りん酸ナトリウム電解液中での火花放電を伴う AZ31B マグネシウム合金のアノード酸化

阿相 英孝*・松岡 早織*・佐山 博信*・小野 幸子*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 60, No. 11 (2010), pp. 608-614

Anodizing under sparking of AZ31B magnesium alloy in Na_3PO_4 electrolyte

Hidetaka ASOH*, Saori MATSUOKA*, Hironobu SAYAMA* and Sachiko ONO*

The microstructures and corrosion resistance of the anodic oxide films formed on AZ31B magnesium alloy by anodizing under continuous sparking in alkaline phosphate electrolyte (Na_3PO_4) were investigated. Basically, voltage-current characteristic of AZ31B in Na_3PO_4 solution was the same to that obtained in other sodium salt electrolytes such as Na_2SiO_3 and NaAlO_2 . However, the anodic films formed in Na_3PO_4 solution exhibited the higher corrosion resistance than that of the films formed in other electrolytes because of the incorporation of substantial amount of magnesium phosphate. The microstructures (e.g., diameter and number of pores) of the anodic films formed under sparking accompanied by current or voltage oscillation and gas evolution were strongly affected by the degree of sparking such as size, number, and appearance frequency, not by the formation voltage itself. X-Ray diffraction analysis revealed the incorporation of crystalline $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ into the anodic film formed under the sparking condition of dielectric breakdown.

(Received May 7, 2010 Accepted September 8, 2010)

Keywords: AZ31B magnesium alloy, anodizing, sparking, anodic film, corrosion resistance

1. 緒 言

マグネシウムは活性の高い金属であるため、表面の保護は重要な課題であり^{1,2)}、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一般的に行われている。伝統的な表面処理である Dow17 法や HAE 法は、その処理液にクロム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、環境負荷低減の観点から重金属を使用しない化成処理やアノード酸化処理技術の確立が期待される。りん酸塩を含む電解液で生成したアノード酸化皮膜の耐食性が優れていることは、古くは HAE 法で、また近年火花放電を伴うマグネシウムのアノード酸化においては、電解液にヘキサメタりん酸ナトリウム³⁾ やりん酸ナトリウムとアンモニア水の混合電解液⁴⁾、あるいは Anomag 法としてアンモニウム塩などを含む混合浴⁵⁾ を用いた例が報告されている。

本報告では、耐食性に及ぼすりん酸アニオンの効果を明らかにするため、添加物を含まないりん酸ナトリウム単独浴を用い、火花放電（スパーク）を伴う AZ31B マグネシウム合金のアノード酸化挙動と生成した皮膜の構造および耐食性との関係について検討した結果を述べる。AZ31B マグネシウム合金は、AZ91D マグネシウム合金とは異なり、圧延あるいはプレス成形による薄肉化が可能であることから、電子機器などの筐体材料として開発が進められてきた。しかしながら、素地自体の耐食性は AZ91D マグネシウム合金より劣ることから、今後様々な用途で活用するためにも AZ31B マグネシウ

ム合金に耐食性を付与する表面処理の開発は重要な課題である。

これまでも著者らは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^{6)~12)}、ふっ化物を含まない単純な水酸化ナトリウム (NaOH) 電解液系^{13)~16)} あるいは有機溶媒-水系電解液^{17),18)} を用いてマグネシウムのアノード酸化について研究してきた。今回着目した火花放電を伴うマグネシウムのアノード酸化は、近年プラズマ電解酸化法やマイクロアーク酸化法とも呼ばれ国内外で研究が行われているが、皮膜構造を支配する電解パラメータに関する系統的な基礎研究は、まだ十分に行われているとは言えない。本稿では、特に絶縁破壊皮膜の微細構造（孔径、孔数）に及ぼす電解条件（生成電流密度、電圧、アノード酸化時間）ならびに絶縁破壊時に生じるスパークの度合い（分布、数、色調）の影響に関しても明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

マグネシウム試料は、AZ31B（アルミニウム 3%、亜鉛 1% 含有）マグネシウム合金を用いた。短冊状に切断加工後、8 vol% HNO_3 -1 vol% H_2SO_4 (298 K) に 20 秒浸漬する酸洗いを施し実験に供した。電解液は主に 0.5 mol dm⁻³ りん酸三ナトリウム (Na_3PO_4) 水溶液を用い、比較対照としてけい酸ナトリウム (Na_2SiO_3) 水溶液およびアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) 水溶液を用いた。電解液中に含まれるアニオン種の影響を比較するため、いずれも単独浴で使用した。 Na_2SiO_3 電解液は、けい酸ソーダ (JIS 規格 1 号: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

* 工学院大学工学部応用化学科（〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1）。Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kogakuin University (2665-1 Nakano, Hachioji-shi, Tokyo 192-0015).

