研究論文

硫酸アルミニウム添加溶液にて陽極酸化した
AZ91D マグネシウム合金の腐食挙動

佐藤 文博*・浅川 義彦*

Corrosion behavior of magnesium alloy AZ91D anodized
in aluminum sulfate added solution

Fumihiko SATO* and Yoshihiko ASAKAWA*

Corrosion behavior of diecast magnesium alloy AZ91D-F anodized in $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ added solution (Dow17) has been investigated by salt spraying test (SST). Both weight loss and estimated maximum corrosion depth decreased with increasing $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ content and with increasing duration of SST. Corrosion area ratio, however, was independent of the amount of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. X-ray diffraction, EDX and ESCA analyses showed that the anodizing film consisted of Cr_2O_3 , MgF_2 and NaMgF_3 , and that silicon oxide deposited on the anodized film by sealing treatment, in which not only chemical composition of the film but also the deposition behavior of silicon oxide depended on the amount of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. The addition of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ decreased the coupling current between anodized specimen and mechanically polished one, down to about one tenth of the initial value.

Keywords: corrosion, magnesium alloy, anodizing, SST

(Received July 7, 1993)

1. 緒 言

我々は、既報^{1),2)}において、マグネシウム合金の代表的な表面処理として使用されているクロメート (Dow7) および陽極酸化 (Dow17) を施した AZ91D-F ダイカスト材の塩水噴霧環境下における腐食挙動について検討した。その結果、封孔処理を施した陽極酸化 Mg 合金が最も耐食性に優れること、また、陽極酸化マグネシウム合金の腐食挙動は、陽極酸化皮膜と素地である Mg 合金との間のガルバニック機構により考察できることを報告した。これらの結果より、陽極酸化皮膜構造の変化に伴い、ガルバニック機構を変化させ、陽極酸化マグネシウム合金の耐食性をさらに向上できることが推察されるが、これまで陽極酸化皮膜の変化に関する報告は数少ない^{3),4)}。

そこで本報では、硫酸アルミニウムを添加した溶液にて処理した陽極酸化マグネシウム合金の塩水噴霧環境下

における腐食挙動について、その皮膜構造の変化および電気化学的挙動との関連より検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料

供試材料は、ホットチャンバ法にて作製した **Table 1** に示す化学成分の AZ91D-F ダイカスト材 (幅50 mm, 長さ100 mm, 厚さ3 mm) を原板とし、そのダイカスト表面をフライス盤にて表面より約0.3 mm の深さまで切削加工を施し、ダイカスト皮膜を除去した。その後、**Table 2** に示す表面処理条件⁵⁾に従い、アルカリ脱脂後、硫酸アルミニウム添加量 (0, 15, 30, 50 g/l の4段階) の異なる陽極酸化溶液にて処理をおのおの施し、以下の各試験にそれぞれ供した。なお、以下の結果においては、便宜上硫酸アルミニウムの添加量に従い記号を A-0~A-50 と示した。また、特に断わらない限り、陽極酸化皮膜厚は約60 μm とし、すべての供試材料には封孔処理

* (株)神戸製鋼所アルミ・銅事業本部アルミ研究部アルミ基礎研究室 (神戸市)。Fundamental Research Section, Aluminum Research Dept. Aluminum & Copper Div. KOBE STEEL, LTD.

Table 1 Chemical compositions of magnesium alloy tested (mass%)

	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe
AZ91D-F	8.26	0.64	0.16	0.01	0.005	0.001	0.005

Table 2 Surface treatment conditions

Treatment	Composition	Condition
Alkaline degrease	NaOH 37 g/l (Na ₃ PO ₄) · 12H ₂ O 10 g/l	363 K, 360 s
Anodizing	NH ₄ HF ₂ 360 g/l Na ₂ Cr ₂ O ₇ 100 g/l H ₃ PO ₄ 0.09 l/l Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14-18H ₂ O 0~50 g/l	358 K, 2.7 × 10 ² A/cm ² , 900 s
Sealing	Na ₂ SiO ₃ 50 g/l	368 K, 900 s

