

溶融亜鉛めっきにおける初期合金層形成挙動

斎藤 実*・内田 幸夫*²・橋高 敏晴*²
広瀬 祐輔*・久松 敬弘*³

Formation Behavior of Alloy Layer in Initial Stages of Galvanizing

Minoru SAITO, Yukio UCHIDA, Toshiharu KITAKA,
Yusuke HIROSE and Yoshihiro HISAMATSU

Synopsis:

The formation behavior of the alloy layer in the initial stages of galvanizing at 450°C has been investigated, using ultra low carbon Ti added steel sheet. The formation of Fe-Zn intermetallic compounds on the steel surface was retarded with the increase of Al content in galvanizing bath. For high Al content in the bath, Fe₂Al₅ intermetallic compound grew with dipping time. At the same time, diffusion of Zn into Fe₂Al₅ layer occurred. And furthermore, the outburst phenomenon was observed with the increase of immersion. The occurrence site of outburst structure corresponded well to grain boundary of the base steel. Fe₂Al₅ layer formed in the first step of immersion was fractured by the occurrence of outburst and dispersed in zinc coating. The formation mechanism of the outburst structure which means the initiation of growth of Fe-Zn intermetallic compounds was discussed.

Key words: hot dip galvanizing; Ti added steel; zinc coating; alloying; outburst structure; dipping time; Al content; Fe-Al intermetallic compound; Fe₂Al₅; Fe-Zn intermetallic compound.

1. 緒 言

近年、品質特性に優れた亜鉛および亜鉛合金めっき鋼板の需要が世界的に増加している。これらの中でも、合金化溶融亜鉛めっき鋼板はコスト、製造性さらに品質特性等の総合的性能に優れていることから、特に自動車用防錆鋼板として注目されている。また、性能向上を目的とした合金化処理条件の改善、高加工用途や高強度用途を目的としためっき母材の検討等^{1)~3)}がなされている。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、Al を含有する Zn めっき浴を用いて製造される。したがって、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の品質特性に影響を及ぼす合金層構造は、めっき初期の Fe-Al-Zn の反応により大きく左右される。

従来より、鋼板を溶融めっきした場合、めっき条件によっては局部的な合金層の異常成長が経験されている。一方、溶融 Zn めっき時の初期反応挙動に関しては数多くの研究がなされ、Fe-Al 金属間化合物が Fe-Zn の合金化反応を抑制すること、その挙動がめっき浴温や浴中

Al 濃度によって変化すること等^{4)~6)}が明らかにされている。

ところで、最近、加工性を重視した合金化溶融亜鉛めっき鋼板の使用量の増加にともない、めっき母材鋼種に Ti 添加鋼、さらに極低炭素鋼に Ti や Nb 等の炭化物形成元素を添加した高純度 IF 鋼 (Interstitial Free 鋼) を用いる例が増加している。この Ti 添加鋼等をめっき母材鋼種にした場合、合金化反応が促進されること、Outburst と呼ばれる形態の合金層形成が容易に観察されること等が報告されている^{7)~11)}。

本研究では、極低炭素 Ti 添加鋼を対象として、浴中 Al 濃度および浸漬時間にともなう溶融亜鉛めっき時の初期合金層形成挙動について調査し、Outburst 形成機構について考察した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に供した材料は、板厚 0.8 mm の極低炭素 Ti 添加鋼を、比較材として Al キルド鋼および P 添加鋼を

平成元年 11 月本会 GALVATECH '89 にて発表 平成 2 年 11 月 16 日受付 (Received Nov. 16, 1990)

* 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 工博 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizunishimachi Sakai 592)

*² 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)

*³ 日新製鋼(株)本社、静岡理科大学 工博 (Head Office, Nisshin Steel Co., Ltd., Shizuoka Institute of Science & Technology)

用いた。その化学成分値は Table 1 に示すとおりである。これらの鋼板は、転炉溶製、連続铸造、熱間圧延、冷間圧延の各工程を経た工場生産材であり、溶融亜鉛めっきには、40 mm 幅×150 mm 長さに切り出した短冊状試験片を用いた。一部の実験には、あらかじめ 5 μ m 厚さの Fe-Al 金属間化合物を形成させた Ti 添加鋼を試験片とした。Fe-Al 金属間化合物の形成方法は、蒸着 Al めっき (5 μ m) 後、真空焼鈍 (1×10^{-3} Pa, 650°C×18 ks) を行った。なお、形成させた Fe-Al 金属間化合物は X 線回折により Fe_2Al_5 であることを確認した。

2.2 溶融亜鉛めっき

溶融亜鉛めっきは、ガス還元型溶融めっき試験装置¹²⁾を用いて行った。本装置は、連続めっきラインのガス還元条件およびめっき条件がシミュレート可能な装置で、ガス還元ゾーンおよびめっきゾーンで構成されている。

本実験では、50 mol% H_2 - N_2 雰囲気中で 750°C、均熱 30 s の条件で試験片を還元加熱した後、板温がめっき浴温と同一になった時点でめっき浴中に浸漬した。なお、あらかじめ 5 μ m 厚さの Fe-Al 金属間化合物を形成させた試験片は還元加熱を行わず、試験片の上層に電気亜鉛めっきを約 0.2 μ m 被覆した後、めっき浴中へ浸漬した。めっき浴中への浸漬時間は、通常の場合は最大 60 s まで、5 μ m の Fe_2Al_5 を形成させた場合は最大 1800 s まで実施した。

