

特別講演

□第167回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演
(平成26年3月22日)

溶融亜鉛めっきの熱力学 Thermodynamics of Hot-dip Zn Coating

山口 周 東京大学 大学院工学系研究科
マテリアル工学専攻 教授
Shu Yamaguchi



*脚注に略歴

1 はじめに

連続めっきライン (CGL: Continuous Galvanizing Line) による溶融亜鉛めっき鋼板生産プロセスは、冷延鋼板を無酸化炉と呼ばれる還元性雰囲気の中加熱炉で表面を清浄化し、そのまま溶融亜鉛中に直接浸漬して引き上げ、ガスワイピングで溶融亜鉛層の厚さを制御する。亜鉛層をそのまま冷却・凝固させたものを溶融亜鉛めっき (Galvanized: GI) 鋼板、引き続き合金化炉で合金化のための熱処理を行って下地の鋼板と反応させてFe-Zn系の金属間化合物 (IMC: Intermetallic Compound) を形成したものを合金化溶融亜鉛めっき (Galva-Annealed: GA) 鋼板と呼ぶ。亜鉛浴はほとんど純粋なZnであるが、前者では2000ppm程度、後者では1500ppm程度のAlが添加される。これはアウトバーストなどと呼ばれるZnとFeの不規則な反応を抑制するために Fe_2Al_5 インヒビション層を形成することを目的としている。Al濃度は Fe_2Al_5 層の厚さを変化させてGA反応の遅延時間を支配するため、GA鋼板では特に重要である。一方、亜鉛浴には鋼板からFe成分が溶解し、飽和溶解度を超えると低Al濃度ではFe-Zn系IMCが、高Al濃度では Fe_2Al_5 が析出する。前者は比重が亜鉛より大きいためにポット底部に沈んでボトムドロスとなり、後者は亜鉛浴表面に浮上してトップドロスとなり、これに起因する様々な問題が生じる。このZn-Al-Fe三元系におけるIMC生成・析出挙動がめっき層形成やポット内のドロスの挙動を理解する上で最も重要な情報の一つであり、その熱力学的安定性がめっきの初期反応やGA反応を支配する。

プロセス熱力学は高温における冶金反応を理解し、これを制御するために発展し、動力学的駆動力がどれだけかをわかりやすく提供するとともに、速度論的な取り扱いの基礎を与

えてきた。ところが、溶融亜鉛めっきプロセスは450～500℃という比較的低温で行われるため、亜鉛液相が存在しているにもかかわらず、共存するIMCの融点が高いため平衡到達が遅く、容易に準安定状態が出現する。亜鉛を溶媒として溶解・析出型により相変化が進行するために反応の過飽和度が析出相の選択を支配し、驚くほど複雑な準安定状態を遷移する反応経路が現れる。化学熱力学の本領が発揮される領域であり、この溶融亜鉛めっきプロセスを熱力学的視点で理解することは、プロセス動力学的な速度論的問題とは異なり、プロセスの準安定性を熱力学的に理解することの重要性を知る大変難解な化学熱力学の応用問題とも言える。場合によっては数週間を要する亜鉛めっき浴中の反応も数秒で起こるめっき反応も基本的には同じ熱力学的特性のもとに生じるものであり、亜鉛液相共存下におけるFe-Al-Zn三元系合金の相平衡と相変化学挙動の理解が必要である。

我々の研究以前には、状態図的研究が存在しただけであり、驚くほど複雑な熱力学問題がそこに潜んでいるとは誰も考えていなかったことは間違いない。一連の研究は電気化学セルを用いたAlの化学センサの開発にその端緒を発しているが、化学センサが対象成分であるAlの相対化学ポテンシャルを測定しているということが、この複雑な系の熱力学的性質を理解する上で大変に強力なツールとなった理由である。

2 亜鉛浴用Alセンサの開発

我々の亜鉛めっきの熱力学に関する研究は、この亜鉛ポット浴管理 (一般的にはBath Chemistryと呼ばれる分野) において、亜鉛浴温度とともに重要なパラメータであるAl濃度の測定の実現に端を発する化学センサ開発¹⁾に始まる。様々なAl濃度

