

高分解能観察を利用した溶融 Zn 合金中の  
金属間化合物晶出及び成長挙動の解明  
**Clarification of Crystallization and Growth Behavior of Intermetallic  
Compounds in Molten Zinc Alloys with the Use of Direct Observation  
Technique**

佐々木 遼<sup>a</sup>, 桂 翔生<sup>a</sup>, 福田 一徳<sup>b</sup>, 森 拓弥<sup>b</sup>, 安田 秀幸<sup>c</sup>  
Ryo Sasaki<sup>a</sup>, Sho Katsura<sup>a</sup>, Kazunori Fukuda<sup>b</sup>, Takuya Mori<sup>b</sup>, Hideyuki Yasuda<sup>c</sup>

<sup>a</sup>(株)神戸製鋼所, <sup>b</sup>(株)コベルコ科研, <sup>c</sup>京都大学  
<sup>a</sup>Kobe Steel. Ltd., <sup>b</sup>Kobelco Research Institute. Inc., <sup>c</sup>Kyoto University

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、溶融 Zn めっき鋼板製造ライン(CGL: Continuous Galvanizing Line)の溶融 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 合金を高真空下で溶融し、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を撮影した。結果として、溶融 Zn 中における Fe-Al および 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り、これら単独の晶出挙動に加えて、異なる金属間化合物種の溶融 Zn 中における相互作用に関する知見が得られた。

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

**背景と研究目的：**

自動車および建材向けの鋼板に耐食性を付与する目的で、製鉄所の溶融 Zn めっき鋼板製造ライン(CGL)において溶融 Zn めっき鋼板の製造が行われている。CGL の溶融 Zn 浴は、鋼板(Fe)と Zn との間の反応を制御する目的で Al が添加されているほか、鋼板から溶出する Fe 成分も含まれていることから、主に Zn-Al-Fe の 3 成分からなっており、これらの成分が反応することによって生じる固形の金属間化合物が存在している。溶融 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]。これらの金属間化合物が溶融 Zn 浴中に堆積すると、製品や設備に不良を発生させる恐れがあるため、その発生挙動の把握や制御が重要である。このため、溶融 Zn 中におけるこれら金属間化合物の晶出挙動およびそのメカニズムを把握するために、溶融 Zn の冷却過程における晶出物生成および成長挙動のその場観察を試みた。

**実験：**

晶出過程の X 線イメージング実験は、SPRING-8 BL20XU 第 2 実験ハッチにて実施した。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(高速マイクロイメージング装置可視光変換型 CCD カメラ、空間分解能: 0.5 μm/ピクセル、時間分解能: 1-10fps)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検出する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に設計されている[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、冷却過程において晶出物として Fe-Zn 化合物が発生する各組成の Zn 合金を溶製することで作製したものをを用いた(表 1)。試料サイズは 8 mm×8 mm、厚さ 0.1 mm とし、BN および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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。

表 1. 供試材組成と狙いの金属間化合物

合金	Zn	Al(重量%)	Fe(重量%)
a	Bal.	0.09	0.13
b	Bal.	0.10	0.15

**結果および考察：**

図 1 に合金 a (0.09%Al-0.13%Fe) と合金 b (0.10%Al-0.15%Fe) のサンプルにおける凝固直前の X 線透過像を示す。母相の溶融 Zn より X 線を透過しにくい針状の Fe-Zn 金属間化合物は暗色のコントラストとして観察され、合金 a では冷却速度によって晶出物の個数に変化は見られなかったが、合金 b では冷却速度が速くなるほど晶出物の個数も増加する傾向が見られた。このことから、Fe-Zn 系の金属間化合物の晶出挙動は溶融 Zn めっき浴中の Al または Fe の添加量に大きく依存することが示唆された。

