

# 合金化溶融亜鉛めっき皮膜の塑性変形に関する X線ならびにナノインデンテーション解析

町田 隼一\*・高杉 隆幸\*2

X-ray and Nanoindentation Analyses on Plastic Deformation of Galvannealed Coating

Junichi MACHIDA and Takayuki TAKASUGI

**Synopsis** : Using galvannealed steels rolled at various temperatures ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) and to various reductions ( $\sim 50\%$ ), plastic deformation in galvannealed coating layer was evaluated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction for measuring half width value of diffraction peaks, and nanoindentation test. By rolling deformation, the thickness of the coating layer plastically decreased and its reduction became more remarkable at high temperature deformation, suggesting that macroscopic plastic deformation takes place in the coating layer. The plastic strain evaluated by X-ray diffraction parabolically increased with increasing rolling reduction in both layers of  $\delta_1$  phase and  $\Gamma$  phase, but more significant in  $\delta_1$  phase than in  $\Gamma$  phase. The  $F-h$  curves drawn by nanoindentation test indicate that the plastic deformation is more significant in order,  $\alpha\text{-Fe substrate} > \delta_1 \text{ phase} > \Gamma \text{ phase}$ . Also, Vickers hardness results obtained by nanoindentation test showed that hardness is higher in order,  $\Gamma \text{ phase} > \delta_1 \text{ phase} > \alpha\text{-Fe substrate}$ . Consequently, the Vickers hardness of each phase in the coating layer evaluated by nanoindentation was irreversibly correlated well with the plastic deformability of each phase in the coating layer evaluated by  $F-h$  curves and X-ray diffraction.

**Key words** : galvannealed coating; plastic deformation; nanoindentation test; X-ray analysis.

## 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 $\Gamma$  ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ -bcc),  $\Gamma_1$  ( $\text{FeZn}_4$ -fcc),  $\delta_{1k}$  ( $\text{FeZn}_7$ -superlattice-hexagonal),  $\delta_{1p}$  ( $\text{FeZn}_{10}$ -hexagonal),  $\zeta$  ( $\text{FeZn}_{13}$ -base centered monoclinic) 相が挙げられる<sup>1-3)</sup>。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<sup>4)</sup>。

これまで、合金化溶融亜鉛めっき皮膜の破壊・剥離現象について様々な試験法により研究がされてきた<sup>5-9)</sup>。最近の研究では、落合らは引っ張り負荷により、めっき皮膜が多重破断を起こしながら剥離に至る過程を詳細に報告している<sup>10)</sup>。また、亀裂は皮膜形成時のアウトバースト反応に起因して生じる皮膜中の脆弱部の周期性、すなわち地鉄の結晶粒径に対応する間隔で生じているとの見解も示さ

れた<sup>11)</sup>。一方、Hongは溶融亜鉛めっき製造過程での亜鉛浴中のAl濃度と浴槽温度を変化させて作成しためっき皮膜のパウダリング性能を調査した<sup>12)</sup>。その結果、 $\Gamma$ 相の厚さのみならず表面に露出している $\delta_{1k}$ ファセットの存在がパウダリングおよびフレーキング特性を劣化させること等を報告した<sup>12)</sup>。

著者らは最近の研究で<sup>13,14)</sup>、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。これらの知見はプレス成形性ならびにそれらに伴うパウダリングやフレーキングといった現象に対して新しい問題点を投げかけている。しかし、塑性変形が皮膜を構成する各金属間化合物相において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。

平成18年7月11日受付 平成18年8月28日受理 (Received on July 11, 2006; Accepted on Aug. 28, 2006)

\* 大阪府立大学大学院工学研究科マテリアル工学分野大学院生 (Graduate Student, Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho Naka-ku Sakai 599-5831)

\*2 大阪府立大学大学院工学研究科マテリアル工学分野 (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University)

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材は板厚 0.75 mm 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 Table 1 に示す。また、Table 2 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 μm 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<sub>1</sub> 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<sub>1</sub> 相が存在していた。本来 δ<sub>1k</sub> 相と δ<sub>1p</sub> 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<sub>1</sub> 相と表記する。Γ 相および Γ<sub>1</sub> 相についても同様に、まとめて Γ 相と表記した。

めっき皮膜の膜厚には場所によりばらつきがあり、ところどころクレーターと呼ばれる皮膜層が大きく減肉している箇所が存在し、形態的に不均一な皮膜構造となっていた。

Table 1. Chemical composition of steel substrate.

