

Fe/Zn-5mass%Al 拡散対に形成される 金属間化合物相

内山 休 男* ・ 柴田 久 雄**
原 敬 一*** ・ 羽坂 雅 之*
古賀 秀 人*

Intermediate phases formed on Fe/Zn-5mass%Al couple

by

Yasuo Uchiyama*, Hisao Shibata**, Keiichi Hara***
Masayuki Hasaka* and Hideto Koga*

Fe/Zn-5mass%Al alloy diffusion couple was heated to 375°C for 72 and 96h. The structures of the intermediate phases formed were determined by X-ray microanalysis and X-ray diffraction techniques. These structures were compared with those formed on Fe-Zn and Fe-Al bearing Zn systems. The results obtained are as follows.

- (1) Five intermediate phases were found in the diffused layer.
- (2) These phases are a Γ -Fe₃Zn₁₀, a Γ_1 -Fe₅Zn₂₁, an Al bearing δ_1 -FeZn₁₀, a Zn bearing θ -FeAl₃, and a Zn-rich phase.
- (3) A ξ -FeZn₁₃ which is formed first of all in the case of Fe-Zn system and a θ -Fe₂Al₅ which is regarded as an inhibiting layer do not found.

1. 緒 言

亜鉛鉄板は防食用表面処理鋼板の代表的なものであり、自動車用鋼板・家電製品用鋼板・建築用材料などに多量に使用されている。省資源・省エネルギーの観点から、例えば自動車用鋼板は燃費を向上させるためにより軽量へ、すなわち高強度のより薄い鋼板が用いられるようになった。しかし、このような薄い鋼板は孔食に対する抵抗が劣るので、より耐食性の勝れた表面処理鋼板へのニーズが高まっている。このため、Zn-Al, Zn-Ni, Zn-Fe などの2元系合金めっき、ならびに多層めっきなどの高耐食性めっきの開発研究が行われている⁽¹⁾。溶融 Zn-5mass%Al 合金めっきもこれら

の一つである。

一般に、溶融めっきにおいては反応拡散が起り、合金層と呼ばれる金属間化合物の層が形成される。ところが、この金属間化合物の形成・成長、あるいは反応鉄量の時間依存性などの Fe と Zn-5mass%Al 合金との反応性についてはいまだ十分な解明がなされたとは言いがたい。そこで、本研究ではまずどのような金属間化合物が形成されるかを、固-固拡散対を用いて明らかにする。

2. 供試料および実験方法

電解鉄 (99.9%) を高周波真空溶解して 25×25×150

昭和60年9月30日

*材料工学科 (Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University, Nagasaki-shi, 852, JAPAN)

**日立マイクロコンピューターエンジニアリング㈱ (Hitachi Microcomputer Engineering, Co. Ltd., Kodaira-shi, 187, JAPAN)

***凸版印刷㈱ (Toppan Printing, Co. Ltd., Kumamoto-shi, 860, JAPAN)

in mm の金型に鋳込み，出来た鋳塊から機械加工により $20 \times 10 \times 2$ in mm の平板を切り出し， 20×10 in mm の一面を研磨して鏡面とし，鉄試料とした。また，5mass%の Al (99.9%) を含む Zn (99.99%) を溶解し， $10 \times 20 \times 300$ in mm の鋳型に鋳込んだものから $20 \times 10 \times 2$ in mm の平板を切り出し，鉄試料と同様に 20×10 in mm の一面を研磨して鏡面として Zn-5mass%Al 合金試料とした。この Zn-5mass%Al 合金は，Fig. 1 の Al-Zn 平衡状態図⁽²⁾からわかるように共晶合金である。

これらの鉄試料と Zn-5mass%Al 合金試料の鏡面を合わせてクランプし，石英管中に Ar 封入し，所定温度に所定時間加熱・保持して拡散反応を行わせた。これらの試料は，冷却後樹脂埋めした後接合面に垂直に切り出し，切断面を検鏡するとともに X線マイクロアナライザーを用いて Fe/拡散層界面に垂直な方向の Fe, Zn および Al の濃度分析を行った。また，Zn-5mass%Al 合金試料側から接合面に平行に数百 μm ~ 数 μm 研削しながら，その都度研削面を検鏡するとともに X線回折図形を求めた。

