

Si, Mn鋼の溶融亜鉛めっき性に及ぼすNi, Cu添加の影響

Development of Addition of Ni and Cu High Strength Steels

高田 良久^{* (1)} 末 廣 正 芳^{* (2)} 杉 山 昌 章^{* (3)} 本 田 和 彦^{* (4)}
 Yoshihisa TAKADA Masayoshi SUEHIRO Masaaki SUGIYAMA Kazuhiko HONDA
 伊 丹 淳^{* (5)}
 Atsushi ITAMI

抄 録

自動車の軽量化による燃費改善と衝突安全性の両立を目的に各種高強度鋼板が開発されてきた。しかしながら、通常の高強度鋼板(Si, Mn鋼)はSi, Mn酸化物が鋼板表層に形成するために溶融亜鉛めっき性(濡れ性および合金化速度)に劣るという問題があった。そこでSi, Mn鋼の溶融亜鉛めっき性の改善にはNi, Cu添加が有効なことを見出した。これは、溶融亜鉛めっき前の鋼板表面の酸化物形態がサブミクロンサイズで変化したためと考えられる。

Abstract

Although high strength steels have been developed in order to improve fuel economy via a vehicle weight reduction as well as to increase safety, the conventional high strength steels (Si-Mn 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, galvannealing kinetics has been investigated. The result showed that Ni and Cu increase wettability and galvannealing rate. This improvement was due to the change of the sub-micron oxide morphology just before the galvanizing treatment.

1. 緒 言

最近、自動車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、特に車体構造用鋼板として590MPa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。しかしながら、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は大きく²⁾, 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結果、溶融亜鉛との濡れ性が低下しめっきなどの品質不良を引き起こす。さらに、GA鋼板を製造する際の合金化反応が遅れ³⁾, 耐食性

や溶接性などが劣化する。その結果、鋼中に含有するSi, Mn量に上限を設けたり、Niなどの電気めっきを溶融亜鉛めっき前に施すことが行なわれてきた。

しかしながら、これらの対策には材料特性を確保しづらい、新たな設備の導入が必要等の課題がある。これらの課題を克服するため、鋼板成分を変更することで酸化物形態を変化させめっき性改善や合金化速度向上を図ることを狙った検討を行なった。その中で、本目的にはNi, Cuの添加が最も効果があり、これによりSi, Mn鋼の焼鈍時に生成する表面酸化物をサブミクロンサイズで制御することができ、Si, Mnを多く含有する鋼でも電気めっき処理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。

本報では、このSi, Mn鋼へのNi, Cu添加のめっき性改善効果を検討した結果、およびめっき性や合金化速度と酸化物形態との関係について考察を行なった結果について述べる^{4,5)}。

2. 開発の考え方

Si, Mn鋼においては溶融亜鉛めっき前の焼鈍時に図1(a)に示すように、表面を覆うようなサブミクロン厚みを有する膜状のSi, Mn

^{* (1)} 八幡技術研究部 主任研究員
 北九州市戸畑区飛幡町1-1 〒804-8501 TEL: (093)872-6173

^{* (2)} 鉄鋼研究所 マネジャー

^{* (3)} 先端技術研究所 解析科学研究所 主幹研究員

^{* (4)} 君津技術研究部 主任研究員

^{* (5)} 技術協力管理部マネジャー(君津製鐵所品質管理部兼務)

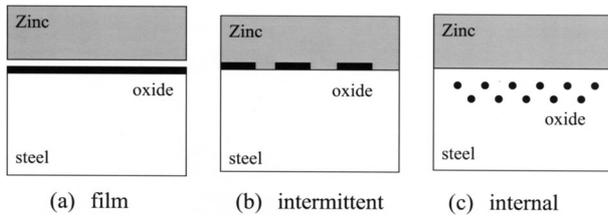


図1 Si, Mn酸化物の形態(イメージ図)

Schematic illustration of morphology of Si, Mn oxide

酸化物を生成する。この酸化膜が存在することで溶融亜鉛との濡れ性が劣化し、不めっきなどの品質不良や合金化反応遅延が生じる。これは、溶融亜鉛めっき製造工程での焼鈍雰囲気がSi, Mnにとって酸化雰囲気であることに起因する。図1(b)や図1(c)に示すように鋼板表面の膜状酸化物を分断化させる、あるいは、酸化物を鋼材内部に生成(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が形成され溶融亜鉛めっき性が改善すると考えられる。

