

溶融亜鉛めっき反応に及ぼす 熱延鋼板の表面状態の影響

西村 一実*・小田島 壽男*・岸田 宏司*・織田 昌彦*

Influence of Hot Rolled Steel Surface Condition on Galvanizing Reaction

Kazumi NISHIMURA, Hisao ODASHIMA, Koji KISHIDA and Masahiko ODA

Synopsis : The hot dip galvanizing mechanism of hot rolled Al killed steel sheets with various surface conditions were investigated. It was found that various factors of steel surface conditions affected the galvanizing reaction. The appearance of Zn coatings was improved in adequate pickling time. This pickling time affected the residual scale, smudge and surface roughness. Surface roughness of hot rolled steel sheets varied with pickling time and pretreatment methods affected the galvanizing reaction. The appearance and adhesion of Zn coating became better in a small range of surface roughness. More remarkable result was that reactivity of substrate in molten zinc depended on the pretreatment methods. Mechanical polishing and skinpass rolling of steel sheets increased the reactivity of substrate in molten zinc more than just pickling and electropolishing. Increase of residual strain and stress on the steel surface by mechanical pretreatment was observed by X-ray diffraction method. It seemed that active sites such as the lattice defects of substrate increased by mechanical pretreatments, and therefore Zn-Fe reaction increased.

Key words : hot dip galvanizing ; surface condition ; surface roughness ; residual strain ; residual stress ; mechanical polishing ; skinpass rolling.

1. 緒言

建材、家電、自動車用途の構造部材等を中心として熱延溶融亜鉛めっき鋼板の需要が増大しており、今後、より以上に優れためっき表面外観、めっき密着性、耐食性および材質の高張力化等の品質への要求も益々厳しくなることが予想される。これらの要求に対応するには、溶融Znと熱延鋼板との反応機構および溶融Znめっき反応に及ぼす種々の要因を基礎的に検討しておくことが重要である。

鋼板の連続溶融亜鉛めっきにおける溶融めっき反応については、焼鈍後の冷延鋼板の鋼成分の影響、組織の影響等を中心として多くの報告がなされているものの^{1)~3)}、熱延鋼板の表面状態の影響に着目した研究は少なく、未だ不明な点が多く残されているのが現状のようである⁴⁾⁵⁾。

本研究では、熱延鋼板として低炭素Alキルド鋼を選択し、種々の前処理により熱延鋼板の表面状態を変化させて溶融Znめっき反応への影響を基礎的に検討した。

2. 実験方法

2・1 供試材

Table 1に示す組成よりなる熱延Alキルド鋼板 (SPHC) を使用した。試料サイズは150×170mm、板厚1.6mmである。

2・2 鋼板の前処理

熱延黒皮材を90℃の8%塩酸中で10–200s酸洗、あるいは酸洗後にエメリーペーパー研磨(#240, #1500)、バフ研磨、およびブラシ研磨等の機械的研磨、電解研磨(50%リン酸溶液中)、および酸洗前にスキンパス(0.5–1%)、ショットブラスト等の種々の鋼板表面の前処理を行った。機械的研磨の研磨量は約2–20g/m²の範囲で変化させ8g/m²(平均研磨厚約1μm)を標準とした。

2・3 溶融Znめっき実験

実験には、通電加熱方式の自動溶融めっきシミュレーターを用いた。種々の前処理を施した鋼板を15%H₂+N₂中で550–600℃で30–60s還元後、同雰囲気中450℃に冷却した後、Alを0.2%含有した450℃の溶融Zn浴中に3s浸漬しめっきを行った。鋼板を引き上げ、浴直上でN₂ワイピングによってめっき付着量を135±10g/m²に調整した。

2・4 めっき層の解析

めっき層を5%塩酸で溶解後、めっき層中のFe含有量をICPで分析した。また、試料をベークライト樹脂に埋め込み、バフ研磨、ダイヤモンド研磨で仕上げた後、3%ナイター

Table 1. Chemical composition of substrate (Mass %).

