

© 1986 ISIJ

溶融亜鉛めっきの合金相形成におよぼす 下地鋼板の組織と成分の影響

論文

西本 昭彦*・稲垣 淳一*²・中岡 一秀*³

The Effects of Microstructure and Chemical Compositions of Steels on the Reaction between Iron and Zinc

Akihiko NISHIMOTO Jun-ichi INAGAKI and Kazuhide NAKAOKA

Synopsis :

The effects of surface microstructure and chemical compositions of steels on characteristics of Fe-Zn intermetallic phases formed on continuously galvanized steel sheets have been investigated, using ultra low carbon and low carbon steels.

From a SEM observation, the morphology of Fe-Zn IMP formed at interface between steel and plating layer were classified into three types ; outburst structure, fine granular structure, and pillar-like structure. The formation of the outburst structure was accelerated by decreasing solute carbon content in steels. Phosphorus inhibited this formation when solute carbon was combined with a carbide forming element such as Nb or Ti. The comparison between distribution of Fe-Zn IMP and corresponding steel surface indicated that the outburst structure was given priority to form at the grain boundaries exposed on the steel surface, whereas fine granular structure formed mainly at the surface grain interior.

1. 緒 言

近年、連続溶融亜鉛めっきライン (CGL) で製造されるめっき鋼板の用途は多様化しており、耐食性のみならず材質面でも優れた特性が要求されるようになってきた。これらの要求を満足させるために、新鋼種の開発や CGL における熱サイクルの変更などが行われている。このような場合、下地鋼板の成分あるいは組織の変化は、当然ながら鋼板とめっき浴との反応に影響を及ぼす。

従来、鋼成分の影響については、Ti が Fe-Zn 合金相 (Intermetallic Phase ; 図中では IMP と略す) の成長を促進すること、P や Si は反対に抑制することなどが報告されている^{1)~3)}が、下地鋼板の組織の影響については報告例が少ない。

ここでは、極低成分系の鋼種を主体に、溶融亜鉛めっき鋼板における Fe-Zn 合金相の生成反応におよぼす下地鋼板の成分と組織の影響について調査した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材の作成方法

Table 1 に示す化学成分の鋼を真空溶解炉で溶製し、50 kg 鋼塊とした。次に、これらの鋼塊を 1250°C に加熱し、実験室熱間圧延機により板厚 30 mm の鋼片とした後、再度 1250°C に加熱し、5 パスで約 3 mm の板厚まで圧延した。最終パス時の板温は約 900°C で、600°C まで空冷後炉冷した。この熱延板を塩酸酸洗し、実験室冷間圧延機で板厚 0.6 mm まで圧延した。

鋼中 C 量の影響を調査するため、Steel 1 の熱延板を Fig. 1 に示すように、焼準、脱炭焼鈍および均一化焼鈍した。焼準後の脱炭焼鈍は加湿した 20% H₂-N₂ Bal. 雰囲気中で行い、鋼中 C 量を 7 ppm から 2 ppm まで変化させた。次に均一化焼鈍を行った後、他の試験材と共に 0.6 mm まで冷間圧延した。これらの冷延鋼板の表面を有機溶剤で十分に脱脂し、清浄にした後、実機タンデムミルで使用している牛脂系圧延油を軽く塗布して工場の冷延鋼板の表面に近似させ、既報⁸⁾で述べた親コイルに溶接で接続する手法を用い、生産ラインである京

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1985)

* 日本鋼管(株)中央研究所福山研究所 (Fukuyama Research Laboratories, Technical Research Center, Nippon Kokan K. K.)

*² 日本鋼管(株)中央研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-Ku Kawasaki 210)

*³ 日本鋼管(株)中央研究所 工博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K.)

Table 1. Chemical compositions of steels investigated.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	N	Nb	B	Ti
1	0.0033	tr.	0.04	0.015	0.009	0.056	0.0026			
2	0.030	tr.	0.16	0.015	0.013	0.017	0.0021			
3	0.0019	tr.	0.26	0.005	0.005	0.006	0.0017	0.020	0.0010	
4	0.0066	tr.	0.27	0.076	0.005	0.004	0.0023	0.016	0.0018	
5	0.0005	0.29	0.26	0.006	0.006	0.007	0.0024	0.020	0.0022	
6	0.043	tr.	0.14	0.016	0.020	0.032	0.0014		0.0026	
7	0.011	tr.	0.24	0.008	0.004	0.029	0.0028			0.086

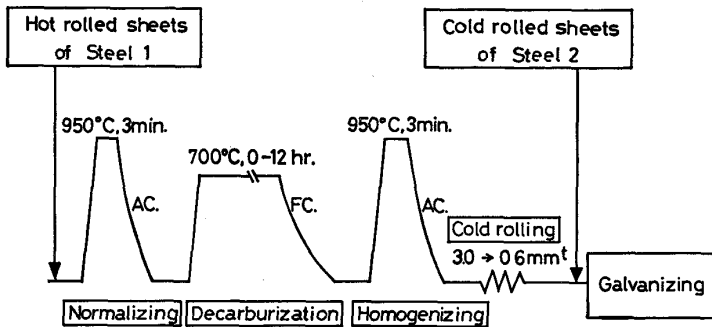


Fig. 1. Decarburizing conditions for investigating the effects of carbon.

