

# 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の界面密着強度に及ぼす鋼中Siの影響

土岐 保\*・荒井 正浩\*・足立 吉隆\*・中森 俊夫\*<sup>2</sup>・堀 雅彦\*<sup>3</sup>

The Effect of Si in Steel on Adhesion Strength of Galvannealed Steel

Tamotsu TOKI, Masahiro ARAI, Yoshitaka ADACHI, Toshio NAKAMORI and Masahiko HORI

**Synopsis:** The effect of Al content in galvanizing bath and chemical composition of steel sheet on the coating adhesion of galvannealed ultra-low carbon steel sheet was investigated using the lap-shear method and the gravel method. The exposed steel surfaces after both the lap-shear test and gravel test were examined so as to discuss the relationship between the geometrical shape of the coating/steel interface and the coating adhesion strength. In the case of ultra-low carbon Ti added steel, high Al addition to the galvanizing bath increased the adhesion strength of galvannealed coating, being previously announced.

In the case of phosphorus added steel, high Al addition to the galvanizing bath didn't alter the morphology of coating/steel interface which is even and smooth, therefore the adhesion strength didn't increase. Si additions in the range of 0.05–0.10% to steel increased the adhesion strength of Galvannealed coating of phosphorus added steel, regardless of Al content in galvanizing bath. Zn invasion into the steel grain boundary was promoted by Si additions in the range of 0.05–0.10% to steel, and as a result,  $\alpha$ Fe grain boundary became brittle. Because the propagation course of crack in coating detoured round or branched, it was assumed that the peeling of coating/steel is relieved. Moreover, the addition of Si to steel has an excellent powdering resistance of galvannealed steel.

**Key words:** galvannealed steel; chipping; powdering; adhesion; lap-shear method; gravel method.

## 1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板（以下GA鋼板と略す）は、その優れた塗装後耐食性や溶接性から自動車車体鋼板として外装用途を含め大量に使用されている。外装用途への適用には、摺動性、パウダリング性、フレーキング性、EDガスピン性、塗膜密着性等が問題とされてきたが種々の対策により改善されてきている。パウダリング並びにフレーキング現象はめっき皮膜が脆い金属間化合物で構成されるために起こり、これらの対策については多くの研究がなされている<sup>1-4)</sup>。

一方、脆い金属間化合物皮膜に起因する特性としてめっき鋼板界面の密着性（以下界面密着性）もその一つと考えられ、GA皮膜の界面密着性については過去の研究事例が少なく、皮膜の合金化度およびめっき浴のAl濃度の影響<sup>5-7)</sup>や鋼中に適度なSiを含有するIF鋼<sup>8-10)</sup>に関して報告されているに過ぎない。このGA鋼板の界面密着性は自動車車体用鋼板への適用においては外装材外面における低温チッピング性が関係する。低温チッピングは寒冷地において車体面に石はね等による衝撃が加わった場合、低温で硬質化した塗膜が剥離する現象である。塗膜下のめっき皮膜

に延性がない場合は、塗膜とともにめっき皮膜が、ほぼめっき鋼板界面で剥離し、防錆上の観点からも問題となる。

著者らは、本稿で、自動車車体用に多用されている極低碳素Ti添加GA鋼板を対象として界面密着性に及ぼす皮膜Fe濃度、浴中Al濃度、母材成分の影響について検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材の作成

供試材は、Table 1に示す化学組成の極低碳素Ti添加鋼冷延フルハード材（板厚0.8mm）を用いた。この素材を230mm×100mmに裁断し、有機溶剤で蒸気洗浄後、75°C

Table 1. Chemical composition of steel sheets (mass%).

No	C	Si	Mn	P	S	sol. Al	Ti
1	0.003	0.01	0.75	0.01	0.003	0.034	0.02
2	0.003	0.01	0.36	0.05	0.003	0.034	0.02
3	0.003	0.05	0.36	0.04	0.003	0.022	0.02
4	0.003	0.11	0.36	0.04	0.003	0.028	0.02

平成14年5月8日受付 平成14年10月23日受理 (Received on May 8, 2002; Accepted on Oct. 23, 2002)

\* 住友金属工業（株）総合技術研究所 (Corporate Research & Development Labs., Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660-0891)

\*2 住友金属工業（株）本社知的財産部 (Intellectual Property Dept., Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

\*3 住友チタニウム（株）(Sumitomo Titanium Corp.)

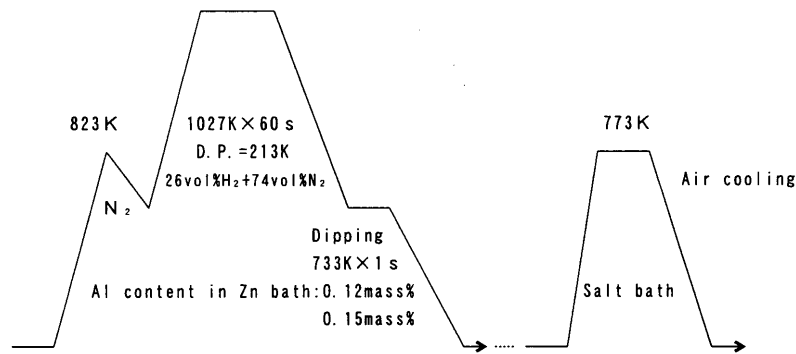


Fig. 1. Galvanizing and galvannealing process.

