論文

鉄と鋼 Vol. 80 (1994) No. 3

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜密着性と界面構造

足立　吉隆*・荒井　正浩*・中森　俊夫*2

Coating Adhesion and Interface Structure of Galvannealed Steel

Yoshitaka ADACHI, *Masahiro* ARAI and *Toshio* NAKAMORI

Synopsis : We investigated on the shear adhesion strength of galvannealed steel (GA). High adhesion strength of GA with less than 7 mass% Fe, 11 mass% Fe or more was obtained.

A structure of GA coating/substrate interface on adhesion strength was aimed. The observations were carried out by transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscope (SEM). Γ phase remarkably grew at the coating/substrate interface of GA with over 11 mass% Fe. The ledge with pitch of approximately 100nm was formed at Γ/αFe interface. It seems that Γ phase grows by lateral growth mechanism. On the other hand, epitaxy between αFe and Γ phase was not found out. From the above mentioned results, it was proposed as a model that interface adhesion strength of GA was varied with geometrical shape of the interface.

Key words : interface ; galvannealed steel ; transmission electron microscope ; ledge ; lateral growth ; epitaxy ; adhesion ; Γ phase ; diffusion.

1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板(Galvannealed Steel: GA)は，その優れた耐食性，溶接性及び塗膜密着性を利用して，多くの用途に用いられている。しかし，GAの皮膜はFe-Zn金属間化合物より構成されているため，その脆性破壊が問題となり，GA皮膜の破壊に関する多くの研究例が報告されている。その破壊を破壊場所で整理すると，①GA皮膜内部破壊[1)~5)]と②GA皮膜/基板界面破壊[6)~10)]に大別される(Fig. 1)。

皮膜内部破壊は，曲げ試験や円筒絞り試験などのように基板が大きく変形する場合に起り，皮膜がパウダー状に剥離することが特徴とされている(パウダリング剥離現象と呼ばれている)[1)~5)]。徳永ら[1)]は，皮膜内部破壊が脆いFe_3Zn_{10}(Γ)相の存在によって支配されるとしている。また，Γ相の存在が必ずしも皮膜内部破壊(パウダリング剥離)の促進につながらないという報告もある[11)]。このように，皮膜内部破壊の機構に対する見解は一致していないが，少なくとも通常プロセスで製造される範囲では，Γ相の析出が抑制される状態で，皮膜内部破壊量(すなわち，パウダリング剥離量)は減少する。

一方，GA皮膜/基板界面破壊は，引張剪断接着試験で生じることが報告されている[6)~10)]。飛山ら[9)]は浴中Al濃度が高いほど引張剪断接着強度が上昇し，この挙動をX線回折による皮膜組織の調査から，Γ相の析出が抑制されたことによるものと考察している。しかしながら，この考察は中森ら[10)]が報告している合金化度が高いほど(即ちΓ相が厚く析出するほど)引張剪断接着強度が高くなるといった結果を説明することはできず，GA皮膜/基板界面強度を支配する未知の因子が存在するものと考えられる。GA皮膜内部破壊現象に関する研究は比較的多くなされ，その対応策が講じられているのに対し，GA皮膜/基板界面破壊現象を系統的に検討した例は希少であり，不明な点が多い。

そこで本報告では，透過型電子顕微鏡(TEM)，走査型電子顕微鏡(SEM)によるGA皮膜構造及びGA皮膜/基板界面構造のキャラクタリゼィションを行い，GA皮膜/基板界面

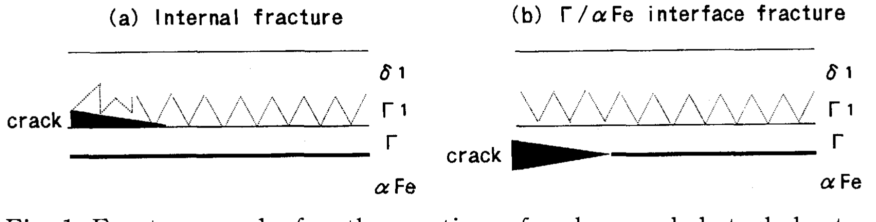

Fig. 1. Fracture mode for the coating of galvannealed steel sheets.

