

溶融亜鉛めっき鋼板の合金化に及ぼす 鋼中のPの影響

橋本 哲*・田原 健司*²・濱田 悦男*³・櫻井 理孝*・
稲垣 淳一*・鷺山 勝*

Effect of Phosphorus in Steel on Galvannealing Behavior of Galvanized Steel

Satoshi HASHIMOTO, Kenji TAHARA, Etsuo HAMADA, Michitaka SAKURAI,
Jun-ichi INAGAKI and Masaru SAGIYAMA

Synopsis : The alloy phases of the galvanized steel have been examined in order to clarify the effect of phosphorus added in the steel substrate on the galvannealing behavior. SEM observation have revealed that the density of the ζ -ZnFe crystal decreases and that the size of the ζ -ZnFe crystal becomes large as a function of the P content in the steel. The amount of the Al-Fe alloy as an inhibition layer for the alloying between Fe and Zn have been increased as a function of the P content. The Al-Fe alloy layer has been observed by TEM. AES and XPS analyses have revealed that P in the steel segregates to the surface of the steel and that the amount of segregated P increases as a function of P content of the steel. P has been also detected in the Al-Fe alloy layer for the steel having a high P content. The results suggest that the alloying between Fe and Zn is suppressed because the amount of the Al-Fe alloy inhibition layer increased. Therefore the number of the nucleation site of the ζ -ZnFe crystal can be reduced, because the Al-Fe alloy is altered for the phosphorus added steel.

Key word : galvannealing behavior; galvanizing; ζ -ZnFe alloy; Fe-Al alloy; phosphorus added steel; surface segregation; SEM; AES; XPS.

1. 緒言

近年、自動車車体の軽量化、高防錆化の観点から、高強度溶融亜鉛めっき鋼板が使用されるようになってきている。このため、Si, Pなどの強化元素を添加し、鋼板の高強度化が図られている。このような高強度鋼板に、溶融亜鉛めっきを施すと、添加元素の影響によって、Fe-Znの合金化挙動が異なることが知られている^{1,2)}。特に、Pを添加した場合、その影響が大きく、様々な研究が行われてきた¹⁻⁶⁾。

例えば、中山らは、Pが0.11%添加されたAlキルド鋼を923 K, 1 hr焼鈍後、溶融亜鉛めっきし、合金化処理を施すと、原板の表面に濃化したPのため、合金化速度が著しく減少することを報告している³⁾。西本らは、めっき浴中にAlが存在しない場合、0.15% P添加高強度鋼板の合金化速度は、Alキルド鋼に比べて速いものの、浴中にAlが添加された場合、Alキルド鋼に比べ遅くなることを明らかにしている¹⁾。また、0.076% P添加鋼板でアウトバースト反応が抑制される原因は、粒界偏析したと考えられるPによるとされている²⁾。浦井らは、Ti含有極低炭素鋼にPを添加した場合、鋼板表面にPが表面濃化し、めっき/地鉄界面にFe-Al-Zn三元系合金が形成され、アウトバースト組織の生成が抑制されるとしている⁴⁾。

以上のように、Al添加された溶融亜鉛めっき浴から亜鉛めっきする場合、Pの添加により、Fe-Znの合金化速度が抑制されることは明らかである。しかし、鋼板が亜鉛めっき浴に浸入した直後に生じる ζ -ZnFe相の形成や、Fe-Zn合金化の抑制層としてのFe-Al系合金相の形成など、初期合金化に対する鋼中に添加されたPの影響などは必ずしも明らかとはなっていない。また、表面が平衡に達するようなバッチ焼鈍や超高真空中での焼鈍により鋼板中のPが表面や粒界に偏析することが知られている⁷⁻¹¹⁾。しかし、これまで考えられているように^{2,5)}、CGL条件のような短時間の焼鈍をした場合も、バッチ焼鈍や超高真空中での焼鈍と同様、Pは表面偏析するのかなど、Pの存在状態は明らかとなっていない。そこで今回、溶融亜鉛めっきの合金化反応に対するPの効果を明らかにするため、SEM, AES, XPSなどを用いて、P添加鋼における溶融亜鉛めっきの初期合金化挙動を調べ、さらに、めっき原板のPの表面偏析挙動を調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材

P添加量を0.002~0.086 mass%の範囲で変えたP添加鋼

平成10年1月26日受付 平成10年6月28日受理 (Received on Jan. 26, 1998; Accepted on June 28, 1990)

* NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corp., 1 Kokan-cho Fukuyama 721-8510)

* 2 NKK福山製鉄所 (Fukuyama Works, NKK Corp.)

* 3 NKK基盤技術研究所 (Applied Technology Research Center, NKK Corp.)

