

合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき密着性とめっき/母材界面構造

Coating Adhesion and Interface Structure of Galvannealed Steel

中森俊夫/Toshio Nakamori・本社 知的財産部 参事

土岐 保/Tamotsu Toki・総合技術研究所 薄板研究部 副主任研究員

荒井正浩/Masahiro Arai・総合技術研究所 基礎研究部 副主任研究員

足立吉隆/Yoshitaka Adachi・総合技術研究所 基礎研究部

要 約

極低炭素鋼板を母材とした合金化溶融 Zn めっき鋼板 (以下GAと呼ぶ) のめっき密着性に及ぼす皮膜中の Fe 濃度と浴中 Al 濃度の影響について、剪断引張試験法およびグラベロ試験法を用いて調査を行った。皮膜/母材界面の幾何学的形状と皮膜の密着性の関係を検討するため、GA皮膜を塩酸で溶解させ、露出した母材表面を調査した。

GA皮膜は皮膜中 Fe 濃度が 8~10% の範囲で剪断引張試験では密着強度が最も低い値を示し、また、グラベロ試験では剥離径が最も大きくなる。さらに皮膜中 Fe 濃度が増加すると、皮膜の密着強度が増加し、まためっき浴中の Al 濃度を高くすると、9% の Fe 濃度付近の皮膜の密着強度の最小値も引き上げられる。(剥離径の最大値も抑えられる。)

低 Al 濃度でかつ 8~9% の Fe 濃度皮膜では、酸で露出させた鋼板表面は均一かつ平滑であるが、比較的高い密着強度を有する皮膜では、不均一で荒れた表面を有している。さらに皮膜中の Fe 濃度が増加すると Γ 相が成長し、皮膜/母材界面で約 100nm のピッチを有するレジが形成される。さらに浴中の Al 濃度が増加すると、不均一な合金相が形成され、特に不連続な Γ 相の形成は、皮膜/母材界面で α -Fe の粒界に相当するピッチで凹凸を形成する。以上の結果、皮膜の密着強度は皮膜/母材界面の凹凸によって支配され、不連続な Γ 相の形成は、密着強度の増加に寄与していることが判明した。

Synopsis

The effect of Fe content of coating and Al content in the galvanizing bath on the coating adhesion of galvannealed ultra-low carbon IF (Interstitial Free) steel sheet was investigated using a lap-shear method and a gravel method. The exposed steel surface after removal of the galvannealed coating with hydrochloric acid solution was examined so as to discuss the relation between the geometrical shape of the coating/steel interface and the coating adhesion.

Galvannealed coating exhibits minimum adhesion strength and maximum peeling diameter in the region of 8-10 mass% Fe. Further increment of Fe content raised the coating adhesion, and high Al addition to the galvanizing bath also raised the minimum adhesion strength and lowered the maximum peeling diameter of the coating around 9 mass% Fe.

The steel surface exposed by the acid was even and smooth for the low Al content coating with 8-9 mass% Fe, but was uneven or rugged for the coating with relatively high coating adhesion. Further increment of Fe content in the coating developed a Γ -phase to form ledges with a pitch of about 100 nm at the coating/steel interface, and the increase of Al in the galvanizing bath resulted in uneven alloy formation, particularly discontinuous formation of the Γ -phase, causing uneven erosion of the steel surface and forming the ruggedness with a pitch comparable with α -Fe grain size at the coating/steel interface. It was assumed that the coating adhesion is governed by the ruggedness of the coating/steel interface and that formation of the Γ -phase contributes to increasing the adhesion strength.

1. 緒 言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (以下GA) は、その優れた塗装後耐食性あるいは溶接性から、自動車車体鋼板として外装用途を含め大量に使用されている。しかし、GAでは金属間化合物で構成された皮膜の脆性が皮膜性能上の問題

点となる場合があり、めっき/鋼界面の密着性 (以下界面密着性) の問題もその一つと考えられる。

GA皮膜の界面密着性の問題は、従来からプレコート鋼板でのエナメルヘア¹⁾あるいは接着剤による継手強度の低下^{2),3)}として報告された事例があるが、自動車車体用鋼板への適用においては外装材外面における低温チップング

性⁴⁾が重要であろう。低温チップングは寒冷地において車体面に石跳ね等による衝撃が加わった場合、低温で硬質化した塗膜が剥離する現象であるが、塗膜下のめっき皮膜に延性がない場合は、塗膜とともにめっき皮膜が、ほぼめっき/鋼界面で剥離し、防食上の観点からも問題となる。

G A皮膜の界面密着性については、パウダリング^{5),6)}やフレーキング現象^{7),8)}に比べれば過去の研究事例は少なく、皮膜の合金化度やめっき浴の Al 濃度の影響が報告されているもののその関与機構は必ずしも明確ではない。

本稿では、自動車車体用に多用されている極低炭素 Ti 添加 IF (Interstitial-Free) 鋼 G A を対象として界面密着性に及ぼす皮膜 Fe 濃度およびめっき浴 Al 濃度の影響を検討した結果を概説する。ここでは界面密着性の評価として引張剪断接着試験および低温チップング試験を行い、上記要因の影響を主としてめっき/鋼の界面構造の観点から考察した。

