

鉄とアルミニウム含有亜鉛融液との合金層形成反応

若松 良徳*・野口 敬広*²・山根 政博*・野口 文男*

Reaction between Solid Iron and Molten Zinc Containing Aluminium
Yoshinori WAKAMATSU, Takahiro NOGUCHI, Masahiro YAMANE and Fumio NOGUCHI

Synopsis : Ti interstitial free steel specimens with grain size of 50 μm in diameter polished with buffs were immersed in molten Zn containing 0.1–1.0 mass% Al for 4 to 3600 s at 733K. Formation and growth kinetics of Fe–Zn and Fe–Al alloy layers was examined metallographically. A fragmentary δ_1 (f. δ_1) layer composed of small discrete δ_1 phase particles embedded in a matrix of η phase was formed on the surface of the specimen in molten Zn containing 0.1 mass% Al and its thickness increased with immersion time according to a linear rate law. In molten Zn containing more than 0.3 mass% Al, a very thin layer composed of small Fe_2Al_5 crystals was formed on the specimen surface, and then another type of small Fe_2Al_5 particles in the shape of lens were formed between the Fe_2Al_5 crystal layer and the specimen. The Fe_2Al_5 crystal layer disappeared, as the lens-like particles of Fe_2Al_5 phase developed to a layer, the thickness of which increased with immersion time according to a parabolic rate law that means the layer growth is controlled by diffusion. In molten Zn containing 0.15–0.25 mass% Al, f. δ_1 phase was formed between the crystal or diffusion layer of Fe_2Al_5 phase and the specimen. It appears that the formation of f. δ_1 phase is caused by penetration of the molten Zn through cracks of the Fe_2Al_5 layer.

Key words : hot dip galvanizing; galvannealing; reaction diffusion; Zn–Al melt; Fe–Zn alloy layer; Fe–Al alloy layer.

1. 緒言

溶融亜鉛めっき皮膜中に鉄–亜鉛合金層が形成すると、鉄–亜鉛合金層は硬くて脆いため、プレスや曲げ加工時にめっき皮膜が剥離しやすい。このため、鋼板の溶融Znめっきでは、めっき浴にAlを0.1~0.2 mass%添加してきた¹⁾。Alを添加するのは、Feに対する親和力がZnより大きいためであり、Alを添加すると、Fe–Al合金層が優先的に形成され、FeとZnとの反応が阻止される^{2–5)}。しかし、その効果は一時的であり、30~300 sの潜伏期間を経てFe–Zn合金層が形成する^{6,7)}。

溶融Znめっき後、加熱して付着Zn層をFe–Zn合金相にする合金化溶融Znめっきの場合も、Alを0.12~0.15 mass%添加しためっき浴が用いられる。Fe–Zn合金層を直接形成させるより、Fe–Al合金層を介して形成させた方がプレス加工性の良いめっき皮膜が得られるためであり、合金化処理の方法がプレス加工性に著しい影響を及ぼす^{8–12)}と考えられている。このため、合金化溶融ZnめっきにおけるFe–Zn合金層の形成反応については、詳細な研究^{4,13–16)}が行われてきたが、反応速度が著しく速く、またFe–Al合金層の厚さが極めて薄いこともあって、反応過程を十分解明するまでに至っていない。

合金化溶融ZnめっきにおけるFe–Zn合金層形成反応は、溶融Znめっきと比べて反応温度が高く¹⁾、反応に参与する融液の量も著しく少ない。しかし、Fe–Al合金層を介した

FeとZnとの反応によって反応が進行する^{13–17)}点で、溶融Znめっきと反応の進行過程がよく似ている。そこで、溶融ZnめっきにおけるFe–Zn合金層の形成反応を詳細に調べると、合金化溶融Znめっきの反応過程に関する有益な知見が得られる可能性があるとの観点から、本研究ではAl濃度を種々変えたAl–Zn融液中におけるFe–AlおよびFe–Zn合金層の形成反応を調べた。

2. 実験方法

結晶粒径が約50 μm 、厚さが約4 mmの極低炭素鋼板を10 mm×10 mmの寸法に切り出し、表面を鏡面に研磨してFe試料とした。Table 1にFe試料の化学組成を示す。Al–Zn融液は、純度が99.99 mass%のAlとZnのインゴットを原材料に用い、全量を約200 g、Al濃度を0.1~1.0 mass%、温度を733Kとした。Al–Zn融液の溶解とFe試料の浸漬実験は、縦型炉（内径35 mm、長さ1000 mm）内に設置した内径23 mm、長さ150 mmのタンマン管中で行った。炉内雰囲気はH₂を10 vol%混入したArとし、Fe試料はタンマン管の

Table 1. Chemical composition of iron specimens used (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Fe
0.0016	0.02	0.14	0.014	0.08	0.023	0.0017	0.044	bal.

平成12年10月2日受付 平成12年12月20日受理 (Received on Oct. 2, 2000; Accepted on Dec. 20, 2000)

* 九州工業大学 (Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804-8550)

*² 九州工業大学大学院生 (現: (株) エクセディ) (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, now EXEDY Corp.)

直上で融液と同温度に予熱して浸漬した。Fe試料の浸漬時間は4~3600sの範囲とし、所定時間の経過後はFe試料を炉から取り出して水中で冷却した。同じAl-Zn融液を繰り返し使用すると、融液中のFe濃度が高くなってFe-Al合金相が晶出し、Al濃度が低下する¹⁸⁾可能性が考えられたので、Al-Zn融液は毎回新しく作成したものをを用いた。

浸漬後のFe試料は、10mm×10mmの面の中央を垂直に切断して、合金層断面の組織観察および濃度測定を行った。組織観察のための腐食液には、HNO₃が3vol%のナイトール溶液を用いた。さらに、一部の試料については、表面に付着したAl-Zn合金層（付着Zn層と称する。）を10vol%のHCl水溶液で溶解して除去し、合金層表面の組織観察、濃度測定およびX線回折を行った。付着Zn層の除去に際しては、合金層の溶解を防ぐため、HCl水溶液にインヒビターを1vol%添加した。また、試料の電位変化とH₂発生状況を参考にして顕微鏡組織観察を繰り返し、付着Zn層が消失したと見なされる時点で溶解作業を中止した。

