

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^a, 桂 翔生^a, 福田 一徳^b, 森 拓弥^b, 安田 秀幸^c
Ryo Sasaki^a, Sho Katsura^a, Kazunori Fukuda^b, Takuya Mori^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。Al や Fe 以外の元素を添加することによって金属間化合物の晶出を抑制できる可能性があるが、Fe-Zn 金属間化合物晶出における他元素の影響は不明である。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 μ m/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設計されている[3]。なお、X 線エネルギーは 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 化合物が発生する組成の Zn 合金に種々の元素を微量添加して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 \times 8 mm、厚さ 0.1 mm とし、BN および Al₂O₃ 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。

表 1. 試料組成 (仕込み量)

合金	Zn	Al (重量%)	Fe (重量%)	Ca	Si	Cr
a	Bal.	0.10	0.15	0.01	-	-
b	Bal.	0.10	0.15	-	0.01	-
c	Bal.	0.10	0.15	-	-	0.01

結果および考察：

図 1 に合金 a,b,c の試料における各冷却速度での凝固直前の 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、金属間化合物の晶出個数は添加元素に依らずゆっくり冷却するほど少なくなる傾向が見られた。これまでの実験では、金属間化合物は針状の形をしていたが、今回 Ca を添加した試料では針状の晶出物の他に、粒状の晶出物が観察された。一方、Si や Cr を添加した試料では粒状の晶出物は観察されなかったことから、他元素の微量添加によって Fe-Zn 金属間化合物の晶出挙動が大きく異なることが示唆された。

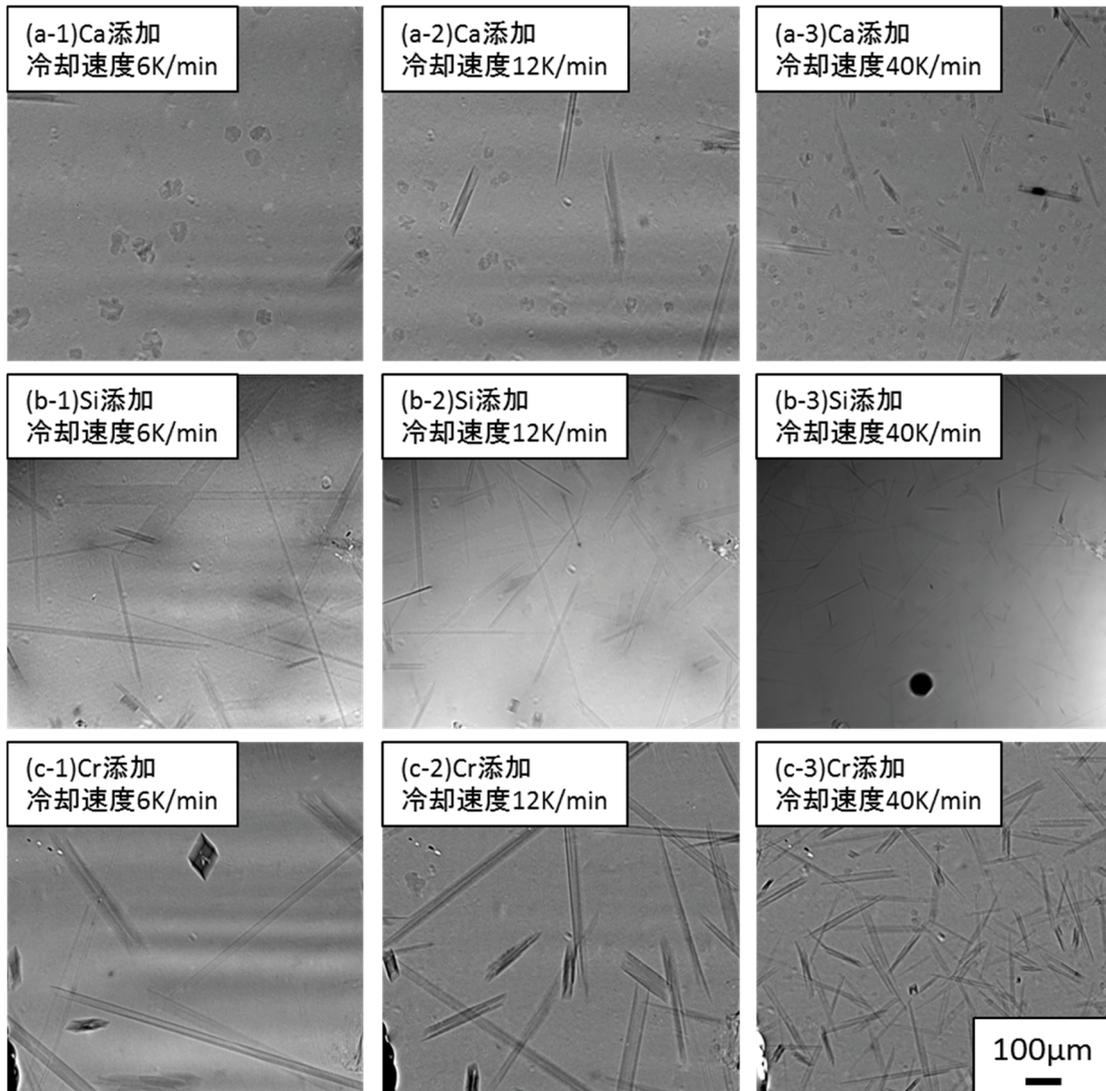


図 1. 合金 a,b および c における各冷却速度での凝固直前の X 線透過像

図2に各条件において晶出物が晶出した時の温度を示す。Caを添加することによって金属間化合物の晶出温度が低下する傾向が見られたが、SiとCrを添加したサンプルではそのような傾向は見られず、Caを添加したサンプルはSi、Crを添加した試料よりも約40℃晶出温度が低下することが明らかになった。晶出物の個数は冷却速度が早いほど多く晶出している傾向が見られたが、晶出温度はほとんど変わらない結果となった。