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 <sup>2</sup> )	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

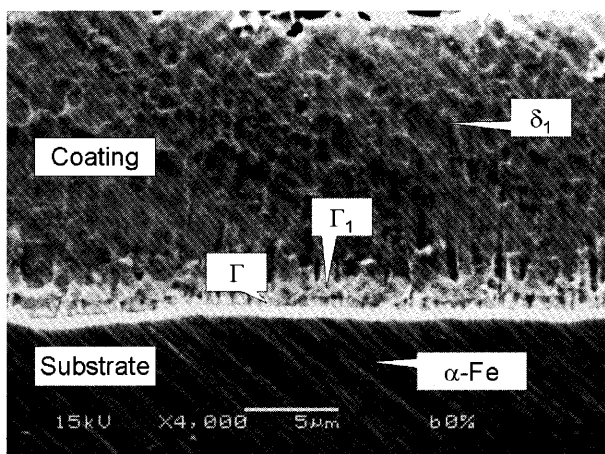


Fig. 1. Cross section of the coating and the steel substrate of the specimen used in this study. A sample was etched by 10% nital solution.

### 2.2 圧延変形と試料準備

供試材から 40×20 mm の寸法を有する板状試料を切り出し、これらを室温、50°C および 100°C の各温度にて、圧延率が 15%、30%、50% になるように圧延した。圧延速度は 5 m/min であった。ここで、常温より幾分高い温度で圧延を行ったのは、めっき皮膜の塑性変形能の変化（向上）を期待したためである。その後、圧延加工した試料の板厚面を表面にして樹脂埋めした後、ダイヤモンドペーストにて鏡面仕上げした。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（約 40 点）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。

### 2.3 X線回折法による各金属間化合物相の塑性変形量の評価

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<sub>1</sub> 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。後者の試料は、Fig. 2 に示すようなせん断試験により採取した。すなわち、エポキシ系接着剤にて合金化溶融亜鉛めっき鋼板とあて金（鋼板）を指で押さえることにより接着した後、24h 放置し接着剤を固化させた。その後、常温にて引っ張り試験機を用いて 1 mm/min のクロスヘッドスピードでせん断状の変形を与えることによりめっき皮膜を剥離させた。これら 2 種類の試料について、Cu を対陰極とし、管電圧は 40 kV、管電流は 200 mA、走査速度を 1°/min として X 線回折を行った。ここで δ<sub>1</sub> 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<sub>1</sub> 相については (330) 回折線 (2θ=42.27°)、Γ 相については (222) 回折線 (2θ=34.51°) を用いておのこの行った。この際、

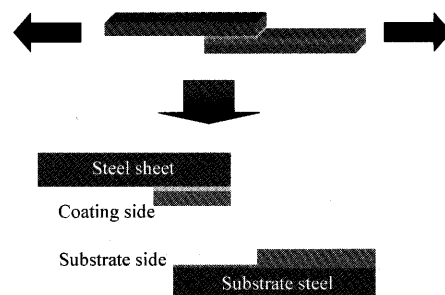


Fig. 2. Schematic illustration of lap-shear test.

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。

## 2.4 ナノインデンテーション試験

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社製のナノインデントー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<sup>15)</sup>。

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

ここで、 $p$ ,  $q$ ,  $n$  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<sup>15)</sup>による値、 $6.886 \times 10^{-4}$ , 49.51, 1.151を用いた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 皮膜の塑性変形挙動