平成5年7月8日受付　平成6年1月14日受理 (Received on July 8, 1993 ; Accepted on Jan. 14, 1994)
* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)
*2 住友金属工業(株)特許部 (Intellectual Property Department, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

強度を支配している因子について検討した結果を報告する。

本報の特徴は,①イオンシンニング法で作成したGAの断面TEM観察によって,従来ウルトラミクロトーム法でのみ成功例が報告されていた[12)13)]GA皮膜及び界面の微細構造解析を実施した点②界面構造解析技術と界面設計技術の融合をはかり,GA皮膜/基板界面強度を支配する基本因子を示した点である。

2. 実験方法

2・1 供試材の作成

基板にはTable 1に示す組成の極低炭素Ti添加鋼(0.8mm厚の冷間圧延材)を用いた。この鋼板を10vol%NaOH中で浸漬脱脂した後,実験室規模の縦型溶融めっき装置((株)レスカ製)に取付け,Fig. 2に示す条件で前熱処理及び溶融亜鉛めっきを行った。付着量は約60g/m^{2}とした。Zn浴中のAl濃度は0.10mass%(以下単に%と表示する)一定とした。加熱合金化処理は500℃に保持した塩浴に一定時間浸漬し,その後空冷することにより実施した。

2・2 皮膜構造及び皮膜/基板界面構造の解析手法

皮膜及び界面の微細構造を観察するためのTEM薄膜試料は,機械研磨,ディンプリング,イオンシンニングにより作成した。用いたTEMは日本電子JEM200CX(加速電圧200kV)である。SEMによる皮膜組織観察は,荒井らによって開発された方法[14)]にしたがって実施した。皮膜中における各金属間化合物相の割合は,断面SEM組織より相の平均厚さを求め,皮膜全体の厚さに対する比で表示した。皮膜中平均Fe含有量は,0.1vol%のインヒビター(朝日化学(株)製710N)を添加した10vol%HClによってGA皮膜を溶解し,その溶液をICP法で分析することによって得た。

2・3 界面強度評価方法

皮膜/基板界面強度を,引張剪断接着試験により評価した。ここで測定した界面強度は,基板の強度が変わると変化し,また負荷時に剪断変形とともに曲げ変形も加わるため,厳密な意味をもつ剪断界面強度とはいえないが,その優劣を評価するには十分な意味をもつと考えられる。また,破面観察の節で詳細を述べるが,本実験条件下では,接着剤凝集破壊と皮膜/基板界面破壊が生じ,皮膜内部破壊は認められなかった。したがって,引張剪断接着強度は界面強度の指標になると考えられ,以下引張剪断接着強度を単に界面強度と称する。接着剤には,サンスター技研(株)製一液型構造用エポキシ系接着剤を用い,長さ80mm幅20mmの二組のGAを接着した(接着面積250mm^2(幅20mm×長さ12.5mm))。接着剤の厚みは約250μmとした。試験片の長手方向を引張方向とし,引張速度は1mm/minとした。

Table 1. Chemical composition of steel sheet (mass%).

steels	C	Si	Mn	P	S	Sol.Al	Ti
Ti-IF	0.002	0.012	0.18	0.012	0.003	0.059	0.042

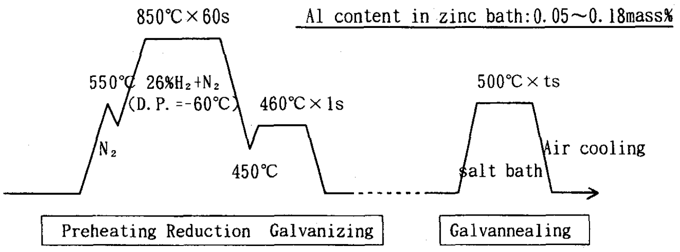

Fig. 2. Galvanizing and galvannealing process.

3. 実験結果

3・1 界面強度評価

引張剪断接着試験によって評価した界面強度をFig. 3に示す。界面強度は皮膜中平均Fe含有量(以下,合金化度と称する)に対して一様には変化せず,7%Fe未満及び11%Fe以上で界面強度は高く,約9%Feで最小となった。ここで合金化度が9%Fe付近から11%Fe以上になる場合に,界面強度が高くなる現象は注目すべきことと考えられる。この合金化度の進行によって界面強度が変化する挙動について,次項で述べる皮膜及び皮膜/基板界面構造の観察結果をもとに考察で詳細に説明することにする。

