

## 冷延鋼板のリン酸亜鉛化成処理性におよぼす Cu と Sn の影響

大澤 紘一 (管理工学科)

### 1 まえがき

一般に鉄鋼材料を製造する場合、電気炉でスクラップを溶解する方法は高炉で鉄鉱石を還元する方法に比べて使用するエネルギー量は1/3程度で済むことから、スクラップのリサイクル促進は省エネルギーすなわち CO<sub>2</sub> 排出量の削減に有効であり、地球環境保全の観点から重要<sup>1)</sup>である。

ところで、スクラップとして回収された鉄鋼材料はほぼ100%リサイクルされているものの、グレードの低い製品にリサイクルされる、いわゆる、カスケード型のリサイクルとなっているのが現状である。例えば、自動車の車体に使用された薄鋼板はスクラップになった後、再び自動車用鋼板にリサイクルされることはなく、形鋼や棒鋼にリサイクルされる。これは、スクラップ中に混入したCuやSnなどの循環性元素すなわちトランプエレメントが現在の酸化精錬では除去が不可能であり、このためリサイクルを繰り返すとこれらトランプエレメントが鋼中に濃化し、鉄鋼材料の製造段階や製品に悪影響をおよぼす<sup>2)</sup>からである。

ところで、自動車に使用される冷延鋼板は部品にプレス加工され、そしてこれらの部品はスポット溶接などで組み立てられた後塗装される。この塗装に先だって、塗料の密着性や耐食性を向上させるため、下地処理としてデップタイプのリン酸亜鉛化成処理が行われる。なお、冷延鋼板の化成処理性は表面の化学反応性の影響を受けるものであり、鋼中に含まれるCuやSnなどトランプエレメントが影響すると予想されるが、まだ解明されていない。そこで、平成13年度はN<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 雰囲気中で焼鈍した冷延鋼板のデップタイプのリン酸亜鉛化成処理性におよぼすCu、Snの影響

を調査し、Cuの影響は小さいが、Snは化成処理性を著しく低下させることを明らかにした<sup>3)</sup>。そして、平成14年度は冷延鋼板の化成処理性におよぼすCu、Snの影響のメカニズムを解明するため、焼鈍雰囲気真空とした冷延鋼板の表面性状とデップタイプのリン酸亜鉛化成処理性を調査した。

なお、この研究結果は鉄鋼材料を用いた構造や製品の設計におけるLCA評価法の確立に寄与できるものと考えられる。

### 2. 実験方法

実験室真空溶解炉にて、低C-Alキルド鋼をベースとして、表1に示すような化学成分のCu、Sn含有量の異なる7鋼種を溶製し、それぞれ50kg鋼塊に铸造した。なお、Cu、Sn含有量は今後スクラップリサイクルが進展した場合に、予想される含有量の範囲内に限定した。

これらの鋼塊を1000℃で1hr加熱後30mmの厚さに分塊圧延し、熱間圧延素材とした。なお、Cu、Sn含有量が多い鋼種では熱間脆性により表面割れが生じ易くなるので、これを防止するため、加熱温度を1000℃とした。続いて、この熱間圧延素材を再び1000℃で1hr加熱後、仕上温度850℃で板厚3mmまで熱間圧延し、空冷した。このように作成した熱延板を両面から0.5mmづつ研削し、板厚：2.0mmの冷間圧延用素材とした。次いで、この冷間圧延用素材を圧延油を用いて板厚：0.7mmまで冷間圧延し、冷延板サンプルとした。冷延後の表面粗さはRa：0.2μmであり、いわゆるブライツ仕上げである。さらに、この冷延板サンプルを真空焼鈍炉にて、 $1.3 \times 10^{-2}$ Pa以下の条件で1hrで650℃まで加熱し、この温度で30min均熱の再結晶焼鈍を行い、焼鈍板サンプルとした。焼鈍後、発錆を防止するため、防錆潤滑

表 1 サンプルの化学成分

鋼種 番号	化 学 成 分 (wt %)						
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Sn
1	0.032	0.01	0.27	0.002	0.002	0.01	<0.002
2	0.030	0.01	0.26	0.002	0.002	0.16	<0.002
3	0.036	0.01	0.29	0.002	0.003	0.30	<0.002
4	0.036	0.01	0.27	<0.002	0.002	0.52	<0.002
5	0.035	0.01	0.27	<0.002	0.002	0.02	0.011
6	0.034	0.01	0.27	0.002	0.002	0.01	0.020
7	0.034	0.01	0.27	0.002	0.004	0.01	0.052