Type of steel	C	Si	Mn	P	S	sol.Al
Hot rolled Al-k	0.05	0.01	0.23	0.015	0.01	0.02

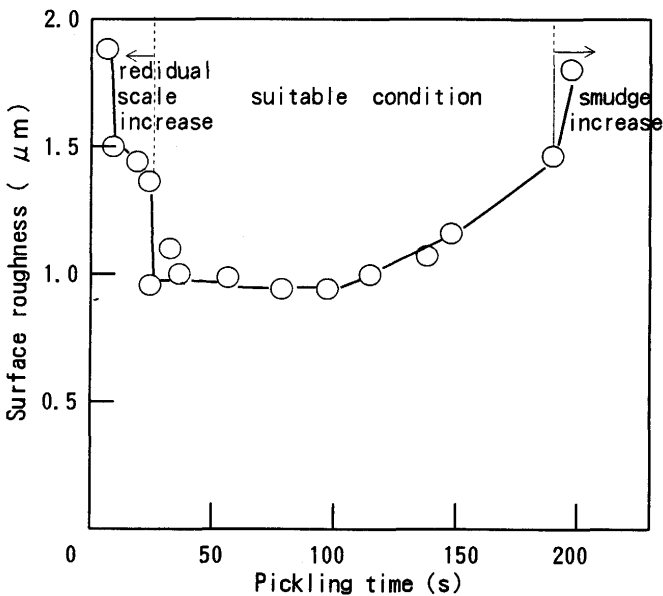


Fig.1. Effect of pickling time for hot rolled steel sheet on the surface roughness. (Al-killed, 90°C 8% HCl)

ルでエッチングし、めっき層断面組織を光学顕微鏡で観察した。さらに、めっき層断面の元素分布をX線マイクロアナライザー、EPMA (SUPER PROBE 733 日本電子(株)製)で解析した。

2・5 原板表面状態の解析

鋼板表面の残留応力、残留歪を平行ビーム法によるX線応力測定アタッチメントを装着したX線回折装置 (RAD-C 理学電機(株)製)で測定した。

Crターゲットを用い、半価幅中点法によりFeの(211)面のX線ピーク位置 (標準ピーク $2\theta=156.09^\circ$) のずれを検出し、残留応力を求めた。さらに、半価幅のずれより、残留歪の有無を推定した。一方、鋼板表面の平均粗度(Ra)を表面粗度計 (SURFCOM 550A 東京精密(株)製)で測定した。

2・6 めっき密着性試験

ボールインパクト試験 (5 mmの張り出し加工) 後のめっき層の剥離状態から5段階で評価した。

剥離が全く認められない場合を評点1、1カ所剥離を評点2、2～3カ所剥離を評点3、半面以上剥離を評点4、全面剥離の場合を評点5とした。

2・7 めっき外観

微小めっきの生成状況を目視観察した。評価は、50mm×50mmあたりのめっきの個数で行ない、評点1:0個、評点2:1～5個、評点3:6～20個、評点4:21～50個、評点5:51個以上とした。

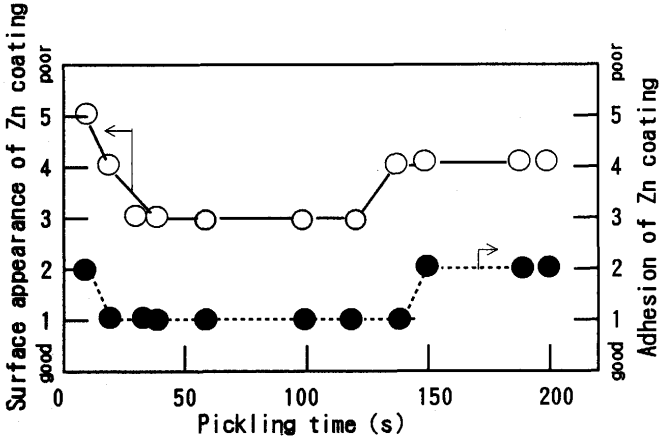


Fig.2. Effect of pickling time on the surface appearance and adhesion of Zn coating. (Al-k, 15% H₂+N₂ 550°C 30s, 0.2% Al, 450°C, 3s, 135±10g/m²)

3. 実験結果および考察

3・1 熔融Znめっき性への酸洗後の表面状態の影響

Fig. 1は、熱延Alキルド鋼板の酸洗時間による鋼板表面粗度の変化を示したものである。酸洗は90°Cの8%塩酸で行った。外観上清浄な表面が得られる最も適正な酸洗時間領域は約30～150sである。酸洗時間が30s未満では、熱延スケールの残存が多く認められた。また、酸洗時間が200s以上でいわゆる過酸洗となり、黒灰色の生成物 (スマッジ) が観察されるようになった。X線回折により、本生成物を解析したところ主にFe₃Cであった。スケールが残存しない範囲では鋼板表面の平均粗度は酸洗時間の増加と共に徐々に大となる。

この酸洗時間を変化させた鋼板に熔融Znめっきを施した場合のめっき表面外観およびボールインパクト試験によるめっき密着性の変化を調べた結果がFig. 2である。表面外観は、微小めっきの生成状況を目視観察により5段階で評価した。外観上清浄な表面が得られる酸洗時間の適正領域においてめっき外観、めっき密着性共に良好となる傾向が認められた。また、清浄な表面が得られる酸洗時間領域であっても表面粗度による差異が認められ、酸洗時間が30～120sの鋼板表面粗度が小の領域でめっき外観、めっき密着性共に良好であるのに対して酸洗後の表面粗度が大となると (約120s以上) めっき外観、めっき密着性等の熔融Znめっき性の劣化が認められた。酸洗時間60sの場合と150sの場合の熔融Znめっき層の断面の性状およびEPMAによる元素分布の解析結果をFig. 3に示す。

