

© 1986 ISIJ

# 溶融アルミめつき鋼板の耐熱性および高温強度におよぼす鋼成分の影響

技術報告

樋口 征順\*・麻川 健一\*・大森 隆之\*  
藤永 実\*<sup>2</sup>・山本二三夫\*<sup>2</sup>・丸田 昭憲\*<sup>2</sup>

## Effect of Steel Composition on Heat Resistance and High Temperature Strength of Hot Dip Aluminized Steel Sheet

Seijun HIGUCHI, Kenichi ASAKAWA, Takayuki OHMORI, Minoru FUJINAGA,  
Fumio YAMAMOTO and Akinori MARUTA

### Synopsis :

In order to assure heat resistance at high temperatures and keep high temperature strength of aluminized steel sheet, the authors investigated the effect of the alloying elements added to the extremely low carbon base steel containing titanium.

#### (1) Heat resistance

Titanium and manganese have remarkable effect on decreasing the oxidation weight gain. However, silicon, phosphorus and boron weaken the oxidation resistance in such a way to increase the oxidation weight gain. Aluminium and chromium have no effect on heat resistance.

#### (2) High temperature strength

Boron is the most effective element to improve high temperature strength. Silicon, manganese and phosphorus have also favorable effect on it.

## 1. 結 言

溶融アルミめつき鋼板は耐熱性、耐食性、熱反射性がすぐれているために熱器具、自動車排気系素材として幅広く利用されてきており、今後ともその使用はさらに拡大されるものと考えられる。しかしそのためには従来のアルミめつき鋼板よりもさらにすぐれた性能を付与し、より苛酷な使用環境に耐える必要がある。

特に近年自動車用の排気系素材として、アルミめつき鋼板の適用部位の拡大にともない、高温における耐酸化性、高温強度にすぐれたアルミめつき鋼板の必要性が高まってきた。このような背景から、高性能アルミめつき鋼板の開発を目的として、めつき原板鋼成分のめつき後の性能におよぼす影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

本実験において用いためつき原板は、極低 C, Ti 添加鋼をベースとし、Table 1 に示すように、各種元素を単独添加 (Steel No. A~G)、および複合添加 (Steel

No. H~K) したものをを用いた。

供試材は、電解鉄を原料として真空溶解炉にて目標成分に溶製し、熱間鍛造、冷間圧延にて 0.8×80 mm のストリップに仕上げた。次いで無酸化炉方式の溶融めつきラインで、次の条件でアルミめつきを施した。

・無酸化炉での加熱条件；空気比 0.96, 加熱温度 600°C

・還元炉での加熱条件；炉内雰囲気 H<sub>2</sub> 20%, D.P. -40°C 以下, O<sub>2</sub> 0.5 ppm 以下, 最高板温 800°C

・めつき浴；浴組成 Al-10%Si, 浴温 650°C

・めつき付着量；80 g/m<sup>2</sup>

### 2.2 耐熱性試験

次の条件で耐熱試験を行い、加熱前後の重量差より酸化増量を求め耐酸化性を評価した。

・試片寸法；0.8×80×100 mm

・加熱温度；600, 650, 700, 750, 800°C

・加熱時間；200 h

・加熱雰囲気；大気

・加熱方法；昇温した炉中へ試料を装入し、冷却は炉中より試料を取出し、自然放冷

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1985)

\* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yahata-higashi-ku Kitakyushu 805)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of steels used (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	N	B	Cr
Base	0.003	0.04	0.15	0.01	0.01	0.03	0.15	0.002	<0.0001	<0.01
A	—	0.04~0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
B	—	—	0.15~0.8	—	—	—	—	—	—	—
C	—	—	—	0.01~0.1	—	—	—	—	—	—
D	—	—	—	—	—	0.01~0.5	—	—	—	—
E	—	—	—	—	—	—	0.05~0.15	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	<0.0001~0.002	—
G	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<0.01~5
H	—	—	0.8	0.01~0.1	—	—	—	—	—	—
I	—	—	0.8	—	—	—	—	—	<0.0001~0.002	—
J	—	0.04~0.4	0.8	0.06	—	—	—	—	—	—
K	0.003~0.04	—	0.8	0.06	—	—	—	—	—	—

Remarks; —Means the same as base case

2.3 ピンホール試験

試片寸法を 80×100 mm とし、切断面をパラフィンでシールし、温度 25°C の 20% HNO<sub>3</sub> 溶液中に 10 min 浸漬して、ピンホールからの Fe 溶出量を浸漬前後の重量差より求めた。

2.4 加熱によるめつき層の拡散、酸化挙動の調査

光学顕微鏡および SEM による観察を行い、EPMA により各元素の分布状況を調べた。

2.5 引張試験

次の条件で引張試験を行った。

・試験温度; 常温, 400, 500, 600, 700°C

・加熱方法; 昇温 2h, 試験温度に 15min 保持した後引張試験

・試験片 (平行部) 寸法; 厚さ 0.8×幅 12×長さ 70 (mm)

