研究ノート

酸性浴を用いたマグネシウム合金陽極酸化皮膜の組成と表面状態

千 正男*・高谷松文*・松永正久*

Film composition and surface appearances of anodized
magnesium alloy in acidic baths

Qian ZENGNAO*, Matsufumi TAKAYA*
and Masahisa MATSUNAGA*

(Received December 2, 1988)

1. 緒 言

マグネシウムの陽極酸化皮膜は塗装下地、耐蝕性、耐磨耗性を付与する表面処理法として工業的に応用されている。この陽極酸化皮膜の形成は酸性あるいはアルカリ性浴で行われており、電源には多くの場合交流電源が使用されている。そして、それぞれの皮膜特性を利用した実用がなされている。

これらの電解浴から得られた皮膜の組成は、AC, DC 電解により NH_4HF を成分に有機塩を添加した浴¹⁾, NaOH 浴²⁾ および KOH を主成分とした浴^{3)~5)} からの皮膜について検討されているが、その報告は断片的なもので詳細に検討されたものは少ないようである。

本研究は交流電源を用いて酸性浴から形成した酸化皮膜について、電解条件と皮膜組成および表面状態について検討したものである。

2. 実験方法

陽極酸化処理浴組成は Table 1 に示すように NH_4HF を主成分に H_3PO_4 および $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Dow 17 法相当) を添加した 2 種類の酸性浴を用いた。これら浴の建浴の試薬はいずれも 1 級試薬である。

試料は Table 2 に示すような化学組成の Mg-Mn 合金 (M1) で Al 含有量が著しく少ない押出材である。電解実験用試料は $20 \times 15 \times 0.6$ mm の寸法でエメリー紙 #800 まで機械的な研磨し、さらにバフ研磨仕上げ後アセトンで脱脂処理してただちに電解浴に挿入した。浴温度

Table 1 Bath composition

	Bath A	Bath B
NH_4HF	232 g/l	282 g/l
H_3PO_4	88 g/l	88 g/l
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0 g/l	100 g/l

Table 2 Chemical composition of magnesium alloy

Chemical composition (%)							
Fe	Si	Zn	Mn	Cu	Ni	Al	Mg
0.005	0.003	0.014	0.82	0.001	0.001	17 ppm	Bal.

は 20, 40, 60 および 80°C で $\pm 2^\circ\text{C}$ の精度で調節した。交流電源はスライダック (100 V, 2 kW) を用い、それぞれ所定の電圧に調節した。皮膜の形成法はブレークダウンを伴う電圧で処理を行い、そのときの電流密度は $5 \sim 50 \text{ mA/cm}^2$ の範囲である。皮膜の厚さは断面の SEM 写真よりもとめた。

皮膜組成同定用皮膜の形成は所定の電解条件で 100 分間処理を行い、水洗、乾燥後 X 線回折 (Cu ターゲット, 30 kV, 10 mA) を行った。また所定の電解条件で形成した皮膜表面の観察は SEM によって観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 電解時間と皮膜厚さ

陽極酸化皮膜の電解時間による厚さの浴種による変化

* 千葉工業大学 (習志野市)。Chiba Institute of Technology (Narashino-shi, Chiba)。

の一例を示したのが Fig. 1 である。A 浴では酸化皮膜の成長は B 浴に比較して著しく小さく、厚い皮膜の形成には $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 塩の添加は有効である。

この皮膜形成の要因については十分に検討を行っていないが、筆者等は KOH-KF-Al(OH)_3 のアルカリ浴からのマグネシウム合金への皮膜形成がブレイクダウン現象を伴うことによって厚い皮膜形成が可能であることを報告⁵⁾している。A 浴での皮膜形成はふっ化物系塩のち密で、しかも絶縁性が高く²⁾、そのためブレイクダウン現象は微弱なもので、それに対して B 浴からのものはクロム塩が関係する不働態皮膜の形成が考えられ、A 浴からの皮膜より絶縁性が低いため、ブレイクダウン現象が活発になり、厚い皮膜の形成となることが考えられる。またブレイクダウン現象を伴ったときの皮膜表面は A 浴からのもののがち密なのに対して B 浴からのそれは無数の大きな孔が観察されており、添加金属塩が電極表面で反応することで皮膜の電導性を改善するため、ブレイクダウン現象が皮膜表面に発生しやすくなり、結果として厚い粗面となることが考えられる⁶⁾。

