

極低炭素Ti系合金化溶融亜鉛めっき鋼板の 合金化挙動に及ぼす鋼中P濃度の影響

浦井 正章*・有村 光史*・堺 裕彦*2

Effect of P Content in Ultra Low C-Ti Steel on Galvannealing Behavior

Masaaki URAI, Mitsushi ARIMURA and Hirohiko SAKAI

Synopsis : An investigation was made on the effects of the P content on Γ phase growth during the process of galvannealing ultra-low-carbon-0.05%-Ti-steel sheet. The results showed that a P content of equal or more than 0.025% tends to suppress the growth of the Γ phase. With a low P content (0.005%), during the galvanizing process, a relatively small Al concentration is detectable at the interface between the Zn coating layer and the steel substrate and this accelerates the formation of the outburst structure. With a high P content (0.052%) in which more P is concentrated at the steel surface, the Al concentration in the interface is large. This results in the formation of an Fe-Al alloy layer having a stronger barrier effect of diffusion and the outburst structure is significantly suppressed. During the galvannealing of low-P steel, the Γ phase begins to grow after the ζ and δ_1 phases have developed to some extent. This is because the δ_1 phase, constituting mainly the outburst structure, directly contacts the substrate from the stage of the galvanizing process. Thereafter, the iron content of the δ_1 phase rises, accelerating the formation of the Γ phase. With high-P steel, in contrast, the galvannealing process progresses through the Fe-Al alloy layer, since no direct contact occurs between the δ_1 phase and the substrate. The Γ phase starts to grow only after the ζ phase disappears, which means the Γ phase growth is delayed.

Key words : Γ phase growth ; galvannealing ; P content in steel ; outburst structure ; ζ phase ; δ_1 phase.

1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は耐食性、塗装性および溶接性が優れるため、自動車車体の防錆力強化策として近年その使用量が急増している。しかし本めっき鋼板は厳しい条件で加工された場合、めっき層が粉末状に剥離（パウダリングと称する）しやすい欠点を有しており、特にめっき付着量が従来の45g/m²から60g/m²へ多くなるとその傾向が著しい。これまでの知見では耐パウダリング性はめっき層中の鉄濃度をできるだけ低く抑えて、硬くて脆い Γ 相の成長を抑制することによって向上することが多く報告されている¹⁾²⁾。

最近、本めっき鋼板は高成形性を確保するためその原板としてTiなどを含有する極低炭素鋼すなわちIF鋼（Interstitial Free鋼）が多く採用されてきた。しかしIF鋼は通常のAlキルド鋼に比べるとOutburst組織が形成されやすく、合金化速度が大きく、 Γ 相の成長が著しいため耐パウダリング性が劣ることが知られている^{3)~6)}。 Γ 相の成長抑制に及ぼす浴中Al濃度あるいは合金化温度などのめっき、合金化条件の影響に関してはいくつかの報告があるが^{7)~9)}、めっき原板への添加元素に関するものは少ない¹⁰⁾。

これまで原板へPを添加すると合金化速度が低下することは明らかにされている^{11)~13)}が、著者らはTiを0.05%含有する極低炭素鋼板を対象として、これにPを添加することによって Γ 相の成長が大幅に抑制されることを見出した。本研究では、溶融めっき段階および合金化進行過程におけるZn-Feの合金化挙動に及ぼす鋼中P添加の影響について検討し、 Γ 相の成長抑制機構を考察した。

2. 実験方法

2.1 めっき条件

めっき原板としてTable 1に示すP濃度の異なる板厚0.8 mmのTi含有極低炭素鋼板を用いた。溶融めっき実験装置を用いて亜鉛めっきおよび合金化処理を連続して行った。めっき原板をまず10% H₂-N₂ガス雰囲気中で800°Cにて30s間加熱してその表面を還元清浄化し、450°Cまで冷却した後、溶融めっき浴中に浸漬した。亜鉛めっき後の試験片には直ちに合金化加熱処理を施した。Table 2にめっきおよび合金化条件を示す。なおめっき付着量は片面あたり約100g/m²とした。

平成5年11月4日受付 平成6年4月8日受理 (Received on Nov. 4, 1993; Accepted on Apr. 8, 1994)

* (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd., 1 Kanazawa-cho Kakogawa 675-01)