を純水で希釈調製したため、本論文ではモル濃度ではなく質量パーセント (mass%) 濃度で表示する。アノード酸化は、対極にカーボン電極を使用し、浴温度 298 K で定電圧電解あるいは定電流電解で行った。

生成した皮膜の表面ならびに破断面の形態は走査型電子顕微鏡 (SEM: Hitachi 製 S-2600, S-4200) で観察した。結晶構造は薄膜 X 線回折法 (TF-XRD, マックサイエンス社製 MXP-18AHF22) で評価した。皮膜の耐食性は、JIS Z2371 に基づき、噴霧 8 時間、休止 16 時間を 1 サイクルとして、最長 2 サイクル後の試料外観で評価した。

3. 結果および考察

3.1 リン酸ナトリウム電解液中での定電圧アノード酸化

AZ31B マグネシウム合金を Na_3PO_4 電解液中で定電圧電解した際の電流-時間曲線を Fig. 1 に示す。2 V では初期に電流が流れてすぐに低下するバリヤ型皮膜生成であった。5 V, 7 V では比較的高い電流が流れ、灰色の皮膜が生成した。既報のふっ化物を含むアルカリ性電解液 ($3\text{mol dm}^{-3}\text{KOH}$ - $0.6\text{mol dm}^{-3}\text{KF}$ - $0.2\text{mol dm}^{-3}\text{Na}_3\text{PO}_4$ 混合電解液)¹⁰⁾ においては 5 V で 1000 Am^{-2} , また $1\text{mol dm}^{-3}\text{NaOH}$ 電解液^{13),14)} において 800 Am^{-2} の過大な電流が流れたが、 Na_3PO_4 単独電解液では、5 V では 10 分後の値で約 100 Am^{-2} , 7 V では約 280 Am^{-2} であった。

電圧 10 V では初期に流れていた電流が 2 分以降徐々に低下する半バリヤ型皮膜生成であった。この電流の変化は KOH - KF - Na_3PO_4 混合電解液でも見られたが、ピーク電流値は Na_3PO_4 単独電解液の方が約 2 倍高く、電解初期 (~2 分) に 400 Am^{-2} の電流が流れた。

20 V から 120 V の領域では、2 V の場合同様に電流は低く、バリヤ型皮膜を形成し、その試料外観は前処理後の表面状態を保持し金属光沢を呈した。140 V 以上の電圧では電解中にスパークが観察され、最大電流値として設定した 1000 Am^{-2} の過大な電流が流れた。過大な電流が流れる高電圧領域で生成した皮膜は灰白色であった。絶縁破壊のため過大な電流が流れ、皮膜生成より素地の溶解が主となる場合には、電解を途中で中止し、その境界の電圧を臨界電圧とした。アノード酸化皮膜は、7 V 前後と絶縁破壊を伴う高電圧領域を除くと基本的にバリヤ型皮膜生成型であると言える、この結果は、ふっ化物を含むアルカリ性電解液¹⁰⁾ や NaOH 電解液^{13),14)} の場合と同様である。

Fig. 2 に Na_3PO_4 水溶液中で定電圧アノード酸化した AZ31B 試料の表面を SEM で観察した結果を示す。電圧が 2 V (a) および 40 V (d) の場合、電解時の電流は低くバリヤ型皮膜を生成するため、緻密で平坦な外観を示した。比較的高い電流が流れる 7 V (b) では、大きな凹凸を持つ粗い表面形態であり、 KOH - KF - Na_3PO_4 混合電解液¹⁰⁾ や NaOH 電解液^{13),14)} を用いて 99.95% マグネシウム上に形成した皮膜構造に類似している。電圧が 10 V の場合、一度電流が 400 Am^{-2} まで流れているため、7 V で生成した皮膜の構造に類似し、粗な皮膜外観を示した (Fig. 2c)。絶縁破壊を伴い生成した皮膜は、表面に絶縁破壊時のガス放出に伴い生成したと考えられる直径 $1\sim5\mu\text{m}$ の微細な孔が多数存在する溶岩状の外観を呈した (Fig. 2e, f)。

Fig. 1 Effect of formation voltage on current-time curves for AZ31B alloy during anodizing in $0.5\text{mol dm}^{-3}\text{Na}_3\text{PO}_4$ solution.

