

# 亜鉛に替わる溶融Al合金系めっきによる 表面処理鋼板の開発

実施者

東京工業大学, 物質・材料研究機構, JFEスチール(株)

背景

クラーク数が Ni, Cu の半分以下である亜鉛は可採年数22年とされ、資源枯渇が懸念される。世界最大の亜鉛地金の生産・消費国である中国では消費量が数年で5倍以上に拡大し、今後の亜鉛資源の供給に不安がある。世界をリードするわが国の高級亜鉛めっき鋼板の製造技術を、省資源・省エネルギーに資する高強度鋼などへの新たなAl合金系表面処理鋼板の開発に展開することが求められている。

目的

- (1) 亜鉛を他の無害で豊富に存在する金属 (Al, Mg, Si) に置き換えること
- (2) 省エネルギー・省資源のために、高強度鋼への適用とその使用の拡大
- (3) 現在の高効率な生産プロセス(連続溶融めっき)に大幅な変更を必要としない技術  
これらの目的を達成するのに必要な、基礎的知見の獲得と基盤的な技術の開発

研究概要

## (1) Al-Mg-Si めっきの最適合金組成の決定

電気化学的評価, サイクル腐食試験, 曝露腐食試験, 金属組織学的評価

## (2) 下地鋼板への水素侵入と水素脆化の評価

電気化学的水素透過法, 犠牲防食電位と電流, 低ひずみ速度引張試験(SSRT)による評価

## (3) めっき層の金属組織と金属間化合物層の制御

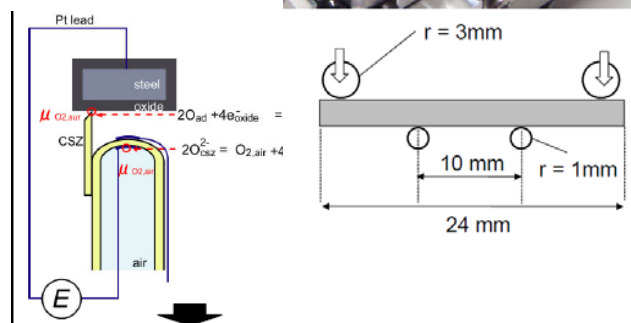
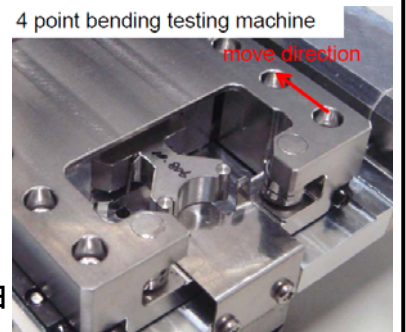
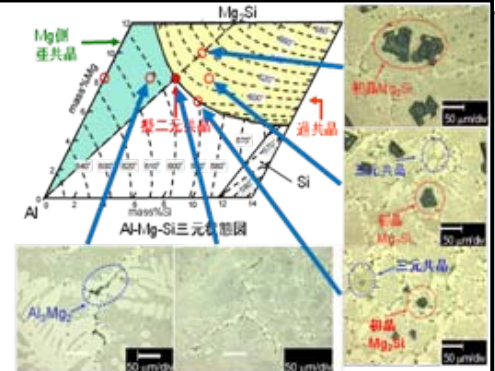
合金組成, めっき浴温度・めっき時間・冷却速度と金属組織・金属間化合物の関係, 微量添加元素による金属組織・金属間化合物層の制御

## (4) めっき層, 金属間化合物層の機械的性質とめっき剥離機構・密着性評価法

SEM内での変形による割れ・剥離の評価, ナノインデンテーション法による金属間化合物層の機械的性質の評価, 下地鋼板の金属組織・変態と密着性の評価

## (5) 鋼板の前処理過程での雰囲気制御とめっき浴への鉄の溶解過程

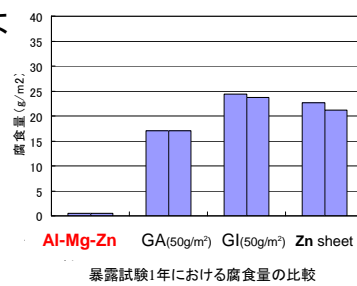
鋼材表面の酸素ポテンシャルの直接測定法, めっき浴への鉄の溶解プロセスと飽和溶解度



