

高耐食性マグネシウム合金皮膜の研究

Research of superior corrosion protection by magnesium alloy coating

道浦吉貞* 中村公生* 近藤勝義**

Yoshisada Michiura, Kimio Nakamura, Katsuyoshi Kondoh

超軽量・高硬度・耐食性に優れたマグネシウムシリサイド(Mg₂Si)を用いた防食システムの確立に取り組んでいる。溶射などのコーティング技術を活用し、各種構造材表面に被膜を形成し、塩水噴霧試験などによる性能評価を行い、良好な結果を得た。本稿では、Mg₂Siの特性、被膜としての耐食性などについて述べる。

Magnesium silicide (Mg₂Si), produced by solid-state processing and featuring a negligible discharge of air pollutants and low energy consumption without melting, offers high performance, lightness, hardness and anti-corrosion. This paper reports the performance and corrosion resistance of Mg₂Si as a coating.

1. はじめに

科学技術の進歩と共に、負の遺産としての温暖化現象、オゾン層の破壊あるいは廃棄物問題などの課題がある。これら課題解決に対して環境保護、エネルギー対策の強化が急務となっている。このような環境の中、マグネシウム(Mg)は軽量化効果およびリサイクル性などに優れること、またその豊富な資源量からエコマテリアルの一つとして近年脚光を浴びている。

本研究では、東京大学にて開発した高硬度・高剛性を有する超軽量化合物マグネシウムシリサイド(Mg₂Si)の固相合成技術を要素技術として、このMg₂Siが耐食性に優れることを見出し、従来にない新しい発想による表面改質技術を開発し、表面改質被膜としての性能評価を行った。

2. Mg₂Siについて

Mgは平衡状態のとき、周期律表IVB族元素(X=Si, Ge, Sn, Pb)との間に、図1に示すようなMg₂X(CaF₂型)金属間化合物を形成し、表1に示すようにMg₂Siは低密度、高融点、高剛性の特性¹⁾をもっている。

Mg₂Siの合成法としては、これまでは図2に示すようにSi粉末を充填した容器中に溶けたMgを流し込むことでMgとSiとの液相反応によるMg₂Si合成法の研究が行われていた。この製法ではMg₂Siの素材(バルク体)の創製は可能であるが、液相反応過程でMg₂Siの粒成長・粗大化による耐食性の低下が生じることや偏析などの均一性に課題があった。

これに対して、Mg粉末およびSi粉末を用いた粉末冶金的手法を用いて、Mg/Si混合粉末からの加熱・加圧法による固相状態での反応生成プロセスを用いることで上記の課題を解決できることを見出している²⁾。固相生成プロセスとしてはホットプレスなどが挙げられるが、本研究では放電プラズマ焼結(SPS)法およびバルクメカニ

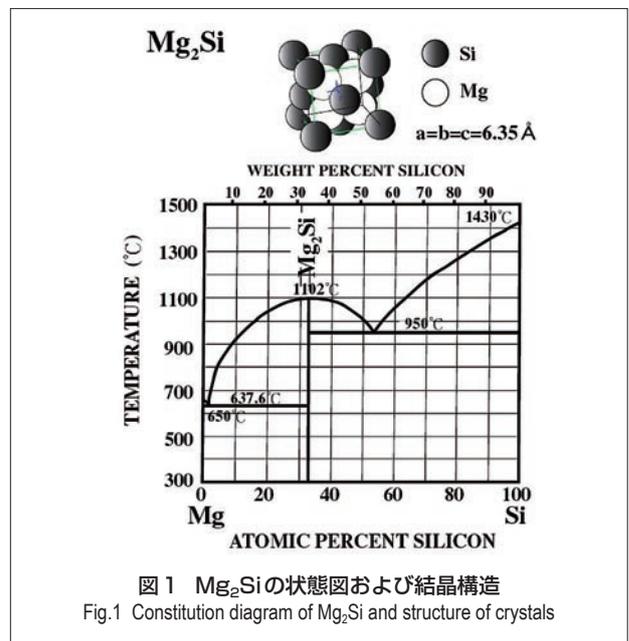


図1 Mg₂Siの状態図および結晶構造
Fig.1 Constitution diagram of Mg₂Si and structure of crystals

表1 Mg₂Siバルク体、シリコンおよびマグネシウムの物性値の比較

Table 1 Physical properties of Mg₂Si, Si and Mg

	密度 (10 ³ kg/m ³)	融点 (K)	剛性 (GPa)	熱膨張率 (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
Mg ₂ Si	1.92	1,375	120	7.5
Si	2.33	1,703	112	3.1
Mg	1.74	923	44	26.1

