高純度マグネシウム被覆とふっ化物被覆の複合表面改質処理による AZ31B マグネシウム合金の耐食性向上

寺脇 翼*・山本 厚之**・椿野 晴繁***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 57, No. 7 (2007), pp. 269-273

Improvement of corrosion resistance in AZ31B magnesium alloy by the combined surface modification using high purity magnesium coating and fluoride treatment

Tsubasa TERAWAKI*, Atsushi YAMAMOTO** and Harushige TSUBAKINO***

Surface modification by combining high purity (h.p.) magnesium coating intermediate layer and the fluoride treatment has been applied to AZ31B magnesium alloy. The h.p. magnesium coating on AZ31B alloy was formed by vacuum evaporation method. Specimens with and without the h.p. coating are dipped into molten NaBF_4 at 693 K for 10.8 ks to form fluoride layer. Diffraction measurements and residual stress analysis were carried out at synchrotron radiation facility SPring-8, BL-24XU (Hyogo prefecture beam line). The surface layer after the fluoride treatment was composed of NaMgF_3 and MgF_2 phase. Compression residual stress was detected, and the h.p. intermediate layer effectively decreased the compression stress. The fluoride treatment layer on the h.p. magnesium showed high corrosion resistance. The combined surface modification with the h.p. coating and the fluoride treatment improved corrosion resistance by a factor of one half in 0.1 N HNO_3 solution, and by a factor of two in 0.02 N HCl solution, comparing with the fluoride-treated AZ31B alloy without the h.p. magnesium intermediate layer. Because Al-Mn compound, which might precipitate in AZ31B alloy and disturb the formation of the surface fluoride layer, were covered by the h.p. magnesium layer, the corrosion resistance seemed to be improved by the combined surface modification.

(Received December 7, 2006 Accepted April 16, 2007)

Keywords: magnesium alloy, combining surface modification, high purity magnesium, fluoride-treatment, corrosion

1. はじめに

現在、高性能であることや安価であることと同じように、環境に配慮した技術が必要となってきた。とりわけ、京都議定書に代表される温室効果ガス対策は日本国内はもとより世界的に要求されている。自動車などの輸送に伴う排気ガスがこの温室効果ガスの一部を占めていることから、車重の軽量化による排気ガスの削減が重要である。

マグネシウムは比重が 1.74 と実用金属中最も低く、アルミニウムの約 2/3、鉄の約 1/4 である。マグネシウムを自動車などの車体の構造部品に広く用いることができれば、車重の軽量化により排気ガスの削減が可能である。また、再溶解、精錬に必要なエネルギーは、鋳石から新塊を得るのに必要なエネルギーの数 %¹⁾であり、マグネシウムはリサイクル性に優れる。これらのことから、マグネシウムを構造用材料として用いることが強く求められている。しかし、マグネシウムは、実用金属中最も卑な電位を示し、化学的に活性であるため耐食性に劣るという欠点もある。この問題を解決するために新合金の開発が行われているが十分な耐食性を持つものは少な

く、表面処理を施すことが一般的である。マグネシウムの表面処理には一般的にコストの安い化成皮膜処理²⁾が使われている。化成処理には環境負荷の大きい 6 価クロムを含む処理浴が使われている。現在はこれに代わる表面処理法として陽極酸化処理、クロムフリーであるマンガン系化成処理、表面に塗装を施す方法などがある³⁾。しかし、マンガン系化成処理では前処理工程が複雑であり、陽極酸化処理は処理後に封孔処理しなければならない。また、塗装やめっきはリサイクル時の不純物混入が問題となる。

そこで、陽極酸化処理によってできる表面皮膜にはふっ化物が多く含まれている⁴⁾ことからふっ化物に着目し、テトラフルオロほう酸ナトリウム (NaBF_4) を溶解し、そこにマグネシウム合金を浸漬することで、表面をふっ化物で被覆する方法 (ふっ化処理) を提案した⁵⁾。この薬剤はアルミニウム合金の焼結助剤として使用されているが、5000 系アルミニウム合金 (Al-Mg 系) 粉末では表面にマグネシウムのふっ化物が形成されて焼結性を低下すると報告されている⁶⁾。

