

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010 ～ 2011

課題番号：22656159

研究課題名（和文） マグネシウムの新規表面処理法・CWD プロセスの開発

研究課題名（英文） Development of CWD process for surface treatment of magnesium

研究代表者

原 信義 (HARA NOBUYOSHI)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40111257

研究成果の概要（和文）：

マグネシウム合金の高耐食化を実現するための新規表面処理プロセスとして、乾湿繰り返し (Cyclic Wet-Dry; CWD) プロセスを開発することを目的として、処理溶液の探索、CWD 条件の最適化、耐食性を検討した。その結果、 $\text{NaCl}+\text{AlCl}_3$ あるいは $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液から出発し、高速、多サイクルの CWD 処理するとハイドロタルサイト ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) あるいはその硫酸イオン置換体が生成し、この皮膜は防食機能を発現することが分かった。

研究成果の概要（英文）：

In order to develop a cyclic wet-dry (CWD) process as a new surface treatment method for improving corrosion resistance of Mg alloys, the composition of starting solution, the process conditions and the corrosion resistance of reaction products have been examined. It was found that hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) or hydrotalcite-like compounds can be formed under well-controlled CWD conditions using $\text{NaCl}+\text{AlCl}_3$ or $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions and they improve the corrosion resistance of Mg alloys.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,900,000	0	1,900,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	360,000	3,460,000

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：腐食防食

1. 研究開始当初の背景

マグネシウムは実用金属材料の中で最も密度が小さいことから、二酸化炭素排出量の根本的削減に向けて自動車などの高速輸送機器の大幅な軽量化を図る上で重要な構造材料であるが、耐高温クリープ性と耐食性に劣ることが問題である。後者に関しては、Mg

が電気化学的に極めて卑な金属であるため、高耐食化を合金化によって実現することは難しく、表面処理が不可欠である。しかしながら、これまでの表面処理は Al 用のプロセス（陽極酸化、化成処理）を一部改良したものがほとんどであり、Mg 固有の化学・電気化学的特性に着目した表面処理プロセスの

検討は少ない。最近、著者らはMgの大気腐食機構の研究を行った結果、露点一定の乾湿繰り返し試験を行うと、湿潤時に発生した局部腐食は乾燥時に完全に再不働態化し、健全部より高耐食化すること、およびそのような保護性を示す腐食生成物は水酸化マグネシウム $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ であることを見出した。このような知見から、従来の表面処理法とは根本的に原理の異なる、乾湿繰り返し操作をプロセスに組み込んだ新規表面処理法を着想するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、汎用Mg合金の表面処理法として乾湿繰り返し (Cyclic Wet-Dry; CWD) プロセスを開発することを目標として、処理溶液の探索、CWD条件の最適化、得られる耐食性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 試料

試料としてはAZ31B (Mg-3%Al-1%Zn) の圧延材 (厚さ2mm) を用いた。15×25mmの試験片を切り出し、その表面はSiC紙を用いて1500番まで湿式研磨した。

(2) CWD処理の検討

図1のように、処理時間を24時間に固定し、その時間内のサイクル数Nを1~8の範囲内で変えた乾湿繰り返しパターンを検討した。露点温度を28°Cとすることで湿潤時の最低温度 T_{min} 、乾燥時の最高温度 T_{max} 、湿潤時の最高湿度 RH_{max} 、乾燥時の最低湿度 RH_{min} を決定した。塩付着量 $1g/m^2$ の条件でCWD処理を行った。

