

# 冷延ハイテンの表面酸化挙動とりん酸亜鉛処理性に及ぼす鋼中 B の影響

## Effect of B on Surface Oxidation Behavior and Phosphatability of Cold-Rolled High-Strength Steel Sheets

古谷 真一 FURUYA Shinichi JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部 主査研究員  
知場 三周 CHIBA Tadachika JFE スチール スチール研究所 薄板研究部 主任研究員・博士 (工学)  
岡井 和久 OKAI Kazuhisa JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部 グループリーダー・博士 (工学)

### 要旨

0.6 wt% Si, 2.0 wt% Mn の冷延鋼板に 0.001 wt% の B を添加した鋼と無添加の鋼を用いて、露点 $-50^{\circ}\text{C}$ の 5 vol%  $\text{H}_2\text{-N}_2$  雰囲気下で  $800^{\circ}\text{C}$  で焼鈍実験を行い、B 添加が表面酸化挙動とりん酸亜鉛処理性に及ぼす影響を調査した。焼鈍初期には B の有無にかかわらず主に微細な粒状  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  が形成され、一部に膜状  $\text{SiO}_2$  が生成された。焼鈍時間が増加すると、B 無添加鋼では  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  が増加したのみであったのに対し、B 添加鋼では  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  が粗大化し、 $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  が生成され、 $\text{SiO}_2$  膜の形成領域が拡大した。B 添加により Si, Mn 酸化物が溶融・結合して地鉄が露出することで局所的な酸素ポテンシャルの不均一が生じ、酸化挙動が変化すると推定した。また、B 添加鋼上の粗大な  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  と拡大した膜状  $\text{SiO}_2$  はりん酸亜鉛処理性を低下させた。

### Abstract:

The effect of B on the surface oxidation behavior and phosphatability of cold-rolled steel sheets was investigated using 0.001 wt% B-added and B-free steels containing 0.6 wt% Si and 2.0 wt% Mn. The specimens were annealed at  $800^{\circ}\text{C}$  in a 5 vol%  $\text{H}_2\text{-N}_2$  atmosphere with a dew point of  $-50^{\circ}\text{C}$ . In the initial stage of annealing, fine granular  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  mainly formed and film-like  $\text{SiO}_2$  partly formed on both steels. As annealing time increased,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  simply increased in the B-free steel, whereas in the B-added steel,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  coarsened and  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{MnO}$ , and  $\text{B}_2\text{O}_3$  formed, with an expanded area of film-like  $\text{SiO}_2$ . B addition caused Si and Mn oxides to melt and combine, exposing the base steel and generating local inhomogeneity in oxygen potential, thereby changing oxidation behavior. Furthermore, the coarse  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  and expanded film-like  $\text{SiO}_2$  on the B-added steel surface deteriorated its phosphatability.

## 1. はじめに

高燃費化による  $\text{CO}_2$  排出量削減と衝突安全性向上を両立するため、自動車の車体部品への高強度鋼板 (ハイテン) の適用が進められている<sup>1)</sup>。車体部品には複雑な形状のものが多く、高強度鋼板には高い強度に加えて優れた加工性が求められる。そのため、各種合金元素を活用し、熱処理による組織制御により強度と加工性を両立させている。高強度鋼板には C の他に Si, Mn, B 等の合金元素が添加されるが、これらの元素は機械特性のみならず表面特性にも影響を与えることが知られている<sup>2,8)</sup>。一般に、冷間圧延後の鋼板は、Fe に対して還元性である 3~20 vol%  $\text{H}_2\text{-N}_2$  雰囲気の焼鈍炉内で再結晶焼鈍が施される。その際、Si, Mn, B 等の Fe よりも平衡酸素分圧が低い易酸化性元素は、焼鈍炉内の雰囲気を選択酸化され、鋼板表面に酸化物が形成される<sup>9,18)</sup>。

鋼板表面に形成された酸化物は、自動車用塗装下地処理として一般的なりん酸亜鉛処理<sup>19)</sup>を施す際の反応性を低下させることが知られている<sup>2,4)</sup>。例えば、野村らは Si-Mn 含有鋼板において Si/Mn 比が高い場合に膜状 Si 酸化物が形成され、りん酸亜鉛処理性が低下することを報告している<sup>3)</sup>。また、Masuoka らは Si を含有しない Mn 系鋼板でも、粗大な Mn 酸化物が形成された場合にはりん酸亜鉛処理性が低下することを報告している<sup>4)</sup>。したがって、りん酸亜鉛処理性の良好な高強度鋼板を製造する上で Si, Mn の表面酸化挙動を理解することは非常に重要である。

さらに、Si や Mn を含有する鋼に B を複合添加することで、Si や Mn の表面酸化挙動に影響を及ぼすことが報告されている<sup>4,9,10,13)</sup>。鈴木らは Mn 含有鋼板への B 添加による Mn 酸化物の形態変化<sup>9)</sup>や、Si-Mn 含有鋼板への B 添加による Si-Mn 複合酸化物の球状化と表面濃化の促進を報告している<sup>10)</sup>。いずれも Si, Mn 酸化物が B 酸化物と複合化することによる融点低下に起因すると考えられている。B は焼入れ

2025 年 9 月 1 日受付

性向上元素として高強度鋼板の組織制御に有効であり、Si、Mnとともに鋼に添加される場合が多いが、Si-Mn-B 複合添加鋼の表面酸化挙動に関する研究例は限られており、りん酸亜鉛処理性と関連付けて調査された例はこれまでになかった。

本研究では Si-Mn 複合添加鋼の表面特性に及ぼす B の影響を明らかにすることを目的として、B 添加有無による表面酸化挙動の変化とりん酸亜鉛処理性への影響を調査した。

