

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2014

課題番号：25709066

研究課題名(和文) 延性/脆性/延性サンドイッチ構造を有する脆性薄膜層の靱性化機構

研究課題名(英文) Toughening mechanism of laminar brittle phases sandwiched by ductile phases

研究代表者

岡本 範彦 (OKAMOTO, Norihiko)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60505692

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,700,000円

研究成果の概要(和文)：自動車ボディパネルや建材などに幅広く使用されている合金化溶融亜鉛めっき(GA:Galvannealed)鋼板は、成形加工時にめっき皮膜が剥離する場合があるが、その詳細は不明であった。研究代表者は、めっき皮膜を構成する5種類のFe-Zn系金属間化合物の各相単相の多結晶・単結晶および異相界面を含む複相の微小試験片の変形試験法を系統的に行うことにより、めっき皮膜の変形および破壊挙動の素機構を明らかにし、耐皮膜剥離特性を向上させるための指針を得た。

研究成果の概要(英文)：Galvannealed (GA) steels have been widely used in the automobile industry because of their high corrosion resistance, weldability, and paintability. When GA steels are deformed under severe conditions such as press-forming operations, the coating layer occasionally fails by decohesion at the coating-substrate interface. However, the mechanism of the coating decohesion has not been clarified yet. In the present research, we have performed systematic compression deformation experiments of single-phase polycrystalline and single-crystalline micropillars and two-phase micropillars with one hetero-interface of the five different intermetallic compounds in the iron-zinc system constituting the coating layer of GA steels. We have clarified the fundamental mechanisms of the deformation of the coating layer and proposed a guideline for improving the decohesion-resistance of the coating layer of GA steels.

研究分野：金属材料

キーワード：微小寸法試料 単結晶 結晶構造 集束イオンビーム(FIB)法 走査透過電子顕微鏡 異相界面 塑性変形 正20面体クラスター

1. 研究開始当初の背景

合金化溶融亜鉛めっき(GA:Galvannealed)鋼板は、Znによる犠牲防食効果を利用した防錆鋼板であり、自動車ボディパネルや建材などに幅広く使用されている。GA鋼板のめっき皮膜中には、合金化熱処理によって Γ 、 Γ_1 、 δ_{1k} 、 δ_{1p} 、 ζ 相と呼ばれる5種類のFe-Zn系金属間化合物(IMC)相が層状に形成されている(図1a左)が、いずれの結晶構造も複雑であり室温で塑性変形能に富むとは考え難い。しかし、申請者はごく最近、集束イオンビーム(FIB)法でめっき皮膜から各IMC単相多結晶マイクロピラーを作製し圧縮試験を行った結果、 Γ_1 、 δ_{1k} および δ_{1p} 相は全く塑性変形を示さない一方で、鋼板に最も近い Γ 相と最表面側の ζ 相が室温で塑性変形能を有することを見出した(図1b)。つまり、脆性相が延性相にサンドイッチされた多層膜構造を有している。しかし、GA鋼板をプレス加工した際、加工条件さえ整っていればめっき皮膜の剥離が殆ど生じないという事実は、ある加工条件化において「脆性相が靱性化している」ことを示唆している。

しかし、延性相と脆性相が層状に積層した延性/脆性複層材における脆性相の変形機構に関する研究は数例しか無い(Y. Tomota et al., *Acta Mater.* **51** (2003) 805; M. Umemoto, *Mater. Sci. Eng. A375-377* (2004) 894)。そこで申請者は、まず塑性変形能を有する Γ および ζ 相の変形機構(すべり系、臨界分解剪断応力(CRSS))を単結晶微小試験片圧縮試験により明らかにした上で、延性相と脆性相が隣接する複相微小試験片のSEM内その場観察変形試験を行い、変形・破壊挙動を直接観察することにより、延性/脆性複層材における脆性相の靱性化機構を解明するという本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

(1) 変形・破壊挙動を原子レベルで調査するにあたって、報告されているFe-Zn系金属間化合物相の結晶構造に誤謬があることがわかったため、まず放射光X線回折法および走査透過電子顕微鏡法(STEM)により δ_{1p} および δ_{1k} 相の結晶構造を決定する。

