

Si含有鋼板の表面構造と溶融亜鉛めっき密着性の関係

土谷 康夫*・橋本 哲*・石橋 耀一*・稲垣 淳一*²・福田 安生*³

Relationship between Surface Structure of Silicon Containing Steel and Adhesion of Hot Dip Galvanized Coating

Yasuo TSUCHIYA, Satoshi HASHIMOTO, Yohichi ISHIBASHI, Jun-ichi INAGAKI and Yasuo FUKUDA

Synopsis : The surface of the annealed steel and the exfoliated interface of the coating for the hot dip galvanized Si containing steel sheets was characterized by using SEM (Scanning Electron Microscope), AES (Auger Electron Spectroscopy) and TEM (Transmission Electron Microscopy). The adhesion of the coatings have depended on the Si content of the steel. It has been found that MnSiO₃ particles are formed at the surface of the annealed steels having high Si content and that two types of grain having different distribution of the oxide exist in the steels. Large oxide particles have been formed in one type of grain and small particles are formed in the other type of grain. The different type of Fe-Zn alloy are formed on two types of grains. It has been observed that the oxide particles exist at the interface of exfoliated coatings after the adhesion test for the steels with high Si content. The distribution of the oxide particles observed at the bottom of the exfoliated coating is quite similar to that of the surface oxide of the annealed steel. From these results, the exfoliation of the coating has initiated at the oxide particles of the steel surface that has been not reduced during the hot dip galvanizing.

Key words : hot dip galvanizing; Si added steel; Fe₂Al₃; ζ-ZnFe alloy; surface segregation; AES; SEM; TEM.

1. 緒言

近年、防錆性能強化と軽量化の観点から、高強度溶融亜鉛めっき鋼板が自動車車体に用いられるケースが増加している。高強度化を目的としてSi, P, Tiなどの元素を添加した鋼板が溶融亜鉛めっき原板として使われているが、鋼板に添加されるそれらの元素は、溶融亜鉛めっき性、すなわち、めっきの密着性やめっき後の合金化処理性などを阻害させることが多く報告されている¹⁻⁵⁾。その一方で、めっき前の鋼板表面の性状とめっき後の溶融亜鉛めっき性を直接対応づけた報告例⁶⁻⁹⁾は少ない。

ここでは、無酸化炉タイプの溶融亜鉛めっきラインCGL (Continuous Galvanizing Line) と類似の雰囲気と熱サイクルでめっきすることが可能な実験装置 (CGLシミュレータ) で作成した、鋼板表面の性状とめっき後の溶融亜鉛めっき性、特にめっき密着性について、鋼板に添加されるSiに注目して、物理分析機器を用いた調査結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の化学成分を Table 1 に示す。Steel 1 を基本成分として、Si の量をそれぞれ変えたものが Steel 2~8 である。各々の供試材は電解鉄を主原料として、150 kg 真空溶解炉で鋼塊を溶製し、実験室熱間圧延機で3.2 mm まで圧延した。この熱延鋼板を塩酸酸洗後、実験室冷間圧延機で0.8 mm の冷延鋼板 (冷圧材) として所定の寸法 (0.8×40×240 mm) に切断し、電解脱脂して実験に供した。

2.2 前処理材とめっき材

冷圧材をCGLシミュレータ¹⁾で、15%CO₂+N₂雰囲気中で300°Cまで昇温、加熱中の10秒間弱酸化させた後、25%H₂+N₂雰囲気に変え、約30°C/sの昇温速度で800°Cま

Table 1. Chemical compositions of Si containing steels.

Steel	(mass%)					
	C	Si	Mn	P	S	Sol.Al
1	0.051	0.01	0.25	0.007	0.003	0.038
2	0.048	0.04	0.27	0.007	0.003	0.039
3	0.051	0.06	0.24	0.007	0.003	0.037
4	0.042	0.08	0.25	0.007	0.003	0.040
5	0.047	0.13	0.24	0.007	0.003	0.038
6	0.050	0.21	0.27	0.007	0.003	0.037
7	0.046	0.36	0.25	0.007	0.003	0.041
8	0.057	0.53	0.31	0.010	0.004	0.038

平成11年11月5日受付 平成12年2月24日受理 (Received on Nov. 5, 1999; Accepted on Feb. 24, 2000)

* 鋼管計測 (株) 分析センター (Analytical Center, Kokan Keisoku K.K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210-0855)

* 2 NKK 総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corp.)