さらに、高純度マグネシウムは、一般のマグネシウム合金に比べ耐食性に優れているが⁷⁾、Fe, Cu, Ni などの重金属不

* 兵庫県立大学大学院 (〒 671-2201 兵庫県姫路市書写 2167)。Graduate Student, University of Hyogo (2167 Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2201)。

** 兵庫県立大学大学院工学研究科 (姫路市)。Graduate school of Engineering, University of Hyogo (Himeji-shi, Hyogo)。

*** 兵庫県立大学大学院工学研究科 (姫路市) [現在：名誉教授]。Graduate school of Engineering, University of Hyogo (Himeji-shi, Hyogo) [Present: Emeritus Professor]。

Table 1 Chemical composition of the AZ31B alloy substrate (mass%)

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
3.01	0.91	0.41	0.006	0.002	<0.001	0.002	residual

純物元素が微量でも混入することにより耐食性が著しく低下する⁸⁾。そこで、当研究室では、マグネシウムの蒸気圧がそれらの元素より著しく高いことを利用し⁹⁾、マグネシウム合金に高純度マグネシウムを真空蒸着することで、耐食性向上を試みてきた。

これらの手法により、マグネシウム合金の耐食性は向上した¹⁰⁾。そこで、これらの手法を組合せ、マグネシウム合金の中でも特に比重が低く比較的加工性に優れている AZ31B マグネシウム合金に施し、耐食性を向上させることを目的とした。また、高純度皮膜の有無における腐食挙動の変化を調べた。

2. 実験手法

供試材には市販の AZ31B マグネシウム合金を用いた。この化学組成を **Table 1** に示す。試料の寸法は、およそ 25 mm×25 mm として、試料の端に $\phi 5$ mm の穴を固定用にあげた。被覆処理を施す面について、エメリー研磨を #2000 まで施した。

高純度中間層を作製するための真空蒸着では、蒸発源に純度 99.9% マグネシウム (3N-Mg) を用いた。蒸発源の温度は 973 K とし、基板の温度は 523 K とした。

ふっ化処理として、るつぼ中で NaBF_4 粉末を大気中 523 K で 86.4 ks 保持して脱水し、その後 693 K で保持し熔融させ熔融塩を作製した。その熔融塩中に AZ31B 合金基板をニクロム線で吊り 10.8 ks 浸漬した。その後、表面に付着した NaBF_4 を除去するためイオン交換水で表面を洗浄した。

ふっ化皮膜の表面について、放射光施設 SPring-8 の BL-24XU (兵庫県有ビームライン) での放射光 (SR) 回折測定を行った。ビームのエネルギーは 10 keV であった。また、それぞれの試料について、側傾法を用いた残留応力測定を行った。

耐食性は、レーザ顕微鏡観察下、試料ステージ上に設置したシャーレに、0.1 N の HNO_3 水溶液または 0.02 N の HCl 水溶液を入れ、試料を浸漬し、その場観察を行うことで評価した。

また、HCl 水溶液に浸漬した後の初期水素気泡発生直後の試料を用い、気泡発生源周辺を走査電子顕微鏡 (SEM) による微細組織観察および付属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) による元素分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 各試料の表面層

ふっ化処理前の AZ31B 合金と高純度皮膜およびふっ化処理後のそれぞれの試料を **Fig. 1** に示す。ふっ化処理により白色の皮膜が形成されることは前報¹¹⁾のとおりである。AZ31B 合金にみられる方向性のあるきずはエメリーによるものである。一方、高純度皮膜はファセットを持つ結晶粒からなり、AZ31B 合金基板まで達する欠陥は見られなかった (b)。ふっ化処理後の試料にもエメリーによる方向性のあとが見られた

Fig. 1 Microstructures of the specimens.

