

高分解能観察を利用した熔融 Zn 合金中の
Fe-Zn 金属間化合物晶出および成長挙動の解明
Clarification of Crystallization and Growth Behavior of Fe-Zn
Intermetallic Compounds in Molten Zinc Alloys
with Use of Direct Observation Technique

桂 翔生^a, 堀田 太洋^a, 堀口 元宏^a, 西村 友宏^a, 北村 智之^a,
福田 一徳^b, 森 拓弥^b

Sho KATSURA^a, Masahiro HOTTA^a, Motohiro HORIGUCHI^a, Tomohiro NISHIMURA^a,
Tomoyuki KITAMURA^a, Kazunori FUKUDA^b, Takuya MORI^b

^a(株)神戸製鋼所, ^b(株)コベルコ科研

^aKobe Steel. Ltd., ^bKobelco Research Institute. Inc.

自動車・建材向けの薄鋼板に防食目的の Zn めっき層を工業的に形成させる、熔融 Zn めっき鋼板製造ライン(CGL: Continuous Galvanizing Line)の熔融 Zn 浴中において発生する固形の金属間化合物の晶出・成長挙動を把握するために、晶出過程のその場観察を行った。Al, Fe 成分を含む Zn 合金を高真空下で熔融し、等降温速度で冷却する過程において、過飽和となった浴中成分が固形の晶出物として核生成・成長する過程を、等時間間隔で透過像観察を撮影した。結果として、熔融 Zn 中における Fe-Zn 金属間化合物の晶出・成長挙動を直接観察することが可能であった。実機 CGL における観察から発生することが推定されていた、Fe₂Al₅ を核とした Fe-Zn 系化合物の晶出(不均質核生成)を初めてその場観察することができた。

キーワード： 熔融 Zn めっき, X 線イメージング, Al-Fe 化合物, Zn-Fe 化合物, 晶出, 成長

背景と研究目的：

自動車・建材向けの薄鋼板に Zn めっきを施す熔融 Zn めっき浴中には、鋼板と Zn との合金化を制御する目的で Al 成分が意図的に添加されている他に、鋼板から溶出する Fe 成分が含まれている。めっき浴の温度や、Al, Fe 成分の含有量によっては、これらの成分が固形の不純物として晶出して浴中を浮遊し、めっき製品や生産設備に悪影響を及ぼす場合が存在する。熔融 Zn 浴中における各種の金属間化合物の熱力学的安定性については、種々の先行研究が行われている[1,2]。一方で、これらの反応は、高温かつ不可視の熔融金属中で発生するため、晶出過程における晶出温度、成長速度や生成形態についての知見は乏しい。これまでの検討により、めっき浴中の Al 濃度が高い状態において安定な Fe-Al 系金属間化合物に対して本実験の手法を適用することにより、熔融 Zn 中での晶出形態や成長速度を詳細に把握できることが明らかになっている^[3]他、熔融 Zn めっき浴中の Al 濃度が低い状態において安定となる Fe-Zn 系金属間化合物についても、同様の手法で観察が可能であることを確認している。2019B 期における実験では、過去に観察した Fe-Zn 系金属間化合物の晶出挙動と比較する形で、異なる亜鉛浴組成中から異なる安定化合物相が晶出する場合の晶出挙動に及ぼす因子を明確化するための試験を実施した。

実験：

実験は、BL20XU で実施した。X 線の上流側から、光源、モノクロメーター、X 線シャッター・スリット、溶解炉・試料、検出器(可視光変換型 C-MOS カメラ、空間分解能：0.5 μm/pixel、時間分解能：1-15 fps)を配置した。溶解炉および試料はチャンバー内に配置されており、雰囲気制御が可能となっている。また、本実験では X 線が試料を通過する際の元素や密度に依存する吸収量の差をコントラストとして利用したイメージングを行っており、チャンバーおよび溶解炉には X 線の光路上に窓(穴)を設け、入射した X 線は主に試料ならびにそれを保持するセルで吸収された後、検出器に到達するよう設計されている[3]。なお、X 線エネルギーは 15-30 keV の範囲で調整可能であるが、Zn 合金の液相と晶出物のコントラストが明瞭に見られる 25 keV を選択した。

試料は、冷却過程において初晶として δ 相が発生する、Zn-0.10 wt%Al-0.10 wt%Fe の合金を溶製し、所定の試料形状に加工したものをを用いた。

試料サイズは 8 mm 角×厚さ 0.1 mm とし、BN および Al_2O_3 から成る観察用セル内に装入し、試料の厚さ方向が入射 X 線と平行になるように設置した。ターボ分子ポンプを利用し 0.1 Pa 程度まで減圧した後、昇温を開始した。試料溶解後は冷却速度 6 K/min～約 40 K/min の範囲で降温し、晶出過程を観察した。なお、温度測定は R 熱電対を用い、観察セルに極力近づけた状態で測定した。

