

展望

放射光の鉄鋼研究への応用-7

放射光を用いたその場観察手法による溶融亜鉛めっき鋼板合金化反応の定量解析

Quantitative Analysis of Galvannealing Reaction by means of *in-situ* Observation with Synchrotron Radiation

谷山 明
Akira Taniyama

住友金属工業(株) 総合技術研究所
主任研究員

1 はじめに

世界最高性能の第3世代放射光施設であるSPring-8の稼動により、放射光を利用した産業技術に関する研究(産業利用研究)が活発に行われるようになった。近年、実用材料について実環境下での変化を観察する「その場観察」のニーズが高まっており、実験室で使用されるX線装置と比較して数桁以上の高い輝度を有する放射光を利用した研究成果が期待されている。特に、時間とともに変化する試料の状態を「その場観察」する時分割測定では、高い検出感度や時間分解能を必要とするため、高い輝度を有する放射光を光源として利用することは非常に有効であると考えられる。本稿では、放射光を用いた時分割測定の鉄鋼材料分析への適用例として、SPring-8の産業利用ビームライン(BL19B2)にて実施された、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の合金化処理過程の「その場観察」について紹介する^{1,2)}。

2 合金化溶融亜鉛めっきの合金化過程の研究

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、自動車用防錆鋼板として広く用いられている。合金化溶融亜鉛めっき鋼板の工業的な製造プロセスでは、微量のアルミニウムが添加されためっき浴中に鋼板を浸漬した後、亜鉛が溶融する温度以上で加熱処理(合金化処理)する。合金化処理によりめっき皮膜中には FeZn_{10} (δ_1 相)、 FeZn_{13} (ζ 相)などのFe-Zn金属間化合物が生成し、優れた耐食性を発揮する。なお、アルミニウムは、めっき浴に鋼板が浸漬されている間にFe-Zn金属間化合物が生成するのを防止する目的でめっき浴中に添加されている。

めっき皮膜中のFe-Zn金属間化合物の生成・成長挙動はめっき鋼板の表面品質に影響し、また、その挙動の把握が製

造プロセスの管理や最適化にとって重要であるため、合金化に関する研究は古くから行われてきた³⁻¹⁰⁾。合金化処理によるFe-Zn金属間化合物の生成・成長は溶融亜鉛中での反応現象であり、さらに、めっき皮膜は数十 μm 以下で、反応も短時間で完了することなどの理由から、Fe-Zn金属間化合物の生成・成長挙動を「動的」に観察することは難しく、合金化途中で皮膜を冷却してめっき断面を光学顕微鏡やSEMを用いて観察する、あるいは、皮膜中の鉄量を測定してFe-Zn金属間化合物量を推定するなどの、いわゆる「静的」手法が主な解析手段として用いられてきた。しかしながら、静的観察手法では、特に合金化処理過程初期のFe-Zn金属間化合物生成挙動を把握することが難しく、最近では強力X線や放射光を用いた「その場観察」が試みられている^{1,2,11,12)}。本稿で紹介する事例では、合金化処理過程におけるFe-Zn金属間化合物の生成挙動を定量的に把握することを目的に、めっき皮膜内のFe-Zn金属間化合物のX線回折プロファイル変化を数秒間隔で時分割測定することを目指した。

3 X線回折プロファイルの時分割測定法

X線回折プロファイルの時分割測定では、可能な限り広い角度範囲の回折プロファイルを短時間で記録することが要求される。最近では、高感度X線カメラが開発され、X線イメージングへの利用が報告されている^{13,14)}。しかしながら、X線カメラの検出面積やダイナミックレンジ、データの定量性を考えると、比較的広い検出面積とX線強度の定量的な測定を要するX線回折測定では、十分な性能を発揮できないと考えられた。そこで、X線回折測定で一般に用いられているシンチレーション検出器やイメージングプレートを用いた方法を検討した。

3.1 シンチレーション検出器を用いる方法

図1に測定装置のレイアウトを示す。この方法では、図中の(a)に示すように回折計に備え付けのシンチレーション検出器を用い、X線回折プロファイルを時分割で得るために検出器を高速に移動させて回折X線強度を測定する。ただし、この方法では1つの回折プロファイルの中で最初に測定された回折角の位置と最後に測定された回折角の位置では時差を生じることには注意が必要である。したがって、高い時間分解能でのデータ取得は難しい。また、後に示すように、イメージングプレートなどの2次元検出器を用いた方法と比較して、角度分解能や時間分解能が劣る。しかしながら、シンチレーション検出器はX線回折測定用のビームラインに備え付けられていることが多く、簡便な時分割測定手法としてこの方法を用いることができる。

