

平成 21 年 4 月 24 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2005～2008  
 課題番号：17360359  
 研究課題名（和文） 耐酸性のあるフッ化物皮膜形成による Mg 合金の表面改質  
 研究課題名（英文） Surface modification for corrosion resistance to acidic solutions on magnesium alloys with forming fluoride films.  
 研究代表者  
 山本 厚之（YAMAMOTO ATSUSHI）  
 兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：70220449

研究成果の概要：熔融状態にした  $\text{NaBF}_4$  にマグネシウム合金を浸漬することにより、合金表面にマグネシウムのフッ化物を形成し、被覆することで耐食性向上を図った。純(3N)マグネシウム、AZ31B、AZ91D、AM60 合金などについてフッ化物皮膜の形成に成功した。また、これら皮膜形成後の試料は、0.1N- $\text{HNO}_3$  溶液への浸漬試験においても耐食性を示し、浸漬後 3.0 ks まで腐食反応を示す水素気泡の発生は認められなかった。塩水浸漬試験(JIS H0541)の結果も良好であり、260 ks 浸漬後も腐食痕はほとんど認められなかった。さらに、クロスカットを施した試料においても、露出したマグネシウム合金素地の腐食はわずかであった。フッ化物皮膜は 2 層構造であり、マグネシウム合金表面に近い側に  $\text{MgF}_2$  層が形成され、その上に  $\text{NaMgF}_3$  層が形成されていることが明らかとなった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	4,800,000	0	4,800,000
2006 年度	4,100,000	0	4,100,000
2007 年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2008 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	15,200,000	1,890,000	17,090,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：マグネシウム合金、耐食性、表面改質、耐酸性

## 1. 研究開始当初の背景

本研究代表者らは、新しい発想に基づいて、マグネシウム合金の従来に無い表面処理法開発の糸口をつかんだ。熔融させた  $\text{NaBF}_4$  中に Mg 合金を浸漬するだけで著しく耐食性を向上させ得ることを示していた。

この手法は試料の形状が複雑であっても適用可能であること、絶縁体であるため、他の種類の金属材料との接触腐食が生じないことなど、いくつかの特長を有していた。

特許はすでに出願していた。

## 2. 研究の目的

研究開始当初のフッ化処理の条件は、723 K で 86 ks としており、高すぎる、長すぎるという欠点があった。そこで、目的の第一をより低い温度で、短時間でも満足な耐食性が得られることとした。

また、耐食性改善に重点を置いたばかりに、皮膜の微細組織の詳細が不明のままであった。これを明らかにすることを目的の第二とした。

さらに、被覆処理を施した試料における腐

食挙動が解明されていなかったため、機構を明らかにすることを目的の第三とした。

### 3. 研究の方法

フッ化物被覆の手法は以前からのものと同様、 $\text{NaBF}_4$ を熔融させてそこにマグネシウム合金を浸漬するだけである。ただし、 $\text{NaBF}_4$ の融点が約673 Kであるので、熔融温度を693 Kとした。その上でまず、浸漬時間と腐食挙動を調べた。熔融させる際に用いるルツボとして、従来は軟鋼製のものを使用していたが、アルミナ製のものも使用した。詳細は研究成果とともに述べる。

### 4. 研究成果

フッ化処理の温度を従来よりも50 K低くして、693 Kとし、処理時間を7.2 ks、および10.8 ksとしてフッ化処理を行った試料について、0.02 N-HCl水溶液を用いた浸漬試験を7.2 ks行った。それら試料のマクロ組織を図1に示す。黒い斑点状の部分は腐食によりフッ化膜が剥離した部分である。未処理の試料は浸漬と同時に激しい腐食が開始する。それに比較すると低温、短時間であっても著しく耐食性が向上しており、この条件で十分と考えられる。

