Zn(NO₃)₂ 酸性水溶液を用いた蒸気コーティング法による Al–Zn–Mg 合金上への耐食性皮膜の作製

横溝 哲也*・嶋田 雄太*・綱川 美佳*
芹澤 愛**・石崎 貴裕**

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 68, No. 4 (2018), 194–200
© 2018 The Japan Institute of Light Metals

Formation of corrosion-resistance films on Al–Zn–Mg alloy by steam coating using acidic Zn(NO₃)₂ aqueous solutions

Tetsuya YOKOMIZO*, Yuta SHIMADA*, Mika TSUNAKAWA*
Ai SERIZAWA** and Takahiro ISHIZAKI**

Corrosion resistant films were fabricated on Al–Zn–Mg alloy by steam coating using Zn(NO₃)₂ aqueous solution at different concentrations. XRD patterns and FT-IR spectra demonstrated that nitrate type Zn–Al layered double hydroxide (LDH) and ZnO films were formed on the Al–Zn–Mg alloys by steam coating at the temperatures of 373 to 433 and 473 K, respectively, using Zn(NO₃)₂ aqueous solution at 1000 mM. γ -AlO(OH) films were found to be prepared on the Al–Zn–Mg alloys by steam coating at 513 K using Zn(NO₃)₂ aqueous solutions at the concentrations of 1 to 100 mM. The corrosion resistance of the films was investigated by potentiodynamic polarization curve measurements. The polarization curve measurements revealed that the γ -AlO(OH) films prepared by steam coating at 513 K using 1 mM of Zn(NO₃)₂ aqueous solution was most effective to suppress pitting corrosion and anodic current density.

(Received November 16, 2017 Accepted January 3, 2018)

Keywords: Al–Zn–Mg alloy; steam coating process; corrosion resistance; layered double hydroxide

1. 緒 言

近年、燃費の向上やCO₂排出量削減の観点から、自動車の動力源がガソリンから燃料電池や蓄電池などの電気になりつつある¹⁾。その影響により、モーターを駆動させるための大容量のバッテリーが必要となり、これにより車体重量が約15～20%増加する²⁾。このため、車体を軽量化させるための部材を利用する必要がある³⁾。Al–Mg–Si合金は軽量金属材料の一つであり、高強度を有することから、車体への適用が有望であり、車両部材の一部ですでに利用されている。しかし、アルミニウム合金の用途をさらに拡大するためには、Al–Mg–Si合金よりも高強度のアルミニウム合金を利用する必要があると考えられる。Al–Zn–Mg合金は600～650 MPa⁴⁾という高い強度を有し、高強度のAl–Mg–Si合金よりも優れた強度を有しているため、自動車のみならず航空機など幅広い用途での利用が期待されている。しかし、合金を高強度化するために必要なCu等の添加元素の存在がAl–Zn–Mg合金の耐食性を低下させており⁵⁾、耐食性の改善が必要とされている。

Al合金の代表的な表面処理法として、化成処理や陽極酸

化処理が挙げられる^{6)–10)}。陽極酸化処理では、アルミニウムを陽極として希硫酸やシュウ酸水溶液中で電圧を印加することでAl₂O₃を主体とした酸化皮膜が形成される。この反応はFaradayの法則に従うため、厚い皮膜を得るためには大電力を必要とする。さらに、希硫酸等の有害な薬品を使用するため、環境負荷が大きい。このため、Al–Zn–Mg合金の耐食性を向上させるための新たな表面処理技術の開発が必要である¹¹⁾。

蒸気コーティング法は、密閉性の反応容器内にて金属と水蒸気の反応によって、金属由来の水酸化物や酸化物を合金表面に形成させるプロセスであり、有害な薬品をほとんど使用せず、陽極酸化処理のように大電力を必要としないため低環境負荷である^{11), 12)}。蒸気コーティング法をマグネシウム合金に適用することにより、Mg–Al系層状複水酸化物 (LDH: Layered Double Hydroxide) と水酸化マグネシウムからなる緻密な皮膜がマグネシウム合金上に形成されるため、マグネシウム合金に高耐食性を付与することができる^{11), 13), 14)}。

