論文

鉄と鋼 Vol. 84 (1998) No. 10

溶融Zn–5mass%Al合金めっきにおける突出相の形成挙動

内田 幸夫*・安藤 敦司*・小松 厚志*・山川 宏二*2

Formation of Out-burst Structure in Hot-dip Zn–5mass%Al Alloy Coating

Yukio UCHIDA, *Atsushi* ANDOH, *Atsushi* KOMATSU and *Koji* YAMAKAWA

Synopsis : The formation of the "out-burst" products which is consisted of Al–Fe intermetallic compounds (IMCs) grown locally and abnormally, has been studied to compare with the structure of thin alloy layer normally formed on the sheet steel in a hot-dip Zn–5mass%Al alloy coating at the bath temperature of 450°C.

The formation of the out-burst products is not due to the localized growth of thin alloy layer consisted of mainly Zn containing $Al_3Fe(Al_{13}Fe_4)$, but due to the growth of Al–Fe IMCs with mainly Zn containing Al_5Fe_2 formed at ferrite grain boundaries near the steel surface. These Al–Fe IMCs are considered to be changed from Fe–Zn IMCs which have been formed by the grain boundary diffusion of Zn. And, during changing to Al–Fe IMCs, Zn discharged from Fe–Zn IMCs further diffuses to the adjacent ferrite grain boundaries and also into the adjacent ferrite grains. As a result, Fe–Zn IMCs are formed around Al–Fe IMCs which have been formed at the grain boundaries, and changes again to Al–Fe IMCs. This growth behavior of Al–Fe IMCs formed at the grain boundaries is induced from the results obtained in the previous works that the changing rate from Fe–Zn IMCs to Al–Fe IMCs in a molten Zn–5mass%Al alloy bath at 450°C is very high.

Key words: hot-dip coating; Zn–Al coating; alloy layer; out-burst structure; Al–Fe intermetallic compounds; Fe–Zn intermetallic compounds.

1. 緒言

既報[1)]では，極低炭素Ti添加鋼への溶融Zn–5～30mass%Al合金めっきを取り挙げ，めっき浴温が520°C以上での合金層成長挙動について報告した。そして，合金層がZnを固溶したAl_5Fe_2を主体とするAl–Fe金属間化合物で，その成長は鋼板のフェライト粒界へのZnの拡散に大きな影響を受けていることを明らかとした。また，前報[2)]，前々報[3)]では，450°Cの溶融Zn–5mass%Al合金浴中でのFe–Zn金属間化合物のAl–Fe金属間化合物への変化挙動を検討し，Γおよびζ・Fe–Zn相が著しく大きい速度でZnを固溶したAl_5Fe_2に変化することを報告した。

一方，溶融Zn–4～6mass%Al合金めっきでは，浸せき初期に薄い合金層が形成されるめっき浴温，たとえば450°Cでも，浸せき時間が長くなるとZnを含有したAl–Fe金属間化合物が局部的，かつアウトバースト状に成長することが報告されている（以下，この相を突出相と呼ぶ。）[4,5)]。そして，さらに浸せき時間が長くなると，Al–Fe金属間化合物が鋼板全体に形成されるといわれている。しかし，浸せき初期の薄い合金層がどのような過程で突出相へと変化していくかについては明らかとはなっていない。

そこで本報では，溶融Zn–5mass%Al合金めっきにおける突出相と浸せき初期に形成される合金層の組成ならびに構造を調査するとともに，前報までに得られた知見を基に突出相の形成挙動を考察した。

2. 実験方法

2・1 供試材および溶融Zn–5mass%Al合金めっき

実験に供しためっき母材は工場生産の極低炭素Ti添加鋼の冷間圧延材（板厚；0.6 mm）で，その化学成分値は，C; 0.0034, Si; 0.012, Mn; 0.13, P; 0.011, S; 0.008, sol. Al; 0.026, Ti; 0.083（以上，mass%）である。そして，この供試材（80 mm幅×250 mm長さ）を50vol%H_2–N_2雰囲気中で780°C，均熱; 30 sの条件で還元焼鈍し，溶融Zn–5mass%Al合金めっきに供した。

溶融Zn–5mass%Al合金めっきは塩化アンモニウム・塩化亜鉛の混合水溶液を用いたフラックスめっき法で行い，めっき後は直ちに水冷した。溶融Zn–5mass%Al合金めっき浴は電気亜鉛地金（99.99 mass% Zn）と純アルミニウム地金（99.99 mass% Al）にて調整し，Feは添加していない。

