

耐食性熱延鋼板

Corrosion Resistant Hot-Rolled Steel Sheet

小松原 望 / Nozomi Komatsubara ・ 鋼板事業部 薄板技術室 参事 D. Phil

松本雅充 / Masamitsu Matsumoto ・ 総合技術研究所 薄板研究部 副主任研究員

迫田章人 / Akito Sakota ・ 総合技術研究所 薄板研究部 主任研究員

野村茂樹 / Shigeki Nomura ・ 鹿島製鉄所 商品開発室 担当副長

中居修二 / Shuji Nakai ・ 鹿島製鉄所 商品開発室 担当課長

要 約

自動車足回り部品用に SAPH440 鋼板よりも耐穴あき腐食性に優れた引張り強さが 370MPa から 590MPa 級の耐食性熱延鋼板を開発した。開発鋼は低 C-Cu-P 系を基本化学成分とし強度レベルに応じて Mn と Si を含有する。耐穴あき腐食性に及ぼす Cu,P 添加の影響を種々の腐食促進試験によって調査し、開発鋼の最大腐食深さが普通鋼の 50% から 70% 程度と優れていることを複合腐食サイクル試験と Volvo 試験によって示した。さらに、X 線解析と EPMA 分析により錆構造を調査し、耐食性鋼板は普通鋼よりもクラックの少ない緻密な内殻錆が地鉄界面に形成されることを示した。

Synopsis

TS 370MPa to 590MPa grade corrosion resistant hot-rolled steel sheets which show better perforation corrosion resistance than SAPH440 steel sheet were developed. The steels are low carbon, copper and phosphorus bearing steels with some addition of manganese and silicon according to the tensile strength required. Investigation was made to clarify the effect of copper and phosphorus addition on perforation corrosion under three different conditions, revealing that the developed steels show only 50% to 70% of maximum corrosion depth of the conventional steel under a cyclic corrosion test and Volvo test. In addition, X-ray and EPMA analysis revealed that the inner rust layer of the developed steels, which forms on the rust/base metal interface, contains fewer cracks than that of the conventional steel.

1. 緒 言

地球環境の保護に対する関心の高まりにつれて CO₂ 排出量の規制強化が叫ばれている。例えば、CO₂ 排出源の一つである乗用車に対しては車両重量別の平均燃費を 1990 年の実績に比べて約 8.5% 向上させることを目標とした 2000 年燃費規制が制定された。このため、自動車メーカー各社は高性能エンジンの開発や車両重量の軽減の検討を推進している。

ところでサスペンションアームやリンクなどの自動車足回り部品には比較的厚肉の熱延軟鋼板が使用されるが、部品の軽量化を目的とした薄肉化にともない、耐穴あき腐食性の向上が求められている。また、特に耐食性が必要な部位には従来亜鉛めっき鋼板が使用されているが、溶接時にブローホールが発生しやすく、溶接部の品質管理が煩雑になるなどの課題があり、鋼板自体に耐穴あき腐食性を有する母材耐食性鋼板の開発が求められていた^{1)~3)}。

このようなユーザーニーズに応えるために当社では、Cu-P を添加した耐食性熱延鋼板の開発を進め、引張り強さが 370~590MPa 級の耐食性熱延鋼板を開発した。本報告では、耐食性に関する考え方と開発鋼の基本特性に関して耐食性能を中心に以下にまとめる⁴⁾。

2. 耐食性発現機構

2-1 供試鋼

Cu や P などの合金元素を添加して耐食性を付与した鋼板として、従来、耐候性鋼板が知られている。耐候性鋼では、大気暴露中に α -FeOOH を主体とする安定錆が鋼板表面に形成され腐食速度を低下させるとされている⁵⁾。そこで、自動車足回り部品が受ける腐食環境を模擬した腐食促進試験において Cu,P 添加が耐食性に及ぼす影響を評価した。

供試鋼としては第 1 表に化学組成を示す、極低炭素鋼系

第1表 供試鋼の化学組成 (mass%)

Table 1 Chemical compositions of steels used, mass%

Mark	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Remark
Steel A	0.002	0.77	0.39	0.065	0.001	0.35	0.18	ULC-Cu-P
Steel B	0.05	0.76	0.97	0.073	0.001	0.37	0.19	LC-Cu-P
Steel C	0.08	0.07	1.09	0.020	0.003	—	—	SAPH440

