

溶融 Zn-5mass%Al 合金浴における Γ -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 Γ -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 : Following the previous report, it has been investigated the changing process from Fe-Zn intermetallic compounds (IMCs) to Al-Fe IMCs in a molten Zn-5mass%Al alloy at 450°C.

Γ -Fe-Zn phase changed directly to Zn-containing Al_5Fe_2 at an extremely high rate. Γ phase had a strong orientation of {110} plane parallel to the steel surface, but Zn-containing Al_5Fe_2 had not a significant orientation. And a special orientation relationship between Γ phase and Al_5Fe_2 could not be found. Combining these results with the previous results on the changing process from ζ -Fe-Zn phase (two steps reaction; ζ -Fe-Zn phase \rightarrow Al-Fe-Zn amorphous phase \rightarrow Al_5Fe_2), it is considered that whether Fe-Zn IMCs change to Al_5Fe_2 by the direct reaction or the two steps reaction depends on the Fe atomic concentration of these IMCs. After the whole of Γ -Fe-Zn layer changed to Zn-containing Al_5Fe_2 , Al_5Fe_2 layer peeled off the steel substrate. This is considered to be due to that a Zn-rich phase which had been formed like a chain in Zn-containing Al_5Fe_2 layer changed to voids by the outer diffusion of Zn in this phase. The Zn-rich phase is understood to be formed by the concentration of Zn discharged from Γ -Fe-Zn phase during changing to Zn-containing Al_5Fe_2 .

Key words: hot-dip coating; Zn-Al coating; Al-Fe intermetallic compounds; Al_5Fe_2 ; Fe-Zn intermetallic compounds; Γ -Fe-Zn phase.

1. 緒言

前報¹⁾では、浴温；450°Cの溶融 Zn-5mass%Al 合金めっき浴における ζ -Fe-Zn 相の Al-Fe 金属間化合物への変化挙動について報告した。その結果、 ζ 相は溶融 Zn-5mass%Al 浴中で瞬時に Al-Fe-Zn 三元系非晶質相に変化し、その相中に結晶性を有する Al_5Fe_2 が形成されることが明らかとなった。そして、 Al_5Fe_2 相の成長に伴って吐き出される Zn が再溶融して Zn リッチな融液中に Al_5Fe_2 を主体とした粒状生成物が分散した形態に至ると理解できた。

本報では、前報に引き続いて浴温；450°Cの Zn-5mass%Al 合金めっき浴中における Γ -Fe-Zn 相の Al-Fe 金属間化合物への変化挙動について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

前報と同様、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 (80 mm 幅 \times 250 mm 長さ) で、これを実験室的に焼鈍した後、フラックス法にて溶融純亜鉛めっき (99.99mass% Zn) した。溶融純亜鉛めっきは浴温；450°C、浸せき時間；180 s の条件で行い、めっき後放冷して被覆層が Γ 、 Γ' 、 δ 、 ζ および η 相から成るサンプル

(以下、HDG-3M と記す。) を作製した。また、焼鈍した冷間圧延材に硫酸塩浴にて厚さ 3 μ m の電気亜鉛めっきを施し、450°C の大気中で 3 h 合金化処理した後、5 vol% HCl で表面の酸化物を溶解除去して被覆層が Γ 相だけからなるサンプル (以下、EGA-3H と記す。) を作製した。この二種類のサンプルを前報¹⁾ と同様な条件で溶融 Zn-5mass%Al 合金めっきした。

2.2 被覆層の分析

被覆層の観察および組成分析は前報¹⁾ と同様な手法で行った。

被覆層中の Fe-Zn および Al-Fe 金属間化合物 (以下、Fe-Zn-IMC および Al-Fe-IMC と記す。) は、 $ZnCl_2$; 200 g/L, NaCl; 100 g/L 水溶液にて電位；-870 mV vs. SCE の定電位電解²⁾にてめっき層を溶解除去した後、X線回折により同定した。この処理では、めっき層中の β -Zn 相のみを溶解していることになるが、 α -Al 相粒子も β -Zn 相の溶解とともに脱落し、電解電流がゼロになった時点で、X線回折からは金属 Al の回折ピークは認められなかった。

前報¹⁾ と同様、被覆層微小部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。

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)

* 日本製鋼 (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)

