

# 冷延鋼板のリン酸塩処理性に及ぼすCuとSnの影響

大澤 絃一\*・濱田 絃一\*<sup>2</sup>・峯 恭一\*・富田 邦和\*<sup>3</sup>・土谷 康夫\*<sup>4</sup>

Effect of Cu and Sn on Phosphatability of Cold-rolled Steel Sheets

Koichi OSAWA, Kouichi HAMADA, Kyoichi MINE, Kunikazu TOMITA and Yasuo TSUCHIYA

**Synopsis :** The promotion of scrap recycling in steel making is effective to reduce the discharge of CO<sub>2</sub> and prevent the global warming. But, the scrap recycling has been limited to the production of low grade steel products such as shapes and bars, because of the detrimental effect of tramp elements such as Cu and Sn on the productivity and the quality of steel products.

In this study, the effect of Cu and Sn on the zinc phosphatability in dip type phosphating of cold-rolled steel sheets annealed in N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> and vacuum atmospheres are investigated to obtain the technical information which is necessary to extend the scrap recycling to sheet products.

The following results are obtained .

- 1) The zinc phosphatability of cold-rolled steel sheets annealed in N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> atmosphere deteriorates slightly with increasing Cu content, however, it deteriorates remarkably with increasing Sn content.
- 2) The zinc phosphatability of cold-rolled steel sheets annealed in vacuum atmosphere deteriorates remarkably with increasing both Cu and Sn contents.
- 3) The deterioration of zinc phosphatability of cold-rolled steel sheets annealed in both atmospheres with increasing Sn content is considered to be caused the decrease in surface reactionability with the segregation of Sn on surface.

**Key words:** cold-rolled steel sheet; tramp element; Cu; Sn; annealing; zinc phosphatability.

## 1. まえがき

溶鋼を製造する場合、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した後に転炉で酸素吹錬する方法に比べて、使用されるエネルギーは1/3程度と見積もられており<sup>1)</sup>、また、転炉に装入するスクラップの比率を高めることは溶鋼製造に必要なエネルギーの削減に繋がることから<sup>2)</sup>、スクラップのリサイクル促進は省エネルギーすなわちCO<sub>2</sub>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であると言える。

ところで、回収された市中スクラップはほぼ100%リサイクルされているものの、一般的には低グレード製品に利用される、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市中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、電炉メーカーで形鋼や棒鋼用にリサイクルされる。また、高炉メーカーにおいては、5~10%の比率でスクラップが使用されるが、これは自家発生スクラップが主体であり、市中スクラップはほとんど使用されていない。この理由としては、市中スクラップ中に混入したCuやSnを主体とする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<sup>3)</sup>からである。

ところで、自動車に使用される冷延鋼板は部品にプレス加工され、その後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、下地処理としてディップタイプのリン酸亜鉛化成処理が行われる。なお、冷延鋼板の化成処理性は表面の化学反応性の影響を受けるため、鋼中に含まれるCuやSnなどトランプエレメントの影響が懸念される。なお、化成処理性に及ぼす諸要因の影響に関しては多くの研究結果<sup>4)7)</sup>が報告されているが、トランプエレメントの影響に関しては、Cuの影響について三木らの報告<sup>8)</sup>がある程度で、ほとんど研究されていない。

そこで、本研究は低炭素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に及ぼすCuとSnの影響を明らかにし、化成処理性に及ぼすこれら元素の影響のメカニズムを検討することを目的とした。

平成15年11月7日受付 平成16年2月22日受理 (Received on Nov. 7, 2003; Accepted on Feb. 22, 2004)

\* 日本大学生産工学部 (College of Industrial Technology, Nihon University, 1-2-1 Izumi-cho Narashino 275-8575)

\*<sup>2</sup> 日本大学大学院生 (Graduate Student, Nihon University)

\*<sup>3</sup> JFEスチール (株) スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corp.)

\*<sup>4</sup> 鋼管計測 (株) (Koukan Keisoku Corp.)

Table 1. Chemical composition of samples investigated.

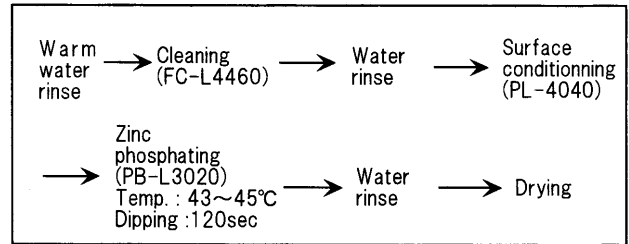
Steel No.	Chemical Composition (mass%)								
	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	N	Cu	Sn
1	0.032	0.01	0.27	0.002	0.002	0.025	0.0038	0.01	<0.002
2	0.030	0.01	0.26	0.002	0.002	0.022	0.0036	0.16	<0.002
3	0.036	0.01	0.29	0.002	0.003	0.029	0.0037	0.30	<0.002
4	0.036	0.01	0.27	<0.002	0.002	0.029	0.0034	0.52	<0.002
5	0.035	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