および低炭素鋼系 Cu-P 添加鋼と比較鋼として C-Mn 系普通鋼を用いた。

2-2 耐食性の評価方法

酸洗ままの鋼板から70mm幅×150mm長さの試験片を切り出し、脱脂後、端面と裏面を被覆し、腐食促進試験を行ない、その後、腐食減量と最大腐食深さを調べた。最大腐食深さは、試験片中央部の50mm幅×125mm長さの領域を25mm×25mmの小領域に10分割し、各小領域について最大腐食深さを求めた後、それらの最大値を求めて評価した。

第1図に試験条件を示す。耐食性は塩水噴霧、乾燥、湿潤を含む複合サイクル腐食試験(CCT-AおよびCCT-B)と大気暴露型のVolvo試験によって評価した。CCT-AとCCT-Bは乾湿比により腐食促進度を変え、共に1サイクルを24時間とした。また、Volvo試験は弊社の総合技術研究所(尼崎)で行い、1週間に2回の頻度で5%食塩水を散布した。

Method	Condition (SST:35°C,Dry:50-70°C,Humidity:50%)				Wet ratio
CCT-A	SST	Dry	Humidity	24hr	88%
CCT-B	SST	Dry	Humidity	24hr	75%
Volvo test	Exposure+5% salt water spray (Twice a week)				10-20%

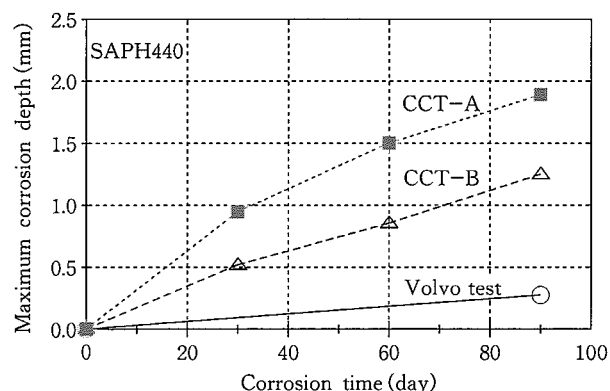
第1図 腐食促進試験条件の比較

Fig.1 Comparison of corrosion accelerative testing conditions applied

2-3 試験結果

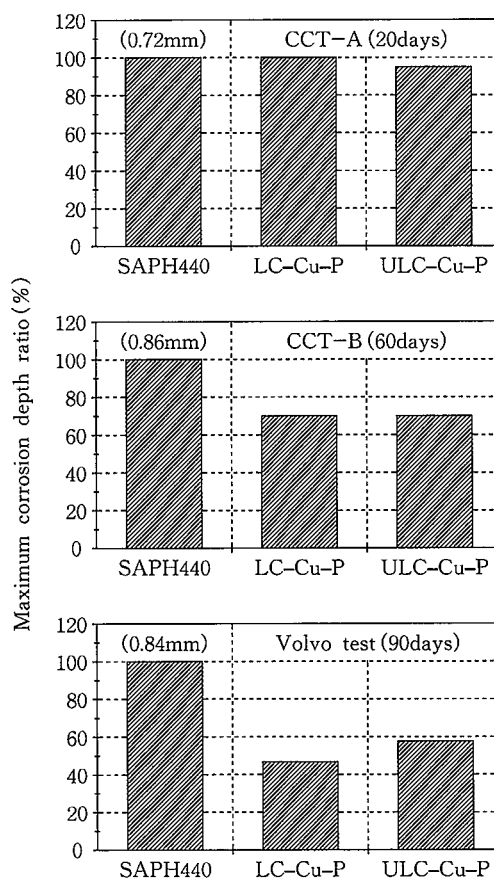
まず普通鋼を用いて腐食試験条件と腐食促進度の関係を調査した。第2図に各腐食促進試験における最大腐食深さの経時変化を比較する。いずれの試験法でも腐食時間の増加に伴い最大腐食深さは増加しているが、同一時間で比較するとCCT-A、CCT-B、Volvo試験の順に腐食深さは減少した。例えば90日後の結果で比較すると、CCT-AはVolvo試験の約8倍の最大腐食深さとなり、CCT-Aが最も腐食促進度の高い試験法であることがわかる。

次に各種の腐食試験において、最大腐食深さに及ぼすCu,P添加の影響を調べた。第3図にその結果を各種腐食試験別に示す。なお、比較は普通鋼の最大腐食深さが約0.8



第2図 最大腐食深さの経時変化に及ぼす試験方法の影響 (SAPH440)

Fig.2 Effect of testing methods on the development of maximum corrosion depth for a SAPH440 steel

