

溶融亜鉛めつき鋼板の合金化におよぼす 亜鉛浴中の Al の影響

論文

日戸 元*・山崎 桓友*²・森田 矩夫*³
矢部 克彦*・板東誠志郎*³

Effect of Aluminum in Zinc on Alloying of Zinc Coating of Galvanized Steel

Hajime NITTO, Taketomo YAMAZAKI, Norio MORITA,
Katsuhiko YABE and Seishiro BANDOO

Synopsis:

By means of high temperature X-ray diffraction apparatus, was studied the effect of aluminum on the formation of alloy layers during heating of the galvanized steel sheet.

(1) Aluminum additions result in the formation of Fe_2Al_4Zn on the Zn/Fe boundary and shift the formation temperature of the δ_1 phase and Γ phase and the disappearance temperature of the η phase toward the higher side.

(2) Aluminum additions necessary and sufficient for this are 0.12 per cent; greater addition would little affect the phase change.

(3) Fe_2Al_4Zn expands the existence region of the single phase of δ_1 and inhibits the formation of the Γ phase because it interferes with the interdiffusion of iron and zinc.

1. 緒 言

合金化溶融亜鉛めつき鋼板を自動車用鋼板として使用する場合、塗装耐食性と同時に点溶接性の良いものが要求される¹⁾。著者ら²⁾は合金化処理する際、Zn-Fe 金属間化合物 (以下 IMC と記す) に $0.3 \mu m$ 以上の Γ 相が存在すると点溶接時の爆飛発生率が高くなることを明らかにした。溶融亜鉛めつき層の合金化を制御する手段は合金化熱処理条件のほかに Zn 浴中の Al³⁾、あるいは鋼板素地への特定合金元素 (例えば P) の添加⁴⁾ が挙げられており、すでに広く実用に供せられている。前者の Zn 浴中への Al の添加に関しては数多くの研究があり^{5)~8)}、合金化抑制機構もまたほぼ明らかにされている。しかしながら溶融 Zn めつき鋼板を加熱した時における Zn-Fe-IMC の生成・成長に関しては研究も少なく、ことに合金化溶融 Zn めつき鋼板の点溶接部の爆飛に密接な関係のある δ_1 および Γ 相の挙動に関する研究は極めて少ない。

本研究は、上述の観点から、高強度薄鋼板の溶融 Zn めつき層の合金化、ことに δ_1 および Γ 相の挙動に関する

Zn 浴中の Al、すなわち Zn めつき層と鋼板素地との境界 (Zn/Fe 界面と略記する) に存在する Fe-Al-Zn-IMC の影響を明らかにし、ひいては Γ 相の少ない δ_1 相からなる合金化溶融 Zn めつき鋼板を製造する工程に必要な処理条件を見出すためにおこなったものである。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に供した材料は P-Nb 系 45 kgf/mm² 合金化溶融 Zn めつき鋼板の素材で、板厚は 1.4 mm、化学組成は Table 1 に示すとおりである。本材料は現場出鋼材であり、ゼンジミア方式製造ラインの焼なまし工程の前で採取し、 $100 \times 150 \times 1.4 \text{ mm}$ に切断して、フラックス法で溶融 Zn めつきをおこなったものである。Zn 浴

Table 1. Chemical composition of specimen (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	T.AL	Nb
(Nb-P系)	0.061	0.20	0.29	0.059	0.006	0.043	0.058

Nb-P series

昭和 58 年 11 月 28 日受付 (Received Nov. 28, 1983)

* 新日本製鉄(株)第二技術研究所 (R & D Laboratories - II, Nippon Steel Corp.)

*² 新日本製鉄(株)第二技術研究所 (現: 鶴岡工業高等専門学校) 工博 (R & D Laboratories - II, Nippon Steel Corp., Now Tsuruoka Technical College, 104 Aza-Sawada Oaza Inooka Tsuruoka 997)

*³ 新日本製鉄(株)第二技術研究所 (現: 新日本製鉄(株)第一技術研究所) (R & D Laboratories - II, Now R & D Laboratories - I, Nippon Steel Corp.)

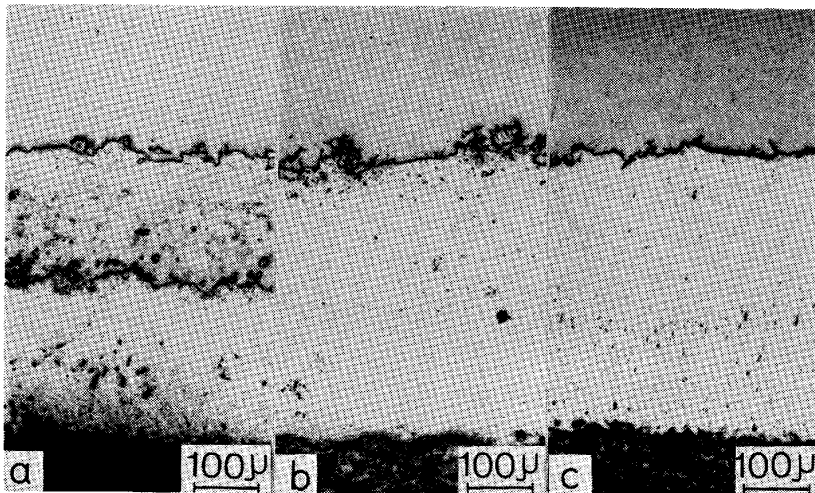


Photo. 1. Microstructures of cross section of specimens (6° inclination-polished). a) 0%Al, b) 0.12%Al, c) 0.20%Al

の温度は 460°C, 浸漬時間は約 20 s である. フラックスは $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2 (1:1)$ を使用した. Zn 浴への Al の添加量は 0, 0.12, 0.20% である. めつき付着量は 120~160 g/m² である.