の10% NaOH水溶液で浸漬脱脂を行い溶融めっきに供した。めっきにはガス還元型溶融めっき実験装置〔(株)レスカ製〕を用いた。焼鈍条件等加熱履歴およびめっき条件をFig. 1に示す。めっき浴のAl濃度は0.12と0.15%の2水準を採用した。加熱合金化処理は500°Cに保持した塩浴中で行い、その後放冷することによって行った。

## 2.2 低温チップング試験

得られたGA試験片を70 mm×150 mmに裁断し自動車車体用3コート塗装を施し、グラベロ法により-20°Cの条件で低温チップング試験を行った。この低温チップング試験に供した試験片は、GA鋼板にあらかじめリン酸塩処理液で処理した後、カチオン電着塗装(30 μm)を施し、引き続き中・上塗り(変性ポリエステル樹脂系)を行い合計で100 μmの膜厚の塗装を施すことによって作成した。低温チップング試験は玄武岩の碎石(3~5×10<sup>-4</sup> kg/個)を空気圧2 kg/cm<sup>2</sup>で試験片に投射した。グラベロ投射を行った試験片に接着テープを貼付け強制的に剥離を行い、前記最大10点の剥離径の平均径を評価値とした。

## 2.3 剪断引張試験

上記グラベロ試験に供するには、対象鋼板に自動車外面に施される化成処理/電着塗装/中上塗り塗装の工程を経る必要があり、多くの時間と労力を必要とする。そこでGAの皮膜密着性を簡便に評価する方法としてFig. 2に示すようなめっきままの剪断引張試験が多く採用されている。試験片は20 mmW×80 mmLに裁断した矩形を20 mmW×12.5 mmLで重ね合せ、サンスター(株)製一液型エポキシ系構造用接着剤を用いて接着した。接着剤の厚みは100 μmとした。試験片長手方向を引張方向とし、(株)東洋精機製作所製2 ton引張試験機を用い23°Cの条件で1 mm/minの速度で行った。

この方法で得られる界面密着強度は、基板鋼板の強度の影響を受け、負荷時に剪断変形以外に曲げ変形も加わるため、厳密な意味では剪断界面強度の評価ではないが、基板が同一である限り、実用的には十分な意味をもつと考えられる。

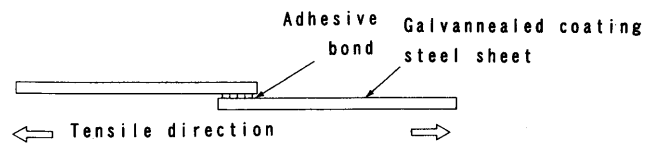


Fig. 2. Lap-shear test.

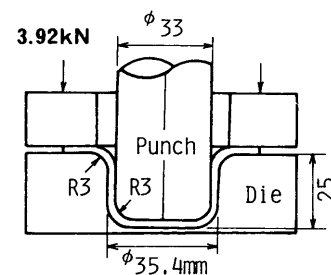


Fig. 3. Tool dimensions in cylindrical cupping test.

## 2.4 円筒絞り並びに曲げ加工試験

円筒絞り試験はめっき合金化完了後のGA鋼板から直径60 mmφの円盤をFig. 3に示す工具を用いて絞り抜きを行った。最初に溶剤脱脂を行った後ブランク重量を測定、次いで防錆油を塗布後成形し、再度溶剤脱脂を行う。最後にテープ剥離を行って後成形品の重量を測定し、初期重量との差を剥離量とした。また、圧縮変形時の皮膜の剥離形態を観察するため、1T曲げを行った内側皮膜の断面をSEMにて観察した。

## 2.5 めっき皮膜の調査

GA皮膜の組成は皮膜を0.5 vol%のインヒビター(朝日化学Ibit-700B)を含有する10%塩酸に溶解してInduced Coupled Plasma (ICP)により分析した。めっき/鋼板界面の凹凸形状については、前述した皮膜溶解後の鋼板表面をSEM観察した。

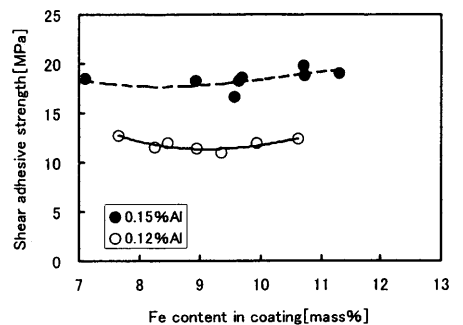
また、剪断引張試験および低温チップング試験の剥離箇所についてはAESによるSEM像およびマッピング分析による調査を行った。