亜鉛めっき浴は、0.10~0.20 mass% の範囲で浴中 Al 濃度を変化させた Fe 飽和浴とした。めっき浴温はいずれの浴とも 450°C で一定とした。

2.3 合金層の分析

めっき層-鋼板界面に形成される合金層の断面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。また、合金層表面の観察は、めっき後の試験片を 2 mol% HCl 中に浸漬し η -Zn を溶解除去した後、走査型電子顕微鏡を用いて行った。

合金層の分析には、波長分散型およびエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (XMA) を用いた。また、一部の試料については上記の方法で η -Zn を溶解した

後、X 線回折装置 (Cu 管球, 50 kV-150 mA) により金属間化合物相の同定を行った。

3. 実験結果

3.1 浴中 Al 濃度の影響

Ti 添加鋼、Al キルド鋼および P 添加鋼を Al 濃度 0.10~0.18 mass% の Zn めっき浴に 15 s 浸漬した時のめっき層断面観察結果を Photo. 1 に示す。

写真より、いずれの鋼板とも浴中 Al 濃度の増加にともないめっき層-鋼板界面における Fe-Zn 金属間化合物層の形成が抑制されていることがわかる。また、合金層形成の抑制程度は鋼種により異なり、同一 Al 濃度で比較すると、Ti 添加鋼 < Al キルド鋼 < P 添加鋼の順にその効果が顕著となる。この結果は、西本ら¹¹⁾の実験結果ともよく一致している。

一方、Ti 添加鋼の合金層は、浴中 Al 濃度が 0.10 mass% の場合には層状の連続した形態であるのに対し、浴中 Al 濃度が 0.16 mass% の場合には局所的な Outburst 組織となっており、Al キルド鋼および P 添加鋼と比較して特異な形態を示している。しかし、浴中 Al 濃度が 0.18 mass% の場合にはいずれの鋼種においても合金層の形成は抑制されている。

Photo. 2 には、浴中 Al 濃度 0.18 mass% の Zn めっき浴に 60 s 浸漬した時のめっき層断面観察結果を示す。浸漬時間を 15 s から 60 s に延長することにより、Ti 添加鋼にのみ局所的な Outburst 組織の形成がみられる。

以上の結果から、Outburst 組織は Ti 添加鋼を Al 濃度の高いめっき浴に浸漬した場合に起こりやすいことがわかる。

3.2 めっき浴-鋼板界面での初期反応挙動

Photo. 3 は、浴中 Al 濃度 0.20 mass% のめっき浴に Ti 添加鋼を浸漬した後、めっき層の η -Zn を溶解し、めっき層-鋼板界面に形成した Fe-Al 金属間化合物の表面形態を SEM 観察した結果である。この場合、Outburst 組織は観察されておらず、浸漬初期からめっき層-鋼板界面には粒状の Fe-Al 金属間化合物が形成されている。さらに、浸漬時間が 15 s から 60 s に増加すると、個々の化合物が大きく成長しているのが観察される。

また、Fig. 1 に上記試料の X 線回折結果を示す。浸漬時間の経過とともに Fe-Al 金属間化合物のうち、 Fe_2Al_5 相に相当する回折強度の増加が認められ、 Fe_2Al_3 層が成長することがわかる。

Photo. 3 中で、大きく成長した Fe-Al 金属間化合物の組成を XMA により 3 箇所分析した結果を Table 2

Table 1. Chemical composition of steels investigated (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Ti
Ti added	0.002	0.014	0.13	0.013	0.010	0.021	0.082
Al killed	0.016	0.009	0.19	0.017	0.008	0.040	—
P added	0.013	0.015	0.17	0.089	0.007	0.050	—

