

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表面特性に及ぼす 鋼板性状の影響

洪 文憲*

Effect of the Substrate Properties on the Surface Quality of Galvannealed Steel Sheets

Moon-Hi HONG

Synopsis : Interstitial-free high strengthened steels with the tensile strength of 340–440 MPa produced by the addition of Ti, Nb, Mn and P are galvanized for automobile panels to increase their corrosion resistance. It has been well known that the substrate characteristics such as chemical composition, roughness, grain size and texture significantly affects the visual appearance of the galvanized coating. An understanding of the micro-structural phase evolution that takes place at the interface between zinc and substrate steel is essential to obtain good surface quality of coating. In the present study, both conventional interstitial-free scavenged by Ti and Nb and interstitial-free high strengthened sheet steels containing Mn and P were galvanized in a Rhescan hot-dip simulator. The effect of chemical composition and substrate properties on the surface quality of galvanized steel sheets has been investigated by glow discharge spectrometer, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy with Gatan image filter and focused ion beam techniques.

Key words : hot-dip galvanized coating; Fe–Zn reaction; Mn oxides; surface defects.

1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板 [GA 鋼板] は耐食性、溶接性、塗装性等の性能に優れており、自動車用鋼板として多用されている。また、車両軽量化と衝突安全性の観点から自動車ボディの高強度化が強く求められている。自動車ボディには引っ張り強度 340~440 MPa 級の鋼板も多用されており、鋼板の強化には Mn, P, Si 等の添加が必須となっている。しかしながら、これらの添加元素は熱延工程で内部酸化物の生成への関与¹⁾、鋼板の焼鈍時に表面に濃化しめっき性を劣化させる問題²⁻⁵⁾、Fe–Zn 反応性を抑制するという問題が生じる⁶⁾。高張力鋼板を素材とする GA 鋼板の表面特性は製造条件により大きく変化する。とくに、亜鉛めっき浴に浸せきする直前の素材表面の清浄性の確保が表面特性に優れた GA 鋼板を製造するのにもっとも重要である⁷⁾。一般の IF (interstitial-free) 鋼板に比べ、高張力鋼板を素材とする GA 鋼板は Ti, Mn, Si 等の酸化物が表面に濃化しやすく、Fe–Zn 反応性が抑制されるため合金化反応が遅い。したがって、同じ合金化温度で製造されると軟質な組織が多く残されて撓動性が劣化し、プレス時にフレーキングと呼ばれるめっき層の剥離が発生する問題を生じる⁸⁾。また、焼けムラといわれる外観不良が発生しやすく¹⁾、ドロスの付着量も多いことが経験的に知られている。著者は鋼板成分と素材の性状が GA 鋼板の表面特性とめっき特性

に及ぼす影響について検討を行ってきたが^{2,3,7,9,10)}、本研究では、素材表面の性状が GA 鋼板のめっき外観特性に及ぼす影響について報告する。また、素材表面に生成された酸化物が Fe–Zn 拡散反応に及ぼす影響を透過電子顕微鏡と Gatan イメージフィルターの観察結果に基づいて議論する。

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究では、Table 1 に示す組成の Ti+Nb を複合添加した軟鋼の IF 鋼と Mn, P, B 量を増やした IF-HS (high strengthened) 鋼を小型真空溶解炉で約 20 kg 溶製した。鋼塊表面を機械研磨後、1250°C×1800 s の均熱処理を施した後、仕上げ温度 950°C でシートバーを作成した。熱間圧延は 1100~1300°C×1800 s 加熱後、3.2 mm 厚さとした。さらに、冷間圧延を施し、板厚 0.8 mm のめっき素材とした。

2.2 GA 材

めっき素材はアセトン脱脂→水洗→3% NaOH 水溶液中で 15 s の電解脱脂→5% 塩酸水溶液中で 5 s 浸せきして表面を清浄化した。実験室でのめっきは縦型溶融亜鉛めっき装置 [レスカ製] にて 5 vol% H₂+N₂ 雰囲気下、825°C×24 s で再結晶焼鈍を行い、鋼板温度 480°C で浴中 Al 濃度 0.130 wt%、浴温度 460°C のめっき浴に 3 s 浸せき後、めっき付着量を 45 g/m² とした。合金化温度は 480~500°C で

Table 1. Chemical composition (wt%) of the base sheet steels used in the present study.

