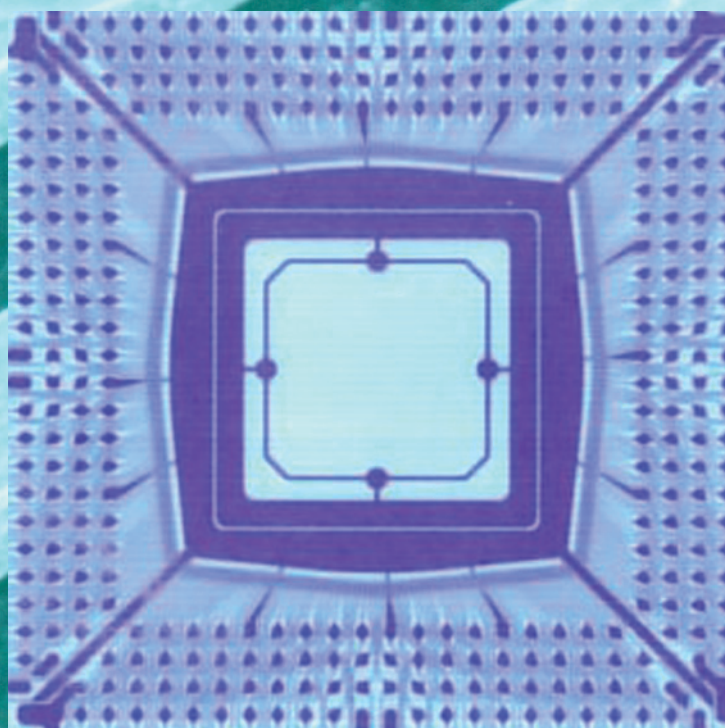
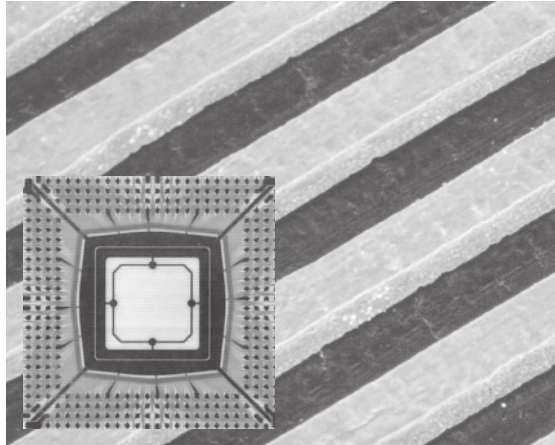


# 東洋鋼鋳



VOL. 35



#### 表紙の説明

銅箔／液晶ポリマー積層材で作製されたCSP（Chip Size Package）とその回路部の拡大写真

圧延銅箔と液晶ポリマーフィルムを表面活性化接合法により直接ロール接合しているため、

(1)銅箔／液晶ポリマーフィルム界面が平坦であり、高周波における伝送損失が小さく、  
また回路加工のためのエッチングに有利である

(2)圧延銅箔を使用するため、屈曲性に優れる

などの特長があり、ファインピッチ化や高周波対応が要求されるハイエンドな実装基板用材料として期待されています。写真は、この材料を使って作製されたCSPで、L/S (line and space) = 20 $\mu$ m/20 $\mu$ mで加工されています。

The front cover shows a CSP (Chip Size Package) made of a copper/liquid crystal polymer (LCP) film laminated material and its SEM micrograph of the magnified circuit part.

This laminated material that rolled copper foil and LCP film having an excellent high frequency property are directly roll-bonded by the surface activated bonding (SAB) method, has several merits as follows :

(1)The interface between the copper foil and the film is so flat that signal loss at high frequency is small and suitable for etching work to make a fine pitch circuit.

(2)It has an excellent bend property because of the use of rolled copper foil.

As a result, it is expected as a raw material for high quality surface mounting substrates. As shown in the SEM micrograph, the circuit with L/S (line and space) of 20 $\mu$ m/20 $\mu$ m can be produced easily.

---

## 目 次

---

1. ぶりきのフィルム密着性に及ぼす熱処理および加工の影響.....	中 林 美 保 ... 1
	石 田 正 説
	松 原 政 信
	小 林 聡
	林 田 貴 裕
	毎 田 知 正
2. 超微細な結晶粒を有する高強度冷延鋼板の製造に関する研究.....	伊 藤 博 康 ... 11
	大 井 聡 史
	青 木 晋 一
	上 田 利 行
3. 表面活性化接合法によるCu/LCPクラッド材の開発 .....	南 部 光 司 ... 19
	大 澤 真 司
	岡 山 浩 直
	岩 下 寛 之
4. 樹脂成形機部材用高強度高耐食性Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub> 硼化物系硬質合金の開発.....	平 田 浩 郎 ... 29
	岩 永 健 吾
	小 崎 信 也
	山 崎 裕 司
5. 下松工場における材料調達SCMの構築 .....	山 本 彰 ... 37
	山 本 賢 治
	波 田 尚 哉
	藪 田 尚 己
	柘 植 義 文

# TOYO KOHAN

Technical Reports of Toyo Kohan Company Ltd.  
Vol.35

---

## Contents

---

1. Effect of Annealing and Forming on Adhesion ..... *Miho* NAKABAYASHI ... 1  
of Film to Tinfoil  
*Masatoshi* ISHIDA  
*Masanobu* MATSUBARA  
*Satoshi* KOBAYASHI  
*Takahiro* HAYASHIDA  
*Norimasa* MAIDA
  
2. Research on Manufacturing High Strength Cold-rolled Steel..... *Hiroyasu* ITO ... 11  
with Ultra-fine Grain  
*Satoshi* OOI  
*Shinichi* AOKI  
*Toshiyuki* UEDA
  
3. Development of Cu/LCP Laminated Material by Surface ..... *Kouji* NANBU ... 19  
Activated Bonding Method  
*Shinji* OZAWA  
*Hironao* OKAYAMA  
*Hiroyuki* IWASHITA
  
4. Development of Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> Boride Base Hard Alloys ..... *Kourou* HIRATA ... 29  
with High Strength and Excellent Corrosion Resistance  
for Plastic Molding Machine Parts  
*Kengo* IWANAGA  
*Shinya* OZAKI  
*Yuji* YAMASAKI
  
5. Construction of Material Procurement ..... *Akira* YAMAMOTO ... 37  
Supply Chain Management at Kudamatsu Plant  
*Kenji* YAMAMOTO  
*Takaya* HADA  
*Naomi* YABUTA  
*Yoshifumi* TSUGE



# ぶりきのフィルム密着性に及ぼす 熱処理および加工の影響

中林美保\*・石田正説\*・松原政信\*<sup>2</sup>・小林 聡\*<sup>3</sup>・林田貴裕\*<sup>4</sup>・毎田知正\*<sup>5</sup>

Effect of Annealing and Forming on Adhesion of Film to Tinplate

Miho NAKABAYASHI, Masatoki ISHIDA, Masanobu MATSUBARA, Satoshi KOBAYASHI, Takahiro HAYASHIDA and Norimasa MAIDA

**Synopsis** : Recently, inorganic-organic composite materials have been applied in various uses. They are lacquered or film-laminated on substrates such as stainless steel sheets, aluminum sheets, EG (Electro-galvanized steel sheets) and ECCS (Electrolytically Chromium/Chromium oxide-coated steel sheets). Characteristics required for those materials are corrosion resistance in usage environment and adhesion of organic materials to inorganic substrates after forming.

In this paper, we investigated adhesion of laminated film to tinplate after aging and forming, especially effect of tin oxide on adhesion of the laminated film.

Tin oxide generated on tinplate after aging in both high humidity and hot dry atmospheres. Each tin oxide gave different effects on film adhesion to flat plate. In the case of existence of tin oxide with equal quantity electrochemically, the oxide formed in high humidity atmosphere gave little effect on film adhesion. On the other hand, the one formed in hot dry atmosphere gave harmful effect and the adhesion strength decreased with an increase in the tin oxide. In observation of peeled surface, the tin oxides existed on both the substrate and film surfaces and cohesive failure of the oxides at the interface was observed.

In the case of forming, the film adhesion decreased with an increase in forming such as drawing and ironing. In the peeled surfaces after drawing, not only tin oxide but also Fe-Sn alloy was observed. It is considered that the Fe-Sn alloy layer also leads to the decrease of adhesion. In the peeled surfaces after ironing, in addition to cohesive failure of the oxides, interfacial peeling due to appearance of new surface generated by ironing was observed. This also leads to reduce the peel strength.

**Key Words** : tinplate ; tin oxide ; film adhesion ; drawing ; ironing ; peeling interface ; Fe-Sn alloy

## 1. 緒言

現在、建築材料、缶用材料、電気電子部品などの多用途において、無機/有機の積層材料が用いられている。積層体の無機基材は、ステンレス、アルミ、GI（溶融亜鉛めっき鋼板）、EG（電気亜鉛めっき鋼板）およびECCS（電解クロム酸処理めっき鋼板）などが主流であり、その基材上に有機処理として、水性・溶剤系の樹脂・塗料を塗装あるいはフィルムをラミネートしたものが多く使用されている。

最近では、塗装を中心とした積層材料においては、コストダウンを目的として、製品形状に加工した後に基材表面に塗装するよりも、連続的に塗装した平板を加工して製品化する方式に移行している。塗装メーカーでは、この後加工用であるプレコートメタル（PCM：Pre-Coated Metal）対応の塗料として、耐候性・加工性などに対応した塗料の開発を積極的に行っている。また、加工後の塗料と基材との密着性を確保するために、塗料だけでなく、無機基材の基材の表面処理も重要であり、各表面処理メーカーのノウハウとなっている。

\* 技術研究所

\*<sup>2</sup> 技術研究所 副主事

\*<sup>3</sup> 技術研究所 主事

\*<sup>4</sup> 技術研究所 グループ主任研究員

\*<sup>5</sup> 技術研究所 所長

また、近年、世界的に環境問題への関心が高まる中、環境に対する化学物質の関与が注目されている。日本国内の家電、OA機器メーカーにおいては、素材の段階からリサイクル性や低環境負荷を考慮した「グリーン調達」を掲げ、環境に配慮した「ものづくり」を進めている。塗料・塗装分野においては、塗料中の揮発性有機化合物（VOC：Volatile Organic Compounds）の地球環境に及ぼす影響を危惧しており、(社)日本工業塗料会では、このVOC対策として、これまで汎用的に使用されてきた溶剤系塗料の水酸化、あるいは粉体化塗料への転換を提案してきた<sup>1)</sup>。現在では、環境対応型塗料として、ハイソリッド型、無溶剤型、水性塗料あるいは粉体塗料が開発されている。

缶用材料の分野においては、前述のような塗装工程での改善だけでなく、製缶工程も含めて、廃水・廃液処理および高エネルギー・高電力等の低減あるいは削減への取り組みが積極的に行われた。その結果、現在では、塗装工程を必要としない、熱可塑性樹脂をラミネートした材料、いわゆるTULC (Toyo Ultimate Can) 材が開発、実用化されている<sup>2)</sup>。しかしながら、フィルムをラミネートした材料においては、前述した缶材におけるTULC成形のような高加工<sup>3,4)</sup>を除き、一般的に、平板あるいは折り曲げなどの軽加工後に製品化される。これは、無機基材と有機フィルムとの加工密着性を確保できないことが主要因である。すなわち、フィルムをラミネートした積層材料においても、PCM塗料を用いた場合と同様に、加工後にも、実際に使用される環境下での耐食性、および加工後の基材とフィルムとの密着性を確保できれば、さらに用途拡大が考えられる。

今回、ぶりき（錫めっき）を基材とし、その基材上にフィルムをラミネートした材料に関して、ぶりきに対するフィルムの密着性を調査した<sup>5)</sup>。ぶりきは缶用材料の表面処理として古くから用いられており、加工後に塗装し、塗料の密着性を調査した報告例は数多くあるが<sup>6)</sup>、無機／有機フィルムの積層材料を加工し、加工密着性を評価した例は少ない。なお、フィルムをラミネートする方法としては、

接着剤を用いる方法、あるいは高温でフィルムを熱融着する方法などがある。しかしながら、前述の通り接着剤は環境問題から使用低減の動きがあり、また高温熱融着法では錫の融点以上でラミネートした場合、錫めっきの溶融による錫表面状態の変化、製造設備への錫の付着などが危惧される。したがって、接着剤を使用せず、錫の融点以下でフィルムのラミネートを行った。また、ぶりきは、鋼板上に錫が単層で存在するのではなく、鉄錫合金層および錫酸化膜も存在しており、これらの層が密着性に大きな影響を及ぼしていると考えられる。そこで、ぶりき上に湿熱および乾熱雰囲気中で錫酸化膜が生成した基材にフィルムをラミネートし、絞りおよびしごき加工などを施し、加工密着性を調査した。

## 2. 実験

### 2.1 供試材

試料の作製手順は、板厚0.19mmの冷延鋼板をアルカリ脱脂、硫酸酸洗後、フェロスタン浴により2.8g/m<sup>2</sup>の錫めっきを施し、リフロー処理により鉄錫合金層を形成し、炭酸ソーダ処理で表層に生成した錫酸化膜を除去した。その後、様々な条件下で経時し、錫酸化膜を有する基材を作製した。Table 1 に経時条件および錫酸化膜量を示す。錫酸化膜量の算出方法については、2.3.1で後述する。

これらの錫酸化膜量を有する基材にフィルムをラミネートして供試材とした。ラミネート方法は、ラミネート装置（自社製）により基材を225°Cで30sec加熱（ホットプレートで熱圧着）した後、それぞれの面に無色透明フィルムと白色フィルムをゴムロールにより熱圧着して行い、直ちに、水中で急冷した。ラミネートするフィルムは、自社製の無延伸PETフィルムであり、無色透明フィルム面側を評価面とした。なお、フィルム厚は28μmであり、上層：PET/IA 5 mol（4μm）、下層：PET/IA15mol（24μm）のフィルム構成である。

Table 1 Relation between tin oxide amount and aging condition

		Temperature (°C)	Humidity (%)	Time (hr/min)	Sn (ox) (C/m <sup>2</sup> )
No aging	A	-	-	-	5.9
	B1	35	85	96hr	7.6
High humidity	B2	65	85	96	9.4
	B3	85	85	48	11.7
	B4	85	85	96	12.4
	B5	85	85	168	15.7
	C1	100	-	5min	7.2
Hot dry	C2	150	-	5	8.3
	C3	200	-	5	8.9
	C4	200	-	10	10.2
	C5	200	-	20	10.6

Sn (ox) : tin oxide

## 2.2 加工方法

絞り加工（エリクセン製 エリクセン深絞り試験機 145-60型）およびしごき加工（自社製）を適用した。Fig. 1に概略図を示す。絞り加工，しごき加工ともに常温で加工を行った。絞り加工における絞り比は1.21~1.68，また，しごき加工におけるリダクション率は10~40%である。

## 2.3 評価方法

### 2.3.1 錫酸化膜量

エレクトロストリッパー法（兼清電子製 錫酸化膜測定装置）により，0.1NのKCl電解液を用いて，定電流で錫の酸化皮膜を還元する際に必要な単位面積あたりの電気量（C/m<sup>2</sup>）を算出し，錫酸化膜量の指標とした。

### 2.3.2 密着強度の評価

ぶりきに対するフィルムの密着性は，180°剥離試験により剥離強度を測定することで評価した<sup>7)</sup>。Fig. 2に180°剥離試験の概略を示す。試験片の作製方法は，まず，白色フィルム面，無色透明フィルム面に切り込みを入れ，次に無色透明フィルムを傷つけないように金属板のみを切断し，無色透明フィルムを180°折り返し，Fig. 2の状態にする。このようにして作製した試験片を用いて，引張試験機（TOYO BALDWIN製TENSILON/UTM-4-100）により，5 mm/minの速度でフィルムのみを常温にて剥離させ，その剥離時の荷重を剥離強度として測定し，フィルムの密着性を評価した。

### 2.3.3 表面および界面解析

電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM；Field Emission Scanning Electron Microscope）およびエネルギー分散型X線分析装置（EDX；Energy Dispersive X-ray Spectroscopy，JEOL製 JSM-6330F）により，表面観察および表面の元素分析を行った。また，X線光電子分光装置（XPS；X-ray Photoelectron Spectroscopy，JEOL製 JPS-9200）により，電子状態の分析を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 密着性に及ぼす錫酸化膜量の影響

#### 3.1.1 平板密着性

ぶりき表面の錫酸化膜量と平板におけるフィルム密着性との関係をFig. 3に示す。湿熱雰囲気中で生成した錫酸化膜量が密着性に及ぼす影響は小さい。一方，乾熱雰囲気中で生成した錫酸化膜が密着性に及ぼす影響は大きく，錫酸化膜の増加に伴い，密着性は大きく低下する。経時なし（錫酸化膜量約6 C/m<sup>2</sup>；Fig. 3のA）と比較して，湿熱雰囲気中で生成した錫酸化膜（Fig. 3のB3）では密着性の低下は認められないが，Fig. 3のBと電気化学的に同量の錫酸

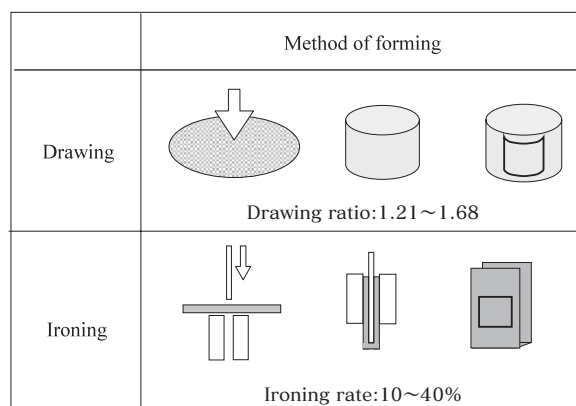


Fig.1 Forming method of ironing and drawing

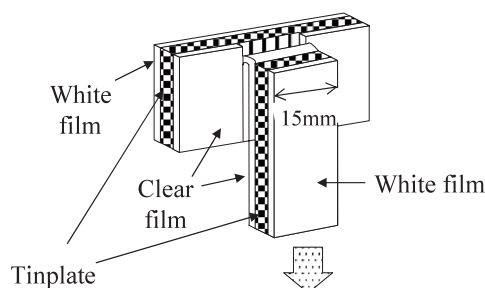


Fig.2 Model of 180° peeling test

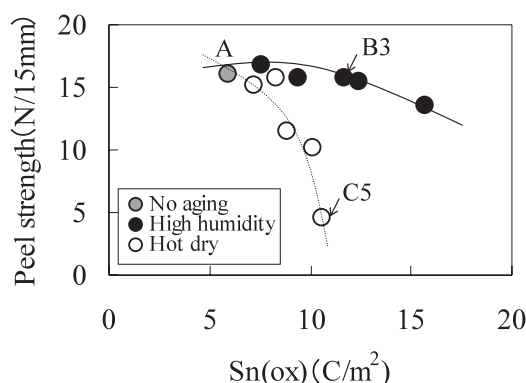


Fig.3 Relation between tin oxide amount and film adhesion on flat plate after various aging condition

化膜（約10C/m<sup>2</sup>）が存在したFig. 3のC5（乾熱雰囲気中で生成）においては，密着強度が5 N/15mmと著しく低下した。

#### 3.1.2 加工密着性

錫めつき後に所定の条件で経時を施し，その後ラミネートした試料において，絞り加工あるいはしごき加工を行い，加工密着性に及ぼす経時の影響を調査した。Fig. 3のA（経時なし），B3（湿熱中）およびC5（乾熱中）の試料における，絞りの加工度（絞り比）とフィルム密着性との関係をFig. 4に示す。いずれの試料においても，絞り比の増

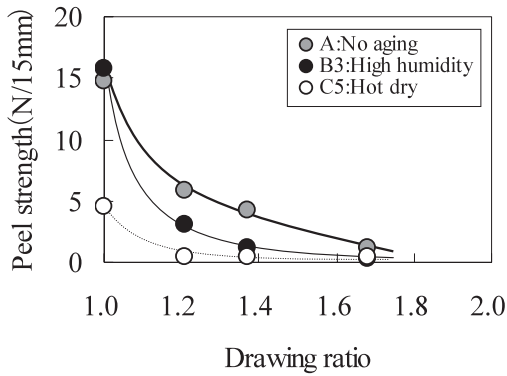


Fig. 4 Relation between drawing ratio and film adhesion after drawing

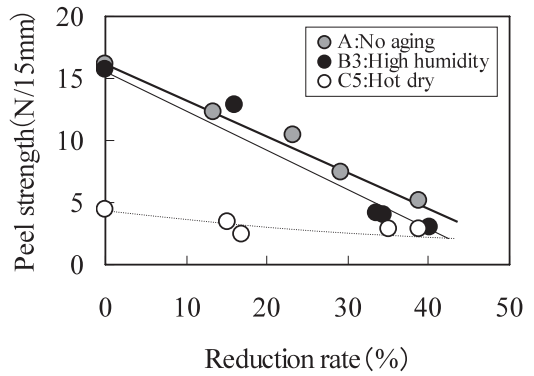
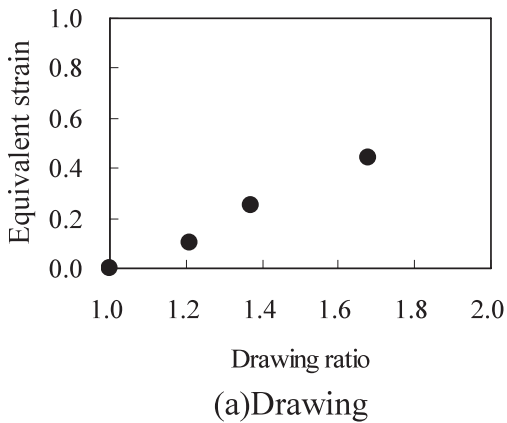
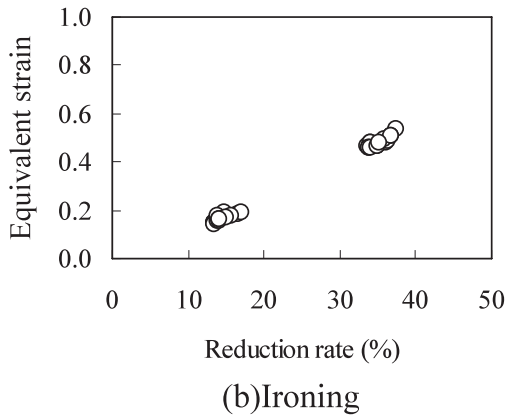


Fig. 5 Relation between reduction rate and film adhesion after ironing



(a) Drawing



(b) Ironing

Fig. 6 Relation between equivalent strain and drawing ratio, reduction rate

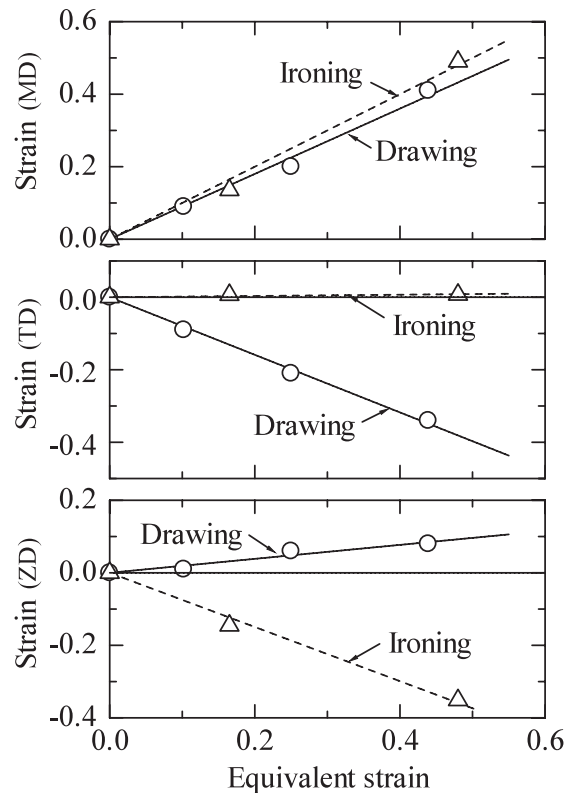


Fig. 7 Relation between equivalent strain and each direction strain after drawing and ironing

加, すなわち加工度が高くなるにしたがい, 密着強度は大きく低下する傾向を示す. 特に, 乾熱雰囲気を経時した試料C5においては, 平板での密着性が, 試料AおよびB3と比較して低いために, 絞り比1.21で加工した場合においても, 密着強度はほぼ0 N/15mmとなる.