## 2. 実験方法

実験室真空溶解炉にて、低炭素(C)-Alキルド鋼をベースとして、Table 1に示す化学成分のCu, Sn含有量の異なる7種の鋼を溶製し、それぞれ50 kg鋼塊に鑄造した。なお、CuとSnの含有量の水準は市中スクラップの平均的な含有量を参考にし、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を考慮して設定した<sup>3)</sup>。

これらの鋼塊を1000°Cで1h加熱後30 mm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ため、これを防止する目的で加熱温度を1000°Cとした。続いて、この熱間圧延素材を再び1000°Cで1h加熱後、仕上温度850°Cで板厚3 mmまで熱間圧延し、空冷した。作成した熱延板を両面から0.5 mmずつ研削し、板厚: 2.0 mmの冷間圧延用素材とし、圧延油を用いて更に板厚: 0.7 mmまで冷間圧延した。冷延板の表面粗さはRa: 0.2  $\mu\text{m}$ であった。さらに、この冷延板を溶剤脱脂後、 $\text{N}_2$ -3% $\text{H}_2$ 雰囲気と比較条件として $1.3 \times 10^{-2}$  Pa以下の真空中の2種類の雰囲気条件で、650°Cまで1hで昇温し、この温度で30 min均熱の再結晶焼鈍を行なった。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、Fig. 1に示す標準的なディップタイプのリン酸亜鉛化成処理条件とした。なお、薬液は日本パーカライジング(株)製を使用した。化成処理性はリン酸亜鉛皮膜の結晶生成状況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(SEM)で加速電圧15 kVの2次電子像および反射電子組成像により観察し、後者は蛍光X線分析を用いた検量線法により測定した。なお、反射電子組成像は組成の変化が像の濃淡で検出できることから、濃淡の面積を測定することにより、リン酸亜鉛結晶が析出した領域と鉄素地が露出した領域の割合を評価した。また、リン酸亜鉛被膜の結晶構造をX線回折法により評価した。さらに、化成処理性に及ぼすCuおよびSnの影響のメカニズムを考察するため、焼鈍板のサンプルの表面近傍における各種元素の深さ方向の濃度分布と表面における濃化元素の分布状態をオージェ電子分光(AES)により測定し、また、極低加速電圧SEM<sup>9)</sup>を用い、加速電圧500 Vの条件で最表面の2次電子像を観察した。これによって観察された最表面の析出物については、抽出レプリ



(Brand of Chemicals)

Fig. 1. Zinc phosphating condition investigated.

カを用いた電子線回折法により同定した。また、焼鈍板の板面の結晶集合組織をX線積分反射強度で評価した。

冷延板についても同様の測定を行ない、焼鈍板の結果と比較検討した。

## 3. 実験結果

(1) 焼鈍板におけるリン酸亜鉛の結晶生成状況と付着量に及ぼすCu, Snの影響

### ① $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$ 雰囲気焼鈍板

Cu, Sn含有量の異なる鋼-1, 4, 7の $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$ 雰囲気焼鈍板における化成処理皮膜のリン酸亜鉛結晶の2次電子像をFig. 2に示す。また、単位面積当たりのリン酸亜鉛結晶の個数と鉄素地露出部の面積率に及ぼすCu, Sn含有量の影響をFig. 3と4に示す。さらに、リン酸亜鉛付着量に及ぼすCu, Sn含有量の影響をFig. 5に示す。

リン酸亜鉛結晶の形態の特徴は以下の通りである。CuとSnをほとんど含有しない鋼-1では2~4  $\mu\text{m}$ の微細かつ緻密な粒状のリン酸亜鉛結晶に覆われており、鉄素地露出部はほとんど観察されない。Cu含有量の増加に伴い、結晶形態に若干の変化が認められる程度である。そして、結晶の個数は若干減少し、鉄素地露出部が若干増加する程度である。一方、Sn含有量が増加するほど結晶は粗大化し、Snを0.052 mass%含有する鋼-7では5~15  $\mu\text{m}$ の粗大な塊状のリン酸亜鉛結晶となる。これによって結晶の数が著しく減少するとともに鉄素地露出部の面積率が增大する。

つぎに、リン酸亜鉛付着量は、CuとSnをほとんど含有しない鋼-1では約3.0 g/m<sup>2</sup>であり、Cu含有量の増加によってほとんど変わらないが、Snの含有量増加に伴って減少する傾向がある。

