

講義

透過型電子顕微鏡による合金化溶融亜鉛めっき鋼板の 微細構造解析

加藤 丈晴

財団法人ファインセラミックスセンター 材料技術研究所

〒456-8587 名古屋市熱田区六野二丁目4番1号

(2003年1月15日受付)

合金化溶融亜鉛めっき(GA)皮膜は5種類のFe-Zn金属間化合物から構成されている。GA鋼板を集束イオンビーム法によりTEM試料に仕上げ、電子回折図形からGA皮膜を構成する各々の結晶を同定することができた。

TEM Characterization of Galvannealed Steel

Takeharu Kato

Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1 Mutsumo Atsuta-ku Nagoya, 456-8587, Japan

(Received: Jan. 15 2003)

Galvannealed (GA) coating is composed of 5 kinds of Fe-Zn intermetallic compounds. A GA steel was thinned by focused ion beam method and then the specimen was characterized by transmission electron microscopy. It is possible to identify each grain composing GA coating by using electron beam diffraction patterns.

1. 合金化溶融亜鉛めっき鋼板

合金化溶融亜鉛めっき(Galvannealed steel: GA)鋼板は耐食性、成形性、溶接性、塗膜密着性に優れ、自動車用防錆鋼板(自動車のボディー)や建築部材として1980年代前半から大量に生産されている。GA鋼板の微細構造とその特性に関して多数の研究がなされてきているが、GA皮膜の微細組織観察は、従来から主に走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM)により行われ、サブナノレベルの分解能を有する透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)による微細構造解析はあまり行われていなかった。その理由はFe-Znの金属間化合物で構成されているGA皮膜と基板である α Feとの研磨速度の違いから、従来のイオン研磨法や、電解研磨法という手法では均一な試料の薄片化が非常に困難であったためである。しかしながら、近年、集束イオン

ビーム(Focused Ion Beam: FIB)技術[1]が適用されるようになり[2-4]、TEM試料作製の困難さが克服され、各鉄鋼メーカーではGA鋼板のTEM観察が盛んに行われるようになった。本報ではTEMによる電子回折図形によりGA皮膜を構成する各々の結晶を同定した結果を紹介する。

2. GA鋼板のFIB法によるTEM試料作製方法

Fig.1にGA皮膜のFIB法によるTEM試料作製手順の略図を示す。GA鋼板を切り出し(Fig.1(a))、機械研磨により試料厚さを $10\mu\text{m}$ にした(Fig.1(b))。次に、FIB装置の試料加工室内で試料表面近傍に $\text{W}(\text{CO})_6$ ガスを吹き付け、ガリウムイオンの還元により、試料最表面の特定位置にタングステン蒸着した。タングステン蒸着はFIB加工の際、ガリウムイオンのスパッタリングからGA皮膜最表面を保護する目的である。その後、FIB加工によりTEM観察試料に仕上げた(Fig.1(c))。

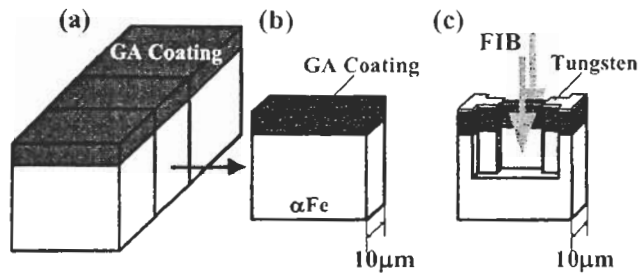


Fig. 1 The procedure for preparing of a galvanized steel for cross-sectional TEM observation.

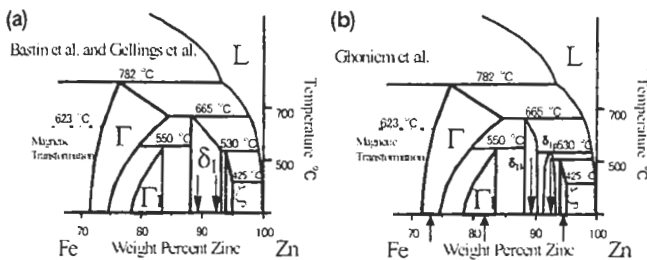


Fig. 2 Phase diagram of Fe-Zn system in the Zn-rich side.

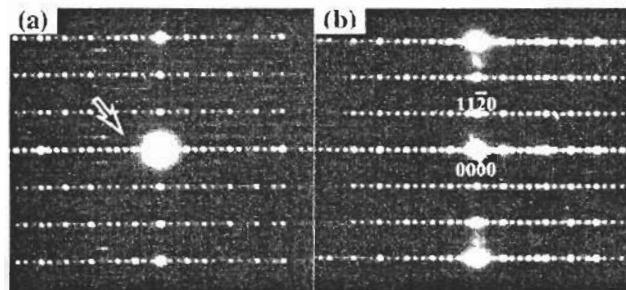


Fig. 3 Electron diffraction patterns along the $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ zone axis (a) δ_{II} phase and (b) δ_{III} phase.

