



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

Si, Mn 含有鋼板の低温焼鈍域における酸化・還元挙動

Oxidation/Reduction Behavior of Si, Mn Added Steel at Low Annealing Temperature

木庭正貴 JFEスチール(株)
スチール研究所
主任研究員

Masaki Koba

1 はじめに

今回、第82回俵論文賞を受賞させていただいた拙著「熱延鋼板におけるSi及びMn選択外部酸化がFe-Zn合金反応に及ぼす影響¹⁾」を紹介させていただく機会を得た。本論文は、筆者が弊社JFEスチール(株)に入社した年に実施した実験内容を基に執筆したものである。このような栄えある賞を頂くことができたのは、共著者をはじめとした社内関係者のご助力の賜物であり、改めて感謝申し上げたい。この記事では、本論文のきっかけや掲載までの経緯、そして論文内で議論しきれなかった検討内容について述べて、本論文の仔細について簡潔にまとめる。

2 論文の背景・目的

環境保全やエネルギー問題が大きく取り上げられている昨今、CO₂ガス削減を達成するため、自動車車体の軽量化を目的とした高張力鋼の適用が飛躍的に進んでいる²⁾。このうち、防錆性が重要な構造骨格部材には、合金化溶融亜鉛めっき鋼板または溶融亜鉛めっき鋼板が広く採用されている。

現在使用されている車体構造用鋼板は、主に足回り部材などに用いられる熱延鋼板と、外板・内板として幅広く使用されている冷延鋼板に大別できる。特に、重要保安部材として高強度化が進んでいなかった足回り部材でも、自動車の車体軽量化のニーズから、急速に高強度化・薄肉化が進められてきている³⁾。そのため、至近の熱延鋼板の材料設計でも、Si, Mnに代表される固溶強化元素を添加することが広く検討されている⁴⁾。

一方で、易酸化性元素であるSi, Mnは、連続式溶融亜鉛めっきライン(CGL)の再結晶焼鈍中で選択外部酸化(以下、表面濃化)し、表面に酸化物を形成することでめっき性を阻害する⁷⁻¹⁴⁾。そのため、一般的にはSi, Mnの拡散が助長される高温域程、めっき性の観点では不利になりやすい。

そこで筆者は、Si, Mnの拡散がほとんど起きない低温域でのめっき性に着目することとした。特に熱延鋼板は、再結晶処理が必要な冷延鋼板に比べ、より低い温度で焼鈍を行うことが可能という特徴がある。しかし、本論文でターゲットとした600℃前後のような低温焼鈍条件でのSiやMnの表面濃化挙動について扱った例はほとんど無かったため、熱延鋼板のめっき支配因子の解明を目的として、熱延鋼板表面でのSi及びMnの表面濃化挙動および、低温焼鈍に起因する高張力熱延めっき鋼板特有の影響因子について検討することとした。

3 論文の実験概要と執筆のきっかけ

供試材として、Si及びMnをそれぞれ0.7 mass%、1.15 mass%含有する熱延鋼板と冷延鋼板を使用した。両原板は、電解脱脂後、表面を酸洗・清浄化したものを焼鈍/めっき用原板とし、焼鈍温度600~800℃まで昇温した。焼鈍後の鋼板は460℃まで冷却し、0.14 mass% Alの溶融Zn浴に浸漬することでZnめっきを施した。

Znめっき鋼板のめっき性評価に当たり、本論では、鋼板表面に形成されるFe-Zn合金の形成状態を基に、合金反応性を評価することとした。具体的には、電解剥離によってη相のみを溶解してFe-Zn合金を露出させ、合金の未反応面積率を画像処理で算出することで、めっき反応性への影響を定量評

* [今回の対象論文]

木庭正貴, 伏脇祐介, 長滝康伸: 「熱延鋼板におけるSiおよびMn選択外部酸化がFe-Zn合金反応に及ぼす影響」, 鉄と鋼, Vol.104 (2018), No.11, pp.646-654 (第82回俵論文賞受賞)

