

Si含有系熱延鋼板表面状態の 溶融Znめっき反応への影響

西村 一実*・小田島 壽男*・岸田 宏司*・織田 昌彦*

Influence of Si Added Hot Rolled Steel Surface Condition on Galvanizing Reaction

Kazumi NISHIMURA, Hisao ODASHIMA, Koji KISHIDA and Masahiko ODA

Synopsis: The hot dip galvanizing mechanism of Si added 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 Zn coating appearance and galvanizing reaction of Si added hot rolled steel sheets were improved by mechanical grinding after pickling. According to the results of AES and ESCA analysis, it seemed that the residual subscale layer (inner oxide layer) of Si added hot rolled steel sheet after pickling was removed by grinding. Therefore Zn coating appearance was improved. Furthermore increase of residual strain and stress on the Si added steel surface by grinding were also observed by X-ray diffraction method. It seemed that active sites such as the lattice defects of substrate increased by mechanical grinding, and therefore Zn-Fe reaction increased.

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

1. 緒言

現在、建材の構造部材、高強度部品、あるいは車体の軽量化対策上の下回り、足回り構造部材等の用途から高張力鋼板を母材とした熱延溶融亜鉛めっき鋼板および合金化溶融Znめっき鋼板の需要が増大している^{1)~3)}。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さらなる高張力化等の性能への要求も益々厳しくなることが予想される。このような状況下にあつて、熱延鋼板の溶融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は重要である。

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おり^{1)~3)}、鋼中のSiの影響についても幾つかの報告がある^{4)~6)}。

しかしながら、熱延鋼板の酸洗後の表面状態の影響に着目した研究は少なく、特に高Si含有系熱延鋼板についてはわずかに、フラックス法による部品の溶融Znめっきにおいて、酸洗後の残存スケールの状態に着目した研究⁷⁾等があるばかりであり、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。

著者らは既報⁷⁾において通常のAlキルド系の熱延鋼板についてその表面状態（表面粗度、残留応力、残留歪、酸化状態等）の溶融Znめっき反応に及ぼす影響について調べた結

果を報告した。

本研究では、原板としてSi含有系の熱延鋼板を使用し酸洗後、研磨処理後および前処理加熱後の鋼板表面状態として残存サブスケール、残留応力、残留歪、酸化状態等が溶融Znめっき反応におよぼす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種々のSi含有系の熱延鋼板を使用した。比較のために通常の熱延Alキルド鋼板、冷延Alキルド鋼板およびTi添加極低炭素鋼板も使用した。試料サイズは150×170mm、板厚は熱延鋼板が1.6–2.3mm、冷延鋼板が0.7mmである。

Table 1. Chemical composition of substrates.

		Mass %						
	Type of steels	C	Si	Mn	P	S	sol. Al	Ti
1	Hot rolled Al-k	0.05	0.01	0.23	0.015	0.014	0.02	
2	Hot rolled Si-Al-k	0.14	0.15	0.4	0.01	0.01	0.025	
3	Hot rolled Si-added	0.14	0.26	1.36	0.02	0.001	0.03	
4	Hot rolled Si-added	0.2	1.5	1.57	0.008	0.003	0.029	
5	Cold rolled Al-k	0.04	0.01	0.15	0.015	0.015	0.03	
6	Cold rolled Ti-sulc	.001	0.01	0.09	0.008	0.003	0.04	0.04

平成4年6月11日受付 平成4年12月8日受理 (Received on June 11, 1992; Accepted on Dec. 8, 1992)

* 新日本製鉄(株)広畑技術研究部 (Hirohata R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

2・2 鋼板の前処理

熱延黒皮材を90℃、8%塩酸中で酸洗して使用した。酸洗時間は、表面のスケールの残存、スマッジの生成が起これにくい酸洗の適正時間60～80sとした。酸洗後にエメリーペーパー(#240)、グラインダーによる機械的研磨処理を行った。研磨量は重量法により求め、平均研磨厚に換算した。研磨量0は塩酸酸洗のみの場合を意味している。研磨量は約2～20g/m²とした。8g/m²(平均研磨厚約1μm)を標準とした。一部、冷延鋼板への研磨の効果も調査した。

2・3 溶融Znめっき

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、同雰囲気中で450℃に冷却した後、Alを0.15～0.2%含有した450℃の溶融Znめっき浴中に3s浸漬し溶融Zn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。一部の試料は、めっき後、合金化処理(500℃、15s)の実験も行った。その際のめっき付着量は60±10g/m²とした。