2.2 高温 X 線回折法による合金化層の同定

溶融 Zn めつき層の徐加熱過程における合金化状況を把握するために, 高温 X 線回折装置を用い, 試料を昇温させながらめつき層の相変化を調べた.

高温 X 線回折装置は理学電機(株)製 RAD-rA に加熱装置をつけたもので, X 線回折条件はターゲット: Mo, フィルター: Zr, 電圧: 45 kV, 電流: 160 mA, スリット系: 1°-0.5 mm-1° を採用した.

Zn めつき材は 13×22 mm に切断し, 加熱試料台に装着して, Ar ガス雰囲気中で昇温しながら $2\theta = 14^\circ \sim 33^\circ$ の間を繰り返し走査した. 走査時間は 1 min 反転時間は 30 s である. この走査範囲は, 予備実験をおこなない, $\eta(\text{Zn})$, ζ , δ_1 , Γ および $\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x$ ⁹⁾ の各相の最強回折線をすべて検知できるように選定したものである. 各相の結晶面は次のとおりである. Zn-Fe-IMC の Γ 相 [$d = 2.58 \text{ \AA}$ (222), $d = 2.11 \text{ \AA}$ (330)], δ_1 相 [$d = 2.14 \text{ \AA}$ (101), $d = 2.23 \text{ \AA}$ (002)], ζ 相 [$d = 1.26 \text{ \AA}$ (160)], $\eta(\text{Zn})$ 相 [$d = 2.47 \text{ \AA}$ (002)] および $\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x$ ⁹⁾ [$d = 2.06 \text{ \AA}$].

2.3 恒温加熱における合金化

めつき層の合金化に及ぼす Al の挙動を明らかにするため, 試料 (50 mm×30 mm) を白金抵抗管状炉を用い大気中で加熱した. 加熱温度は 430°C で加熱時間は 3, 5, 10 および 20 min である. 加熱後の試料は X 線回折並びに断面の組織検鏡および EPMA 分析を行い組織の解析をおこなった. めつき層の組織, 特に Zn/Fe 界面を詳細に観察するため, 光顕試料は 6° に傾斜して研磨し, 厚さ方向に約 10 倍引き伸ばされた断面組織を検鏡

した. エッチング液は 2% ナイタルを使用した.

3. 実験結果

3.1 溶融亜鉛めつき層の組織

Photo. 1 に 0%Al, 0.12%Al および 0.20%Al を含む Zn 浴でめつきして得られた Zn めつき層 (以下 0%Al-Zn 層, 0.12%Al-Zn 層および 0.20%Al-Zn 層と記す) の断面組織を示す. 0%Al-Zn 層は明らかに 2 層からなるのに対し, 0.12%Al-Zn 層は 1 層からなり, わずかにめつき層と鉄素地との界面附近に微細な析出物がみとめられる. 0.20%Al-Zn 層では同じく 1 層であるがこの析出物の存在がいつそう顕著となる.

Photo. 2 は 0.12%Al-Zn 層の EPMA の SE 像である. Zn/Fe 界面近傍の析出物は 0.1~0.8 μm (真の値) にわたって存在しており (Photo. 2-b, c), この部分を面分析すると, Fe, Zn, Al の特性 X 線が検知され (Photo. 3), これらは Fe-Al-Zn-IMC であることが知られる. めつき層は $\eta(\text{Zn})$ である. 0.20%Al-Zn 層は 0.12%Al-Zn 層とはほぼ同じ組織であるが, Zn/Fe 界面近傍にはよりいつそう明瞭に Fe-Al-Zn-IMC がみとめられた. この層の厚さは 0.3~1.0 μm である.

0.12%Al-Zn 層および 0.20%Al-Zn 層に対しておこなった X 線回折の結果には $d = 2.06 \text{ \AA}$ に回折線がみとめられるので, 上述の EPMA の結果と合わせて考察すると, この析出物は $\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}$ であると考えられる. そこで大きい析出物のいくつかをえらび EPMA で点分析をおこなったところ Fe 41%, Al 36%, Zn 23% が得られた. したがってこの析出物は $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ に相当する化合物であることが知られる. それゆえ 0.12%Al-Zn 層および 0.20%Al-Zn 層の組織要素は主たる相が $\eta(\text{Zn})$ で, Zn/Fe 界面近傍に $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ が生成されているといえることができる.

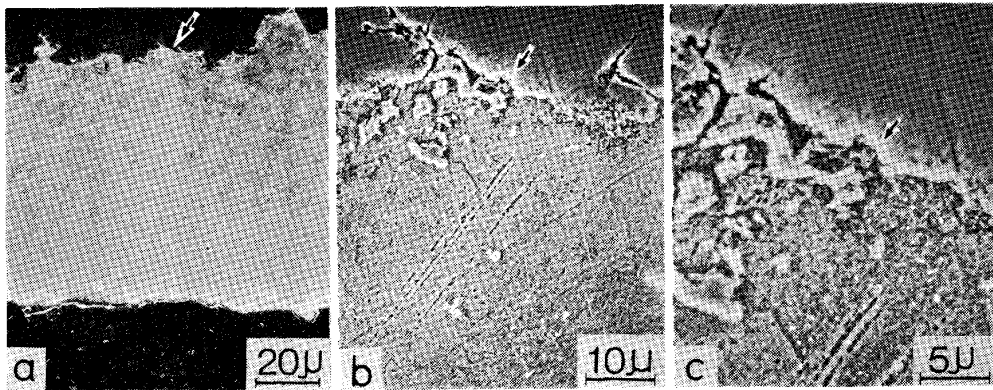


Photo. 2. Secondary electron images of a whole part of the coating and of the part indicated by an arrow on the 0.12%Al-Zn galvanized specimen.

