

Si, Mn 鋼の溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化挙動に及ぼす鋼中 Ni, Cu 添加の影響

高田 良久*・末廣 正芳*²・杉山 昌章*³・瀬沼 武秀*²

The Influence of Additional Ni and Cu in Steel on the Galvanizability and Galvannealing Rate of Si-Mn Bearing Steels

Yoshihisa TAKADA, Masayoshi SUEHIRO, Masaaki SUGIYAMA and Takehide SENUMA

Synopsis : High strength steels have been developed in order to improve fuel economy as well as to increase safety. The conventional Si-Mn bearing high strength steels have the drawback of poor galvanisability due to the presence of complex Si-Mn oxides on their surface. In order to improve the galvanisability of Si-Mn steels, the effect of the addition of Ni and Cu on the wettability and galvannealing kinetics has been investigated.

It was shown that the addition of Ni and Cu improved wettability and increased the galvannealing rate. This improvement was due to the change of the sub-micron oxide morphology under a deoxidized Fe layer just before the galvanizing treatment (oxidized and deoxidized). In the case of C-Si-Mn steel a film of Si-Mn oxide was formed under a deoxidized Fe layer. The addition of Ni and Cu made Si-Mn oxide intermittently and internal oxide formed remarkably.

Key words: wettability; galvannealing rate; surface oxide; internal oxidation; Fe; Mn; Si; Ni; Cu.

1. 緒言

自動車技術における最も重要な課題の一つは、燃費向上による CO₂ ガス排出量削減を目的とした車体軽量化と衝突安全性の向上の両立である。これら相反する要求を満足させるための一つの手段として、素材分野では高強度鋼板の適用が拡大している。さらに耐食性の確保を目的として、合金化溶融亜鉛めっき (GA) 鋼板または溶融亜鉛めっき (GI) 鋼板の自動車車体への適用が一般的になっており、特に高強度化の要求されている車体構造用鋼板として 590 MPa 級以上の GA 鋼板、GI 鋼板の開発が進んでいる¹⁾。

高強度鋼板は、一般に C, Si, Mn, P などの固溶強化元素、Ti, Nb などの析出物形成元素などを必要量添加し、製造工程での組織制御を組み合わせて製造している。高強度鋼板における課題の一つは成形性の劣化を抑制することであり、その対策として固溶強化を活用した深絞り加工性に優れた高強度鋼板や組織制御を活用した衝突安全用高延性鋼板などが開発されてきた²⁾。ところで、成分元素に注目すると、これらの鋼板に代表されるように Si, Mn は機械的性質の劣化を抑えつつ高強度化を達成させることが可能な元素としてよく活用されている。しかしながら、自動車鋼板においてしばしば要求される鋼の溶融亜鉛めっき性

(めっき濡れ性、合金化速度) に対する鋼成分の影響を考えると³⁾、Si, Mn 等の酸素と親和力の強い元素を添加すると溶融亜鉛めっき前の焼鈍中にこれら元素が鋼板表面に酸化物を生成することがある。これは、溶融めっき前の焼鈍時の雰囲気 Fe にとっては熱力学的に還元性であるが、Si, Mn 等の易酸化元素にとっては酸化性である雰囲気で行なわれるためである。そしてこのような酸化物の存在は、溶融亜鉛との濡れ性を低下させ、めっきなどの品質不良を引き起こす原因になると報告されている³⁾。さらに、GA 鋼板を製造する際の合金化反応が遅れることが知られている⁴⁾。従って、Si, Mn のような元素を強化元素として鋼に添加する場合、溶融亜鉛めっきとの濡れ性および合金化反応を改善することが重要になる。

Si, Mn 鋼において溶融亜鉛めっきとの濡れ性を改善する方法として、Fe などの電気めっきを溶融亜鉛めっき前に予め施す方法が報告されている⁵⁻⁷⁾。また、Si, Mn 鋼を焼鈍後、一旦表面を研磨し、再度焼鈍することでめっきを行なう方法や^{8,9)}、表面研削により酸化物を除去することでめっき性を改善する方法等に関する報告¹⁰⁾がある。これらは電気めっきや研削などを使って鋼板表面を改質することで Si, Mn 酸化物の生成を抑制し、溶融亜鉛めっき濡れ性を改善しようというものであるが、新たな設備投資や工程数

平成 16 年 9 月 29 日受付 平成 17 年 10 月 14 日受理 (Received on Sep. 29, 2004; Accepted on Oct. 14, 2005)

* 新日本製鐵 (株) 八幡技術研究所 (現: 八幡製鉄所薄板部) (Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1 Tobihatacho Tobata-ku Kitakyushu 804-8501, now Sheet & Coil div., Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

* 2 新日本製鐵 (株) 鉄鋼研究所 (Steel R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鐵 (株) 先端技術研究所解析科学研究所 (Materials Characterization Lab., Advanced Technology Lab., Nippon Steel Corp.)

の増加などが必要という問題点がある。

Si, Mn鋼において、酸化還元法を用いることで溶融亜鉛めっき性を向上させることができるという報告^{11,12)}がある。これは、最初の酸化工程でFeを積極的に酸化させ、続く還元炉でFeを還元させめっき浴に浸漬する直前の鋼板表面に金属Feを確保するという考え方であり現在幅広く用いられている方法である。

上記の方法以外にSi, Mn酸化物を鋼板内部に生成(内部酸化)させることにより、鋼板表面にSi, Mn酸化物が存在しない部分を形成させることで溶融亜鉛めっき性を改善する方法として、溶融亜鉛めっき前の焼鈍雰囲気を変化させて内部酸化させることで溶融亜鉛めっき濡れ性を改善できることが報告されている¹³⁾。また、熱間圧延鋼板を熱処理することにより内部酸化物を生成させた後に冷延、焼鈍することで溶融亜鉛めっき性を改善する方法が報告されている¹⁴⁾。しかしながら、これらの報告も比較的Si, Mn量が少ない鋼を用いた結果であり、1mass%以上の高Si, Mn添加鋼に対する報告はない。

