



Title	55%Al-Zn合金めっき鋼板上の欠陥の種類と生成機構
Author(s)	柏谷, 悦章; 佐藤, 章; 石井, 邦宜
Citation	日本金属学会誌, 71(4), 379-387 https://doi.org/10.2320/jinstmet.71.379
Issue Date	2007-04
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75711
Type	journal article
File Information	J. Jap. Inst. Metals 71(4) 379.pdf



55%Al-Zn 合金めっき鋼板上の欠陥の種類と生成機構

柏谷悦章 佐藤 章^{*1} 石井邦宜^{*2}

北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 4 (2007), pp. 379-387
© 2007 The Japan Institute of Metals

Kinds of Defect and Mechanism of Formation on the Hot-Dip Galvanized Coating

Yoshiaki Kashiwaya, Akira Sato^{*1} and Kuniyoshi Ishii^{*2}

Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

The defects of the hot-dip galvanized coating found in the course of actual operation were sampled for clarifying the defect formation mechanism. The composition of galvanized coating was 43.4 mass%Zn-55 mass%Al-1.6 mass%Si. In the initial stage and middle stage of operation, five defects were selected from many defects. Observations of optical microscope and SEM, analyses by μ -XRF and SEM-EDS were carried out for the surface and the cross section of those defects. The results were summarized and classified into three kinds of formation mechanism as follows:

- (1) One is the defect occurred from the remained oxide film on the steel surface which was not reduced in the surface treatment process.
- (2) Second is the defect occurred from the dross (Fe-Al-(Si) intermetallic compound) formed in the bath.
- (3) Third is the defect occurred from the aggregation consisted of the dross (Fe-Al-(Si) intermetallic compound) and metal oxides (CaO, SiO₂ and Fe₂O₃, and so on) existing as impurities.

(Received November 21, 2006; Accepted January 9, 2007)

Keywords: hot dip galvanized coating, defect, intermetallic compound

1. 緒 言

溶融亜鉛めっき鋼板は熱延鋼板、冷延鋼板を母材として、表面に亜鉛を溶融めっきした鋼板である。亜鉛の犠牲防食によって高い耐食性を得られるだけでなく、溶融亜鉛合金中の特定の元素が、界面において鋼板と薄い合金層を形成するため、めっき層と鋼板の密着性が高いため、近年、自動車材料を中心に多くの材料に利用されるようになった。

現在、溶融亜鉛めっき(0%Al)、5%Al亜鉛合金めっき、55%Al亜鉛合金めっきなどAl含有量が異なる種々の溶融亜鉛めっきが用いられている。中でもガルバリウム(GL)とよばれる55%Al亜鉛合金めっきは、微量のSiを添加することによって、合金層の健全性を保ち耐食性を上げたものである。

溶融亜鉛めっきに関する研究は多く、めっき層のスパンゲルの結晶方位の研究¹⁾やめっき層の破壊特性²⁾の研究などの他、めっき層の性質に対する鋼板の表面性状の影響³⁻⁶⁾、合金層の形成挙動⁷⁻¹³⁾、鋼板中元素の影響^{8,14-16)}およびめっき浴内の流動解析¹⁷⁻²²⁾など多岐にわたる研究が報告されてい

る。めっき浴中のAl濃度を増加させた場合や鋼板中のPの濃度が高い場合、Fe-Zn合金層の成長は抑制され、Fe-Al合金層が形成される^{8,15)}。このFe-Al合金層においては、Fe₂Al₅、FeAl₃などの金属間化合物の存在が確認されており、厚さは50~300 nm程度である^{3,11)}。Fe-Al合金層の成長に対する浴中Siの影響は大きく、鋼板表面にSiO₂が存在する時合金層の成長を抑制することが知られている⁷⁾。

GL鋼板は耐食性に優れた鋼材として自動車用途、家電用途、建材用途など多岐にわたり使用されており、現在、年間40万t程度生産されている。めっき層はAlリッチ相とZnリッチ相が混在した2相構造となっており、アルミニウムの長期耐久性と亜鉛のもつ犠牲防食作用、さらに自己修復作用を合わせもつため、使用環境により、通常の亜鉛めっき鋼板に比べ約3~6倍の耐久性を示す。めっき層と鋼板の間には、Fe-Al(-Si)合金層が形成されており、通常の亜鉛めっき鋼板のFe-Zn合金層と比較すると、硬度が高いことが知られている。

Al含有溶融亜鉛めっきにおける一般的な欠陥としてはoutburst組織があり⁸⁾、Ti添加鋼において顕著であり、Fe-Zn合金層の異常成長に起因するものである。

しかしながら実操業中におけるGL鋼板に生じる欠陥は、他に多数あり、加工不良や外観の悪化を引き起こす問題を生じている。欠陥の大きさ、形状は様々で、その生成機構は複数あるものと考えられる。そこで本研究ではGL鋼板のめっき層に生じる種々の欠陥を収集し、その構造を分析すること

^{*1} 北海道大学大学院生、現古河電気工業㈱(Undergraduate Student Hokkaido University, Present address: Furukawa electric, Co. Ltd.)

^{*2} 北海道大学名誉教授、現JFEスチール㈱顧問(Professor Emeritus Hokkaido University, Adviser of JFE Steel Co. LTD.)

で、生成機構を明らかにするとともに欠陥の種類を分類することを目的とした。

2. 試料のサンプリングおよび分析

Fig. 1 に GL 鋼板の溶融めっき工程の模式図を示す。鋼板は、水素で表面処理されたのちスナウトを通して、めっき浴内に入る。溶融めっき浴中に導入された鋼板は、シンクロール、サポートロールを経てめっき浴合金と反応して、合金層とめっき層を形成し、めっき浴外に排出され、直ちに高圧の空気(エアナイフ)によって、めっき層の厚さを調整される。溶融めっき浴中では鋼板から Fe が溶出しており、ドロスを生成することが知られている。また、シンクロールおよびサポートロールなどの設備からの Fe の溶出も考えられるとともに、これらのロールの存在は、めっき浴中における複雑な流動を生み、生成したドロスを鋼板表面に付着しやすくする可能性もある。

試料は全て A 社で実際に製造されている GL 鋼板を用いた。GL めっき合金の化学組成を Table 1 に示す。Al 濃度は 55 mass%, Si 濃度は 1.6 mass% の一般的な組成である。

この GL 鋼板表面で発生した欠陥を出来るだけ多く採集し、その中から目視分類した計 5 個の欠陥 (Defect 1 ~ Defect 5) を準備した。それらの欠陥の採集条件を Table 2 に、また外観の光学顕微鏡観察結果を Fig. 2 に示す。

ここでは欠陥の発生が多いウォーミングアップ期間として操業初期 (Beginning of operation; Defect 1 and Defect 2) と通常生産の途中で製品上問題となる欠陥が発生した操業中期

