

報告番号 甲第4309 号

透過型電子顕微鏡による  
合金化溶解亜鉛めっき皮膜の微細積層構造に関する研究

加藤 丈晴



①

透過型電子顕微鏡による

合金化溶融亜鉛めっき皮膜の微細積層構造に関する研究

加藤 丈晴

## 目次

### 第1章 緒言

1-1 表面処理鋼板	1
1-2 Fe-Zn 金属間化合物	1
1-2-1 $\Gamma$ 相( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ )	4
1-2-2 $\Gamma_1$ 相( $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ )	6
1-2-3 $\delta_{ik}$ 相( $\text{FeZn}_7$ )と $\delta_{ip}$ 相( $\text{FeZn}_{10}$ )	6
1-2-4 $\zeta$ 相( $\text{FeZn}_{13}$ )	9
1-3 過去におけるめっき皮膜の研究	10
1-4 実験目的	12
参考文献	13

### 第2章 集束イオンビーム装置

2-1 集束イオンビーム(Focused Ion Beam; FIB)装置	15
2-2 イオン源	15
2-3 FIB 装置の基本構成	16
2-4 FIB 装置による TEM 試料作製における加工手順	17
2-5 FIB 加工におけるノウハウ	21
2-6 加工の際の注意点	24
参考文献	28

### 第3章 合金化溶解亜鉛めっき鋼板の透過電子顕微鏡断面観察

3-1 はじめに	29
3-2 Fe-Zn 金属間化合物の同定法	29
3-2-1 $\Gamma$ 相	36
3-2-2 $\Gamma_1$ 相	37
3-2-3 $\delta_{ik}$ 相と $\delta_{ip}$ 相	38
3-2-4 $\zeta$ 相	39
3-3 実験方法	41
3-3-1 供試材の作製	41
3-3-2 皮膜構造及び皮膜/基板界面構造の解析方法	42
3-4 実験結果	43
3-4-1 FIB 装置により加工された合金化溶解亜鉛めっき鋼板の TEM 断面写真	43
3-4-2 基板 $\alpha\text{Fe}$ /めっき皮膜との界面付近	43



3-4-3	めっき皮膜の中間領域	48
3-4-4	めっき皮膜最表面の領域	54
3-4-5	めっき皮膜の SEM 観察	55
3-5	考察	56
3-5-1	SEM 及び TEM によるめっき皮膜観察の比較	56
3-5-2	めっき皮膜における $\delta_{ik}$ 相と $\delta_{ip}$ 相	57
3-6	まとめ	57
	参考文献	58

## 第4章 溶融亜鉛めっき (0.1mass%Al-Zn)鋼板の透過電子顕微鏡断

### 面観察

4-1	はじめに	59
4-2	実験方法	59
4-2-1	供試材の作製	59
4-2-2	皮膜構造及び皮膜/基板界面構造の解析方法	59
4-3	実験結果	60
4-3-1	溶融亜鉛めっき(0.1mass%Al-Zn)皮膜	60
4-3-2	めっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面	62
4-3-3	$\zeta$ 相と基板 $\alpha$ Fe との結晶学的方位関係	67
4-3-4	$\delta_1$ 相と基板 $\alpha$ Fe との結晶学的方位関係	70
4-4	考察	71
4-4-1	GI 鋼板におけるめっき皮膜	71
4-4-2	0.1mass%Al-Zn 皮膜/基板 $\alpha$ Fe の界面構造	72
4-5	まとめ	73
	参考文献	74

## 第5章 0.2mass%Al-Zn めっき鋼板の合金化処理によるめっき層構

### 造の変化

5-1	はじめに	75
5-2	実験方法	77
5-2-1	供試材の作製	77
5-2-2	皮膜構造及び皮膜/基板界面構造の解析方法	77
5-3	実験結果	78
5-3-1	めっき皮膜構造の変化	78



5-3-2	500°C×1sの合金化処理によるめっき皮膜/基板αFe界面	82
5-4	考察	86
5-5	まとめ	90
	参考文献	90
第6章	融体 Zn(0.2mass%Al-Zn)/αFe 反応界面のその場加熱観察	
6-1	はじめに	91
6-2	実験方法	91
6-2-1	供試材の作製	91
6-2-2	TEM内でのめっき皮膜構造解析及び、加熱実験方法	91
6-3	実験結果	92
6-4	まとめ	98
	参考文献	98
第7章	総括	99
	謝辞	



## 第1章 緒言

## 1-1 表面処理鋼板

鉄鋼材料では新しい機能や装飾性の付加などを目的として、古くから表面処理が行われてきた。鉄鋼材料において主に、耐食性の向上を目的として表面処理鋼板が以前から研究され、1980年代前半頃からこの表面処理鋼板の生産量は大幅な拡大傾向にあった。このように表面処理鋼板の需要が爆発的に増大した背景は亜鉛めっき鋼板を中心とした安価で防錆効果の高い鋼板が自動車や建設分野で大量に採用されたことである。とりわけこの亜鉛めっき鋼板に関しては国内では1991年に生産量のピーク(約1400万トン/年)を迎え現在での生産量は平行線をたどっている<sup>(1)</sup>。

表面処理鋼板は広い分野で以前から使用されているが近年のニーズの高度化、多様化に伴い多種多様な表面処理鋼板が商品化されている。これらの旺盛な需要を背景として品質や機能を向上させる技術あるいは新商品の製造に適した新しいプロセスの開発も盛んである。

現在、工業的に多量生産されている表面処理鋼板の製造プロセスは大まかに溶融めっき法と電気めっき法とに区別される。前者では亜鉛、アルミニウム、亜鉛-アルミニウム合金、ターン等がめっきされ、後者では亜鉛、亜鉛-鉄合金、亜鉛-ニッケル合金、スズ、クロム、ニッケル、銅等がめっきされる。また特に、この2つのめっき法で生産される表面処理鋼板で大部分を占めているのは亜鉛めっき鋼板である。

前者のめっき法で製造される亜鉛めっきによる溶融亜鉛めっき鋼板(Galvanized steel; GI鋼板)は基板となる薄板鋼板を融体亜鉛浴に連続的に溶融めっきするラインが開発され、めっき皮膜の優れた耐食性、耐酸化性、製造コストなどから1980年代前半から自動車用防錆鋼板として大量に生産されるようになった。しかしながら、この溶融亜鉛めっき鋼板はめっき皮膜表面にZnが存在するため母材の鋼板より成形性、溶接性、塗膜密着性が劣るという欠点を持っていた。そこで、連続溶融めっきされたGI鋼板を引き続き450°Cから500°Cの温度で焼鈍し製造される合金化溶融亜鉛めっき鋼板(Galvannealed steel; GA鋼板)が登場した。溶融めっき後、焼鈍されることによりZnとFeの拡散反応によりめっき皮膜はFe-Znの合金相で形成される。めっき皮膜表面までZnに代わりFe-Zn合金相が形成されることにより溶接性、塗膜密着性さらに耐食性も飛躍的に向上した。

## 1-2 Fe-Zn 金属間化合物

合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき皮膜はFe-Znの金属間化合物により構成されている。従来からいわれているそのFe-Zn金属間化合物は $\Gamma(\text{Fe}_3\text{Zn}_{10})$ 、 $\Gamma_1(\text{Fe}_5\text{Zn}_{21})$ 、 $\delta_1(\text{FeZn}_7)$ 、 $\zeta(\text{FeZn}_{13})$ の4種類である。Table 1-1に4種類のFe-Zn金属間化合物の構造及び物理的性質について示す。Fig.1-1(a)にMassalsky<sup>(2)</sup>によるFe-Znの状態図を示す。このFe-Znの状態図であるが、過去何度か書き換えられている。当初のものは $\delta_1$ 相は、 $\delta_{1k}$ 相と $\delta_{1p}$ 相に区別



Table 1 The structures and properties of four different kinds of Fe-Zn intermetallic compounds.

	$\zeta$	$\delta_1$	$\Gamma_1$	$\Gamma$
Composition Range(at%Fe)	FeZn <sub>13</sub>	FeZn <sub>7</sub>	Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	Fe <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub>
Kubaschewski(300°C) <sup>1)</sup>	6.7-7.2	8.5-13.0	18.5-23.5	24.0-31.0
Hansen and Anderko(450°C) <sup>2)</sup>	7.2-6.9	13		31.3-23.7
Bastin et al(500°C) <sup>3)</sup>			21.0-18.5	31.5-25.0
Ghoniem and Lohberg(450°C) <sup>4)</sup>	7.5-6.5	13.4-8.7		
Onishi et al(s-s at 300°C) <sup>5)</sup>	9.5			
Short and Mackowiak (s-v at 501°C) <sup>6)</sup>	12.2-12.0	16.9-12.5	24.6-22.1	40.2-35.9
Brown(500°C pressure) <sup>7)</sup>	7.5-6.7	13.4-8.5		
Symmetry	Monoclinic	Hexagonal	Fcc	Bcc
Lattice parameter, Å	A=10.862 B=7.608 C=5.076 b=100.32°	a=12.815 c=57.35	17.963	9.018
Pearson symbol	MC28	hp555	cF408	cI52
Space group	C2/m	P63mc	F43m	I43m
Magnetic property	Para-magnetic	para-magnetic	Para-magnetic	Para-magnetic
specific gravity(g/cm <sup>3</sup> )	7.15	7.24		7.36
Microhardness				
Allen <sup>8)</sup>	200	350-300		250
Bastin et al. <sup>2)</sup>	208	358	505	326
Drewitt <sup>9)</sup>	150	380-200		450
Short and Mackowiak (s-v) <sup>10)</sup>	250	315	340	265
Atomic number per unit cell	28	555±8	408	52

1)O. Kubaschewski; *Iron-Binary phase diagrams, 1st ed., Springer-Verlag. New York, (1982) 172.*

2)M. Hansen and K. Anderko; *Constitution of binary alloy, New York, (1958) 737.*

3)G. F. Bartin, F. J. J. van Loo, and G. D. Rieck; *Z. Metallkde., 65 (1974) 656.*

4)M. A. Ghoniem and A. Lohberg; *Metallwirtschaft u Metallmarkt, 26 (1972) 1026.*

5)M. Onishi, Y. Wakamastu and T. Sasaki; *ibid., 37 (1973) 724.*

6)N. R. Short and J. Mackowiak; *Met. Sci., 9 (1975) 496.*

7)W.N. Brown; PHD thesis, University of London (1977).

8)C. Allen; PHD thesis, University of London (1963).

9)R. Drewitt; *Anticorros. Methods Mater., 16 (1969) 11.*

10)P. J. Gelling, E. W. der Bree and G. Gierman; *Z. Metallkde., 70 (1979) 315.*

(Fig.1-1(b))<sup>3)</sup>されていた。より以前のもは $\delta_1$ 相が1つ<sup>4)</sup>になっていた。また、 $\delta_1$ 相に高温相があり、そのため高温相と低温相をそれぞれ $\delta$ 相と $\delta_1$ 相と区別する状態図<sup>5)</sup>も一時期報告された。その後、高温 X 線回折結果から、結晶粒径が異なるのみで結晶構造は等しいと報告された<sup>6,7)</sup>。しかしながら、洪ら<sup>8)</sup>は Fe-rich 側の $\delta_{1k}$ 相と Zn-rich 側の $\delta_{1p}$ 相の单相



作製に成功し、X線回折を行ったところ現れるピークは $\delta_{ik}$ 相、 $\delta_{ip}$ 相共に全く違いはな

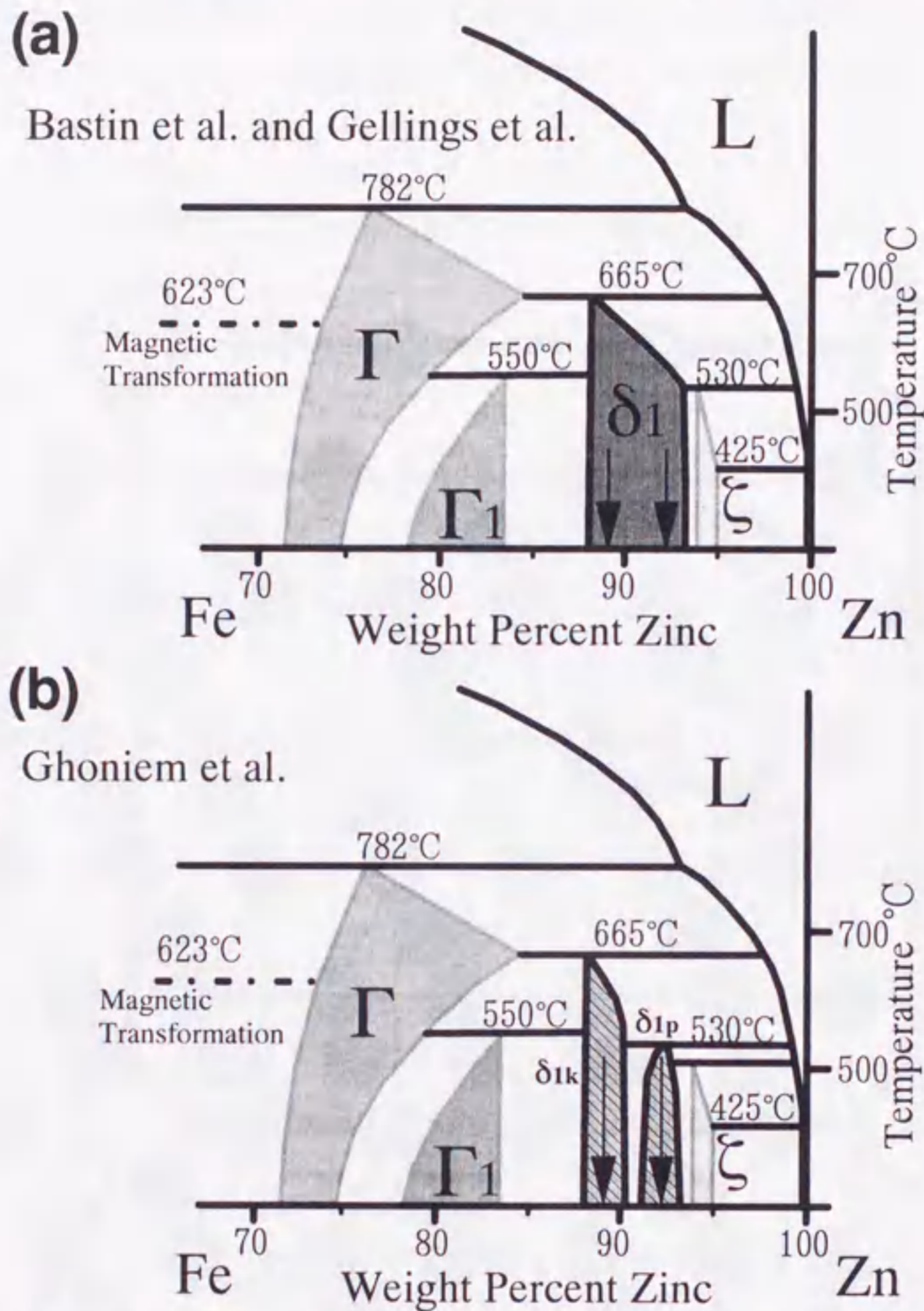


Fig.1-1 The phase diagram of the Fe-Zn system in the Zn-rich side. (a)Proposed by Bastin et al. and Gellings et al. Only  $\delta_1$  phase region exists. (b)Proposed by Ghoniem et al. The  $\delta_1$  phase is subdivided into  $\delta_{1k}$  and  $\delta_{1p}$  phases.

かったが、電子線回折から $\delta_{ik}$ と $\delta_{ip}$ 相では結晶構造が異なる(1-2-3で述べる)ことを確認した。従って、Fe-Znの状態図において $\delta_1$ 相はFig.1-1(b)のようにFe-rich側の $\delta_{1k}$ 相とZn-rich側の $\delta_{1p}$ 相とに分かれ、実際、合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA鋼板)のめっき皮膜に $\delta_{1k}$ 相、 $\delta_{1p}$ 相は共に存在<sup>(9)</sup>した。

$\Gamma_1$ 相については最近発見された相であり、過去の状態図<sup>(3)</sup>に記載されてなかった。これは過去のめっき皮膜の研究においてこれらFe-Zn金属間化合物相のエッチング技術が



開発されていなかったため、 $\Gamma_1$ 相と $\Gamma$ 相との区別ができなかったためである。近年になり、このエッチング技術が発展し、さらに、X線回折による結晶の研究が進むことにより発見<sup>(10,11)</sup>された。次にこれらの金属間化合物の結晶構造について説明する。

1-2-1  $\Gamma$ 相( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ )

この $\Gamma$ 相の研究は他の金属間化合物より X線回折やメスバウワースペクトルによ

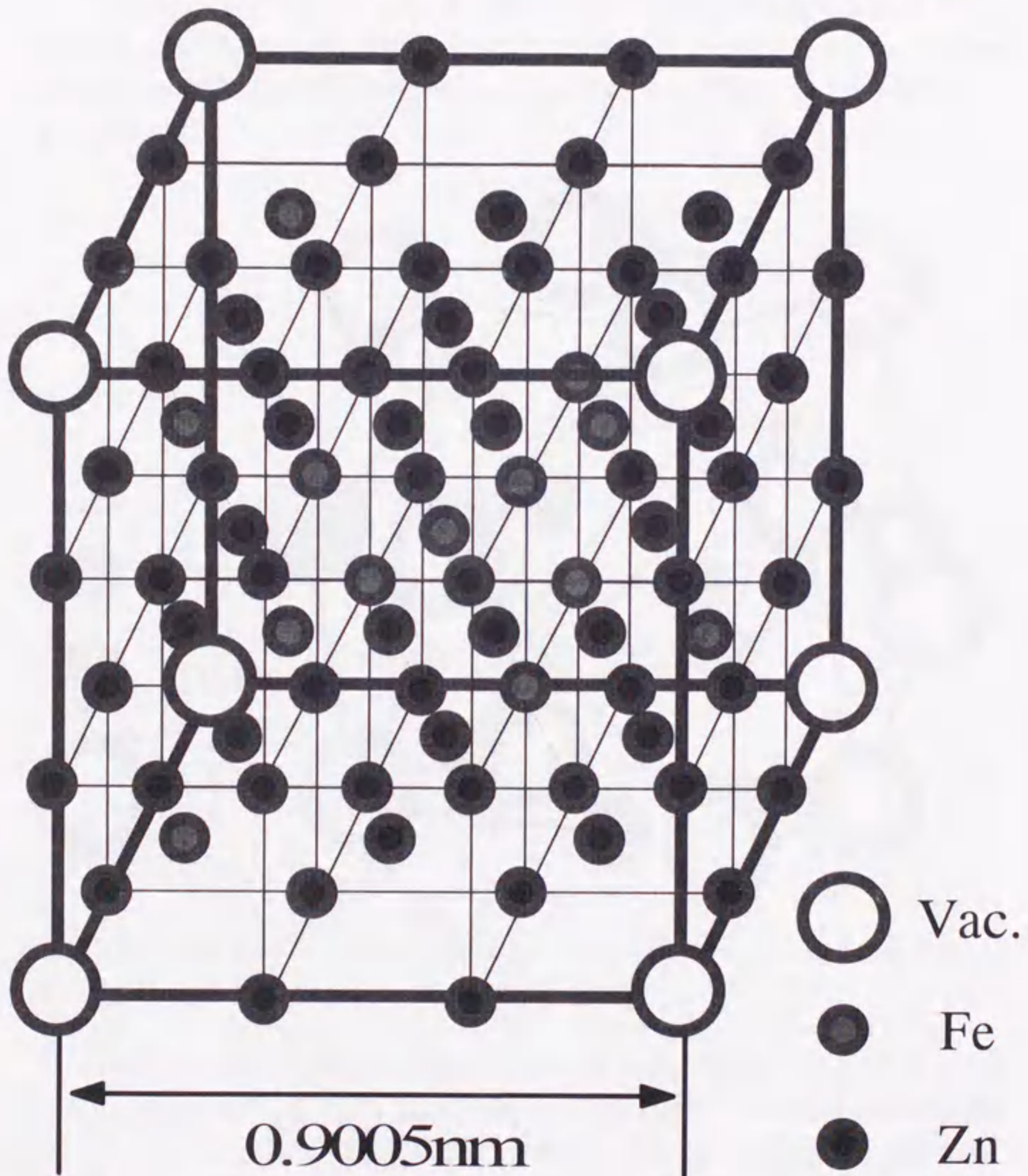


Fig. 1-2 The Crystal lattice of  $\Gamma$  phase( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ).



り、より詳しく結晶構造が研究されている。 $\Gamma$ 相の結晶構造は、 $\gamma$ 型 ( $D8_2$  型) の結晶構造<sup>(12,13,14,15)</sup>である。Fig.1-2 に $\Gamma$ 相の結晶構造の模式図を示す。基本格子は bcc 構造であり、この bcc 格子が 27 個集まり基本単位胞を作る。この単位胞の頂点の部分と体心部分に空孔が存在する構造である。その他の原子位置は Fe 原子または Zn 原子が存在する。格子定数は 9.018nm から 8.974nm まで変化する。亜鉛濃度が 76.3-68.7at% と変化<sup>(16,17,18)</sup>することに依存する。

実際の結晶は Fig.1-2 に示すような空孔の周りの原子は空孔に少し偏った原子位置を取っている。そのずれは結晶の格子定数に比べ極めて小さい値であるため、透過型電子顕微鏡において特に電子回折を使った解析では $\Gamma$ 相は bcc の結晶として取り扱われることに問題はない。

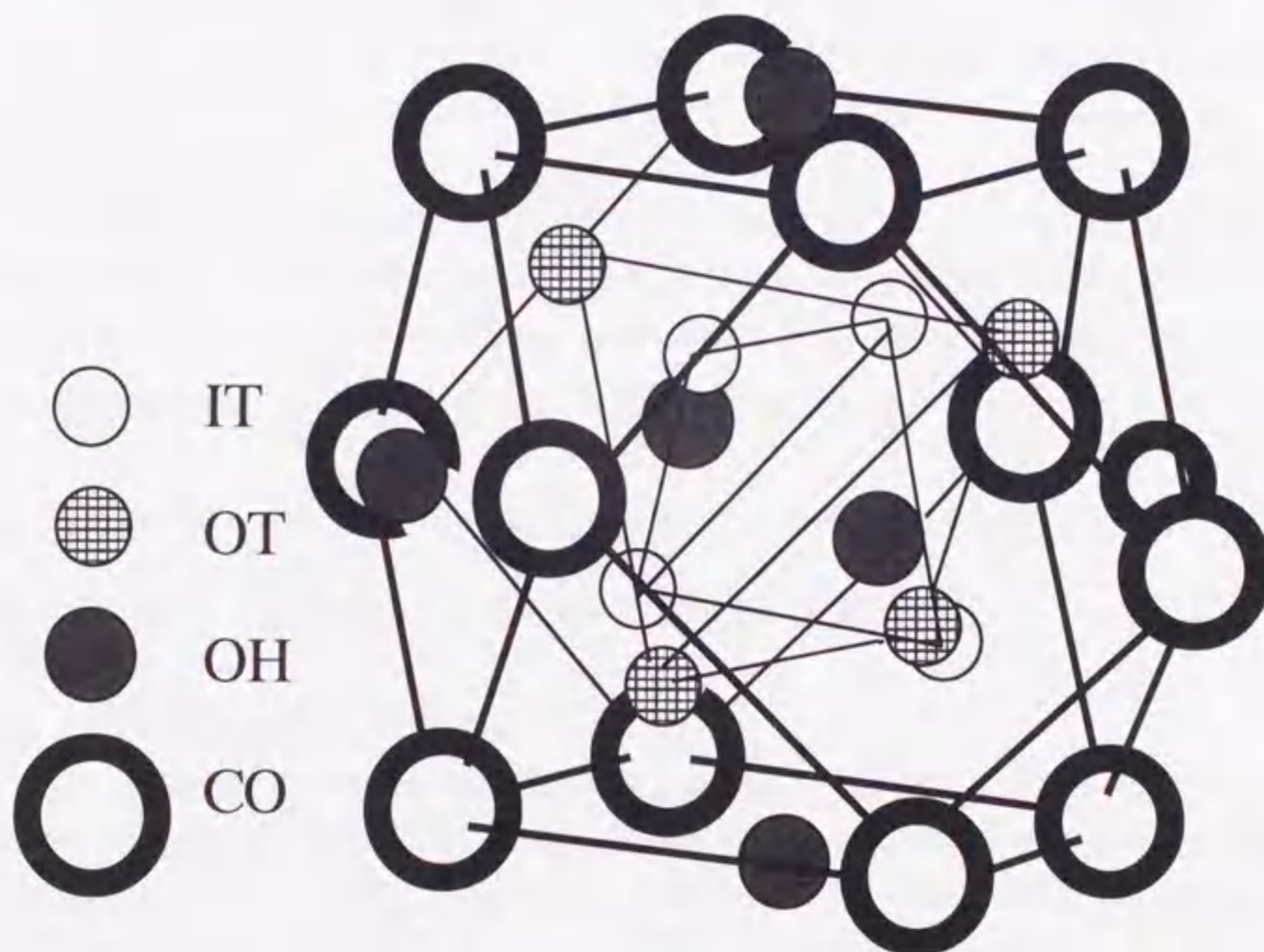


Fig.1-3 The bcc structure of the  $\Gamma$  phase showing the 26atom cluster at the body centered lattice point.

また、この結晶 ( $\gamma$ 型) は一般的に、26 個の cluster (原子群) によってうまく説明できる。Fig.1-3 に示すように cluster の中心から 4 個の原子 (IT) が正四面体の頂点部分に原子が存在し、さらに 4 個の原子 (OT) が大きい正四面体の頂点に原子が存在する。その周りを取り囲むように 6 個の原子 (OH) が八面体の頂点部分に存在し、さらにその周りに 12 個の原子 (CO) が Fig.1-3 に示すような八面体の位置に存在する。 $\Gamma$ 相の結晶は



このような原子群が集まり構成<sup>(17,18,19,20)</sup>される。このような原子群の中心が $\Gamma$ 相単位胞の頂点と体心部分に存在する。この原子群の中心部分は原子が存在しないため、この部分を vacancy と考える。 $\Gamma$ 相の結晶構造は以上の通りである。また、このような結晶構造( $\gamma$ 型)を持つその他の金属間化合物は Cu-Zn、Cu-Cd、Co-Zn、Ni-Zn などが存在するが、現在、工業的に生産される金属間化合物の中で最も生産量が多くかつ重要であるため、Fe-Zn の  $\Gamma$ 相は他の金属間化合物より研究されている。

### 1-2-2 $\Gamma_1$ 相(Fe<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>)

$\Gamma_1$ 相は基本単位胞の格子定数は 1.7963nm であり、亜鉛濃度が 76.5-81.5at% である。Fig.1-4 に $\Gamma_1$ 相の結晶構造の模式図を示す。 $\Gamma_1$ 相も $\Gamma$ 相と同様に基本格子は bcc 構造<sup>(21)</sup> であるが、 $\Gamma_1$ 相の結晶の結晶構造は $\Gamma$ 相の結晶が縦、横、高さ方向に 2 個ずつ並んで合計 8 個の結晶が並んだ構造である。Fig.1-4 に示す cluster1 と cluster2 は、 $\Gamma$ 相で述べた原子群と同様なものである。Fig.1-4 に示す cluster を中心とし原子が配列するが、cluster1 と cluster2 では原子配列が異なる。

また、この結晶は原子が 408 個<sup>(22,23,24,25)</sup>で構成される。ここで、空孔部分の原子の数を考える。仮に空孔が無く基本格子 bcc が、 $6 \times 6 \times 6 = 216$  個集まって単位胞を形成したとすると、その中に原子は  $2 \times 6 \times 6 \times 6 = 432$  個存在する。空孔部分に存在すべき原子は  $432 - 408 = 24$  個である。cluster の中心は、fcc の部分と結晶の  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ 、

$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  の位置に存在するため、空孔として考えられる箇所としては単位胞の中に  $4 + 4 = 8$

個存在する。この 8 個の空孔による原子欠損の合計が 24 個になる。

### 1-2-3 $\delta_{1k}$ 相(FeZn<sub>7</sub>)と $\delta_{1p}$ 相(FeZn<sub>10</sub>)

Massalski<sup>(2)</sup>による Fe-Zn 状態図(Fig.1-1(a))で示した $\delta_1$ 相は亜鉛濃度が 86.9-92at% である。包晶点は 665°C である<sup>(26,27,28)</sup>。 $\delta_{1p}$ 相、 $\delta_{1k}$ 相それぞれの結晶構造を Fig.1-5(a)、Fig.1-5(b) に示す。 $\delta_{1p}$ 相の結晶構造は六方晶(P63mc or P63/mmc)であり、格子定数は  $a = 1.2815\text{nm}$ 、 $c = 5.735\text{nm}$  である。この単位胞中に  $555 \pm 8$  個の原子が存在する。X 線回折による $\delta_{1k}$ 相と $\delta_{1p}$ 相の結果では同等の回折結果<sup>(6,7)</sup>が得られるため、結晶構造は同一であると思われていた。近年、洪ら<sup>(8)</sup>の電子線回折による研究から Fig.1-6 に示すように $\delta_{1k}$ 相では $\delta_{1p}$ 相の  $(11\bar{2}0)$  面スポットの  $1/3$ 、 $2/3$  の位置に超格子のスポット( $a$ 、 $c$ 、 $c$  の矢印で示したスポット)が現れたことから、Fig.1-5(a) に示すように $\delta_{1k}$ 相では $\delta_{1p}$ 相の  $a$  軸が 3 倍の周期構造であることが判明した。 $\delta_{1k}$ 相の結晶構造は $\delta_{1p}$ 相同様に六方晶であり、格子定数は  $a = 3.8445\text{nm}$ 、 $c = 5.735\text{nm}$  で Fe-Zn の金属間化合物で最大の単位胞である。

また、現時点では $\delta_{1k}$ 相と $\delta_{1p}$ 相は  $(11\bar{2}0)$  面スポットが現れる制限視野電子線回折パターン(Selected Area Electron Diffraction Pattern; SADP)が得られたときのみ識別可能であ



るため、今後、明らかに識別可能な場合は $\delta_{ik}$ 相と $\delta_{ip}$ 相と記述するが、どちらか識別が困難な場合は $\delta_i$ 相と記述する。

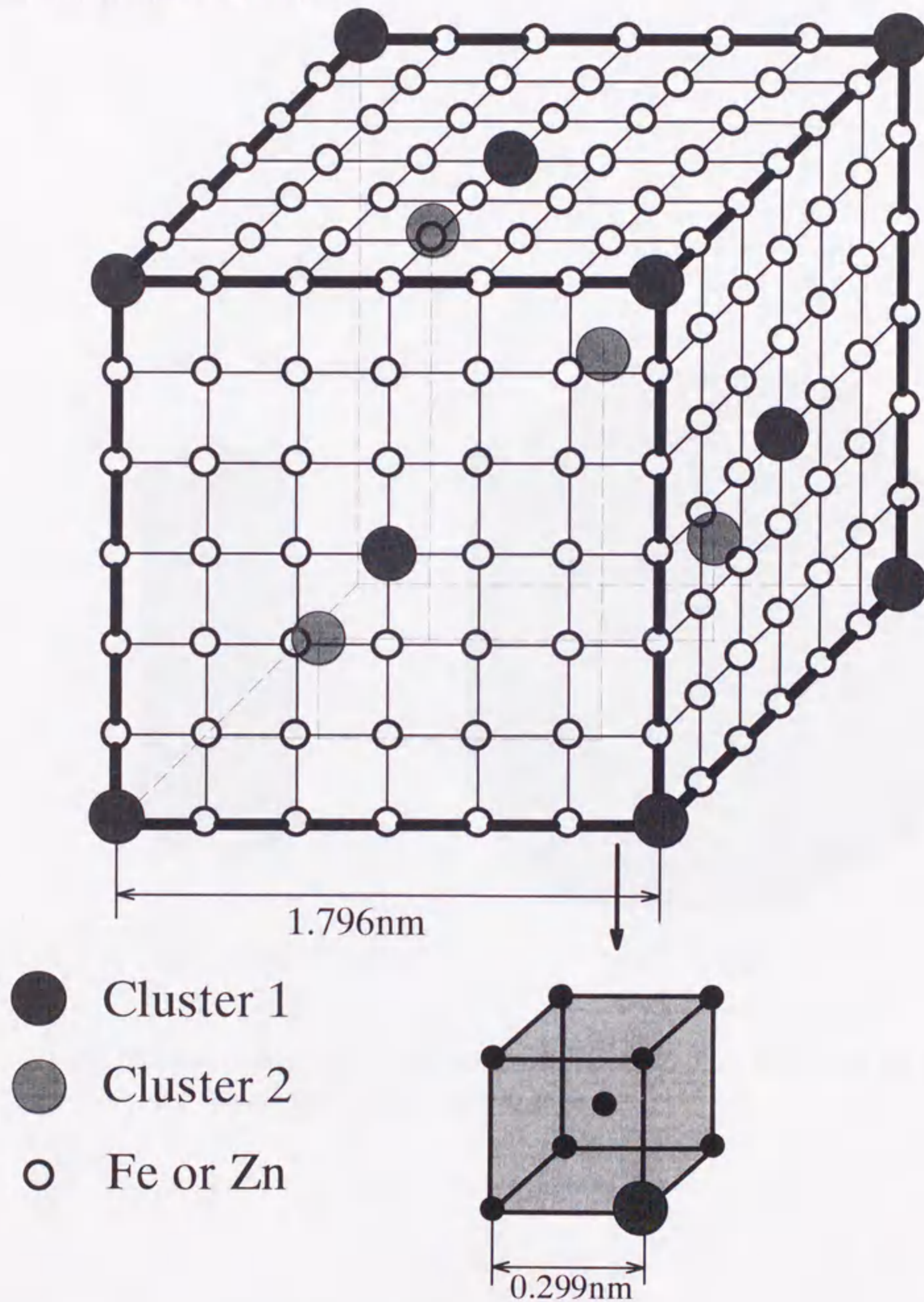


Fig.1-4 The crystal lattice of  $\Gamma_1$  phase( $Fe_5Zn_{21}$ ).



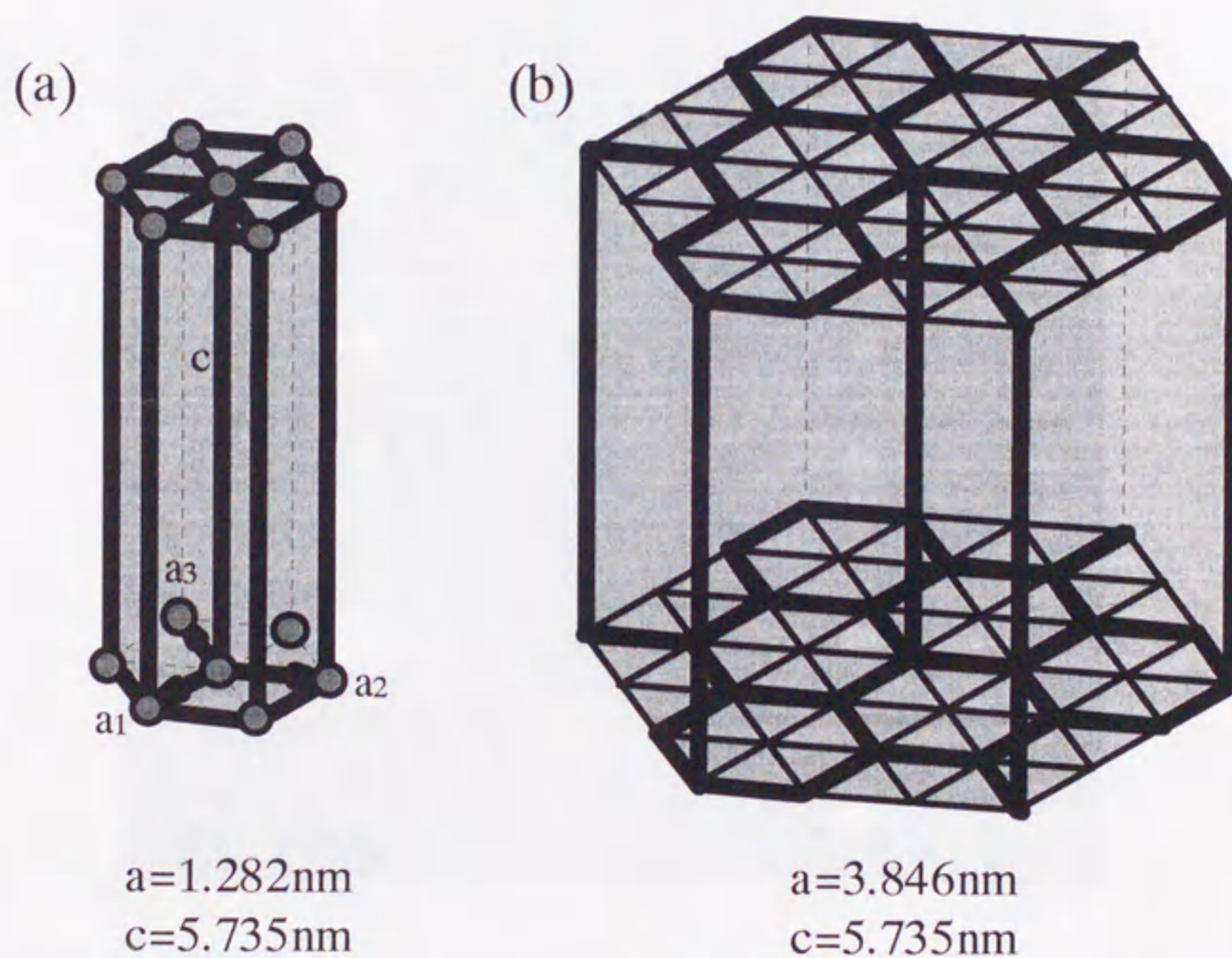


Fig.1-5 The crystal lattice of (a) $\delta_{1p}$  phase( $\text{FeZn}_{10}$ ) (b) $\delta_{1k}$  phase( $\text{FeZn}_7$ ). The length of an axis of  $\delta_{1k}$  phase is three times as long as that of  $\delta_{1p}$  phase.



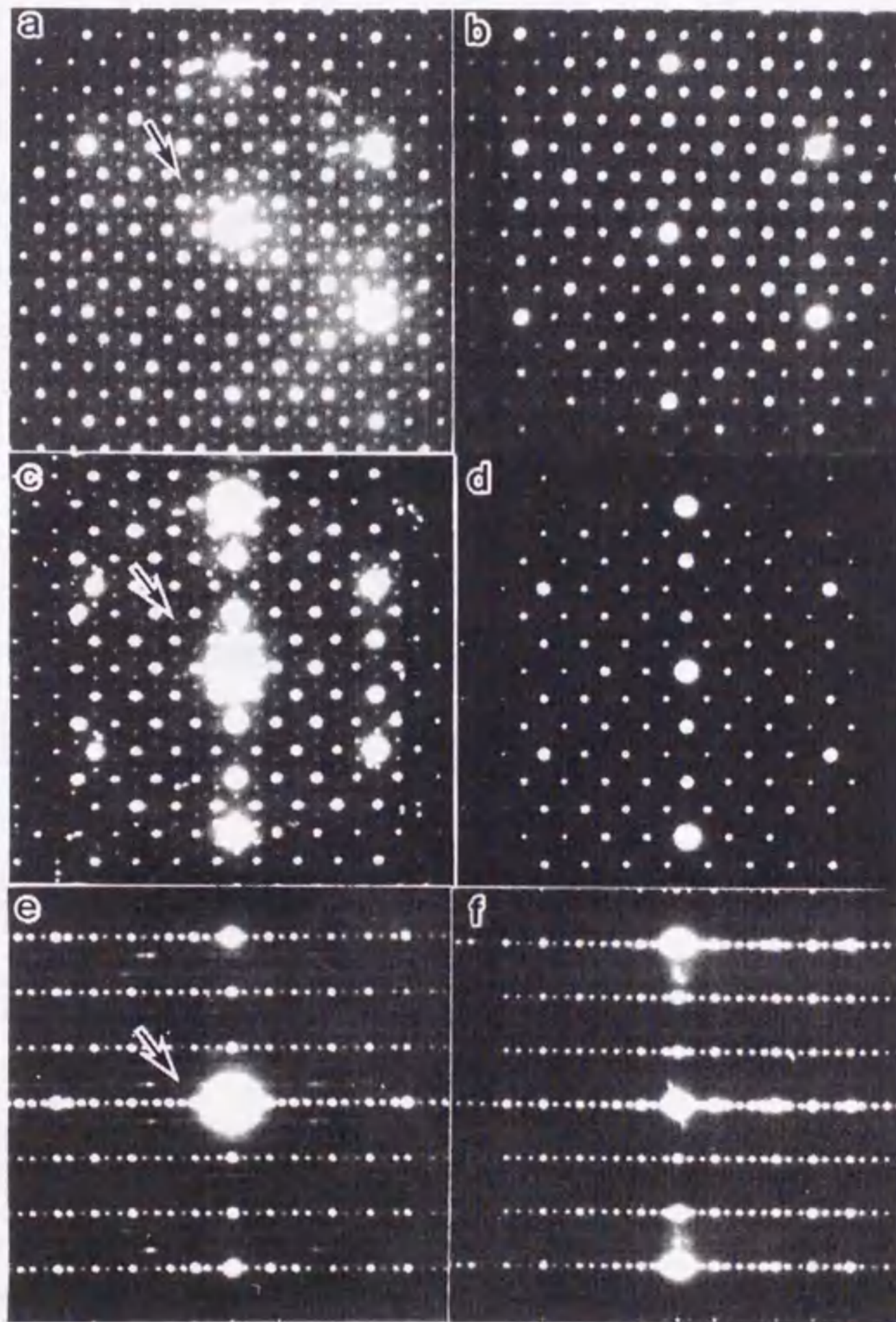
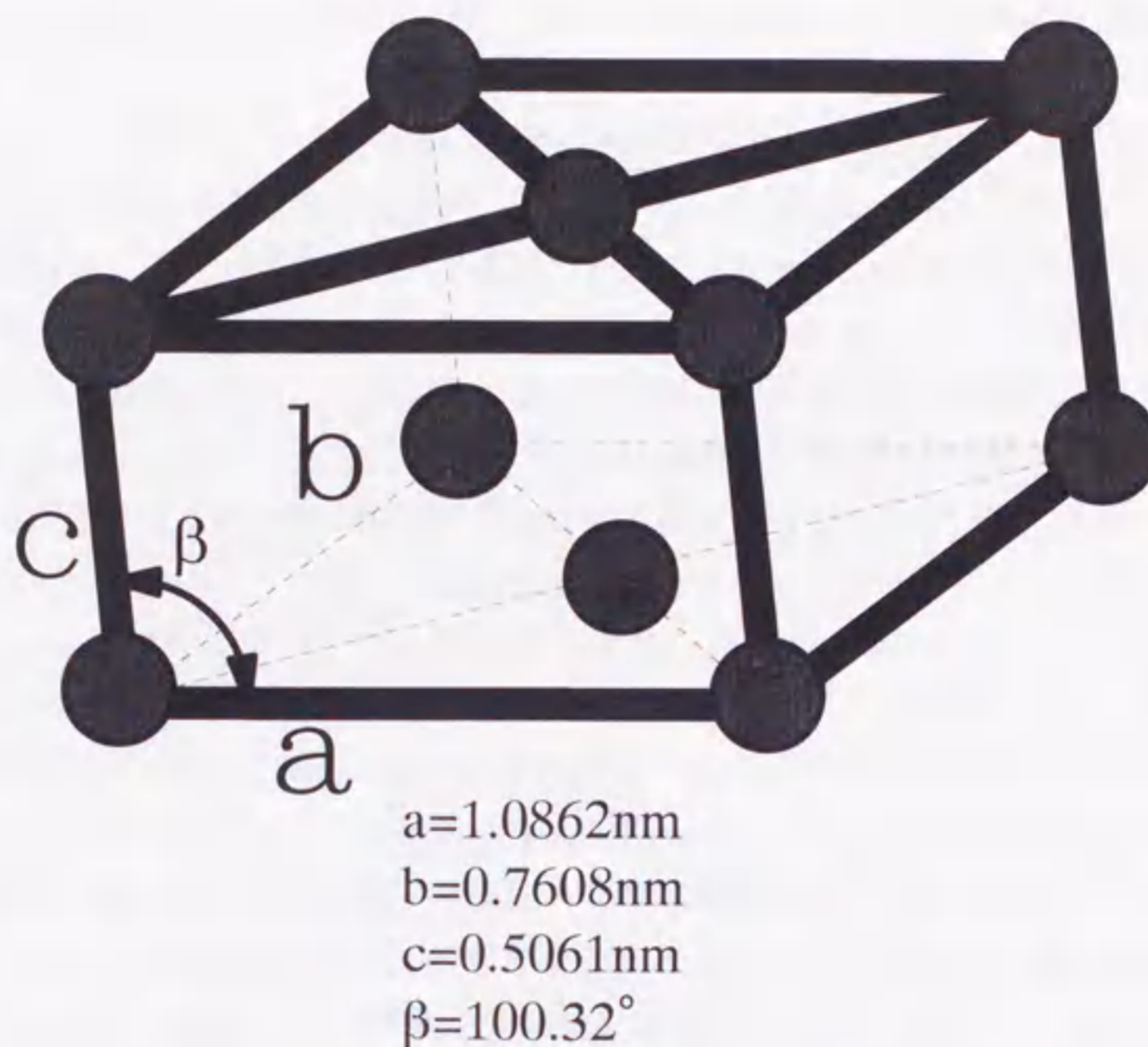


Fig.1-6 The Selected area diffraction patterns of the  $\delta_{ik}$  phase(a, c and e) and  $\delta_{ip}$  phase(b, d and f).  
Extra spots denoted by arrows are observed in  $\delta_{ik}$  phase.

#### 1-2-4 ζ相(FeZn<sub>13</sub>)

ζ相は亜鉛濃度が 92.9-94.1at.%であり、亜鉛濃度が最も高い金属間化合物である。包晶温度は、530°Cである<sup>(8,29,30)</sup>。ζ相の結晶構造を Fig.1-7 に示す。結晶構造は斜方晶(c2/m)であり、 $a=1.0862\text{nm}$ 、 $b=0.7608\text{nm}$ 、 $c=0.56061\text{nm}$ 、 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=100.32^\circ$  の結晶構造である。単位胞の中に 28 個の原子が存在し単位胞の体積は  $0.412\text{nm}^3$  である。



Fig.1-7 The crystal lattice of  $\zeta$  ( $\text{FeZn}_{13}$ ).

### 1-3 過去におけるめっき皮膜の研究

この合金化溶融亜鉛めっき鋼板は優れた耐食性、溶接性、塗膜密着性、などの特性を兼ねそろえているが、めっき皮膜が脆性材料である Fe-Zn の金属間化合物により構成されるため皮膜破壊<sup>(31,32)</sup>が生ずることが指摘されている。その破壊の例として、母材の鉄とめっき皮膜を構成する脆性材料の Fe-Zn 金属間化合物との加工性の違いから、プレス加工の際、パウダリングと呼ばれる剥離（めっき皮膜が約 0.1mm 径の大きさに剥離する）が発生する。このパウダリングの発生は、 $\Gamma$ 相の成長のためとする説<sup>(31,32)</sup>が主流であったが近年の研究では $\Gamma_1$ 相の成長<sup>(33)</sup>、 $\delta_{1k}$ 相の成長<sup>(34,35)</sup>によるという報告もされている。さらに、 $\Gamma$ 相の成長に伴い $\Gamma_1$ 相や $\delta_{1k}$ 相が成長することがわかってきた。従って、 $\Gamma$ 相の成長はパウダリング特性をはかる上で 1 つのパラメーターになるものの、 $\Gamma$ 相の成長のみでパウダリングを説明することは困難であることがわかった。

さらに、Fe-Zn 金属間化合物の相によるめっき皮膜の破壊機構を検討するならば、それぞれの相の単相での機械的性質を知ることが必要不可欠になる。Fe-Zn 金属間化合物の単相の育成は非常に困難なものであったが、洪ら<sup>(36,37,38,39)</sup>は 5 種類の Fe-Zn 金属間化合



物の単相作製に成功し、機械的性質を測った。それらの研究から、Fe-Zn 金属間化合物を脆い順に並べると $\Gamma_1$ 相、 $\delta_{1k}$ 相、 $\delta_{1p}$ 相、 $\Gamma$ 相、 $\zeta$ 相の順であった。しかしながら、これらの金属間化合物ではもっとも延性度が大きい $\zeta$ 相でさえも塑性変形をする温度は 200°C以上であった。

また、耐パウダリング性同様、Fe-Zn 金属間化合物の相によるめっき皮膜の構造とめっき皮膜の特性とを検討するならば、めっき皮膜を構成する結晶の同定を行いめっき皮膜の積層構造を正しく評価する手法も必要である。従来のめっき皮膜の層構造を測る方法として、酸によりめっき皮膜を融解後、Fe の重量割合を測ることによりめっき皮膜の構造を予想する方法があった。作製されためっき皮膜を手間をかけず迅速に評価する方法としては都合の良い方法であるが、めっき皮膜の断面構造や各結晶の同定はこの方法では不可能である<sup>(40,41)</sup>。めっき皮膜の断面構造を解析する方法でもっとも一般的に行われる方法として化学エッチングによる各相の腐食速度の違いを利用することにより、光学顕微鏡 (Optical Microscope; OM)、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) を使って断面構造を観察する方法があるが、各相を同定する分解能が十分とはいえない。電子プローブ微小分析 (Electron Probe Microanalysis; EPMA) においても分析器の空間分解能より小さな相の同定は不可能<sup>(41)</sup>であり、X線回折 (X-Ray Diffraction; XRD) 分析技術においても母材の Fe の影響が大きいため薄膜中の金属間化合物の同定は困難<sup>(42)</sup>であった。そのような事情があり、近年、微細な積層構造を研究する手法として透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM)<sup>(43,44,45,46)</sup> をめっき皮膜の構造解析に用いるようになった。TEM では他の手法に比べ TEM 観察試料作製時に非常に時間と手間がかかる作業であるが、めっき皮膜の微細構造を解析する方法としてもっとも適した方法である。

めっき皮膜の積層構造の研究とともに、めっき皮膜の構造 (Fe-Zn 金属間化合物の構成比) を制御する研究もなされている。めっき皮膜における金属間化合物の生成・成長に影響を及ぼす因子は、次のようなものが挙げられる。

基板 Fe の不純物濃度<sup>(47,48,49,50,51)</sup>

基板 Fe の表面組織<sup>(36,52,53,54)</sup>

Zn 浴中の Al 濃度<sup>(55,56,57)</sup>

合金化処理条件<sup>(58,59)</sup>

また、以上のようなことについての研究も盛んに行われている。めっき皮膜を形成する上で最も重要なことの1つに Fe-Zn 金属間化合物の初期合金相形成の問題がある。この初期合金相形成に関し様々な研究<sup>(60,61,62,63)</sup>がなされている。しかしながら、初期の Fe-Zn 合金相形成における Fe-Zn の拡散反応は非常に速く (Fe-Zn 初期合金相生成時間は 1s 以内)、かつ複雑であるため完全な理解に至っていない。



## 1-4 実験目的

以上に述べたことをふまえて以下の2点を重視し研究を行った。第1点目は合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき皮膜構造解析である。従来の研究では、SEMや光学顕微鏡などが用いられてきたが、これらの手法ではめっき皮膜を構成する5種類金属間化合物の各相の同定するなどの分解能が十分ではない。本研究ではTEMを用いることによりめっき皮膜の構造解析を行った。しかしながら、このめっき鋼板において、各々の金属間化合物、母材Feの物理的、化学的性質の違いより、従来のイオンミリング、電解研磨という手法ではTEM断面観察試料の作製が非常に困難である。さらに、めっき皮膜最表面からめっき皮膜/基板Fe界面までのめっき皮膜全体を観察可能な試料の作製は不可能という問題を抱えていた。そのような状況下で、近年になりTEM断面試料作製方法の1つである集束イオンビーム(Focused Ion Beam; FIB)技術が金属材料に応用されるようになり、この合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき皮膜においても、めっき皮膜全体を観察できるTEM試料の作製が可能となった<sup>(64,65,66,67)</sup>。(FIB装置については第2章で詳しく述べる。)そこで、第3章、第4章、第5章ではFIB装置を用いた合金化溶融亜鉛めっき鋼板(Galvannealed steel; GA鋼板)及び溶融亜鉛めっき鋼板(Galvanized steel; GI鋼板)のTEM断面観察試料の作製とTEM観察によるめっき皮膜積層構造の解析方法を説明し、めっき皮膜の微細積層構造を明らかにする。さらに、TEMによる制限視野回折(Selected Area Electron Diffraction Pattern; SADP)法から、各相における結晶学的な情報を示し、めっき皮膜の破壊及び剥離と関連すると思われる基板 $\alpha$ Fe/めっき皮膜界面におけるFe/Fe-Zn金属間化合物の結晶学的方位関係及び、めっき皮膜を構成するFe-Zn金属間化合物同士の結晶学的方位関係を調査する。

第2点目は合金化処理によるめっき皮膜形成の上で、最も重要であることの1つである初期Fe-Zn合金相形成のメカニズムの解明である。第5章でFe-Zn合金相が存在しない溶融亜鉛めっき鋼板を合金化処理時間を変化させめっき皮膜構造の変化を明らかにした。さらに、第6章では第5章で用いた溶融亜鉛めっき鋼板をTEM内でその場加熱観察<sup>(68,69)</sup>することにより、融体Zn/ $\alpha$ Fe界面生成するFe-Zn合金相を直接観察した。第5章、第6章では実験結果から初期Fe-Zn合金相の生成メカニズムについて検討を行う。

最後に、第7章ではFe-Zn初期合金相生成からめっき皮膜における合金相形成までのめっき皮膜の構造について金属組織学、結晶学的観点から今後の課題を含め総括を行いたい。



## 参考文献

- <sup>1</sup> T. Asanura; *Proceedings of 4th International conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '98)*, (1998), 14.
- <sup>2</sup> T. B. Massalski; *Binary Alloy Phase Diagrams*, **2**, American Society for Metals, Ohio, (1986), 1128.
- <sup>3</sup> M. Ghoniem and K. Lohberg; *Metallwirtschaft u Metallmarkt*, **26** (1972), 1026.
- <sup>4</sup> M. Hansen and K. Anderko; *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 131.
- <sup>5</sup> J. Schramm; *Z. Metallkde.*, **30**, (1938) 131.
- <sup>6</sup> G. F. Bastin, F. J. J. Van Loo and G. D. Rieck; *Z. Metallkde.*, **67** (1976), 946.
- <sup>7</sup> P. J. Gellings, E. W. Bree and G. Gierman; *Z. Metallkde.*, **70** (1979), 312.
- <sup>8</sup> M. H. Hong and H. Saka; *Scripta Materialia*, **36** No. 12 (1997), 1423.
- <sup>9</sup> M. H. Hong, T. Kato and H. Saka; *Proceedings of 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy coated steel Sheet (Galvatech '98)*, (1998), 813.
- <sup>10</sup> G. F. Bastin, F. J. J. Van Loo and G. D. Rieck; *Z. Metallkde.*, **67** (1974), 694.
- <sup>11</sup> M. Onishi, Y. Wakamatsu and H. Miura; *Trans. Japan Inst. Metals*, **15** (1974), 331.
- <sup>12</sup> A. Westgren, and G. Phragmen; *Phil. Mag.*, **50** (1925), 311.
- <sup>13</sup> A. J. Bradley and J. Thewlis; *Proc. Roy. Soc. A*, **112** (1926), 678.
- <sup>14</sup> A. Osawa and Y. Ogawa; *Science Rrpts. Tohoku Univ.*, **18** (1929), 165.
- <sup>15</sup> A. J. Bradley, C. H. Gregory; *Phil. Mag.*, **12** (1931) 143.
- <sup>16</sup> J. Schramm; *Z. Metallkde.*, **30** (1938), 122.
- <sup>17</sup> A. Johansson, H. Ljung and H. Westman; *Acta. Chem. Scabd.*, **22** (1968), 2743.
- <sup>18</sup> J. k. Brandon, R. Y. Brizard, P. C. Chieh, R. K. Mcmillan and W. B. Pearson; *Acta Cryst. B*, **34** (1974), 1412.
- <sup>19</sup> A. J. Bradley & P. Jones; *J. Inst. Met.*, **51** (1933), 131.
- <sup>20</sup> S. Wstman; *Acta Chem. Scand.*, **19**, (1965), 1411.
- <sup>21</sup> P. J. Gellings, G. Gierman, D. Koster and J. Kuit; *Z. Metallkde.*, **71** (1980), 70.
- <sup>22</sup> A. Hauet, A. Laggoun and J. Teillet; *Material Science and Engineering*, **A148** (1991), 123.
- <sup>23</sup> M. Gu, G. W. Simmons and A. R. Marder; *Metal. Trans.*, **21A** (1990), 273.
- <sup>24</sup> A. S. Koster and J. C. Schoone; *Acta cryst.*, **B37** (1981), 1905.
- <sup>25</sup> J. Y. Dauphin, P. Rochegude and J. Foct; *C. R. Acad. Sc. Paris*, **T292** (1981), 53.
- <sup>26</sup> G. Bastin, Van Loo F and G. Rick; *Z. Metallkde.*, **67** (1976), 694.
- <sup>27</sup> G. Bastin, Van Loo F and G. Rick; *Z. Metallkde.*, **68** (1977) 359.
- <sup>28</sup> P. J. Gellings, E. W. Bree and G. Gierman; *Z. Metallkde.*, **70** (1979), 312.
- <sup>29</sup> P. J. Gellings, E. W. Bree and G. Gierman; *Z. Metallkde.*, **70** (1979), 315.
- <sup>30</sup> P. J. Brown; *Acta Cryst.*, **15** (1962), 608.
- <sup>31</sup> 須藤 忠三、中森 俊夫、西原 実、鉄と鋼、**66** (1980), 73.
- <sup>32</sup> 徳永 良邦、山田 正人、羽田 隆司、鉄と鋼、**72** (1986), 997.
- <sup>33</sup> 足立 吉隆、亀井 一人、日本金属学会 1994 春季大会講演概要集、(1994).
- <sup>34</sup> T. Nakamori and A. Shibuya; *Corrosion-Resistant Automotive Steel Sheets*, ed. by L. Allegra. ASM Metals Park, PA, (1988), 139.
- <sup>35</sup> W. V. Koesveld, M. Lamberights, A. van der Heiden and L. Bordignon; *Proceedings of 3rd international conference on Zinc and Zinc Alloy Coated steel sheet (Galvatech '95)*, (1995), 343.
- <sup>36</sup> M. H. Hong and H. Saka; *Phil. Mag.*, **A74** (1996), 509.
- <sup>37</sup> M. H. Hong and H. Saka; *Phil. Mag.*, **A74** (1996), 525.
- <sup>38</sup> M. H. Hong and H. Saka; *Proceedings of the 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '98)*, (1998), 248.
- <sup>39</sup> M. H. Hong, T. Kato and H. Saka; *Proceedings of the 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '98)*, (1998), 813.
- <sup>40</sup> D. H. Rowland; *Trans. Amer. Soc. Met.*, **40** (1943), 983.
- <sup>41</sup> J. R. Kilpatrick; *Prat. Met.*, **28** (1991), 649.