	C	Mn	Si	P	Ti	Nb	B
軟鋼 IF	≤0.002	0.1–0.2	≤0.03	≤0.02	0.02–0.03	≤0.01	–
IF-HS	≤0.003	0.9–1.1	≤0.03	≤0.11	≤0.055	≤0.01	≤5 ppm

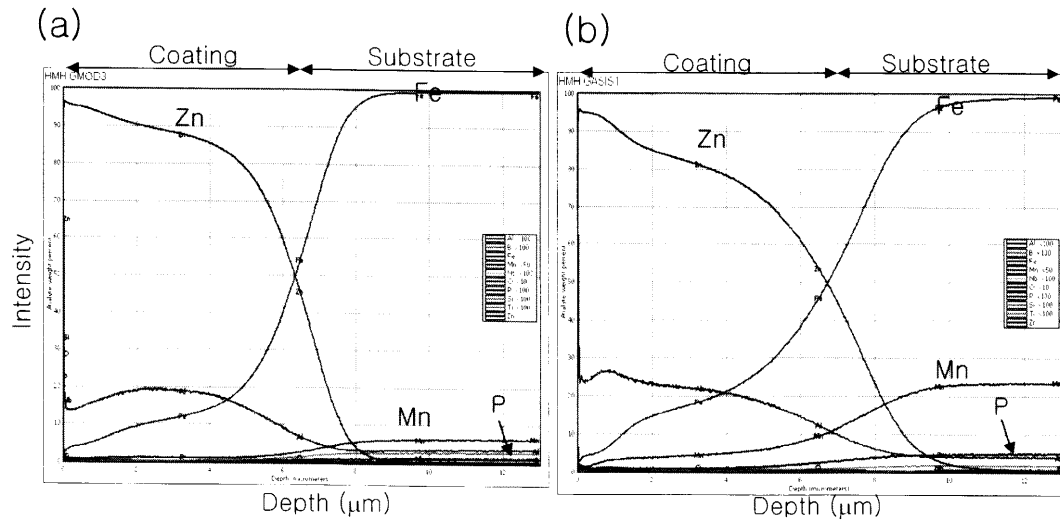


Fig. 1. GDS depth-profiles of GA coating sheets (a) conventional IF and (b) IF-HS steels.

あった。

2・3 微細組織観察

GA鋼板の外観は光学顕微鏡（Nikon製）観察により行い、SEM（Scanning Electron Microscopy; Cambridge製）によりめっき層表面の δ_1 相の形態及び分布を調査した。また、めっき層の構成相はXRDを用いて同定した。GAめっき層と素地鋼との界面近傍の成分濃度プロファイルはGDS（glow Discharge Spectrometer; LECO製-GDS850A）により調査した。めっき層断面観察試料は集束イオンビーム法FIB（Focused Ion Beam; SEIKO製）によりH-バー方法で作製した³⁾。GAめっき層と素地鋼の界面に形成された酸化物をTEM（Transmission Electron Microscopy）にて平面観察するため、GAめっき層を3% HClで溶解除去した後、抽出Replica法により薄膜を作製した¹¹⁾。薄膜は加速電圧120kVのPhilips CM-120を用いて観察した。また、GAめっき層と鋼板の界面に形成された酸化物を直接観察するため、集束イオンビーム法FIBにより約100 nmの厚さの断面観察試料を作製した。加速電圧200kVのJEOL JEM-2100のFE（Field emission）-TEMとGIF（Gatan Image filter）分析装置により分析を行った。

3. 実験結果と考察

Fig. 1にTi+Nbを複合添加した軟鋼IF鋼（Fig. 1(a)）とMnとPを1.0 wt%および0.1 wt%含むIF-HSめっき鋼板（Fig. 1(b)）をGDSにて深さ方向に分析した結果を示す。素材鋼板においてIF-HS鋼板のMn、Pの量が軟鋼のIFに比べ