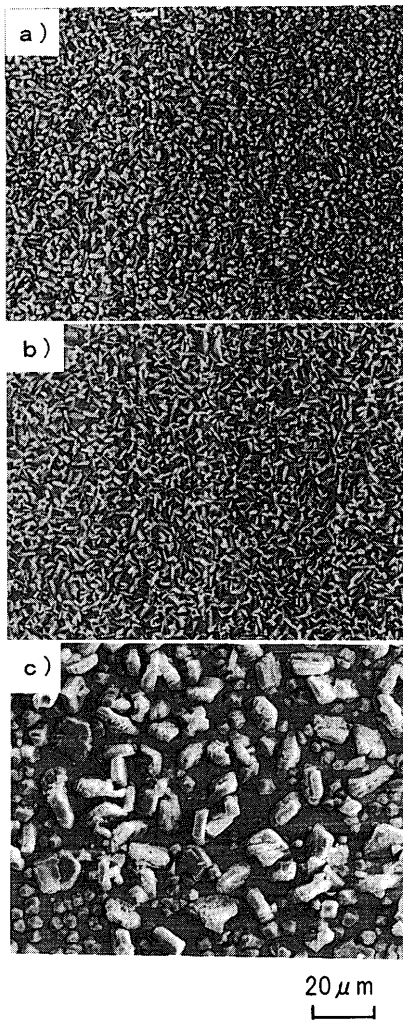


Fig. 2. SEM images of phosphate film on cold-rolled steels annealed in  $N_2-H_2$  atmosphere. (a) Steel 1, (b) Steel 4, (c) Steel 7.

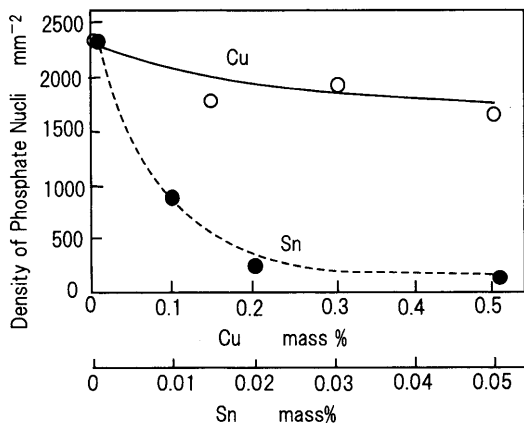


Fig. 3. Effect of Cu and Sn on the density of phosphate nuclei on cold-rolled steels annealed in  $N_2-H_2$  atmosphere.

なお、リン酸亜鉛被膜の結晶構造に関して、Phosphophyllite:  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  と Hopeite:  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  の存在比率 (P比) はCu, Sn含有量が変化しても0.83~0.90の範囲であり、ほとんど変化しなかった。

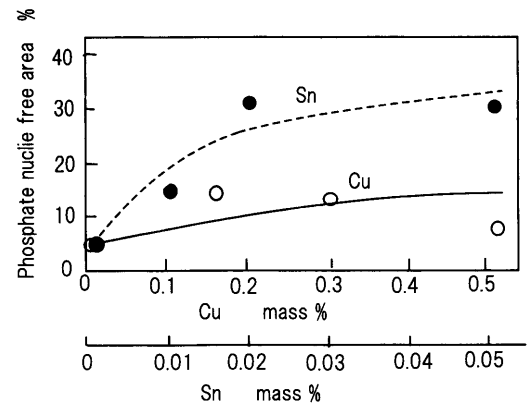


Fig. 4. Effect of Cu and Sn on the phosphate nuclei free area on cold-rolled steels annealed in  $N_2-H_2$  atmosphere.

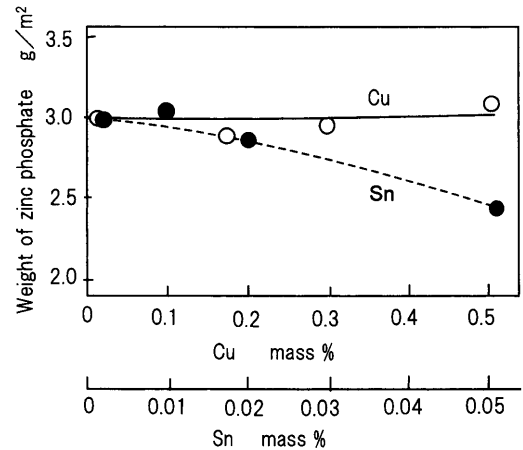


Fig. 5. Effect of Cu and Sn on the weight of phosphate film on cold-rolled steels annealed in  $N_2-H_2$  atmosphere.

②真空焼鈍板におけるリン酸亜鉛の結晶形態と付着量に及ぼすCu, Snの影響

Cu, Sn含有量の異なる鋼-1, 4, 7の真空焼鈍板における化成処理皮膜のリン酸亜鉛結晶の二次電子像をFig. 6に示す。また、単位面積当たりのリン酸亜鉛結晶の個数と鉄素地露出部の面積率に及ぼすCu, Sn含有量の影響をFig. 7と8に示す。さらに、リン酸亜鉛付着量に及ぼすCu, Sn含有量の影響をFig. 9に示す。

析出したリン酸亜鉛結晶の形態の特徴は以下の通りである。Cu, Snをほとんど含有しない鋼-1では5μm前後の微細な粒状の結晶に覆われているが、若干鉄素地露出部が観察される。Cu含有量が増えるほど結晶数は減少し、鉄素地露出部の面積率は大きくなる。Cu: 0.52 mass%の鋼-4では、リン酸亜鉛結晶形態は5~20μmのやや扁平の塊状となる。一方、Sn含有量が増えるにしたがって、結晶数は小さくなり、鉄素地露出部は増加する。Sn含有量が0.052 mass%の鋼-7では結晶は粗大な10~20μmの塊状となり、その分布も粗く鉄素地露出部が広がっている。

