

(論文)

化成処理性に優れる高強度冷延鋼板

Development of High Strength Cold-rolled Steel Sheets with Excellent Phosphatability



野村正裕*(工博)
Dr. Masahiro Nomura



橋本郁郎**
Ikuro Hashimoto



嘉村 学***
Manabu Kamura



上妻伸二****
Shinji Kozuma



大宮良信****
Yoshinobu Omiya

High strength steel sheets have become critically important in recent years in response to the growing demand for weight reduction and improved safety characteristics in automobile bodies. The conventional approach of strengthening steel has been to increase Si and Mn concentrations. However, these alloying elements have a significant negative influence on the resultant steel's phosphatability. In this study, oxides were analyzed on the surfaces of steels containing Si and Mn to clarify their effect on phosphatability. Attempts have been made to fabricate high strength steel sheets with excellent phosphatability by controlling these surface oxides.

まえばき = 昨今、自動車業界では、地球温暖化を契機として環境問題への取組みが盛んになされており、燃費向上の観点から自動車軽量化が図られている。また一方で、自動車衝突時の乗員の安全性確保のための取組みも盛んになされている。この2つの問題に対して、自動車用材料は高強度化を進めてきた。なぜならば高強度化することによって部材としての強度を維持・向上しつつ、薄肉化によって軽量化が可能となるからである。高強度材の中でも特に高強度冷延薄鋼板は、プレス成形によって自動車ボディ部材等に加工されるため高強度かつ高延性であることが求められ、DP(dual phase)鋼板、TRIP(transformation induced plasticity)鋼板等の様々な高強度高延性鋼板がこれまでに開発されてきた^{1)~4)}。

高強度高延性鋼化を図るためにはSi, Mn等の基本的な合金元素は必要不可欠であるが、これらの合金量は高強度化に伴い従来の比較的強度の鋼板と比べて多くなる傾向にある。一方でこれらの元素は非常に酸化しやすいため鋼板表面で酸化物を形成し^{5)~9)}、化成処理性に大きな影響を及ぼすことが知られている^{10)~11)}。

そこで本報では鋼板表面酸化物に及ぼすSi, Mn濃度の影響を解析し、さらに表面酸化物の状態と化成処理性の関係について解析した。また得られた解析結果をもとに、比較的高いSi, Mn濃度で、高強度高延性と化成処理性を兼備する鋼板を試作し、各種特性を評価したのでこれらをあわせて報告する¹²⁾。

1. 実験方法

1.1 鋼板表面に形成する酸化物の分析

先にも述べたとおり化成処理性は、鋼板表面に存在する酸化物によって大きな影響を受ける。そこで、鋼板最表面に形成している酸化物の分布状況を把握するため、

表1 分析に用いた鋼板の組成

Table 1 Chemical composition of analyzed steels (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S
No.1	0.17	1.35	2.0	0.015	0.001
No.2	0.11	0.70	1.9	0.005	0.001

AES(Auger electron spectroscopy)を用いて鋼板最表面の元素マッピングをはじめに行った。表1に示す冷延鋼板を10×10mmの大きさに切断し、同サンプルの表面をAESで分析する¹³⁾ことで酸化物構成元素の種類およびその分布を解析した。次に、酸化物の厚さや深さ方向の分布を把握するために試料断面が観察できるようにTEMサンプルを作成し、鋼板最表面に存在する酸化物の断面TEM(transmission electron microscopy)観察を行った。また、鋼板最表面に存在する酸化物をマトリックスの地鉄の影響を受けることなく詳細に解析するため、鋼板表面の抽出レプリカを作成し、同サンプルをTEMで解析することで酸化物種の同定を行った。その際、必要に応じてTEMに装備されているEDX(energy dispersive X-ray spectroscopy)による元素分析や酸化物から得られる回折スポットの解析を実施した。

