

熔融 Zn-5mass%Al 合金浴における ζ ·Fe-Zn 相の Al-Fe 金属間化合物への変化過程

内田 幸夫* · 安藤 敦司* · 小松 厚志* · 山川 宏二*²

Changing Process from ζ ·Fe-Zn Phase to Al-Fe Intermetallic Compounds in Molten Zn-5mass%Al Alloy Bath

Yukio UCHIDA, Atsushi ANDOH, Atsushi KOMATSU and Koji YAMAKAWA

Synopsis : As a purpose to investigate the changing process from Fe-Zn intermetallic compounds (IMCs) to Al-Fe IMCs in a molten Zn-5mass%Al alloy, this study has been carried out by immersing the galvanized steel sheet with Γ , Γ' , δ and ζ Fe-Zn phases as a coating layer in a Zn-5mass%Al bath at 450°C.

ζ ·Fe-Zn phase changed to particle products mainly consisted of Zn-containing Al_3Fe_2 and the melt with less Al concentration than the Zn-5mass%Al bath at an extremely high rate. This change was found to be occurred under the two steps reaction; (1) ζ ·Fe-Zn+Al(L)→Al-Fe-Zn amorphous phase+Zn(L), (2) Al-Fe-Zn amorphous phase→ Al_3Fe_2 +Zn(L). At the first step, the Al-Fe-Zn amorphous phase was formed around the grain boundaries of ζ ·Fe-Zn phase in contact with the Zn-5mass%Al melt and then nuclei of Al_3Fe_2 were formed in this amorphous phase. It is considered that Zn concentration at an area of the amorphous phase surrounded Al_3Fe_2 is increased with the growth of Al_3Fe_2 . As a result, the area surrounded Al_3Fe_2 becomes a liquid state and Al_3Fe_2 changed from ζ ·Fe-Zn phase exists as a particle in the Zn-rich melt. The Al-Fe-Zn amorphous phase is considered to be a quasi-equilibrium phase which has a wide range of concentration for Al (15~60 at%), Fe (10~25 at%) and Zn (15~75 at%).

Key words: hot-dip coating; Zn-Al coating; Al-Fe intermetallic compounds; Al_3Fe_2 ; Fe-Zn intermetallic compounds; ζ ·Fe-Zn phase; amorphous phase.

1. 緒言

近年、防錆力向上の観点から、熔融亜鉛めっき鋼板や熔融 Zn-5mass%Al 合金めっき鋼板が建材、家電分野を中心に幅広く使用されている。通常、熔融亜鉛めっきでは熔融亜鉛に Al を 0.15~0.20 mass% (0.4~0.5 at%)、また熔融 Zn-5mass%Al 合金めっきでは Al を 4.5~5.0 mass% (10.2~11.3 at%) 添加しためっき浴が用いられている。この Al 添加の目的の一つは、鋼板をめっき浴に浸せきした時に鋼板上に第一層として 0.1~0.2 μ m の薄い Al-Fe 金属間化合物層を優先的に形成させ、Fe と Zn とが反応して形成される Fe-Zn 金属間化合物の成長を抑制することにある。そして、この挙動は Al-Fe 金属間化合物と Fe-Zn 金属間化合物との生成自由エネルギーの差や Al-Fe-Zn 三元系平衡状態図などによって説明されている¹⁾。

一方、熔融亜鉛と Fe との反応も著しく速く、たとえば 460°C の熔融純亜鉛浴に鋼板を 5s 浸せきしただけで約 10 μ m もの Fe-Zn 金属間化合物層が形成されることが知られている²⁾。したがって、熔融亜鉛と Fe との反応速度の点では、めっき浴中に Al が少量しか含まれていない熔融亜鉛めっきや熔融 Zn-5mass%Al 合金めっきで鋼板上にいきな

り Al-Fe 金属間化合物層が形成されるとは説明しがたいところがある。

そこで、あらかじめ Fe-Zn 金属間化合物を形成させた鋼板を Zn-5mass%Al 合金めっき浴に浸せきして、その変化挙動について基礎的に検討した。本報では、おもに熔融 Zn-5mass%Al 合金めっき浴における ζ ·Fe-Zn 相の変化挙動について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

