

# 合金化熔融亜鉛めっき鋼板の 突起状表面欠陥に及ぼすめっき原板疵の影響

浦井 正章\*・有村 光史\*・堺 裕彦\*

Effect of Scratch on a Substrate on a Protrusive Surface Defects of Galvannealed Steel Sheet

Masaaki URAI, Mitsushi ARIMURA and Hirohiko SAKAI

**Synopsis :** The mechanism by which scratch leads to protrusive surface defect was investigated by observing a scratched concavity artificially created on a steel substrate, during the galvanizing and galvannealing processes. As a result of galvanizing, the concavity was reduced because the scratch was filled up with molten zinc. After galvannealing, however, a protrusive surface defect appeared on the sheet, higher than the original scratch. Moreover, during galvanizing, the alloy layer formed faster over the concavity than over the unscratched area. During galvannealing, the alloy layer over the concavity grew even more because it reacted with the molten zinc over the unscratched area. It was therefore concluded that the presence of more Zn-Fe alloy leads to increased development of protrusive surface defect.

**Key words :** surface defect ; scratch ; concavity ; galvannealing ; galvanizing ; Zn-Fe alloy layer ; Fe-Al alloy layer.

## 1. 緒言

合金化熔融亜鉛めっき鋼板は耐食性、塗装性および溶接性などの品質特性に優れるため、自動車用防錆鋼板としてその需要が拡大している。そしてこの適用部位が自動車の外板の場合、優れた表面品質が要求される。特に表面欠陥に対する要求性能は厳しく、欠陥撲滅は最重要課題である。めっき層の表面欠陥の主因の一つとしてめっき浴中ドロスが挙げられ、最近の研究より浴中におけるドロスの存在状態<sup>1)2)</sup>、めっき層中ドロスの合金化挙動<sup>3)</sup>が明らかにされている。また実操業におけるドロス対策として2ポット法の採用<sup>4)5)</sup>あるいはボトムドロス巻き上げ抑制<sup>6)</sup>などによってかなりの成果を得ることができている。

一方表面欠陥の他の原因の一つとしてめっき前の鋼板表面疵が挙げられる。焼鈍炉ハースロールへの鉄粉のピックアップあるいは同ロールとストリップ間のマイクロスリップなどによるめっき原板疵が表面欠陥を引き起こすとされ<sup>7)</sup>、原板表面を清浄にするための焼鈍前アルカリクリーニング設備の設置<sup>8)</sup>、ピックアップ防止のためのハースロール表面へのシリカコーティング<sup>9)</sup>などが実施されている。しかしながらこのめっき原板疵によってめっきおよび合金化過程で表面欠陥がどのように発生するのかなどの詳細については不明な点が多い。そこで著者らはめっき原板に深さの異なる疵を人工的に付与し、疵の程度と合金化めっき層の表面欠陥の関連および疵部における合金化挙動について検討を

行ったのでその結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2・1 試験片の作成

めっき原板としてTable 1に示す化学成分を有する低炭素Alキルド鋼板(0.8<sup>t</sup>×100<sup>w</sup>×210<sup>l</sup>mm)を用いた。自動磨盤目試験機を使用し、原板中央部にペーパー用カッターナイフの刃にて疵付け荷重を0.10~4.90Nに変化させて人工的に程度の異なる直線状の疵(長さ30mm)をめっき原板へ長手方向に付与した。次に熔融めっき実験装置を用いて、亜鉛めっきおよび合金化処理を連続して行った。すなわち、疵が付与されためっき原板をまず10vol% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>ガス雰囲気中で800°Cにて30s間加熱してその表面を還元清浄化し、460°Cまで冷却した後、熔融めっき浴中に浸漬した。亜鉛めっき後の試験片は一部を除きただちに合金化加熱処理を行った。Table 2にめっきおよび合金化条件を示す。なおめっき付着量は

Table 1. Chemical composition of specimen. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Al	N
0.04	0.01	0.20	0.010	0.009	0.040	0.003

Table 2. Galvanizing and galvannealing conditions.

