

曲げ加工しても剥離しにくい溶融亜鉛めっきの開発

飯野 潔, 宮腰 康樹, 中嶋 快雄, 櫻庭 洋平

Development of Hot-dip Zinc-galvanized Steel that can be Bent

Kiyoshi IINO, Yasuki MIYAKOSHI, Yoshio NAKAJIMA, Yohei SAKURABA

抄 録

溶融亜鉛めっきの浴に、わずかな量のアルミニウムを添加すると、亜鉛-鉄合金層の形成が抑制されて純亜鉛層のみのめっき膜となる。この純亜鉛層のみからなる亜鉛めっきは硬い合金層が存在しないため柔らかく、めっき後に曲げ加工しても剥離しにくいことを確認した。めっき後に曲げ加工が可能であれば、酸洗時の応力集中部への水素侵入に由来する水素脆化（めっき脆性）のリスクを低減できる、新たなめっき技術となる。

キーワード：溶融亜鉛めっき, 密着性, 曲げ加工, 水素脆化

1. はじめに

溶融亜鉛めっきは、溶融した亜鉛浴に鋼板や鋼板を組み立てた半製品を浸漬し、表面に亜鉛のめっき膜を形成する表面処理技術である。溶融亜鉛めっきは、塗装しなくとも耐食性に優れるため、土木構造物や建築物、農業機械等に広く利用されており、北海道においても工業を支える重要な技術となっている。

溶融亜鉛めっきで問題になるのはめっき脆性（水素脆化）である。通常、曲げ部を有する溶融亜鉛めっき製品は、めっき後の曲げ加工は行わず、素材に曲げ等の加工を行い半製品として組み上げてから酸洗→フラックス処理→溶融亜鉛浴に浸漬という工程となるが、曲げ加工工程における残留応力発生部位に酸洗工程で水素が侵入するため水素脆化を引き起こすことがしばしば問題となる¹⁾。

溶融亜鉛めっき後に塑性加工を行えば、このようなめっき脆性のリスクを低減できると思われる。しかし、溶融亜鉛めっきではめっき膜中に亜鉛-鉄合金層が形成され、この合金層が硬くて脆く、変形を受けるとまず合金層に膜厚方向の縦割れが発生し、この縦割れが進展し、めっき膜/母材界面で横方向に伝搬してめっき膜が剥離することが知られている²⁾。

一方、亜鉛浴中に微量なアルミニウムが含まれる場合、鋼板と亜鉛めっき層界面に、鉄-アルミニウムあるいは鉄-アルミニウム-亜鉛の組成からなる薄い合金層が形成されて亜鉛浴の亜鉛と母材の鉄原子の相互拡散が阻害され、めっき膜中の亜鉛-鉄合金層が形成されず、軟らかい純亜鉛層のみのめ

っき層となる条件があることが知られている³⁻¹¹⁾。

微量なアルミニウムが含まれる亜鉛浴で溶融亜鉛めっきを行って亜鉛めっき層中に硬くて脆い亜鉛-鉄合金層が形成されない場合、曲げ加工を受けても母材に追従して変形し、剥離しにくいめっきとなる可能性があるが、このような観点での研究はほとんど報告されていない。さらに、めっき後に曲げ等の加工ができることがわかれば、酸洗→フラックス処理→溶融亜鉛めっき→曲げ等の加工という工程がとれるため、加工時の残留応力に随伴して起きる酸洗時の水素侵入による水素脆化のリスクが少なくなるメリットがある。本報告では微量なアルミニウムを添加した亜鉛浴で溶融亜鉛めっきを行い、このめっき試料を曲げ加工した場合のめっき膜の剥離挙動について検討を行った結果を報告する。

2. 実 験

微量なアルミニウムを含む亜鉛 (Zn-0.15 wt%Al) インゴットをバス中で溶解し、460～470℃で保持した。この浴中に120 mm×20 mm×t 1.6 mmの軟鋼板 (表1) を10分間浸漬し、試料を作製した (以下Al添加めっきと称す)。この試料を曲げ半径が試料の厚さの倍となるように調整しつつ180°

