

第3部 領域別ワークショップ 「高機能性材料領域」

**水蒸気を利用したアルミニウム合金
上への多機能性皮膜創製技術**

芝浦工業大学工学部材料工学科

芹澤 愛

構造材料をめぐる社会状況

地球環境問題や資源制約の観点

CO₂削減目標：2030年度に2013年度比▲26.0%の水準
(約10億4,200万t-CO₂)

軽量化がキーワード

↳ 鉄鋼主体からマルチマテリアル化へ

高機能性材料領域

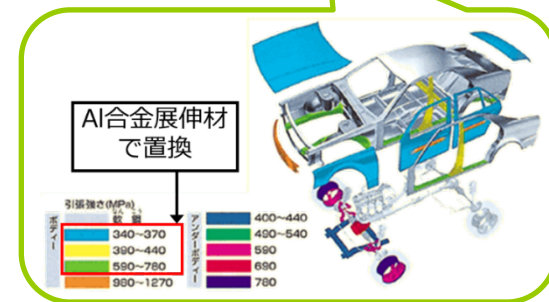
省エネルギー・低炭素化・安全性を追求した次世代型のアーバンエコモビリティをターゲットとした材料技術

・軽金属材料の高機能化技術

アルミニウム、マグネシウムなどの軽金属材料

用途の拡大には

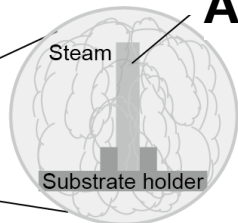
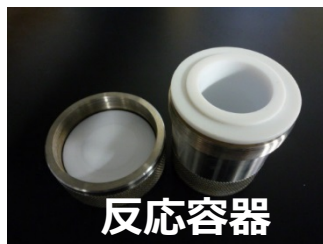
- ① 高強度化 (鉄鋼に匹敵する比強度)
- ② 高耐食化 (自動車外板でも使用可能)



課題：強度と耐食性は**トレードオフの関係** (両立が困難)

➡ アルミニウム合金に**高耐食性と高強度化を同時に付与可能な技術開発**が必要不可欠

研究の構想 ~ヘテロ構造化による多機能化~



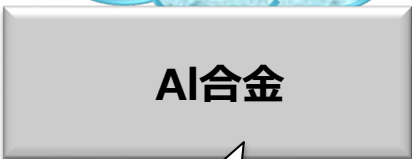
Al合金

- 表面・母材のマルチヘテロ構造
- 階層的ヘテロ構造

ヘテロ構造を積極的に創出

Al合金の多機能化

水蒸気プロセス



- 高耐食化
- 高強度化

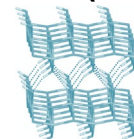
高強度Al合金

- **Al-Zn-Mg合金**
(超々ジュラルミン；航空機、電車等)
- **Al-Mg-Si(-Cu)合金**
(自動車外板、建材等)

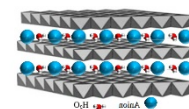
生成可能性のある物質

- γ -AlO(OH)
 - α -AlO(OH)
 - Zn-Al系LDH
 - Mg-Al系LDH
 - 析出物(MgZn₂, Mg₂Si, Al₂Cu…)
 - Al母相, 固溶原子
- ヘテロ構造(表面) } マルチヘテロ構造
- ヘテロ構造(基材) }

ベーマイト
 γ -AlO(OH)



層状複水酸化物 (LDH)



