



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	溶融Zn-6mass%Al浴に浸漬した炭素鋼の界面反応挙動に及ぼす炭素濃度の影響
Author(s)	田中, 順一; 小野, 圭介; 林, 重成 他
Citation	表面技術, 53(2), 129-133 https://doi.org/10.4139/sfj.53.129
Issue Date	2002-02-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76342
Type	journal article
File Information	Hyomengijutsu 53(2) 129.pdf



研究論文

溶融 Zn-6mass%Al 浴に浸漬した炭素鋼の界面反応挙動
に及ぼす炭素濃度の影響

田中順一*, 小野圭介*, 林 重成*, 大笹憲一*, 成田敏夫*

*北海道大学大学院 工学研究科 (〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

Effect of Carbon Content on the Reaction Behavior of Hot Dipped Carbon Steel
in Molten Zn-6mass%Al Bath

Junichi TANAKA*, Keisuke ONO**, Shigenari HAYASHI*
Kenichi OHSASA* and Toshio NARITA*

*Graduate school of engineering, Hokkaido University (N 13 W 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

**Graduate Student, Hokkaido University (N 13 W 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

The phases and microstructure of the alloy layer formed during hot dipping of carbon steels in molten Zn-Al bath were investigated. Pure iron, 0.2%C and 0.82%C steels and 2.45%C cast iron were used. A plate shape specimen of 300μm in thickness was firstly hot dipped in a molten Zn bath for 3 s and then hot dipped in a molten Zn-6mass%Al alloy bath for certain times, and quenched with water. The microstructure of the quenched specimen was observed by using a SEM, and change in thickness of the specimen was measured by using a laser microscope. The pure iron specimen was entirely changed to an intermetallic compound of Fe₂Al₅ (Zn) phase after 1.2 ks hot dipping. The thickness of 0.2%C steel specimen was decreased linearly with the dipping time after an early non-reaction period, and 2/3 of the specimen was changed to the Fe₂Al₅ (Zn) phase after 3.6 ks hot dipping. It was observed that primarily precipitated ferrite phase preferentially reacted and pearlite structure scarcely reacted. The reacted thickness of the 0.82%C steel and cast iron specimens were only several μm after 86.4 Ks hot dipping. In the cast iron specimen, cementite reacted with Al and an Al₃C₄ phase was formed. The growth of the alloy layer was restricted by the Al₃C₄ phase. A heat-treated 0.2%C steel specimen with sorbite structure also exhibited the same low reaction behavior as the 0.82%C steel due to homogenized ferrite+cementite structure.

Key Words : Carbon Steel, Zn-Al Coating Layer, Hot Dipping, Microstructure, Alloy Layer

1. 緒 言

鋼材のめっきに使用する Zn-Al の浴釜材として、強度と保温性および低コストから、炭素鋼や低合金鋼が使用されている。Al を 6mass%程度含む Zn-Al 浴に対する鉄の溶解度は小さいため、めっき浴に溶解した鉄は Zn を微量含んだ Fe-Al 系金属間化合物を生成し、この金属間化合物は Zn との反応で生成する Fe-Zn 系金属間化合物と違って釜底に沈降せず、めっき浴中に浮遊する。したがって、めっき材を浴から引き上げる時、ドロスとして鋼材に付着し美観や耐食性を損なうことが指摘されている。このことから、鋼材と Zn-Al 融液の反応で生成する金属間化合物の生成脱離過程を明らかにすることが望まれる。従来、Zn 浴と炭素鋼の反応に対する、炭素濃度の影響については多くの報告^{1)~6)}が見られる。しかし、Zn-Al 浴と低炭素鋼の反応については、短時間での報告^{7),8)}を除くと、長時間の反応や高炭素鋼について研究した報告は見あたらない。

