

プロジェクト1

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が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 CO₂ 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¹⁾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の品質に悪影響をおよぼす²⁾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、下地処理としてディップタイプのリン酸亜鉛化成処理が行われる。そこで、本プロジェクトにおける研究テーマとして、冷延鋼板のディップタイプの化成処理性におよぼす Cu や Sn などトランプエレメントの影響について調査してきた。その結果、N₂-H₂雰囲気中で焼鈍した冷延鋼板のリン酸亜鉛化成処理性に対し、Cu 含有量の増加による影響は小さいが、Sn は著しく化成処理性

を低下させることが明らかになった³⁾。さらに、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オージェ電子分光分析による諸元素の表面濃化挙動の解析などにより調査したところ、Sn の含有による著しい化成処理性の低下は、表面への Sn の濃化により表面の化学反応性が低下することに起因すると考えるに至った⁴⁾。

ところで、冷延鋼板は自動車だけでなく、家電製品や建材製品にも使用される。冷延鋼板の塗装の下地処理として、自動車ではディップタイプのリン酸亜鉛化成処理が、家電製品や建材製品ではスプレータイプのリン酸亜鉛化成処理が行われる。スプレータイプの化成処理はディップタイプの化成処理と化成処理条件が異なることから、Cu、Sn の影響も異なることが考えられる。

そこで、今回は冷延鋼板のスプレータイプのリン酸亜鉛化成処理性におよぼす Cu、Sn の影響を明らかにすることを目的に実験を行った。また、化成処理性に影響をおよぼす Sn が焼鈍後に冷延鋼板表面にどのように濃化し分布するかをオージェ電子分光分析により調査した。

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鋼塊に鑄造した。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

表1 サンプルの化学成分

鋼種 番号	化 学 成 分 (mass %)						
	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

材を再び 1000℃で 1 hr 加熱後、仕上温度 850℃で板厚 3 mm 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 ずつ研削し、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：0.2 μm であり、いわゆるブライト仕上げである。さらに、この冷延板サンプルを N₂-3% H₂ 雰囲気中で 650℃まで 1hr で加熱した後、30min 均熱して再結晶させ焼鈍板サンプルとした。焼鈍後、発錆を防止するため、防錆潤滑油を塗布した。

湯洗 - 脱脂 - 水洗 - 表面調整 - 化成処理 - 水洗 - 乾燥
(FC-L4382) (PL-4040) (PB-3100)
40~45℃
90sec スプレー

() は薬液銘柄：日本パーカーラージング (株) 製

図1 スプレータイプのリン酸亜鉛化成処理工程

サンプルの化成処理は、図1に実験条件を示すスプレー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皮膜の結晶生成状況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 次電子像および反射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、リン酸

亜鉛皮膜の結晶構造を X 線回折法により評価した。さらに、これまでの研究⁴⁾から化成処理性には Sn の鋼板表面濃化が著しい影響をおよぼしていると推察できることから、焼鈍後に表面にどのように Sn が分布しているかを、オージェ電子分光分析により測定した。

3. 実験結果

1) スプレー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および2に Cu および Sn 含有量の異なる焼鈍板におけるスプレータイプのリン酸亜鉛化成処理後のリン酸亜鉛皮膜の 2 次電子像を示す。また、図2に反射電子像から求めた鉄素地露出部の面積率におよぼす Cu および Sn 含有量の影響、図3にリン酸鉛付着量におよぼす Cu および Sn 含有量の影響を示す。

生成したリン酸亜鉛皮膜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 20 μm 前後の針状のリン酸亜鉛結晶に覆われており、リン酸亜鉛結晶が形成されていない鉄素地の露出部は少し観察される程度である。Cu 含有量が増すとリン酸亜鉛結晶は粗くなり、そして、鉄素地露出部も顕著となり、0.52