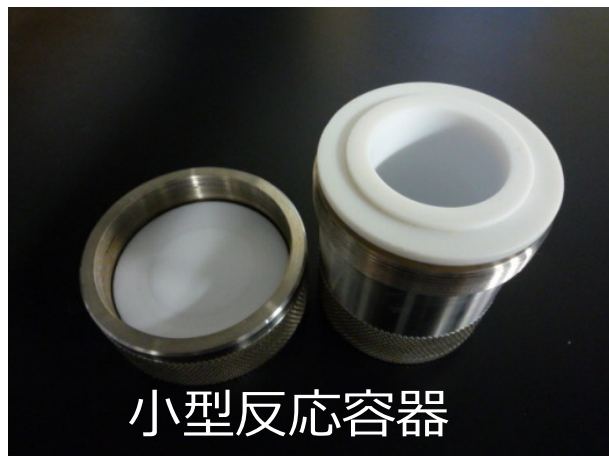
水蒸気プロセスとは？

本技術の特色：

飽和蒸気／亜臨界水平衡状態の水を活用し、結晶成長に関わる化学反応を制御かつ加速させることで、金属基材上に水酸化物結晶層（皮膜）を緻密に形成できる技術

温度 → 中・低温

圧力 → 高い



水蒸気プロセスのアドバンテージ

- 前処理不要
- 高耐食性
- 低コスト
- 低環境負荷
- 大面積処理
- 複雑形状にも対応可能

皮膜の形成挙動

基材：A7075

【表面形態】

未処理

120°C

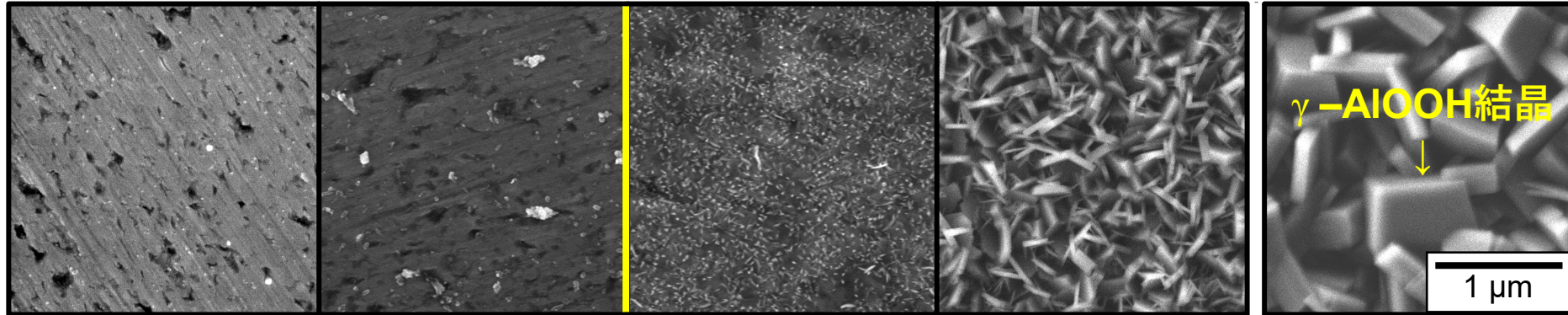
180°C

240°C

昇温

等温保持

240°C, 24 h



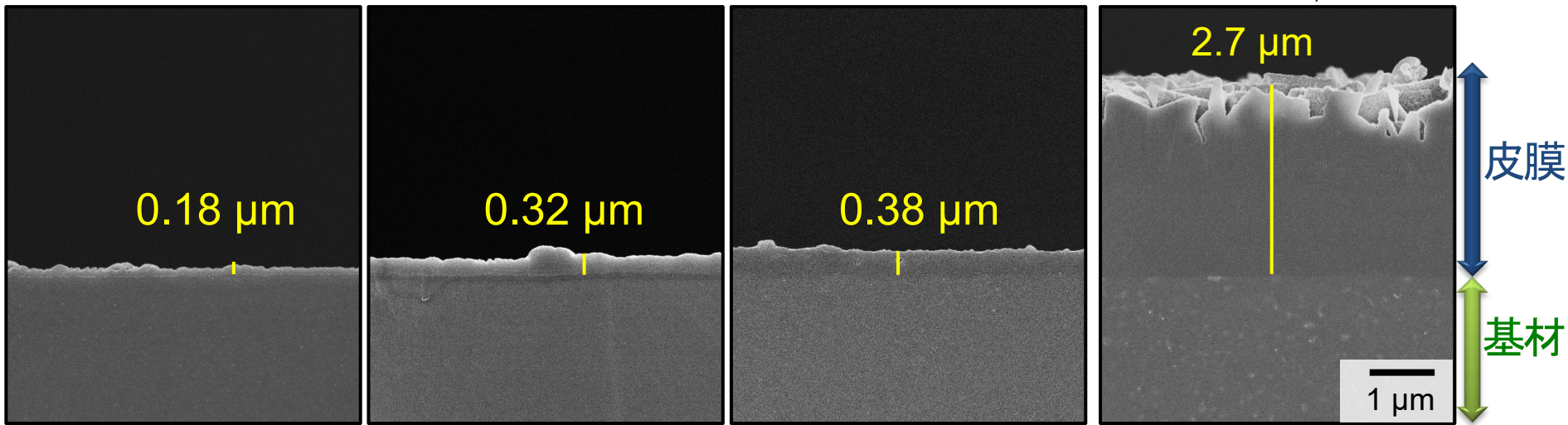
【断面】

150°C

180°C

240°C

240°C, 24h

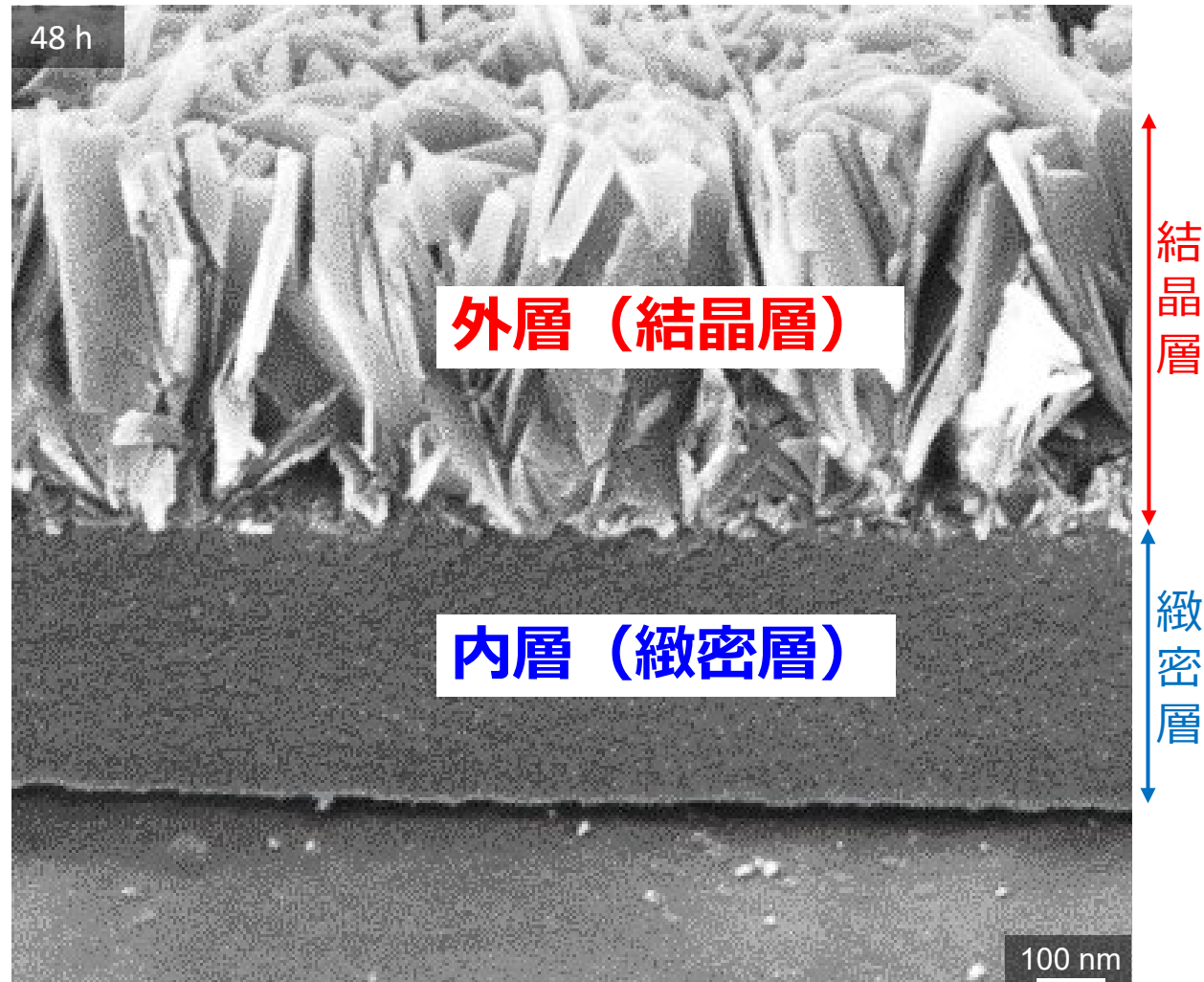
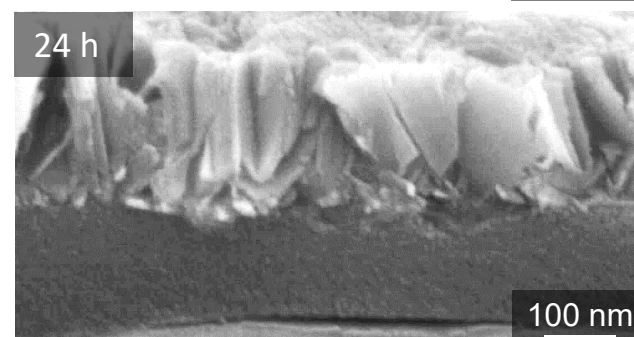
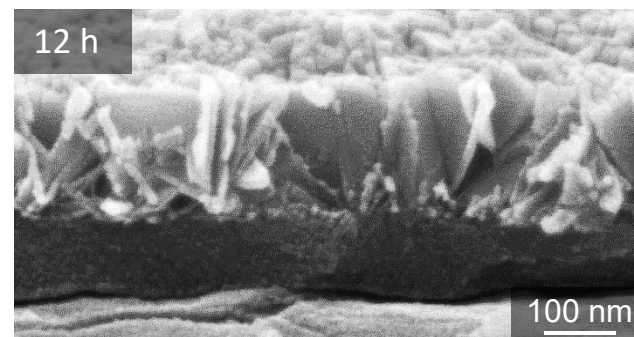
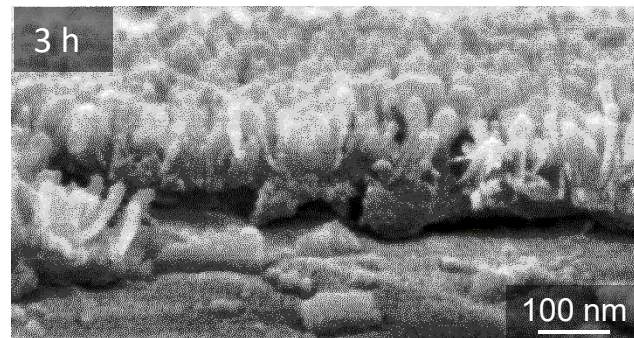