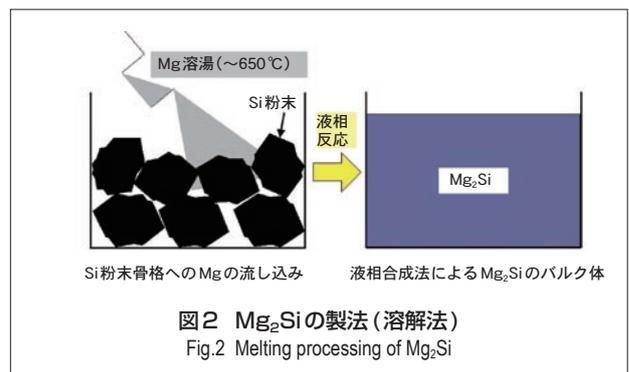


図2 Mg₂Siの製法(溶解法)
Fig.2 Melting processing of Mg₂Si

* 鉄管事業部 鉄管研究部

** 東京大学先端科学技術研究センター

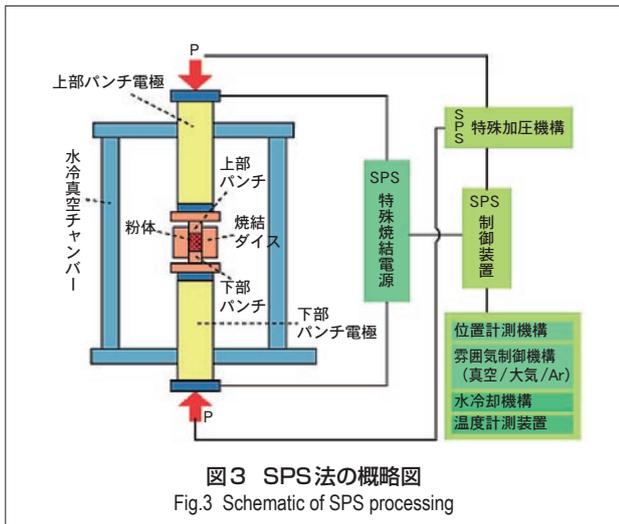


図3 SPS法の概略図
Fig.3 Schematic of SPS processing

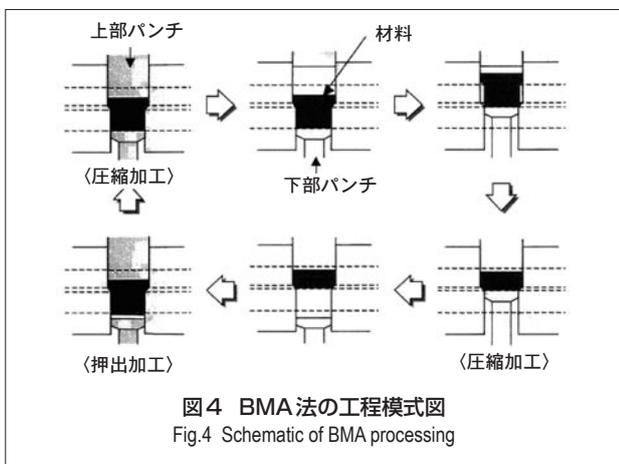


図4 BMA法の工程模式図
Fig.4 Schematic of BMA processing

カルアロイング(BMA)法を用いた。BMA法やECAP (Equal-Channel Angular Pressing) 法などの反復塑性加工法を用いることでナノレベルの Mg_2Si を生成することも可能であり、さらなる高機能化が期待される。図3にSPS法の概略図を、また図4にBMA法の概略図を示す。

図5に Mg/Si 混合粉末を用いてSPS法により得られたバルク体のX線回折結果を示す。 Mg_2Si が生成されていることが確認できる。また、図6にはBMA法により得られた粉末の熱示差分析結果を示す。単純混合の場合の合成反応開始温度が約550℃に対し、BMA法により粉末の微細化による接触領域の増加、加工ひずみの蓄積などにより約200℃で合成反応がおり、低温合成性が向上している。

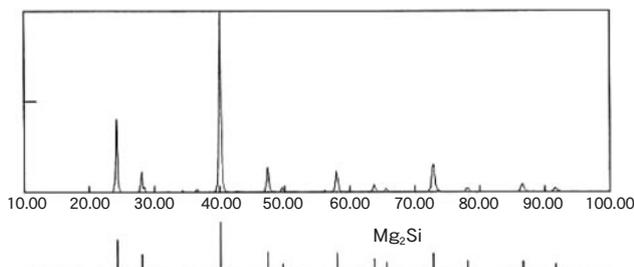


図5 SPS法により得られたバルク体のX線回折結果
Fig.5 X-ray diffraction pattern of bulk compact by SPS processing

