

合金化溶融亜鉛めっき鋼板を用いた
ホットスタンプ技術に関する研究

仙石 晃大

目次

第1章 序論.....	1
1.1 自動車業界を取り巻く環境.....	1
1.2 自動車用鋼板の高強度化.....	6
1.3 ホットスタンプ技術.....	8
1.4 めっき鋼板を用いたホットスタンプ技術に関する研究.....	11
1.5 本研究の目的と論文の構成.....	15
第1章の参考文献.....	17
第2章 ホットスタンプ加熱過程におけるめっき構造の変化	21
2.1 諸言.....	21
2.2 実験方法.....	22
2.2.1 試料の作製方法	22
2.2.2 めっき層構造の分析方法	23
2.2.3 高温顕微鏡を用いた in-situ 観察方法.....	24
2.3 実験結果.....	25
2.3.1 めっき相の形成量	25
2.3.2 めっき組織及びめっき組成	29
2.3.3 めっきの表面形態変化	34
2.4 考察.....	35
2.5 結言.....	38
第2章の参考文献.....	39
第3章 ホットスタンプ加熱中の液相 Zn 存在量の同定	41
3.1 諸言.....	41
3.2 実験方法.....	43
3.2.1 試料の作製方法	43
3.2.2 ホットスタンプ加熱中の液相 Zn 存在量の同定方法.....	44
3.2.2.1 SEM-BSE 観察による判定.....	44
3.2.2.2 Zn-Fe 金属間化合物の面積率測定による判定.....	44
3.2.2.3 XRD 測定による判定	46

3.3	実験結果及び考察	48
3.3.1	SEM-BSE 観察による判定	48
3.3.2	Fe-Zn IMC および Zn の面積率測定による判定	51
3.3.3	XRD 測定による判定	54
3.3.3.1	Γ 相ピークを用いた判定	54
3.3.3.2	δ_1 相, Γ 相, Γ_1 相の3相ピークを用いた判定	57
3.3.4	判定方法まとめ	60
3.4	結言	61
	第3章の参考文献	62
第4章	Fe-Zn 固溶体の機械特性及び結晶構造	63
4.1	諸言	63
4.2	実験方法	64
4.2.1	試料の作製方法	64
4.2.2	硬度測定方法	64
4.2.3	マイクロピラー法を用いた圧縮試験方法	65
4.2.4	TEM を用いた結晶構造解析	66
4.3	実験結果	68
4.3.1	Fe-Zn 固溶体の硬度	68
4.3.2	Fe-Zn 固溶体の圧縮特性	69
4.3.3	Fe-Zn 固溶体の結晶構造解析	72
4.3.3.1	完全固溶体化後の Fe-Zn 固溶体	72
4.3.3.2	形成初期の Fe-Zn 固溶体	79
4.4	考察	81
4.5	結言	84
	第4章の参考文献	85
第5章	焼戻しによるめっき構造の変化及び耐食性への影響	86
5.1	諸言	86
5.2	実験方法	87
5.2.1	試料の作製方法	87
5.2.2	めっき層構造の分析方法	88
5.2.3	耐食性評価方法	88
5.3	実験結果	89

5.3.1	焼戻し温度の影響	89
5.3.2	焼戻し時間の影響	91
5.3.3	Fe-Zn 固溶体中の初期 Zn 濃度の影響	92
5.3.4	耐食性評価	94
5.4	考察	97
5.4.1	ラメラ組織の形成メカニズム	97
5.4.2	ラメラ組織の形成と耐食性の関係	98
5.5	結言	99
	第 5 章の参考文献	100
	第 6 章 結論	102
	謝辞	104

第1章 序論

1.1 自動車業界を取り巻く環境

近年、地球温暖化や大気汚染等の環境問題が深刻化していることから、世界中で環境問題への関心が高まっており、環境保護に対する取り組みがなされている。例えば、地球温暖化の防止策としては、温室効果ガスであるCO₂の排出量を抑制することが着目されている。その中でも乗用車やトラック等の自動車から排出されるCO₂の絶対量が多いことから、世界各国で自動車のCO₂排出量の規制が強化されている。自動車のCO₂排出量を低減するためには燃費を向上する必要がある、Fig. 1-1に示すようにその目標値が年々厳格化している¹⁾。日本では2015年時点でのCO₂排出量規制値が137 g/km (1 km走行あたりCO₂排出量を137 g以下とする)であり、これは一般的な燃費の値に換算すると17.0 Km/L (ガソリン1 L当たり17.0km以上走行する)となる。2020年のCO₂排出量規制値は114 g/km (20.3 km/L)に設定されており、5年間で15%以上燃費を向上することが求められている。さらに厳しい規制値が設定されている欧州においては、2015年の規制値が130 g/kmであるのに対して、2021年の規制値は95 g/kmに設定されており、5年間で約30%の燃費を向上することが求められている。このような厳しい規制値を達成するまでに燃費を向上するために、CO₂排出の原因となるガソリンの使用量を減らすという観点から、内燃機関と電気モーターの2種類の動力源を持つハイブリッド車が開発されており、その車両数も大幅に増加している。さらに、内燃機関を持たず電気モーターのみを動力源とする電気自動車や、水素と大気中の酸素を反応させることで電気を生み出す燃料電池車も開発されており実用化している。このようなガソリンの使用量を減らした自動車の比率を増加することが有効であると考えられ、各国でその車両数の増加を推進するような方策が取られている。また、これらの動力源の変更に加えて、Fig. 1-2に示すようにCO₂排出量と車体重量には相関があり、車体軽量化が燃費の向上に大きく影響することが報告されている^{2,3)}。

車体軽量化の効果は、Fig. 1-3に示すように車体重量を100 kg軽くすることによって燃費を1 km/L程度の向上ができることが分かる³⁾。そのため、各自動車メーカーにおいて、車体軽量化は重要な課題として設定されている。

その一方で、交通事故による死亡者の減少や傷害の軽減が強く望まれ、自動車への安全や安心に対する社会的ニーズが高まっている。そのような背景から、車体同士の衝突といった交通事故の際に、乗員の生命を守り死亡者数を減少するために、自動車車体の衝突安全性の向上が重要であると考えられている。このようなニーズの高まりから、例えば、独立行政法人自動車事故対策機構(JNCAP)ではFig. 1-4に示すような自動車衝突試験による評価結果が公表されており^{4,5)}、自動車を購入する消費者が衝突安全性を確認する環境も整ってきている。衝突事故が発生した際に乗員を保護するためには、衝突時の衝撃に耐える必要がある、そのためには車体強度を向上することが重要である。

その具体的な方法としては、自動車部材の板厚を増加することや、補強部品を追加することが挙げられるが、これらの方法は車体重量の増加に繋がる。

上述した様に、自動車に対しては環境保護の観点からは CO₂ 排出量の低減を目的とした車体軽量化と合わせて、衝突安全性を高める目的で車体強度の向上が求められている。自動車部材の板厚を低減することや部品数を減らすことで車体軽量化を達成すると、車体強度が低下して衝突安全性も下がってしまいます。その一方で、自動車部品の板厚を増加することや、補強部品を追加すること衝突安全性を高めると、車体重量が増加して CO₂ 排出量が増大してしまう。こういった相反するニーズを満たす方法として、自動車車体部材の大半を占める素材である鉄鋼材料と比較して、比重が小さい利点のあるアルミニウム合金^{6,7)}等の軽合金や、炭素繊維強化プラスチック (CFRP : Carbon Fiber Reinforced Plastics)⁸⁾を使用することが挙げられる。これらの材料は一部採用された実績があるものの、自動車部材への製造工程において成形性や溶接性等の生産性が低下することや、素材コストの増大等が原因で適用は限定的である。さらに、近年では自動車車体の軽量化による自動車走行時の CO₂ 排出量の低減に加えて、素材の製造時の CO₂ 排出量や、自動車を使用し終えた後のリサイクル性まで考慮したトータルの CO₂ 排出量を議論するライフサイクルアセスメントという概念が注目を浴びている^{6,7)}。このライフサイクルの考え方によると、例えば、アルミニウムの製造時には製錬をするために多量の電気が必要となり、その電力を生み出すためには CO₂ 排出量が増大する。また、CFRP では樹脂や炭素繊維の複合材料であり、リサイクル性に関して課題がある。そのため、ライフサイクルアセスメントの観点では、鉄鋼材料は環境への負荷が少なく、優れているという報告がある^{9,10)}。

このような背景から、鉄鋼材料、特に高強度鋼板を用いた車体軽量化と衝突安全性の両立を達成することが注目されている。高強度鋼板を用いることで、板厚を低減した場合においても従来と同様の部品強度を担保することが可能となる。このような高強度鋼板を適用することによって、自動車車体部品を薄肉化して軽量化と衝突安全性の両立する技術に対してニーズが高まっており、またその適用が急激に拡大している¹¹⁾。Fig. 1-5 に示すように、自動車車体に用いられる鉄鋼材料の最大強度が増加し、ハイテンの使用比率も増大することが予想されている¹²⁾。この予測からも鉄鋼材料の高強度化ニーズが高まっていることが明らかである。

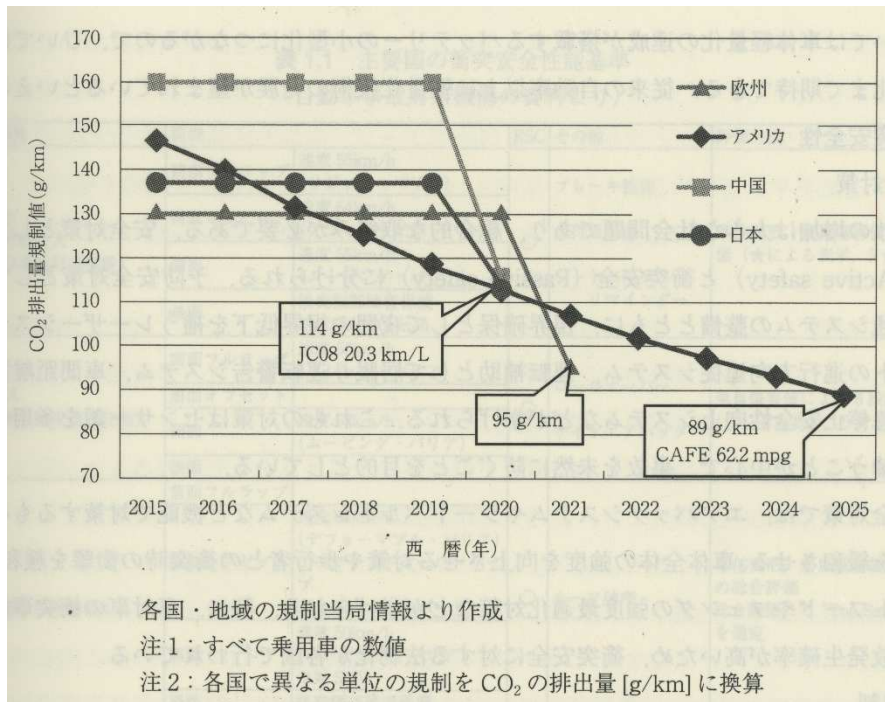


Fig. 1-1. Regulations of CO₂ emission of automobile in each country and area¹⁾.

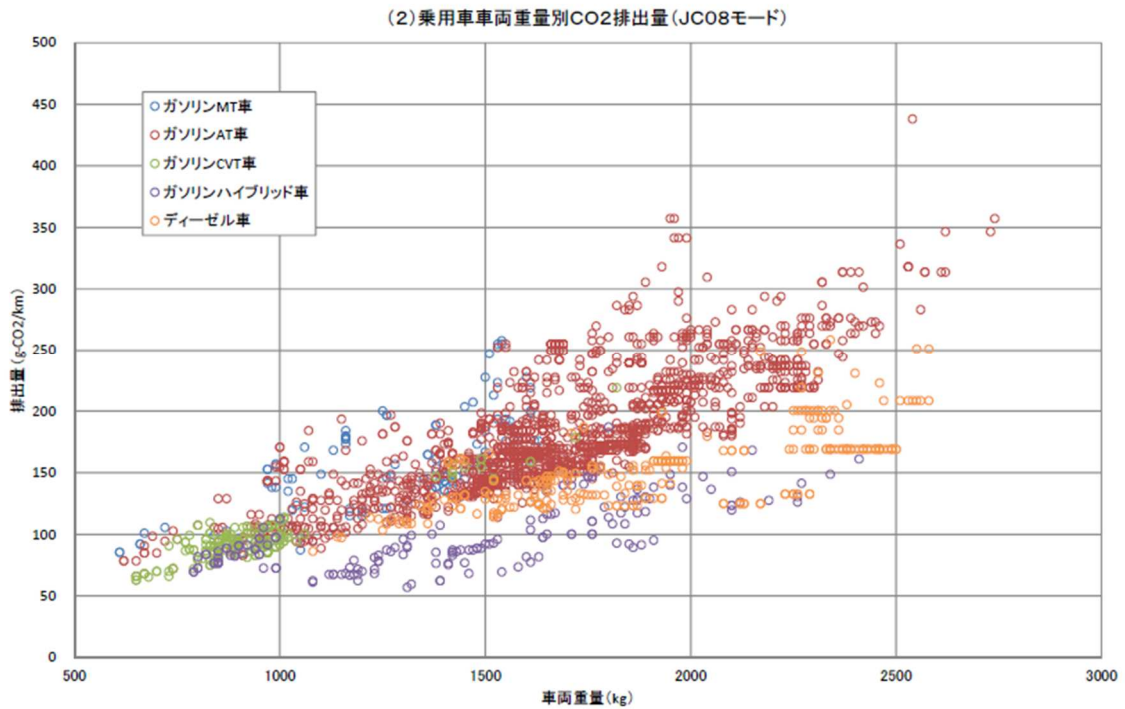


Fig. 1-2. Fuel consumption and CO₂ emission of automobile²⁾.

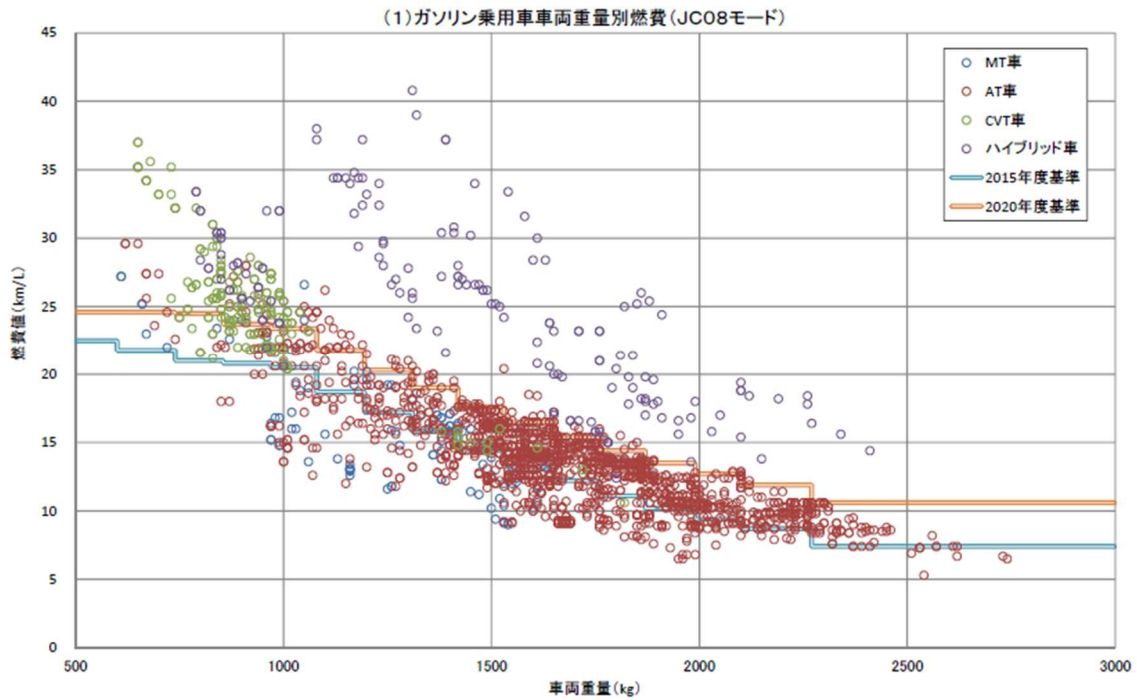


Fig. 1-3. Fuel consumption and CO2 emission of automobile³⁾.



Fig. 1-4. Assessment of crash safety performance⁴⁾.

1.2 自動車用鋼板の高強度化

自動車には、鉄鋼材料、アルミニウム合金、CFRP、ガラスやゴム等、様々な素材がその特性に応じて部品毎に使用されている。その中でも、鉄鋼材料はパネル、ボディーや足回り部品等を中心に大量に使用されている重要な素材である。鉄鋼材料の特徴として、地球上に豊富な資源が存在し大量製造が可能であり、比較的安価であることが挙げられる。さらに、リサイクル性も高いことから世界中で最も汎用的に使用されている金属材料である。鉄鋼材料が様々な用途に使用される理由を性能面から考えると、鋼中に添加する元素や製造時の加熱条件及び冷却条件等を制御することで、様々な機械特性を持った製品を製造できるといった利点が挙がる。詳細は後述するが、鉄鋼材料の種類(鋼種)が多岐に渡る理由の一つが、様々な相変態が存在することにある。特に、オーステナイトからフェライトといった固相から固相への変態があり、さらに、Fe-C の二元系状態図を考えた際にはセメンタイト (Fe_3C) も関与する。これらの変態に加えて、添加元素に応じた固容量の制御や、析出物の量や形態を巧みに制御することで様々な金属組織を持つ鉄鋼材料を生み出している。Fig. 1-6 に示すように、鉄鋼材料の各種変態組織の強度レベルは幅広く、金属材料の中でも類をみない材料である¹³⁾。

このような鉄鋼材料の中でも、自動車用鋼板は様々な要求に応じて様々な鋼種が開発されてきた。Fig. 1-7 に示すように、自動車用鋼板は様々な強度レベルの鋼板が開発実用化しており、その種類も豊富である^{14,15)}。例えば、外板パネルに用いられる鋼板では意匠性を高めるために、深絞り成形に適していることが望まれる。そのため、Ti や Nb を添加することで固溶 C や固溶 N といった侵入型元素を炭化物や窒化物として析出させて固定することで成形性を高めた Interstitial Free 鋼板 (IF 鋼板) が広く使用されている^{16,17)}。さらに、成形時には IF 鋼と同様に高い成形性を有しながら、成形後の塗装焼付け工程での熱処理において硬化させる焼付け効果 (BH : Bake Hardening) 特性を活用した BH 鋼板も外板パネル用鋼板として用いられている¹⁸⁻²⁰⁾。BH 特性が発現される原理は、極微量に鋼板中に残存させた固溶炭素が、熱処理時において鋼中を移動し時効硬化することによる。これらパネル用に多く用いられる鋼板と比較して、ボディー用鋼板では更に引張強度の高いハイテン材が多く使用されている²⁰⁾。鋼板強度を高める強化機構として、固溶強化、析出強化や変態強化があり、それらに微細化強化を組み合わせることで複合的に高強度な鉄鋼材料を生み出している²¹⁾。Mn や Si 等の固溶強化を活用した C-Mn 鋼や、微細な Nb や Ti 等の炭窒化物の析出強化を活用した High Strength Low Alloy (HSLA) 鋼^{22,23)}がこれまでに実用化されてきた。さらに近年では変態強化を活用し軟質なフェライト相の中にマルテンサイト組織を分散させた Dual Phase (DP) 鋼^{24,25)}、加工誘起マルテンサイトを活用するために残留オーステナイトを安定化させている TRIP 鋼やマルテンサイト鋼²⁶⁾によりその強度は大幅に増加している。

しかしながら、Fig.1-7 にも示すように一般的に鋼の強度が上昇するに伴って延性は低下する傾向にある。自動車用部材を製造する際には、鋼板を様々な形状にプレス成形

する必要があるが、延性の低下は成形性を損なわすことになり、その結果としてプレス成形時に部材が割れる原因となる。そのため、高強度の自動車用部材の製造を実現するために、強度と延性のバランスを高める材料開発^{27,28)}に加えて、プレス成形技術の向上^{29,30)}に関する研究開発が進んでいる。それらの結果として、1.1で述べたように自動車用鋼板の高強度化が進行していることが分かる。ここまでは鋼板自体を高強度化（ハイテン化）し、そのハイテン材を従来同様に冷間プレスによって成形して自動車用部材を製造するという視点から述べてきた。このような自動車用鋼板の高強度化に加えて、詳細は後述するが近年ではホットスタンプと呼ばれる自動車部材をプレス成形によって製造する際のプロセスまで考慮した高強度部材の製造方法が実用化している。

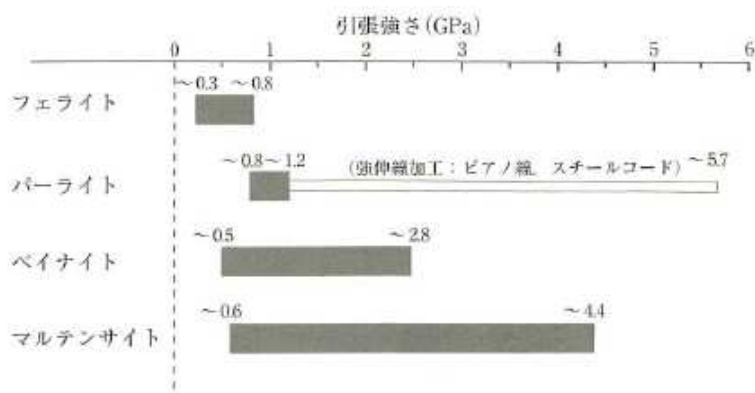


Fig. 1-6. Tensile strength level of each transformation structure of steel¹³⁾.

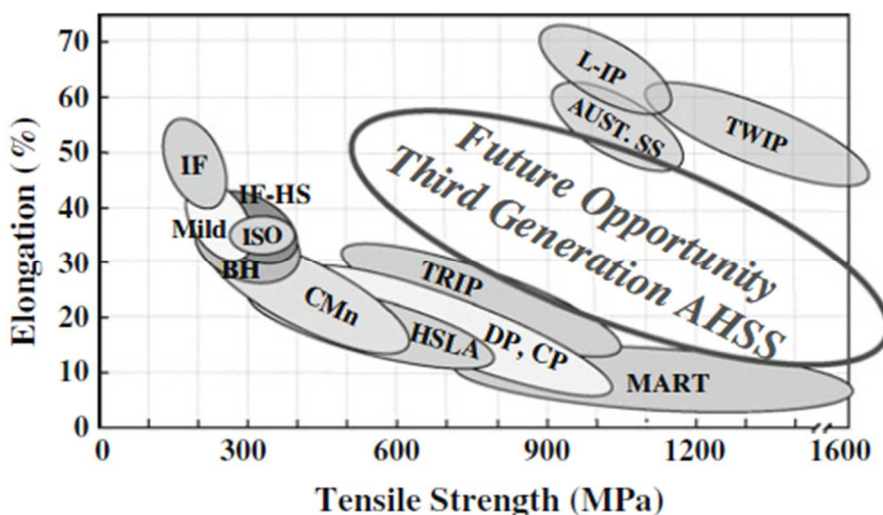


Fig. 1-7. Tensile elongation/strength combinations for various steel families, with First Generation AHSS in the lower right, Second Generation AHSS in the upper right, and a wide region representing the opportunity for Third Generation¹⁴⁾

1.3 ホットスタンプ技術

ホットスタンプとは、Fig.1-8 に示すように鋼板ブランクをオーステナイト単相域となる温度（Ac3 以上）まで加熱し、熱間でプレス加工することで成形すると同時に、金型でブランクを急冷して焼入れすることで、高強度の自動車用部材を製造する方法である^{26,31-33}。このホットスタンプ技術は 1980 年代にスウェーデンで開発されたものであり、開発当初は農具の製造に用いられていたが、1990 年代に自動車用部材に適用された。その後、Fig. 1-9 に示すようにホットスタンプにより製造される自動車用部品数は 2000 年代後半から急激に増加している³⁴。これは上述してきたように、自動車用鋼板の高強度化ニーズが高まってきたことにより、ハイテン材の冷間プレスでは到達が困難である高強度領域を製造できるという利点を生かして、ホットスタンプ技術が拡大したものと考えられる。ホットスタンプ部品は、Fig. 1-10 及び Fig.1-11 に示すように、乗員を保護するためにキャビン周りのピラー部品やレール部品、全面からの衝突での車体の変形を抑制するためのバンパー部品の補強部材に用いられている³⁴。ホットスタンプにより製造される自動車用部材として、引張強度 1500 MPa 級の材料が広く実用化されており、世界中で類似した成分のホットスタンプ用鋼板が用いられている。それらは一般的にはボロン鋼（Boron steel）と呼ばれ、欧州では 22MnB5 という規格で製造されている。また、更なる高強度化ニーズに対応するべく、引張強度 1500 MPa 以上の強度レベルのホットスタンプ用鋼板の開発に対する期待は大きい。しかしながら、ホットスタンプ部材についても高強度化するにしたがって、成形後の部材の引張特性や靱性が低下することによって、強度が高いながらも衝突時の破壊特性を向上できないという課題がある。それら課題について、適切に鋼材設計することによりホットスタンプ加熱時のオーステナイト粒を微細化することにより解決することで、引張強度 1800 MPa 級のホットスタンプ用鋼板が開発され、自動車用部材として実用化されていることが報告されている³⁵。

続いて、ホットスタンプ技術による製造と、高強度のハイテン材を用いて通常の冷間プレスによる製造を比較する。ホットスタンプでは、熱処理工程が必要となるため製造コストが増加することや、金型での焼入れが必要でありプレス時間が多くかかることで生産性が低下するという課題がある。その一方で、ホットスタンプ技術は、材料が軟質化している熱間で加工することから、高強度部材を製造するにも関わらずプレスの成形荷重が小さいという利点がある。高強度化したハイテン材を冷間でプレスする際には、鋼材強度の増加に伴ってプレス時の成形荷重が増加するため、設備負荷が増大することや、既存のプレス機では加工できない場合もある。成形できた場合でも、鋼材の降伏応力が高いことから金型から部材を外して除荷した後の弾性回復量が増加するために、スプリングバックという現象が発生し、形状精度が低下する課題がある。それに対して、ホットスタンプを用いると、熱間におけるプレス加工で成形した後に、金型内で焼入れされて高強度化するという工程を経るため、スプリングバックは発生せず、形状凍結性

が高く、さらに、成形後に部材に残る応力（残留応力）が低いという利点がある。このようなホットスタンプ技術とハイテン材の冷間プレス技術のそれぞれの得失から両方の技術が共に伸びているものの、引張強度 1500 MPa 級以上の自動車用部材の製造にホットスタンプ技術が用いられている。

ホットスタンプ用の材料として非めっき鋼板を用いると、加熱工程で鋼板の表層に鉄スケールが生成するため、Fig.1-8 にも示したようにプレス加工後にショットブラスト等にてスケールを除去する必要がある。それに対して、めっき鋼板を用いることで加熱時の鉄スケール生成を抑制することができ、Fig.1-12 に示すように鉄スケールの除去が不要となりスケール除去工程を省略することが出来る。自動車用部材を製造する上で、工程を省略できることは製造コストの低減に大きく寄与するため、ホットスタンプ用鋼板としてめっき鋼板が用いられることが増えている。さらに、めっき鋼板を用いることで、スケール除去工程を省略できることに加えて、ホットスタンプ後の表層にめっき成分が残存し、非めっき鋼板を用いた場合と比較して耐食性が向上することが報告されている。近年では、高い耐食性が求められる自動車用部材の高強度化ニーズも高まっており、めっき鋼板を用いたホットスタンプ材の耐食性の向上も求められている。

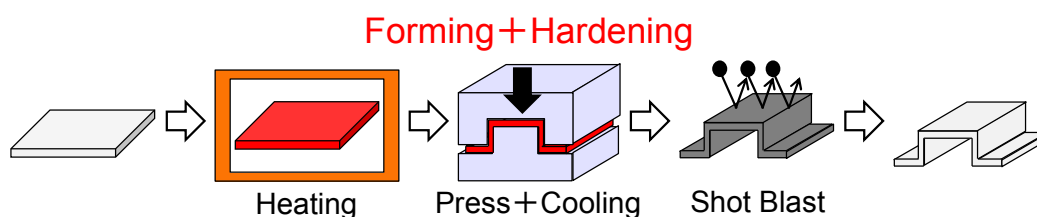


Fig. 1-8. Hot-stamping process with non-coated steel sheets.

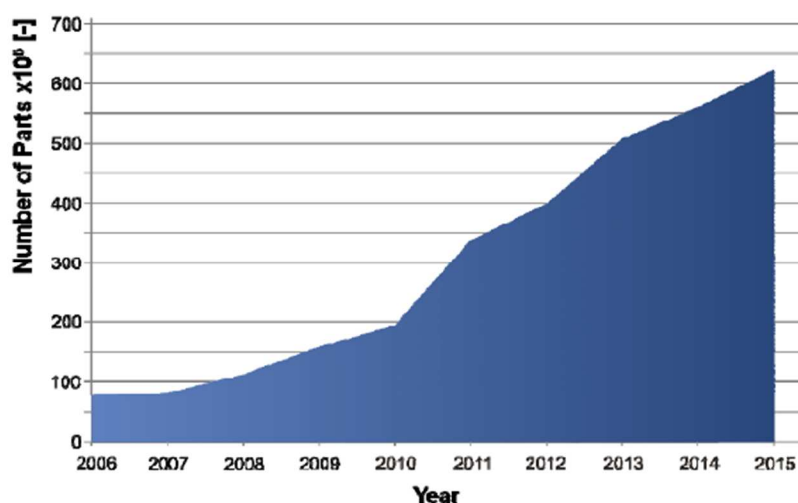


Fig. 1-9. Market development of press hardened component for automotive application³⁴⁾.



Fig. 1-10. 6th Volkswagen Passa; integral ultra-high steel (UHSS) design of the passenger compartment (source: Volkswagen AG)³⁴.

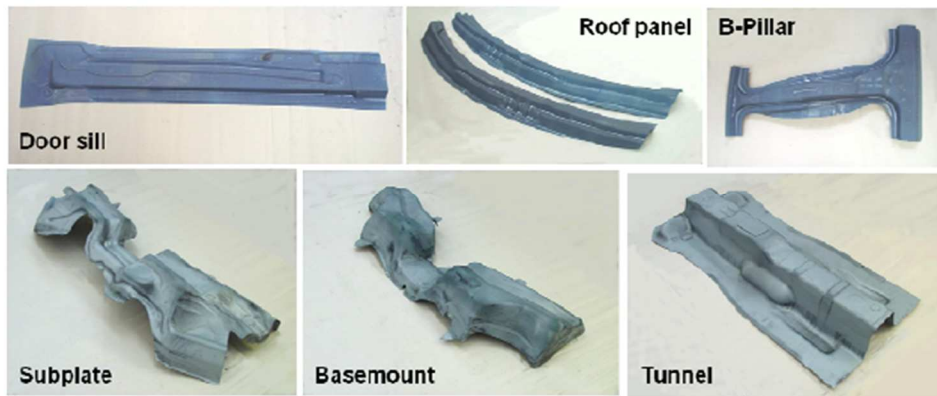


Fig. 1-11. Press hardened components (source: Volkswagen AG)³⁴.

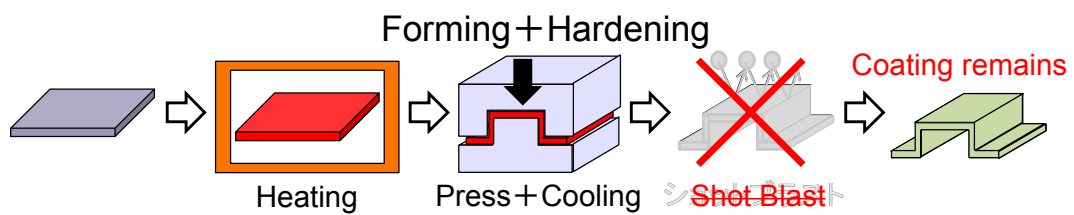


Fig. 1-12. Hot-stamping process with coated steel sheets.

1.4 めっき鋼板を用いたホットスタンプ技術に関する研究

ホットスタンプ技術に用いられるめっき鋼板として、アルミニウムシリコン合金めっき鋼板に代表される Al 系めっき鋼板と合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA 鋼板) に代表される Zn 系めっき鋼板が実用化している³⁴⁾。

最初に実用化したホットスタンプ用めっき鋼板は Al 系めっき鋼板である。Al 系めっきはめっき層の融点が高く、その耐熱性能から自動車や二輪車のマフラーにも用いられていることから³⁶⁾、鋼板を焼入れるために高温まで加熱する必要があるホットスタンプ技術にめっき鋼板を適用するにあたり最初に検討されたものと考えられる。ホットスタンプ技術に Al 系めっき鋼板を用いることで、ホットスタンプ加熱によりめっき層が更に融点の高い Fe-Al 合金相となることで、自動車用部材の接合技術として最も多く用いられるスポット溶接性に関してもめっき層の存在による劣化はなく、連続打点性についても優れることが報告されている^{37,38)}。また、ホットスタンプ後にも鋼材の表層に Fe-Al 合金相のめっき層が存在することで、非めっき鋼板と比べて高い耐食性を有するため、ホットスタンプ技術に Al 系めっき鋼板を用いることで、高強度で耐食性に優れた自動車用部材が製造できると報告されている^{37,38)}。さらに、これらホットスタンプ後性能に大きく影響を及ぼすめっき層構造についても調査されている^{37,39)}。ホットスタンプ後のめっき層は 5 層構造となっており、各層のめっき組成を分析した結果と Al-Fe-Si 三元系状態図から、表層側から Fe₂Al₅、BCC 規則相、FeAl₂、BCC 規則相、BCC 不規則相で構成されていることが推定されている³⁷⁾。また、これらめっき層について TEM を用いた結晶構造解析の結果も合わせて、ホットスタンプ加熱時のめっき層構造の変化についても Fig. 1-13 に示すように Al-Fe-Si 三元系状態図上でのめっき層中の Al と Si 及び鋼板の Fe の反応経路について議論されている³⁹⁾。さらに、この Al 系めっき鋼板をベースとして、塗装前処理として施される化成処理性を向上させ塗装後の耐食性を向上する目的で、酸化亜鉛を含む薬液を事前に塗布した鋼板も開発されている⁴⁰⁾。また、鋼材が高強度化するにしたがって課題となる水素脆化を抑制するために、Al-Si 合金めっき鋼板を製造する際の溶融めっき浴中に Mg を添加することで、ホットスタンプ加熱時にめっき層の最表層に形成する酸化物を制御して、鋼板への水素侵入量を低減する技術も報告されている⁴¹⁾。また、水素侵入量を低減することに加えて、ホットスタンプ加熱時の昇温速度を上げる目的で、ホットスタンプ用 Al めっき鋼板をプレ合金化する技術も報告されている⁴²⁾。このように、すでにホットスタンプ用 Al 系めっき鋼板は実用化しているものの、ホットスタンプ後性能の更なる向上や、ホットスタンプ時の生産性向上を目的に研究開発は継続している。

Al 系めっき鋼板に続いて、溶融亜鉛めっき鋼板 (GI 鋼板) や合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA 鋼板) といった Zn 系めっき鋼板がホットスタンプ用めっき鋼板として適用された。上述した Al 系めっき鋼板と比較して、Zn 系めっき鋼板では Zn の融点が約 420 °C と低く、鋼板中の Fe と合金化して形成する Zn-Fe 金属間化合物についても、最も Fe の

含有量が多く、融点が高い Γ 相の融点が 782 °Cである。さらに、Zn の沸点は 907 °Cであり、ホットスタンプの加熱温度と近く、ホットスタンプに用いることでめっき層中の Zn が蒸発して消失してしまう懸念があった。しかしながら、ホットスタンプ加熱過程で最表層に酸化 Zn 層を適切に形成させることで、Zn の蒸発を防ぐことができ、ホットスタンプ後にもめっき層中に Zn を残存できることが明らかにされたことで、ホットスタンプ用 Zn 系めっき鋼板の実用化に至った。また、Zn 系めっき鋼板をホットスタンプに適用する際にはめっき層の蒸発に加えて、液体金属脆化 (LME : Liquid Metal Embrittlement) 割れが発生しないように注意する必要がある。LME とは基板金属の表面に異なる種類の溶融金属が存在する状態で、引張変形が加わることで溶融金属が基板金属の粒界に流れ込み、粒界が脆化する現象である。Zn めっき系ホットスタンプにおいては、この LME と呼ばれる現象が発生することが報告されている⁴³⁻⁴⁵⁾。Zn 系めっきホットスタンプ材の製造において、LME を回避する手段はいくつか検討されている。例えば、In-direct 法と呼ばれるものでホットスタンプ加熱前に Zn 系めっき材を成形し、その後通常通りオーステナイト単相域まで加熱した後に、再度金型でプレスすることで加工を加えず部材を焼入れすることで LME を抑制することができる^{46,47)}。しかし、この方法ではホットスタンプの成形と同時に加工ができる利点や、熱間で加工することで変形荷重を低下させプレス機への負担を低減できる利点を生かせない。そこで、考案された方法が Direct 法と呼ばれるもので、適切な加熱条件を設定することでめっき層をフェライトに Zn が固溶した Fe-Zn 固溶体の単相組織に造り込む方法である^{48,49)} (本論文においては、Fe が主体であるものの初期のめっき層の成分である Zn を含有することから、この Fe-Zn 固溶体をめっき層として取り扱う)。Fe-Zn 固溶体の融点は Zn の固溶量にもよるが、ホットスタンプ加熱温度とすることができると、めっき層を Fe-Zn 固溶体の単相組織とすることで、ホットスタンプ加熱中に液相 Zn が存在しない状態となり、LME によるプレス割れを抑制することができる^{45,49)}。この方法を用いた際には、Fe-Zn 固溶体のめっき層の上層に酸化亜鉛層を有しているが、鉄スケールとは異なりこの酸化亜鉛層を除去しなくても、良好な塗装性とスポット溶接性を得ることができるため、本来のめっき鋼板をホットスタンプに用いる目的であるスケール除去工程の省略は可能である⁴⁹⁾。このように、Zn 系めっき鋼板を用いることでホットスタンプ後にも鋼材の表層に Zn を含有しためっき層が存在することで、非めっき鋼板と比べて高い耐食性を有するため、高強度で耐食性に優れた自動車用部材が製造できると報告されている^{47,48)}。さらに、これらホットスタンプ後性能に大きく影響を及ぼすめっき層構造についても調査されており、ホットスタンプ後の最終的なめっき組織については明らかになっているものの^{46,48,50)}、ホットスタンプ加熱過程でのめっき層構造の変化についての詳細は明らかになっていない。Fig. 1-14 に示す In-direct 法での Zn 系めっき層構造の変化については報告されているが加熱終了時点においても液相 Zn が存在していることが分かる⁴⁶⁾。Direct 法では上述したようにホットスタンプ加熱中に液相 Zn が存在しなくなる

必要があり, Fe-Zn 固溶体の単相組織にめっき層構造が変化する経路を理解することが, 適切なホットスタンプ加熱条件を設定する上でも重要である.

