

学位論文題名

Corrosion protection of magnesium alloys by electro-deposition
of metal coatings from aqueous solutions and ionic liquid

(水溶液およびイオン液体からの金属電析コーティングによる
マグネシウム合金の腐食防食に関する研究)

学位論文内容の要旨

資源量が豊富であり、軽量、高い重量比強度といった特徴をもつ金属マグネシウムおよびその合金は、携帯・運輸機器などで今後の利用拡大が期待される資源である。しかしながら、マグネシウムは耐食性が著しく低い卑金属であるためガルバニック腐食などを受けやすく、屋外で使用される機材など実用面での利用拡大が制約されている。そのため、マグネシウム合金に対する耐食性コーティング技術の研究開発が国内外で活発に展開されている。このなかでも耐食性金属めっきは、コストや簡易性の点で利点がある。本博士論文研究では、広く用いられている AZ91D などのマグネシウム合金に対し、水溶液系の Watt 浴からの耐食性ニッケルめっき、および非水溶媒であるイオン液体浴からのアルミニウムめっきを行うための手法を開発した。耐食性に乏しいマグネシウム合金は、めっき処理の各過程において表面にダメージを受けやすく、また合金組成分布と組織構造に起因する表面活性の不均一性により、密着性の良いめっき層を得ることが困難である。そこで、めっきに先立つ表面調整として、表面の保護と均一な活性面を与えるためのジンケート前処理法の最適化を行った。これに続くめっき過程においても、腐食と電気化学の観点からの処理法・電析条件の見直しを行うことで、従来にない高い密着性と欠陥の少ない均一なめっき膜が得られることを示した。

第1章は、マグネシウムおよびその合金の工業的な利用、物理、化学、機械的な特徴、および腐食特性に関して述べられている。マグネシウム合金の防食技術に関する近年の発展を概観し、その問題点、および本研究の目的について述べている。

第2章は、マグネシウム合金のジンケート処理の改善に関して述べている。ジンケート前処理を施した AZ91D 合金表面の電子顕微鏡観察より、亜鉛は主に α 相表面に析出し、ジンケート前処理初期に超音波照射を行うことで β 相表面にも亜鉛析出できることを明らかにした。この置換面に対し、マグネシウムに対するダメージの少ないアルカリ浴を用いて銅電析めっきを行うことで、めっき膜の密着強度を改善することができた。めっき箔裏面の観察より、剥離はめっき/下地界面の銅/亜鉛混在層で起こっていることがわかった。また、銅めっき浴にホウ酸を添加することで、めっき膜の平滑性が改善された。

第3章は、銅イオンを活性化浴に添加する「銅前処理」がジンケート置換面およびめっき膜の品質改善に及ぼす効果に関して述べている。AZ31 に対する通常のジンケート処理では、合金表面の粒界に亜鉛の偏析が起こるため、均一なめっき膜が得られない。これに対して微量の銅イオンを添加した活性化浴に AZ31 合金を浸漬すると、合金表面に微小な銅が高密度で析出し、これに続くジンケート前処理過程において銅微粒子が亜鉛析出の核形成点となるため、亜鉛置換面の亜鉛析出物密度および均一性が改善した。また、この置換面に対して銅を電析させた試料の断面電子顕微鏡観察より、めっきの均一性、銅析出密度、めっき/下地界面の低欠陥密度、および密着強度において大幅な

改善が見られた。こうしためっき膜の改善に関して、電気化学測定、電子顕微鏡観察、エネルギー分散型 X 線分光によりその機構を調査した。

第 4 章は、3 章において AZ31 のめっきに対して大きな改善効果の得られた「銅前処理」を AZ91D 合金に適用した結果を述べている。両合金は組成および組織が異なるため、前処理機構の比較検討を行った。また耐食性めっき膜として、より一般的なニッケル電析膜を製膜した。AZ91D に通常のジンケート前処理を適用すると、 α 相表面で亜鉛の偏析が起こる。これに対して銅前処理を適用した AZ91D 合金では、析出した銅微粒子が電極電位を貴側にシフトさせることで合金の α 相と β 相の両方の表面の均一溶解を促進させるとともに、亜鉛の迅速な置換析出を起こした。これにより、均一かつ高密度の亜鉛析出が短い時間で形成できた。この置換面に対して薄い銅のアンダーコート層を電析した後、ニッケルを電析した。めっき膜の断面電子顕微鏡観察より、欠陥が少ないめっき膜/下地の界面構造が確認され、また密着強度も高いことが明らかにされた。