を施した。

2.2 耐食性評価

耐食性は、塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) より求めた発錆時間、腐食減量、推定最大侵食深さおよび腐食面積率にて評価した。評価面積はテフロン製絶縁テープにより被覆し、28 × 10⁻² m² (幅40 mm, 長さ70 mm) とした。発錆時間は、塩水噴霧試験開始後初期10 h までは1 h 間隔に、また、その後は約24 h 間隔に目視観察し、発錆が認められた時間より求めた。腐食減量は、塩水噴霧504 h にて形成した腐食生成物を368 K の150 g/l CrO₃ 溶液中に浸漬して除去し、塩水噴霧試験前後の重量差より求めた。推定最大侵食深さは、極値解析法により求めた⁶⁾。すなわち、腐食生成物除去後の各試料について、28 × 10⁻² m² (幅40 mm, 長さ70 mm) の評価面積内を、均等に縦横3分割ずつ合計9分割にし、各エリア内の最大侵食深さを極値プロットし、再帰期間500として推定最大侵食深さを求めた。腐食面積率は、腐食生成物除去後の総腐食エリアの評価面積に対する割合を画像解析により求めた。

2.3 陽極酸化皮膜の解析

X線回折により陽極酸化皮膜の構造を同定した。SEM/EDXにより陽極酸化皮膜の表面観察および皮膜中に存在する元素を分析した。また、ESCAにより陽極酸化皮膜中の主要元素の化学結合状態を解析した。

2.4 電気化学的評価

塩水噴霧試験前の各供試材料について、アノードおよびカソード分極曲線を測定した。測定は、308 ± 1 K の非脱気5% NaCl 溶液に600 s 間浸漬の後、掃引速度1

Fig. 1 Effect of Al₂(SO₄)₃ addition on weight loss, estimated maximum corrosion depth and corrosion area ratio of anodized AZ91D.

mV/s の条件で実施した。また、硫酸アルミニウム添加量を変えた陽極酸化材と機械加工材との間に生じるカップリング電流およびカップリング電位、各試料の単独電位の経時変化をそれぞれ測定した。測定は、上記の電位-電流曲線測定と同様の条件で実施した。

3. 結果と考察

3.1 耐食性評価結果

陽極酸化処理 (Dow17) は、マグネシウム合金の耐食性改善に有効であり、けい酸ナトリウムによる封孔処理を施すことにより、さらにその効果の向上することは既報^{1),2)}にて報告した通りである。

以下に処理溶液中への硫酸アルミニウム添加量を0~50 g/l の範囲で変化させた場合 (A-0~A-50) の塩水噴霧試験504 h 後の耐食性評価結果を示す。いずれの供試材料も、既報¹⁾にて述べた結果と同様に約50 h で見かけ上の発錆が観察され、発錆時間に及ばず硫酸アルミニウム添加量の依存性はほとんど認められなかった。また、その腐食形態はいずれも点状の錆であり、発生分布もまた既報¹⁾にて述べた結果と同様であった。

Fig. 1に腐食減量、推定最大侵食深さおよび腐食面積率それぞれに及ぼす硫酸アルミニウム添加量の影響を、また、**Fig. 2**に腐食減量、推定最大侵食深さの経時変化を示す。腐食減量、推定最大侵食深さはともに、硫酸アルミニウム添加量の増加に伴い減少する傾向が認められたため、処理溶液中への硫酸アルミニウムの添加により、陽極酸化マグネシウム合金の耐食性は向上することが判明した。また、両者の結果はともに、A-0~A-50の

Fig. 2 Time dependence of weight loss and estimated maximum corrosion depth of anodized AZ91D.

