

合金化溶融亜鉛めっき鋼板製造プロセスにおける 合金化反応と皮膜構造

稲垣 淳一*・櫻井 理孝*・渡辺 豊文*

Alloying Reactions and Coating Microstructure in Continuous Galvanizing and Galvannealing Process

Jun-ichi INAGAKI, Michitaka SAKURAI and Toyofumi WATANABE

Synopsis : The iron-zinc alloying reactions which take place during hot dip galvanizing and galvannealing processes were investigated with special reference to the formation and growth behavior of Fe-Zn intermetallic compounds. The SEM observation and X-ray diffraction analysis of the intermetallic compounds which had formed on laboratory galvanized Ti stabilized interstitial free steel and low carbon Al killed steel sheets showed that there were two types of elementary Fe-Zn alloying reactions; one was the formation of ξ or δ_1 crystals and another was so-called outburst reaction. The ξ crystals nucleated on the Fe-Al intermetallic compound which had been formed on the steel surface and grew into the melt as a single phase crystal, while the outburst structure generated as a result of direct reaction between iron and molten zinc and grew as a multi-phase structure (ξ , δ_1 and Γ phases). The ξ -phase was generated only at the isothermal galvannealing temperature of below 773K, and it was explained in terms of the Zn-Fe equilibrium phase diagram (peritectic temperature of ξ -phase). The effect of solute element in steel on the thickness of Γ -phase was explained by its suppression effect toward the outburst reaction.

Key words : precoated product; interface; metallography; galvannealed steel sheets; continuous galvanizing; alloying reactions; formation of ξ -phase.

1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA)の皮膜特性は、鋼板上に形成されたFe-Zn系金属間化合物(Fe-Zn系合金相)の種類および構造と密接に関連することが知られている。特に、車体寿命延長が叫ばれ皮膜が厚目付化されると、パウダリングやフレーキングなど皮膜の剥離現象が起きやすくなったり、型とのすべり性が変化するなど、プレス成形上の問題点が明らかとなり¹⁾、皮膜構造との関連から数多くの検討が行なわれてきた^{2)~5)}。

GAの製造プロセスにおいて、最終的な皮膜構造はストリップがAlを含む亜鉛浴に浸漬されてから合金化処理後、冷却されるまでの過程で起こる鋼板表面と溶融金属との反応(合金化反応)により決定される。近年、このような連続溶融亜鉛めっきプロセスにおける合金化反応に関しても、いくつかの検討^{6)~9)}がなされているが、必ずしも全体像が明確にはなっていない。

本報告では、連続溶融亜鉛めっきライン内で起こる合金化反応に関し、その素過程を検討すると共に、皮膜の形成過程と最終的な皮膜構造との関連についても基礎的な検討を行なった。

2. 実験方法

Table 1に示すTi添加IF鋼(Ti-IF鋼)と低炭素Alキルド鋼(AK鋼)の実機冷延鋼板(0.8mm¹)を電解脱脂した後、実験室溶融めっき装置で焼鈍および亜鉛めっきを施した。めっき浴はFeを飽和し、Alを0.04~0.20mass%添加した亜鉛浴であり、浴温を713Kから823Kの間で変化させた。なお、侵入板温は浴温と一致させ、浸漬時間は3sを基本としたが、一部については60sまでの間で変化させた。このように種々の条件でめっきを行なった鋼板は、引き続きガスワイピングにより片面当たり約80g/m²となるように付着量調整後、室温まで冷却された。得られためっきサンプルについて、 η 相を希塩酸(5 mass%水溶液)で溶解除去した後、走査型電子顕微鏡(SEM)観察およびX線回折(Cu管球)を実施し、めっき浴浸漬時に形成された合金相(初期合金相)を観察した。

さらに、上記実験室めっきサンプルの一部と実ラインで連続溶融亜鉛めっき(浴中Al濃度:0.15mass%, 浴温:733

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

Marks	C	Si	Mn	P	S	Sol.Al	N	Ti
Ti-IF	0.0024	0.01	0.13	0.011	0.014	0.018	0.0025	0.068
AK	0.045	0.01	0.19	0.021	0.022	0.019	0.0024	-