(a) AZ31B alloy substrate after emery polishing, (b) after the h.p. deposition coating, (c) after fluoride-treatment without the h.p. intermediate layer, (d) after the fluoride treatment with the h.p. intermediate layer. Photos (e) and (f) are higher magnification images for the specimens of (c) and (d), respectively.

(c)。また、高純度膜の結晶粒の形状はふっ化処理後も残存した。

AZ31B 合金にふっ化処理を行った試料の表面の詳細な X 線回折を行うために SPring-8 の BL-24XU で SR 回折測定を試みた。入射角を 0.5° で固定し、 2θ のみ走査して表面付近の回折を測定した。得られた結果を **Fig. 2** に示す。AZ31 合金にふっ化処理を行った試料の回折を行った前報¹²⁾では不明なピークが 1 つ見られたが今回は見られなかった。その他は前報¹²⁾同様に Mg, NaMgF_3 , MgF_2 による回折ピークであると指数付けできた。基板の違いによるふっ化皮膜表面への影響はないものと思われる。

高純度被覆なしでふっ化処理を施した試料、および高純度被覆後ふっ化処理を施した試料の残留応力を側傾法にて測定した。その結果を **Fig. 3** (a), (b) に示す。Fig. 2 に示したように、Mg, MgF_2 , NaMgF_3 の回折ピークが互いに重なっており、解析に適したピークは少ないが、高角度で強度の高い NaMgF_3 の (202) 面を選んだ。 NaMgF_3 のポアソン比は 0.3、ヤング率は 75.6 GPa ¹³⁾とした。入射角を 1° としたためにカウント数が低く、弱いピークであったが、得られた回折ピークより残留応力を $2\theta \cdot \sin^2 \phi$ 法により算出すると、高純度中間層

Fig. 2 SR diffraction pattern obtained on the specimen fluoride-treated at 693 K for 10.8 ks.

Fig. 3 SR diffraction patterns for (202) NaMgF₃ peak.
(a) the fluoride-treated AZ31B alloy, (b) the fluoride-treated with the h.p. intermediate layer

のない試料で 171 MPa の圧縮残留応力が、高純度中間層のある試料で 125 MPa の圧縮残留応力があることがわかった。NaMgF₃/Mg のモル体積比が 2.4 であることから残留応力が圧縮となったと思われる。また、高純度 Mg は AZ31B 合金より変形応力が低いため、高純度中間層が応力を緩和して、残留応力が低下したものと考えられる。

3.2 耐食性

ふっ化処理を施した試料が食塩水に優れた耐食性を示すことは前報¹²⁾で示したとおりであり、試験に要する時間が長くなると考えられた。ふっ化物相が MgF₂ と NaMgF₃ からなることは上述の通りであり、このうち MgF₂ は、硝酸に溶解することが知られている。そこで、塩水浸漬に代わり 0.1 N の HNO₃ 水溶液に浸漬し、レーザ顕微鏡で直接観察を行った。その結果を Fig. 4 に示す。(a), (b), (c) は AZ31B 合金に直接ふっ化処理を施したものであり、(d), (e), (f) は高純度層を形成した後ふっ化処理を施したものである。(a) に見られる気泡は、浸漬の際に付着したものである。初期気泡発

Fig. 4 In-situ observation of the corrosion reactions in 0.1 N HNO₃ solution for the fluoride treated specimens without the h.p. intermediate layer: (a) to (c), and with the h.p. inter layer (d) to (f). Arrows in each micrograph indicate the hydrogen bubbles. Testing durations are 0.1 ks for (a) and (d), 1.2 ks for (b), 1.8 ks for (e) and 5.4 ks for (c) and (f).

