

原著論文

蒸気コーティング法を用いてマグネシウム合金上に形成した皮膜の耐食性に及ぼす蒸気源溶液の pH 効果

神山直澄, 白鳥亮太, 山本恵里奈, 木口崇彦, 石崎貴裕*

芝浦工業大学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

Effect of the Solution pH as Steam Sources on the Corrosion Resistance of the Film Formed on Mg Alloy by Steam Coating

Naosumi KAMIYAMA, Ryota SHIRATORI, Erina YAMAMOTO, Takayoshi KIGUCHI, Takahiro ISHIZAKI*

Department of Material Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

Received September 6, 2015; E-mail: ishizaki@shibaura-it.ac.jp

The corrosion resistant films were prepared on Mg alloy AZ31 substrate by steam coating method using different solution pH as steam sources. XRD patterns revealed that all films were composed of $Mg(OH)_2$ and Mg-Al layered double hydroxide (LDH), independent of the solution pH. The film thicknesses were changed from 24.8 to 42.1 μm , depending on the solution pH. Potentiodynamic polarization curve measurements revealed that the film prepared at 433 K for 7 h using the solution pH = 7 had the best superior corrosion resistance. In addition, the film prepared using the solution pH = 7 had the biggest crystallite size and the most positive potential in the all conditions.

Key Words: *Magnesium Hydroxide, Layered Double Hydroxide, Magnesium Alloy, Corrosion Resistance, Direct Growth*

1. 緒言

マグネシウム合金は人体に無害であり、豊富な資源、高比強度、リサイクル性に優れるといった特徴を有する。特に、実用金属中で最も軽量であり比重が鉄の 1/4、アルミニウムの 2/3 である。このため、その軽量性を最大限に活かせる輸送機器関連部材への展開が大きく期待されている[1-3]。しかし、他種金属より腐食し易いという大きな欠点を有している。これは、マグネシウムが電気化学的に卑な元素であり、他種金属との異種金属接触によって発生する電位差を駆動力とする局部電池を形成しやすいためである。例えば、マグネシウムの標準電極電位は鉄よりも約-1.92 V、アルミニウムよりも約-0.66 V、電気化学的に卑である。このためその還元力が強く、イオンの状態が熱力学的に安定である[4]。この腐食性の問題点を改善するため、陽極酸化処理や化成処理等の表面処理により皮膜を形成させて、耐食性を向上させることが必要不可欠である。しかし、これらのプロセスでは、多段階プロセスにより皮膜が形成される。また、電解浴中に多量のクロム酸塩やマンガン酸塩及びフッ化物等の有害物質を使用する場合があるが、環境問題の観点から、これらをなるべく用いない表面処理が求められている[5-7]。

このような背景の下、我々のグループでは蒸気を用いた低環境負荷型の表面処理である、「蒸気コーティング法」というプロセスを開発した[8]。蒸気コーティング法とは、密閉容器の中に反応させる溶液を入れ、容器内部に試料台を設置し、その上に金属基板を置いて密閉し、その密閉容器を加熱処理することで蒸気が生成され、その蒸気と金属基板を化学反応させて皮膜を形成させる方法である。本プロセスの特徴は、①基材(金属)と蒸気を反応させて基材に起因する酸化物や水酸化物等の結晶等を直接成長させるため、皮膜と基材の密着性が高い、②大きい反応容器を利用することで大型部材への

処理が可能、③酸・アルカリ洗浄等の前処理を必要としないため、処理時間の短縮やコストの削減が可能、④蒸気を用いるため、少量の溶液で表面処理が可能、といった特徴を有している。この蒸気コーティング法を用いたプロセスによって形成された皮膜は水酸化マグネシウムとアニオン交換能を有する層状複水酸化物(LDH: Layered Double Hydroxide)の混晶で構成される[9,10]。また、そのアニオン交換反応機能により耐食性の向上が報告されているため、このプロセスを用いた皮膜作製における LDH 含有量の制御はマグネシウム合金上への耐食性をさらに向上させる可能性がある[11,12]。

