研究論文

メタケイ酸ナトリウム-5-スルホサリチル酸溶液 からのマグネシウムの陽極酸化

山本宏明*, 松田紘明*, 三島正志*, 藤原 猛*, 香山滉一郎*

*兵庫県立大学 大学院工学研究科(〒671-2201 兵庫県姫路市書写 2167)

Anodizing of Magnesium in Sodium Metasilicate-5-sulfosalicylic Acid Aqueous Solution

Hiroaki YAMAMOTO*, Hiroaki MATSUDA*, Masashi MISHIMA*,
Takeshi FUJIWARA* and Koichiro KOYAMA*

*Graduate School of Engineering, University of Hyogo(2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2201)

Anodizing of magnesium was studied in sodium metasilicate aqueous solutions with and without 5-sulfosalicylic acid. We investigated the experimental conditions for the formation of magnesium anodic oxide films, such as the temperature of the solution, the cell voltage during anodizing, and the concentration of the 5-sulfosalicylic acid. It was found that the anodic oxide film varied at the temperature of 338 K, and that white-colored Mg-Si-O anodic oxide films formed at lower temperatures than 338 K with high voltage in $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium metasilicate aqueous solution. Addition of $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ of 5-sulfosalicylic acid to $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium metasilicate aqueous solution yielded hard and gray-colored Mg-Si-O anodic oxide films containing carbon and sulfur elements. In 5 mass% NaCl solution at 308 K, the gray-colored film sealed in boiling distilled water showed higher corrosion resistance than that of the white-colored film prepared in sodium metasilicate solution.

Keywords : Anodizing, Magnesium, Sodium Metasilicate Solution, Mg-Si-O Composite Oxide, 5-sulfosalicylic Acid

1. 緒 言

マグネシウムおよびその合金は軽量で比強度も高くリサイクル性が良いことや、ダイカストやチクソモールドなどの生産技術の進歩によって、自動車や航空機部品から電気製品、携帯機器などの日常の製品まで多岐にわたってその利用が注目されている^{1)~4)}。しかし、マグネシウムは電気化学的に卑であり、活性な金属であるため耐食性が悪く、陽極酸化をはじめ化成処理や塗装などの表面処理が不可欠である。マグネシウムの表面処理法のひとつとして陽極酸化に着目すると、Dow 17 や HAE 法などが代表として挙げられるが⁵⁾、排水処理、環境問題の観点から使用が望ましくないクロム酸塩やフッ化物が使用されている。近年、環境面に配慮してこれらの重金属塩やフッ化物を利用しないマグネシウムの陽極酸化法が研究されている^{6)~8)}。本研究においても、クロム酸塩、フッ化物を含有しない溶液からのマグネシウムの陽極酸化を試みることとした。

そこで、耐食性、耐摩耗性に優れた陽極酸化皮膜が作製可能なメタケイ酸ナトリウムを使用した UBE-5 法に着目した^{9),10)}。本報では、重金属塩やフッ化物を使用せず、メタケイ酸ナトリウム溶液を用いるマグネシウムの陽極酸化の基礎的な実験を行い、続いて有機物の 5-スルホサリチル酸を添加した結果について述べる。

2. 実験方法

陽極酸化に用いた溶液は、無水メタケイ酸ナトリウム (Na_2SiO_3 , 関東化学(株), 46.0–52.0% (as SiO_2)/47.0–53.0% (as Na_2O)) および 5-スルホサリチル酸・二水和物 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}\text{SO}_3\text{H} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 関東化学(株), 特級試薬) を所定量秤量し、蒸留水に溶解して調製した。溶液はいずれも pH が 12~13 であり、特に pH 調整はせず、溶液をそのまま実験に用いた。溶液が入ったビーカーをウォーターバス内の水中に設置し、液温はデジタル恒温器(アズワン(株), TR-1 A)と投げ込み式冷凍機(EYELA, ECS-0 SS)を併用することで制御し、溶液の攪拌を行いながら実験を行った。陽極には純度 99.97% マグネシウム板 ($1.5^t \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$) を用いた。このマグネシウム板表面を耐水研磨紙により研磨し、アセトンを用いて脱脂を行った。また、マグネシウム板は溶液に浸漬する部分が $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ となるようにマスキングした。陰極には $\phi 0.5 \text{ mm}$ のコイル状の白金線を用い、陽極-陰極間の距離は 20 mm になるように固定した。陽極酸化は、直流電源(松定プレジジョン(株), PLE-250-0.3)を用い、定電流電解により行った。

