マグネシウムのアノード酸化 —酸化皮膜構造と成長メカニズムおよび耐食性—

小野 幸子^a, 阿相 英孝^a

^a 工学院大学 先進工学部 (〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1)

Anodizing of Magnesium —Oxide Film Structure, Growth Mechanism and Corrosion Resistance—

Sachiko ONO^a and Hidetaka ASOH^a

^a School of Advanced Engineering, Kogakuin University (2665-1, Nakano-machi, Hachioji-shi, Tokyo 192-0015)

Keywords : Anodizing, Magnesium, PEO, Film Structure, Corrosion Resistance

1. はじめに

マグネシウム(Mg)は実用性を持つ金属としては最も標準電極電位が低く、腐食しやすい卑な金属であるが、その軽量性に加えて高い比強度、リサイクル性、生体親和性など優れた特性から、未来材料としての大きな期待を担っている^{1),2)}。近年特に、マグネシウム素材の難燃性の向上に伴い、自動車部品に加えて、鉄道車両等の輸送機器への適用も考慮されている。このような実用の為には、マグネシウムに十分な耐食性を付与する表面処理が重要であり、中でも高い耐食性を期待できるアノード酸化処理を用いた表面酸化皮膜の役割が大きい。マグネシウムのアノード酸化の中心は火花放電を伴うプラズマ電解で、いわゆるアルマイトなど一般的なアルミニウム(Al)のアノード酸化皮膜とは生成メカニズムの異なる部分が多い。本稿では、マグネシウムのアノード酸化の基礎的挙動と皮膜成長メカニズム、皮膜構造と耐食性の関係に関して、著者らが行ってきた研究を中心として解説すると共に最近の話題を紹介し、基礎を把握した上で今後の発展性・方向性を考え、現状での課題を探る参考にして頂くことを目標とした。本誌には先にマグネシウム表面の酸化現象およびアノード酸化^{3),4)}や、絶縁破壊(プラズマ)電解⁵⁾に関して解説しているので、併せて参照頂きたい。

2. マグネシウムの表面特性とアノード分極挙動の特徴

2.1 自然酸化皮膜の構造と含有アルミニウムの効果

マグネシウムの表面を機械研磨すると、厚さ100 nm程度の不均一な酸化皮膜が生成する⁶⁾。しかし、鋭利なダイヤモンドナイフでマグネシウムの表面を切削し、さらに断面切片を作製して観察すると、厚さ約23 nmの均一で緻密な酸化皮膜が生成することがわかった(99.99%Mg上)⁷⁾。この皮膜は素地マグネシウムにアルミニウムを合金化すると、添加量の増加と共に薄くなり、5%Alの場合で約10 nmまで低下する

が、それ以上のAl添加でも大きな変化は無かった⁸⁾。この結果は、マグネシウムにAlを5%程度まで添加することで腐食量が直線的に減少するが、それ以上の添加では変化がない事実と一致する。Nordlienら⁹⁾は、この5%程度以上のAl添加合金の酸化皮膜中には約35 at%のAlが濃縮していることを見出している。Al濃縮のメカニズムには諸説あるが^{3),4)}、濃縮したAlがマグネシウム表面の不動態性を高め、保護することは確かである。また、皮膜が薄いことは、皮膜がより緻密であることを示している。なお、素地金属の酸化後の容積比(Pilling-Bedworth比)はマグネシウムでは1以下であり、それを耐食性の低さの要因とする見方もあるが¹⁰⁾、実際に生成する皮膜は大気中では水和酸化物であり、また非晶質である為、1を十分超える。マグネシウムを大気中にさらに放置すると、皮膜/素地界面で水分量の多い100 nmから500 nm程度の酸化膜が成長し、自然(大気)酸化皮膜は厚くなる¹¹⁾。水中に浸漬すると、さらに表面に数ミクロンに達する薄片状水和物が成長する。この薄片の形態はアルミニウムを水中で煮沸した際に成長する水和酸化物と似ているが、格段に厚い。マグネシウムを扱う際にはこのような表面の反応性の高さに対する留意が求められる。

