

# GA 鋼板皮膜を形成する一連の Fe-Zn 系金属間化合物のマイクロピラー圧縮試験による物性解明 ―パウダリング抑制に最適な皮膜構造の解明に向けて―

研究代表者 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 教授 乾 晴行

## 1. 諸言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板(Galvannealed Steel:GA 鋼板)は、耐食性、塗装性、成形性等の性能に優れており、現在、自動車ボディパネル、家電の筐体や建材など、多くの産業分野で使用されている。GA 鋼板は、鋼板に亜鉛めっきを施した後、めっき層を鉄と亜鉛の金属間化合物に変態させるための合金化処理が行われ、製造されている。Fe-Zn 系には Fe 含有量の多い順に、 $\Gamma$ (Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>-bcc)、 $\Gamma_1$ (Fe<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>-fcc)、 $\delta_{1k}$ (FeZn<sub>7</sub>-hexagonal)、 $\delta_{1p}$ (FeZn<sub>10</sub>-hexagonal)、 $\zeta$ (FeZn<sub>13</sub>-based centered monoclinic) 相と呼ばれる金属間化合物相が存在し、めっき層は地鉄直上の  $\Gamma$  相から表面の  $\zeta$  相に至る 5 種類の金属間化合物相より構成されている[1-3]。図 1 に Fe-Zn 系状態図を示す。

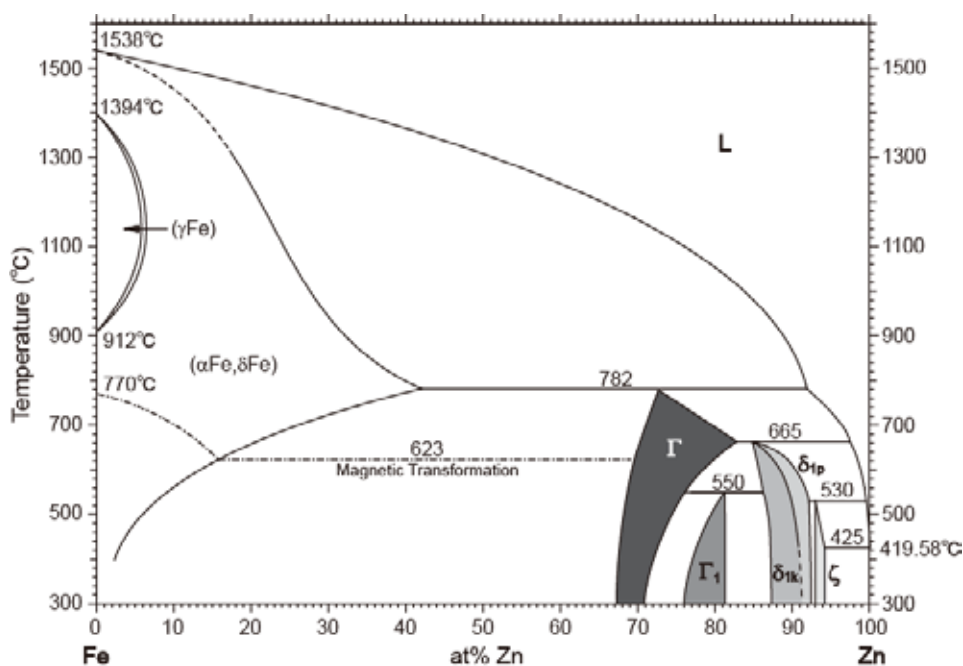


図 1. Fe-Zn 系状態図[1].

これらの金属間化合物相は、図 2 および表 1 に示すようにいずれも結晶構造が複雑であるため[3]、脆性的でその集合体であるめっき層が塑性変形能を示すとは考えにくい。事実、GA 鋼板は厳しいプレス成型加工を受けると、めっき層に割れが発生し、パウダリング(粉状状剥離)やフレーキング(薄片状剥離)と呼ばれる GA 鋼板特有のめっき層剥