1.2 表面酸化物種と化成処理性の評価

Si, Mnをそれぞれ約0~1.4%, 0.2~2.5%で変化させた試料を用いて化成処理性を評価した。市販の化成処理液(日本パーカライジング(株)製バルボンドL3020)で化成処理し、処理後の鋼板表面の外観をSEM(scanning electron microscopy)観察し、リン酸亜鉛結晶の形態やリン酸亜鉛被覆率の異常の有無で化成処理性を判定した。また、化成処理前の試料で鋼板表面をXPS(X-ray photoelectron spectroscopy)で分析し、表面に形成されている酸化物種の解析を行った。以上の結果から、Si,

*技術開発本部 材料研究所 **鋼コベルコ科研 腐食防食技術部 ***Pro-Tec Coating Co. Quality Assurance ****鉄鋼部門 加古川製鉄所 技術研究センター

表2 試作した鋼板の組成
Table 2 Chemical composition of trial steels (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Mo
A	0.08	0.7	2.4	0.010	0.001	0.20
B	0.08	1.0	3.0	0.010	0.001	-

Mn 濃度と化成処理性および表面酸化物の関係を体系的に解析した。

1.3 化成処理性に優れる鋼板の試作

化成処理性と表面酸化物の解析結果から、化成処理性と高強度高延性を両立させる観点で2種類の鋼板A, Bを試作した。表2にその化学成分を示す。試作した鋼板は、連続焼鈍ラインで850℃焼鈍された後、A, Bの鋼板はそれぞれ560℃, 450℃まで冷却され、その後水焼入れ、過時効処理(200℃)が施された。

化成処理性は、1.2節に示した方法で化成処理後のサンプルのSEMによる外観観察で評価した。さらに、化成処理、塗装後の鋼板に、クロスカットを施し、55℃の5%NaCl水溶液に240h浸漬後のテープ剥離幅を測定し、塗装密着性を評価した。引張特性は、試作鋼板からJIS5号試験片を切出加工し、強度、伸び等を測定した。

2. 実験結果および考察

2.1 鋼板表面に形成する酸化物の分析

鋼板表面のFe, Si分布をAESでマッピングした結果を図1に示す。No.2は元素分布が均一であるのに対し、No.1はSiの濃淡があることが分かった。No.1の試料に対し10秒の短時間、化成処理を施し、付着直後のリン酸亜鉛結晶を塩酸により除去し、Siの濃淡部位とリン酸亜鉛結晶付着部の関係を調査した結果を図2に示す。なお、図中に実線で囲んだ領域はリン酸亜鉛結晶未付着部の一例を示しており、酸による鋼板表面のリン酸亜鉛結晶除去処理前後で同じ領域を示している。これより未付着部位はAESマッピングによるSi濃化部位と一致することが分かった。このことから鋼板表面でのSiの分布がリン酸亜鉛の付着、つまり化成処理性に大きく影響していると考えられる。

表面酸化物の厚さや深さ方向の分布を把握するため、図3に示すようにそれぞれの試料で断面TEM組織を観察した(以下、断面観察)。No.1には50nm程度の膜状物質が認められ、これをEDX分析したところO, Si, Mn, Fe, Cuが検出された。ここで、Cuは鋼板に添加していない成分であることから、TEM試料を保持するホルダーの成分であって膜状物質を構成する元素ではないと考えられる。また、Feは膜状物質下の地鉄を検出している可能性が高いと考えられる。得られた元素の中でSiのピークが最も高く、またあわせてOの明瞭なピークも検出されていることから、この膜状物質はSi主体の酸化物であると考えられる。

一方、No.2には地鉄内部に粒状の内部酸化物と考えられる物質が観察され、表面にはほとんど酸化物は観察されなかった。図1に示した鋼板最表面の元素分析でもNo.2の最表面はほとんどFeで占められており、図3で