Fig. 3のA, B3およびC5の試料における, しごきの加工度(リダクション率)とフィルム密着性との関係をFig. 5に示す. いずれの試料においても, リダクション率の増加, すなわち加工度が高くなるとともに密着強度は低下する傾向を示す. リダクション率40%程度では, 試料A, B3およびC5のいずれも, 密着強度は約5 N/15mmとほぼ

同等の値を示した. すなわち, 試料AおよびB3の方が, 試料C5と比較して, 密着強度がより大きく低下する傾向が認められた.

### 3.2 加工密着性に及ぼす加工度の影響

3.1.2における加工密着性において, 加工度の指標として, 絞り加工の場合は絞り比, またしごき加工の場合にはリダクション率で整理したが, 統一して評価するために, 加工度の指標に相当歪みを用いた. なお, 相当歪み $\epsilon$ は, 以下の式で示される<sup>8)</sup>.



$$\varepsilon = \sqrt{2/3} \times \sqrt{\{(\varepsilon_\ell - \varepsilon_\theta)^2 + (\varepsilon_\theta - \varepsilon_t)^2 + (\varepsilon_t - \varepsilon_\ell)^2\}}$$

$$\varepsilon_\ell = \ln(1 + e_\ell), \varepsilon_\theta = \ln(1 + e_\theta), \varepsilon_t = \ln(1 + e_t)$$

$$e_\ell = (\ell - \ell_0)/\ell_0, e_\theta = (\theta - \theta_0)/\theta_0, e_t = (t - t_0)/t_0$$

$\ell_0, \theta_0, t_0$ は縦(軸)方向, 横(周)方向, 板厚方向の初期長さ,  $\ell, \theta, t$ は縦(軸)方向, 横(周)方向, 板厚方向の加工後の長さを示す。

加工した試料の3方向の歪みを求め, 相当歪みを算出した。相当歪みと絞り比およびリダクション率の関係をFig. 6に示す。

次に, 相当歪みと各方向の歪み(縦方向の歪み; MD, 横方向の歪み; TD, 厚み方向の歪み; ZD)との関係をFig. 7に示す。ここで, 縦方向とは加工の進行方向, 横方向とは進行方向と垂直な方向である。縦方向の歪みにおいて, 絞り加工, しごき加工ともに歪みが認められ, それらはほぼ同等であった。横方向の歪みにおいて, しごき加工では歪みがほとんどないのに対して, しぼり加工では圧縮方向の歪みが認められた。厚み方向の歪みは, 絞り加工では歪みが小さいのに対して, しごき加工では圧縮方向の歪みが認められた。

また, Fig. 4およびFig. 5の加工後のフィルム密着性は, フィルムと基材との剥離強度の実測値を用いた。しかしながら, 実際には, 絞りおよびしごき加工によりフィルムの厚みも変化するため, 加工後のフィルム厚みを元フィルム厚に換算して, 加工後の密着性を評価した。絞り加工, しごき加工における換算した剥離強度値と相当歪みとの関係をFig. 8に示す。同じ相当歪みで比較すると, いずれの条件においてもしごき加工の方が高い密着強度を示した。

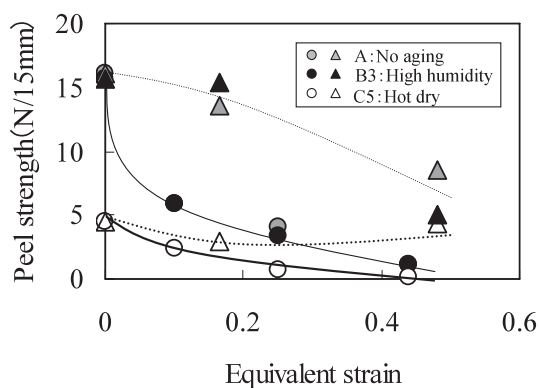


Fig. 8 Relation between equivalent strain and film adhesion after drawing and ironing  
 ●○△ : Drawing ▲▲△ : Ironing

## 4. 考 察

### 4. 1 剥離面について

#### 4. 1. 1 平板の剥離面について

3. 1. 1の平板密着性において, 電気化学的に同じ錫酸化膜量で比較したところ, 湿熱中で生成する錫酸化膜は密着性に及ぼす影響が小さく, 乾熱中で生成する錫酸化膜は密着性に及ぼす影響が大きいことがわかった。これらについて, 剥離試験後の剥離界面(基材側・フィルム側)の調査を行った。Fig. 3のA(経時なし), B3(湿熱中)およびC5(乾熱中)における剥離面の基材側およびフィルム側のSEM観察の結果をFig. 9に示す。基材側については, いずれの条件においても表面状態に差は認められなかつ

		A:No aging	B3:High humidity	C5:Hot dry
		—	85°C × 85%RH × 48hr	200°C × 20min
Peel strength		16.1 (N/15mm)	15.7 (N/15mm)	4.5 (N/15mm)
Substrate side	× 1000			
	× 10000			
Film side	× 1000			
	× 10000			

Fig. 9 SEM micrograph of peeled substrate side and film side after 180° peeling test about flat plate

た。しかしながら、フィルム側において、AおよびB3については、部分的に付着物の存在が認められ、C5においてはフィルム全面に付着物の存在が認められた。

Fig. 10に剥離試験後の基材側およびフィルム側のXPSの表面分析の結果を示す。A、B3およびC5いずれの条件においても、基材側、フィルム側ともに錫の酸化物と考えられるスペクトルが認められた。したがって、フィルム側の付着物は錫酸化物であることが同定できた。

以上の表面解析から、A、B3およびC5それぞれの条件において推定される、剥離試験における皮膜状態の模式図をFig. 11に示す。Aにおいては、錫酸化膜の凝集破壊とフィルムの界面剥離が剥離の起点となっていることが推定される。B3においても同様で、剥離起点は錫酸化物の凝集破壊とフィルムの界面剥離と推定される。C5においては、錫酸化膜内部での凝集破壊が剥離の起点となってい

ることが推定される。B3とC5では、湿熱中と乾熱中において電気化学的に同量の錫酸化膜であるにも関わらず、密着性および剥離面の状態が異なっていることから、生成される錫酸化膜の緻密さや凝集力などが異なっていると考えられる<sup>6)</sup>。一般に、錫酸化膜には、酸化第一錫(SnO)と酸化第二錫(SnO<sub>2</sub>)があり、SnOは100°C以上の高温で成長し、特に錫の融点(232°C)付近で急速に成長し、SnO<sub>2</sub>は100°C以下の温度で成長し、湿度の高い方が成長しやすく<sup>9)</sup>、また、塗料密着性において、SnOとSnO<sub>2</sub>ではSnOの方が塗料密着性に乏しいとの報告例もある<sup>6)</sup>。本報で取り扱ったフィルムラミネート材においても、湿潤経時後試料における錫酸化膜はSnO<sub>2</sub>であり、乾燥経時後試料における錫酸化膜はSnOであると考えられ、SnO<sub>2</sub>はフィルム密着性に及ぼす影響は小さいが、SnOはフィルム密着性に及ぼす影響が大きいと考えられる。

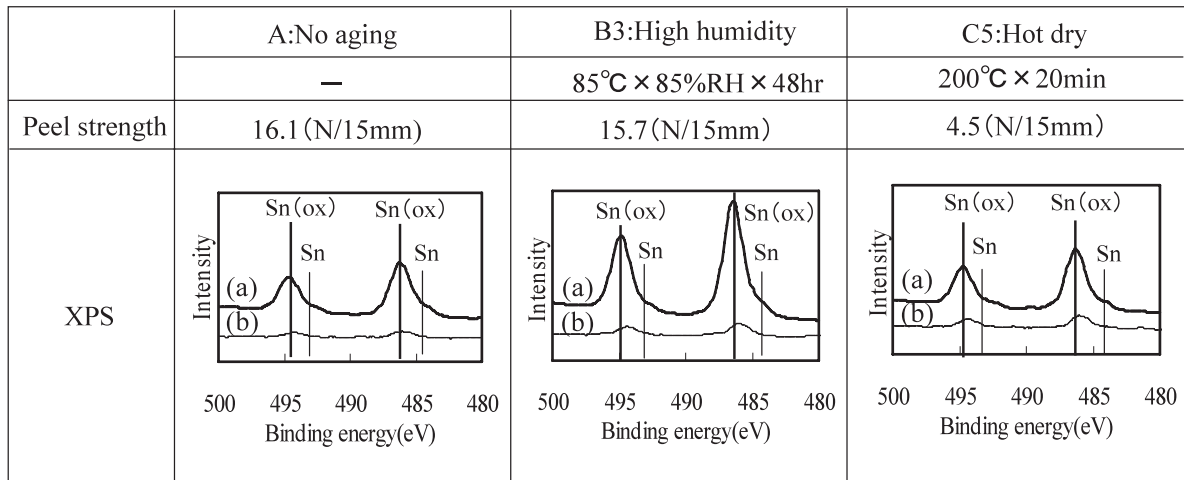


Fig. 10 XPS spectra of peeled substrate side and film side after 180° peeling test about flat plate (a) : Substrate side (b) : Film side

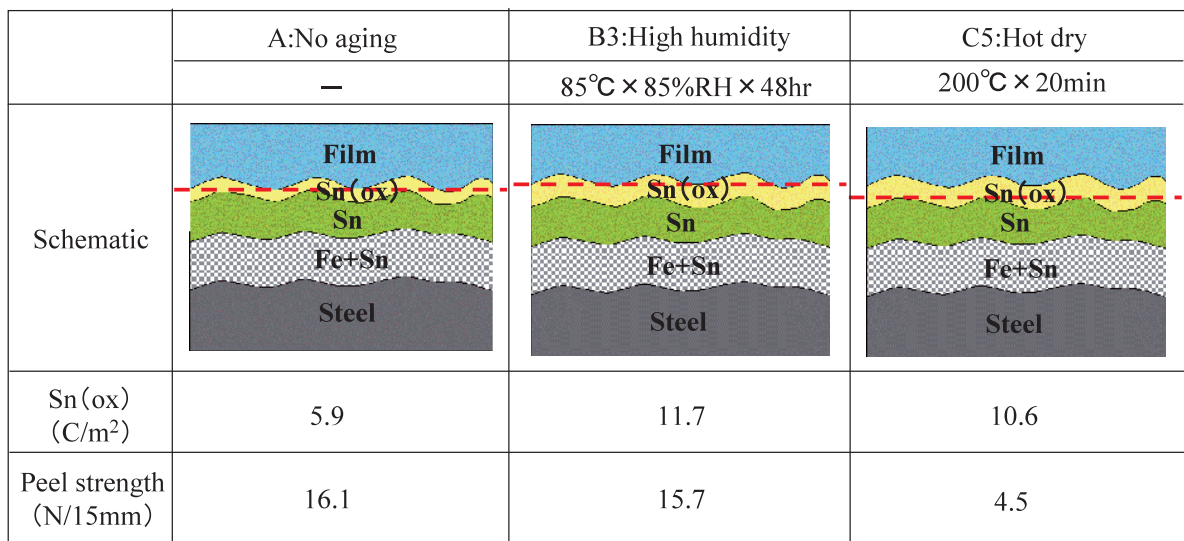


Fig. 11 Schematic representation of failure modes on flat plate (broken line : fracture interface)



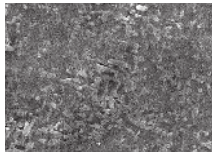
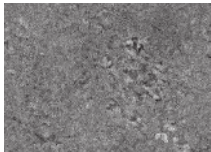
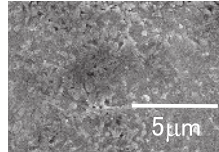

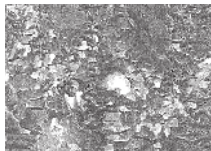
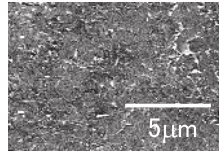
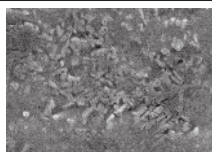
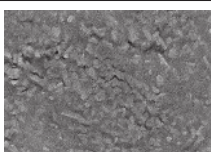
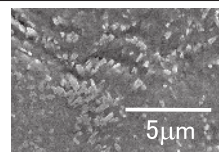
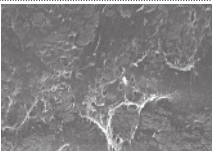
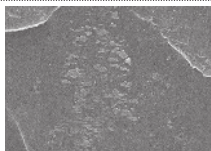
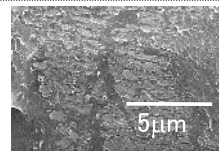
		A:No aging	B3:High humidity	C5:Hot dry
		—	85°C × 85%RH × 48hr	200°C/20min
Peel strength		5.8(N/15mm)	5.8(N/15mm)	2.4(N/15mm)
Drawing (Drawing ratio 1.21) Equivalent strain :0.10	Substrate side			
	Film side			
Peel strength		14.2(N/15mm)	15.4(N/15mm)	4.0(N/15mm)
Ironing (Reduction rate 15%) Equivalent strain :0.17	Substrate side			
	Film side			

Fig.12 SEM micrograph of peeled substrate side and film side after 180° peeling test about low equivalent strain

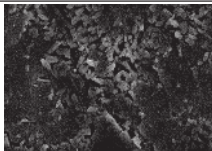
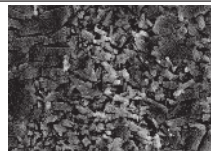
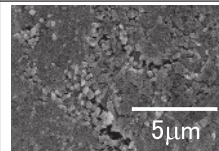
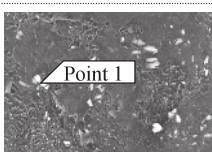
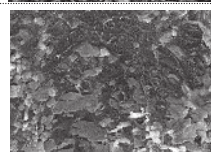
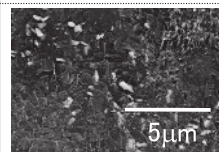
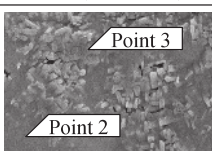
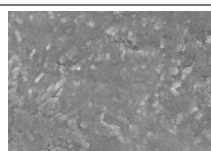
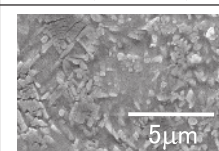
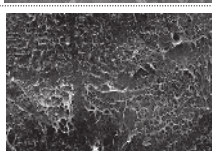
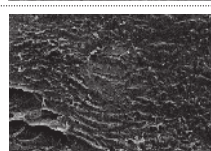
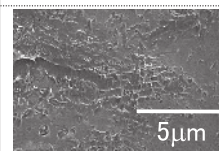
		A:No aging	B3:High humidity	C5:Hot dry
		—	85°C × 85%RH × 48hr	200°C/20min
Peel strength		1.1(N/15mm)	1.1(N/15mm)	0.2(N/15mm)
Drawing (Drawing rate 1.68) Equivalent strain :0.44	Substrate side			
	Film side			
Peel strength		8.5(N/15mm)	6.1(N/15mm)	4.3(N/15mm)
Ironing (Reduction rate 35%) Equivalent strain :0.48	Substrate side			
	Film side			

Fig.13 SEM micrograph of peeled substrate side and film side after 180° peeling test about high equivalent strain

### 4.2 加工後の剥離面について

3.1.2の加工密着性において、絞り加工としごき加工では同じ加工度で比較すると、密着強度に差が認められ、絞り加工の方が密着強度は低かった (Fig.7 参照)。これは各方向の歪みの相違が主要因であり、絞り加工後の密着力に対しては、横方向の圧縮歪みが大きな影響を及ぼしており、その剥離の起点も異なっていると推測される (Fig.8 参照)。

加工度が低い場合 (絞り加工の相当歪み：0.10, しごき加工の相当歪み：0.17) の180°剥離試験後の剥離面を観察した結果をFig.12に示す。絞り加工においては、いずれの条件においてもフィルム側に付着物、すなわち、錫酸化物の存在が認められた。これは、圧縮歪みにより錫酸化膜が破壊されるためであり、いずれにおいても錫酸化膜内の凝集破壊が剥離の起点となっていると考えられる。しごき加工では、A (経時なし), B3 (湿熱中) においてフィルム側で部分的に錫酸化物が認められ、C5 (乾熱中) においてはフィルム全面に錫酸化物が認められた。これは、平板における剥離界面と同様であり、加工度が低いため、平板と比較して各層 (鉄錫合金層, 錫層, 錫酸化膜層) に大きな変化がなく、剥離の起点は平板と同一であると考えられる。

次に、加工度が高い場合 (絞り加工の相当歪み：0.44, しごき加工の相当歪み：0.48) の180°剥離試験後の表面解析を行った結果をFig.13に示す。絞り加工においては、いずれの条件においてもフィルム側では、錫酸化物の他に粒状の付着物の存在が認められた。Fig.14 a) にFig.13のPoint 1における粒状付着物のEDX分析結果を示すが、鉄と錫のピーク強度が強く認められたことから、粒状の付着物は鉄錫合金層であると考えられる。絞りの加工度が高くなると、圧縮歪みが大きくなるために、錫酸化膜だけでなく、鉄錫合金層も破壊されるため、それらの破壊が剥離の起点となっていると考えられる。Fig.14 b) およびc) にFig.13のPoint 2およびPoint 3におけるEDX分析の結果を示すが、しごき加工においては、基材側に錫層だけでなく

鉄錫合金層も認められた。一方、フィルム側においては付着物の存在は認められなかった。しごきの加工度が高くなると、鉄錫合金層が新生面として出現するため、鉄錫合金層とフィルムの界面が剥離の起点となっていると考えられる。したがって、加工度が低い場合は、絞り加工、しごき加工のいずれにおいても錫酸化膜の影響が大きく、加工度が高いと錫酸化膜の他に鉄錫合金層の影響も大きくなる。

以上の表面解析より、絞り加工としごき加工の各加工度において推定される、剥離試験における皮膜状態の模式図をFig.15に示す。絞り加工においては、A (経時なし), B3 (湿熱中) およびC5 (乾熱中) いずれにおいても、各層 (鉄錫合金層, 錫層, 錫酸化膜層) で横方向に圧縮歪みを受ける。加工度が低い場合には、圧縮により表層の錫酸化膜層が破壊されるため、錫酸化膜の凝集破壊が剥離の起点となっていると推定される。加工度が高い場合には、さらに圧縮歪みが大きくなるため、錫酸化膜だけでなく鉄錫合金層も破壊され、錫酸化膜と鉄錫合金層の破壊が剥離の起点となっていると推定される。

しごき加工においては、A (経時なし), B3 (湿熱中) およびC5 (乾熱中) いずれにおいても、縦方向に歪みを受け、各層 (鉄錫合金層, 錫層, 錫酸化膜層) が薄くなる。しかしながら、加工度が低い場合はその歪みの影響は小さく、剥離の起点は平板と同様である。すなわち、A, B3については錫酸化膜内部での凝集破壊とフィルムの剥離が剥離の起点となっており、C5については錫酸化膜内部での凝集破壊が剥離の起点となっていると推定される。加工度が高い場合には、縦方向の歪みが大きくなることにより、いずれの条件においても各層 (鉄錫合金層, 錫層, 錫酸化膜層) がさらに薄くなる。その結果、新生面として鉄錫合金層の露出が認められ、基材面とフィルム面において未接着部分が存在する。したがって、鉄錫合金層などの新生面とフィルムとの界面剥離が剥離の起点となっていると推測される。すなわち、加工度が低い場合においては、錫酸化膜の影響が大きく、加工度が高くなるにつれて、錫酸化膜だけでなく鉄錫合金層などの新生面の影響も大きくなる。

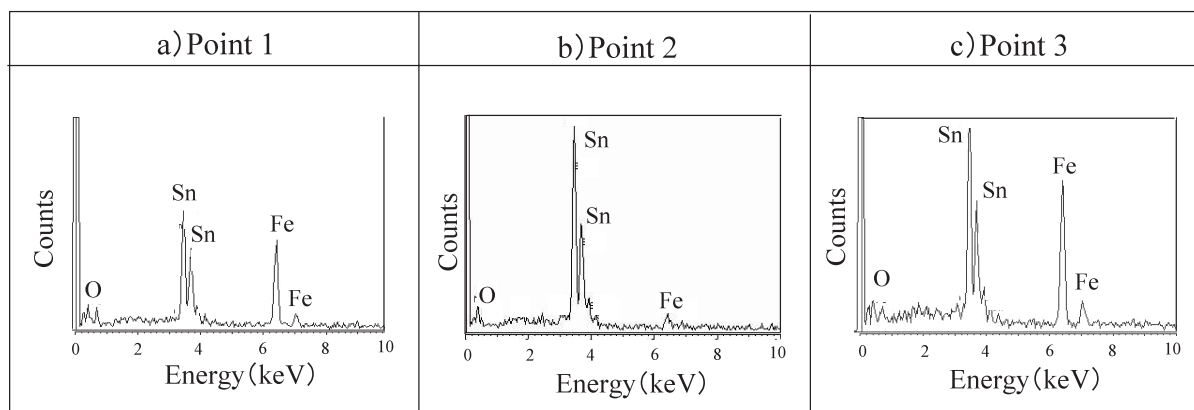


Fig.14 EDX analysis of peeled substrate side and film side after 180° peeling test about high equivalent strain



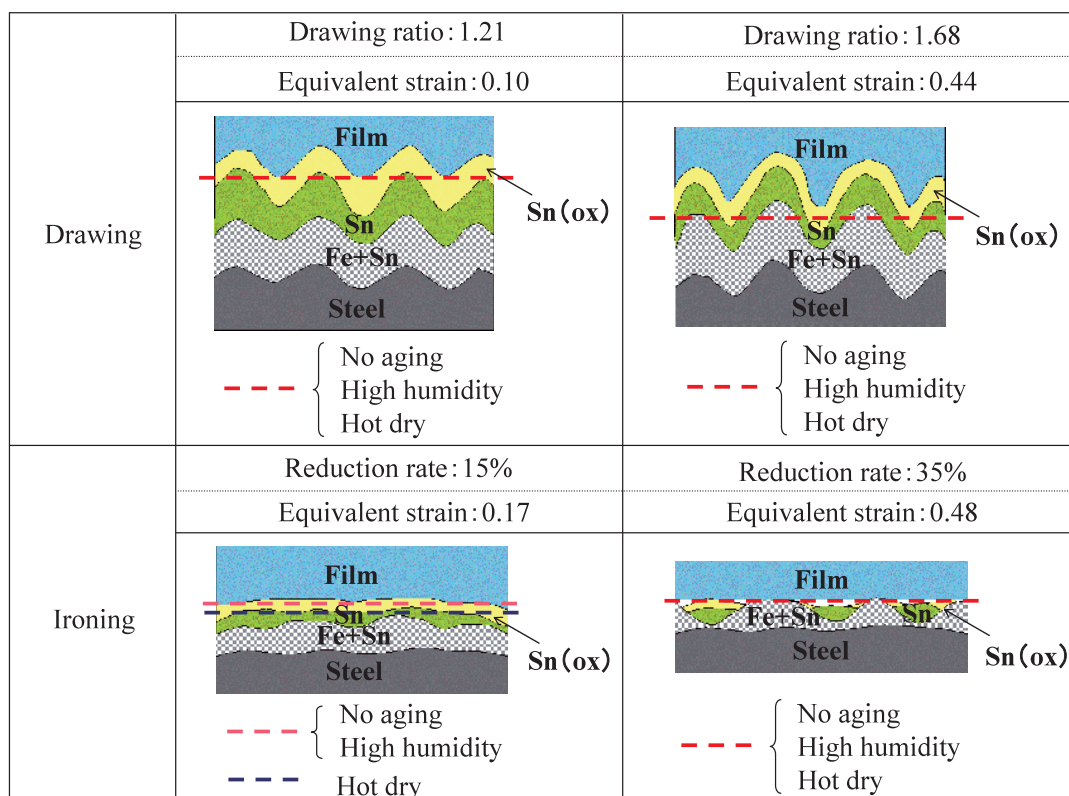


Fig.15 Schematic representation of failure modes after forming (broken line : fracture interface)