酸洗時間が60sの場合には地鉄の粗度が小であり、めっき層の厚さが比較的均一であるのに対して、酸洗時間が150sの場合には、地鉄の粗度が大きく、めっき層厚み分布も不均一であり、微小薄めっき部が存在することがわかる。

地鉄の粗度が大きい場合には地鉄界面部のAlの分布にも変化が認められ、凸部の方が凹部に比較してEPMAのAl強度

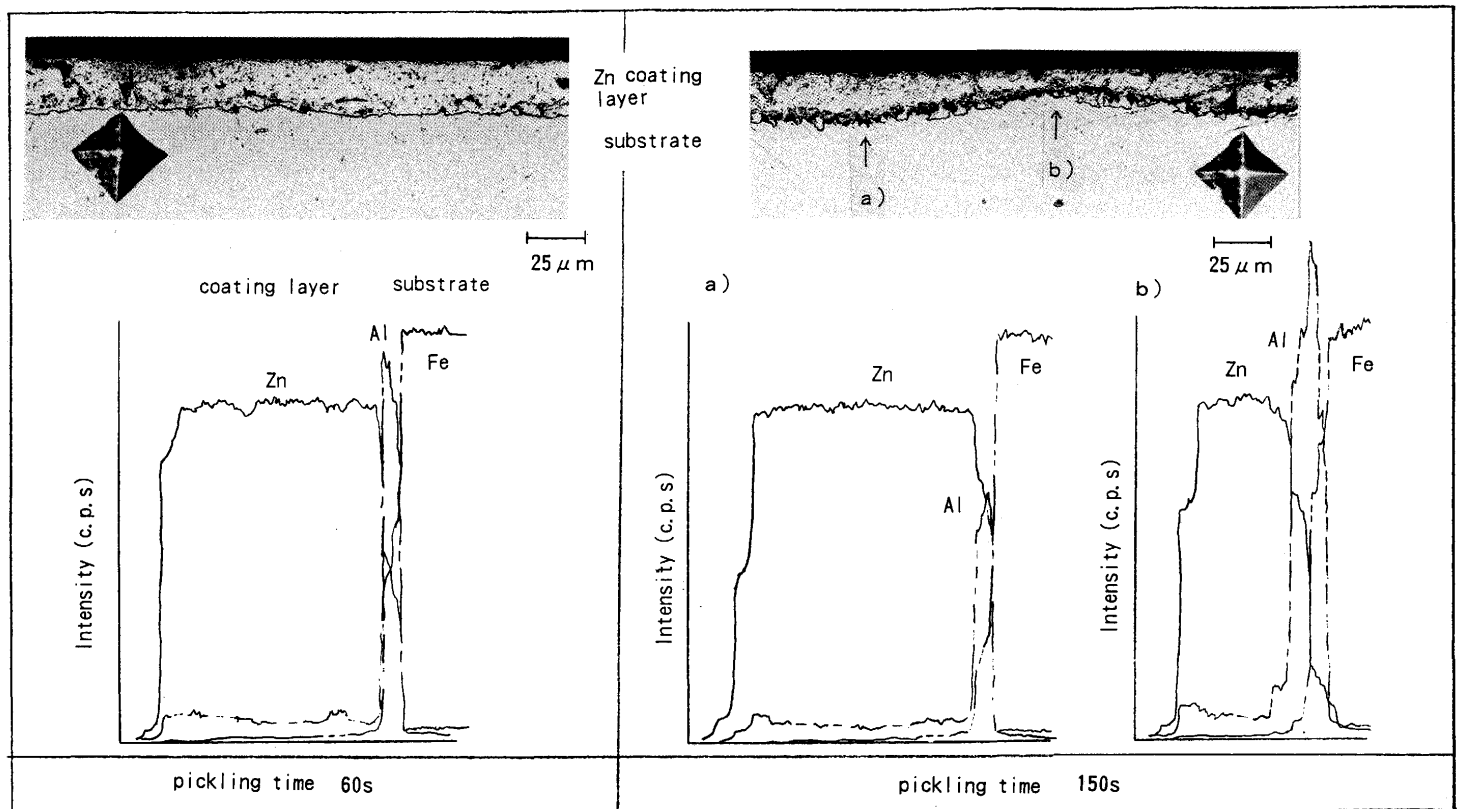


Fig.3. Cross section of Zn coated layer formed on hot rolled steel sheets with the change of pickling time. (Al-k, Al 0.2%)

