

氏 名	真 木 純 ^{じゅん}
学位の種類	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	論エネ博第36号
学位授与の日付	平成15年1月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	環境対応型自動車用表面処理鋼板に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 八尾 健 教授 伊藤 靖彦 教授 吉田 起國

論文内容の要旨

本論文は、自動車用表面処理鋼板の開発すべき方向として環境対応型製品が重要との立場から、表面処理鋼板の製造プロセス、製品特性の両面から研究開発を進め、多くの有益な知見を得た結果についてまとめたもので、6章から成っている。

第1章は緒論である。いつかは錆に戻る運命にある鉄鋼材料にとって、腐食との戦いは永遠の課題とも言える。鉄鋼材料の耐食性を向上させる方法として、1つはステンレス鋼のように鋼中にCr等の不動態化元素を添加することで鋼そのものの耐食性を向上させるものであり、もう1つは表面に耐食性に優れる皮膜を形成するというものである。金属被覆された鉄鋼材料、即ち表面処理鋼板の主要な用途として、自動車用鋼板があげられる。本章では、自動車用に製造される表面処理鋼板の種類、部位毎の使い分けの現状、並びに研究開発の歴史的な流れについて述べている。そして今後の開発の方向性として環境との調和が要求されていること、並びに表面処理鋼板における環境調和を考える上の視点として、高強度化による軽量化、高耐食性による長寿命化、環境負荷となる有害物質の排除という3つの視点が重要であることを述べた。

第2章では、近年強度-延性バランスに優れた高強度鋼板として有望視されているTRIP (Transformation Induced Plasticity: 変態誘起塑性) 型高強度鋼板のZnめっき性を改善するために、鋼中SiをAlに置換したCMnAl系TRIP鋼のZnめっき特性を検討した結果について述べている。従来型のCSiMn系TRIP鋼において、TRIP鋼組織を得るために添加していたSiは、冷延鋼板を再結晶焼鈍する工程で表面に酸化物を形成しやすく、Znめっき浴と鋼板の反応を妨げる傾向を持つが、SiをAlに置換することでZnめっき浴との反応が大きく改善されることを見出した。その理由として、極めて酸素との親和性の高いAlは、低露点雰囲気 (低酸素ポテンシャル) 下でも内部酸化を起こしやすく、このためにZn浴との反応を阻害する酸化物が鋼板表面に生成し難くなることを明らかにした。更に内部酸化は再結晶焼鈍工程ばかりでなくその前工程である熱延工程でも起こっており、熱延板の表面にAl消失層が形成されて、鋼板表面へのAl酸化物生成がより起こり難くなるという現象も、Znめっき性向上へ寄与していることを明らかにした。

第3章では、CMnAl系TRIP鋼板の鋼組織並びに機械特性について述べている。TRIP鋼組織を得るためには、焼鈍工程は α 相から γ 相へ変態させる工程と γ 相を低C量の α 相であるベイナイト相へ変態させて γ 相中のC濃度を高める工程の2つの素工程からなる。それぞれの素工程における相変態挙動の速度論的な解析を試みた結果、いずれの素工程における変態速度も反応界面が球状であると仮定したJohnson-Mehl-Avrami-Kolmagenow (JMAK) の式で表すことが可能であることを明らかにした。実工業プロセスを想定した熱履歴を付与した後の鋼の相構成は、計算による予測と実験結果とがよく一致することを示し、本鋼板の工業ラインへの適合性を高めた。またこの材料の機械特性は従来型のCSiMn系TRIP鋼板と同等で、優れた強度-延性バランスを有することも明らかにし、第2章でのめっき性に関する知見と併せて、本鋼板はめっき

可能な TRIP 型高強度鋼板として有望であることを示した。

第 4 章では、高耐久性の素材で、自動車の排気系部材として使用されている溶融 Al めっき鋼板の排気系内外面環境における腐食挙動を検討した結果について述べた。排気系部材においては、内面は排気ガス凝結水のたまる環境、外面は塩害環境となる。内面腐食環境においては、Al めっきの腐食は比較的進行しやすいが、鋼中に 5 % 以上の Cr を添加することで鋼素地の電位を Al めっきよりも貴にすることが可能で、耐食性を大幅に向上させることができることを明らかにした。外面腐食環境に着目して、溶融 Al めっき鋼板を外面腐食（屋外暴露）環境において 30 年以上という極めて長期間暴露した結果、暴露後にも腐食の鋼素地への進行は少ないこと、並びにこれには暴露の過程で溶融 Al めっき鋼板の表面に生成した腐食生成物である α -FeOOH の防食効果も寄与していることを見出した。またこの腐食生成物は Al めっき層から溶出する Al (III) イオンによりその生成が促進されることを明らかにした。

