

耐熱性に優れた家電用アルシート®

ALSHEET™ with Excellent Heat Resistance for Electric Appliances

真 木 純*
Jun MAKI山 口 伸 一
Shinichi YAMAGUCHI黒 崎 将 夫
Masao KUROSAKI

抄 録

家電用途に使用されるアルシート®（溶融 Al めっき鋼板）の耐熱性を向上させるための考え方と品質特性を述べた。固溶 N を含有する鋼板を用いると、Al めっきの合金層と鋼板界面に AlN 層が生成し、550℃で 200 時間加熱した後も Al めっき層と鋼板との拡散を抑制して Al の光沢を残存させることができる。また耐熱性、耐食性に優れ、かつ食品安全性に優れた家電向けアルシート®QM を開発した。

Abstract

In this paper, the concept to improve the heat resistance at elevated temperature and the performance characteristic of ALSHEET™ (aluminized steels) for electric appliances is described. When the base steel contains soluble N, an AlN layer is formed between Al-Fe-Si intermetallic compound and the base steel, and it inhibits the diffusion of Al and Fe. As a result, the glossy appearance of ALSHEET™ remains after heating at 550°C for 200 hours. Moreover, ALSHEET™ QM with a new chromate free treatment for electric appliances is developed. It has excellent corrosion resistance, heat resistance and food safety.

1. 緒 言

アルシート®は、鋼板に溶融 Al めっきを施した表面処理鋼板で、Al の持つ美しい外観、優れた耐食性、耐熱性と Fe の持つ強度を併せ持つ素材である。特に耐熱性に優れることから、自動車の排気系材料としての適用が 1980 年代以降進み¹⁾、ストーブやガスファンヒーター等熱器具の特に温度が上昇する部位にも適用されている²⁾。また建材としても、穴あき腐食に優れた屋根材として適用されており³⁾、近年では自動車の燃料タンク材⁴⁾、ホットスタンプ工法を適用した高強度自動車部材⁵⁾へもその適用が広がっている。

Al の融点は約 660℃と Zn に比べて高く、めっき層と鋼板の界面に生成する金属間化合物層（以降、合金層と称する）が厚く成長しやすい。この合金層は非常に硬く、脆いため成形時のめっき剥離やめっき損傷の原因となり得る。このためめっき浴中に Si を約 9%添加して合金層の厚みを低減させた Al-Si 合金めっきが施されている。Si は Al と Fe 間の拡散速度を低下させてアルシート®の耐熱性を向上させているとも言われている⁶⁾。家電用途においてアルシート®は耐熱部品に使用される場合が多いため、耐熱性を更

に向上させる検討が行われている。またオーブントースター等では直接食品が接触する部品に適用されることもあり、食品安全性も考慮する必要がある。本稿ではアルシート®の耐熱性向上に関して、めっき層、表面処理皮膜の観点から検討した結果について述べる。

2. アルシート®の高温変色防止技術

2.1 高温耐変色性に及ぼす鋼成分の影響

トースターやストーブ等の熱を発する家電用の部品にアルシート®が使用される際に、Al の高い熱反射性を要求されることも多い。このため熱が加わった後にも熱反射性を失い難いこともアルシート®の備えるべき重要な特性の一つとなる。このような用途に対して、高温耐変色アルシート®が商品化されている。本節では、その考え方と特性について述べる。なお次節において表面処理皮膜の開発について述べるが、本節では表面処理皮膜は施されていない。

アルシート®を加熱した際に、500℃以上でめっき層と鋼板の相互拡散が起こり、Al-Si めっき層は徐々に Al-Fe-Si 系金属間化合物へと変化していく（以降、合金化と称する）。合金化した後のアルシート®は濃灰色あるいは黒色に変色し、熱反射性は大きく低下する。従って高温における耐変

* 八幡技術研究部 主幹研究員 博士（エネルギー科学） 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1-1 〒804-8501