が高くなっており、Al量が大である。地鉄表面の凹凸が地鉄の反応性および溶融Znめっき反応初期に生成されるFe-Al-(Zn) バリヤー相の分布にも影響を及ぼしているものと思われる。すなわち、凸部に溶融Znめっき反応初期に浴中Alが吸着し易く、地鉄と反応してバリヤー相が厚く成長し易いことなどが考えられる。

3・2 溶融Znめっき反応への各種前処理の影響

熱延Alキルド鋼板黒皮材を塩酸酸洗後に各種の前処理を施した場合の鋼板表面平均粗度と溶融Znめっき外観との関係を示したのがFig. 4である。塩酸酸洗のみの時間を変化させた場合の結果も合わせてプロットした。各種前処理を施す前の塩酸酸洗時間は最適範囲の60s一定とした。溶融Znめっきは、450℃、0.2%Al浴中で3sめっきを行った。表面外観は、微小めっきの生成状況を目視観察により5段階で評価した。塩酸酸洗のみの場合は表面のスケールの残存、スマッジの生成が認められない酸洗の適正時間約30—150sの範囲内の結果である。本実験の範囲内では、鋼板表面粗度が溶融Znめっき性へ影響する一つの要因になっており、鋼板表面の平均粗度が小ほど微小めっきが減少する傾向が認められる。

次に、各種前処理を施した場合のめっき層中Fe含有量の変化を鋼板表面粗度の変化と共に調べた結果をFig. 5に示す。Fe含有量の変化は地鉄の溶融Znへの反応性の指標となる。研磨量は約8 g/m²(約1 μm)、スキンプスは0.5%の場

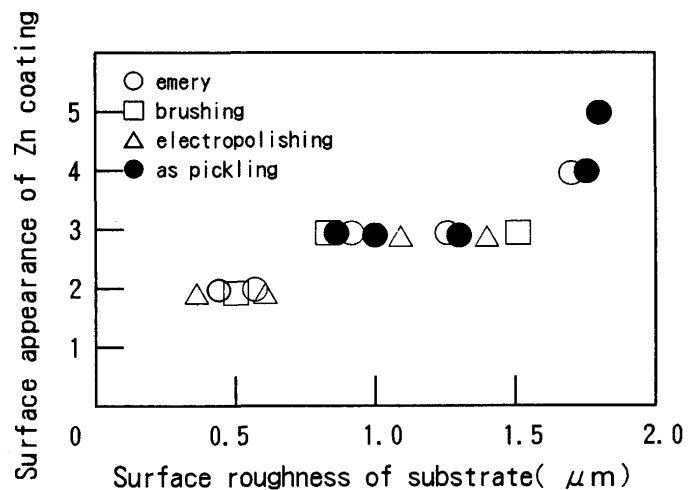


Fig.4. Relationship between appearance of Zn coating and surface roughness of substrate pre-treated by various methods. (Al-k, 15% H₂ + N₂ 550℃ 30s, 0.2% Al, 450℃, 3s, 135 ± 10 g/m²)

合である。鋼板表面粗度が小ほどめっき層中のFe量はやや増加する傾向が認められる。注目すべきことは、ほぼ同じ鋼板表面粗度であっても前処理の方法によりめっき層中のFe量に差異が認められることである。エメリー研磨、スキンプス処理のような機械的前処理の場合の方が酸洗および電解研磨のような化学的前処理の場合に比較してめっき層中のFe量が大である。さらに、詳細に検討するために、地鉄の平均研磨厚を変化させて地鉄の反応性を調べた結果が

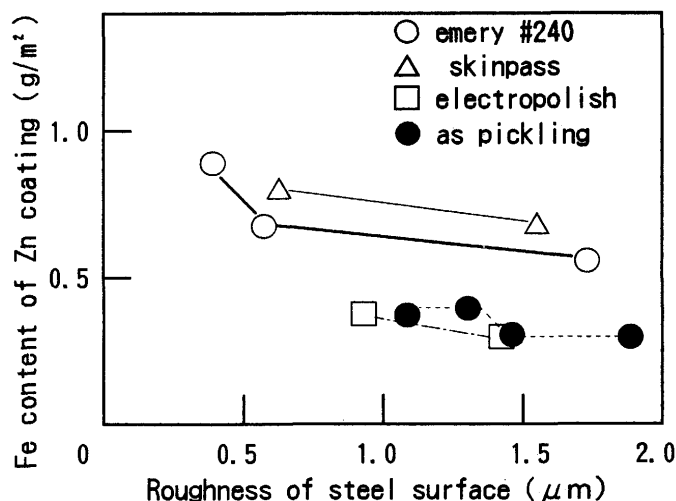


Fig.5. Effect of roughness of steel surface on galvanizing reaction with various grinding methods. (Al-k, pickling 60s, 550°C, 30s, 0.2%Al, 450°C, 3s, 135±10g/m²)

