

# 合金化溶融亜鉛めっき鋼板におけるFe-Zn合金相の析出・成長挙動に及ぼす鋼中Pの影響

荒井 正浩\*・足立 吉隆\*・中森 俊夫\*<sup>2</sup>・薄木 智亮\*

Formation and Growth of Iron-Zinc Compound Phases in Galvannealed Coatings on Phosphorus-containing Steel

Masahiro ARAI, Yoshitaka ADACHI, Toshio NAKAMORI and Noriaki USUKI

**Synopsis :** The formation and growth of the iron-zinc compound phases, especially  $\Gamma_1$ -Fe<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> and  $\Gamma$ -Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>, at 773K in galvannealed coatings on the titanium-stabilized interstitial free (IF) steel and the interstitial-free rephosphorized (IFP) steel have been investigated by means of the cross-sectional SEM observation. The formation order of  $\Gamma_1$  phase and  $\Gamma$  phase was different between the substrates; on the IFP steel substrate, the formation of  $\Gamma$  phase was retarded, which resulted in the prior formation of  $\Gamma_1$  phase. The formation and growth of  $\Gamma_1$  phase, on which little influence of phosphorus in steel was observed, is considered to be controlled by the diffusion of iron atoms across the  $\Gamma_1/\delta_1$  interface, which is controlled by the diffusion-coefficient change and the iron-concentration gradient of  $\delta_1$  phase. The reaction-rate analysis reveals that  $\Gamma$  phase on the IF steel substrate grows by moving the  $\Gamma$ /substrate interface toward the substrate by the diffusion of zinc atoms from the coating into the substrate and that early formation and rapid growth in the earlier stages of alloying reaction are caused by moving  $\Gamma/\Gamma_1$  interface toward the  $\Gamma_1$  phase by the diffusion of iron atoms from the substrate to the coating. Both formation and growth of  $\Gamma$  phase on the IFP steel substrate were retarded, comparing to those on the IF steel substrate, which suggest that both solid-soluted and grain-boundary segregated phosphorus in the IFP substrate interferes the zinc diffusion from the coating into the substrate.

**Key words :** diffusion; interface; phase analysis; galvannealing; interstitial-free steel; rephosphorized steel; grain boundary segregation; solid solution; iron-zinc compound.

## 1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板(以下、GAと称する)は耐食性に優れており、防錆鋼板として自動車外装材への適用が進んでいる。特に、近年、GAに対する高品位化のニーズは高まっており、加工性<sup>1,2)</sup>やめっき/鋼板界面強度<sup>3-6)</sup>など、外装材として要求される種々の性能に関して、めっき皮膜構造の観点から多くの検討がなされている。GAのめっき皮膜中には、Fe濃度の低い相から $\zeta$ -FeZn<sub>13</sub>、 $\delta_1$ -FeZn<sub>7</sub>、 $\Gamma_1$ -Fe<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>、 $\Gamma$ -Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>なる4種類のFe-Zn金属間化合物相(以下、合金相と称する)が、1相あるいは複数相同時に認められ<sup>7)</sup>、これら合金相の析出、成長挙動が、上述の諸性能を変化させることが報告されている。例えば、足立ら<sup>4,5)</sup>、Nakamoriら<sup>6)</sup>は $\Gamma$ 相の成長に伴うめっき層/母材界面に形成される成長レジッジおよび合金化反応の不均一性に起因する母材結晶粒単位の凹凸がめっき/鋼板界面強度上昇に寄与すると報告している。一方、 $\Gamma_1$ 相に関しては、櫻井ら<sup>2)</sup>がめっき/

母材界面の $\Gamma_1$ 相比 $[=\Gamma_1/(\Gamma_1+\Gamma)]$ が高いほど、耐パウダリング性が良好となることを報告している。

このように、GAの諸性能を変化させる合金相、特に $\Gamma$ 相および $\Gamma_1$ 相の析出、成長挙動は、母材鋼種や製造条件、例えば、めっき浴中のAl濃度やめっき後の合金化処理における温度によって変化する。この中で、母材鋼種の影響に関して、近年多用されている高張力鋼で合金元素として添加されるリン(P)の影響が検討されてきている<sup>8-16)</sup>。Pが添加された鋼種における $\Gamma$ 相の析出、成長挙動に関しては、稲垣ら<sup>9)</sup>、浦井ら<sup>10)</sup>はともに、母材からめっき層へのFe原子の拡散およびこれに伴う皮膜中のFe濃度上昇に注目し、母材粒界に偏析したPによりアウトバースト(Outburst)反応が抑制され、 $\Gamma$ 相の発生時期が遅れるとした。一方、著者ら<sup>11)</sup>は、めっき層から母材へのZn原子の拡散が寄与するモデルを提唱し、特に母材粒界に偏析したPによりZn原子の拡散が阻害されるため、 $\Gamma$ 相の析出、成長が遅れるとした。さらに、 $\Gamma_1$ 相に関しては、X線回折プロファイル、定電流電解曲線ある