色性を保つためには、合金化し難くする必要がある。

Al めっき鋼板の合金化が開始する温度に対して鋼成分が影響することが知られ⁷⁾、特に鋼中の固溶 N 量の影響が大きいとされている。鋼中の固溶 N は Al めっき浴中で Al と反応し、合金層と鋼板の界面に AlN の層を形成する。図 1 に固溶 N 量が異なる鋼板を用いて Al めっきした後の AlN 層厚みを透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察で測定した結果を示す。固溶 N 量にほぼ対応して AlN 層の厚みが増大し、0.005% 以上の固溶 N を有する鋼成分においては約 200nm の AlN 層が生成する。

こうして生成した AlN 層の合金化開始温度への影響を図 2 に示す。この図において、横軸は高周波グロー放電発光分光法 (GDS) で合金層 - 鋼板界面に現れる N ピークの積分強度とし、これが AlN の量を反映するものとした。変色温度は当該温度で 200 時間連続的に加熱した後の合金化の有無を判定したものである。この図より合金層 - 鋼板界面に生成する AlN 層の厚みが厚くなるほど合金化の開始する温度は高温側へずれていくことが分かる。

従って合金層と鋼板界面に生成する AlN 量を増大させ

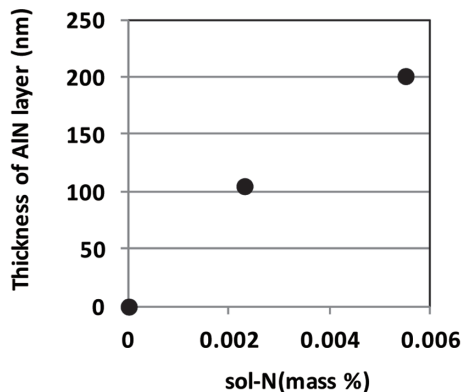


図1 アルシート®に生成する AlN 層厚みに及ぼす鋼中固溶 N 量の影響

Effect of solute N content in steel on the thickness of AlN layer formed between Al-Fe-Si intermetallic layer and steel

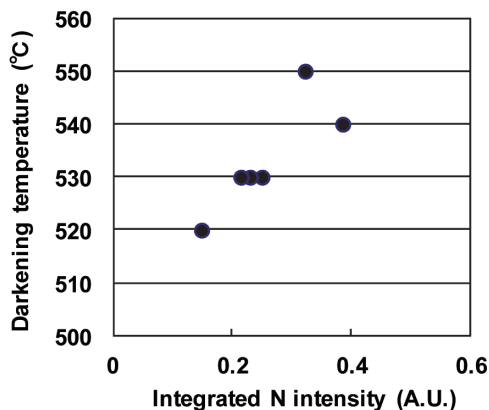


図2 AlN 生成量と表面変色温度の関係 (保定期間: 200 時間)

Relationship between the thickness of AlN layer and darkening temperature after heating for 200 hours

ることで 550℃ まで合金化を抑制することが可能となる。この AlN 層の厚みを制御する手法として、鋼成分だけではなく、Al めっき後の焼鈍も効果があることが知られている。焼鈍温度は 460～500℃、60 分程度が有効であることが報告されており⁸⁾、このような温度域で焼鈍することで、AlN 層の成長がより促進されるためと考えられる。これら工夫を施すことで鋼中の固溶 N 量を低減しても AlN 層厚みを確保することが可能となる。鋼成分、めっき条件等を適正化することで 550℃ まで合金化することのない高温耐変色アルシート®を製造している。

2.2 高温耐変色アルシート®の製品特性

次に高温耐変色アルシート®の具体的な特性について述べる。表 1 に代表的な鋼成分と機械特性を示す。前節において述べたように合金化抑制のためには一定値以上の固溶 N 量が必要である。固溶 N は一般に延性等の材質特性を低下させるため、これを補うため固溶 C を低減した方が材質特性上有利で、極低 C 系としている。