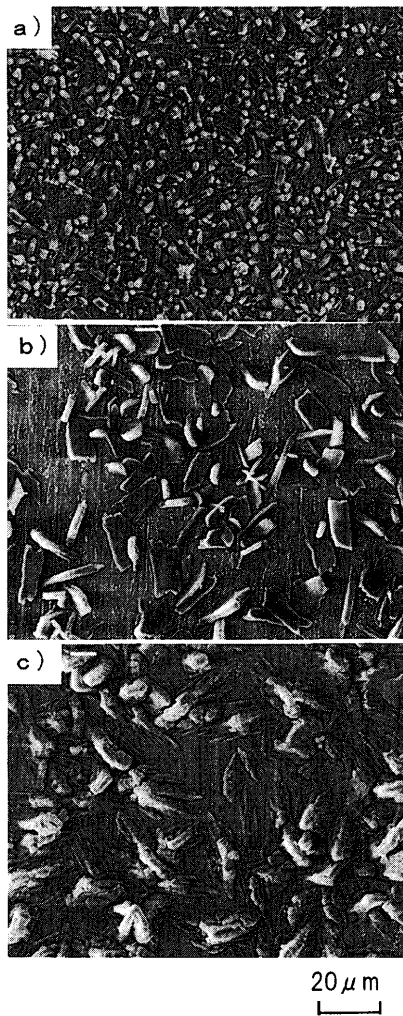


Fig. 6. SEM images of phosphate film on cold-rolled steels annealed in vacuum. (a) Steel 1, (b) Steel 4, (c) Steel 7.

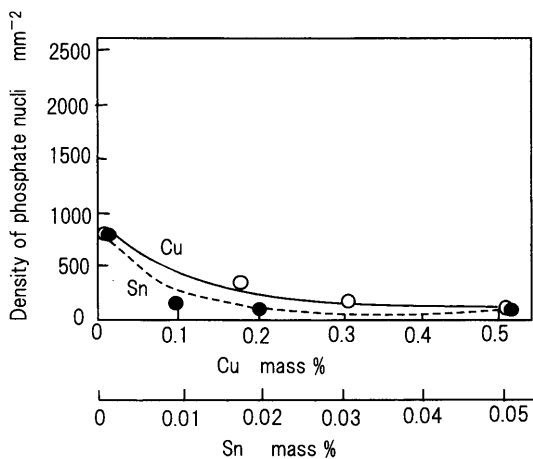


Fig. 7. Effect of Cu and Sn on the density of phosphate nuclei on cold-rolled steels annealed in vacuum.

つぎに、リン酸亜鉛付着量は、Cu, Snをほとんど含有しない鋼-1では約2.9g/m<sup>2</sup>であり、CuおよびSnとともにその含有量が増えるにしたがって減少する傾向がある。

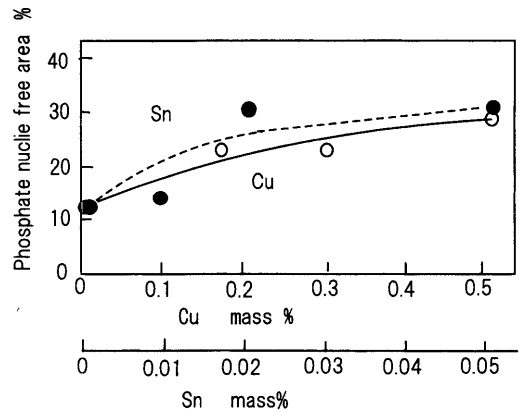


Fig. 8. Effect of Cu and Sn on the phosphate nuclei free area on cold-rolled steels annealed in vacuum.

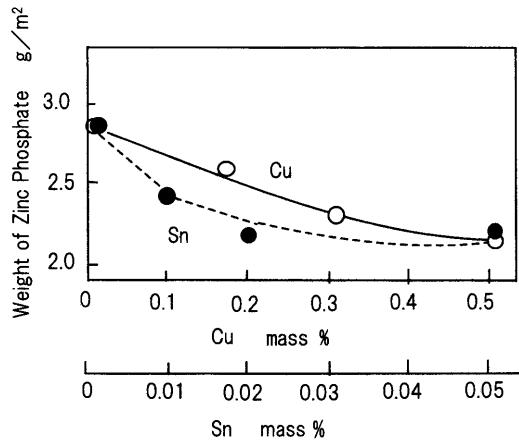


Fig. 9. Effect of Cu and Sn on the weight of phosphate film on cold-rolled steels annealed in vacuum.