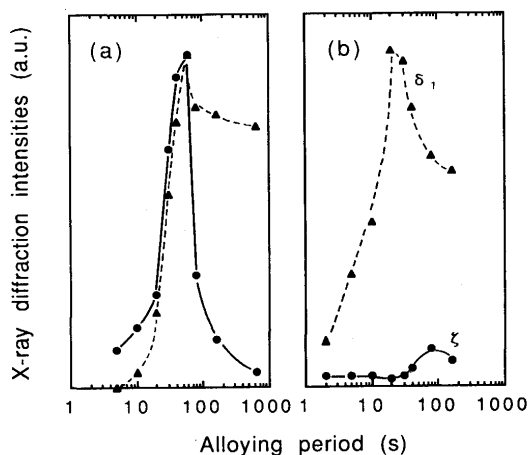


Fig. 4. Changes of X-ray diffraction intensities for ζ (●: $d=1.900 \text{ \AA}$) and δ_1 (▲: $d=1.990 \text{ \AA}$) during isothermal galvannealing at (a) 723K and (b) 773K.

になり、以降の段階では皮膜—鋼板界面に沿ったOutburst組織の発達と上記 ζ 結晶の成長とが並行して進んでいる。合金化の後期には、Outburst組織が大きく成長した ζ 結晶を皮膜表面に押し上げるように発達し、 η 相が消失した合金化時間40sの時点では、Outburst反応により形成された Γ および δ_1 相の上部に粗大化した ζ 結晶が存在する多層構造の皮膜となる。

Fig. 4は ζ 相($d=1.900 \text{ \AA}$)と δ_1 相($d=1.990 \text{ \AA}$)のX線回折強度変化から、723Kおよび773Kにおける恒温合金化挙動を調査したものである。723KではSEM観察結果と同様に ζ 相の増加(ζ 結晶の成長)および引き続き δ_1 相の強度上昇(Outburst組織の発達)が検出されるのに対し、773Kにおいては主に δ_1 相の強度上昇によって合金化が進行している。このような恒温合金化処理温度による合金化過程の相違はSEM観察によっても確認された。

4. 考察

本研究の結果、浴中で発生する初期合金相はFe-Al系合金相、鋼板表面フェライト結晶粒の上部に形成される ζ 結晶と δ_1 結晶、およびOutburst組織に分類され、恒温合金化過程ではそれらが並行して成長する様子が観察された。以下に、このようなFe-Zn合金化反応の素過程について検討すると共に、皮膜の形成過程と最終的な皮膜構造との関連についても考察を行なう。

4・1 浴中における合金化素反応について

4・1・1 Fe-Al合金化反応

0.1mass%程度のAlを含む溶融亜鉛浴中に鋼板を浸漬すると、Alが鋼板表面と選択的に反応してFe-Al系の合金相を形成し、それらがFe-Zn合金化反応を一時抑制することは従来から知られている。Fig. 5に本研究で観察されたFe-Al系合金相の典型的な形態を示すが、浴中Al量および浸漬時間の増加によって比較的緻密な膜状(a)から粒状(b)へと変化

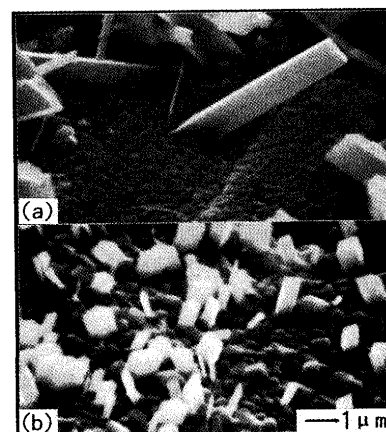


Fig. 5. Columnar ζ crystals formed on Fe-Al inter-metallic compound during galvanizing. (a) Ti-IF, 0.12mass%Al bath, 733Kx3s immersion, (b) Ti-IF, 0.16mass%Al bath, 733Kx60s immersion

した。前述したように、いずれの場合にも Fe_2Al_5 に相当するX線回折ピーク($d=4.90 \text{ \AA}$)が検出され、EPMAにより少量のZnも検出された所から、G.J.Harvey¹⁰⁾やA.R.P. Ghuman¹¹⁾の報告に見られるFe-Al-Zn系の金属間化合物であると推定される(本論文では便宜上Fe-Al系合金相と記す)。なお、写真中に観察される白色の結晶は後述する ζ 結晶である。

4・1・2 ζ および δ_1 結晶生成反応(鋼板表面フェライト結晶粒上での反応)

IF鋼における ζ 結晶の発生挙動に関して、中森らは鋼板表面フェライト粒の結晶方位と、 ζ 結晶の成長方位との間に対応関係が存在することを報告している⁹⁾。本研究においても、Fig. 1 (b)に同様な選択配向性が観察されており、その発生状況から ζ 結晶は下地鋼板の表面フェライト結晶粒上に発生し、結晶粒界で優先的に発生するOutburst組織⁷⁾とは基本的に異なる反応であることが予想される。