3.2 イメージングプレートを用いる方法

イメージングプレート¹⁵⁾は、高感度かつ広いダイナミックレンジを持つ記録媒体であるため短時間で回折プロファイルを記録することができる。また2次元検出器であるから、広い回折角範囲に渡って回折プロファイルを同時に記録可能である。したがって、前述の方法のような回折角間での時差は生じない。さらに、シンチレーション検出器と同様に、イメージングプレートに記録された画像の信号強度はX線の強度と良い直線関係を示すので¹⁶⁻¹⁸⁾、回折ピーク強度を定量的に把握することができる。装置の構成は図1の(b)に示すように、シンチレーション検出器がイメージングプレートに置き換えられる以外、シンチレーション検出器を用いる場合と同じ光学系である。また、イメージングプレートの直前には受光スリットが設けられており、スリット後方のイメージングプレートを移動させて回折プロファイルの時間変化を記録する。実験に用いたイメージングプレート(富士フィルムBAS-MS2040)の画素サイズは50 μm で、記録面の大きさ

は200 mm $\times$ 400 mmである。

図2にイメージングプレートに記録されたX線回折プロファイルの例を示す。回折ピークは図中に黒い線として記録されている。試料温度が上昇して亜鉛が溶融すると、Znの002ピークを示す黒い線が消失し、代わって δ_1 相の330ピークが現れる様子が記録されている。また、銅板基板による回折ピーク(α -Fe 200)は常に観測されている。これは、入射X線が銅板基板にまで到達し、記録されているX線回折プロファイルにはめっき皮膜全体の情報が含まれていることを示している。

4 合金化溶融亜鉛めっきの合金化過程のその場観察への適用

4.1 合金化過程におけるX線回折プロファイルの変化

極低炭素IF鋼の銅板基板を0.13 mass %のアルミニウムを含む溶融亜鉛めっき浴に1秒間浸漬したもの(以下、溶融亜鉛めっき試料)と、電気めっきにより銅板基板上に純亜鉛をめっきしたもの(以下、電気亜鉛めっき試料)の2種類の試料を用意した。めっき厚さは10 μm 、30 μm とした。これらの試料を、回折計の試料ステージ上に設置された赤外線加熱装置(サーモ理工GA152)を用いて加熱しながらX線回折測定を行った。この装置は図3に示すように透明石英ロッドを用いて赤外線を試料だけにスポット照射することができ、試料のみを効率的に加熱することができる。測定では、めっき面を下にする形で試料を石英ホルダー上に置き、窒素雰囲気中で測定面の背面より所定の温度まで加熱した。

図4、図5に溶融亜鉛めっき試料を用いた場合と電気亜鉛めっき試料を用いた場合のX線回折プロファイルの変化を示す。めっき厚さが10 μm の場合にはイメージングプレートを、めっき厚さが30 μm の場合にはシンチレーション検出器を用いて測定した。イメージングプレートを用いた場合(28 keV)とシンチレーション検出器を用いた場合(38.68 keV)

