光輝焼鈍鋼板の酸化膜に対する鋼の組織の影響について

前田 重義*, 島田 昌治*

*新日本製鉄株式会社生産技術研究所

Influence of Steel Structure on the Oxide Film on Bright Annealed Sheets

Shigeyoshi Maeda* and Shoji Shimada*

*Process Technology R. & D. Laboratories, Nippon Steel Co., Ltd.

The oxide film on cold rolled steel sheets (bright annealed) has been investigated by cathodic reduction and electron diffraction. The oxide film on the sheets defurnaced into air at 150°C from annealing furnace mainly consists of fine crystallines of cubic oxide ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$) accompanied with crystallines of MnO. The film thickness varies from 23 Å to 129 Å according to cold reduction and annealing temperature, but the species of steels has little effect on the thickness. The growth of film is highly dependent on the grain size of steel, this fact suggests that the oxidation is affected by heterogeneity in the film owing to the existence of grain boundary. Although the preferred orientation of grains slightly affects the film thickness, the growth of (111) preferred orientation makes the oxide film unstable, so it increases the rate of rusting. Cementite also increases the rusting by forming the defects in the oxide film.

1. 緒 言

光輝焼鈍によって製造される冷延鋼板は、焼鈍炉（還元雰囲気）から 200~150°C で脱炉されることから、その表面酸化膜は、通常 200°C 以下の不可視酸化膜が対象となる。200°C 以下の鉄の不可視酸化膜については、従来より多くの研究¹⁾があり、主としてイギリスの Vernon^{2,3)}, Evans^{4,5)},あるいはカナダの Cohen⁶⁾ らによって明らかにされた。すなわち膜厚としては 200Å 以下で、微結晶の立方晶酸化物 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ または Fe_3O_4) から成り、地鉄に面した側で Fe_3O_4 、空気に接した面で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に近い複雑な組成であることが一般に認められている。しかしこれが明確な境界を有する二層皮膜を形成しているかどうかについては異論がある¹⁾。さらに室温付近になると $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が主体となり⁴⁾、その厚さは、たとえば Gulbransen⁷⁾ が重量法で 15~29Å, Winterbottom⁸⁾ は偏光解析法で 25~40Å, Mayne⁹⁾ は陰極還元法で 26Å などの値を報告している。一方加熱温度が高くなると、地鉄に接した面で Fe_3O_4 が成長し、同時に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への変態が起こる¹⁰⁾が、この変態温度は、加熱時間¹¹⁾、地鉄組織¹²⁾ などにより異なり 130~345°C が報告されている。

これらの酸化膜の研究は、従来ほとんどが純鉄、もし

くは単一成分の鋼（たとえばスエーデン鉄）に限られ、種々の不純物元素を含有し、かつ製造条件も一律ではない商用鋼板の酸化膜に関してはほとんど検討されていない。鉄鋼製造の立場からは、焼鈍後の鋼板の酸化膜は防錆管理上重要な関心事であるが、これは初期の点状発錆が焼鈍後の酸化膜の性質に大きく支配されるためである¹³⁾。すでに著者らは、この酸化膜組成に対する鋼中の若干の元素 (Mn, S, Cu および Sb) ならびに焼鈍条件の影響について報告した¹⁴⁾。本研究では商用リムド鋼板および試作 Sb-Mo 鋼（キルド鋼）を用いて、酸化膜に対する製造条件、特に冷間圧延率と熱処理温度の影響についてしらべ、地鉄組織と酸化膜との関係について明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

(1) リムド鋼-A

Table 1 に示す低炭素リムド鋼熱延板 (4.0 mm 厚み) を生産現場より採取し、硫酸酸洗後、次の条件で冷間圧

Table 1. Chemical composition of rimmed steel A (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.08	0.01	0.31	0.011	0.018	0.04

* 〒805 北九州市八幡東区枝光 1-1 (1-1 Edamitsu, Yawatahigashi-ku, Kitakyushu 805, Japan)

延および焼鈍を行った。

冷間圧延; 圧延率 30, 40, 50, 60, 70, 80 および 90%
ブライローール仕上げ

脱脂; ベンゾール洗浄

焼鈍; 普通焼鈍 700°C, 6 時間, 炉冷後 150°C 脱炉,
HNX (N_2 95% + H_2 5%, D.P. -40°C), 試料タイト (積重ねしぼり)

脱炭焼鈍 750°C, 6 時間, 炉冷後 150°C 脱炉,
湿 HNX ($HNX + 20\% H_2$, D.P. +20°C) 4 時間 + HNX (D.P. -40°C)
2 時間, 試料オープン (スパーサー使用)

酸化膜測定用試料は前処理として電解研磨し, 充分水洗した後冷風乾燥し, 150°C で 1 時間空気酸化した。

(2) リムド鋼-B

Table 2 に示すリムド鋼冷延板 (0.8 mm, 圧延率 65%) を現場採取し, 焼鈍温度を変えて普通および脱炭焼鈍を行った。焼鈍雰囲気は, リムド鋼-A と同じである。

焼鈍温度: 650, 700, 750, 800 および 850°C
各 6 時間, 炉冷後 150°C 脱炉

Table 2. Chemical composition of rimmed steel B (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.06	0.01	0.33	0.011	0.018	0.04

Table 3. Chemical composition of Al-killed Sb-Mo steel (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Sb	Mo	Al
0.015	0.01	0.27	0.009	0.025	0.08	0.09	0.04	0.012

