有機溶媒-水系電解液中におけるマグネシウムの アノード酸化挙動

阿相 英孝*・酒井 郁洋**・生出 章彦***・小野 幸子*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 54, No. 12 (2004), pp. 567-572

Anodizing behavior of magnesium in electrolyte containing organic solvent and water

Hidetaka ASOH*, Ikuhiro SAKAI**, Akihiko OIDE*** and Sachiko ONO*

Formation behavior and structure of newly established anodic films grown on pure magnesium and AZ alloys were studied in organic electrolyte containing 1 mol·dm⁻³ triethylamine/ethylene glycol solution with varying water content. The growth behavior and appearance of anodic films were significantly affected by water content. In the region between 10 and 30% of water content, compact barrier-type films were obtained both 99.6% Mg and AZ91D. The surface appearance of obtained films was transparent, which was different from those formed usually in aqueous solutions. In addition, these films possessed a high order of corrosion resistance. In the case of electrolyte containing water below 10% or 50%, the appearances were yellowish white and whitish gray, respectively. The composition of anodic films determined by FT-IR and GD-OES analysis showed the incorporation of organic substance into the anodic film. The amount of incorporated organic species increased with decreasing water content in the electrolyte.

(Received May 10, 2004)

Keywords: magnesium, anodizing, anodic film, corrosion resistance, organic electrolyte

1. 緒 言

近年、自動車工業に加えて携帯電話など軽量性の要求される電気機器の需要増加を背景として、マグネシウムの活用が強く期待されている。しかしマグネシウムは熱力学的データから明らかなように活性の高い金属であるため、表面の保護が重要な課題である^{1), 2)}。現在一般的に耐食性の向上、装飾効果を主目的とし塗装下地としての化成処理あるいはアノード酸化処理が行われているが、実用化されてきた代表的な表面処理は、その処理液にCrなどの重金属やふっ化物などの有害物質が使用されており、形成した皮膜内にもこれらの重金属が含有されることから、環境保護やリサイクルの観点からも新たな表面処理方法の開発が期待されている。重金属を使用しない化成処理やアノード酸化処理は、これまで耐食性や塗膜密着性が不十分とされてきたが、最近では環境調和型のアノード酸化処理法としてりん酸化合物およびアンモニウム塩を主成分とした電解液を用いたアノード酸化処理法(商品名 Anomag)が報告されるようになった³⁾。

本報告では高い耐食性を持つ皮膜の付与を目的として、有機溶媒-水系の電解液中におけるマグネシウムアノード酸化皮膜の生成挙動と皮膜構造、および組成を電気化学的手法と表面分析により検討した結果を述べる。これまでも著者らは装飾性、耐食性に優れた保護膜の形成を目的にマグネシウ

ムのアノード酸化処理に関して、Dow17など酸性の電解液⁴⁾⁻⁸⁾あるいはふっ化物を含まない単純な水酸化ナトリウム電解液^{9), 10)}を用いて基礎的なマグネシウムのアノード酸化挙動について検討してきた。今回着目した非水溶液中でのマグネシウムの酸化挙動に関しては、これまでも反応性電極としてマグネシウムを応用する観点から、電極表面での酸化溶解挙動について検討された例^{11), 12)}はあるが、耐食性付与を目的とした系統的な検討は行われていない。

一方、アルミニウムあるいはアルミニウム合金のアノード酸化に関して非水溶液中での研究例は多数報告されており、非水溶液を利用することにより、酸化皮膜形成時の酸素源である水の供給を制限することで水和度の低い皮膜を形成し、耐食性の付与だけでなく種々の電気的特性の改善にも寄与することが知られている¹³⁾⁻¹⁵⁾。マグネシウムあるいはマグネシウム合金に関しても同様の効果が得られれば、アノード酸化により高い耐食性を持つ皮膜を付与できると考えられる。

2. 実験方法

マグネシウム試料は、純度 99.6% の圧延材 (99.6%Mg) と AZ91D のダイキャスト材の 2 種類を用いた。Table 1 にそれぞれの化学組成を示す。電解前に AZ91D 試料はエメリー紙で #2000 まで機械研磨した。その後、両試料とも試料表面の光輝性と均一性を得るための前処理として、99.6%Mg 試料の

* 工学院大学工学部応用化学科 (〒163-8677 東京都新宿区西新宿 1-24-2)。Department of Applied Chemistry, Kogakuin University (1-24-2 Nishi-shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-8677). E-mail: asoh@cc.kogakuin.ac.jp

