

プロジェクト1

リサイクル鉄鋼材料のトランプエレメントの影響評価 —冷延鋼板の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エネルギー量が1/3程度で済み、また、転炉法でもスクラップ配合率を増すほど使用エネルギーを削減できる。このように鉄鋼製造における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、自動車の車体や家電製品に使用された冷延鋼板はスクラップになった後、再び冷延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していくと、これらトランプエレメントが鋼中に濃化して、高温延性の低下¹⁾により連続製造スラブに割れが発生したり、熱間脆性により熱間圧延段階での割れや疵発生の原因となるだけでなく、冷延鋼板の品質特性にも影響を及ぼすからである。

なお、冷延鋼板の品質特性の中で、まだ十分に解明されていない化成処理性について、化成皮膜形成に及ぼすCu、Snの影響とこれら元素の影響のメカニズムを明らかにすること、および、CuとSnが共存すると顕著となり、Ni以外の第三元素の添加による防止は困難と言われている熱間脆性について、Cu、Snの含有量の上限を検討することは、市中スクラップの使用量を高めて冷延鋼板を製造するといったより高度なりサイクルシステ

ムを実現する上で意義のあることと考えられる。

このようなことを背景に、本研究では、自動車や家電製品などに使用される冷延鋼板の化成処理性に及ぼすCuとSnの影響を明らかにするとともに、これら元素による化成処理性への影響のメカニズムとこれら元素の影響を改善する方法について検討し、また、熱間脆性が抑制できるCuとSn含有量の上限を検討することを目的とした。

2. 実験方法

表1に示すCu含有量が0.01~0.52%、Sn含有量が0.002~0.052%の範囲で異なる7種類の冷延鋼板をサンプルとし、N₂-H₂雰囲気中およびメカニズム検討のため真空中で650°C×30min焼鈍した後、自動車車体用のディップタイプおよび家電製品用のスプレータイプのリン酸亜鉛化成処理を施し、そして、SEMと蛍光X線分析により化成皮膜の形態や付着状況を調査し、化成処理性を評価した。また、鋼1、4、7のサンプルについて、焼鈍によるCuやSnの表面濃化挙動をオージェ分光分析により調査し、化成処理性との関係を考察した。

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

さらに、化成処理性への影響の大きい Sn に注目し、鋼 7 の冷延鋼板の鏡面研磨したカットサンプルを作成した。サンプル加熱のできるオージェ分光分析装置で、サンプル表面を Ar スパッタリングした後、室温から 700°C に至る各温度で 5min 保持の加熱を行い、そして Sn など各種元素の表面濃化挙動を測定した。さらに、700°C 加熱後の冷却過程における各種元素の表面濃化挙動を同じように測定した。そして、鋼 7 の冷延鋼板サンプルを 700°C までの種々の温度で 5 min 焼鈍した後の断面のビッカース硬さを測定し、再結晶挙動を調査した。

上記実験により、冷延鋼板が再結晶した上で、Sn の表面濃化が生じない焼鈍条件があるかどうかを考察した。

また、熱間脆性については、表 2 に示すような Cu、Sn および Ni 含有量の異なる 5 種類のサンプル (10×25×100mm) を用い、大気中で 1000~1300°C に 15min 加熱した後、先端 R: 10mm、角度 110° のポンチで熱間曲げ試験を行い、割れの発生挙動を最大割れ深さにより評価した。

表 2 サンプルの化学成分

鋼種 番号	化学成分 mass%					
	C	Mn	S	Cu	Sn	Ni
8	0.04	0.25	0.015	0.01	0.002	0.01
9	0.04	0.27	0.014	0.19	0.018	0.01
10	0.04	0.28	0.015	0.39	0.051	0.01
11	0.04	0.28	0.014	0.38	0.048	0.21
12	0.04	0.27	0.015	0.41	0.050	0.43