処理液には以下の3種類の溶液を用いた。

溶液 S1 : 0.1M NaCl + 0.01M AlCl₃

溶液 S2 : 0.1M Na₂SO₄ + 0.01M Al₂(SO₄)₃

溶液 S3 : 0.1M NaNO₃ + 0.01M Al(NO₃)₃

(3) 表面観察および分析

試料の表面形態はデジタルカメラによる外観写真撮影および光学顕微鏡観察によ

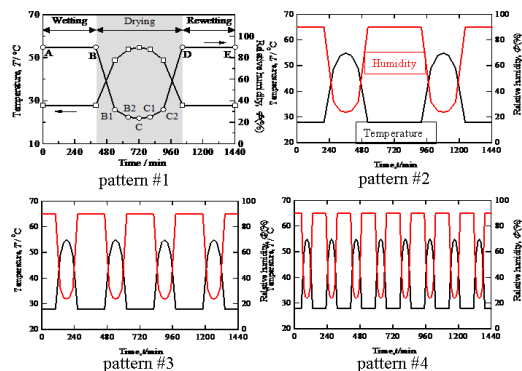


図1 CWD処理における温度湿度サイクル変化パターン

って調べた。また、樹脂に埋め込んだ試料を用いて断面の光学顕微鏡観察を行った。反応生成物の結晶構造と化学組成はX線回折(XRD)およびフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)によって解析した。

(4) 耐食性の評価

耐食性を評価するために、0.1M NaCl 溶液 (25°C) 中におけるアノードおよびカソード分極曲線を動電位法によって測定した。分極は自然電極電位よりも50mVだけ卑 (アノード分極の場合) あるいは貴 (カソード分極の場合) な電位から開始し、電位走査速度は $0.38mV \cdot s^{-1}$ とした。照合電極にはAg/AgCl (3.33M KCl)電極を用いた。

4. 研究成果

(1) CWD処理皮膜の形態

3種類の出発溶液を用いて、図1の各パターンで24時間処理した後の試料の外観写真および光学顕微鏡写真を図2および3に示す。塩化物溶液S1を用いた場合、厚さが場所によって異なる不均一な皮膜が生成した。これに対して、硫酸塩溶液S2を用いると、比較的均一な皮膜が生成した。また、硝酸塩溶液S3を用いた場合には、厚い皮膜は部分的にしか成長せず、全面を被覆することができなかった。いずれの溶液の場合にも、パターン1から4まで変化させること、すなわち24時間当たりのサイクル数を増すほど皮膜

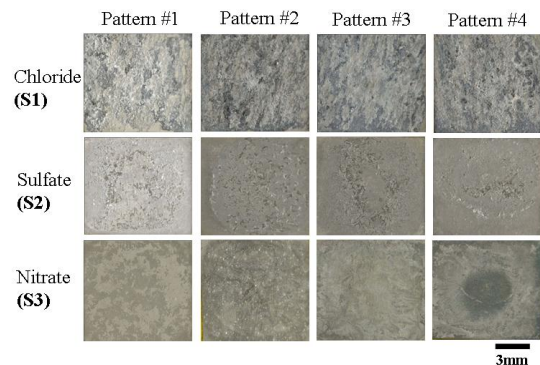


図2 CWD処理後の試料の外観写真

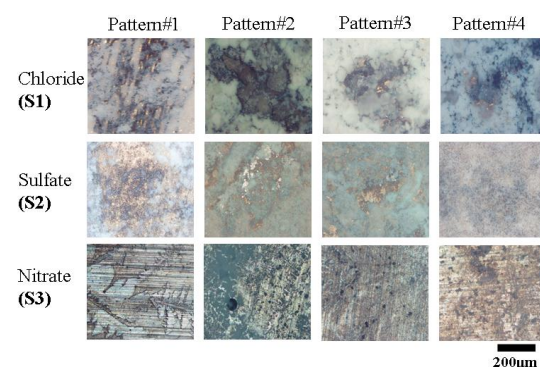


図3 CWD処理後の試料の光学顕微鏡写真

表1 反応生成物のXRDおよびFT-IR分析結果

Treatment solution	XRD	FT-IR
S1 (Cl ⁻)	Hydrotalcite-like Compound + Mg(OH) ₂	Mg _x Al _y (OH) _z CO ₃ nH ₂ O + Mg(OH) ₂
S2 (SO ₄ ²⁻)	Hydrotalcite-like compound	Mg _x Al _y (OH) _z SO ₄ nH ₂ O
S3 (NO ₃ ⁻)	Hydrotalcite-like compound	Mg _x Al _y (OH) _z NO ₃ nH ₂ O