これまでの著者らの経験では、1mass%以上のSi, Mn鋼を含有する鋼に対しては、従来報告されている種々の手法を用いることは困難であると考えている。これらの課題を克服するため、幅広く用いられている酸化・還元法を活用した上にSi, Mn鋼をベースに他元素を鋼中に添加することで、鋼板表層部に形成される酸化物形態を変化させてめっき性改善や合金化速度向上を図った研究を行なった。種々の添加元素効果を検討する中で、本目的にはNi, Cuの添加が最も有効があり、1mass%以上のSi, Mnを含有する鋼でも電気めっき処理などの工程付加などを行わずに溶融亜鉛めっき性を改善できることを見出した。

本論文では、Si, Mn鋼の溶融亜鉛めっき濡れ性と合金化速度へのNi, Cu添加の影響を研究した結果について述べる^{15,16)}。

2. 実験方法

検討に用いた試料の化学成分をTable 1に示す。1.3mass%Si-1.3mass%Mn鋼, 1.6mass%Si-1.0mass%Mn鋼をベースにNi, Cu添加を施した鋼と1.3mass%Si-1.3mass%Mn鋼をベースにCu添加を施した鋼を真空溶解炉で溶製し、熱延(ST: 1230°C, FT: 900°C, CT: 720°C)、冷延(4mm→0.8mm)を施すことで幅80mm×長さ1000mmの溶融亜鉛

めっき実験に用いる試験片とした。この試験片を用いFig. 1に示すNOF (Non oxygen furnace, 無酸化炉)-RF (Radiant furnace, 還元炉)タイプの連続式溶融めっきパイロットラインにて溶融亜鉛めっき実験を行った。溶融亜鉛めっきパイロットラインでの温度履歴と雰囲気それぞれFig. 2およびTable 2に示す。NOFはCOG (Coke Oven Gas, コークスを乾留した際に放出される石炭に含まれる揮発

Table 1. Chemical compositions of steel sheets tested (mass%).

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu
A-1	0.081	1.32	1.32	0.014	0.006	0.00	0.03
A-2	0.092	1.33	1.32	0.015	0.006	0.52	0.03
A-3	0.089	1.34	1.31	0.015	0.006	0.82	0.03
A-4	0.087	1.33	1.32	0.015	0.006	0.82	0.21
B-1	0.098	1.59	1.02	0.012	0.006	0.00	0.03
B-2	0.079	1.62	1.02	0.012	0.006	0.48	0.03
B-3	0.076	1.60	1.00	0.012	0.006	0.88	0.03
B-4	0.082	1.61	1.00	0.014	0.005	0.49	0.22
B-5	0.079	1.61	1.00	0.014	0.005	0.50	0.51
C-1	0.097	1.26	1.31	0.014	0.001	0.02	0.01
C-2	0.104	1.27	1.30	0.014	0.001	0.02	0.30
C-3	0.105	1.26	1.30	0.014	0.001	0.02	0.59

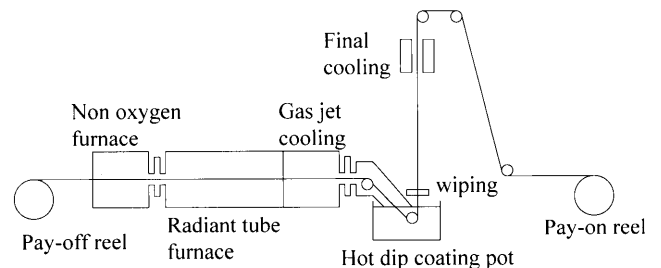


Fig. 1. Layout of the experimental hot-dip galvanizing line.

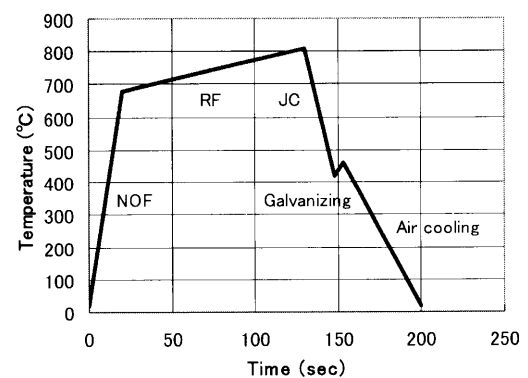


Fig. 2. Thermal cycle of the galvanizing examination.

Table 2. Atmosphere of the test.

	Galvannealing	Oxidation and deoxidation
Non oxidation furnace (NOF)	COG gas combustion atmosphere air ratio : 0.95 (O ₂ :0.5vol%)	0.5vol% O ₂ + 10vol% CO ₂ + N ₂ dew point : 50°C
Reduction furnace (RF)	20vol% H ₂ + N ₂ dew point : -30°C	15vol% H ₂ + N ₂ dew point : -30°C

ガスを精製したもの)と空気を空燃比0.95で燃焼させた雰囲気(酸素:約0.5 vol%, 二酸化炭素:約10 vol% (推定), 露点:約60°C (推定))とし, NOFの出側温度を650~700°Cになるように調整した。ここで, 二酸化炭素と露点は本実験では実測していないのでCOGガス燃焼に関する過去の知見からの推定による。NOF工程では鋼板は若干酸化し表層に鉄酸化物が生成する。また, RFは炉温を800~850°C, 雰囲気を20 vol%水素+窒素, 露点は-30°Cとした。この雰囲気は鉄にとっては還元雰囲気ではあるもののSi, Mnにとっては酸化雰囲気に相当する。従って, 前述した鉄酸化物は純鉄に還元されるがSi, Mnは酸化する。溶融亜鉛めっきは, RF後窒素ガスにより420°Cまで冷却した後にZn-0.13mass%Al-0.03mass%Feの成分を有するめっき浴を用い浴温460°Cにて行った。溶融亜鉛めっき浴での浸漬時間は5sとした。また, 亜鉛めっきの付着量についてはガスワイピング法により調整した結果, 片面当り70~200 g/m²と場所によるばらつきが生じた。これは, 約1mの切り板を連続式溶融めっきパイロットラインで通板した際に鋼板が振動したためによる。めっき濡れ性の調査は, 溶融亜鉛めっき後の外観を目視で観察し不めっき有無にて評価した。また, 合金化速度の調査は前記条件で作製した溶融亜鉛めっき鋼板を30mm×80mmの大きさに切断した後, 縦型の赤外線加熱炉で500°C, 15sの熱処理を行い, 冷却後ナイタルエッチングを施した断面観察により合金相厚みを測定することで行った。ここで, 本実験ではoutburst反応が生じた部分の厚みを合金相厚みとした。合金相厚みで合金化速度を評価したのは, 溶融亜鉛めっき時の付着量のばらつきが大きい上に, 合金化処理の際に溶融亜鉛めっきの一部が溶解したため, 合金化速度の評価位置での溶融亜鉛めっき層の厚みが溶融亜鉛めっき実験時よりも増加していたことによる。