3. 実験結果

1) 冷延鋼板の化成処理性に及ぼす Cu と Sn の影響

N₂-H₂ 雰囲気中で焼鈍した冷延鋼板においては、ディップタイプの化成処理では、Cu 含有量が 0.01~0.52% の範囲では Cu の影響はほとんどないのに対し、Sn 含有量が 0.011% 程度までは化成処理性への Sn の影響は小さいが、それ以上の Sn 含有量では化成処理性が著しく低下する。一方、スプレータイプの

化成処理では、Cu、Sn ともに含有量が増えるに従い、化成処理性が低下する。

冷延鋼板の化成処理性へは Sn の影響が顕著であったが、このメカニズムとしては、焼鈍により鋼板表面へ Sn が濃化して、鋼板表面の化学反応性が低下し、その結果、リン酸亜鉛結晶の核発生頻度が低下することが原因と考えられる。

また、N₂-H₂ 雰囲気中と真空中で焼鈍した冷延鋼板の化成処理性を比較することにより、焼鈍雰囲気によらず化成処理性へは Sn の表面濃化というマイナス効果があり、そして、焼鈍雰囲気によっては、鋼板表面への Mn 濃化のプラス効果およびグラファイトの表面析出のマイナス効果が重畳していると考えられる。

上記結果に基づき、平成 16 年度に実験して得られた結果は以下の通りである。

図 1 に Sn 含有量が 0.052% の鋼 7 の冷延鋼板を 700°C まで加熱する過程での、各温度における表面への種々の元素の濃化挙動を示す。これによると、冷延鋼板を加熱すると、500°C~650°C では S の濃化が著しく高濃度で表面に偏析しているが、550°C 以上では Sn の濃化が顕著となり、700°C では Sn が S に替わって表面に高濃度で偏析するようになる。

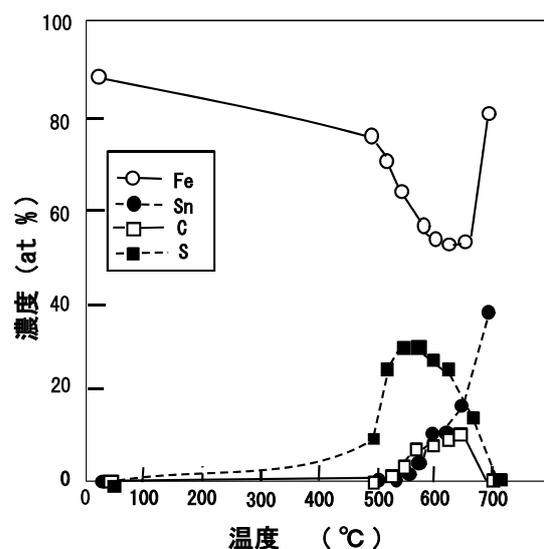


図 1 冷延鋼板(鋼 7)の加熱過程における各種元素の表面濃化挙動

また、図2に700℃まで加熱した後、この温度からの冷却過程での表面濃化挙動を示す。700℃で表面に濃化したSnは冷却過程でも変化せず、そのまま室温に持ちこたされる。

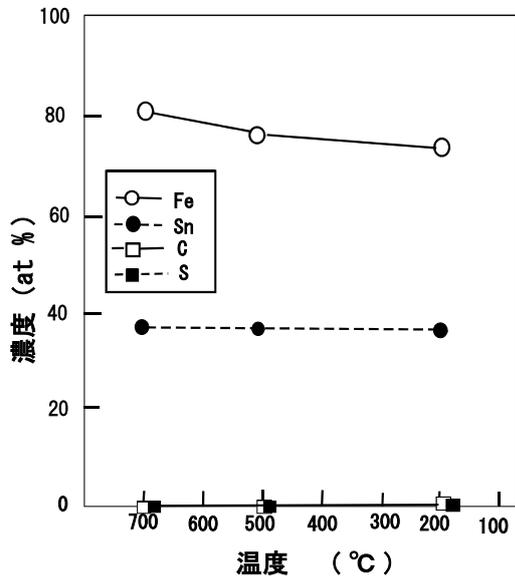


図2 冷延鋼板(鋼7)の700℃加熱後の冷却過程における各種元素の表面濃度変化

また、図3にSn含有量が0.052%の鋼7の冷延鋼板を種々の温度に加熱し、室温に冷却した後の硬度変化を示す。この冷延鋼板は550℃で再結晶が終了すると考えられる。