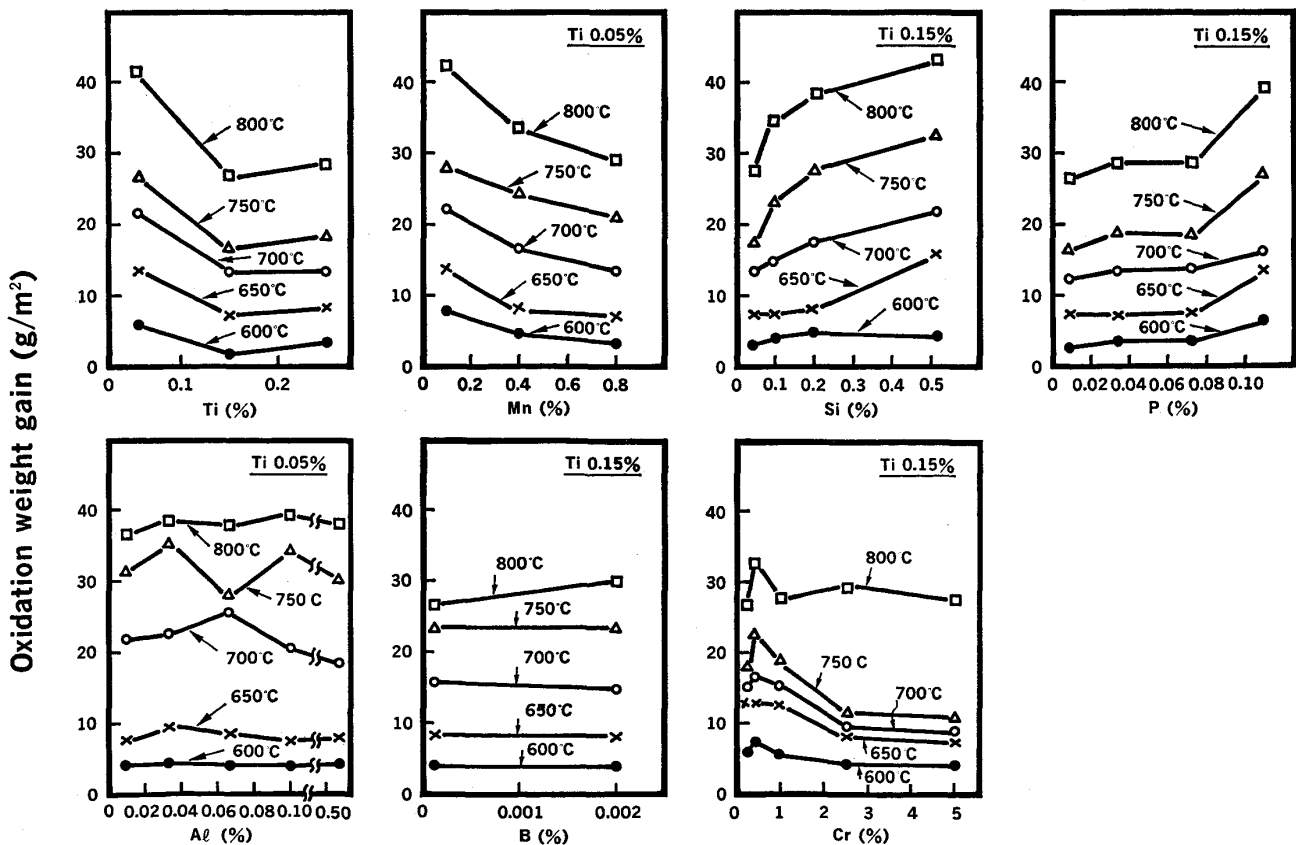


Fig. 1. Effect of each element variation in steel on oxidation weight gain in steels A to G.