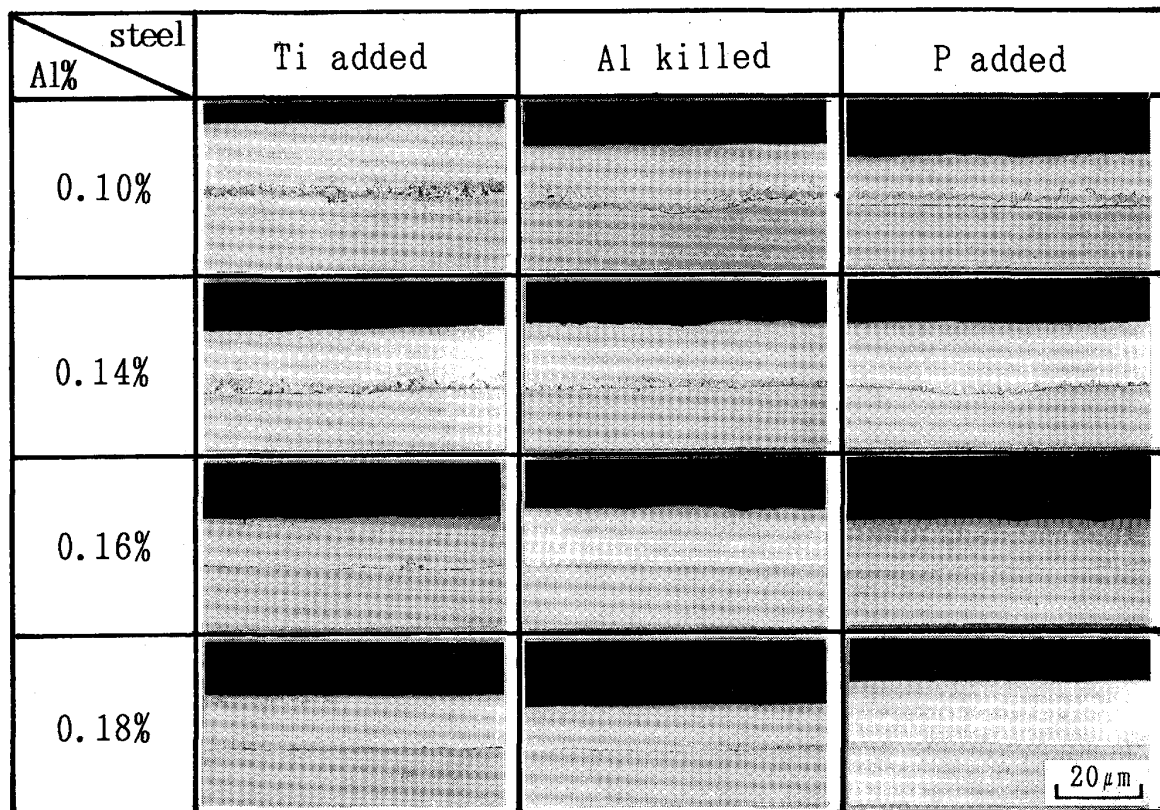


Photo. 1. Effects of Al content in galvanizing bath and base steel type on structure of alloy layer after dipping in bath for 15 s.

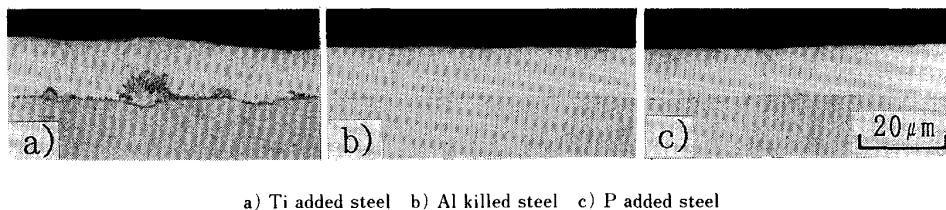


Photo. 2. Effects of base steel type on structure of alloy layer after dipping in Zn-0.18%Al bath for 60 s.

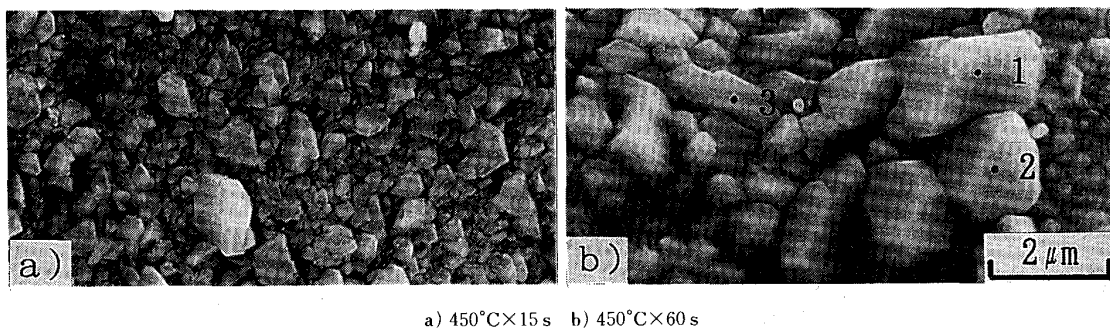


Photo. 3. Surface structure of Fe-Al IMC on Ti added steel after removal of Zn coating layer, dipped in Zn-0.20%Al bath at 450°C.

に示す。Fe-Al 金属間化合物中に約 14 mass% の Zn が含有しており、Fe-Al 金属間化合物中へ Zn が拡散固

溶していることがわかる。

Photo. 4 には、Ti 添加鋼を浴中 Al 濃度 0.18 mass%

のめっき浴中に 60 s 浸漬し、めっき層の η -Zn を溶解した後の Outburst 組織および Outburst していない部分の表面形態を示す。Outburst 組織以外の鋼板表面には粒状の Fe-Al 金属間化合物が形成しており、さらにその上部に Fe-Al-Zn 三元系と考えられる粒状の金属間化合物が局部的に形成しているのが観察される。

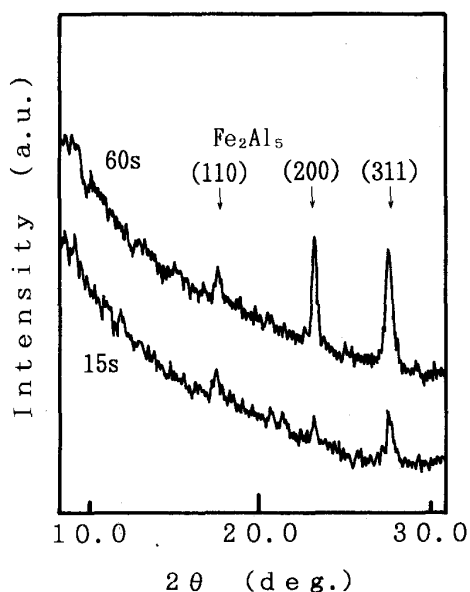


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Fe-Al IMC on Ti added steel after removal of Zn coating layer, dipped in Zn-0.20%Al bath at 450°C for 15 s and 60 s.