平成9年3月13日受付 平成9年6月16日受理 (Received on Mar. 13, 1997; Accepted on June 16, 1997)

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

\* 2 住友金属工業(株)知的財産部 (Intellectual Property Department, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

いは皮膜組織で分離することが困難なこと<sup>12)</sup>もあって、めっき皮膜中での析出、成長挙動に関する報告は少ない<sup>13-15)</sup>。

そこで、本報では、極低碳素Ti添加IF鋼およびTi-P添加鋼を母材とするGAを対象として、めっき皮膜中におけるFe-Zn合金相、特に $\Gamma_1$ 相および $\Gamma$ 相の析出、成長挙動を調査した。さらに、挙動が顕著に異なった $\Gamma$ 相については、反応速度論、拡散方程式に基づく界面移動速度式を適用し、鋼中Pの影響を検討した<sup>13)</sup>。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

めっき母材には、Ti添加IF鋼およびTi-P添加鋼の2種類の極低碳素鋼板を用いた。板厚はいずれも $8 \times 10^{-4}$ mとした。これら供試鋼板の化学組成をTable 1に示す。これらの鋼板を343Kのトリクロロエタン蒸気中で脱脂した後、さらに343Kの10vol%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬、ブラッシングにより脱脂した。焼鈍および溶融亜鉛めっきは縦型溶融めっき装置により、以下の条件で実施した<sup>4,5)</sup>。

まず、N<sub>2</sub>雰囲気中で823Kまで加熱した後、26vol%H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>雰囲気中で1023Kに加熱し60s保持した。雰囲気中の露点はいずれも213K以下とした。さらに、723Kまで冷却された鋼板は、733Kに保持されためっき浴(Al濃度0.10mass%)に1s浸漬した。めっき付着量は $0.07\text{kg/m}^2$ で一定になるよう調整した。

めっき後の鋼板は、773Kに保持された塩浴に浸漬して、合金化処理した。この浸漬時間(以下、合金化時間と称する)を変化させて、種々の合金化過程にあるGA試料を作製した。

### 2.2 分析

本報では、「合金化時間に対するめっき皮膜中のFe濃度変化」を合金化速度と定義した。めっき皮膜中のFe濃度は、母材の溶解を抑制するためインヒビター(朝日化学製、ibit 700BK)を適量添加した10vol%希塩酸で、めっき皮膜を完全に溶解した後、0.1lに定溶した溶液をICP発光分光分析に供し、得られたFeおよびZn含有量を濃度換算して求めた。

めっき皮膜中のFe-Zn各合金相の平均厚さは、既報<sup>11)</sup>の組織現出法により調製された断面組織観察用試料に対する走査電子顕微鏡(日立製FE-SEM, S-4100)観察結果から求めた。さらに付属したエネルギー分散X線検出器(Kevex製EDS, Delta V)により、断面から各合金相の組成を分析した。この時の電子線の加速電圧は15kVとし、得られた定量

Table 1. Chemical composition of the substrate steel [mass%].

Steel	C	Si	Mn	sol.Al	P	Ti
Ti-stabilized IF	0.002	0.012	0.18	0.059	0.012	0.042
IF rephosphorized	0.002	0.012	0.23	0.031	0.059	0.030

値にはZAF補正を施した。

## 3. 実験結果

### 3.1 合金化速度

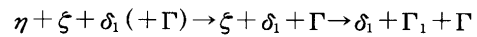
皮膜中Fe濃度と合金化時間の関係をFig. 1に示す。Ti-P添加鋼母材の場合、Ti添加IF鋼に比べて合金化反応初期にFe濃度の増加が抑制される傾向が認められた。しかし、合金化時間60s以上では、両鋼の合金化速度に顕著な差は認められなかった。

### 3.2 皮膜構造変化

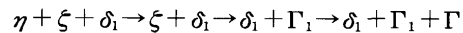
めっき皮膜の断面組織観察の一例をFig. 2に示す。同じ合金化時間(60s)で、同じ皮膜中Fe濃度(10.6mass%)にもかかわらず、皮膜構造は異なっており、Ti添加IF鋼母材の場合、最もFe含有率が高い $\Gamma$ 相の析出が認められた。

種々の合金化過程にあるGAの断面組織から読み取った平均合金層厚と合金化時間の関係をFig. 3に示す。ここで、Fig. 3(a)はTi添加IF鋼母材、Fig. 3(b)はTi-P添加IF鋼母材の結果である。いずれも、溶融めっきまでは $\eta$ -Zn相以外に $\xi$ 相のみ認められたが、合金化反応の進行に伴って皮膜構造は、

