

鉄-アルミニウム合金層を介した鉄と固体亜鉛との反応

若松 良徳*・富田 大策*²・加治 靖*³・山根 政博*・野口 文男*

Reaction between Iron and Solid Zinc through Thin Fe-Al Alloy Layer

Yoshinori WAKAMATSU, Daisaku TOMITA, Yasushi KAJI, Masahiro YAMANE and Fumio NOGUCHI

Synopsis : Fe/FeAl/Zn diffusion couples having a thin Fe-Al alloy layer composed of Fe₂Al₃, FeAl₂ and α phases between Fe and Zn specimens were annealed at 673K for various time. Formation and growth kinetics of Fe-Zn alloy layer were investigated. ζ (FeZn₁₃) phase formed between Zn specimen and the Fe-Al alloy layer after a certain incubation period, the length of which increased with increasing thickness of the Fe-Al alloy layer. The Fe-Al alloy layer was consumed and penetrated by ζ phase and then δ_1 (FeZn₇) phase appeared between ζ phase and Fe specimen after disappearance of the Fe-Al alloy layer. It appears that Fe-Zn alloy layer is formed by reaction of Zn atoms with Fe atoms supplied through the Fe-Al alloy layer from Fe specimen.

Key words : hot dip galvanizing; galvannealing; reactive diffusion; inhibiting layer; Fe-Al alloy layer; Fe-Zn alloy layer.

1. 緒言

めっき層全体を Fe-Zn 合金層にした合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、Al を少量添加した Zn 融液に基材となる鋼板を浸漬して Fe-Al 合金相の薄層を形成させた後、加熱して付着 Zn 層を Fe-Zn 合金層にする方法で製造される。このような方法を採用するのは、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る。めっき皮膜の組織がプレス加工性の良否に関係する¹⁻⁵⁾ので、付着 Zn 層の合金化反応について、詳細な研究⁶⁻¹⁰⁾が行われてきたが、Fe-Al 合金層の厚さが極めて薄く、また反応速度が非常に速いため、十分解明されるまでには至っていない。

Al 添加浴を用いた通常の溶融 Zn めっきにおいても、Fe-Al 合金層の形成後に Fe-Zn 合金層が形成する^{11,12)}。合金化溶融 Zn めっきに比べて反応温度が低く、反応に関与する融液量が著しく多いため、Fe-Zn 合金層の形成に長時間を要する^{13,14)}が、Fe-Al 合金層を介して反応が進行する点で、溶融 Zn めっきにおける Fe-Zn 合金層形成反応は合金化溶融 Zn めっきの合金化反応とよく似ている。著者らは先に¹⁵⁾、溶融 Zn めっきにおける Fe-Zn 合金層の形成反応を調べ、合金化溶融 Zn めっきの合金化反応に関する有益な知見を得た。しかし、形成した Fe-Zn 合金層の一部が破碎されて融液中に散逸し、Fe-Zn 合金層の柱状組織の境界に沿って融液が侵入したため、十分な確証を得るまでには至らなかった。合金化反応に関する詳細な知見を得るには、形成した Fe-Zn 合金層の組織の保存が不可欠であり、

そのために Zn は融液よりも固体の方が望ましい。本研究では、このような観点から Fe-Al 合金層を表面に形成させた Fe 試料と固体の Zn 試料とで拡散対を構成し、Fe-Zn 合金層の形成反応を調べた。

2. 実験方法

Table 1 に示す化学組成を有する厚さ 1 mm の極低炭素鋼板を 10 mm×10 mm の寸法に切断し、表面を鏡面に研磨した後、脱脂して Fe 試料とした。Fe 試料表面の Fe-Al 合金層は、Al 箔との拡散によって形成させ、Al 箔には純度が 99.5 mass%、厚さが 3, 6 および 18 μ m の市販品を用いた。拡散加熱は、雲母板/Al 箔/Fe 試料/Al 箔/雲母板のサンドイッチ状にした後、2 枚のステンレス板(20 mm×25 mm×2 mm)の間に挟んで四隅をボルト締めして行い、加熱温度を 923K、時間を 90 ks、雰囲気 Ar 気流中とした。この加熱によって形成した Fe-Al 合金層の厚さは、Al 箔の厚さが 3, 6 および 18 μ m のとき、それぞれ約 5, 10 および 25 μ m であった。

Zn の原材料には、純度が 99.999 mass% のインゴットを用い、寸法を Fe 試料と同寸の 10 mm×10 mm×1 mm にして表面を鏡面に研磨した後、脱脂して試料とした。表面に

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

C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Fe
0.0016	0.02	0.14	0.014	0.008	0.023	0.0017	0.044	bal.