Fig. 3にめっき皮膜の初期組織写真と100°Cにて50%の圧延を行ったときの変形組織写真を示す。初期のめっきの膜厚はおよそ22 $\mu$ mであった。圧延という過酷なプロセスにも関わらず、ほとんど大半の領域でめっき皮膜は地鉄基盤から脱落していなかった。圧延変形により多数のクラック(亀裂)を生じながらめっき皮膜厚さが減少していることが見て取れる。一方、はじめ直線的であった地鉄基盤-皮膜界面は、圧延により凹凸に富む形状に変化していた。これらの様相は既に報告されている結果<sup>14)</sup>を再現している。

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. 4に示す。皮膜厚さの減少のかなりの部分は、Fig. 3で明らかのように、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、室温で鋼板全体が50%の塑性変形するとき、めっき皮膜は25%程度塑性変形していることが分かる。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確認することができる。また、100°Cにて圧延した試料は室温及び50°C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

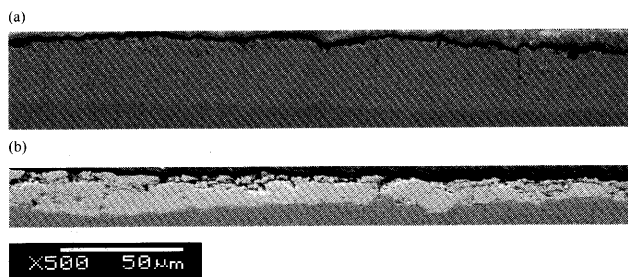


Fig. 3. SEM images of the GA coating layer. (a) Initial structure. (b) Rolled at 100°C and to 50%.

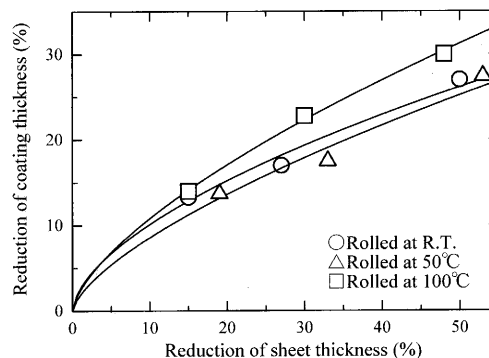


Fig. 4. Relation between coating thickness and sheet thickness.

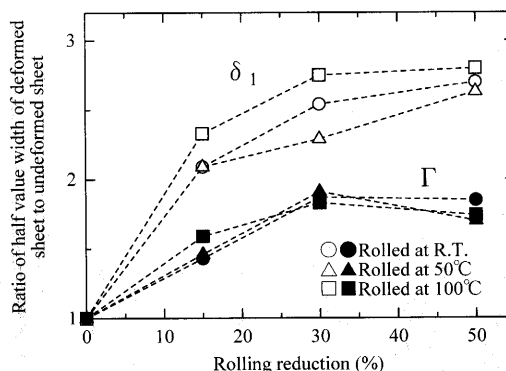


Fig. 5. Relation between rolling reduction and half-value width of diffraction peaks for  $\delta_1$  and  $\Gamma$  phase layers.

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°C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. 5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 $\delta_1$ 相のほうが $\Gamma$ 相よりも大きい。すなわち、 $\delta_1$ 相が $\Gamma$ 相に比べて塑性変形能に富んでいるといえる。さらに、 $\delta_1$ 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 $\delta_1$ 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 $\delta_1$ 相で構成されていること、さらにはFig. 4とFig. 5の