## 2. 実験方法

供試材として表 1 に示す組成の鋼を用いた。供試鋼を板厚 1.4 mm となるよう冷間圧延した後、70 mm×170 mm の試験片を切り出した。得られた試験片は液温 70℃ の 3 mass% NaOH 水溶液中で 12 A·dm<sup>-2</sup> の電流密度で 30 s 陽極電解脱脂後、5 mass% HCl 水溶液に 5 s 浸漬して酸洗することで表面を清浄化し、焼鈍実験に供した。

焼鈍実験は 5 vol% H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>、露点 -50℃ の雰囲気中に制御した赤外線加熱炉で行った。試験片を室温から 800℃ まで 10℃·s<sup>-1</sup> の昇温速度で加熱し、1~324 s 均熱処理を施した後、N<sub>2</sub> ガスを用いて室温まで冷却した。

焼鈍板の表面に対し、グロー放電発光分析装置 (GD-OES) を用いて、深さ方向の元素濃度プロファイルを測定した。ガス圧力 600 Pa、出力 35 W の条件でグロー放電スパッタを行い、その際のスパッタ速度は Fe 換算で 60 nm·s<sup>-1</sup> であった。また、反射型フーリエ変換赤外分光装置 (FTIR) を用いて、赤外線の入射角を 85° とした高感度反射法により、反射吸収スペクトルを測定することで酸化物を同定した。さらに、低加速電圧走査電子顕微鏡 (LV-SEM) を用いて加速電圧 1 kV で観察し、LV-SEM に装着したエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDX) を用いて加速電圧 3 kV で元素分析した。324 s の均熱処理を施した焼鈍板に対しては、収束イオンビーム (FIB) 装置を用いて 45° 断面を加工し、前述の LV-SEM を用いて加速電圧 1 kV で観察した。

焼鈍材に対して、自動車塗装下地処理に一般的に用いられる市販の処理剤を用いてりん酸亜鉛処理を行った。試験片を液温 25℃ とした表面調整液に 30 s 浸漬し、続いて液温 40℃ としたりん酸亜鉛処理液に 15 s または 120 s 浸漬した後、水洗し乾燥させた。りん酸亜鉛処理後は、120 s 浸漬した試験片で反応終了時のりん酸亜鉛結晶の状態を観察するとともに、15 s 浸漬した試験片で反応初期における結晶の被覆状態を観察した。これらの観察は、走査電子顕微鏡

表 1 供試材の化学成分

Table 1 Chemical composition of the specimen (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	B
B-added	0.17	0.59	2.01	0.014	0.0007	0.0010
B-free	0.17	0.59	2.01	0.015	0.0005	—

(SEM) を用いて加速電圧 15 kV で行った。また、浸漬 15 s の試験片の観察で結晶の形成が見られなかった領域は、前述の LV-SEM を用い、加速電圧 1 kV で表面観察した。

## 3. 実験結果

### 3.1 焼鈍過程における表面濃化挙動

焼鈍後の試験片の深さ方向元素プロファイルを図 1 に示す。B 添加鋼では Si、Mn および B のピークが鋼板表面に認められ、いずれも均熱時間の経過とともにピーク面積が増加した。これは、焼鈍時に Si、Mn、B が鋼板表面に濃化し、均熱時間の経過とともにその量が増加したことを示している。B 無添加鋼では鋼板表面に Si と Mn のピークが認められ、均熱時間の経過とともにピーク面積が増加することから、Si および Mn の表面濃化と均熱による濃化量の増加が確認された。Si および Mn のピーク形状は均熱時間 1 s では B 添加鋼と B 無添加鋼と同様であったが、均熱時間 144 s 以上では B 添加鋼の方が Si および Mn のピークが高く、かつ深い領域まで広がっていた。このことから、800℃での均熱中における Si および Mn の表面濃化が、B 添加により促進されたことがわかる。

次に、焼鈍後の試験片の FTIR スペクトルを図 2 に示す。図 2 (a) の B 添加鋼ではすべての均熱時間で、520~1 000 cm<sup>-1</sup> に複数の Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> に帰属する強いピークと、

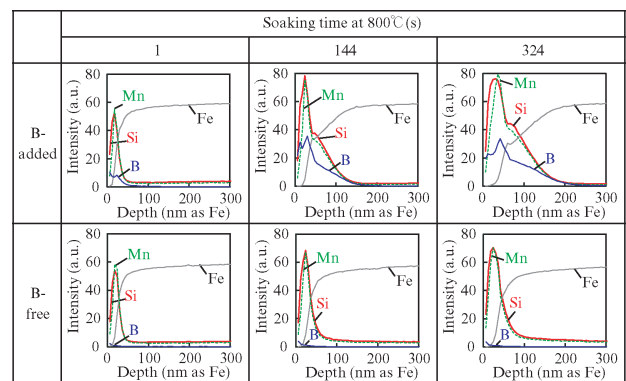


図 1 焼鈍した鋼板表面の GD-OES 深さプロファイル  
Fig. 1 GD-OES depth profiles of annealed steel surface

