

Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Siめっき層凝固組織と状態図

Solidification Structure of Coating Layer in Hot-dip Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si Coated Steel Sheet and Phase Diagram of the System

山 田 亘*
Wataru YAMADA
潮 田 浩 作
Kohsaku USHIODA

本 田 和 彦
Kazuhiko HONDA

田 中 幸 基
Koki TANAKA

畑 中 英 利
Hidetoshi HATANAKA

抄 録

Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2mass%Si溶融めっき層の凝固組織の微細構造をEPMAやX線回折などによって観察し、その凝固過程をThermo-Calcによる状態図計算により明らかにした。めっき層は、fcc-Al相、MgZn₂相を初晶とし、残部をhcp-Zn/fcc-Al/MgZn₂三元共晶組織が取り囲む組織になっており、状態図において高温で安定であるはずのMg₂Zn₁₁相が晶出せず、その代わりに準安定のMgZn₂相が晶出すると考えた準安定状態図に従った凝固組織となることが明らかとなった。また、微量のTi添加により初晶fcc-Alの微細等軸晶が得られることを見出した。詳細なEBSD観察により、微細なfcc-Alの等軸晶は、その晶出前に微細析出したTiAl₃を核生成サイトとして整合析出したものであることが明らかとなった。

Abstract

The solidification structure of the coating layer in hot-dip Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si coated steel sheet was studied by metallographic examinations together with the calculation of a phase diagram based on Thermo-Calc. The observation exhibited that the solidification structure is a combination of the Zn/Al/MgZn₂ ternary eutectic structure, the primary fcc-Al phase and the MgZn₂ phase, which is different from the predicted one under an equilibrium state in the sense that meta-stable MgZn₂ instead of stable Mg₂Zn₁₁ was observed under the present condition. Excluding the Mg₂Zn₁₁ phase from the equilibrium phase diagram, the metastable phase diagram was calculated and excellent agreement was obtained between the calculation and the experiment in terms of the solidification structure of the coating layer. The small amount of Ti addition to the coating bath was confirmed to lead to the formation of fine dendrite structure. Detailed EBSD observation revealed that TiAl₃ acts as heterogeneous nucleation sites of the primary fcc-Al.

1. 緒 言

合金状態図は、材料設計において狙いとするミクロ組織を得るための最適な合金組成や最適なプロセス条件の指針を与える設計図であり、材料開発においては極めて重要な役割を持っている。新日本製鐵は、1980年代後半から計算状態図CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) に注目し、SOLGASMIX¹⁾やThermo-Calc²⁾等の熱力学平衡解析ソフトウェアや熱力学データベースの導入と実用材料および実プロセス解析への応用を行ってきた³⁾。計算状態図の最大の利点は、実用材料の多くが四元系、五元系あるいはそれ以上の成分を含んだ多元系であるため、実験で状

態図を決定することが困難であるのに対して、計算状態図では、二元系、三元系の熱力学データから合金相の物理構造を反映した溶体モデルを用いて多元系の状態図を近似的に十分な精度で推測できることにある。また、実験では観測困難な準安定平衡状態図を容易に決定することも魅力的な利点の一つである。

本報では、それらの利点を十分に活用した例として、近年特性向上のために多元系化が指向されている高耐食性溶融合金めっきの凝固組織を計算状態図により解析した例を紹介する。

近年、Zn-Al系溶融めっきにMgを添加することにより耐食性を向上させたZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板が開発さ

* 先端技術研究所 数理科学研究部長 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

れ^{4,7)}, 使用が拡大している。溶融Zn-Al-Mg系めっきのめっき層は多元系の凝固であるため、溶融Zn-Al系めっきに比べ複雑な凝固組織を示すようになる。合金化溶融めっき鋼板のめっき層の相種や組織の均一性および組織サイズはめっき鋼板の耐食性、成形加工性および外観等のめっき鋼板の基本特性に大きな影響を与えることが知られている^{5,8)}。従って、めっき層中の各凝固組織を理解し、各種特性に与える影響を把握することは重要である。そこで本報では、まず溶融Zn-Al-Mg系めっきの凝固過程を理解する目的で、凝固組織の観察と計算状態図手法を用いた凝固機構の検討を行った。

