マグネシウム合金への耐食性アルミニウムめっきプロセスに関する考察

安住 和久*
上田 幹人*・于 航*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 64, No. 1 (2014), 15-20
© 2014 The Japan Institute of Light Metals

Prospect of corrosion resistive aluminum plating process on magnesium alloys

Kazuhisa AZUMI*, Mikito UEDA* and Yu FANG*

Keywords: zincating, ionic liquid, molten salt, adhesivity

1. はじめに

マグネシウム (Mg) は軽量で比強度が高く、資源量も豊富でリサイクル性に優れ、毒性がなく生体親和性も良好なことから、国家戦略的な金属材料として考えられており、輸送機関や生体材料等への広範な利用拡大が期待されている。その一方で、可燃性、プレス性などに難があるほか、耐食性が著しく劣るため、実際の利用は携帯電話やノートパソコンのフレーム等の室内用途に限られている。このため、Mg合金に実用的な耐食性を付与するための各種の手法、例えば合金成分の調整、熱酸化やアノード酸化による酸化皮膜形成、シリケート膜や化成膜による被覆、湿式 (物理) めっきおよび乾式 (化学) めっきなどが研究開発されている。Mg合金への耐食性付与に関する最近の研究に関しては、文献¹⁾にまとめられている。耐食性めっきに関しては、欠陥がなく下地との密着性が良好なめっき膜の形成が他の金属よりも重要である。Mgは酸化還元電位が -2.366V と低く、Niなどの耐食性めっき膜はこれより貴な電位であるため、めっき膜にピンホールや欠損部が存在すると、侵入した水分がMg下地と広い面積のめっき膜をカップルさせて深刻なガルバニック腐食を進行させる。まためっき膜の密着強度が低いと、剥離等によりめっき膜に亀裂などのダメージを与え、やはり腐食起点となる。しかしMg合金の場合、高い密着強度を得るのが難しいようである。一般に湿式めっきは多くのプロセスを経るが、浴の組成やpHによってはMg合金が腐食して溶解反応が継続したり、基板表面に腐食生成物の沈殿を生じることにより、コーティング層との緻密な結合が妨げられるためである。Paurbaixダイアグラム²⁾によれば、MgはpH 11.5以下で腐食を受けるため、これ以下のpHの処理浴ではMg合金下地の腐食反応を考慮しなければならない³⁾。またこれ以上のpHでは

Mgは不動態化するが、Mgは「Passivation金属」であるため表面に水酸化物等の厚い皮膜を生成し、表面の電導性が低下したり、析出物との強固な結合を阻害する。また置換反応のようなMgの溶解を必要とする反応は進行しない。プロセスの進行に伴って試料表面近傍のpHが変化する場合、Mg表面は腐食状態と不動態の間を遷移することになり、意図せぬ溶解や水酸化物の沈殿等が発生する。これは電析初期などで下地表面が次第に析出物で覆われて閉鎖空間になってゆく過程で起こりえる。したがってめっきの各プロセスにおける腐食状況を考慮し、これを抑制したり、場合によっては加速させることで、望ましい析出層あるいは界面構造を得るようにプロセスを設計する必要がある。図1に、筆者らがこれまで行ってきたMg合金への耐食性コーティングのプロセスを示す。本解説では、上述のような観点から、主に耐食性Alめっきを得るための各プロセスの考え方に関して紹介する。

図1 マグネシウム合金への湿式コーティングプロセスの例

* 北海道大学大学院工学研究院物質化学部門 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)。Laboratry of Electronic Materials Chemistry, Faculty of Engineering Materials Chemistry Functional Materials Chemistry, Hokkaido University (Kita 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628). E-mail: azumi@eng.hokudai.ac.jp

受付日：平成25年7月29日 受理日：平成25年8月22日

図2 30秒間ピッキング処理した後のAZ91D合金表面の顕微鏡像。処理浴はそれぞれ(a) 0.5mass% HCl, (b) 0.5mass% HF, (c) 0.25mass% HCl+0.25mass% HF