Al content in bath	: 0.13mass%
Bath temperature	: 460°C (733K)
Galvannealing temperature	: 600°C (873K)

平成6年5月18日受付 平成6年11月4日受理 (Received on May 18, 1994; Accepted on Nov. 4, 1994)

\* (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd., 1 Kanazawa-cho Kakogawa 675-01)

片面あたり約90g/m<sup>2</sup>とした。

2・2 原板疵およびめっき, 合金化材の表面欠陥の評価

光学顕微鏡にて断面を観察し, 原板の疵についてはその深さおよび高さを測定し, めっきおよび合金化材については表面欠陥の高さを測定した。

2・3 疵部におけるめっき層の構造および成分調査

めっきままおよび合金化の進行に伴う原板疵部におけるZn-Fe合金層の生成, 成長挙動をめっき層断面の光学顕微鏡およびSEM観察により調査した。なお合金化の進行程度は原板に疵を付与していない部分(正常部)のめっき層を10vol%塩酸溶液にて溶解したのち原子吸光分析を行いめっき層中鉄濃度として定量化した。また原板疵部におけるZn-Fe合金層中のAlあるいはFeの濃度分布をEPMAにて測定した。

2・4 原板疵部におけるめっき耐剥離性

直線状の疵を間隔6mmにて3本付与しためっき原板を用い, めっきおよび合金化処理を行った。次にV字型ポンチ(先端角度60°, 先端半径1mm)にて疵部を内側にして疵と直角方向に曲げ加工を施し, 圧縮変形側にて3本の疵を含む底部溝長さ25mmについてテープ剥離テストを行った。テープに付着しためっき層を10vol%塩酸にて溶解したのち原子吸光分析を行い, ZnおよびFeを分析し, 両者の合計を剥離量とした。

3. 実験結果

3・1 原板疵およびめっき, 合金化材の表面欠陥

代表として疵付け荷重1.96Nにおける原板疵の断面をFig. 1に示す。疵部中央に凹部が生成するとともにこの両端にて地鉄が隆起している。荷重と凹部の深さ(D)および隆起高さ(h)の関係をFig. 2に示す。凹部の深さおよび隆起高さいずれもほぼ同じ値を示し, 荷重とともに増加している。

次にこのように大きさの異なる疵を付与した原板にめっきおよび合金化処理を施した。Fig. 3はめっきまま材および合金化材の表面欠陥高さ(H)を測定した結果をめっき前の原板疵高さ(h)と比較して示す(合金化度は合金化時間を変えて制御した)。めっきを施すことによって表面欠陥高さはめっき前の疵高さに比べ極端に低下し, 疵は目立ちにくくなる。しかしこれに合金化処理を施し, 正常部のめっき層中鉄濃度が5mass%に達すると表面欠陥高さは著しく増加し,

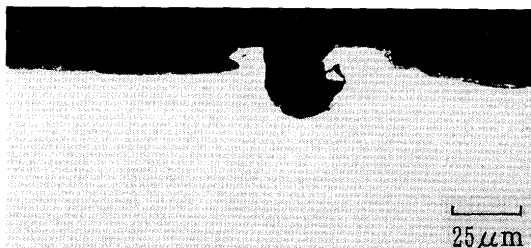


Fig. 1. Scratch profile. (Scratching load=1.96N)

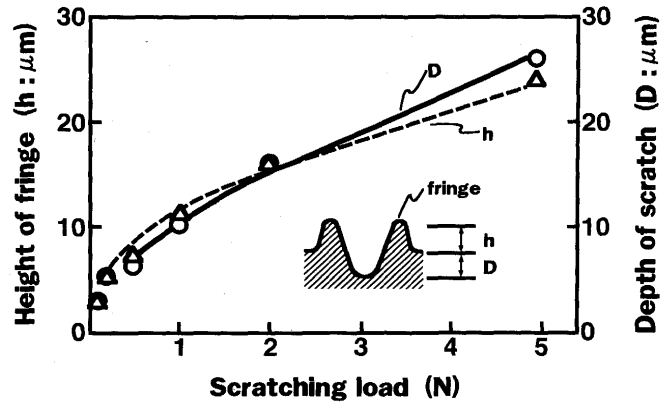


Fig. 2. Height of fringe and depth of scratch.