### 3. 実験結果

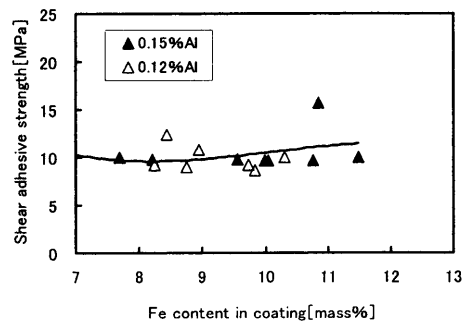
#### 3.1 界面密着性の変化

Fig. 4に鋼種No. 1, 2, 4をめっき母材として用いたときの皮膜のFe濃度と剪断引張接着強度の関係を浴中Al濃度0.12%, 0.15%の2水準で示す。鋼中のP含有量が低いNo. 1の材料については、既報で報告<sup>6)</sup>したように浴中Al濃度を増加させることによって界面密着強度が増加する。

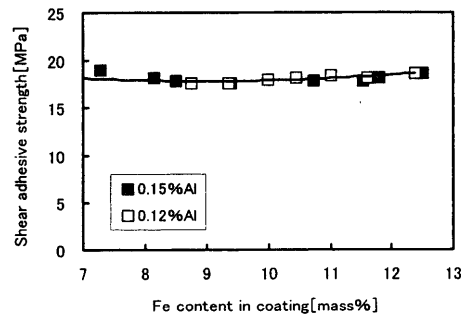
ところが鋼種No. 2の鋼中P量が0.05%の鋼板では、皮膜Fe濃度に関わらず、密着強度は低位のまま、浴中Al濃度が増加しても、密着強度が上昇する傾向は認められない。極低炭素鋼ベースの耐チップング性を向上させる手段として浴中Al濃度の上昇は有効であるが、極低炭素Ti-P添加鋼の界面密着性を改善する手段としての効果はほとんどない。しかし、P添加鋼板に0.1%のSiを添加したNo. 4の鋼板は、浴中Al濃度に関わらず高い剪断引張接着強度



(a) Steel No. 1



(b) Steel No. 2



(c) Steel No. 4

Fig. 4. Effects of Fe content in coating and Al content in galvanizing bath on shear adhesive strength of coating.

を示すことが判明した。

Fig. 5は浴中Al濃度0.12%のめっき浴で作成したGA鋼板の低温チップング試験における剥離径に及ぼす鋼中Si量の影響を示す。剪断引張試験の場合に類似して、鋼中Si量の増加に伴って剥離径が減少する傾向が認められた。Fig. 6にその低温チップング試験後の写真を示す。

#### 3.2 剥離面の形態

Fig. 7には剪断引張試験における剥離面の形態を示す。剥離部鋼板素地側の形態は剪断引張強度が低い場合、Fig. 7(a)のように比較的平坦であるのに対して、接着強度が高い場合、界面剥離を示した部分ではFig. 7(b)の例のように部分的に $\alpha$ Fe粒界での剥離が認められる。すなわち、極低炭素Ti添加鋼は、浴中Al濃度の増加によって $\alpha$ Fe粒界での剥離が助長される。この結果は既報<sup>7)</sup>と同様である。

鋼種No. 2の0.05%のP添加鋼では、Fig. 7(c), (d)に示すように浴中Al濃度が増加しても剥離界面は平滑なままで変化がない。そこで、P添加鋼の剪断引張試験前めっき/鋼板の界面形状を調査するため、Steel No. 1とNo. 2のGA皮膜を塩酸で溶解除去した後の鋼板表面のSEM写真をFig. 8に示す。Steel No. 1は、極低炭素Ti添加鋼特有の界面形態を示しており<sup>7)</sup>、0.12%の低Al浴ではめっき/鋼板

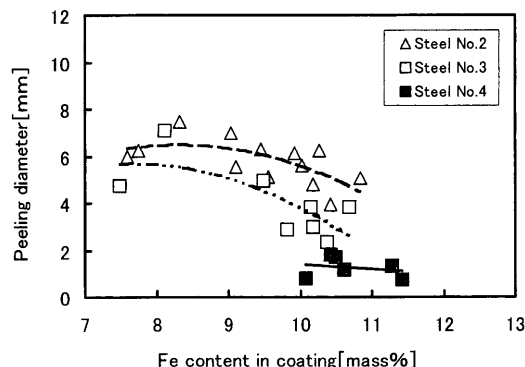


Fig. 5. Effects of Fe content in coating and Si content in steel on peeling diameter of coating (Al content in bath: 0.12%).

