

ピーディスク (FD) 用ステンレス鋼箔ベルト, ダイアフラム式センサー, 冷間圧延工程として FD 用リフタやハードディスク装置 (HDD) 用フレキシヤ, 表面処理工程としてジンバルバネやペーパー Li 電池を挙げ, まとめて新製品の設計上要求される材質に合う合金設計技術や, 小型・高性能化のための高強度薄手箔の製造技術の確立, 高信頼性を維持するための板厚精度などのいっそうの向上が必要である, としている。

直近 5 年間 ('84.4~'89.9) の JICST 分析によれば, 箔圧延に関する発表として, Al78, ステンレス鋼 12, 鋼 5, 銅 5, チタン 4 件の報文が国内外を含めて登録されている。今回の討論会の対象は Al, ステンレス鋼, 鋼の 3 者であったが, 圧延技術の立場からは材料特性の違う銅, チタンも同列で論じてみたかったと思う。鉄鋼メーカーが所有している従来のプロセスを前提に, 極薄手ゲージの製造を論じるばかりではなく, 全く新しい箔製造プロセスへの提言も今後は必要であろう。当然のことながら, 圧下プリセット方式, AGC, AFC のレベルアップや, 高速を前提にした圧延潤滑, ロール冷却の技術の改善も必要である。すでに WR は超硬, セラミックロールの試用が始まっている。表面特異模様の消去や表面性状の向上も考えていかねばならない。高強度や良加工性の要望もあり, 極薄金属材料のメタラジイを体系付ける努力も大切である。文末ながら, 当討論会に参加し, 真摯に意見を交換していただいた参集者の方々と, 何よりも最新の技術や研究をフランクに明らかにされた発表者の努力に心から感謝致します。

#### IV. 気相めっき討論会

総合司会 新日本製鉄(株)第二技術研究所

三吉康彦

座長 NKK 鉄鋼研究所

影近博

座長 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所

井口征夫

気相めっきを施した鉄鋼製品としては, 現在蒸着 Zn めっき鋼板が工業化されている。これは薄目付け側にメリットを有する電気めっきと, 厚目付け側で優位性を持つ溶融めっきとの, 中間のめっき量範囲を狙った製品である。しかしながら気相めっきは本来, 現行の電気あるいは溶融法では製造不可能でかつ優れた機能を有する表面処理に適用すべき製造法であり, この観点で種々の研究開発が試みられている。

気相めっきで付与される機能としては, 耐食性, 耐摩耗性, 外観特性, 耐熱性, 潤滑性, 電磁気特性等が挙げられる。これら機能性皮膜作成上の留意点は, 組成, 結晶構造, 形態, 欠陥, 不純物, 膜厚分布, 均一性, 密着性などである。製造技術としてはまだパイロットプラント段階にあるため, 非常に多くの問題点があり, また特に大量生産を考慮した場合には, 問題点自身がクリヤーとなっていないケースも少なくない。従って電気めっき,

溶融めっきなど現行他プロセスと利害・得失を比較検討することは極めて重要である。製造コストの見極め, 付与される機能とのバランスにおける市販可能なコストの見積りなども, 研究を進める上で忘れてはならない。

本討論会の企画に関して鉄鋼各社表面処理研究者間で議論を行った際, 工業化の見通しが明確でないため時期尚早との意見もあったが, 将来の新しい製造技術の有力な候補であることは間違いないとの認識に立って, 冠討論会としての開催に踏み切った。討論会で取り上げたい問題は多かったが, “気相処理は鉄鋼表面をいかに改質できるか”というテーマのもとに, 皮膜の機能と性状とに従って議論を行った。

(討29) 真空蒸着チタンめっき層の膜特性

(日新製鋼(株)阪神研究所 正木克彦)

電子ビーム蒸着源を用い, バッチ式および連続式真空蒸着 Ti めっきを行った。得られた皮膜を液体窒素中で破断し断面を SEM 観察した結果, 蒸着室内の残留ガスが結晶形態に大きな影響を与えることが明らかとなった。

Ar ガスは Ti に対して物理的に吸着し, めっき層にポイドを形成させる。N<sub>2</sub> ガスは Ti に固溶するため, 実験の濃度範囲では膜構造に影響を与えず, 延性破断面が観察された。O<sub>2</sub> ガスは分圧が  $9.1 \times 10^{-4}$  Pa のように微量であっても結晶形態に大きな影響を及ぼし, 柱状晶からなる延性破断面が認められた。連続蒸着ではバッチ蒸着に比較して O<sub>2</sub> 分圧が低く, そのためめっき膜の特性が良好である。