3. 実験結果および考察

3.1 融液のAl濃度と合金層形成反応との関係

3.1.1 融液のAl濃度が0.1mass%の場合

Al濃度が0.1mass%（以後、%と記す。）のAl-Zn融液に種々の時間浸漬したFe試料の合金層断面と表面の顕微鏡組織をFig. 1に示す。浸漬時間が36sのときの断面(a)では、厚さが10 μ m程度の合金層が形成され、400sの(b)では約130 μ mの厚さに成長している。後述のX線回折結果から、この合金層はFe-Zn系の δ_1 (FeZn₇)相であることがわかった。 δ_1 層の厚さ W (μ m)と浸漬時間 t (s)との間には、(1)式に示す直線則⁶⁾の関係が存在する。

$$W=0.32t \dots\dots\dots (1)$$

(d)と(e)から、 δ_1 層の表面は網目状の組織を有し、浸漬時

間の経過とともに網目模様が粗くなっていることがわかる。後述のEPMA観察の結果から、網目の箇所は融液が侵入していたと見られる溝であり、 δ_1 層の表面は微細な粒状をしていることがわかった。この δ_1 層の組織はSi含有鋼とZn融液との反応¹⁹⁻²¹⁾や770~800KにおけるFeとZn融液との反応²¹⁻²³⁾で形成するfragmentary δ_1 (f. δ_1)層²¹⁾の組織とよく似ている。f. δ_1 層は粒状に破碎された δ_1 相とそれらの粒間に存在するZn融液（凝固後は η 相）からなり、層成長が直線則に従うことが知られている。直線則に従う理由については、coherent δ_1 ²¹⁾と称される厚さが一定（数 μ m程度）の拡散層本来の組織を有する層がFe素地上に存在するので、融液による破碎と拡散による形成が均衡するためである^{6,21)}と考えられている。本実験における δ_1 層の場合も、詳細に観察した結果、coherent δ_1 層が認められたので、層成長が直線則に従う原因については、上記と同様の理由に基づくものと考えられる。

Fig. 1(b)の δ_1 層中に見られる白い結晶状の小片は ζ (FeZn₁₃)相である。Si含有鋼とZn融液との反応の場合も、同様の角張った形状を有する ζ 相がf. δ_1 層中に出現し、 ζ 相の出現は δ_1 粒間に存在するZn融液からの晶出に基づくと考えられている^{20,21)}。おそらく、Fig. 1(b)に見られる ζ 相も δ_1 層中の融液から晶出したものであり、Fe素地近くに晶出したのは、Fe素地に近いほど δ_1 粒間に存在する融液中のFe濃度が過飽和になりやすく、Al濃度も低いためであると考えられる。融液近くの δ_1 層中では、 δ_1 粒間に存在する融液中のAl濃度が高いためか、菱形をした ζ 相の結晶に代わって六角形をした δ_1 相の微細な結晶が観察された。

Fig. 1(b)より浸漬時間をさらに延長した結果は、次第に ζ 晶の数が増え、それらが横につながって層状化した。その後、 ζ 晶上部の δ_1 層が剥離して散逸し、 ζ 晶とFe素地との間の δ_1 層の組織がpalisade²¹⁾と称される柵状組織とcompact²¹⁾と称される無地組織に変化した。Fig. 1(c)は δ_1 層

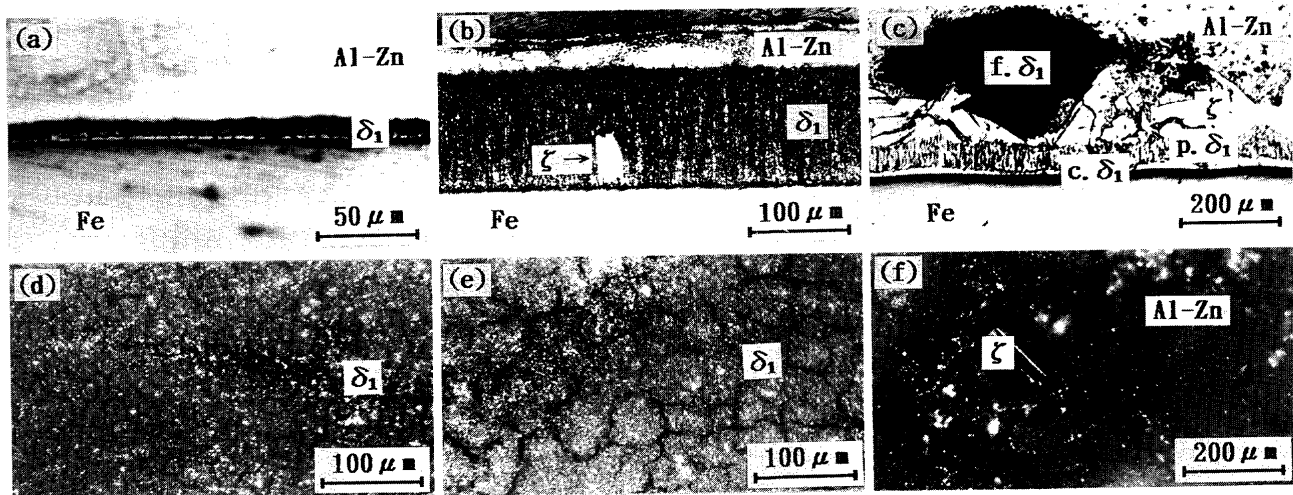


Fig. 1. Photomicrographs of cross sections (a)-(c) and surfaces (d)-(f) of alloy layers of Fe specimens immersed in 0.1mass%Al-Zn melt at 733K for various periods of time. (a), (d) 36 s; (b), (e) 400 s; (c), (f) 3600 s.

の一部が剥離した箇所の断面組織であり、ここでは ζ 晶上部の δ_1 層をf. δ_1 、また下部の柵状および無地組織の δ_1 層をそれぞれp. δ_1 およびc. δ_1 として示した。(f)はf. δ_1 層が剥離した箇所の表面組織である。 ζ 層の表面を完全に露出させると、凹凸が激しく、焦点が表面の一部分にしか合わないで、ここでは付着Zn層が残存した溶解段階の組織を示した。

Fig. 1(e)および(f)の試料について、付着Zn層を完全に溶解除去した後、表面からX線回折した結果をそれぞれFig. 2(a)と(b)に示す。これより、表面が網目状に見えるFig. 1(e)の合金相は δ_1 相であり、Fig. 1(f)の試料では δ_1 相とともに ζ 相が形成されていることがわかる。

3.1.2 融液のAl濃度が0.15mass%の場合

0.15%Al-Zn融液に浸漬したFe試料の表面には、部分的に δ_1 相が形成した。浸漬時間が経過すると、次第に δ_1 相の形成箇所が増え、さらにそれらが連なる形で層状化し、層状化した箇所では前述の(1)式にほぼ従って厚さが増大した。

Fig. 3は0.15% Al-Zn融液に種々の時間浸漬したFe試料について、合金層表面の顕微鏡組織を示す。36s浸漬の(a)では、黒く見える島状の箇所が δ_1 相であり、 δ_1 相は試料の研磨傷部に多く見られた。64s浸漬の(b)については、島