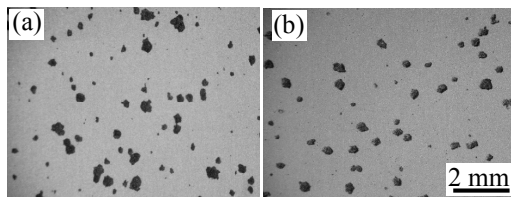


図1 0.02N-HCl水溶液に7.2 ks浸漬後の試料マクロ組織。フッ化処理温度693 K、処理時間7.2 ks (a)、10.8 ks (b)。

しかし、上記酸性溶液への浸漬よりも穏やかな腐食環境と考えられる塩水噴霧試験を行ったところ、図2のような結果となった。試料は10.8 ksフッ化処理を施したものであり、塩水濃度5%、260 ksの試験後である。

注目すべきは、全体に茶褐色を帯びていることと、孔食が生じていることである。フッ化処理の際に軟鋼製ルツボを使用したため、Feが皮膜中に混入したと考えられる。

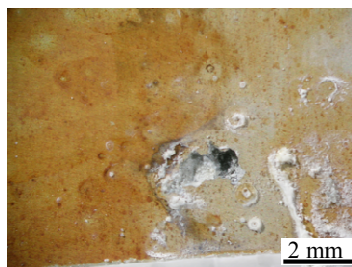


図2 5% NaCl、260 ks塩水噴霧試験後の試料マクロ組織。693 K、10.8 ksのフッ化処理材。

そこで、アルミナ製のつぼを使用してフッ化処理を行った。処理温度693 K、処理時間10.8 ksである。5% NaCl水溶液を使用したJIS H 0541により690 ksの浸漬試験を行った。軟鋼製ルツボを使用して作製した試料との比較を図3に示す。

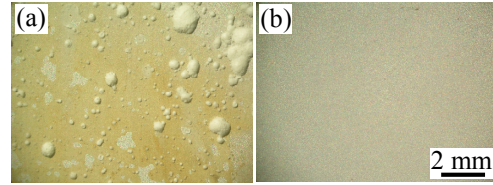


図3 690 ks塩水浸漬後の試料マクロ組織。(a)軟鋼製ルツボ使用、(b)アルミナ製ルツボ使用。

軟鋼製ルツボを使用した試料(a)では、表面が変色し、膨れが生じている部分が見られるが、アルミナルツボを使用した試料ではそれらは見られず、腐食の痕跡は認められなかった。

クロスカットを施した試料についてと同様な比較を図4に示す。軟鋼製ルツボを使用

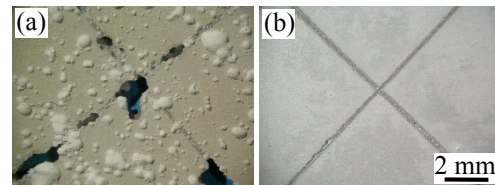


図4 クロスカット試料の塩水浸漬試験後のマクロ組織。(a)軟鋼製ルツボ使用、(b)アルミナ製ルツボ使用。

して作製した試料(a)では、クロスカット部に貫通孔が見られる(青色はバックに置いた紙の色)。のに対して、アルミナ製ルツボを使用した試料(b)では、ほとんど腐食が生じていない。

SEM-EDXにより、皮膜の元素分析を行った結果を図5に示す。軟鋼製ルツボを使用して作製した皮膜にはFeが含まれているのに対して、アルミナ製ルツボを使用した皮膜にはFeは含まれていない。図2、4(a)に見られた孔食は局部電池形成によると考えられる。