高温耐変色特性に関しては、550℃で 200 時間、あるいは 500℃で 1000 時間加熱した後も合金化による黒変は生じず、Al の外観を保つ。但し加熱条件によっては Al の酸化膜成長に伴う干渉色が現れることがある。通常のアルシート®と高温耐変色アルシート®を 550℃で 200 時間保定期間後の外観写真を図 3 に示す。通常のアルシート®は表面まで合金化して黒変している。これに対して高温耐変色アルシート®は Al の光沢外観を保っている。

また図 4 には耐変色アルシート®を 550℃で 200 時間加熱する前後の断面検鏡写真を示す。この図より分かるよう

表1 高温耐変色アルシート®の代表的鋼成分と機械特性
Typical steel compositions (mass%) and mechanical properties of high temperature colorfast ALSHEET™

C	Si	Mn	P	N	TS (MPa)	El (%)
0.004	0.007	0.25	0.01	0.0025	332	40

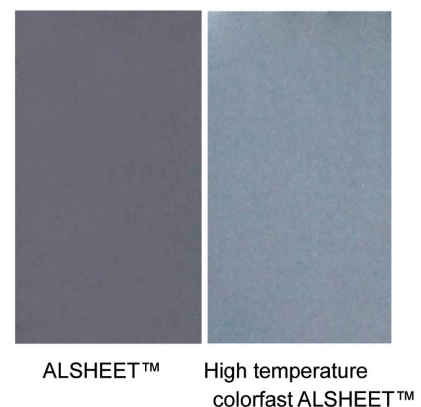


図3 550℃×200 時間加熱後の外観
Visual appearance of high temperature colorfast ALSHEET™ after heating at 550℃ for 200 hours

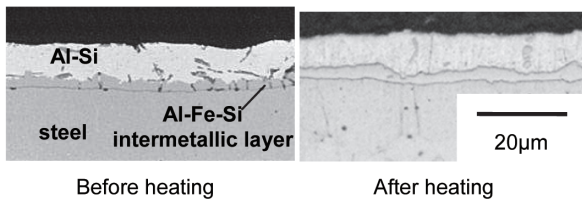


図4 550℃×200時間加熱前後の高温耐変色アルシート®の断面組織

Cross sectional micrograph of high temperature colorfast ALSHEET™ before and after heating at 550℃ for 200 hours

に、550℃で200時間加熱した後も合金層の厚みは殆ど変化しておらず、AlN層はAlとFeとの相互拡散を550℃まで抑制している。しかし温度を560℃以上では24時間以下で合金化することもある。すなわちAlNによるAl-Fe反応抑制について温度の影響が極めて大きい。合金層と鋼板の界面に生成するAlNは560℃以上の温度域でAl、Feの拡散を抑制できなくなり、その機構については未だ不明な点も多い。

3. クロメートフリーアルシート®QMの開発

アルシート®の表面処理として、従来はクロメート処理が用いられてきた。近年、環境負荷低減のために新日鐵住金(株)ではクロメートフリー化を進めてきており、これまでにクロメートフリーアルシート®として自動車排気系材料や燃料タンク用のアルシート®QNを開発してきた⁹⁾。但し、当該表面処理皮膜中には耐食性や加工性改善のため有機物を添加しており、加熱時には皮膜の変色を伴う。家電分野においてアルシート®は良好な耐熱性を利用してオーブントースターやパン焼き器等の食品調理器耐熱部材として目に触れる部品に使用されるため、加熱後の変色は需要家からの指摘事項となる。そこで、耐食性と耐熱変色性に優れた新たな家電用クロメートフリーアルシート®QMを開発することとした。

開発に際して、食品と接触する部品への適用の際の安全性をより高めるため、米国連邦政府の食品・医薬法 Title 21 (21CFR) 化合物リスト（以降化合物リストと称する）にある安全性が確認された元素、化合物から構成される皮膜を検討した。