## 5. 結 言

ぶりきを基材とし、フィルムをラミネートした材料の平板密着性および加工密着性について調査した。特に、密着性に及ぼす錫酸化膜の影響について検討した結果、以下のようなことがわかった。

- 1) ぶりきを湿熱雰囲気および乾熱雰囲気に経時した場合には、いずれもぶりき上に錫酸化膜を生成するが、これらの錫酸化膜を有する基材にフィルムをラミネートした場合、湿熱および乾熱雰囲気で生成した錫酸化膜とでは、平板におけるフィルム密着性に及ぼす影響が異なった。電気化学的に同量の錫酸化膜が存在した場合、湿熱雰囲気で生成した錫酸化膜が密着性に及ぼす影響は少ないが、乾熱雰囲気で生成した錫酸化膜は密着性に及ぼす影響が大きく、錫酸化膜の増加に伴い、密着性は大きく低下した。
- 2) 基材とフィルムとの剥離面においては、湿熱および乾熱ともに、両面に錫酸化物が存在しており、錫酸化膜の凝集破壊が認められた。湿熱雰囲気で生成した錫酸化膜は $\text{SnO}_2$ と推定され、錫酸化膜の凝集破壊ならびにフィルムとの界面が剥離の起点となっている。乾熱雰囲気で生成した錫酸化膜は $\text{SnO}$ と推定され、錫酸化膜内部の凝集破壊が剥離の起点となっている。
- 3) 絞り加工としごき加工で、同一の加工度においては密

着性に差が認められた。絞り加工では、加工度が低い場合、圧縮歪みにより表層の錫酸化膜層が破壊されるため、錫酸化膜の凝集破壊が剥離の起点となっている。また、加工度が高い場合には、さらに圧縮歪みが大きくなるため、錫酸化膜だけでなく鉄錫合金層も破壊され、錫酸化膜と鉄錫合金層の破壊が剥離の起点となっていると推測される。

しごき加工では、加工の進行方向に歪みを受けることにより、加工度が低い場合はその歪みの影響は小さく、剥離の起点は平板と同様である。加工度が高い場合には、いずれの条件においても各層（鉄錫合金層、錫層、錫酸化膜層）がさらに薄くなり、新生面として鉄錫合金層の露出が認められ、基材面とフィルム面において未接着の部分が存在する。したがって、鉄錫合金層などの新生面とフィルムとの界面が剥離の起点となっていると推測される。

## 引 用 文 献

- 1) 神田勝美：表面，39 (2001)，28
- 2) Beverage Japan，168 (December 1995)，64
- 3) 今津勝宏：ジャパンフードサイエンス2月号，(1994)
- 4) 葛良忠彦：東京理科大包装科学セミナー(1995，1，19)
- 5) 毎田知正：日本鉄鋼協会 第186・187回西山記念技術講座，94
- 6) 大山太郎，宮地昭夫，根本忠志，山田克忠：東洋鋼鋳誌，

1, 2 (1967), 59-69

7) 森田俊一, 吉本隆司, 坂本宣樹, 石田正説, 毎田知正,  
岩下寛之: 東洋鋼鋅誌, 33 (2002), 4

8) 益田森治, 室田忠雄: 工業塑性力学, 113

9) 大山太郎, 松坂菊生, 宮地昭夫: 東洋鋼鋅誌, 1, 2 (1966),  
28

# 超微細な結晶粒を有する高強度冷延鋼板の 製造に関する研究

伊藤博康\*・大井聡史\*・青木晋一\*<sup>2</sup>・上田利行\*<sup>3</sup>

Research on Manufacturing High Strength Cold-rolled Steel with Ultra-fine Grain

Hiroyasu ITO, Satoshi OOI, Shinichi AOKI and Toshiyuki UEDA

**Synopsis** : We have developed a low-alloy steel without adding chromium (Cr) and nickel (Ni), which has high tensile strength (TS) of 1000MPa grade and good formability. As a raw material, we used a hot-rolled steel with fine grains of 5 $\mu$ m or less. It contains titanium (Ti) because of restraining grain growth by precipitation of titanium carbide (TiC) during annealing or cooling process. Especially in order to obtain high tensile strength, it is important to disperse the TiC uniformly. In this paper, we report on suitable manufacturing conditions to produce the developed steel sheet.

After cold rolling, the steel sheet was annealed at 740-760°C that is in the two phase (ferrite ( $\alpha$ ) + austenite ( $\gamma$ )) region to make fine grains by  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation. As a result, an ultra fine grained steel with the grain size of 1.2 $\mu$ m diameter could be produced. When the steel was rapid-cooled to 300°C and austempered for 180 sec after keeping at 740-760°C for 40-60 sec, its microstructure became three complex phases,  $\alpha$ , bainite (B) as a hard phase and retained  $\gamma$  ( $\gamma_R$ ) whose volume fraction was 7%. This steel plate with complex microstructure ( $\alpha + B + \gamma_R$ ) showed high TS of 1150 MPa and total elongation (T.EL) of 13%.

In manufacturing line we could also make the products at the range from 0.15 to 0.60 mm thickness, which had similar properties and have been mass-producing them as materials applied to electronics parts.

**Key Words** : high tensile strength ; cold-rolled steel ; low alloyed steel ; ultra fine grain ; complex phases ; bainite ; retained  $\gamma$

## 1. 緒言

近年、省エネルギー化あるいはコストダウンを目的に、ノートパソコンやプラズマテレビといった電子機器や自動車の軽量化が注目されている。部材の軽量化を図る際には、鋼板の薄肉化が有効な手段として用いられている。しかし、薄肉化を行う時には、鋼板の剛性が低下してしまうために、板厚減少分以上に鋼板強度の上昇が必要となってくる。

鋼板の強化法に関しては、固溶強化、析出強化等が考えられるが、添加元素の選定によっては、コストアップとなるばかりでなく、リサイクル性の観点からも問題となる<sup>1)</sup>ため、なるべく低合金系の鋼板を使用することが望ましい。

一方で、結晶粒を微細化することによる強化法は、結晶粒のピン止めに有効なNbCやTiCといった微細析出物を生成するだけの合金元素を添加するだけで十分であるため、CrやMoといった高価な合金元素を添加する必要がない。また、結晶粒微細化強化においては、高強度化時の加工性についても劣化度を少なくできる<sup>2)</sup>ため、高い引張強度と加工性を有する鋼板の製造に適した強化法である。

結晶粒径が2 $\mu$ m以下の超微細粒鋼に関しては、様々な調査結果が報告されている<sup>3,4)</sup>が、工業生産としては製造が困難<sup>5,6)</sup>とされており、成功した報告例は少ない。また、CrやNiを添加していないC-Mn鋼にて高い引張強度を有する鋼板の製造が可能となれば、安価な高強度鋼板を製造できる点で非常に有益となる。

\* 下松工場 技術部

\*<sup>2</sup> 本社 市場開発プロジェクト 副参事

\*<sup>3</sup> 技術研究所 グループ主任研究員

**Table1** Chemical composition of steel used (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	B
0.18	0.20	1.80	0.011	0.003	0.04	0.0039	0.15	0.0024

**Table2** Mechanical properties of Hot-rolled steel used

Y.P. (MPa)	T.S. (MPa)	T.EL. (%)
772	858	14

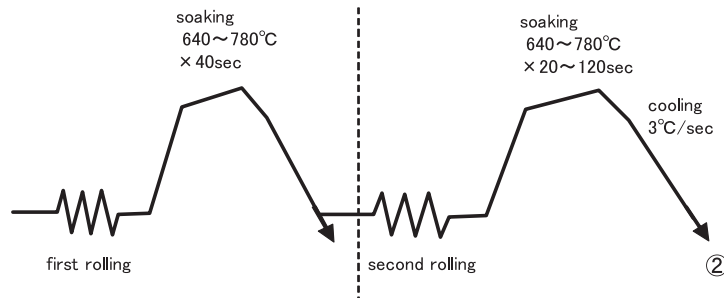
本研究においては、C-Mn鋼を用いて結晶粒径 $2\mu\text{m}$ 以下で引張強度が780MPaを超える冷延鋼板の製造を目的に、最適な特性が得られる再結晶焼鈍条件について調査した。その調査結果を基に、実機ラインにて製造した結果についても報告する。

## 2. 実験方法

Table1 に開発鋼の化学成分を示す。C-Mn鋼をベースとし、結晶粒のピン止め効果を目的に適量のTiを添加している。転炉にて所定の化学成分となるように調整した鋼を連続鋳造機にてスラブとし、高圧下急冷却の熱延を施した。熱延条件については、結晶粒が粗大化しないように約 $500^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で巻き取りを行った。得られた熱延鋼板は、平均結晶粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の組織となっており、高い引張強度を有している (Table2)。 $95^{\circ}\text{C}$ の硫酸酸洗にて表層スケールを除去した後、60%以上の冷間圧延を施し、Fig. 1 に示す熱処理条件にて連続焼鈍を行った。実機での製造を想定す

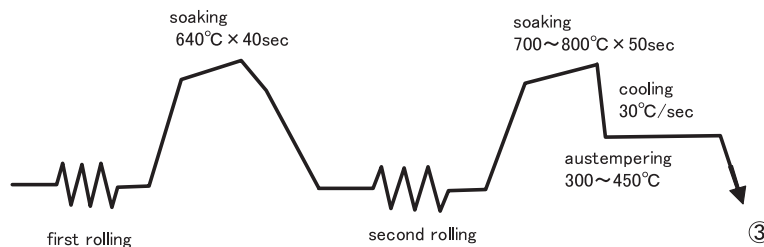
ると、一回の冷間圧延のみでは、板厚によっては最終製品厚になるまで圧延することが不可能であるため、一次冷間圧延後に中間焼鈍を施し、二次冷間圧延にて所定の板厚とし、その後最終焼鈍を行った。また、Fig. 2 に最終焼鈍において急冷却及び低温での恒温保持を実施した時の熱処理条件を示す。必要に応じて、焼鈍後に0.5%程度の調質圧延を実施した。熱処理については、(株)真空理工製の熱処理シュミレーターを用いて行った。

材料評価には、JIS 5号試験片を用いた引張試験およびマイクロビッカース硬度計を用いた断面硬度測定を行った。断面組織観察は、ナイトール (5%硝酸+エタノール) でエッチングした後、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて実施した。結晶粒径の測定は、JIS G0552に基づき実施しており、本開発鋼においては、 $10\mu\text{m}$ 以上を粗大粒と定義した。残留オーステナイト (以下 $\gamma_R$ で表す) 量の測定は、X線回折法を用いて、板厚の1/4位置における回折線積分強度 (Cu-K $\alpha$ ) より求めた。



①Process of first rolling and single annealing ②Process of second rolling and final annealing

**Fig.1** Schematic diagram of the heat treatment processes ; ①first rolling and first annealing,②second rolling and final annealing of the cold-rolled steel sheets used in this study



③Process of rapid cooling and austempering

**Fig.2** Schematic diagram of the heat treatment processes ; ③second rolling and final annealing ; with rapid-cooling and austempering



### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 中間焼鈍後の引張特性

一次冷間圧延後、種々の温度で連続焼鈍を施した時の引張特性（引張強度；T.S.,全伸び；T.EL.）と断面組織（圧延平行断面；光顕観察）について、それぞれFig.3およびFig.4に示す。焼鈍温度が640°C(a)のときは、全面が未再結晶組織であるため、T.S.は高いが、伸びが全く得られていない。その後、680°C(b)まで温度を上げると、再結晶組織が多く見られるようになるため著しく軟化を示し、伸びの回復も見られる。また、680°Cにおいては、特に板厚表面付近（写真上部）で、初析フェライト（以下 $\alpha$ で表す）の著しい粒成長が確認できる。

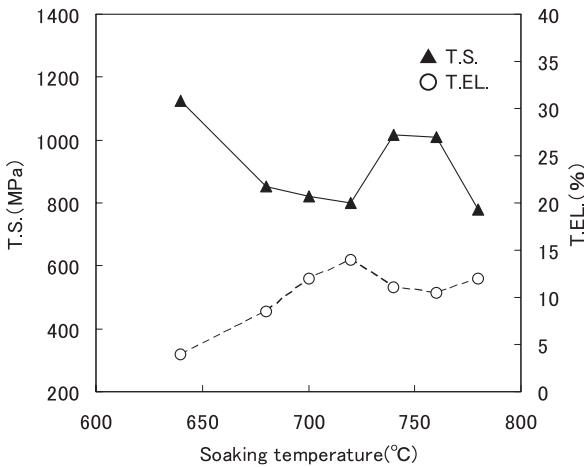


Fig.3 Changes of T.S. and T.EL. with soaking temperature of first annealing

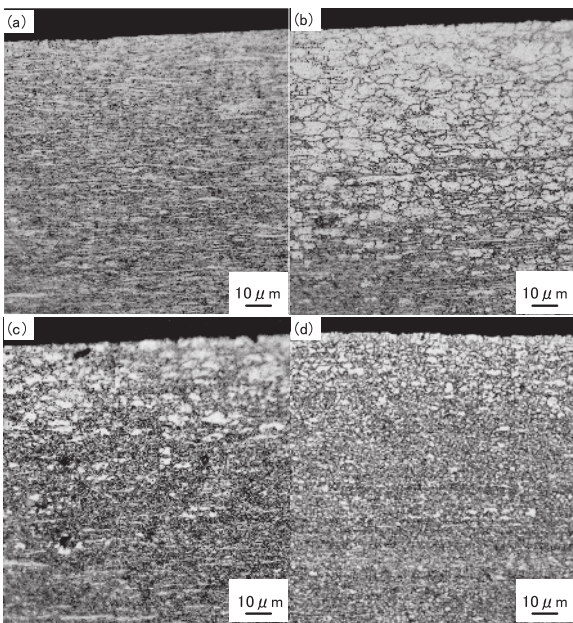


Fig.4 Light optical micrographs of each steels after first annealing ; soaking temperature : (a)640°C, (b)680°C, (c)740°C, (d)780°C

一方、740°C(c)においては、表層部における10 $\mu$ m以上の粗大粒の割合が、680°C(b)のときに比べ低減し、板厚中央部は2~3 $\mu$ mの微細な加工組織が存在している。 $\alpha$ +オーステナイト（以下 $\gamma$ で表す） $\rightarrow$  $\alpha$ 変態により、結晶粒の粗大化を抑制できていることと、2相域（ $\alpha$ + $\gamma$ ）で焼鈍を行うことで、冷却後にベイナイト（以下Bで表す）あるいはマルテンサイト（以下 $\alpha'$ で表す）が生成していることが、強度が著しく上昇している原因と考えられる。

さらに780°C(d)まで温度を上げると、表層の粒成長は進行していないが、板厚中央部の微細粒が等軸化し、強度は低下している。これは、Bあるいは $\alpha'$ の生成による強度上昇よりも転位の回復あるいは、結晶粒成長による軟質化の方が支配的であるためと考えられる。

以上の結果より、板厚表層部の結晶粒を微細に維持し、且つ2相域焼鈍によってBや $\alpha'$ を含む複合組織とすることで、鋼板の強度を向上させることが可能となる。

#### 3.2 最終焼鈍後の組織と引張特性

一次冷延後、種々の温度で中間焼鈍を施した後、圧延率60%の二次圧延を行い、板厚0.20mmとした試料にて、最終焼鈍を施し引張試験に供した。Fig.5に最終焼鈍温度とT.S.およびT.EL.の関係を示す。最終焼鈍後の引張特性は、Fig.3に示す中間焼鈍時の挙動と同じ傾向を示し、740°Cでの焼鈍時に、最も高い強度と高い延性を有した材料が得られる結果となった。また、中間焼鈍温度が高いほど、最終焼鈍後に軟質となっており、中間焼鈍後の強度には単純に依存していない結果となった。Fig.6に最終焼鈍後の断面組織（圧延平行；光顕観察）を示す。中間焼鈍時に再結晶していても、最終焼鈍が640°Cのときは、二次圧延での冷延組織から再結晶が進行しておらず、伸びも低いままである。一方で、最終焼鈍が680°Cであっても、中間焼鈍が740°Cのときには粗大粒がほぼ全面に渡っており、中間焼鈍時に有していた2相（ $\alpha$ +B）組織を維持できていない

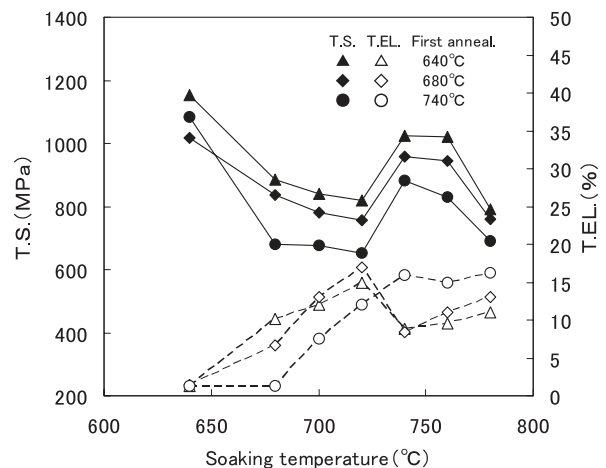


Fig.5 Changes of T.S. and T.EL. with soaking temperature of final annealing

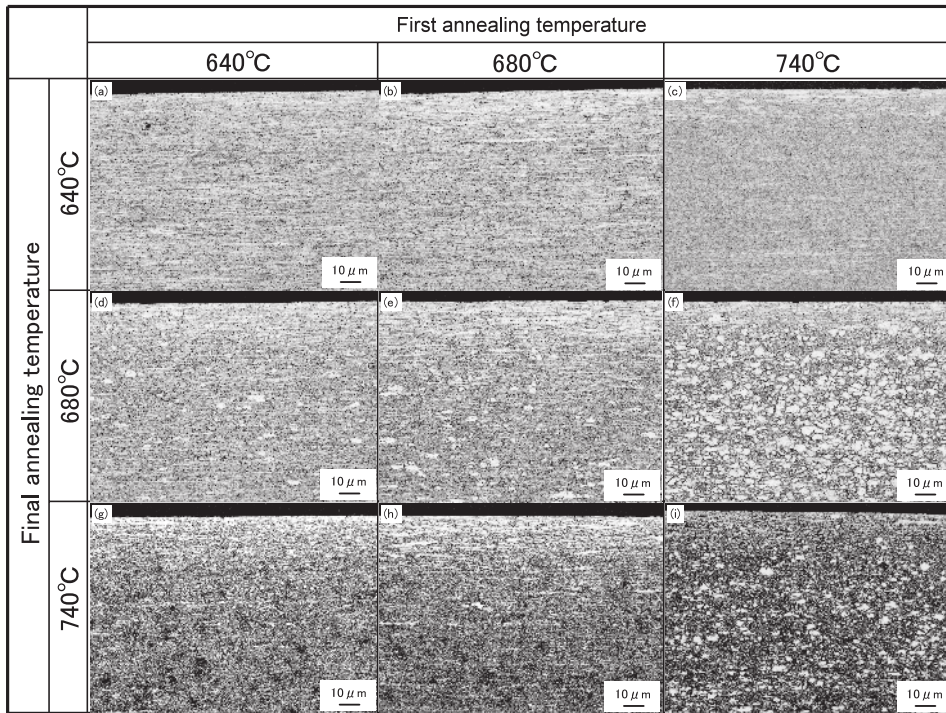


Fig.6 Light optical micrographs of each steels after final annealing

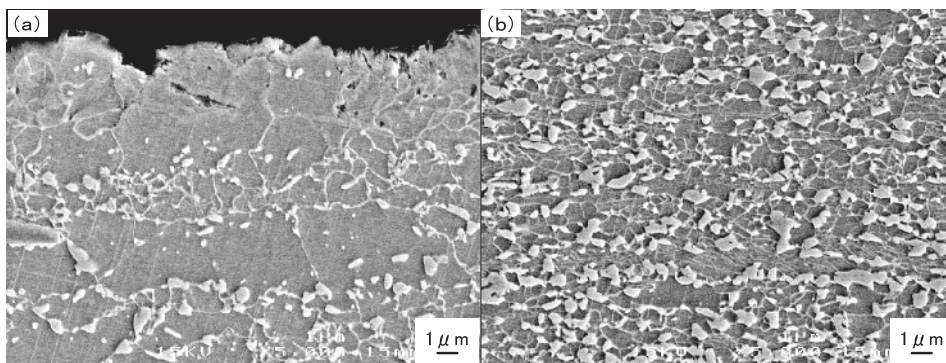


Fig.7 Scanning electron micrographs of test pieces after final annealing (a) surface, (b) core

ため軟質化してしまっている。また、最大強度と高い伸びが得られる740°Cで最終焼鈍を行ったときは、中間焼鈍温度が高い方が粒成長する粒の頻度が高くなっており、最終焼鈍後の強度は低くなっている。結果的に、中間焼鈍時と同様に、最終焼鈍後に表層部の粒成長を抑制し、微細結晶粒を広い範囲で維持できている試料において、最も高強度かつ高延性の鋼板が製造できており、中間焼鈍温度が640°C、最終焼鈍温度が740°Cの組み合わせが最適条件であると考えられる。

ここで、板厚表層部と中央部において結晶粒径の違いが生じることについて考察する。本開発鋼においては、TiCによって結晶粒のピン止めを行っており、再結晶焼鈍時にTiCを均一で微細に分散させることが微細粒の維持に有効である。Fig. 7 に最終焼鈍後の a) 板厚表層部と b) 板厚中心部の断面SEM写真を示す。表層部においては、約10 μmほどに粗大化した結晶粒が多くの領域を占めており、粒

界に炭化物が点在しているものの、粒成長の抑制効果は得られていない。一方で、中心部においては、フェライト粒は第2相（Bあるいは炭化物）と隣接しており、結晶粒の成長が抑制されている。さらに中心部においては、粒界に沿って残留 $\gamma$ の生成も見られている。

以上のように、同一試料において表層と中心部で結晶粒径が異なるために、引張強度のバラツキが生じる結果となっている。このような粒径の差が生じる原因については、明確となっていないが、熱延巻取り時の温度とCの分散状態が影響していると考えられるため、熱延条件による影響については今後の研究課題とする。

### 3.3 引張強度と結晶粒径

粒成長の抑制が強度の向上に重要であることは、前述したが、結晶粒微細化強化に関して、強度と結晶粒径との関係は、次に示すHall-Petchの式<sup>7,8)</sup>で表現されることが



よく知られている。

$$\sigma = \sigma_0 + kD^{-1/2}$$

$\sigma$ は引張強度、 $D$ は平均フェライト結晶粒径、 $\sigma_0$ 、 $k$ はそれぞれ定数を示す。Fig. 8に本開発鋼における最終焼鈍後の平均フェライト結晶粒径とT.S.の関係を示す。Hall-Petchの式と同様に、本開発鋼においても、結晶粒径が小さくなるとT.S.は上昇していき、T.S.が1000MPaを越えた試料においては、平均結晶粒径が1.2 $\mu$ mと非常に微細なフェライト粒が得られている。ここでは、T.S.と $D^{-1/2}$ の間には比較的良好な直線関係が得られているが、この強度の上昇は、微細粒強化だけでなく、Bや $\alpha'$ の複合組織強化も含んでいることを考慮すると、単純に粒径で整理するの

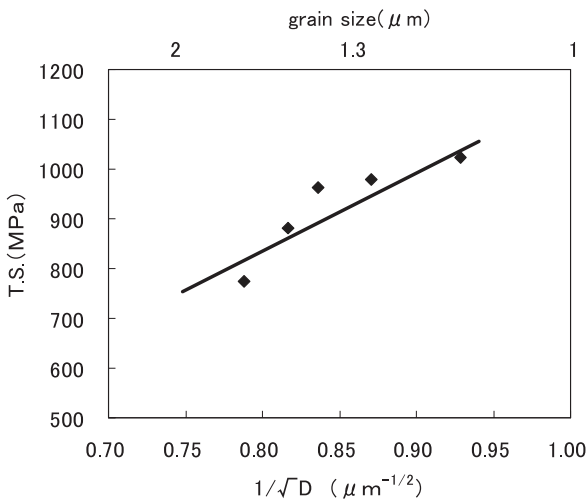


Fig.8 Relationship between the grain size and T.S.