3. 結果および考察

3. 1 拡散層の組織

375°C, 96時間加熱により形成された拡散層の組織を Fe, Zn および Al の濃度曲線とともに Fig. 2 に示す。Fig. 2 に示すごとく Zn-5%Al は Al-rich 相と Zn

-rich 相との 2 相組織である。拡散層中には，Fig. 2 中に 1~5 の番号を付した 5 つの相が形成される。

第 1 相は Fe/拡散層界面近傍に局部的に形成され，顕微鏡下では歯牙状で茶褐色を呈している。第 2 相は第 1 相より色がうすく，鉄/拡散層界面に対してほぼ平行に層状に形成されている。第 3 相との界面近傍の第 2 相は，局部的に第 3 相中へ浮遊している。第 3 相は，全合金相の中で一番色がなく，所によっては形成されない場合がある。第 4 相との界面近傍の第 3 相中には灰色の第 4 相の結晶が浮遊している。第 5 相はうすい茶褐色を呈しており，詳細に観察すると Zn-5mass%Al 合金の共晶の Zn-rich 相と通じている。

X線マイクロアナライザーによると，Fe は第 1 相と第 2 相の区別はできないものの，鉄側より拡散層に向うにつれて，やや減少し，その界面で急激に減少するが，第 2 相中ではほぼ一定濃度である。第 2 相と第 3 相の界面では，やや減少するが，第 3 相中の鉄濃度はほぼ一定である。さらに，第 3 相から第 4 相へ向うと，Fe 濃度は増加し，第 5 相および Zn-5mass%Al 合金中ではほとんど検出されない。Zn は純鉄中では検出されないが，拡散層へ向うと増加し，さらに第 2 相と第 3 相との境界で僅かに増加するが，第 4 相中では減少する。第 4 相から第 5 相へ向うと，Zn は再び増加し，Zn-5mass%Al 合金の水準となる。Al は，純鉄側から第 2 相まではほとんど検出されないが，第 3 相中には僅かに存在し，第 4 相中で急激な増加を示す。第 5 相

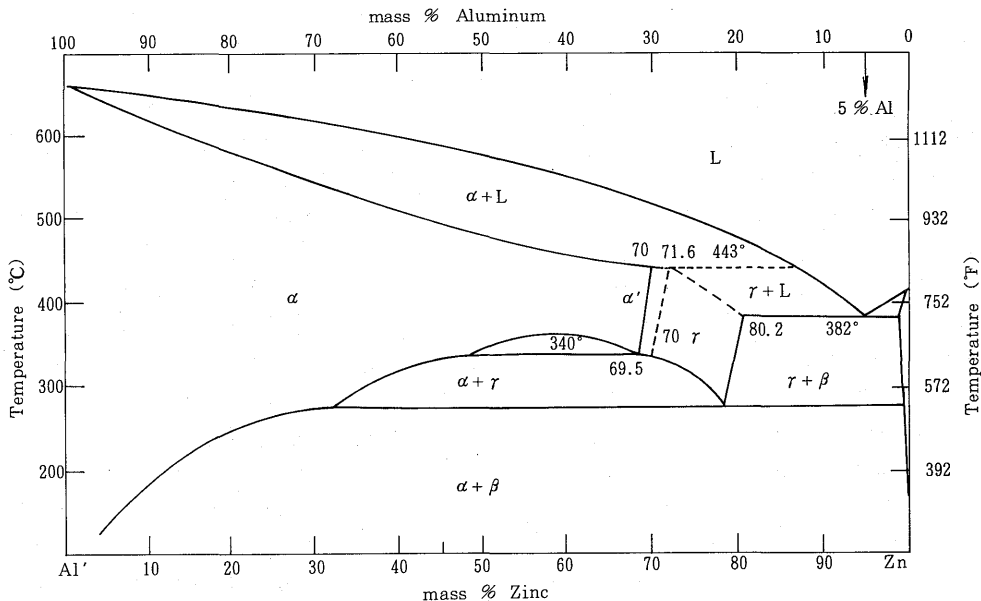


Fig. 1 Phase diagram of Al-Zn system.

