研究論文

高強度冷延鋼板のリン酸塩処理性に及ぼす表面状態の影響

増岡 弘之^{a,*}, 山本 俊佑^b, 平 章一郎^a, 安藤 聡^b, 吉見 直人^b^a JFE スチール(株) スチール研究所 (〒 721-8510 広島県福山市鋼管町 1)^b JFE スチール(株) スチール研究所 (〒 260-0843 千葉県千葉市中央区川崎町 1)

Effects of the Surface State on Phosphatability for High Strength Cold-Rolled Steel Sheets

Hiroyuki MASUOKA^{a,*}, Shunsuke YAMAMOTO^b, Shoichiro TAIRA^a, Satoru ANDO and Naoto YOSHIMI^b^a Steel Research Laboratory, JFE steel Corporation(1 Kokan-cho, Fukuyama-Shi, Hiroshima 721-8510)^b Steel Research Laboratory, JFE steel Corporation(1 Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba-Shi, Chiba 260-0835)

This study investigated the effects of surface conditions on phosphatability for Si- and Mn-containing high-strength cold-rolled steel sheets.

Si-, Mn-, and Fe-containing oxides of approximately 3 μm form on the steel surface after annealing. During 3 s pickling using nitric acid, these oxides are partially removed, exposing the steel surface. Additional pickling (6 s pickling time) mostly removes Si-, Mn-, and Fe-containing oxides, but Fe-based oxides of 50 nm maximum thickness are formed on the steel surface. These observations suggest that Si-, Mn- and Fe-containing oxides (about 3 μm thickness) and Fe-based oxides (about 50 nm thickness) interfere with the steel dissolution in the phosphate solution. Results demonstrate the importance of controlling the Fe-based oxide formation as well as that of Si- and Mn-containing oxides to obtain good phosphatability.

Keywords : Phosphatability, High Strength, Cold-Rolled Steel Sheet, Pickling, Nitric Acid

1. 緒 言

90 年代前半, 地球温暖化の原因とされる CO_2 を抑制するために, 燃費改善を目的とした自動車車体の軽量化が進み, 車体への高強度鋼板の使用比率は 30% まで増加し自動車車体重量は着実に軽くなった。しかしながら, 90 年代後半から衝突安全対策の観点で補強部品の追加使用量が増加し, 逆に車体重量は増加した¹⁾。このため, 車体の軽量化と衝突安全性の両立という相反する課題を達成すべく, 様々な自動車用高強度冷延鋼板の開発が行われてきた²⁾。代表的な自動車用高強度冷延鋼板としては, DP (Dual Phase Steel) 鋼板や TRIP (Transformation Induced Plasticity) 鋼板といった複相組織鋼板が挙げられ, 自動車用高強度冷延鋼板として需要が拡大しつつある^{3)~5)}。

これらの自動車用高強度冷延鋼板には, さらなる高強度化及び高延性化を達成するため, Si や Mn といった合金元素が多く添加される^{4)~5)}。一方で, これら添加される Si や Mn といった合金元素は易酸化性元素であるため, 焼鈍時に鋼板表面に濃化し酸化物を形成し易く^{6)~8)}, 特に Si や Mn を多く添加する鋼板の場合, その組成比率によっては鋼板表面にリン酸塩結晶生成反応のバリアとなる Si を含む酸化物が形成され, リン酸塩処理性が劣ることがこれまでに報告されている^{9)~10)}。これに対し, 焼鈍温度及び露点を管理することで Si や Mn を含む酸化物の組成や生成量を制御する技術^{6)~7)}及び酸洗によ

り濃化した Si や Mn を含む酸化物を酸洗により除去する技術¹¹⁾が開示されている。

このうち酸洗に用いられる酸種としては塩酸, 硫酸, 硝酸があるが, 酸洗速度の速さや酸洗後の鋼板表面の美麗さから塩酸が主に使用されている^{12)~13)}。このうち硝酸は強い酸化力を有すために塩酸よりもさらに酸洗速度が速いという長所があり, より短時間で鋼板表面の酸化物の除去が可能である¹⁴⁾。