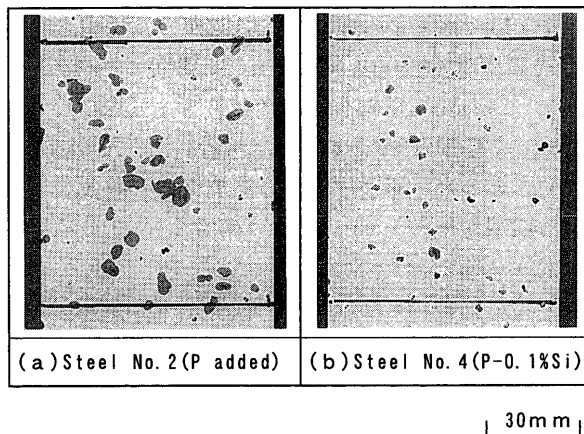


Fig. 6. Appearances of painted galvanized coatings after gravel test.

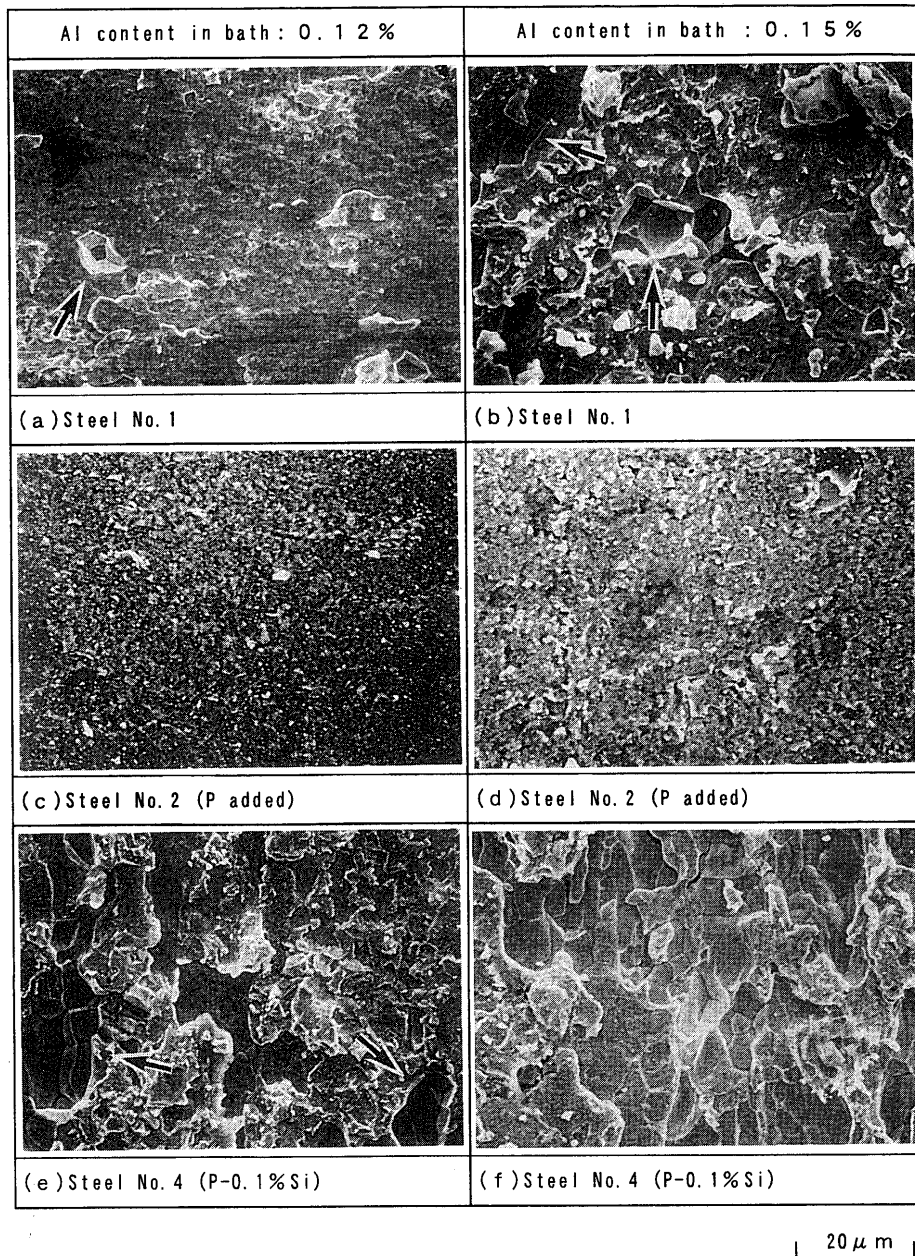


Fig. 7. SEM micrographs of coating/steel interface after lap-shear test.  
 (→:  $\alpha$ Fe grain boundary, (f): almost of g.b. fracture)

界面は平滑であるが、0.15%の高Al浴になると母材結晶粒径単位の凹凸が形成されるようになる。これとは対照的に、0.05%のPを添加したSteel No. 2の界面形態は、浴中Al濃度に関わらず鋼板の粒界および結晶粒径単位の凹凸は確認できず、平滑であることがわかる。

