

© 1986 ISIJ

電気亜鉛めつき鋼板の加熱による合金化挙動

論 文

中 森 俊 夫*・澁 谷 敦 義*²

Alloying Behavior of Electroplated Steel Sheet by Heating

Toshio NAKAMORI and Atsuyoshi SHIBUYA

Synopsis :

Alloying behavior of electroplated coatings on a steel sheet was studied mainly by the method of X-ray diffraction at temperatures especially from 240 to 340°C. At the temperatures below 300°C, a cubic intermetallic phase like Γ is observed besides ζ phase from the beginning of the reaction. This Γ -like phase is electrochemically similar to ζ phase, and its {111} planes are predominantly oriented parallel to the original steel/zinc interface. Then another cubic phase is formed between steel and Γ -like phase after latent time more than a couple of hours. This secondary cubic phase is nobler than the first one. Within a range of 320 to 340°C, Γ -like phase preferentially oriented is formed and grown up. Then this phase is transformed into δ_1 phase. At temperatures above 380°C, Γ -like phase preferentially oriented is not observed, and cubic phases are not formed at the beginning of the reaction, and ζ and δ_1 phases are grown up since the beginning of the reaction. At these temperatures, cubic intermetallic phases, which are formed late, are not preferentially oriented.

1. 緒 言

合金化処理亜鉛めつき鋼板は優れた特性を有する表面処理鋼板として各種用途に供給されている。このうち熔融亜鉛めつき鋼板のインライン熱処理材が汎用されているが、電気亜鉛めつき鋼板を素材としたバッチ熱処理材も一部供給されている。電気亜鉛めつき鋼板を素材とするものは、品質的に熔融系の鋼板と若干異なつた挙動を示す場合があり、その理由として被覆層を構成する金属間化合物の結晶学的な相違が考えられるが、従来電気亜鉛めつき鋼板の合金化過程について結晶学的な検討は十分には、なされていない。

一般的な拡散対を用いた Fe-Zn の反応拡散挙動は、大西ら^{1)~3)}あるいは笠原ら⁴⁾によつて詳細に研究されているが、Zn が有限少量の系としては、大西ら⁵⁾による粉末を利用した Fe-Zn 圧粉体での研究がある程度である。実用的な電気亜鉛めつき鋼板の反応拡散については、既に阿部ら⁶⁾によつて 300~400°C の温度範囲における報告があるが、工業的な熱処理条件が、320°C 以下のバッチ処理である点から 320°C 以下の温度領域における合金化過程の検討が必要であると考えられる。特に笠原ら⁴⁾によれば、310°C 前後で反応拡散の挙動に変化が生じるといわれており、かかる観点から合金化過程の

検討が必要かと考えられる。このような背景を前提として、X線回折を主たる手段として比較的低温度の領域における電気亜鉛めつき鋼板の合金化過程における相変化を追跡した。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材の作成

Table 1 に示す化学組成の 0.4 mm 厚の軟鋼板を鋼板素材として用いた。鋼板は 100 mm × 150 mm に裁断し、100 mm φ の電解部分と通電部分を残して酢酸ビニル系塗料で裏面を含めシールした。鋼板の前処理は常法により Na₄SiO₄ 溶液中での電解脱脂及び水洗後の 10 wt% HCl 中での酸洗とした。電気めつき条件を Table 2 に示すが、微量の Pb 共析による合金化過程での η/ζ 相間での剝離⁷⁾を防止するために、めつき液中に若干量の Ba 塩を添加した。Zn 付着量の狙い値は標準として片面 40 g/m² としたが、その場合実際に供試した部分の平均付着量は 38 g/m² であつた。

Table 1. Chemical composition (wt%) of the steel used.

C	Si	Mn	P	S	Sol. Al
0.038	<0.01	0.27	0.009	0.010	<0.001

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて一部発表 昭和 60 年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1985)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 2. Conditions of electrogalvanizing.

Bath composition	ZnSO ₄ ; 7H ₂ O; 400g/l Na ₂ SO ₄ ; 70g/l BaCl ₂ ; 0.4g/l PH=2.8~3.2 (H ₂ SO ₄)
Bath temperature	48~52°C
Anode	Zn plate (99.99%)
Current density	20 A/dm ²
Agitation	Magnet stirrer

電気めつきを施した鋼板はシール塗料を剥離した後、塩浴 (KNO₃ 44.2 mol%-NaNO₃ 6.9 mol%-NaNO₂ 48.9 mol%) によつて 240~550°C の範囲で熱処理を行った。

2.2 X 線回折及び組織観察

合金化処理した試料は、X線回折及び被覆層の組成分析に供した。X線回折には理学電機(株)製 RU-200 型回折分析計を用い、反射法により対陰極を Co とし Fe フィルターで濾光して実施した。管電圧は 30 kV、電子電流は 100 mA としゴニオメーターの回転速度 0.033 deg/s の条件で測定した。また上記装置を用いて、Schulz 反射法により Fe-Zn 金属間化合物の極密度の分布状態を測定した。

合金化試料の被覆層の平均組成は、試料被膜を朝日化学(株)製インヒビター“イビット 710N” 0.5 vol% を含む 10 wt% HCl に溶解した後、高周波プラズマ発光法により定量した。