2・2 突出相および初期合金層の分析

突出相および初期合金層はめっき試片を断面方向に研磨した後，0.3 vol%ナイタールでエッチングして走査電子顕微鏡（SEM）にて観察した。また，めっき層の溶解処理は，$ZnCl_2$; 200 g/L,NaCl; 100 g/L水溶液にて電位；

平成10年1月13日受付 平成10年4月6日受理 (Received on Jan. 13, 1998; Accepted on Apr. 6, 1998)
* 日新製鋼（株）技術研究所 (Steel & Technology Development Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizu-nishimachi Sakai 592–8332)
*2 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture)

−870 mV vs. SCEの定電位電解[6]で行った。

突出相の分析には，エネルギー分散型X線マイクロアナライザー（XMA）を用い，さらに微小部の分析には，フィールドエミッション型スキャニング・オージェ・マイクロプローブ分析装置（FE-SAM, アルバックファイ製Model 670）を用いた。FE-SAM分析は，試料表面をSiO_2換算で約20 nmアルゴンスパッタリングした後，加速電圧；10 kV, ビーム径；50 nmで行った。Al, FeおよびZnの定量は，各元素の微分ピーク強度をそれぞれの元素の感度係数で補正して求めた。

めっき浴への浸せき初期に形成される薄い合金層の構造は，イオンシニング法で作製した超薄切片を透過型電子顕微鏡分析装置（TEM，日立製H-9000NA，H-9000UHR）にて調査した。また，TEMに付設のエネルギー分散型X線分析装置（TEM-EDX）にて組成分析し，回折像解析の一助とした。TEMによるナノディフラクション（ND）およびTEM-EDX分析は加速電圧；300 kV，ビーム径；30 nmで行った。

3. 実験結果

3・1　突出相の組成と構造

Fig. 1に，めっき浴温；450°CのZn–5mass%Alめっき浴に種々の時間浸せきして得られた被覆層断面の形態を示す。

浸せき時間；15 sではめっき層と鋼素地界面に厚さが0.2 μm程度の薄い合金層だけが認められるが，浸せき時間が45 sになると，Fig. 1bに示したような灰黒色の突出相が薄い合金層に混じって認められるようになる。この突出相が形成された箇所は，その下側の鋼素地の侵食が著しいのが特徴である。また，浸せき時間；45~60 sで認められる突出相は，その大きさに著しいバラツキがあり，突出相が均一な反応過程に則って生成されていないことが窺がえる。さらに浸せき時間が長くなると，突出相は成長するとともに，その数も増加し，浸せき時間；240 sでは鋼板全体に灰黒色の相が形成される。

Fig. 2およびTable 1に，浴温；450°C，浸せき時間；45 sで得られた突出相の断面SEM像とFig. 2中の各位置におけるXMA分析結果を示す。

突出相は灰黒色の相(Fig. 2中の1, 2, 4, 5の位置)の中に白味の強い微細片状の相(Fig. 2中の3の位置)が散在した形態を有し，その主体を成している灰黒色相の組成はめっき層側でZnを固溶したAl_3Fe (Fe; 23.4~25.5 at%)，鋼素地