平成 13 年 9 月 3 日受付 平成 13 年 11 月 19 日受理 (Received on Sep. 3, 2001; Accepted on Nov. 19, 2001)

* 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: 光洋精工 (株)) (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, now Kouyou-Seikou Corp.)

*³ 九州工業大学大学院生 (現: 日亜鋼業 (株)) (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, now Nichia Steel Corp.)

Fe-Al合金層を形成させたFe試料とZn試料との拡散対(以後、Fe/FeAl/Zn拡散対と称することにし、Fe-Al合金層の厚さが例えば $25\mu\text{m}$ のときは、Fe/FeAl($25\mu\text{m}$)/Znとして記す。)は、前者の両側に後者を重ねたサンドイッチ状とし、上記と同様の方法でボルト締めして加熱した。加熱温度はZnの融点より約 20K 低い 673K 、時間は $1.8\sim 176.4\text{ks}$ の範囲であり、雰囲気はAr気流中とした。

加熱後のFe/FeAl/Zn拡散対については、 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 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。組織観察に用いた腐食液は、 HNO_3 が $3\text{vol}\%$ のナイトール溶液である。

3. 実験結果および考察

3.1 Fe-Zn合金相の形成開始箇所

Fig. 1は 673K で加熱したFe/FeAl($25\mu\text{m}$)/Zn拡散対の断面における顕微鏡組織を示す。いずれも、下部がFe試料であり、その上部に帯状のFe-Al合金層が存在している。加熱時間が 32.4ks の(a)では、加熱による組織変化がほとんど認められないのに対し、 90.0ks 加熱の(b)では、Fe-Al合

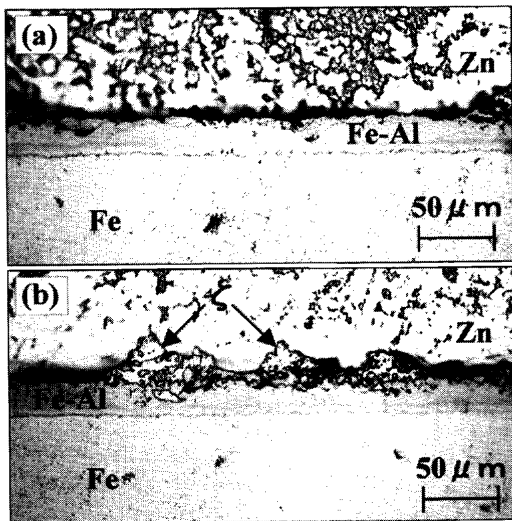


Fig. 1. Photomicrographs of cross sections of Fe/FeAl($25\mu\text{m}$)/Zn diffusion couples annealed at 673K for 32.4ks (a) and 90.0ks (b).

金層とZn試料との間に新たな合金相が形成している。この合金相は、後述のEPMAによる濃度測定および組織観察の結果から、Fe-Zn合金相の $\zeta(\text{FeZn}_{13})$ 相であることがわかった。 ζ 相は 57.6ks 以上の加熱時間で形成し、加熱時間の経過とともに形成箇所が増加する傾向が見られた。また、形成箇所はいずれもFe-Al合金層とZn試料との界面であった。従来FeとAl-Zn融液との反応におけるFe-Zn合金相については、融液中のZn原子がFe-Al合金層内を拡散してFe素地との界面に到達し、そこでFe原子と反応して形成される^{9,10)}と考えられてきたが、本研究ではそのようなFe-Zn合金相の形成機構を示唆する結果が得られなかった。Fe-Zn合金相がFe-Al合金層とZnとの界面に形成された本実験の結果は、Fe原子がFe-Al合金層内を拡散してZnとの界面に到達し、そこでZn原子と反応してFe-Zn合金相が形成されたことを示唆している。Fe-Zn合金相の形成に長時間を要し、形成したFe-Zn合金相の成長速度が極めて遅い結果についても、Fe-Al合金相内のFe原子の拡散速度が著しく遅い¹⁶⁾ので、Fe-Zn合金相の上記形成機構に起因している可能性が考えられる。

