

溶融亜鉛めっき反応に及ぼす加工の影響

渋谷 敦 義*・尾 木 慎 治**

Effects of Worked Parts of Steel on Hot-dip Galvanizing Reaction

Atsuyoshi Shibuya and Shinji Ogi

The hot-dip galvanizing is used usually for corrosion protection of steels. In this galvanizing process, the appearance defect, what is called 'burn', happens often. It is said that Si in the steel is a cause of this defect. So the steels with low Si content are used generally, but even if the low Si steel is used, this appearance defect happens sometimes. In this study, the cause has been investigated to pay attention to the effects of worked parts of steel.

1. 緒言

手軽に耐食性を得られ、きれいな外観を持つ溶融亜鉛めっきであるが、時として『焼け』と呼ばれる外観不良が起こり問題となっている。この『焼け』と呼ばれる現象は、めっき中鋼材と溶融 Zn が反応して形成される Fe-Zn 合金層の中で δ_1 相が異常発達して表面に露出し、外観不良をとまったものである(写真 1 原因は、鋼材中に含まれる Si にあると言われており、特に Si 含有量 0.10%前後で影響が大きく『Sandelin Peak』と称されている¹⁾。

この対策としては、材料側からは Si 含有量の低い鋼材が使用されている。まためっき浴側からの対策としてめっき浴中に 0.055%Ni の添加する方法がとられているが²⁾、めっき浴の組成が変化したことになり、Zn めっきでなくなることにより、一般的に用いられていない。しかし、Si 含有量の低い鋼材を使用しても時として『焼け』が起こり問題になっていると聞く。これは『焼け』の原因が他にもあるためであると考えられる。

そこで、写真 2 に示した通り試験片の切断面の端に見られた華のような合金層の発達に着目した。この写真 2 を見ると、周りと比較して δ_1 相が柱状に激しく発達しているのがわかる。これが表面ま

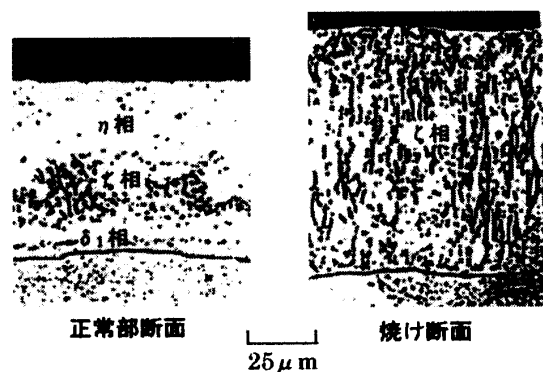
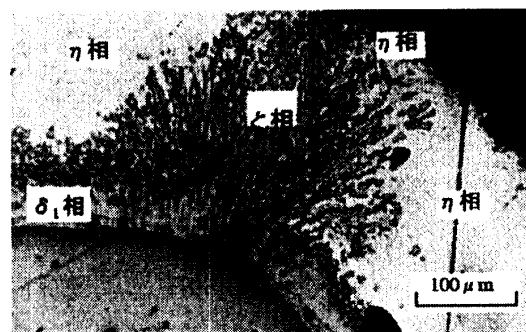


写真 1 正常部と焼け部の断面比較



めっき温度 723K, めっき時間 240sec

写真 2 試験片切断面の合金層発達

* 機械工学科 ** 現在 (株)神崎高級工機製作所

で露出すると『焼け』となり、外観不良現象がおこる。

この部分には鋼材の切断を行う際に大きなせん断応力がかかっており、その応力により鋼材中には残留応力が生じていると推測できる。この残留応力が合金層、特に α 相の発達に影響を及ぼしているのではないかと考えた。実際の鉄鋼製品は、溶接、曲げ、プレスなど様々な加工が施されている。その加工によって残留応力が生じていると考えられる。その応力によって合金層、特に α 相の発達に影響を及ぼし合金層の発達、特に α 相の発達に影響を及ぼしていると考ええる。そこで本研究では、『焼け』の要因を探る目的で『焼け』が生じると α 相が異常発達しているということに着目し、様々な加工を施すとめっき中の合金層反応、特に α 相がどのようなになるかを調査した。

