

電池ケース用Ni系めっき鋼板におけるめっき層の加工性および硬さに関する研究

高橋, 武寛

<https://hdl.handle.net/2324/1806989>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



氏 名 : 高橋 武寛

論 文 名 : 電池ケース用 Ni 系めっき鋼板におけるめっき層の加工性および硬さに関する研究

区 分 : 甲

論 文 の 要 約

Ni 系めっきは耐薬品性が優れており、アルカリマンガン乾電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池などのケース用鋼材に広く使用されている。Ni めっき鋼板の需要増加により、めっき鋼板の生産性と連続プレス性の向上が求められている。それらを解決するため、上層に Ni-W 合金めっきを行なった 2 層型 Ni 系めっき鋼板を検討した。Ni-W 合金めっきは熱処理により硬化するため、冷延鋼板に Ni、Ni-W の順に電気めっきし、その後に連続焼鈍すると、最上層に連続プレス時に凝着を起こし難い高い Ni-W、その下層に加工時に割れ難い焼鈍 Ni、めっき層と鋼板との間にめっきの密着性を高める Fe-Ni 拡散合金層を有する理想的な Ni 系めっき鋼板を工程を増やすことなく製造できる。しかし、Ni、Ni-W めっきの硬さおよび硬化機構に及ぼす結晶組織、熱処理の影響については不明な点が多い。そこで本研究では、プレス時の摺動性に及ぼす Ni めっきの硬さおよび硬化機構の影響、Ni-W 合金めっき層の構造と硬さに及ぼす熱処理、下地 Ni めっきの影響について検討した。

一般的な Ni めっき鋼板より加工追従性の高いめっき後焼鈍型の Ni めっき鋼板の諸特性について検討した。通常の Ni めっき鋼板を模擬した、冷間圧延し、焼鈍した後に Ni めっきするタイプの Ni めっき鋼板は、電池ケース形状にプレス成型すると、Ni めっき層にクラックが入り、その部分から腐食が進行することが分かった。それに対して、高加工性 Ni めっき鋼板を模擬した、冷間圧延後に Ni めっきし、その後に連続焼鈍するタイプの Ni めっき鋼板は、電池ケース形状にプレス成型しても、Ni めっき層にクラックが入りにくく、腐食の進行が抑制されることを示した。高加工性 Ni めっき鋼板のプレス成型後における高い耐食性は、めっき層の再結晶による軟化、鋼板と Ni めっき層の界面に形成された Fe-Ni 拡散合金層によるめっき密着性の向上によることを明らかにした。ただし、再結晶した硬さの小さい Ni めっき層は、プレス金型に凝着し易く、連続プレス性を劣化させることが分かった。

プレス時の摺動性に及ぼす Ni めっきの硬さおよび硬化機構の影響について調査した。一次光沢剤としてサッカリンナトリウム、二次光沢剤として 1,4-ブチンジオールを各種濃度で添加した浴により硬さの異なる Ni めっきを作製し、 2μ で摺動性を比較した結果、硬さが大きいほど 2μ が小さく、硬さと 2μ の間には直線関係が認められた。サッカリンナトリウムを添加した浴による Ni めっきの硬化と、1,4-ブチンジオールを添加した浴による Ni めっきの硬化は、前者が後者より微細化の影響を強く受けていること、後者は残留応力の影響を強く受けていることを示唆する解析結果が得られたが、摺動性にそれらの影響は認められなかった。ただし、脆性が高くなることが知られている S を含む Ni めっきを加熱したものは、硬さと 2μ が他の Ni めっきで認められた直線関係から外れ、同様の硬さを持つめっき材に対して 2μ が高く、摺動性が劣ることを示した。硬さと摺動性が直線関係から外れたのは、ドロービード後の SEM 像でパウダリングが確認されアブレイブ摩耗となった場合のみであり、パウダリングが起きない凝着摩耗の範囲内においては、硬い Ni めっきほど摺動性が良好なことが分かった。

