

合金化溶融亜鉛めっき皮膜の力学応答と耐パウダリングに優れた皮膜構造の追及

研究代表者 大阪府立大学 工学研究科 教授 高杉 隆幸

共同研究者 大阪府立大学 工学研究科 助授 金野 泰幸

大阪府立大学 工学研究科 博士前期過程 町田 隼一

1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、優れた溶接性、塗装性および耐食性を有するため、自動車のボディパネルを始めとして多くの産業分野で用いられている。亜鉛めっきを施した後、合金化熱処理を行うことで、めっき皮膜内の Zn は鋼板と合金化反応を生じ、めっき皮膜内に複数の金属間化合物相を形成する。構成相としては、地鉄基盤から Γ (Fe₃Zn₁₀-bcc)、 Γ_1 (FeZn₄-fcc)、 δ_{1k} (FeZn₇-superlattice-hexagonal)、 δ_{1p} (FeZn₁₀-hexagonal)、 ζ (FeZn₁₃-base centered monoclinic)相が挙げられる^[1-3]。これら金属間化合物相は地鉄基盤に比べて変形能が劣るために、プレス成形加工時にパウダリング(粉末状の剥離)およびフレーキング(片状の剥離)が起こり、皮膜の耐食性、塗装性の劣化やプレス金型に損傷を与えるという問題点がある。

Hong らはバルク試料の Γ 相および δ_1 相について様々な温度にて圧縮試験を行うことで塑性変形の有無と活動転位について調査し、およそ 450°C 以上で明瞭な塑性変形を観察した^[4,5]。一方で著者らは最近の研究で^[6,7]、引っ張り応力下でのめっき皮膜はほとんど塑性変形能を示さないが、圧縮応力下では室温域においても塑性変形能を示すことを、変形前後の皮膜中に存在するマーカー間距離を計測するといった擬似‘in-situ 法’、および X 線回折法(XRD)等の解析より明らかにした。このように圧縮応力下においてめっき皮膜が塑性変形を示すことは明らかになってきているが、変形可能な温度はバルク材とめっき皮膜とは異なる結果が得られた。つまり各金属間化合物相が皮膜を構成するという条件のときにのみ、なんらかの特異な塑性変形機構が働いている可能性がある。しかし、皮膜を構成する各金属間化合物相において塑性変形がどのように担われているのか、またそこで生じている変形モード等の詳細な報告は皆無である。本研究では、圧縮応力成分を有する圧延変形を与えた溶融亜鉛めっき鋼板について、ナノインデンテーション法や XRD を用いて、皮膜を構成する各金属間化合物相における塑性変形能の特徴を常温近傍での温度と圧延率を関数として観察する。

2. 実験方法

供試材は板厚 0.75mm の Ti 添加極低炭素鋼に溶融亜鉛めっき後、773K×80s で合金化処理を施したものを使用した。下地鋼板の化学組成を Table1 に示す。また、Table2 にはめっき皮膜の付着量と合金皮膜の化学組成が示されており、試料裏表面で顕著な差異がないことも分析されている。

Fig.1 は本実験で用いた供試材の断面を鏡面研磨した後、10% ナイタル液で腐食し、皮膜の構造を観察したものである。地鉄直上には 1 μ m 以下の厚さの Γ 相が存在し、さらにその上に柱(たけのこ)状の Γ_1 相が存在していた。残りの上層部には地鉄界面と垂直に柱状の形態で δ_1 相が存在していた。本来 δ_{1k} 相と δ_{1p} は区別して扱うべきものであるが、本供試材において明瞭に識別できなかったため、以後これらをまとめて δ_1 相と表記する。 Γ 相および Γ_1 相についても同様に、まとめて Γ 相と表記した。

Table 1 Chemical composition of steel substrate (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Ti
0.002	0.008	0.1	0.01	0.006	0.024	0.051

Table 2 Coating weight and chemical composition of coating layer

	Coating weight (g/m ²)	Chemical composition (mass%)		
		Zn	Fe	Al
Front side	102.4	88.37	11.04	0.59
Back side	110.4	88.97	10.51	0.52