また一方で、こうした溶融Zn-Al系合金めっき鋼板および溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板に使用されるZn-Al合金やZn-Al-Mg合金の多くは、初晶としてfcc-Al相(以下Al相と略する)のデンドライトが晶出する。この初晶デンドライトの大きさは冷却速度に依存することから、過冷度を変化させることにより結晶を微細化することが可能であると考えられる。鋳造用アルミニウム合金の結晶粒微細化には、TiAl₃粒子、TiB₂粒子、TiC粒子の添加による接種効果が有効であることが知られているが⁹⁾, Alを添加した溶融亜鉛めっき中においても、初晶がAl相であることから、Ti系析出物を接種核とした組織微細化効果が期待できるが、詳しく検討された例がない。そこで本報では、溶融Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2mass%Siめっきを行うめっき浴にTiを添加し、晶出するAl相の結晶粒微細化に与える影響とその機構について考察した。

2. 実験方法と状態図計算方法

凝固組織評価に用いためっき鋼板は、図1に示す溶融めっきシミュレート装置を使用して作製した。板厚0.8mmの鋼板を3 vol%のH₂を含むN₂雰囲気中で1053Kまで昇温

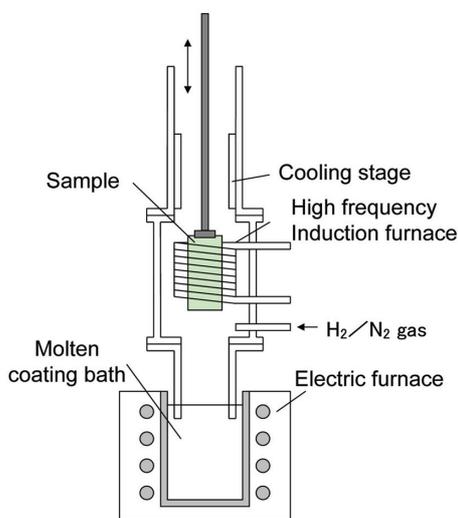


図1 実験装置概観
Schematic view of galvanizing simulator

して60秒保持することにより表面を還元し、同雰囲気中で773Kまで冷却した後、723Kのめっき浴に3秒間浸漬し、N₂ワイピングにより付着量を片面70~90g/m²に制御し、10℃/sの冷却速度で冷却を行った。溶融浴組成は、Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2mass%Siとした。めっき層凝固組織観察は高分解能走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で行い、また、Electron Probe Micro-analyzer (EPMA)により凝固相の元素分析を行った。凝固組織の各相の同定はX線回折(XRD)により行った。

Ti添加のめっき鋼板の作製は、めっき浴にTiを100ppm添加したことを除いては、上記方法と同じ方法を取った。めっき層は、同様の凝固組織観察を行った後、接種核と初晶相との結晶整合性を評価するために、EBSD (Electron Back Scattering Diffraction Pattern) 法による結晶方位解析を行った。

状態図計算においては、Liangら¹⁰⁾が求めたAl-Mg-Zn三元系合金の副格子モデル¹¹⁾の熱力学パラメータ値をThermo-Calc²⁾に取り込むことにより行った。なお、状態図計算は、主たるめっき組織について検討することを目的としたため、微量添加元素であるSiは考慮に入れなかった。

3. Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2mass%Siめっき層の凝固組織

図2にMg = 3 mass%に固定したZn-Al-Mg三元系の縦断面図の計算結果を、また、図3には平衡凝固の場合の凝固相の析出状態を計算で求めた結果を示す。これらの図より、623Kに液相L + MgZn₂ → Mg₂Zn₁₁ + Al相の三元包共晶反応が、616KにL → Zn相 + Al相 + Mg₂Zn₁₁の三元共晶反応が存在することがわかる。ここでZn相とはhcp-Zn相の略称である。Alを11%含有する本研究のめっき組成が平衡状態で凝固をすると、上記三元包共晶反応を経た後、

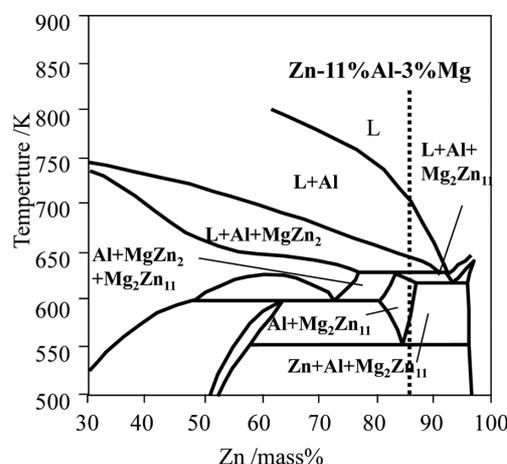


図2 Mg = 3%でのZn-Al-Mg系平衡計算状態図縦断面図の計算結果
Calculated equilibrium phase diagram of the Zn-Al-Mg system at 3mass%Mg