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%ナイトールでエッチングし、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(JCMA733 日本電子(株)製)で解析した。

2・5 原板表面状態の解析

種々の前処理後の鋼板表面状態を光電子分光法ESCA(ESCA-K1 島津製作所(株)製)あるいはオージェ分光分析法AES(JAMP10 日本電子(株)製)で測定した。また、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取り付けたX線回折装置(RAD-IIA 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(標準ピークの2θ=156.09度)のX線ピーク位置のずれを検出し、残留応力を求めた。即ち、種々のψ(試料面法線と結晶面法線とのなす角度)角度の回折角θの変化を測定し、応力に換算すれば回折角θと応力の関係は、

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

となる。

(E:ヤング率 ν:ポアソン比 θ₀:測定物の無歪状態における回折角)

回折角2θとsin²ψが一次関係となり、2θψ-sin²ψ線図の傾きが正であれば圧縮応力、負であれば引張り応力、さらに傾きが0ならば応力のかかっていない状態を意味する⁹⁾。さらに、ピークの半価幅のずれより、残留歪の有無を推察し

た。

2・6 めっき密着性試験

ボールインパクト試験(5mm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。剥離が全く無しの場合を評点1、全面剥離の場合を評点5とした。

3. 実験結果および考察

3・1 Si含有系熱延鋼板の溶融Znめっき反応への研磨処理の影響

各種Si含有系熱延鋼板における溶融Znめっき密着性に及ぼす酸洗後の研磨処理の影響を調べた結果をFig. 1に示す。高Si含有鋼(Si 0.15～1.5%)において特に、めっき密着性への研磨の効果が大きく、研磨厚の増大と共に良好となる。外観的にも研磨により高Si含有鋼の微小不めっきが減少する傾向が認められた。一方、比較材である熱延Alキルド鋼板、冷延Alキルド鋼板およびTi添加極低炭素鋼板の場合

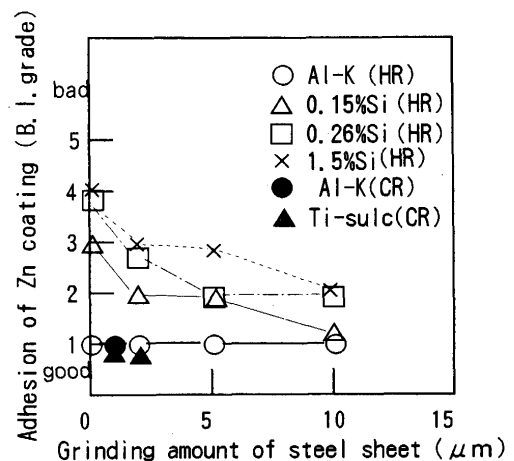


Fig. 1. Effect of grinding of steel surface on Zn coating adhesion with various steel substrates.
pickling 60s, 15%H₂+N₂ 600℃, 30s, 0.2%Al, 450℃, 3s, 135±10g/m²

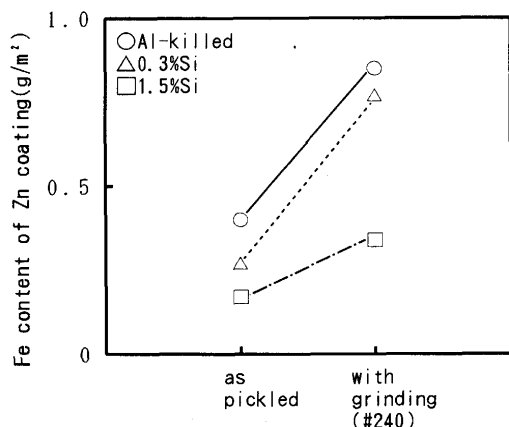


Fig. 2. Effect of grinding on galvanizing reaction.
(0.2%Al, 450℃, 3s)

は、研磨なしの場合においてもめっき密着性が比較的良好であるため研磨の効果は小であった。

また、同様な高Si含有系熱延鋼板を用いて溶融Znめっき層中のFe反応量に及ぼす酸洗後の研磨処理の影響を調べた結果がFig. 2である。比較材としてAlキルド鋼についても調べた。高Si含有鋼、Alキルド鋼共に酸洗後に研磨処理を施した場合には、酸洗ままの場合に比較してめっき層中のFe量が増加しており、研磨処理により、溶融Znへの地鉄の反応性が著しく促進されることが判明した。Alキルド鋼の場合、研磨処理により溶融Znへの地鉄反応性が増加する理由については、既報⁷⁾において、研磨による表面歪導入による活性点の増加を原因の一つとして述べた。この高Si含有系熱延鋼板において研磨によりめっき外観(微小めっき)、めっき密着性等の溶融Znめっき性が向上し、さらには、地鉄の溶融Znとの反応性が促進される原因を明確にするために、まず酸洗前後および研磨処理前後の鋼板の表面状態を解析した。