LDH (化学式: $[M_1^{2+}_x M_2^{3+}_x (OH)_2] [A_n^{n-} \cdot mH_2O]$) は二価と三価のカチオンから構成される基本層と、水分子とアニオンから構成される中間層が交互に積層した層状構造を有す

* 芝浦工業大学 大学院 理工学研究科 材料工学専攻 (〒135–8548 東京都江東区豊洲3–7–5) Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology (3–7–5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135–8548)

** 芝浦工業大学 工学部 材料工学科 (東京都) Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Shibaura Institute of technology (Koto-ku, Tokyo)

る¹⁵⁾。基本層は二価の金属水酸化物の一部が三価のカチオンで置換された複水酸化物であるため、層自体が正に帯電している。この正電荷を補償するために層間にアニオンを取り込み、その構造を形成している。また、LDHは不定比化合物であり、化学式中のXは正の電荷の補償値として、0.2から0.33の範囲で変化する。LDHはその層間に存在するF⁻、Cl⁻、Br⁻、CO₃²⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻などのアニオンを異種アニオンと交換することが可能であり、このアニオンを交換する現象をインターカレーションと呼んでいる。インターカレーションは、電荷密度が大きいほど、また価数が大きいほど起こりやすく、電荷密度や価数の大きいアニオンが層間内に交換捕捉されやすい¹⁶⁾。このため、アルミニウム合金上にLDHを含む皮膜を形成させ、そのインターカレーションを利用することで、耐食性を向上させることができる^{12), 14)}。例えば、Zhangらは、緻密なLDH皮膜をAl合金に被覆させることにより、10⁻⁹ A/cm²オーダーの腐食電流密度を示す高耐食性の皮膜形成が可能であることを報告している¹⁷⁾。したがって、二価と三価のカチオンを含有するAl-Zn-Mg合金に蒸気コーティング法を適用することにより、Mg合金と同様にLDHとアルミニウムの水酸化物からなる緻密な皮膜の形成が見込まれる。LDHを皮膜中に形成させることにより、腐食促進イオンである塩化物イオンを層間内に捕捉することができるため、腐食反応を遅延させる効果が期待できる¹²⁾。

本研究では、Zn(NO₃)₂水溶液を使用した蒸気コーティング法によりAl-Zn-Mg合金上にLDHを含有する皮膜を形成させるための条件を探索するとともに、作製した皮膜の耐食性を評価し、高耐食性の皮膜を形成させることを目的とした。具体的には、LDHの形成を促進させるためにZn(NO₃)₂水溶液を使用した蒸気コーティング法で皮膜を形成させ、処理条件と形成した皮膜の諸特性の関係の調査および作製した皮膜の耐食性評価を行った。

2. 実験方法

基材には、Al-Zn-Mg合金（以下、A7075と記す）を用いた。その化学組成をTable 1に示す。試験片は20×20×3 mmサイズに切断した。試験片を#2000の耐水研磨紙により表面の研磨を行った後、エタノール（純度99.5%）中で5 minの超音波洗浄（42 kHz）を行い、表面の付着物を除去した。洗浄後は窒素ガス（純度99.5%）を吹き付けて乾燥させた。乾燥させた基板に対して真空紫外光（λ=172 nm）を10 min照射し、光洗浄および親水化処理を行った。蒸気源には、超純水（電気抵抗率18.2 MΩ・cm）を用いた。基板表面にはHNO₃によりpHを1に調整した1~1000 mM（M=mol/dm³）のZn(NO₃)₂水溶液を100 μL滴下し水膜を形成させた。オートクレーブに超純水を20 mL入れ、テフロンテープで被覆した試料台に水膜を形成させた基材を設置し、密閉した。密閉したオートクレーブを電気炉内に設置し、所定温度（393~513 K）で加熱保持を6 h行い、皮膜を形成した。皮膜形成後の試料はエタ

