純亜鉛融液／鋼界面における Fe-Zn系金属間化合物形成に及ぼす鋼中Siの影響

井上 純哉^{1)*}・三輪 哲嗣¹⁾・小関 敏彦¹⁾

Effect of Si Content in Steel on Formation of Fe-Zn Intermetallic Compound Layer at Pure Zn Melt/Steel Interface

Junya INOUE, Satoshi MIWA and Toshihiko KOSEKI

Synopsis : The effect of Si additions to the steel on the microstructure and growth kinetics of the Fe-Zn intermetallic compound (IMC) in the Fe/Zn diffusion couple with limited Zn supply was experimentally investigated. Three different steels with Si contents of less than 0.01 wt%, 0.44 wt%, and 1.85 wt% were machined in cylindrical shape of 8 mm ϕ ×6 mmh, and their bottom surfaces were polished chemically and mechanically to remove oxide and Si depletion layer. Pure Zn (99.99 %) film was inserted between two steel cylinders, and enclosed in the steels in vacuum. The samples were heated at 450 °C for various holding time. Without Si, an IMC layer composed of δ_p , δ_k , and Γ phases were formed first, and it was later replaced by an IMC layer composed only of Γ phase by the growth of δ_k and Γ phases. The addition of Si in steel suppresses the formation of Γ phase as well as the growth rate of δ_k phase, and IMC layers composed mainly of either δ_p or δ_k phases were successfully fabricated. Si was found to accumulate in α -Fe at the α -Fe/ δ_k interface, which indicates that Si partitioning at the α -Fe/ δ_k interface is responsible for the instability of Γ phase and slow supply of Fe from steel substrates. Finally, the fracture toughness and adhesion of IMC layer composed mainly of δ_k phase were demonstrated inferior to those of δ_p phase.

Key words : Fe-Zn intermetallic compounds; alloying elements; galvanized coating.

1. はじめに

合金化溶融亜鉛めっき (Galvanized, 以後GA) 鋼板は、溶接性、塗装性および耐食性に優れ、自動車車体の防錆鋼板として幅広く用いられ、そのめっき皮膜は、 ζ 相、 δ_1 相、 Γ_1 相、 Γ 相など複数のFe-Zn系金属間化合物相 (Intermetallic compound, 以後IMC) から構成されている。

Fig.1にFe-Zn二元系状態図¹⁾を示す。また、 δ 相に関しては、よりZn濃度が高い不規則相である δ_p 相と、Zn濃度の低い規則相の δ_k 相に分類できることが明らかになっている²⁾。

前報ではめっき層の高強度化に不可欠と考えられる Γ 相、 δ_k 相、 δ_p 相に着目し、これらの相で構成されるFe-Zn系IMC皮膜の破壊靱性を評価することで、 Γ 相の破壊靱

Fig. 1. (a) Fe-Zn Binary phase diagram¹⁾ and (b) Fe-Si-Zn ternary phase diagram at 450 °C⁴⁾.

平成 25 年 7 月 29 日受付 平成 25 年 10 月 8 日受理 (Received on Jul. 29, 2013 ; Accepted on Oct. 8, 2013)

1) 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 (Department of Materials Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo 113-8656)