実際に、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⁶⁾。また、熱間圧延鋼板への熱処理により内部酸化物を生成させた後に冷間圧延、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⁷⁾。これらは表層酸化物を図1(c)のような形態とすることで溶融亜鉛めっき性改善を狙ったものである。しかしながら、これらの報告は比較的Si, Mn量が少ない鋼を用いた結果であり、1%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から1%以上のSi, Mn鋼を含有する鋼に対し前記手法を用いることは困難であると考えられる。

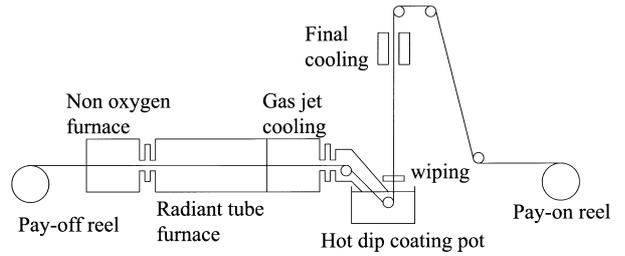
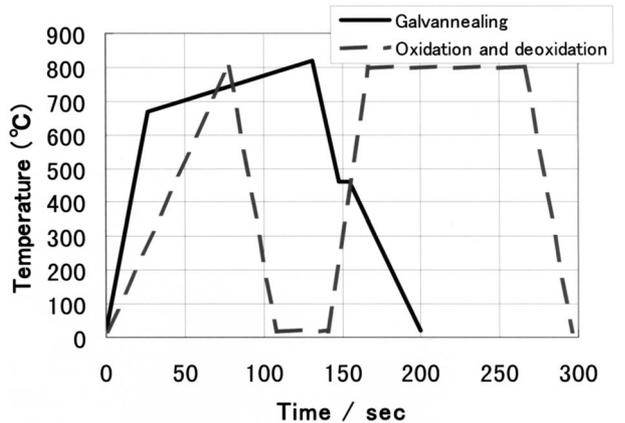
本開発では、このような高Si, Mn鋼において鋼成分を工夫することで酸化物形態を図1(b)や(c)のような内部酸化型とし、通常の溶融亜鉛めっき設備でめっき性を改善することを狙った開発を行なった。その結果、1%以上の高Si, Mn鋼であってもNi, Cuを鋼中に添加することで図1(b), 図1(c)を組み合わせたような酸化物形態になり溶融亜鉛めっき性が改善することを見出した。

3. 実験方法

実験に用いた鋼板の化学成分を表1に示す。1%以上のSi, Mnを含有する基本鋼とSi, Mn鋼に更にNi, Cuを添加した開発鋼を真空溶解にて溶製し、熱間圧延(開始温度: 1230℃, 最終温度: 900℃, 巻取温度: 720℃), 冷間圧延(4mm→0.8mm)を行った後溶融亜鉛めっき実験に用いる試験片を切り出した。この試験片を用い図2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。炉内での温度履歴と雰囲気をそれぞれ図3および表2に示す。NOFはコークス炉ガスと空気を空燃比0.9で燃焼させた雰囲気とし、NOFの出側温度を650~700℃になるように調整した。NOF工程では鋼板は若干酸化し表層に鉄酸化物(FeO)が生成する。また、RFは炉温を800~850℃, 雰囲気を水素20%+窒素, 露点は-30℃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

表1 検討鋼の化学成分
Chemical composition of the examined steel

	C	Si	Mn	P	S	Ni, Cu
Base steel	0.081	1.32	1.32	0.014	0.006	—
Developed steel	0.087	1.33	1.32	0.015	0.006	Addition

図2 溶融めっきパイロットライン模式図
Layout of the experimental hot-dip galvanizing lines図3 熱処理サイクル
Thermal cycle of experiments表2 検討した雰囲気
Atmosphere of the examination

	Galvannealing	Oxidation and deoxidation
Non oxidation furnace (NOF)	COG gas combustion atmosphere Air ratio: 0.9	O ₂ : 0.5%+CO ₂ : 10%+H ₂ Dew point: 50℃
Reduction furnace (RF)	H ₂ : 20%+N ₂ Dew point: -30℃	H ₂ : 15%+N ₂ Dew point: -30℃

Si, Mnにとっては酸化雰囲気に相当する。従って、前述したFeO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℃まで冷却した後にZn-0.10Al(有効Al), 460℃の亜鉛めっき浴にて行なった。溶融亜鉛めっき浴での浸漬時間は5sとし、また、亜鉛めっきの付着量をガスワイピング法により片面当り70~100g/m²になるように調整した。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赤外線加熱炉で500℃, 15sの熱処理を行い、冷却後断面観察により合金相厚みを測定することで行なった。