ノール中で5 minの超音波洗浄を施し、窒素ガスで乾燥させた。

得られた皮膜の結晶相の同定は、CuKα線のX線回折装置（XRD：株式会社リガク製SmartLab, 40 kV, 30 mA）を用い、2θ/θ法で測定して得られたXRDパターンを用いて行った。表面および断面の観察と元素分析をFE-SEM EDS（30 kV 日本電子株式会社製JSM-IT300HR）を用いて行った。皮膜断面の作製にはクロスセクションポリリッシャ装置（CP：日本電子株式会社製IB-09010CP）を用いた。6 kVの加速電圧で6 h処理することにより断面を作製した。また、皮膜の化学結合状態は、FT-IR（株式会社島津製作所製IR Prestige-21）を用いて、ATR法により測定したスペクトルを解析することにより行った。耐食性の評価には、分極測定を用いた。作用極には蒸気コーティング法で作製した皮膜を被覆したA7075、対極にはPtメッシュ、参照極にはAg/AgCl電極を用いた。20 minの窒素ガスによる脱気を施した5 mass %のNaCl水溶液中に試料を浸漬させた状態で30 min保持し、自然電位測定を行った。その後、電位の掃引速度を0.5 mV/sとし、掃引範囲を自然電位に対して-100 mVから+800 mVとして分極曲線を得た。

3. 実験結果および考察

3.1 処理温度の影響

3.1.1 皮膜の結晶構造

1000 mMの滴下溶液を用いて異なる処理温度で作製した皮膜のXRDパターンをFig. 1に示す。393 Kおよび433 Kで作製した試料のXRDパターン上に、2θ=9.9, 19.9, 34.3, 60.1°の位置に回折線が認められ、これらのピークは硝酸型のZn-Al系LDH（化学式：[Zn₂Al(OH)₆] [NO₃·1.9H₂O]）の003, 006, 012, 110反射に帰属される回折線と一致した。473 Kおよび513 Kでは、2θ=19.6, 20.7, 41.3°の位置に回折線が認められ、これらのピークはMgZn₂の100, 002, 101, 201反射に帰属し

Fig. 1 XRD patterns of the films prepared on A7075 substrates by steam coating using 100 μL of Zn(NO₃)₂ aqueous solutions at the concentration of 1000 mM for 6 h at the temperatures of (a) 393 K, (b) 433 K, (c) 473 K, and (d) 513 K.

Table 1 Chemical composition of Al-Zn-Mg alloys used in this study. (mass%)

Zn	Mg	Cu	Cr	Fe	Si	Mn	Ti	Al
5.7	2.5	1.7	0.2	0.19	0.07	0.03	0.02	Bal.

た。473 Kでは、 $2\theta=31.8, 34.4, 36.3, 47.56, 62.9^\circ$ の位置に回折線が認められ、ZnOの100, 002, 101, 102, 103反射に帰属される回折線が認められた。上記の結果から、473 K以上の処理温度ではLDHは形成されずに、ZnOや析出物の MgZn_2 が生成し、433 K以下の処理温度においてLDHの形成が可能であることを明らかにした。

