マグネシウム合金の湿式表面処理と耐食性評価

Wet surface treatment of magnesium alloys and corrosion evaluation

興戸 正純*

Masazumi OKIDO*

1. はじめに

マグネシウムは、地殻中の 1.93 mass%，海水中の 0.13mass% を占め、8 番目に多い元素である¹⁾。マグネシウム合金は軽量、高強度であり、低融点で溶解させやすくリサイクル性にも富み、資源としても豊富である。このような特性から、自動車や航空機など輸送機器部品、携帯電話、パソコン、スポーツ用品、ハンドヘルドツール等への利用が推し進められ、将来の利用拡大も期待されている。しかし、マグネシウムは加工時には発火性があり、化学的には不安定な元素で取扱いにくく、耐食性、耐摩耗性に劣るといわれている。特に、他の金属との接触によるガルバニック腐食に弱く、孔食等の発生が原因となって機械的安定性の劣化につながる。耐食性の向上には材料組成や組織を制御する方法と、表面処理を施す方法がある。前者では、不純物元素である Ni は 0.005mass% 以下、Cu は 0.07 mass% 以下にする必要がある。また、Fe の効果は Mn により抑制され、Fe/Mn<0.032 に保つ必要がある²⁾。La 等の希土類金属をマグネシウム合金に 1mass% 程度添加すると耐食性が向上する。これは、Fe 等の不純物と化合物を形成してその効果を不活性化するためといわれている。このような元素は表面処理皮膜中に添加することでも効果が表れる³⁾。

一方、表面処理では化成処理、陽極酸化等が広く実用化されている。需要の伸びを制限している腐食を克服できる耐食性表面処理の技術開発への期待は大きい。表面を変身させて、彩色することは古代から行われてきた。金属材料の表面も先端技術により彩色以外に多くの機能を与えられてきている。表面処理技術の方法論はこれまでの経験と技術の蓄積によるところが多い。特に、新しい材料であるマグネシウムでは、種々の表面処理法が提案されているが、これらはそれまでに蓄積された金属材料、特にアルミニウムの表面処理から波及し発展したケースが多い。このような技術の継承により実用化されてきている表面処理法も数多くあるが、今後の新たな表面処理技術は、新規の技術開発という内的条件の克服のもとより、環境負荷の低減や省エネルギー化という外的条件とも調和させなければならない。

表面処理皮膜には、基板金属との「なじみ」「密着性」と、外界環境に対する「役割」「応答性」とが要求されるといわれている⁴⁾。耐食性、耐熱性、耐摩耗性あるいは装飾性の向

上はこれら界面の特性に大きく左右される。表面処理の研究は数限りなく成果を出してきているが、工業として大量生産を可能にするには、表面処理でなしえる機能ばかりでなく、生産プロセスとして成立つかどうかの視点が必要となる。その意味において、常温・常圧のプロセスには優位性がある。

本稿では、マグネシウムの化学的特性にふれ、陽極酸化と化成処理の 2 つのプロセス技術を概説し、その他いくつかの技術研究、さらに耐食性を評価する手法についても紹介する。

2. マグネシウムの化学的特性

金属材料の耐食性の指標のひとつに平衡電位がある。電位が低い金属元素は、イオンになりやすい卑金属であり一般的に腐食しやすい。マグネシウムは表 1 に示すように鉄、アルミニウム、銅等の実用金属に比べ標準電極電位が著しく低い。アルミニウム、チタンは同様に標準電極電位が低い材料であるが、酸素との親和力が強く極めて耐食性のよい不動態皮膜が大気中、水溶液中で瞬時に形成され錆の発生を防ぐ。不動態皮膜は酸化物や水酸化物から形成されているが、金属が酸化されて体積変化が大きいときには素地との密着性が劣

表 1 金属の標準電極電位

電極反応	E° (V)
$\text{Li}^{+} + e = \text{Li}$	-3.05
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2.87
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2.37
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1.66
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1.18
$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0.91
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0.76
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0.47
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0.41
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-0.40
$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0.37
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0.28
$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0.26
$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	-0.14
$\text{H}^{+} + e = \text{H}$	0.00
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0.34
$\text{Ag}^{+} + e = \text{Ag}$	+0.80
$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	+1.20

* 名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻材料工学分野 (〒 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)。Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603). E-mail: okido@numse.nagoya-u.ac.jp
 受付日：平成 21 年 10 月 2 日 受理日：平成 21 年 12 月 7 日