3・2 加熱合金化処理にともなう皮膜構造の変化

Fig. 4は加熱合金化処理過程におけるGA皮膜構造の変化挙動を示す。皮膜中には合金化度に応じて,$FeZn_{13}$(ζ), $FeZn_7$(δ_1), Fe_5Zn_{21}(Γ_1), Fe_3Zn_{10}(Γ)相というFe-Zn金属間化合物相が析出する。この挙動を状態図(合金化度と相割合の関係)としてまとめたものがFig. 5である。合金化度が約7%Fe付近では,$\eta+\zeta+\delta_1+\Gamma$相が共存し,合金化度9～10%Feにおいて$(\zeta)+\delta_1+\Gamma$組織となる。更に,合金化が進行し10～11%Fe以上の合金化度では,Γ_1相がδ_1相とΓ相の界面に析出し,またΓ相が顕著に成長することが特徴的である。

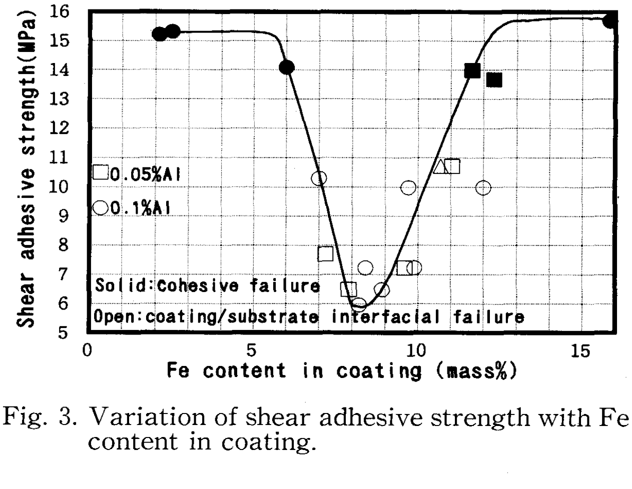

Fig. 3. Variation of shear adhesive strength with Fe content in coating.

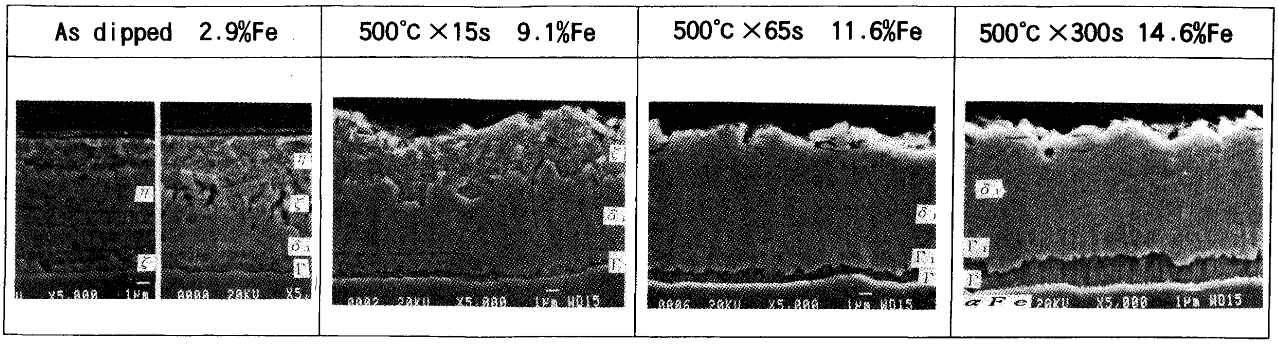

Fig. 4. Change of galvannealed microstructure during isothermal galvannealing at 773K.
Al content in zinc bath ; 0.1mass%

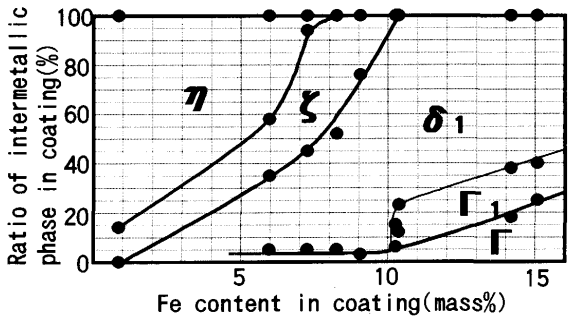

Fig. 5. Phase diagram, showing the correlation between Fe content and ratio of intermetallic phase in coating.
Al content in zinc bath ; 0.1mass%