溶融亜鉛めっき直前の鋼板表面状態を再現することを目的に, Table 1のA1, A3の成分を有する冷延板を用いてNOF-RFタイプに相当する酸化・還元熱処理(真空理工製, 雰囲気加熱装置)を施した。本熱処理での温度履歴と雰囲気をそれぞれFig. 3およびTable 2に示す。NOF相当処理(酸化処理)は0.5 vol%酸素+10 vol%二酸化炭素+窒素, 露点は+50°Cの雰囲気中で10°C/sの昇温速度で室温から800°Cまで加熱後再度室温まで冷却することで行なった。RF相当処理(還元処理)は15 vol%水素+窒素, 露点-30°Cの雰囲気下で30°C/sの昇温速度で室温から800°Cまで加熱後, 800°Cで100s保持した。その後再度室温まで冷却することで行なった。本実験と前述した溶融亜鉛めっき実験とは以下の4点で異なっている。1)本実験では装置の都合上2度の加熱・冷却を行っている, 2)NOF相当処理(酸化処理)での到達温度を高くすることで, RF相当処理前の鉄酸化膜厚みおよびSi, Mn酸化物生成を促進している, 3)NOF相当処理での雰囲気がCOG燃焼ガスではない,

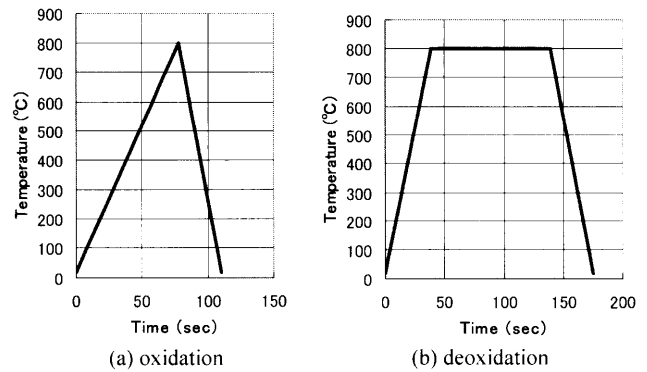


Fig. 3. Thermal cycle of the oxidation and deoxidation examination.

4)RF相当処理での水素濃度が若干異なることである。ここで, 2)の熱処理温度の違いに関しては以下の理由による。一般にNOF-RF型の溶融亜鉛めっきでは酸化を強くした方がSi, Mn鋼のめっき性が改善するという知見¹⁷⁾がある。この場合, 鋼板表面を覆う鉄酸化物の量が増大するが, 併せてめっき性を阻害するSi, Mnの酸化量も増加すると考えられる。本実験ではNi, Cu添加のめっき性改善因子としてSi, Mnの酸化物形態に着目し, それをより顕著に観察することを目的として熱処理温度を変化させた。3),4)の雰囲気は, 今回の実験程度の違いでは酸化物挙動には影響を与えないと考えている。上記のNOF-RF熱処理後, 鋼板断面のSEM(日立製S-4300特SE), TEM(日立製「電界放射型分析電子顕微鏡」HF-2000)観察および鋼板表面のEPMA元素分析(日本電子製JXA-8800RL)を行い, 鋼板表面のサブミクロンサイズで生成する酸化物形態の調査を行った。TEM観察用の試験片は, 集束イオンビーム法(FIB)(日立製FB-2000A)により約100nmの厚さの断面観察試料を作成することで行った。

3. 実験結果

3.1 Ni, Cu添加による溶融亜鉛めっき濡れ性の変化

各試料について溶融亜鉛めっき後の外観評価を行った結果をFig. 4に示す。ここで, 濡れ性は目視で○:不めっき無し, △:若干不めっき有り(125個/m²未満(10個/サンプル未満)), ×:不めっき多数(125個/m²以上(10個/サンプル以上))と評価を行なった。Si, Mn鋼へのNi添加, あるいは, Ni添加鋼に更にCuを添加することで溶融亜鉛めっき濡れ性が改善することが分かる。しかしながら, Si, Mn鋼へのCu単独添加では溶融亜鉛めっき濡れ性の改善効果は見られなかった。また, 溶融亜鉛めっき濡れ性改善に必要なNi, Cu添加量は高Si鋼ほど増加する。

3.2 Ni, Cu添加による合金化速度の変化

Fig. 5に, B-1鋼(1.6%Si-1.0%Mn鋼)とB-3鋼(1.6%Si-1.0%Mn鋼)を溶融亜鉛めっき後に500°Cで15s熱処理を

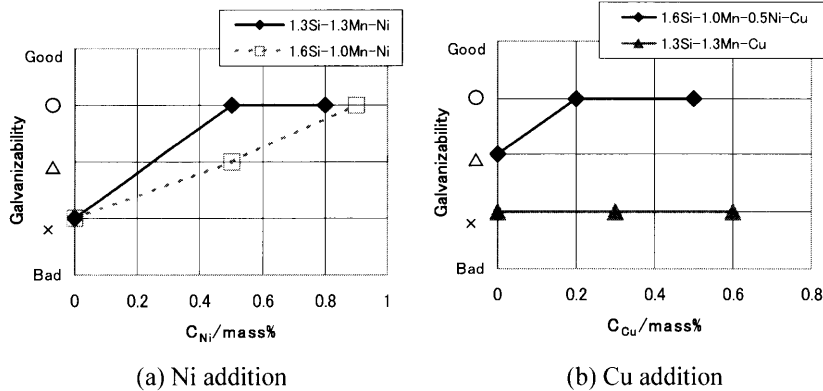


Fig. 4. Relationship between Ni and Cu content of steel and galvanisability.