我々は過去に、蒸気源に用いる溶液中に存在する化学種、処理温度、処理時間を変化させることで皮膜の膜厚や皮膜中の LDH 含有量が制御可能であること、そして LDH 含有量と耐食性に関連性があることを明らかにしてきた[13]。しかし、蒸気源となる溶液 pH が皮膜の特性や耐食性に及ぼす影響については明らかではない。

本研究では、蒸気源の溶液 pH が形成される皮膜の特性およびその耐食性に及ぼす影響を調査することを目的とした。また、耐食性の評価には食塩水の他に、実環境下に存在する NO_x や SO_x 等を想定し、硝酸イオンと硫酸イオンを含有させた評価も行った。

2. 実験方法

基材には、マグネシウム合金 AZ31 の圧延材を用いた。基材の化学組成は Mg の他に Al: 2.98 wt%, Zn: 0.88 wt%, Mn: 0.38 wt%, Si: 0.0135 wt%, Cu: 0.001 wt%, Ni: 0.002 wt%, Fe: 0.0027 wt% が添加されている。20 × 20 × 2 mm サイズに切断した試験片をエタノール(純度 99.5 %)中で 10 分間超音波洗浄し、表面のコンタミネーションを除去した。洗浄後は、窒素ガス(純度 99.5 %)を吹き付けて乾燥させた。蒸気源には、

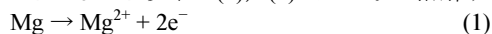
超純水(電気抵抗率 18.2 M Ω ·cm)を用いた。pH の調整には 0.5 mol·dm⁻³(以下 M と略記)の硝酸水溶液および 0.5 M の水酸化ナトリウム水溶液を使用し, pH = 4, 6, 7, 10, 12 に調製した。オートクレーブにそれぞれの pH に調整した溶液を 20 ml 入れ, テープで被覆した試料台に試験片を設置し, 密閉した。密閉したオートクレーブを電気炉内に設置し, 433 K で 7 時間加熱保持することで, 皮膜を形成した。皮膜形成後のサンプルはエタノール中で 10 分間の超音波洗浄(42 kHz)を施し, 窒素ガスで乾燥させた。

得られた皮膜について, Cu-K α 線の X 線回折(XRD: 株式会社リガク製 Ultima IV, 40 kV, 40 mA)装置を用いて, 2 θ 法($\theta = 1^\circ$)で得られた XRD パターンの構造解析を行った。結晶子サイズの測定にはモノクロメータを用い, ステップスキャン法の FT(Fixed Time method)法を適用した。サンプリング間隔を 0.01 $^\circ$, 積算時間を 8 sec に設定し, 精密測定を行った。結晶子サイズ D は Mg(OH)₂ の $2\theta = 38^\circ$ の 011 面と LDH の $2\theta = 11^\circ$ の 003 面の回折図形の半値幅 β を Scherrer の式 $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ を用い, 形状因子 K は 0.9 として算出した[14]。また, 装置による回折 X 線の広がりやを考慮するため, 外部標準試料を用いた。表面及び断面の観察と元素分析を SEM-EDX(加速電圧: 20 kV, 日本電子株式会社製 JSM6010LA)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(CP)を使用した。処理条件は, 加速電圧を 4 kV, 処理時間を 6 時間とした。耐食性の評価には, 分極測定と塩水浸漬実験を用いた。分極測定は, 三電極式電解セルを用いて室温で行った。作用極には皮膜を被覆した AZ31, 対極には Pt メッシュ, 参照極には Ag/AgCl 電極を用いた。30 分間の自然電位測定後に掃引速度 0.5 mV·s⁻¹ で電位範囲を腐食(自然)電位に対し, -0.1~+0.8 V まで測定を行った。分極測定の溶液には, 5 wt% NaCl 溶液, 5 wt% NaCl 溶液に NaNO₃ を加え 0.012 M の濃度になるよう調製した溶液, Na₂SO₄ を加え 1.3 M の濃度になるよう調製した溶液の 3 種類を用いた。