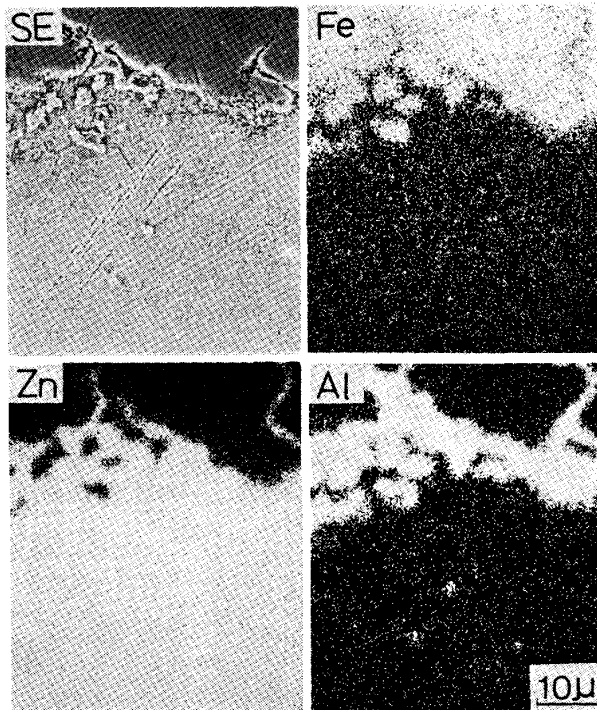


Photo. 3. Characteristic X-ray images of the part indicated by an arrow in the 0.12%Al-Zn galvanized specimen, indicating the precipitates appeared near a part of Zn/Fe interface to be Fe-Al-Zn intermetallic compound.

3.2 高温 X 線回折による Zn-Al 層の合金化過程

高温 X 線回折装置で室温から 600°C まで 10°C/min の昇温速度で試料を加熱し、この間に生じためつき層の合金化過程を追跡した。得られた結果は次のとおりである。

3.2.1 0%Al-Zn 層

Fig. 1-a は測定開始（すなわち昇温開始）直後の第 1 回目の走査（ $2\theta = 33^\circ \sim 14^\circ$, 0~1 min 間）における X 線回折ピークを示す。昇温速度は 10°C/min であるから $2\theta = 14^\circ$ における試料温度は約 50°C（測定開始時

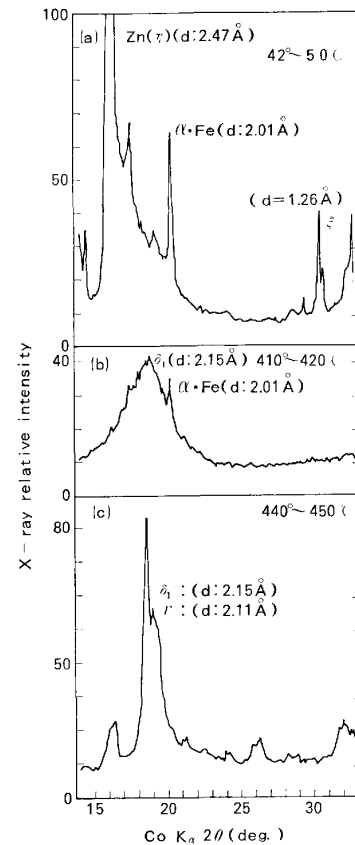


Fig. 1. Changes of diffraction pattern in increasing temperatures by high temperature diffraction. (0%Al)

の試料温度は 42°C) である。なお昇温速度（温度制御の熱電対は高温試料台の試料近傍に設置）と試料の昇温速度とは必ずしも一致せずわずかにばらつきがみられた。

Fig. 1-b は 29 回目の走査、すなわち試料温度 410°C~420°C、Fig. 1-c は 31 回目、440°C~450°C における X 線回折ピークの結果である。

Fig. 1-a には η (Zn), α -Fe および ζ 相が明瞭に

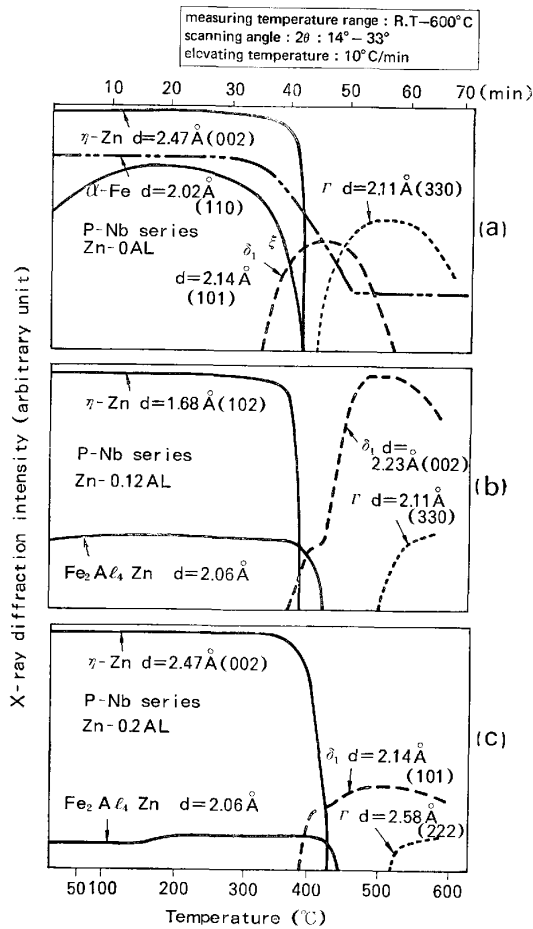


Fig. 2. Phase change of the galvanized coatings during increase of temperature, measured by high temperature diffraction technique.