また一部の試料については ZnCl₂ 400 g/l, NaCl 200 g/l の混合電解液中で試料を陽極、対極を Zn とし電流密度 25 mA/cm₂ の条件下で定電流電解によるめつき層の強制剥離を行い試料極の電位時間曲線を記録するとともに、任意個所で電解を停止して SEM 観察の試料とした。

3. 実験結果

3.1 合金化の進行と X 線回折プロフィール

いくつかの加熱条件における被覆層中の Fe 含有量の加熱時間依存性を Fig. 1 に示す。被覆層中の Fe の富化過程は比較的複雑であつて Fe 含有量 3 g/m² 未満の Fe 富化速度の大きい過程の後、Fe 富化の停滞する領域が存在する。

Fig. 2 には、比較的低温で合金化した試料の X線回折プロフィールの典型例として 280°C で加熱した結果を示す。ここで低温とは 300°C 以下を指すが、それは後述するように 320~340°C の温度域で被覆層の結晶学的な構造変化が生じることによる。

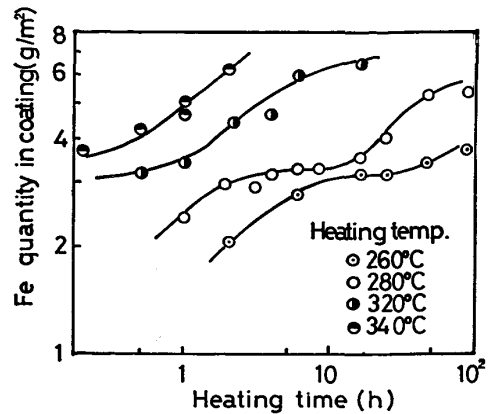


Fig. 1. Enrichment of Fe in coating as a function of heating time.

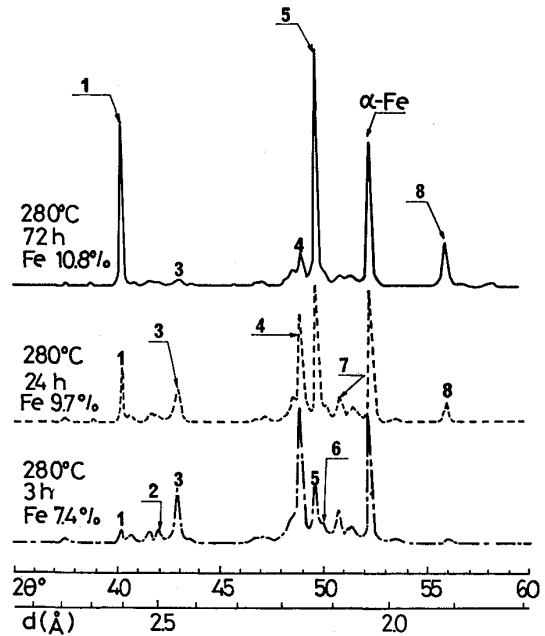


Fig. 2. X-ray diffraction profiles of the electrogalvanized steel sheet heated at 280°C. CoK_α radiation, Fe filter.

Table 3. Correlational analysis for intensity of diffraction line illustrated in Fig. 2.

Numerals show correlational coefficients, r _{ij} .								
All specimens were heated below 300°C.								
Number of samples = 22.								
The minimum Fe content = 7.4 wt%.								
The maximum Fe content = 12.8 wt%.								
1	2.60							
2	2.50	-0.78						
3	2.44	-0.80	0.95					
4	2.16	-0.82	0.97	0.97				
5	2.12	0.96	-0.74	-0.75	-0.74			
6	2.11	-0.84	0.92	0.84	0.95	-0.77		
7	2.09	-0.80	0.90	0.92	0.94	-0.70	0.93	
8	1.91	0.99	-0.78	-0.79	-0.80	0.98	-0.81	-0.75
	d(Å)	2.60	2.50	2.44	2.16	2.12	2.11	2.09
diffraction line No. in Fig.2		1	2	3	4	5	6	7

さて、Fig. 2 に番号で示した主要回折線については、下記の相関分析結果から同定し、最終的には GELLINGS ら⁸⁾⁹⁾あるいは BASTIN ら¹⁰⁾¹¹⁾の測定結果と照合した。

Table 3 には、Fig. 2 に番号で表示した各回折線相互間の強度の相関係数を 240~300°C の温度範囲で加熱時間を変えて処理した 22 の試料を対象として計算した結果を示す。ここで回折線強度はピーク強度とバックグラウンドの差で与えた。また相関係数は統計学的に次式の r_{ij} で与えられるものである。

$$r_{ij} = S(i, j) / \sqrt{S(i, i) \cdot S(j, j)}$$

$$S(i, i) = \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n$$

$$S(i, j) = \sum x_i \cdot x_j - \sum x_i \cdot \sum x_j / n$$

ここで x は回折線強度を、添字の i, j は回折線の番号を示し \sum は全条件、すなわち 22 条件での総和を、また n は試料数を示す。 r_{ij} が +1 に近い値であれば i 番と j 番の強度変動の一致性が大きく集合組織の大きな変化がない限りは同一相の回折線と考えられる。逆に r_{ij} が -1 に近い値であれば一方の回折線の強度の増大に対して他の一方が減衰することを示し、一般的には i と j の回折線は異なる相の回折を示すものと考えられる。