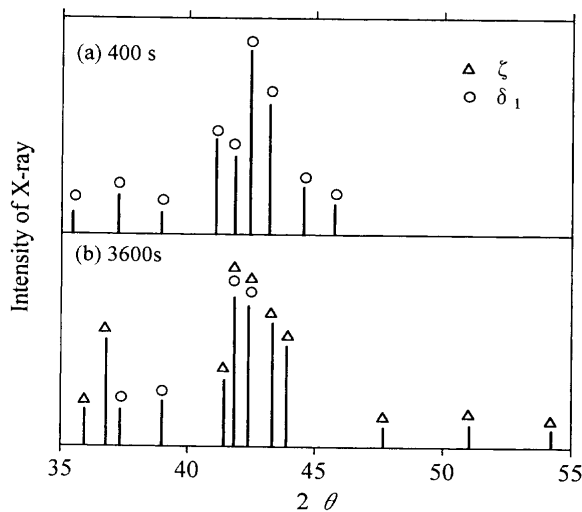


Fig. 2. X-ray diffraction patterns from surfaces of alloy layers of Fe specimens immersed in 0.1mass%Al-Zn melt at 733K for 400 s (a) and 3600 s (b).

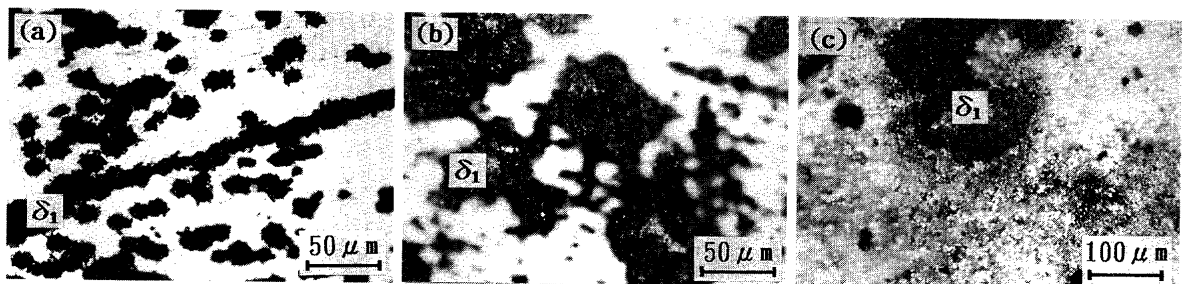


Fig. 3. Photomicrographs of surfaces of alloy layers of Fe specimens immersed in 0.15mass%Al-Zn melt at 733K for 36 s (a), 64 s (b) and 400 s (c).

状 δ_1 相の幾つかが連なって、Fe素地に垂直な方向に柱状に成長した箇所を示し、 δ_1 相の表面に写真の焦点を合わせた。 δ_1 相の表面に見られる網目状の模様は、島状 δ_1 相が連なって成長する際に生じた境界部のように見受けられる。400s浸漬の(c)については、塊状に連なった δ_1 相の周囲のFe素地部分の組織を示す。Fe素地の表面には、なだらかな起伏を生じ、微細な粒状物が形成されている。

Fig. 4は0.15%Al-Zn融液に100s浸漬したFe試料について、合金層の表面をEPMAで調べた結果である。(a)はSEM像を示し、中央より右側の箇所に網目状の δ_1 相が形成されている。(b)はこの箇所の拡大SEM像であり、これより網目状 δ_1 相の表面は粒状をしていることがわかる。(c)は網目状 δ_1 相が形成されていない箇所の拡大SEM像であり、(d)、(e)および(f)はこの箇所のX線像である。X線像から、 δ_1 相と見られる(c)のSEM像の白く見える箇所の周囲には、Alを含有した合金相が形成されていることがわかる。

Fig. 4と同じ試料の合金層の表面をX線回折した結果をFig. 5(a)に示す。 δ_1 相に混じって、 Fe_2Al_5 相の回折ピークが見受けられるが、それらは強度が弱く、 δ_1 相と重なっているために判別しがたいピークも存在する。そこで、 Fe_2Al_5 相が発煙硝酸に溶解しない²⁴⁾ことに着目して、発煙硝酸で δ_1 相を溶解除去した後、薄膜法で再測定した結果をFig. 5(b)に示した。(b)では、Fe以外の回折ピークはすべて Fe_2Al_5 相の回折ピークと一致している。したがって、Fig. 4で存在が明らかになった δ_1 相の周囲のAl含有合金相は Fe_2Al_5 相であると考えられる。

3.1.3 融液のAl濃度が0.2~1.0mass%の場合

Fig. 6はAl濃度が0.2%と0.3%の融液に種々の時間浸漬したFe試料について、合金層表面の光学顕微鏡組織を示す。0.2%Al-Zn融液の場合は δ_1 相も形成したが、ここでは δ_1 相が形成されていない箇所を選び、また浸漬時間が36sの(a)については、付着Zn層を除去する際に合金層が部分的に溶解して消失した箇所を選んで示した。(a)の中央上部付近に見られる網目状の模様はFe素地の結晶粒界である。Fe素地の表面には、結晶粒界を覆い隠す形で合金相が層状に形成され、さらに黒く見える円形状の合金相も形成されていることがわかる。円形状の合金相はFe素地の