は均一化される傾向が認められた。

(2) CWD 処理皮膜の結晶構造と化学組成

生成した皮膜の結晶構造および化学組成を XRD と FT-IR を用いて解析した。図 4 および 5 に XRD パターンおよび FT-IR スペクトルを示す。XRD ではハイドロタルサイト特有の回折ピークが $2\theta=10^\circ$ 付近に観察された。S1 溶液を用いた場合には、Mg(OH)₂ による回折ピークも認められた。 $2\theta=10^\circ$ 付近のハイドロタルサイトによるピーク位置は出発溶液の組成によってシフトすることから、溶液組成によって層間のアニオン種類が変化しているものと推察される。FT-IR では 3500cm⁻¹ 付近に OH 伸縮振動によるブロードで強い吸収ピークが現れた他、S1 溶液では炭酸イオン、S2 溶液では硫酸イオン、S3 溶液では硝酸イオンに固有の吸収ピークが観察された。これらのことから、表 1 に示ように、S1 溶液ではハイドロタルサイトと Mg(OH)₂ が、S2 および S3 溶液ではハイドロタルサイトの炭酸イオンがそれぞれ硫酸イ

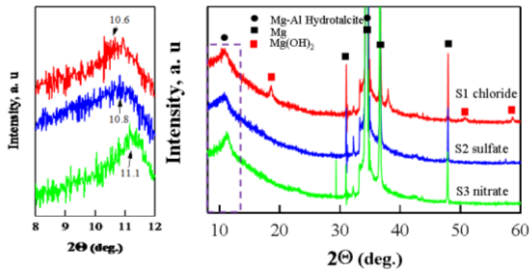


図4 CWD処理した試料のXRDパターン

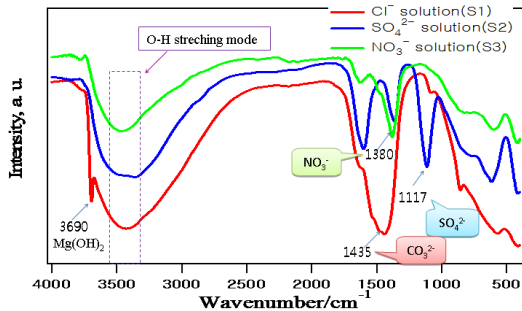


図5 CWD処理した試料のFT-IRスペクトル

オンおよび硝酸イオンによって置換されたハイドロタルサイト様化合物が生成することが分かった。

(3) CWD 処理皮膜の耐食性

S1 溶液を用いて処理した試料を 0.1M NaCl 溶液中でアノードおよびカソード分極し、耐食性の変化を調べた。得られた分極曲線を図 6 に示す。CWD 処理すると、アノード分極曲線上に不働態域による電流のプラトーが明瞭に見られるようになり、ハイドロタルサイト皮膜が保護性を示すことがわかる。 $-1.4V$ 以上の電位における電流の急激な上昇は孔食の発生によるものである。孔食電位はサイクル数の増加と共に上昇し、皮膜の保護性が増すことがわかる。また、カソード電流密度もサイクル数の増加と共に減少しており、皮膜の保護性が改善されることを示唆している。

S2 溶液を用いて CWD 処理した後の分極測定結果を図 5 に示す。S1 溶液を用いた場合と同様に、処理後には不働態域が現れるようになるが、その電位範囲は比較的狭い。孔食電位はサイクル数の増加と共に上昇する。一方、カソード電流密度は S1 溶液とは異なり、サ