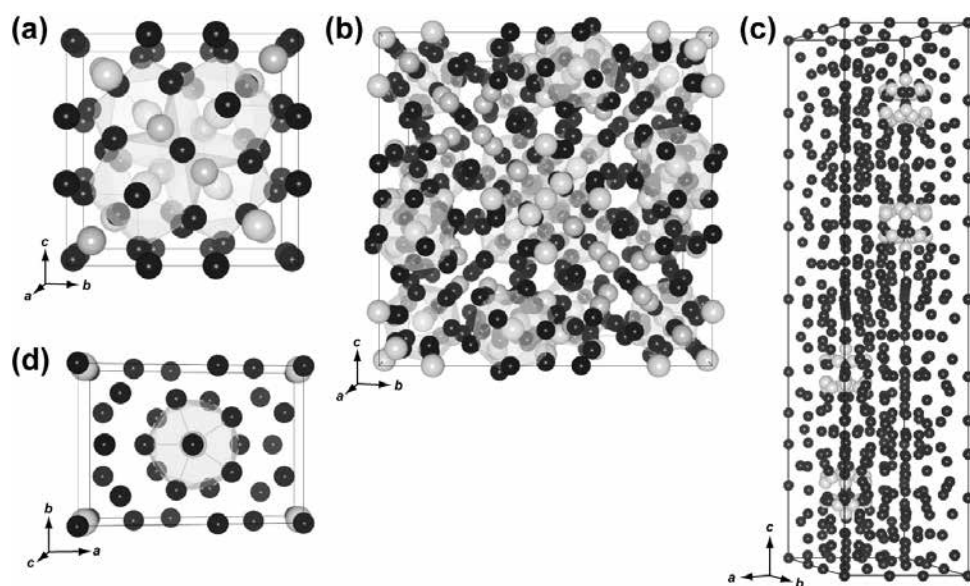


図 2. Fe-Zn 系金属間化合物の結晶構造. (a)  $\Gamma$ , (b)  $\Gamma_1$ , (c)  $\delta_{1p}$ , および(d)  $\zeta$  相

表 1. Fe-Zn 系金属間化合物の組成と結晶構造.

|               | 化学組成                           | ピアソン<br>シンボル | 空間群            | 格子定数(nm)                                                       |
|---------------|--------------------------------|--------------|----------------|----------------------------------------------------------------|
| $\Gamma$      | $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$    | $cI52$       | $\bar{I}4\ 3m$ | $a=0.9018$                                                     |
| $\Gamma_1$    | $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$ | $cF408$      | $F\bar{4}\ 3m$ | $a=1.7963$                                                     |
| $\delta_{1k}$ | $\text{FeZn}_7$                | -            | -              | $a=2.2148$                                                     |
| $\delta_{1p}$ | $\text{FeZn}_{10}$             | $hP556$      | $P6_3/mmc$     | $a=1.2787$<br>$c=5.7222$                                       |
| $\zeta$       | $\text{FeZn}_{13}$             | $mC28$       | $C2/m$         | $a=1.0862$<br>$b=0.7608$<br>$c=0.5061$<br>$\beta=100.32^\circ$ |

離現象が見られる. この現象は, 耐食性や塗装性の劣化につながるだけでなく, プレス金型に堆積した剥離物が加工材を傷つけるという問題を引き起こす. しかし, 最適なプレス加工条件下ではめっき被膜の剥離は抑制され実用化されていることからすると, いくつかの金属間化合物相は室温でも塑性変形能を有すると考えられる.

めっき層の剥離挙動に関しては, これまでに様々な知見が得られている[4,5]. 増田ら[4]のグループは, GA 鋼板の SEM 内三点曲げその場観察を通じて, 引張負荷部ではめっき層に垂直に発生したき裂(割れ)が引張負荷を緩和し, 曲げ角度の増加に伴い, き裂下の鋼板部分が優先的に変形することで剥離が生じにくいことを, 圧縮負荷部では剥離

が多数観察され、その一部がめっき層と鋼板の界面に平行に進展したき裂に沿うように発生したことを報告している。浦井ら[5]のグループは、複雑な変形が加わる自動車パネルの実プレス成型実験を通じて、フレーキング(ここでは、面積が  $2\text{mm}^2$  以上の剥離物と定義)が高面圧下の高速摺動によって発生することや、成形速度がめっき剥離量に及ぼす影響を報告している。両グループともに、GA 鋼板の耐剥離性を高めるには、Fe 含有量が多く、Fe-Zn 系金属間化合物相の中で最も延性に劣ると考えられる  $\Gamma$  相の成長を抑制することが必要であると結論付けている。しかし、各金属間化合物の物性の詳細については、ほとんど何もわかっていない。