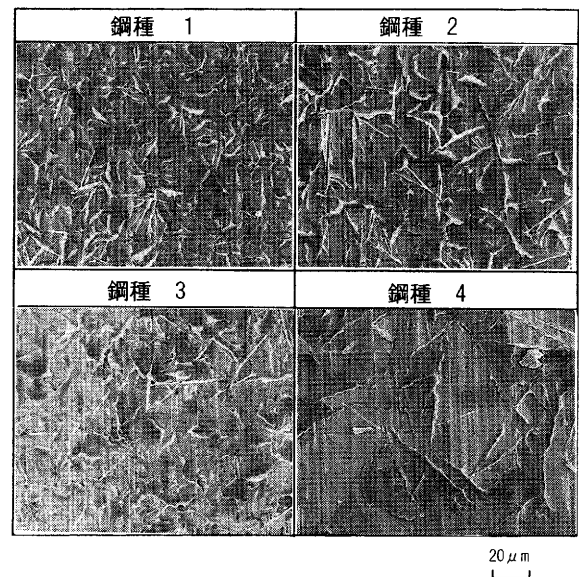


写真1 Cu 含有量の異なる焼鈍板のスプレータイプ化成処理後のリン酸亜鉛結晶の 2 次電子像

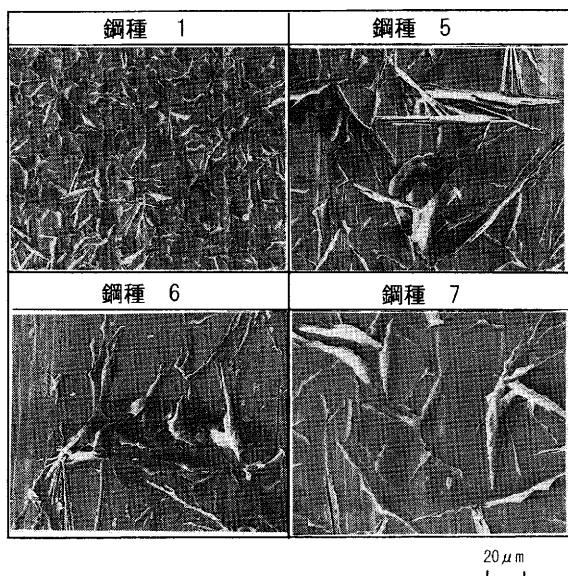


写真2 Sn含有量の異なる焼鈍板のスプレータイプ化成処理後のリン酸亜鉛結晶の2次電子像

mass%の鋼種4になると、非常に粗大なリン酸亜鉛結晶がまばらに析出するようになり、鉄素地露出部が広範囲を占めるようになる。

一方、Snの影響に関しては、Sn含有量が0.011mass%でも、リン酸亜鉛結晶は非常に粗大となり、その分布も粗く、鉄素地露出部も広範囲を占めるようになる。さらに、Sn含有量が0.052mass%に増えても、これ以上の変化は小さい。

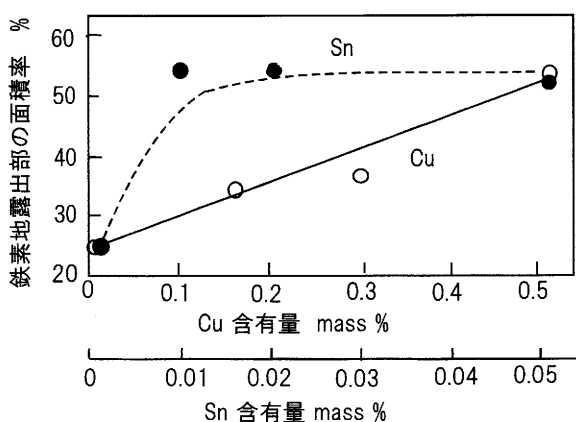


図2 スプレータイプのリン酸亜鉛化成処理における鉄素地露出部におよぼすCuとSnの影響

また、図2に示すように、化成処理後の鉄素地露出部の面積率は、Cuの含有量の増加とともに直線的に増加する。一方、Snの影響は顕著であり、Snの含有量が0.011mass%までは急激に鉄素地の露出部は増加し、さらにSnの含有量が増加しても、その変化は小さい。

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1.4g/m²であり、CuおよびSn共にその含有量が増えるに従って単調に減少する傾向がある。

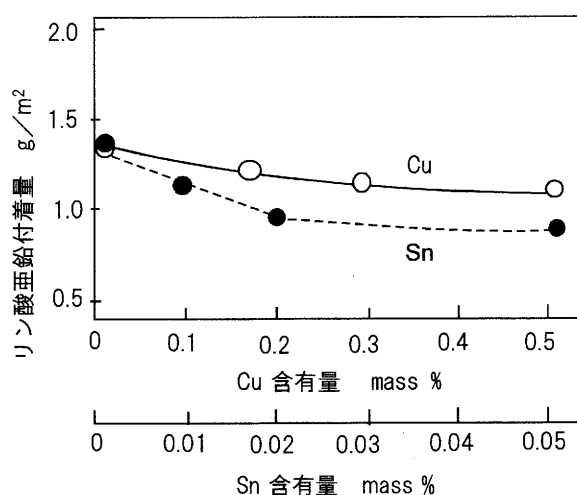
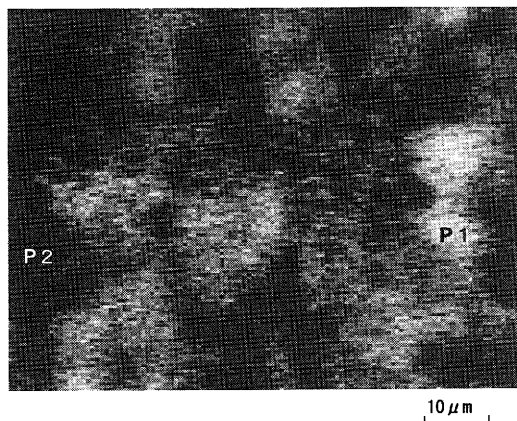


