

亜鉛コーティングの 微細構造検査用 試料作製

アプリケーション ノート

鋼や鉄を様々な方法で亜鉛コーティングしたものを「亜鉛めっき」と呼びます。

亜鉛は鋳鉄、軟鋼、低合金鋼の防食に使用されます。亜鉛または亜鉛合金は、鋼の表面を陰極防食により保護します。空気や水にさらされる部品の亜鉛コーティングでは、亜鉛が腐食して炭酸亜鉛を形成しますが、この亜鉛の腐食生成物も防食効果を有します。亜鉛コーティングされた製品は主に、自動車外板、家庭用品、電化製品、及び建築業界で使用されています。亜鉛めっき鋼板の耐食性や外観を向上させるために、フォイルや塗料などの有機コーティングを亜鉛コーティングに塗布することがあります。

亜鉛めっき鋼板の一般的な生産管理は生産工程中の検査試験によって実施されますが、金属組織学は、他の分析方法では実現できないさまざまな種類の情報を取得するための強力な手段です。製品の成形、溶接、仕上げ工程の理解、製品の研究開発、不具合分析には、金属組織学的微細構造分析のみが提供できる情報を必要とします。

実例：亜鉛コーティングが厚すぎると、溶接中に問題が起こる可能性が

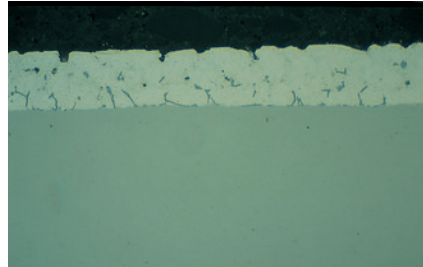
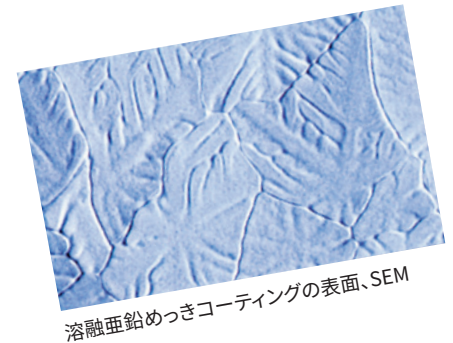


図1: ナイタル 1%でエッチングされたガルバリウム、500x



図2: 亜鉛めっき鋼板製の着色された建物外観

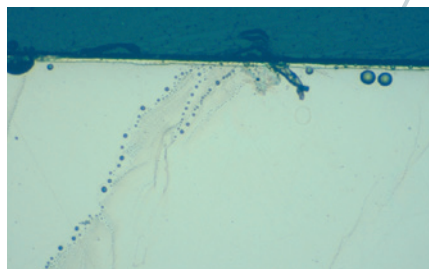
あります。成形中にコーティングに擦り傷がつくと、塗装後外観と防食性が損なわれる可能性があります。このため、金属組織学が製品の改善とコーティング技術の向上に役立ちます。



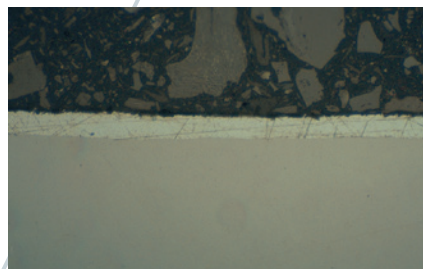
溶融亜鉛めっきコーティングの表面、SEM

亜鉛メッキ製品の金属組織学には、コーティング厚の測定、微細構造解析、下地鋼板への密着性の確認、欠陥分析が含まれます。亜鉛コーティングの硬さと厚さは、亜鉛めっき方法によって異なり、金属組織試料作製時に異なる挙動を示します。また亜鉛コーティングの中には水に反応するものがあり、この場合、試料の作製が特に難しくなります。