<Ti添加IF鋼>



<Ti-P添加鋼>



と変化した。両鋼の皮膜構造変化を比較すると、 $\Gamma$ 相と $\Gamma_1$ 相の析出順序に顕著な差異が認められた。すなわち、Ti添加IF鋼母材では合金化反応初期から $\Gamma$ 相が析出した後に $\Gamma_1$ 相が析出しており、Ti-P添加鋼では合金化反応が比較的進んでから、まず $\Gamma_1$ 相が析出し、その後 $\Gamma$ 相が析出した。

## 4. 考察

### 4.1 $\Gamma_1$ 相析出、成長機構

Fig. 2に示した断面組織から、 $\Gamma_1$ 相の析出形態は不均一

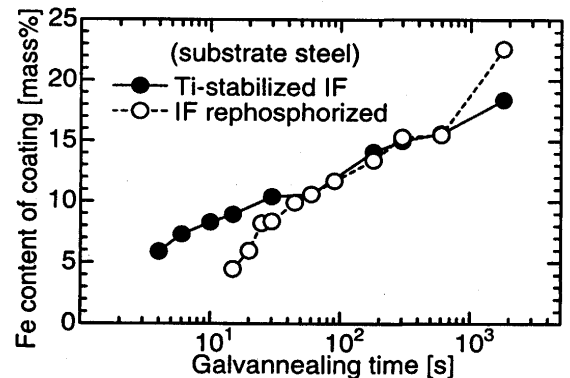


Fig. 1. Relationship between the iron content in coating and the galvannealing time. (Galvannealing temperature: 773K)

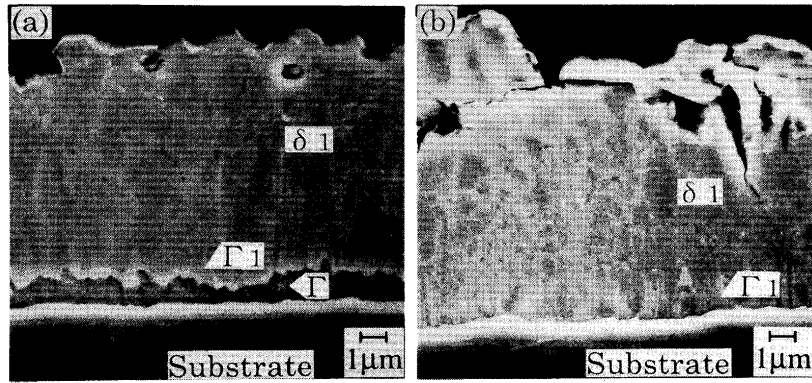


Fig. 2. SEM micrographs, showing the cross-sectional microstructures of galvannealed layer. Substrate steel : (a) Ti-stabilized IF, (b) IF rephosphorized steel. (Galvannealed at 773K for 60s, iron content of coating : 10.6mass%)

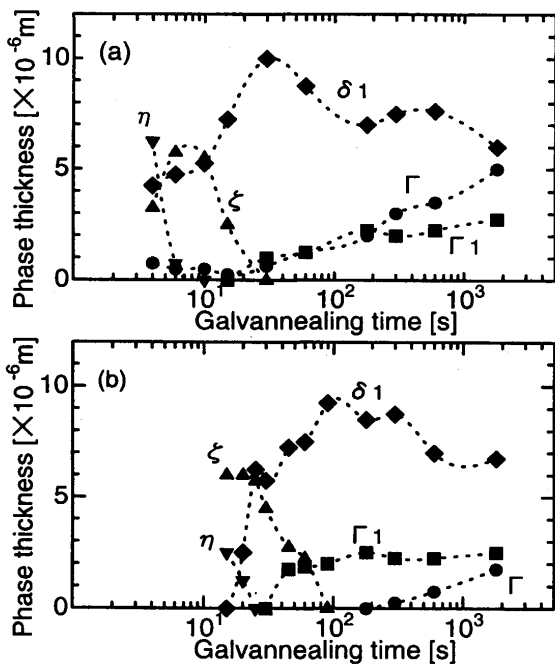


Fig. 3. Relationship between the thickness of the iron-zinc intermetallic phases and the galvannealing time. Substrate steel : (a) Ti-stabilized IF, (b) IF rephosphorized steel.