* 3 静岡大学電子工学研究所 (Research Institute of Electronics, Shizuoka University)

で加熱し30秒間保持して鋼板表面を還元した。その後、鋼板温度が500°Cになった時点で鋼板を亜鉛めっき浴に浸漬させた鋼板(めっき材)と、めっきせずにN₂ガスで冷却したままの鋼板(前処理材)を後述の調査試料とした。亜鉛めっき条件は、浴温度460°C、めっき時間5秒で、浴組成はAlを0.16%含有した調合亜鉛浴である。

2.3 めっき前の鋼板表面性状調査

2.3.1 鋼板表面のオージェ電子分光分析

冷圧材と前処理材の鋼板表面をオージェ電子分光法AES(Auger Electron Spectroscopy)で分析した。分析試料は有機溶剤で超音波洗浄を行った。分析条件は、分析領域50 μ m、加速電圧5kV、試料電流30 μ Aで、分析場所は任意の表面とした。なお、冷圧材については供試材の他に参考として、供試材と同時に作製された実験室材の1mass% Si材も分析した。

2.3.2 鋼板表面の電子顕微鏡観察

鋼板表面に生成していると考えられる酸化皮膜や、表面濃化元素の形態と組成を調査するために、抽出レプリカ法¹⁰⁾を用いた。鋼板表面で採取された抽出レプリカについて、電子顕微鏡TEM(Transmission Electron Microscopy)で抽出物の形態観察と、元素分析、電子線回折を行った。

2.4 熔融亜鉛めっき性調査

2.4.1 めっき密着性評価

めっき密着性を180°密着曲げ試験により5段階で評価した。評価は西本ら¹⁾に従い、180°密着曲げ試験後の試験片の曲げ部にセロハンテープを押し付け、引き剥がし、曲げ部をルーペで観察した。評点5はまったく剥離がない場合、評点4はごくわずかに剥離があった場合で、明らかな剥離があった場合は評点3、10~30%程度の剥離を評点2、それ以上の剥離を評点1とした。この試験では、評点4以上で実用上問題のない範囲の密着性と考えられる¹⁾。

2.4.2 合金相形態

インヒビターを添加した希塩酸でめっき材のZn層を溶解して、めっき/鋼板界面に生成している初期合金相を走査型電子顕微鏡SEM(Scanning Electron Microscope)で観察した。次に、抽出レプリカ法で初期合金相を剥離して、TEMでその形態観察と元素分析を行った。

2.4.3 めっき剥離面形態

2.4.1項で、めっき剥離が著しかったSteel 8のめっき剥離面(鋼板側、Zn側)をSEMで観察した。次に、めっき剥離面の鋼板側をAESで分析した。なお、AESの点分析における分析領域(電子線直径)は1 μ mである。

3. 実験結果

3.1 めっき前の鋼板表面性状

3.1.1 鋼板表面のAES分析結果

冷圧材と前処理材表面のAESによるSiの分析結果を

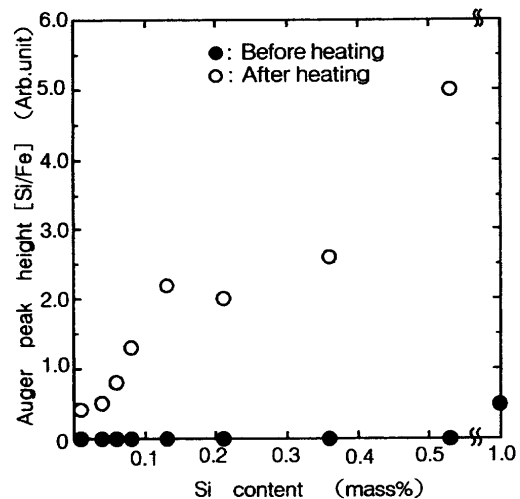


Fig. 1. Peak height of Si AES line as a function of Si content of steels.