第 5 章は、イオン液体からのアルミニウム電析条件の最適化に関して述べている。マグネシウム合金に対して耐食性が高く柔軟なアルミニウムめっきを施すことは有効な手段である。本章では、マグネシウム合金へのめっきに先立ち、白金電極に対して AlCl_3 を含む EMIC (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride) イオン液体からのアルミニウム電析を行い、最適な電析条件を検討した。定電流またはパルスカソード分極初期の挙動は、電析条件に依存する電析核形成過程が反映していることが確認できた。電子顕微鏡観察およびインピーダンス測定より、アルミニウム析出粒子サイズはカソード電流密度とともに小さくなること、パルス分極により析出物が平坦化されることなどが示され、析出物の表面粗度とパルス条件の関係などが調査された。アノードパルスを用いたカソードパルス (バイポーラパルス) 分極条件の最適化により、めっきの平坦化および密着強度が改善された。

第 6 章は、4 章で最適化されたジンケート前処理により調整された AZ91D 合金に対してイオン液体めっき浴よりアルミニウムを電気めっきした結果に関して述べている。アルミニウムは α 相、 β 相の両方の表面に均一に析出した。電析物の表面形態は電析条件に依存し、例えばめっき層の緻密さはパルス電析のデューティ比に依存して変化した。最適化されたバイポーラパルス電解条件を用いて製膜したアルミニウムめっきは 11MPa 以上の高い密着強度が得られ、まためっき/下地界面で剥離することはなかった。めっきした試料の耐食試験を NaCl 水溶液中で行い、耐食性の改善が見られた。

第 7 章は本論文の総括である。

以上、本論文では、マグネシウム合金に対する実用的な耐食性めっきを施すために、腐食制御と電気化学制御の観点から基材の前処理およびめっき過程を吟味し、また従来の水溶液浴以外にも新規なイオン液体浴を用いることで、密着性、均一性、低欠陥性の点で従来を大きく上回るニッケルおよびアルミニウムめっきを実現することができた。これらは、将来の利用拡大が期待される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 幅 崎 浩 樹
副 査 准教授 上 田 幹 人

学位論文題名

Corrosion protection of magnesium alloys by electro-deposition of metal coatings from aqueous solutions and ionic liquid

(水溶液およびイオン液体からの金属電析コーティングによる
マグネシウム合金の腐食防食に関する研究)

資源量が豊富であり、軽量、高い重量比強度といった特徴をもつ金属マグネシウムおよびその合金は、携帯・運輸機器などで今後の利用拡大が期待される資源である。しかしながら、マグネシウムは耐食性が著しく低い卑金属であるためガルバニック腐食などを受けやすく、屋外で使用される機材など実用面での利用拡大が制約されている。そのため、マグネシウム合金に対する耐食性コーティング技術の研究開発が国内外で活発に展開されている。このなかでも耐食性金属めっきは、コストや簡易性の点で利点がある。本博士論文研究では、最も広く用いられているマグネシウム合金である AZ91D に対し、水溶液系の Watt 浴からの耐食性ニッケルめっき、および非水溶媒であるイオン液体浴からのアルミニウムめっきを行うための手法を開発した。耐食性に乏しいマグネシウム合金は、めっき処理の各過程において表面にダメージを受けやすく、また合金組成分布と組織構造に起因する表面活性の不均一性により、密着性の良いめっき層を得ることが困難である。そこで、めっきに先立つ表面調整として、表面の保護と均一な活性面を与えるためのジンケート前処理法の最適化を行った。これに続くめっき過程においても、腐食と電気化学の観点からの処理法・電析条件の見直しを行うことで、従来にない高い密着性と欠陥の少ない均一なめっき膜が得られることを示した。

第 1 章は、マグネシウムおよびその合金の工業的な利用、物理、化学、機械的な特徴、および腐食特性に関して述べている。マグネシウム合金の防食技術に関する近年の発展を概観し、その問題点、および本研究の目的について述べている。