* Corresponding author : E-mail : inoue@material.t.u-tokyo.ac.jp

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.100.390>

性値は δ_p 相と比較し低いことを明らかにし、さらに δ 相の中でも δ_k 相は δ_p 相と比較して極めて破壊靱性が低い可能性があることを明らかにした³⁾。そのため、めっき層の高強度化には δ_p 相を主体とすることが有効と思われるが、Fe-Zn二元状態図を考えた場合、 δ_p 相単独ではフェライト相と平衡にはなりえず、鋼界面近傍には必ず Γ 相や δ_k 相が形成すると考えられる。実際、極低炭素鋼と純亜鉛の固液拡散対を用いた前報では、比較的短時間の等温保持では δ_p 相が主相となる皮膜が形成されるものの、界面には δ_k 相や Γ 相も形成されており、特に δ_k 相成長の抑制は困難であることが示唆されている³⁾。そこで本研究では、 δ 相がフェライト相と共存しうるFe-Si-Zn三元系合金をモデルケースとし (Fig.1b)⁴⁾、鋼への合金元素の添加による鋼界面近傍に形成する δ_k 相や Γ 相の抑制効果を検討することを目的とした。なお、一般に鋼へのSi添加は、連続式溶融亜鉛めっきラインでの焼鈍工程でSiが選択的に外部酸化することで溶融亜鉛と母材との濡れ性を低下させ溶融亜鉛が被覆せずに母材が裸出する、いわゆる不めっき欠陥を生じさせる。また、鋼中のSiを溶融亜鉛に浸漬した場合、通常形成されるめっき層より厚く凹凸のあるめっき層が形成されることが知られている。このとき、全反応鉄量はSi量が多くなるにつれて増加し、0.06-0.10 wt%Si付近において反応の極大を示した後低下し、0.20-0.30 wt%Si付近に極小を示すが⁵⁾、さらにSi量が多くなり0.45 wt%Si付近に2つめの極大を示し、高Si量では再び低下すると報告されている^{6,7)}。この鋼中のSiがFe-Znの界面反応に及ぼす影響については、一般に、Siが γ 結晶の核生成に影響を及ぼすとするモデルや⁸⁾、FeSiの影響⁹⁾などが提案されているが、いずれも亜鉛浴中に鋼試料を浸漬するZnの供給が過剰な条件において確認される現象である。そこで本研究では、これらの影響を回避した上で、鋼へのSi添加が δ_p 相、 δ_k 相、 Γ 相の形成過程へ及ぼす影響を明らかにすると共に、IMC被膜に対する曲げ剥離特性の評価を行った。

2. 実験方法

Fe-Zn系IMC皮膜の形成過程に対する鋼へのSi添加の影響について調査するため、0.01 wt%Si以下、0.44 wt%Si、1.85 wt%Siの3種類の鋼を用いた。用いた鋼の化学組成をTable 1に示す。

鋼試料から8 mm ϕ × 6 mmhの円柱試料を切り出し、加

Table 1. Chemical compositions of silicon containing steels (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	Ti
0.01%>	0.00	0.01>	0.16	-	-	0.042	-	0.003	0.042
0.44%	0.08	1.00	2.0	0.005	0.05	0.031	0.002	0.002	-
1.85%	0.30	1.85	1.22	0.004	0.005	0.033	0.002	0.001	-

工ひずみを除去する目的で焼鈍熱処理を行った。次いで、焼鈍熱処理中に鋼試料表面に形成された酸化膜ならびにSi欠乏層を研磨除去後、接合面を機械的および化学的に鏡面研磨した。得られた2つの円柱試料間に3 mm × 3 mm × 25 μ m厚の純亜鉛箔 (99.99 %) を挟み、熱間加工シミュレーターを用いて 5×10^{-1} Paの真空中で試料全体を5 %圧下し、純亜鉛箔を鋼試料中に完全に密閉封入した (Fig.2)。Fe-Zn系IMCの等温保持過程における成長を観察するため、更に真空中で試料全体を40 °C/sで急速加熱し、450 °Cで任意の時間 (10~10000 秒) 等温保持後50 °C/sでガス急冷した。これにより、熱処理中の鋼の表面酸化が抑制され、Feと溶融亜鉛間で生じる固液反応に対するSi添加の影響が調査できると考えた。

鋼表面に形成されたFe-Zn系IMC相の同定には、走査型電子顕微鏡 (SEM) による組織観察、EBSPによる組織解析、EDSによる組成分析を行った。一般に、 δ 相の組織形態は皮膜表面側に形成される突起状組織と鋼側に形成される内部組織が不明瞭な相からなり、前者が δ_p 相、後者が δ_k 相に相当すると言われる^{9,10)}。しかし、Kainuma and Ishidaが指摘するように¹¹⁾、それぞれの組織形態は成長過程の状況により異なる。そこで本研究では、前報³⁾と同様に化学組成と組織形態の両面から総合的に判断し、相の同定を行うこととした。

3. 実験結果および考察

3・1 Fe-Zn系IMCの微細組織評価

Fig.3に、0.01 wt%>Si鋼の表面から等温保持10, 30, 300, 1000, 10000秒で形成されたFe-Zn系IMC層の微細組織、

Fig. 2. Schematic showing experimental setup.

EBSPによる組織解析の結果, EDSによる組成解析の結果を示す。またFig.4に, 1.85 wt%Si鋼の表面から等温保持10, 60, 300, 10000秒で形成されたFe-Zn系IMC層の微細組織, EBSPによる組織解析の結果, EDSによる組成解析の結果を示す。0.01 wt%>Si鋼の試料では, 等温保持10秒の時点で試料中央の液相側より順に空隙を多数含む突起状組織, その下層にはSEM像では形態が不明瞭であるがEBSP組織解析からは2層の粒径が異なる液相方向に長く伸びた異方性の強い柱状晶組織が確認でき, 更にその下層の鋼/IMC界面近傍には別の微細な柱状晶組織が存在する。Fe濃度は, 表層から第2層まではほぼ一定であり, δ_p 相に相当する濃度¹¹⁾を示す一方で, 第2層から第3層の間では僅かな濃度ギャップを伴い上昇し, δ_k 相に相当する濃度¹¹⁾に達する。更に, 鋼/IMC界面近傍に存在する層では Γ 相に相当するFe濃度まで急激に上昇している。これらの結果より, 表層と第2層では組織形態は異なるものの共に δ_p 相, 第3層は δ_k 相, 第4層は Γ 相であると判断した。なお, EBSP解析により各層の結晶系の同定も行って

おり, 液相より3層はhexagonal構造, 鋼/IMC界面近傍の1層はbcc構造と同定されているが, いずれの相も信頼値(Confidence Index)が低いため, 微細組織の特徴とFe濃度の両面から相の判別を行っている。また, 状態図からは δ 相と Γ 相の界面には Γ_1 相の存在が予見されるが, 前報³⁾と同様に短時間の等温保持ではFe濃度と結晶構造からは明確な Γ_1 相の形成は確認できなかった。その後, 時間経過に伴い Γ 相と δ_k 相が δ_p 相側に成長し, 等温保持300秒では δ_p 相が完全に消滅し, IMC層は δ_k 相と Γ 相のみで構成される。また, 前報³⁾と同様に等温保持10³秒以降では, δ_k 相中の Γ 相との界面近傍付近からは, Γ_1 相と考えられるfcc構造を有する組織の形成も確認できた。その後, 時間経過に伴い Γ 相と Γ_1 相が成長し, 最終的には Γ 相単相組織へと変化することが確認された。一方, 1.85 wt%Si鋼では, 等温保持10秒ではFeの純亜鉛融液への溶出は確認できるがFe-Zn系IMCの形成は確認できなかった。等温保持60秒では0.01 wt%>Si鋼の試料と同様に化学組成と組織解析の結果から δ_p 相と δ_k 相の形成が確認できるものの, Γ 相や Γ_1

Fig. 3. Microstructure and chemical composition profile in the Fe-Zn IMC layer formed at the interface between 0.01 wt%>Si steel and Zn melt during the isothermal holding at 450 °C for a) 10 s, b) 30 s, c) 300 s, d) 1000 s, and e) 10⁴ s.

相の形成は確認できなかった。その後、保持時間の増加に伴い界面近傍の δ_k 相が成長するものの、その成長速度は0.01 wt%<Si鋼と比較し極めて遅く、等温保持300秒においても δ_k 相はIMC層の半分程度を占める程度である。また、この時点でも鋼／IMC界面に Γ 相や Γ_1 相の形成は見られず、Fe-Zn系IMC層は δ_p 相と δ_k 相から構成されている。その後、時間経過とともに δ_k 相は成長し、保持時間 10^4 秒まで Γ 相や Γ_1 相の形成は確認できず、IMC層は δ_k 相単相組織となることが確認された。なお、EBSP解析の結果より、Siが添加された鋼においては鋼界面近傍と液相側の組織では粒径が異なることが分かる。これは反応初期に液相から形成された δ_k 相と、初期に形成された δ_p 相にFeが供給されことで形成された δ_k 相の違いと考えられるが、その詳細は不明である。また、Fig.1bに示す状態図からも、Fe-Zn系IMCにはSiは微量にしか固溶しないことが示されているが、いずれの試料においてもEDS解析では検出限界の問題からFe-Zn系IMC層中にはSiを検出できなかった。Fig.5とFig.6に、鋼／IMC界面から δ_p 相／ δ_k 相界面までの距離

と、Fe-Zn系IMC層へのFeの供給量の時間変化をそれぞれ示す。Fig.5中の点線は、鋼／IMC界面から約12 μm の位置を示しており、 δ_p 相／ δ_k 相界面がこの距離に到達した時点で δ_p 相が消失する。また、Fig.6中の灰色の帯は、EDS解析により得られた δ_p 相、 δ_k 相、 Γ 相の大凡のFeの濃度範

Fig. 5. Distance between α -Fe/IMC interface and δ_p/δ_k interface.

Fig. 4. Microstructure and chemical composition profile in the Fe-Zn IMC layer formed at the interface between 1.85 wt%Si steel and Zn melt during the isothermal holding at 450 °C for a) 10 s, b) 60 s, c) 300 s, and d) 10^4 s, and e) enlarged image of d) at the α -Fe/ δ_k interface.

図を示している。いずれの試料においても、鋼/IMC界面から δ_p 相/ δ_k 相界面までの距離は、極めて短い潜伏期間の後、保持時間の平方根に比例して増加している。一方、Feの供給量は等温保持開始直後に急激に上昇し、Siを添加していない鋼では δ_k 相に、Siを添加した鋼では δ_p 相に相当する濃度に達するが、その後はやはり保持時間の平方根に比例して増加している。また、 δ_p 相/ δ_k 相界面の移動速度、IMC層形成後のFeの供給量はSiの添加により大幅に

Fig. 6. Mass fraction of Fe in F-Zn IMC layers.

低下することが分かる。このFeの供給速度の低下は、 δ_k 相鋼側に存在するFe濃度勾配がSiの添加により大幅に低下することともよく対応している。以上の結果より、本実験におけるIMC層は以下の過程で形成され则认为られる。

①純亜鉛箔が融点に達すると、Feが溶融亜鉛に急激に溶出する。②液相中のFe濃度が高くなると δ および δ_k 相が出現して液相が消滅し、その直後に旧液相領域全体に δ_p 相および δ_k 相からなるIMC層が形成される。③形成されたIMC層へFeが拡散律速で供給されることで、 δ_k 相および Γ 相が形成・成長する。しかし、Siを添加した鋼ではIMC層形成後のFeの供給が大幅に抑制され、鋼界面における Γ 相の形成が抑制され、 δ_k 相の成長速度が低下する。

3・2 考察

鋼へのSiの添加が Γ 相の形成を抑制し、 δ_k 相の成長速度を低下させるメカニズムを明らかにするため、等温保持 10^4 後の鋼界面近傍の組織を詳細に調査した。Fig.7に、0.01 wt% Si鋼と1.85 wt% Si鋼の鋼/IMC界面近傍組織の比較、ならびに鋼/IMC界面近傍Siの濃度プロファイルを示す。鋼へのSi添加により、鋼/IMC界面には縞状に微細な組織が形成していることがわかる。EBSP解析の結果、鋼/IMC界面に形成されたこの微細な組織はbcc構造を有しており、その結晶方位は母相である鋼とほぼ同じであることが

Fig. 7. (a) Difference in microstructure at the α -Fe/IMC interface between 0.01 wt% Si and 1.85 wt% Si (b) accumulation of Si in α -Fe at the α -Fe/IMC interface.