2. 実験方法

2-1 供試材及び加工条件

本研究で使用した試料は、市販されている Si 含有量 0.03mass% の 1.6 mm 厚熱延鋼板と、比較用として高 Si 材となる Si 含有量 0.06mass% の 2.3 mm 厚熱延鋼板を使用した。この鋼板に引張り加工、圧延加工、ブラスト処理、1T 曲げの加工を施し、未加工のものと合わせて実験に使用した。引張り加工や圧延加工については、試料を変形させた割合を変え、どちらも 5%、10%、15%、20% の 4 種類を用意した。ブラスト処理は、粒径 23~75 μm の Al_2O_3 研掃材を用いて、ブラストする圧力を 0.70MPa、時間を 120sec を基本として実験に使用した。1T 曲げとは、鋼材の厚さの半分の曲率半径を持った曲げのことで、鋼材の端同士が平行になるように曲げを行った。この加工は、曲げ加工は手作業によって行ったため実際の試料よりも多くの鋼材を曲げて曲げ部分の綺麗なものを使用した。また、ブラスト処理において圧力の違いによる合金層厚さの影響について確認した。その上で 20% 引張り加工、20% 圧延加工、ブラスト処理の加工を施した試料に真空焼鈍を施し、鋼材及び合金層の比較を行うことにより、真空焼鈍による合金層抑制の効果を調査し、加工によると相への影響について確認した。更に、合金層抑制法として Zn 浴に Ni を添加する代わりとして、プレ Ni めっきを施すことによって、Fe-Zn 間反応が抑制されるかを確認する調査を行った。試料としては、ワット浴を用いた電気めっきより、プレ Ni めっきの厚さが 3 種類(0.1 μm , 1 μm , 10 μm)と珪藻処理の前処理に用いられる Ni フラッシュを施した鋼材を各ブラスト処理を行ったもので行わなかったものについて用意し、比較用の Ni 板と合わせて使用した。

2-2 前処理及びめっき浴浸漬条件

鋼板に加工を施した後、試料を 20 mm 角に切断し、試料上部に作業用の針金を取り付け、めっき作業に用いた。この時、10mass% HCl に浸漬し、黒皮(スケール)除去を行った。本実験時の前処理法は原則として、アセトンによる溶剤脱脂と 363K に保持した 10mass% NaOH によるアルカリ脱脂、酸洗として 10mass% HCl に浸漬した。その後、十分な水洗を行い、 $\text{ZnCl}_2 : \text{NH}_4\text{Cl}$ を 87 : 13 の割合で混ぜたフラックスを 10mass% で精製し、363K で保持した状態で浸漬した。フラックスに浸漬した後約 393K に保ってある乾燥炉によって十分乾燥した後、めっき浴温度 $723 \pm 5\text{K}$ 、めっき時間 240sec でめっき作業を行った。めっき後の冷却は、めっき中の反応量で比較するために水冷を原則とした。

2-3 評価方法

めっき後の試料を、エポキシ樹脂に埋め込み研磨後、イソプロピルアルコール+0.1mass% HNO_3 の溶液でエッチングして断面観察を行い、合金層全体の厚さとそれに占める δ 相の比率について評価した。また、一部のものについては、原子吸光分析により反応鉄量を調べた。反応鉄量とは、めっき層中に固溶している Fe 量であり、反応鉄量が大きいのと δ 相の発達とはイコールではないということに注意が必要である。また、プレ Ni めっき材については EPMA による線分析も行った。

3. 実験結果及び考察

3-1 鋼材中 Si 含有量による合金層形成に及ぼす影響

写真 3 と写真 4 に Si 含有量の違う未加工材の断面組織を示す。この両者を比較すると写真 4 においては、写真中央に見られるように δ 相が激しく華状に発達しているのがわかる。 δ_1 相の表面側より柱状の δ 相が見られる。その上にと δ 相の浮遊層が多く見られ、一番発達した部分においては表面に露出しようというほどである。この二つを比較すると違いは一目瞭然であるが、高 Si 材の 2.3 mm 厚熱延鋼板においては、このような部分が数多く見られた。この発達した部分以外の部分においては、写真 4 の右端付近に見られる様にさほど大きな変化は感じられなかった。以上のことより、これらの発達は Si 含有量が合金層におよぼす影響によるものであると確認できる。

