

Fe/Zn反応拡散挙動に及ぼすFe中のPの影響

足立 吉隆*・荒井 正浩*

Effect of Phosphorus in Iron on Formation of Intermediate Phase at Fe/Zn Interface

Yoshitaka ADACHI and Masahiro ARAI

Synopsis : The aim of this study is to clarify the effect of P on the microstructure of Al-free galvanized coatings. Fe-0.093wt%P binary alloy was galvanized using zinc bath without Al. It was found that P homogenizes the microstructure of galvanized coatings. Over a large part of the stereographic triangle extending from the (111) α corner, where react diffusion is suppressed compared with that on other Fe planes, the intermetallic layer formed on Fe-P substrates is thicker than that on Fe substrates. On the Fe planes occupying the remainder of the triangle, the intermetallic layer on Fe-P is thinner than that on Fe. On Fe-P, FeZn₁₃(ζ) crystals randomly orient even on the Fe planes near (111) α where ζ crystals are formed heteroepitaxially with respect to underlying Fe substrates. The reason for that the intermetallic layer on Fe-P planes near (111) α is thicker than that on Fe planes near (111) α may, therefore, lie in the grain boundary structure in ζ crystals. High angle boundaries in ζ crystals on Fe-P may allow high diffusivity of Zn toward substrates with eventual formation of thicker intermetallic, whereas low angle ζ boundaries on Fe planes near (111) α suppress the Zn diffusivity, which consequently retards the growth of the intermetallic layer.

Key words : epitaxy ; phosphorus ; galvanizing ; galvannealing ; diffusion.

1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (Galvannealed Steel ; GA) は優れた耐食性, 溶接性, 塗膜密着性を兼ね備えた表面処理鋼板である。近年, Pを添加した高強度鋼板が開発されており, その溶融亜鉛めっき技術ならびにそれに続く合金化処理技術の最適化を図るために, Fe/Zn間の反応拡散挙動に及ぼす鋼中のPの影響を明らかにすることが望まれている。これまでもFe/Zn間の反応拡散挙動に及ぼすFe中のPの影響を調べた報告がなされている¹⁻¹⁰⁾が, いずれも微量のAlが添加されためっき浴を用いて溶融亜鉛めっきした場合の検討である。

一般に, Fe/Zn(微量のAl含有)反応拡散はFe中のPにより抑制されるが, その機構として二つの提案がなされている。一つはPが直接的な原因であるという説²⁻⁵⁾, いま一つはPとZn中に微量添加されているAlとの相互作用説⁶⁻⁸⁾である。前者は, Pの存在状態によって, (1)粒界偏析説^{2,3)}, (2)表面偏析説^{4,5)}に分けられる。さらに表面偏析したPの存在状態と

して酸化物状態⁴⁾あるいは固溶状態⁵⁾が報告されている。Fe-P合金上における反応拡散は微量のAlを含有するZn浴でめっきした場合に顕著に遅延することが報告されているが¹⁰⁾, AlとPによるそれぞれの反応拡散の抑制効果に相乗効果があるのかについては十分に明らかになっていない。この解析を困難にしている理由の一つが, 純Zn/Fe間の反応拡散挙動に及ぼすPの影響が未だ不明確であることにある。

そこで, 本報告は, Alの影響を除外するために純亜鉛めっきしたFe-P合金を用いて, Fe-P/Zn間の反応拡散挙動を明らかにしようとするものである。

2. 実験方法

2.1 供試材

用いた基板はTable 1に示す組成のFe-P合金である。いずれも板厚0.8mmの冷間圧延材である。基板は, 清浄化のために, 50%過酸化水素水溶液(液温は60°C以上に保持, 過酸過飽和)を用いて化学研磨した。

Table 1. Chemical composition of substrates (wt.%).

