

プロジェクト 1

リサイクル鉄鋼材料におけるトランプエレメントの影響

大澤絃一（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性が高い。

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及ぼすからである。

なお、鋼中にCu、Snなどの含有量が高くなると、鋼材の連続鋳造工程や熱間圧延工程で熱間脆性による割れが発生して製品の表面疵の原因となり易くなり、また、トランプエレメントは最終製品の強度、加工性などの材質特性や化成処理性や耐食性などの表面特性に影響を及ぼすと考えられているが、まだ十分にその影響が解明されているとは言えない。

このような背景から、本研究は今後の鉄鋼材料のリサイクルを促進するために必要なトランプエレメントに関する知見を得るため、幅広い用途に多量に使用されている薄鋼板を対象に、その製造工程における製造性および製品の品質特性に対するCu、Snなどトランプエレメントの影響を系統的に調査することを目的として実施した。今回は冷延鋼板の化成処理性へのトランプエレメントの影響について報告する。

自動車などの製造工程において、冷延鋼板はプレス加工され、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の下地処理としてリン酸亜鉛化成処理が行われことから、冷延鋼板のリン酸亜鉛化成処理性は重要な品質特性の一つである。なお、化成処理にはディップタイプとスプレータイプがあるが、今回は前者について実施した。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-AI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鋼塊に鋳造した。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、いわゆるブライト仕上げである。さらに、この冷延板サンプルを雰囲気焼鈍炉にて、N₂+3%H₂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により観

表1. 供試材の化学成分

鋼種 番号	化学成分 (wt %)								
	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	N	Cu	Sn
1	0.032	0.01	0.27	0.002	0.002	0.025	0.0038	0.01	<0.002
2	0.030	0.01	0.26	0.002	0.002	0.022	0.0036	0.16	<0.002
3	0.036	0.01	0.29	0.002	0.003	0.029	0.0037	0.30	<0.002
4	0.036	0.01	0.27	<0.002	0.002	0.029	0.0034	0.52	<0.002
5	0.035	0.01	0.27	<0.002	0.002	0.028	0.0038	0.02	0.011
6	0.034	0.01	0.27	0.002	0.002	0.028	0.0035	0.01	0.020
7	0.034	0.01	0.27	0.002	0.004	0.022	0.0024	0.01	0.052

察し、後者は蛍光X線分析装置により測定した。また、化成処理性におよぼすトランプ元素の影響のメカニズムを考察するため、焼鈍前後のサンプルの表面近傍における各種元素の濃化挙動をオージェ電子分光装置により分析した。分析前にはアセトン中で10min間超音波洗浄を行った。また、表面のグラファイトの析出状況を光学顕微鏡により観察した。

図1 ディップタイプのリン酸亜鉛化成処理工程

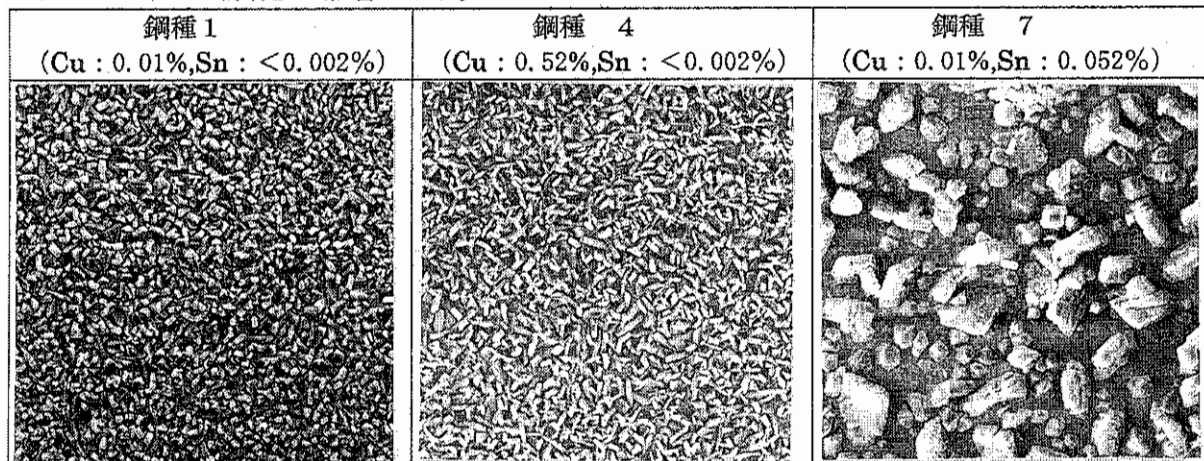
湯洗	脱脂	水洗	表面調整	化成処理	水洗	乾燥
	(FC-L4460)		(PL-4040)	(PB-L3020)、43~45°C 120sec ディップ		