Fig. 2は 673K で 57.6ks 加熱したFe/FeAl($25\mu\text{m}$)/Zn拡散対の断面をEPMAで面分析した結果を示し、左側がFe試料である。Fe、AlおよびZnのX線像から、SEM像中央部の比較的暗く見える帯状の箇所がFe-Al合金層であり、(b)の線上のFe-Al合金層とZnとの間にFe-Zn合金相が形成されていることがわかる。なお、SEM像のFe-Al合金層の中央部に上下方向の黒い線が見受けられるが、これは試料の切断時に生じたと考えられる割目である。

Fig. 3の(a)はFig. 2のSEM像の線(a)の箇所をEPMAで濃度分析した結果を示す。矢印で示した図中のA点におけるFeとAlの濃度をZAF補正によって求めた結果、それぞれ $33\text{at}\%$ と $67\text{at}\%$ の値が得られた。これらの値から、Al/Feの原子数比が約2と見積もられるので、A点が存在する図中のIIの範囲のFe-Al合金相は FeAl_2 相であるとみなされる。また、IIIの範囲については、B点のFeとAlの濃度がそれぞれ $29\text{at}\%$ と $71\text{at}\%$ であったので、 Fe_2Al_5 相であると考えられる。Iの範囲についても、Fe-Al合金相の形成が認められるが、濃度分布が不鮮明なため、この相がなに相で

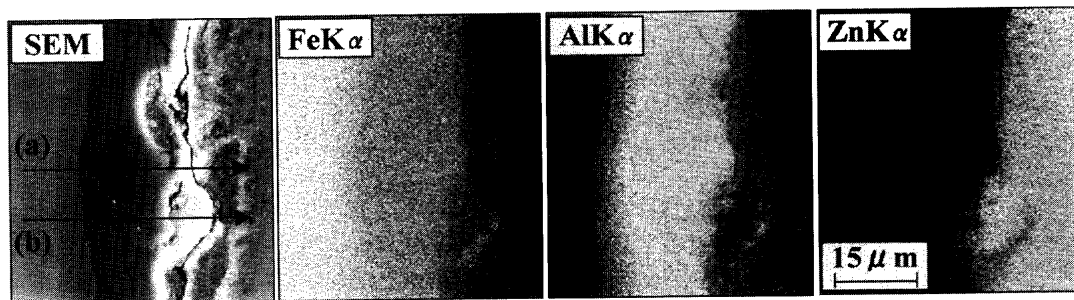


Fig. 2. Scanning electron micrograph and X-ray images of FeK α , AlK α and ZnK α for cross section of Fe/FeAl($25\mu\text{m}$)/Zn diffusion couple annealed at 673K for 57.6ks .

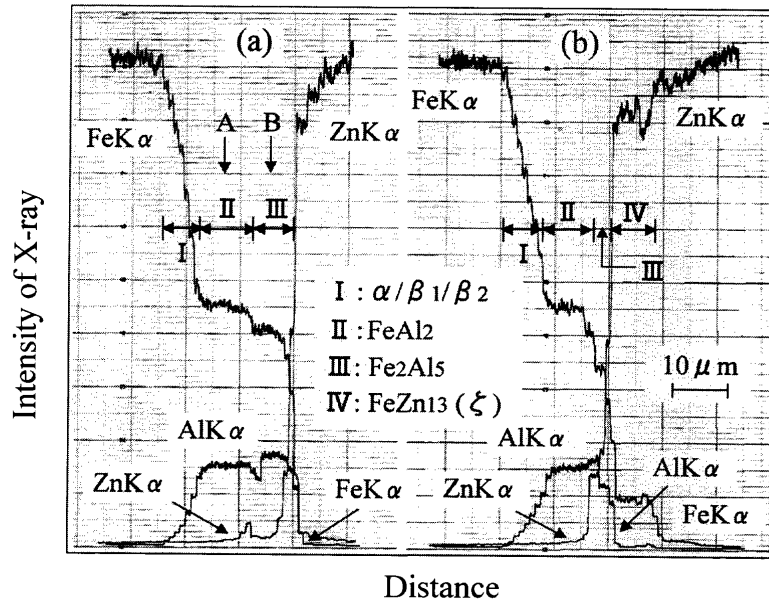


Fig. 3. EPMA line analysis for the cross section of diffusion couple shown in Fig. 2.