	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Ti
Pure iron	0.002	<0.001	0.002	<0.001	0.001	<0.001	<0.001
Fe-0.09P	0.001	<0.001	<0.001	0.093	<0.001	<0.001	<0.001

平成9年9月9日受付 平成9年12月25日受理 (Received on Sep. 9, 1997; Accepted on Dec. 25, 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 660-0891)

2・2 溶融亜鉛めっき

実験室規模の溶融めっき装置((株)レスカ製)を用いて、Fig. 1に示す条件で基板を還元焼鈍し、続いて溶融亜鉛めっきした。ここで、予熱時あるいは還元焼鈍時にP酸化物が生

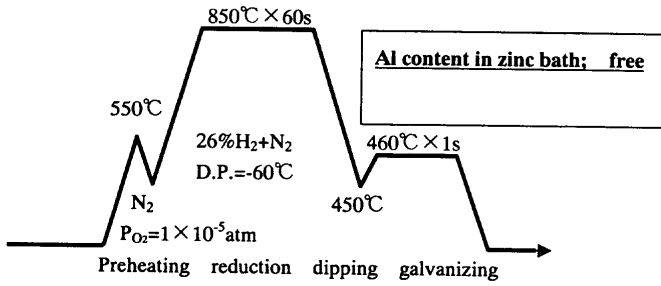


Fig. 1. Galvanizing process.

成する場合、Fe-P/Zn間の反応拡散挙動に影響することが予想されるため、その生成の可能性を検討した。N₂中での予熱時(本研究では予熱温度; 550°C, 酸素分圧; P_{O₂} = 1 × 10⁻⁵atm)にP酸化物の解離酸素圧が雰囲気酸素分圧よりも低い場合、P酸化物がFe-P合金表層に生成することが予想される。生成するP酸化物をP₂O₅と仮定し、酸化物の解離酸素圧と本研究の実験条件との関係をFig. 2のエリンガム図中に示す。これより、予熱温度(550°C)におけるP₂O₅相の解離酸素圧がおよそ10⁻²⁸atmであり、雰囲気酸素分圧10⁻⁵atmよりも低いことが分かる。従って、予熱時にはP₂O₅相が生成することになる。生成したP₂O₅相が還元焼鈍時(本研究では、還元温度; 850°C, 雰囲気; 26% H₂+N₂, 露点 -60°C)に還元されるか否かについても検討した。還元焼鈍

