

© 1986 ISIJ

合金化溶融亜鉛めつき鋼板の合金層形態と剝離の関係

論 文

徳永 良邦*・山田 正人*²・羽田 隆司*³

The Relation between the Powdering and the Microstructure of the Coating of Galvannealed Steel Sheets

Yoshikuni TOKUNAGA, Masato YAMADA and Takashi HADA

Synopsis :

The structure of the galvannealed coating was studied by etching and measuring the potential time curve for the electro-chemical stripping.

The formation of Γ phase was found to have the following extreme cases :

(1) Γ layer is formed along the Zn/Fe boundary, which was typically shown in 1.6% Mn steel.

(2) Γ grains are scattered in the $\delta_1(c)$ layer near the Zn/Fe boundary ($(\delta_1 + \Gamma)$ layer), which is typically shown in P-Nb bearing steel.

The behavior of cracks in the coating was observed after bending. The cracks were generated from the Γ layer or $(\delta_1 + \Gamma)$ layer. The cracks propagated most easily in the Γ layer, followed by the $(\delta_1 + \Gamma)$ layer. The length of crack propagating along the Zn/Fe boundary was mainly dependent upon the thickness of the Γ layer. Therefore, the form of Γ phase was found to affect the powdering behavior.

1. 緒 言

一般に、めつき鋼板ではプレス成形時に下地鋼板の変形や金型表面との摩擦によつてめつき層が損傷を起こしやすい¹⁾²⁾。めつき層の損傷は耐食性に影響するだけでなく、プレス作業性にも大きく影響する¹⁾ので、鋼板の選定にあつては注意が必要である。合金化溶融亜鉛めつき鋼板では、約 0.1 mm の大きさ¹⁾の粉状になつて脱落するところから Powdering と呼ばれる剝離現象がある。この脱落粉は、金型に付着する性質がないので、実際のプレス成形作業では一般には大きな問題にはならない。しかし、Powdering が激しい場合にはめつき層が一面に脱落するので耐食性が劣化したり、剝離片による押疵がパネルに入るなどの問題が起こる。

Powdering は圧縮応力のかかる絞り成形部に発生しやすく¹⁾²⁾、その原因は脆い Γ 相の生成にあるとされている³⁾⁴⁾。最適な加工性を持つめつき層は、めつき層表面の金属亜鉛相 (η 相) が Fe-Zn 合金相に変わった時点で合金化を停止した状態⁵⁾ (marginal alloying : 以下、合金化時点と称す) であるとされ、その理由は、めつき層中の Γ 層が最小の厚さに抑えられていると考えられるからである。また、めつき層中の Fe 濃度は約 10% 前

後が最も密着性に良い²⁾とされている。この理由も、めつき層中の Fe 濃度がそれ以上になると Γ 層が発達するためである。このように Γ 相がめつき層の密着性を劣化させる原因と考えられているが、 Γ 相の関わりを直接示したき裂の微視的な観察による剝離機構の研究は行われていない。

また、PEPLER⁶⁾ の電解剝離によるめつき層の分析結果では、 Γ 層のほかに $(\delta_1 + \Gamma)$ 層の電位が観察されることが述べられている。しかし、それがいかなる組織かは調べられていない。

一方、めつき層と地鉄の合金化速度におよぼす製造条件の影響に関して、亜鉛浴中の Al は地鉄とめつき層の界面に相互拡散の障壁となる Fe-Al-Zn 系三元合金相^{7)~10)}を形成して δ_1 相、 Γ 相の生長を抑制し、溶融亜鉛めつき鋼板のめつき層の密着性を改善する⁷⁾こと、さらに、合金化溶融亜鉛めつき鋼板のめつき層密着性をも向上させる¹¹⁾ことが知られている。鋼中の固溶 N¹²⁾、P¹³⁾がめつき層の合金化を抑制することが知られている。しかしながら、その他の元素の影響については報告された例はあまりないし、合金化速度の抑制と合金層組織との関係およびめつき層の密着性との関係について詳細に検討された例も少ない。

昭和 58 年 4 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)

* 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

*² 新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R & D Lab., Nippon Steel Corp., 5-3 Tokai-cho Tokai 476)

*³ 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical compositions and galvanizing conditions of the steels used.

No	Steel	Chemical compositions (wt%)									Galvanizing conditions	
		C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb	Ti	Coating weight (g/m ²)	Al content (bath) (%)
A	P-Nb	0.058	0.015	0.29	0.059	0.006	0.049	0.0050	0.058	—	60	0.15
B	1.6%Mn	0.080	0.079	1.58	0.012	0.004	0.026	0.0045	—	—	60	0.15
C	Ti-IF	0.0045	0.020	0.17	0.013	0.008	0.059	0.0045	—	0.076	87	0.20
D	Ti-IF	"	"	"	"	"	"	"	"	"	119	0.20
E	Ti-IF	0.0029	0.019	0.12	0.011	0.006	0.054	0.0043	—	0.058	60	0.12

本研究では、多くの鋼種について検討した中から典型的な挙動を示す鋼種を用いて、これらの関係を説明することを目的とし、曲げ試験によつて導入されためつき層中のき裂の挙動を観察してめつき層の密着性と微細組織との関係を調べた。特に、 Γ 相の働きを明らかにすることを主眼にした。

2. 実験方法

供試材は、NOF タイプのゼンジャー型溶融めつきラインで製造された亜鉛めつき鋼板から採取した。その化学成分と製造条件を Table 1 に示す。めつき付着量は 60 g/m^2 (めつき層厚さ: 約 $8.6 \mu\text{m}$) から 120 g/m^2 (めつき層厚さ: 約 $17.0 \mu\text{m}$) であり、亜鉛浴の Al 含有量は試料によつていくらか異なっている。Ti 添加極低炭素鋼板を素材とする二つの試料 (Table 1 の C と D) は合金化溶融亜鉛めつき鋼板の製造条件より高い Al 量のめつき層であるが、ほかは工業的に普通に使用されている水準である。

