

平成 30 年 8 月 30 日現在

機関番号：32619

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18237

研究課題名(和文)水蒸気を駆使したアルミニウム合金の高強度・高耐食化技術の確立

研究課題名(英文)Improvement of strength and corrosion resistance of aluminum alloys by steam process

研究代表者

芹澤 愛 (Serizawa, Ai)

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号：90509374

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：水蒸気を利用した新規プロセスにより、アルミニウム合金の基材内における時効析出現象を制御し、その上で基材表面に高耐食性皮膜を創出させることで、アルミニウム合金の強度および耐食性を同時に向上させる技術開発を行った。本研究により、アルミニウム合金に高強度化と高耐食化を同時付与するための革新的技術を構築することができ、軽量の次世代構造材料として多機能性を有するアルミニウム合金の創出に成功した。

研究成果の概要(英文)：Al alloys offer excellent mechanical properties, however, their low corrosion resistance has restricted their application in corrosive environments. There is a need, therefore, for a novel coating technology that is capable of improving the corrosion resistance of Al alloys. In the present study, we examined a steam process of forming a corrosion-resistant film on Al alloys. Al-Mg-Si and Al-Zn-Mg alloys were used as the substrate. FE-SEM images of the film surfaces showed that plate-like  $\text{AlO}(\text{OH})$  nanocrystals were densely formed over the entire surface. The potentiodynamic polarization curves revealed that the corrosion current density of the film-coated substrates significantly decreased, and that the pitting corrosion was completely suppressed. The microhardness tests revealed that the hardness was significantly improved by applying the steam process. Thus, both the corrosion resistance and the hardness of the Al alloys were simultaneously improved by means of steam process.

研究分野：組織制御学

キーワード：構造材料 機能材料 組織制御

1. 研究開始当初の背景

金属材料は構造材料として社会基盤を支えている材料であり、特に自動車、鉄道、航空機等の輸送機器産業においては、これらの構造材料の製造は今後の持続可能な経済発展になくはない中核的産業である。これらの産業の発展・継承で重要なキーワードは、低炭素化ものづくりであり、この低炭素化において重要な役割を担う要素が軽量化である。軽量材料として有望な金属の一つに、アルミニウム (Al) 合金が挙げられる。現在、様々な種類の Al 合金が開発されており、多様な用途に展開されているが、今後の用途拡大のブレークスルーを起こすためには、既存の Al 合金のさらなる高機能化が必要である。構造材料としては、強度と耐食性の向上がとりわけ重要である。

強度の観点では、Al 合金は一般的に熱処理によって強度を向上させることが可能である。例えば、Al-Mg-Si 系合金は強度、耐食性に優れ、その上焼付塗装性 (BH 性; 焼付塗装工程時の強度増加量) を兼ね備えていることから、軽量な次世代自動車用ボディ材の主流となりつつある。しかし、本系合金は成形前に室温で保持・保管されることで BH 性が低下することが、製造プロセスにおける大きな問題点となっている。さらに、機械的強度に関してもさらなる向上が必要である。Al 合金は、析出強化により飛躍的に機械的強度を増大させることができる。析出強化に寄与する強化相 (相) の形成、すなわち最終的な合金強度は、室温 ~ 100 程度の低温で形成されるナノクラスタ (溶質原子クラスタ; 溶質原子の凝集によって形成される極めて小さな数ナノメートル程度の構造体) の形成に大きく影響を受ける。研究代表者はこれまでに、熱分析手法により、熱処理条件に依存してアルミニウム合金中に 2 種類のナノクラスタが存在することを世界に先駆けて発見し、その存在状態が析出強化に影響を与えることを明らかにした。2 種類のナノクラスタは競合的に形成しうるため、有効クラスタの形成が優位となる環境 (~100 ) に保持することで、室温保持後でも十分かつ効率のよい強化相の析出が実現する。