上述したように, ホットスタンプ用めっき鋼板として, Al 系めっき鋼板と Zn 系めっき鋼板の研究開発が現在も進みながら, 高強度で耐食性に優れた自動車用部材が製造されている. Fig. 1-15 にホットスタンプ用めっき鋼板としての Al 系めっき鋼板と Zn 系めっき鋼の特徴の一例が示されているが³⁴⁾, それぞれに得失があり, 自動車メーカーやプレスメーカーの求める製品特性や製造設備との適合性も含めて使い分けられているのが現状であると考えられる.

また, これら Al 系めっき鋼板や Zn 系めっき鋼板に加えて, 新しいホットスタンプ用めっき鋼板や, 製造プロセスについても研究開発が進んでいる. 例えば, 耐 LME 性の向上を狙って Ni による Zn めっきの高融点化に着目した電気 ZnNi めっき鋼板^{50,51)}や, Al 系めっき鋼板と Zn 系めっき鋼板の両方の特徴を兼ねそなえることを狙って建材用として広く用いられている 55%Al-Zn-1.6%Si 系めっき鋼板⁵²⁻⁵⁴⁾等のホットスタンプ技術への適用に関する検討が報告されている. また, 製造プロセスについては Zn 系めっき鋼板を用いたホットスタンプにおいて, 加熱終了時点で液相 Zn が存在している状況であっても, 中間冷却帯を設けることで液相 Zn を凝固させた後に, プレス加工することで LME を抑制し, 生産性を向上する技術が報告されている⁵⁴⁻⁵⁷⁾.

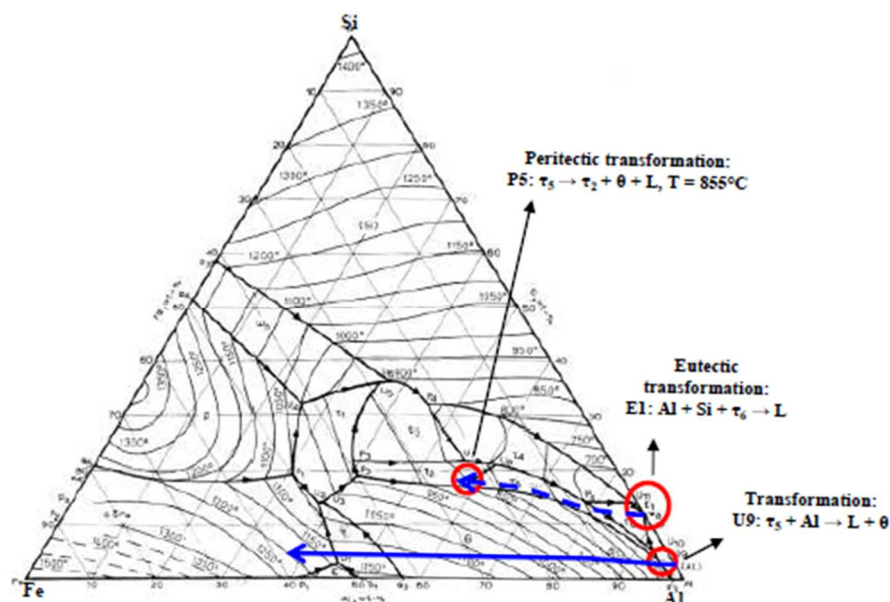


Fig. 1-13. Reaction path Al-Si coating during the austenitization on the Al-Fe-Si diagram³⁹⁾.

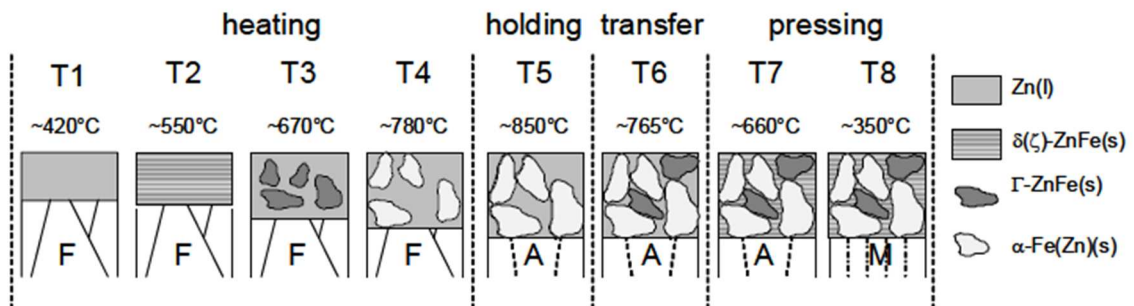


Fig. 1–14. Schematic development of coating and steel base during the press–hardening process (l...liquid, s...solid, F...ferrite, A...austenite, M...martensite)⁴⁶⁾.

	Aluminium - Silicon	Zinc - Aluminium
Initial state as delivered		
Technical aspects	<ul style="list-style-type: none"> • direct press hardening only • layer formation necessary • no cathodic corrosion protection • abrasive wear dominates • weldable • paintable 	<ul style="list-style-type: none"> • layer formation necessary • cathodic corrosion protection • adhesive wear dominates • etrate corrosion rise • weldable • paintable • high surface sensitivity
Final state after press hardening		

Fig. 1–15. Overview of hot–dip aluminized (left) and hot–dip galvanized (right) UHSS applied for press hardening³⁴⁾.

1.5 本研究の目的と論文の構成

本研究では、自動車車体部材を高強度化するために用いられているホットスタンプ技術の中でも、Zn系めっき鋼板である合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA鋼板）を用いたホットスタンプ技術を対象とした。本研究の目的は、ホットスタンプ後のGA鋼板のめっき層を構成するFe-Zn固溶体の形成過程を解明すること、そのFe-Zn固溶体の機械特性及び結晶構造という基本特性を明確にすること、さらには焼戻し加熱によりFe-Zn固溶体で構成されるめっき層構造を変化させて耐食性を向上する指針を示すことの3点である。本論文は、Fig. 1-16に示すように6章で構成され、各章の概要は下記の通りである。

第1章では、本研究の背景と目的を明確化した。

第2章では、ホットスタンプ加熱過程の種々の温度で急冷した試料のめっき層構造の分析、および高温顕微鏡を用いためっき表面形態の加熱中その場観察により、GA鋼板のホットスタンプ加熱過程でのめっき層構造の変化を明らかにすることを試みた。実験にて得られた各温度でのめっき層構造の変化を基にして、Fe-Zn二元系状態図を用いて考察し、加熱過程においてめっき層内で生じた相変化を解明すべく検討した。

第3章では、ホットスタンプ加熱過程の種々の時間で急冷した試料を用いて、めっき層中のZn-Fe金属間化合物の形成量を分析することにより、ホットスタンプ加熱時の液相Zn存在量を同定することを試みた。この試みは、第2章で得られた加熱過程でのめっき層構造の変化に関する知見、具体的には、加熱時に存在していた液相Znは冷却過程で凝固し、冷却後には Γ 相を主体とするZn-Fe金属間化合物として検知されることを基にした。さらに、めっき付着量が異なるGA鋼板を用いて、ホットスタンプ加熱時の液相Zn存在量に及ぼす影響を明らかにすることもあわせて試みた。それら実験結果から液体金属脆化割れの原因となる液相Zn存在量を、定量的かつ高感度で検知できる分析方法を提案すべく検討した。

第4章では、ホットスタンプ後のGA鋼板のめっき層を構成するFe-Zn固溶体の基本特性を明らかにすることを試みた。20 μm 以下の厚みのFe-Zn固溶体について、微小硬度測定とマイクロピラー法を用いた圧縮試験により、Fe-Zn固溶体の硬度と圧縮時の応力-ひずみ曲線という機械特性を明らかにするとともに、それら機械特性が発現された理由をFe-Zn固溶体の結晶構造から考察した。さらに、高分解能TEMを用いて原子レベルでFe-Zn固溶体の結晶構造を解析した結果、Fe-Zn固溶体の結晶粒の内部に双晶が形成していることを明らかにし、その形成メカニズムについて考察を加えた。

第5章では、ホットスタンプ後のGA鋼板を、さらに焼戻した試料のめっき層構造を分析し、Fe-Zn固溶体の単相組織からのめっき層構造の変化を明らかにすることを試みた。それにより、Fe-Zn固溶体と Γ 相のラメラ組織にめっき構造が変化することを明らかにし、このめっき構造の変化に及ぼす焼戻し加熱の温度や時間、更にはホットスタンプ後のGAめっきを構成するFe-Zn固溶体のZn濃度の影響を精査した。そして、めっき層構造が変化する条件及びそのメカニズムを考察した。さらに、めっき層構造の変化が耐食性に及ぼす影響を明確にして、その原因についても考察を加えた。

第6章では、第2章から第5章で得られた主要な結果を総括した。

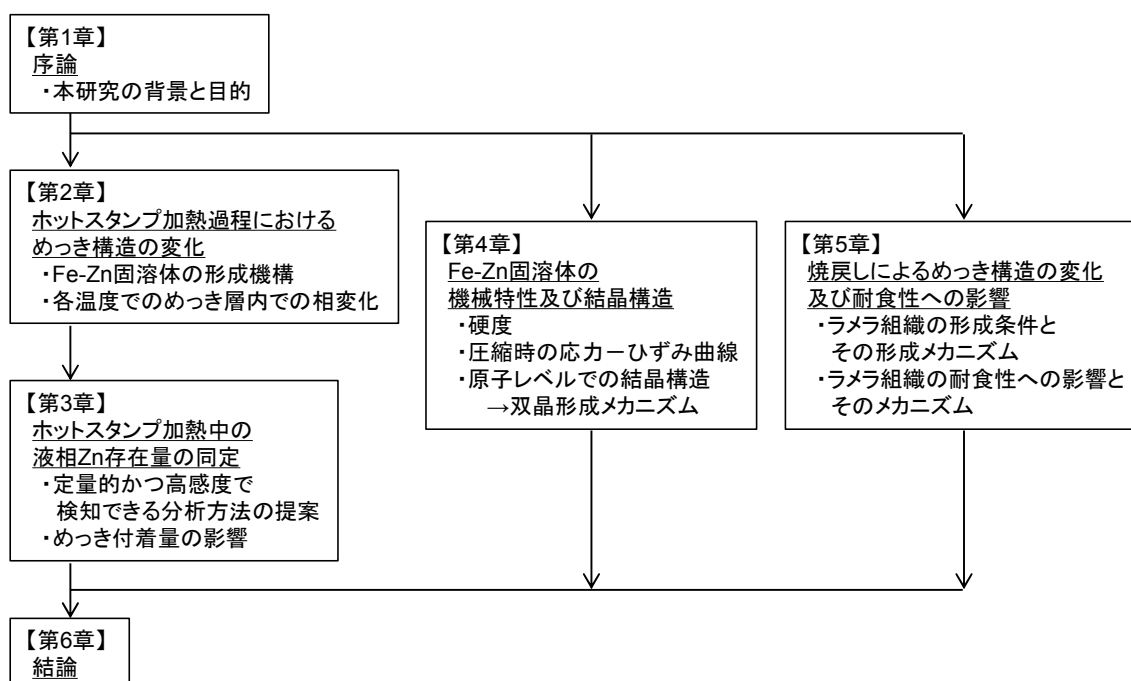


Fig. 1-16. Flow chart of contents.

第 1 章の参考文献

- 1) 薄鋼板成形技術研究会[編], プレス成形難易ハンドブック-第 4 版-(日刊工業新聞社), (2017), 15.
- 2) 国土交通省ホームページ, 自動車の燃費・CO₂ 排出量 (2)乗用車車両重量別 CO₂ 排出量(JC08 モード), (<http://www.mlit.go.jp/common/001225519.pdf>), (参照 2018-10-29).
- 3) 国土交通省ホームページ, 自動車の燃費・CO₂ 排出量 (1)ガソリン乗用車車両重量別燃費(JC08 モード), (<http://www.mlit.go.jp/common/001225519.pdf>), (参照 2018-10-29).
- 4) 独立行政法人自動車事故対策機構ホームページ, 衝突安全性能評価の概要, (http://www.nasva.go.jp/mamoru/assessment_car/newtest.html), (参照 2018-10-29).
- 5) 独立行政法人自動車事故対策機構ホームページ, 衝突安全性能試験結果一覧表, (http://www.nasva.go.jp/mamoru/download/car_archive.html), (参照 2018-10-29).
- 6) 佐藤 正和, 斉藤 政昭, 安永 晋拓, 木山 啓, 井出籠 隆, “自動車用アルミニウムハイブリッドボディの開発”, 軽金属, **50-3**(2000), 121-127.
- 7) 櫻井 健夫, “自動車パネルのアルミ化動向”, 神戸製鋼技報, **57-2**(2007), 45-50.
- 8) 高橋 淳, “自動車の軽量化と樹脂材料の展望(CFRP の観点から)” ポリファイル, **46-1**(2009), 26-31.
- 9) C. Broadbent, “Steel’s recyclability: demonstrating the benefits of recycling steel to achieve a circular economy”, Int J Life Cycle Assess, **21**(2016), 1658–1665.
- 10) 磯原豊司雄, “鉄鋼の LCA”, 第 233,234 回西山記念技術講座 「鉄鋼業における地球温暖化対策の未来」～LCA と他業界からそのヒントを探る～, 日本鉄鋼協会編, (2018), 27-56.
- 11) 栗山 幸久, 高橋 学, 大橋 浩: 自動車技術, **55-4**(2001), 51-57.
- 12) 薄鋼板成形技術研究会[編], プレス成形難易ハンドブック-第 4 版-(日刊工業新聞社), (2017), 11.
- 13) 牧 正志, “ミクロの世界から見た鉄鋼材料の魅力”, ふえらむ, **13**(2008), 544-548.
- 14) J. G. Speer, E. De More, K. O. Findley, D. K. Matlock, B. C. De Cooman and D. V. Edmond, “Analysis of Microstructure Evolution in Quenching and Partitioning Automotive Sheet Steel”, Metal & Materials Society and ASM International, **42A**(2011), 3591-3601.
- 15) 高橋 学, “薄板技術の 100 年-自動車産業と共に歩んだ薄鋼板と製造技術-”, 鉄と鋼, **100-1**(2014), 82-93.
- 16) 阿部 光延, 薄鋼板製造技術: その発展と製品の多様化, 日本鉄鋼協会, (2000), 132.
- 17) H. Takechi, “Metallurgical Aspects on Interstitial Free Sheet Steel From Industrial Viewpoints”, ISIJ Int., **34-1**(1994), 1-8.
- 18) H. Abe and T. Suzuki, “Thermoelectric power versus electrical conductivity plot for

- quench-ageing of low-carbon aluminium-killed steel”, Trans. ISIJ, **20**(1980), 690-695.
- 19) K. Yamazaki, T. Horita, Y. Umchara and T. Morishita, “Manufacturing Condition and Automotive Use of Bake Hardenable Steel Sheets”, Proc. of Conf. on Microalloyed HSLA Steels, World Materials Congress, (1988), ASM, 327-336.
 - 20) 高橋 学, “自動車用高強度鋼板の開発”, 新日鉄技報, **378**(2003), 2-6.
 - 21) 牧 正志, 鉄鋼の組織制御 その原理と方法, 内田老鶴圃, (2015), 109-122.
 - 22) S. W. Thompson, D.J. Vin Col and G. Krauss, “Continuous cooling transformations and microstructures in a low-carbon, high-strength low-alloy plate steel”, Metall. Trans., **21A**(1990), 1493-1507
 - 23) G. Krauss and S. W. Thompson, “Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low- and Ultralow-carbon Steels”, Trans. ISIJ, **35**(1995), 937-945.
 - 24) 水井 正也, 武智 弘, 関根 知雄, “良成形性 600MPa 級熱延高強度薄鋼板の疲労損傷に及ぼす強化機構の影響”, 鉄と鋼, **76-3**(1990), 414-421.
 - 25) 岸田 宏司, “自動車軽量化に寄与する高強度薄鋼板(環境に優しい鉄鋼製品特集)”, 新日鉄技報, **371**(1999), 13-17.
 - 26) 小嶋 啓達, “熱処理を用いた薄鋼板部品の強化技術”, 塑性と加工, **46-534**(2005), 595-599.
 - 27) 藤田 展宏, 楠見 和久, 松村 賢一郎, 野中 俊樹, 友清 寿雅, “自動車用超高強度鋼板の開発状況と今後の動向”, 新日鉄技報, **393**(2012), 99-103.
 - 28) 齋藤 和也, “自動車用ハイテン材の現状”, まてりあ, **53-12**(2014), 584-588.
 - 29) 吉田 亨, 磯貝 栄志, 橋本 浩二, 片山 知久, 栗山 幸久, “フォーム成形による高強度鋼板のスプリングバック低減効果”, 塑性と加工, **46-534**(2005), 656-660.
 - 30) 桑原 利彦, 橋本 一真, 飯塚 栄治, Jeong-Whan YOON, “穴広げ成形シミュレーションの解析精度に及ぼす異方性降伏関数の影響”, 塑性と加工, 50-585(2009), 925-930.
 - 31) M. Maikranz-Valentin, U. Weidig, U. Schoof, H. H. Becker and K. Steinhoff, “Components with Optimised Properties due to Advanced Thermo - mechanical Process Strategies in Hot Sheet Metal Forming”, steel research int., **79-2**(2008), 92-97.
 - 32) 小嶋 啓達, “熱間プレスによる高強度化技術 (特集 自動車軽量化に向けて適用が広がるハイテン材のプレス加工)”, プレス技術, **42-8**(2004), 38-42.
 - 33) 中田 匡浩, “熱間プレスの成形特性と加工技術 (特集 高張力化が進むハイテン材の成形)”, プレス技術, **46-7**(2008), 36-41.
 - 34) K. Steinhoff, N. Barbakedze and M. Schupfer, “Press hardening - From galvanized UHSS to body-in-white application”, Proc. Galvatech 2011 Conf., Genova, (2011), 319-326.
 - 35) 匹田 和夫, 西畑 敏伸, 菊池 祐久, 鈴木 貴之, 中山 伸之, “TS1800MPa 級ホットスタンプ用鋼板の開発” まてりあ, **52-2**(2013), 68-70.
 - 36) 橘高 敏晴, “溶融 Al めっき鋼板”, 表面技術, **42-2**(1991), 169-177.

- 37) 末広 正芳, 真木 純, 楠見 和久, 大神 正浩, 宮腰 寿拓, “ホットプレス用アルミニウムめっき鋼板の諸特性”, 新日鉄技報, **378**(2003), 15-20.
- 38) J. Maki, M. Kurosaki, K. Kusumi and M. Abe, “Effect of Heating Condition and Hot Forming on Corrosion Resistance of Hot Stamped Aluminized Steels”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 3th Int. Conf., Kassel, (2011), 499-507.
- 39) R. Grigorieva, P. Drillet, J. M. Matagine and P. Barges, “Study of Phase transformations in Al-Si coating during the austenitization step”, Proc. Galvatech 2011 Conf., Genova, (2011), 353-361.
- 40) S. Fujita, S. Yamanaka, H. Irikawa and M. Kurosaki, “Corrosion Resistance after Hot Stamping of 22MnB5 Steels Aluminized with 80 g/m² c.w. and ZnO Coating”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 681-689.
- 41) J. Banik, U. Eitzold, N. Rossler and M. Ruthenberg, “Hydrogen in Hot Forming Steels - Mechanisms and Coating Design”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 6th Int. Conf., Atlanta, (2017), 365-373.
- 42) L. F. Song, H. Z. Lu, J. Zhou and M. T. Ma, “Study on Bendability of Hot-Press-Forming Steel with Nb or Nb-V Added”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 6th Int. Conf., Atlanta, (2017), 93-99.
- 43) P. Drillet, R. Grigorieva, G. Leuillier and T. Vietoris, “Study of cracks propagation inside the steel on press hardened steel zinc based coatings”, Proc. Galvatech 2011 Conf., Genova, (2011), 371-378.
- 44) C. W. Lee, D. W. Fan, I. R. Sohn, S. J. Lee and B. C. De Cooman, “Liquid-Metal-Induced Embrittlement of Zn-Coated Hot Stamping Steel”, Metall. Mater. Trans. A, **43A**(2012), 5122-5127.
- 45) M. Takahashi, M. Nakata, K. Imai, N. Kojima and N. Otsuka, “Liquid Metal Embrittlement of Hot Stamped Galvannealed Boron”, ISIJ Int., **57-6**(2017), 1094-1101.
- 46) J. Faderl, S. Kolnberger, M. Rosner and T. Kurtz, “Continuous galvanizing meets press-hardening”, Proc. Galvatech 2011 Conf., Genova, (2011), 335-342.
- 47) R. Autengruber, G. Luckeneder, S. Kolnberger, J. Faderl and A. W. Hassel, “Corrosion behavior of press-hardened hot-dipped galvanized steel sheet” Proc. Galvatech 2011 Conf., Genova, (2011), 391-398.
- 48) 今井 和仁, 吉川 幸宏, 土岐 保, “熱間プレスされた亜鉛めっき鋼板の特性”, CAMP-ISIJ, **18**(2005), 557.
- 49) 秋岡 幸司, 今井 和仁, 須藤 俊太郎, 市川 正信, 尾林 彰, “熱間プレス用亜鉛めっき鋼板(スミクエンチ Z)の開発”, まてりあ, **51-2**(2012), 70-72.

- 50) K. Akioka, T. Nishibata, K. Imai, T. Takayama, M. Nakata, H. Fujimoto, N. Kojima and M. Matsumoto, "Layer structure and properties of galvanized steel sheet after hot stamping", Proc. Galvatech 2011 Conf., Genova, (2011), 363-369.
- 51) J. Kondratinuk, P. Kuhn, M. Koyer, M. Meurer, J. Horstmann and F. J. Lenze, "A new coating solution for hot press forming", Proc. Galvatech 2011 Conf., Genova, (2011), 343-352.
- 52) K. Nakagawa, T. Nakagaito, T. Yokota, K. Seto and A. Yoshitake, "Effect of Depth of Crack on Fatigue Property in Zn-Ni Coated Press Hardened Steel", Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 77-84.
- 53) C. W. Lee and B. C. De Cooman, "Microstructural Evolution of the 55 Wt Pct Al-Zn Coating During Press Hardening", Metall. Mater. Trans. A, **45-10**(2014), 4499-4509.
- 54) C. W. Lee, W. S. Choi, Y. R. Cho C. W. Lee, "Microstructure evolution of a 55 wt.% Al-Zn coating on press hardening", Surf. Coat. Technol., **281**(2015), 35-43.
- 55) C. W. Lee, Y. R. Cho and B. C. De Cooman, "55 % Al-Zn Coating for Press Hardening Steel", Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 93-99.
- 56) T. Kurz, H. Schwinghammer, G. Luckeneder, T. Manzenreiter and A. Sommer, "Zinc Coated Press-Hardening Steel - Challenges and Solutions", Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 345-354.
- 57) E. D. Schachinger, S. Kolnberger and J. Faderl, "Evolution of Phases and Formation of Oxides on Different Galvanized Hot-Formed Steel Grades", Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 6th Int. Conf., Atlanta, (2017), 111-119.
- 58) P. Belanger, M. L. Lage, L. R. Ruiz and K. Isaksson, "New Zn Multi-Step Hot Stamping Innovation at Gestamp", Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 6th Int. Conf., Atlanta, (2017), 327-335.
- 59) R. Klesch, A. Sommer, H. Schwinghammer, K. Radlmayr, T. Kurz, G. Luckeneder and J. Faderl, "Hot Forming of Zinc-Coated Press-Hardening Steel: Characterization of Forming Behavior and New Process Routes for Mass Production", Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 6th Int. Conf., Atlanta, (2017), 337-344.

第2章 ホットスタンプ加熱過程におけるめっき構造の変化

2.1 諸言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA 鋼板) は, 日本では 1966 年に初めて生産が開始され, 現在では自動車用防錆鋼板として幅広く使用されている. GA 鋼板を製造する際には, 溶融めっき処理後に加熱処理をする点が他の多くのめっき鋼板と異なっている. 合金化処理と呼ばれる加熱処理工程において, めっき中の Zn と鋼板中の Fe を相互に拡散させ, 狙いのめっき層構造に制御することで, 自動車用材料に必要とされる塗装後耐食性, スポット溶接性やプレス成形性を高めている. この合金化処理における加熱温度は 500~600 °C 度であり, 加熱時間も数十秒程度である. GA めっきはこの合金化処理によって, 主に δ_1 相, Γ 相や ζ 相と呼ばれる Zn-Fe 金属間化合物で構成するめっき層構造に制御されている. GA 鋼板の製造時の加熱過程におけるめっき構造変化については, これまでに非常に多くの研究がなされており, その性能に及ぼす影響や適切なめっき層構造について報告されている¹⁻⁸⁾.

その一方で, 本研究で対象としている GA 鋼板を用いたホットスタンプ技術に関しては, 上述した Zn-Fe 金属間化合物により構成されている GA 鋼板を出発材料として, さらに熱処理を加えて高強度のプレス成形品を製造する技術である. 1.3 でも述べたように, このホットスタンプでの加熱処理においては, プレス加工時に成形と同時に金型で焼入れすることで高強度部品を製造するために, その加熱温度は鋼板の A_{c3} 点以上であることが求められることから, およそ 900 °C 程度に加熱される⁹⁻¹²⁾. このような温度域までめっき鋼板を加熱することはホットスタンプ技術の他にはこれまでになかった. さらに, GA 鋼板がホットスタンプ技術に適用され, 実用化するにあたってその性能に関する調査や, ホットスタンプ成形後に形成している最終的なめっき層構造を調査した研究がほとんどであった¹³⁻¹⁵⁾. そのため, ホットスタンプ加熱中の Zn めっき構造の変化に関する報告は少なく¹⁶⁾, 特に Fe-Zn 固溶体の単相組織までのめっき層構造を体系的にまとめられた報告はない. そこで, 本章では GA 鋼板のホットスタンプ加熱過程でのめっき構造の変化を明らかにすることを目的とした.

2.2 実験方法

2.2.1 試料の作製方法

Table 2-1 に示す化学成分のインゴットを真空溶解で 30kg インゴットを作製し、鍛造、熱間圧延、研削、冷間圧延工程を経て、厚み 1.6 mm の冷延鋼板とした。この冷延鋼板をめっき原板として、熔融めっきシミュレータを用いて、焼鈍および熔融めっき工程を経て、熔融亜鉛めっき鋼板を作製した。その後、この熔融亜鉛めっき鋼板を大気炉中で加熱することで GA 鋼板を作製した。この GA 鋼板のめっき付着量とめっき中 Fe 含有量を Table 2-2 に示す。

Fig. 2-1 に示すヒートパターンで通電加熱装置を用いて大気雰囲気下で GA 鋼板を加熱し、640 °C から 880 °C まで 20 °C 刻みの各温度まで加熱した試料 (13 条件) と 880 °C に到達し 60, 120 秒保持した試料 (2 条件) を作製した。ヒートパターンを作成するにあたって、まず炉温 900 °C の大気炉内で鋼板に熱電対を取り付けて Fig. 2-1 中の破線のヒートパターンを測定した。炉加熱では任意の板温から材料の急冷をすることが困難だったため、通電加熱装置を用いて Fig. 2-1 中の実線に示すように、昇温速度を室温から 700 °C までを 20 °C/s、700 °C から 880 °C までを 2 °C/s にプログラムして加熱した。冷却の際にめっき組織が変化することを防ぐため、狙いの温度に到達した際には通電を終了した後に、装置内に設置されたノズルから直ちに水を吹付けることで試料を急冷した。

Table 2-1. Chemical composition of steel [mass%].

C	Si	Mn	B
0.2	0.2	1.3	0.0015

Table 2-2. GA coating properties.

めっき付着量 [g/m ²]	めっき中Fe含有量 [mass%]
57.4	11.1

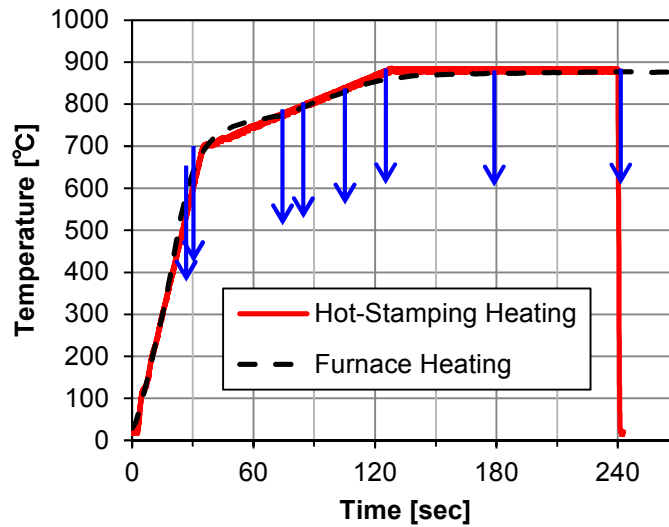


Fig. 2-1. Heat pattern of GA during hot-stamping heating.

2.2.2 めっき層構造の分析方法

めっき相の形成量は、Co-K α 線を用いた X 線回折 (XRD : X-Ray Diffraction) で独立して検知できる δ_1 相 ((101)面, $2\theta=48.5\sim 49.2^\circ$), Γ 相 ((633) (552) (721)面, $2\theta=93.5\sim 94.5^\circ$) 及びフェライト (α -Fe) に Zn が固溶した結晶相 (以下, Fe-Zn 固溶体) の回折ピークの最大強度を指標とした. Fe-Zn 固溶体は Fe と比較して原子半径の大きい Zn が α -Fe 中に固溶したものであり, その格子間隔は α -Fe と比較して広がっているため, 回折ピークは低角側にシフトした位置に検出される^{14,17)}. このことを踏まえて, Fe-Zn 固溶体については α -Fe の (211)面である $2\theta=99.7^\circ$ に由来した回折ピークを用いた. めっき組織は, 走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) を用いて, Zn-Fe 金属間化合物 (δ_1 相, Γ 相) を区別する段階ではめっき層断面をナイトールエッチングした後に二次電子像にて, Γ 相と Fe-Zn 固溶体を区別する段階では反射電子像にて観察した. また, めっきの結晶粒は, 電子後方散乱回折 (EBSD : Electron Back Scatter Diffraction) を用いて観察した. めっき組成は, エネルギー分散型 X 線分析 (EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) にて測定した. めっき層の断面を SEM 観察及び EDS 分析する際には, 試料を樹脂に埋め込んだ後に, 鏡面となるまで機械研磨してからカーボン蒸着したものをを用いた. また, めっき層の断面を EBSD 解析する際には, 機械研磨時に導入される歪みの影響を排除する目的で, 試料の断面をイオンミリング法に基づいた Ar イオンを用いた断面加工 (CP : Cross-sectional Polishing) を用いた.

2.2.3 高温顕微鏡を用いた in-situ 観察方法

Fig.2-2 に示すように赤外線加熱ユニットと、高焦点レンズを使用した光学顕微鏡で構成される高温顕微鏡装置を用いて、Fig. 2-1 と同じヒートパターンにて GA 鋼板のホットスタンプ加熱過程の表面形態の変化をその場観察した。今回の観察するにあたり、昇温速度が室温から 700 °C までは 20 °C/sec と、本装置においては非常に大きなものであったため、通常はステージに温度制御用の熱電対を設置して使用する仕様であったが、温度制御用の熱電対を試料に直接接続して使用した。また、本試験においてのみ、GA 鋼板の表面形態の変化を捉えやすくするために試料に対して圧延率 0.3 % の軽圧延（スキンプラス圧延）することで、めっき層の一部を平滑化にして用いた。

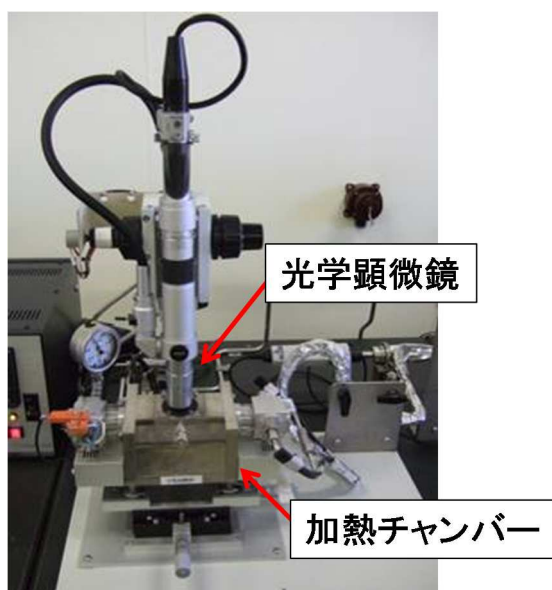


Fig. 2-2. Appearance of high-temperature microscope.

2.3 実験結果

2.3.1 めっき相の形成量

640 °Cから 880°Cまで加熱した後に急冷した試料（13 個）と 880°C到達後に 60 秒及び 120 秒保持した後に急冷した試料（2 個）の XRD 測定結果から、めっき層中の δ_1 相の回折ピーク ($2\theta=48.5\sim 49.2^\circ$)を検出した結果を Fig. 2-3 に、 Γ 相の回折ピーク ($2\theta=93.5\sim 94.5^\circ$) 及び Fe-Zn 固溶体の回折ピーク ($2\theta=99.7^\circ$ に由来し低角側にシフト)を検出した結果を Fig. 2-4 に示す。さらに、これらのめっき相の回折ピークの結果から各相の形成量と相関のある最大ピーク強度の値をまとめた結果を Fig. 2-5 に示す。

δ_1 相は、640°C から 760 °Cまでは鋼板温度の上昇に伴って減少し、特に 640 °Cから 660 °C及び 700 °Cから 720 °Cでの減少が顕著であった。そして、720 °Cから 760 °Cまでは回折ピークが検知されず、 δ_1 相は存在していなかったものの、780 °Cで再び回折ピークが検出され、 δ_1 相が新たに生成したことが分かる。その後は、加熱に伴って減少し、880 °Cで 60 秒保持した時点では δ_1 相は消失していた。

Γ 相は、640 °Cから 740 °Cまでは鋼板温度の上昇に伴って増加し、特に 700 °Cから 740 °Cでの増加が顕著であった。その後は、加熱に伴って減少し、特に 740 °Cから 780 °Cまでは急激に減少した。また、880 °Cで 60 秒保持した時点では Γ 相のピークはわずかに検知されており、120 秒保持した時点で Γ 相は消失していた。

Fe-Zn 固溶体は、680 °Cに到達した時点で初めて回折ピークが検出され、その後は加熱に伴って増加した。680 °Cから 740 °Cまでの Fe-Zn 固溶体の増加速度に比べて、740 °C以上での Fe-Zn 固溶体の増加速度が大きかった。高温域で Fe-Zn 固溶体の形成量が増大し、880 °Cで 120 秒保持した時点ではめっき相としては Fe-Zn 固溶体のみしか検知されず、Fe-Zn 固溶体の単相組織になっていたことが分かる。また、Fig. 2-4 の Fe-Zn 固溶体のピーク位置を確認すると、例えば、h) 780 °Cの時点では 2θ はおおよそ 96.5° であるのに対して、o) 880 °C×120 秒の時点では 2θ はおおよそ 97.5° であった。加熱に伴って Fe-Zn 固溶体のピーク位置が 2θ で約 1° 高角側にシフトしており、元々の α -Feのピーク位置に近づいている。これは Fe-Zn 固溶体中の Zn 固溶量が加熱に伴って減少していることを示している。

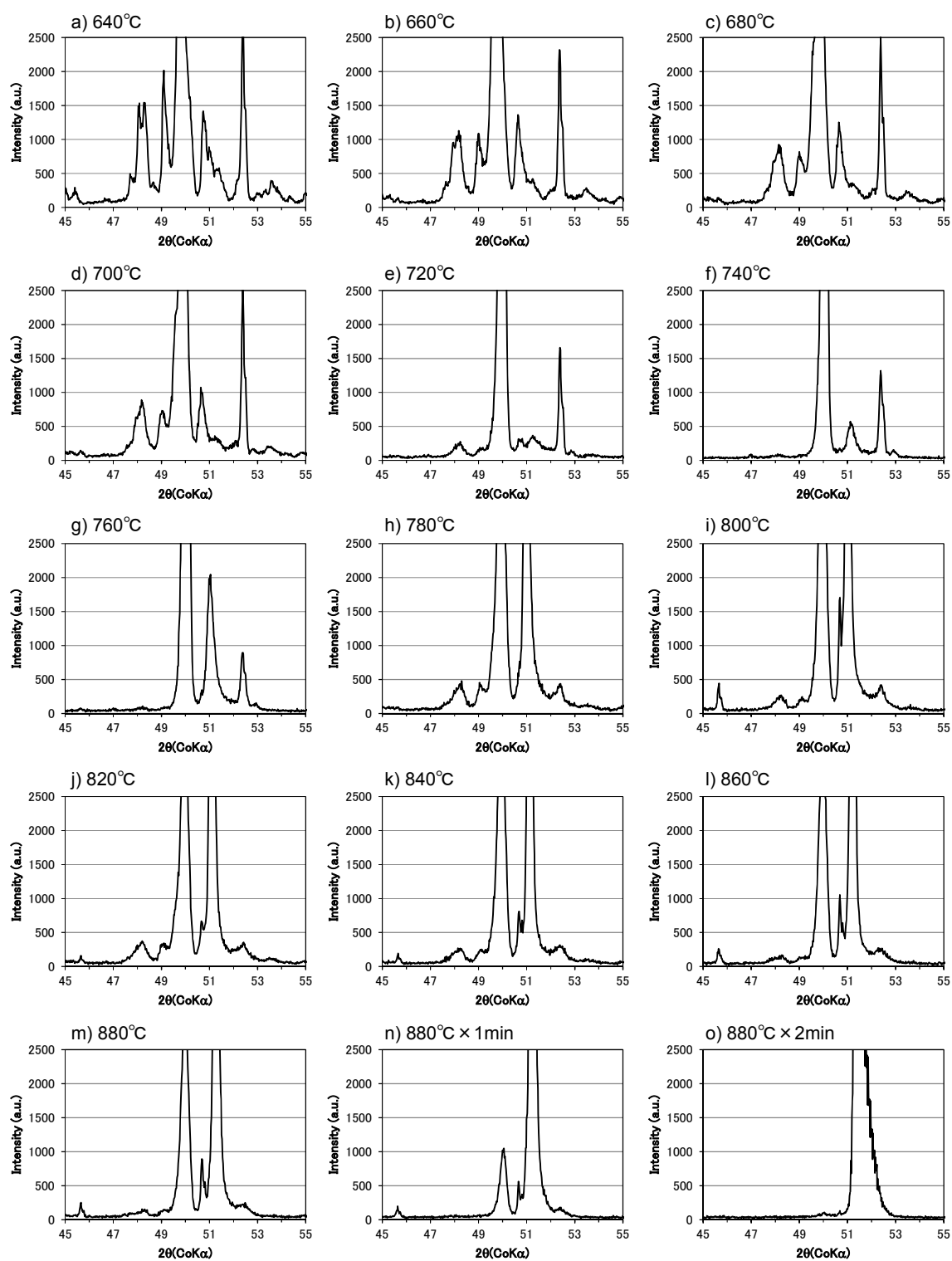


Fig. 2-3. XRD patterns about the δ_1 phase peaks.