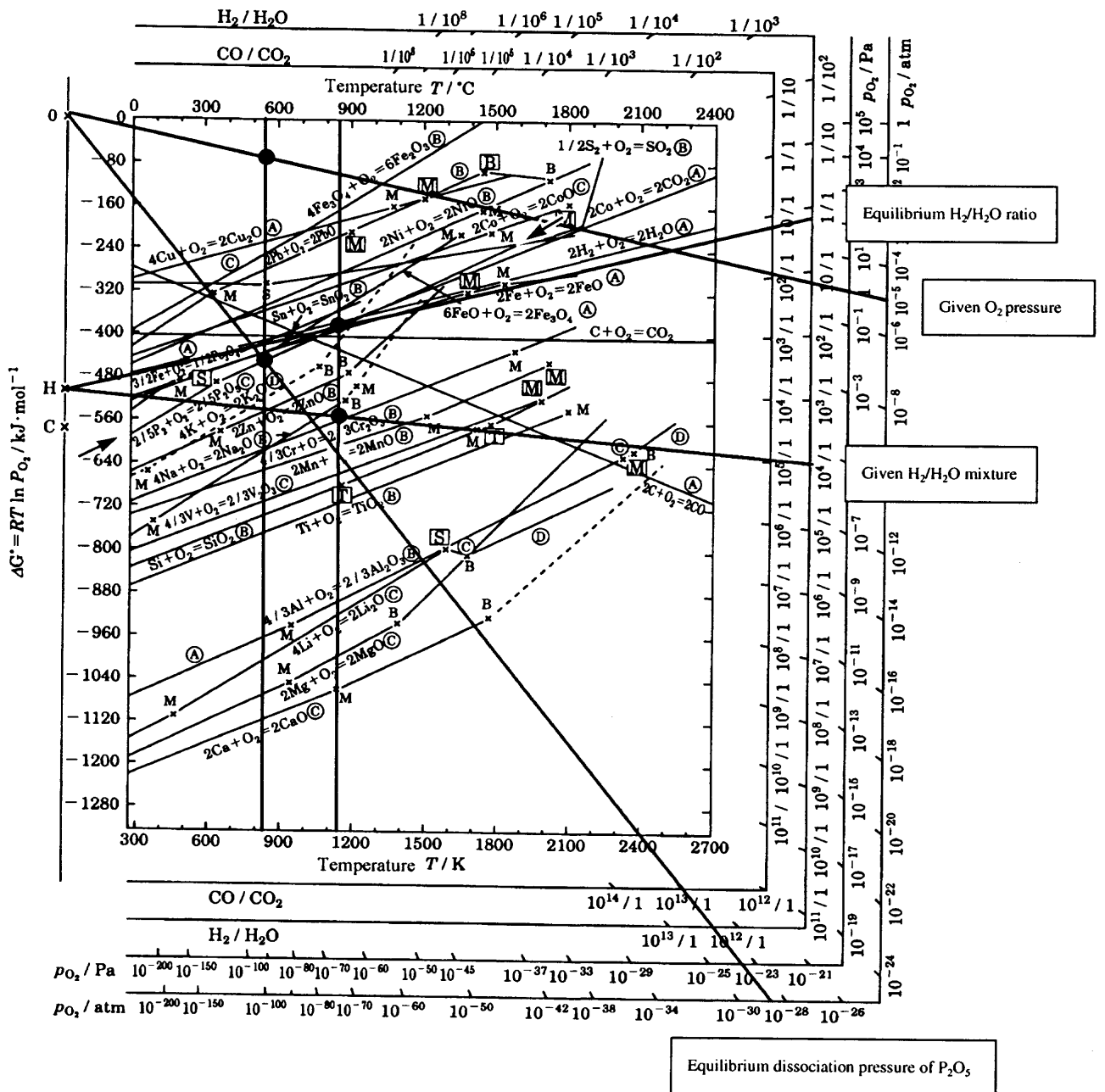


Fig. 2. Ellingham diagram showing the comparison between given condition in this study and equilibrium dissociation pressure of P₂O₅.

時における P_2O_5 相の安定性をFig. 2のエリンガム図を用いて検討すると、 H_2/H_2O 比がおよそ1/1以下で P_2O_5 相は還元されることになり、本報告における H_2/H_2O 比； $10^4/1$ を考慮すると、予熱時に生成した P_2O_5 相は還元焼鈍過程で還元されることが推察される。従って、本報告では溶融めっき直前には鋼板表層に P_2O_5 相は存在しないことが伺われる。事実、還元処理したFe-P合金の表層組成をAuger電子分光法により測定したが、 P_2O_5 相をはじめいかなるP酸化物(Fe-P酸化物を含む)の存在も認められなかった。したがって、本報告で検討するPは固溶状態で存在していることになる。めっきは純Zn浴を用いて行った。

2・3 皮膜組織の評価方法

Fe/Zn界面に生成した金属間化合物の組織を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。皮膜の断面を観察できるように試料を樹脂埋めし、粗研磨後油性研磨液を用いて鏡面状態に仕上げ検鏡に供した。エッチング液は0.05vol.%ナイタールを用いた¹⁰⁾。また、表層から金属間化合物を観察するために、表層のZn層を希塩酸で溶解した。その際、Feの溶解を抑制するためにインヒビター(朝日化学製710N)を添加した3 vol.%塩酸溶液を用いた。皮膜中のFe含有量は、皮膜をインヒビター(前述)を添加した10vol.%塩酸溶液で溶解し、その溶液をICP法で測定し求めた。一部の試料の界面に生成した合金相の組成はEDS(加速電圧15kV)により分析した。

3. 実験結果

3・1 皮膜組織に及ぼすPの影響

3・1・1 Fe/Zn反応拡散におけるFe粒内と粒界反応の割合

Fe粒界に偏析するPがFe/Zn反応拡散を顕著に遅らせるという報告(以下便宜上、粒界偏析P説と呼ぶ)がなされている²⁾。この粒界偏析P説は、Fe-Zn金属間化合物の総生成量に占めるFe粒界上での生成量の割合が大きいことを前提としている。一方、Fe粒界上におけるFe-Zn金属間化合物の生成量がFe粒内と比較して著しく少ない場合、たとえ粒界にPが偏析していても、Fe-Zn金属間化合物の総生成量に及ぼす粒界偏析したPの影響は小さいことになる。したがって、この場合、Fe-Zn金属間化合物の成長挙動にPの影響があれば、影響しているPの存在状態はFe粒内に固溶しているPあるいは基板表層に偏析するP(上述したように、本研究においてはPの表面偏析は認められない)ということになる。そこで、Fe粒界上と粒内におけるFe-Zn金属間化合物の生成量の割合を検討した。Fig. 3は短時間の拡散処理をした純Fe上の皮膜組織である。皮膜は4相(→及び※→で示す金属間化合物(IMC) 3相とZn(η)相)で構成されているが、※→印で示す相(基板に接しており、またナイタールで深く腐食されることから Fe_3Zn_{10} (Γ)相と考えられる)に注目すると、皮膜/基板界面と平行方向に不連続に生成していることが分か