2. 具体的プロセスの例

2.1. 酸洗処理

めっき処理の実プロセスにおいて、試料は機械加工・研磨されたあと、アルカリ浴洗で脱脂され、表面酸化物等を溶解除去するために各種の酸水溶液により酸洗処理される。基板の表面形態は後続の各種処理の均一性や最終のめっき形態に影響するため、酸洗処理において溶解反応が均一に進行することが重要である。特に、代表的な実用合金であるAZ91Dの場合、Mgリッチな α 相とAl濃度の高い β 相が酸溶液によって異なる溶解特性を示す(図2)。例えば0.5% HCl塩酸水溶液中では α 相と β 相がカップリングして α 相が優先溶解し、一方、0.5%ふっ酸水溶液中では不溶性 MgF_2 層で被覆された合金表面の一部が活性溶解して溶解痕を形成し、いずれも不均一な溶解形態となる。そこで塩酸とふっ酸を適切な濃度(0.25% HCl+0.25% HF)で混合し、それぞれの溶解機構を抑制することで、酸溶解による表面形態を均一化することができた⁴⁾。

2.2. 活性化処理およびジンケート処理

活性化処理では、基板表面に後続の反応に対する活性を付与する。Mgは水溶液環境で容易に酸化されることから、酸化物や水酸化物等からなる表面層を酸洗処理でいったん除去しても直ちに再酸化されて比較的厚い皮膜で再び被覆されることが考えられる。このような表面層は電子移動反応に対する障害となるため、Mg合金上に直接めっき膜を電析すると、析出形態が不均一で密着強度が非常に低い電析膜しか得られない。このため、めっき過程においてMg合金表面を溶解反応から保護するとともに、電析反応に対する活性を与えるために、ジンケート処理によるZn中間層の生成が用いられる¹⁾。ジンケート処理では、 Zn^{2+} イオンを含むジンケート溶液にAlやMgなどの卑な金属基板を浸漬し、基板表面の溶解反応と同時にZnを置換析出させることで基板表面をZn層で被覆する。ただし、Znの析出密度は基板の組成や表面状態に極めて敏感である。特にAZ91Dの場合は α 相と β 相がZn置換析出反応に対して電気化学的活性の異なる2種類の電極面とし

て作用するため、ジンケート処理においてZnは α 相表面に優先析出する一方、 β 相にはあまり析出せず不均一な置換面となる。このような不均一析出に関しては、超音波照射などで改善することもできるが、 β 相表面における密着強度はあまり改善されない⁵⁾。

我々は以前Alへのジンケート処理の前工程として、微量の Cu^{2+} イオンを含む活性化溶液にAl基板を浸漬し、Al表面にCu微粒子を高密度で置換析出させるCu前処理に関して報告した⁶⁾。この処理では、CuとAlとの大きな酸化還元電位差によりAl基板表面の組成や形状のわずかな違いにかかわらずCuが析出し、また Cu^{2+} イオン濃度が極めて低いために個々の析出Cu微粒子はあまり成長しない。このためCu微粒子はSEMによる表面観察等では確認できないが、電極全体としての活性(浸漬電位)を大きく変える。またCuの析出反応は下地溶解と同時に進行するので、Cu微粒子は下地金属に金属結合していると考えられる。Cu微粒子は電導性が高いために放電反応に対して効率的な活性点を与えるため、後続のジンケート処理においてZn置換析出核として作用してAl表面へのZn核形成密度を飛躍的に高め、均一かつ高密度のZn置換膜が得られる。また置換反応が迅速に進むため、表面がZnで被覆されるまでの時間が短くなり、不必要な下地の溶解が抑制できる利点もある。