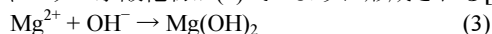
3. 実験結果

作製した皮膜の XRD パターンを Fig.1 に示す。2 $\theta = 34$ deg の位置に基材に起因する回折線が存在するが, 各処理条件でこのピーク強度が変化することが確認できる。これにより, 蒸気源の溶液の pH が皮膜の結晶成長に影響を与え, 膜厚に変化を及ぼすことがわかる。また, 2 $\theta = 11.6, 22.7$ deg の位置に回折線が存在することが確認でき, これらは, Mg-Al 系 LDH(Mg₆Al₂(OH)₁₈·4.5H₂O)(ICDD-PDF file no. 00-035-0965)の 003, 006 面に帰属できる[15]。また, 2 $\theta = 18.4, 32.2, 37.94, 50.86, 58.64, 61.98, 68.72, 72.08$ deg の位置にも回折線が認められ, これらは, Mg(OH)₂(ICDD-PDF file no. 01-083-0114)の回折線と一致した[16]。これらの結果から, 形成した皮膜は Mg-Al 系 LDH と Mg(OH)₂ の混晶であることが明らかとなった。

蒸気コーティング法により形成された皮膜の形成機構は次のように考えられる。まず, マグネシウムは, 蒸気と反応し水素を発生させながら以下の(1), (2)式のように溶解する。



表面上に付着した溶液は水素の発生に伴い, 塩基性側に移行し, マグネシウム水酸化物が(3)式のように形成される[17]。



また, (3)式により形成された水酸化マグネシウムの Mg²⁺ の一部が基板に含有される Al³⁺ に置換されることで, Mg-Al 系酸化物が形成され, アニオンが取り込まれることにより(4)式のように Mg-Al 系 LDH が形成される[15]。

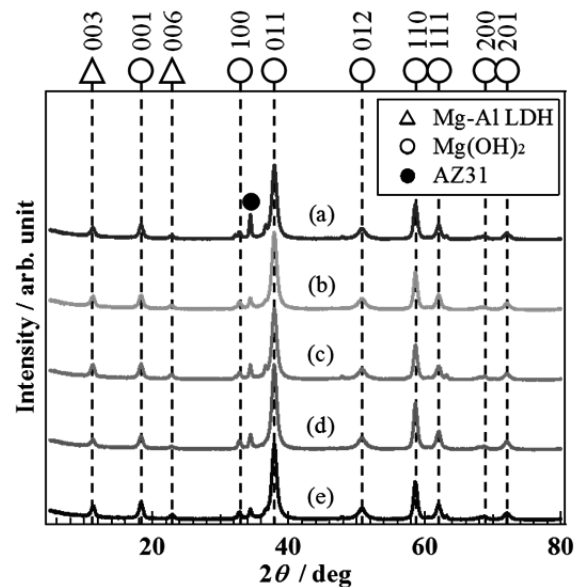
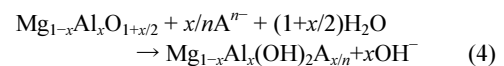


Fig.1 XRD patterns of the films formed on AZ31 at 433 K for 7 h by steam coating with different pHs being (a) 4, (b) 6, (c) 7, (d) 10 and (e) 12.



(x: モル比 Al/(Mg+Al) Aⁿ⁻: n 価のアニオン)

溶液の pH が及ぼす皮膜の結晶子サイズへの影響を調べるために, Fig.2 と Fig.3 に皮膜中の LDH の 003 面および Mg(OH)₂ の 011 面の結晶子サイズをそれぞれ示す。これらの結晶面は XRD パターンにおいて最大強度のものである。皮膜中の LDH が有する結晶子サイズは, pH = 6 の溶液を用いた場合に最大となり, 131.6 Å であった。一方, pH = 10 の溶液を用いた場合に最小になり, そのサイズは 106.4 Å であった。また, 皮膜の主要な構成成分である Mg(OH)₂ の結晶子サイズは, 最大で pH = 7 の溶液を用いた場合に最大値となり, 106.1 Å であった。一方, 最小は, pH = 10 の溶液を用いた場合の 98.9 Å であった。

