マグネシウムアノード酸化皮膜の構造と不動態性に対する 生成電圧と電解質イオン濃度の影響

小野 幸子*・三宅 めぐみ**・阿相 英孝*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 54, No. 11 (2004), pp. 544-550

Effects of formation voltage and electrolyte ions concentration on the structure and passivity of anodic films on magnesium

Sachiko ONO*, Megumi MIYAKE** and Hidetaka ASOH*

Structure and passivity of the films formed on magnesium in alkaline solutions containing aluminate ions were evaluated by using various methods including electrochemical measurements and a field emission scanning electron microscope. When concentration of sodium ions was kept constant, increase in aluminate ions effectively depressed the peak current at around 5 V and increased the breakdown voltage. This is caused by the improvement of surface passivity of magnesium and oxide protectively. Aluminum content incorporated in the film lineally increased with log of increasing concentration of aluminate ions added in the solution. However, besides the concentration of aluminate ions in the solution, the corrosion resistance evaluated by salts spray test was highest in the thick films formed at around 5 V with extremely high current density. Further, it is clarified that all films formed at 5 V exhibit vertical cylindrical cellular structure similar to the Keller model of porous anodic alumina.

(Received May 10, 2004)

Keywords: magnesium, anodic film, aluminate ion, corrosion resistance, hexagonal cell structure

1. 緒 言

マグネシウムの比重はアルミニウムの約 2/3、鉄の約 1/4 と実用金属中最も軽量であり、リサイクル性に富み比強度が大きいなどの特質を示すことに加え、人体に無害であることから、近年低環境負荷材料として種々の分野での活用が期待されている。しかし、マグネシウムは標準電極電位が $-2.69 \text{ V}_{\text{SHE}}$ と低く、Pourbaix の電位-pH 図¹⁾によれば、酸性から中性の領域では腐食し、アルカリ性領域のみで水酸化物の皮膜が形成する。このようにマグネシウムは卑な金属で活性が高いため、実用に供するには耐食性付与のための表面処理が重要である。

マグネシウムはアルミニウムと同様に、アノード酸化により厚い皮膜が成長するが^{2)~4)}、アルミニウムと比較して表面皮膜の生成挙動に関する基礎的研究は多くない^{5)~18)}。現在マグネシウムの表面処理には塗装下地として薄い皮膜を付与する化成処理が多用されているが、より高度な特性と耐食性を付与するためにはアノード酸化処理が期待される。著者らは既報において、Dow17 など酸性の電解液中で生成する皮膜の生成挙動を検討し、Keller モデル型¹⁹⁾の多孔質セルを持ち、 MgF_2 と NaMgF_3 およびマグネシウムオキシ水酸化物 $\text{Mg}_x\text{O}_{x-2y}(\text{OH})_y$ からなる酸化皮膜が成長することを明らかにした^{4),9)~11)}。さらに水酸化ナトリウム¹⁴⁾およびふっ化物系電解液¹⁵⁾を用いたマグネシウムアノード酸化皮膜の生成挙動

と、皮膜の組成および構造に関する検討を行った。その結果、電解電圧 5 V 付近と火花放電を伴う絶縁破壊電圧以上を除き基本的にバリエー型皮膜が生成することを報告した。また、マグネシウム合金素地および電解液中に添加したアルミニウムがいずれも皮膜中に取り込まれ、表面の不動態性を顕著に改善することを示した。

本研究では、マグネシウムのアノード酸化挙動と皮膜特性を電気化学的な電流-電圧特性および分極曲線で評価するための基礎的な知見を得ることを目的とした。そのため、生成する酸化皮膜の構造と不動態性および腐食耐性に対して、生成電圧と水酸化ナトリウム濃度やアルミン酸イオン濃度の変化がどのような影響を与えるかに着目し、電気化学的測定と種々の構造評価手法により詳細に検討した。