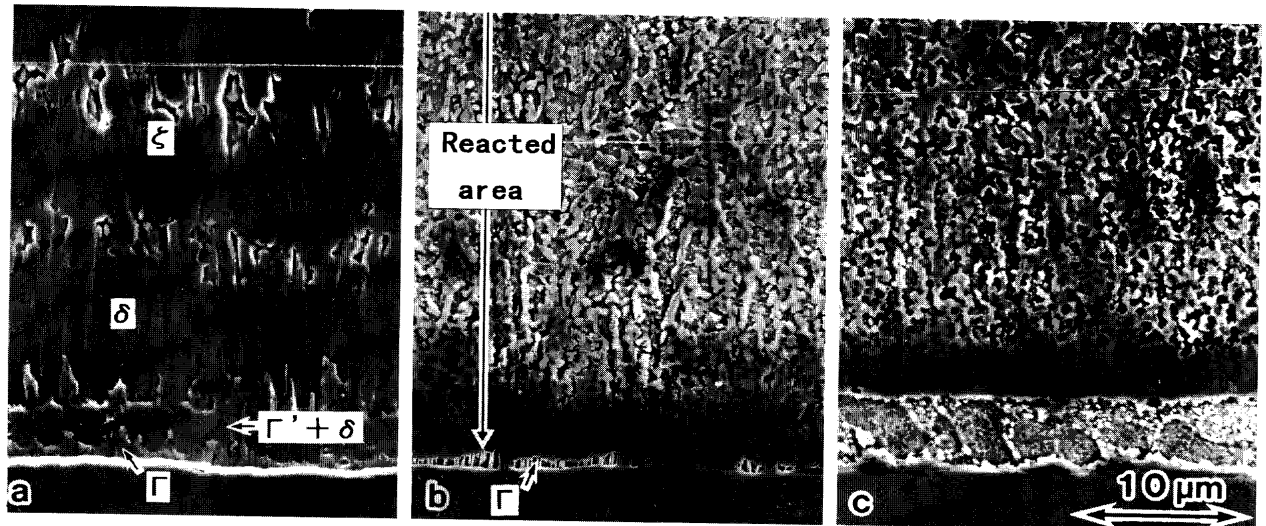


Fig. 1. Cross-sectional structures of coatings obtained by immersing HDG-3M specimen in Zn-5mass%Al bath at 450°C. a) Before immersion (as HDG-3M specimen) b) Immersion time; 10 s c) Immersion time; 20 s

3. 実験結果

3.1 熔融 Zn-5mass%Al 浴中での被覆層の組織変化

Fig. 1に、450°Cの熔融 Zn-5mass%Al浴に HDG-3Mを10sおよび20s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. 1bに示したように、浸せき時間; 10sでは鋼板と接して形成されていた Γ -Fe-Zn相がわずかに残存するだけの状態となっている。前報で報告した δ 相が変化した場合の組織とは異なり、 Γ 相が変化して形成されたと考えられる相は比較的一様な黒味の強い色調を有している。さらに、浸せき時間が20sになると、鋼板と黒色相との間で剥離して黒色相が浮き上がる現象が認められる。Fig. 1cで、帯状に連なる黒色相と鋼板との間の領域をXMAにより面分析した結果、Al; 10.2at%, Fe; 1.8at%, Zn; 残の組成となっていた。したがって、この領域は浴温; 450°Cでは熔融状態にあると判断でき、黒色相が鋼板から剥離した結果、バルクのめっき浴が侵入して凝固したものと理解される。

Fig. 2に、Fig. 1bの黒色相の部分拡大した組織写真を、また、Table 1に、Fig. 2中の各位置でのXMA分析結果を示す。

帯状に連なる黒色相の部分 (Fig. 2中の3および4の位置) は組成的にはZnを固溶した Al_3Fe_2 に相当し、その下側には、当初の Γ -Fe-Zn相 (Fig. 2中の5の位置) が残存している。残存する Γ 相には、その粒界に白い筋が認められるのが特徴的である。当初、($\Gamma+\delta$)相であった部分 (Fig. 2中の1および2の位置) は黒色相中に白味の強い相が混在した組織となっている。この部分のXMA組成分析値は必ずしも一定の値を示さず、XMA分析では黒色相と白味の強い相を分離して分析できていないと判断される。