検知されている。これに対し Fig. 1-b には δ_1 相の生成がみられ、 α -Fe のピークは著しく減少している。Fig. 1-c にいたつてはこの傾向がいつそう顕著になっている。しかもこの温度 ($440^\circ\sim 450^\circ\text{C}$) では Γ 相の出現が微量ながらも認められている。

この結果にもとづいて各相の消長を図示すると Fig. 2-a のようになる。すなわち as-dipped の 0%Al-Zn 層は η (Zn)、 ζ 相および α -Fe であるが、温度が上昇しても 250°C まではそれぞれの回折線の強度には大きな変化はみとめられない。しかし 300°C をこえると回折線の強度はいずれも徐々に低下しはじめ、 320°C になると加速度的に低下する。

一般に高温になると回折線の強度は原子の熱振動 (結晶面の揺動を誘発) および温度散慢散乱によつて低下するのであるが、この 320°C からの η (Zn) 相および α -Fe の回折線強度の低下は、これらとは対照的に増大している δ_1 相の生成に基因するものと考えられる。 430°C になると δ_1 相の強度はほぼ極大に達し、 η (Zn) 相

は δ_1 相の強度が極大になるまえに消滅している。 δ_1 相の強度が極大を過ぎ、しだいに低下しはじめると Γ 相が現れはじめ、その強度は δ_1 相の低下につれて増加している。したがつて δ_1 相が単独で存在する温度域は 385° から 412°C までとなる。

3.2.2 0.12%Al-Zn 層

Fig. 2-a と同じようにもとめた結果を Fig. 2-b に示す。as-dipped のめつき層は η (Zn) 相、 $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ 、および α -Fe である。 $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ は前述のように Zn/Fe 界面近傍に存在する Fe-Al-Zn-IMC である。 η (Zn) 相および $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ の消滅温度はそれぞれ 410° および 430°C であり、 η (Zn) 相は $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ よりも早く消滅している。 δ_1 相は 369°C で現れはじめ、初めほぼ直線的に成長するが、 $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ が消滅すると、いつたんは成長速度を緩めるが、その後は前にもまして速く成長する。 520°C になると Γ 相が生成しはじめ、 δ_1 相は急速に消滅する。 δ_1 相の生成以降の各相の消長は 0%Al-Zn 層の場合とほとんど同じである。ここで注目されるのは δ_1 相が単独に存在する温度域が 430°C から 520°C の間の 90°C であり、0%Al-Zn 層の 27°C に比べるとかなり広がっていることである。しかも Γ 相の回折線の強度は 0%Al-Zn 層に比べて低い値を示している。そのうえ 600°C では 0%Al-Zn 層には δ_1 相がみとめられていなかったのに 0.12%Al-Zn 層では極めて多量に残留していることが知られる。

3.2.3 0.20%Al-Zn 層

Fig. 2-c に示すように 0.20%Al-Zn 層は 0.12%Al-Zn 層の挙動とほとんど同じである。

各相の生成開始温度は、 δ_1 相が 396°C 、 Γ 相は 533°C である。 η (Zn) 相の消滅温度は 447°C である。この場合も η (Zn) 相は η (Zn)、 $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ 、および δ_1 相の三相共存域を経て $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ より早く消滅して δ_1 と $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ になる。

δ_1 相が単独で存在する温度域は $447^\circ\text{C}\sim 533^\circ\text{C}$ で、この温度区間は 86°C であり、0.12%Al-Zn 層の場合とほぼ同じである。ただし Γ 相の生成温度は 0.12%Al-Zn 層より高温側にある。これらの関係を一括して示すと Table 2 のようになる。表から Al の添加は δ_1 相の出現、および η (Zn) 相、 $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ の消滅温度を高温側に移行するものの δ_1 相が単独で存在する温度区間を広げる効果のあることが知られる。さらに Γ 相の生成

† δ_1 相の回折線は 0%Al-Zn 層のときは (101) 面 ($d=2.14\text{\AA}$) からのものであつたが、ここでは (002) 面 ($d=2.23\text{\AA}$) からの回折線をとつた。JCPDS-13-578 によれば、(101) と (002) 面からの回折線の強度 (I/I_0) はそれぞれ 100 と 90 であるので回折面の変化による影響は少ないように考えられる。

Table 2. Identification of X-ray diffraction of the coatings.

Al (%)	appearing temperature (°C)		disappearing temperature (°C)			
	δ_1	Γ	Zn (η)	Fe ₂ Al ₄ Zn	δ_1	Γ
0 %	315	412	385	-	519	600
0.12 %	369	520	410	430	>600	>600
			$\delta_1 + \text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn} (20^\circ)$			
0.20 %	396	533	447	463	>600	>600
			$\delta_1 + \text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn} (16^\circ)$			

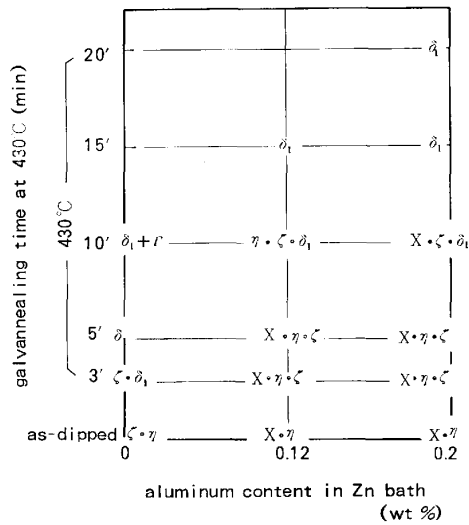


Fig. 3. Influence of aluminum content on the phase change of the coatings during isothermal heating at 430°C, X shows Fe₂Al₄Zn.

