各種 AZ 系マグネシウム合金へのりん酸塩電解液からの
陽極酸化処理と耐食性

日野 実*・村上 浩二*・村岡 賢*・西條 充司**・金谷 輝人***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 57, No. 12 (2007), pp. 583-588

Anodizing from phosphate electrolyte onto various AZ series
magnesium alloys and corrosion resistance

Makoto HINO*, Koji MURAKAMI*, Ken MURAOKA*, Atsushi SAIJO** and Teruto KANADANI***

We studied the effects of alloying element on environmental-friendly anodizing onto various AZ series magnesium alloys. This process uses mainly phosphate solution without the need for deleterious materials such as heavy metals or fluoride. We also investigated the characteristics of the coatings formed, such as their structure, composition, and corrosion resistance. Anodized coatings became dense, as the aluminum content increased. X-ray diffraction analysis revealed that the anodized coatings onto magnesium substrate containing aluminum concentration from 1 to 9 mass% had a glass-like structure. The formation of this structure is explained in terms of the film composition and freezing point. In salt spray tests, the anticorrosive performance of these coatings having an average thickness of 10 μm was changed, depending on the aluminum content, and the anticorrosive performance was improved with the increase in aluminum content. The coating onto AZ91D magnesium alloy retained the anticorrosive performance over 1000 hours.

(Received May 18, 2007 Accepted August 23, 2007)

Keywords: magnesium alloy, surface treatment, environmental friendly anodizing, corrosion resistance

1. 緒 言

マグネシウムは実用金属の中では最も軽く、資源が豊富でリサイクル性に優れ、人体にも無害という優れた特性を有している。そのため各種産業において、マグネシウム合金の適用が拡大しており、特に輸送機器関連分野では、燃費向上を目的とした車体の軽量化材料として期待されている¹⁾。現在、ダイカストあるいはチクソモールド法によって成形されたAZ91Dマグネシウム合金が最も多く使用されているが、最近、プレス成形が可能なAZ31Bマグネシウム合金がその特徴を活かし、ノートパソコンの筐体等へ適用されるケースが増大している²⁾。一般にAZ系マグネシウム合金は、アルミニウムの添加量がおおよそ4 mass%以上になると耐食性が向上するが³⁾、逆にAZ31Bのようにアルミニウム添加量の低い合金は腐食しやすく、今後、AZ31B合金によるプレス成型品を広く普及させるためには、耐食性を今よりも向上させる必要がある。

一方、これまで報告してきた有害物を含まない環境調和型陽極酸化処理 (Anomag)⁴⁾は、AZ91D合金に対して高耐食性を付与するとともに機械的特性を向上させるなど多くの特徴^{5)~7)}を有した表面処理法として、現在、輸送機器を中心にその適用は急速に拡大している⁸⁾。しかし、AZ31B合金の

ようにアルミニウム添加量の異なった合金に対しての耐食性などの皮膜特性には不明な点が多い。

そこで、本研究では、アルミニウム添加量の異なった各種AZ系マグネシウム合金に対して環境調和型陽極酸化処理を行い、耐食性を評価するとともに、得られた皮膜のSEM観察、XRD測定等を行い、耐食性および皮膜構造に及ぼす合金化元素であるアルミニウムの影響を検討した。

2. 実験方法

本実験には、AZ10, AZ31B, AZ61, AZ91Dマグネシウム合金材 (80×50×3 mm)を用いた。供試体の化学組成をTable 1に示す。なお、供試体について、AZ91D合金はダイカスト材で、その他はすべて圧延材を用いた。前処理として

Table 1 Chemical composition of various magnesium alloys (mass%)

	Al	Mn	Zn	Fe	Si	Cu	Ni	Mg
AZ10	0.90	0.31	0.30	0.005	0.008	0.0010	0.0008	bal.
AZ31B	2.87	0.38	0.85	0.003	0.014	0.0004	0.0003	bal.
AZ61	6.26	0.28	0.61	0.005	0.012	0.0011	0.0007	bal.
AZ91D	9.10	0.28	0.75	0.004	0.050	0.0250	0.0010	bal.