油を塗布した。

サンプルの化成処理は、図 1 に実験条件を示すようなディップタイプのリン酸亜鉛化成処理とした。化成処理性はリン酸亜鉛の結晶形態およびリン酸亜鉛付着量により評価した。前者は走査型電子顕微鏡で加速電圧 15KV の 2 次電子像により観察し、後者は蛍光 X 線分析を用いた検量線法により測定した。また、化成処理性におよぼす Cu および Sn の影響のメカニズムを考察するため、焼鈍後のサンプルの表面層における各種元素の深さ方向の濃度分布をオージェ電子分光により測定し、また、極低加速電圧走査顕微<sup>4)</sup>を用い、加速電圧 500V の条件で最表面の 2 次電子像を観察した。なお、前回報告<sup>3)</sup>した N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 雰囲気焼鈍材も同様の条件で最表面の観察を行った。

湯洗 - 脱脂 - 水洗 - 表面調整 - 化成処理 - 水洗 - 乾燥
(FC-L4460) (PL-4040) (PB-L3020)
43~45°C
120sec ディップ

( ) は薬液銘柄：日本パーカーレージング (株) 製

図 1 ディップタイプのリン酸亜鉛化成処理工程

### 3. 実験結果

1) 真空焼鈍板におけるディップタイプのリン酸亜鉛化成処理性におよぼす Cu および Sn の影響

写真 1 に Cu および Sn 含有量の異なる真空焼鈍板における化成処理後のリン酸亜鉛結晶の 2 次電子像を示す。また、図 2 に真空焼鈍板のリン

酸亜鉛付着量におよぼす Cu 含有量の影響、図 3 に真空焼鈍板のリン酸亜鉛付着量におよぼす Sn 含有量の影響を示す。

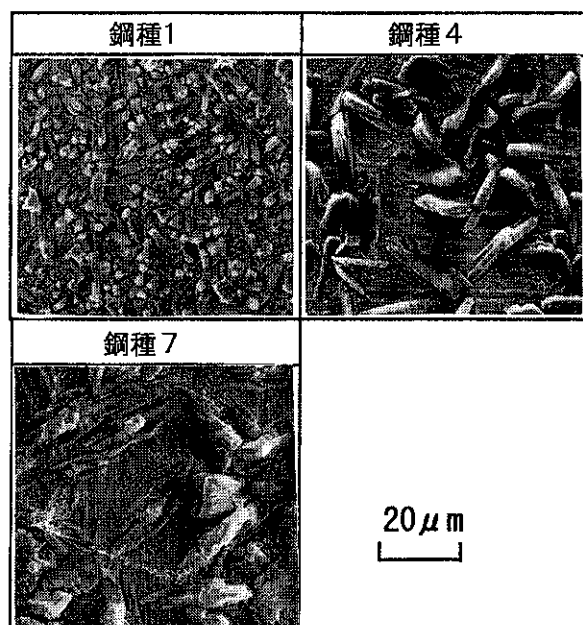


写真 1 Cu および Sn 含有量の異なる真空焼鈍板における化成処理後の表面の 2 次電子像

析出したリン酸亜鉛結晶の形態の特徴は以下の通りである。Cu および Sn をほとんど含有しない鋼種 1 では 5 μm 前後の微細な粒状の結晶に覆われているが、スケと称される結晶が形成されない鉄素地の露出部が若干観察される。Cu 含有量が増え 0.52% の鋼種 4 になると、結晶はまばらに析出するようになり、そして形態は大きな鱗片状となり、スケが著しい。一方、Sn 含有量が増え 0.052% の鋼種 7 となると結晶は粗大な塊状となり、その分布も粗くスケが著しい。

次に、リン酸亜鉛付着量は、Cu および Sn をほとんど含有しない鋼種 1 では約 2.9 g/m<sup>2</sup> であり、Cu および Sn 共にその含有量が増えるに従って減少する傾向がある。