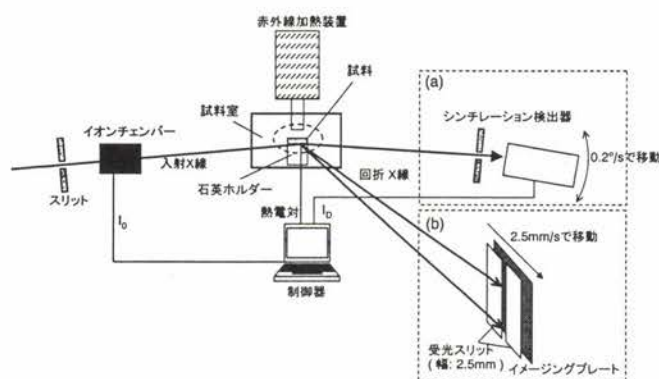


図1 放射光を用いた合金化過程のその場観察装置の概略図
(a) シンチレーション検出器を用いた場合
(b) イメージングプレートを用いた場合

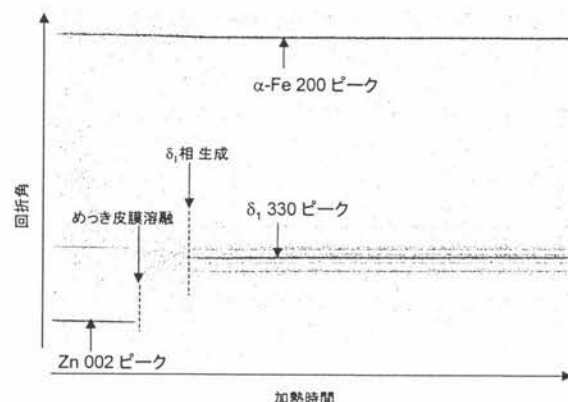


図2 イメージングプレート上に記録されたX線回折プロファイル

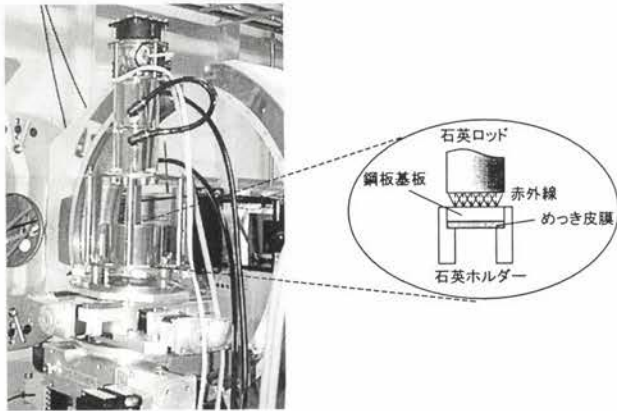
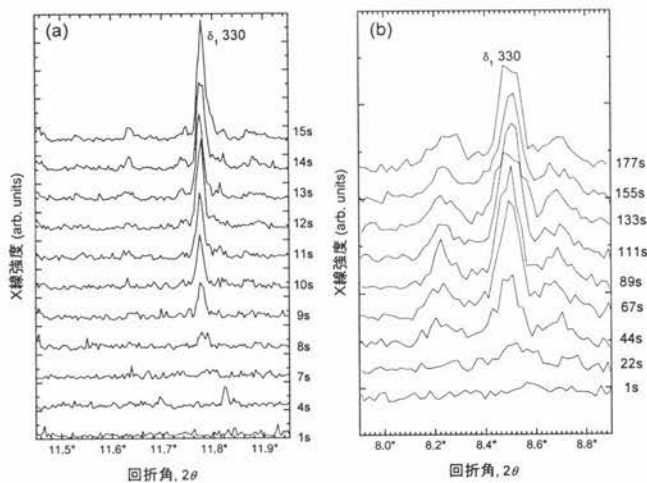
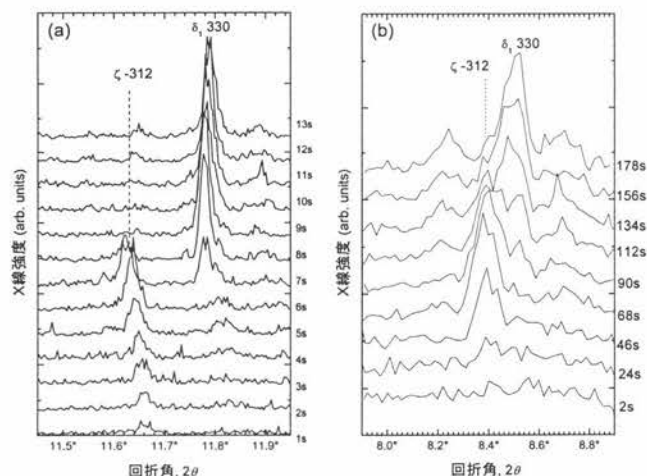