表1 軟鋼板の化学成分 (wt%)

| 炭素 | ケイ素 | マンガン | リン | 硫黄 | 鉄 |
|------|------|------|-------|-------|------|
| 0.07 | 0.03 | 0.47 | 0.016 | 0.002 | Bal. |

事業名：経常研究

課題名：密着性に優れるZnめっき/鋼板界面の組織制御法

曲げてU字型に加工した(図1)。比較材として、軟鋼に溶融亜鉛めっきして市販されている板材(以下通常めっきと称す)を、同様に曲げ半径が試料の厚みの倍となるよう180°曲げてU字型に加工した。

試料の曲げ部先端付近を切断して樹脂に埋込、研磨して、めっき膜の剥離挙動を観察した。めっき膜の組織観察は光学顕微鏡(オリンパスGX71)を使用した。また、めっき膜の観察と組成分析は電界放出型走査電子顕微鏡(日本電子JSM-7001F)を使用した。めっき膜の硬さはマイクロビッカース硬さ計(マツザワMMT-X3)で測定し、荷重は5 gf、保持時間は15 sとした。

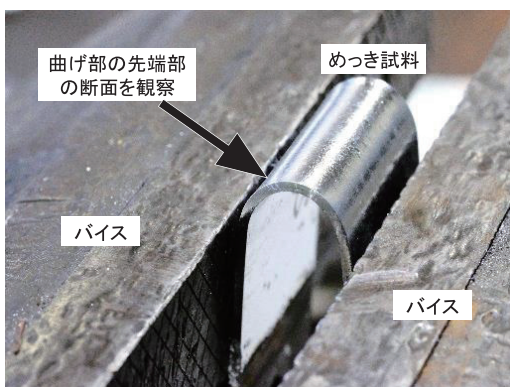


図1 180° 曲げ加工の様子

3. 結果

3.1 めっき膜の曲げ加工による剥離

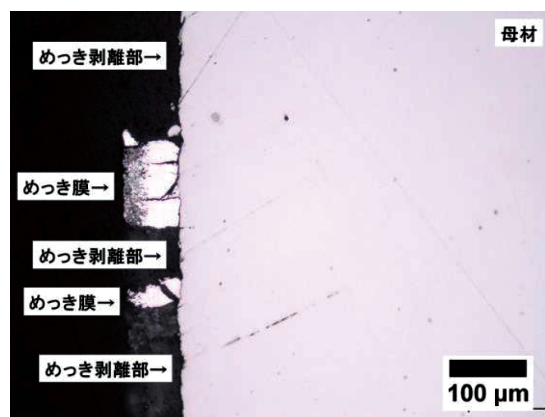
図2に通常めっき及びAl添加めっきの曲げ加工先端部付近の断面組織を示す。通常めっきでは曲げ加工によってめっき膜に縦割れが生じ、一部では母材からめっき膜が完全に剥離していることがわかる。一方Al添加めっきは曲げ加工してもめっき膜は剥離が観察されない。Al添加めっきは曲げ加工前のめっき膜厚が約30 μ m程度であったが、曲げ加工後は約10 μ mとなっている。一方通常めっきにおいては曲げ加工後の剥離していない部位のめっきの膜厚も曲げ加工前のめっき膜厚も約70 μ mでありほとんど変化がなかった。この加工前後のめっき厚さの変化は、曲げ加工時にAl添加めっきのめっき膜は母材の曲げに追従して変形して薄くなることを示していると考えられる。