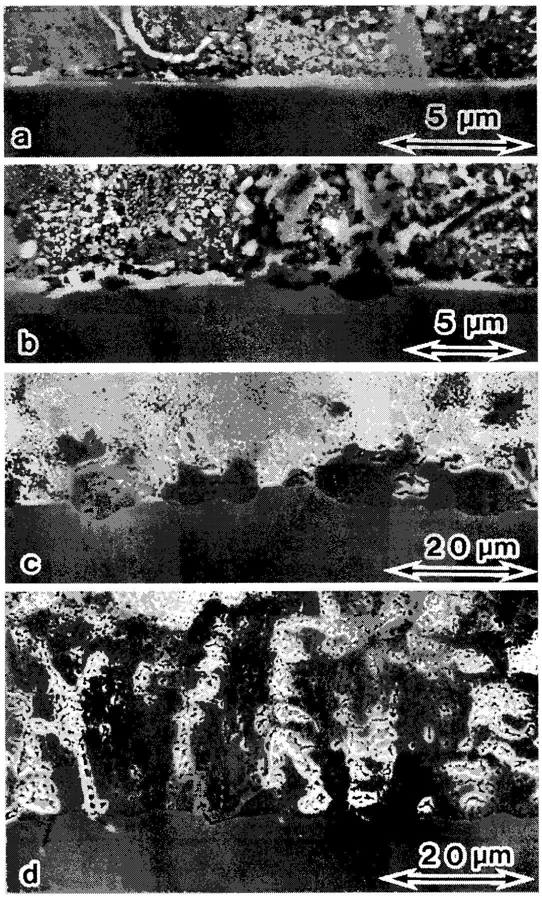

Fig. 1. Cross-sectional structures of coatings formed by immersing in Zn–5mass% Al bath at 450 °C. a; Immersion time = 15 s, b; Immersion time = 45 s, c; Immersion time = 120 s, d; Immersion time = 240 s.

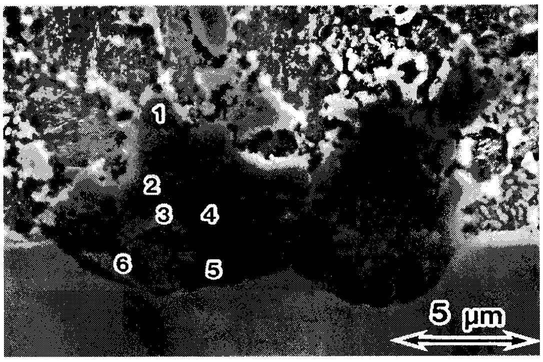

Fig. 2. Cross-sectional structure of "out-burst" product formed by immersing in Zn–5mass% Al bath for 120 s at 450°C.

Table 1. Results of XMA analysis of "out-burst" product. (at%)

Position*	Al	Fe	Zn

11.1 at%, Zn; 51.6〜60.5 at%という値が得られた。

鋼板全体に灰黒色相が形成された浸せき時間；240 sのFig. 1dの試料では，灰黒色相の広い範囲に渡ってZnを固溶したAl_5Fe_2に相当する分析値が，また，めっき層溶解後のX線回折からは（002）面に強い配向を有するAl_5Fe_2および$Al_{13}Fe_4$（Al_3Fe）に相当する回折ピークが得られた。さらに，Fig. 1dの鋼素地を観察すると明らかなように，Al–Fe・IMCが鋼素地のフェライト粒界に食い込んだ箇所やフェライト粒を持ち上げた箇所があり，既報[1]で報告した520°C以上のめっき浴温の場合と同様，めっき浴温；450°Cでも鋼板のフェライト粒界へのZnの拡散に誘導されてAlが拡散し，そこでAl–Fe・IMCへと変化しているものと推察される。また，前報[2]の結果との比較から，裸の鋼板を溶融Zn–5mass%Al合金浴に浸せきする場合よりあらかじめΓ・Fe–Zn層を形成させた鋼板を浸せきした方が成長型のAl–Fe・IMCが形成されるまでの時間が著しく短くなるといえる。あらかじめ鋼板に約2 μm厚のΓ・Fe–Zn相を形成させて450°Cの溶融Zn–5mass%Al合金浴に浸せきした前報[2]の結果では，浸せき時間；2 s程度でΓ相全体がZnを固溶したAl_5Fe_2に変化し，さらに浸せき時間；5 sでこのAl_5Fe_2層は剥落するが，その時点で既に鋼板側からAl–Fe・IMCの成長が起こっている。

3・2 初期合金層の組成と構造

Fig. 3aに，450°Cの溶融Zn–5mass%Al合金浴に5 s浸せきして得られた薄い合金層断面の明視野像を，Fig. 3a中の1の位置のND像をFig. 3bに示す。また，Fig. 3cには，初期合金層を種々の位置で電子線回折した時に最も頻度が高く得られた回折パターンを示す。

Fig. 3aに示したように，初期合金層は0.1〜0.15 μmの厚さで，鋼板面に対して縦筋状のコントラストを有している。この合金層を種々の位置でTEM-EDX分析した結果では，Al; 66.2〜72.1 at%, Fe; 22.5〜25.8 at%, Zn; 5.3〜10.5 at%という値が得られ，組成的にはAl_3Fe（$Al_{13}Fe_4$）に相当している。本結果は電子線回折による構造解析からも確認でき，Fig. 3bでは$Al_{13}Fe_4$の［110］入射の回折パターンに，またFig. 3cでは$Al_{13}Fe_4$の［001］入射の回折パターンに対応している。しかし，今回調査した範囲ではAl_5Fe_2に相当する回折パターンは得られず，溶融Zn–5mass%Al合金めっき浴に鋼板を浸せきして形成される薄い初期合金層はZnを固溶した$Al_{13}Fe_4$を主体としているといえる。