Fig. 1に示す。縦軸はSiのオージェ電子スペクトル強度をFeの強度で規格化したもの(任意単位)で、横軸は鋼板のSi量である。冷圧材(●)の表面は、参考に分析した1mass% Si材でSiが検出されているだけで、その他供試材からは全くSiは検出されていない。それに対して、前処理材(○)の表面は供試材のすべてでSiが検出されており、その強度は鋼板のSi量に比例して高くなっている。このAES分析結果は、鋼板に添加されたSiがめっき前の熱処理により鋼板表面に濃化したことを示している。

3.1.2 鋼板表面抽出物のTEM分析結果

Fig. 2は鋼板表面から採取した抽出レプリカ材の形態観察の一部である。上段(a~d)が冷圧材で下段(e~h)が前処理材である。左から順にSi量が増加するように配置した(それぞれの写真中に示した数値がSi mass%で、下段e~hもそれぞれに対応している)。上段の冷圧材は微細な表面凹凸形態がレプリカされているだけであるのに対して、下段の前処理材のf~hはいずれも1 μ m以下の粒状物質と、フェライト粒界に存在していたと考えられるネット状の物質が抽出されている。また、抽出物の量はSi量の増加と共にその割合が多くなっている。

Fig. 3はSteel 8の前処理材における抽出レプリカ材の形態写真である。抽出されている粒状物質の分布は局所的ではなくて、表面全体に分布している。そして、その分布形態は結晶粒により異なり、写真中に示したAの結晶粒では大きい粒子が、Bの結晶粒では小さい粒子が密に分布している。

Fig. 4はSteel 8から抽出された粒状物質の形態(a)と、エネルギー分散型X線分光器EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)による元素分析結果(b)、並びに電子線回折図形(c)である。EDSでは形態写真中に矢印で示した粒状物質からSiとMnが検出された(Cuはレプリカ膜を支持しているメッシュからの信号である)。電子線回折では、得られた図形のスポット解析の結果、矢印の粒状物質は三斜

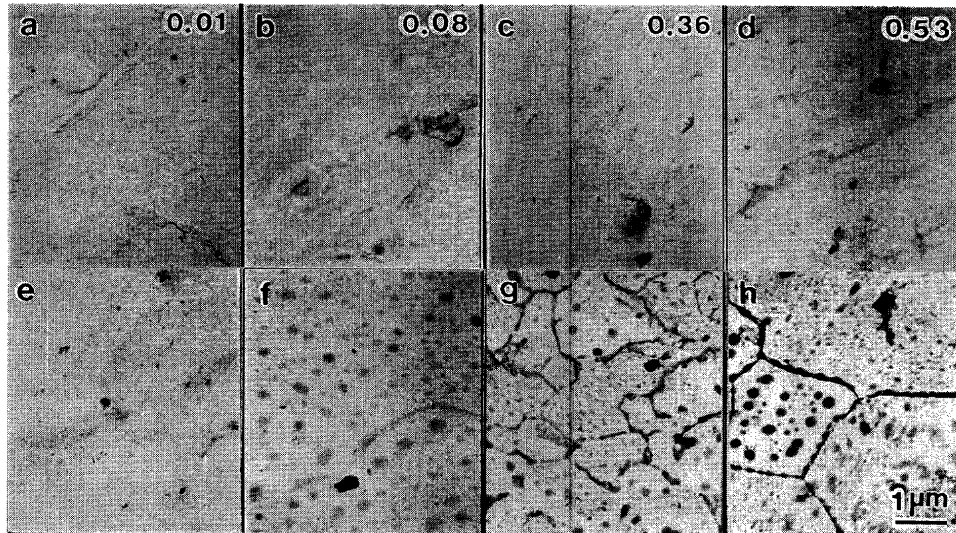


Fig. 2. TEM micrographs of steel surface with various Si content before and after annealing. Specimen for TEM observation was prepared by extraction replica. a: as rolled steel 1, b: as rolled steel 4, c: as rolled steel 7, d: as rolled steel 8, e: annealed steel 1, f: annealed steel 4, g: annealed steel 7, h: annealed steel 8.