あらかじめ 550°C に加熱した 20 mm 厚の鋼板上に上記試料を設置して合金化処理を行った。めつき層表面の合金化時点は、Ge 放射温度計でめつき層表面の変化を観測しその放射率変化から求めた¹⁴⁾。所定の条件で合金化を行った後、ただちに試料を加熱台板からはずし水中に冷却して試験に供した。水中への冷却によるめつき層機械的性質への影響は無視できることをあらかじめ確認している。

めつき層中の Fe-Zn 合金各相の厚さは BRITTON-KATZ の電解剥離法¹⁵⁾¹⁶⁾により測定した。電解液は $\text{NaOH} : 30 \text{ g/l}$, $\text{NaCl} : 10 \text{ g/l}$ を溶解した水溶液を用い、電流密度は 1 mA/cm^2 とした。電位と相との関係は PEPPLER の結果⁶⁾を用いた。

高 Al 浴でめつきを施した Ti-IF (C, D) を用いて種々の曲げ半径で曲げ変形を行い、めつき層の断面に見られるき裂の発生と成長過程を観察した。き裂は圧縮歪みの付与される曲げ内面と引張歪みの付与される曲げ外面の両方に発生するが、より剥離に敏感な、圧縮歪みに

よるき裂を調査した。き裂発生の初期過程は曲率半径の大きな曲げ試験片に見られるき裂について観察し、大きく成長したき裂は $1T$ (T : 板厚) 曲げ試験片に見られたものを観察した。

めつき層の微細組織の観察は、チオ硫酸ナトリウムとピロ硫酸カリウムの混合溶液¹⁵⁾で腐食 (着色エッチング法) して行つた。この腐食により、一般に Γ 層と言われる部分は水色、 δ_1 層は黄白色、 ζ 層は茶褐色に着色する。水色の Γ 層の厚さは電解剥離法で測定した ($\delta_1 + \Gamma$) 層と Γ 層の合計の厚さとほぼ一致していた。 Γ 相の生成形態を調べるために、 Γ 相だけを現出できる 10% のアセチルアセトン ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$)、 1% の塩化テトラメチルアンモニウム ($(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$) を含んだメタノール溶液¹⁷⁾による腐食も適宜行つた。

合金層密着性 (Powdering 性) は、試験片の圧縮歪み側にビニールテープを貼付して $1T$ 180° 曲げを行つた後、テープを剥がし、粉状に剥離しためつき層の量に応じて目視観察により 5 段階に評価した。密着性が 2 番目に劣る「4」の評価値はほぼ全面剥離に近い状態であり、ほとんどの試料では合金化加熱時間に対してこの段階で飽和する傾向があつた。

曲げ加工片および剥離した合金層について走査型電子顕微鏡により破面を観察し、また、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDAX) を用いて破面の組成分析を行い、破面の合金相を同定するためのデータとした。

3. 実験結果

3.1 電解剥離曲線

電解剥離曲線には PEPPLER の結果⁶⁾と同様に、一般的には、めつき層表面から η 層、 ζ 層、 $\delta_1(p)$ 層、 $\delta_1(c)$ 層、($\delta_1 + \Gamma$) 層、 Γ 層および Fe 層に対応する電位が現れる。これらの電位のうち ($\delta_1 + \Gamma$) 層の電位とは、 $\delta_1(c)$ 層の電位と Γ 層の電位の中間の部分を目指す。

Table 2 に示すように、試料によつて Γ 層の電位が現れやすいものと、それが全然現れずに ($\delta_1 + \Gamma$) 層の電位だけが現れるものがある。後者の代表が P-Nb 鋼で

あり、合金化を進めても ($\delta_1 + \Gamma$) 層の厚さだけが成長して Γ 層の電位は現れずに Fe 層に移行する。逆に、1.6%Mn 鋼では ($\delta_1 + \Gamma$) 層の電位も現れるが、 Γ 層の電位が支配的に現れる。Table 2 の P-Nb 鋼, 1.6% Mn 鋼の試料は鋼種間の差を明確にするために 550°C

Table 2. Examples of the structure of coating after galvannealed measured by the electro-chemical stripping.

Steel	Thickness of phase layers (μm)				Total
	Γ	$(\delta_1 + \Gamma)$	$\delta_1(c)$	$\delta_1(p)$	
P-Nb	<0.05	2.00	2.07	5.06	9.13
1.6%Mn	0.86	1.40	1.98	4.52	8.76
Ti-IF (E)	0.30	1.86	3.25	3.60	9.01