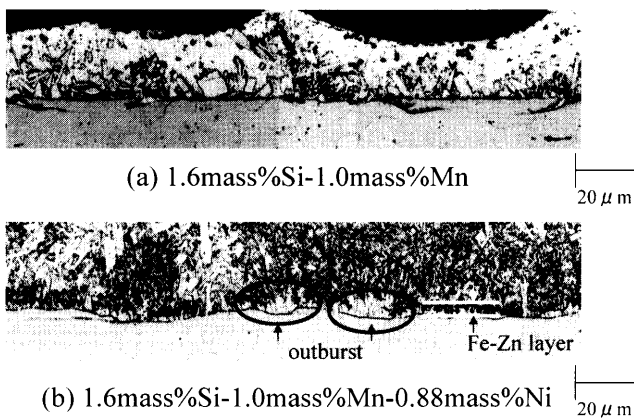


Fig. 5. Cross-sectional optical micrographs of coating layer.

施した後のナイタールエッチング後の断面光学顕微鏡写真を示す。ここで、めっき層の厚みが溶融亜鉛めっき時よりも厚くなっているのは、前述したように実験上の問題から合金化処理時に溶融亜鉛めっきが一部溶解し垂れたためである。図から、Si, Mn鋼はoutburst反応が見られておらず、ほとんど合金化反応が進行していないが、Ni添加鋼は黒丸部でoutburst反応が見られており、outburst反応による合金層が平均で約3μm形成している。以上の結果から、Si, Mn鋼へのNi添加により合金化反応が促進されていることが分かる。Fig. 6に各試料について500°Cで15s熱処理を施した後の合金層の厚みの測定結果を示す。ここで、1.3mass%Si-1.3mass%Mn鋼をベースにCu添加を施した鋼については、溶融亜鉛めっき濡れ性の改善効果が見られなかったことから合金化実験は行わなかった。図から、Ni添加、Ni, Cu添加により合金層厚みが厚くなっていること、つまり、合金化速度が速くなっていることが分かる。また、Si含有量が高いほど同じNi添加量でも合金化速度が遅い。

3.3 Ni, Cu添加による焼鈍時の酸化物形態の変化

以上の結果から、Si, Mn鋼にNi, Cuを添加することで溶融亜鉛めっき時の濡れ性が改善されるとともに合金化速度が速くなることが分かる。この原因として考えられる溶

融亜鉛めっき前の焼鈍時に鋼板表面に生成する酸化物の形態をA-1鋼(1.3mass%Si-1.3mass%Mn鋼)とA-4鋼(1.3mass%Si-1.3mass%Mn-0.8mass%Ni-0.2mass%Cu鋼)について詳細に検討した。

Fig. 7にSi, Mn鋼とNi, Cu添加鋼のNOF相当焼鈍後の断面SEM写真を示す。Si, Mn鋼, Ni, Cu添加鋼ともに鋼板表面に鉄酸化物が観察される。ここで鉄酸化物と記載したのは後述するTEM写真(Fig. 9, Fig.10参照)で酸化・還元後に本酸化実験に該当する部分には鉄以外が検出されなかったことによる。また、Fig. 7より鉄酸化物と鋼板との界面にSi, Mnなどの酸化物は本観察範囲では観察されることが分かる。

Fig. 8にSi, Mn鋼とNi, Cu添加鋼のNOF-RF相当焼鈍後の断面SEM写真を示す。また、Fig. 9およびFig.10にSi, Mn鋼とNi, Cu添加鋼の断面TEM写真を示す。ここで、図中にはa~eの各位置について、EDXにて行った成分分析結果も併せて示す。EDX分析結果から、a, cは鉄、b, dはSi, Mn酸化物、eはSi酸化物であることが分かった。これらの図からSi, Mn鋼は鋼板と酸化・還元処理で形成された鉄酸化物の還元層との間に鋼板表面を覆うようにサブミクロン厚みの膜状のSi, Mn酸化物が生成していることが分かる。それに対して、Ni, Cu添加鋼もSi, Mn鋼と同じように鋼板と鉄酸化物の還元層との間にSi, Mn酸化物が生成している。しかしながら、Si, Mn酸化物が分断している部分もあり、Si, Mn鋼とは異なる形態をしている傾向が見られる。また、Ni, Cu添加鋼は鋼内部にサブミクロンサイズの球状のSi酸化物(内部酸化物)の量がSi, Mn鋼よりも多く観察されている。

Fig.11にSi, Mn鋼とNi, Cu添加鋼について酸化・還元焼鈍後の鋼板表面からのSEM観察結果を示す。図より酸化・還元後の鋼板表面の酸化物形態として、Si, Mn鋼は不均一に酸化しているのに対して、Ni, Cu添加鋼は10~20μmの網目上に酸化していることが分かる。

Fig.12にそれぞれSi, Mn鋼とNi, Cu添加鋼について鋼板表層からのO, Si, MnのEPMAによる測定結果を示す。図

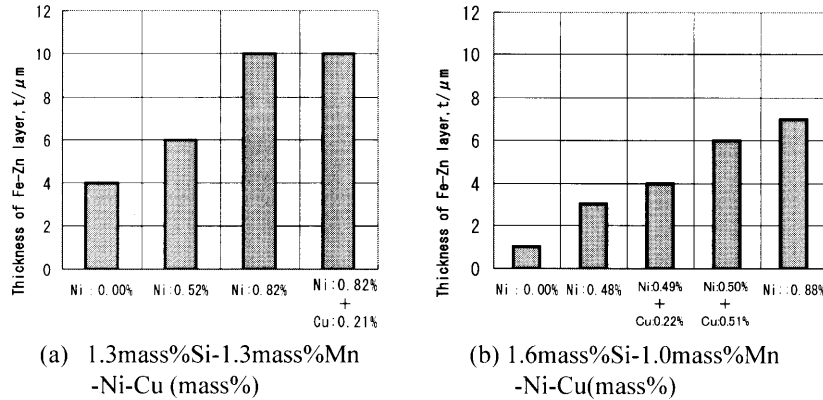


Fig. 6. hickness of Fe-Zn layer in galvannealing coating.

