

第22回インターガルバ国際会議論文集(その4)

(6) 溶融亜鉛めっき工程における シリコン含有鋼へのめっき被膜の成長

P Liberski, A Tatarek, H Kania and P Podolski

(Silesian 工科大学, ポーランド)

翻訳: 鉛亜鉛需要開発センター

(要約)

本論文は、溶解現象を考慮することにより、反応性に富む鋼上への溶融亜鉛めっき被膜の生成メカニズムについて提案する。反応性の増加 (Sandelin および高シリコン含有量の範囲) に対応したシリコン含有量の異なる鋼上で得られためっき被膜の成長速度、ミクロ組織、および、化学的ならびに相の組成に関する試験結果を解析した。450℃ (723K) での技術的調査、および、液体金属 (静的状態) による固体表面の溶解時間の長短の極端な条件での縮尺モデルを用いた実験をおこなった。0.03wt% 以上のシリコン含有量は、めっき被膜生成速度の放射線状から直線への変化、 γ 相の成長、および、形態の変化の主たる説明要因であることが判明した。溶融亜鉛めっき反応中、次第に増加する溶解速度も観察される。 δ 相は、反応性に富む拡散のみならず、鉄で過飽和となった亜鉛溶体からの2次結晶化の結果として、めっき被膜組織中に現れる。

(序論)

溶融亜鉛めっきは単純な方法であるが、めっき被膜の生成中に起こる現象は、より複雑である。同時に起こる現象が数多くある。すなわち、液体金属による固体表面の湿潤、表面反応、異相系での反応性に富む拡散、および、亜鉛浴と直接接している化合物の溶解である。特に、液相中での鉄

の溶解プロセスと物質移動の役割については、科学文献において十分よく理解されていない [1-10]。

めっき被膜の生成中、液体-固体界面での反応により、金属間化合物の拡散層が生成される。その厚みと組織は、製造プロセス条件、すなわち、温度、鋼と溶融亜鉛の反応時間、および、鋼の化学組成により決定される。ほぼ純粋な亜鉛の外層は、めっき浴から鋼製品が取り出され、冷却されると結晶化する。今日まで、相の組成については、科学文献において論争を引き起こしてこなかった [1-8, 10]。しかし、化合物の生成順序、および、中間相の層成長速度に関して、多くの異なる見方がある [9, 11, 12]。これらの意見の相違は、反応性に富む鋼、あるいは、高含有量のリンおよびイオウを含む炭素鋼を溶融亜鉛めっき中の溶融亜鉛めっき工場における難問の理由であり、それは経済的に重大な結果をもたらす。

拡散性溶解の解析を含む反応性に富む鋼へのめっき被膜の成長メカニズムを仮説に基づいて明らかにすることが、本研究の目的であった。

(実験手順)

サンプル調製

溶融亜鉛めっき中の反応性の増加に対応したシリコン添加、および、安定水準の不純物を含む鉄

表1 シリコン含有鉄合金の化学組成

サンプル	化学組成 (wt%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Sn	Fe
(A)	0.03	0.001	0.09	0.007	0.03	0.006	0.015	0.03	0.004	balance
(B)	0.02	0.021	0.08	0.005	0.02	0.008	0.016	0.03	0.003	balance
(C)	0.02	0.032	0.07	0.005	0.02	0.005	0.016	0.03	0.003	balance
(D)	0.01	0.051	0.08	0.006	0.02	0.007	0.015	0.03	0.002	balance
(E)	0.03	0.068	0.08	0.006	0.01	0.009	0.014	0.03	0.002	balance
(F)	0.01	0.11	0.07	0.004	0.02	0.006	0.02	0.02	0.002	balance
(G)	0.01	0.23	0.08	0.005	0.02	0.003	0.015	0.03	0.003	balance
(H)	0.02	0.42	0.07	0.004	0.03	0.005	0.02	0.02	0.002	balance

合金を作成した。溶融は、アルゴン N50不活性雰囲気、純鉄 (99.99wt.%)、および、純シリコン (99.98wt.%) を材料にして、VSG-2 Balzars 誘導炉内でおこなった。サンプルは、950℃ (1223K) で1時間保持した。化学組成は Spectrolab LAVWA-18A 分光計により定量した。結果を表1に示す。

