

高強度冷延鋼板の化成処理性におよぼす 表面酸化物の影響

野村 正裕*・橋本 郁郎*・上妻 伸二*²・嘉村 学*²・大宮 良信*²

Effects of Surface Oxides on the Phosphatability of the High Strength Cold Rolled Steels

Masahiro NOMURA, Ikuro HASHIMOTO, Shinji KOZUMA, Manabu KAMURA and Yoshinobu OMIYA

Synopsis : It is well known that Si and Mn, the basic alloying elements for steel materials, are susceptible to oxidation and form oxides on the steel surface easily, which has a great influence upon the surface performance of steel sheets such as phosphatability. In recent years, on the other hand, the cold rolled steel sheets for automobiles are required to have increasingly higher strength in order to combine improved crashworthiness and weight saving of automobiles. To increase the strength of steel sheets, the addition of these alloying elements is very effective. In this work, the kinds and the state of distribution of oxides formed on the surface of steel sheets alloyed with Si and Mn were analyzed to investigate the effects of Si and Mn upon phosphatability from the standpoint of surface oxides. It was found that phosphatability is deteriorated by the addition of Si because Si oxide films are formed on the surface of steel sheets and serve as the barriers against the reactions in phosphating treatment. It was also found that the formation of oxides is also affected by the concentration of Mn except Si and that the steel sheets excellent in phosphatability can be produced by controlling the concentration of Mn even when the concentration of Si is comparatively high.

Key words: phosphatability; high strength; steel sheet; surface analysis; Si; Mn.

1. 緒言

昨今、自動車の軽量化あるいは衝突安全特性向上の観点から、自動車用冷延鋼板の高強度化が進んでいる。高強度化には様々な手法があるが、DP (dual phase)鋼板、TRIP (transformation induced plasticity)鋼板といった複相組織鋼板^{1,2)}においてSi, Mn等の基本的な合金元素は必要不可欠で、従来の比較的強度の低い鋼板と比べるとこれらの合金量は多くなっている。一方でこれらの合金元素は易酸化性であるため鋼板表面で酸化物を形成しやすく³⁻⁷⁾、特にSiは化成処理性に悪影響を及ぼすことが知られている^{8,9)}。本報ではSi, Mn添加時に表面に形成される酸化物種とその分散状態について分析した結果を報告するとともに、酸化物の状態と化成処理性の関係について解析した結果について述べる。さらに、化成処理性を支配する酸化物の状態と成分の関係から、比較的高いSi濃度条件下で化成処理性と機械的特性を両立する鋼板の試作実験も行ったので、この結果についてもあわせて報告する。

2. 実験方法

2.1 鋼板の表面分析

Si, Mn濃度の異なる冷延鋼板を解析に用いた。その中

で、詳細に鋼板表面の解析を行った試料をTable 1に示す。鋼板表面に生成する化合物は非常に薄いことが予想されたため¹⁰⁾、まず表面分析に有効なAES (Auger electron spectroscopy)を用いて元素マッピングを行った。また、TEM (transmission electron spectroscopy)により表面酸化物の断面観察や、表面酸化物の抽出レプリカ試料の観察を行った。観察された表面酸化物の物質同定のためにTEMに装備されているEDX (energy dispersive X-ray spectroscopy)による元素分析やdiffraction patternの解析も行った。

さらに、Si, Mn濃度を大きく変化した試料で化成処理性の評価とXPS (X-ray photoelectron spectroscopy)による表面分析を行い、Si, 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。なお、化成処理性は化成処理を施した試料の表面をSEM (scanning electron microscopy)観察し、結晶形態や被覆率で評価した。

2.2 鋼板の試作と特性の評価

表面分析の結果より、化成処理性と機械的特性を両立する観点で2つの鋼板A, Bを試作した。Table 2にその化学成分を示す。なお、Aには強度が980 MPa級となるようMo

Table 1. Chemical composition of analyzed steels.

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

平成17年12月7日受付 平成18年2月15日受理 (Received on Dec. 7, 2005; Accepted on Feb. 15, 2006)

* (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 5-5 Takatsukadai 1-chome Nishi-ku Kobe 651-2271)

*2 (株)神戸製鋼所加古川製鉄所技術研究センター (Research & Development Laboratory, Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

Table 2. Chemical composition of trial steels.