本研究は、炭素濃度の異なる鉄鋼材料を、Zn-6mass%Al に長時間に亘って浸漬した時に生成する合金層の構造と組織

形態を明らかにし、反応によって形成する合金層(相)に対する炭素濃度の影響について考察することを目的とした。

2. 実験方法

炭素鋼試料として、0.2%C の垂共析鋼、0.82%C の過共析鋼、2.45%C の鋳鉄の 3 種類を用い、それらの組成を表 1 に示す。試料形状は 10×20 mm² で厚さが 300μm となるように切断・研磨して用いた。めっきは大気中で行い、前処理として、脱脂、酸洗い後、フラックスを表面に塗布した。試料のめっき処理を図 1 に示す方法で行った。内径 20 mm、高さ 30 mm のるつぼ内に Zn-6mass%Al 浴を入れ、予め Zn 浴中に 3 s 浸漬めっきした試料をワイヤーでつり下げ浸漬させた。温度の制御は 723 K の Zn 浴中にするつぼごと浸漬して、一定の温度保持を行った。めっき浴として、あらかじめ鉄を過飽和にした溶解した Zn-6mass%Al を用いた。なお、Zn 浴に 3 s 浸漬したときのめっき組織は、素地界面に薄い層と 15μm 程度の Zn 皮膜から構成されている。これらは、Zn-Al 融液に浸漬すると直ちに浴中に遊離溶解し、素地界面は Zn-Al 融液と接することになる。

Table 1 Chemical composition of specimen.

	(mass%)								
	C	Si	Mn	Cu	P	S	Cr	Ni	Fe
pure iron	0.004	0.0001	0.0006	0.002	0.0004	0.0001	0.0002	0.0002	Bal.
S 20 C	0.2	0.2	0.6	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	Bal.
S 82 C	0.82	0.23	0.77	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	Bal.
cast iron	2.45	1.22	0.37	0.03	0.01	0.01	0.35	0.04	Bal.

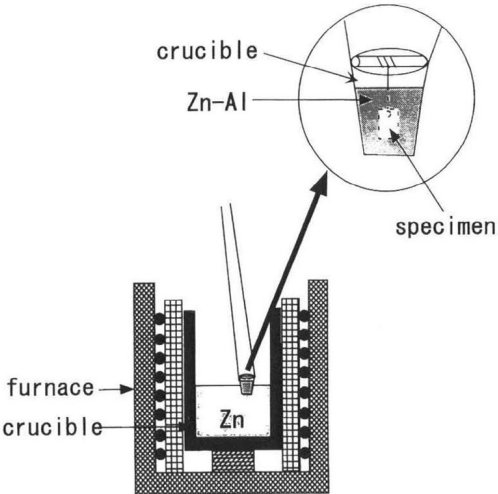


Fig. 1 Experimental apparatus for hot-dipped coating.

Zn-6mass%Al 浴温度は 723 K、浸漬時間は 0.6 ks から 86.4 ks の間で変化させた。経過時間後、るつぼごと試料を取り出し、水冷させた。めっき処理後、カッターで試料を切断し、研磨後、レーザー顕微鏡で鉄素地の減少量と合金層の厚さを測定した。また、合金層の組織は SEM で観察し、各元素の濃度は EPMA で測定した。なお、鉄の減少量は、浸漬めっき前後の板厚の減少から求めた。また、界面付近の組織を観察し、母材とめっき浴との反応について考察した。次に、炭素鋼の熱処理による組織形態の変化が浸漬めっき後に成長する合金層の厚さに与える影響を明らかにするために、0.2%C 鋼に熱処理操作を施し実験を行った。すなわち、焼き入れは 1173 K で 3.6 ks 処理後水冷し、673 K と 873 K で 3.6 ks 保持の焼き戻し処理を行った。

2. 結果および考察

2. 1 炭素鋼試料のめっき後の板厚減少量と反応相(層)

図 2 に Zn-6mass%Al 浴に 723 K で 0.3 ks から 86.4 ks 浸漬めっきした、鉄基合金素地の減少量の浸漬時間の依存性を示す。なお、比較のために純鉄の結果も示す。これより、純鉄は浸漬初期から直線的に反応は進行し、1.2 ks で試料全体(約 300 μ m 厚さ)が反応し、Fe-Al-Zn 金属間化合物に変化した。0.2%C 鋼は浸漬初期に反応が抑制されるが、その後直線的に進行し、浸漬 3.6 ks で試料の 2/3 が反応した。一方、0.82%C 鋼および铸铁試料は浸漬初期に若干反応した後、86.4 ks 経過してもほとんど反応は進行しない。

図 3 は Zn-6mass%Al 浴に純鉄を、0.3 Ks 浸漬した試料の断面組織を示す。写真中、黒い部分は金属間化合物層で、白い部分が付着層の Zn-Al 共晶相である。金属間化合物層