を抑制することも一つの大きな効果といえる。

3.3 430°C恒温加熱によるめつき層の合金化と Fe₂Al₄Zn の挙動

高温X線回折の結果から明らかなように、めつき層が主として δ_1 相単独であるために必要な最低温度は 0% Al-Zn 層では 385°C, 0.12% Al-Zn 層では 430°C, 0.20% Al-Zn 層では 463°C であつた (Table 2). そこでめつき層の $\eta(\text{Zn}) \rightarrow \delta_1$ 相変化におよぼす Al の影響, すなわち Fe₂Al₄Zn の影響を知るため 430°C で恒温加熱をおこないその挙動を明らかにすることを試みた。得られた結果は Fig. 3 のとおりである。

3.3.1 0% Al-Zn 層

as-dipped の組織要素は $\eta(\text{Zn})$ と ζ 相であつたが, 430°C×3' (min) の恒温加熱ではめつき層は δ_1 と ζ 相となり, $\eta(\text{Zn})$ 相はすでに δ_1 相に変化していることが知られた。5' では δ_1 単相になり, 10' になると Γ 相の生成がみとめられる。Photo. 4 の上段はこの恒温加熱による組織変化を示す。430°C×10' の Zn/Fe 界面近傍に見られる灰色の組織が Γ 相である。

3.3.2 0.12% Al-Zn 層

as-dipped で $\eta(\text{Zn})$ と Fe₂Al₄Zn であつたものが, 430°C×3' では $\eta(\text{Zn})$, Fe₂Al₄Zn, および ζ 相となり, 5' 経過してもこの 3 相が存在する。10' になると Fe₂Al₄Zn が消滅し δ_1 相が現れ, $\eta(\text{Zn})$, ζ , および δ_1 の 3 相となつた。15' になるとめつき層はほとんど δ_1 相に変化した。Photo. 4 の中段の組織がこの相変化を示すものである。

3.3.3 0.20% Al-Zn 層

430°C×3' で 0.12% Al-Zn 層と同じように $\eta(\text{Zn})$ と Fe₂Al₄Zn および ζ 相であるが, 5' では Fe₂Al₄Zn はまだ残留しており, しかも 10' たつたのちでもなお相当量みとめられている。15' たつて Fe₂Al₄Zn はようやく消えはじめ, めつき層は δ_1 相単独に近い組織となる。

Photo. 5 に 0.12% Al-Zn 層と 0.20% Al-Zn 層の恒温加熱における Fe₂Al₄Zn の溶解の過程を示す。写真は EPMA の Al と Fe の特性 X 線像と線走査の結果である。0.12% Al-Zn 層では 430°C×5' において Zn/Fe 界面に Al のピークが 2 つ明瞭にみとめられる。しかし 10' ではこれらのピークは消え, Zn/Fe 界面からめつき層中をある濃度勾配をもつて Al の存在することが知られる。すなわち Fe₂Al₄Zn は初め Zn/Fe 界面を境にして鉄素地側にあるが, 恒温加熱をおこなうと時間の経過につれて拡散してくる Zn と接し, そこで反応してめつき層中に溶解するものと考えられる。0.20% Al-Zn 層になると Al のピークの溶解は 15' になつており, 0.12% Al-Zn 層よりも 5' だけ長時間側に移行していることがわかる。

Fe₂Al₄Zn は as-dipped では粒状に析出している (Photo. 2, 3) ので, 430°C の恒温加熱によつてめつき層中に溶解してゆく過程では粒径の小さいものほど早く溶解して消滅することが予想される。したがつて Zn/Fe 界面には Fe₂Al₄Zn が残る部分とそうでない部分とが現れ, Fe₂Al₄Zn が早く溶解したところでは Zn/Fe 界面を介して Zn と Fe の相互拡散がおり, その部分では他に先んじて合金化が進行するものと考えられる。

4. 考 察

溶融 Zn めつき層の組織構造は多くの研究⁹⁾ によつて明らかにされているように Zn/Fe 界面から順に (α), Γ , Γ_1 , δ_1 , δ_{1-p} , ζ および η からなる構成を示す。