3・2 高Si含有熱延鋼板の酸化スケールの状態

熱延ままのSi1.5%含有鋼の表面をESCAで深さ方向に解析した結果をFig. 3に示す。ケミカルシフトから推定すると酸化スケール層はよく知られている通り⁸⁾表層部は主に Fe_2O_3 (標準結合エネルギー：710.9eV) および Fe_3O_4 (標準結合エネルギー：710.0eV)、内層は主に FeO (標準結合エネ

ルギー：709.9eV)、 Fe_2SiO_4 (標準結合エネルギー：102eV)より成っているものと思われる。このうち、いわゆるファイヤライト⁹⁾ Fe_2SiO_4 は、最表面から約2 μm の位置から存在していた。さらには、ファイヤライト層の下層側には、深さ約4 μm の位置から不明瞭ながらSiを含有した他の内部酸化層 SiO_2 (標準結合エネルギー：103.5eV)らしき層¹⁰⁾のピークシフトもわずかに認められた。90°C、8%塩酸で80s酸洗後の表面状態を同様に解析した結果がFig. 4である。酸洗後においては、スケール層がほぼ除去され、ファイヤライト層もほとんど検出されず、わずかに FeO 、 SiO_2 等よりなる薄い層の残存が認められる。この残存量は、高Si鋼で熱延時に形成されやすいいわゆるサブスケール層(酸素富化層あるいは内部酸化層¹¹⁾)であると思われる。サブスケール層はスケール層側から地鉄側への主に酸素の拡散により形成されることが知られている¹²⁾。

この酸洗後のサブスケール層の残存が、熱延高Si鋼の溶融Znめっき性が劣化する原因の一つと考えられる。

さらに、酸洗材および酸洗後に研磨処理(エメリーペーパー(#240)研磨 約1 μm)を施した場合の1.5%Si含有熱延鋼板表面の深さ方向の元素分布をAESで調べた結果がFig. 5である。酸洗まま材の場合には、O濃度が内部まで(約2500Å程度)高くなっており、残存サブスケール(内部酸化層)に相当するものと思われる。これに対して、酸洗後に

