

京都大学	博士（工学）	氏名	仙石 晃大
------	--------	----	-------

論文題目	合金化溶融亜鉛めっき鋼板を用いたホットスタンプ技術に関する研究
------	---------------------------------

（論文内容の要旨）

本論文は、自動車車体部材を高強度化するために用いられているホットスタンプ技術の中でも、Zn系めっき鋼板である合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA鋼板）を用いたホットスタンプ技術を対象とした。本論文は、ホットスタンプ後のGA鋼板のめっき層を構成するFe-Zn固溶体の形成過程を解明すること、そのFe-Zn固溶体の機械特性及び結晶構造という基本特性を明確にすること、さらには焼戻し加熱によりFe-Zn固溶体で構成されるめっき層構造を変化させて耐食性を向上する指針を示すことの3点の目的を果たすために取り組んだ結果をまとめたものであって、6章からなっている。

第1章は序論であり、自動車業界を取り巻く環境について述べ、自動車用鋼板の高強度化ニーズが高まっており、その解決策としてホットスタンプ技術な位置づけにあることを述べた。ホットスタンプ技術の優位性および将来性について検討した上で、ホットスタンプ部材の高耐食化に向けて、本研究以前になされためっき鋼板を用いたホットスタンプ技術に関する研究内容を整理した。以上の背景を基に、本研究の目的について述べた。

第2章では、ホットスタンプ加熱過程の種々の温度で急冷した試料のめっき層構造の分析、および高温顕微鏡を用いためっき表面形態の加熱中その場観察により、GA鋼板のホットスタンプ加熱過程でのめっき層構造の変化を明らかにすることを試みた。その結果、GAめっきは加熱過程でめっき中のFeと鋼板中のFeが相互拡散をしながら、めっきの溶融を伴ってよりFe濃度が高い δ_1 相、 Γ 相、Fe-Zn固溶体へと複数の相変化を経て、最終的にFe-Zn固溶体の単相組織となることを明らかにした。これらの相変化の過程において、 δ_1 相および Γ 相の包晶温度で、液相Znを含む二相分離によりめっき構造が大きく変化することを示し、LMEの原因となる液相Znは Γ 相の包晶温度で生成することも明らかにした。そして、これらの相変化を伴うめっき構造の変化はFe-Zn二元系状態図を用いて説明できることを示した。

第3章では、第2章で明らかにした加熱時に存在していた液相Znは冷却過程で凝固し、冷却後には Γ 相を主体とするZn-Fe金属間化合物として検知されるという知見を基に検討したものである。ホットスタンプ加熱過程の種々の時間で急冷した試料を用いて、めっき層中のZn-Fe金属間化合物の形成量を分析することにより、ホットスタンプ加熱時の液相Zn存在量を同定することを試みた。その結果、測定感度、誤差、定量性、工数の観点から、 δ_1 相、 Γ 相、 Γ_1 相の3相のピークを用いたXRD測定が液相Zn存在量を同定する方法を提案した。また、めっき層構造の変化は、めっき中のZnと鋼板中のFeの相互拡散により進行するため、めっき付着量により拡散距離が決定するために、液相Znが消失するのに必要な加熱時間は、めっき付着量の2乗に比例する可能性を示した。

京都大学	博士（工学）	氏名	仙石 晃大
------	--------	----	-------

第4章では、ホットスタンプ後のGA鋼板のめっき層を構成するFe-Zn固溶体の基本特性を明らかにすることを試みた。微小硬度測定によりFe-Zn固溶体の硬度は、鋼材の硬度のおよそ半分の300 Hv程度であり、Fe-Zn固溶体中のZn濃度による有意差はないことを示した。マイクロピラー法を用いた圧縮試験により、Fe-Zn固溶体は塑性変形能を有することを明らかにして、その降伏応力は約800 MPa、変形可能なひずみ量は約9%であることを示した。これら機械特性が示されたのは、Fe-Zn固溶体がbccであることに起因しており、すべり方向は[111]であり、すべり面については複雑な交差すべりを行っていることと対応が取れた。さらに、原子レベルでの結晶構造解析により、Fe-Zn固溶体の結晶粒内に双晶が形成していることを明らかにした。この双晶はFe-Zn固溶体と鋼材の冷却時の収縮量差に起因して、特に低温域でFe-Zn固溶体中に引張応力が付与されることで形成したと推定されることを示した。