技術的実験

溶融亜鉛めっきプロセスは、450℃ (723K) で30-900秒間、おこなった。めっき被膜の成長速度、ミクロ組織、および、化学組成を検討した。

拡散性溶解の縮尺モデル実験

自然および強制対流の影響をなくすことによって、縮尺モデル実験に対しては、以下の前提でおこなった。

- ・サンプルの全体寸法を小さくすること。
- ・拡散対材料の動きをなくすこと。
- ・溶融プロセス前、鉄合金と亜鉛が最良の機械継手であること。
- ・正確な温度コントロールと短い加熱、冷却時間。

縮尺モデル実験の前段では、溶融亜鉛めっき被膜生成の初期段階を調査した。サンプルの立体配置は、外径φ7mm、内径φ5mmのスリーブ（鉄合金）、および、φ5mm×10mmのシャフト（鉄で飽和した亜鉛）である。ぴったり合った接続により、良好な機械継手の拡散対が得られた。すべ

ての部品は、接続の前に、表面の化学的前処理により清浄にされた。このことにより、溶解した亜鉛に接触している母材表面の湿潤が可能となった。次いでサンプルを5、10、15、30および60秒間の短時間、440℃で徐冷した。中間相の層について、めっき被膜の成長速度、ミクロ組織、および、化学組成を検討した。

縮尺モデル実験の後段では、溶解した材料と物理的に一体となったエリアの観察のため、拡散溶解の時間を延長した。シリコンを含む鉄合金製のφ8×10mmのシャフト、および、亜鉛製のφ8×25mmのシャフトを準備した。両部品とも、脱脂し、酸洗浄し、摩擦接合した。次いで、拡散対を石英製キャピラリー管内に置き、450℃で1時間、徐冷した。中間相の層についてミクロ組織および化学組成を検討した。

検査方法

金相試験は、MeF-2 Reichert 光学顕微鏡を用いておこなった。中間相の層の厚みをサンプルの断面上で測定した。また、溶融亜鉛めっき被膜の組織検査および化学組成については、エネルギー回折分光計付属のS-3400N日立走査電子顕微鏡を用いておこなった。25kVの加速電圧を用いた。化学組成の定量調査は、Noram Instruments 社製のSystem Six ソフトウェアを用い、めっき被膜サンプルの選択した断面上でおこなった。

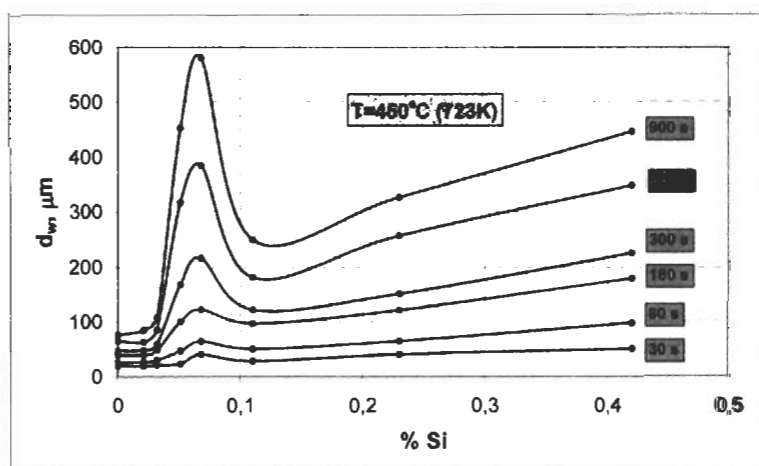


図1 450℃で溶融亜鉛めっきした異なるシリコン含有量の鉄合金の中間相の層の厚さ

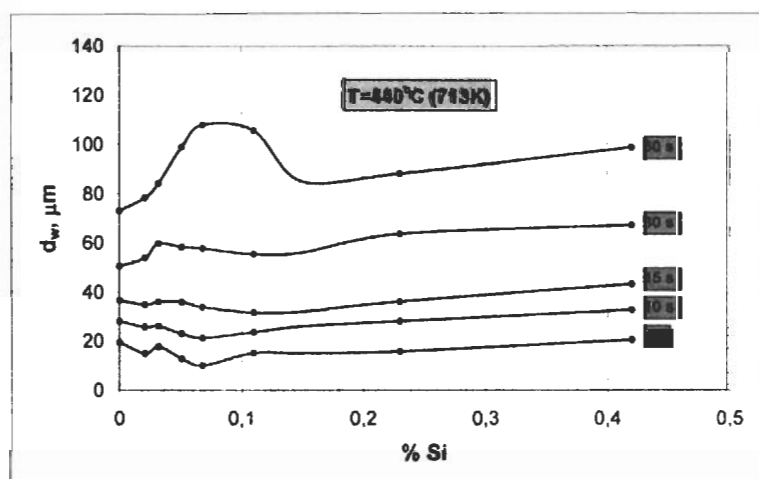


図2 440℃で短時間徐冷した縮尺モデル実験後の異なるシリコン含有量の鉄合金の中間相の層の厚さ

(結果および検討)