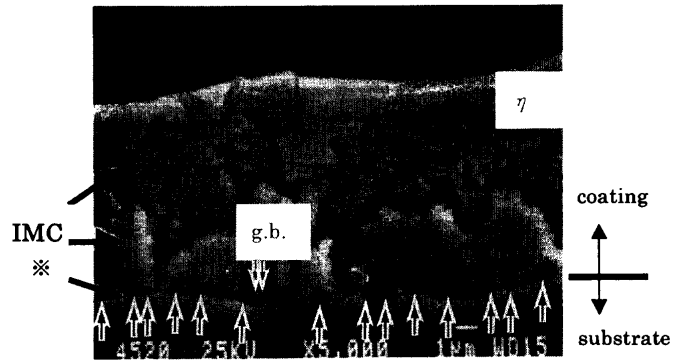


Fig. 3. Heterogeneous formation of intermetallics in galvannealed coating. (pure iron/450°C×20s).

る。不連続に生成した相はFe粒界上(↑↑印で示す部位)にも生成しているが、大部分は粒内に生成していることが分かる。この結果はFe-Zn金属間化合物の総生成量に占めるFe粒界上での生成量の割合が従来いわれているほど大きくはないことを示唆しているものと考えられ、LinとMeshii⁴⁾の結果を支持している。したがって、基板の粒界に偏析するPがFe/Zn間の反応拡散挙動に大きな影響を及ぼすことはないものと判断される。さらに、実験方法で述べたように、溶融めっき直前の基板表層にP酸化物は生成していないことが確認されたため、本研究で対象とするPは粒内に固溶しているものであると結論される。

3・1・2 純Zn融体とFe-P間の反応拡散挙動

純亜鉛めっきした純Fe上の皮膜組織(Fig. 4 (a))は、部位によって不均一であることが分かる。その高倍率像(b) (c)は、柱状の結晶が規則的に配向している部位とランダムに配向している部位があることを示しており、低倍率の観察で認められた組織の不均一性が柱状結晶の配向性と関係することを示唆している。一方、Fe-P合金上(d)では皮膜組織は均一であることが分かる。その高倍率像(e)は、全面にわたって柱状相が無秩序に配向して生成していることを示しており、低倍率の観察で均一な組織として観察されることに対応している。柱状結晶は、X線回折により $FeZn_{13}$ (ζ)相であることを確認した。

純Fe(Fig. 5 (a))およびFe-P合金(Fig. 5 (b))における皮膜の断面の組織の比較より、純Feでは金属間化合物の総厚が、基板/皮膜界面に平行な方向に、異なる部位があるのに対して、Fe-P合金では場所によらずほぼ同じであることがわかる。Fig. 5 (a)の右側(Rで示す)では柱状結晶が規則配向している(柱状結晶の長軸方向が二方向に配向している)のに対し、左側(L)では配向性に規則性が認められず、また右側の部位と比較して、金属間化合物の総厚が厚い。一方、Fe-P合金上では金属間化合物が、皮膜/基板界面と平行方向に、均一に生成している(Fig. 5 (b))ことが特徴である。そのFe-P合金上に均一に生成した金属間化合物は、純Fe材の左側の部位(Fig. 5 (a)L)と比較すると、薄く、純Fe材の右側の部位(R)と比較すると、厚いことがわかる。