3・3 突出相の生成起点

突出相の形成がわずかに認められる浸せき時間までのZn–5mass%Al合金めっき鋼板の被覆層断面を詳細に観察すると，Fig. 4aに示したような初期合金層と鋼素地界面より下側の鋼素地中に新たな生成物が形成されている箇所や

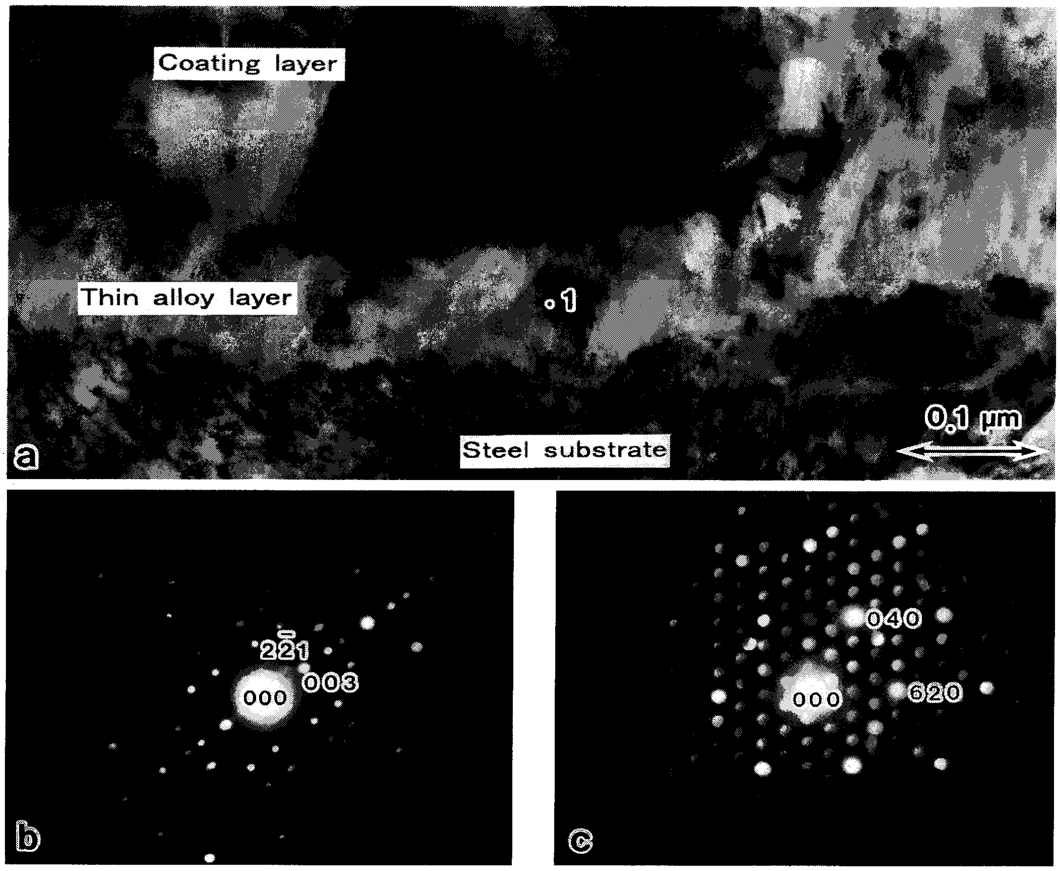

Fig. 3. Microstructure of thin alloy layer (inhibiting alloy layer) formed by immersing in Zn–5mass%Al bath for 5 s at 450°C. a; TEM bright field image. Position 1; 71.4% Al, 23.3% Fe, 5.3% Zn (at%, TEM-EDX). b; Diffraction patterns at position 1 in Fig. 5a. c; Diffraction patterns obtained frequently in this diffraction measurement of thin alloy layer.