耐食性の観点では、Al の標準電極電位は水素の発生電位よりもはるかに低いため (Al: -1.68V vs. NHE) 耐食性に乏しい。このため、大気中において異種金属と接触することにより、大気中の水分を介して局所電池を形成し、腐食が進行するという欠点がある。現在までに、腐食の進行を抑制するための処理として、化成処理、陽極酸化、めっき等の様々な表面処理技術が開発されているが、これらの処理には多段階の前処理工程が必要であり、処理後に大量の廃液処理が必要となるため、高コストとなり環境負荷が高い。そこで、我々は低環境負荷型のコーティング技術として、水蒸気を利用したプロセスを提案している。

水蒸気プロセスは、水溶液を含む密閉容器内にて加熱処理することで蒸気を発生させ、蒸気と基材の金属を化学反応させることにより、基材に由来する酸化物あるいは水酸化物の皮膜を形成させる手法である。この皮膜を耐食性皮膜として機能発揮させることで、耐食性の向上を図ることが可能となる。蒸気には、大別して飽和蒸気と過熱蒸気の 2 種類がある。飽和蒸気は、液相の水と気相の水が共存している状態の蒸気であり、100 ~ 200 の熱源として幅広く利用されている。過熱蒸気は飽和蒸気をさらに加熱させ、ある圧力において飽和温度以上の蒸気温度を持つ蒸気のことである。飽和蒸気や過熱蒸気を用いて処理を行っている。飽和蒸気を用いる場合、飽和蒸気は潜熱による加熱であるため高速かつ均一な加熱が可能であり、品質を一定にし易い、また、熱伝達率が高く、生産性に優れるといった利点がある。一方、過熱蒸気は飽和蒸気をさらに過熱することで発生させることができるため、常圧での高温処理が可能、伝熱性が高い、乾燥力が高い、極低酸素雰囲気となるため酸化の少ない加熱が可能、などの特徴がある。これらの蒸気の状態を材料の特性に合わせて利用することで、高効率かつ低環境負荷で皮膜の形成が可能である。

水蒸気プロセスの概念図を図 1 に示すが、この手法の特徴として、

水蒸気のみを用いても皮膜を形成できるため低環境負荷型のプロセスである、

基材上に基材由来の酸化物や水酸化物を直接結晶成長させるため密着性が高い、

水蒸気という水系の気体を利用しているため複雑形状を有する基材に成膜させることが可能、

工業的に利用されているオートクレーブをプロセスに用いることができるため大型部材への適用が可能、

水のみでも表面処理することができるため廃液処理が不要、

成膜プロセス前の前処理工程が少ない等が挙げられる。このような特徴を有する蒸気コーティング法を利用することで、大型部材への表面処理も可能である。水蒸気プロセスは、アルミニウム合金に対する多くの表面処理法で避けられない、Cr 等の環境負荷の高い元素を必要としないため、リサイクルの観点からも優位性のある手法である。

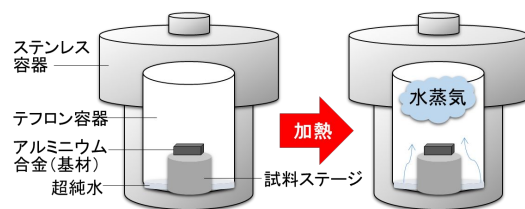


図 1 水蒸気プロセスの概念図

## 2. 研究の目的

本研究では、高強度アルミニウム合金 (Al-Mg-Si 合金および Al-Zn-Mg 合金) をターゲット材料として選定し、強度と耐食性を両立させる技術を開発することを目指した。Al-Mg-Si 系や Al-Zn-Mg 系合金では、強度増加のために合金元素を添加、あるいは添加量を増加させると、耐食性が低下する傾向がある。具体的には、全面腐食、孔食やすきま腐食、粒界腐食、応力腐食割れなどが生じやすくなる。今後の用途拡大には、既存のアルミニウム合金のさらなる高強度化に加え高耐食化技術の開発が必要であるが、強度と耐食性はトレードオフの関係にあり両特性を同時に向上させるメカニズムやプロセスは存在しない。