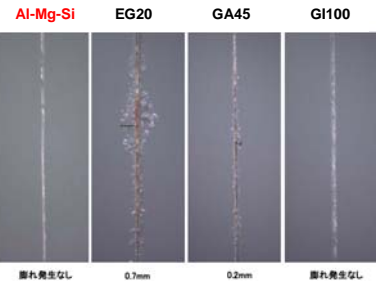
# 研究成果

## (1) Al-Mg-Si めっきの最適合金組成の決定

- Al-Mg<sub>2</sub>Si擬二元共晶組成近傍のめっき鋼板はZnめっき鋼板に優る耐食性と同程度の犠牲防食特性を示すことが、電気化学測定、サイクル腐食試験および曝露腐食試験で確認された。
- めっき層に不可避免的に混入・晶出するFe-Al化合物はめっき層の耐食性を低下させるが、めっき条件等を制御することによってその影響を避けることができる。

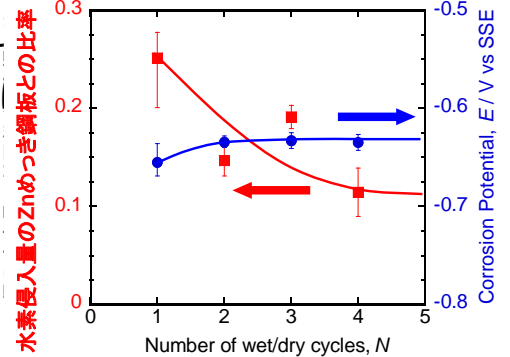


塗装表面処理鋼板(沖縄 1年間曝露)



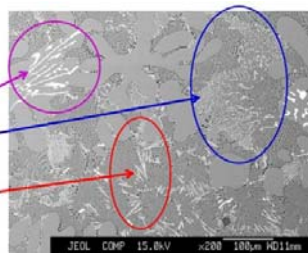
## (2) 下地鋼板への水素侵入と水素脆化の評価

- 犠牲防食時の電位が、Znめっき鋼板の-1.0Vに対して約-0.7Vあることから、乾湿繰返し腐食試験中に鋼材に侵入する水素量Znめっき鋼板の約1/10に低下する。
- 1100MPa級の高張力鋼の湿潤状態の低ひずみ速度引張試験(SSRT)では、亜鉛めっき鋼板では破断ひずみの顕著な減少(水素脆化)が見られるが、Al-Mg-Siめっき鋼板ではほとんど見られない。



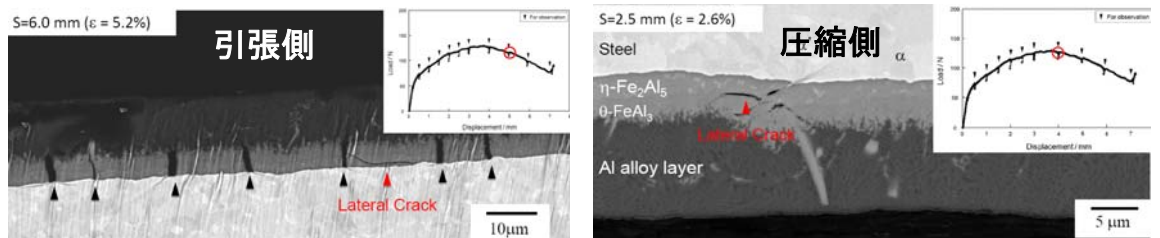
## (3) めっき層の金属組織と金属間化合物層の制御

- Al-Mg-Si合金組織に及ぼすFeの影響
  - α-鉄系化合物 Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>Si
  - Al-Mg<sub>2</sub>Si-Fe三元共晶
  - β-鉄系化合物 Al<sub>3</sub>FeSi
- 晶出する。特に、Al-Mg<sub>2</sub>Si-Fe 相は、めっき層の機械的性質に大きな影響を及ぼす。また、Feの存在は、めっき層の腐食特性にも影響を及ぼす。