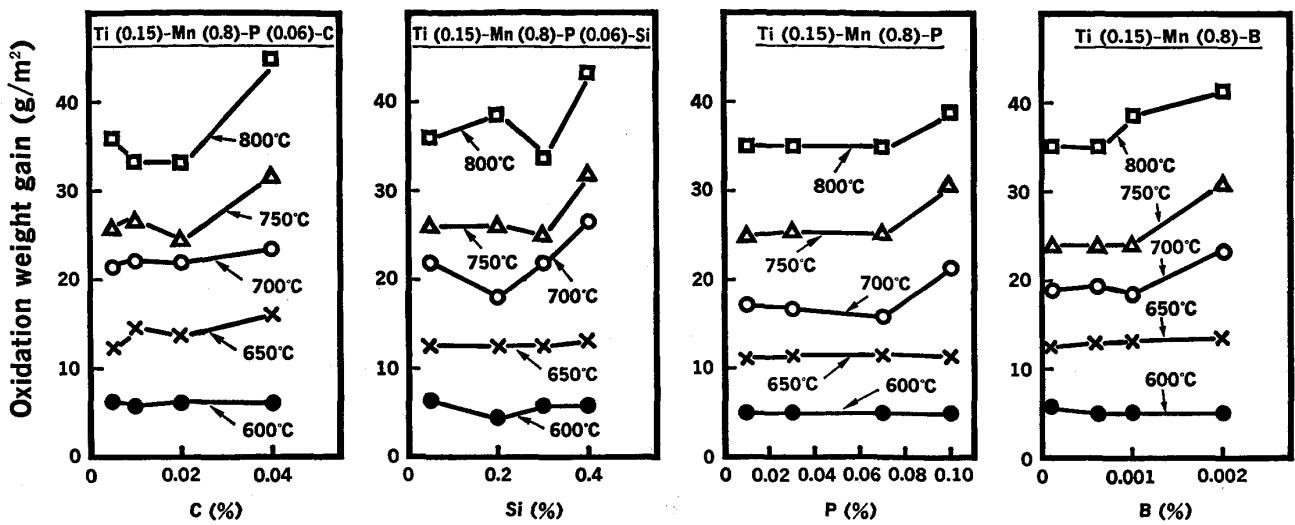


Fig. 2. Effect of each element variation in steel on oxidation weight gain in steels H to K.

### 3. 実験結果

#### 3.1 耐熱性におよぼす鋼中添加元素の影響

##### 3.1.1 単独添加の影響

鋼中へ単一元素を添加した場合の、各元素のアルミめつき鋼板の耐酸化性への影響について調べた結果が Fig. 1 である。この結果から次のことがいえる。

Ti; 0.15% 添加により耐酸化性は著しく向上する。

Mn; 鋼中への添加量が多いほど耐酸化性は良好。

Si; 添加量が少ないほど耐酸化性は良好。

P; 0.07% までは耐酸化性に大きな影響はないが、0.1% 添加により低下する。

Al; 0.5% 添加まではほとんど影響しない。

B; 0.002% 添加すると高温側での耐酸化性が若干低下する。

Cr; 0.2% 添加は 700°C 以上での耐酸化性を低下させ、1% 以上の添加ではその影響は少ない。

##### 3.1.2 複合添加の影響

極低 C, Ti 0.15%, Mn 0.8% 添加鋼にさらにほかの元素を添加した場合のアルミめつき鋼板の耐酸化性への影響について調べた結果を Fig. 2 に示す。この結果から次のことがいえる。

C; 0.02% までは耐酸化性に影響しないが、0.04% 添加により相当低下する。

Si; Ti, Mn と共存することにより、0.3% 添加までは耐酸化性の低下はない。

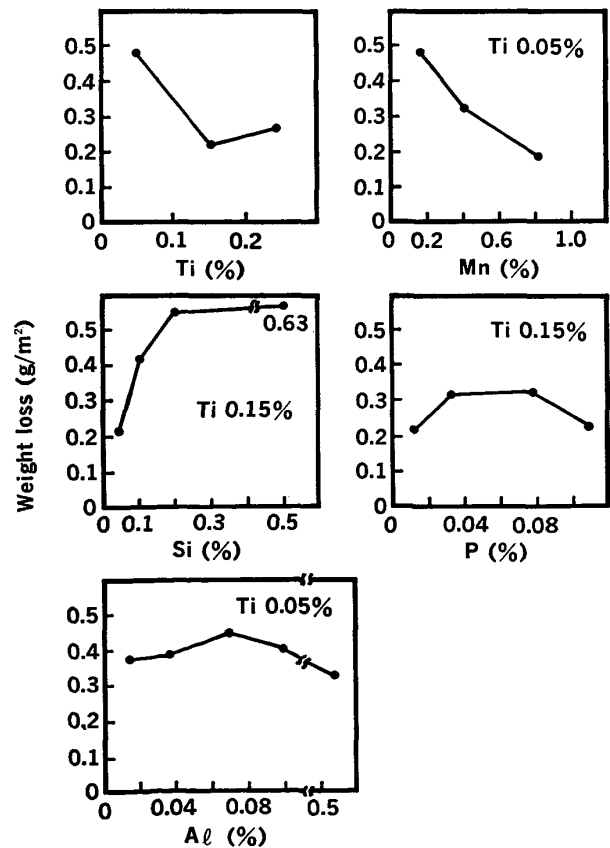
P; 0.07% 以下では耐酸化性に影響しないが、0.1% になると低下させる。

B; 750°C 以下では 0.001%, 800°C では 0.0006% までは許容できる。多量添加は耐酸化性を低下させる。

#### 3.2 不めつき、ピンホール発生におよぼす鋼中添加元素の影響

硝酸浸漬試験によるアルミめつき鋼板の不めつき、ピンホールからの Fe 溶出量の測定結果を Fig. 3 に示す。

不めつき、ピンホールの発生におよぼす鋼成分の影響



[Nitric acid dipping test: 20% HNO<sub>3</sub>, 25°C, 10min dip]  
Fig. 3. Influence of each element variation in steel on weight loss due to bare spot.