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。この冷間圧延材 (80 mm 幅 × 250 mm 長さ) を 50vol%H₂-N₂ 雰囲気中で還元焼鈍した後、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法にて熔融純亜鉛めっき (99.99 mass% Zn) した。熔融純亜鉛めっきは浴温; 450°C, 浸せき時間; 180s の条件で行い、めっき後、放冷して被覆層が Γ , Γ' , δ , ζ , η 相からなる供試材 (以下, HDG-3M と記す。) を作製した。

平成 10 年 1 月 13 日受付 平成 10 年 5 月 22 日受理 (Received on Jan. 13, 1998; Accepted on May 22, 1998)

* 日新製鋼 (株) 技術研究所 (Steel & Technology Development Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizunishimachi Sakai 592-8332)

* 2 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture)

2.2 溶融Zn-5mass%Al合金めっき

溶融純亜鉛めっきと同様、溶融Zn-5mass%Al合金めっきはフラックスめっき法で行い、めっき後は直ちに水冷した。なお、フラックス処理中に供試材表面に変化は認められなかった。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。

2.3 被覆層の分析

走査電子顕微鏡による被覆層組織の観察はめっき試片を断面方向に研磨した後、0.3 vol% ナイタルにてエッチングして行った。被覆層の組成分析には、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・オーグメント・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SiO₂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。

被覆層中のAl-Fe金属間化合物(以下、金属間化合物をIMCと記す。)は、被覆層を3 vol% HNO₃溶液にて溶解し、不溶解粒子をろ別、抽出してX線回折にて同定した。なお、この溶液では、Zn, FeおよびFe-Zn・IMCは溶解するが、AlおよびAl-Fe・IMCは溶解しない。

被覆層微小部の構造はイオンシニング法で作製した超箔

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による観察、分析は加速電圧; 300 kVで、また、ナノディフラクション(ND)およびTEM-EDX分析はビーム径; 30 nmで行った。

3. 実験結果

3.1 溶融Zn-5mass%Al浴中での被覆層の組織変化

Fig. 1に、450°Cの溶融Zn-5mass%Al浴にHDG-3Mサンプルを1 sおよび5 s浸せきした時の被覆層断面の組織を浸せき前の組織と比較して示す。

Fig. 1(a)に示したように、浴温; 450°Cの溶融純亜鉛めっき浴に180 s浸せきして得られたHDG-3Mは、50~60 μm 厚のFe-Zn・IMCが形成され、その主体を占める ζ -Fe-Zn相が30~40 μm 厚となっている。このサンプルを浴温; 450°Cの溶融Zn-5mass%Al浴に1 s浸せきすると、 ζ 相が25~35 μm 消失して、粒状の生成物が多数、現れる。また、残存する ζ 相の先端側には、 ζ 相の粒界に沿って白い筋が観察される。さらに、浸せき時間が5 sになると、 ζ 相のみならず、 δ -Fe-Zn相も消失し、粒状の生成物に変化している。XMAにより、当初 ζ 相(XMA分析ではFe; 6.5~7.7 at%)であった部分ならびに δ 相(XMA分析ではFe; 8.6~10.6 at%)であった部分を面分析した結果、前者ではAl;

