
表面を純化した冷延鋼板の表面特性

Surface Properties of the Cold Rolled Steel Sheet with Purified Surface

原田 俊一 (Shun-ichi Harada) 黒川 重男 (Shigeo Kurokawa) 大和 康二 (Koji Yamato)

要旨：

大気中における冷延鋼板の発錆は、主として焼鈍時に鋼板表面に濃化する Mn, P, S などの不純物元素の量や冷却時に形成される酸化膜の安定性に依存する。焼鈍時表面濃化を抑制するような処理により表面を純化した冷延鋼板は、非常に安定な酸化膜を形成し優れた耐さび性を示した。この鋼板の表面処理性を調べた結果、ダイレクトペイント性、塗装後の耐食性が優れており、特にキャブコロージョン、糸さびの発生が少ないことがわかった。このような特性を有する冷延鋼板は、加工工程中の発錆や塗装後の耐食性が問題となる自動車向け用途のほかに多くの分野に対して極めて有用であろう。

Synopsis：

Rust resistance of cold rolled steel sheet depends on the stability of oxide film on the steel surface. The stable oxide film is formed by a special treatment applied before annealing so as to reduce surface enrichment of minor elements during annealing. Such a steel sheet has good direct paintability and, when coated triply, has good resistance against corrosion such as scab and filiform corrosions. The stability of the oxide film has been confirmed by electrochemical measurement. The cold rolled steel sheet with good properties described above is useful to automobile manufacture.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

表面を純化した冷延鋼板の表面特性

Surface Properties of the Cold Rolled Steel Sheet with Purified Surface

原 田 俊 一*

Shun-ichi Harada

黒 川 重 男**

Shigeo Kurokawa

大 和 康 二***

Koji Yamato

Synopsis:

Rust resistance of cold rolled steel sheet depends on the stability of oxide film on the steel surface. The stable oxide film is formed by a special treatment applied before annealing so as to reduce surface enrichment of minor elements during annealing. Such a steel sheet has good direct paintability and, when coated triply, has good resistance against corrosion such as scab and filiform corruptions. The stability of the oxide film has been confirmed by electrochemical measurement. The cold rolled steel sheet with good properties described above is useful to automobile manufacture.

1. 緒 言

冷延鋼板の最大の欠点は、さびやすいことである。通常さびを防ぐために防錆油の塗布を行うが、それにもかかわらず工程遅れにより発生するさびや需要家への輸送途中に発生するさびを皆無にすることができない。最近の研究^{1,2)}によると、さびはMnSなどの介在物を起点にして発生するといわれているが、より支配的な因子は表面の酸化皮膜の性質によるものと考えられている³⁾。

一般に冷延鋼板を焼鈍すると、焼鈍時にMn, Si, Pなどの鋼中不純物元素が表面に濃化することはよく知られている^{4,5)}。これら鋼中不純物元素の表面濃化が酸化皮膜の欠陥部を造るためにさびやすく

なるという考えに基づいて、筆者らは鋼中不純物元素の表面濃化の少ない鋼板を開発した。この鋼板は焼鈍前に特殊な表面処理を施すことにより製造される。表面が純化した鋼板という意味で仮にSPS (Special Pure Surface) 鋼板と呼ぶことにする。本報告は、このSPS鋼板の表面特性、耐さび性、化成処理性および塗装性について紹介する。

2. 表面の清浄性

走査型電子顕微鏡による表面観察、X線マイクロアナライザー、イオンマスマイクロアナライザーによる表面層の分析を行い、鋼板表面の清浄性

* 技術研究所表面処理研究室室長

*** 技術研究所神戸研究室

(昭和54年3月1日原稿受付)

** 技術研究所表面処理研究室

を調べた。

Photo.1に走査型電子顕微鏡で調べた焼鈍後の鋼板表面を示す。通常の鋼板は全面に小さな粒状物が無数に存在し、しかも雲がかかったような不鮮明な様相を呈しているが、SPS鋼板は表面が滑らかで美しく、結晶粒界も明瞭に確認できる。

Fig.1にX線マイクロアナライザーによる鋼表面の線分析結果を示す。SPS鋼板は従来鋼板と全く同じ化学成分をもつ鋼から造られたにもかかわらず、表面の線分析では従来の鋼板に比較してMn, Al, O, Sなどの元素の濃度も低く、ピーク数も少ない。