生までの時間は、AZ31B 合金に直接ふっ化処理を施したものが 1.2 ks であるのに対し、高純度層を形成した後ふっ化処理を施したものでは 1.8 ks と中間層の有無により 1.5 倍の耐食性を示した。前報¹²⁾に比べ気泡発生までの時間が短いのは、ふっ化処理時間を短縮したため、ふっ化皮膜の膜厚が薄くなったことによるものであろう。

硝酸水溶液に 5.4 ks 浸漬した後の試料断面を Fig. 5 に示す。(a) は AZ31B 合金に直接ふっ化処理を施したものであり、ふっ化膜が破壊された後は半球状に腐食が進行した。高純度層を形成した後ふっ化処理を施したもの (b) では、ふっ化膜が破壊後、腐食は高純度皮膜の粒界から腐食が始まり、高純度層と基板との界面で腐食が進展していた。これは、高純度中間層が平坦ではなく、粒界の部分に基板までは届かないが、浅い隙間があるために、その位置ではふっ化皮膜が薄くなっているためと思われる。高純度中間層の有無にかかわらず最終的には半球状の腐食痕になった (c)。腐食の進行の形態には中間層の有無は影響しなかった。

耐食性は溶液により大きく違うことが一般的に知られている。そこで、HNO₃ 水溶液のほかに、マグネシウム合金にとって苛酷な環境である 0.02 N の HCl 水溶液中でのその場観察も行った。腐食過程を Fig. 6 に示す。また、腐食前と 1.8 ks 浸漬後のマクロ組織を Fig. 7 に示す。AZ31B 合金に直接ふっ化処理を施した試料 ((a), (b), (c)) では浸漬後 0.2 ks で気泡が多数発生したが、高純度層を形成した後ふっ化処理を施した試料 ((d), (e), (f)) では 0.5 ks まで気泡の発生を抑制していた。また、Fig. 7 に示したように、1.8 ks 浸漬後の

Fig. 5 Cross sections of the specimen after the immersion test in 0.1 N HNO₃ solution for 5.4 ks. (a) without the h.p. intermediate layer (b) and (c) with the h.p. intermediate layer

Fig. 6 In-situ observation of corrosion reactions in 0.02 N HCl solution. Without the h.p. intermediate layer: (a) to (c), with the h.p. intermediate layer: (d) to (f). Testing durations are 0.1 ks for (a) and (d), 0.2 ks for (b), 0.5 ks for (e) and 1.8 ks for (c) and (f).

Fig. 7 Macrostructure of surfaces before and after the corrosion test in 0.02 N HCl solution for 1.8 ks. The fluoride-treated AZ31B alloy without and with the h.p. intermediate layer, (a) and (b), respectively. After the corrosion test on the fluoride-treated AZ31B alloy without and with the h.p. intermediate layer, (c) and (d), respectively.

試料表面を観察すると、(c) 中では腐食の痕が 10 mm² あたりに 20 個程度存在しているのに対し、(f) では 4 個となった。高純度層を形成した後ふっ化処理を施すことによって耐食性が向上していることがわかった。

3.3 腐食の起点

ふっ化皮膜は全面腐食ではなく局部腐食を示した。腐食の起点となるものが形成されていると考えられた。これを明らかにするために、0.02 N の HCl 水溶液に浸漬し、初期気泡が発生した直後の試料を用い、気泡発生箇所の SEM/EDX 分析を行った。SEM 観察の結果を **Fig. 8** に示す。AZ31B 合金に直接ふっ化処理を施した試料 (a) では、腐食の起点に **Fig. 1** (e) に示したふっ化物とは異なる組織が観察された (b)。一方、高純度層を形成した後ふっ化処理を施した試料 (c) では腐食痕が円錐状になっており、腐食の起点には特異な組織は観察されなかった (d)。Fig. 8 中、矢印で示した部分の EDX 分析結果を **Table 2** に示す。AZ31B 合金に直接ふっ化処理を施した試料の腐食の起点 A では、高濃度の Al および Mn が検出され、Al-Mn 系の介在物であることがわかった。いくつかの点で分析を行ったが、組成のばらつきが大きく、Al は 5~12%、Mn は 10~20% であった。Al-Mn 系介在物が溶融 AlBF₄ と反応して生成した相と考えられた。一方、高純度層を形成した後ふっ化処理を施した試料では Mg 以外の金属元素は 1% 以下であった。3.2 で述べたように結晶粒界が腐食の起点になっているものと考えられた。