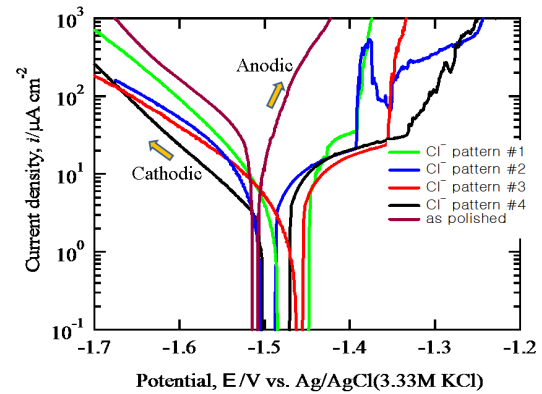


図6 塩化物溶液S1を用いてCWD処理した試料の0.1M NaCl中における分極曲線

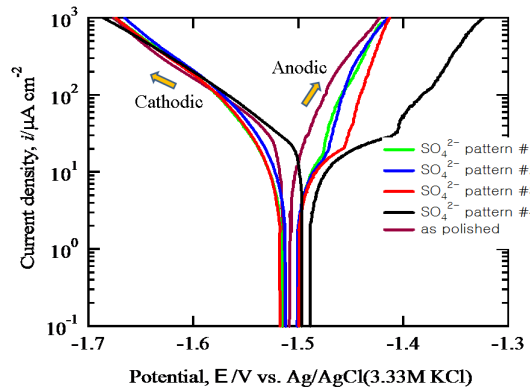


図7 硫酸塩溶液S1を用いてCWD処理した試料の0.1M NaCl中における分極曲線

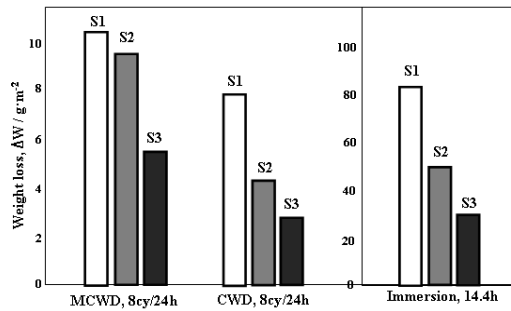


図8 改良CWD処理, CWD処理および単純溶液浸漬処理による試料の質量変化の比較

イクル数を増しても大きく変化せず、ハイドロタルサイト皮膜の組成(層間のアニオン種)によって、皮膜の電気化学的特性が異なることが分かる。

(4) CWD 処理の改良

塩化物系の溶液から出発し、多数サイクルの乾湿繰り返しを行うと、耐食性の良いハイドロタルサイト皮膜ができることが分かった。しかし、図2および3から明らかなように、皮膜は場所的に不均一である。乾湿繰り返し数が $N=8$ の場合、温度および湿度の変化速度が速く、湿潤期間の長さも短い。そのため、試料表面が一旦乾燥すると完全に濡れない可能性があり、このことが皮膜の均一成長を阻害している可能性がある。そこで、各サイクルの湿潤期間の開始時に新鮮な処理溶液を付加し、毎サイクルごとに必ず表面が濡れるように処理法を改良した。

図8に示すように、この改良CWD処理により、試料の質量変化はやや増加したが、単純な浸漬処理に比べると1/10程度であった。ハイドロタルサイトのMg成分は試料の溶解によって供給されるため、試料はある程度溶ける必要があるが、溶けすぎると表面状態が劣化するため、溶解量は必要最小限度に制御

	Surface appearance	Optical micrograph	
		Top view	Cross-sectional view
Modified cyclic wet-dry process (Pattern #4, 8 cycles)			
Cyclic wet-dry process (Pattern #4, 8 cycles)			
Immersion process (51.84ks)			