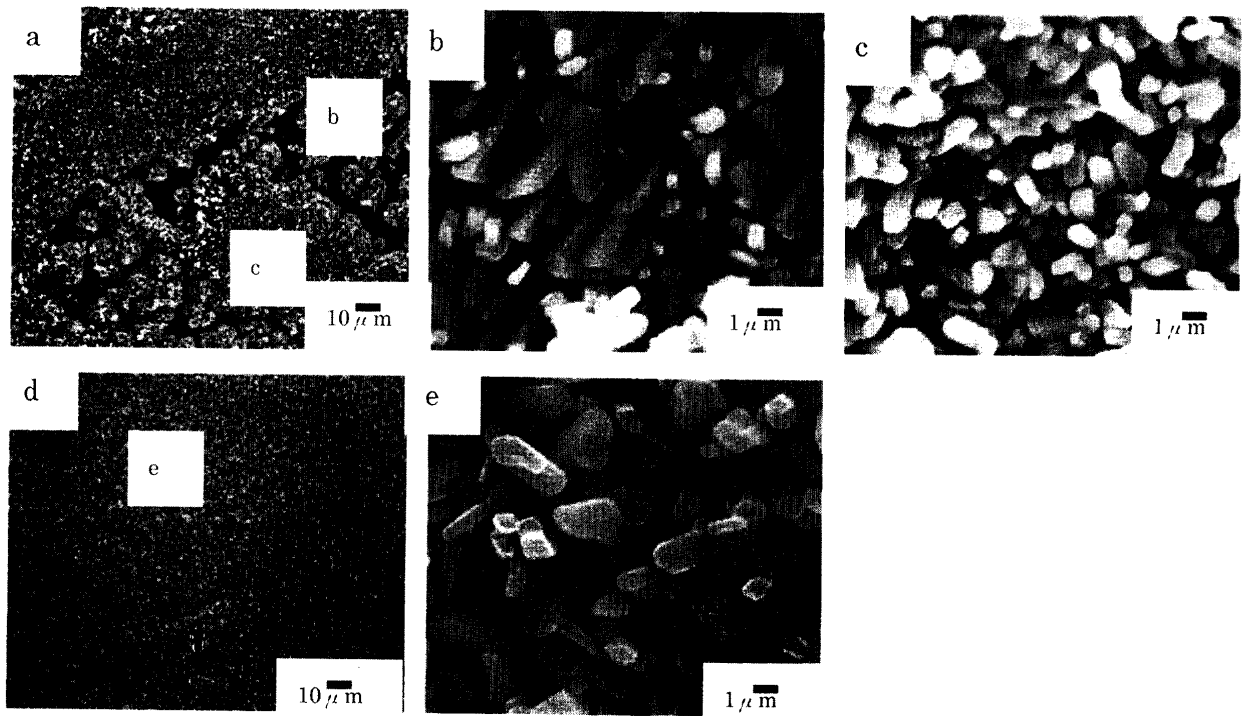


Fig. 4. Microstructures of intermetallics formed in Al-free galvanized coatings (zinc bath ; Al-free) (a)-(c) pure iron (d) (e) Fe-0.093P alloy, (b) (c) and (e) are close-up views of (a) and (d), respectively.

