
- 27) Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, ed. by J.Chastain, J.F.Moulder and F.W.Stickle, Perkin-Elmer, (1992), Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, ed. by N.Ikeo, Y.Iijima, N.Nimura, M.Shigematsu, T.Tazawa, S.Matsumoto, K.Kojima and Y.Nagasawa, JEOL, (1991).
- 28) I.Svedung and N.G.Vannenberg: *Corros. Sci.*, **14** (1974), 391.
- 29) 金属材料の高温酸化と高温腐食、腐食防食協会編、丸善、(1982)、61。
- 30) E.D.Hondros and L.E.Stuart: *Philos. Mag.*, **17** (1968), 711.
- 31) 金属材料の高温酸化と高温腐食、腐食防食協会編、丸善、(1982)、139。