2. 実験方法

2-1 供試材の作成

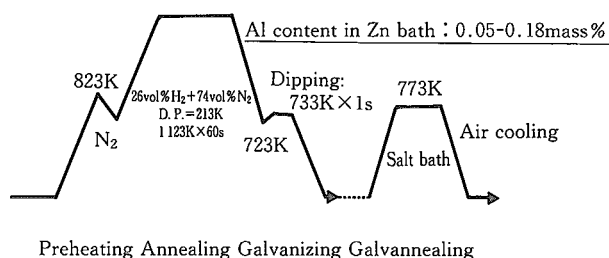
供試材は第 1 表に示す化学組成の極低炭素 Ti 添加鋼冷延フルハード材、板厚 0.8mm を用いた。この素材を 230mm×100mm に裁断し、有機溶剤で蒸気洗浄後、10% NaOH 溶液 75℃ で浸漬脱脂して溶融めっきに供した。

めっきにはガス還元型溶融めっき実験装置 [㈱レスカ製] を用いた。焼鈍条件等加熱履歴およびめっき条件を第 1 図に示す。めっき浴の Al 濃度は 0.05-0.18% の間で変化させた。加熱合金化処理は 500℃ に保持した塩浴中で行い、その後放冷することによって行った。

第 1 表 鋼板の化学成分値 (mass%)

Table 1 Chemical composition of steel sheet (mass%)

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



第 1 図 溶融めっきおよび合金化処理方法

Fig.1 Procedure for galvanizing and galvannealing

2-2 引張剪断試験

皮膜/鋼板界面強度を引張剪断接着試験により評価した。試験片は 20mmW×80mmL に裁断した矩形を 20mmW×12.5mmL で重ね合せ、サンスター(株)製一液型エポキシ系構造用接着剤を用いて接着した。接着剤の厚みは 250μm とした。試験片長手方向を引張り方向とし、(株)東洋精機製作所製 2 t 引張試験機を用い 23℃ の条件で 1 mm/min の速度で行った。

この方法で得られる界面強度は、基板鋼板の強度の影響を受け、負荷時に剪断変形以外に曲げ変形も加わるため、厳密な意味では剪断界面強度の評価ではないが、基板が同一である限り、実用的には十分な意味をもつと考えられる。

2-3 低温チップング試験

得られた G A 試験片を 70×150mm に裁断し自動車車体用 3 コート塗装を施しグラベロ法により -20℃ の条件で低温チップング試験を行った。G A 試験片はあらかじめ G A をリン酸塩処理液で処理した後、カチオン電着塗装 (20 μm) を施した後、中・上塗り (変性ポリエステル樹脂系) を行い合計で 100 μm の膜厚の塗装系とした。低温チップング試験は石灰石の碎石 (3 ~ 5 × 10⁻⁴ kg/個) を空気圧 2 kg/cm² で試験片に 10 個投射した、グラベロ投射を行った試験片に接着テープを貼付け強制的に剥離。前記 10 点の剥離径の平均径を評価値とすることで行った。

2-4 めっき皮膜の調査

G A 皮膜の組成は皮膜を 0.5Vol% のインヒビター (朝日化学 Ibit-700B) を含有する 10% 塩酸に溶解して Induced Coupled Plasma (ICP) により分析した。また、前記方法で皮膜を溶解除去した後の鋼板表面の形態を SEM によって観察した。引張剪断試験および低温チップング試験の剥離箇所については SEM/EDAX による調査を行った。

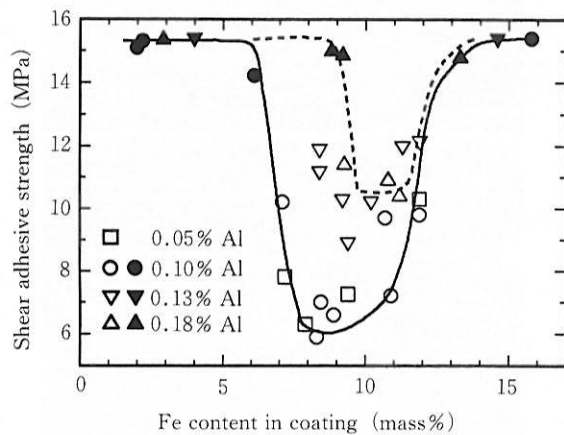
3. 実験結果

3-1 界面密着性の変化

第 2 図⁹⁾に皮膜の Fe 濃度と引張剪断接着強度の関係をめっき浴の Al 濃度をパラメータとして示す。引張剪断接着強度は皮膜中 Fe 濃度 6% 以下では比較的高い値を示し、8 ~ 10% で極小となり、さらに 12% 程度以上では回復する傾向が認められる。また、めっき浴の Al 濃度の高い場合は接着強度の極小値の低下が抑制される傾向にある。剥離形態については、図中 ● ■ ▲ は接着剤での凝集破壊が主、○ □ △ はめっき/鋼板の界面剥離が主であることを示す。また、皮膜 Fe 濃度 3% 以下の場合は、完全な接着剤層での凝集破壊が認められた。

第 3 図は低温チップング試験における剥離径に及ぼす皮

膜 Fe 濃度の影響を浴 Al 濃度 0.10%, 0.15% の 2 水準で示す。引張剪断試験の場合に類似して、耐低温チップング性は 8 ~ 9 % で大きく劣化し、皮膜 Fe 濃度の増加あるいはめっき浴 Al 濃度の増加により向上する傾向が認められる。