2.2 アノード分極曲線に対する各種イオンの効果

すでに既報^{4),5),12)}で解説したが、マグネシウムの分極曲線は特異な挙動を示す。図1には、pH 13.5に調整した各種ナトリウム塩水溶液およびKF水溶液中での99.95%マグネシウムの分極曲線を示す。水酸化ナトリウム電解液の場合が典型的であるが、自然電極電位から立ち上がる電流が0 V付近で不動態化のために停滞するが、2 Vを越えると電流が再び急上昇し、その後5 V付近での極大を経て減少し、10 Vから50 Vまでは低い電流値を保つという特異な分極挙動を示す¹²⁾。このピーク電流がマグネシウムの場合に何故出現するかは明らかでなく、鉄の不動態化と過不動態化の分極挙動に類似した形であるが、出現する電位はマグネシウムでは過大である。こ

のピーク電流は、素地マグネシウムへのAlの合金化、および電解液へのアルミン酸イオンの添加で顕著に抑制される^{3),4)12)}。この現象は、マグネシウムの表面は、合金成分としてあるいは電解液に存在するアルミニウムイオンと特異的に反応して緻密な酸化皮膜を形成し、不動態化することを示している¹²⁾。

図1はまた、電解質イオンはその効果によってほぼ3種に分かれることを示している¹³⁾。すなわち、A：電流がより増加して高電流を保つもの、B：3–4 Vでの不動態化の後に電流が増加してピークを持ち、その後一定値をとるもの、C：電流が大幅に抑制されるもの、である。Aに属するものは NaNO_3 , $\text{NaOCOCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COONa})\text{CH}_2\text{COONa}$ (クエン酸三ナトリウム), Na_2SO_4 で緻密な皮膜を形成しにくく、Bに属するものは NaOH , NaAlO_2 , Na_3PO_4 , Na_2SiO_3 , K_2SnO_3 , NaWO_3 , Na_2CO_3 で形成された皮膜が電流を抑制し、Cに分類されるKFはおそらく表面での MgF の形成の為電流は顕著に低下する。その後、これらの電解液中で定電圧電解により皮膜を作製し、耐食性試験を行った結果、 NaWO_3 を除きBのタイプの耐食性が優れていた。KFは電流抑制(不動態化)効果が高かったものの、おそらく結晶性の為に欠陥が多く、耐食性は不十分だった¹³⁾。

これらの結果が示すのは、合金成分のみならず電解質イオンが酸化皮膜の特性に大きな影響を与えることであり、これがマグネシウムアノード酸化の際立った特徴である。

2. 3 定電圧電解におけるアノード酸化挙動

2 V から絶縁破壊電圧の間で、定電圧で10分間電解した際の最終電流値を示したものが図2である。マグネシウムには5–7 V 程度の電圧で高い電流が流れる特徴を持つが、この電流ピークは素地Al量が増加したり、電解液中にアルミン酸イオンが存在すると抑制される。さらに高電圧で定電圧電解すると、電流は抑制されバリア型皮膜が形成される。お

おおよそ100 Vを超えると絶縁破壊が生じ、火花放電を伴ういわゆるプラズマ電解酸化(PEO)が進行する。すなわち、2 V および10 V から80 V の範囲ではバリア型皮膜が生成しており、マグネシウムは基本的にバリア型皮膜生成型の金属であるが、5–7 V でのみ高い電流が流れ、直管状ポーラス皮膜が生成する(図2挿入図参照)¹²⁾。一方高電圧では絶縁破壊を生じ、プラズマ電解酸化を継続すると球状気泡を多数含む溶岩状の形態を持つ厚いポーラス皮膜が成長する。特徴的な3形態の断面像を図2の電圧–電流曲線中に挿入した。アルミニウムの場合にバリア型、ポーラス型の皮膜生成を決める要因は電解液のpH、すなわち皮膜溶解性であるが、マグネシウムの場合とは異なり、構造決定要因が電圧であるという特徴を持つ。

3. 低電圧領域で生成するチューブ状ポーラス皮膜

3. 1 チューブ状ポーラス皮膜の構造

低電圧領域で生成したチューブ状ポーラス皮膜の破断面を図3に示す。図3 a,b は99.95%のマグネシウムの場合で、(a)は 1 mol dm^{-3} NaOH 中7 V で10分電解したチューブ状ポーラス皮膜の破断面¹³⁾であり、直管状にほぼ垂直に延びるセルがセル間で破断しているのが確認できる。(b)は同電解液で5 V で電解した皮膜の横断面であり、セル間で割れるチューブ構造と、矢印で示すように中心に孔が見える¹²⁾。(c)はAZ31Bを 0.1 mol dm^{-3} NaOH 中200 A m^{-2} で30分電解した皮膜の破断面である(電圧約5 V)。直管状のセルは確認できるが、純マグネシウムの場合に比較すると構造は脆く、乱れている。AZ91 (Al9%, Zn1%を含むダイカスト合金)などさらにAl成分が多い場合は、電流が流れにくくなると共に、セル構造の乱れもより大きくなった。電解液濃度は 0.1 mol dm^{-3} から 1 mol dm^{-3} の間ではポーラス皮膜構造に大きな影響を与えないことが示されている¹⁴⁾。また、電解液をリン酸ナ

