Al-Zn 共析系超塑性合金の鋼板への溶融めっき およびその被覆鋼板の性質

本 橋 嘉 信*, 柴 田 孝 夫*

Hot-Dipping of Steel Sheet into Al-Zn Eutectoid-Base Superplastic Alloy and the Properties of the Hot-Dip Coated Steel

Yoshinobu MOTOHASHI* and Takao SHIBATA*

Steel sheet hot-dip coated with an Al-Zn eutectoid-base alloy having a fine-grained structure has been tested, and the proper coating condition and some properties of the coated steel have been studied. There exists a bath temperature (T_S) at which the thickness of the coating becomes minimum. The coating deposited from a bath containing only the Al-78 Zn alloy is very brittle, and this is believed to be due to a rapid growth of a brittle alloy-phase reacted with Fe diffused from the steel substrate. Coatings dipped at temperatures around T_S from an Al-78 Zn bath to which was added about 0.1 to 0.3 wt. % Si showed good formability, coating adhesion and flaking behavior, corrosion resistance, and damping capacity. The film had a fine, equi-axial structure that has a favorable effect on superplasticity and damping of vibration.

1. 結 言

Al-Zn 系合金の鋼板等への被覆は従来、主として耐食性の観点から多くの研究が行われ、Galvalume 等の実用材料が開発されている¹⁾。ところで、共析組成をもつ Al-Zn 系合金は適切な熱処理により組織を微細粒状化すると顕著な超塑性を示す²⁾。この超塑性合金 (SPZ) は高延性のほか、高吸振能、良好な耐食性等の機能材料的諸特性を示すが、機械的強度は十分とはいえない。小豆島ら³⁾は弱点である強度を鋼板で補い、すなわち SPZ 板と鋼板とを積層し、圧延/圧接を行って良好な減衰能を示す積層複合制振用鋼板を製作開発した。これは SPZ の高固相接合能を利用し、吸振能を活用した好例であるが、平板以外への応用は簡単ではない。そこで著者らは複雑な形状を有する鋼材に対しても、Al-Zn 共析合金を被覆できる方法として浸せき法による溶融めっきをとりあげ、この合金系のもつ諸特性を、この方法により鋼材に付与することができるかどうかを実験室的に検討することを意図した。まずその初段階として、薄鋼板を対象材に Al-Zn 共析合金浴および合金相発達を抑制効果をもつ Si⁴⁾ を微量添加した浴を用い溶融めっきを試みた。そして得られた溶融めっき鋼板の耐加工性、耐食性、減衰能等を調べたところ、現在までにいくつかの興味ある知見が得られたので、薄鋼板への効適な溶融めっき条件の検討結果と併せて報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 溶融めっき

用いた素地鋼板は板厚 0.8 mm の深絞用冷間圧延鋼板 (SPCE-SD) で、その組成を表 1 に示す。試料寸法は 160×40 mm である。溶融めっき工程を図 1 に示す。用いた溶融金属の組成は Al-78 Zn または Al-78 Zn に

Table 1 Chemical composition of steel sheet (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Al
0.047	0.025	0.30	0.012	0.012	0.069

Fig. 1 Block diagram of hot-dipping processes

* 茨城大学工学部 (〒316 茨城県日立市中成沢町4-12-1)
Faculty of Engineering, Ibaraki University (12-1,
Nakanarusawa 4-chome, Hitachi-shi, Ibaraki 316)

Si を 0.05~1.0 (wt%) の範囲で添加したもので、気密質のコランダム製ルツボ中で溶解してめっき浴とした。浴温および浸せき時間をそれぞれ480~580℃および1~5 s の範囲で変化させ、データを採取した。各試片はめっき浴から引き上げた直後軽く振り切りを行い、その後めっき皮膜の組織調整のためそのまま空冷またはめっき層が目視により固化した後^{*}、直ちに水冷を行った。本報ではとくにことわらない限り、特性等の評価に用いた試片は全て溶解めっき後水冷したものである。なお、上述の溶解めっき作業は全て室温の空气中で主として人手により行った。これは実験段階の研究であることのほか、単品材等の溶解めっきを簡便に行える方法ということを想定しているためである。めっき皮膜の断面組織、密着状態、各成分の分布および拡散状態等は2次電子線像およびX線像を観察して調べた。

