

Development of New Corrosion Protection Techniques for AZ91 D Magnesium Alloy Using Chemical Conversion Coatings and Electroless Metal Plating

(化成皮膜および無電解めっきを用いた
AZ91D マグネシウム合金のための新規表面処理法の開発)

学位論文内容の要旨

マグネシウム合金は、豊富な資源量、軽量、高比強度などの優れた特性を持つため、航空宇宙用材料、自動車や電子・電気製品などへの利用が期待されるが、その一方で耐食性が著しく劣るため、現実的な応用が制限されている。マグネシウム合金に耐食性を付与する効果的な方法は表面の耐食コーティングであり、このため化成処理法、電解および無電解めっき法、アノード酸化法など多くのコーティング法が研究開発されてきている。本博士論文研究では、典型的なマグネシウム合金である AZ91D に高耐食性を付与するための幾つかの表面処理法を開発した。本論文は、このうちアノード酸化併用スズ酸系化成処理法と、化成皮膜を下地とする無電解ニッケルめっき法に関してまとめたものである。

第 1 章はマグネシウム合金の重要性、マグネシウム合金の物理的、化学的、金属学的、機械的特性、腐食特性に関して従来の研究開発動向を概観し、本研究の目的である耐食性表面処理法開発を設定している。

第 2 章は、マグネシウム合金の表面処理に適した新規 Pickling 浴の開発に関して述べている。Pickling 前処理は本質的に酸洗浴中での金属の溶解反応である。AZ91D に従来浴を適用したところ、均一な溶解面が得られなかったため、各種の酸を試験したところ、塩酸水溶液は主にマグネシウムを含む α 相と、アルミニウムを含む β 相の間でカルバニック対を形成して α 相が選択溶解する不均一溶解となり、一方フッ酸水溶液はフッ化物膜で被覆されることで不均一溶解は起こらなかったものの、表面の一部が孔食状に溶解する形態となった。そこで 2 つの酸を適切な割合で混合することにより、均一で孔食のない表面状態を得ることができた。この表面に対して化成処理を施すことで、未処理の合金と比較して良好な化成皮膜を得ることができた。

第 3 章は電気化学的定電位アノード酸化法を併用したスズ酸塩系化成処理法の開発について述べている。従来の自然浸漬による化成皮膜処理過程の電気化学的な解析に基づいて処理プロセスの改善を検討し、化成処理中のマグネシウム合金をアノード酸化することにより、合金表面の不均一溶解を抑制すると同時に、表面付近のマグネシウムイオン濃度を増加させ、化成皮膜の析出を促進する方法を考案した。この手法を実際に用いて実験を行い、最も良好な耐食性を示す化成皮膜を得るための最適なアノード酸化電位条件を得た。これらの条件を適用することで、従来の単純浸漬による化成皮膜と比較して耐食性を大幅に改善した化成皮膜を析出させることができた。

第4章は、3章で新規開発したアノード酸化併用スズ酸塩系化成皮膜生成法のさらなる最適製膜条件を探索するため、浴の温度とpHを変えて皮膜評価を行った。化成皮膜の均一析出、耐食性、欠陥密度などの諸性質は、浴の温度ならびにpHと密接に関係することが確認された。様々な条件で化成処理されたマグネシウム合金をホウ酸塩水溶液中で動電位分極することで耐食性評価を行い、最適な化成処理条件を得た。電子顕微鏡観察より、スズ酸塩系化成皮膜は粒子状の析出物から構成されていたが、最適条件で得られた皮膜は他の皮膜と比較して粒子間の間隙が少なく、またわずかに残存する間隙もさらに小さな析出物で封止された構造であった。これはアノード酸化により積極的にマグネシウム表面を溶解させることにより得られた構造であると推定された。