大西ら¹⁰⁾ によれば Fe-Zn 拡散対における IMC の生成過程は次のようである。まず Zn/Fe 界面に ζ 相が生

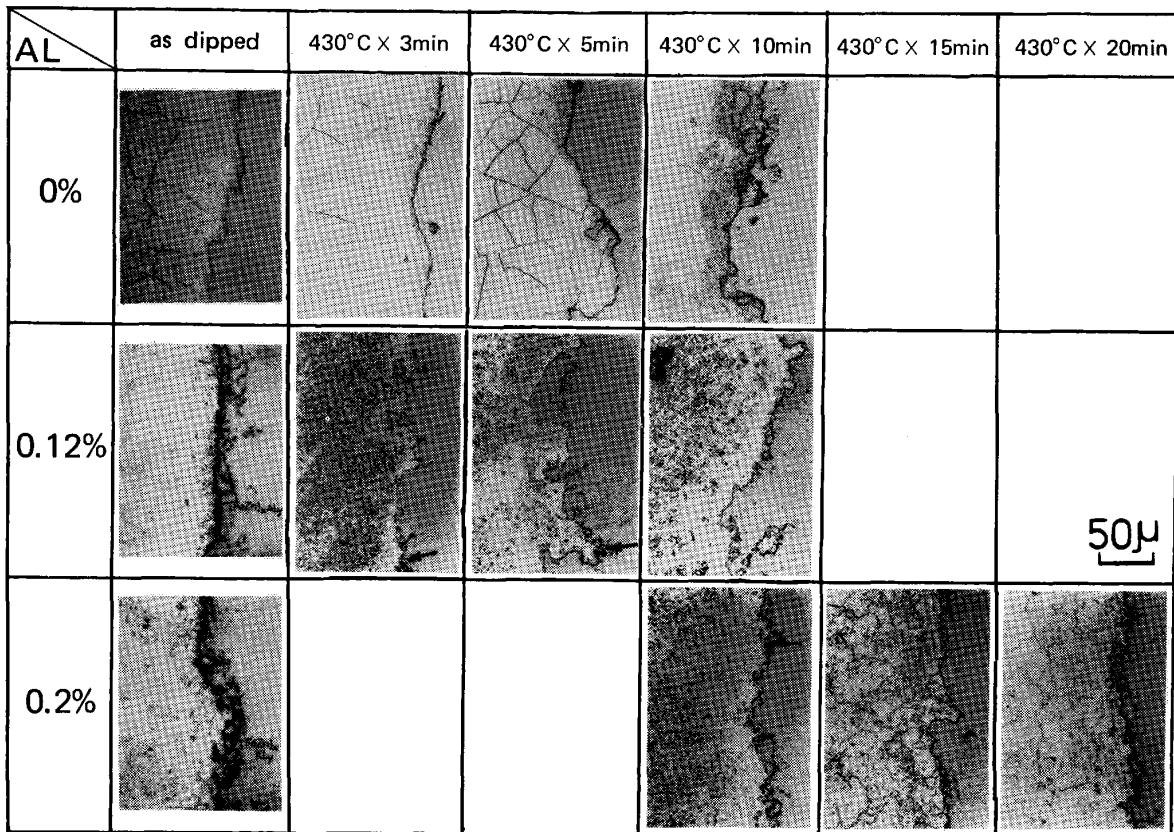


Photo. 4. Influence of time of isothermal treatment at 430°C on microstructure of the coatings with various amounts of aluminum, showing the behavior of Fe_2Al_4Zn at the interface of Zn/Fe.

50μ

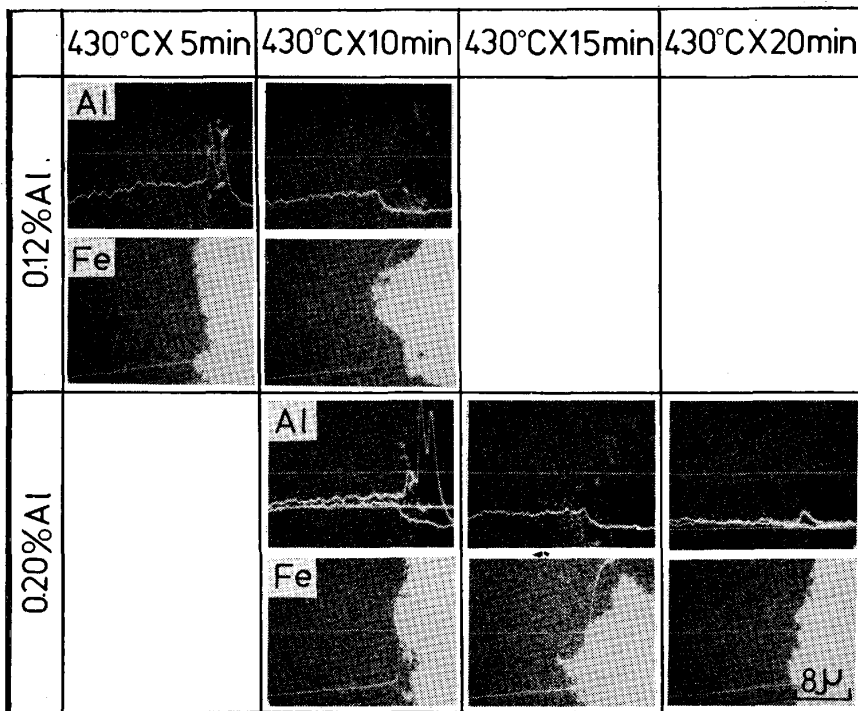


Photo. 5. Dissolution of Fe_2-Al_4Zn in the coatings with 0.12% and 0.20% aluminum on isothermal treatment at 430°C.

8μ

成される。このζ相は δ_1 からζまでの幅広い組成範囲を有する非平衡相であつて、マーカー実験をおこなうとマーカーは常に ζ/η(Zn) 界面に存在することからわか

るように、その成長段階は空孔機構による Zn の一方拡散である。ζ相が厚くなると、ζ/Fe 界面に到達する Zn の拡散量が減少するため η(Zn)/ζ 界面と ζ/Fe 界

Table 3. Activation energy and frequency factor of Diffusion of zinc in the phases of ζ_1 , δ_1 , Γ_1 , Γ and diffusivity at 430°C.