このような背景のもと、水蒸気を利用したプロセスを Al 合金に適用することで、1 プロセスで強度および耐食性向上を両立させるための検討を行った。具体的には、中低温・高圧下の水蒸気を活用することで、理想的な強化相の析出を実現し得る水蒸気の熱エネルギーによる時効析出現象の制御、および高耐食性皮膜の形成挙動の制御に関する技術開発を行い、Al 合金に高強度化と高耐食性を同時付与することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、1 度の水蒸気プロセスで Al 合金中のナノクラスターや析出物の形成を制御するとともに、Al 合金上に高耐食性皮膜を形成させるための検討を行った。本実験の研究プロセスフローを図 2 に示す。

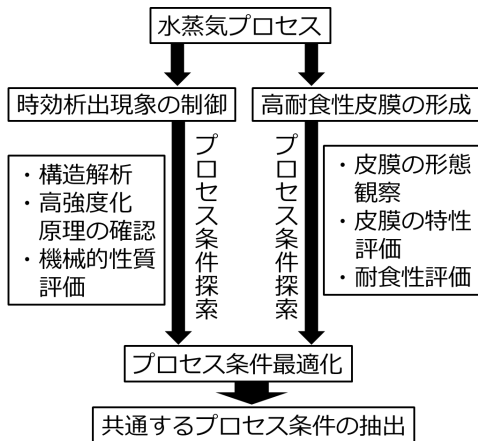


図 2 本研究の研究プロセスフロー図

本研究では、水蒸気プロセスの蒸気源として超純水(18.2 MΩcm)を用いた。基材には、Al-Mg-Si 合金 (Al-0.59%Mg-0.96%Si (mass%)) および Al-Zn-Mg 合金 (Al-5.7%Zn-2.5%Mg-1.7%Cu (mass%)) の市販材を用いた。これらの合金は、いずれも 100 から 200 程度の温度域で時効析出が生じる合金系であることから選定した。

20 mm × 20 mm に切り出した試験片は、機械研磨後バフ研磨を施し、その後洗浄し

た。水蒸気プロセスは、オートクレーブ容器中に超純水を入れ、テフロン製のテープで被覆した試料台をオートクレーブ容器内に設置した。基材を試料台の上に設置した後オートクレーブ容器を密閉し、温度 140 ~ 220 に設定した電気炉内で所定時間保持した。その後オートクレーブ容器を電気炉から取り出し、室温付近まで自然冷却することですること、2 種類の Al 合金上に皮膜を形成させた。水蒸気プロセスに使用した反応容器の外観写真および容器内の模式図を図 3 に示す。



図 3 水蒸気プロセスに使用した反応容器の外観写真および容器内の模式図

水蒸気プロセスによって形成した皮膜の構造解析ならびに特性評価には、FE-SEM、XRD、FT-IR、XPS を用いた。機械的性質の評価には、マイクロビッカース硬さ試験を用いた。皮膜の耐食性評価には、電気化学測定および塩水浸漬を用いた。電気化学測定 (分極測定) により、腐食電位、腐食電流密度を算出した。これらの特性および皮膜形成プロセス条件の相関関係を系統的に調査することで、プロセス条件の最適化を図った。

## 4. 研究成果

水蒸気プロセスにより Al 合金を多機能化させるための、プロセス条件の探索を行った。作製した皮膜の外観写真を図 4 に示す。基材表面を平滑化することで、皮膜はいずれの Al 合金基材表面上で均一に形成された。すべての条件において皮膜の剥離は観察されないことから、今回行った水蒸気プロセス条件の範囲では、密着性の良好な皮膜が形成されたといえる。電気炉内で 6 h 加熱保持後の Al-Mg-Si 合金および Al-Zn-Mg 合金基材表面の FE-SEM 像を図 5 に示す。作製温度が 160 の場合は、針長および針幅が小さい鋭い針状結晶が形成され、作製温度が高くな