2.2 特性の評価法

溶解めっき皮膜の耐加工性、密着性、はく離性を調べるため、エリクセン試験A方法および180°密着曲げ試験をいずれも室温(20±1℃)で行った。また、耐食性を調べるため5% NaCl 水溶液(液温30℃)を用い、塩水噴霧試験を行った。さらに分極特性を調べた。使用した実験装置は鈴木ら⁵⁾のものと同様で、電解槽(ビーカー)を用い電解液量を1 L とした。電解液はpH=7.0 の3% NaCl 水溶液(液温25℃)で、溶存酸素含有量は1 ppm 程度である。電位測定の際の照合電極には飽和甘コウ電極を用いた。測定は動電位法を用いカソード分極特性を調べた。この際、電位走査速度を0.5 mV/s とした。つぎに、減衰能を調べるため内部摩擦 Q^{-1} を測定した。試片は溶解めっき鋼板より幅10 mm、長さ120 mm の板状に切り出したものを用い、両端自由な横振動方式で原振動で共振させ、 10^{-2} Pa の真空中において10℃から100℃の温度範囲で自由減衰を観測し、次式を用いて Q^{-1} を求めた。

$$Q^{-1} = \delta / \pi = \ln n / \pi \nu t_n \dots \dots \dots (1)$$

ここで δ は対数減衰率、 ν は共振周波数、 t_n は振幅が $1/n$ に減衰するまでの時間である。

3. 実験結果および考察

3.1 好適なめっき浴温および浸せき時間について

図2に浴温と片面についてのめっき層厚さとの関係を示す。高温側ほどめっき層が厚くなるが、これは素地鋼板からのFeの拡散による合金化相の発達に急速であるためと推定される。一方、溶湯合金の融点に近づくほど湯の粘性が大きくなり厚さが増す。したがってめっき層厚さが最小となる浴温(以後 T_s と略記する)が存在し、Al-78 Zn 合金浴では、 $T_s=490^\circ\text{C}$ 付近である。溶湯に

Fig. 2 Effect of hot-dipping temperature on thickness of coating film

HDT: Hot-dipping time

Si を添加するとめっき厚はどの温度でも薄くなる傾向があり、また Si 量が多いほど高温側(> T_s)でのめっき厚上昇率が鈍化する。 T_s は0.2% Si 添加浴では520℃付近、0.5% Si 添加浴では530℃付近である。Si 添加によるめっき厚の減少および T_s の高温側への移動は、合金相の舌状発達等の合金化反応をSiが抑制すること^{4),6)}が主因と考えられる。

めっき層の表面状態であるが、低温側(< T_s)ほど光沢があるが、ピーリングを行うとはく離を生じることが多い。一方、高温側(> T_s)めっきでは表面が非常に肌荒れしており、光沢がなく美観上好ましくない。さらにめっき層の加工性も合金化が進んでいるため良くない。 T_s 付近の浴温の場合は表面に光沢もあり、また後述のように素地鋼板との密着性も極めて良好でかつ加工性も良い。したがって好適なめっき浴温度はめっき厚が最小となる温度付近と思われる。

浸せき時間の影響であるが、好適なめっき浴温度と思われる T_s 付近においても、1 s 以下では、めっきされない領域が生じることがあり、5 s 以上では表面が荒れる。結果として2~3 s が最も良好であった。これはフラックスが鋼板表面から離れ、めっき反応が開始する時点から、Fe との合金相の発達がまだ不十分な時点までの時間と関係があるように思われる。めっき厚および T_s に対する浸せき時間の影響についてはデータのバラツキが大きく断定できる傾向は得られなかった。