Phases	Q, (cal/mol)	Do(cm ² /s)	D at 430°C (cm ² /s)	Ref.
ζ	-17 900	4.25×10^{-3}	1.15×10^{-8}	(10)
	-25 000	3.2×10^{-1}	5.35×10^{-9}	(11)
δ_1 (8.5 at %Fe)	-15 400	2.97×10^{-3}	4.81×10^{-8}	(12)
(10 at %Fe)	-19 000	5.53×10^{-3}	6.80×10^{-9}	(12)
(13 at %Fe)	-18 700	8.21×10^{-3}	1.25×10^{-8}	(12)
Γ_1	-19 200	2.04×10^{-4}	2.17×10^{-10}	(12)
Γ	-22 000	1.05×10^{-3}	1.51×10^{-10}	(12)

面の中に Zn の濃度差が生じ ζ /Fe 界面の Fe 濃度が相対的に上昇して δ_1 相が生成される。 δ_1 相が生成されるとこの非平衡相は平衡組成となり、以下同様にして最後に Γ 相が生成されるようになる。このようにして生成される IMC の厚さは各 IMC 相中の Zn の拡散定数の大きさによつて定まる。Table 3 に各相の Zn の拡散定数を示す。 ζ 相の Zn の拡散定数は δ_1 (10 at %Fe), Γ_1 および Γ 相中に比較して著しく高い。 δ_1 相中の拡散定数は δ_1 相中の Fe 濃度によつてこととなり、Fe 濃度の低いとき、あるいは高いときは ζ 相中と同じオーダーであるが、10 at %Fe 近傍の Fe 濃度の δ_1 相中ではオーダーが 1 桁ほど小さくなる。 Γ_1 および Γ 相中の Zn の拡散定数はオーダーがさらに 1 桁小さくなり、 Γ 相中がもつとも低い値を示す。したがつて合金化めつき層の各相の厚さは ζ 相がもつとも厚く、次いで δ_1 相、もつとも薄いのが Γ 相であることが知られる。

Zn 浴中に Al が添加されると、めつき層の特性が著しく改善されるためその特性改善の機構に関する研究が数多くなされている⁹⁾。

特性改善の主たる因子は Al が Zn-Fe-IMC の生成を抑制することであり、この抑制機構に関する研究もまた極めて多い^{13)~18)}。

BABLICK¹³⁾は Zn 浴中の Al が鋼板と反応して FeAl_3 を生成し、これが Zn/Fe 界面に存在するために Fe, Zn の相互拡散を阻止するとして (FeAl_3 の障壁説)。この障壁説は現在も受け継がれているが、障壁となる Fe-Al-IMC には諸説がある。すなわち HUGHES¹⁴⁾は 16~17%Zn を含む FeAl_3 、HAUGHTON¹⁵⁾、HORSTMANN¹⁶⁾、および BORZILLO¹⁷⁾は Fe_2Al_5 としている。また Fe_2Al_5 がその抑制効果を失うのは、それが FeAl と Fe-Al-Zn-IMC に分解するとき (HORSTMANN¹⁶⁾)、または Fe-Al-Zn-IMC 単相に分解したとき (BORZILLO¹⁷⁾) である。CAMERON と ORMAY¹⁸⁾は Fe_2Al_5 と Al を含む FeZn_7 で、後者は HORSTMANN¹⁶⁾ の Fe-Al-Zn-IMC と同じ化合物としている。GHUMAN と GOLDSTEIN⁷⁾は障壁として機能する Fe-Al-Zn-IMC には 2 種類あり、

第 1 種 Fe-Al-Zn-IMC (Primary Inhibiting Phase⁷⁾) は Al を含む Zn 浴 ($\leq 0.5\% \text{Al}$, 450°C) に鋼板を浸漬したとき、はじめに生成される極めて緻密で均一な薄い層状のものである。しかしそのまま浸漬を続けると、それは結節状の第 2 種 Fe-Al-Zn-IMC (Secondary Inhibiting Phase⁷⁾) に変わり、浸漬時間の延長とともに結節の数を増し、やがて不均一で不連続なものとなる。そしてこれらの IMC はいずれも $(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ではなく、第 2 種 IMC がさらに長時間浸漬されて多孔質の化合物となり、その組成が 38~44%Al-22~25%Zn になったときはじめて $(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{Al}_5$ になることを明らかにした。さらに彼らは IMC の EPMA による定量分析をおこない、第 1 種は 13%Al-64%Zn、第 2 種は 24~30%Al-34~40%Zn であることを確かめている。これに対し ÚŘEDNÍČEK と KIRKALDY¹⁹⁾²⁰⁾は $(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{Al}_5$ 、 $(\text{Zn})\text{FeAl}_3$ および FeAl_2 の生成と消長を追究し、障壁機能を有する IMC は $(\text{Zn})\text{Fe}_2\text{Al}_5$ と $(\text{Zn})\text{FeAl}_3$ であることを示した。

本研究の結果は鋼板が P-Nb 系高強度鋼板であるため^{3)4)0%Al-Zn 層の組織構造は ζ と $\eta(\text{Zn})$ 相のみであるが、0.12%Al-Zn 層および 0.20%Al-Zn 層には ζ 相はなく、 $\eta(\text{Zn})$ 相と $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ が検知されていた。この $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ は粒状であつて GHUMAN と GOLDSTEIN⁷⁾ のいう第 1 種 IMC (緻密で均一な薄層状) とは異なり、むしろ第 2 種 (結節状で多孔質) に近いものである。しかも第 2 種 IMC が Zn と反応して $\text{Fe}_2(\text{AlZn})_5$ に転換すると障壁機能を失うように $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ もまた Zn と接触すると $\eta(\text{Zn})$ 層に溶解して障壁機能を失っている。 $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ が第 2 種 IMC と異なるところは $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ が Zn と反応して $\eta(\text{Zn})$ 層に溶解するのに対し第 2 種 IMC は $\text{Fe}_2(\text{Al} \cdot \text{Zn})_5$ として形態をとどめる点である⁷⁾。}