このような手法は、表面活性の低いMg合金に対しても有効であると考えられたため、Cu前処理を併用したジンケート前処理条件をMg合金に対して調整した^{7),8)}。図3に、ジンケート処理中のAZ91Dの浸漬電位の経時変化を示す。ジンケート処理の際、浸漬電位はMg溶解反応とともに卑側にシフトし、その後表面がZnで被覆されるにつれて貴側にシフトする。Cu前処理を施した試料は、施さない試料よりも浸漬電位の卑側のピークがわずかに貴であり、また置換反応時間も短くなっている。すなわち、Cu前処理により置換反応が効率的に短期間で進行したことを示す。図4に、Cu前処理を施した試料(図4(a))と施さない試料(図4(b))に対してジンケート処理を行ったAZ91D表面のSEM像を示

図3 (a) Cu前処理AZ91Dおよび未処理AZ91Dをジケート処理した際の浸漬電位の経時変化, (b) Cu前処理の有無によるマグネシウム合金の浸漬電位差の成因

図4 AZ91D合金を超音波照射下で1000秒間ジケート処理した後の表面SEM像。(a) Cu前処理なし試料, (b,c) Cu前処理試料, (d,e) 試料 (a) および試料 (b) のような析出状態を与える機構の説明図

す。未処理試料では α 相のみにZnが析出しているのに対し、Cu微粒子を析出させたAZ91D表面は、Cuの高い活性によって α 相と β 相の活性の差異がマスクされ、両相ともにZnが析出している。またジケート処理中に超音波照射を行うことで β 相表面へのZn析出がさらに加速されたが、多孔質的な析出形態となった(図4(c))。同様に、Al濃度の低いAZ31についてもCu前処理を施したところ、未処理試料では粒界において若干のZn優先析出が顕在化したのに対して、Cu前処理試料ではZn析出の均一性が向上した⁸⁾。以上のように、Cu前処理によりZn置換膜の密度が向上するとともに、Cu微粒子を介して下地とのより強固な結合が得られるため、最終的なめっき膜の密着強度の向上も期待できる。我々はジ

ケート処理AZ91D合金に対して水系めっき浴からCuまたはCu/Niを^{5), 7), 8)}、イオン液体浴からAlを電析させ⁹⁾、それぞれ密着強度の高い良好なめっき膜を生成することができた。なお、Znの標準電極電位は比較的卑なため、電析により単純浸漬ジケート置換膜よりも厚いZn中間層を生成することで、ピンホールなどのめっき欠陥部を通してのめっき膜とMg合金下地とのガルバニック腐食が抑制される効果も期待できる。また、ジケート処理のほかにも、下地との密着強度の高い化成皮膜をめっき膜のプレコートとして用い、めっき層との密着強度を向上させた例もある^{10), 11)}。

2.3. イオン液体からのAlめっき

耐食性めっきとして一般的なNiなどは比較的貴な金属で

図5 アルミニウム電析したジンケート未処理 (a,b) およびジンケート処理 (c,d) AZ91D 試料の表面および断面SEM像。電析は定電流 (a,b: $i_c = -8 \text{ mAcm}^{-2}$, 3600s) またはパルス分極 (c,d: $i_c = -25 \text{ mAcm}^{-2}$, $i_A = 0.5 \text{ mAcm}^{-2}$, $f = 2 \text{ Hz}$, duty ratio=0.2) で行った