Fig. 2 SEM images of the surface of AZ31B anodized in $0.5\text{mol dm}^{-3}\text{Na}_3\text{PO}_4$ solution at (a) 2 V, (b) 7 V, (c) 10 V, (d) 40 V, (e) 160 V, (f) 180 V.

3.2 電圧-電流特性と電解液組成の関係

Fig. 3 に AZ31B マグネシウム合金を異なる電解液中で 10 分間アノード酸化したときの最終電流密度と電解電圧との関係をまとめて示す。いずれの電解液でも 2 V では電流値は低く、5~10 V 付近で電流が極大となり、その後比較的低い電流領域を経た後に、試料全面でのスパークを伴って絶縁破壊が起こり、電流が再度上昇する。この基本的な電圧-電流特性は、素地純度によらず純度 99.95% マグネシウムあるいは AZ91D マグネシウム合金においても同様であった^{13)~16),19)}。

臨界電圧は、 $20\text{mass}\%\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 電解液を使用した場合が最も低く 150 V であり、 $1\text{mol dm}^{-3}\text{NaAlO}_2$ 電解液が 160 V, $0.5\text{mol dm}^{-3}\text{Na}_3\text{PO}_4$ 電解液が 180 V, $0.5\text{mol dm}^{-3}\text{NaAlO}_2$ 電解液が 220 V であった。いずれも、既報の KOH - KF - Na_3PO_4 混合電解液 (臨界電圧 60 V)¹⁰⁾ や NaOH 電解液 (臨界電圧 90 V)^{13),14)} の場合と比べて高い臨界電圧であった。 Na_3PO_4 電解液の場合、臨界電圧以下の電解においては、電流値が低いことが特徴的であった。著者らは既報において、電解液へ NaAlO_2 を添加すると生成した皮膜内にアルミニウムが封入さ

Fig. 3 Effect of electrolyte composition on voltage-current characteristics for AZ31B alloy during anodizing for 10 min.

れ、酸化皮膜の安定性を高め、素地溶解や絶縁破壊を著しく抑制する結果、臨界電圧が上昇することを示した^{14),16)}。しかしながら、本系では NaAlO_2 電解液濃度の増加に伴い絶縁破壊電圧が低下した。これは AlO_2^- 濃度とともに Na^+ 濃度も増加する影響のためと考えられ、絶縁破壊電圧に対する Na^+ 濃度の影響は既報の傾向¹⁶⁾ に一致した。

3.3 塩水噴霧試験による耐食性評価

JIS Z2371 に基づき定電圧電解を施した AZ31B マグネシウム合金に対して耐食性の評価を行った。試験は、1 サイクル後の試料外観を目視で評価したものであり、アノード酸化皮膜を付与した領域と未処理の素地とを比較し、腐食生成物の有無を確認した。Fig. 3 に示した 4 種の電解液を用い、いずれも臨界電圧で皮膜を生成した場合、 Na_3PO_4 電解液中で処理した試料以外は、腐食が確認された。 Na_3PO_4 電解液を用い、電流密度 200 Am^{-2} でアノード酸化した場合、後述のように (Fig. 8)、電解時間 16 分 (到達電圧 200 V) において試料端部での局所的なスパークに至る。途中の電解時間 10 分 (到達電圧 166 V) の時点で生成した皮膜に対して塩水噴霧 2 サイクルを実施した結果、腐食生成物がまったく観察されず良好な耐食性を示した。この結果は、伝統的な表面処理である HAE 法のように、 $\text{KOH-KF-Al(OH)}_3\text{-KMnO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4$ の混合電解液を用いなくても、 Na_3PO_4 単独浴中で生成した皮膜が、耐食性の向上に寄与することを示している。