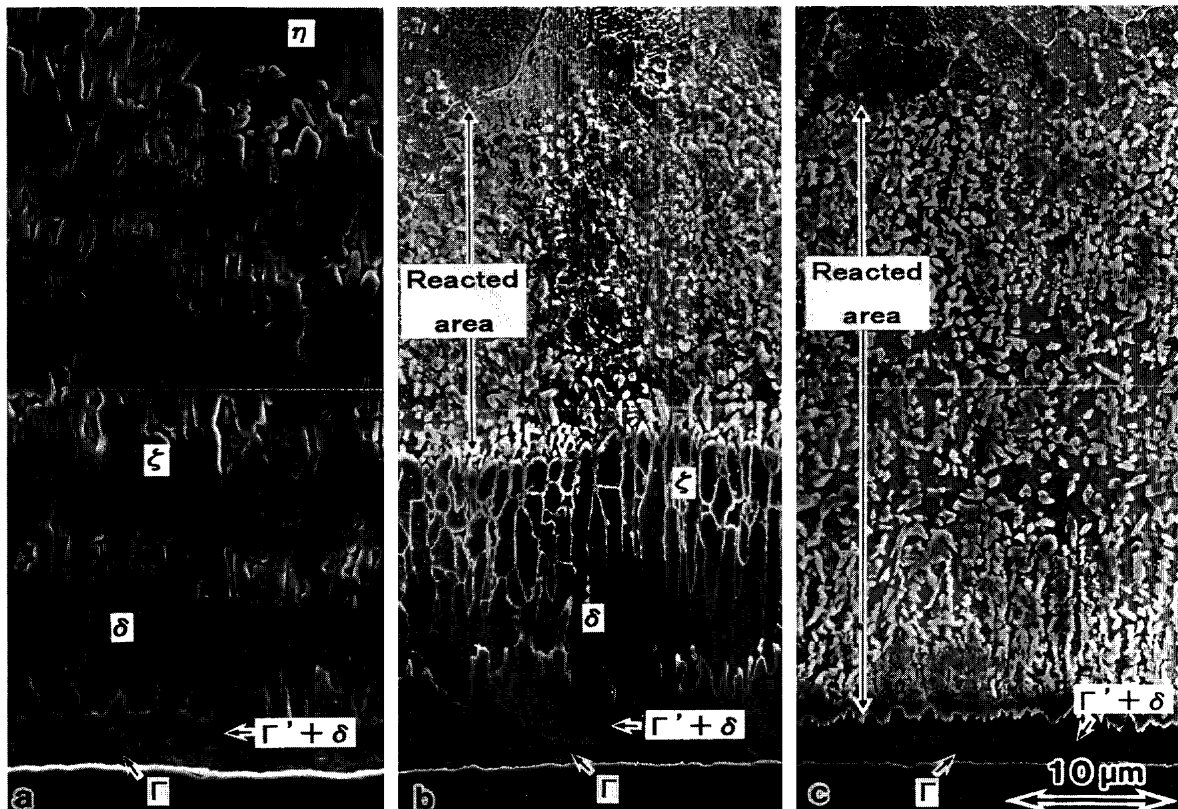


Fig. 1. Cross-sectional structure of coatings obtained by immersing HDG-3M specimen in Zn-5mass%Al bath at 450°C. a) Before immersion (as HDG-3M specimen) b) Immersion time; 1 s c) Immersion time; 5 s

25.7~29.8at%, Fe; 6.4~7.6at%, Zn; 残, 後者ではAl; 30.9~36.5at%, Fe; 9.9~10.7at%, Zn; 残という分析値が得られた。これらの結果から, 粒状生成物が散在する領域はバルクのめっき浴よりAl濃度は高くなっているが, Fe濃度は元のFe-Zn・IMCの濃度とほとんど変化がないといえる。したがって, ζ および δ ・Fe-Zn相の粒状生成物への変化には, 下層側からのFeの供給はないと理解される。

Fig. 2は, Fig. 1(b)の ζ ・Fe-Zn相の先端部分を拡大したものである。写真から, ζ 相の先端および粒界に ζ 相よりエッチングされにくい新たな相の生成が認められる。また, 粒状の生成物は黑色相を中心に, その周囲を ζ 相の粒界に生成された相と同じ色調を有する相が薄く覆ったコア構造となっていることがわかる。さらに, この黑色相は ζ 相の粒界に沿って生成された相の中にも観察されるのが特徴的である。

粒状生成物が散在する領域のマトリックス部のXMA分析値は, Al; 1.0~2.8at%, Fe; 0.9~2.4at%, Zn; 残となり, めっき浴組成と比較して, 著しくAl濃度が低下している。また, 次項で示す粒状生成物周囲のマトリックス部のFE-



Fig. 2. Structure at near the top of remained ζ ・Fe-Zn phase. (Coating obtained by immersing HDG-3M specimen for 1 s in Zn-5mass%Al bath at 450°C.)