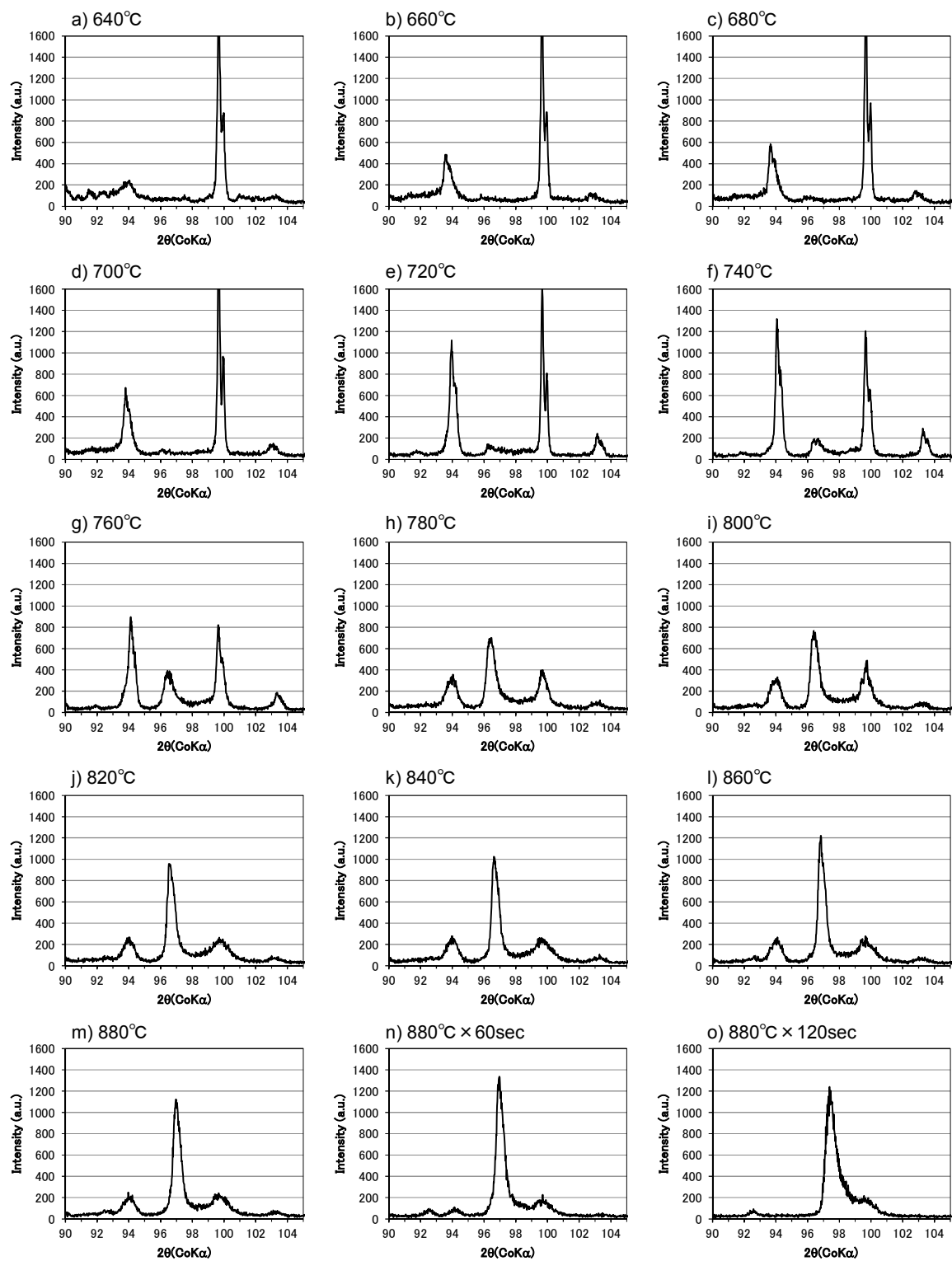


Fig. 2-4. XRD patterns about the Γ phase peaks and Fe-Zn solid-solution peaks.

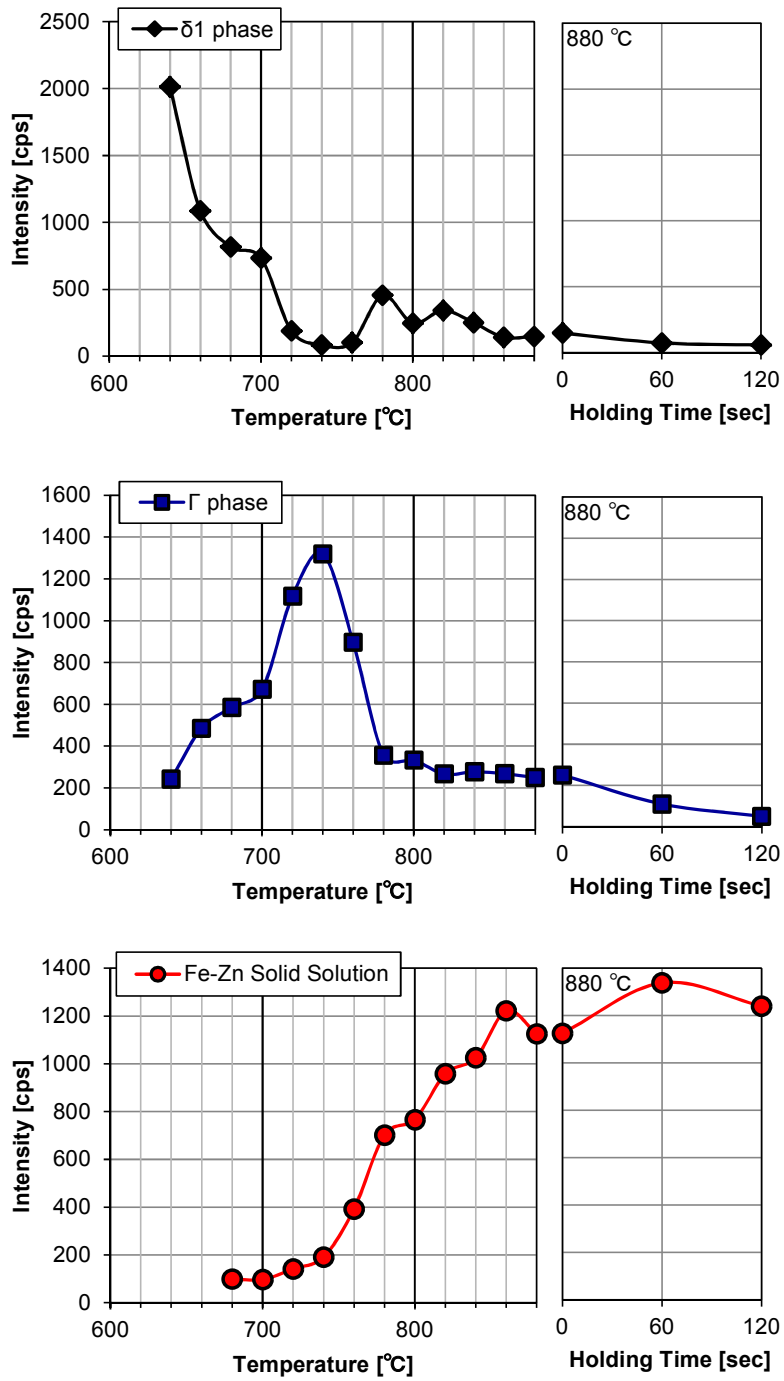


Fig. 2-5. XRD peak intensity of the δ_1 phase, the Γ phase and Fe-Zn solid-solution.

2.3.2 めっき組織及びめっき組成

640 °C, 700 °C及び740 °Cまで加熱した後に急冷した3試料のめっき層断面をナイターエッチング後に二次電子を用いて観察したSEM像及びEDS組成分析結果をFig. 2-6に示す。

640 °Cでは、めっきは表面側の厚み7 μm程度の層（上層）と鋼板側の厚み2 μm程度の層（下層）で構成された二層構造であった。上層はFe濃度が10~12 mass%であったことから δ_1 相であり、下層はFe濃度が約20 mass%であったことから Γ 相と判断される。700 °Cでもめっきは二層構造であったが、上層の厚みは5 μm程度まで減少し、 Γ 相と δ_1 相が混在した二相組織に変化しており、大部分が Γ 相で構成されていたことがFe濃度の値から分かる。一方で、下層の厚みは5 μm程度まで増加しており、640 °Cと同様に Γ 相であった。740 °Cでは、めっきの大部分は Γ 単相組織であり、鋼板との界面近傍ではFe濃度が60 mass%超であったことからFe-Zn固溶体が形成していたと考えられる。これらの結果は、Fig. 2-3 から Fig. 2-5 に示したXRDの結果と対応が取れる。

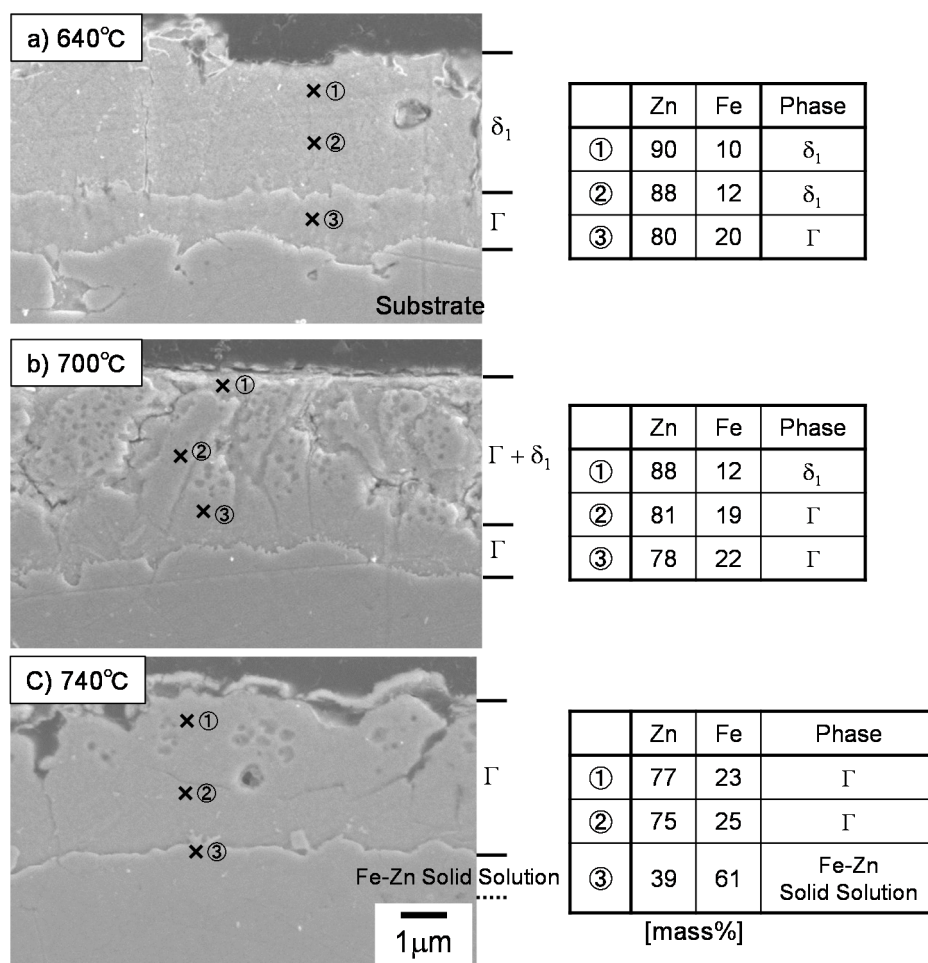


Fig. 2-6. Coating morphology and composition of the samples cooled at 640–740 °C.

740 °C, 780 °C, 840 °Cまで加熱した後に急冷した試料 3 試料のめっき層断面を反射電子を用いて観察した SEM 像及び EDS 組成分析結果を Fig. 2-7 に示す. 同様に 880 °C まで加熱した後に急冷した試料と 880 °C 到達後に 60, 120 秒保持した後に急冷した 2 試料のめっき層断面に関する結果を Fig. 2-8 に示す.

740 °Cでは, Fig. 2-4 c)で観察された Γ 相, Fe-Zn 固溶体と鋼材の境界が明瞭に観察され, Fe-Zn 固溶体は鋼板との界面直上におよそ 2~3 μm 程度の厚みで層状に形成していた. 780°Cでは, この Fe-Zn 固溶体が表層側に向かって成長し, さらに 740 °C時点での表層側の Γ 相単相域において球状の Fe-Zn 固溶体が多数形成していた. 840 °Cでは, めっき層の全体で Fe-Zn 固溶体が成長することで, めっき層の大部分が Fe-Zn 固溶体で構成され, めっき表層側を中心に球状の Fe-Zn 固溶体の周囲に Γ 相が存在していた. 880 °C に到達後も加熱に伴ってさらに Fe-Zn 固溶体は成長し, Γ 相が減少した. 880 °Cで 60 秒保持した時点では Γ 相が最表層に存在していたが, 120 秒保持した時点ではめっき全体が Fe-Zn 固溶体の単相組織となっていた. これらの結果も Fig. 2-3 から Fig. 2-5 に示した XRD の結果と対応が取れる.

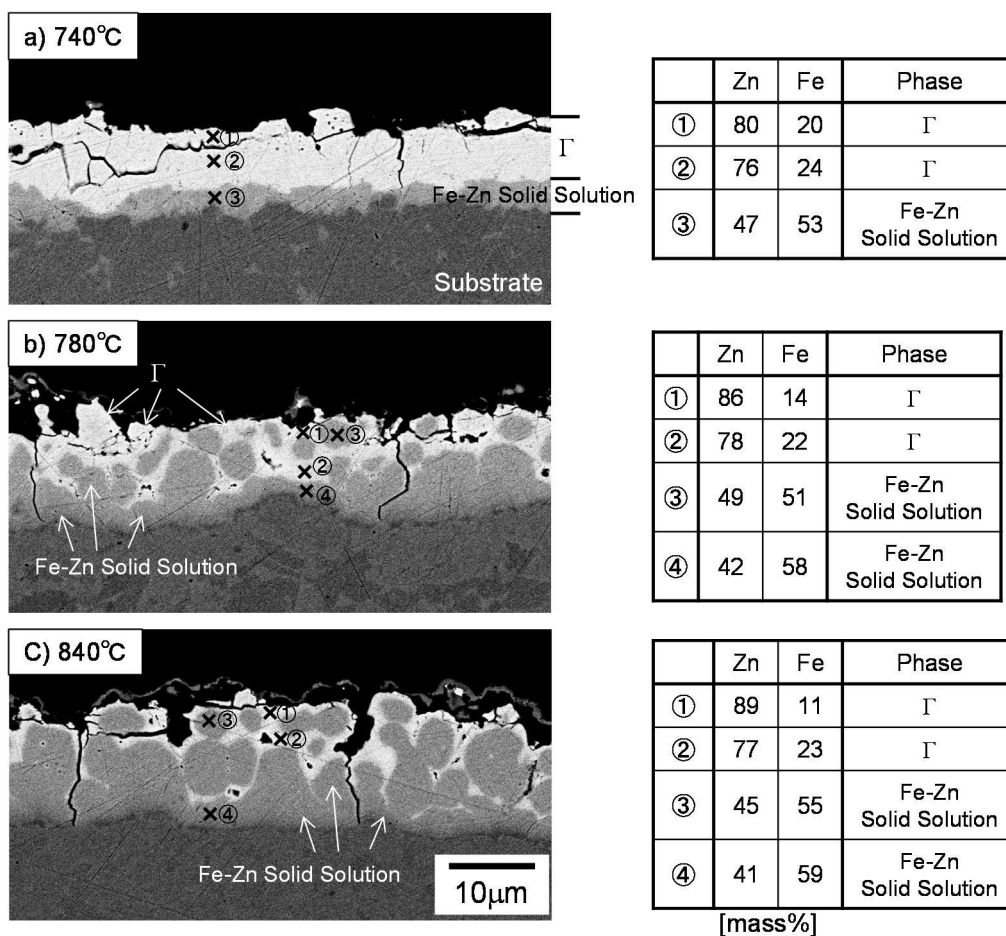


Fig. 2-7. Coating morphology and composition of the samples cooled at 740-840 °C.

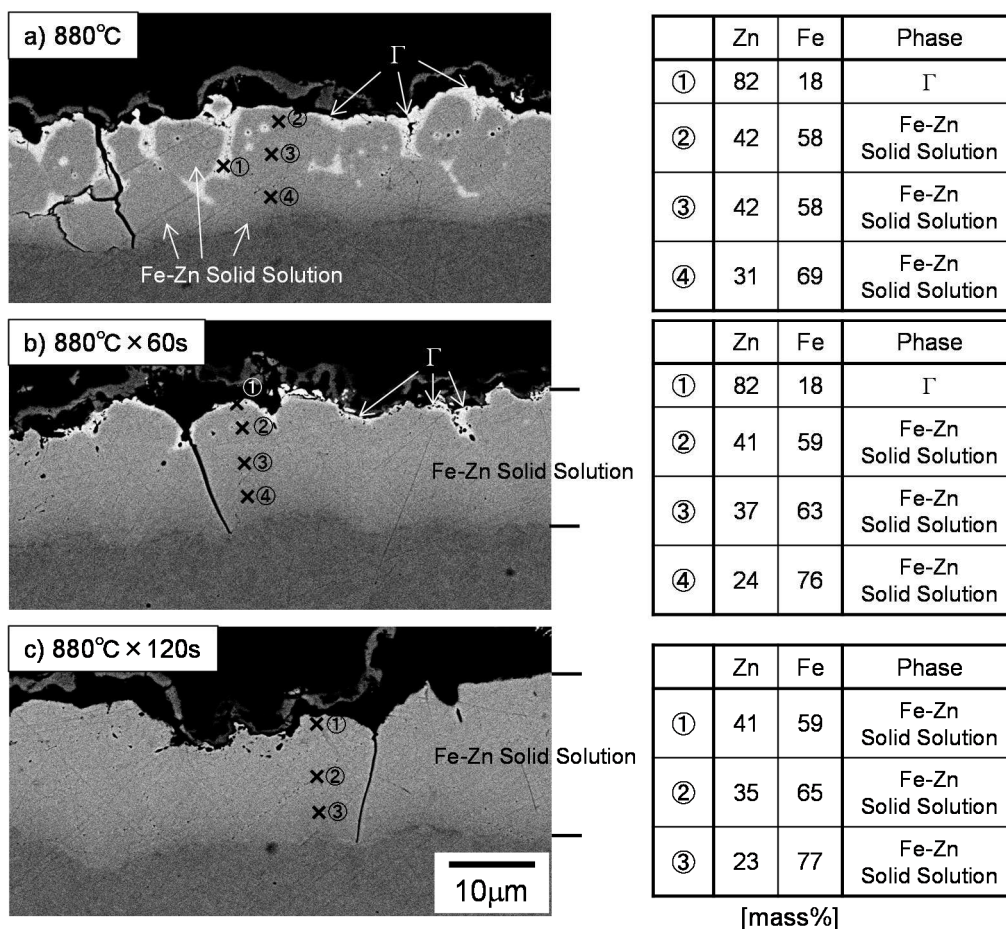


Fig. 2-8 Coating morphology and composition of the samples cooled at 880 °C.

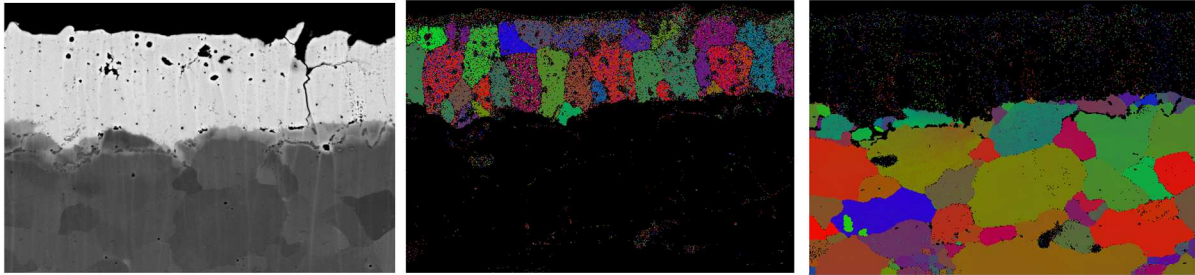
740 °C, 780 °C及び880 °Cまで加熱した後に急冷した3試料と880 °Cに到達し120 秒保持した後に急冷した試料のめっき層断面を反射電子を用いて観察したSEM像及びEBSD解析結果をFig. 2-9に示す。

Fig. 2-9の左列に示すSEM観察結果から、Fig. 2-7及びFig. 2-8での観察と別視野であるが、同様のめっき層組織が観察されたことが分かる。

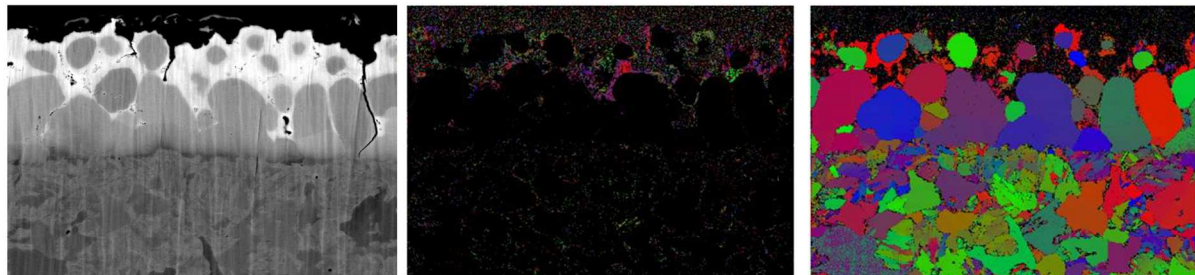
Fig. 2-9の中列に示すΓ相の方位マップの結果から、740 °C時点でのΓ相はめっき層の厚み方向に成長した柱状組織であったことが判明し、加熱中に粒成長して形成したものであると考えられる。一方で、780 °C以上でのΓ相の結晶粒は小さく、詳細は後述するが加熱中に液相であったZnが急冷した際に凝固する過程で、相変態して形成したためにこのような微細組織となったと考えられる。

Fig. 2-9の右列に示すα-Feの方位マップの結果から、780 °Cでのめっき表層側の球状のFe-Zn固溶体は、それぞれ1つの結晶粒で構成されていたことが判明した。さらに、880 °Cではそれぞれの結晶粒が成長し、120 秒間保持することでさらに成長は進み、めっき厚み20 μm程度を1つの結晶粒で構成する粗大粒も観察された。

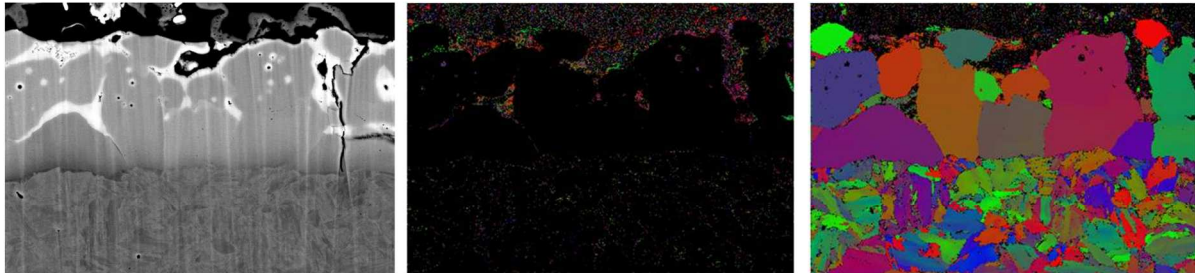
a) 740°C



b) 780°C



c) 880°C



d) 880°C × 120sec



5μm

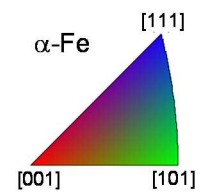
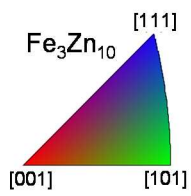


Fig. 2-9. Coating morphology and orientation map of Γ phase and $\alpha\text{-Fe}$.

640 °Cから 880°Cまで加熱した後に急冷した試料（13 個）と 880°C到達後に 60 秒及び 120 秒保持した後に急冷した試料（2 個）のめっき層の厚み中央部について、EDS にて幅 30 μm の領域を分析することで得た平均めっき組成（めっき層中の平均 Zn 濃度および平均 Fe 濃度）を Fig. 2-10 に示す。加熱に伴ってめっき中の Zn と鋼板中の Fe が相互に拡散し、めっき層中の Zn 濃度が減少するとともに Fe 濃度が増加していた。このようなめっき層の組成変化により、めっきの主構成相が δ_1 相から、Fe 濃度の高い Γ 相、更には Fe-Zn 固溶体へと変わり、上述したようなめっき構造の変化が生じたことが分かる。

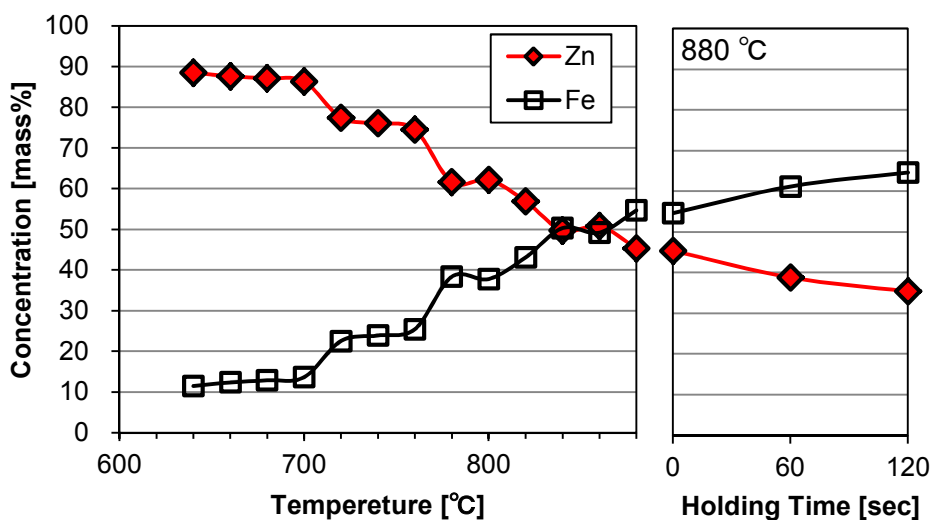


Fig. 2-10. Composition change of coating center in thickness during hot-stamping heating.

2.3.3 めっきの表面形態変化

高温顕微鏡にて加熱過程でのめっき表面の形態変化をその場観察した際の各温度での静止画像を Fig. 2-11 に示す. a) 25 °C の時点で白色に観察される箇所がスキンプラス圧延にてめっきが平滑になった箇所であり, 加熱に伴うこの模様の変化を観察して表面形態の変化を確認した. b) 640 °C では赤熱しているものの模様に変化はなく, 表面形態が変わっていなかったことが分かる. 700 °C 程度まで昇温した時点で動画では表面が流動する様子が観察され, c) 710 °C での静止画像にて圧延部が小さくなり, その界面も判別しづらくなっていることから, 表面が平滑になっていたことが分かる. 加熱に伴って表面の流動は一旦なくなるものの, 780 °C 近辺に到達した際に動画では再び激しく流動する様子が観察された. d) 782 °C の静止画像にて a) 25 °C の時点で観察された圧延部の模様は観察できず, 表面形態が大きく異なっていたことが分かる. 高温顕微鏡観察にて, 鋼板温度 700 °C 及び 780 °C 近辺でめっきの流動, すなわち, めっきの溶融現象を捉えることができた.

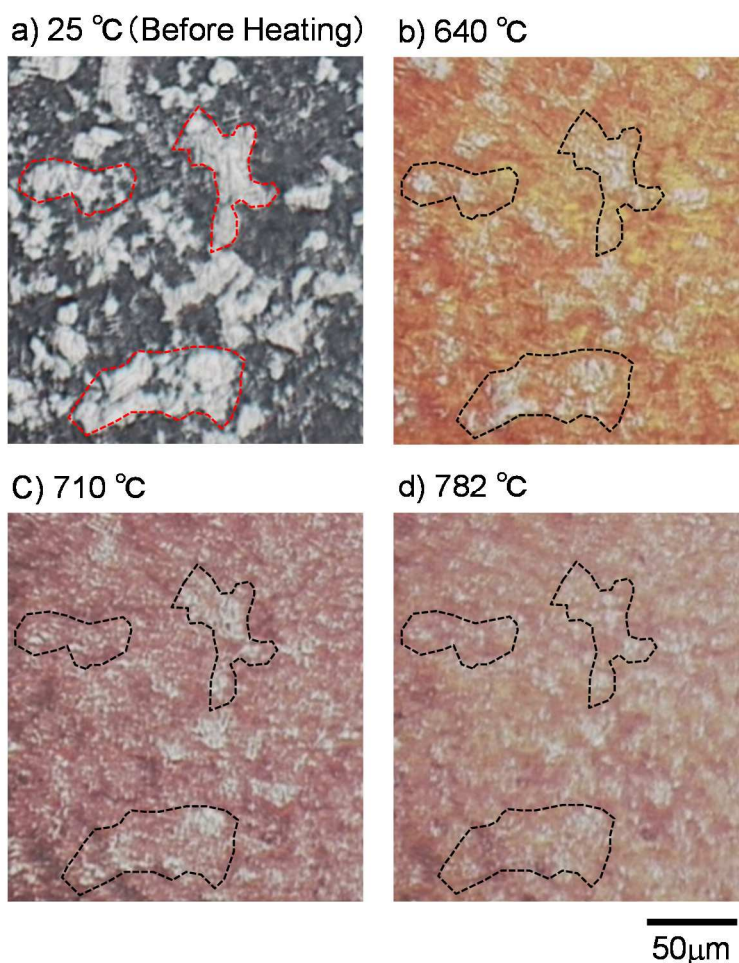


Fig. 2-11. Observation of surface coating morphology with high-temperature microscope.