- <sup>42</sup> C. Cheng, V. Rangarajan, L. Frank and J. L'Ecuyer; *Proceedings of 2nd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '92)*, (1992), 122.
- <sup>43</sup> L. Giannuzzi, P. R. Howell, H. W. Pickering and W. R. Bitler; *Proceedings of the 2nd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '92)*, (1992), 461.
- <sup>44</sup> 足立 吉隆、荒井 正浩、中森 俊夫、鉄と鋼、**80** (1994), 225.
- <sup>45</sup> M. W. Phaneuf, G. J. C. Carpenter and S. Saimoto; *Scripta metall. et Materi.*, **31** (1994), 1.
- <sup>46</sup> C. S. Lin, M. Meshii and C. C. Cheng; *ISIJ International*, **35** No. 5 (1995), 494.
- <sup>47</sup> 西本 昭彦、稲垣 淳一、中岡 一秀、鉄と鋼、**68** (1982), 1404.
- <sup>48</sup> 西本 昭彦、稲垣 淳一、中岡 一秀、鉄と鋼、**72** (1986), 989.
- <sup>49</sup> 安部 雅樹、神原 繁雄、鉄と鋼、**69** (1983), S1061.
- <sup>50</sup> 荒井 正浩、中森 俊夫、足立 吉隆、薄木 智亮、鉄と鋼、**83** (1997), 1649.
- <sup>51</sup> C. S. Lin and M. Meshii; *Metall. Mater. Trans. B* **25B**, (1994) 721.
- <sup>52</sup> 足立 吉隆、中森 俊夫、亀井 一人、日本金属学会誌、**56** (1992), 1235.
- <sup>53</sup> Y. Adachi and K. Kamei; *Acta metall. Mater.*, **43** No.8 (1995), 3189.
- <sup>54</sup> Y. Adachi and M. Arai; *Proceedings of the 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '98)* (1998), 807.
- <sup>55</sup> H. Bablik, F. Gotzl and R. Kukaczka; *Werkst. u Korros.*, **2** (1951) 1961.
- <sup>56</sup> 日戸 元、山崎 桓友、森田 矩夫、矢部 克彦、板東 誠志朗、鉄と鋼、**70** (1984), 1719.
- <sup>57</sup> 足立 吉隆、荒井 正浩、中森 俊夫、鉄と鋼、**80** (1994), 547.
- <sup>58</sup> 中森 俊夫、坂根 正、須藤 忠三、澁谷 敦義、鉄と鋼、**77** (1991), 963.
- <sup>59</sup> 桜井 理考、張 力偉、田尻 泰久、近藤 隆明、鉄と鋼、**77** (1991), 979.
- <sup>60</sup> M. Urednieck and J. S. Kirkaldy; *Z. Metallkde.*, **64** (1973), 899.
- <sup>61</sup> 稲垣 淳一、桜井 理孝、渡辺 豊文、鉄と鋼、**79** No.11 (1993), 57.
- <sup>62</sup> M. Guttman, Y. Lepretre, A. Aubry, M. J. Roch, T. Moreau, P. Drillet, J. M. Maigne and H. Baudin; *Proceedings of the 3rd International Conference Zinc and Zinc Alloy coated steel sheet (Galvatech '95)*, (1995), 295.
- <sup>63</sup> Y. Adachi and M. Arai; *Materi. Sci., & Engg.*, in printing.
- <sup>64</sup> H. Saka, K. Kuroda, M. H. Hong, T. Kamino, T. Yaguchi, H. Tsuboi, T. Ishitani, H. Koike, A. Shibuya and Y. Adachi; *Proceedings of 13th International Congress on Electron Microscopy, edited by B. Jouffrey and C. Colliex*, **1** (1994), 1009.
- <sup>65</sup> H. Saka, T. Kato, M. H. Hong, K. Sasaki, K. Kuroda and T. Kamino; *Proceedings of 3rd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '95)*, (1995), 809.
- <sup>66</sup> T. Kato, M. H. Hong, K. Sasaki, K. Kuroda and H. Saka; *Proceedings of 6th Asia-Pacific Conference on Electron Microscopy, Hong Kong* (1996), 125.
- <sup>67</sup> T. Kato, M. H. Hong, K. Nunome, K. Sasaki, K. Kuroda and H. Saka; *Thin Solid Films*, **319** (1998), 132.
- <sup>68</sup> T. Kato, K. Nunome, N. Kato and H. Saka; *Proceedings of 14th International Congress on Electron Microscopy, edited by B. Jouffrey and C. Colliex, edited by H. A. C. Benavides and M. J. Yacamán*, **3** (1998), 523.
- <sup>69</sup> T. Kato, K. Nunome, Y. Morimoto, K. Nishimura, N. Kato and H. Saka; *Proceedings of 4th International Conference Zinc and Zinc Alloy Coated steel sheet (Galvatech '98)* (1998), 803.



## 第2章 集束イオンビーム装置

### 2-1 集束イオンビーム(Focused Ion Beam; FIB)装置

現在、新素材分野を中心に複合材料の開発が急速に進んでいる。導電性のよいものと悪いもの、硬いものと柔らかいもの、脆いものと粘りのあるもの、その組み合わせは多岐にわたっている。また一般に、そのような材料は組み合わせた物質の異相界面をTEM観察する場合、硬度が異なるためTEM試料作製は単純ではなく、新しい材料が開発される度にその作製法や、作製条件の工夫、改良が必要とされる。

近年、半導体デバイスの故障解析などに応用されているTEM試料作製法に、集束イオンビーム(Focused Ion Beam; FIB)加工法<sup>(1,2,3,4)</sup>がある。このFIB加工装置は元来半導体の配線修復<sup>(5)</sup>に用いられる装置であり、イオン源は通常のイオンミリング加工法に用いられるアルゴンイオンではなく一般のFIB装置ではガリウムイオンが用いられる。FIB加工法の特徴のひとつに加工位置の精度の良さがある。あらゆる工業分野で基本構造の微細化が進んでいる今日、この特徴は大きな意味を持ちFIB装置の適応分野は徐々に拡大傾向にある。特に半導体デバイスにおける故障解析では、近年、高集積化に伴い配線構造の微細化が進んでいる。従来のイオンミリング法では広範囲なTEM観察面を作製することが可能であったが正確に目的箇所を薄膜化することは困難である。このような事情からFIB装置の有効性が重視されてきている。

また、従来のイオンミリング法ではTEM試料作製が非常に困難と思われてきた分野にもFIB装置が応用されてきている。その応用例として圧痕直下における亀裂先端部分の微細構造観察<sup>(6)</sup>、電子デバイスにおける配線不良の解析<sup>(7,8)</sup>、はんだ/Ni接合界面の解析<sup>(9)</sup>、ダイヤモンド薄膜/シリコンナイトライド界面の微細構造観察<sup>(10)</sup>などが挙げられる。本研究で扱う溶融亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板もめっき皮膜を構成する金属間化合物と、Zn、Feとの物理的、化学的性質の違いから従来のイオンミリング法ではめっき皮膜全体の観察可能な試料の作製は困難であったが、このFIB装置を用いて皮膜最表面から基板 $\alpha$ Feとの界面まで、めっき皮膜全体の観察可能なTEM断面観察試料の作製<sup>(11,12)</sup>が可能となった。

### 2-2 イオン源

FIB装置にはビーム種として一般にガリウム(Ga)イオンが用いられる。この装置の加工法は、30kVに加速されたGaイオンを試料表面へ衝突させ、そのスパッタリング効果により試料を薄片化する加工方法である。FIB装置にGaイオンが用いられるが、その理由は次の通りである。

- (1)低融点。(T<sub>m</sub>=29.7°C)
- (2)低蒸気圧。( < 10<sup>-10</sup>Pa at T=T<sub>m</sub>)
- (3)エミッター(W)と反応しない。



(4)エミッター(W)との濡れ性がよい。

(5)重い。(69.7amu)

以上のうち(1)(2)は、FIB 装置の操作性に、(3)(4)は装置の安定稼動に影響し、(5)は、スパッタリング速度に影響し、加工時間の短縮が期待できる。

### 2-3 FIB 装置の基本構成

FIB 装置の基本構成を Fig.2-1 に示す。液体金属イオンは引き出し電圧(～8kv)に

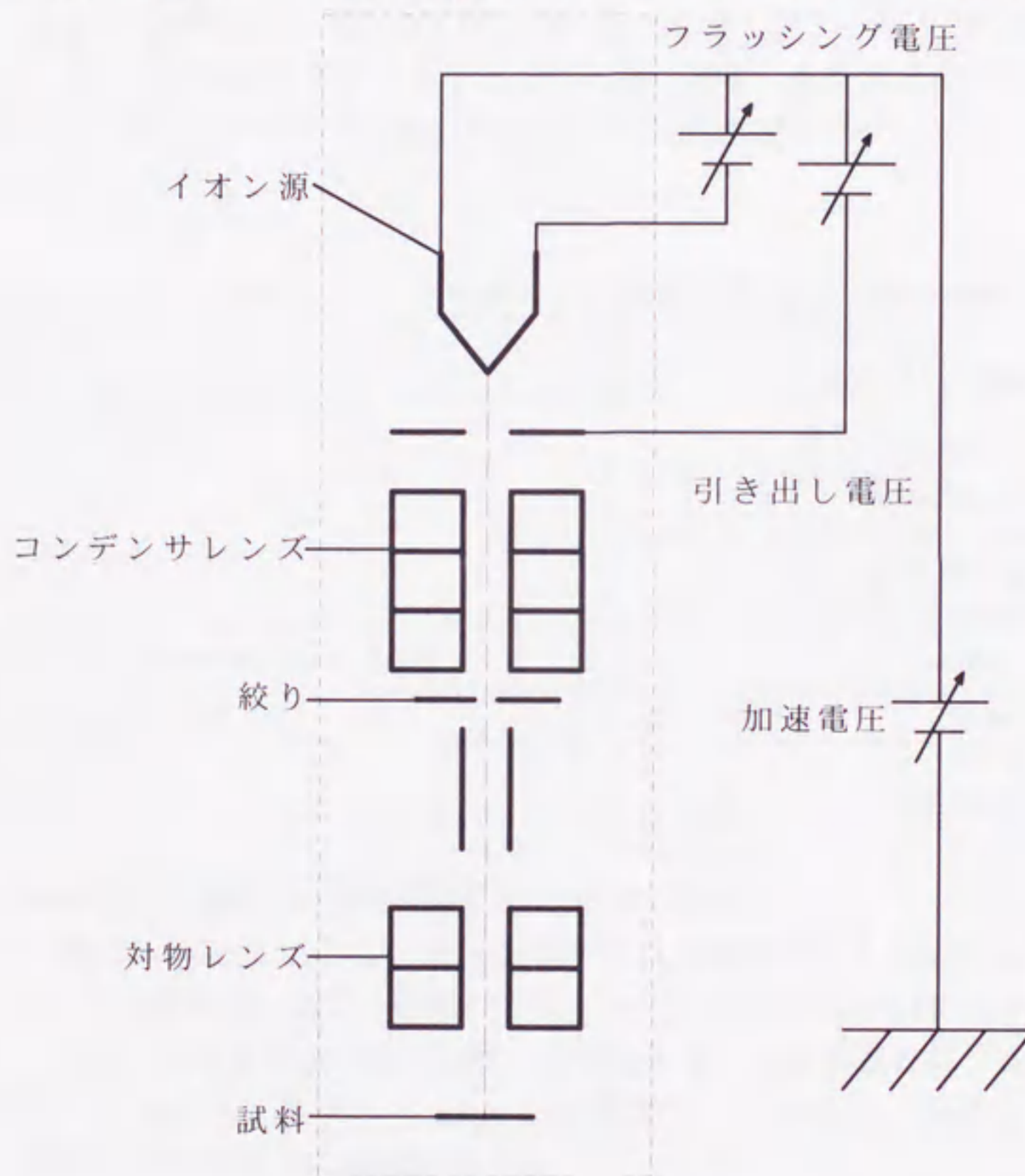


Fig.2-1 Schematic diagram of a FIB system.

よりエミッタ先端から引き出される。引き出されたイオンは加速電圧(～30kv)によって加速され、コンデンサレンズ下部には集束イオンビームの径を制御するため絞りと、ビームの試料の位置を制御するための偏向器が配置されている。以上が、基本的な、FIB 加工装置の構成であるが、実際の装置ではコンデンサレンズの下には対物レンズに入射するイオ



ンビーム軸微調整のためアライナ及びイオンビームの形状ひずみを補正するためのステージメータが配置されている。加工時のイオンビーム電流を随時測定できるようにビーム電流測定用ビームモニタが装備されている。試料室には加工領域を設定するための試料表面走査イオン像(Scanning Ion Microscope; SIM)、及び加工による試料形状の変化の連続的観察のため二次電子検出器が装備されている。最近の FIB 装置では SIM だけではなく、加工後の加工面観察において Ga イオンによるスパッタリングからの試料表面損傷を軽減するため走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)が装備された FIB 装置が登場した。SEM が装備された FIB 装置では FIB 加工直後の加工面を SEM 観察することが可能である。また、装置は高真空排気されているが、通常、真空度はイオン源付近が  $10^{-6}$ Pa、試料室が  $10^{-5}$ Pa のオーダーである。Fig.2-2 に FIB 装置を示す。また、この装置の基本構成を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 The features of a Hitachi FB-2000 FIB system.

Ion source	Liquid gallium metal
Accelerating voltage	30kv
Probe current	5nA(for initial etching) 1nA(for intermediate etching) 150pA(for final etching) 10pA(for observation)
Minimum beam diameter for etching	40nm
SIM image resolution	25nm
Total fabrication time	3-5hrs

#### 2-4 FIB 装置による TEM 試料作製における加工手順

Fig.2-3 に示すように、試料を切り出し機械研磨により試料の厚みを可能な限り薄くする。この試料を Fig.2-4 の様に単孔メッシュに張り付け FIB 加工を行う。加工順に粗加工、中加工、仕上げ加工の3段階に分けられる。加工が進むにつれ、小さな径のビームを選択する(Table2-1 参照)。Fig.2-5 に(a)粗加工、(b)中加工、(c)仕上げ加工の順で加工された領域の SIM 像とその略図を示す。

FIB 装置による加工において、最大の特徴の1つに Fig.2-5 の様に加工中の試料の形状変化を観察できることがある。この SIM 像により加工中の試料形状を随時モニターでき、また、最終試料形状も確認できる。さらに、この SIM 像により加工領域を容易に設定することが可能である。また、この FIB 装置は加工の中断、加工条件の変更(加工ビームの変更)、再加工などが容易である。



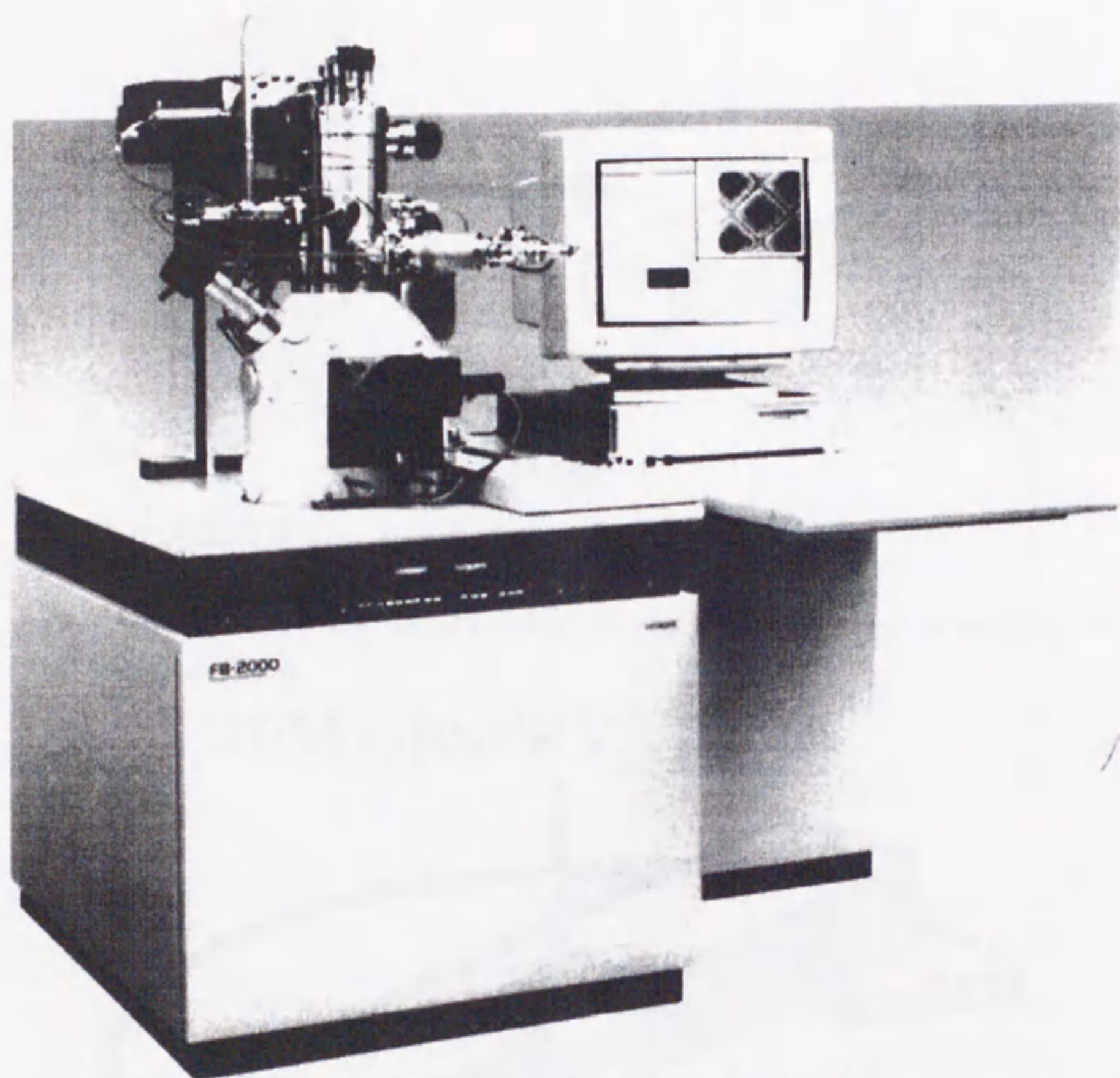


Fig.2-2 Hitachi FB-2000 FIB system.



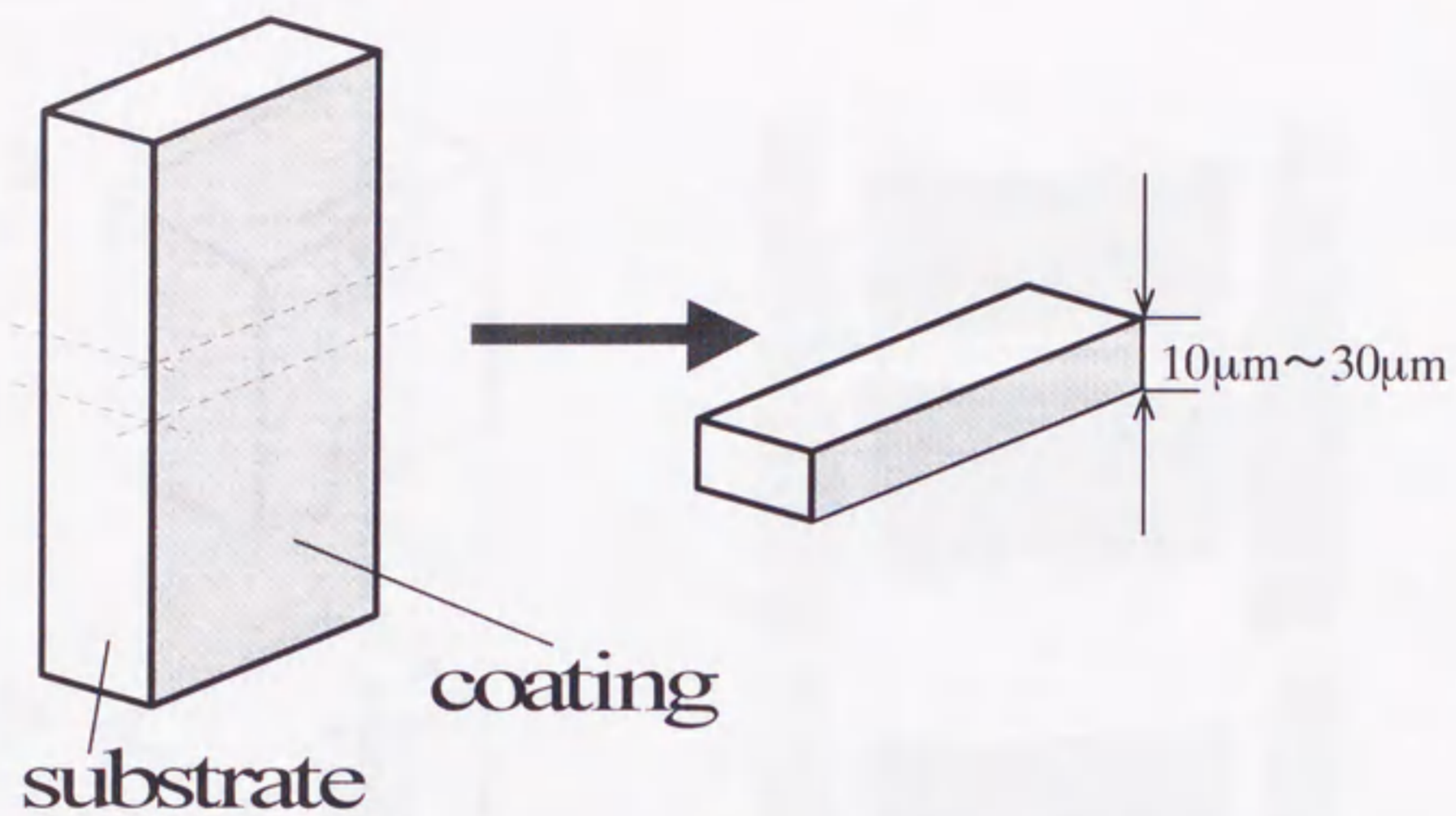


Fig.2-3 Specimen preparation for FIB system. The thickness of the start in specimen should be less than 30 $\mu\text{m}$ .

## TEM OBSERVATION

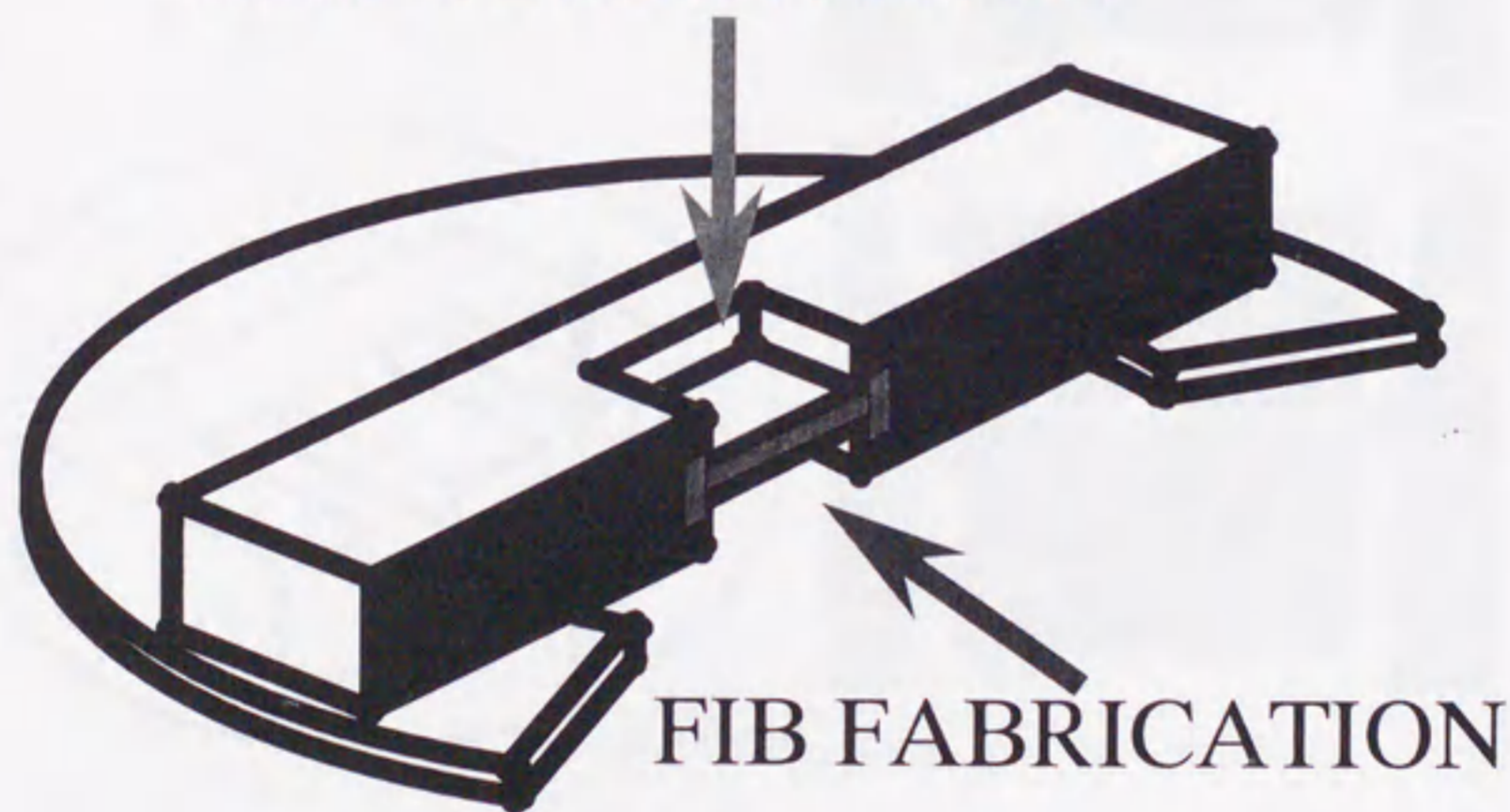


Fig.2-4 Procedure of the preparation of a cross-sectional TEM specimen.



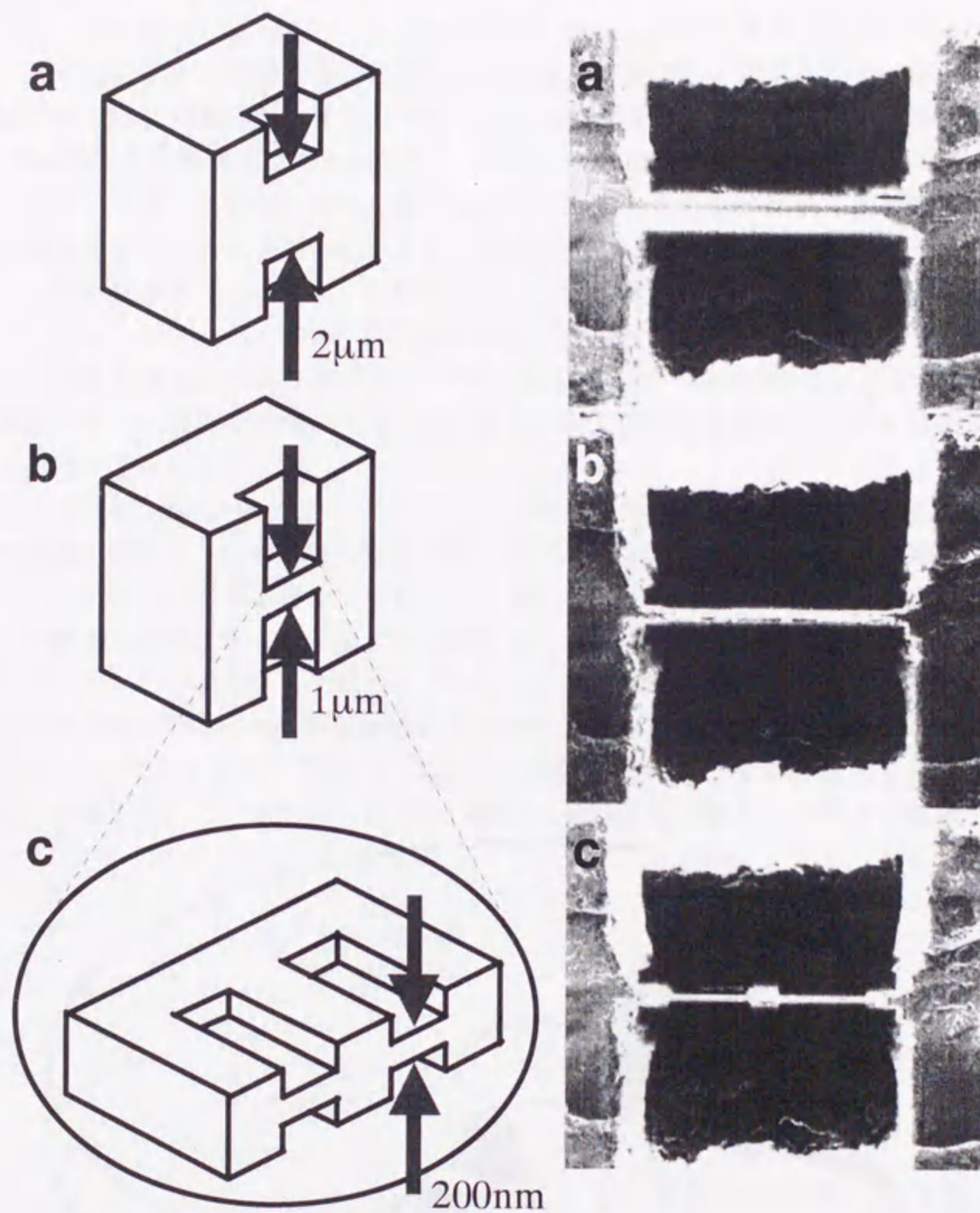


Fig.2-5 Schematic and SIM image of a specimen fabricated by FIB system (a) after broad fabrication (b) after medium fabrication and (c) after fine fabrication. The thickness of the specimen in stages, (a), (b) and (c) is  $2\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$  and  $200\text{nm}$ , respectively.



## 2-5 FIB 加工におけるノウハウ

FIB 加工の前準備として前節で述べた様に、試料の機械研磨を行うが、この際次のことを注意する必要がある。限定された領域での観察が必要でかつ機械研磨により試料が破損または、形状が著しく変化する可能性がある試料(例えば、亀裂発生部分の観察、脆性材料)はある程度試料の厚みを残し FIB による加工を施さなければならないが、本研究で使用するめっき鋼板の様な比較的観察領域が限定されない試料、かつ延性に富んだ材料で機械研磨による破損が心配されない試料の場合、可能な限り試料厚さの薄い試料を用意することが必要である。厚い試料の場合、FIB による加工時間が薄いものに比べ長時間必要となる。そのため、TEM 観察試料表面により厚いダメージ層が発生する。また装置を長時間使用するにつれ、装置のランニングコストが一層増加する。この 2 点から FIB 装置による加工時間の短縮のため FIB 加工を施す前準備の段階で試料を可能な限り薄くする必要がある。

バルク試料のみでなく粉末試料の TEM 観察が行われることがある。粉末の粒径が電子線が透過するほど小さくない場合、従来の粉末試料では乳鉢などを用いさらに微粉化したもので TEM 観察を行っていた。しかしながらこの方法では試料に歪みが入ることや、観察面が非常に限られるなどの問題があり、粉末内部の構造を正しく解析する事が困難であった。このような粉末試料の例として水素吸蔵合金などがある。FIB 装置を用いた水素吸蔵合金<sup>(13,14)</sup>の TEM 断面観察試料作製では FIB 加工前に Fig.2-6 に示すように直径 3mm のディスクを半分に切断し、エポキシ系樹脂に粉末の水素吸蔵合金を混ぜ、その切断面に接着する。このようにエポキシ樹脂に埋め込まれた粉末をエポキシ樹脂ごとスパッ

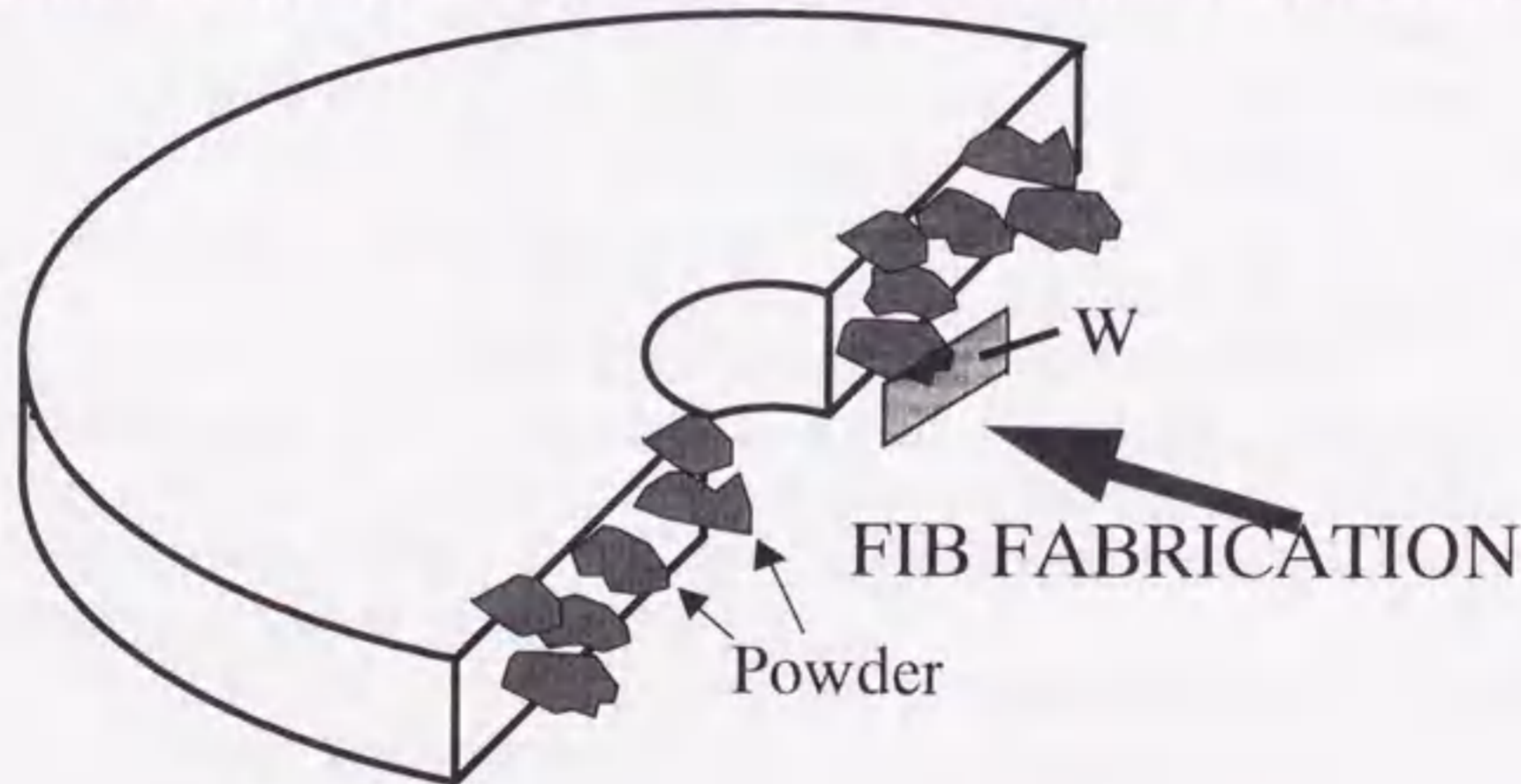


Fig.2-6 Procedure of the preparation of a TEM specimen of powders.



タリングすることにより TEM 断面観察試料を作製する。FIB 加工によりこのような方法で粉末試料を TEM 断面観察試料に仕上げることが可能である。

さらに、FIB 加工の前段階として導電性の悪い試料についてはチャージアップ等を防ぐために白金パラジウム蒸着もしくはカーボンコーティングなどの処理を行うべきである。

上記のように FIB 加工用に作製された試料について、最表面の情報を得たい要望がある場合、Ga イオンのスパッタリングから試料最表面を保護する目的で、FIB 装置に内蔵のタングステン蒸着装置により試料最表面にタングステンを蒸着させることが可能である。しかしながら、このタングステンの蒸着は酸化タングステンを Ga イオンの還元により蒸着させるため、タングステン蒸着の初期段階で Ga イオンのスパッタリングにより試料最表面から数 100nm の領域にダメージを受ける。この試料最表面から数 100nm の領域を観察したい場合、タングステンの蒸着前に白金パラジウム、金、カーボンなどを数 100nm 程度蒸着させその後、タングステンを蒸着する処置を執るべきである。また、タングステンの蒸着量が多い場合、タングステン層をスパッタリングするのに加工時間が長引くが、あまり蒸着量が少ない場合、加工中にタングステンが消滅する危険があるため適当な蒸着量の膜厚が必要である。タングステンの蒸着膜が 500nm 程度であれば比較的長時間の加工にも耐え、タングステンをスパッタリングすることにあまり時間は必要ない。

次に FIB による加工であるが、粗加工後は加工された膜の厚さが数 $\mu\text{m}$  程度まで追い込み、中加工、仕上げ加工ではそれぞれ 1 $\mu\text{m}$  以下、数 100nm まで追い込むことが可能である。(Fig.2-5 参照) FIB 装置により加工される薄膜は、一般的に、幅が 10 $\mu\text{m}$  程度である。観察目的によってこの幅が前後する。加工する幅が広くなれば加工時間が長くなる。さらに奥行きであるがこれも試料の観察目的にもよるが奥行きが必要な試料の場合、ある程度の工夫が必要である。試料の最表面が最もビームエネルギー密度が高い状態であるため、最表面から奥行き方向に進むにつれエネルギー密度が低下する。その結果 Fig.2-7(a)に示すように試料にテーバー(奥行き方向に向かって薄膜の厚みが増すこと)が残る。このようなテーバーが残った状態では試料の表面部分は TEM 観察が可能であっても奥行き方向の領域が観察不可能となる場合がある。特に奥行き方向の観察が必要な場合の試料などは Fig.2-7 の様に、試料を傾斜させテーバー部分を取り除くことが必要である。逆に TEM 観察領域が単結晶の場合、テーバーを残したまま表面領域で TEM 観察を行い、表面から離れた部分でキクチ線を利用する方法もある。

また、TEM 観察を行うのに試料の厚さが、数 100nm 程度必要でかつ、奥行き方向が 10 $\mu\text{m}$  以上の観察領域が必要な材料の場合、加工する幅を小さくする必要がある。加工幅を大きく取り、薄膜の厚みを 200nm 以下にした場合、特に試料に内部応力が残留する時などは薄膜部分に歪みが生ずる場合や薄膜部分が破損する場合がある。これを防ぐため Fig.2-5(c)に示す様に加工幅を狭くする必要がある。本研究に用いるめっき鋼板もめつ



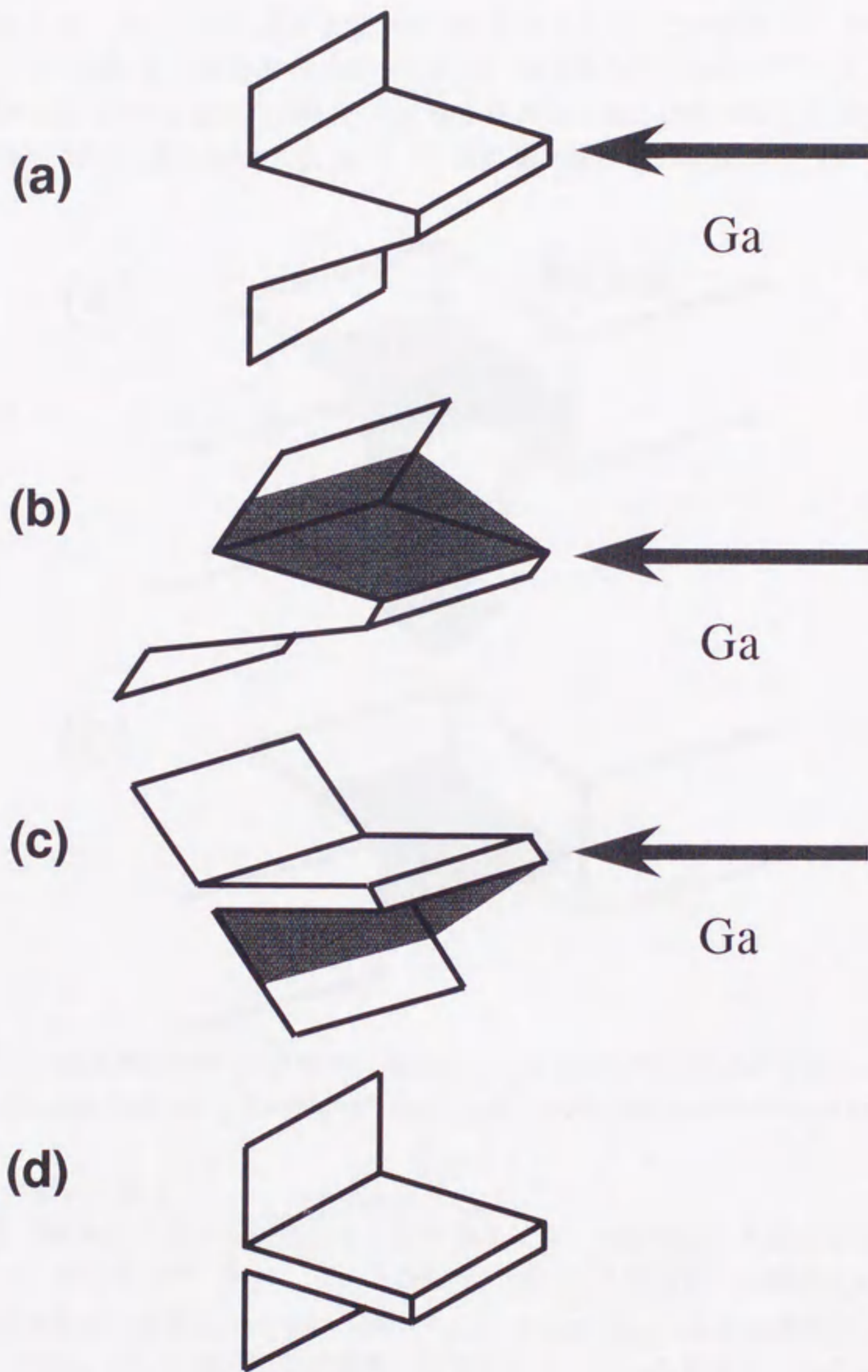


Fig. 2-7 Procedure to incline a specimen to remove a taper formed during FIB fabrication.



き皮膜の厚みが、 $15\mu\text{m}$  程度あり、TEM 観察に必要な試料の厚みが、 $200\text{nm}$  以下であるため、中加工終了後、仕上げ加工をする際、加工幅を狭くすることが必要であった。

さらに、試料内に残留応力が残っており、その歪みのためベンディングコントラスト等が際だった場合、Fig.2-8 の様に FIB 加工された薄膜と試料バルクとの接合部分を FIB 加工により切断することにより、TEM 観察可能な薄膜部分の歪みを軽減する方法<sup>(15)</sup>がある。

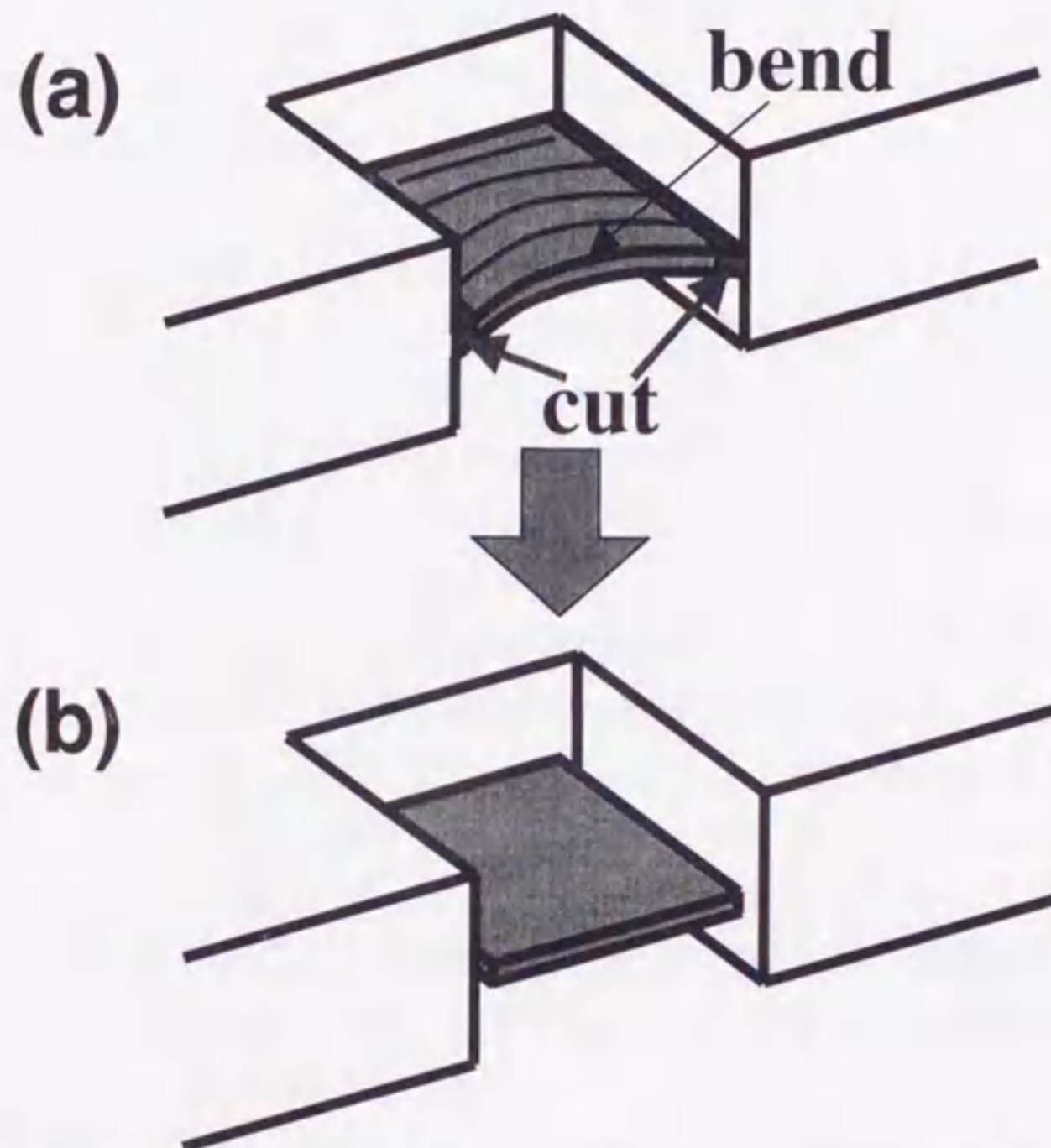


Fig.2-8 (a) The region thinned by FIB system is bent due to an internal strain. (b) After cutting the thinned region/bulk joint, the thinned region stands freely and is not bent any longer.

#### 2-6 加工の際の注意点

FIB 装置を立ち上げる前に、イオン源と加工をする試料室の真空度を確認しなければならない。真空度が悪い場合、ビームが安定しないため微細加工が困難である。イオン源周り、試料室での真空はそれぞれ  $5 \times 10^{-6}$ 、 $1 \times 10^{-5} \text{Pa}$  以下であれば問題はない。

加工の際、ビーム軸の調整が非常に重要である。ビームが集束されたところが最もエネルギー密度が高いところであるため、この密度が高い状態で試料をスパッタリングしなければ加工が長時間に及ぶ。試料表面に対しエネルギー密度が最も高い状態でスパッタリングするためにはモニターにより最も鮮明な像を得ることである。この状態の調整が



不可能な場合、ビームの拡がりが発生するため加工領域の制御が不可能である。また、鮮明な像が獲られた状態であっても、加工領域を設定した際、その領域からビーム径の半分の距離における領域を余分にスパッタリングする。特に径の大きい粗加工用のビームを使用する際はこのことに注意を払わなければならない。外部電圧の変化、チャージアップ、試料の温度変化などにより SIM 像に現れる試料の位置が微妙に移動する場合があるため、加工をする直前、加工領域の確認を行わなくてはならない。

Ga イオンは TEM 観察面に対しほぼ侵入角度が 0 度であり、試料損傷を低減することは確かであるが、イオンビームによりスパッタリングされた試料表面上にダメージ層を無しにすることは不可能である。ダメージを最も軽減するには FIB による加工時間の短縮が最も効果的な対処法の 1 つである。さらに、試料を傾斜させることによりビームの試料に対する侵入角度を調整しなければならない。

また、FIB 加工によるダメージ層の影響を軽減させるための手段として、観察目的によるが FIB による加工膜を電子線が透過する程度に可能な限り厚くし、加工膜全体をしめるダメージ層の割合を減らす処置をとる方法もある。ダメージ層の割合が多い場合、特に試料を薄片化しすぎた時など、試料のエッジ部分などはアモルファス化した部分を観察する危険性がある。

FIB による薄膜を作製の際、薄膜の表面部分に凹凸が生じた場合、凹凸による溝が加工の終了時まで残り、均一な厚さの薄膜の作製が不可能になる。これを防ぐため絶えず試料表面を均一にする必要がある。また、加工条件によっては特定成分の選択研磨などが生じ、厚さの不均一な薄膜が作製される。これらの点を注意する必要がある。

また、試料によってはビームによるダメージ層が非常に厚く入り TEM 観察が全く不可能になる試料もある。このような材料は、比較的軟らかい金属などに多い。その 1 例として Fig.2-9 に、(a)Al の電解研磨により作製された TEM 試料の観察例と、(b)Al の FIB 装置により作製された TEM 観察試料の例を示す。電解研磨により作製された試料に比べ、FIB 装置により作製された試料は Ga イオンからのダメージがあることが分かる。

本研究で用いた FIB 装置である日立 FB-2000 は Fig.2-10 に示すように試料ホルダーは TEM の試料ホルダーと共有である。このため FIB 装置で加工した直後、試料を FIB 試料ホルダーから TEM の試料ホルダーに移動させることなく TEM 観察を行い、FIB 装置により加工した膜を電子線が透過可能かどうかを確認することができる。FIB 加工の最終段階の仕上げ加工では試料を傾斜させることにより加工した薄膜の厚みを FIB の SIM 像で確認することも可能であるが、Ga イオンにより多少であるがダメージの影響が避けられない。これを可能な限り回避するため TEM 観察により試料の厚みを確認するべきである。仮に TEM 観察により試料が厚いと判断した場合、ホルダーから試料を移動させることなく再加工が可能である。



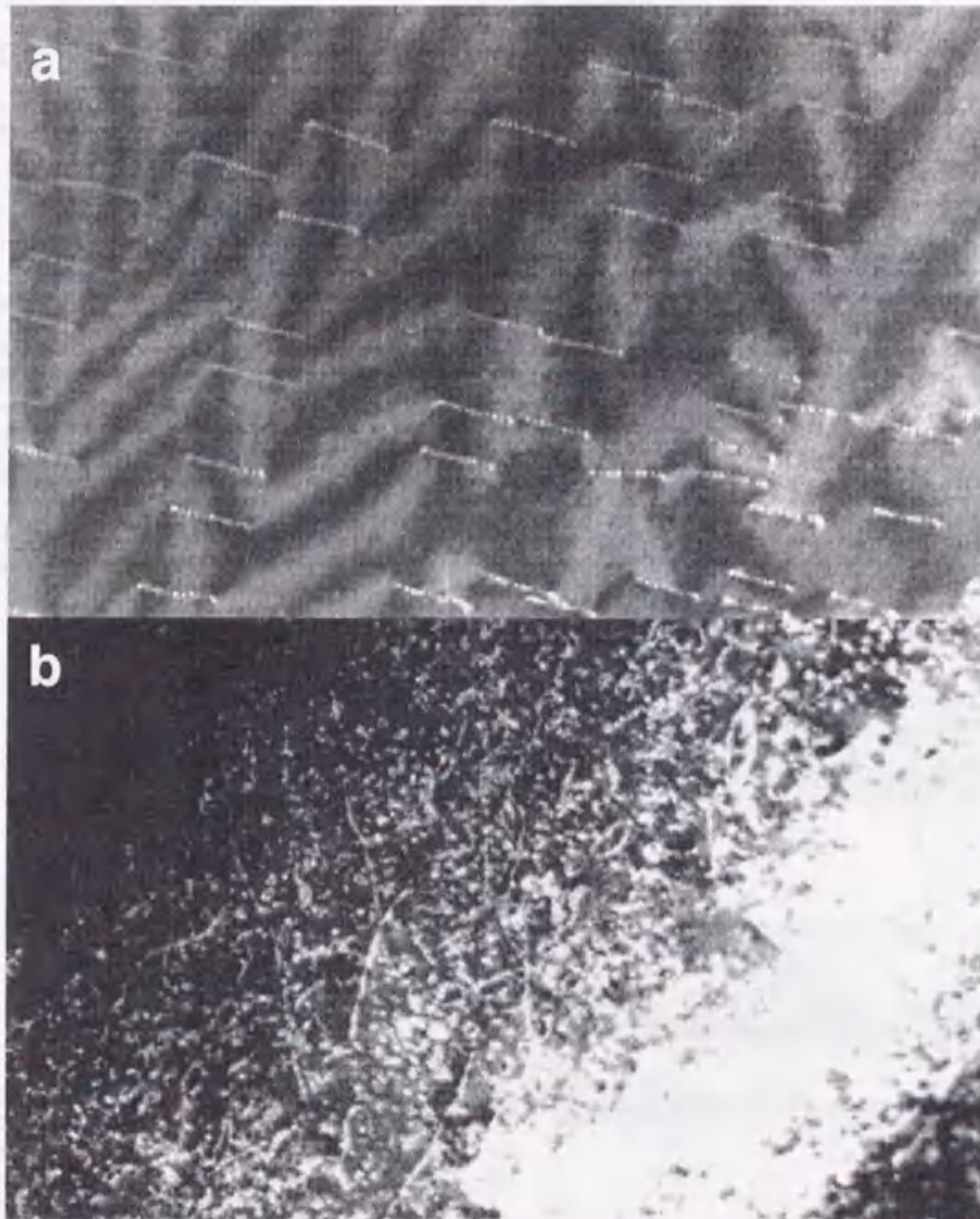


Fig.2-9 TEM micrograph of Al prepared by electrolytic polishing (a) and fabricated by a FIB system (b).