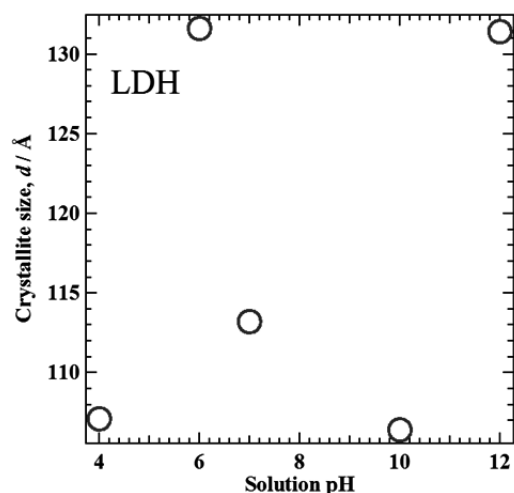


Fig.2 Crystallite sizes for 003 plane of Mg-Al LDH with different pHs.

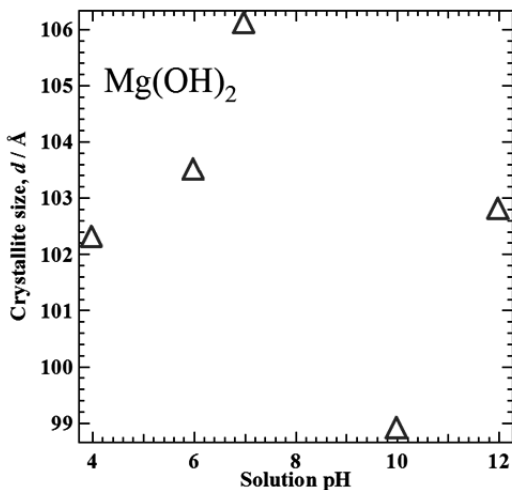


Fig.3 Crystallite sizes for 011 plane of $Mg(OH)_2$ with different pHs.

次に、CP を用いて作製した皮膜断面の SEM 像を Fig.4 に示す。pH の変化により、皮膜の膜厚に変化があることが観察できる。また、膜厚は pH = 7 の水溶液を用いたときに最小の $24.8 \mu\text{m}$ となり、pH = 12 の水溶液を用いた際に最大の $42.1 \mu\text{m}$ となった。皮膜の厚さは薄い順から、pH = 7, 6, 4, 10, 12 となった。この結果より、蒸気源に用いた水溶液の pH が皮膜の結晶成長に大きな影響を与えることがわかる。これは、蒸気源から発生する OH^- の生成量や反応容器内の圧力が溶液 pH に応じて異なっていることが要因の一つであると推察されるが、その詳細は今後の検討課題である。

続いて、皮膜形成前後の AZ31 の 5 wt% NaCl 水溶液中における分極曲線の測定結果を Fig.5 に示す。皮膜を形成させることで、どの pH の条件でもアノード電流、カソード電流共に減少した。この結果は、この皮膜上での酸化還元反応が抑

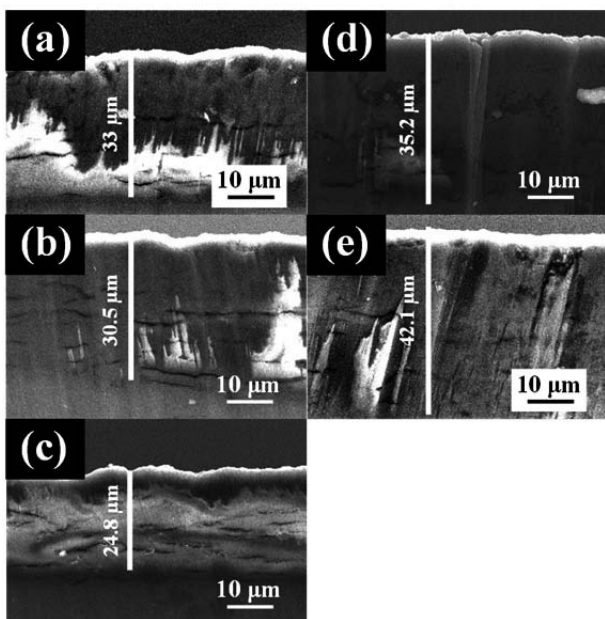


Fig.4 Cross-sectional SEM images of the films formed on AZ31 at 433 K for 7 h by steam coating with different pHs being (a) 4, (b) 6, (c) 7, (d) 10 and (e) 12.