である。すなわち、 $\Gamma_1$ 相は、 $\delta_1$ 相/ $\Gamma$ 相界面あるいは $\delta_1$ 相/母材界面のいずれも平滑な界面から $\delta_1$ 相中へ成長したような形態を呈し、 $\delta_1$ 相との界面は平坦ではない。このような異相界面は、例えば、西澤ら<sup>17)</sup>が報告しているTi-Feの2元系拡散対などにも認められており、“不安定な界面(Unstable Interface)”と称されている。このような界面が形成される原因として、六方最密(hcp)構造である $\alpha$ Ti中において、特にc軸に沿ったFe原子の拡散がTiの自己拡散の $10^5$ 倍も速いため、界面近傍Ti側にFeの過飽和域が発生することが指摘されている。

同様に考えると、hcp構造である $\delta_1$ 相中のFe原子の拡散に異方性があるために、 $\Gamma_1$ 相が $\delta_1$ 相中に不均一に析出、成長す

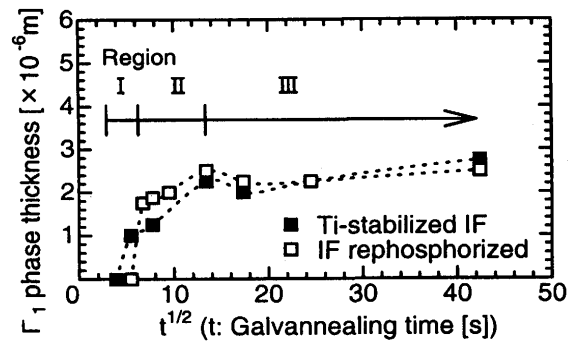


Fig. 4. Relationship between the  $\Gamma_1$  phase thickness and square-root of the galvannealing time.

ることが推定される。実際には、Fig. 2 に示した断面組織や Mackowiakら<sup>7)</sup>、Gellingsら<sup>18)</sup>、若松ら<sup>19)</sup>の組織観察結果から明らかなように、めっき層中に成長する $\delta_1$ 相は、めっき層/鋼板界面に垂直方向に細長く伸びた、いわゆる柵状の組織を呈しており、これら組織間におけるFe原子の拡散が組織内部における拡散に比べて速いことが考えられる。

さて、 $\Gamma_1$ 相厚を合金化時間の1/2乗に対してプロットした結果をFig. 4 に示す。Ti添加IF鋼母材の場合にやや早く析出するものの、全体としては母材により成長挙動が顕著に異なることはなく、①急激に析出する領域[図中、領域I]、②合金化時間の1/2乗に比例して成長する領域[同、領域II]、③ほとんど成長しない領域[同、領域III]の3つの反応領域が認められた。

$\delta_1$ 相中の相互拡散係数に関しては、若松ら<sup>19)</sup>がFe濃度に依存して変化することを報告している。すなわち、拡散係数は、 $\delta_1$ 相中のFe濃度が増加するとともに小さくなり、Fe濃度が11~12mol%で極小となり、さらにFe濃度が増加すると再び大きくなる。この間、773Kにおける拡散係数は $1.35 \times 10^{-11}$  [m<sup>2</sup>/s] (Fe濃度 : 8.5mol%) ~  $5.37 \times 10^{-13}$  [m<sup>2</sup>/s] (Fe濃度 : 11.5mol%) と1桁以上変化している。この $\delta_1$ 相中の拡散係数のFe濃度依存性と関連づけて、Fig. 4 に示した $\Gamma_1$ 相の析出、成長挙動を定性的に考察する。

$\delta_1$ 相中のFe濃度を実測した結果を合金化時間の1/2乗に対してプロットし、Fig. 5に示す。ここで、誤差棒は濃度幅を示しており、高濃度側が $\Gamma_1$ 相側、低濃度側がめっき表面側に対応する。◆、◇印はそれぞれTi添加IF鋼母材、Ti-P添加鋼母材に対する測定結果の平均値(測定点数: 3点)であり、合金化時間600sまでの $\Gamma_1$ 相厚も併せて示した。さらに、若松ら<sup>19)</sup>が報告した $\delta_1$ 相中の拡散係数のFe濃度依存性をFe濃度軸(縦軸)を一致させて、Fig. 5中に同時に示した。この図から、隣接する $\Gamma_1$ 相の析出機構は次のように考えることができる。まず、領域Iでは、 $\delta_1$ 相の成長に伴い、その母材側の界面Fe濃度が高くなると拡散係数が小さくなる。この時、 $\Gamma$ 相あるいは母材から拡散してきたFe原子は界面付近に滞留して、Fe濃度が上昇する。実際に、 $\Gamma_1$ 相析出直前の母材界面における $\delta_1$ 相のFe濃度(Fig. 5で母材側で\*印をつけた部分)は $\Gamma_1$ 相のZn側平衡組成18.5mol%<sup>20)</sup>に近いFe濃度となっている。Fe濃度が高くなった $\delta_1$ 相母材側界面近傍では、拡散係数が再び大きくなる結果、Fe濃度が急激に上昇し、 $\Gamma_1$ 相が析出すると考えられる。次に、領域IIでは、 $\Gamma_1$ 相は合金化時間の1/2乗に比例して成長することから、成長過程が相中の拡散に律速されていると考えられる<sup>22)</sup>。これは、 $\Gamma_1$ 相中の拡散係数が $6.6 \times 10^{-14} [\text{m}^2/\text{s}]$ <sup>19)</sup>と $\delta_1$ 相中の拡散係数よりも1桁以上小さいことから妥当であると考えられる。領域IIIでは、ほぼ $\delta_1$ 相全体に亘って拡散係数が大きなFe濃度領域に入っているが、 $\delta_1$ 相中のFe濃度幅は1 mol%以下とほとんどなくなる。したがって、 $\delta_1$ 相への拡散流束が極端に少なくなるため、 $\Gamma_1$ 相はほとんど成長しなくなると考えられる。