最後に、近年、分析電子顕微鏡(Analytical Electron Microscope; AEM)の発達により、エネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy; EDS)や電子エネルギー損失分光(Electron Energy Loss Spectroscopy; EELS)などにより粒界などに偏析する微量元素の同定や元素マッピングなどが可能となった。FIB 装置で作製された試料においても、異相界面、粒界における偏析の解析が増加している<sup>(10,12)</sup>。しかしながら、EDS 分析において以前から FIB 加工により作製された試料は FIB 加工による TEM 観察面近傍の形状から不向きであることがいわれている。その理由は試料観察面に入射したビームから散乱された X 線が FIB 加工により作られた溝に散乱され、EDS のディテクターが溝からの情報を検出するためである。このため EDS 分析を行っても FIB 加工により生じる溝からのノ



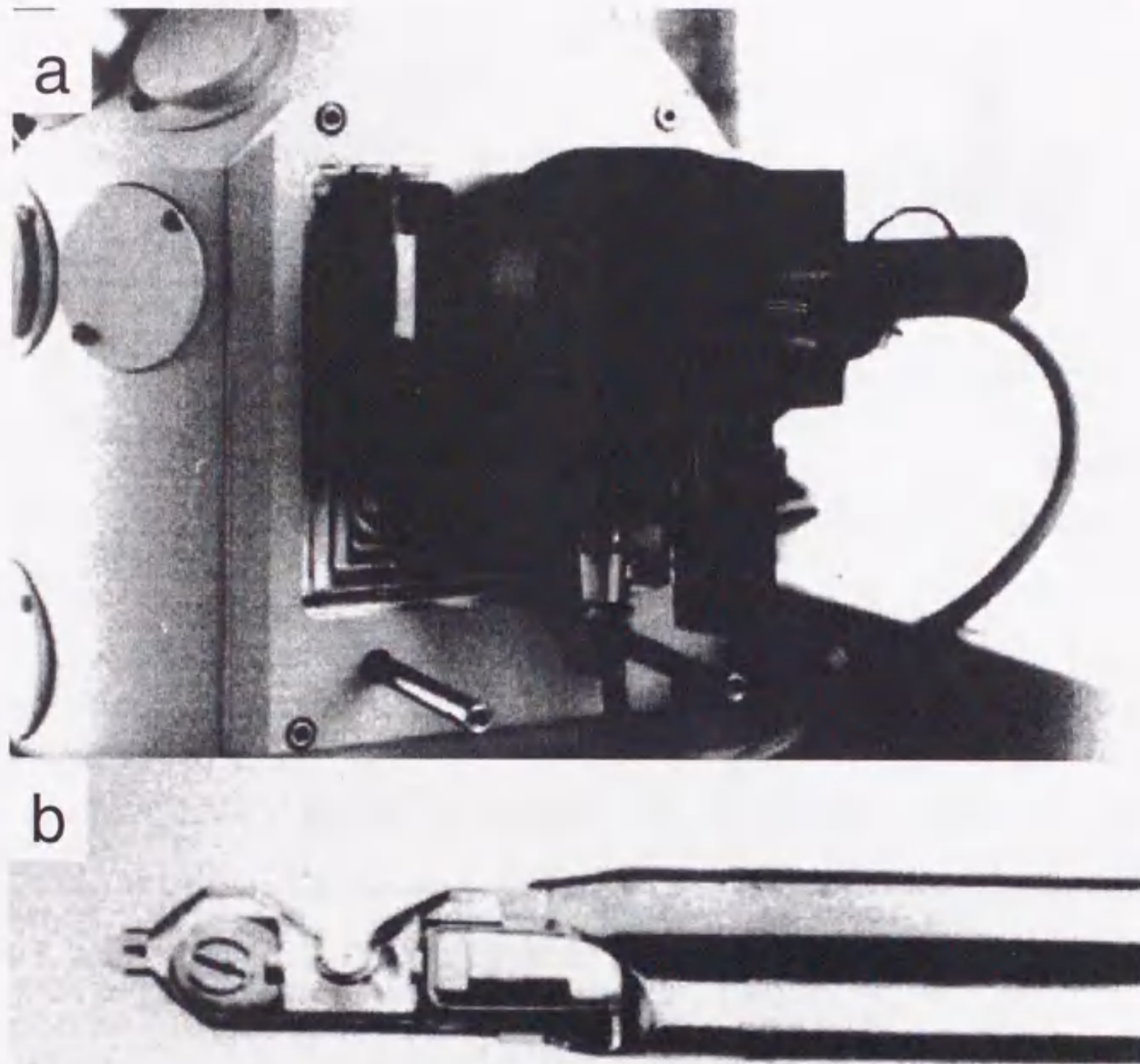


Fig.2-10 FB-2000 with a TEM/SEM side-entry goniometer stage. (b) The specimen holder for the FB-2000 is compatible with a Hitachi H-9000NAR TEM.

イズが入り、正確な情報を得ることが困難であるといわれている。そこで、このような分析をする場合、Fig.2-11 に示すように FIB 加工の前準備として試料厚さを  $10\mu\text{m}$  程度にし TEM 観察面から階段状の溝ができるように FIB 加工を行う。このとき TEM 観察面に対し垂直にできる溝の高さを小さくし FIB 加工における Ga イオン入射方向の奥行きを可能な限り大きくとることが重要である。このように作製された試料を TEM の試料ホルダに設置する際、Ga イオンの入射方向を EDS 分析のディテクター方向になるように設置し EDS 分析を行うことにより、FIB 加工により作られた溝からの影響を最小限にとどめることが可能である。また、このような形状に加工する際も、粗加工、中加工、仕上げ加工で使うビームの順序を守らなくてはならない。



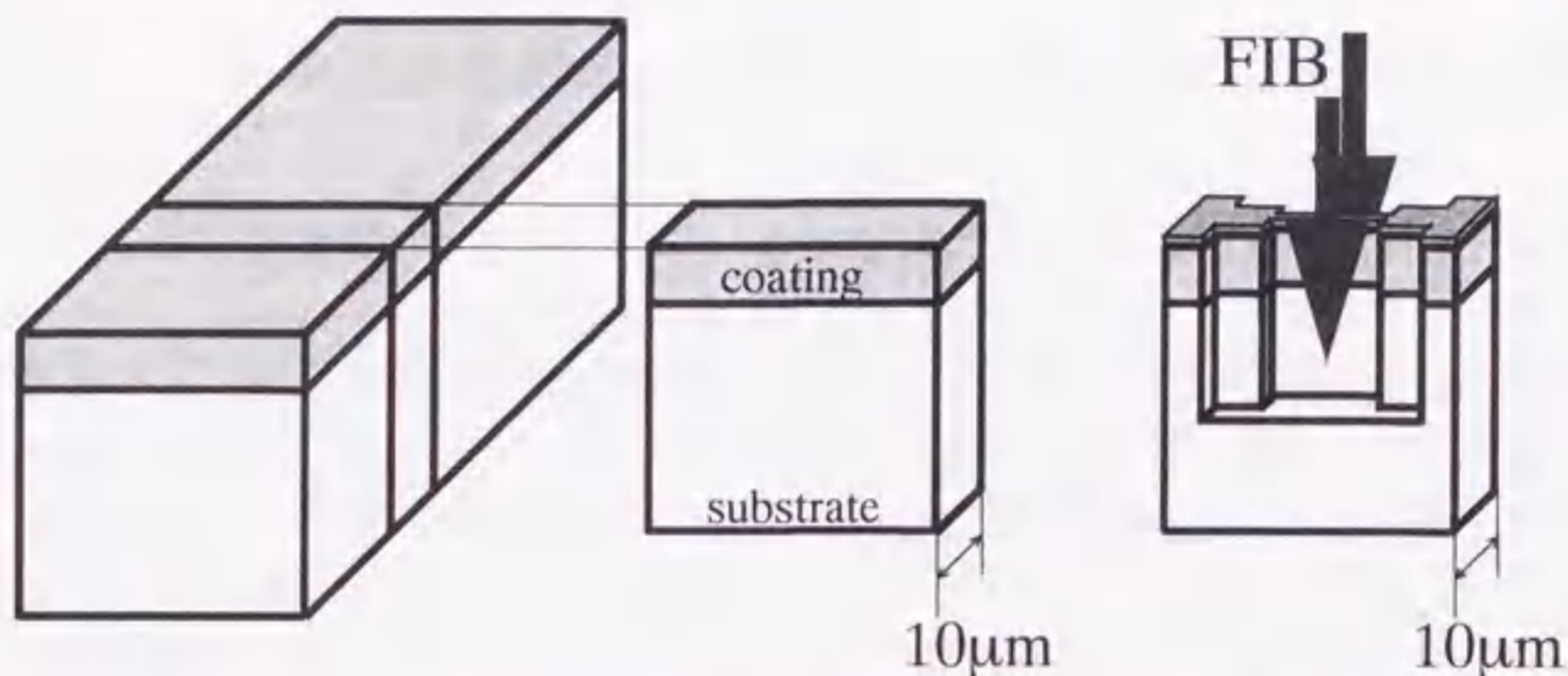


Fig. 2-11 Procedure of the preparation of cross-sectional TEM specimen for EDS analysis.

#### 参考文献

- <sup>1</sup> R. Clampitt, C. G. Ross, M. Phelan and A. Davies; *Proceedings of M. R. S. Symp.*, **254** (1992), 171.
- <sup>2</sup> M. Tarutani, Y. Takai, R. Shimizu, K. Uda and H. Takahashi; *Technol. Rep. Osaka Univ.*, **43** (1993), 167.
- <sup>3</sup> T. Ishitani, H. Hirose and T. Kamino; *Hitachi Instrument news 26th Electron microscopy Ed.*, (1994), 24.
- <sup>4</sup> 黒田 光太郎、坂 公恭、日本金属学会誌、**34** (1995), 769.
- <sup>5</sup> E. C. G. Kirk, J. R. A. Cleaver and H. Ahmed; *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **84** (1987), 691.
- <sup>6</sup> H. Saka and S. Abe; *Journal of Electron Microscop.*, **46** No. 1 (1997), 45.
- <sup>7</sup> S. Tsuji, H. Takatsuji, K. Tsujimoto, and H. Saka; *Proceedings of The 43rd National Symposium of the AVS*, (1996) TF-MOP8, p.53-54.
- <sup>8</sup> H. Takatsuji, S. Tsuji, K. Tsujimoto, N. Miura, K. Kuroda and H. Saka; *Proceedings of The 43rd National Symposium of the AVS*, (1996) TF-MOP7, p.53.
- <sup>9</sup> H. Matsuki, H. Ibuka, K. H. Saka, Y. Araki and T. Kawahara; *Proceedings of The 3rd 1999 IEMT/IMC symp.*, (1999) under estimated.
- <sup>10</sup> T. Seguchi, M. Takahashi, K. Kuroda, H. Saka, K. Sugiyama, I. Arai and H. Ito; *Proceedings of The Special Symposium on Advanced Materials*, **4** (1998), 295.
- <sup>11</sup> H. Saka, K. Kuroda, M. H. Hong, T. Kamino, T. Yaguchi, H. Tsuboi, T. Ishitani, H. Koike, A. Shibuya and Y. Adachi; *Proceedings of 13th International Congress on Electron Microscopy*, edited by B. Jouffrey and C. Colliex, **1** (1994), 1009.
- <sup>12</sup> T. Kato, K. Nunome and H. Saka; *Proceedings of 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy coated steel Sheet (Galvatech '98)* (1998), 797.
- <sup>13</sup> 北野 保行、藤川 佳則、池田 一貴、山本 研一、折茂 真一、藤井 博信、日本金属学会講演概要 1997年春期(第120回)大会 (1997) 講演番号166、p.91.
- <sup>14</sup> K. Saito, K. Kuroda, H. Saka, K. Itoh and S. Towata; *Proceedings of The Special Symposium on Advanced Materials*, **4** (1998), 401.
- <sup>15</sup> J. F. Walker; *Proceedings of 14th International Congress on Electron Microscopy*, edited by H. A. C. Benavides and M. J. Yacamán, **3** (1998), 555.



### 第3章 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の透過型電子顕微鏡断面観察

#### 3-1 はじめに

合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき皮膜は Fe-Zn の金属間化合物( $\Gamma(\text{Fe}_3\text{Zn}_{10})$ 、 $\Gamma_1(\text{Fe}_5\text{Zn}_{21})$ 、 $\delta_1(\text{FeZn}_7)$ 、 $\zeta(\text{FeZn}_{13})$ )により構成されている。このめっき皮膜の研究及び、めっき皮膜を構成する金属間化合物の相同定にはこれまで主に光学顕微鏡<sup>(1,2)</sup>、走査型電子顕微鏡(SEM)<sup>(3,4)</sup>などが用いられてきた。これらの手法はめっき皮膜断面を化学的な腐食を行うことにより、各相の腐食速度の違いからそれぞれの相を識別する方法であった。これらの方法は大量に生産されるめっき鋼板において短時間にめっき皮膜を解析・観察する手法としては手頃な方法であるが、めっき皮膜の構造解析における分解能は十分とはいえない。そこで透過型電子顕微鏡(TEM)によるめっき皮膜の解析<sup>(5,6,7,8)</sup>が行われるようになった。

しかしながら、基板 $\alpha\text{Fe}$ と各々の Fe-Zn 金属間化合物との物理的、化学的性質の違いから従来の電解研磨、イオンミリングといった手法では TEM 観察試料の作製が非常に困難であった。そのため、このめっき鋼板の TEM 観察をした報告例では基板とめっき皮膜界面の一部、めっき皮膜の一部の TEM 断面観察写真のみで、基板 $\alpha\text{Fe}$ からめっき皮膜全体を観察は皆無であった。そのような状況で近年になり、集束イオンビーム(FIB)装置が TEM 断面観察試料作製に応用されるようになり、この合金化溶融亜鉛めっき鋼板も基板 $\alpha\text{Fe}$ からめっき皮膜最表面までのめっき皮膜全体を観察可能な TEM 断面試料作製に成功<sup>(9,10,11)</sup>するようになった。本章では実際 FIB 装置により作製された合金化溶融亜鉛めっき鋼板の観察例を示すとともに Fe-Zn の金属間化合物の同定方法及び、めっき皮膜を構成する各の結晶の同定を行った結果を示す。

#### 3-2 Fe-Zn 金属間化合物の同定法

TEM 内での Fe-Zn 金属間化合物の同定は主に制限視野電子回折パターン(Selected Area Diffraction Pattern: SADP)及び各々の結晶内部の構造または特徴的な結晶の形状により行うことが可能である。

SADP では Fig.3-1 から Fig.3-4(b)までに示すように $\Gamma$ 相、 $\Gamma_1$ 相、 $\delta_{1p}$ 相、 $\zeta$ 相それぞれの様々な方向から得られた SADP のマップが洪ら<sup>(12)</sup>により作製されている。1-2 で述べたように Fe-Zn の金属間化合物は非常に大きな結晶構造を持っているため、得られる SADP はスポットが非常に密に集合した回折パターンを得ることになる。一見、共によく似たような SADP であるため、どの相の SADP か判断しかねる場合もある。しかしながらそれぞれの相の結晶構造は異なるため、試料を傾斜させ一つの結晶から異なる Zone Axis 方向からの SADP を 2、3 枚得、これらを基に Fig.3-1 から Fig.3-4(b)までの SADP とを見比べることにより相の同定が可能である。

ここで、この SADP による同定で注意すべき点を述べる。一つの結晶から 1 枚だ



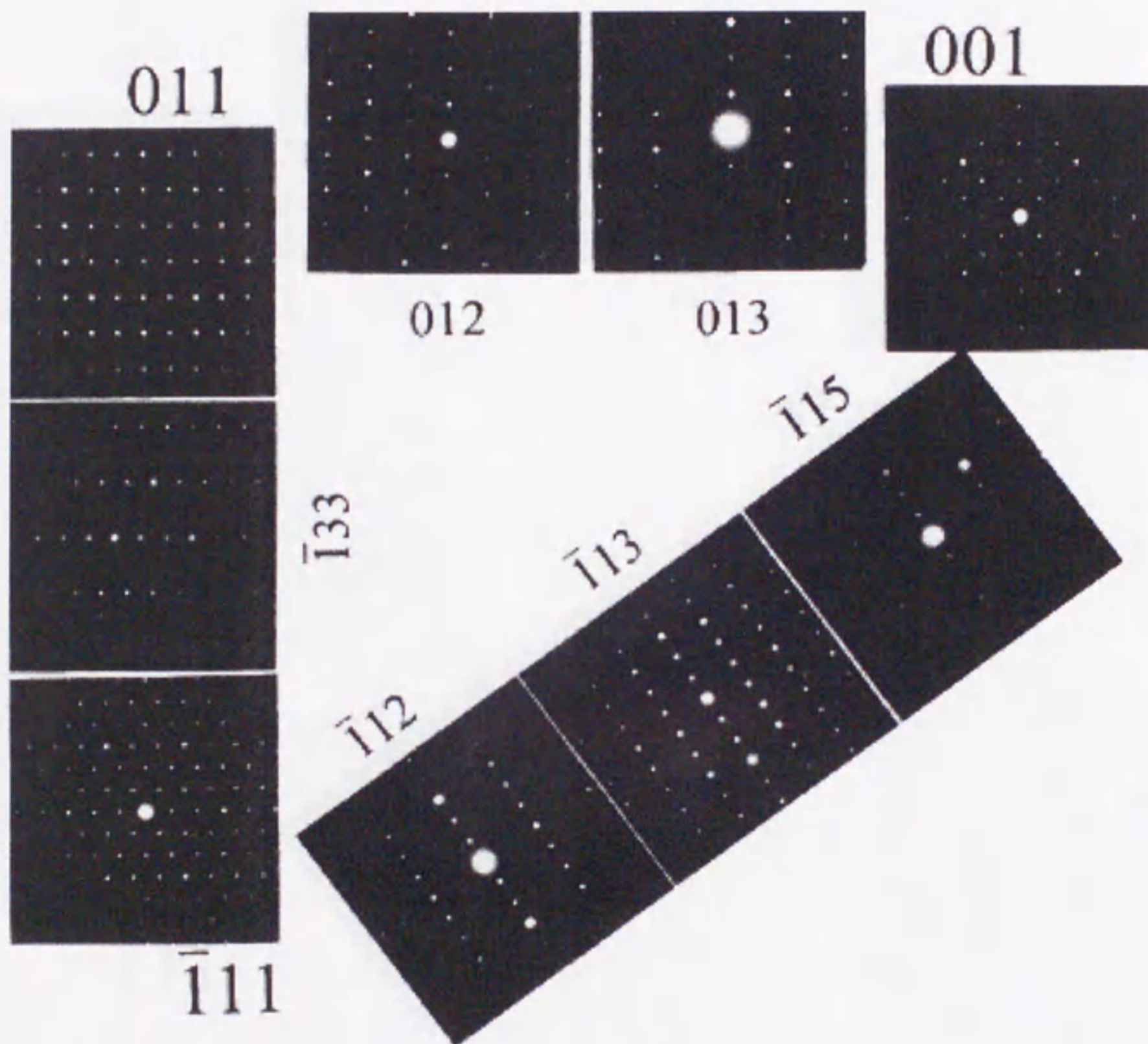


Fig.3-1 A series map of SADP within the unit stereographic triangle in the bcc unit cell of the  $\Gamma$  phase.



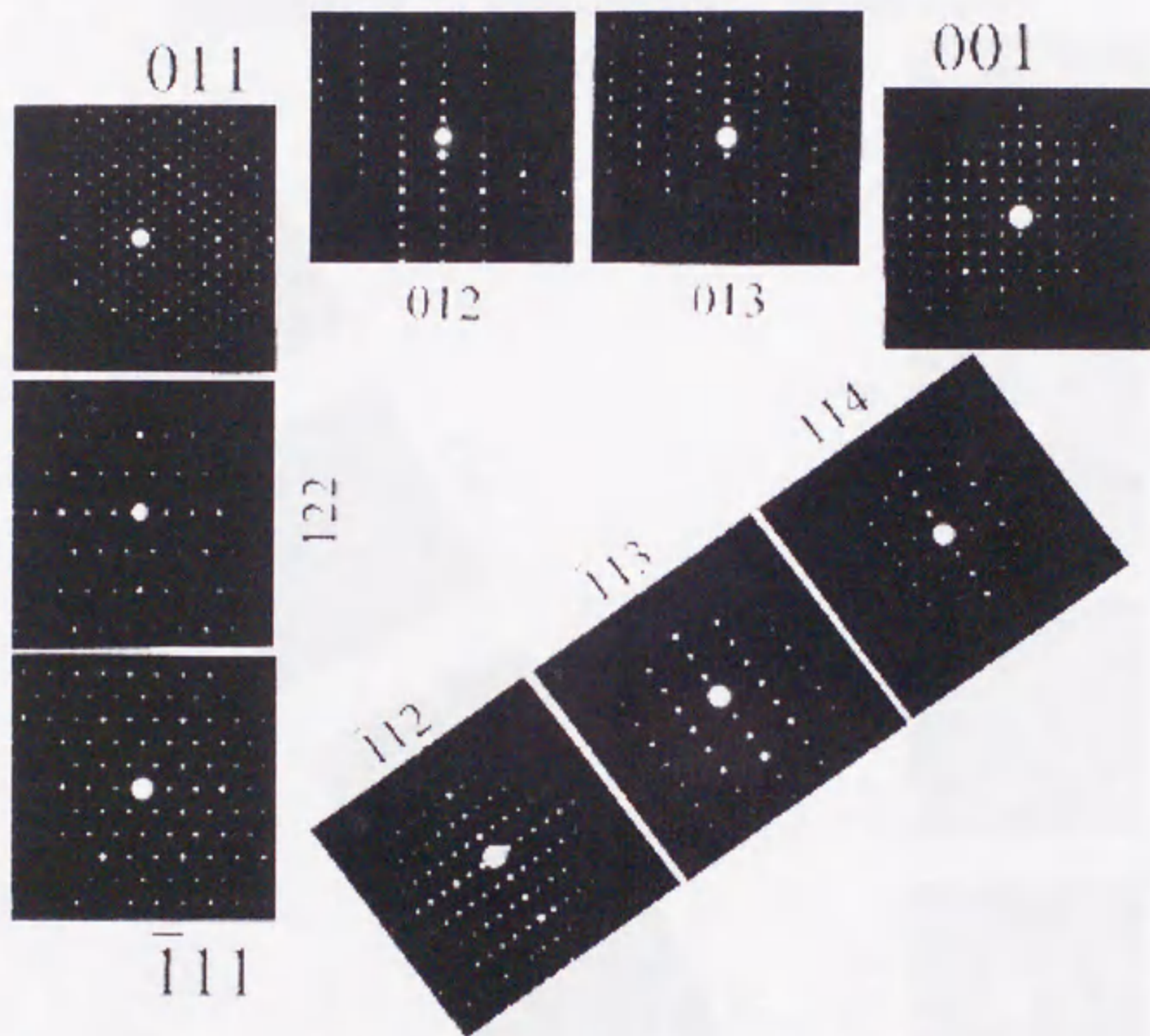


Fig.3-2 A series map of SADP within the unit stereographic triangle in the fcc unit cell of the  $\Gamma_1$  phase.



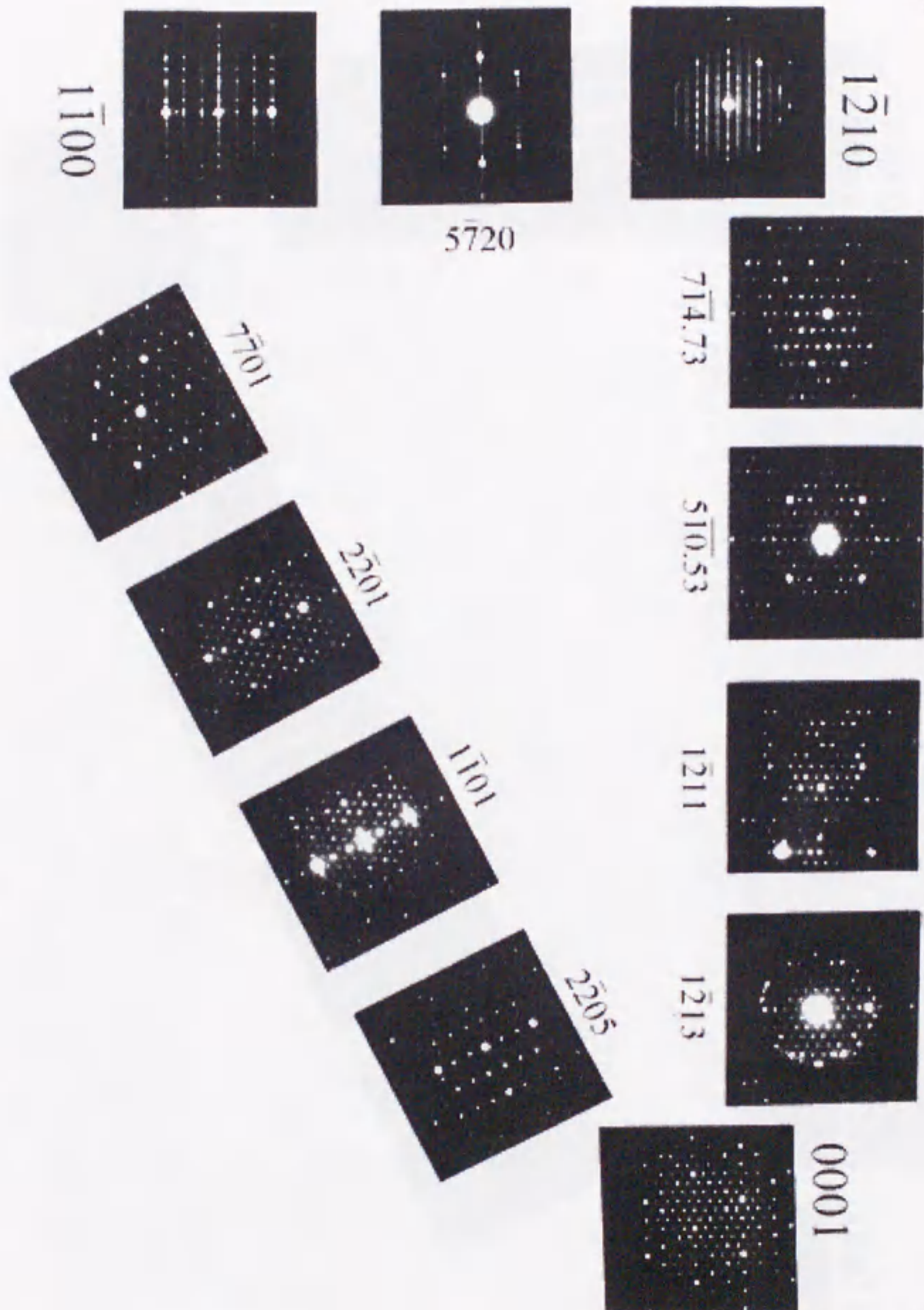


Fig.3-3(a) A series maps of SADP for  $\delta_{1p}$  phase within the unit stereographic triangle of hexagonal structure. For simplicity it is divided into two maps.



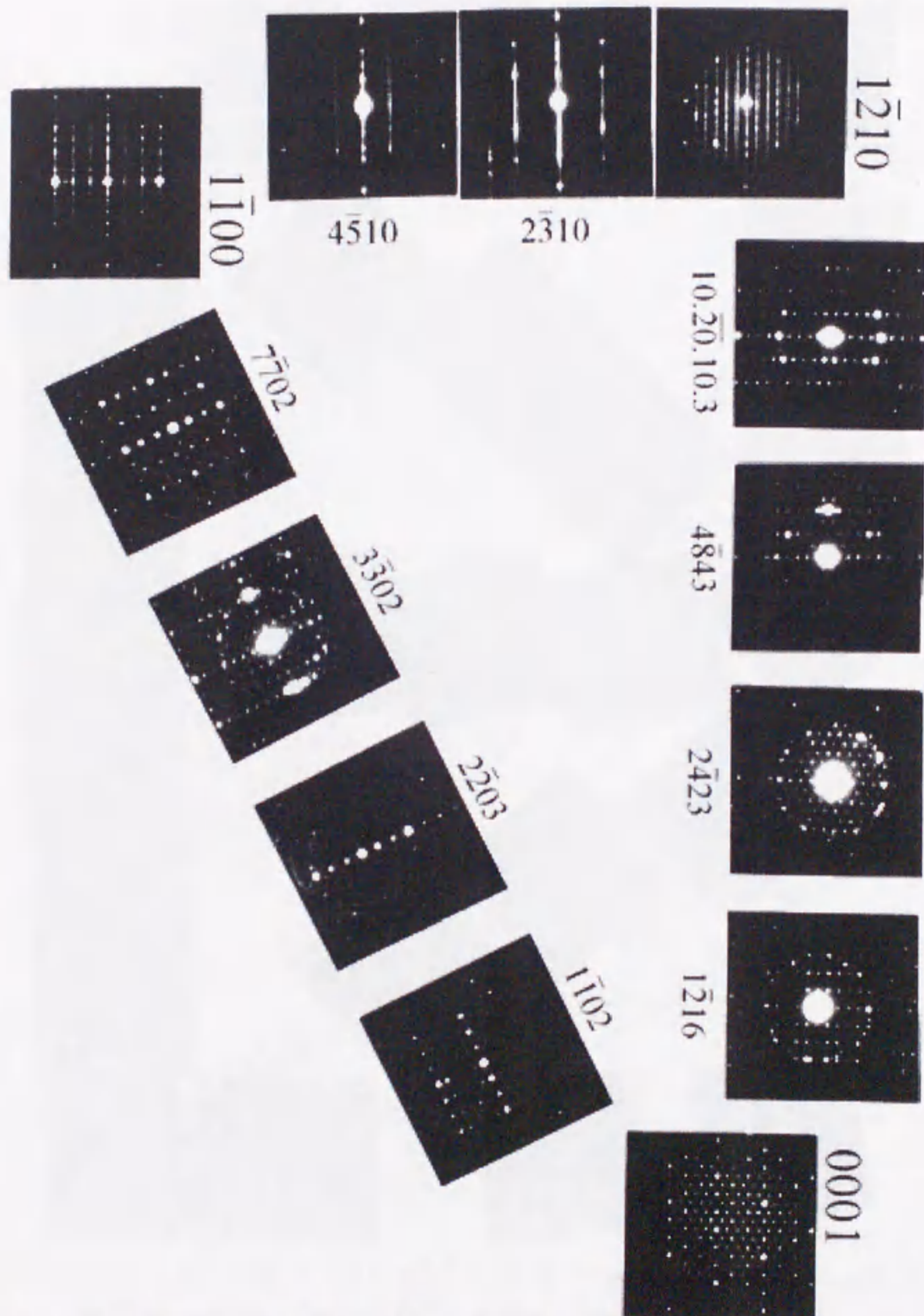


Fig.3-3(b) A series maps of SADP for  $\delta_{1p}$  phase within the unit stereographic triangle of hexagonal structure. For simplicity it is divided into two maps (continued).



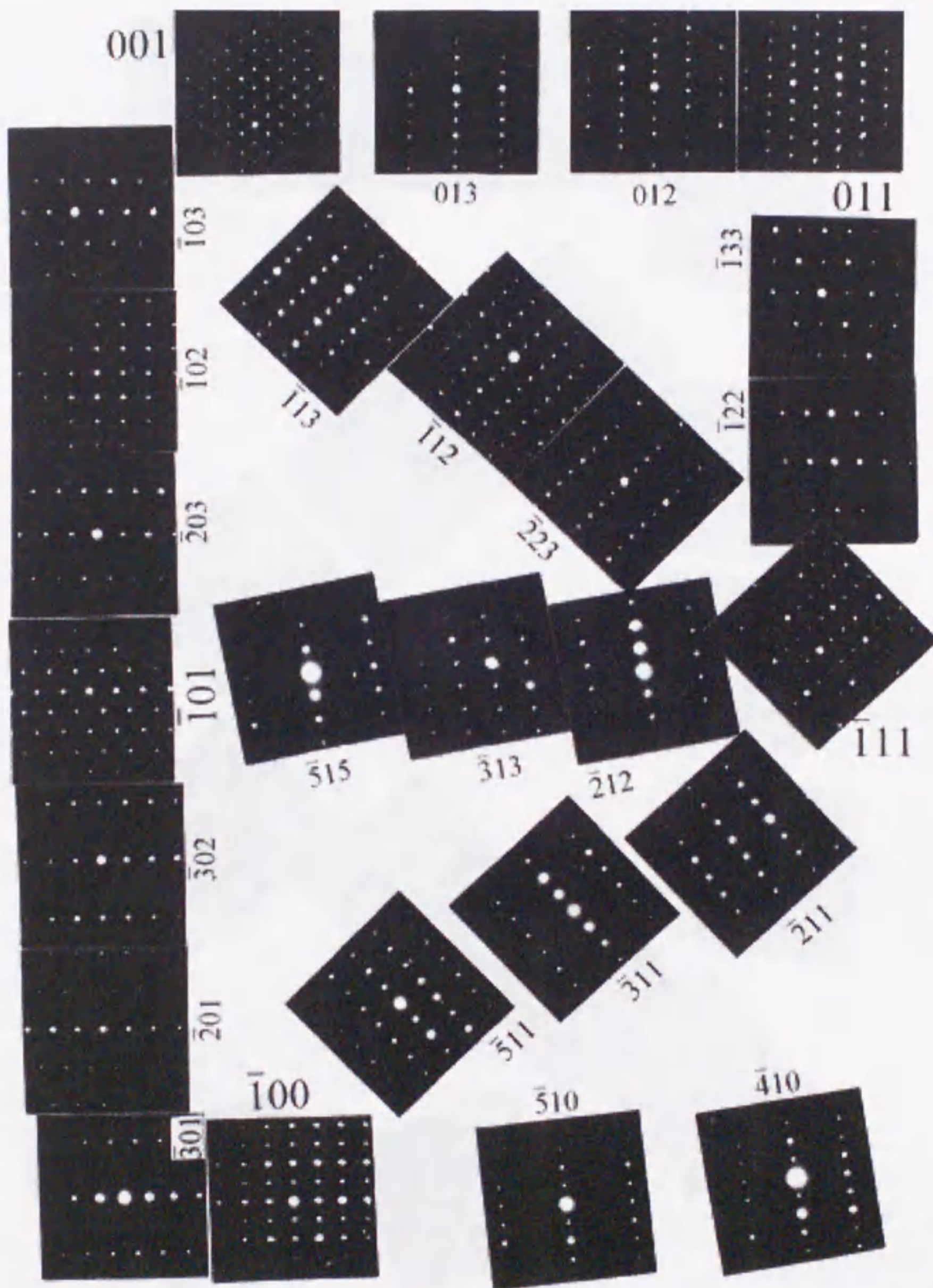


Fig.3-4(a) A series of SADP for the  $\zeta$  phase within the 6 unit stereographic triangle of base centered monoclinic structure. For simplicity it is divided into two pages.



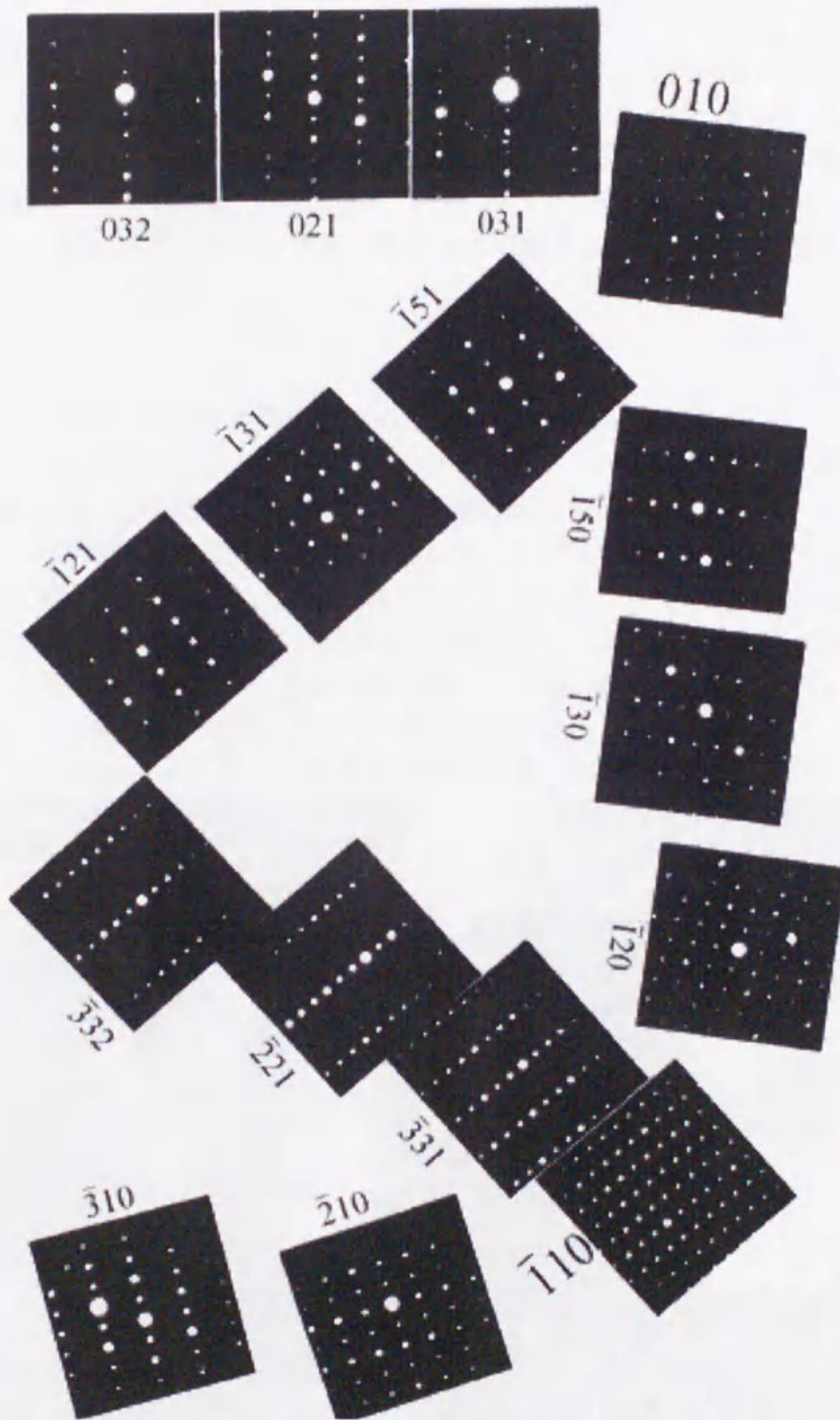


Fig.3-4(b) A series of SADP for the  $\zeta$  phase within the 6 unit stereographic triangle of base centered monoclinic structure. For simplicity it is divided into two pages (continued).



けの SADP で判断する事は相同定において非常に危険である。その例として、 $\Gamma$ [111]、 $\Gamma_1$ [111]、 $\delta_1$ [ $\bar{7}701$ ]の SADP(Fig.3-1、Fig.3-2、Fig.3-3(b)参照)は全く同様なものが得られる。さらに、 $\Gamma_1$ [110]、 $\delta_1$ [ $2\bar{2}01$ ] (Fig.3-2、Fig.3-3(b)参照)は非常によく似た SADP である。これらのようにどちらの相か判断し難い SADP もいくつか存在するため 1 つの結晶から数種類の SADP を得るべきである。

また、次節以降でそれぞれの相における SADP の説明と結晶内部の構造または、特徴的な形状について述べる。

### 3-2-1 $\Gamma$ 相

実際の $\Gamma$ 相の結晶は結晶の体心部分とコーナーの部分に空孔が存在し、その空孔に原子は偏って存在(Fig.1-2)するが、その変位はきわめて小さな値であるため電子線回折の解析では $\Gamma$ 相は bcc の結晶として取り扱っても問題はない。

Fig.3-1 に $\Gamma$ 相から得られた代表的な SADP の結果を標準投影の[001]、[011]、 $[\bar{1}11]$ を結ぶ三角形に沿って示す。[001]と $[\bar{1}11]$ 方向の SADP では{110}面の逆格子点の 3 つ目が他の逆格子点より強度が強い。これは Fig.1-2 から分かるように、 $\Gamma$ 相の bcc 構造の超格子単位胞が bcc 構造の基本格子の 3 倍周期で構成されていることに起因する。この $\Gamma$ 相の SADP は Fe-Zn 系の複数の金属間化合物中で最も簡単である。

Fig.3-5 に基板 $\alpha$ Fe と Fe-Zn 合金層界面に成長した $\Gamma$ 相を示す。Fig.3-5 の様に $\Gamma$ 相

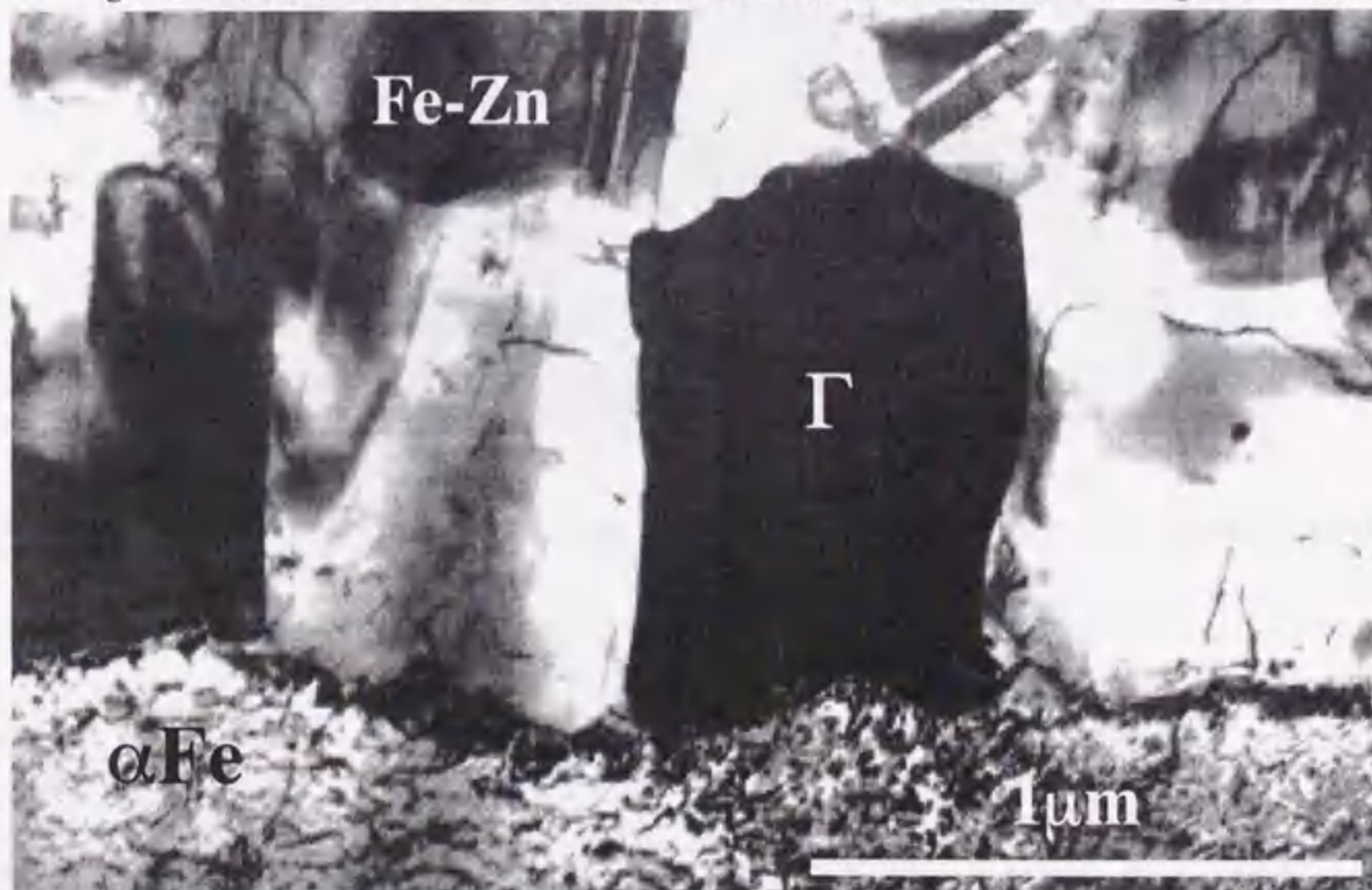


Fig.3-5 Microstructure of typical  $\Gamma$  phase at an interface between the substrate and the coating. It looks like front-teeth.



は基板 $\alpha\text{Fe}$  から前歯のような形で成長する。また、この $\Gamma$ 相は合金化溶融亜鉛めっき鋼板では合金化処理を長時間行っても基板 $\alpha\text{Fe}$  から垂直方向に成長するものの、 $\Gamma$ 相の上に新たに $\Gamma$ 相が発生し成長したものは観察されなかった。



Fig.3-6 Typical  $\Gamma_1$  phase in a GA coating.  $\Gamma_1$  phase contains a high density of liner defects.

### 3-2-2 $\Gamma_1$ 相

Fig.1-4 に示す $\Gamma_1$ 相の結晶構造から分かるように、この $\Gamma_1$ 相の格子定数は $\Gamma$ 相の格子定数の2倍であるため SADP は $\Gamma$ 相より緻密である。Fig.3-2 に $\Gamma_1$ 相から得られた代表的な SADP を $\Gamma$ 相同様に標準投影の $[001]$ 、 $[011]$ 、 $[\bar{1}11]$ を結ぶ三角形に沿って示す。 $\Gamma$ 相との結晶構造の差に関わらず fcc と bcc の構造因子のため、 $\Gamma$ 相と $\Gamma_1$ 相共に $[\bar{1}11]$ の SADP が全く同じである。また、 $[001]$ と $[\bar{1}11]$ 方向の SADP から分かるように $\{220\}$ 面の逆格子の3



つ目が $\Gamma$ 相同様、他の逆格子点より強度が強い。これは、この $\Gamma_1$ 相の結晶構造が超格子はfcc構造であるが、基本格子は $\Gamma$ 相と同等であることを示す。 $[001]$ のSADPは $\Gamma$ 相の $[001]$ のSADP同様、正四角形の斑点模様であるがその逆格子の間隔は $\Gamma$ 相の半分である。

Fig.3-6にTEM像による典型的な $\Gamma_1$ 相を示す。結晶の中に高密度の直線的な欠陥が観察される。最近の研究でこれらの欠陥は逆位相境界(Antiphase Domain Boundary; APB)<sup>(8)</sup>とするものと逆位相境界と積層欠陥が入り交じった複合積層欠陥(Complex Stacking Fault; CSF)<sup>(13,14)</sup>であることを提唱している。また、上記のような欠陥の間を詳細に観察すると比較的低位な観察でも格子縞が観察される。SADPのみで $\Gamma$ 相と $\Gamma_1$ 相を識別することについて困難な場合があるが、このような結晶内部の欠陥または結晶の形状から判断すれば、この2つの相を識別することは非常に容易である。

### 3-2-3 $\delta_{1k}$ 相と $\delta_{1p}$ 相

Fig.1-5(b)に示すように $\delta_{1p}$ 相の $c$ 軸は $d=5.71\text{nm}$ と非常に大きい。このため、電子線が $c$ 軸に対し垂直に入射した場合、特徴的なSADP及びTEM像が得られる。

Fig.3-3(a)、(b)に $\delta_{1p}$ 相のSADPを標準投影の $[0001]$ 、 $[1\bar{1}00]$ 、 $[1\bar{2}10]$ を結ぶ三角形に沿って示す。Fig.1-5に示すように $c/a$ 軸比が約4.45で一般の稠密六方晶の $c/a$ 軸比(約1.6)よりかなり大きいためこのサイズの内紙では、1枚にすべてのSADPを示すのは困難である。そこで、 $[0001]$ 、 $[1\bar{1}00]$ 、 $[1\bar{2}10]$ を結ぶ基本の三角形を2つに分け、SADPを交互に示した。この相は $c$ 軸が $d=5.735\text{nm}$ の大きさを持っているため晶帯軸 $[0001]$ に沿ってほぼ直線に近い数珠つなぎのようなSADPが得られる。従って、このようなSADPが得られた場合、他の相よりも容易に同定可能である。また、 $\Gamma_1$ 相の $[011]$ との区別が困難なSADPがかなり現れるが $\Gamma_1$ 相では試料を若干傾斜させると $\delta_{1p}$ 相とは異なる形のSADPが得られる。さらに上記のように $\delta_{1p}$ 相の $(01\bar{1}7)$ 面の間隔が $\Gamma_1$ 相の $(220)$ と $\Gamma$ 相の $(110)$ の面間隔と同等(約 $12.7\text{nm}$ )であるため、 $\delta_{1p}$ 相の $[7\bar{7}01]$ と $\Gamma$ 相及び $\Gamma_1$ 相の $[\bar{1}11]$ SADPは同等であることに特に注意すべきである。

また、 $\delta_{1k}$ 相は一般に知られる $\delta_1$ 相領域<sup>(2,15)</sup>のFe側に存在する。この相は $(1\bar{2}10)$ 方向に $\delta_{1p}$ 相の3倍周期を持つ超格子の存在が報告されている<sup>(16)</sup>。そのため $\delta_{1p}$ 相と全く同等の基本格子に対し、 $(1\bar{2}10)$ 面方向のスポットの間の $1/3$ と $2/3$ の位置に超格子のスポットが現れる(Fig.1-6参照)。現時点で、 $\delta_{1k}$ 相と $\delta_{1p}$ 相は $\delta_{1p}$ 相の $(1\bar{2}10)$ 面のスポットが現れ、その間に超格子のスポットが存在するか否かを見ない限り識別不能である。

Fig.3-7に電子線が $c$ 軸に垂直に入射した時の $\delta_1$ 相の結晶を示す。 $\delta_1$ 相は他の相に比べ特に $c$ 軸が大きいためFig.3-7に示すように低位の観察でもこのように格子縞が観察される。





Fig.3-7 Typical  $\delta_1$  phase. Lattice fringes of c plane are observed at a low magnification (spacing c plane= 5.735nm).

#### 3-2-4 $\zeta$ 相

Fig.1-7 に示すように $\zeta$ 相の結晶構造は単斜晶であり、底心単斜構造を持つため、b軸が2回対称軸であり、 $[\bar{1}00]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ のすべての SADP が異なる。そのため、Fe-Zn系の合金の中でもっとも多数の SADP が得られるが、Fig.3-4(a)、Fig.3-4(b)に $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ を結ぶ標準投影の三角形を6つ含む一部の SADP を2つに分けて示す。面間隔が他の Fe-Zn 系の合金に比べ小さいため回折斑点の間隔はより広い。また、 $[\bar{1}11]$ の SADP か



ら分かるように $\Gamma$ 相と $\Gamma_1$ 相の $\langle 111 \rangle$ の SADP と同等の $\zeta$ 相を構成する基本格子からの回折スポットが観察される。この $\zeta$ 相を構成する基本格子は SADP から解析すると bcc 構造である。

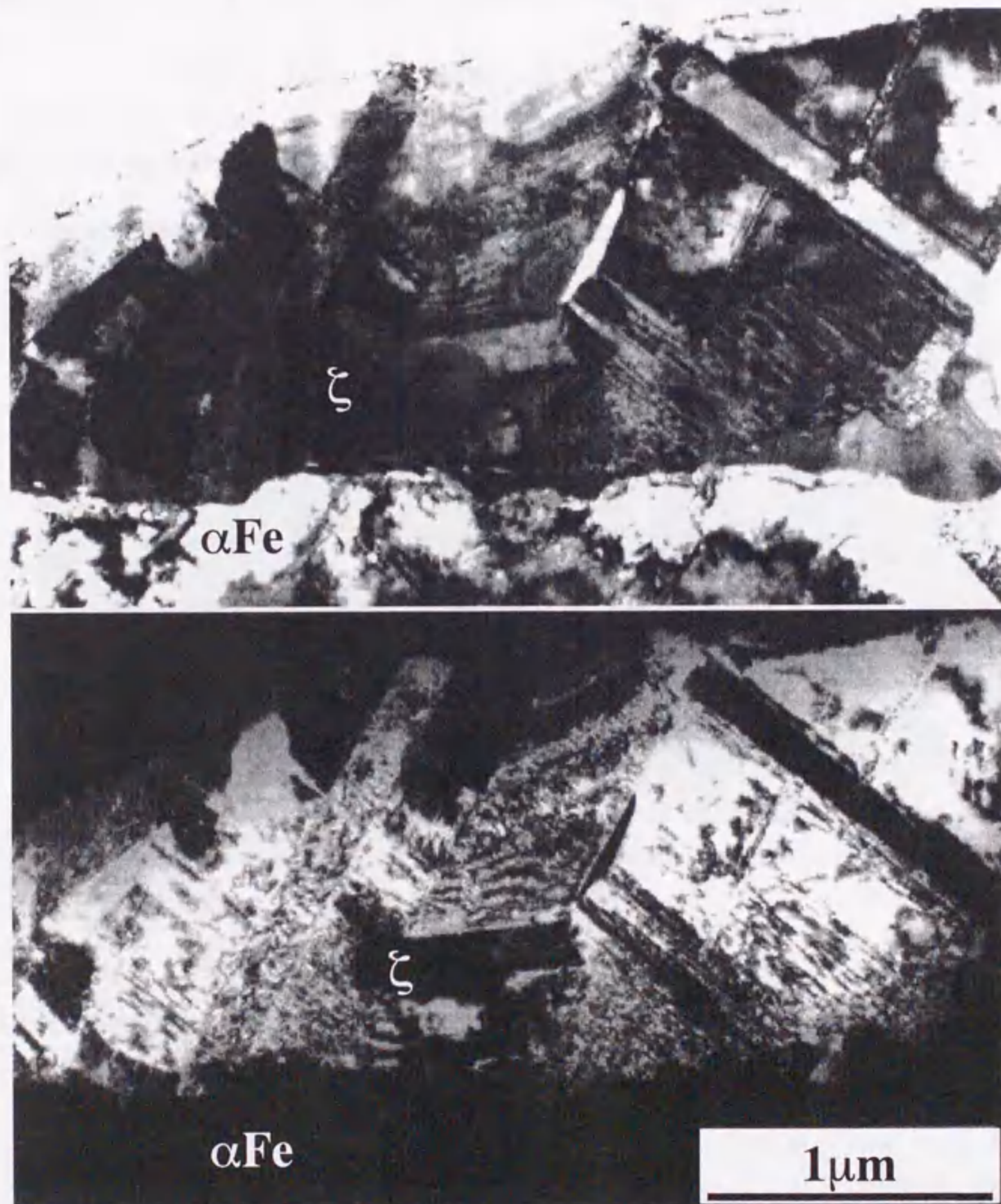


Fig.3-8 Typical example of  $\zeta$  phase at an interface between the substrate and the coating. (a) bright field image and (b) dark field image. Many liner defects are observed in  $\zeta$  phase.



Fig.3-8(a)、(b)にそれぞれ $\zeta$ 相の明視野像と暗視野像を示す。 $\Gamma_1$ 相ほど密でないが $\zeta$ 相も直線的な欠陥が多数観察される。この欠陥は、逆位相境界であることが報告<sup>(12)</sup>されている。さらに Fig.3-9 にスピノーダル分解した $\zeta$ 相<sup>(17)</sup>を示す。このような TEM 像と結晶が単斜晶であるため得られる SADP が非対称であることから $\zeta$ 相を同定することが可能である。

また、これらの SADP に強く現れる基本反射の回折スポットから分かるように $\Gamma$ 相、 $\Gamma_1$ 相、 $\delta_{1k}$ 相、 $\delta_{1p}$ 相、 $\zeta$ 相それぞれの相は超格子の単位胞はそれぞれすべて異なるが、それらの単位胞を構成する基本格子はすべて bcc である。

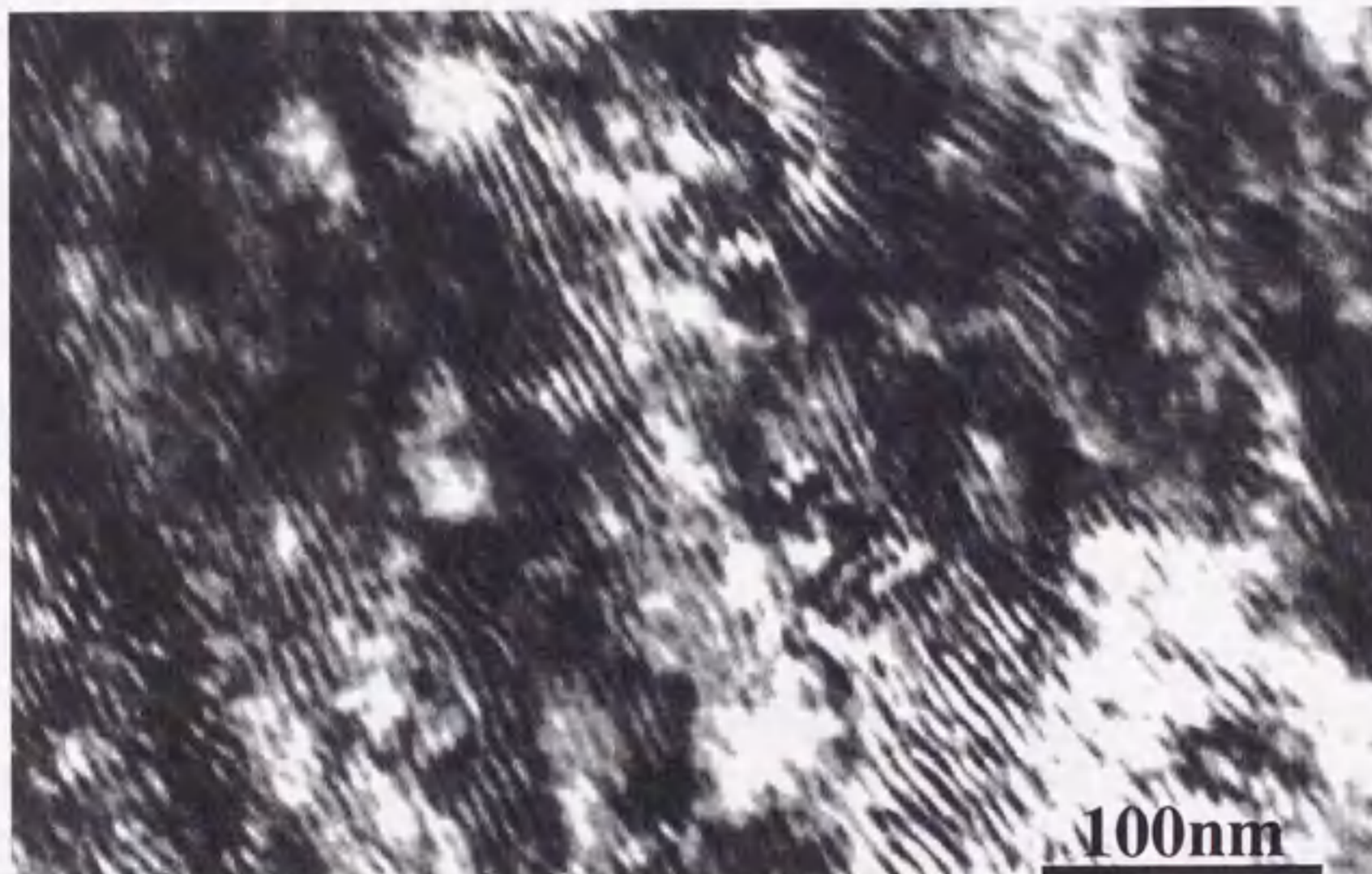


Fig.3-9 Another typical example of  $\zeta$  phase. Showing spinodal decomposition.