- 180°C以上で皮膜の形成が確認（AlO(OH)結晶が生成）
- 平滑界面を有する、密着性に優れた緻密な皮膜が形成

皮膜の外層および内層の成長挙動

基材：A1050

水蒸気プロセス温度：160℃

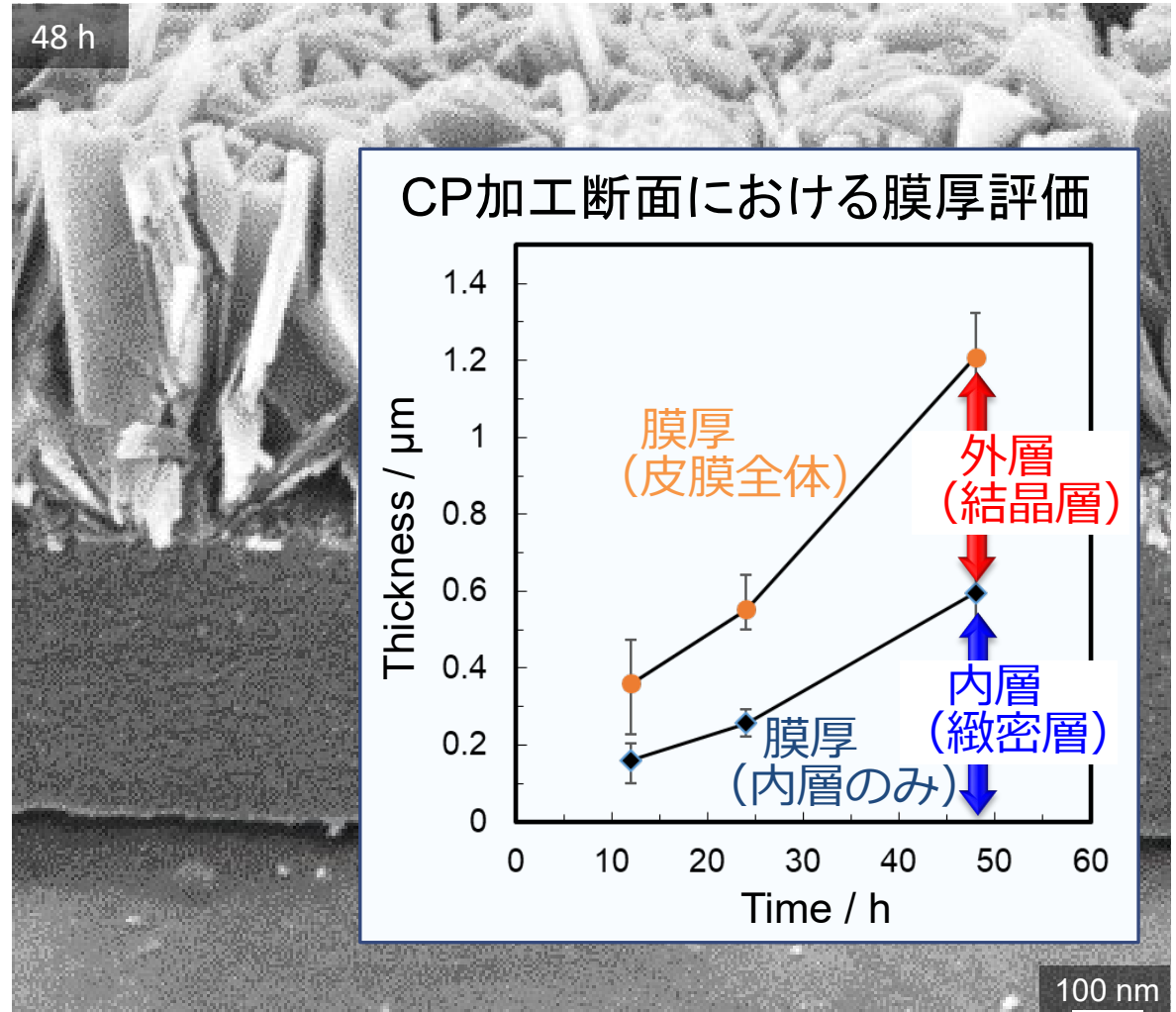
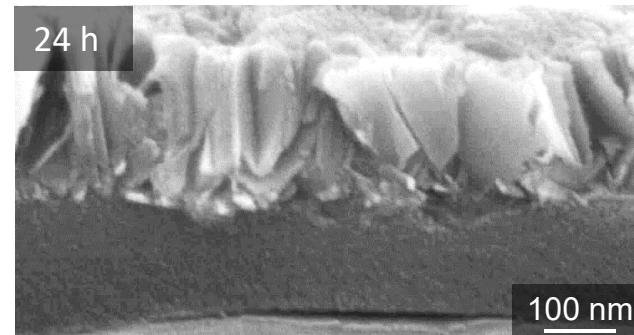
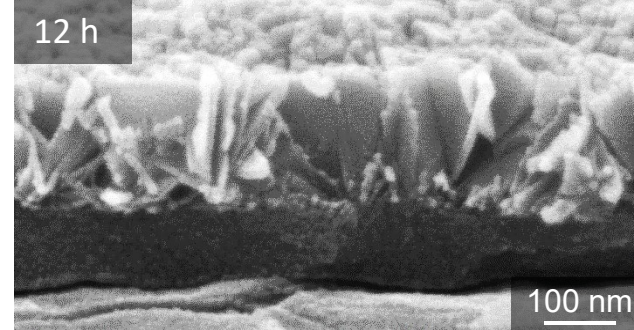
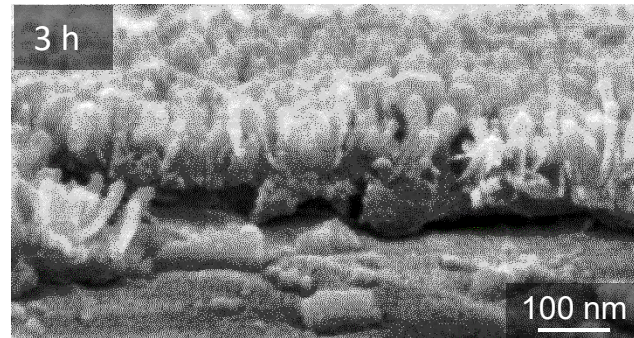