3.1.2 皮膜表面の構造

Fig. 2に異なる処理温度で作製した皮膜表面のSEM像を示す。393 Kおよび433 Kで作製した皮膜表面には、LDH由来の板状構造の形成が認められるが¹⁸⁾、Fig. 2中の矢印で示すように、表面に空隙が多数存在することが確認できる。一方、473 Kおよび513 Kの試料ではLDH由来の板状構造の存在は確認されなかった。これはXRDの結果と一致する。また、一般的なアルミニウム合金上に形成した陽極酸化皮膜表面には細孔が存在するが¹⁹⁾、473 Kおよび513 Kで作製した皮膜表面には細孔の存在は観察されず、微粒子で覆われた緻密な皮膜であった。これらの結果から、473 K以上の蒸気コーティングにより、試料表面に緻密な皮膜が形成されたことが明らかとなった。Table 2にSEM-EDSにより測定した元素分析の結果を示す。LDHの形成が確認された393 Kおよび433 Kの試料ではZnの組成比率が473 Kおよび513 Kで作製した皮膜表面の組成比率より高くなっていることが確認できる。これはZn-Al系のLDHが皮膜として形成されたため、皮膜中の

Fig. 2 SEM images of the films prepared on A7075 substrates by steam coating using 100 μL of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solutions at the concentration of 1000 mM for 6 h at the temperatures of (a) 393 K, (b) 433 K, (c) 473 K, and (d) 513 K.

Zn含有量が増加したためと推察される。

3.1.3 膜厚と断面構造

Fig. 3に異なる処理温度で作製した皮膜の断面SEM像とアルミニウムおよび酸素のEDSマッピング像を示す。膜厚は皮膜の主元素である酸素のEDSマッピング像から算出した。393, 433, 473, 513 Kの処理温度で作製した皮膜の膜厚は、それぞれ約2.6 μm 、約3.6 μm 、約1.6 μm 、約1.5 μm となり、433 K以上では処理温度が高くなるほど膜厚が減少する傾向であった。これは393 Kおよび433 Kでは空隙の多いLDHが基板表面に対して垂直方向に成長したために膜厚が増加したが、473 Kおよび513 KではLDHが成長せず、微粒子で構成された皮膜が形成されたためと推察される。また、393 Kおよび433 Kでは、皮膜表層部にアルミニウムが濃縮していた。このことから、皮膜表層部により多くのLDHが形成されたことが考えられる。

3.1.4 皮膜の化学結合状態

Fig. 4に異なる処理温度で作製した試料のFT-IRスペクトルを示す。LDHの存在が確認された393 Kおよび433 Kで作製した皮膜のFT-IRスペクトルには、820 cm^{-1} 、1350 cm^{-1} 、1410 cm^{-1} 付近と3695 cm^{-1} 、1620 cm^{-1} 付近に吸収ピークが確認され、これらのピークは、それぞれ NO_3^- および OH^- に帰属した^{20), 21)}。この結果は、皮膜中に NO_3^- と OH^- が含まれていることを示しており、硝酸イオンと水分子がゲストとしてLDHの層間に含まれているといえる。 NO_3^- が皮膜中のLDHの層間に存在する理由としては、蒸気コーティングの際に基板表面に滴下した溶液に $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を利用したためである。LDH中のアニオンは電荷密度の大きさによってイオン交換できるため、層間に硝酸イオンを含むLDHは孔食発生の原因となる塩化物イオンを取り込むことが可能であると推察される。また、420 cm^{-1} および600 cm^{-1} 付近に観測される吸収ピークは、それぞれAl-Oの格子振動と八面体構造の AlO_6 の

Table 2 Chemical composition of the films prepared on A7075 substrates by steam coating using 100 μL of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solutions at the concentration of 1000 mM for 6 h at different temperatures. (at%)

Sample	C	N	O	Al	Zn
393 K	0.42	1.76	49.50	24.98	23.34
433 K	0.30	7.01	55.29	8.97	28.43
473 K	0.37	6.41	61.52	17.00	14.70
513 K	0.39	6.50	62.76	16.50	13.86

Fig. 3 Cross-sectional SEM images of the films prepared on A7075 substrates by steam coating using 100 μL of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solutions at the concentration of 1000 mM for 6 h at the temperatures of (a) 393 K, (b) 433 K, (c) 473 K, and (d) 513 K.

