

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656451

研究課題名(和文) 応力誘起変態を用いるGA鋼板の革新的加工プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of novel mechanical processing method of GA steel sheets using stress-induced phase transformation

研究代表者

山口 周(YAMAGUCHI, Shu)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10182437

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：Fe-Zn系金属間化合物においては、応力誘起変態によって塑性変形能が現れるとの仮説に基づき、ダイヤモンドアンビル粉末X線回折法により、高圧負荷条件におけるFe-Zn系金属間化合物の体積弾性率と結晶構造の変化を調べた。ドロス相として採取した1相と相を試料として測定したところ、常温で常圧から30GPaまでの範囲では1相では相転移が起こらないが、相ではhcp相への相転移が起こった。低圧/高圧相のそれぞれのモル体積や体積弾性率の実験値と、Fe-Zn二元系合金の計算状態図的アセスメントを基にした混合自由エネルギー(化学エネルギー)の計算を合わせて、相安定性の圧力依存性ならびに相転移の圧力を推定した。

研究成果の概要(英文)：Based on the hypothesis that plastic deformability appears by the stress-induced transformation from the Fe-Zn intermetallic compounds to hcp/fcc phase, X-ray powder diffraction analysis using a diamond anvil was carried out to estimate the critical pressure of transformation and bulk modulus of the Fe-Zn intermetallics at low- and high-pressure conditions. The samples of zeta and Gamma1 phases collected as the dross phase in the previous study, were examined for the possible presence of phase transitions. No phase transition was observed for the Gamma1 phase up to 30GPa at room temperature, while clear evidence of the phase transition to the hcp phase for the zeta phase was obtained. The phase stability was estimated based on the calculation of the assessed free energy change of mixing (chemical energy) for the Fe-Zn system and estimated values of the bulk modulus and molar volume for the low- and high-pressure phase, and the critical pressures for the phase transitions are proposed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 材料加工・処理

キーワード：溶融亜鉛めっき めっき層 応力誘起変態 相転移 ダイヤモンドアンビル X線回折 Fe Zn

1. 研究開始当初の背景

合金化溶融亜鉛めっき (GA) 鋼板は、自動車用外板などに用いられる高級鋼に分類され、日本の鉄鋼業独自の技術である。この GA 鋼板は優れた耐食性や表面性状を持っているが、加工性に乏しく、合金相と呼ばれる金属間化合物相の脆性破壊と剥離によるパウダリングなどの問題があり、加工性向上のための様々な研究開発が進行しているのが現状である。

合金化溶融亜鉛メッキプロセスにおいては、 Γ_1 , Γ_2 , ζ , η という4種類の合金相と呼ばれる Fe-Zn 系金属間化合物が生成するが、いずれも多く原子から構成される大きなユニットセルを有する化合物である。これまでの報告では、その構造は鉄 (bcc) の鉄原子を規則的に亜鉛原子で置換した、いわゆる置換型規則格子であると理解されている。この金属間化合物は、最近の研究により、ある温度と応力条件で塑性変形を起こすことが判ってきたが、温度の上昇とともに顕著な塑性加工性を示す。一方、鋼材の高張力鋼 (ハイテン) 化に伴って、プレス加工時の面圧の上昇などが予想されており、加工性の向上は GA 鋼板の将来を決定する重要な要因である。

BCC 型の合金は、FCC や HCP のような稠密構造と比較してより多くの空隙を有するために、圧力の印加によってより小さな体積を有する稠密構造に相転移することが知られている。この Fe-Zn 系金属間化合物においては、特に Zn リッチ側に多くの金属間化合物が存在するために、圧倒的に亜鉛原子数が優勢であり、また純粋な亜鉛 (ζ 相) が固体では HCP 構造を取ることを考えると、容易に応力誘起型相転移が生じることが期待される。もし、プレス条件などの比較的低压でこの相転移が生じることになると、応力誘起転移を利用した新しい加工性を応用した新しい加工法の可能性が期待される。単体 (純物質) における高压相変態について、Gibbs エネルギーを用いた定量的評価は数多く行われてきたが、溶体や金属間化合物に関する一般的な取扱いについては研究がほとんどなく未開拓の領域である。純粋な単体物質と異なり、金属間化合物などの合金の応力印加による相転移を検討するためには、常圧における混合 Gibbs エネルギー (化学エネルギー) と応力印加による Gibbs エネルギーの変化分 (応力によるエネルギー変化) を正確に見積もる必要がある。

2. 研究の目的

合金化溶融亜鉛メッキプロセスで形成される Fe-Zn 系金属間化合物の相安定性について、常温から約 400 °C までの温度域での加工応力条件における応力誘起変態の可能性と、これを考慮に入れた変形モデルによる金属間化合物相の塑性加工の新しい可能性を探ることを目的としている。本研究では、塑性変形が応力誘起変態による結晶対称性変

