

外99-2

早稲田大学審査学位論文(博士)の要旨

2873

受付番号
(事務所で記入)

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

熔融亜鉛めっき鋼板の
合金化反応に関する研究

	申請者
氏名	稲垣 淳一
	Junichi Inagaki

専攻・研究指導
(課程内のみ)

専攻

研究

1999 年 5 月 (工研委員会受理年月を記入)
(西暦)

0 溶融亜鉛めっき鋼板は連続溶融亜鉛めっきライン(CGL)によって製造される薄板製品であり、比較的低コストで優れた耐食性を発揮するために自動車・建築・電機など幅広い需要分野で使用されている。特に自動車分野では、溶接性・塗装性・塗装後耐食性などの観点から、めっき後の熱処理によって皮膜をZn-Fe金属間化合物とした合金化溶融亜鉛めっき鋼板が主流となっており、高度な需要家ニーズを満足すべく種々の研究開発が行われている。

積雪地帯での交通確保の為に路上に散布される融雪塩は車体腐食という深刻な社会問題を顕在化させた。1976年、カナダ政府により提示された自動車の防錆基準が契機となって、各自動車メーカーは防錆保証期間を設定するようになり、10 1980年代後半に米国Big 3が掲げた防錆目標『10-5-2』がその後の世界標準になりつつある。このような背景の下、我が国の自動車メーカーは付着量を増加させた厚目付合金化溶融亜鉛めっき鋼板の採用を決定しその適用部品数を拡大してきた。ところが、厚目付合金化溶融亜鉛めっき鋼板を素材として自動車車体をプレス成形する過程で幾つかの問題点が明らかとなった。第一は摺動特性の変化による深絞り性の低下であり、第二はめっき皮膜自体の剥離現象である。

本研究はこのような厚目付合金化溶融亜鉛めっき鋼板採用への動きの下で着手したものであり、合金化溶融亜鉛めっき鋼板製造プロセスにおける鋼板表面と溶融亜鉛との反応(合金化反応)についてその素過程を基礎的に解明すること、得られた合金化反応機構を基に皮膜構造制御の考え方を実生産に導入することを骨子とするものである。特に、本研究が解明した合金化反応の素過程はその後の国内外における技術開発の基礎となっており、1993年10月、日本鉄鋼協会から俵論文賞を受賞している。

本研究により得られた結果の概要を以下に示す。

(1) 浴中で起こる合金化反応：

CGLでは、鋼板が少量のAlを含む亜鉛浴に数秒間浸漬され、引き続き合金化処理の後、冷却されるまでの過程で起こる鋼板表面と溶融金属との合金化反応により最終的な皮膜構造が決定される。CGLにおける合金化反応を実験室内で再現するために制作した溶融めっきシミュレータを用い、種々の条件(浴中Al濃度、30 浴温)でめっきを行った。得られたサンプルについて鋼板/めっき皮膜界面に生成した合金相(初期合金相)を調査した結果、Fe-Al-(Zn)系合金相、 δ_1 結晶あるいは δ_1 結晶、およびOutburst組織に分類できることが判明した。

(2) Fe-Al-(Zn)系合金相：

Alを0.1~0.2mass%含有する亜鉛浴中に鋼板を浸漬すると、Alが鋼板表面と選択的に反応してFe-Al-(Zn)系の合金相を形成、それらがFe-Zn合金化反応を一時抑制することは従来から知られていた。本研究では比較的緻密な薄膜状および粒状の二形態が観察されたが、いずれの場合にも Fe_2Al_5 に相当するX線回折

0 ピーク($d=4.90\text{\AA}$)が検出され、EPMA分析により少量のZnも検出された所から、Fe-Al-(Zn)系合金相はZnを固溶した Fe_2Al_5 が主体であると推定した。

(3) δ_1 および δ_1 結晶形成反応：

浴温500℃以下でめっきを行った場合に観察されると結晶は明瞭な晶癖面を有し、下地鋼板の表面フェライト結晶粒との間にヘテロエピタキシャルな方位関係を持つ。この結晶はFe-Al-(Zn)系合金相と融液との界面で核発生し、初期の段階ではFe-Al-(Zn)系合金相を通してのFe原子の拡散によって単相として浴中へ成長する。一方、低温で合金化反応をさらに進めた場合、 δ_1 結晶と鋼板との界面近傍に δ_1 相および Γ 相が形成された。これは界面付近におけるFe濃度の高まりと共に、Fe-Al-(Zn)系合金相がその抑制効果を失った結果と考えられる。なお、 δ_1 相の包晶温度以上で観察される δ_1 結晶についても同様の成長機構によるものと推察した。