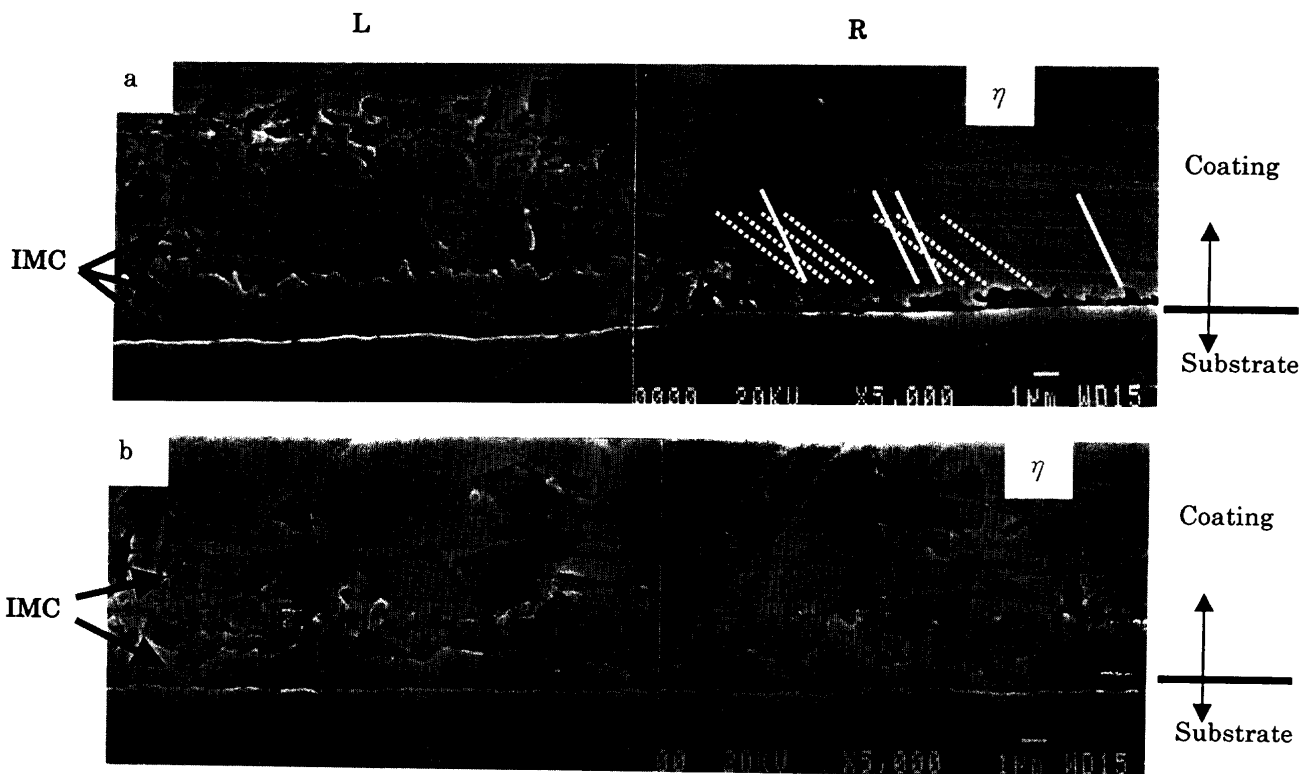


Fig. 5. Cross sectional SEM micrographs showing intermetallic phases formed in Al-free galvanized coatings. Substrate ; (a) pure iron (b) Fe-0.093P alloy.

4. 考察

純Fe上に生成する金属間化合物は、Fe-P合金上とは対照的に、部位によって成長速度が大きく異なり、またFe-P合金上に生成するものよりも成長速度が遅い部位があること

が明らかとなった(Fig.6)。以下、この機構を、皮膜中におけるZnの拡散過程と基板中に拡散する過程に分けて検討する。

Pの影響を考察する前に、皮膜中のZnの拡散速度と ζ 相の組織の関係についての従来の知見を述べる。 ζ 相は基板方位

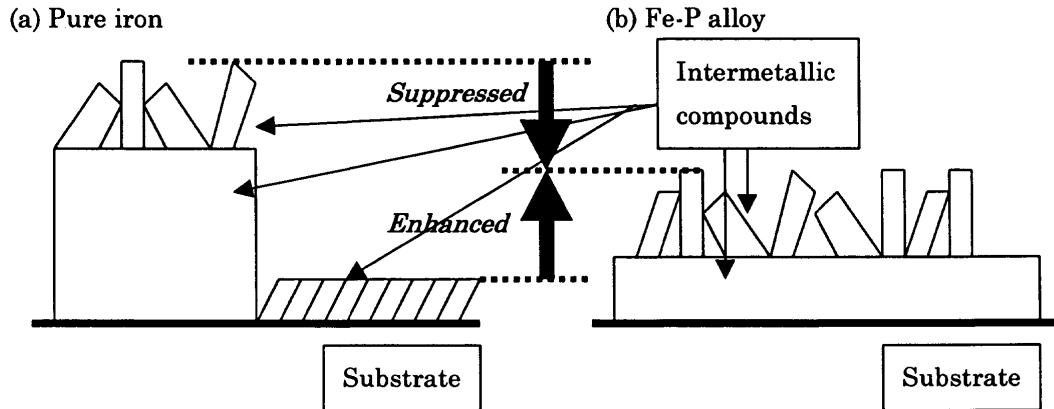


Fig. 6. Schematic representation showing the effect of phosphorous in substrates on coating microstructures.