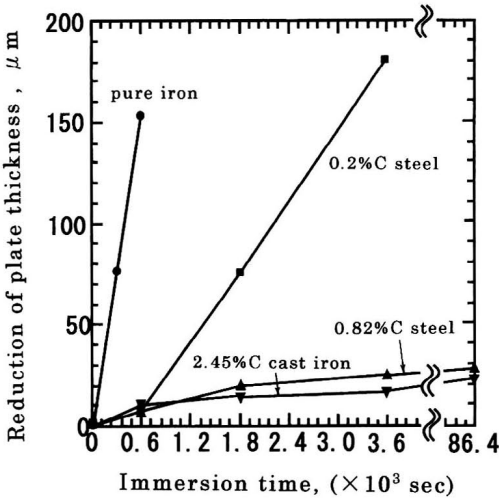


Fig. 2 Relation between immersion time and reduction of plate thickness of a Zn-6mass%Al coating.

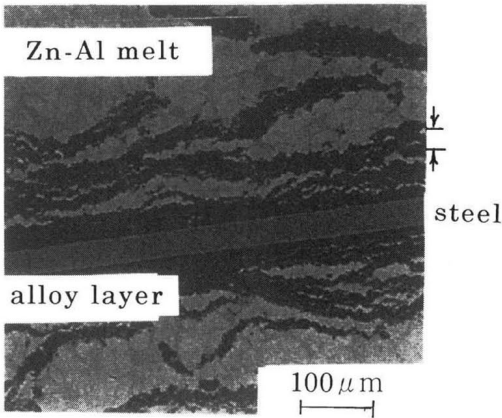


Fig. 3 SEM photographs of a cross section of the iron sample after immersion into the Zn-6mass%Al bath.

は X 線回折結果より Fe₂Al₅(Zn)相であった。なお、Fe₂Al₅(Zn)相の成長は反応層が 40 μ m 程度で素地界面からはく離し、浴中に遊離する規則的な成長が確認できる。Fe₂Al₅(Zn)相が一定厚さに成長すると、素地界面からはく離する現象は Z. W. CHEN ら⁹⁾の報告にもあるように、鉄と Fe₂Al₅(Zn)相が接した界面での両者の体積膨張率の差が大きいためである。また、Fe₂Al₅(Zn)相の形態は波状を有するが、試料全体に亘ってほぼ一定の厚さで成長することが分かる。

図 4 に純鉄に生成する合金相(層)の成長過程を模式的に示す。純鉄が Zn-Al 融液に接すると、試料界面でまず FeAl₃(Zn)相が生成し、浸漬時間の経過とともに Al が試料内部に拡散して、Fe₂Al₅(Zn)相を形成する(a)。この Fe₂Al₅(Zn)相は厚さが一定に増加(40 μ m)すると素地からはく離し浴中

に遊離する。はく離した界面ではまた、 $\text{FeAl}_3(\text{Zn})$ 相が新しく核生成する(b)。さらに、Alの試料内部への拡散により $\text{Fe}_2\text{Al}_5(\text{Zn})$ 相を成長させる。また、Zn-Al浴中に遊離した

合金層の $\text{Fe}_2\text{Al}_5(\text{Zn})$ 相はZn-Al融液と接し、Alの供給を受けて $\text{FeAl}_3(\text{Zn})$ 相に再変態する(c)。

図5は0.2%C鋼(a)および0.82%C鋼(b)を、3.6ks浸漬した際の界面近傍の断面組織を示す。これより、0.2%C鋼では合金層($\text{Fe}_2\text{Al}_5(\text{Zn})$ 相)は素地界面が凹凸状になるように成長し、EPMA分析より鋼材側の粒界間隙部にはAlの濃化が観察された。一方、0.82%C鋼の合金層の成長では、素地界面に凹凸が観察されず、生成した合金層は $\text{FeAl}_3(\text{Zn})$ 相であった。