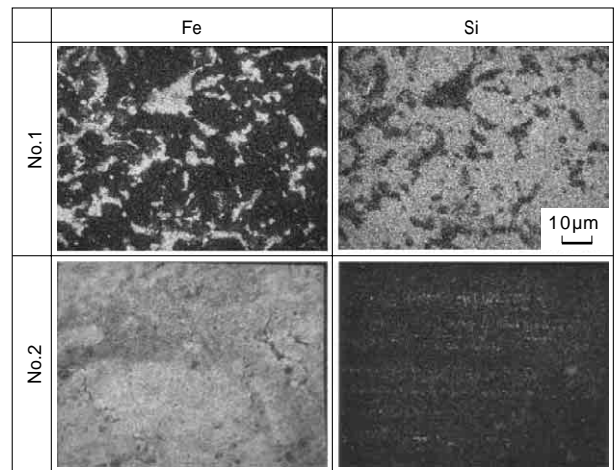


図1 化成処理前の鋼板表面の元素分布
Fig. 1 Distribution of elements on the steel surface before phosphate coating

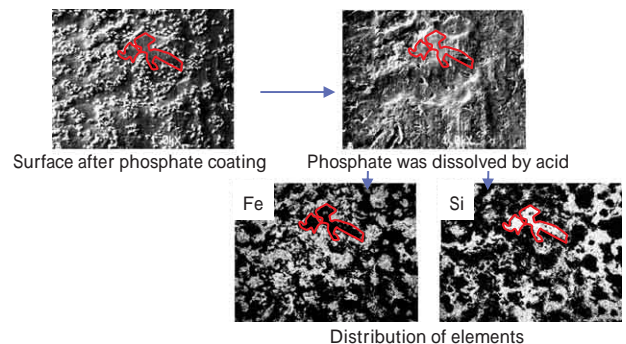


図2 リン酸亜鉛結晶付着部とSi濃化部の関係
Fig. 2 Relationship between uncoated region and Si distribution

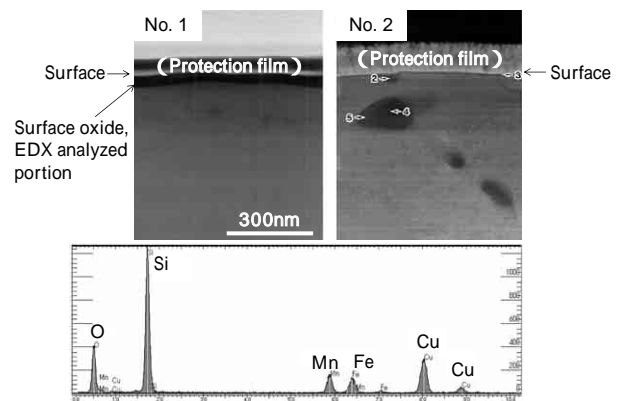


図3 表面近傍酸化物の断面TEM観察
Fig. 3 Cross-sectional TEM image around steel surface

断面観察した結果と一致した。

以上の断面観察で認められた酸化物をより詳細に解析するため、表面酸化物の抽出レプリカを作成しTEM観察を行った。No.1のサンプルを観察した結果を図4に示す。図中で(a)は低倍率の写真、(b)は(a)の四角枠部分を高倍率観察した写真である。また(c),(d)はそれぞれE点, A点のEDX分析結果である。(a)の低倍率写真より、鋼板表面は粒状の物質が観察される領域と粒状物質が存在しない領域の2つの領域があることがわかる。(b)の高倍率写真には2つの領域が含まれるが、粒状物質が存在しない領域のE点をEDX分析すると、(c)に示したようにSi, Oが検出された。なお、Cuは

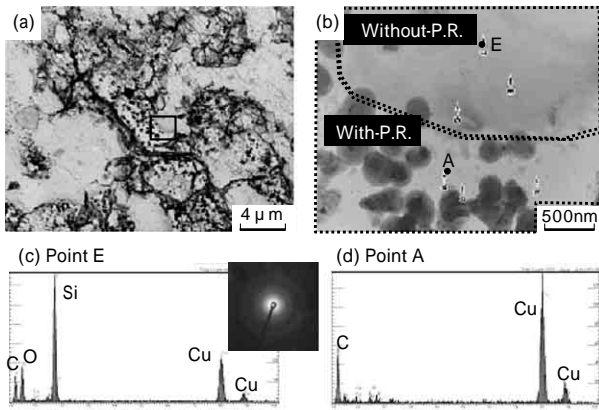


図4 鋼板表面酸化物の抽出レプリカによる TEM 解析

Fig. 4 TEM observation of extraction replica from steel surface
Two kinds of regions, (without/with particles) were observed

