

解説

研究会成果報告 - 28

「高機能溶融亜鉛めっき皮膜創成と ナノ解析研究会」を終えて

—溶融めっきコンソーシアムのこれまでの成果と今後の展望—

「Formation of Excellent Hot-dip Zn Coating Layer and Its Nano-level Analysis」
— Cutting Edge Fruits of a Series of Galvanizing Research Consortiums and Future Scope —

貝沼亮介 東北大学大学院
工学研究科 金属フロンティア工学専攻
教授
Ryosuke Kainuma

はじめに

「高機能溶融亜鉛めっき皮膜創成とナノ解析研究会」は、日本鉄鋼協会の生産技術部門：表面処理鋼板部会の推薦をいただき、研究会Ⅱとして2016年度から3年間活動した。本研究会はTable1に示すように1998年から始まった過去7つのフォーラムや研究会として続いてきた溶融亜鉛めっき研究コンソーシアムの流れを汲むものである。

溶融めっき、特に亜鉛系めっきは、「錆びやすい」という鉄

の最大とも言える弱点を、犠牲防食能を有し比較的安価な亜鉛を用いて低コストかつ効率的に(まさに)「カバー」できる工業プロセスである。溶融亜鉛めっきはその高い耐食性とプロセスの効率性から、古くから多分野にわたって幅広く生産され使用されている¹⁾。例えば建材用途には、亜鉛めっき後にそのまま凝固させた通称GIと呼ばれる亜鉛めっき処理が利用されている。一方、最も生産量の多い自動車用途には、亜鉛めっき直後にさらに合金化熱処理を行い、めっき層をZn固溶体からZn-Fe金属間化合物へ変化させる通称GAと呼ばれる

Table1 History of academic research consortiums.

No.	Fiscal years	Chairperson (University)	Consortium Title
1	1998-1999	M.Yamaguchi (Kyoto)	Coating Microstructure and Properties of Galvannealed Steel Sheets
2	2000-2004	M.Yamaguchi (Kyoto)	Coating Microstructure and Properties of Galvannealed Steel Sheets II
3	2006-2008	S.Ochiai (Kyoto)	Structure and Property for Application of Galvannealed Steel Sheets as High Performance Materials
4	2009-2010	S.Ochiai (Kyoto)	Structure and Property for Application of Galvannealed Steel Sheets as High Performance Materials II
5	2010-2012	S.Yamaguchi (Tokyo)	Effect of Si Addition to Steel Substrate on Coating Properties of Galvannealed Steel Sheets
6	2013-2015	S.Yamaguchi (Tokyo)	Research on the Remarkable Formability Improvement of the Coating Layer on Galvannealed Steel Sheets
7	2013-2015	R.Kainuma (Tohoku)	Creation and Nanoscale Analysis of Next-generation Hot-dip Galvanized Steel Sheet Coatings
8	2016-2018	R.Kainuma (Tohoku)	Formation of Excellent Hot-Dip Zn Coating Layer and its Nano-level Analysis
9	2019-2021	R.Kainuma (Tohoku)	Analysis of Advanced Hot Plating Film Structure and Physical Properties

合金化溶融亜鉛めっき処理が本邦を中心に用いられている。

この様な亜鉛めっきへの高いニーズから、その生産プロセスやプレス加工などの利用技術については、従来から多くの研究がなされているが²⁾、プロセスや性能の改善を主眼としたものが多く、その原理原則を与える学術的基盤が必ずしも盤石ではなかった。例えば、鉄に亜鉛めっきした際のめっき浴中やその後の界面での反応を解釈する上で最も基本となるFe-Zn2元系状態図³⁾ですら、存在する相の組成や温度範囲が異なる複数の状態図が提唱されていた。また、Zn-側状態図に出現するFe-Zn系金属間化合物も、多くが包晶反応を経て生成することから大きなバルク材を作製することが難しく、機械的な物性データと言えは硬度程度しか報告されていなかった⁴⁾。実際の操業ではプレス加工時にめっきの層構造によってはパウダリングと呼ばれるめっき剥離が発生する場合がある。この様な場合、従来主にめっきを構成する金属間化合物の硬度などに基づいた解釈がなされてきたが、必ずしも現場で起こる実際の現象を説明できず、プレス加工時の塑性変形能の有無が何に起因するのか不明な部分が多かった。