第 2 図 めっき浴中の Al 濃度と皮膜中 Fe 濃度に対する皮膜剪断強度の変化

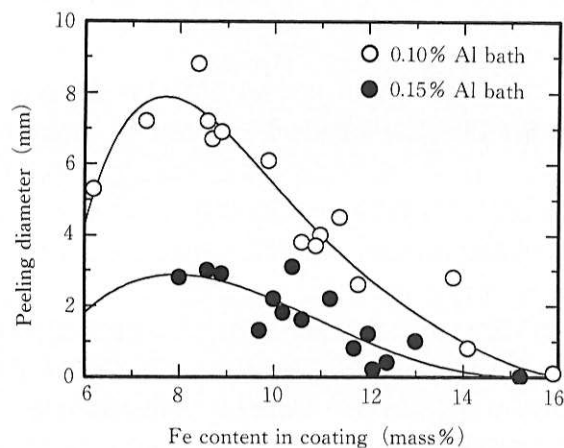
黒又り：接着剤の凝集破壊

白又り：めっき／鋼板界面での剥離

Fig. 2 Variation of shear adhesive strength of coating with Fe content in coating and Al content in galvanizing bath

Solid marks : failure at coating/steel interface

Open marks: cohesive failure

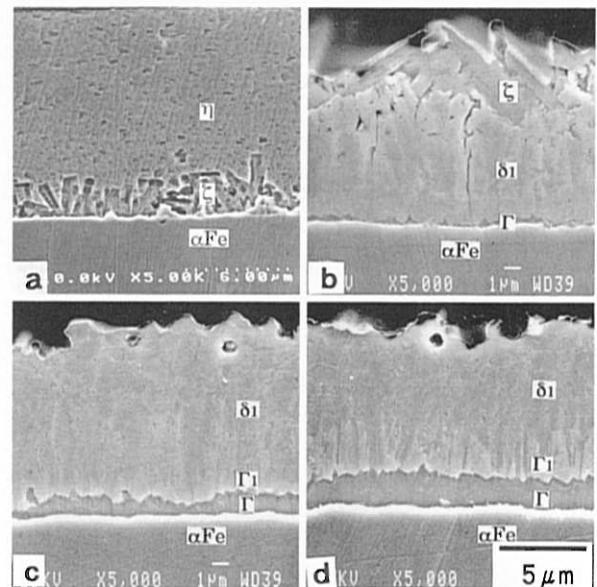


第 3 図 めっき浴中の Al 濃度と皮膜中 Fe 濃度に対する皮膜剥離径の変化

Fig. 3 Variation of peeling diameter of coating with Fe content in coating and Al content in galvanizing bath

3-2 加熱合金化処理に伴う皮膜構造の変化

第 4 図¹⁰⁾は 0.1% Al 浴から得られた皮膜の合金化処理過程における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} (ξ), FeZn_7 (δ_1), $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ (Γ_1), $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ (Γ) 相の 4 種類の Fe-Zn 金属間化合物相が析出する。この挙動を状態図(皮膜 Fe 濃度と相割合の関



第 4 図 773K で合金化処理を施したときの断面皮膜構造の変化 (めっき浴中の Al 濃度: 0.1mass%)

(a) めっきまま (2.5% Fe)

(b) 合金化 15s (9.1% Fe)

(c) 合金化 65s (11.6% Fe)

(d) 合金化 300s (14.6% Fe)

Fig. 4 Change of cross-sectional microstructure of 0.1mass%Al coating during galvannealing at 773K

(Al content in galvanizing bath; 0.1mass%)

(a) As-galvanized (2.5% Fe)

(b) Galvannealed for 15s. (9.1% Fe)

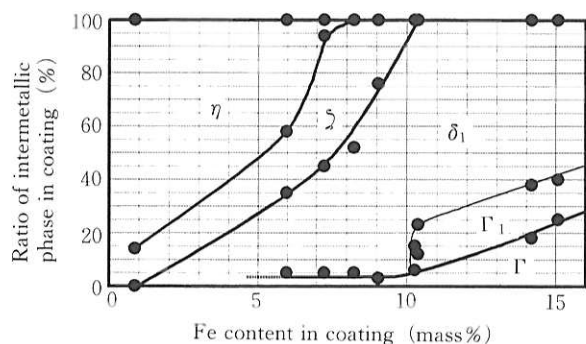
(c) Galvannealed for 65s. (11.6% Fe)

(d) Galvannealed for 300s. (14.6% Fe)

係)としてまとめたものが第 5 図である。皮膜 Fe 濃度が約 7% 付近では、 $\eta + \xi + \delta_1 + \Gamma$ 相が共存し、9 ~ 10% において (ξ) + $\delta_1 + \Gamma$ 組織となる。さらに、合金化が進行し 10 ~ 11% Fe 以上の領域では、 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分る。