めっき層の成長速度

シリコン含有量が0.051, 0.068および0.11wt.%の鉄合金上に得られた溶融亜鉛めっき被膜は、他のサンプルに比較してめっき厚さの増加を示した(図1)。450℃での中間相の層成長速度を検討した結果、Sandelin 範囲においてFe (Si) -Zn系の反応がより速くなることがわかった。この効果は、縮尺モデルを用いた拡散溶解実験において観察できるが、そのすぐあとで、ベース合金中で、

より高いシリコン含有量(0.068-0.11wt.%)に変わる(図2)。Fe-Zn 反応速度へのシリコン効果は、反応開始から30秒後に顕著である[13]。

層の組織

短かい反応時間における液体亜鉛中での鉄の拡散溶解の縮尺モデル試験により、固体-液体反応の開始から既に5秒後に、金属間化合物の存在が明らかになった。鉄(0.001wt.%)の上に得られた、おそらく相[11-13]を含む均質の拡散層が図3に示されている。溶融亜鉛めっきの初期

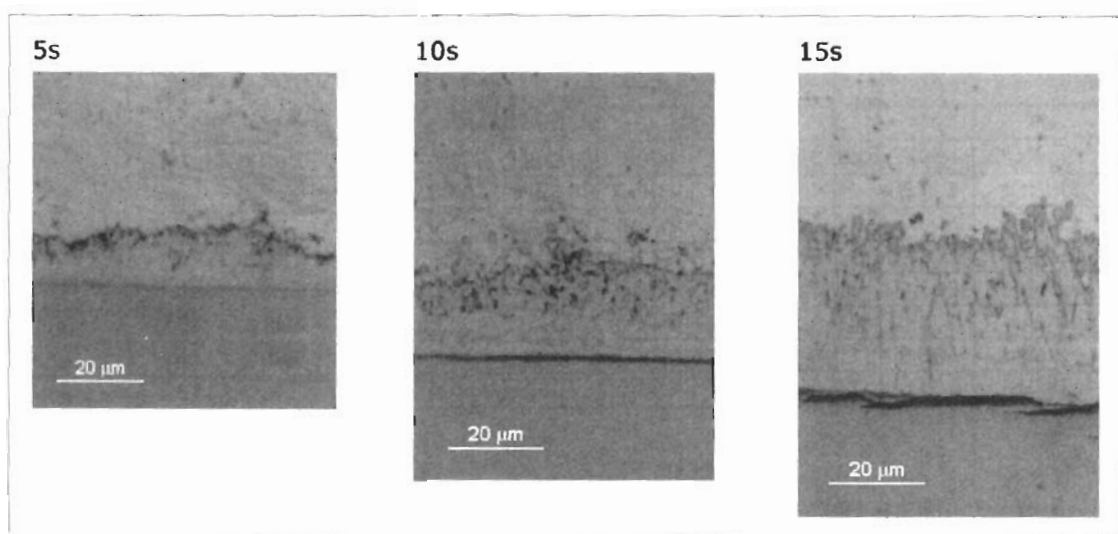


図3 440℃での鉄-亜鉛対の縮尺モデル実験において異なる徐冷時間後に得られた中間相の層のミクロ組織（光学顕微鏡）

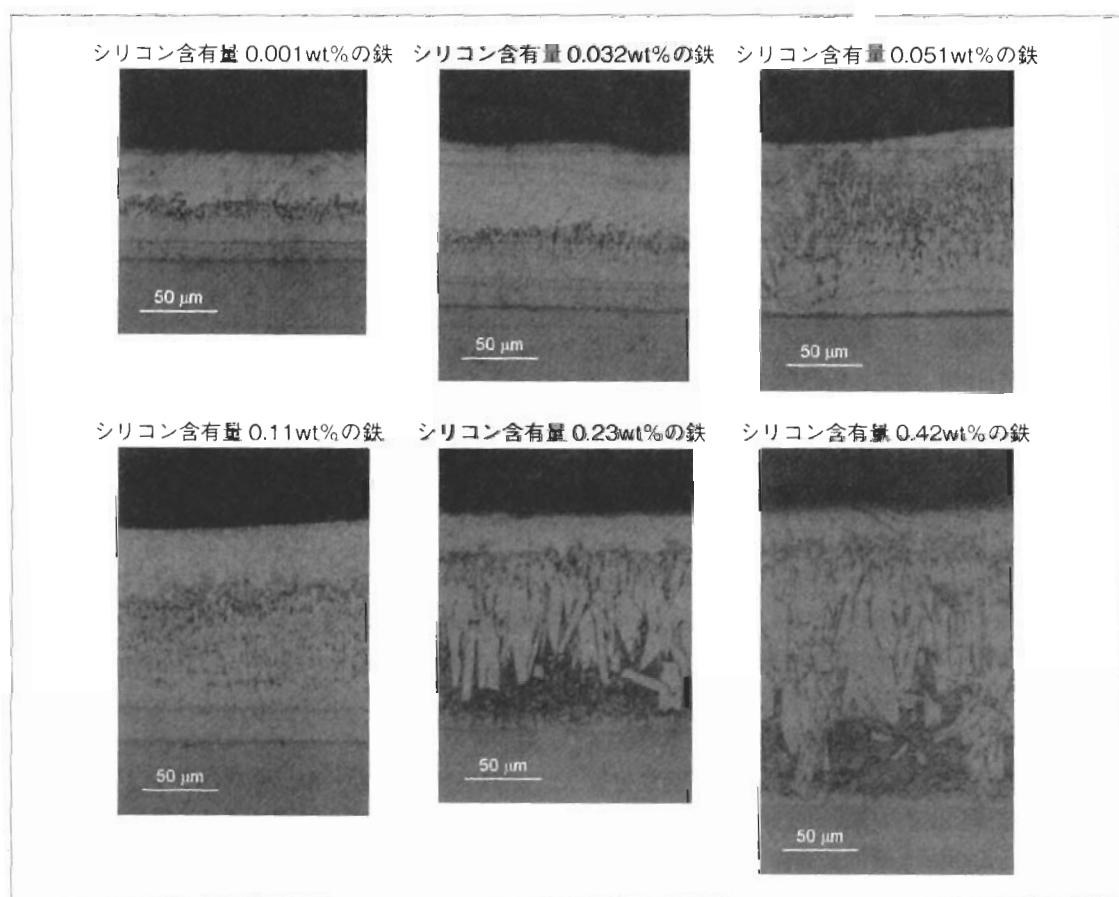


図4 450℃で180秒間、熔融亜鉛めっきした異なるシリコン含有量の鉄合金上で得られた亜鉛めっき被膜のミクロ組織（光学顕微鏡）

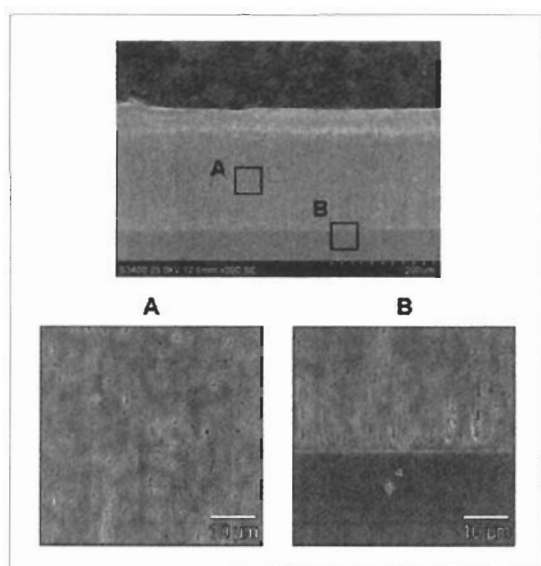


図5 シリコン含有量0.051wt%の鉄合金上で得られた亜鉛めっき被膜のミクロ組織（走査電子顕微鏡）

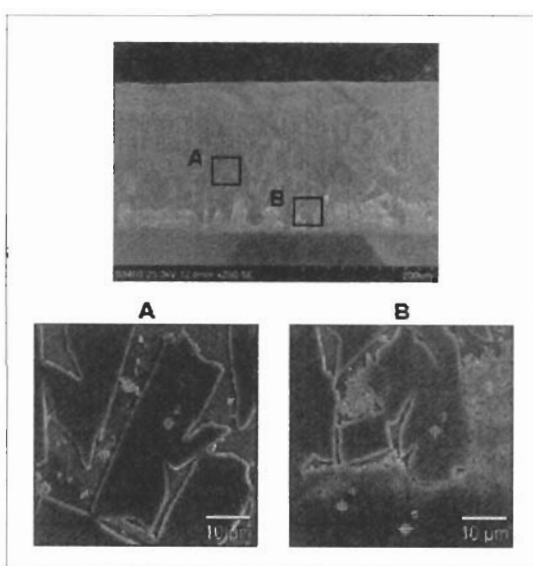


図6 シリコン含有量0.23wt%の鉄合金上で得られた亜鉛めっき被膜のミクロ組織（走査電子顕微鏡）

段階（反応開始の5秒後）で類似の組織が、調査したすべてのサンプルに対して観察することができる。10秒後に δ_1 および ζ の別個の相が見られた。