そこで、耐剥離性に富んだ最適な GA 皮膜を実現するためには、各金属間化合物相の物性を理解し、めっき層におけるそれらの割合を制御することが必要である。本研究では、Fe-Zn 系金属間化合物相の塑性変形能を調査することを目的とし、各金属間化合物単相多結晶の圧縮試験を行う。状態図から明らかなように、Fe-Zn 系金属間化合物の単相試料を得ることは困難である。そこで、集束イオンビーム(FIB)法を用いて、めっき層から数ミクロン単位の単相柱状試料(以下、マイクロピラー)を切り出し、それをナノインデントにより圧縮変形する。変形前後のマイクロピラーを走査電子顕微鏡(SEM)により観察し、それらを比較することで、各金属間化合物相が塑性変形能を示すか、評価することが可能である。

## 2. 実験方法

### 2.1. 供試材

供試材として、日本鉄鋼協会「高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜構造と特性」研究会の共通試料である板厚  $1.2\text{mm}$  の軟鋼を基板とした GA 鋼板(以下試料 A)を使用した。下地鋼板の化学組成を表 2 に、めっき皮膜の目付量と合金化度を表 3 に示す。目付量と合金化度に関して試料の表面と裏面の間に顕著な差はないので、本研究では特に区別することなく扱った。

表 2. 下地鋼板の化学組成(wt %).

| C     | Si    | Mn   | P     | S     | Al    | Ti    |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| 0.003 | 0.005 | 0.14 | 0.014 | 0.007 | 0.041 | 0.061 |

表 3. めっき皮膜の目付量および合金化度.

| 目付量( $\text{g/m}^2$ ) |    | 合金化度(wt% Fe) |      |
|-----------------------|----|--------------|------|
| 表                     | 裏  | 表            | 裏    |
| 54                    | 45 | 10.8         | 11.3 |

また、作製まま材を 600℃で 10 分間熱処理し、めっき層を  $\Gamma$  相化した(試料 B)。これとは別に、純 Zn 浴中 450℃で 30 分間熱処理し(試料 C)、さらに塩浴中 450℃で 24 時間熱処理した(試料 D)試料も作製した。

## 2.2. めっき層断面の組織観察

作製まま材(試料 A)および熱処理材(試料 B~D)のめっき層断面を機械研磨後、0.05% ナイタール液で数秒間腐食した。研磨後のめっき層断面観察には、走査電子顕微鏡 (JEOL 製 JEM-6701F)を使用した。図 3 にその断面図を示す。

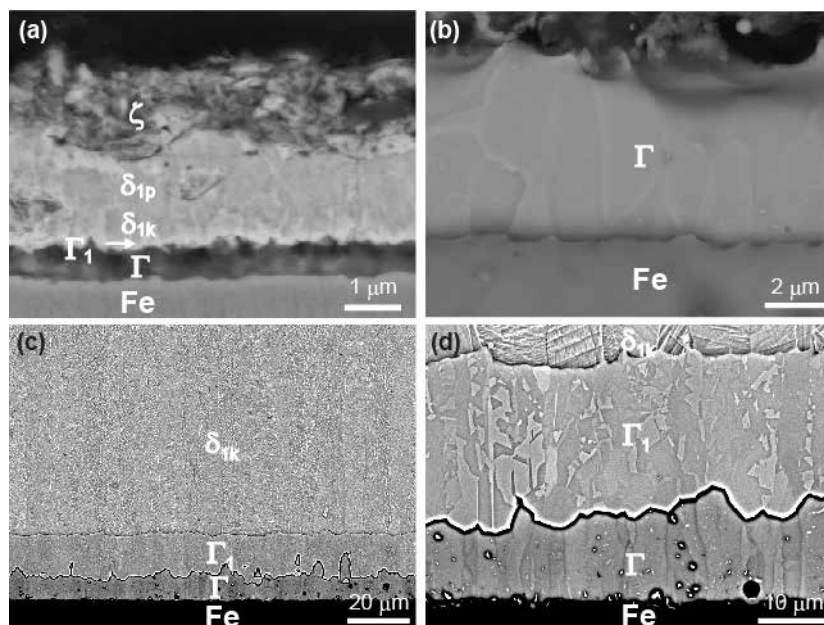


図 3. めっき層断面 SEM 像. (a) 試料 A, (b) 試料 B, (c) 試料 C, (d) 試料 D.

