

高分解能観察を利用した熔融 Zn 合金中の
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 Intermetallic
Compounds in Molten Zinc Alloys with Use of Direct Observation
Technique**

桂 翔生^a, 佐々木 遼^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, Ryo Sasaki^a, Noriaki Nakatsuka^a, Katsuhiro 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, 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-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熔融 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: 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. 2017A 期では, 熔融 Zn めっき浴中における金属間化合物の晶出挙動把握のためのデータ収集を実施した. また, 実際の CGL 設備における化合物の状態に大きな影響を与えていると考えられる, 異なる金属間化合物間の相互作用に着目した実験を行った.

実験:

実験は, BL20XU で実施した. X 線の上方側から, 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, 表 1 に示す通り, 冷却過程において晶出物として種々の金属間化合物が発生する, No.1~4 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][4]

No.	合金組成 / 重量%			晶出相(狙い)
	Zn	Al	Fe	
1	Bal.	0.25	0.11	Fe_2Al_5
2	Bal.	0.14	0.03	Γ_2
3	Bal.	0.09	0.13	δ
4	Bal.	0.15	0.08	$\delta + \text{Fe}_2\text{Al}_5$

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。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：

No.1～3 の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。晶出物のうち、Fe-Al 系からなる Fe_2Al_5 相は、Zn 液相よりも X 線を透過させやすく、Fe-Zn 系からなる Γ_2 相および δ 相は X 線を透過させにくいいため、マトリクスの溶融 Zn 相に対し、 Fe_2Al_5 相は明るく、 Γ_2 相および δ 相は暗いコントラストが得られる。また、晶出する金属間化合物の種類に応じて、成長する結晶の形態が八面体状、球状、針状と異なった形態を示しており、CGL 浴中で発生する異なる金属間化合物相の成長挙動を直接観察可能であることが確認できた。各々の金属間化合物相に対して、溶融 Zn の冷却速度に対する核生成頻度(粒子个数)および粒子成長速度の依存性が確認できるデータが得られたと考えており、今後解析を進めることで、CGL の溶融 Zn 浴中における金属間化合物の挙動モデル化を行っていく。

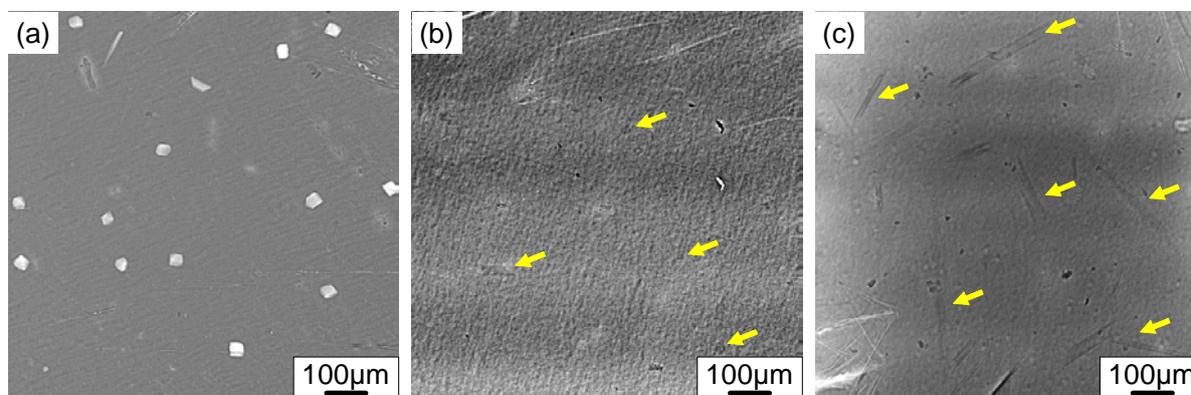


図 1. 異なる金属間化合物相の晶出状態

- (a) Fe_2Al_5 相 明色、八面体状
- (b) Γ_2 相 暗色、球状
- (c) δ 相 暗色、針状

また、図 2 に、 Fe_2Al_5 相と δ 相とが共存して発生する組成の合金 No.4 の晶出過程を示す。ここで観察できる針状の δ 相は、全て中心に核として Fe_2Al_5 相を内包しており、その成長形態から両化合物相の親和性が高く、 δ 相は Fe_2Al_5 相を核として晶出・成長していることが示唆された。

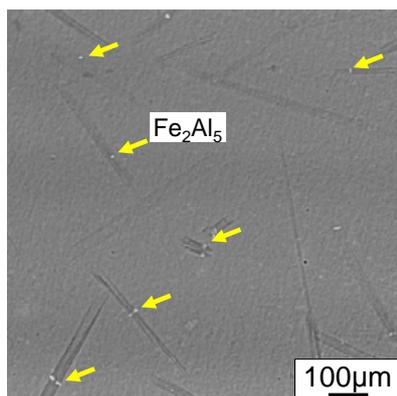


図 2. Fe_2Al_5 を核とした δ 相の晶出挙動 (No.4)

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種々の金属間化合物の生成・成長過程が観察でき、その晶出挙動のモデル化および相互作用の理解につながる知見を得ることができた。今後は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。また、その場観察の中で、Zn 浴中における金属間化合物粒子の浮上・沈降挙動が観察できている。同様の手法を用いることでめっき浴中における粒子の流動挙動予測に活用可能であると考えており、今後有効性の検証を行っていく予定。

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, まてりあ, 53-10 (2014), 467-470.
- [4] N.L.Okamoto, et al., Journal of Alloys and Compounds, 644, (2015), 287.