

鉄鋼と熔融亜鉛間の反応拡散に関する基礎研究

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 教授 貝沼亮介

1. 緒言

鋼の耐食性を向上させる技術として熔融亜鉛めっき (GI) や合金化熔融亜鉛めっき (GA) が広く普及している¹⁾。自動車鋼板用の熔融亜鉛めっきでは、一般に 0.1~0.2wt% 程度の Al を含有させた Zn-Al 浴が利用されている。これは、Al を添加した場合には、鋼と浴の界面に Fe-Al 金属間化合物がフィルム状に形成され、Zn-Fe 化合物の形成を抑制することで、最終的に均質な組織を持つコーティング層が得られるためである¹⁾。GI や GA 鋼板における Fe-Al 化合物層の形成と破壊は、実用的に非常に重要であり、鋼に添加される合金元素の種類や組成によりその挙動が大きく影響を受ける事が知られているものの、基礎研究は十分に進んでいない²⁻⁴⁾。

Fig.1 は、最近まとめられた Fe-Zn 二元系状態図⁵⁾である。ここに示すように Fe-Zn 系には Zn 側に Γ -Fe₃Zn₁₀、 Γ_1 -Fe₁₁Zn₃₉、 δ -FeZn₇₋₁₀、 ζ -FeZn₁₃ 等、数多くの金属間化合物が報告されている。また、Fig.2 は、Perrot ら⁶⁾により報告されたものを基本に最近の我々の情報^{7,8)}を加えて修正した 450°C の Zn 側 Zn-Fe-Al 三元状態図⁹⁾を示している。液相、 δ 相、 ζ 相間の平衡においては、Fe 平衡組成は Al の添加によってもあまり大きな影響を受けないが、Al は δ 相 > ζ 相 > 液相の順に強く分配し、 ζ 相への Al の固溶限は約 0.8wt% 程度である。また、最近の報告¹⁰⁾によれば、液相中の Fe の溶解度は Al の添加により徐々に低下し、0.2wt% Al では 0.01wt% 以下になる。

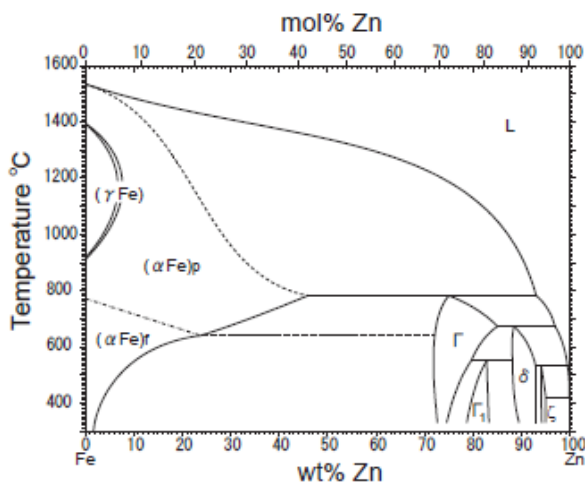


Fig. 1 Fe-Zn binary phase diagram⁵⁾

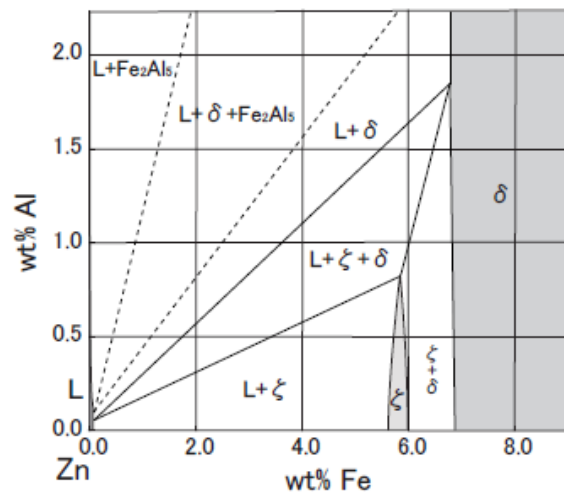


Fig. 2 Zn-Fe-Al ternary phase diagram of the Zn-rich portion evaluated from recent works⁹⁾.