2.4 考察

以上の実験結果から、各温度域でのめっき構造の模式図を Fig. 2-12 に、Fe-Zn 二元系状態図上に Fig. 2-10 で示しためっき厚み中央部の組成をプロットした図を Fig. 2-13 に示す。これらの結果を基にして、以下にホットスタンプ加熱過程での GA めっき構造の変化を考察する。

室温から 640 °C までは、鋼材側から Γ 相と δ_1 相で構成される二層構造が観察され、 Γ 相と δ_1 相のいずれの融点よりも低く、固相拡散によりめっき中の Fe 濃度が増加し、それに伴って Γ 相が成長した。

660 °C から 700 °C までは、640 °C でのめっき表層側の δ_1 相が Γ 相と δ_1 相に分離しており、高温顕微鏡でめっき表面が流動する現象も観察され、めっきが溶融したことが示唆される。 δ_1 相の包晶温度 665 °C を超えていることから、 $\delta_1 \rightarrow \Gamma + L$ の反応で δ_1 相が溶融し、 Γ 相と液相 Zn に二相に分離することで Γ 相が急激に増加したと考えられる。また、この反応で生じた液相 Zn は凝固する過程で δ_1 相に変化したと推定される。

720 °C から 740 °C までは、めっきの大部分が Γ 相の柱状組織となり、めっきと鋼板との界面に層状の Fe-Zn 固溶体が形成しており、加熱中に生成した液相 Zn は鋼板からの Fe の拡散によって Γ 相に変化した。

760 °C から 800 °C までは、球状の Fe-Zn 固溶体が形成し、その周囲には Γ 相が存在しており、高温顕微鏡では表面の激しい流動が観察され、めっきが再び溶融する現象を捉えた。これらの結果から、 Γ 相の包晶温度 782 °C を超えて、 $\Gamma \rightarrow \text{Fe-Zn 固溶体} + L$ の反応で Γ 相が Fe-Zn 固溶体と液相 Zn に二相分離することで、球状の Fe-Zn 固溶体が形成し、同時に生成した液相 Zn は凝固する際に微細な Γ 相に変化したと考えられる。また、Fig. 2-5 で示したようにこの温度域で δ_1 相が増加しており、液相 Zn の一部が δ_1 相に変化したことが分かる。

800 °C から 880 °C では、加熱に伴って鋼板からめっき中への Fe の拡散が進み、 Γ 相が減少し、Fe-Zn 固溶体が増加し、880 °C で 120 秒保持した時点でめっき全体が Fe-Zn 固溶体の単相組織に変化した。

以上に示したように、加熱過程で GA めっきは液相 Zn の生成を伴って、 δ_1 相、 Γ 相、Fe-Zn 固溶体へと複数の相変化を経て、最終的に Fe-Zn 固溶体の単相組織となることを明らかとした。特に、 δ_1 相及び Γ 相の包晶温度で液相 Zn を含む二相分離によりめっき構造が大きく変化し、これらの相変化は状態図で説明することができた。

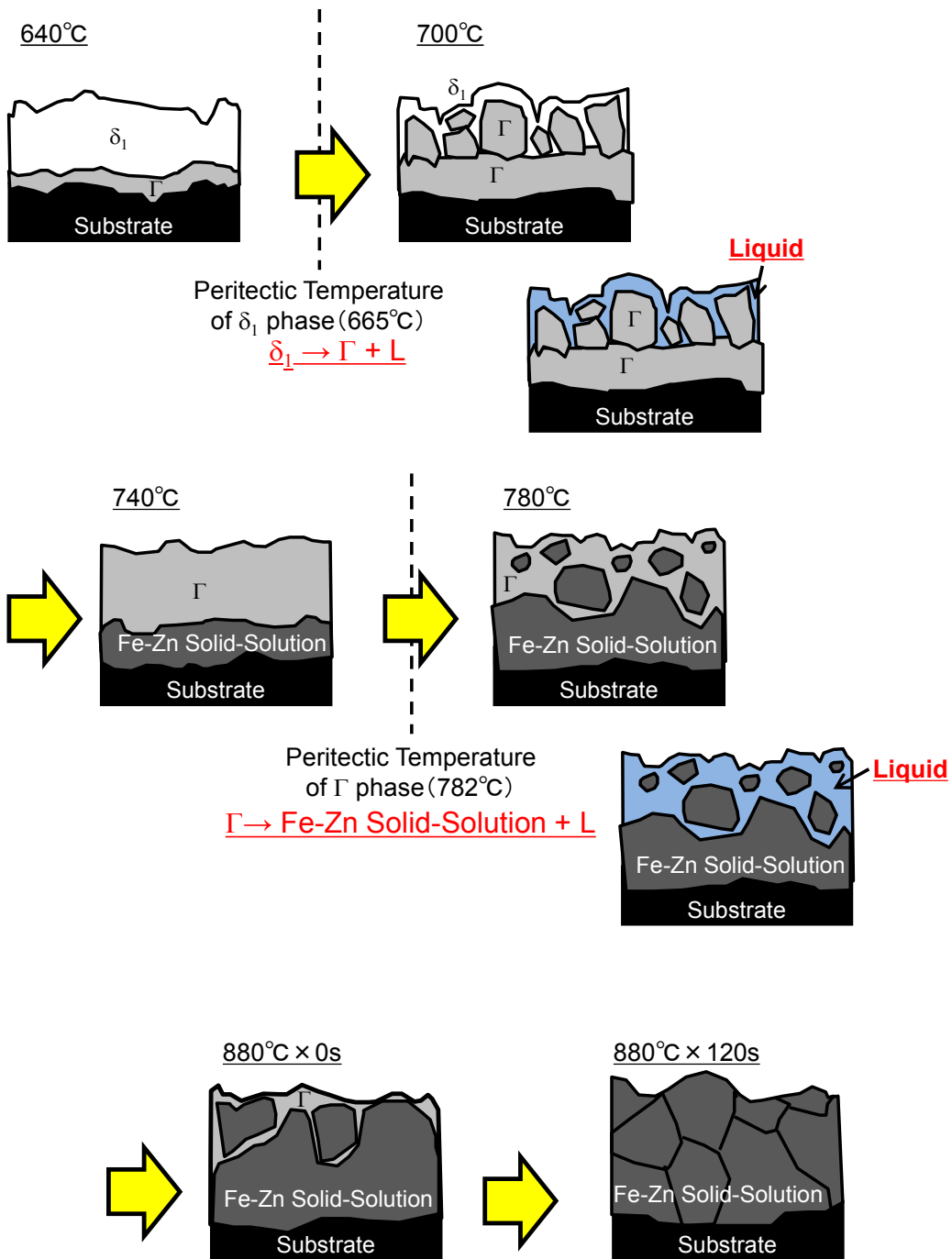


Fig. 2-12. Schematic illustration of the coating structure change during hot-stamping

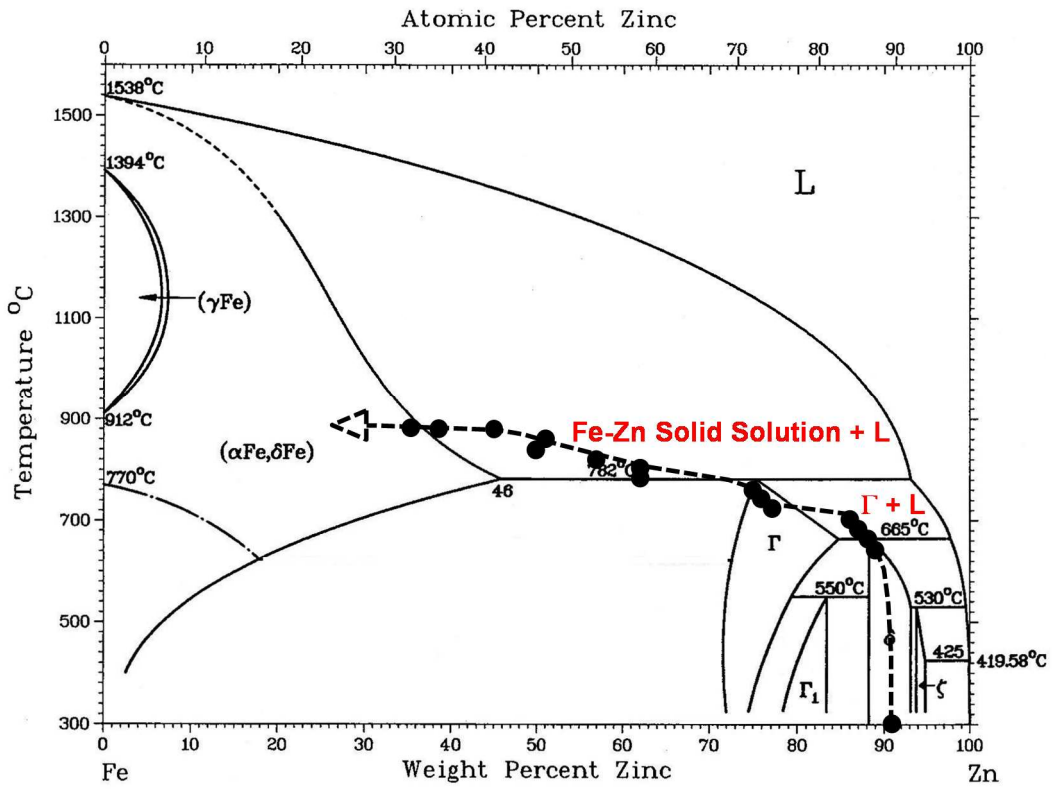


Fig. 2-13. Composition change of coating center in thickness on Fe-Zn binary-phase diagram.

2.5 結言

GA 鋼板のホットスタンプの加熱過程でのめっき構造の変化を明らかにすることを目的に、加熱過程の種々のタイミングで急冷した試料についてめっき構造を調査した。さらに、高温顕微鏡を用いて加熱過程のめっき表面形態変化をその場観察した。それら実験結果を基に、Fe-Zn 二元系状態図を用いてめっき層構造の変化を考察し、以下の結果を得た。

- GA めっきは加熱過程でめっき中の Fe と鋼板中の Fe が相互拡散をしながら、めっきの溶融を伴ってより Fe 濃度が高い δ_1 相, Γ 相, Fe-Zn 固溶体へと複数の相変化を経て、最終的に Fe-Zn 固溶体の単相組織となることを明らかとした。
- δ_1 相および Γ 相の包晶温度で、液相 Zn を含む二相分離によりめっき構造が大きく変化することが判明した。また、 δ_1 相の包晶温度で生成した液相 Zn は昇温に伴って加熱過程で Γ 相に凝固するため、LME の原因となる液相 Zn は Γ 相の包晶温度で生成することも明らかとした。
- 加熱過程で形成した液相 Zn は冷却過程で凝固する際に、 Γ 相を中心とした Zn-Fe 金属間化合物に相変化することが判明した。
- 上記の相変化を伴うめっき構造の変化は Fe-Zn 二元系状態図を用いて説明することが可能であった。

第 2 章の参考文献

- 1) 徳永 良邦, 山田 正人, 伊藤 亀太郎, “極低炭素冷延鋼板の材質特性におよぼす Nb, Ti 複合添加の効果”, 鉄と鋼, **73-2**(1987), 341-348.
- 2) 浦井 正章, 有村 光史, 寺田 誠, 山口 雅彦, 堺 裕彦, 野村 伸吾, “合金化溶融亜鉛めっき鋼板のパウダリング特性に及ぼすめっきならびに合金化条件の影響”, 鉄と鋼, **77-7**(1991), 971-978.
- 3) 足立 吉隆, 中森 俊夫, 亀井 一人, “溶融亜鉛めっき鋼板の結晶学的研究”, 日本金属学会誌, **56-11**(1992), 1235-1241.
- 4) 稲垣 淳一, 櫻井 理孝, 渡辺 豊文, “合金化溶融亜鉛めっき鋼板製造プロセスにおける合金化反応と皮膜構造”, 鉄と鋼, **79-11**(1993), 1273-1277.
- 5) 足立 吉隆, 荒井 正浩, 中森 俊夫, “合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜密着性と界面構造”, 鉄と鋼, **80-3**(1994), 225-230.
- 6) 稲垣 淳一, 櫻井 理孝, 中村 秋彦, 田口 昇, 庄司 政浩, “合金化溶融亜鉛めっき鋼板製造プロセスにおける皮膜制御技術の開発”, まてりあ, **33-4**(1994), 450-452.
- 7) 荒井 正浩, 足立 吉隆, 中森 俊夫, 薄木 智亮, “合金化溶融亜鉛めっき鋼板における Fe-Zn 合金相の析出・成長挙動に及ぼす鋼中 Fe の影響”, 鉄と鋼, **83-11**(1997), 713-718.
- 8) 宮坂 明博, “自動車用表面処理鋼板の現状と今後の展望”, 自動車技術, **62-4**(2008), 4-9.
- 9) 小嶋 啓達, “熱処理を用いた薄鋼板部品の強化技術”, 塑性と加工, **46-534**(2005), 595-599.
- 10) M. Maikranz-Valentin, U. Weidig, U. Schoof, H. H. Becker and K. Steinhoff, “Components with Optimised Properties due to Advanced Thermo - mechanical Process Strategies in Hot Sheet Metal Forming”, steel research int., **79-2**(2008), 92-97.
- 11) 小嶋 啓達, “熱間プレスによる高強度化技術 (特集 自動車軽量化に向けて適用が広がるハイテン材のプレス加工)”, プレス技術, **42-8**(2004), 38-42.
- 12) 中田 匡浩, “熱間プレスの成形特性と加工技術 (特集 高張力化が進むハイテン材の成形)”, プレス技術, **46-7**(2008), 36-41.
- 13) 今井 和仁, 吉川 幸宏, 土岐 保, “熱間プレスされた亜鉛めっき鋼板の特性”, CAMP-ISIJ, **18**(2005), 557.
- 14) 秋岡 幸司, 今井 和仁, 須藤 俊太郎, 市川 正信, 尾林 彰, “熱間プレス用亜鉛めっき鋼板(スミクエンチ Z)の開発”, まてりあ, **51-2**(2012), 70-72.
- 15) K. Akioka, T. Nishibata, K. Imai, T. Takayama, M. Nakata, H. Fujimoto, N. Kojima and M. Matsumoto, “Layer structure and properties of galvanized steel sheet after hot stamping”, Proc. Galvatech 2011 Conf., Genova, (2011), 363-369.

- 16) J.Faderl, S.Kolnberger, M.Rosner and T.Kurtz, "Continuous galvanizing meets press-hardening", Proc. Galvatech 2011 Conf., Genova, (2011), 335-342.
- 17) F.Zhou, Y.T.Chou and E.J.Lavernia, "Formation of Supersaturated Single-phase bcc Solid Solutions in Fe-Zn Binary System by Mechanical Alloying", Mater. Trans., **42-8**(2001), 1566-1570.

第3章 ホットスタンプ加熱中の液相 Zn 存在量の同定

3.1 諸言

第2章において、GA 鋼板をホットスタンプ加熱する際には、めっき層の融点以上まで昇温するため、めっき層が溶融することで液相 Zn が形成することを示した。1.4 でも述べたように、Zn 系めっき鋼板を用いたホットスタンプでは、液相 Zn が存在する状態でプレス加工した場合には、液体金属脆化 (LME: Liquid Metal Embrittlement) による割れが発生することが報告されている¹⁻³⁾。LME に関しては溶接分野を中心に古くから知見されており報告も多数あるが、母材金属の表面に特定の溶融金属が存在する状態で、引張応力が付与された場合に、母材金属の粒界に溶融金属が流れ込み、割れが進展する現象と理解されている⁴⁻⁶⁾。その発生原因は完全には明らかになっていないが、一つの説として母材金属と溶融金属の界面エネルギーを用いて整理されている⁷⁾。LME の特徴として、特定の母材金属に対して溶融金属の中でも LME を引き起こすもの、引き起こさないものがある。例えば、めっき鋼板のホットスタンプを対象とすると、Fig. 3-1 に示すようにホットスタンプ加熱の短時間条件で引張加工することで LME の発生有無を確認した試験結果を示しているが、母材である鋼板に対して、Al 系めっき鋼板では LME が発生せずに、Zn 系めっき鋼板のみで LME が発生していることが分かる。LME が発生すると鋼材にまで割れが進展し、狙いの強度が得られないことや、疲労強度が低下することが想定される。そのため、高強度の自動車用部材を安定的に供給する上で、ホットスタンプ製造時に LME の発生を回避することは非常に重要である。母材金属と溶融金属と引張応力の組み合わせで条件が揃うと LME が発生するが、母材金属は鋼板である前提であり、引張応力は自動車用部材の形状により決定するため、Zn 系めっき鋼板のホットスタンプにおいては溶融金属がない状態でプレス加工することが LME 回避の解決策であると結論付けられる。

第2章において、GA 鋼板はホットスタンプ加熱過程で液相 Zn が生成するものの、加熱時間の延長に伴って液相 Zn の存在量は減少し、最終的には液相 Zn は消失して Fe-Zn 固溶体の単層組織となることを示した。GA 鋼板を用いたホットスタンプ部材の製造する際には、適切な加熱条件を設定して加熱過程で液相 Zn を消失させてからプレス加工することで、LME を発生させずに部材を生産している。そのため、製造条件を決定する上では、めっき層中に液相 Zn がなくなり Fe-Zn 固溶体の单相となる加熱条件を見極めることが重要である。Fe-Zn 固溶体の進行度合い、すなわち、液相 Zn の残存量は、初期のめっき付着量や、鋼板のサイズや厚み、加熱温度や加熱炉の能力等、様々な因子により変化することが想定される。そのため、最適な条件でホットスタンプ部材を製造する条件を見極める上で、簡易的にめっき層の状態を分析することが重要と考えられる。特に、LME を回避するために必要な入熱量を見極めるために、加熱時の液相 Zn の存在量を簡易的に評価する技術が求められる。

そこで本章では、GA 鋼板をホットスタンプした試料を用いて、ホットスタンプ加熱中の液相 Zn の存在量を同定する方法を検討した。本検討では、第 2 章で述べたように加熱中の液相 Zn はホットスタンプして室温まで冷却された後には、主に Γ 相、一部 δ_1 相等の Zn-Fe 金属間化合物に相変化していることに着目した。ホットスタンプ後のめっき層を構成する Zn-Fe 金属間化合物の存在量から、ホットスタンプ加熱時に存在していた液相 Zn 量を同定することに適した分析手法を検討した。また、本調査ではめっき付着量の異なる GA 鋼板を用いて、加熱時間の異なる条件で作製したホットスタンプ GA 材を試料とした。これら試料の加熱中の液相 Zn 存在量の変化から、めっき層構造の変化に及ぼすめっき付着量の影響についても考察した。

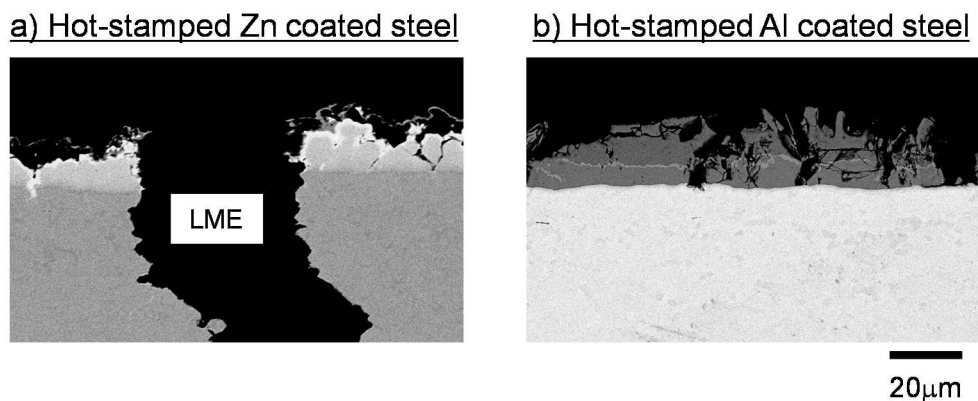


Fig. 3-1. Comparison of LME occurrence between Zn coated steel sheet and Al coated steel sheet after hot-stamping with short time heating.

3.2 実験方法

3.2.1 試料の作製方法

Table 3-1 に示す化学成分のインゴットを真空溶解で 30kg インゴットを作製し、鍛造、熱間圧延、研削、冷間圧延工程を経て、厚み 1.6 mm の冷延鋼板とした。この冷延鋼板をめっき原板として、熔融めっきシミュレータを用いて、焼鈍および熔融めっき工程を経て、熔融亜鉛めっき鋼板を作製した。この際には、めっき付着量の影響を調査するために、55 g/m² 及び 110 g/m² の 2 水準の狙いめっき付着量の熔融亜鉛めっき鋼板を作製した。その後、これらの熔融亜鉛めっき鋼板を大気炉中で加熱することで GA 鋼板を作製した。この GA 鋼板のめっき付着量とめっき中 Fe 含有量を Table 3-2 に示す。以下、狙いめっき付着量が 55 g/m² 及び 110 g/m² の試料を、それぞれ GA55 及び GA110 と呼ぶ。

炉温 900 °C の大気炉内で GA 鋼板を加熱し、種々の加熱時間で GA 鋼板を取出し、直ちに平板金型を設置したプレス機を用いて挟み込み、急冷して試料を作製した。本試験でのホットスタンプ加熱時間は、GA55 では 1,2,4,8,15,30 min, GA110 では 1,2,4,8,15,30,60 min とした。Fig. 3-2 に GA55 及び GA110 を大気炉内で加熱した際に、鋼板中央に熱電対を取り付けてヒートパターンを測定した結果を示す。本試験において、ヒートパターンに及ぼすめっき付着量の影響は小さく、GA55 と GA110 では同加熱時間での入熱量に大差ないものとして扱う。

Table 3-1. Chemical composition of steel [mass%].

C	Si	Mn	B
0.2	0.2	1.3	0.0015

Table 3-2. GA coating properties.

マーク	めっき付着量 [g/m ²]	めっき中Fe含有量 [mass%]
GA55	57.5	13.4
GA110	113.6	12.3

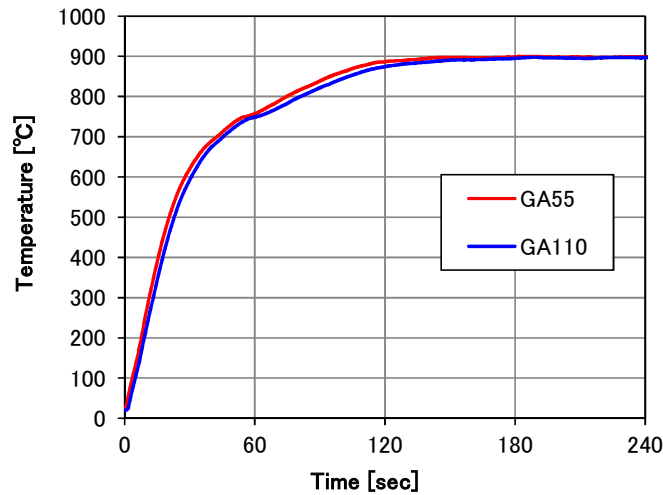


Fig. 3-2. Heat pattern of GA during hot-stamping heating.

3.2.2 ホットスタンプ加熱中の液相 Zn 存在量の同定方法

3.2.2.1 SEM-BSE 観察による判定

めっき層全体が Fe-Zn 固溶体にならない加熱条件においてホットスタンプした GA 鋼板のめっき層を断面から反射電子 (BSE) を用いて SEM 観察した結果の一例を Fig.3-3 に示す. 第 2 章にて, 加熱時に残存していた液相 Zn は冷却後には主に Γ 相となり, 一部については δ_1 相や ζ 相となることを示した. これら Zn-Fe 金属間化合物 (Zn 90 mass% 程度) は, Fe-Zn 固溶体 (Zn 30 mass%程度) と比較して Zn 濃度が高いため, SEM-BSE 像においてコントラストが明るく観察される. そのため, この白色部が観察される場合にはホットスタンプ加熱時に液相 Zn が存在しており, 一方で白色部が全く観察されない場合に夫スタンプ加熱時にめっき層が完全に Fe-Zn 固溶体となっていたと判定した.

3.2.2.2 Zn-Fe 金属間化合物の面積率測定による判定

3.2.2.1 と同様に SEM-BSE 観察したのちに, さらに定量化することを目的に画像を二値化 (白色 or 黒色) 処理し, Zn-Fe 金属間化合物である白色部の面積率を測定し, Zn-Fe 金属間化合物の形成量, すなわち, ホットスタンプ加熱時の液相 Zn 残存率を判定した.

Fig. 3-4 a) に二値化処理前の SEM-BSE 像及び Fig. 3-4 b) に二値化処理後の画像の一例を示す. 面積率を測定する上では, 画像の測定範囲を設定することが必要であるが, 今回は X 線の侵入深さを参考とし, 表面から母材垂直方向に 40 μm (但し, 深さ方向への X 線減衰は考慮せず) に設定した. また, 水平方向については, サンプル位置によるめっき層の Fe-Zn 固溶体の形成挙動に大差がないことから 100 μm に設定した.

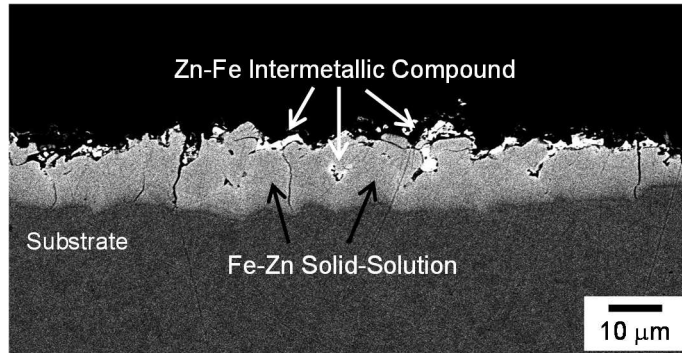


Fig. 3-3. Example of SEM image of coating morphology with backscattered electron.

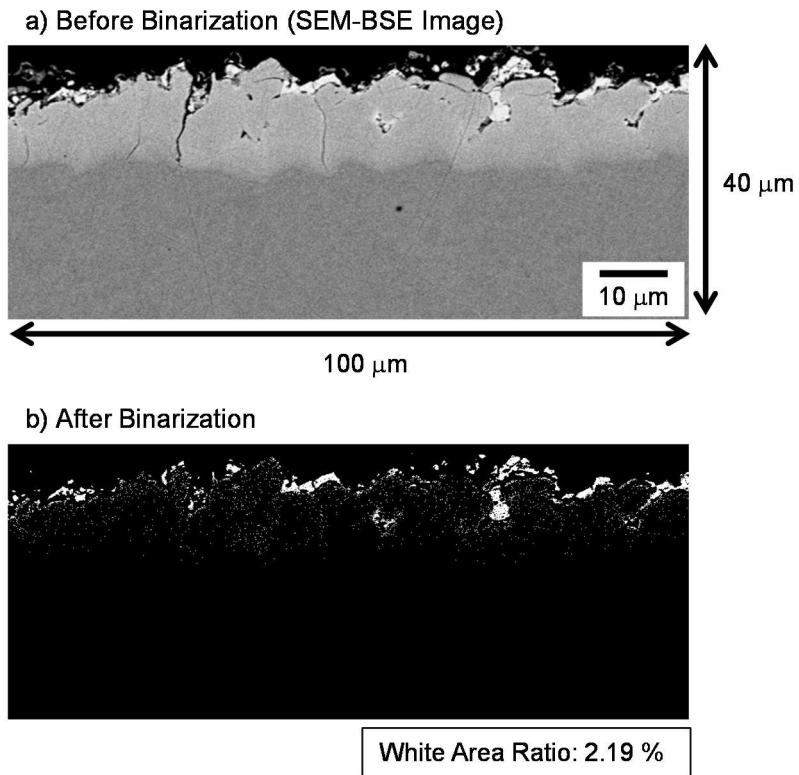


Fig. 3-4. Example of quantification with binarization of SEM-BSE image.

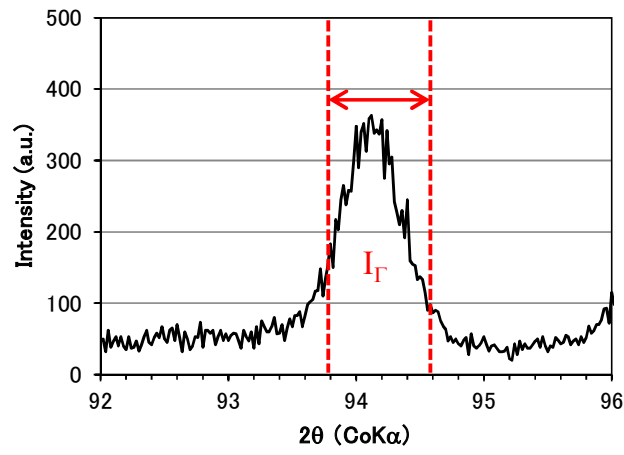
3.2.2.3 XRD 測定による判定

第2章において述べたように、めっき層を構成する δ_1 相、 Γ 相及びFe-Zn固溶体相の形成量をXRDにて測定できる。そのためCo-K α 線を用いたXRDの測定結果から加熱時の液相Zn残存率を定量化することを試みた。それに当たって、下記に示す2種類の回折ピークを検討した。

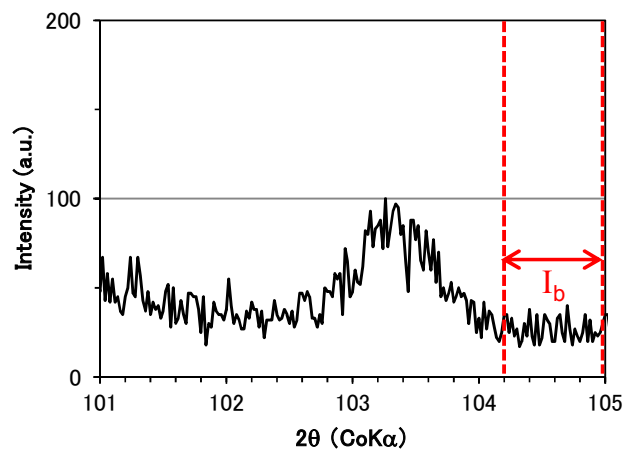
1点目として、 Γ 相の(633) (552) (721)面の回折ピークを用いた。この回折ピークは、第2章で用いたものと同様のものであり、 Γ 相の独立ピークとして検出が可能である。加熱時の液相Znの大部分が Γ 相となることを明らかとしていることからこの回折ピークを用いた。ピーク強度を規格化するために、Fig. 3-5 a)に示すように Γ 相のピーク強度を $2\theta=93.8\sim 94.6^\circ$ の範囲の積分強度 (I_r)、Fig. 3-5 b)に示すようにバックグラウンドを $2\theta=104.2\sim 105.0^\circ$ の範囲の積分強度 (I_b) として、これらの積分強度比である I_r / I_b にて判定した。

2点目として、 δ_1 相の(101)面、 Γ 相の(330)面、 Γ_1 相の(822)面の3相の回折ピークがASTMピーク強度100と非常に強い値で重複する回折ピークを用いた。この回折ピークは、ホットスタンプ後のめっき層を構成する各相の形成量を分離することは出来ないものの、いずれの相も加熱時には液相Znであったことが想定されるため、加熱時の液相Zn残存率の定量化には有用であると考えられる。Fig. 3-5 c)に示すように δ_1 相、 Γ 相、 Γ_1 相の3相のピーク強度を $2\theta=49.2\sim 50.0^\circ$ の範囲の積分強度 ($I_{3\text{ phase}}$)、バックグラウンドは Γ 相を用いた判定の際と同様にFig. 3-5 b)に示す $2\theta=104.2\sim 105.0^\circ$ の範囲の積分強度 (I_b) として、これらの積分強度比である $I_{3\text{ phase}} / I_b$ にて判定した。

a) Γ Phase



b) Background



c) Three-Phase

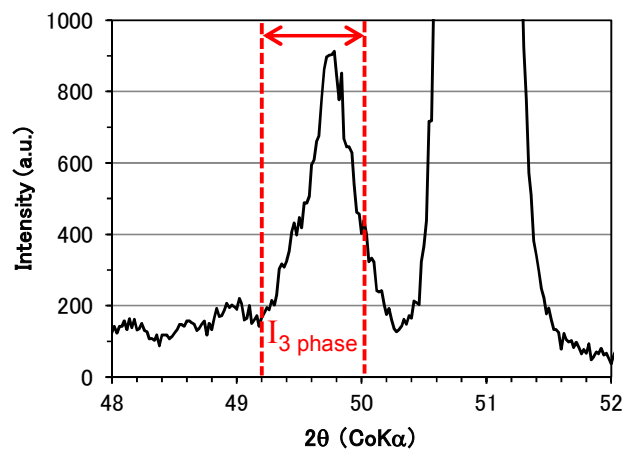


Fig. 3-5. Example of quantification with XRD pattern.

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 SEM-BSE 観察による判定

GA55 を 900 °C に設定した炉内で 1 min から 30 min の種々の時間加熱した後に平板プレスで急冷した試料について反射電子(BSE)を用いてめっき層断面を SEM 観察した結果を Fig. 3-6 に示す. 同様に, GA110 を加熱時間 1 min から 60 min の条件で作製し, めっき層断面を SEM 観察した結果を Fig. 3-7 に示す.

Fig. 3-6 から GA55 では加熱時間 1 min においてはめっき層の大部分が白色に観察される Zn-Fe 金属間化合物であった. 加熱 1 min の時点では, Fig.3-1 に示したヒートパターンから鋼板温度は約 750 °C であったことが分かり, 第 2 章に述べたようにこの温度域においてはめっき層の大部分が Γ 相である. 加熱 2 min においても, めっき表層側及び Fe-Zn 固溶体の粒界位置で白色に観察され, 冷却後の Zn-Fe 金属間化合物, すなわち, 加熱中の液相 Zn が残存していたことが分かる. そして, 加熱 4 min 以降では, 白色に観察される個所はなく Fe-Zn 固溶体の単層組織となっていた. これらの結果は, 第 2 章で示した加熱過程でのめっき層の構造変化と対応が取れる結果であった.

その一方で Fig. 3-7 から, めっき付着量がこれまでの実験結果に示した試料の約 2 倍である GA110 ではめっき層構造の変化に必要な加熱時間, すなわち, 入熱量が異なることが示された. GA110 においても加熱 1 min では, GA55 と同様にめっき層の大部分が白色に観察される Zn-Fe 金属間化合物であった. これは, Fig.3-1 に示したように, ヒートパターンに及ぼすめっき付着量の影響は小さく, 鋼板温度が GA55 と同様に約 750 °C であったためである. 加熱 2 min においては, めっき層の大部分が球状の Fe-Zn 固溶体と Zn-Fe 金属間化合物の二相組織となっており, 多くの Zn-Fe 金属間化合物が残存していた. GA55 では白色部が観察されなかった加熱 4 min 及び 8 min においても, GA110 では白色部が残存しており, 加熱時に液相 Zn が残存していたことが分かる. そして, 加熱 15 min 以降で白色に観察される個所はなく Fe-Zn 固溶体の単層組織となっていた.

以上の結果から, めっき層の断面 SEM-BSE による判定では, GA55 では加熱 2 min, GA110 では加熱 8 min の条件においては加熱時に液相が残存しており, ホットスタンプ成形において LME 割れの懸念があると示される. 今回の試験での加熱時間の設定では, GA55 では加熱 4 min, GA110 では加熱 15 min の条件においては加熱時にめっき層は Fe-Zn 固溶体の単層組織となり, 固相化していることから LME 割れの懸念がないと判定される.

めっき付着量の増加により, LME 回避に必要な加熱時間が上述したように増大した理由について考察する. めっき層構造は, 加熱によってめっき層中の Zn と鋼板中の Fe が相互に拡散することで変化していることから, めっき付着量が増加によりめっき層厚みが増加する, すなわち, 最終的に Fe-Zn 固溶体となるまでに必要な Zn 及び Fe の拡散距離が増加することが想定される. 例えば, めっき付着量が 2 倍になると, 最終的な

Fe-Zn 固溶体の厚みは 2 倍となるため、必要な拡散距離は 2 倍となると考えられる。拡散距離は時間の 1/2 乗に比例することから、拡散距離を 2 倍とするためには 4 倍の時間が必要となる。このことから、Zn 系めっきホットスタンプにおいて、LME を回避するための Fe-Zn 固溶体の単層めっき組織とするのに必要な加熱時間は、めっき厚みの 2 乗に比例すると考える必要があると考えられる。今回の試験結果からも、昇温過程等の影響もあるため正確な比較ではないが、Fe-Zn 固溶体の単層組織となるのに必要な加熱時間は、GA55 においては 2~4 min、めっき付着量が 2 倍の GA110 においては 8~15 min の加熱時間が必要という結果が得られており、上述した 4 倍の加熱時間が必要という想定と大きくはずれていないと考えられる。

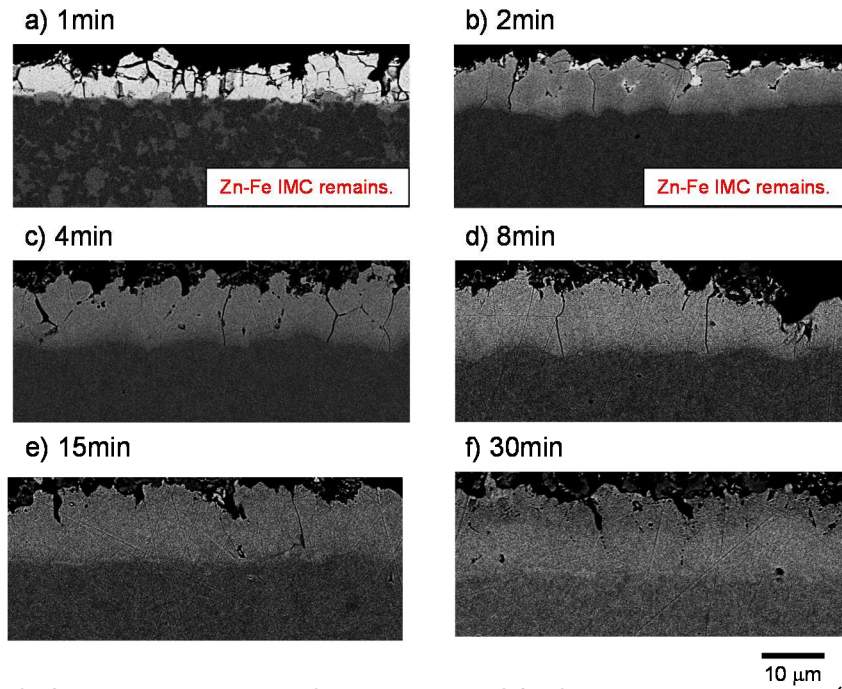


Fig. 3-6. Coating morphology of hot-stamped GA after each heating time (GA55).

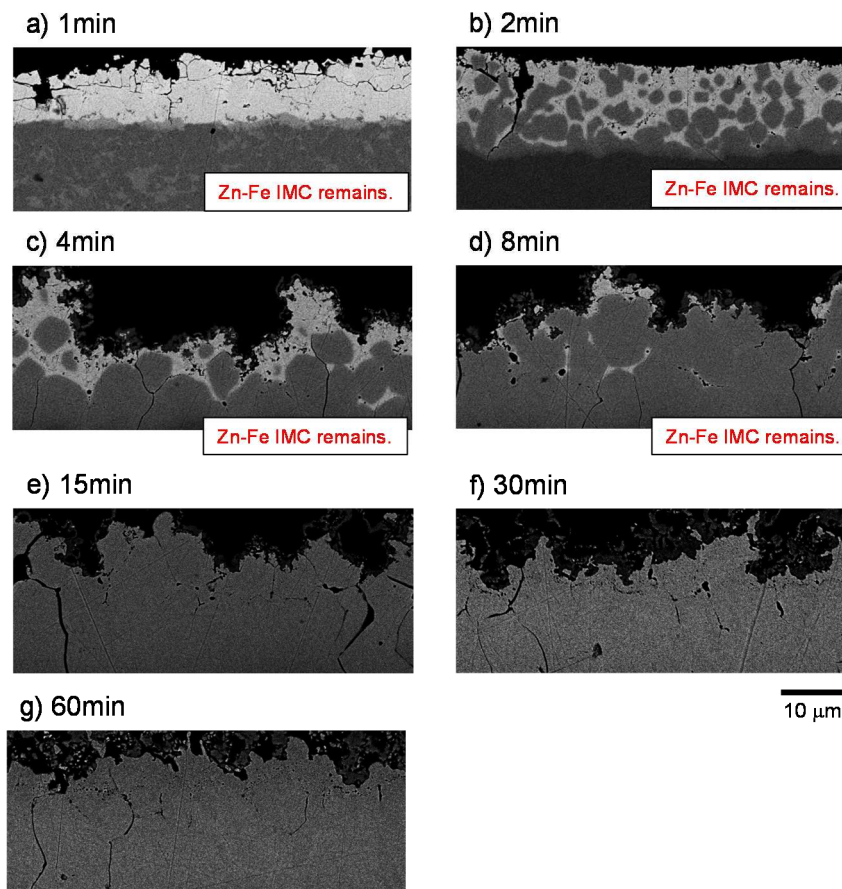


Fig. 3-7. Coating morphology of hot-stamped GA after each heating time (GA110).