Table 2. Galvanizing conditions.

Reducing temperature	800°C
Line speed	60mpm
Temperature of zinc bath	470°C
Chemical compositions of the bath	Fe: 0.06 wt% Al: 0.16 wt% Pb: 0.24 wt% Cd: 0.007 wt%

浜 No. 2 CGL に通板した. その時のめつき条件を Table 2 に示す.

2.2 合金相の観察および確性方法

めつき後の試験材の鋼板とめつき層との界面 (以下, 鋼板/めつき界面と略す) に生成した Fe-Zn 合金相の観察には走査型電子顕微鏡 (JSM T-300) を用いた. 断面の観察は約 20 mm 角に切断した試料の断面を所定の方法で研磨し, 腐食せずに反射電子像を観察した.

表面の観察は同様の試料をインヒビターを添加した希塩酸中に浸漬し, η相を溶解除去した後鋼板表面に残る Fe-Zn 合金相の分布と形態を2次電子像観察した.

この表面観察を行った試験片について転換電子型メスbauer分光分析を行い, Fe-Zn 合金相の同定を試みた. 使用した装置は ELSDINT 社製 AME-50 型であり, 線源として 50 mCi の ⁵⁷Co を用い, スペクトルはコンピュータでピーク分離解析した.

3. 実験結果

3.1 C の影響

Steel 1 を脱炭処理することにより鋼中C量を変化させた試験片, および比較材として通常の低炭素鋼種である Steel 2 の試験片のめつき層断面観察結果を Photo.

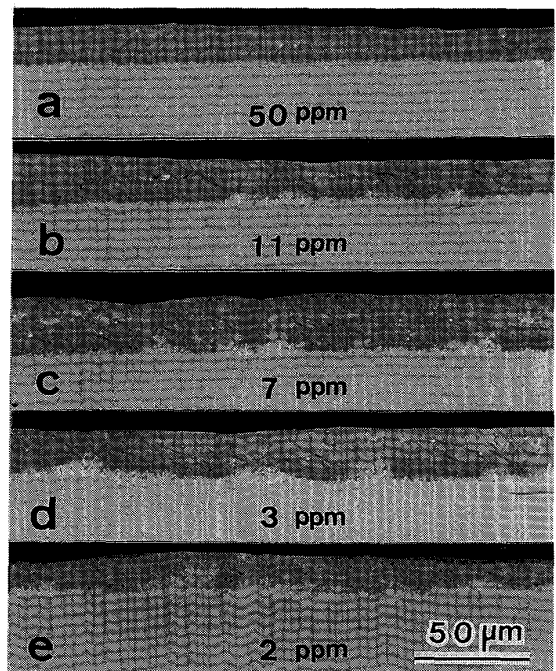


Photo. 1. Effects of carbon content on the formation of Fe-Zn IMP. Carbon contents which were determined by internal friction method are attached.

1 に示す. なお, 付記した鋼中C量は内部摩擦法により測定した値である.

写真中には, その形態から判断して2種類の Fe-Zn 合金相が観察される. すなわち1つはいわゆる Outburst 組織 (Type 1) であり, 他は鋼板/めつき界面近傍に存在する薄い塊状の合金相 (Type 2) である. 低炭素鋼 (a) の鋼板/めつき界面には主として Type 2 の Fe-Zn 合金相が観察されるのに対して, 脱炭処理を

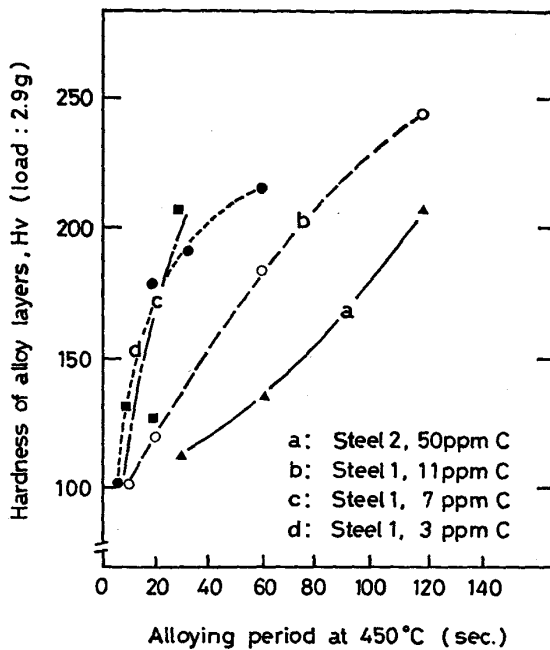


Fig. 2. The relationships between alloying period and average hardness HV of alloy layers.