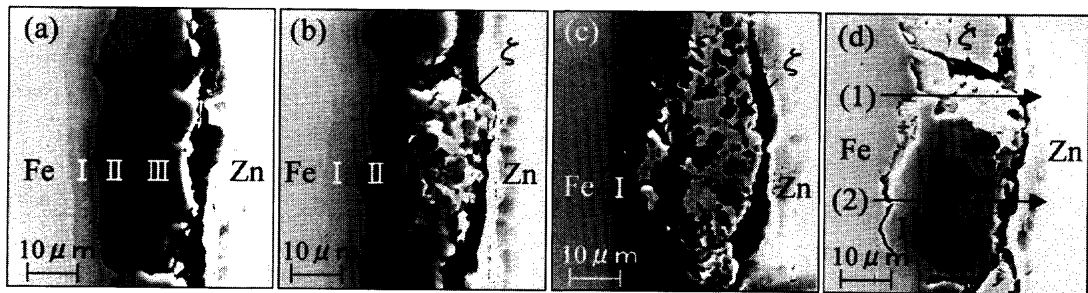


Fig. 4. Scanning electron micrographs of cross sections of Fe/FeAl(25 μm)/Zn diffusion couple annealed at 673K for 176.4 ks.

あるか明らかでない。Fe-Al合金層形成温度の923KにおけるFe-Al系平衡状態図¹⁷⁾のFeAl₂相とFeとの間には、Feの一次固溶体のα相やその規則相のβ₁(Fe₃Al)やβ₂(FeAl)が存在するので、図中ではIの範囲を便宜上α/β₁/β₂として示した。

FeとAl融液との反応における形成相は、通常Fe₂Al₅相¹⁸⁾あるいはFe₂Al₅とFeAl₃の2相¹⁹⁾とみなされているので、本実験においてFe₂Al₅相とともにFeAl₂相やIの範囲の合金相が形成した原因は、おそらくFe-Al合金層を形成させる際の加熱時間が長過ぎたためである。すなわち、Al箔の消失後も加熱し続けたため、Alの供給源がFe₂Al₅相に変わり、そのことがFe濃度の高いこれらのFe-Al合金相の形成につながった¹⁶⁾ものと考えられる。合金化溶解Znめっきの場合のFe-Al合金相もFe₂Al₅相¹⁰⁾あるいはFe₂Al₅相のAlをZnが置換したFe₂Al₄Zn相⁸⁾であるとみなされているので、本実験におけるFe/FeAl/Zn拡散対のFe-Al合金層はFe₂Al₅の単一相とすることが望ましく、そのことはAl箔の残存時にFe-Al合金層の作製を終了すれば可能である。しかし、Al箔が残存すると、Fe/FeAl/Zn拡散対におけるFe-Al合金層とZn試料との接触が絶たれるだけでなく、加熱温度

(673K)がAlとZnの共晶温度(655K)より高いため、加熱時にAl-Zn融液が発生する。そこで、本実験ではやむを得ずAl箔を完全に消失させてFe/FeAl/Zn拡散対を作製した。

Fig. 3の(b)はFig. 2のSEM像の線(b)の箇所についての線分析結果を示す。Fe-Al合金層とZn試料との間にFe-Zn合金相が形成され、その層中にはAlがほとんど存在していないこと、またIやIIのFe-Al合金層内にZnがほとんど拡散浸透していないことがわかる。

3.2 Fe-Al合金層の消失過程

Fig. 4はFe/FeAl(25 μm)/Zn拡散対の加熱後の断面におけるSEM像である。いずれも、176.4 ksの同一加熱時間における結果であるが、Fe-Zn合金相の成長が進んでいると考えられる順に並べて示した。(a)はFe-Zn合金相が形成されていない箇所を示し、ここでもI, IIおよびIIIの記号はFig. 3の図中に示した合金相を意味する。(b)のFe-Al合金層とZnとの間の明るく見える箇所はζ相である。(c)ではζ相が厚く成長するとともに、その層内には粒界拡散によって分断されて取り残されたと考えられるFe-Al合金層の細片が多数見受けられる。さらに(d)の矢印(1)の箇所では、Fe-Al合金層の大半が消失してζ相がFe素地近傍まで達し、

