

## 合金化溶融亜鉛めっきのメタラジー

大西 正巳\*・若松 良徳\*・下崎 敏唯\*<sup>2</sup>

Metallurgy on Galvannealing

Masami ONISHI, Yoshinori WAKAMATSU and Toshitada SHIMOZAKI

**Key words :** galvannealing ; interfacial reaction ; interdiffusion ; vacancies ; local equilibrium ; non-equilibrium.

### 1. はじめに

いわゆるGA (galvannealingの略) と称される合金化溶融亜鉛めっき鋼板は自動車用防錆鋼板として用いられ、製造技術に関連した合金化反応は本協会における1992年秋のシンポジウムのテーマにもなった。製法について簡単に触れると、炭素含有量を極めて低く抑えたI.F.鋼の薄板を460℃前後の温度に保持された0.1mass%強のアルミニウムを含有する溶融亜鉛中に浸漬通過させて、いわゆる溶融亜鉛めっきを施す。めっき層の厚さは今のところ10 $\mu$ mを越えない。めっき後、薄板は垂直に立ち上がりながら、被覆亜鉛の溶融状態で加熱され、表面の亜鉛層が亜鉛-鉄合金層に変化する。重厚長大型の工業製品が時間を必要とする拡散現象を利用して、多量に短時間で製造されるのは驚嘆に値する。

GAの製造技術は日進月歩であり、より高機能より廉価を求めて、鉄鋼各社競合協調の基に研究が展開されてきた。例えば、加熱による合金化処理の後、鉄含有量の多い極薄の合金層を電気めっきし、プレス加工性、溶接性および化成(リン酸塩)処理とそれに続く電着塗装性を向上させた2層合金化溶融亜鉛めっき鋼板<sup>1)</sup>が実用に供されている。付加的な電気めっきを別にして、合金化反応は数秒以内の短時間で10 $\mu$ m以下の厚さで生じるので、本稿のテーマは理解しにくい問題を含むのは当然のことである。折しも拡散支配による異相界面の移動に対する新解釈さらにはセラミックと金属の接合界面の高倍率電子顕微鏡観察など新しい研究の展開があり、これらの成果を判断の材料として、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の合金化過程を考察することも可能となった。本稿では鉄と亜鉛との反応について、両原子の拡散現象に関連した界面反応を中心にして考えてみる。

### 2. 合金層の発生

1985年から1993年にかけて特にその後半には、GAおよびそれに関連する論文が本協会誌を中心にして多数発表された。これらの論文から以下に記述するような亜鉛-鉄合金層発生の過程を想定することが可能である。鋼板を溶融亜鉛中をパスさせた後、加熱したとする。まず、浴中のアルミニウムが鋼板の鉄と反応しバリアー層を形成して、亜鉛と鉄との反応を阻止する。この層がバリアーとして機能する時間は亜鉛-鉄合金層発生までの潜伏期間であり、図1<sup>2)</sup>は潜伏期間(相対時間)と亜鉛浴中のアルミニウム濃度および亜鉛浴の温度との関係を示す。潜伏期間は浴中のアルミニウムの濃度が増加するにしたがって長くなり、さらに亜鉛浴の温度が上昇するとともに短くなる。バリアー層の

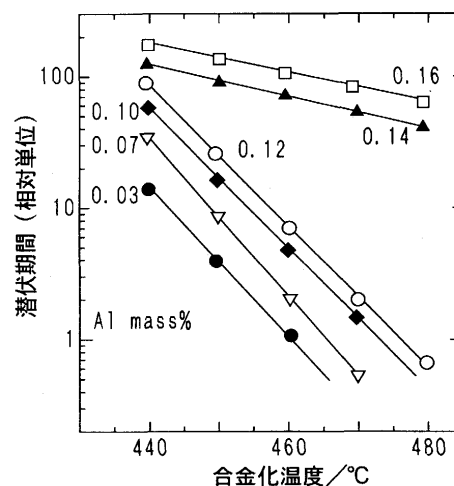


図1 潜伏期間に対するアルミニウム濃度および合金化温度の影響<sup>2)</sup>

平成5年10月1日受付 平成5年11月12日受理 (Received on Oct. 1, 1993; Accepted on Nov. 12, 1993) (依頼解説)

\* 九州工業大学工学部 (Department of Materials Science and Engineering, The Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