### 3-3 実験方法

#### 3-3-1 供試材の作製

基板は Table 3-1 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。この鋼板は一般にめっき皮膜の均一な合金化が進行する基板である。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に取り付け、Fig.3-10 に示す条件で前熱処理及び溶融亜鉛めっき、合金化処理を行った。溶融亜鉛中の Al の濃度は 0.10mass%一定とした。加熱合金化処理は 500°C に保持した塩浴に一定時間浸漬し、その後空冷する事により実施した。



Table 3-1 Chemical composition of the substrate sheet (mass%)

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

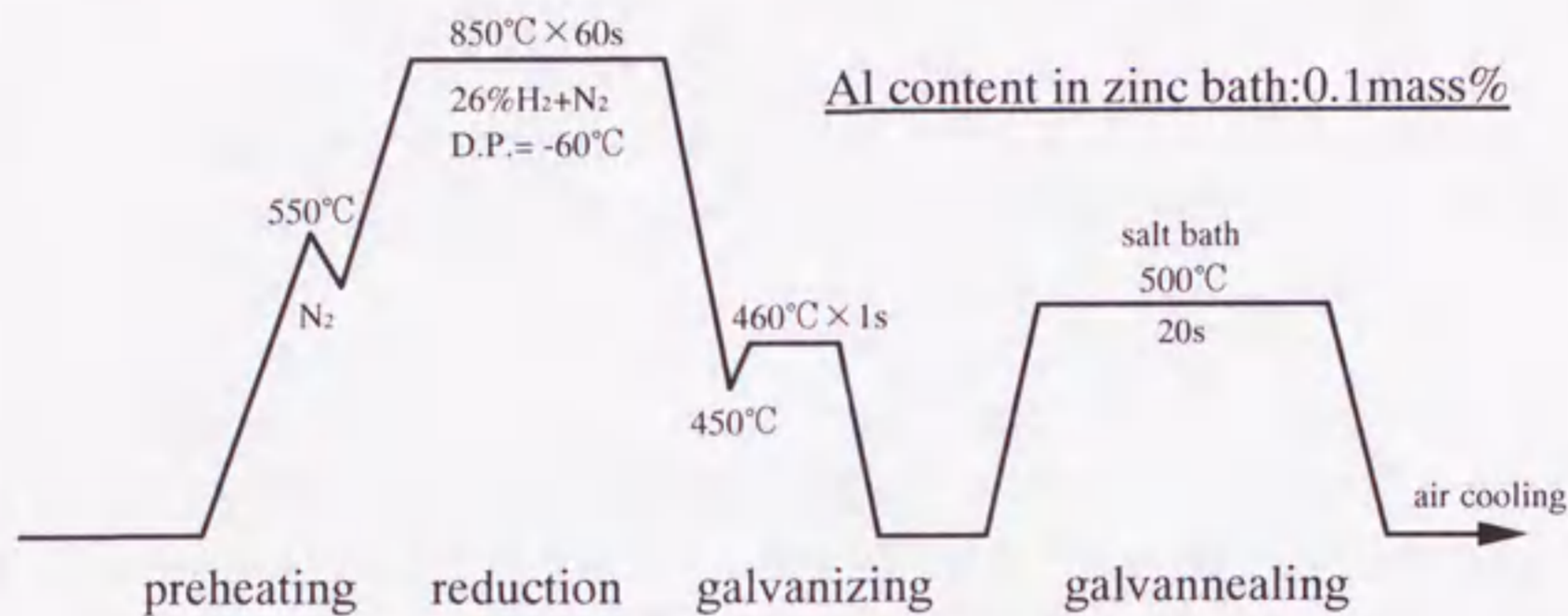


Fig.3-10 Heat treatment for the galvanizing processes.

### 3-3-2 皮膜構造及び皮膜/基板界面構造の解析方法

前節で述べたように作製された合金化溶融亜鉛めっき鋼板を Fig.2-3 のように、切り出し、機械研磨により試料の厚みを  $30\mu\text{m}$  以下にした。その後、試料を単孔メッシュに接着し、めっき皮膜表面にタンゲステンを蒸着した。このタンゲステンは、FIB 装置による加工中に Ga によりスパッタされる最表面を保護するためである。その後、FIB 装置によりこの鋼板を薄片化させ TEM 観察を行う (Fig.2-4)。使用する主な装置は FIB 装置として日立製 FB-2000、TEM は日立製 HU-1000D (加速電圧  $1000\text{kV}$ )、日立製 H-9000NAR (加速電圧  $300\text{kV}$ )、日立製 H-800 (加速電圧  $200\text{kV}$ )、日本電子製 200CX (加速電圧  $200\text{kV}$ ) を用いた。めっき皮膜を構成する結晶の同定は前節で述べたように制限視野電子線回折 (SADP) 法と TEM 像を用いて行った。

さらに TEM 観察の結果と比較するために走査型電子顕微鏡 (SEM) によるめっき皮膜解析を行った。今回の SEM 観察は荒井ら<sup>(18)</sup>により開発された方法で行った。めっき鋼板断面を鏡面研磨した後、エッチングを行う。エッチング液は 0.05% ナイタールを用い、エッチング時間は  $30\text{s} \sim 60\text{s}$  行った。その後 SEM 観察を行った。



## 3-4 実験結果

## 3-4-1 FIB装置により加工された合金化溶融亜鉛めっき鋼板のTEM断面写真

Fig.3-11 に合金化処理温度 500°C、合金化処理 20s のめっき鋼板の TEM 断面観察写真を示す。この試料は TEM 試料として作製する前、あらかじめ引っ張り変形を加えた試料である。この写真により FIB 装置によりめっき皮膜に発生した亀裂を残し、めっき皮膜最表面から基板 $\alpha$ Fe まで TEM 観察を行うのに十分な薄さであり、ほぼ均一な厚さの試料作製が可能であることが確認できた。また、この写真からめっき皮膜に入った亀裂はめっき皮膜を貫き基板 $\alpha$ Fe まで進展していることが分かる。

この試料を詳細な構造解析を行うため Fig.3-11 の写真の中央に入った亀裂右側のめっき皮膜領域を基板 $\alpha$ Fe/めっき皮膜界面からめっき皮膜最表面まで順に TEM による構造解析を行った。

3-4-2 基板 $\alpha$ Fe/めっき皮膜との界面付近

Fig.3-12 に基板 $\alpha$ Fe との界面写真と基板 $\alpha$ Fe から成長した結晶から得られた SADP を示す。この写真はめっき皮膜を構成する粒を際立たせるため複数の写真を合成したものである。基板から成長する粒は、SADP からすべて $\Gamma$ 相であった。さらにこの写真から基板とめっき皮膜の界面部分に亀裂が発生していることが分かる。

次に、異相界面でのエピタクシーは皮膜/基板界面構造にとって界面強度と密接に関係する 1 つの要因であると考えられる。 $\alpha$ Fe/ $\Gamma$ 相界面から得られた複数の SADP から結晶学的方位関係を調べた。Fig.3-13 に基板 $\alpha$ Fe から成長する $\Gamma$ 相とその界面からの SADP を示す。これらの SADP からステレオ解析を行った例を Fig.3-14 に示す。基板 $\alpha$ Fe と $\Gamma$ 相の基本格子は共に bcc 構造であり、格子定数も非常に近いため cube on cube の結晶学的な関係が予想される。Lin ら<sup>(19)</sup>は基板 $\alpha$ Fe 上に電析させた $\Gamma$ 相について  $[111]_{\Gamma} // [001]_{\alpha\text{Fe}}$  ( $330)_{\Gamma} // (110)_{\alpha\text{Fe}}$  の結晶学的関係が存在することを報告した。しかしながら、足立、亀井ら<sup>(20)</sup>は合金化溶融亜鉛めっき鋼板における 4 種類の基板 $\alpha$ Fe/ $\Gamma$ 相界面からの結晶学的方位関係を検討したが、一定の低指数面の結晶学的方位関係を見いだすことが出来なかった。この結果は本研究においても基板 $\alpha$ Fe/ $\Gamma$ 相両者の間に単純な結晶学的方位関係は見い出せなかったことから、足立、亀井ら<sup>(20)</sup>の結果を支持することができた。

また、Fig.3-15 に合金化溶融亜鉛めっき鋼板における基板 $\alpha$ Fe/ $\Gamma$ 相界面での高分解能写真を示す。界面部分でも格子縞がはっきりしていることから、界面部分にはアモルファス<sup>(7)</sup>や、酸化物、その他の金属間化合物がなどの中間生成物は存在しないことが確認できた。



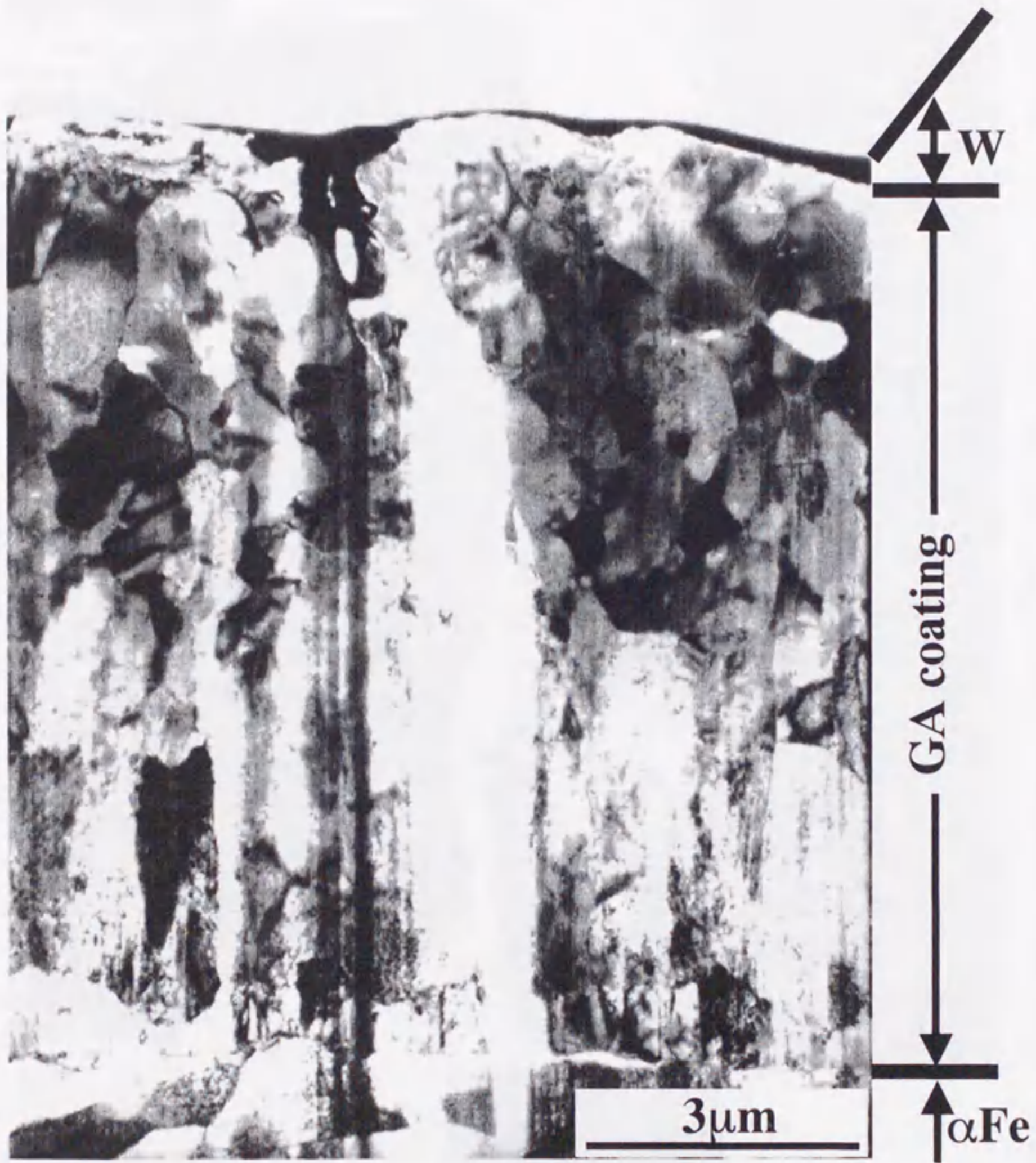


Fig.3-11 Low magnification electron micrograph of a GA steel annealed at  $500^{\circ}\text{C}$  for 20 seconds, fabricated by FIB system.



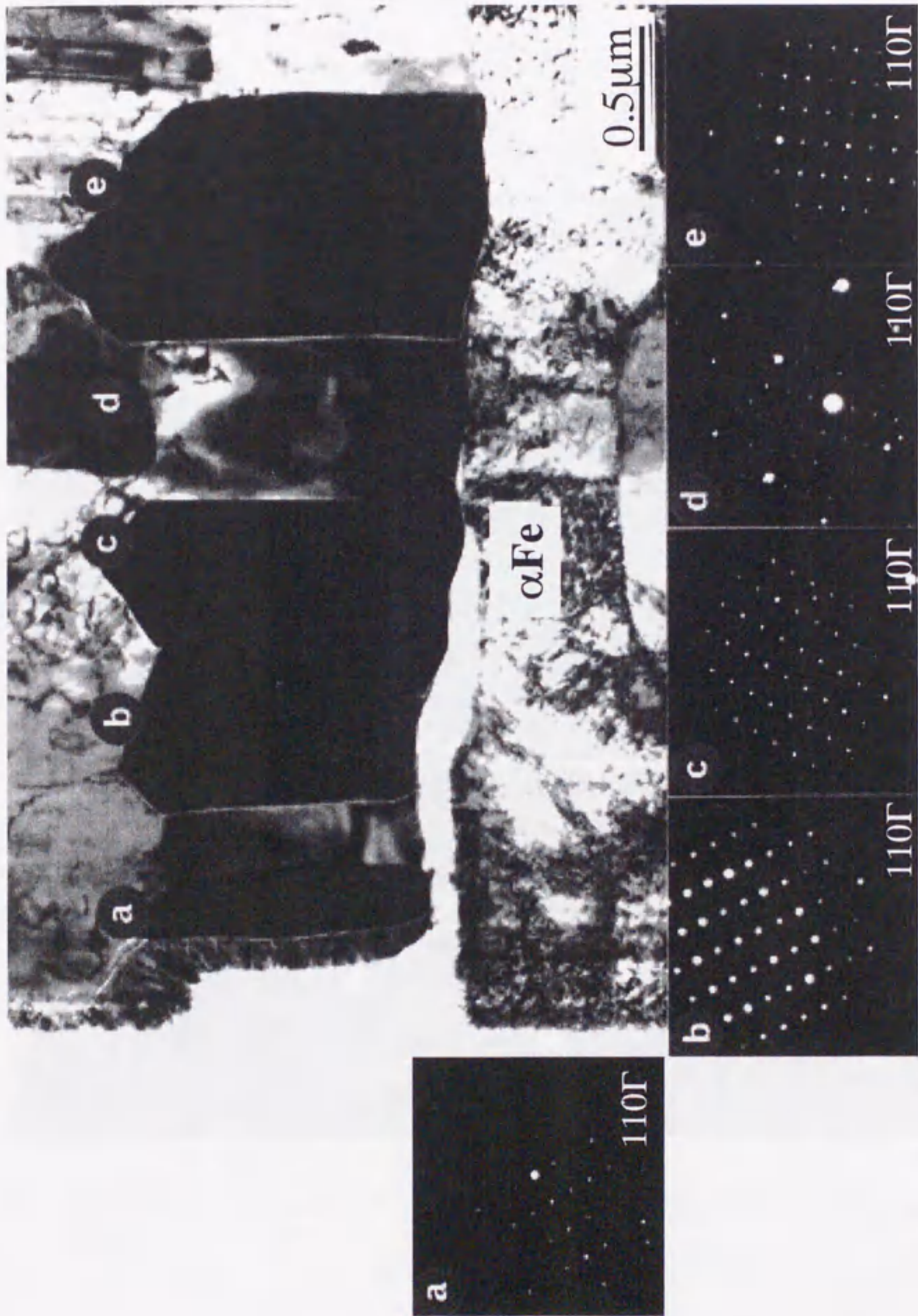


Fig.3-12 Microstructure near an interface between  $\alpha\text{Fe}$  and the GA coating, together with the electron diffraction pattern.



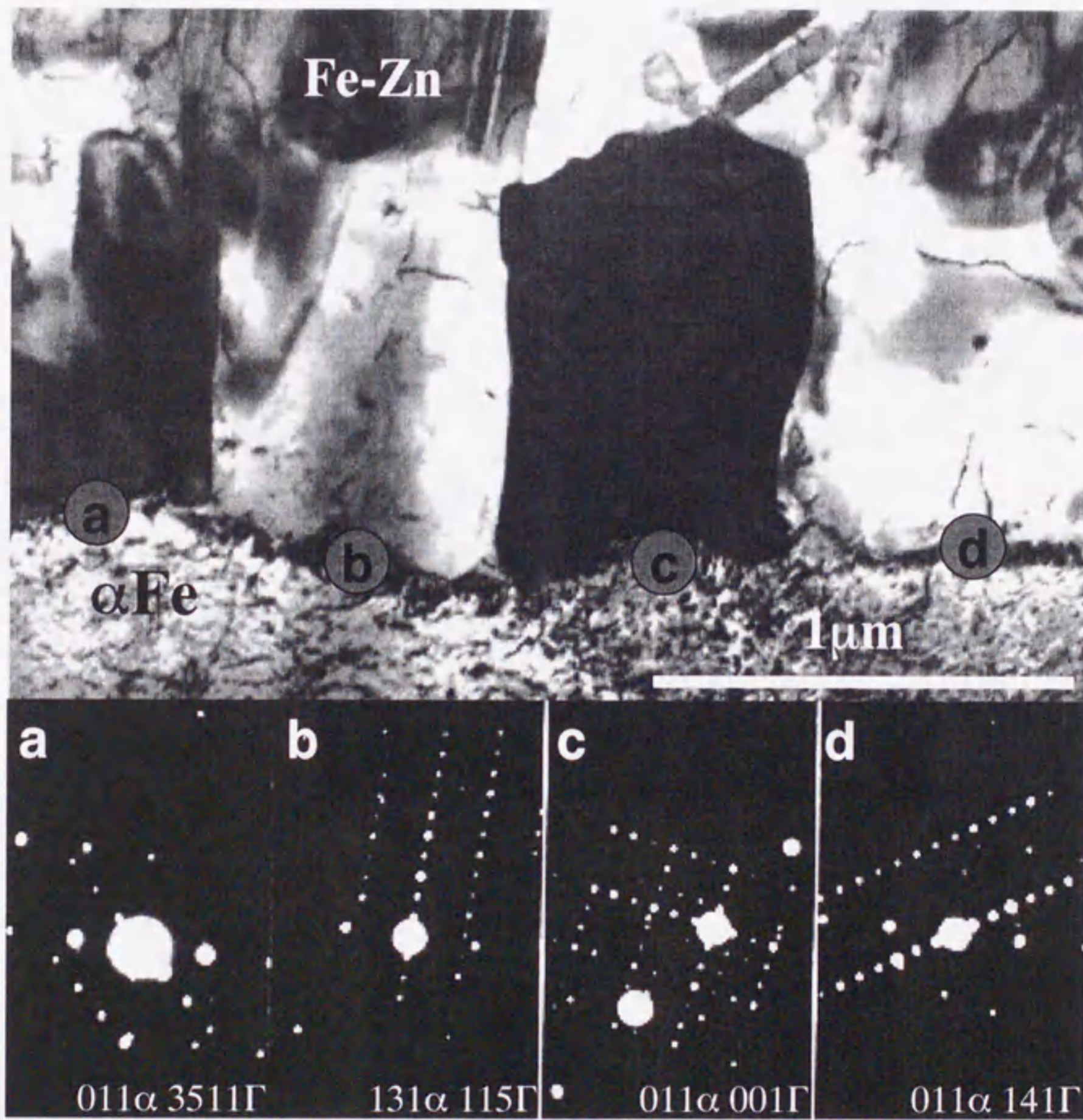


Fig.3-13 Microstructure near an interface between  $\alpha\text{Fe}$  and the GA coating, together with the SADP.



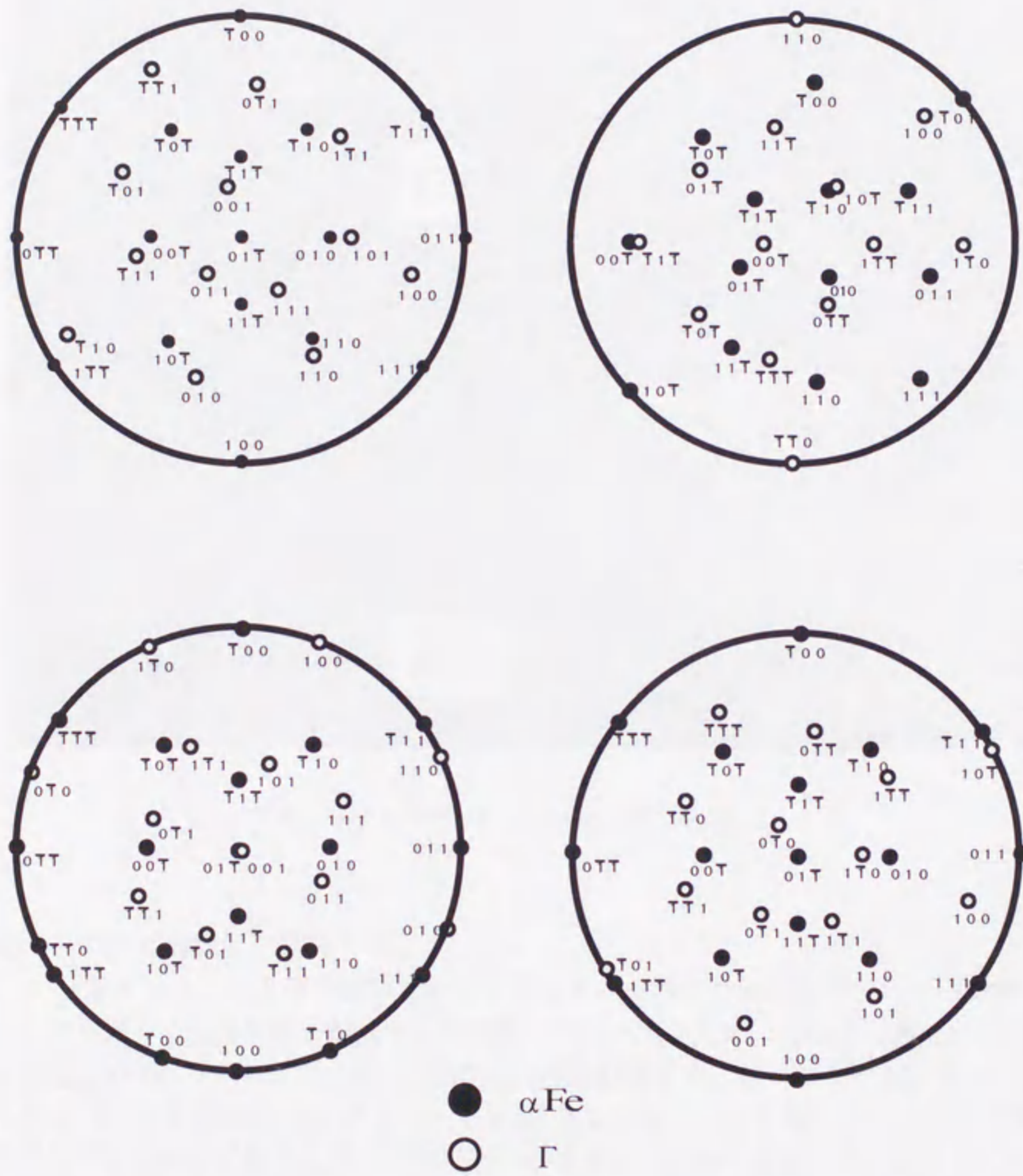
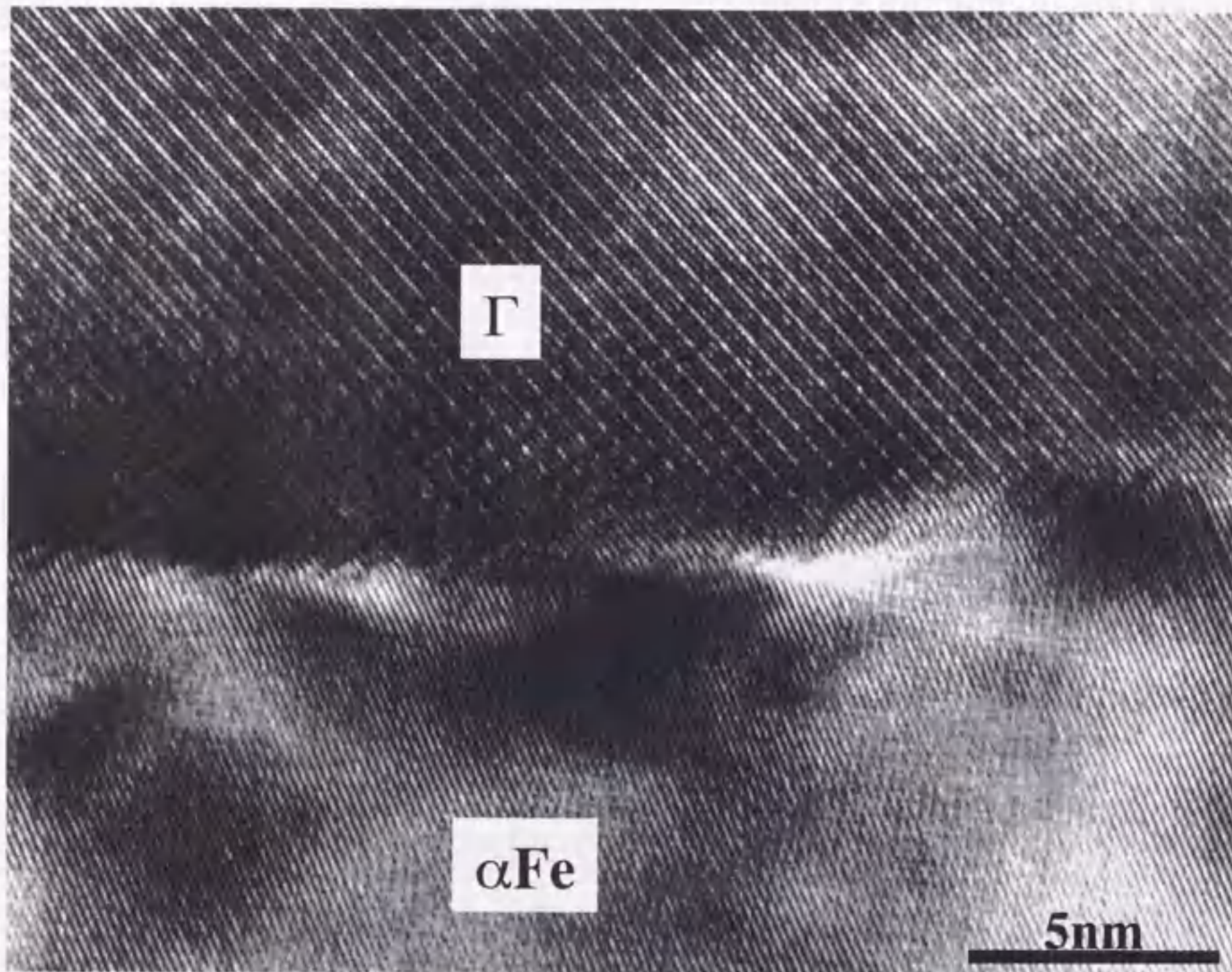


Fig.3-14 Orientation relationships between  $\Gamma$  phase and  $\alpha\text{Fe}$ .



Fig.3-15 HREM of a  $\Gamma$  phase/ $\alpha$ Fe interface.

## 3-4-3 めっき皮膜の中間領域

Fig.3-16 に $\Gamma$ 相上部の領域を示す写真とそれぞれの結晶から得られた SADP を示す。この写真もめっき皮膜を構成する結晶粒を際立たせるため、複数の写真を合成したものである。SADP より $\Gamma$ 相の上部に、 $\Gamma_1$ 相と $\delta_1$ 相が混在することが分かった。また、Fig.3-16 に示す h、g の結晶は SADP よりともに $\delta_{1k}$ 相であると同定できた。これより、電子線回折でなければ同定不能な $\delta_{1k}$ 相の存在<sup>(12,16,21)</sup>がめっき皮膜中で確認できた。

Fig.3-17 に $\Gamma$ 相/ $\Gamma_1$ 相界面からの SADP を示す。この SADP は、2つの $\Gamma$ 相と1つの $\Gamma_1$ 相が位置する3粒界から得られたものである。 $\Gamma$ 相、 $\Gamma_1$ 相共に基本格子は bcc 格子であり、合金化処理温度が 500°C の場合、 $\Gamma$ 相が発生した後 $\Gamma$ 相/ $\delta_1$ 相界面に $\Gamma_1$ 相が成長することが報告<sup>(6,20)</sup>されているため、結晶学的方位関係の存在が予想されたが、 $\alpha$ Fe/ $\Gamma$ 相と同様に



低指数での結晶学的方位関係の存在は認められなかった。しかしながら、洪ら<sup>(14)</sup>は $\Gamma_1$ 相の単相を 500°C以上で変形させたところ、 $\Gamma_1$ 相から高温変態して生成された $\Gamma$ 相と $\Gamma_1$ 相

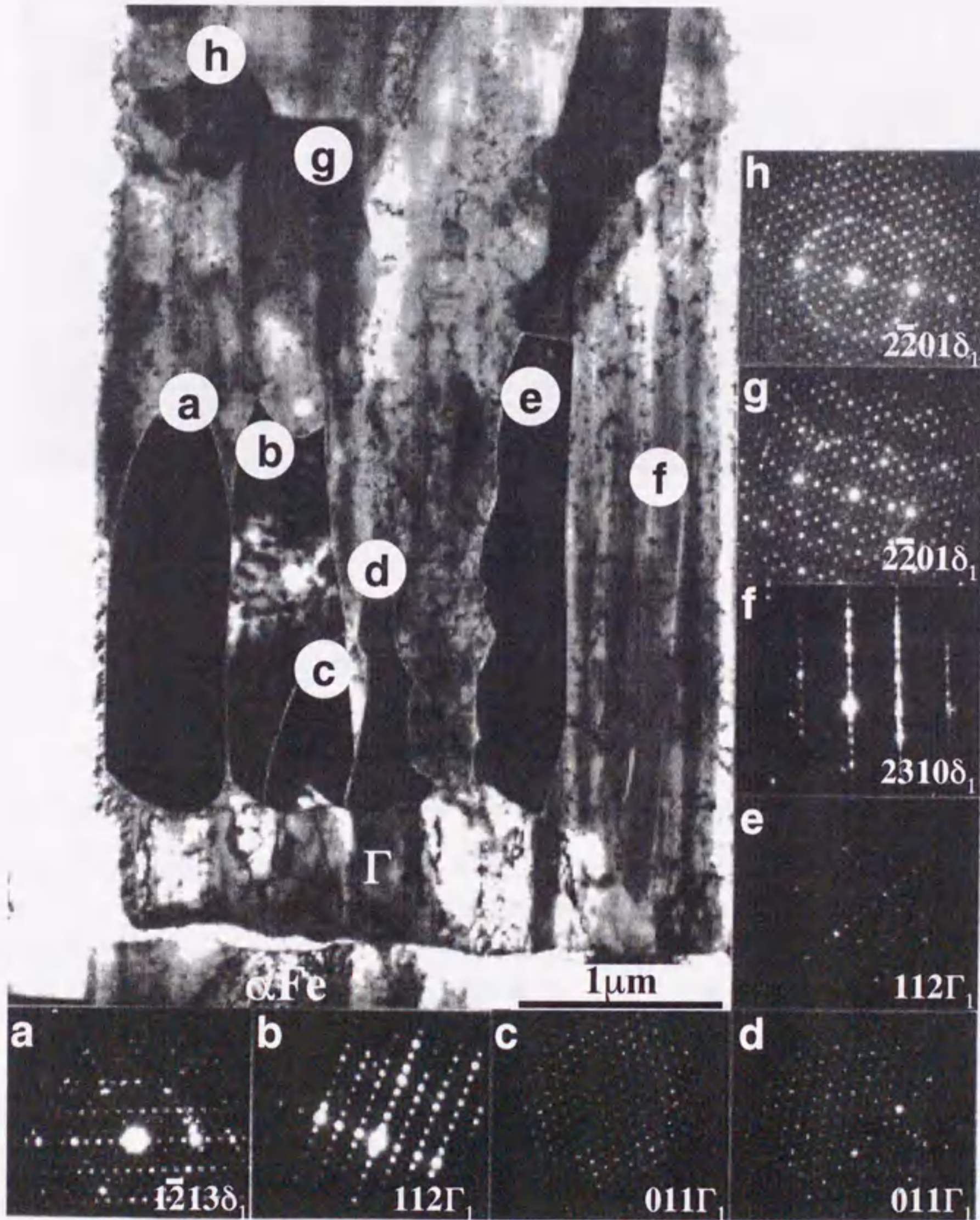
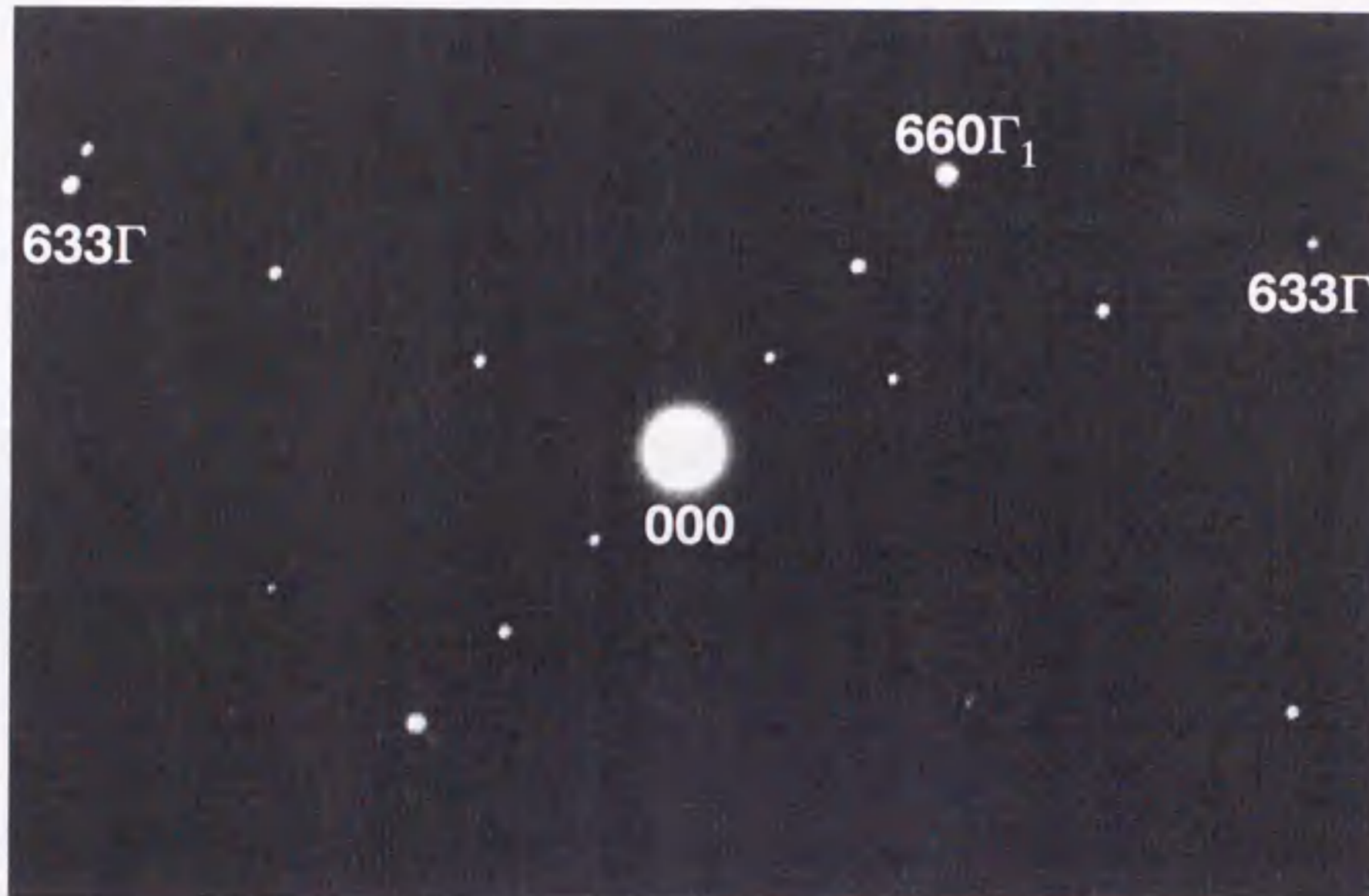


Fig.3-16 Microstructure of the coating above the  $\Gamma$  layer.



Fig.3-17 SADP at an interface between  $\Gamma$  and  $\Gamma_1$  phase.

の間に Fig.3-18 に示すような非常に明確な cube on cube の結晶学的方位関係を発見した。このような $\Gamma$ 相/ $\Gamma_1$ 相の関係はめっき皮膜中では確認できなかった。

Fig.3-19 にめっき皮膜中の $\delta_{1p}$ 相/ $\Gamma$ 相界面からの SADP を示す。この写真から $\delta_{1p}$ 相と $\Gamma$ 相の間に  $(1\bar{1}20)[7\bar{7}01]_{\delta_{1p}} // (110)[\bar{1}15]_{\Gamma}$  の結晶学的方位関係の存在が確認できた。ここで、Fig.3-3(a)、(b)から分かるように強く光っている基本格子のスポットを解析すると bcc のスポットであることから、 $\delta_1$ 相を構成する基本格子は bcc である<sup>(12)</sup>。従って、 $\Gamma$ 相、 $\delta_{1p}$ 相共に基本格子が bcc であるため、この界面では cube on cube の関係が成立することが分かった。しかしながら、すべての $\Gamma$ 相/ $\delta_{1p}$ 相界面でこのような関係があるわけではなくランダムな関係にあるところも存在する。

さらに、Fig.3-20 にめっき皮膜中間領域の写真を示す。矢印で示す結晶に格子縞が観察されるように、この領域は 500nm 程度の結晶粒からなる $\delta_1$ 相単相の領域であった。また、Fig.3-16 と Fig.3-20 を比較して分かるように、 $\Gamma$ 相の上部に存在する $\delta_1$ 相はめっき皮膜の中間に存在する $\delta_1$ 相より結晶粒の粒径が大きく<sup>(8)</sup>、基板に対し垂直方向に成長していた。



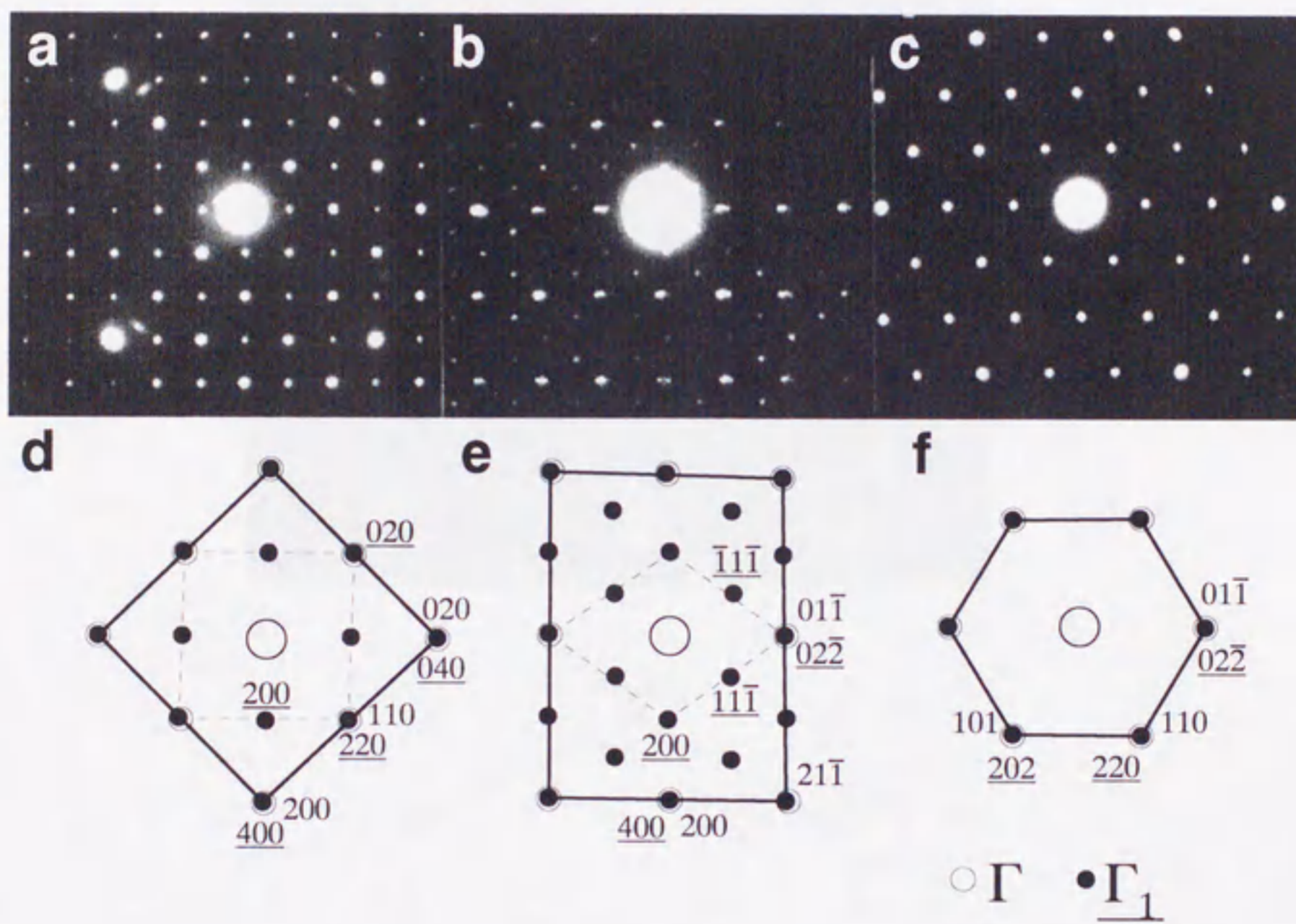


Fig.3-18 SADP along the principle zone axis,  $\langle 001 \rangle$ (a) and (d),  $\langle 011 \rangle$ (b) and (e) and  $\langle 111 \rangle$ (c) and (f).



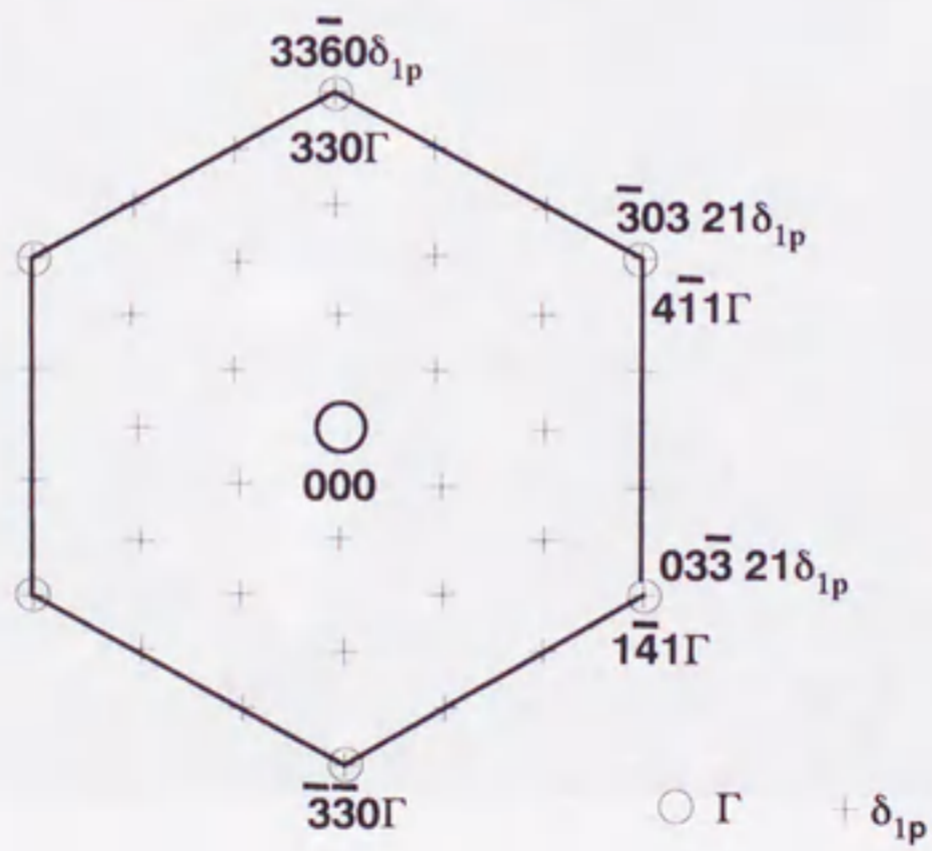
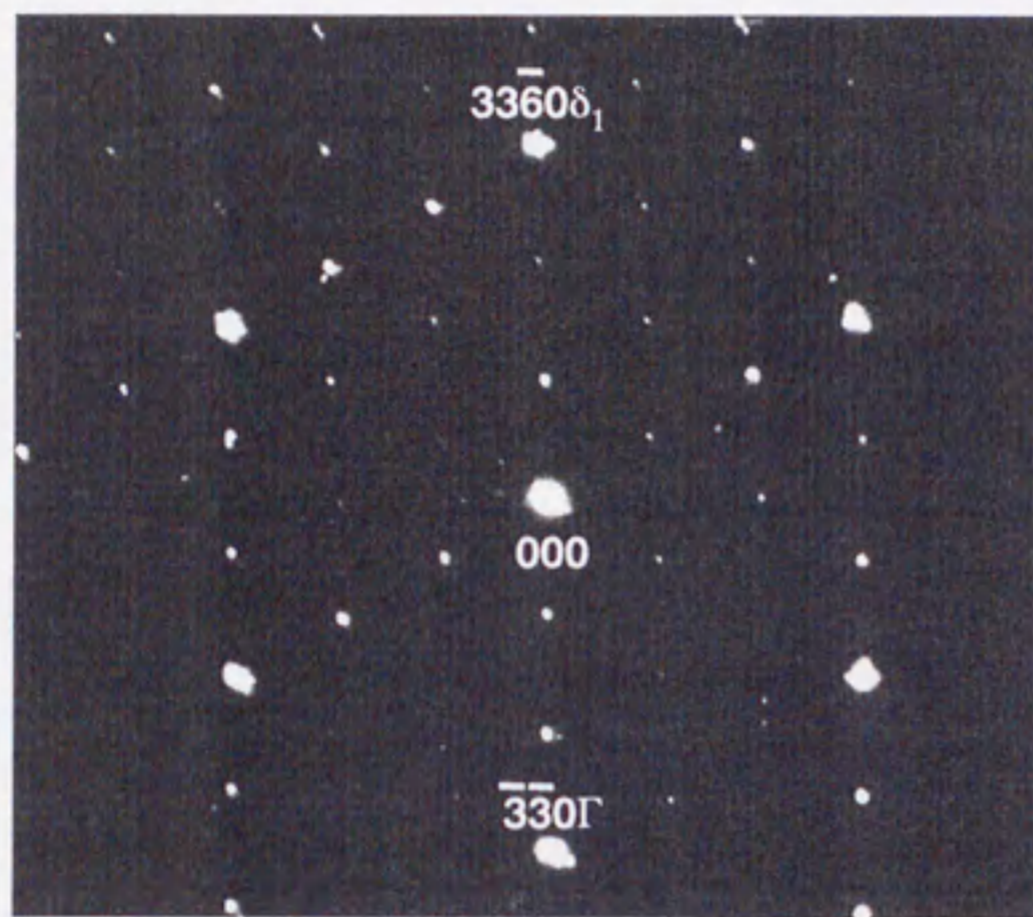


Fig.3-19 Orientation relationship between  $\delta_{1p}$  phase and  $\Gamma$  phase in the GA coating. (a) SADP at a  $\delta_{1p}$  phase/ $\Gamma$  phase interface. (b) Schematic diagram of electron diffraction spot from  $\delta_{1p}$  phase and  $\Gamma$  phase.





Fig.3-20 A middle layer composed of fine  $\delta_1$  grains in the GA coating.



## 3-4-4 めっき皮膜最表面の領域

Fig.3-21 にめっき皮膜最表面の領域の写真を示す。この領域もほとんどが比較的結晶の大きさが小さい部類に入る $\delta_1$ 相から構成されていた。また、Fig.3-21 (a)の結晶はSADP とスピノーダル分解した像から $\delta_1$ 相であることが同定できた。これよりめっき皮膜に $\delta_1$ 相の存在が確認できた。Fig.3-21 (d)の結晶ではSADP から $\delta_{1p}$ 相であることが同定できた。また、この試料は先程述べたようにめっき皮膜に引っ張り変形を加えたものでめっき皮膜の表面部分には矢印で示すように小さなポイドまたはクラックが確認できた。

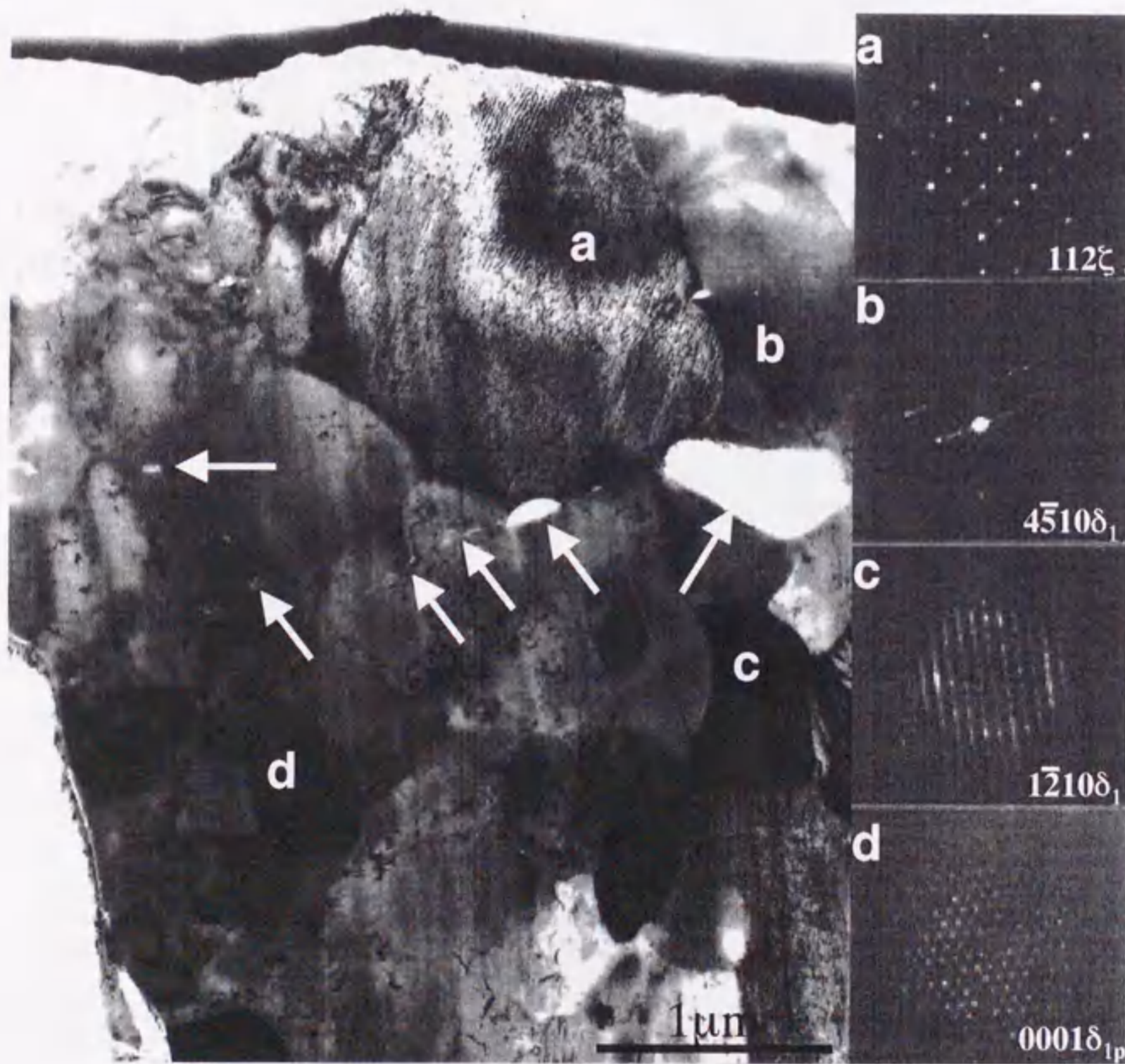


Fig.3-21 Microstructure of the outermost layer of the GA coating.



## 3-4-5 めっき皮膜の SEM 観察

Fig.3-22 に TEM 観察を行った同等の熱処理(合金化処理温度 500°C、合金化処理時間 20s)を行った合金化溶融亜鉛めっき鋼板の断面 SEM 観察写真を示す。基板 $\alpha$ Fe から順に $\Gamma$ 相、 $\delta_1$ 、 $\xi$ 相と思われる3つのはっきりした領域が観察された。

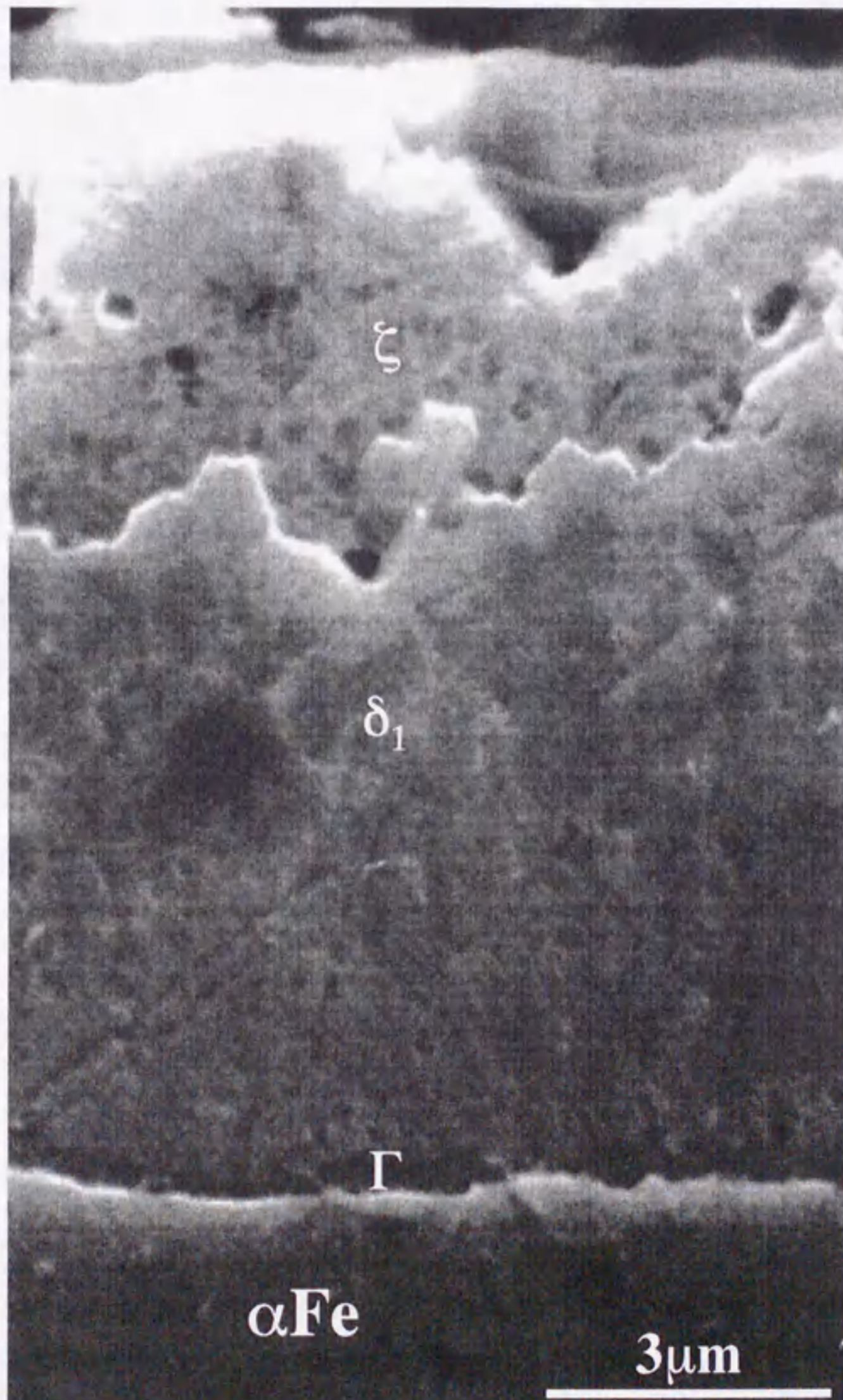


Fig.3-22 A cross sectional scanning electron micrograph of a GA steel galvannealed at 500°C for 20 seconds.