その様な状況を打破すべく、1998年から日本鉄鋼協会の助成で多くの先生方や企業代表者が参加して、Table1に示す溶融めっきの研究に特化したフォーラムや研究会の活動が開始された⁵⁾。当時、表面処理分野では電気めっきや腐食が専門の先生方はおられたが、溶融めっきの製造や利用技術が専門の方はほとんどおられなかった。そこで、めっきプロセスを幾つかの物理現象に分け、国内の各分野の第一人者の先生方に数多くご参加いただいていた。例えば、鋼板の酸化現象、状態図や合金反応などの熱力学、金属間化合物、塑性加工等をご専門とする方々である。それらの先生方に、①鋼板の酸化還元とめっきの濡れ性、②めっき反応や状態図などの熱力学特性、③めっきの加工性といった3つのグループに分かれてご活動いただいた。その精力的な活動の結果、従来一般的に知られていた状態図の不備やめっきを構成する各金属

間化合物の結晶構造、塑性加工能等についても詳細なデータが得られ、それまで経験的な知見の多かった溶融めっきという工業プロセスに新たな光が当てられつつある。

今回2016年度から開始した研究会IIでは、それまでのGAだけでなく凝固組織からなるGI等の溶融めっきも調査対象とすべく、金属の凝固にご専門の先生にもご参画いただき新たに④めっき皮膜の凝固を扱うグループも加えた計4グループで研究活動を行った。本研究会の組織と構成メンバーをTable2に示す。本解説では、各グループでの代表的な研究課題と公開されている成果を中心に紹介する。

2 研究成果

2.1 グループI：鋼板の酸化還元とめっきの濡れ性

このグループでは、溶融めっき時のめっき濡れ性に大きく影響を及ぼす鋼板の表面状態が、めっき前の酸化還元条件によってどのように変化するかを軸に、その鋼板の状態解析、めっき濡れ性の解明に取り組んだ。

その代表的な結果として、鈴木らは、種々の温度や雰囲気条件で酸化還元し、雰囲気・温度管理された鋼板表面へめっき融液を滴下できる装置を用いて、鋼板上のめっき液滴の時々刻々の濡れ広がり挙動をin-situで評価した⁶⁾。その結果、Fig.1に示すように、同じ1.0%Si鋼でも酸化還元条件の差異により、鋼板へのめっき液滴の濡れ性が大きく異なることが明らかとなった。この原因は、酸化還元条件により、還元後の鋼板表面の凹凸形状、酸化皮膜種やその分布が異なることにあることを明確にした。

2.2 グループII：めっきの合金化反応

このグループでは、めっきと鋼板の合金化反応や、それを考える上で基本となるFe-ZnおよびFe-Zn-Al系相平衡の高精度な決定に取り組んだ。

Table2 Organization and member of 8th research consortium (2016–2018fy).

No.	Group theme	Academic member (University)	Company secretary
1	Oxidation, Wettability	M. Ueda (Tokyo Tech.), S. Hayashi (Hokkaido), M. Suzuki (Osaka)	Y. Suzuki (JFE)
2	Coating reaction	R. Kainuma (Tohoku)*, K. Han (Tohoku), T. Koyama (Nagoya), N. Takata (Nagoya), S. Kobayashi (Tokyo Tech.)	H. Irie (KSL)
3	Solidification	H. Yasuda (Kyoto), T. Takaki (Kyoto Tech.)	M. Uranaka (NSL)
4	Deformability	H. Inui (Kyoto), T. Narita (Tohoku), Y. Sutou (Tohoku), J. Inoue (Tokyo), T. Morikawa (Kyusyu)	H. Takebayashi (NSSC)** T. Nakamura (NSSC)
Advisor		S. Yamaguchi (Tokyo)	

(*: Chairperson, **: Vice Chairperson)

Fe-Zn系状態図は、従来多くの報告があるがそれらの間には不一致が少なくなかった。FeとZnの融点や蒸気圧の差が大きく合金を作製することが難しいため相平衡の決定には拡散対が多用されてきたが、純Fe/純Zn間の界面反応で得られる金属間化合物の異相界面濃度が浸漬時間により大きく変化する⁷⁾。従って、拡散対法の利用が従来の2元系状態図における不一致の主因であると考えられる。そこで、韓、貝沼らは、多段階熱処理を利用して異なる組成を持つFe-Zn合金を多数作製し、EPMAにより2相合金の平衡組成や硬度を求めすることでFe-Zn系状態図を決定した^{8,9)}。その結果、従来受け入れられてきたFe-Zn状態図とは幾つかの点で異なることが判明した。Fig.2 (a) に韓らによるZn側状態図を示す。従来から δ 相は、それぞれ不規則と規則相の関係にある δ_{lp} 相と δ_{lk} 相に分かれることが提案されていたが、本研究によりその相境界が決定された。注目すべきは、従来報告の無かった $\delta_{lp} \rightarrow \delta_{lk} + \zeta$ なる共析反応が450°C付近に存在することである。比較的加工性に富むとされる δ_{lp} 相は450°C以上の高温域