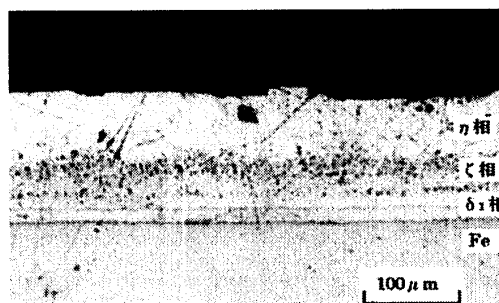


写真 3 0.03%Si 材の合金層（未加工）

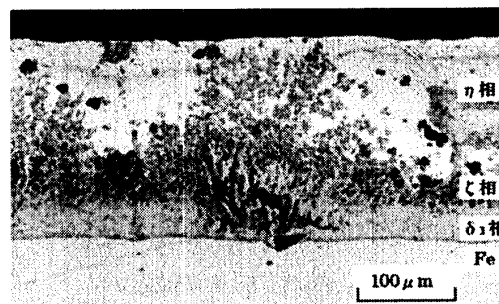


写真 4 0.06%Si 材の合金層（未加工）

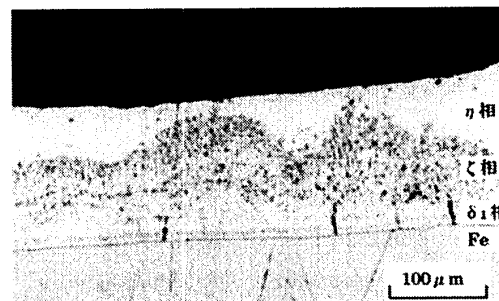


写真 5 0.03%材の合金層（20%圧延加工）

3-2 合金層の構造に及ぼす加工の影響

加工を施した試料の代表的なものとして、写真 5 に 1.6 mm 厚熱延鋼板における 20% 圧延加工試料の合金層組織の形態を示し、写真 6 に 1.6 mm 厚熱延鋼板におけるブラスト処理試料の合金層組織の形態を示した。引張り加工と圧延加工は、共に引張り方向の応力を受けている。そのためか両者の合金層の組織はよく似たものとなった。両者の組織の特徴としては、写真 5 にも見られる合金層の局所的な発達が見られることがあげられる。この様な合金層の発達は、未加工の試料では見られなかったことから加工による影響があったものと推測される。しかし、発達していた一部を除くと合金層の組織は、未加工のものと非常によく似ており加工による影響はあったが、顕著では無いということが考えられる。局所的な合金層の発達が見られる要因として、加工時にできる応力分布にムラが生じ

ており、局部的に、残留応力の高いところと低いところが存在しているためではないかと推測した。

ブラスト処理は、写真 6 で見られるとおり合金層、特に δ_1 相が異常発達していることが確認できる。組織を見ても δ_1 相上部に柱状の δ_1 相が大きく発達しており、その外方に δ_1 相の浮遊層が大量に見ることができる。 η 相は未加工のものと比較すると薄くなっている。このことから、ブラスト処理を施すと Fe-Zn 間反応が促進され、合金層の発達、特に δ_1 相の異常発達を促すということが言える。ところで、0.8 mmと薄い鋼板にブラスト処理を施すと鋼板が凸型に反ることが観察された。板厚の厚い板のブラストではほとんど見られないことから、反ろうとする力を抑えようとする力、つまり圧縮方向の力を保持していると推測できる。

曲げ加工においては、内側は圧縮方向の力を受けており、外側では引張り方向の力を受けていると言える。内側の組織は、ブラスト処理の組織とよく似ており、曲げの中心部では切断面の端でも見られた(写真 2 参照)華のような柱状 δ_1 相の異常発達を確認することができた。曲げ中心部に限らず、その付近でも合金層は全体的に厚くなっており、歪が偏って見える部分では、中心部同様の δ_1 相の発達を見ることができた。一方、外側の合金層組織は、引張り加工や圧延加工のものに似ており局部的な合金層の発達が見られた。しかし、外側においては、曲げの頂点部分の付近で全体的な厚さが厚くなっていた。

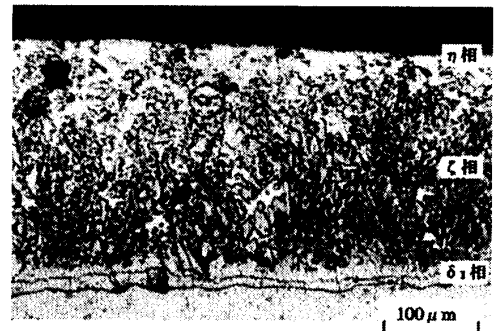


写真6 0.03%材の合金層（ブラスト加工）

3-3 合金層厚さについての評価

各加工条件における合金層厚さのまとめを表 1 に示す。1.6 mm厚熱延鋼板の合金層各相の厚さについて見ていくと、先にも記した通り未加工のものに比べ、ブラスト処理、曲げの内側においては合金層厚さ、比率ともに大きくなっているのが確認できる。また、引張り加工、圧延加工とも最小値に関しては、変わりなかったが最大値は大きくなっていた。これは、局部的な合金層の発達があったためである。引張り加工や圧延加工における伸び率は、合金層発達に及ぼす影響はさほどないと思われる。一方、高 Si 材