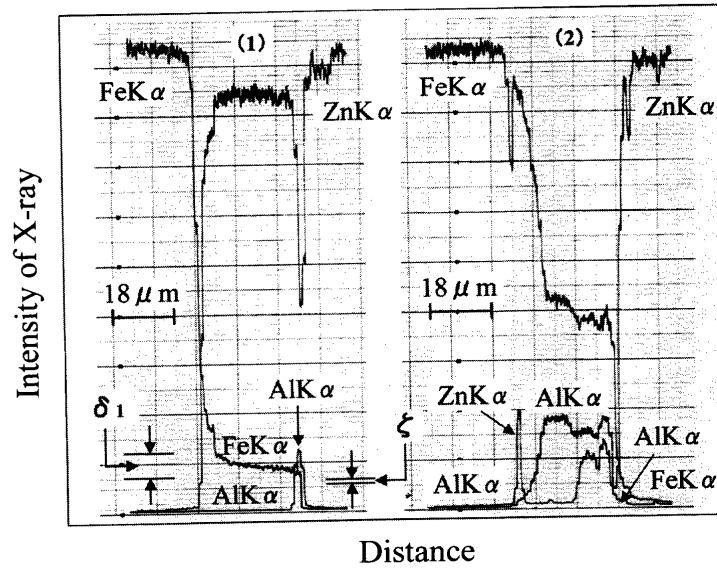


Fig. 5. EPMA line analysis for the cross section of diffusion couple shown in Fig. 4(d).

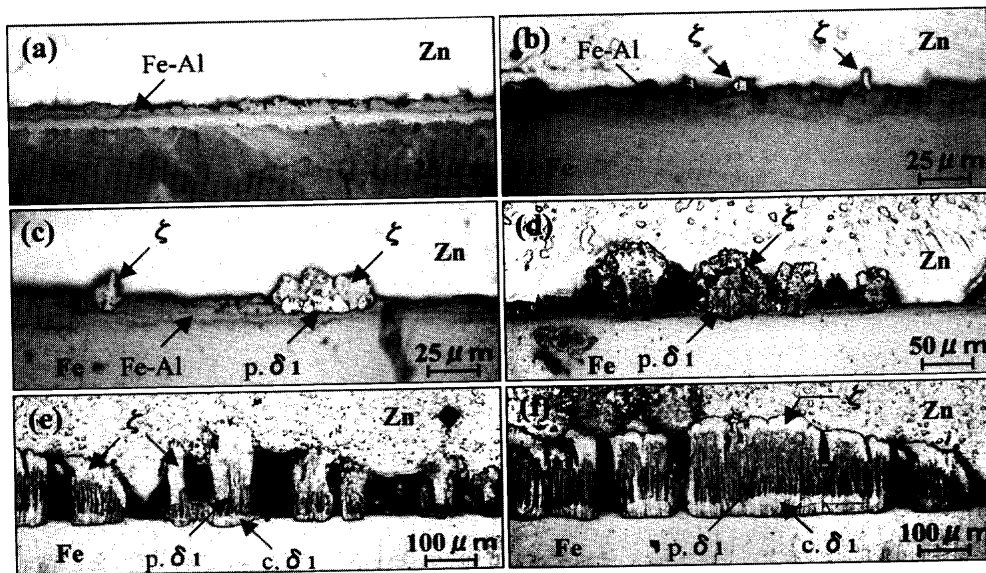


Fig. 6. Photomicrographs of cross sections of Fe/FeAl(10 μm)/Zn diffusion couples annealed at 673K for various time. (a) 3.6 ks, (b) 14.4 ks, (c) 21.6 ks, (d) 32.4 ks, (e) 57.6 ks, (f) 90.0 ks.

Fe-Al合金層の細片も ζ 相へ拡散変態して消失したためかほとんど認められない。また、(d)の(2)の箇所ではIの層とFe素地との境界に沿って ζ 相が形成され、Fe-Al合金層全体がFe素地から剥離しかけている様子がわかる。

Fig. 5の(1)はFig. 4(d)の線(1)の箇所についての線分析結果を示す。矢印で示した図中の ζ 相と δ_1 (FeZn₇)相の範囲は、ZAF補正して求めた平衡状態図²⁰⁾記載のFe濃度に相当するFeK α 線の強度である。これらとの比較から、形成した ζ 相の濃度は ζ 相よりもむしろ δ_1 相の平衡組成に近いことがわかる。しかし、この相の顕微鏡組織には δ_1 相に固有の柵状組織が認められず、後述のように加熱を続行すると、新たに柵状組織を有する δ_1 相が形成し、それに伴ってこの相の濃度が ζ 相の平衡組成に近い値に変化する。また、Feと固体Znとから成る拡散対を600K前後の温

度で加熱した際にも、まったく同様の現象が観察された²¹⁾ので、この δ_1 相に近い濃度を有する相が ζ 相であることは間違いない。非平衡な濃度をこの ζ 相が有している原因については、隣接相が本来の合金相、すなわち δ_1 相でないことに起因している可能性が考えられる。