Fig.2にイオンマスマイクロアナライザーによる深さ方向の分析結果を示す。SPS鋼板の場合には、Mn, P, Si, Alなどの不純物元素の表面濃化が通常の鋼板に比べて著しく抑制されていることが明らかであり、極めて純化された表面になっている。

3. 耐さび性

屋内暴露試験ならびに促進試験によって耐さび性を調べた。結果を**Fig.3**に示す。従来鋼板は梅



(a) SPS steel



(b) Conventional steel

Photo. 1 Scanning electron micrographs of steel surfaces

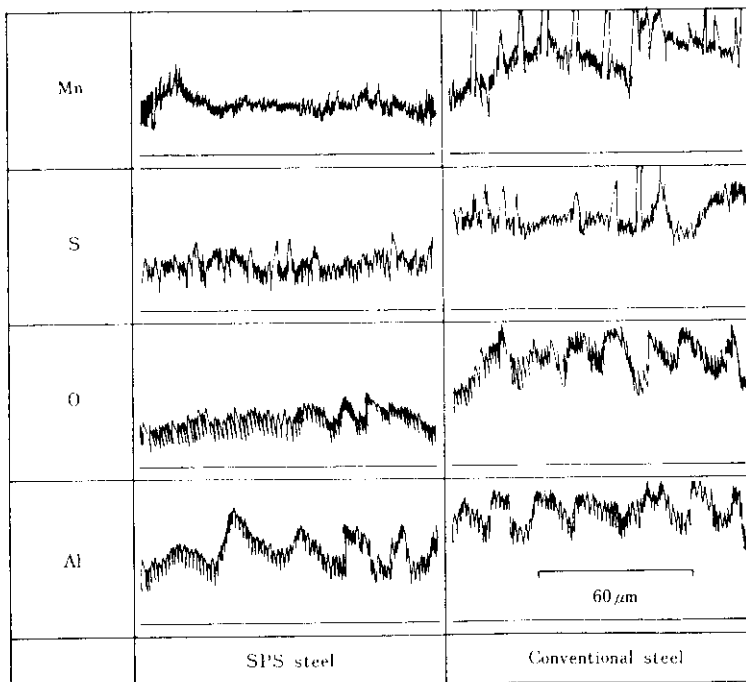


Fig. 1 Line analysis of steel surface by EPMA

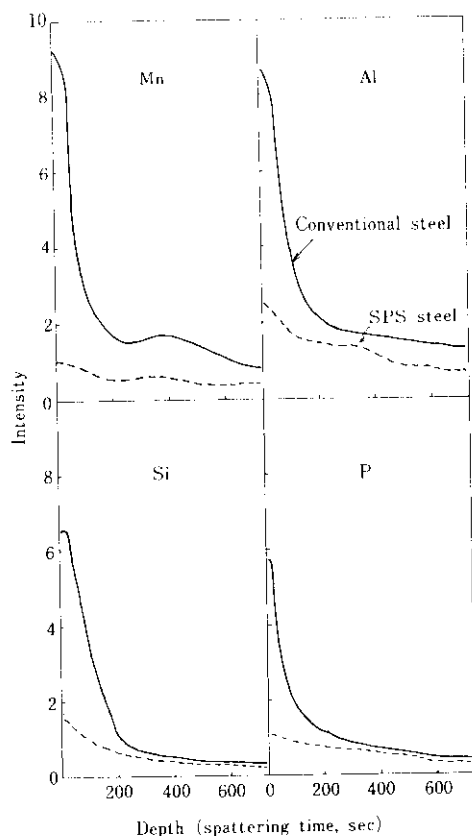


Fig. 2 Depth profiles of minor elements by IMMA

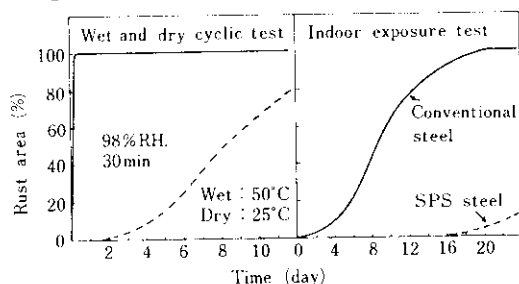
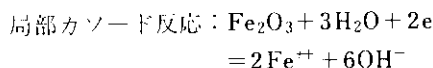
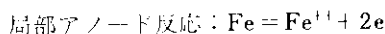