反対に密着強度が向上した鋼種No. 4のP-Si添加鋼の界面の剥離形態をFig. 7(e), (f)に示すが、浴中Al濃度に関わらず、 $\alpha$ Fe粒界での剥離が認められる。低温チップング試験における剥離部の鋼板素地の形態も剪断引張試験の場合と同様の剥離形態が観察された。なお、Fig. 9には、Fig. 7(e)の例で露出した $\alpha$ Fe粒の表面をAESで観察したSEM像とマッピング写真を示す。明らかに $\alpha$ Fe粒径単位で剥離し

ており、その剥離表面には亜鉛が検出されることから、こうした $\alpha$ Fe粒界での破壊は、粒界へのZn侵入に起因していることが推察される。特に鋼中Si濃度の高い鋼種については、浴中Al濃度に関わらず粒界へのZn侵入が助長されている。

### 3.3 耐パウダリング性

Fig.10に皮膜中Fe濃度とパウダリング剥離量の関係を鋼種別に示す。すべての鋼種とも皮膜中Fe濃度の増加に伴ってパウダリングの剥離量は増加するが、同一Fe濃度で比較すると鋼中Si量が多いほど剥離量は減少する傾向が認められた。Fig.11には、GA鋼板を曲げ加工(1T曲げ)した内側の皮膜剥離形態を示す。Siを添加しない鋼種No.

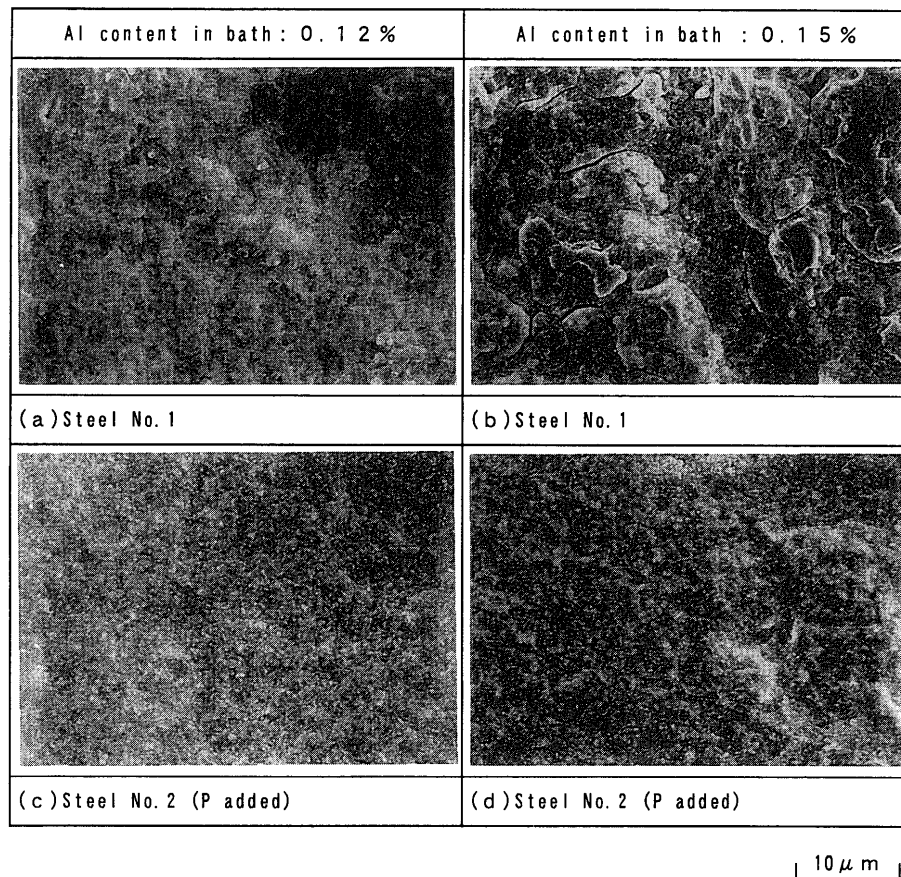


Fig. 8. SEM micrographs of steel surface exposed by hydrochloric acid solution.

2の剥離形態はめっき／鋼板界面に沿ってクラックが伝播するが、0.1% Si鋼（鋼種No. 4）については発生したクラックは直ちにめっき表層に伝播する傾向が認められる。

一般的に使用されるGA鋼板の皮膜中Fe濃度が10%前後であることを考慮して、鋼種別の耐チップング性と耐パウダリング性の性能バランスをFig.12に示す。鋼中Si量が0.05%で両性能の改善効果が認められ、更にSi量0.1%の鋼種では、剥離径は冷延鋼板と同等レベルまで減少することがわかる。

#### 4. 考察

本稿の範囲では、母材特性および接着剤や塗膜樹脂の特性は一定と見なせるので接着強度やグラベロ剥離による剥離径の変動はめっきと鋼板の界面構造等の合金化反応に起因するものと考えられる。仲澤ら<sup>11)</sup>は、剪断引張接着試験において金属間化合物系のめっきの場合に、めっき／鋼板での界面剥離を伴う接着強度の低下を報告しており、純亜鉛めっきの場合、こうした強度低下は起らないとしている。