本研究では, この硝酸酸洗による焼鈍時に形成される酸化物除去に着目し, まず, 酸洗による鋼板表面状態の変化を明らかにした。更に, この結果から得られる異なる鋼板表面状態がリン酸塩処理性に影響を及ぼすことが明らかとなったので, 鋼板表面状態とリン酸塩処理性の関係について考察した。

2. 実験方法

2. 1 供試材

供試材は, 実験室にて鋼組成 0.1%C-1.4%Si-1.9%Mn となるよう調整し, 50 kg の真空溶解後, 熱間圧延を経て冷間圧延を行い板厚 1.2 mm とした。冷間圧延後は, 5 vol% H_2 -95 vol% N_2 雰囲気中に制御した実験室熱処理炉内で 800 $^{\circ}\text{C}$, 300 秒の焼鈍を行い, その後 N_2 ガスで急冷し 250 $^{\circ}\text{C}$, 300 秒の焼き戻し処理を行った。焼鈍した材料を 70 mm $\times$ 150 mm のサイズに剪断加工し, 酸洗試験の供試材とした。

2. 2 酸洗処理

酸洗処理には, 酸洗液の流動を可能にしたセルを使用した。酸洗条件としては, 硝酸濃度を 1.0 mol/L に調整し酸液温度 45 $^{\circ}\text{C}$ の状態で, 鋼板表面に対して流速 1.0 m/s となるように

* E-mail : hi-masuoka@jfe-steel.co.jp

し酸洗処理時間を変更させ行った。酸洗後は直ちに水洗を行い乾燥させ各種評価を実施した。

2. 3 リン酸塩処理性評価

酸洗処理後の試験片に対して、自動車用塗装下地処理に一般的に用いられる市販のリン酸塩処理液(日本パーカライジング(株)製)を用いてリン酸塩処理を行った。なお、リン酸塩処理性の優劣を評価するための比較材として、自動車用鋼板として一般的に用いられる軟鋼板に対してリン酸塩処理を行った。リン酸塩処理後の鋼板は、リン酸塩結晶の鋼板表面被覆状態を調査するために走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて加速電圧 15 kV で表面観察を行った。

2. 4 酸洗後の鋼板表面状態解析

焼鈍後及び酸洗後の鋼板表面に存在する元素の深さ方向の分布状態を調査するために、グロー放電発光分光法(GDS)を用いて分析を行った。GDS の分析条件はアルゴンガス圧力 2.9 hPa, 定電流 50 mA とし, O, Si, Mn, Fe の 4 元素に対し分析を行った。なお, GDS 分析で測定される深さが実際の距離としてどの程度か把握するために, 純鉄に対して GDS 分析を行い, そのスパッタ部分の深さをレーザー深さ計で実測した。その結果から, 今回実施した GDS 分析はスパッタ時間 50 秒が Fe 換算として約 $1\text{ }\mu\text{m}$ に相当することを確認した。次に, 酸洗による鋼板表面の形態変化及び鋼板極表面層に存在する物質の形状やその存在状態を調査するために, 極低加速走査型電子顕微鏡(ULV-SEM)を用いて加速電圧 2 kV で表面観察を行った¹⁵⁾。表面観察により確認された物質に対しては, その組成を知るためにエネルギー分散型 X 線分光器(EDX)を用いて定性分析を行った。さらに, 鋼板表面層に存在する物質の厚みの情報を得るために集束イオンビーム(FIB)を用いて, 幅 $10\text{ }\mu\text{m}$ のサイズに切り出し透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて断面観察に供した。断面観察で確認された鋼板表面層に存在する物質の組成については, エネルギー分散型 X 線分光器(EDX)により定性分析を行った。