作製した陽極酸化皮膜の結晶構造および構成元素を、それぞれ X 線回折分析(株)リガク, RINT-2200) および X 線マイクロアナライザー (EPMA, 日本電子(株), JXA-8900 R) によ

り同定し, SEM(㈱日立製作所, S-2400)により皮膜の表面および断面観察を行った。

耐食試験は, メタケイ酸ナトリウム溶液から得られた試料, およびメタケイ酸ナトリウム溶液-5-スルホサリチル酸溶液から得られた試料と, これらを沸騰水中に3.6 ks 浸漬することで封孔処理を施した試料に対して行った。耐食試験に先立ち, 陽極酸化試料の酸化皮膜以外のマグネシウム素地部分はエポキシ系の樹脂を用いて被覆した。耐食性の評価は 308 K の 5 mass% 塩化ナトリウム水溶液中に試料を浸漬し, 腐食の過程を観察することで行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 メタケイ酸ナトリウム溶液からのマグネシウムの陽極酸化

$2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のメタケイ酸ナトリウム水溶液を用いてマグネシウムの陽極酸化を試みた。溶液温度は特に制御せず室温(約 300 K)とし, 電流密度 $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ において定電流電解を行った。陽極酸化中の極間電圧および溶液温度の変化を図 1 に示す。通電開始後, 電圧は 80 V まで上昇し, $\pm 2 \text{ V}$ 程度の変動はあるものの, 平均的な電圧は図 1 に示したように徐々に上昇した。アノードのマグネシウム表面には酸素発生が見られ, 通電開始後約 55 V を越えると, 火花放電による小さなスパークが多数観察された。このスパークは皮膜の絶縁破壊によるもので^{6),8),11)}, マグネシウム上のランダムな位置に発生し, 火花放電とともに白色皮膜の生成が確認できた。この火花放電のため, 溶液の温度は通電開始後から上昇し続けたが(ただし, 本実験時の溶液量は 50 mL), 溶液温度が 338 K に達すると, 電圧は $4 \pm 1 \text{ V}$ に激減し, スパークは見られなくなった。その後, マグネシウム上で先に生成していた白色の皮膜の一部ははく離し, 変わって灰色の皮膜が生成した。このことからメタケイ酸ナトリウム溶液の温度および電圧によって生成するマグネシウム陽極酸化皮膜が変化する

Fig. 1 Change of temperature and cell voltage during Mg anodizing in $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium metasilicate aqueous solution at $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

と考えられる。

そこで, 溶液温度を 348 K および 278 K とし, 電流密度 $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の条件でマグネシウムの陽極酸化を行い, 生成皮膜の違いを確認した。図 2 に各溶液温度での陽極酸化中の極間電圧変化を, 図 3 に通電量 $2.5 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ (0.5 ks) で得られた陽極酸化皮膜成分を X 線回折分析により同定した結果を示す。348 K においては通電直後から低い電圧 ($4 \pm 1 \text{ V}$) で推移し, 灰色で薄い皮膜が生成した。図 3 (a) からこの皮膜は主に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ で, MgO も含有することがわかる。陽極酸化初期に生成した絶縁性の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ がそのまま成

Fig. 2 Change of cell voltage during Mg anodizing in $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium metasilicate aqueous solution at $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ at the temperatures of (a) 348 K and (b) 278 K.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the anodic films prepared in $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium metasilicate aqueous solution at $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ for $2.5 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ at the temperatures of (a) 348 K and (b) 278 K. ● : Mg, ○ : MgO , △ : $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