化と関与しているとの仮説に基づき、高压条件下における結晶回折を利用してその安定性を検討する。

さらに、溶体や金属間化合物に関する熱力学的取扱方法に関する原理を示すとともに、全組成範囲にわたって混合 Gibbs エネルギーを算出することにより、金属間化合物についても高压相変態の定量的評価の可能性を検討する。すなわち、関連する相に関する化学エネルギーの精密な見積もりと、応力下におけるモル体積や体積弾性率に関するデータについて検討する。

3. 研究の方法

(1) Fe 及び Al を溶融亜鉛中に添加した際に析出したいわゆるドロス相として生成した Γ_1 相と ζ 相の粉末試料を粉碎・分級後、ルビーの微結晶と共にレニウム製ガasket に封入し、レバー式ダイヤモンドアンビルセルを用い、常温で常圧から約 30 GPa まで加圧する。静水圧性を高めるため、圧力媒体としてメタノールとエタノールの 4 : 1 混合液を用いる。レーザーで励起したルビーの蛍光線の圧力による波数シフトから圧力を測定し、各圧力での粉末 X 線回折パターンをイメージングプレートで記録する。得られたパターンを二次元処理して、金属間化合物の結晶の圧縮性と結晶構造変化を調べる。

(2) 低压/高压相のモル体積や体積弾性率の実験値から、各金属間化合物相の物性値を推測するとともに、Fe-Zn 二元系合金の計算状態図的アセスメントを基にした混合自由エネルギーの計算から相安定性の圧力依存及び相転移圧を推測する。

4. 研究成果

(1) Fig.1(a) に Γ_1 相を昇圧した時の結果、Fig.1(b) に ζ 相を昇圧・降圧した際の XRD 回折パターンの圧力依存性を示す。Fig.1(a)

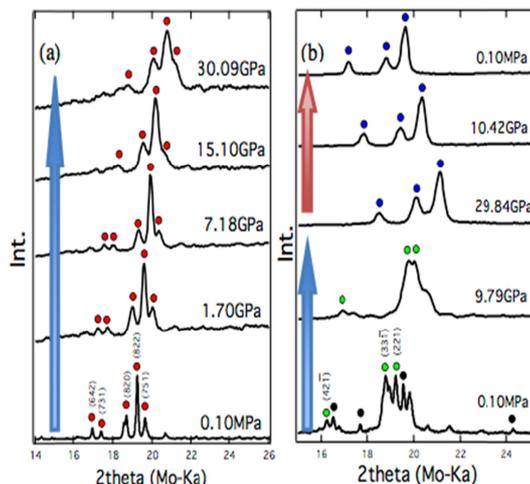


Fig.1 Pressure dependence of the XRD profile for (a) Γ_1 phase sample and (b) ζ phase sample. Peaks with colored markers are used for calculating lattice parameters; red for Γ_1 , green for ζ (LP), and blue for ζ (HP) phase. Black markers correspond to Zn peaks.

より γ_1 相は 30GPa 迄の圧力範囲では相変態しないように見える。一方, γ 相は昇圧時に約 10~30GPa の圧力範囲で高圧相への相変態が起こり, 常圧まで降圧した際にも高圧相が存在することが分かる。高圧相の結晶構造は, Zn に Fe を強制固溶した準安定状態であり, 理想比よりも小さい c/a 比を持つ hcp 構造を採用する。

(2) Fig.1 のそれぞれの XRD パターンについて, ピーク位置から格子定数・格子体積の圧力依存性を求める。格子体積の圧力依存性は Murnaghan の状態方程式(式 1)でよく表すことができる。

$$V(P) = V_0(1 + B_0^{-1} P/B_0)^{-1/B_0} \quad \dots(\text{式 1})$$

B_0' は多くの物質で 3~7 の値をとることが知られている。本系では $B_0' = 6$ と一定と仮定してフィッティングした。これに従って γ_1 および γ 相の体積弾性率 B_0 を求めた結果を Fig.2 に示す。各相の体積弾性率は Fe と Zn の値の組成比を加重平均した値とみなされ, 他の組成 (δ および ζ) の体積弾性率をグラフ上の値と仮定した。

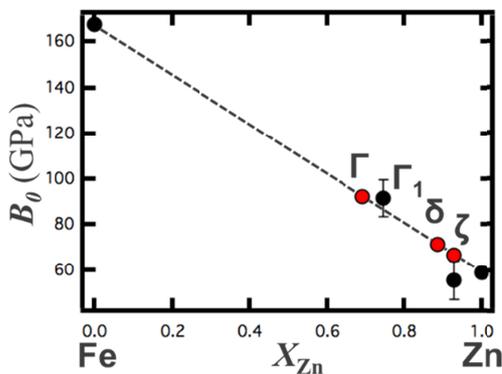


Fig. 2 Composition dependence of the bulk modulus (B_0).