行つた極低炭素鋼 (b~e) には Type 1 と Type 2 が混在しており、鋼中C量の増加と共に Type 1 の量が減少していることがわかる。なお、後述するように Fe-Zn 合金相の生成には下地鋼板の組織も影響をおよぼすため、脱炭処理材について観察を行つたが、顕著な差異

はみられなかつた。

以上の観察結果から、鋼中 C は Type 1 すなわち Outburst 組織の生成を抑制することが明らかとなつた。

次に、合金化挙動におよぼす鋼中Cの影響を調査した。上述した鋼中C量の異なる試験片を赤外線炉内で加熱 (450°C×10~120 s) し、形成された合金層断面の硬度を測定した。測定には、超マイクロビッカース硬度試験機を使用し、付加荷重は 2.9 g で行つた。

Fig. 2 に合金層の平均硬さ (5点測定) におよぼす合金化処理時間と鋼中C量の影響を示す。図から、合金化処理時間が長くなるほど、合金層の平均硬さが上昇すること、すなわち、合金化の進行に伴い合金層が硬化していることがわかる。さらに重要な点は、鋼中C量が少ない試料ほど、曲線の傾きが急であること、すなわち、合金化速度が増大していることが明らかである。

以上のように、鋼中Cは Fe-Zn 合金相の生成および成長の両者に対して影響を与えていることがわかつた。

3.2 C 以外の成分の影響

Photo. 2 に Steel 3~Steel 7 の鋼板/めつき界面に生成した Fe-Zn 合金相の表面観察結果を示す。写真中、(a) は Nb と B を添加した極低炭素鋼 (Steel 3) 上に生成した Fe-Zn 合金相であり、大部分が柱状合金相の集合体である Type 1 から成り立っている。この観察結果から、鋼中の Nb は NbC して析出すること