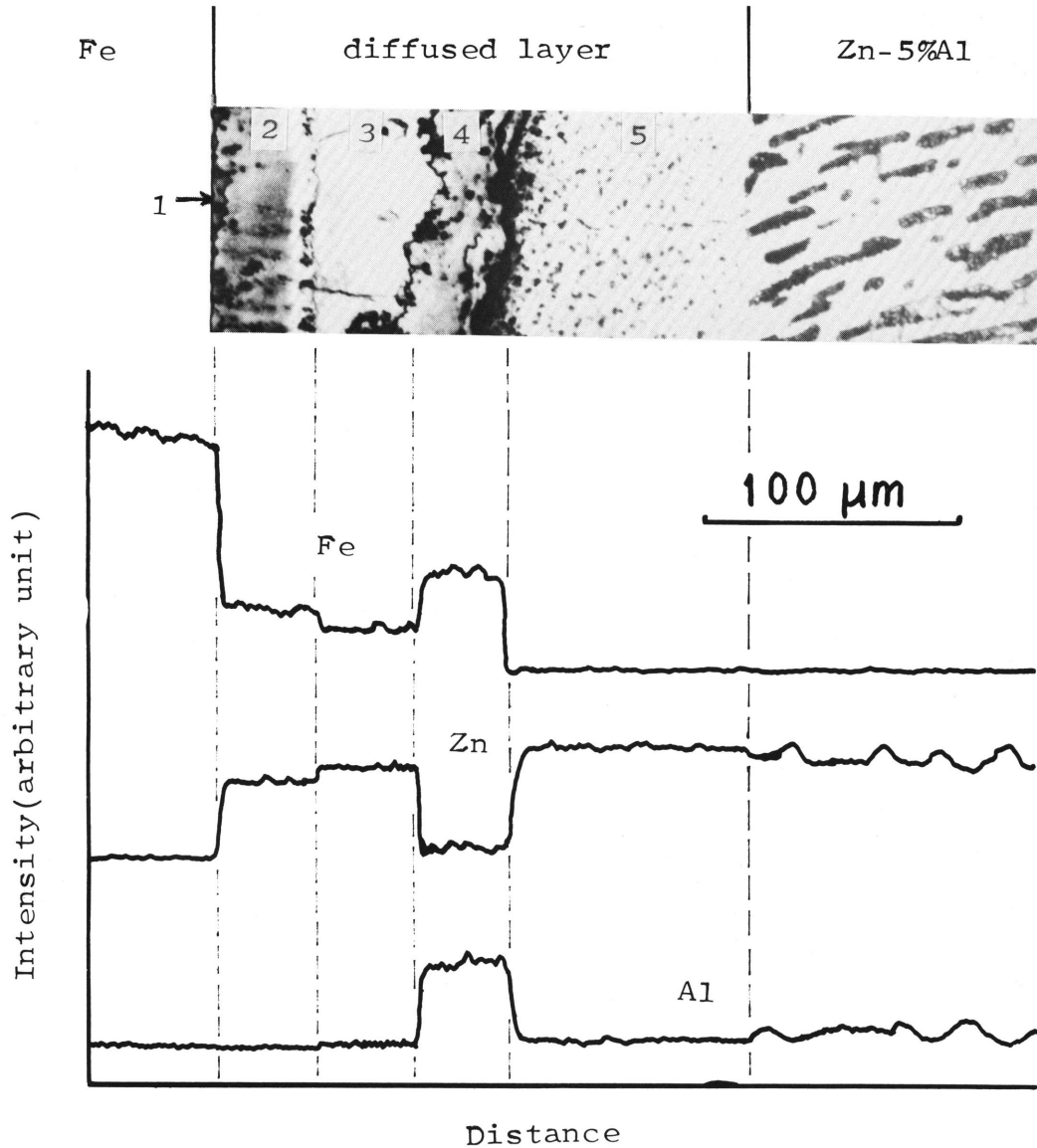


Fig. 2 Structure of diffused layer formed on Fe/Zn-5mass%Al couple annealed at 375°C for 96h, and Fe, Zn and Al concentration profiles. Intermediate phases are numbered as shown in this figure.