Fig. 3に、450°Cの熔融 Zn-5mass%Al浴に EGA-3Hを1sおよび5s浸せきした時の被覆層断面の組織を浸せき前の

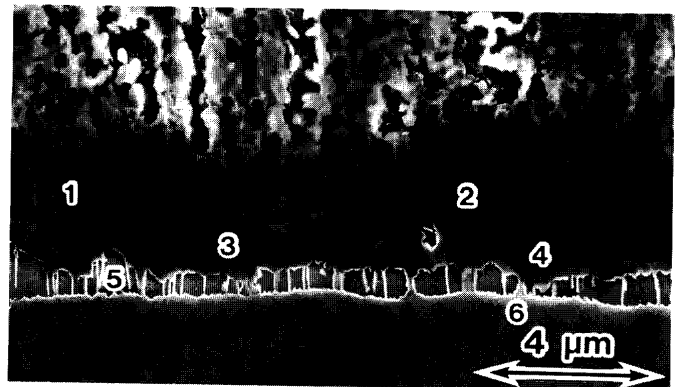


Fig. 2. Cross-sectional structure at near the interface between coating and steel substrate. (Immersing HDG-3M specimen for 10 s in Zn-5mass% Al bath at 450°C)

Table 1. Results of XMA analysis of reacted products at near the interface between coating and steel substrate. (at%)

Position*	Al	Fe	Zn
1	61.0	16.3	22.7
2	62.9	18.4	18.7
3	63.7	29.2	7.1
4	62.6	28.1	9.4
5	1.0	30.9	68.1
6	0	97.6	2.4

*Positions shown in Fig. 2.

組織と比較して示す。また、Table 2に Fig. 3中の各位置でのXMA分析結果を示す。

Γ -Fe-Zn単相の被覆層を有する EGA-3Hの被覆層組織の変化も基本的にはHDG-3Mの場合と同じとなった。Fig. 3bに示すように、浸せき時間; 1sで Γ 相の表層側から黒味の強い相 (Fig. 3b中の1および2の位置) が生成され、組成的にはこの相がZnを固溶した Al_3Fe_2 に相当することがわかる。さらに浸せき時間; 5sでは、黒味の強い相が

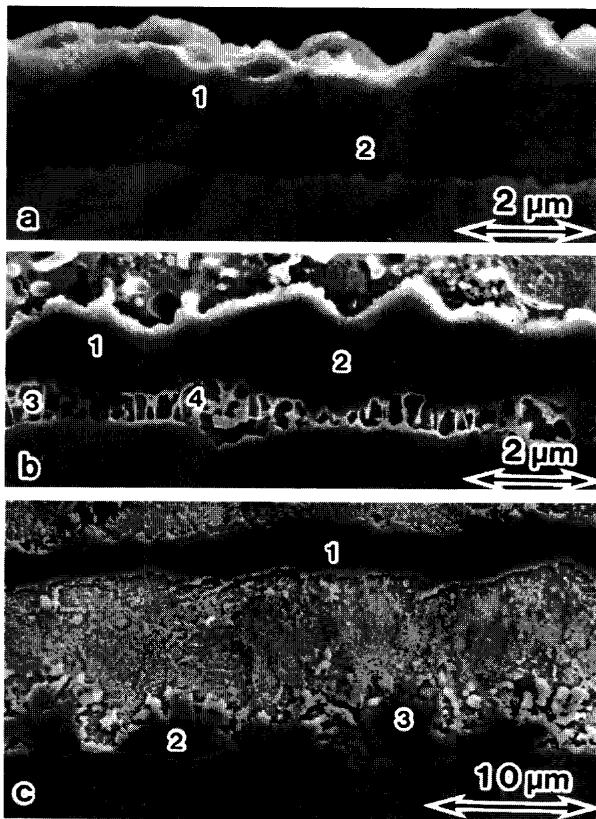


Fig. 3. Cross-sectional structures of coatings obtained by immersing EGA-3H specimen in Zn-5mass%Al bath at 450°C.
 a) Before immersion (as EGA-3H specimen)
 b) Immersion time; 1s
 c) Immersion time; 5s

Table 2. Results of XMA analysis of reacted products in coatings obtained by immersing EGA-3H specimen in Zn-5mass%Al bath at 450°C. (at%)

a) Before immersion(as EGA-3H specimen)			
Position*	Al	Fe	Zn
1	-	31.9	68.1
2	-	32.1	67.9
b) Immersion time; 1s			
Position*	Al	Fe	Zn
1	62.2	27.7	10.1
2	63.4	28.0	8.6
3	9.7	28.4	61.9
4	1.1	31.1	67.8
c) Immersion time; 5s			
Position*	Al	Fe	Zn
1	67.9	25.7	6.4
2	63.2	29.4	7.4
3	58.5	30.4	11.1

*Positions shown in Fig.3a,b and c.