表2 V_0/V_M の値

金属	酸化物	V_0/V_M	金属	酸化物	V_0/V_M
Na	Na ₂ O	0.55	Ni	NiO	1.65
Ca	CaO	0.64	Cu	Cu ₂ O	1.65
Mg	MgO	0.81	Cu	CuO	1.72
Ti	TiO ₂	1.20	Mg	Mg(OH) ₂	1.76
Cd	CdO	1.21	Cr	Cr ₂ O ₃	2.07
Al	Al ₂ O ₃	1.28	Fe	Fe ₂ O ₃	2.14
Pb	PbO	1.31	Ta	Ta ₂ O ₅	2.50
Sn	SnO ₂	1.32	Nb	Nb ₂ O ₅	2.68
Zn	ZnO	1.55	Mo	MoO ₃	3.30
Zr	ZrO	1.56	W	WO ₃	3.35

表3 溶解度積 K_{sp} の値 ($pK_{sp} = -\log K_{sp}$)

pK_{sp}	
Al(OH) ₃	32
Cr(OH) ₃	30
Ca ₃ (PO ₄) ₂	29
Mg ₃ (PO ₄) ₂	27
Sn(OH) ₂	26
Fe(OH) ₂	24
Zn(OH) ₂	23
Ce(OH) ₃	23
CrPO ₄	23
MgF ₂	19
Mn(OH) ₂	13
Mg(OH) ₂	11
CaF ₂	10
Ca(OH) ₂	4

図1 Mg, Al, Zn の電位-pH 図

る。酸化物（水酸化物）の体積（ V_0 ）と金属の体積（ V_M ）の比を表2に示す。 V_0/V_M が1より小さいと酸化皮膜は多孔質な膜になりやすい。不動態皮膜として耐食性が良好なのは $1.2 < V_0/V_M < 2.0$ とされている⁵⁾が、必ずしも一般的ではなく大きな V_0/V_M 値を示すCr, Ta, Nbなども高耐食性を示す。Mgに関していえば水酸化物は適度な膨張がありクラックの発生には至らないが、その後の脱水反応や水酸化物の不定型性のため水酸化物だけでは良好な耐食性は得られない。

水溶液中のpHと腐食には関連があり、平衡論的にどの化学種が安定かは電位（ E ）-pH図で議論される。図1にMgと他の非鉄金属であるAl, Znの E -pH図を合せて示す。（イオンの濃度は 10^{-6} Mとして表示してある。ただし, $M: \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）⁶⁾。酸性側での金属の腐食は、Mg, Al, Znの順で電位が高く腐食しにくくなる。また、これらすべての金属は水素発生反応の電位より低い。鉄鋼材料が溶存酸素消費型の腐食であるのに対して、これら非鉄金属では水素発生を伴う腐食が起こる。pH 11.5以上の塩基性溶液中では Mg(OH)_2 皮膜が表面に生成し腐食の進行を抑制する。反応は、以下のよう

になる。

pHの観点からみるとAlが最も低いpHで水酸化物を作りやすく安定であり、Mgは高pHにならないと水酸化物で表面は覆われない。このような水酸化物（酸化物）が形成され不動態化すれば腐食しにくい、塩化物イオン等の非酸化性雰囲気では孔食や隙間腐食を生じる。塩基性水溶液中では酸化皮膜あるいは水酸化皮膜が形成され腐食されにくい、Al, Znは両性金属であり、酸化物イオンとして強塩基には溶解する。Mgは、中性から酸性の水溶液では耐食性が低い、塩基性領域や有機溶液中では、耐食性がよい。

金属表面に皮膜が形成される場合、皮膜の水中への溶解性も耐食性を評価する一つの指標になる。いくつかの化合物の溶解度積から算出した pK_{sp} 値を表3に示す。例えば水酸化アルミニウムではイオン濃度の積が、 $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1.92 \times 10^{-32} \text{ M}^4$ と表される。ここで、 $pK_{sp} = -\log K_{sp}$ であり、一般的に pK_{sp} が大きいほど溶解しにくい。マグネシウムに関していえば、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgF_2 は Mg(OH)_2 より溶解しにくく安定であり、これら化合物を表面皮膜中へ何らかの方法で混入させた膜が表面処理で作られる。このような発想からの皮膜開発は興味深いといえる。

3. 表面処理法

表4に、バルクが持合せていない特性を表面に付与する材料プロセス技術をまとめて示す。種々の手法が、鉄鋼材料、アルミニウム合金、チタン合金、特殊合金等へ応用されている。