3.1 開発の考え方

従来クロメート処理と同等の耐食性を確保するため、クロメート皮膜の防食機構であるバリアー効果とインヒビター効果をそれぞれ代替できる化合物を選択することとした。代替化合物の選択要件として、先述した化合物リストの元素、化合物であることとした。

バリアー効果とは水や酸素等の腐食因子を腐食反応回路から遮断するもので、インヒビター効果とは皮膜に疵が付いた箇所皮膜からの溶出成分で自己修復することだめ

きや地鉄の酸化反応を抑制するものである。

バリアー効果を発現する皮膜の要件として、数ある化合物リストの中から300℃以上の耐熱性に優れた化合物として皮膜を形成する無機化合物で、かつ従来のクロム酸化物と同様の安定なpH範囲を有するものとして酸化物A、Bを選択した（以降Oxide A、Oxide Bと称する）。これらの皮膜を形成する薬剤原料となる水溶性化合物も化合物リストより選択した。当該化合物水溶液をアルシート®に塗布、乾燥してそれらの皮膜特性を調査した。

図5に各皮膜を形成させたアルシート®の表面走査型電子顕微鏡（SEM）像を示す。Oxide A皮膜にはクラックがほとんど認められなかったのに対し、Oxide B皮膜には多数のクラックが発生していた。皮膜乾燥時の体積収縮が大きいためと考えられる。

当該材料の5%NaCl溶液中、室温、大気解放下でカソード分極を測定した結果を図6に示す。クラックが認められないOxide A皮膜はカソード反応をより抑制しており、また、図7に示すように塩水噴霧試験（JIS Z 2371）後の白錆発生率でもOxide A皮膜が優れていた。よってOxide Aを皮膜主成分とすることにした。

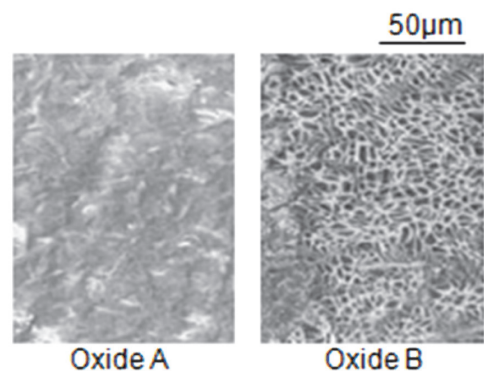


図5 アルシート®に塗布した酸化皮膜の表面SEM像
Scanning electron microscope images of the oxide films on ALSHEET™

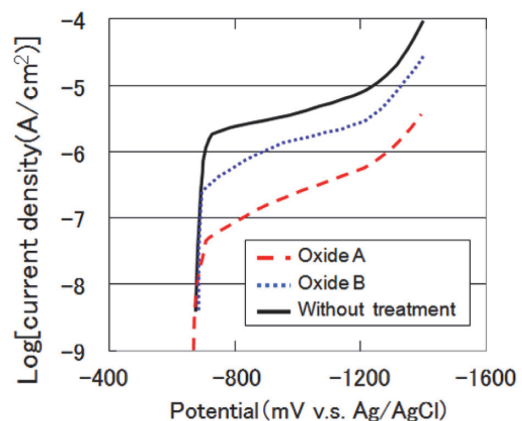


図6 アルシート®の5%塩水中カソード分極曲線に及ぼす酸化皮膜の影響
Effect of oxide film on cathode polarization curve of ALSHEET™ in 5%NaCl solution

次にインヒビター化合物として、化合物リスト中よりインヒビター作用を示す水溶性無機化合物の候補化合物 (X, Y, Z) を選択した。Oxide A 皮膜中に候補化合物が 10mass% 添加となるように調合した水溶液をアルシート® に塗布、乾燥した。候補化合物の加工部におけるインヒビター効果を比較するため、塗布した材料を張り出し高さ 6mm のエリクセン加工した後に塩水噴霧試験に供した。図 8 に塩水噴霧試験 72 時間後の白錆発生率を示す。X, Y, Z 共にインヒビター作用を示し、最も白錆発生面積率が少ない X を採用した。