\* 2 九州工業大学機器分析センター (Center for Instrumental Analysis, The Kyushu Institute of Technology)

組成は明らかではないが、アルミニウムが富化していることはまちがいない。バリアー層の破壊を含む亜鉛—鉄合金化現象の初期過程は“out-burst”<sup>3)</sup>と称され、out-burstは素材鋼板 $\alpha$ 相の結晶粒界で発生するとみなされている。極低炭素で、チタニウムのような炭化物を形成しやすい元素を微量添加したI.F.鋼では、浄化された結晶粒界においてout-burst現象が多発し、亜鉛—鉄合金層発生までの潜伏時間が短くなる<sup>3)</sup>。

out-burst発生までの時間は図1で説明した条件以外に、上述のように鋼板組成によっても影響される。現実のGA操業では、工場によって製造条件が異なり、溶融亜鉛浴中のめっき工程でout-burstが発生する可能性もある。しかしその場合でも、out-burstはめっき後の加熱処理の間にも発生するであろうし、その間に合金層が成長するので、事実上、亜鉛—鉄合金化反応は溶融亜鉛めっき後の加熱処理の間に生じるものと考えられる。一般に合金化溶融亜鉛めっき(GA)反応といえば、バリアー層の形成過程をも包含することになるので、本稿では簡便のため、out-burst現象以後をもって合金化反応と称し、さらに鉄—亜鉛合金層を単に合金層と略称する。

### 3. 合金層の成長

合金層の成長を論議するには、out-burstと層成長との関係、加熱温度ならびに加熱時間と存在合金相との関係、拡散の異方性および固体/液体界面を含む異相界面における界面反応を考えなければならない。以下に順を追って説明する。

#### 3・1 out-burstと層成長

GA鋼板の切断面を顕微鏡で観察すると、合金層の薄い部分と厚い部分とが存在し、均一ではない。厚い部分はout-burstによって合金層が早くに形成されたことを示し、薄い部分は合金層形成が遅れた位置に相当する。

筆者等の研究室での実験<sup>4)</sup>であるが、固体亜鉛と鉄との両者をバフにより鏡面まで研磨し、拡散対を作り亜鉛の融点以下の温度で加熱すると、亜鉛中のアルミニウム含有の有無とは無関係に、鉄試料と亜鉛の接触が良好な位置では歯状合金の結晶粒が生成し、接触が不完全な位置では合金粒が形成されない。ある程度加熱を続けると合金粒の一部は相互に連結し、連結部では合金/亜鉛界面は激しい凹凸を示す。しかしながら鉄試料表面に電気亜鉛めっきを施し加熱すれば、均一厚さの合金層が形成され、合金層/亜鉛界面は平滑になる。鉄—亜鉛以外の2元系で、めっきによらない固体金属どうしの拡散対を用いた実験では、異相界面は平滑になることが多い。特に立方晶金属どうしでは、結晶の方向による拡散の異方性が存在しないので、粒界拡散が無視され得るような温度では異相界面は必ず平滑になる。GA操業の間に形成される主たる合金相は立方晶ではな

いので、結晶内の方向に依存して拡散速度が異なること、さらに後述するような合金相の鉄素地に対する垂直成長性が合金化反応を論議するためには重要な問題となる。

#### 3・2 合金層中に存在する合金相とその成長

Fe-Zn系平衡状態図については今世紀当初から報告があり、状態図がしばしば改定されてきた。また溶融亜鉛めっき鋼板は実用化されて久しく、多くの研究についての歴史的背景から合金相の組織についても種々なる呼称がある。図2は最新のFe-Zn系平衡状態図<sup>5)</sup>を示す。図中の $\delta$ について過去の状態図には、高温側 $\delta$ と低温側 $\delta_1$ の2相が図示されていたので、最近におけるGAに関する文献にも歴史的呼称にしたがって、しばしば $\delta_1$ が使用されている。低温側 $\delta_1$ を図2にもとづいて $\delta$ と呼称しても、呼び名の変更だけで特に問題はないので、本稿では $\delta_1$ の代わりに $\delta$ を採用する。