は次のとおりである。

Ti; 0.15% 添加により急激に Fe 溶出量が減少し、さらに Ti 添加量が増えると Fe 溶出量は再び増加する傾向で、0.15% 付近に最適値がある。

Mn; 添加量が増加するほど Fe 溶出量が減少し、不めつき、ピンホール防止に効果的。

Si; 添加量が多いほど不めつき、ピンホールの発生を助長する。

P; 添加量に関係なくほぼ一定の Fe 溶出量で、不めつきなどの発生に大きな影響はない。

Al; 0.5% まではほぼ一定の Fe 溶出量で不めつきなどの発生に大きな影響はない。

なお、ピンホール試験における Fe 溶出量への鋼成分の影響をチェックするために、めつき板からの Fe 溶出量とめつき原板の溶解量との比をプロットしてみたが Fig. 3 とほとんど同じ傾向であつたので Fig. 3 のように Fe 溶出量の絶対値で表した。

ところで Fig. 1, Fig. 3 の実験結果からアルミめつき鋼板の耐酸化性には不めつき、ピンホールの存在が大きく関与していることがわかる。しかし不めつき、ピンホールの発生が少なくても耐酸化性の劣る場合があり(例えば 0.1%P 添加の場合)、耐酸化性にはさらに別な因子が関与していることをうかがわせる。

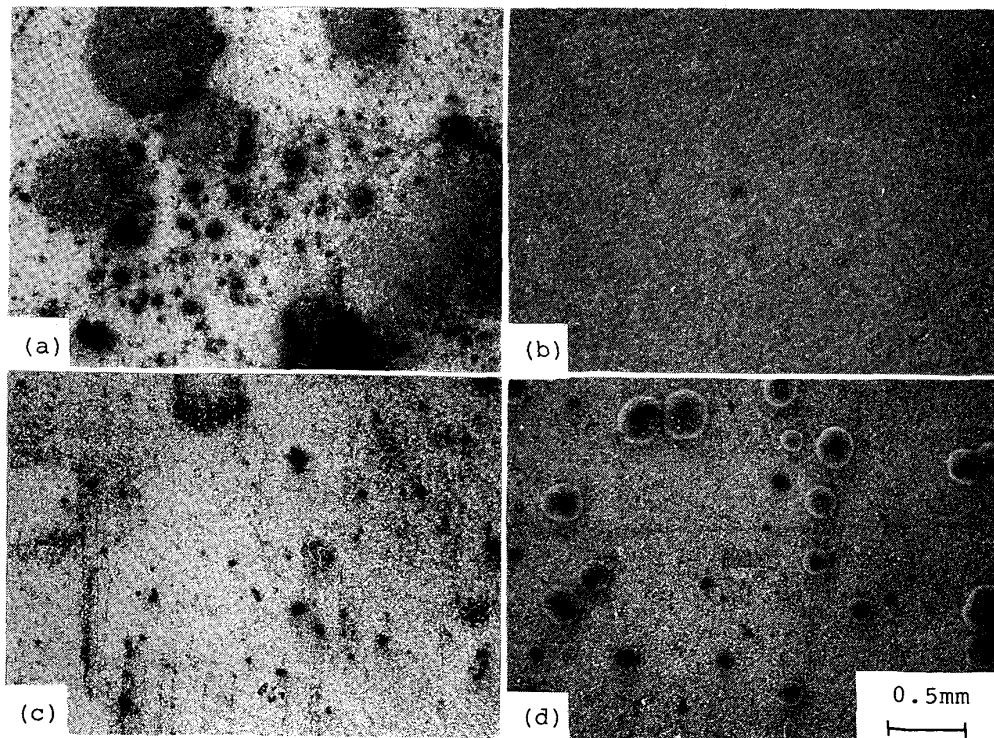
### 3.3 加熱によるめつき層の酸化および拡散挙動

Photo. 1 は不めつき、ピンホールに起因して生じるめつき表面の点状スケール発生状況におよぼす、めつき原板鋼成分の影響について示した。

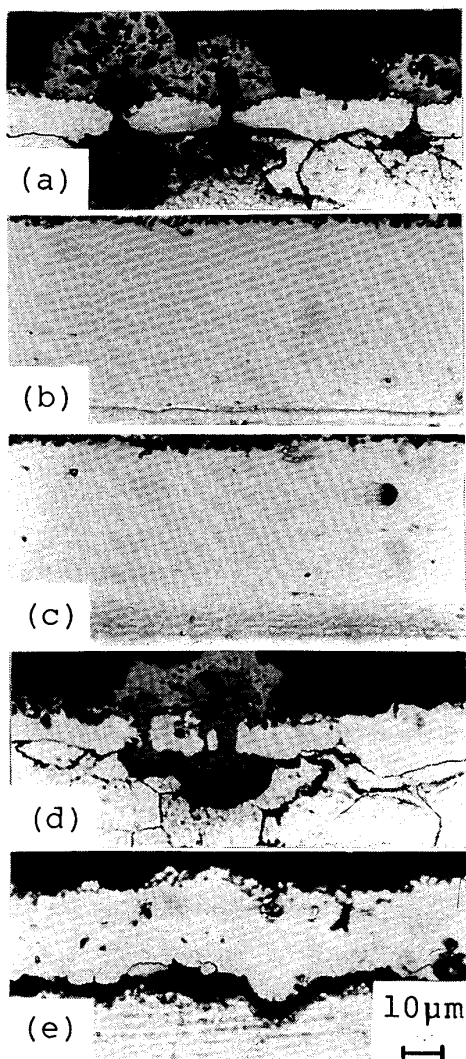
鋼中 Ti 量が 0.05% では  $\phi 0.5 \sim 1$  mm の点状スケールが高密度で発生しているが、Ti 量が 0.15% になると点状スケールはほとんど存在せず、Ti 増量の効果が明瞭である。また Ti 0.05%, Mn 0.8% 添加鋼では  $\phi 0.1 \sim 0.2$  mm の点状スケールがわずかしか存在せず、Mn 添加も点状スケール防止に効果のあることを示している。しかし Ti 0.15% 鋼に 0.5% の Si を添加すると  $\phi 0.1 \sim 0.3$  mm の点状スケールが高密度に生じ、Si 添加は耐酸化性を著しく減じている。