## 3-5 考察

## 3-5-1 SEM及びTEMによるめっき皮膜観察の比較

以上の結果より SEM 及び TEM 観察による合金化処理温度 500°C、合金化処理時間 20s のめっき皮膜の断面観察による模式図をそれぞれ Fig.3-23(a)、(b)に示す。Fig.3-23(b)において、めっき皮膜の表面に点在する黒い部分はめっき皮膜に入った亀裂もしくはポイドであった場所である。

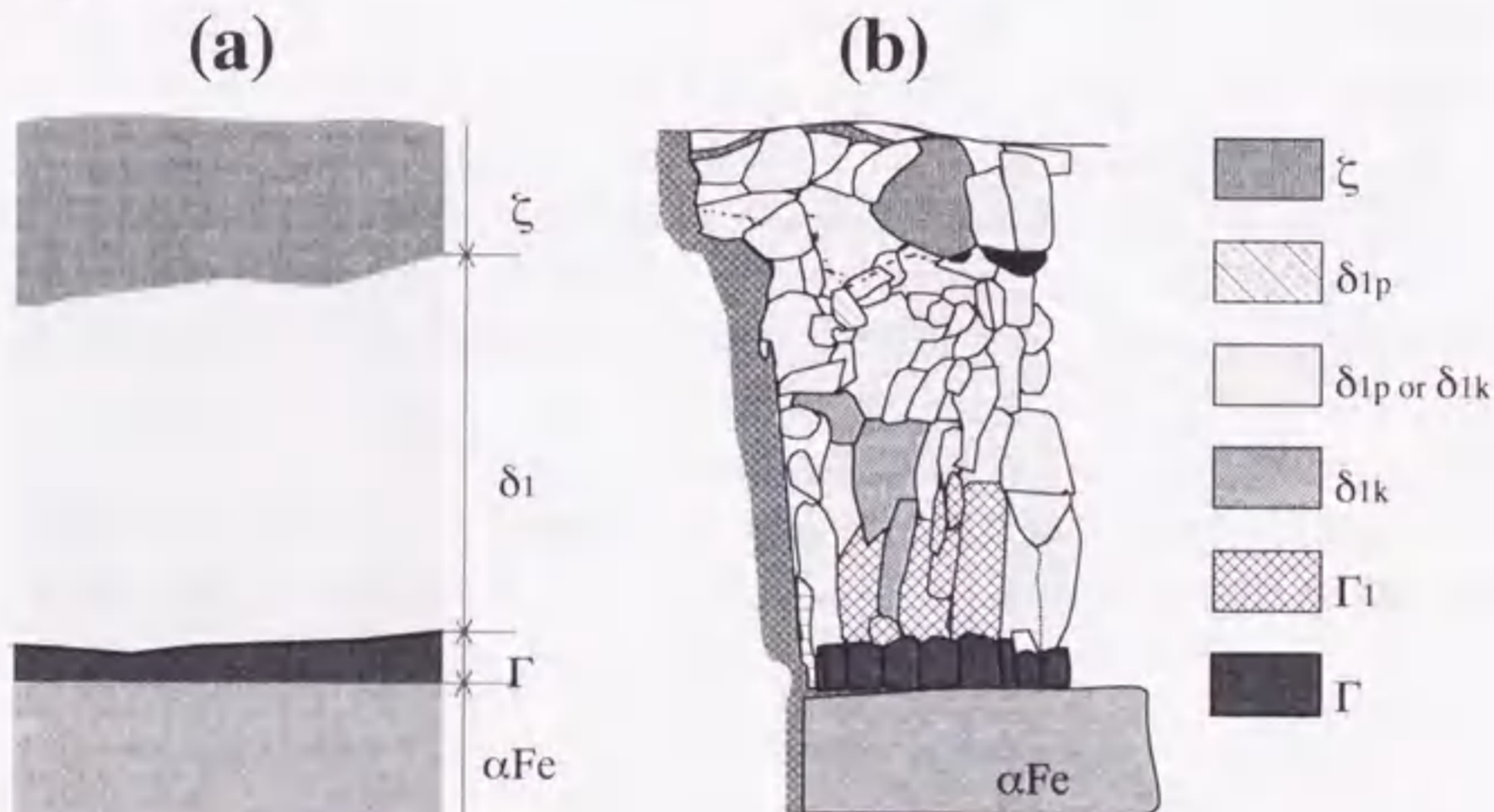


Fig.3-23 Schematic illustration of the structures of the coating galvannealed at 500°C for 20s. (a) by SEM observation (b) by TEM observation.

SEM、TEM 観察共に基板 $\alpha\text{Fe}$ /めっき皮膜界面の $\Gamma$ 相の領域はほぼ等しいといえるが、 $\delta_1$ 相と $\zeta$ 相の領域について異なる結果が得られた。SEM 観察において $\delta_1$ 相の領域に相当する TEM 観察の領域は $\delta_1$ 相と $\Gamma_1$ 相との混在領域と考えられる。また、SEM 観察において $\zeta$ 相の領域に相当する TEM 観察での領域は $\delta_1$ 相と $\zeta$ 相の混在領域であると考えられる。この相違について考察した。

SEM 観察はこの鋼板を化学エッチング<sup>(18)</sup>を行った後に行われる。化学エッチングは物質によりエッチング速度が変化する。SEM 観察ではこのエッチング速度の違いによりめっき皮膜構造を判断するものである。従って、SEM 観察では各相の大まかな領域分けはできるが、TEM 観察のような各々の結晶粒を同定することは困難である。さらに、今回行ったエッチング<sup>(18)</sup>では $\delta_{1k}$ 相、 $\delta_{1p}$ 相の識別は不可能であった。しかしながら、本研究では TEM 観察によりそれぞれの結晶粒に対し SADP より相の同定が可能であった。これらより TEM によるめっき皮膜の構造解析は大変有効かつ強力な手法である。



3-5-2 めっき皮膜における $\delta_{ik}$ 相と $\delta_{ip}$ 相

めっき皮膜における $\delta_{ik}$ 相、 $\delta_{ip}$ 相の占める割合は他の相よりも大きく、 $\delta_{ik}$ 相と $\delta_{ip}$ 相では機械的性質が異なるため、めっき皮膜構造を正しく理解する上で $\delta_{ik}$ 相、 $\delta_{ip}$ 相の識別は非常に重要である。3-2-3で述べたように現時点では、電子線回折による $\delta_{ip}$ 相の $(\bar{1}\bar{2}10)$ 面方向のスポットに現れる超格子のスポットの存在でしか $\delta_{ik}$ 相及び $\delta_{ip}$ 相の正しい識別ができない。つまり、電子線の入射方向に対し結晶が $\delta_{ip}$ 相の $(\bar{1}\bar{2}10)$ 面スポットが現れる適当な方向でないといこの識別が不可能である。Fe-richな $\delta_{ik}$ 相と、Zn-richな $\delta_{ip}$ 相を考慮すると、 $\Gamma$ 相上部の $\delta_1$ 相と $\Gamma_1$ 相が混在する領域に $\delta_{ik}$ 相が存在し、Fig.3-19に示す比較的小さな結晶粒が存在する $\delta_1$ 相単相領域に $\delta_{ip}$ 相が存在すれば、結晶の形状から判断し $\delta_{ik}$ 相、 $\delta_{ip}$ 相の判断が容易であり、基板 $\alpha\text{Fe}$ から順次Fe濃度の低下が明確に説明できる。現時点では $\delta_{ik}$ 相と $\delta_{ip}$ 相の識別が可能であった結晶粒は、数個のみでFig.3-16のhの結晶は大きさから考えると比較的小さな $\delta_{ip}$ 相の部類に分けられると思われるがSADPから $\delta_{ik}$ 相であると同定された。逆に、 $\delta_{ip}$ 相と $\Gamma$ 相との結晶学的方位関係を3-4-3で示したように、 $\Gamma$ 相上に $\delta_{ip}$ 相の存在も確認されている。このことより単純に結晶粒の大きさのみで $\delta_{ik}$ 相と $\delta_{ip}$ 相を識別する事は不可能である。しかしながらFig.3-23(b)のめっき皮膜の模式図から混在する領域もあると思われるが、基板 $\alpha\text{Fe}$ から $\Gamma$ 相、 $\Gamma_1$ 相、 $\delta_{ik}$ 相、 $\delta_{ip}$ 相、 $\zeta$ 相とほぼFe濃度が高い順に存在することが予想される。

## 3-6 まとめ

FIB装置を用いて合金化溶融亜鉛めっき鋼板のTEM断面観察試料を作製し、TEM断面観察を行ったところ以下のような知見を得た。

1. めっき皮膜最表面にタングステンを蒸着することにより、FIB装置を使って合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき皮膜最表面から基板 $\alpha\text{Fe}$ までTEM断面試料作製が可能であった。
2. 本研究においてTEM観察しためっき皮膜はFe-Zn金属間化合物の $\Gamma$ 相、 $\Gamma_1$ 相、 $\delta_{ik}$ 相、 $\delta_{ip}$ 相、 $\zeta$ 相の5種類の相から構成されていた。SADPにより、各々の結晶粒の相の同定が可能であった。その結果より、各相が層状に積み重なった構造ではなく、 $\delta_1$ 相と $\Gamma_1$ 相が混在する領域さらに、 $\delta_1$ 相と $\zeta$ 相が混在する領域が確認できた。
3. めっき皮膜界面での基板 $\alpha\text{Fe}$ と $\Gamma$ 相との単純な結晶学的方位関係は見いだすことができなかった。
4. めっき皮膜中の $\Gamma_1$ 相と $\Gamma$ 相の間に低指数の結晶学方位関係を見いだすことができなかったが、 $\delta_{ip}$ 相と $\Gamma$ 相の間に $(1\bar{1}20)[\bar{7}701]_{\delta_{ip}} // (110)[\bar{1}15]_{\Gamma}$ の結晶学的方位関係が存在した。
5. 引っ張り変形を与えた場合、めっき皮膜での亀裂の発生は基板 $\alpha\text{Fe}$ /めっき皮膜界面と、めっき皮膜表面部分で発生したことが確認できた。



## 参考文献

- <sup>1</sup> M. Urednieck and J. S. Kirkaldy; *Z. Metallkde.*, **64** (1973), 899.
- <sup>2</sup> G. F. Bastin, F. J. J. van Loo and G. D. Rieck; *Z. Metallkde.*, **67** (1976), 694.
- <sup>3</sup> Y. Hisamatsu; *Proceedings of the International Conference on Zn and Zn Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '89)*, (1989), 3.
- <sup>4</sup> 稲垣 淳一、櫻井 理孝、渡辺 豊文、鉄と鋼、**79** (1993), 1273.
- <sup>5</sup> L. Giannuzzi, P. R. Howell, H. W. Pickering and W. R. Bitler; *Proceedings of the 2nd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '92)*, (1992), 461.
- <sup>6</sup> 足立 吉隆、荒井 正浩、中森 俊夫、鉄と鋼、**80** (1994), 225.
- <sup>7</sup> M. W. Phaneuf, G. J. C. Carpenter and S. Saimoto; *Scripta metall. et Materi.*, **31** (1994), 1.
- <sup>8</sup> C. S. Lin, M. Meshii and C. C. Cheng; *ISIJ International*, **35** No. 5 (1995), 494.
- <sup>9</sup> H. Saka, K. Kuroda, M. H. Hong, T. Kamino, T. Yaguchi, H. Tsuboi, T. Ishitani, H. Koike, A. Shibuya and Y. Adachi; *Proceedings of 13th International Congress on Electron Microscopy, edited by B. Jouffrey and C. Colliex*, **1** (1994), 1009.
- <sup>10</sup> T. Kato, M. H. Hong, K. Sasaki, K. Kuroda and H. Saka; *Proceedings of 6th Asia-Pacific Conference on Electron Microscopy, Hong Kong* (1996), 125.
- <sup>11</sup> T. Kato, M. H. Hong, K. Nunome, K. Sasaki, K. Kuroda and H. Saka; *Thin Solid Films*, **319** (1998), 132.
- <sup>12</sup> 洪 文憲、加藤 丈晴、坂 公恭、鉄と鋼 **83**、No.5 (1997), 311.
- <sup>13</sup> 足立 吉隆、学位論文 名古屋大学、(1996).
- <sup>14</sup> M. H. Hong; Doctoral Thesis, Nagoya University, Nagoya Japan (1997).
- <sup>15</sup> G. F. Bastin, F. J. J. van Loo and G. D. Rieck; *Z. Metallkde.*, **68** (1977), 359.
- <sup>16</sup> M. H. Hong and H. Saka; *Scripta Materialia*, **36** No.12 (1997), 1423.
- <sup>17</sup> M. H. Hong and H. Saka; *Proceedings of the 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '98)* (1998), 248.
- <sup>18</sup> 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), 1649.
- <sup>19</sup> C. S. Lin, W. A. Chiou and M. Meshii; *The physical metallurgy of Zinc coated steel edited by A. R. Marder, (TMS)* (1993), 309.
- <sup>20</sup> Y. Adachi and K. Kamei; *Acta metall. Mater.*, **43** No.8 (1995), 3189.
- <sup>21</sup> M. H. Hong, T. Kato and H. Saka; *Proceedings of the 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '98)* (1998), 813.



## 第4章 溶融亜鉛めっき(0.1mass%Al-Zn)鋼板の透過電子顕微鏡断面

## 観察

## 4-1 はじめに

第3章では合金化溶融亜鉛めっき鋼板のTEM断面観察について述べた。合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA鋼板)は基板 $\alpha$ Feをめっき浴に浸漬後、合金化処理が行われめっき皮膜が形成されるのに対し、溶融亜鉛めっき鋼板(GI鋼板)では基板 $\alpha$ Feをめっき浴に浸漬のみによりめっき皮膜が形成される。また、各製鉄メーカーでは、生産コスト上GA鋼板、GI鋼板共に同一溶融めっきラインで製造しなければならない事情がある。GI鋼板では脆弱なFe-Zn金属間化合物の生成を抑え、かつ、GA鋼板では耐食性、塗膜密着性を持ちさらにプレス加工における耐パウダリング性能を兼ねそろえた合金相皮膜の形成が必要になる。それぞれの行程で合金化速度を制御することがめっき皮膜構造の制御に繋がり、そのため多くの研究<sup>(1,2,3,4,5,6,7)</sup>がなされている。この中で溶融亜鉛中のAlはFe-Znの合金化速度において最も重要な役割<sup>(8,9,10,11,12,13)</sup>を果たすものの1つであることが知られている。通常GI鋼板ではAlが約0.2mass%含まれており、GA鋼板では約0.1mass%含まれ、この微少な濃度の違いによりめっき皮膜構造が大きく異なる。一般に溶融亜鉛中のAlはFeとの親和力がZnよりも高いことからFe-Zn合金形成前に溶融亜鉛/基板 $\alpha$ Fe界面にFe-Alの金属間化合物を形成<sup>(8,9,10,11,12,13)</sup>することが知られている。Fe-Znの拡散反応による初期のFe-Zn合金相の形成は、このFe-Al合金相を通して反応が進行すると考えられている。

Al濃度が0.2mass%のめっき皮膜構造については第5章で述べることにし、本章では第3章で扱ったGA鋼板製造時の溶融亜鉛中のAl濃度(0.1mass%Al-Zn)により溶融めっきのみで形成されためっき皮膜のTEM断面観察を行った。この観察により、めっき皮膜の構造解析、初期のFe-Zn合金化反応におけるFe-Zn系合金の形成及びFe-Zn合金相と基板 $\alpha$ Feとの結晶学的な関係を検討した。

## 4-2 実験方法

## 4-2-1 供試材の作製

基板 $\alpha$ Feには第3章で観察したGA鋼板のめっき皮膜と比較するために同種の基板を用いた。Table 3-1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に取り付け、Fig.4-1に示す条件で前熱処理及び溶融亜鉛めっきを行い空冷させた。溶融亜鉛中のAlの濃度は0.10mass%一定とした。

## 4-2-2 皮膜構造及び皮膜/基板界面構造の解析方法

上記のように作製されためっき鋼板を機械研磨により試料の厚みを20 $\mu$ m以下に



した。この試料を単孔メッシュに接着し、めっき皮膜表面にタングステンを蒸着後、FIB装置によりこの鋼板を薄片化させ TEM 観察を行った。使用する主な装置は FIB 装置として日立製 FB-2000、TEM は日立製 HU-1000D(加速電圧 1000kV)、日立製 H-9000NAR(加速電圧 300kV)、日立製 H-800(加速電圧 200kV)、日本電子製 200CX(加速電圧 200kV)を用いた。めっき皮膜を構成する結晶の同定は制限視野電子線回折(SADP)法及び TEM 像を用いて行った。

また、めっき皮膜を構成する主たる元素である Zn、Fe 及び微量に添加された Al の濃度分布を調査するため EDS 分析を行った。EDS 分析は日立 H-9000NAR オプションの KEVEX DELTA levelIVによりスペクトルを測定した。日立 H-9000NAR では LaB<sub>6</sub>型エミッターを用いた熱電子放出銃であり EDS 分析を行った際の電子線のプローブ径は 10nm 以下である。

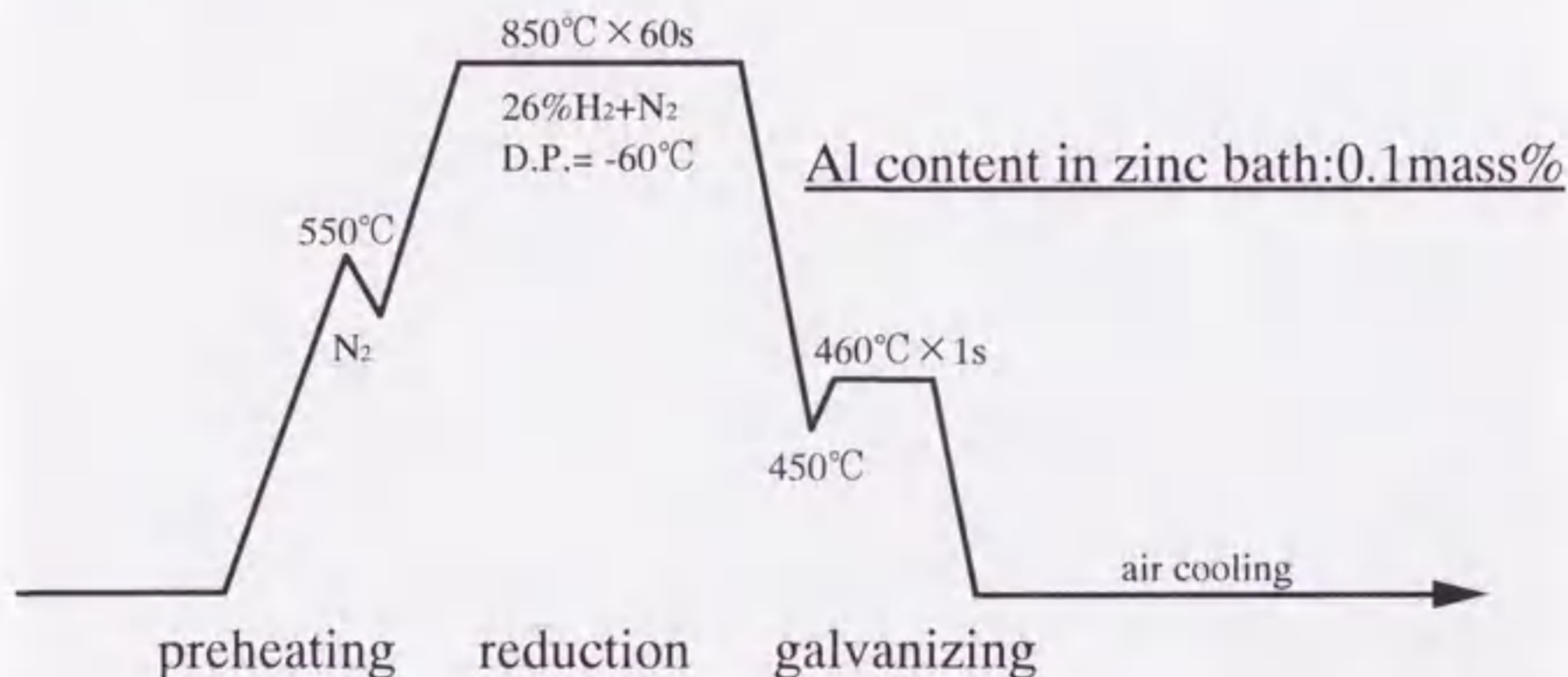


Fig.4-1 Heat treatment for the galvanizing process.

### 4-3 実験結果

#### 4-3-1 溶融亜鉛めっき(0.1mass%Al-Zn)皮膜

Fig.4-2 に FIB 装置で加工された溶融亜鉛めっき(0.1mass%Al-Zn)鋼板の断面 TEM 写真を示す(加速電圧 1000kV)。めっき皮膜最表面にタングステンが存在し、めっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面が存在することから、この GI 鋼板でもめっき皮膜全体が TEM 観察できる  $9 \times 13 \mu\text{m}^2$  の領域を FIB 装置によりほぼ均一な厚さで薄片化できたことが分かった。

めっき皮膜の表面から約 2/3 の領域は、 $\eta$ -Zn であり、その $\eta$ -Zn の結晶の大きさは  $5 \mu\text{m}$  ほどであった。めっき皮膜/基板界面から Fe-Zn の金属間化合物が生成していた。これらの金属間化合物は SADP<sup>(14)</sup>もしくはその結晶内部の構造から $\zeta$ 相、もしくは $\delta_1$ 相であった。また、 $\eta$ -Zn と Fe-Zn の金属間化合物の間にさらに Fe-Zn 金属間化合物に沿うように Fig.4-2 の矢印が示すポイドが存在した。



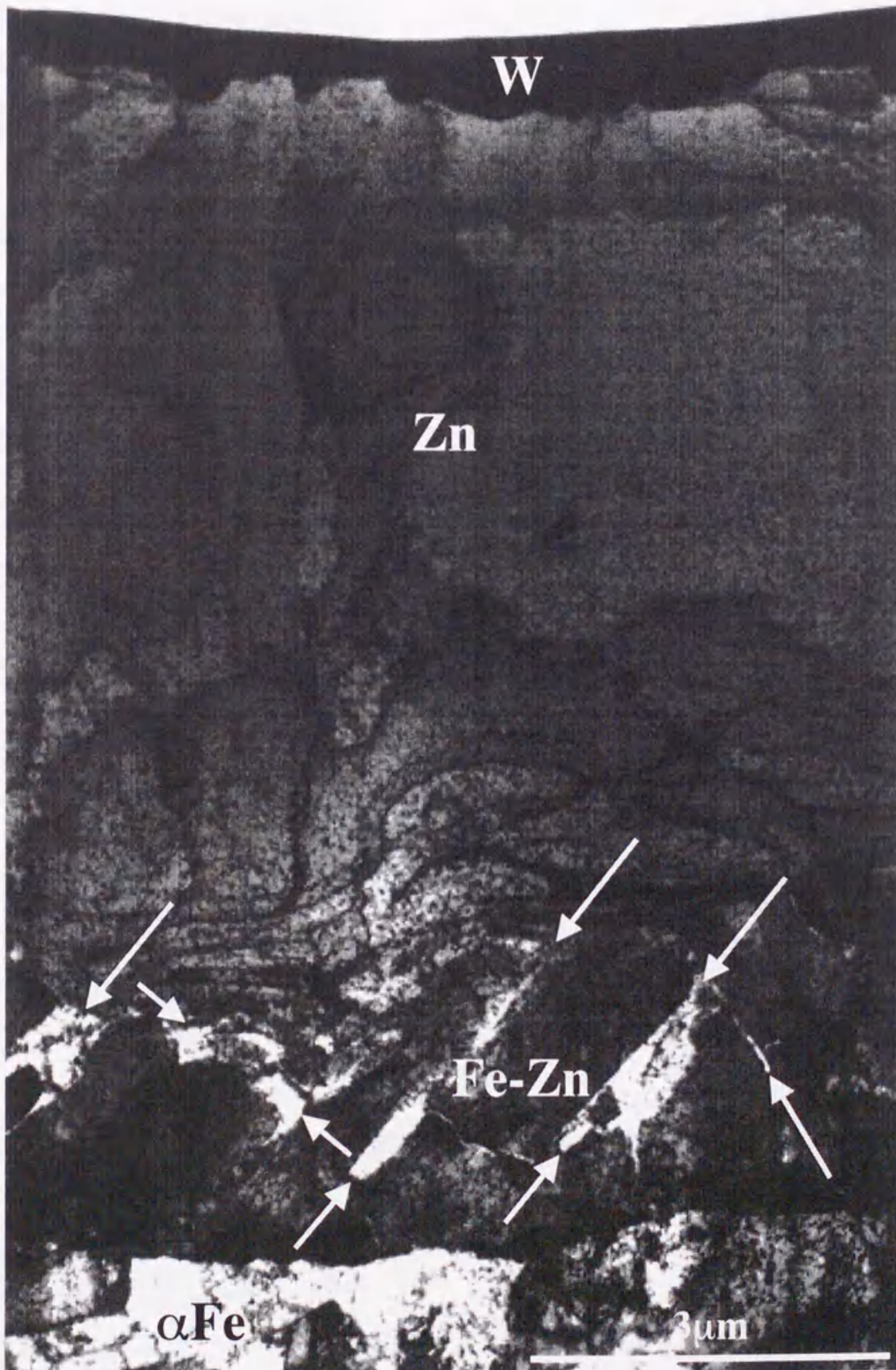


Fig.4-2 Low-magnification electron micrograph of a GI steel fabricated by FIB system.



4-3-2 めっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面

最近の研究<sup>(15)</sup>において、溶融亜鉛めっき(0.1mass%Al-Zn)皮膜でのめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面の構造については、Fig.4-3(a)、(b)、(c)に示すような3つの構造が確かめられた。それぞれの構造を Fig.4-4、Fig.4-5、Fig.4-6 に示す。Fig.4-3(a)、(c)については基板 $\alpha$ Fe から $\zeta$ 相、 $\delta_1$ 相がそれぞれ生成する単純な構造であるが、Fig.4-3(b)については $\zeta$ 相/基板 $\alpha$ Fe 界面に黒いコントラストの中に白のコントラストが現れる厚さが約 100nm の中間層が存在する複雑な構造である。この層はこの黒いコントラストに白のコントラストがサンドウィッチされているため、今後サンドウィッチ層と記入する。このサンドウィッチ層についてさらに詳しく調査した。実際のめっき皮膜/ $\alpha$ Fe 界面においてこのサンドウィッチ構造が最も多く観察された構造である。

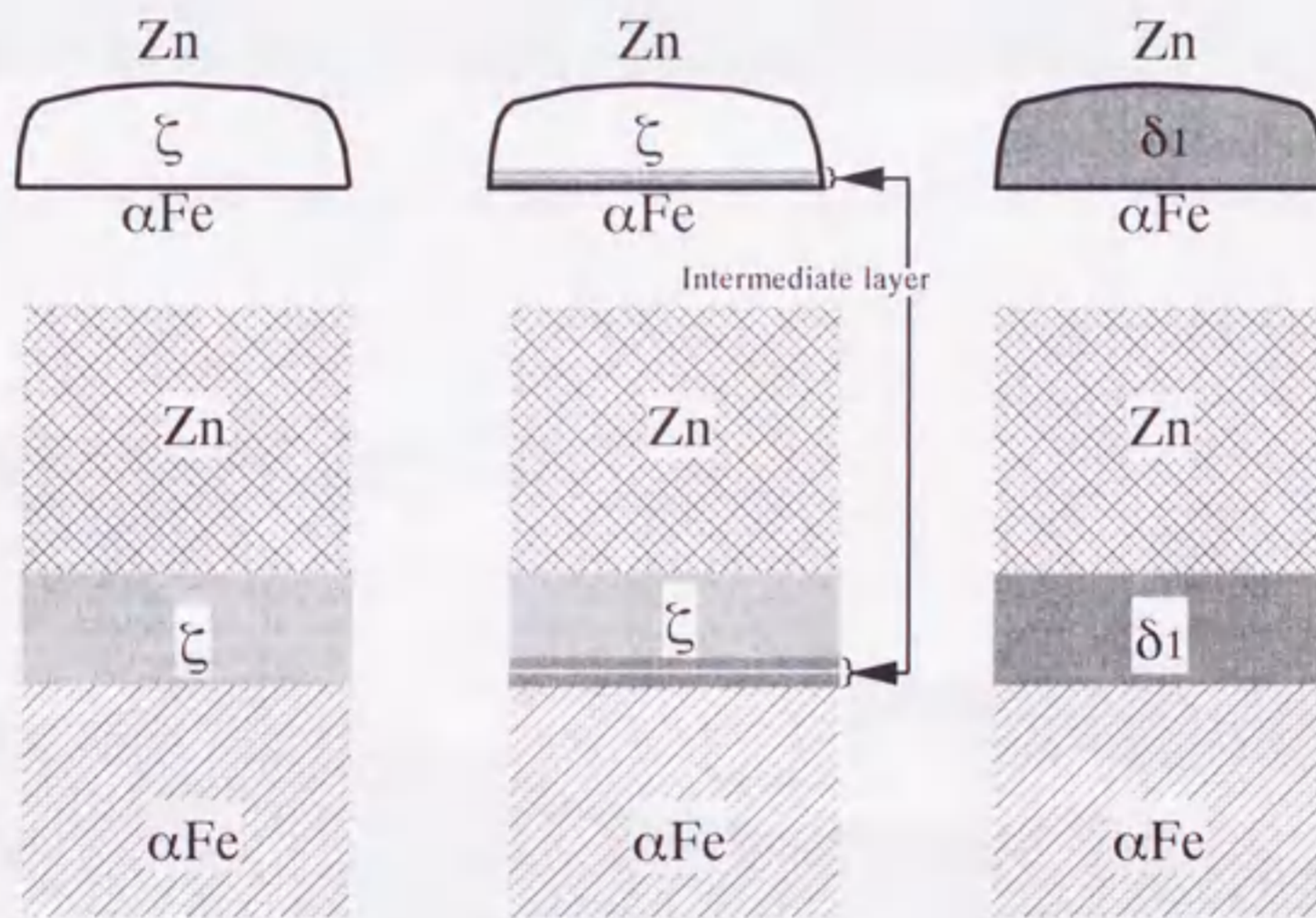


Fig. 4-3 Microstructures of the GI steel sheet. (a) Zn/ $\zeta$  phase/ $\alpha$ Fe layer structure. (b) Zn/ $\zeta$  phase /intermediate layer/ $\alpha$ Fe layer structure. (c) Zn/ $\delta_1$  phase / $\alpha$ Fe layer structure.



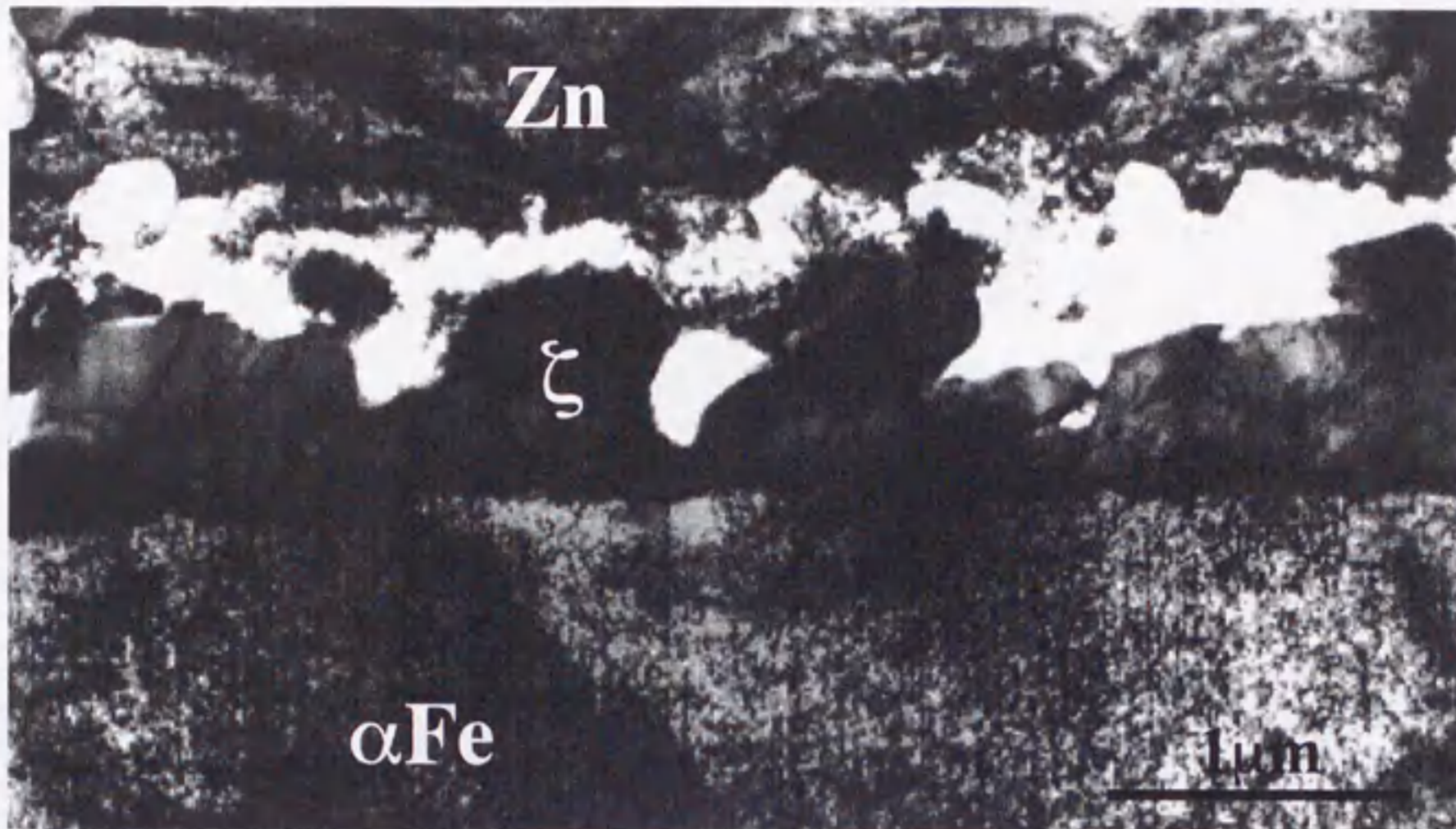


Fig.4-4 ζ phase formed at an interface between the substrate and the GI coating.

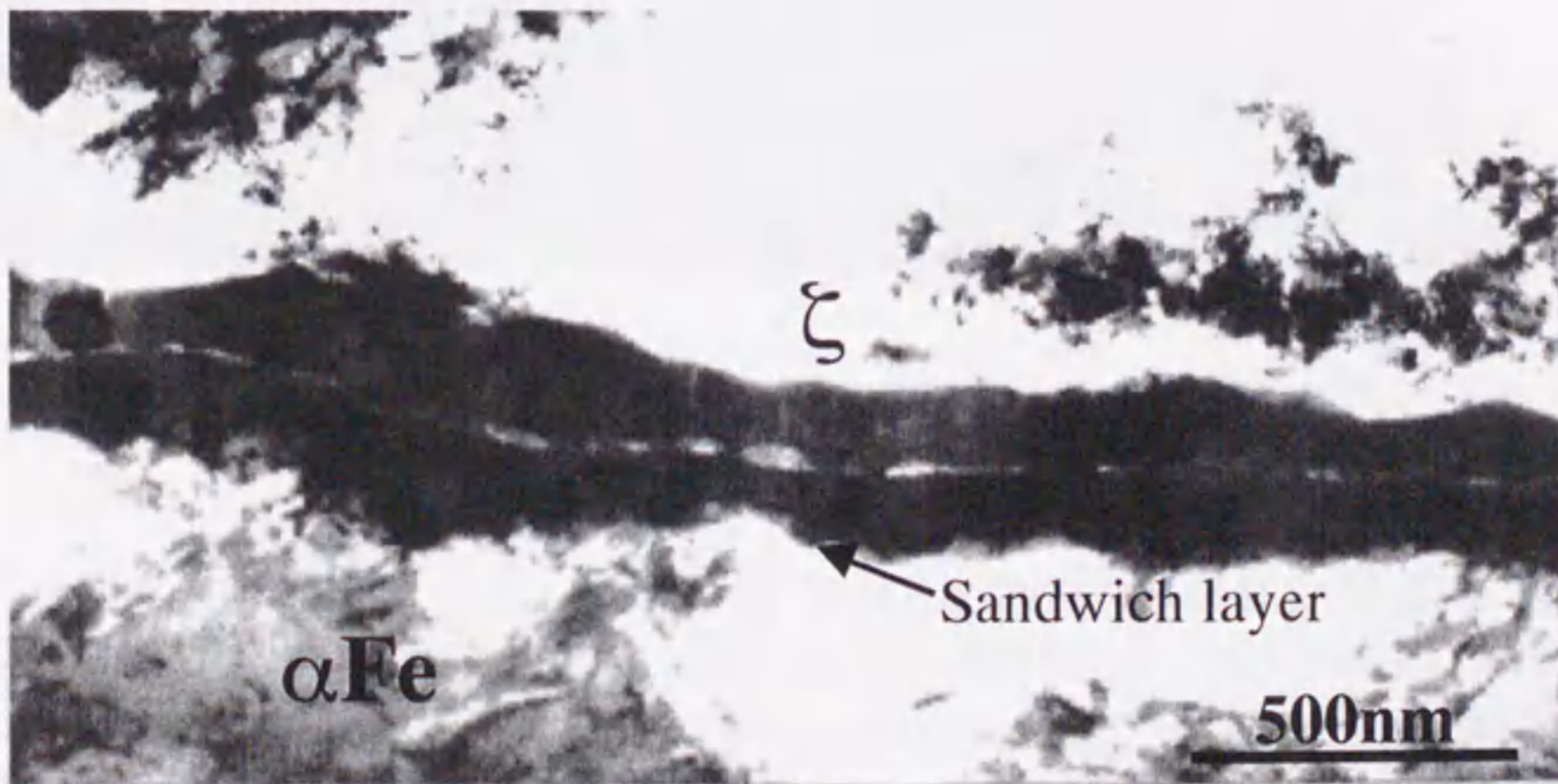


Fig.4-5 An intermediate layer between the substrate and ζ phase.





Fig. 4-6  $\delta_1$  phase formed at an interface between the substrate and the GI coating.

Fig.4-7(a)、(b)にサンドウィッチ層を持つめっき皮膜/基板 $\alpha\text{Fe}$ 界面を示す。(a)、(b)それぞれの写真は同じ界面の像であるが、電子線入射方向が異なる。黒いコントラストの部分に D(Dark; D)で示し白のコントラストを W(White; W)で示す。Wで示した層の厚さは約 20nm であるが、Wで示した白のコントラスト部分では、Fig.4-7(a)、(b)で示すようにコントラストが異なることが分かる。これより Wで示した領域がクラックまたはポイドではないことが分かる。Fig.4-8(a)に Fig.4-7(b)で矢印で示す結晶から得られた SADPを示し、(b)にその略図を示す。得られた SADP は $\delta_1$ 相の $[\bar{7}147\ 3]$ であったため、この結晶は $\delta_1$



相であることが同定できた。また、Fig.4-7(b)の写真から D で示した領域でモアレ縞が観察される。従って、このサンドウィッチ層は 100nm 程度の小さな $\delta_1$ 相の結晶粒から構成される層であることが分かった。

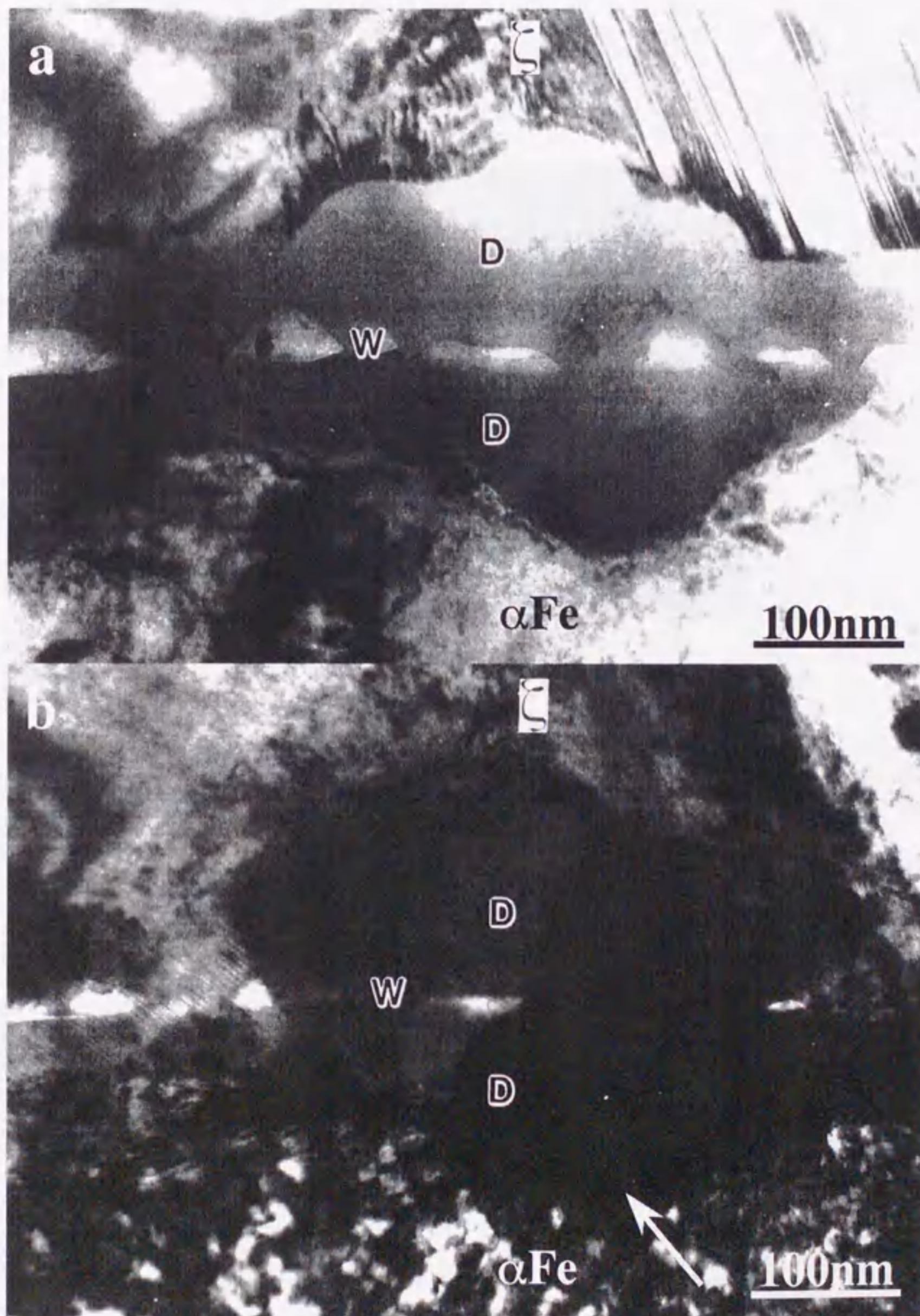


Fig.4-7 An Intermediate layer between the substrate and  $\zeta$  phase. Direction of incident electron beam of (a) is different from that of (b).



Fig. 4-9(a)、(b)にD、Wで示したEDS分析の結果を示す。この2つのEDS分析ではW側の(b)の方がAlのピークが高い以外化学的組成の差はほとんどない。よってWの白のコントラスト部分にAlの偏析があることが確認できた。

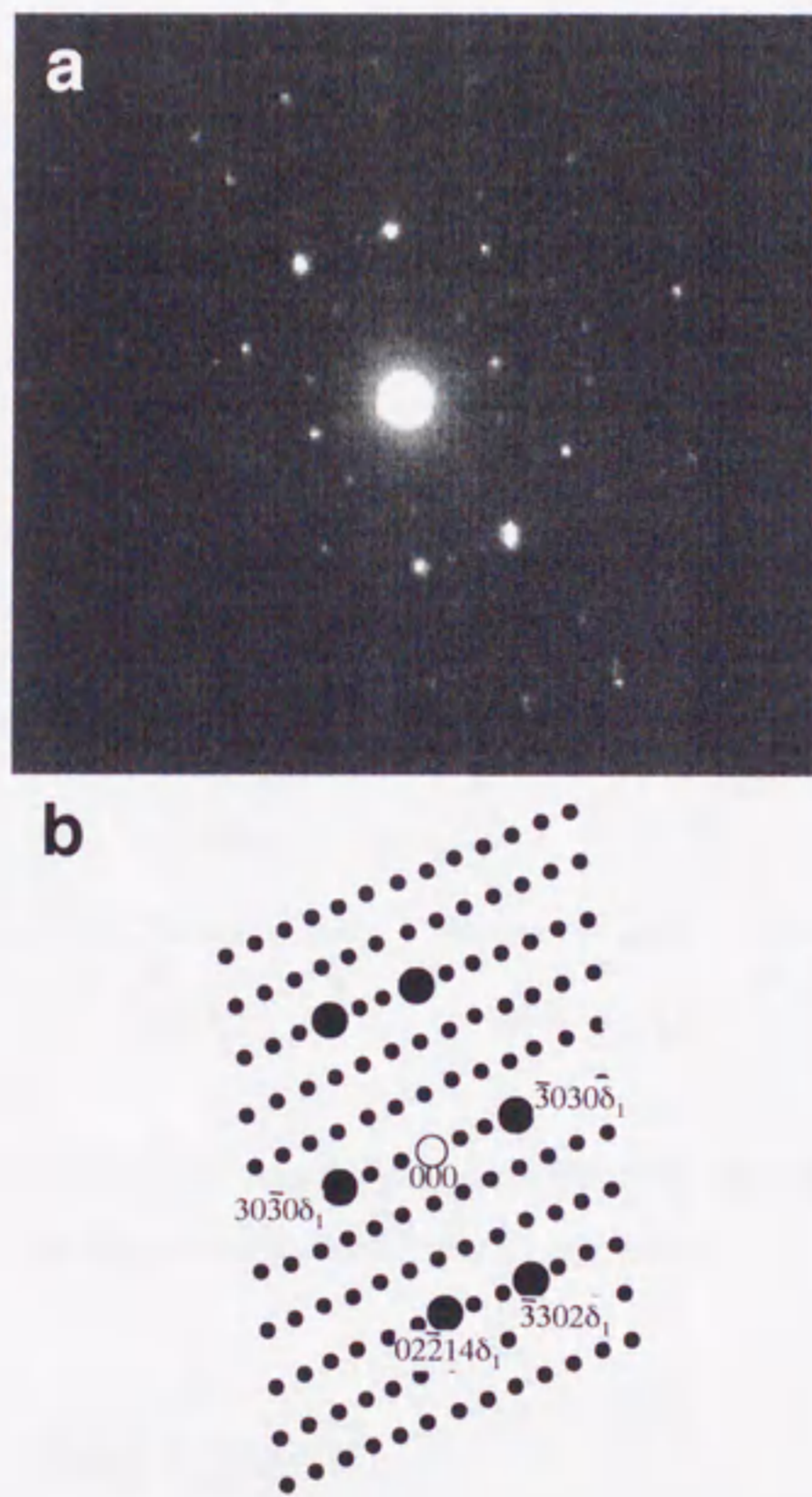


Fig.4-8 (a) SADP from  $\delta_1$  phase  $[\bar{7}147\ 3]$  zone axis. (b) Schematic of  $\delta_1$   $[\bar{7}147\ 3]$  diffraction pattern.



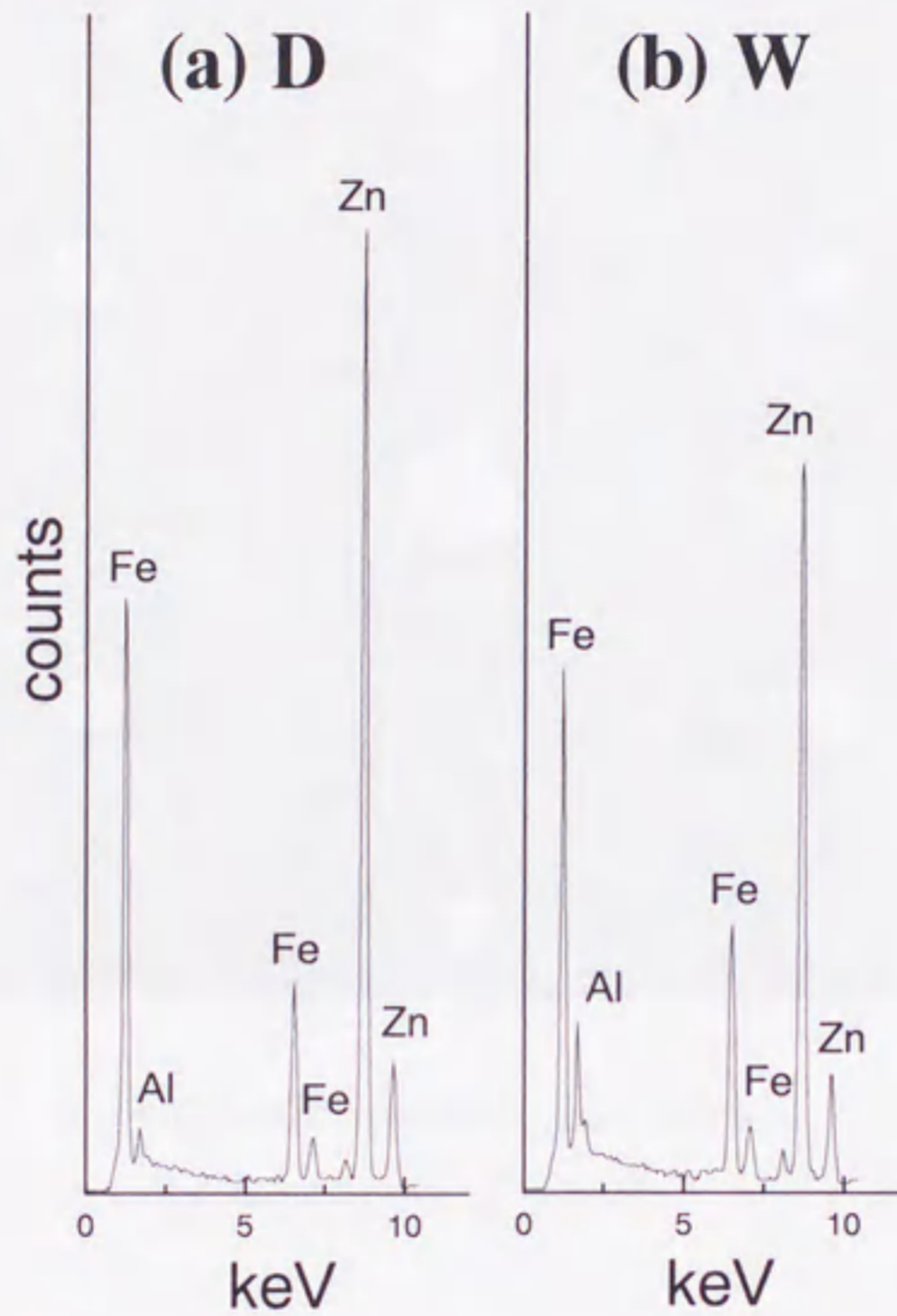


Fig.4-9 EDS analyses from (a) the surrounding darkish layer between the substrate and  $\zeta$  phase (b) the white thinner layer in the central darkish layer of  $\delta_1$  phase.

#### 4-3-3 $\zeta$ 相と基板 $\alpha$ Feとの結晶学的方位関係

SADPにより $\zeta$ 相と基板 $\alpha$ Feとの結晶学的方位関係を決定した。Fig.4-10に結晶学的方位関係を持った $\zeta$ 相/基板 $\alpha$ Fe界面からのSADPを示す。その結果から

$$(\bar{1}2\bar{1})[111]\alpha // (110)[\bar{1}11]\zeta \quad (1)$$

$$(10\bar{1})[111]\alpha // (\bar{1}1\bar{2})[\bar{1}11]\zeta \quad (2)$$

or

$$(\bar{1}2\bar{1})[111]\alpha // (1\bar{1}0)[11\bar{1}]\zeta \quad (3)$$

$$(10\bar{1})[111]\alpha // (112)[11\bar{1}]\zeta \quad (4)$$

以上の結晶学的方位関係を導いた。



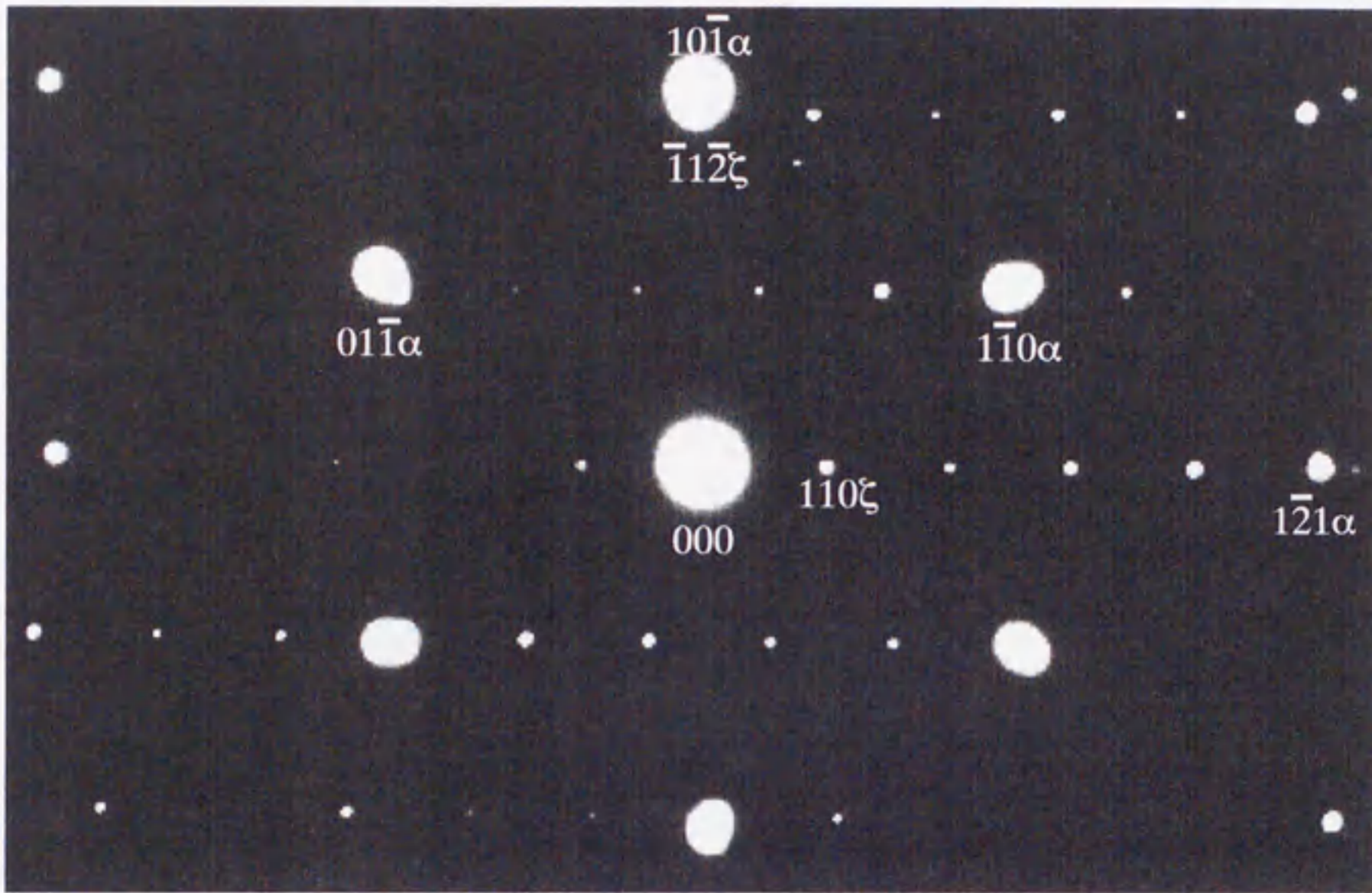


Fig.4-10 SADP from  $\alpha$ Fe/ $\zeta$  phase interface.



Fig.4-11 Typical epitaxial growth of  $\zeta$  phase from the substrate.