供試材を室温、50℃および100℃の各温度にて、圧延率が15%、30%、50%になるように圧延した。その後、圧延加工した試料の板厚面をおもて面にして樹脂埋めした後、鏡面仕上げした。これらの試料をめっき皮膜の変形組織の観察あるいはナノインデンテーション試験に供した。圧延前後のめっき皮膜厚さの変化を走査型電子顕微鏡(SEM)下で界面に沿って一定間隔で計測し平均の膜厚を算出した。また、ナノインデンテーション試験後の圧痕の寸法や形態を同様に走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて詳細に観察した。

めっき皮膜を構成している各金属間化合物相の塑性変形量を X 線回折ピークの半価幅より評価した。ここで、皮膜層のほとんどを占める δ_1 相の変形量の評価をするときは、圧延後も鉄基盤に密着しているめっき皮膜表面に X 線をあてて回折を行った。一方、鉄基盤に隣接しかつごく薄い層からなる Γ 相の変形量の評価をするときは、鉄基盤より人為的に剥離させためっき皮膜の鉄基盤側に隣接している界面に X 線をあてて回折を行った。これら 2 種類の試料について、Cu を対陰極とし、管電圧は40kV、管電流は200mA、走査速度を1°/minとして X 線回折を行った。ここで δ_1 ならびに Γ 相についての半価幅の算出に当たっては、各皮膜構成相あるいは鉄基盤からの回折ピークが重複しにくい、比較的独立した回折ピークを用いた。すなわち、 δ_1 相については(330)回折線($2\theta=42.27^\circ$)、 Γ 相については(222)回折線($2\theta=34.51^\circ$)を用いておのの行った。この際、これら回折ピークの高角度側あるいは低角度側では他の回折ピークとの重複が多かれ少なかれ生じるため、最小二乗近似に基づく積算強度等の手法により半価幅を算出した。

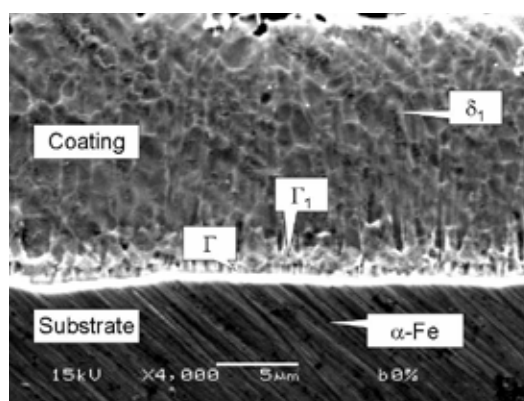


Fig. 1. Cross section of the coating and the steel substrate of the specimen used in this study.

各金属間化合物相の塑性変形挙動を直接的に評価するために、ナノインデンテーション試験を行った。実験には Akashi 社製のナノインデーターMZT-522 を用いた。圧子は Berkovich 型で、荷重速度 0.5mN/s で 5mN まで増大させた後、この荷重で 30 秒ほど保持させた後に除荷するという条件にて行った。測定にあたっては、特に圧延変形しためっき皮膜中ではクラックが生じている場合が多いが、その場合、クラックを避けて測定を行うなどの注意を払った。塑性変形挙動の評価は、押し込み荷重-深さ(F-h)曲線の形状に基づいて行った。また、荷重-深さ(F-h)曲線から換算ビッカース硬さ Hv^* を求めた。換算は次の式を用いた^[8]。

$$Hv^* = \left\{ \frac{F}{p(h+q)^2} \right\}^n \dots\dots\dots(1)$$

p, q, n は定数で、圧子により異なる値が与えられる。本実験条件においてのそれらは、文献[8]による値、 6.886×10^{-4} , 49.51, 1.151 を用いた。

またナノインデンテーション試験によって得られる F-h 曲線よりヤング率を計算した。ヤング率の算出には以下の式を用いた^[9,10]。

$$E_s = (1 - \nu_s^2) \cdot E_i \cdot E_r / [E_i - (1 - \nu_i^2) E_r]$$

E_s は試料のヤング率、 ν_s は試料のポアソン比で、 E_i 及び ν_i はインデーターのヤング率およびポアソン比である。 E_r は複合ヤング率といい、次式で求まる。

$$S = 2 / \sqrt{\pi} \times E_r \sqrt{A}$$

ここで S は F-h 曲線における除荷時の初期の傾きであり、 A は接触領域の投影面積である。本実験において、インデーターのポアソン比およびヤング率は 0.2 と 1050GPa を用いた。一方で地鉄、 δ_1 相および Γ 相のポアソン比はそれぞれ 0.3、0.25 および 0.25 を用いた。