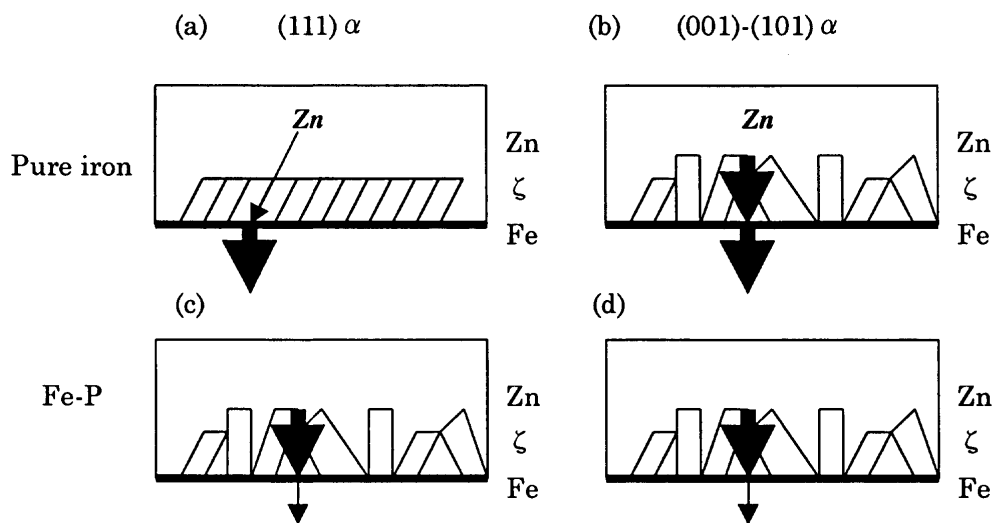


Fig. 7. Schematic illustration showing the effects of grain boundary structures in ζ phase as well as phosphorous in substrates on diffusivity of zinc.

によって生成挙動が異なる¹¹⁾。(001) α ステレオ三角形の(111) α 方位から広がる大部分の方位を有する結晶粒上においては、基板との結晶学的関係により ζ 相は規則的に配向して生成する。それに対して、残りの(001) α から(101) α 方位を有する結晶粒上ではランダムに配向する。 ζ 相が規則的に配向した結晶粒上では、拡散反応が遅く、ランダムに配向する ζ 相が生成する結晶粒上では速い。この反応拡散速度の基板方位依存性は、配向性の違いに起因した ζ 相の粒界構造の差で説明されている (Fig. 7)³⁾。すなわち、規則的に配向する ζ 相の粒界は低傾角粒界であり基板に向かうZnの拡散速度が小さい (Fig. 7 (a) Znの拡散速度を矢印の太さで表す) のに対して、ランダムに配向する ζ 相の粒界は高傾角粒界であり容易にZnの拡散が生じ (Fig. 7 (b)) 反応拡散速度が大きくなるものと考えられている。

Fe-P合金上では、結晶方位によらず ζ 相はランダムに配

向することが明らかとなった (Fig. 4 (d) (e))。いま、(001)-(101) α 上における反応拡散挙動を考えると、純FeとFe-P合金上のいずれにおいても ζ 相はランダムに配向して生成する。そのため、 ζ 相の粒界は高傾角となっており、皮膜中のZnの拡散は容易であることが推定される (Fig. 7 (b) (d))。また両基板上で ζ 相がランダムに配向して生成するため、 ζ 相の粒界を拡散するZnの拡散速度は両基板上で大きな差はないものと推測される。したがって、Znの拡散を両基板で比較した場合、皮膜中における拡散速度はほぼ同じと考えられる。しかしながら、(001)-(101) α 上に生成した金属間化合物は、Fe-P合金のほうが純Feに比べて薄く (Fig. 5)、反応拡散はFe-P合金で抑制されている。この挙動は、基板に到達したZnが基板中に拡散する過程を考えると定性的に説明でき、Znが基板中に拡散する過程で、Pの存在により拡散が抑制されるものと考えられる (Fig. 7 (d))。したがって、

† 本報告では、結晶方位の確認をしていないが、純Feでは、 ζ 相がランダムに配向し、かつ金属間化合物の総厚が最も厚い部位が(001)-(101) α である¹¹⁾ことから方位を判断できる。Fe-P合金では、 ζ 相の配向性や金属間化合物の総厚は部位によって変わらないので、方位を仮定しても本報告の論旨に矛盾しない。