3.4 絶縁破壊皮膜の微細構造に及ぼす電解パラメータの影響

3.4.1 定電圧アノード酸化

Na_3PO_4 電解液中で生成した絶縁破壊皮膜の微細構造に及ぼす生成電圧の影響を検討した。Fig. 4 に AZ31B マグネシウム合金を Na_3PO_4 電解液中で定電圧電解した際の電流-時間曲線を示す。140 V, 150 V の電圧では電解中にスパークが観察され、最大電流値として設定した 1000 Am^{-2} の過大な電流が電解初期に流れたが、電流は時間と共に徐々に低下した。低倍率の SEM 像から、比較的平坦な試料表面であることがわかるが、高倍率の SEM 像で確認できるように試料表面には直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の孔が多数存在した (Fig. 5a, b)。また、Fig. 6a, b に示す皮膜の破断面 SEM 像より、電圧が 150 V 以下では、平均的な箇所における皮膜の厚さは $10 \mu\text{m}$ 未満であり、高さ $20 \mu\text{m}$ を超える隆起が局所的に観察された。

Fig. 4 Current-time curves for AZ31B during anodizing in $0.5 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$ solution at different voltage for 3 min. Round circles with labels (I, anodized for 20 s; II, 40 s; III, 1 min; IV, 3 min at constant voltage of 180 V) correlate to SEM images shown in Fig. 7.

Fig. 5 SEM images of the surface of AZ31B anodized in $0.5 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$ solution at (a) 140 V, (b) 150 V, (c) 160 V, (d) 170 V, (e) 180 V. Right images show high-magnification images of each specimen.

Fig. 6 Cross-sectional SEM images of AZ31B anodized in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$ solution at constant voltage of (a) 140 V, (b) 150 V, (c) 160 V, (d) 170 V, (e) 180 V.

Fig. 7 SEM images of the surface of AZ31B anodized in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$ solution at 180 V for (a) 20 s, (b) 40 s, (c) 1 min, (d) 3 min.

160 V 以上の電圧でアノード酸化したときには、 1000 Am^{-2} の過大な電流が流れる時間、すなわち激しいスパークの継続時間が長くなった。生成した皮膜は、絶縁破壊皮膜に特有の溶岩状であり、表面の起伏も大きくなった (Fig. 5c~e)。生成した皮膜表面は滑らかで流動体状であり、主としてアモルファス相であることが示唆される。皮膜の構造はアルミニウムやチタンの絶縁破壊でも見られる溶岩状のポーラス構造であり、電圧の上昇に伴い厚く成長し、皮膜内にはスパーク時のガス発生に由来する球状のボイドが存在した (Fig. 6c~e)。

Fig. 4 に示す電流-時間曲線 (設定電圧 180 V) において 4 点 (I~IV) を選び、各地点における皮膜構造を観察した。Fig. 7 に示すように電圧は 180 V 一定であるが、時間とともに皮膜表面の構造が変化している様子がわかる。絶縁破壊初期 20 秒の時点において、すでに皮膜表面には直径 $1 \mu\text{m}$ 程度の微細な孔が多数存在した。その後、絶縁破壊を継続すると皮膜表面に観察された微細な孔を持つ層の上層に新たな皮膜が覆い被さるよう成長し、皮膜表面には比較的大きな孔が

I: 100 V II: 130 V III: 150 V IV: 200 V V: 20 min

Fig. 8 Voltage-time curve for AZ31B during anodizing in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$ solution at 200 Am^{-2} . Surface appearance of anodized specimens corresponding to marked points in voltage-time curve.

観察された。これらの結果は、絶縁破壊皮膜の構造は、生成電圧自体にも影響を受けるが、電圧よりもスパークの度合い (継続期間、分布、強度など) に基本的には支配されることを示している。

3.4.2 定電流アノード酸化

皮膜構造に及ぼすスパークの発生頻度、分布などの影響をより詳細に検討するため、定電流電解で生成した皮膜の経時変化を観察した。Fig. 8 に AZ31B マグネシウム合金を定電流アノード酸化したときの電圧-時間曲線を示す。電解初期に電圧が 150 V 付近まで直線的に立ち上がるが、その後電圧-時間曲線は屈曲した。屈曲後、電圧は緩やかに上昇し、200 V 付近に到達すると激しい電圧の振動が観察された。Fig. 8 に示す電圧-時間曲線において特徴的な 5 点 (I~V) を選び、各地点における電解時の試料外観と皮膜構造を観察した。