いずれの供試材料においても、試験時間の経過に伴い直線的に増加する傾向が認められた。ちなみに最も耐食性に優れた A-50 は、A-0 に比較して、腐食減量において約 30%、最大侵食深さにおいて約 25% の耐食性の向上が認められた。一方、腐食面積率は、A-0 ~ A-50 のいずれの供試材料においても変化がほとんどなく、硫酸アルミニウム添加量の依存性が認められなかった。以上の耐食性評価結果より、硫酸アルミニウム添加量の増加に伴う腐食減量および侵食深さの低減が認められたのは、単に粒状電析物である陽極酸化皮膜の形態²⁾が、硫酸アルミニウムの添加による緻密化等により、腐食発生の起点となる数が減少したためではなく前報²⁾にて報告した陽極酸化皮膜と素地であるマグネシウム合金との間のガルバニック腐食機構のように、それ以外の電気化学的作用の影響していることが示唆される。

3.2 陽極酸化皮膜の構造解析結果

Fig. 3 に、A-0 および A-50 の陽極酸化皮膜の X 線回折結果を示す。陽極酸化皮膜は、硫酸アルミニウム添加量に依存することなく、 Cr_2O_3 、 MgF_2 、 NaMgF_3 を主成分とする無機物の混合物と同定された。この結果は、ESCA により Cr の酸化物およびマグネシウムのふっ化物が推定された結果と一致し、また、ESCA による深さ方向の分析において、Cr、Mg、F、O 等の各元素のピーク強度にはほとんど変化が認められず、厚み方向においても同一の組成であるものと思われる。しかし、これらの皮膜構成種の X 線回折ピーク強度比には、A-0 と A-50 の間で変化が認められ、A-50 では MgF_2 の強度の上昇が認められた。

Fig. 4 に、A-0 および A-50 の陽極酸化皮膜表面の

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of anodizing films of AZ91D.

SEM/EDX の結果を示す。SEM 写真より、A-50 の陽極酸化皮膜も A-0 と同様、粒状電析物の集合したものであるが、A-50 の粒と粒の間隙は A-0 ほど明確ではなく、やや滑らか、かつ緻密な形態へと変化する傾向が認められる。さらに EDX 分析より、A-50 の陽極酸化皮膜には、A-0 と同様に Cr、Mg、F、Na および P の存在が認められたが、それらの元素の強度比は A-0 と異なっており、Na、P の強度が著しく低下し、逆に Mg の強度の上昇が認められた。Fig. 3 に示した X 線回折結果において、陽極酸化皮膜は、 Cr_2O_3 、 MgF_2 、 NaMgF_3 を主成分とする無機物の混合物であると同定されたので、Cr、Mg、F、Na 元素はこれらの化合物として優先的に存在し、また、P は陽極酸化溶液の H_3PO_4 より含有されたものと考えられるため PO_4^{3-} として存在するものと仮定し、A-0、A-50 の陽極酸化皮膜について、EDX 分析のピーク強度よりこれらの化合物を定量した。その結果、Fig. 5 に示すように、 Cr_2O_3 の量は A-0、A-50 に差がほとんど認められないが、 MgF_2 の量は A-50 にて著しい増加が認められ、逆に、 NaMgF_3 の量は A-50 にて著しい減少が認められ、また、 PO_4^{3-} はやや減少し、この結果は、X 線回折にて認められた結果とおおむね一致する傾向にあった。以上の陽極酸化皮膜構造の解析結果を総合すると、硫酸アルミニウムを添加した溶液にて処理した陽極酸化皮膜の皮膜構成種は添加しない場合と変化はないが、その組成は異なることが判明した。また、Fig. 4 に示したように、A-50 においても封孔処理を施すことにより A-0 と同様、陽極酸化皮膜表面に Si 元素の存在することが認められた。ESCA による Si の結合エネルギーピーク値から、前報²⁾と同様、封孔処理は陽

Fig. 4 SEM/EDX photographs of anodizing surfaces.

Fig. 5 Atomic fractions of anodizing films of AZ91D.

極酸化皮膜表面上へのSiO₂の析出であると考えられる^{7),8)}。また、A-50のSi酸化物の析出状態は、A-0に比較してより面内に一樣であることが観察された。なお、ESCAによる解析においては、前報²⁾と同様、各元素ともチャージアップが生じたので、X線回折にて化合物の構造を確認したCrについて、Cr₂O₃標準値との差を求め、各元素の結合エネルギーを補正した。

3.3 電気化学的評価結果

硫酸アルミニウムを添加した場合の分極挙動は、アノ

Fig. 6 Time dependence of potentials, and galvanic potentials.