価する手法である。本手法により、熱延/冷延鋼板のFe-Zn合金反応性への焼鈍依存性を評価した (Fig.1)。その結果、熱延鋼板では600℃~700℃、冷延鋼板では600℃~650℃という低い焼鈍温度範囲で、未反応面積率が増加し、Fe-Zn合金反応性が低下する領域があることが分かった。さらに、この領域では、熱延鋼板のFe-Zn合金反応性は冷延めっき鋼板のFe-Zn合金反応性に比べ顕著に低下する傾向が認められた。

続いて、めっきを行わずに作製した焼鈍板の表層を、グロー放電発光分析法 (GD-OES) を用いて測定し、鋼板表層のSi及びMnの表面濃化量を定量した結果をFig.2に示す。想定通り、熱延/冷延の両鋼板で、焼鈍温度が低いほどSi, Mn表面濃化が抑制されていることが分かる。付け加えると、表層の圧延歪の少ない熱延鋼板では、冷延鋼板よりもさらにSi, Mnの拡散が遅くなり、表面濃化の抑制効果はより顕著であった。しかし前章でも述べたように、本論でターゲットとした低温焼鈍域では、Si, Mnの拡散が抑制されることで表面濃化が低減し、良好なめっき性が得られることを期待してい

た。そのため、この結果は元々の予想と反するデータであり、当時は論文テーマの再選定も視野に、今後の方針を議論したことを良く覚えている。しかし、予想と違う結果であったということは、新しい知見が眠っているということ、めっき性の低下要因を明確にするだけでも学術的な価値は十分にあると判断して検討を継続し、本論の執筆にこぎつけることができた。

4 論文の概説

4.1 めっき性低下因子の特定

低温焼鈍域でのめっき性低下要因の検討を行うに当たり、めっきを行わずに焼鈍のみを実施したサンプルの表面分析を種々実施した。代表的な結果として、鋼板表層に形成される表面濃化物を同定するため、X線光電子分光分析 (XPS) を行った結果をFig.3に示す。Si 2p及びMn 2pスペクトルから、熱延及び冷延原板上で SiO_x ピークが僅かに検出されるが、Mn酸化物は認められず、熱延・冷延両原板上ではFe酸化物が主であることが確認できる。先に結論を述べると、このFe酸化物が低温焼鈍域では未還元のまま残留し、めっき性を劣化させるという推察を行うのだが、この結論付けを行うことが最も苦心させられたことでもある。

上記のFe酸化物は原板の自然酸化被膜に由来するものなのだが、Fig.3の焼鈍板で検出されているFe-Oピークが、未還元Fe酸化被膜に起因するものかを検討するためには、焼鈍→分析までの大気中での再酸化・腐食を極力抑える必要があった。そこで、焼鈍・冷却後に取り出したサンプルは直ちに真空下で保管することを徹底した。その際、焼鈍後のFe酸化被膜が原板よりも減少しているかを確認するため、サンプル表層をスパッタリングで少量ずつ削りながらXPS分析

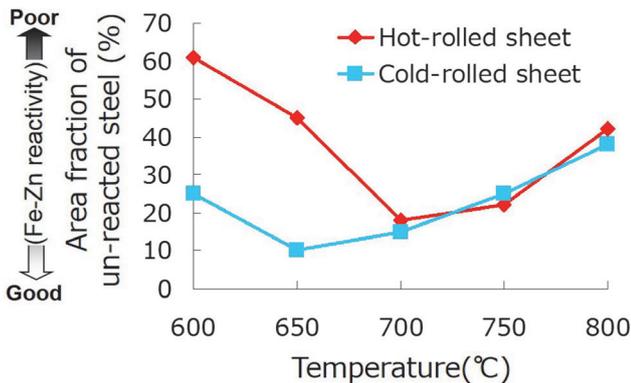


Fig.1 Effect of annealing temperature on Fe-Zn reactivity of hot-rolled and cold-rolled steels¹⁾.