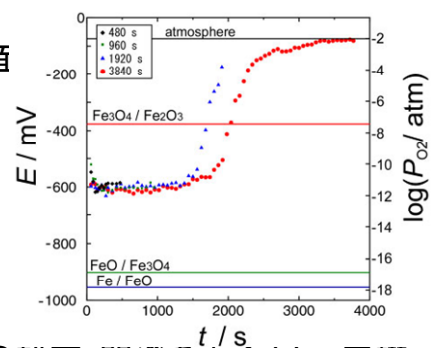
## (4) めっき層、金属間化合物層の機械的性質とめっき剥離機構・密着性評価法

- 下地鋼板とめっき層の界面に生成するAl-Fe合金層(η-Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>, θ-Al<sub>3</sub>Fe)のYoung率, 破壊靱性値等をナノインデンテーション法によって求め、いずれもきわめて脆いことを確認した。
- SEM, OM観察下での曲げ試験から、Al-Fe合金層の横割れ(めっき面に沿う割れ)からめっき層の剥離が生じることを確認した。割れが発生する限界の合金層の厚さは変形量の増加とともに急速に小さくなる。
- 高張力鋼へのめっきと熱処理の同時処理のための条件を検討中。



## (5) 鋼板の前処理過程での雰囲気制御とめっき浴への鉄の溶解過程

- ZrO<sub>2</sub>センサーにより鋼材の酸化過程の表面酸素ポテンシャルの時間変化を連続的に測定できた。動いている鋼材(CGLでは3m/s?)の表面酸素ポテンシャルを連続的にモニタリングする技術の開発中。
- Al-Mg-Si合金のめっき浴中へのFeの溶解度を測定し、Al-Mg<sub>2</sub>Si擬二元共晶組成近傍では、溶湯に平衡するFe化合物はAl<sub>3</sub>Feであり、Feの溶解度は  $C_{Fe} = -(0.10 \pm 0.02)C_{Mg} + (0.06 \pm 0.03)C_{Si} + (3.47 \pm 0.16)$  で表される。



◎ **まとめと今後の展望:** これまでの1st phaseの研究により基礎・学術的な研究の方向性が明らかになった。2nd phaseでは、企業での研究・開発を中心とし、基礎的な研究の部分を大学が支え、今後10年前後での実用化を目指す研究体制を検討中である。

# サブナノ格子物質中における水素が誘起する新機能

## 実施者

研究代表者：岡田益男（東北大学・八戸高専）

実施機関：東北大学、岩手大学、福山大学、北海道大学

アドバイザー：トヨタ自動車(株)、日鉱金属(株)、旭エンジニアリング(株)、フューチャープロダクト(株)、(株)本田技術研究所、NECTーキン(株)、昭栄化学工業(株)

## 背景

水素が水素原子の形でサブナノ格子物質に侵入し、結晶構造や組織を変化させ、特性を向上させるなど有能なプロセス機能を持つことが報告され、水素原子を積極的に利用しようとする技術が注目されている。