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、溶融亜鉛めっき実験に用いた実験室冷間圧延板を用いてNOF-RFタイプに相当する熱処理を施した。NOF相当処理は酸素0.5%+10%二酸化炭素+窒素, 露点は+50℃の雰囲気中で10℃/sの昇温速度で室温から800℃まで加熱後再度室温まで冷却することで行なった。RF相当処理は水素15%+窒素, 露点-30℃の雰囲気化で30℃/sの昇温速度で室温から800℃まで加熱後、800℃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。

本実験での温度履歴および雰囲気を図3, 表2に併せて示す。両者の実験の違いは、1)表面状態を再現する実験は2度の加熱、冷却

により行なっていること、2)再現実験は、NOF相当処理での温度を高くすることでNi, Cu添加の影響をより顕著にしていることである。上記のNOF-RF熱処理後、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)による鋼板断面の観察およびEPMAによる鋼板表面の元素分析を行い、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なった。

4. 実験結果

4.1 Ni, Cu添加による溶融亜鉛めっき濡れ性の変化

図4に基本鋼(Si, Mn鋼)と開発鋼(Si, Mn鋼へNi, Cu添加を行なった鋼)の溶融亜鉛めっき後の外観写真を示す。基本鋼はめっき鋼板表面のほぼ全面に大きさ1mm程度の点状の不めっきが発生している。この結果は従来から知られている知見と同じである。それに対して、開発鋼は基本鋼に見られた大きさ1mm程度の点状の不めっきは見られず良好な濡れ性が得られている。以上の結果から、Si, Mn鋼へのNi, Cu添加によりめっき濡れ性が向上し不めっきが抑制されることが分かる。

4.2 Ni, Cu添加による合金化速度の変化

図5に、基本鋼と開発鋼を溶融亜鉛めっき後に500℃×15s熱処理を施した後の合金層の厚みを示す。この合金層はδ相に相当する。

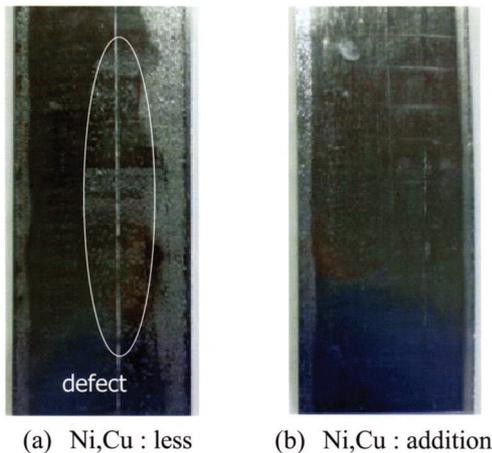


図4 Ni, Cu添加による溶融亜鉛めっき後外観の変化
The effect of Ni and Cu addition into steels on surface appearance after galvanizing

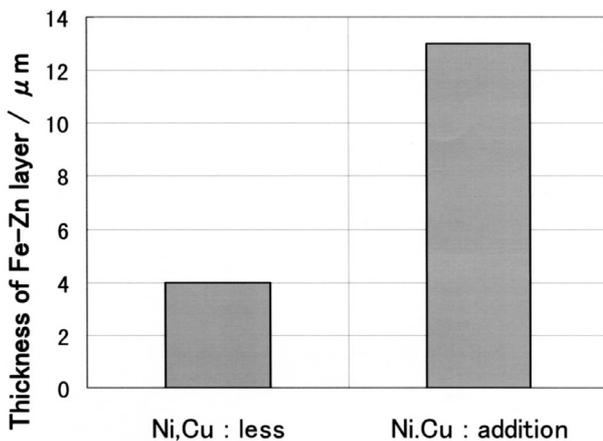


図5 Ni, Cu添加による合金層厚みの変化
The effect of Ni and Cu addition into steels on thickness of Fe-Zn layer after alloying treatment

この図から、基本鋼より開発鋼の方が合金層厚みが厚くなること分かる。この結果は、Si, Mn鋼へのNi, Cu添加により合金化速度が向上したことを示している。

4.3 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向上することが分かった。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基本鋼(Si, Mn鋼)と開発鋼(Si, Mn鋼へNi, Cu添加を行なった鋼)について詳細に検討した。

図6に基本鋼と開発鋼の断面SEM写真を示す。基本鋼には鋼板と酸化・還元処理で形成された純鉄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。それに対して、開発鋼では鋼板と純鉄層との間にSi, Mn酸化物が生成しているものの、膜状ではなく分断化している。また、開発鋼は鋼板内部にサブミクロンサイズの球状酸化物(内部酸化物)の量が多い傾向が見られる。さらに、開発鋼は酸化、還元処理により生じた鋼板表層