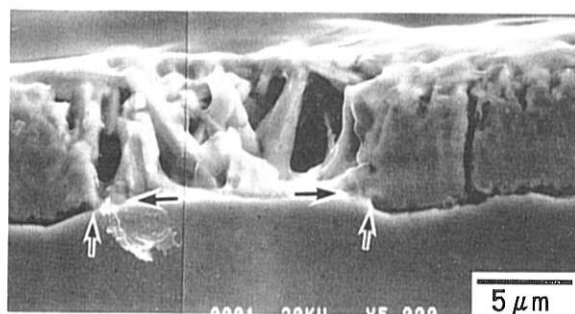
第 6 図¹¹⁾は浴中 Al 濃度 0.18% のめっき浴から得られた皮膜の、Fe 濃度 9.6% における皮膜組織を示す。第 4 図の 0.1% Al 浴めっき材 (例えば 11.6% Fe) では皮膜がマクロ的に均一であり、かつ Γ 相が比較的均一な厚さで析出しているのに対し、0.18% Al 浴のめっき材では皮膜の厚さが不均一であり、その不均一さのピッチはほぼ基板鋼板の αFe 結晶粒径と同程度となっており、さらに、めっき層の薄い部分で Γ 相の形成が抑制されていることも認められる。また第 6 図の合金化反応遅延部位 (めっき層の薄い部分) と Γ 相析出部位の各々の皮膜/基板界面の位置の比較から、合金化処理に伴い界面が αFe 側に移動することが分る。すなわち、0.18% Al 浴から得られるめっき皮膜の合金化処理後の皮膜組織は、基板 αFe 結晶粒単位で不均一となっていることが 0.1% Al のめっき材には見られない特徴である。

技術報文



第5図 773K で合金化処理を施したときの合金相の形成比率と皮膜中 Fe 濃度の関係
(めっき浴中 Al 濃度: 0.1mass %)

Fig.5 Relation between ratio of intermetallic phase and Fe content in coating galvanized at 773K
(Al content in galvanizing bath; 0.1mass%)



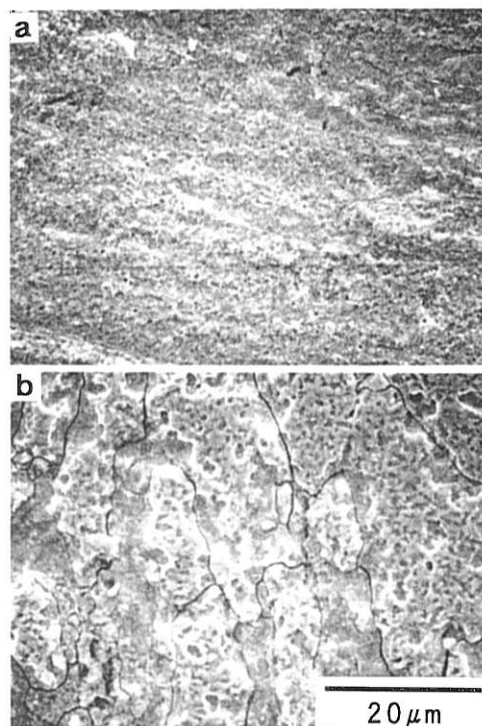
第6図 773K で合金化処理した9.6% Fe-0.18% Al 皮膜の断面構造 (めっき浴中 Al 濃度: 0.18mass %)
矢印は Γ 相の不連続部を示す

Fig.6 Cross-sectional microstructure of 9.6%Fe-0.18%Al coating galvanized at 773K
(Al content in galvanizing bath; 0.18mass%)
Arrows indicate discontinuity of Γ -phase.

3-3 皮膜/基板界面構造

めっき層/鋼界面の幾何学的形状は、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ので、めっき層をインヒビター含有塩酸で溶解除去しその形態を観察した。

第7図⁹⁾は皮膜 Fe 濃度10%前後の状態における、めっき層除去後の鋼板表面形態を浴 Al 濃度0.10%, 0.18%の2水準で示す。0.1% Al めっき浴の場合 (第7図(a)) にはめっき層除去後の表面形態は比較的平坦であるのに対して、0.18% Al めっき浴の場合 (第7図(b)) には、基板 α Fe 結晶粒程度のピッチを有する凹凸が認められる。



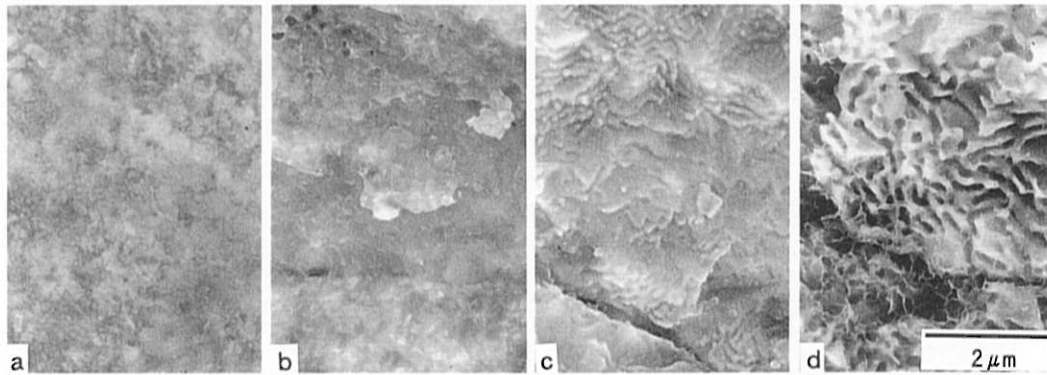
第7図 塩酸水溶液によって皮膜を溶解除去した鋼板表面のSEM写真

(a) 0.1mass % Al-11.6mass % Fe 皮膜
(b) 0.18mass % Al-10.2mass % Fe 皮膜

Fig.7 SEM micrographs of steel surface exposed by hydrochloric acid solution
(a) 0.1mass%Al-11.6mass%Fe coating
(b) 0.18mass%Al-10.2mass%Fe coating