(討30) 蒸着 Zn-Mg 合金めっき鋼板の加工性

((株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 川福純司)

電子ビーム加熱方式による連続真空蒸着装置を用いて, 冷延鋼板および電気 Zn めっき鋼板上に Zn-Mg めっきを行って, 耐食性と加工によるめっき密着性を調べた。

冷延鋼板上の皮膜は Zn<sub>2</sub>Mg の上に Zn リッチ層を有する 2 層構造をとり, Zn めっき鋼板上のそれは最下層に Zn が存在する 3 層構造となる。耐食性では両者に差異はないが, 加工性によるめっき密着性は後者の方が良好である。これは後者では塑性変形能が小さくて加工によって割れやすい Zn<sub>2</sub>Mg 層と素地鋼板との間に, 塑性変形能の大きい純 Zn 層が存在し, Zn<sub>2</sub>Mg 層の剝離を抑制しているためである。

(討31) イオンプレーティング条件と金属皮膜の加工性

(NKK 鉄鋼研究所 木部 洋)

Ti および Cr を真空蒸着 (以下 VD) とイオンプレーティング (以下 IP) で鋼板上にめっきし, 製造法による皮膜の差異を検討した。

VD 膜は微細結晶からなるが, IP 膜は結晶粒が粗大で緻密であり, 硬度も低い。膜の表面被覆率も IP の方が高い。これは IP では蒸着粒子の運動エネルギーが高く, スパッタリング作用が強くて働いて, 膜中の不純物, ポア, 欠陥が減少しやすいためと考えられる。加工性に関しても IP 膜が優れており, この結果は, IP 膜の塑性変形しやすさ及び粗大結晶粒に起因する破壊き裂伝播

阻止作用から説明できる。

(討32) イオンビームアシスト蒸着法による金色 TiN 膜の蒸着

(日新製鋼(株)阪神研究所 福居 康)

Ti を電子ビームで蒸発させながら窒素イオンビームを照射し、SUS430 上に TiN 皮膜を形成させる実験において金色皮膜を得るための最適製造条件を求めた。

色差計により各種条件で得られた TiN 皮膜と Au との色差を測定した結果、最適条件は、基板温度 700°C、イオンビームエネルギー 200 eV、蒸着速度 0.18 nm/s であることが判明した。アコースティックエミッションセンサー付きスクラッチ試験機を用いた皮膜密着性試験結果によれば、本法で作成した TiN 皮膜の密着性はイオンプレーティング法でのそれよりも良好であった。

(討33) TiN コーティングにおける N イオン照射を用いた前処理の効果

(新日本製鉄(株)君津製鉄所 橋高博之)

イオンビームミキシング法により超硬チップ (WC-Co) へ TiN 皮膜を形成する際の、前処理としての窒素イオンまたはアルゴンイオン照射の影響を調べた。

2 μm の TiN 皮膜の剝離荷重は、イオン照射 15 min までは照射時間とともに上昇する。これはスパッタエッチングによる基板表面の削り取り (清浄効果) と、表面の微細凹凸形成によると考えられる。切削試験結果では窒素イオン照射時間とともに摩耗量が減少しており、皮膜の密着性が摩耗挙動に影響を与えることが分かる。

(討34) 鋼帯への連続式イオンプレーティングによる TiN 被覆技術の開発

(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 井口征夫)

ステンレス表面にバッチ式及び連続式 (Air to air) 処理装置を用いて TiN 被覆を行った。

バッチ装置により中空陰極放電 (HCD)、電子ビーム (EB)+HCD、EB+高周波、スパッタリング、マルチアーク、アーク放電、CVD 等を比較した結果、膜の密着性、平滑性、高速成膜、大面積処理への適応性から見て、処理法としては HCD が最も有利であることが分かり、連続装置に適用した。70~100 kW の大電流 HCD ガンにより、鋼帯表面に美しい TiN 膜の連続被覆処理が可能である。

(討35) イオン窒化処理による鋼板表面改質

(住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 迫田章人)

極低炭素 Ti 添加鋼及び 2.2~9.2% Cr 鋼に N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 雰囲気中で直流グロー放電によりイオン窒化処理を施し、表面反応性の変化を調べた。

極低炭素 Ti 添加鋼では、イオン窒化処理により、Ti が窒化物として固定されるため表面に濃化しないため、表面に溶解活性の高い γ'-Fe<sub>4</sub>N が形成されるため、りん酸塩処理性が向上する。Cr 含有鋼においても処理によって Cr の不働態化能力が減衰して表面が活性となり、Cr 無添加鋼と同様のりん酸塩処理法が得られる。