(4) Outburst反応：

Outburst反応は局所的に発生する特異な合金化反応であり、その存在は従来から知られていた。脱炭焼鈍によりC含有量のみを変化させためっき原板を作成し、めっき時に生成する金属間化合物の調査を行った結果、鋼中の固溶C量が減少するほどOutburst反応が起こりやすくなることが判明した。そこで、C含有量を低減し、固溶CやNを炭窒化物形成元素の添加により固定したいわゆるIF(Inter-stitial Free)鋼を使用して、鋼板表面フェライト組織と合金相組織との関係を調査した結果、Outburst反応は主に鋼板表面フェライト結晶粒界で発生することが明らかとなった。

これらの観察結果から、Outburst反応に関し以下の生成機構を提案した。鋼板がめっき浴中に浸漬されると、固液界面にはFe-Al-(Zn)系合金相が生成する。この時、下地鋼板の結晶粒界部の反応性は結晶粒内部と比較して高い(Feが溶液中に溶出しやすい)ために、鋼板表面におけるFeとAlとの反応量は結晶粒界部近傍で多くなる。その結果、付近のAlが消費され、浴中Al濃度は急激に低下する。このような反応界面近傍における浴中Al濃度の低下によりDiffusion PathがFe-Zn-(Al)系からFe-Zn系へと変化し、Fe-Zn合金相(δ_1 相)が核発生する。

一方、鋼中固溶CのOutburst反応抑制効果は、フェライト粒界に偏析したCが粒界部の反応性を低下させるためと推察できる。本研究ではCと同様に粒界偏析型の元素であるPに関しても同様のOutburst反応抑制効果が見出された。

Outburst組織の主たる構成相は δ_1 相であるが、その表面には微細な柱状 δ_1 相が、鋼板界面には Γ 相が存在する。このように、鋼板側から Γ 、 δ_1 、 δ_1 という順序で構成された多層構造はFe-Zn系反応により形成されるOutburst反応の発生機構を良く説明する。

(5) 浴外で起こる合金化反応：

浴中でめっきを施され、付着量を調整された鋼板は引き続き合金化処理炉内で

0 熱処理を受ける。この過程をシュミレートするために実機CGLで製造した溶融めっき鋼板を実験室で合金化処理し、恒温合金化挙動を調査した。その結果、鋼板表面フェライト結晶粒上での δ_1 結晶の成長および引き続く結晶粒界部でのOutburst反応により合金化反応が進行すること、Outburst組織の形成と共に鋼板との界面には Γ 相が発生、その後 Γ_1 相が Γ 相- δ_1 相界面で発生することにより皮膜構造は鋼板側から Γ - Γ_1 - δ_1 - δ となること、 δ 相および Γ_1 相の発生は熱処理温度とそれらの包晶温度との関係で決まることなどが判明した。

(6) 高強度鋼板の合金化反応：

1973年の石油危機に端を発した燃費低減、地球環境保全を目的とした排気ガス規制、さらには乗員の安全性を確保するための衝突安全対策などへの社会的ニーズから、高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の開発が行われている。PおよびSiは比較的安価である上、強度-延性バランスを低下させずに鋼を強化することが可能な元素であるが、合金化反応を遅らせるという問題点が指摘されている。PおよびSi添加鋼の合金化挙動を調査した結果、本研究で明らかにした合金化素反応、すなわち δ 結晶形成反応やOutburst反応に対する影響という観点から合金化反応遅延を説明可能であることが判明した。

(7) 皮膜構造と特性：

種々の皮膜構造をもつサンプルを用い、自動車製造工程で大きな問題となるプレス成形性に関して皮膜構造との関係を調査した。その結果、プレス成形時に皮膜が剥離しにくい性質、いわゆる耐パウダリング性については皮膜/鋼板界面の Γ 相が薄い程良好であること、プレス成形時の型との耐凝着性(=潤滑性)に関しては皮膜中 δ 相の量に依存することなどが判明した。

(8) 自動車用合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜構造制御：

自動車用合金化溶融亜鉛めっき鋼板はその材質に対する要求が極めて厳しいことからプレス加工性の優れたIF鋼をめっき原板として多用している。したがって、結晶粒界の清浄性からOutburst反応が発生しやすく、 Γ 相の成長により耐パウダリング性が劣化する危険性をはらんでいる。一方、 δ 相が多量に発生しプレス型とめっき皮膜との間に凝着が起これば、プレス成形が不安定となり、割れや面歪を生じ易くなる。そこで、実操業においては浴条件や合金化条件などを制御することにより、 δ 結晶生成反応やOutburst反応をコントロールし皮膜構造の制御を実施している。

1990年、当社福山製鉄所に稼働した自動車用合金化溶融亜鉛めっき鋼板製造用の連続溶融亜鉛めっき製造ライン#2CGLの建設および操業にも本研究結果が生かされており、需要家ニーズに合致した商品を再現性よく安定的に製造する技術確立により各方面の需要家から良好な評価を受けている。