Al相の分解反応が生じて最終的にZn相, Al相, Mg_2Zn_{11} の3相が観察されるということが予想される。

一方, 図4はめっき層の断面のEPMA観察を行った結果を示している。凝固組織は, Znの強度が強い共晶組織とAlの強度が強い組織およびMgの強度が強い組織が観察された。図2, 3の平衡状態図の知見から, Znの強度が強く, SE像でラメラ状に観察される共晶組織は Mg_2Zn_{11} を含む三元包共晶組織, Alの強度が強い組織は初晶として晶出したAl相, Mgの強度が強い組織はZn-Mg系金属間化合物であると考えられた。ところが, 図5に示すめっき層のX線回折試験結果からは, 検出される金属間化合物は $MgZn_2$ 相のみであり, Mg_2Zn_{11} 相の存在は確認できなかった。このことから, 実際の凝固においては, 平衡状態図から予測される上記包共晶反応ではなく, Al相/Zn相/ $MgZn_2$ 三元共晶が生じていたことが推定される。

$MgZn_2$ 三元共晶が生じていたことが推定される。

状態図計算において Mg_2Zn_{11} の晶出を無視して(suspendして), 準安定状態図を計算した結果を図6, 7に示す。また, 準安定平衡計算で求めたZn-Al-Mg三元系の等液相線

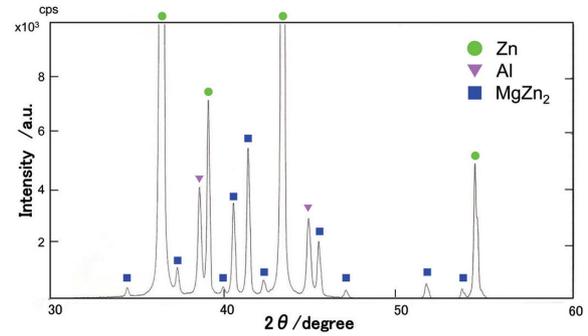


図5 Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Siめっき層のX線回折結果
X-ray diffraction patterns of Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si coating

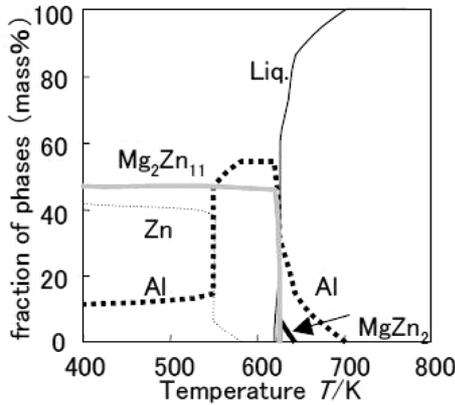


図3 Zn-11%Al-3%Mg合金の平衡凝固過程における析出相種類と量の計算結果

Calculated change in kind and quantity of phases in Zn-11mass%Al-3mass%Mg alloy in the course of equilibrium solidification

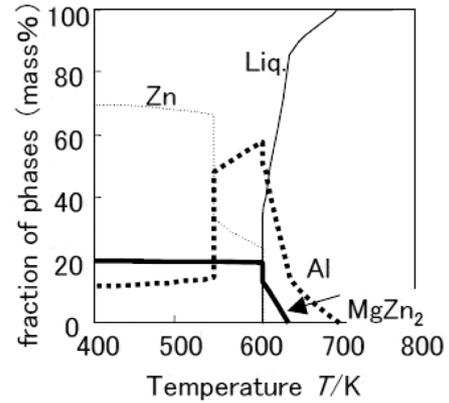


図6 Zn-11%Al-3%Mg合金の準安定凝固過程における析出相種類と量の計算結果

Calculated change in kind and quantity of phases in Zn-11mass%Al-3mass%Mg alloy in the course of metastable solidification

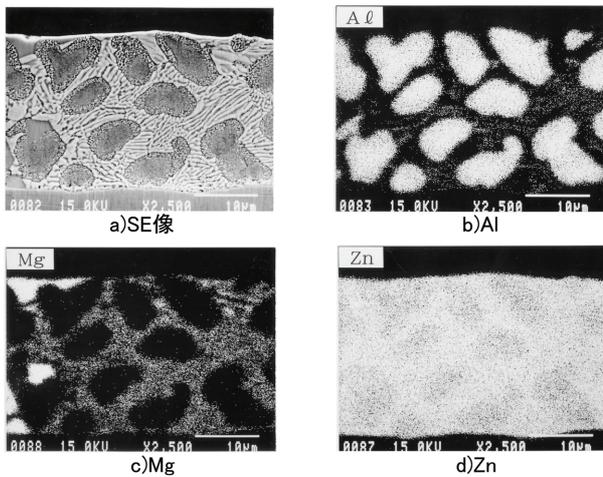


図4 Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Siめっき層の断面の凝固組織
a) SEイメージ, b) Al, c) Mg, d) Zn