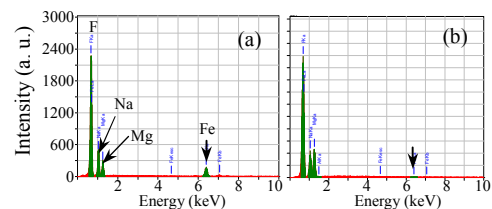


図5 フッ化物皮膜のEDX分析。(a)軟鋼製ルツボ使用、(b)アルミナ製ルツボ使用。

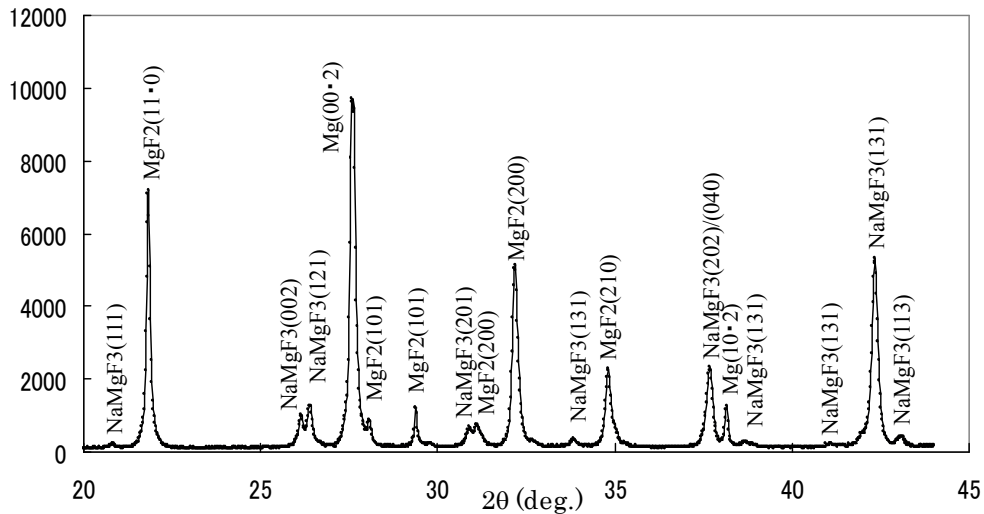


図6 フッ化物皮膜の放射光回折. SPring-8, BL-24XU, ビームエネルギー10 keV.

通常のX線回折装置を用いてフッ化物皮膜の回折測定を行ったところ、マグネシウムの他にNaMgF<sub>3</sub>が検出されたが、非常に弱い回折ピークであった。皮膜が薄いためと考えられる。そこで、SPring-8の兵庫県有ビームライン(BL-24XU)で、入射角を0.5°として表面付近の回折測定を行った。その結果を図6に示す。Mg、NaMgF<sub>3</sub>の他にMgF<sub>2</sub>が検出された。図に示すようにすべての回折ピークがこれらによるものとして指数付けでき、不明な回折ピークはなかった。

NaMgF<sub>3</sub>およびMgF<sub>2</sub>が混在しているのかあるいは層構造になっているのかを調べるため、フッ化物被覆を行った試料の片面から機械研磨を行ってマグネシウム素地を露出させ、その後1% HNO<sub>3</sub>メタノール溶液により化学研磨を行った。溶液中に残留した皮膜をメッシュですくい、TEM観察を行った結果を図7に示す。明暗のコントラストは回折コントラストであり、試料傾斜によって変化した。種々

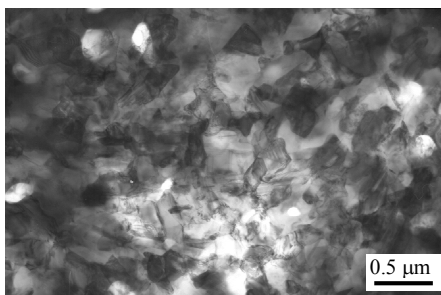


図7 抽出したフッ化物皮膜のTEM像。

の部分から得た電子回折図形の解析結果は、すべてMgF<sub>2</sub>によるものとして指数付けできた。図7は、二つのことを示している。すなわち、1% HNO<sub>3</sub>溶液に対してもすぐれた耐食性を示すのは、MgF<sub>2</sub>であることと、それが非