※ 同観察倍率での比較（自然劈開法により断面作製）

皮膜の外層および内層の成長挙動

基材：A1050

水蒸気プロセス温度：160℃

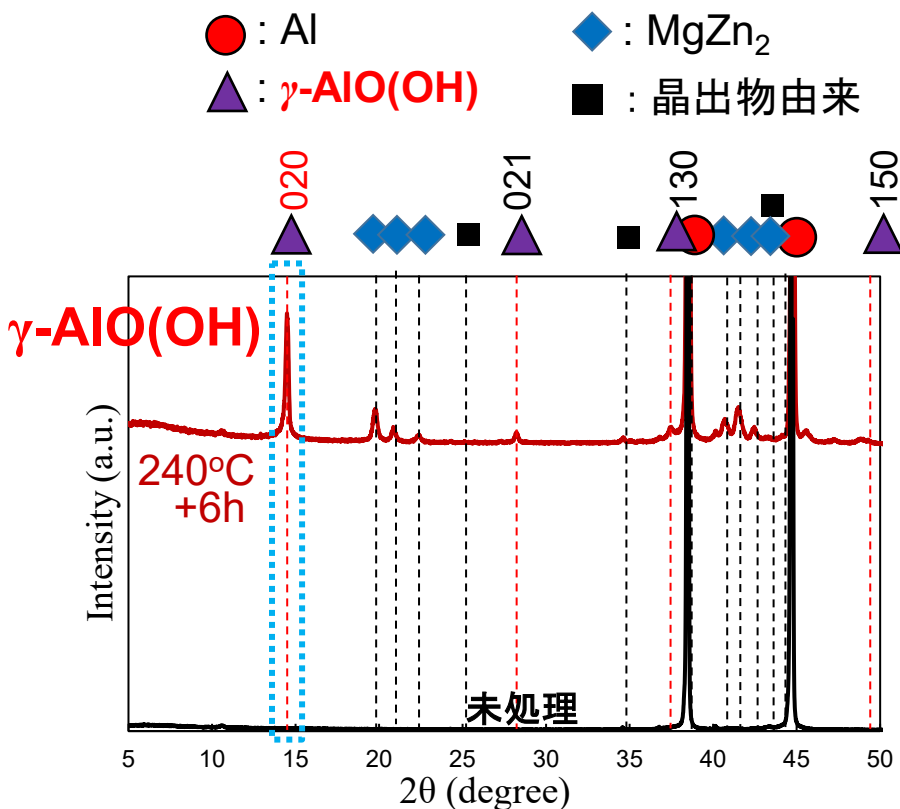


皮膜は、結晶層(外層)と緻密層(内層)の二層構造

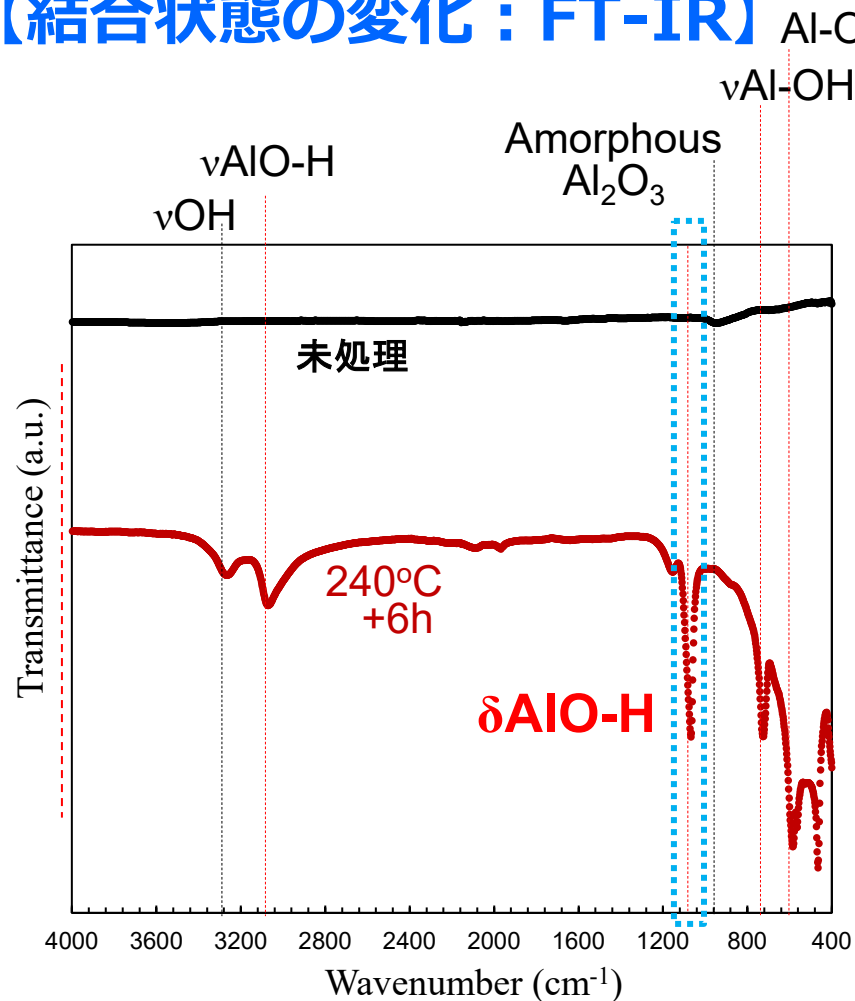
皮膜の物質同定

基材：A7075

【結晶構造変化：XRD】



【結合状態の変化：FT-IR】



Alの水酸化物

- Al(OH)₃
- x-Al LDH
- AlO(OH)
- Al₂O₃

熱的
安定性
高

皮膜の主構成物質は γ -AlO(OH)