著者らは、GA鋼板では特にめっき母材にIF鋼を用い、浴中Al濃度が高いめっき浴でめっきを行った場合に界面密着性が向上することを報告<sup>6)</sup>しており、本鋼種の界面密

着強度の上昇は、浴中Al濃度の増加によって基板 $\alpha$ Fe結晶粒度のピッチを有する凹凸の増加等界面の幾何学的な形態および鋼板表層の $\alpha$ Feの粒界構造によるものと推定した<sup>7)</sup>。

幾何学的な形態では、高Al濃度の皮膜を塩酸で溶解除去すると、めっき／鋼板界面に $\alpha$ Fe粒径オーダーの凹凸が形成される。こうした $\alpha$ Fe粒径オーダーのピッチを有する凹凸が形成される理由は、極低炭素Ti添加IF鋼においては、めっき浴のAl濃度が高い場合、(111) $\alpha$ におけるFe-Zn反応が $\alpha$ Fe粒界や(100) $\alpha$ 、(101) $\alpha$ 結晶面上に比べて遅く、結果として(111) $\alpha$ 面における鋼の侵食量が小さいために生じるものと推測した<sup>6,7)</sup>。

もう一つの要因である鋼板表層の $\alpha$ Feの粒界構造としては、合金化過程で起こる $\alpha$ Fe粒界へのZn侵入を提案している<sup>7)</sup>。このZnが侵入した $\alpha$ Fe粒界は脆化しやすく、その箇所皮膜に発生したクラックの伝播経路が迂回もしくは分岐するため、短い距離で低温チップング時の衝突エネルギーを吸収し、めっき／鋼板界面の剥離が緩和されるものと考えられる(Fig.13)<sup>7)</sup>。 $\alpha$ Fe粒界へのZnの侵入は、極低炭素IF鋼の場合、皮膜中Fe濃度が12%を越える高合金化度で密着性に有効に働くことを報告している。このため、Fig. 4(a)で示したSteel No. 1で皮膜中Fe濃度の剪断引張強度に及ぼす影響が顕著現れていない理由は、高合金化度の

データが欠如しているためであろう。

次いで、0.05%のP添加鋼板の密着性を調査したところ、浴中Al濃度が増加しても、密着強度は低位のままで変化

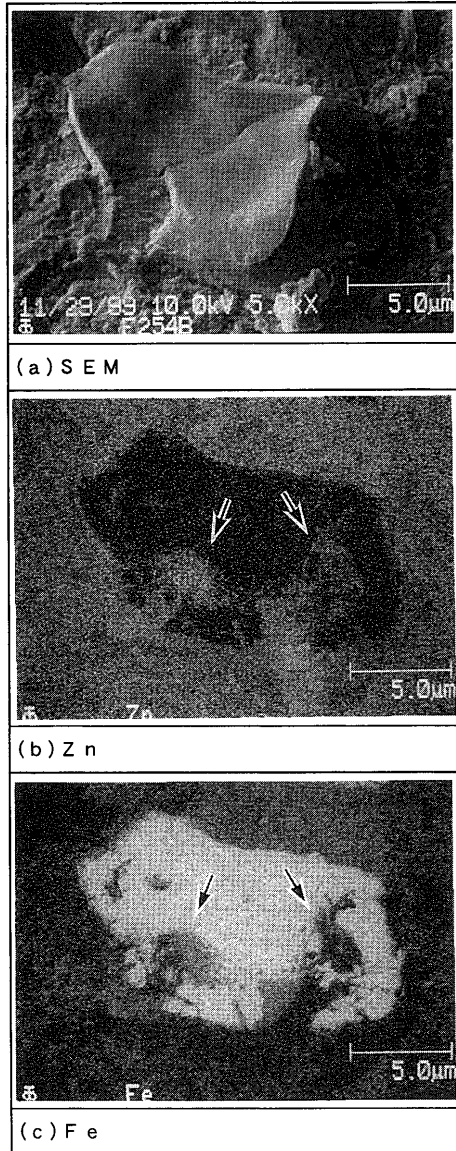


Fig. 9. Morphology (SEM) and AES-Mapping (Zn, Fe) of coating/steel interface after lap-shear test. (→: Zn-penetrated  $\alpha$ Fe grain boundary)

が認められなかった。これは、Fig. 8からも推察できるように、鋼中にPが添加された鋼板では、浴中Al濃度を上昇させても鋼板界面に結晶粒径単位の凹凸が形成されないため、幾何学的な因子が密着性に作用しない。鋼中のP濃度が増加することによって鋼板とめっき界面の反応性が異なる機構については、浴中にAlを含まない系で著者らが報告している<sup>13)</sup>。

上記結果を踏まえ、P添加鋼板の界面密着強度がIF鋼板に較べ低い理由は、めっき皮膜との相互拡散で結晶粒径単位の凹凸が形成されないことと、結晶粒界に偏析したPによってZnの侵入が抑制され<sup>12)</sup>、 $\alpha$ Fe粒界部での剥離が抑制されたためと推定する。(Fig.14)

