

討21 冷延鋼板の化成処理性におよぼす焼鈍様式および鋼組成の影響

(株) 神戸製鋼所 中央研究所 ○三木賢二 下郡一利 源内規夫
 加古川製鉄所 梶原和一 野村伸吾

1. 緒言

冷延鋼板の塗装性に関する研究は、今までに数多く認められるが、主として普通鋼表面のカーボン汚染と塗装性との関係で検討された例が多く、^{1~5)} 焼鈍様式や合金元素の影響についてはまだ不明な点が多い。

本研究では、リムド鋼とP添加鋼を用いて塗装性におよぼす焼鈍様式の影響を、主として鋼板表面性状の観点から調査した。さらに種々の鋼中添加元素の影響についても同様の検討を行なった。

2. 実験方法

1) 供試材

①生産ラインにて箱型焼鈍、ロール冷却方式連続焼鈍、水焼入れ方式連続焼鈍(以下UAD, CAL-RQ, CAL-WQ と称す。)を行なったリムド鋼とP添加鋼を採取した。

②Alキルド鋼をベースに、Si(0.02~1.42%), Mn(0.23~1.5%), P(0.019~0.087%), Ti(0~0.82%), Cr(0~0.83%), Cu(0~0.58%)を単独に変化させた鋼を実験室で溶製、熱延、冷延し、UADで焼鈍を行なった。

2) 試験片の作成と試験項目

①焼鈍まま材……表面元素分析をAES, ESCAにて、表面皮膜厚を偏光解析装置を用いて測定した。

②磷酸塩処理材……市販の磷酸塩処理剤(SD2000, Bl#3100)を用いて処理後、皮膜外観をSEMにて観察し、有孔度を水素イオン還元電流法⁶⁾により測定した。

③塗装材……カチオン型電着塗装または溶剤型塗装を施したのち、クロスカット塩水噴霧試験を実施し、傷部からの塗膜フクレ幅を測定した。

3. 結果および考察

3-1 焼鈍様式の影響

1) 表面性状

3種の様式の焼鈍を施したリムド鋼およびP添加鋼表面のAES分析結果をFig. 1に示す。リムド鋼ではUAD材でC, Mnの濃化が特に顕著になるが、焼鈍時間の短いCAL材では、これら元素の表面濃化は少ないかまたは認められなかった。またO, Pについては、焼鈍様式による顕著な差異は認められなかった。それに対しP添加鋼の場合は、UAD材でのC濃化が抑えられCAL材と同等となり、Mnの濃化はUAD材で、Pの濃化はUAD材とCAL-RQ材で認められた。このように焼鈍時間の長いUAD材では、鋼中のC, Mn, Pなどの表面濃化が生じやすく、焼鈍時間の短いCAL材ではこれら元素の表面濃化が生じ難い。

偏光解析装置による表面皮膜厚測定結果をFig. 2に示す。AESと比較するとC濃度がAESで30%以上認められたリムド鋼(UAD材)を除きC系皮膜は認められなかった。

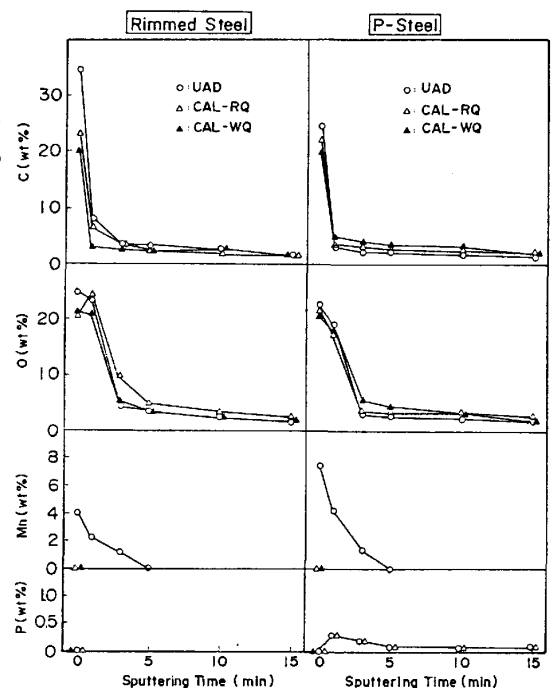


Fig.1 Effects of annealing processes on element enrichment on steel surface (AES)