Photo. 2 は 800°C で 48 h 加熱した後のめつき層の組織におよぼす鋼成分の影響について示した。

Ti 0.05% 鋼は拡散層を貫通して地鉄内部に食い込んだ著しい酸化を生じている。しかし 0.15%Ti 鋼では Fe-Al 拡散層が厚く成長し、地鉄からの酸化は全くみられない。また同様に Ti 0.05%, Mn 0.8% 添加鋼でも Fe-Al 拡散層が厚く成長している。しかし Ti 0.15%, Si 0.5% 添加鋼では地鉄から拡散層を貫通してめつき表面に噴出した酸化が生じている。また Ti 0.15%, P 0.1% 添加鋼では拡散層の厚みが比較的薄く、地鉄と拡散層界面にき裂が生じている。



(a) Ti 0.05% (b) Ti 0.15% (c) Ti 0.05% Mn 0.8% (d) Ti 0.15% Si 0.5%  
Photo. 1. Spotlike scale on coating surface after heating (800°C×200 h).



(a) Ti 0.05%  
 (b) Ti 0.15%  
 (c) Ti 0.05% Mn 0.8%  
 (d) Ti 0.15% Si 0.5%  
 (e) Ti 0.15% P 0.1%

Photo. 2. Effect of element variation in steel on microstructures for coating layer after heating (800 °C×48h).

ところでアルミめつき鋼板には溶融めつき時に厚さが3~5 µmの合金層が生成し、この合金層は硬くて脆いため、き裂を生じやすい。合金層にき裂が生じるとめつき層の一部にもこれが伝播すること、およびめつき層自体にもめつき層形成時にミクロ的なピンホールが形成されていることなどが考えられ、これらのめつき欠陥部を通じて侵入した酸素により地鉄が酸化されやすい。

Photo. 3 は外表面のめつき層を 15%NaOH 水溶液中で剥離して合金層のみとしたとき、その表面に認められたき裂の発生状況、およびアルミめつき鋼板を加熱した場合に生じたスケールの生成状況を示した。

鋼中 Ti 量が 0.05%、および 0.15% のいずれの場合にも合金層中に無数の微細なき裂が生じている。しかし、これらのアルミめつき鋼板を加熱した場合、Ti 0.05% 鋼では合金層き裂に対応したスケールの生成が認められるが、Ti 0.15% 鋼では合金層き裂に起因するスケールの生成は認められない。このように加熱を受けた際に合金層き裂から地鉄の酸化が生じる場合と、生じにくい場合がある。すなわち加熱を受けた際に、めつき層がより合金化しやすい成分の鋼の方が合金層き裂からの酸化を生じにくい。

次に拡散層断面を EPMA にて分析した結果を Fig. 4 に示す。0.05%Ti 鋼の場合、地鉄表層部には Al, Si が少量拡散した α 相が形成されており、その外側に Fe と Al の相互拡散により生じた Fe-Al 金属間化合物層が存在している。α 相と Fe-Al 金属間化合物層の界面では Fe, Al の濃度変化が著しく、かつ不連続的であり、また Si も濃化している。一方 0.15%Ti 鋼では地鉄側の α 固溶体から表層部に向かつての Fe, Al の濃度変化がなだらかであり、表層部の Fe 濃度が高い。また 0.05%Ti 鋼に比べて Si 濃化部の Si レベルが低く、拡散層厚み方向での各元素の濃度変化が連続的である。また Ti, Mn の濃度分布は鋼中 Ti 量に関係なく Fe の濃度分布と同様のプロフィールであり特異な傾