3. GA 皮膜を構成する Fe-Zn 金属化合物の同定

Fe-Zn 系の状態図を Fig.2 に示す。Fe-Zn 系の状態図は何度も書き換えられており、 δ_I 相を単相とする状態図(Fig.2(a)) [5,6]と、 δ_I 相を δ_{II} 相及び δ_{III} の 2 つに分割する状態図(Fig.2(b)) [7]の 2 種類が提唱されている。近年、洪らは δ_{II} 相及び δ_{III} 相に相当するそれぞれの組成(Fig.2(b)の下向矢印で示す)に対応する Fe-Zn 金属間化合物を作製し、電子回折図形により δ_{II} 相と δ_{III} 相では結晶構造が異なることを確認した。その具体例を Fig.3 に示す。Fig.3(a)及び(b)に δ_{II} 相と δ_{III} 相の $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 入射の電子回折図形を示す。Fig.3(a)の矢印で示すように δ_{II} 相の電子回折図形は δ_{III} 相(Fig.3(b))の $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 回折の $1/3$ の位置に超格子斑点が現れている。即ち、 δ_{II} 相の構造は δ_{III} 相の $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に対し 3 倍

周期の超格子構造を有することが判明した[8]。従って、Fig.2(b)に示す Γ 相、 Γ_I 相、 δ_{II} 相、 δ_{III} 相及び ζ 相の 5 種類の Fe-Zn 金属間化合物全て、もしくはこれらの一部により GA 皮膜が形成されていると考えられる。

また、GA 皮膜を構成する Γ 相は体心立方晶 (bcc)、 Γ_I 相は面心立方晶 (fcc)、 δ_{II} 相及び δ_{III} 相は六方晶 (hexagonal)、 ζ 相は単斜晶 (monoclinic) と結晶構造が異なるため、電子回折図形から同定することが可能であると予想される。しかしながら、これらの相は全て bcc を基本格子とする超格子構造であるため、それぞれの相からよく似た電子回折図形が得られる。そこで、洪ら[9]は、それぞれの相の単相を作製し、 Γ 相、 Γ_I 相、 δ_{II} 相、 δ_{III} 相及び ζ 相に対して電子回折図形のマップを作成した。これらのマップを用いることにより GA 皮膜を構成する各結晶の同定を行った。実際には、試料を傾斜することにより、GA 皮膜を構成する各々の結晶から複数の電子回折図形を撮影し、得られた電子回折図形と傾斜角度から同定を行った。

4. GA 皮膜の TEM による微細構造解析

Fig.4 に FIB 加工された領域の GA 皮膜断面

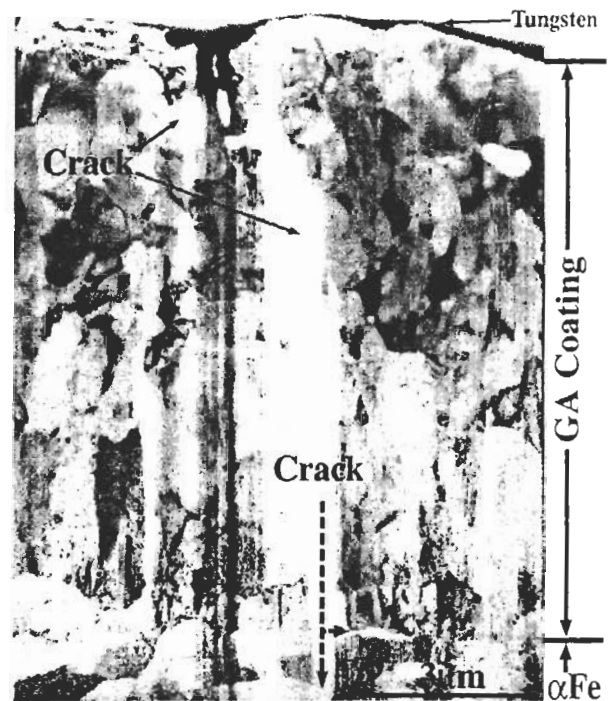


Fig. 4 Low magnification electron micrograph of a galvanized steel.