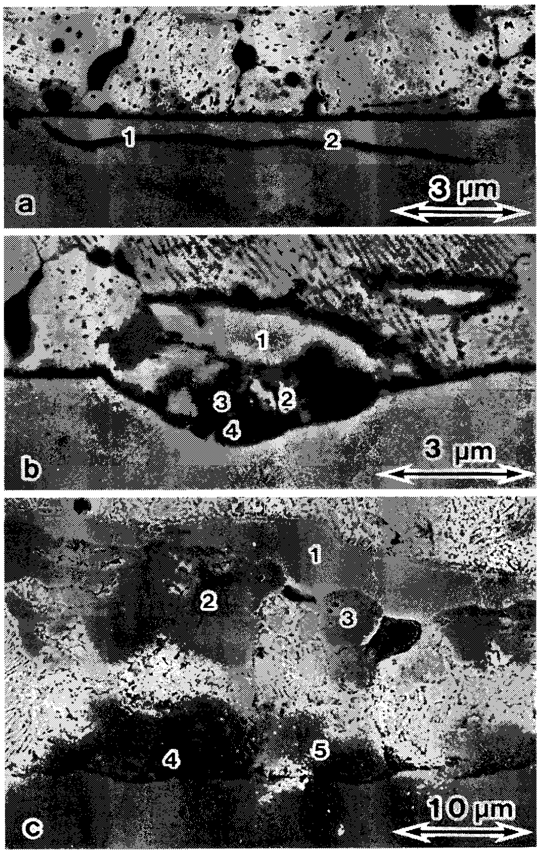

Fig. 4. Cross-sectional structures at near the interface between Zn–5mass% Al coating and steel substrate before developing “out-burst” structure. (Bath temp.; 450 °C). a and b; Immersion time=30 s, c; Immersion time=45 s.

Fig. 4b, cに示したような鋼素地中に形成された生成物により，その上の鋼素地が押し上げられた箇所が認められる。とくに，Fig. 4cでは，鋼素地表面に薄い初期合金層を残したまま，その下側で形成された灰黒色の相により鋼素地が薄片状に持ち上げられているのが明瞭に観察できる。

Table 2に，Fig. 4a, bおよびcの各位置におけるFE-SAMおよびXMA分析結果を示す。Fig. 4bおよびcの鋼素地を持ち上げている灰黒色の相は，前述の突出相と組成的に差のないZnを固溶したAl_5Fe_2に相当している。また，Fig. 4aの鋼素地中を線状に這っている黒色相についてはFe濃度が若干，高い部分もあるが，多くはAl_5Fe_2に相当した分析値が得られる。

Fig. 5は，めっき層を定電位溶解処理した後，断面研磨し，3 vol%ナイタールにてエッチングして鋼素地の組織と初期突出相の形成位置との関係を観たものである。Fig. 5aから，突出相の形成位置が鋼素地のフェライト粒界と対応していることが確認できる。そして，突出相両側のフェライト粒界に空隙が認められるが，既報[1]で報告したように，これはZnが濃化している部分が3 vol%ナイタールによるエッチングで溶解した結果と理解される。Fig. 5b右側の鋼板表面から3 μm程度下側を横に這っているAl–Fe · IMCの位置もフェライト粒界と対応している。しかし，元々の鋼板のフェライト結晶粒径は20～30 μmあり，何故，鋼板表面のフェライト粒が細粒化されるかについては明らかとはできなかった。

Table 2. Results of FE-SAM and XMA analyses of products formed at near the interface between Zn–5mass% Al coating and steel substrate. (at%)

Position*	Al	Fe	Zn
a)Immersion time; 30s (by FE-SAM)			
1	52.8	40.7	6.5
2	63.5	31.9	4.6
b)Immersion time; 30s (by FE-SAM)			
1	7.0	83.3	9.7
2	31.1	9.7	59.2
3	64.8	27.8	7.4
4	61.3	29.3	9.4
c)Immersion time; 45s (by XMA)			
1	5.9	82.0	12.1
2	63.8	27.6	8.6
3	65.3	27.8	6.9
4	63.6	30.3	6.1
5	63.5	28.1	8.4

*Positions shown in Fig.4 a,b and c.