3.3.2 Fe-Zn IMC および Zn の面積率測定による判定

3.3.1 に示した SEM-BSE 観察での加熱時の液相 Zn の存在に関する評価を定量化するために、SEM-BSE 像を二値化処理して、白色部の面積率を求めた結果を GA55 については Fig. 3-8 に、GA110 については Fig. 3-9 に示す。それら白色部である Zn-Fe 金属間化合物の面積率と加熱時間との関係をまとめた結果を Fig. 3-10 に示し、さらに Fig. 3-11 に加熱短時間側の結果を示す。

Fig. 3-8 と Fig. 3.6 を、Fig. 3-9 と Fig. 3.7 をそれぞれ比較すると、二値化処理により Zn-Fe 金属間化合物である白色部を分離できていることが分かる。但し、二値化処理においては元の SEM-BSE 像の取得時のコントラストにより、黒色と白色を分離する際の閾値も変化し、個々の画像において閾値を設定しつつ、元画像で白色部と想定される二値化処理で反映されているかを確認する必要がある。

Fig. 3-10, Fig. 3-11 に示すように加熱時間の延長に伴って、Zn-Fe 金属間化合物、すなわち、加熱時の液相 Zn 量が減少していくことを定量的に示すことができた。これら結果から、3.3.1 での白色部の存在有無だけでは評価できなかった定量的な判定が可能となったと考えられる。LME 割れの発生は、プレス成形時の液相 Zn 量に加えて加工度も重要となる。そのため、例えば、加工度の大きい部品では Zn-Fe 金属間化合物の面積率が 0% となる加熱条件が必須であるが、加工度の小さい部品では Zn-Fe 金属間化合物の面積率が 2% 以下の加熱条件は許容されるといった定量的な判定ができる。

また、3.3.1 で述べた Fe-Zn 固溶体化に必要な加熱時間に及ぼすめっき付着量の影響についても、より定量的な考察が可能となったと考える。GA55 の加熱 2 min での Zn-Fe 金属間化合物の面積率が 2.19%、GA110 の加熱 8 min での Zn-Fe 金属間化合物の面積率が 1.91% と同程度であった。すなわち、めっき層が類似の状態まで変化していたと判断すると、その状態にまで変化するために必要な加熱時間は GA110 では GA55 の 4 倍であり、やはり拡散距離から想定される加熱時間と対応が取れると結論付けることができる。

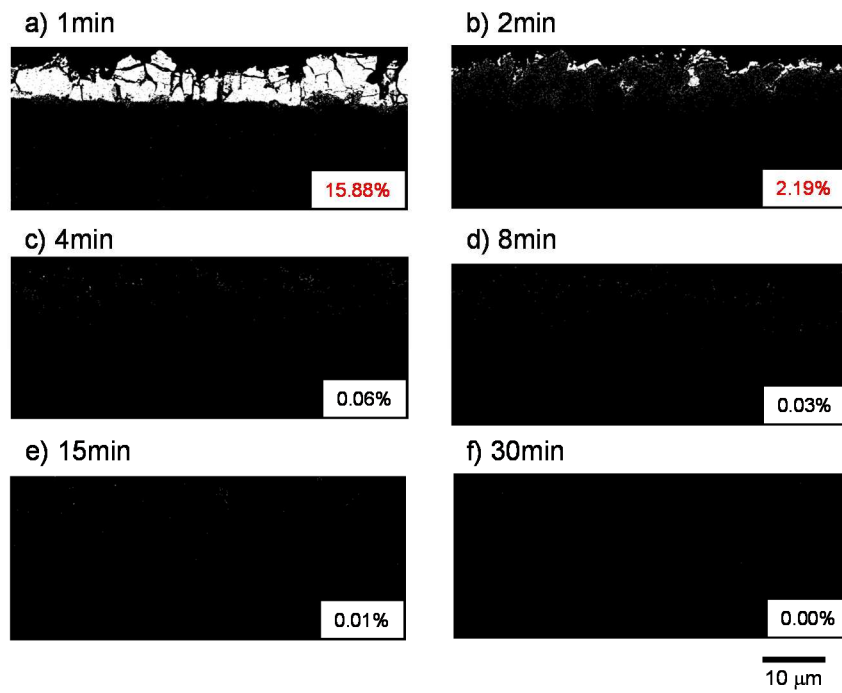


Fig. 3-8. White area after binarization of SEM-BSE image of coating morphology (GA55).

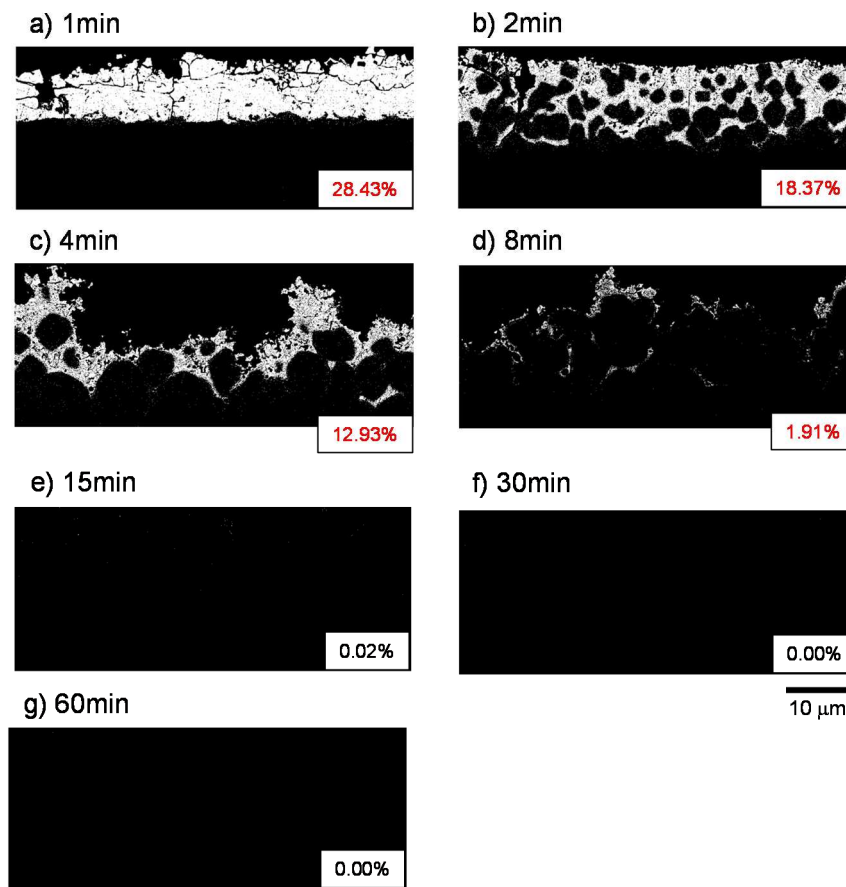


Fig. 3-9. White area after binarization of SEM-BSE image of coating morphology (GA110).

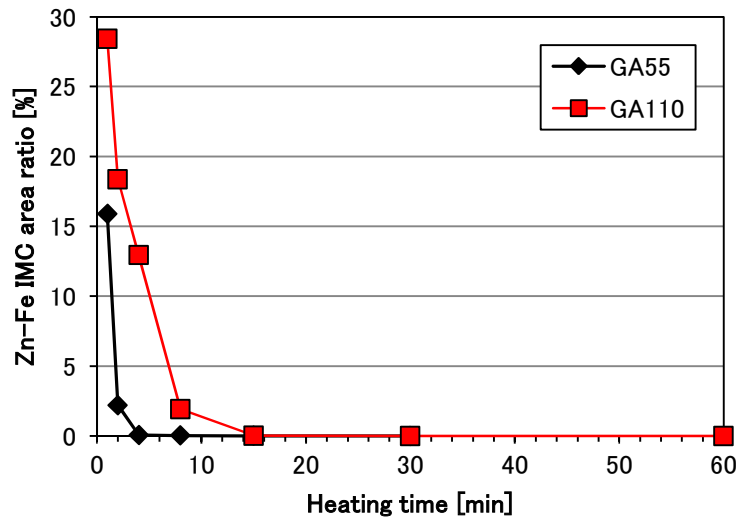


Fig. 3-10. Influence of Zn-Fe IMC area ratio for hot-stamping heating time.

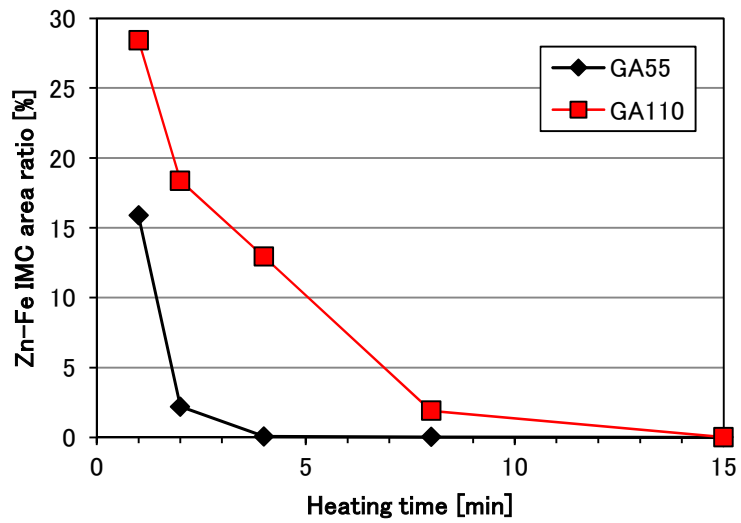


Fig. 3-11 Influence of Zn-Fe IMC area ratio for hot-stamping heating time focused on short time.

3.3.3 XRD 測定による判定

3.3.3.1 「相ピークを用いた判定

GA55 及び GA110 について、 Γ 相 ($2\theta=93.8\sim 94.6^\circ$) とバックグラウンド ($2\theta=104.2\sim 105.0^\circ$) の積分強度を算出するために、 $\text{CoK}\alpha$ を用いて $2\theta=90.0\sim 105.0^\circ$ の範囲で測定した XRD プロファイルを Fig. 3-12 及び Fig. 3-13 に示す。これら結果から I_{Γ} / I_b を算出して加熱時間との影響を整理した結果を Fig. 3-14 に示し、さらに Fig. 3-15 に加熱短時間側及び I_{Γ} / I_b 低値側の結果を示す。

Fig. 3-12 から、GA55 では加熱 1 min 及び 2 min において $2\theta=94.2^\circ$ の位置にピークが検出されることから Γ 相の形成が確認され、加熱 4 min 以降では Γ 相のピークが検出されなかった。これら結果は Fig. 3-6 のめっき層の断面 SEM 観察の結果と対応している。また Fig. 3-13 から、GA110 では加熱 1 min から 8 min までは Γ 相の形成が確認され、加熱 15 min 以降では Γ 相のピークが検出されなかった。これら結果も Fig. 3-7 のめっき層の断面 SEM 観察の結果と対応している。

Fig. 3-14, Fig. 3-15 に示すように、XRD の結果を用いても加熱時間の延長に伴って、Zn-Fe 金属間化合物、すなわち、加熱時の液相 Zn 量が減少していくことを定量的に示すことができた。しかしながら、Fig. 3-7 にて液相 Zn が残存していることが観察された GA110 の加熱 8 min と、液相 Zn がなく Fe-Zn 固溶体の単層組織と観察された GA110 の加熱 15 min を比較すると、Fig. 3-15 にも示されるように I_{Γ} / I_b の値では 2.0 と 1.3 というように非常に差が小さく、判定の感度は十分ではないと考えられる。これは独立ピークを使用するために、ASTM ピーク強度が小さい Γ 相の回折ピークを選定したことが原因であると考えられる。

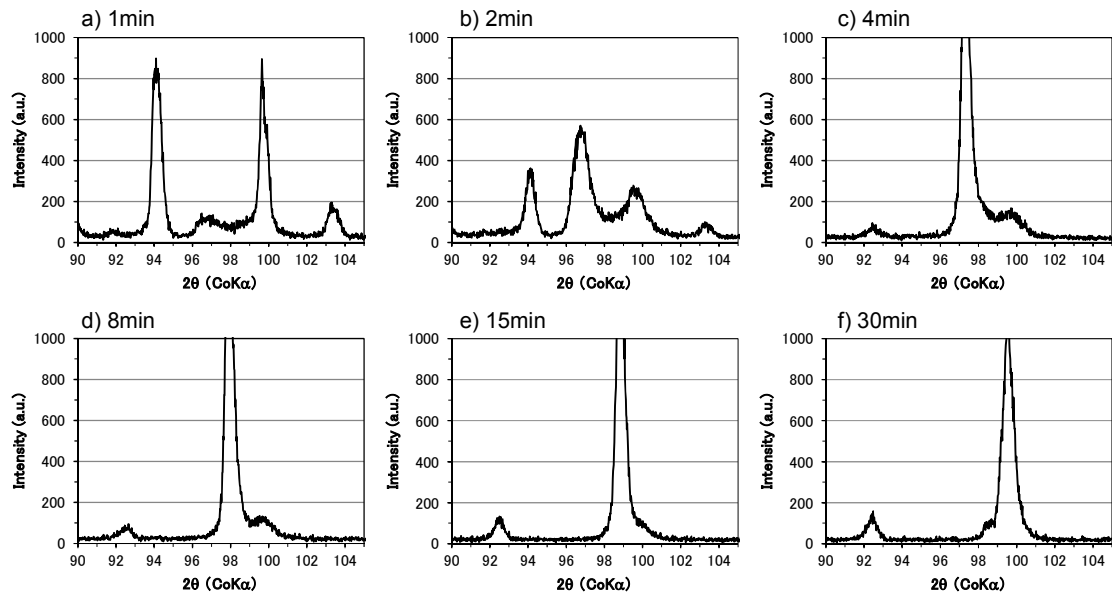


Fig. 3-12. XRD patterns about the Γ phase peaks of hot-stamped GA (GA55).

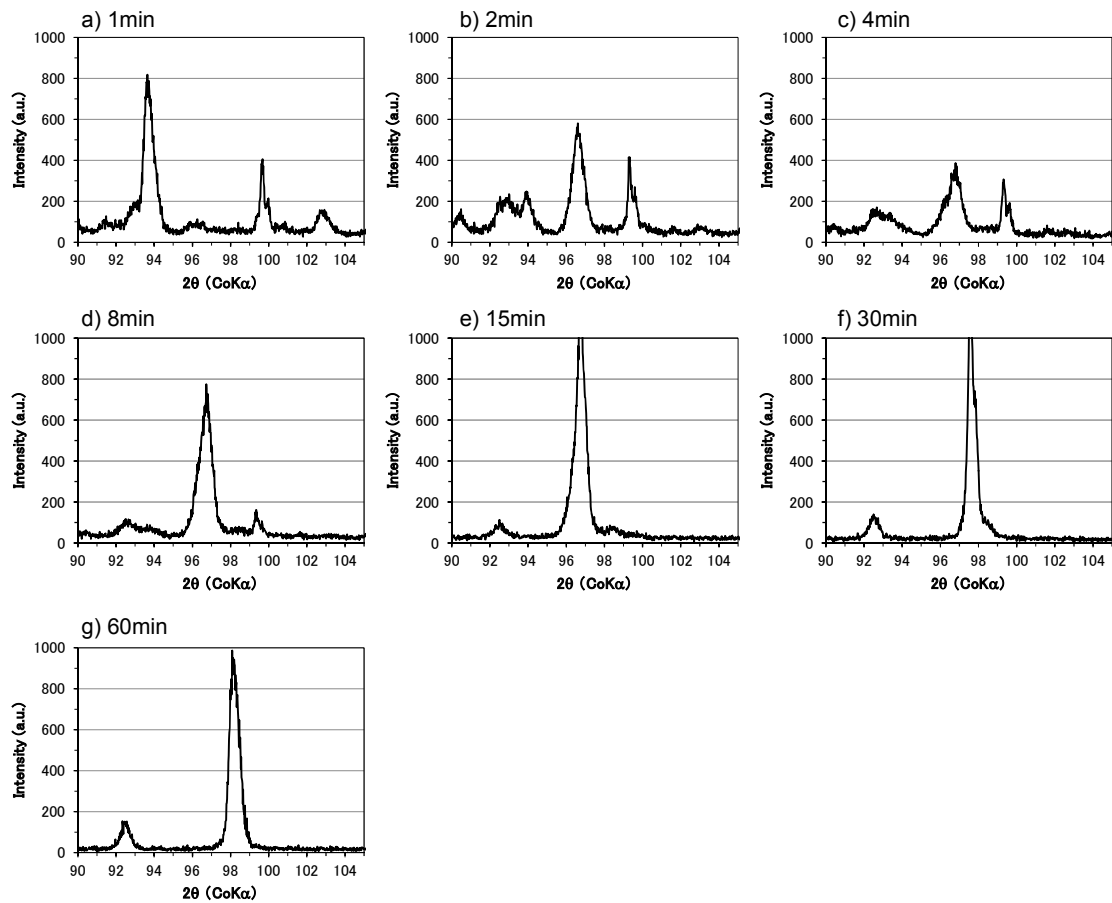


Fig. 3-13. XRD patterns about the Γ phase peaks of hot-stamped GA (GA110).

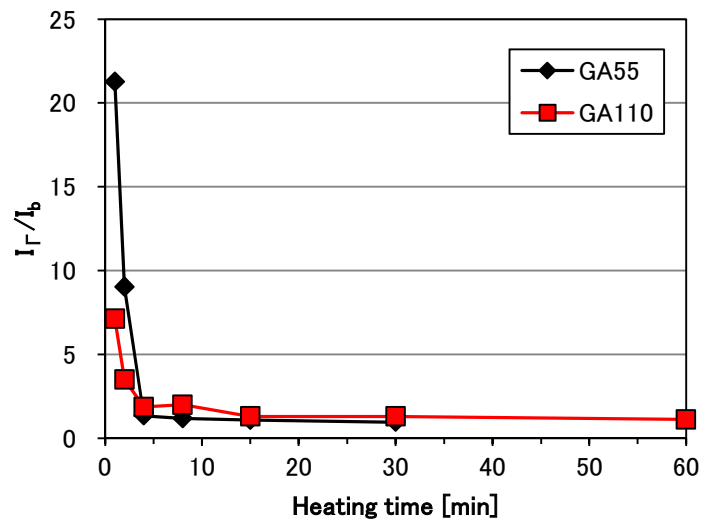


Fig. 3-14. Influence of the amount of Γ phase for hot-stamping heating time.

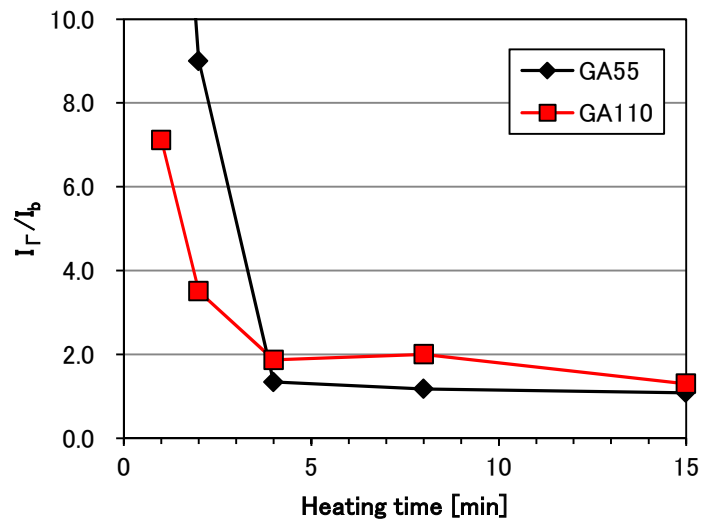


Fig. 3-15. Influence of the amount of Γ phase for hot-stamping heating time focused on small quantity of Γ phase and short time.

3.3.3.2 δ_1 相, Γ 相, Γ_1 相の3相ピークを用いた判定

GA55 及び GA110 について, δ_1 相, Γ 相, Γ_1 相の3相のピーク ($2\theta=49.2\sim 50.0^\circ$) 積分強度を算出するために, $\text{CoK}\alpha$ を用いて $2\theta=45.0\sim 55.0^\circ$ の範囲で測定した XRD プロファイルを図. 3-16 及び図. 3-17 に示す. これら結果から $I_{3\text{ phase}} / I_b$ を算出して加熱時間との影響を整理した結果を図. 3-18 に示し, さらに図. 3-19 に加熱短時間側及び $I_{3\text{ phase}} / I_b$ 低値側の結果を示す.

図. 3-16 から, GA55 では加熱 1 min 及び 2 min において $2\theta=49.2\sim 50.0^\circ$ の位置にピークが検出されることから δ_1 相, Γ 相, Γ_1 相の3相の形成が確認され, 加熱 4 min 以降ではこの位置にピークが検出されなかった. これら結果は図. 3-6 のめっき層の断面 SEM 観察の結果と対応している. また図. 3-17 から, GA110 では加熱 1 min から 8 min までは δ_1 相, Γ 相, Γ_1 相の形成が確認され, さらに加熱 15 min でも強度は小さいものの δ_1 相, Γ 相, Γ_1 相のピークが検出された. 加熱 30 min 以降では Γ 相のピークが検出されなかった. これら結果は図. 3-7 のめっき層の断面 SEM 観察の結果と概ね対応していたが, 加熱 15 min においてはめっき層の断面 SEM 観察では Zn-Fe 金属間化合物を確認できていなかったため, δ_1 相, Γ 相, Γ_1 相の3相のピークを用いた XRD 測定による判定の感度がより高い可能性が示唆された.

図. 3-16, 図. 3-17 に示すように, XRD の結果を用いても加熱時間の延長に伴って, Zn-Fe 金属間化合物, すなわち, 加熱時の液相 Zn 量が減少していくことを定量的に示すことができた. 加熱短時間側の Zn-Fe 金属間化合物が残存しているとされる時点において, δ_1 相, Γ 相, Γ_1 相の3相のピークを用いた判定では, 図. 3-14, 図. 3-15 の I_Γ / I_b と比較して $I_{3\text{ phase}} / I_b$ の値が大きく, より感度が高い判定が可能であることが判明した. また, めっき層の断面 SEM 観察及び XRD の Γ 相ピークを用いた判定では液相 Zn の存在を確認できなかった GA110 の加熱 15 min 条件においても液相 Zn を検知しており, 非常に感度が高いことが分かる. これは, ASTM 強度が高い δ_1 相, Γ 相, Γ_1 相の3相ピークを用いたことにより得られたと考えられる. 3相のピークを分離できない点はあるものの, 本検討のホットスタンプの加熱時の液相 Zn 量を同定するという目的においては, 加熱温度がこれら3相の融点を超えており加熱時の液相 Zn が冷却時の凝固過程で3相に変化していることから分離する必要はないと考える.

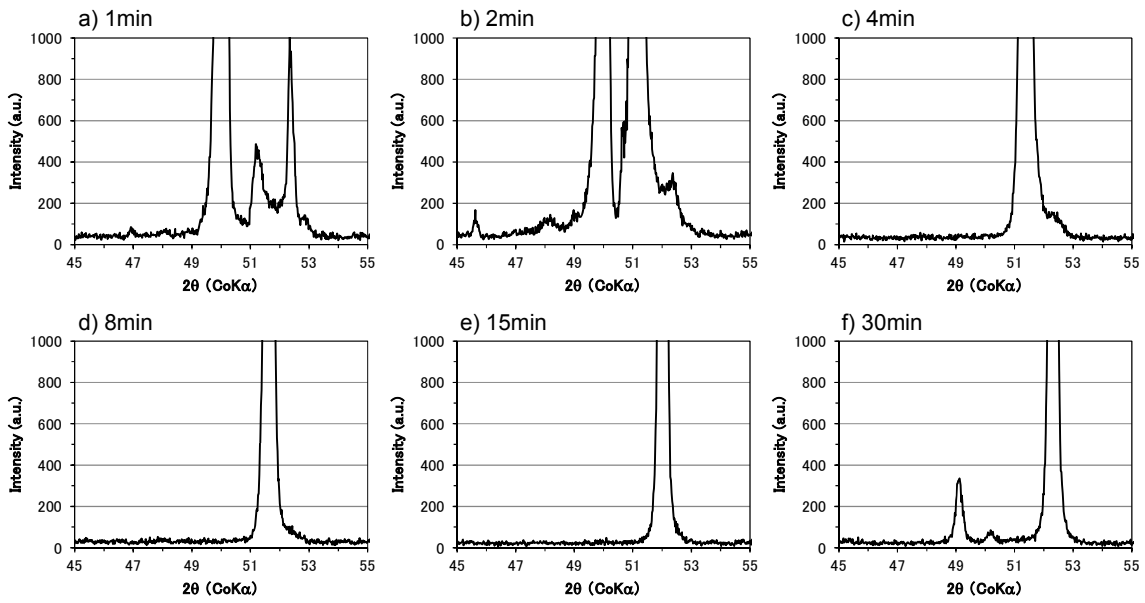


Fig. 3-16. XRD patterns about the three-phases peaks of hot-stamped GA (GA55).

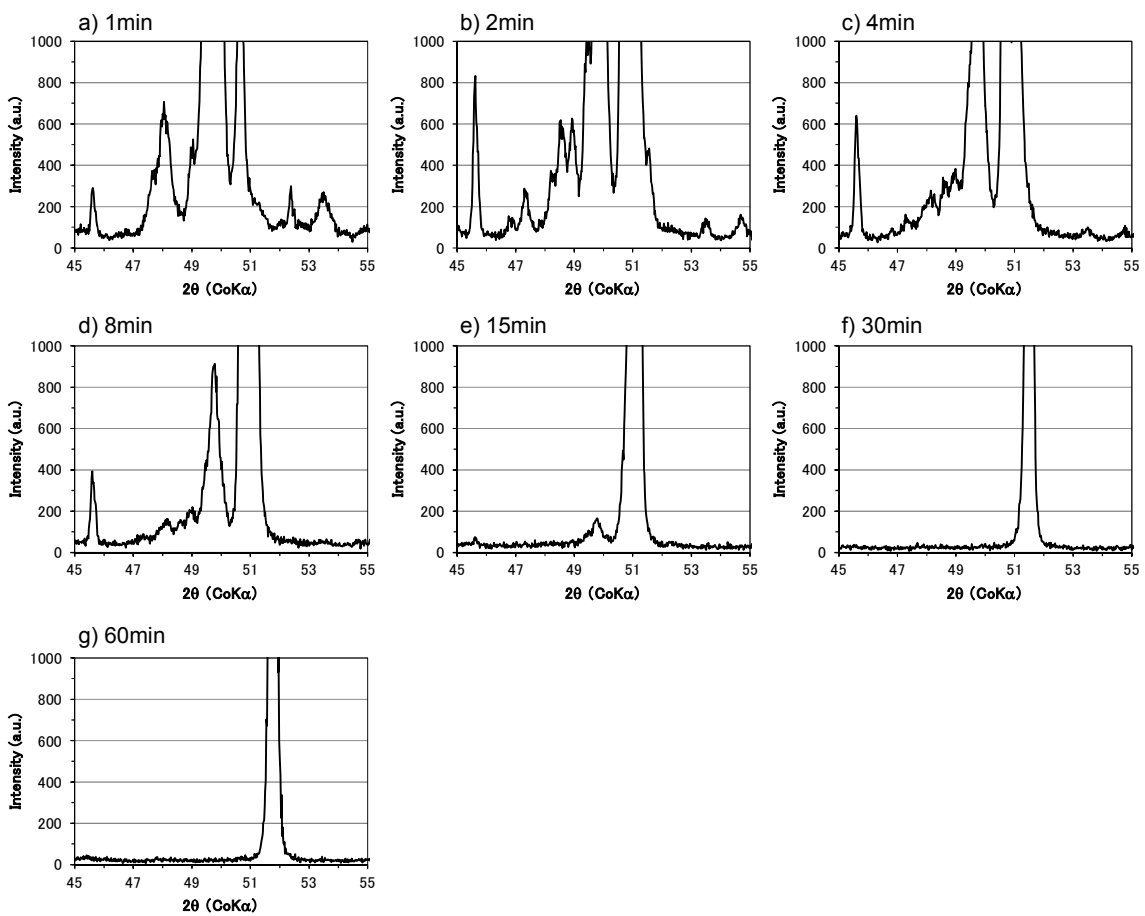


Fig. 3-17. XRD patterns about the three-phases peaks of hot-stamped GA (GA110).

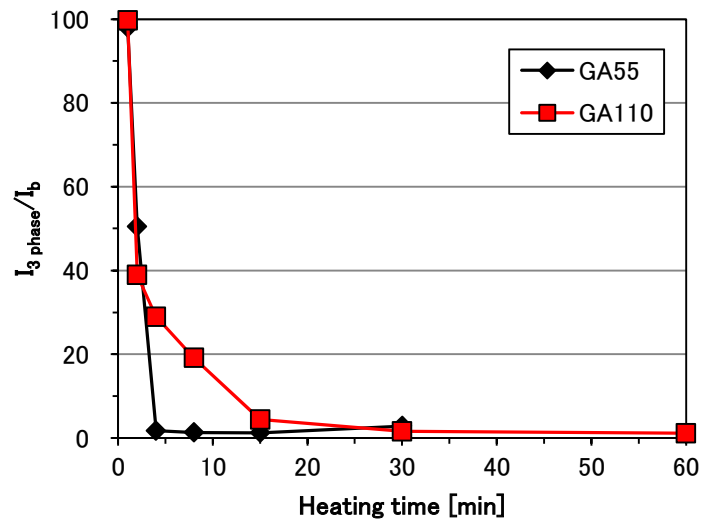


Fig. 3-18. Influence of the amount of three-phases for hot-stamping heating time.

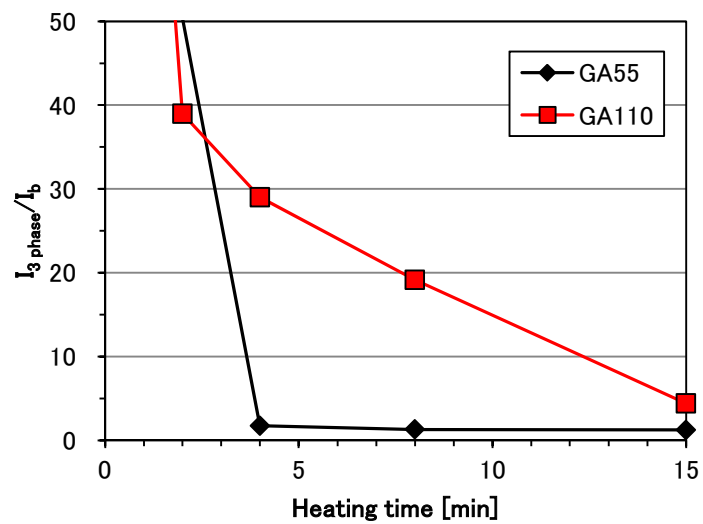


Fig. 3-19. Influence of the amount of three-phases for hot-stamping heating time focused on small quantity of three-phases and short time.

3.3.4 判定方法まとめ

今回検討した4個の判定法（めっき層の断面 SEM-BSE 観察，二値化面積率測定， Γ 相ピークを用いた XRD 測定， δ_1 相， Γ 相， Γ_1 相の3相のピークを用いた XRD 測定）について，測定感度，誤差，定量性，工数の観点から優劣を比較し，総合評価をつけた結果を Table 3-3 に示す．

測定感度については，3相のピークを用いた XRD 測定でのみ，GA110 の加熱 15 min での Zn-Fe 金属間化合物の存在を検知することが可能であった点から，その他の3個の判定法より優位であると判断した．測定誤差については，断面での SEM 観察は局所的な分析であり，場所ごとのばらつきを表現できない可能性がある一方で，XRD では測定範囲が mm オーダーであり SEM 以上の分析対象である．また，SEM 観察においては，観察時のコントラストや倍率の決定方法等，作業者による測定誤差が大きくなるが，XRD 測定では測定条件が異なっている場合にもバックグラウンドでの規格化により誤差を減らせると考えられることから断面 SEM 観察に対して XRD を優位とした．定量性については，数値判定の可否を判断基準としたが，二値化面積率測定については，白色と黒色の閾値の設定により作業者により値が変わることもあることから，XRD 測定を優位とした．分析の工数については，サンプル作製及び観察に要する時間を比較した際に，断面 SEM 観察よりも XRD 測定が優位であると判断され，二値化面積率測定では更に画像処理等に時間を有する課題がある．以上から，今回調査した中では， δ_1 相， Γ 相， Γ_1 相の3相のピークを用いた XRD 測定による加熱中の液相 Zn 量の同定が優れているという結論を得た．

Table 3-3. Summary of each method of liquid Zn remain judgement.

判定方法	測定感度	測定誤差	定量性	工数	総合
断面SEM-BSE観察	△	×	×	×	×
断面SEM-BSE観察 +二値化面積率測定	△	×	△	××	×
XRD測定 Γ 相ピークを用いた規格化	△	○	○	○	△
XRD測定 3相ピークを用いた規格化	○	○	○	○	○

3.4 結言

ホットスタンプ加熱中の液相 Zn 存在量の同定するために、めっき付着量の異なる GA 鋼板を用いて、めっき層の断面 SEM 観察や XRD 測定を用いた判定に取り組み、以下の結果を得た。

- ・測定感度，誤差，定量性，工数の観点から， δ_1 相， Γ 相， Γ_1 相の 3 相のピークを用いた XRD 測定による判定が優れていることを示した。
- ・めっき付着量の異なる試料を用いて調査し，液相 Zn が消失するのに必要な加熱時間は，めっき付着量の 2 乗に比例することが示唆された。これは，めっき層構造の変化は，めっき中の Zn と鋼板中の Fe の相互拡散により進行するため，めっき厚み，すなわち，めっき付着量により拡散距離が決定するためと考えられた。

第3章の参考文献

- 1) P. Drillet, R. Grigorieva, G. Leuillier and T. Victoris, “Study of cracks propagation inside the steel on press hardened steel zinc based coatings”, Proc. Galvatech 2011 Conf., Genova, (2011), 371-378.
- 2) C. W. Lee, D. W. Fan, I. R. Sohn, S. J. Lee and B. C. De Cooman, “Liquid-Metal-Induced Embrittlement of Zn-Coated Hot Stamping Steel”, Metall. Mater. Trans. A, **43A**(2012), 5122-5127.
- 3) M. Takahashi, M. Nakata, K. Imai, N. Kojima and N. Otsuka, “Liquid Metal Embrittlement of Hot Stamped Galvannealed Boron”, ISIJ Int., **57-6**(2017), 1094-1101.
- 4) 菊田 米男, 荒木 孝雄, 米田 理史, 内川 啓, “鋼およびその溶接部の溶融亜鉛中での破壊に及ぼす諸因子の検討”, 溶接学会論文誌, **3-3**(1985), 547-552.
- 5) 小関 智也, 天野 虔一, “HT590 級鋼の耐溶融亜鉛めっき割れ性におよぼす合金元素の影響”, 川崎製鉄技報, **25-1**(1993), 20-26.
- 6) 武田 鐵治郎, “亜鉛めっき割れ評価法”, 溶接学会誌, **71-4**(2002), 32-38.
- 7) 小川 宏隆, “液体金属による材料のぜい化現象”, バウンダリー, **7-11**(1991), 27-31.

第4章 Fe-Zn 固溶体の機械特性及び結晶構造

4.1 諸言

第2章にて、GA 鋼板をホットスタンプに用いた際に、ホットスタンプ後のめっき層は Fe-Zn 固溶体の単相で構成されることを述べた。すなわち、最終製品である自動車用部材におけるめっき層は Fe-Zn 固溶体であり、この Fe-Zn 固溶体の性能を理解することは重要である。しかしながら、この Fe-Zn 固溶体は、特にめっき層構造としては GA 鋼板に代表されるめっき鋼板をホットスタンプのような高温に加熱して初めて生成が確認されたものである。この GA 鋼板を用いたホットスタンプの実用化に至るに当たって、耐食性、塗装性や溶接性等の実用特性には調査、報告がなされているものの、硬度や強度といった基本特性、さらにはそれら基本特性と密接に関連する結晶構造に関する報告はなく、正確には理解されていない。そこで、本章ではホットスタンプした GA 鋼板のめっき層を対象として、硬度測定や圧潰試験による機械特性を調査した結果および原子レベルにまで至る組織観察によって結晶構造を解析した結果について述べる。

4.2 実験方法

4.2.1 試料の作製方法

Table 4-1 に示す化学成分のインゴットを真空溶解で 30kg インゴットを作製し、鍛造、熱間圧延、研削、冷間圧延工程を経て、厚み 1.6 mm の冷延鋼板とした。この冷延鋼板をめっき原板として、熔融めっきシミュレータを用いて、焼鈍および熔融めっき工程を経て、熔融亜鉛めっき鋼板を作製した。その後、この熔融亜鉛めっき鋼板を大気炉中で加熱することで GA 鋼板を作製した。この GA 鋼板のめっき付着量とめっき中 Fe 含有量を Table 4-2 に示す。

炉温 900 °C の大気炉内で GA 鋼板を加熱し、種々の加熱時間で GA 鋼板を取出し、直ちに平板金型を設置したプレス機を用いて挟み込み、急冷して試料を作製した。硬度測定用の試料を作製する際には、Fe-Zn 固溶体中の Zn 濃度の影響を評価するために、ホットスタンプ加熱時間を 2,3,4,6,15 min とした。圧縮試験用の試料を作製する際には、めっき層が Fe-Zn 固溶体の単相組織となる条件の中で、ホットスタンプ加熱時間を 4 min とした。また、Fe-Zn 固溶体の結晶構造を調査する試料を作製する際にも、ホットスタンプ加熱時間を 4 min とした。さらに、第 2 章で述べたようにホットスタンプ加熱過程でめっき層の表層側に形成する球状の Fe-Zn 固溶体についても結晶構造を調査するために、ホットスタンプ加熱時間 100 sec の試料も作製した。

Table 4-1. Chemical composition of steel [mass%].

C	Si	Mn	B
0.2	0.2	1.3	0.0015

Table 4-2. GA coating properties.