() は薬液銘柄：日本パーカーライジング (株) 製

3. 実験結果

1) 焼鈍板におけるリン酸亜鉛の結晶形態および付着量におよぼす Cu および Sn の影響

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



20 μm

写真1 Cu および Sn 含有量の異なる焼鈍板における化成処理後の表面のSEM像

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2~4 μmの微細な粒状の結晶に覆われ、非常に緻密で「スケ」と称される結晶が形成されない鉄素地の露出部はほとんど観察されない。Cu 含有量が増えても、結晶形態に大きな変化はない。一方、Sn 含有量が増加するほど結晶は粗大化し、Sn を0.052%含有する鋼種7では5~15 μmの塊状の結晶となり、結晶の数

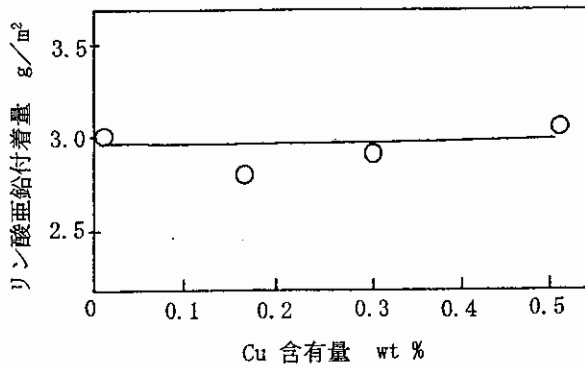


図2 リン酸亜鉛付着量におよぼすCu含有量の影響

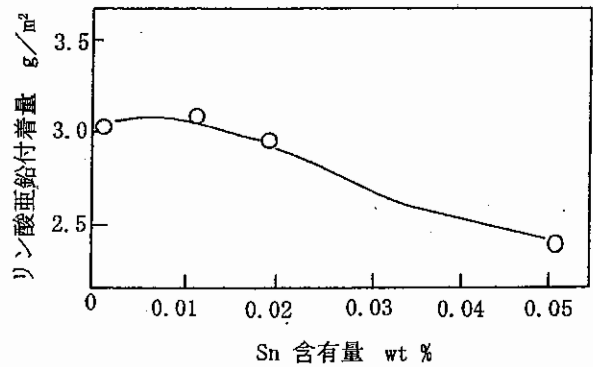


図3 リン酸亜鉛付着量におよぼすSn含有量の影響

が極端に減ると共に、スケが顕著となる。

次ぎに、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 3.0 g/m^2 であり、Cu 含有量の増加によってはほとんど変わらないが、Sn の含有量が増えるにしたがって減少する傾向がある。