(1)、(2)の方位関係は(3)、(4)の関係と等価である。これは $\zeta$ 相が単斜晶(monoclinic)の構造を持つことに起因するためであり、SADPのみからでは、(1)及び(2)の関係と(3)及び(4)の関係を区別することが不可能であるためである。Fig.4-11 に上記のような結晶学的方位関係が存在する典型的な $\zeta$ 相の写真を示す。基板 $\alpha$ Fe からほぼ同等の形状で成長する $\zeta$ 相が観察される。

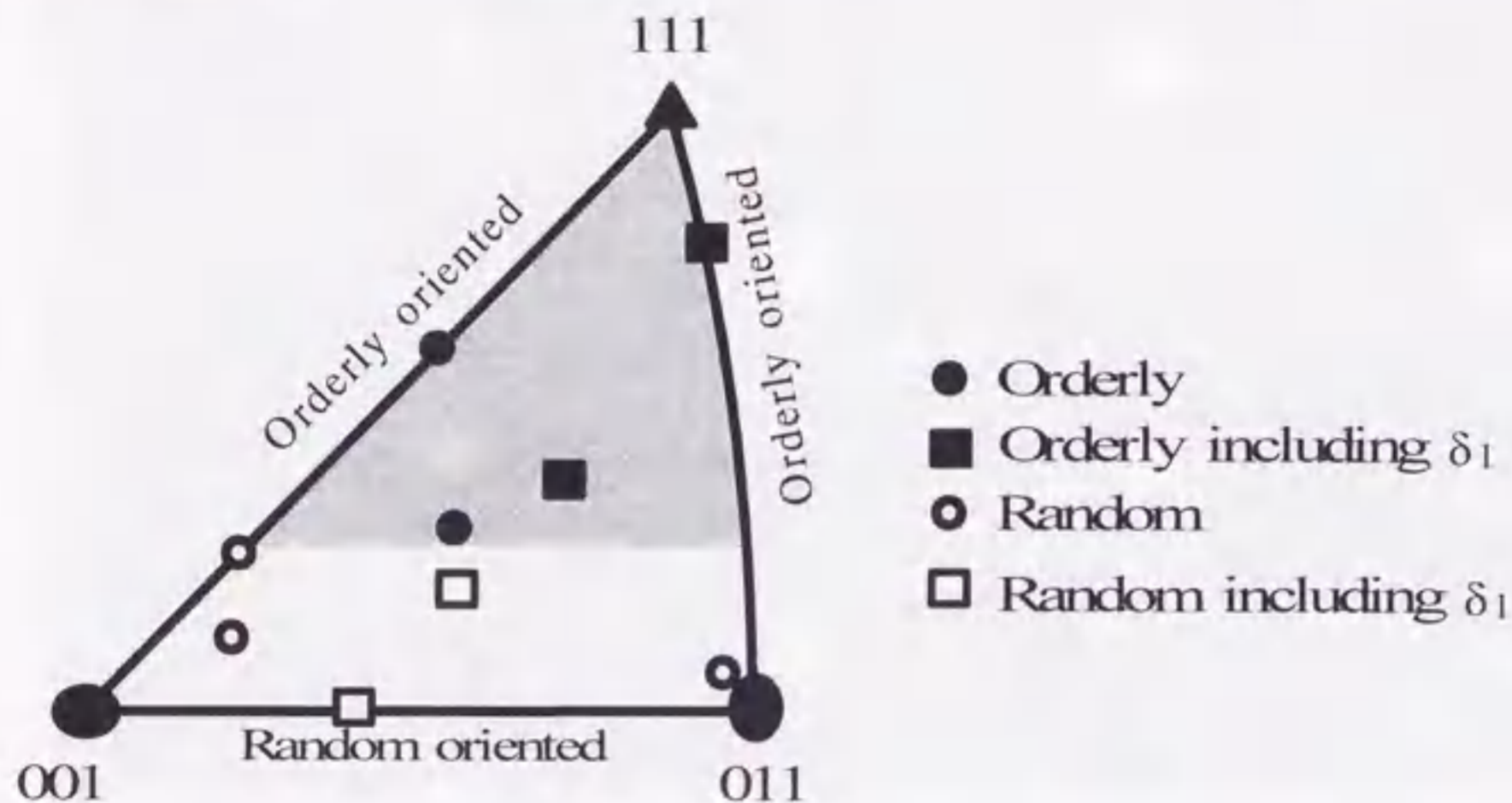
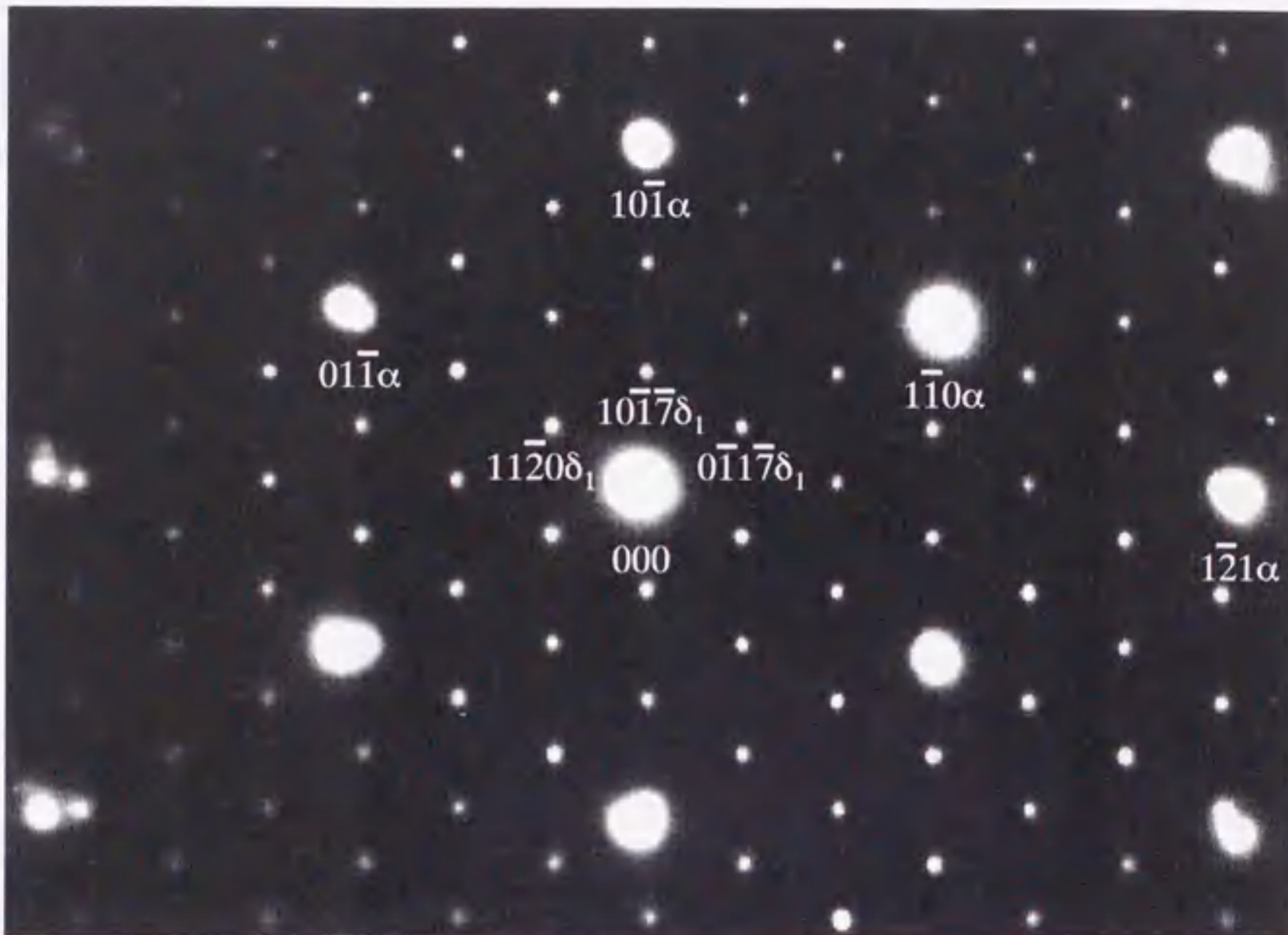


Fig.4-12 The orientation relationships as a function of surface direction of  $\alpha$ Fe.

しかしながら、すべての $\zeta$ 相が基板 $\alpha$ Fe との間に上記のような結晶学的方位関係を持っているわけではない。Fig.4-12 に基板 $\alpha$ Fe 表面方位とその基板表面に成長した $\zeta$ 相との関係を示した。これは基板表面方位を(001) $\alpha$ -(011) $\alpha$ -(111) $\alpha$ のステレオ投影面上にとり、その基板表面上に成長する $\zeta$ 相との方位関係の有無を示した図である。黒塗りのマーカーは、基板 $\alpha$ Fe との間に上記のような結晶学的方位関係が存在する $\zeta$ 相であり、白抜きのマーカーは基板 $\alpha$ Fe と上記のような結晶学的方位関係が存在しない $\zeta$ 相である。さらに円のマーカーは基板 $\alpha$ Fe と $\zeta$ 相の間にサンドウィッチ構造の $\delta_1$ 相が存在しない界面で、四角のマーカーはサンドウィッチ構造の $\delta_1$ 相が存在する界面を表している。Fig.4-12 で示す灰色の領域からの基板 $\alpha$ Fe 表面方位から成長する $\zeta$ 相については基板との間に上記のような結晶学的方位関係を持ち、それ以外の基板表面方位からは上記のような結晶学的方位関係を持たないことが示している。この結果は足立ら<sup>(6)</sup>による $\zeta$ 相が基板 $\alpha$ Fe の方位が(111) $\alpha$ -(113) $\alpha$ -(313) $\alpha$ 近傍上で規則配向しヘテロエピタキシーが存在するが、(001) $\alpha$ -(011) $\alpha$ 近傍上において $\zeta$ 相はランダム配向部が存在するという結果と一致した。さらに、上記のような方位関係は Fig.4-5、Fig.4-7 の写真のような $\zeta$ 相と基板 $\alpha$ Fe の間にサンドウィッチ構造の $\delta_1$ 相が存在する構造であっても、 $\zeta$ 相と基板 $\alpha$ Fe との間で上記のような結晶学的方位関係が成立する $\zeta$ 相/ $\delta_1$ 相/ $\alpha$ Fe 界面が存在することは興味深い結果である。



Fig.4-13 SADP from  $\alpha\text{Fe}/\delta_1$  phase interface.4-3-4  $\delta_1$ 相と基板 $\alpha\text{Fe}$ との結晶学的方位関係

基板 $\alpha\text{Fe}$ から成長する $\delta_1$ 相と基板 $\alpha\text{Fe}$ との結晶学的方位関係も SADP から調べた。また、サンドウィッチ構造を持つ小さな結晶粒の $\delta_1$ 相についても同様に調査した。Fig.4-13 に基板 $\alpha\text{Fe}/\delta_{1p}$ 相界面からの SADP を示す。この結果より

$$(\bar{1}\bar{1}0)[111]\alpha // (\bar{0}\bar{1}\bar{1}\bar{7})[\bar{7}\bar{7}01]\delta_{1p}$$

and

$$(0\bar{1}\bar{1})[111]\alpha // (1\bar{1}\bar{2}0)[\bar{7}\bar{7}01]\delta_{1p}$$

以上の結晶学的方位関係が得られた。しかしながら、 $\delta_1$ 相についても $\delta$ 相と同様、すべての $\alpha\text{Fe}/\delta_1$ 相界面について上記のような結晶学的方位関係が存在するわけではない。Fig.4-14 に基板 $\alpha\text{Fe}$ 表面の方位における $\delta_1$ 相との結晶学的方位関係を示す。Fig.4-12 同様に基板表面方位を $(001)\alpha$ - $(011)\alpha$ - $(111)\alpha$ のステレオ投影面上にとり、その基板表面方位に成長する $\delta_1$ 相との方位関係の有無を示した図である。円のマーカは Fig.4-3(c)に示すように比較的大きく成長した $\delta_1$ 相を示し、四角のマーカはサンドウィッチ構造を形成する結晶粒が小さな $\delta_1$ 相を示す。また、黒塗りのマーカは基板 $\alpha\text{Fe}$ と $\delta_1$ 相の間に上記のような結晶学的方位関係が成立した界面を示し、白抜きはそうでない界面を示した。また、サンドウィッチ構造を形成する結晶粒が小さな $\delta_1$ 相については Fig.4-7 から分かるように同一の基板 $\alpha\text{Fe}$



結晶から多数の $\delta_1$ 相結晶粒がランダムな方向で成長しているため、黒塗りの四角で示したマーカーの $\delta_1$ 相結晶粒近辺に存在する $\delta_1$ 相結晶粒と基板 $\alpha$ Feとの結晶学的方位関係はランダムなものである。よって Fig.4-14 に示す黒塗りの四角は白抜きの四角と両方を表すが複雑になるため白抜きの四角を省略した。 $\delta_1$ 相では基板 $\alpha$ Fe 表面方位によりエピタクシーの有無が認められたが、 $\delta_1$ 相については基板表面方位によるエピタクシーの依存性は認められなかった。

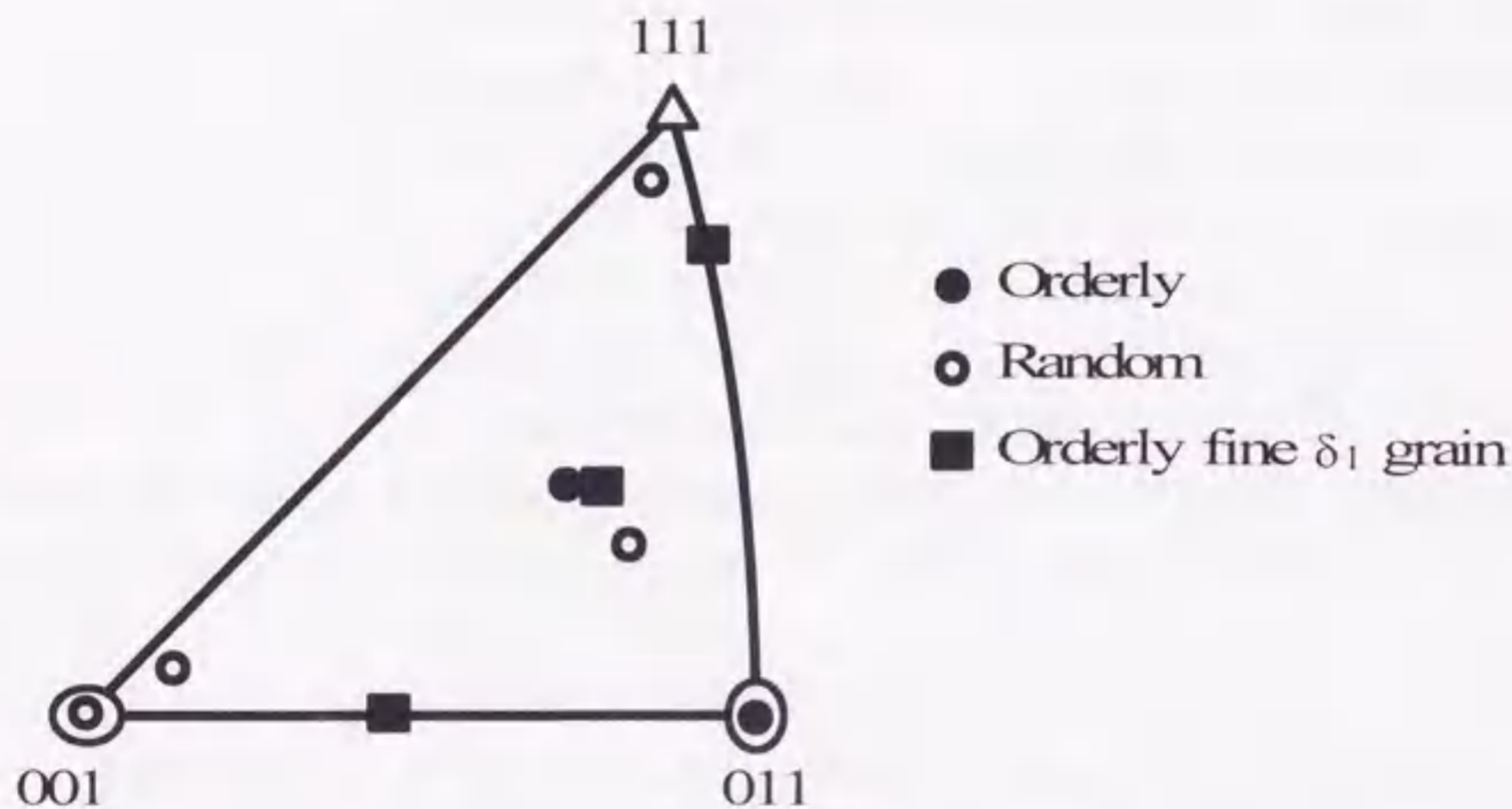


Fig.4-14 The orientation relationships as a function of surface direction of  $\alpha$ Fe.

#### 4-4 考察

##### 4-4-1 GI 鋼板におけるめっき皮膜

0.1mass%Al-Zn 融体による溶融めっきのみのめっき皮膜におけるめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面に成長した Fe-Zn 金属間化合物に沿って Fig.4-2 に矢印で示された様なポイドが存在した。第 5 章で述べるが 0.2mass%Al-Zn めっき鋼板では溶融めっきのみの皮膜では皮膜中にまたは、めっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面に Fig.4-2 で示したようなポイドは存在しない。溶融めっきのみの 0.2mass%Al-Zn めっき鋼板のめっき皮膜は Fe-Zn の金属間化合物は存在しないが、0.2mass%Al-Zn めっき鋼板も合金化処理を行いめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面に Fe-Zn 金属間化合物が形成されると Fig.4-2 で示したようなポイドが発生する。溶融めっきした際の温度である 460°C または、合金化処理を行う 500°C では Zn は融体であり、Fe-Zn 金属間化合物及び Fe-Al 金属間化合物は個体で生成・生長する。溶融めっき後または合金化処理温度から室温に温度が低下する際のめっき鋼板の冷却課程において融体 Zn、Fe-Zn 金属間化合物、Fe-Al 金属間化合物及び基板 $\alpha$ Fe の凝固収縮または熱体積収縮が起こると考えられる。この中で融体 Zn の凝固収縮が最も著しく体積変化が起こるものと思われる。



が、ポイド発生の原因がこの融体 Zn の凝固収縮であるとすれば、溶融めっきのみの 0.2mass%Al-Zn 鋼板のめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面でポイドが生成するはずである。しかしながら、先に述べたように溶融めっきのみの 0.2mass%Al-Zn 鋼板皮膜にはこのようなポイドが存在しなかった。溶融めっきのみの 0.2mass%Al-Zn 鋼板皮膜構造と明らかに異なる点は Fe-Zn 金属間化合物の存在である。さらに、Fig.4-2 でのポイドは $\eta$ -Zn の凝固界面で生成したのも観察されるが、Fe-Zn 金属間化合物同士の界面に沿ったポイドも観察される。このことからポイドの発生は Fe-Zn 金属間化合物の熱収縮が最も重要な要因であると考えられる。また、Fe-Al 金属間化合物、基板 $\alpha$ Fe の体積収縮では Fe-Al 金属間化合物はめっき皮膜における体積割合が非常に小さく、また、Fe-Al 金属間化合物、 $\alpha$ Fe は溶融めっきのみの 0.2mass%Al-Zn 鋼板に存在するため、ポイド発生に与える影響は非常に小さいものと思われる。さらに、Fe-Zn 金属間化合物の熱体積収縮が原因であるとする、今後、 $\Gamma$ 相、 $\Gamma_1$ 相、 $\delta_{ik}$ 相、 $\delta_{ip}$ 相、 $\zeta$ 相の熱膨張係数も研究する必要がある。

本来、溶融めっき鋼板(GI 鋼板)は Al 濃度が 0.2mass%以上の溶融亜鉛融体により溶融めっきされる。そしてこのめっき皮膜中に Fe-Zn 金属間化合物は形成されない。めっき皮膜の機械的性質から GI 鋼板では経験的に GA 鋼板に比べ Al 濃度が高い溶融亜鉛浴が使用される理由の 1 つに Fig.4-2 で示したポイドの存在がかかわることが考えられる。

#### 4-4-2 0.1mass%Al-Zn 皮膜/基板 $\alpha$ Fe の界面構造

Fig.4-3(a)、(b)、(c)に示すめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面構造について考察する。基板 $\alpha$ Fe が溶融めっき浴浸漬された際、基板 $\alpha$ Fe/融体 Zn 界面に Fe-Al 合金が形成されることが知られている<sup>(6,8,9,10,11,12,13)</sup>。この Fe-Al 合金を通して Fe-Zn の拡散反応は進行し、その後 Fe-Al 合金が消滅する<sup>(5,6,16)</sup>。Fig.4-3(a)、(c)については基板 $\alpha$ Fe から $\zeta$ 相と $\delta_1$ 相がそれぞれ形成されていたため、Fe-Al 合金が既に消滅し、Fe-Zn の金属間化合物が成長しためっき皮膜/ $\alpha$ Fe 界面であると考えられる。初期に生成する $\zeta$ 相もしくは $\delta_1$ 相の生成については溶融亜鉛中の Al もしくは Fe の濃度の揺らぎにより初期生成相が変わると思われる。

次に、サンドウィッチ構造のめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面について検討する。基板 $\alpha$ Fe 上に $\delta_1$ 相、 $\zeta$ 相の順で生成されていることからどちらの相が先に生成したかが興味ある問題である。仮に $\delta_1$ 相が先に生成したとすると $\zeta$ 相が融体 Zn/ $\delta_1$ 相界面で発生したことになる。この場合、結晶粒の小さい $\delta_1$ 相上に $\zeta$ 相が発生成長することになる。従って、サンドウィッチ構造を構成する $\delta_1$ 相/融体 Zn 界面に $\delta_1$ 相とエピタクシーを保ち $\zeta$ 相が成長するならば、基板 $\alpha$ Fe と $\zeta$ 相との結晶学的方位関係はランダムな関係となる。この理由は、4-3-4 での述べたようにサンドウィッチ構造を構成する $\delta_1$ 相は基板 $\alpha$ Fe に対しランダムな結晶学的方位関係を持つからである。しかしながら、サンドウィッチ構造を構成する $\delta_1$ 相を含みながらも 4-3-3 に示した結晶学的方位関係を保つ基板 $\alpha$ Fe と $\zeta$ 相が存在する。これらの理由からサンドウィッチ構造を構成する $\delta_1$ 相は $\zeta$ 相と基板 $\alpha$ Fe 界面で生成したと思われる。さらに、TEM 観察で白のコントラストが観察された領域は EDS 分析から Al の偏析であることを



確認した。溶融亜鉛めっき皮膜(GI 鋼板)、合金化溶融亜鉛めっき皮膜(GA 鋼板)において Fe-Zn 合金相が形成前に生成する Fe-Al 合金相は Fe-Zn の拡散反応に伴いしだいに消滅する<sup>(5,6,16)</sup>ことが知られている。この Al の偏析は消滅する直前の Fe-Al 合金相から微量な Al をとらえた領域であると思われる。第5章で詳しく述べるが、めっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面に生成する Fe-Al 合金相は 100nm 程度、またはそれ以下の粒径のものが生成する。サンドウィッチ構造を構成する $\delta_1$ 相も粒径が 100nm 前後であったため、Fe-Zn の拡散に伴う Fe-Al 相の消滅と $\zeta$ 相/基板 $\alpha$ Fe 界面に生成する $\delta_1$ 相について密接な関係があると思われる。また、サンドウィッチ構造をとらないめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面において EDS 分析からは Al の偏析は認められなかった。Fe-Al の消滅の機構はその後のめっき皮膜形成の機構と密接な関係があると思われるので、今後めっき皮膜の Al の偏析についてはさらなる分析・解析が必要であると思われる。

#### 4-5 まとめ

FIB 装置により溶融亜鉛めっき(0.1mass%Al-Zn)鋼板の皮膜における TEM 断面観察を行った結果以下のような知見を得た。

- 1 基板 $\alpha$ Fe からは直接比較的大きな結晶粒(1 $\mu$ m 程度またはそれ以上)の $\zeta$ 相、 $\delta_1$ 相が成長するめっき皮膜/ $\alpha$ Fe 界面と結晶粒の小さな $\delta_1$ 相(100nm 程度)上に $\zeta$ 相が成長するめっき皮膜/ $\alpha$ Fe 界面とが観察された。
- 2  $\zeta$ 相については基板 $\alpha$ Fe 表面方位により、エピタクシーを持って成長するものとランダム配向するものの2種類が存在した。
- 3 エピタクシーを持って成長する $\zeta$ 相と基板 $\alpha$ Fe との間に以下のような結晶学的方位関係が存在した。

$$\begin{aligned} & (1\bar{2}1)[111]\alpha // (110)[\bar{1}11]\zeta \\ & (10\bar{1})[111]\alpha // (\bar{1}1\bar{2})[\bar{1}11]\zeta \\ & \text{or} \\ & (\bar{1}2\bar{1})[111]\alpha // (1\bar{1}0)[1\bar{1}\bar{1}]\zeta \\ & (10\bar{1})[111]\alpha // (112)[1\bar{1}\bar{1}]\zeta \end{aligned}$$

- 4  $\delta_1$ 相については基板表面方位にかかわらず、エピタクシーを持って成長するものとランダムに成長するものが存在した。エピタクシーを持って成長するものでは基板 $\alpha$ Fe と $\delta_1$ 相との間に以下のような結晶学的方位関係が存在した。

$$\begin{aligned} & (1\bar{1}0)[111]\alpha // (0\bar{1}1\bar{7})[\bar{7}701]\delta_{1p} \\ & \text{and} \\ & (01\bar{1})[111]\alpha // (11\bar{2}0)[\bar{7}701]\delta_{1p} \end{aligned}$$

- 5 めっき皮膜表面から約 2/3 の領域は 5 $\mu$ m 以上の $\eta$ -Zn であり、Fe-Zn の金属間化合物と $\eta$ -Zn との間にボイドが存在した。



## 参考文献

- <sup>1</sup> 西本 昭彦、稲垣 淳一、中岡一秀、鉄と鋼、**68** (1982), 1404.
- <sup>2</sup> 西本 昭彦、稲垣 淳一、中岡一秀、鉄と鋼、**72** (1986), 989.
- <sup>3</sup> 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), 1649.
- <sup>4</sup> 桜井 理孝、張 力偉、田尻 泰久、近藤 隆明、鉄と鋼、**77** (1991), 979.
- <sup>5</sup> 足立 吉隆、中森 俊夫、亀井 一人、日本金属学会誌、**56** (1992), 1235.
- <sup>6</sup> C. S. Lin and M. Meshii; *Metallurgical and Materials Transactions B*, **25B** (1994), 721.
- <sup>7</sup> C. S. Lin, M. Meshii and C. C. Cheng; *ISIJ International*, **35** No. 5 (1995), 503.
- <sup>8</sup> H. Bablik, F. Gotzl and R. Kukaczka; *Werkst. U. Korro.*, **2** (1951), 1961.
- <sup>9</sup> M. Urednieck and J. S. Kirkaldy; *Z. Metallkde.*, **64** (1973), 899.
- <sup>10</sup> 日戸 元、山崎 桓友、森田 矩夫、矢部 克彦、板東 誠志朗、鉄と鋼、**70** (1984), 1719.
- <sup>11</sup> 斎藤 実、内田 幸夫、橘高 敏晴、広瀬 祐輔、久松 敬弘、鉄と鋼、**77** (1991), 947.
- <sup>12</sup> 足立 吉隆、荒井 正浩、中森 俊夫、鉄と鋼、**80** No.8 (1994), 547.
- <sup>13</sup> M. Guttman, Y. Lepretre, A. Aubry, M. J. Roch, T. Moreau, P. Drillet, J. M. Matairene and H. Baudin; *Proceedings of the 3rd International Conference on Zinc and Zinc Alloy coated steel sheet (Galvatech '95)* (1995), 295.
- <sup>14</sup> 洪 文憲、加藤 丈晴、坂 公恭、鉄と鋼、**83** No.5 (1997), 311.
- <sup>15</sup> T. Kato, M. H. Hong, K. Nunome, K. Sasaki, K. Kuroda and H. Saka; *Thin Solid Films*, **319** (1998), 132.
- <sup>16</sup> T. Kato, K. Nunome and H. Saka; *Proceedings of 4th International Conference Zinc and Zinc Alloy coated steel Sheet (Galvatech '98)* (1998), 797.



## 第5章 0.2mass%Al-Zn めっき鋼板の合金化処理によるめっき皮膜構造の変化

### 5-1 はじめに

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は基板 $\alpha$ Fe を融体 Zn 浴に浸漬し、その後合金化処理を行うことにより製造される。融体 Zn には微量の Al が添加(0.1~0.4mass%程度)され、その後の合金相形成に対し多大な影響を与えることが知られている<sup>(1,2,3)</sup>。Fe と Zn の親和力より Fe と Al との親和力が強いため、基板 $\alpha$ Fe を融体 Zn に浸漬させた後、Fe-Zn 合金相の形成前に基板 $\alpha$ Fe/融体 Zn 界面に Fe-Al の合金相が形成されることが知られている<sup>(1,2,3,4,5,6,7,8,9)</sup>。Fe-Al の合金相が形成された後、Fe-Al の合金相を通して Fe-Zn 拡散反応が進行し Fe-Zn 合金相形成を抑制することから、この Fe-Al 合金相は Fe-Zn の拡散障壁層<sup>(1)</sup>と考えられている。Fe-Al 合金相は初期の Fe-Zn 合金相形成を抑制するが、めっき鋼板の合金化処理が十分に行われると、めっき皮膜に Fe-Zn の合金相が形成され Fe-Al 合金相は消滅する<sup>(2,6,10)</sup>。Fe-Al 合金相が形成された後の Fe-Zn 合金相の生成について多くの研究<sup>(4,5,7,8,10)</sup>がなされている。

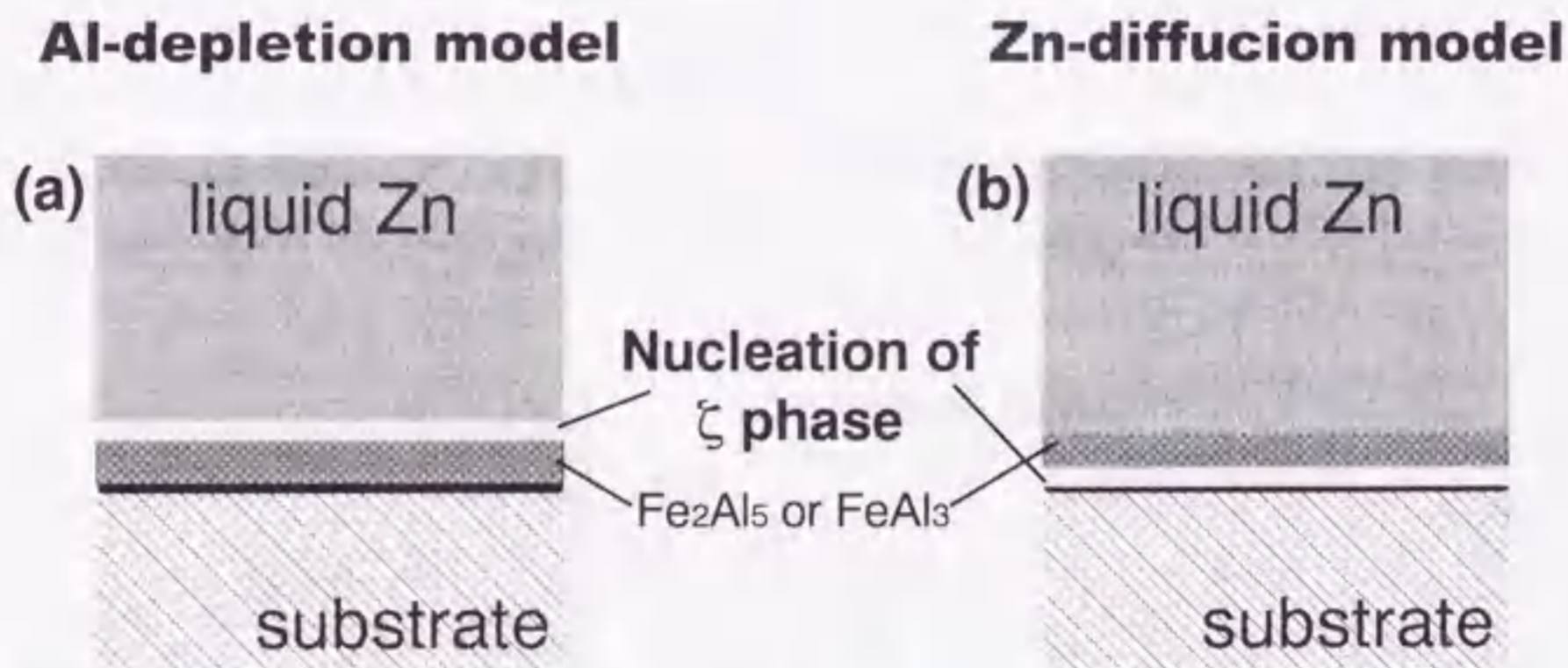


Fig.5-1 Two mechanisms of nucleation of initial Fe-Zn intermetallic compounds in galvanized process (a) Al-depletion model and (b) Zn-diffusion model.

初期の Fe-Zn 合金相形成の問題について 2つのモデルが提唱されている(Fig.5-1)。1つは、Al-depletion<sup>(4,5)</sup>と呼ばれ、融体 Zn/Fe-Al 合金相界面で Fe-Zn の初期合金相が形成するモデルである。Fig.5-2 に 450°Cでの Fe-Zn-Al の 3元状態図を示す。この Al-depletion は Fig.5-2 に示す 3元状態図を用い Fe-Al 合金生成に伴い融体 Zn 中の Al 濃度が局所的に低下したところ、つまり A 点から B、C 点まで移動した組成で $\zeta$ 相が融体 Zn/Fe-Al 金属間化合物界面で生成するという説明をしたモデルである。もう 1つは、Zn-diffusion<sup>(7,8)</sup>と呼ばれ、Fe-Al 合金相/基板 $\alpha$ Fe 界面に Fe-Zn 合金相が形成するモデルである。Zn-diffusion モデルでは Fe-Al 合金相を拡散する Zn 原子と Fe 原子を比較した場合、Zn 原子の拡散速度



が非常に速いことから、Fig.5-3 に示すように Fe-Al 相粒界を拡散した Zn 原子が基板に到達し、Fe-Al 合金相/基板 $\alpha$ Fe 界面で $\zeta$ 相が形成するという説明をしたモデルである。しかしながら、溶融亜鉛めっき反応による Fe-Al が生成し、さらに Fe-Al 合金を通して Fe-Zn 拡散反応による Fe-Zn の相変態が起こる反応は非常に複雑で、かつ短時間(1 秒以内)に反応が進むため、初期の融体亜鉛と基板 $\alpha$ Fe の反応は未だ不明な点が多い。

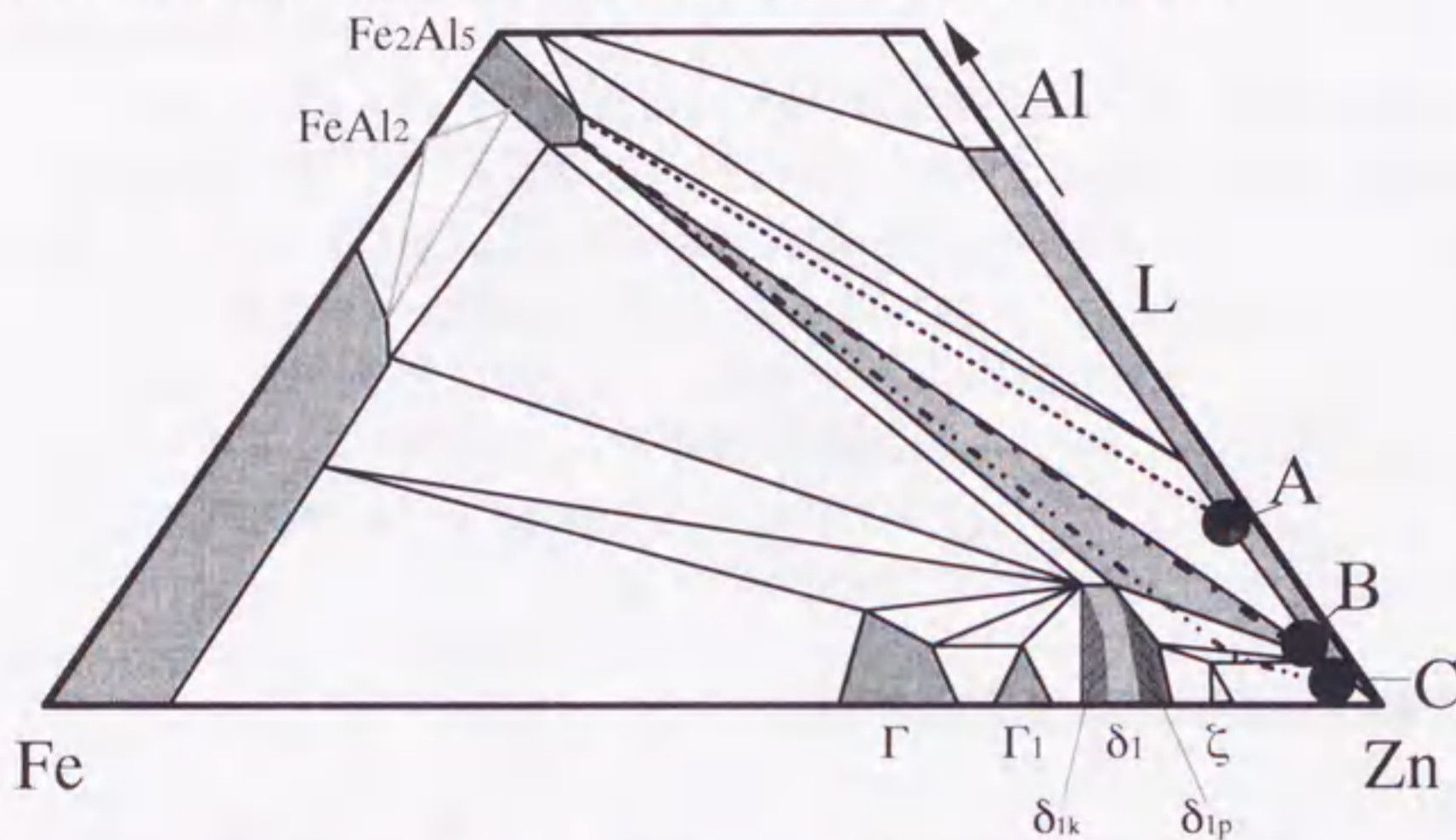


Fig.5-2 Thermal diagram of the Fe-Zn-Al system at 723K.  $\delta_1$  phase nucleates from melts with composite of B.  $\zeta$  phase nucleates from melts with composite of C.

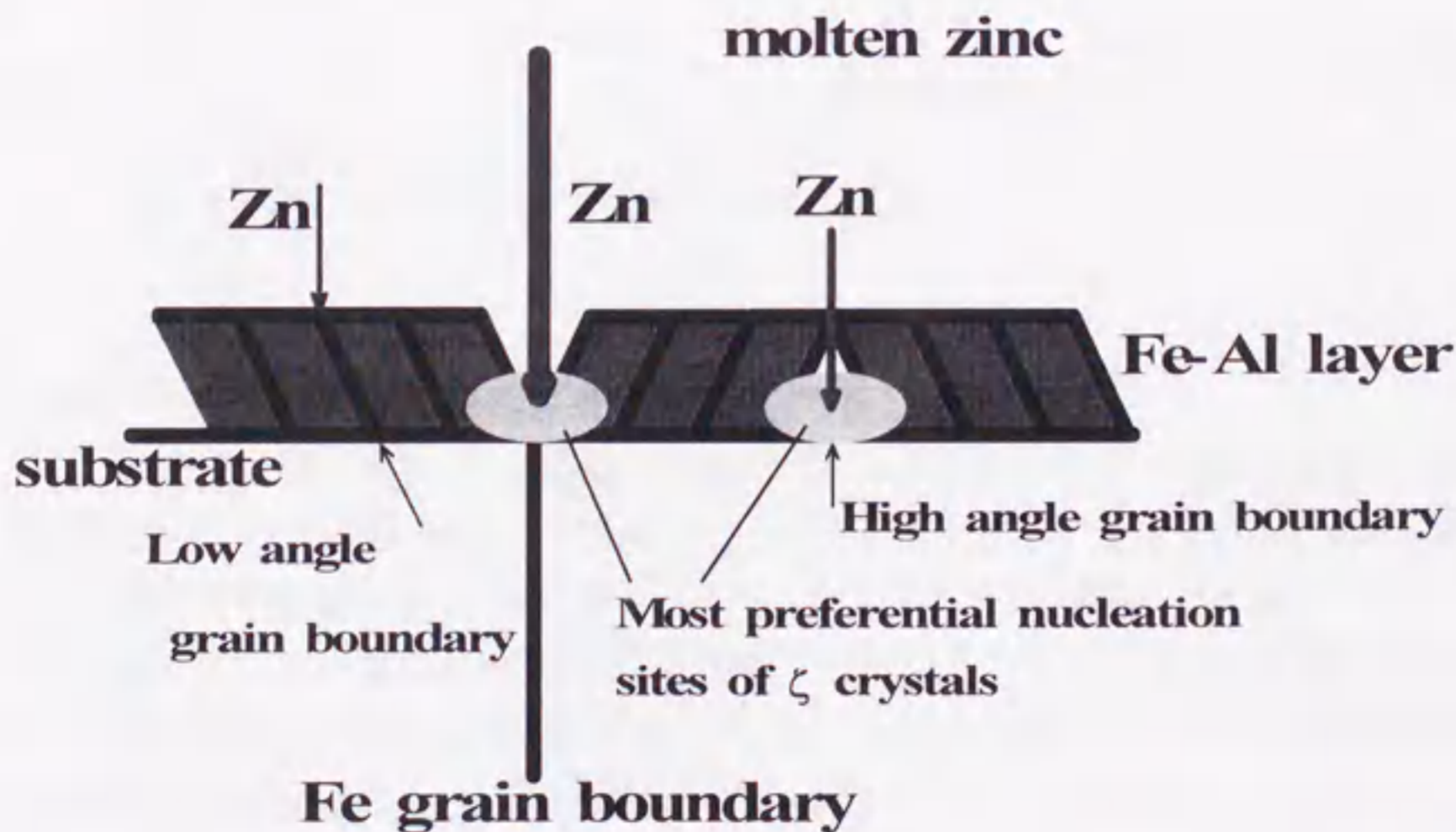


Fig.5-3 Zn-diffusion model. Zn penetrates into a grain boundary of Fe-Al layer and reacts with Fe.  $\zeta$  phase precipitates at an interface between the substrate Fe and Fe-Al layer.



そこで、0.2mass%Al-Zn 融体により溶融めっきされた鋼板をそれぞれ異なる時間の合金化処理を施しためっき皮膜について TEM 観察を行い、合金化処理によるめっき皮膜構造の変化を調べ、Fe-Zn 初期合金相形成について検討した。

## 5-2 実験方法

### 5-2-1 供試材の作製

基板は Table 3-1 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。この鋼板は一般にめっき皮膜の均一な合金化が進行する基板である。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に取り付け、Fig.5-4 に示す条件で前熱処理及び溶融亜鉛めっき、合金化処理を行った。溶融亜鉛中の Al の濃度は 0.20mass%一定とした。加熱合金化処理は 500°Cに保持した塩浴に一定時間浸漬し、その後空冷する事により実施した。今回観察した試料は as-dipped のめっき鋼板、1s、3s、5s、30s の合金化処理を行っためっき鋼板の 5 種類である。

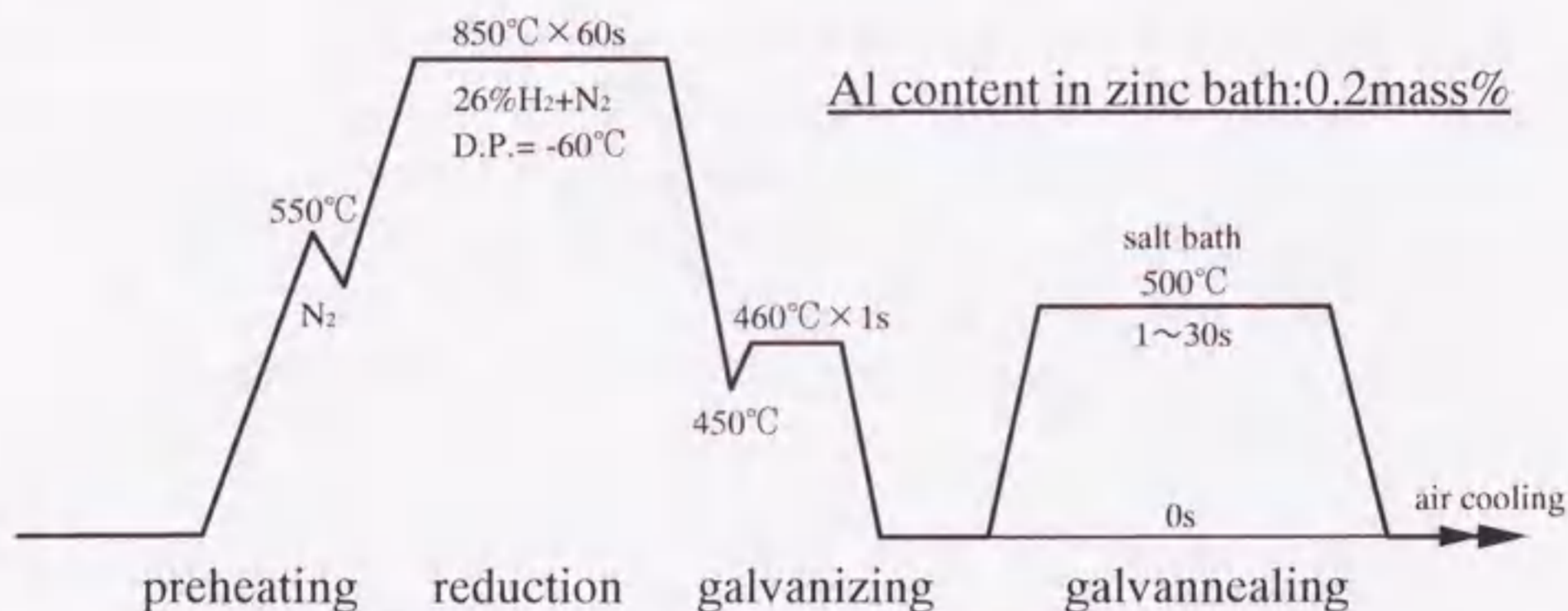


Fig.5-4 Heat treatment for galvanizing and galvannealing processes.

### 5-2-2 皮膜構造及び皮膜/基板界面構造の解析方法

上記のように作製された鋼板を機械研磨により試料の厚みを 20 $\mu$ m 以下にした。この試料を単孔メッシュに接着し、めっき皮膜表面にタンゲステンを蒸着後、FIB 装置によりこの鋼板を薄片化させ TEM 観察を行った。使用する主な装置は FIB 装置として日立製 FB-2000、TEM は日立製 H-9000NAR(加速電圧 300kV)、日立製 H-800(加速電圧 200kV)、日本電子製 200CX(加速電圧 200kV)を用いた。めっき皮膜を構成する結晶の同定は制限視野電子線回折(SADP)法及び TEM 像を用いて行った。

また、EDS による組成分析も同時に行った。EDS 分析には日立 H-9000NAR にオプションの KeveX Delta level IV と、走査型専用透過電子顕微鏡(Scanning-Transmission Electron Microscopy; STEM) を用いた。今回使用した走査型専用透過電子顕微鏡は STEM



専用機 VG-HB601UX(加速電圧 100kV)である。STEM 専用機 VG-HB601UX では EDS 分析による Fe、Zn、Al の組成マッピングを行った。

STEM 専用機 VG-HB601UX は冷陰極電解放射(cold-FE)型の電子銃が備えられており、LaB<sub>6</sub> 型エミッターを用いた熱電子放射銃と比較して放出される電子のエネルギー分布が小さく、得られる電子線は干渉性が非常に高く(coherent)、電子プローブ径をサブナノメートルに絞ることが可能<sup>(11)</sup>である。また、熱電子放射銃に比較し電子線の量も大きいため EDS 分析によるスペクトルの多くのカウント量を検知することが可能である。実効的な区間分解能の論議に当たっては電子ビームの試料内での拡がりに対する考慮が必要であるが、この装置を使用して EDS 分析を行った場合数 nm 未満の局所領域からの化学組成に関する情報と考えるとよい。微量に偏析した元素の分析方法として非常に分解能が高い装置である。

さらに STEM 専用機のもう 1 つの特徴として、高角環状暗視野法(High-Angle Annular Dark-Field method; HAADF)による構成元素の原子番号に強く依存したコントラスト(Z コントラスト)像が得られることが挙げられる。HAADF 法では通常の TEM 観察とは異なり、原子核により高角度散乱(ラザフォード散乱)された電子を用いて結像する。原子番号に強く依存した像のコントラストが得られる理由は高角度に散乱された電子の散乱振幅が原子番号 Z に強く依存するためである。このように高角散乱した電子で結像するため、Z コントラストで得られる像は基本的には原子番号が大きなもので構成された領域は明るくなり、原子番号が小さなもので構成された領域はその逆となる。本章では EDS マッピングを行った領域でこの EDS マッピングの結果と HAADF 法により得られた像とを比較した。

### 5-3 実験結果

#### 5-3-1 めっき皮膜構造の変化

Fig.5-5 に as-dipped のめっき皮膜 TEM 断面観察写真を示す。めっき皮膜はほとんど $\eta$ -Zn で構成される。Fig.5-6 にめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面の高倍の写真を示す。基板 $\alpha$ Fe と Zn の間に中間層が存在することが分かる。Fig.5-6(a)、(b)、(c)にそれぞれ写真に示す①(基板 $\alpha$ Fe)、②(基板 $\alpha$ Fe と $\eta$ -Zn の間の中間層)、③( $\eta$ -Zn)からの EDS 分析の結果を示す。Fig.5-6(b)に Al と Fe の強いピークが現れていることから、めっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面に存在する中間層は Fe-Al の金属間化合物であることが予想できる。基板に極低炭素 Ti 添加鋼を使用しているためこの金属間化合物の相の主成分は Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> と予想される<sup>(12)</sup>。

また、第 4 章で述べた 0.1mass%Al-Zn 溶融めっき浴により溶融めっきされた GI 鋼板と比べ $\eta$ -Zn と Fe-Zn 金属間化合物の間に存在した隙間の様なものは存在しない。工業的に GI 鋼板が溶融めっき浴の Al 濃度が 0.2mass%程度以上のものを使用する理由は、Al 濃度によりこのようなめっき皮膜の構造の違いによるものと考えられる。



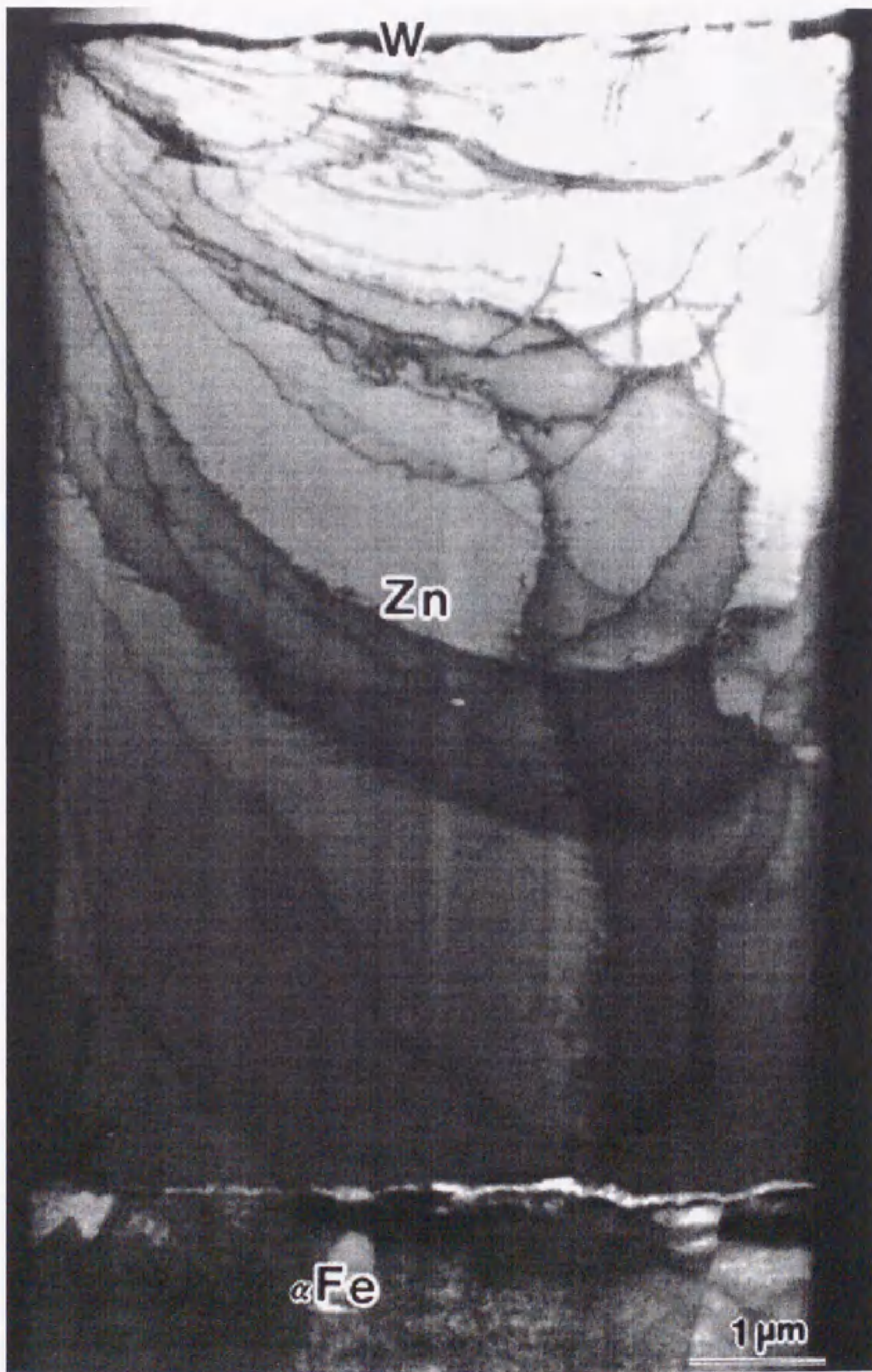


Fig.5-5 Low magnification electron micrograph of a GI steel sheet fabricated by FIB system. The coating consists almost of  $\eta$ -Zn. An intermediate layer exists between the substrate and the coating.



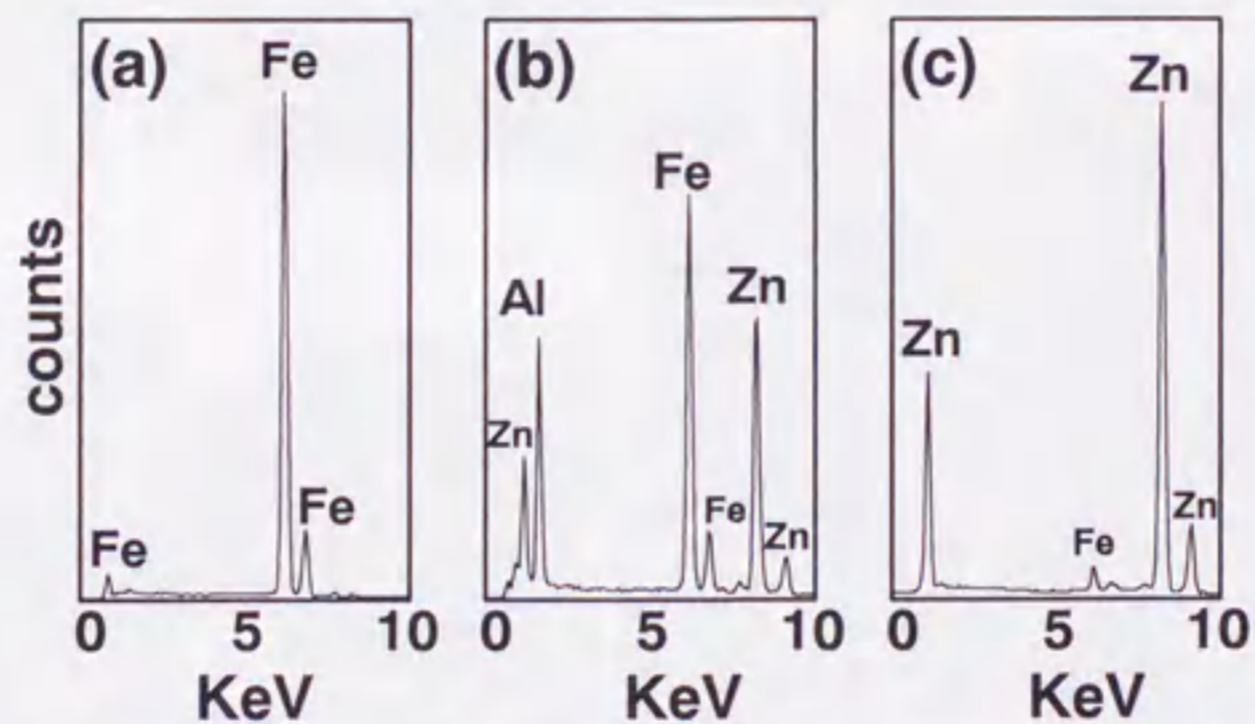
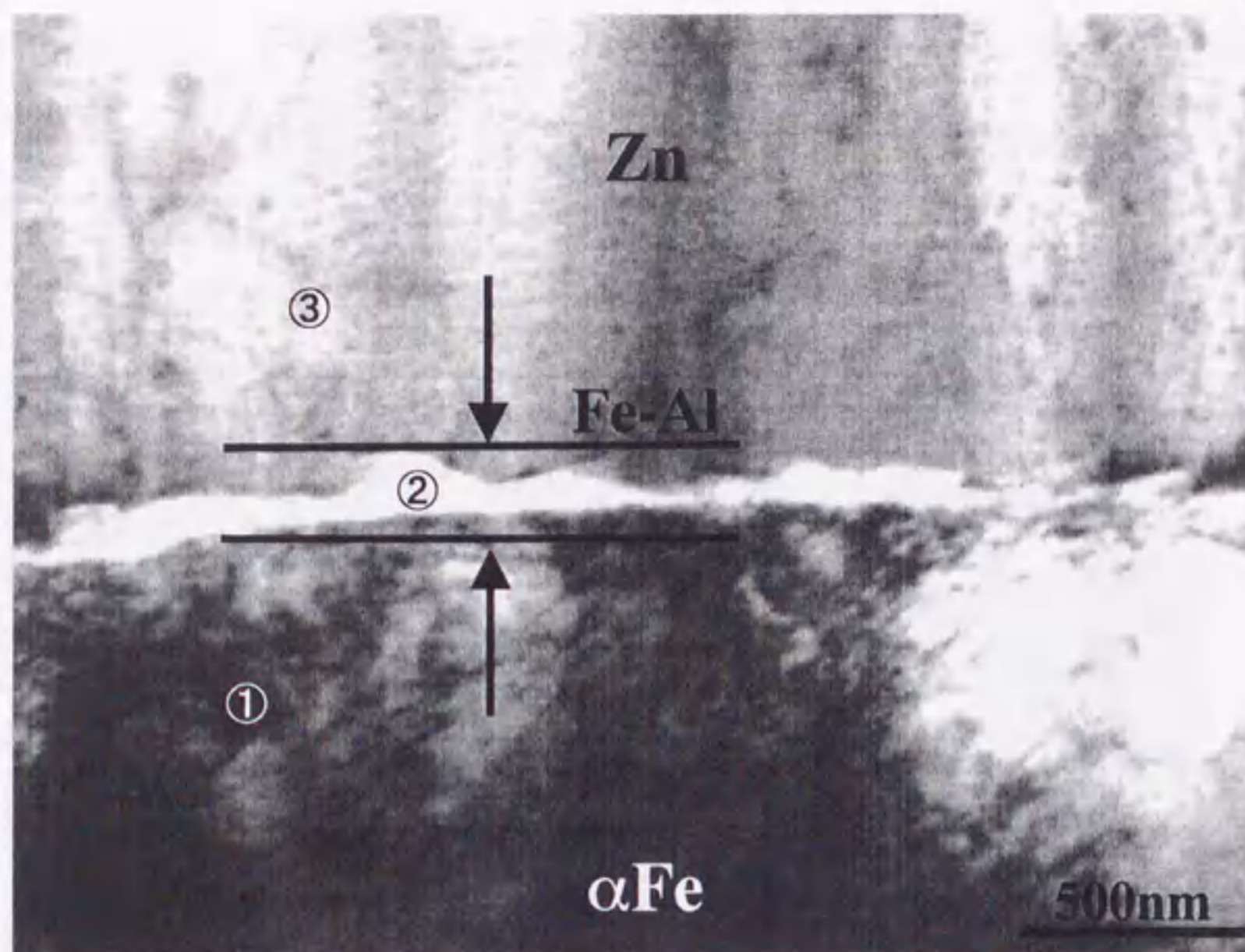


Fig.5-6 An interface between the substrate and the coating in GI steel sheet and EDS analyses from (a) the substrate, (b) an intermediate layer between the substrate and a coating and (c)  $\eta$ -Zn.