制されていることを示しており、皮膜の形成により耐食性が向上したことがわかる。また、これらの曲線からターフェル外挿法によって得られた腐食電位、 E_{corr} 、および腐食電流密度、 j_{corr} 、を Table 1 に示す。pH = 10 に調製した水溶液で処理した皮膜は腐食電位が最も卑になり、また、腐食電流密度の値が最大の $2.3 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ となった。一方、pH = 7 に調製した水溶液で処理した皮膜は腐食電位が最も貴化し、且つ腐食電流密度の値は最小の $7.8 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ となった。これらの結果から、蒸気源に用いる水溶液の pH が皮膜の耐食性に影響を与え、最適な条件で皮膜を形成することで、耐食性の大幅な向上が可能であることを明らかにした。

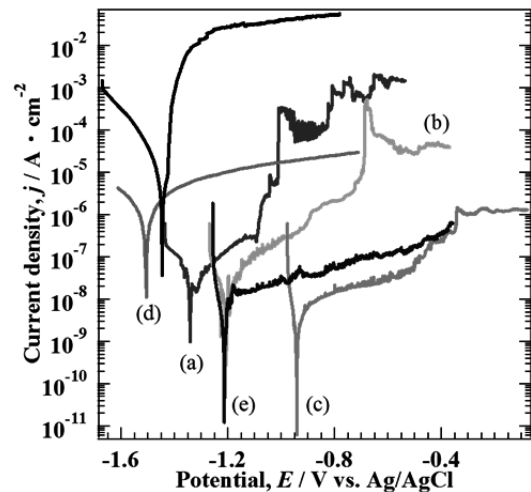


Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of bare AZ31 and the film coated AZ31 in 5 wt% NaCl aqueous solution: (a) 4, (b) 6, (c) 7, (d) 10 and (e) 12.

Table 1 Corrosion potential, E_{corr} , and corrosion current density, j_{corr} , values estimated from Tafel plots.

	pH				
	4	6	7	10	12
Corrosion potential $E_{\text{corr}} [\text{V}]$	-1.34	-1.21	-0.94	-1.51	-1.22
Corrosion current density $j_{\text{corr}} [\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]$	3.47×10^{-8}	3.04×10^{-8}	7.8×10^{-9}	2.34×10^{-6}	1.22×10^{-8}

最も耐食性が良好な pH = 7 の蒸気源を用いて形成した皮膜を用いて、塩水浸漬実験を行った結果を Fig.6 に示す。比較として未処理の AZ31 基板を用いた。浸漬条件は 5 wt% NaCl 溶液を用い、308 K の一定条件とした。浸漬時間は 24 h まで行い、試料の外観写真および SEM 像、そして XRD によって腐食生成物が形成されているかどうかを確認した。浸漬時間の増加とともに未処理の AZ31 基板では表面に白色の腐食生成物が形成されていることが分かる。また、表面の SEM 像では、浸漬前に観察できた、圧延時によって形成された溝が 3 h で消失し、腐食生成物が形成されていることが分かる。また、XRD 測定からも腐食生成物である水酸化マグネシウムの回折が $2\theta = 38 \text{ deg}$ の位置に確認されている。一方、pH = 7 の蒸気源を用いて形成した皮膜では、浸漬時間が増加しても孔食や腐食生成物の形成は観察できなかった。

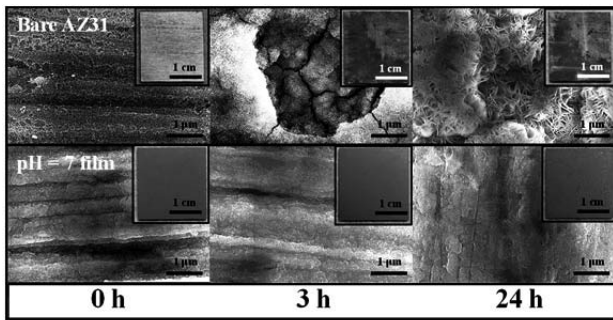


Fig.6 Appearances of the film coated and uncoated AZ31 before and after immersion test in 5 wt% NaCl solution for 24 h.

