

マグネシウム合金の化成処理膜の形成挙動と耐食性に関する研究

古賀, 弘毅

<https://hdl.handle.net/2324/1931879>

出版情報：九州大学, 2017, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 古賀 弘毅

論 文 名 : マグネシウム合金の化成処理膜の形成挙動と耐食性に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

マグネシウム合金は、実用金属中で最も比重が低く、かつ、比較的高い比強度を有することから、携帯家電の筐体や自動車部品などの軽量化のために使用されており、携帯家電の小型化や自動車の燃費向上のニーズを受けて、ますます需要が高まると予測されている。本研究ではマグネシウム合金の致命的な欠点である耐食性を向上させるための化成処理技術について検討を行った。欧州指令等の影響により最も優れた耐食性能を示すクロム酸による化成処理（クロメート処理）が使用できないため、クロメート代替となる新規技術の開発を目指した。基本的にはリン酸系化成処理を採用し、添加元素に3価クロムやアルカリ土類金属を選定し、それぞれの成膜メカニズムおよび耐食性能を検証した。また、ステアリン酸ナトリウムを用いた後処理方法についても検討し、リン酸系化成処理と組み合わせることで更なる耐食性の向上を目指した。

本論文は全5章から成る。第1章ではマグネシウム合金への化成処理に関するニーズと既存技術について説明した。欧州指令等の影響を受けて開発された種々の化成処理技術について、その皮膜形成メカニズム、特徴をまとめ、本研究の目的と構成について述べた。

第2章では、3価クロム系化成処理剤の浴組成について検討した。クロム(Ⅲ)イオン、アンモニウムイオン、リン酸を含む化成処理剤においては、クロム(Ⅲ)イオン濃度が高くなるにつれて化成処理膜の膜厚が増大し、皮膜中のリン酸濃度は減少することを示した。化成皮膜はリン酸水素マグネシウム、リン酸アンモニウムマグネシウム、水酸化クロム、リン酸クロムが混合して構成されていると予想した。また、水素発生部と思われるクラック部周辺にリン、クロム、酸素が高濃度で検出され、水素発生時のpH上昇によりリン酸クロムを生じたものと推察された。化成処理剤にマグネシウムイオンを添加すると、リン、クロム、酸素の局所的な析出が減少することがわかった。また、アンモニウムイオン濃度およびクロム(Ⅲ)イオン濃度を高くして厚膜化した場合でもマグネシウムイオンが存在するとクラックの発生が減少した。化成処理剤のクロム(Ⅲ)イオン $1\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、アンモニウムイオン $0.5\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、リン酸 $1\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、マグネシウムイオン $0.1\sim 1\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ において優れた耐食性を示すことがわかった。3価クロム系化成処理膜からの6価クロム溶出試験を行ったところ、6価クロム溶出量は測定限界値以下であり、欧州指令等の環境規制に適合することを示した。

第3章では、リン酸系の化成処理をベースに、アルカリ土類金属成分を添加成分として使用した場合の皮膜構造、皮膜組成および耐食性を調査した。アルカリ土類金属成分を添加した化成処理液について水酸化ナトリウム溶液でpH10.5に調整して得られる析出物は、カルシウムがApatite、ストロンチウムがApatite-Sr、バリウムが $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 、マグネシウムについては非晶質のリン酸塩であることを示した。微小Sb電極を用い、リン酸塩処理時のMg合金表面のpHを測定したところ、Mg, Ca,

Sr, Ba を添加した溶液では、それぞれ 10.4, 11.4, 10.7, 12.0 となっており、リン酸塩処理ではリン酸が第三段階まで解離し、アルカリ土類金属(M)を含むリン酸塩 $[M_3(PO_4)_2]$ が形成されていることが予想された。添加したアルカリ土類金属の種類にかかわらず、リン酸塩処理膜の X 線回折パターンはブロードになっており、X 線的にはアモルファスの状態であった。XPS 分析では、リン酸塩皮膜の P は 5 価の状態で存在していることが分かった。アルカリ土類金属成分を添加した化成処理液から得られるマグネシウム合金上に生成した化成皮膜は、マグネシウム添加浴では粗大なクラックが多数生じており乾燥時の収縮が大きいことが原因と考えられた。一方、カルシウム、ストロンチウム浴ではクラックは小さくなり、バリウム浴で最も小さかった。マグネシウム添加浴から得られる皮膜が最も厚くなり、クラックは素地まで達していることがわかった。一方、マグネシウム以外の成分では膜厚は薄くなり、バリウム添加浴で最も薄かったが、バリウム添加浴では局所的にバリウム塩の瘡蓋状の析出物が確認された。化成処理浴に添加するアルカリ土類金属成分イオン濃度を変化させた場合、ストロンチウムとバリウムはその濃度が増すごとに皮膜厚さが薄くなった。これは添加成分のリン酸塩の析出速度が増して基材表面にバリア層が早期に形成され成膜反応が抑制されたためと考えられる。それぞれの化成処理液から得られた化成皮膜の耐食性を塩水噴霧試験で評価したところ、マグネシウム添加浴では全面に腐食を生じたが、カルシウム、ストロンチウム、バリウム浴については良好な耐食性を示した。

第 4 章では、マグネシウム合金へのリン酸系化成処理の耐食性を高めるため、ステアリン酸ナトリウムを用いた後処理方法を検討した。ステアリン酸ナトリウム溶液にマグネシウムイオンを添加して得られた沈殿物を熱重量・示唆熱同時分析により評価したところ、ステアリン酸マグネシウムが生成することがわかった。リン酸系の化成処理を行なった AZ31 マグネシウム合金試験片について、後処理として pH12 に調整したステアリン酸ナトリウム溶液に浸漬したところ、化成皮膜上に緻密な皮膜形成が確認された。後処理で生成した皮膜の同定を昇温脱離ガス質量分析法により試みたところ、322°C 付近に二酸化炭素のガス発生が確認され、ステアリン酸マグネシウムの熱分解温度と一致することからステアリン酸マグネシウムの形成が明らかとなった。後処理時間を変化させた試験片についてグロー放電発光分析による深さ方向の元素分析を行ったところ、皮膜中のナトリウムは、後処理時間が 1 分から 5 分までは高濃度で残留しているが、10 分以上では濃度が大きく減少することがわかった。このことから後処理反応では初期にステアリン酸ナトリウムの化成皮膜表面への吸着が起り、徐々にナトリウムとマグネシウムの置換反応が進行したものと推察された。後処理を行なった AZ31 マグネシウム合金試験片について中性塩水噴霧試験を行ったところ、初期に表面酸化の影響とみられる変色を確認されたが白錆の発生はほとんどなく、312 時間まで良好な耐食性を維持した。低電圧電解によるピンホール試験により後処理回数の影響を調査したところ、後処理の有無においては後処理を行ったほうが良好であり、1 回の処理よりは 2 回の処理を行なった方が良好な結果が得られた。

第 5 章は結論であり、各章で得られた結果をまとめている。