技術的調査により、拡散層組織へのシリコン効果が明らかとなった。めっき層の厚みおよび形態の変化が、特に、 ζ 相領域で観察できる（図4）。 ζ 相の結晶組織はシリコン含有量が0.001-0.032wt.%では緻密である。しかし、シリコン含有量が0.051、および、0.068wt.%では、 ζ 相の一部は樹脂状組織へと変化し、相は均質でなくなる。加えて、その範囲のシリコン含有量では、外層である亜鉛溶液 η 相内に多量の ζ 相沈殿物が存在する。類似の結果が、シリコン含有量がより高いレベルの0.23-0.42wt.%で見られ、そこでは、 ζ 相のほか、拡散層内にその相の大きな結晶が存在する。溶融亜鉛めっき中、 δ_1 相の平均厚みの減少と ζ 相の増加がシリコンレベルの上昇に伴って観察できる。 ζ 相の層は、Sandelin 効果に対応するシリコン範囲（0.051-0.068wt.%）でもっとも厚くなる。 ζ 相の溶解は溶融亜鉛めっき被膜の生成に独特のものである可能性がある。

EDS（電子分散X線分光）分析により、めっき被膜は、Fe-Zn 金属間化合物、すなわち、 r/r_1 、 δ_1 、および、 ζ 相に対応する量の亜鉛および鉄を含むことがわかった（図5、図6）。しかし、シリコン含有量が0.23-0.42wt.%の場合、シリコンも、母材近くの拡散層領域内に、微細な結晶組成（ミクロ領域内でシリコン含有量が0.6wt.%まで）として存在した（表2および表3）。

拡散効果の役割

めっき被膜の組織観察により、 ζ 相の層は、Fe-Zn 系において、相互拡散によって生成することが示唆される。この相も液体亜鉛中に溶解する。亜鉛溶液の鉄による過飽和（450℃においてFe 濃度0.03wt.%）の後、 ζ 相が固体—液体界面において結晶してくる。

熱力学によれば、溶解プロセスは、その系における Gibbs の自由エネルギーの減少と関係があり、そのことは、そのプロセスが自発的に、また、不可逆的に進行することを意味する。液体中の固体金属の溶解は複雑なプロセスである。固体—液体