電解初期、直線的に電圧が上昇する後半 (I 付近) で電極表面に弱い白色のスパークが観察され、得られた皮膜の外観は半透明の淡灰色であった。その後、電圧曲線の傾きは緩やかに上昇し約 2 分で 150 V に達した。III 地点に至るまでの領域ではスパークの発生数が増加した。III 地点を過ぎ、電圧が緩やかに上昇する過程では試料全面において微細な白色のスパークが多数観察された。スパークの発生位置は絶えず変化し、その発生頻度に対応するように電圧の振動が見られた。200 V 到達 (IV 地点) 以前では、橙色を帯びたやや大きなスパークが複数断続的に試料表面を移動しながら発生し、生成した皮膜の外観は灰色を呈した。200 V 到達以降、赤みを帯びたスパークは単発となり電極端部に集中する傾向にあった。電圧-時間曲線における初期の電圧上昇期、屈曲点付近、電圧再上昇期、200 V 到達付近の各地点において、観察されたスパークの色や大きさ、発生頻度・分布ならびに生成した皮膜の色調は素地組成によらずほぼ同じ傾向であり、高純度マグネシウム (99.95%, 99.6% マグネシウム) および AZ91D,

Fig. 9 SEM images of the surface of AZ31B anodized in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$ solution at 200 Am^{-2} up to (a) 100 V, (b) 150 V, (c) 166 V, (d) 200 V. Right images show high-magnification images of each specimen.

AZ61A, AE44, MgLiY マグネシウム合金に関しても、同様の結果^{20), 21)}が観察された。

Fig. 9に Na_3PO_4 電解液中で定電流アノード酸化した AZ31B 試料の表面を SEM で観察した結果を示す。皮膜は Fig. 8 に示した曲線中の I 地点 (100 V), III 地点 (150 V), 電解開始 10 分後 (166 V), IV 地点 (200 V) の各点で生成したものに相当する。電圧が最も低い 100 V においては、低倍率の SEM 像では確認できないが、高倍率の SEM 像からは直径数 100 nm の微細な孔が皮膜表面に観察された。絶縁破壊皮膜特有の溶岩状のボラス構造ではないことから、皮膜構造は発生初期の浅い孔を表面に持つバリヤ型皮膜に近いと考えられる。

試料全面において細かなスパークの発生を経て生成した皮膜 (b: 150 V, c: 166 V) においては、絶縁破壊時のガス放出に伴い生成したと考えられる直径 1~3 μm の微細な孔が多数観察された。Fig. 9b 中の白色矢印部に示すように直径数 10 μm の開口部の内部にも微細な孔が存在することから、絶縁破壊初期に形成された微細な孔を持つ層の上層に新たな皮膜が成長したと推察される。

さらにスパークを継続し 200 V に到達した時点では、直径 1 μm 程度の微細な孔は観察されず、電圧上昇と皮膜成長に伴って直径数 μm ~数十 μm の比較的大きな孔が表面に観察された。また Fig. 9b, c の高倍率像では観察されなかった皮膜のひび割れが 200 V で生成した皮膜には存在した。このひ

Fig. 10 Cross-sectional SEM images of AZ31B anodized in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$ solution at 200 Am^{-2} for (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min.

び割れは、電解時の絶縁破壊で発生したガスが皮膜内から放出される際に外層の皮膜を破壊した、あるいは皮膜が急激に成長する際の応力が原因で発生したと考えられる。

Fig. 10 に皮膜断面の観察結果を示す。観察試料の断面は樹脂埋め後、機械研磨で作製した。Fig. 6 の結果と同様に、電圧の上昇に伴い皮膜は厚く成長し、Fig. 10d の SEM 像に見られるように、皮膜表面が隆起した箇所の内部には比較的大きなボイドが存在する傾向があった。絶縁破壊で生成した流動体状の皮膜が周囲の皮膜を覆うように成長することは、絶縁破壊皮膜の成長が皮膜/溶液界面で進行することを意味している。

3.4.3 絶縁破壊皮膜の微細構造に及ぼすスパークの影響

定電圧電解ならびに定電流電解で生成した皮膜の表面における孔径の変化を、度数分布としてまとめた (**Fig. 11**)。観察倍率 5000 倍の視野 ($480 \mu\text{m}^2$) において確認された孔の直径を Fig. 11a 中の凡例に示すように 0.5 μm 刻みで区分した。Fig. 11b, c の区分も同様である。定電圧電解の場合、Fig. 11a より、一定時間 (3 分) の定電圧電解であれば、電圧が低いほど小さな孔の占める割合が高く、電圧上昇に伴い、大きな孔の存在割合が高くなった。180 V 一定の条件で経時変化を見た場合、スパーク発生の初期段階では、小さな孔の占める割合が高いが、その後スパークを継続することで、小さな孔は消失し、大きな孔へと変化した (Fig. 11b)。Fig. 7 の SEM 観察結果からも明らかなように、絶縁破壊皮膜の微細構造は生成電圧自体よりも電解時のスパークの影響を強く受けることが明らかである。

