

合金化溶融亜鉛メッキコーティング層の 破壊・剥離プロセスの解明とその抑制条件の検討

研究代表者 京都大学国際融合創造センター・教授 落合庄治郎

共同研究者 京都大学国際融合創造センター・助教授 奥田浩司

1. はじめに

溶融亜鉛メッキ鋼板は、自動車ボディや建材として、社会生活の基盤を支えているが、生産ラインでは、組成加工時にパウダリング（粉末状の破壊剥落）、フレーキング（うろこ状の破壊・剥離）が生じ、加工性の低下や生産効率の低下につながるものが問題となっている。

本研究では、コーティング層の破壊・剥離メカニズムの解明と抑制条件の検討を目的として、まず、コーティング層の多重破断について、熱残留応力の影響の定量化を試みた前報¹⁾を発展させ、熱残留応力に加えて外部から応力を負荷した場合のコーティング層の多重破断の統一的記述法の開発、多重破断に及ぼすコーティング層厚さや基材鋼種別の影響の定量的把握、実験および解析結果に基づくコーティング層の強度評価を行った。ついで、コーティング層が多重破断後剥離する現象について、先だって生じる多重破断が剥離に及ぼす影響を実験および解析より考察した。最後にこれらの結果から、力学的観点からの抑制条件を検討した。

2. 研究成果

2.1 熱残留応力および負荷応力によるコーティング層の多重破断現象の定量解析

実験試料としては、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皮膜の構造と特性研究会の共通試料である実験室作製材（基材 IF 鋼，コーティング層厚 10 μm ，以下 Sample I と略称）と実機材（基材 SPCC 鋼，コーティング層厚さ 5 μm ，以下 Sample S と略称）を用いた。引張試験は室温大気中で行い、ひずみは非接触伸計で測定した。皮膜の多重破断の様相は SEM で観察した。有限要素法解析は汎用解析コード MSC. Marc2001 とプリポストプロセッサ MSC. Marc MENTAT 2001 を用いた。

Sample I, S とともに、コーティング層の線膨張係数が基材鋼より大きい^{2,3)}ため、冷却での熱応力で皮膜は多重破断を生じていた。コーティング層は多重破断しなければ、約 720MPa の引張残留応力がかかっていたが、多重破断することで応力を緩和していた。多重破断後の平均引張残留応力は約 130MPa にまで低下した。重要な解析結果は基材鋼の塑性域での応力が多重破断に影響を及ぼしている点にある。もし、コーティング層が多重破断しなければ、熱残留応力は基材鋼の弾性変形内の応力と釣り合う。しかし、多重破断するとクラック端部下部の基材鋼は応力集中を受け、塑性域に入る。そのため、基材鋼の弾性的性質の

みでなく、降伏応力や加工硬化などの塑性変形挙動・特性もクラック間隔に大きな影響を与える。したがって基材鋼が異なればクラック間隔も異なってくる。この点については、負荷応力時の解析も含めて2.2で詳述する。

負荷応力下ではさらに多重破断が進行し、図1に示すように、平均クラック間隔は負荷ひずみの増加と共に低下した。有限要素法で計算した破断したコーティング層長さ L (=クラック間隔)でのコーティング層の引張応力分布を、図2に示す。コーティング層にかかる応力はその中心で最大値を示す。最大値・ $\sigma_{c,max}$ と L との関係を図3に示す。実験で観察された L の範囲(図1)は Sample I で $56\mu\text{m}$ (負荷ひずみ $e=0\%$) から $28\mu\text{m}$ ($e=20\%$)、Sample S で $22\mu\text{m}$ ($e=0\%$) から $12\mu\text{m}$ ($e=33\%$) であり、これらの範囲では $\sigma_{c,max}$ は L に比例している。傾き $\sigma_{c,max}/L$ は単位長さあたりの皮膜への応力伝達の効率で、ひずみの増加とともに増している。負荷ひずみの上昇とともに多重破断が進行する現象は応力伝達効率が増加することから説明される。