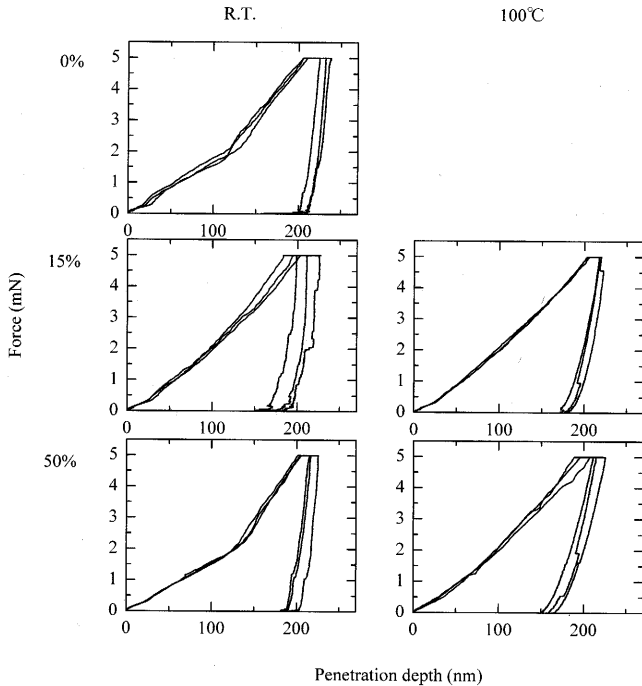


Fig. 6. Force-penetration depth curves obtained by nanoindentation in  $\alpha$ -Fe substrate. Note that the left row and right data were obtained from the specimens rolled at room temperature and at 100°C, respectively.

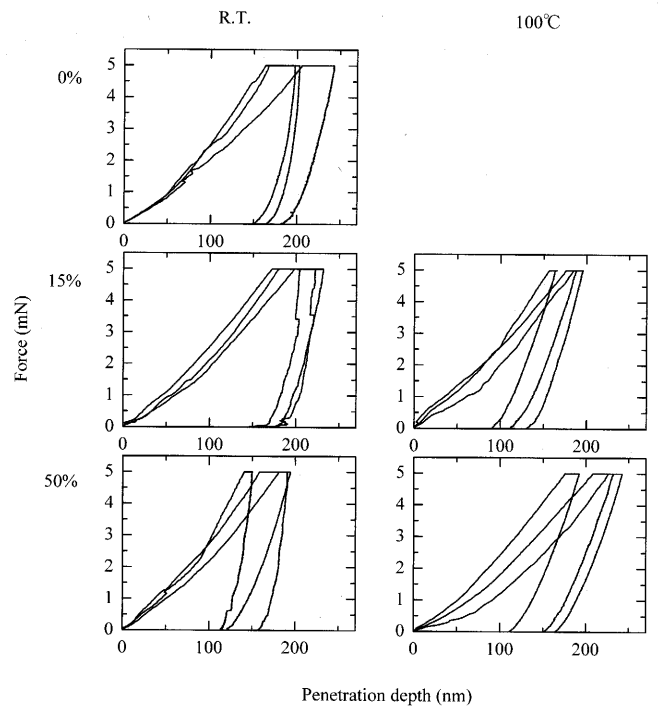


Fig. 7. Force-penetration depth curves obtained by nanoindentation in  $\delta_1$  phase. Note that the left row and right data were obtained from the specimens rolled at room temperature and at 100°C, respectively.

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、Fig. 4で示されためっき皮膜厚さの減少の大部分は $\delta_1$ 相の塑性変形が担っていると推論される。

### 3.2 ナノインデンテーション試験

Fig. 6~8は皮膜中の地鉄( $\alpha$ -Fe)、 $\delta_1$ 相および $\Gamma$ 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性を有する材料では、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。塑性性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( $\alpha$ -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、 $\delta_1$ 相の特徴を纏めると、