4. 結 言

AZ31B マグネシウム合金の耐食性向上を目的とし、高純度マグネシウム蒸着とふっ化物被覆処理の複合表面処理を行った。得られた結果は以下の通りである。

(1) ふっ化物皮膜の残留応力は約 170 MPa の圧縮であり高純度層を形成した後ふっ化処理を行うことにより約 125 MPa

Fig. 8 Surface microstructures after the corrosion test on 0.02N HCl solution for 0.3ks. (a) the fluoride-treated specimen without the h.p. inter layer, (b) enlarged image of the area A shown in (a). (c) specimen with the h.p. inter layer, (d) enlarged image of the area B shown in (c). Arrows in (b) and (d) show the positions for EDX analyzes tabulated in Table 2.

Table 2 Qualitative analysis for the positions indicated by the arrows in Fig. 8

(a) at the point (b) in Fig. 8		
element	Vol%	mass%
F	34	51
Na	17	20
Mg	<0.5	<0.5
Al	5.7	6.0
Mn	38	20
Fe	3.9	2.0
Zn	<0.5	<0.5

(b) at the point (d) in Fig. 8		
element	Vol%	mass%
C	10	15
O	31	36
F	22	22
Mg	31	24
Al	0.4	<0.5
Fe	1.2	<0.5
Zn	1.3	<0.5

まで緩和された。
(2) 0.02N-HCl 水溶液中への浸漬試験の結果、高純度層を形成した後ふっ化処理を施した試料では、AZ31B 合金に直接

ふっ化処理を施した試料に比較して、腐食反応の生成物である水素気泡の発生が遅延された。
(3) AZ31B 合金に直接ふっ化処理を施した試料の腐食の起点には Al-Mn 系の生成物が観察された。一方、高純度層を形成した後ふっ化処理を施した試料の腐食の起点は高純度皮膜の粒界であった。

参 考 文 献

1) 日本マグネシウム協会編：マグネシウム技術便覧，カロス出版，(2000)，55-70.
2) 芹田一夫：表面技術，**53** (2002)，178.
3) 日本マグネシウム協会編：マグネシウム技術便覧，カロス出版，(2000)，311-351.
4) S. Ono, T. Osaka, K. Asami, and N. Masuko: J. Electrochem. Soc., **143** (1996), 62-63.
5) A. Yamamoto, T. Ohse and H. Tsubakino: Mater. Sci. Forum, 475-479 (2004), 505-508.
6) 大槻真人，河野 道：粉末および粉末冶金，**36** (1989)，723-726.
6) 高谷松文，橋本和明，戸田善朝：軽金属，**48** (1998)，352-353.
7) J. D. Hanawarut, C. E. Nelson and J. A. Peloube: Trans AIME 147 (1942), 273-299.
8) O. Kubaschewski and E. LL. Evans: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Prees, New York, (1958), 225.
9) 山本厚之，福本信次，渡邊 淳，菅原加名，椿野晴繁：軽金属，**50** (2000)，619-620.
10) A. Yamamoto and H. Tsubakino: Proc. 1st Asian Symposium on Magnesium Alloys, Oct. 11-14, 2005, Jeju, Korea.
11) 山本厚之，稲岡秀和，椿野晴繁：軽金属，**57** (2007)，57-61.
12) Y. Zhao and D. J. Weidner: Phys. Chem. Miner., **20** (1993), 419-424.