Fig. 4 FT-IR spectra of the films prepared on A7075 substrates by steam coating using 100 μL of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solutions at the concentration of 1000 mM for 6 h at the temperatures of (a) 393 K, (b) 433 K, (c) 473 K, and (d) 513 K.

対称伸縮振動に帰属した²²⁾。さらに、 550 cm^{-1} 付近に観測される吸収ピークはZnあるいはAlとOHの格子振動に帰属した²³⁾。これらの結果からも、Zn-Al系のLDHが形成されていることがわかり、XRDパターンの結果と一致する。一方、処理温度が473 Kおよび513 Kの皮膜はLDHを含んでいないため、 NO_3^- および OH^- に起因する吸収ピークは存在しなかったと考えられる。

3.1.5 皮膜の耐食性

皮膜を被覆したA7075の耐食性を調べるために、5 mass% NaCl溶液中において分極測定を行った。**Fig. 5**に異なる処理温度で皮膜を被覆したA7075および未処理のA7075を用いて得られた分極曲線を示す。未処理のA7075の腐食電位、 E_{corr} は -0.71 V であった。電位を E_{corr} よりもアノード方向に掃引すると、 -0.62 V 付近で電流密度が急激に上昇し、 -0.4 V 付近で電流密度の増加量が減少し、一定値に近づいた。これは、基板表面の溶解と保護膜の形成が要因であると考えられる。また、電位を上げて電流密度の増加が小さい理由としては、アルミニウムが活性溶解し、溶解の拡散限界に近づいたためと推測される。

アルミニウム合金は不動態皮膜の弱い部分から孔食が発生し²⁴⁾、基板表面におけるAlの溶解反応は、以下の(1)式のように生じ、溶出したアルミニウムの塩である AlCl_3 が濃縮される²⁵⁾。

この AlCl_3 の加水分解によって、pHが低下し孔食が成長すると考えられる²⁵⁾。

Fig. 5 Polarization curves of (a) bare A7075 and (b-e) film coated A7075 substrates in 5 mass% NaCl aqueous solution. The films were prepared by steam coating for 6 h at the temperatures of (b) 393 K, (c) 433 K, (d) 473 K, and (e) 513 K.

また、対極では(4)式のようなカソード反応が生じ、 OH^- が生成される²⁵⁾。

耐食性を向上させるためには、孔食の発生を防ぐことが必要であり、塩化物イオンが孔食の原因であるため、電極近傍の塩化物イオン濃度を下げることが耐食性の向上に対して効果的であると考えられる。

393 Kおよび433 Kで作製した皮膜はLDHを含んでいることから、電極近傍の Cl^- の濃度を低下させることが可能であると考えられる。これらの皮膜を被覆したA7075の分極曲線(**Fig. 5**(b)と(c))では、未処理のものと比較して、腐食電位はいずれも貴化した。しかし、電位を腐食電位からアノード方向に掃引すると、腐食電位直後から電流密度が急激に増大しており、アルミニウムの溶解反応が急激に進行したと推察される。これは、LDHを含む皮膜に空隙が多く存在するため、その空隙部からアルミニウムの溶解が進行したためと考えられる。また、分極試験後の外観写真(**Fig. 6**(a)と(b))には、孔食由来と考えられる孔の生成が見られたことから、孔食も発生したと推察される。473 Kおよび513 Kで作製した皮膜を被覆したA7075の分極曲線(**Fig. 5**(d)と(e))では、未処理のものと比較して、腐食電位はわずかに卑化した。カソードおよびアノード電流密度ともに抑制されたことがわかり、特に、513 Kで作製した皮膜の方がその抑制効果がわずかに高い。電位を腐食電位からアノード方向に掃引すると、 -0.65 V 付近の電位で電流密度が急激に増加した。また、**Fig. 6**(c)と(d)の外観写真には、孔の生成が認められることから、この急激な電流密度の増加は孔食の発生によるものであると考えられる。電位を -0.4 V よりもアノード方向に掃引すると、電流密度の増加量が減少し、一定値に近づいたが、その値は未処理のものよりも小さかった。

Fig. 6 Photographs of sample surfaces prepared by steam coating for 6 h at the temperatures of (a) 393 K, (b) 433 K, (c) 473 K, and (d) 513 K after polarization curve measurements.