中では Al は減少し、Zn-5mass%Al 合金の水準となる。

3. 2 合金層の同定

溶融亜鉛めっきあるいは Fe/Zn 固-固拡散対には鉄側より Γ , δ_1 , ζ 相が出現する。 Γ は 2 重層として形成される場合があるが⁽³⁾⁽⁴⁾、これは Γ と Γ_1 の 2 相であることが確立されている⁽⁶⁾。また、 δ_1 には δ_{1K} と δ_{1P} の 2 相が存在するとの報告も出されている^{(6)*}。Fe-Al 系に

おいては FeAl_3 , Fe_2Al_5 などの相が形成される⁽⁸⁾。さらに、Al を含む Zn 浴と Fe との反応においては、この他に Fe-Zn-Al 三元化合物が出現することが知られている⁽⁹⁾。しかしながら、これらの化合物相の X 線回折結果については研究者により種々の結果が報告されている。本研究においても形成された相の同定は X 線解析により行ったが、 Γ 相 ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$) については Gellings ら⁽¹⁰⁾、Bastin ら⁽⁹⁾の結果および ASTM カードの Fe_3

* δ_{1K} と δ_{1P} とは、X 線回折においては同じ回折図形を与える⁽⁷⁾。

Zn₁₀を、 Γ_1 相は文献10および5を、 δ_1 相(FeZn₁₀)については Gellings ら⁽¹¹⁾、Bablik ら⁽¹²⁾、Bastin ら⁽¹³⁾の結果及び ASTM カードの FeZn₇*を、 ξ 相については Gellings ら⁽¹⁴⁾の結果を、FeAl₃相については Úfedníček ら⁽¹⁵⁾の結果を、Fe₂Al₅相および FeAl₃相については文献15の結果および ASTM カードの Fe₂Al₅および FeAl₃を、Zn, Al, Fe については ASTM カードのそれぞれの元素を参照した。また、 δ_1 相および ξ 相については、内山⁽¹⁶⁾の結果をも参照した。

合金層の形成は局所的に起っていることから、第1相～第5相を単独でX線解析することはできず、各相が混り合った面についてX線解析を行った。

375°Cで72時間反応させた試料拡散対を、Zn-5mass%Al 合金側より Fe/拡散層界面に平行に研削し、Fig. 3 に示す面についてX線解析を行った。それらの結果の一部を Table 1～4 に示す。表面の Zn-5mass%Al 合金から一部第5相が現われるまで (Fig. 3(a)) は、Table 1 に示すように Zn と Al の回折線が得られる。第5相中に第4相が出現した Fig. 3 (b) に示す面より得られたX線回折の結果を Table 2 に示す。Zn の回折線の他に θ -FeAl₃からの回折線が得られる。主として第4相および第3相が存在する Fig. 3(C)および第5相、第2相も存在する面からの回折結果を Table 3 に示す。これによると θ -FeAl₃、 δ_1 -FeZn₁₀、 Γ_1 -Fe₅Zn₂₁および Zn からの回折線が得られる。(第4相 θ -FeAl₃からの回折線も現われるが、紙面の都合上 Table 3 では省略した。) Fe/拡散層界面に近い面からの回折線になるにつれて、 θ および δ_1 の回折線の強度が減少していき、 Γ_1 の回折線の強度が大きくなる。さらに研削して、Fig. 3(d) に示すように一部 Fe 素地が現われた面からの回折結果を Table 4 に示す。回折線はほとんど Γ_1 からのもので、第1相のものと思われる回折線は識別できなかった。

以上の結果および先に述べたX線マイクロアナライザーによる濃度分析の結果より、第5相は Zn-rich 相であり、第4相は θ -FeAl₃構造を持ち、Zn を含むことから Úfedníček ら⁽¹⁵⁾が報告している Fe(AlZn)₃と考えられ、第3相は Al を含む FeZn₁₀ (Úfedníček らは Al-bearing FeZn₇と報告している)と考えられ、第2相は Γ_1 -Fe₅Zn₂₁と考えられる。第1相については本研究では何ら情報は得られなかったが、 Γ 相の回折線の内で強度の強い2本の回折線 ($d=0.2116$ nm と $d=0.1918$ nm)⁽⁵⁾とほぼ同じ位置に Γ_1 相の回折線 ($d=0.2120$ nm: 最強回折線、と $d=0.1918$ nm⁽⁵⁾) が存在