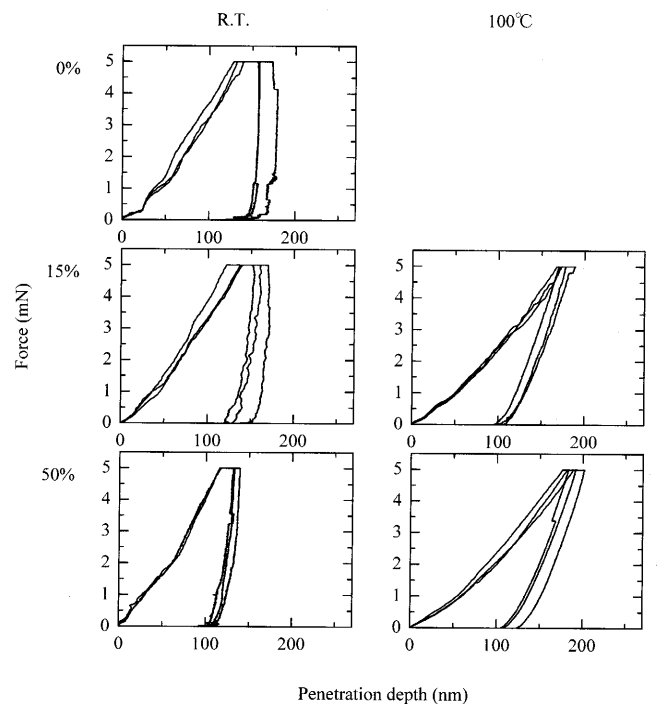


Fig. 8. Force-penetration depth curves obtained by nanoindentation in  $\Gamma$  phase. Note that the left row and right data were obtained from the specimens rolled at room temperature and at 100°C, respectively.

- ・未変形のものあるいは圧延を施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、 $\Gamma$ 相の特徴を纏めると、
- ・未変形のものあるいは圧延を施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  $\delta_1$  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  $\delta_1$  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  $\delta_1$  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、塑性性能は地鉄 ( $\alpha\text{-Fe}$ ) >  $\delta_1$  相 >  $\Gamma$  相の順に乏しくなっていることが示唆される。また、 $100^\circ\text{C}$  で圧延した  $\Gamma$  相の塑性性能は室温で圧延したそれより明らかに大であることが指摘される。

Fig. 6~8 で示された  $F-h$  曲線のばらつきは、特に、 $\delta_1$  相で顕著であることが認められた。 $F-h$  曲線のみならず換算ビッカース硬度 (後述) のばらつきをもたらす因子として、結晶粒方位、残留転位密度、表面酸化膜の有無等の組織学的因子などが考えられている<sup>16)</sup>。また、結晶粒が微細な場合はインデンターによる測定が粒界の影響を受ける可能性が高くなる<sup>17)</sup>。地鉄 ( $\alpha\text{-Fe}$ ) の結晶構造は単純な立方晶であるのに対し、 $\delta_1$  相および  $\Gamma$  相の結晶構造は複雑であり、特に  $\delta_1$  相は六方晶で結晶異方性が大きいと想像される。そのために、結晶粒方位の影響を受けやすいとも考えられる。一方、Yuらの収束イオンビーム (FIB) を用いた TEM 観察によって、 $\Gamma_1$  相の結晶粒径が  $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$  であることが観察されている<sup>16,17)</sup>。この粒径は本実験で与えられている圧痕サイズ (~数  $\mu\text{m}$ ) に比べて非常に小さい (後述の Fig. 10 参照)。つまり、 $\Gamma$  相の  $F-h$  曲線では粒界による影響を強く受け、結晶粒配向による違いを捉えることができないと想像される。結果として、 $\Gamma$  相からの  $F-h$  曲線にばらつきが認められなくなると考えられ、本実験結果と符合する。

Fig. 9 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、また Fig. 10 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  $120\ \text{Hv}$  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  $130\ \text{Hv}^*$  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。また、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<sup>14)</sup>。圧痕のサイズは  $\delta_1$  相においては  $2\ \mu\text{m}$  程度、

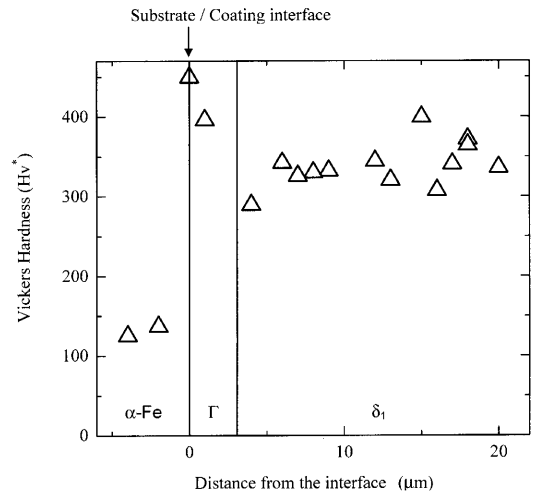


Fig. 9. Variation of Vickers hardness in GA coating with distance.