を、実験室で真空溶解して作製した。その化学成分を Table 1 に示す。これを 3.2 mm まで熱間圧延し、酸洗後、冷間圧延して板厚を 0.8 mm とした。

上記 P 添加鋼に、溶融めっきシュミレータを用いて溶融亜鉛めっきを施した。まず、10% H_2-N_2 の雰囲気中で、1093K×60 sec の焼鈍を行った後、浴温が 733K の Al を含有する亜鉛浴に、鋼板の侵入板温を浴温と一致させて浸漬した。亜鉛浴中の Al 濃度は、0.12 および 0.20 mass% とし、浴中への浸漬時間を 3 sec および 60 sec とした。めっき皮膜中に生成した合金相中の Fe および Al 濃度は ICP (Induced Coupling Plasma Emission Spectrometry: 島津製作所製) を用いて測定した。また、P の表面偏析を調べるため、10% H_2-N_2 の雰囲気中で、1023K×90 sec の焼鈍を行ったものも用いた。

以上のようにして作製した溶融亜鉛めっき皮膜に生成した Fe-Zn 合金相の構造解析は、5% 塩酸に浸漬して Zn を溶解したものを、Fe-Al 合金相の解析用には、発煙硝酸¹¹⁾ に浸漬して Fe-Zn 合金相を除去した試料を、それぞれ用いた。

2.2 構造解析

溶融亜鉛めっきを施した各試料について、Fe-Zn 合金相および Fe-Al 合金相の表面を EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: LINK 製, AN10000) を装着した SEM

(Scanning Electron Microscope: 日本電子製, JSM840-F) を用いて観察した。さらに、EDXS (EDAX 製, PX9900) を装着した TEM (Transmission Electron Microscope: Phillips 製, EM420) を用いた溶融亜鉛めっき皮膜の観察も行った。TEM 観察用試料は、ウルトラミクロトームを用いて作製した。X 線回折法 (X-ray Diffraction: マックサイエンス製, MXP18) を用いて、Fe-Al 合金相の結晶構造を解析した。その際、 $CuK\alpha$ を X 線源とし、レシービングモノクロメータを備えたディフラクトメータを用いた。

さらに、焼鈍を行っためっき原板の表面偏析と Fe-Al 合金層中の元素分布を調べるため、AES (Auger Electron Spectroscopy: Φ 製, SAM650) を用い、3 kV に加速された Ar でスパッタを行いながら、鋼板表面に存在する各元素の深さ方向分析を行った。その際、P LMM, S LMM, Fe LMM, Zn KLL, Al KLL, O KLL, C KLL の各 AES スペクトルを測定した。スパッタ速度は、表面偏析の解析の場合、 SiO_2 換算で 2.2 nm/min、Fe-Al 合金相の分析では、4.5 nm/min であった。電子の加速電圧は 3 kV とした。また、表面偏析した P の化学状態を決定するため、 $Au4f7/2$ を 84.0 eV とし分光器を校正した XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy: VG 製, ESCALAB Mk II) を用いて、3 kV に加速された Ar でスパッタしながら、P2p XPS スペクトルの深さに対する変化を測定した。その際、 $MgK\alpha$ を X 線源とし、表面汚染に起因する炭素を 284.6 eV とし、結合エネルギーの校正を行った。

Table 1. Chemical composition of phosphorus added steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	sol. Al	N
0.100	0.09	1.48	0.002	0.0008	0.049	0.0022
0.093	0.16	1.47	0.024	0.0005	0.045	0.0019
0.102	0.14	1.44	0.055	0.0010	0.046	0.0020
0.094	0.13	1.48	0.086	0.0009	0.051	0.0023