は妥当ではないと言える。

### 3.4 2相域焼鈍における特性向上

強度の上昇に結晶粒径の制御が重要であることは前述したが、強度に及ぼす複合組織の影響について、以後調査を行った。Fig. 9は、中間焼鈍温度を640°Cに固定し、最終

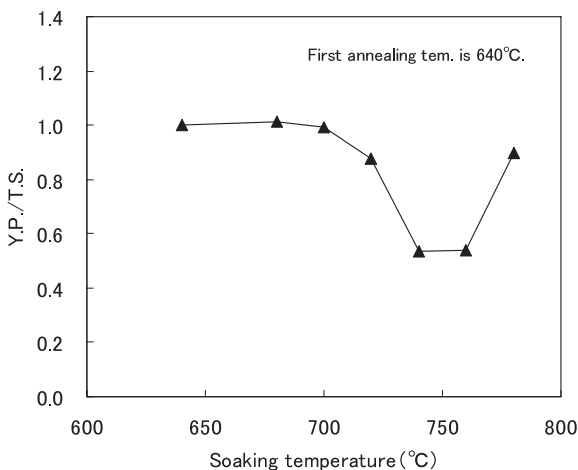


Fig.9 Changes of (Y.P. /T.S.) with soaking temperature of final annealing

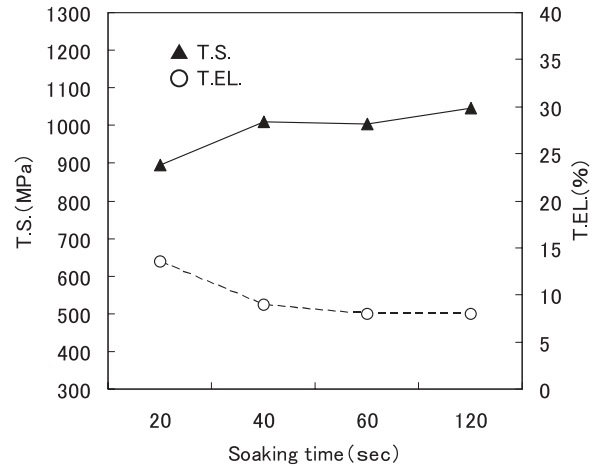


Fig.10 Changes of T.S. and T.EL. with soaking time of final annealing

焼鈍温度を変化させた時の降伏比 (Y.P. / T.S.) の変化を示す。700°Cまで降伏比はほとんど変化していないが、740°Cで降伏比は、最小値をとり、780°Cの焼鈍において再び上昇している。740°Cの焼鈍後において降伏比が低いのは、D.P. (Dual Phase) 鋼の特徴であり<sup>9)</sup>、前述したように2相域で焼鈍することによって、 $\alpha + B$ あるいは $\alpha + \alpha'$ の複合組織が室温で得られていることを表している。

Fig. 10に最終焼鈍温度を740°Cで保持したときの時間とT.S.およびT.EL.の関係を示す。740°Cの焼鈍温度では、40秒以上保持すれば、1000MPa以上の引張強度が安定して得られる結果になっている。一方、均熱時間が40秒未満のときは、熱量不足により $\gamma$ への変態が十分に進行しないため、生成するB量が少なくなり、引張強度は低い値となっている。

### 3.5 残留 $\gamma$ の影響

以上の結果と考察から、本開発鋼における引張強度の向上には、①結晶粒微細化強化、②B、 $\alpha'$ といった硬質組織を利用した組織強化といった複数の強化機構が適用できることになる。その他、考えられる要素としては③ $\gamma_R$ →加工誘起 $\alpha'$ 変態による強度アップが挙げられる。1.5wt%以上のMnを含む鋼においては、冷却速度がそれほど早くなくても、焼鈍後に4~7%程度の $\gamma_R$ を生成することができる<sup>9)</sup>という報告もあり、本開発鋼においても十分にMn量が高い(1.8wt%)ため、同様の効果が期待できる。Fig. 11に中間焼鈍温度を640°Cに固定し、最終焼鈍温度を変化させたとき(均熱時間は50sec)の焼鈍後の $\gamma_R$ 量の変化を示す。700°Cまでは、 $\gamma_R$ はほとんど存在していないが、720~760°Cで最終焼鈍を行い、3°C/sec程度の冷却速度で室温まで冷却した試料においては、約4%の $\gamma_R$ を得ることができており、これが $\alpha'$ に変態することで引張強度が向上していると考えられる。しかし、780°Cまで最終焼鈍温度を上げると、熱延後に残存していた固溶CがTiCとして

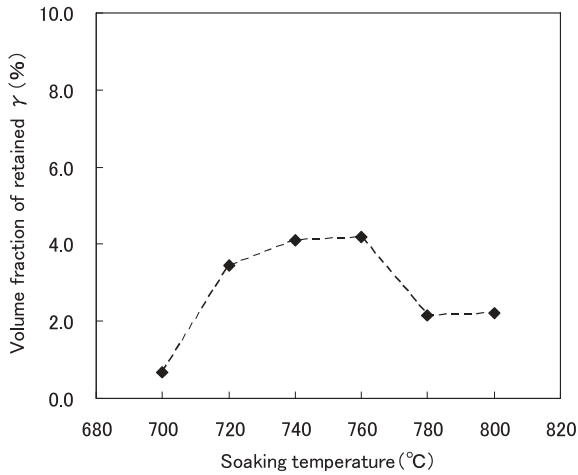


Fig.11 Changes of the volume fraction of retained  $\gamma$  with soaking temperature of final annealing

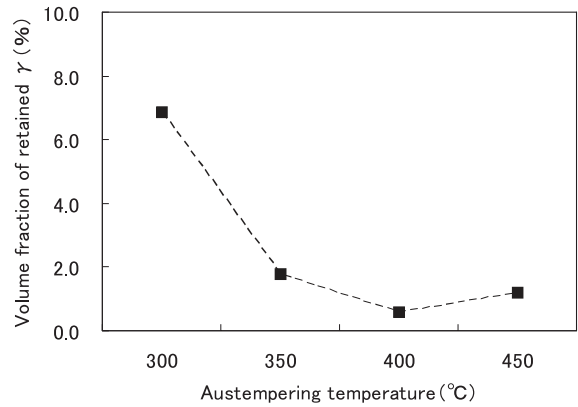


Fig.13 Changes of the volume fraction of retained  $\gamma$  with austempering temperature

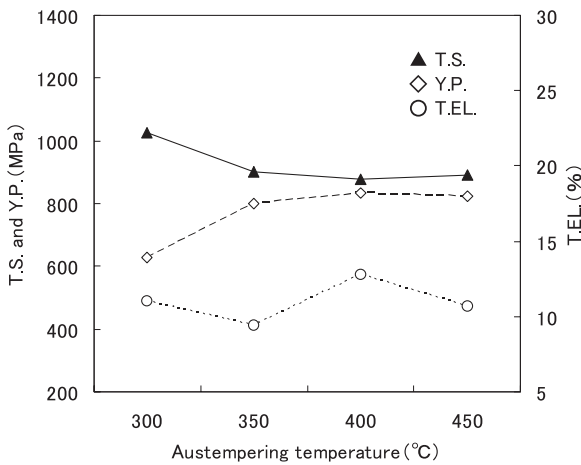


Fig.12 Relationship between austempering temperature and mechanical properties

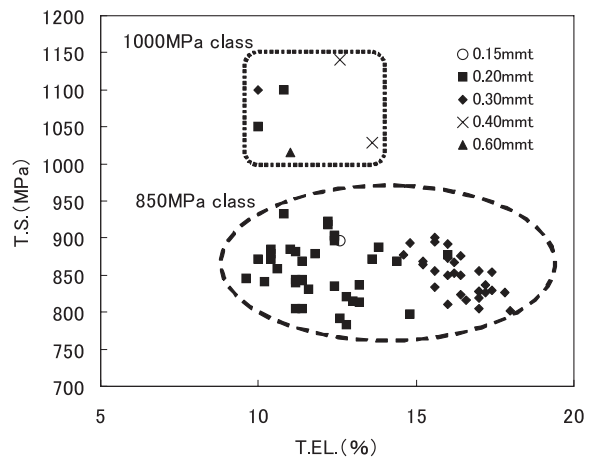


Fig.14 Mechanical properties of manufactured products in each thickness

析出してしまい、 $\gamma_R$ 生成に必要な量の固溶Cが偏析できなくなるため<sup>10)</sup>、結果として冷却後に $\gamma_R$ がほとんど存在せず、引張強度は向上していないと考えられる。

### 3.6 最終焼鈍後の急冷却・恒温保持による特性向上

本開発鋼においては、B量と $\gamma_R$ 量を多く存在させることで、さらなる強度上昇が可能であり、これらの生成量を制御するために、最終焼鈍後に導入した急冷却と低温での恒温保持の影響について調査する必要がある。そこで、中間焼鈍温度を640°C、最終焼鈍温度を740°C、保持時間50 secで固定し、30°C/secの速度で急冷却した後、300~450°Cで恒温保持させたときの機械特性についてFig.12に示す。恒温保持温度を450~350°Cと低下させても機械特性に大きな変化は見られないが、300°CではT.S.は急激に上昇し、Y.P.は低減していくため低い降伏比を示すようになる。Fig.13に恒温保持温度と $\gamma_R$ の関係について示す。 $\gamma_R$ は、300°Cの時に約7%という高い値を示しており、このときT.S.も最大値をとっている。本開発鋼のMs点は410°C付近と予想されるが、断面硬度測定結果では、Hv:320程度で

あり、 $\alpha'$ の生成ではなく、主としてBが生成していると考えられる。従って、740°Cの最終焼鈍後、30°C/secで冷却した後、300°Cにて恒温保持すると、 $\alpha + B + \gamma_R$ の複合組織となり、高い引張強度と良好な伸びを有した鋼板が製造可能となっている。

### 3.7 実機試作結果

本開発鋼を用いて、弊社実機ラインにて製造した試料の引張特性をFig.14に示す。熱延鋼板を硫酸酸洗にてスケール除去後、60~75%の一次冷間圧延を行い中間焼鈍を施した。その後、50~67%の二次冷間圧延を行い最終焼鈍後(一部で急冷却+恒温保持実施)、調質圧延を施し、最終製品厚:0.15~0.60mmにて特性評価を実施した。実機製造品においても、T.S.は1150MPa、T.E.L.も13%という強度・延性バランスに優れた冷延鋼板が再現できた。結果、以下に示す仕様の冷延鋼板が作り分け可能となった。

850MPa級 T.S.=780~950MPa T.E.L.=10~18%  
1000MPa級 T.S.=1000~1150MPa T.E.L.=10~14%



850MPa級材は、電子機器部品用途として量産中であり、1000MPa級材は、1200MPa級材の製造を目的に改善試作中である。

## 4. 結 言

780MPa以上の引張強度を有する冷延鋼板の製造を目的に、微細粒熱延鋼板を用いて、主に焼鈍条件について調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) 焼鈍温度が720°Cまでは、温度上昇とともに単調に強度は低下するが、740~760°Cの範囲においては、強度が大幅に上昇した。また、780°Cでは強度は再び低下した。
- (2) 2相域 ( $\alpha + \gamma$ ) での最終焼鈍後に2 $\mu\text{m}$ 以下の超微細結晶粒を得ることができ、そのとき強度は、1000MPa以上に達した。また、強度の維持には、板厚表層部の結晶粒の粒成長を抑制することが重要であった。
- (3) 2相域 ( $\alpha + \gamma$ ) での均熱焼鈍を40sec以上行うことで、冷却後に降伏比の低い複合組織鋼板を得ることができた。
- (4) 焼鈍後の急冷却および300°Cでの恒温保持により、最大7%の残留 $\gamma$ と硬質なBを含む複合組織鋼板を得ることができた。
- (5) 2 $\mu\text{m}$ 以下の超微細結晶粒と複合組織 ( $\alpha + B + \gamma_R$ ) を組み合わせることで、最大1150MPaの引張強度を有し、約13%と加工性にも優れた鋼板が得られ、850MPa級 (T.S.=780~950MPa, T.EL.=10~18%) および1000MPa級 (T.S.=1000~1150MPa, T.EL.=10~14%) の高強度冷延鋼板の製造が可能となった。

## 引 用 文 献

- 1) 片山裕之, 水上義正: までりあ, 35 (1996), 1283
- 2) 長井 寿: ふえらむ, 4-11 (1999), 741
- 3) 木村勇次, 高木節雄: 塑性と加工, 41 (2000), 13
- 4) N.Tsuji, R.Ueji, Y.Minamino and Y.Saito: Scr.Mater., 46 (2002), 305
- 5) 土田紀之, 小野 匠, 友田 陽, 長井 寿: 日本機械学会論文集 A編, 68 (2002), 1547
- 6) N.Tsuchida, Y.Tomota and K.Nagai: ISIJ Int., 42 (2002), 1594
- 7) E.O.Hall: Proc.Phys.Soc., 64 (1951), 747
- 8) N.J.Petch: J.Iron Steel Inst., 174 (1953), 25
- 9) 古川 敬, 森川博文, 遠藤道雄, 武智 弘, 小山一夫, 秋末 治, 山田輝昭: 鉄と鋼, 68 (1982), 2001
- 10) 篠田研一, 山田利郎: 熱処理, 20 (1980), 326



# 表面活性化接合法によるCu / LCPクラッド材の開発

南部光司\*・大澤真司\*<sup>2</sup>・岡山浩直\*<sup>3</sup>・岩下寛之\*<sup>4</sup>

Development of Cu/LCP Laminated Material by Surface Activated Bonding Method

Kouji NANBU, Shinji OZAWA, Hironao OKAYAMA and Hiroyuki IWASHITA

**Synopsis :** Electronic equipment such as a mobile phone, a digital camera and a DVD recorder has become highly performed and smaller because the fabrication techniques and materials of the field of large-scale integrated circuit (LSI) and of integrated circuit (IC) have improved. However, printed wiring boards (PWBs) onto which those parts are put, are still large size because of the technical gap between those parts and the PWBs. In this point of view, the development of new materials for the PWB is expected.

In presence, polyimide (PI) film is widely applied as an insulator material in the PWBs, especially in a flexible printed circuit (FPC). In a FPC using PI film, it is difficult to produce fine pitch patterned circuits because of large dimensional change due to its large moisture adsorption and large coefficient of hygroscopic expansion (CHE). In addition, it is unstable when it is used at the high frequency field because the dielectric constant and dissipation factor, which affect the high-speed signal transmission, change with various atmospheres. In order to solve those problems, we started to develop new copper clad lamination (CCL) materials using a liquid crystal polymer (LCP) film which has low moisture adsorption, low dielectric constant and dissipation factor instead of PI film.

In this paper, we studied lamination of a copper (Cu) foil to a LCP film by using surface activated bonding (SAB) method. First, we investigated the change of chemical bonding state on the LCP surface against argon (Ar) ion etching by means of electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). Secondly, peel strength of the Cu/LCP laminated material was measured. Finally, in order to find the suitable manufacturing conditions, we controlled RF plasma power, its treatment time, Cu sputter thickness on the LCP surface after RF plasma treatment, bonding pressure and heat treatment after lamination. Consequently, the peel strength improved to 750N/m.

**Key Words :** surface activated bonding ; liquid crystal polymer ; copper foil ; lamination ; printed wiring board ; RF plasma treatment ; peel strength

## 1. 緒言

携帯電話、デジタルビデオカメラ等に代表されるモバイル電子機器、あるいはテレビ、DVDデッキなどの一般民生機器の軽薄短小化、高速・高機能化の勢いは全く衰えることなく、各メーカーの技術競争も激しくなっている。これら電子機器の進化に対して、LSIの性能、あるいはその

接続方法などによって技術的なブレイクスルーは見出されてきているが、これらの部品を実装するプリント配線板 (PWB; Printed Wiring Board)、あるいは半導体パッケージ用サブストレート (インターポザー) への要求性能も年々高まっている。

これらPWB用材料やインターポザー用材料には銅張り樹脂フィルム材 (CCL; Copper Clad Laminate) が使用されている。CCLは接着剤を用いて銅箔と樹脂フィルム

\* 技術研究所

\*<sup>2</sup> 本社 クラッド開発部 副主事

\*<sup>3</sup> 技術研究所 グループ主任研究員

\*<sup>4</sup> 技術研究所 主事

を張り合わせた3層材と、接着剤を用いずに銅箔上に樹脂フィルムを直接積層した2層材に大別される。2層材と比較し3層材は安価であるが、電子機器の進化に伴い、接着剤層の耐熱性、屈曲性、耐マイグレーション性等が問題となることから<sup>1)</sup>、高機能性用途では2層材が多く適用され、年率120%程度の伸び率で増加している<sup>2)</sup>。

現在、これらCCLの絶縁層にはポリイミド (PI) が主として使われている<sup>3)</sup>。PIは耐熱性、屈曲性に優れる一方、吸水率が大きく、吸湿に対する寸法変化率 (CHE; Coefficient of Hygroscopic Expansion) が大きいいため、ファインピッチパターンを形成した回路での接続信頼性が低い。また、信号の高速伝送を実現するためには、絶縁材料の特性として低誘電率、低誘電正接であることが必要とされる。しかし、PIの誘電率および誘電正接は適用信号周波数の変化に対して、あるいは湿潤環境下において極めて不安定であり、先に挙げた高速・高機能化を実現するために、PWBもしくはインターポーザー用の新規CCLの開発が必要とされている<sup>4)</sup>。

このような背景から、絶縁材料に液晶ポリマー (LCP; Liquid Crystal Polymer) フィルムを用いた新規CCLの開発をスタートした。LCPは融点の高い順に、I型、II型、III型に区分されており、I型およびII型のLCPはフィルム化されているが、III型は分子構造的にフィルム化が困難であり、コネクタ等の射出成形品に用いられている<sup>5)</sup>。LCPはH、C、Oのみから構成された全芳香族ポリエステル熱可塑性樹脂であり、耐熱性は熱硬化性のPIより劣るものの、熱可塑性樹脂の中では最も耐熱性に優れた樹脂の一つである。LCPとPIの特性比較をTable1に示す<sup>6)</sup>。LCPの吸水率はPIと比較して非常に小さく、CHEもPIの

1/10程度である。また信号の高速伝送に影響する誘電率および誘電正接も極めて低く安定しており、次世代CCL用の絶縁材料として期待されている。

本報では、Liイオン電池の防爆用安全弁などに現在適用されている金属/金属クラッド材の製造方法である表面活性化接合 (Surface Activated Bonding) 法を用い<sup>7~13)</sup>、新たなクラッド材として金属/プラスチックフィルム、特に銅 (Cu) 箔とLCPの接合について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 供試材

Cu箔とLCPフィルムのクラッド材 (Cu/LCP) の作製において、Cu箔には35 $\mu$ m厚の圧延Cu箔 (日本製箔製) を用いた。圧延Cu箔は熱ラミネート材などに用いられている電解Cu箔と比べ、屈曲性、平滑性に優れており、フレキシブルプリント基板 (FPC; Flexible Printed Circuit) への適用やファインピッチパターンの作製が可能である。LCPフィルムには50 $\mu$ m厚のI型LCP (ジャパングアテックス製BIAC BA) を用いた。LCPのモノマー構造をFig. 1に示す<sup>6)</sup>。

### 2.2 表面活性化接合法によるCu/LCPクラッド材作製方法

Cu/LCPクラッド材の作製には表面活性化接合法を用いた。Fig. 2に表面活性化接合法の原理を示す。材料物質は原子の配列、結合によって構成されているが、最表層の原子は結合する相手となる原子が存在しないため、エネルギー的に非常に不安定な状態にある。そのため大気中にお

Table1 Comparison of the each characteristics between the LCP film and PI film

Test item	Condition	LCP	PI
CTE(coefficient of thermal expansion) / ppm/°C	23~200°C	16	14~16
CHE(coefficient of hygroscopic expansion) / ppm/°C	50°C, 20~80%RH	1.5	14
water adsorption / %	PCT(121°C,2atm) 96hrs	0.2	2.0
Dielectric constant / -	3GHz, 50°C, 0~90%RH	3	3.4~3.7
Dissipation factor / -	3GHz, 50°C, 0~90%RH	0.003	0.007~0.018
Tensile strength / MPa	25°C	120	250~400
Young's modulus / GPa	25°C	6	3.5~9

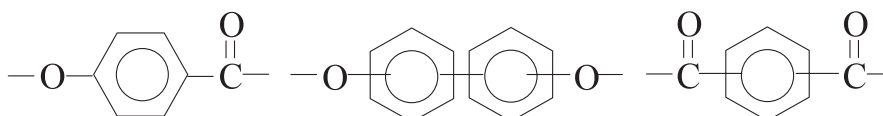


Fig. 1 Chemical structure of the LCP film (BIAC BA; JAPAN GORE-TEX INC.)



