

論文の内容の要旨

論文題名 溶融 Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき鋼板の製造方法に関する冶金学的研究

氏 名 本 田 和 彦

溶融亜鉛めっき鋼板は優れた耐食性を示すことから、建材、家電分野等で幅広く使用されている。特に屋外など腐食環境の厳しい場所で使用されることの多い建材分野では、Al を添加し、耐食性を向上させた溶融 Zn-5mass%Al 合金めっき鋼板や溶融 Zn-55mass%Al 合金めっき鋼板が使用されている。Al の添加は耐食性向上に有効であるが、5mass%Al 添加では耐食性向上効果が小さく、55mass%Al 添加では、めっき浴の浴温が大幅に上昇するため既存の設備を使用した製造が難しい。そこで、優れた耐食性を持ち、既存の設備で製造可能なめっき鋼板の開発を目的として、Mg を多量に添加した溶融 Zn-Al-Mg 系めっき鋼板の耐食性に与える添加元素の影響とその最適製造方法についての研究を行った。本論文は、この Mg を多量に添加した溶融 Zn-Al-Mg 系めっき鋼板の組織制御と特性および製造方法について熱力学的、冶金学および腐食科学的に研究した結果をまとめたものである。

第1章は序論であり、Zn系合金めっき鋼板の開発の歴史、その耐食性とめっき層の相構造について述べた。その中で、耐食性に与える Mg 添加の影響、合金めっき鋼板の相構造と性能の関係をまとめ、高耐食性めっき鋼板の必要性を明確にした。

第2章では、溶融亜鉛めっき浴への Mg の添加方法、耐食性に与える Al, Mg, Si の添加

効果ならびにめっき／鋼板界面における Al-Fe 系金属間化合物の成長について検討を行った。

熔融亜鉛めっき浴中へ Mg を添加すると、浴表面が Mg の酸化物で覆われるため、Mg を多量に添加した熔融亜鉛めっき鋼板の製造はこれまで行われてこなかった。本研究では、Mg と Al を複合添加することによって熔融亜鉛系めっき浴表面での Mg の酸化を抑制できることを見出し、Mg を多量に添加した熔融亜鉛系めっき鋼板の製造条件を明確にした。

次に、Mg を添加した高耐食性めっき鋼板を実用化するにあたり、塩水噴霧試験を使用し、耐食性に与える Al, Mg, Si の添加効果を調査した。その結果、Al 含有率、Mg 含有率共高いほど Zn-Al-Mg 系めっき鋼板の耐食性が向上した。また、この Zn-Al-Mg 系めっき鋼板に微量の Si を添加することで、めっきの耐食性は更に向上した。Zn めっき鋼板への Al, Mg, Si の添加は、腐食生成物を絶縁皮膜化する $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$ の生成を促進し、Zn めっきの腐食速度を小さくする効果がある。特に Mg はその効果が著しく、Zn-Al-Mg 系めっきの組成は、操業上可能な範囲で Al, Mg, Si の添加量を大きくすることが望ましいとの知見が得られた。

また、めっき／鋼板界面における Al-Fe 系金属間化合物の成長を検討するために 550℃の Zn-10mass%Al-3mass%Mg めっき浴、これに 0.2mass%Si を添加しためっき浴への鋼板浸漬試験を行い、Si 無添加のめっき浴ではめっき／鋼板界面で Al-Fe 系金属間化合物が急激に成長するが、0.2mass%Si 添加めっき浴では界面での Al-Fe 系金属間化合物の成長が抑制されることを明らかにした。また、450℃の Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2mass%Si めっき浴に浸漬した鋼板のめっき／鋼板界面には、Si, Zn を固溶した Fe_2Al_5 相が 20～30nm の微細な粒状晶出物として観察されることを示した。これらの結果から、Zn-10mass%Al-3mass%Mg めっき浴では Fe が液相へ溶解し、その後 Fe_2Al_5 相として晶出するため、めっき／鋼板界面に厚い合金層が成長するが、このめっき浴へ Si を添加すると、浸漬直後のめっき／鋼板界面に微細な金属間化合物の均一な晶出が起これり、Fe の溶解が抑制されるため Fe_2Al_5 相の晶出が減少し、合金層が成長しないことを明らかにした。

従って、Zn-Al-Mg 系めっき浴への Si の添加は、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$ の生成を促進し、腐食生成物を安定化させると共に、めっき／鋼板界面での Al-Fe 系金属間化合物の成長を抑制する効果をもたらす。このため、Zn-Al-Mg 系めっき浴中への Si 添加は、めっき浴への Al 添加量増加に繋がり、高 Al 添加による耐食性向上効果にも寄与すると考えられる。