めっき付着量 [g/m ²]	めっき中Fe含有量 [mass%]
57.4	11.1

4.2.2 硬度測定方法

ホットスタンプ後の GA 鋼板のめっき層を断面から硬度測定するために、樹脂に埋め込んだ後に機械研磨した試料を準備した。マイクロビッカース装置を用いて、めっき層断面をめっき表層側から鋼材側に向かって Fe-Zn 固溶体の硬度を押し込み力 25 mN にて測定した。Fe-Zn 固溶体の単相で構成されるめっき層の厚みは 20 μm 以下であり、硬度を測定する上では非常に薄い。さらに、測定中のドリフトもあり、測定位置を正確に設定することが困難である。そのため、硬度測定後の試料を Fig. 4-1 に示すように SEM の反射電子像にて観察し、圧痕の位置から測定位置を特定し、各測定データが Fe-Zn 固溶体もしくは鋼材のどちらの硬度であるかを判別した。

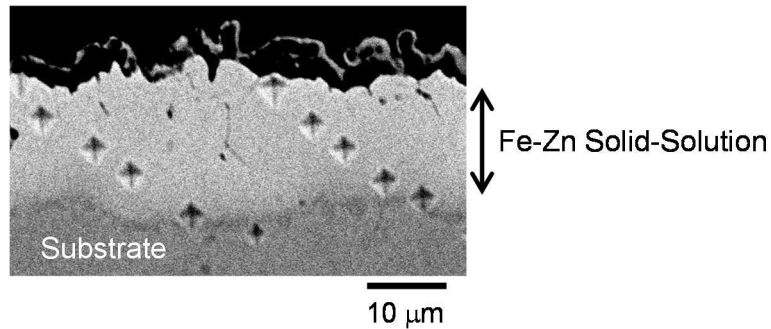


Fig. 4-1. Coating morphology after micro Vickers hardness measurement.

4.2.3 マイクロピラー法を用いた圧縮試験方法

Fig. 4-2に示すようにFIB加工を用いて数 μm オーダーの圧縮試験用の試料を作製することで、微小な領域の機械的特性を取得できる利点からマイクロピラー法を用いて、今回 Fe-Zn 固溶体の圧縮試験により圧縮強度及び圧縮時の変形能について評価した. このマイクロピラー法を用いた圧縮試験により, Fig. 4-3に示すような GA めっき層を構成する Zn-Fe 金属間化合物の種々の結晶相についての圧縮強度及び変形能について報告されている^{1,2)}. 今回はホットスタンプ後の GA 鋼板のめっき層の断面から, FIB加工にて上面が約 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ の角柱試料を用いて, 平坦なダイヤモンド圧子を用いた圧縮試験を実施した.

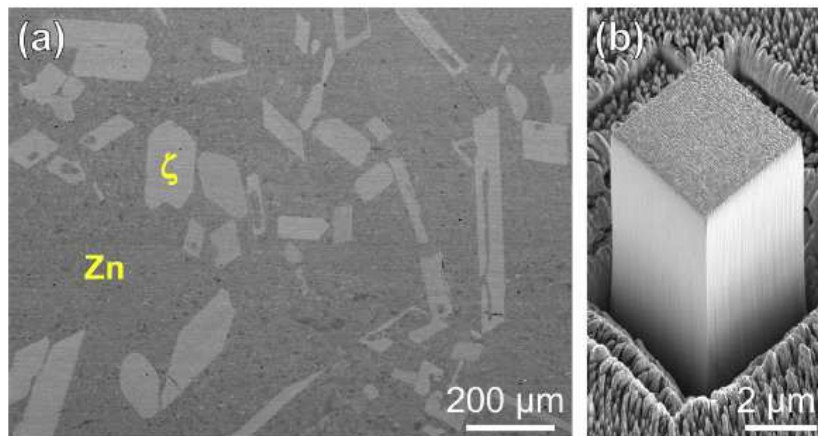


Fig. 4-2. (a) SEM backscattered electron image of ζ crystallites embedded in Zn. (b) Typical SEM secondary image of a FIB-fabricated micropillar for compression tests¹⁾.

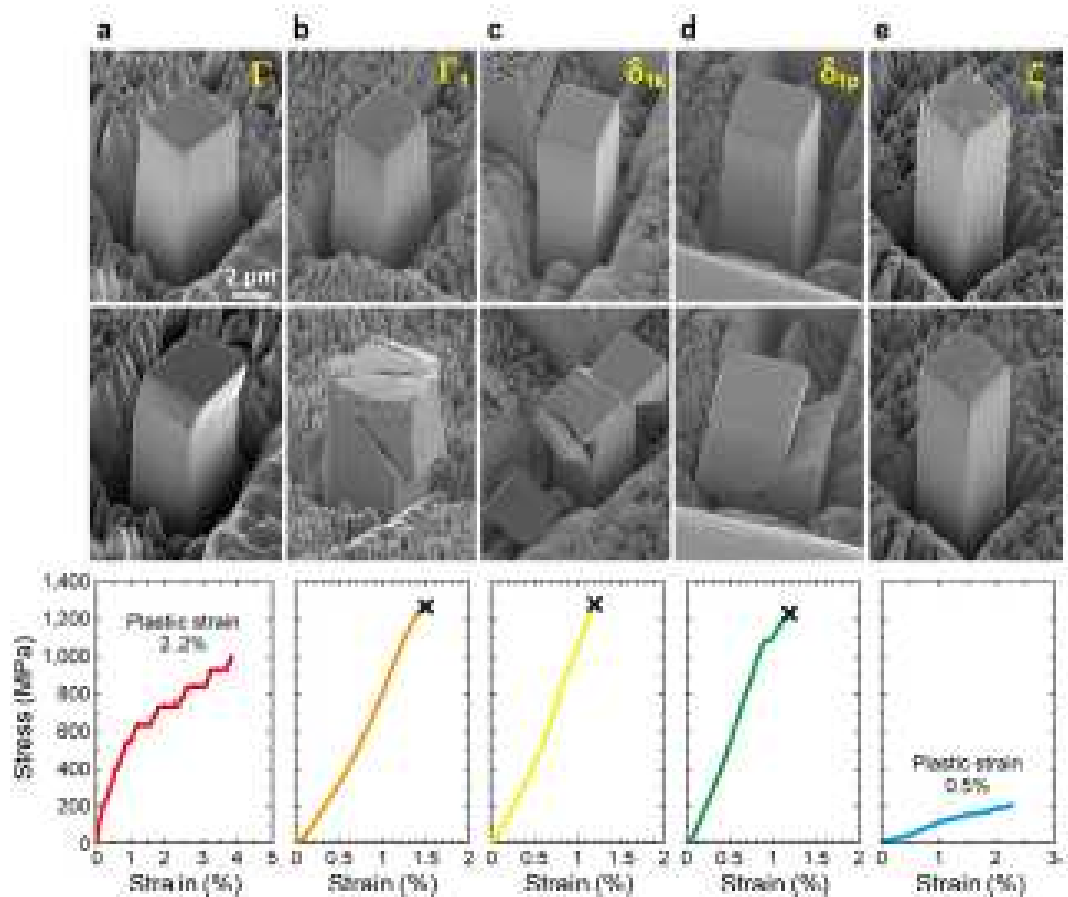


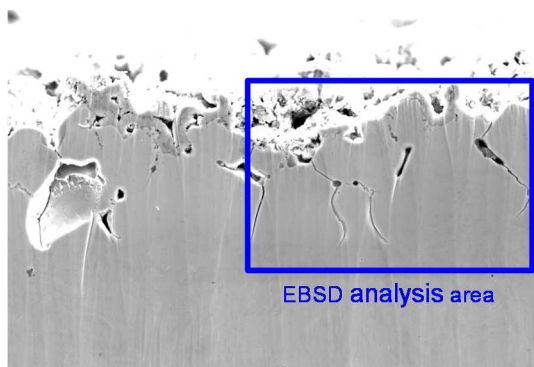
Fig. 4-3. Appearance of micropillar specimens and stress-strain curve:

(a) Γ , (b) Γ_1 , (c) δ_{1k} , (d) δ_{1p} and (e) ζ phases²⁾.

4.2.4 TEM を用いた結晶構造解析

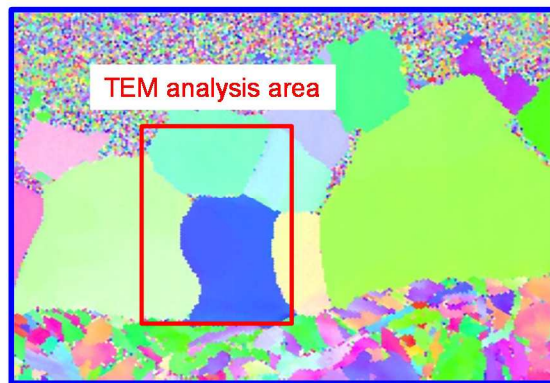
ホットスタンプ後の GA 鋼板のめっき層断面を Ar イオンミリングにより加工し, Fig. 4-4 に示すように SEM-EBSD を用いて Fe-Zn 固溶体の結晶粒を観察した. その観察結果から, 透過電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) を用いて複数の Fe-Zn 固溶体の結晶粒を分析できる領域を決定し, FIB 加工を用いて Fig. 4-5 に示すように TEM 観察用の試料を作製した. TEM 観察では日本電子製の JEM-200FX 及び JEM-ARM200F を用いて, Fe-Zn 固溶体の結晶構造を原子スケールで観察した.

a) SEM (after cross-section polisher)



10 μ m

b) EBSD (for FIB processing)



5 μ m

Fig. 4-4. a) SEM image of coating morphology.

b) SEM-EBSD image of Fe-Zn solid-solution grains.

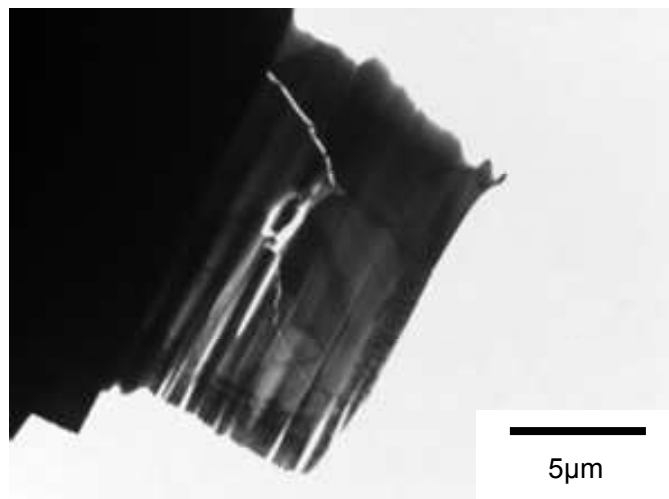


Fig. 4-5. TEM specimen of hot-stamped GA coating after FIB processing.

4.3 実験結果

4.3.1 Fe-Zn 固溶体の硬度

ホットスタンプ後の GA 鋼板のめっき層である Fe-Zn 固溶体の硬度測定結果を Fig. 4-6 に、母材の硬度測定結果を Fig. 4-7 に示す. 今回の試料の作製条件においては, Fe-Zn 固溶体の硬度及び母材の硬度に及ぼす加熱時間の影響は小さく, Fe-Zn 固溶体の硬度はおよそ 300 Hv であり, マルテンサイト組織である母材の硬度がおよそ 550 Hv であった. 今回の硬度測定では, めっき層厚みが小さいことからマイクロビッカース装置を用いて押し込み力は 25 mN と小さく, 母材の硬度についても同様の条件で測定した. 一般的に, 鋼材の硬度をビッカース硬度計で測定する際には押し込み力を 100 N とするが, 今回の試料をこの条件で測定すると 470 Hv 程度の値であった. すなわち, マイクロビッカース装置での測定硬度は全体的に高めに出ている可能性があるため, 硬度の絶対値よりも, Fe-Zn 固溶体の硬度が母材の硬度よりも小さく, およそ半分程度であるといったように相対的に捉える必要があると考えられる.

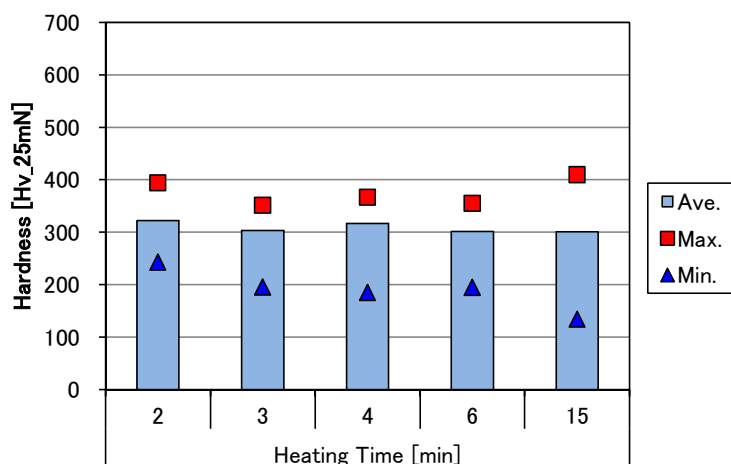


Fig. 4-6. Influence of Fe-Zn solid-solution hardness for hot-stamping heating time.

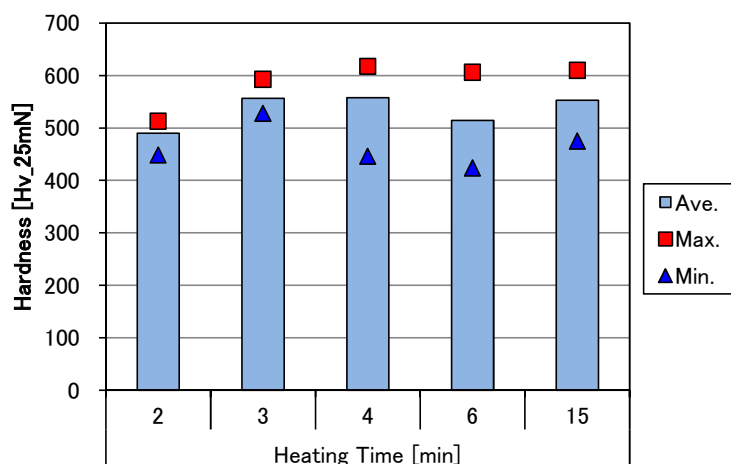


Fig. 4-7. Influence of substrate hardness for hot-stamping heating time.

また、ホットスタンプ後の GA 鋼板の Fe-Zn 固溶体中の Zn 濃度を SEM-EDS にて測定した結果を Fig. 4-8 に示す。Fe-Zn 固溶体中の Zn 濃度は、加熱 1~6 min の条件では大差なく、およそ 35~40 mass%であったものの、加熱 15min の条件ではおよそ 25 mass%であった。Fig. 4-6 から Fe-Zn 固溶体の硬度は、今回の加熱条件では大差なかったことから、Zn 濃度 25~40 mass%程度の範囲では Fe-Zn 固溶体の硬度に及ぼす Fe-Zn 固溶体中の Zn 濃度の影響がほとんどないことが判明した。これは GA 鋼板をホットスタンプする際に実用範囲内においてホットスタンプ後のめっき層硬度に影響がないことを意味している。

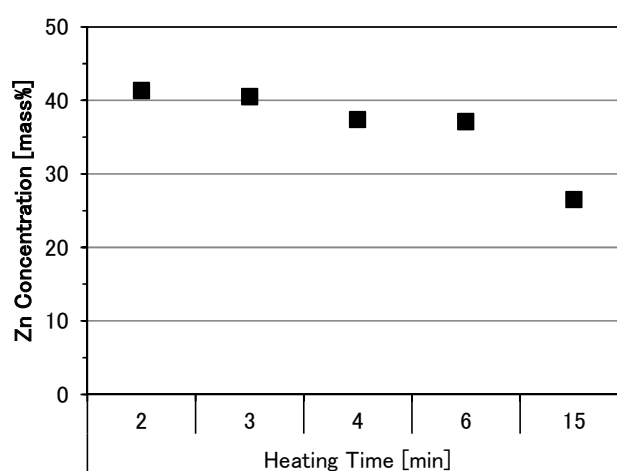


Fig. 4-8. Influence of Zn concentration of Fe-Zn solid-solution for hot-stamping heating time.

4.3.2 Fe-Zn 固溶体の圧縮特性

ホットスタンプ後の GA 鋼板のめっき層である Fe-Zn 固溶体の圧縮試験時の応力ひずみ線図を Fig. 4-9 に、母材の圧縮試験時の強度-歪曲線を Fig. 4-10 に示す。Fig. 4-9 から Fe-Zn 固溶体は塑性変形能を示すことが判明した。Fe-Zn 固溶体の降伏応力は約 800 MPa であり、ひずみ量は約 9%まで変形可能であった。また、母材の降伏応力は約 1600 MPa であることが分かり、Fe-Zn 固溶体の降伏応力は母材の降伏応力のおよそ半分であることが明らかとなった。この結果は 4.3.1 で示した硬度測定結果とも対応が取れていると考えられる。

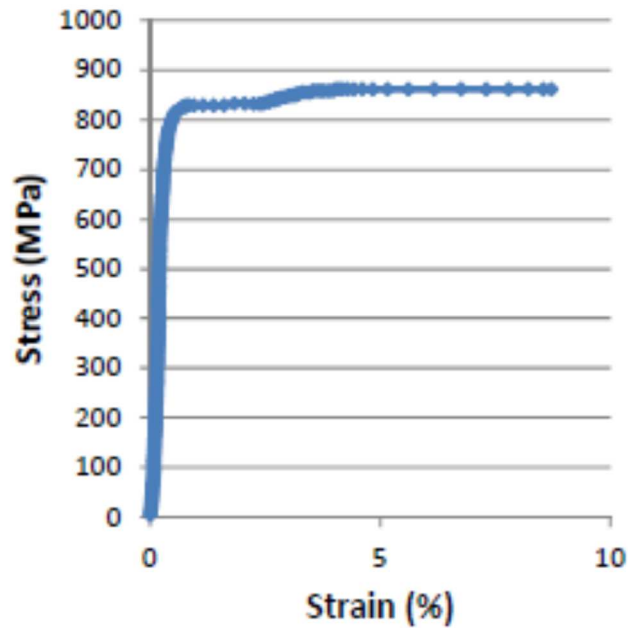


Fig. 4-9. Stress-strain curve of Fe-Zn solid-solution.

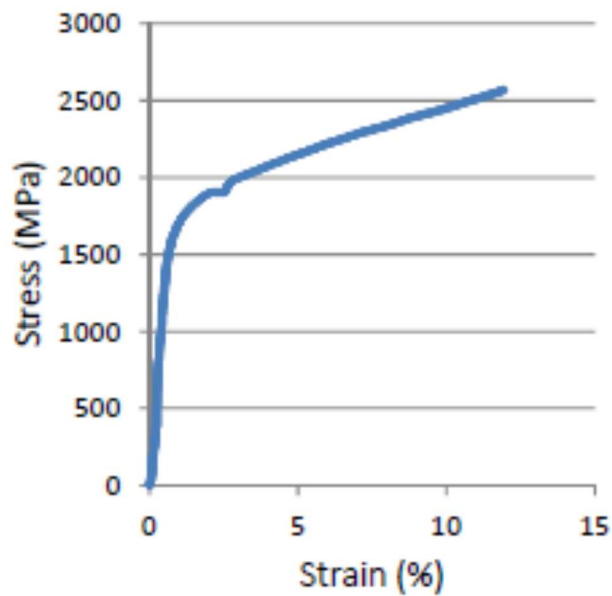


Fig. 4-10. Stress-strain curve of substrate of hot-stamped GA.

圧縮試験前後の Fe-Zn 固溶体の試料を観察した結果を Fig. 4.11 に示す. この結果から圧縮試験によってピラーが変形した様子が観察できる. さらに圧縮試験後の試料にできたすべり線を観察した結果を Fig. 4.12 に示す. この観察結果からステレオ解析により, すべり方向は[111]であることが決定できた. また, すべり面については決定できず, 頻繁な交差すべりが観察された.

以上の結果から、ホットスタンプ後のGA鋼板のめっき層を構成するFe-Zn固溶体は、Znが固溶していることから純Feのフェライトと比較すると、降伏応力は増大することが判明した。また、Znが固溶しているものの純Feのフェライトと同様にbcc金属のすべり変形の特徴を有しており、塑性変形能を示したと考えられる。そのため、GA鋼板をホットスタンプして自動車用部材を製造した後に、新たに加工を加えてもFe-Zn固溶体で構成されためっき層が変形に耐えうる可能性があることが示された。

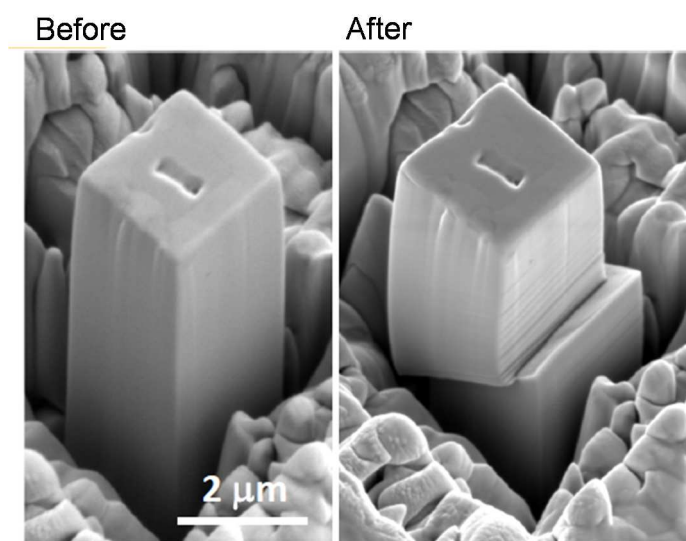


Fig. 4-11. Appearance of micropillar specimen before and after compression test.

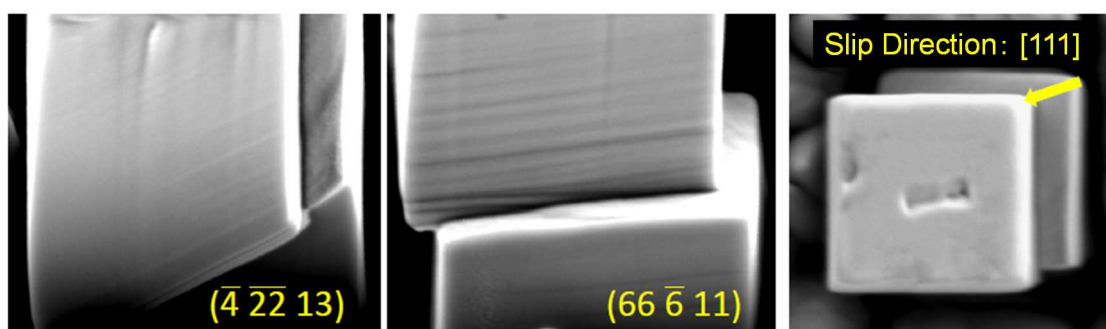


Fig. 4-12. SEM image of single-crystalline micropillar of Fe-Zn solid-solution.

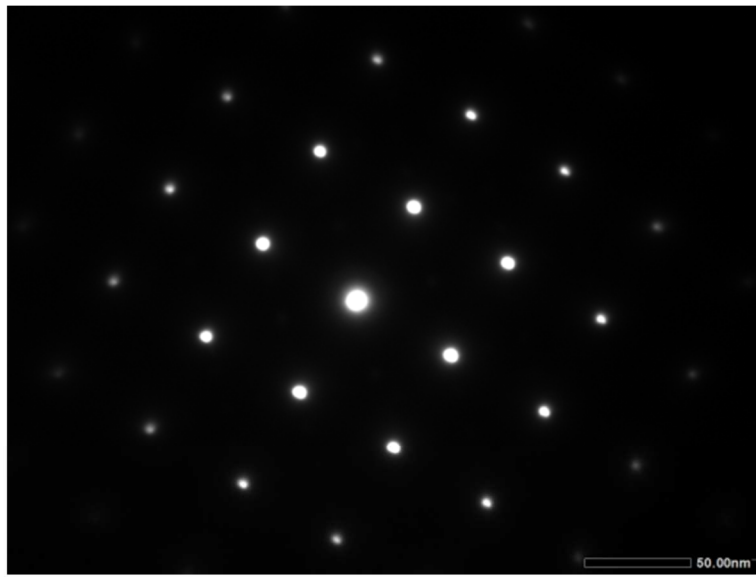
4.3.3 Fe-Zn 固溶体の結晶構造解析

4.3.3.1 完全固溶体化後の Fe-Zn 固溶体

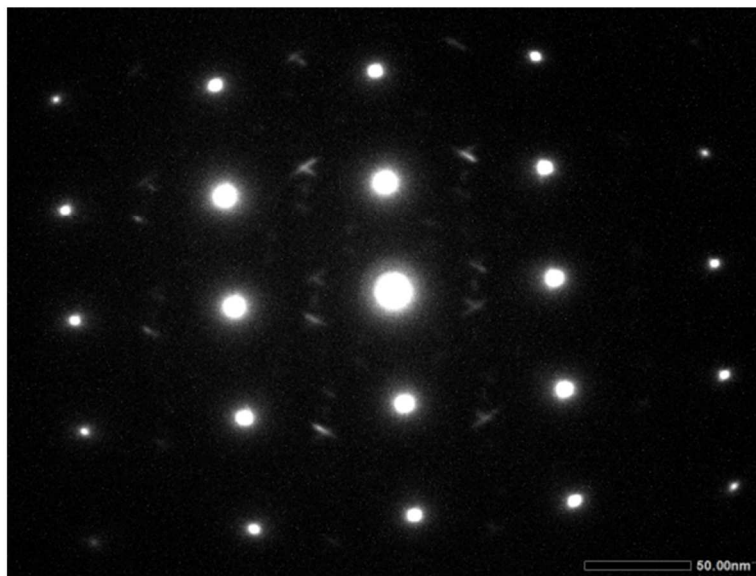
GA 鋼板を 900 °C で 4 min 加熱した後にホットスタンプし、めっき層を Fe-Zn 固溶体の単相組織とした Fig. 4-5 に示した試料を、日本電子製の JEM-200FX を用いて観察した回折斑点を Fig. 4.13 及び Fig. 4-14 に示す。

Fig. 4.13 はめっき層の表層側に位置する Fe-Zn 固溶体粒に関して、[001]及び[011]方位から観察した回折斑点である。[001] 方位からは BCC に起因する基本反射のみが観察されているのに対して、[011]方位からは特異な斑点が観察された。この特異な回折斑点は、その周期性から表面酸化物の可能性もあるが、更に詳細な解析が必要と判断した。Fig. 4.14 はめっき層の鋼材側に位置する（鋼材に接する）Fe-Zn 固溶体粒に関して、[111] 及び[011]方位から観察した回折斑点である。[111]方位からは BCC に起因する基本反射のみが観察されているのに対して、[011]方位からは特異な高次回折斑点が観察された。この特異な高次回折斑点は、基本反射の 3 倍周期を有することから Γ 相に類似した結晶構造が内在されている可能性、すなわち、結晶構（原子配列）に特異性がある可能性あると考えられた。

そこで、原子分解能分析電子顕微鏡である日本電子製の JEM-ARM200F を用いて更に詳細に観察した。また、FIB 加工時に表面酸化した可能性があるため、同一のホットスタンプ後の GA 鋼板を用いて Fig. 4.15 に示すように改めて試料を作製して TEM 観察に用いた。この試料を用いて鋼材との界面で生成した Fe-Zn 固溶体粒を明視野観察すると、Fig. 4-16 に示すように Fe-Zn 固溶体の結晶粒内に幅 0.1 μm 程度の筋が存在することが判明した。この筋を含むめっき層の鋼材側に位置する（鋼材に接する）Fe-Zn 固溶体粒に関して、[111]及び[011]方位から観察した回折斑点を Fig. 4-17 に示す。Fig. 4-15 と同様に、[011]方位からは基本反射の 3 倍周期を有する回折斑点が観察された。この筋をより詳細に観察するために倍率 2000 万倍で原子配列を暗視野像で観察した結果を Fig. 4-18 に示す。この筋の箇所では原子配列が並びかわっており、双晶変形が形成していることが明らかとなった。[011]方位からの観察において、TWIN の反射及び 3 倍周期の反射で観察した暗視野像を Fig. 4-19 に示す。TWIN の反射は幅 0.1 μm 程度であり、観察される位置も Fig. 4-16 において筋が観察された箇所と対応していた。また、3 倍周期の反射は双晶境界で観察されており、双晶境界における積層の乱れにより観察されていたと考えられ、Zn-Fe 金属間化合物である Γ 相は生成していないことが明らかとなった。

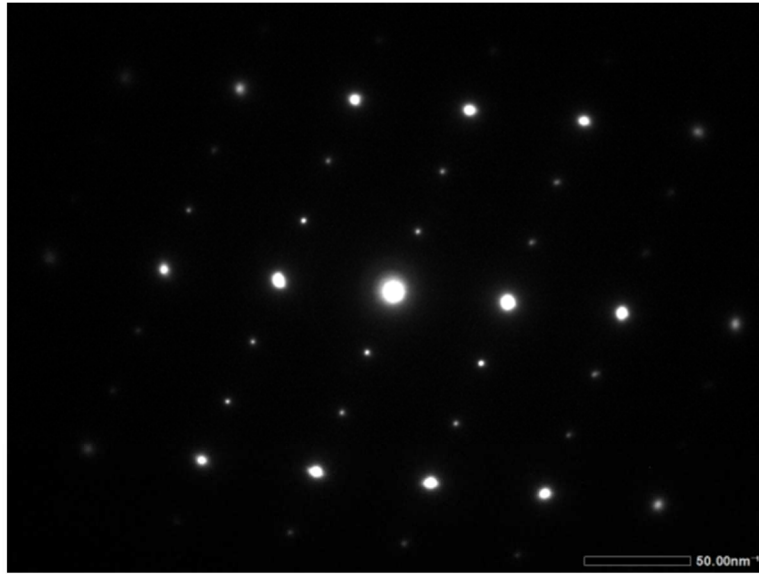


[001]

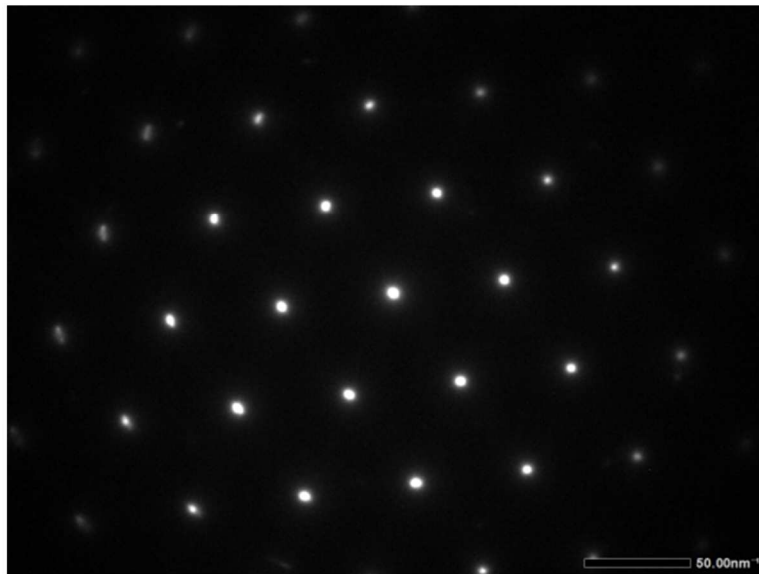


[011]

Fig. 4-13. SAD patterns taken along [001] and [011] direction of Fe-Zn solid-solution grain formed at the surface side.



[111]



[011]

Fig. 4-14. SAD patterns taken along [111] and [011] direction of Fe-Zn solid-solution grain formed at the substrate side.

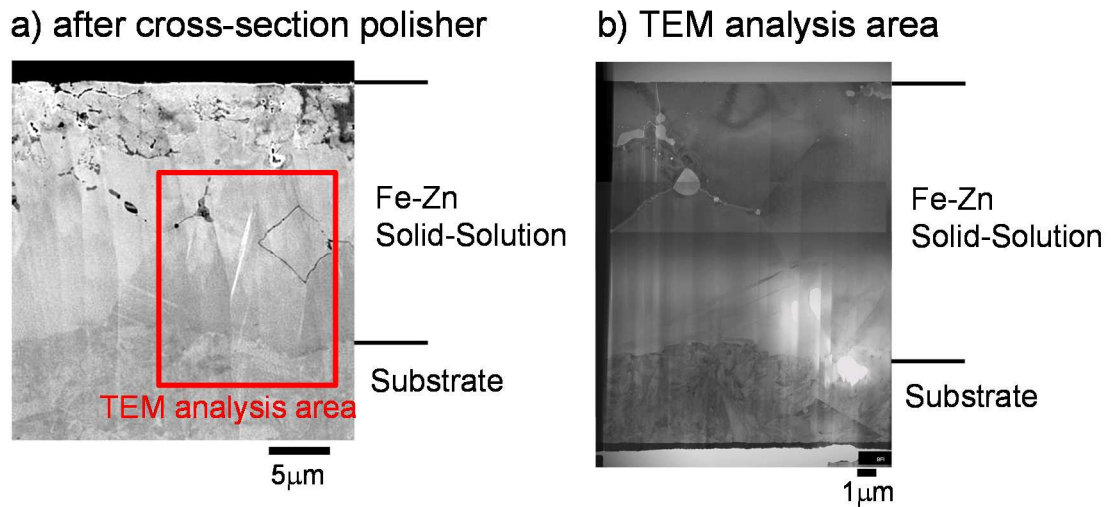


Fig. 4-15. Specimen for high-resolution TEM analysis.

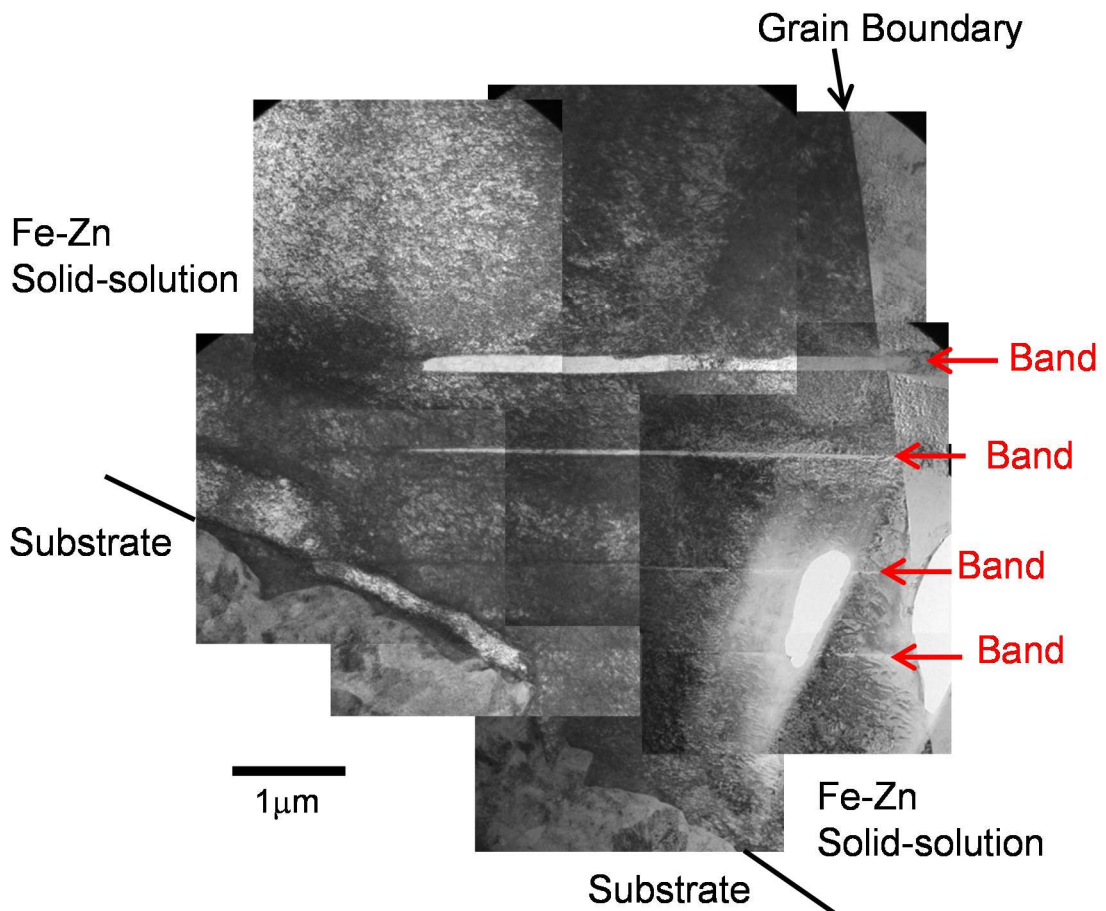
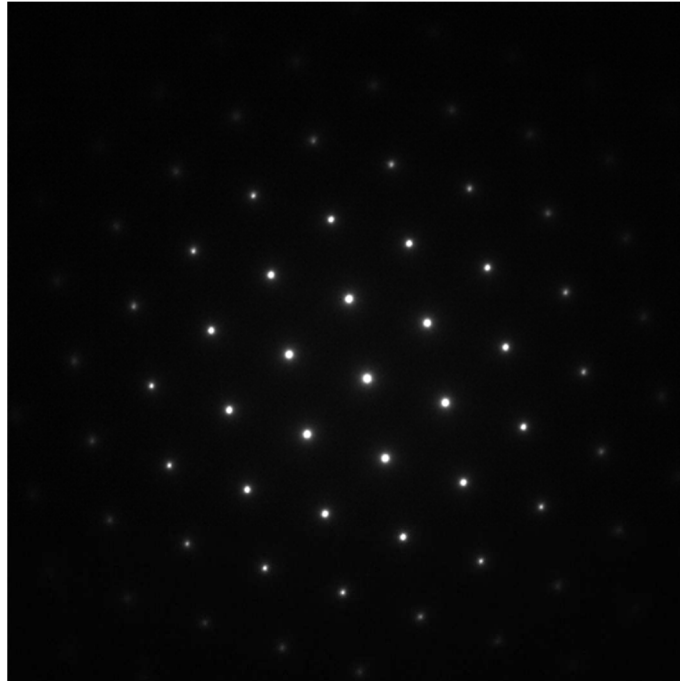


Fig. 4-16. Bright-field TEM image of hot-stamped GA coating.