* 昭和58年東京工業大学大学院理工学研究科金属工学専攻博士課程 (工学博士) を修了し、昭和59年米国ペンシルバニア大学博士研究員、昭和60年名古屋工業大学工学部助手、63年講師、平成3年助教授を経て、平成14年より東京大学大学院工学系研究科教授となった。

測定法の中で我々が提案したものは、溶融塩電解質を用いる、いわゆる電気化学的な原理に基づくAl濃度電池の原理を用いた化学センサである。電池の構成は以下の通りであり、固体Alに対する相対化学ポテンシャル ($\Delta\mu_{\text{Al}}$) を測定する (図1)。

$$\begin{array}{c}
 \text{Al}(s) \left| \begin{array}{c} \text{NaCl-AlCl}_3(l) \\ + \text{NaCl}(s) \\ (\text{Na}^+) \end{array} \right| \text{Zn-Al}(-\text{Fe})(l) \\
 (a_{\text{Al}}=1.0) \qquad \qquad \qquad (a_{\text{Al}})
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 E &= -\frac{1}{2F} \int_{a_{\text{Al}}=a_{\text{Al}}}^{a_{\text{Al}}=a_{\text{Al}}} (1-t_e) d\mu_{\text{Cl}_2} = -\frac{\Delta\mu_{\text{Al}}}{3F} = -\frac{RT \ln a_{\text{Al}}}{3F} \\
 &= -\frac{2.303RT}{3F} \log \gamma \cdot [\text{mass}\% \text{Al}] + C
 \end{aligned}$$

(1)

ここで R , F はそれぞれ気体定数とファラデー定数、 a_{Al} は固体純Alを基準とする熱力学活量である。約5000 mass ppm以下のAl濃度では、Alについてヘンリーの法則が適用できるため、無限希釈におけるAlの活量係数を γ_{Al}° 、 C を定数とするとAl濃度を温度と起電力から決定できる。Al濃度を知るためには亜鉛浴中のAlの活量係数を化学ポテンシャル (あるいは熱力学的活量) の関数として表現する必要があり、 γ_{Al}° が共存元素の影響を受けることを考えるとその取り扱いが複雑になるため、 $\Delta\mu_{\text{Al}}$ で議論の方が単純明解である。

このセンサの濃度電池としての特徴は低融点の溶融塩を電解質として用いている点にあり、表面が強固な Al_2O_3 皮膜で覆われて不動態化する亜鉛浴表面とよく濡れるため、可逆性の高い電極となる。ただし、 AlCl_3 の活量を一定に維持し、亜鉛浴の静水圧に耐える機械的強度を与えるために、 $\text{NaCl}(s)$ をこれと平衡する液体と複合化して用いる。 NaCl-AlCl_3 系は共晶温度が 107°C という低融点溶融塩である²⁾ が、 AlCl_3 が水分と反応して水酸化物化するため透明石英管内に密封して保管し、使用前に先端部を専用の工具で開口して測定に供す

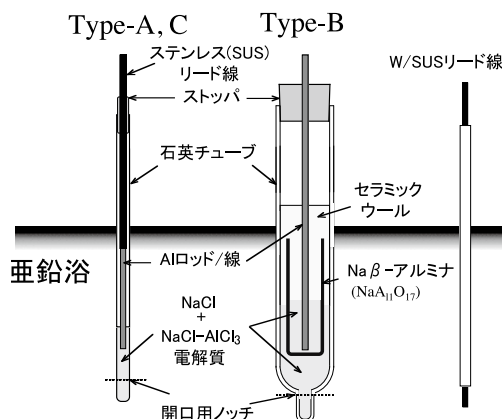


図1 開発した亜鉛浴中のAlセンサの概略図：Type-Bはβアルミナを隔膜として用いた長寿命型センサType-A, Cは溶融塩のみからなる消耗型センサ

る。現場の連続測定では20～30ppmのAl濃度分解能が安定して得られたが、約1週間程度の寿命であった。本センサはオンラインで連続的にモニタ可能であることに加え、バッチ式サンプリング/化学分析方式ではドロスの巻き込みのためにAl濃度が高めに測定されるケースが多いのに対して、亜鉛浴に溶解しているAl濃度に直接対応した $\Delta\mu_{\text{Al}}$ を測定するというメリットがある¹⁾。