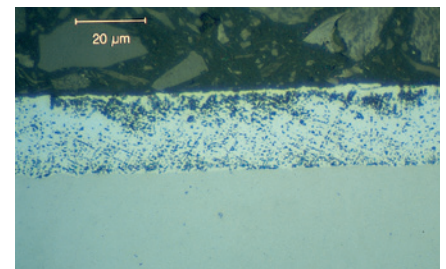
微細構造検査用試料作製時の課題



埋込み: 試料と樹脂の間の樹脂収縮による隙間は、水やアルコールのシミ、縁ダレ、研磨屑の蓄積につながります。200 x



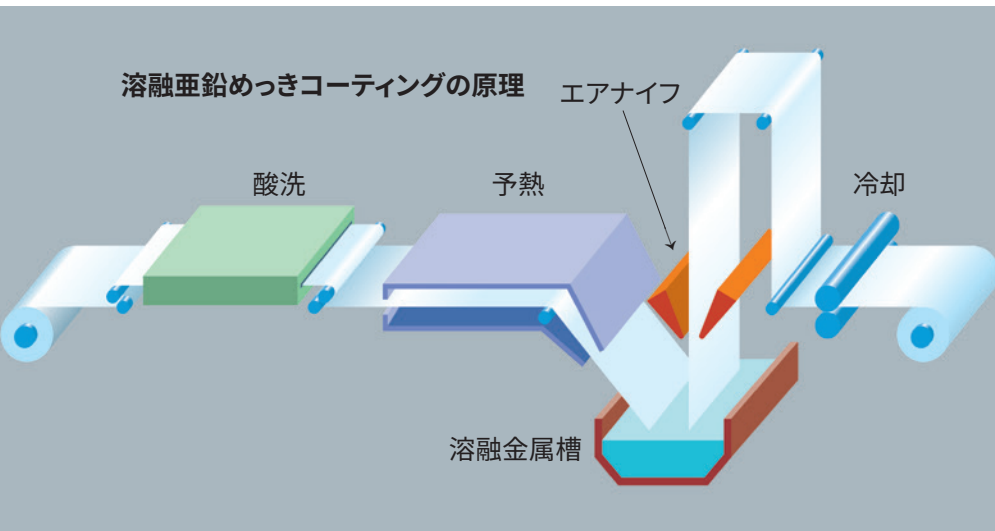
コーティングの柔らかさ: 研磨および琢磨による条痕。500 x



水との反応: 亜鉛の変色および侵食。1000 x

ソリューション: 適切な埋込み、硬質円板とダイヤモンド懸濁液を用いた精研磨、無水ダイヤモンド懸濁液とループリカントを用いた琢磨、適切なクリーニングを行います。

亜鉛コーティングの製品と用途



溶融亜鉛めっき

洗浄、温度、コーティング厚が自動制御される連続工程において、鋼板が溶融亜鉛槽に通されます。コーティングは 99% 以上の亜鉛を含み、仕様により様々な厚みを有しますが、通常 7～15 μm の厚さです。

用途：主に自動車用途、建設、洗濯機などの家庭電化製品に利用されます。

合金化亜鉛めっき

溶融めっき後、鋼板が熱処理され、亜鉛コーティングは約10%の鉄を含む亜鉛-鉄合金のコーティングに変化します。このコーティングは強度が高く、通常の溶融亜鉛めっきコーティングよりも良好な耐摩耗性と溶接性を備えます。めっき表面が粗いため特に塗料の密着性が良好で、塗装時の耐食性が強化されます。