2. 実験方法

試料は純度 99.6% のマグネシウム圧延材を使用した。分極測定においては 99.95% Mg, AZ31B および AZ61A の圧延材と AZ91D のダイキャスト材も用いた。各試料の化学組成を **Table 1** に示す。試料表面の酸化膜を除去し光輝性と均一性を得るため、前処理として 99.95% Mg 試料の場合には 5 mass% NaOH (363 K) に 6 分浸漬後、8 vol% HNO_3 -1 vol% H_2SO_4 (298 K) に 20 秒浸漬する酸洗浄を行った。99.6% Mg 試料の場合には 1.5 vol% H_2SO_4 (298 K) に 20 秒浸漬、AZ31B および AZ61A 合金の場合には 8 vol% HNO_3 -

* 工学院大学工学部 (〒163-8677 東京都新宿区西新宿 1-24-2)。Faculty of Engineering, Kogakuin University (1-24-2, Nishi-shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-8677).

** 工学院大学大学院工学研究科 (新宿区)。Graduate Student, Kogakuin University (Shinjuku-ku, Tokyo).

Table 1 Chemical composition of magnesium specimens

(mass%)

Element	Mg	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si
99.95%Mg	99.95	0.01	0.01	0.01	0.003	0.002	0.001	0.01
99.6%	>99.6	>0.05	>0.05	>0.10	>0.05	>0.02	>0.02	>0.05
AZ31B	>95.7	2.83	0.83	0.48	>0.05	>0.02	>0.02	>0.05
AZ61A	Bal.	6.5	1.0	0.15	>0.005	>0.05	>0.005	>0.05
AZ91D	Bal.	9	0.6	0.17	0.004	0.015	0.001	0.05

1 vol% H_2SO_4 (298 K) に 20 秒浸漬する酸洗いのみとした。AZ91D 合金では 5 mass% NaOH (363 K) に 6 分浸漬するアルカリ脱脂のみを行った。

電解液には水酸化ナトリウムとアルミン酸ナトリウムを用いた。対極にはカーボンを用い、電解液温度 293 K で 10 分間定電圧アノード酸化した。電流の最大値は 1000 Am^{-2} に設定し、この限界電流に達した場合はその後 3 分間で電解を停止した。また対極を白金とし、参照電極に銀塩化銀電極を用いて自然電極電位から 30 V まで 25 mVs^{-1} で電位を掃引しアノード分極曲線を測定した。

生成した皮膜の耐食性は 24 時間の塩水噴霧試験 (JIS Z2371) を行うことで評価し、皮膜の表面形態は電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, HITACHI 製 S-4200) により観察した。また皮膜組成の定量分析には電子プローブマイクロアナライザー (EPMA, 日本電子製 JXA-8600 MX) を用いた。

3. 結果および考察

3.1 定電圧アノード酸化における電流－電圧特性に対する電解質イオン濃度の影響

著者らはすでに、電解液へ NaAlO_2 を添加すると皮膜中に Al が封入され、絶縁破壊の臨界電圧が上昇することを示した^{14),15)}。そこで、電流－電圧特性に対する NaAlO_2 の添加濃度の影響を検討した。 1 mol dm^{-3} NaOH 電解液に 0.2 mol dm^{-3} から 1 mol dm^{-3} の NaAlO_2 を添加し、純度 99.6% Mg 試料を種々の電圧で 10 分間アノード酸化したときの最終電流値と電圧の関係を Fig. 1 に示す。 NaAlO_2 添加量の増加により電解液の pH は 14 から 13.7, 13.8, 14 と変化した。電流は 2 V では低く 5 V および 7 V で急激に高くなり、10 V 付近で再び低下した。その後、低い電流値が 40 V 付近まで続き、さらに電圧が高くなると絶縁破壊とそれに伴い火花放電しながら電流が過大に流れた。これらの挙動はアルカリ水溶液中でのアノード酸化に共通で、2 V および 10 V から絶縁破壊の臨界電圧まではバリアー型皮膜、5 V 付近および絶縁破壊電圧では厚いポーラス型皮膜が生成する^{14),15)}。Fig. 1 より、 AlO_2^- 添加量の増加に伴い絶縁破壊電圧は上昇したが、 1 mol dm^{-3} では 0.5 mol dm^{-3} よりやや絶縁破壊電圧が低下した。従来、絶縁破壊電圧の上昇と 5 V 付近のピーク電流の抑制は皮膜の不動態性の向上を意味すると解釈できた^{14)~16)}。本実験では AlO_2^- の添加濃度の増加で皮膜の不動態性が向上するが、 1 mol dm^{-3} になると絶縁破壊電圧が低下する理由は、 AlO_2^- 添加時に Na^+ 濃度も増加する影響のためと考えた。