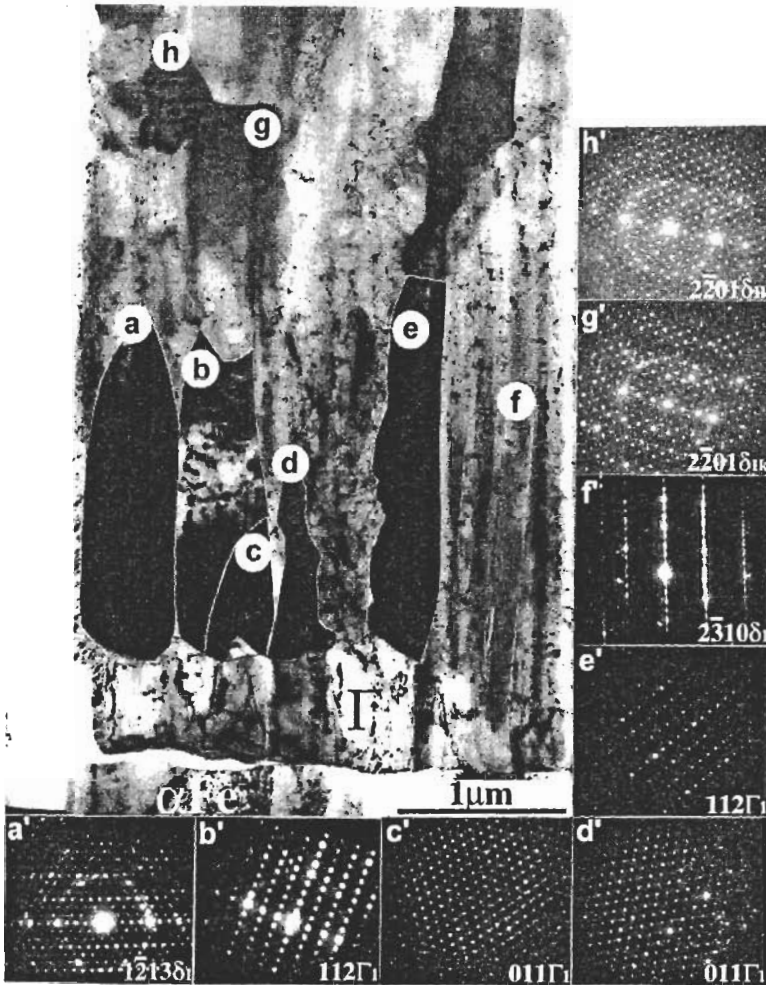


Fig. 5 Cross-sectional TEM image of the galvanized coating and (a')-(h') electron diffraction patterns from the grains (a)-(h)

TEM 写真を示す。この試料は曲げ変形を加えることにより GA 皮膜に亀裂を形成させ、亀裂周辺部位を狙い FIB 加工により TEM 観察試料に仕上げられた。GA 皮膜最表面にタングステンが存在し、基板αFe が観察されたことから、GA 皮膜全体を TEM 観察することが可能な試料に仕上がっていることが確認された。さらに、GA 皮膜に入った亀裂の伝播経路も観察でき、亀裂の形状を残した状態で試料を薄片化することが可能であった。GA 皮膜の亀裂は Fig.4 の破線矢印で示すように基板αFe 及び GA 皮膜/基板αFe 界面に伝播していた。この様な TEM 断面観察試料から各々の結晶粒を電子線回折図形により同定した例を Fig.5 に示す。Fig.5 の TEM 写真はそれぞれの結晶を際立たせるため、いくつかの写真を組み合わせたものである。また、Fig.5 の写真で a-h で示した結晶から得られた電子回折図形を Fig.5(a')-

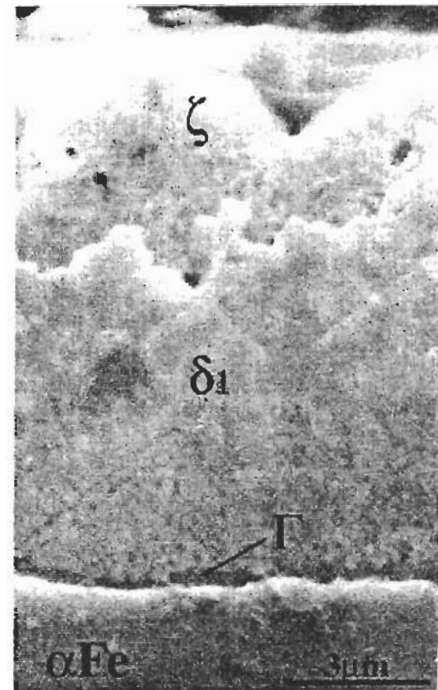


Fig. 6 A cross-sectional scanning electron micrograph of a galvanized steel.

