

審査の結果の要旨

氏名 本田 和彦

溶融亜鉛めっき鋼板は優れた耐食性から幅広く使用されている。屋外など環境の厳しい場所では Al 添加により耐食性を向上させた溶融亜鉛めっき鋼板も用いられるが、添加量が多いとめっき浴温が大幅上昇し、既存設備による製造が難しくなる。本論文は、既存設備により製造可能で優れた耐食性を示す、Mg を多量添加した溶融 Zn-Al-Mg 系めっき鋼板の組織、耐食性に与える添加元素の影響、およびその最適製造方法について冶金学的に研究した結果をまとめたもので、6 章よりなる。

第 1 章は序論であり、亜鉛系合金めっき鋼板開発の歴史とその耐食性、めっき層相構造について述べるとともに、耐食性に与える Mg 添加の影響や合金めっき鋼板の相構造の関係をまとめ、高耐食性めっき鋼板の開発の必要性を述べている。

第 2 章では、溶融亜鉛めっき浴への Mg 添加方法、耐食性に与える Al、Mg、Si の添加の効果、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した結果を述べている。

ここではまず、溶融亜鉛めっき浴中への Mg と Al の複合添加により浴表面での Mg 酸化物生成を抑制する方法を見出し、Mg を多量添加した溶融亜鉛系めっき鋼板の製造条件を明らかにしている。次に、Mg 添加した溶融亜鉛系めっき鋼板の耐食性に与える Al、Mg、Si の効果を塩水噴霧試験により調査し、Al および Mg の含有率が高いほど耐食性が向上すること、また、微量の Si 添加により耐食性が更に向上することを示している。そして、Al、Mg、Si の添加は $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 生成を促進し、腐食生成物の絶縁皮膜化による腐食速度減少効果があることから、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を得ている。

さらに、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°C の Zn-10mass%Al-3mass%Mg めっき浴およびこれに 0.2mass%Si を添加しためっき浴へ

の鋼板浸漬試験を行い、Si 無添加めっき浴ではめっき／鋼板界面で Al-Fe 系金属間化合物の急激な成長を生じ、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示している。また、450°Cの Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2 mass% 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 Fe₂Al₅ 相の微細な粒状晶出が観察され、Fe の溶解が抑制され合金層が成長しないことを明らかにしている。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 添加量増加をもたらし、耐食性向上効果にも寄与するとしている。

第3章では、凝固組織観察と計算状態図手法による熔融 Zn-Al-Mg 系めっきの凝固過程の検討結果を述べている。

EPMA および X線回折により解析した熔融 Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2mass%Si めっきの凝固組織は、初晶 Al 相組織、Zn/Al/MgZn₂ の三元共晶組織、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る。これは、冷却速度が大きい場合には $L + MgZn_2 \rightarrow Mg_2Zn_{11} + Al$ の包晶反応が抑制されるためと、考えられる。そこで、Mg₂Zn₁₁ 相を除外した準安定状態図から予測される最終凝固組織と観察しためっき凝固組織の間には良い相関が得られることを示している。また、本研究の冷却速度では Zn/Al/MgZn₂ 三元共晶反応のみが生じることを明らかにしている。そして、これらの解析結果より、本めっきの凝固過程は、デンドライト状初晶 Al 相、Al 相と MgZn₂ 相の共晶を経て、Zn/Al/MgZn₂ の三元共晶の晶出で終了することを明らかにしている。

第4章では、Ti 添加による熔融 Zn-Al-Mg 系めっき凝固組織微細化とその機構について検討した結果を述べている。

まず、熔融 Zn-11 mass%Al-3 mass%Mg-0.2 mass%Si めっき浴への Ti 添加により初晶 Al 相が微細化されることを明らかにし、この初晶 Al 相中には TiAl₃ 相が観察されること、EBSD 測定結果により TiAl₃ 相と Al 相の間に特定の結晶方位関係があること、を確認している。さらに TEM による電子回折結果の詳細な解析により、TiAl₃ 相と Al 相の間には $[010]_{TiAl_3} // [010]_{Al}$ 、 $[001]_{TiAl_3} // [001]_{Al}$ 、 $[100]_{TiAl_3} // [100]_{Al}$ の結晶方位関係があることを確認し、Al 相は TiAl₃ 相を核生成サイトとして不均一核生成・エピタキシャル成長することを示している。以上の結果より、めっき浴への Ti 添加によりめっき凝固組織を微細化できると結論している。

第5章では、これまで得られた知見を利用した連続熔融亜鉛めっきラインによる実機製造技術の確立と、これにより作製した Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2mass%Si めっき鋼

板の実用性能評価結果について述べている。

めっき鋼板の外観特性は、鋼板板厚が厚く、めっき付着量が大きいときに低下しやすく、この外観不良は不均一な Al 相の柱状晶成長に起因することから、めっき浴への Ti 添加による初晶 Al 相の微細化によって抑制可能であることを明らかにしている。また、めっき鋼板の平面部、加工部、端面のいずれにおいても良好な耐食性を示し、塗装密着性、塗装後耐食性評価においても良好であること、さらにスポット溶接で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を明らかにしている。以上の実機試験の結果、連続溶融亜鉛めっきラインによりめっき鋼板製造が可能であり、作製されためっき鋼板は良好な性能を示すことが確認され、本めっき鋼板が商業生産に繋がったことを述べている。

第 6 章は結論であり、本研究で得られた結果を総括している。

以上要するに、本研究は既存の設備で製造可能で優れた耐食性を持つめっき鋼板として 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冶金学的に明らかにしたもので、鉄鋼材料プロセス工学の発展に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。