すること、および Fe-Zn 系においては Γ_1 相の Fe 側に Γ 相が形成されることから考えて第1相は Γ -Fe₅Zn₂₁と思われる。

Al を少量含む亜鉛浴へ Fe を浸漬すると、Al が Zn より先に Fe と反応して Fe-Al 系の化合物が形成され、Fe と Zn との反応が抑制される。この Fe-Al 系の化合物は Fe₂Al₅⁽¹⁷⁾あるいは Fe-Zn-Al 3元化合物⁽¹⁵⁾などと報告されているが、時間の経過とともに抑制作用が弱くなり Fe-Zn 間反応が起り、抑制相はより安定な Fe₂(AlZn)₃になると報告されている⁽¹⁵⁾。Fe₂Al₅の回折線は FeAl₃とは明らかに異なっているが、本研究の拡散対中に形成された化合物相からは Fe₂Al₅の回折線は得られず、本実験の条件下では Fe₂Al₅は形成されない。

5～10mass%の Al を含む450～590°Cの亜鉛浴と Fe とを反応させた場合には FeAl₃が形成される⁽¹⁵⁾。したがって、Fe/Zn-5mass%Al 合金固-固拡散対においても、Al 量が多い場合には FeAl₃が形成されると推察される。この FeAl₃の生成のために Zn-5mass%Al 合金から Al が Fe 側へ拡散し、Al-rich 相が消滅した領域が第5相として出現することとなる。この推察は、先に述べた第5相が Zn-5mass%Al 合金の共晶組織の Zn-rich 相と通じているとの観察と対応している。

本研究では、反応時間に対する化合物相の形成状態を明らかにした訳ではないが、第4相のみが形成されている領域、あるいは第2相・第4相の厚さがかなり均一なのに比して第3相の厚さはバラツキが大きく、領域によっては存在しないことから、まず最初に第4相が第5相の形成を伴って起り、続いて第1相・第2相が形成され、最後に第3相が形成されると推察される。Fe/Zn 固-固拡散対の場合あるいは Fe と Al を含まない亜鉛浴との反応においては、 ξ 、 δ_{1P} 、 Γ 、 Γ_1 、 δ_{1K} の順に化合物相が形成される⁽¹⁸⁾。最初に形成される ξ -FeZn₁₃に対応した回折線は本実験で形成された化合物相からの回折線中には存在せず、 ξ -FeZn₁₃は形成されないが、この相は Al を含む亜鉛浴と Fe を反応させた場合には長時間経過後に形成される⁽¹⁵⁾ことから、96時間以上の反応において生成すると考えられる。FeAl₃の形成を除外し、FeAl₃相形成後の Fe-Zn 間反応により形成される化合物相の形成順序を考えると、Fe/Zn-5mass%Al 合金拡散対の場合の化合物の形成順序は、Fe/Zn 拡散対の場合の順序とは異なる。