最近、我々は薄鉄片を 450°C に保持した Zn 浴中に所定時間浸漬した後、焼入れによりその状態を凍結する実験手法を用いて、純鉄と純 Zn 浴界面に形成される組織と界面近傍の Fe 濃度プロファイルを調査した^{7,11)}。その結果、浸漬直後から出現する Zn-Fe 化合物層の成長は、浸漬時間の平方根に比例するいわゆるルート則に従うが、浸漬初期においては特に δ / ζ 界面

と L(液相)/ ζ 界面の組成が平衡状態図から大きく偏倚することが明らかになった。特に、L/ ζ 界面から液相中に溶け出す Fe 濃度は、浸漬開始直後においては平衡状態より約 2 桁も高い約 3wt%にも達する事が判明した。このような平衡状態からの偏倚は、浸漬時間が増すに伴い徐々に低下するが、少なくとも数十分程度までは明らかに非平衡状態に有ることが分かった⁷⁾。本研究は、以上の基礎的情報を踏まえ、我々が Fe/Zn 界面の研究で先に行ったと同様の浸漬実験^{7,11)}を Zn-0.2wt%Al 浴中で行い、界面に形成される組織の変化と濃度プロファイルについて実験を行った。

2 実験方法

純度 99.95 wt%の電解鉄ブロックの表面を表と裏が平行になるように研磨した後、圧延機により板厚にして約 85%の冷間圧延を行い、加工ままの短冊状試料 ($0.4 \times 5 \times 40 \text{ mm}^3$) を作製した。一方、純度 99.99 wt%の電解 Zn と 99.7 wt%の電解 Al から高周波溶解炉により Zn-0.2wt%Al 合金を作製した。その後、鑄塊から切り出した Zn-Al 合金とあらかじめ #1500 の湿式研磨により表面を清浄化しておいた短冊状鉄試料を共に内径 10mm、長さ 500mm の石英管中に入れ、アルゴンガス中で封入した後、450°Cに設定した縦型電気炉で浸漬処理を行った。ここで、浸漬処理は、永久磁石を用いて鉄片を石英管の外部から石英管の上端に保持した上で Zn-Al 合金を入れてある下端部のみを電気炉に挿入して 450°Cの Zn-Al 浴を作り、最後に保持していた磁石を離し鉄片を浴中に落下させて Zn-Al 浴との反応を開始させる方法を用いた。予備実験により、Fe 板の温度は浸漬後数秒でほぼ 450°Cに達することから、落下させた時点を浸漬時間の起点とした。10 秒から 40 分までの間で時間を変えて浸漬を行った後、その状態を凍結するために出来るだけ静かに石英管を電気炉から取り出して、割らずに水中に焼き入れた。

その後、石英管から取り出した棒状試料に対し横断面を切断し樹脂に埋め込んだ上で、界面近傍の光学顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡 (SEM) の反射電子像観察、X 線マイクロアナライザー (EPMA) による組成分析を行った。ここで、光学顕微鏡観察は 5%ナイトールを使用し、EPMA 分析は 20kV の加速電圧で行い Zn, Fe, Al それぞれの純物質を標準試料として用いた。

3 結果と考察

3.1 固液拡散対の組織変化

Fig.3 は、150~600s まで浸漬時間を変えた時の Fe/Zn-0.2wt%Al 界面近傍の光学顕微鏡組織である。実験を行った 10s から 150s までは、Fig.3(a)に示すように Zn-Fe 化合物層の形成は見られなかった。180s においてはいわゆるアウトバーストと呼ばれる急激な反応が生じ、Fig.3(b)の様に Fe-Zn 化合物層の存在が確認されたが、界面の箇所により化合物層の厚みや組織にばらつきがあった。210s 以降は Fig.3(c),(d)に示すように化合物層組織はほぼ均一な厚みとなり、時間とともに厚みが増加した。なお、化合物層の相構成については後述するが、 Γ 、 δ や ζ などの構成相が層状に整然と出現した Fe/Zn 界面とは異なり、数相が混在する複雑な組織となった。また、Fig.3(b), (c)に示すように、多くの場合 Fe-Zn 化合物層と液相との境界付近に Fe-Al 相が存在していた。

