

令和 5 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14430

研究課題名（和文）Zn-Al系合金めっきの省資源・長寿命化 -二相組織の防食機能分担と性能向上-

研究課題名（英文）Resource Saving and Durability Improvement of Zn-Al Coated Steel: Control of Anticorrosion Properties of Multi-Phase Microstructure

研究代表者

西本 昌史 (Nishimoto, Masashi)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：20880967

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：Alリッチ相とZnリッチ相がナノスケールで分散した複相組織を有するAl-Zn合金を作製することに成功した。作製したAl-Zn合金の希釈人工海水中における溶解挙動を解析した結果、溶融Al-Znめっき鋼板のめっき層の溶解挙動とは異なることを見出した。金属組織の制御により、Al-Zn合金の溶解挙動を制御することが可能であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

社会資本の維持管理に要する莫大なコストを削減し、持続可能な社会システムの構築に貢献するため、省資源かつ長寿命な新規Zn-Al系合金めっきを開発することが求められている。めっき鋼板のめっき層であるZn-Al合金には、めっき鋼板の耐用年数向上のため、高い耐食性（腐食しにくい）と下地の鋼に対する犠牲防食作用（鋼に比べて腐食しやすい）という、相反する特性が要求される。本研究では、Zn-Alめっきの複相組織の制御による防食機能向上の可能性を見出すことができた点で意義深い。

研究成果の概要（英文）：Al-Zn alloys with a microstructure consisting of Al-rich and Zn-rich phases dispersed on a nanoscale were fabricated. The dissolution behavior of the fabricated Al-Zn alloy in diluted artificial seawater was analyzed and found to be different from that of the coating layer of hot-dip Al-Zn coated steel. It was found that the dissolution behavior of the Al-Zn alloy can be improved by controlling the microstructure.

研究分野：腐食防食

キーワード：Al-Zn合金 腐食防食 耐食性 犠牲防食

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

構造物や輸送機器をはじめとする社会・産業基盤は常に腐食劣化の危機にさらされている。日本では、腐食により年間数兆円にのぼる巨額なコストが生じている。近年の調査ではコストが下げ止まりの傾向にあることが判明し、さらなるコスト削減のため防食技術の革新が求められている。とくに、めっき等の金属の表面処理に関するコストは大きな割合を占めており、技術開発が急務である。

Zn めっき鋼板は社会・産業基盤を支える代表的な材料である。しかし、Zn の資源枯渇の懸念などの理由により、Al めっきへの代替が求められている。しかし、Zn と同等の犠牲防食作用を Al では得られないことと、近年需要が拡大する高張力鋼に対しては水素脆化を招く恐れがあり、現在は Zn-Al 合金めっきが主流である。Zn-Al めっきは Zn リッチ相と Al リッチ相の複相からなるが、Al 相の防食機能は明確ではない。Zn-Al めっきの化学組成は主に長期大気暴露試験に基づく判断であり、めっきの省資源・長寿命化や Al への代替に向けた学理が構築されているとは言い難い。

金属表面に腐食が生じると、金属が溶解するアノード反応とその周辺にカソード反応が起きて電流が流れるため、電気化学計測によって耐食性を評価する。省資源・長寿命な Zn-Al 系合金めっきに求められる電気化学特性は、鋼よりも電位が低く(犠牲防食作用)、しかし電位が低すぎず(水素ガス発生反応が生じやすくなると高張力鋼の水素脆化を招く恐れがある)、溶解速度は小さい(めっきの損耗量が少ない)ことである。この特別な電位範囲を満たす元素が、現時点では Zn のみであるため、Al への代替を困難にしている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、めっきの損耗量が少なく、犠牲防食作用も兼備する、省資源・長寿命な Zn-Al 系合金めっきを開発することである。

3. 研究の方法

Al 粉末と Zn 粉末を、遊星型ボールミル装置を用いて、混合・メカニカルアロイングを行った。ボールミリング後の粉末を用いて、放電プラズマ焼結法により焼結を行うことにより、Al-Zn 合金の焼結体を作製した。作製した Al-Zn 合金の焼結体に対し、SiC 紙による湿式研磨を 1500 番まで行った後、6~0.25 μm のダイヤモンドペーストによる鏡面研磨を行った。また、比較材として、溶融 Al-Zn めっき鋼板のめっき層を用いた。溶融 Al-Zn めっき鋼板のめっき層は、6~0.25 μm のダイヤモンドペーストによる研磨を行い、鏡面に仕上げた。

作製した Al-Zn 合金の焼結体と溶融 Al-Zn めっき鋼板のめっき層の溶解挙動を解析するため、希釈人工海水中で、定電流アノード分極曲線を測定した。希釈人工海水の pH は、水酸化ナトリウムをわずかに添加して、8.2 に調整した。溶液は非脱気の状態を実験に用いた。溶液の温度は 298 K とした。電極面積は 5 mm \times 5 mm もしくは約 100 μm \times 100 μm とした。対極には Pt 板を用いた。照合電極には 3.33 M KCl を内部液とする Ag/AgCl 電極を用いた。

試験片を、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡を用いて観察を行い、エネルギー分散型 X 線分析により元素分布を調査した。また、電子線後方散乱回折法により結晶方位の解析を行った。