Fig. 5 (b)に観察される白色の結晶は発生初期の ζ 結晶であり、前述した粒状Fe-Al系合金相の上に形成されていることがわかる。一方、Fig. 5 (a)のようにFe-Al系合金相が薄膜状の場合についても、結晶の断面をSAMにより元素分析したところ、 ζ 結晶と鋼板との界面にFe-Al系合金相と考えられるAlのピークが観察された(Fig. 6)。以上の観察結果は、 ζ 結晶がFe-Al系合金相と浴との界面で発生、成長していることを示すものと考えられる。一方、Fig. 6から、 ζ 結晶断面のFe濃度分布は比較的均一であり、組織的にも ζ 相以外の合金相は認められない。Fig. 7は733Kの0.16mass%Al浴に10s浸漬し初期合金相を形成させたTi-IF鋼を723Kで更に30s合金化処理した場合に観察された ζ 結晶の断面を示すが、この段階では皮膜—鋼板界面に δ_1 および Γ 相と考えられる相が出現している。このように、 ζ 結晶は初期の成長過程では ζ 単相の結晶として浴中に成長し、合金化の進行と共にFe濃度の高い δ_1 や Γ 相が界面で核発生するものと考えられる。

このようなFe-Al系合金相上でのFe-Zn合金相の発生に関

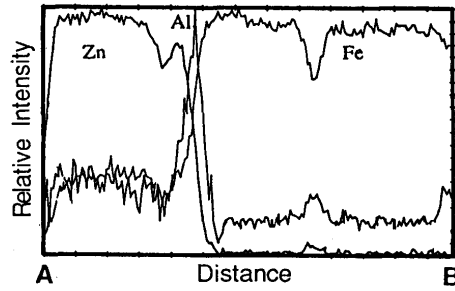
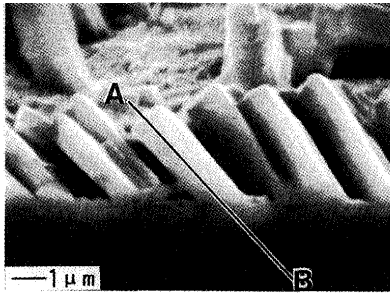


Fig. 6. SAM line analysis for the cross section of columnar ξ crystal. AK, 0.12mass%Al bath, 713Kx3s immersion.

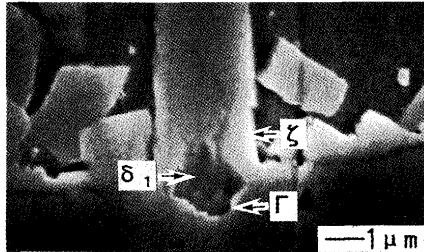


Fig. 7. Cross sectional view of columnar ξ crystal grown by the subsequent isothermal alloying treatment at 723K for 30s Ti-1F, 0.16mass%Al bath, 733Kx10s immersion

しては、従来から幾つかの報告がなされている。

A.R.P.Ghumanらは抑制層中を拡散したZn原子が銅板表面と反応しFe-Zn合金相が核発生すると考え¹¹⁾、日戸らは粒状に析出した抑制相が引き続く合金化処理によって局所的にめっき中に溶解し、それらが消滅した部分でFe-Zn合金化反応が起こるものと推定した⁶⁾。しかしながら、これらの考え方により、Fe-Al系合金相の上部に単相として成長する ξ 結晶の形成機構を説明することはできない。本研究結果から、 ξ 結晶はストリップが浴中に浸漬された直後に形成されるFe-Al系合金相と浴との界面で核発生し、初期の段階では、Fe-Al系合金相を通してのFeの補給によって浴中に成長するものと考えられる。なお、Fe-Al系合金相の上部に ξ 結晶が形成されている点を考慮すると、M.Úiedníčekらが提唱しているようにFe-Al系合金相形成に伴う界面付近の浴中Al濃度低下¹²⁾が核発生のきっかけとなっている可能性が強いと考えられる。

また、通常の浴中反応のような反応の初期段階では、Fe-Al系合金相がFe原子の拡散に対しフィルターの役割を果たしているものと考えられる。その結果、結晶は ξ 単相として浴中へ徐々に成長するが、さらに、低温(Outburst反応を抑制した状態)で合金化反応を進めた場合、皮膜—銅板界面付近のFe濃度が高まると共に、界面付近に存在したFe-Al合金相はその抑制効果を失い、 δ_1 および Γ 相が形成されるものと推察される。