Cross sectional SEM and EDX images of coating layer in Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si coating
a) SE image, b) Al, c) Mg, d) Zn

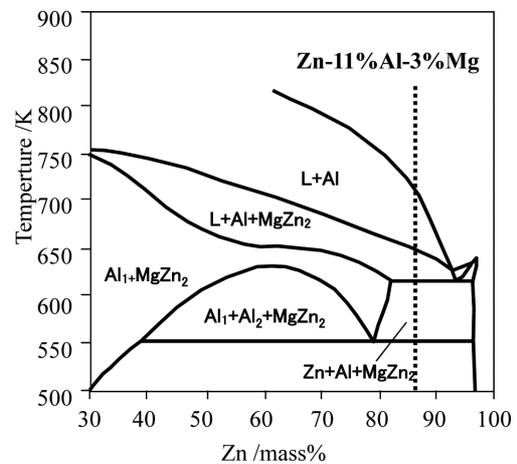


図7 Mg = 3%でのZn-Al-Mg系準安定計算状態図縦断面図の計算結果

Calculated meta-stable phase diagram of the Zn-Al-Mg system at 3mass%Mg

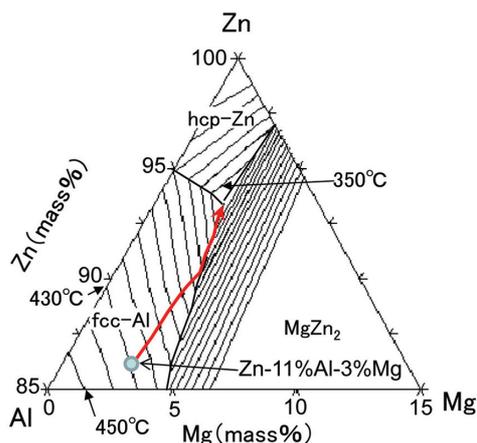


図8 Zn-11mass%Al-3mass%Mg合金の凝固パスの計算結果
Calculated solidification path of Zn-11mass%Al-3mass%Mg alloy

温度図と Zn-11%Al-3%Mg 合金の凝固パスを計算した結果を図8に示す。これらの状態図からは、Zn-11mass%Al-3mass%Mg合金の凝固は、初晶としてAl相が晶出した後、Al相とMgZn₂の共晶を経て、Al相、Zn相、MgZn₂相の三元共晶で終了する結果となり、実際の凝固組織と符合する。準安定状態でのZn相/Al相/MgZn₂三元共晶温度は609Kであり、図2に示す平衡での三元包共晶温度623K、さらにZn相/Al相/Mg₂Zn₁₁三元共晶温度616Kとの差は僅かである。

MgZn₂の結晶構造はC14型ラーベス構造であるが、この構造はFrank-Kasper相^{12,13}と類似の構造であり、液相の局所構造である12配位の短範囲規則性の割合が多いため、液相中での核形成エネルギーの障壁が小さいと考えられる¹⁴。めっき層の凝固速度は一般的に大きく(本実験では10°C/s)、過冷却度が大きくなった状況下で、MgZn₂の核生成速度が大きいため、Zn相/Al相/MgZn₂三元共晶反応が優先的に生じたものと考えられる。

図9に高分解能走査型電子顕微鏡で共晶組織と初晶Al相の一部を観察した結果を示す。図9d)の高倍率で三元共晶組織を観察した結果では、3相に分かれたラメラ状の組織が観察される。白い相がZn相、グレーの相がMgZn₂相、黒い相がAl相に対応すると考えられる。図9d)に示す三元共晶組織は、Zn相とMgZn₂相が層状に成長し、さらにこのMgZn₂相の中に細かいZn相とAl相が混合した相が棒状に成長した凝固組織として観察される。また、図9c)に示すように、初晶Al相の三元共晶組織と接している部分でも、Zn相とAl相に分離している様子が観察された。これらAl相とその周辺のZn相は、初晶Al相、及び三元共晶組織中のAl相から、偏析反応により分離したAlリッチのAl相とZn相がそれぞれ観察されたものと考えられる。

