

討21

連鋳冷延鋼板の表面性状について

(1)

新日本製鐵(株) 基礎研究所 鈴木堅市
名古屋製鐵所 東 光郎
加藤昭年

1. 緒 言

連鋳材をベースにした冷延鋼板は、材料特性の均一性にもとづく種々の利点により、広く賞用されている。連鋳冷延鋼板の最表層部分は、インゴット材と比較して鋳造法の相違により異なる事が予想され、その結果によっては表面処理性に影響する事も考えられる。鋼板最表面層の元素濃化現象の観点から、連鋳およびインゴット材冷延鋼板の差異と、当該材のリン酸塩処理性を検討した結果を述べる。

2. 試料および実験方法

表層濃化現象を調べる元素として、Al, Si, Mnを選んだ。Al, Si, Mnの含有量の異なる連鋳材およびインゴット材の熱延酸洗板を得、実験室、及び工場の冷間圧延機により圧延して冷延板とした。冷延板をアセトン～エチルアルコールで溶剤脱脂後、露点 -40°C 、HNXガス中で、一枚ずつ離して焼鈍した。表層元素濃化現象の測定には日立製IMA2型を用いた。リン酸塩処理にはグラノジン18を用いた。処理浴の全酸度14～16 pt, 酸比27～29, トーナー値1.5～2.0 pt で処理した。リン酸塩処理性の評価尺度として、皮膜生成量、結晶核生成速度、及び酸素還元電流値測定法を採用した。

3. 実験結果

3-1 冷間圧延材(未焼鈍材)の表層元素濃化

元素の表層濃化現象が冷延の段階ですでに生じているか調査した。冷延後の試料を溶剤脱脂してIMAにより、鋼板表層部深さ方向の元素分布状況を測定した結果を図1に示す。IMAによる鋼板表面のスパッタリング速度は約 $20^{\circ}\text{Å}/\text{分}$ である。測定した冷延板の化学成分値を表1に示した。

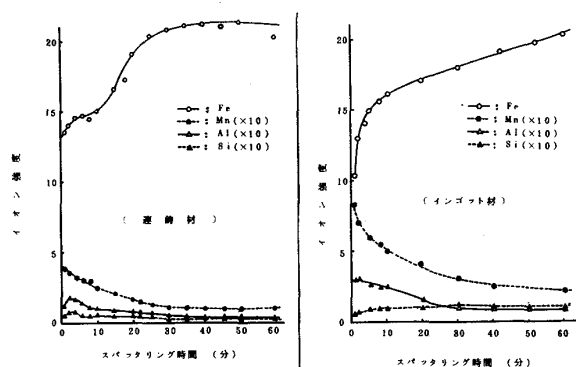


図1 冷延材の表層元素濃化現象

表1 冷延材の化学成分値

鋳 造 法	Mn (%)	Al (%)	Si (%)
インゴット材	0.33	—	0.007
連 鋳 材	0.25	0.043	0.03

いずれの鋼種も冷延段階において、成分元素の表面濃化が認められる。熱延段階における固溶

元素の表面拡散によるものと考えられるが、冷延により濃化程度が減殺され、インゴット材および連鋳材の表層濃化程度の差は僅少である。

3-2 焼鈍過程における鋼中元素の表層濃化

焼鈍過程における成分元素の表面濃化現象を調べるために、化学成分値の異なるインゴット材、連鋳材の焼鈍後の最表層の元素濃度を測定した。板厚0.2 mmの冷延板を溶剤脱脂後焼鈍した。3分間で板温 700°C に昇温し、所定時間均熱後、8分間で板温 150°C 以下に冷却してから外部に取出し、測定に供した。測定に供した冷延板の化学成分値を表2に、測定結果を図2に示した、焼鈍時間に対応してIMA測定による鋼板表面の対応元素のイオン強度が増大する。しかし、化学成分値の小さい元素では、鋼板最表層($0\sim 150^{\circ}\text{Å}$)の濃化開始までに要する焼鈍時間が長くなる。しかし鋼板最表層の元素濃化状況で、