そこで、NaOH 単独電解液で濃度を変化させ、電流－電圧特性に対する Na^+ 濃度依存性を検討した。Fig. 2 に示すように、NaOH 濃度の低下に伴い 5 V 付近の電流値は抑制され、

Fig. 1 Effect of AlO_2^- addition on voltage-current characteristics of 99.6% Mg in NaOH solution. Anodizing was performed for 10 min at 293 K.

Fig. 2 Effect of Na^+ and AlO_2^- ions concentration on voltage-current characteristics of 99.6% Mg in NaOH+ NaAlO_2 solution. Anodizing was performed for 10 min at 293 K.

絶縁破壊電圧も上昇した。したがって、絶縁破壊電圧の上昇や 5 V 付近のピーク電流の低下は電解液の濃度の低下 (pH の低下) でも起こることがわかった。

電解液の pH は NaOH 濃度の対数に比例して上昇し、 0.01 mol dm^{-3} において 12.3, 0.1 mol dm^{-3} において 13.2, 0.5 mol dm^{-3} において 13.8, 1 mol dm^{-3} で 14 であった。Fig. 2 中に 0.5 mol dm^{-3} NaOH+ 0.5 mol dm^{-3} NaAlO_2 (pH 約 14) の場合も例示したが、 1 mol dm^{-3} NaOH と比較すると、ナトリ

ウムイオン濃度が一定でも AlO_2^- の添加効果により絶縁破壊電圧が 50 V から 100 V へと著しく上昇している。また, $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 単独電解液と比較しても AlO_2^- の添加効果により絶縁破壊電圧は顕著に上昇する。したがって, アルカリ濃度の低下によっても絶縁破壊電圧は上昇するが, AlO_2^- の添加による電圧上昇効果はさらに高いことが明らかになった。

3.2 アノード分極挙動

3.2.1 NaOH 単独電解液での分極

アノード酸化皮膜の不動態性と電圧の効果や電解電圧 5 V 付近での電流ピークについて詳細に検討するため, 種々の電解液を用いてアノード分極挙動を検討した。水酸化ナトリウム電解液中においては, Fig. 3 に示すように自然電位より立上がった電流は不動態化のために -1 V 付近から一度停滞する。2 V を超えると電流が立上がり再度停滞した後に, 過不動態化と類似の挙動によって 3 V 付近で急上昇した。さらに 5 V 付近での極大を経て低下し, 10 V 付近から低い電流値を保つという特異な分極挙動を示す。この電流ピークはマグネシウムに特有なものである¹⁵⁾。ここで水酸化ナトリウム濃度が低下するに従い 5 V 付近での電流ピークの値と停滞幅は小さくなり, また 10 V を過ぎたときの電流の定常値も抑制された。しかし, さらに濃度を 0.05 mol dm^{-3} まで低くすると, 10 V 以上での電流は低下せずマグネシウム試料は腐食した。すなわち, pH が低く腐食領域にあると 5 V 付近のマグネシウムのアノード分極に特徴的な電流ピークが失われる。先に述べたように電解液の pH は水酸化ナトリウム濃度の対数に対して直線関係を持つが, 皮膜生成可能領域と腐食領域は pH 13 付近を境としていた。すなわち, 皮膜生成にはおよそ 13 以上の pH が必要であった。