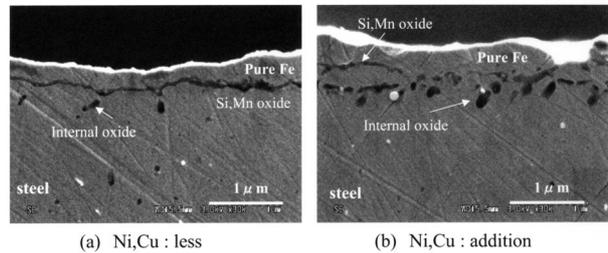


図6 酸化・還元処理後の断面SEM写真
SEM image of the section of annealed surface showing the effect of Ni and Cu addition into steels on morphology of surface oxide after oxidation and deoxidation treatment

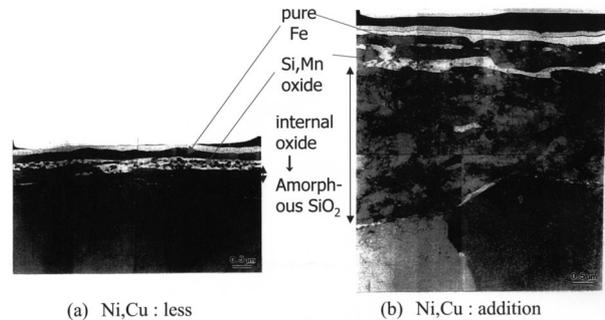


図7 酸化・還元処理後の断面TEM写真
TEM image of the section of annealed surface showing the effect of Ni and Cu addition into steels on morphology of surface oxide after oxidation and deoxidation treatment

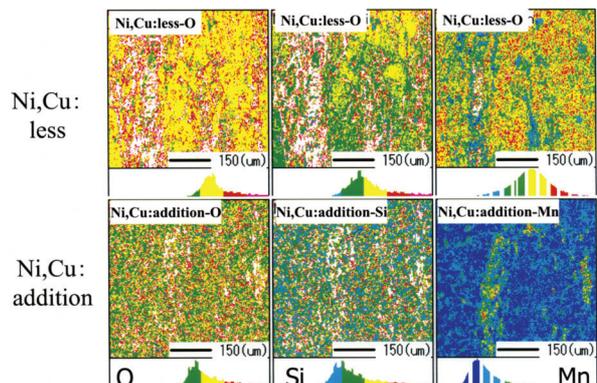


図8 酸化・還元処理後のEPMAマッピング測定結果
Surface element analysis by means of EPMA

の純鉄層が同じ熱処理でも基本鋼よりも厚い傾向が見られる。

図7に基本鋼と開発鋼の断面TEM写真を示す。SEM写真に対応するように開発鋼では純鉄層が厚く、また、内部酸化物生成が促進されていることが分かる。この酸化物は構造解析の結果アモルファスSiO₂であることが分かった。また、開発鋼は鋼板表層のSi, Mn酸化物層の厚さが薄くなる傾向が見られた。

図8にNOF-RF焼鈍に相当する熱処理を施した後の基本鋼と開発鋼について鋼板表層から分析したO, Si, MnのEPMAマッピング測定結果を示す。また、図中にはEPMAマッピングから得られた元素濃度分布もあわせて示す。ここで、EPMAマッピングによる鋼板表面からの深さ方向の測定範囲は表層から約1.0 μmまでに相当する。図より、O, Si, Mnはほぼ同一の位置に存在することが分かる。これは、SEM観察結果から分かるようにSi, Mn酸化物が鋼板表層に存在することに対応している。また、図の元素濃度分布から開発鋼の方が基本鋼よりも鋼板表面のO, Si, Mn濃度が減少していることが分かる。特にMn濃度は大幅に減少している。これは、TEM観察結果から鋼板表層に生成するSi, Mn酸化物の厚みが減少したためと考えられる。

5. 考察

Si, Mn鋼へのNi, Cu添加による鋼板表層近くの酸化・還元挙動の違いをまとめると以下ようになる。

- 1) Ni, Cu添加により鋼板表面の膜状のSi, Mn酸化物が分断化し、また、薄くなる。
- 2) Ni, Cu添加によりSi内部酸化物の生成が促進する。
- 3) Ni, Cu添加により酸化時に生成する鉄酸化物(FeO)が厚くなる。