*2 (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

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

No.	C	Si	Mn	P	S	Ti
1	0.0020	<0.01	0.15	0.001	0.005	0.051
2	0.0020	<0.01	0.15	0.005	0.003	0.052
3	0.0026	<0.01	0.16	0.010	0.004	0.053
4	0.0018	<0.01	0.15	0.025	0.005	0.041
5	0.0025	<0.01	0.15	0.052	0.005	0.050
6	0.0016	<0.01	0.16	0.098	0.004	0.049
7	0.0025	<0.01	0.16	0.140	0.004	0.050

Table 2. Galvanizing and galvannealing conditions.

Galvanizing	Temperature of steel sheet on entering bath	450°C
	Al content in bath	0.13%
	Bath temperature	450°C
Galvannealing	Heating rate	15°C/s
	Galvannealing temperature	600°C
	Cooling rate	2°C/s

Table 3. Evaluation index of Γ phase growth.

rank	coating	Γ unobserved
1		Γ unobserved
2		formed locally
3		formed densely
4		thickness less than 0.5 μm
5		thickness 0.5 ~ 1.0 μm
6		thickness more than 1 μm

2・2 Γ 相の成長状況評価法

Γ 相の生成, 成長状況を調査するため, Γ 相の現出に適した溶液¹⁴⁾を用いてめっき層断面をエッチングしたのち倍率1000倍にて光学顕微鏡観察を行った。 Γ 相の成長状況はTable 3に示す6段階にランク分けして評価した。

2・3 めっき層の成分および構造調査

合金化反応速度を調査するため, 合金化めっき層中の鉄濃度は, めっき層を10%塩酸溶液にて溶解したのち原子吸光分析を行って定量した。めっき層中のZn-Fe合金層の生成, 発達状況はめっき層断面の光学顕微鏡観察により調査した。なおめっきまま材についてはOutburst組織の生成量を定量化するためその面積を画像解析処理にて求め, 観察全めっき層に占める面積割合を算出した(長さ400 μm にわたる任意のめっき層断面を2視野測定)。合金相の同定にはX線回折法(ターゲット: Cu)を用い, 素地鉄およびめっき層内の成分分布状態はグロー放電発光分光分析(GDS), EPMA分析およびイオンマイクロ分析(IMA)にて調査した。

3. 実験結果および考察

3・1 合金化速度および Γ 相の成長に及ぼす鋼中P濃度の影響

Fig. 1は合金化処理にともなうめっき層中鉄濃度の増加状況を鋼中P濃度との関連で示す。0.010%以下のPは合金化の速度に影響を及ぼさないが, 0.025%以上になるとP濃度の増加とともに合金化は抑制される。また合金化時間0秒のめっき段階においてもめっき層中鉄濃度は鋼中Pが増加すると低くなっている。したがって, 鋼中Pはめっきの段階においてZn-Feの合金化反応を抑制し, その後の合金化速度を遅くしていると考えられる。なお高田ら¹¹⁾, 中山ら¹²⁾および阿部ら¹³⁾はTi系IF鋼あるいはAlキルド鋼を対象に, P含有量が増加すると合金化の進行が遅くなることを明らかにしており, 本研究結果は一致している。

次にFig. 2は種々の鋼中P濃度の原板について, めっき層

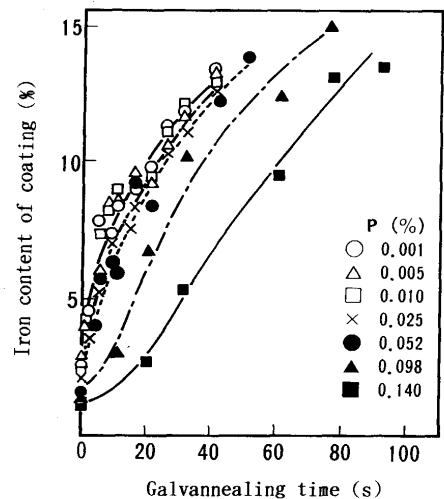


Fig. 1. Relation between Fe content and galvannealing time.