$\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ の生成は Fe の Al に対する親和力が Zn に対するよりも強いために Fe_mAl_n が生成されるが、この中でもつとも安定な Fe_2Al_5 が初めに現れ、ついで Fe_2Al_5 の Al が Zn に置換されることにより完了するものと考えられる。 $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ の生成量は Zn 浴中の Al 量および浸漬温度と時間に依存するが、浸漬温度が一定の場合浸漬時間が長すぎると第 2 種 Fe-Al-Zn-IMC が $\text{Fe}_2(\text{AlZn})_5$ に転換して障壁機能を失うように不安定な高 Zn-Fe-Al-Zn-IMC となり障壁機能を失うことも考えられる。また障壁機能を有する Fe-Al-Zn-IMC は $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ の組成を有するのであるから、Zn 浴中の Al もまた浸漬温度および時間との兼ね合いにより適正量のあることが推測される。

5. 結 言

高温X線回折装置を用い、熔融亜鉛めつき層の合金化におよぼす Zn 浴中の Al 添加量の影響、すなわち δ_1 相単独の安定領域を形成せしめるに必要な Al 添加量および合金化熱処理条件を明らかにする目的でおこなった実験の結果は次のとおりである。

i) Zn 浴中に Al を添加すると、Al は Zn/Fe 界面に $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ を生成し、 δ_1 および Γ 相の生成および $\eta(\text{Zn})$ 相の消滅を高温側に移行する (障壁効果)。

ii) 0%Al-Zn 層は、as-dipped 材では ζ および $\eta(\text{Zn})$ 相からなるが、徐加熱により $\eta(\text{Zn})$ 、 δ_1 および Γ の各相の順に消長する。 $\eta(\text{Zn})$ 相の消滅温度は 385°C、 δ_1 および Γ 相の出現温度はそれぞれ 315° および 412°C である。 δ_1 相の消滅温度は 519°C である。

iii) 0.12%Al-Zn 層は、as-dipped 材では $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ と $\eta(\text{Zn})$ 相であるが、徐加熱により $\eta(\text{Zn})$ 相は 410°C で消滅し、 δ_1 および Γ 相は 369° および 520°C で出現する。 δ_1 相の消滅温度は 600°C をこえている。

iv) 0.20%Al-Zn 層は、as-dipped 材では 0.12% Al-Zn 層と同じ組織構造であるが、 $\eta(\text{Zn})$ 相の消滅温度は高く 447°C である。 δ_1 および Γ 相はそれぞれ 396° および 533°C で出現し、 δ_1 相の消滅は 600°C をはるかにこえる高い温度となる。

v) Al を添加した Zn 浴における $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ の生成は、鋼板を浸漬すると同時に Al が Fe と優先的に反応して Fe_2Al_5 を生成し、ついで Al の一部が Zn と置換して完了するものと考えられる。その形状は粒状で GHUMAN と GOLDSTEIN⁷⁾ の報告に見られる第 2 種 Fe-Al-Zn-IMC (Secondary Inhibiting Phase) に似ている。

$\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Zn}$ を生成せしめるに必要な Zn 浴中の Al 量は 0.12% で十分であった。

文 献

- 1) 小嶋隆司, 置田 宏, 松島安信: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 924
- 2) 日戸 元, 山崎桓友, 齊藤 亨, 矢部克彦, 山田有信, 徳永良邦, 田中徳雄, 栗山幸久: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1452
- 3) J. MACKOWIAK and N. R. SHORT: International Metals Rev. 1 (1979), p. 1
- 4) 中山元宏, 金丸辰也, 岸田宏司: 鉄と鋼, 66 (1980), S1015
- 5) M. ÚŘEDNÍČEK and J. S. KIRKALDY: Z. Metallkd., 64 (1973), p. 419
- 6) M. ÚŘEDNÍČEK and J. S. KIRKALDY: 同上, 64 (1973), p. 899
- 7) A. R. P. GHUMAN and J. I. GOLDSTEIN: Metall. Trans., 2 (1971), p. 2903
- 8) W. KÖSTER and T. GÖDECKE: Z. Metallkd., 61 (1970), p. 649
- 9) G. J. HARVEY and P. D. MERCER: Metall. Trans., 4 (1973), p. 619
- 10) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 724
- 11) P. J. GELLINGS, E. W. de BREE and G. GIERMAN: Z. Metallkd., 70 (1979), p. 315
- 12) 若松良徳, 佐村光太郎, 大西正己: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 661
- 13) H. BABLIK, F. GOTZL and R. KUKACZKA: Werkst. u. Korro., 2 (1951), p. 1961
- 14) M. L. HUGHS: Proc. of the Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing, Copenhagen, 17-21 July 1950, Oxford, England (1951) Mar., p. 31
- 15) M. A. HAUGHTON: Proc. of the Second Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing, Düsseldorf, 30 June~4 July, Oxford, England (1953) July, p. 59
- 16) D. HORSTMANN: Arch. Eisenhüttenwes., 27 (1956), p. 297
- 17) A. R. BORZILLO and W. C. HAHN: Trans. ASM, 62 (1969), p. 729
- 18) D. I. CAMERON and M. K. ORMAY: Proc. of the 6th Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing, Interlaken, June 1961, London (1962) England, p. 276
- 19) M. ÚŘEDNÍČEK and L. S. KIRKALDY: Z. Metallkd., 64 (1973), p. 416
- 20) M. ÚŘEDNÍČEK and L. S. KIRKALDY: 同上, 64 (1973), p. 899