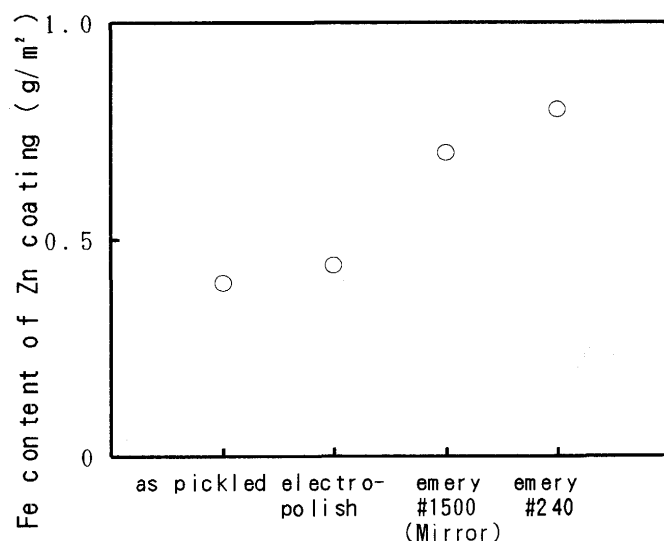


Fig.7. Effect of grinding methods on galvanizing reaction. (Al-k, 0.2%Al, 450°C, 3s, 135±10g/m²)

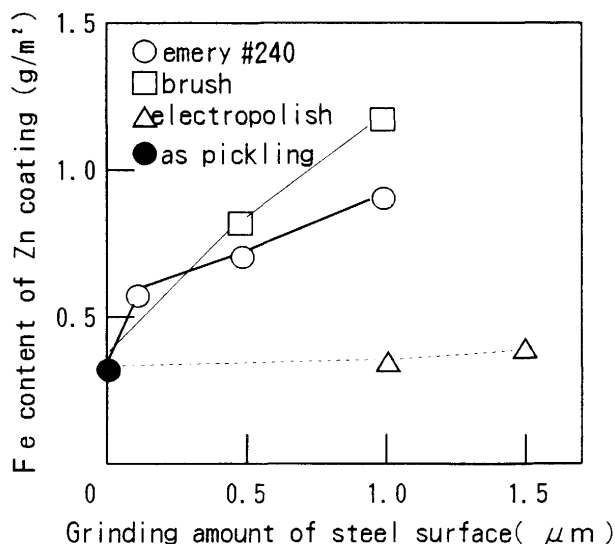


Fig.6. Effect of grinding of steel surface on galvanizing reaction with various grinding methods. (Al-k, pickling 60s, 15% $H_2 + N_2$ 550°C 30s 0.2%Al, 450°C, 3s, 135±10g/m²)

Fig. 6である。平均研磨厚は、重量法により測定した研磨量から求めた。エメリー研磨およびブラシ研磨の場合には、電解研磨よりも地鉄の反応性が大であり、研磨厚の増大と共にめっき層中のFe反応量が増加する。これらの結果は、機械的前処理特有の鋼板表面の何らかの要因が溶融Znめっき反応に関与していることを示唆する。研磨により、地鉄の結晶粒径が変化していることも考えられるが、本熱延Alキルド鋼板の地鉄の表面部の結晶粒径は約10—20μmであるから、本実験範囲の研磨厚は、一つの結晶粒の粒径よりも小であることから研磨の結晶粒の粒径変化への影響は小であると思われる。Gladmanら⁵⁾は、フラックス法による線材の溶融Znめっき (Al無添加浴, 120s浸漬) において、下地鋼の前処理方法と合金層の生成形態の関係を報告している。

すなわち、電解研磨よりもエメリー研磨、さらにはグラインダー研磨の方が合金化が進行しやすいことおよび特にグラインダー研磨で凹凸の激しい場合には合金相のうち、 ζ 相が凹凸の程度に起因して異常発達しやすくめっき付着量も大となりやすいことを報告している。本実験においても、機械的研磨の場合に合金化が進行しやすい傾向は一致する。しかしながら本実験の場合には浴中にAlを0.2%添加していること、および浸漬時間が3sと短いことから、合金層の成長の程度は小であり、めっき層の異常付着などの現象は認められなかった。研磨方法により溶融Znめっき時の地鉄の反応性が異なる原因の一つの考え方として、表面平均粗度Raのみでは表現しえない表面プロフィール (うねり等) に起因した鋼板表面の反応面積が変化している可能性がある。そこで、さらに研磨による表面プロフィールの影響を確認するために、エメリー研磨で#1500まで仕上げ研磨の後、バフ研磨により鏡面とし反応面積を小とし、溶融Znめっきを行い、Fe反応量を求めた結果がFig. 7である。鏡面仕上げで完全にフラットな状態にした場合にも電解研磨でフラットな面とした場合よりも溶融Znめっき層中のFe反応量が大であり、通常のペーパー研磨 (#240) の場合に近い反応性を示す。