図3 合金化に用いた加熱装置

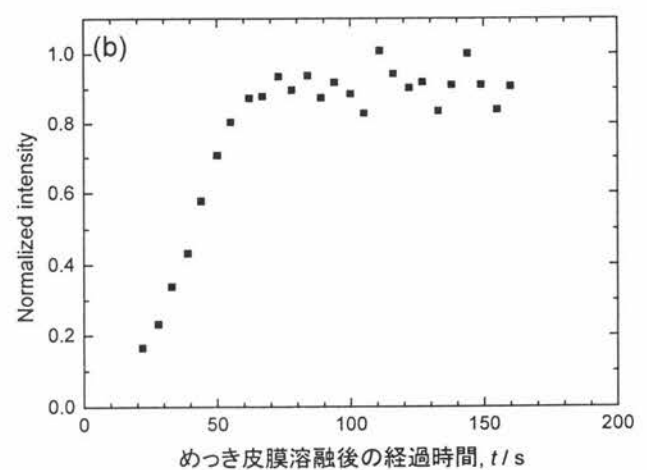
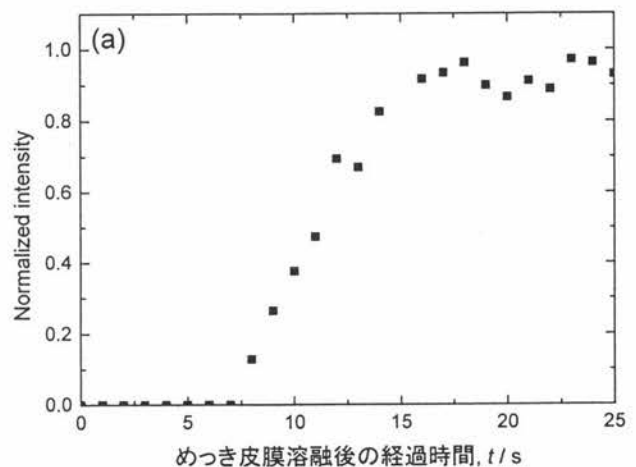
図4 X線回折プロファイルの時分割測定結果 (熔融亜鉛めっき試料)
(a) イメージングプレート：めっき厚さ 10 μm , (b) シンチレーション検出器：めっき厚さ 30 μm 図5 X線回折プロファイルの時分割測定結果 (電気亜鉛めっき試料)
(a) イメージングプレート：めっき厚さ 10 μm , (b) シンチレーション検出器：めっき厚さ 30 μm

では、入射X線のエネルギーが約10 keV程度異なるため、それぞれのプロファイルに示されている回折角の値が異なっているが、どちらも δ_1 330 ピーク付近のX線回折プロファイルを示している。

シンチレーション検出器を用いた場合には、回折ピークの半値幅が比較的広く、電気亜鉛めっき試料において観察される ζ -312 ピークと δ_1 330 ピークが一部重畳している。一方、イメージングプレートを用いた場合には、各回折ピークの半値幅が狭く、両ピークが完全に分離されて記録されている。各回折ピーク強度をプロットすると、図6、7に示すようになり、シンチレーション検出器を用いた場合には約5秒間隔、イメージングプレートを用いた場合には約1秒間隔で回折ピークの強度変化を把握できていることがわかる。

4.2 Fe-Zn金属間化合物層の厚さの見積もり

時分割測定により得られた回折ピークの強度から Fe-Zn 金属間化合物量を見積もるには、合金化途中のめっき皮膜中

図6 δ_1 相330回折ピーク強度の時間変化 (熔融亜鉛めっき試料)
(a) めっき厚さ 10 μm (イメージングプレート)
(b) めっき厚さ 30 μm (シンチレーション検出器)

におけるFe-Zn金属間化合物の形態を把握しておく必要がある。合金化途中のめっき皮膜断面のSEM観察像を図8 (a)に示す。断面観察結果から、Fe-Zn金属間化合物はめっき皮膜/鋼板界面から生成していることがわかる。また、断面

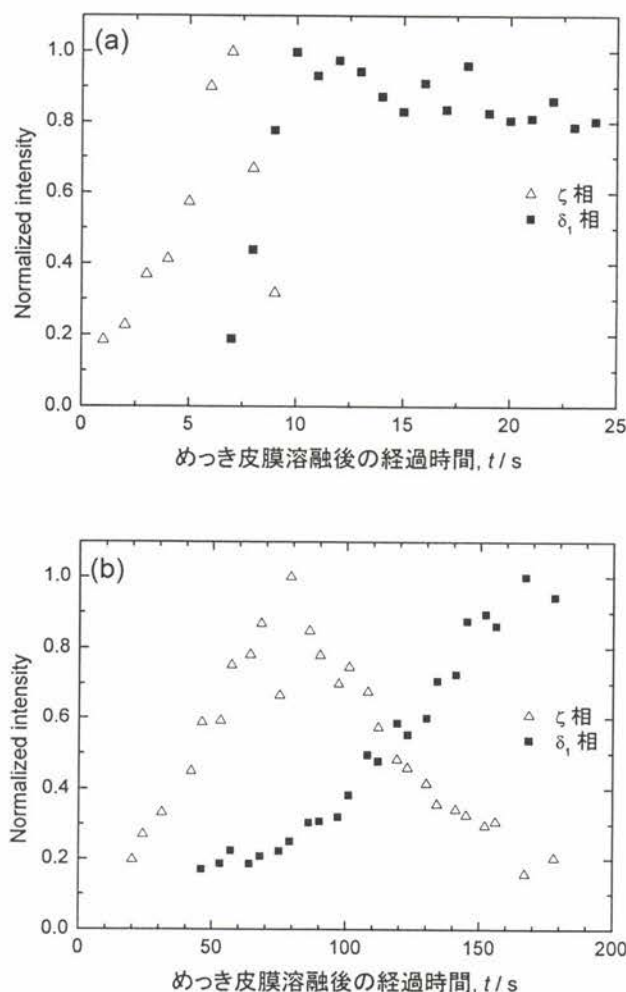


図7 δ_1 相312および δ_1 相330回折ピーク強度の時間変化(電気亜鉛めっき試料)
(a) めっき厚さ10 μm (イメージングプレート)
(b) めっき厚さ30 μm (シンチレーション検出器)