一方、定電流電解においては、到達電圧が 100 V の場合には直径 0.5 μm 未満の孔のみが観察されたが、電圧が高くなるにつれて、直径 0.5 μm 未満の孔の数は減少し、大きな孔の占める割合が明らかに高くなった。200 V においては 1 μm 未満の孔は観察されず、比較的大きな孔が存在したが、その数は、150 V で生成した皮膜の孔数に比べ 1/10 程度にまで減少した。基本的に孔径は電圧には依存せず、スパークの度合い (分布, 数, 強度) に支配される。

3.4.4 絶縁破壊皮膜の結晶構造

Fig. 12 に AZ31B マグネシウム合金を 20 分定電流電解し生成した皮膜の X 線回折結果を示す。32, 34, 37, 48° 付近のピークはいずれも Mg 素地由来のピークである。測定範囲

Fig. 11 Transition of size of pores during anodizing of AZ31B. (a) Anodizing at different voltage for 3 min, (b) anodizing at 180 V, (c) anodizing at constant current of 200 Am⁻².

Fig. 12 XRD patterns of anodic films formed on AZ31B in 0.5 mol dm⁻³ Na₃PO₄ solution at 200 Am⁻².

において素地由来のピーク以外で複数検出されたピークはいずれも Mg₃(PO₄)₂ (JCPDS No. 48-1167) と同定され、皮膜の成長過程においてアモルファスの酸化物、水酸化物などで構成される皮膜内に結晶性の Mg₃(PO₄)₂ が相当量取込まれたことを示している。Mg₃(PO₄)₂ のピーク強度は、絶縁破壊の初期段階 (150 V 到達時) では低く、電圧の上昇とともに白色の微細なスパークが多数観察される絶縁破壊の中期以降で高くなった。りん酸塩を含む混合電解液中で生成した“Anomag 皮膜”は 25° 付近にブロードなパターンのみ検出され、絶縁破壊を伴って生成した皮膜であってもアモルファスであると報告されている²²⁾。本系においては、高純度マグネシウムおよび他の合金系^{20), 21)} においても Mg₃(PO₄)₂ のピークが確認され、皮膜を構成するその他の酸化物、水酸化物などはアモルファスであっても、結晶性の Mg₃(PO₄)₂ が皮膜内に含まれることは明らかである。Na₃PO₄ 電解液中で AZ91D マグネシウム合金上に生成した皮膜の場合には、断面 TEM 観察と EDS 分析の結果から、りん、酸素、マグネシウムを主成分とする結晶が皮膜内に取込まれていることに加え、緻密な皮膜内層でりんの濃度が約 30 at% に達することが明らかになっている²³⁾。

スパークを伴うアノード酸化において生成した皮膜が良好な耐食性を示す要因としては、絶縁破壊で生成した厚い皮膜の効果に加え、りんを含む皮膜組成そのものが強い影響を持

つと考えられる。定電流電解を施した AZ31B マグネシウム合金の場合、Fig. 8 中の IV 地点で電解を止めるよりもスパークを伴う絶縁破壊をさらに 5 分継続した試料の方が耐食性に優れ、120 時間の塩水噴霧試験において一部の変色やわずかな腐食は観察されたが、レィティングナンバ 9.0 を超える腐食には至らなかった²⁴⁾。これは AZ91D マグネシウム合金に対して同条件で処理した試料と同等の耐食性であった。素地中に含まれるアルミニウムの含有量が 4% 以下の場合には、腐食量の測定結果からも²⁵⁾、アノード分極曲線¹⁴⁾ からも、生成する酸化皮膜の不動態性が十分でないことが示されているが、本研究から、アルミニウム量が 3% である AZ31 マグネシウム合金でも相当量のりんを含む成分の含有によって耐食性が増加したと考えられる。