** 工学院大学工学部学生 (東京都)。Student, Kogakuin University (Shinjuku-ku, Tokyo)。

*** 工学院大学工学部大学院生 (東京都)。Graduate Student, Kogakuin University (Shinjuku-ku, Tokyo)。

Table 1 Chemical composition of magnesium specimens

(mass%)

Element	Mg	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si	Cr
99.6%Mg	>99.6	0.05>	0.05>	>0.10	>0.05	>0.02	>0.02	>0.05	>0.02
AZ91D	Bal.	9	0.6	0.17	0.004	0.015	0.001	0.05	—

場合 1.5 vol% H_2SO_4 (298 K) に 20 秒浸漬する酸洗い, AZ91D 試料の場合 5mass% NaOH (363 K) に 6 分浸漬するアルカリ脱脂を行った。

アノード酸化条件は既報^{16), 17)} の条件に準じ, 電解液はトリエチルアミン (TEA) を溶質としたエチレングリコール (EG) 溶液を用いた。電解液中の水分量は, 1 vol% から 50 vol% の範囲で適宜添加した。電解は対極をカーボン電極とし, 浴温度 298 K で行った。電流密度 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ での定電流電解あるいは種々の生成電圧での定電圧電解を行い, それぞれアノード酸化時の電圧および電流の経時変化を測定した。

生成した皮膜の表面形態は走査型電子顕微鏡 (SEM: Hitachi S-2600, S-4200) で観察した。酸化皮膜の組成解析に関しては, フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR: Jasco 460) を用い, 正反射法によって測定した。また皮膜中の元素の深さ方向分布はグロー放電発光分光分析 (GD-OES: Jobin-Yvon JY5000RF) により測定し, 同時に皮膜厚さを相対的に評価した。皮膜の耐食性は, JIS Z2371 に基づく塩水噴霧試験で行い, 評価面積に対する腐食部位の面積割合から目視により評価した。

3. 結果と考察

3.1 定電流電解: 電圧-時間曲線に及ぼす含水量の影響

$1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TEA/EG 溶液中で 99.6%Mg 試料を定電流電解 ($5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) したときの電圧-時間曲線を Fig. 1 に示す。電解開始とともに電圧は急上昇するが, その後電圧上昇速度は徐々に低下している。Fig. 1b に示す電解初期の拡大図より明らかなように, 初期の電圧ジャンプは水の添加量が減少するほど大きくなるため, 電解液の液抵抗に強く影響を受けた結果と考えられる。その後の電圧変化から見ると水分量が少ないほど上に凸の曲線となり, 電圧がほぼ一定値となる定常状態に達した後は, 皮膜の多孔質化が進行すると推測される。アルミニウムの場合と同様に, バリヤー層の成長による抵抗増加に伴って電解初期に電圧が上昇し, 続いて局所的な孔発生と継続的な皮膜溶解によってバリヤー層厚さが一定に保たれるため定常状態における電圧は一定となると考えられる¹⁸⁾。一方, 含水量 20% 以上では電圧はほぼ直線的に上昇し, バリヤー型皮膜が生成していることがわかる。含水量 50% 溶液では局所的な絶縁破壊による電圧の変動が顕著に見られ, 安定した皮膜生成は行われなかった。

Fig. 2 に同条件で AZ91D 試料を定電流電解したときの電圧-時間曲線を示す。初期の電圧ジャンプ値が 99.6%Mg 試料の場合に比べ若干低下する以外は, ほぼ類似した挙動であった。含水量が 1% あるいは 5% の場合, 電圧は約 40 秒からほぼ一定になり皮膜の多孔質化が進行していると考えられる。10% から 30% の含水量の場合, 電圧は直線的に上昇することから, 生成電圧に比例した厚さのバリヤー型皮膜が

Fig. 1 Effect of water content on voltage-time curves for 99.6% Mg during anodizing in $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TEA/EG solutions at $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 298 K.

Fig. 2 Effect of water content on voltage-time curves for AZ91D during anodizing in $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TEA/EG solutions at $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 298 K.