剥落するとともに、新たに鋼素地側からAl-Fe-IMCの成長が観察される。写真には示さなかったが、約2 μ m厚の Γ -Fe-Zn相全体がAl-Fe-IMCに変化するの浸せき2s以内で、溶融Zn-5mass%Al浴では、 ζ -Fe-Zn相同様、 Γ 相がAl-Fe-IMCに変化するのも著しく速いといえる。そして、

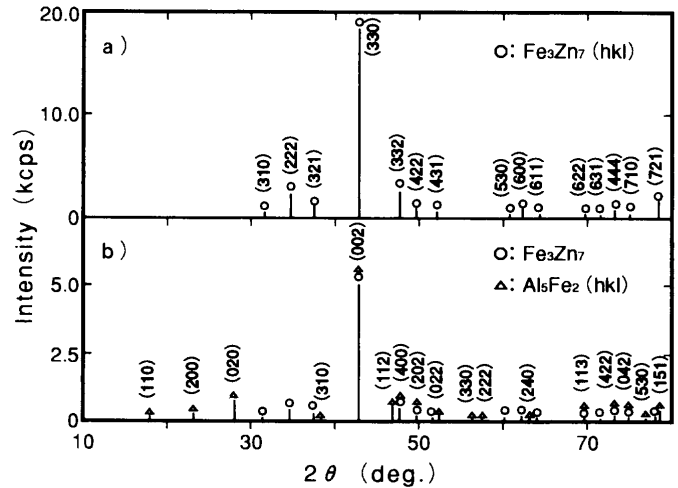


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of reacted layer formed by immersing EGA-3H specimen in Zn-5mass%Al bath (Cu-target, 40 kV-150 mA).
 a) Before immersion (as EGA-3H specimen)
 b) Immersion time; 1s

Γ 相がAl-Fe-IMCに変化した時点では、当初の Γ 相厚さの1.0~1.1倍の厚さになっている。

Fig. 4に、EGA-3Hを450°Cの溶融Zn-5mass%Al浴に1s浸せきした後、めっき層を溶解処理したものとEGA-3HままのX線回折結果を併せて示す。なお、図には α -Feからの回折ピークを削除して示した。

EGA-3HのX線回折からは、 Γ -Fe-Zn相の種々の面からの回折ピークが示されるが、とくに Γ (330)面の配向が著しく強いことがわかる。一方、溶融Zn-5mass%Al浴に1s浸せきしたものからは、 Γ -Fe-Zn相と Al_5Fe_2 に対応する回折ピークが認められ、 Γ 相は Al_5Fe_2 に変化していることが確認できた。 Al_5Fe_2 (002)面と Γ (330)面の回折ピークが重なるので Al_5Fe_2 自身の各面の強度を正確に知ることはできないが、 Γ (330)面と Γ 相のその外の面との回折強度比が溶融Zn-5mass%Al浴浸せき前後で変わらないとすると、 Al_5Fe_2 にはとくに強い面配向はないものと解釈できる。なお、 ζ -Fe-Zn相が変化して生成された Al_5Fe_2 と同様、 Γ -Fe-Zn相から変化した Al_5Fe_2 の回折ピークも低角度側にシフトしており、 Al_5Fe_2 結晶が若干、膨らんでいると推察される。

3.2 Al_5Fe_2 の構造および Γ -Fe-Zn相との界面

Fig. 5に、HDG-3Mサンプルを溶融Zn-5mass%Al浴に10s浸せきした時の鋼板/被覆層界面の明視野像と、Fig. 5a中の各位置でのND像を示す。

Fig. 5aの3の位置のND像(Fig. 5d)からは、{110}面が鋼板面に平行に並んだ[331]入射の Γ -Fe-Zn相の回折パターンであることがわかる。一方、Fig. 5a中の1および2の位置のND像(Fig. 5b, c)からは、いずれも Al_5Fe_2 の回折パターンが得られる。ここで特徴的なことは、Fig. 5bでは-1/2, 1/2, 1/2および1/2, -1/2, 1/2とその等価な点に回折斑点が、またFig. 5cでは、散漫ではあるが1/2, 1/2, -1/2とその等価な点に回折斑点と(310)方向にストリークが現れているこ