あり、これでMg合金をめっきすると、めっき欠陥部から水分が侵入することにより卑なMg合金下地と大面積の貴なめっき膜がカップリングし、めっき膜下で激しい異種金属接触（ガルバニック）腐食を進展させる恐れがある。このため、めっき膜にもAlやTiのような耐食性のある卑な金属を用いることが望ましい。特にAlはMg合金の主要な成分であり、またそれ自身が柔軟な機械的性質を持つため、めっき後の加工プロセスにおいても有利であると思われる。Mg合金にAlコーティングを施す手段としては、熱拡散接合や湿式電析法などがあり、前者は比較的単純なプロセスで強固な接合が得られる反面、最終製品のような複雑な形状には適用できない。一方湿式法はプロセスが複雑であり、またAlの標準電極電位が -1.662 V で水分解による水素発生反応の電位よりも卑であるため、水系めっき浴からは電析できない。このため、溶融塩や有機溶媒、イオン液体を用いためっき浴が検討されている。このうち有機物イオンから構成されるイオン液体は、揮発性が極めて低く安定かつ難燃性であり、金属イオンをよく溶かし、粘性が小さく、分子構造を変えることで親疎水性などさまざまな物性を調整できる、などの特徴を有する。このため、EMIC- AlCl_3 (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-aluminum chloride) などのイオン液体浴を用いてMg合金へのAlまたはAl合金めっきが試みられてきた^{(12)~(15)}。しかしながら、機械研磨試料に単純電析しただけのAlめっき膜は、一般に欠陥が多く下地との密着性の低い電析膜しか得られない。図5(a,b)に、AZ91Dに対して定電流電解によりAlを電析した表面および断面のSEM像を示す。これらの図より、めっき膜は比較的粒子の大きな析出物からなり、まためっき膜/下地界面においてVoidが多いことがわかる。このような欠陥のある界面構造となる原因は、電析初期におい

てAZ91D表面でのAl核形成密度が小さいため、それぞれの核にカソード電流が集中して大きなAl粒子がまばらに成長するためと考えられる。電析の進行に伴いそれぞれの粒子が成長して結合した後はAlが平板的に成長するため、Alめっき層の下にはVoidが残される。

こうした欠陥構造を解消するためには、電析初期の核形成密度を密なものにするとともに、めっき膜中にもVoidが形成されないような電析条件を用いる必要がある。このためには、前述のCu前処理併用ジンケート処理と、パルス電解法が有効であると思われる（図6^{(9), (16)}）。一般的な定電流カソード電析では、電流密度に対して浴沖合から電極表面への金属イオン供給が追いつかない場合、電極表面付近に拡散層が形成されてイオン濃度が低下するために電析の過電圧が上昇する。電析物に凹凸がある場合、凸部が拡散層内の比較的イオン濃度が高い領域に侵入するため、高い過電圧により周囲のイオンを集めながら優先析出が進行する。このため、凸部はより突出し、凹部では析出が起らないため、空隙率の高い電析物や針状結晶（デンドライト）が形成される。パルス電析では間欠的な定電位または定電流カソード分極を行うが、電解休止時に浴沖合からのイオン拡散により濃度分極が緩和して拡散勾配が小さくなり、電解再開時に電極表面に十分なイオンが存在すると電極全面で電析が起こるため、不均一な析出が緩和される。電解休止の代わりにわずかなアノード電流を流すことで（バイポーラパルス電析）、電析の均一化をさらに高めることができる。電析直後のAl微結晶表面は構造緩和が進行していないため表面エネルギーの高い活性な状態である。アノード溶解により特に活性の高い部位や突出部が選択溶解して除去されるため、表面の凹凸およびエネルギー状態が平準化され、電析再開時の析出反応がさらに均一

図6 3種類の分極法におけるAl電析形態と電極近傍 Al^{3+} イオン拡散層形成状態との関係¹⁾。(a) 定電流分極 (GP: Galvanostatic Polarization), (b) 単極性パルス分極 (MCP: Monopolar Current pulse Polarization), (c) 二極性パルス分極 (BCP: Bipolar Current pulse Polarization)

に進行することが期待される。ただし、実際に均一で欠陥の少ない電析物を得るためには、パルス条件（電流密度、周波数、デューティー比など）の最適化が必要であるが、このような条件では時間平均電流密度、すなわちめっき速度が低下するため、現実のプロセスでは、妥協点を探ることになる。

実際にCu前処理併用ジンケート処理を施したAZ91Dに対してEMIC- $AlCl_3$ イオン液体浴中でバイポーラパルス電析によりAl電析した試料の表面および断面SEM像を図5 (c, d) に示す⁹⁾。ジンケート未処理試料と比較して、Al電析膜自身の欠陥と皮膜/下地界面のボイドが抑制されていることがわかる。この結果、めっき膜の下地に対する密着強度も、直接電析膜の2~3MPaからジンケート前処理試料の>11MPaへと大きく改善された。