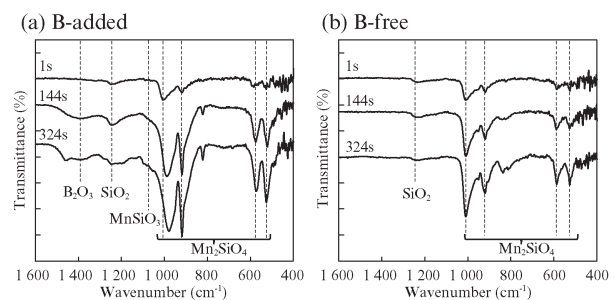


図 2 焼鈍した鋼板表面の FTIR スペクトル  
Fig. 2 FTIR spectra of annealed steel surface

1 230  $\text{cm}^{-1}$  に  $\text{SiO}_2$  に帰属する弱いピークが認められた<sup>10,20)</sup>。また、均熱時間 144 s 以上で 1 100  $\text{cm}^{-1}$  に  $\text{MnSiO}_3$  に帰属する小さな肩状のピーク<sup>20)</sup> と、1 400  $\text{cm}^{-1}$  に  $\text{B}_2\text{O}_3$  に帰属するブロードなピーク<sup>21)</sup> が認められた。いずれのピークも均熱時間の経過とともに強度が上昇しており、800℃での均熱時に酸化物量が増加したことが示唆される。図 2 (b) の B 無添加鋼では、 $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  および  $\text{SiO}_2$  に帰属するピークが認められ、 $\text{MnSiO}_3$  や  $\text{B}_2\text{O}_3$  に帰属するピークは認められなかった。 $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  に帰属するピーク強度は均熱時間の経過によって上昇したが、 $\text{SiO}_2$  に帰属するピーク強度は均熱時間にかかわらずほぼ一定であった。このことは、B 無添加鋼では 800℃での均熱時に  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  の量は増加したが、 $\text{SiO}_2$  は増加しなかったことを示している。

### 3.2 表面酸化物の分布と組成

図 3 に B 添加鋼を焼鈍した後の表面二次電子像、および同視野における O, Mn, Si, B の元素マッピング像を示す。均熱時間 1 s では、二次電子像から粒径 100 nm 程度の微細な粒状または網目状の領域と、比較的平坦な領域が認められた。元素マッピング像において、O, Mn, Si が粒状および網目状に分布しており、二次電子像で認められた粒状または網目状の領域では Si-Mn 複合酸化物が形成されていることがわかる。また、比較的平坦な領域では Mn が少なく、O, Si が検出されることから、Si 酸化物が形成されていることがわかる。均熱時間 144 s では、二次電子像で粒径 500 nm 程度の粗大な粒状物質が存在する領域と、微細な凹凸のある膜状物質が存在する領域が観察された。粗大な粒

状物質は元素マッピング像で O, Mn, Si が検出されることから Si-Mn 複合酸化物であり、膜状物質は元素マッピング像で O, Si が検出されることから Si 酸化物であることがわかる。均熱時間 324 s でも同様に、二次電子像から粒径 500 nm 程度の粗大な粒状物質が存在する領域と、微細な凹凸のある膜状物質で覆われた領域が確認されたが、均熱時間 144 s の場合に比べて粒状物質の密度が高く、ほぼ隙間なく密集していた。元素マッピング像から、粗大な粒状物質が密集した領域では、O, Mn, Si が検出される粒子だけではなく、一部に O, Mn, B が検出される粒子が存在することから、Si-Mn 複合酸化物に加えて Mn-B 複合酸化物の形成が示唆される。膜状物質で覆われた領域からは O, Si が検出されることから、膜状物質は Si 酸化物であることがわかる。

図 4 に B 無添加鋼を焼鈍した後の表面二次電子像、および同視野における O, Mn, Si, B の元素マッピング像を示す。均熱時間 1 s では、図 3 に示した B 添加鋼と同様に、二次電子像から粒径 100 nm 程度の微細な粒状または網目状の領域が認められ、元素マッピング像の O, Mn, Si の網目状の分布と対応していた。また、その他の領域は比較的平坦であり、元素マッピング像で Mn が少なく、O, Si が検出された。したがって、均熱時間 1 s では B 添加鋼と同様に、微細な粒状または網目状の領域で Si-Mn 複合酸化物が形成され、比較的平坦な領域で Si 酸化物が形成されていることがわかる。一方、均熱時間 144 s では、二次電子像から粒径 100 nm から 200 nm 程度の粒子がつながったような網目状の物質がほぼ全面に認められ、図 3 に示した粗大な粒状物質が存在する B 添加鋼とは表面形態が異なっていた。元素

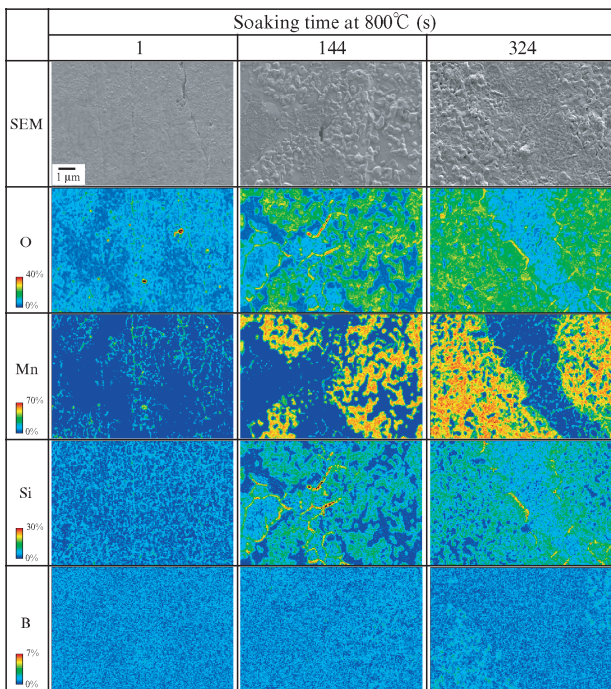


図 3 B 添加鋼の SEM 像および EDS 元素マッピング  
Fig. 3 SEM image and EDS elemental map of B-added steel

