マグネシウム合金の陽極酸化処理について

麻 田 宏* 岩 崎 皓二**

On the anodizing treatment of magnesium alloys

(UDC 669.169:669.721.5)

ASADA Hiroshi* IWASAKI Koji**

The effects of current density in caustic anodizing treatment (JIS Type 6) on corrosion resistance, electrical insulative properties of protective film and dimensional change in magnesium alloys in the forms of plate, sand-casting, permanent-mould casting and die-casting were investigated and compared with those in galvanic anodizing treatment (JIS Type 5) and acidic anodizing treatment (Dow specification).

Generally, the caustic anodizing treatment produces the best coating film on magnesium alloys in all forms except in die-casting for which acidic solution treatment is more favourable.

When maximum protection is required, the current density should be higher than the specified value under JIS Type 6, within the limit of the film being not peeled off.

(Received Jan. 12, 1960)

1. 緒 言

マグネシウム合金に対する防錆法については相当古くから研究され、わが国においても昭和17年から昭和19年にわたりその結果がまとめられ、「マグネシウム防食作業標準」が提出されている。また戦後には昭和31年にJIS規格をきめるにあたり、前記の「作業標準」とアメリカのMIL規格を考慮して、現在ある防食法のJISが作られた。ここで初めて第5種、第6種に陽極酸化法が採用された。

この規格処理の耐食性については、亜セレン酸法がもつともすぐれていると言われるが、薬品が高価なため一般には使用されない。そのほか、比較試験における合金、腐食条件が違いため一概には言えないが、JIS第6種、第5種がよいというような結果がでている。

本研究は、JIS第6種処理における電流密度の影響を詳細に検討すると共に、JIS第5種およびDow酸性水溶液による陽極酸化処理を比較検討する目的で行った。

2. 試料の防錆処理

試料としてはTable 1に示されるような材料を用いた。

A. 予備処理

アルカリ洗浄→水洗→酸洗→水洗→乾燥

(MIL. 3.3.1)

(MIL. 3.3.6)

炭酸ソーダ 25g
カ性ソーダ 30g
水を加えて 2ℓ
100°C 5分間

無水クロム酸 560g
硝酸 50cc
弗酸(60%) 16cc
水を加えて 3ℓ

25°C 1分間

Table 1 Specimens.

	Chemical composition (%)				Size (mm)	Provider
	Al	Zn	Mn	Mg		
Plates	3.0	1.0	0.3	Remainder	1×40×50	Furukawa Denko
Sand-mould Castings	6.0	3.0	0.3	Remainder	10×40×50	Tokyo Keigokin
Permanent-mould Castings	6.0	3.0	0.3	Remainder	10×40×50	Furukawa Mg
Die-Castings	8.7	0.7	0.3	Remainder	2.5×40×50	Tanaka Die-Cast

* 東京大学航空研究所教授 工博 Prof. Aeronautical Research Institute, Univ. of Tokyo Dr. Eng.
** 東京大学航空研究所 Aeronautical Research Institute, Univ. of Tokyo

B. 防錆処理

1) JIS 第5種

弗酸溶液→水洗→流電陽極処理→水洗→乾燥

(MIL 3.4.3.1)