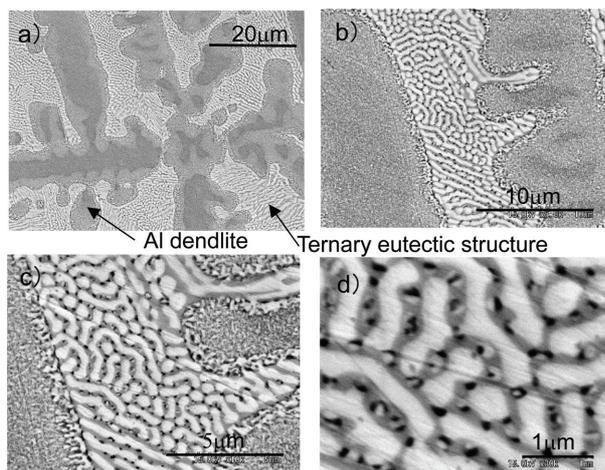


図9 Zn-11mass%Al-3mass%Mg合金の三元共晶およびAl相
デンドライト組織のSEM像
a), b)低倍率, c), d)高倍率

SEM images of ternary eutectic structure and Al dendrite in Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si coating
a), b) Low magnification micrograph and c), d) High magnification micrograph

4. Ti添加時の凝固組織

Tiを添加した場合も、凝固層の相種および各相の析出割合は添加しない場合と同じであったが、図10b)に示すように、等軸デンドライトの形態を呈した初晶Al相の顕著な微細化が観察された。铸造用アルミニウム合金の結晶粒微細化には、TiAl₃粒子、TiB₂粒子、TiC粒子の添加による接種が有効であることが知られているが⁹⁾、Alを添加した

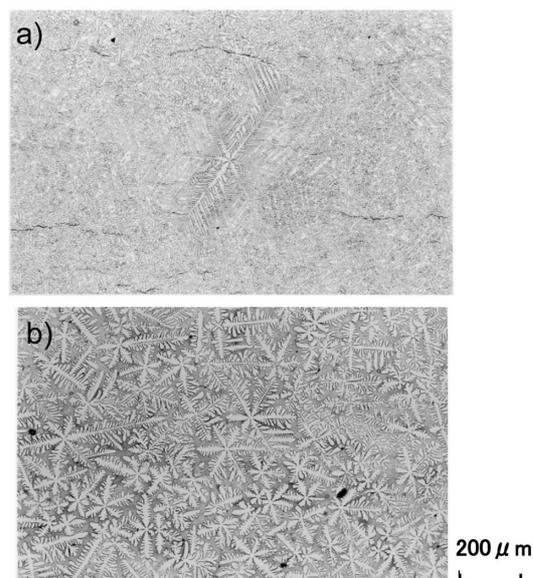


図10 めっき層表面におけるAlデンドライト組織の光学顕微鏡写真

a) Ti添加なし, b) Ti添加

Optical micrographs showing dendrite structures at the top surface

a) Without Ti addition, and b) with Ti addition

溶融亜鉛めっき中に晶出するAl相の結晶粒微細化においてもTi添加により同様の効果が得られることが明らかとなった。得られためっき層をEPMAで観察した結果、図11に示すように、Al相の dendraイトの中心にはTi-Al系金属間化合物 ($TiAl_3$) が存在し、これが接種核となって初晶Al相の微細化がなされたものと推測される。以下、接種核である $TiAl_3$ と晶出Al相との結晶整合性と方位関係について検討した。

図12はTiを添加した場合のめっき層のAl初相および三元共晶組織を形成しているZn相のEBSD方位マッピング像を示す。Al相方位マッピング像に示すように、研磨面が{001}面の場合、Al相 dendraイトが四方に広がり、

研磨面が{111}面の場合は、六方に広がっている様子が観察された。Alはfccであるが、初晶Al相はZnを40%含む。このようにZnを多量に含有すると、 dendraイトの優先成長方向は $\langle 100 \rangle$ から $\langle 110 \rangle$ に遷移することが知られている¹⁵⁾。 $\langle 110 \rangle$ 方向に dendraイトが成長した結晶を{001}面および{111}面から観察すると、凝固組織の dendraイトはそれぞれ四方向と六方向に成長した組織として観察されることになる。