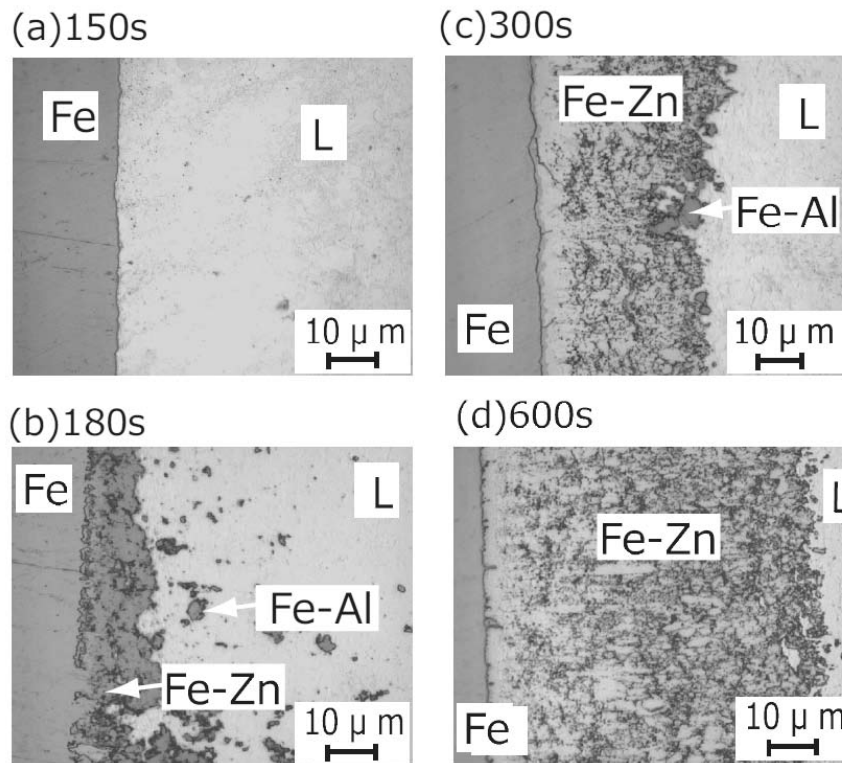


Fig. 3 Microstructures of diffusion zone formed in Fe/Zn-0.2wt%Al diffusion couples at 450°C for (a) 150 s, (b) 180 s, (c) 300 s and (d) 600 s⁹⁾.

Fig.4 は、界面に形成される Fe-Zn 化合物層の層厚を浸漬時間に対しプロットした結果を示している。ここで、180s、210s、300s では、試料箇所により化合物相の厚みが異なるためにその範囲内をエラーバーにより表示した。Fe-Zn 化合物層は 180s において突然出現し、210s 以降は時間に対し定常的に成長することがわかる。一般に界面層の成長挙動は、

$$w = k \cdot t^n \quad (1)$$

により示される。ここで、 w は層厚、 t は熱処理（浸漬）時間、 n は反応指数、 k は定数である。界面組成が平衡状態に従う場合には、体拡散反応律速では $n = 1/2$ となり、界面反応律速では $n = 1$ を示すことが知られている。Fig.4 では、対数グラフとして表示しているため、反応指数はプロットの傾きから求められる。2 元系の Fe/Zn 界面では、成長は浸漬直後から定常的に生じ、反応指数はおおよそ $n = 1/2$ であるのに対し、Zn-Al 浴では浸漬後期において $n = 1$ 、すなわち時間に対して比例して成長する事が明らかとなった。

3.2 界面濃度プロファイル

Fig.5 は、(a)30s、(b)180s、(c)600s における界面近傍の SEM 反射電子像、および Fe および Al の濃度プロファイルを示している。Fe-Al 金属間化合物がフィルム状に形成されていると考えられる浸

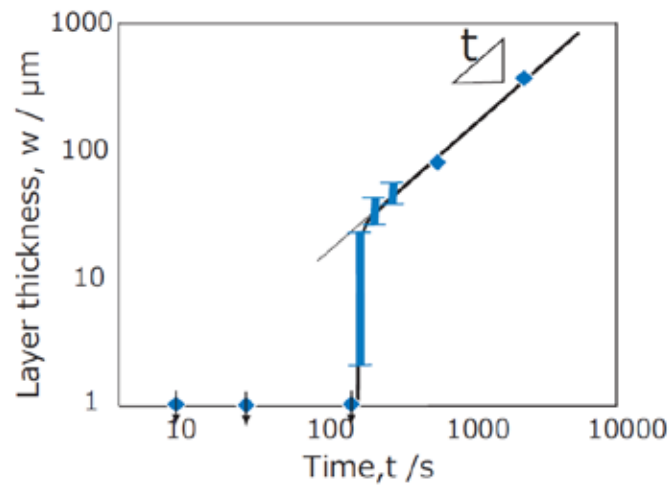


Fig. 4 Time dependence of the layer thickness for the Fe-Zn intermetallic compound layer ⁹⁾.