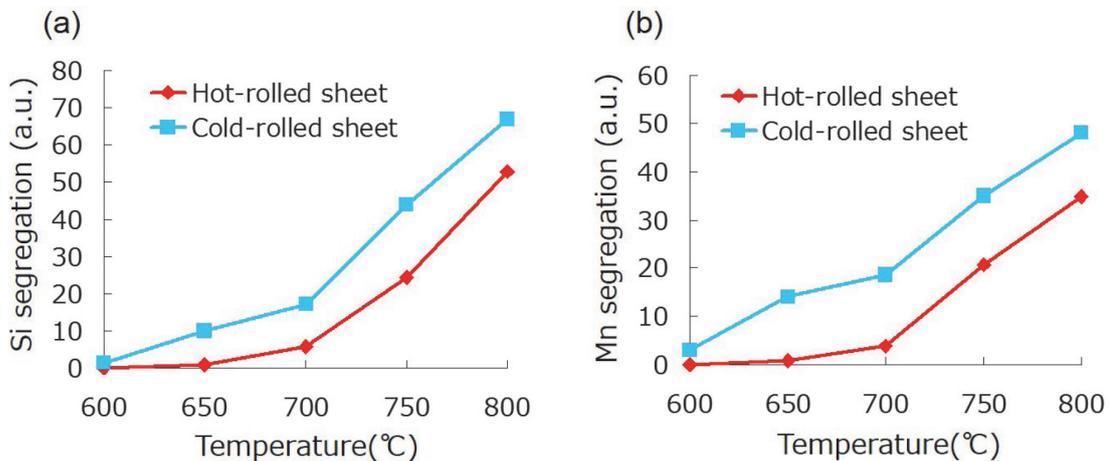


Fig.2 Selective surface oxidation behavior of hot-rolled and cold-rolled steels annealed at 600-800°C¹⁾. ((a):Si segregation, (b):Mn segregation)