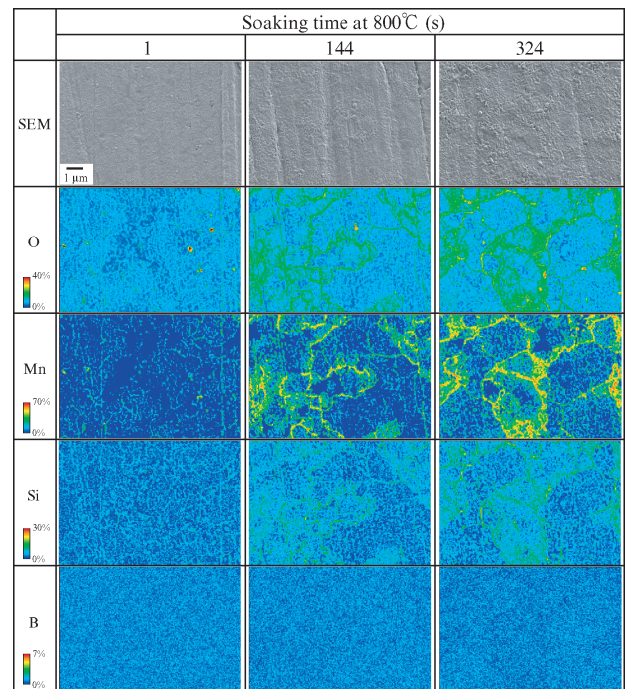


図 4 B 無添加鋼の SEM 像および EDS 元素マッピング  
Fig. 4 SEM image and EDS elemental map of B-free steel

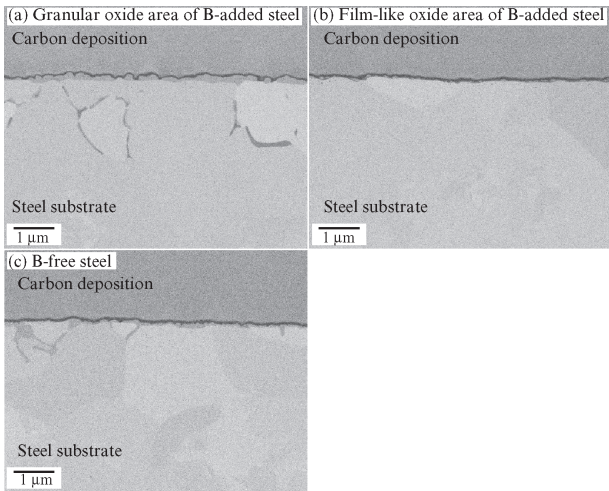


図5 鋼板表面の45°断面反射電子像

Fig. 5 45° cross-sectional BSE image of steel surface

マッピング像で網目状に O, Mn, Si が検出されることから、Si-Mn 複合酸化物が形成されていることがわかる。また均熱時間 324 s でも同様の表面状態であった。

均熱時間 324 s における B 添加鋼の粒状酸化物が密集した領域と膜状酸化物で覆われた領域、および B 無添加鋼の網目状の酸化物が形成している領域の表面付近の 45° 断面反射電子像を図 5 に示す。反射電子像のコントラストは原子番号に対応しており、軽元素である O を含む酸化物は地鉄に比べて暗いコントラストとして確認される。図 5 (a) に示した B 添加鋼の粒状酸化物が密集した領域では、鋼板表面に粒状酸化物が認められ、鋼板表面から内側 2 μm 程度の領域にかけて結晶粒界に沿った内部酸化が存在することが確認された。図 5 (b) に示した B 添加鋼の膜状酸化物の形成領域では、鋼板表面に薄く膜状酸化物が認められるのみであり、鋼板内部に酸化物はほとんど存在しなかった。図 5 (c) に示した B 無添加鋼では、鋼板表面に粒状酸化物が存在し、鋼板表面から内側 1 μm 程度の領域にかけて内部酸化が認められた。

### 3.3 リン酸亜鉛処理性

焼鈍材に対して、浸漬時間 120 s のリン酸亜鉛処理を行った後の表面二次電子像を図 6 に示す。焼鈍時の均熱時間が 1 s の B 添加鋼では鋼板表面全体が粒径 5 μm 程度のリン酸亜鉛結晶で被覆されており、リン酸亜鉛処理性は良好であった。均熱時間 144 s では、粒径 2 μm 程度の細かいリン酸亜鉛結晶で被覆された領域と、結晶が表面を覆っていない欠陥部が認められた。均熱時間 324 s では、結晶の粒径が 10 μm 程度に粗大化しており、結晶で被覆されない欠陥部の面積が増加した。B 無添加鋼の場合には、焼鈍時の均熱時間によらず全面が粒径 5 μm 程度の結晶で被覆されており、リン酸亜鉛処理性が良好であった。