これらの結果から、表面粗度、うねり等の鋼板表面プロフィールに起因した研磨後の反応面積の影響は小であると思われる。従って、機械的研磨処理を施した場合に溶融Znめっき時の地鉄の反応性が増加することには他の大きな要因が関与していることが示唆された。

3・3 鋼板表面の残留応力、残留歪の影響

機械的研磨の特徴として鋼板表面に残留応力あるいは残留歪が存在することが知られている⁶⁾。これらの残留応力や残留歪が溶融Znめっき時における地鉄の反応性に効果を有しているとすれば、機械的研磨と同様に鋼板表面に残留応

力、残留歪を付与する典型的な処理として知られているスキンプラス処理においても機械的研磨と同様な効果が予想される。鋼板表面にスキンプラス処理を行った場合における溶融Znめっき層中のFe反応量の変化をFig. 8に示す。鋼板にスキンプラス処理を施すことによりFe反応量が増加し、機械的研磨処理と同様に地鉄の溶融Znへの反応性が増加する効果を有することが確認できた。

実際に鋼板表面に機械的前処理を施した場合の鋼板表面の残留応力および残留歪の存在を確認するために平行X線ビームを用いたX線回折法により解析を行った。TargetにCrK α を用い、Fe (211) 面 (標準ピークの $2\theta=156.09^\circ$) を回折面とした。

本実験における酸洗、エメリーペーパー (#240) 研磨、エメリーペーパー (#1500) 研磨後バフ研磨で鏡面仕上げ処理、スキンプラス処理、およびショットピーニング処理後のX線ピークの変化を調べた。まず、各機械的前処理を行った

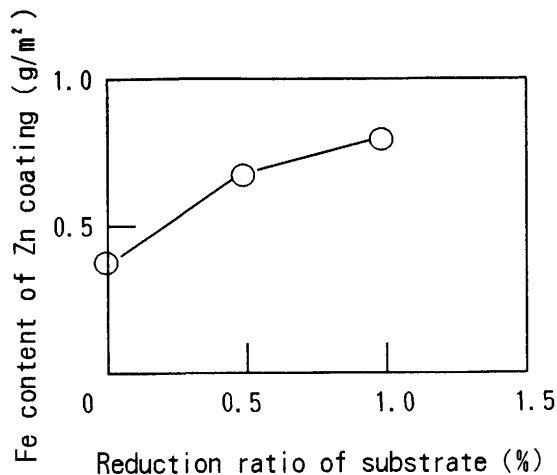


Fig. 8. Effect of reduction ratio of substrate on galvanizing reaction with skinpass rolling. (Al-k, 15% H_2+N_2 550°C 30s, 0.2%Al, 450°C, 3s, $135 \pm 10 g/m^2$)

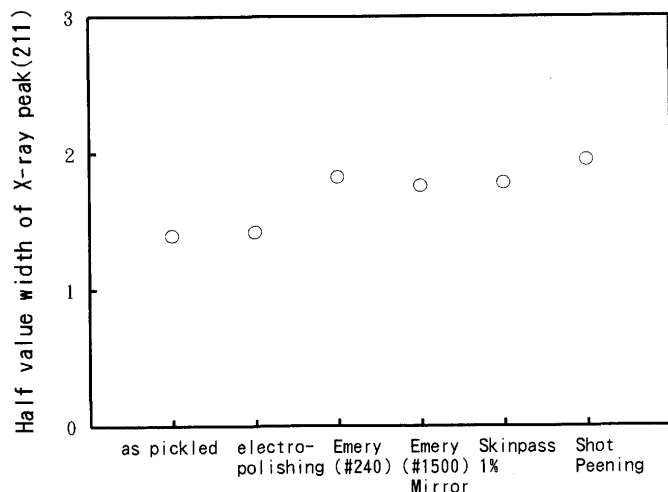


Fig. 9. Effect of pretreatment methods on half value width of X-ray peak of Fe (211). (Al-killed)

場合のX線ピークの半価幅の変化をFig. 9に示す。これらの機械的前処理により、いずれも酸洗ままの場合よりも半価幅が大すなわちX線ピークがブロードになっていることが判明した。この理由としては、よく知られている通り⁷⁻⁹⁾、結晶格子が隣接結晶格子間または同一結晶格子内でも場所により異なるミクロな塑性歪を受け、各結晶粒がランダムに塑性変形していることが挙げられる。このように鋼板表面に不均一なミクロ塑性歪が存在する状態は、多くの格子欠陥を有し、活性な表面となっており反応性が大になっていることが考えられる。一方、ピークの半価幅中点法により求めたピーク位置がずれる場合には、多結晶全体としてとらえると表面に一定の平均的な残留応力が付与されていることを意味する⁷⁻⁹⁾。本実験の場合の熱延Alキルド鋼板の表面に研磨あるいはスキンプラス処理を施した場合について既報⁹⁾の方法で表面の残留応力を求めた結果がFig. 10である。但し、研磨材の場合は、研磨方向に対して平行方向の応力値のみを示して、即ち、面間隔dが変化するとBraggの法則に従って回折角 2θ も変化するため、表面の残留応力 σ は次式で求められる。

$$\sigma = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial(\sin^2 \psi)}$$

$$= K \cdot \frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial(\sin^2 \psi)} \dots \dots \dots (1)$$