表2 シリコン含有量0.051wt%の鉄合金上で得られた亜鉛めっき被膜の選択したミクロ領域における元素濃度

元素	化学組成 (wt%)					
	A1	A2	B1	B2	B3	B4
Zn	92.67	93.51	85.17	91.93	91.81	-
Fe	7.33	6.49	14.83	8.07	8.19	99.83
Mn	-	-	-	-	-	0.17

表3 シリコン含有量0.051wt%の鉄合金上で得られた亜鉛めっき被膜の選択したミクロ領域における元素濃度

元素	化学組成 (wt%)							
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	B4	B5
Zn	94.28	93.09	97.78	91.49	94.38	91.46	87.62	0.76
Fe	5.72	6.91	2.22	8.45	5.62	8.49	12.18	99.04
Si	-	-	-	0.06	-	0.05	0.2	0.2

界面で起こる拡散物質移動、自然対流、強制対流、および、反応などの部分的影響が最も重要である〔14, 15〕。

Nernst-Levich 理論〔16〕によれば、溶解は固体状態の表面に付着している静止した液体層を介して起こり、その界面の方向に各物質が拡散する。次の2つの段階で特徴付けられる。すなわち、

- ・反応生成物によって飽和した付着力のある層の生成。
- ・固体状態の表面への、その層を介して反応する物質の拡散と界面から溶液への生成物の逆方法の拡散。

Fe (Si) -Zn 拡散対の長時間徐冷実験により、溶融亜鉛めっき被膜生成中の ζ 相の溶解および2次結晶化の観察された効果を確認する。450℃の亜鉛中で、シリコン含有量が0.032wt.%の鉄合金の1時間溶解後の合金層のミクロ組織を図7に示す。拡散理論は2相領域を認めないので、液相状態中での $\delta + \eta$ 組成として見られるエリアは、溶解した物質で飽和しためっき浴の層である(Nernst 層)。凝固温度以下で、 $\zeta + \eta$ 層が、めっき浴中で過飽和した鉄からの2次結晶化の結果、