3.2 合金層とめっき膜の硬さ

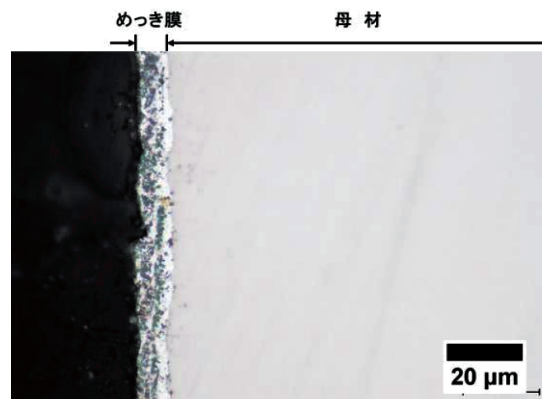
図3に通常めっき及びAl添加めっきのマイクロ組織を示す。また、図中にはめっき膜の各層で測定したビッカース硬さの値も示している。通常めっきでは、めっき膜は3つの層に分かれており、最も表面に近い層のみ純亜鉛層であるが、母材に近いところでは δ 1(デルタワン)層及び ζ (ツエータ)層と呼ばれる亜鉛-鉄合金層が形成されている¹²⁾。また、

表層に近い純亜鉛層の53HVに比べZn-Fe合金層は233HV、132HVと硬いことがわかる。

一方Al添加めっきでは、めっき膜中に硬い合金層がなく、通常めっきの純亜鉛層とほぼ同じ硬さ(55HV)である。Al添加めっきでは、Zn-Fe合金層が形成されておらず、めっき膜は柔らかい純亜鉛層のみからなり、このため曲げ加工時に母材の変形に追従して変形し、剥離しないものと考えられる。