3. 結果および考察

3.1 鋼中への P 添加による ZnFe 合金相の変化

P 量の異なる P 添加鋼板を 0.12% Al 浴に 3 sec 浸漬した溶

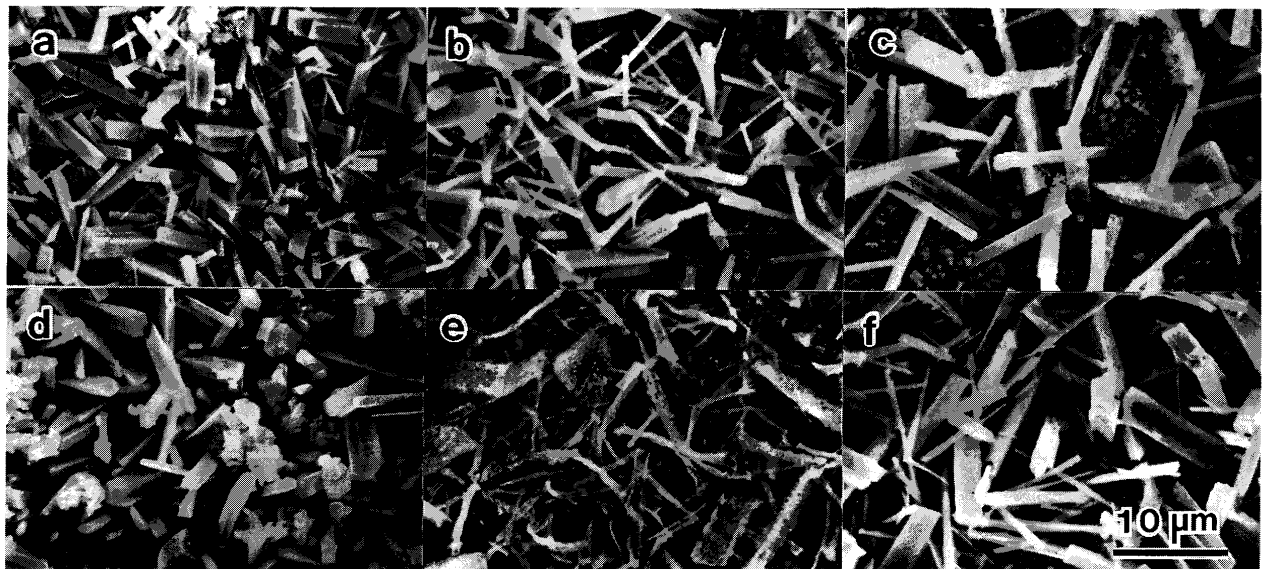


Fig. 1. SEM images for intermetallic compounds formed during galvanizing for phosphorus added steel sheet having various P content. Al content in zinc bath was 0.12 mass% and bath temperature was 733 K. (a) 0.002 mass% P, immersion: 3 sec, (b) 0.024 mass% P, immersion: 3 sec, (c) 0.086 mass% P, immersion: 3 sec, (d) 0.002 mass% P, immersion: 60 sec, (e) 0.024 mass% P, immersion: 60 sec and (f) 0.086 mass% P, immersion: 60 sec.

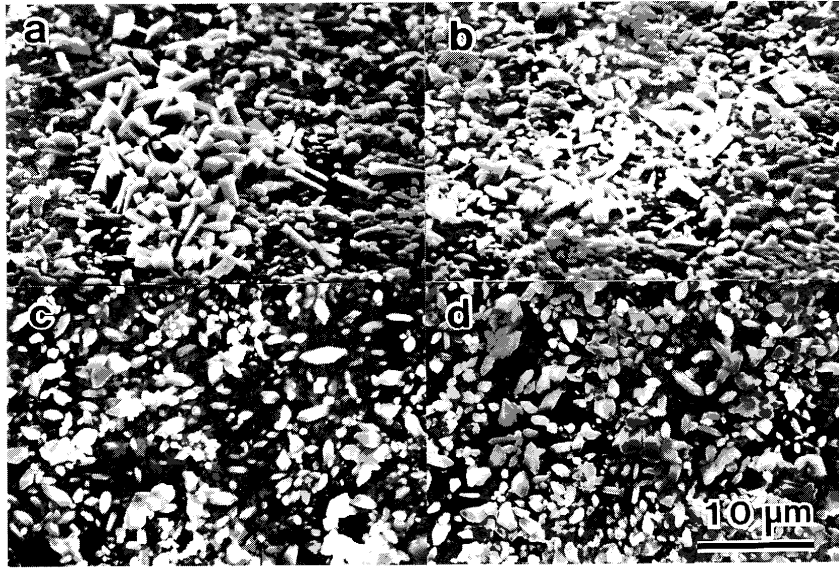


Fig. 2. SEM images for intermetallic compounds formed during galvanizing for phosphorus added steel sheet having various P content. Al content in zinc bath was 0.2 mass% and bath temperature was 733 K. (a) 0.002 mass% P, immersion: 3 sec, (b) 0.086 mass% P, immersion: 3 sec, (c) 0.002 mass% P, immersion: 60 sec and (d) 0.086 mass% P, immersion: 60 sec.

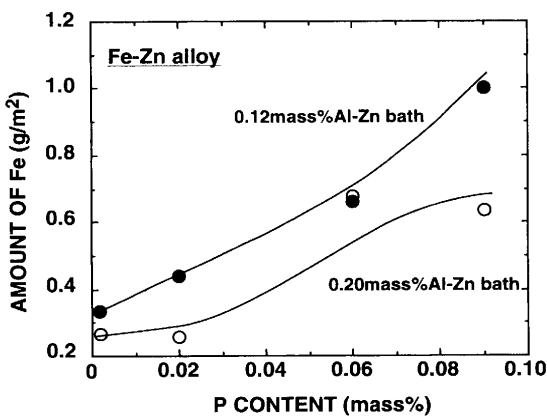


Fig. 3. Amount of Fe in Fe-Zn layer as a function of P content in steel sheet. Al content in zinc bath was 0.12 and 0.2 mass%. Steel was immersed in zinc bath at 733 K for 3 sec.

融亜鉛めっき鋼板に生成した初期合金相の表面SEM像と、60 sec浸漬したもののそれをFig. 1に合せて示す。ここで、亜鉛めっき皮膜のZnを希塩酸で剥離した後、初期合金相の観察を行った。矩形の結晶をEDXSにより分析した結果、Fe、Znと微量のAlが検出されたため、これは ζ -ZnFe合金相であると考えられる。0.002% P添加鋼板の場合では、比較的微細な ζ -ZnFe結晶が密に生成しているのに対し、P添加量が増加するにつれ、その分布密度は低下し、結晶の大きさも粗大化する傾向が認められる。また、0.002% Pの場合、わずかながらアウトバースト反応による合金相が見られるのに対し、Pを添加すると、この合金相は全く見られなくなる。さらに、亜鉛浴への浸漬時間が長くなると、 ζ -ZnFe結晶が大きくなる。

つぎに、0.2% Al浴で3 secおよび60 sec浸漬したもので観察された初期合金相のSEM像をFig. 2に示す。0.12% Al

浴から成長した初期合金相と比べ、生成した初期合金結晶は丸みを帯びた米粒状のものとなる傾向が認められる。なお、0.2% Al浴の場合、鋼板のP添加量の大小によらず、初期合金結晶の形態は、ほとんど一定である。