脱炉後 150°C で 1 時間酸化し, 酸化膜測定に供した。

(3) キルド鋼 (試作 Sb-Mo 鋼)

耐錆性鋼として試作した Sb-Mo 鋼の成分を Table 3 に示す。試作鋼は真空脱ガス (D.H. 処理) したアルミキルド鋼 (アルミの量を低目とした) である。この熱延板を採取し, 酸洗後, 次の条件で試料を作製した。

冷間圧延; 圧延率 60, 70, 80 および 90%

脱脂; 2% オルソ珪酸ソーダ, 陰極電解脱脂 20A/dm²
5 秒, 水洗乾燥

焼鈍; 温度 600, 650, 700 および 750°C, 2 時間

HNX ガス (D.P. -40°C) 炉冷後 150°C 脱炉

本試料は脱炉後室内放置し, そのまま酸化膜測定に供した。

2.2 酸化膜の測定

M. Cohen の用いた, 陰極還元法と化学分析とを併用する方法¹⁵⁾を用いた。陰極還元を用いた装置と回路を Fig. 1 に示した。電解槽は Cohen の装置をもとに製作したもので, 試料が空気に触れることなく, 電解液の入れ替えが可能なことと, 対極に銀電極および照合電極に銀-塩化銀電極を用いており, 電解中に陽極に酸素が発生しない (電解液として脱気したホウ酸ソーダ-塩酸溶液を用いる) という特徴がある。なお電解液は 1 回に約 40 ml である。

試料は 10 mm × 70 mm のサイズで, 電解面は 10 mm × 50 mm の両面 (10 cm²) である。試料の両端を含めて他の部分はラコミット塗料でシールした。

電解液としては pH 7.65 のホウ酸塩緩衝液 (0.05 M ホウ酸ソーダ + 0.1 N 塩酸) を用い, 場合によっては pH 8.40 の同一緩衝液を用いた。ホウ酸ソーダはメルク社製特級試薬を用いた。電位は水素電極電位を基準として表示した。

Fig. 1. Cell arrangement and schematic representation of circuit.

2.3 還元鉄量の測定

M. Cohen に従って、 Fe_2O_3 が還元終了したと思われる段階でいったん電解を中断して、電解液をダンピングし、鉄の分析に供した。再度新しい電解液を入れて電解を再開し、 Fe_3O_4 が還元終了したと思われる段階で、電解液を再び鉄の分析に供した。還元された鉄の量から酸化膜厚を計算した。

鉄の分析はニトロソ-R 塩法を用い、通常の分析手法で発色させた後、日立製 101 型分光光度計で、波長 720 μm で吸光度を測定した。電解液のブランクは、0.1 $\mu\text{g}/40\text{ ml}$ であり、分析値 (3~20 μg) に比べ 3% 以下であった。

2.4 電子回折

一部の試料については、日本電子製 100 kV JEM-6A 型電子回折装置を用い、反射法によって電子回折像を測定した。

2.5 結晶粒度、炭化物および介在物

いずれも JIS に準じて測定した。結晶粒度が整粒にならない場合は、表面層に近い部分を測定した。

2.6 集合組織

圧延面に平行な面 N.D. (Normal direction, すなわち試料面) での集合組織の測定は反転極点図の測定法によった。すなわち (h, k, l) のそれぞれの X 線の回折強度

Table 4. Microstructure of normal annealing sheets (rimmed steel A)

Reduction (%) Structure		30	40	50	60	70	80	90
Grain size No		7.0	7.6	7.7	7.9	9.5	10.2	10.3
Carbide (cementite)		Coarse	Coarse	Coarse	Fine	Fine	Fine	Fine
Axis-density (H/H ₀)	(100)	1.30	1.12	0.95	0.83	0.80	0.99	1.86
	(110)	0.72	0.82	0.96	1.20	0.82	0.37	0.12
	(111)	2.30	2.78	3.10	4.10	4.74	7.50	10.8
Inclusion (%)	MnS	0.054	0.054	0.042	0.054	0.042	0.062	0.050
	MnO	0.116	0.067	0.083	0.054	0.054	0.054	0.062

Table 5. Microstructure of decarburizing annealing sheets (rimmed steel A)

Reduction (%) Structure		30	40	50	60	70	80	90
Grain size No.		7.1	7.2	7.2	7.5	7.7	7.3	7.8
Axis-density (H/H ₀)	(100)	1.45	1.34	0.91	0.96	0.38	0.53	1.24
	(110)	0.72	0.93	0.82	0.79	0.50	0.30	0.05
	(111)	2.89	2.48	3.17	3.85	5.92	9.15	12.0

Table 6. Microstructure of normal and decarburizing annealing sheets (rimmed steel B)

Ann. temp. (°C) Structure		650	700	750	800	850
Grain size No.		9.2 (8.7)	9.0 (8.0)	8.3 (7.2)	8.0 (6.4)	7.3 (6.0)
Carbide (Cementite)		Fine (None)	Fine (None)	Coarse (None)	Coarse (None)	Coarse (None)
Axis-density (H/H ₀)	(100)	1.49 (1.07)	1.30 (1.29)	1.20 (—)	1.09 (1.16)	0.55 (1.22)
	(110)	1.07 (0.73)	1.00 (0.90)	0.94 (—)	0.91 (0.86)	1.10 (0.99)
	(111)	4.40 (5.90)	4.80 (6.07)	5.48 (—)	6.67 (6.01)	10.10 (4.50)

(): Decarburizing annealing.