(Middle of operation; Defect 3, Defect 4 and Defect 5) を選んだ。操業初期の欠陥は中期のものよりも大きく、0.7~2.5 mm の直径を持っている。また、これら欠陥表面の特徴としては Defect 1 や Defect 4 のように中心部分に割れ、または窪みのようなものを持つものや、Defect 2 のように明らかに異物が付着したものが見られた。一方、操業中期の欠陥は、比較的小さい (0.2~0.5 mm) が、いずれも突起した形状を持ち、中心部において割れが確認された。

次に欠陥生成の原因となり得る物質を調査するために、操業中の GL 鋼板の生産ラインからめっき浴試料をサンプリングした。この試料の重量は約 15 g で、サンプリング後空冷により凝固させた。また操業中に得られためっき浴試料との比較するために、GL めっき浴の原料であるインゴットを準備した。試料重量は約 25 g である。ここでは簡単のため、めっき浴試料を Pot, インゴットを Ingot として表記した。

2.1 実験手順

GL 鋼板の欠陥 (Defect 1 ~ Defect 5) については、はじめに (1) μ -XRF (ビーム径 100 μ m) により表面の元素マッピングを行い、欠陥周辺の元素分析を行った。 μ -XRF の元素マッピングの条件は、管電圧: 50 kV, 管電流: 1000 μ A, コリメータ直径: 100 μ m, 測定時間: 30 s/point, および真空雰囲気とした。(2)次に試料を樹脂に埋め込み、欠陥を中心とする断面組織観察を行った。(3)最後に SEM 観察および EDS による元素マッピング分析を行った。

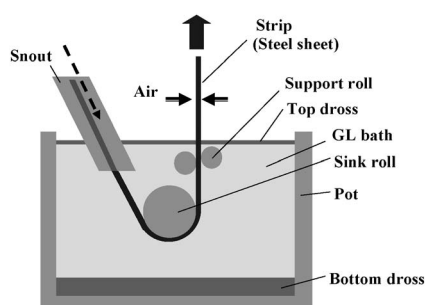


Fig. 1 Schematics illustration of hot dip galvanizing line.

Table 1 Chemical composition of GL coating.

	Composition (mass%)		
	Zn	Al	Si
GL coating	43.4	55.0	1.6

Table 2 Notation of defects found in the actual product.

Sample	Operation	Diameter (mm)
Defect 1	Beginning of operation	0.7~1.0
Defect 2	Beginning of operation	2.0~2.5
Defect 3	Middle of operation	0.2~0.3
Defect 4	Middle of operation	0.4~0.5
Defect 5	Middle of operation	0.4~0.5

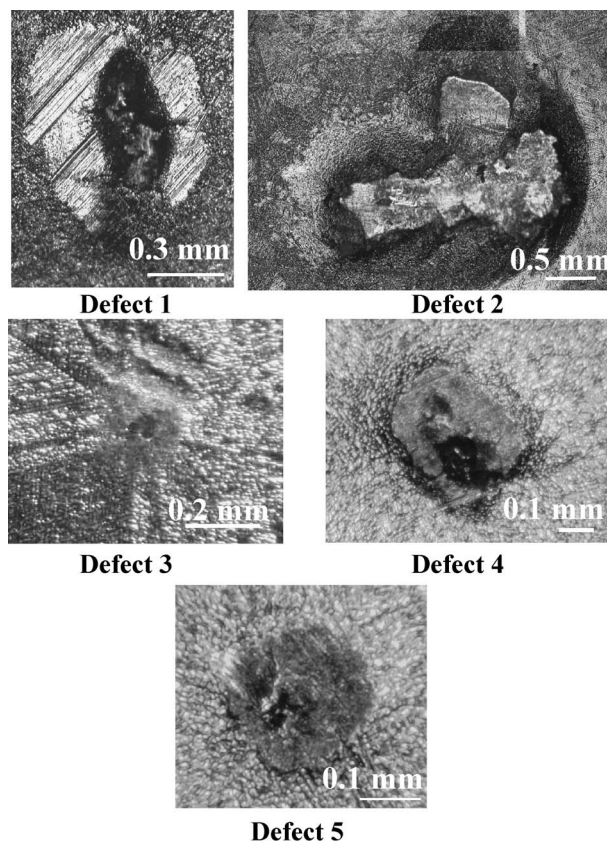


Fig. 2 Outlooks of defects on the hot-dip GL coatings.

3. 結 果

3.1 各欠陥の分析

(i) Defect 1: はじめに操業初期において発生した欠陥の表面 μ -XRF マッピングの結果を Fig. 3 に示す. 欠陥の大きさは周辺部まで含めると 0.7~2.5 mm と非常に大きい. 欠陥生成時に, 原因物質上にめっき合金が盛り上がり生成したため突起した形状となり, 後工程の調質ロールによって圧延された痕跡が観察される (Fig. 3(a)). 欠陥中心部の割れにおいては, 高い濃度の Fe が観察された. また Al, Zn は欠陥周辺の通常の GL めっき領域において観察され, 割れの中にはほとんど存在しないことが分かる. 一方, Si については欠陥周辺において偏析しているものと考えられる. Fig. 4(b) に欠陥上の位置 I ~ II における断面の光学顕微鏡写真を示す. 欠陥内部には空洞が存在していることから, 上述の

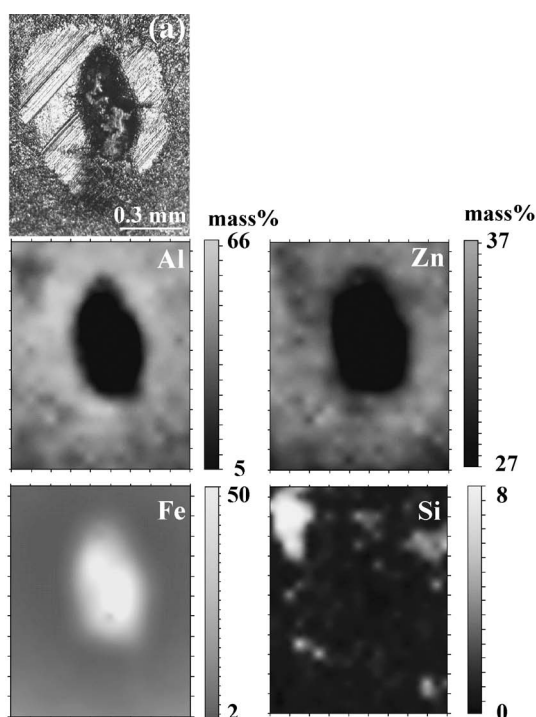


Fig. 3 Optical micrograph of Defect 1 (a) and the distribution of elements obtained by μ -XRF.

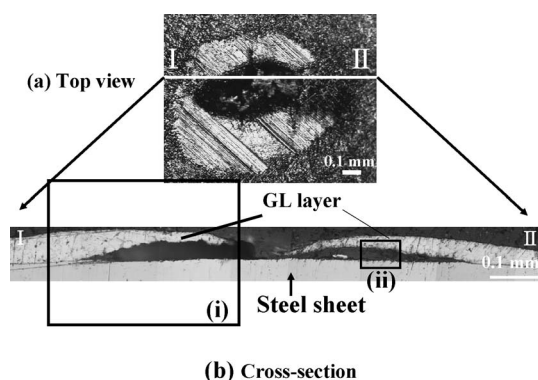


Fig. 4 Top view and cross-section of Defect 1.