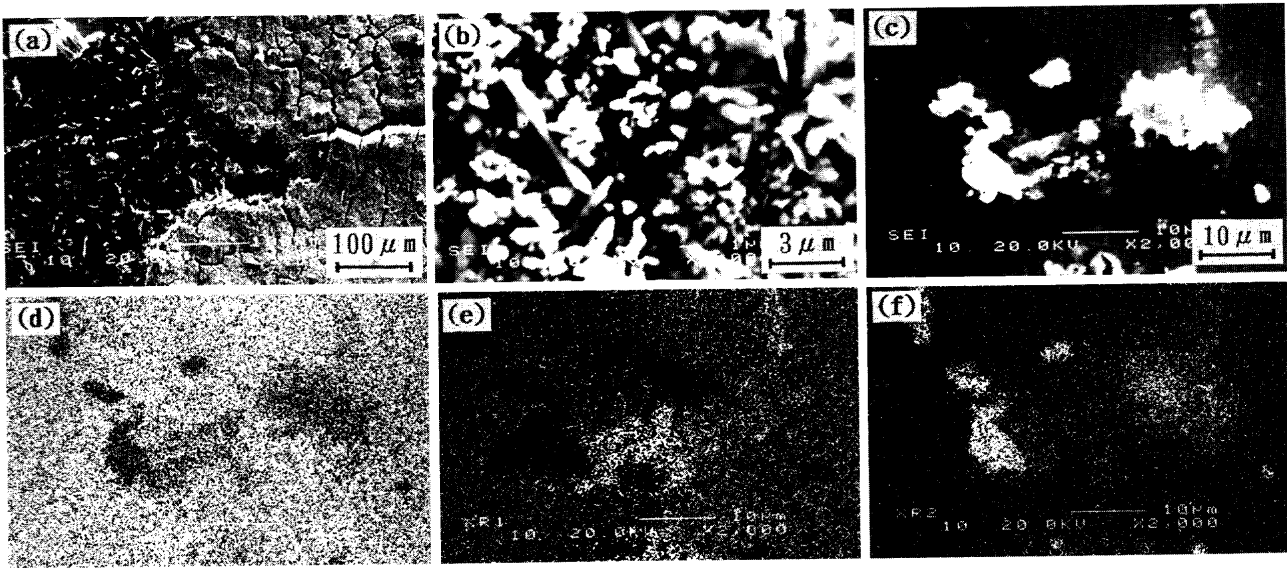


Fig. 4. Scanning electron micrographs and X-ray images of surface of alloy layer of Fe specimen immersed in 0.15mass%Al-Zn melt at 733K for 100 s. (a)–(c) SEM, (d) FeK α , (e) AlK α , (f) ZnK α .

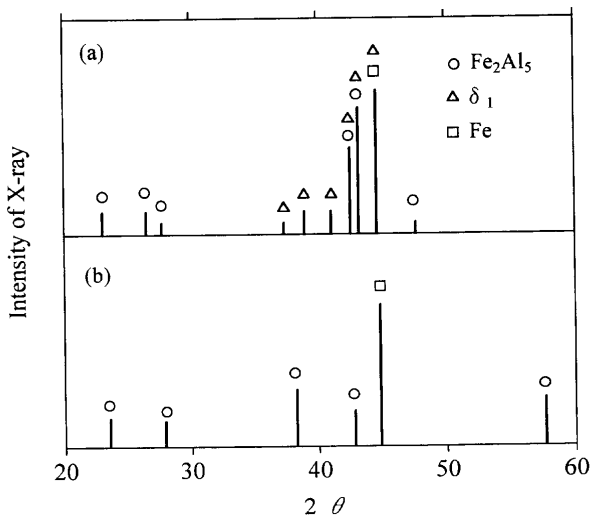


Fig. 5. X-ray diffraction patterns from surface of alloy layer of the same Fe specimen as shown in Fig. 4. (a) before and (b) after removal of δ_1 phase with fuming nitric acid.

結晶粒界上や、(b)に見られるように、試料の研磨傷部に形成されやすく、浸漬時間の経過とともに大きさが増大した。これらの層状と円形状の合金相は、GhumanとGoldstein⁵⁾が第1次および第2次抑制相と称したFe-Al合金相とそれぞれ同じ合金相であると考えられる。円形状の合金相が少ない試料および円形状の合金相が表面全体を覆った試料をX線回折した結果、層状と円形状の合金相はともにFe₂Al₅相であることがわかった。(2)式は円形状Fe₂Al₅相の直径 d (μm)と浸漬時間 t (s)との関係を示す。

$$d = at^{2/3} \dots \dots \dots (2)$$

a は定数であり、0.2%Al-Znおよび0.3%Al-Zn融液について、それぞれ1.0と1.4の値が得られ、後述の1.0%Al-Zn融液については、3.1の値が得られた。

第1次抑制相の成長が放物線則に従うとの報告³⁾が存在するので、Fig. 6の試料を断面から観察した。しかし、層状Fe₂Al₅相は(c)の段階においても厚さが0.5 μm に達し得ないほどの薄層であるため、層状Fe₂Al₅相の成長挙動を明らかにすることができなかった。円形に見えるFe₂Al₅相については、断面観察の結果から立体的にはレンズ状をしていること、また直径に対する厚さの比が融液のAl濃度の増加とともに増大することがわかった。Fig. 6(a)~(c)の円形状Fe₂Al₅相の輪郭が(d)~(f)に比べて不鮮明に見える理由は、厚さが薄いことに起因する。層状Fe₂Al₅相の厚さが薄いため、円形状(レンズ状)Fe₂Al₅相の形成過程を明らかにすることができなかったが、レンズ状Fe₂Al₅相の周縁部で層状Fe₂Al₅相がめくれて散逸しかけた箇所が見られたので、レンズ状Fe₂Al₅相は層状Fe₂Al₅相とFe素地との間に形成されたものと考えられる。

Fig. 7は1.0%Al-Zn融液に種々の時間浸漬したFe試料断面の光学顕微鏡組織を示す。いずれも、下部がFe素地であり、上部の黒い帯状の箇所は試料の埋込みに用いた樹脂である。付着Zn層はFe素地の結晶粒界を現出させるため、エッチング前にHCl水溶液で溶解して除去した。Fe試料表面のレンズ状Fe₂Al₅相が形成されていない箇所には、層状Fe₂Al₅相が形成されているが、層状Fe₂Al₅相は厚さが薄いために識別できない。浸漬時間の経過に伴って、レンズ状Fe₂Al₅相は数が増え、上部が碎けて不規則になり、さらに幾つかが連なって層状化していく様子が見受けられる。Fig. 7以外の試料についても詳細に調べた結果、レンズ状Fe₂Al₅相はFe素地の結晶粒界上に形成しやすいこと、また層状化後の厚さ W (μm)はおよそ(3)式に従って浸漬時間 t (s)の経過とともに増大することがわかった。