Fig. 3に、鋼板のP添加量に対する溶融亜鉛めっき皮膜中に拡散したFe量の変化を示す。ここで、めっき時間は3 secであった。0.12% Al浴の場合、P添加量の増加にともない、めっき皮膜中に拡散したFe量は増加する。Fig. 1に示したSEM像に見られるように、 ζ -ZnFe結晶の数は減少するものの、 ζ -ZnFe結晶が粗大化したため、めっき皮膜中のFeの総量が増加したものと考えられる。一方、0.20% Al浴に浸漬しためっき皮膜中のFeの総量は、0.12% Al浴の場合のそれに比べて少ない。これは、0.20% Al浴の場合、0.12% Al浴の場合と比べ、Feの拡散が抑制され結晶成長が進まなくなったためと考えられる。

以上の結果は、鋼板へのP添加によるFe-Znの合金化反応が抑制されている報告¹⁻⁵⁾と、矛盾するよう見えるが、これら報告では、溶融亜鉛めっき鋼板を合金化処理した時の結果である。本試料でも同様な合金化処理をすると、P添加量の多いものほど、 ζ -ZnFe結晶の成長が遅いことやアウトバースト反応による δ 1-ZnFe相などの合金化が抑制されることなどを確認している。Allegeraら⁷⁾が示したように粒界へ偏析したPにより、このようなアウトバースト反応が抑制されるものと考えている。したがって、P添加鋼における初期合金化反応では、0.12% Al浴の場合、 ζ -ZnFe結晶の核発生が抑制されるとともに、その粗大化が起こることが主な特徴であるといえる。

3・2 鋼中へのP添加によるFeAl合金相の変化

つぎに、P添加量の異なる鋼板を0.12%および0.2% Al浴に3 sec浸漬した溶融亜鉛めっき鋼板を発煙硝酸で剥離

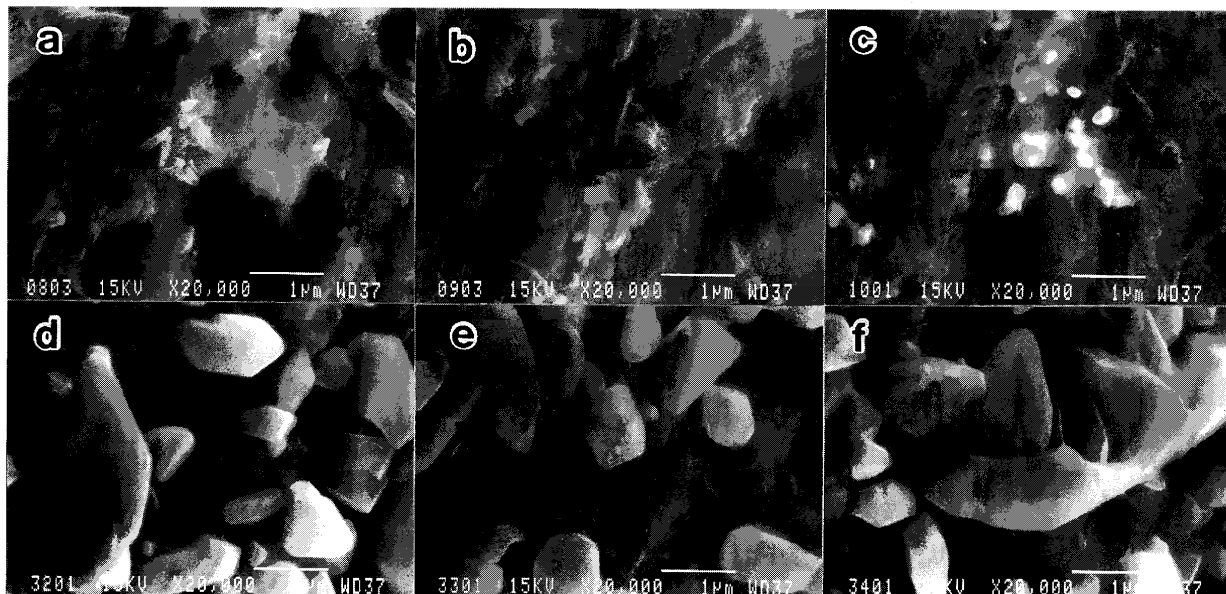


Fig. 4. SEM images for intermetallic compounds formed during galvanizing for phosphorus added steel sheet having various P content. Steel was immersed at 733 K for 3 sec. (a) 0.024 mass% P, 0.12 mass% Al bath, (b) 0.055 mass% P, 0.12 mass% Al bath, (c) 0.086 mass% P, 0.12 mass% Al bath, (d) 0.024 mass% P, 0.2 mass% Al bath, (e) 0.055 mass% P, 0.2 mass% Al bath and (f) 0.086 mass% P, 0.2 mass% Al bath.