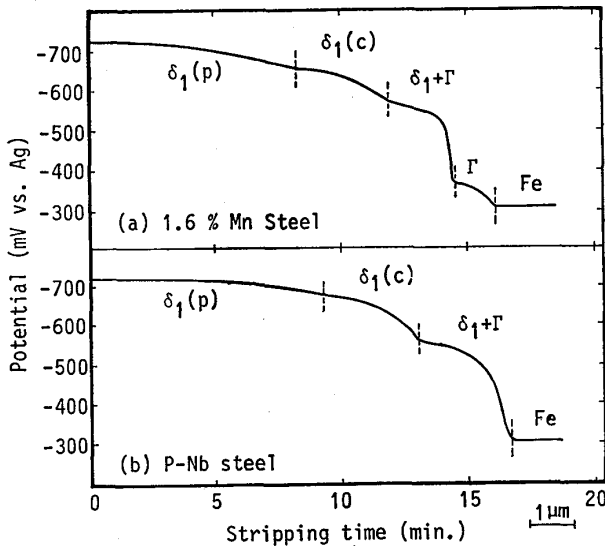


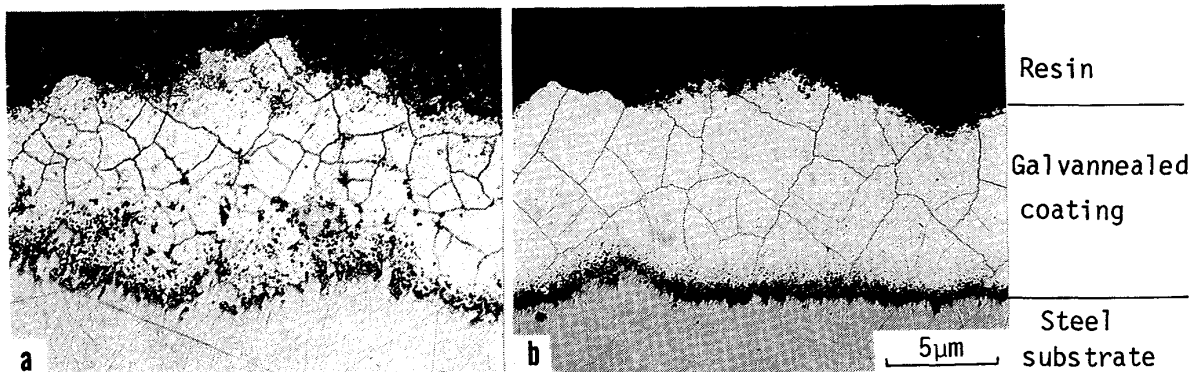
Fig. 1. Examples of the potential time curves for the electro-chemical stripping of galvannealed coatings.

で 90s の長時間合金化処理をしたものであり、その電解剥離中の典型的な電位曲線の例を Fig. 1 に示す。Ti-IF 鋼はこれらの中間である。すなわち、Ti-IF 鋼では着色エッチング法で水色を呈する層の厚さが約 2 μm 以上になった時点で ($\delta_1 + \Gamma$) 層の電位の次に Γ 層の電位が現れるようになる。

鋼種による電位曲線の相違と Γ 相の生成形態の関係を調べるために 6° の傾斜研磨の後にエッチングを行って Γ 相を現出した結果を、P-Nb 鋼の試料と 1.6%Mn 鋼の試料について Photo. 1 に示す。黒色に示される Γ 相は、P-Nb 鋼の試料では $\delta_1(c)$ 層中や Fe 層との境界に約 1 μm 前後の粒状に分散して出現する (Photo. 1a)。それに対して 1.6%Mn 鋼の試料では、 Γ 相は地鉄との界面に層状に出現する (Photo. 1b)。よく見ると、この層状部分は約 1 μm 前後の粒状の Γ 相が集まってできていることが観察される。その層との境界近くの $\delta_1(c)$ 層中にも粒状の Γ 相が点在している。これらの結果から、($\delta_1 + \Gamma$) 層の電位は $\delta_1(c)$ 層中に Γ 相の粒が分散して出現した組織に対応し、 Γ 層の電位は Γ 相の粒が密に発生して層状になった組織に対応することがわかる。

3.2 めつき層の剥離挙動

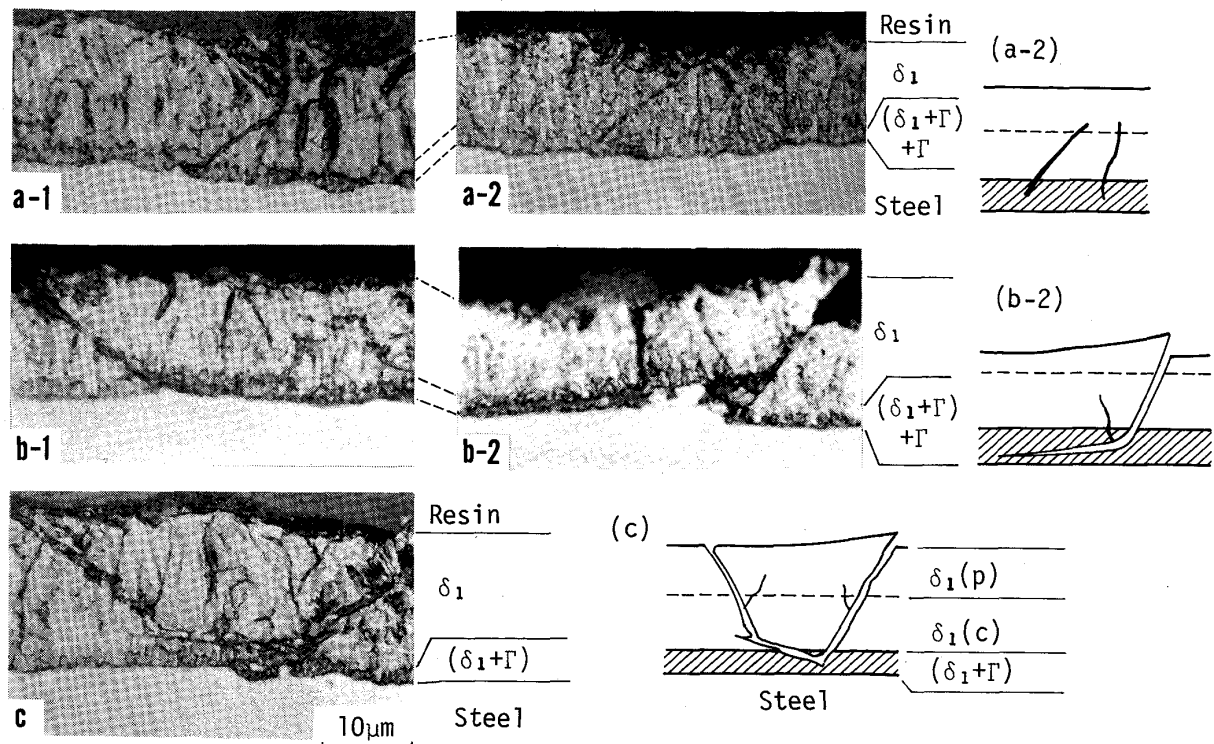
めつき量 120 g/m² の Ti-IF (D) を用いて曲げ試験による剥離挙動を観察した結果は以下のものである。圧縮歪みが付与される曲げ内面のめつき層には Photo. 2 に示すような形態のき裂がみられる。き裂発生直後の代表的なものを Photo. 2a-1, 2a-2 に示す。これらのき裂はいずれもその起点は Γ 層内にあり、そこから最大剪断応力のかかる地鉄面から約 45° の方向へ伝播する。き裂が表面に抜けると、Photo. 2b-1 の写真に見られるように圧縮力によつてき裂の上下面に沿つて剪断変形が