## (2) 焼鈍による鋼板表面近傍の各種元素の濃化挙動

### ① N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>雰囲気焼鈍板

AES分析によって得られたCu, Sn含有量の異なるN<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>雰囲気焼鈍板の表面近傍の各種元素濃度分布をFig.10に示す。N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>雰囲気焼鈍板では、Cu, Snの含有量が少ない鋼-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。Cuの含有量が0.52mass%の鋼-4では、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0.052mass%の鋼-7では、表層にC, O, Mnの濃化に加え、Snの表層濃化が認められる。なお、Mnの濃化程度はCuの含有量にほとんど影響されないが、Snの含有量が多くなると小さくなる傾向が認められる。

また、表層にSnの濃化が認められた鋼-7の表面におけるSnの濃度分布をFig.11に示す。Snは表面にまだらに分布しているが、濃度が大きい領域と小さい領域の濃度差は2~3倍程度であり、比較的一様に表面に濃化している。また、Snの濃度が大きい領域では、Mnの濃度は小さかった。

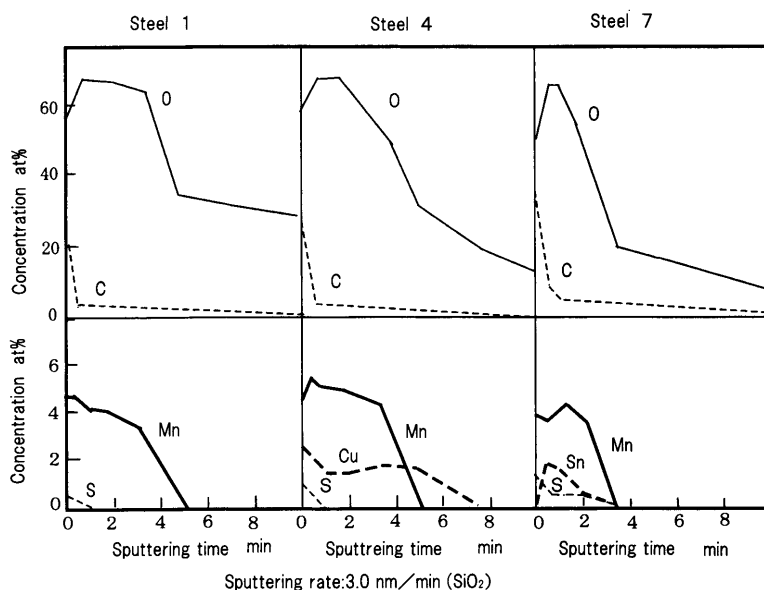
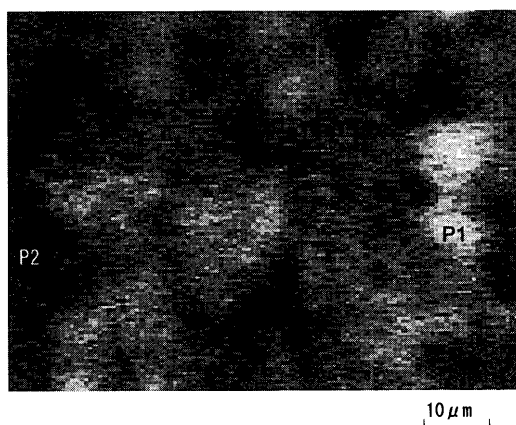


Fig. 10. Surface enrichment of elements on cold-rolled steels annealed in  $N_2-H_2$  atmosphere.



Chemical composition calculated from AES spectrum (at%)

Analysed point	Sn	S	C	Mn	O	Fe
P 1	1.8	0.8	31.9	1.8	44.2	19.7
P 2	0.8	1.1	34.5	4.2	42.4	17.1

Fig. 11. Distribution of Sn on surface of cold-rolled steels 7 annealed in  $N_2-H_2$  atmosphere.

②真空焼鈍板

AES分析によって得られた、Cu、Sn含有量の異なる真空焼鈍板の表層における各種元素の深さ方向の濃度分布をFig.12に示す。真空焼鈍板ではCおよびOの表面濃化が認められるが、 $N_2-H_2$ 雰囲気焼鈍板で認められたMnの表面濃化は認められなかった。Cu、Snの含有量が少ない鋼-1においてはCとOの表面濃化が認められるだけである。Cuの含有量が0.52mass%の鋼-4においてもC、Oの表層濃化が認められるが、とくにCの濃化が他の鋼に比べて顕著であり、Cuの濃化も認められる。一方、Sn含有量が0.052mass%の鋼-7においては、CとOの表層濃化に加え、 $N_2-H_2$ 雰囲気焼鈍板と同様顕著なSnの濃化が認められる。

(3) 極低加速電圧SEMによる焼鈍後の鋼板最表面の観察  
化成処理後のリン酸亜鉛結晶の析出状況は鋼板表面性状の影響を受けることが予想されることから、焼鈍中の各種元素の表層濃化により最表面にどのような変化が生じているかを明らかにするため、数nmの深さまでの最表面が観察できる500Vの極低加速電圧にてSEM観察を行なった。