μ -XRF の結果は, 割れの部分において母材の鋼板からの特性 X 線を検出したものと考えられる. また, 表面に現れている穴は極く一部で, 内部にまで空洞が広がっていることが分かる.

次に, Fig. 4(b)の(i)および(ii)の領域を, SEM によって観察した結果を, それぞれ Fig. 5(a)および(b)に示す. Fig. 5(a)のように欠陥の空洞内部には GL 層が形成されず, 形成時の鋼板と溶融合金との間の濡れ性が著しく悪かったことを示している. また Fig. 5(b)のように, 空洞内部では鋼板表面(界面)が大きく荒れた状態にあった. この荒れた表面において EDS 元素マッピング分析の結果を Fig. 6 に示す. 本元素マッピングにおいては, 元素濃度が高い領域を白色, 元素濃度が低い領域を黒色で表している. 問題となる鋼板表面では, 通常一定の厚さで形成される Fe-Al 系合金層が, 所々で途切れた不完全な状態で形成されていたことが明らかとなった. これは溶融めっき前の還元工程において, 鋼板表面の酸化皮膜が一部未還元となり, その未還元部分で合金層が正常に形成されなかったものと考えられる. さらに, Si が鋼板の粒界に沿って拡散した様子が観察された. これは, Fe-Al 合金層が出来なかった結果であると考えられる. また, GL 層側に Fe が濃化した部分があり, その一部は, Si の分布と一致する. これは, 合金層形成の極く初期の段階で, Fe-Al 系合金層が均一に生成しなかったために, Fe がめっき層中へ拡散し Fe-Al-Si 系の合金を生成したものと考えられる. Fig. 7 に比較として, 欠陥の無い典型的なめっき層の断面の EDS 分析結果を示す. Si は, 1~2 μ m 厚さの Fe-Al 合金層に主に存在し, 3 元系の合金を作っている. このように健全な合金層が先に形成された場合には, 鋼材の鉄は, め

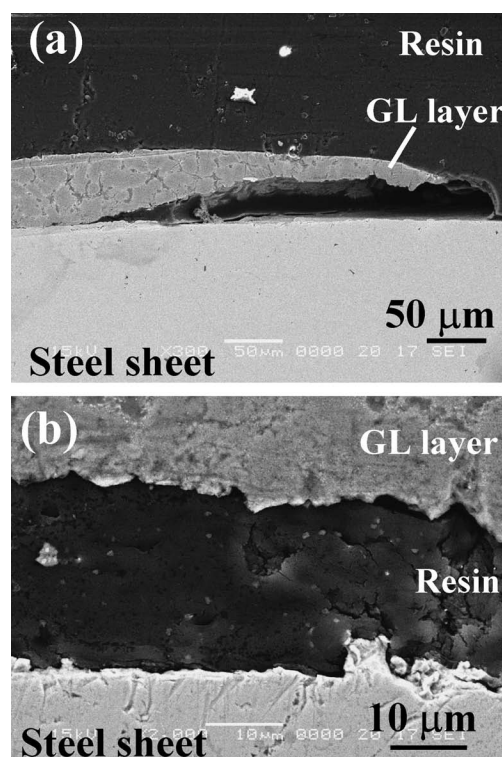


Fig. 5 SEM images of Defect 1. (a) Magnified area at Fig. 4 (i), (b) Magnified area at Fig. 4 (ii).

っき層側には拡散しないものと考えられる。

(2) Defect 2: 表面の μ -XRF マッピングの結果を Fig. 8 に示す。欠陥中心部の領域では高濃度の Fe と Al が存在し、光学顕微鏡写真と合わせて考えると緻密な Fe-Al 系金属間化合物であると考えられる。また欠陥の周辺部分において Si が見られるが、これは Al-Fe 系金属間化合物と Si の相互作用が強いために、溶融合金中の Si が濃縮したものと推察される。次に Defect 2 の断面の光学顕微鏡写真および μ -XRF マッピングの結果を Fig. 9 に示す。断面写真は Fig. 9(a)における位置 I ~ II で欠陥を切断したものである。Fig. 9(b) I の方向にある欠陥は、板状 Fe-Al 合金と考えられ

っき層の上部に付着するように存在する。一方、II の方向にある欠陥は塊状の Fe-Al 系金属間化合物である。また、Fig. 8 で観察された、欠陥の周りの Si の濃化は、極く薄い表面層の領域であると思われる。これらのことから、この欠陥 Defect 2 は、溶融めっき浴中で、鋼板表面にある程度めっき層が形成された後に、Fe-Al 系ドロスが付着したものと推察される。

次に製品の欠陥として、最も問題視されてる作業中期において発生した欠陥 Defect 3-5 の分析結果を示す。

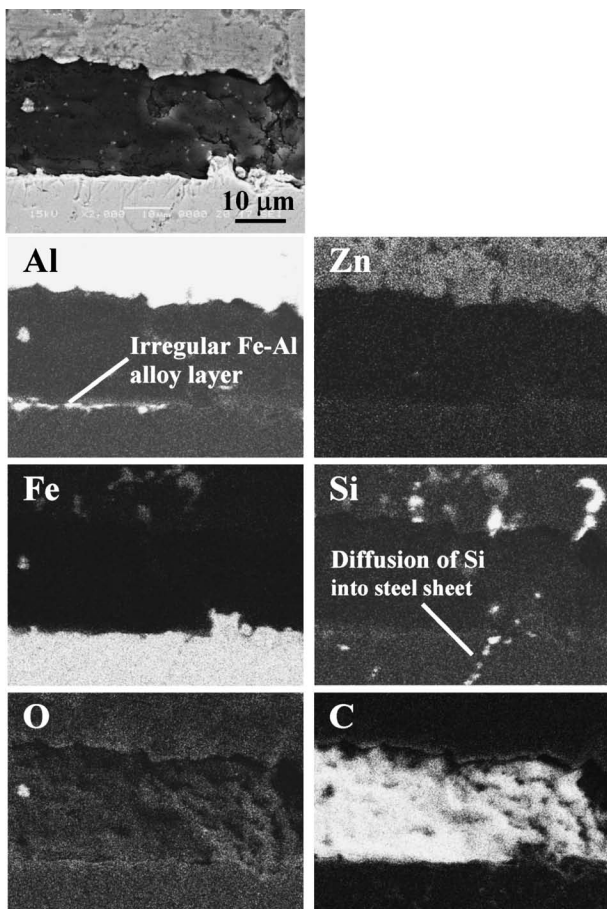


Fig. 6 EDS mapping of Defect 1.