表 1 各種加工での合金層厚さ

鋼板の種類	加工条件	全合金層厚さ(μm)	δ_1 相厚さ(μm)	比率
1.6mm厚熱延鋼板	未加工	58~73	33~52	0.58~0.73
	5%引張り	52~89	33~59	0.60~0.78
	10%引張り	48~82	26~59	0.60~0.78
	15%引張り	52~85	30~63	0.60~0.76
	20%引張り	48~83	26~61	0.55~0.76
	5%圧延	48~82	30~59	0.58~0.73
	10%圧延	59~81	30~63	0.56~0.78
	15%圧延	48~82	30~56	0.56~0.82
	20%圧延	47~83	26~61	0.55~0.73
	ブラスト処理材	100~181	76~142	0.72~0.82
	曲げ加工内側	85~126	58~105	0.66~0.84
2.3mm厚熱延鋼板	曲げ加工外側	83~112	59~94	0.59~0.82
	未加工	62~158	39~131	0.58~0.83
	20%引張り	68~174	41~149	0.64~0.85
	20%圧延	65~168	44~149	0.59~0.89
	ブラスト処理材	133~195	129~179	0.78~0.90
	曲げ加工内側	75~187	73~162	0.60~0.88
	曲げ加工外側	89~193	65~168	0.62~0.84

である 2.3 mm厚熱延鋼板においては、加工を施していなくても非常に厚い合金層を示しており、比率に関しても大きくなっている。これに加工を施すと低 Si 材に更に大きな影響が観測された。以上より、加工を施すと Fe-Zn 間反応が促進され、特にブラスト処理のような圧縮方向の応力を受けると、 δ_1 相が柱状の著しい発達を見せ、その外方には浮遊層が見られ、加工により合金層、特に δ_1 相の発達

に対して影響があると言えそうである。

3-4 合金層形成に及ぼすブラストの影響

0.8 mm厚の冷延鋼板という薄い鋼材に 0.35MPa と 0.70MPa という異なる圧力でブラスト処理を行ったものについて、合金層厚さの比較を行うと表 2 のような結果となる。

鋼材材質	ブラスト圧力	反り率 (mm)	硬化皮膜 (μm)	全合金層厚さ (μm)	と相厚さ (μm)	比率
0.8mm厚 冷延鋼板	未処理	0	0	25.0	13.7	0.45
	0.35	2.1	5.6	51.1	39.8	0.78
	0.70	6.5	8.4	56.2	44.1	0.78
1.6mm厚 熱延鋼板	未処理	0	0	24.7	13.3	0.54
	0.35	0.2	5.3	53.4	39.3	0.73
	0.70	2.3	8.4	69.4	66.7	0.96

ブラスト時間 120sec, めっき浴温度 723K, 時間 60sec, 空冷

果となる。反り率とは、試料長さ 100 mmの試料において、曲げの頂点部が浮いている高さを表したものである。硬化皮膜とは、鋼材に研掃材を打ち付けたことによってできた硬化層を示している。表 2 より、強い圧力でブラスト処理を行うことにより、反り率、硬化皮膜の厚さとも大きくなっており、合金層厚さも比率も大きくなっていることから、強い加工を与えれば Fe-Zn 反応が促進され、と相の発達に影響を及ぼしていると推測できる。

3-5 原子吸光分析による Fe-Zn 反応による反応鉄量
圧縮方向の応力として 3-4 の試料、引張り方向の応力として引張り加工についての一部を 0.1mass%インヒビターを含む、10mass%HCl 中にめっきを施した試料を浸漬し、めっき皮膜のみを溶解させた。インヒビターは鉄鋼の溶出を防ぐので、この溶液に溶け込んでいる Fe 量は皮膜から出てきたものであり、Fe-Zn 反応によって生じたものとみなしてよい。そこで、この溶液について原子吸光分析を行い、反応鉄量を測定した。測定結果を図 1、図 2 に示す。図 1、図 2 ともに加工を大きくすると反応鉄量が増えるという結果となった。特に、ブラスト処理を施したものに関しては、その反応量の増加は著しかった。ここで注意しなければならない点として、反応鉄量=と相の発達ではないということである。しかし、ひとつの目安としては有効であると考えられ、歪を与えると Fe-Zn 反応が促進されるという点は、間違いないものと推測できる。