以上のようにバリアー効果を有する無機化合物皮膜とインヒビター能を示す無機化合物成分との最適組み合わせによりアルシート®QM を開発した。次にアルシート®QM の耐熱家電としての製品特性を述べる。

3.2 アルシート®QM の製品特性

3.2.1 耐食性

アルシート®は耐熱部品として使用されることが多いため、加熱を受けた後に耐食性が大きく低下することは好ましくない。図 9 上段にアルシート®QM (以降 QM 材と称する) と無処理材、クロメート材 (金属 Cr 換算: 10mg/m²)

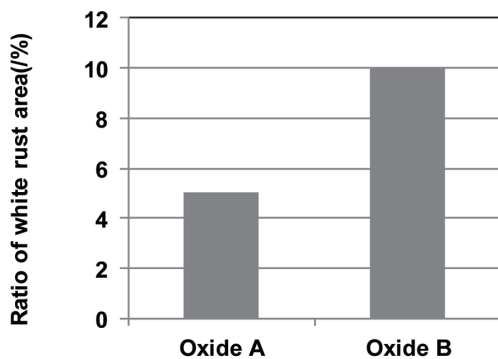


図7 酸化物皮膜処理したアルシート®の塩水噴霧試験 (240 時間後) 耐食性

Corrosion test results of ALSHEET™ with oxide film by means of salt spray 240 hours

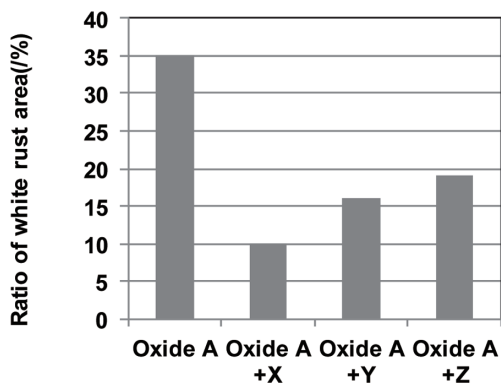


図8 加工後耐食性に及ぼすインヒビター成分の影響
Effect of inhibitor ingredient on the corrosion after forming by Erichsen

の平板を塩水噴霧 72 時間試験した後の外観を示す。無処理材は表面が全面変色するのに対して QM 材はクロメート材と同様に殆ど変色は認められず、良好な耐食性を示した。図 9 下段には 300℃の加熱炉 (大気開放) で 200 時間加熱処理した後に塩水噴霧試験 72 時間試験した試料外観を示す。QM 材に変色はほとんど認められず、加熱後耐食性も良好であった。

3.2.2 耐熱性

図 10 に 300℃加熱炉 (大気開放) 中 200 時間加熱前後での色調変化 (色差 ΔE^*_{ab} , JIS Z 8730 に規定するもの) を比較した結果を示す。QM 材の変色程度はクロメート材や

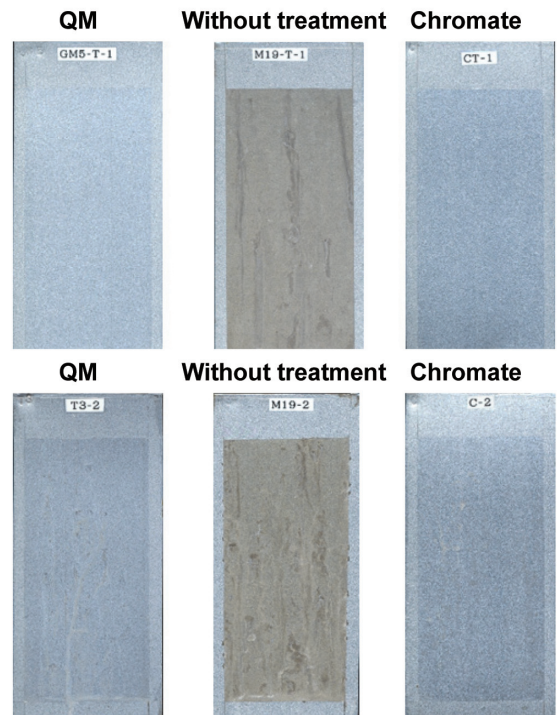


図9 塩水噴霧試験 72 時間後の試料外観 (上段: 後処理まま塩水噴霧, 下段: 300℃× 200 時間熱処理後塩水噴霧)