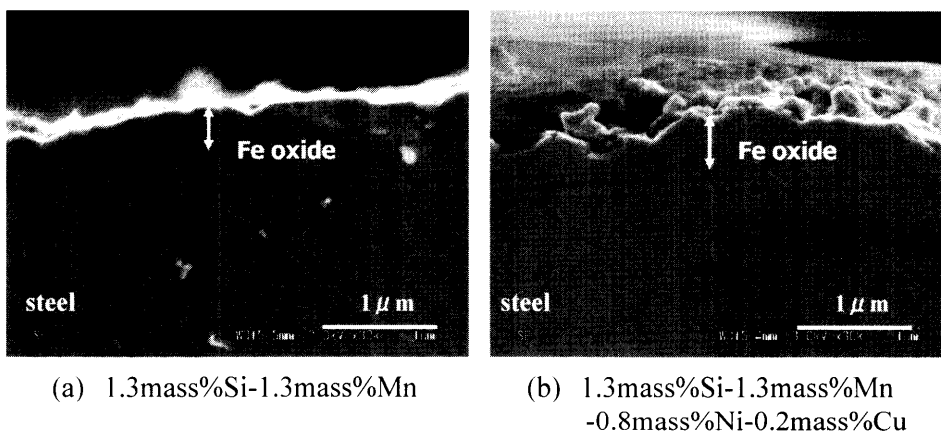


Fig. 7. SEM images of the cross sections of NOF annealed surfaces.

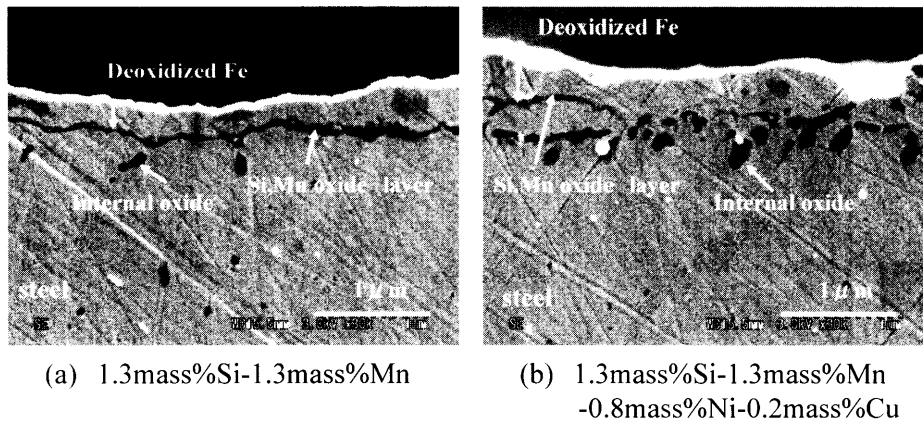


Fig. 8. SEM images of the cross sections of NOF-RF annealed surfaces.

中には元素濃度分布も併せて示す。ここで、元素濃度分布の横軸は強度、縦軸はその強度の測定点の数を示し、 $600\mu\text{m}\times 600\mu\text{m}$ の範囲を $1\mu\text{m}$ ピッチで測定を行っている。また、Fig.13およびFig.14にそれぞれSi, Mn鋼とNi, Cu添加鋼について表面酸化物の周囲をEPMAで元素分析を行った結果を示す。図中には、各元素の色と強度の関係も併せて示す。ここで、EPMAによる鋼板表面からの深さ方向の測定範囲は測定時の加速電圧(15kV)から厚さ方向約 $1.0\mu\text{m}$ までに相当している。これらの図から、Si, Mn鋼お

よびNi, Cu添加鋼ともにO, Si, Mnはほぼ同一の位置に存在している傾向が見られている。つまり、この部分はSi, Mn酸化物と考えられる。また、Ni, Cu添加鋼の方がSi, Mn鋼よりも鋼板表面約 $1\mu\text{m}$ の範囲でのO, Si, Mn濃度が低い。これは、Si, Mn酸化物の生成量が減少していることを示している。さらに、Ni, Cu添加鋼ではSi, Mn鋼に比較して鋼板表層 $1\mu\text{m}$ の範囲のMn濃度が大幅に減少している。また、Ni, Cuに関しては、Fig.13からO, Si, Mnの位置の近傍に存在していることが分かるが、本実験からは明確な存

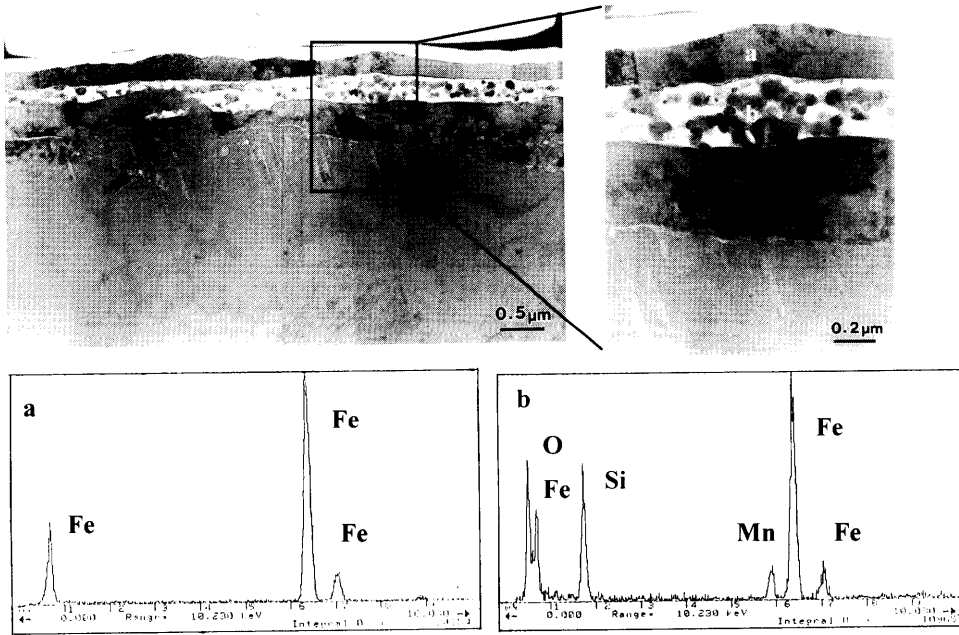


Fig. 9. TEM images of the cross sections of NOF-RF annealed 1.3mass%Si-1.3mass%Mn steel.