常に薄いことである。図7の試料は抽出したままの状態を観察したものであり、イオンシニング処理などは施していない。TEMの加速電圧は200 kVであることから、おそらく0.1 μm程度の厚さと推測される。

図6は、皮膜中にNaMgF<sub>3</sub>が含まれることを示しているが、TEM試料中には観察できなかった。図4に示したクロスカットを施した試料の塩水浸漬試験前のSEM像を図8に示す。

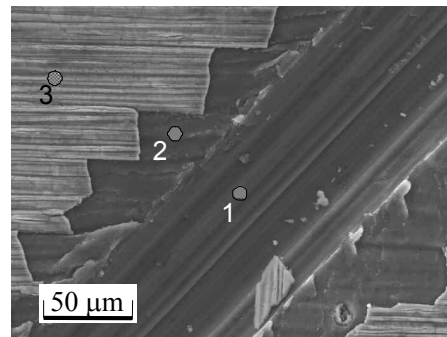


図8 クロスカット部のSEM像。

図中1で示したのはマグネシウム合金素地である。2および3の部分をもとにEDXにより分析した結果、2ではMgとFが検出され、3ではMg、F、Naが検出された。すなわち、2の部分がMgF<sub>2</sub>であり、3がNaMgF<sub>3</sub>である。これらは層状に形成され、NaMgF<sub>3</sub>層がフッ化物層の大部分を占めることがわかった。NaMgF<sub>3</sub>はネイバーライトと呼ばれる岩石の一種であり、耐食性はあるが、脆いため、前述のTEM試料の作製の際には、素地から発生する水素気泡などによって粉砕されたのではないかと考えられる。

フッ化物皮膜を含む試料の断面組織を図9に示す。図にはSEM-EDXによるMg、Na、Fの線分析の結果も示した。通常の二次電子像で

あるが、表面下に明瞭なコントラストで3層の構造が形成されていることがわかる。Mgの線分析結果を見ると、素地に近い2層はマグ

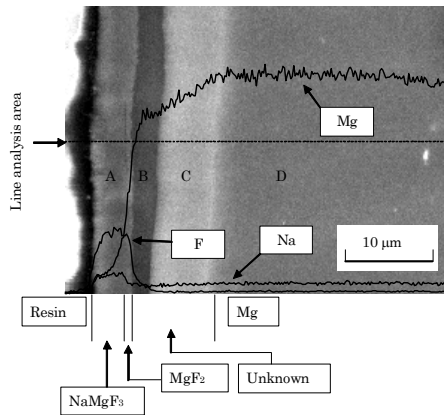


図9 フッ化被覆処理後の試料の表面付近の断面組織と元素プロファイル。

ネシウム合金であると考えられる。B, C層の点分析を行ったところ、B層では合金成分のうちのZn濃度が低く、C層ではZn濃度が高いことがわかった。また、B層では合金成分のMnが検出されなかった。

別の試料の断面をSEM-EBSD (Electron BackScattered Diffraction pattern)解析を行った結果を図10に示す。IPF (Inverse Pole Figure)マップを(a)に、IQ (Image Quality)マップを(b)に示す。赤線で図9のA, B, C, Dに対応する領域を示す。フッ化物層であるA

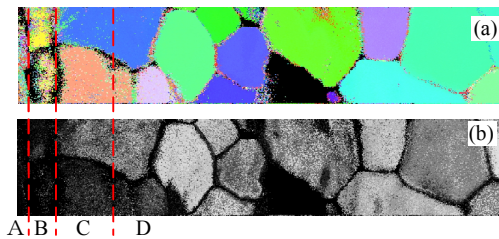


図10 フッ化被覆処理材の断面組織のSEM-EBSD解析。(a) IPF像、(b) IQ像。

の領域までIPFマップに現われているが、IQマップではAは暗いコントラストとなっており、誤認によるものである。一方、B, Cの領域は、IPFマップでは素地とほぼ連続しており、しかもIQマップでもAよりは明るいコントラストとなっている。Cの領域はマグネシウム合金の素地であり、Bは少なくともhcp構造を持った相であると考えられる。