ード分極、カソード分極ともに傾向の要は前報²⁾に述べたA-0と同様であり、硫酸アルミニウム添加に伴う大きな変化は認められなかった。しかしながら、先に述べたように、腐食面積率の変化はほとんどないものの、腐食減量、推定最大侵食深さは硫酸アルミニウム添加量の増加に伴い減少するため、陽極酸化皮膜と素地との間に存在する電気化学的作用の変化していることが類推される。そこで、ガルバニック試験を試みた。

Fig. 6に面積比を陽極酸化/機械加工=1/1とした場合の、A-0およびA-50の陽極酸化材と機械加工材とのガルバニック電位測定結果を示す。いずれの場合も、機械加工材がアノード、陽極酸化材がカソードとなり、ガ

Fig. 7 Time dependence of galvanic current density.

ルバニック電流は機械加工材から陽極酸化材へと流れることが認められた。機械加工材の単独電位は、A-0, A-50ともに試験時間の経過に伴う変化がほとんど認められず、試験開始時より約 -1.5 V vs Ag/AgCl のまま一定の電位であった。また、カップリング電位も、硫酸アルミニウム添加の有無にかかわらず常に機械加工材と等しい電位を維持していた。一方、陽極酸化材の電位は、A-0, A-50ともに試験時間の経過に伴い急速に上昇し、A-50はA-0に比較してやや高いものの、両者とも機械加工材より約 0.3 V 高い電位でほとんど一定となった。これより、硫酸アルミニウムを添加した陽極酸化材A-50も、A-0と同様大きくカソードに分極された状態であるものと考えられる。

Fig. 7にFig. 6と同様、A-0, A-50の陽極酸化材と機械加工材とのガルバニック電流密度の経時変化を示す。ガルバニック電流密度も、Fig. 6に示した陽極酸化材の電位変化と同様、試験時間の経過に伴い急速に上昇したが、いずれも約 5 h後にはほとんど上昇が認められなくなった。しかし、その絶対値は大きく異なっており、硫酸アルミニウムを添加したA-50の電流密度は約 0.1 A/m²であり、A-0に比較すると約 $1/10$ に抑制される結果であった。

3.4 腐食挙動に関する考察

前述のFig. 3およびFig. 4に示したとおり、硫酸アルミニウムを添加した溶液による陽極酸化皮膜もまた、添加のない場合と同様、Cr₂O₃, MgF₂, NaMgF₃を主成分とするものであった。したがって、この陽極酸化皮膜も前報²⁾と同様、MgF₂がイオン結晶であることや、Cr₂O₃が半導体的性質を有すること^{9)~11)}等の理由により、硫酸アルミニウム添加のない場合と同様、カソード電流が比較的容易に流れることが類推される。事実、先のFig. 6およびFig. 7に示したように、硫酸アルミニウムを添加した溶液による陽極酸化材も、表面処理を施していない機械加工材に比較して貴な電位を示し、両者間に

は電位差によって生じるガルバニック電流が認められ、耐食性には、前報²⁾と同様、陽極酸化皮膜と素地とのガルバニック腐食が作用しており、腐食機構は無添加の場合と同様に考察できるものと考えられる。

一方、腐食面積率は、Fig. 1に示したとおり、A-0~A-50のいずれの供試材料においても変化がほとんどなく、硫酸アルミニウム添加量の依存性が認められず、発生点の分布も硫酸アルミニウム添加量の依存性が認められなかった。したがって、腐食箇所におけるマグネシウム合金素地のアノード面積も変化はないものと考えられる。

しかしながら、実際、硫酸アルミニウムを添加したA-50のガルバニック電流密度は、Fig. 7に示したように添加のない場合に比較して約 $1/10$ に抑制された。したがって、腐食箇所における腐食箇所のアノード電流密度は減少し、腐食減量、推定最大侵食深さともに抑制され、耐食性が向上したものと考えられる。