この高 Al 浴条件 (0.18% Al) 下の不均一な界面形態は、第6図の不連続な Γ 相形成とその結果としての鋼の侵食量の不均一に対応するものと考えられる。すなわち、 Γ 相が形成される程度に合金化反応が顕著であった部分の鋼素地は皮膜溶解除去後には凹部として観察されることが考えられる。

第8図⁹⁾は、0.1% Al 浴から得られた合金化処理材のめっき層除去後の鋼板表面の高倍率での形態観察結果を示す。0.1% Al 浴の場合、めっき層除去後の鋼板表面の形態は、低倍率視野では比較的平坦であるが、皮膜中の Fe 濃度が約11%以上 (Γ 相の成長が顕著となる領域) になると、100 nm ピッチ程度の微細なレッジ構造が観察される。レッジ構造は、合金化の進行とともにかなり明瞭になるが、このことは、レッジ構造が Γ 相成長と深く関連することを意味する。



第8図 皮膜を除去したあとの高倍率の鋼板表面 SEM 写真 (めっき浴中 Al 濃度: 0.1 mass %)
 (a) 0.76 mass % Fe (めっきまま) (b) 8.9 mass % Fe (c) 10.6 mass % Fe (d) 15.0 mass % Fe
 Fig.8 High magnification SEM micrographs of exposed steel surface after removal of galvanized coating
 (Al content in galvanizing bath; 0.1 mass %)
 (a) 0.76 mass % Fe (as galvanized) (b) 8.9 mass % Fe (c) 10.6 mass % Fe (d) 15.0 mass % Fe

3-4 剝離面の形態

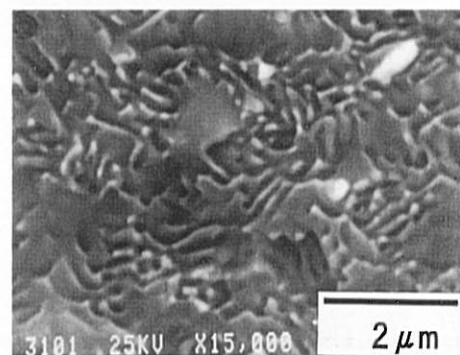
第9図は引張剪断試験における剝離面の形態を示す。剝離部鋼板素地側の形態は接着強度が低い場合、第9図(a)のように比較的平坦であるのに対して、接着強度が高い場合、わずかに界面剝離形態を示した部分では第9図(b)のように部分的に α Fe 粒界での剝離が認められ、皮膜側には第9図(c)のように皮膜側への α Fe 結晶粒の付着が認められる。また、 Γ/α 界面のレッジ構造が形成される高 Fe 濃度皮膜の場合は α Fe 粒が剝離した部分を除けば、第10図¹⁰⁾のように剝離部分で前述したレッジが観察された。

低温チップング試験における剝離部の鋼板素地の形態も引張剪断試験の場合と同様の剝離形態が観察された。

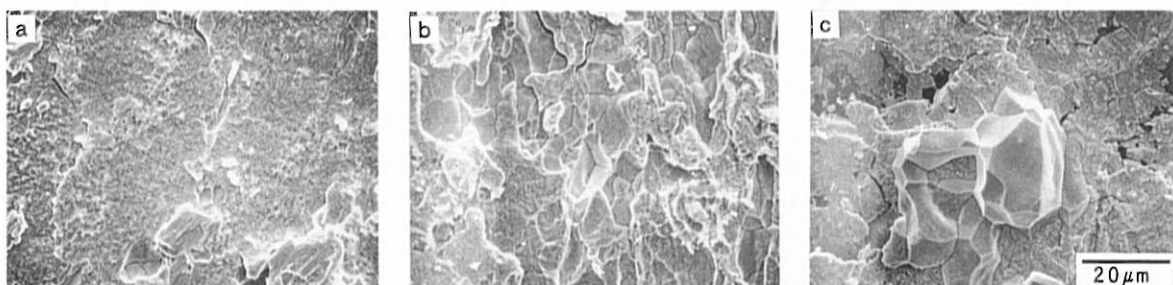
なお、第9図の例で露出した α Fe 粒の表面を EDS で調査すると 10~20 wt % 程度の Zn が検出されることから、こうした α Fe 粒界での破壊は粒界への Zn 侵入に起因していることが推察できる。

第11図は浴 Al 濃度 0.15 % のめっき層断面の合金化過程での形態変化を Nital 腐食により追跡したものであるが、合金化の進行により鋼表層の α Fe 粒界の一部が鋭敏に腐