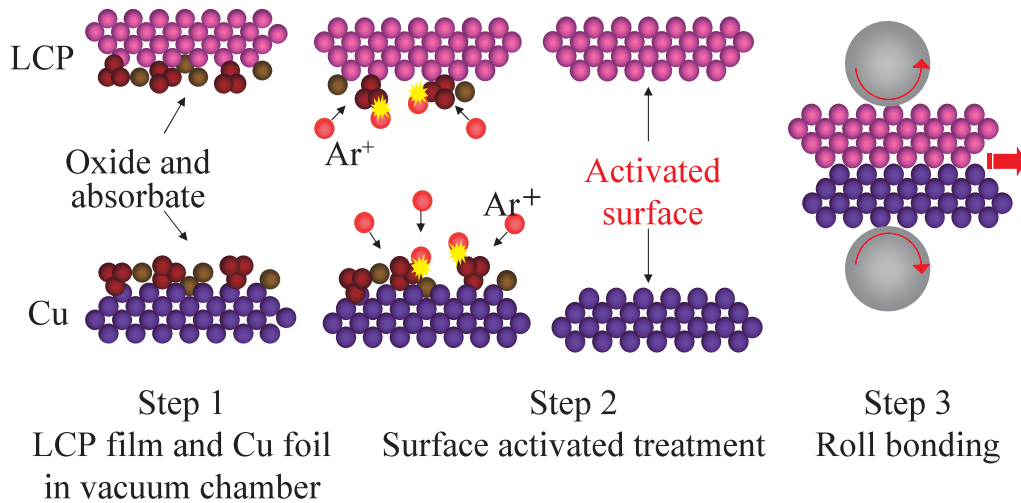


Fig. 2 Principle of the surface activated bonding (SAB) method

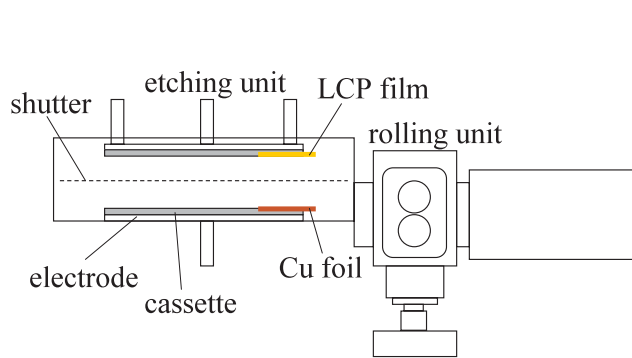


Fig. 3 Schematic of Cu/LCP bonding equipment

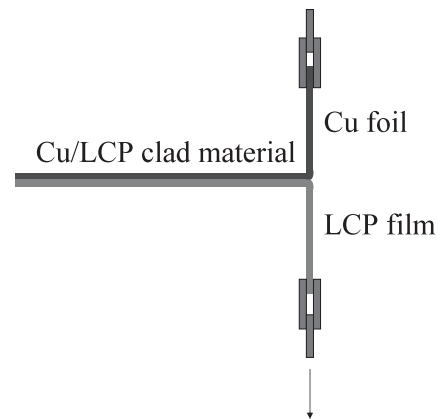


Fig. 4 Schematic of the T-peel test

いて材料表面は、通常酸化物や吸着物などによって覆われ、安定な状態を保っている。表面活性化接合法は全て真空中で行うが、真空中に入れられた材料は、プラズマ化したArイオンによりエッチングされ、表面を覆っている酸化物や吸着物を物理的に除去され、活性な材料表面が露出する。この活性化された材料表面同士をロールによって圧接することにより接合が行われる。

Fig. 3 に本実験で用いた接合装置を示す。Cu箔とLCPフィルムを専用のカセットにセットし、エッチングチャンバーに入れ、 $3.0 \times 10^{-3}$  Paまで真空引きを行った後、 $3.0 \times 10^{-1}$  Pa分圧のArガスをエッチングチャンバーに導入し、高周波 (RF; Radio Frequency) プラズマエッチングを行った。エッチングチャンバーにはシャッターが設置されており、Cu箔とLCPフィルムを別々に処理することが可能である。両材料のRFプラズマエッチング終了後、LCPフィルム表面にCuスパッタリングを行う場合は、シャッターを開放し、LCPフィルム側のRF電源を切り、Cu箔材料からのスパッタリングを行った。この際、Cu箔がターゲット、LCPフィルムが基板となる。RFプラズマエッチングおよびCuスパッタリング終了後、両材料を重ね合わせて圧延

機に送り、ロール圧延を行いCu/LCPクラッド材を作製した。

クラッド材は両材料の変形抵抗の違いにより、ロール圧延後に内部応力 (主に剪断応力) が発生し、カールした形状となる。そこで、この内部応力を除去するために熱処理を行ったが、その条件についても検討した。

## 2.3 評価方法

### 2.3.1 X線光電子分光分析

X線光電子分光分析装置 (ESCA; Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, アルバックファイ製ESCA5100) により、LCPフィルム、ならびにESCA付属のArイオン銃によってArイオンエッチングを行ったLCPフィルムの表面化学結合状態を分析した。イオン銃の加速電圧は0.5, 1, 4 kV、電流は25mAである。

### 2.3.2 ピール強度測定

Cu/LCPクラッド材の密着力評価として、T型ピール試験を行った。試験概略図をFig. 4 に示す。10mm巾の試験片を用いて、常温、引張速度0.1m/minの条件にて試験した。

さらに、ピール試験後のCu/LCPクラッド材の剥離面をESCA分析することにより、剥離位置を推定した。

2.3.3 電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡(SEM;Scanning Electron Microscopy, 日本電子製JSM-840A)によりCu/LCPクラッド材の剥離面の形態観察を行った。

2.3.4 光学顕微鏡観察

光学顕微鏡(Nikon製OPTIPHOT 200)により、Cu/LCPクラッド材および市販の熱ラミネート材の断面観察を行っ

た。

2.3.5 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定器(オリエンテック製 RHEOVIBRON DDV-01FP)を用いてLCPフィルムの貯蔵弾性率 $E'$  [MPa]を測定した。測定は、クラッド前、クラッド後およびクラッド・熱処理後のLCPフィルム(3mm中×30mm長)について、周波数10Hz, 昇温速度2°C/minの条件で行った。なお、クラッド後およびクラッド・熱処理後のLCPフィルムはCu/LCPクラッド材からCuを塩化第二鉄水溶液で溶かして単離したものである。

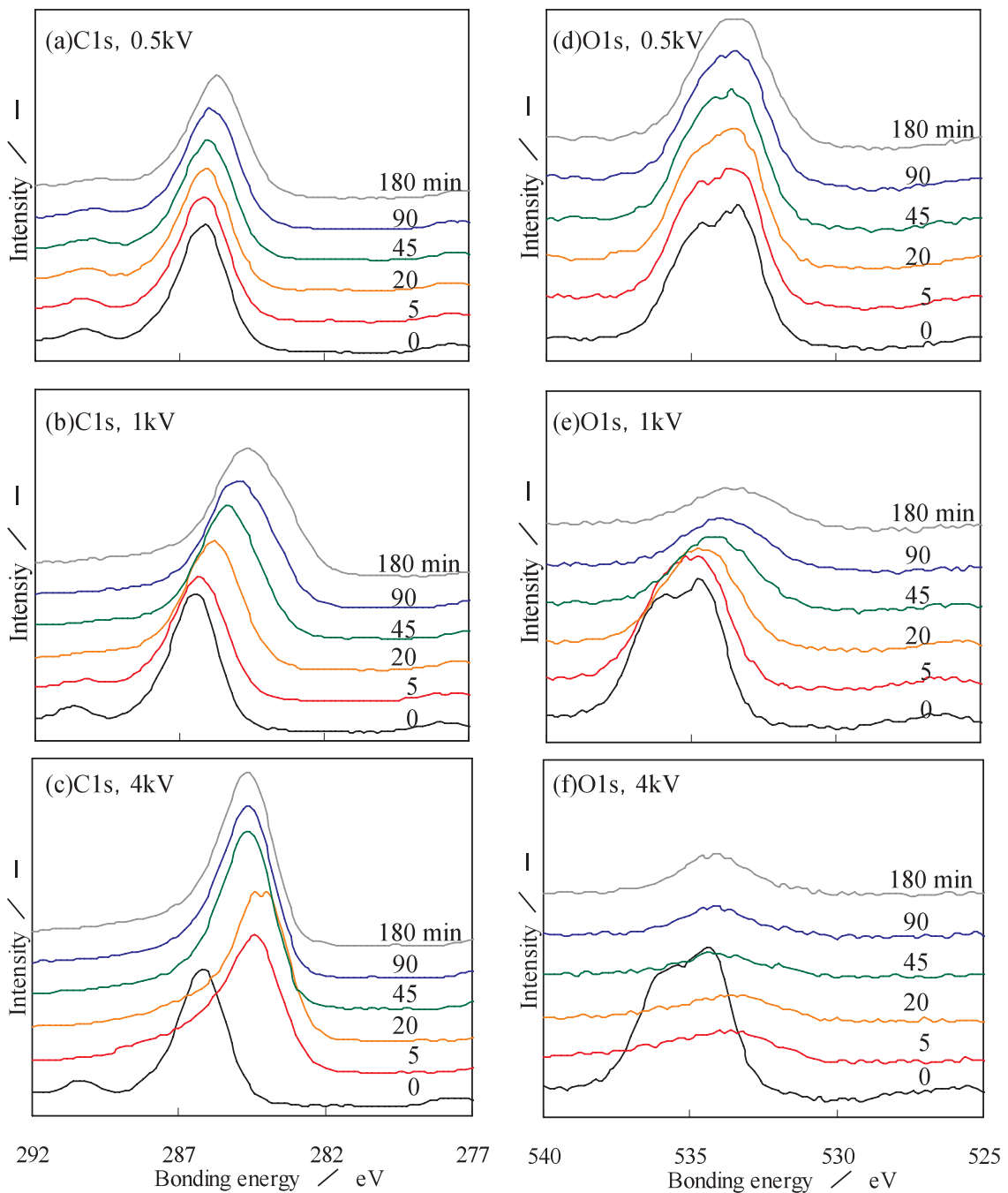


Fig.5 Change of C1s and O1s peak against the beam voltage

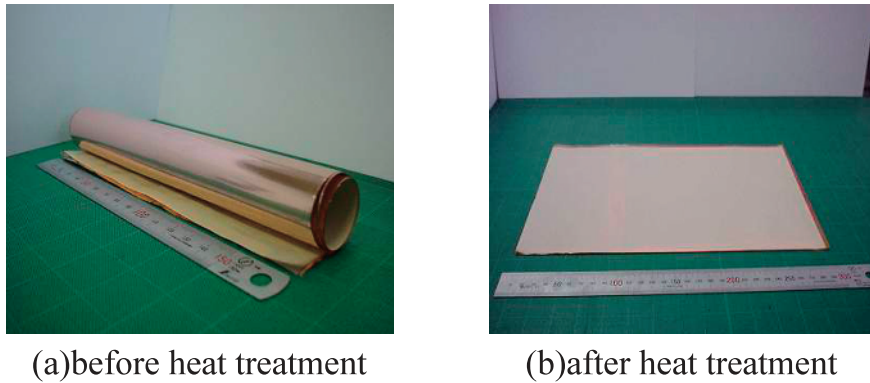


Fig. 6 The shape of Cu/LCP laminated material

### 3. 結果および考察

#### 3.1 LCPフィルムの表面改質

ArイオンエッチングによるCu, Al等の表面の汚染状態<sup>7~10</sup>, あるいはPIフィルムの化学結合状態の変化<sup>14</sup>はこれまでに報告されているが, LCPフィルムに関する報告は見あたらない. 本報では, まずArイオンエッチングを行った際のLCPフィルムの表面化学結合状態の変化についてESCA分析を行った. Fig.5 にイオン銃の加速電圧を0.5, 1, 4 kVと変化させたときのArイオンエッチング時間に対するC1sとO1sのスペクトル変化を示す. ArイオンエッチングによるLCPフィルムの帯電が原因と考えられる各ピークシフトは見られるが, C1sピークは-C=O (290.5eV), -C-O- (287.8eV) ならびにベンゼン環 (286.3eV) から構成され, O1sピークは-C-O- (535.1eV) と-C=O (533.4eV) から構成されている. 加速電圧が0.5kVの条件でArイオンエッチングを行うと, エッチング時間が90min付近からC1sの-C=Oピーク強度が低下し始めるが, -C-O-とベンゼン環ピークに変化は見られない. 一方, O1sピークでは, -C-O-と-C=Oの二つのピークが重なり, 同じく90min付近で一つのピークとなった. 加速電圧が高くなるにつれて, C1sの-C=Oピークはより短時間で低下が始まり, 4kVではエッチング時間5minで消滅した. O1sピークでは加速電圧が高いほど, より短時間のエッチングにおいてもピーク強度は低下した.

これらの結果より, Arイオンエッチングの加速電圧が高いほど, 短時間でLCPフィルム表層のC1sの-C=OピークおよびO1sピークが減少していることから, -C=Oの二重結合の開裂, あるいは二重結合が完全に切断され, 未処理のLCPフィルム表層よりもCの組成比が高くなり, 結果として, CあるいはOの未結合が存在していることが推測される.

#### 3.2 クラッド材の残留応力除去

Cu箔とLCPフィルムの変形抵抗の違いにより, ロール

圧延後, Cu/LCPクラッド材はカールした形状となる (Fig. 6(a)). この形状のままでは, 材料間に応力が作用し,ピール強度を低下させる原因となる. LCPフィルムの熱膨張係数は16ppm/°Cであり, Cu箔の熱膨張係数に合わせてあるため, 熱処理により応力除去を行うことによって平坦な形状にすることができる (Fig. 6(b)).

#### 3.3 Cu/LCPクラッド材の諸特性に及ぼす作製条件の影響

##### 3.3.1 RFプラズマエッチングの影響

表面活性化接合法では, 接合する全てのサンプルに対して, RFプラズマエッチングを行っている. ここで, Cu/LCPクラッド材を作製する際のLCPフィルムに対するRFプラズマエッチング条件としてRFプラズマエッチング時間とRFプラズマ出力について検討した. Fig.7 にピール強度に及ぼすRFプラズマエッチング時間の影響を示す. ここで, LCP側RFプラズマ出力は全て20Wとした. また, 接合後に大気中240°Cにおいて60minの熱処理を行った場合についても比較検討した. 接合後に熱処理を行っていない場合, いずれの条件においても非常に弱いピール強度しか得られていない. 熱処理を行った場合, エッチング時間

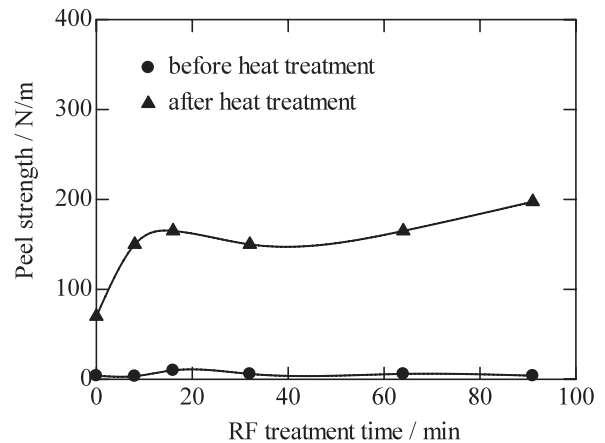


Fig. 7 Effect of RF plasma etching time on peel strength in Cu/LCP laminated materials (RF plasma power : 20W, bonding pressure : 320MPa, heat treatment: 240°C x60min)

が8 minまでは、エッチング時間が長いほどピール強度が大幅に向上し約150N/mとなり、それ以上のエッチング時間では徐々に増加していく傾向が見られる。この結果より、RFプラズマエッチング時間が長いほどピール強度は増大することがわかった。

Fig. 8にRFプラズマエッチング時間を8 minに固定し、ピール強度に及ぼすRFプラズマ出力の影響について評価した結果を示す。この場合もFig. 7と同様に熱処理前後のピール強度について評価した。熱処理を行わない場合、RFプラズマ出力が600Wまでのピール強度は約10N/mしか得られていないが、800Wでは約70N/mと増大した。この理由として、RFプラズマ出力が800Wでは、熱によるLCPの変質によってLCPフィルムの機械的強度が変化したと考えられる。なお、RFプラズマ出力×RFプラズマエッチング時間で表される処理量が800W×8 minの試料と同等となる低出力×長時間の試料、すなわち50W×128minおよび100W×64minの試料を用いて確認すると、ピール強度はわずか数N/mであった。熱処理を行った場合、RFプラズマ出力が20W以上では150N/m以上のピール強度が得られ、RFプラズマ出力の増加と共にピール強度も増大した。しかし、熱処理を行わない場合と同様に、RFプラズマ出力が800WではLCPの変質が生じ、ロール圧延時に著しくシワが混入しやすくなった。したがって、LCP側のRFプラズマ出力は600 W程度が妥当であると考えられる。

以上のことから、LCPフィルムに高出力および長時間のRFプラズマエッチングを行うことにより、高いピール強度が得られることが明らかになった。したがって、Fig. 5で示したように、LCPフィルム表層のC1sの-C=Oピークが小さくO1sピーク強度が小さい、すなわち-C=Oの二重結合の開裂、あるいは二重結合が完全に切断する条件でエッチングを行うことにより高いピール強度が得られる

と考えられる。

### 3.3.2 Cuスパッタの影響

金属/金属のクラッド材では、十分な密着力が得られない材料の組合せに対して、接合対象試料間にインサート材を挿入し、密着力を向上させる方法が適用されている<sup>12)</sup>。そこでCu/LCPクラッド材に対しても、インサート材としてLCPフィルム表面にCuスパッタを施した後に接合を行い、その密着力について評価した。この場合、Fig. 3のCu箔側のカセット上に0.4mm厚のCu板を置いてチャンバー内にセットし、真空引きを行った後、Cu箔とLCPフィルムのRFプラズマエッチングを行った。その後、LCP側のRF電源を切り、シャッターを開放し、Cu箔およびCu板からLCP表面へCuスパッタを行った。ここで、Cuスパッタは1.4nm/minで行った。Fig. 9にピール強度とLCPフィルム上のスパッタ膜厚の関係を示す。3.3.1で述べたCuスパッタを行わない場合と比較して、Cuスパッタを行った場合には、熱処理を行わなくても、比較的強いピール強度が得られた。Cuスパッタ膜厚が21nmまでは、Cuスパッタ膜厚の増加とともにピール強度は増大するが、それ以上のCuスパッタ膜厚ではほぼ一定となった。熱処理を行ったサンプルでもCuスパッタ膜厚とピール強度の関係は同様の傾向を示したが、熱処理を行わない場合と比較して、ピール強度は大きく増大し、Cuスパッタ膜厚が21nmで570N/mが得られた。これは、Cuスパッタ膜厚が21nm以下では、LCP表面がCuによって完全に覆われていないことが原因であると考えられる。

### 3.3.3 圧延荷重の影響

クラッド材の積層工程ではロール圧延を行う。Fig. 10にピール強度に及ぼす圧延荷重の影響を示す。この実験で用

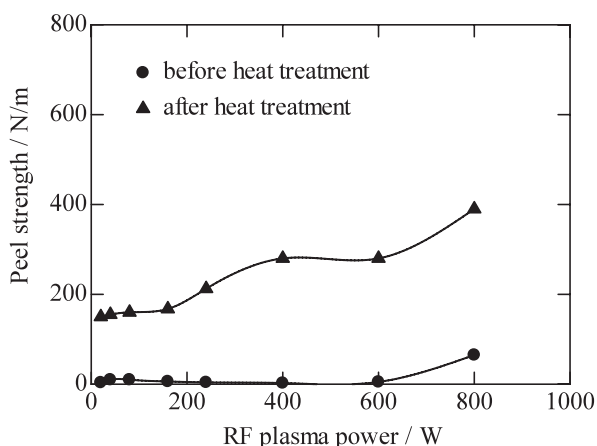


Fig. 8 Effect of RF plasma power on peel strength in Cu/LCP laminated materials (RF plasma etching time : 8 min, bonding pressure : 320MPa, heat treatment : 240°C ×60min)

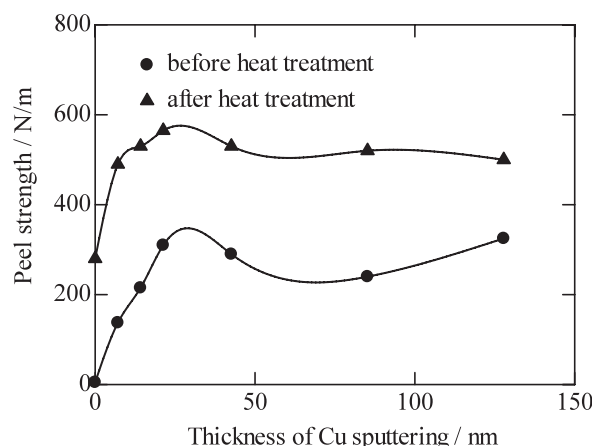
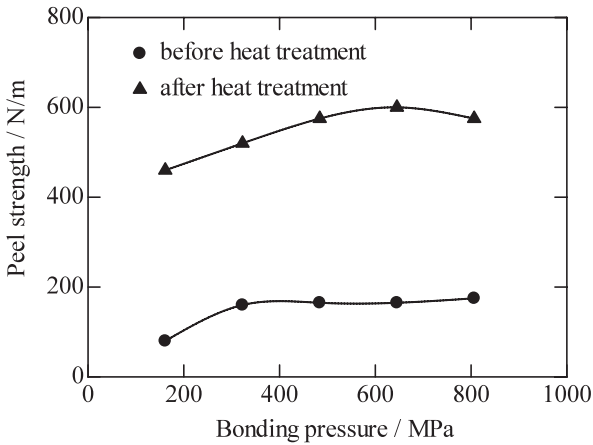
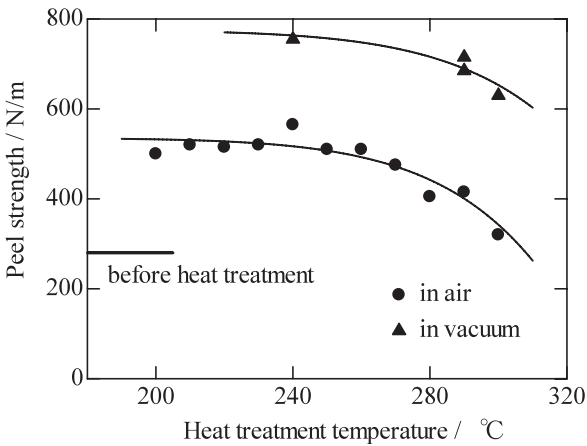


Fig. 9 Effect of the Cu sputtering thickness on peel strength in Cu/LCP laminated materials (RF plasma power : 600W, RF plasma etching time : 8 min, bonding pressure : 320MPa, heat treatment : 240°C ×60min)





**Fig.10** Effect of the bonding pressure on peel strength in Cu/LCP laminated materials (RF plasma power : 600W, RF plasma etching time : 8 min, Cu sputtering thickness : 7 nm, heat treatment : 240° C×60min)



**Fig.11** Effect of the heat treatment and its atmospheres on peel strength in Cu/LCP laminated materials (RF plasma power : 600W, RF plasma etching time : 8 min, Cu sputtering thickness : 21nm, heat treatment time : 60min)

いた試料は、全てCuスパッタ（7nm厚）を行ったものである。熱処理を行っていない場合、160MPaではピール強度は約80N/mであり、荷重を320MPaに倍増すると、ピール強度も160N/mに倍増した。しかし、それ以上荷重を増大させてもピール強度に影響は無く、480MPa以上では圧延によるシワ、絞りの発生が顕著になった。また、熱処理を行うとピール強度は大幅に増大したが、熱処理を行わない場合と同様に大荷重の圧延では、シワ、絞りが発生した。したがって、Fig. 3 に示す接合装置を用いて、高ピール強度を確保し、なおかつ形状良くCu/LCPクラッド材作製を行うためには、320MPa程度の圧延荷重が妥当である。

