



私の論文

／ 今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

溶融Znめっき層中のAlの拡散挙動*

—品質安定化に寄与するZnめっき層の室温時効と再結晶—

Diffusion Behavior of Al in Hot-Dip Zn Coating Layer

—Aging and Recrystallization of Zn Coating Layer at Room Temperature for Stable Quality—

星野克弥

Katsuya Hoshino

JFEスチール（株）

スチール研究所

主任研究員

1 はじめに

ISI International, 61 (2021), pp.2264-2273に掲載された論文「Diffusion Behavior of Al in Zn Coating Layer of Zn-0.2mass%Al Hot-dip Galvanized Steel Sheets with and without Temper Rolling during Aging after Production」が、2023年澤村論文賞を受賞した。当該論文は、著者が東北大学工学部社会人博士課程在籍中に、及川勝成教授ご指導の下、執筆したものである。このような名誉ある賞をいただくことができたのは、共著者をはじめとした、東北大学及びJFEスチール（株）の関係者の皆様の子細なご指導の賜物であり、改めて感謝申し上げたい。

著者はJFEスチール（株）に入社以来、自動車用溶融Znめっき鋼板の開発に従事してきた。溶融Znめっき鋼板は古くから実用的に使用されている材料である。しかし、めっき後に下地鋼と合金化する合金化溶融Znめっき（以下、GA）については、めっき層のミクロ組織や物性など多くの報告があるのに対して、下地鋼と合金化しない溶融Znめっき（以下、GI）については、詳細を論じた文献は少ない。教科書的な文献でも、GIのめっき層の主体は η -Zn相であり、めっき層に含有する0.2mass%程度のAlが、めっき層と下地鋼界面にFeAl合金層を、めっき層の最表層にAl酸化物を形成することが説明されている程度である。しかしながら、著者は日々溶融Znめっき鋼板を扱う中で、簡単には説明できない現象に遭遇してきた。

本稿では、このような経緯も交え、当該論文を執筆するに

至ったきっかけと当該論文の概要について述べる。将来の鉄鋼業を支える研究者の一助になれば幸いである。

2 摺動性の経時変化

一般的に自動車用鋼板はプレス成形後に使用されることから、自動車用鋼板として求められる特性の一つに、プレス成形性に影響する摺動性がある。GIの摩擦係数はロットや測定タイミングによって大きく異なり、大きくばらつくものであると考えていた。当時、様々な材料を評価する中で、製造した直後のGIより、長期に保管したGIの方が、低位安定した摩擦係数を示す傾向にあることに気が付いた。そこで、同一ロットのGIを用いて、摩擦係数の経時変化を調査することにした。結果をFig.1¹⁾に示すように、大気中に無塗油で保管したGIの摩擦係数は、製造から約1200hの間に摩擦係数が大きく低下し、これが摩擦係数のばらつきの要因の一つであることが分かった。

そこで、摩擦係数が経時によって低下した要因を明らかにするため、製造直後と製造から時間の経過したGIの表面を観察・分析した。結果をFig.2²⁾に示すように、製造直後のGIには、表面にAl酸化物がほとんど存在しないのに対して、製造から時間が経過したGIの表面には主に調質圧延ロールと接触した凹部（以下、調圧部）を中心にAl酸化物が多く存在していた。これまで、GI表層にAl酸化物が存在することは知られていたが、経時によって増加したものであることが初めて分かった。この増加したAl酸化物は、摺動時に工具側に付着することで摩擦係数を低下させることも併せて明らかにした²⁾。

* [今回の対象論文]

星野克弥, 及川勝成, 奥村友輔, 平章一郎: 「Diffusion Behavior of Al in Zn Coating Layer of Zn-0.2mass%Al Hot-dip Galvanized Steel Sheets with and without Temper Rolling during Aging after Production」 ISI International, Vol. 61 (2021), No. 8, pp. 2264-2273 (2023年澤村論文賞表彰)