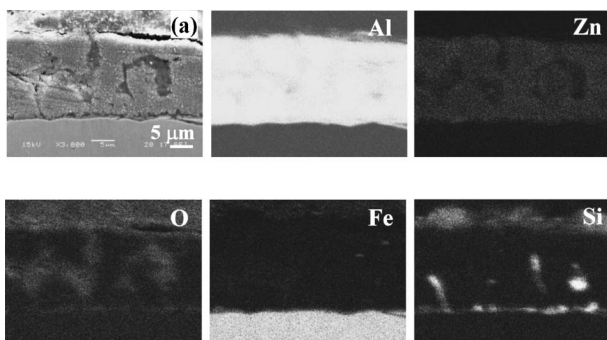


Fig. 7 SEM observation and EDS analysis of the cross section of typical GL layer without defect.

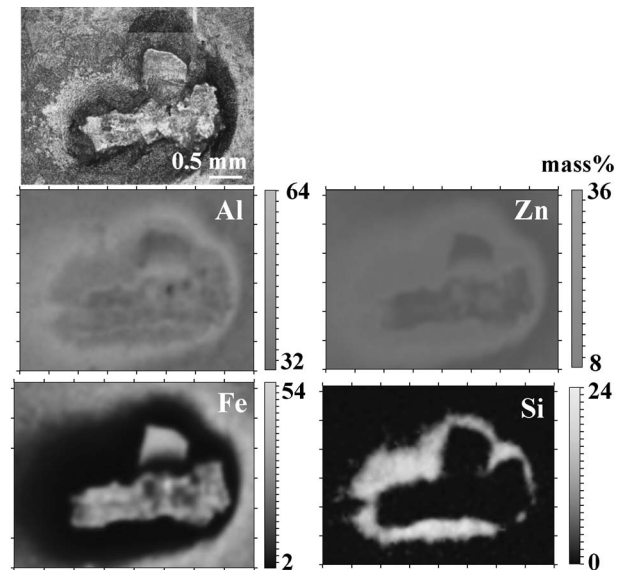


Fig. 8 μ -XRF mapping of Defect 2.

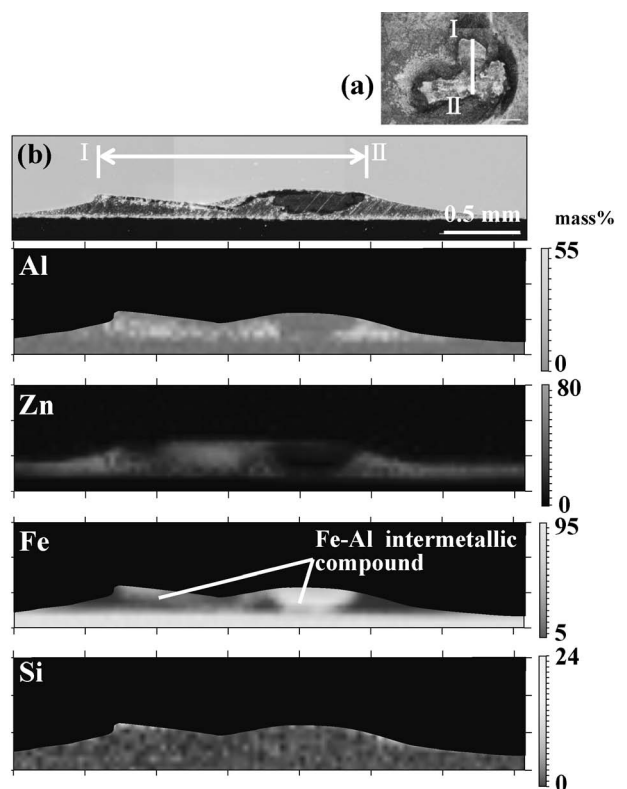


Fig. 9 μ -XRF mapping of cross-section of Defect 2.

(3) Defect 3 : Fig. 10 は, Fig. 2 の Defect 3 の中心の小さな割れを SEM によって観察した結果である. 割れの内部には, 複数の粒子が混在する複雑な構造となっていることが分かる. その中でも (b) の領域において見られるように矩形状のファセットを持った粒が多く存在している領域, (c) の領域のように, 不定形の粒子が混在する領域が観察される. これらの領域を, EDS 分析した結果を Fig. 11 および Fig. 12 にそれぞれ示す. Fig. 11 において, ファセットを持った粒子は Al, Fe および少量の Si が検出されたことから Fe-Al-(Si) 系金属間化合物であると考えられる. また周辺部に比較的高い濃度の酸素が観察されることから, 何らかの酸化

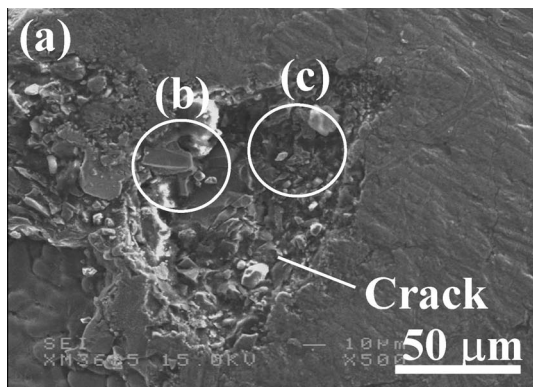


Fig. 10 SEM image of Defect 3.

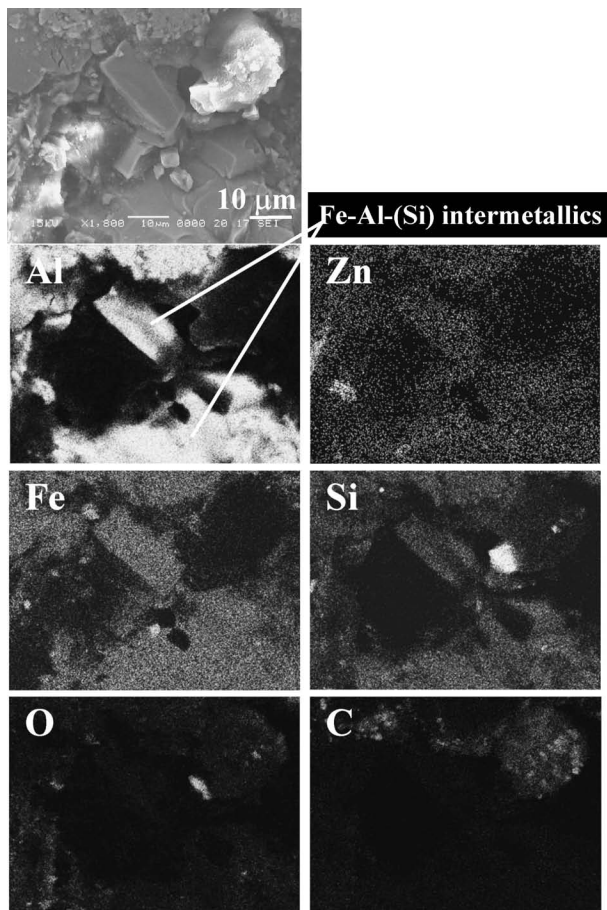


Fig. 11 EDS mapping at Fig. 10(b) of Defect 3.