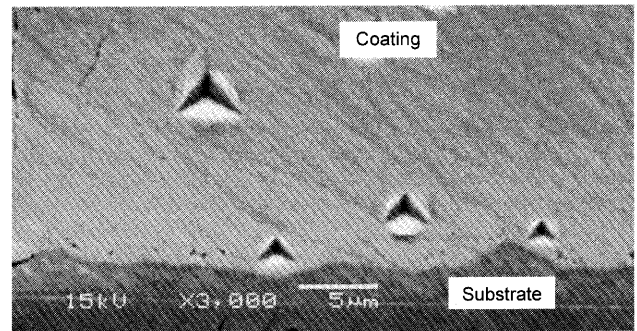


Fig. 10. SEM image in cross section of nanoindented coating layer.

なかには  $5\ \mu\text{m}$  近くには達しているものもあり、先に示した  $F-h$  曲線のばらつきに対応したばらつきを示している。一方、 $\Gamma$  相においては約  $1.5\ \mu\text{m}$  であった。圧痕サイズの相違はおおのこの金属間化合物相の硬さを反映している。

Fig. 9 は明瞭に、めっき皮膜内の換算ビッカース硬さは  $\Gamma$  相において最も高く (~ $400\ \text{Hv}^*$ )、 $\delta_1$  相内においては約  $350\ \text{Hv}^*$  の値を示しその層内では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 ( $\alpha\text{-Fe}$ ) <  $\delta_1$  相 <  $\Gamma$  相の順に高くなっていることが分かり、先に示した  $F-h$  曲線から推測される塑性変形能の順位と逆相関にあることが理解される。

次に、めっき皮膜中の各金属間化合物相の換算ビッカース硬さを圧延温度および圧延率を関数として Fig. 11 に示す。ここで  $\delta_1$  相については、相厚さのほぼ中心部から測定した値を用いている。

ほぼすべての圧延率において、 $\Gamma$  相のほうが  $\delta_1$  相に比べて高い換算ビッカース硬さを示していた。 $\delta_1$  相において見ると、常温で圧延変形したものでは圧下率の増大に伴い換算ビッカース硬さは僅かに上昇するが、圧延温度上昇と共に僅かに減少する傾向に転じていた。他方、 $\Gamma$  相の硬さは顕著な圧延率と圧延温度の依存性を示した。常温で圧延変

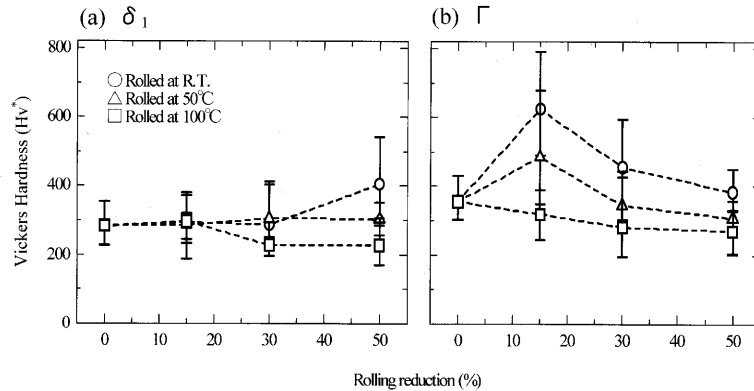


Fig. 11. Relation between rolling reduction and Vickers hardness of (a)  $\delta_1$  phase and (b)  $\Gamma$  phase.

形したものは、圧延率の増大と共に始め硬さの明瞭な上昇（すなわち塑性加工硬化挙動）が観察されたが、30%以上の圧延率では低下すること（すなわち塑性加工軟化挙動）を観察した。また、圧延温度の上昇に伴い、これらの塑性加工硬化と引き続く加工軟化現象は不明瞭になり、100°C圧延変形では初めから塑性加工軟化挙動を示した。このように、特に $\Gamma$ 相の塑性変形挙動は変形量の増大により、あるいは、僅かな加工温度の上昇により硬さの減少、すなわち、塑性性能が高まっていることが推論される。これらの実験結果は実用的に極めて興味深い。すなわち、プレス等の加工時に、加工量の増大が却って変形抵抗の減少あるいは塑性変形能力の増大をもたし、実用的に有用な特性発現を意味している。