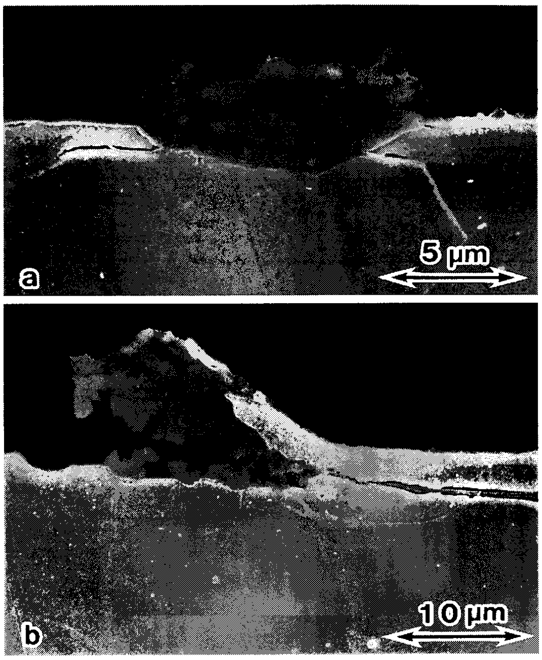

Fig. 5. Cross-sectional structures at near the interface between “out-burst” product and steel substrate after dissoluving Zn–5mass% Al coating. (Immersion time; 45 s, Bath temp.; 450°C.)

以上の結果から，浴温；450°Cの溶融Zn–5mass%Al浴で形成される突出相は浸せき初期に形成された薄い合金層が局部的に変化したものではなく，鋼板表面直下のフェライト粒界に形成されたAl–Fe · IMCが成長したものと判断できる。そして，フェライト粒界でのAl–Fe · IMC形成はZn

の粒界拡散に誘導されていると考えられる。

4. 考察

Al–Fe–Zn三元系平衡状態図では，450°Cの溶融Zn–5mass%Al合金浴と平衡するAl–Fe・IMCはAl_3Fe($Al_{13}Fe_4$)であり，鋼板を溶融Zn–5mass%Al合金浴に短時間浸せきした時に形成される薄い合金層が$Al_{13}Fe_4$を主体とした層であることは理解できる。この斜方晶構造の$Al_{13}Fe_4$は非常に多数の回折面を有しているが，実際に溶融Zn–5mass%Al合金めっき鋼板のめっき層を溶解して初期合金層をX線回折しても10本未満の回折ピークしか得られない。このことは，初期合金層の主体を成す$Al_{13}Fe_4$が強い面配向を有していることを示唆していると考える。今回の初期合金層の電子線回折からは，{110}面が鋼板面に平行に並んだ$Al_{13}Fe_4$の回折パターンが多く得られたが，この{110}面も$Al_{13}Fe_4$から成る初期合金層の一つの優先配向面と判断される。また，今回の検討では，Fe–Zn・IMCから変化したことを示唆するAl_5Fe_2[2,3]が初期合金層中に認められなかったことから，450°Cの溶融Zn–5mass%Al合金浴では鋼板が浴中のAlと直接，かつ優先的に反応して合金層が形成されると推察できる。

一方，450°Cの溶融Zn–5mass%Al合金浴で形成される突出相は，鋼素地側でZnを固溶したAl_5Fe_2，めっき層側でZnを固溶した$Al_{13}Fe_4$(Al_3Fe)から成るAl–Fe・IMCで，その中に微細片状のZn-rich相が散在した形態となっている。この突出相の組成について，Caceresら[4]は，XMA点分析により$Fe(Al_xZn_{1-x})_3$と，またGhumanら[5]も同様な分析手法によりAl_3Feと類似の構造を有するものと報告している。しかし，いずれも突出相のどの位置を分析したかが不明であり，本結果との差異を議論することは難しい。