## 2.3. マイクロピラー圧縮試験

Ga イオン源とする集束イオンビーム(FIB)加工機を用いて、試料 B~D から各金属間化合物相単相多結晶のマイクロピラーを加工した。マイクロピラーは、底面約 4  $\mu\text{m}$  四方、アスペクト比 1:3~1:4 のものを作製した。加速電圧 30 kV の条件で行った。作製したマイクロピラーに対して、ナノインデントを用いて圧縮試験を行った(図 4)。試験機は、島津製作所製 MCT-211 を用いた。試験は荷重変化率  $8.9 \times 10^{-2}$  mN/s のもと、室温で行った。SEM により変形前後のマイクロピラーを観察し比較した。

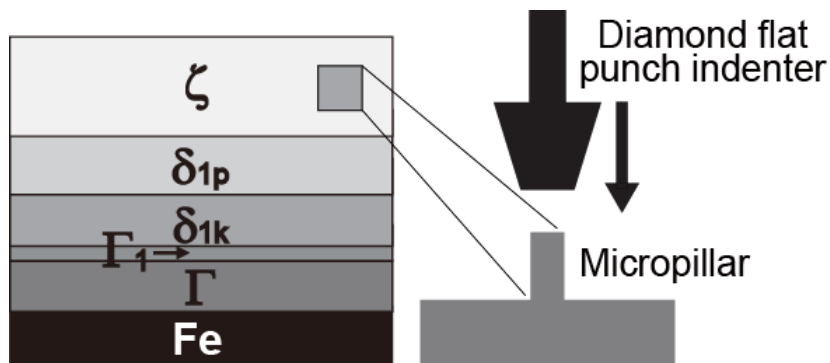


図 4. マイクロピラーの作製と圧縮試験の模式図.

### 3. 実験結果および考察

図 5 に各相のマイクロピラーの圧縮変形前後の SEM 像および応力 - 歪曲線を示す.  $\Gamma_1$ ,  $\delta_{1k}$  および  $\delta_{1p}$  相のマイクロピラーは, 塑性変形を示すことなく約 1.2GPa という高い応力で破断した. 一方,  $\Gamma$  および  $\zeta$  相は塑性変形を示し, マイクロピラー側面にすべり線が明瞭に観察された. このことは, 従来  $\Gamma$  相が最も脆性的であり  $\Gamma$  相の成長を抑制することが重要だと考えられてきたことと大きく矛盾する知見である. ただし,  $\Gamma$  化