Fig.5-7(a)、(b)、(c)、(d)にそれぞれ 500°Cで 1s、3s、5s、30s の合金化処理を行っためっき皮膜の断面 TEM 写真を示す。合金化処理時間が 1s のめっき皮膜には $\eta$ -Zn/Fe-Al 相界面に既に Fe-Zn の金属間化合物が生成していた。この金属間化合物は、SADP<sup>(13)</sup>から  $\zeta$ 相であると同定できた。さらに合金化処理時間が増大するにつれめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面に存在する Fe-Al 相を残しながら $\zeta$ 相が成長するが、Fe-Al 相の厚みは減少する傾向にあった。さらに、合金化処理時間が 30s になるとめっき皮膜・基板 $\alpha$ Fe 界面に存在した Fe-



Al 合金相は消滅し、めっき皮膜は Fe-Zn の金属間化合物 $\Gamma$ 相、 $\Gamma_1$ 相、 $\delta_1$ 相及び $\zeta$ 相により構成された。

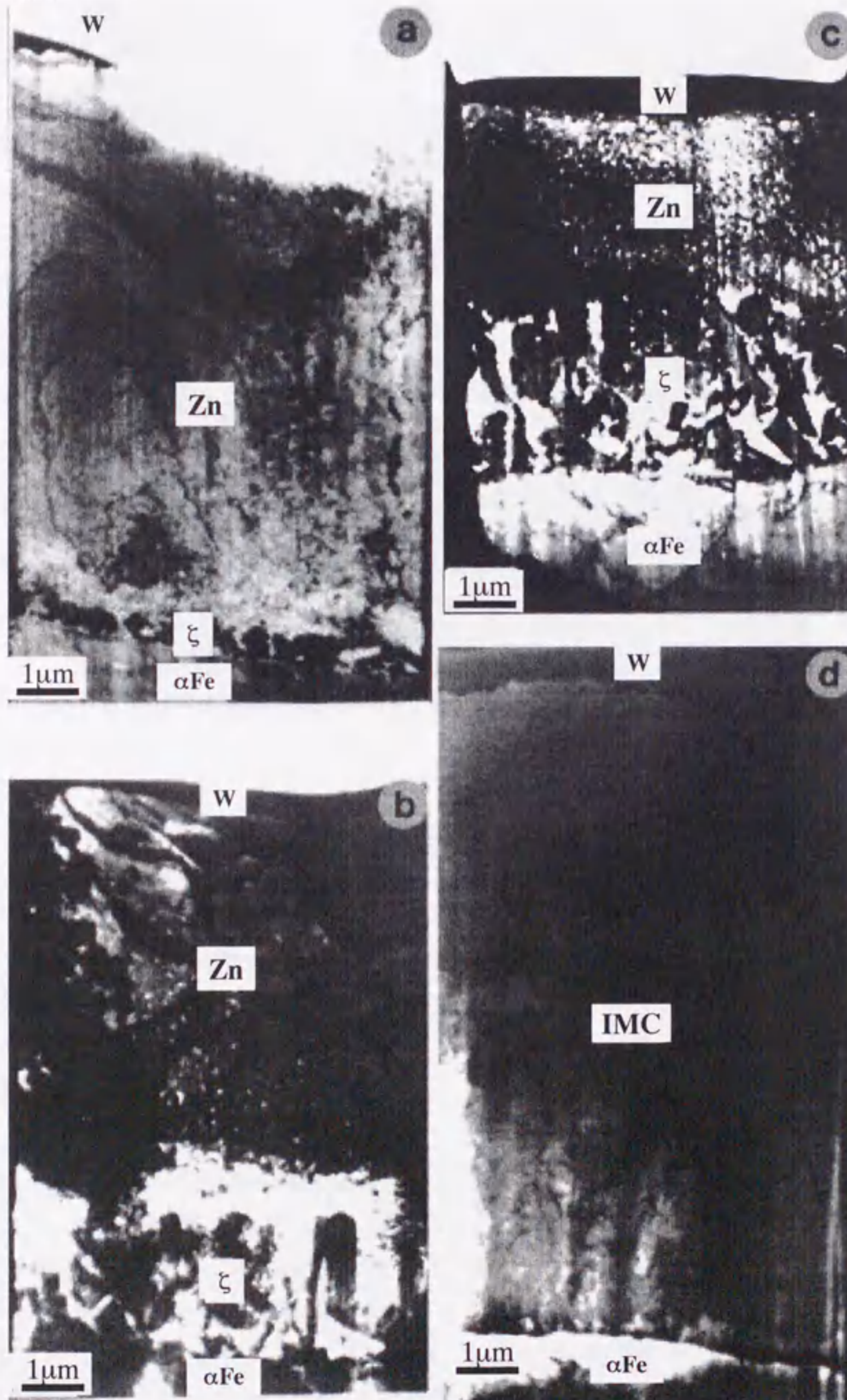


Fig.5-7 Evolution of microstructure during a galvannealing process. Galvannealing time (a), (b), (c) and (d) is 1sec, 3sec, 5sec and 30sec, respectively.



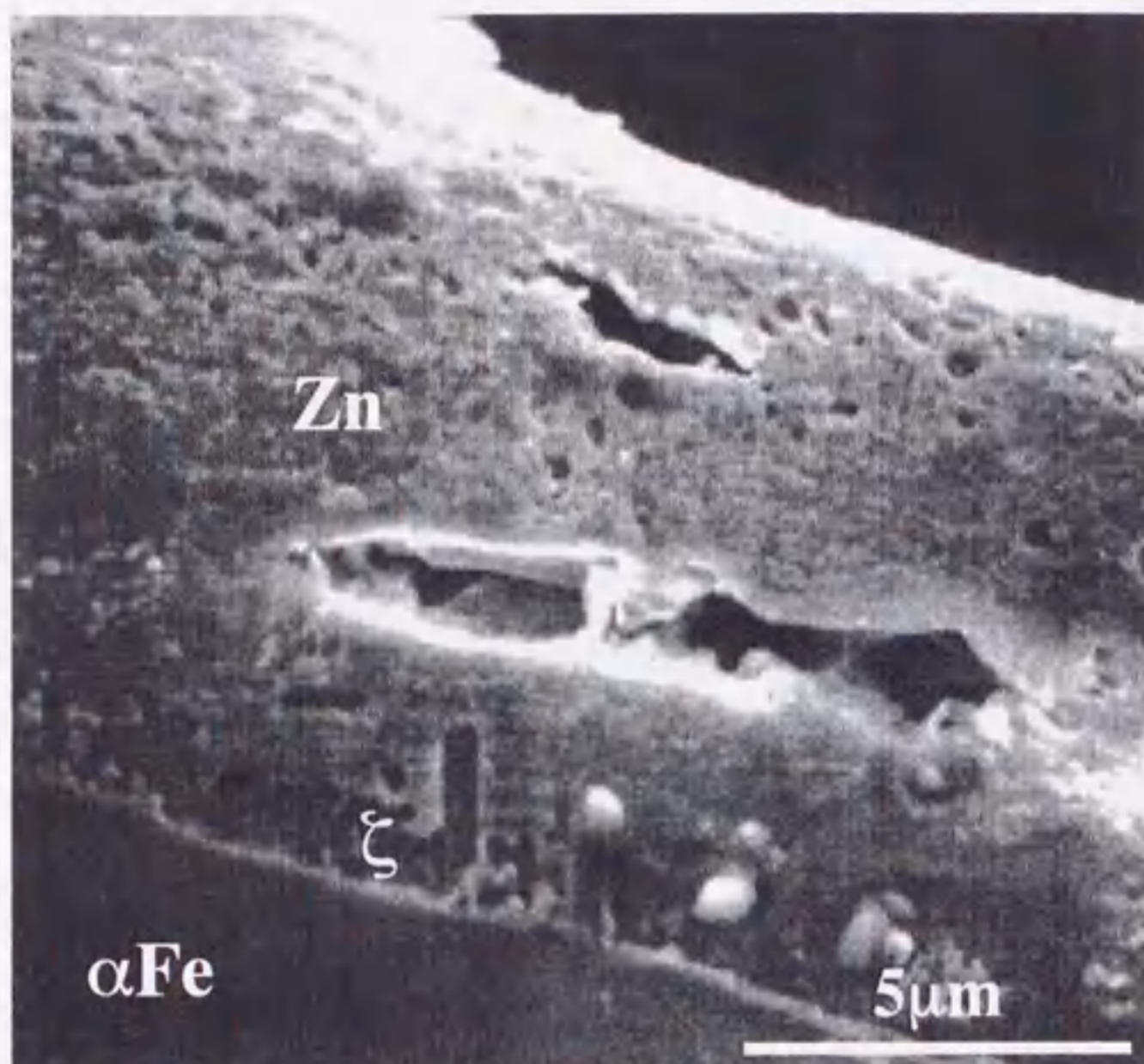


Fig.5-8 SEM micrograph of voids formed at an interface between  $\zeta$  phase and Zn.

また、Fig.5-7(b)、(c)に $\eta$ -Zn と $\zeta$ 相の間にポイドのような隙間が観察される。これらの鋼板の SEM 断面観察写真を Fig.5-8 に示す。バルクサンプルから Fig.5-8 で示すような $\eta$ -Zn と $\zeta$ 相の間にポイドが観察されることから、TEM 像で $\eta$ -Zn と $\zeta$ 相の間に観察されたポイドは FIB 装置で薄片化されたときにできたアーティファクト(artifact)ではなく、第4章で説明した $\eta$ -Zn と $\zeta$ 相の間に冷却過程でできたポイドと思われる。また、めっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面に $\Gamma$ 相が生成しためっき皮膜ではこのようなポイドは観察されなかった(Fig.5-7(d))。

### 5-3-2 500°C×1s の合金化処理によるめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面

Fig.5-9 に 500°C×1s の合金化処理によるめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面の高倍の TEM 写真と、1、2、3、4、5 の結晶粒からの SADP 及び、1、2、3、4、5 からの EDS 分析を示す。1、2、3、4 はめっき皮膜の合金相であり、5 は基板 $\alpha$ Fe である。1、2、3 は SADP<sup>(12)</sup> より $\zeta$ 相であると同定できた。また、SADP 1、2 については結晶の方位がほぼ等しいとことが確認できるが、3 については 1、2 と異なる結晶の方位である。より 4 に示す結晶は EDS 分析の結果から Al と Fe の強いピークが現れるから Fe-Al の合金相であると思われる。



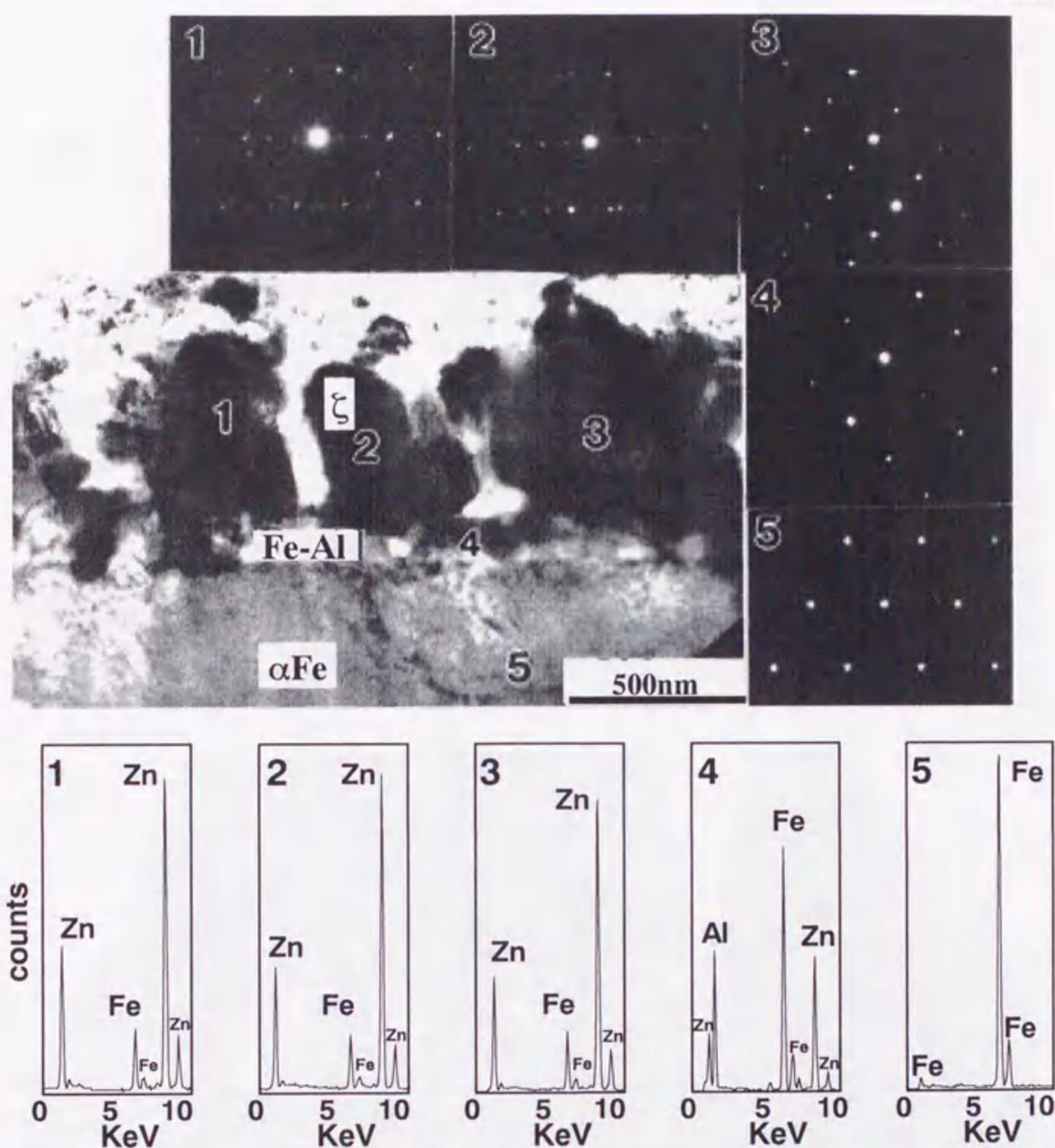


Fig.5-9 An interface between the substrate and the coating galvannealed at 500°C for 1 seconds, together with EDS analyses and SADPs.

Fig.5-10(a)、(b)に 500°C×1s の合金化処理によるめっき皮膜/基板αFe 界面の TEM 写真を示す。Fig.5-10(a)、(b)共に同じ場所を撮影したものであるが、Fig.5-10(a)は明視野像であり、Fig.5-10(b)は通常の明視野象を撮る対物鏡より大きい対物鏡を使って撮影されたものである。Fig.5-9(b)では、鏡りの大きな対物鏡で撮影されたため電子線の回折コントラストが減少し、元素による電子散乱から起こる質量コントラストが強調される。いい換えれば、Fe または Zn より密度の小さい Fe-Al 合金相は明るいコントラストで現れた結果である。Fig.5-10(b)から基板αFe/ζ相界面に連続的な明るいコント



ラストが存在するため基板 $\alpha\text{Fe}/\zeta$ 相界面に Fe-Al 合金相が存在すると思われる。

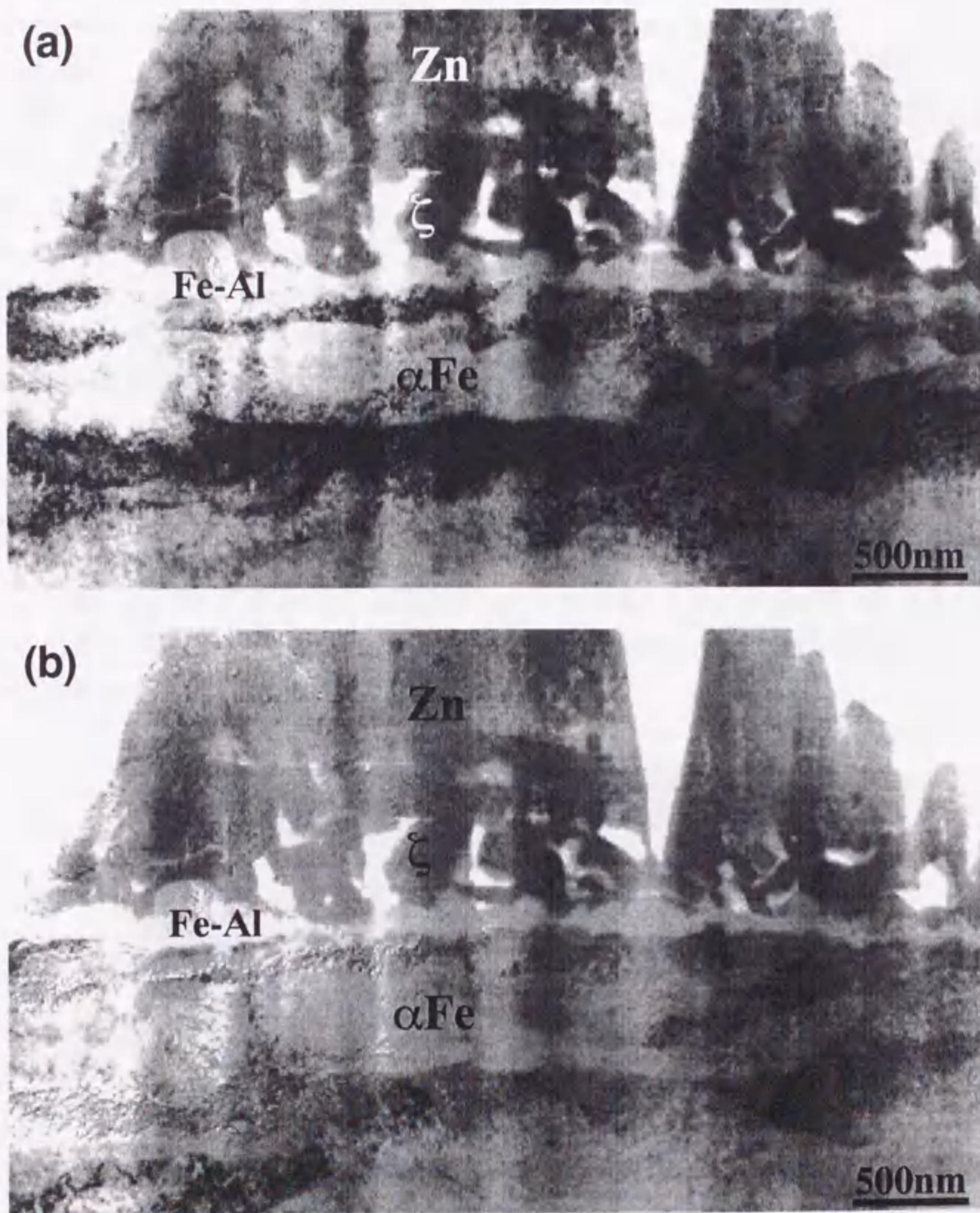


Fig.5-10 An interface between the substrate and the coating galvannealed at 500°C for 1sec. (a) Bright-field image using an ordinary objective aperture. (b) Enhanced mass contrast using a larger objective aperture.

Fig.5-11(a)、(b)、(c)にSTEMにおけるFe、Zn、AlそれぞれのEDSによる元素マッピングと(d)にHAADF像を示す。このFig.5-11で示した領域はFig.5-10で示しためっき



皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面である。元素マッピングの像では、より白い領域はその元素濃度が高いことを表す。これからめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe に Al の偏析が分かる。この Al の偏析がめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面に存在するかを確かめるため、元素濃度分布によるコントラストから画像解析により Zn、Al、Fe の濃度変化を解析した。Fig.5-12 に Fig.5-11 で示した領域からの(a)Zn、(b)Al、(c)Fe の濃度分布を示す。Fig.5-12 は、濃度の分布の誤差を可能な限り少なくするため画像での強度を水平方向に積算した強度により表した。横軸に記された A、B は Fig.5-11(d)に示した A、B に対応し、元素濃度による強度の変化は Fig.5-11(d)での A から B の位置に対応する。これにより、Fe、Zn 原子はめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面で強度が逆転することが分かる。Fe、Zn 原子の強度が逆転する領域で Al 濃度の最大が得られた。従って、この Al の偏析は確かにめっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面に存在し、この Al の偏析領域が基板 $\alpha$ Fe/めっき皮膜界面を一様に覆っていることが証明できた。さらに、Z コントラストより HAADF 像において黒のコントラストが現れる領域は周りより軽い元素で構成された領域である。つまり、HAADF 像からもこの領域は Fe、Zn より、軽元素の Al により構成された領域であることが分かる。

以上のやや大きめの対物絞りで明視野像、STEM による元素マッピング及び HAADF 像の結果より、Fe-Al の合金相が基板 $\alpha$ Fe/相界面に一様に存在することが分かった。このことから相の発生場所は、融体 Zn/Fe-Al 相/基板 $\alpha$ Fe という複雑な界面構造での、融体 Zn/Fe-Al 合金相界面で生成したと考えられる。

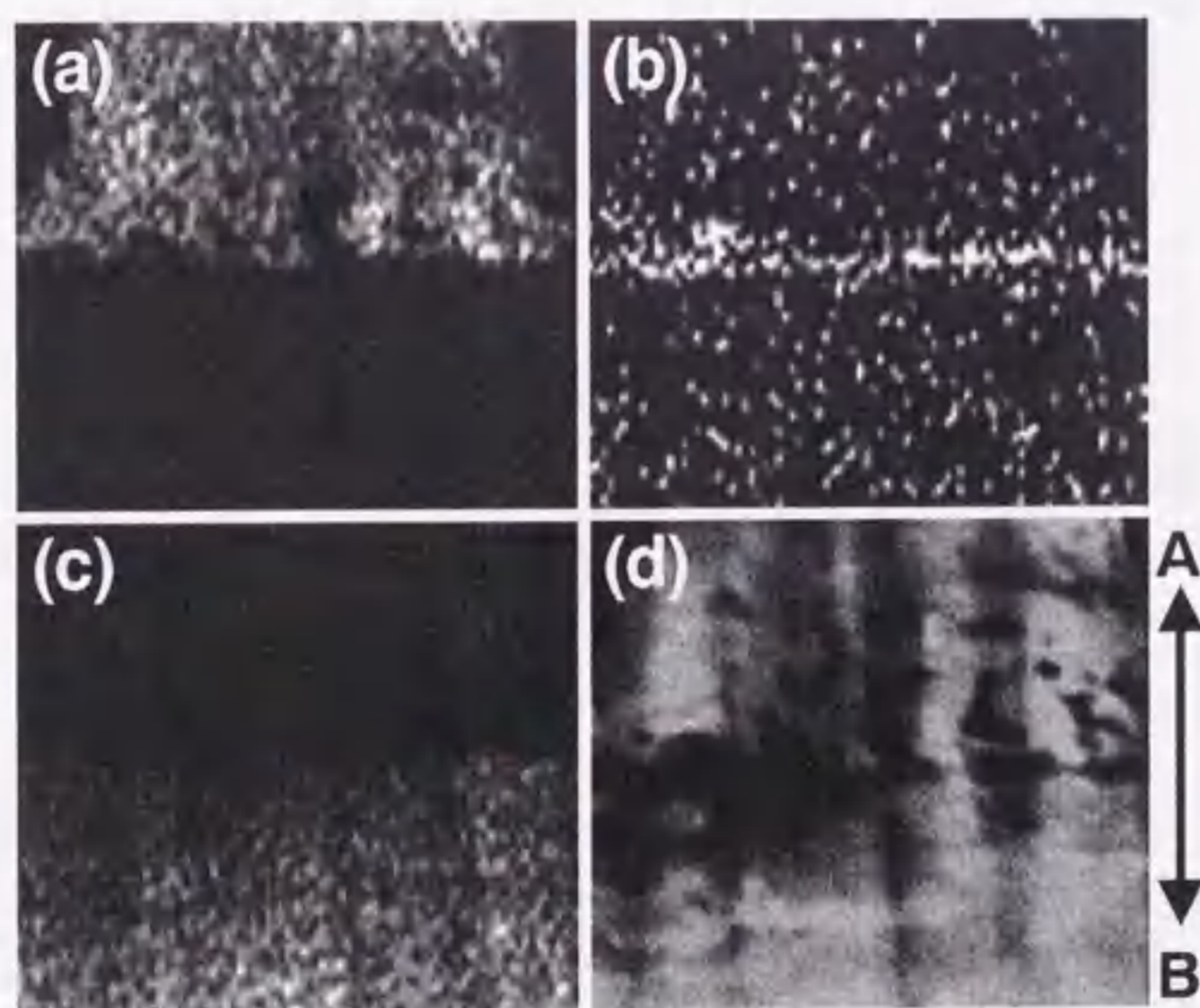


Fig.5-11 STEM EDS mapping of an interface between the substrate and the coating galvanized at 500°C for 1sec. (a) Zn, (b) Al and (c) Fe. (d) shows HAADF image. HAADF image and the area of EDS atom mapping is the same.



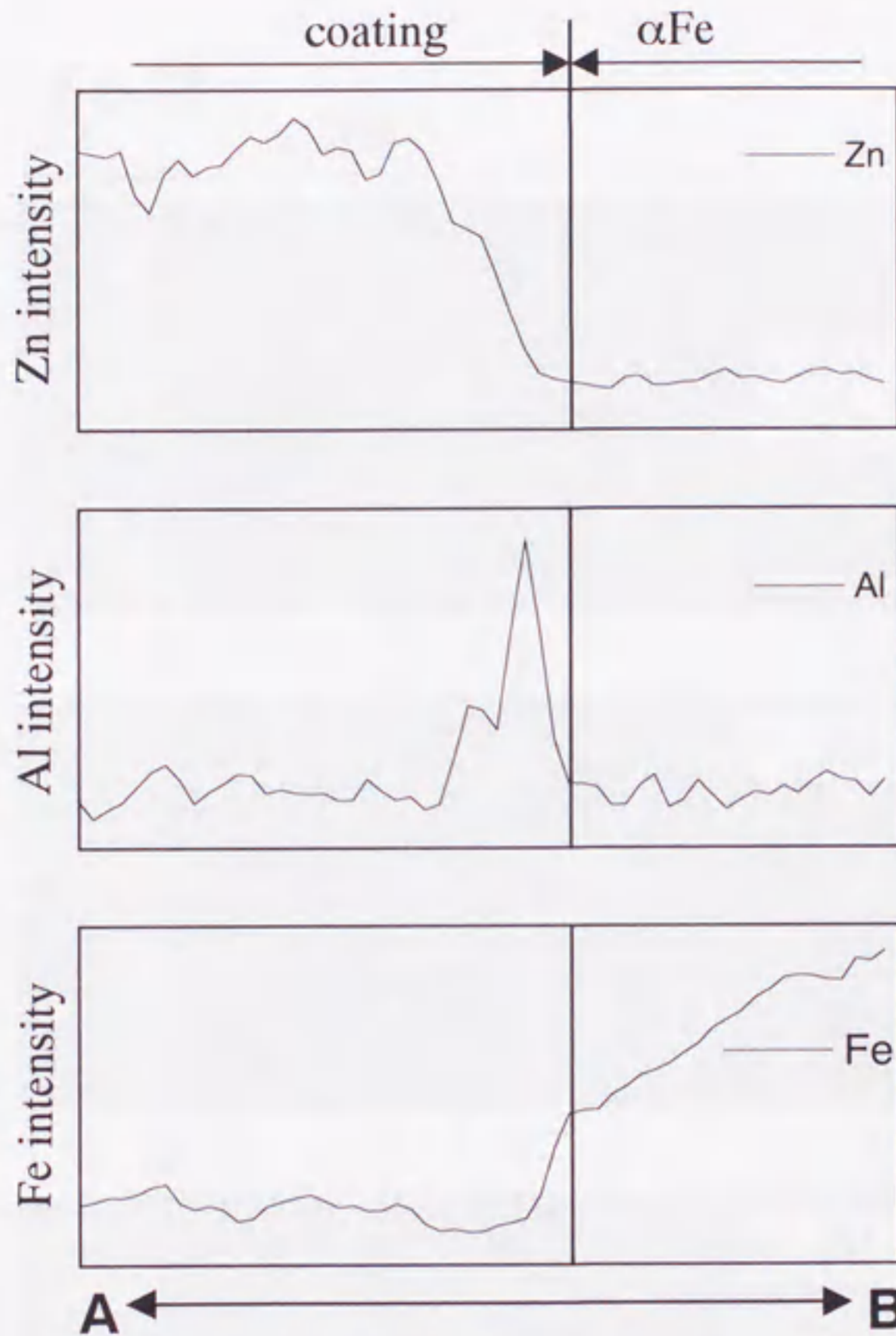


Fig.5-12 Changes in intensity from Zn, Al and Fe in the EDS mapping image.  $\overline{AB}$  denoted in horizontal axis corresponds to  $\overline{AB}$  denoted in Fig.5-11 (d).

#### 5-4 考察

Fe-Zn 合金生成モデルについて 2 つのモデル(Fig.5-1)が提唱されている。融体 Zn/Fe-Al 合金相界面で $\zeta$ 相が生成する Al-depletion モデル<sup>(3,4)</sup>と Fe-Al 合金相/基板 $\alpha$ Fe 界面で $\zeta$ 相が生成する Zn-diffusion モデル<sup>(7,8)</sup>である。今回の観察で $\zeta$ 相が融体 Zn/Fe-Al 合金相界面で生成したことが確認できたため、M. Urednieck、稲垣らが提唱する Al-depletion モデル<sup>(4,5)</sup>が支持できる。しかしながら、Al-depletion を説明するときに使われる 450°Cでの Fe-Zn-Al の 3 元状態図(Fig.5-2)において Al 濃度の低下により Fe-Zn の金属間化合物粗相変態



が起こることを説明している。しかしながら、融体 Zn 中の Al 濃度の低下が生じると、Fe-Zn の初期相としては  $\delta$  相よりもむしろ  $\delta_1$  相が生成しなければならない。この点で Al-depletion のみでは十分な説明とはいえない。

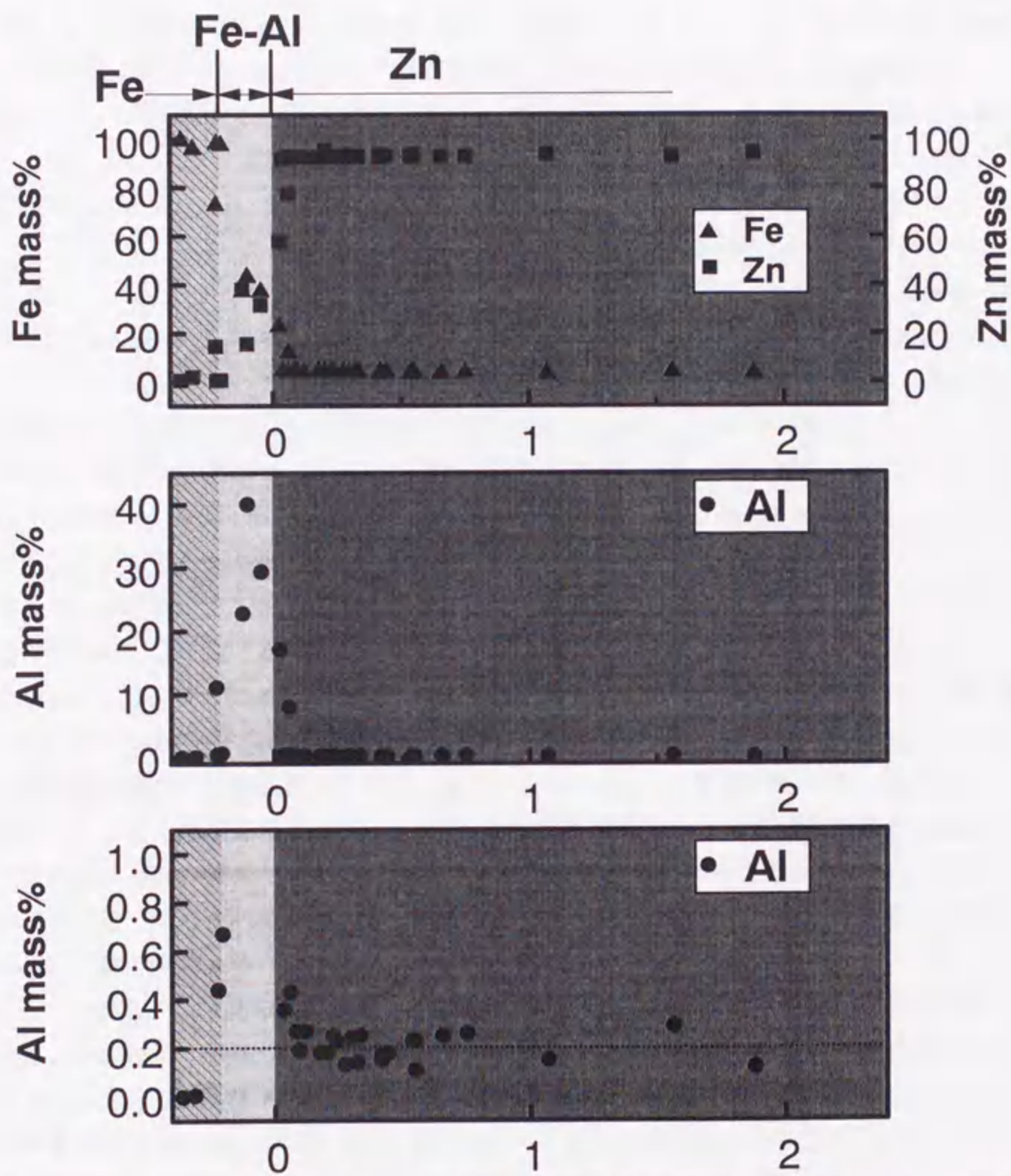


Fig.5-13 The changes in chemical composition around an interface between the substrate and the coating in a galvanized steel sheet.

また、as-dipped の試料について基板  $\alpha$ Fe から順にめっき皮膜まで EDS 分析により Fe、Zn、Al 組成変化を調べた。Fig.5-13 にその結果を示す。Fig.5-13 で横軸の 0 は Fe-Al 相/ $\eta$ -Fe 界面を示す。プラス側が  $\eta$ -Zn の領域でマイナス側が Fe-Al 相、基板  $\alpha$ Fe である。



Fig.5-13 では上段に Fe、Zn の濃度変化を示す。Fe-Al 相を境に Fe、Zn 濃度がそれぞれ逆転することが分かる。Fig.5-13 の中段に Al の濃度変化を示す。Fe-Al 相で最大 40mass%程度の Al 濃度が得られた。これは Fe-Al 合金相で形成されたとと思われる  $Fe_2Al_5$  での Al の重量比に近い値である。さらに Fig.5-13 中段での縦軸のレンジが 0 から 45mass%であるため、融体 Zn の Al 濃度である 0.2mass%付近の Al 濃度変化を見るのが不可能である。融体 Zn の Al 濃度である 0.2mass%付近の Al 濃度の変化を見るため、Fig.5-13 下段に縦軸のレンジを 0 から 1.1mass%までとり、Al 濃度変化を示す。波線は融体 Zn での Al 濃度である 0.2mass%を示す。Al-depletion で説明される  $\eta$ -Zn/Fe-Al 相界面付近の Al 濃度低下を期待したが、今回の EDS 分析で  $\eta$ -Zn 中の Al 濃度低下を確認することはできなかった。

足立、荒井<sup>(6)</sup>は  $\zeta$ 相が基板  $\alpha$ Fe と強い結晶学的方位関係を保ちエピタキシャル成長することから、Fe-Al 相粒界を拡散した Zn が基板  $\alpha$ Fe に到達した時点で、基板  $\alpha$ Fe/Fe-Al 相界面において  $\zeta$ 相が生成するモデルを主張している。しかしながら、本研究では融体 Zn/Fe-Al 相界面において初期  $\zeta$ 相の生成・相変態が起こると思われる。よって、 $\zeta$ 相と強い結晶学的方位関係を示すものは Fe-Al 合金であると思われる。足立、荒井<sup>(6)</sup>の説に対し、本研究の結果から融体 Zn/Fe-Al 相界面で  $\zeta$ 相の生成が起こると考えられるため、 $\zeta$ 相と Fe-Al 相の間の結晶学的方位関係を検討する必要がある。さらに Fe-Al 相も融体 Zn/基板  $\alpha$ Fe 界面に生成するため基板  $\alpha$ Fe と Fe-Al 相の結晶学的方位関係も検討しなければならない。つまり、基板  $\alpha$ Fe 上で生成・相変態を起こす Fe-Al 相と、Fe-Al 相上で生成・相変態を起こす  $\zeta$ 相の 3 者の間で結晶学的方位関係を検討することが必要であると思われる。SADP の解析では Fe-Al 相はめっき皮膜の中で 100nm 以下の結晶粒で構成されているため、 $\zeta$ 相/Fe-Al 相界面からの SADP を撮るのが非常に困難である。しかしながら、 $\alpha$ Fe/Fe-Al 相/ $\zeta$ 相の 3 者からの SADP を得ることは可能であった。Fig.5-14 に  $\alpha$ Fe/Fe-Al 相/ $\zeta$ 相界面からの SADP と、その略図を示す。このように  $\alpha$ Fe/Fe-Al 相/ $\zeta$ 相の 3 者の間に低指数の結晶学的方位関係の存在が確認できた。このような界面構造が存在することから  $\alpha$ Fe/Fe-Al 相/ $\zeta$ 相の 3 者の間に何らかの結晶学的方位関係を保ち相変態が起こることもふまえて Fe-Zn 初期相の生成の説明を考えるべきである。

さらに、今回の観察結果から  $\zeta$ 相が融体 Zn/Fe-Al 相界面で生成・成長すると思われる。そのため、融体 Zn 側への Fe 原子の供給が必要である。この溶融亜鉛めっき鋼板における Fe、Zn 及び Al の系において融体 Zn 側への Fe 原子の供給源となるのは体積割合を考えると基板  $\alpha$ Fe のみである。従って、Fe-Zn 合金相形成モデルを考える上で、Fe-Al 合金相中もしくは Fe-Al 合金相の粒界を直接 Fe 原子が拡散するメカニズム、または Fe-Al 合金相中は構造空孔が多いため、その空孔に基板  $\alpha$ Fe から Fe 原子が充填され、充填された Fe 原子がさらに融体 Zn 側へ供給するなどの Fe 原子が融体 Zn 側に 2 段階で供給されるメカニズムなどを考えなくてはならない。Fe-Al 合金相を通して直接の Fe 原子が拡散する場合、Fe-Al 合金相中の Fe 原子、Zn 原子それぞれの拡散係数の検討が必要である。Fe 原子の 2 段階で供給されるメカニズムについては Fe-Al 合金相との Fe、Zn 及び



Alの親和力及び、融体ZnとのFe、Zn及びAlの親和力を検討することが必要である。初期Fe-Zn合金相の形成メカニズム解明について、今後、単相のFe-Al合金相を作製しFe-Al合金相中でのFe、Zn及びAlにおける拡散係数を求めるなどの基礎的研究を行うことが必要であると思われる。

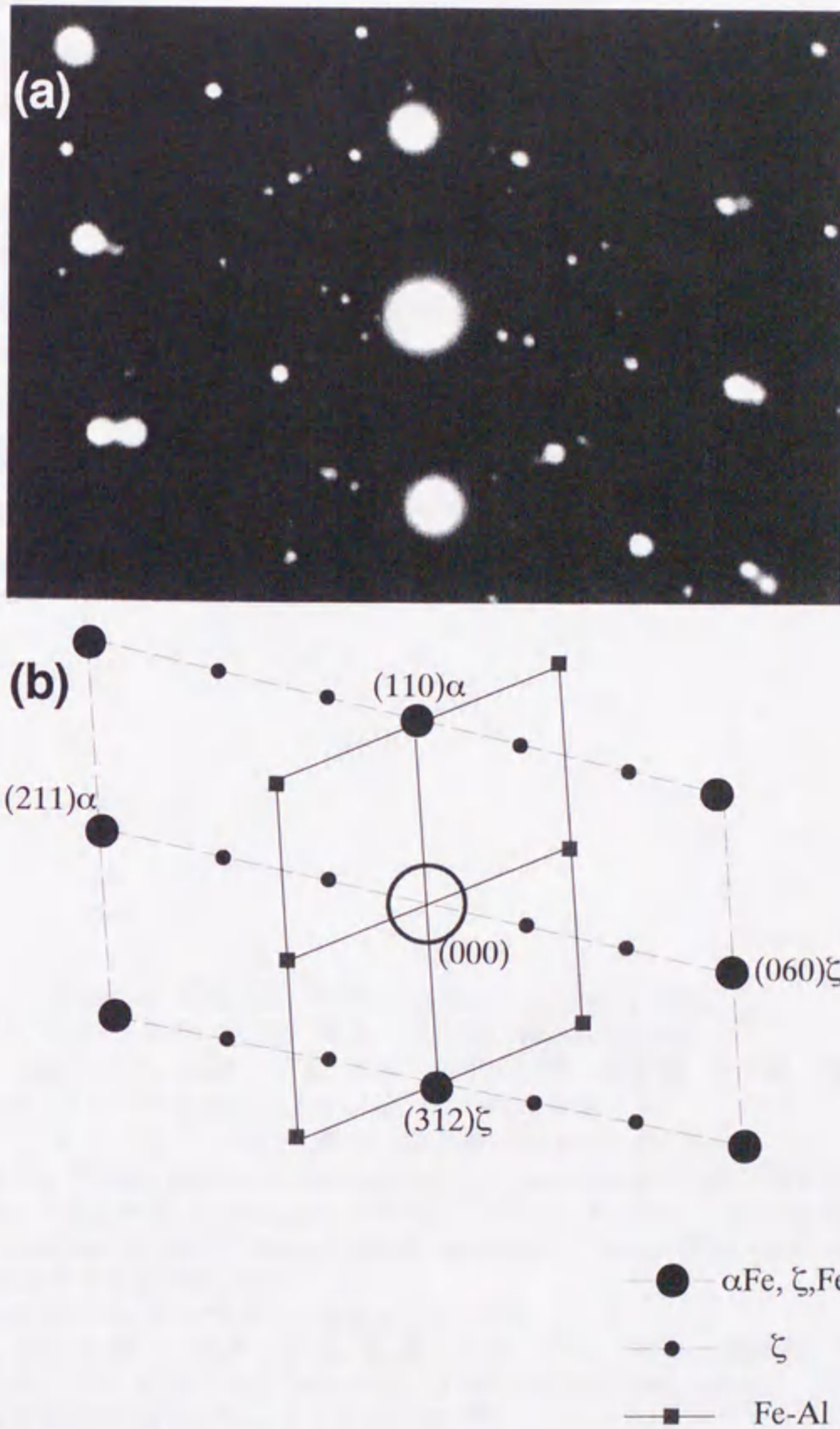


Fig.5-14 (a) SADP from the  $\alpha\text{Fe}/\text{Fe-Al}/\zeta$  composite interface. (b) Schematic of the SADP from the interface.



## 5-5 まとめ

0.2mass%Al-Zn 融体により溶融めっきされた鋼板において、合金化処理によるめっき皮膜構造の変化を TEM 観察した結果から以下の知見を得た。

- 1 as-dipped のめっき皮膜では大部分が $\eta$ -Zn で構成され、 $\eta$ -Zn/めっき皮膜界面に  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  と思われる Fe-Al の合金相が一様に形成されていた。また、Fe-Zn の金属間化合物は存在しなかった。
- 2 合金化処理時間 1s のめっき皮膜では、基板 $\alpha$ Fe/めっき皮膜界面に Fe-Al の金属間化合物が一様に存在した。 $\eta$ -Zn/Fe-Al 合金相界面に Fe-Zn の初期相である $\zeta$ 相が生成していた。
- 3 合金化処理が行われためっき鋼板では、 $\eta$ -Zn/Fe-Al 相界面に $\zeta$ 相が生成・成長し合金化処理がさらに行われると、基板 $\alpha$ Fe/めっき皮膜界面に存在した Fe-Al 合金相はしだいに厚みが減少し消滅した。合金化処理が 30s 行われためっき皮膜は Fe-Zn の金属間化合物 $\Gamma$ 相、 $\Gamma_1$ 相、 $\delta_1$ 相、 $\zeta$ 相により構成されていた。
- 4 めっき皮膜中での初期形成される Fe-Zn 金属間化合物( $\zeta$ 相)は融体 Zn/Fe-Al 相界面で生成、相変態を起こすため、Fe-Zn 合金相の初期生成モデルとして Al-depletion モデルが支持される。しかしながらこのモデルで予想されていた $\zeta$ 相生成前における $\eta$ -Zn/Fe-Al 界面近傍の $\eta$ -Zn 側で Al 濃度の低下は認められなかった。

## 参考文献

- <sup>1</sup> H. Bablik, F. Gotzl and R. Kukaczka; *Werkst. U. Korro.*, **2** (1951), 1961.
- <sup>2</sup> 足立 吉隆、荒井 正浩、中森 俊夫、鉄と鋼、**80** No.8 (1994), 547.
- <sup>3</sup> 日戸 元、山崎 桓友、森田 矩夫、矢部 克彦、板東 誠志朗、鉄と鋼、**70** (1984), 1719.
- <sup>4</sup> M. Urednieck and J. S. Kirkaldy; *Z. Metallkd.*, **64** (1973), 899.
- <sup>5</sup> 稲垣 淳一、桜井 理孝、渡辺 豊文、鉄と鋼、**79** No.11 (1993), 57.
- <sup>6</sup> C. S. Lin and M. Meshii; *Metallurgical and Materials Transactions B*, **25B** (1994), 721.
- <sup>7</sup> M. Guttman, Y. Lepretre, A. Aubry, M. J. Roch, T. Moreau, P. Drillet, J. M. Maigne and H. Baudin; *Proceedings of the 3rd International Conference on Zinc and Zinc Alloy coated steel sheet (Galvatech '95)*, (1995), 295.
- <sup>8</sup> Y. Adachi and M. Arai; *Materi. Sci., & Engg.*, in printing.
- <sup>9</sup> 斎藤 実、内田 幸夫、橘高 敏晴、広瀬 祐輔、久松 敬弘、鉄と鋼、**77** (1991), 947.
- <sup>10</sup> T. Kato, K. Nunome and H. Saka; *Proceedings of 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy coated steel Sheet (Galvatech '98)*, (1998), 797.
- <sup>11</sup> 金子 賢治、連川 貞弘、田中 功、まてりあ、第37巻 第11号 (1998), 938.
- <sup>12</sup> 森本 康秀、E. McDevitt、M. Meshii; *CAMP-ISIJ* **10** (1997), 612.
- <sup>13</sup> 洪 文憲、加藤 丈晴、坂 公恭、鉄と鋼、**83** No.5 (1997), 311.



## 第6章 融体 Zn(0.2mass%Al-Zn)/ $\alpha$ Fe 反応界面のその場加熱観察

### 6-1 はじめに

第5章で 0.2mass%Al-Zn 融体により溶融めっきされためっき皮膜の合金化処理によるめっき皮膜構造の変化を観察した。第5章の研究目的として Fe-Zn 初期合金相形成の問題を挙げた。Fe-Zn の初期合金相形成問題に関し多くの議論<sup>(1,2,3,4)</sup>がなされている。第5章ではめっき構造の変化により、初期 Fe-Zn 合金相の生成場所を検討した。その結果、融体 Zn/Fe-Al 金属間化合物界面に初期 Fe-Zn 合金相が形成されることを示した。しかしながら、第5章で示した結果は一定時間 Fe-Zn の拡散反応を進行させた後、冷却することにより Fe-Zn の拡散反応を中断させ、TEM 観察を行うという死体解剖的な観察結果である。拡散反応時間を変化させめっき皮膜構造の変化から、Fe-Zn の拡散・合金化反応を予想する手法である。この結果は直接 Fe-Zn の拡散反応を観察したものではない。そこで、TEM 内でこの 0.2mass%Al-Zn 融体により溶融めっきされた鋼板を加熱することにより Fe-Zn 拡散反応をその場観察<sup>(5,6)</sup>することを試み、Fe-Zn 初期合金相の形成について検討した。

### 6-2 実験方法

#### 6-2-1 供試材の作製

基板 Fe には極低炭素鋼を用いた。この基板を Fig.6-1 に示す熱処理により焼鈍還元した後、0.2mass%Al-Zn 融体に浸漬した後、直ちに急冷することによりめっき鋼板を作製した。

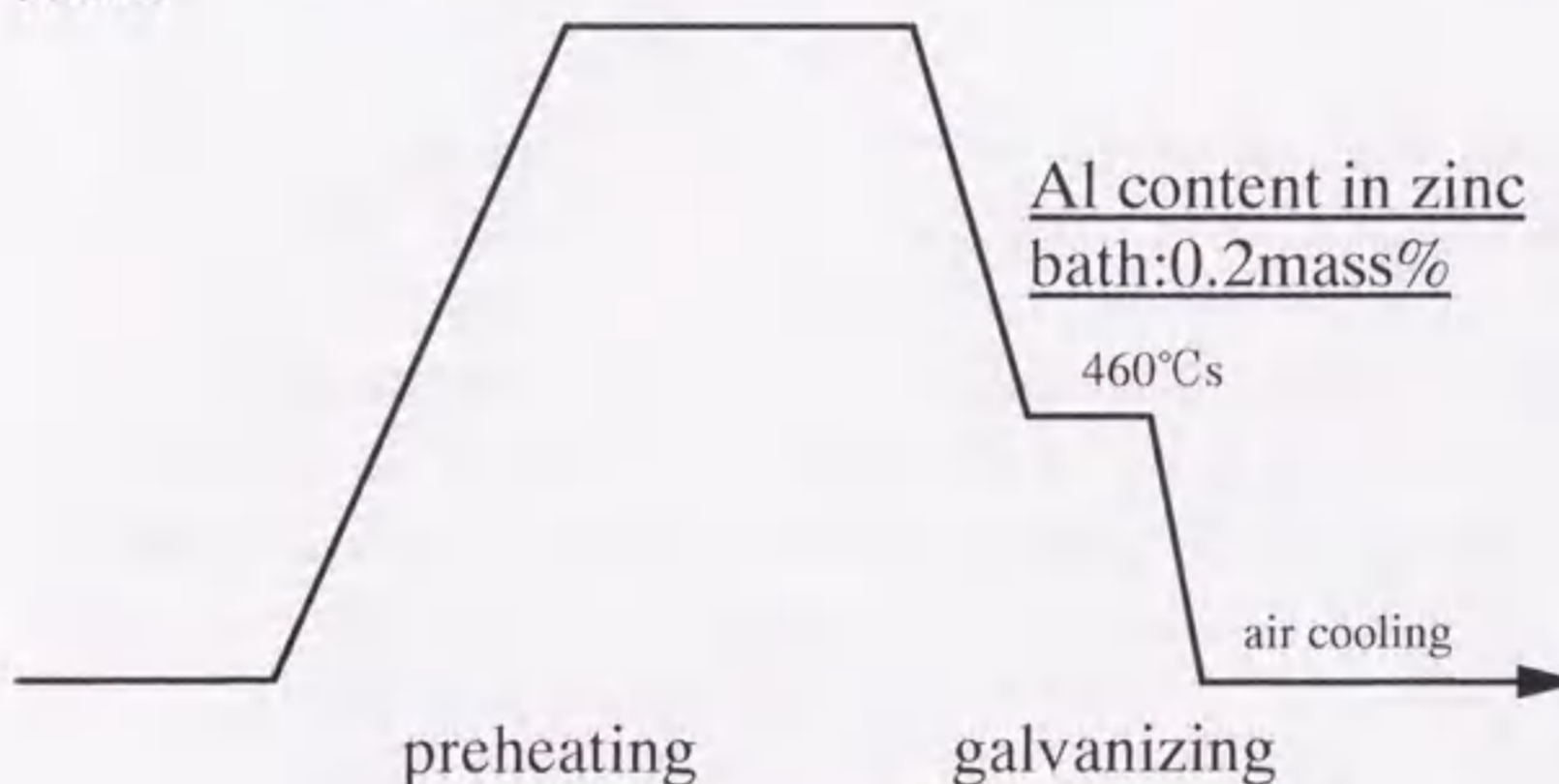


Fig.6-1 Heat treatment for galvanizing process.

#### 6-2-2 TEM 内でのめっき皮膜構造解析及び、加熱実験方法

6-2-1 の様に作製された試料を Fig.6-2(a)で示すようにめっき鋼板から切り出した後、機械研磨により試料の厚さを 20 $\mu$ m 以下にする。そのような試料を単孔メッシュに接着した後、FIB 装置により TEM 断面観察試料を作製した(Fig.6-2-(b))。さらに Fig.6-2(c)で



示すように TEM 試料全体にポリエチレン系の重合膜を蒸着させた。この重合膜は TEM の高真空内での融体 Zn/Fe との反応中、融体 Zn の蒸発を防ぎ、融体 Zn を一定時間遮蔽する目的で蒸着した。蒸着された重合膜は試料全面に約 2000 Å である。なお、この重合膜の蒸着は半導体のパッケージ法としては一般的な方法である。

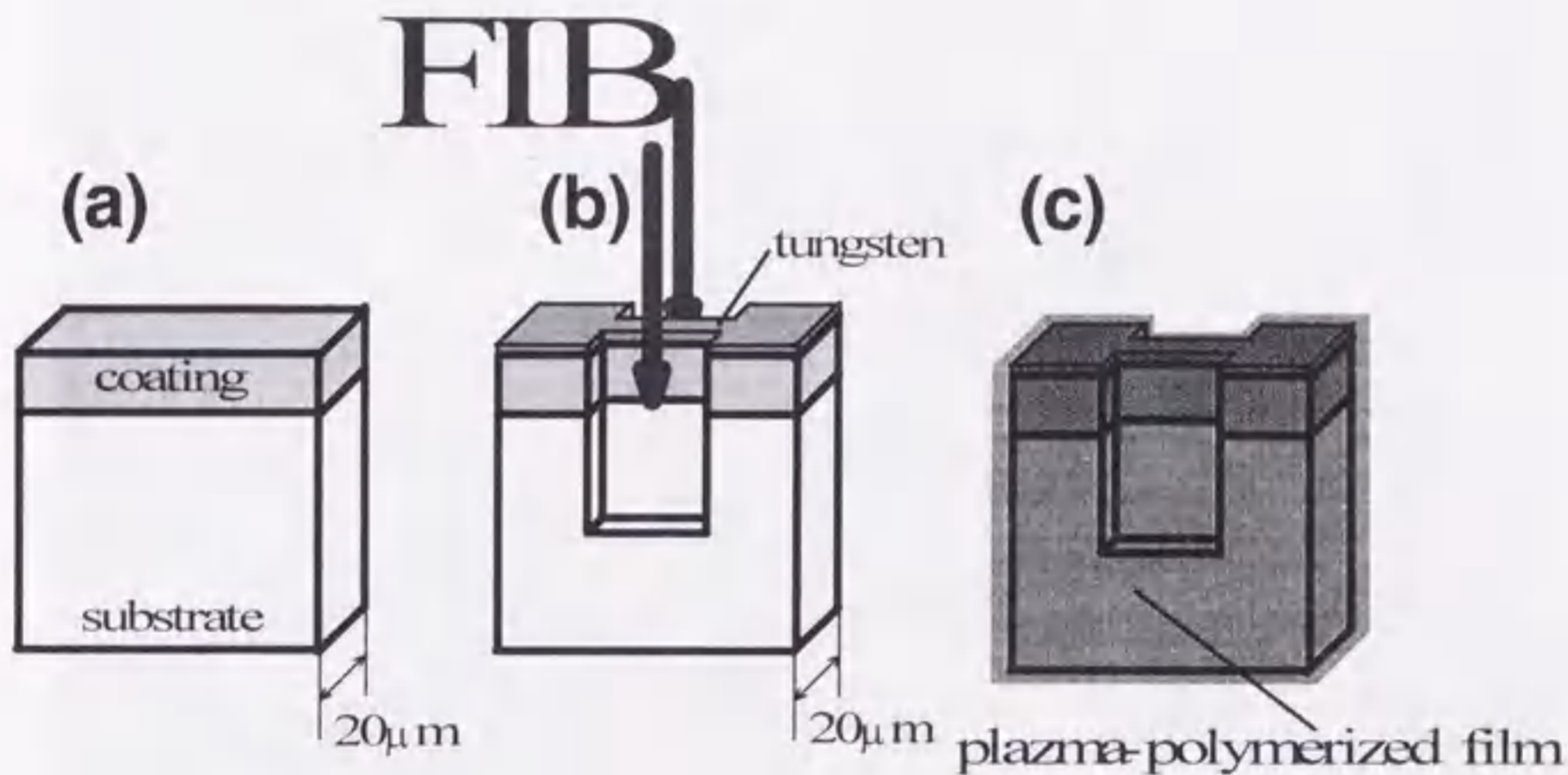


Fig.6-2 (a), (b) Procedures of the preparation of a cross-sectional TEM specimen of a galvanized steel. (c) Cross-sectional TEM specimen coated with a thick plasma-polymerized film.