第5章では、ホットスタンプ後のGA鋼板を、さらに焼戻した試料のめっき層構造を分析し、Fe-Zn固溶体の単相組織からのめっき層構造の変化を明らかにすることを試みた。Fe-Zn固溶体と Γ 相のラメラ組織にめっき構造が変化することを明らかにし、このめっき構造の変化に及ぼす焼戻し加熱の温度や時間、更にはホットスタンプ後のGAめっきを構成するFe-Zn固溶体のZn濃度の影響を精査した。その結果、500℃から600℃の温度域で焼戻した場合には、ホットスタンプGA鋼板のめっきを構成するFe-Zn固溶体から、 Γ 相とZn固溶量が低いFe-Zn固溶体に二相分離し、それらはラメラ組織を有することを明らかにした。ラメラ組織の形成メカニズムは、Fe-Zn過飽和固溶体からの粒界を起点とした不連続析出によることを示した。そのため、Fe-Zn固溶体中のZn固溶量が少ないと二相分離の駆動力が低下するため、めっき表層側から鋼材側に向かって形成が進むことを示した。このラメラ組織の形成により耐食性が向上することを明らかにし、Zn濃度が高い Γ 相がFe-Zn固溶体と隣接して生成することで、犠牲防食作用が働いたことが寄与したことによる影響である可能性を提示した。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

氏名	仙石 晃大
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を用いたホットスタンプ技術について、めっき層を構成する Fe-Zn 固溶体について系統的に調査した結果を取りまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. Fe-Zn 固溶体の形成機構について、加熱過程急冷材の調査に加えて、高温顕微鏡を用いた加熱中その場観察により、めっきの溶融を伴ってより Fe 濃度が高い δ_1 相、 Γ 相、Fe-Zn 固溶体へと複数の相変化を経て、最終的に Fe-Zn 固溶体の単相組織となることを明らかにした。これらの相変化の過程では、 δ_1 相および Γ 相の包晶温度で、液相 Zn を含む二相分離によりめっき構造が大きく変化することを示し、Fe-Zn 二元系状態図を用いて説明できることを示した。
2. マイクロピラー法を用いた圧縮試験により、Fe-Zn 固溶体が塑性変形能を有しており、その降伏応力は約 800 MPa、変形可能なひずみ量は約 9 %であることを示した。これら機械特性が Fe-Zn 固溶体が bcc であることに起因しており、すべり方向は [111] であり、すべり面については複雑な交差すべりをしていることと対応が取れることを明らかにした。さらに、原子レベルでの結晶構造解析により、Fe-Zn 固溶体の結晶粒内に双晶が形成していることを明らかにした。この双晶は Fe-Zn 固溶体と鋼材の冷却時の収縮量差によって、Fe-Zn 固溶体中に引張応力が付与されることで形成したと推定されることを示した。
3. Fe-Zn 固溶体の単相組織から所定の加熱条件で焼戻すことにより、Fe-Zn 固溶体と Γ 相のラメラ組織にめっき構造が変化すること、更にはこのめっき構造の変化により耐食性が向上することを明らかにした。このめっき構造の変化が、過飽和固溶体からの粒界を起点とした不連続析出によることを示し、耐食性が向上する原因は Zn 濃度が高い Γ 相が Fe-Zn 固溶体と隣接して生成することで、犠牲防食作用が働いた結果であることを明らかとした。この知見から、ホットスタンプ成形品の耐食性を向上する指針を提示した。

以上のように本論文は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を用いたホットスタンプ技術に関して、Fe-Zn 固溶体の形成機構、結晶構造及び機械特性の明確化、更にはめっき構造の制御による耐食性向上の指針を示したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 31 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、(平成 34 年 3 月 30 日までの間) 当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。