(2) 塑性変形能を有する Γ および ζ 相の変形機構(すべり系、臨界分解剪断応力(CRSS))を単結晶微小試験片圧縮試験により明らかにする。

(3) 延性相と脆性相が隣接する複相微小試験片のSEM内その場観察変形試験を行い、変形挙動を直接観察することにより、延性/脆性複層材における脆性相の靱性化機構を解明する。

3. 研究の方法

(1) Znセルフフラックス法により δ_{1p} および δ_{1k} 相の単結晶育成に成功した(約 $\phi 10 \times 20$ mm)。これからSTEM観察用試料をイオン研磨により作製した。STEM観察には、(株)日本電子JEM-ARM200Fを使用した。放射光X線回折用の微小単結晶試料(約 $\phi 20 \times 20$ μm)は、集束イオンビーム(FIB)加工装置により切削加工した。

SPring-8のビームラインBL02B1にて大型湾曲イメージプレートを使用し、入射X線エネルギー35 keVにて測定を行った。構造解析にはSHELXおよびWinGXを使用した。

(2) δ_{1p} および δ_{1k} 相と同様に Γ および ζ 相の単結晶育成をセルフフラックス法により試みたが微小な単結晶(粒径:数百 μm)しか得られなかった。そこで、この微小単結晶粒からFIBにより角柱状の単結晶マイクロピラーを切削加工した。試料サイズは一辺1~10 μm でアスペクト比は約1:3とした。電子線後方散乱回折法(EBSD)によりマイクロピラーの圧縮軸方向、側面面指数を決定した。圧縮試験は、ダイヤモンドフラットパンチを備えたナノインデントーにより、室温、荷重速度一定で行った。

(3) 図1a右に示すように、FIBを用いて、Fe/ Γ 、 Γ/Γ_1 、 Γ_1/δ_{1k} 、 δ_{1k}/δ_{1p} 、 δ_{1p}/ζ 界面を含む複相マイクロピラーをアスペクト比が約1:3になるように作製した。圧縮試験はダイヤモンドフラットパンチを備えたSEM内その場観察用ナノインデントーInSEM(Nanomechanics, Inc.)を用いて、室温、歪速度一定の条件で行った。

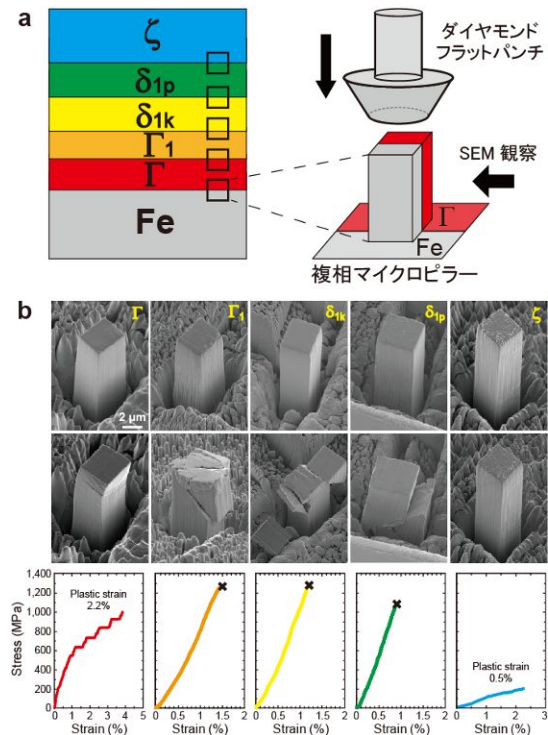


図1. (a) GA鋼板のめっき皮膜の断面模式図および異相界面を有する複相マイクロピラーのSEM内その場観察圧縮試験の模式図。(b) Fe-Zn系金属間化合物相の多結晶マイクロピラーの圧縮前後のSEM二次電子像および応力歪み曲線。

4. 研究成果

(1) 図2aに δ_{1p} 相の $[11\bar{2}0]$ 入射STEM-環状明視野(ABF)像を示す。点線四角は単位胞を表すが、 δ_{1p} 相は六方晶系の空間群 $P6_3/mmc$ に属し、 $z=1/4$ と $3/4$ に鏡面が存在するため、 c 軸方向