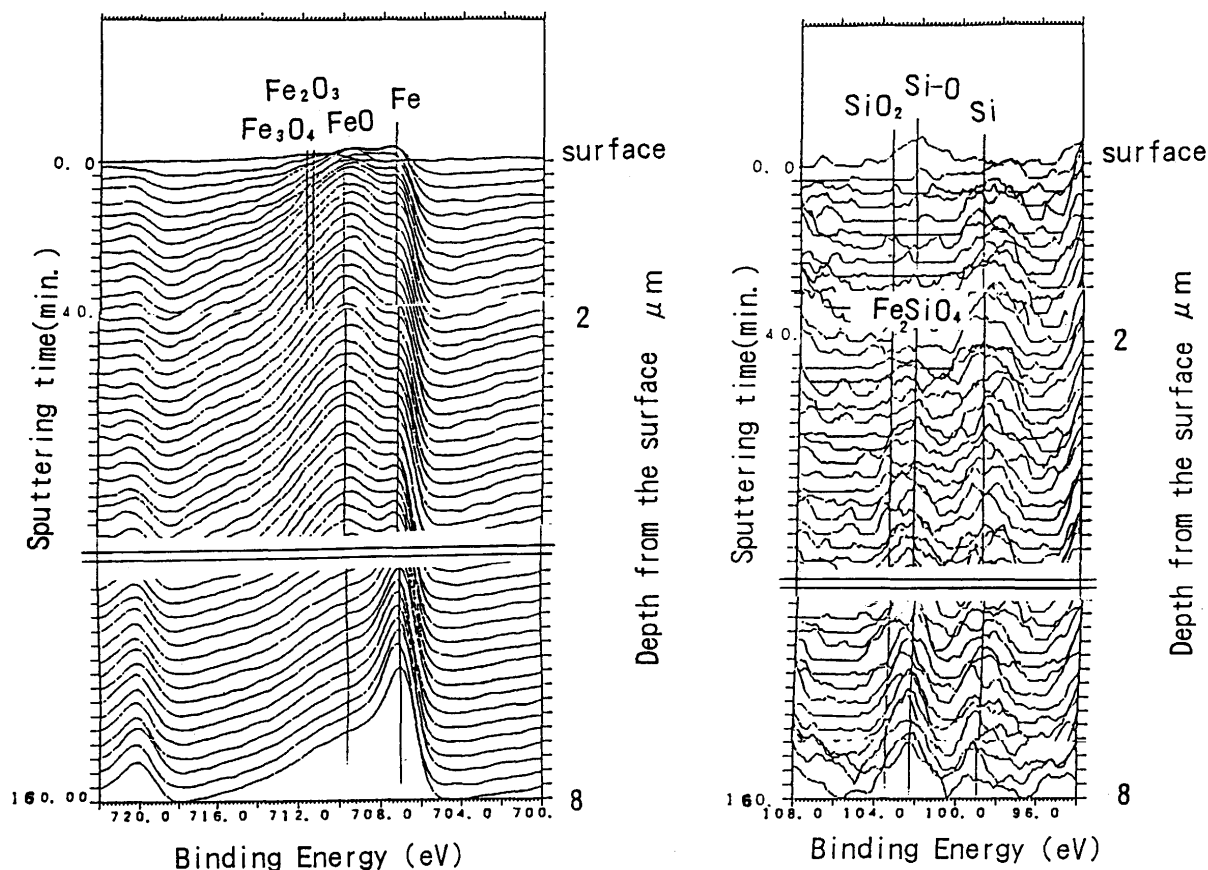


Fig. 3. Depth profile of the scale layer on 1.5%Si-added steel formed after hot rolling measured by ESCA.

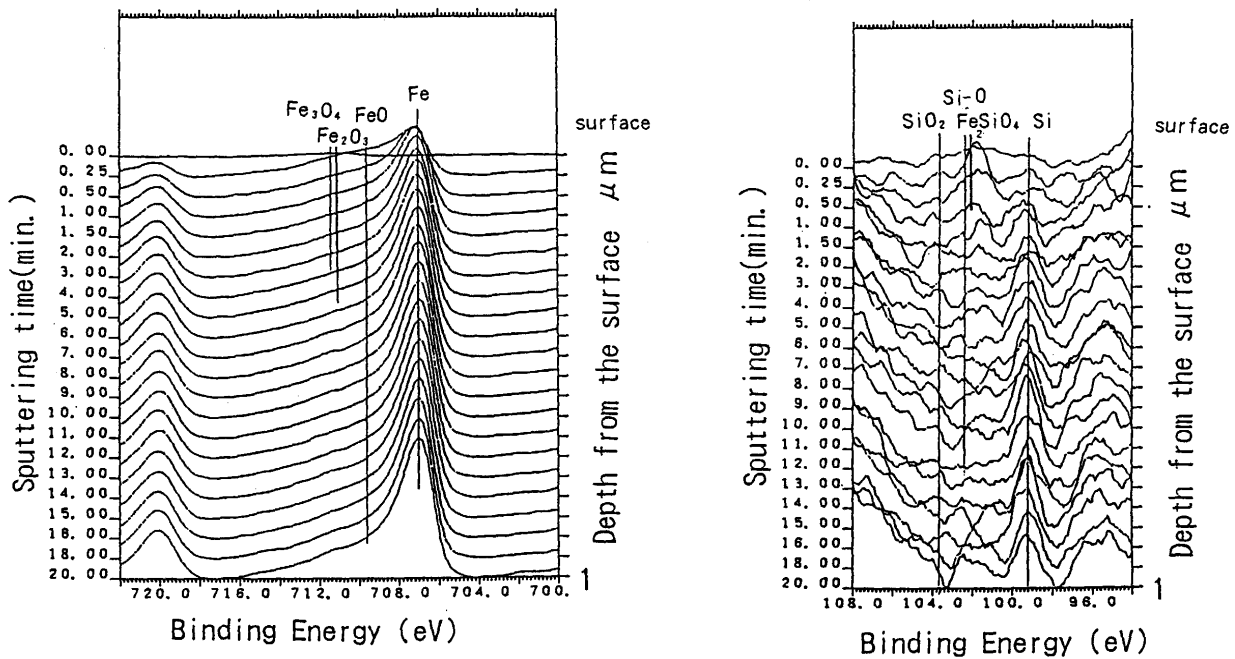


Fig. 4. Depth profile of the surface on 1.5%Si-added steel after removing the hot rolled scale layer by pickling measured by ESCA.