* 凝固すると表面は鏡面状からにぶい銀色に変色する。

Fig. 3 Surface appearance after Erichsen test at 20 °C
(a) : Al-78 Zn hot-dip coated steel sheet
(b) : Al-78 Zn-0.2 Si hot-dip coated steel sheet

3.2 溶融めっき層の耐加工性および密着・はく離性について

エリクセン試験を行い、試片にき裂発生後のめっき層の状態を観察した結果を図3に示す。Si無添加浴の場合、いずれの浴温においても図3(a)に一例を示すように、めっき層には同心円状と放射状の割れが生じ極めて脆い。さらにエリクセン値は素地鋼板のみの値(≈ 10 mm)より50%程度小さく、加工性はかなり劣化する。一方、0.1~0.5% Si添加浴を用い、 T_s 付近でめっきした場合、図3(b)に示すように皮膜中に割れは全く発生せず、めっき層の耐加工性は良好である。またエリクセン値も素地鋼板のそれと同程度である。なお、Si添加浴の場合でも高浴温($> T_s$)では試験後めっき層にかなりの割れの発生が認められる。

次に、Si添加浴で作成しためっき鋼板について180°密着曲げ試験を行い、曲げ部の外側をスコッチテープによりピーリングし、はく離の有無を観察した。 T_s 以下の低浴温で溶融めっきした層は素地鋼板との界面から簡単にはく離することが多い。これはめっき層が素地鋼板の表面を覆うのみで、それらの間にめっき反応が生じていない領域があるためである。一方、高浴温($> T_s$)の場合、素地鋼板との密着性は良く、軽微な付着物がテープ上に観察されるのみであるが、めっき層はかなり脆く大きなき裂の発生がみられる。 T_s 付近の浴温の場合、ピーリングによるはく離はほとんど認められず、まためっき層に微細なき裂の発生がわずかにみられる程度であり、密着性も良好である。

以上より、0.1~0.5% Si添加浴を用いめっき厚最小となる浴温付近で溶融めっきした場合、めっき層の耐加工性、素地鋼板との密着性、耐はく離性いずれも良好であることが分かった。

3.3 めっき皮膜断面の観察結果

Si添加浴を用い T_s 付近でめっきした場合、図4(a)に示すように皮膜中に空隙等の欠陥は認められず、また素地鋼板との結合状態も良好であることが分かる。めっき皮膜の組織は図4(b)に示すように等軸等方的な微細粒状からなっている。皮膜中のZnとAlの分布状態で

Fig. 4 Side structures of Al-78 Zn-0.2 Si coating film
(a) to (e) : Hot-dip coated at 520 °C for 3 s
(f) : Those at 500 °C for 3 s
S : Steel substrate, C : Al-Zn coating film

あるが、図4(c)、(d)に示すように均一であり、X線像の観察結果からはAlまたはZnの濃度の異なる領域はみられない。Feの状況であるが、高浴温ほどFe濃度は増加し、地鉄からの拡散が大きいことが分かる。またその分布は比較的均一のようである〔図4(e)、(f)〕。以上より、めっき層は α 相と β 相**のはほぼ均一で微細な2相等軸粒状組織からなるといえる。

一方、Si無添加浴を用いた場合、めっき皮膜中とくに素地鋼板との接合面近傍に多数の空隙の発生が認められる。また、地鉄からのFeの拡散が顕著である〔図5(a)、(b)〕。しかし、Feが粒界に多く存在するのか、あるいは α 相または β 相中に固溶しているのか等は分からない。断面組織は図5(c)に示すように微細な共析2相組織であり、冷却速度の大きな表面層に近づくほど結晶粒は微細となる。ところが、このめっき層は前述のように極めて脆く加工性は不良である。

微細な等軸粒状組織をもつAl-78 Zn合金(SPZ)は室温付近でも超塑性的延性を示す²⁾が、Si無添加浴で溶融めっきした場合、組織は微細粒状でも超塑性は発見しないようである。これは地鉄からのFeの拡散による脆い相の形成に起因すると推定されるが、Feとの合金