2) 真空焼鈍による鋼板表面近傍への各種元素の濃化挙動

オージェ電子分光によって測定した、Cu および Sn 含有量の異なる真空焼鈍板の表面層における深さ方向の各種元素の濃度分布を図 4 に示す。

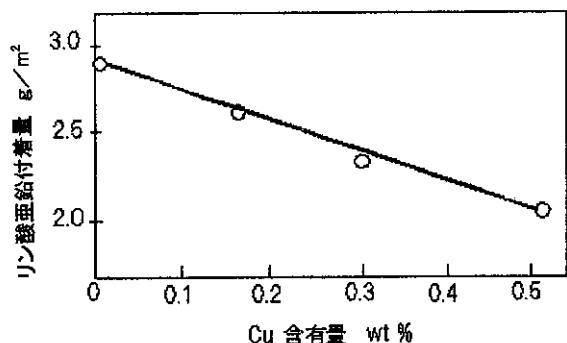


図2 真空焼鈍板のリン酸亜鉛付着量におよぼすCuの影響

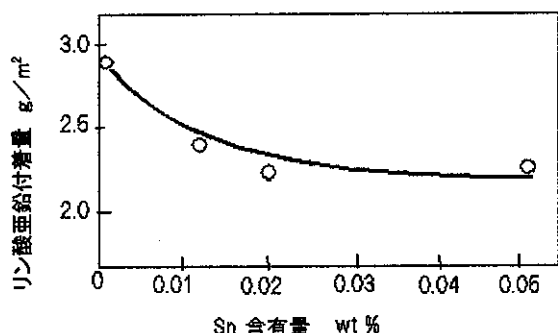


図3 真空焼鈍板のリン酸亜鉛付着量におよぼすSnの影響

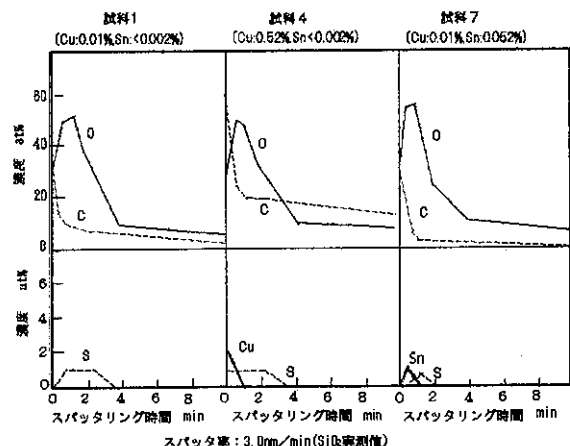


図4 Cu, Sn 含有量の異なる真空焼鈍板の表面層における各種元素の深さ方向の濃度分布

真空焼鈍板ではCおよびOの表面濃化が認められるが、 $N_2-H_2$ 雰囲気焼鈍板で認められたMnの表面濃化は認められないという特徴がある。

Cu および Sn の含有量が少ない鋼種1においてはCとOの表面濃化が認められるだけである。そして、Cuの含有量が0.52%の鋼種4においてもC、Oの表面濃化が認められるが、特にCの濃

化が他の鋼種に比べて著しいのが特徴である。また、Cuの濃化が認められる。一方、Sn含有量が0.052%の鋼種7においては、CとOの表面濃化に加え、Snの濃化が認められる。

3) 極低加速電圧走査電子顕微鏡による焼鈍後の鋼板最表面の観察

化成処理後のリン酸亜鉛結晶の析出状況は鋼板表面性状によって変化することが予想されることから、前述の各種元素の表面濃化により最表面にどのような変化しているかを、数nmの深さまでの最表面が観察できる500Vの極低加速電圧での走査電子顕微鏡観察を行なった。

写真2に真空焼鈍板の最表面の2次電子像を示す。鋼種1の表面には所々に黒いシミ状のものが観察される。Cu含有量が0.52%の鋼種4には黒いシミ状のものの面積が増加している。一方、Sn含有量が0.052%の鋼種7には黒いシミ状のものは観察されなかった。この黒いシミ状のものを極低加速電圧走査電子顕微鏡に付属しているEDXにて定性分析したところ、Cであることが判明した。なお、焼鈍前の冷延板の表面を同じ条件で観察をしたところ黒いシミ状のものは観察されなかった。この黒いシミ状のものはグラファイト析出によるC汚れ<sup>5)</sup>と考えられる。

なお、比較のため、前回報告した $N_2-H_2$ 雰囲気焼板の最表面の極低加速電圧走査電子顕微鏡による観察結果を写真3に示す。鋼種1、4、7ともに黒シミ状のものは観察されず、結晶粒界および粒内考えられる場所に微小な析出物が観察された。

#### 4. 考察

これまで述べてきたような焼鈍雰囲気が異なる鋼板におけるディップタイプのリン酸亜鉛化成処理性へのCu, Snの影響の違いについて以下のように考えられる。

まず、焼鈍条件によらずSn含有量が増えると、化成処理性が低下するのは、いずれの焼鈍条件でも表面偏析し易い<sup>6)</sup>とされているSnが鋼板表面に濃化しており、これにより表面の化学反応性が低下し、リン酸亜鉛結晶の核発生頻度が小さくなったことによると考えられる。