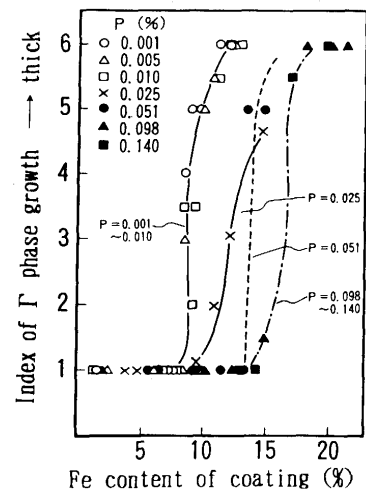


Fig. 2. Effects of P content in steel and Fe content of coating on Γ phase growth.

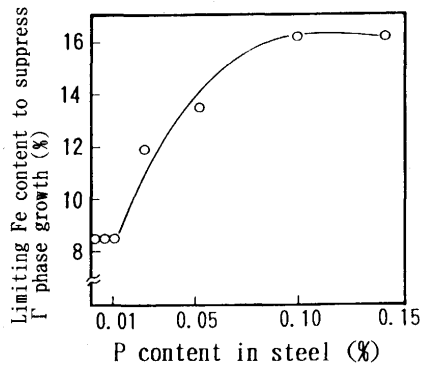


Fig. 3. Relation between limiting Fe content to suppress Γ phase growth and P content in steel (Limiting Fe content: the level at or below which no Γ growth is observed and above which rapid growth abruptly begins.)

中鉄濃度と Γ 相の成長状況の関係を示したものである。いずれのP濃度においても Γ 相は層中鉄濃度の増加とともに徐々に成長するのではなく、ある鉄濃度を超えると急激に成長する傾向を有している。ここではこの鉄濃度を限界鉄濃度と呼ぶことにする。限界鉄濃度以下では顕著な Γ 相は認められないことになる。Fig. 2からP濃度の増加とともに限界鉄濃度が高くなっていることがわかる。この状況を整理して、Fig. 3に示した。Pによる限界鉄濃度の増加はP濃度0.10%程度で飽和している。このように鋼中Pは合金化速度を遅くするとともに Γ 相の成長を大幅に抑制することが判った。

3・2 めっきまま材のめっき層構造

鋼中P濃度が増加すると合金化処理を施す前のめっき段階においてZn-Fe合金層の生成が抑制されることを明らかにした。そこでめっきまま材におけるめっき層構造を検討した。

まずZn-Fe合金層の生成状況を調査するためにめっき層断面を観察し、Fig. 4に示す結果を得た。鋼中P濃度が0.005%の場合、通常のTi含有極低炭素鋼板を原板とした場合によく観察される合金層の異常成長組織、すなわちOutburst組織³⁾⁴⁾の生成が地鉄表面のほぼ全面にわたって認められる。しかしP濃度が0.052%に増加するとOutburst組織は極端に減少し、地鉄表面の局部に観察される程度となりその他の部分では微細な柱状合金層が緻密均一に生成している。さらに、0.098%のP濃度ではOutburst組織はほとんど認められなくなる。P濃度が0.14%になると組織は大きく変化し、Outburst組織は全くみられず同時に微細な緻密柱状合金層も観察されなくなる一方めっき層の約1/3の厚さまでに成長した粗大な柱状合金層が局部的に生成する。鋼中P濃度によるOutburst組織の生成状況の変化を画像解析処理にて定量化しその結果をFig. 5に示す。Outburst組織の生成面積は鋼中P濃度が増加するとともに大幅に減少しており、P濃度が0.025%以上になると0.001~0.01%のレベルに比べ約1/4に低下し、0.10%では1/20までに激減している。このように鋼中PはOutburst組織の発生を大幅に抑制することが判明し

