マグネシウムの陽極酸化における放電皮膜の特性*

荷見 昭夫**・糸井 康彦**・佐藤 栄一***

Characteristics of electric discharge film on magnesium anodic oxidized*

UDC : 669. 721 : 621. 794 : 539. 232

Akio HASUMI**, Yasuhiko ITOI** and Eiichi SATO***

A thick anodic film was formed on magnesium by anodizing in a concentrated KF solution. Sparks of electric discharge on magnesium were found in the anodizing process. The composition, characteristics and surface appearance of the film were examined by means of anodic polarization, X-ray diffraction, IRRS, interfacial impedance measurement and scanning electron microscopy. The film consists of KMgF_3 and MgF_2 . MgF_2 solved in NaCl solution reduces the corrosion rate of magnesium and acts as a film formation inhibitor. This film will protect magnesium from corrosion.

(Received February 21, 1980)

1. 緒 言

マグネシウムは、比重が小さく、重量あたりの比強度が大きいという利点はあるが、実用金属中では最も卑な金属に属し、腐食されやすい。この為実際に使用する場合は、耐食性を良くする目的で防食皮膜を形成させる必要があり、DOW 法等に代表される多くの方法がある^{1), 2), 3), 4)}。現在、特に六価クロムに代わる表面処理法が見直されつつあり、著者らは、これまでこのような見地に立つて、マグネシウムの防食皮膜について一連の研究を行なってきた^{5), 6), 7), 8)}。ここでは、フッ化物による皮膜において、従来の Fluorid Anodizing 法^{3), 4)}より膜厚を厚くする為に、フッ化カリウム水溶液中で、陽極酸化と同時に放電を行ない皮膜を作製した。放電を行なうことにより皮膜は厚くなり、緻密になった。この皮膜の構造や性質について、界面インピーダンス法、X線回折法、赤外偏光反射スペクトル法、走査型電子顕微鏡観察などを通して検討するとともに、分極曲線、浸漬時の界面インピーダンス測定から皮膜の耐食性とそのインヒビター効果についても明らかにしたので報告する。

2. 実験方法

2.1 皮膜作製

供試材として、99.95%の高純度マグネシウム押し出

し材を用いた。この分析結果を Table 1 に示す。試片は、切断後、湿式エメリー紙1000番まで研磨し、アセトンで脱脂した。これをフッ化カリウム（無水）150g/lの水溶液中で、交流70Vを全波整流した脈流を用いて、50 A/dm²以上の電流密度で、15秒間、陽極酸化と同時に放電を行なわせた。これを水洗乾燥後エポキシポリアミド接着剤とパラフィンで1 cm²を残して被覆した。またインヒビター効果を調べるために、皮膜をつけない研磨だけの試料も用いた。陽極酸化の電源は、Fig.1 (a)に示した回路を用い、Fig.1 (b)のような全波脈流を用いた。波形の観察にはシンクロスコープを用いた。放電させた試料と放電させてない試料とを比較する目的で、一部の試料はフッ化カリウム濃度を50 g/lとして放電が起こらない条件で、同一の電圧（AC 70Vを整流）で陽極酸化を行ない放電なしの試料とした。

2.2 界面インピーダンスの測定

界面インピーダンス測定は、周波数を5Hz から1000Hzまでとし、印加する交流電圧は3 mVとした。試料に流れる電流とその位相差から、界面インピーダンスを求めた。測定に使用した液は、フッ化カリウムとフッ化マグネシウムを飽和させて用いた。フッ化物によるインヒビター効果を調べる為に、研磨しただけの試料を0.5M食塩水中と0.5M食塩水にフッ化マグネシウムを飽和させた溶液中に浸漬した時の界面インピーダンスを測定し

* 金属表面技術協会第58回学術講演大会 (53-11) にて発表。

** 宇都宮大学大学院 (宇都宮市)。Graduate School, Utsunomiya Univ. (Utsunomiya)。

*** 宇都宮大学工学部 (宇都宮市)。Faculty of Engineering, Utsunomiya Univ. (Utsunomiya)。

Table 1 Chemical composition (wt%)

Fe	Zn	Si	Mn	Al	Mg
0.005	0.025	0.005	0.008	0.005	99.95

Fig. 1 Illustration of circuit diagram and voltage-time curve.