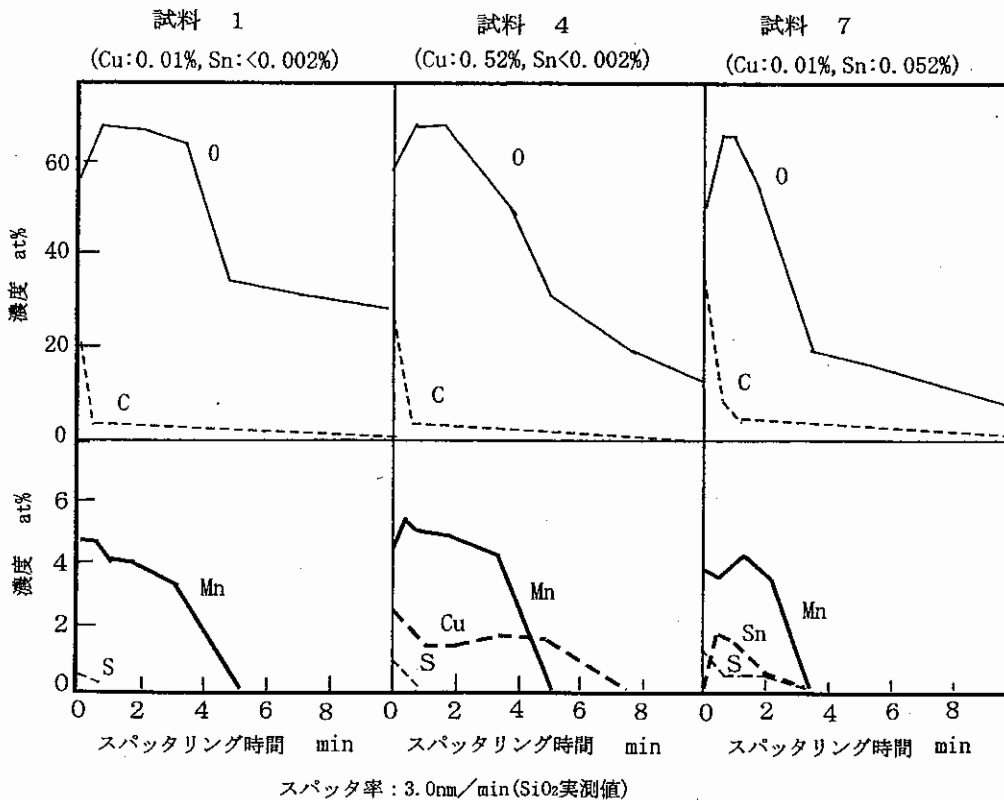


図4 Cu および Sn 含有量の異なる焼鈍板の表面近傍の各種元素の濃度分布

2) 焼鈍前後の鋼板表面近傍への各種元素の濃化挙動

オージェ電子分光装置によって測定した、Cu および Sn 含有量の異なる焼鈍板の表面近傍の各種元素濃度分布を図4に示す。焼鈍板では、Cu および Sn の含有量が少ない鋼種1においては表層にCおよびOの濃化が認められ、また、合金元素としてはMnの濃化が認められる。そして、Cuの含有量が0.52%の鋼種4においては、表層のC、O、Mnの濃化に加え、Cuの濃化が認められる。また、Snの含有量が0.052%の鋼種7においては、表層にC、O、Mnの濃化に加え、Snの濃化が認められる。

なお、Mnの濃化程度はCuの含有量が多くなっても大きな変化はないが、Snの含有量が多くなると小さくなる傾向が認められる。なお、冷延板についても、同様の分析を行ったところ、鋼板表層に焼鈍後と同程度のC濃化および焼鈍後より軽度のOの濃化が認められるものの、合金元素の濃化は認められない。この

傾向は Cu および Sn の含有量が増えても変わらなかった。

3) 焼鈍板表面のクラファイト形成状況

Cu および Sn 含有量の異なる焼鈍板の表面を観察したが、焼鈍板の表面にはグラファイトの形成は認められなかった。

4. 考察

冷延鋼板ではリン酸亜鉛結晶が微細で緻密に形成され、スケのないことが良好な化成処理の条件であり、良好な化成処理皮膜の形成はその後の塗装における塗料の密着性と耐食性を向上させる。すなわち、リン酸亜鉛結晶が粗大化して疎に分布し、スケの面積が大きくなるほど、また、リン酸亜鉛付着量が少なくなるほど化成処理性は低下する。このことから、焼鈍板において、Cu および Sn をほとんど含有しない鋼種 1 では良好な化成処理性が得られ、そして、Cu 含有量の増加によっては化成処理性はほとんど低下しないが、Sn 含有量の増加によって化成処理性は低下すると言える。

冷延鋼板の化成処理性は、表面における酸化皮膜、カーボン汚れ、Mn や Ti などの元素の濃度、各種析出物などの影響を受ける²⁾ことが知られている。このうち、酸化皮膜については、サンプルには明瞭なテンパーカラーは認められなかったが、焼鈍による表層の僅かな酸化が認められる鋼種 1 においても良好な化成処理性が得られていることから、今回の実験条件での酸化程度では化成処理性にほとんど影響はないと考えられる。また、グラファイト形成には至っていないものの焼鈍板の表面には C の濃化が観察されているが、良好な化成処理性を示す鋼種 1 においても C の濃化が見られ、今回の実験条件での C の濃化では化成処理性にほとんど影響ないと考えられる。

次に合金元素の影響に関しては、Cu は化成処理性を低下させるとの報告²⁾があるが、Cu 含有量の多い鋼種 4 では焼鈍による Cu 濃化が認められるが、鋼種 1 とほとんど変わらない化成処理性が得られており、Cu 濃化の影響は小さいと考えられる。一方、鋼板表面の Mn は固溶 Mn、Mn 硫化物、Mn 酸化物いずれの形態でも、リン酸亜鉛化成処理性を向上させる²⁾と考えられており、今回観察された Mn の表層への濃化は鋼種 1 の焼鈍板で良好な化成処理性が得られている要因の一つである。なお、Sn については、焼鈍によって表層に濃化する元素であることは報告されているが、Sn の化成処理性への影響についての知見は報告されていない。しかし、今回の実験結果から Sn は化成処理性を低下させることは明らかである。前述のように Sn 含有量の多い鋼種では焼鈍により Sn の濃化が顕著となる一方、Mn 濃化が抑制されており、これらが単独または複合して影響を及ぼし、その結果として、鋼板表面の化学反応性が低下し、化成処理性が低下したものと考えられる。

5. まとめ

低 C-Al キルド鋼をベースとして Cu および Sn の含有量を実用的な範囲内で変化させた鋼種について、冷延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 および Sn の影響を調査し、次ぎの結論を得た。

- 1) 冷延鋼板において含有する Cu は化成処理性に対してほとんど影響しないが、Sn は著しく化成処理性を低下させる。
- 2) 冷延鋼板の化成処理性への Sn の影響は、焼鈍による鋼板表層への Sn および Mn 濃化の単独または複合効果による表面反応性の低下に起因しているものと考えられる。

6. 参考文献

- 1) 阿部光延：「薄鋼板製造技術」、日本鉄鋼協会（2000）
- 2) 三木賢二ほか：鉄と鋼、71（1985）、A81～84