Fig. 3 Rusting test without oiling

雨時であれば1日ですでにさびの発生が認められるのに対して、SPS鋼板は無塗油で2週間放置しても発錆が認められない。促進試験でもSPS鋼板はさびにくく、すぐれた耐さび性を有していることがわかる。

酸化皮膜の安定性を調べるために、pH7.65のほう酸ソーダ塩酸緩衝液(0.05M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -0.1N HCl N_2 吹込みによる脱気)中に鋼板を浸漬したときの自然電極電位の経時変化を調べた。測定結果の代表例をFig.4に示す。自然電極電位はある時間経過後、急激に卑方向に移り、一種の臨界時

間 τ が観察される。自然電極電位が τ 時間経過後急変するのは、次のような還元反応によって酸化皮膜が破壊することに対応していると考えられている⁶⁾。



すなわち、局部アノード反応により皮膜の弱点から鉄が溶出し、この時放出する電子によって表面酸化皮膜が還元される。朝野らの説^{3,7)}によれば、浸漬初期においては広いカソードと微小なアノードからなるので、カソードは分極が少なく、初期電位 E_0 は、主として局部アノードの分極に依存する。つまり局部アノードの面積が小さいほど分極は大きくなるから E_0 はより貴になる。また τ の長いものほど難還元性の安定な酸化皮膜が形成されている。すなわち、 E_0 と τ は酸化皮膜の安定性を示すパラメータであり、 E_0 はアノード欠陥面積に対応し、 E_0 が貴であるほどさびにくいし、 $1/\tau$ は皮膜破壊速度に対応し、 τ の長いものほど酸化皮膜が安定でさびにくいとしている。

さてFig.4から明らかなようにSPS鋼板は従来鋼板に比べて E_0 が貴で、 τ が著しく長い。これはSPS鋼板がちみつで安定な酸化皮膜が形成されているために耐さび性がすぐれていることを示すものと考えられる。

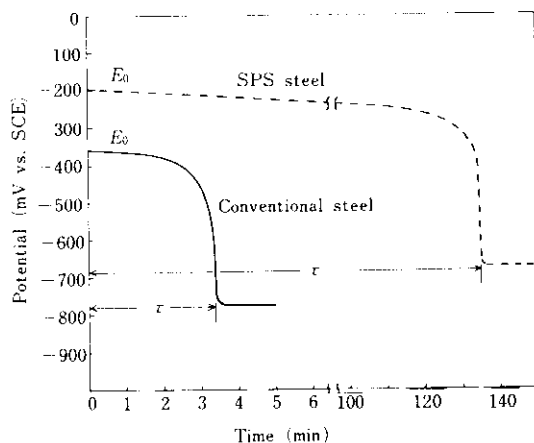


Fig. 4 Potential-time curves in borate-HCl buffer solution of pH 7.65

4. 表面処理性

SPS鋼板が缶用あるいは自動車用鋼板として

使用されることを想定し、ダイレクトペイント性、化成処理性、塗装後の耐食性を調べた。ダイレクトペイント性は塗料に対するぬれ性、クロスカットテープ試験あるいは Fig.5 に示した衝撃試験による塗膜の密着性によって調べた。

Table 1 にその結果を示す。いずれの塗料でもはじきがなく、塗料との密着も良好であることがわかる。最近では脱脂処理を省略するために、無塗油あるいは軽塗油鋼板を要求するメーカーが多くなっているが、この場合、発錆の危険度が高くなる。しかし SPS 鋼板を使用すればより安全である。

次に、日本バーカライジング社のボンデライト #3114 を使用し、スプレー法によって化成処理性を調べた。Table 2 に 3s スプレー処理後のりん酸亜鉛結晶核数、140s 処理後のりん酸亜鉛付着量および化成処理後の耐さび性を示す。耐さび性は湿潤 (50°C 98%RH) 試験で発さびまでに要する時間を調べた。また 140s 処理を施したもののりん酸亜鉛結晶を走査型電子顕微鏡により観察した結果を Photo.2 に示す。これらの結果から SPS 鋼板