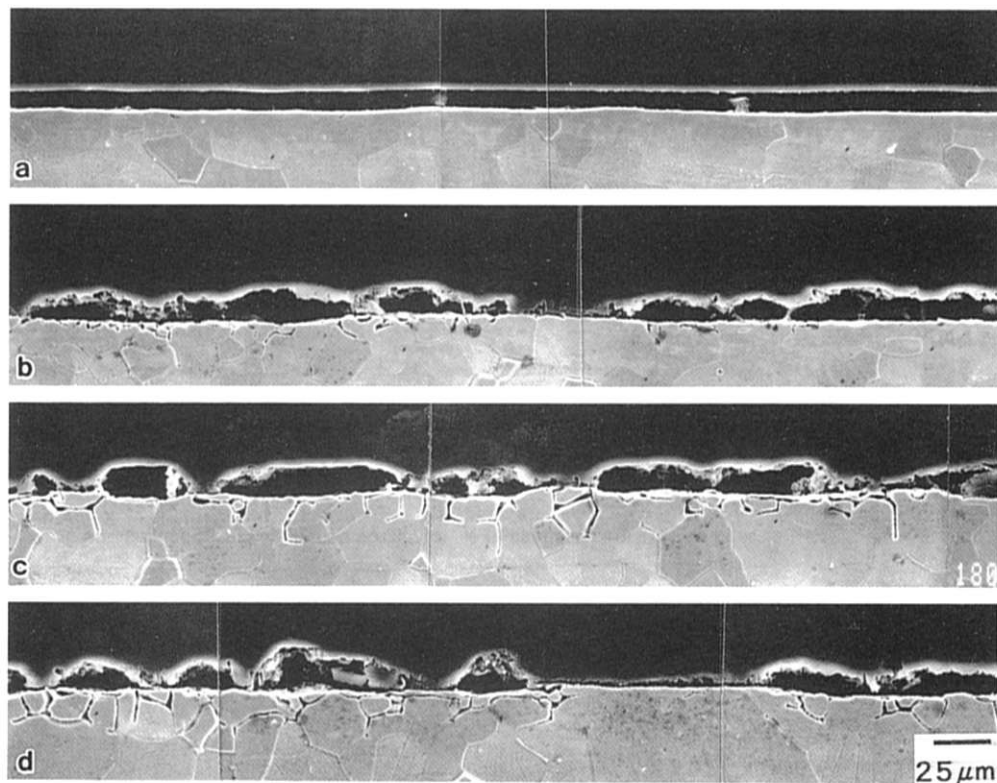
食されており、合金化過程での α Fe 粒界への Zn 侵入をうかがわせる。なお、この粒界の腐食は浴 Al 濃度が高い程鋭敏な傾向がある¹¹⁾。



第10図 剪断引張試験後の母材側表面に見られるレッジ構造の SEM 写真
 Fig.10 SEM micrographs of the fractured surface on substrate side after the lap-shear test
 15.9 mass % Fe - 0.1 mass % Al coating



第9図 剪断引張試験後の母材/皮膜界面の SEM 写真
 (a) Al: 0.10 mass %, Fe: 8.7 mass %, 母材側 (b) Al: 0.18 mass %, Fe: 10.6 mass %, 母材側
 (c) Al: 0.18 mass %, Fe: 10.6 mass %, 皮膜側
 Fig.9 SEM micrographs of substrate/coating interface structure after lap-shear test
 (a) Al: 0.10 mass %, Fe: 8.7 mass %, substrate side (b) Al: 0.18 mass %, Fe: 10.6 mass %, substrate side
 (c) Al: 0.18 mass %, Fe: 10.6 mass %, coating side



第11図 合金化過程で生じる断面皮膜形態の変化
(0.15mass % Al-Zn 浴ラボめっき, 773K での合金化, 9 mass % 硝酸-エタノールエッチ)
(a) めっきまま, (b) 60s, (c) 180s, (d) 300s

Fig.11 Change in cross-sectional view of coating during galvannealing (Galvanized in 0.15mass%Al bath in the lab., galvannealed at 773K, etched with 9mass% nitric acid-ethanol)
(a) As-galvanized, (b) 60s, (c) 180s, (d) 300s

4. 考 察

引張剪断接着強度あるいは低温チップング剥離径に対しては各種の要因が影響すると考えられ、使用する接着剤や塗膜樹脂の特性、あるいは母材の強度に依存すると考えられる。しかし、本稿の範囲では母材特性および接着剤や塗膜樹脂の特性は一定と見なせるので、接着強度あるいはチップング剥離径の変動はめっき皮膜構造あるいはめっき/鋼の界面構造等GA化反応に起因するものと考えられる。

さらに本稿の範囲内では引張剪断接着強度と低温チップング性はほぼ対応する変化の挙動を示したので、一括して界面密着性としてこれらの特性を捉えGA反応の観点からの考察を試みたい。

さて、界面密着性に影響する因子として考えられる要因の一つにめっき皮膜の延性あるいは脆性がある。めっき皮膜の延性の有無は界面密着性に影響すると考えられる。仲澤ら²⁾は、引張剪断接着試験において金属間化合物系のめっきの場合に、めっき/鋼板での界面剥離を伴う接着強度の低下を報告しており、純亜鉛めっきの場合、こうした強度低下は起らないとしている。また、Kawaguchiら⁴⁾が行った低温チップングによる評価においても溶融亜鉛めっきままでほとんど剥離しないことが示されている。第2図の

結果においても、皮膜 Fe 濃度が6 % Fe 未満の領域で高い界面強度が確保されており、この領域で存在する η 相の延性が、皮膜中におけるクラックの発生・進展を抑制するものと考えられる。

さて、合金化が進み η 相がほとんど消失すると、第2図の極小領域のように界面強度は著しく低下するが、皮膜 Fe 濃度の更なる増加により界面密着性は回復傾向を示す。 η 相の消失による急激な界面密着性の低下は、延性相の消失と対応するが、皮膜 Fe 濃度11%超の範囲での界面密着性の回復は、めっき層を構成する相の硬度の変化等では説明しがたい。なぜなら、一般に最も脆いと考えられる Γ 1相やそれに準じる Γ 相が皮膜 Fe 濃度11%超の領域では第4図のように肥大化するからである。したがって、 η 相が共存しない範囲での界面密着性の変化は、めっき層を構成する相の機械的な特性の変化によっては説明し難いと考えられる¹³⁾。