Table 7. Microstructure of Al-killed Sb-Mo steel

Ann. temp. (°C)	Reduction (%)	Structure	Grain size μ	Axis-density (H/H_0)			Carbide (Cementite)
				(100)	(110)	(111)	
600	60		10.0	1.40	0.76	3.62	Coarse
	70		10.4	1.45	0.37	5.53	
	80		10.3	1.57	0.15	9.41	
	90		10.5	2.68	0.04	11.78	
650	60		9.5	1.28	0.45	4.02	"
	70		9.7	1.49	0.76	5.88	
	80		10.2	1.48	0.15	8.42	
	90		10.3	2.14	0.06	11.20	
700	60		9.2	1.03	0.40	4.87	"
	70		9.4	1.47	0.46	5.77	
	80		9.9	1.88	0.25	7.84	
	90		10.0	1.98	0.05	11.33	
750	60		8.5	0.82	0.35	5.26	"
	70		8.7	1.02	0.29	8.48	
	80		8.9	1.75	0.15	9.08	
	90		9.0	1.44	0.03	13.10

Fig. 2. Texture of rimmed steel A.

(ピーク強度)を測定し、ピーク高さ(H)を、電解鉄粉末を固めて作成したランダム試料の対応するピーク高さ(H_0)との比として算出し、その面の面強度(axis-density)とする。面強度は従って、その結晶面の試料面全体に対する比率に比例するとみてよい。

2.7 発錆試験

リムド鋼のみ発錆試験を行った。すなわち40°C, 90%

R. H. の恒温恒湿槽中で試料を積重ねて発錆させる方法を行った。詳細は前報¹⁴⁾に示した通りである。

3. 実験結果

3.1 鋼板の組織

Table 4~6 (リムド鋼), Table 7 (試作 Sb-Mo 鋼)にまとめて示した。Fig. 2 はリムド鋼-A について主要三方位((100), (110) および (111)) の面強度を図示したものである。

(1) 結晶粒度

(イ) リムド鋼, 試作 Sb-Mo 鋼とも圧延率が高くなると、結晶粒度は小さくなる。ただし脱炭焼鈍材(リムド鋼)および極低炭素鋼(試作 Sb-Mo 鋼)では、圧延率による変化の程度が小さくなる。

(ロ) 焼鈍温度が高くなると、いずれも結晶粒は大きくなる。

(2) 集合組織

(イ) 圧延率が高くなると(111)集合組織が発達する。この傾向は圧延率60%を境に顕著になる。(100)面は60%までは減少するが、それ以上になると逆に増加する。(110)面は(100)面とちょうど逆の挙動を取る。

(ロ) 試作 Sb-Mo 鋼も本質的にリムド鋼と変わらず、60%以上で(111)と(100)が成長し(110)が減少する。

(ハ) 焼鈍温度が高くなると(111)が発達する。これら(イ)~(ハ)の挙動は、軟鋼板の一般的な特徴として知られている¹⁰⁾。

(3) 炭化物

(イ) リムド鋼-A で、圧延率30~50%では塊状

(粒界析出) 60~90% で球状 (粒内析出) となっており、一部のもの (30~50%) で温度が Ar_1 変態点以上になった可能性がある (炉内の温度分布の不均一によるものであろう)。脱炭焼鈍では当然炭化物は存在しない。

- (ロ) リムド鋼-B で、焼鈍温度を上げると炭化物は凝集し塊状の粒界析出となる。
- (ハ) 試作鋼は、低カーボン (0.015%C) のために全体として炭化物はリムド鋼より少ないが、いずれも塊状を呈している。
- (4) 介在物 (リムド鋼-A のみ測定)
- (イ) 介在物は MnO および MnS から成る (Table

4)。MnS は、加工により変形するため圧延率の増大によって延びて面積が増えるが、板の面積も増すので面積率 (清浄度%) としては変化しない。

- (ロ) 加工により変形しない MnO は圧延率とともに若干減少する傾向が認められる。

3.2 酸化膜

リムド鋼-A についての陰極還元曲線を Fig. 3 に示した。普通焼鈍材 (pH 7.65, $20 \mu A/cm^2$ で測定) で一部に還元効率が 100% を越えたものがあったため、脱炭焼鈍材では pH 8.4 で、またリムド鋼-B では $30 \mu A/cm^2$ で測定した。還元曲線の一般的な特徴として、いずれも

Fig. 3. Cathodic reduction curves of normal annealing sheets (rimmed steel A).

Fig. 4. Relation between oxide film and cold reduction of rimmed steel A.

Fig. 5. Relation between oxide film and annealing temperature of rimmed steel B.