E: ヤング率, ν : ポアッソン比

$2\theta_\psi$: 種々の ψ 角度の結晶面からの回折角

ψ : 試料面法線と結晶面法線のなす角

θ_0 : 被測定物の無歪状態における回折角

機械的研磨およびスキンプラス処理を施した場合には、酸洗まま材に比較して、鋼板表面の残留応力が增大していることが確認された。

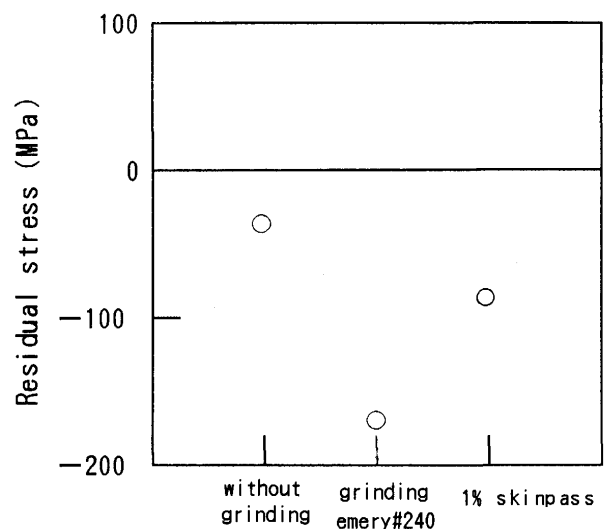


Fig. 10. Effect of grinding on the residual stress of surface of hot rolled steel after pickling. (Al-k, pickling 90°C 8% HCl, without heating)

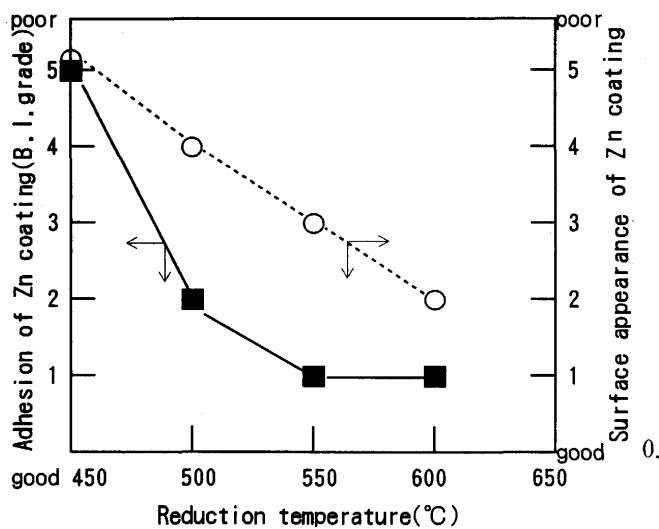


Fig.11. Effect of reduction temperature of substrate on the adhesion and surface appearance of Zn coating. (Al-k, 15% H₂ + N₂, Reduction time 30s, 0.2% Al, 450°C, 3s, 135 ± 10g/m²)

3・4 前処理加熱の影響

溶融Znめっき反応に及ぼす他の要因として、前処理加熱還元条件の影響がある。熱延Alキルド鋼板酸洗材（酸洗時間60s）を15% H₂ + N₂雰囲気中で加熱温度を変化させて30s還元、同雰囲気中で放冷により450°Cとした後、溶融Znめっきを行い、めっき密着性およびめっき外観（微小めっきの割合）を調べた結果がFig.11である。還元温度の上昇に伴ってめっき外観およびめっき密着性が向上し、加熱温度550°C以上でめっき外観およびめっき密着性共に良好なめっき鋼板が得られた。このめっき性が良好となる温度は、既報¹⁰⁾で冷延鋼板の還元温度として使用されている温度域とほぼ一致した。加熱温度の上昇と共に還元速度が大となることから、本実験で用いた熱延酸洗鋼板においても約550°Cでは鋼板表面酸化膜が減少するためと思われる。