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	—

を添加している。連続焼鈍ラインで850°C焼鈍後、Aは560°C、Bは450°Cまで冷却し、その後、水焼き入れの後、過時効処理(200°C)を施した。

機械的特性はJIS5号試験片による引張試験で評価した。また試作材に市販の化成処理液(日本パーカライジング(株)製 パルボンドL3020)を用いて化成処理し、処理後の鋼板表面の外観をSEM観察し、さらに磷酸亜鉛付着量、ホパイト比(P/(P+H)比)を測定して化成処理性を評価した。また、化成処理、塗装後の鋼板に、クロスカットを施し、55°Cの5% NaCl水溶液に240h浸漬後のテープ剥離幅(Salt Dip Test)で、塗装密着性を評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 鋼板表面酸化物の面分析

AESによる表面元素マッピング結果をFig. 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わかる。従来より、Siは化成処理性を劣化するというわれていたが^{8,9)}、Si濃度の高いNo. 1には磷酸亜鉛結晶の付着部位と未付着部位が混在していることがSEM観察による化成処理性の評価でわかった。化成処理後の試料の磷酸亜鉛結晶を塩酸により除去し、Siの濃淡部位と磷酸亜鉛の付着/未付着部位の関係を調査した。Fig. 2に結果を示す。なお、図中に実線で囲んだ領域は磷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磷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わかる。このことから鋼板表面でのSiの分布が磷酸亜鉛の未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。

3.2 表面酸化物の断面TEM解析

Fig. 1に示した元素の分布について詳細を把握するために、断面のTEM組織を観察した。結果をFig. 3に示す。これより、No. 1には50 nm程度の膜状物質が存在することがわかる。この膜状物質をEDX分析するとO, Si, Mn, Feが検出された。なお、CuはTEM試料を保持するホルダーの成分である。膜状物質の厚さは50 nmと薄いことから検出されたFeはマトリックスのFeであると考えられる。またMnのピーク高さはSiやOに比べて小さい。この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。このSi酸化物がFig. 1でNo. 1に検出されたSi濃化部位と考えられる。Fig. 2で示した通りSi濃化部位は磷酸亜鉛結晶未付着部位に一致するので、Fig. 3でNo. 1の試料に見られる約50 nm厚のSi酸化物が磷酸亜鉛結晶生成反応のバリアとな

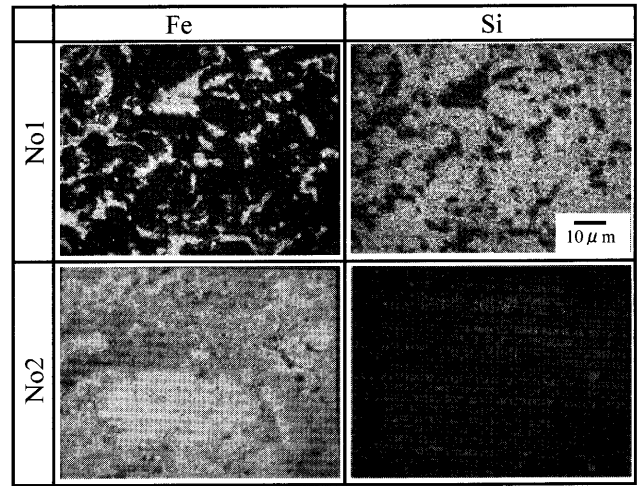


Fig. 1. Distribution of elements on the steel surface before phosphate coating.

り、化成処理性を阻害しているものと考えられる。

一方、Fig. 3でNo. 2には内部酸化物と考えられる酸化物が観察されるものの、表面にはほとんど酸化物は観察されない。Fig. 1のAESマッピングでもFeの検出がほとんどであり、No. 2にはNo. 1で観察されたような約50 nm厚のSi酸化物は存在しないと考えられる。No. 2の化成処理性は優れており、磷酸亜鉛結晶の未付着部は観察されなかったが、No. 2には磷酸亜鉛結晶生成反応のバリアとなるSi酸化物が存在しないため、化成処理性が優れたと考えられる。

3.3 抽出レプリカ試料による表面酸化物の解析

No. 1の表面に生成しているSi酸化物を同定するために、表面酸化物の抽出レプリカを作成しTEM観察を行った。結果をFig. 4に示す。左上の低倍の写真より、鋼板表面は2つの領域に区分されることがわかる。つまり、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である。右上に、高倍で撮影した写真を示す(低倍写真で囲った部分)。同図には上記2つの領域が観察されるが、粒状物質が存在しない領域はグレーがかっている。これは同領域にはある膜厚の物質が存在するからであると考えられる。