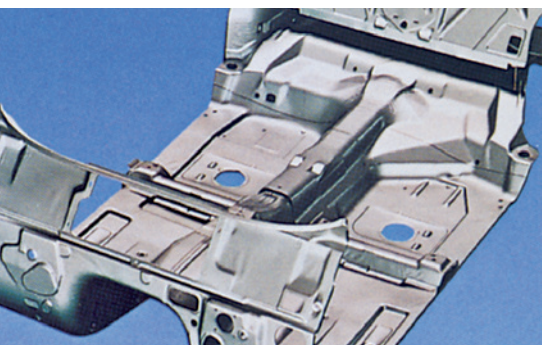


図3: プレス加工フロアパネル

用途：主に有機コーティングで塗装した自動車部品、自動車内板、外板。

ガルバリウムTM 1)

これは 55% のアルミニウム、43.4% の亜鉛、1.6% のケイ素を含む槽による溶融亜鉛めっきコーティングです。このコーティングは優れた耐高温酸化性を備えています。

用途：建築、主にファサード外壁カバー、自動車部品。

ガルファンTM 2)

これは、5% のアルミニウムと微量の希土類を含む亜鉛槽による溶融亜鉛めっきコーティングです。

1) 2) ガルバリウムTM および ガルファンTM は、独自の亜鉛めっき方法です。ガルバリウムTM はカナダにおいてはDofasco INC の、アメリカにおいて BIEC INC の登録商標です。ガルファンTM は、米国の国際鉛・亜鉛研究組織の登録商標です。



図4: 有機コーティングを施したガルバリウム鋼板の外観



ガルファン コーティングは、微細な共晶構造 (図10参照) を有し、曲げ、深絞り、溶接に適し、優れた塗装後耐食性を示します。用途：建設、自動車、家電製品業界。

電気亜鉛めっき

この亜鉛コーティングは、鋼板上に電解析出され、非常に 薄く、均一で純度の高い亜鉛層を生成します。コーティングの厚さは 2～6 μm で、特に塗装に適しています。一般的な用途は自動車の車体です。

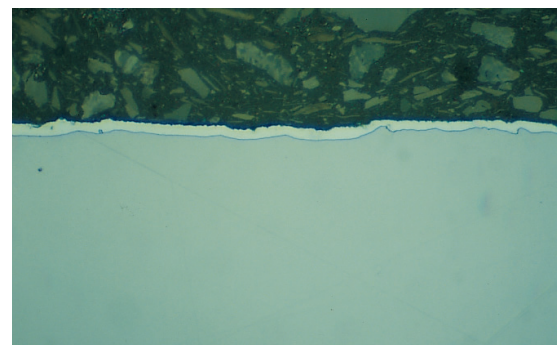


図5: 電気亜鉛めっきコーティング、1 μm の砥粒で琢磨した後、純アルコールのみを使用した琢磨で最終クリーニング、1000 x

亜鉛めっきコーティングの試料作製における課題

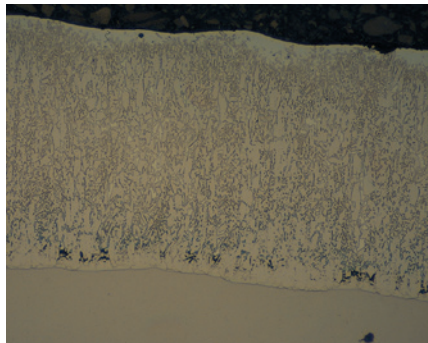


図6: 0.5% ナイタールでエッチングされた製造後の亜鉛コーティング、下地鋼板との境界に「相、亜鉛基材に大型の δ 柱状晶が見られる、200x。

連続ラインで製造する溶融亜鉛系めっき製品の亜鉛コーティングの厚さは、通常 g/m^2 または oz/ft^2 などの単位面積あたりの重量で規定されます。皮膜厚さは用途に応じて、 $6\text{ }\mu\text{m}$ から $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上にわたります。

鋳鉄構造部品などの完成品製造後の溶融亜鉛めっき処理では、完成品を溶融亜鉛槽に浸漬します。これらのコーティングは、連続ラインで製造する亜鉛めっきコーティングよりはるかに厚くなります。
(図6:)