第 5 章では、現在自動車燃料タンクに使用されている Pb-Sn めっき鋼板に替わる Sn-Zn めっき鋼板に関する研究開発並びに品質特性について述べている。Pb-Sn めっきは有害物質の Pb を含有するため、これに代替する新素材が求められている。金属自体が燃料タンクの内面（燃料）、外面（塩害）環境において高い耐食性を有する Sn に Zn を添加することで、鋼素地を犠牲防食して更に耐食性が向上する効果が得られるが、Zn 含有量が Sn-Zn 系の共晶点である Zn 量 9 % を超えると Zn の粗大な初晶が生成し、この粗大な Zn 相は優先腐食して耐食性が低下するため、適正な Zn 量は 7 ~ 9 % となることを明らかにした。この知見に基づき製造した Sn-Zn めっき鋼板は、燃料タンク材として従来の Pb-Sn めっきと同等以上の優れた特性を示し、現在各自動車会社に採用されつつあり、自動車の Pb フリー化に貢献している。

第 6 章は総括であり、本論文で得られた成果を要約している。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、自動車用表面処理鋼板の開発すべき方向として環境対応型製品が重要との立場から、表面処理鋼板の製造プロセス、製品特性の両面から研究開発を進め、多くの有益な知見を得た結果についてまとめたものであり、主な成果は以下のとおりである。

1. 強度-延性バランスに優れた高強度鋼板として有望視されている TRIP（変態誘起塑性）型高強度鋼板の Zn めっきとの反応性を改善するために、鋼中 Si を Al に置換した CMnAl 系 TRIP 鋼を検討した。TRIP 効果を得るために必要な Si は鋼板を焼鈍する工程で酸化物として表面濃化して Zn めっき浴と鋼板の反応を妨げるが、Al に置換することで Zn めっき浴との反応が大きく改善されることを見出した。これは、Al が極めて酸素との親和性が高く鋼板内部で酸化を起こしやすいため、Zn 浴との反応を阻害する酸化物が鋼板表面に生成し難くなるためであることを明らかにした。
2. Si フリー CMnAl 系 TRIP 鋼板の焼鈍工程における相変態挙動を速度論的に解析した結果、2 相域焼鈍、恒温ベイナイト変態という 2 つの素工程での反応はそれぞれ反応界面が球状であると仮定した JMAK の式で表すことが可能であることを明らかにした。実工業プロセスを想定した熱履歴を付与した後の相構成は計算による予測と実験結果とがよく一致することを示した。またこの材料の機械的特性は従来型の CSiMn 系 TRIP 鋼板と同等であることを明らかにし、上記知見と併せてこの鋼板は Zn めっき可能な高強度鋼板として有望であることを示した。
3. 高耐久性の素材である Al めっき鋼板の排気系内外面環境における腐食挙動を検討した。Al めっき鋼板を外面腐食（屋外暴露）環境において 30 年以上という極めて長期間暴露した後にも鋼素地への腐食の進行は少なく、これは Al めっき鋼板の表面に生成した腐食生成物である α -FeOOH の防食効果によるものであることを見出した。また、この腐食生成物は Al めっき層から溶出する Al (III) イオンによりその生成が促進されることを明らかにした。
4. 現在燃料タンクに使用されている Pb 系めっきは有害物質の Pb を含有するため、これに代替する新素材として Sn-Zn めっき鋼板を開発した。Zn を添加することで鋼素地を犠牲防食する効果が得られるが、共晶点の Zn 量 9 % を超えると Zn の粗大な初晶が生成して耐食性が低下するため、適正な Zn 量は 7 ~ 9 % であることを明らかにした。この成果は自動車会社に適用され自動車の脱 Pb 化に貢献している。

以上要するに本論文は、環境に対応した新しい自動車用鋼板の表面処理に関する研究開発を行ったもので、学術上、実際上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年12月9日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果、合格と認めた。