

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656428

研究課題名(和文) コンビナトリアルアプローチによる高耐食Mg-Li合金の開発

研究課題名(英文) Development of high-corrosion resistance Mg-Li alloy using the combinatorial approach method

研究代表者

赤尾 昇 (AKAO, Noboru)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助手

研究者番号：80222503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、耐食Mg-Li合金材料開発を行うために、IBSD法を用いてLi含有量を連続的に変化させたMg-Li合金薄膜を合成し、合成した薄膜の微視的な各組成部分についてマイクロ電気化学セルを用いた局所電気化学計測を行い、「コンビナトリアルアプローチ」によるLi含有量を連続的に変化させたMg-Li合金薄膜耐食性について検討する。

評価法としては、合成した組成傾斜薄膜の各組成部分におけるマイクロ電気化学計測を行うことで耐食性の評価を行う。また、X線光電子分光法、オージェ電子分光法やin-situエリプソメトリーを用いて、試料の初期酸化過程や不働態皮膜の性状解析を行い耐食性改善機構を明らかにする。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a high corrosion-resistant Mg-Li alloy in aqueous environments, the Mg-Li alloy thin film having continuous Li-content depend on the location on the substrate are synthesized by using the ion-beam-sputter-deposition method. The corrosion resistance on each microscopic continuous part of Mg-Li thin film are evaluated by the local electrochemistry measurement according to the combinatorial approach method.

To estimate of the corrosion-resistant of the specimen on each microscopic part of the film, the local electrochemistry measurement which used a micro-electrochemistry cell are carried out on the same specimen, continuously. In addition, to reveal the improvement mechanism for the corrosion behavior of Mg-Li alloy, the chemical state of the early stage oxidized film and passive film on the Mg-Li alloy are analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), Auger electron spectroscopy(AES) and in-situ ellipsometry on the Mg-Li alloy film depend on Li content.

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：Mg-Li合金 コンビナトリアルマテリアル 高耐食性

1. 研究開始当初の背景

従来の耐食材料開発では、各組成のバルク試料を作製し、それらの耐食性を個別に評価する手法がとられてきた。この方法では材料開発に要する時間が長いという欠点がある。最近、「コンビナトリアルアプローチ」と呼ばれる材料開発法が注目されている。この方法は材料開発の大幅なスピードアップが期待できる方法である。

また IBSD 法を用いると組成を連続的に変化させた薄膜を合成できる。一方、マイクロ電気化学セルを用いると、直径数十～数百 μm の局所測定ができる。この微小電極面内の組成変化は僅か ($\pm 0.05\%$ 程度) であることから、一枚の試料で各組成部分の電気化学計測が可能である。このように両手法を組み合わせることによってコンビナトリアルな耐食材料開発が行える。

2. 研究の目的

本研究では、Li 含有量を連続的に変化させた Mg-Li 合金薄膜を合成し、合成した薄膜の各組成部分についてマイクロ電気化学セルを用いた局所電気化学計測を行い、耐食性について検討する。

試料には Li 含有量を連続的に変化させた Mg-Li 合金薄膜を合成し、合成した薄膜の各組成部分についてマイクロ電気化学セルを用いた局所電気化学計測を行い、耐食性について検討する。

評価法としては、合成した組成傾斜薄膜の各組成部分におけるマイクロ電気化学計測を行うことで耐食性の評価をする。また、X 線光電子分光法、オージェ電子分光法および初期酸化過程の *in-situ* 解析などの不動態皮膜の性状解析を行い、耐食性改善機構を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 組成傾斜 Mg-Li 合金薄膜の作製

本研究に用いる試料は「コンビナトリアルアプローチ」を行うための試料であり、図 1

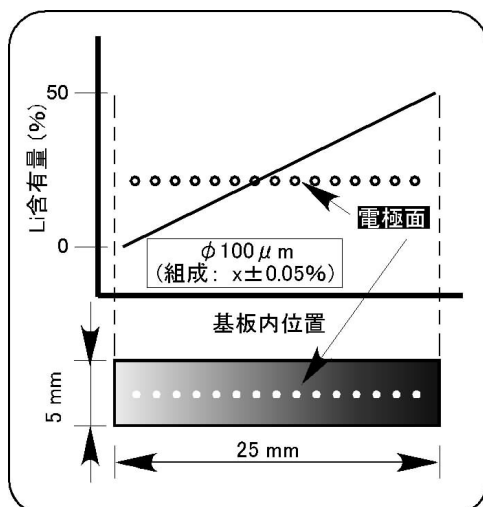


図 1 本研究に用いる試料の概念

に概念を示すような、基板の位置で連続的に試料組成の異なる試料を作製する必要がある。

イオンビームスパッタ蒸着 (IBSD) 法では、ターゲットおよび基板の幾何学的配置条件やイオンソースの動作条件により合成した薄膜の組成および構造が変化するため、最適な成膜条件の検討を行うことが必要である。同一基板内で組成を連続的に変化させるため、ターゲットには Mg 板と Li チップを組み合わせた複合ターゲットを用い、通常回転させる基板ホルダーの回転を止めることで組成傾斜薄膜の合成を行う。最適な成膜条件を決定するため以下の 3 点について検討する。

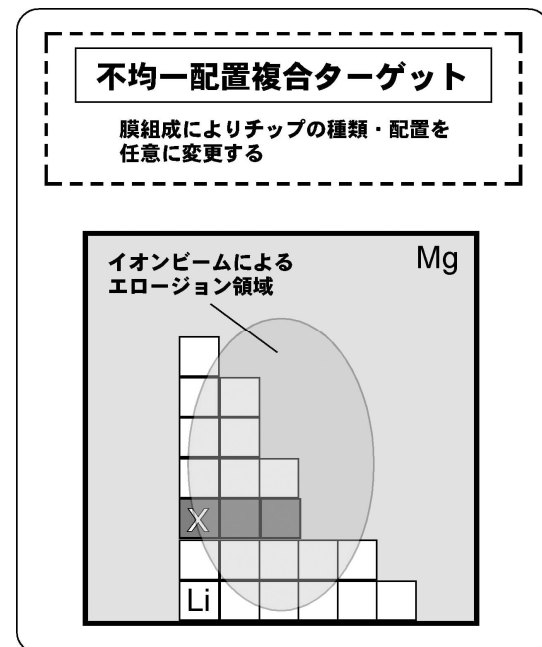


図 2 本研究に用いる IBSD 複合ターゲット

複合ターゲットの不均一性: Mg 板と Li チップを組み合わせた複合ターゲットにおいて Li チップの配置による Li 含有量の傾斜量について検討し、最適なターゲット配置を探索する。(図 2 参照)

ターゲット-基板間距離: ターゲット-基板間距離の違いによる Li 含有量の傾斜量について検討する。

Li チップの導入方法: 空気との反応性の高い Li チップをターゲットとして用いる場合の真空チャンバーへの導入方法を検討する。

(2) ミクロ電気化学セルを用いた各組成部分における電気化学的性質の評価

合成した組成傾斜 Mg-Li 合金薄膜の各組成部分における電気化学的性質の評価を行う。本研究で合成する薄膜は、組成が連続的に変化していることから、先端径数十～数百 μm 以下のマイクロ電気化学セルを用いることで、組成変化の影響を排除した電気化学計測を行う(図 3 参照)。電解液には、1M H_2SO_4 、1M HCl および 1M NaCl を用いる。これら

の溶液中でのアノード分極曲線を測定し、各溶液中における分極挙動と薄膜組成の関係を明らかにする。併せて、従来のバルク合金での研究結果と比較検討することにより、コンビナトリアルアプローチによる耐食材料評価法の妥当性および有効性について実証する。

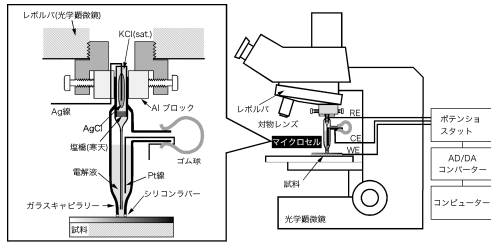


図3 ミクロ電気化学計測システム概略

(3) 組成傾斜耐食 Mg-Li 合金薄膜の合成

Mg の耐食性を改善するために、希土類元素を添加した組成傾斜 Mg-Li 合金薄膜の合成を行う。IBSD 法ではターゲット材料により薄膜合成の最適条件が多少変化するため、3(1)項で行う Mg-Li 合金薄膜の成膜条件を基礎として、Mg-Li 合金における最適成膜条件を検討する。

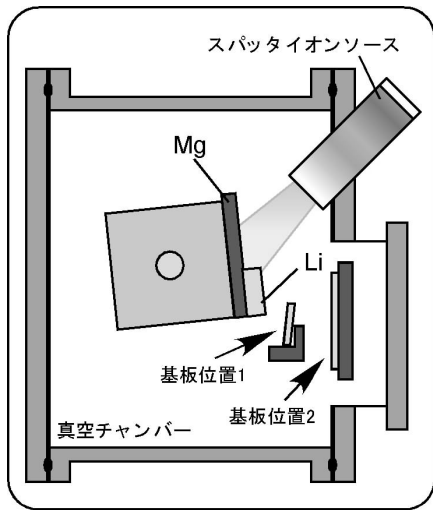


図4 IBSD 装置の概略図

(4) 希土類元素(X)を添加した Mg-Li-X 合金薄膜の各組成部分における電気化学的性質の評価を行う。測定には、組成変化の影響を避けるためにミクロ電気化学セルを用いる。電解液には 0.1M Na₂SO₄ および 0.1M NaCl を用いる。各溶液中におけるアノード分極挙動と薄膜組成の関係を明らかにし、高耐食性を発現する合金組成を明らかにする。