3.2.2 NaAlO_2 単独電解液での分極

Fig. 4 にアルミン酸ナトリウム電解液でのアノード分極曲線を示すが, 水酸化ナトリウム電解液と比較するとマグネシウムに特徴的な 5 V 付近の電流値は顕著に抑制された。 NaAlO_2 濃度が 0.5 mol dm^{-3} 以下では電流ピークは消失した。しかし 30 V における電流値は逆転し, NaAlO_2 濃度が高いほど低下した。水酸化ナトリウム電解液と異なるのは, さらに低濃度でも腐食が観察されないことである。また, 0.1 mol dm^{-3} では 0 V 付近の不動態化による電流停滞が不明瞭であった。NaOH 系と比較すると, 0 V 付近から 3 V における不動態化が 1 A m^{-2} の低い電流での停滞領域が長くなり, ほぼ一段になることと, 10 V 以上の定常電流値が高いのが特徴的である。このように, アルミン酸ナトリウム単独電解液では 0 V 付近の不動態化による電流停滞は観察されるが, それ以上の電圧での電流は比較的高くほぼ一定である。すなわち, 電位による電流値の変化が小さくなる。NaOH 電解液との違いはアルミン酸イオンの存在のためであり, マグネシウム表面の酸化皮膜特性がアルミニウム酸化物の混在により大きく変化するためと考えられる。

3.2.3 Na^+ イオン濃度を統一した電解液での分極

上記のように水酸化ナトリウムおよびアルミン酸ナトリウム単独電解液とも, 電解液濃度が変わることによって分極曲線が変化し, 低濃度化すなわち pH の低下による電流の抑制と不動態性の向上による電流抑制を明確に分離することが困難であった。そこで, AlO_2^- イオン添加の効果をもより明確にする

Fig. 3 Effect of NaOH concentration on anodic polarization curves of 99.6% Mg at 293 K.

Fig. 4 Effect of electrolyte concentration on anodic polarization curves of 99.6% Mg in NaAlO_2 at 293 K.

ため, 電解液中の Na^+ 濃度を 1 mol dm^{-3} 一定にして AlO_2^- イオン濃度のみを変化させて分極挙動を比較した。この場合, 電解液の pH は 13.5 から 14 の範囲である。Fig. 5 に示すように, AlO_2^- の増加に伴い 5 V 付近の電流ピークは順次抑制されるが, それ以上の電圧において電流値は逆に順次増加し, 比較的高い電流を保つ傾向を示した。すなわち, AlO_2^- 濃度が高いと, 初期の不動態化後に 5 V 付近以上で成長する皮膜は試料全面で比較的均一に継続的に成長する傾向をもつと考えられる。

比較のために純度 99.99% のアルミニウムの $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 中の分極曲線も図示したが, この場合 0 V 付近の不動態化による電流の停滞や 5 V 付近の電流ピークは観察されない。マグネシウムにおいて, Fig. 5 で pH がほぼ同じでも AlO_2^- 濃度が高くなると特有の電流ピークとその後の急激な電流低下が消失するのは, 酸化皮膜中に含まれる酸化アルミニウム成分が増加してマグネシウムの表面特性を変えて安定化するためと考えられる。3 V 以下ではマグネシウムに特有な不動態化挙動が観察されるが, 3 V 以上の電圧ではアルミナを含む厚い酸化皮膜が安定に成長するため電流ピークとその後の低下が消失すると考えられる。

Fig. 5 Effect of electrolyte composition to anodic polarization curves of 99.6% Mg in NaOH+NaAlO₂ solution at 293 K. Total Na⁺ concentration is fixed to 1 mol dm⁻³ for all electrolytes. Anodic polarization of 99.99% aluminum (4N-Al) in NaOH was performed as a reference.