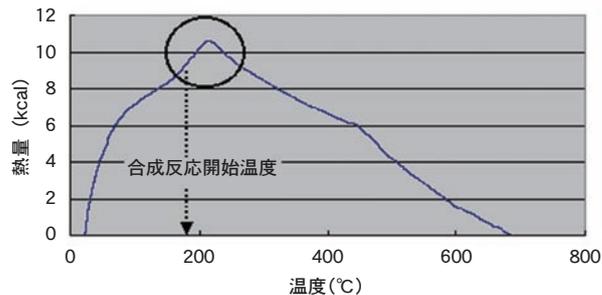


図6 BMA法による混合体の熱示差分析結果
Fig.6 Result of DTA of mixture by BMA processing

3. Mg_2Si の耐食性について

Mg_2Si の耐食性評価を行なった結果を以下に示す。

SPS法により合成したバルク体の分極特性を測定した結果を図7に示す(対極;白金,浸漬溶液:0.01mol・35℃ NaCl水溶液)。縦軸の電流密度は各極での反応速度であり、試料側のアノード反応は腐食速度に相当する。 Mg 合金であるAZ31押出材と比較して Mg_2Si の電流密度は1/40~1/60に減少しており、優れた耐食性を有することがわかる。

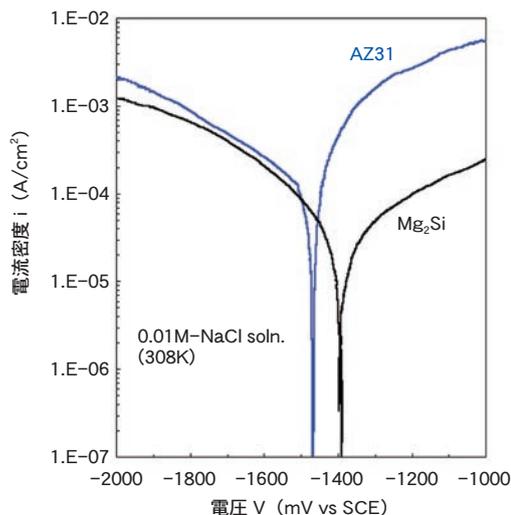


図7 Mg_2Si の分極特性曲線
Fig.7 Polarization curve of Mg_2Si

次に、塩水噴霧試験(SST)結果を図8に示す。試験方法はJIS Z 2371の中性塩水噴霧試験に準じて行なった(pH:6.5~7.2, 35℃、5%NaCl水溶液、試験時間2,000時間)。

図8より Mg_2Si バルク体は2,000時間経過でも表面に腐食は認められず、優れた耐食性を示した。

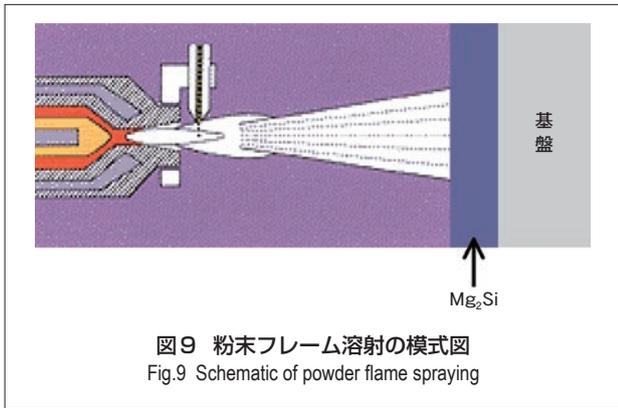


図8 Mg_2Si の塩水噴霧試験結果
(左より試験前、1000h後、2000h後)
Fig.8 Results of Mg_2Si salt-spray test

4. Mg₂Siによる高機能化被膜の検討

Mg₂Si被膜合成法として、さまざまな手法が考えられるが、代表的なものを以下に例示する。

- a) 対象物：三次元的に複雑な形状のもの
 コーティング技術：フレイム溶射、粉末式フレイム溶射、高速フレイム溶射 (HVOF)、アーク溶射、塗装など (膜厚：50 μm ~ 1mm)
- b) 対象物：単純な形状で、かつ厚い被膜を必要とするもの
 粉末固化・同時反応結合技術 (膜厚：1 ~ 5 mm)
 ここでは、図9に示すような粉末フレイム溶射法を用いた被膜形成法について紹介する。



SPSにより合成したMg₂Siを機械的に粉碎、粉末とし、鋼 (SS400) 製基盤に粉末式フレイム溶射を施し、試験片を作製した。溶射被膜の外観を図10および図11に示す。また、被膜のX線回折、硬度測定および耐食性試験として塩水噴霧試験を実施した。試験時間は2,000時間である。