でのみ安定であることが明らかとなった。また、めっきZn浴中の450°CにおけるFeの溶解度は従来は約0.03at.%程度とされてきたが、高Fe濃度のZn合金を用いてEPMA分析した結果、液相側のFe濃度は約0.6at.%であり、従来の溶解度より約20倍も高いことが分かった。

韓、貝沼らは、さらにFe-Al¹⁰⁾ およびFe-Zn-Al¹¹⁾ 三元系状態図の決定にも取り組んだ。Fig.2 (b) は、合金法で決定したFe-Zn-Al三元系状態図である¹¹⁾。従来報告のあった3元化合物 Γ_2 相の単相域は比較的狭く、 δ_{lp} 単相域は殆ど存在が確認されなかった。また、液相のFe溶解度は、Al濃度と共に約0.8at.%程度まで僅かに増加する傾向が見られた。

高田らは、純Znめっき浴とZn-0.2%Alめっき浴に鋼中Si濃度を変えた鋼を浸漬し、その界面反応を調査した¹²⁻¹⁴⁾。その結果、Al添加めっきでは鋼中Siの有無によらず、めっきと鋼板界面に Fe_2Al_5 相などのバリア層が形成しめっきの成長は比較的遅かったのに対し、Fig.3に示すように純Znめっき浴では鋼中Si添加量の増加に伴い、めっき層厚さが著しく増

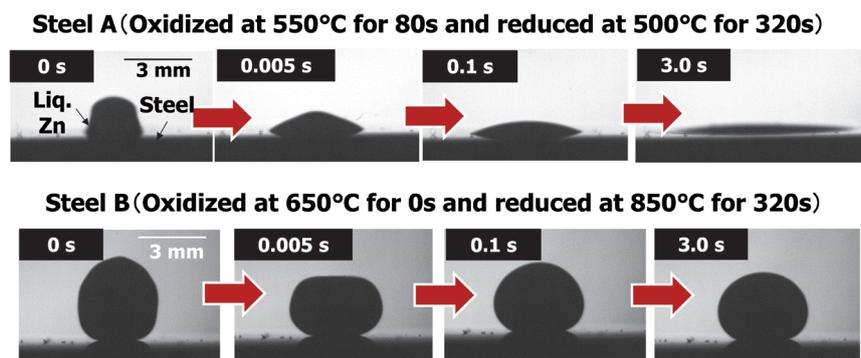


Fig.1 Observed wetting behavior of liquid Zn-Al droplet on Fe-1.0 wt% Si alloy substrate after oxidation and reduction treatment.

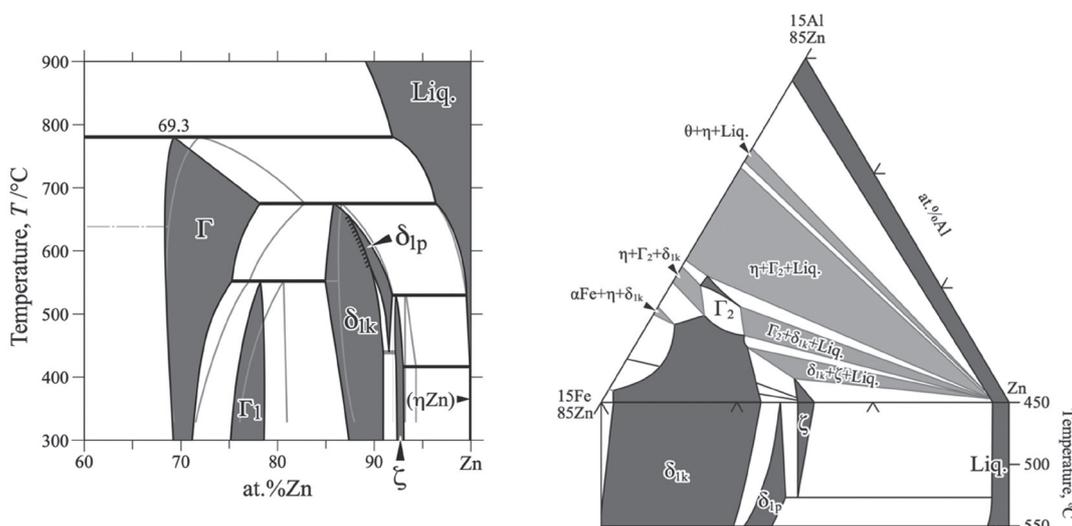


Fig.2 Zn-rich portions of phase diagrams in (a) the Fe-Zn binary system and (b) the Fe-Zn-Al ternary system at 450°C .