(討36) チタンの水素吸収に及ぼすイオン注入の影響

((株)神戸製鋼所材料研究所 杉崎康昭)

各種のイオン注入を行ったチタンの水素吸収能を、希硫酸中での電気分解法により調査した。

N, O, Pt イオンの注入は Ti の水素吸収を抑制し、Cr, Ni, Ta, W イオンの注入は促進作用を示す。この結果は試料断面の SEM 観察によっても確認され、Cr 注入鋼では水素吸収後の表面に水素化物層が認められたのに対し、N 注入鋼ではそのような層は観察されなかった。N イオンの水素吸収抑制作用は注入処理温度が高いほど強く、この結果は TiN の形成挙動の差異で説明される。

(討37) セラミックスコーティングした Zn-Ni 合金めっき鋼板の耐食性

(新日本製鉄(株)第二技術研究所 伊藤陽一)

Zn-11 Ni 合金めっき鋼板上に、高周波-電子ビーム反応性イオンプレーティング法により、10 Å または 1000 Å の SiC, SiN<sub>x</sub> 被覆を施し、その耐食性を塩水噴霧試験と複合サイクル腐食試験で調べた。

無塗装材の耐食性は被覆により向上するが、その作用は SiC の方が大きい。この結果は 5% NaCl 中における分極曲線測定結果と一致する。カチオン電着塗装材に関しても同様であった。

(討38) ドライブプロセスによるステンレス鋼のコーティング

(新日本製鉄(株)第一技術研究所 伊藤 叡)

ステンレス鋼帯にスパッタリング、イオンプレーティング、プラズマ CVD で TiN, TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr, SiO<sub>x</sub> 皮膜を 0.2 μm の厚さに形成させ、その性質を検討した。

Cr, TiN, TiC 膜は結晶質であるのに対し、SiO<sub>x</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は非晶質である。耐摩耗性は Cr > TiN > SiO<sub>x</sub> = TiC > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の順に優れている。海岸暴露試験で調べた耐食性は SiO<sub>x</sub> が最も良く、また Cr 皮膜も良好であった。電気絶縁性は SiO<sub>x</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が高い値を示した。各種色調を有するコイルの製造が可能であり、その特徴を生かした室内装飾への適用等が紹介された。

講演終了後、3名のコメントによって、耐食性 (日新製鋼 橋高敏晴)、耐摩耗性 (新日鉄 伊藤 叡)、色調 (NKK 木部 洋) に関して総括が行われ、総合討論に入った。耐食性に関しては多層化が将来の方向だと考えられ、皮膜の物理・化学的性質と防食能力との関係の明確が重要である。耐摩耗性では皮膜の密着性がポイントとなる。色調では干渉色よりも皮膜自身の色を追求すべきであり、ピンク系の色を発する皮膜の開発が望まれる。

残念ながら気相めっきはいまだに、現行の電気めっきや溶融めっきに比較してコスト高である。研究開発の方向としては、現状をブレイクスルーした新しい高機能皮膜を開発する方向と、大量消費部門向けにコストを著しく低下させる技術を開発する方向とが、考えられる。今後の研究に期待されるところが大きい。

本討論会の特徴は、表面処理以外の技術分野の研究者・技術者や鉄鋼以外の産業からの参加者も多かったことであり、各方面での関心の高さが窺えた。次回以降の講演大会においては、この分野で多くの講演がなされる

ことが予想される。

### V. TMCP の特殊鋼および高炭素鋼への適用

座長 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所

志賀 千晃

副座長 (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所

勝 亦正 昭

熱間工程で厚板, ホット, 形鋼, 棒鋼線材等が製造されているが, それぞれの工程の目的は所定の形状に成形することであり, 材質特性は焼入れ-焼もどし (Q-T), 焼ならし (N-T) 等の熱処理工程で行われてきた。TMCP (Thermomechanical Control Process) と称する技術はこれらの熱処理工程を省略するものであって, 熱間圧延工程中に加熱, 圧延, 冷却を制御し材質をつくり込むことを目的としている。この技術は厚板の Microalloy 鋼を主体に発展してきたものであり, 単なる省工程化にとどまらず高張力化・高靱性化を実現したことが TMCP 鋼の普及に結びついている。今回はこれらの Microalloy 鋼を除く, 中・高合金鋼および高炭素鋼を対象とした TMCP 技術の討論会であった。応募件数は 18 件であったが 15 件に絞らせていただいた。1 日の討論会となったが, 総合討論時間が少なかったことを反省している。