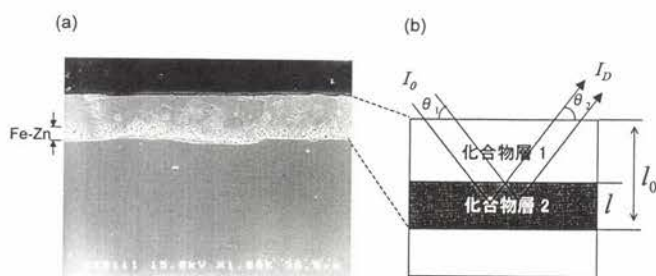


図8 めっき皮膜構造
(a) 溶融亜鉛めっき試料を733Kで20秒間加熱したときのめっき皮膜断面のSEM像
(b) Fe-Zn金属間化合物の厚さを見積もるために用いた層構造モデル

SEM観察でわかるように、めっき皮膜内のFe-Zn金属間化合物は、微視的には凹凸を持って成長している。しかしながら、今回の測定では比較的広い範囲から回折プロファイルを得ており、このような巨視的なレベルではめっき/鋼板界面から層状に成長しているとみなすことができる。そこで、観察結果に基づき、図8 (b)に示すような層状成長モデルを仮定して回折ピーク強度をFe-Zn金属間化合物層の厚さに変換した。

めっき皮膜の内部が図8 (b)に示すような2層構造を呈していると仮定すると、入射X線が化合物層2に達するまでに上層の化合物層1で吸収を受け、さらに化合物層2で回折されたX線は上層の化合物層1で再び吸収されて強度が低下する。したがって、厚さ l の化合物層2で回折されたX線の強度($I_D(l)$)は、皮膜全体の厚さを l_0 とすると、次の式で与えられる。

$$I_D(l) = \frac{abxI_0}{\mu_2\beta} \exp(-\mu_1(l_0-l)\beta) \cdot (1 - \exp(-\mu_2l\beta))$$

$$\beta = \frac{1}{\sin\theta_1} + \frac{1}{\sin\theta_2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 a は入射X線を回折するような方向にある結晶粒の体積比率、 b は単位体積の結晶によって回折されるX線強度の入射X線強度に対する比率、 x はX線の照射領域の長さ、 μ_1 、 μ_2 は化合物層1および化合物層2の線吸収係数、 θ_1 、 θ_2 はX線の入射角度と脱出角度である。例えば、化合物層2が皮膜全体を覆ったときの回折X線強度($I_D(l_0)$)と化合物層2の厚さが l のときの回折X線強度($I_D(l)$)の比は下式のように表され、この式を用いて化合物層2の厚さを見積もることができる。

$$\frac{I_D(l)}{I_D(l_0)} = \exp(-\mu_1(l_0-l)\beta) \frac{1 - \exp(-\mu_2l\beta)}{1 - \exp(-\mu_2l_0\beta)}$$

$$\dots\dots\dots (2)$$

以下では、式(1)、(2)を利用して回折ピークの積分強度からFe-Zn金属間化合物層の厚さを見積もった。

4.3 Fe-Zn金属間化合物の生成・成長挙動

合金化初期におけるFe-Zn金属間化合物の厚さと加熱時間の関係を図9に示した。溶融亜鉛めっき試料では、めっき皮膜が溶融してから潜伏期間(t_{inc})を経て δ_1 相が生成していることがわかる。この潜伏期間は、めっき皮膜/鋼板界面に形成されている非常に薄いFe-Al金属間化合物層がめっき皮膜と鋼板の間の鉄および亜鉛原子の拡散を妨げていることによる¹⁹⁻²³⁾。 δ_1 相の厚さは、めっき皮膜溶融後の加熱時間(t)の1/2乗に比例して増加しており、成長速度定数を k ($\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$)とすると、層の厚さ(l)は、次のような式で表すことができる。