第5章は、マグネシウム合金上にモリブデン酸塩系化成皮膜を製膜し、その性質を評価した。自然浸漬法で得られた化成皮膜は、 α 相と β 相の不均一溶解により凹凸形状となったMg合金上に製膜された。これに対してアノード酸化を併用した処理では均一な表面形状が得られたものの、化成皮膜にクラックが形成された。EDX測定および電子顕微鏡観察より、ここで得られたモリブデン酸塩系化成皮膜は主に $\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$ から構成され、また多孔質であった。従って、この化成皮膜による耐食性は皮膜の多孔度に依存することが明らかとなった。

第6章は、第5章で作製したモリブデン酸塩系化成皮膜の上に無電解ニッケルめっきを行う耐食皮膜形成について述べている。自然浸漬法で製膜したモリブデン酸塩系化成皮膜は、凹凸のある下地表面上に析出した多孔質の形態をもつが、この形状が無電解ニッケルめっき層を析出させた際に、アンカー効果により良好な密着強度を与えると期待された。この化成処理し陵に対して実際に無電解ニッケルめっきを施した「化成皮膜/ニッケルめっき」複合皮膜は、引っ張り試験において18MPa以上の高い密着強度を示した。電子顕微鏡による表面および断面観察より、複合皮膜は下地の凹凸に対応して凹凸の大きな表面形態であるが、ピンホールがなく、表面を完全に被覆していた。また塩化ナトリウム水溶液中における動電位分極耐食試験においても、高い耐食性が確認された。

第7章は本論文の総括である。

以上、本論文ではマグネシウム合金の利用拡大に際して必要不可欠となる耐食表面処理法に関して、化成皮膜の製膜機構解析から発想した従来に無い新しい電気化学的アノード分極法を併用した化成表面処理法を開発し、またこれとは別に多孔質化成皮膜の弱点を逆用した無電解ニッケルめっき前処理皮膜への応用という新しい発想の表面処理法を開発した。いずれも、従来の表面処理法を上回る耐食性能を得ており、マグネシウムの利用拡大に対して工学的・学術的に寄与するものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 安 住 和 久

副 査 教 授 金 野 英 隆

副 査 教 授 大 塚 俊 明

副 査 教 授 幅 崎 浩 樹

学 位 論 文 題 名

Development of New Corrosion Protection Techniques for AZ91 D Magnesium Alloy Using Chemical Conversion Coatings and Electroless Metal Plating

(化成皮膜および無電解めっきを用いた

AZ91D マグネシウム合金のための新規表面処理法の開発)

マグネシウム合金は、豊富な資源量、軽量、高比強度などの優れた特性を持つため、航空宇宙用材料、自動車や電子・電気製品などへの利用が期待されるが、その一方で耐食性が著しく劣るため、現実的な応用が制限されている。マグネシウム合金に耐食性を付与する効果的な方法は表面の耐食コーティングであり、このため化成処理法、電解および無電解めっき法、アノード酸化法など多くのコーティング法が研究開発されてきている。

本博士論文研究では、典型的なマグネシウム合金である AZ91D に高耐食性を付与するための幾つかの新規表面処理法を開発した。本論文は、このうちアノード酸化併用スズ酸系化成処理法と、化成皮膜を下地とする無電解ニッケルめっき法に関してまとめたものである。

第 1 章では、マグネシウム合金の重要性、マグネシウム合金の物理的、化学的、金属学的、機械的特性、腐食特性に関して従来の研究開発動向を概観し、本研究の目的である耐食性表面処理法開発の目標を設定した。

第 2 章では、マグネシウム合金の表面処理に適した新規 Pickling 浴を開発した。Pickling 前処理は本質的に酸洗浴中での金属の溶解反応である。AZ91D に従来浴を適用したところ、均一な溶解面が得られなかったため、各種の酸を試験したところ、塩酸水溶液は主にマグネシウムを含む α 相と、アルミニウムを含む β 相の間でカルバニック対を形成して α 相が選択溶解する不均一溶解となり、一方フッ酸水溶液はフッ化物膜で被覆されることで不均一溶解は起こらなかったものの、表面の一部が孔食状に溶解する形態となった。そこで 2 つの酸を適切な割合で混合することにより、均一で孔食のない表面状態を得ることができた。この表面に対して化成処理を施すことで、未処理の合金と比較して良好な化成皮膜を得ることができた。