## 目的

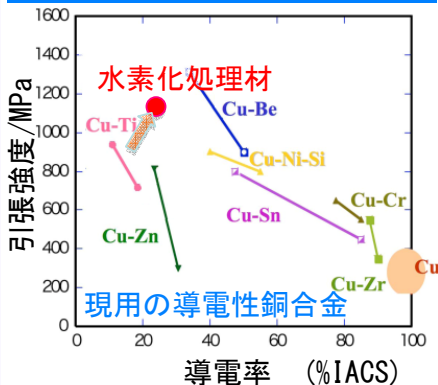
第一の目的は、水素の果たす合金のナノ加工プロセス機能の解明とそれぞれの材料特性向上を目指す。第二の目的は、各種材料中への水素原子導入により誘起される新しい機能発現を追求するとともに、実用材料への適用可能性を検討する。

## 研究概要

### A. 「水素が有するナノ加工プロセス機能」

#### 水素処理によるAl、Cu基等合金のナノ結晶粒化と特性の向上

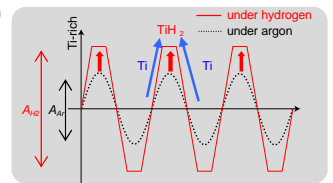
水素化処理により現用チタン銅合金の強度と電気伝導率を同時に向上  
Cu-3mass%Ti: 1100MPa, 22%IACS



**目標** 銅合金などの水素処理により合金の微細組織を変化させ、強度や電気伝導率などを高機能化

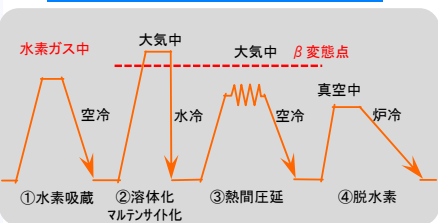
**成果** 水素処理によってナノオーダーで微細組織を変化させ、合金の機能を向上させることができることを見いだした。水素処理の効果が得られる合金組成の選択指針が分かってきており、合金の適用組成の範囲拡大が期待される。

スピノーダル温度領域での水素中時効処理によって溶質Tiの組成差が増加→Cu-Ti合金の強度増大



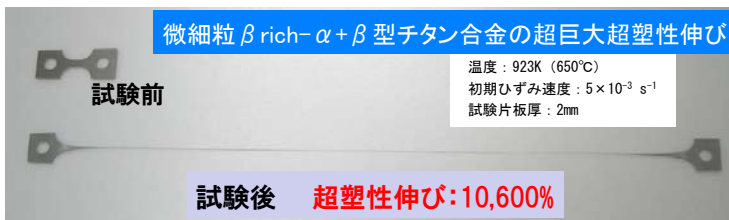
#### 水素処理によるチタン系合金の超微細組織化と超塑性

##### 水素加工熱処理の熱履歴線図



**目標** Ti系合金において、水素吸放出熱処理により結晶粒を微細化し、超塑性特性の向上を図る。

**成果** 水素加工熱処理により、チタン合金を超微細粒化させ、金属、セラミックスなど無機材料において**世界最高の超塑性伸び10,600%を達成**。



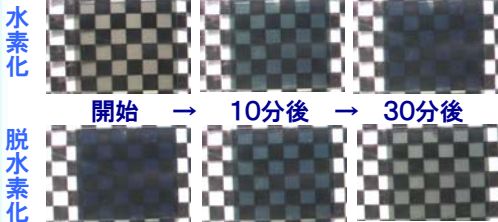
##### ○高速超塑性の発現

初期ひずみ速度:  $10^{-1} \text{s}^{-1}$  台でも  
超微細粒  $\beta$  rich- $\alpha + \beta$  型チタン合金は超塑性を発現する。  
(チタン合金としては極めて高速)  
 $10^{-1} \text{s}^{-1}$  台での超塑性発現温度: 700~800°C