圧延、鍛造、鋳造等により成形されたマグネシウム合金は、表面に潤滑油、離型剤付着、酸化スケール形成がなされているため、化成処理等の表面処理を行うには前処理が必要となる。目的により、溶剤洗浄、機械的洗浄、アルカリ洗浄、酸洗、活性化処理が行われる。フリーズや油分はマグネシウム

13

を侵さない有機溶剤が使われ、乳化剤により超音波洗浄等が行われる。サンド、ショットによるブラスト処理や研磨処理ではマグネシウムの微粉が発生し防爆対策が必要となる。アルカリ洗浄は、表面油脂分を脱脂する目的で pH 11 以上の溶液中で電解あるいは浸漬法により行われる。酸洗は、アルカリ脱脂で形成される水酸化皮膜等を除去し、より清浄面にするために行われる。特に、ダイカストに用いられている離型剤は、前処理で十分除去できていないと化成処理、陽極酸化処理性を劣化させる。

3.1 陽極酸化

表 5 に日本工業規格 (JIS H 8651) から抜粋した陽極酸化法と化成処理法の処理液、処理条件および処理方法の特色を示す。6 価クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) を含むいわゆるクロメート処理は鉄鋼材料、アルミニウム材料に広く使用されてきたが、環境問題からほとんど使われなくなっている。陽極酸化の 5, 6, 12 種は 6 価クロムイオンを含んでおり良質な防食皮膜となるが、環境問題への対応から防衛産業を除いて民需関係ではほとんどがノンクロム系に移行してきており⁷⁾、新たな処理浴の開発が進められるとともに皮膜形成機構等が検討さ

れている^{8)~10)}。

陽極酸化浴にはすず酸、りん酸、マンガン酸、けい酸、ジルコニウム酸、チタン酸、ふっ化物等のアニオンやカルシウム、レアメタル等のカチオンさらに有機成分を含んだものがある。りん酸やふっ酸等を入れた浴では中性から弱酸性溶液中でもそれらの化合物皮膜が形成される。

AZ31 (3mass% Al, 1mass% Zn) マグネシウム合金を 1M NaOH 水溶液中 298K で 10 分間陽極酸化をすると表面には図 2 のような皮膜が形成する¹¹⁾。電位が 3V と低い場合には厚いポーラスでライトグレーの $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の皮膜となり、電圧が高くなるにつれていったん薄い MgO 膜に変わる。さらに電位の上昇とともに酸素発生を伴って膜は厚くなる。また、80V 以上では材料表面から激しくマイクロスパークの発生が観察される。陽極酸化でスパークが発生する高電位では水酸化物は酸化物に変化する。例えば、チタンの陽極酸化では低温で安定なアナターズ型の皮膜以外に数百度以上で安定なルチル型の TiO_2 も形成する。すなわちマイクロスパークの発生

表 4 表面を機能化する技術

目 的

- (1) 機械的：密着性、摩耗性、潤滑性、離型性、疲労性、はんだ付性、溶接性、加工性、接着性、*etc.*
- (2) 化学的：耐食性、耐光性、薬品性、防汚性、殺菌性、*etc.*
- (3) 電気的：電導性、絶縁性、電磁波遮蔽性、導波性、*etc.*
- (4) 光学的：反射性、光沢性、触媒性、*etc.*
- (5) 熱 的：耐熱性、吸熱性、伝熱性、断熱性、*etc.*
- (6) 装飾的：色調、光沢、手触り、防塵性、耐指紋性、*etc.*
- (7) その他：親水性、撥水性、生体親和性、骨伝導性、*etc.*

プロセス技術 (湿式法, 乾式法)

- (a) 基材表面自体を改質：ショットピーニング、陽極酸化、浸炭・窒化、レーザ、*etc.*
- (b) 皮膜を付ける：溶射、電気めっき、イオンプレーティング、ゾルゲル、*etc.*
- (c) 複合化処理：めっき熱処理、化成処理、イオンビームミキシング、*etc.*