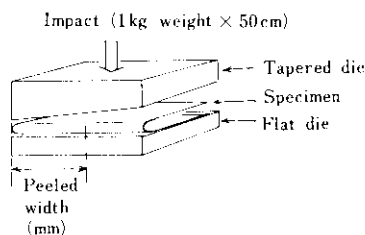


Fig. 5 Apparatus used for impact test

Table 1 Direct paintability

	Paint	Wettability*	Adhesivity	
			Cross cut test *	Impact test**
SPS steel	Epoxy urea	◎	100	20.0
	Epoxy phenol	◎	100	23.9
	Phenol	◎	100	24.0
Conventional steel	Epoxy urea	◎	100	19.8
	Epoxy phenol	◎	100	21.5
	Phenol	◎	100	22.0

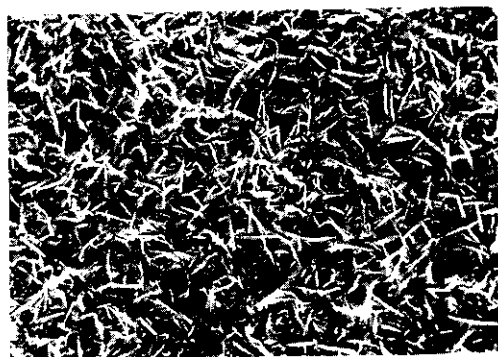
* Evaluations ◎ : Excellent

100 : No peeling

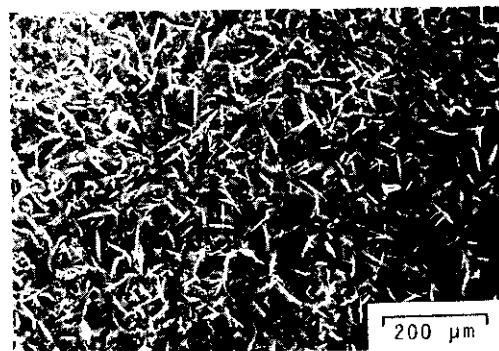
** Peeled width (mm) after impact test with dies shown in Fig. 5

Table 2 Properties of zincphosphated steels

	Number of crystallites after phosphating for 3 sec	Phosphated for 140 sec	
		Coating weight	Rusting test (wet)
SPS steel	$45 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$	1.60 g/m ²	4h to rust initiation
Conventional steel	$52 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$	1.65 g/m ²	1h to rust initiation



(a) SPS steel



(b) Conventional steel

Photo. 2 Scanning electron micrographs of phosphated steel surfaces

と従来鋼板のりん酸亜鉛の付着量および結晶状態にはほとんど差がないが、耐さび性は SPS 鋼板の方がすぐれていることがわかる。一般に緻密で安定な酸化皮膜を有する鋼板表面はりん酸亜鉛の結晶核密度が低くなるという報告⁸⁾もあるが、SPS 鋼板はりん酸亜鉛との反応を阻害することなく耐さび性を向上していることがわかる。Hospadaruk⁹⁾は鋼板表面の C 量が多いとりん酸亜鉛処理の欠陥部を増大し、電着塗装後の耐食性がわるくなるので、自動車用鋼板にはできるだけ表面が清浄