3 調質圧延によるめっき層の ミクロ組織変化

次に、「何故Al酸化物がGI表層の調圧部に局在化するのか？」という疑問を持ち、製造から時間の経過したGIを詳細に調査した。Fig.3 (a) (b) ³⁾ に示すように、表面から反射電子像で観察すると、調質圧延ロールとの非接触部（以下、非調圧部）には、Znの結晶粒界上に暗いコントラストのAl酸化物が形成している。一方、調圧部には、より微細な結晶粒の粒界上と思われる部分と、一部の結晶粒内上に暗いコントラストのAl酸化物が形成していることが分かる。

Fig.3 (c) (d) ³⁾ に示す断面観察結果（反射電子像）からも分かるように、調圧部のZn結晶粒は、非調圧部と比較すると、微細であることが分かる。調圧部、非調圧部ともに、結晶粒界上の最表層に認められる暗いコントラストの部分がAl酸化物であるが、めっき層内にも同様に暗いコントラストで観察される析出物が存在する。詳細に調査した結果、この析出物は α -Al相であり、めっき層中の0.2mass%のAlは室温では固溶限を超えるため、 α -Al相として析出したものである。ここでは割愛するが、この α -Al相も経時によって成長する現象が認められている³⁾。

更に、めっき層を断面からEBSDで分析した結果をGROD (Grain Reference Oriented Deviation) マップとしてFig.3 (e) (f) ³⁾ に示す。GRODとは、一つの結晶粒の平均方位と、各測定点の方位の差をGROD値として定量化したものである。非調圧部にはGROD値の高い粒が無いのに対して、調圧部は

GROD値が高い粒と低い粒が混在していることが分かる。

ここで、Znの再結晶温度は、Zn合金の純度によって変化するものの、10～100℃付近⁴⁾ と言われている。Znめっき層の調圧部は調質圧延ロールとの接触により加工を受けることで、室温でも再結晶が開始し結晶粒が微細化したものと考えられる。しかし室温では再結晶完了には至らず、再結晶粒と未再結晶粒が混在する。結果として、GROD値が高い粒と低い粒が混在した状態となったと考えられる。このような調圧部では、めっき層のAlが、再結晶した結晶粒の粒界や未再結晶粒の転位等をパスとし表面に拡散し、最表層で酸化物を形

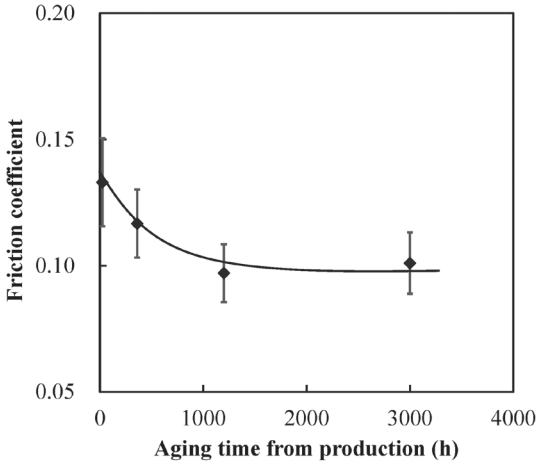


Fig.1 Friction coefficient of GI as function of aging time after production¹⁾.