系を単純化するため、下層の Ni めっきは行わず、鋼板上に直接 Ni-W 合金めっきをして、その硬さと組織を調査した。熱処理前においては、めっき層の W 含有率が 40.7 mass%までは、Vegard の法則にしたがって、W の固溶量の増加とともに Ni の格子定数は直線的に増加しており、W は過飽和に固溶することを示した。めっき層の W 含有率が 37.1 mass%以下では、電場方向に特定な面が配向する電場配向繊維組織型となり、表面では板状結晶のエッジが露出した形態となった。めっき層の W 含有率が Ni_4W が安定相となる 40.7 mass%以上になると、めっき層は厚さ方向において層状となり、表面は微細な粒状結晶から成り平滑になることが分かった。一方、熱処理後は、W 含有率が 32.6, 37.1 mass%のめっき層では、 Ni_4W が析出し、W 含有率が 40.7~45.3 mass%のめっき層では、 Ni_4W に加えて NiW が微細な状態で全面に析出することを明らかにした。熱処理前においては、めっき層の硬さは W 含有率の増加に伴い増加しており、W 含有率 40.7 mass%で特に大きく増加し、W 含有率 40.7 mass%以上では電流密度の変化にかかわらずほぼ一定であった。硬さが大きく変化する合金組成とのめっき層の組織が変化する組成は一致することが分かった。熱処理後は何れの合金組成においても硬さは増加することを示し、上昇の程度は、W 含有率 40.7 mass%以上で特に高くなることを明らかにした。

Ni-W 合金めっき層の熱処理前後の構造と硬さに及ぼす下地 Ni めっきの影響を調査した。下地 Ni めっきの有りに無しに関わらず何れの電流密度で得られためっき層とも熱処理後は Ni_4W および NiW の析出物が見られた。下地 Ni めっきが無い場合、Fe 素地近傍で粗大な析出物が多数発生したが、Ni めっき有りでは、微細な析出物が生じた。下地 Ni めっきが無い場合、熱処理によりめっき層中の Ni が Fe 素地側に拡散し Fe 素地近傍で W 含有率が増加するのに対して、下地に Ni めっきした場合は、Ni めっきより Ni-W 合金めっき層中に Ni が拡散し Ni-W 合金めっき層中の W 含有率が低下することを明らかにした。また、熱処理前のめっき層中の W 含有率は、下地 Ni めっき有りの方が無しの場合より低かった。下地 Ni めっきを行なうと、めっき層の W 含有率が低下し、熱処理時に下地 Ni めっきからめっき層へ Ni が拡散するため、粗大な W 化合物の析出が抑制された推察した。Ni-W 合金めっき層の熱処理後の硬さは、 Ni_4W および NiW の析出物が均一で 10 nm 以下と微細となる条件下で増加することを明らかにした。

Ni-W 合金めっき層の構造と硬さに及ぼす熱処理時間の影響を調査した。めっき層の Ni の結晶子径は、数秒の熱処理で熱処理前に比べ大幅に増加し、その後は、熱処理時間が増加する程、徐々に大きくなることが分かった。700 °Cでの保持時間が 100, 1000 s と長くなると、 Ni_4W , NiW の析出物は、量が増加し、めっき層上層部で大きさが 100nm 以上となり粗大化した。熱処理を行なうと、何れのめっき層においても熱処理前より硬さは増加しており、その増加の程度は、電流密度を上げて W 含有率を高くしためっき層ほど顕著であることを示した。W 含有率 45mass%のめっき層の硬さは、700 °Cでの保持時間 10 s で最大となり、処理時間がそれ以上になると、徐々に減少することが分かった。めっき層の硬さは、 Ni_4W , NiW の析出物が 10nm 以下と微細な状態で均一に分布した方が増加しており、保持時間 10 s で最適な析出状態になることを明らかにした。