生成される。

溶融亜鉛めっきにおいては、母材の拡散による溶解のほかに、めっき浴中での対流運動もある。このことは、層境界での表面反応速度が重要であることを意味する。したがって、固体-液体界面から溶液中に運ばれる溶解物質量はすぐに対流によりおこなわれる。このことに基づいて、逆方向の反応性に富む拡散および溶解効果による溶融亜鉛めっき被膜生成のメカニズムが提案できる〔17〕。

めっき被膜生成についての仮説に基づいたメカニズム

シリコン含有鉄合金上のめっき被膜生成モデルを図8に提案する。母材合金と液体亜鉛間の反応は多段階である。そのメカニズムは、Sandelin 範囲と高シリコン範囲(すなわち、超Sandelin 範囲)では異なる〔18〕。

シリコン含有鉄合金の溶融亜鉛めっき中、固液相間の接触の初期段階(τ_0)では、両ケースとも、層境界で表面反応が存在する。生成物の薄く緻密な層(おもに、 ζ 相)が生成される。固液界面で

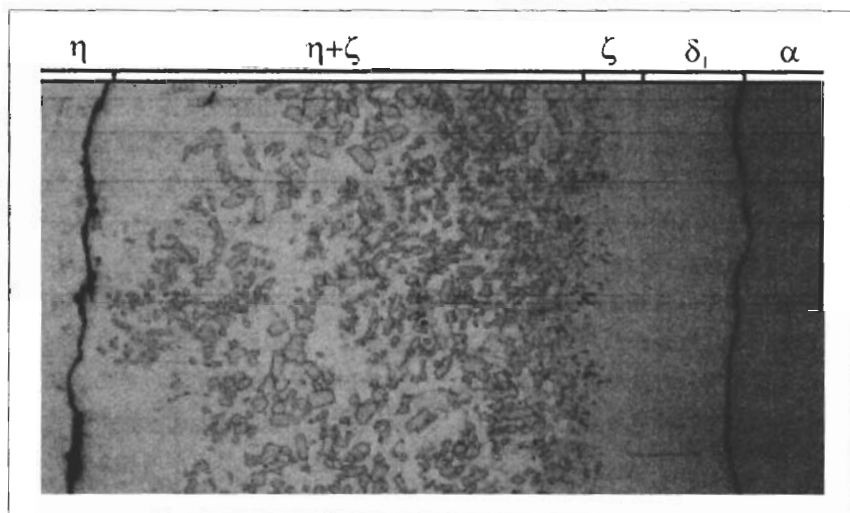


図7 440℃の亜鉛中でのFe+0.032% Siの1時間溶解プロセス後のFe(Si)-Zn合金層のミクロ組織（光学顕微鏡）

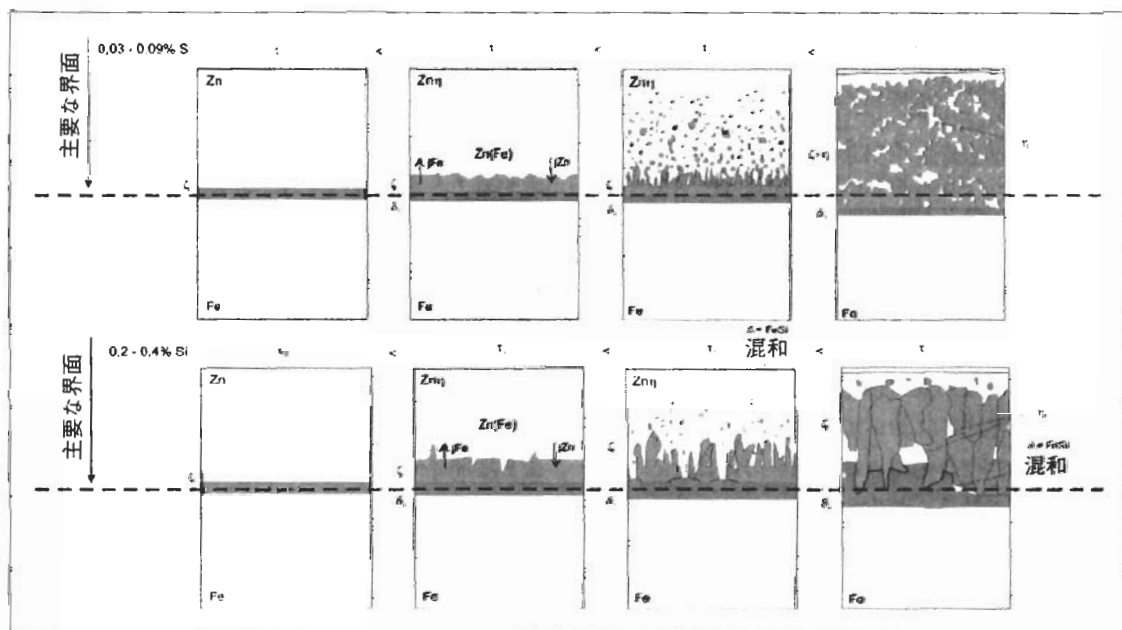


図8 Sandelin および高シリコン範囲における臨界シリコン含有量の鉄合金上への亜鉛めっき被膜の生成モデル

の反応の結果、大量の熱が局部的に生じ、そのことはミクロ領域での温度に影響する。反応熱は鉄合金表面の湿潤を援助すると推量される。また、局部的温度上昇は、包晶反応（ $\zeta \leftrightarrow L + \delta_1$, $\delta_1 \leftrightarrow L + r_1$, $r_1 \leftrightarrow L + r$, および $r \leftrightarrow L + \alpha$ ）に好ましい条件をつくりだし、その結果、この層

が生成すると提案できる。

両ケースとも τ_1 （図8中で）からめっき被膜の成長と再構築が起きる。拡散プロセスは、母材の拡散をつくりだし、層境界に存在する母材の濃度勾配により特徴付けられる。亜鉛原子は、 ζ 相