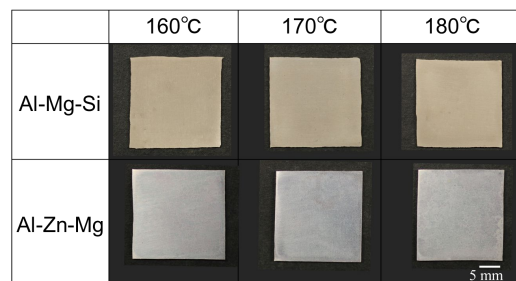


図 4 160 ~ 180 の各温度で水蒸気プロセスを施した Al-Mg-Si 合金および Al-Zn-Mg 合金基材上に形成した皮膜の外観写真

るにつれて針長、針幅ともに増加した。作製温度が 180 の場合にはりん片状の結晶が形成されるが、作製温度が 200 の場合にはブロック状へと変化した。このように、水蒸気プロセス条件で形成される結晶形態を大きく変化させることが可能であることを見出した。なお、これらの条件で作製した皮膜の膜厚は、断面 SEM 観察の結果から、いずれも 1  $\mu\text{m}$  程度であった。

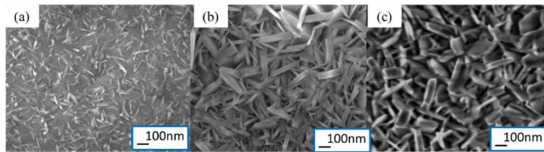


図5 (a) 160 , (b) 180 , および(c) 200 の各温度で水蒸気プロセスを施した Al-Mg-Si 合金試料表面の FE-SEM 像

作製した皮膜の構造解析を行うため、XRD 測定を行った。各条件で水蒸気プロセスを施した皮膜の XRD 回折パターンにおいて、いずれの条件でも、 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  (Boehmite) の回折線に帰属される回折ピークが主に観察された。これに加え、基材中に存在する晶出物あるいは水蒸気プロセス中に新たに形成された析出物に由来する回折ピークも観察された。析出物に由来する回折ピークは、Al-Mg-Si 合金では主に  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、Al-Zn-Mg 合金では主に  $\text{MgZn}_2$  であった。

皮膜形成前後の試料の耐食性を、電気化学的手法を用いて調査した。室温での 5 wt% NaCl 水溶液中における皮膜形成前後の Al-Mg-Si および Al-Zn-Mg 合金の分極曲線を図 6 に示す。いずれの合金においても、180 で処理した試料の腐食電流密度は、未処理の試料に比べて 2 桁以上低下した。一般に、電流密度は反応速度と相関することから、腐食電流密度の低下は腐食反応の低下を示す。したがって、水蒸気プロセスにより Al 合金基材上に形成させた皮膜は、耐食性の向上に寄与することが明らかとなった。また、未処理の Al-Mg-Si および Al-Zn-Mg 合金の腐食電位、 $E_{\text{corr}}$  はそれぞれ約 -1.32、-1.25 V であった。電位を  $E_{\text{corr}}$  よりもアノード方向に掃引すると、いずれの合金も約 -0.62 V 付近で電流密度が急激に上昇し、ある電位付近で電流密度の増加量が減少し、一定値に近づいた。これは、基材表面の溶解と保護膜の形成の結果であると考えられる。