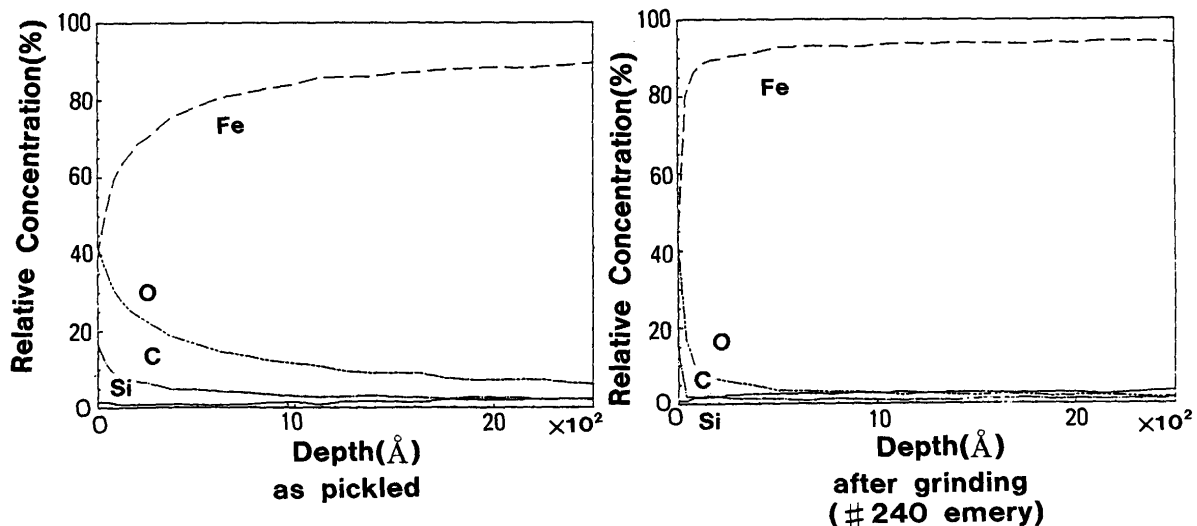


Fig. 5. Depth profile of Si-added hot rolled steel sheet with grinding and without grinding. (AES) (1.5%Si, 90°C, 8%HCl)

研磨処理を施した場合には、Oはほとんど最表面のみしか認められず、残存サブスケール層がほとんど除去されたことを示唆している。高Si熱延鋼板の溶融Znめっき性が酸洗後の研磨により向上するのは、研磨後の残存サブスケール層の除去効果が一つの要因であると考えられる。

さらに、高Si含有熱延鋼板における研磨による溶融Znめっき層中のFe反応量の著しい増加については、この研磨による残存サブスケール層の除去効果のみでは説明しきれない。また、Siを殆ど含有しない通常の熱延Alキルド鋼板においても研磨によるFe反応量の増加が起こることから、研磨による効果として他の要因が関与していることが考えら

れる。既報⁷⁾において述べた平行X線によるX線応力測定法を用いて、同様の方法で鋼板表面の残留応力、残留歪の状態について検討した。

3・3 鋼板表面の残留歪、残留応力

鋼板表面に機械的研磨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X線回折法により解析を行った。まず、1.5%Si含有熱延鋼板の酸洗ままの場合と酸洗後にエメリーペーパー(#240)研磨を約1μm施した場合のX線ピークの半価幅の変化をFig. 6に示す。比較のために熱延Alキルド鋼板の場合も併せてプロットした。

研磨処理を施した場合には、酸洗まま材に比較してX線ビ

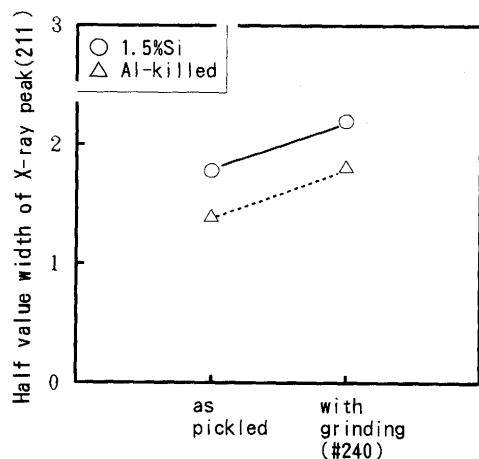


Fig. 6. Effect of grinding on half value width of X-ray peak of Fe(211).