3. 実験結果及び考察

3. 1 リン酸塩処理性評価結果

供試材に対してリン酸塩処理を行い, SEM を用いて表面観察した結果を図 1 に示す。なお, (a)は焼鈍後, (b)は酸洗 3 秒, (c)は酸洗 6 秒の結果であり, (d)は比較として用いた軟鋼板の結果である。図 1 (d)に示す軟鋼板では, 鋼板表面に $3\text{ }\mu\text{m}$ 程度の微細なリン酸塩結晶が鋼板表面を隙間なく被覆しており, 良好なリン酸塩処理性を示すことがわかる。次に図 1 (a)で示す焼鈍後の鋼板表面には, $5\text{ }\mu\text{m}$ を超える粗大なリン酸塩結晶が疎らに形成されている。またリン酸塩結晶の未形成領域が鋼板表面全体にわたり観察されることから, リン酸塩処理性が劣ることがわかる。これに対し, 図 1 (b)に示す酸洗 3 秒後の鋼板表面では, 焼鈍後と比較して微細なリン酸塩結晶が多く形成しており, リン酸塩結晶の未形成領域が減少する傾向にある。しかしながら, 黒枠で囲む部位に着目すると部分的に $5\text{ }\mu\text{m}$ を超える粗大なリン酸塩結晶が存在し, またリン酸塩結晶の未形成領域が観察されることからリン酸塩処理性が劣ることがわかる。さらに, 図 1 (c)に示す酸洗 6 秒後では, 軟鋼板と同程度の $3\text{ }\mu\text{m}$ 程度の微細なり

Fig. 1 SEM images on the steels after phosphate coating.

(a) After annealing, (b) Pickling: 3 sec, (c) Pickling: 6 sec, (d) Mild steel

リン酸塩結晶がほぼ鋼板表面全体にわたり確認されるが, 黒枠で囲む部位に示されるように局部的に微細なリン酸塩結晶の未形成領域が存在しており, 僅かにリン酸塩処理性が劣ることがわかる。

以上から, 焼鈍後及び硝酸酸洗後の鋼板表面では酸洗時間の変化とともにリン酸塩処理性に差異が認められた。そこで, リン酸塩処理性に及ぼす鋼板表面状態の影響を調査する目的で鋼板表面状態解析を実施した。

3. 2 硝酸酸洗による鋼板表面状態の変化

3. 2. 1 GDS 深さ方向分析

前述した通り, Si や Mn といった合金元素は易酸化性元素であるため, 焼鈍時に鋼板表面に濃化して酸化物を形成し易い性質を有する。そのため, 焼鈍後及び酸洗後の鋼板表面に対し深さ方向の元素分布状態を調査する目的で, GDS 分析を行った。結果を図 2 に示す。図 2 (a)に示す焼鈍後において, スパッタ時間 0 秒から 150 秒にかけて Si, Mn, O のピークが見られ, 180 秒以降ではほぼ一定の値を示すことがわかる。ここで, 180 秒以降ではほぼ一定の値を示すことは鋼板素地に到達したと考えられることから, 鋼板素地より高い強度を示す Si, Mn, O のピークは焼鈍時に濃化した Si や Mn を含む酸化物と考えられる。また, Si や Mn を含む酸化物の厚みは, 実験手法に示したスパッタ時間から換算する方法で求めた結果, Fe 換算として約 $3\text{ }\mu\text{m}$ であった。

次に図 2 (b)に酸洗 3 秒後の GDS 分析結果を示す。スパッタ時間 0 秒から 50 秒にかけて Si, Mn, O のピークが見られ, これらのピークはスパッタ時間 180 秒以上で示される鋼板素地より高い値を示す。この結果は焼鈍後と同じく Si や Mn を含む酸化物が酸洗 3 秒後の鋼板表面に存在することを示しているが, Si や Mn を含む酸化物の厚みは Fe 換算として約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり, 焼鈍後の約 $3\text{ }\mu\text{m}$ 程度と比較し半分以下となっていることがわかる。以上から, 焼鈍時に形成された Si や Mn を含む酸化物は酸洗により除去されるが, その一部は残存したと考えられる。これに対し, さらに長時間の酸洗を行った図 2 (c)に示す酸洗 6 秒後では, Si や Mn のピークは認められない。この結果から, 焼鈍時に形成された Si や

Fig. 2 GDS analysis on the steels after annealing and pickling.
(a) After annealing, (b) Pickling:3 sec, (c) Pickling:6 sec