* 岡山県工業技術センター (〒701-1296 岡山市芳賀5301)。Industrial Technology Research Institute of Okayama Prefecture (5301, Haga, Okayama-shi, Okayama 701-1296). E-mail: makoto_hino@pref.okayama.lg.jp

** 堀金属表面処理工業(株) (高梁市)。Hori Metal Finishing Ind. Ltd. (Takahashi-shi, Okayama)。

*** 岡山理科大学工学部 (岡山市)。Faculty of Engineering, Okayama University of Science (Okayama-shi, Okayama)。

既報⁵⁾に示した KOH を主成分とするアルカリ洗浄およびりん酸塩を主成分とする酸洗を行った後、陽極酸化処理は、クロムなどの重金属およびふっ化物を含まないりん酸塩を主成分とした電解液（特許⁹⁾記載の試薬を使用した CR-1 および CR-2 を所定の量で建浴、(株)ヘンケルジャパン製）によって、直流電源を用い、電流密度は一定値に設定し、定電流電解を行った。陰極には SUS316L ステンレス板を用い、浴温は 293 K 一定とし、膜厚は最終印加電圧を変化させることによって調整した。

次に、得られた陽極酸化皮膜について、表面および断面の FE-SEM 観察（日立ハイテクノロジーズ社製 S-4700）、X 線マイクロアナライザ（日本電子(株)製 JXA-8100R：以下、EPMA と記す）による組成分析、X 線回折（入射角度：1°、Cu-K α 線：40kV、300mA、理学電機工業(株)製 RINT-1300）を行った。また、皮膜のみをナイフにて約 0.2mg 削り取り、TG-DTA 測定（SII 製 EXSTAR6000、昇温速度：5K/min、窒素パーズ）を行った。さらに JIS Z 2371 に準拠した塩水噴霧試験を行い、皮膜の耐食性を評価した。

3. 結果および考察

3.1 陽極酸化皮膜に及ぼすアルミニウムの影響

Fig. 1 には、各素材のミクロ組織を示す。圧延材である AZ10、AZ31B、AZ61 材は、マクロ観察において圧延に由来する縞状組織が観察されるが、ミクロ観察では、比較的等軸な結晶が観察される。一方、AZ91D 材は、鑄造組織に由来するデンドライトが観察されるとともに、一部に鑄造欠陥である巣やピンホールが認められる。

このような組織を有する素材に対して同一条件にて前処理を施した後、陽極電解を行った。電解を開始すると、直ちに試料表面から激しく酸素ガスが発生するとともに、白色皮膜の生成を確認することができる。しかし、その皮膜は絶縁性のため、電流が低下するが、定電流電解のため、設定した電流値に回復させようと電圧が上昇する。その電圧が 250 V 付近に達すると絶縁破壊による火花放電が発生し、再び通電状況が改善し、電圧の上昇とともに皮膜が成長する。この絶縁破壊を伴った皮膜は、最終設定電圧によってその膜厚が決定される。なお、本実験に用いた各 AZ 系合金間での電解では、素地中のアルミニウム量にかかわらず、ほぼ同様な電流・電圧の変化を示す。しかし、絶縁破壊開始電圧については、AZ10 合金に比べ AZ91D 合金では、およそ 10 V 上昇し、アルミニウム添加量の増大に伴い、絶縁破壊開始電圧が上昇する傾向が認められた。小野等¹⁰⁾は $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NaOH}$ による AZ 系マグネシウム合金の陽極酸化処理において、素地中のアルミニウム量が増加するに従い、絶縁破壊の開始電圧が上昇することを示しており、さらに素地中のアルミニウムは生成する酸化皮膜を安定にし、素地の溶解や絶縁破壊を妨げる効果を発揮することを明らかにしている。本実験で得られる酸化皮膜についても絶縁破壊開始電圧が上昇することから、素地中のアルミニウムは、皮膜の安定性を向上させるものと推測される。