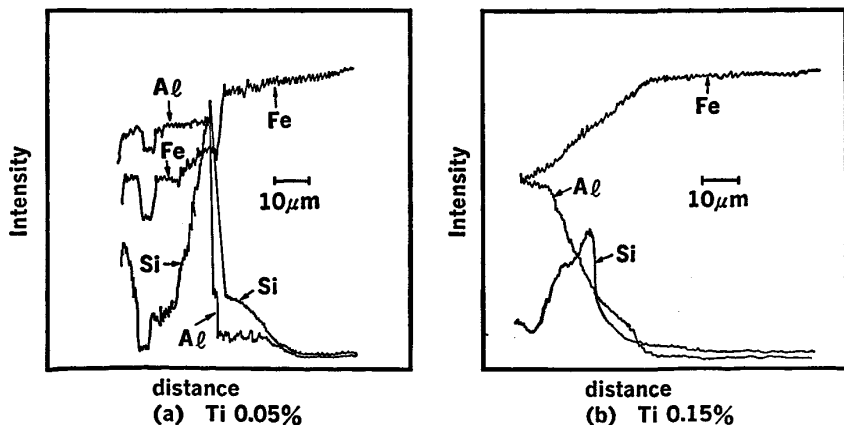
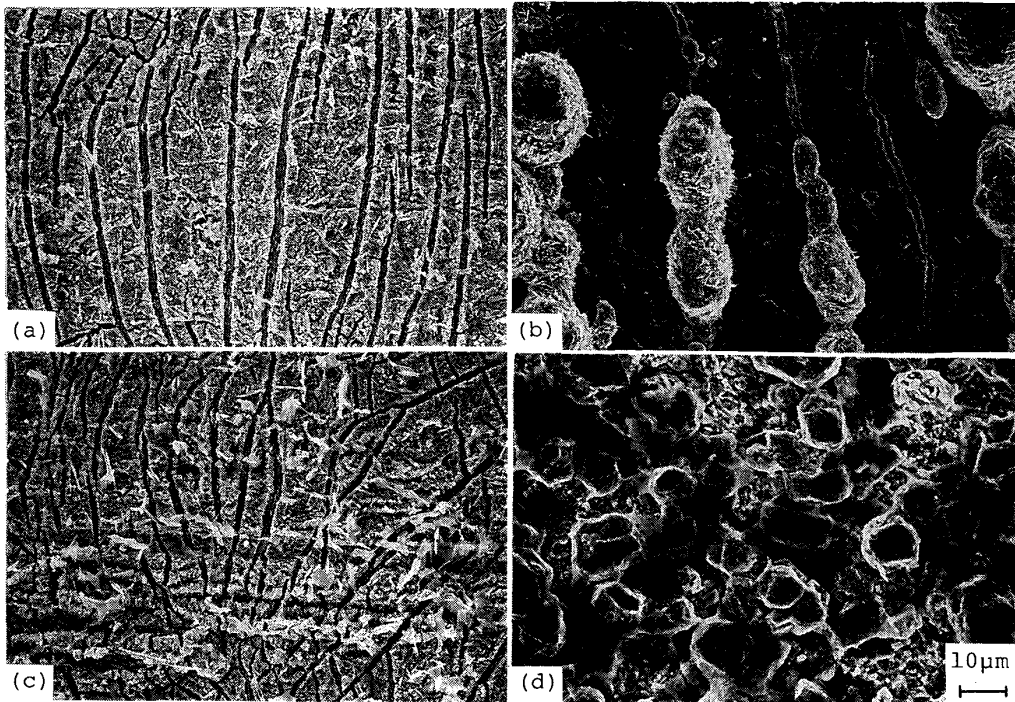


Fig. 4. Results of microanalysis of diffusion layer after heating (700 °C×200 h).



(a) Ti 0.05% Alloy layer surface before heating  
 (b) Ti 0.05% Coating surface after heating at 700°C×200 h  
 (c) Ti 0.15% Alloy layer surface before heating  
 (d) Ti 0.15% Coating surface after heating at 700°C×200 h

Photo. 3. Effect of crack formed in alloy layer and Ti content in steel on the appearance of scales after heating.

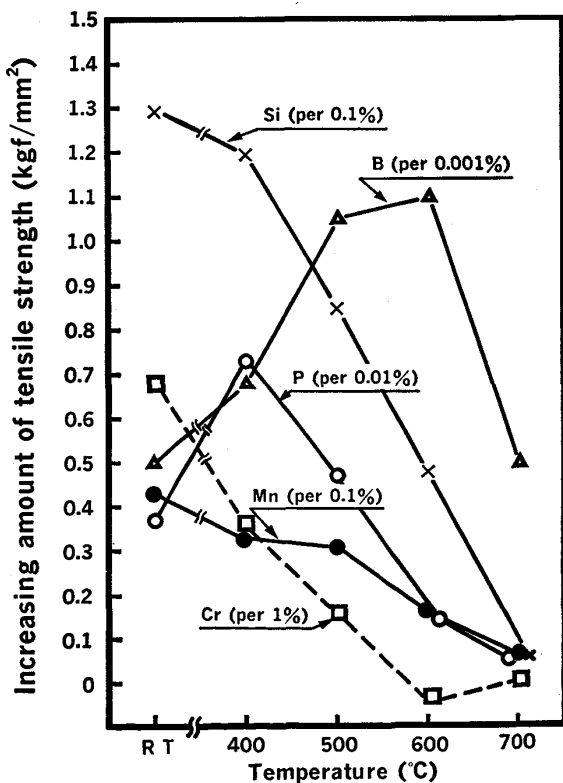


Fig. 5. Relationship between the increasing amount of tensile strength and temperature as a function of each element addition in steels A to G.