以下は、亜鉛めっきコーティングの顕微鏡観察用試料作製に関する主な問題です。

1. 埋込み用樹脂とめっき鋼板の間の樹脂収縮による隙間。 隙間が存在すると、特に鋼板を重ねてクランプした試料をクリーニングすることが困難です。

埋込みでは、樹脂がしっかりと試料に密着し、確実に隙間がないようにする必要があります。そのため、亜鉛コーティングの埋込みは、大きな問題となりがちです。生産管理用に亜鉛コーティングの試料を作製する場合、試料数に対し時間制限があるため、埋込み品質を妥協しなければならないことがよくあります。この場合、亜鉛コーティングと埋込み樹脂の間に、樹脂収縮による隙間が発生し、試料の洗浄や試料端部の適切な保護が困難になります。その結果、水やアルコールによるシミが、適切なコーティング厚の測定や構造解釈の妨げとなります。

2. 亜鉛の柔らかさと水に対する反応性により、コーティングに条痕が残ったり、変色、場合によってはエッチングが発生したりすることがあります。

純度が高ければ高いほど、亜鉛コーティングは柔らかく、より水に敏感になります。従って、通常の溶融亜鉛めっきと電気めっきのコーティングは柔らかく、機械的変形が生じ易く、また、水では洗浄できません(図7と図8)。クリーニングにはエタノールまたはイソプロパノールを使用する必要があります。ガルファンTM、ガルバリウムTMはアルミニウム添加の影響のため、合金化亜鉛めっきコーティングはFe-Zn金属間化合物であるため、前記製品のコーティングは通常の溶融亜鉛めっきや電気めっきのコーティングより硬くなります。一般的にこれらは琢磨する際、問題が少なく、水との反応もあまり激しくありません。

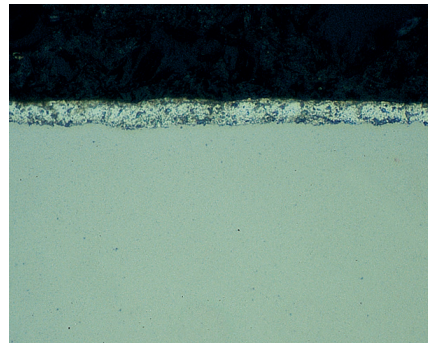


図7: 水で洗浄した溶融亜鉛めっきコーティング、500 x

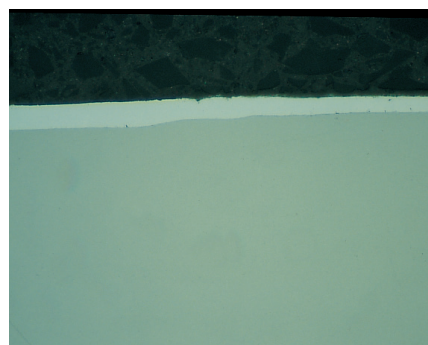


図8: アルコールで洗浄した溶融亜鉛めっきコーティング、500 x

亜鉛コーティングの試料作製に対する推奨事項

鋼板の切断は難しくなく、適切な酸化アルミニウム切断ホイールで切断できます。非常に薄い鋼板は、シャーリングマシンまたは金切り挟みで切断できますが、鋼板が厚い場合、ひどく曲がったり、コーティングに亀裂が入ることがあります。そうすると、鋼板の損傷してない部分まで研磨するのに、長い時間が必要になります。このようなケースでは、切断ホイールによる切断が、より経済的な代替手段になります。





埋込み

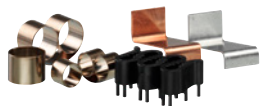
前に述べた、埋込み用樹脂とコーティングされた試料との間の樹脂収縮による隙間の問題は、埋込みの前にアセトンもしくはアルコールで試料を脱脂し、適切な埋込樹脂を使用することで回避できます。硬化