Fig. 7 XRD patterns of the films prepared on A7075 substrates by steam coating for 6 h at the temperature of 513 K using 100 μ L of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solutions at the concentrations of (a) 1 mM, (b) 10 mM, (c) 100 mM, (d) 1000 mM.

これは、皮膜の被覆により、アルミニウムの活性溶解速度が減少したためと考えられる。

これらの結果から、513 Kで作製した皮膜が最も優れた耐食性を示したと考えられる。

3.2 供給する $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液濃度の影響

皮膜の耐食性に及ぼす処理温度の影響を検討した結果、513 Kで作製した試料が最も良好な耐食性であった。このため、処理温度を513 Kで一定にし、供給する $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液濃度を変化させて皮膜を形成した。

3.2.1 皮膜の結晶構造

処理温度513 Kで異なる濃度の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を用いて作製した皮膜のXRDパターンをFig. 7に示す。すべての試料のXRDパターン上に、 $2\theta=19.6, 20.7, 22.2, 41.3^\circ$ の位置に回折線が認められ、これらのピークは MgZn_2 の100, 002, 101, 201反射に帰属される回折線と一致した。1 mM, 10 mM, 100 mMでは、 $2\theta=14.5, 28.2, 48.9^\circ$ の位置に回折線が認められ、これらのピークは $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ の020, 120, 051反射に帰属した。また、 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ の020反射由来のピーク強度は $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液の濃度増加に伴い減少し、1000 mMではそのピークが観測されなかった。また、513 Kでは、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液の濃度を変化させても、LDH由来のピークの存在を確認できなかった。

Fig. 8 SEM images of the films prepared on A7075 substrates by steam coating for 6 h at the temperature of 513 K using 100 μ L of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solutions at the concentrations of (a) 1 mM, (b) 10 mM, (c) 100 mM, (d) 1000 mM.

これらの結果から、513 KではLDHを形成できないこと、また、表面に供給する $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 濃度が低いほど、 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ の生成量が増加することが明らかとなった。

3.2.2 皮膜表面の構造

処理温度513 Kで異なる濃度の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を用いて作製した皮膜表面のSEM像をFig. 8に示す。すべての皮膜表面では、微粒子が形成され、皮膜が緻密に形成されていた。 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液の濃度が1 mM, 10 mM, 100 mMの場合には、立方体の自形を有した結晶の存在が確認でき、XRDの回折パターンの同定結果から、これは斜方晶の $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ であると考えられる²⁶⁾。 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液の濃度が1000 mMでは、自形を有した結晶の存在は確認されず、不定形の微粒子のみが観察された。XRDの同定結果では、1000 mMで処理した試料には析出物である MgZn_2 由来のピークのみが観測されたが、 MgZn_2 は析出物であるため皮膜中ではなく合金中に存在すると考えられる。このため、この微粒子はアモルファスの可能性があると考えられる。Table 3にFESEM-EDSにより測定した元素分析の結果を示す。Zn含有量は $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液の濃度の増加に伴い増加した。特に、100および1000 mMの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を用いて処理した試料の場合に、Zn含有量が増加した。これは、 MgZn_2 が多く形成されたためと推察される。

3.2.3 膜厚と断面構造

Fig. 9に、処理温度513 Kで異なる濃度の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液

Fig. 9 Cross-sectional SEM images of the films prepared on A7075 substrates by steam coating for 6 h at the temperature of 513 K using 100 μL of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solutions at the concentrations of (a) 1 mM, (b) 10 mM, (c) 100 mM, (d) 1000 mM.