ここで、A-50のガルバニック電流密度がA-0に比較して約 $1/10$ に抑制されたのに対し、実際の耐食性は約 $1/3$ の抑制であった。この理由は、A-0~50のいずれの材料においても、塩水噴霧試験による腐食の発生時間および進行状況にほとんど相違が認められなかったことから、皮膜自身の耐食性に相違があるのではなく、A-50の腐食箇所における実際のガルバニック効果はガルバニック試験の場合より小さいためと推察される。

皮膜と素地であるマグネシウム合金の間に存在するガルバニック電流が、硫酸アルミニウムの添加により減少した理由としては、陽極酸化皮膜によるアノード腐食電流抑制効果の保持性が影響していることが推察される。陽極酸化表面上SiO₂は、カソードの分極抵抗を大きくする効果のあることが前報^{1),2)}にて確認されているが、分極挙動の測定は、腐食試験前の状態であるため、その測定において得られたカソード分極挙動は、あくまで陽極酸化皮膜の特性を相対的に比較したものでしかなく、硫酸添加の有無による差異を見出しにくく、実際の腐食挙動における陽極酸化皮膜の電気化学的挙動を完全に反映させているものではないと思われる。しかし、Fig. 7の結果より、ガルバニック試験によりカップリングを長時間にわたって実施した場合、そのカソード分極抵抗は変化したことが推察される。すなわち、硫酸アルミニウムを添加した陽極酸化皮膜は、陽極酸化表面上のSiO₂によるカソード分極抵抗増大の効果を、無添加の場合よりより安定に維持することができ、ガルバニック電流を抑制したものと考えられる。

また、カソード分極抵抗の安定化は、陽極酸化表面上へのSiO₂の析出が硫酸アルミニウム添加により一様になり、カソード面積が広く分散したことも影響している

ものと推察され、この SiO_2 の析出挙動には、硫酸アルミニウム添加に伴う陽極酸化皮膜組成の変化も関与しているのではないと思われる。

4. 結 言

硫酸アルミニウムを添加した溶液で陽極酸化したマグネシウム合金の腐食挙動について、陽極酸化皮膜構造、組成および電気化学的挙動との関連より検討し、以下の結論が得られた。

(1) 腐食減量、推定最大侵食深さは硫酸アルミニウム添加量の増加に伴い減少したが、腐食面積率は硫酸アルミニウム添加量に依存しなかった。

(2) 硫酸アルミニウム添加の有無にかかわらず、陽極酸化皮膜は、 Cr_2O_3 、 MgF_2 、 NaMgF_3 を主成分とする無機化合物の混合物であった。しかし、硫酸アルミニウムの添加によりこれらの成分比率は変化し、また、封孔処理による陽極酸化皮膜表面の SiO_2 析出状況に変化が認められた。

(3) 陽極酸化皮膜と素地であるマグネシウム合金との間に存在するガルバニック電流は、硫酸アルミニウム添

加により抑制され、腐食挙動は本モデルにより考察された。

参 考 文 献

- 1) 佐藤文博, 浅川義彦, 中山武典, 佐藤廣士: 軽金属, **42** (1992), 752.
- 2) 佐藤文博, 浅川義彦, 中山武典, 佐藤廣士: 軽金属, **43** (1993), 65.
- 3) 高谷松文: Gypsum & lime, 223 (1989), 390.
- 4) 千 正男, 高谷松文, 松永正久: 軽金属, **39** (1989), 300.
- 5) マグネシウム委員会: '90 マグネシウムマニュアル, (1990), 133.
- 6) 腐食防食協会: 装置材料の寿命予測入門, (1984).
- 7) Perkin Elmer: 500 Series ESCA Systems Ver. 3.0.
- 8) D. Briggs and M. P. Seach: Practical Surface Analysis Second Edition Vol. 1.
- 9) 大沢和哉: 新しいガラスとその物性, (1974), 612.
- 10) 日本化学会: 化学便覧 3 版, (1984), II-463, II-496.
- 11) 腐食防食協会: 防食技術便覧, (1990), 21.