** 写真でAl側 α 相は黒く、Zn側 β 相は白くみえる。

Fig. 5 Side structures of Al-78 Zn coating film hot-dip coated at 520 °C for 3 s

相の状態については調べておらず詳しいことは分からない。一方、Si 添加溶を用いて作成しためっき層は前述のように加工性は良好である。これは Si が脆い Fe との合金相の発達を抑制するためと考えられる。めっき層の組織は平均粒径、0.5 μm 程度の微細粒状であるので、良好な延性は粒界すべり、すなわち超塑性的変形に一部起因しているように思われる。

3.4 耐食性について

本節および次節で述べる結果は全て T_s 付近で溶融めっきした試片についてのものである。まず塩水噴霧試験結果を図 6 に示す。腐食生成物の発生状況を同時に観察しているので、アルカリ溶液等による錆除去は行わず、試験片取出後、水洗のみを行い、そのまま乾燥して秤量した。したがって重量増が大きいほど腐食生成物量が多く、腐食速度も大きいと考えられる。実際、除錆しない場合の腐食重量変化に基づく腐食速度は、除錆した場合のそれと良く相関することが知られている⁷⁾。図から、実験した材料のうちでは Al 板が最も耐食性が良く、つ

いで SPZ 板、Si 添加溶融めっき鋼板、Si 無添加溶融めっき鋼板の順である。比較のため試験した市販の溶融めっき鋼板 (HDG) の重量変化は最初から減少するのみであるが、これは腐食生成物が水洗により簡単に脱落することによる。Al-78 Zn 溶融めっき層の耐食性が SPZ よりも劣る主たる原因は、地鉄からの拡散および浴中に混入している Fe がめっき層中に存在するためであろう。

塩水噴霧試験32日経過後の表面腐食状態であるが、HDG には点状の赤さびの発生がみられた。HDG の重量減は前述のように大きく、耐食性は最も悪いようである。他の材料は全て白さびの発生であった。Al-Zn 溶融めっき鋼板は Si 無添加の場合、全面白さびの上にさらに強い帯状および点状の白さびの発生がみられるが、Si 添加の場合には、全体的に薄い腐食層にとどまっている。以上のように Si 添加はめっき層の耐食性をかなり改善することが分かる。

Fig. 6 Corrosion performance of specimens in salt spray test

Corrosion products were not removed by alkali solution at each weight measurement.

Fig. 7 Potentiodynamic (cathodic) polarization curves for pure Al and Zn sheets, and Al-78 Zn with slight additions of Si coated sheet steels in 3% NaCl solution

次に、カソード分極特性を調べた結果を図7に示す。Al-Zn 溶融めっき層の分極状態は純 Zn 板のそれと全体的に類似しており、分極が増すにつれ、わずかな不動態化傾向がみられる。特徴的なのは、SPZ 板の場合に観察された⁹⁾、溶存 O₂ の還元反応による OH⁻ と Zn の反応で生じた Zn (OH)₂ 皮膜の生成に起因する、-1.24 ~ -1.27 V (Vs.S.C.E.) での電流密度のピークが、生じないことである。これは生成した Zn (OH)₂ の皮膜が厚く、分解が急激に進まないため、あるいは溶射皮膜の場合⁹⁾と同様に、めっき層表面の凹凸の間隙に酸化物が介在することも一因のように思われる。さて、Si 添加溶融めっき層の電流密度は全般的に Si 無添加のそれより小さい傾向がある。しかし、0.5% Si 添加より0.2% Si 添加の場合の方が電流密度が全般的に小さいので、添加量が多いほど良いとは限らないようである。0.2% Si 添加浴で得ためっき層の耐食性は前述の結果と併せて考えると、溶融 Zn めっき (HDG) 皮膜よりは良好といえる。Si 添加による耐食性の向上は、Si が地鉄からの Fe の拡散を抑制するためと推定される。