ところで、X線の半価幅 (Fig. 5) の温度依存性は、 $\delta_1$ 相にはあるが $\Gamma$ 相にはないことを観察した。一方、 $F-h$ 曲線 (Fig. 6, 7) 及び換算ピッカース硬さ (Fig. 11) の温度依存性は、 $\delta_1$ 相にはないが $\Gamma$ 相にはあることを観察した。これらの相関には矛盾があるように見えるが、半価幅は‘塑性ひずみ’に關与する測定量であるのに対して、 $F-h$ 曲線あるいは換算ピッカース硬さは‘変形抵抗（すなわち流動応力）’に關与する測定量に起因しているためと推察される。

今後は、 $\Gamma$ 相はもちろん $\delta_1$ 相における塑性変形を担う基本モード（転位活動・双晶変形・界面（粒界）すべり・応力誘起変態）に關する基礎的知見の収集が求められる。

#### 4. 結言

種々の圧延率（～50%）と温度（～100°C）で圧延変形を与えた溶融亜鉛めっき鋼板について、走査型電子顕微鏡観察、X線回折ピークの半価幅解析ならびにナノインデンテーション試験により、皮膜を構成する各金属間化合物相における塑性変形能力の特徴を観察し、以下のような結果を得た。

(1) 圧延変形により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。室温で鋼板全体が50%の塑性変形するとき、めっき皮膜

は25%程度塑性変形し、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より見積もられた塑性ひずみは、 $\delta_1$ 相ならびに $\Gamma$ 相共に、圧延率の増大と共に放物線状に増大する特徴を示した。塑性ひずみ量は $\Gamma$ 相よりも $\delta_1$ 相で大きな値を示した。

(3) 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、塑性性能は地鉄 ( $\alpha$ -Fe) >  $\delta_1$ 相 >  $\Gamma$ 相の順に乏しくなっていると推測された。また、 $\delta_1$ 相では結晶粒による塑性変形挙動の違いと高温ほど顕著になる塑性性能を観察した。

(4) ナノインデンテーション試験による換算ピッカース値は、地鉄 ( $\alpha$ -Fe) <  $\delta_1$ 相 <  $\Gamma$ 相の順に高い値を示していた。この順序は、X線回折ならびにナノインデンテーション試験による $F-h$ 曲線より評価された塑性変形能力と逆相関にある結果といえる。

#### 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) 土岐 保: 日本鉄鋼協会「合金化溶融亜鉛めっき皮膜の構造と特性」成果報告会, (2004), 54.
- 5) Y.Tokunaga, M.Yamada and T.Hada: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 109.
- 6) T.Nakamori, T.Sakane, C.Sudoh and A.Shibuya: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 105.
- 7) M.Sakurai, L.Wei, Y.Tajiri and T.Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 121.
- 8) I.Hertveldt, B.C.De Cooman, K.Meseure and C.Xhoffer: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 1280.
- 9) A.T.Alpas and J.Inagaki: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 172.
- 10) S.Ochiai, T.Tomita, T.Nakamura, S.Iwamoto, H.Okuda, M.Tanaka and M.Hojo: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 320.
- 11) T.Masuda, L.Wang, T.Kobayashi and H.Umehara: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 313.
- 12) M.H.Hong: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 896.
- 13) Y.Nunomura and T.Takasugi: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 454.
- 14) K.Munekane, Y.Nunomura and T.Takasugi: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 306.
- 15) N.Nagashima and S.Matsuoka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **69** (2005), 472.
- 16) W.Wang, C.B.Jiang and K.Lu: *Acta Mater.*, **51** (2003), 6169.
- 17) T.Ohmura, K.Tsuzaki and F.Yin: *Mater. Trans.*, **46** (2005), 2026.
- 18) J.Yu, J.Liu, J.Zhang and J.Wu: *Mater. Lett.*, **59** (2005), 2698.
- 19) J.Yu, J.Liu, J.Zhang and J.Wu: *Mater. Trans.*, **46** (2005), 1079.