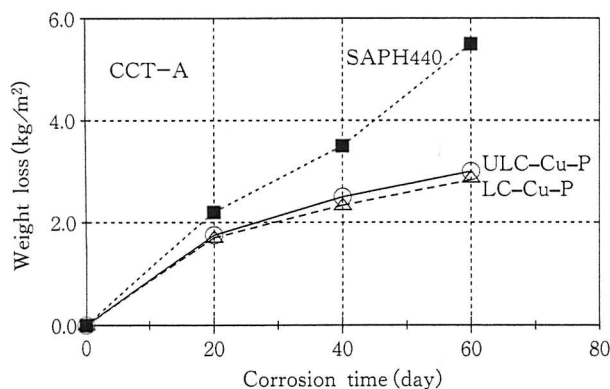


第3図 各種腐食促進試験における最大腐食深さに及ぼすCu,P添加の影響

Fig.3 Effects of copper and phosphorus addition on maximum corrosion depth in three different corrosion accelerative testing

mmとなる時点で行い、比較を容易にするために、普通鋼の最大腐食深さを100%とし、百分率で表示した。腐食促進度の高い CCT-A では Cu,P 添加の影響は小さいが、腐食促進度の低い CCT-B と Volvo 試験では Cu-P 添加鋼は普通鋼の50%から70%最大腐食深さを示し耐穴あき腐食性に優れことを示している。一方、低炭素鋼と極低炭素鋼の差は小さく、炭素含有量の影響は小さいと言える。

ところで、CCT-A における腐食減量の経時変化を第4図に示すが、Cu,P 添加により腐食減量は減少している。この結果は、促進度の高い試験法で評価すると Cu,P 添加により平均的な腐食速度は減少するが、局所的な「孔食」的腐食までは抑制できないことを示唆している。したがって、Cu-P 添加鋼の耐穴あき腐食性を評価するためには適正な腐食条件の選択が特に重要である。

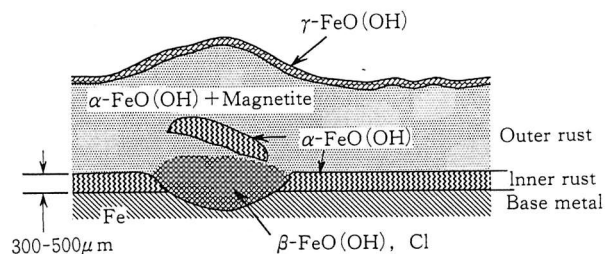


第4図 CCT-A 試験における腐食減量の経時変化に及ぼす Cu,P 添加の影響

Fig.4 Effects of copper and phosphorus addition on the increment of weight loss in CCT-A

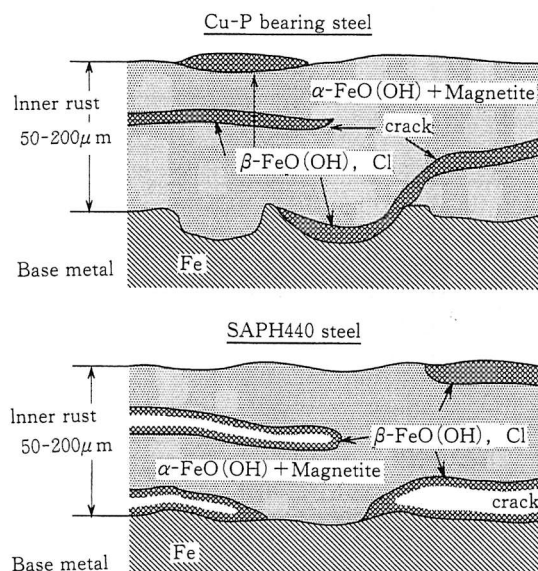
2-4 Cu-P 添加鋼の錆の構造

まず第5図に、CCT-A 試験時に形成された錆構造を模式的に示す。Cu-P 添加鋼の錆は衝撃によって容易に剝離する「外殻錆」と地鉄に密着した厚さが300から500 μ m程度の「内殻錆」の二層構造になっている。外殻錆の表層部は赤褐色をしており薄膜X線回折により γ -FeOOH と推定された。外殻錆の裏面部分は黒色および黄色の錆からなり、 α -FeOOH, β -FeOOH および Fe_3O_4 (Magnetite) が検出された。一方内殻錆は、黒色の錆層の中に孔食傾向を示す黄(赤)色の錆部が点在している。黒色部からは主として α -FeOOH が、黄(赤)色部からは主として β -FeOOH が検出された。さらに EPMA 分析により、黄(赤)色の錆部には Cl が濃化していることが判明した。 α -FeOOH は熱力学的に安定であるとされており、また、この錆層で腐食の進行が抑制されていることから、 α -FeOOH を主体とする黒色の錆層が腐食の進行を抑制するバリア機能を有するものと考えられる。