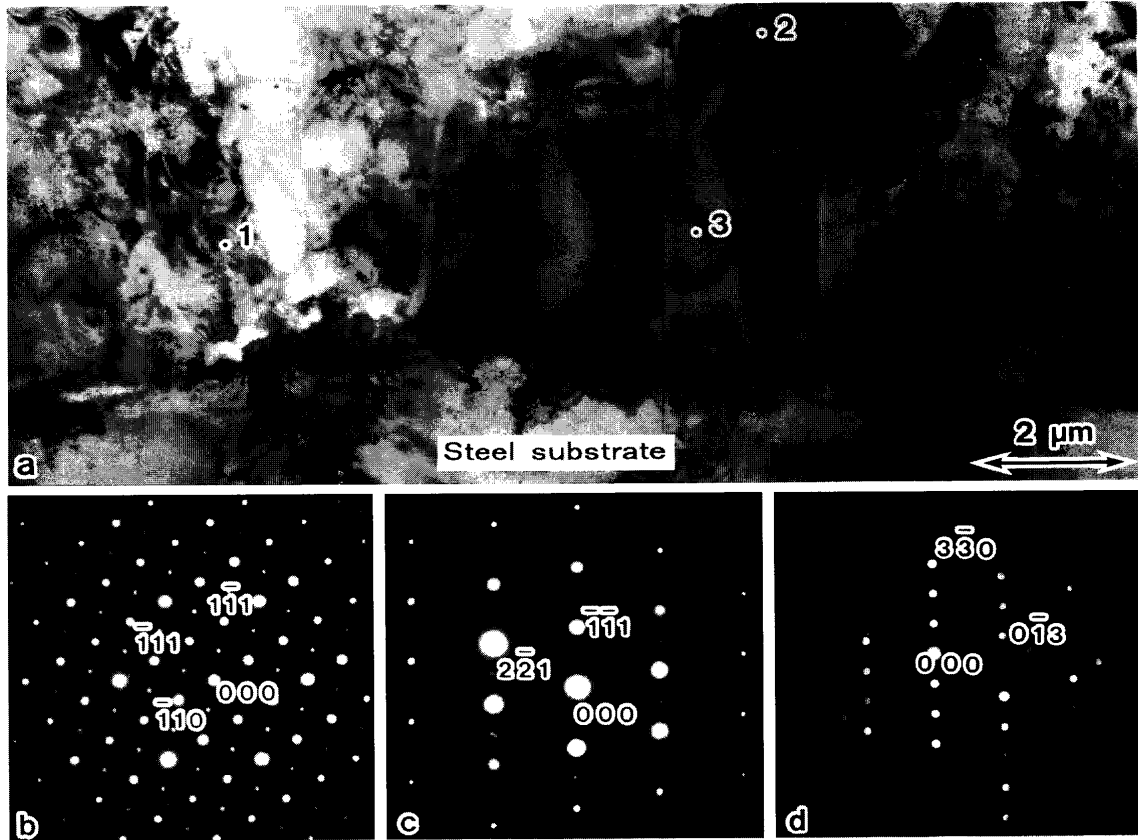


Fig. 5. Cross-sectional microstructure at near the coating/steel substrate interface obtained by immersing HDG-3M specimen for 10 s in Zn-5mass%Al bath at 450°C.
 a) TEM bright field image. Position 1; 63.2% Al, 28.5% Fe, 8.3% Zn, Position 2; 62.6% Al, 30.7% Fe, 6.9% Zn, Position 3; 1.2% Al, 31.4% Fe, 67.4% Zn (at%, TEM-EDX)
 b) Diffraction patterns from Al_5Fe_2 at position 1 in Fig. 5a.
 c) Diffraction patterns from Al_5Fe_2 at position 2 in Fig. 5a.
 d) Diffraction patterns from Γ -Fe-Zn at position 3 in Fig. 5a.