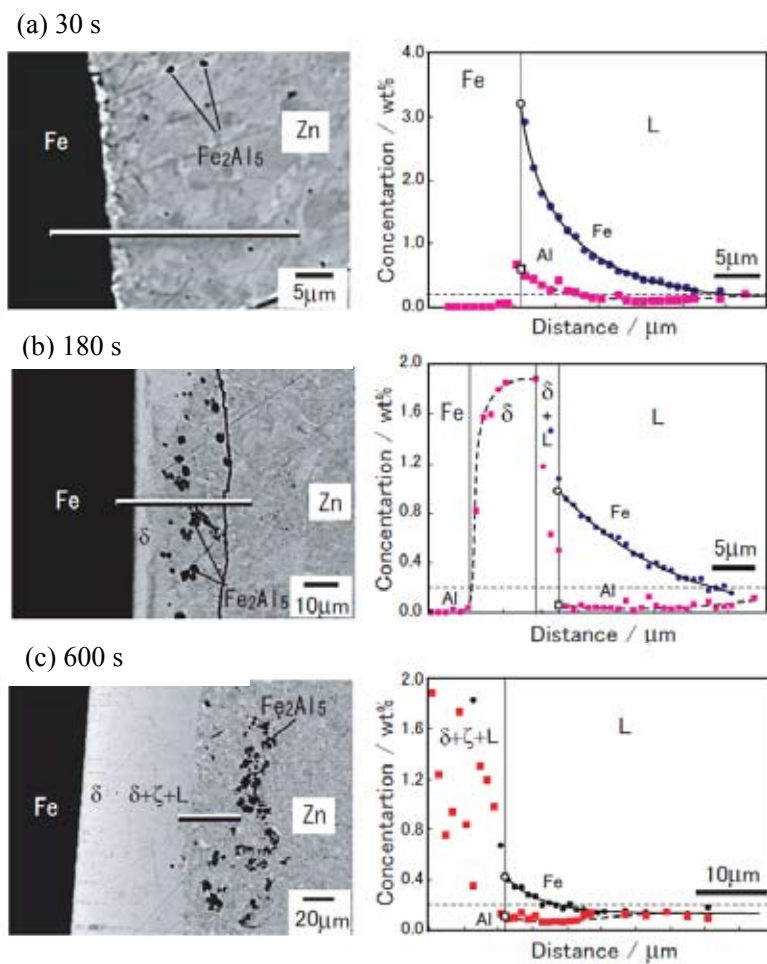


Fig. 5 Concentration profiles in the diffusion zone formed in Fe/Zn-0.2wt%Al diffusion couples immersed at 450°C for (a) 30 s, (b) 180 s and (c) 600 s ⁹⁾.

漬初期における $t = 30\text{s}$ においては、2元系 Fe/Zn 界面のごく初期にも見られた数%にも及ぶ液相中への Fe の溶解が見られる。図2に示した状態図で予想される濃度 (0.01~0.03%) をはるかに超えた Zn 浴への Fe の溶解は、Fig.5(b)、(c)に見られるように浸漬時間が増すに従い次第に減少することがわかる。Fig.6 は、分析した全試料について液相側の Fe 濃度を固液界面に外挿して得た界面組成を示している。界面の液相 Fe 濃度は、Fig.4 で示された Fe-Zn 化合物相形成の潜伏期においては約 3%程度とほぼ一定であるが、矢印の 180s では Fe-Zn 化合物相の厚さによって異なる傾向を示した。また、それ以上の領域では、浸漬時間に従い徐々に界面組成の低下が見られた。ここで、300s 以上の領域では、点線で示した2元系 Fe/Zn の濃度とほぼ一致する。2元系 Fe-Zn 界面では、液相界面の Fe 濃度は化合物層を横切る溶質の流束に比例したが、本結果より、Zn-Al 浴を用いた場合でも、界面組成の偏倚は同様の理由により生じていることが示唆される。