3・3 皮膜/基板界面構造

幾何学的形状(成長レッジ等)やエピタクシーといった皮膜/基板界面構造は，界面強度と密接に関係する因子の一つであると考えられる。そこで，界面構造について検討を行った。

初めに，GA皮膜/基板界面の幾何学的形状を調査した結果について説明する。Fig. 6 は，合金化度11.2%FeのGA鋼板の皮膜/基板界面の断面TEM観察結果である。基板αFeに接しているめっき相の同定は350nmφの領域からの制限視野電子線回折パターン(Selected Area Diffraction Pattern : SADP)によって行い，Γ相であることを確認した。界面には約100nmピッチのレッジ(↑)が認められた。このレッジは，αFe結晶粒内に形成した。このレッジは，比較的面積の広い

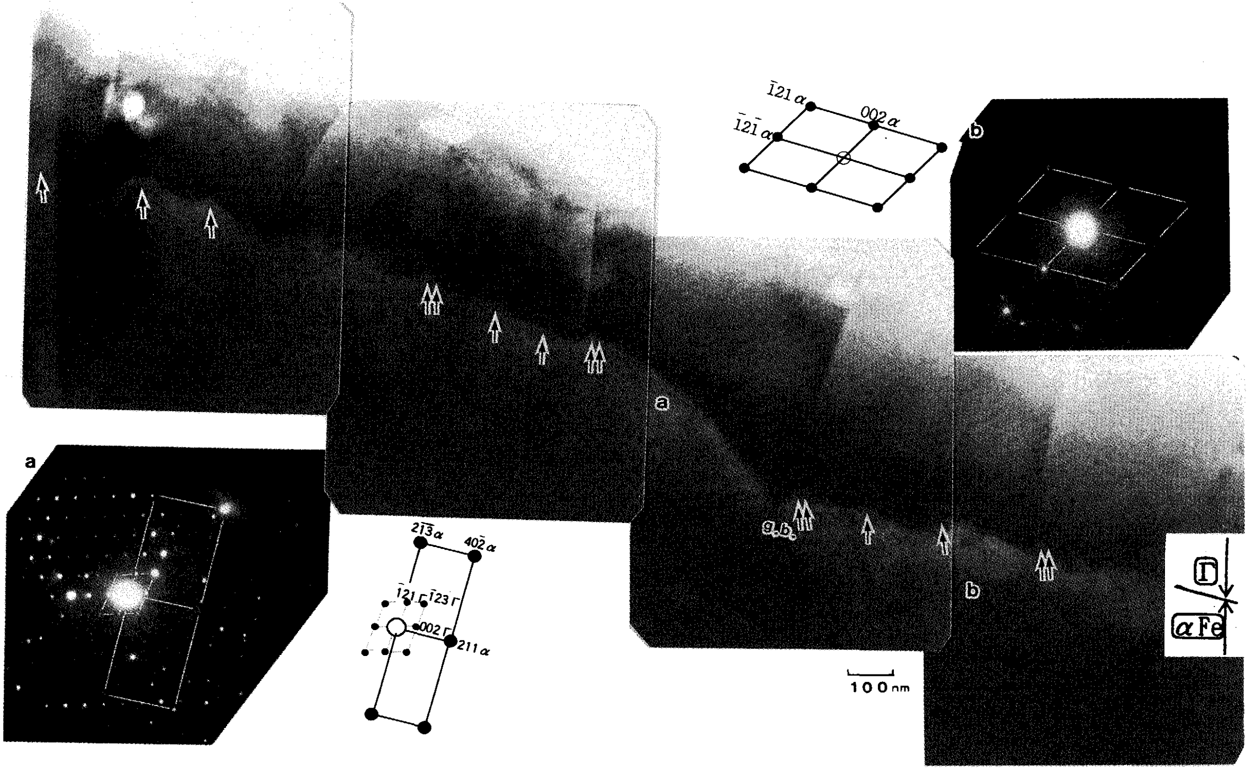

Fig. 6. Cross sectional TEM micrograph, showing Γ/αFe interface.
Fe content in the coating ; 11.2%