この突出相の形成過程は以下のようにまとめられる。

(1) 鋼板表面直下のフェライト粒界へZnが拡散し，Fe–Zn・IMCを粒界に形成する。

(2) Znが拡散した後を追ってAlが拡散し，フェライト粒界に形成されたFe–Zn・IMCがAl–Fe・IMCに変化する。

(3) Al–Fe・IMCへの変化とその成長に伴う体積膨張により，その上の鋼素地が押し上げられ，突出相となる。

そして，鋼板表面に形成される$Al_{13}Fe_4$を主体とした薄い合金層より鋼板表面直下のフェライト粒界に形成されるAl_5Fe_2を主体としたAl–Fe・IMCの方が成長しやすい理由については，既報[1]ならびに前報[2]で報告した溶融Zn–5mass%Al合金めっきでは液相／固相界面のみならず，固相／固相界面でもFe–Zn・IMCからAl–Fe・IMCへの変化速度が著しく大きいという事実に基づいて次のように考察できる。鋼板表面に形成される$Al_{13}Fe_4$を主体とした薄い合金層は鋼板とめっき浴中のAlが直接，反応して形成されるのに対して，鋼板表面直下のフェライト粒界に形成されるAl_5Fe_2を主体としたAl–Fe・IMCはZnの粒界拡散によって形成されたFe–Zn・IMCから変化したものと推察される。Fe–Zn・IMCからAl–Fe・IMCへの変化過程では，多量のZnが吐き出されることから，吐き出されたZnはその周囲のフェライト粒界，さらに一部は粒内にも拡散する。その結果，Al–Fe・IMCの周囲には再びFe–Zn・IMCが形成され，さらにAl–Fe・IMCに変化するという過程を繰り返して成長すると考える。

もう一つの要因として，Al_5Fe_2とAl_3Fe($Al_{13}Fe_4$)とのAlおよびZnの拡散速度の差を挙げることができる。Larikofら[7,8]は，Al_3Fe内のAlの拡散係数がAl_5Fe_2内の拡散係数の1/10未満であると報告している。また，Al_5Fe_2およびAl_3Feの結晶構造データ[9]から求めたAl空孔密度もAl_3Feの方がワンオーダー小さい値となる。一方，Al–Fe・IMC中のZnの拡散に関するデータはないものの，ZnはAl–Fe・IMC中のAlの原子位置に置換している可能性が高く，Al空格子密度の高い構造の方がZnの拡散も速いと推察される。したがって，鋼板表面に形成される$Al_{13}Fe_4$を主体とした初期合金層を通してのAlおよびZnの拡散が遅いことも，Znの粒界拡散に伴うFe–Zn・IMCの形成とAl–Fe・IMCへの変化を促す一因となっていると考える。

5. 結言

浴温；450°Cの溶融Zn–5mass%Al合金めっき浴に鋼板を浸せきして形成される突出相の組成および構造を，浸せき初期に形成される薄い初期合金層と比較して検討し，以下の結果が得られた。

(1) 突出相は，鋼板側でZnを固溶したAl_5Fe_2，めっき浴側でAl_3Fe($Al_{13}Fe_4$)から成るA–Fe・IMCで，その中に微細片状のZn-rich相が散在した構造を有する。

(2) 浸せき初期に鋼板表面に形成される薄い合金層は$Al_{13}Fe_4$を主体とした層で，浴中のAlと鋼板が直接，反応して形成された層と推察された。

(3) 突出相は，浸せき初期の薄い合金層が局部的に成長した相ではなく，鋼板表面直下のフェライト粒界に形成されたAl_5Fe_2を主体としたAl–Fe・IMCが成長した相である。このAl–Fe・IMCはZnの粒界拡散に伴って形成されるFe–Zn・IMCから変化したものと推察された。

(4) 溶融Zn–5mass%Al合金めっきでは，Fe–Zn・IMCからAl–Fe・IMCへの変化速度が大きいことがAl–Fe・IMCの著しい成長を引き起こす要因と考えられた。

文　献

1) 内田幸夫，山川宏二：鉄と鋼，**81** (1995), 995.
2) 内田幸夫，安藤敦司，小松厚志，山川宏二：鉄と鋼，**84** (1998), 637.
3) 内田幸夫，安藤敦司，小松厚志，山川宏二：鉄と鋼，**84**

(1998), 632.
4) P.G.Caceres, C.A.Hotham, J.A.Spittle and R.D.Jones: Mater. Sci. Technol., **2** (1986), 871.
5) A.R.P.Ghuman and J.I.Goldstein: Metall. Trans., **2** (1971), 2903.
6) 中森俊夫, 渋谷敦義：鉄と鋼, **72** (1986), 1343.
7) L.N.Larikof, V.M.Falchenco, D.F.Polischuk, V.R.Ryabov and A.V. Lozovskaya: Protective Coatings on Metals, **3** (1971), 66.
8) L.N.Larikof, V.M.Falchenco, D.F.Polischuk, V.R.Ryabov and A.V. Lozovskaya: Protective Coatings on Metals, **3** (1971), 117.
9) P.Villars and L.D.Calvert: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd ed., Vol. 1, ASM, Ohio, (1991), 816.