ところで、めっき鋼板の長期にわたる耐久性・信頼性を向上させるためには、めっき層だけでなく、下地の鋼の耐食性も重要である。本研究では、塩化物水溶液中における炭素鋼の金属組織と耐孔食性の関係の解析も行った。炭素鋼をオーステナイト化し、その後、水冷してマルテンサイト組織を作製した。また、焼き戻しを行って、焼き戻しマルテンサイト組織を作製した。また、オーステナイト化した後、オーステンパ処理を行ってベイナイト組織を作製した。金属組織のキャラクタリゼーションには、ナイタール・エッチングによる光学顕微鏡観察や FE-SEM(電界放出形走査電子顕微鏡、Field Emission Scanning Electron Microscope)観察などを行った。

炭素鋼の金属組織と耐孔食性の関係を解析するため、5mM もしくは 10mM の NaCl を含む H3B03-Na2B407 緩衝溶液(pH 8.0)中で動電位アノード分極曲線を計測し、孔食電位を求めた。この溶液の pH は、所定の濃度の NaCl を含む 0.35 M H3B03 と、同じく所定の濃度の NaCl を含む 0.075M Na2B407 を混合することで調整した。電位の掃引速度は、20 mV min⁻¹ とした。溶液は非脱気の状態を実験に用いた。溶液の温度は 298 K とした。

4. 研究成果

Al粉末とZn粉末を、遊星型ボールミル装置を用いて、混合・メカニカルアロイングを行い、放電プラズマ焼結法により焼結することで、55mass%Al-Zn合金の焼結体を作製した。作製した55mass%Al-Zn合金の焼結体に対し、SiC紙による湿式研磨とダイヤモンドペーストによる鏡面研磨を行った。研磨後の合金を走査型電子顕微鏡で観察し、エネルギー分散型X線分析により元素分布を分析した。その結果、Alリッチ相とZnリッチ相が微細に分散した複相組織であることがわかった。溶融55mass%Al-Znめっき鋼板のめっき層と比較して、複相組織を微細化した55mass%Al-Zn合金を作製することに成功した。

作製した55mass%Al-Zn合金の焼結体の溶解挙動を、溶融55mass%Al-Znめっき鋼板のめっき層の溶解挙動と比較することで、55mass%Al-Zn合金の溶解挙動に及ぼす複相組織の微細化の影響を解析した。希釈人工海水中で、定電流アノード分極曲線を測定した。電極面積は5mm×5mmとした。溶融55mass%Al-Znめっき鋼板のめっき層は、溶解挙動の初期において、Alリッチ相は溶解せず、Znリッチ相が優先的に溶解した。一方、本研究で作製した55mass%Al-Zn合金の焼結体の場合には、溶融めっき鋼板のめっき層に比べて、試験片表面が均一に溶解することを見出した。

Al-Zn合金の溶解挙動をより詳細に解析するため、電極面積を約100μm×100μmとして定電流アノード分極を行った。分極を行いながら、光学顕微鏡を用いて電極面の*in situ*観察を行った。その結果、微細化された複相組織を有するAl-Zn合金の溶解挙動は、溶融55mass%Al-Znめっき鋼板のめっき層の溶解挙動とは異なることを見出した。

ところで、めっき鋼板の長期にわたる耐久性・信頼性を向上させるためには、めっき層だけでなく、下地の鋼の耐食性も重要である。本研究では、塩化物水溶液中における炭素鋼の金属組織と耐孔食性の関係の解析も行った。炭素鋼をオーステナイト化し、その後、水冷してマルテンサイト組織を作製した。また、焼き戻しを行って、焼き戻しマルテンサイト組織を作製した。また、オーステナイト化した後、オーステンパ処理を行ってベイナイト組織を作製した。

焼入れままマルテンサイトと、焼き戻しマルテンサイト、ベイナイトの耐孔食性を、5mMもしくは10mMのNaClを含むNaClを含むH3BO3-Na2B4O7緩衝溶液(pH 8.0)中での孔食電位の測定により評価を行った。その結果、耐孔食性の序列は高いほうから順に、焼入れままマルテンサイト>ベイナイト>焼き戻しマルテンサイト、であることが分かった。この耐孔食性の序列は、NaClの濃度を変化させても、序列は変わらなかった。炭素鋼の耐孔食性が金属組織ごとに変化する理由は、固溶炭素濃度と炭化物の析出形態に関係していることを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Masashi Nishimoto, Izumi Muto, Yu Sugawara	4. 巻 64
2. 論文標題 Comparison of the Pitting Corrosion Resistance of Bainite and Martensite in Fe-0.4C-1.5Si-2Mn Steel	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Masashi Nishimoto, Tetsuro Kobayashi, Izumi Muto, Shimpei Tokuda, Yoshikatsu Nishida, Yu Sugawara
2. 発表標題 Corrosion Resistance of 55%Al-Zn Alloy Fabricated By Ball Milling and Spark Plasma Sintering
3. 学会等名 242nd ECS Meeting（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 徳田 慎平, 西田 義勝, 西本 昌史, 武藤 泉, 莊司 浩雅
2. 発表標題 溶融亜鉛系めっき鋼板の端面腐食挙動の解析
3. 学会等名 腐食防食学会 第69回材料と環境討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西本 昌史, 武藤 泉, 土井 教史, 河野 佳織, 菅原 優
2. 発表標題 炭素鋼の金属組織と耐孔食性に及ぼすポリビニルピロリドン溶液を用いた焼入れの影響
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季(第172回)講演大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------