なお、前述した ξ 結晶の選択配向はFig. 1 (b)に示す様にFe-Al系合金相が比較的緻密な膜状の場合に観察され、粒状の場合には観察されなかった。これは、前者において、フェライト結晶とFe-Al系合金結晶、さらにはFe-Al系合金結晶と ξ 結晶との間にそれぞれヘテロエピタキシャルな関係が

存在するためと推察される。

このようなFe-Al系合金相を通しての合金相の成長は後述する ξ 相の包晶温度以上でも起こり、その場合にはFig. 1 (c)に示したような δ_1 結晶が形成されるものと考えられる。いずれにしても、これらの銅板表面フェライト結晶粒上での反応は以下に述べるOutburst反応と比較して成長速度が遅いことが特徴である。

4・1・3 Outburst反応(下地銅板表面フェライト粒界での反応)

Outburst反応は下地銅板のフェライト結晶粒界部で優先的に起こるFe-Zn合金化反応であり、銅中におけるC, P, Bなど粒界偏析型元素の存在により大きく影響を受ける⁷⁾。斎藤らは、あらかじめ Fe_2Al_3 層を表面に被覆したTi-1F銅を用いた検討から、以下の発生機構を提唱した⁸⁾。すなわち、Fe-Al系合金相を通して拡散したZnが下地銅板のフェライト結晶粒界に沿って銅中に拡散し、粒界部でFe-Zn合金相を形成する。その時の体積膨張により上部のFe-Al系合金相に亀裂が生じ、侵入した浴と銅板とが直接的に反応を起こすというものである。この考え方は局所的かつ急激な反応であるOutburst反応を良く説明している。

Outburst組織の主たる構成相は前述したように δ_1 相である⁸⁾が、Fig. 3に示したように発生直後のOutburst組織—銅板界面には Γ 相と考えられる黒色の相(矢印)が存在し、合金化の進行と共に界面全体を覆ってゆく。さらに、Fig. 1 (d)に示したように、773K以下で発生したOutburst組織の表面には ξ 相と考えられる微細柱状結晶が観察される。このように、銅板側から Γ 、 δ_1 、 ξ という順序で構成された多層構造は上述した溶融Zn(浴)とFe(銅板)とが直接反応することによって形成されるというOutburst反応の発生機構と合致する。

4・2 恒温合金化時の皮膜形成過程について

以下に、恒温合金化処理過程で起こる合金相の成長挙動について検討する。Fig. 3に示したように、723Kにおいては合金化の進行と共に表面フェライト粒上部での ξ 結晶の発生・成長が起こり、次の段階でフェライト粒界部でのOutburst反応が観察されるようになる。そしてOutburst組織が皮膜—銅板界面に沿って急激に発達すると共に成長した ξ 結晶が皮膜表面に押し上げられ、最終的には銅板界面から、 Γ 相、 δ_1 相、 ξ 相なる多層構造の皮膜が形成される。一方、Fig. 4

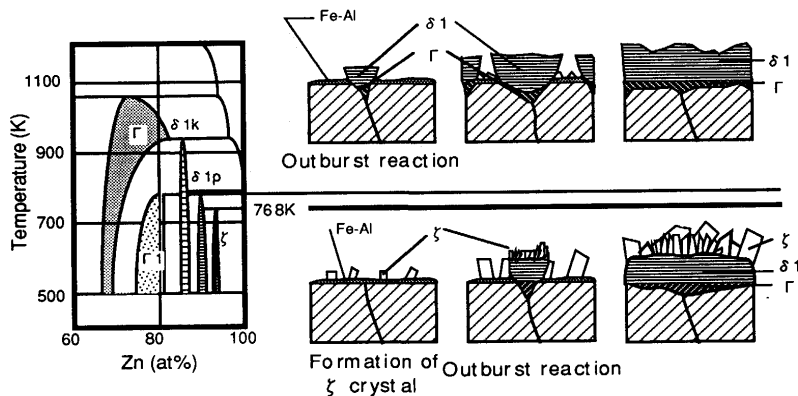


Fig. 8. Formation and growth behavior of Fe-Zn intermetallic compounds in relation to alloying temperature.