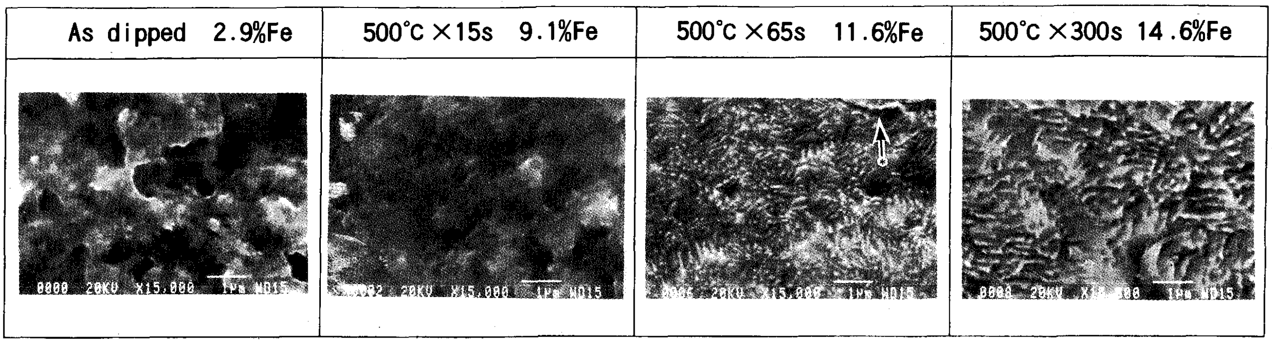

Fig. 7. SEM micrographs of the substrate surface after removal of the galvannealed coatings with an inhibitor added 10%HCl solution.
(a)As dipped ; 2.9%Fe (b)500°C×15s ; 9.1%Fe (c)500°C×65s ; 11.6%Fe

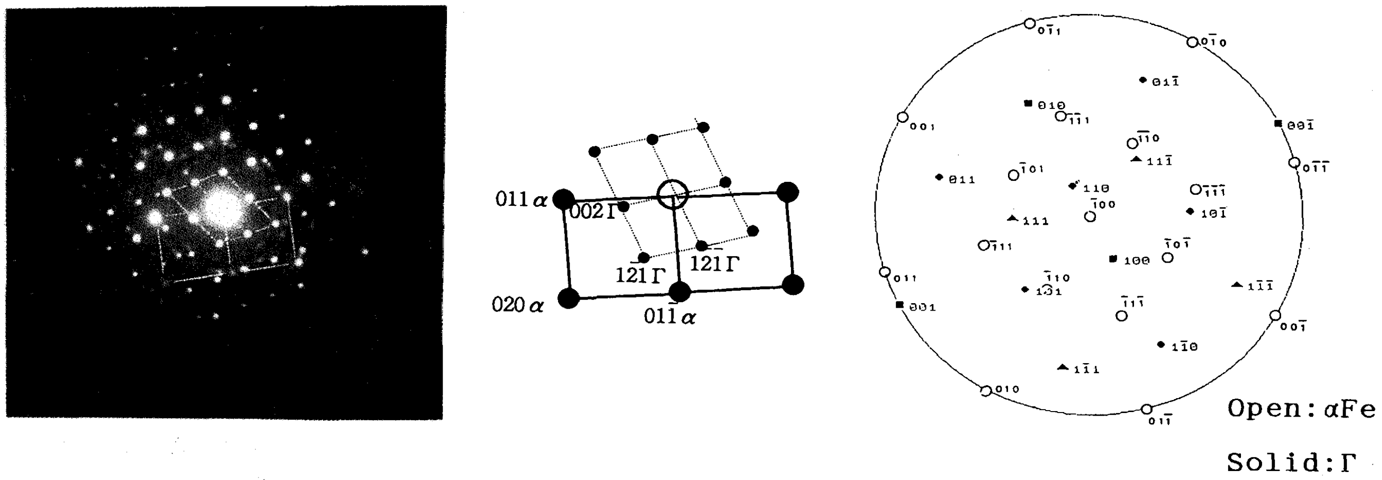

Fig. 8. SADP obtained from αFe/Γ interface and stereographic projection to determine the crystallographic relationship between αFe and Γ.
Fe content in the coating ; 11.2%Fe