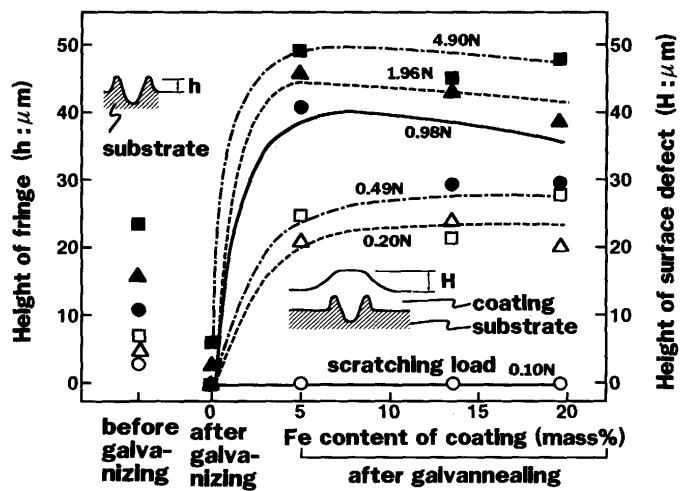


Fig. 3. Changes in height of surface defect after galvanizing and after galvannealing.

めっき前の疵高さレベルを大幅に上回る。なおこの高さはさらに合金化が進行してめっき層中鉄濃度が13mass%以上においてもほぼ同じレベルを維持している。また疵付け荷重の影響については, 0.10Nの荷重では合金化を行っても表面欠陥は顕在化しないが, 0.20N以上になると合金化材の表面欠陥高さは荷重の増加とともに高くなる。

Fig. 3の結果を基に, 原板疵の高さとめっきまま材および合金化材の表面欠陥高さの関係をFig. 4に示す。めっきまま材では原板疵の高さが10μmを超えるとわずかに表面欠陥が検出されるようになるが, 合金化材の場合, 原板疵高さが5μm未満では表面欠陥は顕在化しないものの, これ以上になるとその高さは急激に増加する。

以上のようにめっき原板疵の高さが5μm以上になると合金化材の表面欠陥高さが20μm以上となることが判明した。一般に薄鋼板を自動車車体用パネルにプレス成形する場合, 表面処理鋼板のめっきなど表面皮膜の損傷によって生じた脱落粉などの異物が金型と材料との間に混入して, ピンプルと呼ばれる凹凸状の表面欠陥を成形品に生じる。この場合のピンプル発生における異物の限界高さは20μm以下と言われている<sup>10)</sup>。また高村ら<sup>3)</sup>はめっき層中ドロスの高さが約

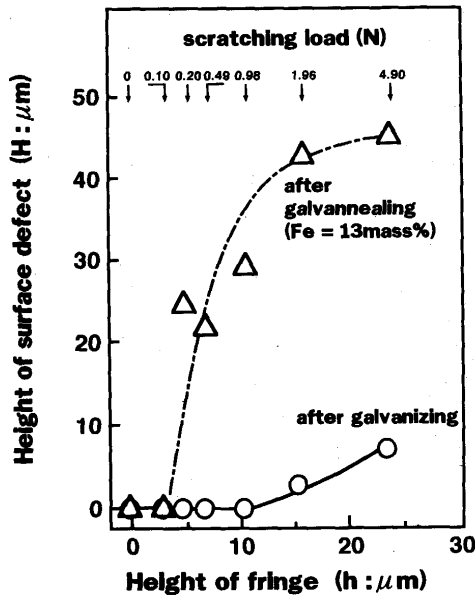


Fig. 4. Relation between height of fringe and height of surface defect.