第5図 CCT-A 試験における錆構造の模式図 (Cu-P 添加鋼)
Fig.5 Schematic illustration for the rust structure developed during CCT-A of Cu-P bearing steels

次に第6図に、CCT-B 試験時に形成された内殻錆の構造を Cu-P 添加鋼と普通鋼で比較する。巨視的に見れば、容易に剝離する外殻錆と地鉄に密着した厚さが50から200 μ m程度の内殻錆からなり、外殻錆は CCT-A と同様に、表層部は γ -FeOOH、内部は α -FeOOH, β -FeOOH および Fe_3O_4 混合相から構成されていた。内殻錆も α -FeOOH, β -FeOOH および Fe_3O_4 混合相から構成され、CCT-A で認められた α -FeOOH を主体とする錆層は認められなかった。一方、Cu-P 添加鋼と普通鋼で構造上の大きな差異はないが、Cu-P 添加鋼の方がクラックの生成密度は小さかった。EMPA 分析の結果、Cu と P の地鉄界面への濃化へは顕著ではなく、錆中に均一に分散する傾向が認められた。また Cl は錆中に生成したクラックに沿って β -FeOOH と共に検出され、錆/地鉄界面まで到達していた。



第6図 CCT-B 試験における内殻錆構造の比較
(Cu-P 添加鋼と SAPH440 鋼を比較)

Fig.6 Comparison of inner rust structure of Cu-P bearing steels with a SAPH440 steel, developed during CCT-B

以上の観察結果から、CCT-B と Volvo 試験において Cu-P 添加鋼が優れた耐穴あき腐食性を示したのは Cu,P が濃化した錆相が環境バリア皮膜として作用するだけでは

なく、Cu,P が内殻鍍に均一に分布して鍍の特性を変化させ、鍍形成時の体積膨張によって発生するクラックの生成頻度を低下させることによって腐食を促進させる食塩水の進入を抑制する効果も考慮すべきである。

3. 耐食性熱延鋼板の基本特性

3-1 加工性

以上の検討結果に基づき引張り強さが370から590MPa級の耐食性熱延鋼板のシリーズ化を行った。第2表に開発鋼の代表的な化学組成を示す。低C-Cu-P系を基本成分とし、強度レベルに応じてMn量を調整した。また370MPa級を除き、延性を向上させるためにSiを積極的に添加した。

第2表 耐食性熱延鋼板の化学組成の代表例 (mass%)
Table 2 Chemical compositions of corrosion resistant hot-rolled steel sheets (mass%)

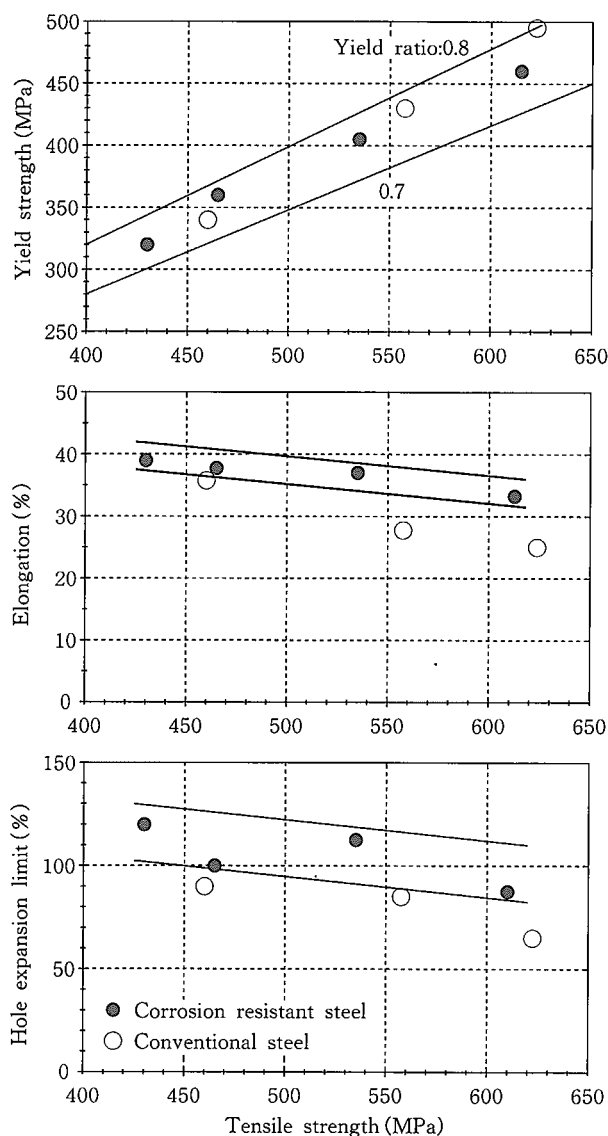
TS grade	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
370	0.03	0.02	0.11	0.069	0.002	0.39	0.17
440	0.04	0.27	0.45	0.064	0.006	0.35	0.17
490	0.05	0.76	0.97	0.073	0.001	0.37	0.19
590	0.07	0.77	1.44	0.075	0.001	0.37	0.18