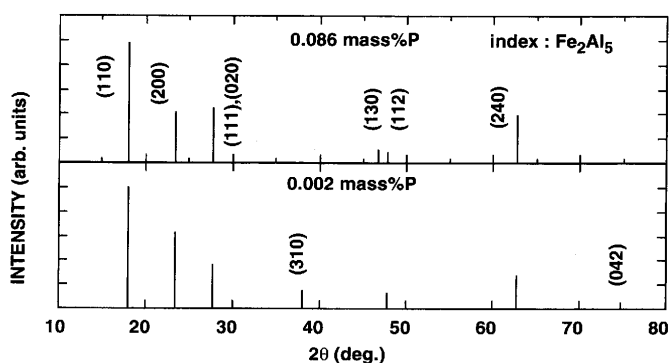


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of Fe-Al alloy layer formed on phosphorus added steel sheet. Steel is immersed in zinc bath having 0.2 mass% Al at 733 K for 3 sec. (a) 0.086 mass% P and (b) 0.002 mass% P.

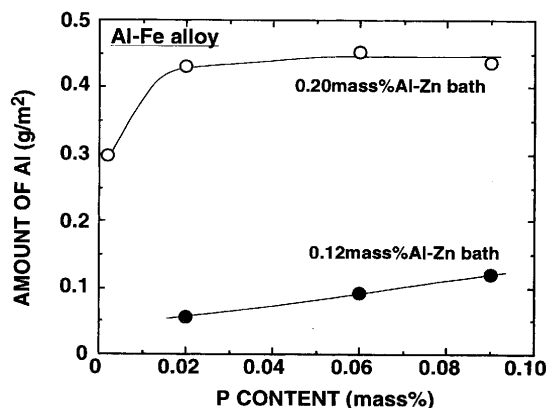


Fig. 6. Amount of Al in Fe-Al layer as a function of P content in steel sheet. Al content in zinc bath was 0.12 and 0.2 mass%. Steel was immersed in zinc bath at 733 K for 3 sec.

した後、観察された合金相のSEM像をFig. 4に示す。0.20% Al浴から作製した熔融亜鉛めっき鋼板に生成した合金相のX線回折図形をFig. 5に示す。Pの添加量にかかわらず、これらの回折図形は Fe_2Al_5 に帰属された。また、EDXS分析により、これら合金相でFeとAlおよび微量のZnが検出された。以上から、この合金相は、若干のZnを含有する Fe_2Al_5 合金であると考えられる。ここでは、この合金相をFe-Al合金相と呼ぶ。0.12% Al浴の場合、P添加量の少ない鋼板では、Fe-Al合金相は薄片状の結晶であるのに対して、P添加量が多くなると一部が米粒状の結晶となり、P添加量によってその形態が変化することが観察された。また、0.20% Al浴の場合、Fe-Al合金は約 $2\mu\text{m}$ の大きな米粒状の結晶であることが観察された。EDXSによる分析の結果、米粒状のFe-Al合金の間隙部分からもAl

が検出されたため、表面をほとんどFe-Al合金が覆っているものと考えられる。また、この形態から、0.20% Al浴の場合では、0.12% Al浴のものとは比べて、Fe-Al合金の生成量が増加していることが示唆される。

鋼板へのP添加量に対する0.12% Al浴および0.20% Al浴から作製した熔融亜鉛めっき鋼板に生成したFe-Al相中のAl量をFig. 6に示す。ここで、発煙硝酸に浸漬して得られたFe-Al合金相をインヒビターを添加した希塩酸で溶解してICPにより分析し、Fe-Al合金相中のAl量とした。Fig. 5のX線回折図形に見られるように、AlはFe-Al合金として存在しているため、ICPで測定したAl量は、Fe-Al合金の量に対応するものと考えられる。0.12% Al浴の場合、P添加量の増加に伴って、Fe-Alの生成量も増加するのに対し、0.20% Al浴の場合、P添加量が0.024%で、

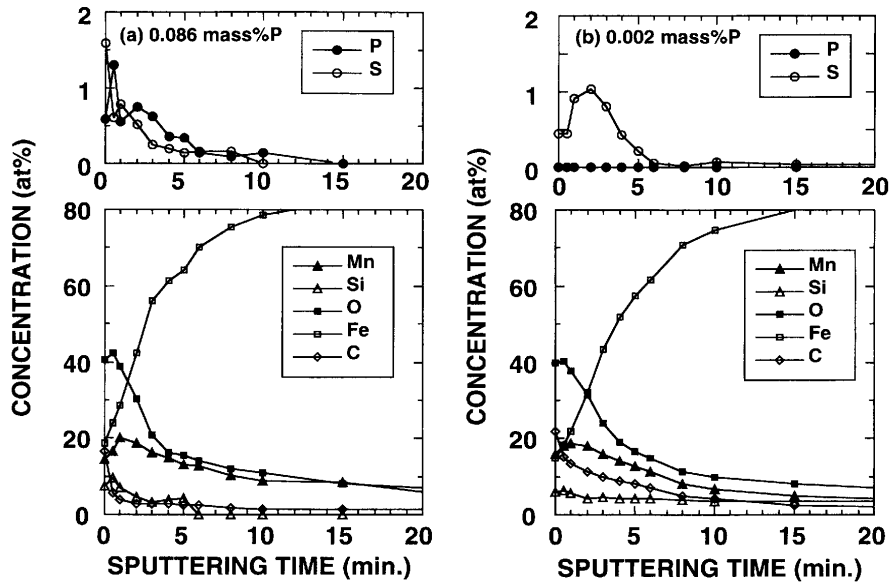


Fig. 7. AES depth profile of phosphorus added steel sheet annealed for 90 sec at 1 023 K. (a) 0.086 mass% P and (b) 0.002 mass% P.