3.2.4 種々のマグネシウム合金の分極挙動

種々のマグネシウム合金試料を 1 mol dm⁻³ NaOH 電解液で 30 V までアノード分極したときの電流密度と電位の関係を **Fig. 6** に示す。素地中に Al を 3%, Zn を 1% 含む AZ31B は、99.6% Mg に比較して曲線の形はよく似ているが、5 V 付近の電流ピークの幅が減少し、10 V 以上の定常電流値も低下した。AZ61A になると 5 V 付近の電流ピークは著しく低下し、定常電流も低くなった。しかし、0 V から 3 V 付近での電流が高く不動態化が不明瞭である理由は合金中に含まれる不純物の影響と考えられる。AZ91D では初めの不動態化の電流が顕著に低下し、また電流ピーク位置は 8 V 付近まで著しくアノード側にシフトした。30 V での電流値も 99.6% Mg, AZ31, AZ61, AZ91 の順に低くなった。これらはすべて素地中に含まれるアルミニウムが酸化皮膜の特性を改善し、不動態性が向上した効果によるもので、含まれるアルミニウム量が多いほど効果が高かった。

3.3 EPMA による試料の元素分析

Na⁺ イオン濃度を統一した電解液でアノード分極し 30 V まで掃引した試料の Mg, O, Al の原子比を EPMA により測定した結果を **Fig. 7** に示す。電解液中の Al 量の増加に伴い O の割合が増加しており、酸化皮膜の膜厚が増加したと考えられる。NaAlO₂ が 0.5 mol dm⁻³ 以下の場合には O/Mg 比が著しく低い、これは皮膜が薄く、素地から発生した特性 X 線が強く検出される結果である。この皮膜厚さに関する結果を Fig. 5 のアノード分極曲線で測定されたそれぞれの電流値と比較すると、5 V 付近で過大なピーク電流が観測されるにもかかわらず NaAlO₂ が 0.5 mol dm⁻³ 以下の場合の皮膜は薄いため、アルミン酸イオン濃度が薄いと皮膜生成の電流効率が低下することがわかる。

ここで、酸化皮膜の O が皮膜成分として MgO に由来するとすれば Mg と O の比は 1:1, Mg(OH)₂ に由来すると 1:2 となる。1 mol dm⁻³ NaAlO₂ での Mg, Al および O の比はおおよそ 5:1:9 であるが、この皮膜は Al/Mg 比が 0.2 であるか

Fig. 6 Effect of substrate composition to anodic polarization curves in 1 mol dm⁻³ NaOH solution at 293 K.

Fig. 7 Change in atomic ratio of O, Mg and Al measured by EPMA with the change in AlO₂⁻ concentration in anodic films formed on 99.6% Mg in NaOH+NaAlO₂ solution during anodic polarization up to 30 V at 293 K. Total Na⁺ concentration is fixed to 1 mol dm⁻³ for all electrolytes.

ら、おそらく複合酸化物として混入する Al₂O₃ (O/Al 比は 1.5) を考慮すると、Mg に対応する O との比は 5:7.5 となる。ここでアルミニウムはマグネシウムより水和しにくいいため水和物の存在を無視した。この Mg/O 比より、皮膜中には相当量のマグネシウムの水酸化物が存在すると考えられる。

酸化皮膜中の O に対する Al の比率 (Al/O 原子比) と電解液中の AlO₂⁻ 濃度の関係を **Fig. 8** に示す。Mg 検出量は皮膜の厚さに依存して変化するため、Al の混入割合を O に対する比率で評価した。この結果より皮膜中へ混入する Al 量は電解液中への AlO₂⁻ 添加量の対数にほぼ比例して増加することが明らかになった。Al/O 原子比は、5 V のような低い電圧より絶縁破壊電圧で生成された皮膜においてより高くなり、0.65 まで上昇することを既報で報告している¹⁴⁾。