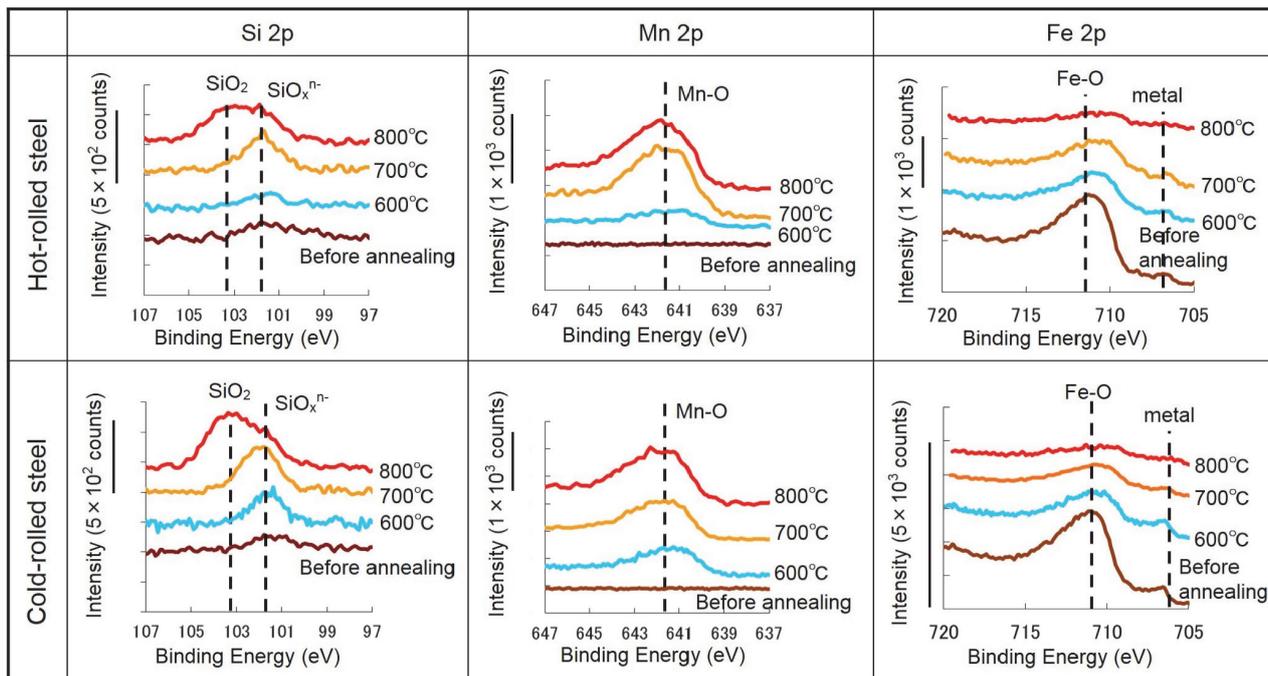


Fig.3 XPS spectra of surfaces of annealed hot-rolled and cold-rolled steels¹⁾.

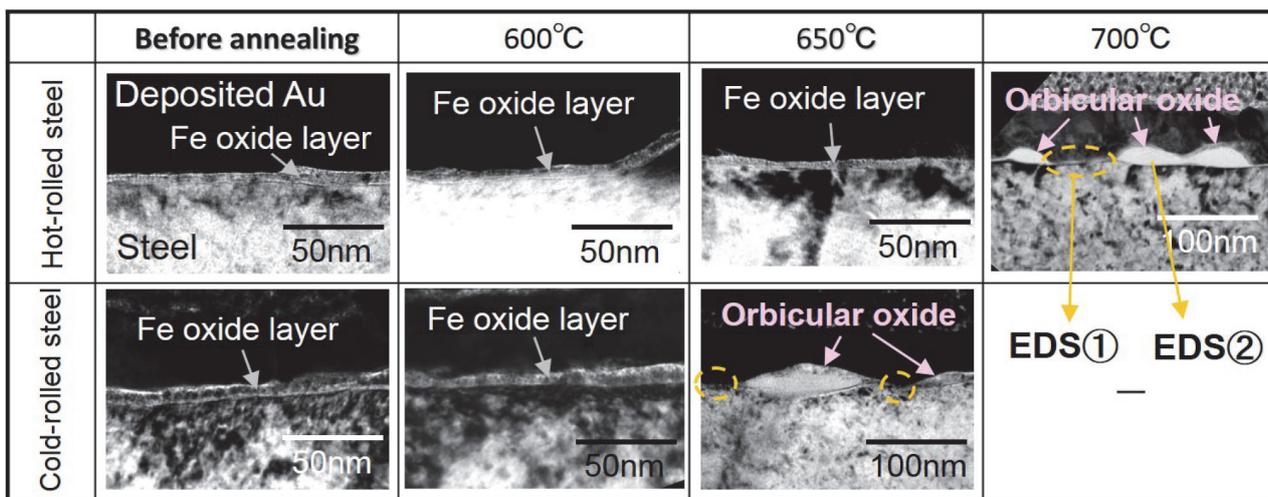


Fig.4 Cross sectional TEM images of surfaces of hot-rolled and cold-rolled steels, with/without annealing at 600°C, 650°C and 700°C¹⁾.

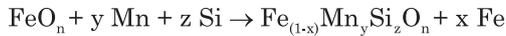
を実施し、Fe-Oピークが検出されなくなるまでのスパッターリング時間から残存Fe酸化膜厚を推定することで、焼鈍後の酸化膜厚の減少を確認している。さらに、Fig.4に示す焼鈍板表層のTEM観察も合わせて実施し、比較的高温で還元焼鈍した板の表層には、再酸化することなく地鉄が露出している領域(図中の円内部)が存在することをEDS分析で確認し、大気中での再酸化は十分に抑えられていると判断した。