3.5 減衰能について

図8に、溶融めっき後、水冷してめっき層の結晶粒微細化を計った場合と、空冷した場合の溶融めっき鋼板の Q^{-1} 値の温度変化を示す。なお図中には、鋼板および SPZ 板の減衰能も比較参考のために示した。水冷材の Q^{-1} 値は空冷材より常に大きく、結晶粒微細化の効果がみられるが、空冷材と比較して10%程度の増加にとどまっている。これは空冷でも Si および Fe の存在により粒成長が抑制され、比較的微細な組織となっているためと思われる。

Fig. 8 Variation of damping capacity with temperature for SPZ, steel and Al-78Zn-0.2Si coated steel sheets

図9には、溶融めっき鋼板の Q^{-1} と母材鋼板の Q_{steel}^{-1} との比の温度変化を示す。鋼板と比べ、室温では20%程度、100℃では2倍程度まで減衰能が向上する。本実験では測定を行っていないが、100℃以上では SPZ 自身の Q_{SPZ}^{-1} が急速に増加することが知られており^{9),10)}、高温ではさらなる減衰能の改善が期待できる。

SPZ の高減衰能特性を利用した鋼板の防振性の改善に関する研究は小豆島ら^{9),11)}により、SPZ 板と鋼板を圧延により接合する方法で行われている。彼ら¹¹⁾によれば、SPZ-鋼-SPZ 積層板の Q^{-1} と鋼板の Q_{steel}^{-1} との比は

$$\frac{Q^{-1}}{Q_{steel}^{-1}} = \frac{U_{SPZ}}{U_{Total}} \frac{Q_{SPZ}^{-1}}{Q_{steel}^{-1}} + (1 - \frac{U_{SPZ}}{U_{Total}}) \dots \dots (2)$$

で与えられる。ここで

$$\frac{U_{SPZ}}{U_{Total}} = \frac{1 - (1 - V_f)^3}{1 - (1 - V_f)^3 + (1 - V_f)E_{steel}/E_{SPZ}} \dots (3)$$

であり、SPZ のひずみエネルギー分担率である。ここで V_f は SPZ の体積率、 E_{steel} 、 E_{SPZ} はそれぞれ鋼および SPZ のヤング率である。さて、式(2)が本実験で作成した溶融めっき鋼板にも適用できるかどうか調べる。図9に示した水冷材のめっき厚さは片面約 15 μm であり、鋼板厚さは 0.8 mm であるから、 $V_f \approx 0.0375$ 、また、(E_{steel}/E_{SPZ}) の値は25℃で約2.7、100℃で約2.95である。これらの値を式(2)および(3)に代入して Q^{-1}/Q_{steel}^{-1} を計算した結果を図9中に●印で示した。測定値と計算値は比較的良好に一致しており、Al-78 Zn 溶融めっき鋼板の減衰能も式(2)を用いて評価が可能と考えられる。測定値と計算値に多少の差がみられるのは、SPZ と Al-78 Zn めっき層の組成および組織、とくに平均粒径が同一でないことに一部起因するものと思われる。

3.6 総括的検討

Si 添加浴を用い、 T_s 付近で得ためっき皮膜は空隙等

Fig. 9 Variation of damping capacity ratio Q^{-1}/Q_{steel}^{-1} with temperature

“●” is an estimated value from equation (2)

の欠陥のない微細な等軸粒状組織を有し、密着性、耐加工性、耐食性、耐振性に良好な性質を示した。皮膜の延性は超塑性流動に一部基づくと推定され、また微細粒界面の粘性流動に起因すると考えられる振動減衰能も良好と思われ、一応当初の目的は達成できたようである。

Si の最適添加量であるが、Al に対して 3～5 % では飽和し、少なすぎると効果が薄い。普通は 3 % 程度が用いられるので¹²⁾、本組成の場合は 0.6～0.7 % が適量であるが、前述の分極特性の結果は 0.5 % Si 添加浴による皮膜は 0.2 % のそれより耐食性が多少劣ることを示した。それ故、添加量は 0.1～0.3 % 程度が良いように思われる。以上より、実験に供した寸法の鋼板試片に対する最良の溶融めっき条件は、Al-78 Zn に Si を 0.1～0.3 % 程度添加した合金浴を用い、浴温 510～530℃、浸せき時間 2～3 s と考えられた。なお、被めっき材の熱容量等が変われば、それに応じて浴温等を調節する必要があるのはもちろんである。