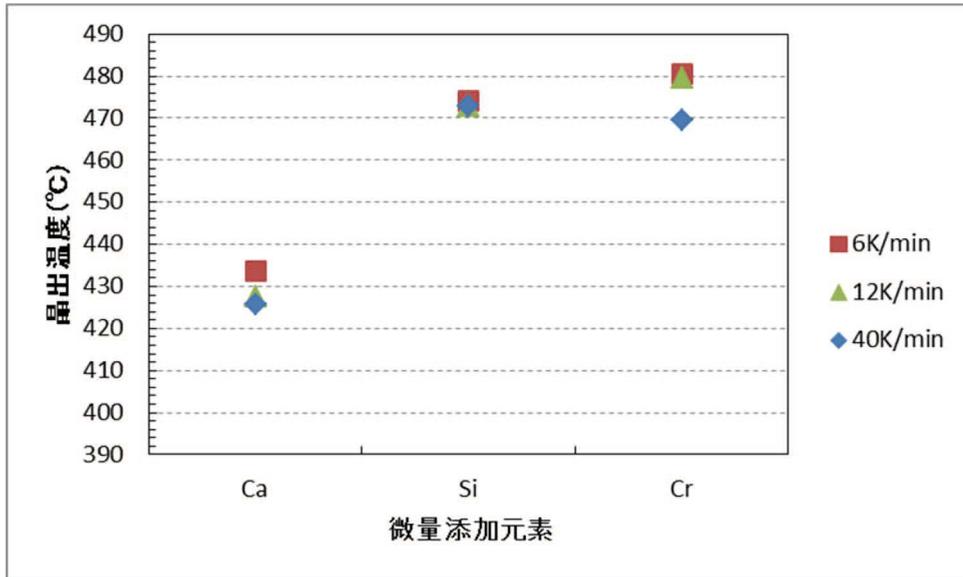


図2. 各冷却速度における添加元素の種類と金属間化合物晶出温度との関係

図3に各条件において凝固した時の温度を示す。凝固温度は晶出温度の結果とは異なり、Ca、Si、Cr添加による差異は見られず同程度の温度で凝固する結果となった。このことから、CaをZn合金に添加することでFe-Zn金属間化合物の晶出温度を下げるができるが、凝固温度には影響を及ぼさないことが明らかとなった。

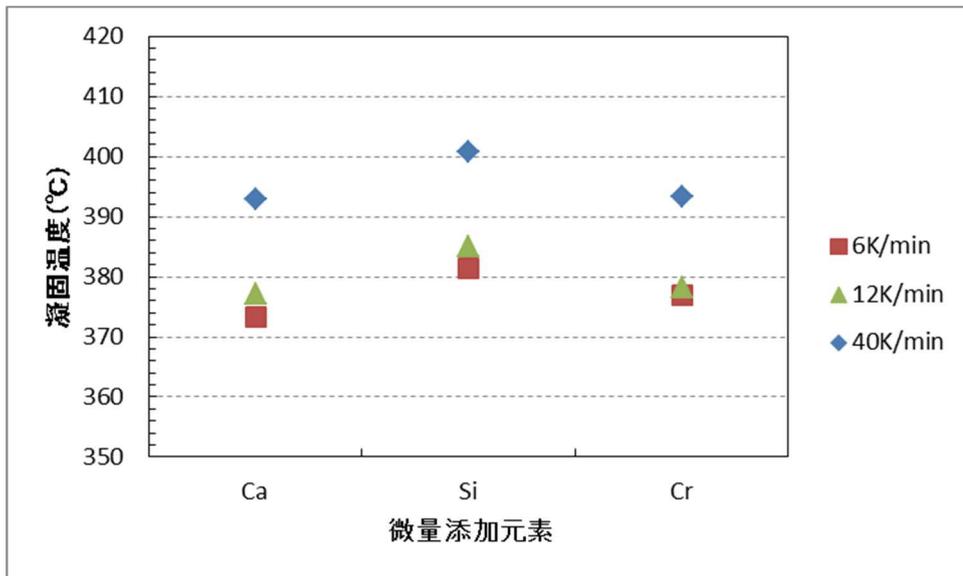


図3. 各冷却速度における添加元素の種類と凝固温度との関係

今後の課題：

今後、粒状の晶出物の組成を分析するとともにZnめっき浴側の組成が変化した場合の影響を調査し、金属間化合物の晶出挙動を解明していく。

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] H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, N. Nakatsuka, A. Sugiyama, K. Uesugi and K. Umetani, *ISIJ Int.* **51** (2011) 402-408.