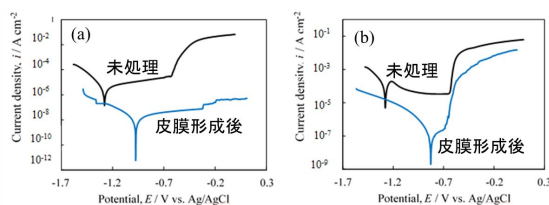


図6 未処理および 180 で皮膜を被覆した (a) Al-Mg-Si および(b) Al-Zn-Mg 合金の分極曲線

皮膜を被覆した Al-Mg-Si 合金の塩水に対する耐久性を調べるために、35 の 5 wt% NaCl 水溶液中への浸漬試験を 48 h 行った。比較材として、未処理の Al-Mg-Si 合金に対しても同様の試験を行った。図 7(a)に未処理材、図 7(b)に 180 で 1 h 水蒸気プロセスを施した試料の塩水浸漬前後の皮膜表面の FE-SEM 像を示す。未処理の Al-Mg-Si 合金を塩水に浸漬させると、表面に多くの孔食が発生していることがわかった。Al 合金は薄い酸化皮膜 (不動態皮膜) が形成されるが、その不動態皮膜の不完全な部分から孔食が発生し、基材表面における Al の溶解反応が生じる。このため、未処理の Al-Mg-Si 合金には、多数の孔食が発生したものと推測される。一方、皮膜を被覆した Al-Mg-Si 合金の場合、孔食の発生は観察されない。これらの結果から、水蒸気プロセスは、Al 合金の耐食性向上に対して極めて有効であることがわかる。

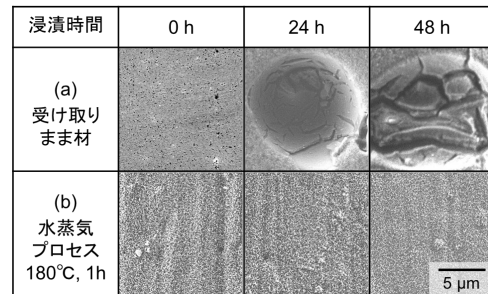


図7 (a) 受け取りまま材および(b) 180 で 1 h 水蒸気プロセスを施した試料の塩水浸漬前後の皮膜形態

水蒸気プロセスによる皮膜形成前後の Al 合金の強度を、マイクロビッカース硬さ試験により調査した。Al-Zn-Mg 合金に水蒸気プロセスを施した際の硬さ変化を図 8 に示す。プロセス時間が 1 h の場合は、硬さが 180 HV 以上となり、硬さの増加量は最大 2.2 倍であった。このような強度の向上は、水蒸気プロセスの実施により、Al 合金中に含まれる溶質元素が拡散し、析出物を形成したためであると推測される。上述した XRD 測定の結果からも、水蒸気プロセス中に新たに形成された析出物に由来する回折ピークが観察されたことから、析出物の形成が強度の向上に寄与していることがわかる。以上の結果から、水蒸気プロセスは、Al 合金の耐食性および強度を大幅に向上させることが可能であることを明らかにした。

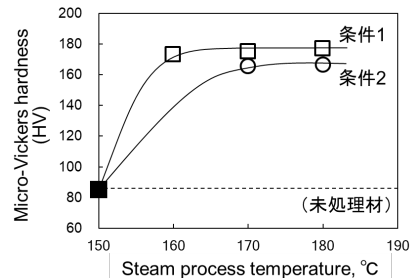


図8 Al-Zn-Mg 合金に水蒸気プロセスを施した際の硬さと処理温度の関係

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計5件)

1. Ai Serizawa, Takuhiro Oda, Kohei Watanabe, Kotaro Mori, Tetsuya Yokomizo, T. Ishizaki, *Coatings*, 8 (2018) 23-33.
2. 芹澤愛, 渡邊康平, 小田拓宏, 嶋田雄太, 石崎貴裕, *アルトピア*, 48 (2018) 5-10.
3. 横溝哲也, 嶋田雄太, 綱川美佳, 芹澤愛, 石崎貴裕, *軽金属*, 68(4), (2018) 194-200.
4. A. Serizawa, Y. Hirai, T. Ishizaki, *International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering*, (2017) 233-238.
5. K. Nakamura, M. Tsunakawa, Y. Shimada, A. Serizawa, T. Ishizaki, *Surface and Coatings Technology*, 328 (2017) 436-443.