a) P-Nb steel b) 1.6% Mn steel

Galvannealing condition: 60 s at 550°C, 6° inclination-polished, Blackened portion: Γ phase

Photo. 1. Microstructure of cross section of galvannealed specimens.



a) Initiation of cracks in $(\delta_1 + \Gamma)$ layer b) Long propagation of cracks in Γ layer (Γ layer: present)
c) Short propagation of cracks (Γ layer: absent, $(\delta_1 + \Gamma)$ thickness $\leq 1 \mu\text{m}$)

Photo. 2. Photomicrographs showing the initiation and the propagation of cracks in the coating.

起り、一方のめつき層が表面方向へ浮上する。そのため地鉄とめつき層の間にそれを引き離そうとする応力が発生し、 Γ_t 層 (Γ 相を含んだ層、すなわち、 $(\delta_1 + \Gamma)$ 層と Γ 層の両者を合わせて Γ_t 層と称する) が約 $2 \mu\text{m}$ 以上と厚い場合にはその内を地鉄面に平行に長くき裂が伝播することになる (Photo. 2b-1, 2b-2)。しかし、 $(\delta_1 + \Gamma)$ 層が約 $1 \mu\text{m}$ と薄い場合には、き裂はただちに $(\delta_1 + \Gamma)$ 層から $\delta_1(c)$ 層内へ伝播し、 $\delta_1(p)$ 層を通って表面へ抜ける傾向を示す (Photo. 2c)。 $\delta_1(c)$ 層内を地鉄面にほぼ平行に伝播する場合もあるが、その距離は $(\delta_1 + \Gamma)$ 層内のそれに比べて短い。

これらの写真で示した観察結果は、めつき層の剝離には Γ_t 層が重要な役割を果たしていることを示している。これは Fig. 2 の結果からも裏づけられる。

Fig. 2 は、 Γ_t 層の厚さを変えためつき量 87 g/m^2 の Ti-IF (c) の試料を用いて曲げ半径 4 mm の曲げを行い、めつき層中に発生したき裂の密度、伝播長さを測定した結果を示す。これらは地鉄面に沿って伝播した $24 \sim 30$ 個のき裂についての平均値である。き裂の密度は Γ_t 層厚さの増加と共に増加し、 Γ_t 層の厚さが約 $1.5 \mu\text{m}$ 以上になると飽和する傾向である (Fig. 2a)。観察したき裂の中には小さな発生直後のものがあり、これら

は Photo. 2a に示すように Γ_t 層内に存在している。Photo. 2a と Fig. 2a の結果を合わせ考えると、き裂は他の $\delta_1(c)$ 層、 $\delta_1(p)$ 層などよりも Γ_t 層から発生しやすいと考えられる。

また、き裂が地鉄面に平行に伝播する長さは Γ 層の厚さに支配されている (Fig. 2b)。従って、Photo. 2 において、 Γ_t 層が厚い場合にき裂は地鉄面と平行に長く伝播することを述べたが、実は、 Γ_t 層が厚い試料では Γ 層が発達するからである。

Photo. 3 は、めつき層の剝離によって露出しためつき層の破面を走査型電子顕微鏡で観察したものである。また、剝離面の Fe と Zn の組成比を EDAX で分析した結果が Table 3 である。最も一般的に見られる破面は、緻密なへき開状の形態をしたものである (Photo. 3b)。この成分組成を調べると、場所によつて 2 種類の Fe 濃度の測定結果が得られる。Photo. 3b の右上隅部分 (矢印) は Fe 濃度の高い場所であり、約 17% の Fe 濃度が得られた。その他の場所では約 9% の濃度であった。Fe-Zn 平衡状態図上では、前者は Γ 相と δ_1 相の混合組織、後者は δ_1 相に相当するが、これらの破面にはほとんど違いは見られなかった。この結果から、Photo. 3b の破面は $\delta_1(c)$ 層と $(\delta_1 + \Gamma)$ 層を伝播し