Table 2. Results of XMA analysis of Fe-Al IMC on Ti added steel after dipping in Zn-0.20%Al bath at 450°C for 60s (mass%).

Position*	Fe	Al	Zn
1	33.8	53.1	13.1
2	34.8	51.6	13.6
3	34.9	51.1	14.0

* Positions shown in Photo. 3b)

3.3 Outburst 組織の観察

Photo. 5 に、Ti 添加鋼を浴中 Al 濃度 0.18 mass% のめっき浴に 60 s 浸漬した時の Outburst 組織の断面 SEM 観察結果および XMA による元素分析結果を示す。Outburst 組織の周囲の鋼板表面には Fe-Al 金属間化合物層が認められる。しかし、Outburst 部と鋼板との界面には Fe-Al 金属間化合物は認められず、鋼板と接して Fe-Zn 金属間化合物が成長している。また、Outburst 組織の周辺では細粒状の Fe-Al 金属間化合物が Fe-Zn 金属間化合物の隙間に飛散しているのが認められる。

Photo. 5 に示した Outburst 組織のうちの 3 箇所について XMA により組成分析した結果を Table 3 に示す。Outburst 組織はその Fe 濃度から δ_1 相であると考えられ、さらに、鋼板側の Al を全く含有しない部分と表層側の Al 濃度の高い部分とに分かれていることがわかる。

Photo. 6 には、浴中 Al 濃度 0.16 mass% のめっき浴中に 15 s 浸漬して形成させた Outburst 組織とめっき母材鋼板組織との対応を示す。写真より、Outburst 組織の発生位置は、西本ら¹¹⁾が見出したように鋼板の結晶粒界に一致していることがわかる。

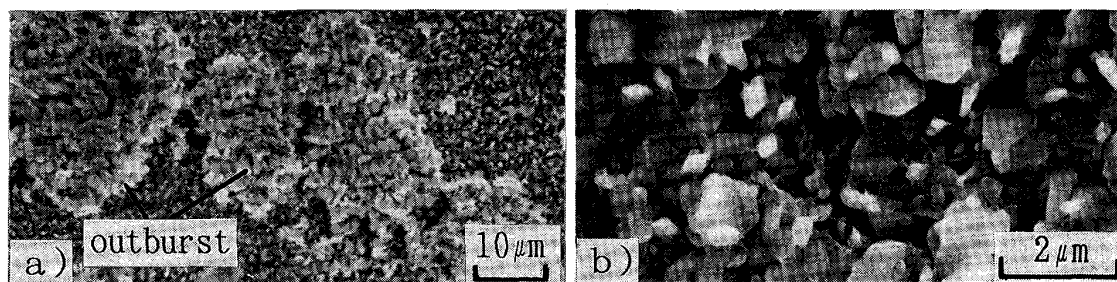
3.4 5 μ m の Fe₂Al₅ 層を形成させた場合の Outburst 挙動

前項までの結果から、Outburst 組織が生成する前段階として Fe-Al 金属間化合物のうち Fe₂Al₅ 層が成長し、さらに Fe₂Al₅ 層中に Zn が拡散することを確

Table 3. Results of XMA analysis of outburst structure on Ti added steel after dipping in Zn-0.18%Al bath at 450°C for 60s (mass%).

Position*	Fe	Al	Zn
1	11.0	5.3	83.7
2	10.0	2.8	87.2
3	12.6	0.0	87.4

* Positions shown in Photo. 5



a) Outburst area b) Fe-Al IMC

Photo. 4. Surface structure of outburst and Fe-Al IMC on Ti added steel after removal of Zn coating layer, dipped in Zn-0.18%Al bath at 450°C for 60 s.