面と狭い面で構成され，前者がテラス面，後者がライザー面に対応していると考えられる。更にαFe結晶粒界(Fig. 6中にg.b.と示している)ではΓ相が粒界に沿って入り込んで析出している現象ならびにΓ相粒界に沿ってαFeが優先成長している現象(Fig. 6 中に↑↑で示している)が認められた。後述するように，めっき浴中Al濃度が0.1%の場合で合金化度10%Fe以下ではこのような界面レッジの形成は認められなかった。αFe粒内に形成するレッジの形成機構については現在調査中であるが，Γ相がΓ/αFe界面でledge-on-ledge機構[15]によって沿面成長(lateral growth)[16]することに起因する可能性が高い。αFe粒界に沿ってΓ相が入り込んで析出している現象は，かなり長時間の加熱合金化処理によって生じることが，Sebisty[17]によって報告されているが，今回のように11.2%Feという比較的低い合金化状態で生じることは新しい知見である。この挙動は，αFe粒界がZnの集積板の役目をしていて，αFe粒界上におけるΓ相成長がcollector plate機構[18]によって進行していることを示唆している。同様に，Γ粒界においてαFeがΓ粒内と比較し優先成長していることは，Γ粒界がαFeの集積板の役目をして，Γ粒界上におけるαFeの成長がcollector plate機構によって進行していることを示唆している。

レッジは，皮膜を希塩酸で溶解除去した鋼板表層組織をSEM観察することによっても観察できた(Fig. 7)。合金化度が約11%Fe以上(Γ相が成長しだす合金化度)になると，レッジが皮膜除去後のαＦe結晶粒内に見られるようになった。皮膜の基板側にはΓ相が析出している(Fig. 4， 5参照)ことから，このレッジは，TEM観察で見られた約100nmピッチのレッジに対応しているといえる。結晶粒界がGA皮膜溶解後に凹状になる(Fig. 7 中に＊→で示している)現象は，TEM観察で見られた結果(Γ相がαFe粒界に沿って基板内部に侵入して析出していた)と対応している。

次に，Γ/αFe界面から得られた複数のSADPをステレオ解析(一例をFig. 8 に示す)し，予想されるcube on cube† という結晶関係が両者の間に成立するか否かを検討したが，

† Γ相はHume-Rothery則からγ-Brass構造(体心立方格子を3×3積み重ねた格子に近い[19])と考えられ，その格子定数はa＝0.895nmでありαFeのそれ(a＝0.287nm)の約3倍であるため，cube on cubeの関係が成立すると両格子の整合性は良好になる。

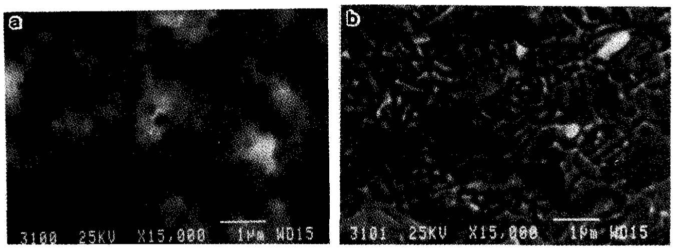

Fig. 9. SEM micrographs of the fractured surface on substrate side after shear adhesion test.
(a)%Fe : 9.7/%Al : 0.1　(b)%Fe : 15.9/%Al : 0.1

cube on cube関係を含めて一定の低指数の結晶学的関係を見いだすことはできなかった。

3・4　破面観察

引張剪断接着試験によって，皮膜内部で破壊が生じてる場合，引張剪断接着強度を界面強度として取り扱うことはできないので，破壊場所を同定する必要がある。本実験条件下では，破壊場所は基本的に合金化度7～11%Feでほぼ皮膜/基板界面，7%Fe未満及び11%Fe以上では接着剤内部破壊（実際の界面強度が接着剤の破壊強度(14MPa)より高いということを意味している）であり，皮膜内部破壊は認められなかった。したがって，今回得られた引張剪断接着強度を界面強度の指標として問題はないと考えられる。更に，接着剤凝集破壊した場合も含めて，Fig. 9に示すように全面あるいは一部の基板側破面に，前述したレッジが観察された（ここで示した破面は，接着剤凝集破壊した試料をも含めて皮膜/基板界面破壊部であり，接着剤凝集破壊部は示していない）。このことは，破壊強度が高い接着剤を用いれば，全ての破壊は皮膜/基板界面で生じることを示唆していると考えられる。

4. 考察

各条件下におけるGAの皮膜/基板界面強度と皮膜及び界面構造との関係を，模式図で総括したものがFig.10である。このFig.10の挙動（図中①②の矢印）を，皮膜構造及び界面構