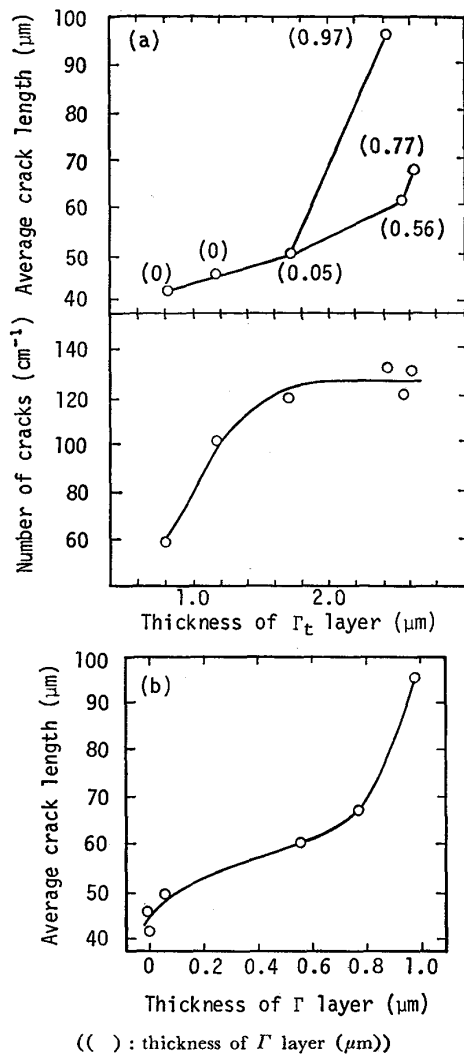


Fig. 2. Effects of the thickness of Γ_t and Γ layer on crack density and average crack length.

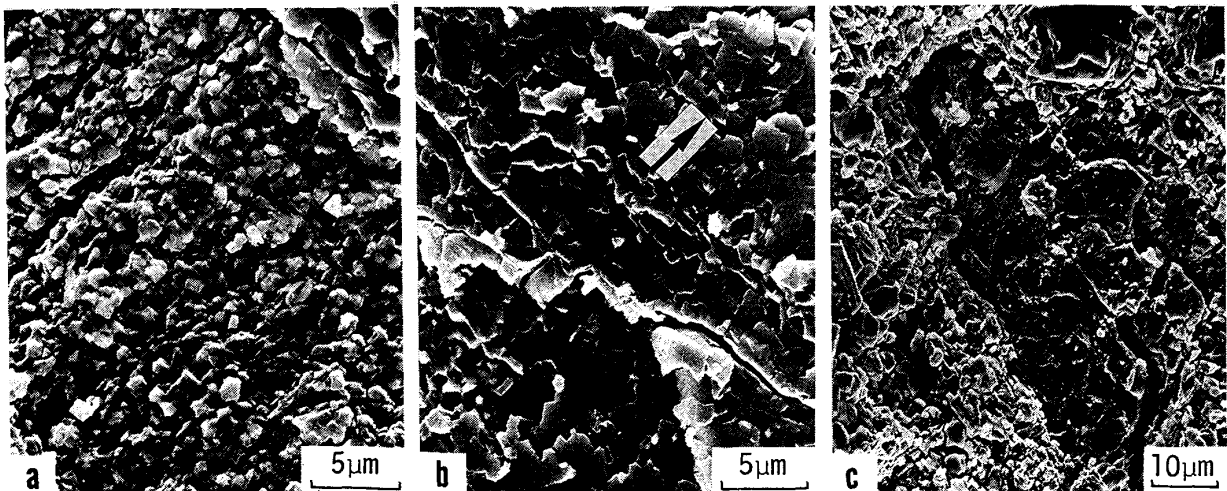
Table 3. EDAX analysis of the fracture surfaces of the coatings after peel-tests.

Position	Fe (%)	Zn (%)
Photo. 3 (a) -center	39.4	60.6
Photo. 3 (b) -upper right corner	17.0	83.0
Photo. 3 (b) -center	8.8	91.2

たものと考えられる。

Photo. 3a は、 $(\delta_1 + \Gamma)$ 層の緻密なへき開破面 (Photo. 3b の右上隅部分) と地鉄との境界に見られた破面である。約 $1 \mu\text{m}$ の破面単位に分かれ、凹凸が大きい特徴がある。この破面は Γ_t 層の厚さが約 $2 \mu\text{m}$ 以上の試料にしばしば見られた。

Photo. 3a の各单位破面を EDAX によつて Fe 濃度を分析したところ、各单位による差はなく、単一相と考えられる。Fe 濃度の分析値は Table 3 に示すように約 40% であり、この濃度は Fe-Zn 平衡状態図上では Γ 相と α 相との混合組織に相当する。さらに、この破面の組織を同定するために、長時間の合金化処理を行つて Γ 層を約 $2 \mu\text{m}$ に発達させた試料を電解剝離によつて表面から合金層を取り除き Γ 層の電位に相当する試料表面を走査型電子顕微鏡で観察した。その表面は Photo. 3a と同様な形態であり、かつ、EDAX による分析では Fe 濃度は 22.9~24.5% であつた。この組成は Γ 相の組成に相当する。従つて、Photo. 3a の破面の Fe 濃度が約 40% と高いのは、試料に残存する Γ 層の厚さが薄かつたために下に存在する地鉄の影響で Fe 濃度が高くてたものであり、実際には Photo. 3a の破面も Γ 層であるとされる。



a) Γ layer b) $(\delta_1 + \Gamma)$ layer (arrowed region) and $\delta_1(c)$ layer c) $\delta_1(c)$ layer (center) and $\delta_1(p)$ layer
Photo. 3. Scanning electron micrographs of the fracture surface of the coating after peel-tests.