4・2  $\Gamma$ 相析出、成長機構

$\Gamma$ 相厚を合金化時間の1/2乗に対してプロットした結果を

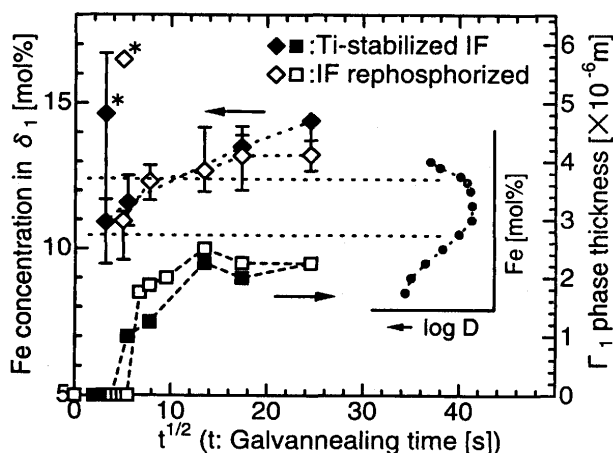


Fig. 5. Relationship between the iron content in  $\delta_1$  phase, the  $\Gamma_1$  phase thickness and square-root of the galvannealing time; the relationship between the iron content and the diffusion coefficient in  $\delta_1$  phase, reported by Wakamatsu *et.al.*<sup>19)</sup>, is also depicted. The mark\* indicates the enrichment of iron in  $\delta_1$  phase just before the  $\Gamma_1$  formation.

Fig. 6に示す。母材により $\Gamma$ 相の析出、成長挙動は著しく異なっており、①(Ti添加IF鋼母材の場合)比較的速く成長する領域、(Ti-P添加鋼母材の場合)析出が認められない領域[領域I]、②比較的遅く成長する領域[領域II]の2つの反応領域が認められた。いずれの領域においても、合金化時間の1/2乗に比例して成長していることから、成長過程が相中の拡散に律速されていると考えられる<sup>21)</sup>。以下では、これらの成長挙動をWagnerの界面移動速度式<sup>22,23)</sup>を適用して解析することにする。

$\Gamma$ 相に対して、①拡散律速で成長する、②濃度勾配が直線的である、という仮定が成り立つとすると、Wagnerの界面移動速度式から、 $\Gamma$ 相の厚さ $W_\Gamma$ は、

$$\frac{dW_\Gamma}{dt} = \frac{d\xi_{\Gamma\Gamma_1}}{dt} - \frac{d\xi_{\alpha\Gamma}}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

$$= \left( \frac{X_{\Gamma\Gamma_1}}{W_\Gamma} - \frac{X_{\Gamma\Gamma}}{W_{\Gamma_1}} \right) - \left( \frac{X_{\alpha\Gamma}}{W_\alpha} - \frac{X_{\Gamma\alpha}}{W_\Gamma} \right) \dots\dots\dots (2)$$

と表される<sup>23)</sup>。ここで、 $\xi_{\Gamma\Gamma_1}$ 、 $\xi_{\alpha\Gamma}$ は、それぞれ俣野面から $\Gamma/\Gamma_1$ 界面、 $\alpha\text{Fe}/\Gamma$ 界面までの距離、 $t$ は時間、 $W$ は添字で示された合金相の厚さである。また、(2)式中のパラメータ $X_{AB}$ (添字ABは合金相A、Bの界面を示す)は次式で表される<sup>23)</sup>。

$$X_{AB} = D_{AB} \cdot \frac{\Delta C_A}{\Delta C_{AB}} \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 $D_{AB}$ はA/B界面でのA相の拡散係数、 $\Delta C_A$ はA相の組成幅、 $\Delta C_{AB}$ はA/B界面におけるA相とB相の濃度差、 $J_{AB}$ はA/B界面でのA相からB相への拡散流束、である。例えば、(2)式の第1項は、

$$\frac{X_{\Gamma\Gamma_1}}{W_\Gamma} = \frac{D_{\Gamma\Gamma_1} \cdot \Delta C_\Gamma}{\Delta C_{\Gamma\Gamma_1}} = \frac{J_{\Gamma\Gamma_1}}{\Delta C_{\Gamma\Gamma_1}}$$