Table 3 の結果において、No. 1, 5, 8 の回折線群と No. 2, 3, 4, 6, 7 の回折線群は全く逆の挙動を示しており、各群内の回折線相互間については、おのおの高度に有意な正相関を示している。従つて 2 種類の群はそれぞれ異なる相による回折にもとづくものとするのが妥当である。Fig. 2 で合金化の進展に伴い減衰する回折線、No. 2, 3, 4, 6 および 7 は GELLINGS らの結果^{8)~10)}を表示した Table 4 との比較において、それぞれ Γ 相の (002), ($\bar{2}$ 02), ($\bar{3}$ 12), (202) および (022) によく対応することがわかる。

一方 No. 1, 5 および 8 で示す回折線は合金化の進行に伴い強度を増すが、おのおの Γ 相の (222), (330, 411) および (Γ_1 相の (444), (660, 822)

および (664) が対応しうる。 Γ 相および Γ_1 相のいずれもが立方晶系に属し Γ_1 相の格子定数が Γ 相のそのほぼ 2 倍である点から、X線回折においては、両者の分別判定に困難が多く、以下特定するのが困難な場合には Γ^* と表記して Γ 相の指数を用いる。ところで Fig. 2 において最も強度の大きい $d=2.124 \text{ \AA}$ の No. 5 の回折線が Γ^* であるとすれば、 δ_1 相に属する回折線がほとんど認められないことになり、逆に No. 5 を $\delta_1(33.0)$ [$d=2.149 \text{ \AA}$] とすると、他に δ_1 相と特定し得る明確な回折線が認められないことから、 $\delta_1\{11.0\}$ が鋼板面に平行に近い形で配向した集合組織の存在が考えられる。

3.2 立方晶化合物の集合組織

Fig. 2 に示した結果から、280°C 96 h の加熱で、Zn 付着量 38 g/m² の被覆では、 ζ 相がほぼ消滅する。この試料について No. 1 の回折線に相当する $d=2.60 \text{ \AA}$ と No. 5 の回折線に相当する $d=2.124 \text{ \AA}$ の極密度分布を測定した。いずれの極点図も環状図形を示すので $I \sin \phi$ を全空間にわたつて積分しその平均強度に対する強度比¹²⁾、すなわち

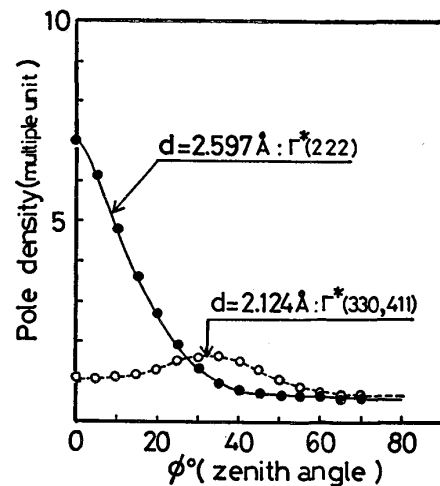


Fig. 3. Pole density distribution of the line 1 ($d=2.597 \text{ \AA}$) and the line 5 ($d=2.124 \text{ \AA}$).

Table 4. Indexing of diffraction line in Fig. 2.

line	d (Å)	ζ ⁸⁾	δ_1 ⁹⁾	Γ_1 ¹⁰⁾	Γ ¹⁰⁾
1	2.60			2.598 (444)	2.592 (222)
2	2.50	2.486 (002)*		2.493 (640)	
3	2.44	2.432 (202)	2.44 (04-11)		
4	2.16	2.149 ($\bar{3}$ 12)	2.16 (14-12)		
			2.136 (33-0)		
5	2.125	2.123 ($\bar{4}$ 12)		2.12 (822)	2.116 (411)
				(660)	(330)
6	2.11	2.113 (202)			
7	2.09	2.085 (022)	2.095 (24-1)		
8	1.91	1.900 (421)		1.918 (664)	1.914 (332)

* This reflection is missing on the literature of GELLINGS et al.⁸⁾, but mentioned by BASTIN et al.¹⁰⁾.

$$I / \left\{ \int_0^{\pi/2} I \sin \phi d\phi \right\}$$

(ただし I は強度, ϕ は天頂角)

与えられる倍数単位の極密度を Fig. 3 に示す. この結果から立方晶化合物は $\{111\}$ が鋼板面に平行な形の選択配向性を有している比率の高いことが明らかである. また $\Gamma^*\{110\}$ は $\Gamma^*\{111\}$ に対して 35.3° の傾きを有する面であるが, Fig. 3 の $d=2.60 \text{ \AA}$ の結果において, $\phi=35.3^\circ$ の位置での強度は $\phi=0^\circ$ での強度に対し約 $1/7$ の値である. BASTIN ら¹⁰⁾の報告では, Γ 及び Γ_1 相の粉末X線回折における各指数面の強度比が定量的に表示されていないので明らかではない. しかし筆者らが別途行つた, 550°C での, ほぼランダムと考えられる合金化試料のX線回折結果 (Fig. 4) から考えると $\Gamma^*(330, 411)$ は $\Gamma^*(222)$ の約 $6\sim 8$ 倍の強度を有すると考えられ, 配向性の乱れによつて $\Gamma^*(222)$ に匹敵する程度の $\Gamma^*(330, 411)$ の回折強度が例えば Fig. 1 の回折結果に生じることが当然のことと考えられる. それ故に, $d=2.124 \text{ \AA}$ すなわち, Fig. 2 の No. 5 の回折線に δ_1 相の回折寄与があるという, 積極的な背定理由は存在せず, No. 1, 5, 8 の回折線のいずれもが Γ^* 相に属するものと推定される.