左下に粒状物質が存在しない領域のEDX分析(E部)の結果を示す。この領域からはSi, Oが検出された。なお、Cuは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。この結果から、粒状物質が存在しない領域は前記の膜状のSi酸化物が存在する領域と考えられる。グレーがかって観察されたのは、Fig. 3の断面TEMで観察されたように約50 nmの厚さを有しているからである。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。その結果、結晶質であることを示す明確なス

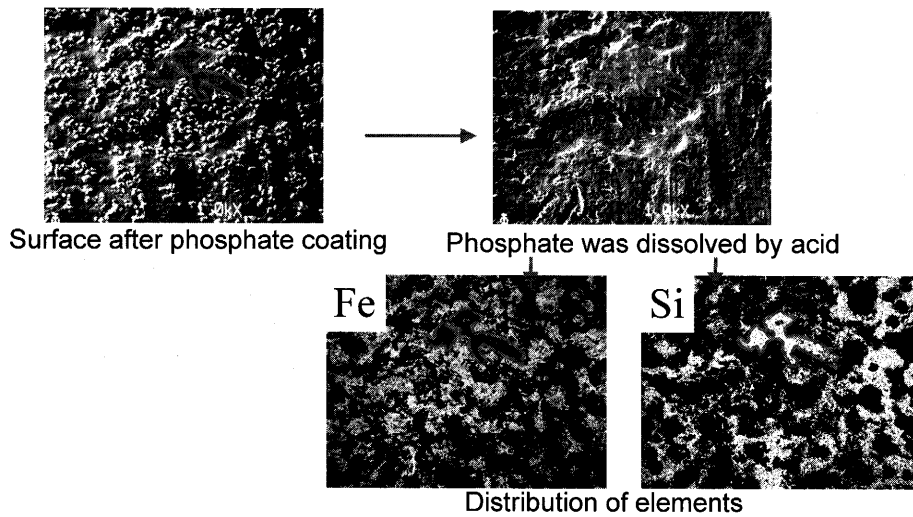


Fig. 2. Relationship between uncoated region and Si distribution (No. 1). Uncoated region accorded with Si detected region.

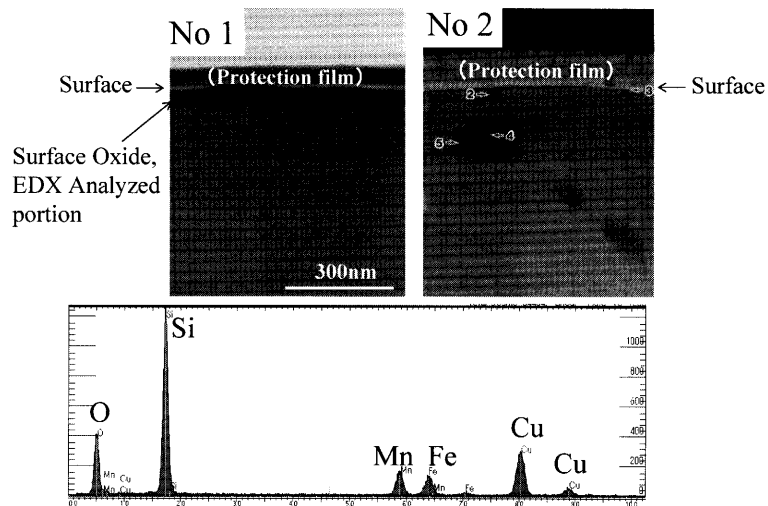


Fig. 3. Cross-sectional TEM image.