ークがブロードになっておりそのため半価幅が増大している。

これは、研磨処理により鋼板表面の各結晶粒にランダムなマイクロ塑性歪が存在していることを示唆する⁹⁾。

さらに、X線ピークの半価幅の中心よりピーク位置のずれを求め、既報⁹⁾に従って鋼板表面の平均残留応力(平均深さ約10 μ m)を求めた。

まず、熱延鋼板の酸洗ままの状態および酸洗後にエメリーペーパー研磨処理(#240)を約1 μ m行った後2 $\theta\psi$ -sin² ψ 線図を求めた結果がFig. 7である。酸洗ままの場合には、傾きがほぼ0であり、鋼板表面に残留応力が殆ど存在しないのに対して、酸洗後に研磨処理を施した場合には傾きが正即ち、鋼板表面に圧縮応力が存在することが判明した。表面のみに研磨により付与された引っ張り応力の反発力として鋼板内部のバルクにより逆の応力が付加されたためと考えられる。

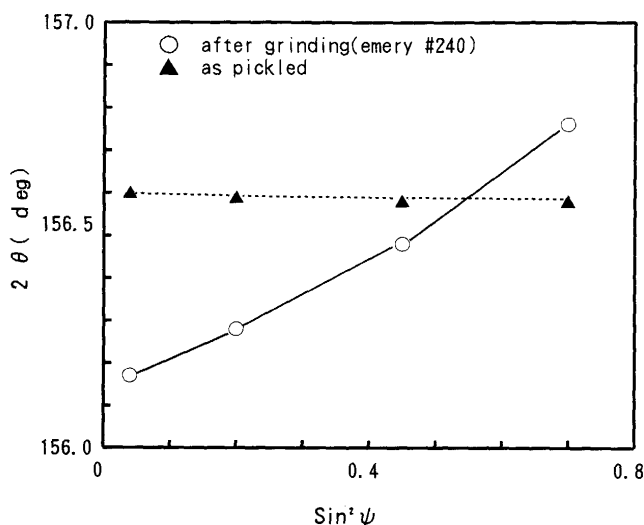


Fig. 7. Sin² ψ -2 θ changes depend on pretreatment methods of hot rolled steel sheet. (1.5%Si steel)

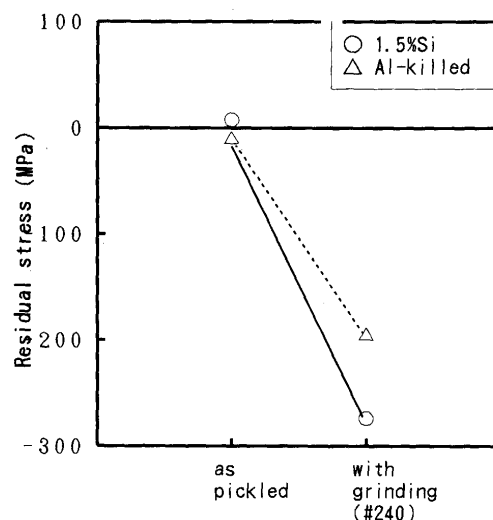


Fig. 8. Effect of grinding on residual stress.

また、(1)式に従って酸洗後の研磨の有無による鋼板表面の残界応力を求めた結果をFig. 8に示す。1.5%Si含有熱延鋼板、熱延Alキルド鋼板共に示した。両鋼種共に鋼板表面酸洗後の機械的研磨処理により鋼板表面の残留応力も増加していることが確認された。

これらの鋼板表面に付与されたマイクロ塑性歪および残留応力は鋼板表面の格子欠陥の増加を意味していることから、鋼板表面の活性点の増加を引き起こし、熔融Znの拡散および地鉄の反応性が促進されるために熔融Znめっき反応性が向上するものと思われる。

以上の結果より、酸洗後の機械的研磨処理により高Si系熱延鋼板の熔融Znめっき時の地鉄の反応性が向上する大きな要因として、主に酸洗後に残存するサブスケール層の除去効果およびマイクロ歪、残留応力付与による鋼板表面の活性化が関与しているものと考えられる。