物が存在するものと思われるが明確には分からなかった. カーボンの濃化した領域も存在するが, 種々の可能性(煤のような炭素の集合体, 有機物系ダストが浴中で炭化したものなど)を考慮した結果, 試料埋め込み用の樹脂が研磨中に付着した可能性がある(研磨後はアセトンで超音波洗浄をしているが完全には取れない場合がある). 一方, Fig. 12 において Al_2O_3 , 酸化鉄(Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O), CaO , SiO_2 など種々の酸化物粒子が存在することが明らかとなった. 以上のことから, この欠陥は溶融めっき中に, 存在していた Fe-Al-(Si) 系の金属間化合物(ドロソ)と不純物として存在する各種酸化金属の凝集物がめっき層に取り込まれることで形成されたものと考えられる. このような凝集物は, 脆いため, 後工程の調質ロールの荷重によって簡単に破壊され, 割れが生じたものと予想される.

(4) Defect 4 : Fig. 13 (a), (b) に欠陥の上面および断面(位置 I ~ II)の光学顕微鏡写真を示す. めっき層内部には欠陥原因物質が包まれた状態になっており, 割れの部分は, 付着した不純物そのものの割れであると考えられる. この部分を拡大した Fig. 13 (c) および (d) を見ると, 欠陥部分は, 脆性体の集合体であり, めっき層内において, 鋼材と欠陥との間に合金層がすでに存在していることから, めっき層生成後に浴内に浮遊するドロソが付着したものと推測される. Fig. 14 に示した EDS 分析の結果から Defect 3 と同様に欠陥原因物質は Fe-Al-(Si) 系金属間化合物であることが確認された. また, 酸化物の共存は, ある程度あると考えられたが, 明確には判断できなかった. 欠陥物質として付着した Fe-Al-(Si) 系金属間化合物は, 付着当初は, 一つの緻密な粒子

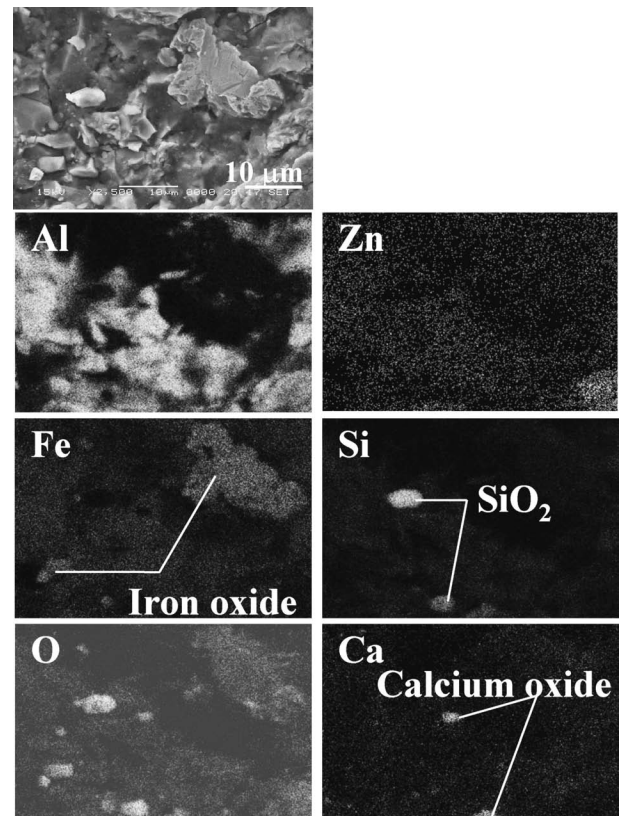


Fig. 12 EDS mapping at Fig. 10(c) of Defect 3.

であったと予想される (Fig. 9 (b) Defect 2). しかし, Defect 4 の場合は, めっき後の調質ロールの荷重によって, 破壊され, Fig. 13(c) のような破砕された粒子の集合と

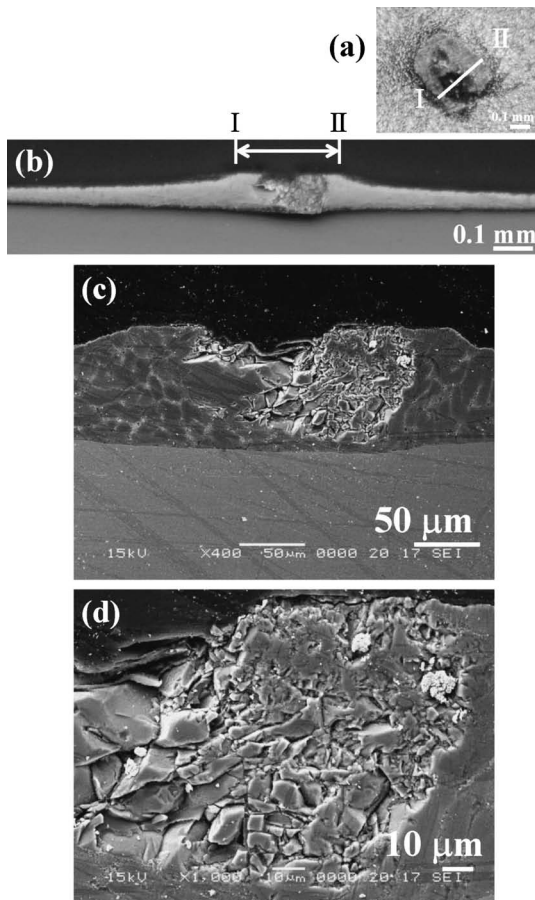


Fig. 13 Macro- and microscopic observations of Defect 4.

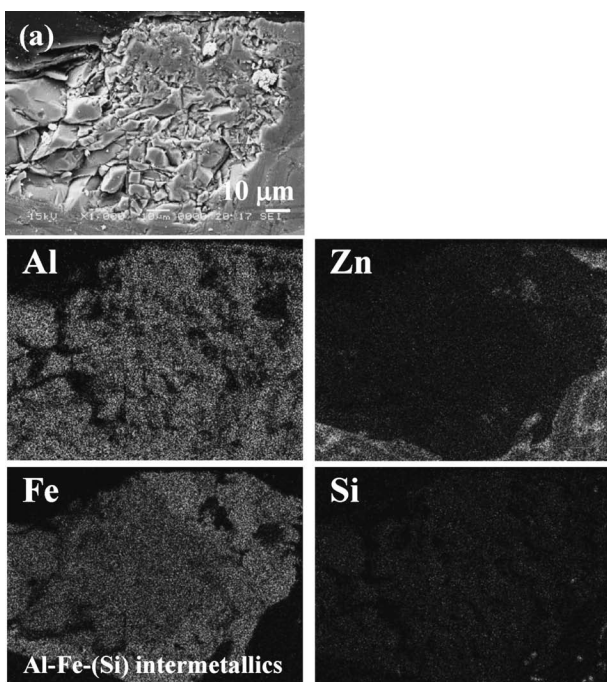


Fig. 14 EDS mapping of the cross section of Defect 4.

なったものと思われる. 以上より, Defect 4 は, Defect 2 にも近い生成機構により発生した欠陥であり, その後破砕されて, 表面に割れが生じたものと考えられる.

