

高分解能観察を利用した Zn 合金中の金属間化合物晶出挙動の解明 Clarification of Precipitation Behavior of Intermetallic Compounds in Zinc-based Alloys with Use of Direct Observation Technique

桂 翔生^a, 中塚 憲章^a, 山口 勝弘^a, 稲葉 雅之^b, 福田 一徳^b, 安田 秀幸^c,
Sho Katsura^a, Noriaki Nakatsuka^a, Katsuhiko Yamaguchi^a, Masayuki Inaba^b, Kazunori Fukuda^b,
Hideyuki Yasuda^c

^a(株)神戸製鋼所, ^b(株)コベルコ科研, ^c京都大学

^aKobe Steel. Ltd., ^bKobelco Research Institute. Inc., ^cKyoto 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観察を撮影した. 結果として, 溶融 Zn 中における Fe-Al 系金属間化合物の晶出・成長挙動を直接的に捉えることができ, 冷却速度と過飽和度の関係を明らかにした.

キーワード: 溶融 Zn めっき, X 線イメージング, Al-Fe 系化合物, 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. そこで, 2016B 期では, 溶融 Zn めっき浴中における金属間化合物の晶出挙動とメカニズムの把握を目的とし, 晶出過程のその場観察を試みた.

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 $\mu\text{m}/\text{pixel}$, 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 25keV を選択した.

試料は, 晶出物として Fe_2Al_5 が発生する Zn-0.3%Al-0.1%Fe (mass%)合金を用いた. 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 0.1Pa 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:

Zn-0.3%Al-0.1%Fe 合金を種々の冷却速度で冷却した時の晶出過程を図 1(a)~(c)に示す. 晶出物

である Fe_2Al_5 は、Zn 液相よりも X 線を透過させやすいため、図 1 におけるマトリクスの暗色部は Zn 液相であり、点在している明色部が Fe_2Al_5 金属間化合物である。いずれの冷却速度においても、 Fe_2Al_5 の晶出・成長を確認することができる。

晶出物の生成挙動を明らかにするためには、その生成温度を正確に把握する必要がある。本実験では、熱電対を極力試料に近づけて温度計測を行った。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。

冷却速度を 6, 12, 40 K/min. と変化させた場合の実際の晶出開始温度と、熱力学的に予測可能な晶出開始温度の差は、それぞれ 19K, 25K, 68K であり、冷却速度が速いほど低温で晶出開始することが分かった。また、得られた結果を実機の CGL における温度変化状況に近い低冷却速度側に外挿すると、晶出開始のためには約 15K 程度の過冷却が必要であることが明らかになった。

また、冷却速度の上昇とともに晶出粒子個数の増加と粒子径の微細化が確認できており、熔融 Zn 中における Fe_2Al_5 の晶出(核生成)挙動は、冷却速度に大きく影響を受けることを確認できた。

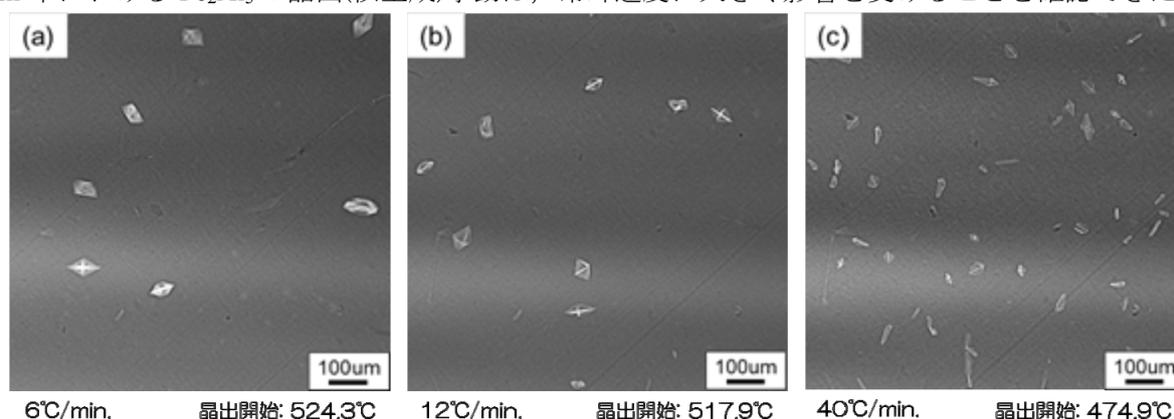


図 1. Zn-0.3%Al-0.1%Fe 合金の晶出状況
(凝固直前約 410°C 時点での晶出形態と冷却速度の関係)

Fe_2Al_5 の成長速度については、晶出開始からの時間とともに成長が遅くなる傾向が確認できており、Al, Fe 成分の拡散が結晶成長挙動を律速しているものと推定できる。

今後の課題：

本課題実験を通じて、熔融 Zn めっき浴中において発生する金属間化合物の生成・成長過程が観察でき、その晶出挙動の解析に活用可能であることが明らかとなった。今後は、晶出形態や速度等に及ぼす浴中成分の影響を詳細に観察し、液相中の Al, Fe 成分の拡散と合わせて解析を行うことによって晶出物の成長モデルを確立していく。

一部の観察条件においては、マトリクスの Zn 液相よりも低密度の Fe_2Al_5 が浮力によって上方に浮上していく挙動も確認できたことから、同手法を Zn めっき浴中における晶出物の浮上・流動挙動の解析や予測にも活用可能であると考えられる。

さらに、2016B 期における予備試験によって、同様の手法を用いて熔融 Zn 中で生成する他の金属間化合物(Fe-Zn 化合物である Γ_2 , δ , ζ 相)についても観察可能であることを確認しており、これらの晶出メカニズムについても合わせて検討を行っていく。

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] 安田秀幸 他, Spring-8 利用者情報, 16 (2011).