*現在 δ_1 相はFeZn₁₀と考えられているが、古くはFeZn₇などと表わされていた。

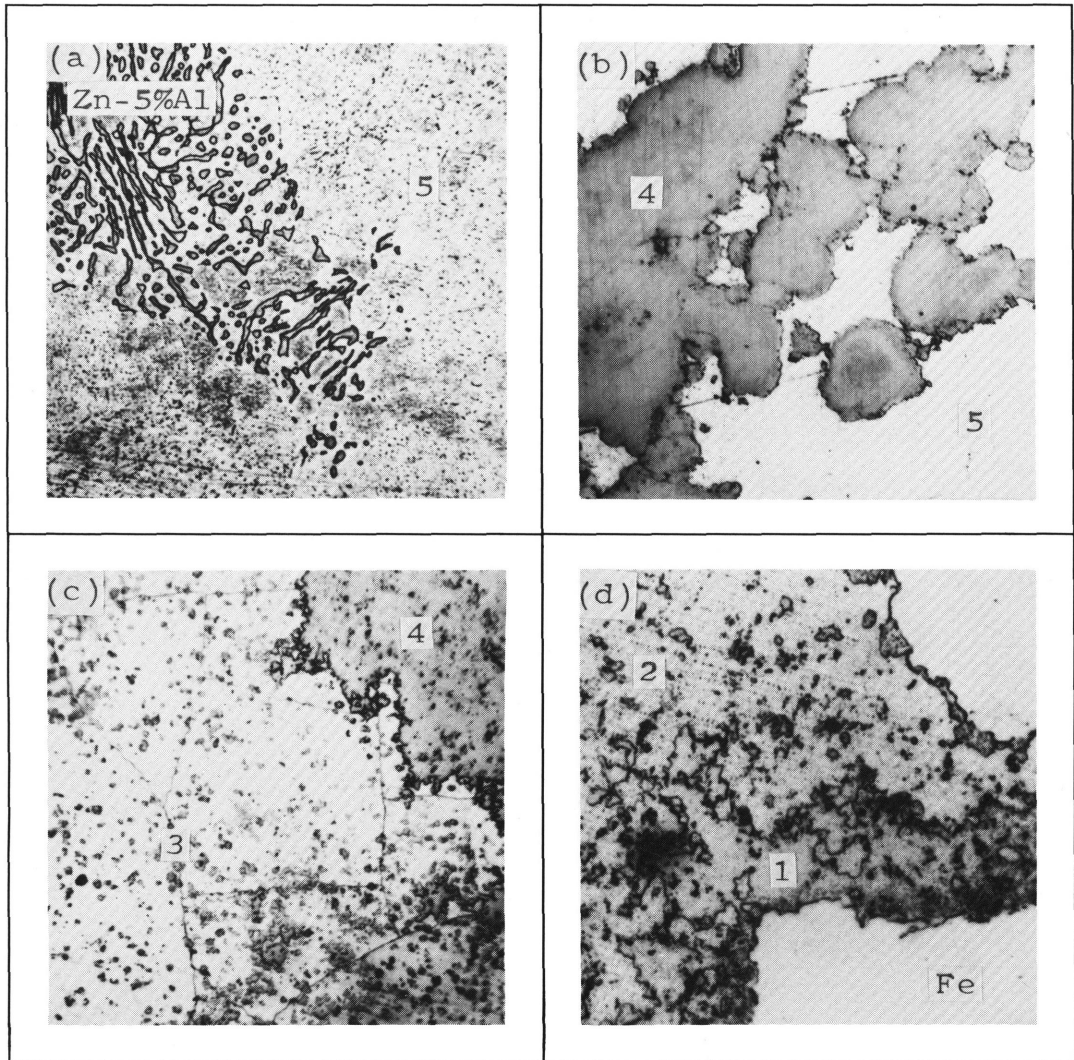


Fig. 3 Structures of X-ray diffracted planes. Each number represents the phase shown in Fig. 1.

4. 結 言

375°Cに72時間および96時間保持したFe/Zn-5mass%Al合金拡散対に形成された拡散層中には5つの化合物相が出現する。これら5つの化合物相をX線マイクロアナライザーによるFe, ZnおよびAl濃度の分析ならびにX線回折法を用いて同定した。

最も鉄側に形成される化合物相については何ら情報は得られなかったが、Fe-Zn系, Fe-Alを含むZn系についての結果などとの比較・検討からΓ相と推察される。この相のZn-5mass%Al合金側に形成される相はΓ₁-Fe₅Zn₂₁相である。さらに、この相のZn-5mass%Al合金側にはAlを含むδ₁-FeZn₁₀, Znを含むFeAl₃(Fe(AlZn)₃)相が続く。Znを含むFeAl₃相とZn-5mass%Al合金との間の相は、Alが抜けたZn-rich相である。

しかしながら、Fe-Zn系で最初に形成されるζ-FeZn₁₀相あるいはFe-Alを含むZn系で抑制相と考えられているη-Fe₂Al₃相は形成されない。

参 考 文 献

- (1) 例えば、川崎文一郎：金属表面技術, 33 [10] (1982), 440.
- (2) J. C. Zoccola, H. E. Townsend, A. R. Borzillo, J. B. Horton: ASTM Spec. Tech. Publ., [646] (1978), 165
- (3) A. A. Hershman: "Proc. of 7th Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing", (1967), 189.
- (4) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房, 深堀博史：長崎大学工学部研究報告, 7 [7] (1976), 79.
- (5) G. F. Bastin, F. J. J. van Loo, G. D. Rieck: Z.