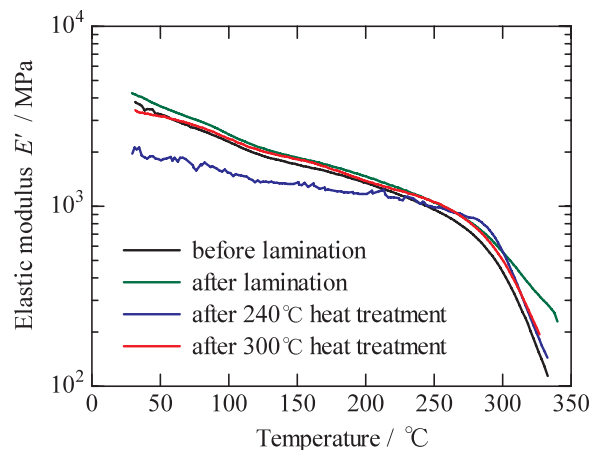
### 3.3.4 熱処理の影響

3.2で述べたように、残留応力によりカールしたCu/LCPクラッド材は熱処理により平坦な形状にすることができる。Fig. 11に熱処理後のCu/LCPクラッド材のピール強

度に及ぼす熱処理温度の影響を示す。ここでは3.3.2にて著しくピール強度の向上が認められた、LCPフィルム上へのCuスパッタを行ったクラッド材を使用した。大気中での熱処理の場合、200～260°Cの熱処理温度では、温度によるピール強度の差は約510N/m程度であったが、270°C以上の熱処理温度では、温度の上昇と共にピール強度は低下し、300°Cで300N/mとなった。また、クラッド材の形状も200～260°Cでは平坦であったが、270°C以上では端部に若干のカールが発生した。

このような熱処理温度に対するピール強度や形状の変化について、LCPフィルムの動的粘弾性に基いて考察した。Fig. 12にクラッド前、クラッド後およびクラッド・熱処理後のLCPフィルムの貯蔵弾性率 $E'$ の変化における温度依存性を示す。この図から、いずれのLCPフィルムも270°C以上において $E'$ の低下が著しく、動的粘弾性測定によるガラス転移温度 $T_g$ であると考えられ、 $T_g$ 以上の熱処理においてはLCPフィルムの寸法変化などが生じると推測される。また、240°C以下における弾性率はクラッド工程において若干高くなるが、熱処理により大きく低下することがわかる。すなわち、クラッド後に200～260°Cで熱処理することによりピール強度や形状が回復した理由として、LCPフィルムの柔軟性が増したために接合界面の残留応力が緩和されたことが考えられる。一方、熱処理によるピール強度の回復が270°C以上では高温になるほど低下する現象については、分子構造変化の詳細な機構については確認できていないが、Fig. 12に示している240°Cおよび300°C熱処理クラッド材におけるLCPフィルムの $E'$ の比較から、 $T_g$ 以上の熱処理を施されることによりLCPフィルムが再び硬化することに起因していると推測される。

その他にも、熱処理温度の上昇に伴い、LCPを介してガス成分や水分が透過しやすくなり、接合界面のCuスパッタ膜やCu箔が酸化した結果、ピール強度が低下したとも考えられる。そこで、200～260°Cの熱処理温度において高



**Fig.12** Temperature dependence of elastic modulus  $E'$  of LCP film

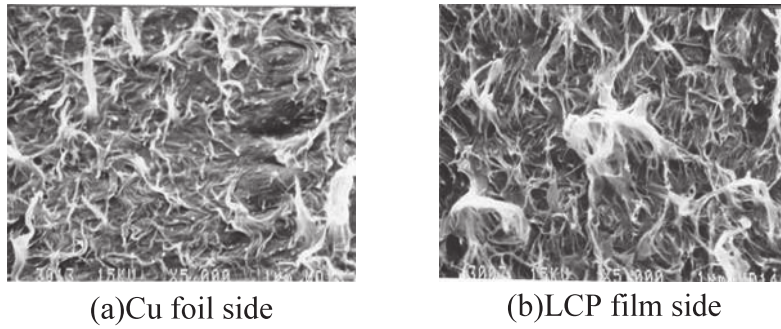


Fig.13 SEM images of peeling surface

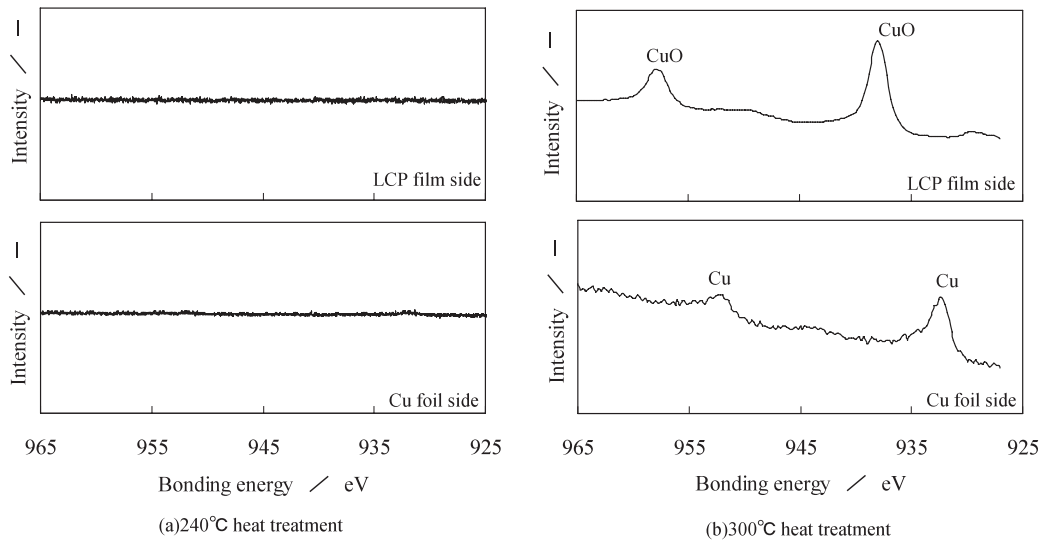


Fig.14 Comparison of the ESCA analysis of peeling surface

いピール強度を示したCu/LCPクラッド材の剥離位置を確認するために、剥離面のSEM観察を行った。観察結果例として、240°Cで熱処理を行ったCu/LCPクラッド材の剥離面のSEM写真をFig. 13に示す。剥離はLCPフィルムの凝集破壊を伴い、Cu箔表面はLCPで覆われていることがわかる。

また、接合界面の酸化を調べるために、240°C熱処理クラッド材と300°C熱処理クラッド材の剥離面のESCA分析結果をFig. 14に示す。Fig. 14(a)に示すように、240°C熱処理では剥離面LCP側からはCuのピークは全く検出されず、Cu側においてもわずかなCuのピークしか検出されなかった。またFig. 14(b)に300°C熱処理クラッド材の剥離面の分析結果を示す。剥離面Cu箔側では主にCuのピークが得られ、CuOのピークはほとんど検出されず、剥離面LCP側からは、CuOのピークのみ検出された。したがって、300°C熱処理クラッド材の剥離は、スパッタCuが高温熱処理のために酸化されCuO層を形成し、このCuO層とCu箔、あるいはCuO層と酸化されなかったスパッタCuの界面で生じていると考えられる。

この接合界面の酸化を抑制するために、真空中での熱処理（真空度：約 $10^{-1}$ Pa）を行った。Fig. 11に併示している

ように、真空中にて240°C熱処理したクラッド材のピール強度は約750N/mであり、大気中にて熱処理したクラッド材と比較して大幅に改善された。しかし、真空中にて300°C付近の熱処理したクラッド材では、大気中にて熱処理した場合と同様に、240°C熱処理した場合より低いピール強度650N/m程度であった。

このように、熱処理はロール圧延によって生じた応力を除去するために有効な手段であり、200°C～260°Cの範囲が適していることがわかった。また、接合界面のスパッタCuの酸化を抑制して、高いピール強度を得るためには、真空中あるいは還元雰囲気下での熱処理が好ましいと考えられる。

#### 4. 今後の展開

以上のようにして、高いピール強度が得られたCu/LCPクラッド材の断面写真をFig. 15(a)、また市販の熱ラミネート材の断面写真をFig. 15(b)に示す。表面活性化接合法で作製したクラッド材は表面が平坦な圧延Cu箔を用いている。一方、熱ラミネート材は電解Cu箔を用いており、この電解Cu箔の粗面によるアンカー効果を利用し密着力を確保

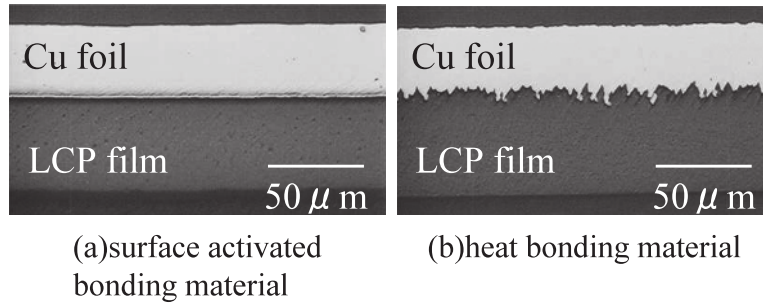


Fig.15 Cross sections of Cu/LCP laminated materials  
(a)surface activated bonding material  
(b)heat bonding material

している。

今後は、高速信号処理、すなわち高速伝送を実現するために、これまでのメガヘルツ帯の信号周波数ではなく、ギガヘルツ帯の信号周波数が適用されると予想されている<sup>15)</sup>。この高周波信号は表皮効果により導体層の表面を優先的に導通しようとする。したがって、Fig. 15(b)に示している熱ラミネート材に代表されるような、絶縁層と導体層の間に凹凸がある電気回路では表皮抵抗が増大し、結果として信号の遅延が生じる<sup>16)</sup>。しかしながら、表面活性化接合材は接合界面が極めて平滑であることから、低誘電率および低誘電正接材であるLCPフィルムと組み合わせることにより高速伝送を可能にする材料として期待される。

## 5. 結 言

表面活性化接合法によるArイオンエッチングを想定したESCA分析を行うことにより、LCPフィルム表面の化学結合状態の変化を調べた結果、加速電圧が高いほど、またエッチング時間が長いほど、LCPフィルム表面に存在する $-C=O$ の二重結合の開裂、もしくは二重結合の切断が進行し、LCPフィルム表面におけるCの組成比が高くなることがわかった。

また、表面活性化接合法によりCu/LCPクラッド材を作製し、密着性をT型ピール試験により評価した結果、以下の知見を得た。

- (1) RFプラズマ出力が高いほど、またRFプラズマエッチング時間が長いほどピール強度は増大した。
- (2) RFプラズマエッチング後、LCPフィルム表面へのCuスパッタを行うことにより、ピール強度は増大した。
- (3) シワ、絞りの発生を抑制し、高いピール強度を得るには、320MPaの圧延荷重が妥当である。
- (4) Cu/LCPクラッド材に対する熱処理は、クラッド材形状の矯正、ならびにピール強度の向上に有効であった。また、真空中で熱処理を行うことにより、接合界面の酸化が抑制され、さらに高いピール強度を得ることができた。

以上の知見より、適正条件にて作製したCu/LCPクラッド材のピール強度は約750N/mに達するだけでなく、極めて平滑な接合界面を有しており、今後の高速伝送用基板への適用が期待される。

## 引 用 文 献

- 1) 西川忠寛, 秋山良治: 表面技術, 45 (1994), 8
- 2) 2005エレクトロニクス実装ニューマテリアル便覧, (株)富士キメラ総研, (2005), 108
- 3) 山崎 真, 徳光 明: 電子材料, 39 (2000), 47
- 4) 福武素直, 井上 博: 電子材料, 39 (2000), 66
- 5) 神谷 武, 清水徹男: 液晶ポリマー新時代, (株)工業調査会, (1991), 25
- 6) Hiroshi Inoue, Sunao Fukutake, Hiroyuki Ohata: 6th Pan Pacific Microelectronics Symposium, SMTA2001, (2001), 273
- 7) 西條謹二, 吉田一雄, 磯部剛彦, 宮地昭夫, 小池一幸: まてりあ, 39 (2000), 172
- 8) 西條謹二: 日本塑性加工学会誌, 42 (2001), 25
- 9) 西條謹二, 吉田一雄: 日本金属学会誌, 69 (2005), 291
- 10) 西條謹二, 吉田一雄: 日本金属学会誌, 69 (2005), 413
- 11) 西條謹二, 吉田一雄: 日本金属学会誌, 69 (2005), 560
- 12) 大澤真司: 東洋鋼鉄, 32 (2000), 41
- 13) 大澤真司, 吉田一雄, 西條謹二: エレクトロニクス実装学会誌, 5 (2002), 223
- 14) 佐光武文, 大中道俊亮: 住友金属鉱山 中研所報, 13 (1998), 37
- 15) 宇都宮久修: 電子材料, 44 (2005), 2
- 16) 高木 清: 電子技術, 45 (2003), 2





# 樹脂成形機部材用高強度高耐食性Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> 硼化物系硬質合金の開発

平田浩郎\*・岩永健吾\*<sup>2</sup>・小崎信也\*<sup>3</sup>・山崎裕司\*<sup>4</sup>

Development of Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> Boride Base Hard Alloys with High Strength and Excellent Corrosion Resistance for Plastic Molding Machine Parts

Kourou HIRATA, Kengo IWANAGA, Shinya OZAKI and Yuji YAMASAKI

**Synopsis** : Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> boride base hard alloys have been successfully applied to plastic injection molding machine parts. However, the corrosion resistance of the Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> boride base hard alloys is not enough for the injection molding of corrosive engineering plastics such as a fluorocarbon resin. Therefore, the applicability of Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> boride base hard alloys, having excellent corrosion and wear resistance, into plastic molding machine parts was investigated. In this paper, the effects of Cr and V contents on the mechanical properties and corrosion resistance were studied by using Ni-5.0 mass% B-51.0mass% Mo-(17.5-X)mass% Cr-Xmass% V model alloys with five levels of Cr and V contents from X=0 to 10.0. The high mechanical properties such as transverse rupture strength (TRS) and hardness were obtained at X=5.0, and this alloy showed excellent corrosion resistance for a molten fluorocarbon resin. Furthermore, the Mn containing Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V-1.5mass%Mn alloy exhibited high TRS over a wide range of sintering temperature and improved the sinterability.

**Key Words** : Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> boride base hard alloys ; mechanical properties ; corrosion resistance

## 1. 緒言

近年、著しい市場の拡大を見せている樹脂製品において、小型化、軽量化、薄肉化、さらには耐熱性、高強度化などの高性能化が図られ、スーパーエンジニアリングプラスチックの使用、ならびにガラス繊維、フェライト粒子、シリカ粒子などの各種フィラーの添加が増加する傾向にある<sup>1)</sup>。そのため、樹脂製品の成形に用いられる射出成形機や押出成形機の部材には、各種フィラーに対する耐摩耗性および樹脂の熔融時に発生する分解ガスに対する耐食性が求められる。特に最近では、強腐食性ガスを発生するフッ素樹脂の使用が増加しており<sup>1~4)</sup>、樹脂成形機部材へ適用されているMo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>硼化物系硬質合金（以下、KH合金と略す）でも腐食が問題になってきている。そこで、これまでに開発したKH合金において、特に優れた耐食性を有するMo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>硼化物系硬質合金（以下、Ni系KH合金と略す）

の樹脂成形機部材への適用を検討した。

Ni系KH合金はKH合金のFeをNiに置き換えた合金であり、M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>（M：Metal）型複硼化物の硬質相とNi基の結合相で構成され、優れた耐食性、耐熱性、および高温強度を有する<sup>5)</sup>。これまでの研究において、Table 1 に示すように、Mo-Ni-B三元系合金にCrまたはVを添加することで、M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>型複硼化物の結晶構造が斜方晶から正方晶へと変化し、硼化物粒子の球状化、微細化が発現することによって、機械的特性が向上することが確認されている<sup>6)</sup>。また、Crを添加したMo-Ni-Cr-B合金は優れた耐食性を示し<sup>7)</sup>、Vを添加したMo-Ni-V-B合金は超硬合金に匹敵する高強度を示す<sup>8)</sup>。

最近の研究において、Mo-Ni-Cr-B四元系合金のCr含有量を最適化することによって、フッ素樹脂に対してハステロイCと同等の優れた耐食性を示すこと<sup>9)</sup>が確認されたものの、機械的特性については従来の射出成形機部材であるKH-V52（抗折力：2.4GPa、硬度：86HRA）と比較す

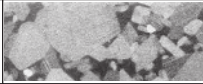
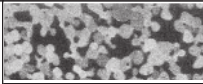
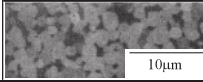
\* 技術研究所

\*<sup>2</sup> 技術研究所 副主事

\*<sup>3</sup> 鋼鋳工業(株) 硬質材料工場 KHM部長

\*<sup>4</sup> 技術研究所 主事

Table 1 Properties of Cr or V added Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> boride base hard alloys.

ALLOY SYSTEM	BORIDE PHASE	CRYSTAL STRUCTURE	MICRO STRUCTURE	BORIDE PARTICLE	MECHANICAL PROPERTIES	
					HARDNESS /HRA	TRS* /GPa
Mo-Ni-B	M <sub>3</sub> B <sub>2</sub> (M: Metal) Mo <sub>2</sub> NiB <sub>2</sub>	Orthorhombic		Rectangular 5μm	80~85	1.8~2.0
Mo-Ni-Cr-B	M <sub>3</sub> B <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> (Ni,Cr)B <sub>2</sub>	Tetragonal		Spherical 1~2μm	80~88	2.3~2.8
Mo-Ni-V-B	M <sub>3</sub> B <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> (Ni,V)B <sub>2</sub>				86~91	2.5~3.1

\*TRS: Transverse rupture strength

るとまだ十分とはいえない。そこで本報では、Ni系KH合金にCrおよびVを複合添加することによって、ハステロイCと同レベルの高耐食性を維持したまま、従来材であるKH-V52と同等以上の機械的特性を有する材料の開発を検討した結果について報告する。

## 2. 実験方法

供試材はTable 2に示すように、Mo-Ni-Cr-B四元系合金において、機械的特性およびフッ素樹脂に対する耐食性に優れるNi-5.0mass%B-51.0mass% Mo-17.5mass%Cr<sup>9)</sup>を基本組成として、Crと置換する形でVを0~10.0mass%添加した5種類の合金である。

試料の作製は、原料粉末を供試材組成になるように配合し、振動ボールミルを用いて平均粒径が約1μmになるまでアセトン中での湿式混合粉碎を行った。その後、粉末を乾燥し、油圧プレスにて圧粉体を成形した後、1513~1593Kの温度範囲にて、1.2ksの真空焼結を行った。なお、湿式混合粉碎後の平均粒径はサブシーブサイザーを用いて測定した。使用した原料粉末は、アトマイズ粉末 (Mo-Ni-Cr-B, 平均粒径71.94μm), CrB (99.5mass%, 平均粒径7.20μm), VB<sub>2</sub> (99.5mass%, 平均粒径4.80μm), MoB (99.6mass%, 平均粒径3.83μm), Mo (99.9mass%, 平均粒径3.10μm) である。

Table 2 Compositions of the Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V alloys used.

B	Mo	Cr	V	Ni
5.0	51.0	17.5	0	bal.
〃	〃	15.0	2.5	〃
〃	〃	12.5	5.0	〃
〃	〃	10.0	7.5	〃
〃	〃	7.5	10.0	〃

(mass%)

得られた焼結体について、機械的特性として抗折力 (JIS 3点曲げ試験) および硬度 (ロックウエルAスケール) を測定した。フッ素樹脂に対する耐食性は、大気中で673Kに加熱して溶融したフッ素樹脂中に、抗折力測定後の試験片の1面を鏡面仕上げした試料を259.2ks (72hr) 浸漬した後、外観変化を目視にて5段階で評価した。なお、フッ素樹脂はダイキン工業製のネオフロンPFA (AP-210) を用いた。また、X線回折 (Rigaku, RINT-2000, Cu-Kα, 40kV, 200mA), 走査型電子顕微鏡SEM (JEOL, JSM-840A), オージェ分析AES (JEOL, JAMP-7800), 透過型電子顕微鏡TEM (JEOL, JEM-2010) によって組織調査を実施し、画像解析装置による組織の定量化を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 機械的特性

Fig. 1に、CrおよびV添加量を変化させた合金の最適焼結温度 (最も高い抗折力を示す焼結温度) における抗折

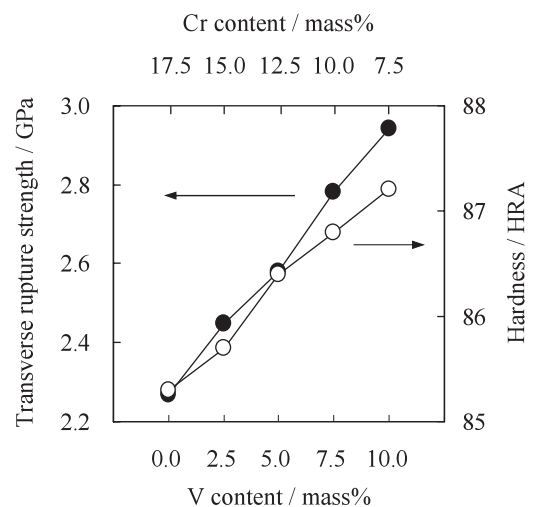


Fig. 1 Transverse rupture strength and hardness of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V alloys as functions of Cr and V content.

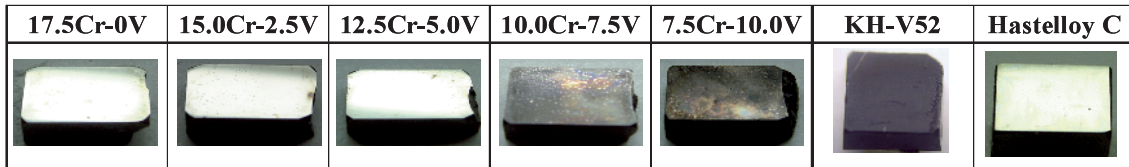


Fig. 2 Corrosion test result of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V alloys with comparative materials after dipped in molten fluorocarbon resin at 673K for 259.2ks (72hr).