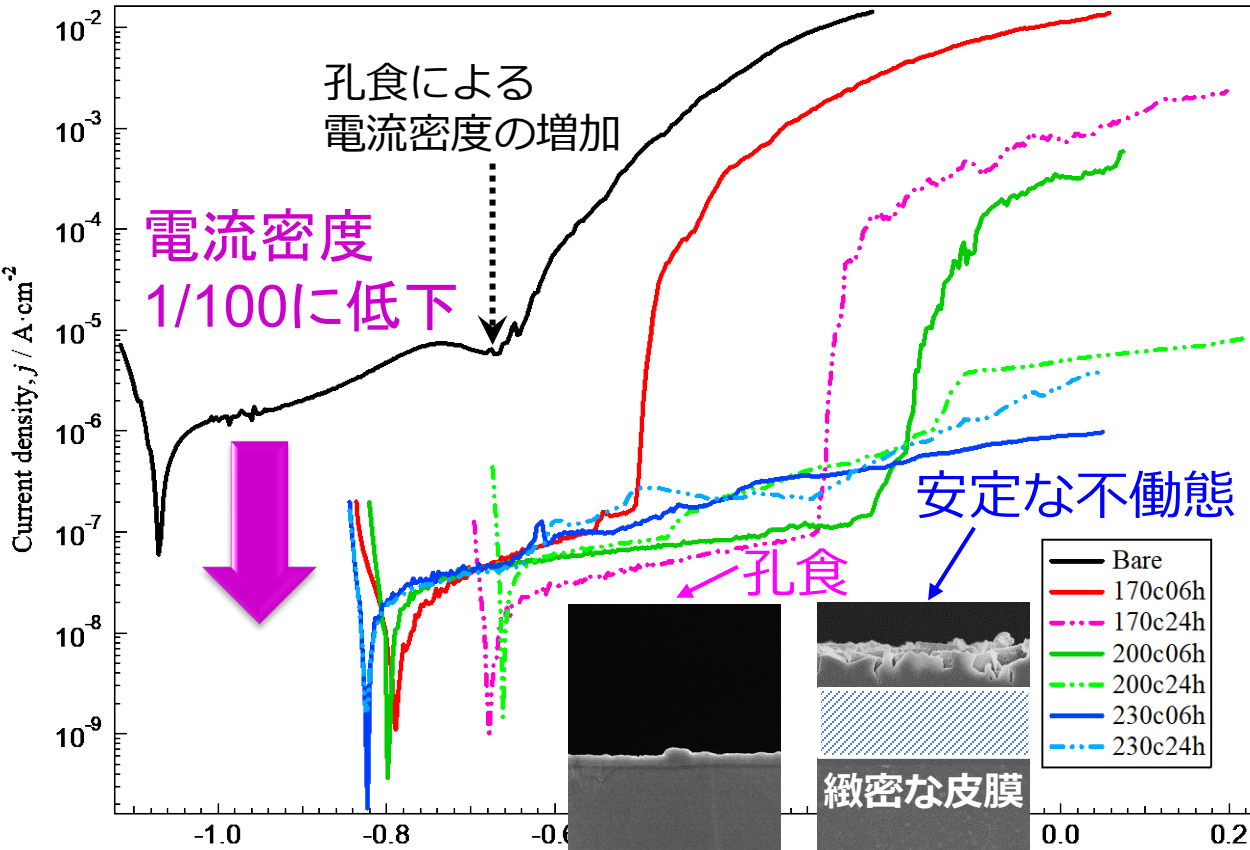
水蒸気プロセスによる高耐食化例

基材：A7075

【分極試験】

【複合サイクル試験】

未処理材 水蒸気プロセス材



	未処理	水蒸気プロセス (180°C, 24 h)
0 h		
120 h		
240 h		
504 h		

孔食発生

腐食なし

腐食電流密度の減少
→ 緻密な皮膜の形成により、腐食速度が大幅に低下

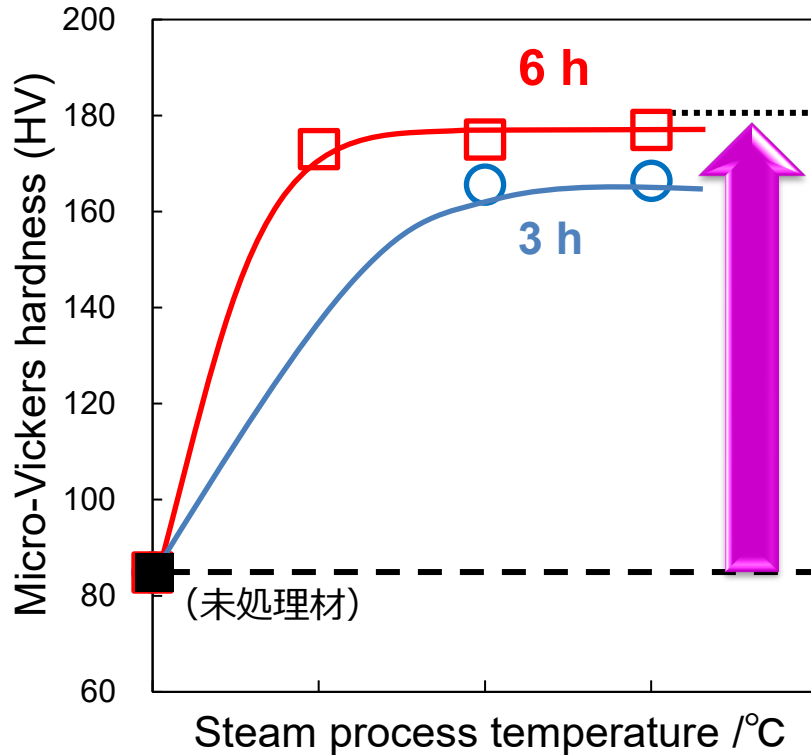
504 h後も腐食なし
(レイティングナンバ10.0)