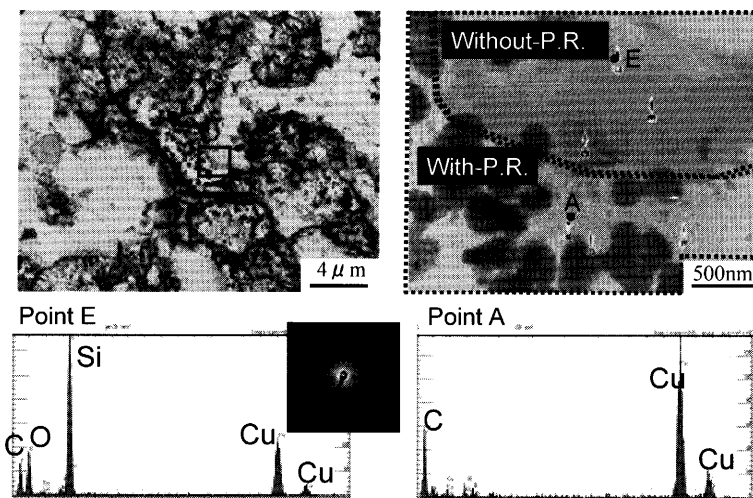


Fig. 4. TEM observation of extraction replica from the surface of No. 1 specimen. Two kinds of regions, (without/with particles) were observed. Without-particle-region (point E) consisted of Si and O.

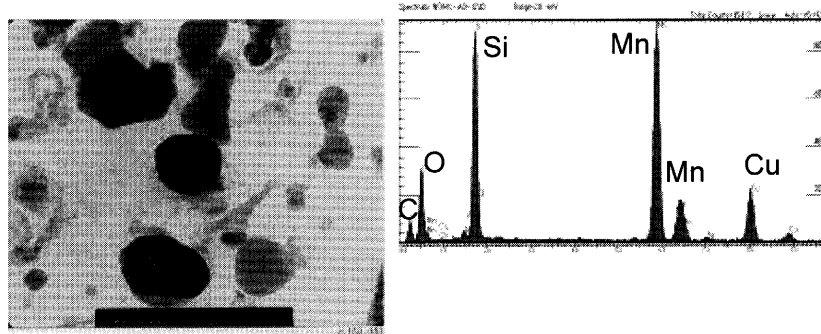
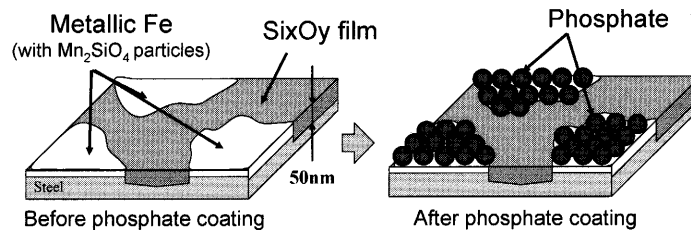


Fig. 5. Analysis of the particles.

Fig. 6. Schematic structure of steel surface with high Si content. Si_xO_y film served as the barrier to prevent phosphate from forming.

ポットは観察されず、Fig. 4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（白く抜けた部分）をEDX分析（A部）した結果、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、膜状の酸化物は同領域には存在しないことがわかる。なお、粒状酸化物からはFig. 5に示すようにSi, Mn, Oが検出された。ディフラクションパターン解析の結果、粒状酸化物からは明確なスポットが得られ、 Mn_2SiO_4 のスポットと一致した。

上記の鋼板表面の解析結果より、No. 1のような比較的高Si濃度の鋼板の表面はFig. 6に模式的に示したように、Si酸化物(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。先に、No. 1の試料では化成処理後に磷酸亜鉛結晶の付着部と未付着部が混在すると述べたが、これは鋼板表面に不均質に分布する Si_xO_y がバリアとなり、磷酸亜鉛結晶の生成反応を抑制した結果、同部位に磷酸亜鉛が付着せず、磷酸亜鉛結晶の付着部と未付着部が混在したと考えられる。

3.4 化成処理性に及ぼすSi, Mn濃度の影響

Si, Mn濃度を大きく振った鋼材を作成し、化成処理性の評価とXPSによるSi酸化物生成の有無について解析を行った。結果をFig. 7に示す。図中の記号は化成処理性の評価を示し、実線はSi酸化物生成の境界成分を示す。なお実線より上側がSi酸化物が確認された領域である。この結果より、実線よりも下側では化成処理性が良好なのに対し、上側では化成処理性が劣ることがわかる。先にNo. 1の試料から非晶質のSi酸化物が検出され、これが磷酸亜

鉛結晶未付着部が発生する原因であると述べたが、Fig. 7の実線よりも上のSi酸化物が検出された領域ではいずれの試料も化成処理性が劣ったことから、この実線よりも上の領域ではNo. 1の試料と同様に鋼板表面にSi酸化膜が鋼板表面に部分的に発生しそれが化成処理性を阻害しているものと考えられる。逆に言い換えれば、この実線よりも下で鋼材の成分設計を行えば、化成処理性は確保されることが考えられる。