500°C以下の鉄と亜鉛との反応では、亜鉛の固液を問わず、まずFe-Zn系平衡状態図中、最も亜鉛側に近い $\zeta$ 相が発生し、引き続いて $\delta$ 相さらに $\Gamma$ 相が形成されて後、 $\Gamma$ 相は2層( $\Gamma + \Gamma_1$ )となる<sup>4)</sup>。加熱温度が500°Cを越えると $\zeta$ 相は存在し得ず、亜鉛融液が最外層の $\delta$ 相と接する。新相が発生した当初は既存相を食べて急速に成長するが、やがて成長速度が鈍り、いずれは放物線則にしたがう。GA操業では、亜鉛が合金化することによって鋼板表面から亜鉛が消失する段階で、鋼板が急冷され比較的短時間で合金化反応が終わるので、合金相の成長は放物線則にはしたがわないと考えてよい。

固溶体内の一定温度における相互拡散では、固相線温度と相互拡散係数には密接な関係があり、一般に固相線温度が上昇すれば相互拡散係数の値が小さくなる。これほどの法則性はないが、Fe-Zn系でも平衡状態図中に存在する相の溶融温度あるいは包晶反応などによる分解温度が高いほど一定温度における相互拡散係数は小さくなり、相互拡散の活性化エネルギーは大きくなる。したがって、Fe-Zn化合物相の中で最も分解温度の高い $\Gamma$ 相は亜鉛が存在する限り主たる拡散生成層とはなり得ない。

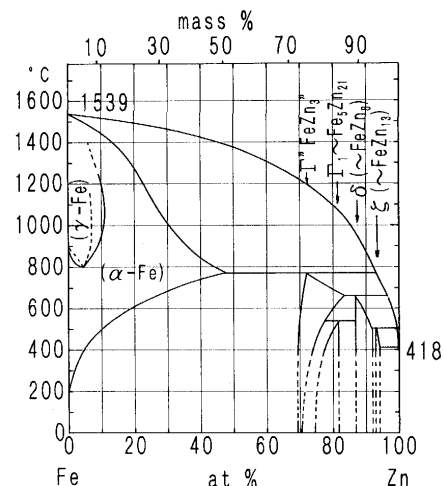


図2 Fe-Zn系平衡状態図<sup>5)</sup>

### 3・3 拡散現象と界面反応

鉄と亜鉛との反応では、亜鉛が固体かあるいは融体であるかには関係なく、鉄および亜鉛を消費しながら合金相が成長する。合金相は新たに発生したものであるから、核形成→成長の過程を経るが、成長が拡散支配であることはまちがいない。拡散といえばフィックの法則であって、今まで界面反応はほとんど考慮されることがなかった。反応拡散実験にマルチプルマーカ―を適用した結果<sup>7)8)</sup>から界面反応に係わる原子の動きを論議することが可能となったので、以下に界面反応について考える。

図3に示すように、結晶構造の異なる $\alpha$ 相と $\beta$ 相が拡散対を構成し、拡散の進行によって $\beta$ 相が $\alpha$ 相を食べることで、 $\alpha/\beta$ 界面が $\alpha$ 相側に移動している状態を想定する。この状況をもたらす原子移動の方法を説明するに際し、 $\beta$ 相内の格子点が増加し、 $\alpha$ 相内のそれが減少すること、さらに原子が格子間隙に侵入しないことを前提とすれば、下記の3種類の形式が考えられる。

第1の形式として、相接する $\alpha/\beta$ 界面で $\alpha$ 相に属する原子群が $\alpha$ 相を離れて $\beta$ 相に移る。結果から見れば $\alpha/\beta$ 界面における $\alpha$ 相の格子面が $\beta$ 相上に積み上げられると同時に $\beta$ 相の結晶構造に組み込まれると考えてよい。またこの原子移動(atom shift)<sup>7)</sup>にともなって、界面で空孔が発生あるいは消失する。界面反応とは上述のような界面における原子移動と界面における空孔の発生あるいは消滅の過程を総称し、界面における格子面の更新反応とみなしてもよい。拡散加熱以前に $\alpha/\beta$ 界面に挿入されたマーカ―(カーケンドールマーカ―)は拡散の進行にともなって $\alpha/\beta$ 界面から離れるので、加熱後にはカーケンドールマーカ―と $\alpha/\beta$ 界面とが別位置に存在することになる。