製造法による相違は認め難く、当該元素の鋼中濃度により、ほぼ決定されるようである。

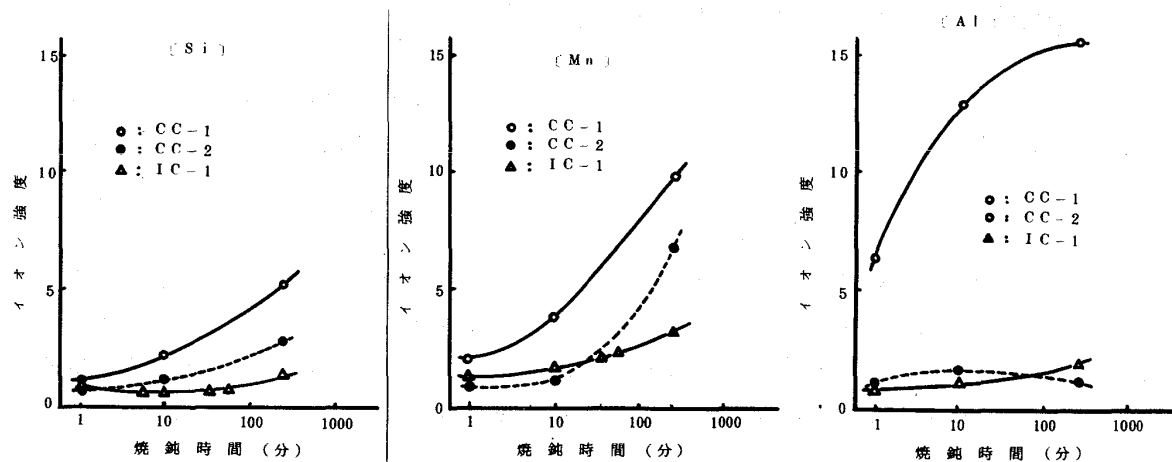


図2 焼鈍過程における鋼中元素の表面濃化

表2 供試材の化学成分値

鑄造法	Mn (%)	Al (%)	Si (%)
インゴット材 (IC-1)	0.27	0.002	0.008
連鑄材 (CC-1)	0.47	<0.002	0.061
連鑄材 (CC-2)	0.23	0.081	0.024

鋼中元素の表面濃化現象は焼鈍雰囲気、特に CO_2/CO 露点等、雰囲気の酸化性を示す尺度⁽¹⁾⁽²⁾及びクリーナー工程で表面に析出した⁽¹⁾Si、或いは鋼中のS含有量により⁽²⁾変化する、Wayman等⁽³⁾によれば焼鈍中の表面酸化によって生じた薄い酸化物層が地鉄へ空孔を注入する空孔源として作用し、この表面からの内部への

空孔の流れが溶質原子の空孔源への移動になるとしている。従って酸化膜を構成する鉄の原子価より高い原子価を有する異種原子が供存すれば鋼中元素の表面濃化が促進される場合が考えられる。また相対的に酸化性の強い雰囲気中で焼鈍すれば酸化皮膜中の鉄の原子価が高くなり、カチオン空孔が減少して鋼中元素の表面濃化が抑制されたのであろう。酸化皮膜厚として cohen による陰極還元法で Fe_2O_3 厚を測定した結果、IC-1 材の膜厚を1とした場合、CC-1 は 0.74~1.1 CC-2 で 0.63~0.84 であり、連鑄材の酸化膜厚がインゴット材に比して特に大きいとも云えない。従って鋼中元素の表面濃化には鑄造法の相違よりは、鋼の化学成分値、焼鈍条件など、鑄造法によらない別の要因が支配的であると考えられる。

3-3 鋼の化学成分値と表層濃化

化学成分値の異なるインゴット材、連鑄材を板厚 0.2 mm に冷延し、溶剤脱脂後板を一枚ずつ離して焼鈍した。焼鈍は露点 -40℃ の HNX ガス中で板温 700℃、4 時間均熱後 IMA にて最表層部 (0~150Å) の元素濃化程度を測定した。結果を図3に示す。ここで連鑄材イ、ロ、は異なる鋼種に属する。