向はみられなかつた。

以上の結果から極低C鋼に Ti を 0.15% 添加することによって、アルミめつき鋼板の耐酸化性が向上する理由として次のことがいえる。

1) アルミめつき時のめつき、ピンホールの発生を抑制して加熱時の点状スケール発生を防止する。

2) 加熱を受けた際にめつき層の合金化が容易となるために、合金層に生じたき裂からの地鉄の酸化開始に先行して、めつき層と地鉄間に相互拡散が起こり、合金層き裂部からの酸化を防止する。

3) 相互拡散が均等に生じるために拡散元素の濃度勾配が一樣で段階的な変化が少ない。このため加熱・冷却などの熱衝撃によって地鉄-拡散層界面にき裂が生じにくい。

### 3.4 高温強度におよぼす鋼中添加元素の影響

#### 3.4.1 単独添加の影響

Fig. 5 は室温~700°C における各元素の実用的な単位添加量当たりの引張強さ増加量を示す。

温度上昇ともなう引張強さ増加量の変化には、添加元素の種類によって異なつた挙動がみられる。すなわち Si, Mn, Cr では温度上昇ともない増加量が単調に減少するが、B, P では増加量が最大を示す温度域があ

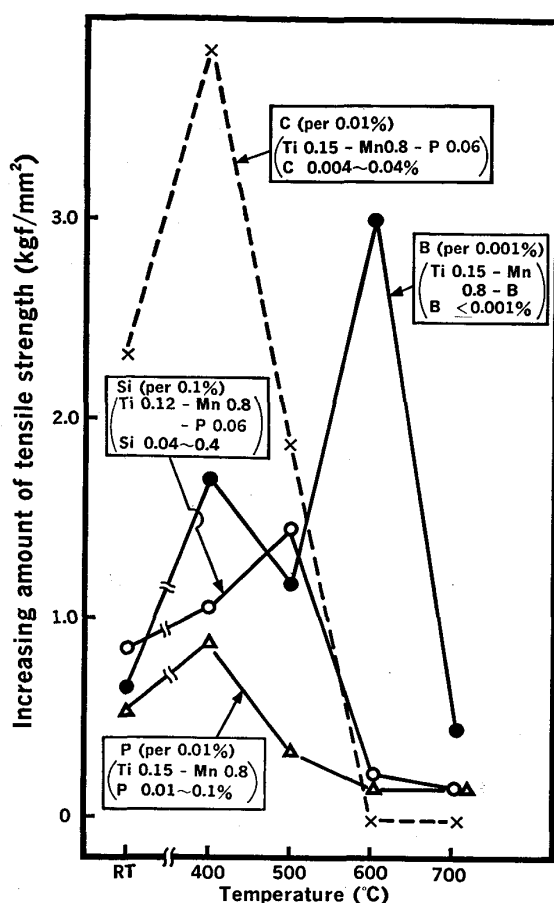


Fig. 6. Relationship between increasing amount of tensile strength and temperature as a function of each element addition in steel T to K.

り、Bでは600°C、Pでは400°Cで最大値を示している。温度上昇にともなう増加量の減少を400°C以上でSi, Mn, Pについてみると、Siの勾配が最も大きく、次いでP, Mnの順となっており、700°Cでは3元素とも同程度の値となつている。Crは600°C以上での引張強さの上昇にほとんど効果がなく、一方Bは高温における強度上昇に効果的であり、しかも非常に微量の添加で顕著な効果を示している。したがって高温強度（引張強さ）向上に効果的な添加元素はB, Si, P, Mnである。

#### 3.4.2 複合添加の影響

極低C, Ti 0.15%, Mn 0.8% 添加鋼に、さらにほかの元素を添加した場合の各添加元素の実用的な単位添加量あたりの引張強さ増加量と温度の関係をFig. 6に示す。

各元素の引張強さにおよぼす影響は次のとおりである。

C; 500°C以下の温度では強度上昇に効果が大きい。600°C以上の温度ではほとんど効果がない。

B; 微量(0.001%)添加で高温における強度上昇が著

しく大きい。また0.001%以上添加しても添加効果が飽和して増量の効果はみられなかつた。

Si; 500°Cに最大値があるが、これはPと共存しているためと考えられる。600°C以上でも若干添加効果が認められる。

P; 高温強度上昇に若干効果が認められる。

以上の結果から、アルミめつき鋼板に高温における耐酸化性を付与し、目標強度に応じた成分設計が可能である。

## 4. 考 察

### 4.1 アルミめつき鋼板の耐熱性

アルミめつき鋼板は、高温に加熱した際めつき層と地鉄の間で相互拡散が起こりめつき層は合金化し、表面は灰黒色に変化するが、Fe-Alの拡散層は耐酸化性にすぐれているために地鉄はこれによつて保護される。しかしめつき、ピンホール、合金層中のき裂などのめつき欠陥が存在すると、加熱を受けた際にめつき層の合金化が進行すると同時にめつき欠陥を通して地鉄が酸化を受けやすい。また繰り返し加熱などの熱衝撃を受けると、拡散層と地鉄の熱膨脹率の違いから拡散層と地鉄界面に剪断力が発生しめつき剥離を生じる場合がある。