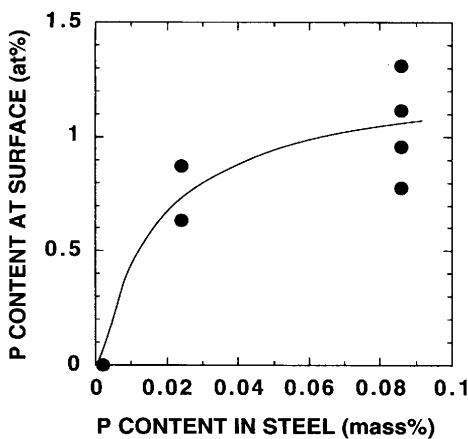


Fig. 8. Content of surface segregated P as a function of P content in steel. P content at surface is determined by using AES.

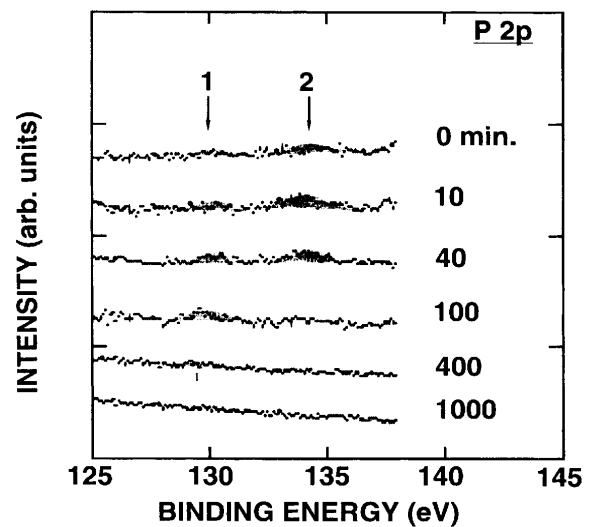


Fig. 9. P2p XPS spectrum of 0.086 mass% phosphorus added steel sheet annealed for 90 sec at 1 023 K as a function of Ar ion sputtering time.

Fe-Alの生成量の増加が飽和する。したがって、鋼中のPは浴中Alが低い場合に、Fe-Al合金層の生成量に対して影響を及ぼし、高Al浴の場合はP添加量が少ないときのみ、Fe-Al合金層の生成量に対して影響を及ぼすものと考えられる。

3・3 加熱によるPの鋼板表面への偏析

以上のように、鋼板へのPの添加量により、溶融亜鉛めっき鋼板における初期合金化挙動が異なることが明らかとなった。この初期合金化に及ぼすPの効果を明らかにするため、焼鈍による鋼板表面の変化をAESおよびXPSを用いて調べた。

AESを用い、10% H₂-N₂の雰囲気中で、1023K×90 secの焼鈍を行った0.086%および0.002% P添加鋼における各元素の深さ方向分布をFig. 7に示す。この結果から、0.086% Pを添加した鋼板表面のPの量はバルクのレベルより高く、Mn, Si, Sの濃化とともにPが表面に存在することが明らか

である。一方、Mn, Si, Sの量は、Pの添加量にかかわらずほぼ同程度である。Fig. 8に、鋼板へのP添加量に対するAESで測定したPの表面偏析量を示す。Pの添加量が多くなるとともに、表面に偏析するP量が多くなることが明らかである。

XPSを用い、10% H₂-N₂の雰囲気中で、1023K×90 secの焼鈍を行った0.086% P添加鋼におけるP2p XPSスペクトルのスパッタ時間に対する変化をFig. 9に示す。スパッタ時間400分以内の表面で、その強度は小さいもののピーク（ハッチングで示す。）が見られた。最表面でのP2p XPSスペクトルのピーク（ピーク2）は134.2 eVに存在し、スパッタ時間が増加するとともに129.8 eVのピーク（ピーク1）が現れ、100分のスパッタで129.8 eVのものだけとなる。

表面で見られた成分は、Frankeらの報告した FePO_4 のもの¹²⁾やSwiftの示した NaH_2PO_4 のもの¹³⁾とほぼ一致するため、リン酸塩として存在しているものと考えられる。一方、Egartらは、Fe-P系で表面偏析したPは、単体のPとは異なり、 Fe_3P と同様な状態で存在することを示している¹⁴⁾。P添加鋼の内層で見られるPの結合エネルギーは、Egartらの示した値とほぼ一致するため、Pはリン化合物に近い状態で表面に偏析しているものと推定される。