本稿の範囲では、GA皮膜の界面密着性の支配的因子は、 η 相が共存する低 Fe 組成の範囲を除き、界面の幾何学的な形態および鋼板表層の α Fe の粒界構造であると考えられる。

界面の凹凸形状の界面密着性に対する寄与については、例えば、Robertson¹⁴⁾の耐熱鋼における酸化皮膜の密着性

に関して用いたモデルを援用すれば、平坦な界面に対し凹凸形状を有する界面は $(1+\chi^2)$ 倍だけ臨界歪エネルギー解放率が大きいとされている。ここで

$$\chi = \beta \cdot H^2 / L$$

であり、 H は界面粗さの振幅幅、 L は界面粗さのピッチ、 β は定数である。したがって、界面に深くかつピッチの細かい凹凸が形成される場合界面強度が向上すると考えられる。

本稿における知見の一つは Γ 相がかなり成長した領域での界面密着性の回復であるが、第8図のように皮膜Fe濃度が増加し、 Γ 相がかなり成長すると $\alpha\text{Fe}/\Gamma$ 界面において100nmオーダーのピッチでレジの形成が認められる。こうした微細な凹凸が界面の密着性の向上に寄与することは上記のモデルから十分考えられるであろう。

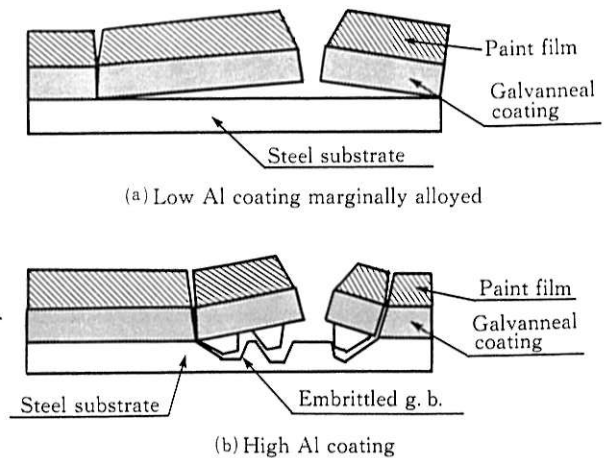
また、めっき浴中のAl濃度増加により皮膜/基板界面強度が上昇する現象についても第7図(b)のようにめっき/鋼界面に αFe 粒径オーダーのピッチの凹凸が形成されることが理由の一つとして考えられる。こうした αFe 粒径オーダーのピッチの凹凸が形成される理由は、極低炭素Ti添加IF鋼においては、めっき浴のAl濃度が高い場合、

(111) α におけるFe-Zn反応が αFe 粒界や(100) α 、(101) α 結晶面上に比べて遅く、結果として(111) α 面における鋼の侵食量が小さいために生じると考えられる^{11),15)}。もっとも、 αFe 粒径オーダーの凹凸は先のRobertsonのモデルに従えば L に対して H が非常に小さく、したがって界面密着性向上への寄与は100nmオーダーのピッチで形成するレジに比較し小さいものと思われる。

以上の考察から、高合金化による、あるいはめっき浴Al濃度の増加による界面密着性の向上が、界面の形態的な変化からある程度定性的に説明できる。しかしながら、こうした界面の形態的な変化にはほぼ交絡する形で鋼板表層の αFe 粒界の構造変化のあることも見逃せない。

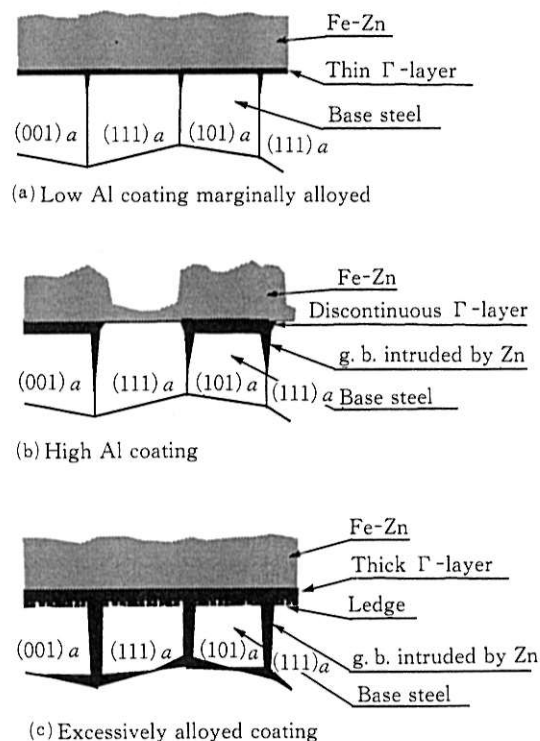
極低炭素Ti添加IF鋼においては、合金化反応過程で αFe 粒界にZnが侵入することが知られている¹⁶⁾。第10図の破面形態や、第11図の腐食形態でも αFe の粒界脆化の発生が推察できる。Zn侵入による αFe 粒界の脆化は、鋼の最表層に留まる限りは、界面の密着性に有利に働くと考えられる。即ち、めっき層に発生したクラックの伝播過程において、クラックの伝播経路が第12図(b)のように迂回もしくは分岐するため、めっき/鋼板界面の剥離が緩和されるものと考えられる。