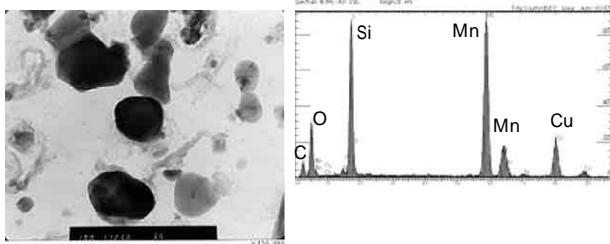


図5 粒状酸化物の分析

Fig. 5 Analysis of particles

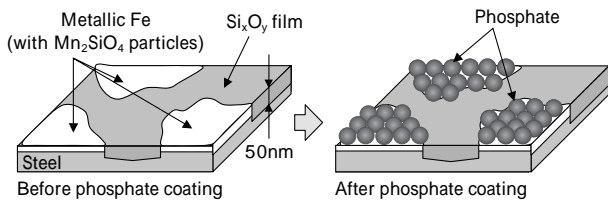


図6 鋼板表面に形成する酸化物の模式図

Fig. 6 Schematic structure of steel surface with high Si content

TEM 試料を保持するホルダーの成分であり、Cは抽出レプリカ膜である。このことから、粒状物質が存在しない領域はSi酸化物であると考えられる。同領域は粒状物質が存在する領域と比べてグレーがかって見えるが、これは、図3の断面TEMで観察されたようにSi酸化物は約50nmの厚さを有した膜状の酸化物であるからと考えられる。このSi酸化物の領域でディフラクションパターンを測定したが、結晶質であることを示す明確なスポットは観察されず、図4(c)に示すような像が撮影された。このことから、同Si酸化物は非晶質であると推察される。

一方、粒状酸化物が存在する領域の中で粒状酸化物がない部分(A点)をEDX分析した結果、図4(d)に示すとおり同部分からはTEMホルダーのCuとレプリカ膜のC以外に何も検出されなかった。このことから、同領域には膜状酸化物は存在しないと考えられる。粒状酸化物を観察した結果を図5に示すが、粒状酸化物からはSi、Moが検出され、解析スポットの解析によりMn₂SiO₄であることが分かった。

以上の解析結果より、No.1のように比較的Si濃度の高い鋼板表面には図6に模式的に示したように、Si酸化物

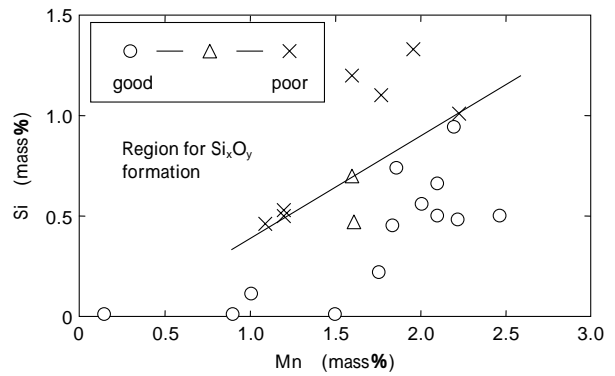


図7 化成処理性と化学成分の関係

Fig. 7 Relationship between phosphatability and chemical composition

(Si_xO_y)が不均質に鋼板表面を被覆していると考えられる。このSi酸化物が化成処理反応のバリアとなるため、Si濃度の高い鋼板はリン酸亜鉛結晶の生成反応を抑制し、化成処理性に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