に 1/4 倍した領域が最小繰り返し単位となる。その拡大図を図 2b に示す。従来報告されている結晶構造パラメータ[Belin & Belin, *J. Solid State Chem.* **151**, 85 (2000).]を基に計算した ABF 像(図 2c)と比較すると、実線および破線青丸で囲んだ部分のコントラストが大きく異なる。解析の結果、報告された 52 個の結晶学的サイトのうち、少なくとも 2 つのサイトの原子座標が間違っていることを明らかにした。この情報を基に、放射光 X 線回折データを解析し、結晶構造の精密化を行ったところ、Belin らが報告しているように Fe 原子が 20 面体クラスターの頂点を優先占有している(図 3a)のではなく、Fe 原子は Zn 原子が頂点を占有する 20 面体クラスターの中心を優先占有する(図 3b)ことを明らかにした。

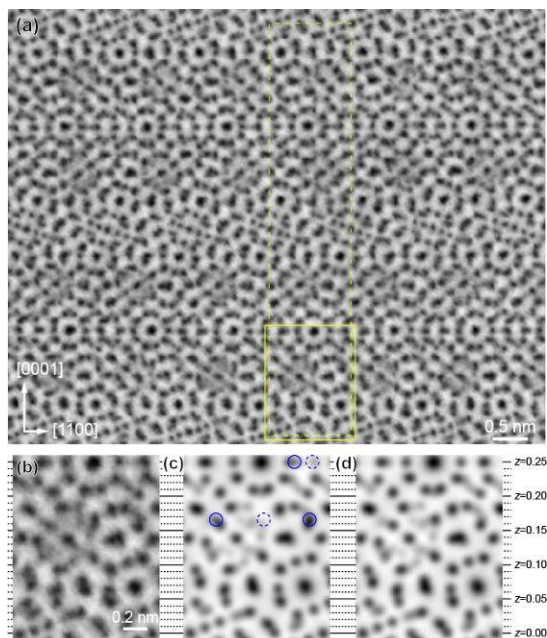


図 2. (a) δ_{1k} 相の $[11\bar{2}0]$ 入射 STEM-ABF 像. (b) (a) 中の実線四角で囲んだ部分の拡大像. (c) Belin らの結晶構造パラメータおよび (d) 放射光 X 線回折により得られた結晶構造パラメータを基に計算した ABF 像.

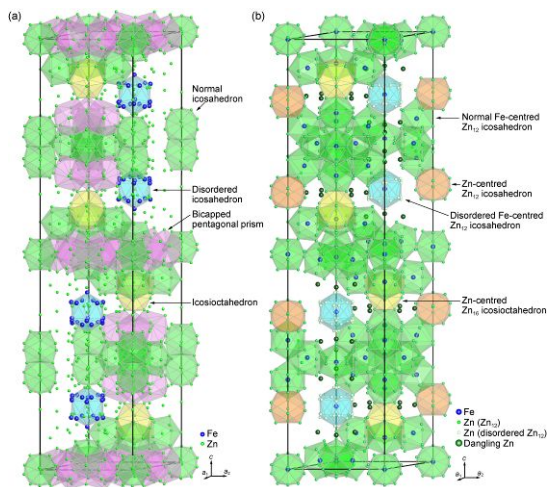


図 3. (a) Belin らの結晶構造モデル. (b) 放射光 X 線回折により得られた結晶構造モデル.

δ_{1k} 相は、 δ_{1p} 相を母構造としながら、 a 軸方向に 3 倍の周期を有することがわかった。また、 δ_{1p} 相の $c/2$ の高さのユニットレイヤーが、 c 軸方向にランダムに積層した Order-Disorder 構造を有することを STEM 観察により明らかにした(図無し)。今まで δ_{1k} 相の結晶構造の詳細が明らかでなかったのは、Order-Disorder 構造(積層ランダム性)を有するため通常の X 線回折では解析が不可能であったためと考えられる。原子配列のランダム性を直接観察できる STEM 法により初めて構造解析が可能となったと言える。