本研究で試みた Al-Zn 共析系合金の被覆法は処理工程が簡単であり、かつ得られた皮膜は種々の有用な特性を示すので実用性は高いと思われる。今後の課題としては、複雑な形状を有する鋼材に溶融めっきを行い、その条件、皮膜の性質を調べること等があげられる。

4. 結 言

Al-Zn 共析系合金の鋼板への被覆を溶融めっき法により試み、好適なめっき条件、得られためっき皮膜の耐加工性、密着・はく離性、耐食性並びにめっき鋼板の減衰能を調べた結果、今回実験した範囲内において、次の結果が得られた。

(1) Al-78 Zn 合金のみのめっき浴で得ためっき皮膜は極めて脆く、かつ皮膜中に空隙等の欠陥が生じた。そこで浴に Fe との合金相発達抑制効果をもつ Si を微量添加したところ、欠陥のない、地鉄との結合状態も良好なめっき皮膜が得られた。さらに、Si 添加はめっき皮膜の耐加工性、密着性、耐はく離性、耐食性の改善に有効であった。Si の好適な添加量は 0.1～0.3 % と考えら

れた。

(2) めっき厚最小となる浴温 (T_s) が存在する。低浴温 ($T < T_s$) で得た皮膜はピーリングによりはく離することが多く、一方高浴温 ($T > T_s$) では加工性不良でかつ表面が肌荒れる。Si 添加浴を用い、 T_s 付近で得た皮膜は耐加工性、密着性、耐はく離性に優れ、光沢もあり、かつ超塑性変形および振動減衰に有利な微細等軸粒状組織で構成される。それ故、 T_s 付近が好適なめっき浴温と考えられた。

(3) 0.2 % 前後の Si 添加浴で得ためっき層の耐食性は、溶融 Zn めっき層より良好と思われた。また、Al-Zn 共析合金の被覆は鋼板の減衰能の改善に有効であることが分かった。その減衰能は小豆島らの得た式より推定できると考えられた。

本研究を遂行するにあたり有益御助言を頂いた茨城大学工学部久保田護教授および鈴木隆三教授に深く感謝の意を表します。なお、本研究は(財)軽金属奨学会研究補助金によっていることを付記する。

(1986-2-28 受理)

文 献

- 1) 沼倉行雄, 北山 實; 金属表面技術, **36**, 732 (1985)
- 2) 本橋嘉信, 柴田孝夫, 宮川松男; 軽金属, **33**, 270 (1983)
- 3) 小豆島明, 三浦恒正, 宮川松男; 鉄と鋼, **70**, 2269 (1984)
- 4) 内田幸夫, 藤田 充, 広瀬祐輔; 金属表面技術, **33**, 537 (1982)
- 5) 鈴木隆三, 柴田孝夫, 長坂秀雄; 金属表面技術, **30**, 595 (1979)
- 6) 田野和広, 岡 襄二, 蒲田 稔, 大部 操; 金属表面技術, **33**, 516 (1982)
- 7) 吉田勝可, 鈴木章平, 北島之夫; 金属表面技術, **21**, 430 (1970)
- 8) 鈴木隆三, 柴田孝夫, 長坂秀雄; 軽金属, **30**, 679 (1980)
- 9) K. Nuttall; *J. Inst. Met.*, **99**, 266 (1971)
- 10) 杉本孝一; 鉄と鋼, **60**, 2203 (1974)
- 11) 小豆島明, 宮川松男; 鉄と鋼, **70**, 2276 (1984)
- 12) D.J. Blickwede; 鉄と鋼, **66**, 821 (1980)