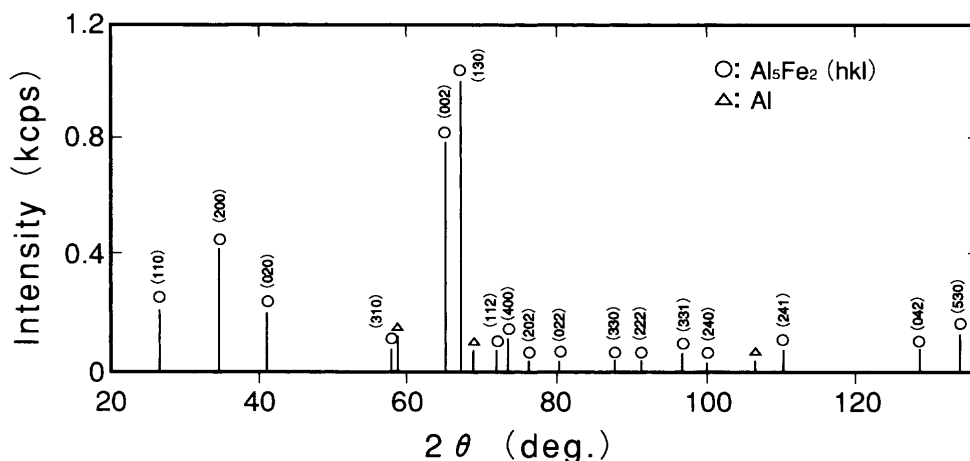


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of insoluble particles after dissolving the coatings with 3 vol% HNO₃ solution (Cr-target, 40 kV-150 mA). (Coatings obtained by immersing HDG-3M specimen for 1 s in Zn-5mass%Al bath at 450°C.)

SAM分析 (Fig. 3の1の位置, Table 1) ではAlおよびFeが検出されないことから, めっき浴温; 450°Cではマトリックス部は熔融状態にあると判断でき, 粒状生成物が散在する領域は熔融亜鉛中に粒状生成物が分散して粘度が上昇した, いわゆるドロソ状になっているものと推察される。

3・2 粒状生成物の同定

Fig. 3に, FE-SAMにより粒状生成物を横切る方向でAl, FeおよびZnの線分析をした結果を示す。また, Fig. 3中の(1)~(3)の位置でスポット分析した結果をTable 1に示す。

図および表から, 粒状生成物の主体を成す黑色相はZnを固溶したAl-Fe・IMCで, 組成的にはAl₅Fe₂に相当することがわかる。また, この黑色相の周囲を覆っている相は,

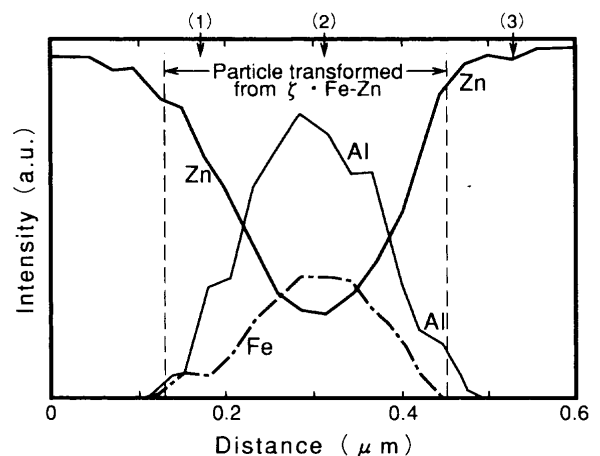


Fig. 3. Al, Fe and Zn profiles across the particle transformed from ζ ・Fe-Zn phase. (Coating obtained by immersing for 1 s in Zn-5mass%Al bath at 450°C.)

Table 1. Results of FE-SAM analysis of particle transformed from ζ ・Fe-Zn (at%).

Position*	Al	Fe	Zn
1	20.6	10.3	69.1
2	62.3	30.8	6.9
3	0	0	100

*Positions shown in Fig.3.

Fe濃度からは δ -Fe-Zn相に相当するが、Al濃度が δ 相のAl固溶限より著しく高い値を示した。

Fig. 4は、溶融Zn-5mass%Al浴に1s浸せきしたサンプルの被覆層を3 vol% HNO₃溶液中で溶解した時の不溶解粒子のX線回折結果である。不溶解粒子からは金属AlとAl₃Fe₂が認められ、Al₁₃Fe₄(Al₃Fe)は認められなかった。金属Alはめっき層中に晶出したAlであることから、粒状生成物の主体を成す黒色相はAl₃Fe₂と判断される。また、Al₃Fe₂の回折ピークはいずれも低角度側にシフトしており、Al₃Fe₂結晶が若干、膨らんでいることが窺われる。

3.3 ζ -Fe-Zn相先端部の構造

Fig. 5に、 ζ -Fe-Zn相先端部のTEM明視野像(a)、 ζ 相の

粒界に沿って生成された相のND像およびその相の中に黒色相が生成された部分 (Fig. 5a中のAの部分) の高分解像(c)を示す。

ζ 相の粒界に沿って生成された新たな相のND像からはハローパターンが得られ、この相が非晶質構造を有することが示される。この相を種々の場所でTEM-EDX分析した結果、Al; 15~60 at%, Fe; 10~25 at%, Zn; 15~75 at%となり、浴組成よりAl濃度が高く、かつ非常に広い濃度範囲を有する相であることが確認された。また、この相の組成分析値は、Al濃度が高い部分はFe濃度が高く、Zn濃度が低い、一方、Zn濃度が高い部分はAl, Fe濃度とも低くなる傾向を有していた。