$$W = 3(t - 120)^{1/2} \dots \dots \dots (3)$$

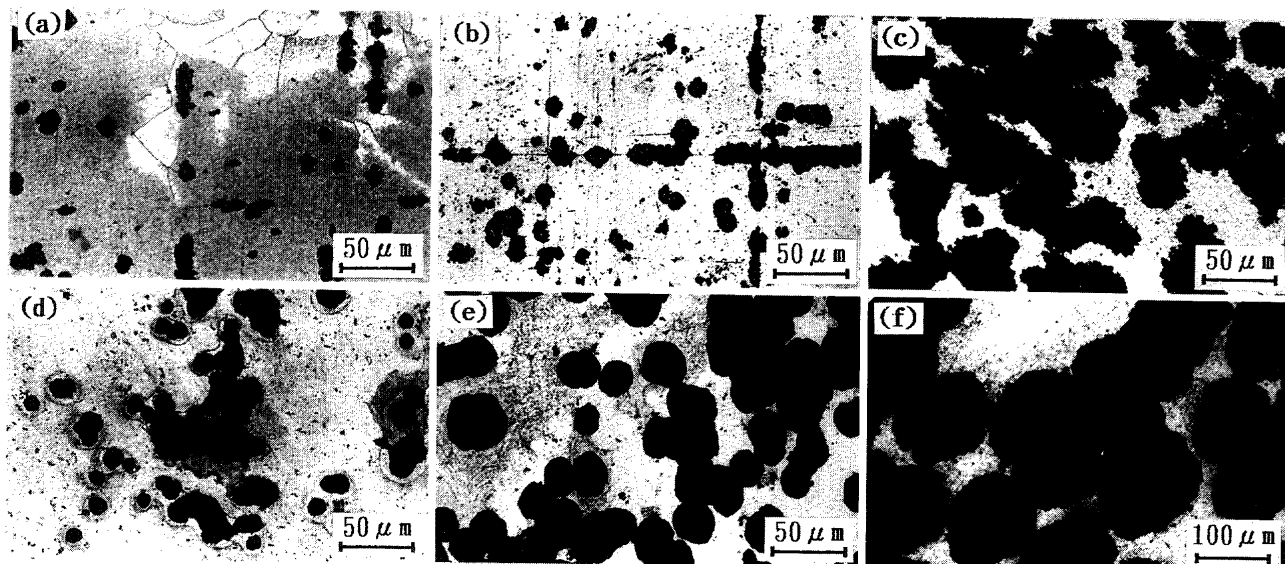


Fig. 6. Photomicrographs of surfaces of alloy layers of Fe specimens immersed in 0.2 mass% Al-Zn melt (a)–(c) and 0.3 mass% Al-Zn melt (d)–(f) at 733K for various periods of time. (a) 36 s, (b) 64 s, (c) 400 s, (d) 36 s, (e) 100 s, (f) 900 s.

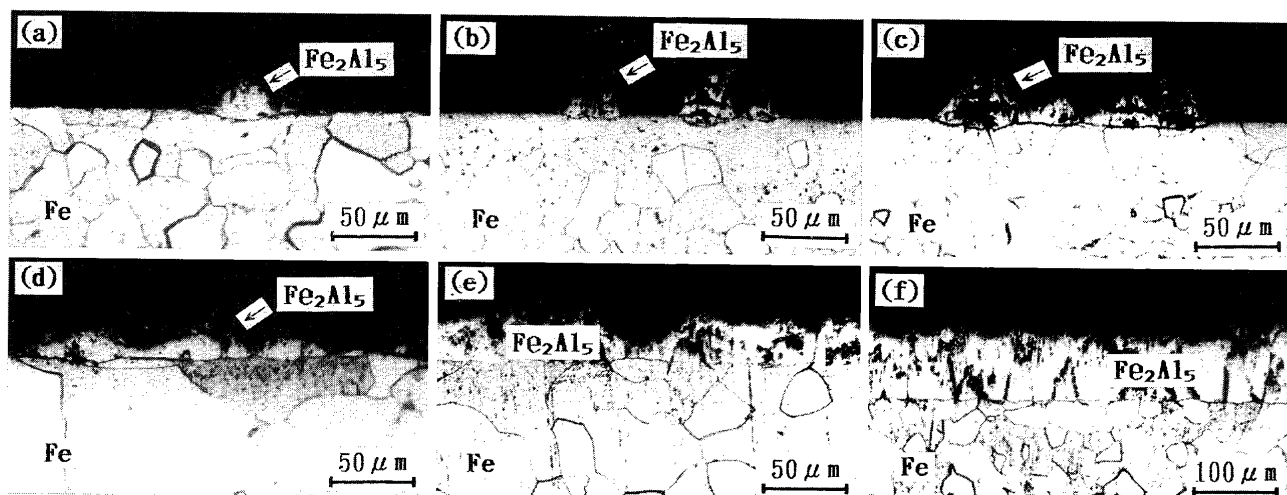


Fig. 7. Photomicrographs of cross sections of alloy layers of Fe specimens immersed in 1.0 mass% Al-Zn melt at 733K for various periods of time. (a) 16 s, (b) 36 s, (c) 64 s, (d) 100 s, (e) 225 s, (f) 900 s.

レンズ状 Fe_2Al_5 相が最初から層状に形成されるものとして、120 s をその潜伏期間とみなせば、放物線則が成立していることになるので、レンズ状 Fe_2Al_5 層の成長は拡散律速であると考えられる。

Fig. 7(d) および (e) と同じ試料の Fe_2Al_5 層について、Fe 素地から付着 Zn 層に向けて EPMA で線分析した結果をそれぞれ Fig. 8(a) と (b) に示す。いずれも、中央の Al 濃度の高い箇所が Fe_2Al_5 層であり、 Fe_2Al_5 層中では付着 Zn 層から Fe 素地に向けて Al 濃度が減少し、Zn 濃度が増大する傾向が認められる。濃度の低い方から高い方への拡散、いわゆる逆拡散²⁵⁾ を Zn が生じている理由は、Zn が化学ポテンシャルの減少方向に拡散するためであり、 Fe_2Al_5 相の Zn の化学ポテンシャルが Zn 濃度の増加とともに減少するためであると考えられる。ZAF 補正によって Fe_2Al_5 層の濃度を求めた結果、Fe, Al および Zn について、それぞれ約 28, 58~62 および 14~10 at% の値が得られた。これらの値は

$\text{Fe}_2(\text{Al}, \text{Zn})_5$ の化学式で示される組成にほぼ相当する。

Fig. 6 に示したように、層状とレンズ状の組織の違いはあるものの、 Fe_2Al_5 相中に Fe_2Al_3 相が形成する極めて興味深い結果が得られたので、その原因を検討するため、層状 Fe_2Al_5 相の表面を EPMA で調べた。Fig. 9 は 0.2% Al-Zn 融液に 400 s 浸漬した Fe 試料について、SEM 像と X 線像を示す。これより、層状 Fe_2Al_5 相の表面は微細な結晶粒の集合体からなり、 δ_1 相と見られる Zn 濃度の高い結晶粒も少量混在していることがわかる。Al の X 線像に強度むらが見られるが、これは δ_1 相の混入と表面の凹凸に基づく。表面の凸部に存在する Fe_2Al_5 粒を幾つか選んで点分析した結果、Fe, Al および Zn について、それぞれ 12~14, 84~81 および 4~5 at% の値が得られた。これらの測定値は、Al 濃度が最も高い Fe-Al 合金相の FeAl_3 相よりもさらに Al 濃度が高い。5.0% Al-Zn 融液と Fe との反応では、浸漬初期に $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 相の薄層が形成するとの報告²⁶⁾ が存在するので、