(2) 様々な圧縮軸方位で ζ 相マイクロピラーの圧縮試験を行った結果、 $[001]$ 方位近辺以外では、大きな塑性変形能を示した(塑性歪 20%以上)。図 4a に圧縮試験後のマイクロピラーの二次電子像を示す。すべり線の二面解析の結果、幅広い圧縮軸方位で $\{110\}$ すべりが生じることがわかった。また側面にすべり方向を含んだマイクロピラーの圧縮試験を行うことによって、すべり方向は $\langle 112 \rangle$ であることを確認した。この $\{110\}\langle 112 \rangle$ すべりのシュミット因子がゼロとなる $[30\bar{7}]$ 方位で圧縮した結果、 $(100)[001]$ すべりが活動することがわかった。これらの 2 つのすべり系の CRSS を基に、それぞれが活動しうる圧縮軸方位をステレオ投影図にプロットしたものを図 4b に示す。 $(100)[001]$ すべりの CRSS は $\{110\}\langle 112 \rangle$ すべりのそれよりも 3 倍以上大きいことから、非常に狭い領域でしか活動しない。

図 4c に示すように、面間角は $\{110\}$ $(010)\square(100)$ の順に広いにも関わらず、 (010) 面すべりが活動しないのは、 $\{110\}$ および (100) すべりでは Fe 原子を中心とする Zn_{12} 二十面体クラスターが切断されないのに対し、 (010) すべりではどのような面を選択しても Zn_{12} 二十面体クラスターが切断されてしまうことに起因すると考えられる。実際、Fe-Zn 結合距離は Zn-Zn 結合距離も短く、Fe-Zn 結合の方が強いので、Fe 原子を中心とする Zn_{12} 二十面体クラスターは強固であると考えられる。

$\{110\}\langle 112 \rangle$ すべりが活動する $[16\ 15\ 20]$ 方位において、マイクロピラーのサイズを変えて、CRSS のサイズ依存性を調べた。図 4d に示すように、CRSS はサイズの増加とともに減少し、FCC や BCC 金属と同様にべき乗則に従うことがわかった。このべき乗則近似曲線を 20~30 μm まで外挿した CRSS の値(62~76 MPa)は、バルクでの CRSS とみなせる。

$(100)[001]$ すべりの CRSS は $\{110\}\langle 112 \rangle$ すべりのそれよりも相当大きいので、等軸多結晶において $(100)[001]$ すべりが活動することはほとんど考えられない。 $\{110\}\langle 112 \rangle$ すべり系は実質 2 つの独立なすべりしか含まないため、フォン・ミーゼスの条件(5 つの独立なすべり)を満たさず、 ζ 相等軸多結晶の塑性変形は困難である。実際 GA 鋼板の皮膜内では、 ζ 相は等軸多結晶ではなく $[001]$ 配向しており、完全に $[001]$ 配向していると仮定した場合、フォン・ミーゼスの条件は 5 つから 3 つに軽減される。しかし、それでも独立なすべり系は足りない。このことは、 ζ 相多結晶マイ

クロピラーが塑性変形を示すものの、すぐに破断した(図 1b)ことを説明するものである。もし Zn_{12} 二十面体クラスターを繋ぐ Zn_3 サイト(図 4c 参照)を Zn よりも大きな原子(例えば Al)などで置換することができれば、(100)面の面間隔が増大し(100)[001]すべりが容易になると予想される。

(3) 異相界面を含む複相マイクロピラーの SEM 内その場観察圧縮試験を行った結果、脆性/脆性相の組み合わせの Γ_1/δ_{1k} , δ_{1k}/ζ 複相マイクロピラーは、塑性変形せず脆性的に破壊した。延性/脆性相の組み合わせの Γ/Γ_1 複相マイクロピラーも、同じく脆性的に破壊した。しかし、同様に延性/脆性相の組み合わせの δ_{1p}/ζ 複相マイクロピラーでは、単相では脆性的な性質を示す δ_{1p} 相が塑性変形を示し、全体として 10%程度の塑性歪を示した。これは δ_{1p} 相が塑性変形能を有する ζ 相と接することに起因していると考えられる。また、 ζ 相の厚さを $2\ \mu m$ で一定とし、 δ_{1p} 相の厚さを $2\ \mu m$, $4\ \mu m$, $8\ \mu m$ と増大させるに従って、破断までの塑性歪量は減少し、 $8\ \mu m$ ではほとんど塑性変形せずに破断した。脆性材料多結晶において、クラックが形成されたとしてもそれが進展するのに必要な応力が、結晶粒微細化による Hall-Petch 則に従う降伏応力よりも大きいならば塑性変形を示す可能性があることが示唆されている[Baker and Schulson, *Metall. Trans.* **A15**, 1129 (1984).]。これを満たす最小の粒径(臨界粒径)は破壊靱性値に強く依存する。一方、延性/脆性相の組み合わせの複相マイクロピラーに同様の関係を適用し、クラックが進展しうる距離を脆性相の厚さと見なすと、臨界厚さが $4\ \mu m$ と $8\ \mu m$ の間にあることが示唆される。延性相に挟まれた脆性相が靱性化するかどうかは、このように脆性相の厚さおよびその破壊靱性値に大きく依存していると考えられる。