力および硬度の測定結果を示す。なお、各合金の最適焼結温度は、V添加量が0および2.5mass%の合金では1533Kであるのに対して、V添加量が5.0~10.0mass%の合金では1553Kとなり、V添加量が多い合金では最適焼結温度の高温側へのシフトが認められた。抗折力および硬度ともにV添加量の増加とともに単調に増加し、V添加量が5.0mass%以上の合金ではKH-V52と同等以上の抗折力および硬度を示した。

### 3.2 耐食性

Fig. 2に、CrおよびV添加量を変化させた合金のフッ素樹脂に対する耐食性の評価結果を示す。なお、比較材として評価した代表的な高耐食性材料である Hastelloy C、および現行の射出成形機用部材である Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> 硼化物系硬質合金 KH-V52 の結果を併せて示す。試料表面が激しく変色した V52 に対して、V 添加量が 5.0mass% までは表面状態に変化が認められず、Hastelloy C と同等の優れた耐食性を示した。しかし、さらに V 添加量が増加すると、試料表面が変色し耐食性が低下する傾向が認められた。

### 3.3 X線回折

Fig. 3 に Cr および V 添加量を変化させた合金の X 線回折測定結果を示す。全ての合金において、硬質相である正方晶の M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 型複硼化物と Ni 基結合相の回折ピークが認められた。また、V 添加量が 7.5mass% 以上の合金では、これら 2 相のピーク以外に、正方晶の M<sub>5</sub>B<sub>3</sub> 型複硼化物<sup>10, 11)</sup> の回折ピークも同定された。

### 3.4 組織観察

Fig. 4 に、Cr および V 添加量を変化させた合金の組織写真 (SEM の反射電子像) および各分析点におけるオージェ分析結果を示す。写真中の黒色の相が Ni 基の結合相であり、結合相中に分散している灰色の粒子が正方晶の M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 型の複硼化物である。複硼化物粒子に着目すると、V 添加量の増加とともに微細化する傾向が認められた。また、V を添加した合金では、組織中に非常に微細な白色の第 3 相も観察された。

次に、オージェ分析によって各相の構成元素について調査した。V 無添加合金の硬質相 (Point 1) からは、Mo, Ni, Cr および B の各元素が検出され、(Mo, Ni, Cr)<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 型

の複硼化物であることが確認された。また、結合相 (Point 2) は Mo, Cr が固溶した Ni 基の合金であることがわかる。次に、V を添加した合金の M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 型複硼化物 (Point 3, 6) では、Mo, Ni, Cr, B に加えて V が検出され、V 添加量の増加とともに V のピーク強度が大きくなる傾向が認められた。また、結合相 (Point 4, 7) においても、添加した V の固溶が認められ、V を添加した合金に観察される白色の第 3 相 (Point 5) からは、Mo, Ni, Cr, V および B が検出され、M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 型複硼化物 (Point 3, 6) と比較して Ni 含有量が多い複硼化物であることが確認された。しかしながら、この第 3 相 (Point 5) は約 0.2μm と非常に微細な粒子であったため、オージェ分析よりも分析精度に優れる TEM を用いて 5.0mass% V 添加合金のさらに詳細な解析を行った。Fig. 5 は、5.0mass% V 添加合金の TEM による組織観察、各分析点の EDX 分析、および第 3 相の電子線回折の結果を示したものである。EDX 分析によると、添加した V は Ni 基結合相 (Point(a)) および M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 型複硼化物 (Point(b)) の両相に固溶することが確認された。また、第 3 相 (Point(c)) については、上述のオージェ分析の結果と同様に、M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 型の複硼化物よりも Ni を多く含有した複硼化物であり、電子線回折から正方晶 M<sub>5</sub>B<sub>3</sub> 型の複硼化物と同定された。

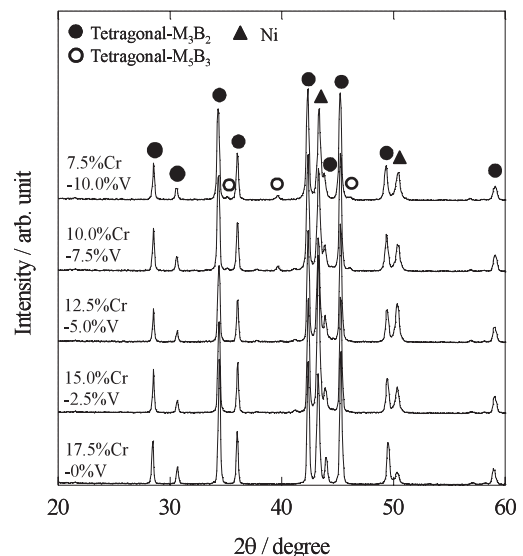


Fig. 3 Cu-K $\alpha$  X-ray diffraction patterns of Ni-5.0 mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V alloys.

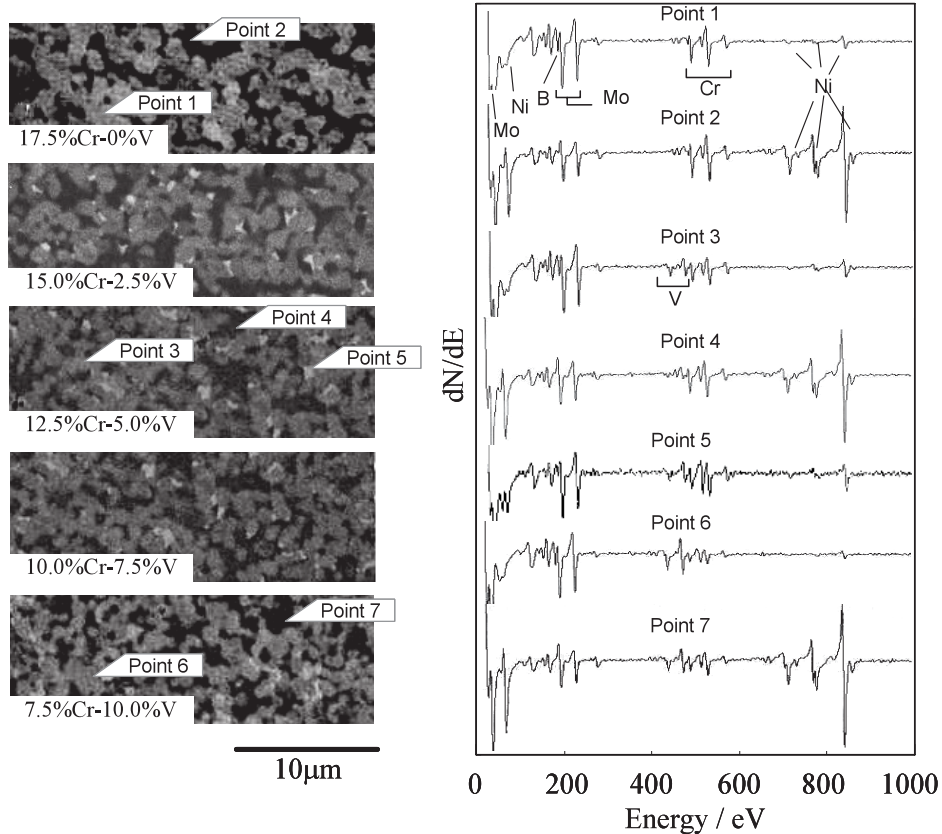


Fig. 4 Back scattered electron images of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V alloys and Auger spectra at seven analysis points.

### 3.5 画像解析

Fig. 6 に、SEM写真を基に正方晶 $M_3B_2$ 型複硼化物の平均粒径、およびcontiguityを測定した結果を示す。なお、contiguity<sup>12)</sup>は、粒子同士が接触している割合、つまり粒子の分散性を表す指標であり、この値が小さい程、粒子の接触率が少なく分散性に優れた組織となる。

$M_3B_2$ 型複硼化物の平均粒径は、V添加量の増加とともに減少し、V無添加合金の $1.25\mu m$ に対し、 $10.0\text{mass}\%V$ 添加合金では $0.85\mu m$ を示した。一方contiguityは、Vを $2.5\text{mass}\%$ 添加することで $55\%$ から $51\%$ に若干減少し、その後はV添加量に関係なくほぼ一定の値を示した。

## 4. 考察

### 4.1 組織と機械的特性の関係

KH合金の機械的特性は、硬質相である複硼化物粒子の粒径および分散性等の組織と密接な関係を示す<sup>7,8)</sup>。本研究においては、Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V合金のV添加量の増加とともに、抗折力および硬度が増加した。これは、V添加量の増加とともに、合金の硬質相である正方晶の $M_3B_2$ 型複硼化物が分散性を損ねることなく微細化すること、およびVによるNi基結合相の固溶強化に起因すると考えられる。組織の微細化は、

$M_5B_3$ 型複硼化物が $M_3B_2$ 型複硼化物の粒子間に析出することで、 $M_3B_2$ 型複硼化物の粒成長が抑制されたためと推察される。 $M_5B_3$ 型複硼化物の生成機構については、今後更なる調査が必要と考えられる。

### 4.2 組織と耐フッ素樹脂性の関係

組織とフッ素樹脂に対する耐食性の関係を明らかにするため、耐食性試験後の試料をSEMによって観察したところ、表面に薄く残存する樹脂によってチャージアップを生じ、組織観察ができなかった。そこで、フッ素樹脂の分解ガスの大部分はフッ化水素酸(HF)であることから、各試料を $313\text{K}$ 、 $10\text{mass}\%HF$ 水溶液中に $36\text{ks}$ ( $10\text{hr}$ )浸漬した後の重量変化(腐食減量)を測定することによって、耐食性と組織の関係を考察した。HF水溶液に対する耐食性は、Fig. 7に示すように、V添加量の増加とともに腐食減量が増加する傾向を示し、Fig. 2のフッ素樹脂に対する耐食性の結果と概ね同様の傾向を示した。Fig. 8に示すように、腐食試験後の試料表面をSEMによって観察したところ、結合相が優先的に腐食され、凹状になっていることが確認された。これはHF水溶液中においては、Ni基結合相の電位が $M_3B_2$ 型複硼化物よりも卑であるため、結合相部分が優先的に腐食されたものと考えられる<sup>7)</sup>。また、V添加量の増加とともに結合相中のCrの固溶量が減少するた



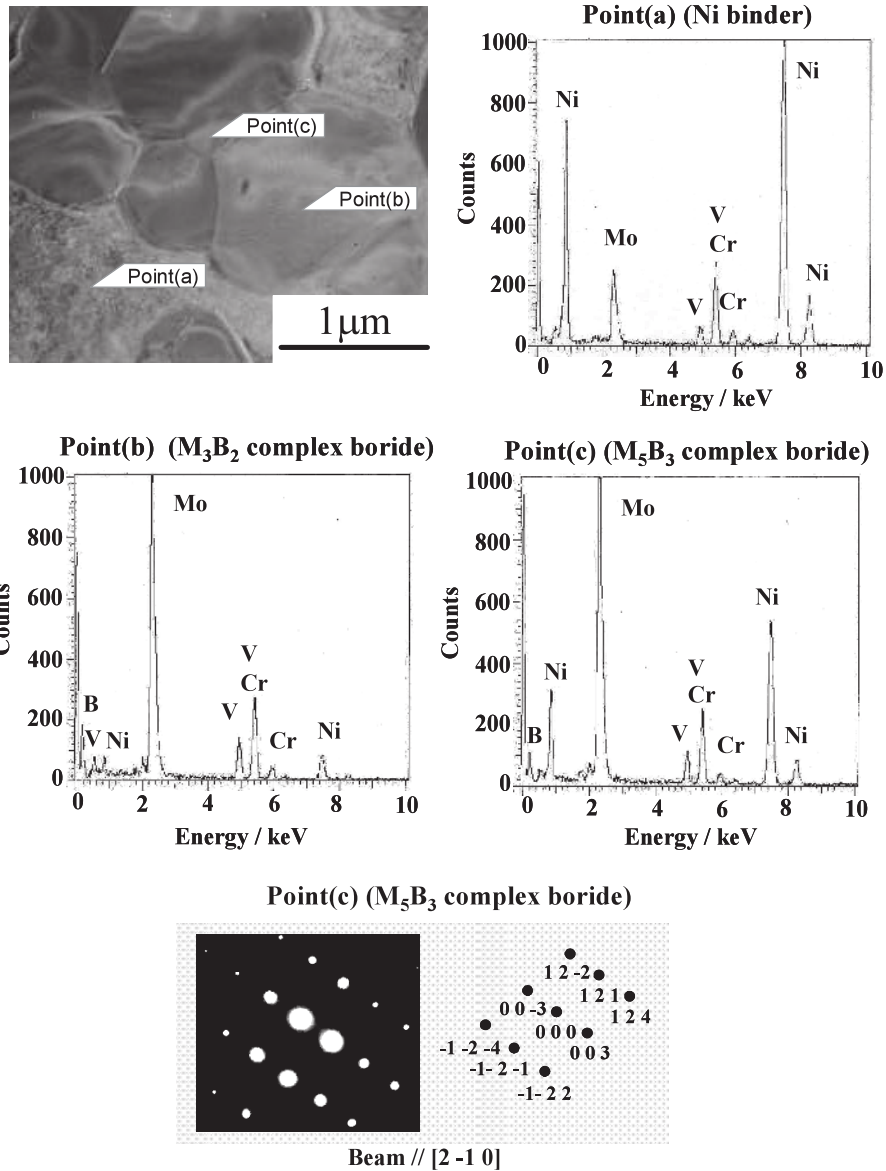


Fig. 5 TEM micrograph of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V alloy, EDS analysis results at the indicated points and electron diffraction result at point (c).

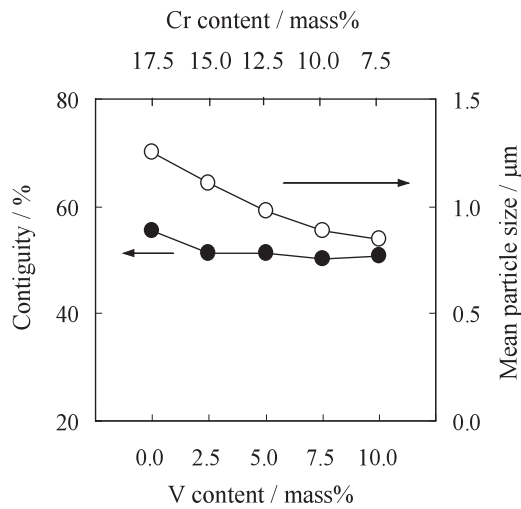


Fig. 6 Contiguity and mean particle size of boride particles of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V alloys as functions of Cr and V content.

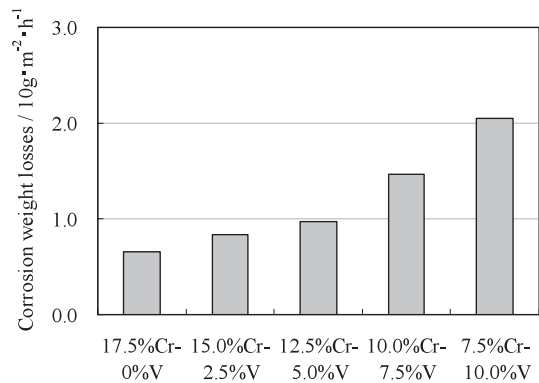


Fig. 7 Corrosion weight losses of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V alloys after dipped in 10mass% hydrofluoric acid (HF) solution at 313K for 36ks.

め、フッ素樹脂に対する耐食性が低下したものと推察される。

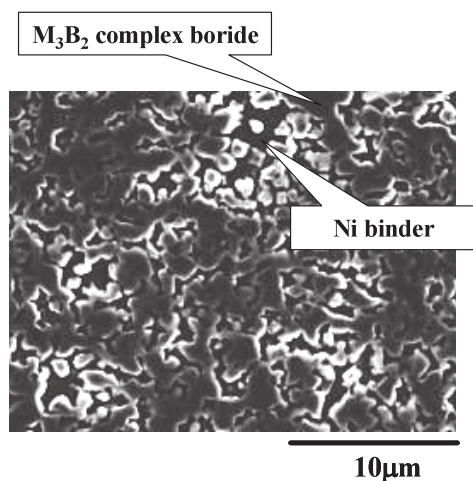


Fig. 8 SEM image of the corroded surface of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V alloy.

## 5. 実用化に向けての諸特性調査

ここでは、前章までに得られた、KH-V52と同等以上の高い機械的特性およびハステロイCと同等の優れたフッ素樹脂に対する耐食性を有するNi-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V合金をモデル合金として、樹脂成形機部材として実用化するために必要な諸特性を調査した結果について述べる。

KH合金のような2相合金では、組織の均一性が特性に強く影響する。このため、高品質の製品を安定的に製造する条件の1つとして、機械的特性の焼結温度依存性の小さい、すなわち高い特性を示す焼結温度範囲の広い材料が求められる。また、序章で述べたように、樹脂成形機部材にはフィラーに対する耐摩耗性が要求され、さらに、これらの部材の耐久性を向上させるため、韌性に優れた鋼材との複合化（接合）が必要となる<sup>5)</sup>。そこで、本系合金の焼結性の改善を目的として、以前の研究で<sup>13)</sup>、Mo-Ni-V-B四元系合金において焼結性の改善が確認されているMn添加の効果を検討した。また一部の合金について、大越摩耗試験

Table 3 Compositions of the Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V-Xmass%Mn alloys used.

B	Mo	Cr	V	Mn	Ni
5.0	51.0	12.5	5.0	0	bal.
〃	〃	〃	〃	0.5	〃
〃	〃	〃	〃	1.0	〃
〃	〃	〃	〃	1.5	〃

(mass%)

<sup>14)</sup>による耐摩耗性、および鋼材との接合性を調査した。

### 5.1 実験方法

供試材はTable3に示すように、Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V合金を基本組成として、Mnを0~1.5mass%の範囲で添加した4種類の合金である。試料作製は2章と同様の手順で行い、得られた焼結体について抗折力を測定した後、フッ素樹脂に対する耐食性を評価した。大越摩耗試験は、相手材にSUS440Cを用い、すべり速度0.9, 2.3, 4.2m/s, 最終荷重19.8kg, すべり距離200mの条件で行った。接合性については、実用合金は強腐食性の樹脂の成形部材として使用することを目的とするため、鋼材の中でも耐食性および強度に優れたSUS403を用いて、焼結接合および拡散接合を実施し、接合界面の組織調査、ならびに剪断試験によって接合強度(JISクラッド鋼の剪断試験)を測定した。なお、焼結接合および拡散接合ともに1533Kの接合温度にて実施した。

### 5.2 実験結果

#### 5.2.1 Mn添加の影響

Fig.9に、Mn添加量を変化させた合金について、種々の焼結温度における抗折力を測定した結果を示す。最適焼結温度はMn無添加合金が1553Kであるのに対して、Mnを添加した合金はいずれも1573Kを示し、Mn添加によって高温側へのシフトが認められた。また、Mn添加量の増加とともに高い抗折力を示す焼結温度の範囲が広くなり、1.5mass%Mn添加合金では、1533~1593Kの広い焼結温度範囲において2.6GPa以上の高い抗折力を示すばかりでなく、最大抗折力は無添加合金の2.58GPaから2.7GPaへと向上した。この1.5mass%Mn添加合金を用いて、フッ素樹脂に対する耐食性を評価した結果、Mn無添加合金と同様にハステロイCと同等の優れた耐食性を示すことが確認された。

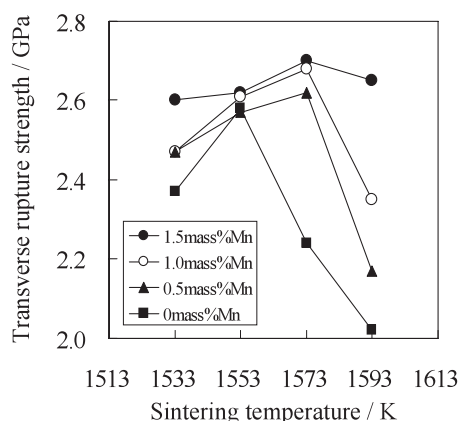


Fig. 9 Transverse rupture strength of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V-Xmass%Mn (X=0-1.5) alloys as a function of sintering temperature.

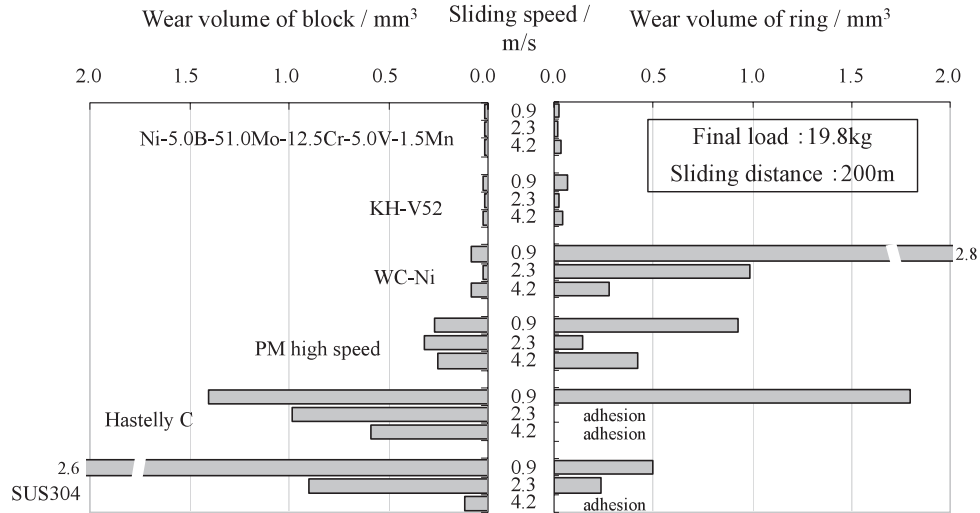


Fig. 10 Ogoishi wear test results of Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V-1.5mass%Mn alloy and various comparative materials against SUS440C ring.

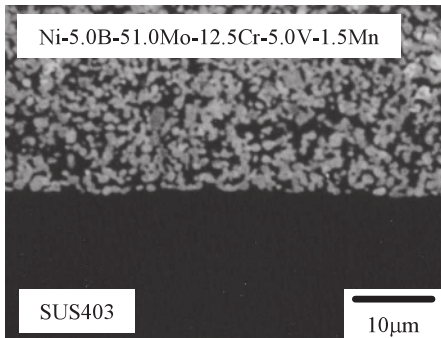


Fig. 11 Back scattered electron image of sinter-bonded interface between Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V-1.5mass%Mn alloy and SUS403.

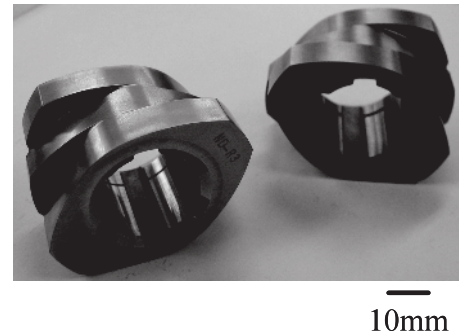


Fig. 12 Kneading disks made of Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> boride base hard alloy for resin extrusion molding machine.

### 5.2.2 耐摩耗性

Fig. 10に1.5mass%Mn添加合金の大越式摩耗試験結果を示す。図中の左側は試験片自身の摩耗量、右側は相手材であるSUS440C製の回転試験片の摩耗量を示している。なお、比較材として評価したKH-V52、耐食超硬合金(WC-Ni)、粉末ハイス、ハステロイC、SUS304の結果を併せて示す。1.5mass%Mn添加合金の耐摩耗性は、粉末ハイス、ハステロイC、SUS304と比較して遙かに優れ、代表的な耐摩耗材料である超硬合金やKH-V52と同等かそれ以上の耐摩耗性を示した。また、1.5mass%Mn添加合金はKH-V52と同様に、相手材の摩耗量が非常に少なく、相手材攻撃性が少ないという優れた特徴を有することが確認された。これは、KH合金の摩耗挙動で報告されているように<sup>14)</sup>、1.5mass%Mn添加合金も摩耗時の摩擦熱によって摩擦界面にMo、Cr、V、Bの潤滑性に優れた複酸化物が形成されたためと考えられる。

### 5.2.3 接合性

Fig. 11に、1.5mass%Mn添加合金とSUS403の焼結接合による接合界面のSEM写真を示す。接合界面にはポアや明確な反応層は確認されず、良好な接合状態を呈していた。また、拡散接合についても、良好な接合材が得られ、Niロウ付けによる複合材よりも高い約700MPaの接合強度を示した。

以上の結果から、Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V-1.5mass%Mn合金は機械的特性、フッ素樹脂に対する耐食性だけでなく、焼結性、耐摩耗性、接合性についても、従来材のKH-V52と同等かそれ以上の優れた性能を有することが確認された。現在、この合金をベースに開発した合金を実用化し、Fig. 12に示すようなフッ素樹脂の押出機に使用されるニーディングディスクにて実機試験を行い、非常に高い評価を得ている。今後は、耐食性が要求される樹脂成形用途の拡販、および耐食・耐摩耗材として新規用途への展開を図る予定である。

## 6. まとめ

CrおよびVを複合添加した $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ 硼化物系硬質合金(Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-(17.5-X)mass%Cr-Xmass%V (X=0~10.0))の組織, 機械的特性, および耐食性について調べ, 実用化のために必要な諸特性を調査した結果, 以下の結論を得た.