Mnを含む酸化物は酸洗によりほぼ除去されたと考えられる。

3. 2. 2 ULV-SEMによる表面解析

GDS分析結果から、酸洗により焼鈍時に形成したSiやMnを含む酸化物はほぼ除去されたと考えられるが、図2(c)に示すように酸洗6秒後の鋼板表層には微小なOのピークが見られる。このため、鋼板表面極表層の状態をより詳細に解析することを目的として、ULV-SEMによる表面観察及びEDX分析結果を実施した。まず、図3に焼鈍後の鋼板表面観察結果及びEDX分析結果を示す。図3(a)に示す像から、微細な1 μm に満たない物質が鋼板表面全体に隙間なく存在することがわかる。この微細な物質(図中1と示した部位)に対しEDX分析を行った結果を図3(b)に示す。この微細な物質からはSi, Mn, Fe, Oが検出され、この微細な物質は焼鈍時に濃化し形成された酸化物であると考えられる。

次に、図4に酸洗3秒後の結果を示す。図4(a)に示す像から、酸洗3秒後の鋼板表面には焼鈍時に形成された酸化物が硝酸によるエッチングを受けやや粗化した部位(図中1と

示した部位)と黒枠内で示される鋼板素地の露出を示唆する部位(図中2と示した部位)の2つの部位が存在することがわかる。これら2つの部位に対し、EDX分析を行った結果を図4(b), (c)に示す。図4(b)では、焼鈍後と同じSi, Mn, Fe, Oが検出され、かつ各元素のピーク強度比もほぼ同じであることから、焼鈍時に形成した酸化物が酸洗後も残存していると考えられる。一方、図4(c)ではFe, Mnのみが検出されOは検出されないことから、酸化物は除去され鋼板素地が露出したと考えられる。

さらに長時間の酸洗を行った図5(a)に示す酸洗6秒後では、硝酸によるエッチングがさらに進み、鋼板素地全体が現れた表面状態へと変化していることがわかる。また、図5(a)の黒枠内領域を拡大した図5(b)に示す像から、鋼板素地表面上には長さ数十nm程度の非常に微細な物質が付着していることがわかる。さらに、これら微細な付着物は図中の丸枠内で示すような密な状態で存在する部位と丸枠外で示すよう

Fig. 3 Ultra Low Voltage SEM images and EDX analysis on the steel after annealing.
(a) SEM image, (b) EDX analysis (position 1)

Fig. 4 Ultra Low Voltage SEM images and EDX analysis on the steel after pickling 3sec.
(a) SEM image, (b) EDX analysis (position 1), (c) EDX analysis (position 2)

Fig. 5 Ultra Low Voltage SEM images and EDX analysis on the steel after pickling 6sec.
(a) SEM image, (b) SEM image (magnified image), (c) EDX analysis (position 1), (d) EDX analysis (position 2)

な比較的疎な状態で存在する部位があることがわかる。この丸棒で囲んだ付着物が密に存在する部位(図中1と示した部位)及び付着物が疎な状態で存在する部位(図中2と示した部位)に対し、EDX分析を行った結果を図5(c), (d)に示す。

図5(c)に示すように付着物が密な部位(部位1)からは、図5(d)に示す付着物が疎な部位(部位2)と比較して、Fe, Mnに加えOが検出されるが、各元素のピーク強度比は図3(b)で示す焼鈍後とは大きく異なり、焼鈍時に形成された酸化物とは異なる酸化物が酸洗後の鋼板表面に存在することがわかった。

3. 2. 3 TEMによる断面解析

前節において酸洗6秒後の鋼板上には、長さ数十nm程度の酸化物が付着し表面に分布していることが明らかとなった。次に、この酸化物の組成及び存在形態をより詳細に解析する目的でTEMによる断面観察及びEDX分析を行った。その結果を図6(a)に示す。酸洗6秒後の鋼板表面上には、矢印で示すように厚さ50nm程度の付着物が断続的に存在しており、酸洗後の水洗および乾燥時に生成し付着した可能性が考えられる。この付着物の組成を明らかにするため、付着物が存在する部位(図中1と示した部位)及び鋼板素地(図中2と示した部位)に対し、EDX分析を行った結果を図6(b), (c)に示す。これらEDX分析結果を比較すると、図6(b)で示す付着物(部位1)からはFe, Oが検出される一方で、図6(c)で示す鋼板素地(部位2)からはFeのみが検出されており、酸洗後の鋼板表面上に存在した付着物はFe主体の酸化物(以後、Fe系酸化物)であることが明らかとなった。