(3) 中野らによって行われた熱力学アセスメント (J. Nakano et al., CALPHAD, 29 (2005)276) を基に, 常温における各相の混合 Gibbs エネルギーを算出する。Fig.3 に常温, 常圧での組成-Gibbs エネルギー図を示す。これより, γ 相が常温において安定相として存在しない。同様に, 高圧下での相安定性を評価するためには, 各圧力における組成-Gibbs エネルギー図を得ればよい。拡散型の相変態では最もエネルギーの低い状態を実現するために相分離が起こり得るが, DAC 実験で行われた高圧相変態は常温下であり, 無拡散の状態に変態が進行すると考えられる。このため組成一定における常圧相と高圧相との Gibbs エネルギー差の圧力依存性を推定することで相変態圧力が求まる。すなわち, 熱力学の基本式: $dG = VdP - SdT$ より, 等温における Gibbs エネルギーの圧力依存性は

$$G = \int V(P)dP \quad \dots(\text{式 2})$$

と表される。従って, モル体積 $V(P)$ が小さい相, つまり稠密構造相が高圧下で必ず安定化することがわかる。モル体積には温度, 組成, 圧力依存性があり, Murnaghan の式(式 1)を用いると(式 3)のように書ける。

$$V(P, T_0, x) = V_0(P_0, T_0, x) (1 + B_0^{-1} P/B_0)^{-1/B_0} \quad \dots(\text{式 3})$$

ただし, V_0, B_0, B_0' はそれぞれ常温常圧におけるモル体積, 体積弾性率, その圧力微分値である。体積弾性率は γ_1 と γ は実測値, δ と ζ は Fig.2 で見積もった仮定値を用いた。一方高圧相 (hcp 相) のモル体積については実測値が見当たらないため, Fe (hcp) と Zn の各物性値を組成比で加重平均した仮定値を用いて計算した。

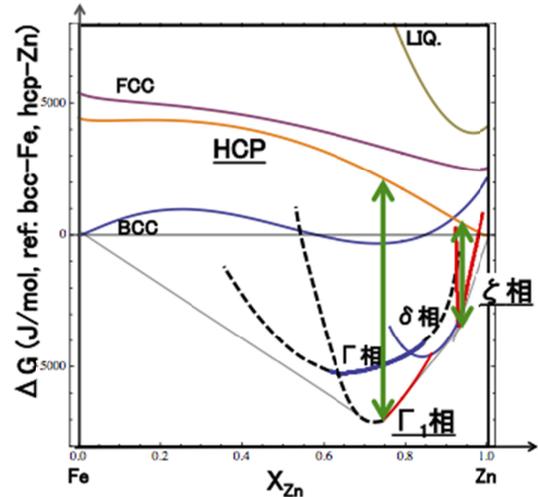


Fig.3 Gibbs energy change of mixing for the Zn-Fe system at 25 °C and 1 atm. The dashed curves represent the extrapolated ones from theoretical calculation. The red curves indicate the ones for ζ and Γ_1 phases examined earlier.

これらの値を用いて種々の圧力における組成-Gibbs エネルギー図を作成した。一例として室温, 15GPa における図を Fig.4 に示す。

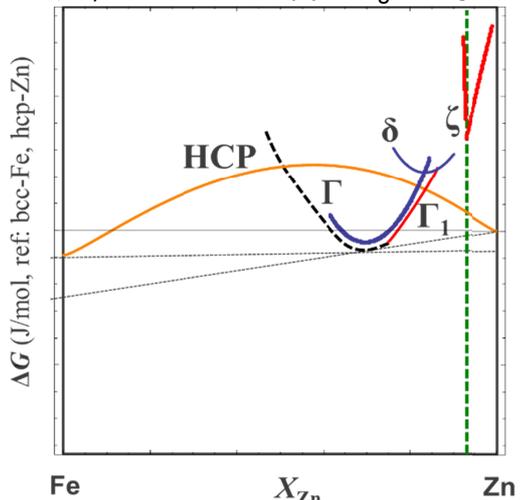


Fig.4 Gibbs energy of mixing for the Zn-Fe system at 25 °C and 15 GPa.

各金属間化合物の常圧相と高压相との Gibbs エネルギー差の圧力依存性を Fig.5 に示す。ここで $V=dG/dP$ なので、各相で Gibbs エネルギー差が圧力の増加と共に増加していることは稠密構造の hcp 相が常圧相に比べてモル体積が小さいことを意味しており、合理的といえる。Gibbs エネルギー差が 0 になる圧力が相変態の圧力である。

と相の相変態圧力の計算値は、DAC 実験の結果に比べ低いが、各相の相定性を相互に比較し推定することが可能となった。

以上の結果より、計算によって相変態圧力を定量的に求め、実験結果と整合性があることを確認し、高压下の相安定性に関する推定においては、その組成における各相の混合 Gibbs エネルギーを用いて相変態圧力を推定で

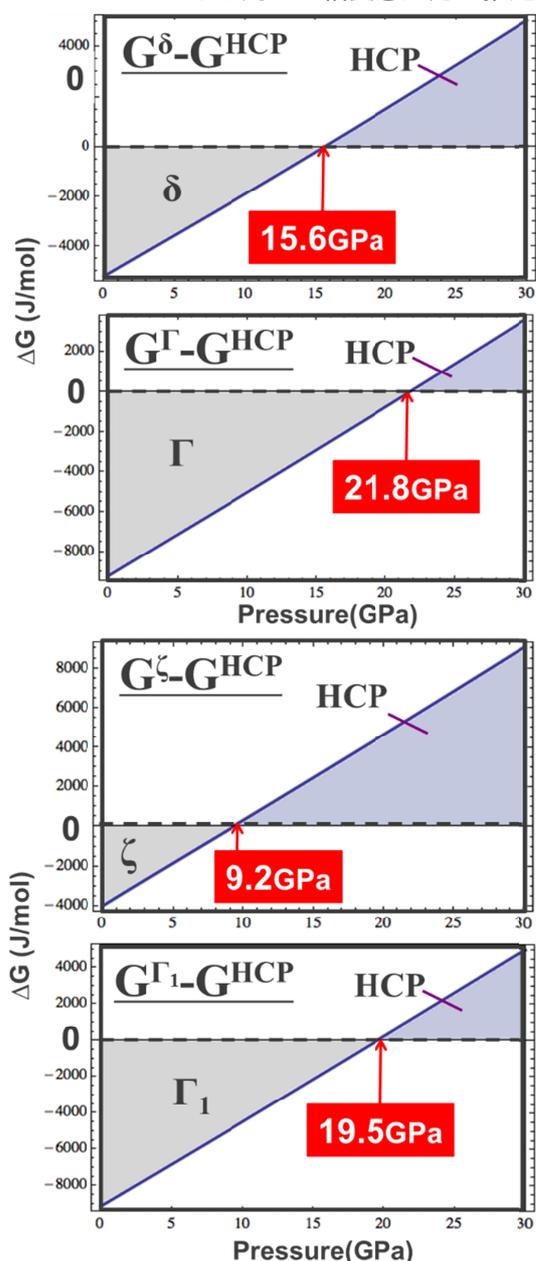


Fig.5. Pressure dependence of Gibbs energy of mixing for each intermetallic phase relative to the high pressure (HCP) phase.

きることを示した。より合理的に推定を行うためには、各相の混合 Gibbs エネルギーと物性値の精密化が非常に重要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

N.L.Okamoto, D.Kashioka, M.Inomoto, H.Inui, and S.Yamaguchi, Compression Deformability of and Fe-Zn Intermetallics to Mitigate Detachment of Brittle Intermetallic Coating of Galvannealed Steels, Scripta Materialia, 査読有, Vol.69, No.4, 2013, pp.307-310. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.05.003>

〔学会発表〕(計5件)

上田 涼平, 田中 和彦, 三好 正悟, 山口 周, Fe-Zn 系金属間化合物における高压相変態の熱力学, 第167回日本鉄鋼協会春季講演大会, 2014年3月23日, 東京工業大学(東京)

山口 周, 熔融亜鉛めっきの熱力学的研究, 第167回日本鉄鋼協会春季講演大会, 2014年3月23日, 東京工業大学(東京)

山口 周, 熔融亜鉛めっきプロセスの熱力学, 平成25年度日本金属学会, 日本鉄鋼協会 両北海道支部合同冬季講演大会(招待講演), 2014年1月23日, 北海道立道民活動センター(かでの27)(北海道)

上田 涼平, 山口 周, 三好 正悟, 田中 和彦, 岡田 卓, Fe-Zn 系金属間化合物の高压相変態, 日本鉄鋼協会第166回講演大会, 2013年9月19日, 金沢大学(石川)

上田 涼平, 岡田 卓, 田中 和彦, 三好 正悟, 山口 周, DAC を用いた高压下における Fe-Zn 系金属間化合物の相変態挙動, 電気化学会 新しい固体化学の指針を探る研究会 若手研究発表会, 2013年3月7日, 東京工業大学(東京)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ionics.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山口 周 (YAMAGUCHI, Shu)
 東京大学・大学院工学系研究科・教授
 研究者番号: 10182437

(2)研究分担者

田中 和彦 (TANAKA, Kazuhiko)
 東京大学・大学院工学系研究科・
 技術専門職員
 研究者番号: 20456156