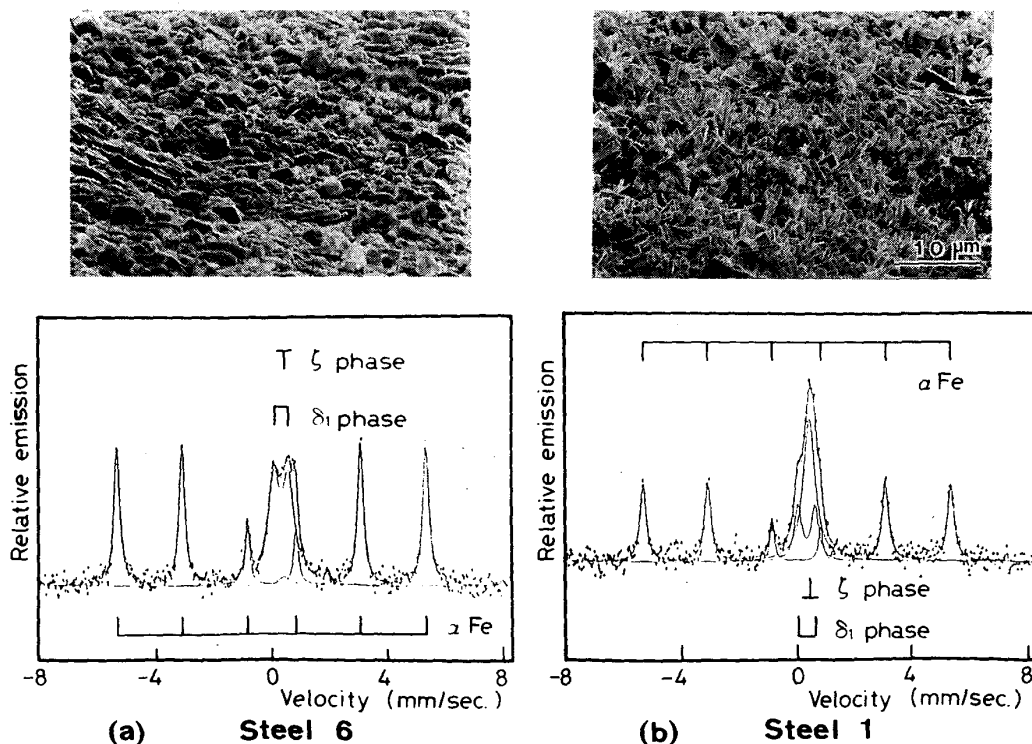
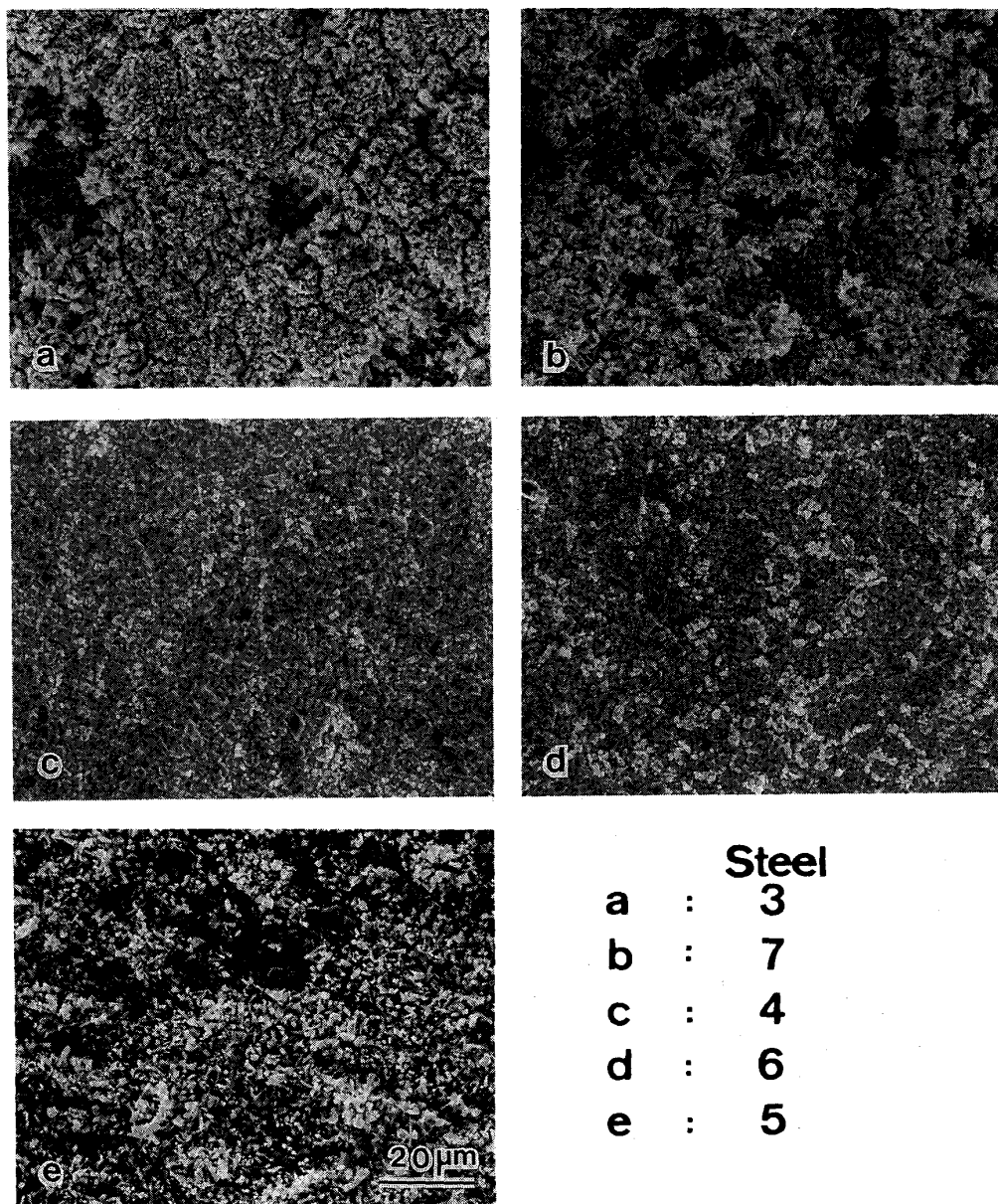


Fig. 3. Mössbauer spectrum obtained from Fe-Zn IMP.



	Steel
a	: 3
b	: 7
c	: 4
d	: 6
e	: 5

Photo. 2. Effects of alloying elements on formation of Fe-Zn IMP. SEM observation was carried out in parallel-to-the-surface section of each Zn-removed specimens.