を通過して移動後、 δ_1 界面で反応し、 ζ 層が成長する。引き続いて起こる Γ 界面での δ_1 相を横断する拡散により、 δ_1 層が成長する。類似のプロセスが、基材金属の境界で起こり、その結果、 Γ 相がつくられる。同時に、 ζ -液体亜鉛境界で、めっき浴内の溶解プロセスが存在する。Nernst-Levich 理論 [16] によれば、それは鉄で飽和した層をつくる。浸漬されている元素の周囲の濃度が飽和条件に達しているにもかかわらず、溶解プロセスは、温度および溶解した鉄濃度の変動があるため止まらなかったと主張できる。

τ_2 から、溶解および2次結晶化プロセスによって生成されためっき被膜エリアだけが成長していく。450℃で、そのプロセスの結果、 ζ 相が生成されていき、それは特権的な場所で結晶化していき、その相に特徴的な結晶を創り出す。鉄を生じる液体が ζ 結晶の間の隙間を埋める。Nernst 層からの鉄が、拡散、しかし、おもには強制および自然対流によってめっき浴中に広がっていく。450℃での鉄の最大溶解度は約0.03wt. %であることを心にとどめる必要がある。したがって、すべての鉄は ζ 相として解放されるといえる。中間相の層全体が適当な厚さに達したとき、Fe-Zn 合金相の成長とその溶解の動的バランスが存在する。 ζ 相の構造的安定性がなくなると、おそらく、シリコンの存在下において平衡がひっくり返る。中間相の層の全体的厚みは、拡散の増加と ζ 相の局部的分解の結果、減少する。その化合物の激しい分解（溶解）は、その中のシリコンの存在の結末でありえる。他のすべての層（ δ_1 、 Γ ）は他のメカニズムにより厚みが減少する。

超 Sandelin 鉄合金に関して、 ζ 相は母材表面に対して垂直に伸びた厚い晶子として拡散層組織中に現れる。それは、おそらく、シリコンが存在する影響下での凝固温度の低下と関係がある。それは、固相線温度の減少に比較して、より大きな過熱によって引き起こされた結晶核の数の減少にもつながるはずである。高レベルのシリコン(0.23 および0.42wt. %) では、 ζ 相内でのシリコン溶

解度が不足することで、偏析、および、固体中間層の内部に液体溶液のための流路形成を創り出す。次いで、液体めっき浴は、 δ_1 相と接触し、反応する。最終的に、高温溶融亜鉛めっきにおいて起こる被膜組織と類似の、 δ_1 -FeSi 混合物を含む組織が形成される。