B 添加鋼に対して、リン酸亜鉛処理時の浸漬時間を 15 s

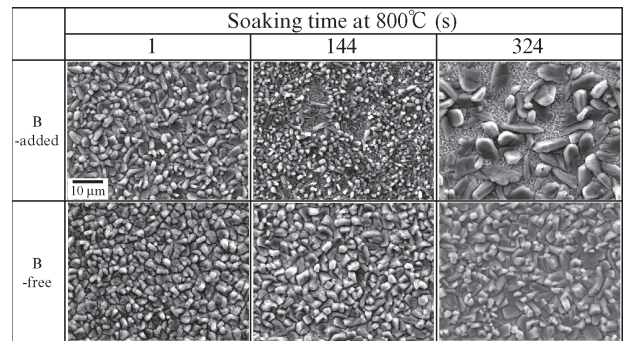


図6 化成処理 120 秒後の鋼板の表面 SEM 像

Fig. 6 SEM image of steel after phosphate treatment for 120 s

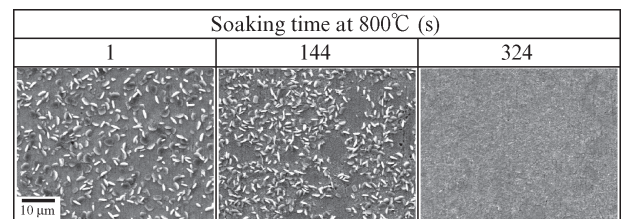


図7 化成処理 15 秒後の B 添加鋼の表面 SEM 像

Fig. 7 SEM image of B-added steel after phosphate treatment for 15 s

に短くした場合の表面二次電子像を図 7 に示す。焼鈍時の均熱時間が 1 s の試験片では粒径 2 μm 程度のリン酸亜鉛結晶が全面にまばらに形成された。均熱時間 144 s の試験片では、粒径 2 μm 程度の結晶が密に形成される領域と、ほとんど形成されない領域が存在した。均熱時間 324 s の試験片においては、ほとんど結晶の形成が認められなかった。

## 4. 考察

### 4.1 焼鈍時の酸化物形成挙動におよぼす B の影響

図 3, 図 4 に示した焼鈍後の二次電子像、元素分析結果と図 2 に示した FTIR スペクトルから、800°C の均熱時間 1 s の場合には B 添加の有無によらず鋼板表面に微細な粒状および網目状  $Mn_2SiO_4$  と膜状  $SiO_2$  の形成が認められ、焼鈍初期の酸化物形成挙動に対しては B の影響が認められなかった。一方、均熱時間が長くなると、B 無添加鋼では  $Mn_2SiO_4$  が増加しただけであったが、B 添加鋼では  $Mn_2SiO_4$  の増加に加えて、 $MnSiO_3$  や  $B_2O_3$ 、Mn-B 複合酸化物など複数種の酸化物の形成と膜状  $SiO_2$  の成長が認められ、表面酸化物の成長挙動に対して B の影響が認められた。このような酸化物の形成および成長過程における B の影響機構について考察する。

焼鈍時に形成する酸化物の形態や分布に及ぼす B 添加の影響について、Mn 含有鋼表面に形成される Mn 酸化物が B 添加により粗大球状化することが報告されている<sup>4,9)</sup>。これは、焼鈍時に B が鋼板表面で酸化されて  $B_2O_3$  を形成し、

Mn 酸化物と複合化することで融点が低下し、酸化物が融解して結合したことによると考えられている。また、Si-Mn 複合添加鋼についても B の添加により酸化物の融点が低下し、Mn 含有鋼と同様に酸化物の粗大球状化が起こることが報告されている<sup>10)</sup>。本実験でも同様に、焼鈍初期に形成した SiO<sub>2</sub> や Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> がその後の均熱保持時に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と複合化することによって融解、結合し、粗大な粒状 Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> に成長したと推定される。しかし、本実験では Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 粒子の粗大化だけではなく、MnSiO<sub>3</sub> および Mn-B 複合酸化物の形成や膜状 SiO<sub>2</sub> の増加が生じており、融点の低下だけではこの挙動は説明できない。

図 5 に示した断面分析結果から、B 添加鋼の粒状酸化物直下では鋼板の内部まで酸化物が形成されたが、膜状酸化物直下では表面のみで酸化が生じたことがわかる。内部酸化は焼鈍雰囲気中の酸素ポテンシャルが高いほど促進されることが知られている<sup>12, 14, 15)</sup>。本実験では、同一の鋼板の中で内部酸化挙動に差異が見られたことから、局所的な酸素ポテンシャルの差が生じたことが示唆される。鋼板表面が酸化物で被覆されている場合は、酸化物により酸素の拡散が阻害されるため、地鉄表面における酸素ポテンシャルが低下した状態と考えられる。逆に、酸化物が無く地鉄が雰囲気に露出している場合は、相対的に酸素ポテンシャルが高い状態となる。B 添加鋼の粒状酸化物が形成された領域では、B による融点低下により酸化物が溶融、結合することで粗大化し、局所的に地鉄が露出する。図 3 に示したとおり、B 添加鋼の均熱時間 324 s 後にはほぼ全面が酸化物で覆われるが、均熱時間 144 s では粗大な酸化物の周囲では O 強度が低く地鉄が露出している。粗大な酸化物の周囲で地鉄が露出している間の酸素ポテンシャルが高いために、内部酸化が促進されると考えられる。一方、SiO<sub>2</sub> は緻密な保護性酸化被膜として形成されることが知られており<sup>22)</sup>、膜状 SiO<sub>2</sub> 形成部ではその直下の地鉄表面の酸素ポテンシャルが低い状態となる。また、図 3 に示したとおり、SiO<sub>2</sub> は均熱時間 1 s でも膜状に形成されているため、焼鈍初期から低酸素ポテンシャル状態が維持されるため、内部酸化の進行が抑制される。

本実験における、鋼板表面に存在する各酸化物の生成酸素ポテンシャルと温度の関係を計算した結果を図 8 に示す。本実験における焼鈍条件は露点 -50℃、5 vol% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 雰囲気であり、log (p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/p<sub>H<sub>2</sub></sub>) は -2.9 である。したがって、地鉄が露出している場合、図 8 に示したいずれの酸化反応も進行する。焼鈍初期には最も酸化されやすい Si が酸化され、SiO<sub>2</sub> が鋼板表面に生成され<sup>12)</sup>、次いで MnSiO<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が形成される。これらの酸化物により鋼板が被覆されることで見かけの酸素ポテンシャルが低下すると考えられる。

図 2 (b) の FTIR スペクトルや図 4 の SEM-EDS 分析結果から、B 無添加鋼の場合には、焼鈍初期に SiO<sub>2</sub> が形成され、すぐに Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> へ変化しながら成長したことがわかる。