Fig. 5 は, $\Gamma^*(222)$, $(330, 411)$, (332) についての回折ピーク強度比の加熱過程における経時変化を 280°C で検討したものである. 経時的には $\Gamma^*\{111\}$ の優先配向へ変化しており, また必然の結果として $\{111\}$ に対する傾きの小さい面が優先的に現れる傾向が認められる. すなわち, 合金化初期は必ずしも $\Gamma^*\{111\}$ の優先配向は認められないが, 合金化の進行過程で選択配向性

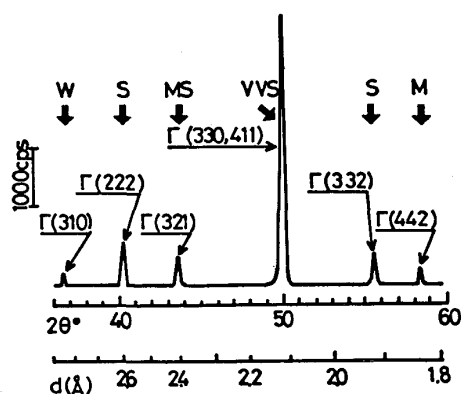


Fig. 4. X-ray diffraction profile of the electrogalvanized steel sheet heated at 550°C for 30 min. Fe content in the coating is 27.2 wt%. Capitals such as S, M, and W etc. mean the intensity sequence of Γ powder diffraction shown by BASTIN et al.¹⁰⁾.

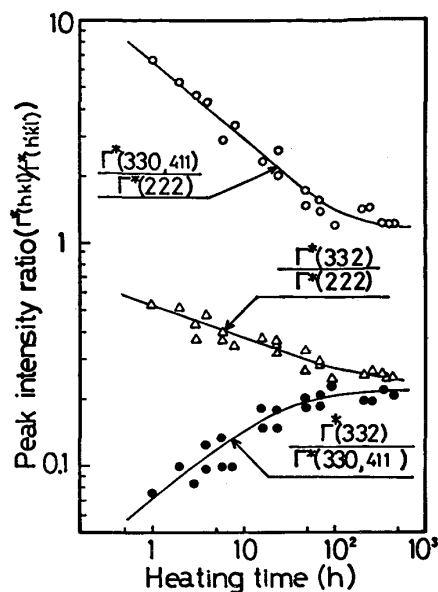


Fig. 5. Texture sharpness of the cubic intermetallic phase as a function of heating time at 280°C .

が増大することになる. ただし Zn 付着量 38 g/m^2 で求められた Fig. 5 の結果では, 280°C 処理時間 100 h で選択配向性がほぼ飽和状態となる.

3.3 合金化温度と構造の遷移

Fig. 6 は $\Gamma^*(222)$ 回折線ピーク強度を被覆層中の平均 Fe 含有率との関係で合金化温度をパラメーターとして示したものである. 300°C 以下の処理では Fe 含有率のかなり低い状態から $\Gamma^*(222)$ が認められ, 被覆層中の Fe の富化に伴つて $\Gamma^*\{111\}$ //鋼板表面の優先配向

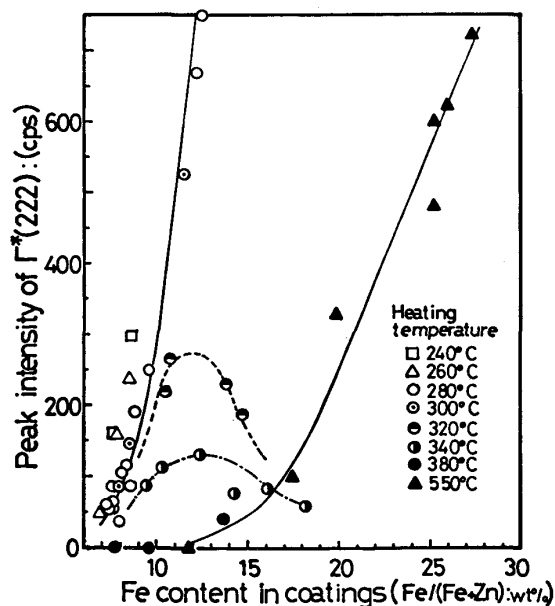


Fig. 6. Relationship between peak intensity of the (222) line of the cubic intermetallic phase and Fe content in the coating at different temperatures.

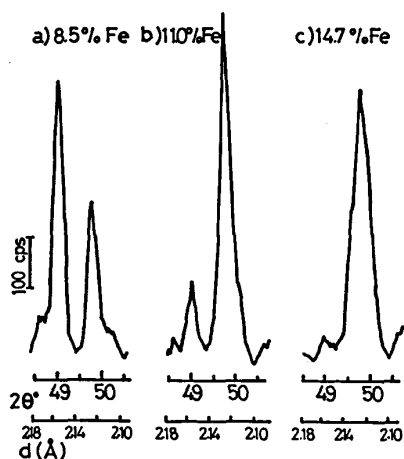


Fig. 7. Transition of X-ray diffraction profile of the line 5 at 320°C. The increase of peak width denotes overlap of the $\delta_1(33\cdot0)$ line.