により、鋼中Cの Outburst 抑制効果を軽減することが推定される。Ti を添加した低炭素鋼である Steel 7 (b) の場合にも同様の傾向が観察される。一方、Steel 3 にPを添加した Steel 4 (c) の Fe-Zn 合金相は大部分が Type 2 から成り立っている。これから、鋼中Cが非常に低い場合、Pは C (d) と同様に Outburst 組織の生成を抑制することがわかる。また、(e) は Steel 3 に Si を添加した場合であるが、この場合には鋼板/めつき界面に不規則に分布した柱状の Fe-Zn 合金相が Type 2 と共に観察される。この柱状合金相の形態は Outburst 組織の表面に観察されるものと同様であるが、

前者が不規則に分散しているのに対して、後者は集合体を形成している点で異なる。この型 (Type 3) の Fe-Zn 合金相は、すでに報告したように Si を添加した低炭素鋼のめつき層中にも観察されている⁸⁾。

3.3 鋼板組織の影響

表面観察後の試験片を希塩酸中に浸せきし、Fe-Zn 合金相を溶解除去した後、ナイトル腐食により下地鋼板の組織を観察した。Steel 3 および Steel 4 について、Fe-Zn 合金相の生成状況と下地鋼板組織との比較を Photo. 3 に示す。

写真から、Fe-Zn 合金相の分布と下地鋼板組織との

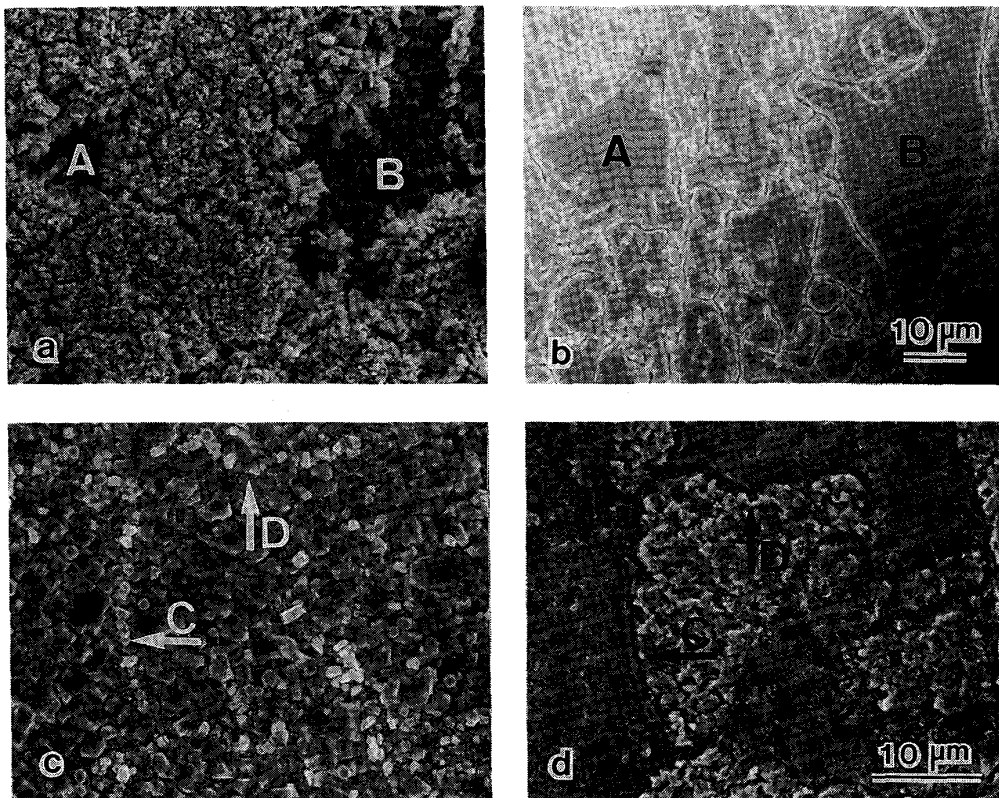


Photo. 3. Relationships between distribution of Fe-Zn IMP (left) and microstructure (right) of Steels 3 (upper) and 4 (lower). Each character and arrow indicates corresponding locations.

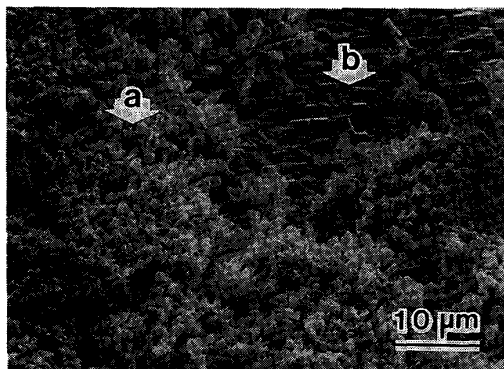


Photo. 4. Typical bird's-eye-view of Fe-Zn IMP. Symbols (a) and (b) show outburst structure (Type-1) and fine granular crystals (Type-2) respectively.