また、図12に示すAlの方位マッピング像において、1つの dendraイトは場所に依らずただ1つの結晶方位を示している。高温で凝固した初晶Al相は、低温では偏析反応によりAl相とZn相の2相に分離するが、この結果は、偏析反応後のAl相の結晶方位が、初晶Al相の結晶方位の情報を維持していることを示す。従って、図12に示すAlの方位マッピング像は、初晶Al相の凝固組織を様々な方位から一度に観察した結果であることがわかる。

次に、Al相の{001}面からEBSDで核生成サイト周辺を観察した結果を図13に示す。核生成サイトである金属間化合物のEBSDパターンは、別に作製した $TiAl_3$ の結晶のEBSDパターンと良く一致し、この結果を使用して指数付けされた $TiAl_3$ の研磨面の結晶方位は図13 d) に示すように{100}面であった。次に、Al相と $TiAl_3$ の電子線回折極点図とそれから得られる結晶模型を図13 f) ~ i) に示す。Al相と $TiAl_3$ の結晶方位は、研磨面だけでなく{100}面と垂直な面も全て平行であった。従って、 dendraイト中心の $TiAl_3$ とその周りのAl相の結晶方位は、三次元的に完全に一致していることがわかる。また、図13 g) のAl相の結晶模型より、図13 a) に示すAl相の dendraイトは $\langle 110 \rangle$ 方向に成長していることが確認できる。

Al相はfcc構造であり、 $TiAl_3$ は DO_{22} 構造である。 DO_{22} 構

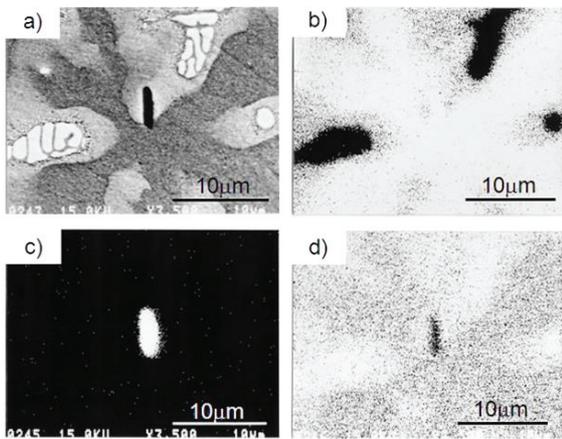


図11 100ppmのTi添加を行ったZn-11%Al-3%Mg-0.2%Siめっき層のEPMAのX線イメージ像
a) SE像, b) Al, c) Ti, d) Zn
X-ray images by EPMA showing the Ti-Al intermetallic compound in the center of the Al dendrite in Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si coating with 100 mass ppm Ti addition
a) SE image, b) Al, c) Ti, and d) Zn

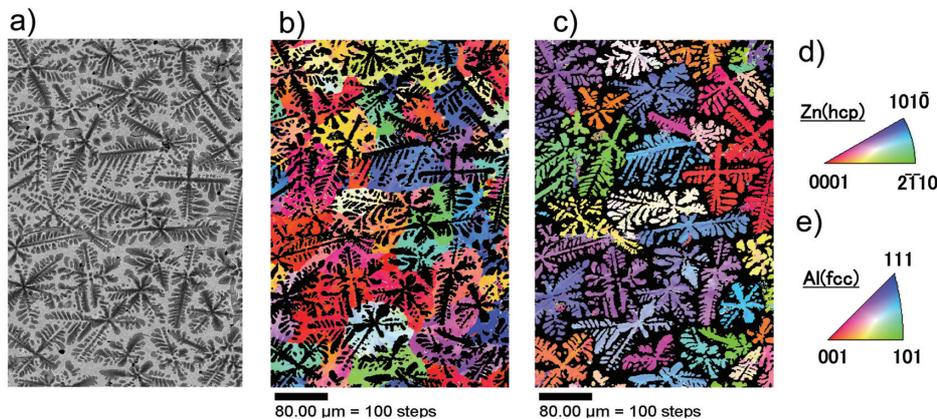


図12 100ppmのTi添加を行ったZn-11%Al-3%Mg-0.2%Siめっき層のBSE像とEBSD方位マッピング像
a) BSE像, b) Znの方位マッピング像, c) Alの方位マッピング像, d) ステレオ三角形上に示したZn (hcp) とe) Al (fcc)の方位マッピング
BSE image and EBSD orientation mapping, showing the solidified structure of Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si coating with 100 mass ppm Ti addition
a) BSE image, b) Orientation mapping image of Zn, c) Orientation mapping image of Al, d) Stereo triangles of Zn (hcp) and e) Al (fcc) showing color-indicated orientation