Alセンサの基本動作と原理の確認は数ヶ月という短期間で終了したが、実用化、特に長寿命化と測定の精度向上のためにその後1-2年を費やした。センサは、当初は国内センサメーカーによって国内ユーザー向けに供給されたが、国外の亜鉛インゴットサプライヤによるOEM販売を経て、その後ライセンスの売却による一社の独占供給体制となった。溶融塩の改良による長寿命化とともに亜鉛浴管理ソフトウェアと一体となったサービス提供の充実によってその利用が一気に広まった。

3 溶融亜鉛めっき浴の熱力学

亜鉛浴で問題となっていたドロス生成の問題は、亜鉛浴中に溶解したFeやAlがIMCを形成する反応がスラグ/メタル間反応などと基本的に同じ「多成分・多相平衡問題」であることは明らかであり、Alセンサ開発当初から熱力学の問題として追求すべきものと考えていた。亜鉛液相を介した反応により、IMC中の $\Delta\mu_{\text{Al}}$ を測定することにより、比較的容易に多相平衡を理解できると思っていたが、予想に反して温度や組成変化に対する可逆性が確認されず、最終的な結論を得るまでにほぼ10年の時間を要した。

溶融亜鉛めっきプロセスにおける様々な反応は、基本的にZn-Fe-Al三元系の多相平衡問題として取り扱うことができる。固体のAl-Zn二元系合金は相分離型であり中間化合物は存在しないが、Fe-Zn系では、 ζ (FeZn_{13})、 δ_1 (FeZn_7)、 Γ_1 ($\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$)、 Γ ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$) 相が、Fe-Al系では、 Fe_3Al 、 FeAl_2 、 Fe_2Al_5 、 FeAl_3 が存在する。合金化処理で生成する合金相を主に構成するFe-Zn系IMCは、いずれも大きな結晶単位格子からなる複雑な構造を有している^{3,4)}。最近の研究によれば、BCC-Fe格子を規則的に置換した置換型規則合金というよりもFeZn₁₂正20面体を基本要素の一つとするクラスタ型IMCと考える方が妥当と考えられはじめており、FeZn₁₂クラスタの強い安定性が大きな影響を及ぼしている⁵⁾。二元系についても未だに疑問が残る部分が多く存在し⁶⁾、Zn-Fe-Al三元系⁷⁻¹⁰⁾についてもさらに多くの不明な点が残されている。

3.1 Zn-Fe-Al三元系ポテンシャル状態図^{10,11)}

溶融亜鉛めっきポット内におけるIMC相 (一般にはドロス

相と呼ぶ)を対象とする場合には、常に液相が共存する状態における固体IMCの相平衡を取り扱うことになり、M-O二成分系のEllingham図と同様に擬二元系として取り扱うことができる。すなわち、温度と一成分の化学ポテンシャルをパラメータとする温度-化学ポテンシャル状態図上に安定相の領域を描くことができる。亜鉛浴液中に共存するIMC相を示したポテンシャル状態図を図2に示す^{11,12)}。この縦軸は、センサーの起電力をとっているが、式(1)より $-\Delta\mu_{\text{Al}}$ に直接比例する量である。IMC相の生成・消滅が極めて遅いため、各測定点を得るために1~4週間の平衡時間を要した。起電力の低下はAl濃度の増加に対応し、破線で結んだ測定点は全体の組成一定での測定結果を示している。ドロス(IMC)相の比率を高めた亜鉛浴を準備し、平衡起電力と温度を記録するとともにドロス相を採取し、粉末X線回折とEPMA等によりドロス相を同定した。 δ_1 相にはFe-Zn系と同様に、規則(δ_{lk})相と不規則(δ_{lp})相が存在して二次相転移を起こすこと、低温側で、 Γ_1 相が液相と共存することがわかる。 Γ_1 相が亜鉛浴中に共存できることは、同時期にPerrotら^{9,13,14)}も報告している。その後の現場のCGLポット採取試料からも確認されているが、過去の研究の多くが複数の相同定法を採用していないことやその他の実験方法の問題などが原因となって、この Γ_1 相の存在を見逃していたものと推定される^{2,3,15)}。