と表されることから、(2)式右辺の各項は界面での拡散流束に対応していることが判る。すなわち、第1項、第2項はそれぞれ $\Gamma/\Gamma_1$ 界面での $\Gamma$ 相から $\Gamma_1$ 相、 $\Gamma_1$ 相から $\Gamma$ 相への拡散流束、第3項、第4項はそれぞれ $\alpha\text{Fe}/\Gamma$ 界面での $\alpha\text{Fe}$ 相

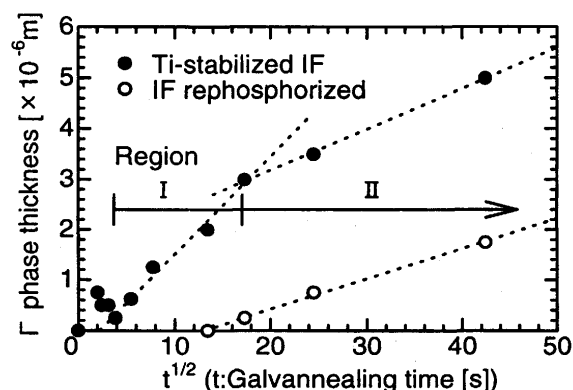


Fig. 6. Relationship between the  $\Gamma$  phase thickness and square-root of the galvannealing time.

から $\Gamma$ 相,  $\Gamma$ 相から $\alpha$ Fe相への拡散流束に対応している。  
(2)式において,  $W_\alpha$ は $\alpha$ Feすなわち母材の厚さであり, 他の合金相の厚さと比較すると十分に大きい。したがって,

$$\frac{dW_\Gamma}{dt} = \left( \frac{X_{\Gamma\Gamma_1} - X_{\Gamma\Gamma}}{W_\Gamma} - \frac{X_{\Gamma\Gamma}}{W_{\Gamma_1}} \right) + \frac{X_{\Gamma\alpha}}{W_\Gamma} \quad \dots\dots\dots (4)$$

と書き換えることができる。

まず, Ti添加IF鋼母材の場合を考える。領域Iにおいて, Fig. 7の矢印(I)で示した3つの拡散流束, すなわち(4)式右辺のすべての項を考慮し, またFig. 3(a)の結果に基づき  $W_\Gamma \approx W_{\Gamma_1}$  とすると, (4)式は解析的に解くことができ,  $\Gamma$ 相厚  $W_\Gamma$ は,

$$W_\Gamma = k_\Gamma \cdot \sqrt{t - t_0} \quad (t \geq t_0 \geq 0) \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。ここで,  $t_0$ は析出開始時間である。 $k_\Gamma$ は相成長係数と称され,

$$k_\Gamma = \sqrt{2 \cdot (X_{\Gamma\Gamma_1} - X_{\Gamma\Gamma} + X_{\Gamma\alpha})} \quad (k_\Gamma > 0) \quad \dots\dots\dots (6)$$

である。次に, 領域IIにおいて,  $\Gamma$ 相から母材へのZn原子の拡散が支配的である<sup>24)</sup>と仮定する, すなわちFig. 7の矢印(II)で示した拡散流束, すなわち(4)式右辺の第3項のみ考慮すると, (4)式は,

$$\frac{dW_\Gamma}{dt} = \frac{X_{\Gamma\alpha}}{W_\Gamma} \quad \dots\dots\dots (7)$$

となる。(7)式も解析的に解くことができ, (5)式と同様の解を得る。ただし,

$$k_\Gamma = \sqrt{2 \cdot X_{\Gamma\alpha}} \quad (k_\Gamma > 0) \quad \dots\dots\dots (8)$$

である。合金化時間30s(領域I)および600s(領域II)のGAに対するEDS分析から得られた各合金相界面の組成を用いてTable 2に示すパラメータを求めた。これらと(3)式の関係を用いて, (6)式および(8)式から得られる $k_\Gamma$ の値を計算した。なお, 拡散係数は組成に依存して変化せず一定であると仮定し, 若松ら<sup>19)</sup>が報告している値,  $D_\Gamma = 6.6 \times 10^{-14}$  [m<sup>2</sup>/s]を用いた。その結果, 領域Iでは0.17, 領域IIでは0.076なる値が得られた。この領域IIの値は, 若松ら<sup>19)</sup>がFe/ $\delta_1$ 拡散対(Fe層厚,  $\delta_1$ 相厚が $\Gamma$ 相厚に対して十分大きい系)に対して報告している値 $k_\Gamma = 0.070$ とほぼ一致する。上記の $k_\Gamma$ の値と(5)式で表される $\Gamma$ 相成長曲線により, 析出開始時間 $t_0$ をパラメータとして,  $\Gamma$ 相厚の実測値をフィッティングした結果, 領域Iおよび領域IIともに計算結果と実測値はよく一致した。したがって, Ti添加IF鋼母材の場合,  $\Gamma$ 相は, ①拡散律速により成長する, ②成長初期には両界面, すなわち $\Gamma$ 相/母材界面および $\Gamma_1$ 相/ $\Gamma$ 相界面の移動により成長し, その後 $\Gamma$ 相/母材界面の移動のみにより成長する, と考えられる。ここで,  $\Gamma_1$ 相/ $\Gamma$ 相界面の移動には, 主として $\Gamma$ 相から $\Gamma_1$ 相へのFe原子の拡散流束が寄与しており, これは母材か