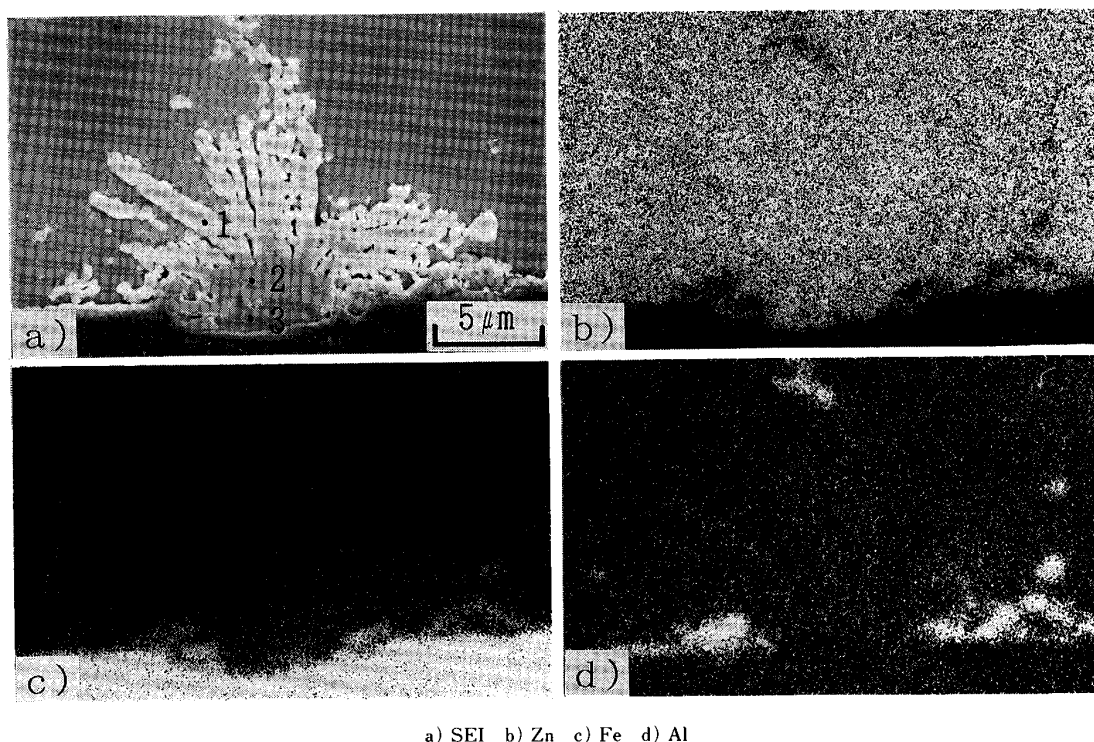


Photo. 5. X-ray images of cross section of outburst structure on Ti added steel after dipping in Zn-0.18%Al bath at 450°C for 60 s.

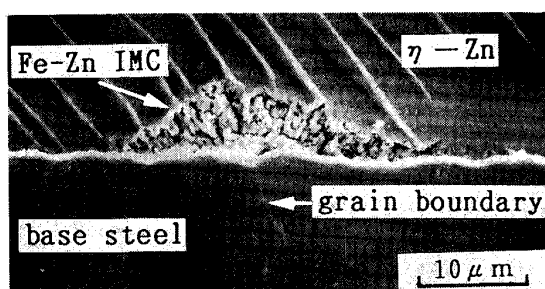


Photo. 6. Outburst reaction at ferrite grain boundary on Ti added steel after dipping in Zn-0.16%Al bath at 450°C for 15 s.

認した。そこで、成長した Fe-Al 金属間化合物から Outburst 組織への移行挙動を明らかにするために、あらかじめ実験室的にめっき母材鋼板上に Fe_2Al_5 層を形成させた試験片による浸漬実験を行った。

Fig. 2 には、あらかじめ 5 μm の Fe_2Al_5 層を形成させた Ti 添加鋼を浴中 Al 濃度 0.16 mass% のめっき浴中に浸漬した時の、浸漬時間とともに Fe_2Al_5 層中への Zn の拡散状況を示す。Table 2 で示した結果と同様に、あらかじめ厚く Fe_2Al_5 層を形成させた場合についても、浸漬時間の経過とともに Zn が Fe_2Al_5 層中へ拡散していくことがわかる。

Photo. 7 には、1800 s 浸漬後の上記試料の断面組織を示す。このように厚い Fe_2Al_5 層で被覆された場合で

も、通常の Ti 添加鋼の場合と同様に Outburst 組織の形成が認められる。さらに、Outburst 部では、あらかじめ形成させた固溶 Zn を含有する Fe_2Al_5 層が完全に破壊されて、 η -Zn 中に分散している様子が明らかである。

また、Photo. 8 には、同一試料の Outburst 部の鋼板側を高倍率で観察した結果を示す。Photo. 6 と同様に、Outburst 組織と鋼板界面の鋼板側内部には結晶粒界が存在し (Photo. 8b, c)), さらに結晶粒界に沿って Zn が深く拡散している (Photo. 8d)) ことがわかる。

4. 考 察

Al を含有する Zn めっき浴に鋼板を浸漬した場合の Fe-Al-Zn 三元系の反応は、溶融亜鉛めっき時の初期反応挙動としてこれまでに数多く報告されている。その中で、Fe-Al 系金属間化合物から Fe-Zn 系金属間化合物へ変化していく機構については、いくつかの説が提案されている^{4)6)11)13)~15)}。

HORSTMANN ら⁴⁾ は、 Fe_2Al_5 が Fe-Al 系と Fe-Al-Zn 系の金属間化合物に分解した時点で Fe-Zn 金属間化合物の成長が始まるとしている。UREDNÍČEK ら¹⁴⁾ は、三元系平衡状態図の 450°C での等温断面上で Diffusion path を考え、Zn を飽和した Fe_2Al_5 と溶融 Zn とが平衡状態になり得た後、 δ_1 相の核生成が起こるとしている。