3.2 亜鉛浴中におけるドロスの生成挙動：準安定状態と臨界過飽和度

初期の起電力測定実験から推定したポテンシャル状態図では、 Γ_1 相が存在せず ζ/δ_1 相境界は不自然に^{注1)}屈曲していた。図3(a)に示した測定の軌跡(苦闘の跡)を見ると、測定誤差とは考えられない大きなヒステリシスを示している。図3(a)の#68に到達した試料は、一旦起電力が落ち着いた後に長時間にわたって上昇を続けて#73に至った。サンプリングしたドロス相のXRDパターンから、 δ_1 (Al固溶濃度 ≈ 0.8 mass%)相よりAl濃度が高い(≈ 2.6 mass%Al) Γ_1 相へと変化したことがわかった。この時点で、それまでに観察された不可解なヒステリシスの原因が明らかになり、真の平衡状態観察の道が開けた。

図3(b)に示すように、マトリックスの亜鉛(η 相)に対して明るいコントラストの δ_1 相が丸く小さくなりながら溶解し、暗いコントラストの Γ_1 相が溶解する粒子の表面上に新たに2次核生成・成長する。この溶解・析出型の反応が起こるにはエンブリオが安定化するために一定の過飽和度が必要となるが、これを実験的に定量化することはほとんど不可能

に近い。今回の測定では低濃度(約1000-2000ppm)の $\Delta\mu_{\text{Al}}$ を実測しているために、全Gibbsエネルギーの変化がわずかであっても $\Delta\mu_{\text{Al}}$ の変化は「てこの原理」によって増幅される、という幸運が以下の臨界過飽和度の測定を可能にした。

亜鉛浴のAl濃度を上昇させたときのドロス相とそれに伴う濃淡電池の起電力変化を図4に示した。あらかじめ ζ 相+液相とした試料に少量のZn-10mass%Al母合金を添加してAl濃度を变化させた。このとき少なくとも100h以上保持して起電力が一定になることを注意深く確認した。Al添加とともに起電力は単調に低下していくが、 $\zeta \rightarrow \delta_1$ ^{注2)}の平衡相境界を超えても δ_1 相の析出は起こらない(A点)。この温度では δ_1 相生成の臨界過飽和度が極めて大きいために $\zeta \rightarrow \delta_1$ は起こらないが、準安定であるはずの低い Γ_1^* 相(平衡相より低Al濃度の Γ 相)へと変化する(B点)。 Γ_1^* 相が生成すると亜鉛浴中のAlが消費されて $\Gamma_1^* \rightarrow \delta_1$ の臨界過飽和度を越えるため、 Γ_1^* 相の周囲を取り巻くように δ_1 相が核生成・成長する。さらにAl濃度を上昇させると δ_1/Γ_1 相境界に達する(D点)が、このとき Γ_1 相が δ_1 相粒子中に存在するために核生成の必要がなく、過飽和度を必要とせず Γ_1 相の成長が始まる。その後 Γ_1+L の領域を経て、 $\Gamma_1/\text{Fe}_2\text{Al}_5$ の相境界に達するが、 $\Gamma_1 \rightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5$ の相変化は大きな過飽和なく進む(E点)。種々の温度で繰り返し測定して決定した $\zeta \rightarrow (\Gamma_1/\delta_1)$ の相変化より、460℃以下では δ_1 相は核生成することはない、 Γ_1 相が生成することがわかる。

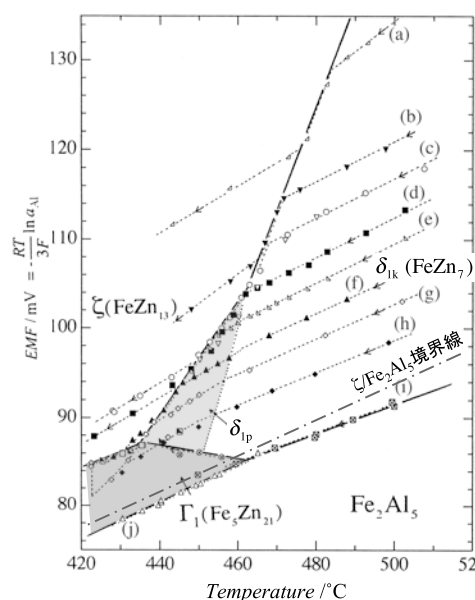


図2 液相と共存するドロス(IMC)相の安定領域を示すZn-Fe-Al系の平衡ポテンシャル状態図(図中(a)-(h)は、亜鉛浴全体の組成を一定に保って温度を变化させたときの結果)