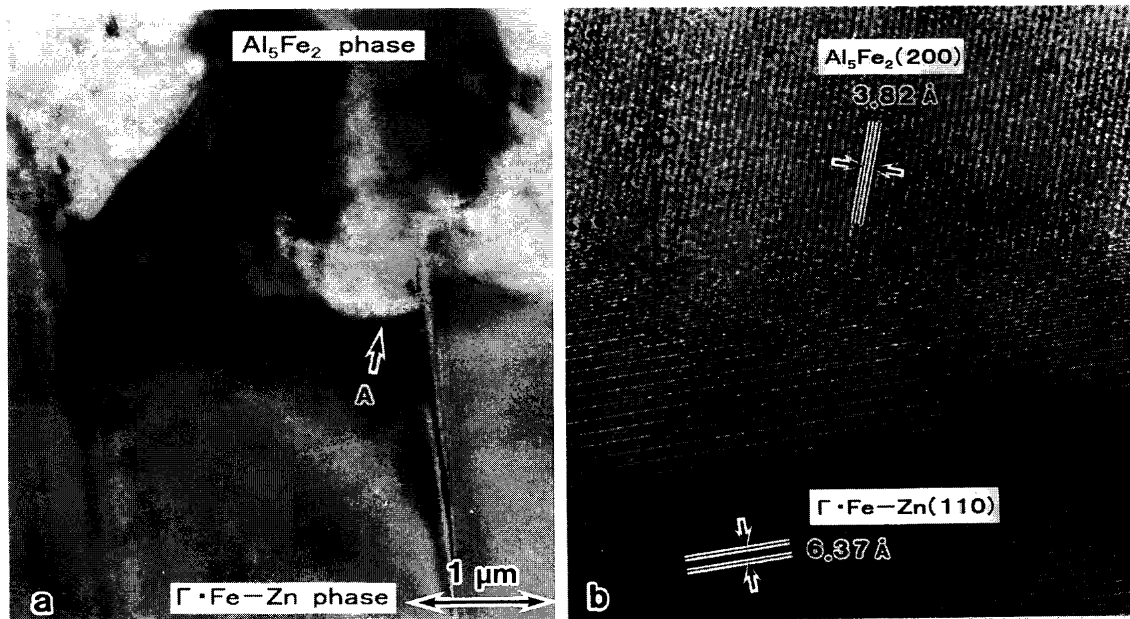


Fig. 6. TEM bright field image (a) and high resolution image (b at area A in Fig. 6a) at the Al_5Fe_2/Γ -Fe-Zn interface. (Immersing HDG-3M specimen for 10 s in Zn-5mass%Al bath at 450°C)

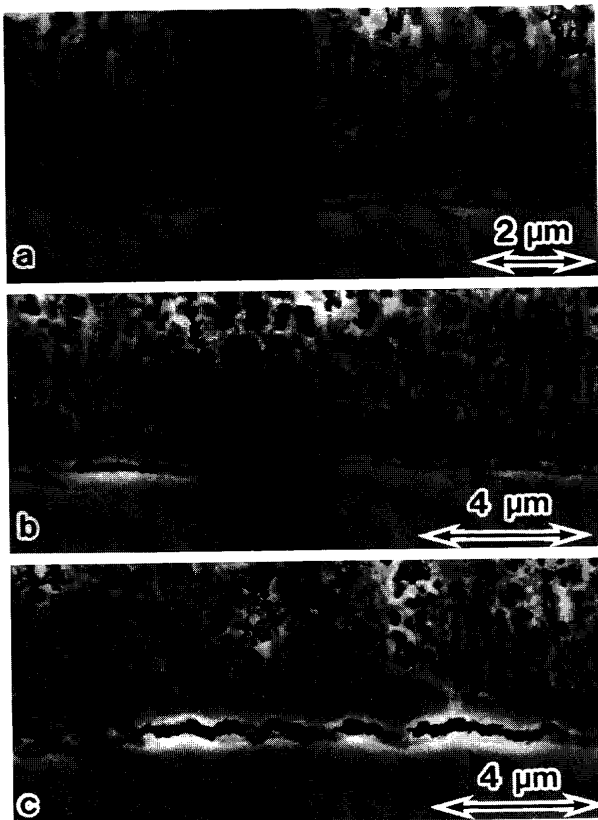
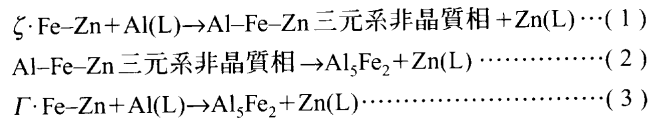


Fig. 7. Void formation at near the interface between Al_5Fe_2 layer and steel substrate. (a, b and c are at different positions of coating obtained by immersing HDG-3M specimen for 13 s in Zn-5mass%Al bath at 450°C.)