が遅い冷間埋込エポキシ樹脂は収縮率が少なく、試料との密着性が良好です。炭素繊維を含むフェノール樹脂（ポリファスト）による熱間圧縮埋込み

は、樹脂とコーティングの間に隙間を作らず、適切な硬さを持ち、試料を平坦に保つため、強くお勧めします。

どちらの埋込み方法でも、個々の鋼板試料をプラスチッククリップで直立に保持します。これらの試料クリップは数枚の鋼板しか保持できないため、これらの方法は、検査量の多い品質試験所では時間がかかりすぎます。

このような試験所では、めっき鋼板を固定する最も一般的な方法は、鋼板をひとまとめにしてクランプすることです。切断した断片を、鋼製クランプでまとめて固定します。



この方法では、大量の鋼板を保持することができますが、鋼板の間の隙間をなくすることはできません。クランプを構成するネジや部品によりクリーニングや乾燥が難しく、洗浄アルコールが隙間から染み出て構造解釈や厚さの測定の妨げとなります。瞬間接着剤で鋼板どうしを接着し、ひとまとめにしてポリファストに熱間埋込する方法は、隙間がなくなり、適切に埋込みされたきれいな試料が出来上がるという利点があります（図9参照）。

研磨・琢磨

亜鉛めっき鋼板は、従来、さまざまな粒度の炭化ケイ素フォイル/研磨紙で研磨され、その後、2～3のダイヤモンド研磨作業工程で琢磨されてきま

試料作製条件 研磨

作業工程		PG	FG	
	作業面	研磨フォイル / 研磨紙	MD-ラルゴ	
	研磨剤	種類	SiC	ダイヤモンド
		サイズ	#320	9 μm
	懸濁液 / ルーブリカント	水	ダイヤモンド アレグロ/ラルゴ9	
	rpm	300	150	
	加圧力 [N] / 試料	30		
	時間	必要に応じて	4分	

琢磨

作業工程		DP 1	DP 2	OP
	作業面	MD-Dac	MD-Dur	MD-Chem
	研磨剤	種類	ダイヤモンド	ダイヤモンド
		サイズ	3 μm	1 μm
	懸濁液 / ルーブリカント	DP-懸濁液 A、3 μm DP-黄	DP-懸濁液 A、1 μm DP-黄	エタノール
	rpm	150	150	150
	加圧力 [N] / 試料	25	20	15
	時間	4～6 分	4～6 分	15～20 秒

コメント * エタノール（もしくはイソプロピルアルコールを添加した変性エタノール）

した。ダイヤモンドスプレーまたは懸濁液を塗布して用いる特殊な精研磨円板（MD-ラルゴ）を精研磨に用いることで、炭化ケイ素フォイル / 研磨紙の手順を短縮できます。MD-ラルゴは試料のエッジ保護性に優れています。これは、1000倍などの高倍率でコーティングを観察する場合に特に重要です。その後、3 μmと1 μmの2つのダイヤモンド琢磨作業工程で琢磨すれば十分です。

この方法により、研磨と琢磨の6手順を4手順に削減できます。

亜鉛コーティングの硬さは種類によりさまざまですが、同じ試料作製方法で研磨と琢磨を自動的に実施することが可能です。自動ドージングシステムを使用せずに研磨 / 琢磨装置を使用する場合、ダイヤモンドスプレー

は水を含まないため、優れた結果を提供します。自動ドージングシステムを使用する場合、コーティングと水の反応を避けるために、無水ダイヤモンド懸濁液と無水ルーブリカントが不可欠です。絹布（MD-Dur）は、若干条痕が残りますが、試料を平坦に保ちます。柔らかいNap布による琢磨は、浮彫が生じる可能性があるため避けてください。

自動ドージングシステムを備えたテグラミンなどの自動研磨 / 琢磨装置を使用することで、信頼性が高く、良好で再現性のある結果が得られます。前ページに示されている試料作製方法は、30mm径の埋込