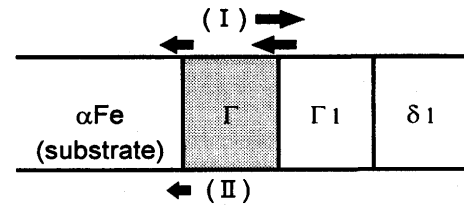


Fig. 7. Schematic representation of the diffusion flux from and to the  $\Gamma$  phase.

Table 2. Parameters obtained from EDS analysis on the cross-section of the galvannealed layer used in the calculation of the  $\Gamma$  phase growth curve. (Substrate: Ti-stabilized IF steel, Galvannealing time: 30s [Region I] and 600s [Region II])

Phase	Parameter	Iron content [mol%]	
		30s	600s
$\alpha$ Fe	$C_{\alpha\Gamma}$	100	100
	$\Delta C_{\alpha\Gamma}$	67	69
$\Gamma$	$C_{\Gamma\alpha}$	33	31
	$\Delta C_\Gamma$	5	3
	$C_{\Gamma\Gamma_1}$	28	28
	$\Delta C_{\Gamma\Gamma_1}$	7	7
$\Gamma_1$	$C_{\Gamma_1\Gamma}$	21	21
	$\Delta C_{\Gamma_1}$	4	4

らのFeの供給が十分であること, すなわち母材の反応性が高いことを示唆している。また,  $\Gamma$ 相成長における領域IIは,  $\Gamma_1$ 相における領域III, すなわち $\Gamma_1$ 相がほとんど成長しない領域に対応しており,  $\Gamma$ 相/ $\Gamma_1$ 相界面の移動が $\Gamma$ 相および $\Gamma_1$ 相の成長に寄与しなくなるという点で, 上述の解析結果は $\Gamma_1$ 相の成長挙動とも一貫性を有していると考えられる。

一方, Ti-P添加鋼母材の場合には, 各合金相界面における組成はTi添加IF鋼母材の場合とほぼ同じであった。すなわち, 界面移動速度式におけるパラメータはTable 2に示したTi添加IF鋼母材の場合と同じになる。しかし, Ti添加IF鋼母材の領域IIと同じ成長機構, すなわち成長定数 $k_\Gamma = 0.076$ とした相成長曲線と実測値は一致しなかった。そこで, (8)式の関係がそのまま適用できるとして実測値をフィッティングして得られた相成長係数は $k_\Gamma = 0.043$ となり, Ti添加IF鋼母材の場合と比較すると大幅に小さくなった。これは, Ti-P添加鋼母材の場合にも $\Gamma$ 相が拡散律速で成長するという仮定の下では,  $\Gamma$ 相から母材へのZn原子の拡散流束が抑制されていることを示唆している。あるいは,  $\Gamma$ 相が拡散律速では成長しておらず,  $\Gamma$ 相中のZn原子の拡散よりも遅い反応過程が他に存在することも考えられる。しかし, この場合も, 母材中のPに起因する現象であり, 母材側へ界面が移動して成長することを考慮すると,  $\Gamma$ 相/母材界面での反応, 特に母材へのZn原子の拡散侵入が律速因子であると考えられる。

そこで, 母材へのZn原子の拡散パスを粒界と粒内に分け

てPの影響を考えると、まず粒界ではPが偏析しており<sup>11)</sup>、めっき層からのZn原子の拡散を阻害することが知られている<sup>27)</sup>。その結果、Ti-P添加鋼母材のGAでは、 $\Gamma$ 相生成サイトのひとつである母材粒界<sup>25,26)</sup>における $\Gamma$ 相析出、成長が抑制されると考えられる。一方、粒界よりも反応界面上で面積的に支配的である粒内では、 $\Gamma$ 相は沿面成長(Lateral growth)すること<sup>4)</sup>から、固溶量程度のPが成長レジに存在することにより、Zn原子の拡散侵入が抑制されると考えられる。したがって、Linら<sup>14,15)</sup>が指摘するようなPの母材表面偏析がなくても、 $\Gamma$ 相の析出、成長は遅延し得ると考えられる。

## 5. 結論

極低炭素Ti添加鋼およびTi-P添加鋼を母材とした合金化溶融亜鉛めっき鋼板(合金化温度773K)におけるFe-Zn合金相の析出、成長挙動を調査した結果、鋼中Pの影響として以下の結論が得られた。