最表面は、試料のハンドリング時に、一度大気に曝されたため、偏析したPが酸化した可能性もあるが、焼鈍時の残留酸素との反応で、酸化したことも考えられる。 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 雰囲気中973Kでのバッチ焼鈍で、前田らは露点が260K程度の時、Pの表面濃化量が最も多くなることを示し¹⁵⁾、高橋らは酸化物としてPが濃化することを示している⁷⁾。一方、超高真空中の焼鈍では、823K程度の焼鈍でPが最も多く表面偏析することが知られている⁸⁾。このことは、焼鈍雰囲気の酸素分圧が高くなるとより高温側までPが安定に表面に存在できることを示すものと考えられる。今回のような短時間焼鈍においては、これら報告とは異なり、表面はまだ非平衡であると考えられ、おそらくリン化合物として偏析し、表面での酸化反応により表面近傍では、Pは一部酸化物になっているものと思われる。

3・4 P添加による初期合金化挙動の変化

以上の結果から、P添加鋼において、熔融亜鉛めっき前の焼鈍により鋼中のPが表面に偏析すること、熔融亜鉛めっきが施されると、 ζ -ZnFe相の分布密度が低く、その結晶が粗大化することが明らかとなった。さらに、合金化反応初期に形成されるFe-Al合金相の量が増加するとともにその形態が変化することが明らかとなった。また、Fe-Al合金はFe-Znの合金化反応を抑制することが知られてる¹⁶⁾。また、Alキルド鋼において、 ζ -ZnFe結晶は、Fe-Al合金と融液との界面で核発生することが示されている¹⁷⁾。これらのことから、P添加鋼においても、合金化反応初期において、Fe-Al合金相の生成が重要であるものと思われる。

そこで、0.086% P添加鋼において ζ -ZnFe相が成長していた部分をウルトラマイクロトームで切り出し、TEMを用いて観察した結果をFig.10に示す。鋼板と ζ -ZnFe結晶との界面に、これらと異なるコントラストを有する部分(矢印で示す。)が認められる。この部分からEDXSによりAlが多く検出されたため、この部分が、めっき時に地鉄表面に生成したFe-Al合金相であるものと考えられる。したがって、文献17に示されたように、 ζ -ZnFe結晶はFe-Al合金上に核発生するものと考えられる。

3・2で、P添加量が多いほどFe-Al合金相の生成量が多くなることを示した。表面偏析したPの、Fe-Al合金相形成への影響を調べるため、AESを用いてFe-Al合金相の元素の深さ方向分析を行った結果をFig.11に示す。0.002% Pが添加されたもののFe-Al相中には、Pは存在しないが、



Fig. 10. TEM bright field image of cross section of ζ -ZnFe alloy formed in 0.086 mass% phosphorus added steel sheet. Al content in zinc bath was 0.12 mass% and steel was immersed at 733 K for 3 sec. Arrow: Al-Fe alloy, zeta: ζ -ZnFe alloy, Fe: steel substrate.

0.086% Pのものでは、Pが存在することが明らかである。しかも、PはFe-Al相の表面に存在しているため、初期合金化反応時に、鋼板表面に存在していたPがFe-Al相中に取り込まれたものと考えられる。したがって、鋼中のP添加量によって、生成する Fe_2Al_3 は生成量、形態とともにその質も変化していることが推定される。

以上の結果から推定される、P添加鋼における初期合金化反応は以下のように考えることができる。すなわち、P添加量が少ない鋼板では、表面にはPの偏析が生じていない。この状態で、亜鉛浴に浸漬されると、鋼板表面には薄いFe-Al合金相が形成され、Fe-Znの合金化は抑制される。しかし、Fe-Zn合金化抑制層としてのFe-Al合金相の厚さが薄いため、 ζ -ZnFe結晶核が、ほぼ鋼板全面で発生する。一方、P添加鋼では、Pの表面偏析が生じた状態で、鋼板が亜鉛浴に浸漬されると、Pが存在したFe-Al合金が形成される。後方散乱¹⁸⁾と減衰深さ¹⁹⁾を考慮してAESの測定結果から再計算すると、0.086% P添加鋼で見られたFe-Al合金の単位胞には、Pが0.3個程度を占めることになる。Burkhardtらによる Fe_2Al_3 の結晶構造から推定すると、*c*軸方向に単位胞あたり2個のチャンネルが開いており²⁰⁾、おそらくPはこの部分に入ることが可能と思われる。この変化のため、亜鉛浴へのFeの拡散や亜鉛浴からのZnの拡散が抑制され、Fe-Alの合金化が進みやすくなるものと考えられる。この結果、Fe-Al合金相が厚く生成するため、Fe-Zn合金相の核発生サイトが減少するものと推定される。ただし、Fe-Al合金の厚さが場所によって不均一であるため、偶然に薄くFe-Znの結晶核が発生した部分については