Table 3 Chemical composition of the films prepared on A7075 substrates by steam coating for 6 h at the temperature of 513 K using 100 μL of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solutions at different concentrations. (at%)

Sample	C	N	O	Al	Zn
1 mM	0.17	0.03	61.47	38.19	0.14
10 mM	—	0.12	58.85	40.78	0.26
100 mM	0.31	6.30	63.15	18.94	11.30
1000 mM	0.39	6.50	62.76	16.50	13.86

を用いて作製した試料の断面SEM像とアルミニウムおよび酸素のEDSマッピング像を示す。1 mM, 10 mM, 100 mM, 1000 mMの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を用いて作製した皮膜の膜厚は、それぞれ約13.1 μm 、約11.0 μm 、約4.1 μm 、約1.5 μm となり、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ の濃度が増加するほど膜厚が減少した。1 mM, 10 mM, 100 mMの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を用いて作製した皮膜は $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ を含み、濃度が小さいほど $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ を多く含むことから、 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ の生成が膜厚増加の要因であると推察される。1000 mMの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を用いて作製した皮膜では、 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ やLDHの結晶が成長しなかったため、皮膜が薄くなったと考えられる。また、100 mMと1000 mMの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を用いて作製した皮膜は、その膜厚が5 μm 以下と薄かったため、XRDパターンにおける MgZn_2 由来のピーク強度やFESEM-EDSで算出されたZnの含有量が小さくなったと考えられる。

3.2.4 皮膜の耐食性

Fig. 10に、処理温度513 Kで異なる濃度の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を用いて作製した皮膜を被覆したA7075および未処理のA7075を用いて得られた分極曲線を示す。皮膜を被覆したA7075と未処理のA7075の分極曲線を比較すると、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液濃度にかかわらず、皮膜の被覆により E_{corr} はわずかに卑化した。この E_{corr} の変化は、塩水と接する界面におけるA7075合金と形成した皮膜の存在割合が変化したためと考えられる。皮膜中に $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ を最も多く含む1 mMの分極曲線 (**Fig. 10(b)**)では、掃引範囲中に孔食が発生しておらず、アノード電流密度が最も抑制されていた。これは皮膜が緻密に形成されたためと推察される。一方、10 mMと100 mMで処理した試料の場合、電位を腐食電位からアノード方向に掃引すると、腐食電位直後から電流密度が急激に増大しており、アルミニウムの溶解反応が急激に進行したと推察される。1000 mMで処理した試料では、電位を腐食電位からア

Fig. 10 Polarization curves of (a) bare A7075 and (b-e) film coated A7075 substrates in 5 mass% NaCl aqueous solution. The films were prepared by steam coating for 6 h at 513 K using 100 μL of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solutions at the concentrations of (b) 1 mM, (c) 10 mM, (d) 100 mM, and (e) 1000 mM.

ノード方向に掃引すると、腐食電位から-0.58 V付近までは不動態域が存在し、-0.58 V付近で電流密度が急激に増加した。この電流密度の急激な増加は、アルミニウムの活性溶解によるものであると推察される。これらの結果から、孔食の発生およびアルミニウムの活性溶解を最も抑制したのは、 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ を最も多く含む1 mMの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を用いて作製した皮膜であることがわかる。

4. 結 言

Al-Zn-Mg合金に対して、1000 mMの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を滴下した後、393~433 Kの温度で蒸気コーティングを行うことにより、LDH皮膜を形成した。しかし、LDH皮膜はその緻密性が低いために低耐食性であった。また、1000 mMの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を滴下した後、473 Kの処理温度で蒸気コーティングを行うと、ZnO皮膜が形成され、513 Kではアモルファスの不定形物質が形成された。473 Kおよび513 Kで作製した皮膜を被覆したA7075の分極曲線は、未処理のものと比較して、腐食電位はわずかに卑化した。カソードお