大した。これは、どぶ漬けフラックスめっき等で良く知られる Sandelin 現象^{15,16} と呼ばれる現象であり、従来そのメカニズムについては良く分かっていなかった。高田らは、めっき層の詳細な組織観察やX線回折相同定により、めっき層が ζ 相と液相（室温では凝固した η -Zn相）、微細な FeSi相から構成されることを明らかにした¹²。更に Fe-Zn-Si系計算状態図を用いた考察により、このめっき層の著しい成長は、母材とめっきの界面に形成した ζ 相が液相と FeSi相に再分解し、ここで発生した液相の存在により母材からのFeの溶出が促進されることが原因であることを示した¹³。また、彼らは、Fig.4に模式的に示す様に Zn-0.2%Alめっき浴において、鋼中 Si濃度の増加に伴いバリア層となる Fe_2Al_5 相の厚みと皮膜としての安定性が増すことを示した¹⁴。

2.3 グループⅢ：めっきの凝固現象

このグループは、めっき種としてこれまで主に取り組んできた金属間化合物からなる GAだけでなく、凝固組織からなる

GIやそれ以外の Zn-Al合金系めっき等についても研究対象とすべく、凝固めっきのスパンクル形成メカニズムなどを解明するために、本研究会から新たに新設された。

安田らは、めっき皮膜の断面観察の他、放射光を用いた時間分解X線イメージングを用いた4D-CTにより、Zn-Al液相の凝固デンドライト成長を観察し、Zn-Alめっきのスパンクル形成メカニズムを考察した¹⁷。その結果、Fig.5の断面および表面起伏組織観察により、外観でスパンクルとして観察される表面の凸部はデンドライトアームに、凹部はアーム間に対応しており、スパンクルの凹凸形成はアーム間の凝固収縮に起因することを示した。また、放射光を用いたデンドライトの3D観察により、Al-50%ZnめっきのデンドライトアームはFig.6に示すように比較的等方的な成長方向に枝分かれしながら三次元空間を埋めるように成長していくことを確認し、その形態は凝固めっき組織と良く一致することを示した。

高木らは薄膜であるめっきGI皮膜中でのデンドライト成

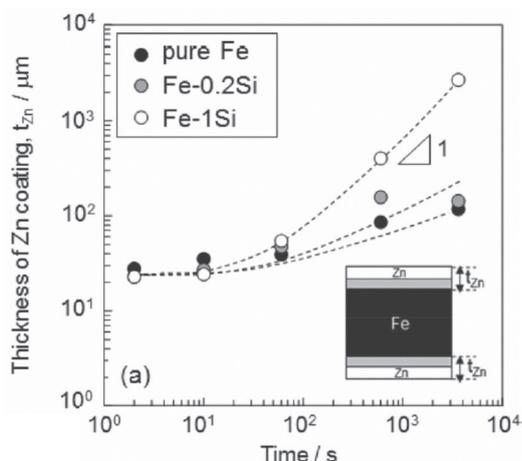


Fig.3 Variations of thickness of the Zn coating as a function of dipping time¹³.

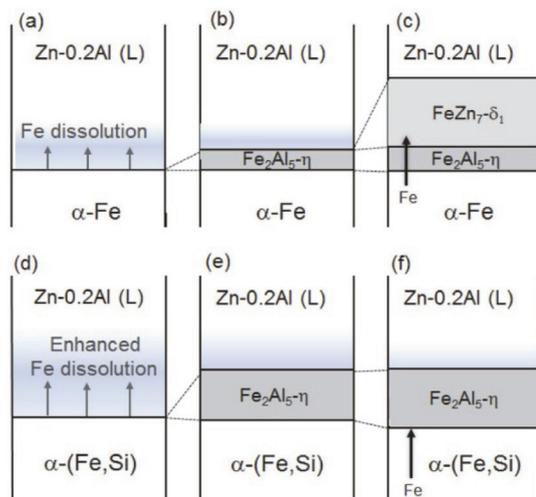


Fig.4 Schematic showing the Interfacial reaction between Zn-0.2%Al alloy melt and Fe, Fe-1%Si alloy¹⁴.