注1 Alの部分モルエントロピーが温度とともに理由もなく変化していることを示す

注2 δ_{lp} 相と思われるが、本稿では δ_1 と略記

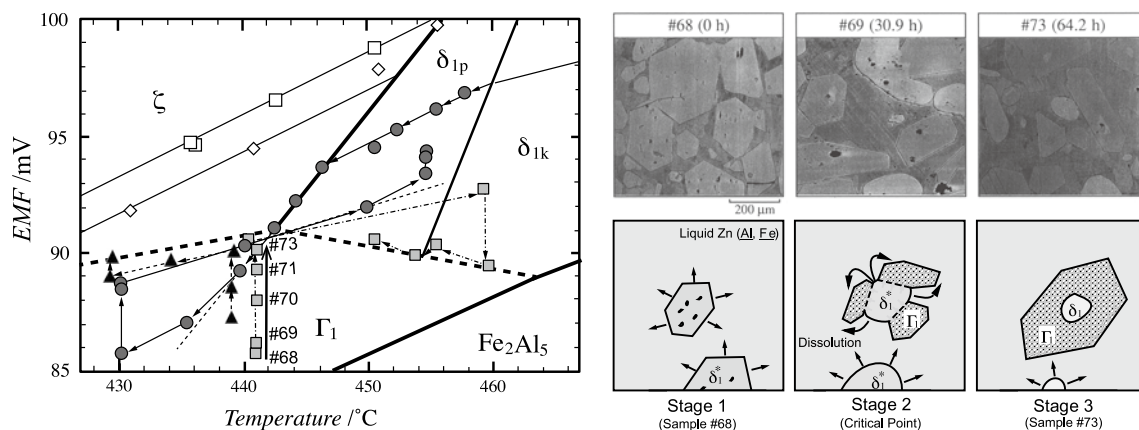


図3 (a) 起電力測定軌跡と(b) δ_1 から Γ_1 相への相変化(#68→#73)におけるドロソ組織変化(SEM背面反射組成像)と溶解・析出機構の模式図

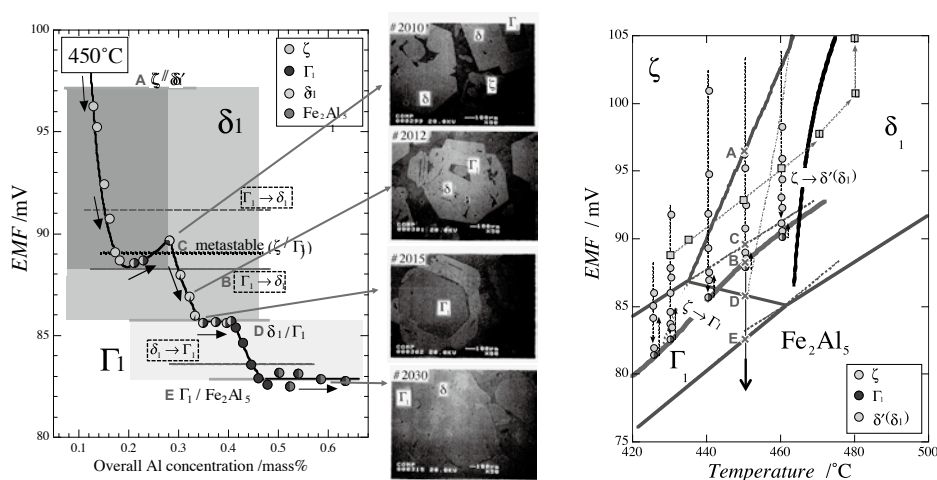


図4 (a) 450°CでAlを添加した場合の(相から Fe_2Al_5 相までの相変化と起電力、ドロソ組織変化(SEM背面反射組成像)と(b) ポテンシャル状態図上に示した様々な析出経路に対する臨界過飽和度