長したと考えられる。一方、278 K においては通電後、約 30 秒程度で極間電圧は高くなり、スパークを伴いながら 80 V 以上の高い電圧で推移し、348 K で得られた皮膜より厚く硬い白色の皮膜が生成した。この白色の皮膜は図 3 (b) から MgO を含むことがわかるが、25° 付近のブロードなピークから非晶質な物質の生成も推測される。同試料表面に対して EPMA 元素分析を行ったところ、マグネシウム、ケイ素、酸素が検出されたことから、白色の皮膜は Mg-Si-O 複合酸化物であることがわかった。これは、陽極酸化初期において極間電圧が約 80 V まで変化する間に生成した絶縁性の皮膜 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ と推測する) が絶縁破壊を起こし、スパークとともに溶液中のケイ酸アニオンを皮膜に取り込んだためと考えられる。すでに報告があるようにスパーク下のアノード表面温度は非常に高温になるため MgO と Mg_2SiO_4 が溶融し、硬い皮膜が生成したと推測する^{6),8)~12)}。

メタケイ酸ナトリウム単独溶液では、338 K より低い溶液温度において、絶縁破壊をとまなうような高い電圧下で陽極酸化を行うと、白色で厚い Mg-Si-O 酸化皮膜が得られることがわかった。

3. 2 メタケイ酸ナトリウム-5-スルホサリチル酸溶液からのマグネシウムの陽極酸化

3. 2. 1 陽極酸化条件

メタケイ酸ナトリウム溶液にアルミニウムの着色陽極酸化でも使用される 5-スルホサリチル酸を添加し¹³⁾、耐食性・耐摩耗性に優れた酸化皮膜の作製を試みた。前述したように溶液温度は 338 K 以下であれば、白色の Mg-Si-O 酸化皮膜が生成するが、溶液とりわけアノード電極近傍の温度上昇を考慮して、338 K より十分低い 278 K で実験を行った。

$2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ メタケイ酸ナトリウムに、5-スルホサリチル酸を濃度が $0.01 \sim 0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ となるように添加した

Fig. 4 Change of cell voltage during Mg anodizing in $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium metasilicate - 5-sulfosalicylic acid aqueous solutions at $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ at 278 K.

278 K の各溶液において、電流密度は後述する濃い灰色の皮膜の生成状態がよかった $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、通電量はその皮膜がアノード表面にほぼ均一に生成する $6.0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ とし、定電流電解によりマグネシウムの陽極酸化を行った。メタケイ酸ナトリウム単独溶液も含め、各溶液における陽極酸化中の極間電圧変化を図 4 に示す。いずれの溶液においても、陽極酸化中は前述したメタケイ酸ナトリウム単独溶液と同様に火花放電によるスパークが観察された。5-スルホサリチル酸濃度が $0.01 \sim 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液では、陽極酸化中の極間電圧はメタケイ酸ナトリウム単独溶液より若干高いものの、5-スルホサリチル酸濃度に依存せず、いずれも約 85 V から約 92 V へと推移した。得られた皮膜は目視の限りではメタケイ酸ナトリウム単独溶液から得られた白色の Mg-Si-O 酸化物と変わりはない。5-スルホサリチル酸の濃度が $0.10 \sim 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液では、濃度に応じて陽極酸化中の極間電圧は上昇し、スパーク時の極間電圧の変動は $\pm 5 \text{ V}$ とやや大きくなった。スパークとともに生成が確認できる皮膜は灰色を帯び、その色合いは濃度に応じて濃くなることが観察された。これはアノード上に 5-スルホサリチル酸のアニオン種が吸着・分解するため電圧が高く、電圧変動も大きくなり、5-スルホサリチル酸の成分が皮膜に取り込まれるため濃い灰色の皮膜が生成したと考えられる。なお、5-スルホサリチル酸の濃度が $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液からは、電流密度 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、通電量 $6.0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ の条件下では、約 $55 \sim 60 \mu\text{m}$ の陽極酸化皮膜が生成することが、断面 SEM 観察の結果からわかった。また、5-スルホサリチル酸の濃度が $0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上では、皮膜の生成は不均一で、剝離しやすくなる傾向がみられた。