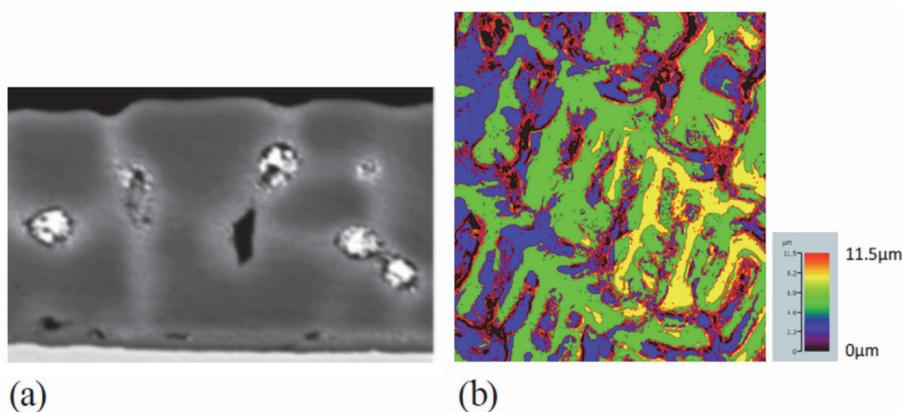


Fig.5 (a) Cross section of microstructure and (b) surface relief of Zn-55%Al plating.

長をPhase-Field法を用いて数値シミュレーションし、Zn結晶の優先成長方向と、Zn結晶と基板間の濡れ角を系統的に変化させて評価した¹⁸⁾。Fig.7に示すように結晶方位が $\alpha = 0^\circ$ に近い $\{0001\}$ 面を表面に形成する方位のデンドライト成長速度が最も速く、それ以外の方位は遅い結果となった。これは実験観察結果をよく再現しており、結晶方位によるデンドライト成長速度の違いがスパングルを形成する一因であることを示唆している。

2.4 グループIV：めっき皮膜の加工性

本グループでは、めっきが製造されたのち、需要家側においてプレス成形等で加工される際に生じる、パウダリングと呼ばれるめっき剥離など加工時に生じる欠陥の発生メカニ

ムとその抑制方法の検討について取り組んだ。

乾、岡本、新津らはこれまでのめっき研究会でも、Fe-Zn金属間化合物の結晶構造について高分解STEM等を用いて詳細に解析して明らかにし、更にマイクロピラーによる塑性変形能を測定した。また、各金属間化合物の塑性変形能は結晶構造により、説明可能であることを示した¹⁹⁻²¹⁾。本研究会では、新たに η -Fe₂Al₅金属間化合物の結晶構造解析に取り組んだ^{22,23)}。 η は、熔融亜鉛めっきに微量に添加されたAlによってめっき初期に鋼板とめっきの界面に形成され、後の機械特性や合金化反応にも大きく影響する熔融めっきで重要な金属間化合物の一つである。彼らは、 η 相単相領域内の異なる組成を持つFe-Al₂元系合金を作製し、種々の温度で熱処理した後その原子配列をTEMや放射光などで詳細に解析した。その結果、Fig.8に示す様に η -Fe₂Al₅構造中のC軸チェーンにおける原子配列は従来ランダムであると考えられていたが、組成や温度により異なる規則配列を持つ複数の規則構造が存在することを示した²³⁾。

内山、須藤らは、FeとZnを鋼板上にスパッタリングすることで任意の皮膜組織を持つ疑似めっき層を形成させ、通常めっき浴中への鋼板浸漬や拡散対法などでは形成できない層構造のめっき皮膜を作成し、加工性などを調査した²⁴⁾。その結果、Fig.9に示すように、 Γ_1 、 Γ 単相皮膜は良好なパウダリング耐性を示すが、 $\Gamma_1 + \Gamma$ の2相皮膜はパウダリング耐性に著しく劣る事が分かり、亀裂は Γ_1/Γ 境界を起点として基板界面に沿って平行に進展していることが明らかとなった。また、Fig.10に示すように、めっき皮膜の破壊靱性値はホールペッチの関係に良く合い、その向上には結晶粒微細化やB添加などが有効である事が確認された。