- (1) CrおよびVを複合添加した合金は, 硬質相とする正方晶の $\text{M}_3\text{B}_2$ 型複硼化物とNi基の結合相を主体とし, V含有量の増加とともに $\text{M}_3\text{B}_2$ 型複硼化物粒子は微細化する傾向が認められた. また, Vを含有した合金では第3相の出現が確認され, 正方晶の $\text{M}_5\text{B}_3$ 型複硼化物と同定された.
- (2) V添加量の増加とともに, 抗折力および硬度は概ね単調に増加し, 10.0mass%V (X=10.0)の時, 抗折力は2.94GPa, 硬度は87.2HRAを示した.
- (3) 5.0mass%V (X=5.0) 添加まではフッ素樹脂に対してハステロイCと同等の優れた耐食性を示し, さらにVを添加すると耐食性は低下した.
- (4) 5.0mass%V (X=5.0) 添加合金は, KH-V52と同等以上の高い機械的特性およびフッ素樹脂に対して優れた耐食性を示した.
- (5) 5.0mass%V (X=5.0) 添加合金にMnを1.5mass% 添加した合金は, 耐フッ素樹脂性を低下させることなく, 1553~1593 Kの広い焼結温度範囲において2.6GPa以上の抗折力を示し, 焼結性が改善された.
- (6) Ni-5.0mass%B-51.0mass%Mo-12.5mass%Cr-5.0mass%V-1.5mass%Mn合金は,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ 系硬質合金KH-V52と同等かそれ以上の耐摩耗性を示した. また, この合金は, 焼結接合および拡散接合によって, SUS403との強固な接合材が得られた.

## 引用文献

- 1) 平野陽三: 実用プラスチック事典 材料編, 産業調査会事典出版センター, (1993)
- 2) 里川孝臣: フッ素樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, (1990)
- 3) <http://www.daikin.co.jp/chm/pro/fluoro/caution.html>
- 4) <http://www.md-fluoro.co.jp/>
- 5) 山崎裕司, 高木研一: 熱処理, **39** (1999), 185
- 6) K.Takagi, Y.Yamasaki, and M.Komai: J.of Solid State Chemistry, **133** (1997), 243
- 7) 駒井正雄, 山崎裕司, 高木研一: 日本金属学会誌, **57** (1993), 813
- 8) 山崎裕司, 中野和則, 岡田光治, 高木研一: 粉体および粉末冶金, **42** (1995), 438
- 9) 岩永健吾, 平田浩郎, 山崎裕司, 井上 勝, 高木研一: 粉

体および粉末冶金, 投稿中

- 10) 山崎裕司, 西 麻里, 高木研一: セラミックス, **37** (2002), 283
- 11) Yu.B.Kuz' ma, V.S.Telegus and D.A.Kovalyk: Poroshkovaya Metallurgiya, **77** (1969), 79
- 12) R. M. German: Liquid Phase Sintering, (1985), 79
- 13) 山崎裕司, 西 麻里, 小崎信也, 高木研一: 東洋鋼鋳, **33** (2002), 53
- 14) K. Takagi, M. Komai, H. Okayama, and T. Watanabe: Proceeding of 1993 Powder Metallurgy World Congress, Part 2, ed. by Y. Band and K. Kosuge (1993), 1201



# 下松工場における材料調達SCMの構築

山本 彰\*・山本賢治\*<sup>2</sup>・波田尚哉\*<sup>3</sup>・藪田尚己\*<sup>4</sup>・柘植義文\*<sup>5</sup>

Construction of Material Procurement Supply Chain Management at Kudamatsu Plant

Akira YAMAMOTO, Kenji YAMAMOTO, Takaya HADA, Naomi YABUTA and Yoshifumi TSUGE

**Synopsis** : While the environment surrounding our company has greatly been changing, Kudamatsu plant has been promoting the construction of a flexible production system and the renovation of group organization which can cope with a production of a wide variety and variable quantities at low cost.

Toyo kohan devised a middle management plan in 2002, and proceeded to unify, reorganize group companies and review managing material supplies.

With the dramatic increase in demand for steel by many foreign countries, especially by China, steel material supply has become more limited than ever before, and this tendency is expected to continue. Therefore, it is an urgent issue to reinforce the management of material procurement method.

We systematized various procedures for material supply and created SCM (Supply Chain Management) between the blast furnace manufacturers and our company. As a result of the SCM, we succeeded not only in consistent material supplies along a production and marketing plan, but also shortening the lead time for the material supply, the production and reducing the material stock.

**Key Words** : production control ; advanced planning and scheduling ; material requirements planning ; supply chain management ; theory of constraints

## 1. 緒言

当社を取巻く環境変化が激化する中、下松工場ではフレキシブルな生産体制を構築し、変種変量生産に低コストで対応できるグループ組織への変革を進めている。2002年から3ヵ年の中期計画において、グループ会社の統合・再編、および資材・副資材調達管理の見直しを推進中である。中でも中国を始めとする海外各国の鉄鋼需要の大幅な増加に伴い、鋼材需給はタイトになる一方であり、原材料調達面における管理システム強化が最重要課題となってきた。そこで、材料調達における各種プロセスをシステム化するとともに、高炉メーカーとの間にSCM (Supply Chain

Management) <sup>1, 2)</sup> を構築した。SCMとは、商品供給全体の流れから、無駄を無くし、一体管理を図る活動である。SCM構築の結果、生産・販売計画に対して一貫した材料調達が可能となり、原材料在庫削減、調達・製造のリードタイム短縮等に効果が図られたので以下に報告する。

## 2. SCM構築の経緯

当社を取巻くサプライチェーンについてFig. 1に示す。当社の主力製品であるブリキ等の表面処理鋼板は、高炉メーカーより購入した熱延鋼板を冷間圧延し、メッキやラミネート等の表面処理を施して製造される。当社では生産変動にフレキシブルに対応し、短いリードタイムで原材料

\* 下松工場 管理部長

\*<sup>2</sup> 下松工場 管理部 システムグループ 主事

\*<sup>3</sup> 下松工場 管理部 生産管理グループ

\*<sup>4</sup> 本社 経営企画部 SCMグループ GL

\*<sup>5</sup> 九州大学大学院工学研究院 化学工学部門 教授

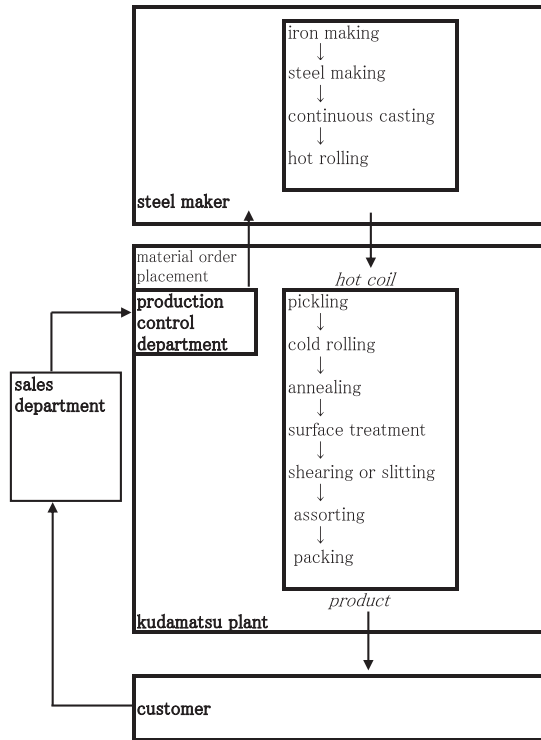


Fig.1 Supply chain of production

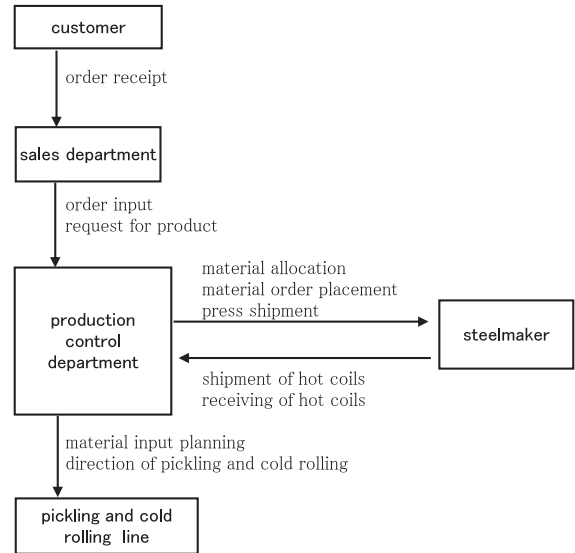


Fig.2 Process flow of material procurement

調達から製品の製造，出荷まで可能な生産体制の構築を進めるために，2002年から下記の4ステップにてSCMを構築中である。

- ①焼鈍工程に代表される工場内のボトルネック工程の強化<sup>3)</sup>。
- ②包装関係グループ会社とのSCM構築<sup>4)</sup>。
- ③材料調達におけるSCM構築。
- ④本社営業部門，商社および一部需要家とのSCM構築。

このうち，①と②については既に完了しており，③については今回取り組んだ事例である。また，④については現在開発中である。

単圧メーカーの当社にとって，材料の入手タイミングは生産達成度や納期達成度に強く依存する。材料の発注リードタイムは約40日で，当社の製造リードタイムは約20日である。契約の受注から納期までの平均期間は約50日であり，注文を受けてから材料を発注したのでは，納期に間に合わない場合が多い。このため，50%程度は見込みで発注をし

ているのが実状である。したがって，材料メーカーおよび社内営業部隊とのSCM構築は，生産体制再構築の柱と位置付けられる。

### 3. 現状の課題

材料調達に関わるプロセスをFig.2に示す。SCM構築前の課題として，下記の4点があげられる。

- (1) 生産計画と材料発注・材料投入が連動していないため，材料を投入すべきタイミングに合わせて，材料を入荷督促することが困難であった。その結果，材料遅れによって生産の機会を逃し，客先納期トラブルを頻発した。
- (2) Table1に示すように2001年当時の材料在庫は，約6万トンであったが，見込み発注によって要投入タイミングの材料の適中率は55%と低かった。
- (3) 適中率が低いため，Table1に示すように全在庫量の8%程度が入荷後6ヶ月以上の長期在庫となり，錆の発生によって不良在庫となることが多かった。
- (4) 材料発注・投入業務がシステム化されていないため，担当者は発注対象の大量の帳票をハンド処理で計算し，業務負荷が高かった。

以上の課題を解決するために下記の4システムを開発し，SCMの構築を図った。

- ①材料自動投入システム
- ②納入督促システム
- ③材料発注システム
- ④営業内示情報入力システム

Table1 Comparison of amount of material inventory

	Oct. 2001	Apr. 2005
Amount of material inventory [ton]	56,397	30,154
Amount of material inventory holding over 6 months [ton]	4,842	315
Rate of material inventory holding over 6 months [%]	8.6	1.0
Meet rate between material inventory and order [%]	55.0	75.0

#### 4. 材料自動投入システム

従来の材料投入業務は、製造品種を表面処理鋼板と冷延鋼板に分け、それぞれ1名の専属担当者がハンド処理で行っていた。材料投入担当者は、受注契約の納期、工程の負荷バランス、品種別生産進度、および特殊メッキ等から生産サイクルを勘案し、未投入の受注契約の中から新規に投入すべき受注契約を選択する。そして、その受注契約に対応した材料の在庫を調べ、材料が有る物と圧延日までに納入される物を投入予定にインプットする。その投入予定の内、冷間圧延機で同じ種類のロールで圧延する物を集約し、冷間圧延機の1日分の圧延サイクルを決定する。

従来の帳票ベースの手作業による作業方法は、受注契約を選択する処理と材料の有無を調査する負荷が高く、1週間先までしか投入予定を作成することができなかった。このため、それ以降に投入する材料が確定せず、高炉メーカーに対し、必要な材料をあらかじめ督促することができずに材料が未引当となる問題があった。

そこで、今回新たにAPS (Advanced Planning and Scheduling) <sup>5,6)</sup> システムを導入して材料の自動投入システムを構築した。システムの流れをFig.3に示す。この

システムは、未投入の受注契約と各工程設備の稼働計画がインプットデータとして、ホストコンピュータから計画立案サーバへ渡され、納期の急ぐ受注契約から優先的に最終工程よりバックワードでスケジュールが割付される。表面処理工程ではめっき種類等の制約条件で纏め処理を行い、冷間圧延工程まで遡って投入予定日を算出する。投入予定日は30日先まで作成可能である。作成された投入予定データは、担当者がチェックしてホストコンピュータに送信し、ホストコンピュータで材料の有無を判別する。高炉メーカーで製造中の材料で、投入予定日までに納入が間に合わない想定されるものは、別の帳票に印刷し、予定から削除したり予定日を繰り下げることができる。

#### 5. 納入督促システム

当社と高炉メーカーの間では、従来からインターネットによる情報ネットワークシステムが構築されており、これを介してTable2の情報が授受されている。このシステムは、通常の出荷や受入業務は問題無く遂行できるが、3.現状の課題で述べたように、必要な材料を必要なタイミングで入荷を督促する際、人が個別に対応していたため、その業務負荷の高さから全てがカバーできなかった。

Table 2 Transmission data between Toyokohan and steel maker

Name of data file	direction	frequency
Shipment information	steel maker → Toyo	1time/day
Milsheet information	steel maker → Toyo	1time/day
Progress information of product in process	steel maker → Toyo	1time/day
Quality information of materials	Toyo → steel maker	1time/week

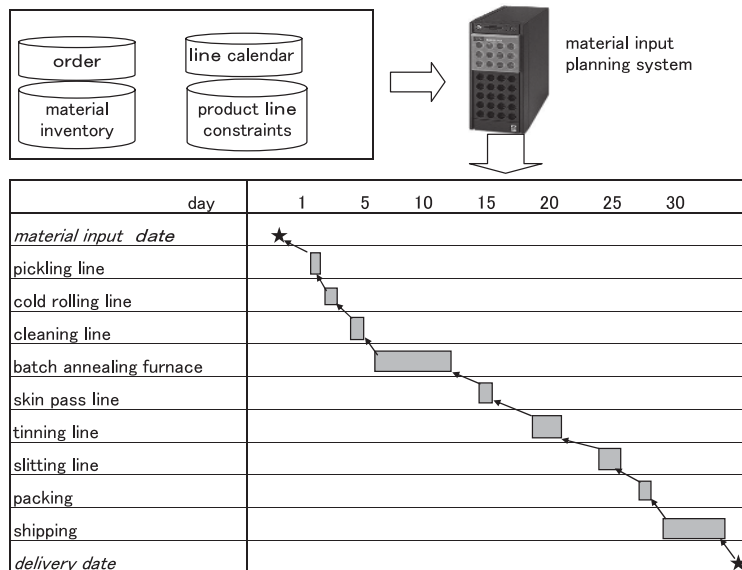


Fig.3 Flow of material input planning system

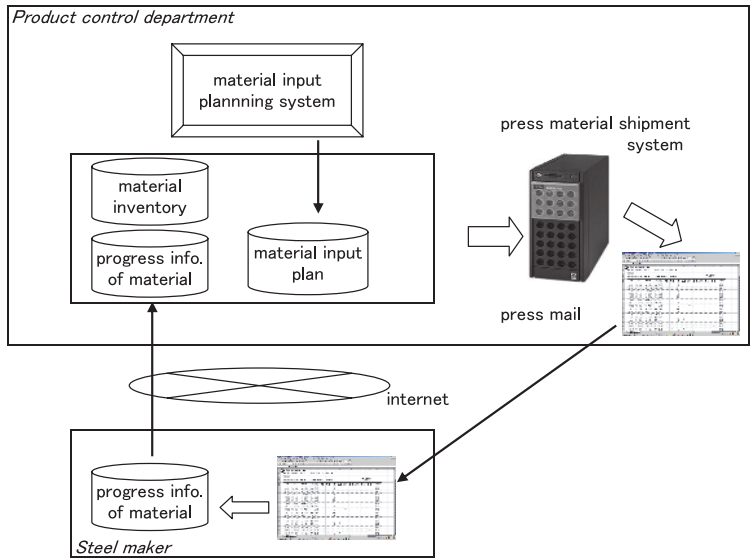


Fig.4 Outline of press material shipment system

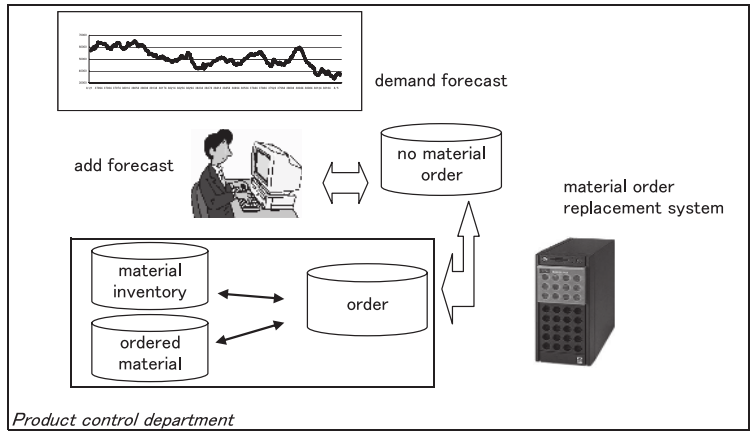


Fig.5 Outline of material order replacement system

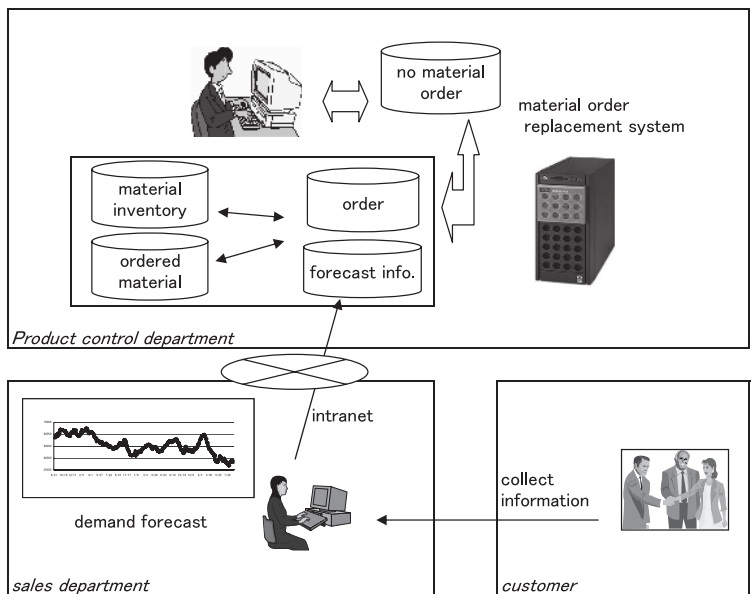


Fig.6 Outline of forecast information input system



Table3 Comparison of average lead time of procurement and manufacturing

	average lead time from Jan. to Jun. 2001[day]	average lead time from Jan. to Jun. 2005[day]
from material order to material receipt[day]	36	36
from material receipt to material input[day]	14	8
from material input to product warehousing[day]	22	13
from product warehousing to shipment[day]	26	10
total lead time[day]	98	67

そこで、材料自動投入システムが策定した投入予定の内、まだ材料が入荷されていないものを抽出し、高炉メーカーに督促する納入督促システムを構築した。納入督促システムの概要をFig. 4に示す。督促データは電子メールによって高炉メーカーのデリバリー担当者へ送付され、当社の希望納期に対する高炉メーカー側の回答を返送してもらう仕組みである。回答納期は当社システムに入力され、次の自動投入システムに反映される。

## 6. 材料発注システム

材料発注業務では、担当者が未投入の受注契約の内、材料在庫が無く、さらに高炉メーカーに発注手配もかけていないものを選び出し、前述したように見込み分を追加して発注明細を作成している。従来は材料投入業務と同様、未投入の受注契約の帳票、材料在庫の帳票、および高炉メーカーの材料進捗状況表、さらに過去の受注実績、材料使用実績をつき合せて発注案を作成していたが、極めて負荷が高く、担当者の経験と勘に頼る業務であった。

そこで、材料発注業務を標準化して材料発注システムを構築した。Fig. 5にシステムの流れを示すように、ホストコンピュータから未投入の受注契約、材料在庫データ、および高炉メーカーの材料進捗データを計画立案サーバに転送し、充当計算を行い、不足分を発注素案として表示する。発注担当者は、素案と過去一年の受注・材料使用データを画面で一覧しながら発注明細を確定し、確定データをホストコンピュータに送信する。

## 7. 営業内示情報入力システム

近年のように受注変動が激しい場合、過去の実績に基づいた見込み発注方法では、見込み外れが起きる可能性が大である。そこで、営業部門が客先の需要情報を入手し、正式な受注を受ける前に内示情報として入力し、材料発注システムに繋げる仕組みを開発した。

Fig. 6に示すように営業は、イントラネットによって客先の内示情報を2～3ヶ月先まで入力することができる。

内示情報は、材料発注システムの未投入契約に加算され、材料発注の基礎データに利用される。このシステムの導入によって従来、材料発注担当者が見込みで発注していた部分が、客先から得た精度の高い内示情報を元にした材料発注に置き換わり、材料発注の適中率が大きく向上した。

## 8. 成果

材料調達に関するSCM構築は、2003年から自動投入システム、納入督促システム、材料発注システム、営業内示情報入力システムの順に稼働を開始し、2005年1月からは全システムが安定的に運用されている。

システムの効果として下記の4点があげられる。

- (1) 生産計画、材料投入、材料発注の一貫的なシステム化ができ、共通のデータとロジックを使用することで、資材手配と生産計画が連動するようになった。結果的にTable3に示すように、発注～材料入荷から生産のリードタイムが短縮した。
- (2) 材料に必要なタイミングで入荷、投入できる体制に近づき、結果としてTable1に示すように、材料在庫の46%削減と長期在庫率の削減を達成した。
- (3) 材料の見込み発注が減少し、Table1に示すように発注適中率が向上した。
- (4) 帳票ベースのハンド作業から、システムによる自動化によって、材料発注・投入担当者の省力1名、およびシステム化による作業漏れの防止が図られた。

## 9. 結 言

下松工場で取り組んだ材料調達SCMの構築について紹介した。2004年後半から2005年前半にかけて、国際的な鋼材不足の状況に陥り、当社の原材料入手面でも極めて厳しい状況となったが、これらのSCM構築の効果によって何とか乗り切ることができた。

今後は商社、顧客にまでサプライチェーンの輪を広げていき受注、調達、生産、出荷、物流、販売の全体の流れから無駄を無くし、SCMを完成させていきたい。

引用文献

- 1) Y.Umezawa : Communications Operation Res. Soc. Jpn.,  
48 (2003), 879
- 2) H.Matsuo : Communications Operation Res. Soc. Jpn.,  
48 (2003), 886
- 3) A.Yamamoto, K.Yamamoto, K.Takeda and Y.Tsuge :  
Tetsu-To-Hagane, 91 (2005),66
- 4) A.Yamamoto, K.Yamamoto, K.Takeda and Y.Tsuge :  
Tetsu-To-Hagane, 91 (2005),55
- 5) K.Narimitsu : Communications Operation Res. Soc.  
Jpn., 49 (2003), 576
- 6) S.Nomoto : Communications Operation Res. Soc. Jpn.,  
49 (2003), 589



# 東洋鋼鋳

平成18年4月印刷  
平成18年4月発行

〔非売品〕〔禁無断転載〕

発行責任者 山口県下松市東豊井1296の1  
毎 田 知 正  
印刷人 山口県下松市東柳1丁目2の8  
佃 印 刷 所  
発行人 山口県下松市東豊井1296の1  
東洋鋼鋳株式会社技術研究所