第2の形式では $\alpha/\beta$ 界面移動に界面反応が全く関与しないので、界面における $\alpha$ 相および $\beta$ 相の両格子面は更新されることなく、また界面では空孔の発生あるいは消滅もない。したがって $\beta$ 相が $\alpha$ 相を食べて成長するには、界面を除く $\beta$ 相内で格子点が増大し、 $\alpha$ 相内で格子点が増減する必要がある。つまり $\beta$ 相内で空孔が発生し、 $\alpha/\beta$ 界面を通り過ぎて $\alpha$ 相内で消失することになる。この場合にはカーケンドール

マーカ―は $\alpha/\beta$ 界面に常に存在する。第3の形式は上記1と2との混合であり、カーケンドールマーカ―の移動は第1形式に準じ、拡散支配による相変態現象は一般に第3形式をとることが多い。

高分解能電子顕微鏡の進歩により、異相界面における原子配列が観察され、界面で接する異種相間における原子配列の整合性がしばしば報告されている。界面における両相の整合性は原子の再配列による新しい格子面の発生を意味し、上述の第1あるいは第3の形式が存在することの一つの論拠ともなる。

鉄が亜鉛と反応し亜鉛—鉄合金を作るに際し、鉄/合金界面において鉄原子は $\alpha$ 鉄の結晶格子から離れ合金の結晶構造に組み込まれ、同時に空孔が発生する。ここでの鉄/合金界面は前記の第1形式そのものである。その後、時間の経過にともなって鉄に接する合金相が $\zeta$ から $\delta$ さらに $\Gamma$ に変化したとしても、亜鉛が消失するまでは基本的に第1形式が維持される。合金相どうしの界面は第3形式をとるものと考えられるが、詳細は不明である。鉄/合金界面で発生した空孔は合金層内の亜鉛原子と位置交換しながら合金層内の異相界面に到達し、そこで空孔の数を増減した後、合金/亜鉛界面に到達する。亜鉛が固体であれば合金相/亜鉛界面の亜鉛側に空孔がボイドとして凝集し、これが界面における亜鉛部分の剝離を招く。亜鉛が融体であればボイドは出現せず、合金相/亜鉛界面付近は、後述するように、合金相と亜鉛との混合状態になる。

アルミニウムを含まない溶融亜鉛と鋼との反応によって形成される亜鉛—鉄合金は鋼素地に垂直に亜鉛側に向かって成長することが知られている。この現象は1935年にScheil<sup>9)</sup>によって発見され、470°Cの溶融亜鉛中に2h鋼試料を浸漬した後の合金層の形状を示したのが図4<sup>9)</sup>である。鋼試料が四角形であれば図4(a)、四角形の角を削れば図4(b)で、いずれも未反応の亜鉛部分が除去されている。円柱試料の図4(c)では、最外部が未反応の亜鉛、中間は合金部分で、中心部は鋼試料である。合金部分で鋼試料の表面に垂直に存在する楔状のものは亜鉛である。

図4(a)~(c)に共通して、鋼試料に垂直に成長した合金層内で、鋼素地に接した部分には緻密な薄層が存在し、薄層は鋼側から $\Gamma$ ,  $\delta$ および $\zeta$ 相からなると考えられる。他の大部分は図5<sup>9)</sup>に示すように、白い針状の $\zeta$ 晶と黒い亜鉛との混晶(Hartzink)から成る。Scheilの研究では、実験に供した鋼試料の組成は明示されていないが、鋼中に含有される炭素およびケイ素は一般に混晶の発達を著しく促進するので、現今では溶融亜鉛めっきに供する鋼板中の炭素およびケイ素含有量は極力低減されている。Horstmann<sup>10)</sup>によれば、加熱温度が460°Cから500°Cに近づくにしたがって、 $\zeta$ 晶が粗大化し亜鉛が浸透しやすくなる。500°Cを越えると、 $\zeta$ 晶は消失し、 $\delta$ 晶と亜鉛との混晶(fragmentary $\delta$ )となる。したがって、490~530°Cの温度範囲における鉄試料の亜鉛