結果および考察：

サンプル合金を 600°C での完全熔融状態から 6 K/min で冷却した時の晶出過程を図 1 に示す。図中、各時間における透過像のコントラストは、1×1 mm の観察視野を透過して検出器に到達した X 線の強度分布に対応しており、試料中の X 線透過率が相対的に高い領域が白色、低い領域が暗色に示されるよう調整を行っている。観察初期の高温状態においては、試料はほぼ均一に溶解しているため、一定の冷却が進むまでは金属間化合物の晶出は確認できない。冷却開始後 600 sec. 経過後(試料温度約 540°C)に、白色の結晶が晶出開始することが確認できた。これまでの検討において、液相よりも X 線透過率が高く、透過像において白色結晶として観察できる物質は、 Fe_2Al_5 相であることが知られている。今回準備した合金サンプルは初晶として Fe-Zn 系の δ 相が生じるはずであるが、実際には Fe_2Al_5 の晶出が確認された。その原因として、サンプル溶製時の偏析等に起因する狙い組成からのずれが考えられるため、今後実サンプルの組成分析を進める。 Fe_2Al_5 の晶出後、冷却の進行とともに Fe_2Al_5 相が成長していく挙動が確認できたが、この期間において液相からの新たな結晶の晶出(核生成)は確認できず、最初期に核生成した結晶が成長していくのみであった。冷却開始後 1,200 sec. 経過後(サンプル温度約 480°C)において、白色結晶の周囲に母相よりも暗色の結晶が成長し始めることを確認した。これまでの観察結果から、これらの暗色結晶は Fe-Zn 系の金属間化合物であると推定している。今回の観察においては、実機挙動において推定されていた、 Fe_2Al_5 を核とした Fe-Zn 系化合物の不均質核生成を、直接その場観察にて初めて確認することができた。このように、熔融 Zn めっき浴中で発生する複数の金属間化合物が相互作用を起こすことが、実機における現象をより複雑にしていると考えられる。引き続き、液相中における Al, Fe 成分の拡散や結晶の成長機構に着目しながら核生成・成長挙動に関する考察を進め、熔融 Zn 中における金属間化合物の晶出メカニズムを明らかにしていく。

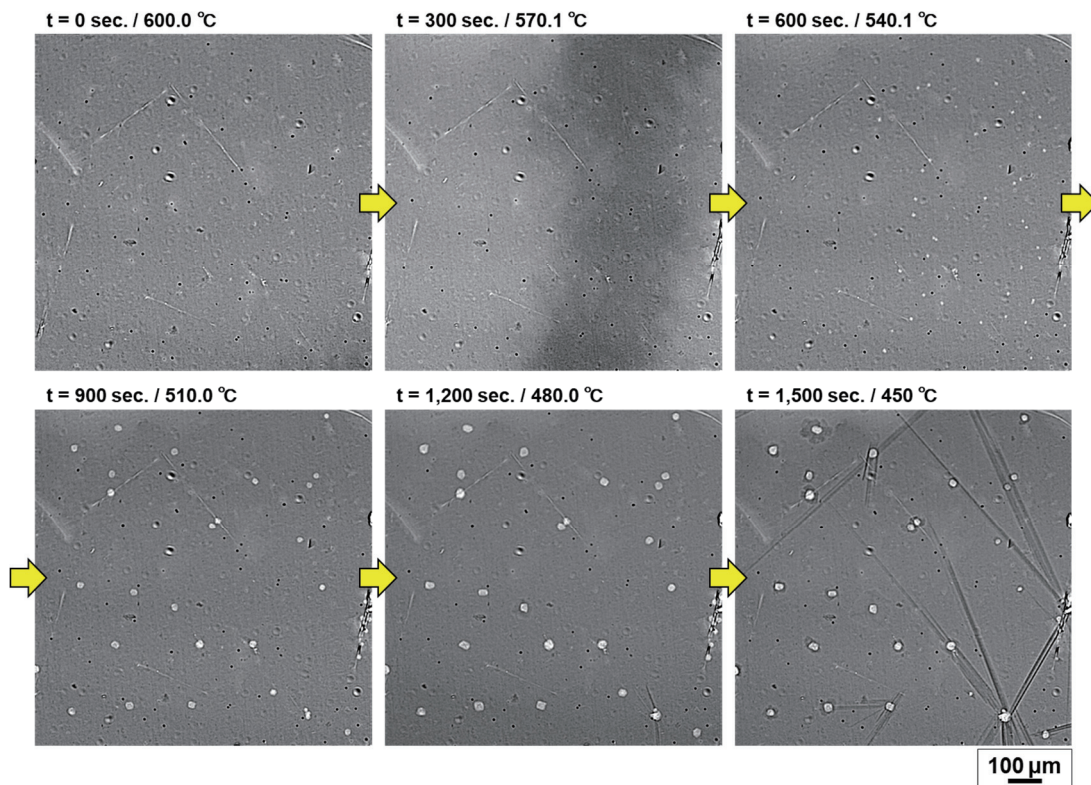


図 1. Zn-0.10 wt%Al-0.10 wt%Fe 合金の冷却過程における化合物晶出・成長挙動

今後の課題：

本課題実験を通じて、通常の *ex-situ* 試験では把握が難しい、金属間化合物相の成長速度と冷却速度との関係を把握することができ、その晶出挙動のモデル化につながる知見を得ることができた。今後は実挙動の解析に活用可能なモデルの構築とその妥当性に着目した評価を行っていく。

参考文献：

- [1] J. Nakano *et al.*, CALPHAD 31 (2007) 125-140.
- [2] 山口周, ふえらむ, Vol.19 (2014) No.8 548-552.
- [3] 桂 翔生 *et al.*, 鉄と鋼 (Tetsu to Hagane), 105, (2019) 709-715