$$l = \sqrt{k(t - t_{inc})} \dots\dots\dots (3)$$

δ_1 相の厚さ変化は $k = 15.89 (\mu\text{m}^2\text{s}^{-1})$ 、 $t_{inc} = 7 (\text{s})$ としたときに式 (3) と良く一致した。この結果は、合金化初期段階から δ_1 相が拡散に律速された形で成長していることを示しており、亜鉛めっき中に微量のアルミニウムを含む場合に合金化初期段階で δ_1 相が界面反応律速的な成長挙動を示すという過去の知見⁶⁾とは異なる結果が得られた。一方、電気亜鉛めっき試料では、めっき皮膜が溶融した直後から ζ 相が生成し、加熱時間の1/2乗に比例して厚さが増加した。また、 δ_1 相は一定の潜伏期間を置いて成長を始めた。 δ_1 相についても潜伏時間を考慮すると、厚さの変化は式 (3) でよく表すことができ、加熱時間の1/2乗に比例して成長していることがわかった。ただし、ここでの潜伏時間は溶融亜鉛めっき試料の場合とは異なるもので、 ζ 相が皮膜全体を占め

るまでの時間である。電気亜鉛めっき試料における δ_1 相の成長速度定数は $16.35 (\mu\text{m}^2\text{s}^{-1})$ となり、溶融亜鉛めっき試料の皮膜中で生成する δ_1 相と同様の成長挙動を示した。

次に、皮膜厚さが金属間化合物に与える影響について調査した。10 μm 厚さのめっき皮膜と30 μm のめっき皮膜中でのFe-Zn金属間化合物の成長挙動を比較すると、図10に示すように、溶融亜鉛めっき試料では、 δ_1 相はめっき皮膜の厚さに関係なくほぼ同じ速度で成長していることがわかる。一方、図11に示すように、電気亜鉛めっき試料では ζ 相はめっき皮膜の厚さに関係なく同じ速度で成長しているが、 δ_1 相はめっき皮膜の厚さが大きくなると成長が遅くなる傾向を示した。また、生成し始めるまでの潜伏時間もめっき皮膜が厚くなるほど長くなっていることがわかる。しかしながら、図12に示すように、めっき膜中のFe-Zn金属間化合物全体の厚さ変化は、めっき皮膜の厚さに関係なく同じ挙動を示していることがわかる。これらの結果は、めっき皮膜/鋼板基板界面での鉄と亜鉛の相互拡散にはめっき皮膜の厚さは影響しないが、めっき皮膜内に複数相のFe-Zn金属間化合物が生成する場合には、各相の成長挙動にめっき皮膜の厚さが影響することを示唆している。

5 おわりに

放射光を利用したX線回折プロファイルの時分割測定をFe-Zn金属間化合物の生成・成長挙動の「その場観察」に適用することにより、合金化処理過程におけるめっき皮膜中のFe-Zn金属間化合物の挙動を定量的に把握することが可能となった。さらに、これまで「界面反応律速」で生成すると考えられていた、微量のアルミニウムを含む溶融亜鉛めっき皮膜中での合金化初期の δ_1 相が「拡散律速」で生成している

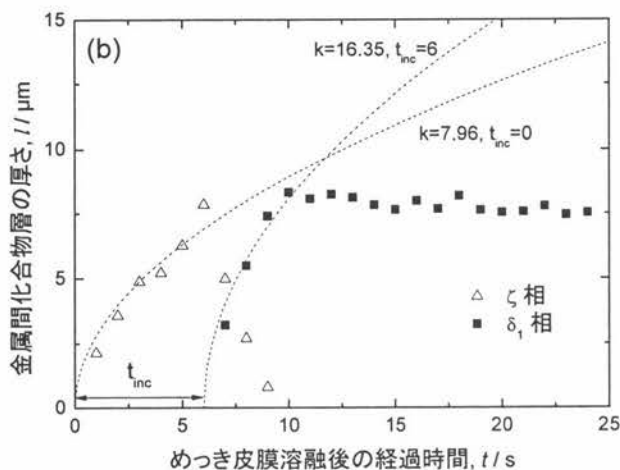
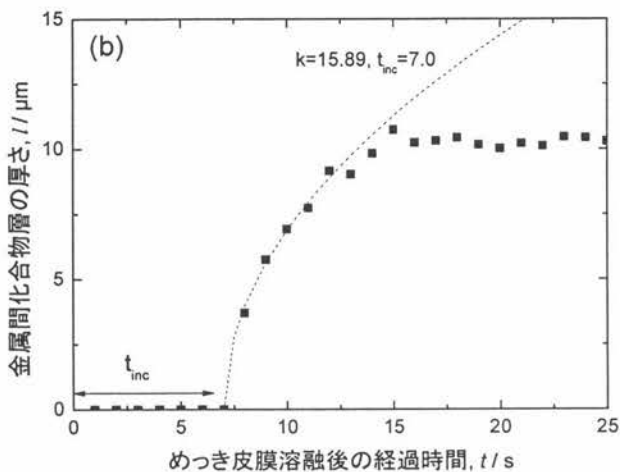