生成していると予測される。含水量 40% および 50% 溶液では、絶縁破壊による電圧の変動が顕著に見られ、安定した皮膜生成は行われなかった。以上の結果より、AZ91D の場合においても定電流電解挙動に及ぼす含水量の影響はほぼ一致することがわかった。

3.2 試料外観および SEM による皮膜表面観察

Fig. 3 に $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TEA/EG 溶液中で形成した典型的な試料外観を示す。99.6%Mg 試料および AZ91D 試料の両者において含水量が 1% あるいは 5% と低い場合には黄色を帯びた皮膜外観であり、含水量が 10% から 30% の場合には、緻密なバリアー型皮膜の形成を反映し、前処理後の金属光沢を

保持したエナメル状の透明な皮膜が得られた。含水量が 50% の場合には、絶縁破壊による電圧の変動が顕著に見られることに起因し試料外観は淡灰色であった。前処理後のマグネシウム試料は大気中に放置した場合、自然酸化皮膜により試料表面は保護されるが、金属光沢を保持することができず時間とともに黄色を帯びた外観に変色する。一方、表面保護膜としてアノード酸化皮膜を形成した試料は、長時間大気中に放置してもその外観が変化することはない、耐食性の改善に寄与すると推測された。

99.6%Mg 試料の皮膜表面形態に及ぼす含水量依存性を SEM により観察した結果を Fig. 4 に示す。含水量が 1% の

	99.6 % Mg			AZ91D
water content
	1 %	10 %	50 %	10 %
appearance	yellowish white	transparent	whitish gray	transparent

Fig. 3 Surface appearance of anodized specimens. Anodizing was conducted in $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TEA/EG solutions at $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ for 4 min at 298 K.

water content	Before SST	After SST for 120h
5 %
10 %
30 %
50 %

Fig. 10 Corrosion resistance of anodic films formed on AZ91D in $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TEA/EG at $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ for 4 min at 298 K. Salt spray test was carried out for 120 h.

Fig. 4 SEM images of the surface of 99.6% Mg anodized in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TEA/EG solutions at $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ for 4 min at 298 K. H_2O = (a) 1%, (b) 10%, (c) 30%

場合、直径 100~200 nm の孔が皮膜表面に存在する多孔質皮膜 (Fig. 4a) であり、含水量が 10% (Fig. 4b) あるいは 30% (Fig. 4c) の場合には、緻密なバリアー型皮膜であった。AZ91D 試料においてもほぼ同様の表面形態が観察され、これらの結果は、Fig. 1 および Fig. 2 に示した電圧-時間曲線からの推定とよく一致した。以上の結果より、含水量が 10% から 30% の電解液を用いた場合、99.6%Mg 試料および AZ91D 試料の両者において、透明な試料外観を呈するバリアー型皮膜が形成されることがわかった。

3.3 定電圧電解：電流-時間曲線に及ぼす含水量の影響

含水量 10% から 30% までの電解液中において 99.6%Mg 試料を 100V で定電圧電解したときの電流-時間曲線を Fig. 5 に示す。いずれの場合も電流は時間とともに低下し、1 分後には含水量によらずほぼ同じ曲線となり、バリアー型皮膜生成時の典型的な挙動^{8), 10)}を示した。電解初期の電流値に着目すると、含水量が多い電流値は高くなることがわかる。すなわち含水量が多いほど液抵抗が軽減し電流がより流れやす

Fig. 5 Effect of water content on current-time curves for 99.6% Mg during anodizing in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TEA/EG solutions at 100 V at 298 K.

Fig. 6 Effect of water content on current-time curves for AZ91D during anodizing in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TEA/EG solutions at 100 V at 298 K.

くなったと考えられる。この傾向は Fig. 1 の挙動とよい対応を示している。

また、AZ91D 試料に関して同様の検討を行った場合にもほぼ同じ結果が得られた (Fig. 6)。電解初期の電流値は、含水量が多いほど高い値であるが、アノード酸化時間に伴い電流は徐々に減少し、4 分後には含水量によらず電流は約 $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ となった。

試料外観はいずれの場合も定電流電解の場合と同様にエナメル状の透明皮膜であった。SEM による表面観察結果を Fig. 7 に示す。含水量が 10%, 20% では平坦なバリアー型皮膜であるが、30% の場合になると表面に繊維状に見える物質が生成していることがわかる。これは電解液中の水分量が増加したことに起因し、アノード酸化時に水和物の生成が進行した可能性が考えられる。

また、含水量 10% の電解液を用いて生成電圧 80 V において定電圧電解で形成したバリアー型皮膜の厚さは 88 nm であり、バリアー型皮膜厚さの電圧依存性 (Anodizing ratio) は $1.1 \text{ nm/V}^{19)}$ であった。よって 10% 程度の水分を含む電解液中で得られたバリアー型皮膜は、透明で金属素地の光沢を保持するとともに、高い電場保持性を持つことが示された。