試料を単独試料板や固定試料板で処理する際の条件で、これは溶融亜鉛めっきおよび電気亜鉛めっきにこれまで使用されてきた、確立された方法です。

クリーニング

亜鉛は水に反応するため、試料のクリーニングが困難です。研磨作業中、水との反応による影響は軽微ですが、ダイヤモンド琢磨作業工程の間には、エタノール（もしくはイソプロピルアルコールを添加した変性エタノール）を使用して脱脂綿で試料を拭き取り、すすいだ後に、清浄な圧縮空気で乾燥させることをお勧めします。

最終クリーニングでは、エタノール（もしくはイソプロピルアルコールを添加した変性エタノール）を供給しながら MD-Chem の琢磨布でごく短時間試料を琢磨し、その後すすいで乾燥させると、最高の結果が得られます。自動ドーピングシステムを使用する場合、琢磨の最後の数秒後に大量の無水ルーブリカントを供給するようプログラムできます。これにより、その後のクリーニングを容易に行うことができます。

エッチングと分析

亜鉛コーティングに最も一般的なエッチング液は、0.5%～2% の硝酸アルコール（ナイトール）です。エッチング時間は非常に短く（数秒間！）、オーバーエッチングが簡単に起こりやすい上、各コーティングの反応はさまざまです。

図 9 に、0.5% ナイトールでエッチングされたガルファンコーティングを示します。一次樹枝状組織が観察されます。

図 10 に、図 9 のガルファンコーティングを倍率を上げて示します。亜鉛に富む固溶体 α 、及び α とアルミニウムに富む β 相のラメラ共晶構造を示しています。

図 11 に、1% ナイトールでエッチング

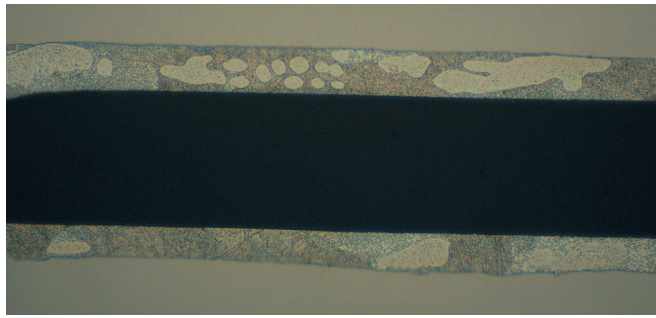


図9:
0.5% ナイトールでエッチングされたガルファンコーティング。一次樹枝状構造、500 x

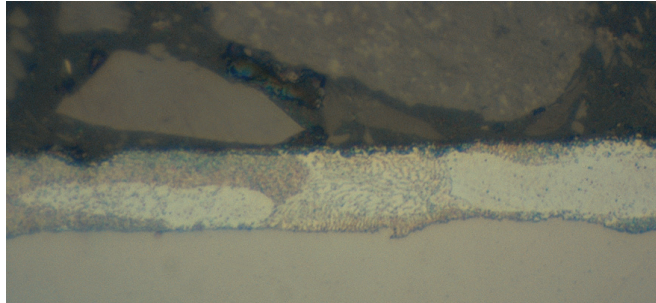


図10: 図9と同じコーティング、高倍率でラメラ共晶構造が観察される、1000 x

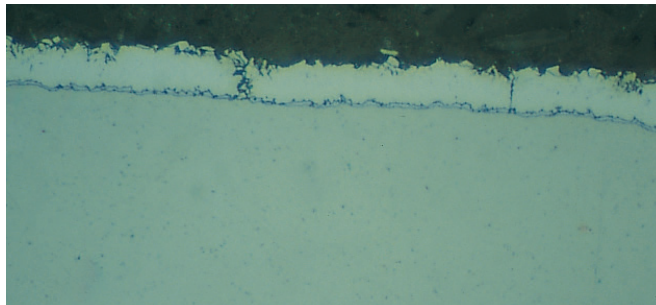


図11:
1% ナイトールでエッチングされた合金化亜鉛めっきコーティング、1000 x

された合金化亜鉛めっきを示します。鋼の素地と亜鉛コーティングの間に鉄に富む薄い拡散層 Γ が観察されます。コーティングの構造は、下地鋼板からの距離に応じて変わるさまざまな濃度の亜鉛 - 鉄金属間化合物から構成されます。この構造の一部は、ピクリン酸と硝酸を含むより洗練されたエッチング液を使用して明らかにすることができます。