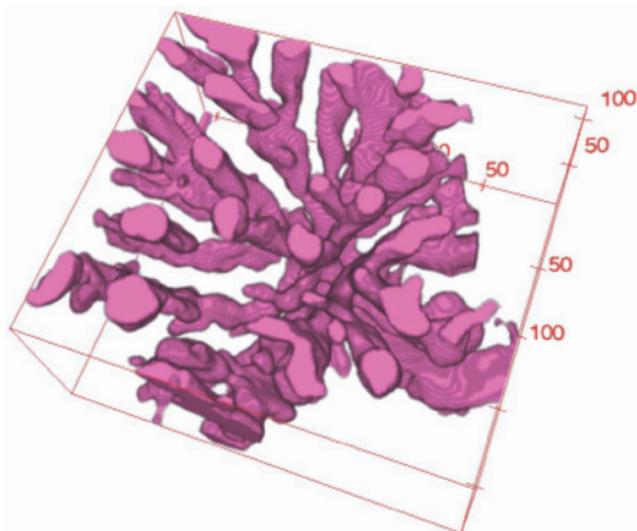


Fig.6 3D image of Al-50%Zn alloy, reconstructed by time-resolved tomography. 1.7mm × 1.5mm × 0.74mm.

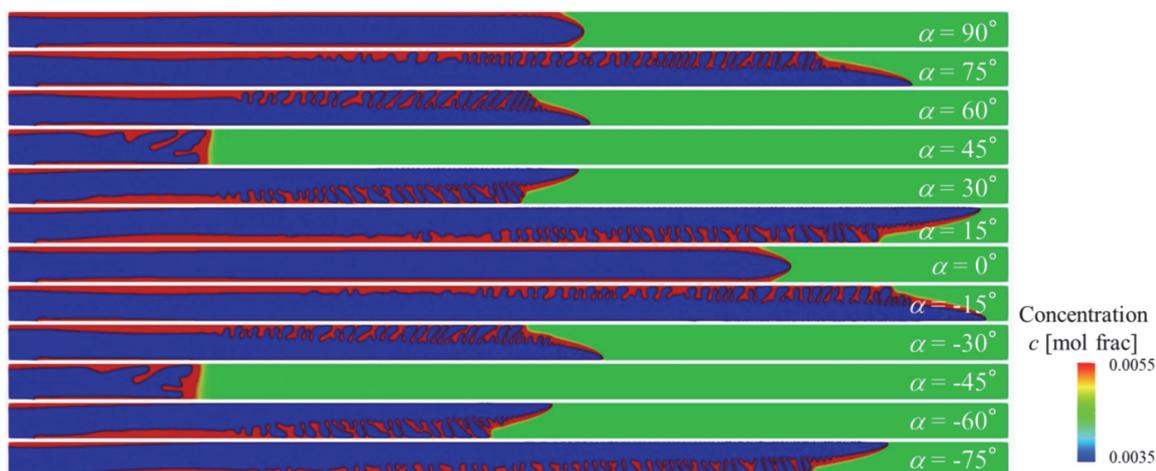


Fig.7 Dendritic morphologies at $t = 0.329$ s for various crystal orientations α .

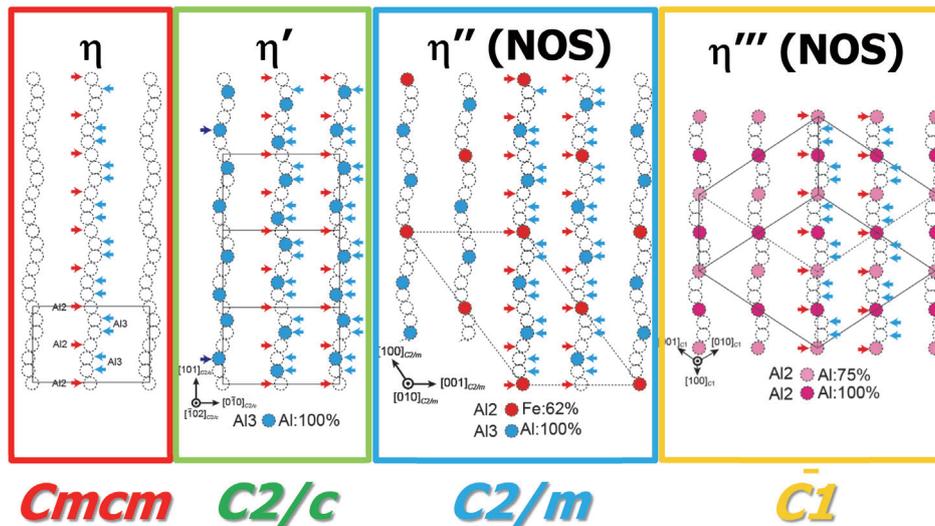


Fig.8 Ordered structures of η -Fe₂Al₅ appearing in Fe-Al binary alloys.