2.4. 熔融塩浴からのAlめっき

前節で示したように、非水溶媒浴を用いることで卑なAlをMg合金上に電析できるが、イオン液体試薬は高価であること、めっき浴が酸素や水分の混入に敏感であること、EMICの場合は腐食性のHClガスが発生する場合もあることなど、実用に際しての困難がある。これに対して100~200°C程度の中温熔融塩浴では、浴温度が高いために水の混入がなく、反応速度が大きいために電析速度の向上も期待できる利点がある。このため、コストの低い $AlCl_3$:NaCl:KCl三元系熔融塩浴中でのAl電析が試みられている。しかしながら熔融塩浴温度が高いためにめっき中にMg合金表面が溶解するなどのダメージを受けやすく、表面を適切に保護する必要がある。このために、中間層としてZn電析膜が用いられる^{17), 18)}。我々は $AlCl_3$:NaCl:KCl熔融塩浴中（浴温150°C）でのAl電析に際して、Mg合金表面をZn膜で被覆して保護することを試みた。

図7に、各種の処理を施したAZ91D試料を熔融塩浴に浸漬した際の電位の経時変化を示す。機械研磨したAZ91Dの

図7 熔融塩浴 ($AlCl_3$:NaCl:KCl, 150°C) 中におけるAZ91DおよびZn試料の浸漬電位変化

浸漬電位はAl参照電極に対して約-0.05V付近である。このとき試料表面ではMgの溶解とAlの置換析出が進行しているが、Alの析出は不均一であり試料表面のかなりの部分は露出したままであった。一方、Zn板の浸漬電位は+0.4V付近であり、その表面は熔融塩浴中で劣化しなかった。次に単純浸漬ジンケート処理によりAZ91D表面に厚さ約0.7 μ mの置換析出Zn層を生成してから熔融塩浴に浸漬したところ、試料の電位は未処理のAZ91Dとほぼ同じ電位を示したことから、Znによる試料表面の被覆が完全ではなく、すきまから浸透した熔融塩浴により下地Mgが溶解したものと推定された。このため、Mg合金表面保護のためにはより緻密で厚いZn膜が必要であると考え、ジンケート処理後にカソードパルス電析を行うことでZn層を厚膜化した。厚さ約7 μ mのZn膜で被覆したAZ91Dの浸漬電位はZn板とほぼ同じ値を100s以上維持し、

図8 溶融塩浴 ($\text{AlCl}_3\text{:NaCl:KCl}$, 150°C) 中でAlをパルス電析した (a) ZnプレコートAZ91D, (b) Zn板, (c) Cu微粒子析出により活性化処理したZnプレコートAZ91D各試料の表面および断面SEM像

Mg合金下地を十分に保護できていると言える。なお $7\mu\text{m}$ という厚さは保護目的の中間層としては少々オーバースペックであるが、厚さの最適化等は今後行う予定である。

以上のように厚膜化したZn保護層の導入によりAZ91D合金を溶融浴中での溶解反応から保護することができた。前述のEMIC- AlCl_3 イオン液体浴中では、このようなZn置換表面に対して良好なAl電析膜が得られたが、溶融塩浴中で同様にAlの電析を試みたところ、不均一で密着性の極めて低い電析物しか得られなかった(図8(a,b))。また電析量が通電電流量に対して少ないことから、電析したAlのうちかなりの部分が表面から脱落したと考えられる。この原因は、溶融塩浴中におけるAl析出反応に対するZn表面の低い活性にあると推定されたため、Zn板に対してAl電析を行ったところ、同様に析出効率の低い皮膜しか得られなかった(図8(c,d))。そこでZn層の表面の一部を、Al電析反応に対する活性の高いCuで置換し、Al電析を行ったところ、良好なAl電析膜を得ることができた(図8(e,f))。ただし、イオン液体浴中で得られためっき膜(図5(c,d))と比較して析出の均一性は劣る。