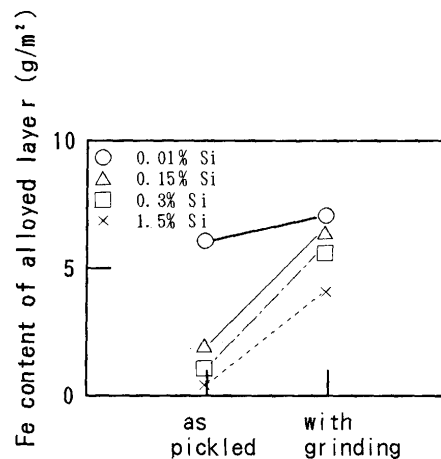


Fig. 9. Effect of grinding after pickling on the galvannealing reaction of substrate with various Si content. Al 0.15%, 450°C, 3s, alloying at 20°C/s, 500°C, 15s

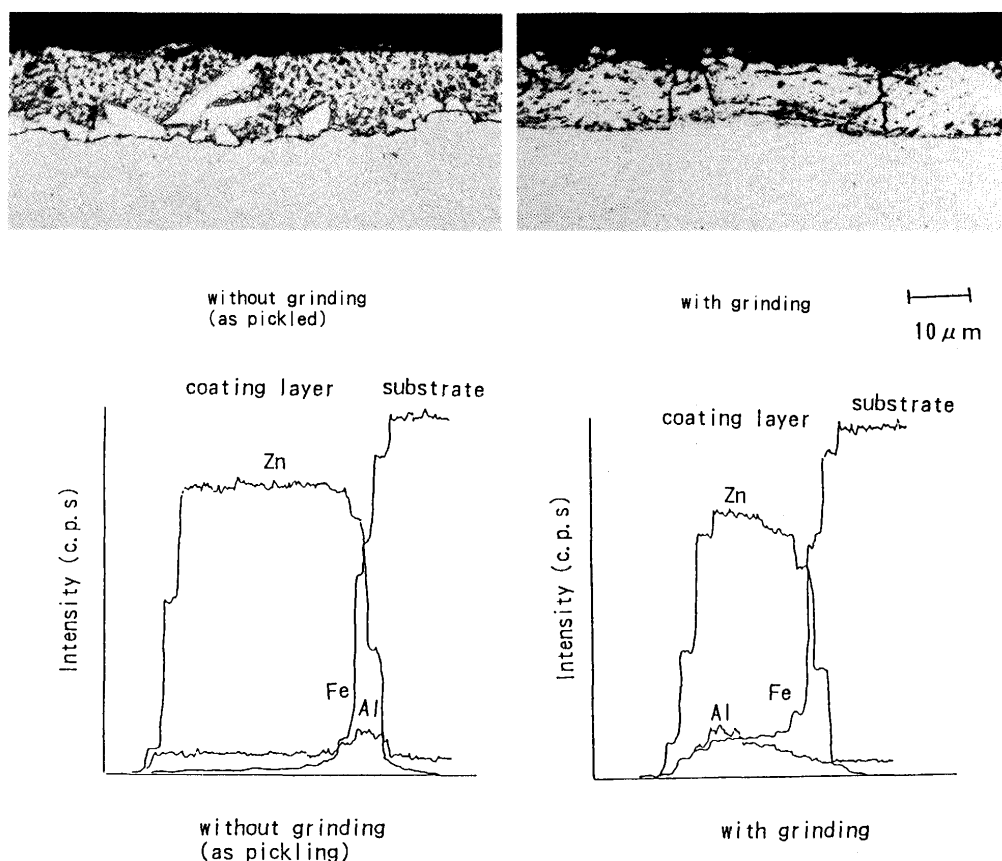


Fig. 10. Cross section Zn alloyed layer of 1.5%Si-added hot rolled steel sheets with grinding and without grinding.
Al 0.15%, alloying 500°C, 15s

3・4 合金化反応への研磨処理の影響

次に、Si含有量の種々変化した熱延鋼板の溶融Znめっき層の合金化反応に及ぼす酸洗後の研磨処理の影響を調べた結果をFig. 9に示す。いずれの鋼種においても酸洗後の研磨処理により、めっき層中のFe含有量が大幅に増加していることから合金化反応が大きく促進されることが判明した。また、Si含有量が高い鋼板ほど合金化反応が抑制されることも判明した。高Si(1.5%Si)含有熱延鋼板の場合の酸洗後の研磨処理の有無による合金化処理後の溶融Znめっき層の断面組織およびEPMA線分析による解析結果を示したのがFig. 10である。高Si鋼においては研磨処理後であっても溶融Znめっきを行うと局部的な微小めっきが存在するため、めっき層が比較的良好に生成されている部位を測定した。このように、研磨処理後においても溶融Znめっき後に局部的な微小めっきが存在する理由としては、Fig. 5に示したように研磨後に内部酸化層が完全に除去されている部分だけでなく局部的には完全に除去されていない部分が存在するためか、あるいは、溶融Znめっき前の前処理加熱時において局部的に再酸化層が生成されたこと等が考えられる。研磨処理無しの場合には、めっき層の合金化反応があまり進行しておらず地鉄界面近傍に局部的に不均一な合金相の発達が認められる。また、地鉄界面近傍にはなおAlが存在しており、溶融Zn浴内で形成されたFe-Al-Zn系初期バリアー