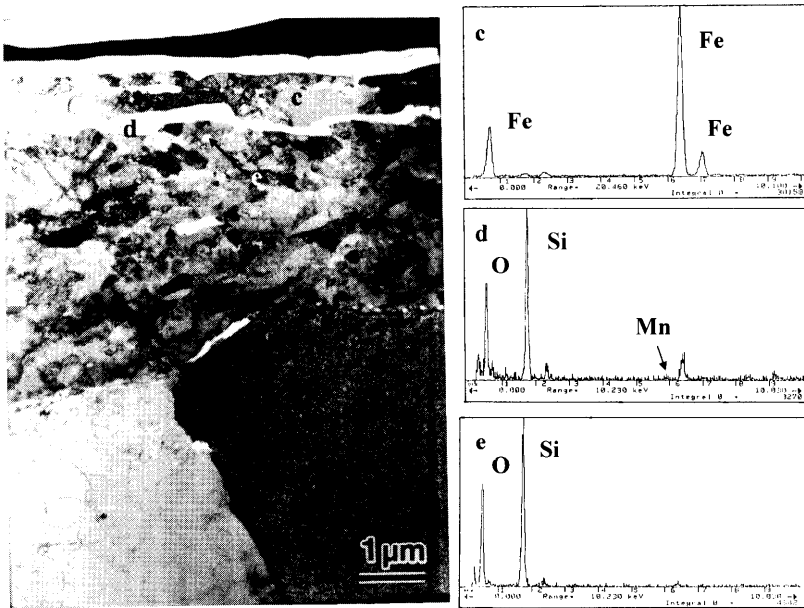
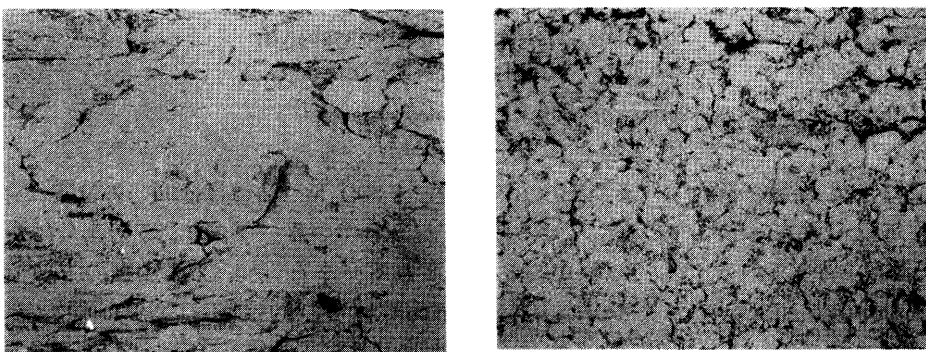


Fig. 10. TEM images of the cross sections of NOF-RF annealed 1.3mass%Si-1.3mass%Mn-0.8mass%Ni-0.2mass%Cu steel.



(a) 1.3mass%Si-1.3mass%Mn

(b) 1.3mass%Si-1.3mass%Mn-0.8mass%Ni-0.2mass%Cu

25 μm

Fig. 11. SEM images of NOF-RF annealed samples.

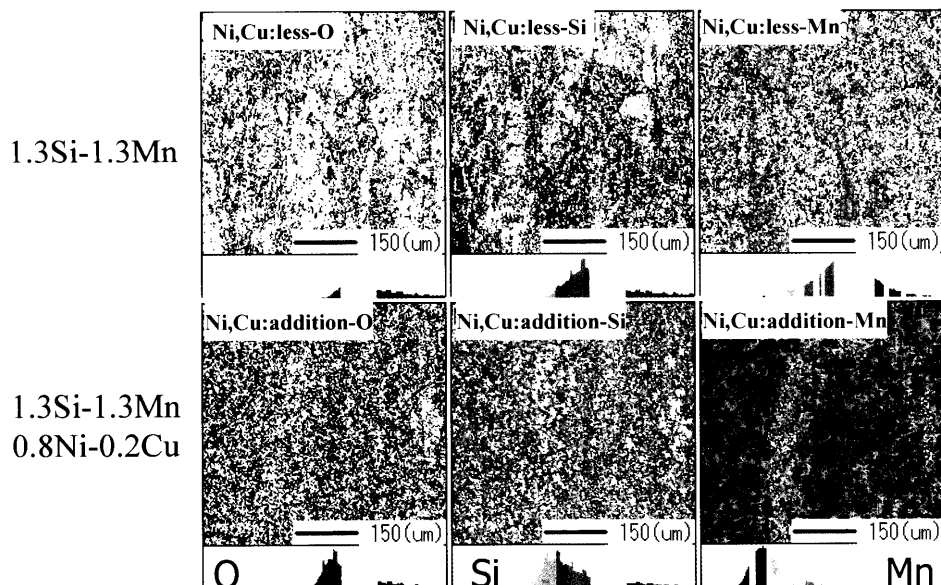


Fig. 12. EPMA mapping of NOF-RF annealed samples.

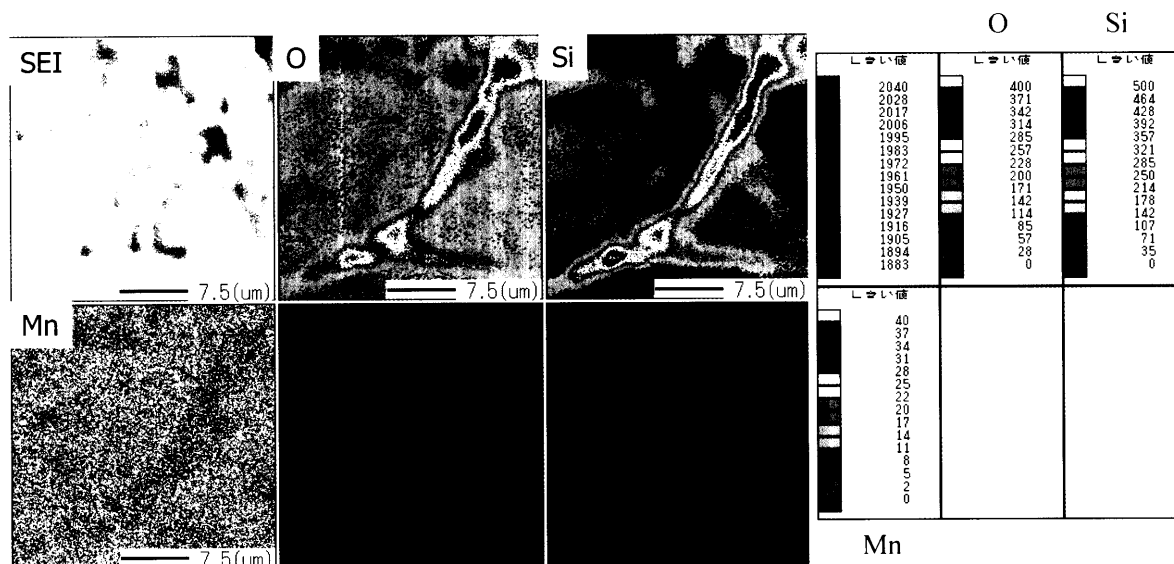


Fig. 13. EPMA mapping of NOF-RF annealed 1.3mass%Si-1.3mass%Mn steel.

