

## 高分解能観察を利用した溶融 Zn 合金中の金属間化合物および成長挙動 Clarification of Crystallization and Growth Behavior of Intermetallic Compounds in Molten Zinc Alloys with Use of Direct Observation Technique

桂 翔生<sup>a</sup>, 堀田 大洋<sup>a</sup>, 堀口 元宏<sup>a</sup>, 山口 勝弘<sup>a</sup>, 西村 友宏<sup>a</sup>, 北村 智之<sup>a</sup>,  
福田 一徳<sup>b</sup>, 森 拓弥<sup>b</sup>

Sho KATSURA<sup>a</sup>, Masahiro HOTTA<sup>a</sup>, Motohiro HORIGUCHI<sup>a</sup>, Katsuhiko YAMAGUCHI<sup>a</sup>,  
Tomohiro NISHIMURA<sup>a</sup>, Tomoyuki KITAMURA<sup>a</sup>, Kazunori FUKUDA<sup>b</sup>, Takuya MORI<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)神戸製鋼所, <sup>b</sup>(株)コベルコ科研

<sup>a</sup>Kobe Steel. Ltd., <sup>b</sup>Kobelco 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、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観察を撮影した。結果として、溶融 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。組成の異なる合金からの晶出挙動を比較することにより、金属間化合物種によって、成長挙動の冷却速度依存性に大きく差があることが確認された。

キーワード： 溶融 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 めっきを施す溶融 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。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]。一方で、これらの反応は、高温かつ不可視の溶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、溶融 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、溶融 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。2019A 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、表 1 に示す通り、冷却過程において晶出物として異なるの金属間化合物が発生する、

Sample1 および 2 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。

表 1. 供試材組成と狙いの金属間化合物相[1]

| サンプル名   | 狙い合金組成 / 重量% |      |      | 晶出相(狙い)  | 備考 / ICP測定結果     |
|---------|--------------|------|------|----------|------------------|
|         | Zn           | Al   | Fe   |          |                  |
| Sample1 | Bal.         | 0.05 | 0.10 | $\zeta$  | (測定中)            |
| Sample2 | Bal.         | 0.10 | 0.10 | $\delta$ | 0.09%Al, 0.13%Fe |

試料サイズは 8 mm 角×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。また、同じ合金を同一の冷却速度で DSC (Differential Scanning Calorimetry) 測定して晶出・凝固温度を正確に測定し、その場観察像で晶出・凝固が開始した温度の補正を行った。

**結果および考察：**

Sample1 および 2 の合金を種々の冷却速度 (a) 6 K/min, (b) 12 K/min, および (c) 40 K/min. で冷却した時の晶出過程を図 1 に示す。今回の試験において観察された晶出物はいずれも Fe-Zn 系からなっているため、Zn 液相よりも X 線を透過させにくいいため、マトリクスに溶融 Zn 相に対し暗いコントラストで観察される。Sample1 (0.05 wt%Al-0.10 wt%Fe 狙い) は、計算状態図上で化合物として  $\zeta$  相が安定、Sample2 (0.10 wt%Al-0.10 wt%Fe 狙い) は  $\delta$  相が安定となると予測されているが、今回の観察条件においては、両方のサンプルにおいて  $\zeta$  相とみられる針状結晶と  $\delta$  相とみられる塊状結晶 (図中、円で示した) の晶出が確認できた。両相の晶出挙動に対する冷却速度の影響を比較すると、いずれも冷却速度の高速化に伴って核生成頻度の増加 (= 粒子個数の増加) が確認できたものの、塊状の  $\delta$  相のほうが冷却速度の変化に対する依存性が大きいことが明らかとなった。今後、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、溶融 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。

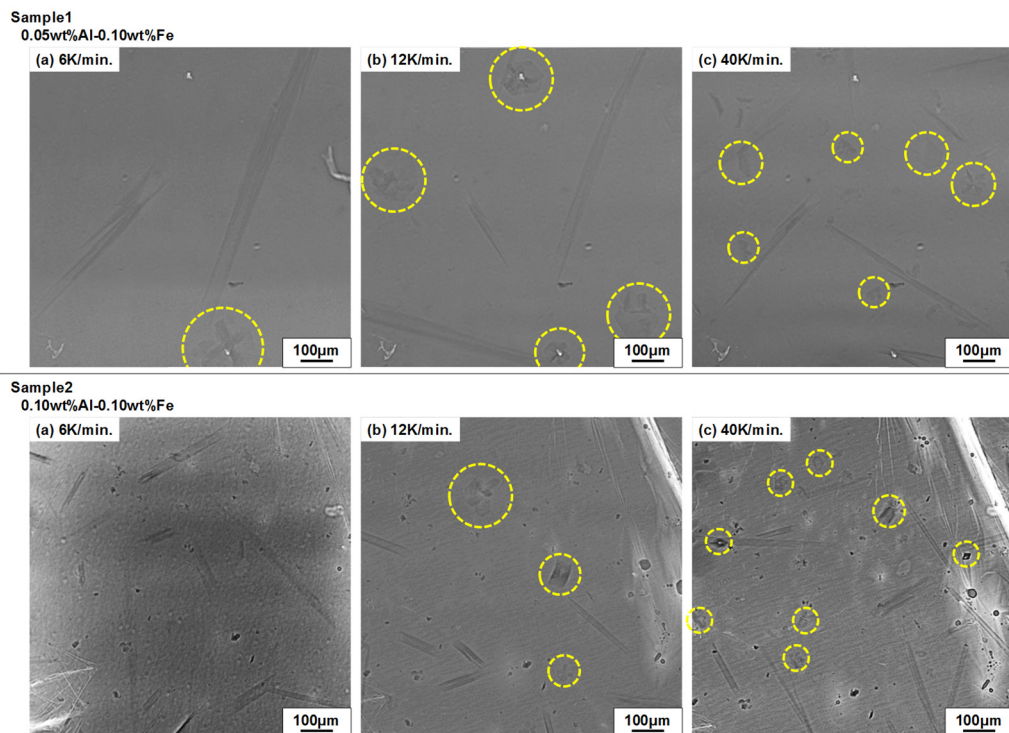


図 1. 異なる金属間化合物相の晶出状態 (冷却速度依存性)

#### 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