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及ぼす絶縁破壊の影響を、主に Na₃PO₄ 電解液を用い AZ31B マグネシウム合金に関して検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) AZ31B マグネシウム合金のアノード酸化においては、電解液組成によらず 7 V 前後と絶縁破壊を伴う高電圧領域ではポーラス皮膜が生成し、それ以外では基本的にはバリア型皮膜が生成する。この特性は、素地純度によらず、高純度マグネシウムや AZ91D マグネシウム合金でも同様である。

(2) 臨界電圧は電解液組成に依存し、20 mass% Na₂SiO₃ では 150 V、1 mol dm⁻³ NaAlO₂ で 160 V、0.5 mol dm⁻³ Na₃PO₄ で 180 V、0.5 mol dm⁻³ NaAlO₂ では 220 V である。皮膜の耐食性は、0.5 mol dm⁻³ Na₃PO₄ 電解液を用いた場合が最も良好であった。

(3) 絶縁破壊で生成したアノード酸化皮膜における微細孔 (ボイドを含む) の数、孔径の変化は、生成電圧よりも絶縁破壊時のスパークの度合いに影響を受け、スパークが強いほど孔径は拡大する。

(4) 絶縁破壊を伴って生成した皮膜は主にアモルファスであるが、電解液よりりんを取込み、結晶性の Mg₃(PO₄)₂ が皮膜内に封入される。

(5) スパークを伴うアノード酸化において生成した皮膜が良好な耐食性を示す要因としては、絶縁破壊で生成した厚い皮膜の効果に加え、相当量の Mg₃(PO₄)₂ を含む皮膜組成そのものが強い影響を及ぼすと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 小野幸子：表面技術, **53** (2002), 166-171.
- 2) 芹田一夫：表面技術, **53** (2002), 176-181.
- 3) Q. Cai, L. Wang, B. Wei and Q. Liu: Surf. Coat. Technol., 200 (2006), 3727.
- 4) R. Arrbal, E. Matykina, F. Viejo, P. Skeldon and G. E. Thompson: Corros. Sci., **50** (2008), 1744.
- 5) 日野 実, 平松 実, 村上浩二, 西條充司, 金谷輝人：軽金属, **56** (2006), 386-392.
- 6) S. Ono, K. Asami, T. Osaka and N. Masuko: J. Electrochem. Soc., 143 (1996), L62.
- 7) 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), 263-267.
- 8) 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), 268-272.
- 9) S. Ono: Metall. Sci. and Technol., **16** (1998), 91.
- 10) 小野幸子, 木島秀夫, 増子 昇：軽金属, **52** (2002), 115-121.
- 11) S. Ono and N. Masuko: Materials Science Forum, 419-422 (2003), 897.
- 12) S. Ono, H. Kijima and N. Masuko: Materials Transactions, **44** (2003), 539.
- 13) 小野幸子, 木島秀夫, 増子 昇：表面技術, **51** (2000), 1168-1169.
- 14) 小野幸子, 木島秀夫, 増子 昇：表面技術, **53** (2002), 406-412.
- 15) S. Ono, Y. Suzuki, H. Asoh, N. Hanzawa and M. Hyakutake: Materials Science Forum, 426-432 (2003), 581.
- 16) 小野幸子, 三宅めぐみ, 阿相英孝：軽金属, **54** (2004), 544-550.
- 17) H. Asoh and S. Ono: Materials Science Forum, 419-422 (2003), 957.
- 18) 阿相英孝, 酒井郁洋, 生出章彦, 小野幸子：軽金属, **54** (2004), 567-572.
- 19) 鈴木章則, 阿相英孝, 小野幸子：表面技術協会第 111 回講演大会講演要旨集, (2005), 209.
- 20) 阿相英孝, 小野幸子：軽金属学会第 113 回秋期大会講演概要, (2007), 281-282.
- 21) 阿相英孝, 佐山博信, 小野幸子：軽金属学会第 114 回春期大会講演概要, (2008), 175-176.
- 22) 日野 実, 村上浩二, 村岡 賢, 西條充司, 金谷輝人：軽金属, **57** (2007), 583-588.
- 23) 小野幸子, 奥平浩平, 阿相英孝：表面技術協会第 115 回講演大会講演要旨集, (2007), 181.
- 24) 本藤直樹, 阿相英孝, 小野幸子：軽金属学会第 117 回秋期大会講演概要, (2009), 443-444.
- 25) O. Lunder, J. H. Nordlien and K. Nisancioglu: Corrosion Reviews, **15** (1997), 439.