20 $\mu\text{m}$ 以上になるとピンプルが発生しやすいとしている。すなわち、原板疵に起因する上記表面欠陥はプレス成形品の表面品質に悪影響を与えると考えられる。

### 3・2 疵部におけるめっき層組織

以上の結果より、めっき材および合金化材の表面欠陥に及ぼす原板疵の影響が明確になったが、次にめっきならびに合金化過程における疵部のめっき層の組織変化を検討した。

Fig. 5 はめっきおよび合金化過程における疵部の断面組織

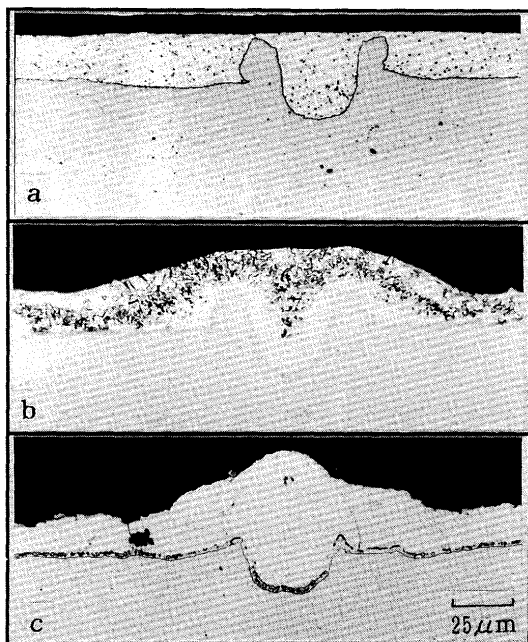


Fig. 5. Cross-sectional microstructures of scratched portion. (Scratching load=1.96N)  
 a: After galvanizing  
 b: After galvannealing (Fe=5mass%)  
 c: After galvannealing (Fe=13mass%)

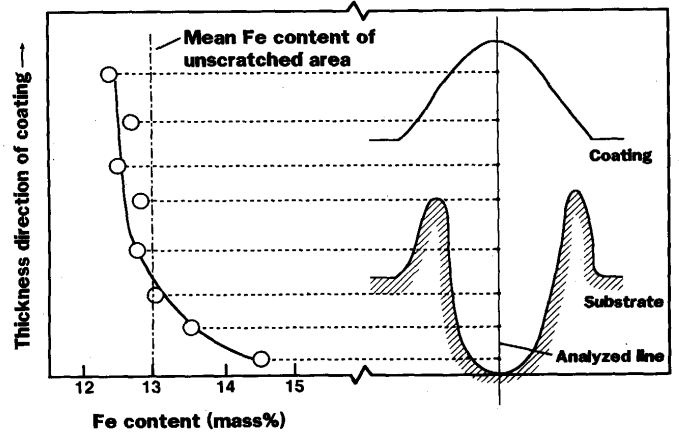


Fig. 6. Fe content of surface defect portion of galvannealed sheet. (Scratching load=1.96N, Fe=13mass%)

を示す。めっきを施すことによって原板疵の凹部に溶融亜鉛が侵入し、これを完全に埋めている。このために表面欠陥は目立ちにくくなるを考える。正常部のめっき層中鉄濃度が5 mass%になるまで合金化を行うと、この段階ですでにめっき層はゆるやかな斜面を伴って盛り上がっている。Zn-Fe合金層は正常部ではめっき層の約半分の厚さであるのに対し、疵の凹部内全体はすでに合金層で埋まり、さらに上の $\eta$ 相内へ成長しており、一部はめっき層表面に露出している。すなわち疵凹部は正常部に比べ合金化速度が速いことが分かる。正常部のめっき層中鉄濃度が13mass%になると疵凹部両側の地鉄隆起部分は右、左、上の3方向の亜鉛と合金化反応を起こすため疵付与時に比べ大幅に小さくなっている。以上の観察結果より、めっき段階での疵部の亜鉛は合金化の過程でZn-Fe合金へと変化するとともにその体積が著しく増加し、その結果としてめっき層表面が盛り上がるということが出来る。