また酸化皮膜厚さについては、AESと対応した結果が得られたが、焼鈍様式により明確な差は認められなかった。

2) 磷酸塩処理性および塗装後耐食性

磷酸塩処理材の皮膜結晶をSEMにて観察した結果、C濃化の大きいUAD材(リムド鋼)のみやや大きい結晶が認められた。また磷酸塩皮膜の有孔度を測定し、これら供試素材の磷酸塩処理性を評価した。その結果、Fig.3に示すように皮膜結晶の大きいUAD材(リムド鋼)において有孔度が大きくなり、Fig.1の結果とあわせて考えると鋼板表面のCが磷酸塩処理性を阻害していることがわかる。

Fig.4に塗装後の耐食性を示す。溶剤型塗装材では、磷酸塩皮膜の有孔度の大きいUAD材(リムド鋼)の塗膜フレ幅が極めて大きい。カチオン型塗装材では有意差が認められなかった。このように冷延鋼板の塗装後耐食性には塗膜性能および磷酸塩皮膜性能が影響を与えており、後者には鋼板表面のC濃度が大きな影響を与えている。

3-2 合金添加元素の影響

1) 表面性状

A1キルド鋼をベースにSi(0.02~1.42%), Mn(0.23~1.5%), P(0.019~0.087%), Ti(0~0.82%), Cr(0~0.83%), Cu(0~0.58%)を添加した鋼のUAD材について、各種元素の添加量と表面C濃度との関係をFig.5に、またそれぞれの元素の表面濃化の状況をFig.6に示す。Cの濃化はSi添加により増加するが他の元素ではむしろ抑制される。

また添加元素の表面濃化は全元素について認められ、添加量との関連で見ると特にCu, Mnの濃化量が大きく、続いてCr, Si, PとなりTiの濃化量は比較的小さい。一般にSiは鋼の凝固時にFe₃Cの析出反応を遅らせると言われており、⁷⁾ 固溶のCが多くなるところからCの表面析出が容易になると推定される。

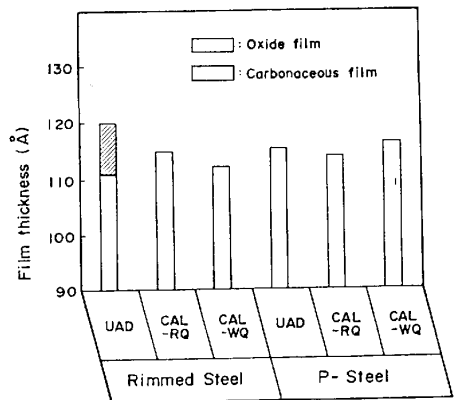


Fig.2 Effects of annealing processes on film thickness of steel surface.

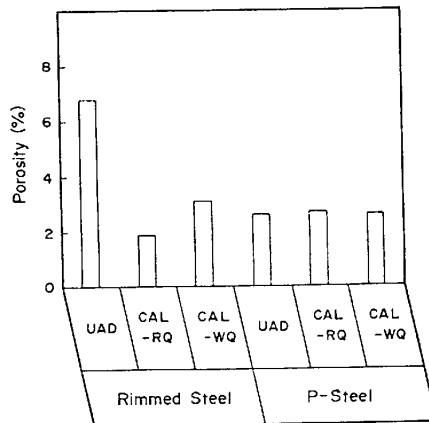


Fig. 3 Porosity of phosphate film formed on annealed steels. (SD 2000)

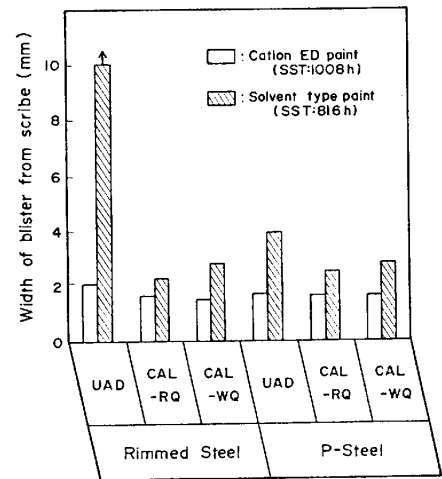


Fig. 4 Corrosion resistance of painted steels. (Salt spray test)

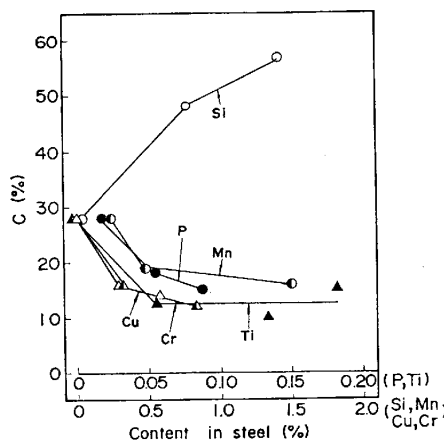


Fig 5 Relation between carbon content on surface and element content in steel. (AES)

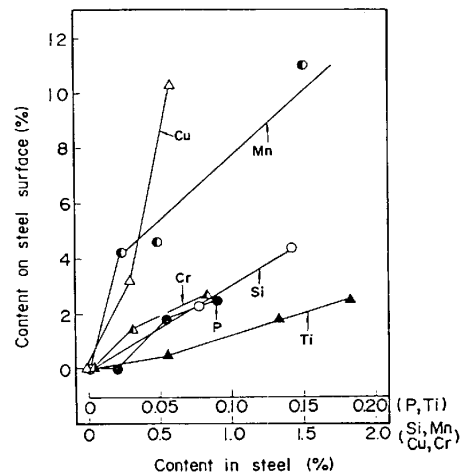


Fig.6 Relation between element content on surface and element content in steel (AES)

これに対してTi, Cr は逆にCを炭化物として固定するためCの表面濃化が抑えられたものと思われる。またCu, Mn についてはFig.6に示すように表面濃化が優先的に生じるため、Cの析出が少なくなったものと考えられる。

このように鋼中にMn, Cu などの元素を添加することにより鋼板表面の化学反応性を劣化させるCの濃化は抑制されるが、同時に添加元素自身の表面濃化が生じており、鋼板表面の化学反応性を検討するうえではCの表面濃化と添加元素の濃化との両面を考慮する必要がある。

2) 磷酸塩処理性および塗装後耐食性

磷酸塩皮膜の結晶状態をSEMにて観察した結果、C濃化の大きいSi添加鋼では結晶の生成していない部分(素地露出部分)が多く認められたのに対し、他の鋼板の場合にはこのような皮膜欠陥は認められなかった。次にこれら鋼板の磷酸塩処理性を有孔度にて評価した結果をFig.7に示す。SEM観察で素地露出部分が認められたSi添加鋼では、当然のことながら有孔度は大きくなっているが、外観では欠陥部の認められなかったCu, Cr添加鋼についても有孔度は大きくなっており、鋼板表面でのC濃化を抑制しているにもかかわらず磷酸塩処理性は劣化していることがわ

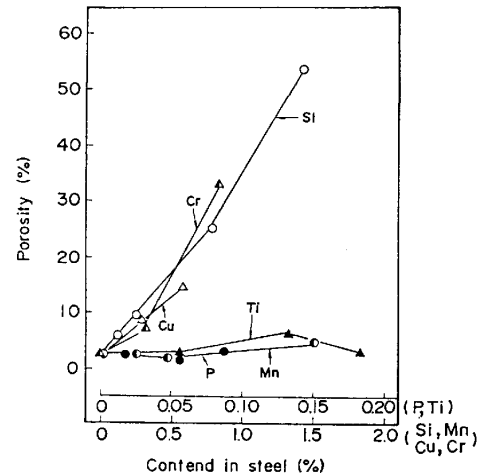


Fig.7 Porosity of phosphate film.(SD2000)

かわらず磷酸塩処理性は劣化していることがわかれる。次にCu, Cr添加鋼表面のESCA分析結果をFig.8に示す。この図よりCu, Crは表面で主としてCu₂O, Cr₂O₃の酸化物として存在しており、これらの皮膜が鋼板表面の化学反応性を劣化させているものと思われる。Fig.9に磷酸塩処理模擬液(5g/l NaH₂PO₄ aq., pH3, 50°C)中での鋼板電位を示す。Cu, Crは添加量の増加に対し電位が貴方向に移動しており、鋼板表面のアノード反応が抑制されていることを示唆している。またMnは添加量の増加とともに電位が卑方向に移動しており、鋼板表面へのC濃化を抑制するとともにMn濃化層が化学反応性をも向上させていると思われる。それに対しTi, Pは、この程度の添加量では鋼板表面への濃化程度も小さく、鋼板表面の化学反応性には影響を与えないようである。なおSiは鋼板表面の化学反応性を劣化させるが電位の移動は認められなかった。Fig.10は10秒間の磷酸塩処理で生成した結晶核数の測定結果を、磷酸塩皮膜の有孔度および鋼板表面電位との関係で整理したものである。鋼板表面電位と結晶核数と有孔度との間には比較的良い相関が認められる。但しSi添加鋼については、電位-結晶核数間での相関からはずれている。これはCの表面濃化の影響が強いためであろうと考

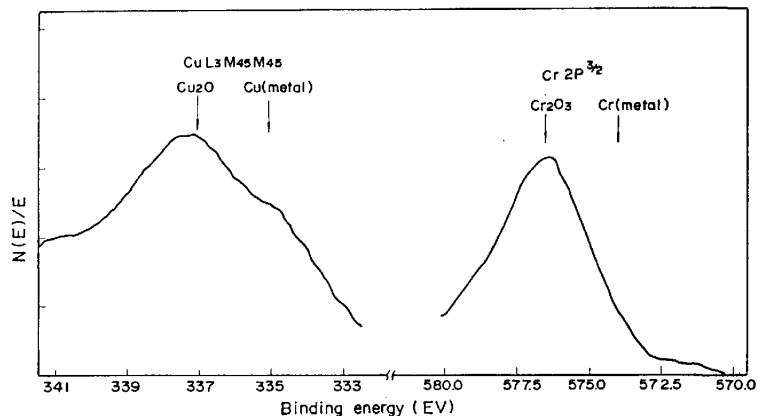


Fig.8 ESCA spectra of Cu, Cr added steels surface.

鋼板表面のアノード反応が抑制されていることを示唆している。またMnは添加量の増加とともに電位が卑方向に移動しており、鋼板表面へのC濃化を抑制するとともにMn濃化層が化学反応性をも向上させていると思われる。それに対しTi, Pは、この程度の添加量では鋼板表面への濃化程度も小さく、鋼板表面の化学反応性には影響を与えないようである。なおSiは鋼板表面の化学反応性を劣化させるが電位の移動は認められなかった。Fig.10は10秒間の磷酸塩処理で生成した結晶核数の測定結果を、磷酸塩皮膜の有孔度および鋼板表面電位との関係で整理したものである。鋼板表面電位と結晶核数と有孔度との間には比較的良い相関が認められる。但しSi添加鋼については、電位-結晶核数間での相関からはずれている。これはCの表面濃化の影響が強いためであろうと考

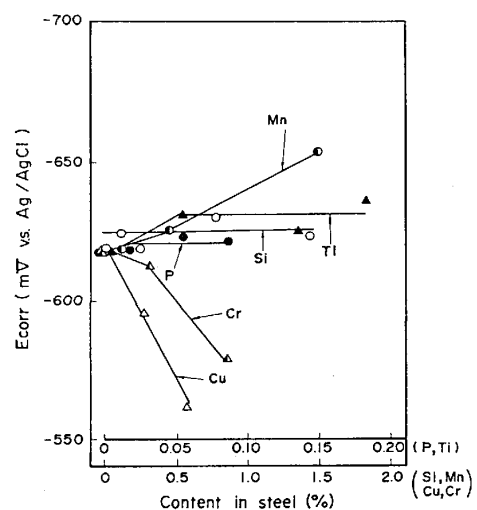


Fig.9 Corrosion potential of annealed steels (UAD) in 5g/l NaH₂PO₄ aq. (pH3, 50°C)

えられる。鋼板表面の電位が貴であるCu, Cr添加鋼およびC濃化を促進するSi添加鋼の場合には、鋼板表面の化学反応性が抑えられるため結晶核数が少くなり、結晶が緻密に成長しないところから有孔度が大きくなったと考えられる。それに対し鋼板表面の電位に変化を与えないP, Tiを添加した鋼や卑な電位を示すMnを添加した鋼では、結晶核の発生数も多く緻密な結晶となっている。