Fig. 7 SEM images of the surface of 99.6%Mg anodized in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TEA/EG solutions at 100 V for 10 min at 298 K. H_2O = (a) 1%, (b) 10%, (c) 30%

3.4 FT-IR による酸化物皮膜の組成解析

定電圧電解で形成した皮膜の組成解析を FT-IR により検討した結果を **Fig. 8** に示す。 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TEA/EG 溶液中、含水量を 10% 一定とし生成電圧を変化させた場合、生成電圧の増加に伴い、ピーク強度が増加することがわかった (**Fig. 8a**)。3400 cm^{-1} のピークは水酸基 ($-\text{OH}$) の伸縮振動に由来し、皮膜内へ溶媒である EG あるいは水分が取込まれていることが推測される。2900 cm^{-1} 付近の二つのピークはアルキル基 ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) の対称伸縮あるいは逆対称伸縮振動に由来し 1400 cm^{-1} 付近にもアルキル基由来の振動のモードが観察される。1570 cm^{-1} 付近には C-O 伸縮振動と見られるピークが観察され、これは溶媒である EG の酸化に起因するカルボキシル基 ($-\text{CO}_2^-$) が皮膜内に取込まれている可能性を示している。1080 cm^{-1} 付近に観察されるブロードなピークは比較的低強度だが、C-N 伸縮あるいは C-O 伸縮振動に起因すると考えられ、皮膜内に溶質アニオンに由来する成分に加え、溶媒である EG の成分も取込まれていると考えら

Fig. 8 FT-IR spectra of anodic films formed on 99.6%Mg in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TEA/EG for 10 min at 298 K. (a) Anodized at varying voltage with water content of 10%, (b) Anodized at 180 V with varying water content

れる。また観察されたそれぞれのピーク強度は、生成電圧の上昇により顕著に増加することから、生成電圧の増加に伴い有機物質の皮膜内への取込みが助長される、あるいは皮膜厚さの増加に伴い取込み量自体が増加しているものと考えられる。また、素地が AZ91D 試料の場合においてもほぼ同様のスペクトルが観察され、生成電圧の増加に伴い皮膜内への有機物質の取込み量が増加する傾向であった。

含水量の皮膜組成に与える影響を検討するために比較的高いピーク強度を示した 180 V 皮膜に対して、含水量を変化させて同様の測定を行った結果を **Fig. 8b** に示す。電解液中の含水量の減少に伴いピーク強度は増加することから、含水量の減少に伴い有機物質の皮膜内への取込みは促進され则认为られる。これらの有機物質の取込み挙動は、非水溶液中で形成したアルミニウムアノード酸化皮膜における結果^{13), 14)}と本質的によく一致した。

3.5 GD-OES による構成元素の深さ方向分布の解析

180 V で定電圧電解した 99.6%Mg 試料の GD-OES による皮膜構成元素の深さ方向解析を行った結果を **Fig. 9** に示す。皮膜中に混入した炭素分はいずれの場合も皮膜表面と皮膜/素地界面で濃縮される傾向を示した。この炭素のピークは試料表面に付着した大気中の炭化水素による汚染とも考えられるが、FT-IR の解析結果から、これは電解液成分の取込みに起因するものと考えられる。一方、窒素分の皮膜中での分布は含水量によらずいずれの場合もほぼ均一であった。炭素分は溶媒として用いた EG にも、溶質として用いた TEA にも含まれるが、窒素分は明らかに溶質として用いた TEA の皮膜内への取込みを示している。炭素分および窒素分ともに、含水量が低いほど増加する傾向を示し、**Fig. 8b** に示した FT-IR

Fig. 9 GD-OES depth profiles of constituent elements in anodic film formed in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TEA/EG solution at 180 V for 10 min at 298 K. $\text{H}_2\text{O} =$ (a) 10%, (b) 20%

の結果によく一致している。すなわち含水量が低いほど水分中の酸素原子の代わりに、EGに含まれる酸素原子がマグネシウムイオンと反応する酸素源になり、皮膜内への有機物質の混入を促進すると考えられる。また、マグネシウムと酸素のプロファイルが大きく変化する酸化皮膜/マグネシウム素地界面までのアルゴンスパッタ時間の比較から、水分量が高いほど皮膜は薄くなる傾向が見られた。しかしながら、スパッタ時間は膜質が同じであるという仮定の下に各皮膜の相対的な厚さを推定するものであり、皮膜厚さに関しては他の解析法を併用したさらに詳細な検討が必要である。