図 2 AZ31 合金の陽極酸化電位による皮膜形態と膜厚変化

図 3 AZ31 合金の 100V における陽極酸化時間と膜厚および XRD

表5 マグネシウム合金の防食処理液、処理条件と特色

	種類	標準処理液の組成	処理条件	処理方法の特色
化成処理	1 種	重クロム酸ナトリウム 180 g/l, 硝酸 (60%) 260 ml/l	液温 20~30°C, 30 秒~2 分間浸せき, 5 秒間脱滴後水洗, 乾燥	未完成部品に対する防食方法である。
	3 種	第1工程 次の (a) または (b) による。 (a) ふっ化水素酸 (46%) 250 ml/l (b) 酸性ふっ化ナトリウム, 酸性ふっ化カリウムまたは 酸性ふっ化アンモニウム 50 g/l	(a) 液温 20~30°C, 30 秒~5 分間浸せき, 水洗 (b) 液温 20~30°C, 約 5 分間浸せき, 水洗	完成部品に対する良好な防食方法で、塗装下地にも適する。希土類元素を含む合金は適さない。
		第2工程 重クロム酸ナトリウム 120~130 g/l, ふっ化カルシウムまたは ふっ化マグネシウム 2.5 g/l	液温 90~100°C, 30~60 分間浸せき, 水洗, 温水に浸せき, 乾燥	
	7 種	りん酸二水素マンガン 20~30 g/l, けいふっ化ナトリウムまたはけい ふっ化カリウム 3~4 g/l, 重クロム酸 ナトリウムまたは重クロム酸カリウム 0.2~0.3 g/l, 硝酸ナトリウムまたは 硝酸カリウム 1~2 g/l	液温 80~90°C, 5~30 分間浸せき, 水洗, 乾燥	未完成部品に対する防食方法である。
	8 種	酸性ふっ化ナトリウム 15 g/l, 重クロム酸ナトリウム 180 g/l, 硫酸アルミニウム 10 g/l, 硝酸 (60%) 84 ml/l	液温 18~23°C, 2~3 分間浸せき, 水洗, 乾燥	未完成部品に対する防食方法である。
	9 種	無水クロム酸 180 g/l, 硝酸第二鉄 40 g/l, ふっ化カリウム 4 g/l	液温 18~23°C, 10 秒~1 分間浸せき, 水洗, 乾燥	光沢を出す場合に用いる。未完成部品に対する防食方法としてもよい。
	10 種	水酸化ナトリウム 10 g/l, すず酸カリウム 50 g/l, 酢酸ナトリウム 10 g/l, ピロリン酸ナトリウム 50 g/l	液温 80~85°C, 10~20 分間浸せき, 水洗 (塗装下地に用いるときは, 酸性ふっ化ナトリウム 50 g/l 水溶液 20~30°C で 30 秒間浸せきし, 中和処 理する)	異種金属との接触腐食を防止するた めの防食方法である。
陽極酸化	5 種	硫酸アンモニウム 30 g/l , 重クロム酸ナトリウム 30 g/l, アンモニア水 (28%) 2.5 ml/l	液温 50~60°C, 電流密度 0.2~1 A/dm ² , 電解時間 10~30 分, 水洗, 乾燥	完成部品に対する良好な防食方法で、 塗装下地にも適する。 すべての合金に適用できる。
	6 種	第1工程 水酸化ナトリウム 240 g/l, エチレングリコールまたはジエチレ ングリコール 85 ml/l, しゅう酸ナトリウム 2.5 g/l	液温 75~80°C, 電流密度 1~2 A/dm ² , 電解時間 15~25 分, 水洗, 乾燥	電位絶縁性に優れた良好な防食方法 で、耐摩耗性もよい。
		第2工程 重クロム酸ナトリウム 50 g/l, 酸性ふっ化ナトリウム 50 g/l	液温 18~23°C, 浸せきによって中和 後十分に水洗, 湯洗, 乾燥	
	11 種	水酸化カリウム 165 g/l, ふっ化カリウム 35 g/l, りん酸ナトリウム 35 g/l, 水酸化アルミニウム 35 g/l, 過マンガン酸カリウムまたは マンガン酸カリウム 20 g/l	液温 18~23°C, 8~60 分間浸せき, 電 気密度 1.9~2.1 A/dm ² , 電圧 50~85 V	完成部品に対する良好な防食方法で、 塗装下地にも適する。皮膜は硬く、 ち密で耐摩耗性に優れている。 すべての合金に適する。
	12 種	酸性ふっ化アンモニウム 240 g/l, 重クロム酸ナトリウム 100 g/l, りん酸 90 ml/l	液温 70~80°C, 4~90 分間浸せき, 電 流密度 0.5~5.0 A/dm ² , 電圧 60~100 V, 水洗, 乾燥	完成部品に対する良好な防食方法で、 塗装下地にも適する。皮膜は硬く、 ち密で耐摩耗性に優れている。 すべての合金に適する。