電着塗装鋼板のクロスカット塩水噴露試験結果をFig.11に示す。塗装後の耐食性は鋼板表面性状および磷酸塩皮膜性状と密接な関係があり、鋼板表面へのC濃化を促進させるSi添加鋼の塗膜フレ幅は著しく大きくなっており、添加元素の表面濃化による鋼板表面の反応性劣化が考えられるCu, Cr添加鋼も添加量の増加とともに塗膜フレ幅は大きくなっている。このように塗装後耐食性は、塗装前処理として実施される磷酸塩処理皮膜の欠陥部分の多少、すなわち鋼板表面の性状に大きく左右される。

4. まとめ

冷延鋼板の塗装性におよぼす焼鈍様式および鋼中添加元素の影響を鋼板表面性状と磷酸塩処理性との関係で検討し次の結果が得られた。

①焼鈍様式を変えた場合、焼鈍時間の長いUADでは鋼中元素の表面濃化が生じやすく、焼鈍時間の短いCALでは濃化が生じにくい。

②鋼中に各種元素を添加した場合、Siの添加はCの表面濃化を促進し、Mn, P, Ti, Cr, Cuの添加はCの濃化を抑制する。

また全ての鋼種において添加元素の表面濃化が認められ、そのなかでもCu, Mnの濃化が著しい。

③塗装後の耐食性は、鋼板表面にC, Cu, Crが濃化すると劣化するが、これはこれら濃化層が鋼板表面の反応性を劣化させ、磷酸塩皮膜の欠陥部分を多くするためと考えられる。

5. 参考文献

- 1) 福塚敏夫, 梶原和一, 三木賢二: 鉄と鋼, 66 (7), 935 (1980)
- 2) 若野茂, 薄木智亮, 西原実, 藤野允克: 鉄と鋼, 66 (7), 945 (1980)
- 3) 前田重義, 浅井恒敏, 新井信一, 鈴木堅市: 鉄と鋼, 68 (16), 2497 (1982)
- 4) J. Wojthowiak, and H. S. Bender: J. Coating Technol., 50, 86 (1978)
- 5) R. A. Iezzi: Nat. Coil Coaters Assn., May, 26 (1978)
- 6) 三木賢二, 池田貢基, 福塚敏夫, 下郡一利: 鉄と鋼, 68, S 1098 (1982)
- 7) 藤田英一, 小野寛, 井口征夫: 日本金属学会誌, 32 (4), 328 (1968)

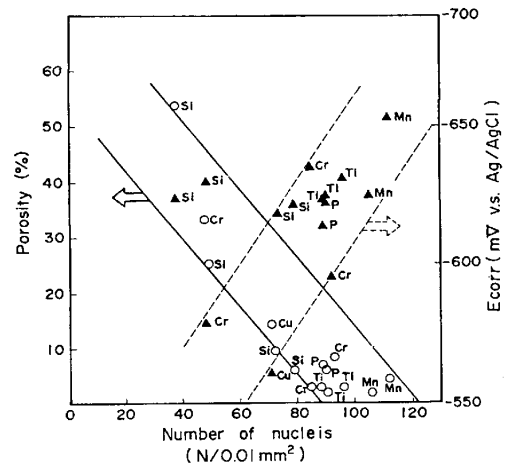


Fig. 10 Relation between number of nuclei of phosphate crystal and porosity of phosphate film or corrosion potential of steel.

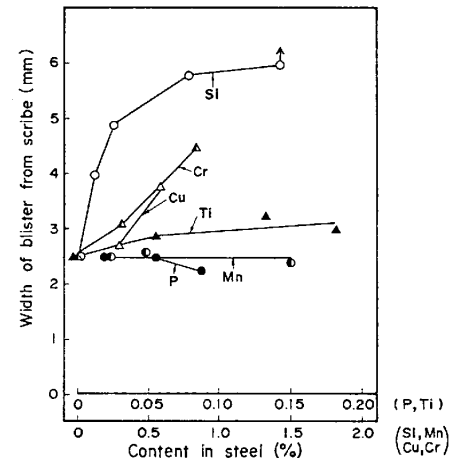


Fig. 11 Corrosion resistance of ED painted steels. (Salt spray test: 1000 h)