次に疵部におけるめっき層中鉄濃度をEPMAにて分析し、その結果をFig. 6に示す。疵凹部における鉄濃度は地鉄近傍では高くなっているもののその平均的な値は正常部の平均鉄濃度(原子吸光による分析値)とほぼ同じである。ここで一定量の亜鉛あたりの地鉄反応表面積(比表面積)を検討すると、Fig. 5-aで観察されるように疵部の方が正常部に比べ広い。更に疵部の方が合金化速度は速い。このためめっき段階で疵部に存在する亜鉛の量が合金化過程において一定に保たれると仮定すると、合金化後の疵部のめっき層中鉄濃度は正常部に比べ高い値を示すこととなる。しかし本結果では両者はほぼ同じであり、合金化の過程において正常部から疵部への溶融亜鉛の移動が起こっていることが示唆される。

### 3・3 疵部におけるめっき、合金化挙動

次に疵部におけるめっき、合金化挙動を詳細に調査した。Fig. 7 はめっき層断面のSEM観察結果である。(A)に示すめっきまま材ではめっき層と地鉄界面におけるZn-Fe合金層の

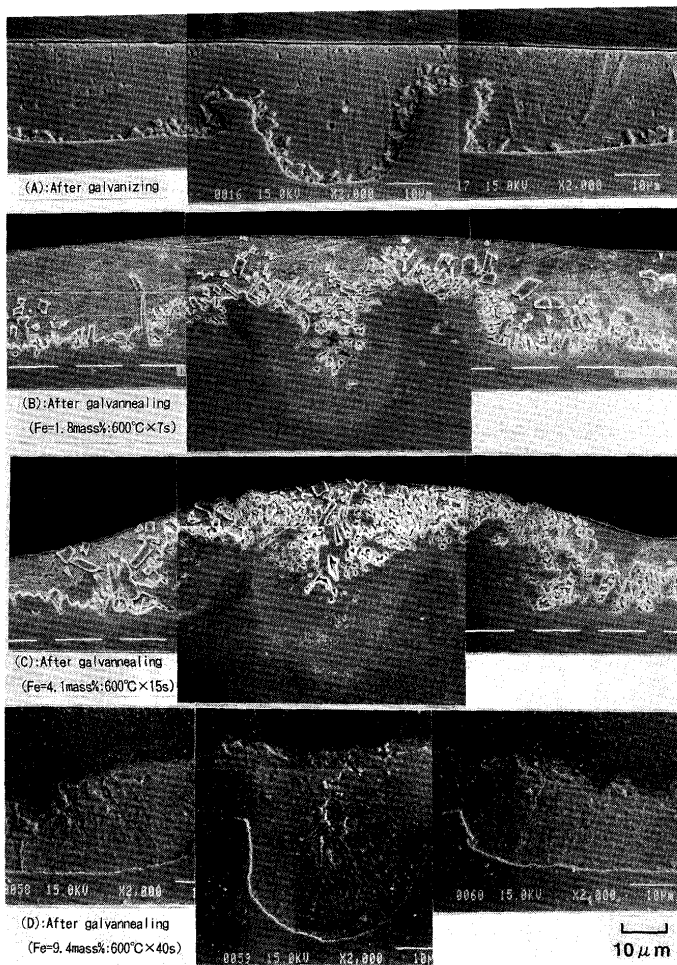


Fig. 7. SEM observation of galvannealing behavior on scratched portion. (Scratching load=1.96N)

生成状況が疵部と正常部では異なっている。正常部では細かな合金層がまばらに生成しているのに対し、疵部では左右の地鉄隆起部および凹部全体にわたってかなり大きな合金層がほぼ均一に生成している。すなわちめっきままの段階ですでに疵凹部における合金化速度が正常部に比べ速くなっている。次に合金化処理を行い、正常部の鉄濃度が1.8 mass%に達した時点における組織を(B)に示す。疵部と正常部における合金層の成長状況の違いはめっきままに比べさらに拡大しており、疵凹部は合金層で埋まっている。(C)は正常部の鉄濃度が4.1mass%に達した時点における組織を示す。正常部では亜鉛が存在しているのに対し、疵部では亜鉛はほとんどなくなり、合金層はめっき層表面に達するとともに、めっき層は大きく盛り上がっている。なお疵部に小さな空隙が多く観察される。(D)は正常部の鉄濃度が9.4 mass%に達した時点における組織を示し、疵部および正常部とともに合金化が完了している。