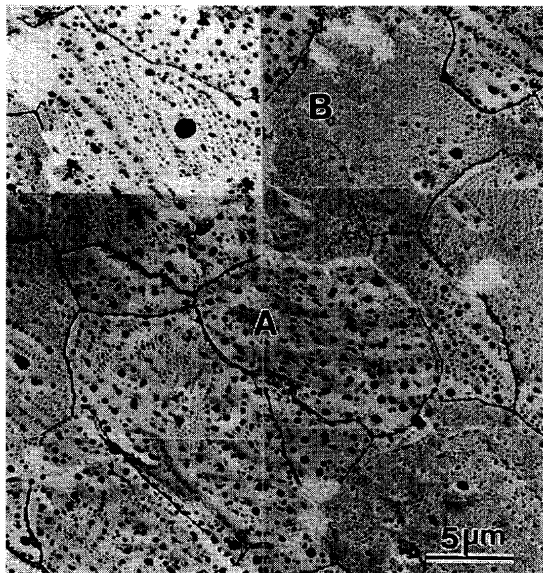


Fig. 3. TEM micrograph of surface for annealed Si containing steels (steel 8, 0.53 mass% Si).

晶の $MnSiO_3$ に帰属された。なお、回折図形にみられるリングは、粒状物質で回折されたスポット図形を解析するために、レプリカ膜にあらかじめ蒸着しておいた Au (標準物質) からの回折リングである。

3.2 熔融亜鉛めっき性

3.2.1 めっき密着性

Fig. 5 にめっき密着性の評価結果を、試験数 3 回の平均値で示す。縦軸は評点で横軸は鋼板の Si mass% である。めっき密着性は Si 量の増加と共に悪くなっている。特に、Steel 8 は 2 以下の評点であり、著しく密着性が悪い。

3.2.2 合金相

Fig. 6 はインヒビターを添加した希塩酸で表層の Zn を除去した後に、めっき/鋼板界面にみられた初期合金相の

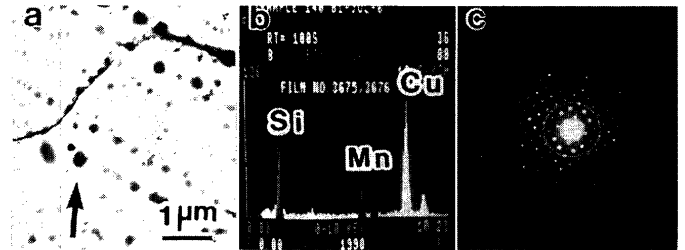


Fig. 4. TEM micrograph (a), EDS spectrum (b) and electron diffraction pattern (c) of surface oxide for annealed Si containing steels (steel 8, 0.53 mass% Si). Point for EDS analysis and diffraction observation are indicated by arrow in TEM image.

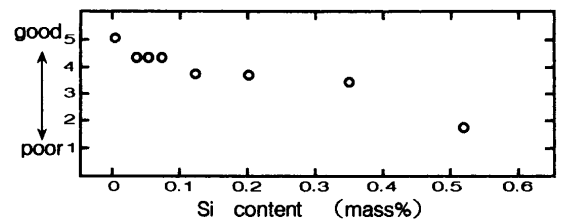


Fig. 5. Adhesion index as a function for Si content of steels.

SEMによる形態観察結果である。写真左から Steel 1, 7, 8 (写真右上に示してあるのが Si mass%) の形態で、めっき界面にはいずれも写真上に示した A と B の形態を呈した合金相が観察されている。A の部分は B に比べて微細な形態 (A 系合金相) を呈しており、Si 量の増加と共にまばらになる。B の部分はやや丸み帯びた針状の形態 (B 系合金相) を呈しており、Si 量の増加と共に粗大化している。

Fig. 7 は SEM で観察した Steel 1 と Steel 8 の合金相を抽出レプリカ法で鋼板から剥離して、TEM でその形態を観察した結果で、(a) が Steel 1 で、(b) が Steel 8 である。Fig. 6 の SEM 観察結果の A 系合金相は灰色に、B 系合金相は

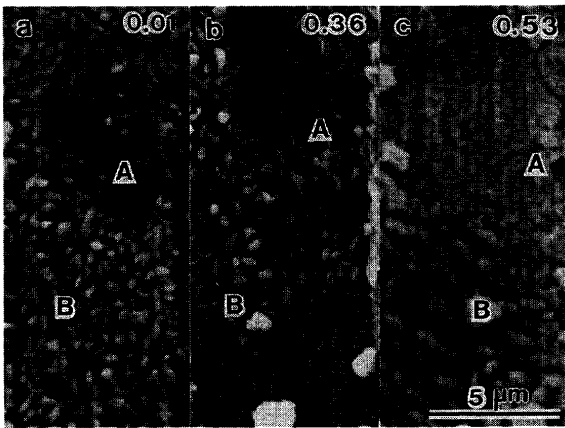


Fig. 6. SEM micrographs of alloys formed at interface between coating on Si containing steels. Zn coating layer was removed by immersion of HCl. a: steel 1 (0.01 mass% Si), b: steel 7 (0.36 mass% Si), c: steel 8 (0.53 mass% Si).