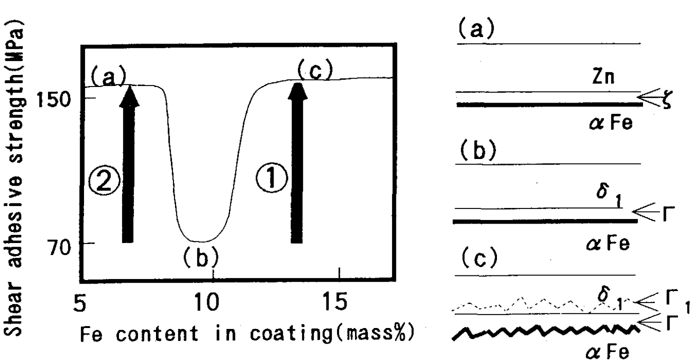

Fig. 10. Schematic representation of relationship between interface/coating structure and coating adhesion.

造に注目し考察する。

まず初めに，約11%Fe以上の高合金化状態で，界面強度が高くなる（Fig.10①の矢印）現象について考察する。Fig. 5に見るように10%Fe近傍を境にΓ相は成長する。Γ相が厚く成長するほど界面強度が低下するという従来の考え方では本結果を説明できず，新たなる界面強度向上機構のモデルが必要である。合金化度が高くなる（約11%Fe以上）とαFe/Γ界面において成長レッジが形成した。この状態における引張剪断接着試験後の破面観察を行った結果，破壊はこのレッジに沿ってαFe/Γ界面で生じていた（Fig. 9 (b)）。これらの結果から，合金化度の高い状態で界面強度が高くなる挙動は，このレッジの存在と関連しているものと思われる。つまり，レッジによって，αFe/Γ界面を伝播するクラックは成長を抑制され，その結果界面強度が上昇したものと推測され，界面強度は主に界面の幾何学的形状（界面構造）によって大きく変化し，皮膜組織はその界面構造をもたらす点で界面強度と間接的に関係していると考えられる。ここで提案したモデルが正しいならば，Γ相が厚く成長しても界面が平滑なGAの場合，その界面強度は，Γ相が厚くかつ界面にレッジが形成しているGAに比べ低いことが予想される。なお，αFe粒界あるいはΓ粒界におけるΓ相，αFeの侵入析出による投錨効果とレッジによる効果とを区別して議論する必要があるが，その効果の割合が現在のところ不明確であり，また両者は界面における幾何学的形状という点ではほぼ類似しているという理由で，両者による効果を本報では区別しないことにする。なお，高界面強度の理由として，皮膜の塑性変形による応力緩和機構について考慮する必要があるが，Fe-Zn金属間化合物の塑性変形挙動については不明な点が多く，明確に議論する段階には至っていない。ただし，Bastinら[20]によって報告されている硬度（Table 2）より判断する限り，塑性変形能は小さいと考えられ，合金化度が高い状態における高界面強度に関しては，皮膜の塑性変形による応力緩和効果は小さいものと判断した。また異相界面強度を議論する場合には両者の格子整合性の効果を考慮に入れる必要がある。電気めっきの場合には皮膜/基板間の格子整合性がよく，電析皮膜がエピタキシャル成長する場合に界面強度が高くなる可能性が指摘されている[21]。しかしながら，GAの場合Γ/αFe間に低指数の結晶関係は認められず，界面強度に及ぼす格子整合性の効果は，少なくともGA皮膜の場合主因子ではないものと考えられる。なお，

Table 2. Micro Vickers Hardness of Fe-Zn intermetallic compounds[20].

Compound	Microhardness value (load 5gf)
Fe	104
Γ	326
Γ_1	505
δ_1	358
ζ	208
Zn	52

両者の間に高指数の結晶学的関係が成立する可能性は残されており，現在詳細に解析を進めている。

次に，合金化度が7％Fe未満での高界面強度(Fig.10②の矢印)について考察する。この状態では皮膜中に延性に富むη相が存在しており，変形時におけるη相の塑性変形が高強度と関係していることが推定される。即ち，η相が塑性変形することによって応力が緩和され，皮膜中におけるクラックの発生が抑制されたという機構が考えられる。なお，9％Fe未満では，皮膜/基板界面は平坦であり(Fig. 7を参照)，11％Fe以上で認められた界面形状効果は9％Fe未満の皮膜では考えがたい。