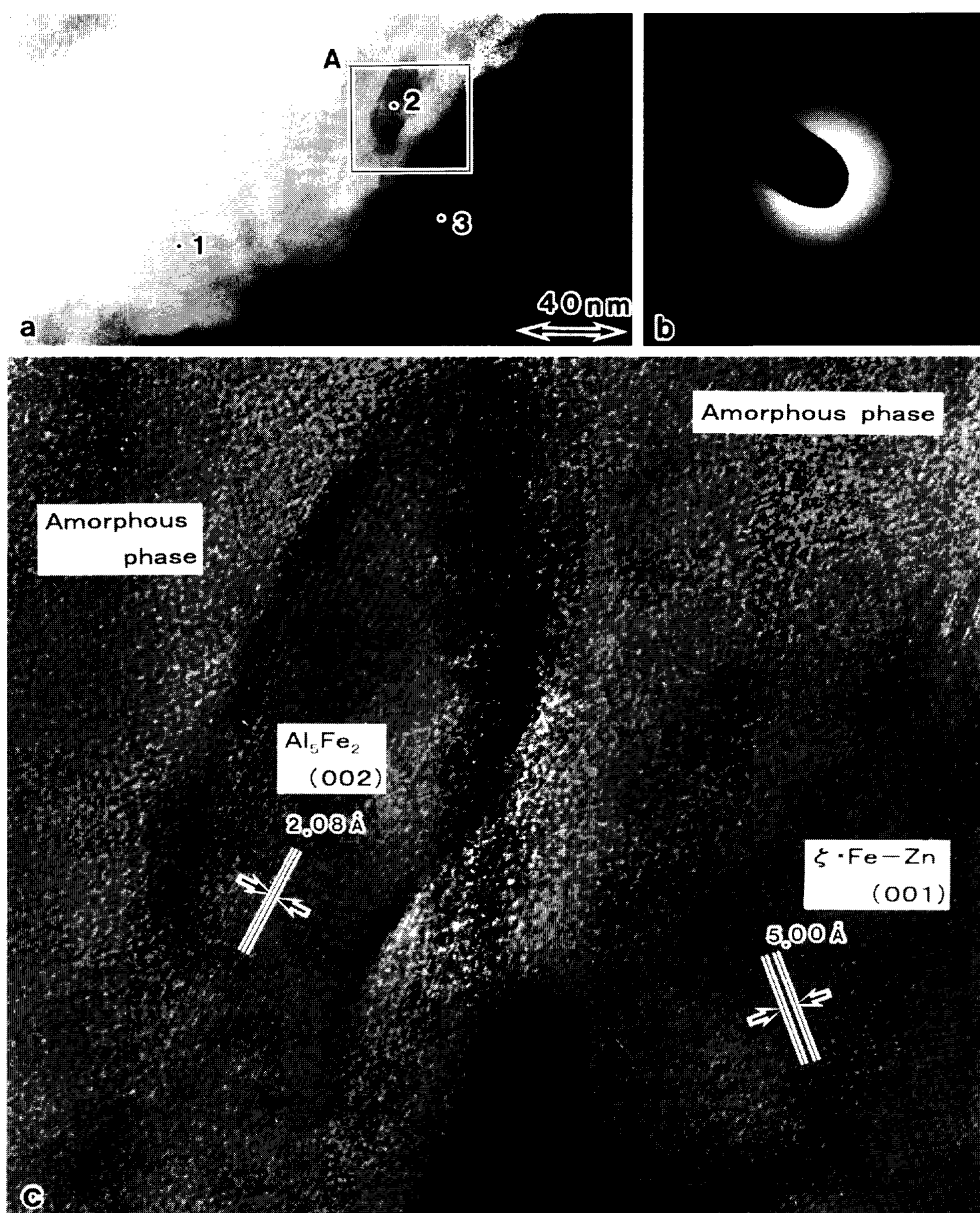


Fig. 5. Micro-structure at near the top of remained ζ -Fe-Zn phase. (Coating obtained by immersing for 1s in Zn-5mass%Al bath at 450°C.)

a) TEM bright field image

Position 1; 40.1% Al, 24.7% Fe, 35.2% Zn, Position 2; 64.5% Al, 29.5% Fe, 6.0% Zn, Position 3; 0.5% Al, 8.0% Fe, 91.5% Zn (at%,TEM-EDX)

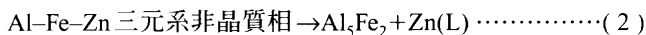
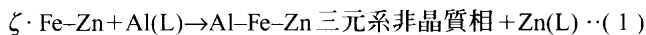
b) Diffraction patterns at position 1 in Fig. 5a.

c) High resolution image at area A in Fig. 5a.

Fig. 5(c)の高分解能像からは、Al-Fe-Zn三元系非晶質相中の黒色相の部分に $Al_3Fe_2(002)$ 面に相当する格子像が認められる。また、 ζ -Fe-Zn相とAl-Fe-Zn三元系非晶質相との界面には、新たな相からの格子像は観察されない。したがって、浴温; 450°CのZn-5mass%Alめっき浴での ζ -Fe-Zn相は、Al-Fe-Zn三元系非晶質相に変化した後、この相の中で核生成が起こり、結晶性を有する Al_3Fe_2 が成長する二段階の変化を生じると理解できる。そして、最終的には Al_3Fe_2 に変化するAl-Fe-Zn三元系非晶質相は準安定な相と位置づけられる。

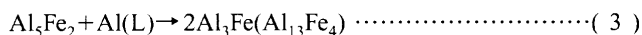
4. 考察

実験結果から、溶融Zn-5mass%Al浴での ζ -Fe-Zn相は、(1)、(2)式のような二段階の過程でZnを固溶した Al_3Fe_2 に変化することが明らかとなった。



そして、変化の過程で吐き出されるZnが Al_3Fe_2 から成る黒色相の周囲へ拡散し、Znが濃化した部分が再溶融することによって粒状生成物となって離脱していくものと推察される。また、組成分析値から、黒色相を覆っている外側の相はAl-Fe-Zn三元系非晶質相と考えられる。

落合ら³⁾は、目的は異なるが、本実験とほぼ同様な実験を行ない、Fe-Zn・IMC(どの相かは明らかにされていない。)が粒径; 0.3 μm 程度の微細板状 $Al_{13}Fe_4$ に変化したと報告している。しかし、これまでに提案されているAl-Fe-Zn三元系平衡状態図⁴⁻⁶⁾にはFe-Zn・IMCから $Al_{13}Fe_4(Al_3Fe)$ への反応パスはなく、 Al_3Fe_2 への反応パスが存在するだけである。また、Al-Fe-Zn三元系平衡状態図から、450°Cの溶融Zn-5mass%Al浴と平衡するAl-Fe・IMCが $Al_3Fe(Al_{13}Fe_4)$ であることを考え併せると、当初のFe-Zn・IMC層の厚さが20 μm 程度と本実験で用いたものより薄く、浸せき時間も5s以上と長い落合ら³⁾の実験では、 ζ -Fe-Zn相が Al_3Fe_2 に変化した後、さらに(3)式の反応が起こっているものと推察される。