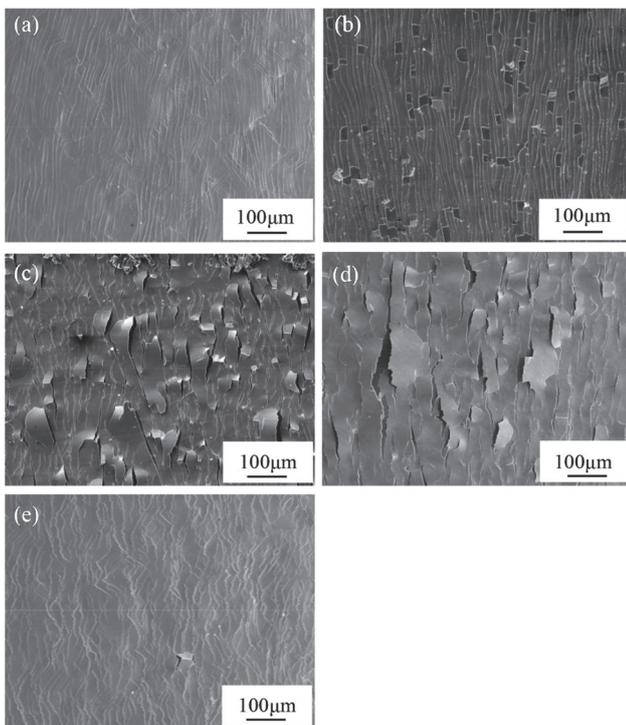


Fig.9 SEM images of Zn-Fe films with various Fe contents after 3-point bending test (a) 16.2 at.% Fe, (b) 17.2 at.% Fe (c) 20.0 at.% Fe, (d) 24.4 at.% Fe and (e) 34.3 at.% Fe films²⁴⁾.

3 対外活動

さて、溶融めっきの分野では約3年毎に世界各地で開催されるGalvatechと呼ばれる国際学会があり、日本でも2017年に日本鉄鋼協会共催のもと東京大学で開催された。Galvatech2017では、溶融めっきコンソーシアムでのこれら一連の精力的な取り組みが紹介され、世界に先駆けて革新的

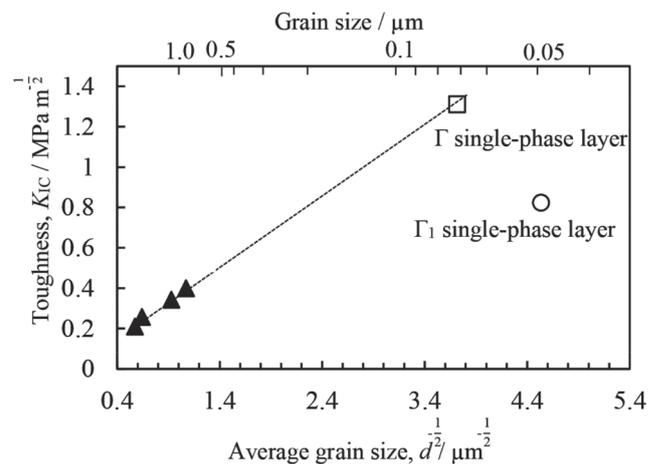


Fig.10 Grain size dependence of toughness of Γ_1 and Γ phase film²⁴⁾.

な研究成果が数多く得られていることを示すことが出来た。特に本会議では基礎的な分野を発表するセッションを新たに設け、本研究会メンバーにより1件のプレナリー、8件のキーノート及び招待講演を始め多くの講演を行い、溶融めっきの基礎研究分野で我が国のプレゼンスを示した。また、本研究会の構成メンバーは、本国際会議の運営においても、日本代表ホストをしていただいた東大の山口周先生（現：学位授与機構）を筆頭に大いに寄与し、Galvatech2017を成功裏に終えることができた。

2018年8月には、本研究会のスポンサーである生産技術部会：表面処理部会の依頼により、例年部会に参加している鉄鋼会社の操業若手スタッフ向けの勉強会において、それまでの研究成果の一部（貝沼：本研究会の全体成果とFe-Zn等の状態図、山口先生：めっき浴中のドロソ形成、鈴木先生：鋼