以上、溶融塩浴中でのめっきの各プロセスを吟味し、下地の腐食反応の抑制と適切な表面活性化処理を考慮することによって、Al電析めっきを実現することができた。ただし、プロセスが複雑化してしまったこと、電析物の表面形態や中間層の厚さなどについて改善の余地があることから、これらの簡略化ならびに最適化に関して引続き検討中である。温度の高い溶融塩浴の場合、常温の水系浴あるいはイオン液体浴と比較して、電析物の表面形態が電極上の位置に依存して異なる傾向を示したが、この原因解明と対策も課題となっている。また湿式めっき一般に言えることだが、浴成分が湿気を含む環境中で腐食性を示す場合が多く、下地/めっき界面にこれら浴成分が残留した場合、吸湿等による腐食の開始が危惧される。この点からも、下地/めっき層間の密着性の確保が重要となる。

3. おわりに

マグネシウム合金に対する耐食性めっきに関する最近の動向と、筆者らの研究成果の一部を紹介した。極めて腐食しや

すいマグネシウム合金に対してめっきを施す場合、めっき処理中の基板の腐食状況に留意してこれを抑制・制御すること、各処理反応における表面の均一な活性化を充分に行うこと、これらの方策により欠陥のない界面構造を構築すること、などが肝要と考えられる。しかし本報告で示した知見はほとんどが実験室でのものであり、実際の工業プロセスでは浴管理や環境対応、大面積基板へのめっきの均一性など、別の観点での課題が顕在化する。マグネシウム合金は将来性および潜在力の高い材料であるが、諸外国と比較して日本での研究開発はそれほど活発ではないようである。本報がこの分野の研究発展にわずかなりとも貢献できれば幸いである。

参考文献

- 1) G.-L. Song (Ed.): Corrosion prevention of magnesium alloys, Woodhead Pub., Cambridge, UK, (2013).
- 2) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, (1974).
- 3) 安住和久, H. H. Elsentriecy and J. Tang: 表面技術, **62** (2011), 696-701.
- 4) H. H. Elsentriecy, K. Azumi and H. Konno: Surf. Coat. Tech., **202** (2007), 532-537.
- 5) J. Tang and K. Azumi: Surf. Coat. Tech., **205** (2011), 3050-3057.
- 6) K. Azumi, S. Egoshi, S. Kawashima and Y. Koyama: J. Electrochem. Soc., **154** (2007), D220-D226.
- 7) J. Tang and K. Azumi: Electrochim. Acta, **56** (2011), 8776-8782.
- 8) J. Tang and K. Azumi: Electrochemical Soc., **158** (2011), D535-D540.
- 9) J. Tang and K. Azumi: Surf. Coat. Tech., **208** (2012), 1-6.
- 10) H. H. Elsentriecy and K. Azumi: J. Electrochem. Soc., **156** (2009), D70-D77.
- 11) S. Y. Zhang, Q. Li, B. Chen, S. Q. Xu, J. M. Fan and F. Luo: Mater Corros., **61** (2010), 860-865.
- 12) J.-K. Chang, S.-Y. Chen, W.-T. Tsai, M.-J. Deng and I.-W. Sun: Electrochem. Commun., **9** (2007), 1602-1606.
- 13) S.-J. Pan, W.-T. Tsai, J.-K. Chang and I.-W. Sun: Electrochim. Acta, **55** (2010), 2158-2162.
- 14) M. Ueda, Y. Tabei and T. Ohtsuka: ECS Trans., **33** (2010), 563-570.
- 15) M. Ueda, S. Hariyama and T. Ohtsuka: J. Solid State Electrochem., **16** (2012), 3423-3427.
- 16) J. Tang and K. Azumi: Electrochim. Acta, **56** (2011), 1130-1137.
- 17) J. Zhang, C. Yan and F. Wang: Appl. Surf. Sci., **255** (2009), 4926-4932.
- 18) J. Zhang, W. Zhang, C. Yan, K. Du and F. Wang: Electrochim. Acta, **55** (2009), 560-571.