0 V (水素電極基準) 付近のかなり貴な浸漬電位を示し、電流を印加すると -0.3 V 付近に明瞭な停滯を示した (γ -Fe₂O₃ の特徴といわれる) 後、 $-0.8 \sim -0.9$ V の電位に移る。この段階では表層の γ -Fe₂O₃ が次式によって還元される⁹⁾。

この時点でいったん電解を中断し、電解液をダンピングして還元された Fe²⁺ を定量し、(1) 式から Fe₂O₃ の量を算出する。電解液を再び加えて電解を続行すると電位はプラトーを経て、下層の Fe₃O₄ が還元されるに従い徐々に貴方向へ変化し、地鉄の水素過電圧の値に落ちつく*。この過程では次の三つの反応が可能である⁹⁾。

Fe₃O₄ は Fe²⁺ の他 Fe にまで還元され得るため、Fe²⁺ の値から直接 Fe₃O₄ を定量できない。試料が異なると (2) と (3) 反応の比率が異なる可能性がある。仮にこの比率が鋼種で変らないとすれば、この電位での Fe²⁺ の分析値を、Fe₃O₄ に比例するとみなしてもよいであろう。

Fig. 4 および 5 にリムド鋼について Fe₂O₃ を還元するのに必要な電気量 (mc/cm²) と、溶液中に Fe²⁺ として還元された全量 (Fe₂O₃ + Fe₃O₄) とを、それぞれ圧延率および焼鈍温度に対してプロットしたものを示した。これより圧延率が高くなると膜厚が増大(特に普通焼鈍材)

し、焼鈍温度が高くなると減少することが認められる。

Fig. 6 は試作 Sb-Mo 鋼について Fe²⁺ の量をプロットしたもので、焼鈍温度の上昇とともに Fe₂O₃、Fe₃O₄

Fig. 6. Effect of manufacturing conditions on oxide film on Al-killed Sb-Mo steel.

* 図示されていないが、焼鈍のままの鋼板の場合は、Fe₃O₄ が還元されると電位は更に卑方向に移り、2 段波の形となり、電解研摩前処理のものとなる。

Fig. 7. Relation between reducible oxide and grain size of rimmed steels.

Fig. 8. Relation between reducible oxide and grain size of Al-killed Sb-Mo steel.

Fig. 9. Relation between reducible oxide and (111)/(100) of Al-killed Sb-Mo steel.

とも著しく薄くなっていることがわかる。これはリムド鋼-Bの場合と同じである。一方圧延率の影響は、Fig. 5のリムド鋼-Aとは逆に圧延率の増大とともに膜厚は薄くなっている。すなわち圧延率の効果といっても、単一の因子が作用しているのではなく、種々の因子が交絡していることを推測させる。そこで地鉄組織の面から、これらの結果を整理したものが Fig. 7~9 である。

Fig. 7 はリムド鋼の試料について酸化膜厚と地鉄の結晶粒度との関係を示したもので、これから試料の前処理(電解研磨と焼鈍のまま)、圧延率、焼鈍温度および脱炭の有無などに拘わらず、酸化膜厚が結晶粒度でよく整理され、粒界の存在が酸化膜の成長(150°C 1時間の空気加熱における)に支配的に作用していることがわかる。

Fig. 8 は試作 Sb-Mo 鋼について同じく膜厚を結晶粒度でプロットしたものである。全体として地鉄粒度の小さいものほど膜厚は増大する傾向はあるが、粒度のみで一律に整理されず、別の因子の影響もあることを示している。また酸化膜厚もリムド鋼より厚い傾向がある。

Fig. 9 は Fig. 8 の結果を集合組織との関係でプロットしたものである。後に考察するように(100)面は最も酸化速度が大で、ついで(111)、(110)の順であることがわ

かっている。一方各試料の集合組織は(111)優先方位の高いものになっており(110)優先方位は極めて低い(Table 7)。そこで横軸として(111)/(100)を取っている。図より、(111)が発達し、もしくは(100)が低下すると酸化膜厚は減少する傾向を示すが、膜厚の薄い高温焼鈍材では、集合組織の影響は小さくなることがわかる。

Table 8, 9, 10 および 11 は Fe^{2+} イオンの量から(1)式および(2)式により計算された酸化膜厚を示したもので、鉄の酸化物の密度を 5.0、比表面積を 1 と仮定している。ただし Fe_3O_4 については、前述のように Fe^{2+} 、 Fe^{3+} への還元比率が明らかでないために厳密な計算はできない。しかしここでは、両反応の比率が 50% (Cohen が空気形成膜で重量測定と電気化学測定との比較から得た値⁹⁾) づつと仮定して Fe_3O_4 の量を算出した。従って Fe_3O_4 の膜厚は半定量的な値である。

これらの表から酸化膜厚は 23 ~ 130 Å の範囲にあり大部分 100 Å 以下であることがわかる。

Fe_2O_3 の還元効率は、電解液 pH、還元電流密度および試料によって異なるが、pH 7.65, 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 56 ~ 125%, 同じく 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 45 ~ 61%, pH 8.4, 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 58 ~ 87% の範囲である。pH 7.65, 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で

Table 8. Oxide film of normal annealed rimmed steel A (electropolished)

Oxide Reduction (%)	Fe_2O_3				Fe_3O_4				Total (Å)
	mc/cm ²	Fe^{2+} μg/cm ²	Current efficiency (%)	Thickness (Å)	mc/cm ²	Fe^{2+} μg/cm ²	Current efficiency (%)	Thickness (Å)	
30	1.24	0.69	97	19	12.00	0.24	2.3	13	32
40	1.56	0.50	56	14	8.40	0.27	3.7	15	29
50	1.64	0.68	72	18	6.00	0.21	3.8	11	29
60	1.80	0.88	85	24	5.50	0.30	5.1	16	40
70	1.74	1.23	123*	33	5.68	0.31	6.2	17	50
80	1.86	1.34	125*	36	6.00	0.40	7.7	22	58
90	2.36	0.95	70	26	4.40	0.91	15.3	50	76

* Auto reduction occurs.