第13図は浴Al濃度、皮膜Fe濃度の変動によるめっき層・界面の構造変化を模式的に示したものである。浴0.1%Al以下の低Al条件の合金化が完了する近傍(第13図(a))では界面形態は平坦で αFe 粒界の脆化も抑制される。浴Al濃度が高いと鋼素地に依存した反応速度の差異が顕在化して界面の αFe 粒オーダーの凹凸が発生するとともに、 αFe の粒界が幾分脆化する(第13図(b))。高合金化状態では界面に微細レジ構造が生じるとともに αFe 粒界の脆化



第12図 剥離試験のあとの皮膜断面の模式図
(a) 合金化完了時の低Al濃度皮膜
(b) 高Al濃度皮膜

Fig.12 Schematic diagram showing cross-sectional microstructure of coating after peeling test
(a) Low Al coating marginally alloyed
(b) High Al coating



第13図 合金化に伴う皮膜構造の模式変化 (母材: IF鋼)
Fig.13 Schematic representation of change of coating structure with galvannealing (Substrate: IF steel)

が更に顕著となる(第13図(c))。もっとも高合金化による粒界の脆化は、55% Al-Znでの事例のように、Znの αFe 粒内への拡散で最終的には緩和される¹⁷⁾可能性もあるかも知れない。いずれにしろ、第13図に示したような界面形態、 αFe 粒界の脆化が界面の密着性の変動にかなり大きな影響を及ぼしているものと考えられる。

また、以上の点からGA皮膜の界面密着性向上の観点に

立てば、皮膜 Fe 濃度あるいは溶 Al 濃度の増加が有効な方法である。しかし、皮膜 Fe 濃度の増加は通常、皮膜の耐パウダリング性の低下をもたらす、また溶 Al 濃度の過剰な増加はめっき表面に激しい凹凸をもたらすので、これらの点を考慮した上での鋼板表層の粒界構造を含めた界面構造の制御が重要であると思われる。

5. 結 論

773K で合金化処理した極低炭素 Ti 添加鋼 G A 鋼板のめっき/鋼界面の密着性を引張剪断接着試験、低温チップング試験により評価し、以下の結論を得た。

- (1) 界面密着性は η 相の消失により急激に低下するが、高合金化により回復する。合金化が完了する近傍では界面密着性が最も低い傾向にある。
- (2) 溶 Al 濃度の上昇により上記の合金化が完了する近傍における界面密着性の低下が緩和される。
- (3) 界面密着性に関与する因子として、① G A 化反応が母材

組織に依存する結果として生じる α Fe 粒径オーダーのピッチのめっき/鋼界面の凹凸、② Γ 相成長の過程で生じる Γ / α 界面のレジ構造の形成、③ α Fe 粒界への Zn 侵入により生じる鋼表層 α Fe 粒界の脆化が考えられた。



中森俊夫/Toshio Nakamori

本社 知的財産部 参事

(問合せ先：06-489-5723)

参考文献

- 1) 小久保一郎, 野村伸吾, 塩田明俊: 神戸製鋼技報, 36(1984), p.102
- 2) 仲澤真人, 糸見誠, 米野寛: 日本接着協会誌, 25 (1989), p.9
- 3) 中森俊夫, 坂根正, 須藤忠三, 澁谷敦義: 鉄と鋼, 77 (1991), p.105.
- 4) H. Kawaguchi, A. Tanaka, S. Sudo and H. Nakano: 3rd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '95), Chicago, (1995), p.605
- 5) 徳永良邦, 山田正人, 羽田隆司: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 997.
- 6) T. Nakamori and A. Shibuya: 1988 World Materials Congress, Chicago, 'Corrosion Resistant Automotive Sheet Steels', ed L. Allegra, ASM, (1988), p.139.
- 7) 中山元宏, 金丸辰也, 沼倉行雄: CAMP-ISIJ, 5 (1992), p.1665
- 8) 板橋雅己, 青木智久, 橘高敏晴: 日新製鋼技報, No. 69 (1994), p.48
- 9) T. Nakamori, Y. Adachi, M. Arai and A. Shibuya: ISIJ International, 35 (1995), p.1494
- 10) 足立吉隆, 荒井正浩, 中森俊夫: 鉄と鋼, 80(1994), p.225
- 11) 足立吉隆, 荒井正浩, 中森俊夫: 鉄と鋼, 80(1994), p.647
- 12) 中森俊夫, 荒井正浩, 武内孝一, 澁谷敦義, 土岐保, 保母芳彦: CAMP-ISIJ, 8 (1995), p.1546
- 13) W. van Koesveld, M. Lamberigts, A. van der Heiden, and L. Bordinon: 3rd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '95), Chicago, (1995), p.343
- 14) J. Robertson: Material Science Tech., 6 (1990), p.81
- 15) 足立吉隆, 中森俊夫, 亀井一人: 日本金属学会誌, 56 (1992), p.1235
- 16) I. Gupta: SAE-840216, (1984)
- 17) L. Allegra, H. E. Townsend: Metall. Trans. A 14A (1983), p.401