間に良い対応関係が認められる。すなわち、(a)と(b)とを比較することにより、Outburst組織は下地鋼板表面の結晶粒界部を起点として生成し、薄い塊状合金相であるType 2は表面結晶粒の内部にのみ存在していることがわかる。一方、(c)と(d)との比較から、鋼中にPが添加されると結晶粒界部におけるOutburst

組織の生成が抑制され、Fe-Zn合金相は結晶粒内部に形成されたType 2のみになることがわかる。なお、同様の傾向がC含有量の高いSteel 2およびSteel 6にも観察された。

3.4 Fe-Zn合金相の同定

上述したように、本研究で観察されたFe-Zn合金相はその形態から3種類に分類された。Type 1およびType 2の合金相をPhoto. 4に示す。

これらの同定を目的として、X線回折を行ったが、得られた結果はASTM X線回折データ中のFe-Zn合金相と良い一致を示さなかつた。これは、合金相自体が薄いこと(数μm以下)、および生成した合金相に強い優先方位が存在することなどのためと考えられた。

そこで、転換電子型メスbauer分光分析により合金相の同定を試みた。分析を行った試料の表面観察結果を得られたメスbauerスペクトルと共にFig. 3に示す。図中、(a)は薄い塊状合金相(Type 2)、(b)はOutburst組織(Type 1)の典型的な例である。得られたメスbauerスペクトルはコンピュータ解析により各相のスペクトルに分解されている。

なお、Type 3 の合金相については Type 1 と同様のメスbauer スペクトルを示したため、ここでは省略している。これらのメスbauer スペクトルから Fe-Zn 合金相の同定を行うにあたり、M. J. GRAHAM ら⁹⁾ および R. D. JONES ら¹⁰⁾ により得られたデータを参考にした。すなわち、得られたメスbauer スペクトルを検討した結果、(a) に示した薄い塊状合金相は δ_1 相、(b) の微細柱状合金相は ζ 相から成っていることがわかった。しかし、ここで考慮すべきことは、転換電子型メスbauer 分光法により得られる情報は、試料の表面から数千オングストローム以内の領域に限られることである。そこで、従来報告されている結果¹¹⁾をも考慮して、各合金相の構造を推定した。すなわち、Outburst 組織 (Type 1) および Si 添加鋼に観察された柱状合金相 (Type 3) は鋼板/めつき界面に薄い δ_1 相を伴った ζ 相であり、薄い塊状合金相 (Type 2) は δ_1 相であると考えられる。

4. 考 察

4.1 Outburst 組織の生成と成長

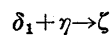
熔融亜鉛めつきにおける鋼板とめつき浴との反応は、Fe-Zn-Al 三元系の反応として数多く研究されている。M. ÚŘEDNÍČEK らは Fe-Zn-Al 三元平衡状態図の等温断面に Diffusion Path の考えかたを導入し、鋼板がめつき浴に浸せきされると反応界面に最初に Fe_2Al_5 が生成するという観察結果をもとに、熔融亜鉛めつきにおける反応機構を説明した¹¹⁾。さらに、山口らは熔融亜鉛め

つき鋼板中に観察される合金層の構造を 12 の型に分類し、それらの生成および成長を Diffusion Path により説明している¹²⁾。ここで、いずれの報告でも Fe-Zn 合金相の生成は、何等かの原因により反応界面近傍において Al 濃度の低下が起こるためと考えられている。

本研究の結果、Outburst 組織は下地鋼板の結晶粒界部を起点として生成していることが判明したが、このことは、上述した Al 濃度の低下が下地鋼板の結晶粒界部近傍で起こりやすいことを意味するものと考えられる。

これらのことから、Outburst 組織は次のような機構で生成するものと考えられる。

鋼板がめつき浴中に浸せきされると、固相-液相界面には Fe-Al 合金相が生成する。この時、下地鋼板の結晶粒界部は結晶粒内と比較して活性であるために、Fe と Al の反応量は結晶粒界部近傍で多いことが推定される。その結果、下地鋼板の粒界部付近の浴中 Al 濃度はほかよりも急激に低下すると考えられる (Fig. 4 (a))。前述したように反応界面近傍における浴中 Al 濃度の低下は Fe-Zn 合金相の核発生を引き起こし、 δ_1 相が薄い Fe-Al 合金相を貫いて生成する¹¹⁾ (Fig. 4 (b))。次に、鋼板がめつき浴から出て冷却されると、次の反応