3. 結果および考察

圧延変形により導入される塑性変形量を定量的に求めるために、各圧延率ならびに圧延温度における初期皮膜厚さからの減少率と皮膜を含む鋼板全体の厚さ減少率との相関を Fig.2 に示す。皮膜厚さの減少の大部分は、皮膜の亀裂あるいは破壊によってもたらされているものの、鋼板全体が受けた塑性変形量の60%近くを皮膜自身も担っていることが見て取れる。圧延変形の増大と共に皮膜厚さの減少率は直線的というよりは放物線的に増加し、皮膜の塑性変形量がしだいに飽和していく状況を見ることができる。また、100℃にて圧延した試料は室温及び 50℃にて圧延した試料を上回るめっき皮膜厚さの減少が認められた。これらの巨視的挙動は、皮膜の塑性流動が室温変形で明らかに生じていること、また、室温より 100℃の方が顕著であることを示唆している。

次に、圧延により導入されためっき皮膜中の各金属間化合物相の塑性変形量を X 線回折ピークの半価幅より評価した結果を、変形前の半価幅との比として表したものを Fig.3 に示す。両金属間化合物相において、塑性ひずみ量は圧延率の増大と共に放物線的に増大するが、塑性ひずみ量は圧延温度に関わらず δ_1 相のほうが Γ 相よりも大きい。すなわち、 δ_1 相が Γ 相に比べて塑性変形能に富んでいる

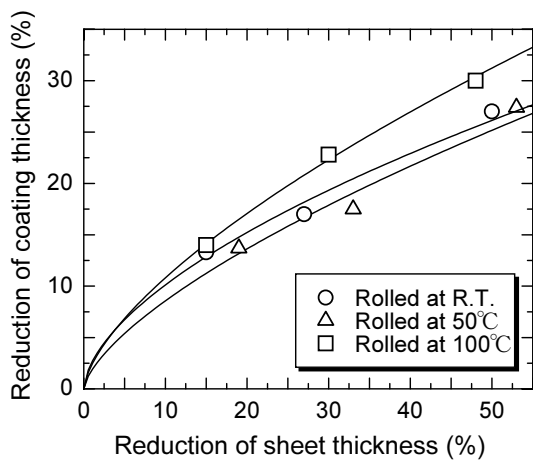


Fig. 2. Correlation in thickness reduction between the coating layer and galvanized sheet.

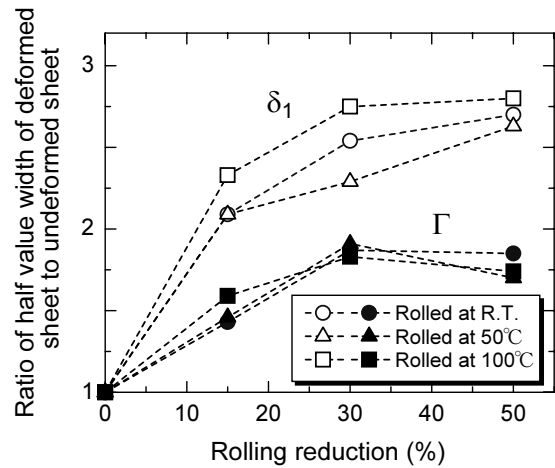


Fig. 3. Relation between rolling reduction and half-width value width of diffraction peaks from δ_1 phase and Γ phase.