### 3・4 疵部におけるめっき耐剥離性

次に合金化材の表面欠陥部における局部的なめっき厚さの増加が加工変形の際のめっき剥離に及ぼす影響を調査した。疵付け荷重を変えた場合の合金化材(めっき層中鉄濃

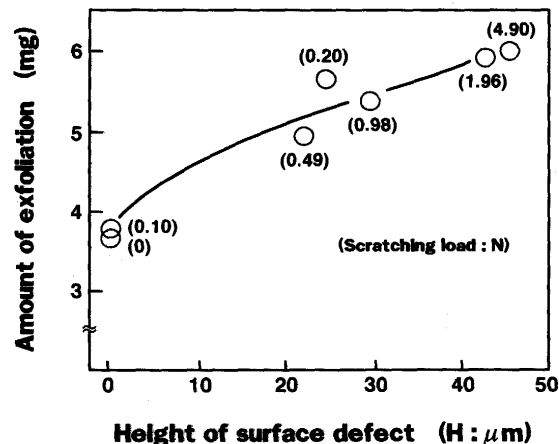


Fig. 8. Effect of surface defect height on amount of exfoliation. (Fe content of coating=13mass%)

度=13mass%)の表面欠陥高さともつき剥離量の関係をFig. 8に示す。剥離量は表面欠陥高さが高くなるとともに増加し、1.96から4.90Nの荷重による疵付けにて疵を付与しない場合に比べ約1.6倍となる。すなわち原板疵によって発生した表面欠陥は実生産において、プレス成形品の外観を損ねるのみならず、プレス成形の際多量のめっき剥離粉が金型に堆積するため、金型の頻繁な清掃が不可欠となり、プレス作業性の低下も招くことになる。

## 4. 考察

### 4・1 めっき段階における疵部のめっき反応

めっき段階において疵部の合金化速度が正常部に比べ速いことが判明した。この理由の一つとして疵付けによる疵部鋼板の表面歪あるいは残留応力が存在することが考えられる。西村ら<sup>11)</sup>はサンドペーパー、スキンパス処理等の機械処理を施した熱延鋼板を550°Cにて加熱還元したのち、溶融亜鉛めっきを行った場合、鋼板表面に残留歪および残留応力が存在するために、溶融亜鉛との地鉄反応量が増大すると報告している。しかし土岐ら<sup>12)</sup>は砥粒入りナイロンブラシにて表面研磨した冷延鋼板の焼鈍材の実験において、焼鈍温度が800°Cでは表面の残留応力は完全に消失すると述べている。表面歪みの付与条件は異なるが、本実験のめっき前焼鈍温度は同じ800°Cであるため、めっき時点ですでに残留応力は消滅していると考えられ、疵部におけるZn-Feの反応促進は別の機構が作用していると推察される。

そこでめっき段階におけるZn-Fe合金化の初期反応を考察する。従来めっき浴中のAlは地鉄と反応してめっき層/地鉄界面にFe-Al合金層を生成し、Zn-Fe合金化反応を抑制すると言われている<sup>13)</sup>。ここで地鉄反応比表面積を検討すると前述のように疵部の方が正常部に比べ広い。このため、めっき浴浸漬時、疵部の地鉄界面における溶融亜鉛中のAlの濃度が正常部に比べ低下し、Fe-Al合金層の生成量が少なくなると予想される。そこでこの合金層の生成状況をEPMAに