4. 考察

前報¹⁾の溶融 Zn-5mass%Al 浴における ζ -Fe-Zn 相の Al_5Fe_2 への変化と本結果を併せると、 ζ -Fe-Zn 相は (1)、(2) 式に示す二段階の反応で Al_5Fe_2 に変化するのに対して、 Γ -Fe-Zn 相は (3) 式に示す一段階の反応で Al_5Fe_2 に変化する整理される。



Γ -Fe-Zn 相 (7.36 Mg/m³, 30 at% Fe)³⁾ が Zn と Al の置換反応だけで Al_5Fe_2 (4.21 Mg/m³, 28.6 at% Fe)⁴⁾ に変化したとした場合、1.03 倍の体積膨張となる。前述したように、 Γ -Fe-Zn 層から Al_5Fe_2 層に変化した時の厚さ変化は 1.0~1.1 倍であったことを考えると、溶融 Zn-5mass%Al 浴での Γ 相から Al_5Fe_2 への変化は下層側からの Fe の供給のない状態で Zn と Al が置換することによって起こると判断される。

各 Fe-Zn-IMC が二段階で Al_5Fe_2 に変化するか、一段階で変化するかについては Fe-Zn-IMC の Fe 濃度に依存すると考える。 Γ -Fe-Zn 相の Fe 濃度と Al_5Fe_2 の Fe 濃度にはほとんど差 (分析値からは、 Γ 相のほうが 1~3 at% Fe 濃度が高い程度) がなく、Zn と Al が置換するだけで Al_5Fe_2 組成になる。しかし、 ζ -Fe-Zn 相では、Zn と Al の置換以外に Fe の拡散濃化が必要で、その場合には Al-Fe-Zn 三元系非晶質相を介して Al_5Fe_2 へ変化する理解される。また、 Al_5Fe_2 より Fe 濃度の低い δ 相も Al-Fe-Zn 三元系非晶質相を介して Al_5Fe_2 に変化すると考えられる。実際、溶融 Zn-5mass%Al 浴に浸せきして δ 相が変化した領域も、 ζ 相の場合と類似した形態が観察される。

Fe-Zn-IMC が変化して生成される Zn を固溶した Al_5Fe_2 からは {111} 面の $\langle 111 \rangle$ 方向に新たな回折点が現れる特徴的な回折パターンが示される。 Al_5Fe_2 は Al; 12 原子, Fe; 4 原子でユニットセルを構成する斜方晶で、C 軸方向に Al 空孔を有することが報告されている^{5,6)}。また、固溶 Zn は Al の原子位置に置換している可能性が高く、 Al_5Fe_2 {111} 面の二原子面ごとに Al 空孔と置換 Zn が規則的に配列した新たな周期構造を形成しているものと推察される。

Γ -Fe-Zn 相が Zn を固溶した Al_5Fe_2 に変化した後、鋼板から剥落し、再び鋼板表面に Al-Fe-IMC が生成、成長する現象については以下のように考える。 Γ 相が Al_5Fe_2 に変化する過程では多量の Zn が吐き出される。 Al_5Fe_2 は Γ 相表層側から生成されており、吐き出される Zn の経路は Al_5Fe_2 中を外方拡散するか、鋼板側に内方拡散するかである。しかし、 Γ 相から Al_5Fe_2 への変化速度が著しく大きいので、Zn は濃化して Zn-rich 相を形成する。そして、一時的に形成されたこの相から Zn が内方および外方に拡散することによって、この部分にボイドが形成されて剥離に至る。

とである。

Fig. 6 は、 Al_5Fe_2 と Γ -Fe-Zn 相界面の高倍率明視野像 (a) と Fig. 6a 中の A の位置の高分解像 (b) である。なお、Fig. 5a とは別の視野である。