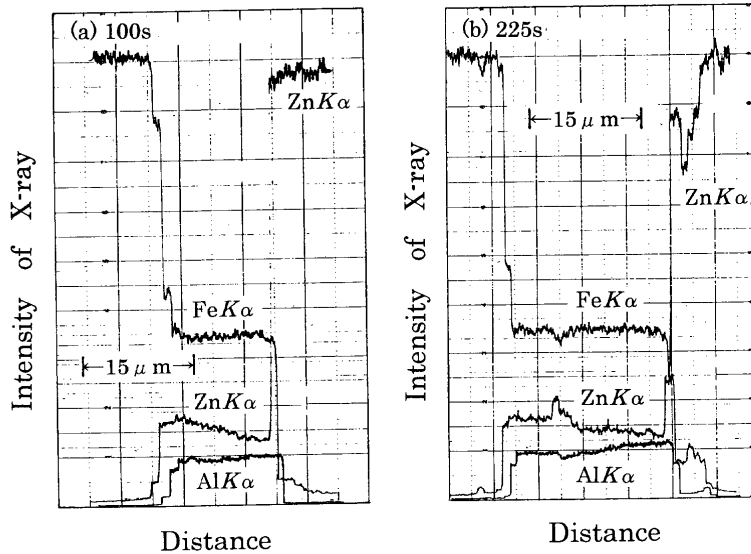


Fig. 8. EPMA line analysis for cross sections of alloy layers of Fe specimens immersed in 1.0mass%Al-Zn melt at 733K for 100 s (a) and 225 s (b).

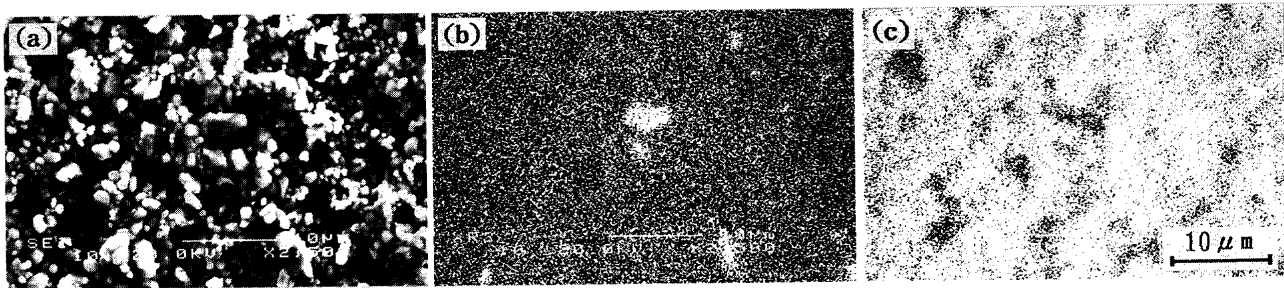


Fig. 9. Scanning electron micrograph and X-ray images of surface of alloy layer of Fe specimen immersed in 0.2mass%Al-Zn melt at 733K for 400 s. (a) SEM, (b) ZnK α , (c) AlK α .

Fig. 9の合金相が Fe_4Al_3 相である可能性もあるが、 Fe_2Al_5 粒の大きさが測定に用いたEPMAの電子ビーム径(2~3 μ m)に比べて小さいので、正確な値が得られなかったためか、あるいは付着Zn層の溶解除去時にFeとZnが優先的に溶解し、実際より高いAl濃度の値が得られたものと考えられる。

層状 Fe_2Al_5 相が形状の角張った結晶粒で構成されていることから、層状とレンズ状の2種類の Fe_2Al_5 相が形成した原因については、形成機構が違うためであると考えられる。すなわち、Fe試料を融液に浸漬すると、拡散によってFe-Al合金層が形成される前に、Feが融液中に溶解して融液中のAlと反応し、 Fe_2Al_5 相として晶出する。一般に、融液から晶出した結晶は転位などの欠陥が少なく、濃度もほぼ一定であるので、 Fe_2Al_5 晶の場合も晶内を貫く拡散は困難であり、それらの無秩序な集合体からなる層状 Fe_2Al_5 相は結晶粒間の接触が十分でないこともあって、Fe素地と融液との間の拡散を阻止するバリアーとして作用する可能性が考えられる。したがって、層状 Fe_2Al_5 相中にレンズ状 Fe_2Al_5 相が形成した理由については、層状 Fe_2Al_5 相がFe素地と融液との拡散を阻止しているためであり、何らかの原因によって層状 Fe_2Al_5 相が局部的に破損して拡散阻止能力を失うと、Fe素地と融液との間の拡散が開始するものと考

えられる。一般に、核形成が困難な場合の拡散相はレンズ状に出現する²⁷⁾ことが知られているので、レンズ状 Fe_2Al_5 相の出現は Fe_2Al_5 相の核形成が困難であったことを示唆している。

3.2 Fe-Zn合金層の形成反応

融液のAl濃度が0.15~0.25%の場合は、 Fe_2Al_5 層とともに δ_1 相が形成したので、 δ_1 相の形成直後と見られる箇所の光学顕微鏡組織をFig.10に示す。いずれも、下部がFe素地であり、Al濃度が0.15%の(a)では、Fe素地から付着Zn層に向けて噴出したかのように、粒状の δ_1 相が形成されている。 δ_1 相の周囲のFe素地上には、層状 Fe_2Al_5 相、すなわち Fe_2Al_5 晶出層が形成されているが、 Fe_2Al_5 晶出層は厚さが薄いために識別できない。Al濃度が0.20%の(b)では矢印を付した箇所に δ_1 相が形成されているが、Fe素地の結晶粒界を現出させるために付着Zn層を溶解除去した関係上、 δ_1 相を識別できない。表面の Fe_2Al_5 層が晶出層の場合は、また拡散層でも厚さが薄い間は、Fe素地の結晶粒界上に δ_1 相が形成する傾向が見られた。Al濃度が0.25%の(c)では、厚く成長した Fe_2Al_5 拡散層を貫いて δ_1 相が形成されている様子がわかる。

Fig.11はFig.10(c)と同じ試料の断面2箇所をEPMAで調べた結果である。SEM像(a)では、中央付近に Fe_2Al_5 拡散

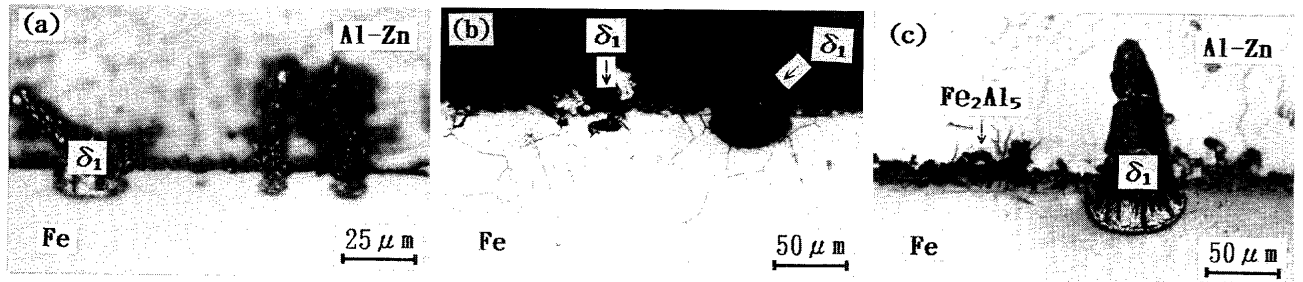


Fig. 10. Photomicrographs of cross sections of alloy layers of Fe specimens immersed in Zn melt containing various amounts of Al at 733K for various periods of time. (a) 0.15 mass%, 400 s; (b) 0.20 mass%, 3600 s; (c) 0.25 mass%, 1800 s.