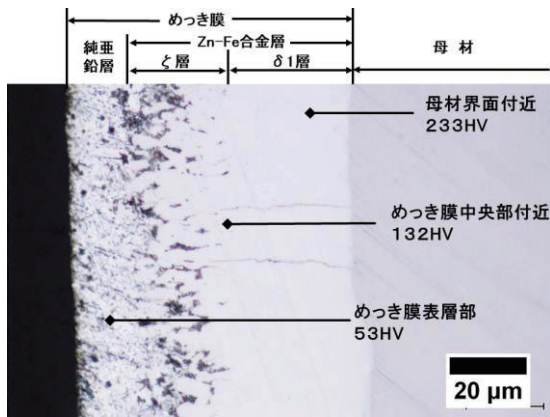


(a) 通常めっき

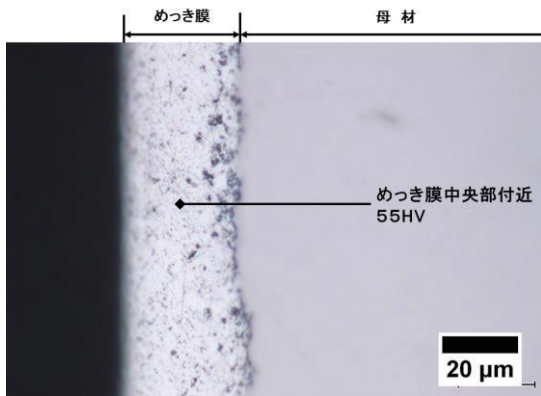


(b) Al 添加めっき

図2 曲げ加工部の断面

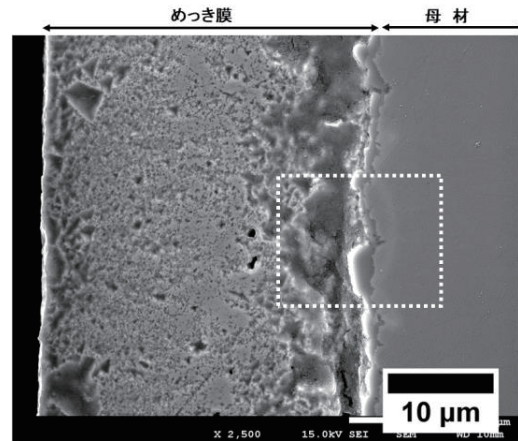


(a) 通常めっき

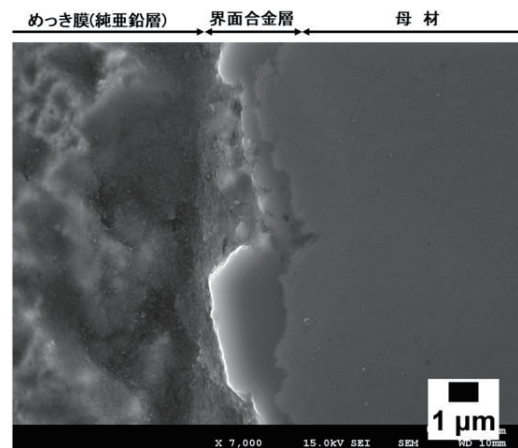


(b) Al 添加めっき

図3 めっき試料の断面組織



(a) めっき膜及び母材界面



(b) (a)の界面部拡大

図4 Al 添加めっきのめっき膜/母材界面の走査型電子顕微鏡写真

3.3 Al添加めっきの界面近傍のSEM観察と定性分析

図4にAl添加めっきのめっき膜/母材界面をSEM観察した結果を示す。Al添加めっきは、めっき膜/母材界面に $\approx 1\mu\text{m}$ 前後の合金層が形成されている(界面合金層と称す)。図5にめっき膜/母材界面近傍の元素分布を、図6にAl添加めっきの主要箇所における蛍光X線スペクトルを示す。Al添加めっきの界面合金層は鉄-アルミニウム-亜鉛-ケイ素で構成されていることがわかる。この層が一種のバリア層となって亜鉛と鉄の相互拡散を抑制し、めっき膜中で亜鉛-鉄合金層が形成するのを妨げたものと考えられる。ケイ素は界面合金層近傍のめっき膜側にも存在している。ケイ素は、めっき浴にも軟鋼母材にもごく微量しか存在していないが、わずかに存在するケイ素が何らかの理由で界面近傍に濃縮したと推定される。

文献3から11においては、この界面合金層の組成を鉄-アルミニウムまたは鉄-アルミニウム-亜鉛の合金と分析しているが、本研究では鉄-アルミニウム-亜鉛にさらに微量(半定量分析において約0.3wt%)のケイ素が含まれる鉄-アルミニウム-亜鉛-ケイ素という4元組成であることがわかった。これは先行研究の多くが純度の高い鉄を母材としてめっき実験をしているのに対し、本研究ではケイ素を含む実用鋼板を母

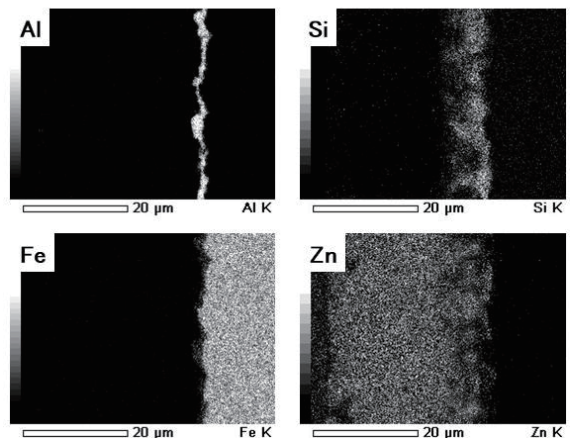
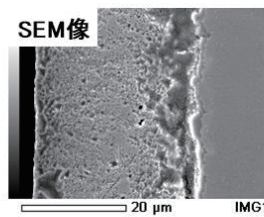
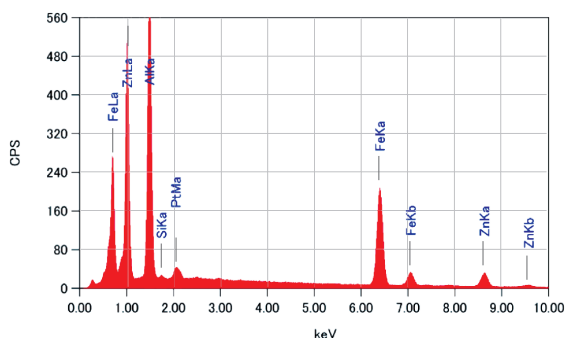
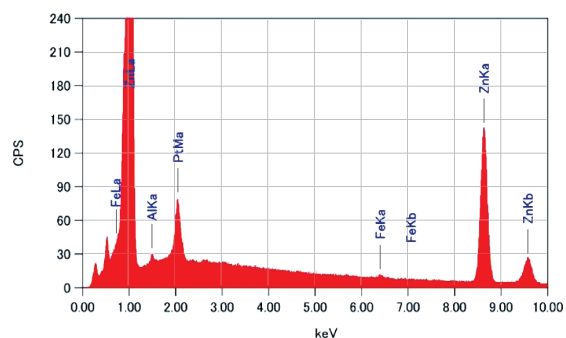