Fig. 2 には、AZ91D 合金における電解中に発生する火花放電の様子を示すが、アルミニウム添加量の違いによる火花放電の様子に明瞭な差異は認められない。また、生成した皮膜は、アルミニウム添加量の違いおよび膜厚の大小にかかわら

Fig. 1 Microstructure of magnesium alloy substrates.
(a) AZ10, (b) AZ31B, (c) AZ61, (d) AZ91D

Fig. 2 Photograph of dielectric breakdown at the anodizing.

ず、すべてほぼ均一な白色を呈しており、皮膜外観に及ぼすアルミニウム添加量の影響は認められない。

Fig. 3 には、各皮膜表面の SEM 観察結果を示す。平均膜厚 $1\mu\text{m}$ では各々の皮膜に直径 $1\mu\text{m}$ 以下の微細な孔が数多く観察され、膜厚が増加するに従い、これらの孔は拡大し、平均膜厚 $10\mu\text{m}$ では直径が $5\mu\text{m}$ 程度まで拡大する。なお、表面に発生する孔は、膜厚 1 および $5\mu\text{m}$ では合金による明瞭な差異は観察されない。しかし、膜厚 $10\mu\text{m}$ では、合金中のアルミニウム添加量の増加に伴い、孔の発生は減少する傾向を示した。

Fig. 4 には、平均膜厚 $10\mu\text{m}$ での各皮膜断面の SEM 観察結果を示す。表面で観察された円状の孔は、断面観察の結果、皮膜中では球状あるいは柱状ではなく、不定形で複雑な形状を有していることがわかった。また、孔の形態は、合金中のアルミニウム添加量によって異なっており、アルミニウム添加量が増大するにつれ、孔は縮小し、より緻密な皮膜が形成され、この結果は表面観察の結果および小野らの報告¹⁰⁾とも一致している。なお、このような孔の形状は、電解中で

Fig. 3 Secondary electron images of specimens showing anodized surface on various magnesium alloys.

Fig. 4 Cross-sectional secondary electron images of specimens showing anodized layers on various magnesium alloys. (a) AZ10, (b) AZ31B, (c) AZ61, (d) AZ91D

の絶縁破壊の際に発生する火花放電（スパーク）およびガス発生によって形成されることが報告¹¹⁾されている。

Table 2 には、EPMA による各皮膜（膜厚 10 μm ）の定量分析結果を示す。なお、測定は試料を樹脂包埋し、鏡面研磨後、皮膜の断面方向から、任意の 10 点について行い、その平均値を皮膜組成とした。分析スポット径を最小に設定したが、電子線の進入領域は数 μm に広がることから分析値のばらつきは比較的小さい。すべての皮膜はマグネシウム、アルミニウム、酸素およびりんから構成されており、皮膜中には Dow17¹²⁾ および HAE 処理¹³⁾ のようなクロムやマンガンなどの重金属ならびにふっ素は含まれておらず、環境に調和した処理であることがわかる。また、各皮膜の組成について、マグネシウム、酸素およびりんには大きな違いは認められない一方で、アルミニウムの平均的な含有量は、素地中のアルミニウム添加量によって異なった。

Table 2 Chemical composition of anodic films on various magnesium alloys (mass%)

	Mg	Al	O	P
AZ10	26.36	0.19	48.00	25.42
AZ31B	25.53	0.85	48.06	22.94
AZ61	25.58	1.50	48.00	24.92
AZ91D	26.16	2.85	46.08	24.91

Fig. 5 Relationship between concentration of aluminum in anodic film and that of aluminum in substrate. (a) AZ10, (b) AZ31B, (c) AZ61, (d) AZ91D