た。測定は、25℃、静止状態、空気開放下において行なった。

2.3 X線回折

皮膜物質の同定を行なう為に、乾燥した皮膜試料の表面をナイフで注意して掻き取り、25 K V, 15 mA の条件でX線回折を行なった。

2.4 赤外偏光反射スペクトル (IRRS) の測定

赤外偏光反射スペクトル測定装置として、日本分光製の IRA-2 型に、PR-21 型偏光反射測定装置を装着して用いた。試片は各条件下で処理した後に、水洗、乾燥させて測定した。

2.5 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察

処理した試料を、日立 HSM-2 A 型走査型電子顕微鏡で観察した。

2.6 分極曲線の測定

分極曲線は、25℃、0.5 M 食塩水中で、ポテンシオスタットを用いて、掃引速度 8.33 mV/min で測定した。

3. 実験結果および考察

ここで作製した皮膜は陽極酸化しながら放電させて作るので、電流密度は初期において大きい、ほぼ 50 A/dm² 以上である。放電は最初線状の放電点が試料表面を移動し、次第に均等に分散した。放電は皮膜の弱い所で生じそれを消失させるように進行するので、放電が均一に行なわれて、皮膜の外観は欠陥の少ない均一の白色皮膜と

Fig. 2 Interfacial impedance diagrams.

(A): anodized in KF solution, (B): anodized and sparked in concentrated KF solution. Numbers: Hz

なつた。この時の膜厚は、処理時間 15 秒で 4 μm 以上であつた。フッ化カリウムは、他のフッ化物であるフッ化ナトリウム、フッ化水素アンモニウムなどより低い電圧で放電が起きた。放電は皮膜の Break-down 現象によつて起き⁹⁾、放電は一点に集中する傾向を示すが、フッ化カリウム溶液中では、放電は集中せず、安定した。この実験で使用した電源は、単相全波脈流であり、放電は、シンクロスコープの観察から、電圧の高い部分で起きているので 1 秒間に 100 回の回数で放電が発生、消失していることになる。この為に放電による電流の集中は少なくなつた。また放電が安定して分散し、集中しない理由として、放電によつて膜厚が増加し欠陥がなくなると考えられる。

3.1 皮膜の界面インピーダンス

界面インピーダンス測定法は、腐食の速度や皮膜の性質の研究において多くの情報を与えてくれる。皮膜の場合において、皮膜厚さは $1/\omega C_s$ に比例し、誘電損失を

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of film substance of magnesium anodized and sparked in concentrated KF solution.

Fig. 4 IRRS

(A): anodized in KF solution, (B): anodized and sparked in concentrated KF solution.

表わす $\tan \delta$, ($\delta=90-\theta$) は皮膜の性質を知る手掛かりとなる。通常 $\tan \delta$ が小さければ、皮膜の性質は絶縁性で、良好であるといえる。さらに $1/\omega Cs$, $\tan \delta$ の周波数による変化は皮膜の性質を詳細に知ることができ、表面の形状等の変化も知ることができる。Fig. 2 は作製した皮膜の界面インピーダンス測定結果である。Fig. 2 の(A)と(B)は同じ電圧で処理したものであるが、(A)はフッ化カリウムの濃度を低下させ放電が起きない条件で陽極酸化したマグネシウム試料の界面インピーダンスの線図である。Fig. 2 (B)はフッ化カリウムが 150g/l の高濃度での放電が起きる条件で作製した皮膜試料の界面インピーダンス線図である。なお、以下に示す Fig. 4 の(A)および(B)も Fig. 2 の(A)および(B)と同じ処理を行なった試料である。放電により生成した皮膜の位相角も $1/\omega Cs$ も共に増加している。 $\tan \delta$ と膜厚に相当する $1/\omega Cs$ が増加していることにより、皮膜は放電後に厚くなり、絶縁性の良い皮膜になることが分かる。これより皮膜は放電によって厚くなり、皮膜の耐電圧が高くなるために、より放電が集中しにくくなる。

3.2 X線回折による皮膜物質の同定結果

Fig. 3 に示したように、放電された試料の皮膜は MgF_2 , (○印) と $KMgF_3$, (△印) からなる⁸⁾ マグネシウムのフッ化物であることを確認した。また両物質の回折ビ

Photo 1 Scanning electron micrographs of magnesium surface anodized and sparked in concentrated KF solution.