図9 合金化初期のFe-Zn金属間化合物の生成・成長挙動(めっき厚さ10 μm)
(a) 溶融亜鉛めっき試料
(b) 電気亜鉛めっき試料

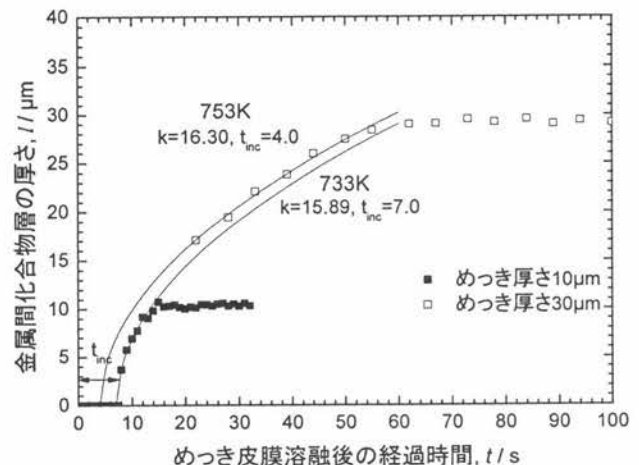


図10 めっき皮膜厚さが異なる場合のFe-Zn金属間化合物(δ_1 相)の生成挙動の比較(溶融亜鉛めっき試料)

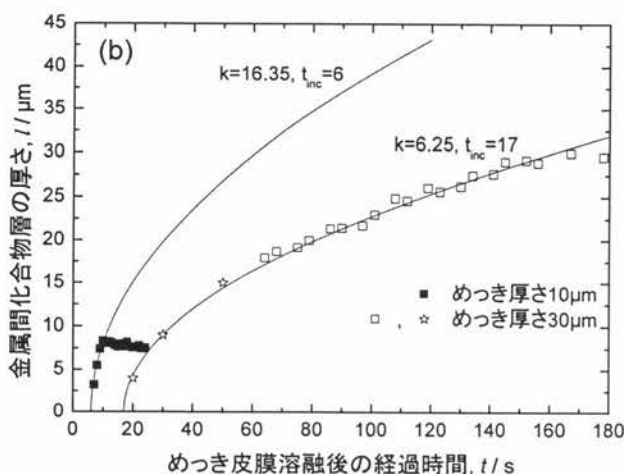
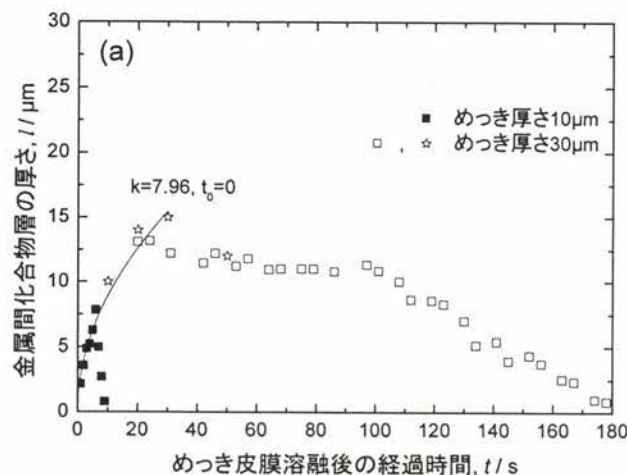


図11 めっき皮膜厚さが異なる場合のFe-Zn金属間化合物の生成挙動の比較(電気亜鉛めっき試料)
(a) δ 相の厚さ変化
(b) δ_1 相の厚さ変化

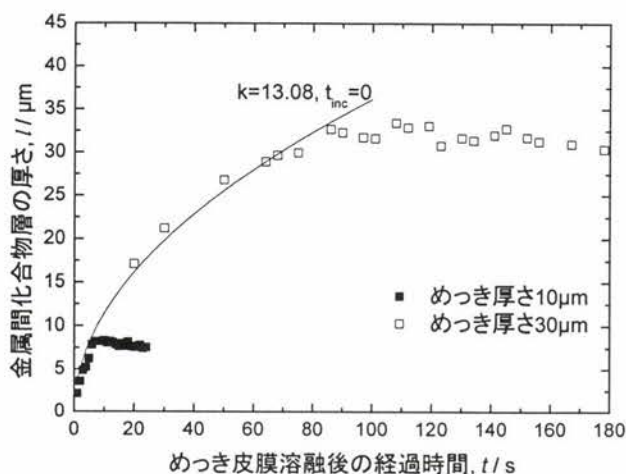


図12 めっき皮膜中のFe-Zn金属間化合物全体の厚さ変化(電気亜鉛めっき試料)