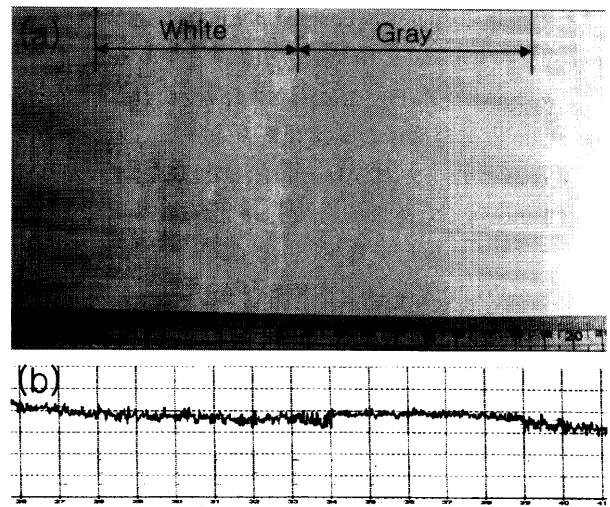


Fig. 2. (a) Optical microscopy of GA coating surface on IF-HS steel and (b) changes of surface roughness corresponding to (a).

で高いことが分かる。また、めっき層内部でのMn、P量もIF-HS鋼板の方がIF鋼に比べ高いことを示している。

Fig. 2にIF-HS鋼板を合金化処理した時に現れた表面欠陥部の光学顕微鏡写真（Fig. 2(a)）とその部分の2次元粗度プロフィールを示す。欠陥部の表面は正常の灰色部に加え白色の部分はかなり広い範囲にわたって観察され、その境界は明瞭ではない。また、白色の部分も高倍率で見ると白色と灰色の混じった組織である。2次元の粗度プロフィール観察結果からは白色（ $Ra=1.27\mu\text{m}$ ）の部分の粗度が高いことがわかる。灰色（ $Ra=0.84\mu\text{m}$ ）の部分は比較的平坦な形

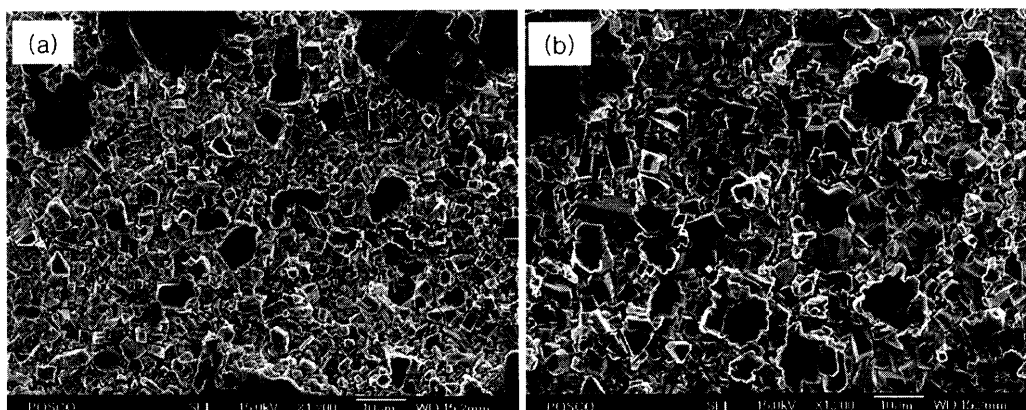


Fig. 3. SEM micrographs of GA coating surface; (a) normal and (b) white region, respectively.

状を示し、白色部より凸形状であることからめっき付着量も多いと考えられる。実際測定した結果、めっき付着量はそれぞれ49 g/m²と72 g/m²であり、欠陥部は正常部に比べ約70%であった。

Fig. 3には、Fig. 2に示したGA鋼板の灰色部（正常部）と白色部（欠陥部）のめっき表面SEM写真を示す。正常部(Fig. 3(a))は大部分が塊状の δ_1 相（直径3~4 μm ）で構成されており、矢印で示したように針状の ζ 相がわずかに観察される。ICP (Inductively coupled plasma)法で測定しためっき層の化学成分はFe: 10.9%, Al: 0.24%であった。一方、欠陥部のSEM写真(Fig. 3(b))は正常部のそれとは異なり、直径10 μm 程度の塊状の結晶粒が多数観察され、針状の ζ 相はほとんど観察されない。ICP法で測定したFeとAlの量も8.9と0.34%であり、合金化が正常部に比べ進まず、Al量も高いことがわかる。一般的に合金化度が低いと針状の ζ 相がめっき層表面を占める割合が増加することが知られているが、本研究の場合は多数の塊状の大結晶粒が観察されることから欠陥部の合金化反応の進行が正常部とは異なると考えられる。