これまでの鋼板表面状態の解析結果に基づき、硝酸酸洗による鋼板表面状態の変化を断面より模式図的に示した図を図7に示す。図7(a)に示す焼鈍後では、Si, Mn, Feを含む

酸化物がFe換算で深さ約3 μ mの領域に存在する。これに対し酸洗3秒後では図7(b)に示すように、焼鈍時に形成した酸化物がエッチングを受け、焼鈍時に形成した酸化物が残存した部位と鋼板素地が露出した部位が混在した状態へと変化する。さらに長時間の酸洗を行った酸洗6秒後では図7(c)に示すように、焼鈍時に形成された酸化物は酸洗によりほぼ除去され、鋼板素地全面が現れた表面状態へと変化するが、この鋼板素地表面上には長さ数十nm程度、厚み50nm程度のFe系酸化物が断続的に分布しており、また、これらのFe系酸化物の表面分布状態には疎密が認められた。

3. 3 リン酸塩処理性に及ぼす鋼板表面状態の影響

これまで、Si及びMnを含む高強度冷延鋼板を硝酸酸洗した場合の表面状態の変化を明らかにした。さらに、異なる鋼板表面状態がリン酸塩処理性に影響を及ぼすことを示した。ここでは、これらの結果に基づき、リン酸塩処理性に対する鋼板表面状態の影響について考察する。まず、リン酸塩結晶の形成機構について考えた場合、リン酸塩結晶が析出する原動力はリン酸塩処理液中における鋼板素地の溶解反応である^{16)~17)}。

リン酸塩処理性及び鋼板表面状態を比較した場合、リン酸塩処理性が劣る理由として以下のように考えられる。まず、焼鈍後の鋼板表面にはFe換算で厚み約3 μ m相当のSiやMnを含む酸化物が鋼板表面全体を被覆している。この酸化物がリン酸塩処理液中で鋼板素地の溶解反応を阻害すると考えられるため、図1(a)に示すように鋼板表面全体にわたり5 μ mを超える粗大なリン酸塩結晶が疎らに形成され、またリン酸塩結晶の未形成領域が多く存在する結果になったと考えられる。

次に酸洗3秒後の鋼板表面は、焼鈍時に形成したSiやMn

Fig. 6 Cross sectional TEM image and EDX analysis of the steel after pickling 6sec
(a) SEM images, (b) EDX analysis (position 1), (c) EDX analysis (position 2)

Fig. 7 Schematic drawings of the steel surface before and after pickling

を含む酸化物が酸洗により一部除去され、酸化物が残存した部位と鋼板素地が露出した部位が混在した表面状態へと変化する。このため、リン酸塩処理液中では焼鈍後と同じく Si や Mn を含む酸化物が鋼板表面を被覆する部位では鋼板素地の溶解が阻害されると考えられる。一方で、鋼板素地が露出した部分では溶解反応が進むと考えられることから、図 1 (a) に示す焼鈍後と比較して図 1 (b) に示す酸洗 3 秒後では、微細なリン酸結晶が多く形成し、リン酸塩結晶の未形成領域がない部位と粗大なリン酸塩結晶が形成され、またリン酸塩結晶の未形成領域が存在する部位が混在する結果になったと考えられる。

さらに酸洗 6 秒後の鋼板表面では、Si や Mn を含む酸化物はほぼ除去されるが、鋼板表面上に長さ数十 nm 程度、厚さ 50 nm 程度の Fe 系酸化物が付着して存在する。リン酸塩処理液中では、Si や Mn を含む酸化物が存在しないため、鋼板素地の溶解反応は軟鋼板同様に進むと考えられる。そのため、図 1 (d) に示す軟鋼板と同様に図 1 (c) に示す酸洗 6 秒後の鋼板表面には、3 μm 程度の微細なリン酸塩結晶がほぼ鋼板表面全体に形成される結果になったと考えられる。しかしながら、鋼板表面上に局部的に Fe 系酸化物が密な状態で分布する領域では、鋼板素地の溶解は僅かに阻害されると考えられ、この部位において、微小なリン酸塩結晶の未形成領域が形成されたと考えられる。