(5) Defect 5 : Fig. 15 に, 欠陥 Defect 5 の断面のマクロ写真と SEM による観察結果を示す. Defect 4 と同様に脆い粒子がめっき層の中に取り込まれた状態になっている. 欠陥部の鋼材表面が陥没していることから Defect 5 は, 非常に硬い粒子であることが推察される. 欠陥中心部で大きく欠落した部分があるが, これも脆い性質によるものと考えられ, 樹脂が浸透していないことから研磨中に欠落したものと思われる. Fig. 16 にこの欠陥の EDS 分析の結果を示す. 欠陥の大部分は Fe-Al-(Si) 系金属間化合物であり, 少量の SiO_2 が, 緻密な Fe-Al-(Si) 系金属間化合物の表面の一部に存在することも確認された. このことから Defect 5 は, Defect 3 および Defect 4 と同様に, 作業中期において, めっき浴中に生成した Fe-Al-(Si) 系の金属間化合物を中心に, 他の酸化物などの凝集物と一緒に取り込まれた欠陥であると推察される.

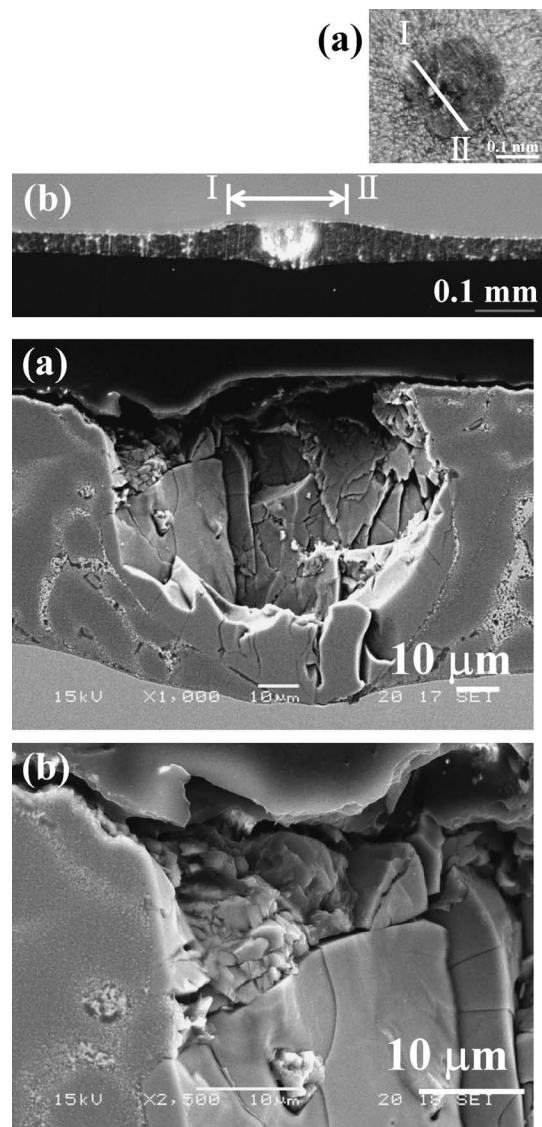


Fig. 15 Macro- and microscopic observations of Defect 5.

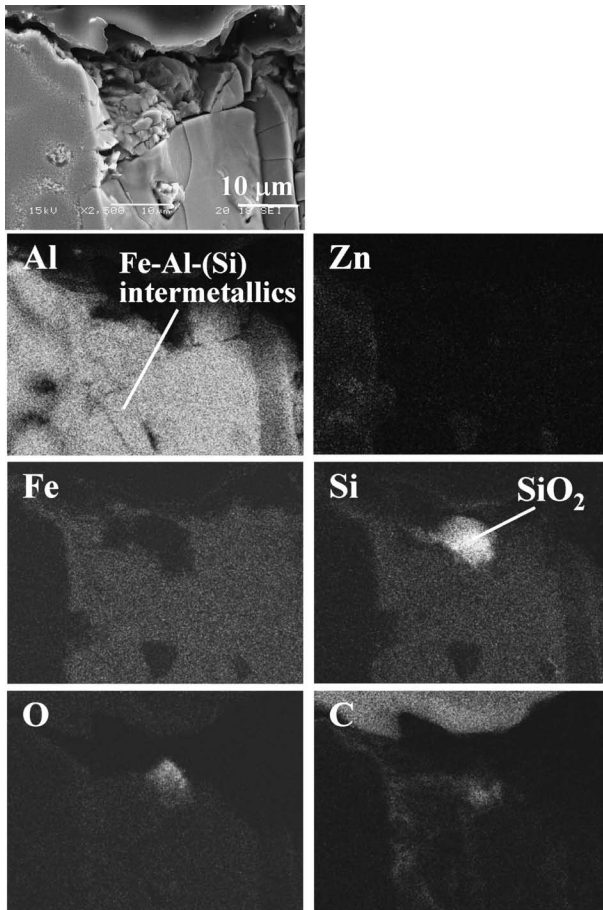


Fig. 16 SEM and EDS mapping of Defect 5.

3.2 初期めっき浴に存在する欠陥起源物質

3.2.1 Ingot の分析結果

これまで、観察された欠陥の原因物質は、既にめっき原料である Ingot 中に存在している可能性がある。そのため、次に Ingot 試料の分析を行った。

Fig. 17(a)は Ingot 中の Si の偏析した部分を示している。ごく微量ではあったがこのような Si の濃化した部分は、Ingot の中に比較的多く観察出来たが、GL 鋼板のめっき層の欠陥中に発見される Si は全て Fe-Al 金属間化合物に取り込まれた形のものであったので、これらは、溶解中に浴中に溶け込むものと考えられる。

また Fig. 17(b)のような板状組織が存在することが分かった。板状組織の大きさは幅が約 5 μm、長さが 100~200 μm である。EDS 元素分析結果からこの組織は Fe-Al-(Si) 系の金属間化合物であると考えられる。板状組織の周りの白っぽく見える場所は、Zn リッチ相であり、Al が板状組織中に濃化したため、その周りに Zn リッチ相が生成したものであると思われる。操業後期の浴中にこの形態の板状析出物が多く、めっき層中において類似の板状組織が見られる。この板状組織の厚さは、Ingot 中に見られるものよりめっき層中に見られるもので増加していた。これらのことから、この板状組織は、原料である ingot に起源を持つ析出物が、操業中に浴中で成長し、めっき層に取り込まれた欠陥であると考えられる。

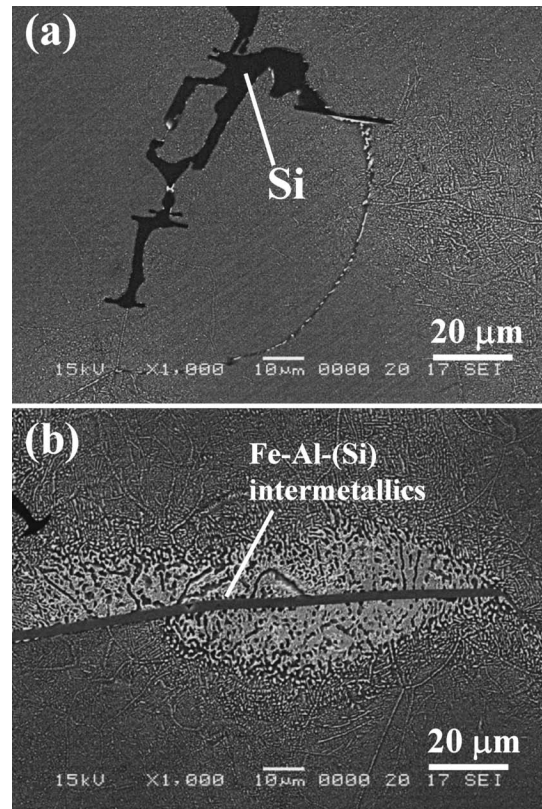


Fig. 17 SEM observation of Ingot. (a) Si segregation, (b) Plate type Fe-Al-Si intermetallics.