一方、鋼板表面歪および残留応力は、その後の加熱条件により変化することが知られており、冷延鋼板の焼鈍材の実験においては焼鈍温度約800°C以上で鋼板の表面残留応力が消滅するとの報告もある¹⁰⁾。本溶融Znめっき前の加熱還元条件である550°C、30sの加熱後の鋼板表面の残留応力を調べた結果がFig.12である。Fig.10の前処理加熱前に比較して研磨処理を施した場合、スキンプス処理を施した場合共にそれぞれ減少しているものの、本加熱条件下においては、加熱段階においても鋼板表面の残留応力はなお存在していることが判明した。

これらの結果から、機械的前処理による鋼板表面のランダムなマイクロ残留歪および残留応力の増加は、鋼板表面の格子欠陥等の活性点の増加を引き起こしていることを意味していることから、溶融Znめっき時のZnの拡散あるいは地鉄の溶解反応が促進される一つの要因となっていることが考えられる。

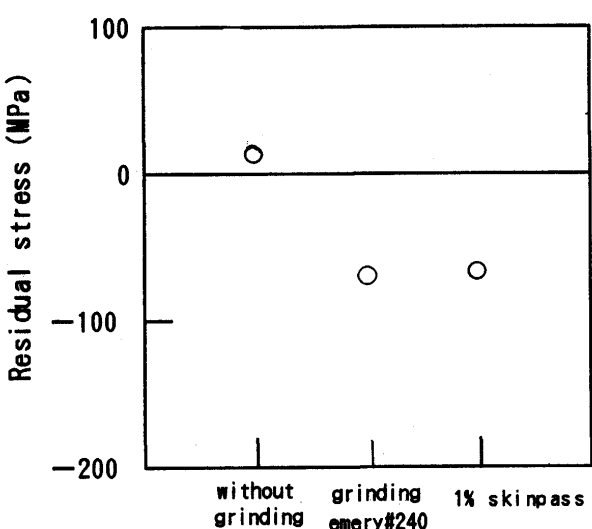


Fig.12. Effect of grinding on the residual stress of surface of hot rolled steel after preheating. (Al-k, pickling 90°C 8% HCl, after heating 550°C, 30s)

以上、一連の実験により、熱延Alキルド鋼板の表面状態として前処理後の鋼板表面の残留歪、残留応力が溶融Znめっき反応に大きな影響を及ぼしているものと考えられる。

4. 結言

溶融Znめっき反応に及ぼす熱延鋼板の表面状態の影響について、酸洗あるいは機械的研磨、電解研磨、スキンプス、ショットピーニングにより鋼板表面状態を種々変化させて検討したところ、次の結果を得た。

- 1) 熱延Alキルド鋼板の酸洗時間の適正領域において清浄な表面が得られ、鋼板の平均表面粗度が小となり溶融Znめっき性が良好となる。
- 2) 熱延鋼板表面を種々の前処理を行った場合において鋼板の平均表面粗度が溶融Znめっき性へ影響を及ぼす一つの要因になっており、平均表面粗度が小の場合に溶融Znめっき性が良好となる傾向が認められる。
- 3) 熱延鋼板表面をサンドペーパー研磨、スキンプス処理等の機械的処理を施した場合の方が、酸洗、電解研磨等の化学的研磨を施した場合よりも溶融Znとの地鉄反応量が大きい。
- 4) 熱延鋼板表面に機械的研磨、スキンプス処理、ショットピーニング処理を行った場合には、X線回折によるピークがブロードになり、半価幅中点法で求めた中点もずれることから、鋼板表面の残留歪および残留応力が増加していることが確認された。
- 5) 熱延鋼板の溶融Znめっき性は前処理加熱の加熱温度が高いほど向上する。550°C、30s加熱程度においては、研磨あるいはスキンプス処理によって導入された鋼板表面の残留歪および残留応力は減少するものの残存する。

6) 熱延鋼板においては、鋼板の表面の残留歪および残留応力が溶融Znと地鉄の反応性に関与すると思われる。

文 献

- 1) Y. Hisamatsu: Proc. GALVATEC 89, (1989), p.3
- 2) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, **72** (1986), p.989
- 3) 徳永良邦, 山田正人, 羽田隆司: 鉄と鋼, **72** (1986), p.997
- 4) Y. Numakura, T. Honda and T. Hada: Proc. 15th Inter-galva, (1988)
- 5) T. Gladman, B. Holmes and F. B. Pickering: J. Iron and Steel Institute, **11** (1973), p.765
- 6) 高野嘉彦, 仲田哲也, 浅井利彦: 金属表面技術, **35** (1984), p.470
- 7) 残留応力 (熱処理協会編), (1963), p.72
- 8) X線応力, 歪測定法 理学電機カタログ
- 9) 大谷南海男: 金属表面工学, (1967), p.49 [横出版]
- 10) 土岐保, 阿部賢, 中森俊夫: 材料とプロセス, **4** (1991), p.666