ところで、熱延鋼板と冷延鋼板との反応鉄量に大きな違いがあるのは、ブラスト処理により試料が反ってしまったために残留応力が開放されてしまったためと冷却速度の違いによるためであると推測した。

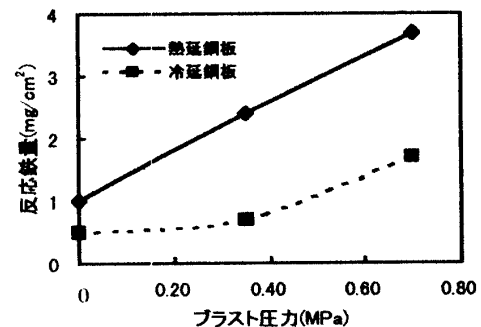


図1 ブラスト圧と反応鉄量の関係

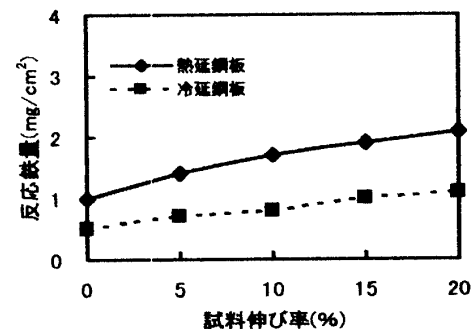


図2 圧延加工と反応鉄量の関係

表 3 真空焼鈍と合金層厚さ

加工方法	真空焼鈍	全合金層厚さ (μm)	と相厚さ (μm)	比率
未加工材	未処理	58~73	33~52	0.58~0.73
	処理	35~63	17~44	0.47~0.63
20%引張り	未処理	48~83	26~61	0.55~0.76
	処理	33~52	11~33	0.33~0.66
20%圧延	未処理	47~83	26~61	0.55~0.73
	処理	41~70	20~48	0.50~0.65
ブラスト処理	未処理	100~181	76~142	0.72~0.82
	処理	56~93	26~70	0.47~0.69

3-6 真空焼鈍が合金層に及ぼす影響

加工を施した試料を歪取りのための真空焼鈍後、めっき作業を行ったものの合金層厚さのまとめを表3に示す。また、真空焼鈍材にめっきしたものの合金層組織の例として、写真7に未加工の真空焼鈍材料における合金層組織を示し、写真8にブラスト処理を施した真空焼鈍材における合金層組織を示す。加工を施した試料の鋼材組織は、加工を受けた表面に組織が押し潰された硬化層が見られた。しかし、真空焼鈍を行った鋼材においては、この硬化層が再結晶しており、鋼材表面にあったと思われる残留応力が開放されてなくなっているものと考えられる。そのため、未加工材を始めとして δ 相の発達を抑えられているのが確認できる。未焼鈍材において、引張り加工や圧延加工で見られた局所的な合金層の発達が、真空焼鈍材を行ったことにより見られなくなった。また、ブラスト処理材においては、写真8に見られるような組織となっており、未加工材である写真7と比較すると、若干厚くなっているように感じられるが、未焼鈍材における合金組織を考えると、Fe-Zn反応が抑制されているのが確認できる。特に δ 相の浮遊層が見られなくなっている。合金層厚さについて見ると、いずれの加工においても真空焼鈍を施した試料に関しては、合金層が薄くなっていることがわかる。特に注目すべき点としては、 δ 相の比率についてである。最大値、最小値ともに未焼鈍材料と比較して小さくなっている。つまり、真空焼鈍が加工により促進されるFe-Zn反応が穏やかになったと言えそうである。