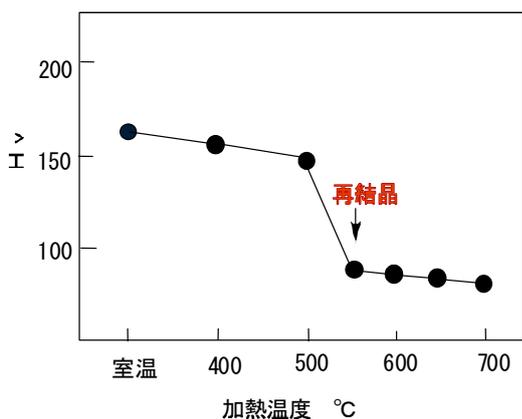


図3 冷延鋼板(鋼7)の焼鈍による硬度変化

これらの結果から、焼鈍による鋼板表面へのSnの濃化は550℃から顕著になり、一方、この鋼板の再結晶完了温度は550℃であるこ

とから、一般に再結晶温度以上で焼鈍する冷延鋼板においては、Snの表面濃化を抑制することは困難であると考えられる。

上記結果から、市中スクラップのリサイクルにより冷延鋼板を製造する場合、良好な化成処理性を確保するには、CuおよびSnの含有量、特にSnの含有量の上限管理が必要であると云える。

2) 熱間脆性に及ぼすトランプ元素の影響

図4に各鋼種の加熱温度と曲げ試験における割れ深さの関係を示す。熱間脆性に関しては、CuとSnが共存すると高温加熱での曲げ割れが発生しやすくなるが、両者が共存していても、Cu含有量が0.20%以下およびSn含有量が0.020%以下の範囲では、曲げ割れが発生せず熱間脆化が生じないことが分かった。一方、Ni含有量が増加すると、CuとSnが共存していても熱間脆性が抑制されることはよく知られていることであるが、今回も同じような結果が得られている。

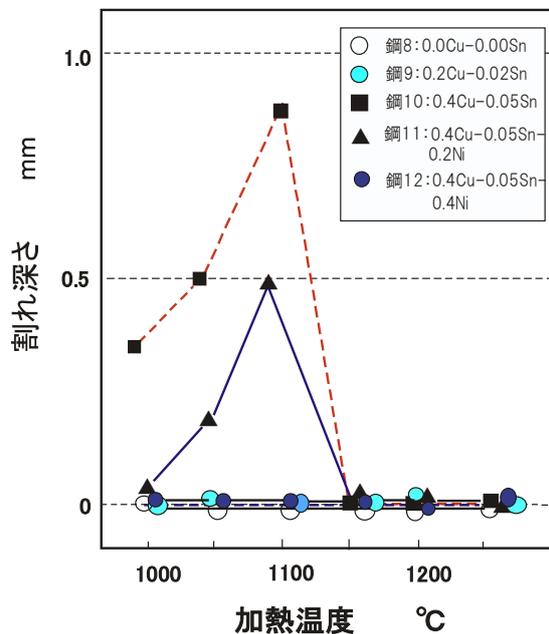


図4 Cu、Sn、Ni含有量の異なる鋼における熱間脆性挙動

4. 考察

本研究により、冷延鋼板の化成処理性に及ぼすCuおよびSnの影響が明らかとなった。しかし、これは実験室レベルでの結果であり、

実用的なレベルでの Cu および Sn 含有量の限界値を把握するには、冷延鋼板の現場試作による調査が必要であるが、今回の研究結果や過去の知見から、良好なプレス成形性や化成処理性の得られる冷延鋼板の Cu 含有量の上限は約 0.10%、Sn 含有量の上限は約 0.01%程度と予想される。この程度の Cu および Sn の含有量であれば、熱間脆性による割れや表面疵が問題とならないことから、それぞれの上限值以下に成分を管理すればスクラップリサイクルによる冷延鋼板の製造は可能となろう。