更に0.10%のSiを複合添加させたP添加鋼板の界面密着強度を測定したところ、極低炭素IF鋼と大きく異なる点は、浴中Al濃度が低い場合や皮膜中Fe濃度が7~12%の範囲であるにも関わらず界面密着強度の向上が認められたことである。この要因はFig. 9から考えられるように、Si添加鋼は浴中Al濃度や皮膜中Fe濃度に関係なく、結晶粒界へのZn侵入による $\alpha$ Fe粒の剥離が生じやすくなり密着性が向上する。このため、密着性向上の大きな因子は、めっき/鋼板界面の形状因子よりは、合金化過程における $\alpha$ 粒界の脆弱化が主要因であると推察する(Fig.13)。Brisberger<sup>9)</sup>らは、IF-Si鋼では合金化過程で母材結晶粒界にZnが侵入しやすくなることを報告しており、van Koesveldら<sup>8)</sup>はそ

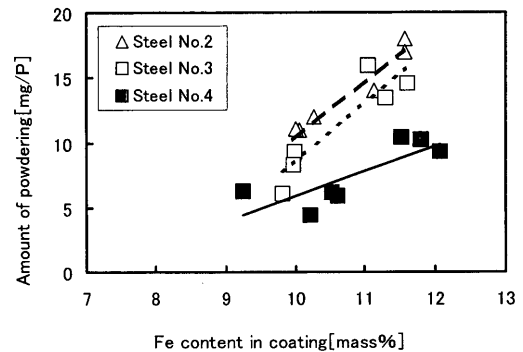


Fig. 10. The effects of steel composition and Fe content on powdering resistance.

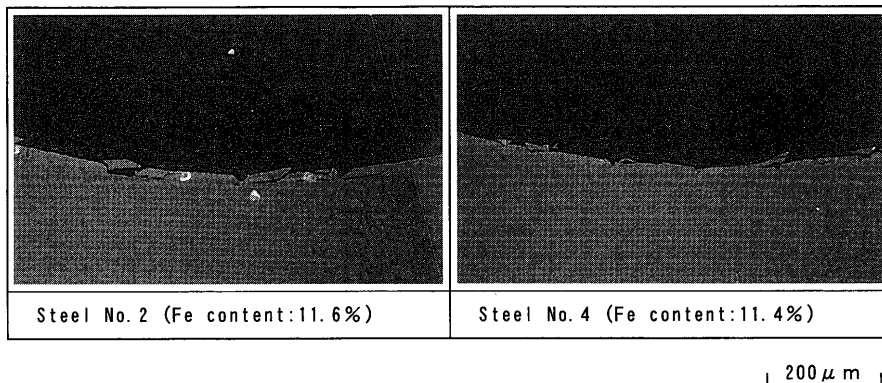


Fig. 11. Observations of coating layer in bending condition at the compressive side.



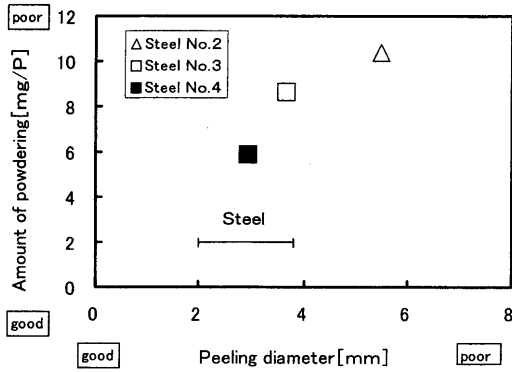


Fig. 12. Relation between powdering resistance and peeling diameter of coating.

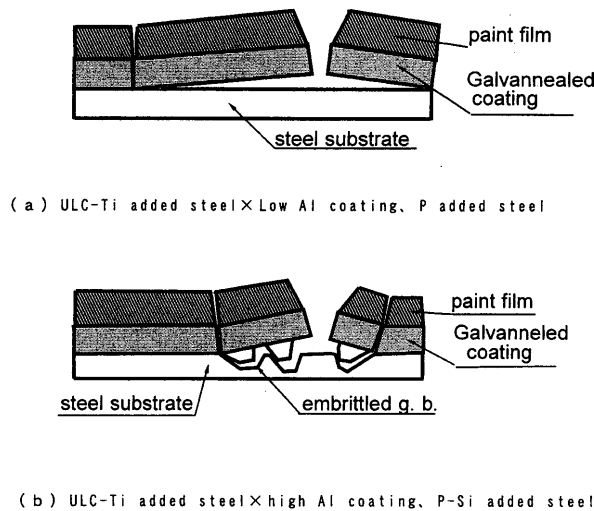


Fig. 13. Schematic diagram showing cross-sectional microstructures of coating after peeling test.