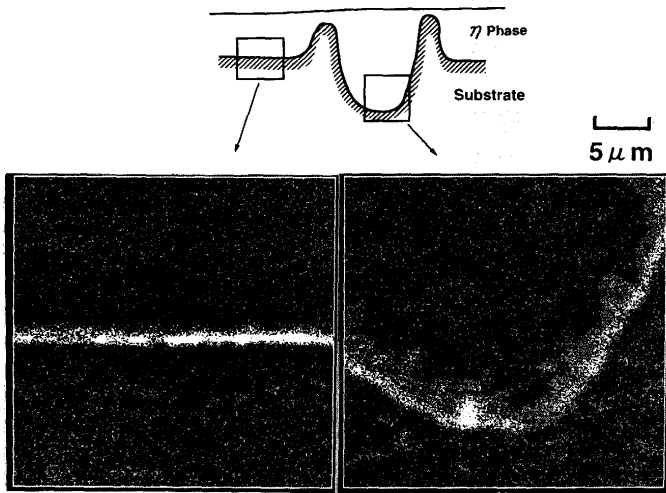


Fig. 9. Al distribution in coating layer after galvanizing. (Scratching load=1.96N)

て調査し、その結果をFig. 9に示す。界面におけるAlの濃縮程度が大きい程Fe-Al合金層の生成量が多くなり、Zn-Fe合金化反応を抑制する機能が高いことを意味する。正常部ではAlの大きな濃縮が認められるのに対し、疵部ではその程度が小さく、AlはZn-Fe合金層内へかなり拡散している。すなわち疵部ではめっき浴浸漬直後に生成するFe-Al合金層が正常部に比べ少ないため、合金化速度が速いと考察される。そしてその結果、疵部ではZn-Fe合金層の生成が多くなって、この層内へAlが拡散すると考える。

#### 4.2 合金化段階における疵部の合金化挙動

次に合金化段階において疵部のめっき層が盛り上がる現象を考察する。Fig. 5にて示したように疵部では亜鉛がZn-Fe合金へ変化する合金化の過程で体積が増加して、めっき層が盛り上がる。ここで両者の密度を比較すると<sup>14)</sup>、亜鉛は $7.1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、Zn-Fe合金は $7.2 \sim 7.4 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の範囲にあり、両者に大差は認められないため、この変化によって体積増加を説明できない。そこでFig. 6で述べたように合金化の過程において正常部から疵部への亜鉛の移動が起こってZn-Fe合金の体積が増加することが考えられる。ここで

Zn-Fe合金の成長に関する従来の研究<sup>15)</sup>では、鋼をめっき浴へ長時間浸漬すると生成するZn-Fe合金はその周囲に存在する半無限の溶融亜鉛と反応しながら地鉄に垂直に成長することが知られている。本研究においてはめっき層中における反応のため亜鉛量は有限であるが、同じ挙動を示すと考えられる。すなわちFig. 7に示すように、疵部では合金化が早く起こり、Zn-Fe合金はその上部とともに正常部に存在する亜鉛と反応してさらに垂直に成長する。その結果疵部のZn-Fe合金の生成量が増加して、めっき層が盛り上がると思われる。大西ら<sup>16)</sup>は合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層厚さは均一ではなく、out-burstによって合金層が早く形成された部分は厚くなり、合金化が遅い部分では薄くなると述べており、また著者ら<sup>17)</sup>はその挙動の詳細を明らかにしている。すなわち疵部における挙動も合金化の不均一反応に基づくものとする。

以上の結果より疵部における表面欠陥発生機構はFig. 10のようにまとめられる。めっきの段階では疵部は正常部に比べ、Fe-Al合金層の生成が少ないため、Zn-Fe合金が多く生成する(Fig. 10(1))。合金化の進行に伴い疵部に生成するZn-Fe合金は正常部の亜鉛と反応しながら地鉄に垂直にさらに成長を続け、めっき層が盛り上がり(Fig. 10(2))、その後、合金化が完了する(Fig. 10(3))。

## 5. 結言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表面欠陥に及ぼすめっき原板疵の影響を調査し、欠陥発生機構について考察した。得られた結果は次のとおりである。

- (1)めっき原板疵は溶融めっきを施すことによって目立ちにくくなる。しかしこれを合金化すると、表面欠陥は原板疵以上に顕在化する。
- (2)溶融めっきによって疵の凹部に亜鉛が侵入し、これを埋めるため欠陥は目立ちにくくなる。
- (3)めっき段階にて疵部では疵の入っていない正常部に比べ合金化が早く起こり、合金化の進行に伴い、疵部のZn-