上述した考察から，合金化度9％Fe近傍で界面強度が最小となるのは，η相が消失し，かつ皮膜/基板界面にレッジがまだ形成していない状態であるためと説明できる。

本報で提案した界面強度向上モデルと従来説であるΓ相の不連続化説[9]との違いは，本報のモデルが，界面の凹凸に注目しているのに対し，従来説は皮膜状態に注目している点である。「界面の幾何学的形状によって界面強度は変化する」というモデルは，界面強度に対する合金化度の効果をうまく説明できる。

5. 結論

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜/基板界面強度と皮膜構造及び皮膜/基板界面構造の関係について検討し，以下の結論を得た。

(1)GA皮膜/αFe界面強度は界面の幾何学的形状によって変化するという新しいモデルを提案する。すなわち，界面に凹凸が形成すると界面強度は向上する。

(2)合金化度が9％Fe付近で界面強度は最小となり，7％Fe未満及び11％Fe以上になると高強度となる。

(3)7％Fe未満における高界面強度は，皮膜中に存在する高延性のη相に起因すると考えられる。

(4)11％Fe以上における高界面強度は，αFe/Γ界面に形成する約100nmピッチの成長レッジの形成に起因する。

(5)9％Fe近傍(7-10％Fe)において，界面強度が低いのは，延性に富むη相が消失し，またαFe/GA皮膜界面は平坦な形態となっているためである。

(6)Γ/αFe間にはcube on cubeという単純な結晶学的関係は認められない。

(7)Γ相はledge on ledge機構によって沿面成長するものと考えられる。

本研究にあたり有益な御助言を賜った西沢泰二東北大学名誉教授に厚く御礼申し上げます。また，御討論していただいた住友金属工業(株)未来技術研究所　前原泰裕博士，亀井一人博士，鉄鋼技術研究所　日野谷重晴博士に感謝の意を表します。

文　献

1) 徳永良邦，山田正人，羽田隆司：鉄と鋼，**72** (1986), p.997
2) G.M.Smith, D.W.Gomersall and D.M.Hreso：Mechanical Working and Steel Processing Proceedings, (1989), p.17
3) P.D.Mercer：2nd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'92), Amsterdam, (1992), p.204
4) T.Nakamori and A.Shibuya：1988 World Materials Congress, Chicago, Corrosion Resistant Automotive Sheet Steels, ed. by L.Allegra, (1988), p.139 ［ASM］
5) 高村日出夫，安田　顕，大和康二：材料とプロセス，**1** (1988), p.1626
6) 中澤眞人，糸見　誠，米野　寛：日本接着協会誌，**25** (1989), p.9
7) 櫻井理孝，田尻泰久，近藤隆明，張力偉：材料とプロセス，**5** (1992), p.1669
8) 足立吉隆，荒井正浩，中森俊夫，福井清之：材料とプロセス，**6** (1993), p,582
9) 飛山洋一，加藤千昭，森戸延行：材料とプロセス，**4** (1991), p.1638
10) 中森俊夫，澁谷敦義：鉄と鋼，**77** (1991), p.963
11) 中森俊夫，澁谷敦義：材料とプロセス，**1** (1988), p.655
12) C.Cheng, V.Rangarajan and L.Franks：2nd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'92), Amsterdam, (1992), p.122
13) G.L'Esperance, J.D.L'Ecuyer, A.Simard, M.P.Barreto and G. Botton：2nd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'92), Amsterdam, (1992), p.442
14) 荒井正浩，中森俊夫，足立吉隆，薄木智亮：材料とプロセス，**5** (1992), p.1649
15) S.A.Hackney and G.J.Shiflet：Acta Metall., **35** (1987) p.1007
16) 西沢泰二，石田清仁，貝沼亮介，一瀬雅文：結晶界面－基礎から設計まで－(日本鉄鋼協会基礎研究会編)，(1991) p.165
17) J.J.Sebisty：ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGY, **6** (1968), p.330
18) J.Goldman, H.I.Aaronson and H.B.Aaron：Metall. Trans., **1** (1970) p.1805
19) W.L.Bragg：結晶学概論 (永宮健夫編)，(1953), ［岩波書店］
20) G.F.Bastin, F.J.J.van Loo and D.Rieck：Z.Metallkde, **65** (1974) p.656
21) 日野谷重晴，大森靖也：結晶界面－基礎から設計まで－(日本鉄鋼協会基礎研究会編)，(1991) p.184