2.2 表面酸化物種と化成処理性の関係

表面酸化物種と化成処理性の関係を整理するため、成分を変化させた試料を作製し、XPSによる酸化物種の解析と化成処理性の評価を行った。図7にSi、Mn濃度でこれらを整理した結果を示す。図中の記号は化成処理性の評価を示し、実線はSi酸化物生成の境界を示す。実線より下側がSi酸化物が検出されない領域であるが、同領域では化成処理性が良好であることが分かった。先に膜状Si酸化物が鋼板表面に同所的存在した場合、これがリン酸亜鉛結晶生成のバリアになることを示したが、図7のSi酸化物が検出された実線より上の領域では化成処理性が優れなかったことから、この領域では鋼板表面にSi酸化膜が形成しそれが化成処理性を阻害したと考えられる。言い換えれば、この実線よりも下で鋼板の成分設計を行えば、化成処理性は確保されると考えられる。

ところで、Siは延性の低下を最小限に抑えながら強度を向上させることができるため、強度と延性の両立が図りやすく、機械的特性の観点からは有効な元素である。ただ、図7でSi濃度を増やすことはSi酸化物が形成されやすくなり、化成処理性を劣化させることを示している。しかしながら、図7の実線で示したSi酸化物形成の臨界はSi濃度に対して傾きを持っており、Si濃度が比較的高くても、Mn濃度も同時に高くすることでSi酸化物の生成を回避できる可能性を示唆している。つまり、SiとMnを同時に適正に制御すれば、従来トレードオフの関係と考えられていた機械的特性と化成処理性が両立できるものと考えられる。

2.3 化成処理性に優れた鋼板の試作

上記により得られた、表面酸化物と化成処理性およびそれを支配する成分の考え方をもとに、化成処理性に優れた高強度高延性鋼板の試作を行った。表2に試作材の成分を示す。高強度高延性を確保するため、A、Bいずれも比較的高いSi濃度とした。このSi濃度においても化成処理性を確保するため、図7よりSi酸化物が生成しない条件となるよう、Mn濃度も適正に制御した。ここで

A の Mo は、試作材の強度狙いを 980MPa としたために強度調整の観点で添加したものである。

試作後の冷延鋼板 A, B に化成処理を施し、リン酸亜鉛結晶の付着量を測定した結果、それぞれ 2.3g/m², 2.1g/m² と十分な付着量であることを確認した。化成処理後の表面外観を図 8 に示すが、A, B いずれも化成処理性は良好であることがわかる。化成処理前の鋼板表面の元素分布を AES でマッピングした結果をあわせて図 8 に示すが、Si 酸化物による Si 濃化部はほとんど見られなかった。さらに塗膜密着性についても評価を行った。図 9 に試作材と比較材の軟鋼で測定した塗膜の剥離幅と塗膜剥離後の試料表面外観を示す。一般に軟鋼は良好な塗膜密着性を有していることが知られているが、図 9 に示したとおり試作材の塗膜密着性は軟鋼と同等であることから、試作材は優れた塗装密着性を有することが確認できた。以上の結果より、試作材は狙い通りに表面酸化物が制御できており、化成処理性に大きな影響を及ぼす膜状 Si 酸化物の生成を抑制した結果、リン酸亜鉛結晶の密着が良好になって十分な化成処理性が確保できたと考えられる。

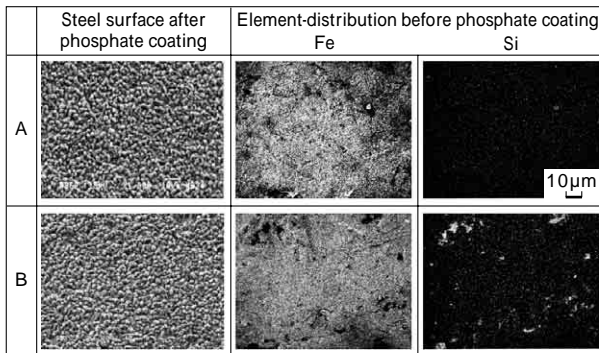


図 8 試作材の化成処理後の表面概観と、化成処理前の鋼板表面元素分布

Fig. 8 Surface SEM micrographs after phosphate coating, and surface element-distribution before phosphate coating