Fig. 5の(2)はFig. 4(d)の線(2)の箇所についての線分析結果を示す。Fe-Al合金層の内部にZnが拡散侵入し、Znが侵入した箇所ではFeとAlの濃度が低下している。このようなFe-Al合金層内へのZnの拡散は、 ζ 相の形成箇所近傍でしばしば見られた。しかし、 ζ 相の近傍でもZnが侵入していない箇所の方が多く見られたので、Znの侵入は ζ 相の形成後に生じた可能性が強い。

3.3 Fe-Zn合金相の形成過程

Fig. 6はFe/FeAl(10 μm)/Zn拡散対を673Kで種々の時間加

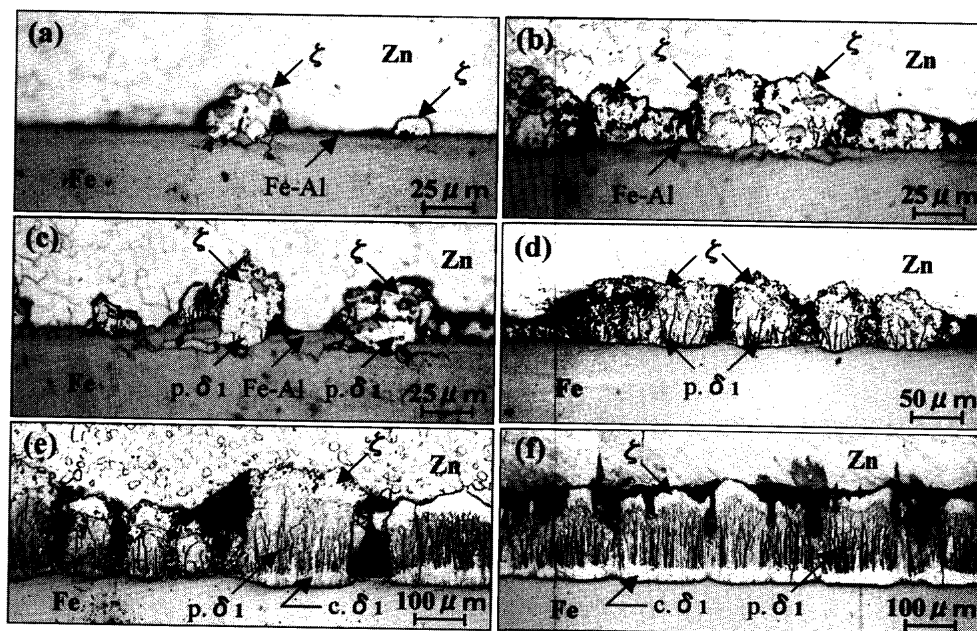


Fig. 7. Photomicrographs of cross sections of Fe/FeAl(5 μ m)/Zn diffusion couples annealed at 673K for various time. (a) 3.6 ks, (b) 10.8 ks, (c) 14.4 ks, (d) 21.6 ks, (e) 32.4 ks, (f) 57.6 ks.

熱したときの顕微鏡組織である。同一拡散対内に種々の組織が見られたので、ここでは反応が最も進んでいると見られる組織を示した。加熱時間が3.6ksの(a)では、加熱前とほとんど組織が変わらず、14.4ksの(b)ではFe-Al合金層とZn試料との間に粒状の ζ 相が形成し、21.6ksの(c)では厚く成長した ζ 相とFe-Al合金層との間に δ_1 相が形成している。 δ_1 相のことを $p.\delta_1$ として示したのは、その組織がやがて柵状になり、柵状組織の δ_1 相は通常palisade δ_1 相と称されているからである。57.6ks加熱の(e)では、Fe-Al合金層が完全に消失して $p.\delta_1$ 相の組織が鮮明になり、 $p.\delta_1$ 相とFe素地との間にcompact δ_1 ($c.\delta_1$)相と称される無地組織の δ_1 相が形成している。 $p.\delta_1$ 相と $c.\delta_1$ 相は同一合金相であるが、組織が違うので、ここでは区別して示した。(e)や(f)の柱状をしたFe-Zn合金相の間の黒く見える箇所は隙間である。これらの隙間はFe-Zn合金相の成長に伴って、Zn試料とFe-Al合金層との未反応部が剥離し、両者の間隔が拡って形成されたものと考えられるが、カーケンドール効果の影響も無視しえない。 ζ 相²²⁾や δ_1 相²³⁾内のZn原子はFe原子に比べて拡散速度が著しく速く、空孔と位置交換して拡散するので、Zn試料側に向けてカーケンドール空孔流を生じる。したがって、Fe-Zn合金相とZn試料との界面に到達したカーケンドール空孔がさらに界面に沿って移動して隙間内に流れ込み²⁴⁾、隙間の容積を拡大させた可能性が考えられる。