以上に述べた内容は次のようにまとめられる。まず、耐食性については、図7に示したように、耐酸性のあるMgF<sub>2</sub>層の形成により、著しく向上することが示された。TEM観察の結果では、MgF<sub>2</sub>層にピンホールなどの欠陥は認められなかったが、図1に示したように、

酸性溶液に浸漬後のマクロ組織では、処々に孔食が見られるので、数密度は低いピンホールが形成されているとも考えられる。

皮膜中に不純物のFeが混入した場合には、図2に示したように、激しい孔食が生じる。上記ピンホールを通じてFeと素地の間に局部電池が形成され、腐食を促進すると考えられる。クロスカットを施した試料については、図4(a)のように、試料を貫通するような腐食となる。

一方、図4(b)に示したアルミナルツボを使用して作製したフッ化物被覆処理材は、クロスカットを施した場合においてもすぐれた耐食性を示す。マグネシウム合金を塩水に浸漬した際に、著しい腐食が生じるのは糸状腐食であり、全面腐食の場合には水酸化マグネシウムが形成されて保護膜となる。糸状腐食には起点が必要であり、Al-Mn系介在物などが起点となる。しかし、この介在物の数密度は低く、クロスカットにより素地表面に露出する可能性は低い。

さらに、図9に示したように、フッ化物皮膜の下には素地とはZn濃度が異なる層が形成されており、これらが耐食性を改善させている可能性もある。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計19件)

- ①藤尾和樹, 山本厚之, フッ化物被覆を施したAZ31Bマグネシウム合金の耐食性に対する不純物Feの影響, 軽金属, (掲載決定), (2009), 査読有。
- ②K. Fujio and A. Yamamoto, Microstructures in surface layer formed by fluoride treatment on AZ31B magnesium alloy, 熱処理 (Special issue), (掲載決定), (2009), 査読有。
- ③A. Yamamoto, Y. Tsukahara and S. Fukumoto, Recrystallization in wavy roll-formed AZ31B magnesium alloy, 熱処理 (Special issue), (掲載決定), (2009), 査読有。
- ④鈴 拓也, 山本厚之, 福本信次, ヒーター付き波状クロスロール圧延によるAZ31Bマグネシウム合金の集合組織制御, 軽金属, 59, (掲載決定), (2009), 査読有。
- ⑤A. Yamamoto, T. Terawaki and H. Tsubakino, Microstructures and corrosion properties on fluoride treated magnesium alloy, Mater. Trans., 49, 1042-1047, (2008), 査読有。
- ⑥A. Yamamoto, Y. Tsukahara and S. Fukumoto, Recrystallization in wavy form-rolled AZ31B magnesium alloy, Proc. 10th Inter. Conf. on Technology of Plasticity, CD-ROM, ThC1-3, (2008), 査読有。