Fig. 10. Delamination of IMC layers composed mainly of either Γ (left), δ_k (center), or δ_p (right) after bending the steel substrates.

Fig. 9. Fracture toughness of Γ , δ_k , and δ_p phases estimated by the method applied in the previous paper³⁾.

δ_k 相中には多数の直線的なき裂が生じており、皮膜の剥離も多数見られる。一方で、 δ_p 相の皮膜では、板厚方向に湾曲したき裂が見られるものの、皮膜の剥離には至っていないことが確認された。

4. まとめ

Si添加をした鋼中に純亜鉛箔を封入し450℃で等温保持試験を行い、等温保持過程で鋼／溶融亜鉛界面に形成するFe-Zn系IMCの形成過程を調査することで、以下の知見を得た：

1. Siを添加していない鋼では、まず鋼界面から順に Γ 相、 δ_k 相、 δ_p 相で構成される3つの層が形成される。その後、時間の経過に伴い δ_k 相と Γ 相が成長し δ_p 相を侵食、最終的には Γ 相単相組織へと変化する。

2. 鋼へのSi添加は、鋼／IMC界面における Γ 相の形成を抑制すると同時に、 δ_k 相の成長も抑制する。

3. Siを添加した鋼では、鋼／ δ_k 相界面の鋼側にSiが濃化しており、鋼からIMC層へFeが供給される過程でSiが鋼に分配される。これにより、 Γ 相の形成が抑制されると同時に、IMCへのFeの供給速度が低下し、 δ_k 相の成長が抑制されたと考えられた。

4. 鋼へのSi添加により、IMC皮膜中の Γ 相の形成および δ_k 相の成長が抑制でき、 δ_p 相主体の皮膜が形成可能であることが示された。また、 δ_p 相主体の皮膜は、 Γ 相主体、 δ_k 相主体の皮膜と比較し曲げ剥離特性に優れることが示された。

文 献

- 1) B.P.Burton and P.Perrot: Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, ed. by H.Okamoto, ASM International, Materials Park, Ohio, (1993), 459.
- 2) M.H.Hong and H.Saka: *Scr. Mater.*, **36**(1997), 1423.
- 3) J.Inoue, S.Miwa and T.Koseki: *Tetsu-to-Hagané*, submitted.
- 4) C.Sha, S.Liu, Y.Du, H.Xu, L.Zhang and Y.Liu: *CALPHAD*, **34**(2010) 405.
- 5) R.W.Sandelin: *Wire and Wire Products*, **15**(1940), 655.
- 6) D.C.Pearce: Proc. Semi. on Galvanizing of Silicon Containing Steels, International Lead and Zinc Research Organization, (1975), 32.
- 7) D.Horstmann: Proc. Semi. on Galvanizing of Silicon Containing Steels, International Lead and Zinc Research Organization, (1975), 78.
- 8) J.Sedzimir and H.Szymanke: *Neue Hutte*, **14**(1969), 176.
- 9) M.A.Ghoniem and K.Lohberg: *Metallurgy*, **10**(1972), 1026.
- 10) C.E.Jordan and A.R.Marder: *J. Mater. Sci.*, **32**(1997), 5593.
- 11) R.Kainuma and K.Ishida: *Tetsu-to-Hagané*, **91**(2005), 349.
- 12) N.Kyokuta, M.Koba, S.Nambu, J.Inoue and T.Koseki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **76**(2012), 272.