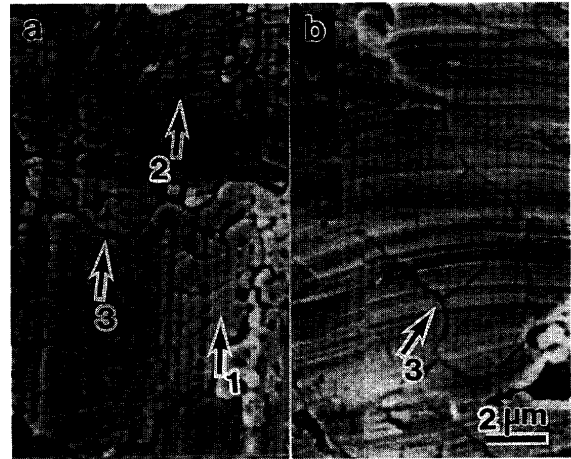


Fig. 8. SEM micrographs of exfoliated surface for steel 8 (0.53 mass% Si) by bend and peeling test. a: steel side, b: coating side.

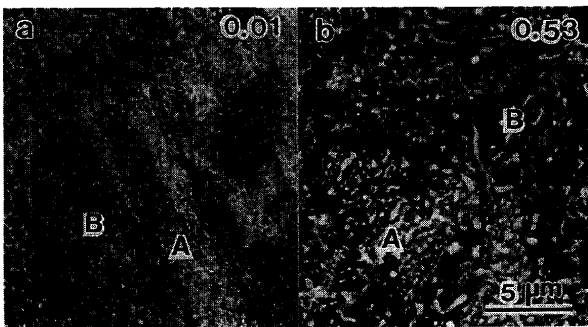


Fig. 7. TEM micrographs of alloys formed at interface between coating and Si containing steels. Specimen for TEM observation was prepared by extraction replica. a: steel 1 (0.01 mass% Si), b: steel 8 (0.53 mass% Si).

Table 2. Quantitative analysis of A and B type alloy by EDS.

	(mass%)			
	Steel 1 (Si:0.01)		Steel 8 (Si:0.53)	
	A Type Alloy	B Type Alloy	A Type Alloy	B Type Alloy
Al	51.7	15.7	52.5	11.9
Fe	43.6	31.4	42.4	26.7
Zn	4.7	52.9	5.1	61.3

黒く観察されており、抽出レプリカ法でめっき/鋼板界面に生成した合金相が剥離できたことが分る。A系、B系それぞれの合金相をEDSで定性分析した結果、いずれの合金相からもFe、Al、Znの3元素が検出された。Table 2はそれぞれの合金相のZAF法¹¹⁾による半定量分析結果である。なお、分析値は誤差を含んでいるので、ここでは合金相間の相対比較に止めるが、A系合金相はAlの濃度が高いことからZnを含有する Fe_2Al_3 合金相で、B系合金相はAlを含有した $FeZn_{13}$ 合金相(ζ相)と考えられる⁵⁾。

3・2・3 めっき剥離面

3・2・1項のめっき密着性試験において、著しく密着性が悪かったSteel 8のめっき剥離面形態のSEM観察結果をFig.