[111]



[011]

Fig. 4-17. SAD patterns taken along [111] and [011] direction of Fe-Zn solid-solution grain formed at the substrate side.

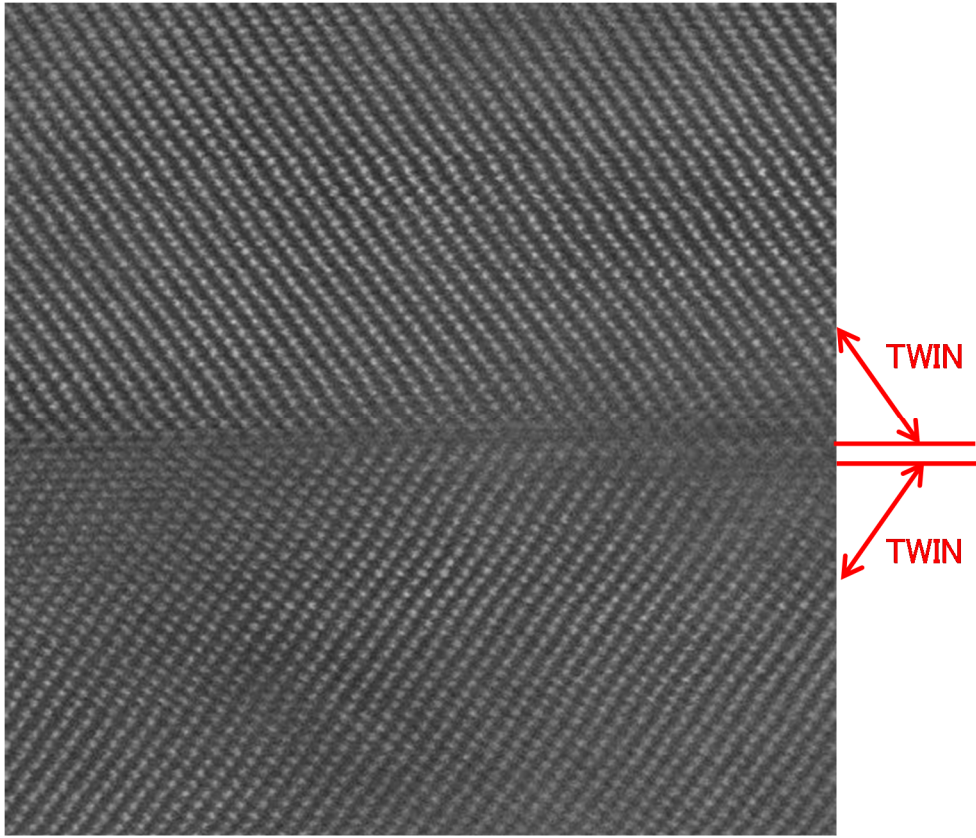
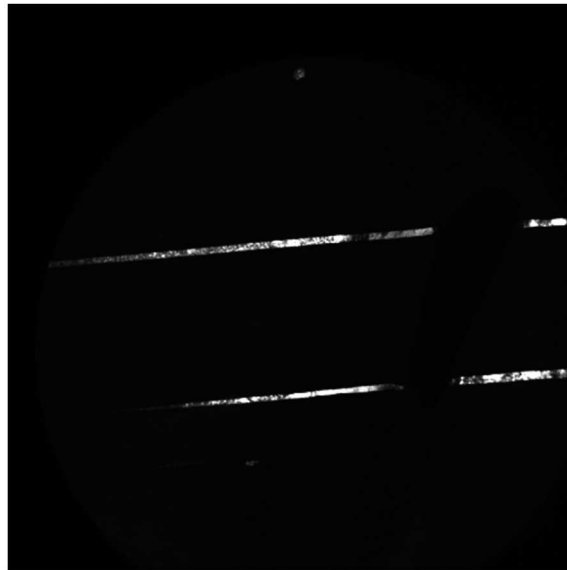


Fig. 4-18. STEM-HAADF image of the boundary of bond of Fe-Zn solid-solution formed at the substrate side.

a) TWIN



0.5 μ m

b) Triple-cyclic



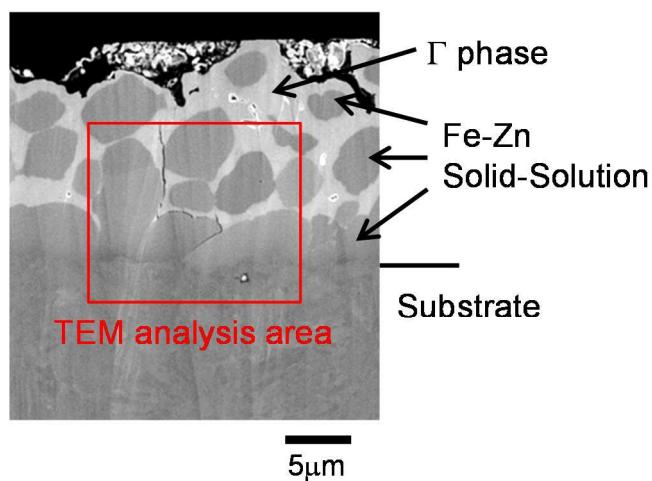
0.5 μ m

Fig. 4-19. Bright-field TEM image Fe-Zn solid-solution formed at the substrate side.
a) restricted field of TWIN view, b) restricted field of triple-cyclic view.

4.3.3.2 形成初期の Fe-Zn 固溶体

GA 鋼板を 900 °C で 100 sec 加熱した後ホットスタンプし, Fig. 4-20 に示すようにめっき層の下層が Fe-Zn 固溶体であり, 上層が球状の Fe-Zn 固溶体及び Γ 相で構成される二層構造である試料を日本電子製の JEM-ARM200F を用いて観察した. Fig. 4-21 に上層に位置する球状の Fe-Zn 固溶体及び下層に位置する鋼材との界面に形成した Fe-Zn 固溶体をそれぞれ明視野像にて TEM 観察した結果を示す. 4.3.3.1 にて双晶の形成による筋は下層の Fe-Zn 固溶体の粒内では観察されるものの, 上層の Fe-Zn 固溶体の粒内には観察されなかった.

a) after cross-section polisher



b) TEM analysis area

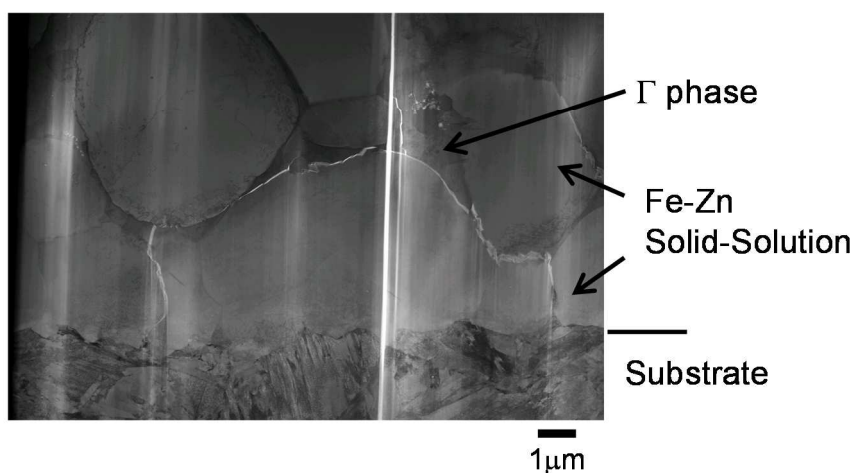
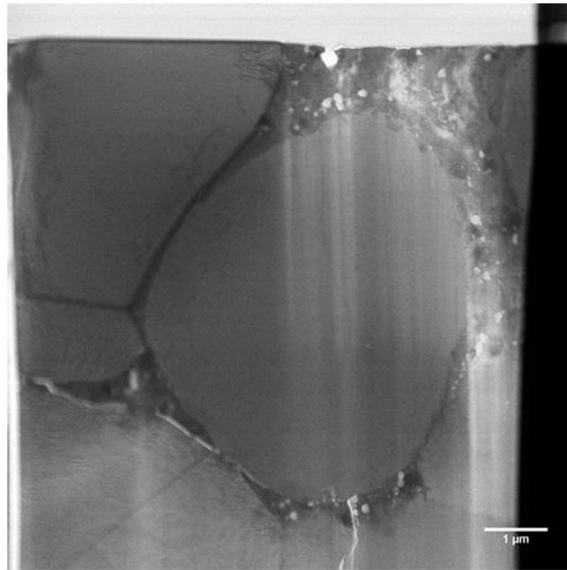


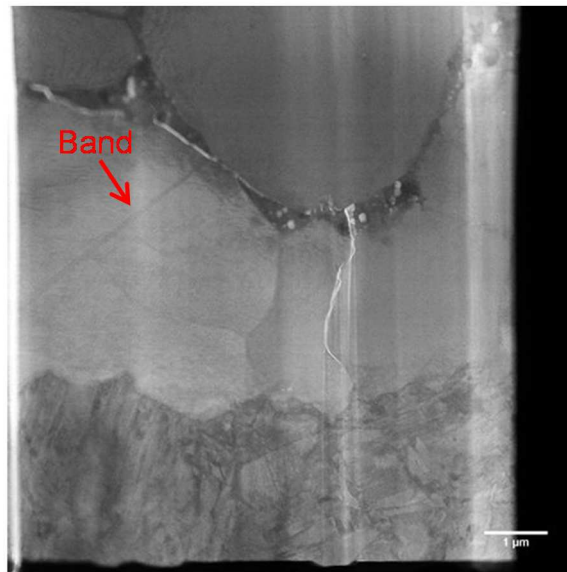
Fig. 4-20. TEM specimen of hot-stamped GA coating for 100 sec heating.

a) Upper layer



1 μm

b) Under layer



1 μm

Fig. 4-21. Bright-field TEM image of hot-stamped GA coating for 100 sec heating.

4.4 考察

GA 鋼板をホットスタンプに用いた際に、ホットスタンプ後のめっき組織を構成する Fe-Zn 固溶体の中で母材である鋼材と接する結晶粒の粒内に双晶が形成していることを明らかとしたが、この双晶の形成メカニズムについて以下に考察する。

双晶はフェライトなどの bcc 金属を Fig. 4-22 に示されるような低温で高速に変形することで形成すると理解されている³⁾。今回、双晶の形成が確認された Fe-Zn 固溶体とは、Zn が固溶したフェライトのことであり、上述したように結晶構造は bcc である。また、通常の自動車部材を製造する際にはプレス加工をする際に部品の形状や位置によっては高速に変形される可能性はある。しかしながら、今回調査した試料はホットスタンプ時の熱履歴を模擬するために、平板金型で挟み込むことで急冷しているものの、曲げ等の加工はしていない。それにも関わらず、双晶が変形していたことから、冷却に伴っためっき層である Fe-Zn 固溶体と母材である鋼材との熱収縮量差に着目した。

Fe 及び Zn の線膨張率をそれぞれ Table 4-3 及び Table 4-4 に示す⁴⁾。ホットスタンプ加熱温度は 900 °C であったが、Fe の線膨張係数は 800 °C までの値しかなく、それらの値を参考に Fe の 900 °C までの線膨張率を $14.6 [10^{-6}/K]$ と仮定した。また、Zn は 420 °C 以上では熔融するために、線膨張率の値も 400 °C までと低温の値しかなく、高温になるに従って一定値に漸近していることから、Zn の 900 °C までの線膨張率を $35 [10^{-6}/K]$ と仮定した。これらから Fe と比較して Zn の線膨張率が大きい、すなわち、Zn の方が加熱や冷却による体積変化が大きいことが分かる。組成比に応じて線膨張率が決定すると仮定すると、Fe が 70 mass%、Zn が 30 mass% の Fe-Zn 固溶体の組成を 900 °C までの線膨張率は $20.7 [10^{-6}/K]$ と試算される。これらの線膨張率の値を基にすると、例えば 900 °C で 100 μm の鋼材と Fe-Zn 固溶体を 25 °C まで冷却した際の熱収縮量はそれぞれ 1.3 μm 及び 1.8 μm となる。すなわち、Zn を含むめっき層である Fe-Zn 固溶体の方が、母材である鋼材に対して組成の違いから 100 μm 当たり 0.5 μm 多く収縮すると考えられる。更に、ホットスタンプによる急冷時に鋼材はオーステナイトからマルテンサイト変態することで膨張する。この変態膨張の値については、鋼材中の C 量や冷却速度によっても異なるとされているが、今回使用した鋼材においては 0.6 % 相当に当たると考えられる⁵⁾。

以上から、Fig. 4-23 に示すように、組成による収縮量差及び変態膨張量を合わせると、Fe-Zn 固溶体は鋼材に対して冷却時に 1.1 % 多く収縮することが分かる。第 2 章でも述べたように、加熱過程でめっき層は熔融することもあり、900 °C の状態において Fe-Zn 固溶体と鋼材とは応力もかからず一体となっていることが想定される。その状態から室温まで急冷されることで、めっき層である Fe-Zn 固溶体は鋼材よりも多く収縮するために、めっき層中に引張応力が付与されることが想定される。特に、めっき層の中でも界面側には高い応力が付与されることが推定され、TEM 観察により鋼材と接した Fe-Zn 固溶体の結晶粒の粒内のみに双晶が観察されたことと対応が取れる。また、鋼材の変態

膨張はマルテンサイト変態開始温度からマルテンサイト変態終了温度の間に生じるものであり、今回使用した鋼材では 400 °C以下の温度域で生じたものである。このような低温域で Fe-Zn 固溶体中に引張応力が付与されたことも双晶が形成した一因であると考えられる。

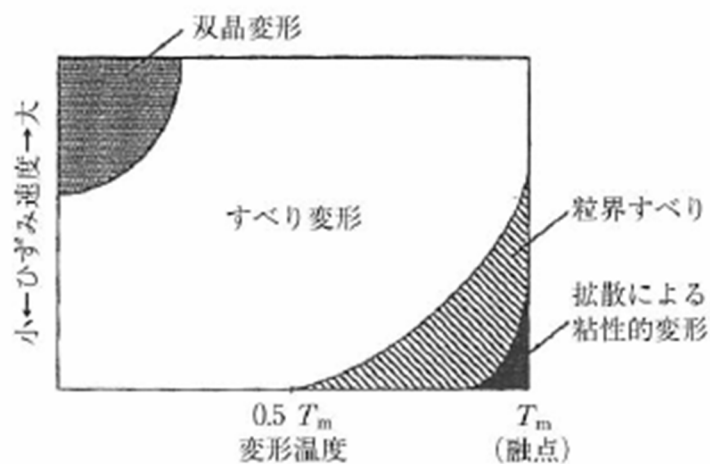


Fig. 4-22. Relationship between deformation style and deformation temperature, rate of strain³⁾.

Table 4-3. Coefficient of Linear expansion of Fe⁴⁾.

Temperature t [°C]	coefficient of linear expansion [10 ⁻⁶ /K] 20~ t °C
100	12.2
200	12.9
400	13.8
600	14.5
800	14.6

Table 4-4. Coefficient of Linear expansion of Zn⁴⁾.

Temperature t [°C]	coefficient of linear expansion [10 ⁻⁶ /K] 20~ t °C
100	31
200	33
300	34

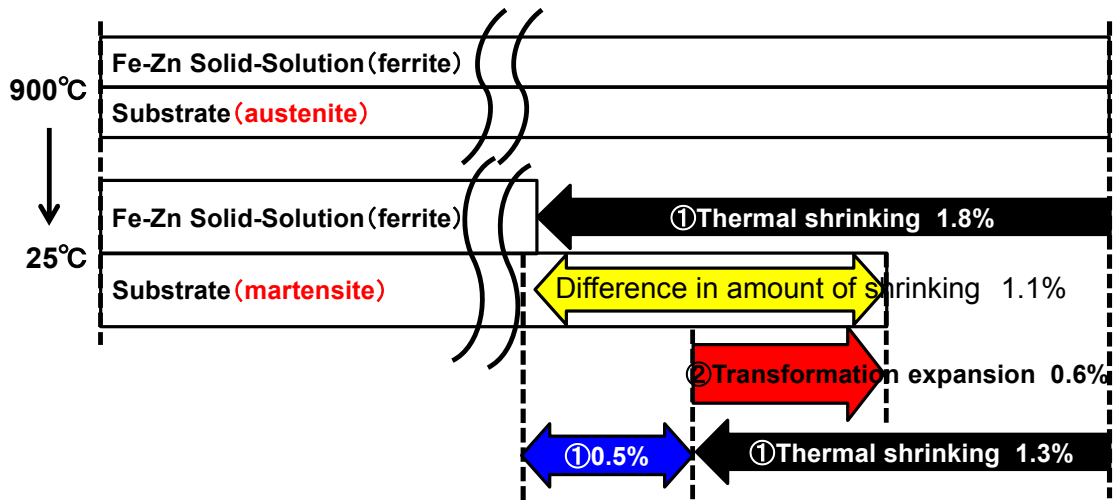


Fig. 4-23. Difference in the amount of contraction during cooling between Fe-Zn solid-solution and substrate.

4.5 結言

GA 鋼板をホットスタンプに用いた際にめっき層として形成する Fe-Zn 固溶体の機械特性及び結晶構造を調査し、以下の結果を得た。

- Fe-Zn 固溶体の硬度は鋼材の硬度のおよそ半分であり、Fe-Zn 固溶体中の Zn 濃度 25~40 mass%の間では硬度に有意差はなかった。そのため、実用的な加熱条件において形成する Fe-Zn 固溶体の硬度は 300 Hv 程度である。
- 圧縮試験により Fe-Zn 固溶体は塑性変形能を有することが判明し、その降伏応力は約 800 MPa、変形可能なひずみ量は約 9%であった。また、すべり方向は[111]であり、すべり面については複雑な交差すべりをしており判別できなかった。
- Fe-Zn 固溶体の中でも鋼材に接する結晶粒で、TEM により bcc 基本反射に加えて、高次の回折斑点が観察された。この回折斑点は基本反射の 3 倍周期を有することから Γ 相に類似した結晶構造が内在されている可能もあったものの、原子配列を観察することで双晶の形成及び双晶境界における積層の乱れに起因することが明らかとなった。
- この双晶は Fe-Zn 固溶体と鋼材の冷却時の収縮量差に起因して、特に低温域で Fe-Zn 固溶体中に引張応力が付与されることで形成したと推定される。

第 4 章の参考文献

- 1) N. L. Okamoto, M. Inomoto, H. Adachi, H. Takebayashi and H. Inui, “Micropillar compression deformation of single crystals of the intermetallic compound ζ -FeZn₁₃”, *Acta Materialia*, **65**(2014), 229-239.
- 2) N. L. Okamoto, D. Kashioka, M. Inomoto, H. Inui, H. Takebayashi and S. Yamaguchi, “Compression deformability of Γ and ζ Fe–Zn intermetallics to mitigate detachment of brittle intermetallic coating of galvanized steels”, *Scripta Materialia*, **69**(2013), 307-310.
- 3) 牧 正志, 鉄鋼の組織制御 その原理と方法, 内田老鶴圃, (2015), 118-120.
- 4) 改訂 4 版 金属データブック, 日本金属学会, 丸善, (2004), 14.
- 5) T. Nishibata and N. Kojima, “Effect of quenching rate on hardness and microstructure of hot-stamped steel”, *Journal of Alloys and Compounds*, **577S**(2013), S549-S554.

第 5 章 焼戻しによるめっき構造の変化及び耐食性への影響

5.1 諸言

ホットスタンプ技術の適用拡大に伴って、ホットスタンプを用いた自動車部材の性能向上を目的とした種々の取り組みがなされている。例えば、ホットスタンプの特徴を活かして、高強度化を目指した材料開発がある¹⁻³⁾。その一方で、衝突時のエネルギー吸収性能を向上する観点から、ホットスタンプ成形体の一部分を低強度とする技術(以下、部分軟質化技術)が報告されている⁴⁻⁶⁾。その方法としては、焼入れされにくい材料や焼入れ後の強度が低い材料を事前に溶接したブランク(TWB: Tailored Weld Blank)を活用する方法^{7,8)}や、部分的にホットスタンプ加熱温度を抑制することで(加熱制御)⁹⁾、もしくは部分的に冷却速度を落とすことで(冷却制御)^{5,10-12)}、焼入れさせずに軟化領域を造り出す方法が提案されている。これらの方法に加えて、ホットスタンプ後の成形体を部分的に焼戻す方法も報告されている^{6,13,14)}。これら部分軟質化技術は、Fig. 5-1 に示したセンターピラーと呼ばれる骨格部材への適用を検討した事例が多い。センターピラーとは、自動車体を側面側から見た場合に前部と後部座席を隔てるように中央にある柱である。このセンターピラーの上部は通常のホットスタンプ材と同様に高強度として、衝突時に変形を抑制することで乗車空間を守る。一方で、センターピラーの下部を軟質化することで、衝突時に変形させてエネルギー吸収特性を向上するという設計思想である。

上述したような部分軟質化技術は、これまで主に材料の焼入れ性や機械特性、成形された部材の衝突特性の観点から研究開発が進められており、めっき層構造に着目した報告はほとんどない。Fig. 5-1 に上述した部分軟質化技術を実施するタイミングを整理したが、部分焼戻しはホットスタンプ後にさらに熱処理を加える技術である。第 2 章で GA 鋼板をホットスタンプ加熱によりめっき層は最終的に Fe-Zn 固溶体の単相組織で構成されることを示したが、焼戻しによってめっき層構造が更に変化する可能性が考えられる。そこで、本章ではホットスタンプ後の GA 鋼板を焼戻すことによる、めっき構造の変化、さらに耐食性への影響を明らかにすることを目的とした。

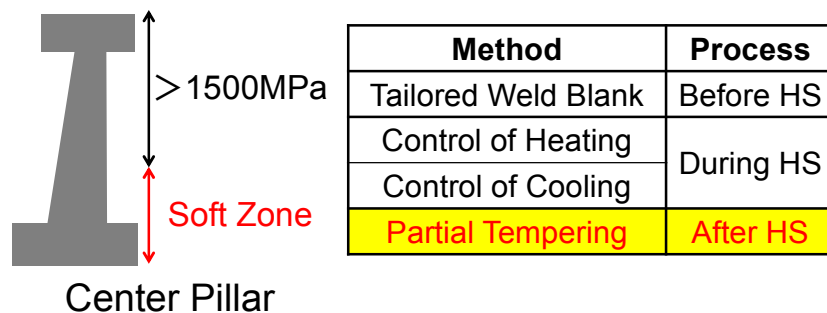


Fig. 5-1. Example of automobile component and method of partial softening.

5.2 実験方法

5.2.1 試料の作製方法

Table 5-1 に示す化学成分のインゴットを真空溶解で 30 kg インゴットを作製し、鍛造、熱間圧延、研削、冷間圧延工程を経て、厚み 1.6 mm の冷延鋼板とした。この冷延鋼板をめっき原板として、熔融めっきシミュレータを用いて、焼鈍および熔融めっき工程を経て、熔融亜鉛めっき鋼板を作製した。その後、この熔融亜鉛めっき鋼板を大気炉中で加熱することで GA 鋼板を作製した。この GA 鋼板のめっき付着量とめっき中 Fe 含有量を Table 5-2 に示す。

炉温を 900°C に設定した大気炉内で GA 鋼板を 4 分間（一部試料では 6 分間）加熱した後に、炉内から取り出して直ちに平板金型を用いてプレスして急冷した試料（以下、ホットスタンプ GA 鋼板）を作製した。その後、炉温を 400 °C から 600 °C に設定した大気炉内でホットスタンプ GA 鋼板を 5 分間（一部試料では 3 分間）加熱した後に、炉内から取り出して直ちに平板金型を用いてプレスして急冷した試料（以下、焼戻しホットスタンプ GA 鋼板）を作製した。Fig. 5-2 に焼戻しホットスタンプ GA 鋼板を作製する際の鋼板のヒートパターンの概要を示す。

Table 5-1. Chemical composition of steel [mass%].

C	Si	Mn	B
0.2	0.2	1.3	0.0015

Table 5-2. GA coating properties.

めっき付着量 [g/m ²]	めっき中Fe含有量 [mass%]
53.3	9.0

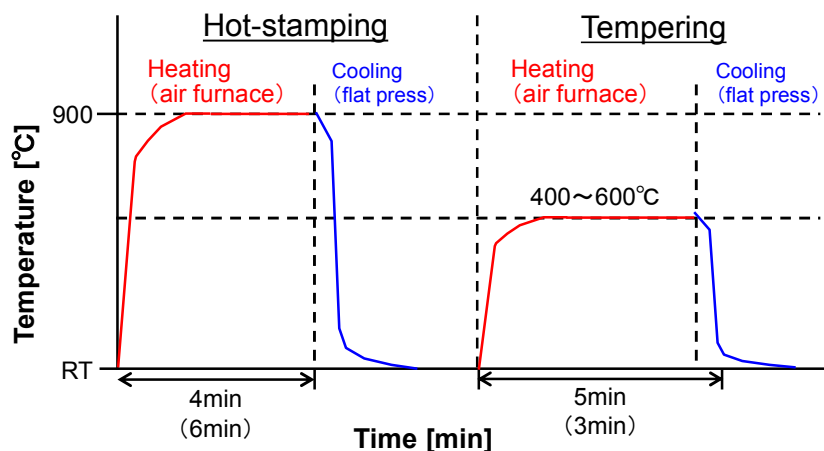


Fig. 5-2. Heat pattern of GA during hot-stamping heating and tempering heating

5.2.2 めっき層構造の分析方法

めっき相の同定は、Co-K α 線を用いた X 線回折 (XRD : X-Ray Diffraction) で独立して検知できる Γ 相 ((633) (552) (721)面, $2\theta=93.5\sim 94.5^\circ$) 及び Fe-Zn 固溶体の回折ピークを用いた。Fe-Zn 固溶体については α -Fe の(211)面である $2\theta=99.7^\circ$ に由来した回折ピークを用いた。Fe-Zn 固溶体は Fe と比較して原子半径の大きい Zn が α -Fe 中に固溶したものであり、その格子間隔は α -Fe と比較して広がっているため、Fe-Zn 固溶体の Zn 濃度(以下、Zn 固溶量)に応じて回折ピークは低角側にシフトした位置に検出される^{15,16)}。めっき組織は、走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) を用いて、 Γ 相と Fe-Zn 固溶体を区別するために、めっき層断面をナイタールでエッチングした後に観察した。

5.2.3 耐食性評価方法

試料を自動車用りん酸亜鉛処理し、膜厚 15 μm のカチオン電着塗装を施し、表面の塗膜にカッターでクロス状の疵 (クロスカット) を入れ、自動車技術会規格 : JASOM610 に定めた複合腐食試験 (CCT) を 180 サイクル (60 日) まで実施した。JASO 法 CCT では、35 $^\circ\text{C}$ で 2 時間 NaCl 濃度 5 mass% の塩水を噴霧し、その後、60 $^\circ\text{C}$ で 4 時間乾燥し、最後に 50 $^\circ\text{C}$ で 2 時間湿潤させる、計 8 時間の行程が 1 サイクルとして定められている。CCT 180 サイクル終了後の試料のクロスカット部からの塗装膨れ幅 (片側) の最大値と、塗膜及び鍍等の腐食生成物を溶解除去した後の試料の板厚方向への腐食深さの最大値で耐食性を評価した。さらに、腐食の進行状況を調査するために、CCT180 サイクル終了後の試料の一部は、めっき層の腐食状況を観察するために、鍍等の腐食生成物が脱落しないように樹脂で表面を保護した後に、試料を切断して樹脂に埋め込んだ後に、鏡面となるまで機械研磨してからカーボン蒸着したものを SEM 観察した。

5.3 実験結果

5.3.1 焼戻し温度の影響

ホットスタンプ GA 鋼板及び 400 °C から 600 °C で 5 分間焼戻したホットスタンプ GA 鋼板の XRD 測定結果から、めっき層中の Γ 相の回折ピーク ($2\theta=93.5\sim 94.5^\circ$) 及び Fe-Zn 固溶体の回折ピーク ($2\theta=99.7^\circ$ に由来し低角側にシフト) を検出した結果を Fig. 5-3 に示す。

Fig. 5-3 a) のホットスタンプ GA 鋼板は、鋼板母材に由来する(3)の α -Fe の回折ピーク以外では $2\theta=97.5^\circ$ 付近にある(2)の Fe-Zn 固溶体の回折ピークのみであり、 Γ 相は存在していなかった。また、Fig. 5-1 b) の 400 °C での焼戻しホットスタンプ GA 鋼板でも、ホットスタンプ GA 鋼板と XRD プロファイルに大差なく、焼戻しによってめっき相の構成が変化しなかったことが分かる。その一方で、Fig. 5-1 c) の 500 °C での焼戻しホットスタンプ GA 鋼板では、(1) Γ 相の回折ピークが新たに検知され、さらに(2)Fe-Zn 固溶体の回折ピークが $2\theta=98.5^\circ$ 付近にあり、ホットスタンプ GA 鋼板の時点から 1°程度高角側にシフトした。Fig. 5-1 (d) の 600 °C での焼戻しホットスタンプ GA 鋼板でも、500 °C での焼戻しと同様に、(1) Γ 相の回折ピークが検知され、(2)Fe-Zn 固溶体の回折ピークは $2\theta=98.5^\circ$ 付近までシフトしていた。Fe-Zn 固溶体の回折ピークの高角側へのシフトは Zn 固溶量の低下を意味する。すなわち、ホットスタンプ GA 鋼板を 500 °C 及び 600 °C で 5 分間焼戻すことで、めっき層を構成する元々の Fe-Zn 固溶体が、 Γ 相と Zn 固溶量の少ない Fe-Zn 固溶体に相変化することが明らかになった。

ホットスタンプ GA 鋼板及び 400 °C から 600 °C での焼戻しホットスタンプ GA 鋼板のめっき層断面をナイトールエッチング後に観察した SEM 像を Fig. 5-4 に示す。

第 2 章にて、ホットスタンプ GA 鋼板のめっき組織は Fe-Zn 固溶体の粗大粒で構成されていることを述べているが、本章でのホットスタンプ GA 鋼板も概ね同様の入熱量を与えており、Fig. 5-4 a) でも Fe-Zn 固溶体の粗大粒組織となっていた。また、Fig. 5-4 b) の 400 °C での焼戻しホットスタンプ GA 鋼板も同様に Fe-Zn 固溶体の粗大粒組織が観察され、焼戻しによるめっき組織の変化しなかった。その一方で、Fig. 5-4 c) の 500 °C での焼戻しホットスタンプ GA 鋼板と、Fig. 5-4 d) の 600 °C での焼戻しホットスタンプ GA 鋼板ではめっき組織が変化しており、めっき層の中でも鋼板側で明瞭であるが、ラメラ組織となっていたことが確認できる。Fig. 5-3 の XRD の結果から、このラメラ組織は Γ 相と Zn 固溶量の少ない Fe-Zn 固溶体が交互に層状になって構成していると考えられる。

以上の結果から、500 °C から 600 °C の温度域での焼戻しにより、ホットスタンプ GA 鋼板のめっき層を構成する Fe-Zn 固溶体が、 Γ 相と Zn 固溶量の少ない Fe-Zn 固溶体に相変化し、それらがラメラ組織を構成していることを明らかにした。

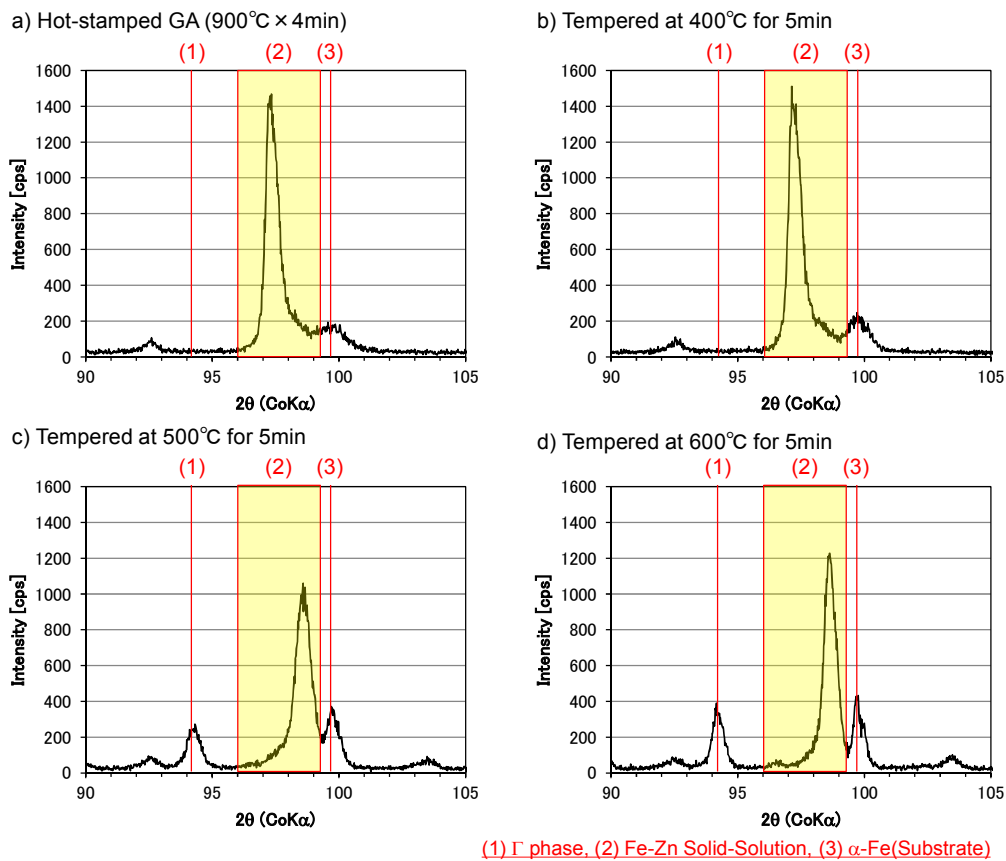


Fig. 5-3. XRD patterns of a) Hot-stamped GA, b) Hot-stamped GA tempered at 400 °C, c) tempered at 500 °C and d) at 600 °C.

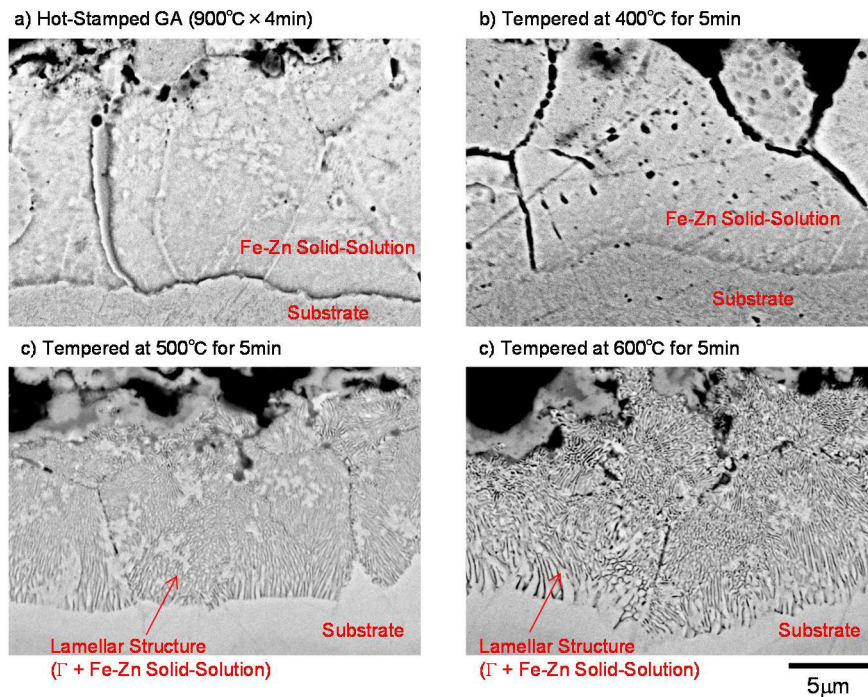


Fig. 5-4. Coating morphology of a) Hot-stamped GA, b) Hot-stamped GA tempered at 400 °C, c) tempered at 500 °C and d) tempered at 600 °C.

5.3.2 焼戻し時間の影響

500°Cでの焼戻しにおいて、加熱時間を5分間から3分間に短縮した焼戻しホットスタンプGA鋼板のXRD測定結果及びめっき層断面のSEM像をFig. 5-5及びFig. 5-6に示す。

Fig. 5-5をFig. 5-1 c)と比較すると、焼戻し時間を短縮することで、低角側のZn固溶量の多い元々のFe-Zn固溶体の回折ピークが残り、焼戻しにより生成する高角側にシフトしたZn固溶量の少ないFe-Zn固溶体の回折ピーク強度が低下していた。また、Fig. 5-6に示すようにめっきの表層側ではラメラ組織が形成しているものの、鋼板側ではめっき層厚みのおよそ半分がFe-Zn固溶体の単相組織として残存していた。

以上の結果から、焼戻し前の元々のFe-Zn固溶体から Γ 相とZn固溶量の少ないFe-Zn固溶体への相変化は、めっき表層側から鋼材側に向かって進行することが明らかとなった。

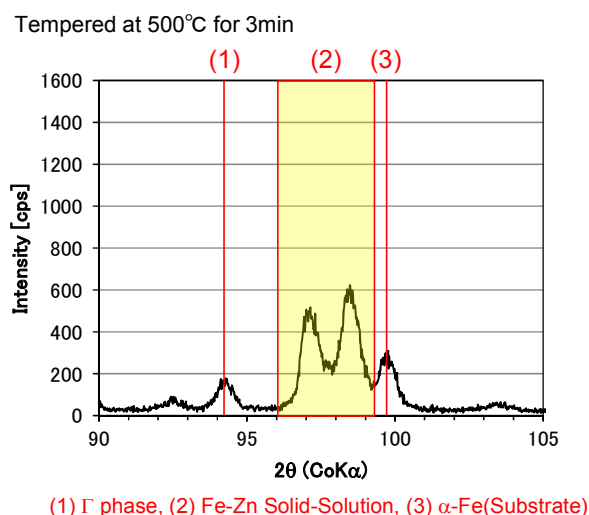


Fig. 5-5. XRD pattern of Hot-stamped GA tempered at 500 °C for 3 min.