図3 スプレータイプのリン酸亜鉛化成処理におけるリン酸亜鉛付着量におよぼすCuとSnの影響

スプレータイプのリン酸亜鉛化成処理によって形成される皮膜の構造をX線回折により解析したところ、PhosphophylliteとHopeiteの存在比率は0.10程度であり、ほとんどがHopeiteであった。なお、ディップタイプのリン酸亜鉛化成処理ではPhosphophylliteとHopeiteの存在比率は0.9程度で、ほとんどがPhosphophylliteであり、スプレータイプとディップタイプでは形成されるリン酸亜鉛皮膜の構造が大きく異なる。

2) 焼鈍後の鋼板表面のSnの濃度分布

前回報告⁴⁾したように、Sn含有量が多い鋼では焼鈍により鋼板表面にSnが濃化することを、オージェ電子分光分析によって明らかとしたが、今回Snが表面にどのように分布しているかを調



AESスペクトルから求めた半定量値 (at%)

分析点	Sn	S	C	Mn	Fe
P 1	1.8	0.8	31.9	1.8	19.7
P 2	0.8	1.1	34.5	4.2	17.1

図4 Sn含有量が0.052mass%の鋼種7の
N₂-H₂雰囲気焼鈍後の鋼板表面のSn濃度
分布と2箇所の元素分析結果

査した。その結果を図4に示す。表面のSnの濃度分布状況からみて、Sn含有量の多い冷延鋼板を焼鈍すると、若干の濃淡はあるもののSnが表面を比較的均一に覆うように濃化していることが分かる。また、Sn濃度の異なる2箇所の成分分析をしたところ、Sn濃度の高い箇所はMn濃度が低く、Sn濃度の低い箇所はMn濃度が高い。N₂-H₂雰囲気焼鈍するとMnの表面濃化があるのが特徴であるが、Snが濃化するとMnの濃化が抑制される傾向があるようである。

4. 考察

N₂-H₂雰囲気で焼鈍した冷延鋼板におけるディップタイプとスプレータイプのリン酸亜鉛化成処理性へのCu、Snの影響を比較すると次のようになる。

Cuの影響に関しては、ディップタイプではCuの含有量が0.52mass%でも化成処理性への影響は小さいが、スプレータイプでは比較的大きな影響があり、Cuの含有量が0.52mass%になると化成処理性が著しく低下する。なお、Cuの含有量が0.16mass%でも化成処理性の低下が明らかに認めら

れる。一方、Snの影響に関しては、ディップタイプではSnの含有量が0.011mass%では若干化成処理性が低下する程度であるが、スプレータイプではこの程度のSnの含有量でも著しく低下している。このようにCu、Snともに化成処理性を低下させるが、ディップタイプに比較してスプレータイプの方がCuおよびSnの影響が大きく現れると考えられる。

化成処理条件によらずSn含有量が増えると、化成処理性が低下するのは、焼鈍により表面偏析し易い⁵⁾とされているSnが鋼板表面に濃化し、これにより表面の化学反応性が低下して、リン酸亜鉛結晶の核発生頻度が小さくなることによると考えられるが、Snは鋼板表面を均一に覆うように濃化しているのではなく、斑模様不均一に濃化しており、局部的に化学反応性が変化しているものと推察される。

5. おわりに

今回の研究により、冷延鋼板のリン酸亜鉛化成処理性へのCuおよびSnの影響は、スプレータイプの方がディップタイプより顕著であることが分かった。これ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、その用途を自動車だけでなく家電製品や建材製品まで対象とすると、Cu、Snともにその含有量を厳しく管理する必要があることが明らかとなった。なお、Cu、Snの限界の含有量については、実際の現場でこれら元素の含有量を変化させた冷延鋼板を製造して調査する必要がある。

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) 大澤紘一：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) 大澤紘一：日本大学生産工学部ハイテクリサーチセンター平成14年度研究報告書、1-61
- 5) H. J. Grabke, etc: ISIJ Int., 35(1995), p. 95