3.4 皮膜の耐食性試験による評価

定電圧電解での電流-電圧特性に現れた皮膜特性を、実際の耐食性試験の結果と比較検討するため、99.6% Mg を種々の電圧で定電圧アノード酸化して得られた皮膜に対し、24 時間の塩水噴霧試験を行った。試験結果は、◎を腐食面積 10% 以下、○を 20% 以下、△を 30% 以下、▲を 50% 以下、×

を50%以上の腐食としてTable 2にまとめた。5Vでの皮膜生成において消費された電気量を同時に示したが、いずれの電解液においても5Vおよび7Vで生成された皮膜は電流が高く厚いポーラス型皮膜が生成するため¹⁴⁾、良好な耐食性を示した。電解液濃度が高い場合に耐食性がより改善される傾向が見られる。しかし5V付近では 10^4 Am^{-2} 以上の過大な電流が流れ、試料表面からのガス発生も観察され、皮膜厚さから求めた電流効率はMgOとしても $\text{Mg}(\text{OH})_2$ としても10%から20%程度に過ぎなかった。

2Vおよび10Vから絶縁破壊電圧までの領域で生成したバリアー型皮膜の場合、緻密で不動態性の高い皮膜が生成するが、膜厚が薄いため塩水噴霧による耐食性の付与には至らなかった。一方、高電圧において絶縁破壊が起こると、過大な電流が流れるため3分間で電解を終了したが、この臨界電圧で生成した皮膜の耐食性も十分ではなかった。ただし、絶縁破壊皮膜については、ここでは施さなかった封孔処理により孔がふさがれば耐食性が改善される可能性がある。

これらの結果から、実用上必要な耐食性の付与は電流密度が高く厚い皮膜が生成する場合に限られることが確認された。電気化学的評価法とは表面保護膜の評価結果に違いが生じるが、これは皮膜のミクロな質である表面の不動態性の評価と、塩水噴霧のような実用上の腐食環境試験とは評価基準が異なるためである。

Fig. 8 Change in atomic ratio of Al/O measured by EPMA with AlO_2^- concentration in anodic films formed on 99.6% Mg in $\text{NaOH} + \text{NaAlO}_2$ solution during anodic polarization up to 30 V at 293 K.

Table 2 Corrosion resistance evaluated by salt spray test for 24h. Anodic films were formed on 99.6% Mg at constant voltage for 10 min. Electricity consumed for the film formation at 5 V was also indicated. (◎: excellent, ○: good, △: fair, ▲: insufficient, ×: poor)

Electrolyte	2 V	5 V (electricity)	7 V	10 V	40 V	Breakdown voltage
1 M NaOH	×	○ (200C)	○	△	×	△ (50V)
0.5 M NaOH	—	○ (143C)	—	—	×	—
0.1 M NaOH	—	△ (41C)	—	—	×	—
1 M NaAlO_2	×	○ (96C)	◎	×	×	—
0.5 M NaAlO_2	—	○ (50C)	—	—	×	—
0.1 M NaAlO_2	—	▲ (14C)	—	—	×	—
0.5 M Na + 0.5 M Al	×	○ (170C)	▲	×	×	× (100V)

3.5 FE-SEMによる皮膜破断面の構造観察

純度99.6% Mgを種々の電解液において5Vで10分間定電圧電解し生成した皮膜の破断面のSEM像をFig. 9に示す。皮膜厚は10~20 μm 程度で、層状に破断しやすい構造であることがわかる。皮膜表面はやや粗な薄片状の酸化膜に覆われ、既報^{14),15)}に述べたようなおそらくガス発生によるミクロンオーダーの穴も観察される。断面からの観察では縦にセル状の形態を持つことが明らかになった。破断面構造の電解液による違いは大きくないが、(d)の $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaAlO}_2$ の場合に膜厚が薄く、へき開する層の厚さが薄い傾向が見られた。