といえる。さらに、 Γ 相で検出された塑性ひずみには明瞭な温度依存性は認められないが、 100°C にて圧延した δ_1 相には室温より大きな塑性ひずみを観察した。めっき皮膜の大部分が δ_1 相で構成されていること、さらには Fig.2と Fig.3 の圧延率に関して二つの特性が共に相似的な放物線的挙動を示している、こと等を考慮すると、めっき皮膜厚さの減少の大部分は δ_1 相の塑性変形が担っていると推論される。

Fig.4 にめっき皮膜内の換算ビッカース硬さを地鉄-めっき皮膜界面からの距離を関数として表した図を示す。まず、基盤鋼板のビッカース硬さを通常のマクロビッカース試験法により実測すると約 120Hv だったのに対し、ナノインデンテーションによって求めた換算ビッカース硬さは約 130Hv^* と、近い値を示した。これによって、今回用いた換算式の妥当性が確認された。めっき皮膜内の換算ビッカース硬さは Γ 相において最も高く($\sim 400\text{Hv}^*$)、 δ_1 相内においては約 350Hv^* の値を示しその層内では

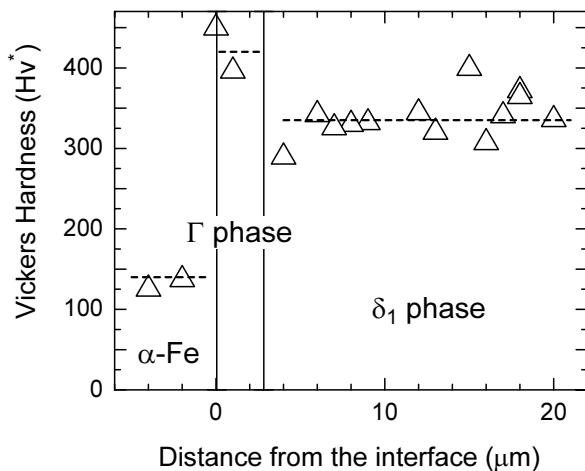


Fig. 4. Vickers hardness values as a function of distance from the interface between the steel substrate and the coating film.

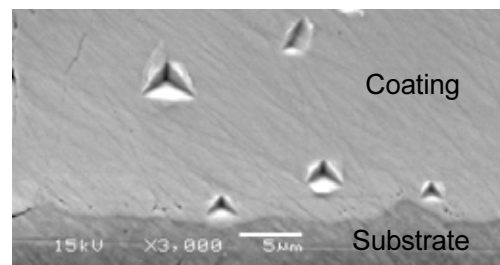


Fig. 5. SEM image of a typical nanoindentation marks on the narrow side-surface of the galvanized steel.

ほとんど変化がないことが分かる。このように、各相の硬さは、地鉄(α -Fe) < δ_1 相 < Γ 相の順に高くなっていることが分かる。Fig.5にナノインデンテーションによって観察した圧痕のSEM写真像を示す。これにより圧痕周りにクラックが生じてないことがわかり、算出した換算ビッカース硬さの値に意味があること、さらに、各金属間化合物相はそれなりの塑性流動性を有していることを知ることができる。実際、圧痕の周囲には以前の著者らの研究によって確認された塑性流動を起こしたと思われる隆起が観察された^[7]。

Figs. 6~8は皮膜中の地鉄(α -Fe)、 δ_1 相および Γ 相で測定したF-h曲線を示している。それぞれの相について、温度(RT, 100°C)と圧延率(0%,15%,50%)をパラメータとして並べている。数箇所から得たF-h曲線を各条件で示している。一般的な延性材料においては、圧子の押し込み中に圧子と接触する面積の増大による変形抵抗と、接触近傍組織の加工硬化による変形抵抗を受ける。顕著な延性能すなわち塑性能を有する材料では、はじめ押し込み深さに比例した荷重増大を示した(単軸変形での弾性変形に相当する領域)後、急激に傾きが増大し(降伏に相当)、やがてより傾きが増大する挙動(加工硬化領域に相当)を示す。塑性能が乏しくなるにつれて、F-h曲線におけるこれらの特徴は不明瞭になるが、一般的に、F-h曲線における孤の曲率はしだいに小さくなるものと考えられている。

はじめに、地鉄(α -Fe)の特徴を纏めれば、

- 未変形のF-h曲線では明瞭な降伏現象が認められる。
- 室温で圧延したものでは、降伏後の傾きすなわち加工硬化の増大が認められる。
- 100°Cで圧延したものでは、降伏現象が不明瞭になる。
- 各条件で描かれたF-h曲線のばらつきは小さい。