Table 9. Oxide film of decarburized rimmed steel A (electropolished)

Oxide Reduction (%)	Fe_2O_3				Fe_3O_4		Total (Å)
	mc/cm ²	Fe^{2+} μg/cm ²	Current efficiency (%)	Thickness (Å)	Fe^{2+} μg/cm ²	Thickness (Å)	
30	0.84	0.42	87	11	0.28	16	28
40	0.96	0.29	53	18	0.32	18	26
50	1.14	0.42	65	11	0.31	17	29
60	1.20	0.47	68	13	0.48	27	40
70	1.12	0.48	75	14	0.32	18	32
80	1.16	0.35	52	10	0.51	28	38
90	1.26	0.53	74	15	0.31	17	32

Table 10. Oxide film of normal and decarburizing annealing rimmed steel B (as annealed)

Oxide Ann. temp. (°C)	Fe ₂ O ₃				Fe ₃ O ₄				Total Å
	mc/ cm ²	Fe ²⁺ μg/cm ²	Current efficiency %	Thick- ness Å	mc/ cm ²	Fe ²⁺ μg/cm ²	Current efficiency %	Thick- ness Å	
650	2.40	0.80	57	22	6.6	0.50	8.7	28	50
	(2.84)	(0.70)	(45)	(20)	(5.1)	(0.38)	(8.6)	(21)	(41)
700	2.10	0.74	61	21	4.2	0.20	5.5	11	33
	(1.95)	(0.53)	(49)	(15)	(5.1)	(0.20)	(4.5)	(11)	(26)
750	2.60	0.84	56	24	6.0	0.21	4.0	12	36
	(2.25)	(0.54)	(43)	(15)	(4.9)	(0.22)	(5.2)	(12)	(27)
800	2.25	0.68	50	19	10.2	0.22	2.5	12	31
	(2.25)	(0.50)	(40)	(14)	(12.0)	(0.12)	(1.1)	(7)	(24)
850	2.40	0.60	45	17	12.2	0.10	0.9	6	23
	(2.40)	(0.70)	(53)	(20)	(11.7)	(0.10)	(1.0)	(6)	(26)

() ; Deca. ann.
Current density : 30 μA/cm²

Table 11. Oxide film of Al-Killed Sb-Mo steel (as annealed)

Oxide Ann. temp. (°C)	Reduc- tion(%)	Fe ₂ O ₃		Fe ₃ O ₄		Total (Å)
		Fe ²⁺ μg/cm ²	Thickness (Å)	Fe ²⁺ μg/cm ²	Thickness (Å)	
600	60	2.03	57	1.33	72	129
	70	0.90	25	1.28	69	94
	80	2.00	56	0.72	39	95
	90	1.34	38	0.94	51	89
650	60	1.98	55	0.74	40	95
	70	0.65	18	1.20	65	83
	80	1.17	37	0.95	51	88
	90	0.52	14	0.94	51	65
700	60	0.54	15	0.72	39	54
	70	0.45	13	0.48	26	39
	80	0.64	18	0.48	26	44
	90	0.37	10	0.30	17	27
750	60	0.32	9	0.51	28	37
	70	0.45	13	0.43	23	36
	80	0.43	12	0.58	31	43
	90	0.41	11	0.43	23	34

は、一部の試料で陰極還元時に自動還元が並行して起り、還元効率が 100% を越えた (従って Fe²⁺ イオンから (1) 式により求めた Fe₂O₃ の量は実際よりやや高めに出現することになる)。これらの値は Cohen が電解研磨単結晶空気酸化で得た 61~98% の値とほぼ近い。

Fe₃O₄ の還元効率は 1~15.5% と Fe₂O₃ より著しく低い。同じく Cohen の測定値 8~17% に近い値である。Fe₃O₄ の還元効率は、冷間圧延率の高いものほど、また焼鈍温度の低いものほど高くなる傾向が認められる。

Photo. 1 は電解研磨後 150°C で空気酸化したリムド鋼板 (普通焼鈍 90% 圧延材) の反射電子回折写真で、比較のため立方晶酸化物 (γ-Fe₂O₃ または Fe₃O₄) を右半分に示している。この立方晶酸化物は同一鋼板を HNX ガスの露点を +20°C とし、焼鈍 (700°C × 6 時間 150°C 脱炉、雰囲気は酸性で焼鈍時に酸化膜が形成される) して作成したものである。150°C 空気酸化膜の回折像は、立方晶の (113) および (440) 面の回折環に起因する拡散したリングから成り、微結晶状の Fe₃O₄ (また

(a) (b)

Photo. 1. Composite photograph of reflection electron diffraction patterns from rimmed steel A (a) heated in air at 150°C following electropolishing; (b) as annealed in HNX gas (Dew point: +20°C).

は γ-Fe₂O₃ から成ることを示しているが、これは従来の報告と一致している。

Photo. 2 は HNX ガス還元後そのまま空気酸化したリムド鋼の酸化膜の電子回折像で、立方晶の弱い回折環

Photo. 2. Reflection electron diffraction pattern from rimmed steel A as annealed in HNX gas (Dew point: -40°C).

Fig. 10. Effect of cold reduction on initial corrosion potential (rimmed steel A).