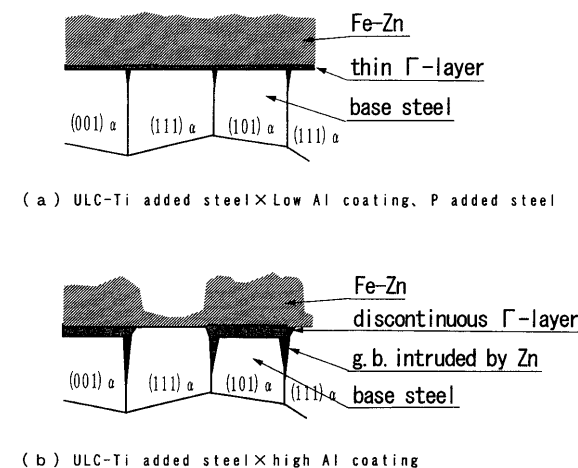


Fig. 14. Schematic representation of coating structure with galvannealing.

のZn侵入により界面密着性を改善できるとした同様の結果を報告している。ただし、界面密着強度に及ぼす鋼中P濃度や浴中Al濃度の影響については触れられていない。鋼中Siによる粒界へのZn侵入の促進効果についてはまだ

不明な点が多く引き続き調査の必要がある。また、Messeure<sup>10)</sup>らは、Pによって母材強度を上昇させた高強度鋼板のGA界面密着強度は、粒界がPの偏析で脆弱化するためZnの粒界侵入と同様な理由で向上することを報告しているが、本文中に鋼中P濃度の記載がないため、本稿との比較は十分にできていない。

Si添加による界面密着強度の向上効果を確認できたが、Siは合金化を遅延させる元素であるため適正量については作業面からの検討も必要となる。また、パウダリング剥離量が鋼中Si量の増加により減少する原因についても、Fig.11に示したように、皮膜中に発生したクラックが皮膜中を伝播せず直ちに表層に向かうためであるが、Si添加鋼に形成される皮膜構造、特に $\Gamma/\delta_1$ 構造については今後更に調査が必要である。

以上の結果から、極低炭素鋼中のSi量を0.1%程度まで増加させるとGA皮膜の界面密着性は改善され、実用的評価としての塗装後のグラベロ剥離径は冷延鋼板並の水準が維持され、なおかつ耐パウダリング性の確保も可能と判断できる。鋼中のSiは溶融亜鉛めっき(CGL)においては操業的にはいくつかの問題点があることは良く知られてはいるが、少量のSiの添加により、GA鋼板の弱点を克服できる可能性が高いと考える。

### 5. 結論

773Kで合金化処理した極低炭素Ti-P添加GA鋼板のめっき/鋼板界面の密着性を剪断引張試験、低温チップング試験により評価し、以下の結論を得た。

- (1) P添加鋼は、浴中Al濃度を増加させても、合金化過程でめっき/鋼板界面の凹凸が形成されず、界面密着強度の上昇も認められない。
- (2) 極低炭素Ti-P添加鋼に0.05~0.10%のSiを添加することにより浴中Al濃度に関わらず界面密着強度の上昇が認められる。
- (3) 鋼中へのSi添加により $\alpha$ Fe粒界へのZn侵入が促進される。界面密着強度の上昇は、このZn侵入により $\alpha$ Fe粒界が脆化しやすくなり、皮膜に発生したクラックの伝播経路が迂回もしくは分岐するため、めっき/鋼板界面の剥離が緩和されるものと考えられる。更には、このSi添加により、GA皮膜の性能として重要な耐パウダリング性能の向上が認められた。

### 文 献

- 1) Y.Tokunaga, M.Yamada and T.Hada: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 997.
- 2) T.Nakamori and A.Shibuya: 1988 World Materials Cong., 'Corrosion Resistant Automotive Sheet Steels', ed. by L.Allegre, ASM, Ohio, (1988), 139.
- 3) M.Nakayama, T.Kanamaru and I.Numakura: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992),

- 1665.
- 4) M.Itahashi, T.Aoki and T.Kittaka: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, No. 69 (1994), 48.
  - 5) Y.Tobiyama, C.Kato and N.Morito: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1638.
  - 6) Y.Adachi, M.Arai and T.Nakamori: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 647.
  - 7) T.Nakamori, T.Toki, M.Arai and Y.Adachi: *Sumitokinzoku*, **48** (1996) Apr., 103.
  - 8) W.van Koesveld, M.Lamberigts, A.van der Heiden and L.Bordignon: 3rd Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '95), ISS, Warrendale, PA, (1995), 343.
  - 9) R.Brisberger, H.Berndsen, U.Etzold, O.Maid and W.Warnecke: 3rd Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '95), ISS, Warrendale, PA, (1995), 753.
  - 10) K.Meseure, C.Xhoffer, B.C.de Cooman, I.Hertvelt and J.Dilewijns: Zinc Coated Steel Sheet (Intergalva '97), EGGA and EZACSC, Surrey and West Midlands, (1997), 1.
  - 11) M.Nakazawa and Y.Miyoshi: *Nihon-Settyaku-kyokaiishi*, **25** (1989), Aug., 8.
  - 12) L.Allegra and H.E.Townsend: *Metall. Trans. A*, **14A** (1983), 401.
  - 13) Y.Adachi and M.Arai: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 279.