13

が表面の局所高温反応場を形成させている可能性がある。マグネシウム合金の場合も高電位になるほど結晶性のよい MgO 皮膜となるが、110V 以上では皮膜が剥がれて焼けを生じる。図 3 に陽極酸化時間の効果を示す。100V で陽極酸化すると数秒のうちに皮膜厚さは飽和に達し、膜は MgO で形成され、Mg(OH)₂ はみられない。数秒以上では皮膜厚さはほとんど変化がなく MgO の結晶化が進展する。実用的な陽極酸化は単純な塩基浴から作製される場合は少なく、多くの複合塩を混合した浴が採用される。皮膜の組成は MgO が主体であるが浴組成により変化し、MgAl₂O₃、Cr₂O₃、MgF₂、Mg₃(PO₄)₂ 等が膜に混入する。

陽極酸化処理は、(a) 火花放電型と (b) ノン火花放電型に分けられる。(a) は数十ボルト以上の高電圧でセラミック系陽極酸化皮膜を得る方法であり、火花が激しく発生するため皮膜には大小の孔が形成され、光沢の少ない表面となる。低電圧下で行う (b) の陽極酸化は主流ではないが、環境調和型でクロムフリー、ふっ化物イオンフリーの浴が開発されており、半透明から透明な皮膜が得られる¹²⁾。

3.2 化成処理

化成処理浴は表 4 に示すものがあり、10 種を除いては 6 価クロムが含有されている。この化成処理皮膜の成長機構の検討も行われている¹³⁾。化成処理の多くは塗装下地として使用するため、化成処理皮膜の耐食性は塗膜密着性とも関係する。

通常のクロメート皮膜は以下の過程を経て生成する。

(3), (4) の組合せにより Mg がクロム酸により酸化されて溶解する。あるいは (3), (5) により Mg が水素発生を伴って溶解する。(4), (5) 反応が生じるカソードサイトでは局部的に pH が上昇し、それによって (6) 反応は進行しやすくなり、クロム酸化物や水酸化物が析出する。

皮膜は非晶質で緻密均質な安定保護皮膜 Cr₂O₃·CrO₃·nH₂O (あるいは Cr(OH)₃Cr(OH)CrO₄·nH₂O) になる。皮膜中には水溶液中にある Cr₂O₇²⁻ イオンから取込まれた 6 価クロムである CrO₃ が含まれており、これが自己修復作用を示す。

低環境負荷のプロセスと無害製品指向への対応のため、クロムフリーの化成処理法の開発が盛んに行われている。すでに、アルミニウム合金では、りん酸系皮膜の開発と実用化が進んでいる。マンガン系化成処理の皮膜形成の模式図を図 4 に示す¹⁴⁾。ノンクロム系の浴は、マンガン、亜鉛、カルシウムマンガンとりん酸化合物を含むりん酸塩系、すず酸塩系、ふっ化ジルコニウム塩系、およびその他 (有機酸、シラン化合物、コバルト塩、希土類塩) に分類される¹⁵⁾。

クロメート皮膜中には低価数の Cr³⁺ と高価数の Cr⁶⁺ が酸化物、水酸化物として共存し、耐食性を発現する。同様に他の高価数イオンにおいても、化合物として皮膜中に存在し Mg の溶解サイトで還元され低価数の化合物となって溶解サイトを修復すれば自己修復性が期待できる。ただし、生成する皮膜が緻密で耐食性を有する場合に限られる。このような観点から 6 価クロムの代替候補には Ce⁴⁺/Ce²⁺、Sn⁴⁺/Sn²⁺、MnO₄⁻/Mn⁴⁺、MoO₄⁻/Mo²⁺、Cr³⁺/Cr²⁺ 等のレドックス系が考えられる。成膜時にクロメートと比べ Mg の溶解速度が遅かったり、水酸化物皮膜の生成が生じる pH がレドックス系によって違いがあったりするので、硝酸イオンや緩衝剤の添加等の工夫が必要になる。ほかに、ポリアニリンのような電導性ポリマーも高いレドックス電位を有し耐食性を示す。

Cr₂O₇²⁻ や MnO₄⁻ はマグネシウムの溶解剤であるばかりかそれ自身還元されて不溶性の Cr₂O₃ や MnO₂ となり皮膜を形成する。一方、りん酸イオンの添加は (5) 反応による pH 上昇で析出する。りん酸は塩基性になるにつれ H₃PO₄ → H₂PO₄⁻ → HPO₄²⁻ → PO₄³⁻ と附存状態が変化する