第7図に開発鋼の引張特性と穴抜け性を示す。穴抜け性は10mmφの穴を打ち抜いた後、頂角60°の円錐ポンチで限界穴抜け率を求めた。開発鋼は590MPa級においても30%以上の高い伸びを示し、かつ、80%以上の十分な穴抜け性を有している。

3-2 耐食性

まず裸耐食性を評価するために、2-2節に示した方法でCCT-BおよびVolvo試験を行った。第8図に試験結果を普通鋼と比較して示す。開発鋼の最大腐食深さは、CCT-Bの場合は普通鋼の60から80%、Volvo試験の場合は40から50%程度であり、Cu-P添加により優れた耐穴あき腐食性を有することを確認した。

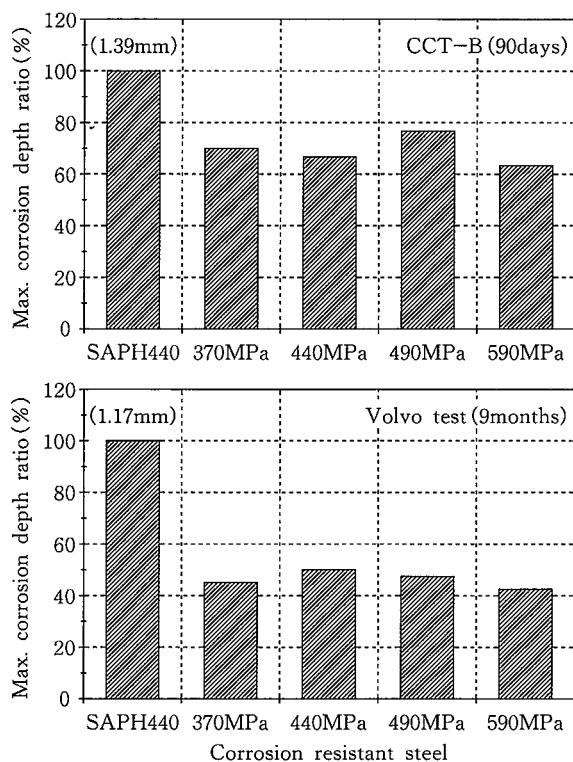
次に塗装後耐食性を評価するために、酸洗板から70mm幅×150mm長さの試験片を切り出し、脱脂後、化成処理と20μm厚の電着塗装を施し、母材に達するカット疵を付与した。そしてCCT-B試験を行なった後、カット部を10分割して最大腐食深さを求め、それらの最大値で耐食性を評価した。第9図に試験結果を示すが、開発鋼の最大腐食深さは普通鋼の60%から70%程度であり、塗装部においても



第7図 耐食性熱延鋼板の引張特性と穴抜け性の代表例
Fig.7 Typical tensile and hole expansion properties of corrosion resistant hot-rolled steel sheets developed

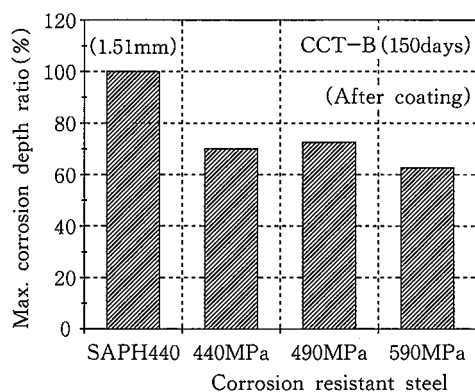
優れた耐穴あき腐食性を有することが確認できた。

最後に溶接部の耐食性を評価する。70mm幅×150mm長さの試験片の中央部にアーク溶接でビードを付与した後、脱脂し、化成処理と20μm厚の電着塗装を施した。そしてCCT-B試験を行なった後、溶接ビード側の溶接熱影響部を10分割して最大腐食深さを求め、それらの最大値で評価した。第10図に試験結果を示すが、開発鋼の最大腐食深さは普通鋼の50%から60%程度であり、溶接熱影響部においても優れた耐穴あき腐食性を有することが確認できた。