(001)-(101) α 上において、純FeとFe-P合金で反応拡散速度に差が生じる理由は、Pの有無のみにあるものと推察される。

同様に、(111) α 近傍上における反応拡散挙動を、Znの皮膜中における拡散過程と基板中への拡散過程にわけて考察する。純Fe上では ξ 相が基板との結晶学的関係により規則的に配向して生成する (Fig. 7 (a)) のに対して、Fe-P合金上ではランダムに配向して生成する (Fig. 7 (c))。また、Pが存在するにもかかわらず、反応拡散速度はFe-P合金で大きい。これは、PによるZnの基板中への拡散の抑制を考慮するだけでは説明できない。純Feでは(111) α 近傍の方位上で、 ξ 相が規則的に配向するため ξ 相の粒界は低傾角粒界となっており、Znの拡散速度は小さいものと考えられる (Fig. 7 (a))。それに対して、Fe-P合金上では、 ξ 相はランダムに配向するので ξ 相の粒界は高傾角粒界となり、Znの拡散は容易であるものと考えられる (Fig. 7 (c))。つまり、Fe-P合金の(111) α 近傍の方位上では、 ξ 相の粒界が高傾角粒界であることにもなるとZnの拡散は容易となり、Pによる基板中へのZnの拡散抑制効果があるにしても、その抑制効果が純Fe上での ξ 相の低傾角粒界に起因した拡散抑制効果よりも小さいと想定すれば、Fe-P合金上で反応拡散速度が大きくなることをうまく説明できる。この考察を展開すると、Fe-P合金の集合組織が(111)[vw α]となった場合に、 ξ 相の配向性の違いにより、純Zn/基板間の反応拡散速度がFe-P合金で純Feよりも大きくなるものと予想される。

以上の考察を総括すると、Fe/Zn間の反応拡散速度を律速するZnの拡散過程として、皮膜中の拡散と基板中への拡散の両過程を考慮する必要がある。皮膜中の拡散速度は、初期の生成相の種類やその粒界構造によって変わるものと推定される。基板中への拡散速度は、基板中に存在するPにより小さくなるものと考えられるが、その機構の詳細は現在のところ明らかではない。荒井ら⁵⁾は、微量のPが反応拡散速度を抑制することを説明するために、皮膜/基板界面の成長レジのライザーにPが偏析し、Znの基板中への拡散を抑制するといったモデルを提案している。

5. 結言

純Zn/Fe間の反応拡散挙動に及ぼすFe中のPの影響を明ら

かにするために、純亜鉛めっきしたFe-P合金を用いて反応拡散挙動を検討し以下の知見を得た。

(1) PはFe-Zn金属間化合物の生成状態を均一化し、Fe/Zn間の反応拡散挙動の基板方位依存性を消失させる。

(2) Fe-P合金上に均一に生成した金属間化合物は、純Fe上に生成したものと比較して、(001)-(101) α 上では薄く、(111) α 近傍上では厚い。

(3) Fe-P合金上では、 ξ /基板間に強い結晶関係は認められない。したがって、 ξ 相の粒界は高傾角粒界と考えられる。この結果は、純Feの(111) α 近傍上で、 ξ /基板間の強い結晶関係に起因して規則的に配向する ξ 相の粒界が低傾角粒界であることと異なる。

(4) (1)(2)の純Zn/Fe-P間の反応拡散挙動は、Znの皮膜中と基板中への拡散過程をともに考慮するとうまく説明できる。(001)-(101) α 上における反応拡散の律速過程は基板中へのZnの拡散過程にあるものと考えられる。Fe中のPはZnの基板中への拡散を抑制するものと推察される。一方、(111) α 上における反応拡散の律速過程は皮膜中のZnの拡散過程にあるものと考えられる。皮膜中のZnの拡散過程は初期生成相である ξ の粒界構造の影響を受けるものと推察される。

文 献

- 1) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, 68 (1982), 1404.
- 2) L. Allegra, R.G. Hart and H.E. Townsend: Metall. Trans. A, 14A (1983), 401.
- 3) M. Guttman, Y. Lepretre, A. Aubry, M.J. Roch, T. Moreau, P. Drillet, J.M. Maigne and H. Baudin: Proc. Int. Conf. on The Use and Manufacture of Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steel Products into The 21st Century (Galvatech '95), Chicago, (1995), 295.
- 4) C.S. Lin and M. Meshii: Metall. Trans. B, 25B (1994), 721.
- 5) 荒井正浩, 足立吉隆, 中森俊夫, 薄木智亮: 鉄と鋼, 83 (1997), 713.
- 6) M. Guttman: Mater. Sci. Forum, 155-156 (1993), 527.
- 7) 浦井正章, 有村光史, 堺 裕彦: 鉄と鋼, 80 (1994), 545.
- 8) 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), 1397.
- 9) 中山元宏, 金丸辰也, 岸田宏司: 鉄と鋼, 66 (1980), S1015.
- 10) 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.
- 11) 足立吉隆, 亀井一人, 中森俊夫: 日本金属学会誌, 56 (1992), 1235.