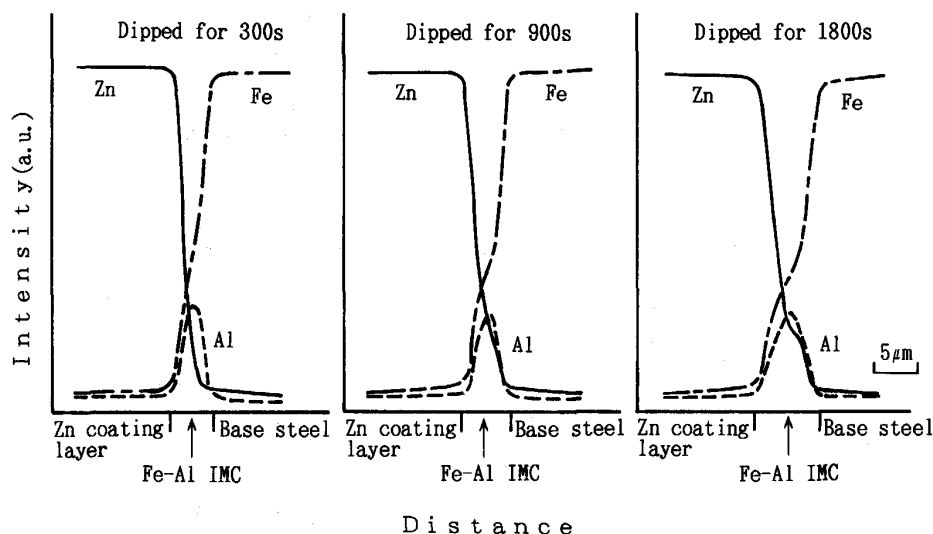


Fig. 2. Al, Zn and Fe distribution curves by XMA in Fe_2Al_5 layer dipping in Zn-0.16%Al bath at 450°C .

また、日戸ら¹⁵⁾は、組成比率が $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ の粒状三元系金属間化合物が形成するが、そのうち粒径の小さいものが再溶解して Fe-Zn 金属間化合物の成長が始まるとしている。

本実験結果においても、Outburst していない部分で Fe-Zn 反応が認められるが、これは、UREDNICEK ら¹⁴⁾等の説による、Fe-Al-Zn 系金属間化合物と溶融 Zn との反応に基づく Fe-Zn 金属間化合物の成長が局部的に存在することを裏付けるものである。しかし、これらの考え方ではめっき母材鋼種の結晶粒界上に局所成長する Outburst 形成機構を説明することができない。

一方、西本ら¹¹⁾は、めっき母材鋼板の結晶粒界部において Fe-Al 反応量が多く、この付近での浴中 Al 濃度の低下により Fe-Zn 金属間化合物の核生成が起こるとして、結晶粒界上での Outburst 形成機構を説明している。しかし、めっき母材鋼板があらかじめ厚く形成させた Fe_2Al_5 層で覆われた場合においても、結晶粒界上で Outburst 組織が形成されることから、Outburst 形成機構は Al 濃度の低下によるという考え方だけでは不十分である。

これまで述べてきたように、Ti 添加鋼の Outburst 組織は浴中 Al 濃度の低い場合には形成されにくい。Al 濃度が低い場合、Fe-Zn の反応を抑制する Fe-Al 金属間化合物の形成が十分でないと考えられる。したがって、Outburst 組織が形成されるためには、浸漬初期にめっき層-鋼板界面に Fe-Zn の反応を抑制する Fe-Al 金属間化合物層の形成が必要であり、さらに浸漬時間の経過とともにその Fe-Al 金属間化合物層中に Zn が拡

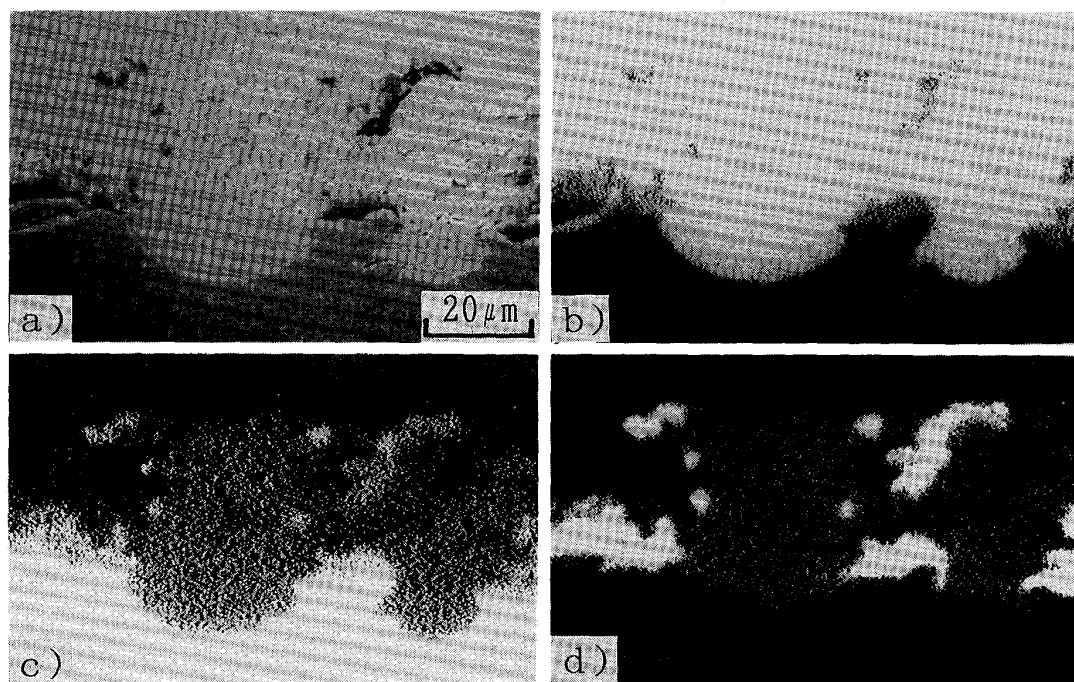
散することが必要である。一方、Fe-Al 金属間化合物層は Outburst 組織と鋼板との界面には存在せず、Outburst 組織の周辺に飛散している。さらに、これらの結果は厚い Fe_2Al_5 層を形成させた場合、より顕著に認められるようになる。