(1)  $\Gamma$ 相と $\Gamma_1$ 相の析出順序に顕著な差が認められた。すなわち、Ti添加鋼母材の場合には合金化反応初期に $\Gamma$ 相が析出し、その後 $\Gamma_1$ 相が析出したが、Ti-P添加鋼母材の場合には比較的合金化反応が進んで $\Gamma_1$ 相が析出した後、 $\Gamma$ 相が析出した。

(2)  $\Gamma_1$ 相の析出、成長挙動には鋼中Pの影響はほとんど認められず、 $\delta_1$ 相中の拡散係数のFe濃度依存性に起因する $\delta_1$ 相の母材側界面近傍におけるFe濃度の急激な上昇により析出し、 $\delta_1$ 相中のFe濃度勾配が小さくなることにより、ほとんど成長しなくなる。

(3)  $\Gamma$ 相の析出、成長挙動には鋼中Pの影響が認められた。Ti添加鋼母材の場合には、拡散律速の下、母材へのZn原子の拡散により母材との界面が移動して成長する。特に合金化反応初期には、母材からのFe原子の拡散により $\Gamma_1$ 相との界面の移動も伴うため、比較的速く成長する。一方、Ti-P

添加鋼母材の場合、母材粒界に偏析したPおよび粒内に固溶したPにより、母材へのZn原子の拡散侵入が抑制されるため、 $\Gamma$ 相の析出、成長ともに抑制される。

## 文 献

- 1) 徳永良邦, 山田正人, 関屋武之, 辺見直樹: 鉄と鋼, **69** (1983), 342.
- 2) 櫻井理孝, 張 力偉, 田尻泰久, 近藤隆明: 鉄と鋼, **77** (1991), 979.
- 3) 飛山洋一, 加藤千昭, 森戸延行: 材料とプロセス, **4** (1991), 1638.
- 4) 足立吉隆, 荒井正浩, 中森俊夫: 鉄と鋼, **80** (1994), 225.
- 5) 足立吉隆, 荒井正浩, 中森俊夫: 鉄と鋼, **80** (1994), 647.
- 6) T.Nakamori, Y.Adachi, M.Arai and A.Shibuya: ISIJ Int., **35** (1995), 1494.
- 7) J.Mackowiak and N.R.Short: Int. Mater. Rev., **1** (1979), 1.
- 8) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, **72** (1986), 989.
- 9) 稲垣淳一, 櫻井理孝, 渡辺豊文: 鉄と鋼, **79** (1993), 1273.
- 10) 浦井正章, 有村光史, 堺 裕彦: 鉄と鋼, **80** (1994), 545.
- 11) 荒井正浩, 中森俊夫, 足立吉隆, 薄木智亮: 材料とプロセス, **5** (1992), 1649.
- 12) 荒井正浩, 高山 透, 又野芳徳, 薄木智亮: 材料とプロセス, **5** (1992), 662.
- 13) 荒井正浩, 足立吉隆, 薄木智亮: 材料とプロセス, **7** (1994), 1514.
- 14) C.S.Lin and M.Meshii: Metall. Mater. TransB, **25B** (1994), 721.
- 15) C.S.Lin, M.Meshii and C.C.Cheng: ISIJ Int., **35** (1995), 503.
- 16) M.Guttman: Mater. Sci. Forum, **155-156** (1994), 527.
- 17) 西澤泰二, 石田清仁, 貝沼亮介, 一瀬雅文: 結晶界面—基礎から設計まで—, 日本鉄鋼協会基礎研究会編, (1991), 165.
- 18) P.J.Gellings, E.W.de Bree and G.Gierman: Z.Metallkde., **70** (1979), 312.
- 19) 若松良徳, 佐村光太郎, 大西正己: 日本金属学会誌, **41** (1977), 664.
- 20) G.F.Bastin, F.J.J.van Loo and G.D.Rieck: Z.Metallkd., **65** (1974), 656.
- 21) 例えば, 廣田鋼蔵, 桑田敬治: 反応速度学(共立全書127), 共立出版, 東京, (1972), 206.
- 22) W.Jost: Diffusion in Solids, Liquids and Gasses, Academic press, New York, (1960), 69.
- 23) 若松良徳, 大西正己: 鉄と鋼, **69** (1983), 80.
- 24) 若松良徳, 大西正己: 日本金属学会誌, **56** (1992), 1006.
- 25) Y.Adachi and W.M.Stobbs: Proc. of EMAG 95, IOP Publishing Ltd., London (1995), 471.
- 26) 足立吉隆, W.M.Stobbs: 材料とプロセス, **9** (1996), 1294.
- 27) L.Allegria, R.G.Hart and H.E.Townsend: Metall. TransA., **14A** (1983), 401.