ところでめつき、ピンホールの発生は鋼中への添加元素の種類、添加量によつて影響される。このようなめつき欠陥の発生を防止するためには、めつき時に被めつき面が活性化されていることが重要で、このためには適正な鋼成分とすることが必要である。すなわちめつき原板表面はめつき時に前処理として酸化・還元により表面活性化が施されるが、この際鋼中添加元素も酸化を受け難還元性酸化物は還元されずに被めつき表面に残存してめつき浴に浸漬された際に地鉄とめつき浴の直接接触を断つてめつき、ピンホールの発生原因となる。このような挙動を示す代表的な添加元素がSiで、酸化条件が不適正であると選択的に酸化されやすいことが知られている。またTi, Mn, Alなどの元素もその酸化物はFeに比べてはるかに難還元性であるが、実験結果ではTi, Mnはむしろめつき性を改善し、Alは顕著な影響は示していない。この理由については明らかでないが、これらの酸化物の被めつき表面での存在形態、溶融アルミ浴による濡れ性、アルミ浴中での添加元素による鋼板の合金化挙動の変化に起因するようと思われる。

合金層のき裂は、めつきライン内でのロールによる曲げ、スキンプラス、成形加工時に生じる。このような合金層中のき裂の存在は、アルミめつき鋼板が加熱を受けた際に、めつき層を通して侵入した酸素により地鉄が酸化

を受け、スケール生成の原因となる。しかし地鉄の酸化開始に先行して、地鉄とめつき層の相互拡散が生じやすい特性をめつき原板に付与すれば、耐酸化性にすぐれた Fe-Al 合金層がき裂部先端の地鉄表面に形成され、合金層き裂からの酸化を防止することが可能である。めつき原板に合金化しやすい特性を付与するには Ti 添加が効果的である<sup>2)</sup>。これは鋼中の C, N などの固溶原子を固定して合金化遅延作用<sup>4)</sup>、あるいは合金化に対するバリアー (barrier) 層<sup>3)</sup>形成を防止する。さらに C, N の固定のために消費されたもの以外の余剰の Ti は置換型固溶原子として結晶格子に歪みを与えるなどによると考えられる。

また鋼中への Ti 添加によつてめつき層との相互拡散が容易となる結果、拡散層中の各元素の濃度変化に不連続性がなくなり、熱衝撃、機械的衝撃などによるめつき剥離が起こりにくくなる効果もある。

#### 4.2 アルミめつき鋼板の高温強度

Mn, Si, P などによる強度上昇機構は、置換型固溶硬化によるものである。Ti 添加は、それ自体高温における析出硬化、固溶硬化に相当寄与している。(例えば 600 °C での引張強さは、STKM11A ; 12.0 kgf/mm<sup>2</sup> 極低 C, Ti 添加鋼 ; 13.4 kgf/mm<sup>2</sup>)

また一般に高温強度上昇に効果のある Cr 添加はほとんど効果がみられないが、これは鋼中 C が Ti で固定されているためと考えられる。

特に本研究で B 添加は高温強度上昇に顕著な効果を示したが、B の  $\alpha$  鉄中での溶解度は著しく小さく、B 原子の大部分は粒界、転位上などに存在していると考えられるので<sup>5)6)</sup>、B 添加は結晶粒界の強化、転位の移動に対する抵抗に寄与し、高温強度を上昇させているものと考えられる。

### 5. 結 論

高温における耐酸化性、高温強度にすぐれた溶融アル

ミめつき鋼板の開発を目的として、アルミめつき鋼板の耐熱性 (耐酸化性)、高温強度 (引張強さ) におよぼす鋼中への各種添加元素の影響について調べた。

1) Ti, Mn の添加はアルミめつき時の不めつき、ピンホールの発生を抑制し、高温に加熱された場合の拡散速度を速める。その結果、合金層き裂からの酸化を防止するとともに拡散層中の各元素の濃度変化に不連続性を生じないために、めつき剥離を生じにくくして高温における耐酸化性を著しく改善する。

2) 0.5% までの Al の添加は耐熱性に大きな影響はない。また Cr は少量の添加で耐酸化性を低下させるが、1% 以上の添加ではそれほど大きな影響はない。

3) Si, P, B の添加は耐酸化性を低下させる。耐酸化性を低下させない許容限界は Si は Ti, Mn と共存する場合 0.3%, P は 0.07%, B は 0.001% である。

4) 600°C 以上の温度において強度向上に効果のある添加元素は Si, Mn, P, B で、特に B は少量の添加で高温強度上昇に顕著な効果がある。

5) 極低 C, Ti (0.15%) 鋼をベースとし、これに Mn, Si, P, B を添加して耐酸化性を付与し、目標強度に応じた高温高強度アルミめつき鋼板の成分設計が可能となった。

#### 文 献

- 1) 広瀬祐輔: 第 88 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1983), p. 227
- 2) 森田有彦, 築地憲夫, 内田幸夫, 浜中征一: 日本金属学会会報, 23 (1984), p. 273
- 3) W. BATZ, J. W. THURMAN: U. S. Pat. No. 2965963
- 4) 嵯峨卓郎, 宮川大海: 日本金属学会誌, 19 (1955), p. 404
- 5) 高橋延幸, 早川 浩, 古野嘉邦: 鉄と鋼, 66 (1980), S 1289
- 6) 谷野 満: 製鉄研究, 310 (1982), p. 388