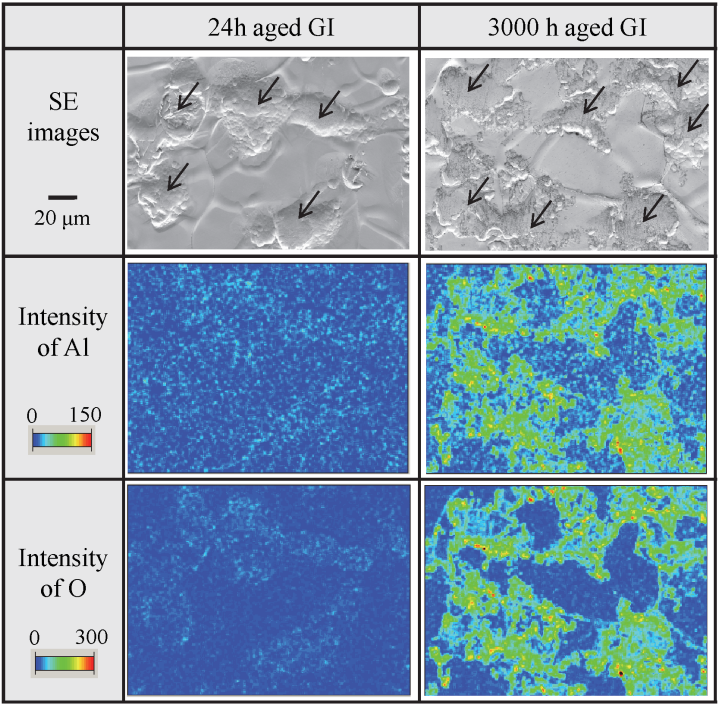


Fig.2 Al-oxides formed on GI surface with aging time after production²⁾. The arrows show the contacted area with temper roll.(Online version in color.)

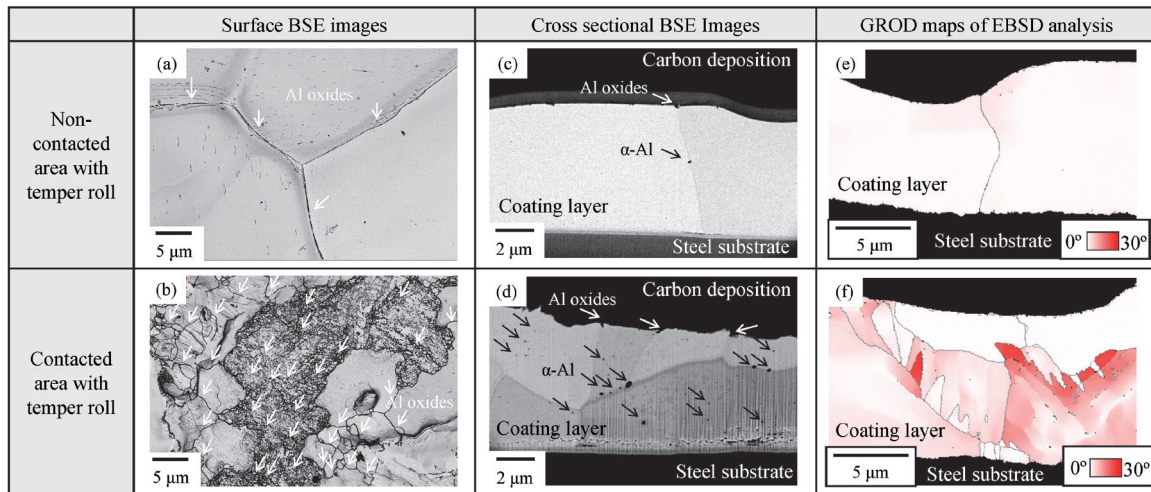


Fig.3 Results of observation and analysis of Zn coating layer of 1680 h aged GI³⁾. The white arrows show the Al oxides and black arrows show the α -Al phase participated in Zn coating layer. (Online version in color.)

成する。結果として、調圧部は非調圧部よりも拡散パス密度が大きい、Fig.3 (b) のような形態（再結晶粒の粒界上と未再結晶粒上）で、製造からの経時によって、より多くのAl酸化物が調圧部に形成したものと考えている。