Fig. 5 には、合金中のアルミニウム添加量と皮膜中のアルミニウム含有量の関係を示すが、ほぼ比例関係にあることがわかる。本実験に用いた電解液にはアルミニウムイオンが添加されていないことから、Fig. 5 の結果は、陽極電解時に素地から溶解したアルミニウムが、酸化物あるいは化合物となり、その大部分が皮膜中に取込まれることを示唆している。

また、皮膜観察結果より、皮膜中に取込まれるアルミニウムは生成する酸化皮膜の緻密化に寄与するものと考えられる。

皮膜中のアルミニウムによる皮膜の緻密化には、前述した素地の溶解や絶縁破壊を妨げる効果¹⁰⁾のほかに、以下に示す皮膜の融点が影響すると推測している。本実験では、激しい火花放電を伴いながら皮膜が形成されており (Fig. 2)、皮膜は熔融および凝固を繰返しながら成長するものと考えられる⁵⁾。一方、AZ91D 合金への Anomag 陽極酸化皮膜は、主に MgPO_4 , MgO , MgAl_2O_4 等から構成されていることが XPS による状態分析および TEM 観察によって明らかになっている^{5),14)}。 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 状態図¹⁵⁾より、 MgO の融点は、3150 K と高温であるが、 MgAl_2O_4 の共晶によって融点が低下することから、皮膜中のアルミニウム量の増加は融点をより低い方向に移行させると思われる。また、皮膜中のりんは、 MgPO_4 などのりん酸化合物に起因し、 MgO , MgAl_2O_4 に MgPO_4 を含む複合化合物は、多元系となることから、さらに皮膜の凝固点は低下することが予想される。各皮膜中のりん含有量に大きな差異がないことから、皮膜の凝固点はアルミニウム量に依存し、アルミニウム量の増加が皮膜の凝固点を低下させると考えられる。そのためアルミニウム含有量が最も少ない AZ10 合金での皮膜は、凝固点が上昇し、293 K の電解液中では、火花放電による熔融状態から急速に凝固が進行し、そのため発生したガスを抱えたポーラスな皮膜が形成される。一方、アルミニウム量の多い AZ91D 合金では、皮膜の凝固点が低下し、熔融状態から凝固するまでの時間が長くなることによって発生するガスを皮膜外に排出することが可能となり、その結果、皮膜が緻密化するものと推測した。なお、皮膜の融点を求めるため TG-DTA 測定を行ったが、1273 K 以下では熔融を示す明瞭な吸熱ピークはいずれの皮膜からも認められなかった。この結果から皮膜の融点は 1273 K 以上と推定され、今後、皮膜の融点を明らかにし、前述した皮膜の緻密化に及ぼす融点の影響を詳細に検討する予定である。なお、皮膜と基材の界面には数 μm の緻密な遷移層が形成され、この部分の組成は皮膜のそれよりもマグネシウムが多く、酸素およびりんが少なく¹⁶⁾、また、TEM 観察において、 MgO , MgAl_2O_4 に由来する回折スポットが確認されており¹⁴⁾、この遷移層は、陽極酸化処理での火花放電によって基材のマグネシウム合金が熔融し、生じたものではないかと思われる。既報⁷⁾において、皮膜近傍での基材の結晶粒が成長することを報告したが、 Mg-Al 二元系状態図¹⁷⁾より、この粒成長は共晶点 713 K 以上の加熱によって生じることから、皮膜と接する遷移層は、マグネシウム合金の融点以上に加熱され、その結果、皮膜と基材の界面に熔融した遷移層が形成されたと推測できる。しかし、その詳細は不明な点が多く、皮膜の融点と合わせて検討する。

次に、皮膜 (膜厚 10 μm) の結晶構造を明らかにするため X 線回折を行った。Fig. 6 に X 線の入射角を 1° に設定した薄膜測定モードによって測定した X 線回折結果を示す。すべての皮膜から素地金属では認められない 25° 付近にブロードなパターンが検出されることから、素地中のアルミニウム添加量にかかわらず、本処理で生成するポーラスな皮膜の構造は、ガラス状あるいは非晶質状態であるものと推測される。このように皮膜に明瞭な結晶構造が現れない要因としては、皮膜形成が電解液中での絶縁破壊時のスパークによる熔融お

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of anodic films on various magnesium alloys. (a) AZ10, (b) AZ31B, (c) AZ61, (d) AZ91D

Fig. 7 TG-DTA curves of anodic film on AZ91D magnesium alloy.