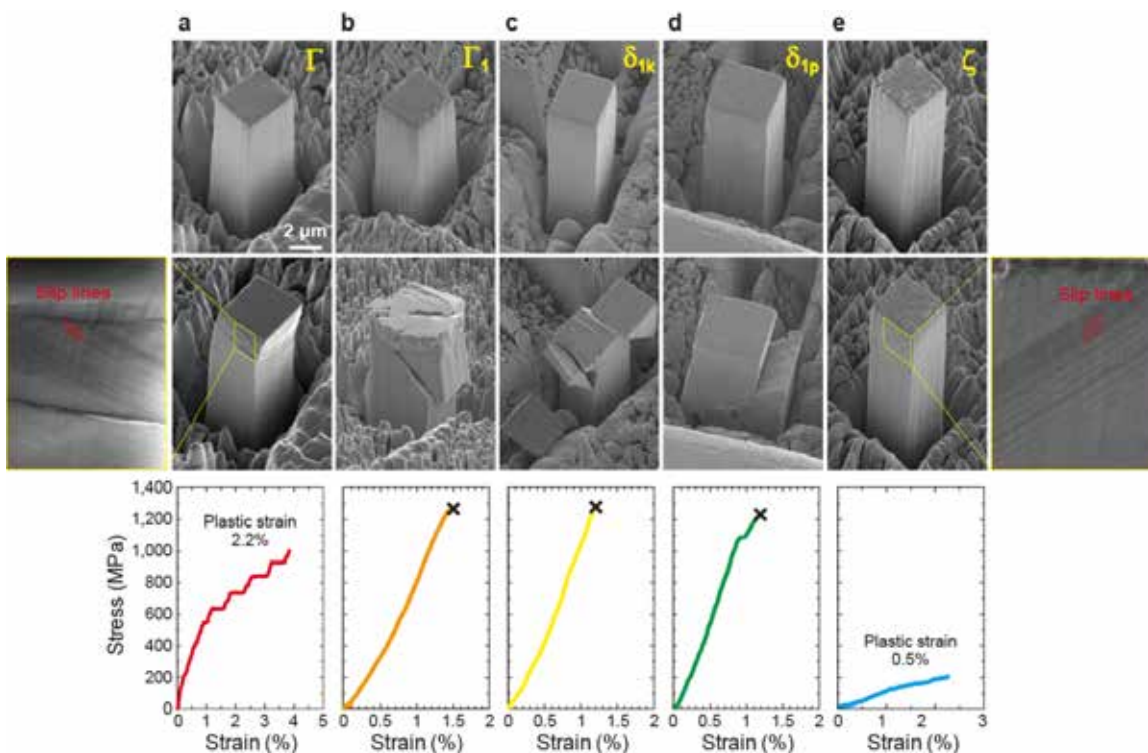


図 5. マイクロピラー圧縮変形試験前後の SEM 像および応力 - 歪曲線. (a)  $\Gamma$ , (b)  $\Gamma_1$ , (c)  $\delta_{1k}$ , (d)  $\delta_{1p}$ , および (e)  $\zeta$  相.

した GA と作製まま材とでは粒径が異なり, 粒径が  $\Gamma$  相の塑性変形能に及ぼす影響に関しては調査する必要がある。

図 6 に, 変形後の GA 鋼板めっき被膜断面の模式図を示す。今回得られた実験結果から, 脆性的な  $\Gamma_1$ ,  $\delta_{1k}$  および  $\delta_{1p}$  相が塑性変形能を有する  $\Gamma$  および  $\zeta$  相にサンドイッチされた構造を有することがわかる。加工条件を最適化すれば被膜の剥離を低減することができるのは, 脆性相内で発生したクラックの進展は脆性/延性相界面で遮られることに起因していると考えられる。

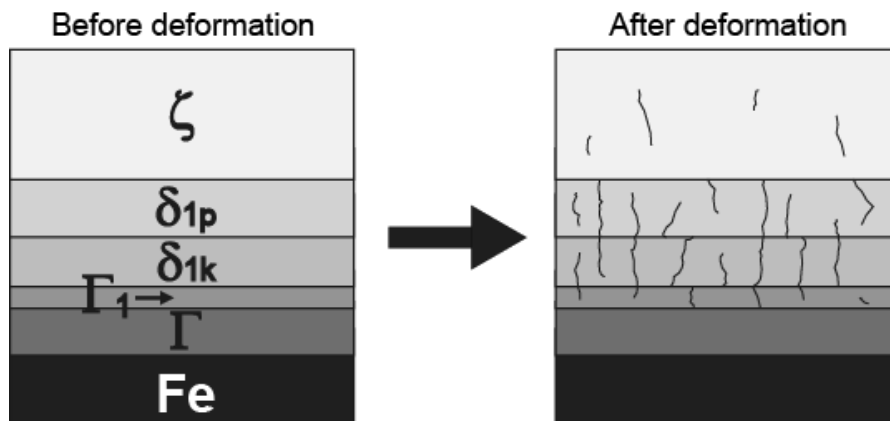


図 6. 変形前後の GA 鋼板めっき被膜断面の模式図。

#### 4. まとめ

GA 鋼板のめっき被膜を構成する Fe-Zn 系金属間化合物相多結晶のマイクロピラー圧縮試験を行い, 各金属間化合物相の塑性変形能を調査した。  $\Gamma_1$ ,  $\delta_{1k}$  および  $\delta_{1p}$  相は脆性的である一方で  $\Gamma$  および  $\zeta$  相は塑性変形を示すことがわかった。これは  $\Gamma$  相が最も脆性的であるという従来知見と真向から矛盾する実験結果である。耐剥離特性に優れた GA 鋼板を開発する上で, 被膜構造の設計指針を再考する必要がある。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたって, 公益財団法人 JFE 21 世紀財団より資金援助を受けた。関係者各位に謝意を表する。

## 参考文献

- [1] T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 2, ASM, Metals Park, Ohio, (1986), 1128.
- [2] T. Kato, M. H. Hong, K. Nunome, K. Sasaki, K. Kuroda and H. Saka: Thin Solid Films, 319 (1998), 132.
- [3] Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM International, Materials Park, OH. 3 (1985), 2248.
- [4] 増田智一, L. Wang, 小林俊郎, 梅原大樹: 鉄と鋼, 91 (2005), 9.
- [5] 浦井正章, 岩谷二郎, 岩井正敏, 有村光史: 神戸製鋼技報, 47 (1997), 29.