が起こると考えられ¹³⁾、 ζ 相が下地鋼板の結晶粒界部を起点に急激に成長する。一方、下地鋼板の結晶粒内部では反応速度が遅いため、合金相の Fe-Al 系から Fe-Zn 系への移行は反応の後期に起こると考えられる (Fig. 4 (c))。その結果、下地鋼板結晶粒の中央部で

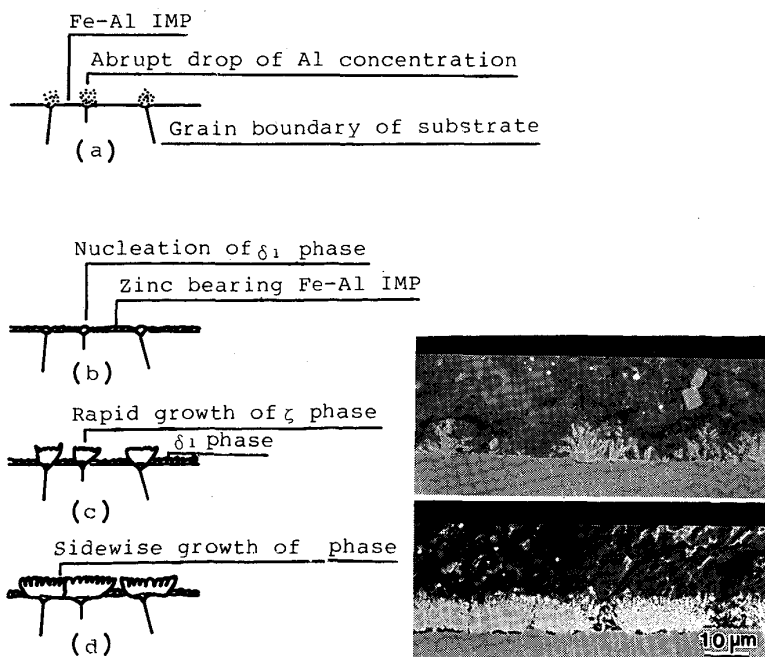


Fig. 4. A model for nucleation and growth of Fe-Zn IMP.

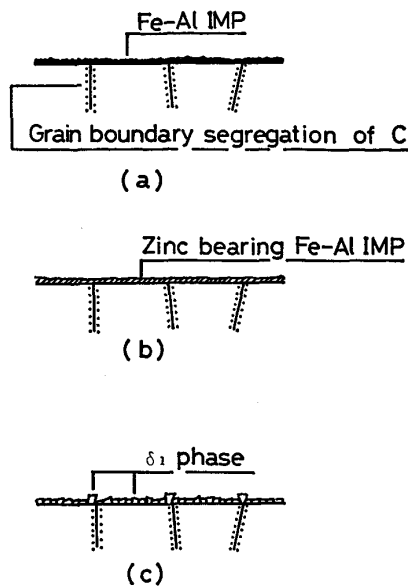


Fig. 5. A model for suppressing effect of carbon.

は Outburst 組織は生成せず、結晶粒界部に生成した Outburst 組織 (ζ 相) の横方向への成長のみが観察される (Fig. 4 (d)).

4.2 鋼中成分の影響

4.2.1 Cの影響

Photo. 1 に示したように、鋼中Cは Outburst 組織の生成を抑制する。一方、Photo. 2 は、鋼中に Nb や Ti などの炭化物形成元素を添加すると上記抑制効果が失われることを意味している。これらの結果から、Outburst 組織の生成を抑制しているものは鋼中の固溶Cであると推定される。一般に、鋼中固溶Cは熱処理後の冷却過程で結晶粒界に偏析する傾向がある¹⁴⁾。Fig. 5 に示したように、Cが偏析すると下地鋼板の結晶粒界は安定化されるために、4.1 で示したような Outburst 組織の生成が抑制されるものと考えられる。

4.2.2 炭化物形成元素の影響

本研究で用いた成分系において、Fe-Zn 反応におよぼす Nb や Ti など炭化物形成元素の影響は、鋼中の固溶C量を減少させることに関連するものと考えられた。阿部ら¹⁵⁾は Fe-Zn 反応におよぼす鋼中 Ti 量の影響を調査し、計算上固溶Cがゼロ、すなわち鋼中の Ti が過剰になると同時に反応量が急増することを報告しているが、これについても、固溶Cの Fe-Zn 反応抑制効果が無くなったためと説明することができる。