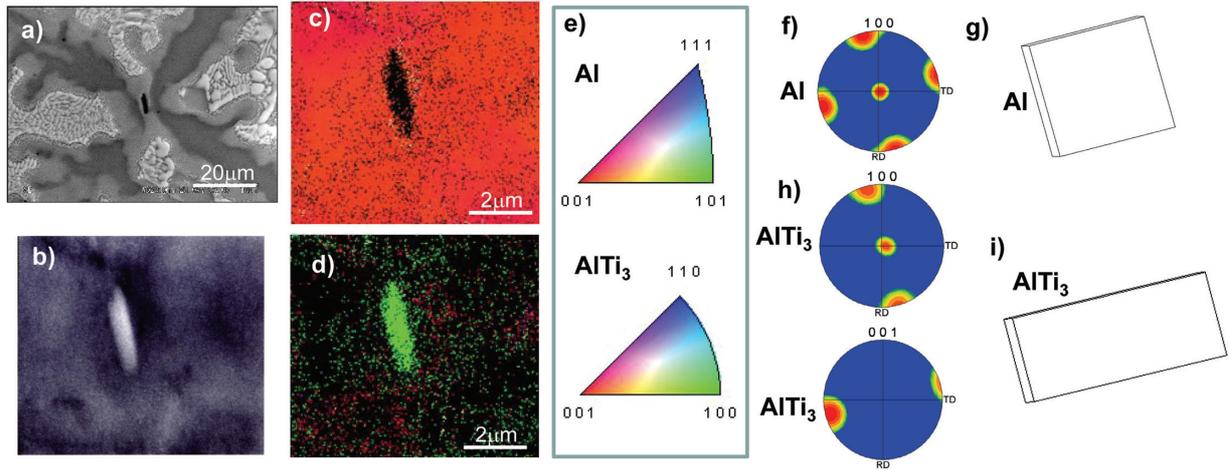


図13 Al相の中心にあるTiAl₃のBSE像およびEBSD方位マッピング像
 a) Al相のBSE像, b) a)の拡大図, c) Al相の方位マッピング像, d) TiAl₃の方位マッピング像, e) Al相とのTiAl₃のステレオ三角形のカラーマップ, f) Al相の{100}電子線回折極点図, g) Al相の結晶方位, h) TiAl₃の{100}および{001}電子線回折極点図, i) TiAl₃の結晶方位

BSE image and EBSD orientation mapping showing TiAl₃ in Al dendrite
 a) BSE image of Al dendrite, b) Enlarged BSE image of a), c) Orientation mapping of Al, d) Orientation mapping of TiAl₃, e) Stereo triangles of Al (fcc) and TiAl₃ (tetragonal), f) {100} pole figure of Al dendrite, g) Crystal orientation of Al dendrite, h) {100} pole figure and {001} pole figure of TiAl₃ and i) Crystal orientation of TiAl₃

表1 TiAl₃とAl相の格子定数の整合性
 Planar registry between TiAl₃ and Al

Plane form	[uvw] _s	[uvw] _n	d [uvw] _s	d [uvw] _n	θ ₁ (deg)	δ (hkl) _s / (hkl) _n
(001) _{TiAl₃} // (001) _{Al}	[100] _{TiAl₃}	[100] _{Al}	3.854	4.049	0	4.8
	[110] _{TiAl₃}	[110] _{Al}	2.725	2.862	0	
	[010] _{TiAl₃}	[010] _{Al}	3.854	4.049	0	
(100) _{TiAl₃} // (100) _{Al}	[010] _{TiAl₃}	[010] _{Al}	3.854	4.049	0	3.6
	[021] _{TiAl₃}	[011] _{Al}	2.868	2.862	2.8	
	[001] _{TiAl₃}	[001] _{Al}	8.584	4.049	0	
(102) _{TiAl₃} // (101) _{Al}	$\bar{2}$ 01] _{TiAl₃}	$\bar{1}$ 01] _{Al}	2.868	2.862	0	2.2
	$\bar{2}$ 21] _{TiAl₃}	$\bar{1}$ 11] _{Al}	2.301	2.338	1.5	
	[010] _{TiAl₃}	[010] _{Al}	3.854	4.049	0	
(110) _{TiAl₃} // (110) _{Al}	$\bar{1}$ 10] _{TiAl₃}	$\bar{1}$ 10] _{Al}	2.725	2.862	0	4.2
	$\bar{2}$ 21] _{TiAl₃}	$\bar{1}$ 11] _{Al}	2.301	2.338	2.6	
	[001] _{TiAl₃}	[001] _{Al}	8.584	4.049	0	

d[uvw]_s, d[uvw]_n : Atomic displacement along [uvw]_s and [uvw]_n, respectively θ₁ : Difference in angle between [uvw]_s and [uvw]_n