(h')に示す。電子回折図形から GA 皮膜を構成するΓ₁ 相、δ_{1k} 相およびδ_{1p} 相を同定することができた。一方、Fig.6 に SEM による GA 皮膜の組織観察写真を示す。SEM 観察では皮膜を構成する層の大まかな領域分けは可能であっても、各々の結晶を詳細

に同定することは困難であった。基板αFe 界面から GA 皮膜の表面までの領域を構成する各々の結晶を電子回折図形により詳細に同定した結果をまとめて Fig.7(a)に、SEM 観察による GA 皮膜の解析結果を Fig.7(b)に示す。両者の結果にはかなりの差があり、TEM 観察により GA 皮膜には 5 種類の Fe-Zn 金属間化合物が存在していることが分かった。但し、δ_{1k} 相およびδ_{1p} 相についてはδ_{1p} 相の(1120) 回折が出現する適当な方位からの電子回折図形のみから識別可能なため、識別不能なものは「δ_{1p} or δ_{1k}」と記載した。

5. まとめ

集束イオンビーム(FIB)法により、合金化溶融亜鉛めっき(GA)鋼板の TEM 断面観察試料を作製した。その後の TEM 観察と電子回折図形により

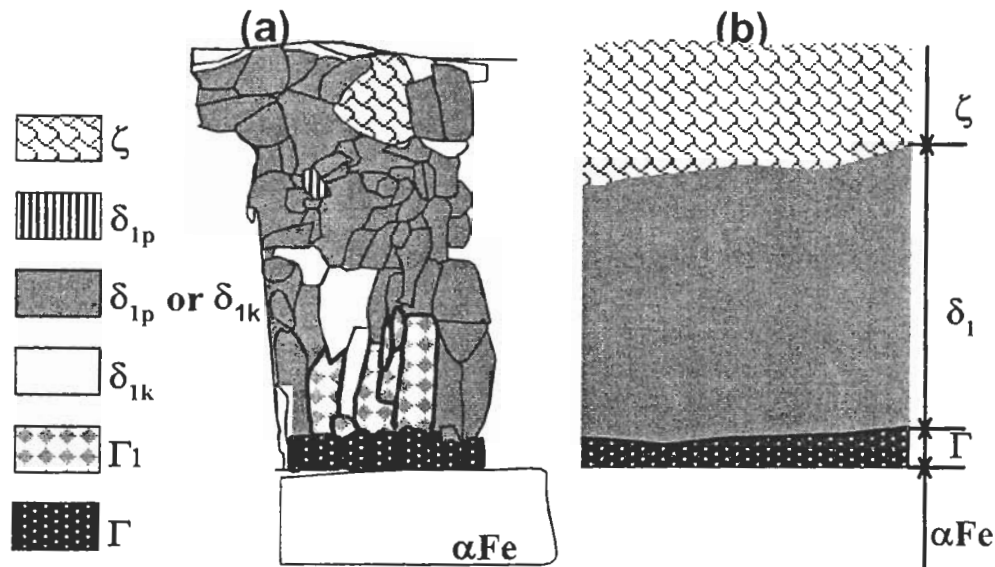


Fig. 7 Schematic illustration of the structures of the galvanized coating
(a) by TEM observation (b) by SEM observation.

GA 皮膜を構成する各々の結晶を正確に同定することができた。現在、これらの手法を用いることにより GA 皮膜組織と GA 鋼板に求められる耐剥離強度、密着強度、耐食性等の諸特性との関係が調べられている。

謝辞

本研究の遂行にあたり、貴重な御助言と御支援を頂きました名古屋大学工学部の坂公恭教授、黒田光太郎教授にお礼を申し上げます。有益なご助言と激励を頂きました(株)浦項総合製鉄(現)の洪文憲博士にお礼を申し上げます。試料の提供及び貴重な御討論を頂きました(株)住友金属工業の足立吉隆博士にお礼を申し上げます。

参考文献

- [1] E. C. G. Kirk, J. R. A. Cleaver and H. Ahmed, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **84**, 691 (1987).
- [2] 黒田光太郎、坂公恭: *まてりあ*, **34**, 769 (1995).
- [3] T. Kato, M. H. Hong, K. Nunome, K. Sasaki, K. Kuroda and H. Saka, *Thin Solid Films*, **319**, 132 (1998).
- [4] T. Kato, K. Nunome, K. Kaneko and H. Saka, *Acta*

Meter., **48**, 2257 (2000).

- [5] G. F. Bastin, F. J. J. Van Loo and G. D. Rieck, *Z. Metal.*, **67**, 946 (1976).
- [6] P. J. Gellings, E. W. Bree and G. Gierman, *Z. Metal.*, **70**, 312 (1979).
- [7] M. Ghoniem and K. Lohberg, *Metallwirtschaft u Metallmarkt*, **26**, 1026 (1972).
- [8] M. H. Hong and H. Saka, *Scripta Metall.*, **36** No.12, 1423 (1997).
- [9] 洪文憲、加藤丈晴、坂公恭: *鉄と鋼*, **83** No.5, 311 (1997).