4.2.3 Pの影響

Photo. 2 において、Steel 3 に P を添加した Steel 4 の Fe-Zn 合金相は薄い塊状合金相から成り、Steel 3 で観察された Outburst 組織は P の添加により抑制されている。これは鋼中固溶Cと同様、Pにも結晶粒界に偏

析する傾向があることで説明できる。

Pの結晶粒界への偏析に関して、安彦ら^{15)~17)}はCとPとの Site Competition という観点から研究しており、鋼中のC量が増加すると結晶粒界におけるPの偏析量が減少することを報告している¹⁷⁾。この報告を考慮すると、Steel 4 では、大部分のCが Nb と結合しているために、固溶C量は非常に少ないと考えられ、その結果、Pは粒界に偏析しやすくなり、Outburst 組織の生成が抑制されたものと考えられる。

4.2.4 Siの影響

Photo. 2 で示したように、Si を添加した極低碳素鋼の鋼板/めつき界面には不規則に分散した柱状合金相 (Type 3) が観察された。同様な合金相は Si 添加低碳素鋼のめつき層中にもみられる⁸⁾。

鋼中に Si が添加されると、めつき浴浸せき直前の鋼板表面には CGL の直火加熱帯で形成された Si 酸化物を主体とする未還元酸化物が島状に残存する¹⁸⁾。前報⁸⁾で述べたように、これら、未還元酸化物が上記柱状合金相の核発生サイトとなると考える。

5. 結 言

極低成分系の鋼を主体に、Fe-Zn 合金相の生成反応におよぼす下地鋼板の組織と成分の影響を調査した。

得られた結果は以下のとおりである。

(1) めつき層中に観察される Fe-Zn 合金相は、その形態から Outburst 組織 (Type 1)、薄い塊状合金相 (Type 2)、および柱状合金相 (Type 3) に分類される。

転換電子型メスbauer分光分析の結果、Type 1 および Type 3 には ζ 相、Type 2 には δ_1 相のスペクトルが検出された。

(2) 鋼中Cは Outburst 組織の生成を抑制すると共に、合金化の速度をも低下させる。

(3) Nb や Ti 等炭化物形成元素は、鋼中の固溶Cを減少させることを通じて、上記抑制効果を軽減化する。

(4) 鋼中のPは、固溶C量が非常に低い場合に、Cと同様 Outburst 組織の生成を抑制する。

(5) 鋼中に Si が添加されると、Type 3 の Fe-Zn 合金相が観察されるようになる。

(6) Fe-Zn 合金相の分布と下地鋼板組織との間には良い対応関係が観察された。すなわち、Outburst 組織は主として下地鋼板の結晶粒界部に、薄い塊状合金相は結晶粒の内部に生成することが明らかとなった。

文 献

- 1) 伊藤武彦, 広瀬祐輔, 公文史城, 長谷川雅司: 日新製鋼技報, 37 (1977), p. 13
- 2) 中山元宏, 金丸辰也, 岸田宏司: 鉄と鋼, 66 (1980), S 1015
- 3) 阿部雅樹, 渡辺 勉, 安谷屋武志: 鉄と鋼, 67 (1981), S 322
- 4) 福塚敏夫, 浦井正章, 若山健二: 神戸製鋼技報: 30 (1980), p. 77
- 5) 稲垣淳一, 西本昭彦, 中岡一秀: 鉄と鋼, 67 (1981), S 997
- 6) 阿部雅樹, 神原繁雄: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1109
- 7) 阿部雅樹, 神原繁雄: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1061
- 8) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1404
- 9) M. J. GRAHAM, P. E. BEAUBIEN and G. I. SPROULE: J. Mat. Sci., 15 (1980), p. 626
- 10) R. D. JONES and S. G. DENNER: Scr. Metall., 8 (1974), p. 175
- 11) M. ŮREDNÍČEK and J. S. KIRKALDY: Z. Metallkd., 64 (1973), p. 899
- 12) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1160
- 13) 大部 操, 麻川健一, 田野和広: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 705
- 14) 周藤悦郎: ストレッチャ・ストレイン (日本金属学会編) (1970), p. 86
- 15) S. SUZUKI, K. ABIKO and H. KIMURA: Scr. Metall., 15 (1981), p. 1139
- 16) S. SUZUKI, M. OBATA, K. ABIKO and H. KIMURA: Scr. Metall., 17 (1983), p. 1325
- 17) S. SUZUKI, M. OBATA, K. ABIKO and H. KIMURA: Trans. ISIJ, 25 (1985), p. 62
- 18) 土谷康夫, 寺坂正二: 鉄と鋼, 68 (1982), S 376