- ⑦角谷英剛, 藤尾和樹, 浄徳昌宏, 山本厚之, 椿野晴繁, 高純度 Az31 マグネシウム合金における糸状腐食, 日本金属学会誌, **72**, 420-426, (2008), 査読有.
- ⑧A. Yamamoto and Y. Tsukahara, Effects of wavy roll-forming on textures in AZ31B magnesium alloy, Mater. Trans., **49**, 995-999, (2008), 査読有.
- ⑨E. Kakutani, M. Jotoku, A. Yamamoto and H. Tsubakino, Deformation and corrosion behavior of a high purity manganese free AZ31 magnesium alloy, Ad. Mater. Res., **26-28**, 1283-1286, (2007), 査読有.
- ⑩A. Yamamoto and Y. Tsukahara, Textures in AZ31 magnesium alloy induced by repeated cross wavy rolling, Mater. Sci. Forum, **561-565**, 2341-2344, (2007), 査読有.
- ⑪山本厚之, 稲岡秀和, 椿野晴繁, ふっ化物処理をほどこした種々のマグネシウム合金の表面層組織と耐食性, 軽金属, **57**, 55-61, (2007), 査読有.
- ⑫寺脇 翼, 椿野晴繁, 山本厚之, AZ31B マグネシウム合金への高純度マグネシウム被覆とフッ化物被覆の複合表面改質処理による耐食性向上, 軽金属, **57**, 269-273, (2007), 査読有.
- ⑬山本厚之, 寺下 誠, 椿野晴繁, 波状曲げプレス加工を施した AmCa602 および AZ31B 合金の集合組織, 軽金属, **57**, 99-104, (2007), 査読有.
- ⑭角谷英剛, 浄徳昌宏, 山本厚之, 椿野晴繁, Mg-Al-Zn 系マグネシウム合金の冷間圧延による組織変化と不純物元素濃度の影響, 日本金属学会誌, **71**, 249-257, (2007), 査読有.
- 浄徳昌宏, 山本厚之, 椿野晴繁, 高純度マグネシウムの室温塑性変形, 軽金属, **56**, 711-715, (2006), 査読有.
- ⑮玉井利佳, 山本厚之, 椿野晴繁, 高純度マグネシウム蒸着装置の開発と被覆処理材の密着性および耐食性の評価, 軽金属, **56**, 538-542, (2006), 査読有.
- ⑯A. Yamamoto, J. Okuda and H. Tsubakino, Grain refinement in Az31 and AM60 magnesium alloys by a repeated sever bending hot-press technique, Proc. Solid-toSolid Phase Transformation in Inorganic Materials 2005, vol. 2, 623-628, (2006), 査読有.
- ⑰A. Yamamoto, M. Jotoku and H. Tsubakino, Recrystallization in high purity polycrystalline magnesium during cold rolling, Proc. Solid-toSolid Phase Transformation in Inorganic Materials 2005, vol. 1, 635-640, (2006), 査読有.
- ⑱A. Yamamoto, M. Jotoku and H. Tsubakino, Plastic deformation on high purity magnesium

prepared by deposition technique, Mater. Sci. Forum, 488-489, 543-546, (2005), 査読有.

[学会発表] (計 32 件)

- ①藤尾和樹, 山本厚之, フッ化処理を施した AZ31B マグネシウム合金の微細組織と耐食性, 日本金属学会第 142 回大会, 2008 年 3 月 26 日, 武蔵工大.
- ②A. Yamamoto, T. Terawaki and H. Tsubakino, Microstructures and corrosion properties on fluoride treated magnesium alloy, 2nm Asian Symposium on Magnesium Alloys, October 2, 2007, Kumamoto.
- ③山本厚之, 寺脇 翼, 椿野晴繁, フッ化物被覆処理を施した AZ31B 合金の微細組織と耐食性, 日本金属学会第 140 回大会, 2007 年 3 月 27 日, 千葉工大.
- ④寺脇 翼, 山本厚之, 椿野晴繁, 高純度マグネシウム被覆とフッ化被覆による複合表面処理の最適化, 軽金属学会第 111 回大会, 2006 年, 10 月 18 日, 芝浦工大.
- ⑤寺脇 翼, 山本厚之, 椿野晴繁, 高純度マグネシウム被覆-フッ化または腐食酸化によるマグネシウム合金の複合表面改質, 軽金属学会第 110 回大会, 2006 年 4 月 13 日, 北九州.

(他 27 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山本 厚之 (YAMAMOTO ATSUSHI)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：70220449

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

椿野 晴繁 (TSUBAKINO HARUSHIGE)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・  
名誉教授  
研究者番号：00109894

福本 信次 (FUKUMOTO SHINNJI)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・  
准教授

研究者番号：60275310