さらに、表面の SEM 像においても表面に変化がないことがわかる。

最も耐食性が向上した pH = 7 の皮膜を用い、異なる腐食環境下で測定した分極曲線を Fig.7 に示す。硝酸、硫酸塩の濃度はヘンリー定数を用いて決定した[18]。ターフェル外挿法によって求めた E_{corr} および j_{corr} は、硝酸塩添加溶液中では、 -0.87 V 、 $8.46 \times 10^{-9}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、硫酸塩添加溶液中では、 -0.83 V 、 $5.98 \times 10^{-9}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ となり、塩水中と比較していずれの条件でも腐食電位が貴化した。これらの結果から、硝酸塩や硫酸塩を添加した塩水に対しても、優れた耐食性を有することがわかった。硫酸塩添加時に得られた分極挙動に注目すると、 -0.7 V から 0 V の広い電位範囲で不動領域が存在した。このことは、皮膜表面での溶解反応が生じにくく、高い耐食性を有していることを示す。一方、塩水および硝酸塩添加溶液中では、孔食に起因すると考えられる電流密度の増加が約 $-0.4\sim-0.5\text{ V}$ 付近で確認できる。

Fig.8 に皮膜中で主に構成されている水酸化マグネシウムの 011 面の結晶子サイズと電気化学測定から得られた皮膜の腐食電位の関係を示す。左軸を腐食電位とし、右軸には $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の結晶子サイズとした。腐食電位は溶液の pH によって変化し、pH = 7 の皮膜が最も貴であり、 -0.94 V となった。一方、pH = 10 の溶液で作製した皮膜の腐食電位が最も卑であり、 -1.51 V であった。また、水酸化マグネシウムの

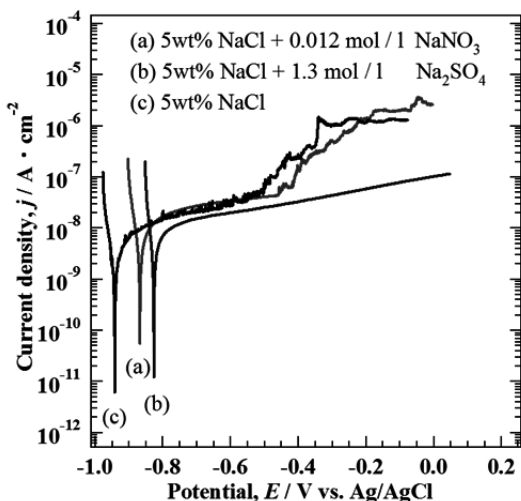


Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of bare AZ31 and the film coated AZ31 in (a) 5 wt% NaCl, (b) 5 wt% NaCl + 0.012 M NaNO_3 and (c) 5 wt% NaCl + 1.3 M Na_2SO_4 solutions.

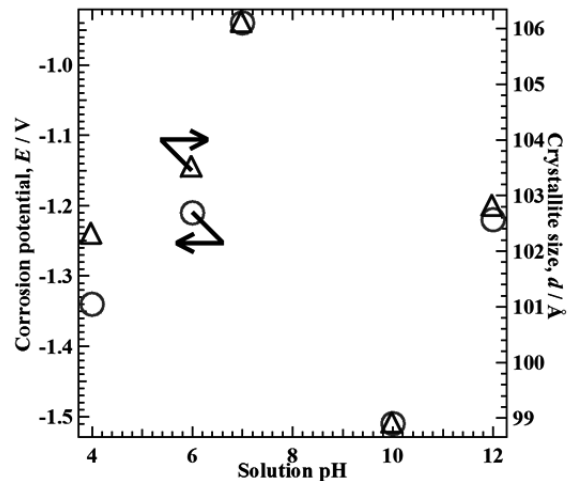


Fig.8 Relationship between corrosion potential and crystallite size for 011 plane of $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