(5) 耐食 Mg-Li 合金薄膜の初期酸化過程の in-situ 解析

本研究で用いる IBSD 装置には図5に示す回転アナライザ型自動エリプソメータが備えられている。このエリプソメータを用いて Mg 合金の耐食性を決定していると考えられる自然酸化皮膜の成長過程を in-situ 解析する。測定は、スパッタ蒸着した後、薄膜を大気に曝すことなく真空チャンバー内に純酸素ガスを導入し、その際のエリプソメータ値の変化を in-situ 測定する。その結果から、薄膜組成と酸化皮膜の成長挙動および光学の性質の関係について明らかにする。さらに、ガスモニタによるガス分析を行い、皮膜成長とガス組成の関係についても明らかにする。

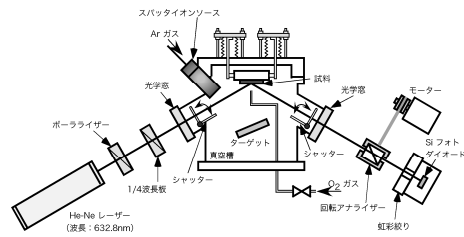


図5 回転アナライザ型自動エリプソメータを備えた IBSD 装置の概略図

(6) Mg-Li 合金薄膜の結晶構造および表面構造解析

Mg-Li 合金薄膜の結晶構造の評価には透過電子顕微鏡を用い、薄膜の結晶性や結晶粒径の観察を行う。また、表面構造を現有的原子間力顕微鏡により評価する。

(7) 自然酸化皮膜および不動態皮膜の化学組成分析

Mg-Li 合金薄膜上に生成した自然酸化皮膜および不動態皮膜の化学組成分析を X 線光電子分光法およびオージェ電子分光法により評価し、電気化学的性質との関係を明らかにする。

4. 研究成果

2011.3.11 に発生した東日本大震災のため、研究棟が被災し、IBSD 装置を含む多くの装置が使用不能となった状況の下での 2012 年度からの本研究のスタートとなった。2014.5 の現在においても、XPS 復旧しておらず、復旧は今年中ぐらいの予定である。また、当初使用予定であった上述の IBSD 装置に組み込まれた in-situ エリプソメータは復旧のめどが全く立っていない。

このような現状のもと、現状で出来るものを行い、2014.7 以降の新棟への移設作業が終わり、実験・研究環境が整い次第、実験を行える環境を準備した。

(1) 組成傾斜 Mg-Li 合金薄膜の作製のための準備

目標の Mg-Li 合金薄膜を作製するためにはモザイク状のターゲットを用いてコンビナトリアルアプローチの可能な試料を作製する予定である。この場合、Li は大気と急速

に反応し炭酸塩などに変質するため、通常の方法でモザイクターゲットを用いることは出来ない。そこで、N₂置換したグローブバック中でLi表面にLi窒化層を生成させ、これをLiの大気劣化に対する不動態皮膜（保護膜）としてモザイクターゲットを組み上げる。

実際の試料作製の際には、はじめにMgターゲット表面に形成されたMg空気中生成皮膜のクリーニングとLiターゲット表面に存在するLi窒化層のクリーニングを長時間行い、表面窒化層、酸化層、炭酸塩層等を十分に取り除いた後に、実験に供する基板上に蒸着し、目的とするコンビナトリアルアプローチを行える試料とする。

(2) ミクロ電気化学システムのための測定環境整備

コンビナトリアルアプローチを行うためには測定範囲が微少領域なるため、仮設プレハブ環境での測定は難しい。このため、防振機構を準備した。また、初年度には顕微鏡に直接接続できるデジタルカメラを購入し、実験結果を記録しやすいシステムを準備した。

(3) その他機器の整備

in-situ エリプソメータは現状では廃止されている。2014.7以降の新棟への移設作業が進み次第、実験に用いる機器の使用環境は順次整えられていくものと考えている。

なおXPSは2014末までに復旧すると予想される。

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0件)

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

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

(3) 研究分担者

武藤 泉 (MUTOH, Izumi)

東北大学・大学院工学研究科・教授