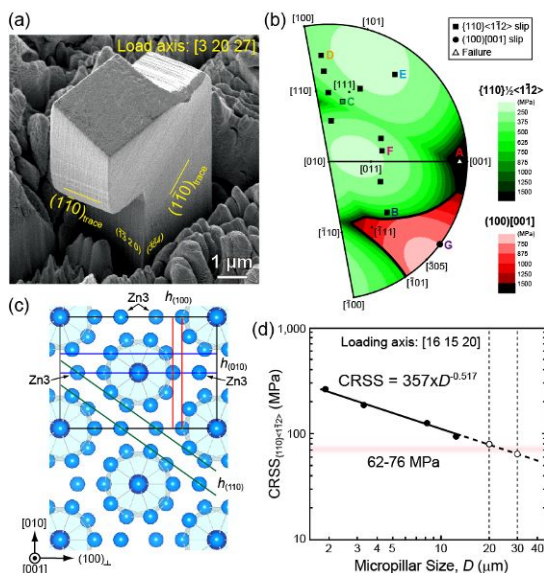


図 4. (a) ζ 相マイクロピラーの圧縮試験後の SEM 二次電子像。(b) $\{110\}\langle 112\rangle$ すべりおよび (100)[001] すべりが活動する圧縮軸方位領域のステレオ投影図。(c) ζ 相構造の [001] 投影図。(d) [16 15 20] 方位での CRSS のピラーサイズ依存性。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 11 件)

Arrangements of Fe-Centered Zn_{12} Icosahedra in Fe-Zn Intermetallic Compounds Determined by Ultra-High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy
 Norihiko L. Okamoto, Akira Yasuhara, Katsushi Tanaka and Haruyuki Inui
Materials Research Society Symposium Proceedings, 査読有, Vol. 1760 (2015).
<http://dx.doi.org/10.1557/opl.2015.10>

Order-Disorder Structure of the δ_{1k} Phase in the Fe-Zn System Determined by Scanning Transmission Electron Microscopy
 Norihiko L. Okamoto, Akira Yasuhara, and Haruyuki Inui
Acta Materialia, 査読有, Vol. 81, 345–357 (2014).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.025>

Compression of Single-Crystal Micropillars of the Γ Intermetallic Phase in the Fe-Zn System
 Masahiro Inomoto, Norihiko L. Okamoto and Haruyuki Inui
Advanced Materials Research, 査読有, Vol. 922, 264–269 (2014).
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.922.264>

“Crystal Structure Refinement of the δ_{1p} Phase in the Fe-Zn System by Single-Crystal X-ray Diffraction Combined with Scanning Transmission Electron Microscopy”
 Norihiko L. Okamoto, Katsushi Tanaka, Akira Yasuhara, and Haruyuki Inui
Acta Crystallographica B, 査読有, Vol. 70, 275–282 (2014).
<http://dx.doi.org/10.1107/S2052520613034410>

“Specimen- and Grain-Size Dependence of Compression Deformation Behavior in Nanocrystalline Copper”
 Norihiko L. Okamoto, Daisuke Kashioka, Tetsuji Hiratoh, and Haruyuki Inui
International Journal of Plasticity, 査読有, Vol. 56, 173–183 (2014).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijplas.2013.12.003>

“Micropillar Compression Deformation of Single Crystals of the Intermetallic Compound ζ -FeZn₁₃”
 Norihiko L. Okamoto, Masahiro Inomoto, Hiroki Adachi, Hiroshi Takebayashi, and Haruyuki Inui
Acta Materialia, 査読有, Vol. 65, 229–239 (2014).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.065>

“Quantitative Z-Contrast Imaging of Supported Metal Complexes and Clusters—A Gateway to Understanding Catalysis on the Atomic Scale”

Nigel D. Browning, Ceren Aydin, Jing Lu, Apoorva Kulkarni, Norihiko L. Okamoto, Volkan Ortalan, Bryan W. Reed, Alper Uzun, and Bruce C. Gates

ChemCatChem, 査読有, Vol. 5, Issue 9, 2673–2683 (2013).