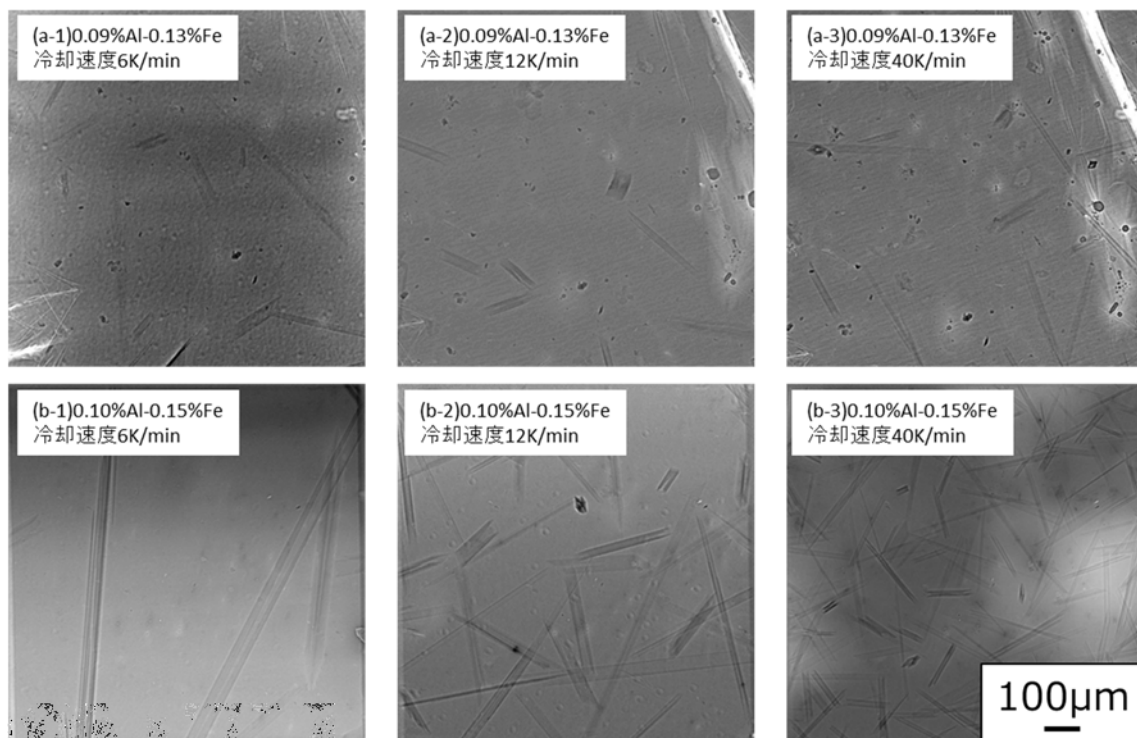


図 1. 合金 a および b における各冷却速度での凝固直前の X 線透過像

各条件での X 線透過像から晶出物の短辺と長辺の長さを測定したところ、晶出してから一定時間後の長辺の長さは冷却速度が 12 K/min と 40 K/min の結果では差異は見られなかったことから、晶出物の長辺の長さは冷却速度に依らず一定の成長速度になることが明らかとなった。一方、短辺の長さは冷却速度に依存し、冷却が早いほど短くなる傾向が見られた。図 2 に、合金 b における晶出物の形状を四角柱と仮定して求めた体積の晶出してから時間変化を示す。長辺の長さは冷却速度に影響されなかったが、短辺の長さは冷却速度に依存していたことから、合金 b の組成で晶出する Fe-Zn 化合物は冷却速度が速いほど晶出物の体積は小さくなることが明らかとなった。

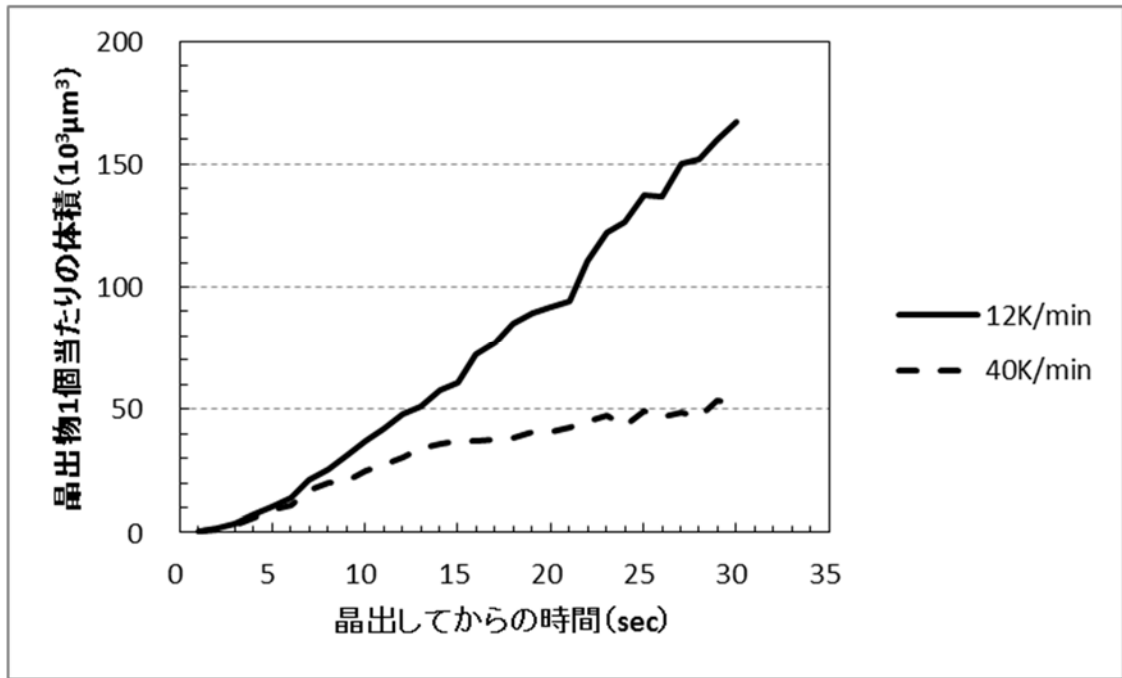


図2. 合金 b における晶出物の冷却速度ごとの体積の時間変化

今後の課題：

熱力学的に同じ化合物が晶出する領域において、同じ形状の晶出物が観察されたにも関わらず合金組成によって異なる挙動が確認されており、晶出物の組成がわずかに異なる可能性があるため、同じ化合物が晶出する領域の別組成にて追加実験を行い Al と Fe の影響をそれぞれ把握する。

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] 安田秀幸 その他, Spring-8 利用者情報, 16 (2011) No.1, 10-16.