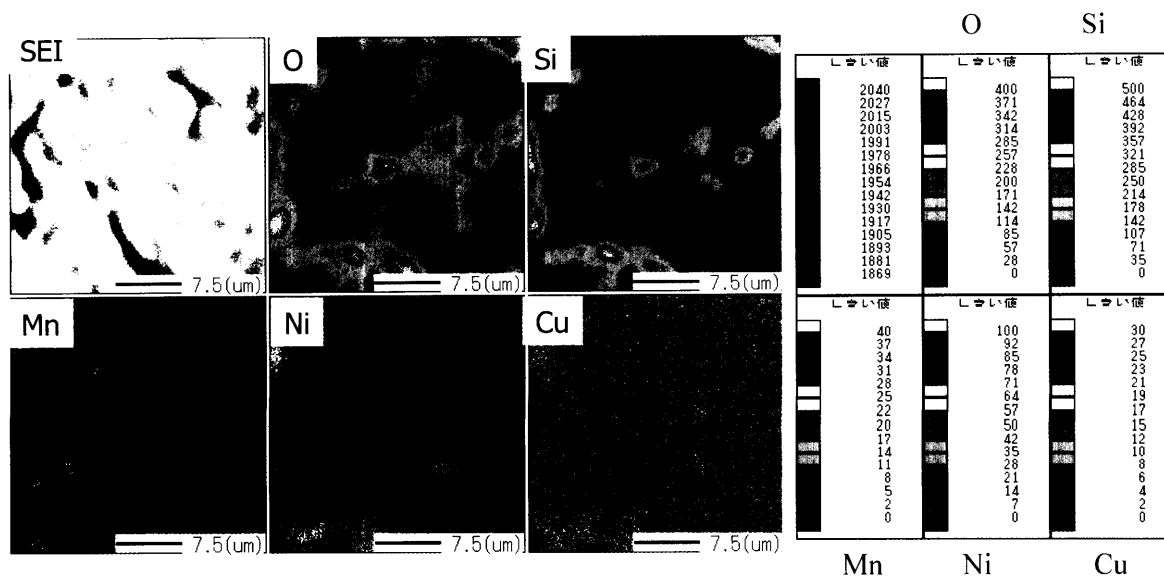


Fig. 14. EPMA mapping of NOF-RF annealed 1.3mass%Si-1.3mass%Mn-0.8mass%Ni-0.2mass%Cu steel.

在位置を同定することはできなかった。

4. 考察

今回の実験結果から、Si, Mn鋼へのNi, Cu添加により溶融亜鉛めっきの濡れ性が向上し、また、溶融亜鉛めっき後の合金化速度が促進されることが分かった。また、Si, Mn鋼へのNi, Cu添加により酸化・還元後の酸化物に関して以下の違いが見られることが分かった。

(1) 断面観察結果からNi, Cu添加により酸化・還元後のSi, Mn酸化物が分断化している部分が観察され、また、内部酸化が促進されるなど酸化物形態が異なる傾向が見られる (Fig. 8, 9, 10)。

(2) 酸化・還元後の鋼板表面の酸化物形態として、Si, Mn鋼は不均一に酸化しているのに対して、Ni, Cu添加鋼は10~20 μmの網目上に酸化している。これは、両者とも粒界酸化と考えられるが、Ni, Cu添加鋼の方がより粒界酸化の程度が大きいためである (Fig.11, 12)

(3) 酸化・還元後の鋼板表面のSi, Mn酸化物量はNi, Cu添加により減少する (Fig.12)。

上記に加えて、Ni, Cu添加鋼では鋼板と鉄酸化物と還元層との間に見られるSi, Mn酸化物の構造が異なる可能性がMn濃度分析結果から考えられるが、本実験の範囲内では明確にすることができなかった。さらに、Ni, Cuの存在位置については、Fig.14に示すように鋼板と鉄酸化物と還元層との間に見られるSi, Mn酸化物の周囲に存在することを示唆する結果は得られたが明確な存在位置の同定は出来なかった。Ni含有鋼の高温酸化実験での報告¹⁸⁾によると、Ni, CuはFe, Si, Mnよりも難酸化性のため酸化物中ではなく酸化物の周囲に存在することが知られている。この知見から、本実験でのNi, Cuも還元鉄層直下のSi, Mn酸化物の周囲に存在していると推定される。

上記結果から推定されるSi, Mn鋼の溶融亜鉛めっき性改善に及ぼすNi, Cu添加効果の推定メカニズムの模式図をFig.15に示す。NOF (酸化) 後はSi, Mn鋼とNi, Cu添加鋼の間では差は見られず、両者とも鋼板の上に鉄酸化物が生成している。RF (還元) 後はSi, Mn鋼とNi, Cu添加鋼ともに前述の鉄酸化物は還元されるが、還元された鉄酸化物と鋼板との界面での酸化物量がNi, Cu添加により減少し、かつ、酸化物形態も以下の点で異なる。Si, Mn鋼では還元された鉄酸化物と鋼板との界面に膜状のSi, Mn酸化物が形成される。それに対し、Ni, Cu添加鋼ではa)還元された鉄酸化物と鋼板との界面のSi, Mn酸化物が断続的に生成する傾向が見られる、b)粒界酸化が促進される、c)内部酸化物成形が促進される、点でSi, Mn鋼とは異なる。

溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度には鋼板と溶融亜鉛めっきとの間に生成するSi, Mn酸化物が影響することが知られており、酸化物の存在により溶融亜鉛めっきの濡