- 未処理材に対して腐食速度を1/10以下に低減
- 複合サイクル試験後（504 h）も孔食の発生は観察されない

水蒸気プロセスによる高強度化例

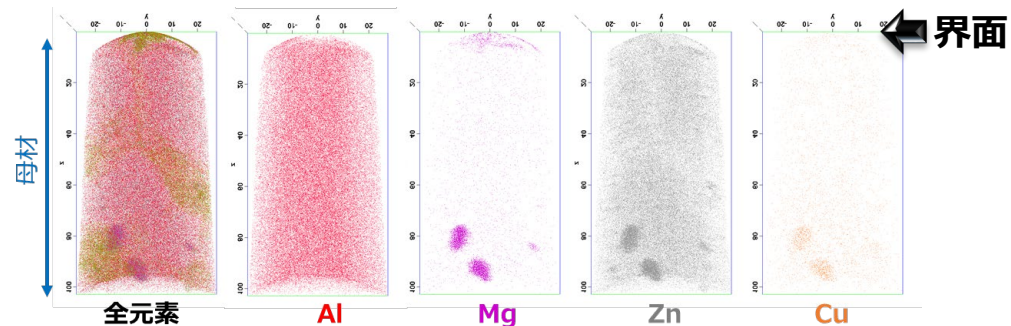
基材：A7075

【微小硬さ試験】

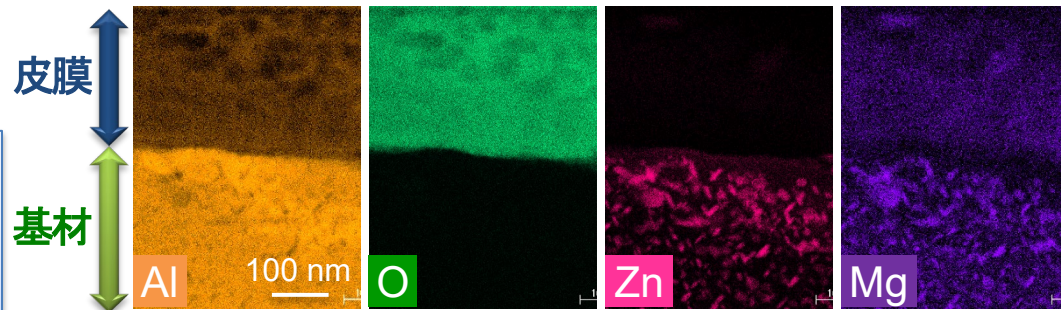


処理条件の最適化で
硬さが2倍以上増加

◆ 皮膜/基材界面近傍のアトムマップ (基材部分のみ) ※皮膜部分は分析できず



◆ 皮膜/基材界面の元素マッピング



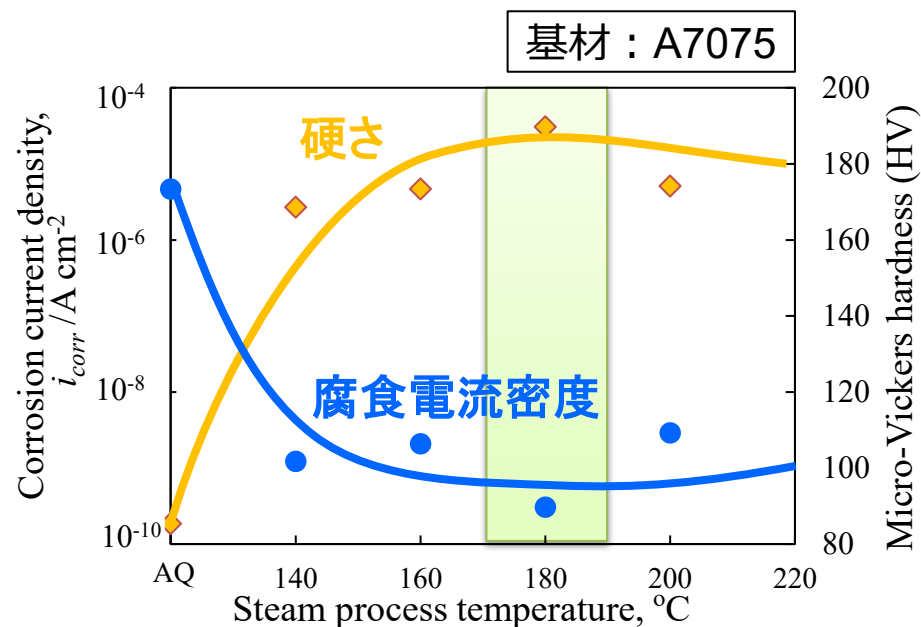
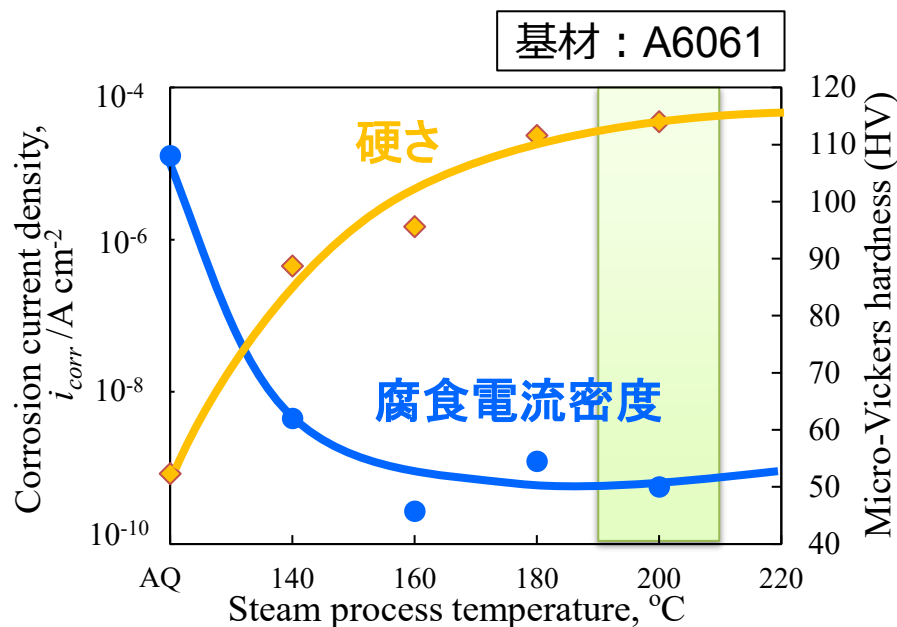
水蒸気による析出現象の誘起



通常の時効処理に匹敵する
大幅な高強度化が実現

- 数nm程度の析出物の存在を確認
- 界面近傍に溶質元素が偏析

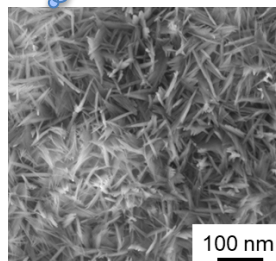
特性（耐食性,強度）のトレードオフの克服



耐食性

A6061 :
腐食電流密度 : **10⁻⁴低下**
A7075 :
腐食電流密度 : **10⁻⁴低下**
(緻密なヘテロ構造皮膜の生成)

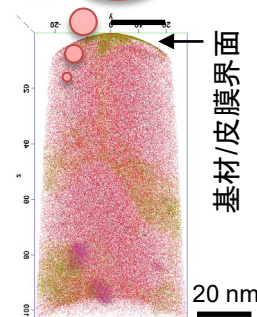
AIO(OH)結晶が緻密に形成



強度

A6061 :
硬さ : **114 HV** (118%向上)
A7075 :
硬さ : **190 HV** (122%向上)
(析出強化相の高密微細形成)