τ_3 から、両ケースとも、溶融亜鉛めっきした部品は、亜鉛浴外である。材料温度は周囲との熱交換の結果、減少する。その結果、溶融亜鉛めっき被膜が、そのあとすぐに、形成される。引き続き、合金層の全厚みが増加し、外側の亜鉛層の厚みが減少する。特別なケース、たとえば、高温めっき浴、あるいは、厚みが非常に厚い鋼部品では、外側の亜鉛層は完全に消滅しうる。

(結論)

反応性に富む鋼上への溶融亜鉛めっき被膜の生成に関するこれらの調査により、中間相の層成長は、成長と溶解の両方の同時プロセスであると示唆することを可能にする。成長速度は固体-液体界面で起こる部分的プロセスの結果である。めっき被膜生成への他の現象の影響を最小にする条件下で、溶融亜鉛めっき中の溶解の技術的調査と解析から、溶解と関連する2次結晶化の役割は、これまで、十分に理解されてこなかったとはっきり言うことができる。Sandelin 範囲にシリコン含有量を増加させていくときの中間相の層の増加は、実験条件に依存せずに類似の特徴を持つ。線形法則、拡散層の組織、化学的ならびに相組成によって特徴付けられる成長速度は類似している。Sandelin 範囲のシリコン含有量は、典型的な溶融亜鉛めっき温度である450℃で、 ζ 相の不安定さをつくるという仮説を提案できないこともない [12]。シリコン含有量をさらに増加させると反応エリア内で ζ 相がなくなるが、 ζ 相は亜鉛の鉄で過飽和となった溶液から2次結晶化の結果、被膜組織内に現れる。

著者略歴

Piotr Liberski はポーランド, Katowice に所在の Silesian 技術大学の教授である。彼は長年, 材料工学の研究に従事してきた。彼は Polskie Towarzystwo Cynkownicze (ポーランド溶融亜鉛めっき協会) のコンサルタントであり, 多様な

トピックに関する多くの文献の著者であるが, その大半は溶融亜鉛めっき, アルミめっき, 材料腐食に関連している。

Adam Tatarek, Henryk Kania, Pawel Podolski の3名は材料工学博士である。彼らは Silesian 技術大学で研究に従事し, 溶融亜鉛めっきおよび防食のための被膜の研究が専門である。

REFERENCES

- [1] Marder, A. R. (2000) Progress in Materials Science 45, 191-271.
- [2] Sandelin, R. W. (1940) Wire and Wire Products, 15 (11), 655-676.
- [3] Sebisty, J. J. (1973) Diskussionsbeitrag 11, Int. Verzinkertagung, Stresa.
- [4] Horstmann D. (1956) Metallwissenschaft und Technik 15, 701-708.
- [5] Foct, J., Perrot, P., Reumont, G. (1993) Scripta Metallurgica et Materialia, 28, 1195-1200.
- [6] Katzung, W., Rittig, R. (1997) Matt-wiss u Werkstofftech. 28, 575-587.
- [7] Lu, J., Che, C., Kong, G., Xu, Q., Chen, J. (2006) Surface and Coatings Technology, 200, 5277-5281.
- [8] Pelerin, J., Hoffmann, J., Leroy, V. (1981) Metall. 35 (9), 870-873.
- [9] Thiele, M., Schulz, W.-D. (2006) Proceedings Intergalva.
- [10] Su, X., Yin, F., Li, Z., Tang, N.-Y., Zhao, M. (2005) Journal of Alloys and Compounds, 396, 156-163.
- [11] Ueda, S., Taguchi, O., Iijima, Y., Takahashi, G., Yamaguchi K. (2008) Journal of Material Science 43, 5666-5668.
- [12] Tatarek, A. (2007) Analysis of effects proceeding on the solid-liquid interface during hot-dip galvanizing, PhD Thesis.
- [13] Liberski, P., Tatarek, A., Podolski, P., Kania, H. (2007) Ochrona przed korozja, 4, 173-178.
- [14] Liberski, P. (2002) Physicochemical basis of rational shaping of aluminum dip coatings on iron, Zeszyty Naukowe Politechniki Slaskiej, Hutnictwo 6.
- [15] Dybkov, V. I. (2002) Reaction diffusion and solid state chemical kinetics, The IPMS Publications, Kyiv.
- [16] Levich, V. G. (1959) Fizyko-khimicheskaya gidrodinamika, Moskwa, Fizmatgiz.
- [17] Liberski P., Tatarek A., Podolski P., Kania H. (2007), Ochrona przed korozja, 10, 412-417.
- [18] Tatarek, A., Liberski, P., Kania, H., Podolski, P. (2008) Inzynieria Materialowa 6 (166) s 788-791.