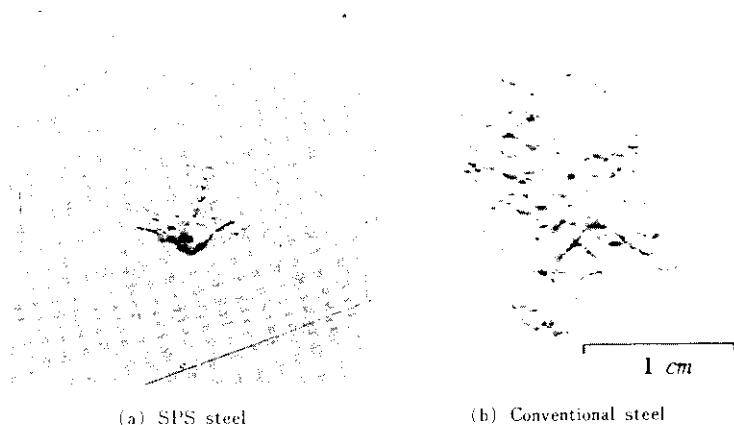


Photo. 3 Appearances of the scab and filiform corrosion

な鋼板が望ましいとしている。その点で SPS 鋼板のように表面を純化した冷延鋼板は、自動車用鋼板に最も適したものといえよう。

塗装後の耐食性を調べるため、次のような条件で 3 コート塗装を施したのち、アローチップテストを行い耐食性を調べた。

(1) 3 コート塗装条件

化成処理：ボンデライト #3114 皮膜量 1.7 g/m^2

電着塗装：エレクトロン 6 500 グレー、塗膜厚
 $= 24 \mu\text{m}$, $220 \text{ V} \times 3 \text{ min}$, 170°C
 $\times 30 \text{ min}$ 焼付

中 塗 り：OX-71、スプレー塗装、塗膜厚
 $= 25 \mu\text{m}$

上 塗 り：TM-3、スプレー塗装、塗膜厚
 $= 40 \mu\text{m}$

(2) アローチップテスト

重さ 1 g のやじりを 50, 75, 100, 125, 150 cm の各高さから 15° 傾けた試験片上に落下させて、各々 5 箇所塗膜面に傷をつけたのち腐食試験を行った。

(3) 腐食試験条件

塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) 24h, 湿潤試験 (硫酸ソーダ飽和溶液法, 40°C , 85%RH) 120h, 屋内放置 24h を 1 サイクルとして 8 サイクル実施した。

Table 3 に試験結果を示す。8 サイクル腐食試験後若干湿度の高い室内に 6 箇月間放置して糸さびを発生させた試験片のスクラブコロージョンと糸さびの発生状況を Photo.3 に示す。SPS 鋼板はスクラブおよび糸さびの発生が従来鋼板に比較

Table 3 Evaluation of scab by arrow-chipping corrosion test

	Falling height of arrow (cm)				
	50	75	100	125	150
SPS steel	0(0)	0(0)	0(0)	1.5(2)	1.5(2)
Conventional steel	0(0)	1(1)	3(3)	2.5(3)	4(5)

Total evaluating points of scab:

a large scab: 1 point

a small scab: 0.5 point

Number of scabs is shown in parenthesis

して著しく少なくなっており、塗膜下腐食に対する抵抗が大きいことを示している。

5. 結 言

焼鈍前に特殊な表面処理を施すことにより、Mn, P, S, Si, Al などの鋼中不純物元素の焼鈍時における表面濃化が極めて低い清浄な表面を有する冷延鋼板を開発し、表面特性を調べた。この鋼板はアノード欠陥の少ない緻密で安定な酸化皮膜が形成されているために、著しくすぐれた耐さび性を示し、無塗油の状態で屋内暴露しても 2 週間は発さびが見られない。さらに表面を清浄にしたことにより、3 コート塗装後に優れた耐塗膜下腐食性を示すが、化成処理性やダイレクトペイント性には何ら悪影響を与えないことも確認された。

以上のような特性を有する SPS 鋼板は、工程中の発さびや塗装後のスクラブや糸さびなどの塗膜下腐食が問題とされる自動車用鋼板、その他多くの用途に対して非常に有用であろう。

参 考 文 献

- 1) M.Janik Czachor et al.: Br. Corros. J., 7 (1972) 3, 90
- 2) 岡田, 島田: 鉄と鋼, 60 (1974) 5, 540
- 3) 朝野, 前田: 防食技術, 19 (1970) 5, 243
- 4) D.J.Blickwedge: Trans. ASM., 61 (1968), 653
- 5) 吉岡, 西森, 乾: 鉄と鋼, 64 (1978), A163
- 6) C.D.Stockbridge et al.: J.Electrochem. Soc., 108 (1961) 7, 923
- 7) 朝野, 前田: 防食技術, 23 (1974) 5, 239
- 8) 前田, 朝野: 鉄と鋼, 63 (1977) 2, 321
- 9) V.Hospadaruk et al.: S.A.E. Auto Eng. Congress, No.780186