Fig.4に見られるように、浸漬時間が 180s に至るとアウトバーストと呼ばれる急激な Fe-Zn 化合物層の形成が生じる。このアウトバースト反応は少なくとも 150s-210s の短時間内で終了していることから、明らかに式(1)をもって議論されるような定常的な界面反応ではない。Zn に Al を添加した場合、液相中の Fe 溶解度は Fe-Zn 2元系に比して減少することが知られており、Fig.5 に示した液相中における Fe 濃度プロファイルより、界面からかなりの距離に渡り Fe-Zn 化合物層の過飽和域を形成しているはずである。ここで、アウトバースト直後の界面組成 (約 0.5%) をアウトバースト中の見かけ上の Fe 溶解度と考えれば、Fig.7 に示すように固液界面から約 $13\mu\text{m}$ までが過飽和状態になっていると見積られる。この領域幅は、Fig.4 に示したアウトバーストにより急激に生じる化合物層の厚さにおおよそ等しいことから、アウトバーストは Fe-Al 化合物バリア層の存在により Zn-Al 浴中に形成された固相近傍の Fe 過飽和域において、Fe-Zn 化合物層が一挙に形成される現象であると理解できる。

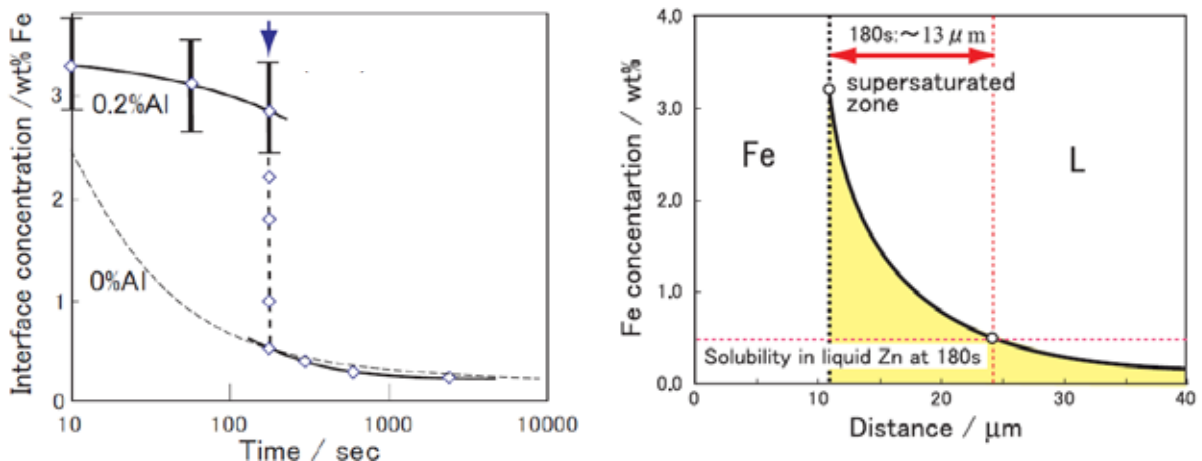


Fig.6 Interface concentrations of Fe for the ζ +L/L interfaces against the immersion time⁹⁾.

Fig.7 Supersaturated zone evaluated from the effective solubility (about 0.5wt%Fe) at 180 s, which is indicated in the concentration profile of Fe in the liquid phase for 30 s immersion specimen⁹⁾.

3.3 液相中における Al の拡散挙動と Fe-Al 層の安定性

Fig.5(a)では、液相中の Al も Fe と類似したスパイク形状を示すことがわかった。溶質量バランスの観点により、このような Al の濃度プロファイル形状から、界面近傍の液相中における Al 原子は、Al 自身の濃度勾配に逆らって移動する逆拡散を生じていると考えられる。3元系における溶質の相互拡散は、その元素自体の濃度勾配以外に他の溶質元素の濃度勾配によっても誘起されることが知られている。このような現象の解析には、現象論的考察が有用である。今回の Zn-Fe-Al3元系に適用すると、溶質元素 Al の相互拡散流束は、交差項を無視することにより、

$$\tilde{J}_{Al} \approx -L_{AlAl} \frac{\partial(\mu_{Al} - \mu_{Zn})}{\partial x} = -M_{Al} c_{Al} \frac{\partial \Delta \mu_{Al}}{\partial x}, \quad (4)$$