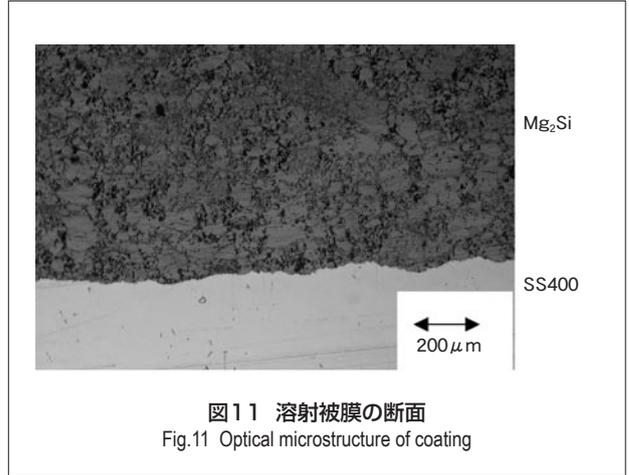
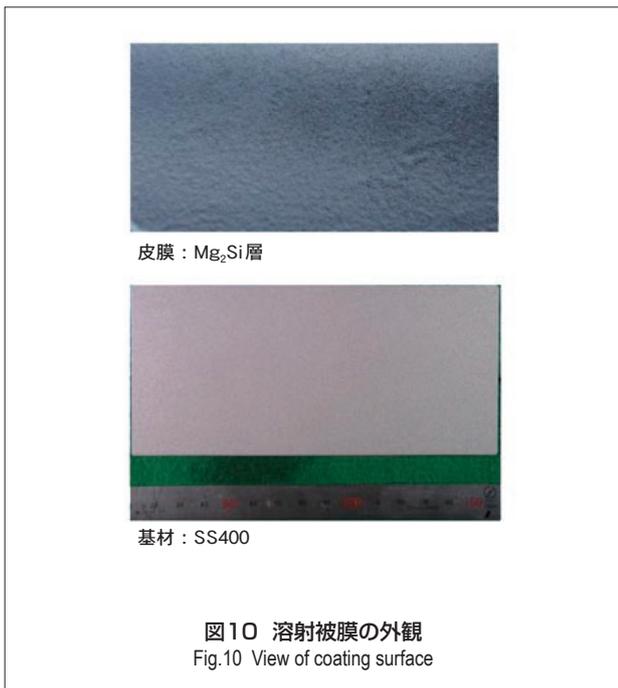


図10よりMg₂Si被膜は少し青みをおびた外観を呈し、図11より緻密な断面を有していることが確認できる。また、被膜のX線回折結果から均質なMg₂Si被膜の形成を確認している。表2に被膜の硬度を示す。390Hvと母材のSS400よりも高い硬度を示していた。

表2 SSTによる耐食性評価および被膜硬度
 Table 2 Results of SST and hardness(Hv)

耐食性 (SST, 2,000h)	腐食なし
硬度 (Hv)	390

また、塩水噴霧試験結果を図12に示す。Mg₂Siバルク体と同様2,000時間後も腐食はなく良好な耐食性を有していることが確認された。



以上より、溶射法を用いることでMg₂Siによる高機能被膜の形成が可能であることを確認した。

5. おわりに

固相合成技術を用いることで高機能材料であるMg₂Siが均一安定に得られることが確認できた。また、その耐食性は著しく優れていることがわかった。さらに、粉末式フレイム溶射などを用いることで、Mg₂Siからなるコーティング被膜を基盤上に形成でき、SSTなどの結果から被膜の耐食性はMg₂Siバルク体と遜色ないこともわかった。

今後、量産化に向けたコーティング技術を確立し、実用化に供したいと考える。本技術は被覆される基盤として鉄材料、鉄鋼材料だけでなくアルミニウム合金およびマグネシウム合金なども適用でき、輸送車両および福祉用具など、軽量化のニーズが高い製品などへの活用も期待できる。その結果として、インフラストラクチャーの安全性・快適性の向上に少しでも寄与できれば、幸いと考える。

謝辞

本研究は、文部科学省科学技術振興調整費「産学官共同研究の効果的な推進」による研究助成を受けたものであり、ここに深く謝意を表す。

参考文献

- 1) L.F.Mondolfo: Butterworths, London-Boston (1976), pp.566
- 2) K.Kondoh et al.: Materials Transactions, JIM44 (2003), pp1276

執筆者

道浦吉貞

Yoshisada Michiura

昭和58年入社

ダクタイトル管の研究・開発に従事
工学博士

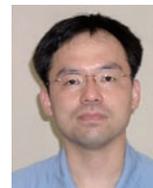


中村公生

Kimio Nakamura

平成6年入社

ダクタイトル管の研究・開発に従事



近藤勝義

Katsuyoshi Kondoh

東京大学先端科学技術研究センター

特任助教授

工学博士