3.2 皮膜の X 線回折

上述のように A 浴からの皮膜が薄いため、X 線回折の諸条件を考慮して B 浴からの皮膜について同定を行った。Fig. 2 は B 浴で所定の電圧で形成した皮膜の X 線回折の結果を示す。

ブレイクダウンを伴う条件下で形成した皮膜からは Cr_2O_3 、スピネル構造の MgCr_2O_4 および MgF_2 、 Mg_2PO_4 、 MgO のピークが認められるが、浴温度と印加電圧によって皮膜の組成が変化している。

印加電圧が低い (60 V, 80 V) 時は浴温度の高い

(80°C) 場合、Mg のピークが強く現れ、これは皮膜が薄いことが考えられる。また皮膜には Cr_2O_3 の成分が認められない。さらに印加電圧を高く (100 V) としたときは皮膜が厚くなるため Mg 成分が認められなく、 Cr_2O_3 、 MgCr_2O_4 、 MgF_2 成分が強く現れている。また皮膜表面の色彩は暗緑色を呈し、 Cr_2O_3 成分が多く含有していることが考えられる。

印加電圧が高く、浴温度が低い場合、スピネル構造の MgCr_2O_4 のピークが認められるが、さらに浴温度が 40°C, 100 V の皮膜からは MgCr_2O_4 のピークが認めら

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of anodized coating of magnesium in bath B (for 100 min).

Fig. 1 Relation between thickness of film and coating time in acidic baths (at 80°C, 100 V, 100 min).

Fig. 3(A) SEM observation of anodized magnesium surface in bath A (at 80°C, 100 V, 100 min).

Fig. 3(B) SEM observation of anodized magnesium surface in bath B. (a): at 20°C, 100 V, (b): at 40°C, 100 V, (c): at 60°C, 100 V, (d): at 80°C, 60 V, (e): at 80°C, 80 V, (f): at 80°C, 100 V.

れるものの Mg_2FPO_4 成分は検出されない。

3.3 酸化皮膜の表面状態

Fig. 3は陽極酸化皮膜の表面状態をA浴からの一例(A)およびB浴で所定の浴温度、電圧で100分間処理(B)したものを示す。

A浴からの表面は図に示したように多数の微細粒が観察されている。B浴での浴温変化による表面状態は低い20°Cの場合、部分的に塊状成長した皮膜で、40°Cと高くすると表面が粒状で多数の孔が認められ、この傾向は浴温60°Cでも同様である。浴温80°Cとしたときの印加電圧の変化による皮膜表面は60Vで比較的平滑な微細孔が認められるが、電圧を80, 100Vと高めると孔径は大きくなり、より粗面化する。

4. 結 言

NH_4HF_2 を主成分に H_3PO_4 および $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 塩添加による酸性浴からマグネシウム合金(M1)を用い、AC電源によってブレークダウン状態を保持しながら陽極酸化皮膜を形成し、皮膜組成の同定および表面観察を行った結果、以下のことがわかった。

(1) NH_4HF_2 に H_3PO_4 を添加した浴からの陽極酸化皮膜の成膜速度は著しく小さいが、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 塩を添加することで改良される。

(2) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 添加浴を用いブレークダウンを伴う高い電圧下での厚い皮膜の組成は Cr_2O_3 , MgCr_2O_4 , MgF_2 , Mg_2FPO_4 および MgO の混合相を形成している。

(3) 印加電圧と浴温度の高い (100 V, 80°C) ときの皮膜は Cr_2O_3 が多く, そのため表面は暗緑色を呈する。

(4) スピネル構造の MgCr_2O_4 は浴温度の高低に拘らず印加電圧の高いときに生成される。

(5) 酸化皮膜表面は浴温度の低い場合, 微細な孔が観察されるが浴温度, 印加電圧が高くなるに従って孔が大きくなり, 表面が粗くなる。

本研究は(財)軽金属奨学会の御援助のもとに行われたものであり, ここに深甚の謝意を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) A. E. Yaniv, H. Schick: *Plating*, **58** (1968), 1295.
- 2) E. F. Emely: *Principle of Magnesium*, Pergamon Press, New York, (1966), 114.
- 3) 小林和一, 平沢良和, 高畑 覚: 軽金属学会第66回春期大会講演概要 (1984), 175.
- 4) S. Fukushi, M. Takaya: *Springer Series in Chemical Physics* 44, Springer-Verlag (1984), 175.
- 5) 高谷松文: 軽金属, **37** (1987), 581.
- 6) 加藤正義: 金属表面協会関東支部第8回講演会資料, (1986), 4.