次に、 δ_1 相の特徴を纏めると、

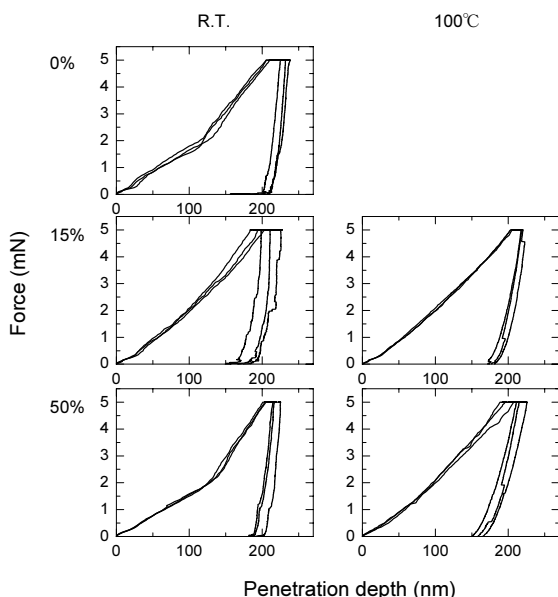


Fig. 6. Force-penetration depth curves obtained by nanoindentation in steel substrate. Note that the left row and right data were obtained from the specimens rolled at room temperature and at 100°C, respectively.

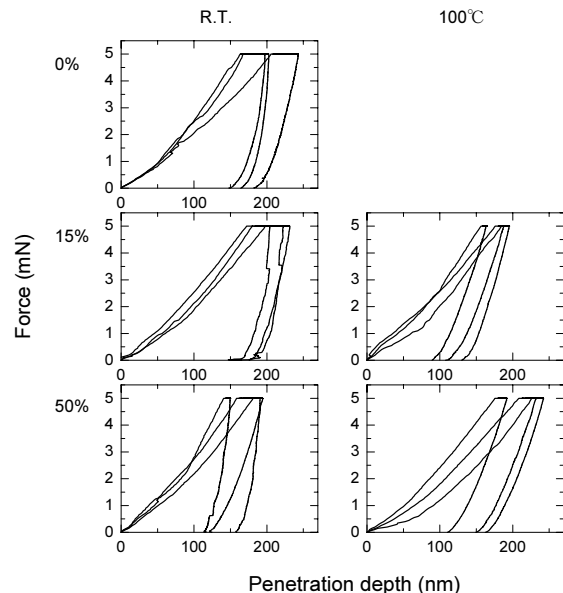


Fig. 7. Force-penetration depth curves obtained by nanoindentation in δ_1 phase. Note that the left row and right data were obtained from the specimens rolled at room temperature and at 100°C, respectively.

- ・ 未変形したものあるいは圧延をしたものを問わず降伏現象は不明瞭である。
- ・ F-h 曲線における下に凸状の孤の曲率は地鉄より小さい。
- ・ 各条件で描かれた F-h 曲線のばらつきは地鉄のそれより大きい。
- ・ 圧延温度による違いは少ない。

最後に、 Γ 相の特徴を纏めると、

- ・ 未変形したものあるいは圧延をしたものを問わず降伏現象は不明瞭である。
- ・ F-h 曲線の弧の曲率は δ_1 相より小さい。換言すれば、F-h 曲線における傾きすなわち加工硬化は δ_1 相より大きい。
- ・ 各条件で描かれた F-h 曲線のばらつきは地鉄のそれより大きいが δ_1 相のそれよりは小さい。
- ・ 圧延温度による違いは大きい。

以上の結果から、塑性能は地鉄(α -Fe) > δ_1 相 > Γ 相の順に乏しくなっていることが示唆される。この結果は Fig.3 に示した XRD による半価幅測定の結果と合致する。

地鉄および金属間化合物相の弾性特性に関して、ナノインデンテーション試験によって得られた F-h 曲線よりヤング率を計算した。地鉄のヤング率は 223GPa と算出され、これはバルク材の結果と非常に近い値を示した。一方で δ_1 相および Γ 相のヤング率はそれぞれ、139~172GPa および 209~251GPa と算出された。このようにヤング率は地鉄 > Γ phase > δ_1 phase の順になったが、これは融点と関連があると考えられる。