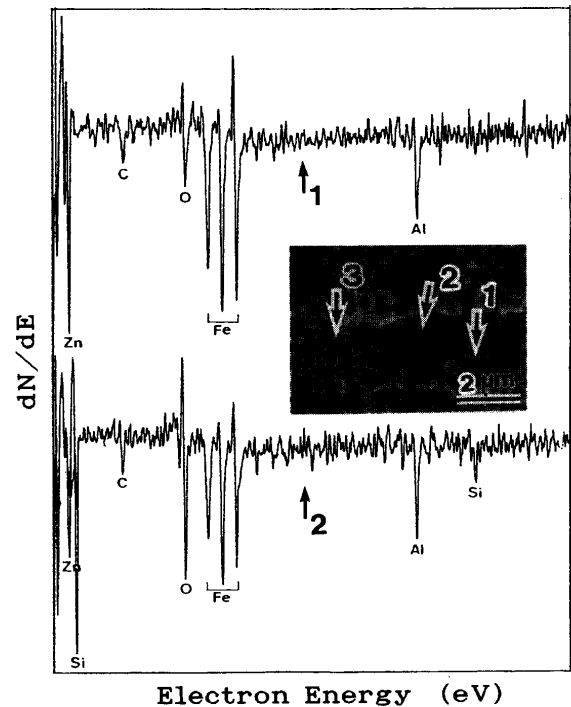


Fig. 9. AES spectra of exfoliated steel surface for steel 8 (0.53 mass% Si) by bend and peeling test. Each spectrum indicated by number was measured at point displayed in SEM image.

8に示す。めっきが剥離された鋼板側(a)には3・2・2項の合金相形態で観察されたと同じと考えられるA系合金相が、凹凸の少ないやや板状の形態(矢印1)に、またフェライト結晶粒界と考えられるネット状の形態(矢印3)と、板状の中に丸く穴が空いたような形態(矢印2)がそれぞれみられる。次に、剥離面の亜鉛側(b)には、A系、B系いずれの合金相も観察されておらず、鋼板のフェライト粒界(矢印3)と考えられるネット状の形態のみが観察されている。

Fig. 9は、めっき剥離面鋼板側で観察されたA系合金相(矢印1)と、部分的に丸く穴の空いている様に観察され

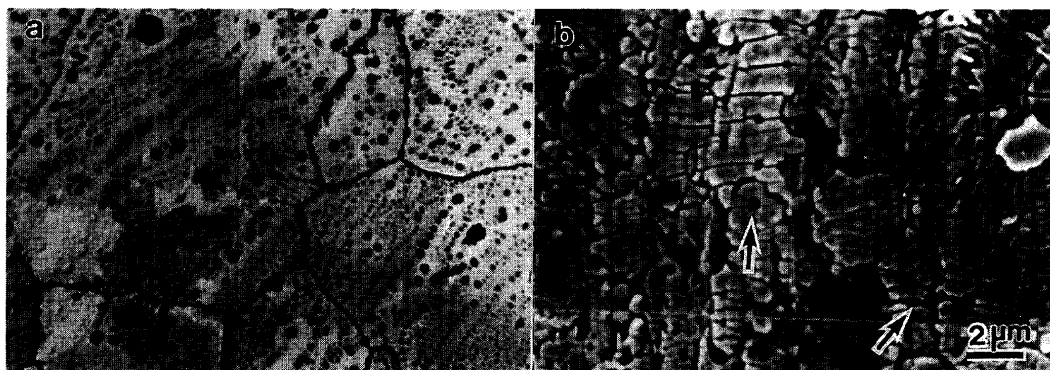


Fig. 10. TEM micrograph (a) of surface oxide for annealed steel 8 (0.53 mass% Si) and SEM micrograph (b) of exfoliated coating bottom surface for steel 8 after bend and peeling test.

ている場所 (矢印2) の AES 分析結果である。矢印1 (上図) の部分からは C, O, Fe, Al, Zn が検出されており、矢印2 (下図) の部分からは矢印1の部分で検出された元素に加えて Si が検出されている。また矢印1の部分に比べて矢印2の部分は O 濃度が高く、Zn 濃度が低い。この矢印2の部分で検出された Si と O は、3・1・2項で観察された前処理材の表面全体に点在していた $MnSiO_3$ によるものと考えられる。しかし、その様に考えた場合、Mn が検出されていない点が疑問となる。AES 分析の場合は、Mn のオージェ電子ピークの一部が Fe のピークと重なるために、その存在が確認されていないと考えられる。なお、ここでは示されていないが、鋼板のフェライト粒界と考えられる矢印3からも、矢印2部分と同じく Si が検出されたことを、また、EDS 分析でも矢印2部分で Si が検出されたことをそれぞれ確認している。