3. 2. 2 皮膜の構造

278 K の $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ メタケイ酸ナトリウム- $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 5-スルホサリチル酸溶液において、電流密度 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、通電量 $6.0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ の条件でマグネシウムの陽極酸化を行い、得られた濃い灰色の皮膜成分の同定を X 線回折により行った。その結果を図 5 に示す。図 5 の X 線回折図は図 3 (b) とほぼ同様で、基板に用いたマグネシウムに対応したピーク以外に、MgO に対応したピークと 25° 付近にブロードなピークが検出された。皮膜の含有成分を同

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of the anodic film prepared in $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium metasilicate - $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 5-sulfosalicylic acid aqueous solution at $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ for $6.0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ at 278 K. ● : Mg, ○ : MgO.

定するため、同試料断面に対してEPMAによる元素分析を行った結果を図6に示す。この皮膜中には、メタケイ酸ナトリウム単独溶液から得られた白色の皮膜と同様にマグネシウム、ケイ素、酸素が主成分として検出されたが、さらに微量の炭素と硫黄も検出された。この炭素成分または硫黄成分の含有により、皮膜が濃い灰色に着色されたと考えられる。5-スルホサリチル酸($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}\text{SO}_3\text{H}$)はベンゼン環にカルボキシル基($-\text{COOH}$)、ヒドロキシル基($-\text{OH}$)、およびスルホ基($-\text{SO}_3\text{H}$)を有する有機化合物である。これらの官能基は酸性基であるため、溶液中では5-スルホサリチル酸のアニオン種が生じ、これが陽極酸化時にはアノード電極へ拡散・吸着し、さらにはスパーク下で分解することで炭素成分や硫黄成分が酸化皮膜中に取り込まれたと考えられる。2.0 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ メタケイ酸ナトリウムに5-スルホサリチル酸を加えた溶液において、陽極酸化中の極間電圧と得られた皮膜の外観についてはすでに述べたが、5-スルホサリチル酸濃度と炭素成分および硫黄成分の含有について調べた。5-スルホサリチル酸濃度が0.01~0.25 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ の溶液から得

Fig. 6 SEM image and EPMA mapping images of Mg, Si, O, C, and S of cross section of the anodic oxide film prepared in 2.0 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ sodium metasilicate - 0.25 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ 5-sulfosalicylic acid aqueous solution at 1000 A $\cdot\text{m}^{-2}$ for 6.0×10^5 C $\cdot\text{m}^{-2}$ at 278 K.

られた各皮膜表面に対しEPMA元素分析を行い、検出された炭素および硫黄のピーク強度を比較した結果を図7に示す。目視の限りではメタケイ酸ナトリウム単独溶液から得られた皮膜と差異がなかった5-スルホサリチル酸低濃度(0.01~0.05 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$)溶液から得られた皮膜にも、極微量ではあるが、炭素成分および硫黄成分が含有することがわかった。また、陽極酸化中の極間電圧が高くなり、目視で皮膜に着色が確認できた5-スルホサリチル酸0.10 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上の溶液から得られた皮膜では、検出された炭素および硫黄のピーク強度が急激に高くなることがわかった。このことから、陽極酸化皮膜の灰色の色合いは、含有する炭素成分および硫黄成分の含有量に依存することが示唆された。

陽極酸化皮膜中の硫黄は、5-スルホサリチル酸($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}\text{SO}_3\text{H}$)が有するスルホ基($-\text{SO}_3\text{H}$)に由来することは明白である。そこで、濃い灰色に着色された要因を調べるため、5-スルホサリチル酸の代わりに、スルホ基を有さないサリチル酸($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$)を0.10~0.30 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ となるようにメタケイ酸ナトリウム溶液に添加し同様にマグネシウムの陽極酸化を試みた。その結果、炭素成分を含有するMg-Si-O酸化皮膜が得られたが、その色は淡い灰色であった。しかも、定量的ではないが、得られた皮膜の密着性は一般的に市販されているセロハンテープの脱着で容易にはく離する程度、硬度はステンレス製(SUS 410)ピンセットの先端で撫でる程度の力で容易に傷が付く程度で、5-スルホサリチル酸を添加して得られた皮膜の密着性や硬さには明らかに及ばなかった。このことから、5-スルホサリチル酸を添加した溶液から得られた陽極酸化皮膜が濃い灰色に着色されたのはスルホ基に由来する硫黄成分が含有したためと考えられ、ベンゼン環あるいはカルボキシル基が有する炭素成分が同時に取り込まれることにより硬く密着性の良い皮膜が得られたと考えられる。