弗酸 (60%) 380cc
水を加えて 2ℓ

25°C 3分間

硫酸アンモン	60 g
重クロム酸ソーダ	60 g
アンモニヤ水	5cc
水を加えて	2ℓ

 液 温 50~60°C
 電流密度 0.5, 0.75, 1 A/dm²

時 間 20分

2) JIS 第6種

アルカリ浴陽極処理→水洗→乾燥→中和浴→

水洗→乾燥

カ性ソーダ	480 g
エチレングリコール	165 g
蔭酸ソーダ	5 g
水を加えて	2ℓ

重クロム酸ソーダ	100 g
酸性弗化ソーダ	100 g
水を加えて	2ℓ

液 温 75~80°C

電流密度 1.5, 3, 4.5, 6, 9, 15 A/dm²

時 間 20分

なを、試料に電流を通す前に5分間陽極酸化浴中につるし、表面を清浄化すると共に、処理後は皮膜を安定にするため、電流を切つたまま2分間浴中に置いた。

3) Dow 酸性水溶液

酸性水溶液→水洗→乾燥

酸性弗化アンモン	240 g
重リン酸ソーダ	110 g
無水クロム酸	60 g
水を加えて	1ℓ

 (液 温 20~80°C)
 (電流密度 2A/dm²)
 (時 間 10分)

以上の陽極処理の陰極に、試料に較べて充分大きな表面積をもつ鉄板を使用し、水は全部蒸留水を使用した。容器としては、JIS 第5種と第6種はガラスビーカー(2ℓ)、酸性水溶液処理の方はポリエチレンビーカー(2ℓ)を使用した。

また予備実験の結果では、試料をつるすための異種金属が浴中に入り電解するとよくないので、試料の上部約1cmは陽極処理をしなかつた。

3. 試験方法

上記の防錆処理を行つた試料について、次の比較試験を行つた。

3.1 寸法変化

陽極処理前後における板厚を、マイクロメータ(砂型

鋳物のみ片面仕上げのため巾をノギス)で測定し、その差を求めた。測定点は4カ所で、その平均値で比較した。

3.2 耐食性

ミリウス試験を行つた。試料を0.5% HCl 溶液に15分間浸漬し、その間に発生したガスをビュレットで捕集し、その量をはかつた。ただし、ガス発生量が多く15分間で25ccを越すものは測定できないので、勾配から計算して求めた。括弧内の数字は計算値を示す。試料の測定面積は2.5×4cm²とし、それ以外の部分はパラフィンで覆つた。

3.3 絶縁性

メガ(500V)の両端子で、試料の処理した部分と処理しない部分をはさみ、この間の絶縁抵抗を測定した。

4. 試験結果

陽極処理後の状態は **Photo. 1~4** のごとく、仕上りの色は JIS 第5種は黒、第6種は電流密度により薄黄色からコゲ茶色まで変化し(ただしダイカストのみ灰色)、酸性水溶液で処理したものは緑色となる。

JIS 第5種、第6種とも電流密度が高過ぎると一部皮膜が粉末状になつて剝離する。 **Photo. 1** の第5種1 A/dm²、第6種の6, 9 A/dm²の試料の周辺部が白くなつていのがそれである。

各陽極処理の試験結果を合金別に比較すると次のようになる。

A. 板 (AZ 31)

1) 寸法変化

処理前後における板厚の変化は、**Table 2** に示すように JIS 第5種はわずかであるが減少しているが、第6種では電流密度が高くなるに従つて増加している。他の合金に較べて厚みの増加が大きく、9 A/dm² では0.072mmも増えている。酸性水溶液を使つたものは割合に増え0.035mmと第6種の4.5 A/dm²の処理に近くなつてい

2) 耐食性

JIS 第6種の耐食性は非常によく、1.5, 3, 4.5 A/dm²は0.5% HCl 15分間では全然腐食されず、6 A/dm²、酸性水溶液処理、第5種0.5 A/dm²と段々悪くなり、第5種1 A/dm²はもつとも悪い。その状態を Fig. および **Table** に示したのが **Fig. 1** および **Table 3** となる。

3) 絶縁性

Table 3 に示されるように、JIS 第5種は全然絶縁性がないが、第6種は1.5 A/dm²のものでも150 kΩあり、電流密度が増えるに従つて絶縁性もよくなる。しかし、あまり大きすぎるとかえつて悪くなる。酸性水溶液の方はその中間で、いくらか絶縁性がある程度である。