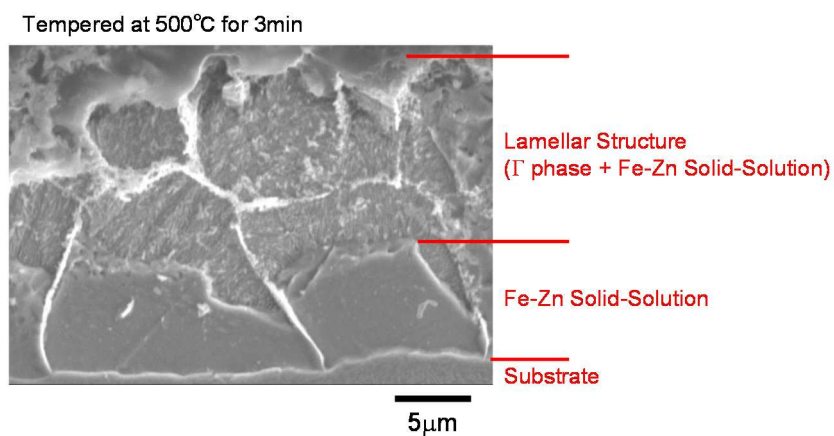


Fig. 5-6. Coating morphology of Hot-stamped GA tempered at 500 °C for 3 min.

5.3.3 Fe-Zn 固溶体中の初期 Zn 濃度の影響

ホットスタンプ加熱を 900 °C で 4 分間から 6 分間に延長したホットスタンプ GA 鋼板及び更に 500 °C で 5 分間加熱した焼戻しホットスタンプ GA 鋼板の XRD 測定結果及びめっき層断面の SEM 像を Fig. 5-7 及び Fig. 5-8 に示す。さらに、Fig. 5-9 に Fig. 5-8 b) と同一視野において、めっき層を高倍率で観察した SEM 像を示す。

Fig. 5-7 a) を Fig. 5-3 a) と比較すると、Fe-Zn 固溶体の回折ピークが低角側に検知されており、ホットスタンプ加熱時間の延長により焼戻し前の初期の Fe-Zn 固溶体中の Zn 濃度が低下していた。Fig. 5-7 b) を Fig. 5-3 c) と比較すると、焼戻し前の Fe-Zn 固溶体の Zn 濃度が低下することで、低角側の Zn 固容量の多い元々の Fe-Zn 固溶体の回折ピークが残り、焼戻しにより生成する高角側にシフトした Zn 固容量の少ない Fe-Zn 固溶体の回折ピーク強度が低下していた。また、Fig. 5-8 b) に示すようにめっきの表層側ではラメラ組織が形成しているものの、鋼板側ではめっき層厚みのおよそ半分が Fe-Zn 固溶体の単相組織として残存していた。さらに、Fig. 5-9 から、元々の Fe-Zn 固溶体の結晶粒界から伸びている様子が観察された。

以上の結果から、Fe-Zn 固溶体中の初期の Zn 濃度が低下することで、焼戻し前の元々の Fe-Zn 固溶体から Γ 相と Zn 固容量の少ない Fe-Zn 固溶体への相変化が抑制されることが判明した。

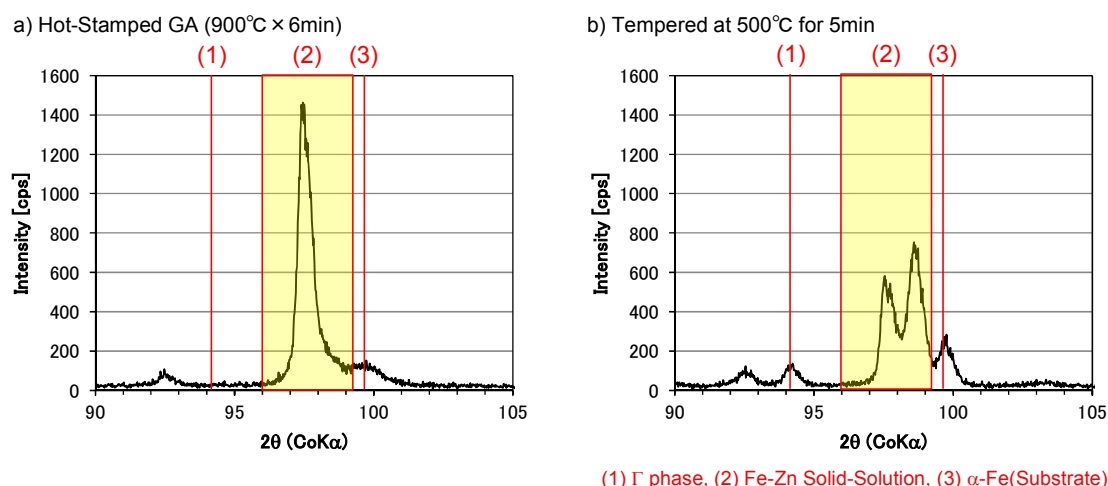


Fig. 5-7. XRD patterns of a) Hot-stamped GA heated at 900 °C for 6 min and b) Hot-stamped GA tempered at 500 °C for 5 min.

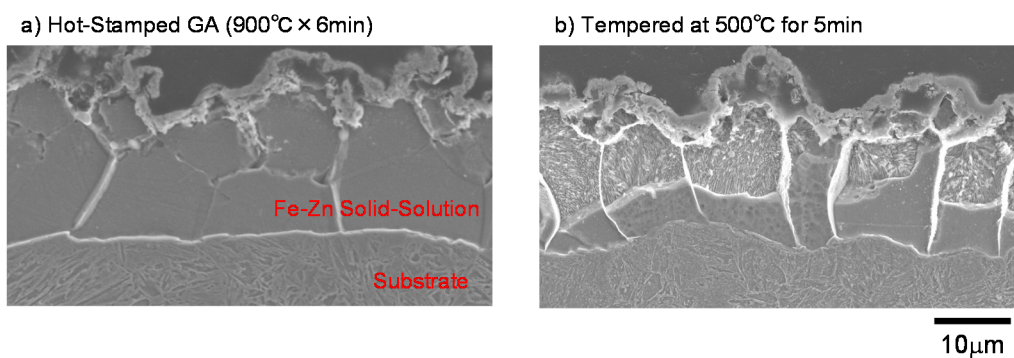


Fig. 5-8. Coating morphology of a) Hot-stamped GA heated at 900 °C for 6 min and b) Hot-stamped GA tempered at 500 °C for 5 min.

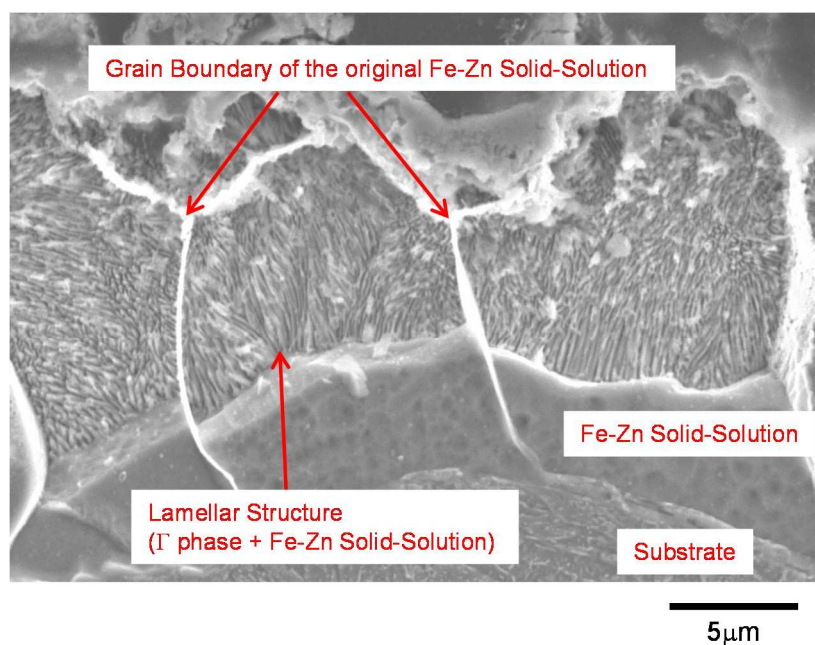


Fig. 5-9. Magnified figure about coating morphology of Hot-stamped GA tempered at 500 °C for 5 min

5.3.4 耐食性評価

耐食性に及ぼす焼戻しによる上述しためっき組織の変化の影響を評価するために、ホットスタンプ GA 鋼板及び焼戻しホットスタンプ GA 鋼板に対して JASOM610 に定めた複合腐食試験 (CCT) を 180 サイクル (60 日間) した. Fig. 5-10 に耐食性試験後のサンプル外観を示す.

Fig. 5-10 a)のホットスタンプ GA 鋼板のと比較して, Fig. 5-10 b)の 400°Cでの焼戻しホットスタンプ GA 鋼板では腐食外観に大差ない一方で, Fig. 5-10 c)の 600°Cでの焼戻しホットスタンプ GA 鋼板はクロスカット部からの塗装膨れが抑制されていた. Fig. 5-11 に各サンプルのクロスカット部からの片側最大塗装膨れ幅を測定した結果を示すが, 600°Cでの焼戻しホットスタンプ GA 鋼板で塗装膨れが抑制していることが分かる. さらに, Fig. 5-12 に板厚方向への腐食深さを測定した結果を示すが, 600°Cでの焼戻しホットスタンプ GA 鋼板では腐食深さが抑制されていた. これらの結果から, ラメラ組織の形成により塗装後耐食性が向上することが示された.

400°C及び 600°Cでの焼戻しホットスタンプ GA 鋼板の複合腐食試験後の腐食先端部を断面観察した結果を Fig. 5-13 に示す. ホットスタンプ GA 鋼板と同様に Fe-Zn 固溶体の単相組織でめっきが構成されている 400°Cでの焼戻しホットスタンプ GA 鋼板では, めっきが一樣に腐食されていた. それに対して, Γ 相と Zn 固溶量の少ない Fe-Zn 固溶体のラメラ組織でめっきが構成されている 600°Cでの焼戻しホットスタンプ GA 鋼板では, ラメラ組織を構成する二相の中で片側の相のみが優先的に腐食している様子が観察された.

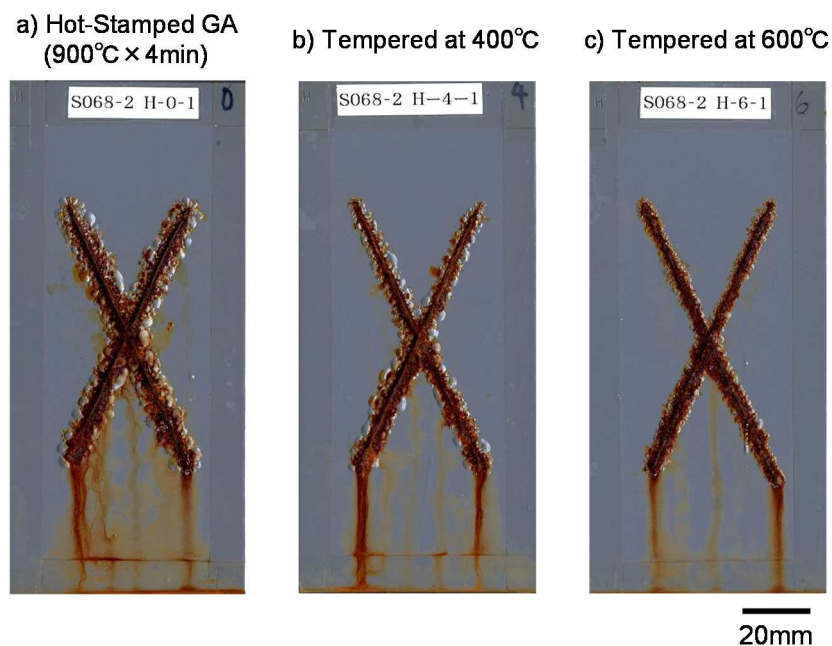


Fig. 5-10. Appearance of specimens after 60days of CCT (JASO M610)

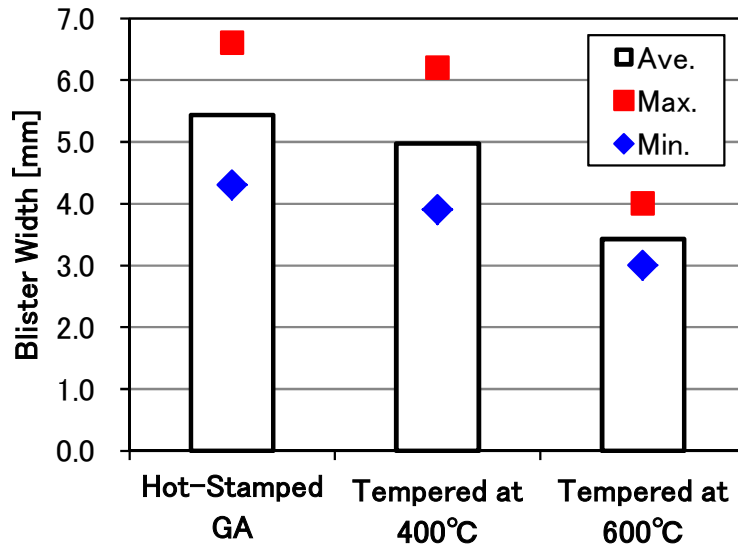


Fig. 5-11. Blister width after 60days of CCT(JASO M610).

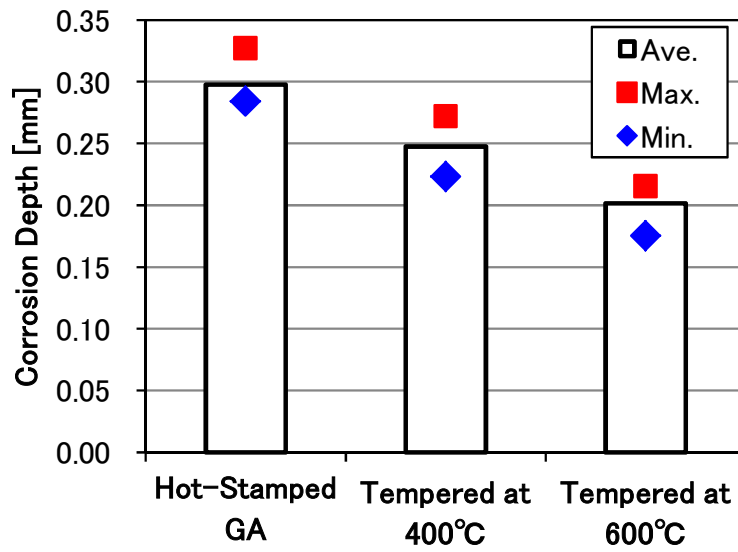


Fig. 5-12. Corrosion depth after 60days of CCT(JASO M610).

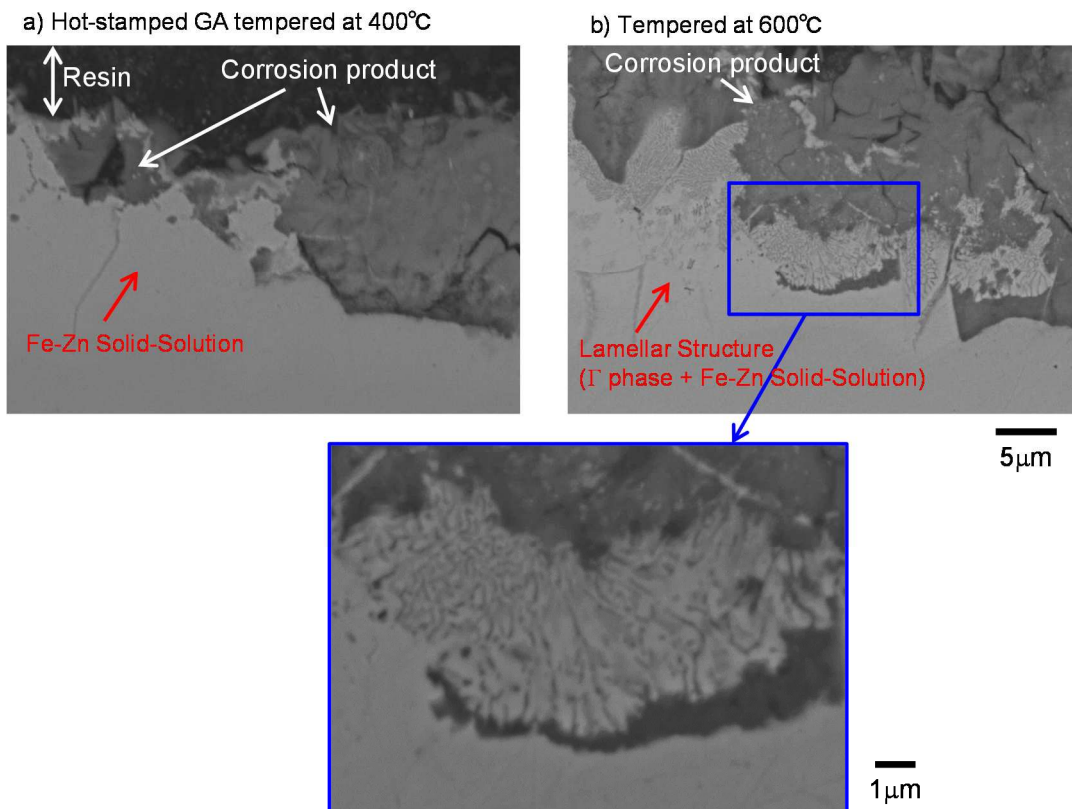


Fig. 5-13. Observation of corroded coatings after 60days of CCT(JASO M610).

5.4 考察

5.4.1 ラメラ組織の形成メカニズム

GA ホットスタンプ鋼板の Fe-Zn 固溶体の焼戻しによるめっき組織の変化を Fig. 5-11 に示す Fe-Zn 二元状態図を用いて考察する. 第 2 章にて, ホットスタンプ GA 鋼板のめっきがホットスタンプ加熱時点で Fig. 5-11 A に示す Zn 濃度約 35 mass% の Fe-Zn 固溶体の単相組織となっており, そこから Fig. 5-11 B に示す室温まで急冷することでその組織が凍結されることを報告した. しかしながら, Fe-Zn 二元系状態図から室温において上述した Fe-Zn 固溶体は熱力学的に安定ではなく, より Zn 固溶量が高い Fe-Zn 固溶体 (Fig. 5-11 C1) と Γ 相 (Fig. 5-11 C2) の二相が安定である. すなわち, ホットスタンプ GA 鋼板のめっきは Zn が過飽和に固溶した Fe-Zn 固溶体 (以下, Fe-Zn 過飽和固溶体) にて構成されている. そのため, 500 から 600°C の温度域での焼戻しにより, Fe-Zn 過飽和固溶体から熱力学的に安定である Zn 固溶量の少ない Fe-Zn 固溶体 (Fig. 5-11 D1) と Γ 相 (Fig. 5-11 D2) に二相分離したと推定される. この二相分離の駆動力は, Fig. 5-11 E に示す Fe-Zn 固溶体単相域と Fe-Zn 固溶体/ Γ 相の二相域との臨界温度よりも低い温度域で発生し, 低温になるに従って増大する. その一方で, 二相分離が生じるためには Fe 及び Zn の拡散が重要となるが, 一般的に拡散速度は高温になるに従って大きくなり, 今回の試験条件であった 3 分間から 5 分間という焼戻し時間において Fe が十分に自己拡散する温度は 500°C 以上とされている¹⁷⁾. これらの二相分離の駆動力と, Fe 及び Zn の拡散速度の観点から, 今回の試験条件において 500 °C から 600 °C の温度域での焼戻しによって二相分離が観察されたと理解できる.

この二相分離によりめっきがラメラ組織となることが観察されており, 焼戻し前の初期の Fe-Zn 固溶体の粒界を起点として, めっき表面側から鋼材側に向かって成長していた. このような金属組織は, 過飽和固溶体からの不連続析出に代表されるものである¹⁸⁾. 焼戻し前の初期の Fe-Zn 固溶体は, ホットスタンプ加熱時にめっき中の Zn と鋼材中の Fe が相互に拡散することで生成するため, 表層側から鋼材側に向かってめっき中の Zn 濃度は低くなる. 例えば, Fe-Zn 固溶体の Zn 濃度が 35mass% から 20mass% まで低下すると (Fig. 5-11 A', B'), 二相分離の駆動力が生じる臨界温度は Fig. 5-11 E から Fig. 5-11 E' まで低温側にシフトする. これは同温度で焼戻した際には, 二相分離の駆動力が減少することを意味しており, Fe-Zn 固溶体中の Zn 濃度が低いめっき鋼材側に行くに従って二相分離しにくいことを示している. そのため, 二相分離により形成するラメラ組織はめっき表層側から鋼材側に向かって成長し, Fig. 5-4 のように焼戻し時間を短縮した場合には初期の Fe-Zn 固溶体の単相組織が鋼材界面近傍で残存したと考えられる. 同様に, ホットスタンプ加熱時間を延ばした場合にも初期の Fe-Zn 固溶体中の Zn 濃度が低下し (Fig. 5-11 A'), めっき層全体において二相分離の駆動力が低下するため, Fig. 5-5 及び Fig. 5-6 で示したようにラメラ組織の形成が抑制されたと理解できる.

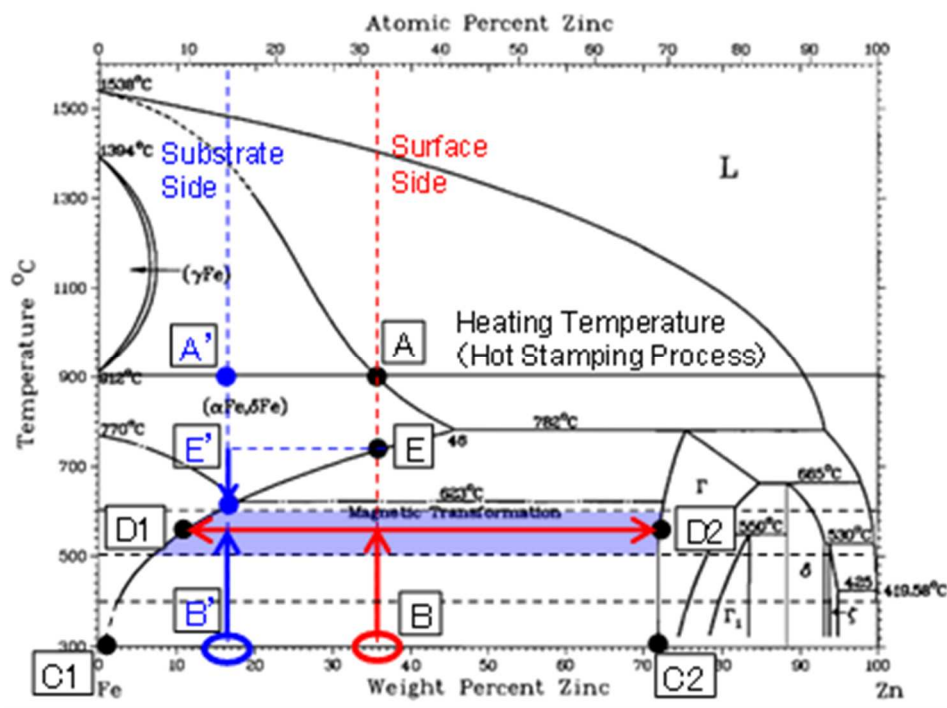


Fig. 5-14. Mechanism of lamellar structure formation on Fe-Zn binary-phase diagram.

5.4.2 ラメラ組織の形成と耐食性の関係

ホットスタンプ GA 鋼板の焼戻しによるめっき組織の変化によって耐食性に影響を及ぼすことを Fig. 5-8 及び Fig. 5-9 にて示したが、その原因を以下に考察する。GA 鋼板に代表される Zn めっき鋼板では、鋼材の Fe と比較して卑な金属である Zn がめっきとして鋼材に近接することで、それらが同時に腐食環境下にさらされた際に優先的に Zn めっきが腐食して、すなわち、犠牲防食作用が働くことで鋼材の腐食が抑制されることが知られている^{19,20)}。さらに、Zn めっきが腐食して生成する堆積物(以下、腐食生成物)は腐食因子の侵入を抑制する等の効果により腐食の進行を妨げることも報告されている^{19,20)}。Fig. 5-10 に示した腐食先端部の観察においても、ホットスタンプ GA 鋼板の Fe-Zn 固溶体の単相組織ではめっき層が一様に腐食していたのに対して、600°Cの焼戻しホットスタンプ GA 鋼板のΓ相と Zn 固溶量の少ないラメラ組織では片側の相が優先的に腐食することが明らかとなった。600°Cの焼戻しホットスタンプ GA 鋼板のΓ相と Fe-Zn 固溶体の Zn 濃度は実測できていないものの、5.4.1 に述べたメカニズムにて形成していると考えられるため、600°Cでの焼戻しの場合それぞれ 70 mass%と 15 mass%程度であると推定される。このことから、GA ホットスタンプ鋼板や 400°C以下の低温での焼戻し GA ホットスタンプ鋼板の Fe-Zn 固溶体のみのめっき組織よりも、500 °Cから 600 °Cの温度域での焼戻しで Fe に比べて卑な Zn の濃度が高いΓ相が形成したことにより、Fe-Zn 固溶体に対して優先的に腐食して Zn の腐食生成物が形成することで耐食性が向上したと示唆される。

5.5 結言

ホットスタンプ GA 鋼板を焼戻した際のめっき構造の変化及び耐食性への影響を調査し以下の知見を得た。

- 500 °Cから 600 °Cの温度域で焼戻した場合には、ホットスタンプ GA 鋼板のめっきを構成する Fe-Zn 固溶体から、 Γ 相と Zn 固容量が低い Fe-Zn 固溶体に二相分離し、それらはラメラ組織を有することを明らかにした。
- ラメラ組織の形成は Fe-Zn 過飽和固溶体からの粒界を起点とした不連続析出により発生すると考えられ、Fe-Zn 固溶体中の Zn 固容量が少ないと二相分離の駆動力が低下するため、めっき表層側から鋼材側に向かって形成が進むことが判明した。
- 焼戻しによりラメラ組織が形成することで耐食性が向上する結果が得られたが、これは Zn 濃度が高い Γ 相が Fe-Zn 固溶体と隣接して生成することで、犠牲防食作用が働いたことが寄与したことによる影響と示唆される。

第 5 章の参考文献

- 1) 匹田 和夫, 西畑 敏伸, 菊池 祐久, 鈴木 貴之, 中山 伸之, “TS1800MPa 級ホットスタンプ用鋼板の開発” まてりあ, 52-2(2013), 68-70.
- 2) M. Matsumoto, Y. Takemoto and T. Senuma, “Influence of Microstructures on Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Hot Stamped Ultrahigh Strength Components”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 55-63.
- 3) E. J. Seo, L. Cho and B. C. De Cooman, “Quenching and Partitioning (Q&P) Die Quenching Processing of 30MnSiCrB6 Press Hardening Steel”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 745-751.
- 4) A. Abdollahpoor, X. Chen, M. P. Pererira, N. Xiao and B. F. R, “The Crash Behaviour of Hot Stamped Components – the Effect of Tailoring Conditions”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 591-599.
- 5) K. Omer, A. Bardelcik, R. Gerorge, M. Worswick, D. Detwiler, S. Malcolm and N. Adam, “Development and Testing of a Hot Stamped Axial Crush Member with Tailored Properties”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 583-590.
- 6) D. Casellas, A. Lara, S. Molas, A. Girones, S. Golling and M. Oldenburg, “Fracture Resistance of Tailor Tempered Microstructures Obtained by Different Press Hardening Conditions”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 221-229.
- 7) S. Golling, R. Ostlund and M. Oldenburg, “Study on Fracture in Heat Affect Zones in the Vicinity of Spot Welds in a Steel with Tailored Material Properties”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 211-219.
- 8) S. Gaied, Y. Yin, L. Cretteur and M. I. Rotarescu, “Comparison of Several Mechanical Tests to Demonstrate the Robustness of the Hot-Stamped Laser Welded Blanks Solution”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 601-613.
- 9) J. N. Rasera, N. N. Field, M. D. Souza and K. J. Daun, “Forming Tailored Material Properties through Direct Contact Heating”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 509-517.
- 10) B. A. Behrens, H. J. Maier, F. Nurnberger, J. Schrodter, J. Moritz, L. Wolf and C. M. Gaebel, “Hot Forming and Subsequent Cooling Outside the Press for Adjusted Tailored Properties of 22MnB5 Steel Sheets”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 35-42.

- 11) G. Lindkivist, H. Ahlin and M. Oldenburg, “Hot Stamping of Tailored Component – Experiments and Numerical Analysis”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 755-763.
- 12) A. Bargelcik, Y. Prajogo, M. Worsick, D. Detwiller and S. Malcolm, “Mechanical and Microstructural Properties of a Tailored Hot Stamping with In-Die Heating”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 775-782.
- 13) F. Zimmermann, J. Sporer and W. Volk, “Partial Tempering of Press Hardened Steels by Direct Flame Impingement - the Review of an Alternative Approach for Tailored Properties”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 17-24.
- 14) M. Schaefer, D. Schuoecker, J. Aichinger, O. Spitzer and T. Harrer, “Laser Softening of Press Hardened Steel in High Volume Production Lines”, Proc. Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Proc. 5th Int. Conf., Toronto, (2015), 25-33.
- 15) 秋岡 幸司, 今井 和仁, 須藤 俊太郎, 市川 正信, 尾林 彰, “熱間プレス用亜鉛めっき鋼板(スミクエンチ Z)の開発”, まてりあ, **51-2**(2012), 70-72.
- 16) F.Zhou, Y.T.Chou and E.J.Lavernia, “Formation of Supersaturated Single-phase bcc Solid Solutions in Fe-Zn Binary System by Mechanical Alloying”, Mater. Trans., **42-8**(2001), 1566-1570.
- 17) 牧 正志, 鉄鋼の組織制御 その原理と方法, 内田老鶴圃, (2015), 19.
- 18) 杉本 孝一, 長村 光造, 山根 壽己, 牧 正志, 菊池 潮美, 落合 庄治郎, 村上 陽太郎: 材料組織学, 朝倉書店, (1991), 110.
- 19) 林 公隆, 伊藤 陽一, 三好 康彦, “自動車車体用 Zn めっき鋼板の腐食機構” 新日鉄技法, **353**(1994), 9-15.
- 20) 藤田 栄, 梶山 浩志, “自動車車両における防錆鋼板の穴あき腐食と防食機構”, 材料と環境, **50-3**(2001), 115-123.

第6章 結論

本研究では、自動車車体部材を高強度化するために用いられているホットスタンプ技術の中でも、Zn系めっき鋼板である合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA鋼板）を用いたホットスタンプ技術を対象とした。本研究の目的は、ホットスタンプ後のGA鋼板のめっき層を構成するFe-Zn固溶体の形成過程を解明すること、そのFe-Zn固溶体の機械特性及び結晶構造という基本特性を明確にすること、さらには焼戻し加熱によりFe-Zn固溶体で構成されるめっき層構造を変化させて耐食性を向上する指針を示すことの3点である。以下に各章の結論を述べる。

第1章では、自動車業界を取り巻く環境について述べ、自動車用鋼板の高強度化ニーズが高まっており、その解決策としてホットスタンプ技術な位置づけにあることを述べた。ホットスタンプ技術の優位性および将来性について検討した上で、ホットスタンプ部材の高耐食化に向けて、本研究以前になされためっき鋼板を用いたホットスタンプ技術に関する研究内容を整理した。以上の背景を基に、本研究の目的について述べた。

第2章では、ホットスタンプ加熱過程の種々の温度で急冷した試料のめっき層構造の分析、および高温顕微鏡を用いためっき表面形態の加熱中その場観察により、GA鋼板のホットスタンプ加熱過程でのめっき層構造の変化を明らかにすることを試みた。その結果、GAめっきは加熱過程でめっき中のFeと鋼板中のFeが相互拡散をしながら、めっきの溶融を伴ってよりFe濃度が高い δ_1 相、 Γ 相、Fe-Zn固溶体へと複数の相変化を経て、最終的にFe-Zn固溶体の単相組織となることを明らかとした。これらの相変化の過程において、 δ_1 相および Γ 相の包晶温度で、液相Znを含む二相分離によりめっき構造が大きく変化することを示し、LMEの原因となる液相Znは Γ 相の包晶温度で生成することも明らかとした。そして、これらの相変化を伴うめっき構造の変化はFe-Zn二元系状態図を用いて説明できることを示した。

第3章では、第2章で明らかにした加熱時に存在していた液相Znは冷却過程で凝固し、冷却後には Γ 相を主体とするZn-Fe金属間化合物として検知されるという知見を基に検討したものである。ホットスタンプ加熱過程の種々の時間で急冷した試料を用いて、めっき層中のZn-Fe金属間化合物の形成量を分析することにより、ホットスタンプ加熱時の液相Zn存在量を同定することを試みた。その結果、測定感度、誤差、定量性、工数の観点から、 δ_1 相、 Γ 相、 Γ_1 相の3相のピークを用いたXRD測定が液相Zn存在量を同定する方法を提案した。また、めっき層構造の変化は、めっき中のZnと鋼板中のFeの相互拡散により進行するため、めっき付着量により拡散距離が決定するために、液相Znが消失するのに必要な加熱時間は、めっき付着量の2乗に比例する可能性を示した。

第4章では、ホットスタンプ後のGA鋼板のめっき層を構成するFe-Zn固溶体の基本特性を明らかにすることを試みた。微小硬度測定によりFe-Zn固溶体の硬度は、鋼材の硬度のおよそ半分の300 Hv程度であり、Fe-Zn固溶体中のZn濃度による有意差はないことを示した。マイクロピラー法を用いた圧縮試験により、Fe-Zn固溶体は塑性変形能を有することを明らかにして、その降伏応力は約800 MPa、変形可能なひずみ量は約9%であることを示した。これら機械特性が示されたのは、Fe-Zn固溶体がbccであることに起因しており、すべり方向は[111]であり、すべり面については複雑な交差すべりをしていることと対応が取れた。さらに、原子レベルでの結晶構造解析により、Fe-Zn固溶体の結晶粒内に双晶が形成していることを明らかにした。この双晶はFe-Zn固溶体と鋼材の冷却時の収縮量差に起因して、特に低温域でFe-Zn固溶体中に引張応力が付与されることで形成したと推定されることを示した。

第5章では、ホットスタンプ後のGA鋼板を、さらに焼戻した試料のめっき層構造を分析し、Fe-Zn固溶体の単相組織からのめっき層構造の変化を明らかにすることを試みた。Fe-Zn固溶体と Γ 相のラメラ組織にめっき構造が変化することを明らかにし、このめっき構造の変化に及ぼす焼戻し加熱の温度や時間、更にはホットスタンプ後のGAめっきを構成するFe-Zn固溶体のZn濃度の影響を精査した。その結果、500℃から600℃の温度域で焼戻した場合には、ホットスタンプGA鋼板のめっきを構成するFe-Zn固溶体から、 Γ 相とZn固溶量が低いFe-Zn固溶体に二相分離し、それらはラメラ組織を有することを明らかにした。ラメラ組織の形成メカニズムは、Fe-Zn過飽和固溶体からの粒界を起点とした不連続析出によることを示した。そのため、Fe-Zn固溶体中のZn固溶量が少ないと二相分離の駆動力が低下するため、めっき表層側から鋼材側に向かって形成が進むことを示した。このラメラ組織の形成により耐食性が向上することを明らかにし、Zn濃度が高い Γ 相がFe-Zn固溶体と隣接して生成することで、犠牲防食作用が働いたことが寄与したことによる影響である可能性を提示した。

謝辞

本論文をまとめるにあたり，全般に渡ってご指導ご鞭撻を賜りました，京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 教授 乾晴行先生に心から御礼申し上げます。また，多くの有益なご助言とご指導を賜りました京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 准教授 岸田恭輔先生，東北大学金属材料研究所 准教授 岡本範彦先生に心から御礼申し上げます。

予備検討および本審査におきまして，有益なご助言を頂戴致しました京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 教授 辻伸泰先生，京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 教授 安田秀幸先生に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行に深いご理解とご支援を賜りました新日鐵住金株式会社 技術開発本部 鉄鋼研究所 表面処理研究部 部長 松村賢一郎氏，表面処理研究部 前部長 現・日鉄住金テクノロジー株式会社 研究開発支援事業統括部 材料解析ソリューション企画部 部長 池松陽一博士，表面処理研究部 めっきグループ 総括 竹林浩史氏，名古屋技術研究部 部長 岡本力博士，名古屋技術研究部 前部長 現・日鉄住金テクノロジー株式会社 富津事業所 材料ソリューション部 濱谷秀樹博士，名古屋技術研究部 表面処理グループ 総括 森陽一郎氏，表面処理グループ主幹研究員 秋葉浩二郎博士に深く感謝の意を表します。

また，実験および分析の遂行に関しまして，多大なるご協力を賜りました，新日鐵住金株式会社 技術開発本部 尼崎研究支援室 薄板係 めっき班 班長 水師弘之氏，めっき班 津崎竜紀氏，片町優也氏や班員の皆様，塗装耐食班の班員の皆様に深く感謝致します。

最後に，本論文をまとめるにあたり，終始支えてくれた家族に対して，感謝の意を表します。