一方、山口ら^{7,8)}は、 ζ -Fe-Zn相を含有する溶融亜鉛浴に0.5 mass%程度までAlを徐々に添加した場合、 ζ 相は、浴温に依存して Γ_1 相あるいは δ_1 相に変化した後、 Al_3Fe_2 へ変化することを報告している。Al-Fe-Zn三元系平衡状態図から、溶融Zn-5mass%Al浴では ζ -Fe-Zn相は安定に存在し得ないので、当初、 ζ -Fe-Zn相はさらにFe濃度の高いFe-Zn・IMCに変化した後、 Al_3Fe_2 へ変化すると的前提の下に本研究を推進してきた。しかし、 ζ -Fe-Zn相先端部

にはAl-Fe-Zn三元系非晶質相が生成されるだけで、 Γ_1 相や δ_1 相の存在は確認できなかった。したがって、準安定なAl-Fe-Zn非晶質相の生成には溶融Zn-Al浴のAl濃度依存性があるものと推察される。今後、さらに種々のAl濃度にてこの非晶質相の存在を調べる必要があると考える。

溶融Zn-5mass%Al浴中で ζ -Fe-Zn相が著しく大きな速度で Al_3Fe_2 に変化していくことについてはAlの供給が融液中の液体Alの拡散によるという落合ら³⁾の見解を支持する。溶融Zn-5mass%Al浴での ζ -Fe-Zn相から Al_3Fe_2 への変化には、下層側からのFeの供給はないと判断できることから、ZnとAlが置換して ζ 相(密度; 7.18 Mg/m^3 , 7.14 at% Fe)⁹⁾が Al_3Fe_2 (密度; 4.21 Mg/m^3 , 28.6 at% Fe)¹⁰⁾へと変化した場合、76%の体積収縮が起こることになる。Al-Fe-Zn三元系非晶質相の密度はわからないが、 ζ -Fe-Zn相のAl-Fe-Zn三元系非晶質相、さらには Al_3Fe_2 への変化に伴う体積収縮によって ζ 相粒界の間隙が大きくなるとともに、吐き出されたZnが融液相を生成することによって液体Alが拡散するものと考えられる。

5. 結言

浴温; 450°Cの溶融Zn-5mass%Al浴における ζ -Fe-Zn相からAl-Fe・IMCへの変化挙動を基礎的に検討し、以下の結果が得られた。

(1) ζ -Fe-Zn相は、浸せき時間; 1sで25~30 μm 消失するという著しく大きな速度でZnを固溶した Al_3Fe_2 を主体とする粒状生成物とめっき浴組成よりAl濃度が低下した融液相に変化する。そして、この変化過程には下層側からのFeの供給は認められない。

(2) ζ 相から Al_3Fe_2 への変化は、 ζ 相粒界に沿って浴組成よりもAl濃度の高いAl-Fe-Zn三元系非晶質相が生成された後、この非晶質相の中で結晶性を有する Al_3Fe_2 の核生成が起こり、成長する二段階の過程をとる。

(3) 粒状生成物は、 Al_3Fe_2 の成長とともに、その周囲に吐き出されたZnが濃化し、再溶融することによって離脱した結果と理解される。そして、Alの供給は、これら融液相を介しての液体Alの拡散によると考えられる。

文献

- 1) M.Guttman: Mater. Sci. Forum, **155-156** (1994), 527.
- 2) 若松良徳, 大西正巳: 鉄と銅, **64** (1978), 2215.
- 3) 落合征雄, 大羽浩: 鉄と銅, **75** (1989), 298.
- 4) W.Köster and T.Gödeck: Z. Metallkd., **61** (1970), 649.
- 5) M.Úrednické and S.J.Kirkaldy: Z. Metallkd., **64** (1973), 419.
- 6) P.Perrot, J-C.Tissier and J-Y.Dauphin: Z. Metallkd., **83** (1992), 786.
- 7) 山口周, 井口義章: 材料とプロセス, **9** (1996), 1060.
- 8) 井野口康祐, 山口周, 井口義章: 材料とプロセス, **10** (1997), 1387.
- 9) J.Mackowiak and N.R.Short: Inst. Met. Rev., **24** (1979), 1.
- 10) A.R.Borizillo and W.C.Hahn Jr.: Trans. Am. Soc. Met., **62** (1969), 729.