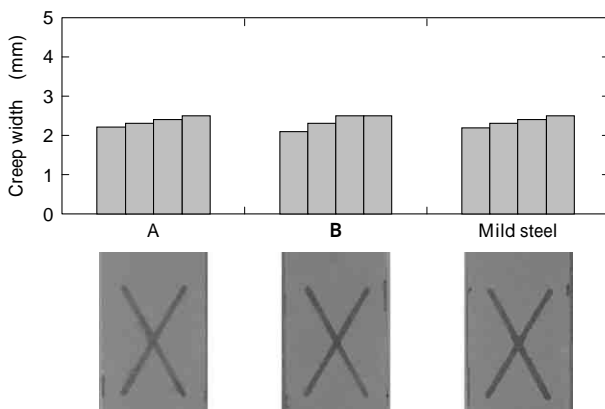


図 9 試作材の塗膜密着性
Fig. 9 Adhesion of paint film

表 3 試作した鋼板の機械的特性
Table 3 Mechanical properties of trial steels

Steel	YS (MPa)	TS (MPa)	El. (%)	YR (%)
A	701	1,003	15	70
B	720	1,027	16	70

試作材の機械的特性を評価した結果を表 3 に示す。強度特性は 980MPa 級に相当し、延性も 15% 以上であった。従来、高強度高延性の確保のためには Si の添加が有効であることが知られていたが、Si 添加をすると化成処理性が劣化する^{10) 11)} ために、Si の添加が化成処理性の観点から抑えられてきた。しかしながら、本試作材は高い Si 濃度でありながら Mn 濃度を適切に制御することによって化成処理性を阻害する Si 酸化物の生成を抑制することができたため、化成処理性と高強度高延性を両立させることができたと考えられる。

むすび = 化成処理性に影響を及ぼす表面酸化物の解析を行い、得られた知見をもとに、高強度冷延鋼板において化成処理性と機械的特性が両立する鋼板の試作を行った。その結果、次の結論を得た。

- 1) 鋼板成分によって鋼板表面に Si 濃化部が発生することがある。同部位は鋼板表面に膜状 Si 酸化物が生成した部位であり、これがリン酸亜鉛結晶生成反応のバリアとなって化成処理性を阻害する。
- 2) 上記 Si 酸化物の生成は Si と Mn 濃度に依存するため、Si, Mn を同時に適切に制御することによって Si 酸化物の生成を抑制することができる。この知見を用いれば機械的特性確保に有利な高 Si 濃度の条件下でも、化成処理性を確保できると考えられる。
- 3) 得られた結果をもとに Si, Mn を適切に制御した鋼板を試作した結果、化成処理性と機械的特性が両立できる 980MPa 級高強度高延性鋼板が製造できることを確認した。

参考文献

- 1) 田村今男ほか：鉄と鋼，Vol.59, No.3 (1973) p.454.
- 2) 友田陽ほか：鉄と鋼，Vol.61, No.1 (1975) p.107.
- 3) 大宮良信ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.52, No.3 (2002) p.10.
- 4) 鹿島高弘ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.52, No.3 (2002) p.15.
- 5) 土谷康夫ほか：鉄と鋼，Vol.86, No.6 (2000) p.396.
- 6) 広瀬祐輔ほか：鉄と鋼，Vol.68, No.6 (1982) p.665.
- 7) 福本倫久ほか：鉄と鋼，Vol.85, No.12 (1999) p.878.
- 8) 山下孝子ほか：CAMP-ISIJ, 7 (1994) p.388.
- 9) 加藤千昭ほか：CAMP-ISIJ, 7 (1994) p.1511.
- 10) 羽田隆司：表面技術，Vol.41, No.9 (1990) p.927.
- 11) 前田重義ほか：鉄と鋼，Vol.68, No.16 (1982) p.2497.
- 12) 野村正裕ほか：鉄と鋼，Vol.92, No.6 (2006) p.378.
- 13) 前田重義ほか：防食技術，Vol.25, No.10 (1976) p.597.