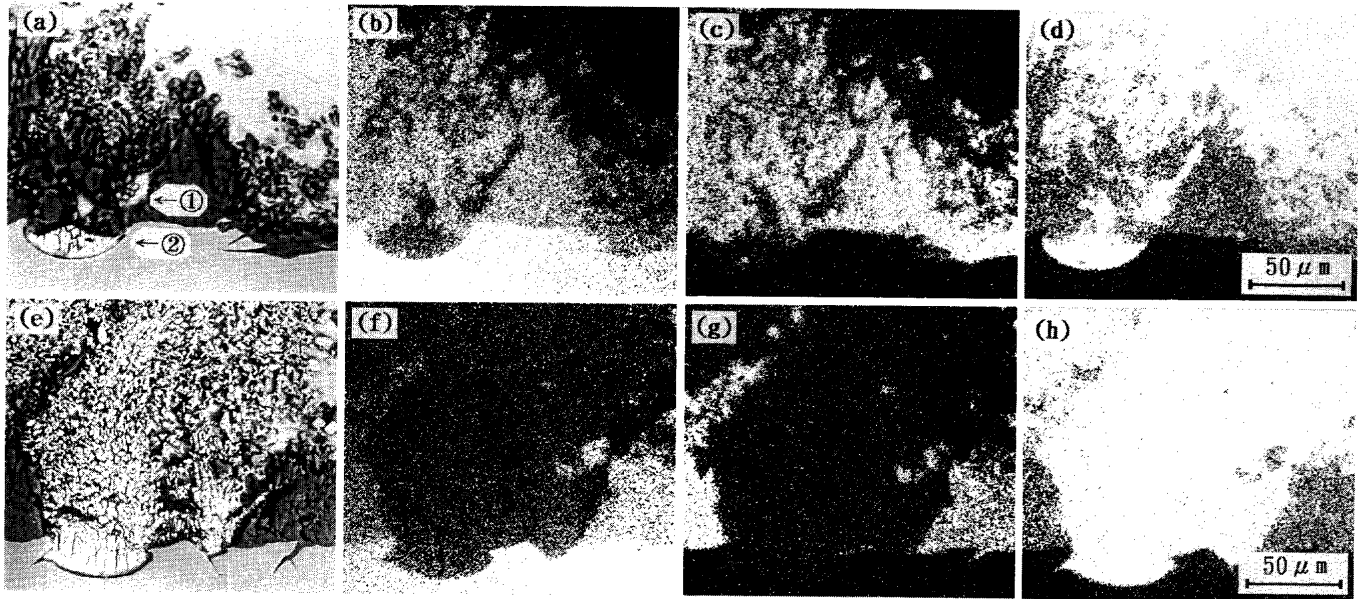


Fig. 11. Scanning electron micrographs and X-ray images of cross sections of alloy layer of Fe specimen immersed in 0.25mass%Al-Zn melt at 733K for 1800 s. (a), (e) SEM; (b), (f) FeK α ; (c), (g) AlK α ; (d), (h) ZnK α .

層が形成されていることが(b)~(d)のX線像からわかる。点分析による濃度測定の結果から、矢印で示した①の箇所は融液が凝固した η 相であり、②の箇所は δ_1 相であることがわかった。ZnがFe素地界面まで拡散浸透しているにもかかわらず、融液の侵入箇所以外には δ_1 相の形成が認められないので、上記の δ_1 相は Fe_2Al_5 層中のZn原子とFe素地との反応によって形成されたものではなく、 Fe_2Al_5 層の隙間を通して侵入した融液とFe素地との反応によって形成されたものと考えられる。また、融液のAl濃度が高いと、Fe素地と反応しても Fe_2Al_5 相が拡散形成されるので、すでに指摘^{14,28,29)}されているように、 δ_1 相の形成には融液中のAl濃度の低下も関係している可能性がある。すなわち、外部融液から隙間内部へのAlの補充は拡散によって行われるために補充速度が遅いので、 Fe_2Al_5 相の形成に伴って融液中のAl濃度が低下し、 δ_1 相の形成に至ったものと考えられる。

Fig.11(e)~(h)は δ_1 相が厚く成長し、上部の Fe_2Al_5 拡散層が散逸した箇所の結果を示す。(e)のSEM像から、 δ_1 相のうちFe素地内部に存在する部分は前述の柵状組織に近い比較的健全な組織を有しているのに対し、Fe素地の外側に存在する部分は粒状に破碎され、f. δ_1 層とよく似た組織

になっていることがわかる。この粒状に破碎された δ_1 相の組織は、 Fe_2Al_5 層による抑制が原因となって δ_1 相の成長が爆発的に進行したように見えることから、従来 out-burst¹⁶⁾と称されてきたが、おそらく δ_1 相の破碎はカーネンドール効果に基づく。既報²³⁾で詳述したように、 δ_1 層中の拡散はZn原子の一方拡散であり、Zn原子が空孔と位置交換して拡散するので、Zn原子の拡散に伴って柵状組織の境界に空孔が集積して隙間を形成し、そこにZn融液が侵入して粒状化が進行したものと考えられる。

3.3 融液のAl濃度と形成相との関係

Fig.12は融液のAl濃度 C_{Al} を横軸に、縦軸には浸漬時間 t の対数をとって、本実験で得られた合金層の組織をまとめて示したものである。浸漬時間を対数でとった理由は、短時間側の結果を拡大して示すためであり、融液のAl濃度が1.0%の結果については、0.5%の場合と同様であったので、図から省略した。また、 ζ 相と δ_1 相は区別することなくFe-Zn合金相として、さらに Fe_2Al_5 相についても晶出層と拡散層を区別せずにFe-Al合金相として示した。実線Aより左または上側ではFe-Zn合金相、実線Bより右または下側ではFe-Al合金相、両者の間ではFe-ZnとFe-Alの両合金相が形成したことを意味する。これより、融液のAl