強化相の形成を可視化



水蒸気プロセスにより、耐食性と強度の同時向上を実現

引張応力負荷時のき裂の発生・進展挙動

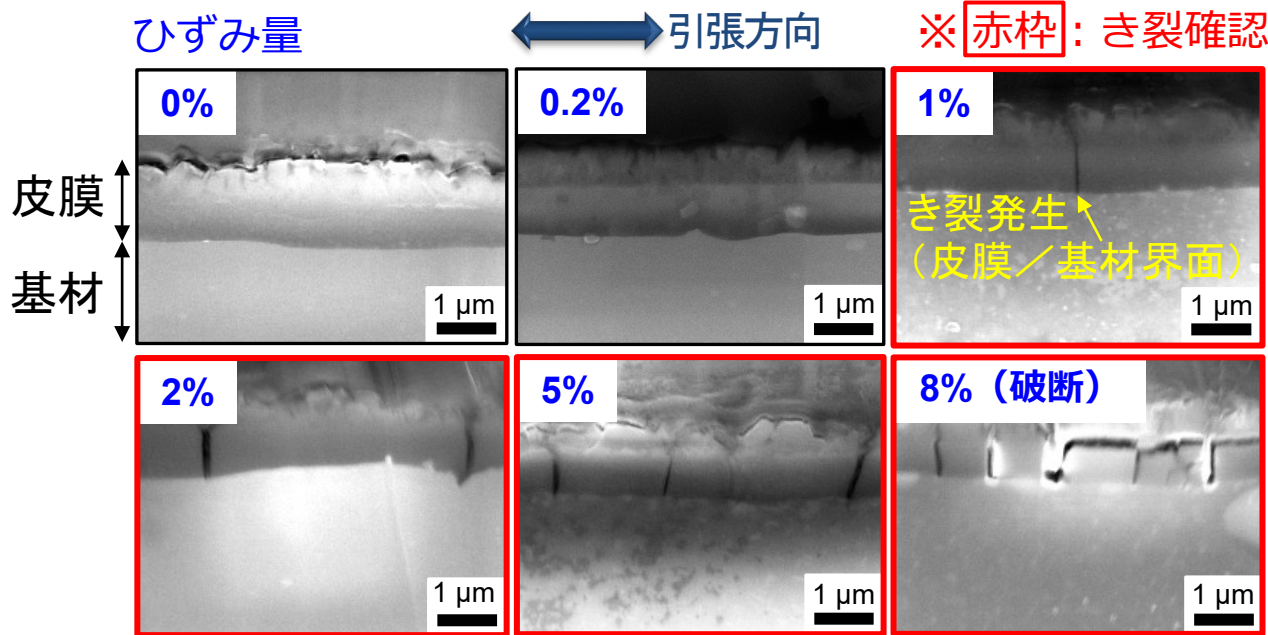


	0%	0.2%	1%	2%	5%	破断
200°C						
240°C						
260°C						
290°C						

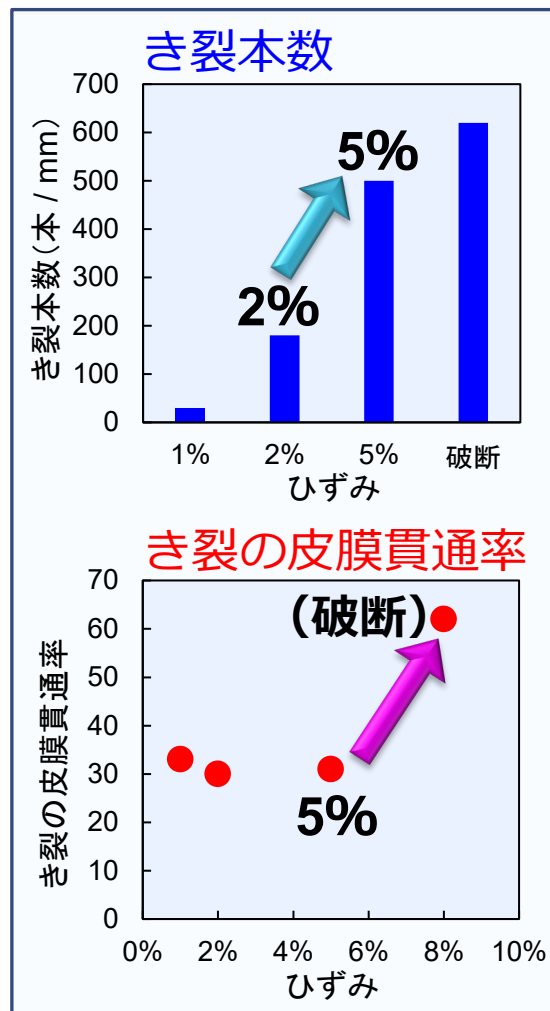
- ひずみが1~2%まではき裂が発生せず、皮膜は高い変形能を有する
- 処理温度が高温(膜厚大)：き裂の幅が拡大するが、皮膜は剥離しない

500 nm

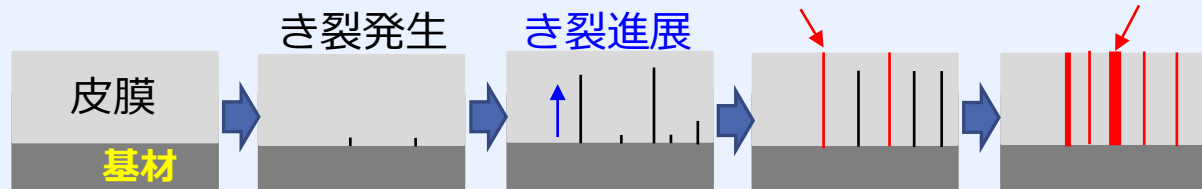
ひずみ量の増加に伴うき裂の発生・進展挙動



基材：A2017



き裂の発生・進展メカニズム



き裂は母材との界面で発生し、皮膜表面に向かって進展して皮膜を貫通後、き裂の幅が拡大

➤ 高い延性を有する (参考) Al_2O_3 の破断伸び：0.07%

➤ 引張応力負荷による皮膜の剥離は生じず、高い密着性を有する

まとめ

水蒸気プロセスを施すことでAl合金をヘテロ構造化&高機能化した結果、以下の知見を得た。

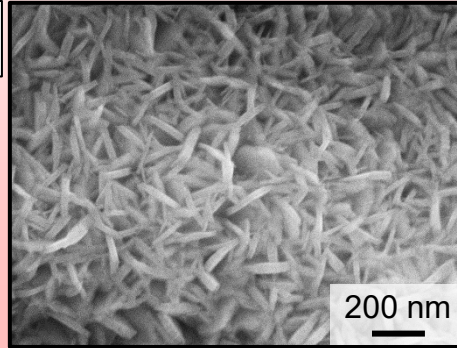
- **【マルチヘテロ構造化】** Al合金表面には水酸化物を主体とするヘテロ構造皮膜を形成できることを明らかにした。基材中には析出が誘起され、特に皮膜との界面近傍で析出密度が増大することを見出した。
- **【耐食性】** 緻密な皮膜（内層）が均一に形成し、これが耐食性皮膜として機能する。内層の緻密化により、**バリア性が向上**する。
- **【強度】** 水蒸気の熱エネルギーによって析出が起こり、析出強化により**強度が増加**する。
- **【皮膜の密着性】** 水蒸気プロセスで形成した皮膜は、高い延性を有する。引張応力負荷による皮膜の剥離は生じず、**高い密着性を有する**。
- **【今後の展望】** **水のみを用いる新しい表面処理技術として、実用化の可能性**がある。様々なヘテロ構造皮膜を創製可能であり、耐食性以外の機能発現も期待できる。