ところで、Siは延性劣化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、Fig. 7は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、Fig. 7の実線で示したSi酸化物形成の臨界成分は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。

3.5 表面酸化物生成に関する熱力学的検討

Fig. 7で、化成処理性を支配するSi酸化物の生成とSi, Mn濃度との関係について実験データを元に記したが、ここではSi酸化物の生成条件について熱力学的に考察する。熱力学ソフトMALT2で計算したFe-Si-Mn-O 4元系の化学ポテンシャル図^{11,12)}をFig. 8に示す。ここで、計算は各元素の活量に応じて、 SiO_2 , Mn_2SiO_4 , MnO の3種の化合物のうち、いずれか1種が生成することを前提として行った。

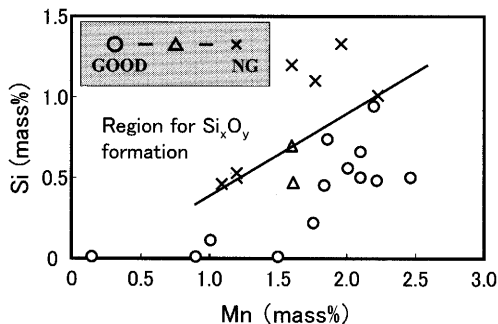


Fig. 7. Relationship between phosphatability and chemical composition. Upper area from the solid line is the condition of Si_xO_y film forming.

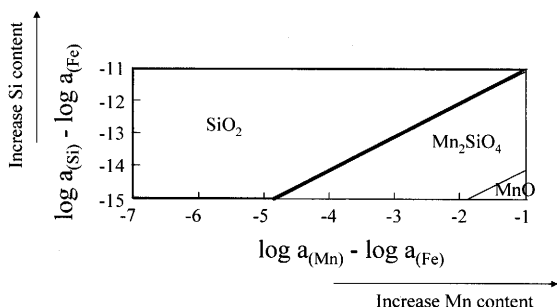


Fig. 8. Chemical Potential Diagram of Fe-Mn-Si-O system. (1273K, $\log P_{\text{O}_2} = -10$). Stability of oxides change thermodynamically. That would be the reason the kind of oxide change by Si-Mn contents.

なおSi, Mnの酸化物としては、上記以外に MnSiO_3 の存在が知られている^{6,7)}。しかしながら今回の我々の実験ではSiとMnの複合酸化物としては MnSiO_3 は検出されず、 Mn_2SiO_4 のみが検出された。そのため、熱力学計算は MnSiO_3 を除外して行った。Y軸, X軸はそれぞれ対数でSi, Mnの活量からFeの活量を引いたものであり、図の上に行くほどSi活量(濃度)が高く、右に行くほどMn活量(濃度)が高くなる状態図である。図中に示した化合物はそれが記された領域の活量状態になった場合の最も安定な化合物である。

Fig. 8の化学ポテンシャル図において、 SiO_2 の安定生成領域は右上がりの線の上側となった。Fig. 7で、Si酸化物生成の臨界条件も右上がりの実線として整理できたが、これは、Si, Mn濃度が変化したとき、熱力学的にSi酸化物が安定形成される条件は、Mn濃度が高くなるにつれてSi濃度も高くなる必要があるからと考えられる。なお、Fig. 8の実線の下側には Mn_2SiO_4 が記されているが、Fig. 7を求めるためのXPS分析で、Fig. 7の実線下の化成処理性に優れた試料からは Mn_2SiO_4 が検出された。このことから、Fig. 8の熱力学的に求めた化学ポテンシャル図は定性的には実験的に求めたFig. 7を表現していると考えられる。

ただし、表面解析を行ったNo. 1, 2の化学成分の間で、Si酸化物生成の臨界濃度をFig. 7から求めるとおよそSi: 0.9%, Mn: 2.0%程度となり、この成分を熱力学ソフト

Thermo-CalcのSSOLデータベース¹³⁾を用いて活量換算しFig. 8に記すとx軸の値が-2, y軸の値が-7程度になる。よって、Fig. 7の実験結果からはFig. 8で $(x, y) = (-2, -7)$ の近辺をSi酸化物生成の境界線が通るべきであるが、熱力学計算で描かれた線はより低Si活量側(下側)になっており定量的には実験と計算値は合致しない。Fig. 8の化学ポテンシャル図はSiの酸化物として SiO_2 (シリカ)の熱力学データを用いたが実際に観察されたのは非晶質と考えられるSi酸化物であった。熱力学計算で用いた SiO_2 (シリカ)の方が、鋼板表面で観察された非晶質のSi酸化物よりも熱力学的に安定で、非晶質Si酸化物と比べてより小さいSi活量でも SiO_2 (シリカ)が安定に存在しうするため、熱力学計算で求めたSi酸化物の境界線は低Si側になったと推察される。