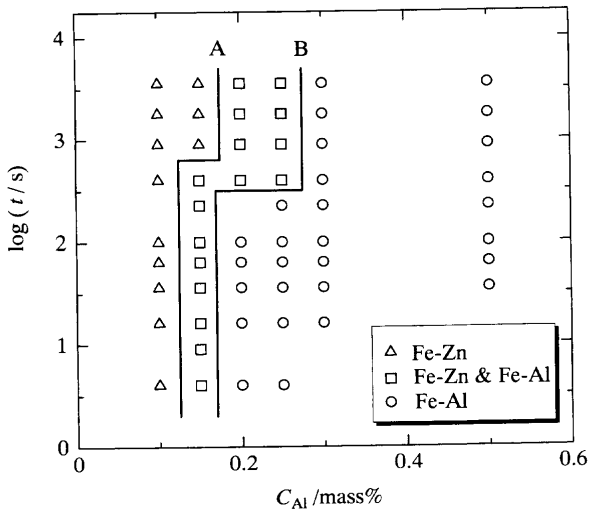


Fig. 12. Variation of structure of alloy layer with immersion time t and Al content C_{Al} of Zn melt for Fe specimens immersed in Zn melt containing various amounts of Al at 733K.

濃度が0.15%の場合は、浸漬時間が400~900sの間でFe-Al合金相が消失して合金層がFe-Zn合金相だけになること、また融液のAl濃度が0.2%と0.25%の場合、200~400sの間でFe-Zn合金相が形成し始めることがわかる。融液のAl濃度が0.2%と0.25%の場合も、Fe-Al合金相が最終的には消失して合金層がFe-Zn合金相だけになるか否かは明らかでないが、Fe-Zn合金相の形成後、合金層中に占めるFe-Al合金相の割合が浸漬時間の経過とともに減少する傾向が認められた。

4. 結論

表面を鏡面に研磨したFe試料をAl濃度が0.1~1.0 mass%の733KのAl-Zn融液に4~3600s浸漬し、試料表面に形成する合金層の組織、厚さおよび濃度を調べた。得られた結果は、次の通りである。

- (1) 融液のAl濃度が0.1 mass%の場合は、 δ_1 (FeZn₇)相の粒間に融液が侵入したfragmentary δ_1 (f. δ_1)相がFe試料表面に層状に形成し、浸漬時間に比例して厚さが増大した。
- (2) 融液のAl濃度が0.15 mass%の場合は、Fe₂Al₃相の薄層が融液から晶出し、この薄層を貫いてf. δ_1 相がFe素地上に島状に拡散形成した。島状f. δ_1 相は浸漬時間の経過に伴って成長するとともに数を増し、やがてそれらが連なる形で層状化した。
- (3) 融液のAl濃度が0.3 mass%以上の場合は、Fe₂Al₃相の晶出層を貫いてレンズ状のFe₂Al₃相がFe素地上に拡散形成し、やがてそれらが連なる形で層状化した。Fe₂Al₃拡散層はおよそFe₂(Al, Zn)₅の化学式で示される組成を有し、放物線則に従って成長した。Fe₂Al₃晶出層はFe₂Al₃拡散層の出現に伴って融液中に散逸した。

(4) 融液のAl濃度が0.20および0.25 mass%の場合は、Fe₂Al₃相の晶出層や拡散層を貫いてf. δ_1 相がFe素地上に拡散形成した。Fe₂Al₃拡散層を貫ぬくf. δ_1 相の形成は、Fe₂Al₃層内の隙間を通して侵入した融液とFe素地との反応によって進行する。

(5) Fe₂Al₃晶出層を貫くf. δ_1 相およびレンズ状Fe₂Al₃相の形成は、Fe素地の結晶粒界上や研磨傷部で優先的に進行する。

文 献

- 1) 金属表面技術便覧, 金属表面技術協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1998), 1374.
- 2) M.Obu and K.Asakawa: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **25** (1974), 322.
- 3) A.R.Borzillo and W.C.Hahn, Jr.: *Trans. Am. Soc. Met.*, **62** (1969), 729.
- 4) M.Saito, Y.Uchida, T.Kittaka, Y.Hirose and Y.Hisamatsu: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 947.
- 5) A.R.P.Ghuman and J.I.Goldstein: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 2903.
- 6) A.A.Hershman: Proc. 8th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Industrial Newspapers Ltd., London, (1969), 3.
- 7) H.Yamaguchi and Y.Hisamatsu: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 131.
- 8) Y.Tokunaga, M.Yamada and T.Hada: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 997.
- 9) T.Nakamori, T.Sakane, C.Sudoh and A.Shibuya: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 963.
- 10) M.Urai, M.Arimura, M.Terada, M.Yamaguchi, H.Sakai and S.Nomura: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 971.
- 11) M.Sakurai, L.W.Zhang, Y.Taziri and T.Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 979.
- 12) A.Yasuda, M.Isobe, Y.Tobiyama and K.Yamato: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1184.
- 13) A.Nishimoto, J.Inagaki and K.Nakaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1404.
- 14) A.Nishimoto, J.Inagaki and K.Nakaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 989.
- 15) H.Nitto, T.Yamazaki, N.Morita, K.Yabe and S.Bandoo: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 1719.
- 16) Y.Hisamatsu: Proc. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '89), ISIJ, Tokyo, (1989), 3.
- 17) M.Ohbu, K.Asakawa and K.Tano: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 705.
- 18) Y.Wakamatsu, T.Shimozaki and M.Onishi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **54** (1990), 784.
- 19) Y.Wakamatsu, H.Sakuta, M.Yamane and F.Noguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 200.
- 20) D.Horstmann: Proc. 11th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Portcullis Press, London, (1976), 19.
- 21) A.A.Hershman: Proc. 7th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Pergamon Press, London, (1967), 189.
- 22) D.Horstmann and F.K.Peters: Proc. 9th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Industrial Newspapers Ltd., London, (1971), 75.
- 23) Y.Wakamatsu, H.Masumoto, M.Yamane, M.Onishi and T.Shimozaki: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 75.
- 24) G.J.Harvey and P.D.Mercer: *Metall. Trans.*, **4** (1973), 619.
- 25) L.S.Darken: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **180** (1949), 430.
- 26) Y.Uchida, A.Andoh, A.Komatsu and K.Yamakawa: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 734.
- 27) H.I.Aaronson, M.R.Plichta, G.W.Franti and K.C.Russell: *Metall. Trans. A*, **9A** (1978), 363.
- 28) M.Úředníček and J.S.Kirkaldy: *Z. Metallkd.*, **64** (1973), 899.
- 29) H.Yamaguchi and Y.Hisamatsu: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1160.