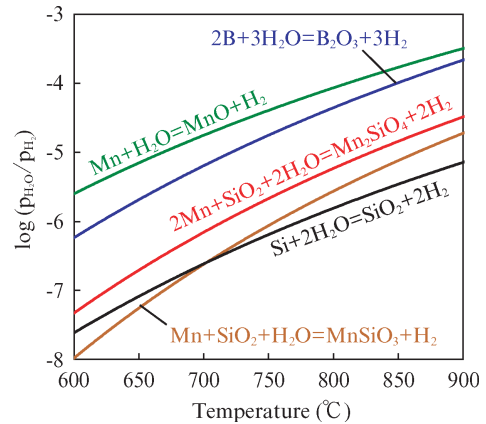


図 8 H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガス雰囲気中での焼鈍時に B 添加鋼に形成する酸化物の平衡 p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/p<sub>H<sub>2</sub></sub> 比

Fig. 8 Equilibrium p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/p<sub>H<sub>2</sub></sub> of various oxides on the B-added steel with annealing in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixed gas atmosphere

B 無添加鋼の場合、均熱時間の経過にともない、Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が増加し、網目状の Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> で表面が被覆されることで見かけの酸素ポテンシャルが低下し、結果として MnO が生成されず Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が生成される酸素ポテンシャルとなったことで、Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の成長が続いたと考えられる。このとき、母材の結晶粒界では粒内に比べて Si や Mn の拡散速度が速いため、結晶粒界上に酸化物が多く形成されることで網目状になったと推定される。一方、B 添加鋼の場合には、焼鈍初期には B 無添加鋼と同様、SiO<sub>2</sub> の形成と Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> への変化が生じるが、同時に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成反応も進行する。前述したとおり、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は周囲の Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の融点を低下させ、融解、結合、粗大化することで局所的に地鉄が露出する。地鉄が露出した領域では見かけの酸素ポテンシャルが高い状態となり、MnO の形成が生じる。MnO や Mn-B 複合酸化物の形成により Mn が消費されることで、近傍の領域で Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> よりも Mn 比率が低い MnSiO<sub>3</sub> が形成されたと考えられる。一方、SiO<sub>2</sub> で被覆された領域では見かけの酸素ポテンシャルが低く、かつ周囲の領域で MnO や Mn-B 複合酸化物が形成されることにより Mn が消費され、Si リッチな状態となるため、SiO<sub>2</sub> が成長したと考えられる。このようにして、B 添加鋼では、焼鈍時の鋼板表面に局所的な酸素ポテンシャルの分布が生じることで、不均一な酸化物の形成が進行したと推定される。

## 4.2 表面酸化物がりん酸亜鉛処理性に及ぼす影響

B 添加鋼に形成される酸化物とりん酸亜鉛処理性との関係を調査するため、焼鈍後の B 添加鋼に浸漬時間 15 s のりん酸亜鉛処理を行った前後の鋼板表面について詳細に観察した二次電子像を図 9 に示す。均熱時間 1 s は網目状の領域、均熱時間 144 s および 324 s は粗大酸化物の形成領域を観察した。均熱時間 1 s では、りん酸亜鉛処理後に網目状酸化物の隙間が凹んでおり、地鉄露出部が溶解した様子が確

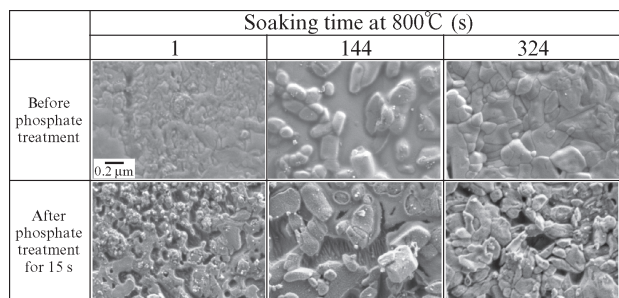


図9 化成処理15秒後のB添加鋼の表面SEM拡大像

Fig. 9 Magnified SEM image of B-added steel after phosphate treatment for 15 s

認められる。均熱時間144sの場合も同様に、粒状酸化物の周囲で地鉄が溶解したことがわかる。りん酸亜鉛結晶の形成反応は地鉄の溶解反応による表面のpH上昇を駆動力として進行する<sup>19)</sup>。均熱時間1sの場合には、表面全体に分布している網目状酸化物の隙間の地鉄露出部で溶解反応が生じたことで、図7に示したようにりん酸亜鉛処理15sでは、表面全面でまばらに結晶が認められたと考えられる。また、地鉄露出部での溶解反応は結晶で表面が被覆されるまで継続して生じ、図6に示したように、りん酸亜鉛処理120s後には表面全体が結晶で覆いつくされる。均熱時間144sの場合にも、粒状Si-Mn複合酸化物の周囲の地鉄露出部で溶解反応が生じ、りん酸亜鉛結晶が形成される。Bによって粒状Si-Mn複合酸化物が粗大化し、地鉄の露出面積が増加した領域では、図7に示したように均熱時間1sの場合よりもりん酸亜鉛結晶が密に形成される。しかし、膜状Si酸化物で被覆された領域では鋼板表面の地鉄がほとんど露出していないため、結晶の形成が起こらない。また、この領域ではりん酸亜鉛処理時間が長くなっても地鉄の溶解が生じないため、図6に示したように処理120s後には結晶で被覆されな