4. 考察

4.1 めっき前の鋼板表面性状

めっき前の鋼板表面を AES で分析した結果、焼鈍直後すなわち前処理材の鋼板表面には Si が濃化していた (濃化層の深さ方向分布は示されていないが、AES のアルゴンイオンでのスパッタリング分析で、Si の濃化層は、0.01 mass% Si 材で約 $0.01 \mu m$ 、0.53 mass% Si 材で約 $0.05 \mu m$ の厚さであったことを確認している。)。その Si の表面濃化挙動を TEM で調査すると、濃化している Si は $MnSiO_3$ の酸化物として、結晶粒内では粒状形態で、結晶粒界では粒界に沿う形で分布していた。そして、結晶粒内の分布は、結晶粒により異なり、Fig. 3 で示したように大きい粒子が分布している A の結晶粒と、小さい粒子が分布している B の結晶粒があることが明らかとなった。なお、AES 分析では Mn の濃化は確認されていないが、その理由は 3・2・3項と同じと考えられる。

この鋼板表面に分布していた $MnSiO_3$ は、めっき前の鋼板表面の清浄化と活性化並びに焼鈍を兼ねて行われる熱処

理過程で生成すると考えられる。まず、15% $CO_2 + N_2$ 雰囲気中で鋼板を加熱酸化させた時に表面に薄い Fe 酸化物層が形成される。そして、25% $H_2 + N_2$ 雰囲気中での還元加熱処理により、鋼板表面を覆っていた Fe 酸化物が還元されると同時に、鋼板中の Si, Mn が表面に濃化し雰囲気中で選択酸化したものと考えられる。結果として鋼板表面は $MnSiO_3$ の酸化物で覆われてしまう。

鋼板表面に生成した $MnSiO_3$ の分布形態が結晶粒で異なる理由は、鋼板表面の集合組織が考えられる。鋼板の結晶面によって鉄の酸化速度や、イオンの拡散速度が異なることはよく知られている^{12,13)}。前田ら¹⁴⁾は冷延鋼板表面の酸化膜について、結晶の優先方位と酸化膜厚とに一義的な対応はないが、結晶粒度の近いところで比較すると (111) 面強度の高いものほど、あるいは (100) 面強度の低いものほど薄くなる傾向が認められることを報告している。このように、結晶面で鉄の酸化速度やイオンの拡散速度が異なることを考えれば、本実験で確認された $MnSiO_3$ の結晶粒による分布形態の相違は、結晶面が持つ酸化速度とイオンの拡散速度の差が反映されているのではないかと考えられる。しかし、事実として現れている $MnSiO_3$ の大きい粒子の分布する結晶粒と、小さい粒子が分布する結晶粒がどの結晶面であるかは不明である。

4.2 めっき性

めっき密着性が著しく悪かった Steel 8 のめっき剥離面を調査した結果、鋼板側には Fe_2Al_3 合金相と考えられる A 系合金相が存在していた。Fig. 10 は Steel 8 の前処理材表面の $MnSiO_3$ の分布形態 (a) と、めっき剥離面鋼板側 (b) の形態を比較したものである。(b) の矢印で示した丸い形状の部分や粒界部分は、(a) の $MnSiO_3$ の分布形態とよく対応している。AES の分析結果、(b) の丸い形状部分と粒界部から Si と O が検出された事実より、そこは、めっき前に $MnSiO_3$ の酸化物が存在していたところで、Fe-Al, Fe-Zn 反応が阻害されて、合金相が存在していない場所と考えられる。

めっき層を希塩酸で溶解して、めっき/鋼板界面に生成

していた初期合金相をSEMで観察した結果、 Fe_2Al_5 合金相と FeZn_{13} 合金相(ζ 相)が観察された。鋼板のSi量の増加と共に、 Fe_2Al_5 合金相はめっき剥離面で観察された丸い形状の部分および粒界面が明瞭に現れ、 FeZn_{13} 合金相(ζ 相)は粗大し、疎らに分布していた。つづいて、鋼板から抽出した合金相をTEMで観察すると、その形態はSEM観察結果とほぼ同じであった事実から、本研究でのSi添加鋼板のめっき層の形態は次のように考えられる。