Fig.13に鋼-1、4、7の $N_2-H_2$ 雰囲気焼鈍板における最表面の2次電子像を示す。鋼-1では結晶粒界および粒内に微細な析出物が顕著に観察できる。また、Cu含有量の多い鋼-4では同様に析出物が認められる。一方、Sn含有量の多い鋼-7では微細な析出物は観察できるが、鋼-1に比較して密度は低い。なお、この微細な析出物の抽出レプリカを電子線回折により同定したところ、MnO主体とする酸化物であった。なお、比較として加速電圧：15kVで2次電子像を観察したが、このような微細な析出物は認められなかった。

Fig.14にCu含有量の多い鋼-4の真空焼鈍板の最表面の2次電子像を示すが、所々に黒いシミ状のものが認められる。この黒いシミ状のものをエネルギー分散型X線分光器(EDX)にて定性分析したところ、Cであることが判明した。また、抽出レプリカ法により黒いシミ状のものを抽出し電子線回折により同定したところ、グラファイトであることが確認された。このようなグラファイトの表面析出はいわゆる「カーボン汚れ」<sup>10)</sup>である。なお、カーボン汚れは鋼-1には僅かに認められるが、Sn含有量が多い鋼-7には観察されなかった。

(4) 冷延板における化成処理および各種測定結果

冷延板のリン酸亜鉛結晶は5~20μmとやや粗大で、鉄素地の露出部は20~25%であり、Cu、Snの含有量が増加してもほとんど変化しなかった。また、リン酸亜鉛付着量も2.5g/m<sup>2</sup>前後でCu、Snの含有量が増加してもほとんど変化

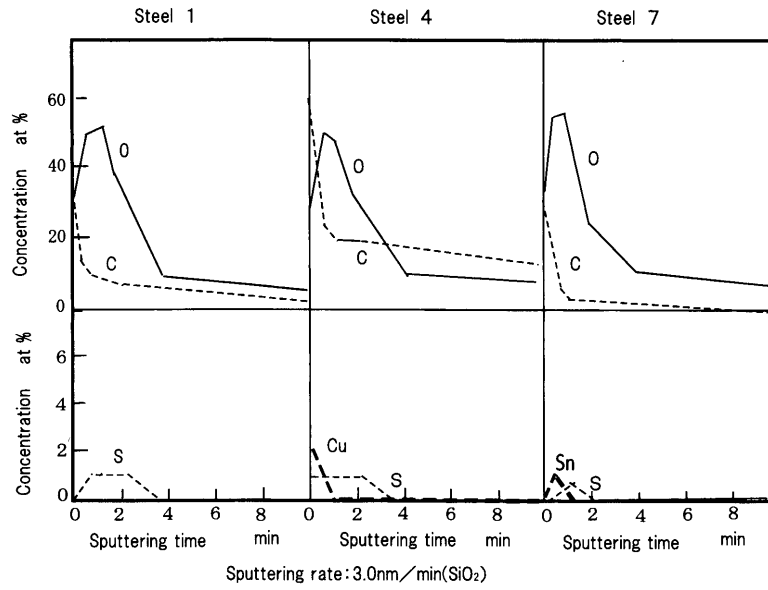


Fig. 12. Surface enrichment of elements on cold-rolled steels annealed in vacuum.

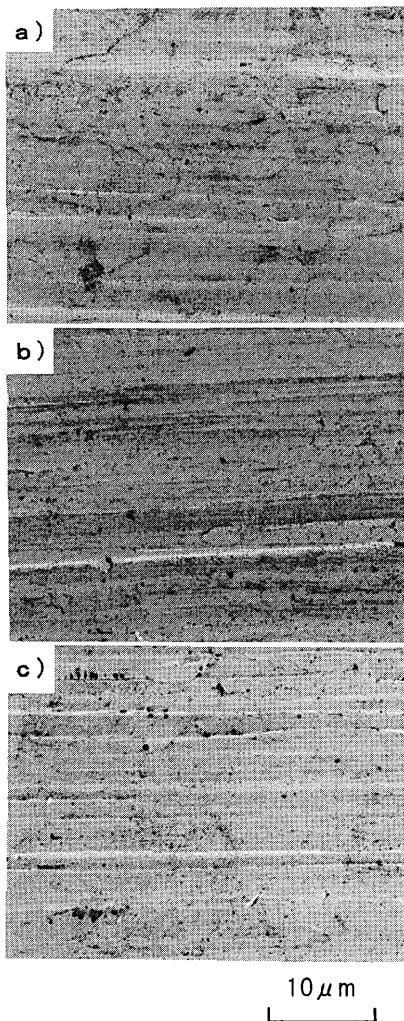


Fig. 13. SEM images under low accelerated voltage of surface on cold-rolled steels annealed in N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> atmosphere. (a) Steel 1, (b) Steel 4, (c) Steel 7.