Fig. 7はFe/FeAl(5 μ m)/Zn拡散対についての加熱結果を示す。FeAl合金層の厚さが薄いため、加熱時間が3.6ksの(a)ですでに ζ 相が形成し、14.4ksの(c)では $p.\delta_1$ 相が形成している。 $p.\delta_1$ 相がFe素地に接して形成されているように見受けられるので、Fig. 7以外の試料についても詳細に調べた

結果、 $p.\delta_1$ 相はFe-Al合金層が消失して ζ 相が直接Fe素地と接した段階で形成されることがわかった。Fig. 6(c)の $p.\delta_1$ 相とFe素地との間には、固溶体を主体とするFe-Al合金層が存在しているが、これはFig. 7(c)の右側の $p.\delta_1$ 相に顕著に見られるように、 $p.\delta_1$ 相が横方向に広がって成長しているためであり、Fig. 6(c)の $p.\delta_1$ 相も写真に写っていない箇所でFe素地とつながっているものと考えられる。

Fig. 8はFe/FeAl(5 μ m)/Zn拡散対に形成したFe-Zn合金相のEPMAによる濃度分析結果を示し、線分析曲線上に重ねて示した(a)の写真は分析箇所のSEM像、(b)と(c)の写真は同じく組成像である。また、矢印で示した ζ 相と δ_1 相のX線強度の範囲は、ここでもこれらの合金相の平衡組成に相当するFeK α 線の強度を示す。(a)の線分析結果から、形成した ζ 相はFe濃度が平衡組成よりもかなり高いこと、また(b)から $p.\delta_1$ 相が出現すると、 ζ 相のFe濃度がほぼ平衡組成に近づくこと、さらに(c)からは $c.\delta_1$ 相が出現すると、 $p.\delta_1$ 相のFe濃度が低下し、その濃度範囲も狭まることがわかる。同様の濃度変化はFe/Zn拡散対の場合²¹⁾にも認められたので、Fe/FeAl/Zn拡散対においても、Fe-Al合金層の消失後はFe/Zn拡散対の場合とほぼ同様の過程を経て反応が進行するものと考えられる。

4. 結論

Fe₂Al₅およびFeAl₂相を主体とする厚さが5~25 μ mのFe-Al合金層を表面に形成させたFe試料を固体のZn試料と673Kで拡散させ、合金相の形成反応を調べた。得られた結果は次の通りである。