図5 Al 添加めっきのめっき膜/母材界面の元素マッピング

材として実験したためと思われる。母材及びめっき浴に微量に含まれるケイ素が、界面合金層の形成に関与する可能性があることは、本研究で得られた新しい知見である。



(a) 界面合金層から得られた蛍光 X 線スペクトル



(b) めっき膜から得られた蛍光 X 線スペクトル

図 6 蛍光 X 線スペクトル

4. まとめ

亜鉛浴中に微量なアルミニウムが含まれる場合、鋼板（鉄板）と亜鉛めっき層界面に、鉄-アルミニウムあるいは鉄-アルミニウム-亜鉛の組成からなる薄い合金層が形成されて亜鉛浴の亜鉛と母材の鉄原子の相互拡散が抑制され、めっき膜中の亜鉛-鉄合金層が形成されず、純亜鉛層のみのめっき膜となることが知られている。この純亜鉛層のみのめっき膜は亜鉛めっき層中に硬くて脆い亜鉛-鉄合金層が形成されないため、曲げ加工を受けても剥離しにくいめっきとなる可能性を見出すことができた。めっき後に曲げ加工を行う工程に変更し、酸洗時に加工時の残留応力集中部に水素が侵入して発生するめっき脆性のリスクを低減することができれば、大きなメリットとなる。

参考文献

- 1) 宮腰康樹, 他: 高感度ガス測定装置による新しい水素脆化判別の研究, 工業試験場成果発表会プログラム・発表要旨, p30, (2017)
- 2) 坪田 大, 他: Fe-Zn系金属間化合物複相皮膜の破壊機構, 鉄と鋼, 102巻12号, p714-p721, (2016)
- 3) 高田尚記, 他: 熔融Znめっき鋼板のFe/Zn固液界面反応に及ぼす鋼板組織の影響, 鉄と鋼, 100巻9号, p1172-p1179, (2014)
- 4) T. Kato, et al: "Formation of the ζ phase at an interface between an Fe substrate and a molten 0.2 mass% Al-Zn during galvannealing." *Acta Materialia*, Volume 48, Issue 9, pp.2257-2262, (2000)
- 5) 大部 操, 他: 熔融亜鉛めっき鋼板の現状と将来, 鉄と鋼, 60巻6号, pp.101-118, (1974)
- 6) 浦井正章, 他: 合金化熔融亜鉛めっき鋼板のパウダリング特性に及ぼすめっきならびに合金化条件の影響, 鉄と鋼, 77巻7号, pp.113-120, (1991)
- 7) 稲垣淳一: ミクロ解析によるZn-Fe合金化反応の研究, 表面技術, 51巻6号, pp.32-38, (2000)
- 8) 稲垣淳一, 他: 合金化熔融亜鉛めっき鋼板製造プロセスにおける合金反応と皮膜構造, 鉄と鋼, 79巻11号, pp.1273-1277, (1993)
- 9) 山口 洋, 他: 薄鋼板の熔融亜鉛メッキにおける反応機構, 鉄と鋼, 63巻7号, pp.1160-1169, (1977)
- 10) 日戸 元, 他: 熔融亜鉛めっき鋼板の合金化におよぼす亜鉛浴中のAlの影響, 鉄と鋼, 70巻14号, pp.1719-1726, (1984)
- 11) 斎藤 実, 他: 熔融亜鉛めっきにおける初期合金層形成挙動, 鉄と鋼, 77巻7号, pp.947-954, (1991)
- 12) 柴山 裕: 熔融亜鉛めっきの技術と装置, 表面技術, 68巻11号, pp.598-603, (2017)