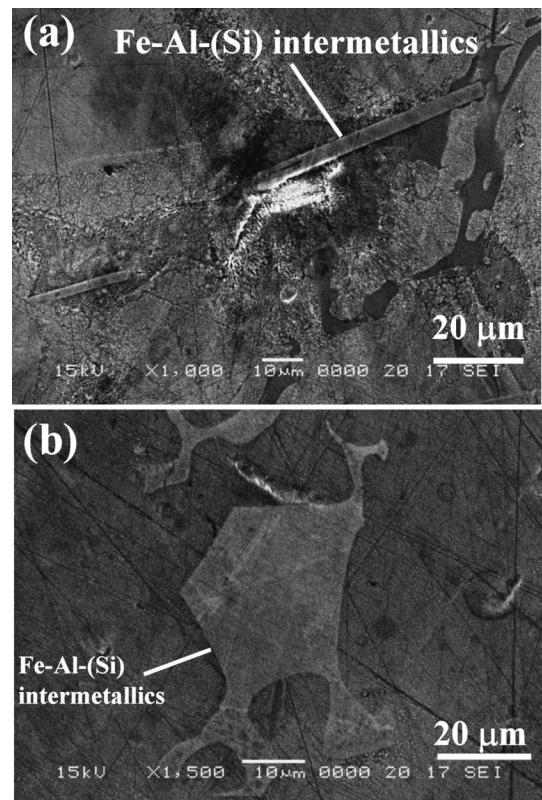


Fig. 18 SEM image of dross found in pot during operation. (a) Plate type Fe-Al-(Si) intermetallics, (b) Irregular type Fe-Al-(Si) intermetallics.

3.2.2 操業中 Pot の分析

次に、操業中 pot から採取しためっき浴試料の分析結果について示す。Fig. 18(a)のように、Ingot において観察された板状組織の存在が確認された。EDS 分析の結果から Ingot と同様に Fe-Al-(Si)系金属間化合物である。しかしながらその大きさについては、幅が約 $8\text{ }\mu\text{m}$ と Ingot より若干厚く、めっき浴中での板状化合物の成長を示唆している。またさらに、Ingot においては見られなかった Fig. 18(b)のような不定形化合物も観察された。化合物の直径は $100\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。EDS 分析の結果(図は省略)、この不定形化合物も同様に Fe-Al-(Si)系金属間化合物であることが分かった。

しかし、この不定形化合物の方が板状化合物よりも Al の濃度が低いため、これらの化合物はそれぞれ組成の違う Fe-Al-(Si)系金属間化合物であると予想される(紙面の関係で、板状組織と不定形化合物の分析結果を省略した)。この不定形化合物は Ingot では見られなかったことから、操業中に鋼板などから溶出した Fe とめっき浴合金が反応して形成されたものと推察される。つまり不定形化合物は操業時間が長くなるほど成長・増加するので、操業中後期の欠陥生成の主要な要因になると考えられる。

4. 各欠陥の生成機構の考察

以上のような結果から GL 鋼板における欠陥の生成機構として以下に示す三種類が存在すると考えられる。

生成機構 A：鋼板表面処理工程における酸化皮膜残留型欠陥

本機構は、Fig. 19 に示す生成機構で、Defect 1 が該当する。

(1) 鋼板表面の還元処理の段階において、還元不良が一部に生じ、鋼板表面に酸化皮膜が残存する。

(2) 溶融めっき浴中で正常に還元処理された表面では Fe-Al 合金層が形成されるが、未還元部分における酸化被膜のため界面に合金層は形成されず、さらにめっき合金と酸化被膜の間の濡れ性が悪いため、空隙が出来てしまう。

(3) 鋼板表面全体にめっき層が形成されるが、未還元部分の上部はめっき層が形成されないため空洞となり、その部分だけ盛り上がる。

(4) 溶融めっき処理後工程で、飛び出た空洞部分がロールによる荷重を受けることで割れが生じ、欠陥が表面に現れる。

生成機構 B：浴中ドロス起因型欠陥

Fig. 20 に示す生成機構で、Defect 2 および Defect 4 が該当するが、Defect 5 も少量の酸化物が付着しているものの基本的にはこれに近い。その生成機構は比較的単純で、次のような過程を経るものと考えられる。

(1) 溶融めっき浴中で、鋼板表面にある程度めっき層が形成される。

(2) ドロス(Fe-Al-(Si)系金属間化合物)が、めっき層に付着する。これは、操業初期の不安定な対流により底から舞い上がったドロス(Fe-Al-(Si)系金属間化合物)、または浴内流動によって移動しながら成長しているドロスがめっき層

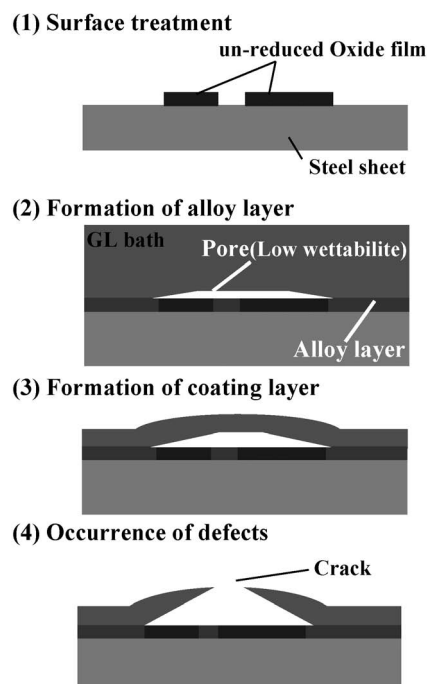


Fig. 19 Mechanism of formation of defect originated from a residual oxide film (Defect 1).