Appearance of samples after 72 hour of salt spray (upper photos: as treated or plated, lower photos: heated at 300°C for 200 hours)

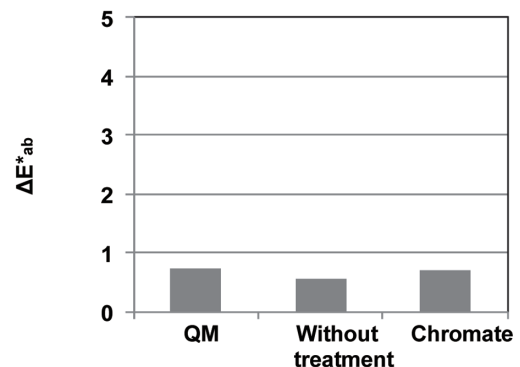


図10 300℃で 200 時間大気加熱した前後の色差 ΔE
Comparison of ΔE after heating at 300°C for 200 hours

表2 高温耐臭・耐煙性試験結果
Result of the reek test during heating at 600°C

	QM	Without treatment	Chromate
Smell	ND	ND	ND
Smoke	ND	ND	ND

無処理材とはほぼ同等で良好であった。

加熱時の臭いや煙の発生状況を調査した結果を表2に示す。600°Cのホットプレート上で44mm径に打抜いた試料を加熱し、検定者が臭いを嗅覚で、煙を視覚（目視）にて判定した。QM材、無処理材、クロメート材のいずれも高温で加熱しても臭い、煙の発生は認められなかった。

以上のように、安全性が確認された原料を用いて設計したアルシート®QMは、優れた耐食性、耐熱性を示した。

4. 結 言

本稿ではアルシート®の家電用途における耐熱性改善に関する技術の考え方と品質特性について紹介した。銅成分、めっき、表面処理皮膜のそれぞれを工夫することで従来よ

りも一層優れた耐熱性と耐食性を有するアルシート®の製造が可能となっている。今後家電用途においてもアルシート®の更なる適用拡大が期待できる。

参照文献

- 樋口征順, 麻川健一, 大森隆之, 藤永実, 山本不二夫, 丸田昭憲: 鉄と鋼. 72, 1029 (1986)
- 庄司健, 中川洋一, 宮武康夫: 日新製鋼技報. 23, 1 (1970)
- 真木純, 伊崎輝明, 田野和広: 表面技術. 51, 1229 (2000)
- 須藤俊太郎: 工業材料. 45, 94 (1997)
- 末広正芳, 真木純, 楠見和久, 大神正浩, 宮腰寿拓: 新日鉄技報. (378), 15 (2003)
- Richards, R. W., Jones, R. D., Clements, D., Clarke, H.: Int. Mat. Rev. 39, 191 (1994)
- 内田幸夫, 片山喜一郎, 伊藤武彦, 広瀬祐輔: 鉄と鋼. 67, S995 (1981)
- 伊藤武彦, 広瀬祐輔, 小西秀樹: 日新製鋼技報. 37, 28 (1977)
- 山口伸一, 黒崎将夫, 伊崎輝明: CAMP-ISIJ. 18, 582 (2005)



真木 純 Jun MAKI
八幡技術研究部 主幹研究員
博士（エネルギー科学）
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1 〒804-8501



山口伸一 Shinichi YAMAGUCHI
八幡技術研究部 主幹研究員



黒崎将夫 Masao KUROSAKI
八幡技術研究部 上席主幹研究員
工学博士