図9 改良CWD処理, CWD処理および単純溶液浸漬処理した試料の外観写真と表面および断面の光学顕微鏡写真

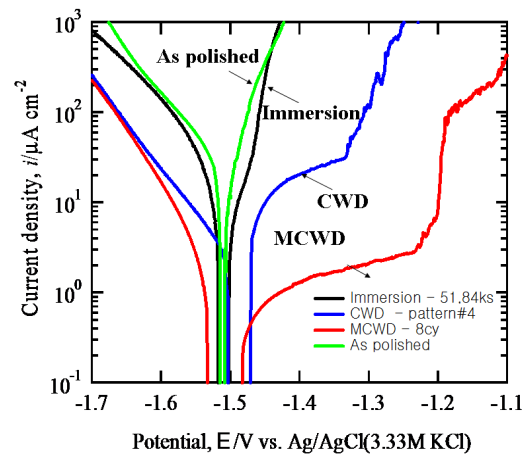


図10 改良CWD処理, CWD処理および単純溶液浸漬処理した試料の0.1M NaCl中における分極曲線

することが重要である。図8の結果より、CWDでは試料の溶解を抑制しつつ反応生成物皮膜を効果的に生成させることができる点で、単純な浸漬処理とは異なることが分かる。

改良CWD処理(MCWD)で生成した皮膜の外観と顕微鏡観察結果を、CWDおよび単純浸漬処理と比較して図9に示す。外観写真、表面および断面の光学顕微鏡写真から、MCWD処理により、皮膜の場所的均一性が格段に改善されていることが分かる。また、単純浸漬の場合のような孔食による深いピットもほとんど観察されない。

図10にMCWD, CWDおよび単純浸漬処理した試料の0.1M NaCl中における分極曲線を示す。MCWD処理により、CWDに比べて不動態維持電流密度が1/10以下にまで減少し、顕著な不動態化効果が現れることが分かる。また、孔食電位も-1.2Vまで上昇しており、局部腐食に対する抵抗性が大きく改善されていることが明らかである。このように、CWD処理を最適化することで、均一なハイドロタルサイト皮膜が生成し、その結果Mg合金の耐食性は著しく改善されることが分かった。

(5) まとめ

塩化物、硫酸塩、硝酸塩溶液を用いる乾湿繰り返し(CWD)処理によって、Mg合金上にハイドロタルサイトあるいはハイドロタルサイトの層間の炭酸イオンを硫酸イオンあるいは硝酸イオンで置換した化合物皮膜を形成できることが分かった。皮膜の厚さおよび形態は処理液の組成によって変化し、またサイクルパターン、サイクル中の溶液の追加の有無などによって変化した。皮膜の耐食性は皮膜の厚さ、均一性および化学組成(層間のアニオン種)によって変化した。塩化物溶液を用い、最適化された改良CWD条件で処

理すると、厚さ数十 μm で、均一なハイドロタルサイト皮膜が生成し、この皮膜は塩化物溶液中で優れた保護性を示すことが明らかになった。

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 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

1. U.K.Cho, Yu Sugawara, Izumi Muto, and Nobuyoshi Hara, Formation of hydrotalcite-like compound films on Mg allo, International Symposium of Materials Integration, 2011 年 12 月 1 日, 仙台江陽グランドホテル

2. U.K.Cho, Yu Sugawara, Izumi Muto, and Nobuyoshi Hara, Development of a New Environmentally-friendly Surface Treatment Method for Improving Corrosion Resistance of Magnesium Alloys by Formation of Hydrotalcite-like Compound Films, 第 58 回材料と環境討論会, 2011 年 9 月 29 日, 名古屋大学

3. U.K.Cho, Yu Sugawara, Izumi Muto, and Nobuyoshi Hara, Formation of Hydrotalcite-like Compounds for Improving Corrosion Resistance of Magnesium Alloys, 日本金属学会 2011 年春期大会, 2011 年 3 月 27 日, 東京都市大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 信義 (HARA NOBUYOSHI)

東北大学大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 40111257

(2) 研究分担者

武藤 泉 (MUTO IZUMI)

東北大学大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 20400278

赤尾 昇 (AKAO NOBORU)

東北大学大学院工学研究科・助手

研究者番号 : 80222503

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :