

氏名	い そんひょん 李 星衡
本籍（国籍）	大韓民国
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工博 第310号
学位授与年月日	令和2年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 課程博士
研究科及び専攻	工学研究科フロンティア物質機能工学専攻
学位論文 題目	Fabrication of oxide film on AZ91D magnesium alloy by environmentally friendly plasma anodization method（環境に配慮したプラズマアノード酸化法による AZ91D マグネシウム合金上への酸化皮膜創製）
学位審査委員	主査 教授 八代 仁 副査 教授 竹口 竜弥 副査 教授 平原 英俊 副査 教授 呉 松竹

論文内容の要旨

The use of magnesium, a common material on the earth, is gradually increasing because of growing demand for light material in mobile phones, auto mobiles aircraft, etc. However, magnesium is the most chemically active among the commercial structural metals. Its standard electrode potential is as low as - 2.363 V vs. SHE, and without surface treatment, it generally undergoes corrosion very quickly in air or aqueous solutions. Therefore, in order to put magnesium products into wide practical use, the surface must be treated chemically, electrochemically, or physically to improve the corrosion resistance. In this study, a relatively new technique of plasma anodization was introduced to improve the corrosion resistance of magnesium alloys by forming a dense oxide film on the surface. Among several kinds of magnesium alloys, AZ91D is the most widely used die cast alloy because it has an excellent combination of mechanical properties and castability. However, AZ91D requires an advanced plasma anodizing process because a large number of defects can be generated during anodization. But no systematic study of plasma anodization of AZ91D has been reported so far.

Chapter 1 describes the background of this study, in which the industrial importance of magnesium alloy is emphasized. Although magnesium alloy is an attractive material because of its extremely low density, its high chemical activity hinders it from industrial application without surface treatment. In this chapter, conventional

surface treatment methods as well as latest plasma anodizing in literature are reviewed.

Chapter 2 describes the setting up of plasma anodizing equipment and experimental procedures. The electrolyte for plasma anodization contains sodium aluminate, sodium hydroxide, and sodium silicate but no chromate.

Chapter 3 examines the effect of power mode on the properties of oxide film formed by plasma anodizing treatment on AZ91D magnesium alloy and the power mode is optimized in respect of corrosion resistance. In the DC plasma anodization mode, the thickness of the electrolytic oxide film of the AZ91D alloy was uneven. In the pulse mode, the thickness was relatively uniform with formation of a three-layer structure. The pulse mode caused less roughness, uniform thickness and improved corrosion resistance. The change in power mode from DC to pulse decreased the surface roughness and increased the corrosion resistance.

Chapter 4 examines the corrosion resistance of plasma anodized AZ91D magnesium alloy together with the change in surface morphology and chemical composition of the oxide films as functions of electrolyte temperature and NaOH concentration. The higher electrolyte temperature resulted in the lower surface roughness, the smaller oxide film thickness, and the better corrosion resistance. As the concentration of NaOH increased, the thickness and the surface roughness (R_a) of the oxide layer decreased and corrosion resistance increased.

Chapter 5 describes the physical properties of oxide films formed on AZ91D magnesium alloy by plasma anodizing treatment in the electrolyte at different temperature, i.e. breakdown voltage, heat conducting property, and wear resistance. The higher the electrolyte temperature for the formation of oxide films by the plasma anodization, the lower the breakdown voltage, probably because the films formed at higher temperatures were thinner and denser. The friction test against steel ball indicated that the wear scar became narrower for the films formed at higher temperatures because the films became harder. The thinner and denser nature of the oxide film formed at higher temperatures would be also advantageous for heat transfer in use as a heat sink. A laser flash test showed faster heat transfer for AZ91D with plasma anodized oxide layer formed at higher temperatures.

Chapter 6 describes the result of comparative examination of surface treatment methods of AZ91D alloy including non-chromate, anodization and plasma anodization in terms of physical and chemical properties of the oxide films. The least thermal barrier of the formed layer is recognized in non-chromate, and the breakdown voltage and Vickers hardness are the highest in the case of plasma anodization. In the salt spray test, the corrosion resistance rating number was lowest for the non-chromate test, middle for the anodizing test, and the highest for the plasma anodizing. Thus, the plasma anodization treatment has a remarkable advantage over conventional process.

Chapter 7 summarizes the main conclusions drawn from this study and provides suggestions for further studies.

Thus, this study has developed a surface treatment method for magnesium alloy of AZ91D in an environmentally friendly manner using reagents with less environmental load.

