

## 第5章 表面処理

### 5.1 表面処理基礎研究の進歩と展望

#### 5.1.1 めっき皮膜の構造と特性

##### (1) はじめに

表面処理鋼板は、耐食性、塗装性、溶接性、意匠性など産業界からの様々なニーズに対応するために、めっき皮膜やめっき後の化成処理、塗装を施すことで高機能が付与され、自動車、電機、建材分野でその需要を伸ばしている。本項では、最近の表面処理技術の研究動向を概括する。また、トピックスとして、自動車用防錆鋼板に適用されている、合金化溶融亜鉛めっき鋼板（以下GA鋼板）に関する研究について報告する。

##### (2) 最近の表面処理技術の動向

ここ最近、全世界的な地球環境問題の高まりにより、産業界ではグリーン調達定着してきている。この地球環境問題に対応した表面処理技術の研究開発が活発に行われてきた。例えば、環境負荷物質の排除に向け、クロメートフリー処理皮膜や鉛フリー燃料タンク用表面処理鋼板の研究開発、実用化が行われた。また、地球資源保護、製品長寿命化に対応した、Zn-MgやZn-Al-Mgめっき鋼板の研究開発により、薄目付けでこれまで以上の高耐食を得られる鋼板が実用化されている。さらには、地球温暖化防止や自動車の安全性向上に向け、GA鋼板のハイテン化が進められている。これら、製品の実用化には、基礎研究が重要な役割を担っている。電気めっきの結晶配向性と特性の関係、有機・無機皮膜と特殊添加剤の研究、コロイダルシリカやMgの腐食環境における防錆機構の解明、GA鋼板の合金化反応や構造解析などがあげられる。

一方、これらのめっき層構造や皮膜の構造解析に、電気めっきの析出反応をin-situ観察できる方法や、集束イオンビーム（FIB）加工による電顕試料作成方法の確立によるGA皮膜のTEM観察など、ミクロ解析技術の進歩が重要な役割を果たしている。

##### (3) トピックス～合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA鋼板）～

溶融亜鉛めっきをめっき後加熱処理することによって、適度のFeを含むFe-Zn合金めっき層を備えたGA鋼板は、耐食性、プレス成形性、塗装性、溶接性に優れることから90年代から、特に、自動車用防錆鋼板として需要が急増してき

た。それにともない、加熱合金化反応やめっき層構造について多くの研究が行われ、めっき層の構造がプレス成形性に及ぼす影響が大きいことがわかってきた。2000年より、鉄鋼協会の材料と特性部会の「合金化溶融亜鉛めっき皮膜の構造と特性」研究会において、合金化反応におけるFe-ZnおよびFe-Zn-Al状態図の提案とGA鋼板の破壊機構を解明すべく研究を行った。以下その研究成果について概要を報告する。

##### ①合金化反応

従来、GAのめっき層構造は、素地鉄側から $\Gamma$ 相、 $\Gamma_1$ 相、 $\delta_1$ 相、 $\zeta$ 相が形成していると言われていたが、最近の研究では $\delta_1$ 相が、 $\delta_{1P}$ および $\delta_{1K}$ の規則相である $\delta_{1K}$ から成ることがわかってきた（Scr. Mater., 36 (1997), 1423）。本研究会では、合金化反応時の $\delta_1$ 相の形成メカニズムをモデル実験により検討し、 $\delta_1$ 相の形成初期では、 $\delta_{1P}$ は存在せず、 $\zeta$ と $\delta_{1K}$ が準安定状態として形成されること。反応が進むと $\delta_{1P}$ と $\delta_{1K}$ が混在する $\delta_1$ 相となることが確認された。Fe-Zn二元系状態図は、低温で2相分離し、高温では2相領域が狭まって閉じる形が最も可能性が高いと提案された（図5.1）。

##### ②めっき皮膜の破壊メカニズム

GA鋼板は、プレス成形時に金型との摺動や加熱による母材の変形にともなう、フレーキングやパウダリングと呼ばれるめっき層が剥離する現象がある。これまで、フレーキングはやわらかい $\zeta$ 相が多いと発生しやすいこと、パウダリングは延性の低い $\Gamma$ 相や $\Gamma_1$ 相を基点としたクラックの伝播に

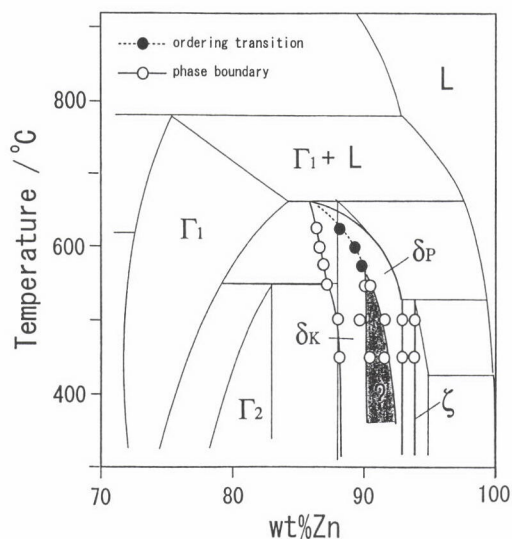


図5.1 Fe-Zn系のZn側状態図  
(鉄と鋼, 91 (2005), 48.)