図 4 マンガン系化成処理反応の模式図¹⁴⁾

図5 pH によるりん酸の溶解形態。全りん量は6mM

図6 310K における pH によるりん酸系カルシウムの溶解性

C_{Ca} : 各化合物の飽和溶液中の Ca^{2+} 濃度
 a: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ b: $CaHPO_4$
 c: $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ d: $\beta-Ca_3(PO_4)_2$
 e: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

(図5)。これにより、りん酸マグネシウムやりん酸カルシウム化合物の析出性は pH により変化する。例えば、 Ca^{2+} イオンでは図6のように pH 上昇により溶液中に存在できるカルシウムイオン濃度は変化し、様々な化合物が沈殿する¹⁶⁾。特に、水酸アパタイト ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) や β -TCP ($Ca_3(PO_4)_2$)、OCP ($Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$) は塩基性ほど沈殿しやすい。したがって、酸化剤を入れなくても化成処理に伴い (3), (5) 反応が進行して pH 上昇が起きればカルシウム化合物を沈着させることができる。この方法は、電極をカソードに保持し、(5) 反応のみ起こさせても原理的には可能となる。このような手法によれば、いろいろなりん酸塩を化成処理で作製することができる。

4. その他複合化処理

大気中や水溶液中のプラズマが化学反応に利用されてきている。プラズマ陽極酸化処理法 (Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) は厚膜を付けることに適しており、マグネシウム合金やアルミニウム合金への応用開発がなされている。通常の陽極酸化においても高電圧付加により火花放電が生じ高温酸化も同時に起きる。PEO 法は、被処理材表面のプラズマをより安定化させ、皮膜表面の高温場を積極的に利用して溶液中の

図7 Mg の湿式表面処理の膜厚と作製速度

化合物との複合化を進める手法といえる。溶液中ヘシリカ系、りん酸系、アルミナ系、ジルコニウム系の塩を溶解させることにより皮膜設計の自由度が高い。マグネシアとこれら塩の酸化物が複合化したセラミックス皮膜が数十ミクロンの厚さで形成可能である¹⁷⁾。

一方、アルミニウム¹⁸⁾ やマグネシウム合金¹⁹⁾ 上へ有機系の単分子膜を形成させ、表面を疎水化させる試みも行われている。有機分子の化学吸着により形成される単層膜 (Self-Assembled monolayer, SAM) は自己集積化し結合力も大きい²⁰⁾。長鎖アルキル基脂肪酸 ($C_nH_{2n+1}COOH$) は、酸化アルミニウム等の塩基性表面において、カルボン酸との酸-塩基反応によりカルボン酸アニオンと金属カチオンが塩を形成することで SAM を形成する。

ほかにもホスホン酸 ($C_nH_{2n+1}PO_3H_2$) やりん酸エステル ($C_nH_{2n+1}OPO_3H_2$) 等も同様な膜が形成でき、ジルコン酸塩等を複合化することでさらに安定性が向上する²¹⁾。SAM のみでは十分な耐食性を持たせることはできないが、陽極酸化処理や化成処理と複合化することで耐食性に富んだ超はっ水性の表面を作り出すことも可能と考えられる^{22), 23)}。

5. 表面処理の膜厚と成膜速度

さまざまな表面処理技術を比較することはその技術の更なる可能性を検討する上で興味深い。増子ら^{4), 24)} により、成膜速度と使用膜厚を座標軸にとった共時的鳥瞰図がまとめられている。これをマグネシウムの湿式表面処理の研究論文の例からまとめると、大まかには図7のようになる。図の下に行くほど、薄くて信頼性の高い膜となる。従来のクロム系化成処理は膜厚が薄く高信頼性膜の地位にあった。ノンクロム系ではそれを補うため膜厚が上昇傾向にあり、成膜時間も長くなっている。化成処理は、陽極酸化やマイクロアーク放電を水溶液中で利用する陽極酸化に比べ全体的には生産性が高いと考えられる。処理時間は数秒から1時間まで幅広いが、膜の機能が極めて高いもの以外は時間をかけたプロセスは工業

13

的には成立たない。水溶液を利用する湿式処理法は常温付近、大気圧下でできるという特徴があり乾式法のような真空や高価な装置は必要ない。プラズマ CVD 法、イオンプレーティング、スパッタリング等の気相法は成膜速度がおおむね $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ m/s}$ の範囲にあり、 $1 \mu\text{m}$ の薄膜は 1 時間以内で作製できる。このように表面処理では要求される膜の機能に応じたプロセス設計が必要となっている。