に加えて結晶性の MnO が検出されている。前報でも報告したが、 Mn は焼鈍中に鋼表面に濃縮する傾向があり、この事実は Blickmede によっても報告されている¹⁷⁾。一般に Mn は Fe より酸化されやすいが、一方電解研磨後空気酸化した試料には MnO が検出されないことから、この MnO は焼鈍時、鋼板表面に Mn が濃縮し、焼鈍雰囲気中で酸化形成したものと思われる。

3.3 酸化膜の安定性

Fig. 10 はリムド鋼-A について酸化膜安定性の尺度¹⁸⁾となる初期浸漬電位 (E_0) を冷間圧延率に対してプロッ

Fig. 11. Effect of cold reduction on rusting (rimmed steel A).

トしたものである。普通、脱炭いずれの焼鈍も、圧延率が高くなると E_0 は卑になり、酸化膜が不安定化することを示している。

Fig. 11 は同一試料 (焼鈍板) の発錆率を示したもので、普通、脱炭焼鈍とも圧延率の高いものほど錆易いことがわかる。これは Fig. 10 の結果とよく対応している。

Fig. 12 は、比較のために行った中性溶液中の浸漬腐食の結果で、この場合腐食速度は、圧延率および焼鈍によって差はなく、約 $220_{\text{mdd}} (\div 90 \mu\text{A}/\text{cm}^2)$ の一定値を示す。これは腐食が酸素拡散支配であることから当然予測されたことであるが、次の計算によって、より明らかとなる。すなわち 1 M-NaCl の飽和 O_2 濃度は 5.6 ppm ($1.75 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^3$) である¹⁸⁾から、酸素の拡散定数 (D_0) を $1.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、空気バブル状態での拡散層の厚さ (δ) を 0.015 cm とする¹⁸⁾と、酸素の限界拡散電流 (i_a) は

$$i_a = \frac{D_0 n F C}{\delta} = \frac{1.85 \times 10^{-5} \times 4 \times 96500 \times 1.75 \times 10^{-7}}{0.015} = 8.3 \times 10^{-5} = 83 \mu\text{A}/\text{cm}^2$$

Fig. 12. Corrosion rate of rimmed steel A in air saturated 1 M-NaCl solution.

Fig. 13. Relation between rusting and (111) axis density of rimmed steel sheet A.

となり、実測値 ($90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) とよく一致する。

Fig. 13 は湿った雰囲気での発錆を原板(リムド鋼-A)の(111)面強度でプロットしたもので、発錆率はみかけ上(111)面強度に比例していることがわかる。たとえばリン酸塩反応性は(111)面において大きいことを前に報告した¹⁰⁾が、湿気槽試験において(111)面はたとえば

(100)面よりは錆易いことが認められた。これらのことから(111)面の増大は、酸化膜を不安定化するものであるといえる。ただし、脱炭、普通両焼鈍の圧延率70%以上での発錆率の差は、炭化物の微細化していることが、プラスされていることによるものと思われる。

4. 考 察

本実験では、光輝焼鈍冷延鋼板の酸化膜は、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + Fe_3O_4 (内層) の二層皮膜から成るとの観点から解析している。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 とは類似した格子定数を有し電子回折では区別され難いが、従来の多数の研究者の報告を総合すると、たとえ明瞭な境界を有する二層皮膜として存在しなくても、鉄表面で Fe_3O_4 に近く、空気界面で $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ある場合には Fe^{2+} の一部が H^+ に置換された構造²⁰⁾) に近いという組成は、真の構造を表していると判断される¹⁾。

不純物元素を含む商用鋼板でも、この基本的な構造は変わらないと考えられるが、電解研磨前処理では、従来の報告通り微結晶の立方晶酸化物から成るのに、焼鈍のままのものでは、立方晶酸化物のほかに MnO の存在が認められる。この MnO は、 Mn が焼鈍中に濃縮することによって生成するものとみられる^{14,17)} が、 Mn の濃度 (0.3%) からみて連続的な皮膜としてでなく、局部的に偏析した状態 (塊状) で存在しているものと思われる。

150°C で酸化された冷延鋼板の不可視酸化膜の厚さは 130Å 以下であるが、このような薄い皮膜の形成機構 (動力学) については現在なお明らかになってない。数百 Å 以下の低温酸化では、高温酸化でみられる放物線則が成立せず、対数則または逆対数則に従う²¹⁾。放物線則からはずれぬ温度はたとえば 300°C (Evans²⁾)、あるいは 225°C (Vernon³⁾) 以下といわれる。厚さが 40~50Å の非常に薄い場合、Mott²²⁾ が電場の効果を考慮して皮膜内の電子の移動が律速であると、理論的に対数則を導いたが、その後 Cabrera と Mott²³⁾ は吸着した酸素イオンによる電気二重層を考慮し、イオンの拡散が律速であるとすると逆対数則となることを示した。更に Hauffe²⁴⁾ は、同一モデルで電子の移動が律速として、対数則を導いている。しかしこれらの理論は原理的に 40~50Å 以下 (常温付近) にしか適用できない。Uhlig は空間電荷の影響を考慮し、金属-酸化物界面の電子移動が律速として、1000Å まで対数則が成立することを示した²⁵⁾ が、彼の理論は Tromhold によって境界条件の適用に誤りを指摘されている²⁶⁾。実験的には、まず Roberts²⁷⁾ が 120°C 以下、 10^{-2} mmHg O_2 の鉄の酸化で逆対数則を、Gilroy²⁸⁾ は、鉄の 1 年間の室温酸化で同じく逆対数則を得た。一方 Brasher²⁹⁾ は重クロム酸溶液中での鉄の酸化で対数則を、Kruger³⁰⁾ は減圧下の鉄の室温酸化で同じく対数則を得ている。また Evans²⁾、Vernon³⁾ とも空気酸化で対数則を得ている。しかし対数則と逆対数則とは測定時間が短いとどちらもよく合い区別しにくいことも指摘されている²⁸⁾。これらの理論がいずれも均一酸化層の生成を前提としているのに対し、Vernon や Evans は皮膜の不均一性 (heterogeneity) を重視している。す