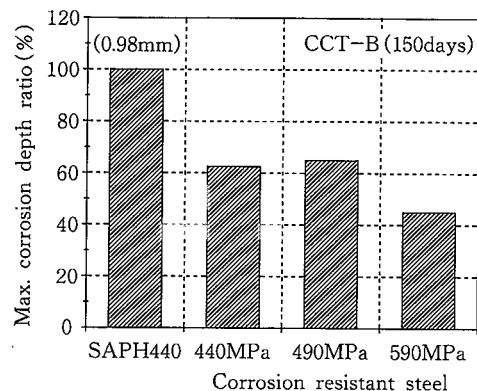


第8図 耐食性熱延鋼板の最大腐食深さの比較
(CCT-B, Volvo 試験)

Fig.8 Comparison of the maximum corrosion depth of corrosion resistant hot-rolled steel sheets, evaluated by the CCT-B and Volvo test



第9図 耐食性熱延鋼板の塗装後耐食性の評価結果 (CCT-B)
Fig.9 Results of the maximum corrosion depth after coating of corrosion resistant hot-rolled steel sheets, evaluated by the CCT-B



第10図 耐食性熱延鋼板の溶接熱影響部の耐食性の評価結果
Fig.10 Results of the maximum corrosion depth of heat affected zone for the corrosion resistant hot-rolled steel sheet

4. 結 言

耐穴あき腐食性に及ぼす Cu,P 添加の影響を種々の腐食促進試験によって調査し、自動車足回り部品用に普通鋼板よりも耐穴あき腐食性に優れた引張り強さが370MPa から590MPa 級の耐食性熱延鋼板を開発した。本研究により得られた主な結論を以下にまとめる。

(1) Cu-P 添加鋼の耐穴あき腐食性は腐食試験条件の影響を受ける。腐食促進度 (あるいは Wet-ratio) の高い CCT-A (複合サイクル腐食試験-A) では、Cu-P 添加鋼の最大腐食深さは普通鋼とほぼ同じであったのに対して、腐食促進度の低い CCT-B および暴露試験タイプの Volvo 試験では、Cu-P 添加鋼は普通鋼の50%から70%の最大腐食深さを示した。したがって、耐穴あき腐食性の評価は腐食促進度の低い試験法で行うことが重要である。

(2) CCT-A 試験後の錆は容易に剥離する外殻錆と地鉄に密着した300から500 μ m 厚の内殻錆に分離できる。内殻錆は主として α -FeOOH から構成されるが、この錆層が局部的に破壊された部分では孔食的に腐食が進行し、 β -FeOOH が生成する。

(3) CCT-B および Volvo 試験後の錆も外殻錆と地鉄に密着した50から200 μ m 厚の内殻錆に分離できる。内殻錆は α -FeOOH、 β -FeOOH および Fe_3O_4 混合相から構成され、Cu-P 添加鋼は普通鋼よりもクラックの少ない緻密な錆層が形成されている。このため、耐穴あき腐食性が向上したものと考えられる。

(4) 低 C-Cu-P 系を基本成分とする370~590MPa 級の耐食性熱延鋼板は優れた加工性を有すると共に無塗装、塗装後および溶接熱影響部においても普通鋼の50%から70%程度の最大腐食深さを示し、優れた耐穴あき腐食性を有することが確認できた。



小松原 望 / Nozomi Komatsubara

鋼板事業部 薄板技術室 参事
D. Phil

(問合せ先 : 03-3282-9239)

参考文献

- 1) 宮原征行ほか：R & D神戸製鋼技報, 40 (1990) No.4, p.102
- 2) 吉武明英ほか：NKK 技報, No.145 (1994), p.9
- 3) 原勝成ほか：CAMP-ISIJ, 7 (1994), p.1659

- 4) 松本雅充：日本材料学会 腐食防食委員会資料, No.185 Vol.34 Part 2 (1995), p.37
- 5) 三沢俊平ほか：鉄と鋼, 79 (1993) No.1, p.69