図1 各種ナトリウム塩水溶液中とフッ化カリウム水溶液中での99.95% Mgのアノード分極曲線。各溶液はNaOHによりpH 13.5に調整した。イオン種は曲線の形により3種に分類された。Aのグループでは典型的な曲線を示した。

A: NaNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{NaOCOCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COONa})\text{CH}_2\text{COONa}$,
B: NaOH , NaAlO_2 , Na_3PO_4 , Na_2SiO_3 ,
C: K_2SnO_3 , NaWO_3 , Na_2CO_3 , C: KF

図2 純度の異なるマグネシウムをNaOH中、定電圧で10分間電解した際の定常電流値と電圧の関係。挿入図は、5–7 V付近での高電流域で生成するチューブ状ポーラス皮膜、10–80 V程度で生成するバリア皮膜、100 V程度以上で火花放電を伴い成長するPEO皮膜の3種の断面。

トリウム、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウムなど種々の Na 塩¹³⁾や各種のアルカリ金属水酸化物¹⁴⁾に変えた場合も、ほぼ同様な形態を持つチューブ状ポーラス皮膜が得られる。皮膜主組成は結晶性の水酸化マグネシウムであることが XRD より確認され、水酸化物の特性として応力により層状に劈開される。

3. 2 チューブ状ポーラス皮膜の応用と耐食性

マグネシウムに直管状のポーラス皮膜が成長することは、生体材料として使用する場合の表面皮膜としても有利であり、孔を利用して水酸アパタイトを析出させ、疑似体液中での骨類似アパタイトの加速成長に寄与し¹⁵⁾、また、アパタイト付与による耐食性の向上も確認された¹⁶⁾。さらに、このポーラス型皮膜と PEO 皮膜を 2 段階電解で融合することで、特性改善の試みも行われている¹⁷⁾。なお、これらポーラス酸化皮膜の耐食性は、ケイ酸ナトリウム水溶液中での煮沸による封孔処理で、耐食性の顕著な向上が見られる¹⁴⁾。恐らく、皮膜中への SiO₂ の析出の結果と考えられる。

4. 中間電圧領域で生成するバリア型皮膜

4. 1 バリア型皮膜の特性と Anodizing ratio

マグネシウムのアノード酸化では、5–7 V の低電圧領域と火花放電電解の高電圧領域を除いて、電解液の種類に依らず基本的にバリア型皮膜成長タイプの金属であるが、耐食性が不十分な為バリア型皮膜自体が利用されることは少ない。マグネシウムは、アノード酸化皮膜が整流特性を持つ典型的なバルブ金属(例えば Ta, Nb, Zr, Al, Ti, Hf, W)としては扱われないが²²⁾、電解液によっては弱い整流特性を示す金属(Be, Ge, Mg, Si, Sn, V など)として広義にバルブ金属と呼ばれる場合もある²³⁾。

アルミニウムのアノード酸化研究の長い歴史に比べ、マグ

ネシウムに関しては学術的な研究の歴史は新しく、ここ 10 年程の間に特にオーストラリア、中国、ドイツなどを中心に多くの研究報告がされるようになった²⁴⁾。しかし例えば単位電圧あたりの皮膜厚さであるアノード酸化比(Anodizing ratio)や Mg²⁺ イオンの輸率も明らかでなかった。そこで皮膜の厚さや組成と構造がマグネシウム素地合金成分や電解液組成にどのように依存するかを明らかにするため、断面切片を TEM で観察した(図 4)^{25),26)}。図 4 (a)において、NaOH 溶液中で 99.95% Mg の圧延材を 40 V で定電圧アノード酸化して得られた皮膜の断面は、厚さ 76 nm で明るいコントラストを持つ 10–20 nm の気泡状セル部分を含む外層(26 nm)と、より緻密な内層(50 nm)から成る。外層の気泡状部分は TEM 観察中の電子照射の影響によるもので、この部分に水やアニオンが多く含まれることを示唆する。EDX 分析によれば外