論文審査結果の要旨

マグネシウム合金は軽量かつ高強度であることから、航空機、自動車、電子機器など様々な分野で利用が拡大している。しかし、本質的に化学的反応性が高く、容易に水や酸素と反応して腐食してしまうことから、実用に際しては高度な表面処理を施すことが必要とされている。従来の表面処理には、クロメート、ノンクロメートなどの化学処理、電気化学的方法によるアノード酸化処理などがあったが、必ずしも十分な耐食性を達成しているとはいえなかった。近年、プラズマ発生を伴う高電圧印加によるアノード酸化処理、すなわちプラズマアノード酸化処理が提唱され、アルミニウム合金の表面処理に適用され始めている。マグネシウム合金に対しても、圧延材である AZ31 マグネシウム合金は母材表面が比較的均一であるため、プラズマアノード酸化処理の報告例がみられるが、鋳造合金である AZ91D マグネシウム合金は、表面が不均一であるため、適用例の報告がほとんどなく、最適な処理方法が確立されていなかった。

このような状況に鑑み、申請者は AZ91D マグネシウム合金を研究対象に選択し、可能な限り環境負荷の小さい化学薬品を用いて、AZ91D マグネシウム合金に高耐食性の皮膜を形成させることを目的とし、プラズマアノード酸化法の最適化を図ることを検討した。

本論文の第 1 章ではマグネシウム合金の種類や特徴、各種表面処理法についてレビューした後、プラズマアノード酸化処理法の現状と、達成すべき本研究の目標を述べた。

次に第 2 章では実験方法を説明した。プラズマアノード酸化のパワーモード、溶液の濃度と温度などが主たる検討因子とされた。特に気泡の除去と溶液温度を一定に保つために、循環ポンプによって電極表面に強い流れを形成させている点が注目される。

第 3 章ではいくつかのパワーモードの条件でプラズマアノード酸化処理した AZ91D マグネシウム合金上に生成する皮膜の特性および耐食性を評価した。直流モードとパルスモードを比較した場合、パルスモードを用いてプラズマアノード酸化を行った方が優れた耐食性を有する皮膜が形成できた。パルスモードではアークが微細化されるため、直流モードに比べて貫通性のポアの生成が抑制できたと考察した。生成する皮膜は酸化マグネシウムを主体としながら、溶液由来のケイ酸塩およびアルミン酸塩を含む混合物であった。

第4章では主として溶液温度の影響を調査した。プラズマアノード酸化において、電極表面は極めて高い温度に達するため、溶液温度は一般に重視されないが、実際には生成する酸化皮膜の性状や耐食性は溶液温度の影響を強く受けることを明らかにした。すなわち、溶液温度が高いほど、皮膜は薄く緻密になり、耐食性は向上した。低温で生成する皮膜は水酸化物が主であるのに対し、高温では酸化物が主となった。同様に耐食性の観点から、水酸化ナトリウムの濃度の最適化も行った。最適化された条件で生成する皮膜は、塩水噴霧試験において、レーティングナンバー9の高耐食性を達成した。

第5章ではプラズマアノード酸化によってAZ91Dマグネシウム合金上に生成する酸化皮膜の物理的性質について検討した。すなわち、硬さ、絶縁破壊電圧、熱伝導度、耐摩耗性である。マグネシウム合金は優れた伝熱特性を有することから、ヒートシンクとして用いる場合は酸化皮膜が伝熱障害とならないことが望ましい。このような観点からも、溶液温度が高い条件で生成するプラズマアノード酸化皮膜が有利であることを明らかにした。また、高温では皮膜の硬さも大きく、耐摩耗性も高いことが示された。

第6章では、AZ91Dマグネシウム合金について、従来からあるノクロメート処理およびアノード酸化処理した場合とプラズマアノード酸化処理した場合との差を直接比較した。耐食性を含め、多くの特性においてプラズマアノード酸化処理の優位性が示された。

第7章では本研究を総括した。

以上のように、本論文はこれまでほとんど適用例が報告されていなかった、AZ91Dマグネシウム合金に対してプラズマアノード酸化を適用し、処理プロセスの最適化を図るとともに、生成する皮膜の諸特性を解析した結果を系統的にまとめたものである。本研究によって確立されたプロセスは工業化される見通しであり、実用の観点からの貢献も多大なものがある。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

原著論文名（1編を記載）

Effect of Power Mode of Plasma Anodization on the Properties of formed Oxide Films on AZ91D Magnesium Alloy, Sung-Hyung Lee, Hitoshi Yashiro, Song-Zhu Kure-Chu, *Korean Journal of Materials Research*, Vol.28, No.10, pp.544-550 (2018).