(1) 一定の潜伏期間を経た後、Fe-Al合金層とZn試料

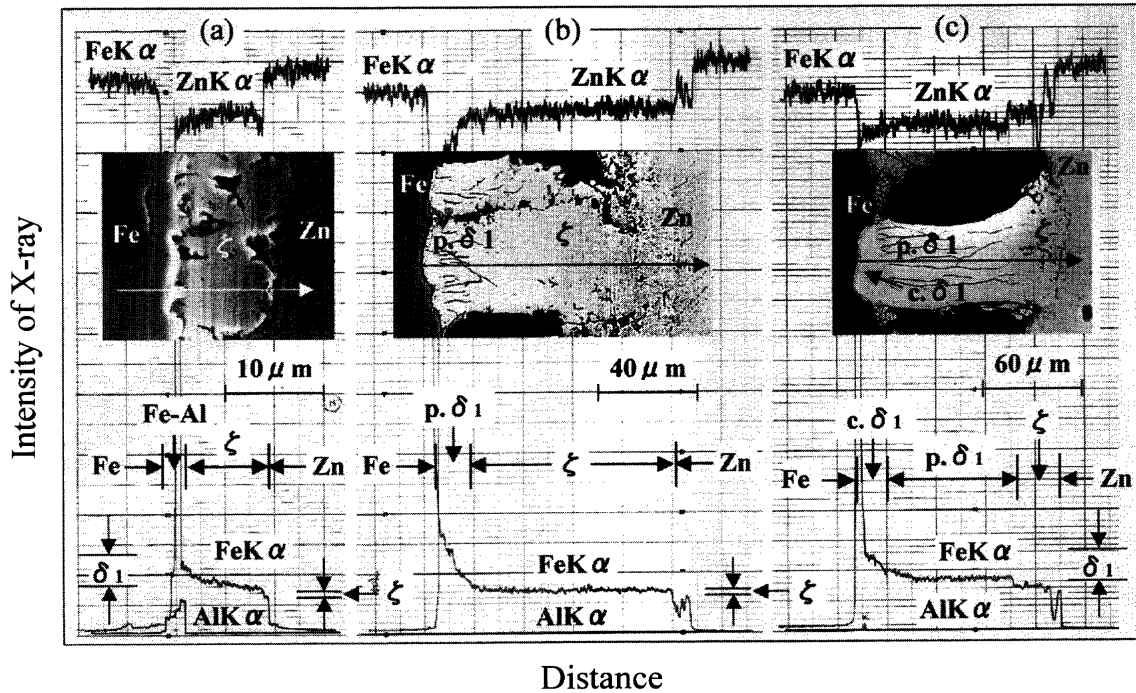


Fig. 8. EPMA line analysis for cross sections of Fe/FeAl(5 μm)/Zn diffusion couples annealed at 673K for 7.2 ks (a), 32.4 ks (b) and 57.6 ks (c).

との界面に ζ (FeZn₁₃)相が形成した。潜伏期間は Fe-Al 合金層の厚さが厚いほど長い。

(2) ζ 相の成長に伴って Fe-Al 合金層は厚さが次第に減少し、粒界拡散によって ζ 相内に取り残されたその細片も ζ 相に拡散変態して消失した。

(3) Fe-Al 合金層の消失後、Fe 素地と ζ 相との界面に palisade δ_1 (FeZn₇)相が形成し、その後 palisade δ_1 相と Fe 素地との間に compact δ_1 相が形成した。

(4) Fe-Al 合金層を介した Fe と固体 Zn との反応では、Fe-Al 合金層と Zn との界面に Fe-Zn 合金相が形成し、Fe-Al 合金層内の Fe 原子と Fe-Zn 合金相内の Zn 原子との反応によって Fe-Zn 合金相は成長する。

本研究における実験は、元九州工業大学生、福江和行氏(現在、(株)高田工業所)の協力を得て行った。同氏のご協力に深謝します。

文 献

- 1) Y.Tokunaga, M.Yamada and T.Hada: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 997.
- 2) T.Nakamori, T.Sakane, C.Sudoh and A.Shibuya: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 963.
- 3) M.Urai, M.Arimura, M.Terada, M.Yamaguchi, H.Sakai and S.Nomura: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 971.
- 4) M.Sakurai, L.W.Zhang, Y.Tajiri and T.Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 979.
- 5) A.Yasuda, M.Isobe, Y.Tobiyama and K.Yamato: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1184.

- 6) A.Nishimoto, J.Inagaki and K.Nakaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1404.
- 7) A.Nishimoto, J.Inagaki and K.Nakaoka: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **26** (1986), 807.
- 8) H.Nitto, T.Yamazaki, N.Morita, K.Yabe and S.Bando: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 1719.
- 9) Y.Hisamatsu: Proc. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '89), ISIJ, Tokyo, (1989), 3.
- 10) M.Saito, Y.Uchida, T.Kittaka, Y.Hirose and Y.Hisamatsu: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 947.
- 11) A.R.Borzillo and W.C.Hahn Jr.: *Trans. Am. Soc. Met.*, **62** (1969), 729.
- 12) A.R.P.Ghuman and J.I.Goldstein: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 2903.
- 13) A.A.Hershman: Proc. 8th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, ed. by the Zinc Development Association, Industrial Newspapers Ltd., London, (1969), 3.
- 14) H.Yamaguchi and Y.Hisamatsu: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 131.
- 15) Y.Wakamatsu, T.Noguchi, M.Yamane and F.Noguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 138.
- 16) G.M.Bedford and J.Boustead: *Met. Technol.*, **1** (1974), 233.
- 17) M.Hansen and K.Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co., New York, (1959), 90.
- 18) T.Heumann and S.Dittrich: *Z. Metallkd.*, **50** (1959), 617.
- 19) K. Bouché, F.Barbier and A.Coulet: *Mater. Sci. Eng.*, **A249** (1998), 167.
- 20) O.Kubaschewski: Iron-Binary Phase Diagrams, Springer-Verlag, Berlin, (1982), 172.
- 21) M.Onishi, Y.Wakamatsu and H.Miura: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **15** (1974), 331.
- 22) M.Onishi and Y.Wakamatsu: *J. Jpn. Inst. Met.*, **37** (1973), 1279.
- 23) Y.Wakamatsu, K.Samura and M.Onishi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **41** (1977), 664.
- 24) M.Onishi, Y.Wakamatsu, T.Sasaki and M.Sagara: *J. Jpn. Inst. Met.*, **36** (1972), 1196.