ことが明らかになった。

ここでは、金属融液中での金属間化合物生成・成長に放射光を用いた時分割測定法を適用した例について紹介してきたが、放射光を用いた時分割測定は、溶液中や雰囲気ガス中などにおける鋼の酸化・腐食挙動や表面反応現象、また鋼の凝固過程における相変態挙動など鉄鋼材料に関する様々な現象の解明にも適用可能で、その威力を発揮するであろう。その一方で、時分割測定法をより発展させるためには、測定を支える検出器の性能向上も不可欠であることも忘れてはならない。今後、放射光を用いた時分割測定が鉄鋼材料の研究開発に活用されることを期待する。

なお、ここに紹介した研究は、(財)高輝度光科学研究センター 佐藤真直 博士、廣沢一郎 博士、日本原子力研究所 水木純一郎 博士、福田竜夫 博士 および住友金属工業(株) 総合技術研究所 高山 透 博士、荒井正浩氏との共同で行われたものであることを記し、感謝の意を表す。

参考文献

- 1) A. Taniyama, T. Takayama, M. Arai, H. Kawata, M. Sato, I. Hirose, T. Fukuda and J. Mizuki : Proc. of Int. Conf. on Designing of Interface Structure in Advanced Materials and their Joints (DIS'02), Osaka Japan, (2002), 385.
- 2) A. Taniyama, M. Arai, T. Takayama and M. Sato : Mater. Trans, 45 (2004) 7, 2326.
- 3) H. Bablik, F. Gotzl and R. Kukaczka : Werkst. Korros, 2 (1951), 163.
- 4) D. Horstmann : Arch. Eisenhüttenwes, 27 (1956), 297.
- 5) A. R. Borzillo and W. C. Hann : Trans, ASM, 62 (1969), 729.
- 6) H. Yamaguchi and Y. Hisamatsu : Trans, ISIJ, 19 (1979), 649.
- 7) A. Nishimoto, J. Inagaki and K. Nakaoka : Tetsu-to-Hagané, 72 (1986), 989.
- 8) M. Saito, Y. Uchida, T. Kittaka, Y. Hirose and Y. Hisamatsu : Tetsu-to-Hagané, 77 (1991), 947.
- 9) T. Nakamori and A. Shibuya : Tetsu-to-Hagané, 77 (1991), 955.
- 10) E. Baril and G. L'Espérance : Metall. and Mater. Trans, A 30A (1999), 681.
- 11) F. Rizzo, S. Doyle and T. Wroblewski : Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res, B 97 (1995), 479.
- 12) M. Kimura, M. Imafuku, M. Kurosaki and S. Fuji :

- J. Synchrotron Rad, 5 (1998), 983.
- 13) K. Umetani : J. of the Japanese Society for Synchrotron Rad. Res, 14 (2001), 280.
- 14) T. Oka : Ionizing Radiation, 29 (2003), 13.
- 15) M. Sonoda, T. Takano, J. Miyahara and H. Kato : Radiology, 148 (1983), 833.
- 16) J. Miyahara, K. Takahashi, Y. Amemiya, N. Kamiya and Y. Satow : Nucl. Instrum, & Methods, A 246 (1986), 572.
- 17) A. Taniyama, D. Shindo and T. Oikawa : J. Electron Microsc, 45 (1996), 232.
- 18) A. Taniyama, D. Shindo and T. Oikawa : J. Electron Microsc, 46 (1997), 303.
- 19) E. Baril and G. L'Espérance : Metall. and Mater. Trans, A, 30A (1999), 681.
- 20) A. Komatsu, Y. Uchida, A. Andoh and K. Yamakawa, Proc. of GALVATECH '98, Chiba, Japan, (1998), 127.
- 21) E. T. McDevitt, Y. Morimoto and M. Meshii, Proc. of GALVATECH '98, Chiba, Japan, (1998), 153.
- 22) M. Saito, Y. Uchida, T. Kittaka, Y. Hirose and Y. Hisamatsu : Tetsu-to-Hagané, 77 (1991), 947.
- 23) A. Taniyama and M. Arai : Mater. Trans, 45 (2004) 7, 2482.
- (2004年11月15日受付)