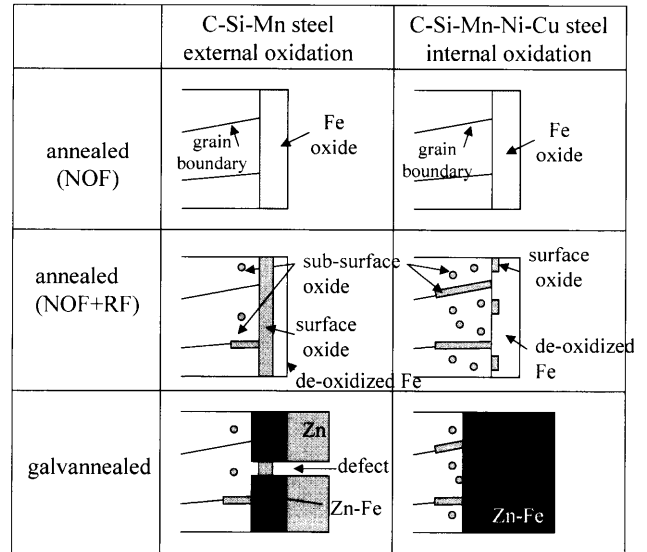


Fig. 15. Mechanism of improvement in galvanizability by Ni and Cu addition.

れ性および合金化反応が遅れることが報告されている^{3,4)}。Fig. 8~Fig.10から本実験の場合、Si, Mn鋼, Ni, Cu添加鋼ともに鋼板最表層に鉄酸化物の還元層が約0.2 μm存在している。これは前述したように酸化を促進させた実験の結果であるので、溶融亜鉛めっき実験時のめっき直前の鉄酸化物の還元層厚みは0.2 μmより薄くなっていると推定されるが、Ni, Cu添加によるめっき濡れ性の改善効果には鋼板最表層の鉄酸化物の還元層の厚みなどの影響も考えられる。しかしながら、本実験の範囲内ではNi, Cu添加により鉄酸化物の還元層の直下のSi, Mn酸化物の形態の変化は観察されたが、鉄酸化物の還元層の違いは明確に出来なかった。一方、合金化反応は鋼中表層の鉄と溶融亜鉛めっき中との亜鉛との間で生じるため、鋼板最表面に加え表面から1 μm程度までの領域の影響が大きいことが知られている。つまり、鋼板最表層の鉄酸化物の還元層に加え、鉄酸化物の還元層の直下のSi, Mn酸化物が合金化反応に影響すると考えられる。これら知見を本実験結果に当てはめると以下ようになる。Si, Mn鋼では、還元鉄層の直下に連続的にSi, Mn酸化物が生成するために、Si, Mn酸化物層の上に還元鉄層があるにもかかわらず、溶融亜鉛めっき濡れ性を劣化させると同時に、特に合金化速度を遅延させる。それに対して、前述したようにNi, Cu添加鋼は、還元鉄直下のSi, Mn酸化物量が減少し、かつ、断続的に生成する傾向を示す。併せて、粒界酸化、内部酸化が促進する。つまり、Ni, Cu添加によりSi, Mn鋼の溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度を遅延させるSi, Mn酸化物量を減少させ、かつ、Si, Mn酸化物形態も変化させる。その結果、Si, Mn鋼へのNi, Cu添加により溶融亜鉛めっき濡れ性が向上し、合金化速度が促進したと考えられる。

本実験結果で鋼中のSi量が高くなると同じNi, Cu添加量でも溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度の改善効果が

小さくなる結果が得られたのは、溶融亜鉛めっき濡れ性、合金化速度に影響を与える還元鉄層の直下に生成するSi, Mn酸化物量が鋼中Siが増えた分だけ増加したためと考えられる。

5. 結論

Si, Mn鋼へのNi, Cu添加による溶融亜鉛めっき性と溶融亜鉛めっき前の焼鈍時の酸化物形態について調査した結果をまとめると以下のとおりである。

(1) Si, Mn鋼へのNi添加により溶融亜鉛めっきの濡れ性が向上しめっきが抑制される。さらに、溶融亜鉛めっき後の合金化反応が促進される。

(2) Si, Mn鋼へのNi, Cu複合添加により溶融亜鉛めっきの濡れ性が向上し合金化反応が促進される。

(3) Si, Mn鋼へのCu単独添加では溶融亜鉛の濡れ性向上効果は見られない。

(4) Si, Mn鋼へのNi, Cu添加による溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度の改善効果は鋼中Si濃度が高くなると小さくなる。

(5) Si, Mn鋼へのNi, Cu添加により溶融亜鉛めっき前の酸化(NOF)・還元(RF)焼鈍時に還元鉄層の直下に生成するSi, Mn酸化物量が減少するとともにSi, Mn酸化物の形態が変化する。これらが、Ni, Cu添加による溶融亜鉛めっき

の濡れ性向上および合金化反応促進の要因と考えられる。

文 献

- 1) A.Andoh, J.Uchida, H.Entani, C.Kato, H.Kuroda, T.Satou, M.Shimizu, S.Fujita, A.Miyasaka, Y.Morimoto and M.Yamashita: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 3.
- 2) M.Takahashi: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **378** (2003), 2
- 3) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 665.
- 4) N.Fujibayashi, Y.Tobiyama and K.Kyono: *Cuc. Adv. Mater. Process.*, **10** (1997), 609.
- 5) S.Umino, Y.Tobiyama, C.Kato and K.Mochizuki: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1512.
- 6) S.Umino, Y.Tobiyama, C.Kato and K.Mochizuki: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 652.
- 7) T.Ooi, A.Takase, M.Oomura and S.Shimada: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1513.
- 8) M.Isobe, K.Kyono and N.Totsuka: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 649.
- 9) M.Isobe, Kyono and C.Kato: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 608.
- 10) K.Nishimura, H.Odashima, K.Kishida and M.Oda: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 187.
- 11) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2551.
- 12) A.Komatsu, A.Andoh and T.Kittaka: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **77** (1998), 1.
- 13) I.Hashimoto, K.Saito, M.Nomura, T.Yamamoto and H.Takeda: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 31.
- 14) Y.Suzuki and K.Kyono: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **55** (2004), 48.
- 15) Y.Takada, J.Maki and M.Suehiro: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 1504.
- 16) Y.Takada, J.Maki, M.Suehiro and M.Sugiyama: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 416.
- 17) J.Maki: Private report.
- 18) T.Fukagawa K.Okada, Y.Machara and H.Fujikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 63.