以上、圧縮応力下におけるめっき皮膜の力学応答に関して、加工温度上昇につれて大きくなる塑性能を観察した。Nakamura らは^[11]、高温での塑性能を生かし温間加工を施すことで、パウダリング特性が向上することを見出した。このように、ある程度高い温度で加工することは工業的に見ても有意義であるといえる。しかし、皮膜相に関する変形メカニズム等の基礎的な解明はほとんど進んでいない。今

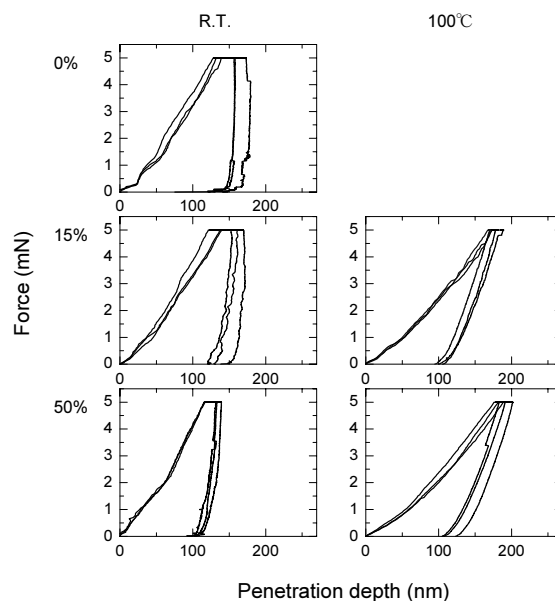


Fig. 8. Force-penetration depth curves obtained by nanoindentation in Γ phase. Note that the left row and right data were obtained from the specimens rolled at room temperature and at 100°C, respectively.

後、耐パウダリングに優れた皮膜構造の追及のためには、各皮膜金属間化合物相ごとの詳細な力学応答を、TEM による直接観察を駆使しながら明らかにする必要がある。

4. 結論

圧延率・圧延温度を変化させた合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、圧縮応力下における塑性変形挙動を XRD およびナノインデンテーションを用いて評価した。主要な結果は以下の通りである。

(1) 圧延によってめっき皮膜厚さの減少が観察され、めっき皮膜に塑性変形が生じていることが認められた。皮膜の変形は、圧延温度上昇に伴いさらに増大する傾向を示した。

(2) X 線回折ピークの半価幅により見積もられた変形ひずみ量は、 Γ 相よりも δ_1 相で大きな値を示した。

(3) めっき皮膜の金属間化合物相におけるビッカース硬さは地鉄 $< \delta_1$ 相 $< \Gamma$ 相であった。

(4) ナノインデンテーション試験による F-h 曲線の形状より、塑性能は地鉄 $> \delta_1$ 相 $> \Gamma$ 相の順に乏しくなっていると推測された。

(5) δ_1 相および Γ 相のヤング率はそれぞれ 139~172GPa、209~251GPa と算出された。

参考文献

- [1] M. A. Ghoniem and K. Lohberg: *Metall*, **26** (1972), 1026.
- [2] T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol.2, ASM, Metals Park, OH, (1986), 1128.
- [3] M. H. Hong and H. Saka: *Scr. Mater.*, **36** (1997), 1423.
- [4] M. H. Hong and H. Saka: *Phil. Mag. A*, **74** (1996), 509.
- [5] M. H. Hong and H. Saka: *Acta mater.*, **45** (1997) 4225.
- [6] Y. Nunomura and T. Takasugi: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 454.
- [7] 宗兼圭司, 布村欣也, 高杉隆幸: 鉄と鋼, **91** (2005), 306.
- [8] 長島伸夫, 松岡三郎: 日本金属学会誌, **69** (2005), 472.
- [9] D. L. Jolin and W. C. Oliver: *J. Mater. Res.*, **5** (1990), 123.
- [10] W. C. Oliver and G. M. Pharr: *J. Mater. Res.*, **7** (1992), 1564.
- [11] T. Nakamura, H. Takebayashi, M. Nakata and T. Toki: *Proc. of Galvatech '07*, (2007), 260.