第 3 章では、めっき鋼板の各種性能に影響を与える熔融 Zn-Al-Mg 系めっきの凝固過程理

解を目的として、凝固組織観察と計算状態図手法を用いた凝固機構の検討を行った。

EPMA, 及びX線回折により観察した溶融 Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2mass%Si めっきの凝固組織は、Zn/Al/MgZn₂の三元共晶組織、初晶 Al 相組織、及び MgZn₂ 相組織であり、平衡状態図から予想される凝固組織とは異なっていた。これは、MgZn₂ がラーベス相と呼ばれる安定な構造をとるため、冷却速度が大きい本試料の作製方法では、平衡状態中の L + MgZn₂ → Mg₂Zn₁₁ + Al の包晶反応が抑制されたと考えられる。そこで、Thermo-Calc により Mg₂Zn₁₁ 相を除外した準安定状態図を求め、これから予測した最終凝固組織とめっき凝固組織を比較した結果、両者には良い相関が得られた。また、本試験の冷却速度においては Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶反応のみ起こることが明らかになった。これは C14 型ラーベス構造である MgZn₂ 相の液相中での核生成速度が大きく、Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶反応が優先的に起こるためと考えられる。これらの解析結果より、溶融 Zn-11mass%Al-3mass%Mg めっきの凝固は、デンドライト状の Al 相が初晶として晶出した後、Al 相と MgZn₂ 相の共晶を経て、Zn/Al/MgZn₂ の三元共晶が晶出し終了することを明らかにした。

第4章では、溶融 Zn-Al-Mg 系めっきのめっき凝固組織を微細化する製造方法を確立することを目的として、Ti 添加によるめっき凝固組織の微細化とその機構についての検討を行った。まず、溶融 Zn-11mass%Al-3 mass%Mg-0.2mass%Si めっき浴中に Ti を添加することによって、このめっき凝固組織は初晶 Al 相が微細化することを明らかにした。この微細化した初晶 Al 相中には、TiAl₃ 相が観察され、この TiAl₃ 相とその周りの Al 相の結晶方位関係を EBSD 法で測定した結果、何れの試料でも TiAl₃ 相と Al 相の間に {001}_{TiAl₃}//{001}_{Al} 且つ <100>_{TiAl₃}// <001>_{Al}, {100}_{TiAl₃}// {001}_{Al} 且つ <001>_{TiAl₃}// <001>_{Al}, {102}_{TiAl₃}// {110}_{Al} 且つ <201>_{TiAl₃}// <110>_{Al}, {110}_{TiAl₃}// {110}_{Al} 且つ <110>_{TiAl₃}// <110>_{Al}, の方位関係があることを確認した。

さらに TEM を用いて、初晶 Al 相中の TiAl₃ 相とその周辺の Al 相の結晶方位関係について、電子回折結果による詳細な解析を行った結果、TiAl₃ 相と Al 相の間には、EBSD 法による解析結果と同様、[010]_{TiAl₃}//[010]_{Al}, [001]_{TiAl₃}//[001]_{Al}, [100]_{TiAl₃}//[100]_{Al} の方位関係があることを確認した。従って、Al/TiAl₃ 界面の Al 相は、TiAl₃ 相を核生成サイトとして不均一核生成し、エピタキシャルに成長したことが示された。以上の結果より、めっき浴に Ti を添加すると Al 相の核生成エネルギーが低下するため、初晶 Al 相の凝固組織が等軸・微細に晶出し、初晶 Al 相が微細化すると結論できた。

第5章では、上記これまで得られた結果を利用し、連続溶融亜鉛めっきラインを使用した実機通板試験を行い、実機製造技術を確立すると共に、作製した Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2mass%Si めっき鋼板の実用性能評価を行った。この連続溶融亜鉛めっきラインを使用した実機通板試験の結果、溶融 Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2mass%Si めっき鋼板の外観特性は、鋼板の板厚が厚く、めっき付着量が大きいときに、低下しやすいこと、この外観不良は Al 相の柱状晶の成長が不均一であることに起因するため、めっき浴中に Ti を添加し、初晶 Al 相組織を微細均一化することによって抑制可能であることを明らかにした。

また、この連続溶融亜鉛めっきラインで作製した溶融 Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2mass%Si めっき鋼板の耐食性を評価した結果、平面部、加工部、端面のいずれにおいても良好な耐食性を示すことを確認した。同様に本めっき鋼板は、塗装密着性、塗装後耐食性の評価においても良好であることが確認され、更にスポット溶接性の評価においては、広い適正電流範囲を持ち、約 1000 打点の連続打点が可能であることが明らかにした。

以上の実機試験の結果、連続溶融亜鉛めっきラインにおいて Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2mass%Si めっき鋼板の製造が可能であること、及び、作製されためっき鋼板が実験室で作製しためっき鋼板と同等以上の良好な性能を示すことが確認され、本めっき鋼板の商業生産に繋がったことを述べた。

第6章は結論であり、本研究で得られた結果を総括した。