<http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201200872>

“Compression Deformability of Γ and ζ Fe-Zn Intermetallics to Mitigate Detachment of Brittle Intermetallic Coating of Galvannealed Steels”

Norihiko L. Okamoto, Daisuke Kashioka, Masahiro Inomoto, Haruyuki Inui, Hiroshi Takabayashi, and Shu Yamaguchi

Scripta Materialia, 査読有, Vol. 69, Issue 4, 307–310 (2013).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.05.003>

“Micropillar Compression Deformation of Fe-Zn Intermetallic Compounds in the Coating Layer of Galvannealed Steel”

Norihiko L. Okamoto, Daisuke Kashioka and Haruyuki Inui

Materials Research Society Symposium Proceedings, 査読有, Vol. 1516, 283–288 (2013).

<http://dx.doi.org/10.1557/opl.2012.1752>

“Investigation of Specimen- and Grain-Size Dependence of Yield Stress in Electrodeposited Nanocrystalline Copper through Micropillar Compression”

Norihiko L. Okamoto, Daisuke Kashioka and Haruyuki Inui

Materials Research Society Symposium Proceedings, 査読有, Vol. 1513, 1–6 (2013).

<http://dx.doi.org/10.1557/opl.2013.559>

“Compression of Single-Crystal Micropillars of the ζ Intermetallic Phase in the Fe-Zn System”

Masahiro Inomoto, Norihiko L. Okamoto, Haruyuki Inui

Materials Research Society Symposium Proceedings, 査読有, Vol. 1516, 157–162 (2013).

<http://dx.doi.org/10.1557/opl.2012.1667>

[学会発表] (計 8 件)

Norihiko L. Okamoto

Arrangements of Fe-Centered Zn_{12} Icosahedra in Fe-Zn Intermetallic

Compounds Determined by Ultra-High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy

Materials Research Society Fall Meeting, 2014 年 12 月 2 日, ボストン(米国).

Norihiko L. Okamoto

Micropillar Compression Deformation of Single Crystals of Fe-Zn Intermetallic Compounds Constituting the Coating Layer of Galvannealed Steels, Masahiro Inomoto and Haruyuki Inui

Materials Research Society Fall Meeting, 2014 年 12 月 2 日, ボストン(米国).

岡本範彦

「GA 鋼板のめっき被膜を構成する Fe-Zn 系金属間化合物の結晶構造と力学特性」
日本金属学会第 155 回大会, 2014 年 9 月 25 日, 名古屋大学(愛知県名古屋市).

岡本範彦

「Fe-Zn 系金属間化合物 ζ 相のマイクロピラー圧縮変形 – Zn_{12} 二十面体の挙動–」
日本金属学会第 154 回大会, 2014 年 3 月 23 日, 東京工業大学(東京都目黒区).

Norihiko L. Okamoto

“Compression Deformation of the Fe-Zn Intermetallic Compounds Constituting the Coating Layer of Galvannealed Steels”, *THERMEC 2013*, 2013 年 12 月 4 日, ラスベガス(米国).

Masahiro Inomoto

“Compression of Single-Crystal Micropillars of the Γ Intermetallic Phase in the Fe-Zn System”

THERMEC 2013, 2013 年 12 月 4 日, ラスベガス(米国).

岡本範彦

「合金化溶融亜鉛めっき鋼板の被膜を構成する Fe-Zn 系金属間化合物相のマイクロピラー圧縮試験」

日本鉄鋼協会第 166 回秋季講演大会, 2013 年 9 月 19 日, 金沢大学(石川県金沢市).

岡本範彦

「Fe-Zn 系金属間化合物 δ_{1p} 相の単結晶 X 線構造解析 – ζ 相構造との類似性–」

日本金属学会第 153 回大会, 2013 年 9 月 19 日, 金沢大学(石川県金沢市).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

研究者個人 HP:

<http://nlokamoto.web.fc2.com/>

所属研究室 HP:

<http://imc.mtl.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 範彦 (OKAMOTO, Norihiko)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 60505692

(2) 研究分担者

該当者無し

(3) 連携研究者

該当者無し