以上から、Si 及び Mn を含む高強度冷延鋼板において、良好なリン酸塩処理性を得るためには、Si や Mn を含む酸化物の除去に加え、鋼板表面上にごく僅か存在する Fe 系酸化物の分布状態を制御することが重要であることが明らかとなった。

4. 結 言

リン酸塩処理性に及ぼす高強度冷延鋼板の表面状態の影響について、硝酸を用いて酸洗を行い以下の結論を得た。

- (1) 焼鈍後の鋼板表面には、Si や Mn を含む酸化物が Fe 換算で深さ約 3 μm の領域に存在した。これに対し、酸洗 3 秒後の鋼板表面では焼鈍時に形成された酸化物は一部除去され、部分的に鋼板素地が露出した状態であった。さらに長時間の酸洗を行った酸洗 6 秒後の鋼板表面では、焼鈍時に形成された酸化物はほぼ除去された。しかし、鋼板上に長さ数十 nm 程度、厚さ 50 nm 程度の Fe 系酸

化物が断続的に付着した状態で存在し、これら Fe 系酸化物の表面分布状態には疎密が認められた。

- (2) 焼鈍後及び酸洗 3 秒後の鋼板表面には、焼鈍時に形成した Si や Mn を含む酸化物が鋼板表面に存在(残存)し、リン酸塩処理液中において鋼板素地の溶解反応を阻害している可能性が示された。また、これらの酸化物を除去した後の鋼板表面上に付着する Fe 系酸化物が局部的に密な状態で存在する部位において、鋼板素地の溶解反応を阻害する可能性が示された。
- (3) 軟鋼板と同等の良好なリン酸塩処理性を得るためには、焼鈍時に形成される Si や Mn を含む酸化物の除去に加え、鋼板表面上にごく僅か存在する Fe 系酸化物を制御することが重要であることが明らかとなった。

(Received March 26, 2015 ; Accepted June 24, 2015)

文 献

- 1) T. Sugiyama ; *Journal of the JSTP*, **46**, 552 (2005).
- 2) K. Ushioda ; *Journal of JSAE*, **66**, (6), 32 (2012).
- 3) T. Urabe, Y. Hosoya ; *Journal of JSJP*, **46**, 560 (2005).
- 4) K. Hasegawa, Y. Toji, H. Minami, H. Ikeda, T. Morikawa, K. Higashida ; *TETSU-TO-HAGANE*, **98**, 320 (2012).
- 5) T. Nakagaito, H. Matsuda, S. Matsuoka, Y. Tanaka ; *TETSU-TO-HAGANE*, **97**, 279 (2011).
- 6) C. Kato, T. Sekine, S. Umino, T. Yamashita, K. Mochizuki, M. Masuda ; *CAMP-ISIJ*, **7**, 1511 (1994).
- 7) T. Yamashita, A. Yamamoto, C. Kato ; *CAMP-ISIJ*, **7**, 388 (1994).
- 8) 日本金属学会 ; 金属物理化学, p.79 (丸善, 1996).
- 9) M. Nomura, I. Hashimoto, S. Kozuma, M. Kamura, Y. Omiya ; *TETSU-TO-HAGANE*, **92**, 378 (2006).
- 10) M. Nomura, I. Hashimoto, M. Kamura, S. Kozuma, Y. Omiya ; *KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS*, **57**, (2), 74 (2007).
- 11) S. Kozuma ; JP4109703 (2008).
- 12) T. Okamura ; *Jitsumu Hyomen Gijutsu*, **33**, 298 (1986).
- 13) F. Mamiya ; *Jitsumu Hyomen Gijutsu*, **25**, 113 (1978).
- 14) ア・エム・スホーチン ; 電気化学データブック, p124 (日・ソ通信社, 1981).
- 15) M. Nagoshi, T. Kawano, K. Sato ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **54**, 31 (2003).
- 16) P. E. Tegehall, N. G. Vannerberg ; *Corrosion Science*, **32**, 635 (1991).
- 17) H. Ishii ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **61**, 216 (2010).