い欠陥部となったと考えられる。均熱時間324sの場合には、図9から、りん酸亜鉛処理前には粒状酸化物の密度が高く地鉄がほとんど露出していないことがわかる。そのため、地鉄の溶解が起こらず、図7に示したように処理15s後には結晶がほとんど形成されなかったと考えられる。ただし、図9のりん酸亜鉛処理15s後の像では粒状酸化物が密集した領域の隙間が増加しており、粒状酸化物が処理中にわずかに溶解した形跡が見られる。つまり、りん酸亜鉛処理時間が長くなると、粒状酸化物が溶解することで地鉄が徐々に露出し、結晶形成反応を起こすようになる。しかし、粒状酸化物の密度が高く、地鉄の溶解量が少ないため、図6に示したようにりん酸亜鉛処理120sでも粗大でまばらな結晶の形成にとどまったと考えられる。一方、B無添加鋼では、図4に示したとおり、いずれの均熱時間でも網目状のSi-Mn酸化物が形成され、その隙間に地鉄が露出しているため、りん酸亜鉛結晶の形成が阻害されなかったと考えられる。

以上から、図10にB添加による酸化物形成挙動への影響とりん酸亜鉛反応の阻害機構を模式的に示す。従来、B添加によって酸化物の融点が低下し、融解、粗大化する現象が報告されていたが、本検討により、酸化物の粗大化に起因する地鉄の露出によって鋼板表面に局所的な酸素ポテンシャルの分布が生じ、膜状SiO<sub>2</sub>の形成領域と粒状酸化物(Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, MnOとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の複合酸化物)の形成領域への分離が生じることがわかった。この局所的な酸素ポテンシャルの分布の差は、鋼板の内部酸化挙動にも表れており、酸化物が粗大化して地鉄が露出した領域では内部酸化が促進され、膜状SiO<sub>2</sub>で覆われた領域では内部酸化が見られない。一方で、B無添加の場合には酸化物の粗大化が起こらず、比較的均一な粒状Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の成長と均一な内部酸化の形成が認められる。また、B添加鋼の膜状SiO<sub>2</sub>形成領域ではりん酸亜鉛結晶が形成されず、さらに粒状酸化物の

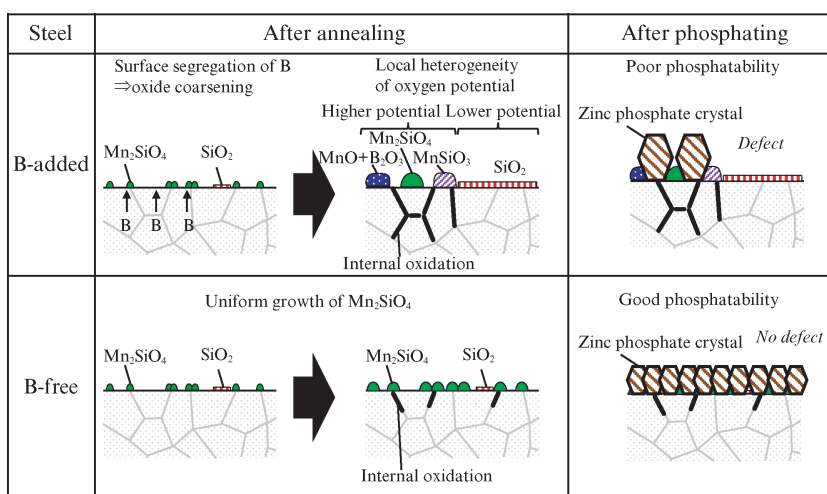


図10 焼鈍時の表面酸化挙動とりん酸亜鉛処理性に及ぼすBの影響機構の模式図

Fig. 10 Schematic image of effect of B on formation of surface oxides during annealing and on phosphatability

形成領域でも、酸化物の密度が高く地鉄の露出面積が小さくなると、リン酸亜鉛処理反応初期の地鉄溶解反応が阻害され、まばらで粗大なりん酸亜鉛結晶となる。

## 5. おわりに

Si-Mn 複合添加鋼の表面特性に及ぼす B の影響を明らかにすることを目的として、B 添加有無による表面酸化状態の変化とリン酸亜鉛処理性への影響を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) B 添加有無によらず焼鈍初期においては微細な粒状および網目状  $Mn_2SiO_4$  と膜状  $SiO_2$  の形成が認められた。800℃での均熱により B 無添加鋼では  $Mn_2SiO_4$  が増加したが、B 添加鋼では  $Mn_2SiO_4$  の増加に加えて、 $MnSiO_3$ 、 $B_2O_3$ 、Mn-B 複合酸化物の形成、および  $SiO_2$  の増加が認められた。
- (2) B 添加鋼の粒状  $Mn_2SiO_4$  形成領域では、 $B_2O_3$  との複合化による  $Mn_2SiO_4$  の融解と粗大化が生じ、地鉄が露出することで局所的に酸素ポテンシャルが上昇する。一方、膜状  $SiO_2$  形成領域では相対的に酸素ポテンシャルが低い。このような局所的な酸素ポテンシャルの不均一が生じたことで、B 無添加の場合とは形成する酸化物種が異なると考えられる。この局所的な酸素ポテンシャルの不均一は内部酸化挙動の違いからも確認された。
- (3) B 添加鋼の膜状  $SiO_2$  形成領域ではりん酸亜鉛処理中に地鉄の溶解が生じないためりん酸亜鉛結晶が形成されなかった。また、膜状  $SiO_2$  が形成されていない領域であっても、粗大な粒状  $Mn_2SiO_4$ 、 $MnSiO_3$ 、 $B_2O_3$ 、Mn-B 複合酸化物が密集して存在する場合には、りん酸亜鉛処理反応が阻害された。