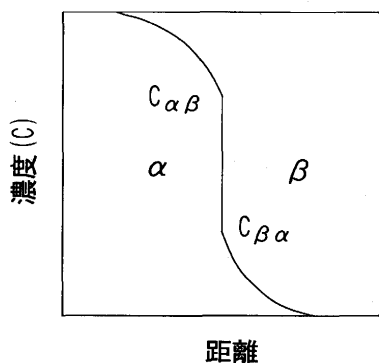


図3 濃度—距離曲線

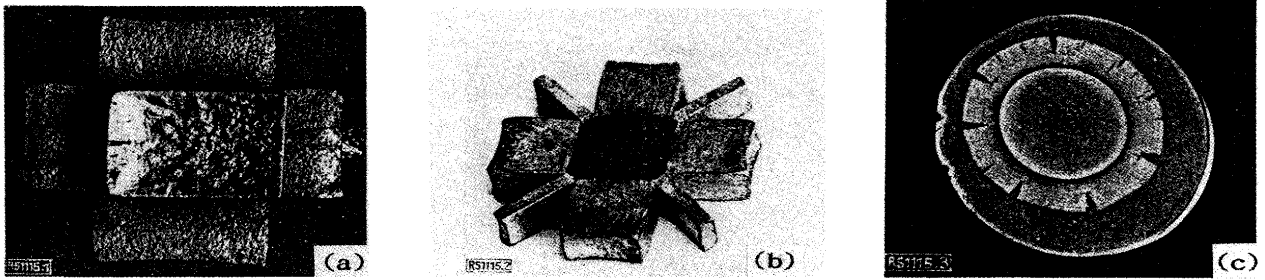


図4 合金層成長の直進性 (鋼試料を470°Cの溶融亜鉛中、2h浸漬後の合金層)<sup>11)</sup>, (a)断面が四角形の試料 1.3倍に拡大, (b)四角形の角をおとした試料 7/10に縮小, (c)円形試料 実物大

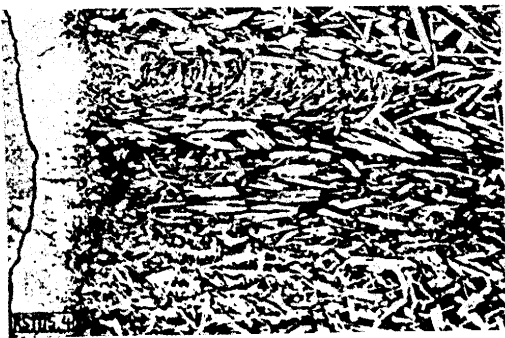


図5 合金層<sup>11)</sup> 84倍に拡大

による溶食量 (緻密な合金層, 混晶域および亜鉛融液中に含有される全鉄量) は加熱時間に比例して直線的に増加することになる。電解鉄組成の鉄試料に0.1mass%のアルミニウムを添加した亜鉛を480°Cおよび510°Cでそれぞれ20min反応させた結果を図6 (a), (b)<sup>8)</sup>に示す。特に図6 (a)では図5に比較して, 混晶の程度が大幅に緩和される傾向にあり, 混晶は亜鉛融液と接する表面域に限定され, そこでは $\zeta$ 晶が粗大化している。図6 (b)では,  $\delta$ 晶と亜鉛との混晶, fragmentary $\delta$ , が十分発達している。なお図6 (a)~(b)に描かれている矢印はマルチプルマーカの屈曲を示し, 屈曲はそこでの空孔の発生 (格子面の形成) を意味する<sup>8)</sup>。

アルミニウムは合金化反応の初期におけるバリヤー層の形成に寄与し, out-burst以後の合金層の成長にはまず関係がないので, Scheilらが不可解な現象として発表した図4のような合金層成長の直進性および混晶の形成は合金化反応

を考えるについて無視できない因子となる。合金化反応は最終平衡への過渡状態であり, 反応系ができるだけ速やかに緩和するためには, 反応を律速している固体内の拡散行程を短くする必要がある。亜鉛原子の拡散に対する駆動力は亜鉛のケミカルポテンシャルの勾配であって, これが鉄試料素地に直角に作用し, 合金層の直進成長の起因をなすものと考えられる。前述のHorstmannによる鉄溶食量の直線的増大を考慮するとき, 490~530°Cの温度範囲では緻密な合金層の成長と溶融亜鉛による破碎とが均衡し, 加熱後比較的短時間で緻密層の成長が止まると考えられる。