このような試料を TEM 内に挿入後、その場加熱実験を行い、融体 Zn/Fe との合金化反応の直接観察を試みた。TEM 内のその場加熱実験は抵抗加熱による加熱ホルダーで行い、加熱温度は実操業で行われる合金化処理温度の約 500°C で行った。その場加熱実験は日立 HU-1000D (加速電圧 1000kV) 超高压電子顕微鏡を用いて行った。また融体 Zn/Fe との合金化反応は HU-1000D 内に内蔵された CCD カメラによりビデオテープに録画した。加熱実験前後の試料は日立 H-9000NAR (加速電圧 300kV) により詳細な TEM 観察及び、EDS 分析を行った。EDS 分析は H-9000NAR にオプションの Kevex Delta level IV により行った。Fe-Zn の合金相の同定は制限視野回折法<sup>®</sup>により行った。

### 6-3 実験結果

Fig.6-3 に FIB 装置により加工された加熱実験前のめっき皮膜の TEM 断面観察写真を示す。めっき皮膜のほとんどは  $\eta$ -Zn により構成されていた。Fig.6-4 にめっき皮膜/基板  $\alpha$ Fe 界面の高倍の写真を示す。基板  $\alpha$ Fe と  $\eta$ -Zn 相の間に中間層が存在した。Fig.6-5(a), (b), (c) にそれぞれ  $\eta$ -Zn、中間層、基板  $\alpha$ Fe の EDS 分析の結果を示す。Fig.6-5(b) より Fe、Al の強いピークが得られたことにより、 $\eta$ -Zn/基板  $\alpha$ Fe 界面に存在する中間層は Fe-Al の合金



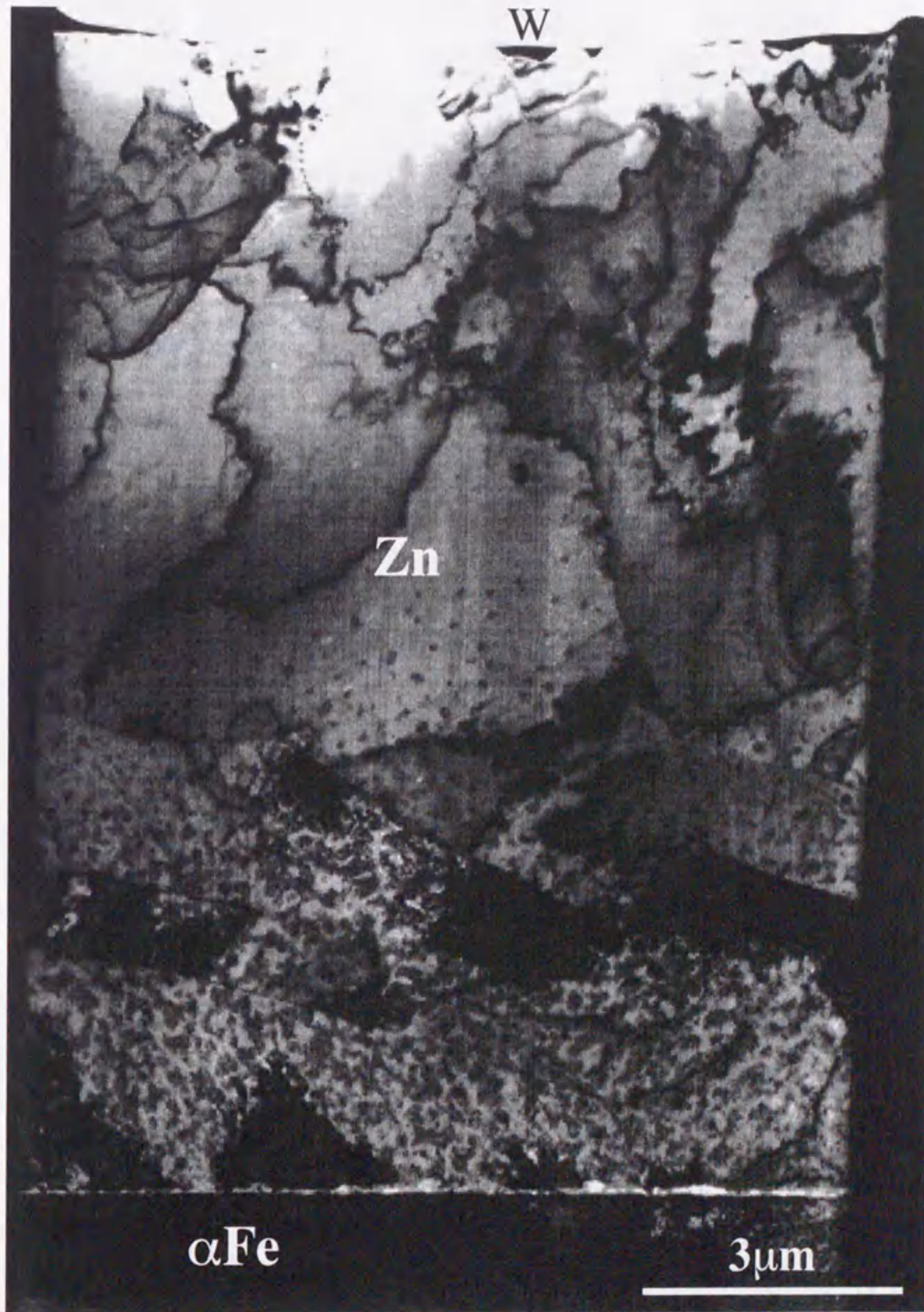


Fig.6-3 Low magnification micrograph of a GI steel fabricated by FIB system. The coating consists of mostly  $\eta$ -Zn.



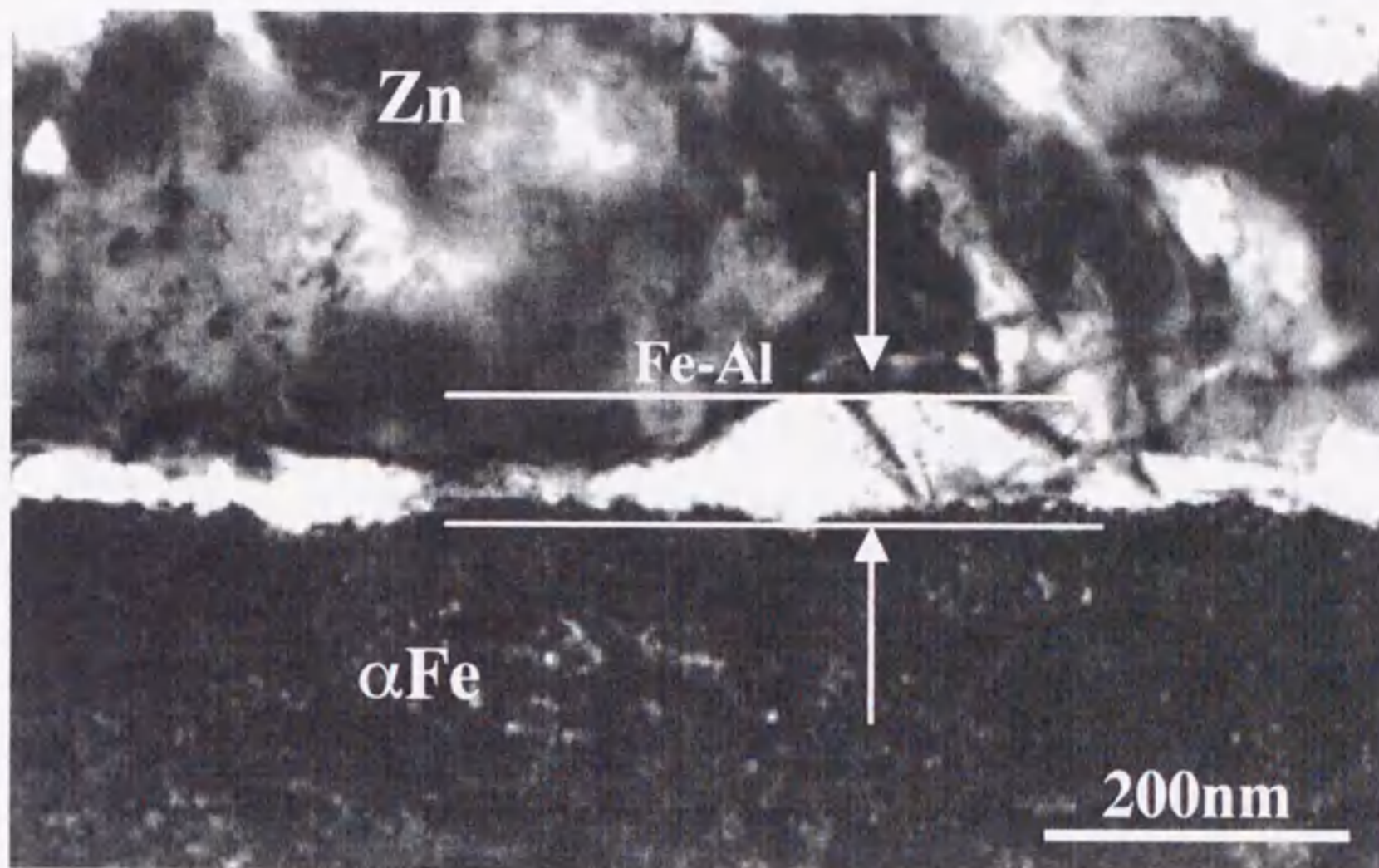


Fig.6-4 An Interface between the substrate Fe and the coating in GI steel before an in-situ heating experiment. An intermediate layer exists between Fe and Zn coat.

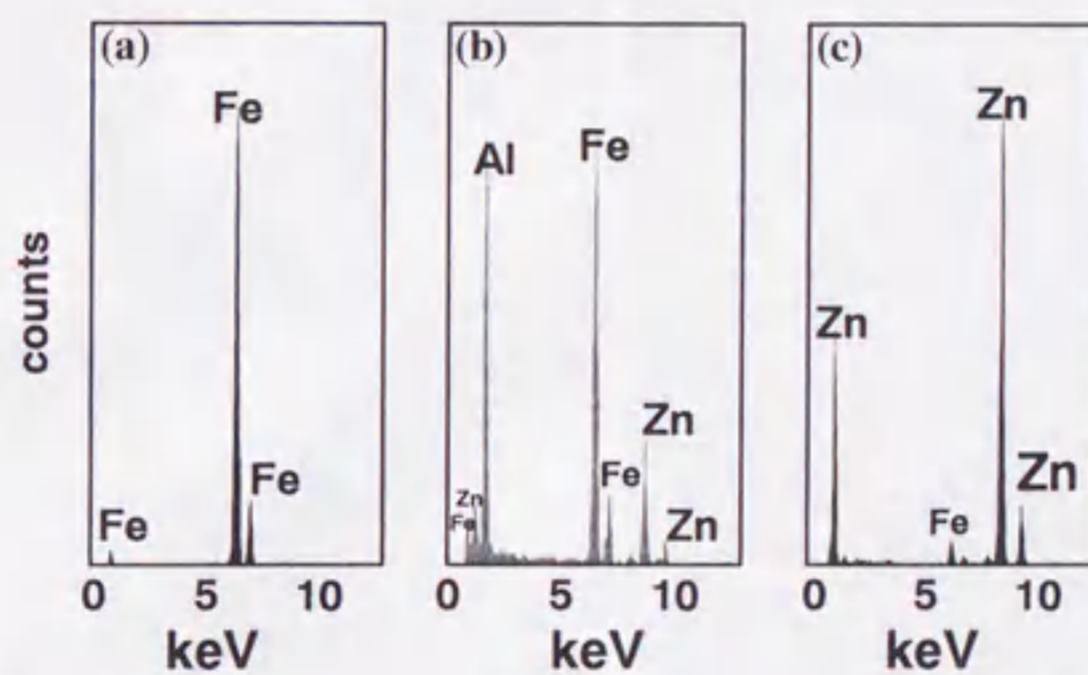


Fig.6-5 EDX analyses from (a) the substrate, (b) the intermediate layer between the substrate Fe and  $\eta$ -Zn and (c)  $\eta$ -Zn

相であると思われる。Fe-Al 合金相は、FIB 装置により加工された TEM 観察可能な領域において基板 $\alpha$ Fe/ $\eta$ -Zn 界面に約 100nm の厚さで一様に拡がっていた。また、このような試料を加熱実験に用いた理由は 2 点挙げられる。1 点目は Fe-Zn 初期合金化反応を観察するために、Fe-Zn 合金相が生成されていないめっき皮膜でなくてはならない。2 点目は $\eta$ -Zn と基板 Fe の間に Fig.4-2 で示したようなポイドが存在した試料を用い TEM 内でその場加熱



実験を行うと、融体 Zn と Fe とが反応する前に TEM 内に融体 Zn が蒸発してしまい、融体 Zn/Fe との合金化反応が観察不能である。このような理由から 0.2mass%Al-Zn 融体により溶融めっきされた緻密なめっき皮膜をその場加熱実験に用いた。

このような試料にポリエチレン系の重合膜を蒸着させた後、TEM 内で融体 Zn/Fe との反応を観察するためその場加熱実験を行った。Fig.6-6 は融体 Zn と Fe との反応を CCD カメラによりビデオテープに録画したものをテレビモニターに映し出し、そのテレビモニターから接写により得られた融体 Zn/Fe 合金化反応の連続写真及び、それぞれの写真で示す基板 Fe/めっき皮膜界面での構造の変化を模式的に示した図である。Fig.6-6(a)で $\eta$ -Zn は固体状態である。そして基板 Fe/ $\eta$ -Zn 界面に Fe-Al 合金相が存在する。Fig.6-6(b)で $\eta$ -Zn が固体から融体に変化すると同時に融体 Zn/Fe-Al 相界面で Fe-Zn 合金相が生成し、さらに Fe-Zn 合金相が成長する過程が観察された(Fig.6-6(c)~(f))。Fe-Zn 合金相が成長する過程で Fe-Al 合金相の厚さの減少が観察された(Fig.6-6(c)~(f))。この加熱実験において、 $\eta$ -Zn が融体に変化し Fig.6-6(f)までの時間はおよそ 1 分程度であった。

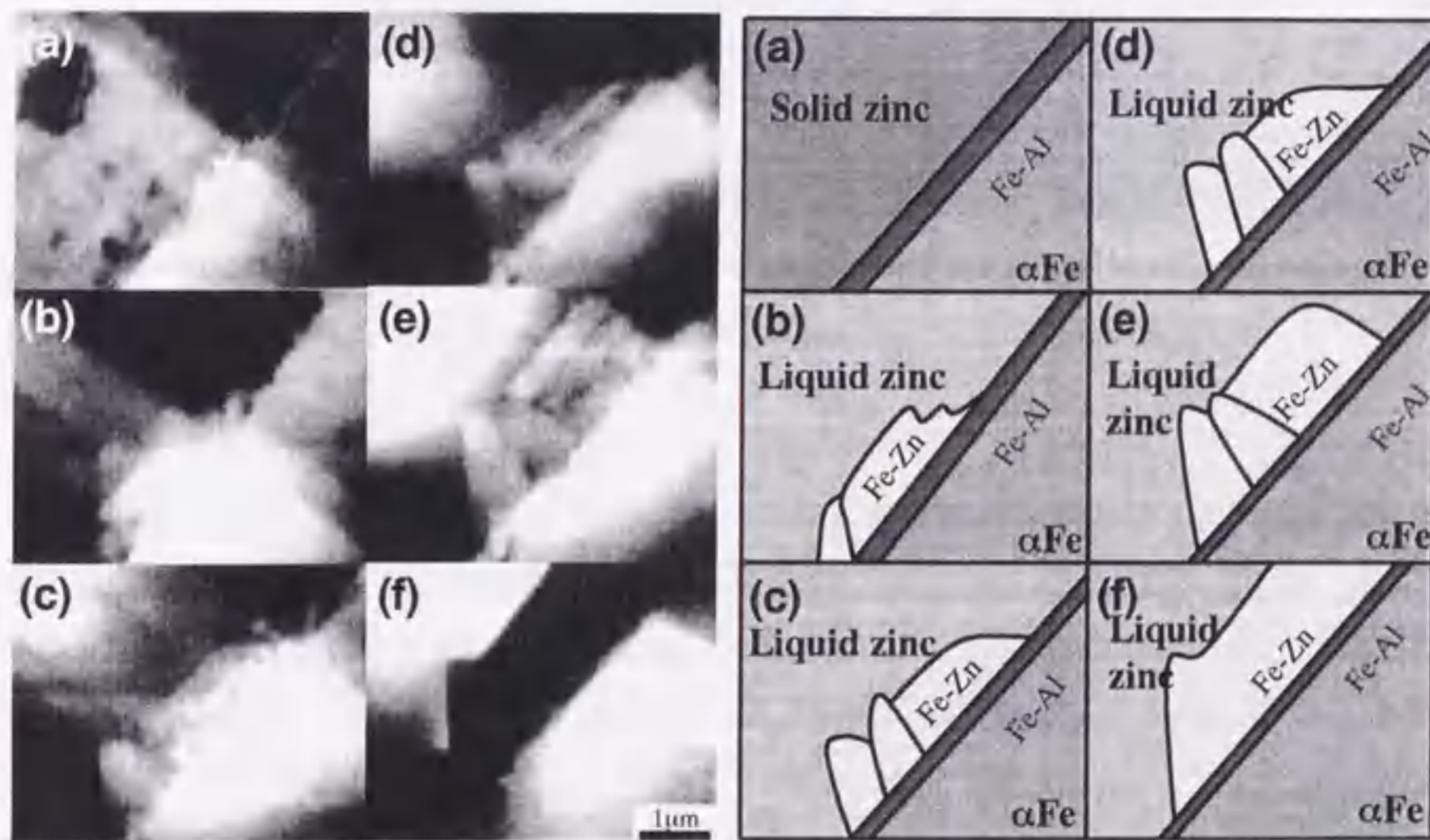


Fig.6-6 Micrographs, reproduced from a video tape, of processes of reaction between molten Zn and Fe. Schematic diagrams of the micrographs are also shown in the right hand side.

Fig.6-7 にその場加熱実験で融体 Zn/Fe 反応を観察した後のめっき皮膜/基板 Fe 界面の TEM 断面観察写真とめっき皮膜/基板 Fe 界面に生成した Fe-Zn の金属間化合物から得られた SADP を示す。EDS 分析の結果基板 $\alpha$ Fe 上に存在する白色コントラストの相から Fe、Al の強いピークが得られたため Fe-Al 相の存在が確認できた。さらに Fe-Al 相上に生成し



た Fe-Zn 金属間化合物は SADP から  $\zeta$  相であることが同定できた。また、Fe-Al 相の厚さは約 20nm 程度であり、その場加熱実験前に比べると Fe-Al 相の厚さは 100nm から 20nm に減少したことが分かった。その場加熱実験後のめっき皮膜構造は基板 Fe から Fe-Al 相、 $\zeta$  相の順の積層構造であった。

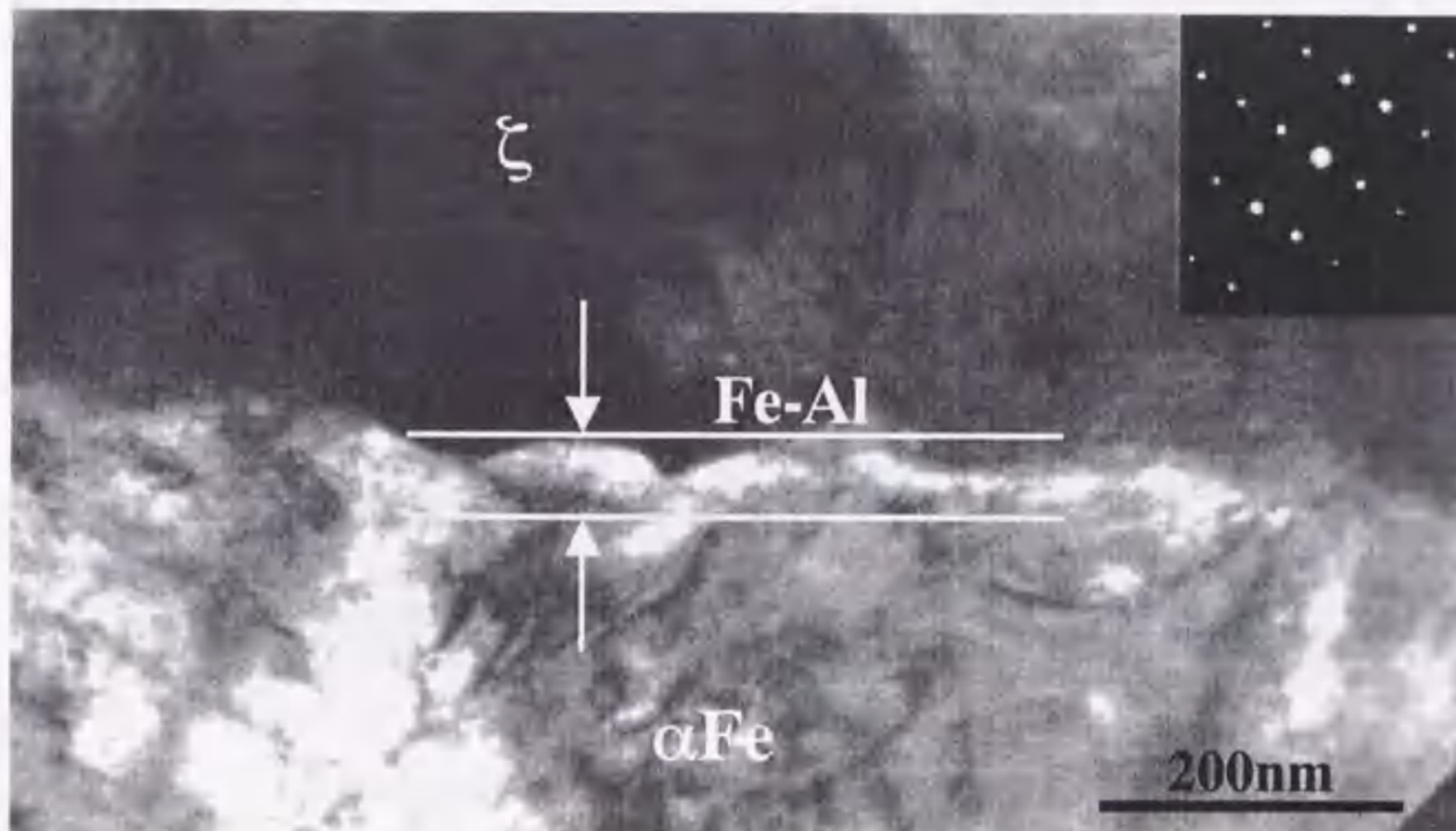


Fig.6-7 The interface between the substrate and a coating after the in-situ heating experiment. Inset shows a SADP from  $\zeta$  phase ( $[\bar{2}01]$  zone axis).

その場加熱観察で融体 Zn/基板 Fe との反応が観察されるのは TEM 観察可能な薄膜部分の観察である。今回その場観察した薄膜領域の膜厚は約 200nm 程度である。そこで、バルク部分の融体 Zn/基板 Fe との反応とを比較するため、その場加熱実験を行った試料において、FIB 装置による未加工の部分(試料厚さ 20 $\mu$ m)を FIB 装置により薄片化し、TEM 観察によりめっき皮膜/基板 Fe 界面の微細構造を解析した。Fig.6-8 にそのようなめっき皮膜/基板 Fe 界面の TEM 断面写真とめっき皮膜/基板 Fe 界面に成長した Fe-Zn 金属間化合物から得られた SADP を示す。SADP、EDS 分析の結果、その場加熱実験においてバルク状態で融体 Zn/基板 Fe と反応が進行した場所でも、薄膜の反応部分と同様、めっき皮膜構造は基板  $\alpha$ Fe から順に Fe-Al 相、 $\zeta$  相の順の積層構造であった。その場加熱実験後に何ヶ所か FIB 装置によりバルク状態で反応した場所を観察した結果、ほとんどのめっき皮膜/基板 Fe 界面の構造は Fig.6-8 に示すように基板 Fe/Fe-Al/ $\zeta$  相の積層構造であったが、Fe-Al 相上に  $\delta_{1p}$  相が生成するめっき皮膜/基板 Fe 界面も確認できた。Fig.6-9 に加熱実験後のバルク状態の融体 Zn/基板 Fe の反応後にめっき皮膜/基板 Fe 界面に生成した  $\delta_{1p}$  相を示す。このめっき皮膜/基板 Fe 界面の構造は基板 Fe から順に、Fe-Al 相、 $\delta_{1p}$  相の積層構造であった。



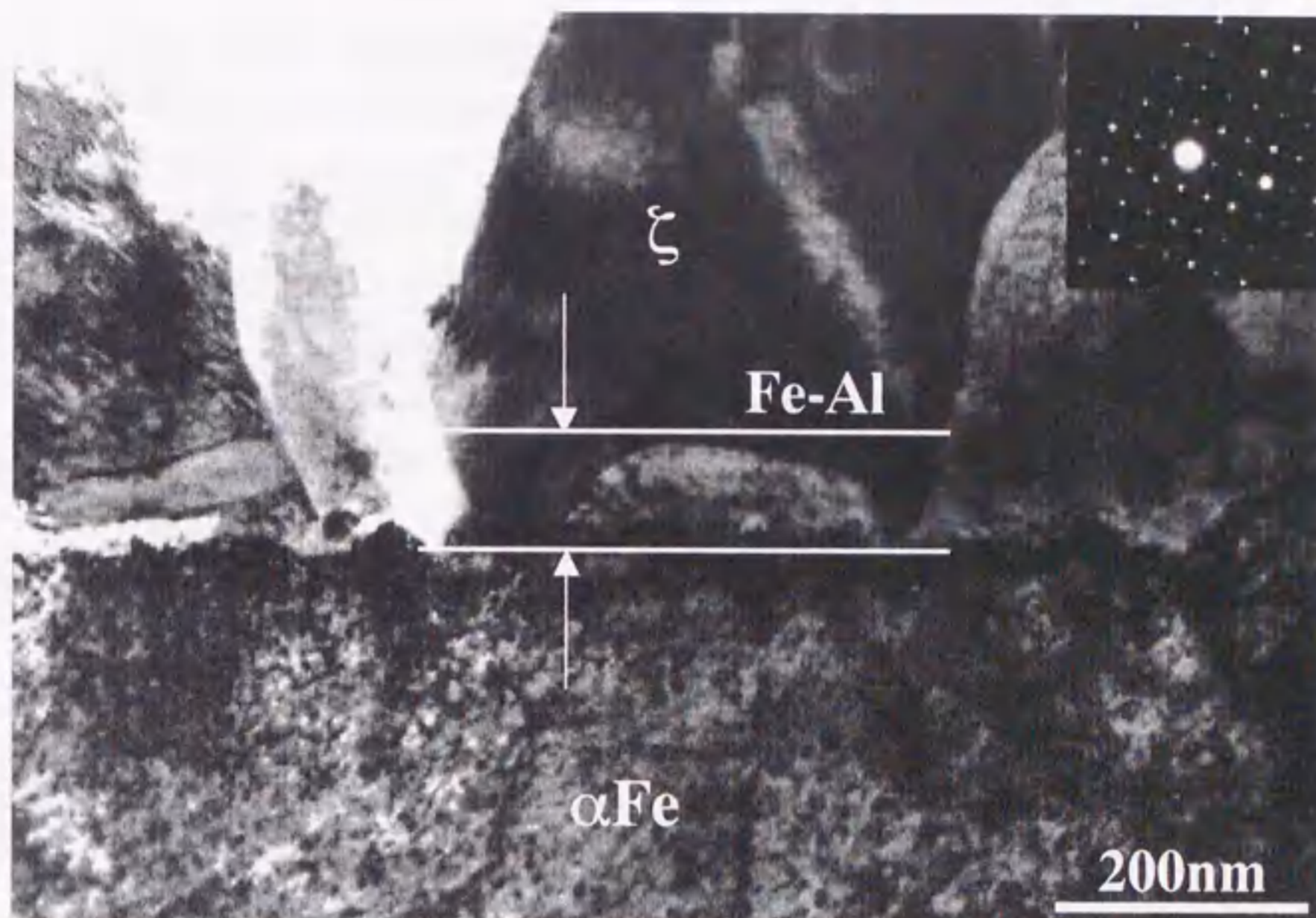


Fig.6-8 The interface between the substrate and a coating after the in-situ heating experiment where Fe and the molten Zn reacted in bulk state ( $\sim 20\mu\text{m}$ ) during the in-situ heating experiment. Inset shows a SADP from  $\zeta$  phase ( $[010]$  zone axis).

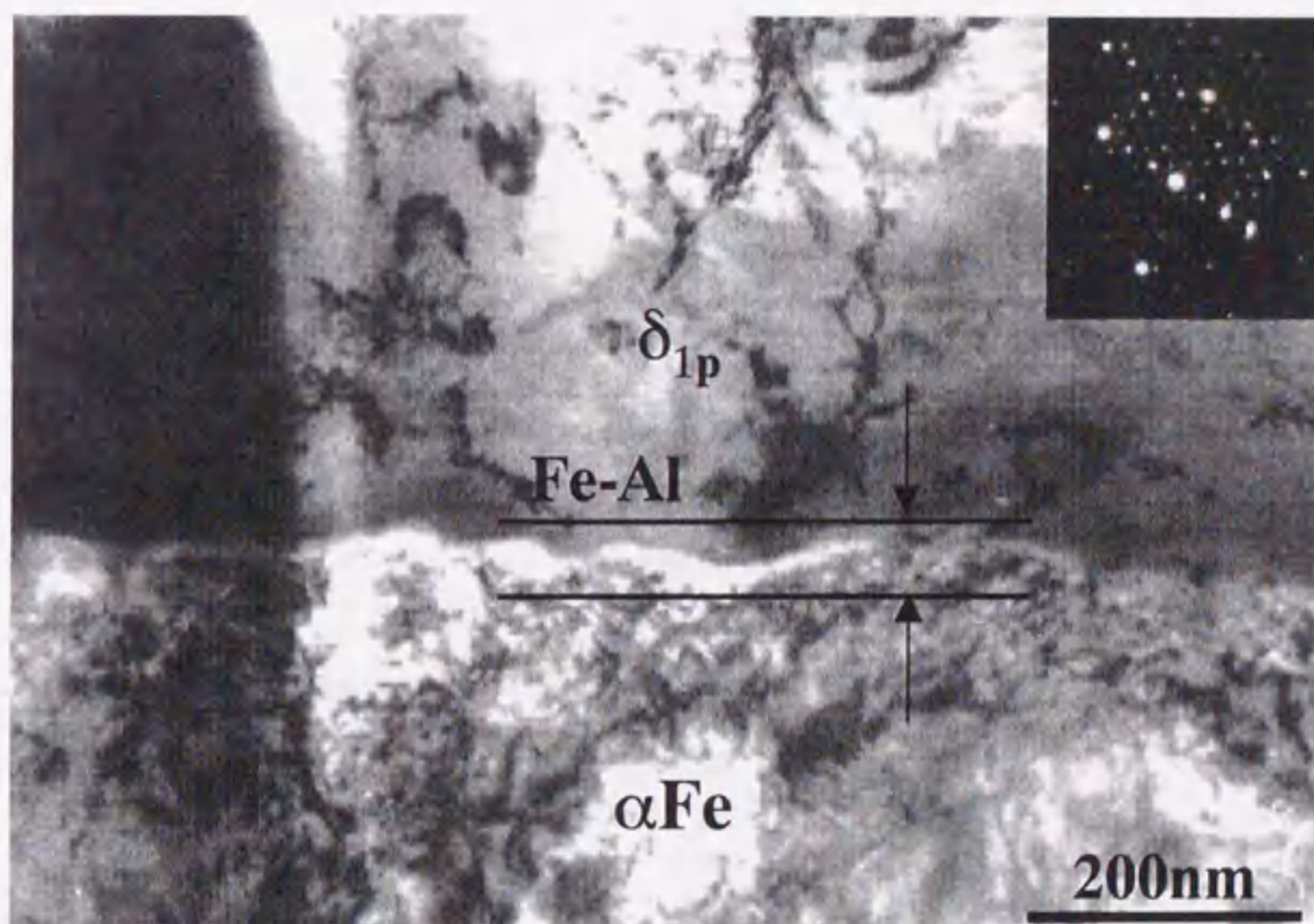


Fig.6-9 Another interface between the substrate and a coating after the in-situ heating experiment where Fe and the molten Zn reacted in bulk state ( $\sim 20\mu\text{m}$ ) during the in-situ heating experiment. Inset shows a SADP from  $\delta_{1p}$  phase ( $[\bar{2}201]$  zone axis).



TEM 内のその場加熱実験後のめっき皮膜構造は、薄膜部分同様にバルク部分でも基板 Fe から順に Fe-Al 合金相、Fe-Zn 合金相の構造であった。この構造は第5章で示した実操業に基づいた合金化処理によるめっき皮膜構造と同等の積層構造である。従って、その場加熱実験における TEM 内の反応は真空状態であり、実操業では供給される融体 Zn 中から Zn、Al の供給が無いなどの異なる条件での反応であるが、今回のその場加熱実験により観察された合金化反応は合金化溶融亜鉛めっき鋼板における合金化反応を代表するものと思われる。また、Fe-Zn 初期合金相の生成・形成場所であるが、この点も第5章同様、融体 Zn/Fe-Al 合金相界面で発生する結果<sup>(1,2)</sup>を得た。

#### 6-4 まとめ

TEM 内において融体 Zn/Fe 反応のその場加熱観察を行い次のような知見を得た。

- 1 基板 Fe/ $\eta$ -Zn 界面に存在した Fe-Al 相は融体 Zn/基板 Fe との反応中めっき皮膜/基板 Fe 界面に存在した。
- 2 融体 Zn/基板 Fe との反応中、Fe-Al 相の厚さは減少した。
- 3 Fe-Zn の初期合金相( $\zeta$ 相、 $\delta_{1p}$ 相)は融体 Zn/Fe-Al 相界面に生成した。

#### 参考文献

- <sup>1</sup> M. Urednieck and J. S. Kirkaldy; *Z. Metallkde.*, **64** (1973), 899.
- <sup>2</sup> 稲垣 淳一、桜井 理孝、渡辺 豊文、鉄と鋼、**79** No.11, (1993), 57.
- <sup>3</sup> M. Guttman, Y. Lepretre, A. Aubry, M. J. Roch, T. Moreau, P. Drillet, J. M. Maigne and H. Baudin; *Proceedings of the 3rd International Conference Zinc and Zinc Alloy coated steel sheet (Galvatech '95)* (1995), 295.
- <sup>4</sup> Y. Adachi and M. Arai; *Materi. Sci., & Engg.*, in printing.
- <sup>5</sup> T. Kato, K. Nunome, N. Kato and H. Saka; *Proceedings 14th International Congress on Electron Microscopy, edited by B. Jouffrey and C. Colliex, edited by H. A. C. Benavides and M. J. Yacaman*, **3** (1998), 523.
- <sup>6</sup> T. Kato, K. Nunome, Y. Morimoto, K. Nishimura, N. Kato and H. Saka; *Proceedings of 4th International Conference Zinc and Zinc Alloy Coated steel sheet (Galvatech '98)* (1998), 803.
- <sup>7</sup> N. Kato, N. Miura and N. Tsutui; *J. Vac. Sci. and Technol.*, in press.
- <sup>8</sup> 洪 文憲、加藤 丈晴、坂 公恭、鉄と鋼、**83** No.5, (1997), 311.



## 第7章 総括

材料の構造及び組織を正確に把握することはその材料の特性を判断する上で非常に重要である。透過型電子顕微鏡(TEM)を用い合金化溶融亜鉛めっき鋼板の微細構造の解析を行ったことが本研究の特色の1つである。従来、めっき皮膜における積層構造の解析に用いられた光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、X線回折などの手法と比較すると、マイクロオーダーからナノオーダー、さらには原子レベルの微小領域の解析が可能な透過型電子顕微鏡による積層構造の解析は非常に強力で有効な手法であった。さらに、本研究では集束イオンビーム(FIB)法によりTEM断面観察試料の作製を行った。第1章、第3章で述べたように、従来のTEM試料作製法であるイオンミリング法、電解研磨法などでは本研究で取り扱った溶融亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のTEM試料の作製が非常に困難であった。しかしながら、FIB法ではめっき皮膜/基板界面からめっき皮膜再表面までのめっき皮膜全体を観察可能なTEM断面観察試料の作製が可能であった。また、皮膜構造が異なる何種類かのめっき鋼板をFIB法によりTEM断面観察試料に仕上げることが可能であった。以上のことから、FIB装置によるTEM試料の作製及びその後のTEM観察によるめっき皮膜積層構造解析の組み合わせはめっき皮膜の研究分野において画期的な評価方法である。以下に、本研究で得られた主立った知見を各章ごとにまとめる。

まず、第1章では合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき皮膜を構成するFe-Zn合金相の結晶構造を詳細に述べた。従来のFe-Zn二元系状態図において、 $\delta_1$ 相と記された領域が電子線回折の結果からFe-rich側とZn-rich側では結晶構造が異なり、より以前の状態図で示された $\delta_{1k}$ 相と $\delta_{1p}$ 相に分かれることを述べた。このことからFe-Znの金属間化合物は5種類であることを示した。さらに、過去のめっき皮膜の積層構造に関する手法に比べ高分解能であるTEMを用いた解析方法の有効性を述べ、TEMを用いた積層構造の解析を基本方針の1つとすることを示した。また、めっき皮膜形成に影響するいくつかの因子を述べ、Fe-Znの拡散合金化反応が非常に速く複雑であるため不明な点が多いことから、研究のもう1つの基本方針として、めっき皮膜構造の変化さらに融体Zn/基板Fe反応を直接観察することによりめっき皮膜の形成メカニズムを検討することを述べた。

第2章では集束イオンビーム(FIB)法におけるFIB装置の基本構成とその特徴を述べ、従来TEM観察が不可能とされてきた試料へのFIB加工の応用例を示した。さらに、FIB装置によるTEM観察試料作製の操作手順、FIB加工における操作上の注意点とFIB加工では避けられないGaイオンによるダメージの影響について述べた。また、分析電子顕微鏡におけるノイズの軽減のためFIB加工による試料形状の工夫を述べた。

第3章ではまず、電子線回折(SADP)法、さらにTEM観察像から合金化溶融亜鉛めっき鋼板を構成するFe-Zn金属間化合物の相同定法を述べた。次にFIB装置により薄片化された合金化溶融亜鉛めっき鋼板におけるTEM断面観察例を示し、基板 $\alpha$ Feからめっき皮膜最表面に及ぶめっき皮膜全体の観察が可能であることが分かった。このことにより



FIB 法による合金化溶融亜鉛めっき鋼板の TEM 断面试料作製の有効性が示された。さらに、電子線回折、TEM 像からめっき皮膜を構成する各々の結晶を同定し、めっき皮膜構造を明らかにした。その結果、第3章で示しためっき皮膜は5種類の Fe-Zn 金属間化合物  $\Gamma$ (Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>)、 $\Gamma_1$ (Fe<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>)、 $\delta_{1k}$ (FeZn<sub>7</sub>)、 $\delta_{1p}$ (FeZn<sub>10</sub>)、 $\zeta$ (FeZn<sub>13</sub>)により構成されていた。基板 $\alpha$ Fe から順に Fe 濃度が高い Fe-Zn 合金相が並んでいたが、異種の合金相と混在する領域も確認できた。

めっき皮膜の剥離の問題に関し、めっき皮膜/基板 Fe 界面またはめっき皮膜を構成する結晶同士の結晶学的方位関係を調べることは界面強度を理解する上で重要な要因である。そのため、電子線回折により基板 $\alpha$ Fe/ $\Gamma$ 相界面の結晶学的方位関係を調査したが、低指数の方位関係は得られず、基板 $\alpha$ Fe から $\Gamma$ 相はランダムな方向に成長していたことが分かった。めっき皮膜を構成する合金相間の結晶学的方位関係を調べたが、唯一、 $\delta_{1p}$  相と $\Gamma$ 相との界面に  $(1\bar{1}20)[7\bar{7}01]_{\delta_{1p}} // (110)[\bar{1}15]_{\Gamma}$  の方位関係を見いだせたのみで、そのほかの相ではこのような低指数の関係を発見できなかった。Fe-Zn の金属間化合物はそれぞれの結晶の単位胞は異なるが、SADP からすべての相においてその単位胞を構成する基本格子が bcc 構造であるため、基板 $\alpha$ Fe からめっき皮膜表面に至るすべての金属間化合物で bcc を基本とした方位関係を持つことが予想される。今後さらに詳しく解析することが必要と思われる。

めっき皮膜の割れに関して、第3章で解析しためっき皮膜は引っ張り変形を加えたもので、大きく入った亀裂はめっき皮膜さらに基板 $\alpha$ Fe にまで及んでいるものが観察された。その大きな亀裂付近の基板 $\alpha$ Fe/ $\Gamma$ 相界面にも亀裂が観察された。さらにめっき皮膜表面領域でこの引っ張り変形によって生じたと思われるボイドのようなものが観察された。このボイドは大きなものは結晶粒界に存在したが小さなものは結晶粒の中にも存在した。めっき皮膜の耐パウダリング性能の向上のため、以前よりめっき皮膜をすべて $\delta_1$ 相により構成するように製造プロセスの開発が進められてきたが、その理由は、 $\Gamma$ 相がこのパウダリングに大きく関与するためとされてきたからである。しかしながら、400°C以上の高温変形では $\Gamma_1$ 相以外の相は延性を示すが、常温では Fe-Zn の金属間化合物はすべての相が脆性材料である。このような材料でプレス加工を施した場合、めっき膜の剥離が発生することは必然的なことと思われる。めっき皮膜の剥離が抑えられる理由の1つに今回観察されためっき皮膜に入った亀裂やボイドなどがめっき皮膜に蓄積された変形による応力を緩和していることが考えられる。

第4章では溶融めっきのみのめっき皮膜について TEM 観察を行った。この溶融亜鉛浴の組成は 0.1mass%Al-Zn である。このめっき皮膜は大部分が $\eta$ -Zn により構成され、Fe-Zn 金属間化合物と $\eta$ -Zn との間に溶融めっき後の冷却課程で生成したと思われるボイドのような隙間が存在した。このボイドの発生メカニズムについて、めっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面に生成・生長する Fe-Zn 合金相の冷却過程における体積収縮により発生したものと思われることを示した。



基板/めっき皮膜界面の構造は①基板 $\alpha$ Fe/ $\zeta$ 相、②基板 $\alpha$ Fe/100nm 程度の微細な結晶粒からなる $\delta_1$ 相/ $\zeta$ 相、③基板 $\alpha$ Fe/ $\delta_1$ 相の3種類の積層構造が観察された。このうちもっとも頻りに観察された基板/めっき皮膜の界面は②の界面構造であった。②の基板 $\alpha$ Fe/ $\zeta$ 相界面に存在する中間層(微細な結晶粒からなる $\delta_1$ 相から構成される)の中心に白色コントラストで現れる厚さ20nmの領域が存在した。EDS分析の結果白色コントラストの領域にAlの偏析が認められた。これはFe-Zn合金相の形成前に融体Zn/基板 $\alpha$ Fe界面に生成し、Fe-Zn合金相の形成に伴い次第に消滅するFe-Al合金相の一部だと思われる。

基板 $\alpha$ Feと $\zeta$ 相、さらに $\delta_1$ 相の電子線回折による結晶学的方位関係を調査した結果、基板 $\alpha$ Feと $\zeta$ 相の間に $(1\bar{2}1)[111]\alpha // (110)[\bar{1}11]\zeta$ 、 $(10\bar{1})[111]\alpha // (\bar{1}12)[\bar{1}11]\zeta$ または $(\bar{1}2\bar{1})[111]\alpha // (1\bar{1}0)[11\bar{1}]\zeta$ 、 $(10\bar{1})[111]\alpha // (112)[11\bar{1}]\zeta$ の結晶学的方位関係を発見した。しかしながら、このような $\zeta$ 相の配向性は基板 $\alpha$ Fe表面の方位に依存する。さらに、微細な結晶粒である $\delta_1$ 相を含む基板 $\alpha$ Fe/ $\delta_1$ 相/ $\zeta$ 相界面からも上記のような関係が得られた。微細結晶粒の $\delta_1$ 相を含み基板 $\alpha$ Fe/ $\zeta$ 相の配向性を保つことから、微細結晶粒の $\delta_1$ 相は $\zeta$ 相の形成後に生成したものと考えられる。この $\delta_1$ 相の形成に関しては結晶粒の大きさからFe-Zn合金相より優先的に生成されるFe-Al合金相と密接に関係するものと考えられる。

電子線回折から基板 $\alpha$ Feと $\delta_1$ 相との間の結晶学的方位関係を調査した結果 $(1\bar{1}0)[111]\alpha // (0\bar{1}1\bar{7})[7\bar{7}01]\delta_{1p}$  and  $(01\bar{1})[111]\alpha // (11\bar{2}0)[7\bar{7}01]\delta_{1p}$ の方位関係を発見した。

$\zeta$ 相の配向性は基板表面の方位に強く依存したが、 $\delta_1$ 相では基板の方位による依存性は認められなかった。また、以上の観察結果から初期生成するFe-Zn金属間化合物は $\zeta$ 相もしくは $\delta_1$ 相であると思われる。TEM観察の結果 $\zeta$ 相が形成される割合が多かった。めっき皮膜/基板 $\alpha$ Fe界面に比較的大きく成長した $\zeta$ 相、 $\delta_1$ 相形成のメカニズムは今回の観察からはっきりしたことがいえないが、融体Zn中でのFe、Al濃度の揺らぎにより発生する相が異なると思われる。

第5章では0.2mass%Al-Zn融体により溶融めっきされた鋼板において、合金化処理時間を変化させることにより、めっき皮膜構造の変化をTEM観察した結果からFe-Zn初期合金相の形成のメカニズムを検討した。まず、溶融めっきのみのめっき皮膜では、ほとんどが $\eta$ -Znで構成され $\eta$ -Zn/基板 $\alpha$ Fe界面にFe-Al相が連続的に存在していた。このめっき皮膜中にFe-Zn合金相は存在しなかった。合金化処理により、 $\eta$ -Zn/Fe-Al相界面に $\zeta$ 相が生成し、さらに成長するが、逆にFe-Al合金相の厚さは減少した。さらに合金化処理を行うとめっき皮膜はFe-Znの金属間化合物 $\Gamma$ 相、 $\Gamma_1$ 相、 $\delta_1$ 相及び $\zeta$ 相により構成され、基板 $\alpha$ Fe表面存在したFe-Al合金相は消滅した。また、Fe-Zn初期合金相である $\zeta$ 相が $\eta$ -Zn/Fe-Al相界面に生成していたことから、Fe-Zn初期合金相の形成メカニズムとしてAl-depletionモデルが支持できる。このモデルはFe-Zn-Alの三元状態図から、Al濃度の低下によりFe-Zn初期合金相がFe-Al相/融体Zn界面に形成する説明をしているが、この場合、三元状態図からは初期相として $\delta_1$ 相が形成されるべきである。また、溶融めっきのみのめ



つき皮膜/基板 $\alpha$ Fe 界面付近の Al 濃度の変化を EDS 分析により計測したが Fe-Al 相/ $\eta$ -Zn 界面の $\eta$ -Zn 側に Al 濃度の低下は認められなかった。本来、めっき皮膜に形成された $\zeta$ 相は $\eta$ -Zn が融体 Zn の状態で生成するため、 $\zeta$ 相形成直前の融体 Zn 中における Al 濃度の計測が必要であるが、現在の分析技術では融体 Zn 中の Al 濃度の局所分布を測ることは不可能であると思われる。従って、固体状態 $\eta$ -Zn 中の Al 濃度変化を計測したが、今後、分析技術が発展することにより融体 Zn 中での Al、Fe などの濃度局所変化を解析することが望まれる。

さらに、第4章で述べたように基板 $\alpha$ Fe の表面方位に依存し $\zeta$ 相は配向性を持つ。溶融めっきのプロセスを経て合金化処理のプロセスの段階で、めっき皮膜に形成される合金相は Fe-Al 合金相、 $\zeta$ 相の順である。 $\zeta$ 相が直接基板 $\alpha$ Fe に接して形成されるなら基板 $\alpha$ Fe との配向性を理解することができるが、本研究から $\zeta$ 相は Fe-Al 合金相上で形成される結果を得た。また、Fig.5-14 に示したとおり、基板 $\alpha$ Fe、Fe-Al 相及び $\zeta$ 相の三者間に低指数の結晶学的方位関係の存在が確認できたため、Fe-Zn 初期合金相の形成メカニズムの理解を深めるため、基板 $\alpha$ Fe から順に形成される Fe-Al 相及び $\zeta$ 相のエピタクシーをさらに詳しく解析する必要がある。

また、Fe-Zn 初期合金相が Fe-Al 相/ $\eta$ -Zn 相界面で発生した場合、融体 Zn 側に Fe 原子の供給が必要不可欠である。Fe 原子の供給源に基板 Fe からの供給が考えられる。その場合、Fe-Al 相の粒内もしくは粒界の Fe 原子の拡散係数などの基礎的データが非常に重要であるとともに、Fe-Zn 初期相の形成メカニズムを理解するため、基板 $\alpha$ Fe から Fe-Al 合金相を通しての Fe 原子の移動メカニズムを検討することが必要であることを示唆した。

第6章では融体 Zn と基板 Fe との反応を直接観察するため、TEM 内で 0.2mass%Al-Zn 融体により溶融めっきされた鋼板でその場加熱観察を行った。加熱実験は TEM 内の高真空中で行われるため、融体 Zn と基板 Fe との反応中 Zn の蒸発を防ぎ、さらに融体 Zn を一定時間遮蔽する目的で試料全体にポリエチレン系の重合膜を蒸着させた。このような処理を行った試料でその場加熱実験を行った結果、 $\eta$ -Zn が固体から融体に変化したと同時に融体 Zn/Fe-Al 相界面から $\zeta$ 相が形成され成長する過程が観察された。加熱実験終了後、その場加熱観察を行ったところをさらに詳しく観察した結果めっき皮膜/基板 Fe 界面の構造は基板 Fe/Fe-Al/ $\zeta$ 相の積層構造であった。また、TEM 内のその場加熱実験で観察された反応は電子線が透過可能な薄膜部分での融体 Zn/基板 Fe との反応である。バルク部分との反応とを比較を行うため、その場加熱実験後、用いた同一試料のバルク部分( $\sim 20\mu\text{m}$ )を FIB により再度加工し、加熱実験後のバルク部分でのめっき皮膜/基板 Fe における界面構造の変化を観察した。その結果、ほとんどの基板 Fe/めっき皮膜界面では基板 Fe/Fe-Al/ $\zeta$ 相の界面構造であったが一部、基板 Fe/Fe-Al/ $\delta_{\text{Fe}}$ 相の界面構造が認められた。第5章でも述べたように初期 Fe-Zn 合金相形成後のめっき皮膜/基板 Fe の界面構造は基板 Fe 側から、基板 Fe/Fe-Al 合金相/Fe-Zn 合金相の順であった。その場加熱実験でもこの様な界面構造が観察されたことからその場加熱実験で観察した結果は融体 Zn/基板 Fe の反



応を代表したものと思われる。

以上の結果より、本研究で行われた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の FIB 装置を用いた TEM 試料作製とその後の TEM 観察により多数の Fe-Zn、Fe-Al 合金相から構成されるめっき皮膜の複雑な積層構造の解析が可能であった。また、めっき皮膜における金属組織学的、結晶学的観点からめっき皮膜形成のメカニズムでの新たな知見が得られた。TEM と FIB 装置の組み合わせによる解析方法は、合金化溶融めっき皮膜のみに限らず、このような複雑な積層構造の解析としては優れた手法であり、今後さらに応用・発展することが期待できる。



## 謝辞

本研究の遂行にあたり、終始懇切な御指導、御鞭撻を承りました名古屋大学 坂 公恭 教授に心から御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、貴重なご教示を頂きました名古屋大学 黒田 光太郎 教授、ならびに名古屋大学 徳永 良邦 教授に深く感謝いたします。

また、ご多忙な身にかかわらず、常に親身に御指導くださいました名古屋大学 佐々木 勝寛 講師に心から感謝いたします。

本研究の遂行にあたり有益な御助言ならびに激励を頂きました(現)Case Western Reserve Univ. (PHD) 洪 文憲 博士に心から感謝いたします。

試料の提供、ならびに本研究の遂行にあたり多大なる御助言、御討論を頂きました住友金属工業 足立 吉隆 博士に深くお礼申し上げます。

試料の提供、ならびに本研究の遂行にあたり貴重な御助言、御討論を頂きました新日本製鐵 西村 一実 博士、新日本製鐵 森本 康秀 様に深くお礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり超高压電子顕微鏡の操作及び貴重な御助言を頂きました名古屋大学 荒井 重勇 様に深くお礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり試料の作製及び貴重な御助言を頂きました日本アイ・ビー・エム 加藤 直子 様に深くお礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり走査型専用透過電子顕微鏡の操作及び貴重な御助言を頂きました科学技術振興事業団 金子 賢治 博士に深くお礼申し上げます。

本研究の実験遂行にあたり多大なるご援助を頂きました(現)日本特殊陶業 布目 健二 君に心から感謝いたします。

さらに、本研究を進めるにあたり多大なご協力頂きました名古屋大学 大学院工学研究科 量子工学科専攻 坂研究室の皆様心から感謝いたします。

最後に、最高学府まで教育の機会を与えて頂いた両親に深く感謝いたします。

ここに深く感謝の意を表します。



## 本研究に関する論文及び発表

### [原著論文]

TEMによるFe-Zn金属間化合物相の同定: 鉄と鋼83; p.311: 洪 文憲、加藤 丈晴、坂 公恭

Cross-sectional TEM observation of multilayer structure of galvanized and galvanized steels: Thin Solid Films: **319**; p132(1998): T. Kato, M. H. Hong, K. Nunome, K. Sasaki, K. Kuroda and H. Saka

Cross-sectional TEM observation of a galvanized steel and a galvanized steel: T. Kato, M. H. Hong and H. Saka (投稿準備中)

In-situ TEM observation of reactions at an interface between molten Zn(Al) and Fe: T. Kato, K. Nunome, Y. Morimoto, K. Nishimura, N. Kato and H. Saka (投稿準備中)

Formation of  $\zeta$  phase at an Fe/0.2%Al-Zn interface: T. Kato, K. Nunome and H. Saka (投稿準備中)

### [国際会議]

Cross-sectional TEM observation of interfaces in a galvanized steel: Proceedings of the 3rd international conference on Zn alloy coated steel sheet(Galvatech'95); p.809: H. Saka, T. Kato, M. H. Hong, K. Sasaki, K. Kuroda and K. Kamino

FIB/TEM study of microstructure of a galvanized steel: Proceedings of 6th Asia-Pacific conference on Electron Microscopy, Hong Kong; p.125: T. Kato, M. H. Hong, K. Sasaki, K. Kuroda and H. Saka

In-situ TEM observation of reactions between molten Zn and Fe: Proceedings of 14th international congress on Electron Microscopy, Cancun; vol.3 p.523: T. Kato, K. Nunome, N. Kato and H. Saka

Formation of  $\zeta$  phase at an interface between Fe and Zn: Proceedings of the 4th international conference on Zn alloy coated steel sheet(Galvatech '98); p.797: T. Kato, K. Nunome and H. Saka

In Situ TEM Observation of Reactions Between Fe and Molten Zn(Al): Proceedings of the 4th international conference on Zn alloy coated steel sheet(Galvatech'98); p.803: T. Kato, K. Nunome, Y. Morimoto, K. Nishimura, N. Kato and H. Saka

On the division of  $\delta_1$ -phase into  $\delta_{1p}$  and  $\delta_{1k}$ : Proceedings of the 4th international conference on Zn alloy coated steel sheet(Galvatech'98); p.813: M. H. Hong, T. Kato and H. Saka



[口頭発表]

- 1 発表題目 : FIB装置による溶融亜鉛メッキ鋼板のTEM観察  
著者 : 加藤丈晴、洪文憲、佐々木勝寛、黒田光太郎、坂公恭、矢口紀恵、上野武夫  
学会 : 第116回金属学会春季大会(1995年4月)
- 2 発表題目 : FIB加工による溶融亜鉛メッキ鋼板のTEM試料の作製と観察  
著者 : 加藤丈晴、洪文憲、黒田光太郎、佐々木勝寛、坂公恭  
学会 : 日本電子顕微鏡学会第51回学術講演会
- 3 発表題目 : 合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の微細構造に関する研究  
著者 : 加藤丈晴、洪文憲、黒田光太郎、佐々木勝寛、坂公恭  
材料フォーラム : 第5回学生による材料フォーラム(日本金属学会・日本鉄鋼協会東海支部主催)
- 4 発表題目 : Microstructure of galvennealed steel  
著者 : T. Kato, M.H. Hong, Y. Suszuki, K. Sasaki, K. Kuroda and H. Saka  
学会 : 第117回金属学会秋期大会(1995年12月)
- 5 発表題目 : 溶融亜鉛メッキ鋼板の断面TEM観察  
著者 : 加藤丈晴、洪文憲、鈴木幸伸、佐々木勝寛、黒田光太郎、坂公恭  
学会 : 第118回金属学会春季大会(1996年3月)
- 6 発表題目 : 溶融亜鉛めっき鋼板の $\alpha$ Fe/めっき層界面のTEM観察  
著者 : 加藤丈晴、洪文憲、布目健二、佐々木勝寛、黒田光太郎、坂公恭  
学会 : 第119回金属学会秋期大会(1996年9月)
- 7 発表題目 : TEMによる合金化溶融亜鉛めっき鋼板の微細構造観察  
著者 : 加藤丈晴、洪文憲、布目健二、佐々木勝寛、黒田光太郎、坂公恭  
学会 : 第133回日本鉄鋼協会春季大会(1997年3月)
- 8 発表題目 : FIB装置による溶融亜鉛めっき鋼板のTEM観察  
著者 : 加藤丈晴、布目健二、佐々木勝寛、黒田光太郎、坂公恭  
学会 : 第134回日本鉄鋼協会秋期大会(1997年9月)



- 9 発表題目 : 0.2%Al-Znめっき鋼板の合金化処理によるめっき層構造の  
変化  
著者 : 加藤丈晴、布目健二、佐々木勝寛、黒田光太郎、坂公恭、  
足立吉隆  
学会 : 第135回日本鉄鋼協会春季大会(1998年3月)
- 10 発表題目 : Zn融体/Fe反応界面のその場観察  
著者 : 加藤丈晴、布目健二、佐々木勝寛、黒田光太郎、坂公恭、  
森本康秀、西村一実  
学会 : 第136回日本鉄鋼協会秋期大会(1998年9月)







inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