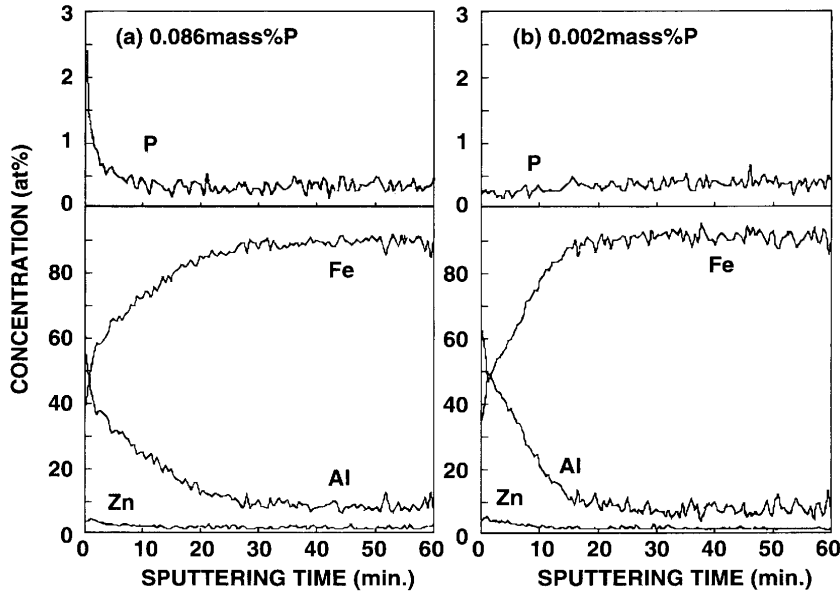


Fig. 11. AES depth profile of Fe-Al alloy layer formed on phosphorus added steel sheet. Steel is immersed in zinc bath having 0.12 mass% Al at 733 K for 90 sec. (a) 0.086 mass% P and (b) P content: 0.002 mass%.

Feが拡散して、Fe-Zn合金の核が発生し、 ζ -ZnFe結晶が巨大化するものと推定される。なお、Alの浴中濃度が0.20%と高い場合、P添加によるFe-Al合金相成長促進効果に加え、元々浴からのAl供給量が多くなるため、比較的低いP添加量の場合でも、より多くのFe-Al合金相が生成し、0.12%浴のものに比べて、めっき皮膜中へのFeの拡散が抑制され、比較的小さな ζ -ZnFe結晶のみが生成するものと考えられる。

4. 結論

P添加量を変えた鋼を用いて、溶融亜鉛めっきを施し、その初期合金化相をSEM, AES, XPS, TEM, XRDを用いて調べた結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 0.12% Al浴で溶融亜鉛めっきを施した場合、鋼中にPを添加することによって、アウトバースト反応が抑制されるとともに、初期合金中の ζ -ZnFe結晶の分布密度が減少し、 ζ -ZnFe結晶が粗大化する。
- 2) 0.12% Al浴で溶融亜鉛めっきを施した場合、P添加量が増加するにつれて、Fe-Al合金の生成量が増加するとともに、その形態も変化する。一方、0.20% Al浴の場合、鋼中のPが0.024%まではFe-Al合金の生成量はPの増加にともなって増加するが、それ以上のPを添加しても見かけ上Fe-Alの生成量は変化しなくなる。
- 3) Fe-Al合金相は、Pの添加量にかかわらず、 Fe_2Al_5 であった。P添加鋼においては、Fe-Al合金相中にPが存在する。
- 4) 鋼中のPは、焼鈍によって表面に偏析し、鋼板中へ

の添加量の増加にともなって、偏析するPの量は多くなる。偏析したPは、リン化物に近い状態で存在する。

5) P添加鋼では、FeとZnの合金化抑制層としてのFe-Al合金相中に、鋼板表面に濃化したPが取り込まれるとともに、その量も増加して、 ζ -ZnFe結晶の核発生サイトを減少させるため、 ζ -ZnFe結晶の分布密度が減少し、 ζ -ZnFe結晶の粗大化が生じたものと推定される。

文 献

- 1) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, **68** (1982), 1404.
- 2) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, **72** (1986), 989.
- 3) 中山元宏, 金丸辰也, 岸田宏司: 鉄と鋼, **66** (1980), S1015.
- 4) 浦井正章, 有村光史, 堺 裕彦: 鉄と鋼, **80** (1994), 545.
- 5) 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.
- 6) C.S.Lin, M.Meshii and C.C.Cheng: ISIJ int., **35** (1995), 503.
- 7) 高橋政司, 西原 実, 藤野允克: 鉄と鋼, **64** (1978), A167.
- 8) L.Allegra, R.G.Hart and H.E.Townsend: Metall. Trans. A, **14A** (1983), 401.
- 9) J.-P.Servais, H.Graas and V.Leroy: C.R.M. Metall. Rep., (1975), 44; 29.
- 10) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **44** (1980), 549.
- 11) 船橋佳子, 京馬幸子, 吉田直志, 松村泰治: 材料とプロセス, **4** (1991), 1412.
- 12) R.Franke, Th.Chassé, P.Streubel and A.Meisel: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **56** (1991), 381.
- 13) P.Swift: Surf. Interface Anal., **4** (1982), 47.
- 14) B.Egert and G.Panzner: Surf. Sci., **118** (1982), 345.
- 15) 前田重義: 防食技術, **32** (1983), 37.
- 16) Von H.Bablik, F.Götzl and R.Kukaczva, Werkst. Korros., **2** (1951), 163.
- 17) 稲垣淳一, 櫻井理孝, 渡辺豊文: 鉄と鋼, **79** (1993), 1273.
- 18) M.P.Seah and W.A.Dench: Surf. Interface Anal., **1** (1979), 2.
- 19) R.Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys., **22** (1983), 1631.
- 20) U.Burkhardt, Yu.Grin, M.Ellner and K.Peters: Acta Crystallogr. B, **B50** (1994), 313.