### 参考文献

- 1) 瀬戸一洋. 自動車用先進ハイテンとその適用事例. ふえらむ. 2013, vol. 18, no. 12, p. 726-731.
- 2) 前田重義, 浅井恒敏, 新井信一, 鈴木堅市. Si-Mn 系複合組織鋼のリン酸塩処理性と表面特性. 鉄と鋼. 1982, vol. 68, no. 16, p. 2497-2506.
- 3) 野村正裕, 橋本郁郎, 上妻伸二, 嘉村学, 大宮良信. 高強度冷延鋼板の化成処理性におよぼす表面酸化物の影響. 鉄と鋼. 2006, vol. 92, no. 6, p. 378-384.
- 4) Masuoka, H.; Furuya, S.; Takeyama, H.; Taira, S.; Matsuzaki, A. Relationship between Morphology of Mn Oxides Simulated by Ion Plating and Phosphatability of Mn-added High-strength Cold-rolled Steel Sheets. ISIJ International. 2020, vol. 60, no. 11, p. 2519-2524.
- 5) 牧水洋一, 鈴木善継, 谷本亘, 青山朋弘, 吉見直人. Si 添加鋼の Fe-Zn 合金化反応に及ぼす Mn 添加量の影響. 鉄と鋼. 2016, vol. 102, no. 10, p. 583-590.
- 6) 宮田麻衣, 伏脇祐介, 鈴木善継, 永野英樹, 長滝康伸. Si 添加鋼の合金化挙動に及ぼす Si/Mn 比の影響. 鉄と鋼. 2019, vol. 105, no. 7, p. 683-692.
- 7) You, Y.; Kim, J.; Kwakernaak, C.; Brouwer, J. C.; Westerwaal, R.; Sloof, W. G. Surface Oxidation and Wettability of Fe-Mn and Fe-Mn-Si Alloyed Steel After Annealing. Metallurgical and Materials Transactions A. 2003, vol. 54, p. 97-105.
- 8) Mousavi, G. S.; McDermid, J.R. Effect of dew point on the reactive wetting of a C-2Mn-1.3Si (wt%) advanced high strength steel during continuous galvanizing. Surface and Coatings Technology. 2018, vol. 351, no. 15, p. 11-20.
- 9) 鈴木善継, 京野一章, 加藤千昭, 望月一雄. 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. 鉄と鋼. 2002, vol. 88, no. 11, p. 763-770.
- 10) 鈴木善継, 京野一章. 鋼中 B が低炭素鋼の連続焼鈍時における Si, Mn 表面濃化挙動に及ぼす影響. 鉄と鋼. 2003, vol.89, no.11, p.1158-1164.
- 11) 鈴木善継, 杉本芳春, 藤田栄. 1mass% 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 添加量の影響. 鉄と鋼. 2007, vol. 93, no. 7, p. 489-497.
- 12) Suzuki, Y.; Yamashita, T.; Sugimoto, Y.; Fujita, S.; Yamaguchi, S. Thermodynamic Analysis of Selective Oxidation Behavior of Si and Mn-added Steel during Recrystallization Annealing. ISIJ International. 2009, vol. 49, no. 4, p. 564-573.
- 13) Sohn, I. R.; Park, J. C.; Kim, J. S. Surface Oxidation of High Strength Automotive Steels during Continuous Annealing, and the Influence of Trace Elements of P, B, and Sb. Corrosion Science and Technology. 2010, vol. 9, no. 6, p. 259-264.
- 14) Pourmajidian, M.; McDermid, J. R. Selective Oxidation of a 0.1C-6Mn-2Si Third Generation Advanced High-Strength Steel During Dew-Point Controlled Annealing. Metallurgical and Materials Transactions A. 2018, vol. 49, p. 1795-1808.
- 15) Mousavi, G. S.; McDermid, J. R. Selective Oxidation of a C-2Mn-1.3Si (Wt Pct) Advanced High-Strength Steel During Continuous Galvanizing Heat Treatments. Metallurgical and Materials Transactions A. 2018, vol. 49, p. 5546-5560.
- 16) Swaminathan, S.; Spiegel, M. Thermodynamic and kinetic aspects on the selective surface oxidation of binary, ternary and quaternary model alloys. Applied Surface Science. 2007, vol. 253, no. 10, p. 4607-4619.
- 17) Borodin, S.; Vogel, D.; Swaminathan, S.; Rohwerder, M. Direct in-situ investigation of selective surface oxidation during recrystallization annealing of a binary model alloy. Oxidation of Metals. 2016, vol. 85, p. 51-63.
- 18) Zhang, X.; Corrêa da Silva, C.; Liu, C.; Prabhakar, M.; Rohwerder, M. Selective oxidation of ternary Fe-Mn-Si alloys during annealing process. Corrosion Science. 2020, vol. 174,108859.
- 19) 石井均. 自動車車体用リン酸亜鉛処理. 表面技術. 2010, vol. 61, no. 3, p. 232-238.
- 20) 山下孝子, 山本公, 加藤千昭. Si, Mn 添加極低炭素鋼板の表面酸化物の形態分析. 材料とプロセス. 1994, vol. 7, no. 2, p. 388.
- 21) Kamitsos, E. I. Infrared studies of borate glasses. Physics and Chemistry of Glasses. 2003, vol. 44, no. 2, p. 79-87.
- 22) 腐食防食協会. 金属材料の高温酸化と高温腐食. 丸善. 1982, 298p.

本稿は、主執筆者が同じく執筆した下記論文の一部表現を改変して作成されたものであり、P21 および P27 枠外の記載にかかわらず、原論文の著作権は（一社）日本鉄鋼協会に帰属する。

Si, Mn 添加冷延鋼板の表面酸化挙動とリン酸亜鉛処理性に及ぼす鋼中 B の影響. 鉄と鋼. 2025 vol. 111 no. 6, p. 275-287. © 2025 日本鉄鋼協会