層がなお多く残存しているものと思われる。

鋼中SiとFe-Al-Si系化合物を形成している可能性もあるが、本実験範囲内では不明瞭であった。

それに対して、酸洗後に研磨処理を施した場合には、めっき層表層までほぼ合金化が進行しており、均一な合金相が得られている。また、Alもめっき層内部までほぼ均一に分散している傾向が認められた。X線回折によりめっき層を解析したところ、酸洗ままの場合には η (Zn) および ζ 相中心の構造であり、研磨処理を施した場合においてはほぼ δ_1 相化が進行していた。

以上の一連の実験により、Si含有系熱延鋼板の溶融Znめっき外観、密着性および溶融Znと地鉄との反応性には、酸洗後に残存する表面のサブスケール層および鋼板表面の残留歪、残留応力が影響を及ぼすことが明らかになった。

4. 結言

1) 高Si含有系熱延鋼板の溶融Znめっき性および溶融Znとの反応性は、酸洗後に機械的研磨処理を施すことにより向上する。

2) ESCAのケミカルシフトから推定すると高Si含有系熱延鋼板の酸化スケール層は表層部が $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 、内層にFeOおよび Fe_2SiO_4 主体の層⁸⁾が存在するものと思われる。

さらにその層の下層側にSiを含有したFeのサブスケール層(内部酸化層あるいは酸素富化層)もわずかながら認められた。

3) 高Si含有系熱延鋼板は、酸洗後においてサブスケール層が残存しており、これが溶融Znめっき性を劣化させる。

4) 酸洗後の機械的研磨処理により、高Si含有系熱延鋼板特有の酸洗後に残存するサブスケール層が除去され、溶融Znめっき性が向上する。

5) 平行X線回折法($\text{CrK}\alpha$)で測定したSi含有系熱延鋼板のFe (211) 面のX線ピークは酸洗後の機械的研磨処理によりブロードになり、半価幅が酸洗ままの場合よりも増加する。これは、研磨により鋼板表面にミクロな塑性歪が付与されたことを示唆する。溶融Znと地鉄との反応性が促進される一つの要因と思われる。

6) また、同法で測定した結果、酸洗後の研磨処理によりX線ピーク位置も変化することから、鋼板表面に残留応力も付与されていることを確認した。 $2\theta\psi\text{-sin}^2\psi$ 線図を求めたところ、酸洗ままの場合には、傾きがほぼ0であり、鋼板表面に残留応力が殆ど存在しないのに対して、酸洗後に研磨処理を施した場合には傾きが正即ち、鋼板表面に圧縮応

力が存在することが判明した。

7) 高Si系熱延鋼板の溶融めっき性および溶融Znと地鉄との反応性が酸洗後の研磨処理により向上するのは、研磨処理による残存サブスケール層の除去効果と鋼板表面へのミクロな残留歪および残留応力の導入効果等によるものと思われる。

文 献

- 1) 徳永良邦, 山田正人, 羽田隆司: 鉄と鋼, **72** (1986), p.997
- 2) Y. Numakura, T. Honda and T. Hada: Proc. 15th Inter-galva, (1988)
- 3) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, **72** (1986), p.989
- 4) T. Gladman, B. Holmes and F. B. Pickering: J. Iron and Steel Institute, **11** (1973), p.765
- 5) 高野 彦, 仲田哲也, 浅井利彦: 金属表面技術, **35** (1984), p.22
- 6) Y. Hisamatsu: Proc. GALVATEC 89, (1989), p.3
- 7) 西村一実, 小田島壽男, 岸田宏司, 織田昌彦: 鉄と鋼, **79** (1993), p.187
- 8) 梶山正孝: 金属材料の加熱と酸化 (工業技術全書), (1960), p.112 [誠文堂新光社]
- 9) X線残留応力, 歪回折法 理学電機(株)カタログ
- 10) 大谷南海男: 金属表面工学, (1967), p.49 [横出版]
- 11) 土岐 保, 阿部 賢, 中森俊夫: 材料とプロセス, **4** (1991), p.666