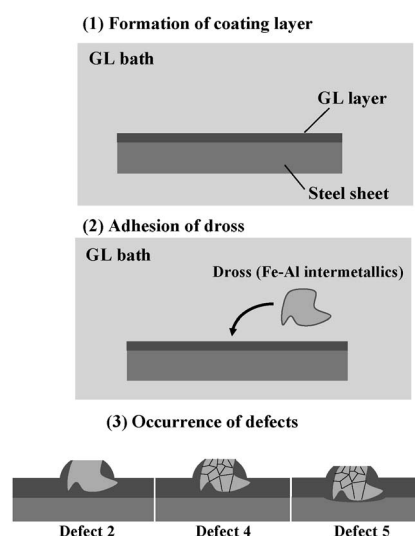


Fig. 20 Mechanism of formation of defect originated from dross (Defect 2, 4, 5).

表面に付着する。

(3) ドロス付着部は、飛び出ているため、その後の調質ロールによる荷重で表面が圧縮され、欠陥が生成する。この時、受ける荷重とドロスの強度によって、Defect 2, Defect 4, Defect 5 のような欠陥の外見上の違いが生じる。

生成機構 C：不純物粒子凝集型欠陥

Fig. 21 に示す生成機構で Defect 3 が最もこの機構に合致する欠陥であるが、上述のように Defect 5 も少量の酸化物粒子が観察されたことから、この機構にも分類されるものと思われる。

(1) 操業初期のめっき浴内においては、極く少量の板状化合物(Fe-Al-(Si)系金属間化合物)と酸化金属(Al_2O_3 , CaO ,

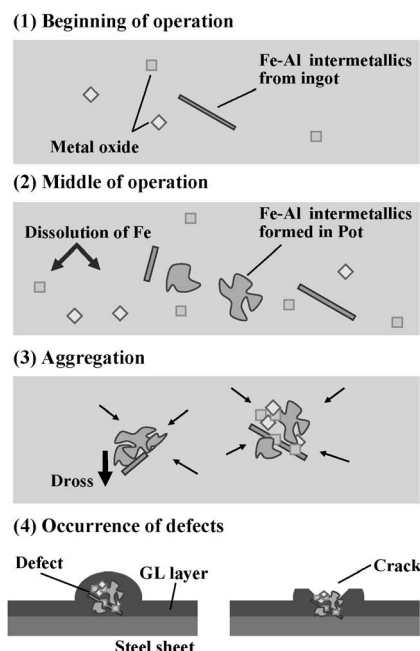


Fig. 21 Mechanism of formation of defect originated from aggregation of impurities in the pot (Defect 3).

SiO_2 , Fe_2O_3 など)が混在する。

(2) 操業時間の増加とともに鋼板や浴中機器からの Fe の溶出が生じる。溶出した Fe は、めっき浴合金と反応して不定形化合物 (Al-Fe-(Si) 系金属間化合物) を形成する。また、元から存在した板状組織もめっき浴合金と反応して成長すると考えられる。

(3) 生産が更に続くときと浴中の不定形化合物が成長するため、酸化金属と不定形化合物および板状化合物が凝集を開始する。これら凝集体は、酸化金属を含むため密度が低く、浴内を浮遊した状態にあると推察される。また酸化金属を含まない凝集体は、密度が高く沈殿してドロスを形成すると考えられる。

(4) 浴内を浮遊する凝集体がめっき層に取り込まれる。その後ロールによる荷重によって、硬く脆い凝集体は割れが生じ欠陥が生成する。

操業中後期における欠陥は、ほとんどが反応機構 B および C によって生成したものと考えられる。

5. 結 言

55%Al 溶融亜鉛めっきの実操業における欠陥を種々サンプリングし、欠陥の生成機構を考察した。それらの結果、三種類の生成機構により欠陥が生成するものと考えられる。

(1) 「鋼板表面処理工程における酸化皮膜残留型欠陥」：操業初期において、鋼材表面の還元処理の際に未還元酸化皮膜が残った所に生成する欠陥で、めっき層の密着性の悪さから生じる。

(2) 「浴中ドロス起因型欠陥」：同じく操業初期においては、不安定な対流により舞上がったドロス (Fe-Al-(Si) 系金属間化合物) や操業中に生成したドロスがめっき層に取り込まれることで生じるドロス起因の欠陥である。

(3) 「不純物粒子凝集型欠陥」：操業中後期においては、不定形化合物 (Fe-Al-(Si) 系金属間化合物) と種々の金属酸化物の凝集体がめっき層に取り込まれることで生じる欠陥である。

文 献

- 1) Y. Fukui, M. Koda and Y. Hirose: Tetsu-to-Hagané **77**(1991) 81.
- 2) A. T. Alpas and J. Inagaki: ISIJ Int. **40**(2000) 172.
- 3) N. Fujibayashi, K. Kyono and C. Kato: Tetsu-to-Hagané **89**(2003) 23.
- 4) I. Hashimoto, K. Saito, M. Nomura, T. Yamamoto and H. Takeda: Tetsu-to-Hagané **89**(2003) 31.
- 5) K. Nishimura, H. Odashima, K. Kishida and M. Oda: Tetsu-to-Hagané **79**(1993) 57.
- 6) H. Fukumoto, H. Mizuki and K. Masuhara: Tetsu-to-Hagané **77**(1991) 176.
- 7) Y. Tobiyama and C. Kato: Tetsu-to-Hagané **89**(2003) 38.
- 8) M. Saito, Y. Uchida, T. Kittaka, Y. Hirose and Y. Hisamatsu: Tetsu-to-Hagané **77**(1991) 89.
- 9) T. Nakamori and A. Shibuya: Tetsu-to-Hagané **77**(1991) 97.
- 10) Y. Matsumoto: Tetsu-to-Hagané **78**(1992) 173.
- 11) Y. Morimoto, E. Mcdevitt and M. Meshii: ISIJ Int. **37**(1997) 906.
- 12) P. Toussaint, L. Segers, R. Winand and M. Dubois: ISIJ Int. **38**(1998) 985.
- 13) E. Mcdevitt, Y. Morimoto and M. Meshii: ISIJ Int. **37**(1997) 776.
- 14) Y. Tsuchiya, S. Hashimoto, Y. Ishibashi, J. Inagaki and Y. Fukuda: Tetsu-to-Hagané **86**(2000) 34.
- 15) S. Hashimoto, K. Tahara, E. Hamada, M. Sakurai, J. Inagaki and M. Sagiya: Tetsu-to-Hagané **84**(1998) 39.
- 16) A. Komatsu, A. Ando and T. Kittaka: ISIJ Int. **37**(1997) 283.
- 17) D. S. Shin, J. Choi and S. Lee: ISIJ Int. **40**(2000) 484.
- 18) Y. H. Kim, Y. W. Cho, S. Chung, J. Shim and H. Y. Ra: ISIJ Int. **40**(2000) 706.
- 19) S. J. Lee, S. Kim, M. S. Koh and J. H. Choi: ISIJ Int. **42**(2002) 407.
- 20) S. J. Kim, J. W. Cho, K. J. Ahn and M. K. Chung: ISIJ Int. **43**(2003) 1495.
- 21) Y. Takeishi and H. Morino: ISIJ Int. **40**(2000) 1127.
- 22) J. Kurobe and M. Iguchi: J. Jpn. Inst. Met. **68**(2004) 800.