図6に鋳鉄試料を3.6ks浸漬した時の界面近傍のミクロ

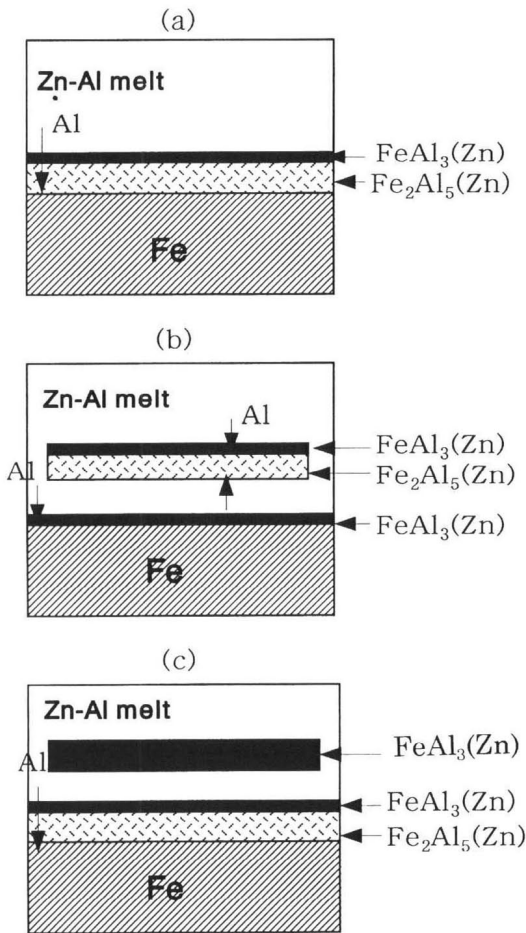


Fig. 4 Schematic illustration for the reaction process between the iron sample and Zn-6 mass%Al bath.

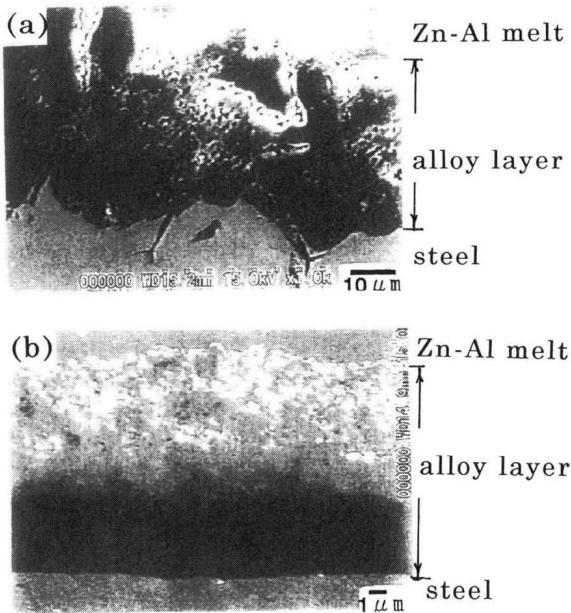


Fig. 5 SEM photographs of the cross section of the (a) 0.2% carbon steel and (b) 0.82% carbon steel after immersion into the Zn-6 mass%Al bath.

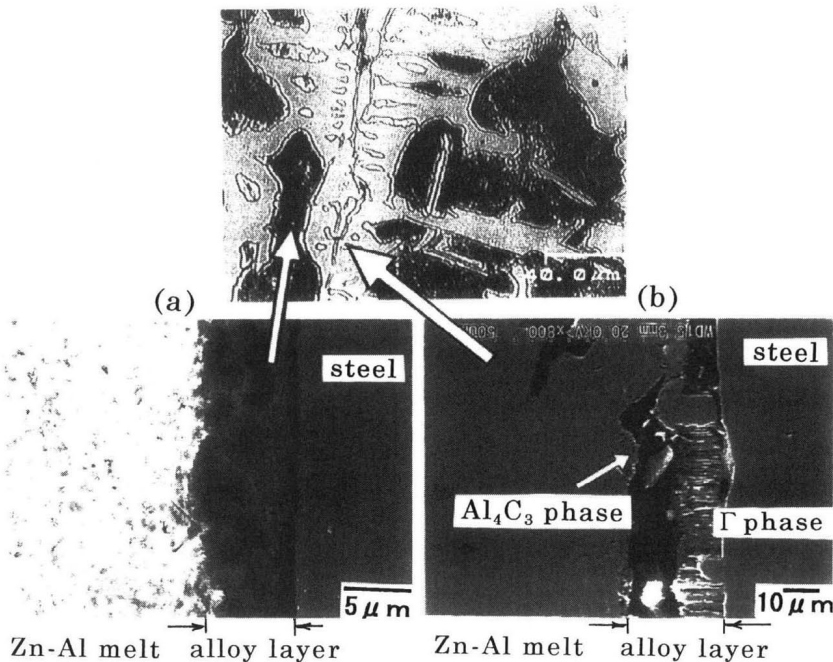


Fig. 6 SEM photographs of the cross section of the cast iron steel sample after immersion into the Zn-6 mass%Al bath.