板の濡れ現象) について講演の機会が与えられた。

また、本活動に関連して、ISIJ Int. 58巻、9号 (2018) および鉄と鋼105巻、7号 (2019) の溶融亜鉛めっきに関する特集号の企画・論文掲載において中心的な貢献をした。

4 今後の展望

本研究会は2018年度まで開催していたが、溶融亜鉛めっきに関する基礎学理は奥深く、研究を進めれば進めるほどまた新たな課題や新しく取り組むべき分野も明らかとなってくる。そこで、2019~2020年度 (延長により2021年度までの延長決定) でフォーラムを立ち上げ、現在も研究活動や議論を進めている。更に2022年度からは再度、研究会での活動についても検討している。

謝辞

本稿を執筆するにあたり、日本製鉄 竹林浩史氏に多大なご協力を頂きました。また、研究会を遂行するにあたりご参加いただいた先生方およびご協力を賜りました企業幹事の皆様に対し心から御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 池松陽一, 吉見直人, 奥学, 山口周ら : 第223・224回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, (2015)
- 2) A.R.Marder : Prog. Mater. Sci., 45 (2000), 191.
- 3) T.B.Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., (1990), 1795.
- 4) G.F.Bastin, F.J.J.van Loo and G.D.Rieck : Z. Metallkde., 65 (1974), 656.
- 5) H.Takebayashi : Proc. of Galvatech 2017, (2017) C-6-1, 627.
- 6) M.Suzuki, Y.Fushiwaki, Y.Okumura and T.Tanaka : Metall. Mater. Trans. B, 51B (2020), 467.
- 7) R.Kainuma and K.Ishida : ISIJ Int., 47 (2007) 5, 740.
- 8) K.Han, I.Ohnuma, K.Okuda and R.Kainuma : J. Alloys and Compounds, 737 (2018), 490.

- 9) K.Han, I.Lee, I.Ohnuma, K.Okuda and R.Kainuma : ISIJ Int., 58 (2018), 1578.
- 10) K.Han, I.Ohnuma and R.Kainuma : J. Alloys and Compounds, 668 (2016), 97.
- 11) I.Lee, K.Han, I.Ohnuma and R.Kainuma : J. Alloys and Compounds, 854 (2021), 157.
- 12) 高田尚記, 早野邦尚, 鈴木飛鳥, 小橋真 : 鉄と鋼, 105 (2019) 7, 693.
- 14) 高田尚記, 早野邦尚, 鈴木飛鳥, 小橋真 : 鉄と鋼, 105 (2019) 7, 701.
- 13) N.Takata, K.Hayano, A.Suzuki and M.Kobashi : ISIJ Int., 58 (2018) 9, 1608.
- 14) 高田尚記, 早野邦尚, 鈴木飛鳥, 小橋真 : 鉄と鋼, 105 (2019) 7, 701.
- 15) R.Sandelin : Wire and Wire products, 15 (1940), 11, 656.
- 16) G.Reumont, P.Perrot and J.Foet : J. Mater. Sci., 33 (1998), 4759.
- 17) 安田秀幸, 森下浩平, 鳴海大翔 : 「高機能溶融亜鉛めっき皮膜創成とナノ解析研究会」シンポジウム講演概要集, 日本鉄鋼協会, (2019)
- 18) T.Takaki, K.Wada, K.Ishii and H.Yasuda : Computational Materials Science, 187 (2021), 110077.
- 19) N.L.Okamoto, D.Kashioka, M.Inomoto, H.Inui, H.Takebayashi and S.Yamaguchi : Scr. Mater., 69 (2013), 307.
- 20) N.L.Okamoto, S.Michishita, Y.Hashizume and H.Inui : ISIJ Int., 58 (2018), 1569.
- 21) H.Inui, N.L.Okamoto and S.Yamaguchi : ISIJ Int., 58 (2018), 1550.
- 22) N.L.Okamoto, J.Okumura, M.Higashi and H.Inui : Acta Mater., 129 (2017), 290.
- 23) N.L.Okamoto, M.Higashi and H.Inui : Sci. and Tech. of Adv. Mater., 20 (2019) 1, 543.
- 24) 内山愛文, 川崎浩平, 須藤祐司, 安藤大輔, 小池淳一 : 鉄と鋼, 105 (2019) 7, 724.

(2020年10月21日受付)