び急冷凝固を繰返しながら非平衡状態で進行し、X 線回折によって同定可能な程度の結晶成長が困難であったためと考えられる。なお、皮膜の結晶化温度を明らかにするため、AZ91D 合金での酸化皮膜の TG-DTA 測定を行った (Fig. 7) が、773 K 付近に明瞭な発熱ピークが認められ、また、この温度領域での質量変化はわずかであることから、この温度領域において結晶化が進行しているものと思われる。

3.2 陽極酸化皮膜の耐食性

Fig. 8 には、各未処理材に対して塩水噴霧試験 24 時間後の外観状況を示す。アルミニウム添加量の低い AZ10 および AZ31B 合金は、全面に腐食生成物が認められ、激しく腐食していることがわかる。一方、アルミニウム添加量が増加するにつれ、耐食性は向上し、AZ61 合金では一部に腐食が発生し、AZ91D 合金では一部に変色は認められるが、腐食生成物を伴った腐食は認められない。AZ 系マグネシウム合金ではアルミニウムの添加量が 4 mass% 以上になると耐食性が向上することが知られており³⁾、本実験においても一致した結果が得られた。

次に、陽極酸化処理を膜厚 10 μm 施した試料に対する塩水

噴霧試験後の外観を Fig. 9 に示す。素材ではアルミニウム添加量の増加に伴い耐食性が向上するが、陽極酸化処理後は AZ61 合金が最も激しく腐食し、素材と処理皮膜の耐食性は一致しないことがわかった。ちなみに塩水噴霧試験によってレイトングナンバー 9.0 に達した時点腐食発生時間と定義し、膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ での耐食性を評価した結果を Table 3 に示す。AZ91D 合金では、1000 時間以上の耐食性を示す一方で、AZ31B 合金では、240 時間の耐食性しか得ることができない。しかし、一般的に適用されているりん酸マンガン系化成処理では 24 時間以内に腐食が発生し、本処理は 10 倍以上の耐食性を示すことから、AZ31B プレス材等への耐食性を向上させる表面処理として有効と言える。なお、これまでの研究において、AZ91D 合金では、アノード分極測定の結果、素材よりも処理皮膜が電気化学的に卑な電位を有し、いわゆる犠牲防

食型の防食機構であることが明らかになっている^{18),19)}。そのため、腐食試験 1000 時間後の外観から皮膜の一部に変色は認められるものの、腐食に由来する基材からの生成物は生じない。一方、AZ10 合金などの AZ91D 合金以外では、マグネシウムよりも貴なアルミニウム量が減少するため、基材の電位が AZ91D 合金のそれよりも卑な方向に移行し、処理皮膜が基材よりも貴な電位になると思われる。AZ91D 合金を除く AZ10 合金等について、部分的に腐食が発生する状況は、皮膜が基材よりも貴な電位であることを支持している。しかし、AZ61 合金が AZ31B 合金よりも激しく腐食した今回の結果は、電気化学的なアプローチだけでは説明することが極めて困難であり、腐食のメカニズムについて、今後、詳細な検討を行う予定である。

4. 結 言

各種 AZ 系マグネシウム合金に対して環境調和型陽極酸化処理 (Anomag) を行い、得られる皮膜およびその耐食性に及ぼす添加元素であるアルミニウムの影響を検討した。その結果、アルミニウム添加量が増加するに従い、絶縁破壊開始電圧が上昇した。形成される皮膜は、絶縁破壊および発生するガスによってポーラスな形態を有している。また、アルミニウム量の増加に伴い、皮膜中に発生する孔は減少し、皮膜が緻密になるが、皮膜の凝固点の違いが皮膜の形態を変化さ

Fig. 8 Macroscopic photographs of the surface of various magnesium alloys before and after the salt spray test for 86.4 ks.