Γ -Fe-Zn 相と Al_5Fe_2 との界面の高分解像には新たな相からの格子像は観察されず、 Γ -Fe-Zn 相は直接、 Al_5Fe_2 に変化するものと理解される。また、両相の間に特別な面方位関係は認められなかった。

3.3 Γ -Fe-Zn 相から変化した Al_5Fe_2 層の剥落挙動

Fig. 7 は、HDG-3M を溶融 Zn-5mass%Al 浴に 13 s 浸せきしたサンプルの断面を種々の位置で観察し、 Γ 相から変化した Al_5Fe_2 層が鋼板から剥落していく過程を a, b, c の順に並べたものである。Fig. 7a に示したように、Zn を固溶した Al_5Fe_2 層中の鋼板側に白味の強い相が帯状に観察される。この相を FE-SAM 分析した結果、Al; 17.7 at%, Fe; 10.0 at%, Zn; 残という非常に Zn 濃度の高い組成であることが確認された。そして、Fig. 7b, c に示すように、この白味の強い Zn-rich 相の中にボイドが生成され、そのボイドが連なることによって Al_5Fe_2 層が剥落していくと理解される。なお、白味の強い相の下側に形成されている Al-Fe-IMC は上層が剥離した後も鋼板側に残り、成長していく。

Zn-rich相は準安定な相であり、組成から判断すると、前報で報告したAl-Fe-Zn三元系非晶質相に相当すると推察される。なお、Zn-rich相中に10 at%程度Feが含まれるのは前述した Γ -Fe-Zn相と Al_5Fe_2 との僅かなFe濃度の差に起因していると考えられる。

Zn-rich相の下側にもAl-Fe-IMCが形成されるのは Γ 相粒界のAlの内方拡散が速いことに起因していると考えられる。Fig. 2およびFig. 3bに示されるように、 Γ 相粒界には、0.3 vol%ナイトールに対して Γ 相よりエッチングされにくい白い筋状の相が存在している。この部分を詳細に分析してはいないが、 Γ 相粒界をAlが拡散して Γ 相/鋼板界面側からもAl-Fe-IMCが形成されるとすれば、現象を良く説明できる。

5. 結言

浴温；450°Cの溶融Zn-5mass%Al合金浴における Γ -Fe-Zn相からAl-Fe金属間化合物への変化を基礎的に検討し、以下の結果が得られた。

(1) 前報の ζ -Fe-Zn相の場合と同様、 Γ -Fe-Zn相は著しく大きな速度でZnを固溶した Al_5Fe_2 に変化する。 Γ 相の場合には、準安定な中間相を生成することなく、直接、 Al_5Fe_2 に変わる。

(2) Γ 相は鋼板面に対して平行に{110}面が強く配向しているが、 Γ 相から変化した Al_5Fe_2 にはとくに強い面配向は認められない。また、 Γ 相と Al_5Fe_2 との界面に特別な面方位関係は認められなかった。

(3) Znを固溶した Al_5Fe_2 は{111}面の二原子面ごとに規則的な配列を有する新たな周期構造を形成している。

(4) Γ 相から変化した Al_5Fe_2 層の鋼板からの剥落は、 Al_5Fe_2 層中の鋼板側に帯状に生成したZn-rich相にボイドが形成されることによる。この相は、 Γ 相の表層から Al_5Fe_2 に変化する過程で吐き出されるZnが濃化した準安定相と推察された。

本研究のTEM解析にあたりご助力を戴いた日立計測エンジニアリング(株)武蔵野ラボラトリーの永田文男博士ならびに下津輝穂氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 内田幸夫, 安藤敦司, 小松厚志, 山川宏二: 鉄と鋼, **84** (1998), 632.
- 2) 中森俊夫, 渋谷敦義: 鉄と鋼, **72** (1986), 1343.
- 3) J.Mackowiak and N.R.Short: Inst. Met. Rev., **24** (1979), 1.
- 4) A.R.Borizillo and W.C.Hahn Jr.: Trans. Am. Soc. Met., **62** (1969), 729.
- 5) T.Heumann and S.Dittrich: Z.Metallkd., **50** (1959), 617.
- 6) K.Schubert, U.Rösler, M.Kluge, K.Anderko and L.Häle: Naturwissenschaften, **40** (1953), 437.