結晶子サイズとの関係性を見てみると、結晶子サイズが大きい皮膜ほど、その腐食電位が貴であり、結晶子サイズが小さくなると腐食電位が卑になった。腐食電位が貴なほどイオン化しにくいため、Mg イオンとして溶出しにくく、耐食性が良好である。この結果から、皮膜の耐食性はその結晶子サイズと密接に関係することがわかる。一般的に、結晶子サイズが大きいほど粒界面が低減し、その界面を起点とした局部腐食が抑制される[19]。このため、結晶子サイズの増加が耐食性の向上に寄与したと推察できる。

4. まとめ

蒸気源に用いる水溶液の pH を変化させた蒸気コーティング法により、Mg 合金上に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と Mg-Al 系 LDH からなる混晶皮膜を形成させた。蒸気源に用いた水溶液の pH が皮膜の成長に影響を与え、pH に依存して膜厚が変化することを明らかにした。最も膜厚が薄かった pH = 7 の水溶液を蒸気源に用いて作製した皮膜が最も優れた耐食性を示した。また、得られた皮膜の結晶子サイズは、腐食電位と密接に関係し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の結晶子サイズが大きいほど耐食性が良好であることが分かった。また、作製した皮膜は、塩水中や硝酸イオンが共存する塩水環境下では、孔食が発生したが、硫酸イオンが含まれる塩水中においては優れた耐食性を示すことを明らかにした。

謝辞

本研究は、平成 23 年度より採択されている NEDO 先導的産業技術創出事業 (No.11B06024d) の援助を受けて行われた。記して、謝意を表す。

References

- 1) R. Ambat, N. Aung, W. Zhou, *Corr. Sci.*, **2000**, *42*, 1434.
- 2) M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, *Biomaterials.*, **2006**, *27*, 1729.
- 3) 小野幸子, 表面技術, **2011**, *62*, 198.
- 4) 高谷松文, 軽金属, **2000**, *50*, 568.
- 5) 日本マグネシウム協会マグネシウム技術便覧編集委員会編集, マグネシウム技術便覧, カロス出版, **2000**, p.330.
- 6) 梅原博行, 表面技術, **2006**, *57*, 44.

- 7) 西條充司, 日野実, 平松実, 村上浩二, 金谷輝人, 表面技術, **2005**, *56*, 548.
- 8) T. Ishizaki, S. Chiba, H. Suzuki, *ECS Electrochem. Lett.*, **2013**, *2*, C15.
- 9) 神山直澄, 石崎貴裕, 軽金属, **2014**, *64*, 638.
- 10) T. Ishizaki, S. Chiba, K. Watanabe, H. Suzuki, *J. Mater Chem. A.*, **2013**, *1*, 8968.
- 11) T. Ishizaki, N. Kamiyama, K. Watanabe, A. Serizawa, *Corr. Sci.*, **2015**, *92*, 76.
- 12) J. Tedim, A. Kuanetsova, A. N. Salak, F. Montemor, D. Snihirova, M. Pilz, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira, *Corros. Sci.*, **2012**, *55*, 1.
- 13) 神山直澄, 石崎貴裕, 軽金属学会第 126 回春季大会講演概要, **2014**, 153.
- 14) A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, *World. J. Nano. Sci. Eng.*, **2012**, *2*, 154.
- 15) T. Kameda, Y. Fubasami, T. Yoshioka, *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, *362*, 497.
- 16) Y. Zhu, G. Wu, Y. H. Zhang, Q. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, *257*, 6129.
- 17) Y. Takatani, R. Tamai, A. Yamamoto, H. Tsubakino, *J. Jpn. Inst. Light Metals*, **2005**, *55*, 357.
- 18) 前田泰昭, 竹内規訓, 材料と環境, **1991**, *40*, 619.
- 19) K. Miura, Y. Kobayashi, T. Naito, A. Yamada, A. Igarashi, N. Hayashi, Kohei Isobe, *J. Japan Inst. Metals*, **2010**, *74*, 771.