Fig. 5 Anodic polarization curves in 0.5 M NaCl solution.

(A): anodized in KF solution, (B): anodized and sparked in concentrated KF solution.

ークはシャープなピークなので結晶性からなっていると考えられる。一方放電させない皮膜では皮膜の厚さが薄く集めることが難しく、測定できなかった。

3.3 IRRS 測定の結果

Fig. 4 には放電の起きない条件で作製した皮膜と放電させた皮膜の試料表面の IRRS 測定結果を示した。1300 cm^{-1} 以上では、両者とも吸収ピークがほぼ一致しているが、1100 cm^{-1} 以下に相違があり、放電させない試料の 600 cm^{-1} の吸収ピークは MgO か $MgOH$ の吸収によるものと思われ、放電させた試料では、この吸収ピークが消失している。これは、放電させない陽極酸化では表面の一部にマグネシウム酸化物が存在していることを示しており、これが高電圧での放電によりフッ化物へと変化したことがわかる。前述のX線回折結果からも放電させた試料のものには、 $Mg(OH)_2$ 等の化合物は

Fig. 6 Time variations of $1/\omega \cdot C_s$ at 1000 Hz. (A): anodized in KF solution, (B): anodized and sparked in concentrated KF solution.

Fig. 7 Interfacial impedance diagram of magnesium in 0.5 M NaCl solution after 5 min.

見いだされていない。

3.4 SEM による観察結果

Photo 1 に示すように放電させたマグネシウムの試料表面は、きわめて不規則な凹凸が観察され、放電が起きた所と思われる深くくぼみが、各所に観察される。

3.5 分極測定の結果

Fig. 5 には作製した試料を0.5M食塩水中でアノード分極測定結果を示した。ここには示していないが皮膜のないマグネシウムは、食塩水中に浸漬すると同時に孔食を発生し、腐食が進んでしまった。一方 **Fig. 5** のように皮膜があると耐食性は良くなり、放電した皮膜では自然電極電位も、 -1.575 V (vsS. C. E.) となりマグネシウムの孔食電位 -1.7 V (vsS. C. E.) よりも貴となった。これからかなり耐食性の良い皮膜ができていることが分かる。

3.6 浸漬による皮膜の界面インピーダンス変化

Fig. 6 は放電によりできた皮膜試料を、0.5M食塩水中に浸漬した時の $1/\omega C_s$ の時間変化である。皮膜の厚さに相当する $1/\omega C_s$ は最初の10分間において急激に減少し、それ以降は徐々に減少する。フッ化マグネシウムとフッ化カリウムを飽和させた溶液においては、このような減少はないので、皮膜溶解による減少と考えられる。 $1/\omega C_s$ の減少の傾きから皮膜の上層は水に溶解する速度が大きい物質であり、皮膜の下層は溶解速度の小さい物質であることが分かる。 F^- イオンの皮膜貫通力は大きく⁹⁾、

Fig. 8 Interfacial impedance diagrams of magnesium.

(a): after 3 hr in 0.5 M NaCl solution. (b): after 7 hr in 0.5 M NaCl solution saturating MgF_2 .

陽極酸化反応はフッ素とマグネシウムの反応であるから下層は、溶解度の小さいフッ化マグネシウムであり、一方上層部は、陽極酸化と放電によりバルク中のフッ化カリウムが熱反応して皮膜に取込まれて化合し、溶解度の大きいフッ化マグネシウム-フッ化カリウムができたと考えられる。 $1/\omega C_s$ は膜厚に相当するので、**Fig. 6**の折れ曲がる所の比から、2つの層の厚さの比は約1:3となる。X線回折における両物質によるピークは相対して同じくらいで、ほぼ1:1の割合で皮膜ができているように見えるが、X線回折の試料は皮膜表面を集めているから、表層部が濃縮されているので、実際の皮膜は厚さの1/4が溶解度の大きい KMgF_3 で3/4が MgF_2 できていると考えられる。