現実のGA操業では亜鉛の付着量が極めて少なく, 厚さにして10 $\mu$ mを越えることはない。この厚さの範囲で, 拡散を律速する緻密層と混晶とが成長を競合し, その後緻密層がある厚さになると亜鉛融液中の鉄含有量は飽和値に達する。この時点から先の亜鉛融液が消失するまでの過程は明らかでなく<sup>8)</sup>, 今後の研究に待つとして, 亜鉛側に存在する $\delta$ 相の亜鉛含有量約92at%を考慮すれば, 鉄を飽和した亜鉛融液から鉄/亜鉛合金界面への亜鉛原子の吸引の結果, 急速に合金化が完了すると考えてよい。

ここで薄板上の亜鉛の付着量を $6 \times 10^{-2}$ kg/m<sup>2</sup>とすれば, 亜鉛の付着厚さは8.4 $\mu$ mである。全く恣意的であるが, 緻密層の厚さを付着厚さの半分の4.2 $\mu$ mと仮定し,  $\Gamma_1$ 相に接した鉄含有量の多い $\delta$ 相内の500°Cにおける相互拡散係数を $5 \times 10^{-8}$ cm<sup>2</sup>/s ( $5 \times 10^{-12}$ m<sup>2</sup>/s)<sup>11)</sup>とする。3次元の無秩序運動を前提とした拡散の取り扱いで, X座標軸の(+)方向のみについての平均的拡散距離Xと拡散係数Dとの関係は $D =$

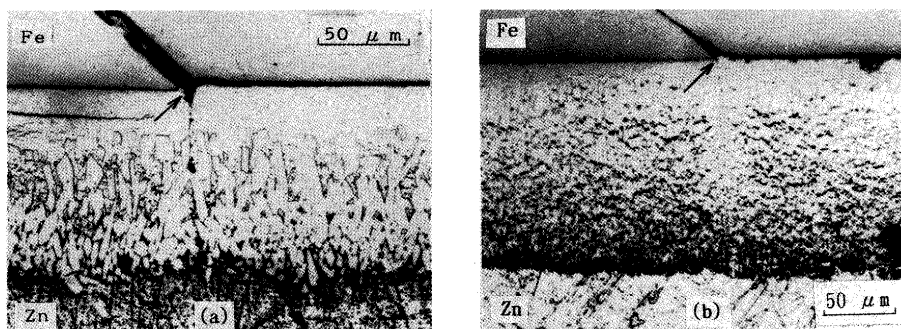


図6 0.1mass%Alを含有する亜鉛と鉄試料との反応による合金層<sup>8)</sup>, (a) 480°C, 20min, (b) 510°C, 20min

$X^2/2t$ であるから、 $D$ に上記拡散係数の値、 $X$ に $4.2\mu\text{m}$ を代入すれば $t$ は約 $1.8\text{s}$ となる。この時間を合金化完了時間とすることにどの程度の意味があるかはわからないが、付着厚さの $8.4\mu\text{m}$ を用いると、 $t$ は約 $7\text{s}$ となり、この値は大きすぎるようである。

鉄/合金界面の合金側で合金の結晶格子面が形成されると考えれば、新しく形成された部分と前から存在する部分との間に原子配列の整合性があり、合金相がエピタキシーである可能性がある。 $\Gamma$ を除く合金相は立方晶ではないから、拡散の異方性からエピタキシーは合金相の成長に影響するはずである。この方面の研究も少しは行われているようで、今後の展開が待たれる。

#### 4. おわりに

例えば、 $0.7\text{mm}$ 厚さの鋼板の両面に $7\mu\text{m}$ 厚さの亜鉛を付着させ、合金化を完了させた後の最終平衡状態では、約 $2\%$ Zn濃度の均一 $\alpha$ 固溶体が存在する。ここに至るまでの極めて初期の過程が合金化反応である。当然合金相の組織は加熱温度および時間に依存して著しく異なる。工業的規模におけるGA操業では加熱温度も一定とは限らない。ただ一つ、緻密な合金相内部での拡散がGA反応を律速することはまちがいない。拡散現象についても、熱活性化によって生じる自己拡散を述べるフィックの法則ではなく、ケミカルポテンシャルの勾配を原子の駆動力とする、いわゆる強制された拡散の範疇で合金化反応を論議する必要がある。