第 3 章では、電気化学的定電位アノード酸化法を併用したスズ酸塩系化成処理法を開発した。従来の自然浸漬による化成皮膜処理過程を電気化学的に解析し、これに基づいて処理プロセスの改善

を検討した。その結果、化成処理中のマグネシウム合金をアノード酸化することにより、合金表面の不均一溶解を抑制すると同時に、表面付近のマグネシウムイオン濃度を増加させ、化成皮膜の析出を促進する方法を考案した。実際にこの手法を用いて実験を行い、最も良好な耐食性を示す化成皮膜を得るための最適なアノード酸化電位条件を得た。これらの条件を適用することで、従来の単純浸漬による化成皮膜と比較して耐食性を大幅に改善した化成皮膜を析出させることができた。

第4章では、3章で新規開発したアノード酸化併用スズ酸塩系化成皮膜生成法のさらなる最適製膜条件を探索するため、浴の温度とpHを変えて皮膜評価を行った。化成皮膜の均一析出、耐食性、欠陥密度などの諸性質は、浴の温度ならびにpHと密接に関係することが確認された。様々な条件で化成処理されたマグネシウム合金をホウ酸塩水溶液中で動電位分極することで耐食性評価を行い、最適な化成処理条件を得た。電子顕微鏡観察より、スズ酸塩系化成皮膜は粒子状の析出物から構成されていたが、最適条件で得られた皮膜は他の皮膜と比較して粒子間の間隙が少なく、またわずかに残存する間隙もさらに小さな析出物で封止された構造であった。これはアノード酸化により積極的にマグネシウム表面を溶解させることにより得られた構造であると推定された。

第5章では、マグネシウム合金上にモリブデン酸塩系化成皮膜を製膜し、その特性を評価した。自然浸漬法で得られた化成皮膜は、 α 相と β 相の不均一溶解により凹凸形状となったマグネシウム合金上に製膜された。これに対してアノード酸化を併用した処理では均一な表面形状が得られたものの、化成皮膜にクラックが形成された。EDX測定および電子顕微鏡観察より、ここで得られたモリブデン酸塩系化成皮膜の主な組成は $\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$ であり、また多孔質であった。従って、この化成皮膜による耐食性は皮膜の多孔度に依存することが明らかとなった。

第6章では、第5章で作製したモリブデン酸塩系化成皮膜を下地とし、無電解ニッケルめっきを行う新規高耐食めっき法を開発した。一般にマグネシウム合金へ密着強度の高いめっきを行うことは困難である。第5章で作成したモリブデン酸塩系化成皮膜は、凹凸のある下地表面上に析出した多孔質の形態をもつが、この形状が無電解ニッケルめっき層を析出させた際に、アンカー効果により良好な密着強度を与えると期待された。この化成処理試料に対して実際に無電解ニッケルめっきを施した「化成皮膜/ニッケルめっき」複合皮膜は、引っ張り試験において18MPa以上の高い密着強度を示した。電子顕微鏡による表面および断面観察より、複合皮膜は下地の凹凸に対応した凹凸の大きな表面形態となるが、ピンホールがなく、表面を完全に被覆していた。また塩化ナトリウム水溶液中における動電位分極耐食試験においても、高い耐食性が確認された。

第7章は本論文の総括である。

これを要するに、筆者は、マグネシウム合金の利用拡大に際して必要不可欠となる耐食表面処理法に関して、化成皮膜の製膜機構解析から発想した従来に無い新しい電気化学的アノード分極法を併用した化成表面処理法を開発し、またこれとは別に多孔質化成皮膜の弱点を逆用した無電解ニッケルめっき前処理皮膜への応用という新しい発想の表面処理法を開発した。いずれも、従来の表面処理法を上回る耐食性能を得ており、マグネシウム合金の利用拡大に対して工学的・学術的に寄与するものである。よって筆者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。