めっき層を構成するFe-Zn金属間化合物相を同定するため行ったXRDの結果をFig. 4に示す。正常部(Fig. 4(a))は δ_1 相のピークが強く観察され、 ζ 相のピークもわずかに観察される。一方、欠陥部(Fig. 4(b))は δ_1 相のピークが強く観察されるが、 ζ 相のピークはまったく観察されない。また、欠陥部ではFeの200と211ピークが強く観察される。ここで、Feのピークは後述するように素地鋼からの影響であると考察される。以上のことから正常部のめっき層は δ_1 相を主体に ζ 相がわずかに残されており、欠陥部は大粒径の δ_1 相主体であることが分かる。

Fig. 5はめっき層の断面を観察するためFIBを用いて作製した試料の正常部(Fig. 5(a))と欠陥部(Fig. 5(b))の写真を示す。Fig. 5(a)の正常部は矢印で示したように合金化遅延によると推察されるクレータが観察されるが、めっき層と鋼板の界面は比較的均一であることがわかる。めっき層の厚さも約7~8 μm で、観察した写真の範囲内では全体にわ

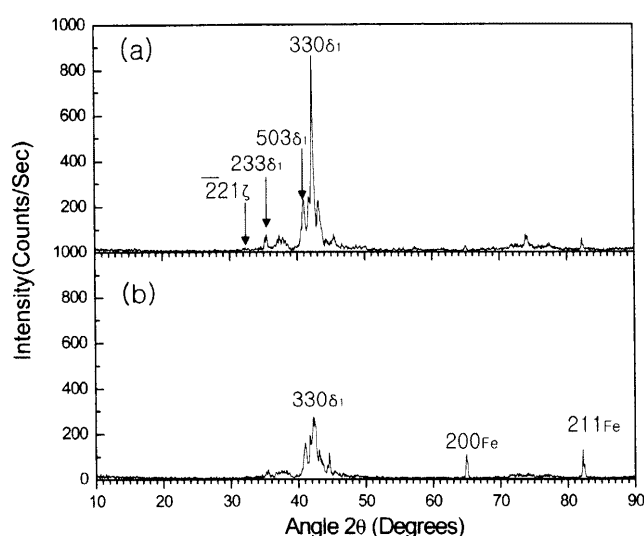


Fig. 4. XRD peaks obtained from (a) normal and (b) white region, respectively.

たって均一である。Fig. 5(b)は欠陥部で観察されたFIB断面であり、めっき層の厚さは約2~5 μm である。また、正常部に比べるとかなり薄く不均一であり、めっき層と鋼板の界面も凸凹形状になっている。EDSによる成分分析結果から、Mn, Al, Oが正常部より高く検出された。また、Fig. 5中に黒い線で示すように、鋼板のフェライトの粒径も2~10 μm であり、正常部の10~20 μm に比べ小さい。めっき層と鋼板の間に形成された黒いコントラストからは成分分析の結果、Feだけが検出された。以上の結果をまとめると、欠陥部は鋼板の表面にMnなどの酸化物と凸凹が形成されてめっき濡れ性が低下し、合金化処理前のめっき段階 (GI: galvanized 状態) でめっき層の厚さが薄く、不均一になったと考えられる。また、欠陥部は酸化物の影響を受けFe-Zn合金化反応が遅延された結果、表面が同じ δ_1 相で構成されたにも関わらずFe濃度差（正常部: 10.9%, 欠陥部: 8.9%）により、白色に見えると考えられる。鋼板表面の酸化物の分布状態を詳しく調べるため抽出Replica法により作製した薄膜のTEM観察を行った結果をFig. 6に

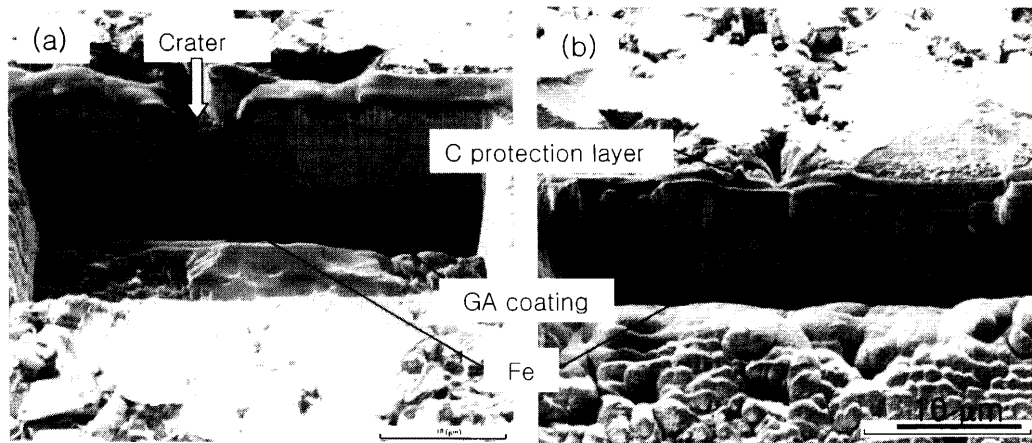


Fig. 5. FIB images obtained from (a) normal and (b) white GA coating, respectively.

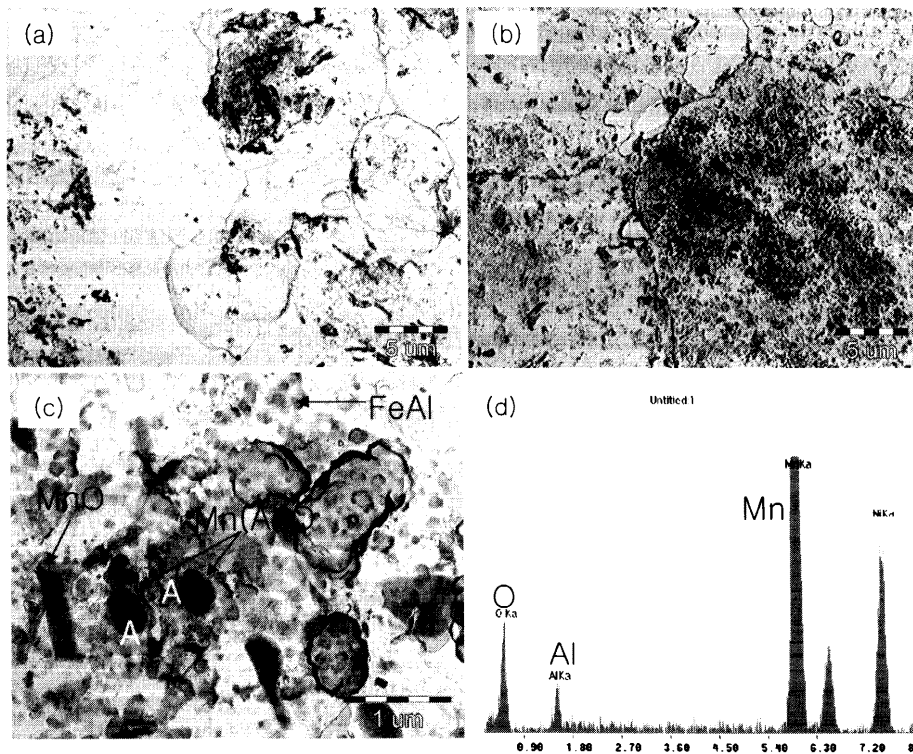


Fig. 6. TEM images and the corresponding EDS result obtained from the steel surface after removing the GA coating; (a) normal and (b) white region, (c) magnified the white region and (d) EDS result from the Mn(Al)O particles as indicated by A.

示す。めっき層をHClで除去した後、正常部(Fig. 6(a))と欠陥部(Fig. 6(b))で得られた写真を比較すると、欠陥部は多くの面積が酸化物で覆われており、正常部で観察されるような清浄な銅板表面はほとんど観察されない。欠陥部に形成された酸化物を高倍率で観察した写真がFig. 6(c)で、EDS分析の結果(Fig. 6(d))から酸化物の多くはMnOまたはMn(Al)Oである。また、一部ではSiO₂とFe-Al抑制層も残されていることが認められた。この事実は欠陥部での酸化物の存在により、合金化が正常部に比べ進んでいないことを示唆し、先のSEM (Fig. 3)とXRD (Fig. 4)の観察の結果とも良く一致する。

抽出Replica法は間接観察法であり、得られる情報には

制約がある。そこで、めっき層と銅板の界面を直接観察する目的でFIBを用いて作製しためっき層の断面薄膜試料をFE-TEMに装備されたGIFを利用して観察したのがFig. 7である。めっき層と銅板の界面には厚さ約100 nm、長さ約数10～数100 nmのMn系酸化物が観察され、この結果は前に記述した抽出Replica法(Fig. 6)による平面観察の結果とも良く一致する。

GAめっき層の表面特性は再結晶焼鈍ガスの雰囲気、めっき浴へ侵入する直前の銅板温度、浴中のAl濃度、めっき浴温度、銅板の浸せき時間、めっき付着量、合金化温度等さまざまなめっき条件によって影響を受けるが、本研究の結果は銅板の化学成分に伴う銅板表面の状態により

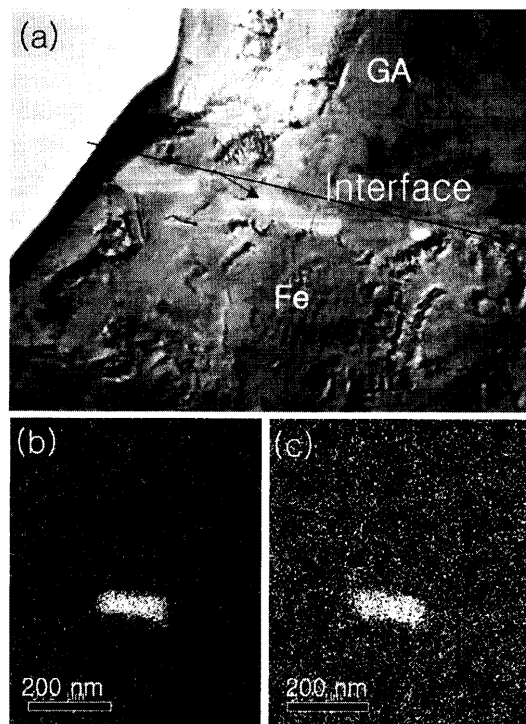


Fig. 7. GIF (Gatan image filter)-mapping at the interface between GA coating and substrate; (a) zero-loss, (b) Mn and (c) O. Samples were prepared by FIB technique.

大きく影響されることを示唆する。とくに、熱延工程で残される内部酸化物¹⁾の量が多いIF-HS鋼板の場合は軟鋼のIF鋼板に比べ表面欠陥が発生しやすいこともこの事実を裏づける。本研究で詳しく発生機構の分析を行った白色の欠陥の場合も高温工程での内部酸化物と表面酸化物をうまく制御することにより発生率を減らせることが可能となったが、このことも鋼板表面の清浄性が重要であることを意味する。

ここで疑問に思われる事実は鋼板表面に形成された酸化物がFe-Zn合金化反応を抑制するとは言え、合金化反応中にどのような動きを見せるかである。Fig. 8はFIBを用いて作製しためっき層の断面薄膜試料をFE-TEMとGIFにより観察した一例である。Fig. 8(a)はzero-loss写真で、四角に囲んだ部分を成分分析した結果がFig. 8(b)とFig. 8(c)である。SiとAlは界面にも観察されるが、一部はめっき層の内部にも観察される。この事実は合金化中のFe-Zn拡散反応により、Znが酸化物の形成されていない鋼板表面から廻り込んで侵入し、酸化物層の下側にもFe-Zn金属間化合物が形成された結果、めっき層の内部に酸化物が観察される可能性を示す。すなわち、表面に形成された酸化物はFe-Zn拡散反応の抑制層として作用し、合金化を遅延したと考えられる。また、酸化物の厚さと分布の相違によりローカルなFe-Zn拡散反応の速度差を引き起こし表面の凸凹発生にも寄与すると思われる。