よびアノード電流密度ともに抑制された。一方、1~100mMの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を滴下した後蒸気コーティングを行うと、 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 皮膜が形成された。1mMの分極曲線では、掃引範囲中に孔食が発生しておらず、アノード電流密度が最も抑制された。一方、10と100mMで処理した試料の場合、電位を腐食電位からアノード方向に掃引すると、腐食電位直後から電流密度が急激に増大し、アルミニウムの溶解反応が急激に進行した。本研究で作製した皮膜の中で、孔食の発生およびアルミニウムの活性溶解を最も抑制したのは、 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ を最も多く含む1mMの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を用いて513Kで作製した皮膜であることを明らかにした。

謝 辞

本研究は、科学技術振興機構（JST）による産学共創基礎基盤研究「革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造制御に基づく新指導原理の構築」（No. 20100120）の支援を受けて行われたものである。記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 寺谷達夫：電気学会誌, **134** (2014), 68–71.
- 2) 塚本雅章：日本金属学会誌, **81** (2017), 394–402.
- 3) 牛尾英明：軽金属, **56** (2006), 580–583.
- 4) 小林俊郎：軽金属, **54** (2004), 333–347.
- 5) 杉本克久, 沢田可信, 盛岡 進：日本金属学会誌, **34** (1970), 312–318.
- 6) Y. Zuo, P.-H. Zhao and J.-M. Zhao: Surf. Coat. Tech., **166** (2003), 237–242.
- 7) J. Ren and Y. Zuo: Surf. Coat. Tech., **182** (2004), 237–241.
- 8) I. V. Gordovskaya, T. Hashimoto, J. Walton, M. Curioni, G. E. Thompson and P. Skeldon: J. Electrochem. Soc., **161** (2014), C601–C606.
- 9) Y.-S. Huang, T.-S. Shih and C.-E. Wu: Appl. Surf. Sci., **264** (2013), 410–418.
- 10) 磯山永三, 室岡秀一：軽金属, **40** (1990), 460–483.
- 11) 内山利光, 阿部 隆：軽金属, **32** (1982), 202–210.
- 12) T. Ishizaki, S. Chiba, K. Watanabe and H. Suzuki: J. Mater. Chem., A, **1** (2013), 8968–8977.
- 13) 神山直澄, 石崎貴裕：軽金属, **64** (2014), 638–642.
- 14) 綱川美佳, 嶋田雄太, 宮下智弘, Lee Hoonseung, 中村嘉恵, 芹澤 愛, 石崎貴裕：軽金属, **67** (2017), 511–517.
- 15) 岡田友彦：ゼオライト, **34** (2017), 86–97.
- 16) 芝田隼次, 村山憲弘, 坂本大輔, 岡田充弘：Chem. Eng. Sci., **35** (2009), 60–65.
- 17) F. Zhang, L. Zhao, H. Chen, S. Xu, D. G. Evans and X. Duan: Angew. Chem. Int. Ed., **47** (2008), 2466–2469.
- 18) 日比野俊行：粘土科学, **45** (2006), 102–109.
- 19) 内山利光, 磯山永三, 大塚達雄：軽金属, **30** (1980), 592–605.
- 20) 佐藤太一：Netsu Sokutei, **13** (1986), 113–122.
- 21) Q. Wu, A. Olafsen, O. B. Vistad, J. Roots and P. Norby: J. Mater. Chem., **15** (2005), 4695–4700.
- 22) H. Chai, X. Xu, Y. Lin, D. G. Evans and D. Li: Polym. Degrad. Stabil., **94** (2009), 744–749.
- 23) Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans and X. Duan: Polym. Degrad. Stabil., **91** (2006), 789–794.
- 24) 久松敬弘, 小玉俊明：軽金属, **19** (1969), 358–362.
- 25) 当摩 建, 山田一雄：軽金属, **30** (1980), 85–91.
- 26) 佐藤太一：鉱物学雑誌, **19** (1989), 21–41.