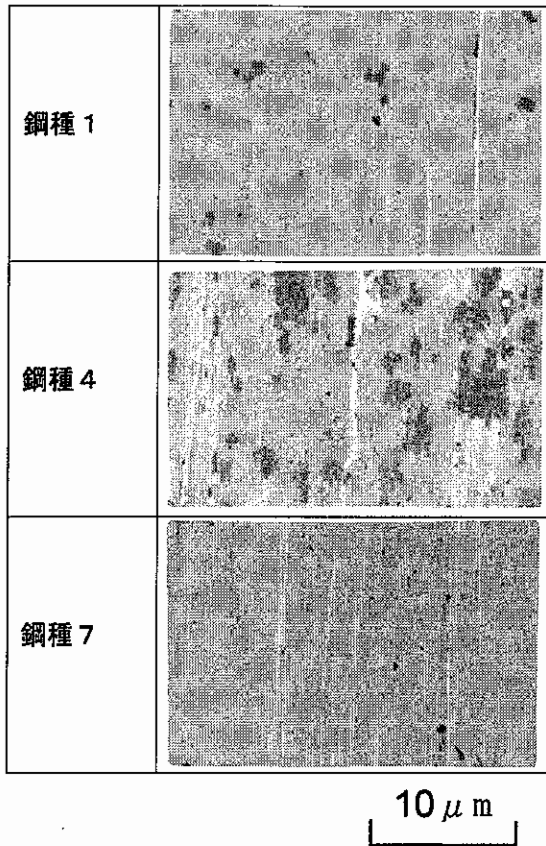


写真2 真空焼鈍板の最表面の2次電子像

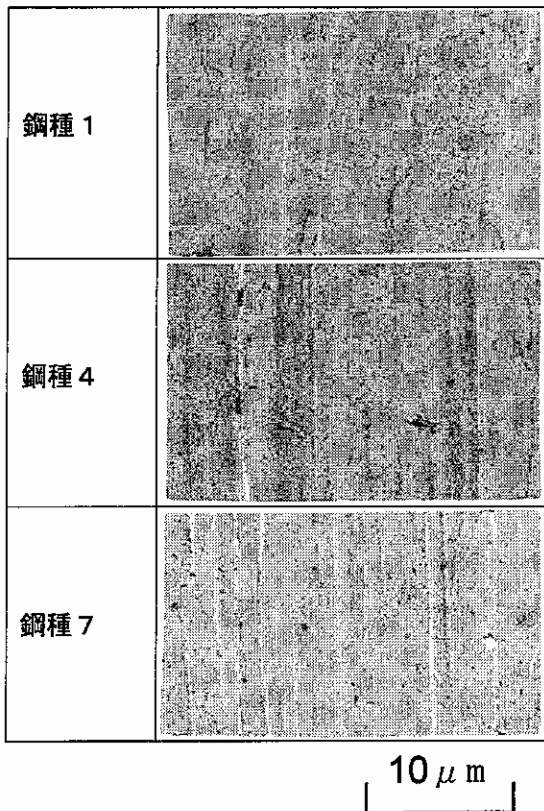


写真3 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>雰囲気焼鈍板の最表面の2次電子像

められなかったが、これは表面反応性を低下させる要因となるCuの表面濃化<sup>6)</sup>は認められるが、化成処理性を向上させるMnの表面濃化の影響が大きく、これによりリン酸亜鉛結晶の核発生頻度が低下しなかったためと考察した。それに対して、今回の真空焼鈍板でCu含有量が増えると化成処理性が低下するのは、基本的にMnの表面濃化がなく、これに加え、Cuの表面濃化とC汚れにより、リン酸亜鉛結晶の核発生頻度が低下したためと考えられる。

なお、CuおよびSn含有量の少ない鋼種1で真空焼鈍板の化成処理性がN<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>雰囲気焼鈍板より劣るのは、Mnの表面濃化がなく、わずかであるが「C汚れ」の発生が影響していると考えられる。なお、真空焼鈍材では「C汚れ」が発生しやすいのは、「C汚れ」の抑制力の強いMnの表面濃化がないことが関係しているのであろう。なお、N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>雰囲気焼鈍板で観察される微細な析出物はMnの表面濃化により形成されたMn酸化物と推定され、これがリン酸亜鉛結晶の核発生に寄与していると考えられるが、Sn含有量の多い鋼種でこのような微細な析出物が観察されるにもかかわらず化成処理性が劣るのはSnの表面濃化の影響がより大きいことを示唆するものである。

#### 5. おわりに

これまでの研究により、スクラップリサイクルにより冷延鋼板を製造するに当たっては、焼鈍時に表面に濃化してリン酸亜鉛化成処理性を低下させるSnの含有量を特に管理する必要があることが明らかとなった。

#### 6. 参考文献

- 1) 山内秀樹ほか：ふえらむ、4(1998)、p. 378
- 2) 材料の組織と特性部会：トランプエレメントの鉄鋼材料科学、日本鉄鋼協会(1997)
- 3) 大澤絢一：日本大学生産工学部ハイテクリサーチセンター平成13年度研究報告書、1-59
- 4) 名越正泰ほか：表面技術、54(2003)、p. 31
- 5) 島田昌治：鉄と鋼、70(1984)、p. 1534
- 6) H. J. Grabke, etc: ISIJ Int., 35(1995)、p. 95
- 7) 三木賢二：鉄と鋼、71(1985)、A81

次に、前回の実験<sup>3)</sup>ではCuの影響がほとんど認