### 〔学会発表〕(計5件)

1. Ai Serizawa, Kotaro Mori, Takahiro Ishizaki, Tailored preparation of corrosion resistant AlOOH-LDH nanocomposite film on Aluminum alloys, 4th International Symposium on Hybrid Materials and Processing (HyMAP 2017), Haeundae Grand Hotel, Busan, Korea, November 2017. (招待講演)
2. 芹澤愛, アルミニウム合金表面のヘテロ構造化による高耐食化技術、(一社)表面技術協会/第64回『ナノテク部会』研究会 異種界面制御による材料の高機能化技術, 東京ビッグサイト東4ホール, 2017年2月。(招待講演)
3. 芹澤愛, 軽金属材料表面のヘテロ構造化による高耐食化, 表面技術協会第136回講演大会, 金沢工業大学扇が丘キャンパス, 2017年9月。(招待講演)
4. Ai Serizawa, Takahiro Ishizaki, Formation of nanostructured AlOOH film on Al alloys by steam coating toward corrosion protection, Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference (ANNIC) 2016, Barcelona, Spain, November 2016.
5. 芹澤愛, アルミニウム合金の組織制御による高強度化技術、および実用材料への展開例、SIT 総合研究所技術セミナー ~グリーンイノベーションを実現するテラレーメイドマテリアル~, 芝浦工業大学大宮キャンパス, 2016年11月。(招待講演)

### 〔図書〕(計1件)

1. T. Ishizaki, M. Tsunakawa, R. Shiratori, K. Nakamura, A. Serizawa, Preparation of Corrosion-Resistant Films on Magnesium Alloys by Steam Coating, In book:

Magnesium Alloys, Chapter 4, INTECH, (2017) 91-125.

### 〔産業財産権〕

#### 出願状況(計3件)

名称: 高強度と高耐食性を有するアルミニウム合金材及びその製造方法、並びに、アルミニウム合金材の表面処理方法  
発明者: 芹澤愛, 石崎貴裕  
権利者: 学校法人芝浦工業大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2016-021232 号  
出願年月日: 2016年2月5日  
国内外の別: 国内

名称: 高強度と高耐食性を有するアルミニウム合金材及びその製造方法、並びに、アルミニウム合金材の表面処理方法  
発明者: 芹澤愛, 石崎貴裕  
権利者: 学校法人芝浦工業大学  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2017/003744  
出願年月日: 2017年2月2日  
国内外の別: 国外

名称: 耐食性及び強度に優れたアルミニウム合金材及びその製造方法  
発明者: 芹澤愛, 石崎貴裕  
権利者: 学校法人芝浦工業大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2018-028363 号  
出願年月日: 2018年2月21日  
国内外の別: 国内

### 〔その他〕

#### 技術公開

1. 芹澤愛, 水蒸気プロセスによる高強度・高耐食性軽金属材料の創製, JST 芝浦工業大学 新技術説明会, JST 東京本部別館 1F ホール, 2017年7月.

#### 展示会出展

1. nano tech 2017 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、芝浦工業大学工学部材料工学科材料設計工学研究室(芹澤愛研究室), 2017年8月.

#### プレスリリース

1. 芹澤愛, アルミなど軽金属の高強度・高耐食化を両立する水蒸気を用いた表面処理技術を開発, 芝浦工業大学, 2017年12月1日.

#### 新聞報道

1. 日本経済産業新聞, 2017年8月24日.
2. 科学新聞, 2017年12月22日.
3. 金属産業新聞, 2018年2月26日.

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

芹澤 愛 (SERIZAWA, Ai)

芝浦工業大学・工学部材料工学科・准教授  
研究者番号: 90509374