第 2 章は、マグネシウム合金のジンケート処理の改善に関して述べている。ジンケート前処理を施した AZ91D 合金表面の電子顕微鏡観察より、亜鉛は主に α 相表面に析出し、ジンケート前処理初期に超音波照射を行うことで β 相表面にも亜鉛析出できることを明らかにした。この置換面に対し、マグネシウムに対するダメージの少ないアルカリ浴を用いて銅電析めっきを行うことで、めっき膜の密着強度を改善することができた。めっき膜裏面の観察より、剥離はめっき/下地界面の銅/亜鉛混在層で起こっていることがわかった。また、銅めっき浴にホウ酸を添加することで、めっき膜の平滑性が改善された。

第 3 章は、銅イオンを活性化浴に添加する「銅前処理」がジンケート置換面およびめっき膜の品質改善に及ぼす効果に関して述べている。AZ31 に対する通常のジンケート処理では、合金表面の粒界に亜鉛の偏析が起こるため、均一なめっき膜が得られない。これに対して微量の銅イオンを添

加した活性化浴に AZ31 合金を浸漬すると、合金表面に微小な銅が高密度で析出し、これに続くジンケート前処理過程において銅微粒子が亜鉛析出の核形成点となるため、亜鉛置換面の亜鉛析出物密度および均一性が改善した。また、この置換面に対して銅を電析させた試料の断面電子顕微鏡観察より、めっきの均一性、銅析出密度、めっき/下地界面の低欠陥密度、および密着強度において大幅な改善が見られた。こうしためっき膜の改善に関して、電気化学測定、電子顕微鏡観察、エネルギー分散型 X 線分光によりその機構を調査した。

第 4 章は、3 章において AZ31 のめっきに対して大きな改善効果の得られた「銅前処理」を AZ91D 合金に適用した結果を述べている。両合金は組成および組織が異なるため、前処理機構の比較検討を行った。また耐食性めっき膜として、より一般的なニッケル電析膜を製膜した。AZ91D に通常のジンケート前処理を適用すると、 α 相表面で亜鉛の偏析が起こる。これに対して銅前処理を適用した AZ91D 合金では、析出した銅微粒子が電極電位を貴側にシフトさせることで合金の α 相と β 相の両方の表面の均一溶解を促進させるとともに、亜鉛の迅速な置換析出を起こした。これにより、均一かつ高密度の亜鉛析出が短い時間で形成できた。この置換面に対して薄い銅のアンダーコート層を電析した後、ニッケルを電析した。めっき膜の断面電子顕微鏡観察より、欠陥が少ないめっき膜/下地の界面構造が確認され、また密着強度も高いことが明らかにされた。

第 5 章は、イオン液体からのアルミニウム電析条件の最適化に関して述べている。マグネシウム合金に対して耐食性が高く柔軟なアルミニウムめっきを施すことは有効な手段である。本章では、マグネシウム合金へのめっきに先立ち、白金電極に対して AlCl_3 を含む EMIC (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride) イオン液体からのアルミニウム電析を行い、最適な電析条件を検討した。定電流またはパルスカソード分極初期の挙動は、電析条件に依存する電析核形成過程が反映していることが確認できた。電子顕微鏡観察およびインピーダンス測定より、アルミニウム析出粒子サイズはカソード電流密度とともに小さくなること、パルス分極により析出物が平坦化されることなどが示され、析出物の表面粗度とパルス条件の関係などが調査された。アノードパルスを用いたカソードパルス (バイポーラパルス) 分極条件の最適化により、めっきの平坦化および密着強度が改善された。

第 6 章は、5 章で最適化されたジンケート前処理により調整された AZ91D 合金に対してイオン液体めっき浴よりアルミニウムを電気めっきした結果に関して述べている。アルミニウムは α 相、 β 相の両方の表面に均一に析出した。電析物の表面形態は電析条件に依存し、例えばめっき層の緻密さはパルス電析のデューティ比に依存して変化した。最適化されたバイポーラパルス電解条件を用いて製膜したアルミニウムめっきは 11MPa 以上の高い密着強度が得られ、まためっき/下地界面で剥離することはなかった。めっきした試料の耐食試験を NaCl 水溶液中で行い、耐食性の改善が見られた。

第 7 章は本論文の総括である。

これを要するに、筆者は、マグネシウム合金に対する実用的な耐食性めっきを施すために、腐食制御と電気化学制御の観点から基材の前処理およびめっき過程を吟味し、また従来の水溶液浴以外にも新規なイオン液体浴を用いることで、密着性、均一性、低欠陥性の点で従来を大きく上回るニッケルおよびアルミニウムめっきを実現することができた。これらは、将来の利用拡大が期待される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。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。