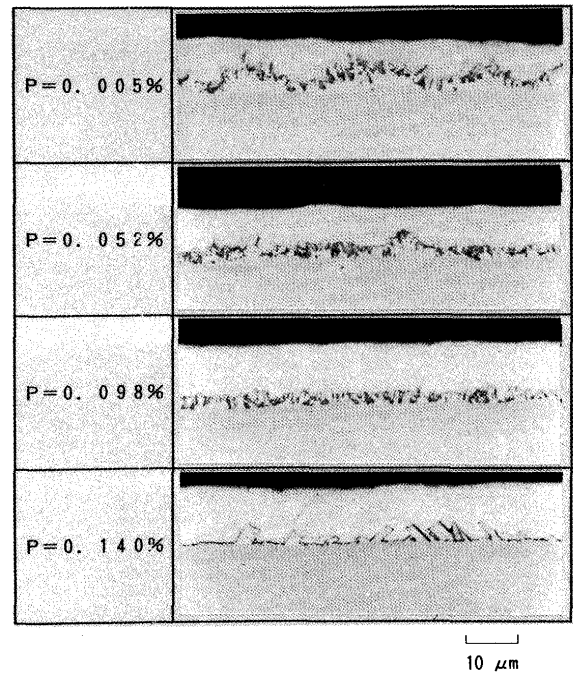


Fig. 4. Cross-sectional microstructures of as-galvanized coating.

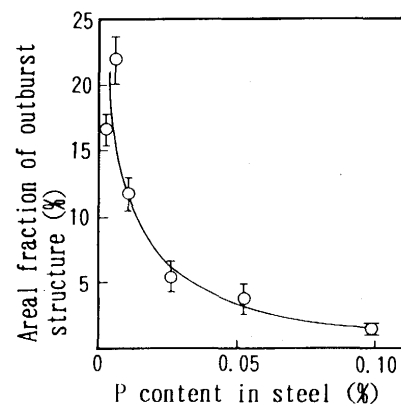


Fig. 5. Effect of P content in steel on outburst structure formation.

た。

ここでOutburst組織の生成程度と前述の Γ 相抑制のための限界鉄濃度の関連を考察した。Fig. 3およびFig. 5のデータから両者の関係はFig. 6に示すようになる。めっきまま材におけるOutburst組織発生面積が減少するとともに限界鉄濃度は増加しており、両者には密接な関係があるといえる。

次に鋼中PがOutburst組織の発生を大幅に抑制する理由を検討した。まずめっき層と素地鉄界面におけるAlの分布状態をGDSにて調査し、Fig. 7に示す結果を得た。0.005%P鋼では界面に濃縮しているAlは低い台形のプロフィールを示すのに対し、Pが0.05%以上では鋭いピークを示すとともに、その高さはP濃度の増加とともに高くなっている。Fig. 8はEPMAによる局部組成分析結果を示す。0.005%P鋼ではAlはOutburst組織の中になだらかに拡散していることが観

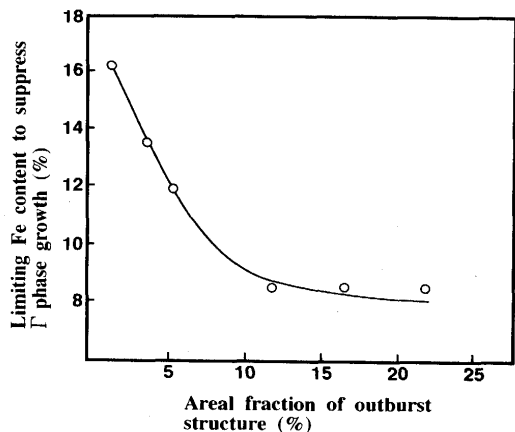


Fig. 6. Relation between limiting Fe content and formation of outburst structure.

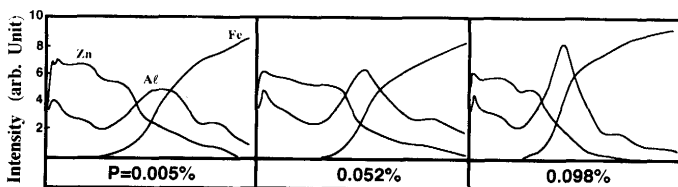


Fig. 7. GDS-depth profiles of Zn, Al and Fe as galvanizing.

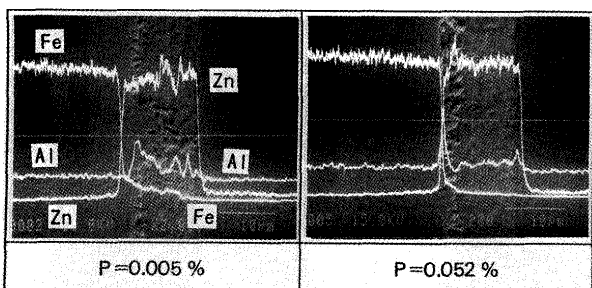


Fig. 8. Distribution of Al on interface between coating and substrate of as galvanizing.

察される。これに対し0.05%P鋼では微細な柱状合金層と素地鉄の界面にAlの鋭い濃縮が認められる。一般にこの濃縮AlはFe-Al-Zn三元合金層を形成し、FeとZnの相互拡散の障壁機能を有し、Fe-Zn合金化反応を抑制すると言われている。Alの濃縮程度が大きい程三元合金層の生成量が多くなり、拡散障壁機能が高くなる。

さらにIMAにて鋼中のP濃度分布を測定し、Fig. 9に示す結果を得た。P濃度が0.050%以上になるとめっき層に接する素地鉄表面にPの濃縮が認められ、この濃縮はP濃度が高いほど著しい。以上の結果より鋼中P濃度が増加すると素地鉄表面にPが濃化し、めっきの段階でめっき層と素地鉄界面におけるAlの濃縮が促進されて、拡散障壁機能の高いFe-Al-Zn三元合金層が形成されるため、Outburst組織の生成が抑制されることが判明した。

なお鋼中Pと三元合金層の関連については前述の高田ら¹¹⁾

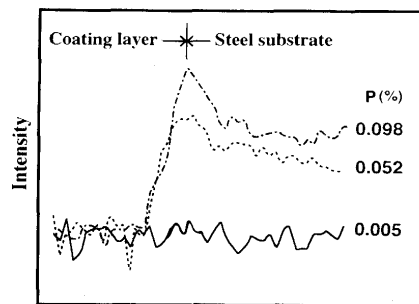


Fig. 9. IMA-depth profiles of P as galvanizing.

および中山ら¹²⁾も鋼中P含有量の増加にともない三元合金層の生成が促進されると述べている。従来よりめっき浴中のAlはFeとの親和力が強いために選択的に鋼板表面と反応して三元合金層を生成すると言われている。素地鉄表面にPが濃化するとめっき層との界面にAlの濃縮が促進される理由は明確ではないが、Pは上述のAlとFeの親和力を高める作用をするのではないかと推察される。鋼中Pによる界面Alの濃縮促進機構については今後の詳細な検討が必要である。

3.3 合金化進行過程

このように鋼中Pはめっきまま材のOutburst組織の発生に大きな影響を与えることが判ったが、この組織上の違いによって合金化の進行過程がどのように変化するかを検討した。なおここではOutburst組織の生成およびΓ相の成長が異なる0.005%P鋼および0.052%P鋼（以下低P鋼および高P鋼と略す）を取り上げた。

まずX線回折によって ζ 、 δ_1 およびΓ各相の発達状況を調査した。その結果をFig. 10に示す。高P鋼は低P鋼に比べΓ相の回折強度変化が高鉄濃度側へシフトしており前述のFig. 2に示した結果と一致する。また ζ 相とΓ相の強度変化の関係については、低P鋼では ζ 相のピーク位置にてΓ相の強度上昇が認められるのに対し、高P鋼では ζ 相のピーク位置ではΓ相の強度上昇は認められず、これの消滅途中でΓ相強度は若干上昇し、 ζ 相がほとんど消滅した時点でΓ相強度は明確

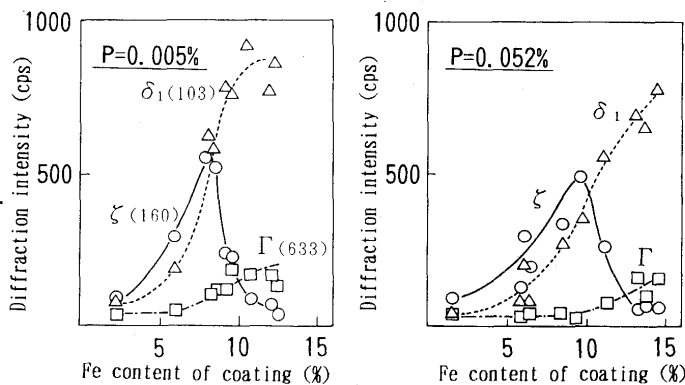


Fig. 10. Changes in X-ray diffraction intensities of ζ , δ_1 and Γ phases during galvannealing process.

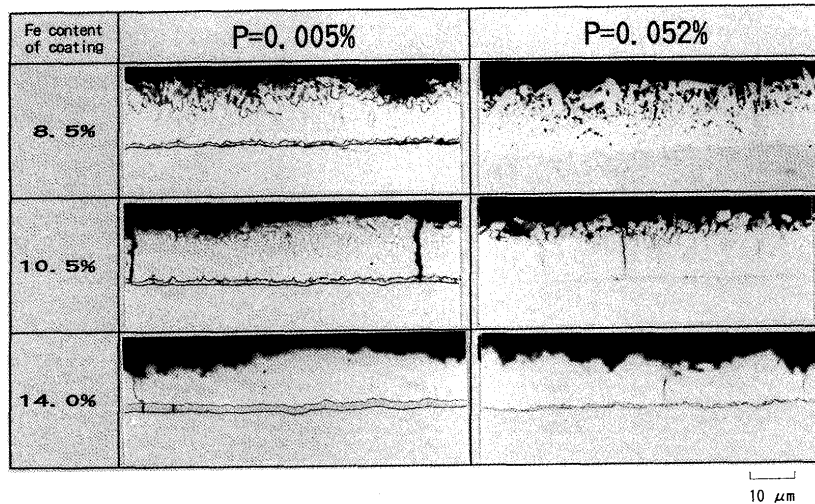
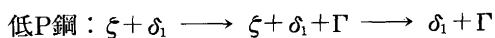


Fig. 11. Changes in cross-sectional microstructures of coating during galvannealing process.

に高くなっている。すなわち低P鋼では ζ 相の存在下で Γ 相が成長するのに対し、高P鋼では ζ 相が消滅したあとで Γ 相が成長している点が異なっている。

この挙動を確認するために合金化過程のめっき層断面を観察した。その結果をFig. 11に示す。 Γ 相厚さは高P鋼の方が明らかに薄い。また低P鋼では鉄濃度8.5%にて ζ , δ_1 相とともに Γ 相が明確に認められ、3相が共存した状態となり、鉄濃度10.5%以上にて ζ 相は消滅し Γ 相がさらに厚く成長している。これに対し高P鋼では鉄濃度10.5%でも ζ 相は残存しかつ Γ 相は認められず、鉄濃度14%にて ζ 相が消滅し Γ 相が成長している。これらの結果は前述のX線回折の結果と一致している。なお低P鋼の鉄濃度8.5%, および高P鋼の鉄濃度8.5%, 10.5%におけるめっき層上部の島状の相をEPMAにて局部分析し、これらの相はいずれも ζ 相であることを確認している。

以上の結果よりめっき層の相構造は合金化の進行とともに次のように変化すると考えられる。



すなわち低P鋼では ζ , δ_1 および Γ の3相共存段階を経るのに対し高P鋼ではこれを経ないところに大きな相違がある。

3.4 Γ 相の成長抑制機構

これまで得られた結果を総合すると鋼中P濃度が増加することによって Γ 相の成長が抑制される機構は次のように考えることができる。

低P鋼ではめっきの段階にてめっき層と素地鉄界面に拡散障壁機能の低いFe-Al-Zn三元合金層が形成するため、Outburst組織(斉藤らの研究⁹⁾では主体は δ_1 相)が容易に生成し、この地鉄と亜鉛層の間には δ_1 相が生成する。合金化はこの δ_1 相を介しての拡散反応によって進行することになる。合金化はまず δ_1 相と亜鉛層の界面では両者の反応によって ζ 相が生成するとともに δ_1 相自身成長を続ける。一方 δ_1 相と地鉄と

の界面ではめっきの段階から両者が直接接触しているため合金化の開始とともに地鉄近傍の δ_1 相の鉄濃度が上昇しやすくなると考えられる。このため合金化がさらに進行しめっき層中鉄濃度が約8%に増加すると、 ζ 相の存在下で早くも地鉄近傍の δ_1 相中の鉄濃度が飽和に達し Γ 相が生成を開始する結果、めっき層は ζ , δ_1 および Γ の3相共存構造となる。この後鉄濃度の増加とともに ζ 相へ鉄が拡散して δ_1 相となるため ζ 相は消失し Γ 相はさらに成長する。一方高P鋼では素地鉄表面にPが濃化し、めっきの段階でめっき層と素地鉄界面におけるAlの濃縮が促進されて、拡散障壁機能の高いFe-Al-Zn三元合金層が形成される。このため、めっきの段階にてOutburst組織が抑制され δ_1 相と地鉄の直接接触はなく合金化はFe-Al合金層を介して進行することになる。地鉄からのFeは亜鉛層へ拡散しやすく ζ および δ_1 相の生成、成長に費やされ、このあと ζ 相がほとんど消滅すると地鉄からの鉄は δ_1 相の鉄濃度上昇に費やされて飽和に達し Γ 相が生成を開始すると考えられる。このためめっき層の構造は $\zeta + \delta_1$ から $\delta_1 + \Gamma$ に変化する。そしてさらに鉄濃度が増加すると Γ 相が成長する。このようにして Γ 相の成長が低P鋼に比べ高いめっき層中鉄濃度まで抑制されると考察される。

4. 結言

Tiを0.05%含有する極低炭素合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層中 Γ 相の成長抑制に及ぼす鋼中P濃度の影響を調査した。さらに溶融めっき段階および合金化進行過程におけるZn-Feの合金化反応挙動について検討し、 Γ 相の成長抑制機構を考察した。得られた結果は次のとおりである。

(1) 鋼中P濃度が0.025%以上に増加すると合金化速度が遅くなるとともに、 Γ 相の成長は大幅に抑制される。

(2) P濃度が低い場合、めっき段階にてめっき層と素地鉄界面のAlの濃縮が少なく、Outburst組織の生成が著しくな

る。P濃度が高くなると、鋼板表面にPが濃化し上記界面におけるAlの濃縮が促進されて、強固なFe-Al-Zn三元合金層が形成されるため、Outburst組織の生成が抑制される。

(3)合金化の進行過程では、P濃度が0.005%の場合 δ および δ_1 相の成長にひきつづき直ちに Γ 相が成長する。これはめっきの段階からOutburst組織の主体である δ_1 相と地鉄が直接接触しており、合金化にて地鉄界面の δ_1 相中の鉄濃度が上昇しやすくなるためと考えられる。この結果 Γ 相の成長が促進される。

(4)P濃度が0.052%では上記の直接接触はなく、合金化はFe-Al合金層を介して進行することになり δ および δ_1 相が成長したのち、 δ 相が消滅したあとから Γ 相が成長を開始する。このため Γ 相は高いめっき層中鉄濃度まで成長が抑制される。

文 献

- 1) 福塚敏夫, 浦井正章, 若山健二: 神戸製鋼技報R & D, **30** (1980), p.77
- 2) 竹内優子, 藤永忠男, 川辺順次, 後藤実成: 鉄と鋼, **70** (1984), S468
- 3) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, **72** (1986), p.989
- 4) 斉藤 実, 内田幸夫, 橋高敏晴, 広瀬祐輔, 久松敬弘: 鉄と鋼, **77** (1991), p.947
- 5) Y.Hisamatsu: International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, GALVATECH'89, (1989), p.3
- 6) 真木 純, 麻川健一, 吉田 誠: 材料とプロセス, **5** (1992), p.1641
- 7) 中山元宏, 沼倉行雄, 金丸辰也: 材料とプロセス, **3** (1990), p.1569
- 8) A.Yasuda, H.Koumura, K.Yamato, K.Onizawa and H.Ota: World Material Congress, (1988), p.45
- 9) 桜井理孝, 張力偉, 田尻泰久, 近藤隆明: 鉄と鋼, **77** (1991), p.979
- 10) 浦井正章, 有村光史, 堺 裕彦: 材料とプロセス, **4** (1991), p.1635
- 11) 高田 寿, 須藤正俊, 塚谷一郎, 高井伝栄, 長谷 明, 辻 邦夫: 鉄と鋼, **68** (1982), p.1397
- 12) 中山元宏, 金丸辰也, 岸田宏司: 鉄と鋼, **66** (1980), S1015
- 13) 阿部雅樹, 渡辺 勉, 安谷屋武志: 鉄と鋼, **67** (1981), S.322
- 14) 徳永良邦, 山田正人, 羽田隆司: 鉄と鋼, **72** (1986), p.997