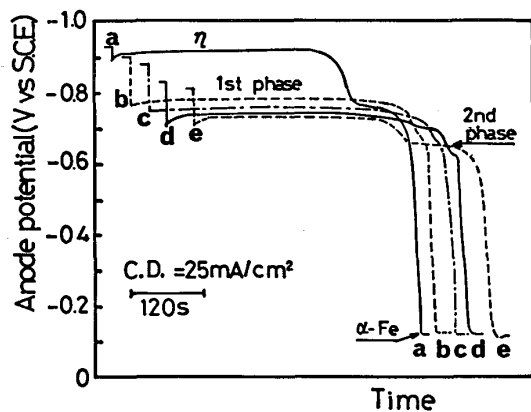


Fig. 8. Anodic dissolution curves of the electro-galvanized steel sheets heated at 280°C for a) 0.5, b) 4, c) 24, d) 72, e) 480 h.

化が生じる。しかし、このような挙動は 320~340°C で変化し、この温度範囲では、合金化初期にはまだ $\Gamma^*\{111\}$ の優先配向化が進むが、被覆層の Fe 含有率が 12 wt% を越えると急激に $\Gamma^*(222)$ の回折線の減衰が見られ、明らかな構造上の度化を生じる。Fig. 7 には 320°C の加熱における $d=2.13 \text{ \AA}$ 付近の回折プロフィールの変化を示す。 $\Gamma^*(222)$ の減衰と時期を同じくして、No. 5 の回折線の半価幅の増大あるいはピークの間隔が生じており、 δ_1 相の分離形成が推察される。

なお、380°C 以上では、Fig. 6 に示したように Fe の低含有率領域では $\Gamma^*(222)$ が認められない。Fe の高濃度域に存在する $\Gamma^*(222)$ の回折線は弱く、 $\Gamma^*(330, 411)$ の強度に比較して約 1/7 となる。したがって 380°C 以上では、もはや $\Gamma^*\{111\}$ 系の選択配向組織は生じないといえる。

3.4 電解剥離法による検討

280°C で加熱した合金化試料について合金層の構成を

電解剥離法で詳細に検討した。Fig. 8 は電解時の電位時間曲線の例を示したものであり、加熱時間が 24 h 以下の試料では、 η 相が溶解した後は明確な電位ギャップは認められずほぼ一様なアノード電位で溶解する。この電位は今回の実験条件では、 $-0.78 \sim -0.73 \text{ V vs SCE}$ であり、以下にこれを第 1 次相とする。加熱時間が 72 h 以上になると $-0.66 \sim -0.62 \text{ V vs SCE}$ に明らかに異なつた溶解電位を示す相が現れるので、これを第 2 次相とする。加熱時間が 24 h 以下の場合にもわずかなではあるが第 2 次相が見受けられるが、不明確である。第 2 次相の量を電解のための所要電流量で表し、加熱時間に対してプロットしたものが Fig. 9 である。こ

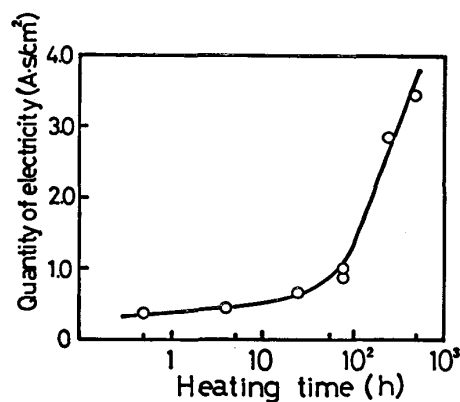


Fig. 9. Required quantity of electricity for anodic dissolution of the 2nd phase as a function of heating time at 280°C.

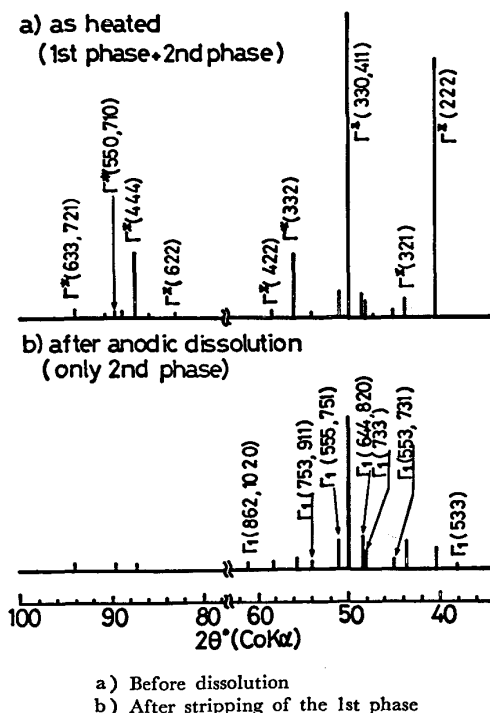
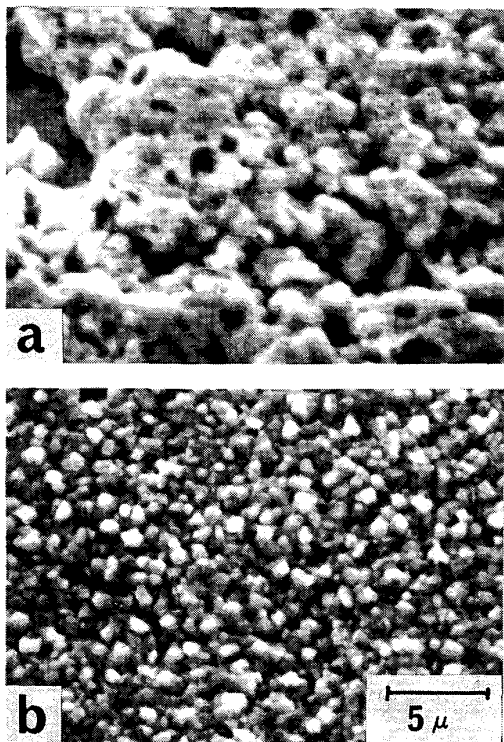


Fig. 10. X-ray diffraction profiles of the electro-galvanized steel sheets heated at 280°C for 480 h.

の結果から第2次相の成長は、280°C の場合 70~100 h 経過後急速に生じることがわかる。第1次相溶解後の第2次相のみのX線回折を行つた結果が Fig. 10 であり、ここでは、280°C で 480 h 加熱した試料の電解剥離前の状態と比較して示している。この結果から第2次相は基本的には、 Γ あるいは Γ_1 相の回折プロフィールを示すが、電解前に認められた $\Gamma^*(222)$ の強度は著しく減衰し、定性的には Γ および Γ_1 の混合粉末に近いプロフィールが得られる。従つて第2次相は、選択配向性のない立方晶化合物の相と考えられる。また第1次相の溶解により $\Gamma^*(222)$ の強度が著しく減衰することから、第1次相は、ごく短時間の処理を除いて、 Γ^* 相の $\{111\}$ 面が鋼板表面に平行に近い角度で優先配向した形で ζ 相と共存するか、もしくは単独に存在する相である。

なお、Photo. 1 は 280°C, 480 h 加熱での電解前と、第1次相溶解後の表面の SEM 像を示したものであるが、明らかに形態的な変化が認められる。同様の結果は、280°C, 72 h の処理でも認められるが、24 h 以下の処理試料については、SEM観察およびX線回折で、明確に第2次相を認めることはできなかつた。また、Photo. 2 は、280°C で 24 h 処理した試料の断面を示す。この写真では、矢印で示したところを境界としてほぼ2層の



a) Before dissolution
b) After stripping of the 1st phase (tilt angle; 30°)

Photo. 1. SEM images of the electrogalvanized steel sheet heated at 280°C for 480 h.

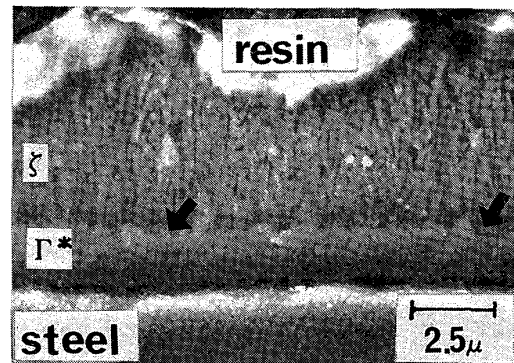


Photo. 2. SEM image of cross-section of the electrogalvanized steel sheet heated at 280°C for 24 h. The arrows show the ζ/Γ^* interface.

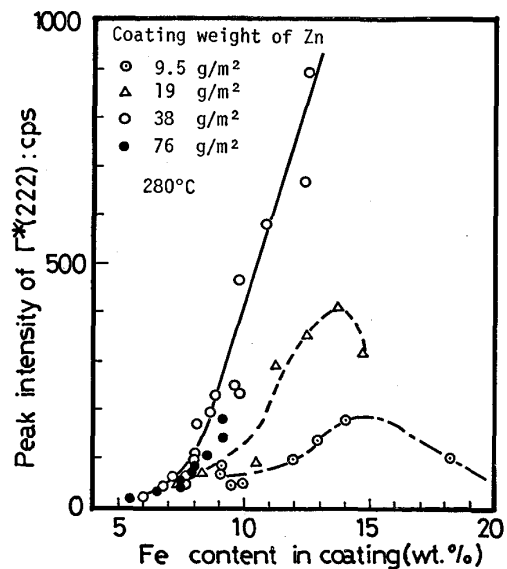


Fig. 11. Relationship between peak intensity of the (222) line of the cubic intermetallic phase and Fe content in the coating at different coating weights.

構造が認められるが、Fig. 8 の結果からこの加熱条件では第2次相がほとんど存在しないので、第1次相中の ζ 相と Γ^* 相を示すものと考えられる。

かかる結果から、300°C 以下の加熱条件においても、めつき層中の Fe 濃度の増大により $\Gamma^*(222)$ の回折線強度の極大現象が生じるものと考えられる。Fig. 11 は片面当たりの Zn 付着量 9.5~76 g/m² の試料を 280°C で最長 96 h まで処理した場合の $\Gamma^*(222)$ の回折線強度の変化を被覆層の平均 Fe 含有率を変数として示したものであるが、付着量の少ない場合には 15 wt% 付近をピークとして回折線強度の減衰傾向が認められる。

このような Γ^* 相の配向性と被覆中の平均 Fe 含有率の二つの観点から描いた TTT 曲線を Fig. 12 に示す。

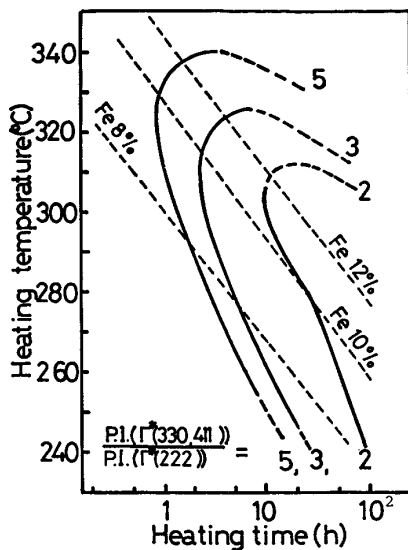


Fig. 12. TTT diagram showing the transformation of electrogalvanized steel sheet with 40 g/m² Zn at the temperatures below 340°C.

$\Gamma^*\{111\}$ の優先配向性を有する合金化亜鉛めつき鋼板は、製品性能の点からも特筆すべき特長を有するので¹³⁾、その詳細については別の機会に報告する。

4. 考 察

Fe-Zn 半無限拡散対を用いた金属間化合物相の形成に関する実験結果はいくつか報告されているが、部分的には報告者によつて若干の相違がある。笠原⁴⁾の結果によれば、反応温度 320~360°C では反応開始直後から、 δ_1 の 2 相が成長し、280~310°C では初期には非平衡組成を有する擬 ζ 相が成長し、次いでこれが δ_1 と ζ の 2 相に分離するとしている。更に笠原⁴⁾は 260°C 以下では、擬 ζ 相が単独成長するとしている。大西²⁾も非平衡組成の ζ 相が 240~320°C の範囲で反応初期に現れることを述べているが、この温度範囲で非平衡 ζ から更に δ_1 相が形成される点、及び 300°C 約 40 h の加熱で Γ 相の形成を認めている点で、笠原⁴⁾の結果と若干異なっている。しかしいずれの場合も、300°C 以下の反応温度では Γ 相の形成がかなり遅れる、もしくは形成されない点で類似している。

一方、本報告の結果においては、少なくとも $\Gamma^*(222)$ の回折線を根拠にすれば、300°C 以下でも反応のかなり早い時点、すなわち表面にまだ η 相が残存する状態で立方晶化合物の存在を確認しており、ここでの結果に関する限りにおいて ζ 相と Γ^* 相の形成時期に大きな差はないと考えられる。なおこの Γ^* 相は、Fig. 8 の第 1 次相に含まれる電気化学的には比較的卑な特性を有する相である。

Γ 相が δ_1 の介在なしに ζ 相と共存する例として、大西²⁾の Fe-Zn 混合粉末での実験結果、あるいは Lin¹⁴⁾の 250~300°C での反応拡散の結果がある。この結果においても、300°C 以下では δ_1 相の存在を肯定し得る結果は得られておらず ζ 相が Γ^* 相と共存するものと考えられる。半無限拡散対での結果と、薄層の拡散を同様に論じることが問題もあるが、笠原⁴⁾の結果も考慮すれば、少なくとも 280°C 以下の反応温度では、 δ_1 相は反応拡散では極めて生じにくいものであると考えられる。また本報告における加熱温度 320~340°C での $\Gamma^*(222)$ 回折線の減衰と δ_1 相の分離形成は笠原⁴⁾の報告での「遅れて生じる δ_1 相」にほぼ一致するものと考えられる。ただし 280~320°C の反応拡散で δ_1 相の形成を認めている点で本報告とは若干の相違がある。

さて笠原⁴⁾及び大西²⁾のいずれもが、320°C 以下の反応拡散の初期形成相として非平衡組成を有する擬似的 ζ 相の存在を唱えている。このような擬似 ζ 相がいかなる結晶学的特徴を有するものかは報告されていないが δ_1 相の平衡組成範囲までを包括する単一相であるといわれる。Fig. 8 に示したように定電流電解の電位時間曲線から見る限り、合金化時に形成される相は第 2 次相が形成されるまでは、ほぼ一様なアノード特性を示す第 1 次相より大部分が形成されているが、X線回折の結果においては、第 1 次相は ζ 相と Γ^* 相よりなつていると考えられる。このように電位的に大きなギャップなしに ζ 相と Γ^* 相が共存するという事実は、第 1 次相に含まれる Γ^* 相は、その組成において ζ 相と大きな隔たりをもたないように考えられる。それ故にマイクロアナライザーを手段として行われた笠原⁴⁾あるいは大西²⁾の結果における擬似 ζ 相は、本報告の第 1 次相の Γ^* 相を包括している可能性があるものと考えられる。

なお第 1 次相に含まれる Γ^* 相は、X線回折からは Γ 相の特徴を有していると考えられる。それは、 Γ 相に対応し得る回折線のみが出現する点と、 Γ_1 相が存在するならば本来出現するはずの $\Gamma_1(555)$ の回折線がほとんど検出されない点からである。この点から考えると第 1 次相の Γ^* 相は、平衡組成と大きく異なつたものと考えざるを得ない。