Fig. 10に皮膜表面の典型的な形態を示す。 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ と $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaAlO}_2$ の場合を比較すると、後者の表面がより均一であり、これは AlO_2^- イオン添加の効果のためと推測される。前者では、部分的に生じた破断面から、縦に伸びるセル構造が観察される。また、後者の表面には0.3 μm 程度の大きさの凹凸が均一に存在していた。後に述べるように、これは皮膜の中心に孔を持つ六角柱セル構造に対応したものである。

Fig. 11に皮膜破断面の高倍率での観察結果を示す。(a)ではセルが表面から扇形に広がるように成長しているのが観察される。皮膜がへき開した部分を垂直に観察した結果を(b)に示すが、矢印で示すようなシリンダ状のセル構造が明瞭に確認できた。この多孔質セル構造はセル径0.2 μm から0.3 μm 、孔径は50 nm程度であり、**Fig. 12**に示すアルミニウムアノード酸化皮膜のKeller型の構造¹⁹⁾とほぼ同様であった。しかし皮膜の垂直方向の破断では、セルとセルの境界でへき開しており、アルミニウムのアノード酸化皮膜が一般にセル中心の孔の位置で割れるのとは異なっている。孔径のセル径に対する比率がアルミニウムの場合の約0.3より小さいこともその一因であろう。(c)に示すのは $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH} + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaAlO}_2$ 電解液の場合で、(a)と同様なシリンダ状のセル構造が見られる。このように、マグネシウムの5V付近で成長するアノード酸化皮膜の構造がKellerモデル型であることが断面の直接観察によって初めて明らかになった。

一方、絶縁破壊電圧で生成された皮膜は、いずれも(d)に示すような絶縁破壊によるガス発生と火花放電による結晶化を伴って成長する場合にしばしば見られる多くの不均一な穴の開いた溶岩状ポーラス構造を示した。この皮膜厚さは数ミクロンで、5V付近で生成される皮膜より薄い。

5V程度の低い電圧で生成されるマグネシウムのアノード酸化皮膜はトライボロジー特性を持ち、潤滑性が高いことは

Fig. 9 SEM images of surfaces and fracture sections of anodic films formed on 99.6% Mg at 5 V for 10 min. (a) 1 mol dm^{-3} NaOH, (b) 0.5 mol dm^{-3} NaOH, (c) 0.1 mol dm^{-3} NaOH, (d) 1 mol dm^{-3} NaAlO₂

Fig. 10 SEM images of the surfaces of anodic films formed on 99.6% Mg at 5 V. (a) 1 mol dm^{-3} NaOH, (b) 1 mol dm^{-3} NaAlO₂

関口ら²⁰⁾によって報告されている。彼らは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が固体潤滑剤に代表される黒鉛や MoS_2 と同様な CdI_2 型構造を持つためであると推定している。本研究での 5 V 付近で生成した皮膜の X 線回折の結果から、すべての皮膜において $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と MgO が検出された。皮膜のシリンダ構造と結晶性の関係は明らかでなく、これらセル構造の生成メカニズムについては今後詳細に検討する必要がある。

4. 結 言

マグネシウムアノード酸化皮膜の構造と耐食性に対する電解質イオンと生成電圧の影響を、水酸化ナトリウム-アルミン酸ナトリウム系電解液を用いて検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 電解液中のアルミン酸イオン濃度の上昇に伴い 5 V 付近のピーク電流は低下し、絶縁破壊電圧は上昇する。一方、ナトリウムイオン濃度の上昇は逆の働きを示す。

(2) ナトリウムイオン濃度を同一にしたとき、アルミン酸イオン濃度の上昇は電流抑制と絶縁破壊電圧の上昇の著しい効果を示す。これは生成する皮膜の不動態性が高まるためと考えられる。