3.3 亜鉛浴中におけるドロソの生成挙動：準安定状態と臨界過飽和度

以上の検討結果を基にして、様々な相変化の経路についての臨界過飽和度を平衡ポテンシャル状態図上に示すことができる(図5)。予め浴中に存在するドロソ核(粒子)の種類によって、起こる現象が異なる、すなわち履歴に強く依存することがこの図から読み取ることができる。例えば、 $\zeta / (\delta_1 / \Gamma_1)$ 平衡相境界と $\zeta \rightarrow (\Gamma_1 / \delta_1)$ の臨界過飽和境界の間のグレイ領域では新たな核生成が起こらないため、浴中に既に存在するドロソ粒子の成長・粗大化が起こる。 Γ_1 / δ_1 相境界を挟んだ $\Gamma_1 \rightarrow \delta_1$ と $\Gamma_1 \leftarrow \delta_1$ の間でも同様に安定相に関わらずドロソ粒子の粒成長だけが起こる。これを超えると安定相の核生成が起こる。メッキ浴の温度は、丁度この最も複雑に平衡および臨界過飽和境界線が入り組んだところにあり、亜鉛浴の履歴とその条件によって起こる現象が全く異なる。2〜3°Cという僅かな温度の変動や数十ppmのAl濃度の変動でIMCの種類やその粒度が異なることになるが、この平衡相境界と臨界過

飽和境界を正しく理解して解析と制御を行うことにより解決できるようになる。

図中には、実際のCGL亜鉛浴の操業温度とAl濃度から換算した起電力を、我々がこの結果を発表した1997年以前とそれ以降に分けて示した。実機のデータは亜鉛浴サンプルの化学分析によるものであり、サンプルに含まれるドロソのAl成分の補正方法がラインごとに異なるため、換算した溶解Al濃度の確度は補正の誤差を含む。1997年以前は、それまで存在が認められていなかった Γ_1 相の安定領域を避けるように操業が行われていたことは興味深い。1997年以降は、 δ_1 の粗大化を避けるために δ_1 相の核生成領域、あるいは Γ_1 相生成境界付近である低温・高Al濃度操業へと変化してきている。

4 おわりに：残された課題

現在までに、亜鉛液相中のZn-Fe-Al系IMC相の平衡相境界と臨界過飽和境界によるプロセスの理解は進んできており、ポット内の履歴に依存した準安定性を反映したドロソの状態をリア

ルタイムに把握し、ドロス相の挙動を理解することが可能になった。ただし、まだ実験的なデータが不足している部分があり、亜鉛浴管理の高度な精密化にはまだ必要なピースがいくつか欠けている。その一つが $\text{Fe}_2\text{Al}_5 \rightarrow \delta_1 / \Gamma_1$ の相変化である。 $(\delta_1 / \Gamma_1) / \text{Fe}_2\text{Al}_5$ 相境界付近の高Al濃度操作が一般化してきた現在、 Fe_2Al_5 を不均質核として成長した Γ_1 相ドロスが浮遊ドロスの原因となっていると考えられ、解析に必要な基礎データが待たれる。

平衡状態から大きく外れた高い準安定性が現れるメッキの初期反応に関しても、多くの謎が残されている。短時間で生じる初期めっき反応や合金化反応の駆動力も本結果からある程度は推定できる。限られた時間で直接FeとZnが反応する初期めっき反応では、Fe-Zn系IMCの生成は抑制されて Γ_1 相や δ_1 相は析出することができず、 ζ 相あるいは Fe_2Al_5 の二相だけが晶出する。準安定な $\zeta / \text{Fe}_2\text{Al}_5$ 相境界は、図2の破線にあると合理的に推定されるが、これは現実のメッキシミュレータで観察された初期めっき被膜が ζ から Fe_2Al_5 相へ遷移する浴中Al濃度の約1200~1400ppmと良く一致している。さらに精密な反応の経路をシミュレートするためには計算状態図(CALPHAD)的アプローチが有効であり^{16,17)}、そのための熱力学パラメータの最適化・アセスメントが必要になるが、 $\delta_{lp} / \delta_{lk}$ の相分離問題をはじめとして信頼性の高い実験データが不足している。

溶融亜鉛メッキプロセスは、これまでの多くの経験に基づいてプロセスの改良が行われてきた。これに新たに熱力学的視点をもとにした解析を加えることにより、多くの未解決問題が解消できた。そのキーワードはIMCの相平衡と核生成の臨界過飽和度にある。一般に材料製造プロセスのダウンストリームになるほど熱力学的な見方が希薄になるケースが多い