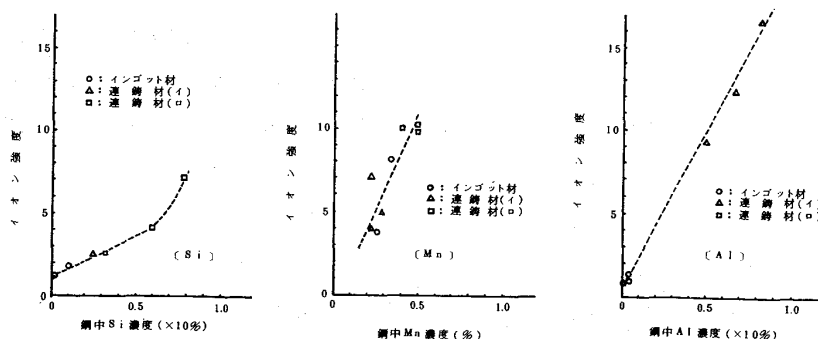


図3 鋼の化学成分と当該元素の鋼板最表面濃度(相対値)

図3において、連鑄材、インゴット材の最表面元素濃度に特異な点が見られないことから、工程条件一定のもとでは、当該元素の化学成分値が鋼板最表面層の元素濃化に最も影響をおよぼすと云えよう。

3-4 インゴット材、連鑄材のリン酸塩処理性

鋼板のリン酸塩処理性に影響をおよぼす要因は多数考えられるが、ここでは鑄造法の差について検討した。板厚 0.8 mm に冷延した鋼板を積み重ねて焼鈍した。クリーニングによって鋼板表面に異物が付着する可能性があるため、クリーニングは省いた。露点 -40℃ の HNX ガス中で 700℃ (板温) 4 時間焼鈍してリン酸塩処理性を調べた。供試材の化学成分を表 3 に示す。なお、リン酸塩処理は全てスプレー法(スプレー圧 1.0 kg/cm²)で行なった。リン酸被膜化成状況を図 4 に示す。被膜化成～溶解反応がほぼ平衡に達するまでの処理時間は、鑄造法、鋼種にはほぼ無関係に約 30 秒で、被膜化成速度もほぼ等しい。鋼板のリン酸塩処理性は、2～3 秒の超短時間処理時に析出する析出核の密度と対応する⁽⁴⁾。析出核の密度が小さいと引続く処理によって粗大なリン酸塩被膜

表 3 供試材の化学成分値

鑄 造 法	Mn (%)	Al (%)	Si (%)
インゴット材 (IC-1)	0.30	0.001	0.001
インゴット材 (IC-2)	0.28	0.050	0.001
連 鑄 材 (CC-1)	0.23	0.044	0.019
連 鑄 材 (CC-2)	0.31	0.001	0.009

結晶が生成し、塗料密着性、耐食性が劣化しやすい。タイマーによる超短時間スプレー処理が可能で、処理後瞬時にスプレー水洗を行なう装置を作成し、供試材の 3～10 秒処理によるリン酸塩結晶核生成密度を測定した。図 5 に示す結果より、結晶核数は約 5 秒間の処理で決る様であり、連鑄材は類似した化学成分のインゴット材と較べて、少なくとも同等の結

指 数	1	2	3	4	5	6
核 個 数 ($\times 10^4/cm^2$)	<50	50 ~150	151 ~250	251 ~350	351 ~450	>451

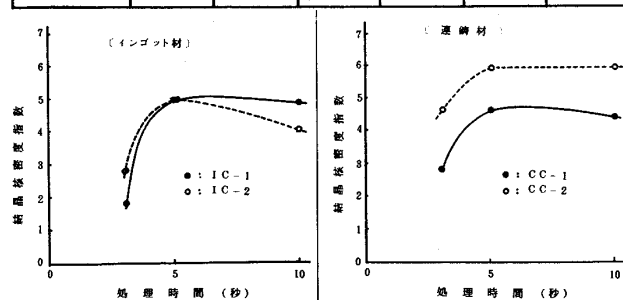


図 5 リン酸塩結晶核生成密度

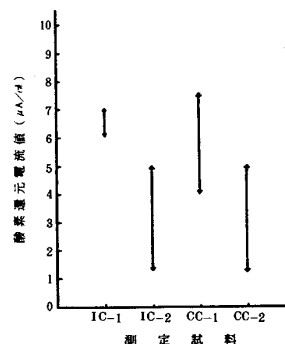


図 6 酸素還元電流測定結果

プレ法(スプレー圧 1.0 kg/cm²)で行なった。リン酸被膜化成状況を図 4 に示す。被膜化成～溶解反応がほぼ平衡に達するまでの処理時間は、鑄造法、鋼種にはほぼ無関係に約 30 秒で、被膜化成速度もほぼ等しい。鋼板のリン酸塩処理性は、2～3 秒の超短時間処理時に析出する析出核の密度と対応する⁽⁴⁾。析出核の密度が小さいと引続く処理によって粗大なリン酸塩被膜