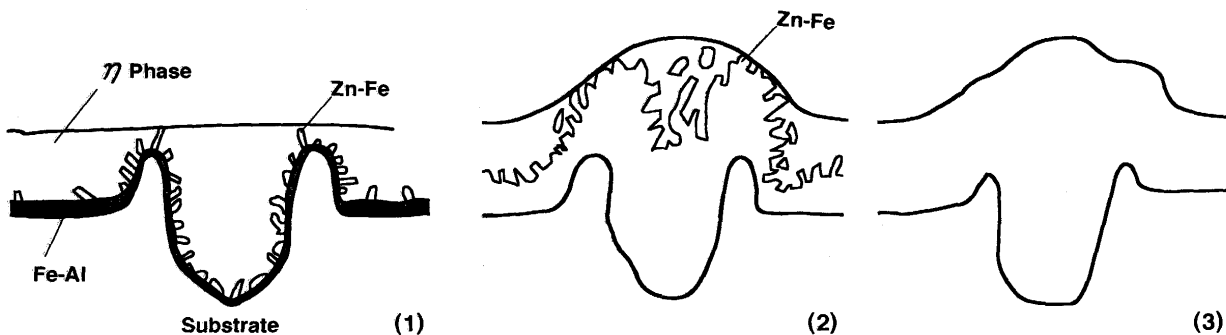


Fig. 10. Schematic view showing surface defect formation.

- (1): After galvanizing
- (2): After galvannealing (Fe=5mass%)
- (3): After galvannealing (Fe=13mass%)

Fe合金は正常部に存在する亜鉛と反応して更に成長する。  
その結果疵部のZn-Fe合金の生成量が増加して、めっき層が盛り上がる。

文 献

- 1) 高村日出夫, 加藤千昭, 森戸延行: 材料とプロセス, 4 (1991), p.1631
- 2) 大居利彦, 島田聡一, 近藤隆明: 材料とプロセス, 5 (1992), p.1736
- 3) 高村日出夫, 加藤千昭, 望月一雄, 森戸延行: 材料とプロセス, 6 (1993), p.1562
- 4) 後藤久夫, 豊福清隆, 岩橋 稔, 山内昭良, 宮内澄隆: 材料とプロセス, 5 (1992), p.1728
- 5) 矢野秀勝, 山浦 明, 永山隆治, 高木圭治, 鳴瀬卓也, 宮川洋一: 材料とプロセス, 6 (1993), p.1556
- 6) 橋本孝夫, 石原晴彦, 山中静雄, 栗田興一, 宮内澄隆, 山内昭良: 材料とプロセス, 6 (1993), p.1561
- 7) Y.W.Kim, S.C.Kung, W.C.Sievert and R.Patil: Proc. GALVATECH, (1989), p.120
- 8) T.Hada: Proc. GALVATECH, (1989), p.111
- 9) 四阿佳昭, 西浦徹也, 三木徹夫, 森 英朗: 鉄と鋼, 71 (1985), p.S469
- 10) 薄鋼板成形技術研究会: プレス成形難易ハンドブック, (1987), p.259 [日刊工業新聞社]
- 11) 西村一実, 小田島壽男, 岸田宏司, 織田昌彦: 鉄と鋼, 79 (1993), p.187
- 12) 土岐 保, 阿部 賢, 中森俊夫: 材料とプロセス, 4 (1991), p.666
- 13) 日戸 元, 山崎桓友, 森田矩夫, 矢部克彦, 板東誠志郎: 鉄と鋼, 70 (1984), p.1719
- 14) G.F.Bastin, F.J.J.Loo and G.D.Rieck: Z.Metallkde, 65 (1974), p.656
- 15) H.Bablik: GALVANIZING (Hot-Dip), (1950), p.239 [E.&F.N. SPON LTD]
- 16) 大西正巳, 若松良徳, 下崎敏唯: 鉄と鋼, 80 (1994), p.446
- 17) 浦井正章, 有村光史: 材料とプロセス, 7 (1994), p.605