6. 耐食性評価

腐食の評価では、単純には目視観察、顕微鏡観察で腐食の形態や程度がわかる。ほかに重量変化、厚さ変化、液中への溶出金属イオン分析、水素発生量、酸素消費量測定等があげられる。しばしば用いられているのは、電気化学測定法、塩水噴霧法、大気暴露法である。

6.1 電気化学測定法

腐食電位は簡単に測れる値であるが、腐食電位が高い低い腐食速度は単純に評価できない。腐食速度測定法は、腐食電位からのアノード方向とカソード方向への分極曲線から求められるターフェル外掃挿法、分極抵抗法、あるいは微小交流を重畳して測る交流インピーダンス法等があげられる²⁵⁾。

図 8 に 298K の 1M NaOH 水溶液中で 10 分間陽極酸化した AZ31 合金を 17mM NaCl+0.1M Na₂SO₄ 溶液中で分極した結果を示す。3V, 100V で陽極酸化した皮膜はそれぞれ $2.60 \mu\text{m}$, $1.15 \mu\text{m}$ と厚く、アノード分極では、1.35V, 1.40V から孔食の発生（孔食電位）により電流値が上昇する。一方、カソード分極では水素の発生が生じる。陽極酸化皮膜が MgO からなる 10V 以上で陽極酸化したものは処理電位が高いほど膜厚は厚くなり、水素発生は抑制される。ところが、Mg(OH)₂ でできている 3V のものは膜厚が厚いにもかかわらず水素発生は抑えられていない。水素発生は電極の表面粗さや種類により

図 8 25°C の 1M NaOH 水溶液中で 10 分間陽極酸化した AZ31 合金を 17mM NaCl+0.1M Na₂SO₄ 溶液中で分極した結果。図中の数字は陽極酸化電位を示す

変化する。Zn, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb 等は、水素過電圧が高い²⁶⁾ ので水素発生型のマグネシウム合金の耐食性を上げるといわれている。表面処理により形成される皮膜の膜種、厚さ、緻密性は Mg の溶出（アノード特性）に影響するばかりか、水素過電圧にも影響すると考えられる。

腐食電位と腐食速度は混成電位図（Evans diagram）によれば理解しやすい²⁷⁾。図 9 に示すように、マグネシウムは曲線 (1) のように溶解し、同時にマグネシウム上で水素ガスが曲線 (2) のように発生すると P 点で酸化還元反応が生じ、腐食電位は E_{corr} 、腐食電流は i_{corr} となる。腐食を抑制するには $P \rightarrow P_a$ にするアノード反応抑制と $P \rightarrow P_c$ にするカソード反応抑制に分けられる。ともに腐食は抑制されるが腐食電位は逆の方向へシフトする。アノード反応抑制には、陽極酸化皮膜、化成処理、塗装等による不動態皮膜の安定化や自己修復皮膜の付与があげられ、カソード反応抑制には水素過電圧を高める表面処理、水素発生しやすい不純物（カソードサイト）の除去あるいは、何らかの手法による表面 pH の上昇等が考えられる。

塩水中での直流分極では、材料表面の最も弱い箇所では孔食電位から腐食が始まるが、腐食が回復して止まるかどうかまでは評価できない。一方、交流インピーダンス法は、塩水中の自然浸漬状態（腐食電位）での反応抵抗（腐食抵抗）の経時変化を調べるのに適している。測定には 100kHz~0.1Hz 程度の微小交流を使用する。塗装した試験片は抵抗が大きく、直流法では計測が難しいが、交流法では比較的大きな抵抗を持つ皮膜であっても測定が可能である。

6.2 塩水噴霧試験と大気暴露試験

化成処理等の表面処理材やその上に塗装を施しクロスカットを入れた材料の評価には、腐食環境を苛酷にした状態で加速試験が行われる。塩水噴霧（5mass% NaCl, 308K, 2h）、乾燥（333K, 湿度 25%, 4h）、湿潤（323K, 湿度 99%, 2h）を繰返すサイクル試験等が行われる。