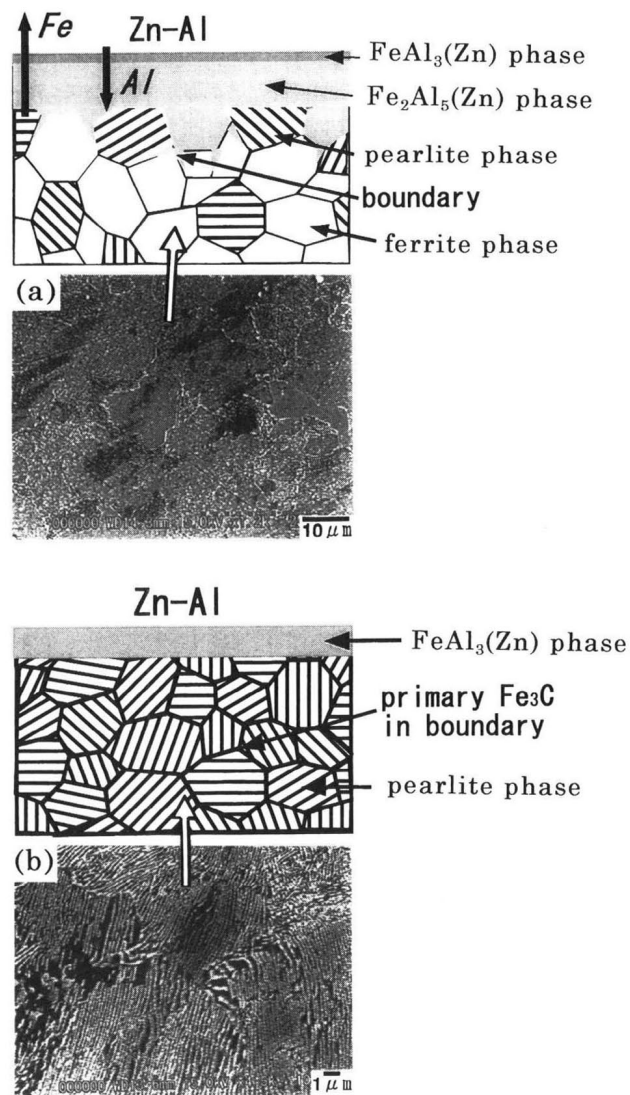


Fig. 7 Schematic illustration for the reaction process between the (a) 0.2% or (b) 0.82% carbon steel samples and Zn-6 mass% Al melt.

組織を示す。合金層には二種類の形態が観察された。すなわち、写真(a)は0.82%C鋼の合金層の形態に類似しており、層の厚さや構造も同じであった。写真(b)の合金層にはX線回折結果よりFe-Zn系合金層の Γ 相が同定された。また、 Γ 相と浴の界面には Al_4C_3 の薄い層が存在していた。

2. 2 合金層の形成に及ぼす炭素鋼の組織の影響

図7は0.2%C鋼(a)および0.82%C鋼(b)のミクロ組織と反応層の形成を模式的に示す。0.82%C鋼は過共析鋼であり、初析セメンタイトとパーライト組織が見られる。このような組織を有する0.82%C鋼の素地界面は、平坦で合金層の成長も抑制されている。一方、0.2%C鋼の初析フェライトとパーライト組織の反応界面は凹凸が激しく、この凹凸が試料組織の初析フェライト相とパーライト相に一致することが明らかとなった。すなわち、反応が抑制されている凸の部分がパーライト相で、逆に反応が進行した凹の部分が初析フェライト相であった。したがって、初析フェライト相がパーライト相より優先的に反応していると結論される。また、旧オーステナイト粒界やフェライト粒界にAlの拡散が見られたこ