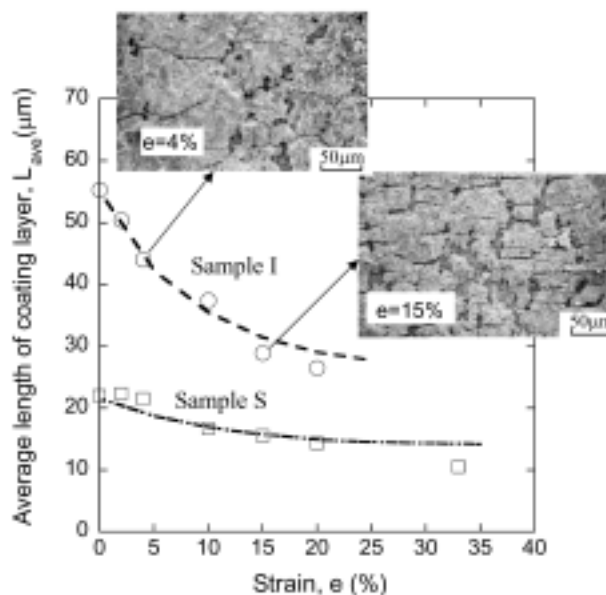


図1 平均クラック間隔の負荷ひずみに対する変化

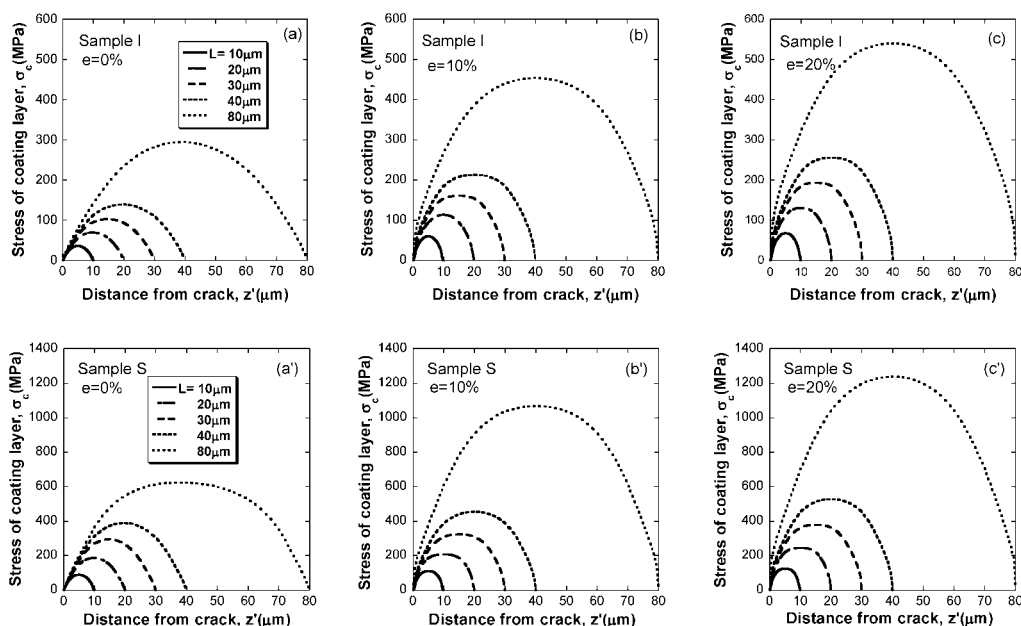


図2 コーティング層の応力分布

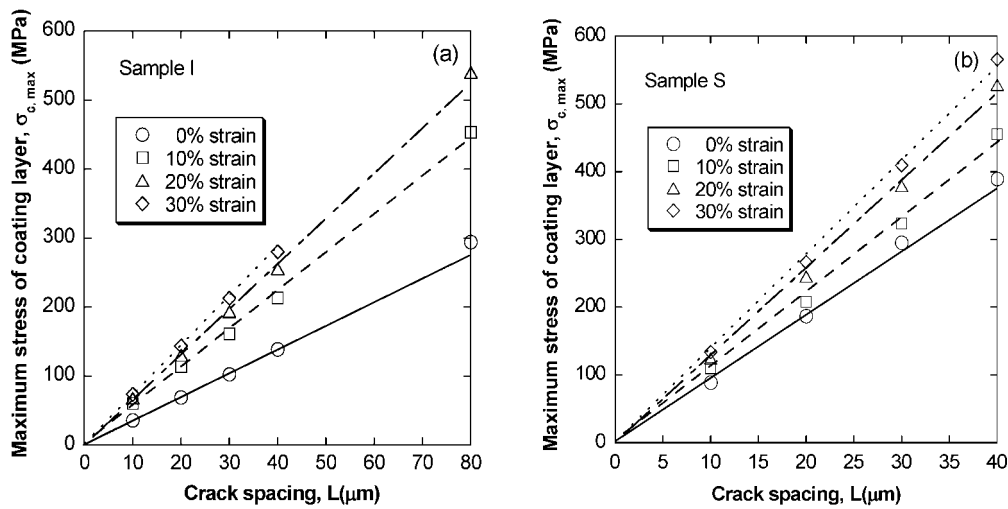


図3 コーティング層応力の最大値とクラック間隔の関係

図3から得られる応力伝達効率 $\sigma_{c,max}/L$ は荷重ひずみ e の関数として、図4に示すように、 $\sigma_{c,max}/L=3.54+23.4e-38e^2$ (Sample I) (1)、 $\sigma_{c,max}/L=9.06+29.6e-48e^2$ (Sample S) (2)と表される。コーティング層の強度 $\sigma_{c,UTS}$ が $\sigma_{c,max}$ に等しいときの長さは臨界長さ L_c と呼ばれる。実験で測定される平均クラック間距離 L_{ave} は、近似的に $L_{ave}=(3/4)L_c$ (3)なる関係にある。よって、 $\sigma_{c,max}=\sigma_{c,UTS}$ 、 $L=L_c$ を式(1)(2)に代入すると L_c がひずみの関数として求められ、さらに L_c を式(3)に代入すると、 L_{ave} がひずみ e の関数として求められる。図5に実測値とこのモデル計算法の適用結果を示す。実測の L_{ave} - e カーブは $\sigma_{c,UTS}=260\pm 30\text{MPa}$ でよく説明できる。なお、Sample IとSの間での L_{ave} の差は、厚さ(Iでは $10\mu\text{m}$ 、Sでは $5\mu\text{m}$)と基材鋼の応力