4 当該論文の概要

前述のように、GI表層のAl酸化物の形成には、めっき層中のAlの拡散が大きく影響している。そこで、当該論文では、Znめっき層中のAlの拡散挙動を明らかにするため、Al酸化物形成に及ぼす保持温度の影響について調査した。Fig.4⁵⁾に、異なる温度で保持したGIの保持時間と表層のAl量の関係を示す。Al酸化物形成による表層Al量の増加速度は、保持温度38℃までは温度の増加によって増加するが、保持温度100℃以上では減少する傾向であった。また、保持温度38℃までは、表層Al量が保持時間の平方根に対して線形に増加するのに対して、保持温度100℃以上では、非線形に増加している。これらの結果は、保持温度38℃までは、めっき層中のAlの拡散によってAl酸化物の形成が律速され、保持温度100℃以上では律速過程が変化していることを示唆している。

保持温度100℃以上では表層Al量増加速度が低下する点とAl酸化物形成の律速過程が変化する点については、前述したZn合金の再結晶温度が10～100℃付近⁴⁾であることが影響している。保持温度100℃を超えると、Znの未再結晶粒は全て再結晶し、微細であった結晶粒は成長し粗大化する。結果として、保持時間の増加に伴い徐々にAlの拡散パス密度が減少するため、保持温度が増加しても表層のAl酸化物形成が減少するようになる。

そこで、Znめっき層のミクロ組織の変化が小さい38℃以下の結果を用いて、金属上に均一に形成した金属酸化物の量から拡散係数を算出する雀部らの方法^{6,8)}を参考に、見かけ

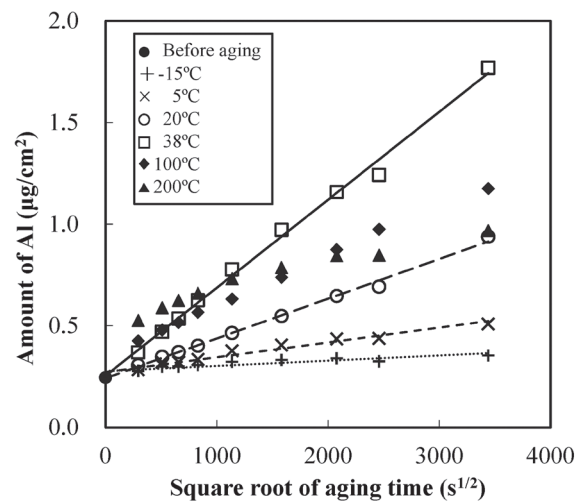


Fig.4 Amount of Al on surface as function of square root of aging time⁵⁾.

の拡散係数を算出した。ここで、GI上のAl酸化物は不均一に分布しているため、計算された拡散係数は、実際の拡散係数とは異なる見かけの拡散係数である。

単位面積当たりのAl酸化物に含まれるAl量と拡散係数の関係は式 (1) によって示すことができる。

$$\frac{\Delta W_{Al}}{S} = 2C_B \sqrt{D/\pi} \sqrt{t} \quad \text{.....(1)}$$

ここで、 ΔW_{Al} はAl酸化物に含有されるAl量 (g)、 S は面積 (cm^2)、 C_B はZn中のAlの初期濃度 (g/cm^3)、 D は見かけの拡散係数 (cm^2/s)、 t は保持時間 (s) である。

式 (1) から、保持時間の平方根に対するAl酸化物中のAl量の比例定数 K_p は式 (2) で表すことができる。

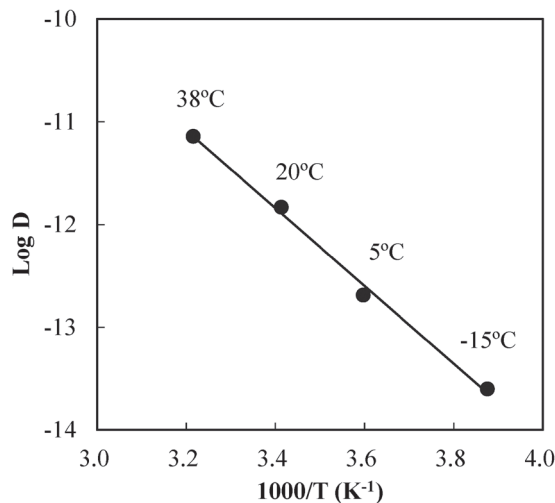


Fig.5 Arrhenius plots of calculated apparent diffusion coefficients and aging temperature⁹⁾.