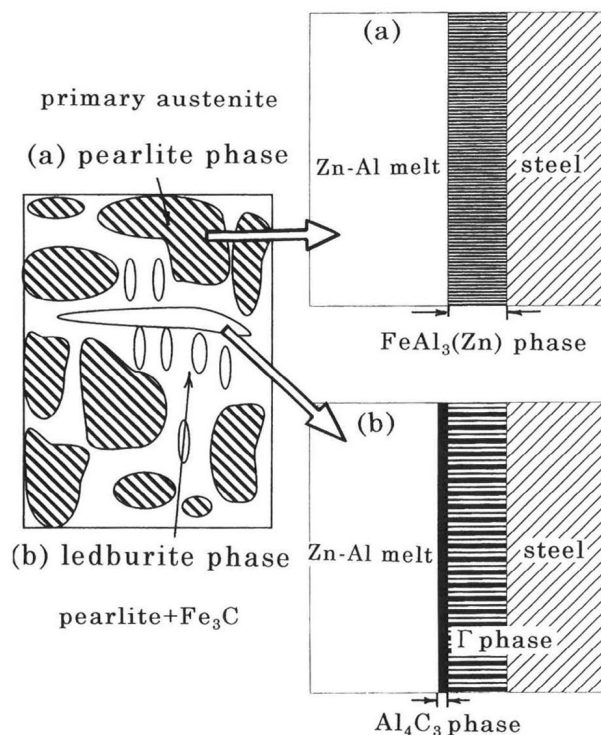


Fig. 8 Schematic illustration for the reaction process between the cast iron sample and Zn-6 mass% Al melt.

- (a) Cross section of coating structure pearlite phase
(b) Cross section of coating structure ledburite phase

とから、これら粒界の存在によって合金層の成長がより促進されていることが予想される。

図8に鑄鉄試料の組織と反応の模式図を示す。鑄鉄は初晶としてオーステナイト相を析出し、レーデブライト共晶相で最終凝固する。なお、図8中の組織(a)は初晶オーステナイトが冷却過程で変態したパーライト相であり、組織(b)がレーデブライト共晶相である。したがって、パーライト相を呈した組織(a)とZn-Al融液の反応は0.82%C鋼と同様となる。一方、レーデブライト組織(b)とZn-Al融液の反応は、レーデブライト組織が冷却過程でパーライトとセメンタイトの混合組織となるために、合金層の成長は抑制される可能性がある。また、合金層がFe-Zn相の Γ 相を呈したのは、試料中に占めるセメンタイト量が増加するために、鉄の溶解にとまって、排出されたCがAlと反応して Al_4C_3 相を界面で形成して、鉄素地界面へのAlの供給が遅延した結果として、Fe-Zn相が生成したものと考えられる。したがって、鑄鉄での合金層の成長が抑制されたのは、ラメラ形状を示すパーライト組織が存在し、レーデブライト共晶相のセメンタイトがAlと反応して Al_4C_3 相を界面に形成するためであると結論される。

2. 3 熱処理を施した0.2%C鋼の組織と合金層の形成

0.2%C鋼に前述の焼き入れ・焼き戻し処理を施した後、Zn-6 mass% Al融液中に浸漬めっきした。板厚減少量と浸漬時間の関係を図9に示す。熱処理した試料の板厚減少は、焼き戻し温度に関わらず、as cast試料に比較し大きく低下し、ほぼ0.82%C鋼と同程度となっている。

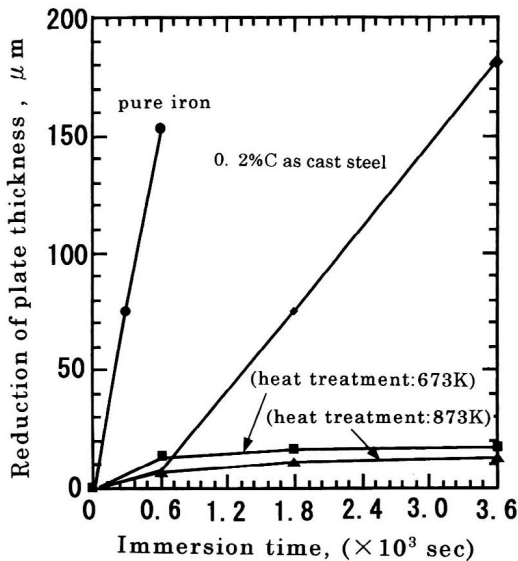


Fig. 9 Relation between immersion time and reduction of plate thickness for 0.2% carbon steel annealed at 673 K or 873 K.