予備スライド

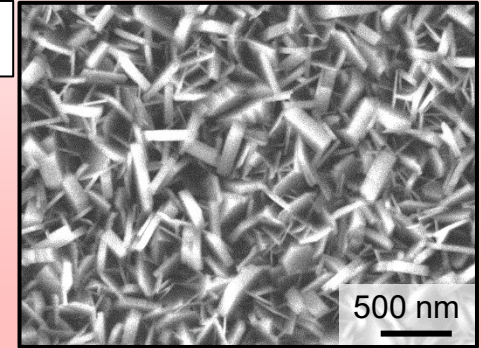
各種Al合金上への皮膜の形成

本研究のターゲット材料

基材:A6061

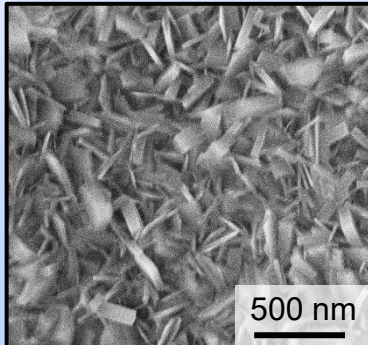


基材:A7075

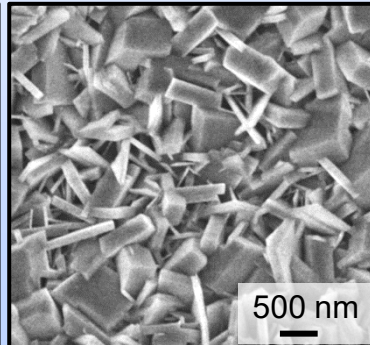


他の合金系

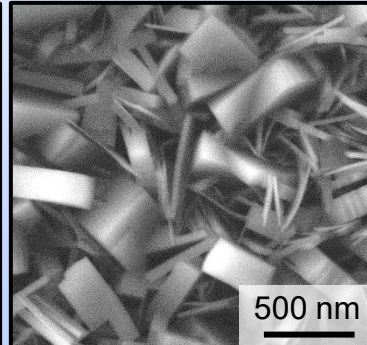
基材:A1050



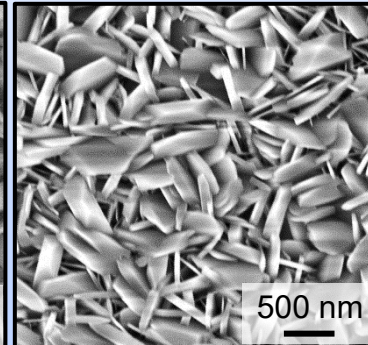
基材:A2017



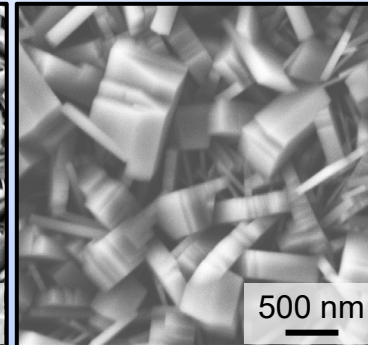
基材:A3003



基材:ADC12



基材:A5052

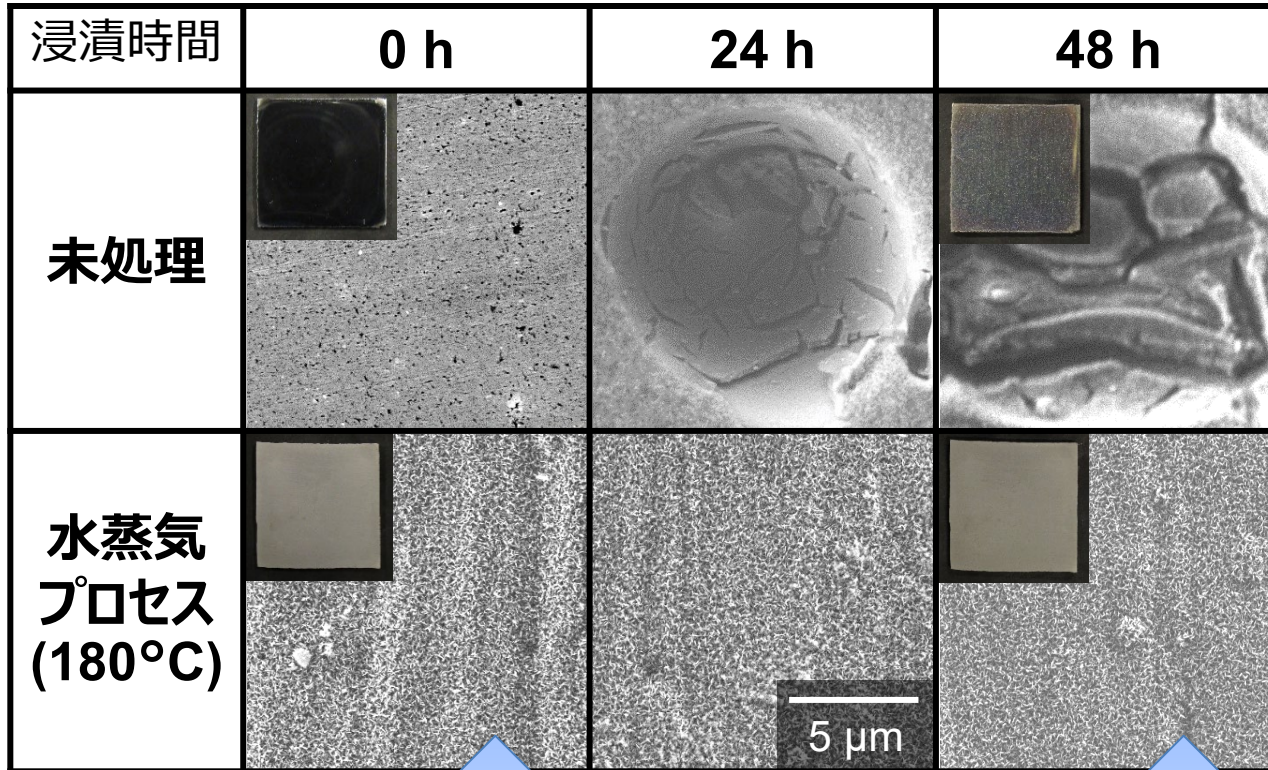


全てのAl合金上への皮膜の形成が可能

耐食性の評価（塩水浸漬試験）

基材：A6061

塩水浸漬前後のAl(OH)皮膜の形態変化

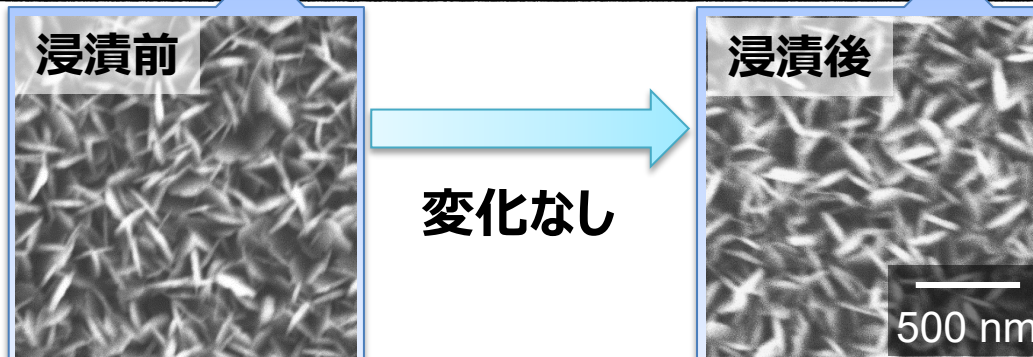


未処理

孔食が至る所で発生し、腐食生成物が確認

水蒸気プロセス (Al(OH)皮膜形成)

Al(OH)皮膜で被覆されることで、孔食が完全に抑制



水蒸気プロセスによって形成された皮膜は塩水試験によるダメージゼロ