これらの知見から推定されるSi, Mn鋼へのNi, Cu添加により熔融亜鉛めっき性が改善したメカニズムの模式図を図9に示す。基本鋼であるSi, Mn鋼では、熔融亜鉛めっき前の焼鈍時に鋼板表層に膜状のSi, Mn酸化物が生成する。それに対して、Ni, Cuを添加した開発鋼では鋼板表面のSi, Mn酸化物が断続的に生成し、鋼板内部にはアモルファスSiO₂の内部酸化物が生成する。また還元時、鋼板表面に生成する純鉄層が厚くなり、Si, Mn酸化物の厚みは低減する。その結果Si, Mn鋼では、純鉄層が薄い部分や膜状のSi, Mn酸化物の厚みが局所的に厚い部分などで、熔融亜鉛めっき時に鋼板と熔融亜鉛間で反応が生じないために点状の不めっきが発生する。さらに、熔融亜鉛めっきが付着した部分でも熔融亜鉛めっきと鋼板との間に存在する膜状のSi, Mn酸化物の影響で鋼中のFeと熔融亜鉛めっき中のZn間の反応にて進む合金化反応が生じにくくなる。

一方、Si, Mn鋼にNi, Cuを添加した鋼においては、純鉄層が厚くSi, Mn酸化物が断続的に薄く存在するために熔融亜鉛めっきおよびその後の合金化反応が容易に進むと考えられる。つまり、Si, Mn鋼へのNi, Cu添加により熔融亜鉛めっき前の焼鈍時に鋼板表層に生成する酸化物の形態が変化することにより熔融亜鉛めっき性が向上したと考えられる。さらに、鋼板表層のMn濃度が大幅に減少して

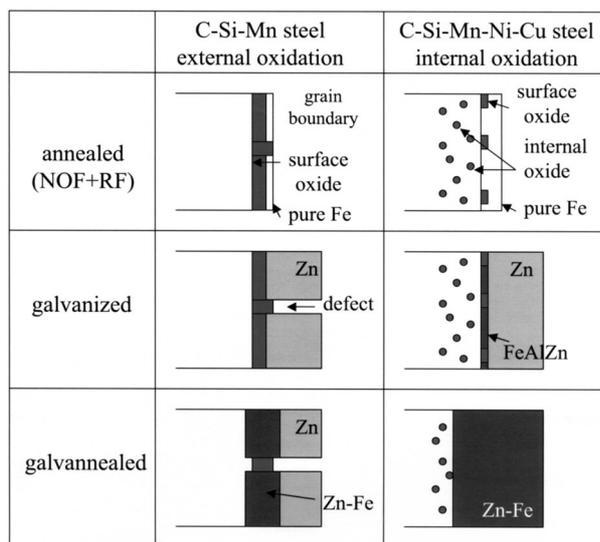


図9 Ni, Cu添加によるめっき性改善推定メカニズム
Schematic diagram of mechanism of improvement of galvanizability by Ni, Cu addition

いることから表層に生成するSi, Mn酸化物の組成が変化した可能性も考えられるが、本実験の範囲内では明確な違いを得ることができなかった。

6. 結 言

Si, Mn鋼へのNi, Cu添加による熔融亜鉛めっき性と熔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, Cu添加により熔融亜鉛めっきの濡れ性が向上し不めっきが抑制される。
- (2) Si, Mn鋼へのNi, Cu添加により熔融亜鉛めっき後の合金化反応が促進される。
- (3) Si, Mn鋼へのNi, Cu添加により熔融亜鉛めっき前の焼鈍時に鋼板表面に生成するサブミクロンサイズのSi, Mn酸化物形態が膜状から断続的な存在状態に変化すると同時に、鋼中内部ではアモルファスSiO₂内部酸化物生成が促進される。この酸化物の形態の違いにより熔融亜鉛めっき性が改善したと考えられる。

参考文献

- 1) 安藤敦司ほか:鉄と鋼.89(10),3(2003)
- 2) 広瀬祐輔, 戸川博, 住谷次郎:鉄と鋼.68(6),665(1982)
- 3) 藤林豆江, 飛山洋一, 京野一章:材料とプロセス.10(3),609(1997)
- 4) 橋本郁朗, 斎藤賢司, 野村正裕, 山本貴之, 武田祐之:鉄と鋼.89(1),31(2003)
- 5) 鈴木善継, 京野一章:表面技術.55(1),48(2004)
- 6) 高田良久, 真木純, 末広正芳:CAMP-ISIJ.16(6),1504(2003)
- 7) 高田良久, 真木純, 末広正芳, 杉山昌章:CAMP-ISIJ.17(3),416(2004)