Photo. 1 Plates

Photo. 2 Permanent-mould Castings

Photo. 3 Sand-mould Castings

Photo. 4 Die-Castings

Table 2 Effect of treatment on dimensional change of plates

Treatment type	Current density (A/dm ²)	Thickness before treatment (mm)	Thickness after treatment (mm)	Difference (mm)
J I S Type 5	0.5	1.018	1.014	-0.004
	0.75	1.025	1.025	0
	1	1.018	1.013	-0.005
J I S Type 6	1.5	1.01	1.031	+0.021
	3	1.01	1.041	+0.031
	4.5	1.01	1.049	+0.039
	6	1.01	1.065	+0.055
	9	1.003	1.075	+0.072
Acidic solution	2	1.015	1.05	+0.035

Table 3 Effect of treatment on corrosion and insulation resistance of plate

Treatment type	Current density (A/dm ²)	Gas volume (cc/cm ²)	Insulation resistance (k Ω)
J I S Type 5	0.5	0.1	0
	0.75	1.66	0
	1	(2.825)	0
J I S Type 6	1.5	0	150
	3	0	200
	4.5	0	300
	6	0.002	450
	9	1.125	200~0
Acidic solution	2	0.048	20

B. 砂型鋳物・金型鋳物 (AZ 63)

1) 寸法変化

砂型鋳物はノギスで測定したためあまりよい結果が得られなかった。金型鋳物では、JIS 第6種の1.5A/dm²が一番寸法変化が少なく、次に第5種、さらに第6種の電流密度が増加すると、0.075mmも厚くなる。酸性水溶液処理のものの寸法変化も0.063mmと大きい。これらの結果は **Table 4** のようなものである。

2) 耐 食 性

砂型・金型鋳物とも、JIS第6種6A/dm²の耐食性が一番よく、全然腐食されない。3A/dm²、9A/dm²と電流密度が小さくなつても大きくなつてやや悪くなるが、酸性水溶液のものも含めて耐食性はやや良好というところである。第5種1A/dm²ともなると相当落ちてくる。以上の結果を砂型、金型にわけて図示すると **Fig. 2**, **Fig. 3** となるが、15分間のガス発生量を表にまとめると **Table 5** のようになる。

3) 絶 縁 性

JIS 第5種および第6種1.5A/dm²は絶縁性が全然ない。酸性水液処理は40k Ω と若干絶縁抵抗を示している。砂型鋳物では3A/dm²から9A/dm²まで全部100k Ω でその上に位するが、金型鋳物では100k Ω から250k Ω まで増加している。15A/dm²までなると砂型鋳物

Fig. 1 Effect of treatment on corrosion of plates

では絶縁性がなくなるが、金型鋳物では9A/dm²と同じ抵抗値を示している。これを表に示すと **Table 6** のようになる。

C. ダイカスト (AZ 91)

1) 寸法変化

ダイカストでは JIS 第5種、第6種とも寸法変化が少ないが、第5種1A/dm²、第6種6A/dm²以上は皮膜はがれてしまうので意味をなさない。その結果は、**Table 7** のように酸性水溶液で陽極処理したものは0.09mmも厚さが増加している。

2) 耐 食 性

一般に耐食性がよくないが、その中では酸性水溶液処理のものが一番よく、次に JIS 第5種0.5A/dm²がよい。その他の処理はほとんど問題にならない。その結果を **Fig. 4** および **Table 8** に示す。

Table 4 Effect of treatment on dimensional change of sand and permanent mould-castings

	Treatment type	Current density (A/dm ²)	Size before treatment (mm)	Size after treatment (mm)	Difference (mm)
Sand-mould castings	J I S Type 5	0.5 1	— 39.9	— 39.85	— -0.05
	J I S Type 6	1.5 3 6 9 15	40.0 40.13 39.83 39.98 39.77	39.95 40.13 39.88 40.03 39.77	-0.05 0 +0.05 +0.05 0
	Acidic solution	2	—	—	—
Permanent-mould castings	J I S Type 5	0.5 1	9.886 9.815	9.889 9.803	+0.003 -0.012
	J I S Type 6	1.5 3 6 9 15	9.908 9.88 9.675 9.71 9.904	9.91 9.899 9.715 9.785 9.944	+0.022 +0.019 +0.04 +0.075 +0.04
	Acidic solution	2	9.313	9.376	+0.063