3.6 耐食性評価

電気化学的手法と各種表面分析により検討した諸特性は、99.6%Mg 試料および AZ91D 試料の両者においてほぼ同様の挙動を示したことから、耐食性評価は構造材料としてすでに実用化されている AZ91D 試料に関して行った。Fig. 10 に塩水噴霧試験後の代表試料の外観を示す。各試料とも、右側の領域がアノード酸化処理を施した部分である。Fig. 2 に示したアノード酸化条件で皮膜を形成後、いずれも封孔処理は施さずに試験を行った。含水量が 10% 未満あるいは 50% の場合では、不透明な試料外観に加え、幾分か腐食が観察された。特に含水量が 50% の試料では、絶縁破壊により均一な皮膜生成が行われないことに起因し、腐食抑制効果は低かつ

た。一方、緻密なバリアー型皮膜を形成する条件では良好な耐食性を示し、中でも含水量が 10% の場合には透明な皮膜外観に加え、120 時間の塩水噴霧試験後も腐食生成物がまったく観察されず、塗装下地としての十分な値とされる 24 時間を大幅に上回る非常に高い耐食性を示した。

4. 結 言

電解液中の含水量を適切に設定したアミンを含むアルカリ性の有機溶媒-水系の電解液中において、マグネシウムをアノード酸化することで透明なエナメル状のバリアー型皮膜を形成した。従来の水溶液中で得られる皮膜とは異なる透明な試料外観に加え高い耐食性を示すが、これらの特性は 99.6%Mg 試料および AZ91D 試料の両者において観察された。特に含水量が 10% 程度と低い場合、溶質アニオンに由来する成分に加え、相当量の溶媒成分も皮膜内に取込まれると考えられ、有機物質の皮膜内への取込みが耐食性の向上に寄与すると考えられる。電解液成分の皮膜内への取込みと耐食性付与との関連性を明らかにするためには、さらに種々の電解液組成で系統的な検討が必要であるが、重金属やふっ化物を使用しないアノード酸化処理法への新たなアプローチとして、実用化に向けた開発が期待される。

謝辞

GD-OES 測定にご協力頂いた株式会社堀場製作所の内田至宜氏、落合 進氏、さらに、AZ91D 試料の提供と塩水噴霧試験にご協力頂いた三井金属鉱業株式会社の土橋 誠氏、百武正浩氏に厚く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 小野幸子：表面技術, **53** (2002), 166.
- 2) 芹田一夫：表面技術, **53** (2002), 176.
- 3) 酒井宏司, 日野 実, 平松 実, 金谷輝人：まてりあ, **43** (2004), 52.
- 4) S. Ono, K. Asami, T. Osaka, N. Masuko: J. Electrochem. Soc., **143** (1996), L62.
- 5) 小野幸子, 齊藤 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), 263.
- 6) 小野幸子, 齊藤 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.
- 7) S. Ono: Metallurgical Science and Technology, **16** (1998), 91.
- 8) 小野幸子, 木島秀夫, 増子 昇：軽金属, **52** (2002), 115.
- 9) 小野幸子, 木島秀夫, 増子 昇：表面技術, **51** (2000), 1168.
- 10) 小野幸子, 木島秀夫, 増子 昇：表面技術, **53** (2002), 406.
- 11) 柴田正実, 大森大輔, 古屋長一：電気化学, **66** (1998), 411.
- 12) 柴田正実, 古屋長一, 堀内 哲：表面技術, **52** (2001), 431.
- 13) M. Ue, F. Mizutani, S. Takeuchi, N. Sato: J. Electrochem. Soc., **144** (1997), 3743.
- 14) 宇恵 誠：表面科学, **19** (1998), 781.
- 15) 水谷文一, 竹内佐千江, 鷹羽 寛, 宇恵 誠, 杉山 淑：表面技術, **53** (2002), 926.
- 16) 阿相英孝, 酒井郁洋, 小野幸子：軽金属学会第 101 回秋期大会概要集, (2001), 285.
- 17) H. Asoh, S. Ono: Materials Science Forum, 419-422 (2003), 957.
- 18) 小野幸子：表面科学, **19** (1998), 790.
- 19) 小野幸子, 鈴木弥生, 生出章彦, 三宅めぐみ, 阿相英孝, 半澤規子, 百武正浩：表面技術協会第 107 回講演大会講演要旨集, (2003), 145.