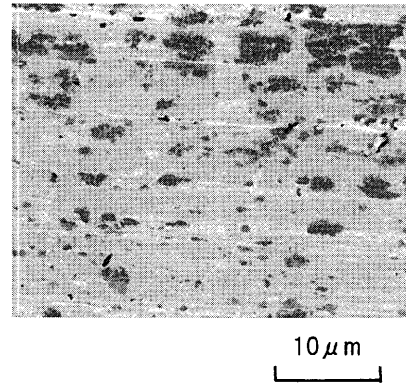


Fig. 14. SEM image under low accelerated voltage of surface on cold-rolled steel 4 annealed in vacuum.

しなかった。冷延板の表層近傍の深さ方向の各種元素分布としては、OとCの濃化はあったが、Mn, Cu, Snなどの濃化は認められなかった。これはCu, Sn含有量が変化しても同様であった。また、低加速電圧での最表面の2次電子像では、焼鈍材に見られたような、析出物は観察されなかった。

#### 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、鉄素地露出部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<sup>4)</sup>。すなわち、リン酸亜鉛結晶が粗大化して疎に分布し、鉄素地露出部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、N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>雰囲気焼鈍板において、Cu, Snをほとんど含有しない鋼-1では良好な化成処理性が得られ

る。そして、Cu含有量の増加は化成処理性を若干低下させる程度であるが、それに比べて、Sn含有量の増加は化成処理性を著しく劣化させると言える。

また、真空焼鈍板では、Cu, Snをほとんど含有しない鋼-1では良好な化成処理性が得られているが、 $N_2-H_2$ 雰囲気焼鈍した場合に比べると鉄素地の露出部が若干多く認められることから、同じ鋼-1でも真空焼鈍板は $N_2-H_2$ 雰囲気焼鈍板に比べて化成処理性は劣ると考えられる。そして、真空焼鈍板においては、Cu含有量の増加もSn含有量の増加と同様に化成処理性を著しく劣化させると言える。

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などの元素濃度、各種析出物などおよび集合組織の影響を受ける<sup>11)</sup>ことが知られている。Cuについては、化成処理性を低下させるとの報告<sup>8)</sup>がある。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<sup>11)</sup>と考えられている。なお、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。

これまで述べてきたようなディップタイプのリン酸亜鉛化成処理性へのCu, Snの影響については以下のように考えられる。

まず、焼鈍条件によらずSn含有量の増加によって化成処理性が低下するのは、Snが鋼板表面に濃化することにより表面の化学反応性が低下し、リン酸亜鉛結晶の核発生頻度が小さくなることによると考えられる。鉄の酸性溶液中におけるアノード分極曲線に及ぼすランプエレメントの影響に関する三沢の報告<sup>13)</sup>により、鉄中のSn含有量が増加すると鉄の腐食電位が貴の方向に移動するため、アノード反応が抑制される、すなわち、鋼板表面のSn濃度が増加すると化学反応性が低下するものと考えられる。なお、Snを含有する鋼を650°C以上に加熱すると、表面にSnが顕著に偏析し、冷却後にも偏析が保たれることがH. J. Grabkeらにより報告<sup>12)</sup>されており、Snは安定して表面に存在するものと考えられる。AES分析による表面のSnの濃度分布状況からみて、Sn含有量の多い冷延鋼板を焼鈍すると、若干の濃淡はあるもののSnが表面を比較的均一に覆うように濃化しており、これが表面反応性を低下させているものと推定される。

また、Mnの含有量の増加にともなって、腐食電位は卑の方向に移動することから、Mnの濃化層は化学反応性を向上させると考えられており<sup>8)</sup>、 $N_2-H_2$ 雰囲気焼鈍したSnの含有量が多い鋼では表層のMn濃度が減少することも、化成処理性が低下する要因のひとつと言える。なお、Mnの濃化が抑制されるのはSnの表面偏析が関係しているものと推定される。

また、 $N_2-H_2$ 雰囲気焼鈍板の表面の微細なMnOを主体とする酸化物の分布状態をみると、鋼-1に比べてSnの含有量の多い鋼-7では、析出が抑制されているように見える。

これがSnの表面偏析によるものかどうかは確認できないが、このような酸化物析出物の減少も、表面の化成処理性の低下に繋がるものと考えられる。

上記のように、焼鈍条件によって異なるが、Snの含有量の多い鋼種で化成処理性が低下するのは、Snの表面偏析に関係するいくつかの要因が影響しているものと考えられる。

Snと同様Cuも含有量が増えるほど、酸性溶液中での鉄の腐食電位が貴の方向に移動することは三沢<sup>13)</sup>や三木ら<sup>8)</sup>によって報告されており、Cuの表面濃化は鋼板の化学反応性を低下させると考えられている。それにも関わらず、 $N_2-H_2$ 雰囲気焼鈍板の化成処理性へのCuの影響が小さかったのは、Cuの表面濃化は生じているものの、化学反応性を向上させるMnの表面濃化の効果により、リン酸亜鉛結晶の核発生頻度がそれほど低下しなかったためと考えられる。それに対して、真空焼鈍板でCu含有量が増えると化成処理性が著しく低下するのは、Mnの表面濃化が起り難く、これに加え、Cuの表面濃化とカーボン汚れの発生<sup>9)</sup>により、リン酸亜鉛結晶の核発生頻度が低下したためと考えられる。