Table 5 Effect of treatment on corrosion of castings

Treatment type	Current density (A/dm ²)	Gas volume (cc/cm ²)	
		Sand-mould castings	Permanent-mould castings
J I S Type 5	0.5 1	1.08 (2.98)	1.19 (2.82)
J I S Type 6	1.5 3 6 9 15	0.925 0.005 0 0.013 1.135	0.65 0.005 0 0.014 1.136
Acidic solution	2	0.008	0.0135

Table 6 Effect of treatment on insulation resistance of castings

Treatment type	Current density (A/dm ²)	Insulation resistance (kΩ)	
		Sand-mould castings	Permanent-mould castings
J I S Type 5	0.5 1	0 0	0 0
J I S Type 6	1.5 3 6 9 15	0 100 100 100 0	0 100 150 250 250
Acidic solution	2	40	40

Fig. 2 Effect of treatment on corrosion of sand-mould castings

Fig. 3 Effect of treatment on corrosion of permanent-mould castings

Table 7 Effect of treatment on dimensional change of die-castings

Treatment type	Current density (A/dm ²)	Thickness before treatment (mm)	Thickness after treatment (mm)	Difference (mm)
J I S Type 5	0.5	2.42	2.42	0
	1	2.485	2.475	-0.01
J I S Type 6	1.5	2.45	2.46	+0.01
	3	2.425	2.445	+0.02
	6	2.70	2.698	-0.002
	9	2.453	2.451	+0.002
	15	2.726	2.736	+0.01
Acidic solution	2	2.538	2.628	+0.09

Fig. 4 Effect of treatment corrosion of die-castings

3) 絶 縁 性

Table8 に示すように、JIS 第5種は絶縁性がない。酸性水溶液処理のものは20 k Ω で少しある。第6種 3A/dm² は 80 k Ω でダイカストの中では一番よいが、それ以上となると皮膜がはがれるため、部分的に絶縁性が失われる。

5. 総 括

1) 金型・砂型鋳物では、JIS 第6種 6 A/dm² は全

Table 8 Effect of treatment on corrosion and insulation resistance of die-castings

Treatment type	Current density (A/dm ²)	Gas volume (cc/cm ²)	Insulation resistance (k Ω)
J I S Type 5	0.5	0.815	0
	1	2.155	0
J I S Type 6	1.5	(2.76)	80~ 0
	3	1.205	80
	6	(2.68)	0~80
	9	(2.82)	0~70
	15	(3.58)	0~70
Acidic solution	2	0.019	20

然腐食されないのが最もよいが、寸法のうるさいものは JIS 第6種 3A/dm² でよいと思われる。

2) 板材では JIS 第6種 1.5, 3, 4.5 A/dm² の電流密度で陽極酸化処理したものがよく、とくに1.5A/dm² のものは、その処理による寸法変化が少ないので一番よい。

3) ダイカストとなると、どうしても Dow の酸性水溶液による陽極処理を行わないと耐食性が落ちるので、寸法変化はある程度犠牲にせざるをえない。

4) 一般的に JIS 第6種の処理はもつともよく、寸法変化は大きいけど Dow の酸性水溶液はまあまあといったところ、JIS 第5種となると相当に性能が落ちる。

5) JIS 第5種では1A/dm²、第6種では砂型、金型鋳物で 9 A/dm²、板およびダイカストで 6 A/dm² で皮膜が剝離するので、電流密度が高過ぎるといけない。

本報告はマグネシウム陽極酸化委員会の研究の一部である。