前述の緻密な破面が表面に抜ける位置では $\delta_1(p)$ 層内を伝播したことを示す特徴的な粒状組織の破面が見られる。Photo. 3c は平盤状の $\delta_1(c)$ 層(中心部)の周囲に見られた $\delta_1(p)$ 層内を伝播して表面に抜けている破面の写真である。

ちなみに、Photo. 1 に示す P-Nb 添加鋼では同様な曲げ試験を実施したところ、クラックの破面はへき開状だけであった。また、1.6%Mn 鋼では Photo. 3a と同様な形態の破面が支配的であった。

3.3 Powdering 挙動の解析

Table 1 のめつき量 60 g/m^2 の試料について、Powdering 性と合金化時点後の加熱時間との関係を 550°C の保持温度で調べた。Powdering 性の点からの最適

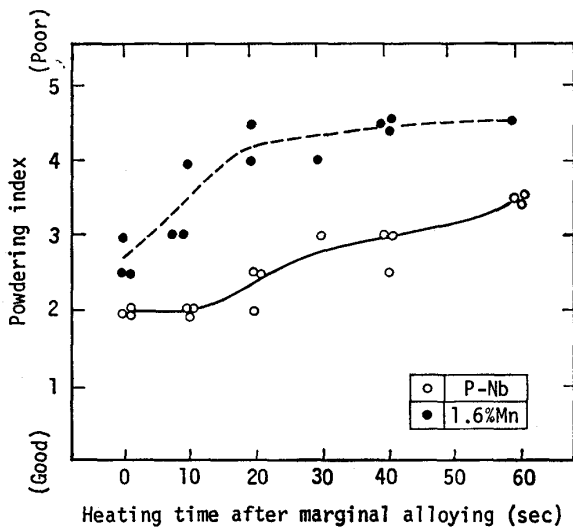


Fig. 3. Effects of galvannealing time after marginal alloying at 550°C on adhesion of coating.

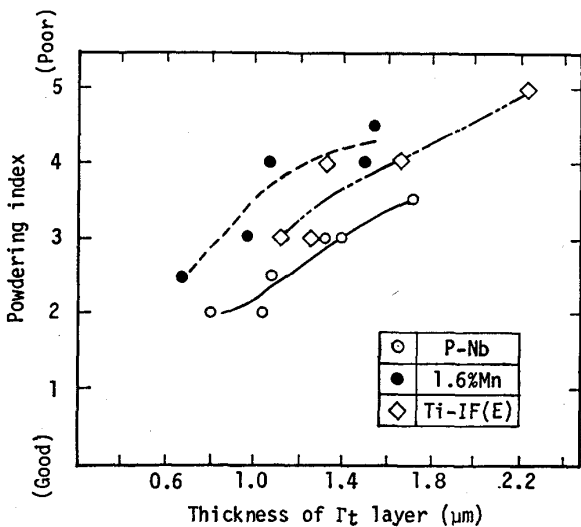


Fig. 4. Effects of chemical compositions of steels on adhesion of coating.

な合金化状態は合金化時点で合金化を停止したものである。しかし、同じ合金化時点でも Powdering 性は素材成分によつてかなりの差が見られる。Fig. 3 に、典型的な 1.6%Mn 鋼と P-Nb 鋼の試料について示した。1.6%Mn 鋼では Powdering 指数は 2.5~3 から始まり、合金化処理時間を増すと急速に劣化して約 20s で全面的剝離に近いレベルに飽和する。それに対して P-Nb 鋼では、Powdering 指数は 2.0 から始まり、合金化処理時間を増してもその劣化は緩慢である。これらの試料の Γ_t 層の厚さを測定して、Powdering 性に対して示したのが Fig. 4 である。いずれの鋼種においても Γ_t 層の厚さが増加すると Powdering 性は劣化するものの、同じ線上には乗らない。P-Nb 鋼と比較して 1.6%Mn 鋼は同じ Γ_t 層厚さでも Powdering 性は劣位にある。通常 Al 浴でめつきを施した Ti-IF 鋼 (E) は両者の中間である。これらの結果は、 Γ_t 層厚さのほかに Powdering 性に影響する要因が存在することを示している。

4. 考 察

本研究の結果、着色エッチングで水色に見える Γ_t 層には、電解剝離曲線を測定すると ($\delta_1 + \Gamma$) 層の電位と Γ 層の電位を示すものがあり、試料によつてそれらの比率が変化することがわかった。圧縮歪みを受けた場合 Γ 層ないしは ($\delta_1 + \Gamma$) 層はクラックの発生起点になると共に伝播の優先経路になっている。クラックの伝播長さについては Γ 層厚さの増加と共に著しく長くなることから、 Γ 層の生成量が Powdering 性を大きく支配している。Photo. 1 に示したように試料によつて Γ 相の生成形態が変化する理由を考察した。

大西ら¹⁸⁾によれば Fe-Zn 拡散対における金属間化合物の生成過程は次のようである。すなわち、まず Fe/Zn 界面に ζ 相が生成する。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、その成長は Zn の Fe 中への一方拡散である。 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、 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 ζ 相は平衡組成になり、以下同様にして最後に δ_1/Fe 界面において Γ 相が生成されるようになるというものである。

一般に、二元多相系において相互拡散が自由に起こる条件で相の生成を考えた場合、Photo. 1b のように Γ 相は $\delta_1(c)$ 相と Fe 相との境界に平板状に形成されるはずである。 $\delta_1(c)$ 相中に Γ 相が球状に分散した Photo. 1a のような二つの相の共存組織が形成され、電解剝離曲

線において ($\delta_1 + \Gamma$) 層の電位が出現するのは、以下の考察から地鉄との界面での相互拡散の抑制作用によるものと考えられる。

Γ 相の析出核生成を考えた場合、 $\delta_1(c)$ 相中に Γ 相が半径 r の球状で析出すると考えると、均質核生成条件よりその自由エネルギー変化 ΔG は次のようになる。

$$\Delta G = (4/3) \cdot \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \Delta G_S \dots\dots\dots (1)$$