なわちいずれもイオン拡散が律速との立場から、Vernon は対数則の成立を鉄の内部への酸化に置いている³⁾ し、一方 Evans は、皮膜の穴 (leakage path) を通ってのイオンの拡散が律速として確率論的取扱いによって対数則を導いている⁵⁾ (ただし最近では、鉄-皮膜界面の分離による面積の減少が対数則をもたらすと考えている¹⁾ が、理論式の誘導には至っていない)。

これらの理論、実験事実をもとに、本実験の結果について考察すると、著しい点は、酸化膜厚が地鉄の結晶粒度によって影響されることである。粒の小さい (粒界長さの大なる) ものほど、同一酸化条件で酸化膜が厚く成長する事実は、不可視酸化膜においても、地鉄の morphology が重要な役割を果たしていることを推測させる。すなわちイオン拡散律速の立場に立つと、粒界では内部酸化が起り易いこと、あるいは細粒のものほど、皮膜に多くの leakage path が形成し易いことは容易に考えられるからである。Cohen²⁾ は、不可視酸化膜が 20~50Å の径の微細結晶の集合からなる事実から、イオンの拡散はこのような集合体のスキマを通して起る可能性が高いと述べている。事実 Roberts の実測した 120°C 以下の酸化でのカチオン拡散の活性化エネルギーは、約 13 kcal/mol であり²⁸⁾、酸化物バルク内の拡散の場合の値、45~50 kcal/mol に比べて著しく小さい。一方、鉄-酸化物界面のカチオン空孔の集積 (Void 形成) を重視する Caplan³¹⁾ は、酸化速度を低下させるカチオン空孔は、地鉄粒界で容易に消滅するであろうと述べている (従って粒界部分は酸化膜が厚くなる³²⁾)。

試作鋼では膜厚に粒度のみでなく、優先方位も影響するが、酸化速度が結晶面によって異なることも以前からよく知られている。Wagner Jr.³³⁾ は鉄の 300°C の酸化で (100) > (111) > (011) であることを示し、Boggs³⁴⁾ とも 350°C の酸化で (100) > (112) > (111) > (011) を、Cohen²⁾ は 200~360°C で (100) > (112) を報告している。酸化速度の結晶方位依存性は、地鉄-酸化物間の方位関係 (エピタキシー) から決まる不整合性³⁵⁾ によって説明されていたが、Boggs は着色皮膜の酸化速度の差は、成長を抑制する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の核形成の難易が結晶面によって異なる ((100) 面で核発生が少なく (111), (110) で多い) ことで説明した³⁴⁾。また Cohen は核発生の難易のほかに、結晶面によって地鉄界面での空孔集積の程度が異なることの効果も大きいことを主張している¹²⁾。いずれにせよ、これらの説明によると優先方位の影響が大きく現れるのは、連続した酸化物結晶形成の場合であって、微細結晶の集合体から成る不可視酸化膜になると影響が小さくなると予想される。Fig. 9 において、優先方位の影響が、地鉄粒度が小さく、従って同一酸化温度で皮膜成長の早い低温焼鈍材に現れ、膜厚の薄い高温焼鈍材では影

響が小さい理由はこのことによるものであろう。

次に炭化物の作用についてみると、最近 Runk³⁶⁾ は 250~350°C の炭素鋼の空気酸化で、膜厚がある程度以上になると、炭化物の細く分散しているものほど酸化速度が大きくなる（二段対数則）ことを見だし、これをフェライトと炭化物との相境界の増加によって説明した。本実験では炭化物の有無に拘わらず、膜厚が地鉄粒度でよく整理されること、並びに炭化物濃度の異なるリムド鋼-A で、膜厚が 70 Å 以下と Runk の示す限界厚み以下であることから、炭化物析出の影響は小さいものと考えられる。

酸化膜の安定性は、Fig. 10 に示すように冷間圧延率の増大とともに低下する。酸化膜の安定性には、既報¹⁴⁾ のように鋼中の硫化物系介在物、特に MnS が大きく影響するが、Table 4 に示すように、圧延率が高くなっても MnS の濃度は変化してないため、他の原因を考える必要がある。

まず結晶粒度は、酸化膜厚には大きく影響するが、膜厚は安定性と直接関係がないこと¹⁸⁾、脱炭焼鈍材で結晶粒度は余り変化しないのに E_0 および発錆率は大きく変化することからみて、安定性には影響が小さいと結論される。

Fig. 13 の結果は、酸化膜の安定性が原板の集合組織、特に (111) 面強度の増大によって低下することを示しているものと思われる。Kaufmann³⁷⁾ は発錆に対し集合組織が影響することを最初に示したが、彼によると、水素還元したままの鉄では、発錆は (100) 面に集中するが、いったん表面に酸化膜が形成すると、発錆は (111) 面に集中するという。すなわち結晶面の発錆（リン酸塩反応性も含む）は、表面にすでに形成している酸化膜との関係で変えることができる。