めっき前処理材の鋼板表面には MnSiO_3 の酸化物粒子が生成しているが、その形態は、大きい粒子が分布するA結晶粒と、小さい粒子が密に分布するB結晶粒が存在する。そして、そのような表面形態を有する鋼板がZn浴に浸漬されると、まず酸化物が存在していない鋼板表面でFeと親和力の強いZn浴中のAlがFeと選択的に反応して、 Fe_2Al_5 合金相が生成する^{3,15,16}。しかし、その Fe_2Al_5 合金相の生成形態は酸化物の分布により異なると考えられる。すなわち、浴中AlはFeと反応すると同時に酸化物の還元にも一部消費されると考えられる¹⁾ことから、小さい酸化物粒子が密に分布するB結晶粒では、Feの露出間隔が非常に狭いために、Alは酸化物の還元消費される。その結果、酸化物近傍のFe露出面ではAl濃度が低下して、 FeZn_{13} 合金相(ζ 相)が生成する。一方、大きい酸化物粒子が分布するA結晶粒はB結晶粒に比べてFeの露出間隔が広いために、Fe-Al反応が進み Fe_2Al_5 合金相が生成する。そして、大きい酸化物粒子は浴中Alにはほとんど還元されずにめっき/鋼板界面に残存する。その結果として、残存した酸化物の上にはただ凝固Zn(η 相)が付着しているだけで、そこは非常に密着力の弱い界面が形成されていると考えられる。

以上の結果より、めっき剥離は、大きい酸化物粒子が分布するA結晶粒の、めっき/鋼板界面に残存する MnSiO_3 と η 相の界面を起点とすると考えられる。

5. 結論

Si添加鋼板のめっき前の鋼板表面の性状と溶融亜鉛めっき性を物理分析機器を用いて調査した結果、以下のことが分った。

(1) めっき密着性は鋼板添加Si量の増加と共に劣化する。

(2) 鋼板に添加されたSiはめっき前の熱処理により鋼板表面に MnSiO_3 の酸化物粒子として分布する。

(3) めっき/鋼板界面には Fe_2Al_5 合金相と FeZn_{13} 合金相(ζ 相)が生成するが、その生成は鋼板表面に分布している MnSiO_3 の形態に依存する。

(4) めっき剥離面の鋼板側には Fe_2Al_5 合金相が観察され、その形態はめっき前の鋼板表面に分布している MnSiO_3 の形態とよく対応している。

(5) 以上の結果から、めっき剥離はめっき/鋼板界面に残存する MnSiO_3 と η 相の界面を起点とすると結論づけた。

終わりに、本研究は筆者らがNKK在職中に実施したものである。本論文の発表を許可されたNKK基盤技術研究所物性解析研究部の近藤隆明部長に深く感謝いたします。また、本研究を遂行するに当たって、実験材の提供や貴重な御助言を賜ったNKK総合材料技術研究所の当時の上司や関係者の皆様に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) A.Nishimoto, J.Inagaki and K.Nakaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1404.
- 2) A.Nishimoto, J.Inagaki and K.Nakaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 989.
- 3) M.Saito, Y.Uchida, T.Kittaka, Y.Hirose and Y.Hisamatsu: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 947.
- 4) F.Fukuzuka, M.Urai and K.Wakayama: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **30** (1980), 77.
- 5) S.Hashimoto, K.Tahara, E.Hamada, M.Sakurai, J.Inagaki and M.Sagiya: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 727.
- 6) T.Adaniya and T.Takeuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), S559.
- 7) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumida: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 665.
- 8) M.Hori, T.Shiki and T.Nakamori: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 607.
- 9) M.Isobe, K.Kyono and T.Kato: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 608.
- 10) 堀内繁雄, 弘津禎彦, 朝倉健太郎: 電子顕微鏡Q&A, アグネ, 東京, (1996), 174.
- 11) 土谷康夫: 電子プローブ・マイクロアナライザー, 日本表面科学会編, 丸善, 東京, (1998), 159.
- 12) J.B.Wagner Jr. and T.Gwathmey: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **257** (1961), 221.
- 13) N.Ramasubramanian, P.B.Sewel and M.Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **12** (1968), 115.
- 14) S.Maeda and S.Shimada: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **25** (1976), 597.
- 15) H.Yamaguchi and Y.Hisamatsu: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1160.
- 16) M.Arai, T.Nakamori, Y.Adachi and N.Usuki: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 1649.