メタケイ酸ナトリウム単独溶液および5-スルホサリチル酸を添加した溶液から得られた試料表面のSEM観察結果を

Fig. 7 Peak intensity of EPMA analysis for carbon and sulfur of the anodic oxide films obtained in 2.0 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ sodium metasilicate - 5-sulfosalicylic acid aqueous solutions at 1000 A $\cdot\text{m}^{-2}$ for 2.5×10^5 C $\cdot\text{m}^{-2}$ at 278 K.

図8に示す。278 K の $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ メタケイ酸ナトリウム溶液において電流密度 $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、通電量 $2.5 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ の条件で作製した試料(膜厚: 約 $50 \mu\text{m}$)の表面には酸素発生やスパークにより生じたと考えられる^{14)~16)}、 $50 \mu\text{m}$ を超えるような大きな孔が多数存在し(図8, a1), その孔から窺える内部にも数 μm ~ $10 \mu\text{m}$ 程度の孔が多数存在することがわかる(図8, a2)。このことから、メタケイ酸ナトリウム溶液から得られた皮膜は非常にポーラスであることがわかった。これに対して、 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 5-スルホサリチル酸を添加した溶液において、電流密度 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、通電量 $6.0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ の条件で作製した試料(膜厚: 約 $55 \mu\text{m}$)の表面には、大きなもので $50 \mu\text{m}$ 程度の孔が存在するがその数は少なく(図8, b1), その内部の孔も小さくて少ないことから(図8, b2), メタケイ酸ナトリウム溶液から得られた皮膜よりも緻密な皮膜が生成していることがわかった。これは炭素や硫黄成分の含有により、得られた皮膜の構造が変化したためと考えられる。

3. 3 耐食性の評価

本研究で得られたマグネシウム陽極酸化皮膜表面には、上記のように多数の孔が観察され、耐食性向上には封孔処理が必須である。本研究では沸騰水中に浸漬することで¹⁷⁾、マグネシウム陽極酸化試料の封孔処理を試みた。(a) 278 K の $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ メタケイ酸ナトリウム溶液において電流密度 $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、通電量 $2.5 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ の条件で作製した試料(膜厚: 約 $50 \mu\text{m}$)および(b)同試料に封孔処理を施した試料, (c) 278 K の $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ メタケイ酸ナトリウム- $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 5-スルホサリチル酸溶液において電流密度 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、通電量 $6.0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ の条件で作製した試料(膜厚: 約 $55 \mu\text{m}$)および(d)同試料に封孔処理を施した試料

Fig. 8 Results of SEM observations of the specimens prepared in (a) $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium metasilicate aqueous solution at $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ for $2.5 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ at 278 K and (b) $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium metasilicate - $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 5-sulfosalicylic acid aqueous solution at $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ for $6.0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ at 278 K.