5. 結 論

光輝焼鈍した冷延鋼板の酸化膜を、陰極還元法および電子回折によってしらべ、次のことを明らかにした。

(1) 酸化膜は微結晶状の立方晶酸化物 (γ - Fe_2O_3 + Fe_3O_4) から成り、特に焼鈍板のままでは、立方晶酸化物に加えて MnO の結晶が検出される。

(2) 酸化膜厚は 23Å~130Å の範囲であり、低炭素鋼の成分範囲では鋼成分によって大差なく、むしろ冷間圧延率および焼鈍温度の影響が大きい。

(3) 酸化膜は地鉄の粒度の小さいもののほど厚く成長する。これは粒界が皮膜の不均一性を増大し、イオンの拡散を容易にするためと思われる。

(4) 結晶の優先方位と酸化膜厚とに一義的な対応はないが、結晶粒度の近いところで比較すると (111) 面強度の高いものほど、あるいは (100) 面強度の低いものほど

薄くなる傾向が認められる。

(5) 冷間圧延率が高くなると、酸化膜が不安定化し、同時に錆易くなる（リムド鋼-A）が、これは (111) 優先方位の成長によるものと思われる。

(6) 炭化物は酸化膜厚には影響は小さいが、酸化膜に欠陥を作り不安定化する。

(Received May 15, 1976)

文 献

- 1) U. R. Evans: "Corrosion and Oxidation of Metals", p. 22 Arnold, London (1968).
- 2) W. H. J. Vernon: *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1668 (1935).
- 3) W. H. J. Vernon, E. A. Calnan, C. J. B. Clews & T. J. Nurse: *Proc. Roy. Soc.*, (A) **216**, 375 (1953).
- 4) D. E. Davis & U. R. Evans: *J. Chem. Soc.*, 4373 (1956).
- 5) D. E. Davis, U. R. Evans & J. N. Agar: *Proc. Roy. Soc.*, (A) **225**, 443 (1954).
- 6) P. B. Sewell & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 501 (1964).
- 7) E. A. Gulbransen: *Trans. Electrochem. Soc.*, **81**, 327 (1942).
- 8) A. B. Wonerbottom: *J. Iron Steel Inst.*, **165**, 9 (1950).
- 9) P. Hancock & J. E. O. Mayne: *J. Chem. Soc.*, 4167 (1958).
- 10) I. Iitaka, S. Miyake & T. Iimori: *Nature* **139**, 156, **140**, 278 (1937).
- 11) H. R. Nelson: *J. Chem. Phys.*, **6**, 606 (1938).
- 12) N. Ramasubramanian, P. B. Sewell & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 12 (1968).
- 13) 朝野秀次郎, 前田重義: 防蝕技術, **19**, 143 (1970).
- 14) 朝野秀次郎, 前田重義: 防蝕技術, **23**, 239 (1974).
- 15) C. D. Stockbridge, P. B. Sewell & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 928 (1961).
- 16) 鉄鋼基礎共同研究会再結晶部会: 「鉄鋼薄板の再結晶および集合組織」昭和 49 年。
- 17) D. J. Blickmede: *Trans. ASM*, **61**, 652 (1968).
- 18) E. Schaschl, G. A. Marsh: *Corr.*, **16**, No. 9 461 (1960).
- 19) 島田昌治, 前田重義: 鉄と鋼, **59**, 367 (1973), *Trans. ISIJ*, **15**, 95 (1975).
- 20) M. C. Bloom & L. G. Goldenberg: *Corr. Sci.*, **5**, 630 (1965).
- 21) 相山正孝: 「金属材料の加熱と酸化」p. 14, 工業技術全書 (1949).
- 22) N. F. Mott: *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1175 (1935), **36**, 472 (1940), **43**, 429 (1947).
- 23) N. Cabrera & N. F. Mott: *Rep. Progr. Phys.*, **12**, 163 (1948).
- 24) K. Hauffe & B. Ilshner: *Z. Electrochem.*, **58**, 382 (1954).

- 25) H. H. Uhlig, J. Macnairn & J. Pickett: *Acta Metallurgica*, **7**, 111 (1959).
- 26) A. T. Tromhold Jr.: *Nature*, **200**, 1309 (1963).
- 27) M. W. Roberts: *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 99 (1961).
- 28) D. Gilroy & J. E. O. Mayne: *Corr. Sci.*, **5**, 55 (1965).
- 29) D. M. Brasher & A. H. Kingsburg: *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1214 (1958).
- 30) J. Kruger & H. T. Yolken: *Corr.*, **20**, No. 1, 29 (1964).
- 31) M. Cohen & D. Caplan: *Corr. Sci.*, **7**, 725 (1967).
- 32) L. Douglass: *Oxidation of Metals*, **1**, No. 1, 127 (1969).
- 33) J. B. Wagner Jr. & T. Gwathmey: *Trans. Metallurgical Soc., AIME*, **221**, 257 (1961).
- 34) W. E. Boggs, R. H. Kachik & G. E. Pellisier: *J. Electrochem. Soc.*, **114**, No. 1, 32 (1967).
- 35) 井口征夫: 日本金属学会報, **15**, No. 2, 101 (1976).
- 36) R. B. Runk & H. J. Kimm: *Oxidation of Metals*, **2**, No. 3, 285, 307 (1970).
- 37) J. P. Kaufmann & J. Bardelle: *Mem. Sci. Rev. Metallurg*, **44**, No. 5, 2 (1967).