焼ならしおよび再加熱焼入れ処理の省略はこれまでに着手されているが, 溶体化熱処理及び軟化処理の省略が新しい。TMCP 化しての材質上の利点としてクリープ強度の上昇, 焼もどし軟化抵抗の上昇, 耐食性の向上, 軟化がこれまでにない着眼点である。これらの材質上の利点は鋼のマイクロ組織の制御によって得られるが, Nb, Cr 析出物及びセメンタイトの粒内析出, パーライト・ラメラ間隔の調整等の析出物を好ましい大きさの析出サイトに制御する技術が述べられたところに本討論会テーマの特徴がある。討論された論文の内容をマイクロ組織, 材質, 鋼種, 省工程の観点から分類すると Table 1, 2 のようになる。発表の論旨を以下に示す。

#### (討39) 中高圧力容器用 Cr-Mo 鋼への TMCP の適用

(新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 土田 豊ほか)

従来 N-T 工程によって製造されていた 3% Cr-1Mo-

Table 2. TMCP による省工程

1.	焼ならし熱処理の省略
2.	再加熱焼入れ熱処理の省略
3.	溶体化熱処理の省略
4.	球状化焼鈍の時間短縮あるいは省略

1/4V-Nb 鋼を, DQ により省工程化とともにクリープ強度と靱性を同時に向上させている。N-T 工程では焼ならし温度を上げると Nb が固溶してクリープ強度が上昇するが,  $\gamma$  粒が粗大化し靱性が劣化する欠点があった。

DQT 工程ではスラブ加熱温度を Nb が固溶する温度まで上げて  $\gamma$  粒が粗大化しても, 低温圧延を行うことにより組織が微細化されて, 靱性も向上する。Nb 析出物,  $M_{23}C_6$  等の析出物の制御によってクリープ強度の上昇をさせたところに意義がある。その結果 482°C での設計応力を従来鋼よりも 40% 以上高くすることができる。

#### (討40) TMCP 適用による改良 9Cr-1Mo 鋼の機械的性質の改善

(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 松崎明博ほか)

高温プラント用構造用鋼として優れた特性を有する改良 9Cr-1Mo 鋼は従来 N-T 工程によって製造されていたが, CR 工程により省工程化するとともに, クリープ強度の上昇, 焼もどし軟化抵抗の上昇を通じて溶接後の応力除去焼鈍時の強度低下抑制を図ることができ, そのための製造因子をまとめた。N-T 工程では焼ならし温度を高めると Nb が固溶しクリープ強度が上昇するが,  $\gamma$  粒が粗大化するため靱性が低下する。CR 工程では高温加熱により Nb の固溶を促進させても 1000°C 以上の再結晶域圧延により細粒化できる。

また 900~1000°C の高温未再結晶域での圧延による歪みの導入によりその後の焼もどし時に Nb の炭窒化物,  $M_{23}C_6$  等の析出物が粒内に微細に析出することが焼もどし軟化抵抗の上昇につながる。低温圧延にも限界があり 900°C 以下の低温未再結晶  $\gamma$  域圧延はクリープ強度, 引張強さを低下させるおそれがある。

#### (討41) オーステナイトステンレス鋼における加工熱処理による高強度化の検討

(NKK 鉄鋼研究所 山本定弘ほか)

SUS304 や 304L は従来圧延後溶体処理が行われるが

Table 1. TMCP による組織上の制御因子と材質上の利点

マイクロ組織上の制御因子	材質上の利点	鋼種 (形状)
1. 析出物制御 (1) Nb の微細析出 (2) Nb の粒内微細析出 (3) $Cr_{23}C_6$ の析出抑制 $Cr_{23}C_6$ の粒内析出 (4) 初析セメンタイト制御 粒界析出の抑制, 点状析出 (5) パーライトラメラの間隔	クリープ強度の上昇 焼もどし軟化抵抗の上昇 耐食性の向上 耐食性の向上 靱性の向上 軟化 軟化	3Cr-1Mo (厚板) 9Cr-1Mo (厚板) SUS304L (厚板) 42Ni22Cr (厚板) 過共析鋼 (棒)
2. 変態生成物の制御 (1) 細粒化...マルテンサイト, ベイナイト, フェライト ...オーステナイト ...パーライトコロニー (2) フェライト・パーライト体積率の増大	靱性の向上 高強度化 高強度・高延性 軟化 (加工性) 高強度化	中炭素鋼 (線・棒) 3Cr-1Mo, 低温用棒鋼 高 Mn 非磁性鋼 SK (ホット) 中炭素鋼 (線・棒) SUS304 (厚板)
3. 加工転位の導入		