また、今回我々の実験で検出されなかった MnSiO_3 は熱力学的には生成しうる化合物である。今回これが検出されなかったのは、反応速度論的に鋼板表面に生成できなかったものと推察しているが、詳細については今後さらに検討する必要がある。

3.6 化成処理性に優れた鋼板の試作

上記の結果をもとに、化成処理性を阻害するSi酸化物の形成を抑制するため、Si量に応じてMnを適量添加したTable 2に示す成分の鋼板を試作した。Aは0.7%, Bは1.0%のSiを含有しておりいずれも比較的高いSi濃度であることがわかる。このようなSi濃度においても化成処理性を確保するため、Fig. 7でSi酸化物が生成しない実線の下側の条件となるよう、Mn濃度をA, Bそれぞれ2.4, 3.0%まで高めた。なお、Aには0.2% Moを添加しているが、これは試作材の強度として980 MPaを狙ったためである。このA, B試作材の化成処理後の磷酸亜鉛結晶の付着量はそれぞれ2.3 g/m², 2.1 g/m²で、ホパイト比(P/(P+H)比)はいずれも0.93であった。化成処理後の鋼板表面の外観をFig. 9に示すが、これよりA, Bいずれも化成処理性は良好であることがわかる。試作材の化成処理前の鋼板表面をAESマッピングした結果をFig. 10に示すが、これより試作した鋼板は比較的高Siであるにも関わらず、Fig. 1のNo. 1で見られたような高Si材特有のSi酸化物の不均質分散によるSiの濃淡はほとんど見られず、化成処理性が良好なFig. 1のNo. 2とほぼ同等の元素分布であることがわかる。さらにTEMによる表面酸化物の抽出レプリカの解析を行ったが、いずれの試作材も鋼板表面に膜状のSi酸化物は認められず、Si-Mn複合酸化物のみが粒状に分散していることが確認された。さらに塗膜密着性についても評価をおこなった。比較のため軟鋼もあわせて評価をおこなった。Fig. 11に各試料の4箇所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が、これより試作材は軟鋼とほぼ同等の良好な塗膜密着性を有することがわかる。これは、表面酸化物を制御して化成処理性に悪影響を及ぼす膜状のSi酸化

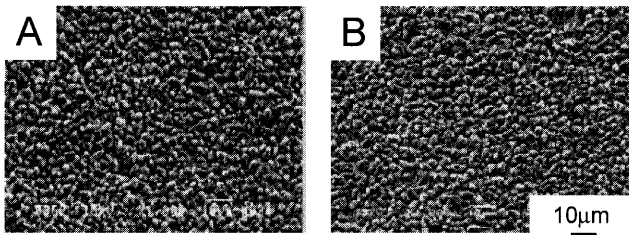


Fig. 9. Surface SEM micrographs of trial steels A, B after phosphate coating.

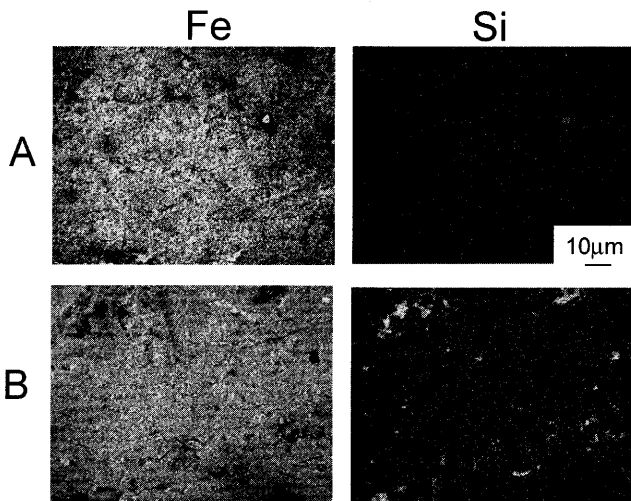


Fig. 10. Surface distribution of elements on the trial steels A, B before phosphate coating.