まとめ

以下は、より簡単に再現性の良好な亜鉛コーティング試料作製を行い、構造解釈用の画像を改善するための、自動研磨と琢磨に関する推奨事項です。

- 硬さが異なるにも関わらず、亜鉛コーティングの全てのグループは、同じ条件を使用して自動で試料作製できます。
- 琢磨を成功させるための主な前提条件は、樹脂と試料の間に樹脂収縮による隙間のない良好な埋込み試料を用意することです。

- 硬質円板とダイヤモンド砥粒を用いた精研磨は、優れた試料平坦性を提供します。
- 無水ダイヤモンド懸濁液とルーブリカントは、亜鉛コーティングにシミを発生させません。
- 絹布 (MD-Dur) は琢磨時にコーティングを平坦に保ちます。
- 琢磨時のすべてのクリーニング作業工程は、エタノール（もしくはイソプロピルアルコールを添加した変性エタノール）を使用して行う必要があります。

本文記載の試料作製方法は、琢磨するコーティング種類にもよりますが、それぞれの試験所における独自の研磨・琢磨手順開発の基本条件として使用できます。

亜鉛コーティングの微細構造検査用
試料作製

エリザベス・ワイトマン、Struers A/S、
コペンハーゲン

謝辞:

試料と関連情報を提供していただいた
カナダ、ハミルトンのDOFASCO Inc. 及
びSTELCO Inc.、

オーストリア、ヘーヒストのJulius
Blum GmbH、フィンランド、ハメーンリ
ンナのRautaruukki Steel、さらに 亜
鉛 コーティングに関する一般的な情報
を提供していただいたオーストリア、リ
ンツのVoestalpine Stahl GmbH、ドイ
ツ、デュッセルドルフのZinkberatung
Ingenieurdienste GmbHに感謝申し
上げます。

以下の画像の複製を許可していた
だいたドイツ、デュッセルドルフの
Stahl-Information-Zentrumにお礼
を申し上げます。Charakteristische
Merkmale 095からの洗濯機と図 4
及びDokumentation 535.からの図
3。

以下の画像の複製を許可していただ
いたフィンランド、ハメーンリンナ の
Rautaruukki Steelに感謝の意を表し
ます。図 2、コンバイン収穫機、及び最
初のページと最後のページの SEM 画
像。

参考文献

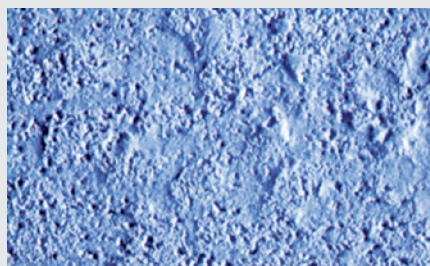
Charakteristische Merkmale 092
„Schmelztauchveredeltes Band und
Blech“, 1998

Charakteristische Merkmale 095
„Elektrolytisch verzinktes Band
und Blech“

Dokumentation 535

„Weiterverarbeitung von
verzinktem und beschichtetem
Stahlblech“, 1997

All: Stahl-Information-Zentrum,
Düsseldorf, Germany



合金化亜鉛メッキコーティングの
表面

Struers ApS
Pederstrupvej 84
DK-2750 Ballerup, Denmark
電話 +45 44 600 800
Fax +45 44 600 801
struers@struers.dk
www.struers.com