Table 3 Corrosion resistance in salt spray tests performed on anodic film of various magnesium alloy substrates

Substrate	Time taken to reach rating No. 9
AZ10	120 h
AZ31B	288 h
AZ61	120 h
AZ91D	Over 1000 h

Fig. 9 Macroscopic photographs of the surface of the Anomag coating on various magnesium alloys after the salt spray test.

せると推測した。皮膜の構造は、アルミニウム添加量にかかわらず、すべてガラス状あるいは非晶質であった。

次に、陽極酸化処理後の耐食性は、アルミニウム合金量の低いAZ10合金が劣っており、AZ61合金を除きアルミニウム合金量が増加するにつれ、耐食性が向上することがわかった。なお、腐食試験後の外観状況から、AZ91D合金とそれよりもアルミニウム合金量の低いAZ合金では、本処理による防食機構が異なることが示唆された。

参 考 文 献

- 1) 鎌土重晴, 小島 陽: アルトピア, **35** (2005), 9-15.
- 2) H. Okahara, M. Ohara, Y. Takigawa and K. Higashi: Mater. Trans., **47** (2006), 954-958.
- 3) 梅原博行: 表面技術, **57** (2006), 42-50.
- 4) 酒井宏司, 日野 実, 平松 実, 金谷輝人: まてりあ, **43** (2004), 52-54.
- 5) 西條充司, 日野 実, 村上浩二, 平松 実, 金谷輝人: 表面技術, **56** (2005), 547-551.
- 6) A. Saijo, M. Hino, M. Hiramatsu and T. Kanadani: Acta Metallurgica Sinica, Vol. 18, No. 3 (2005), 411-415.
- 7) 日野 実, 村上浩二, 水戸岡豊, 平松 実, 住岡誠二, 金谷輝人, 西條充司: 日本金属学会誌, **70** (2006), 912-917.
- 8) 日野 実, 平松 実, 堀 辰男, 金谷輝人: まてりあ, **44** (2005), 340-341.
- 9) T. F. Barton: US Pat. 5792335 (1998).
- 10) 小野幸子: アルトピア, **34** (2004), 23-31.
- 11) 小野幸子, 齊藤 誠, 堀口 誠, 寺島慶一, 松坂菊生, 志田あづさ, 逢坂徹也, 増子 昇: 表面技術, **47** (1996), 268-276.
- 12) The Dow Chemical Company, G.B.Pat.762, 195 (1956).
- 13) H. A. Evangelides: U.S.Pat. 2,723,952 (1955).
- 14) 仲井清真, 小林千悟, 吉田 亨, 日野 実, 西條充司: まてりあ, **43** (2004), 1041.
- 15) G. K. Bansal and A. H. Heuer: Phil. Mag., **24** (1974), 709-722.
- 16) 日野 実, 平松 実, 酒井宏司, 金谷輝人: まてりあ, **42** (2003), 866.
- 17) I. K. Geissler: "Teil 3. Phasengleichgewichte des festen Zustandes im System Aluminium-Magnesium", Giessereiforschung, **32** (1980), 167-170.
- 18) 村上浩二, 日野 実, 平松 実, 西條充司, 金谷輝人, 仲井清真, 小林千悟: 日本金属学会 2006 年秋期大会講演概要, (2006), 263.
- 19) K. Murakami, M. Hino, M. Hiramatsu, K. Nakai, S. Kobayashi, A. Saijo and T. Kanadani: Mater. Trans. **48** (2007), 3101-3108.