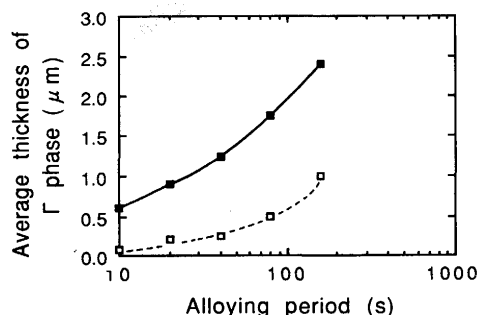


Fig. 9. Changes of average thickness of Γ layer during alloying treatment at 773K.
■: Ti-IF, □: AK, 0.13mass%Al bath, 733K immersion

に示したように、773Kでは ζ 相が形成されないため、Outburst反応および一部では δ_1 結晶の発生・成長により δ_1 相、 Γ 相からなる皮膜が形成される。このように合金化過程における ζ 相の出現にも初期合金相と同様な温度依存性が見られ、これは、 ζ 相の包晶温度が773K付近に存在するためと考えられる¹³⁾。すなわち、GA皮膜形成過程の温度依存性は前述した合金化素反応の組み合わせによりFig. 8のように説明できると考える。

最後に、GA皮膜形成過程における Γ 相の成長挙動について考察する。Fig. 9は773Kにおいて合金化の進行に伴う Γ 相の平均厚さ変化(SEM観察により計測)をTi-IF鋼とAK鋼とで比較したものであるが、前者では合金化初期の段階から Γ 相が厚く成長していることがわかる。これはTi-IF鋼ではフェライト結晶粒界の清浄度が高いため合金化の初期の段階からOutburst反応が発生しやすいこと、前述したようにOutburst組織が発生すると比較的短時間で Γ 相が成長を開始することから説明できる。

一方、AK鋼のように鋼中に固溶Cが存在する場合や鋼中にPを添加した場合¹⁴⁾、 Γ 相の成長が抑制されるが、これは、添加された固溶元素の粒界偏析によりOutburst反応が抑制され、 Γ 相の発生時期が遅延されるためと考えることができる。

5. 結論

溶融亜鉛めっきにおけるFe-Zn合金化反応について、初期

合金化反応および恒温合金化挙動という観点から調査した結果、以下の点が判明した。

(1) 浴中で起こる初期合金化反応はFe-Al系合金相形成反応、鋼板表面フェライト結晶粒の上部で起こる ζ 結晶および δ_1 結晶形成反応、さらには結晶粒界部で起こるOutburst反応に分類できる。

(2) ζ 結晶はFe-Al系合金相と浴との界面で核発生し、初期の段階では ζ 単相として融液中へ成長する。

(3) Outburst組織は δ_1 相を主体とするが、鋼板との界面には発生直後に Γ 相が形成される。したがって、Outburst反応が初期に起こりやすいIF鋼種では、 Γ 相が比較的厚く形成されやすい。

(4) ζ 相は773K以下の温度で発生する。これは ζ 相の包晶温度がこの付近に存在することで説明される。

(5) GA製造プロセスにおける皮膜形成過程はこのようなフェライト粒界反応と粒内反応との組み合わせで説明できるものと考えられる。

文 献

- 1) J. Inagaki, S. Nakamura, M. Yoshida and A. Nishimoto: SAE 890349, (1989)
- 2) 徳永良邦, 山田正人, 羽田隆司: 鉄と鋼, **72**(1986), p.997
- 3) T. Nakamori and A. Shibuya: Proc. ASM Int. World Materials Congress, (1988), p.139
- 4) 櫻井理孝, 張 力偉, 田尻泰久, 近藤隆明: 鉄と鋼, **77**(1991), p.979
- 5) J. Inagaki, M. Morita and M. Sagiya: Surf. Eng., **7**(1991), p.331
- 6) 日戸 元, 山崎恒友, 森田矩夫, 矢部克彦, 坂東誠志郎: 鉄と鋼, **70**(1984), p.1719
- 7) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, **72**(1986), p.989
- 8) 斎藤 実, 内田幸夫, 橘高敏晴, 広瀬祐輔, 久松敬弘: 鉄と鋼, **77**(1991), p.947
- 9) 中森俊夫, 足立吉隆, 土岐 保: 材料とプロセス, **5**(1992), p.1637
- 10) G. J. Harvey and P. D. Mercer: Metall. Trans., **4**(1973), p.619
- 11) A. R. P. Ghuman and J. I. Goldstein: Metall. Trans., **2**(1971), p.2903
- 12) M. Úředníček and J. S. Kirkaldy: Z. Metallkd., **64**(1973), p.899
- 13) M. A. Ghoniem and K. Lohberg: Metall., **26**(1972), p.1026
- 14) 浦井正章, 有村光史, 堺 裕彦: 材料とプロセス, **5**(1992), p.1645