1950年代から現在にいたるまで2元系相互拡散のもとでの異相界面移動(図3参照)については、次式により相互拡散流束( $J_i)_{\alpha\beta}$ と( $J_i)_{\beta\alpha}$ )を異種相間で比較してきた。

$$(J_i)_{\alpha\beta} - (J_i)_{\beta\alpha} = [(C_i)_{\alpha\beta} - (C_i)_{\beta\alpha}] \omega.$$

ここでの $J_i$ は $-\bar{D}\partial C_i/\partial X$ であり、添え字の $\alpha\beta$ は $\alpha/\beta$ 界面における $\alpha$ 相を意味し、例えば $(C_i)_{\alpha\beta}$ は $\alpha/\beta$ 界面における $\alpha$ 相の濃度を示す。また $\omega$ は異相界面の移動速度である。上式の成立については、(A)相接する $\alpha/\beta$ 界面では局所平衡が成立し、(B)2相の界面濃度は時間に依存せず一定という二つの条件が付与されてきた。界面移動が関与した反応拡散の実験では、条件(B)の成立は容易に認められるが、条件(A)については具体的に原子移動と如何なる意味があるのか不明であった。しかし、本稿の3・3に述べたように、界面移動形式が3種類あるうちの第2形式では、 $\alpha$ 相および $\beta$ 相内だけでなく、 $\alpha/\beta$ 界面でも成分 $i$ のケミカルポテンシャルが

連続し、この状態が条件(A)の局所平衡に相当すると考えてよい。他方、異相界面でケミカルポテンシャルが不連続であれば、これが界面反応進行の駆動力となるので、この場合に相当する界面移動を示す第1および第3形式では、局所平衡が成立しないことになる。GA操業では固/液界面を含む異相界面反応が激しく進行し、緻密な拡散層を薄くすることで全体としての合金化反応を加速している。

Fe-Zn系は実用2元系であり、約1世紀に及ぶ研究結果が蓄積されている。著者にとっても、10年程度の中断はあったものの1969年以来今日までこの系について研究し、拡散および合金相形成について多大の知識を得るとともに、この系についての理解を深めることが可能であった。文献<sup>12)</sup>によりGalvannealingという言葉を知ったのが、1960年、約30年後にGAが本格的に実用化され、表面処理鋼板の代表となって、この方法は全世界に広がる勢いであった。本稿がほぼ完成した時点で、円高などの経済的理由から、GAブームに水をさす記事が日刊紙にあらわれた。結果として筆勢は変わらざるを得ず、本稿の始めと最後を修正した。GAの展望とは無関係に、Fe-Zn系には非平衡状態に関連した不可思議な現象が多く、メタラジーの研究対象として無限に開かれている。日本金属学会1993年秋期大会では“溶融めっきのメタラジー”と題したシンポジウムが開催された。人類の夢を錬金術に託したように新しい展開を祈って、本稿の題目を合金化溶融亜鉛メッキ反応のメタラジーとした。

#### 文 献

- 1) 祖式愛和, 鬼沢浩二, 飯田明穂, 金丸辰也, 森田順一: 自動車技術, **42** (1988), p.767
- 2) 中山元宏, 沼倉行雄, 金丸辰也: 材料とプロセス, **3** (1990), p.1569
- 3) Y. Hisamatsu: Proc. Internat. Conf. on Zinc and Zinc alloy Coated Steel Sheet, GALVA TECH, Tokyo, ISIJ, (1989), p.3
- 4) M. Onishi, Y. Wakamatsu and H. Miura: Trans. JIM., **15** (1974), p.331
- 5) 改訂3版金属データブック (日本金属学会編), (1993), p. 539 [丸善]
- 6) 若松良則, 大西正巳: 鉄と鋼, **64** (1978), p.2215
- 7) M. Onishi, K. Kuwayama and Y. Murata: Trans. JIM., **31** (1990), p.1028
- 8) 大西正巳, 伊藤 力, 若松良徳, 下崎敏唯: 日本金属学会誌, **56** (1992), p.1006
- 9) E. Scheil: Z. Metallkd., **27** (1935), p.76
- 10) D. Horstmann und F. K. Peters: Sthal und Eisen, **90** (1970), p.1106
- 11) 若松良徳, 佐村光太郎, 大西正巳: 日本金属学会誌, **41** (1977), p.664
- 12) 小川芳樹: 金表面処理, (1960), p.163 [興学館]