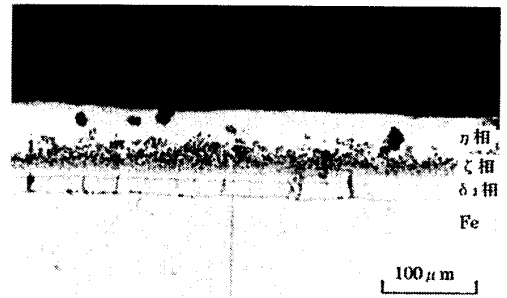


写真7 真空焼鈍材の合金層（未加工）

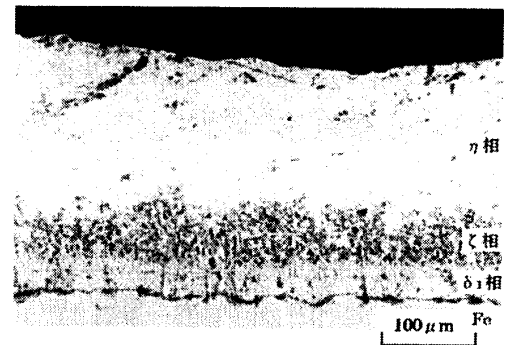


写真8 真空焼鈍材の合金層
（ブラスト処理）

3-7 合金層形成に及ぼすプレNiめっきの影響

加工された試料にプレNiめっきを施すと、試料にNiを直接付着させることになるため、少ないNi量で添加法と同じ効果が期待でき、Zn浴を汚さずに合金層の発達を抑えられるものと考えた。そこでプレNiめっきを施すことによって、添加法と同じ効果が得られるかを合金層の生成挙動から調査した。

プレNiめっきを施した試料の合金層組織の例として、写真9にプレNiめっき1 μ m

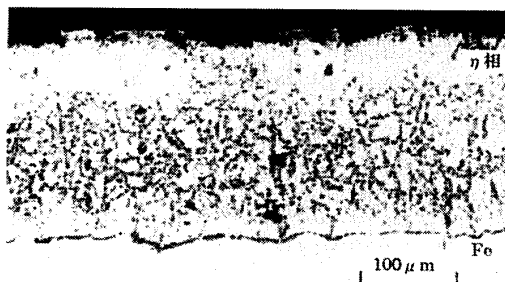


写真9 プレNiめっき1 μ mの合金層

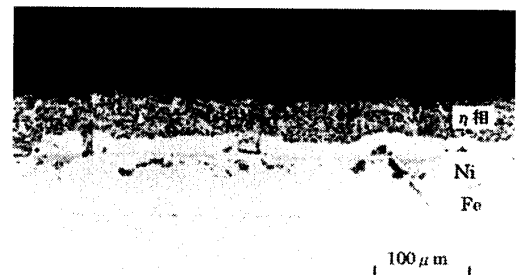


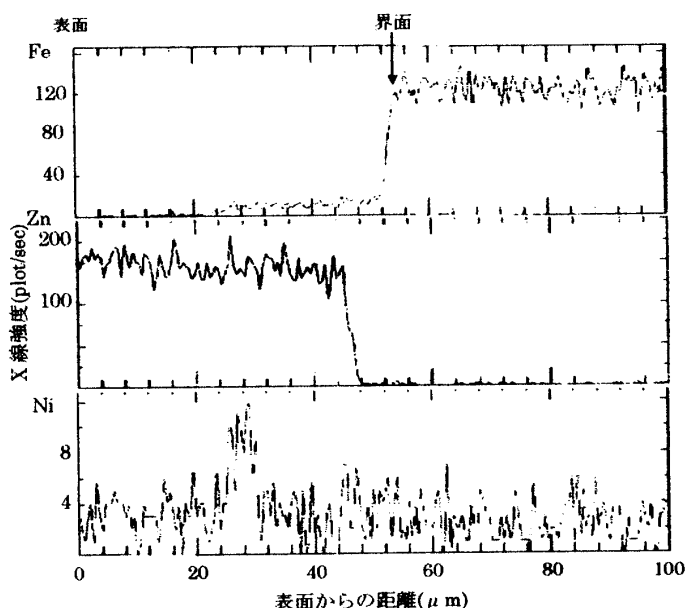
写真10 プレNiめっき10 μ mの合金層

の溶融 Zn めっき後の組織を示し、写真 10 にプレ Ni めっき $10\mu\text{m}$ のものを示す。また、表 4 に合金層厚さのまとめを示し、図 3 に EPMA 解析の結果の一例としてブラスト処理なしのプレ Ni めっき $1\mu\text{m}$ の各金属量を示す。