造はAlの単位格子 (fcc) を2つ重ね四隅と中心をTiに置き換えた構造である。表1に、大橋らの取り扱い¹⁶⁾に従って格子定数から計算した代表的な指数面でのAl相とTiAl₃相の結晶非整合度δを示す。図13に示したEBSD測定結果では、中心のTiAl₃と周囲のAl相の間に完全に整合する方位関係があったことから、Al相デンドライトは、中心のTiAl₃からエピタキシャルに成長していることが示された。これは、Al相とTiAl₃の単位格子が近似しており、かつ、表1に示すように単位格子を構成する何れの指数面も整合性が良いため、TiAl₃結晶のTiをAlに置換するだけで、fcc構造のAl相となり、Al相がそのままエピタキシャルに

成長できることが理由であると考えられる。

以上の結果から、熔融Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2mass%Siめっき浴にTiを溶解させることによりめっき層中のAl相が微細化した理由は、めっき中でAl相より先にTiAl₃が晶出し、それがAlの核生成サイトとして作用した結果であると考えられる。つまり、TiAl₃の表面でAl相の不均質核生成が起こり、核生成に必要な過冷度を小さくしたため、等軸、微細な凝固組織が得られたと考えられる。

5. 結 言

冷却速度が比較的大きいZn-11mass%Al-3mass%Mg-

0.2mass%Siめっき層の凝固組織を詳細に調査した結果、その凝固組織は Mg_2Zn_{11} をsuspendした準安定状態図に従った組織になっており、 Mg_2Zn_{11} の晶出を伴わないL→Zn相+Al相+ $MgZn_2$ の三元共晶で凝固が完了することが明らかとなった。さらにTi接種を施しためっき層では、 $TiAl_3$ を核生成サイトとした初晶Al相の不均質核生成が生じており、顕著な組織微細化が達成された。EBSDによる詳細な方位解析から、核生成サイトである $TiAl_3$ とその周囲のAl相の結晶方位は、三次元的に完全に一致していることがわかり、凝固時にAl相は $TiAl_3$ 上でエピタキシャルに成長していることが確認できた。

参考文献

- 1) Eriksson, G.: *Chemica Scripta*. 8, 1072 (1975)
- 2) Sundman, B.: *CALPHAD*. 9, 153 (1985)
- 3) 山田亘, 松宮徹: *新日鉄技報*. (342), 38 (1991)
- 4) Komatsu, A. et al.: *Tetsu-to-Hagané*. 86, 534 (2000)
- 5) Tsujimura, T. et al.: *Proc. 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech' 01)*. Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2001, p. 145
- 6) Tanaka, S. et al.: *Proc. 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech' 01)*. Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2001, p. 153
- 7) Morimoto, Y. et al.: *Tetsu-to-Hagané*. 89, 161 (2003)
- 8) Hisamatsu, Y.: *Namari to Aen (Lead and Zinc)*. 155, 1 (1990)
- 9) Kamio, A.: *J. JILM*. 52, 479 (2002)
- 10) Liang, P. et al.: *Thermochimica Acta*. 314, 87 (1998)
- 11) Hillert, M. et al.: *Acta Chem. Scand*. 24, 3618 (1970)
- 12) Frank, F. D. et al.: *Acta Cryst*. 11, 184 (1958)
- 13) Frank, F. D. et al.: *Acta Cryst*. 12, 483 (1959)
- 14) Ohashi, W.: Ph. D Thesis, Harvard University, 1989
- 15) Gonzales, F. et al.: *Metall. Mater. Trans.* 37A, 2797 (2006)
- 16) Ohashi, T. et al.: *Tetsu-to-Hagané*. 62, 614 (1976)



山田 亘 Wataru YAMADA
先端技術研究所 数理科学研究部長
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511



畑中英利 Hidetoshi HATANAKA
薄板事業部 薄板商品技術グループ
マネジャー



本田和彦 Kazuhiko HONDA
君津製鐵所 品質管理部 マネジャー
工博



潮田浩作 Kohsaku USHIODA
技術開発本部 フェロー 工博



田中幸基 Koki TANAKA
先端技術研究所 解析科学研究部
主幹研究員 工博