で近似的に与えられる¹²⁾。ここで、 L_{AlAl} は現象係数であり Al の原子易動度 M_{Al} と濃度 c_{Al} の積によって与えられ、 μ_{Al} および μ_{Zn} はそれぞれ Al と Zn の化学ポテンシャルである。式4は、初期状態において Al の濃度が一定であっても、Fe の濃度変化によって $\Delta \mu_{Al}$ が変化するならば、それに誘起されて Al の拡散が生じる事を意味している。したがって、Fe の急激な濃度勾配の存在に誘起されて Al のスパイク状プロファイルが出現する場合、界面近傍の Al は等 $\Delta \mu_{Al}$ 線に沿った挙動を示すと考えられる。計算状態図(CALPHAD)法により液相についての最新の熱力学データ¹⁰⁾を用いて得た等 $\Delta \mu_{Al}^L$ 線(破線)から、一定濃度の Al においては Fe 濃度が高いほど Al の化学ポテンシャルが低下する傾向が確認された⁹⁾。

以上の結果から、Zn-Al 浴において比較的長時間までフィルム状 Fe-Al 化合物層が界面に存在しうるのかその一端が理解できる。すなわち、浸漬直後に液相中に形成される急峻な Fe 濃度プロファイルに誘起されて直ちに Al が界面に運ばれ Fe-Al 化合物相がフィルム状に形成される。Fe-Al 化合物相は、界面エネルギーを減少させるために常に凝集しようとするはずだが、Zn 浴中に Fe の急激な濃度変化と適量の Al が存在する限り、Al は常に界面に輸送されるので Fe-Al 化合物のフィルム状組織は安定に存在し続ける事が可能であろう。しかし、一旦バリアが破れ Fe-Zn 化合物の形成が始まると、Fig.6 に示すように液相中に解け出す Fe 濃度は激減し濃度プロファイルはなだらかになるため、界面への Al の供給が抑制され Fe-Al 化合物の形成が困難となり、Fe/Zn 間の反応がさらに進行すると考えられる。従って、Fe-Al 化合物相をバリア層として利用するためには、液相中の Fe と Al の濃度分布が重要であると結論できる。

4. 結論

純 Fe 板片を 450°C の Zn-0.2wt%Al 浴に浸漬した場合には、明瞭な Fe-Zn 化合物の形成は浸漬開始後 180s において始まり、直ちに数十 μm までの成長が生じたが、その後は浸漬時間に比例して化合物層の厚みが増加した。界面近傍の濃度プロファイルを調査した結果、Fe-Zn 化合物層が形成されるまでは、3wt% もの高濃度の Fe が液相に溶解していることが判明した。この様な Fe の過飽和状態は、Fe-Zn 化合物層の出現により著しく減少する。また、180s 以前の浸漬初期において Fe の濃度プロファイルと類似したスパイク状の濃度プロファイルが Al についても確認された。この原因は、Fe 濃度の急激な変化に誘起された Al の逆拡散によると考えられる。この様な Al の拡散は、鋼板の表面

に常に Al を供給することになるので、Fe-Al 化合物バリア層の破壊を抑制する作用があると考えられる。

本研究は、(財)JFE21 世紀財団 2007 年度技術研究助成の支援により行われた。ここに、感謝の意を表す。

引用文献

- 1) A. Miyasaka: *NMS-ISIJ*, **186,187** (2005), 1.
- 2) A.R. Marder: *Progress in Materials Science*, **45** (2000), 191.
- 3) Y. Hirose, H. Togawa and J. Sumiya: *Tetsu-to-Hagane*, **68** (1982) 665.
- 4) N. Fujibayashi, Y. Tobiyama and K. Kyono: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997) 609.
- 5) B.P. Burton and P. Perrot: *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, H.Okamoto Ed., ASM International, (1993), 459.
- 6) P. Perrot, J.C. Tissier and J.Y. Dauphin: *Z. Metallkde*, **83**(1992), 11.
- 7) R. Kainuma and K. Ishida: *ISIJ Int.*, **47** (2007) 740.
- 8) R. Kainuma and K. Ishida: unpublished work.
- 9) R. Kainuma, T. Sasaki, I. Ohnuma and K. Ishida: *Tetsu-to-Hagane*, in press.
- 10) J. Nakano, D.V. Malakhov, S. Yamaguchi and G.R. Purdy: *CALPHAD*, **31** (2007), 125.
- 11) R. Kainuma and K. Ishida: *Tetsu-to-Hagane*, **91** (2005) 45.
- 12) J.S. Kirkaldy and D.J. Young: *Diffusion in the Condensed State*, The Inst. Metals, 1987, p.226.