この研究結果をベースにスクラップリサイクルによる冷延鋼板製造がどのように環境負荷の低減に効果があるかについて考察した。

Cu 含有量の上限を 0.10%、Sn 含有量の上限を 0.01%と仮定して、高炉 - 転炉法により冷延鋼板を製造する場合、溶銑の Cu 含有量を 0.025%、Sn 含有量を 0.002%として、Cu 含有量が 0.20%、Sn 含有量が 0.040%の市中スクラップをどの程度転炉に配合できるか計算した。その結果、市中スクラップは約 20%配合できることになり、これにより溶鋼 1 トン当たりの製造に必要なエネルギーを約 60 万 Kcal 削減でき³⁾、これは CO₂に換算すると約 310kg に相当する。

ロシアの批准により京都議定書は 2005 年 2 月に発効したが、我が国の CO₂ 排出量は、1990 年をベースにすると、2003 年には 8%も増加しており、2008 年～2012 年に CO₂ 排出量を 6%削減するという目標から、はるかに乖離している。このため、削減目標を達成するには、より一層の省エネルギーが必要とされる。今後、高炉 - 転炉法でスクラップの使用量を増やすといった対策も CO₂ 排出量削減対策の一つとして考えていく必要がある、本研究で得られた知見が寄与するものと期待される。

ところで、自動車リサイクル法が 2005 年 1 月からスタートし、自動車会社にはシュレダーダスト、フロン、エアバックの回収とリサイクルが義務付けられた。また、経済産業省が定めた使用済み自動車の 2002 年以降のリサイクル率は 85%以上、そして 2010 年には

95%であり、シュレダーダストのリサイクル率向上および発生量の削減が必要となる。自動車リサイクル法では、シュレダーダストの削減方法として廃車ガラをプレスした A プレスを製鋼原料として利用することが認められている。A プレスはシュレダースクラップより Cu および Sn 含有量がさらに高いことから、これを製鋼原料として使用していく場合にも、本研究で得られた知見が利用できるものと考えられる。

6. まとめ

鉄鋼製造におけるスクラップリサイクルの促進は、省エネルギーすなわち CO₂ 排出量の削減に有効であることから、鉄鋼製品の中で最も厳しい品質性能が要求される冷延鋼板をスクラップリサイクルにより製造できないかどうかを検討することは意義のあると考えられる。そこで、スクラップリサイクルにより冷延鋼板を製造する上で、まだ十分に解明されていない品質特性として化成処理性に焦点を合わせ、Cu、Sn などトランプ元素の影響およびそれら元素の影響のメカニズムについて検討した。その結果、特に Sn が化成処理性を著しく低下させ、これは焼鈍により Sn が表面濃化することによることを明らかにした。このような知見は今後のスクラップリサイクルの促進に寄与するものと考えられる。

参考文献

- 1) Hideki Matsuoka, Koichi Osawa, Moriaki Ono, Masanori Omura: Influence of Cu and Sn on Hot Ductility of Steels with Various C Content, ISIJ International, Vol. 37, (1997) No. 3, pp255~262
- 2) 大澤紘一、濱田紘一、峯 恭一、富田邦和、土谷康夫:冷延鋼板のリン酸塩処理性に及ぼす Cu と Sn の影響、鉄と鋼、90(2004)7, pp. 494~501
- 3) 林 明夫:21 世紀の日本鉄鋼業、ふえらむ、2 (1997) 6, pp. 401~405