これら、表面酸化物による合金化抑制及び表面欠陥発生

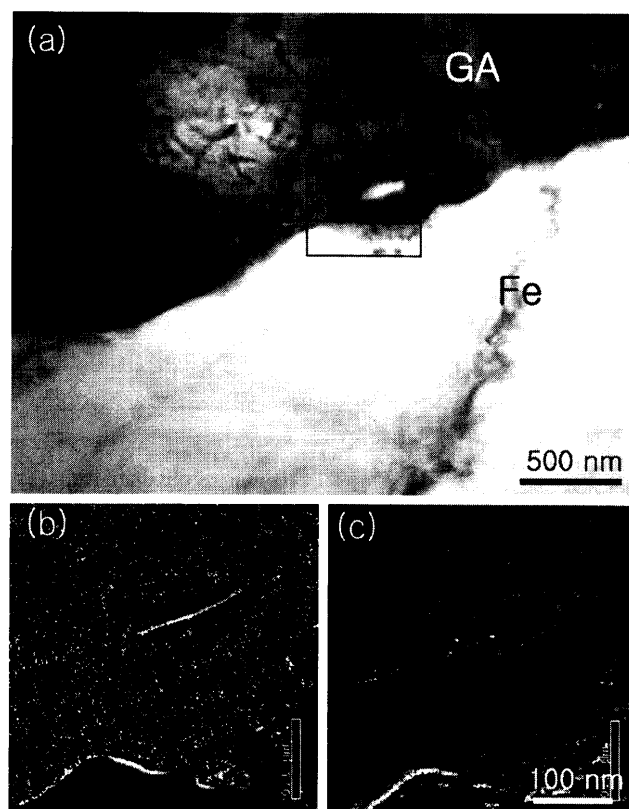


Fig. 8. GIF (Gatan image filter)-mapping at the interface between GA coating and substrate; (a) zero-loss, (b) Si and (c) Al. Samples were prepared by FIB technique.

メカニズムのモデルを示したのがFig. 9である。正常部と表面に酸化物が形成された欠陥部がめっき浴に浸された初期状態ではめっき層表面には何の差も見えない(Fig. 9(a))。すなわち、合金化を行わないGI鋼板においては本研究で分析した欠陥は現れないと思われる。合金化の初期には欠陥部での酸化物の存在により合金化の速度が遅延されるとともに、拡散しやすい部分へZnが優先的に侵入した結果、欠陥部のめっき層の厚さは周りの正常部に比べ薄くなる(Fig. 9(b))。また、Fig. 8で説明した機構により酸化物の一部はめっき層の内部で観察される。合金化が完了するとFig. 9(c)に示すように正常部に比べめっきの厚さが薄く鉄の含有量が低いめっき層が生成される。また、 δ_1 相の結晶粒も正常部に比べ格段に大きくなる。

4. 結論

MnとPを1.0%および0.1%含むIF-HS GA鋼板のめっき特性を鋼板表面の酸化物と関連付け調査した。主な結果は以下のとおりであり、めっき特性は鋼板表面の性状に強い影響を受けることが明らかになった。

(1) 製造条件によりIF-HS GA鋼板は正常の灰色に比べ白色を示す表面欠陥が多発した。表面粗度は白色($R_a=1.27\mu\text{m}$)の部分が灰色($R_a=0.84\mu\text{m}$)の部分より高かった。