以上の検討を受け、本論で議論している低温焼鈍域では、Fe酸化物が未還元で残留し、めっき性の低下要因となっていると結論付けた。

4.2 Si,Mnの表面濃化挙動とめっき性の相関

本節では、本論の肝となるもう一つの疑問「なぜ熱延鋼板のFe-Zn合金反応性は冷延めっき鋼板のそれに比べ顕著に低下するのか(Fig.1)」について、引き続き考察していく。この議論を行うため、低温焼鈍域でのFe酸化物の還元及びSi,Mn表面濃化挙動に関しての文献を収集していた所、Hiroseらの知見⁷⁾が考察の一助となった。低炭素鋼は、低温焼鈍であるほど還元活性が不十分でめっき性が劣化するのに対し、Si含有鋼の場合は、低温焼鈍域であってもFe酸化被膜にSiが濃化し、めっき性を劣化させる。そのため、焼鈍温度が低

いほど Si 含有鋼のめっき性は優位となることを報告している。これは、一見すると本論と矛盾する知見に見えるのだが、本論で扱っているのは Si, Mn 含有鋼であり、Fe 酸化被膜への濃化に際して以下のような反応が起きる可能性が考えられる。



上式に従えば、拡散してきた Si 及び Mn が反応する際、Fe 酸化皮膜が還元され、活性な Fe が生成する。さらに、Si-Mn 複合酸化物は鋼板表層において球状の形態をとりやすい¹⁵⁾。そのため、焼鈍温度の上昇に従って、球状の Si-Mn 複合酸化物が生成すると共に活性な地鉄が露出し、Fe-Zn 合金反応性が向上すると推察される。

ここまでの議論を基に、低温焼鈍下における熱/冷延板の Fe-Zn 合金反応性の違いについて考察する。鋼からの Si 及び Mn の拡散が遅い熱延板では、Si-Mn 複合酸化物の形成が抑制され、Fe 酸化皮膜の還元も遅延する。そのため、熱延板の低温焼鈍下では Fe 酸化皮膜の影響を強く受け、同焼鈍条件下での冷延板よりも Fe-Zn 合金反応性は低下する。さらに、酸化皮膜を還元するのに十分な Si, Mn の拡散を得るためにも、より高温での焼鈍が必要となる。これらの要因により、熱延鋼板の Fe-Zn 合金反応性は冷延鋼板と比較して非常に低く、Fe-Zn 合金反応性が向上する温度域にも違いが見られたと推察できる。Fig.5 に、上記の検討から得られた低温焼鈍下における Si, Mn 表面濃化機構の模式図を示す。これは、Fig.4 の TEM 観察結果ともよく一致し、本論の妥当性を示していると言えるだろう。

4.3 低温焼鈍域での熱延鋼板めっきの可能性

以上が本論の概説となるわけだが、ここまでの知見を総括すると、低温焼鈍域での熱延鋼板めっきの製造は難しいという結論に至ってしまう。事実、一筋縄ではいかない領域なのだが、改善手法の検討もいくつか実施している。本節では、その内の一つを簡単に紹介したい。

前節で、熱延鋼板のめっき性が劣化する要因を、Si 及び Mn の拡散遅延に起因すると説明した。裏を返せば、Si, Mn の拡散を促進させることで、冷延めっき相当まではめっき性を改善できるはずである。そこで安直ではあるのだが、熱延鋼板の表層に軽度の圧延を追加実施して歪を導入し、表面濃化挙動への影響を調査した。1~5%の軽圧下を行った熱延鋼板を使用し、600℃及び800℃の焼鈍温度で保持時間を変化させ、Si 表面濃化量への影響を GDS 測定した結果を Fig.6 に示す。再結晶処理が十分に行われる 800℃では、圧下による表面濃化挙動の差は認められないが、600℃では圧下によって表面濃化が促進され、5%圧下で冷延鋼板と同等となった。また、Fe-Zn 合金反応性への影響も同時に調査し、1%圧下から反応性が向上し、5%圧下で冷延鋼板同等となることを確認している。今回、最もイメージしやすい例として軽圧延を挙げたが、表層に歪を導入するやり方は様々あり、例えばサンドブラスト加工なども条件によっては有効だろう。当然、工程的な課題も同時に考慮する必要はあるが、低温焼鈍域での熱延鋼板のめっき性確保に関して、改善代はまだままだあると考えている。