よって、めっき皮膜が剥離することが報告されている。したがって、理想的には $\delta_1$ 相単層のめっき層構造が適正と考えられているが、その破壊機構については、十分な解析がなされていなかった。本研究において、加工における皮膜への圧縮、引張応力に対するめっき皮膜の剥離機構が、以下のよう整理された(図5.2)。

圧縮応力場においては、引張応力場に比べ、より小さな変形量で剥離が発生する。この場合、亀裂は $\delta_1$ 相内で発生・伝播し、 $\delta_1$ 相内で剥離するか、あるいは $\Gamma$ 相内、 $\Gamma$ -鉄界面にそって剥離が観察された。また、引張応力場ではめっき層はほとんど塑性変形しなかったが、圧縮応力場では塑性変形することが確かめられた。

めっき層には、その加熱合金化処理とその後の冷却過程において、皮膜に高い残留応力が発生し、めっき皮膜層には、潜在亀裂が存在している。引張応力を加えると、めっき層はほとんど塑性変形することなく、潜在亀裂の間に新しい亀裂が発生しながら、母材の変形に追随する。引張方向に垂直に発生した $\delta_1$ 相の亀裂は、幅方向に働く圧縮成分により、 $\Gamma$ -鉄基盤にそって伝播し皮膜剥離が発生する。また、この多重破断は母材の結晶粒分布と相似形を保って進行することが示された。

以上、プレス成形時の圧縮あるいはしごき加工の場合、めっき層が塑性変形すること、また、引張変形の場合は、亀裂が発生することで、めっき層の応力を緩和して剥離を抑制すると整理される。

### ③今後の課題

GA鋼板のめっき剥離のメカニズムには、めっき層の構造の他に、めっきの付着量、母材組成や強度にも関係があると考えられる。今後もFe-Zn-Al三元状態図の解明や合金化反応、めっき層構造とめっき層の破壊機構を総合して、プレス成形時のめっき剥離をさらに抑制する、最適めっき皮膜構造

の設計に関する研究が期待される。なお、研究会の詳細については、「合金化溶融亜鉛めっき皮膜の構造と特性」研究会シンポジウムテキスト(2004年3月)、「鉄と鋼」2005年3月発刊に小特集として掲載されている。

### (4) おわりに

21世紀に入り、地球環境保全の社会的重要度はますます高くなっている。環境負荷物質の排除、地球温暖化防止、資源保護に向けた資源循環型社会形成など産業界全体に向けられた課題である。表面処理技術の分野においても、これら課題を解決するためには、さらなる技術革新が必要であり、そのための研究が今後も活発に行なわれ、社会的責任を果たしていくことが期待されている。

## 5.1.2 腐食機構と評価法

### (1) 腐食機構と腐食生成物

自動車用の表面処理鋼板は、電気Zn系あるいはZn-Ni、Zn-Fe系合金めっき鋼板から、耐食性を高めるためにめっき厚さを大きくした溶融Znめっきあるいは合金化溶融Znめっき鋼板へと移りつつある。Zn系表面処理鋼板の耐食性は基本的にはZn層の犠牲防食作用に依存することから、加工性やプレス成形性を犠牲にしない合金化溶融Znめっきや無機または有機皮膜による高潤滑性の合金化溶融Znめっきが開発・実用化された。腐食におけるZnの役割については、腐食の進行過程において金属Zn層が残存する限りは犠牲防食作用が有効に機能するが、金属Zn層が消失後にもその腐食生成物が下地鋼板の腐食抑制に有効であることが明らかにされた。特に、腐食生成物から溶出するZnイオンが鉄の溶解を抑制するとともに腐食のカソード反応である酸素還元反応を抑制することなど、Znの腐食生成物に関する研究が広く行われてきた。

一方、建材用Zn表面処理鋼板は、溶融Zn、5%Al-Zn、55%Al-Znめっき鋼板が使用され、後二者の使用量が徐々に増加しつつある。大気腐食環境にさらされる建材では、Znの犠牲防食作用とともにめっき層自体の耐食性が重要となる。55%Al-Znめっき鋼板では、腐食によって生成するAl酸化物がめっき層の腐食を抑制する。また、有機物塗装をした55%Al-Znめっき鋼板では、加工性の向上とともに有機被覆層が耐食性の向上に寄与している。5~10%Al-Znに3%Mgを合金化しためっき鋼板では、海浜環境で早期に腐食抑制効果の大きな塩基性塩化亜鉛および塩基性炭酸亜鉛アルミニウムが腐食生成物として生成し、Mgの共存によってそれらが安定化することが報告されている。また、Mgを含む緻密な腐食生成物皮膜は腐食のカソード反応を抑制する効果が大きく、耐食性の向上に寄与していると考えられる。

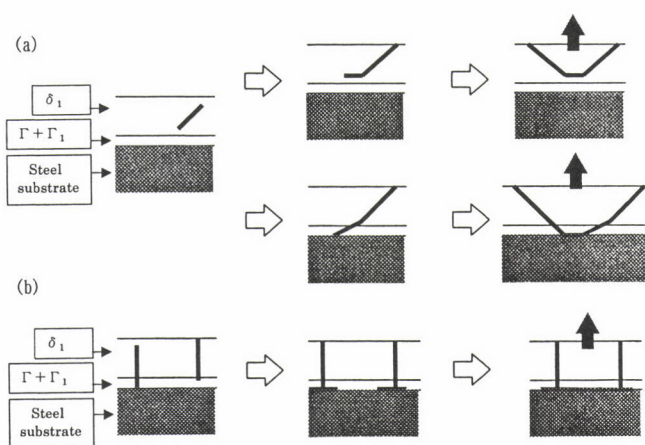


図5.2 (a) 圧縮面と(b) 引張面でのき裂進展と剥離挙動のモデル (ISIJ, 43 (2003), 454.)