図 10 は焼き入れ・焼き戻した 0.2%C 鋼の組織(a)および、Zn-Al 融液に浸漬めっき後の界面近傍の合金層の形態(b)を示す。熱処理 0.2%C 鋼の組織には、as cast 試料で見られた初析フェライト領域とパーライト領域の分離は見られず、フェライト相に微細なセメンタイトが均一に分散した形態を示し、且つフェライト粒界も消滅していることがわかる。生成した合金相は $\text{FeAl}_3(\text{Zn})$ 相で、素地界面の凹凸もなく平坦で均一に成長していた。

以上のことから、炭素鋼と Zn-Al 融液の反応で界面に成長した合金層の厚さは、試料側の組織と形態に依存することが分かった。すなわち、初析フェライト相とパーライト相の領域が分離している亜共析鋼の反応は初析フェライト部分で急激に進行するのに対して、ラメラ状に析出する共析鋼では抑制されている。また、亜共析鋼でも熱処理を施すことによって、反応速度を著しく抑制させることができることを確認した。

3. 結 言

炭素鋼と鋳鉄および純鉄を Zn-6mass%Al 融液中に浸漬めっきし、時間経過にともなう素材厚さの減少と、界面に生成する合金層の成長とその形態について検討した。

- (1) めっき後の試料の板厚減少は、純鉄と 0.2 C 鋼では大きく増加するが、共析組成以上では著しく抑制された。
- (2) 合金層の生成は初析フェライト相で急速に進行し、パーライト相が均一にラメラ状を呈す組成では、試料界面に凹凸もなく、合金層厚さも一定で著しい抑制効果がある。
- (3) 0.2%C 鋼に熱処理を施すことによって、素地の板厚減

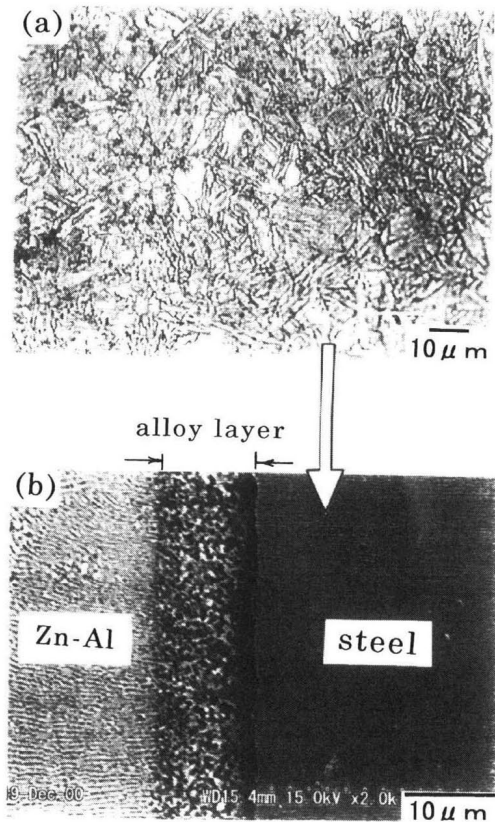


Fig. 10 SEM photographs of the cross section of the 0.2% carbon steel sample annealed at 873 K.
(a) Microstructure of steel surface matrix
(b) Cross section of coating structure

少は 0.82%C 鋼程度に低下した。これは、試料のフェライト+パーライト組織の均質化によるものである。

(Received June 29, 2001 ; Accepted November 1, 2001)

文 献

- 1) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房 ; 日本金属学会誌, 44, 1012 (1980)
- 2) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房 ; 日本金属学会誌, 44, 1018 (1980)
- 3) 阿部恵一 ; 金属表面技術, 14, 149 (1963)
- 4) G. D. S. Price and J. A. Charles ; *J. Iron Steel Inst.*, Dec, 871 (1973)
- 5) G. Jackel, H. E. Buhler and L. Meyer ; *Proc. of 9 th Intern. Conf. on H. D. G.*, 107 (1971)
- 6) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房 ; 日本金属学会誌, 42, 136 (1978)
- 7) 内田幸夫, 安藤敦司, 小松厚志, 山川宏二 ; 鉄と鋼, 84, 632 (1998)
- 8) 内田幸夫, 安藤敦司, 小松厚志, 山川宏二 ; 鉄と鋼, 84, 637 (1998)
- 9) Z. W. Chen, J. T. Gregory, and R. M. Sharp ; *Metal. Trans.*, 23 A, 2393 (1992)