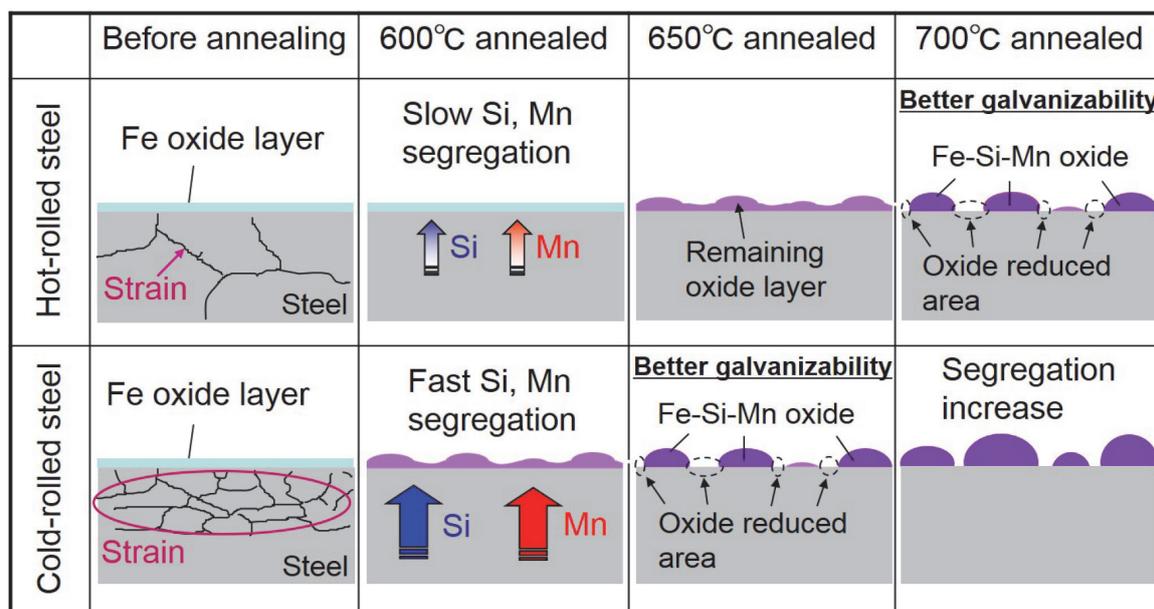


Fig.5 Schematic illustrations of selective oxidation behavior of hot-rolled and cold-rolled steels, annealed at low temperature (600-700°C)¹⁾.