以上のことから、浸漬初期に形成された Fe-Al 金属間化合物層を拡散した Zn が鋼板と反応して Fe-Zn 金属間化合物の形成による体積膨張をもたらし、Fe-Al 金属間化合物層が破壊されることにより急激な Fe-Zn 金属間化合物の局所成長、すなわち Outburst が起こるものと考えられる。これまで、Fe-Al および Fe-Zn 金属間化合物の密度はそれぞれ $4.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ および $7.24 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ と報告されており⁶⁾¹⁶⁾、上述したように体積変化およびその成長速度のちがいで機械的に金属間化合物の破壊が生じることは可能と考えられる。

また、Ti 添加鋼では Ti が N, C, O, S などの不純物元素と析出物を形成するため、結晶粒界が清浄であると考えられている¹¹⁾¹⁷⁾。この考え方と、厚い Fe_2Al_5 層を形成させた場合、Outburst 下部の鋼板の結晶粒界中へ Zn が深く拡散しているという実験結果とを合わせて考えると、結晶粒界部では Fe-Al 金属間化合物層中を拡散してきた Zn が鋼板と反応しやすいために、結晶粒界で局部的に Outburst 組織が形成されるものと推察できる。

以上、本実験結果に基づき総合的に考えると、Outburst 組織の形成機構は Fig. 3 のようにまとめることができる。

Ti 添加鋼の場合、浸漬初期において鋼板-めっき浴界



a) SEI b) Zn c) Fe d) Al

Photo. 7. X-ray images of cross section of outburst structure on Ti added steel coated with Fe_2Al_5 layer after dipping in Zn-0.16%Al bath at 450°C for 1800 s.

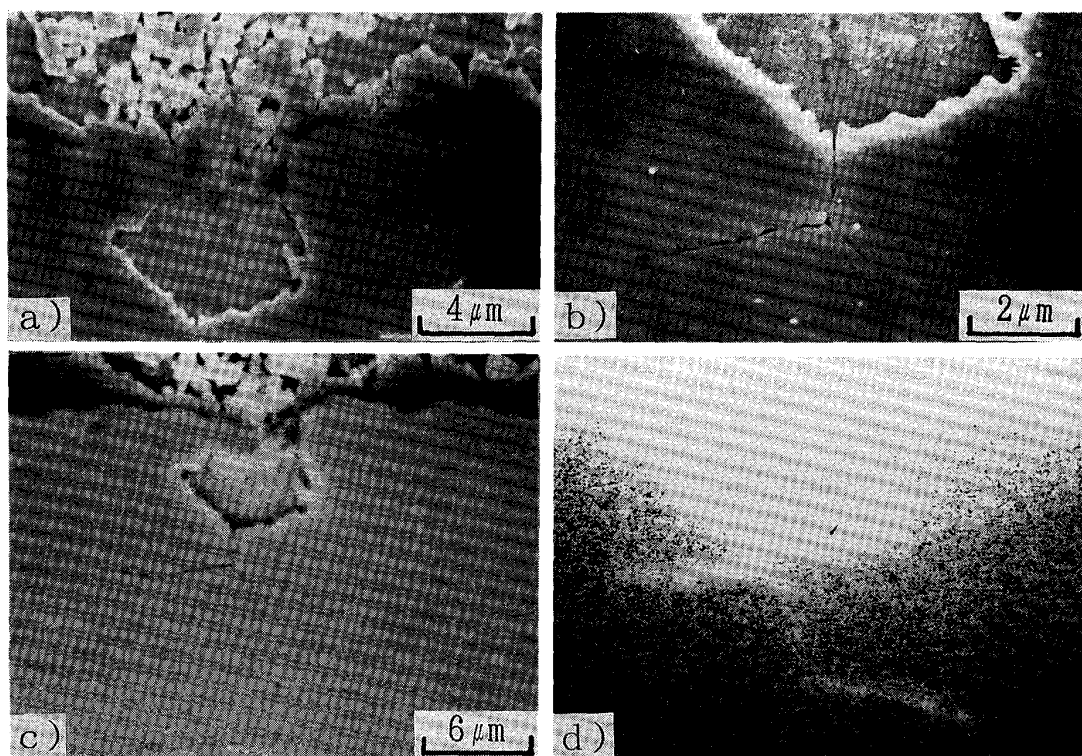

 a) Structure of outburst b) Front structure of outburst
 c) SEI corresponding to d) d) X-ray image of Zn

Photo. 8. Cross section of outburst area and Zn distribution on Ti added steel coated with Fe_2Al_5 layer after dipping in Zn-0.16%Al bath at 450°C for 1800 s.