$$K_p = 2C_B \sqrt{D/\pi} \dots\dots\dots(2)$$

式(2)から、見かけの拡散係数 D (cm²/s) は式(3)と置ける。

$$D = \frac{\pi K_p^2}{4C_B^2} \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 C_B (g/cm³) はめっき中のAl濃度から、 K_p はFig.4から求められる。

算出した見かけの拡散係数 D (cm²/s) と保持温度 T (K) の関係をFig.5⁵⁾に示す。Fig.5の傾きから、Znめっき層中のAlの拡散における活性化エネルギーは69.6 kJ/molと算出できる。Zn中のAlの拡散における活性化エネルギーを調査した例は過去にないため、測定された温度域が異なるものの、Zn中のCd, Ga, Hg, In, Sn等の体拡散における活性化エネルギー⁹⁾と比較すると、これらの値は算出した値と近いことが分かる。このことは、GI表層のAl酸化物形成は、Znめっき層中のAlの体拡散によって律速されていることを示唆している。

5 おわりに

当該論文を執筆するに至ったきっかけと当該論文の概要について述べた。

研究開発活動を通して遭遇した未知の現象に対して、「何故か?」という疑問を持ち、一つ一つその理由を明らかにするように努めてきた結果、GIのZnめっき層の室温時効と再結晶という観点を取り入れることで、これらの現象を説明することができたと考えている。この中で見つかった、GI表層のAl酸化物が摩擦係数を低下させる現象は、新しい商品開発の着想にも繋がっている^{10,11)}。

また、例えば今回使用した極低加速SEMのように、表面観察・分析機器も日々進歩しており、これまで見えなかったものが高い解像度で観察できるようになってきている¹²⁻¹⁴⁾。このことも、現象の解明に至ることができた一つの要因である。

Znめっき鋼板のような古くから使用されている材料においても、従来の常識を鵜呑みにせず、未知の現象に対して興味を持ち、まずは客観的に観察してみることから始める事が、新たな論文や新商品を開発するためのヒントになると考えている。

参考文献

1) K.Hoshino, Y.Yamasaki and S.Taira : IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng., 651 (2019), 012041. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/651/1/012041>

2) K.Hoshino, M.Nagoshi, W.Tanimoto, Y.Yamasaki, S.Furuya, A.Matsuzaki and N.Yoshimi : ISIJ Int., 57 (2017), 895. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-704>

3) K.Hoshino, K.Oikawa, W.Tanimoto, M.Nagoshi and M.Koba : ISIJ Int., 60 (2020), 1765. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-749>

4) 京谷益次 : 日本金属学会誌, 23 (1959), 79. https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.23.1_79

5) K.Hoshino, K.Oikawa and S.Taira : ISIJ Int., 61 (2021), 2264. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2021-096>

6) 雀部実 : 鉄と鋼, 81 (1995), N84. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.81.3_N84

7) 雀部実 : 鉄と鋼, 81 (1995), N214. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.81.5_N214

8) 雀部実 : 鉄と鋼, 81 (1995), N277. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.81.6_N277

9) 金属データブック 改訂4版, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (2004), 25.

10) 星野克弥, 平章一郎, 飯塚栄治, 新宮豊久, 荻原裕樹, 谷口公一 : まてりあ, 60 (2021), 48. <https://doi.org/10.2320/materia.60.48>

11) 星野克弥 : 表面技術, 73 (2022), 123. <https://doi.org/10.4139/sfj.73.123>

12) 佐藤馨 : 顕微鏡, 50 (2015), 173.

13) M.Nagoshi, K.Sato and T.Aoyama : Journal of Surface Analysis, 24 (2017), 129.

14) 中村貴也, 佐藤馨, 名越正泰 : ふえらむ, 27 (2022), 199.

(2023年8月21日受付)