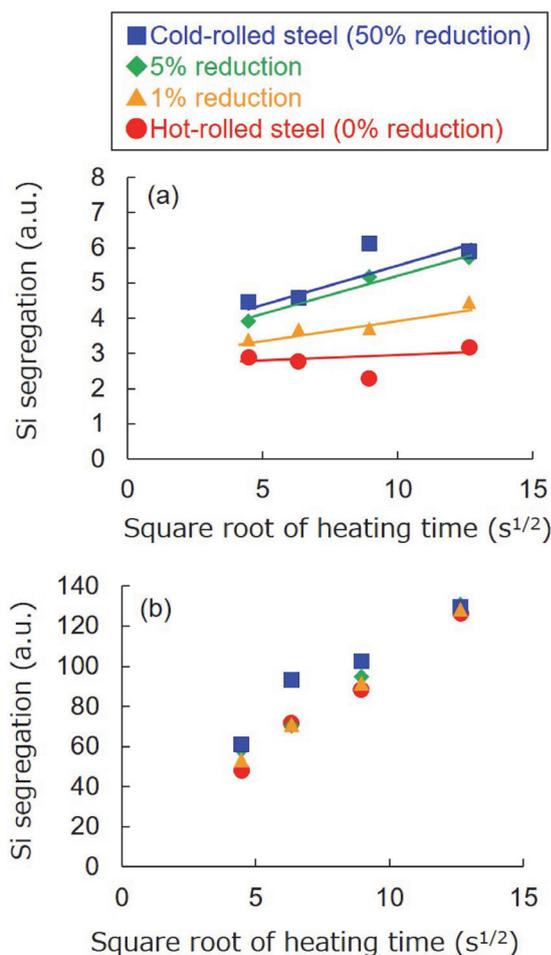


Fig.6 Effect of rolling reduction on selective surface oxidation behavior of Si. ((a) :600°C , (b) :800°C)

5 おわりに

実験開始当初は、元々の予想や既存知見との食い違いから、前提を考え直すところからのスタートであったが、目的としていた熱延鋼板表面でのSi及びMnの表面濃化挙動および、低温焼鈍に起因する高張力熱延めっき鋼板特有の影響因子について、一定の知見を得られたと思う。一方で、熱延めっきを考えていく上で考慮すべき因子は他にも存在する。たとえば、熱延鋼板表面の粗さをはじめとした表面性状の影響や、Si含有鋼で生じる「赤スケール疵」の存在（本論では影響を除いて実験した）などが有り、今後検討していくべき課題

である。

本論で扱った熱延鋼板めっきは、冷延鋼板めっきと比較すると要求強度レベルが低い傾向があり、Si, Mnを多量に含有する超ハイテンの適用例は現状少ない。しかし、至近の「カーボンニュートラル」の影響もあり、自動車部材の軽量化ニーズは高まる一方である。そのため、熱延鋼板めっきのさらなるハイテン化が求められる未来も想像に難くない。本論の知見が前記ハイテン化を促進する一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) 木庭正貴, 伏脇祐介, 長滝康伸: 鉄と鋼, 104 (2018), 646.
- 2) 安藤敦司, 内田淳一, 圓谷浩, 加藤千昭, 黒田均, 佐藤俊樹, 清水正文, 藤田栄, 宮坂明博, 森本康秀, 山下正明: 鉄と鋼, 89 (2003), 3.
- 3) 高橋学: 鉄と鋼, 100 (2014), 82.
- 4) 川崎由康, 中垣内達也, 金子真次郎, 高木周作, 松岡才二, 田中靖: 材料とプロセス, 21 (2008), 1331, CD-ROM.
- 5) 栗山幸久, 高橋学, 大橋治: 自動車技術, 55 (2001), 51.
- 6) L.Zhou, D.Zhang and Y.Liu: Int. J. Miner. Metall. Mater., 21 (2014), 755.
- 7) 広瀬祐輔, 戸川博, 住谷次郎: 鉄と鋼, 68 (1982), 665.
- 8) 加藤千昭, 増田正純, 関根輝幸, 海野茂, 山下孝子, 望月一雄: 材料とプロセス, 7 (1994), 1511.
- 9) 橋本郁郎, 斉藤賢司, 野村正裕, 山本貴之, 武田裕之: 鉄と鋼, 89 (2003), 31.
- 10) 島田峻輔, 高田良久, 李俊昊, 田中敏宏: 鉄と鋼, 93 (2007), 215.
- 11) T.Kawano and F.U.Renner: ISIJ Int., 51 (2011), 1703.
- 12) M.Blumenau, A.Barnoush, I.Thomas, H.Hofmann and H.Vehoff: Surf. Coat. Technol., 206 (2011), 542.
- 13) I.Cvijovic, I.Parezanovic and M.Spiegel: Corros. Sci., 48 (2006), 980.
- 14) J.Lee, J.Park and S.Jeon: Metall. Mater. Trans. B, 40 (2009), 1035.
- 15) 鈴木善継, 杉本芳春, 藤田栄: 鉄と鋼, 93, (2007), 489.

(2021年5月27日受付)