(3) 皮膜中に封入される Al 量はアルミン酸イオン量の対数に比例して増加する。

(4) 皮膜の塩水噴霧試験による耐食性と生成電圧の関係で

Fig. 11 SEM images of the surfaces and fracture sections of anodic films formed on 99.6% Mg. (a,b) 1 mol dm^{-3} NaOH at 5 V, (b) a horizontal fracture section showing a hexagonal cellular structure, (c) 0.5 mol dm^{-3} NaOH + 0.5 mol dm^{-3} NaAlO₂ at 5 V, (d) 1 mol dm^{-3} NaOH + 1 mol dm^{-3} NaAlO₂ at 90 V

Fig. 12 Schematic drawing of hexagonal cells indicating easy fracture planes. a to a: anodic film on magnesium formed at 5 V, b to b: anodic film on aluminum

は、5 V 付近の高い電流で生成した厚い皮膜において良好な耐食性が得られる。この結果は電気化学的測定による皮膜のミクロな不動態性の評価とは異なるが、その理由は両者の評価基準の違いによる。

(5) 99.6% Mg, AZ31B, AZ61A, AZ91D の 4 種の試料を同一電解液中でアノード分極すると、上記の順に 5 V 付近のピーク電流が抑制され、表面の不動態性が向上する。

(6) 5 V で生成した皮膜は、電解液の種類によらずシリンダ状セル構造を持つことが明らかになった。

謝 辞

この研究の一部は文部科学省科学研究費（一般研究 C2 課題番号 15560629）助成、工学院大学総合研究所プロジェクト研究助成、文部科学省ハイテクリサーチセンター研究助成を受けて行われた。また、塩水噴霧試験測定にご協力頂いた三井金属鉱業㈱の土橋 誠氏と百武正浩氏に厚く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, (1974), p. 141.

- 2) E. F. Emely: Principle of Magnesium Technology, Pergamon Press, London, (1966), p. 670.
- 3) 表面技術協会編：陽極酸化，朝倉書店，(1973)，p. 281.
- 4) 日本マグネシウム協会編：マグネシウム便覧，カロス出版，(1999)，p. 311.
- 5) K. Huber: J. Electrochem. Soc., 100 (1952), 376.
- 6) 荷見昭夫，糸井康彦，佐藤栄一：軽金属，**30** (1980)，432.
- 7) 高谷松文：軽金属，**37** (1987)，581.
- 8) 佐藤文博，浅川義彦，中山武典，佐藤廣士：軽金属，**43** (1993)，65.
- 9) S. Ono, K. Asami, T. Osaka and N. Masuko: J. Electrochem. Soc., 143 (1996), L62.
- 10) 小野幸子，斉藤 誠，堀口 誠，寺島慶一，松坂菊生，志田あづさ，逢坂哲彌，増子 昇：表面技術，**47** (1996)，268.
- 11) S. Ono: Metallurgical Science and Technology, **16** (1998), 91.
- 12) Khaselev and J. Yahalom: J. Electrochem. Soc., 145 (1998), 190.
- 13) Khaselev and J. Yahalom: Corrosion. Sci., **40** (1998), 1149.
- 14) 小野幸子，木島秀夫，増子 昇：表面技術，**53** (2002)，406.
- 15) 小野幸子，木島秀夫，増子 昇：軽金属，**52** (2002)，115.
- 16) 小野幸子：表面技術，**53** (2002)，166.
- 17) J. Nordlien, S. Ono, N. Masuko and K. Nisancioglu: J. Electrochem. Soc., 142 (1995), 3320.
- 18) J. H. Nordlien, K. Nisancioglu, S. Ono and N. Masuko: J. Electrochem. Soc., 143 (1996), 2564.
- 19) F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson: J. Electrochem. Soc., 100 (1953), 411.
- 20) 関口裕士，大谷 親，坂本幸弘，高谷松文：軽金属，**53** (2003)，595.