## B. 「材料中における金属ナノ固溶誘起の新機能」

### 水素吸放出による光学特性変化を利用した窓用材料の開発

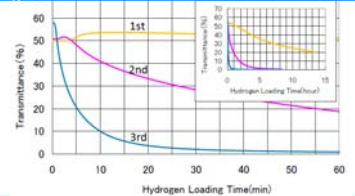
熱処理した $WO_3/SiN_x$ -Pdの水素化・脱水素化



**目標** 水素吸放出を利用した光透過率制御による All Solid Stateの窓用材料を開発する。

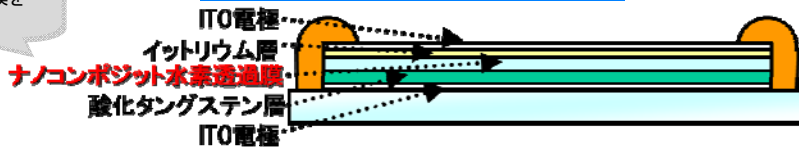
**成果** 独自開発のコンポジット膜および酸化タングステン( $WO_3$ )層の**水素吸収・放出の高速化**に成功した。(透明/不透明のスイッチング特性向上)

$WO_3$ の水素化の繰り返しによる高速化



新たな保護膜として  
 ナノコンポジット膜を  
 独自に開発

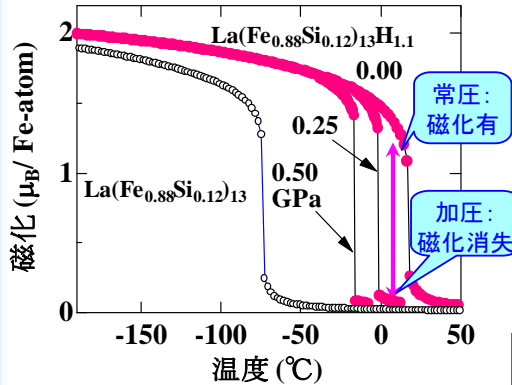
調光窓の多層構造における窓用材料



### メタ磁性材料における水素導入による磁歪・応力センシング機能応用

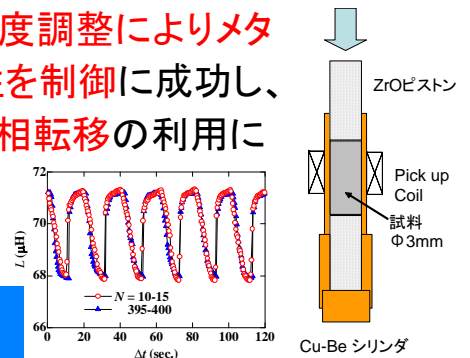
水素化により常温付近での圧力応答性が発現

**目標** メタ磁性化合物を水素導入により機能制御。磁歪・応力センサー応用のための基礎技術確立。



**成果** Fe および**水素濃度調整によりメタ磁性磁化の圧力応答性を制御**に成功し、**常温における圧力誘起相転移の利用によるセンシング機能性を実証した。**

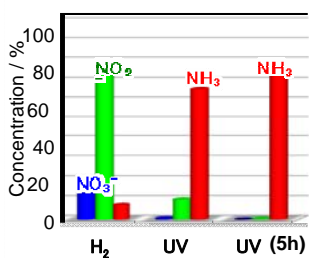
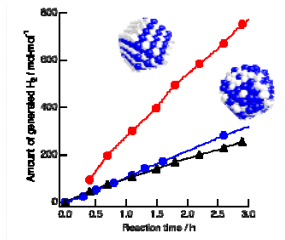
結晶配向不要、等方的特性材料として、  
 圧力センシング機能を実証



### 金属ナノ粒子における水素誘起高機能発現

Cu-Pd規則化による光分解水素発生能向上

**目標** 水素処理によるナノ合金構造制御方の開拓と、  
 機能性ナノ構造体の創出



**成果** ➤ **水素処理によるナノ合金の低温規則化に成功**し、ナノ合金の原子配列制御における水素印加処理の有効性を実証。  
**Cu-Pd (bcc→B2)**

➤ ナノ規則合金触媒により光分解水素発生および光分解発生期水素によるアンモニア合成などの機能性を開拓した。

光分解発生水素による硝酸からの高選択的 $NH_3$ 合成活性の発現