料を 308 K の 5 mass% 塩化ナトリウム水溶液中に浸漬した。腐食試験中の試料の経時変化を図9に示す。メタケイ酸ナトリウム溶液から得られた未封孔処理の試料は約 24 時間(図9 (a)), 封孔処理を施した試料は約 48 時間で皮膜の一部が溶解している様子が観察された(図9 (b))。メタケイ酸ナトリウム溶液から得られた試料は図8 a に示したように非常にポーラスなため耐食性に劣り、封孔処理を施しても大きな効果は得られなかったと考えられる。一方、5-スルホサリチル酸を添加した溶液から得られた未封孔処理の試料は約 120 時間で皮膜に白色の腐食生成物が見られるようになり、一部が溶解している様子が観察された(図9 (c))。5-スルホサリチル酸を添加した溶液から得られた試料は図8 b に示したように表面の孔が少なく皮膜が緻密であるため、メタケイ酸ナトリウム単独溶液から得られた皮膜よりも高い耐食性を示したと考えられる。また、5-スルホサリチル酸を添加した溶液から得られた試料に封孔処理を施すと、腐食が観察されるまで約 670 時間を要し(図9 (d)), 耐食性はさらに向上することがわかった。本研究で得られたマグネシウム陽極酸化皮膜の封孔処理の機構は、正確には不明であるが、皮膜の結晶構造の変化や、アルミニウムの陽極酸化皮膜の封孔機構のように水和物が形成される可能性があり¹⁸⁾、また、これらにより孔がすべてふさがるとは考えにくい、基板近傍の露出面積が減少するためと考えられる。

Fig. 9 Results of corrosion tests in 5 mass% NaCl solution at 308 K. (a) Mg anodized in $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium metasilicate solution without sealing and (b) with sealing. (c) Mg anodized in $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium metasilicate - $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 5-sulfosalicylic acid solution without sealing and (d) with sealing.

4. 結 論

2.0 mol・dm⁻³ メタケイ酸ナトリウム溶液では、338 K より低い溶液温度において、絶縁破壊をとまなうような高い極間電圧下で陽極酸化を行うと、厚い白色の Mg-Si-O 酸化皮膜が得られることがわかった。これに 0.25 mol・dm⁻³ 5-スルホサリチル酸を添加すると、炭素成分および硫黄成分を含有する Mg-Si-O 酸化皮膜が得られた。炭素成分および硫黄成分が含有すると、Mg-Si-O 酸化皮膜は濃い灰色に着色されることがわかった。メタケイ酸ナトリウム溶液から得られた皮膜はポーラスであったが、5-スルホサリチル酸を添加した溶液から得られた皮膜は緻密でより高い耐食性を示した。沸騰水中に浸漬して封孔処理することで耐食性はさらに向上することがわかった。

(Received November 24, 2005 ; Accepted March 31, 2006)

文 献

- 1) 鎌土重晴, 小島 陽; アルトピア, **35**, 9 (2005)
- 2) 鎌土重晴; まてりあ, **43**, 263 (2004)
- 3) 西川幸男; 鑄造技術, **71**, 828 (1999)
- 4) 西川幸男, 松永浩二, 松村圭三; *Matsushita Technical Journal*, **45**, 95 (1999)
- 5) 高谷松文; 表面技術, **46**, 410 (1995)
- 6) 西條充司, 日野 実, 平松 実, 村上浩二, 金谷輝人; 表面技術, **56**, 547 (2005)
- 7) 伊藤征司郎, 長谷川太一, 重岡正輝, 岩崎光伸; 材料技術, **14**, 209 (1996)
- 8) 倉知 睦, 岩崎光伸, 長谷川太一, 伊藤征司郎; 軽金属学会第 90 回春期大会講演概要, p. 357 (1996)
- 9) 高谷松文; 実務表面技術, **35**, 290 (1988)
- 10) 上堀欣治; '86 マグネシウムマニュアル, p. 110 (1986)
- 11) O. Khaselev, D. Weiss and J. Yahalom; *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1757 (1999)
- 12) L. L. Gruss and W. McNeill; *Electrochem. Technol.*, **1**, 283 (1963)
- 13) ㈱表面技術協会; 表面技術便覧, p. 542 (日刊工業新聞社, 1998)
- 14) 齋藤 誠; 表面技術, **44**, 895 (1993)
- 15) 千 正男, 高谷松文, 松永正久; 軽金属, **39**, 300 (1989)
- 16) 小野幸子, 斉藤 誠, 堀口 誠, 寺島慶一, 松坂菊生, 志田あづさ, 逢坂哲彌, 増子 昇; 表面技術, **47**, 268 (1996)
- 17) ㈱表面技術協会; 表面技術便覧, p. 550 (日刊工業新聞社, 1998)
- 18) 小野幸子, 増子 昇; 表面技術, **45**, 1070 (1994)