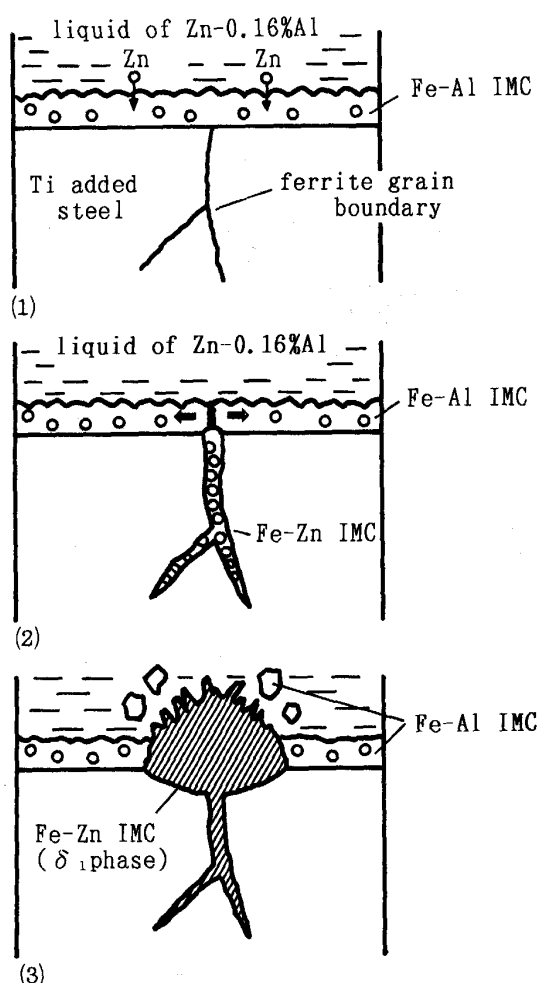


Fig. 3. Schematic diagram showing outburst behavior.

面における融体中で Al の優先的な吸着および反応が起こる。結果として、 Fe_2Al_5 を主とした Fe-Al 金属間化合物層が鋼板表面に形成される。次いで、 Fe_2Al_5 層中を Zn が拡散する (Fig. 3(1))。時間の経過とともに Fe_2Al_5 層中の Zn は、清浄な結晶粒界に沿って鋼中に拡散し、結晶粒界に Fe-Zn 金属間化合物を形成する。この Fe-Zn 金属間化合物の体積膨張によって Zn を固溶した Fe-Al 金属間化合物層にクラックが生じる (Fig. 3(2))。これらクラックを通じて溶融 Zn が侵入し、急速な Fe-Zn の合金化反応を起こす。この反応に基づいた急激な体積膨張により、Outburst 現象が起こる (Fig. 3(3))。

5. 結 言

極低炭素 Ti 添加鋼の溶融亜鉛めっき浸漬時の初期合金層形成挙動を調査し、Outburst 形成機構について考察した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 溶中 Al 濃度の増加にともない、めっき層-鋼板界面における Fe-Zn 金属化合物の形成が抑制される。また、Ti 添加鋼 < Al キルド鋼 < P 添加鋼の順に Fe-Zn 金属間化合物の形成が抑制される。

(2) Ti 添加鋼を Al 濃度の高いめっき浴に浸漬した場合に生じる Outburst 組織の発生位置はめっき母材鋼板の結晶粒界に対応している。

(3) 浸漬初期に形成される Fe-Al 金属間化合物は、浸漬時間の経過にともない Fe_2Al_5 の粒状結晶として成長する。また、浸漬時間の経過にともない Fe_2Al_5 中には Zn が拡散固溶する。

(4) Outburst 組織は、結晶粒界部で Fe-Al 金属間化合物層中を拡散した Zn と鋼板とが反応し、Fe-Al 金属間化合物を破壊して直接鋼板上に形成される。この時形成される Fe-Zn 金属間化合物は δ_1 相である。

以上の結果から、Outburst 現象は、これまで報告されているような、Fe-Al 金属間化合物と溶融 Zn との反応による Fe-Zn 金属間化合物の形成とは異なる Fe-Zn 金属間化合物形成挙動であることが明らかとなった。

文 献

- 1) 川辺順次, 木村 肇, 岡野 忍, 田鎖和男: 鉄と鋼, **71** (1985), S468
- 2) 徳永良邦, 栗山幸久, 田代 守, 滝田道夫, 岸田宏司: 鉄と鋼, **69** (1983), S341
- 3) 福塚敏夫, 浦井正章, 若山健二: 神戸製鋼技報 R & D, **30** (1980), p. 77
- 4) D. HORSTMANN: Arch. Eisenhüttenwes., **27** (1956), p. 297
- 5) M. A. HAUGHTON: Proc. 2nd. Inter. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ZDA (1953), p. 59
- 6) A. R. BORZILLO and W. C. HAHN, Jr.: Trans. ASM., **62** (1969), p. 729
- 7) 稲垣淳一, 西本昭彦, 中岡一秀: 鉄と鋼, **67** (1981), S997
- 8) 阿部雅樹, 神原繁雄: 鉄と鋼, **68** (1982), S1109
- 9) 阿部雅樹, 神原繁雄: 鉄と鋼, **69** (1983), S1061
- 10) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1404
- 11) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 989
- 12) 広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 658
- 13) D. I. CAMERON and M. K. ORMAI: Proc. 6th. Inter. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ZDA (1962), p. 276
- 14) M. UREDNICEK and J. S. KIRKALDY: Z. Metallkd., **64** (1973), p. 419, p. 899
- 15) 日戸 元, 山崎恒友, 森田矩夫, 矢部克彦, 板東誠志郎: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1719
- 16) H. BABLIK: Galvanizing, 3rd. ed. (1950), p. 164 [E. & F. N. Spon Ltd.]
- 17) 徳永良邦, 山田正人, 羽田隆司: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 997