なお、Cu, Sn含有量の少ない鋼-1で真空焼鈍板の化成処理性が $N_2-H_2$ 雰囲気焼鈍板より劣るのは、Mnの表面濃化がなく、わずかであるがカーボン汚れの発生が影響していると考えられる。なお、真空焼鈍板でカーボン汚れが発生しやすいのは、Cの表面析出の抑制力が強いとされるMnの表面濃化がないことが関係しているのであろう。なお、カーボン汚れの発生に関しては、Cuはこれを促進し、Snは抑制することが報告<sup>14)</sup>されており、これが鋼-4と鋼-7のカーボン汚れの発生傾向をもたらしたものと考えられる。

なお、その他の冷延鋼板の化成処理性に及ぼす要因の一つと考えられている酸化皮膜に関しては、焼鈍板の表面からの深さ方向の酸素(O)濃度分布から10~15nmの酸化層が形成されていると推定されるが、この程度の酸化膜はディップタイプの化成処理では影響が小さいと考えられており<sup>15)</sup>、今回の実験条件では酸化皮膜の影響は小さいと考えられる。

また、焼鈍板の集合組織については、(111)が増加するほど化成処理性が向上する<sup>5)</sup>と報告されている。今回の実験条件ではCu含有量の増加にともなって、(111)が増加し、(200)が減少する傾向があり、また、Sn含有量の増加にともなって(111)が減少し、(200)が増加する傾向が認められたが、いずれもその変化は小さく、化成処理性への影響は小さいと考えられる。

なお、焼鈍板と冷延板の化成処理性に及ぼすCuとSnの影響を比較すると、焼鈍に伴うCu, Sn, Mn, Cなどの元素の表面濃化挙動が焼鈍板の化成処理性に著しく影響を及ぼしていることが明らかである。

ところで、市中スクラップを配合して転炉法で冷延鋼板

を製造するに当たり、連続鋳造時や熱間圧延時の割れを回避し、また、製品の良好な機械的性質および表面特性を確保するには、Cu, Snなどのトランプエレメント含有量の制御が必要とされるが、今回の実験結果から化成処理性へのSnの著しい影響が明らかになったことにより、冷延鋼板の場合にはSn含有量の管理が重要と言える。

## 5. まとめ

低C-AIキルド鋼をベースとして、Cu含有量を0.52 mass%、Sn含有量を0.052 mass%の範囲内で変化させた鋼種を用い、N<sub>2</sub>-3%H<sub>2</sub>雰囲気および1.3×10<sup>-2</sup> Pa以下の真空中で焼鈍した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、つぎの結論を得た。

(1) N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>雰囲気で焼鈍した冷延鋼板においては、0.52 mass%まではCu含有量が増加しても化成処理性は若干低下する程度であるが、Sn含有量の増加にともなって著しく化成処理性が低下する。

(2) 真空中で焼鈍した冷延鋼板においては、Cu, Sn共含有量の増加により著しく化成処理性が低下する。

(3) 焼鈍雰囲気が異なる場合の冷延鋼板の化成処理性へのCu, Snの影響に対して、焼鈍によるCu, Sn, Mn, Cなどの元素の表面濃化の寄与が大きいものと推察される。

(4) スクラップの再利用により冷延鋼板を製造するに

当たっては、Cu含有量に加えて、化成処理性を著しく低下させるSn含有量の上限管理が重要である。

最後に、本研究を遂行するにあたり、助言をいただいた日本パーカライジング(株)総合技術研究所安谷屋武志氏に深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) H.Yamauchi, M.Miwa and H.Kobayashi: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4** (1999), 378.
- 2) T.Kitagawa: *Tekkokai*, (1995), 2.
- 3) トランプエレメントの鉄鋼材料科学, 日本鉄鋼協会, 東京, (1997).
- 4) S.Umehara, Y.Moriya and Y.Matsushima: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 720.
- 5) S.Shimada and S.Maeda: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 1984.
- 6) S.Shimada, S.Maeda and T.Nagakawa: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2639.
- 7) T.Ushugi, A.Sakota, S.Wakata and H.Nishihara: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 398.
- 8) K.Miki, K.Simogouri, N.Gennai and S.Nomura: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), A81.
- 9) M.Nagoshi, T.Kohno and K.Sato: *J. Surf. Finish Soc. Jpn.*, **54** (2003), 31.
- 10) S.Shimada: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 1534.
- 11) 阿部光延著: 薄鋼板製造技術, 日本鉄鋼協会, 東京, (2000), 236.
- 12) H.J.Grabke, V.Leroy and H.Viefhaus: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 95.
- 13) 三沢俊平: トランプエレメントの鉄鋼材料科学, 日本鉄鋼協会, 東京, (1997), 89.
- 14) Y.Inokuti: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **15** (1975), 324.
- 15) T.Hukuzuka, K.Kaziwara, K.Miki, S.Kirihara, N.Hoshino, K.Kawamoto and S.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 935.