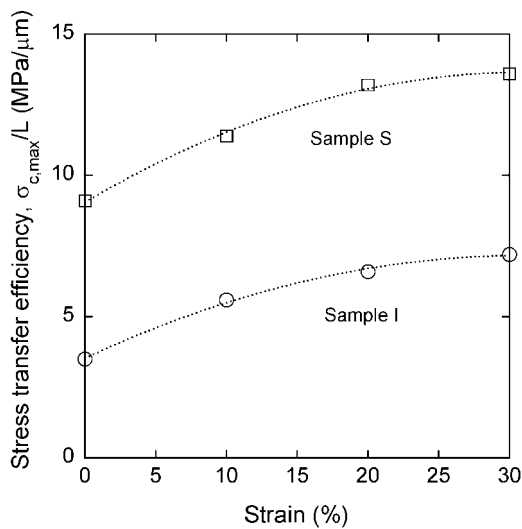


図4 応力伝達効率の変化

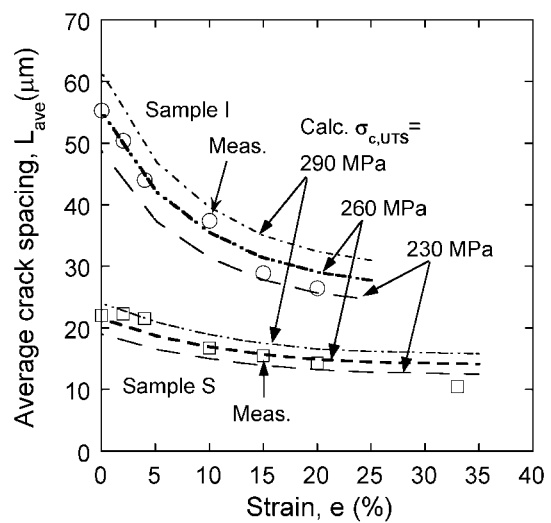


図5 平均クラック間隔のひずみ依存性の実測時と計算値

ひずみ曲線の差によるものである．2.2で両者を分離評価する．

以上の結果より，負荷ひずみの増加に伴う多重破断の進行は，基材鋼の加工硬化による寸断されたコーティング層への応力伝達効率の上昇により生じること，コーティング層強度は，本研究材料では，観測されるクラック間隔範囲で約 $260 \pm 30 \text{MPa}$ であることを明らかにした．本研究で開発した応力伝達効率を負荷ひずみの関数として定量化することで平均クラック間隔を負荷ひずみの関数として記述する手法は，多彩な基材鋼種とコーティング層厚さの組み合わせについて，コーティング層破壊における最重要パラメータであるコーティング層強度の評価やクラック間隔定量予測に応用が期待できる．

2.2 コーティング層の多重破断に及ぼすコーティング層厚さならびに基材鋼の影響

上記では基材鋼 IF に形成された厚さ $10 \mu\text{m}$ のコーティング層，および基材鋼 SPCC に形成された厚さ $5 \mu\text{m}$ のコーティング層の多重破断挙動が明らかになった．しかし，両試料では基材鋼，コーティング層厚さ共に異なっている．このサブセクションでは，コーティング層厚さと基材鋼の影響の分離評価を試みた結果を報告する．

以下では実験で用いた“基材鋼 IF，コーティング層厚さ $t_2=10 \mu\text{m}$ の試料”，および“基材鋼 SPCC，コーティング層厚さ $t_2=5 \mu\text{m}$ の試料”をそれぞれ，“Sample I, $t_2=10 \mu\text{m}$ ”，“Sample S, $t_2=5 \mu\text{m}$ ”と記し，比較のため計算に用いた仮想的な“基材鋼 IF，コーティング層厚さ $t_2=5 \mu\text{m}$ の試料”，および“基材鋼 SPCC，コーティング層厚さ $t_2=10 \mu\text{m}$ の試料”をそれぞれ，“Sample I, $t_2=5 \mu\text{m}$ ”，“Sample S, $t_2=10 \mu\text{m}$ ”と記す．

図6に応力伝達効率 $\sigma_{c,max}/L$ と負荷ひずみ e の関係を示す．コーティン

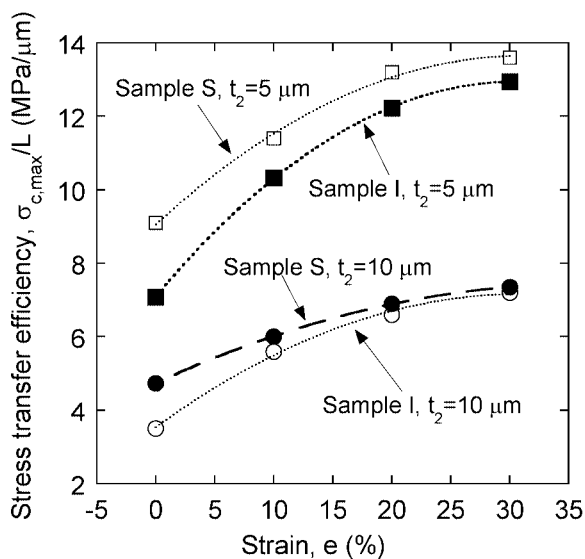


図6 応力伝達効率に及ぼすコーティング層厚さ t_2 および基材鋼 (Sample S: SPCC, I: IF) の影響

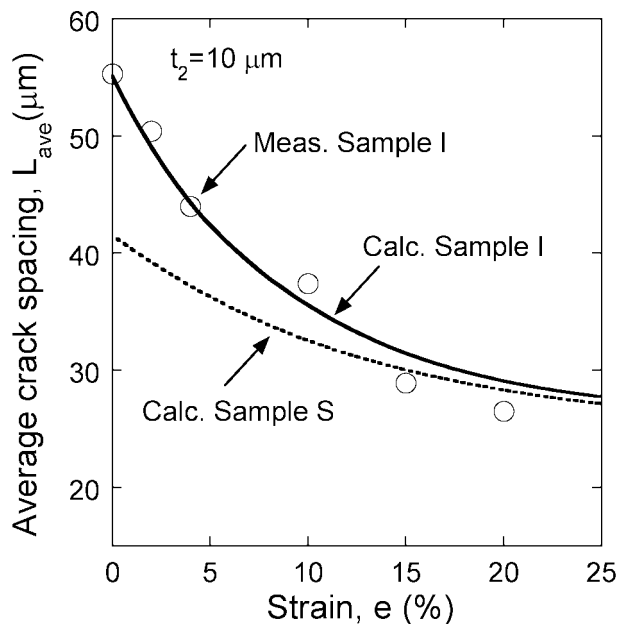


図7 平均クラック間隔に及ぼす基材鋼の影響

グ層厚さと基材鋼が応力伝達に及ぼす影響の主な特徴は以下のように要約される。(1) 同じコーティング層厚さでは、応力伝達効率は SPCC 基材鋼の方が IF 基材鋼より高い。このことは SPCC 基材ではコーティング層の多重破断がより進行することを意味する。(2) 同じ基材鋼では、応力伝達効率はコーティング層が薄いほど高くなる。このことはコーティング層が薄いほど多重破断が進行することを意味する。(3) 図 1 の実験結果で、基材鋼が IF 鋼の場合 (Sample I, $t_2=10\mu\text{m}$) の方が、SPCC 鋼の場合 (Sample S, $t_2=5\mu\text{m}$) よりクラック間隔 L_{ave} が大きい主原因は、コーティング層厚さの差によるものである。

図 5 と同様に、応力伝達効率をひずみの関数として定式化し、 $\sigma_{c,UTS} = 260 \pm 30\text{MPa}$ を使って L_{ave} - e カーブを計算すると、図 7 に示すように、コーティング層厚さが同じ場合は ($10\mu\text{m}$)、基材鋼が SPCC の場合の方が多重破断は進行する。SPCC の塑性域応力が IF のそれより高いことが応力伝達効率を上げ、多重破断進行の原因となっている。

2.3 コーティング層の多重破断と剥離の関係および力学的観点からの剥離抑制条件

コーティング層は多重破断により、引張軸方向に短く、試料幅方向に長い帯状に寸断される。帯状となったコーティング層は、図 8 に示すように引張負荷下で幅方向に生じる圧縮応力により、主として座屈(一部くさび形)破壊^{5,6)}し、剥落する。図 9 に多重破断と剥離のプロセスの模式図を示す。帯状のコーティング層の圧縮破壊強度は、お互いに異なっており、弱い帯から圧縮破壊を生じる。そのため、コーティング層の剥落は図 10 に示すように不均一に生じる。このプロセスでは、コーティング層厚さや基材鋼の力学的性質は以下の影響を与える。コーティング層を厚くすれば多重破断は減じられるが、帯のサイズは大きく、一旦剥落すれば大面積が露出する(大きなフレーキングが生じる)。

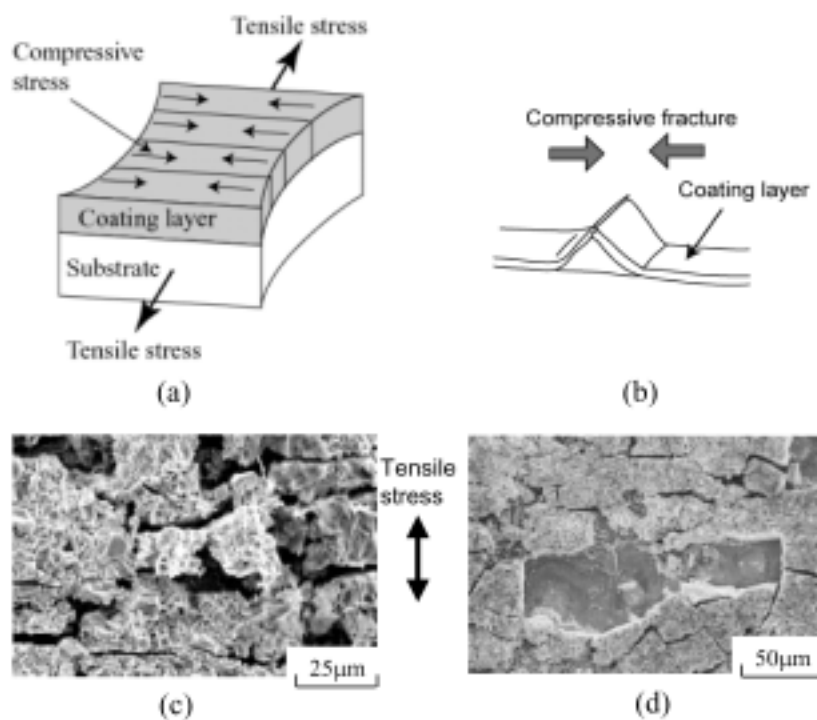


図 8 コーティング層の試料幅方向の圧縮破壊と剥落

コーティング層を薄くすれば多重破断は進行するが、帯のサイズは小さく、一個当たりの剥落面積は小さい。コーティング層の引張・圧縮強度および界面引張強度がコーティング層厚さに鈍感な

場合は、全剥落面積は等しくとも、個々の剥落箇所の面積はコーティング層が薄い方が小さい。また、基材鋼を高強度化すると、応力伝達効率は高くなり、その結果、多重破断・剥落共に低負荷ひずみで生じやすい。

以上の結果より、多重破断・剥落現象は、以下のように特徴づけられる。(a)多重破断が前もって生じることでコーティング層は带状に寸断され、幅方向に圧縮破

壊しやすい状況を作る、(b)带状コーティング層の圧縮強度のばらつきから、不均一剥落が生じる。(c)このようなメカニズムにより、界面剥離はコーティング層座屈時の界面での引張応力で生じる。(d)これらの現象はコーティング層の厚さ、基材鋼の応力ひずみ曲線、界面強度に大きく依存する。

力学的観点から、剥離をできるだけ抑制するには、まず、界面の引張強度を上げる(元素添加による強化、応力集中限である界面凹凸をなくす)、界面にかかる応力を低くする(例えば、コーティング層に接する箇所は複合化・相変態・反応などで柔らかい組織にすること)が望まれる。ついで、コーティング層の多重破断の抑制が挙げられる。これには、(i)コーティング層それ自体の引張破断ひずみを上げる(元素添加による強化、表面凹凸を減じる等)、(ii)コーティング層の脆性延性遷移温度以上で加工する、(iii)コーティング層への応力伝達効率を下げる(例えば、コーティング層に接する箇所は柔らかい鋼にする)などが考えられる。さらに、多重破断後の圧縮破壊を低減することが挙げられる。これには、上

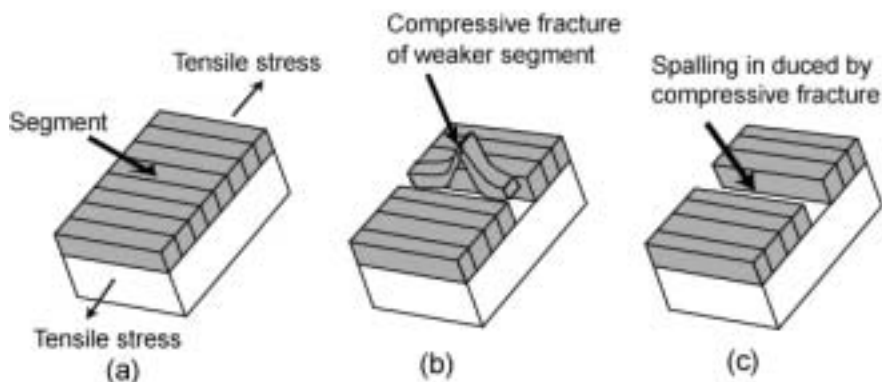


図9 コーティング層の多重破断およびその後生じる試料幅方向の圧縮破壊と剥落プロセス模式図

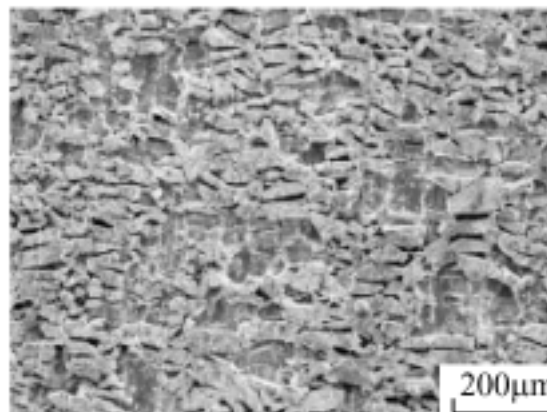


図10 不均一剥落例

記(i),(ii),(iii)に加え,(iv)以下の理由により,多重破断で形成された帯の幅方向の長さを短くすることが考えられる.幅方向の圧縮応力は界面を介して伝達されるため,帯が圧縮破壊するには一定(圧縮での臨界長さ)以上の長さが必要である.応力負荷方向を変えるなど,引張での多重破断を利用して,帯の幅方向の長さを圧縮での臨界長さ以下にできれば少なくともフレーク状の剥落は低減できると推定される.

謝辞

本研究を遂行するにあたり,ご援助いただいたJFE21世紀財団に厚くお礼申し上げます.

参考文献

- 1)落合庄治郎,富田達也,中村登代充,岩本荘平,奥田浩司,田中基嗣,北條正樹:鉄と鋼, 91(2005)23.
- 2) J. Foct, Scripta Metall Mater 28(1993)127.
- 3) A. Iost and J. Foct, J. Mat. Sci. Lett. 12(1993)1320.
- 4) A. Kelly and W. R. Tyson, J. Mech. Phys. Solids 13(1965)329.
- 5)A. T. Alpas and J. Inagaki, ISIJ International 40(2000)172.
- 6)落合庄治郎,岩本荘平,富田達也,中村登代充,奥田浩司,田中基嗣,北條正樹:鉄と鋼, 91(2005)16.

発表論文

- * S. Ochiai, T. Nakamura, T. Tomida, H. Okuda, M. Tanaka and M. Hojo: "Fracture Behavior of Brittle Coating Layer on Metal Substrate", Materials Science Forum, Vol.475-479, (2005), pp.929-932.
- * S. Iwamoto, S. Ochiai, H. Okuda and T. Nakamura: "Multiple Cracking of Galvannealed Coating Layer on Steel Substrates", Proceedings of 11th International Conference on Fracture (Turin, Italy, 2005) (CD-ROM, Paper No.3640), pp.1-6.
- * S. Ochiai, S. Iwamoto, T. Tomida, T. Nakamura, H. Okuda, M. Tanaka and M. Hojo: "Multiple Cracking Phenomenon of the Galvannealed Coating Layer on Steels under Thermal and Tensile Stresses", Metallurgical and Materials Transactions, Vol.36A, No.7, (2005)1807-1816.
- * S. Ochiai, S. Iwamoto, T. Tomida, H. Okuda, M. Tanaka and M. Hojo: "Thermal Stress-Induced Fracture of Coating Layer of Galvannealed Steel", Composite Interfaces. Vol.12. No.7 (2005) 655-668.
- * S. Ochiai, S. Iwamoto, T. Tomida, T. Nakamura, H. Okuda, M. Tanaka and M. Hojo: "Cracking and Spalling of Coating Layer of Galvannealed Steel", Composite Interfaces. (Submitted).