以上の考察をもとにすると、電気亜鉛めつき鋼板の加熱による拡散過程を以下のように考えることができる。300°C 以下では、第 1 次相として ζ 相と立方晶化合物が反応初期に形成される。反応時間の増大に伴つて第 1 次相中の立方晶の比率が増大するが同時に立方晶 $\{111\}$ //鋼板表面の選択配向化が生じる。次いで第 1 次相と鋼の中間に第 2 次相として特定の配向性のない立方晶相が形

成される。第2次相は第1次相より電気化学的に貴であり、よりFeの富化した相と推定される。この第2次相が明確に認められるまでの反応時間は、大西ら²⁾が300°Cで Γ 相の出現を認めた反応時間に匹敵するものと考えられる。

320~340°Cの温度域では、反応初期に立方晶と δ_1 相の2相が形成されるが、反応の進展に伴って δ_1 相が分離形成される。380°C以上の反応温度では反応初期に立方晶化合物は形成されず、笠原ら⁴⁾が示した高温域での挙動と類似した挙動を示すものと考えられる。

溶融亜鉛めつきを含めれば、Fe-Zn系の反応拡散において形成される化合物相が選択配向性を有する例は、BASTINらによつて δ_1 相¹¹⁾、 ζ 相¹⁵⁾の例が報告されているが、 Γ 相についてはその報告例は見当たらない。本報告においては、特に立方晶化合物の選択配向性について述べたが、電気亜鉛めつき鋼板の反応拡散時に形成される ζ 相も選択配向性を有していると考えられ、BASTINら¹⁵⁾の報告によるところの溶融亜鉛めつき層の η/ζ 界面部の ζ 相の配向性に比較的類似した状態となつている。

以上の議論より、300°C以下の熱処理によつて得られる電気亜鉛めつき鋼板の合金化処理材は、通常の合金化溶融亜鉛めつき鋼板とはその被覆層の構成において異なっていることは明らかである。すなわち、実用的な合金化溶融亜鉛めつき鋼板の被覆層は、既に報告¹⁶⁾したように、 δ_1 相を主たる構成要素としているが、300°C以下のバッチ熱処理で得られる合金化処理材は、その被覆層が ζ 相と立方晶化合物相を主たる構成要素としている。

5. 結 論

電気亜鉛めつき鋼板の加熱過程で生じる金属間化合物相について特に300°C以下での反応を中心にその温度依存性をX線回折によつて検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1) 300°C以下の加熱温度では反応初期から ζ 相のほかに立方晶系の化合物の形成が認められる。この立方晶相は経時的に{111}//鋼板表面の選択過向性を有する形へ遷移する。反応拡散が更に進むと鋼板側寄りに特定

の配向性をもたない立方晶化合物性が形成される。 δ_1 相の形成はこの温度条件では明確には認めることができない。

(2) 320~340°Cの加熱温度では反応初期に ζ 相と立方晶相が生じ、立方晶相は途中まで{111}//鋼板表面の選択配向性を有する形へ遷移するが、反応の進行に伴い立方晶相から δ_1 相が分離形成される。

(3) 380°C以上の加熱温度では選択配向性を有する立方晶相は形成されず、かつ反応初期に立方晶相は形成されない。反応初期には ζ と δ_1 の2相が形成される。

(4) 300°C以下の熱処理による電気亜鉛めつき鋼板の合金化処理材の被覆層は、一般の合金化溶融亜鉛めつき鋼板のそれと明らかに異なる。

文 献

- 1) 大西正己, 若松良徳, 福本弘一, 相良 学: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 150
- 2) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 724
- 3) 若松良徳, 佐々木光太郎, 大西正己: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 664
- 4) 笠原茂樹, 荒木和男, 森 滋勝, 森山 昭: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 1121
- 5) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲, 相良 学: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 1196
- 6) 阿部雅樹, 安谷屋武志: 鉄と鋼, 66 (1980), S 371
- 7) 渋谷敦義, 中森俊夫: 金属表面技術, 31 (1980), p. 185
- 8) P. J. GELLINGS, E. W. de BREE and G. GIEMAN: Z. Metallkd., 70 (1979), p. 315
- 9) P. J. GELLINGS, E. W. de BREE and G. GIEMAN: Z. Metallkd., 70 (1979), p. 312
- 10) G. F. BASTIN, F. J. J. van Loo and G. D. RIECK: Z. Metallkd., 65 (1974), p. 656
- 11) G. F. BASTIN, F. J. J. van Loo and G. D. RIECK: Z. Metallkd., 67 (1976), p. 694
- 12) B. D. CULLITY, 松村源太郎訳: X線回折要論 (1982), p. 288 [アグネ]
- 13) 中森俊夫, 渋谷敦義: 鉄と鋼, 70 (1984), S 381
- 14) F. LIHL and A. DEMEL: Z. Metallkd., 43 (1952), p. 307
- 15) G. F. BASTIN and F. J. J. van Loo: Z. Metallkd., 69 (1978), p. 540
- 16) 中森俊夫, 渋谷敦義: 鉄と鋼, 68 (1982), S 379