Table 1 X-ray diffraction data obtained from Fe/Zn-5%Al couple annealed at 375°C for 72h. (surface and surface+5th layer)

d(A)	I	Zn	Al
1.2200	6		*
1.2414	18	*	
1.3317	200	*	
1.3456	255	*	
1.4306	20		*
1.6894	170	*	
2.0039	5		
2.0230	16		*
2.0915	2640	*	
2.1555	10		
2.1461	9		
2.3064	445	*	
2.3353	36		*
2.4826	840	*	
3.3572	4		

Table 2 X-ray diffraction data obtained from Fe/Zn-5%Al couple annealed at 375°C for 72h. (4th layer and others)

d(A)	I	Zn	FeAl ₃
1.2431	38	*	
1.3320	52	*	
1.3463	110	*	
1.4417	7		*
1.4457	7		*
1.6916	73	*	
2.0166	24		*
2.0407	14		*
2.0499	14		*
2.0935	1040	*	
2.3089	298	*	
2.4876	1630	*	
3.2690	8		*
3.3390	12		*
3.3485	11		*
3.5462	25		*
3.8273	8		*
3.9829	9		*
4.0149	11		*

Table 3 X-ray diffraction data obtained from Fe/Zn-5%Al couple annealed at 375°C for 72h. (3rd layer and others)

d(A)	I	Zn	δ_1	Γ_1
1.2236	12			
1.2311	13		*	
1.2339	11			
1.2449	12	*		
1.2494	9			
1.2654	16			
1.2746	14		*	
1.2798	18		*	
1.2981	16			
1.3020	15			
1.3126	11		*	
1.3432	13	*		
1.4981	10		*	
1.5994	11		*	*
1.6900	12	*		
1.7420	11		*	
1.7712	11			*
1.8158	14		*	*
1.8451	19		*	*
1.9148	9			*
1.9466	14			
1.9803	16			*
1.9897	25		*	
2.0022	10			*
2.0615	20		*	
2.0947	252	*	*	*
2.1348	390		*	*
2.1592	30		*	*
2.1902	65			*
2.1943	76		*	
2.2025	92			*
2.3075	44	*		
2.3463	16		*	*
2.3666	21		*	
2.4124	20		*	*
2.4213	21		*	
2.4886	278	*	*	
2.5218	20		*	*
3.2143	16			
3.3669	11			
3.8225	12			

Table 4 X-ray diffraction data obtained from Fe/Zn-5%Al couple annealed at 375°C for 72h. (1st layer and others)

d(A)	I	Γ_1	others
1.2148	6		
1.2242	12		
1.2613	6		
1.2721	16		
1.2968	10		
1.3001	10		
1.3160	8	*	
1.3440	5	*	
1.3556	5		
1.3786	4	*	
1.4060	5	*	
1.5010	5	*	
1.5267	5	*	
1.5938	4	*	
1.6752	4	*	
1.7335	5		
1.7672	8	*	
1.8149	5	*	
1.8398	11	*	
1.8897	11	*	
1.9201	10	*	
1.9774	18	*	
2.0329	23	*	Fe
2.0814	60	*	
2.1238	210	*	
2.1867	60	*	
2.2023	20	*	
2.3480	20	*	
2.4111	33	*	
2.5293	8	*	
2.6070	6	*	
2.7509	5	*	
2.8553	6	*	
3.0133	4	*	
3.3756	13		

Metallkde., 65 (1974), 656.

(6) M. A. Ghoniem and K. Löhberg: Metall., 26 (1972), 1026.

(7) 大西正己, 若松良徳, 福本弘一, 相良学: 日本金属学会誌, 36 (2) (1972), 150.

(8) 例えば, 加藤良雄, 山崎隆夫: 信州大学工学部紀要, 44 (1978), 45.

(9) A. R. P. Ghuman, J. I. Goldstein: Met. Trans., 2 [10] (1971), 1903.

(10) P. J. Gellings, G. Gierman, D. Koster, J. Kuit: Z. Metallkde., 71 (1980), 70.

(11) P. J. Gellings, E. W. de Bree, G. Gierman: *ibid.*, 70 (1979), 312.

(12) H. Bablik, F. Götzl, F. Halla: *ibid.*, 8 (1938), 249.

(13) G. F. Bastin, F. J. J. van Loo, G. D. Rieck: *ibid.*, 67 (1976), 694.

(14) P. J. Gellings, E. W. de Bree, G. Gierman: *ibid.*, 70 (1979), 315.

(15) M. Úředníček, J. S. Kirkaldy: *ibid.*, 64 (1973), 899.

(16) 内山休男: 京都大学学位論文, (1983).

(17) D. Horstmann: "Proc. of 7th Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing", Pergamon Press, Oxford, (1967), 146.

(18) 若松良徳, 大西正己: 鉄と鋼, 64 [14] (1978), 2215.