表 4 プレ Ni 材の合金層厚さ

プレ Ni めっき 厚さ (μm)	合金層厚さ (μm)	
	ブラスト処理あり	ブラスト処理なし
0	236	86
0.1	127	63
1	111	33
10	16	15
フラッシュ	111	76
純 Ni 板	15	

$0.1\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ のプレ Ni めっきを行ったものでは、写真 6 にも見られる組織と比べ、浮遊層は見られるものの合金層の厚さは薄くなる傾向が見られた。ところが、プレ Ni めっきが $10\mu\text{m}$ となると純 Ni 板のものと非常によく似た組織となっており、純 Ni と思われる層も鋼材界面上に見られた。このことより

図 3 EPMA 測定結果 (未処理、Ni めっき $1\mu\text{m}$)

240sec という反応時間では、 $10\mu\text{m}$ という Ni 量は反応しきらないということが推測できる。一方、ブラスト処理を施していないものに関して見ると、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ のものに関しては、ブラスト処理ありのものと比較すると、浮遊層も見られず、更に薄くなっていることがわかる。しかし、 $10\mu\text{m}$ では、ブラスト処理ありが反応しきっていないということもあり、非常によく似た組織となっており厚さも変わらない。以上の結果と EPMA による解析結果より、プレ Ni めっき材を溶融 Zn 浴中に浸漬すると、まず Ni-Zn 反応が起こり、Ni が反応しきったところで Fe-Zn 反応が起こると推測できる。プレ Ni フラッシュについて、めっき厚さを測定していないが合金層組織が薄いプレ Ni めっきのものとよく似ており、Ni フラッシュが薄いめっき法であることからだいたい $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の Ni が付着していると推測できる。以上のことより、プレ Ni めっきによって合金層厚さが薄くなる傾向が見られた。しかし、ブラスト処理を行ったもので行わなかったものとの差が大きく本当に抑制効果があるのが疑問であり、合金層が薄くなったのは抑制効果によるものではなく、Ni により Fe-Zn 反応時間が短くなるためではないかと推測できる。これは、浴中に Ni を添加する場合、約 0.055% (1kg 浴だから 0.55g) を入れるが、プレ Ni めっきでは一番厚い $10\mu\text{m}$ では約 0.36g で約 0.04% であり、 $1\mu\text{m}$ では、約 0.04g で約 0.004% となり Ni 添加法と比べると少ない。もちろん直接鋼材に付着させるため少なくてもよいはずだが少なすぎたのではないかと推測でき、 $10\mu\text{m}$ では反応しきっていないことから $1\sim 10\mu\text{m}$ の間に抑制効果が得られる部分があるのではないかと推測できる。実際、工業界での実用化を考えると電気を使わないプレ Ni フラッシュの方が行程上、有利であると考えられるが、プレ Ni めっき法については、Ni-Zn 反応について十分に調べられたとは言えず、今後、合金層についての調査が必要である。

4. 結言

本研究においては、熔融亜鉛めっき反応に及ぼす加工の影響として、様々な観点から調査を行った。その結果として次のような結論を得た。

- ① 高 Si 材では、どの条件においても合金層の異常発達を確認することができた。
- ② 引張り方向の応力を与えると Fe-Zn 反応に影響を及ぼし、合金層の局所的な発達を見ることができたが、ほとんどの部分では未加工のものと変わりなかったことから、加工による効果はあるがその効果は顕著には見られない。
- ③ ブラスト処理のような圧縮方向の応力を受けると、 α 相が柱状の著しい発達を見せ、その外方方には浮遊層が多く見られる。
- ④ 与える応力をより大きくすれば、その分、合金層も厚くなり、反応鉄量も大きくなる。
- ⑤ 真空焼鈍により歪を開放すると非常に薄く均一なめっき層となり、加工により合金層が発達するという点が確認できる。
- ⑥ プレ Ni めっきを行うことによって合金層の厚さが薄くなったが、これは Ni-Zn 反応後に Fe-Zn 間反応が起こるために反応時間が短くなるためであると推測できる。
- ⑦ プレ Ni めっきに関しては、Ni-Zn 反応について十分に調べられたとは言えず、今後、合金層の調査、特に反応時間の影響、温度の影響など実用条件の検討が必要であると考えられる。

参考文献

- 1) K.S.Frazier; Proc. 7th Interna. Conf. on Hot-Dip Galvanizing, p437(1964)
- 2) Japan Lead Zinc Development Association; Namari to Aen, p33(1997)

(平成12年11月13日受理)