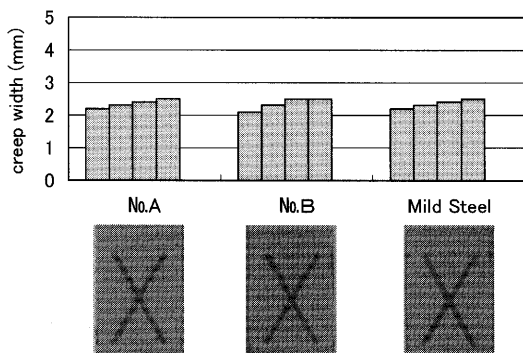


Fig. 11. Adhesion of paint film.

物の生成を抑制した結果、燐酸亜鉛結晶の密着が良好になり化成処理性に優れた鋼種が試作できたためであると考えられる。

本試作鋼種の機械的特性を評価した結果をNo. 1の鋼種の機械的特性とあわせてTable 3に示す。これより試作材の特性は980 MPa級の冷延鋼板に相当し、延性も15%以上で高強度高延性を確保することができた。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添加をすると表面酸化物を形成するため化成処理性が劣化する^{8,9)}。このことから、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Fig. 7で示した通り、化成処理性を劣化する膜状のSi酸化物はSi濃

Table 3. Mechanical properties of trial steels estimated using JIS No. 5 specimen (transverse direction).

Steel	YS (MPa)	TS (MPa)	EL (%)	YR (%)
A	701	1003	15	70
B	720	1027	16	70
No.1	632	1036	16	61

度のみに影響するのではなく、Mn濃度にも依存する。本試作鋼では高いSi条件下でも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、化成処理性と機械的特性を両立することができたと考えられる。

4. 結言

鋼板の化成処理性と機械的特性に影響を及ぼす代表的な元素であるSi, Mnに着目し、これら元素添加時に表面に形成される酸化物種とその分散状態について解析した。その結果、化成処理性と表面酸化物の関係に関して次の結論を得た。

(1) Si濃度が比較的高い化成処理性に劣る鋼板には、燐酸亜鉛結晶の付着部と未付着部が形成される。このような鋼板表面ではSi濃度に濃淡があり、燐酸亜鉛結晶未付着部位はSi濃化部位と一致する。

(2) Si濃化部位は、約50 nm厚の膜状のSi酸化物が鋼板表面に生成した部分であることがTEMの解析で明らかになった。このことより、この膜状Si酸化物が燐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していると考えられる。

(3) 膜状Si酸化物の生成はSi濃度に加えてMn濃度にも依存する。よってSiとMnを同時に適切に制御することにより、膜状Si酸化物の生成を抑制できる。

(4) Siは機械的特性確保の観点で優れた元素であるが、一方で化成処理性を阻害する元素として知られていた。上記結果を用いることによって、機械的特性に優れた高Si濃度の条件下で、化成処理性と機械的特性が両立できると考えられる。

(5) 上記知見をもとに比較的高Siの条件下で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を両立する980 MPa級の高強度高延性鋼板を作製することができた。

文 献

- 1) I.Tamura, Y.Tomota, Y.Yamaoka, S.Kanatani, M.Ozawa and A.Akao: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 454.
- 2) Y.Tomota, K.Kuroki and I.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 107.
- 3) Y.Tsuchiya, S.Hashimoto, Y.Ishibashi, J.Inagaki and Y.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 34.

- 4) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 121.
- 5) M.Fukumoto, S.Hayashi, S.Maeda and T.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 16.
- 6) T.Yamashita, A.Yamamoto and C.Kato: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 388.
- 7) C.Kato, T.Sekine, S.Umino, T.Yamashita, K.Mochizuki and M.Masuda: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1511.
- 8) T.Hada, N.Masui, K.Ando and M.Yoneno: *J. Surf. Finishing Soc. Jpn.*, **41** (1990), 927.
- 9) S.Maeda, T.Asai, S.Arai and K.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **16** (1982), 2497.
- 10) S.Maeda and S.Shimada: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **25** (1976), 597.
- 11) S.Yamauchi: *Netsu Sokutei*, **12** (1985), 142.
- 12) 横川晴美: 新熱測定の進歩, (1990), 日本熱測定学会編, リアライズ社, 東京.
- 13) B.Sundman, B.Jansson and A.-O.Andersson: *Calphad*, **9** (1985), 153.