ここで、体積エネルギー変化 $\Delta G_V = G(\Gamma) - G(\delta_1(c))$ である。 $\delta_1(c)/Fe$ 界面において、Zn の Fe 中への拡散により $\delta_1(c)$ 相中に過飽和に Fe が固溶すると ΔG_V は負になり、過飽和度が大きくなるほど ΔG_V は小さくなる。 ΔG_S は、 $\delta_1(c)$ 相と Γ 相の界面エネルギーである。

a) Γ 相の析出核が安定に成長する臨界半径は $r^* = 3\Delta G_S / (-\Delta G_V)$ である。相互拡散が自由に起こる条件では、 $\delta_1(c)$ 相中での鉄原子の過飽和度は地鉄との境界で著しい。従つて、 $(-\Delta G_V)$ は界面で大きく、界面から $\delta_1(c)$ 相中へ入ると急激に小さくなる。 r^* はそれに反比例して変化するので、 Γ 相の析出核は界面で一面に発生することになり、界面に板状に Γ 相が生成するように見える。同様の議論が $\delta_1(c)/Fe$ 界面の Fe 相中に Γ 相が生成する場合にも成り立ち、それが Photo. 1b の場合と考えられる。

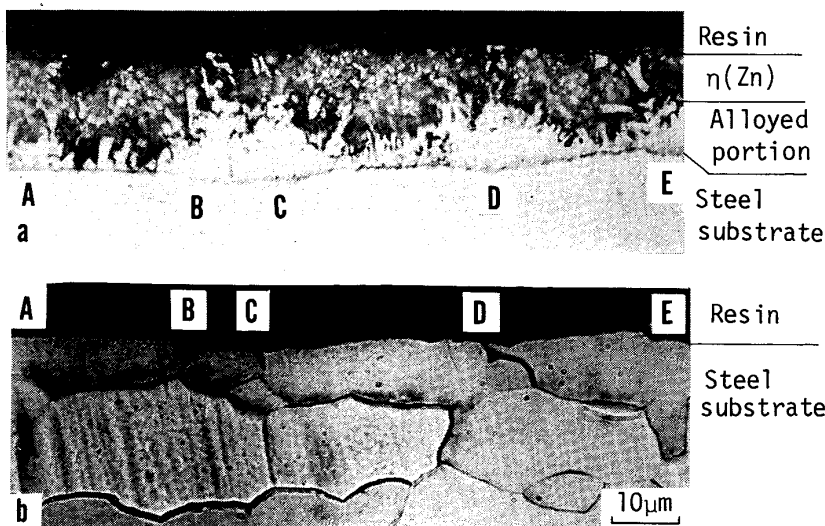
b) 地鉄との境界面に、たとえば三元系合金の皮膜が形成されていて、それを通して Fe 相中に拡散する Zn が制限される場合には、a) の場合に比べて界面での $\delta_1(c)$ 相中の鉄原子の過飽和度は小さいが、過飽和の範囲は界面から $\delta_1(c)$ 相中へ深く及ぶ。従つて、 $(-\Delta G_V)$ は界面でも大きな値ではないので核発生は難しくなる。この場合には、不均質核生成により ΔG_S を小さくする

粒界結合点などで核発生を起こしやすい。または、拡散の障壁になる皮膜の局部的に弱い $\delta_1(c)/Fe$ 界面に分散して生成する。従つて、地鉄との境界面付近の $\delta_1(c)$ 層に Γ 相が分散した形態になる。この場合が Photo. 1a と考えられる。

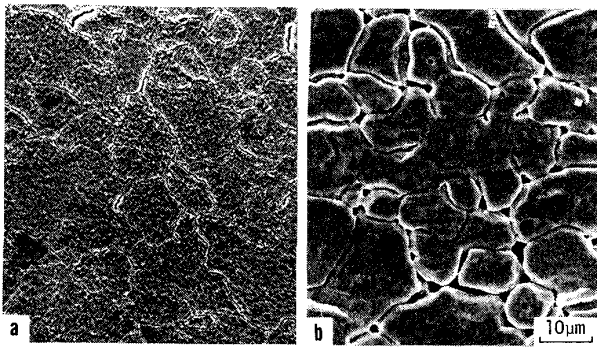
以上の考察によつて、 $\delta_1(c)$ 層中に Γ 相が分散して発生する ($\delta_1 + \Gamma$) 層の電位が出現するのは、地鉄との境界に拡散の障壁になる皮膜が形成されていて相互拡散が抑制されているためであると考えられる。

従来、三元系合金の皮膜は Γ_1 層の厚さを変えることを通して Powdering 性に影響するとされていた。しかし、Fig. 4 において、鋼種が異なると Γ_1 層の厚さと Powdering 性の関係が同じ線上に乗らないことはそれ以外の要因が存在することを示している。その要因は Γ 相の生成形態と考えられ、P-Nb 鋼では ($\delta_1 + \Gamma$) 層、1.6%Mn 鋼では Γ 層が支配的であることに起因していると考えられる。これは、 Γ 層がクラックの優先経路となり、その厚さがクラックの伝播距離を支配していることから裏付けられる。

鋼種によつて Γ 相の生成形態が変わることは、鋼中の成分元素が拡散の障壁になる皮膜の生成に影響を与えていることを示す。P-Nb 鋼では $\delta_1(c)$ 層中に Γ 相が球状に分散して発生することから、P は皮膜の生成を促進していると思われる。P については、中山ら¹³⁾も P 添加 Al キルド鋼の合金化速度の結果から同様な見解を述べている。実際、P-Nb 鋼では地鉄との界面に EPMA で線分析を行うと著しい Al の濃化が認められた。この理由については今後の詳細な検討が必要である。反対に、Mn は皮膜の生成を抑制すると考えられるが、その機構の解明も今後の研究に待つ。



a) Alloying appearance in the coating layer
b) Microstructure of the steel substrate corresponding to the out-burst reactions (coating was removed by HCl)
Photo. 4. Out-burst reactions at grain boundaries observed in Ti-IF steel (E).



a) P-Nb steel b) Ti-IF steel (E)

Photo. 5. Scanning electron micrographs of steel surface after removal of coating by HCl.