一方、より自然な状態での評価では、大気暴露試験を行

図 9 腐食の混成電位

う。表面処理による腐食性の違いが日本マグネシウム協会や表面処理メーカー等で20年以上にわたって系統的に調査されている^{28),29)}。また、異種金属との組合せによる接触腐食も問題であるが、陽極酸化したAZ91Dでは304ステンレス鋼と接触させ、塩害の過酷な沖縄での暴露試験をしても、ステンレス鋼よりさびにくいとの結果も報告されている³⁰⁾。これは陽極酸化による絶縁効果が耐食性に有効に作用したためと考えられる。

7. おわりに

耐食性を向上させる表面処理においては、各社工夫した処理液と処理法を研究開発されているが、膜特性と成膜条件との間にはまだまだ不明な点が多く、基礎研究による共通認識の向上が望まれる。

表面処理に限ったことではないが、新たな物質を合成できる発見とそれを材料として利用する応用との間には、工業として成立つかどうかというプロセス設計の判断力が不可欠である。工業化を見据えた新たなプロセス開発を期待したい。

参 考 文 献

- 1) J. E. Gray and B. Luan: J. Alloys and Compounds, **336** (2002), 88–113.
- 2) 防錆・防食技術総覧 (2000), 391–397.
- 3) 竹中俊英: まてりあ, **46** (2007), 665–672.
- 4) 増子 昇: 日本金属学会誌, **35** (1996), 488–495.
- 5) 岡本 剛, 井上勝也: 腐食と防食, 大日本図書, (1985), 30.
- 6) 腐食防食協会編: 腐食防食ハンドブック, 丸善, (2000), 8.
- 7) 星野重夫編: 環境対応型表面処理技術, テクノシステム, (2005), 253–259.
- 8) M. Abulsain, A. Berkani, *et al.*: Electrochimica Acta, **49** (2004), 899–904.
- 9) O. Khaselev, D. Weiss and J. Yahalom: Corrosion Science, **43** (2001), 1295–1307.
- 10) S. Ono, H. Kijima and N. Masuko: Materials Transactions, **44** (2003), 539–545.
- 11) S. Salman, R. Mori, R. Ichino and M. Okido: J. Materials Research, (2009), submitted.
- 12) K. Nishinaka, T. Ito and M. Akimoto: 62nd Annual World Magnesium Conference Proceedings, (2005).
- 13) S. Ono, K. Asami and N. Masuko: Materials Transactions, **42** (2001), 1225–1231.
- 14) 梅原博行: 第9回表面処理分科会例会資料「最近のマグネシウム表面処理技術」, 日本マグネシウム協会, (2006), 1–10.
- 15) 日本マグネシウム協会編: マグネシウム, 工業調査会, (2009), 245–256.
- 16) J. C. Elliott: Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, Elsevier, (1994), 4.
- 17) 須田 新, 小西知義: 表面技術, **58** (2007), 352–356.
- 18) A. Shida, H. Sugimura, M. Futsuhara and O. Takai: Surf. Coat. Technol., 169–170 (2003), 686.
- 19) Y. Liu, Z. Yu, S. Zhou and L. Wu: J. Applied Surface Science, 252 (2006), 3818–3827.
- 20) Y. Kim, K. Lee, H. Sano, J. Han, T. Ichii, K. Murase and H. Sugimura: Japanese Journal of Applied Physics, **47** (2008), 307–312.
- 21) K. L. Puvis, G. Lu, J. Schwartz and S. L. Benasek: Langmuir, **14** (1998), 3720.
- 22) 石崎貴裕, 斎藤尚文: 軽金属学会第116回春期大会講演概要, (2009), 53–54.
- 23) 近藤直樹, 石崎貴裕, 市野良一, 興戸正純: 軽金属学会第116回春期大会講演概要, (2009), 55–56.
- 24) 増子 昇, 津田哲明: 表面技術, **47** (1996), 136.
- 25) 腐食防食協会編: 腐食・防食ハンドブック, (2000), 547–554.
- 26) 下平三郎: 腐食・防食の材料科学, アグネ技術センター, (1995), 254.
- 27) 日本金属学会編: 材料電子化学, 日本金属学会, (2003), 118.
- 28) 紺野晃弘, 西中一仁, 先崎 学, 梅原博行, 高谷松文: 軽金属学会第112回春期大会講演概要, (2007), 143–144.
- 29) K. Nishinaka, M. Senzaki, A. Konno, H. Umehara and M. Takaya: Materials Science Forum, 488–489 (2005), 801–804.
- 30) 花崎昌幸: マグネシウム合金の腐食と防食 (異種金属接触腐食について), 第10回表面処理分科会資料, 日本マグネシウム協会, (2007), 43–52.