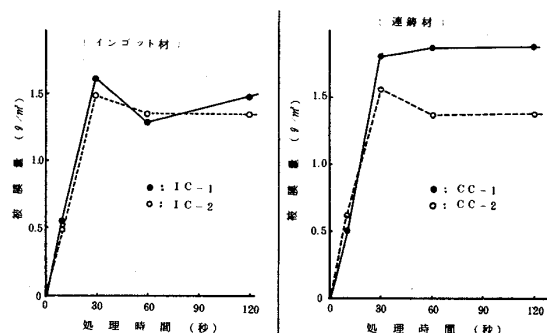
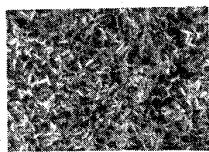
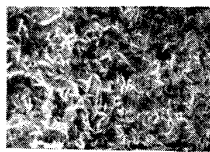


図 4 リン酸塩被膜析出量

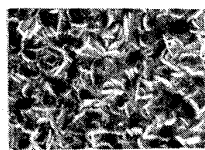
晶核析出状況を示す。次に実用条件におけるリン酸塩皮膜の性状を比較するために、120 秒間処理をしたリン酸塩皮膜結晶のスケを調べた。スケの程度を測定する方法として、顕微鏡観察、フェロキシル法などがあるが、より定量的に測定するために Zurilla, 他による酸素還元電流測定法を用いた。リン酸塩皮膜のスケの部分の活性局部カソードで、処理浴中の溶存酸素が還元されるとして($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)還元電流値をスケ部の面積の尺度とする方法である。リン酸塩皮膜で被覆されている部分は不活性で電流が流れない。PH12 に調整した NaOH 溶液中で試料電位を -0.6 V (vs. SCE) に保持し、カーボン対極との間に流れる電流を測定した。なお試料面積は 2.1 cm² である。測定結果を図 6 に示した。いずれも酸素還元電流値は十分小さく、また鑄造法による相異も特に認められない。リン酸塩皮膜化成反応は写真 1 にも示す様に、反応初期(約 5 秒)



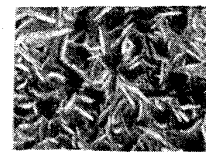
3 秒 処 理



1 0 秒 処 理



3 0 秒 処 理



1 2 0 秒 処 理

写真 1 リン酸塩皮膜化成状況 (CC-2 の例)

に析出した結晶核が肥大化していく過程とも解されるので、処理時間を十分にとれば、リン酸塩結晶核の初期生成密度とスケの程度とは密接な関係にあらう。従って図 6 は図 5 の結果の当然の帰結になる。

4. 結 論

- 1) 冷延鋼板の成分元素の表面濃化現象は、工程条件が一定の場合には鋼板の化学成分値の影響が大きく、インゴット材、連鑄材等、鑄造法による差異はない。
- 2) 冷延鋼板のリン酸塩処理性に関して、鑄造法による差は認められず、いずれも良好なリン酸塩処理性を示した。
- 3) 従って鋼板のリン酸塩処理性は、鋼板の化学成分値との対応という観点から、とりくむべき課題であらう。

参考文献

- 1) 吉岡, 西條, 乾 : 鉄と鋼 64(1978) A 159
- 2) 高橋, 西原, 藤野 : ibid 64(1978) A 167
- 3) M.L.Wayman, J.T Gray : Acta Meta 22(1974) P 349
- 4) 島田, 前田 : 鉄と鋼 59(1973) P 1986
- 5) R.W.Zurilla V.Hospadaruk National SAE Meeting(1978) paper 780187