Ti-IF 鋼はこれらとは異なつて不均質な合金化挙動を示す。Photo. 4 は、通常 Al 浴のめつきを施した試料の初期の合金化状態を示したものであり、結晶粒界から合金化が急速に発達する、いわゆる「out-burst 反応」を呈す。めつき層を腐食除去して地鉄表面を観察すると、Photo. 5 に示すように粒界が著しくエッチングされている。P-Nb 鋼と比較すると、Ti-IF 鋼では粒界での反応の著しいことがわかる。これらの結果から、Ti-IF 鋼の粒界近傍では Fe-Al-Zn 三元系合金皮膜が弱くなつており、 Γ 層が発達しやすいと考えられる。この理由として、Ti は N, C, O, S などの元素と析出物を形成するので粒界が純化されており、Al が粒界を通つて Fe 中に拡散することが考えられる。このような不均質な合金化挙動をすることが、Fig. 4 で P-Nb 鋼と 1.6 %Mn 鋼の中間の Powdering 挙動を示す原因と考えられる。

Γ 層中のクラックはほぼ Γ 相の結晶粒径に近い約 1 μm の破面単位からなり、さらに、凹凸が大きい所から、クラックはその粒界を伝播していると推定される。この粒界が脆いために、 Γ 層の発達によりき裂が地鉄面と平行に長く伝播しやすくなると考えることができる。この点を結論づけるにはさらに詳細な調査が必要である。

$\delta_1(c)$ 相中に粒状の Γ 相が分散した層と $\delta_1(c)$ 層の破面がどちらもへき開状を呈しているにもかかわらず、クラックの発生と伝播が前者で起こりやすいのは、粒状に出現する硬い Γ 相の存在が欠陥における応力増加の役を果たしているからと考えられる。 Γ 相の存在がクラックの形態にあまり大きな変化をおよぼしていないのは、クラックが主に $\delta_1(c)$ 相中を伝播するからと考えられるが、この点は今後の検討課題である。

5. 結 論

合金化溶融亜鉛めつき鋼板のめつき層の剝離挙動に関する本研究から、以下の結論を得た。

(1) 一般に、電解剝離曲線では $\delta_1(c)$ 層と Γ 層の中間電位の層： $(\delta_1+\Gamma)$ 層と Γ 層が出現する。 $(\delta_1+\Gamma)$ 層は $\delta_1(c)$ 層中に Γ 相の結晶粒が分散して生成した組織である。 Γ 層は、 Γ 相の結晶粒が地鉄との境界に層状に生成した組織である。

(2) 密着性に影響する要因としては、 Γ 層の厚さのほかに Γ 相の生成形態がある。

(3) めつき層中のクラックは、 $(\delta_1+\Gamma)$ 層および Γ 層から発生し、かつ、 Γ 層が厚い場合には地鉄との界面と平行に長く伝播しやすい。伝播距離は Γ 層の厚さに大きく依存する。

(4) クラックの破面は、 $(\delta_1+\Gamma)$ 層、 $\delta_1(c)$ 層中ではへき開破面、 Γ 層中では凹凸の大きい結晶粒径に近い単位 (約 1 μm) に分かれた破面である。

(5) 相互拡散が自由に起こる条件では出現しないはずの $(\delta_1+\Gamma)$ 層が生成するのは、地鉄との境界で相互拡散が抑制されるためと考えられる。

文 献

- 1) M. EJIMA, Y. TOKUNAGA and T. HONDA: Proc. 13th Biennial Congress, IDDRG (1984), p. 317
- 2) 須藤忠三, 中森俊夫, 西原 実: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 73
- 3) 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
- 4) 福塚敏夫, 浦井正章, 若山健司: 神戸製鋼技報, 30 (1980), p. 77
- 5) L. M. BERNICK and W. C. SIEVERT: Mechanical working and steel processing IV AIME, 123 (1965)
- 6) W. PEPLER: Proc. 5th Inter. Conf. on Hot Dip Galvanizing (1958), p. 273
- 7) H. BABLIK, F. GOTZL and P. KUKACZKA: Werkst. Korro., 2 (1951) Mar., p. 31
- 8) D. HORSTMANN: Arch. Eisenhüttenwes., 27 (1956), p. 297
- 9) A. R. P. GHUMAN and J. I. GOLDSTEIN: Metall. Trans., 2 (1971), p. 2903
- 10) 日戸 元, 山崎桓友, 森田矩夫, 矢部克彦, 坂東誠志郎: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1719
- 11) 川辺順次, 四十万小二, 後藤実成, 田中智夫, 津村嵩一: 鉄と鋼, 68 (1982), S 378
- 12) H. SMITH and W. BATZ: JISI, Dec (1972), p. 895
- 13) 中山元宏, 金丸辰也, 岸田宏司: 鉄と鋼, 66 (1980), S 1015
- 14) 徳永良邦, 山田正人: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1727
- 15) W. KATZ: Arch. Eisenhüttenwes., 25 (1954), p. 307
- 16) W. KATZ: Stahl Eisen, 75 (1955), p. 1106
- 17) 矢部克彦, 坂東誠志郎: (私信)
- 18) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 724