3.7 皮膜物質のインヒビター効果

食塩水中においてマグネシウムは孔食を起こし、腐食しやすい。ゆえに皮膜なしのマグネシウムを食塩水中に浸漬した初期の界面インピーダンスは、**Fig. 7**のように半円状のインピーダンス軌跡を描く。金属表面で腐食反応が起きている時の界面インピーダンスの軌跡(Cole-Cole plot)は半円となり、交流の電圧を3mVと小さくし、かつ周波数を低くしていくと、半円は横軸に交わる。このような半円を描く場合は電荷移動が反応律速であり、腐食速度に相当する腐食電流は半円の直径に反比例する¹⁰⁾。**Fig. 8 (a)**はマグネシウムを食塩水中に浸漬して3時間経過した時の軌跡である。半円は、はるかに小さくなっており、全面が孔食となった。一方食塩水中に微量の F^- イオンが存在すれば孔食は起きにくく、孔食の進行も遅くなると思われたので、この実験で作製した皮膜の主成分であるフッ化マグネシウムを食塩水に添加して孔食の進行を調べた。皮膜なしのマグネシウムをフッ化マグネシウム飽和の食塩水に浸漬した初期の界面インピーダンスの軌跡は**Fig. 7**とほぼ同じであつたが、全面が孔食になるまでは7時間を要し、はるかに孔食の進行速度は遅く、この時の界面インピーダンスの軌跡は

Fig. 8 (b) となり, (a) と比較して半円の直径は大きい。また低周波においても横軸と交わらず, $1/\omega Cs$ による容量成分の立ち上がりがある。これは溶解しているフッ化マグネシウムのフッ素イオンが表面に吸着してフッ化マグネシウムによる皮膜を形成しインヒビターとして働いていると考えられる。フッ化マグネシウムの水への溶解度は 0.0076 g と小さいが, マグネシウムの塗装下地としてフッ化物の皮膜を形成させれば, 塗膜が破壊されてマグネシウムに孔食が発生しても, フッ化物の皮膜が徐々に溶出して孔食の進行を遅らせ, また塗膜下腐食も抑制すると思われるので, フッ化物による皮膜は有効であろう。

4. 結 論

(1) フッ化カリウム濃度 150 g/l 以上の水溶液中において, 脈流電源を用いてマグネシウムを陽極酸化と同時に放電することにより, 絶縁性の良い厚いフッ化物の皮膜が得られた。

(2) 皮膜物質の X 線回折とインピーダンスの測定結果から, 皮膜は MgF_2 と KMgF_3 の二層からなる結晶性の皮膜である。

(3) この皮膜の SEM 像から数 μm 程度の凹凸を有する表面形態を示し, 塗装下地としても良好であると思われる。

(4) 食塩水中での分極測定より, 作製した皮膜は, マ

グネシウムの耐孔食性を良くした。

(5) マグネシウムに孔食が起きても, このようにしてつくった皮膜は徐々に溶出して孔食の進行を抑制するインヒビター効果があることが分かった。フッ素イオンは皮膜形成のインヒビターとして働き, 孔食の成長速度を遅くした。

謝 辞

本実験の遂行にあたり, 走査型電子顕微鏡の撮影に協力していただいた古谷郁子さんに感謝します。

なお, 本研究は財団法人軽金属奨学会の御援助のもとに行なわれたものであり, ここに深甚の謝意を表わします。

5. 文 献

- 1) 佐藤: マグネシウムマニュアル, マグネシウム委員会 (1975), 95.
- 2) 金属表面技術協会編: 金属表面技術講座 8. 陽極酸化 (1971), 281.
- 3) L. F. Spencer: *Metal Finishing*, **69** [9] (1970), 53.
- 4) L. F. Spencer: *ibid*, **69** [10] (1970), 52.
- 5) 村上, 佐藤: 軽金属, **27** (1977), 71.
- 6) 村上, 佐藤: *ibid*, **27** (1977), 397.
- 7) 村上, 佐藤: *ibid*, **28** (1978), 66.
- 8) 村上, 佐藤: *ibid*, **28** (1978), 483.
- 9) 馬場: 金属表面技術, **30** (1979), 44.
- 10) 水流, 春山: '78 春期学術講演大会予稿集 (腐食防食協会) (1978), 149.