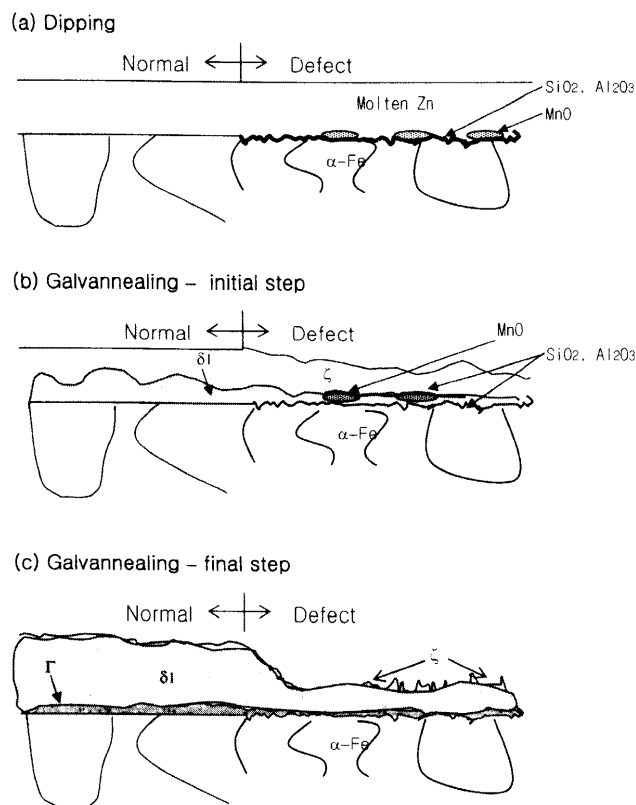


Fig. 9. Influence of substrate oxide on the surface morphology of GA coatings: (a) dipping, (b) initial and (c) final steps of the galvannealing reaction.

(2) 正常部は粒径 $3\sim4\mu\text{m}$ の塊状の δ_1 相で構成され、Fe: 10.9%であったが、欠陥部(Fe: 8.9%)は直径 $10\mu\text{m}$ 程度の塊状の δ_1 結晶粒が多数観察され、針状の ζ 相はほとんど観察されなかった。

(3) FIBを用いて作製した試料の正常部のめっき層と鋼板の界面は比較的均一であった。欠陥部のめっき層厚さ

は約 $2\sim5\mu\text{m}$ で、薄く不均一であった。また、めっき層と鋼板の界面も凸凹形状であった。

(4) めっき層を除去した後行ったTEM観察の結果、欠陥部は多くの面積が酸化物で覆われており、正常部で観察されるような清浄な鋼板表面はほとんど観察されなかった。酸化物の多くはMnOまたはMn(Al)Oであり、一部では SiO_2 とFe-Al抑制層も残されていた。

(5) FIBを用いて作製しためっき層の断面薄膜試料では、めっき層と鋼板の界面に厚さ約 100nm 、長さ数 $10\sim$ 数 100nm のMn系酸化物が観察された。

(6) SiとAl酸化物の一部はめっき層の内部でも観察された。この事実は合金化中のFe-Zn拡散反応により、Znが酸化物の形成されていない鋼板表面から廻り込んで侵入し、酸化物層の下側にもFe-Zn金属間化合物が形成された可能性を示す。

文 献

- 1) N.Fujibayashi, K.Kyono and C.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 23.
- 2) M.H.Hong, S.H.Choi and J.H.Chung: *Mater. Sci. Forum*, **408-412** (2002), 505.
- 3) M.H.Hong and H.Saka: *J. Electronmicrosc.*, **53** (2004), 545.
- 4) I.Hertveldt, B.C.De Cooman and S.Claessens: *Metall. Mater. Trans. A*, **31A** (1999), 1225.
- 5) Y.Tobiyama and C.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 38.
- 6) C.S.Lin and M.Meshii: *Metall. Mater. Trans. B*, **25B** (1994), 721.
- 7) M.H.Hong: *Pract. Metallogr.*, **41** (2004), 111.
- 8) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2551.
- 9) M.H.Hong, B.S.Jung, J.Y.Lee, K.H.Han and N.H.Cho: *Galvatech '04, 6th Int. Conf. on Zn and Zn Alloy Coated Steel Sheet*, AIST, Chicago, USA, (2004), 431.
- 10) M.H.Hong, and D.J.Paik: *Galvatech '04, 6th Int. Conf. on Zn and Zn Alloy Coated Steel Sheet*, AIST, Chicago, USA, (2004), 1145.
- 11) D.B.Williams and C.B.Carter: *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York and London, (1996), 168.