が、CGLプロセスのように熱力学的視点でとらえるべき問題が数多く残されている。組成状態図上では複雑な反応であっても、ポテンシャル状態図を用いた反応経路の解析では単純な原理に従って理解できることがあり、成分の化学ポテンシャルをインデックスとして用いることにより、より高度なめっき反応の解析や制御が可能になると期待している。

この分野の素人であった私がこのような研究を達成できたのは、鉄鋼各社のご理解とご支援によるものである。また、この成果は非常に難しい一連の実験を成功させた学生諸君の努力の結晶であり、この場を借りて感謝したい。

参考文献

- 1) S.Yamaguchi, N.Fukatsu, H.Kimura, K. Kawamura, Y. Iguchi and T.O-Hashi : Proc.of Galvatech '95, Chicago, (1995) , 647.
- 2) E.M.Levin and H.F.McMurdie ed. : Phase Diagrams for Ceramists 1975 Supplement, American Ceram. Soc., (1975)
- 3) 例えば、洪文憲、加藤丈晴、坂公恭：鉄と鋼, 83 (1997) , 311-316; M.H.Hong, H.Saka : Scr.Mater., 36 (1997) , 1423.
- 4) G.F.Bastin, F.J.J.Van Loo and G.D.Rieck. : Z.Metallkde., 65 (1974) , 656.
- 5) N.L.Okamoto, K.Tanaka, A.Yasuhara and H.Inui : Acta Cryst., (2014) B70, 275.
- 6) R.Kainuma : Private communication, (2014)
- 7) 山口 洋, 久松敬弘：鉄と鋼, 60 (1974) , 96.
- 8) W.Köster and T.Gödecke : Z.Meallkde., 61 (1970) , 649.
- 9) M.Úředníček and J.S.Kirkaldy : Z.Meallkde., 64 (1973) , 419.
- 10) G.Reumont, P.Perrot, J.M.Fiorani and J.Hertz : J.Phase Equilibria, 21 (2000) , 371.
- 11) S.Yamaguchi, H.Makino, A.Sakatoku and Y.Iguchi : Proc. of Galvatech '95, Chicago, (1995) , 787.
- 12) S.Yamaguchi : Proc. of GALVATECH'98, ISIJ, Tokyo, (1998) , 84.
- 13) N.-Y.Tang : J. Phase Equilibria, 17 (1996) , 396.
- 14) P.Perrot, G.Reumont, J.C.Tissier and J.Foct : Proc.of Galvatech '95, Chicago, (1995) , 647.
- 15) E.H.Rennhack : TMS-AIME, 221 (1961) , 775.
- 16) 山口 周：(社)日本鉄鋼協会・材料の組織と特性部会・合金化溶融亜鉛めっき被膜の構造と特性研究会・成果報告会資料, 日本鉄鋼協会, (2004年3月) , 127, 137.
- 17) J.Nakano, D.V.Malakhov, S.Yamaguchi and G.R.Purdy : CALPHAD, 31 (2007) , 125.

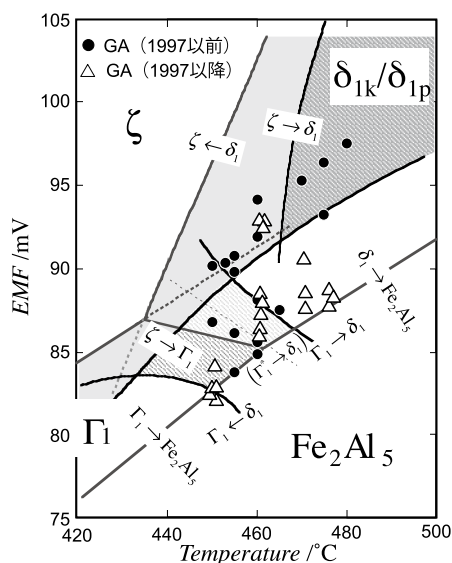


図5 ポテンシャル状態図上に描いた金属間化合物の平衡(安定)相境界と臨界過飽和曲線

(2014年5月30日受付)