図 3 (a) 99.95% Mg を 1 mol dm⁻³ NaOH 中 7 V で 10 分電解したチューブ状ポーラス皮膜の破断面¹³⁾。(b) 同電解液で 5 V で電解した皮膜の横断面¹²⁾。セル間で割れるチューブ構造と、矢印で示すように中心に孔が見える¹²⁾。(c) AZ31B を 0.1 mol dm⁻³ NaOH 中 200 A m⁻² で 30 分電解した皮膜の破断面。直管状のセルは確認できるが、純マグネシウムの場合に比較すると構造は脆く、乱れている。

図 4 マグネシウム上に成長したバリア型アノード酸化皮膜の断面 TEM 像。

(a) NaOH 溶液中で 99.95% Mg 上に 40 V で生成した皮膜。矢印は外層、内層を示す。(b) トリエチルアミン含有エチレングリコールのような有機溶媒中で 99.6% Mg 上に 80 V で生成した皮膜。(c) NaOH 溶液中で MgLi_{9.5}Y_{1.0} 超軽量合金上に 40 V で生成した皮膜。それぞれ 2 層あるいは 3 層構造を持ち、各々の Anodizing ratio は 1.9 nm/V, 1.1 nm/V, 4.3 nm/V と皮膜の特性に依存して異なる。

層の Mg/O 比は内層のそれより低い。この 2 層構造から、外層が Mg^{2+} イオンの移動によって皮膜 / 溶液界面で生成し、内層が O^{2-} イオンの移動により皮膜 / 素地界面で生成したと考えると、 Mg^{2+} イオンの輸率は約 0.35、 O^{2-} イオンの輸率は約 0.65 と推定される。Anodizing ratio は 1.9 nm/V で、アルミニウムの 1.4~1.5 nm/V より厚い。

4. 2 バリア皮膜に対する電解液および素地組成の影響

図 4 (b) は電解液をトリエチルアミン (TEA) 含有エチレングリコール (EG) のような有機溶媒系とした場合で (素材は 99.6% Mg), 生成電圧 80 V にもかかわらず皮膜は薄く、Anodizing ratio は 1.1 nm/V であり、NaOH 中で生成した皮膜より緻密であることが示唆された。この皮膜はマグネシウム素地の光沢を残す透明性が高く薄いにもかかわらず塩水噴霧試験において高い耐食性を示すことから、高い電場を保持できる緻密な皮膜が生成されていると言える^{(18),(19)}。皮膜中には相当量の電解液成分が混入しているが、生成電圧によらず常にバリア型の皮膜が生成するという、水溶液系電解液では見られない特異な挙動を示す。

図 4 (c) は $\text{MgLi}_{9.5}\text{Y}_{1.0}$ 超軽量合金^{(20),(21)} の場合で、皮膜はコントラストの異なる 3 層に分かれるが (外層 70 nm, 中間層 50 nm, 下層 50 nm), 外層は顕著に明るく、GDOES 測定よりほぼ Li の酸化物層と認められた。中間層から下層に Y が濃縮し、外層 / 中間層界面に偏析した Y 粒子が見られる。Anodizing ratio は 4.3 nm/V で最も高い値を示した。これは皮膜中に含まれるリチウム酸化物の電場保持性の低さに大きく依拠している。この様に、マグネシウムのナノスケールでの酸化皮膜構造は素地成分と電解液の種類に大きく依存し、

従ってそれらの制御により異なる機能を付与することが可能である。

5. プラズマ電解酸化 (PEO) による溶岩状ポーラス皮膜

5. 1 電解挙動と発光

マグネシウムをリン酸ナトリウム (Na_3PO_4) 中で定電流電解した時の電圧-時間曲線に対する素地純度の影響をプラズマ発光の試料外観の変化と共に図 5 に示す⁽²⁷⁾。電解開始後、バリア層の成長と共に電圧が上昇し、100 V 程度になると試料全面の発光と小さな白色のスパーク (火花) がみられるようになり、150 V 付近ではスパークの数と大きさが増大して電圧は屈曲する。スパークは常に表面を移動して生成・消滅を繰り返し、ある時点に至ると黄色を帯び局所的に集中した大きな強い発光に変わり (図 5 c), 同時に電圧の振動が大幅に増加する。この大きな電圧振動に至る時間は素地純度に大きく依存し、特にアルミニウム量が多いほど短時間であった (図 5 a,b)。従って、スパークの増大と局所化はバリア層がある一定の抵抗を持つまで成長した時に起こることがわかる。

5. 2 電解時間と耐食性の関係

定電流電解の場合、皮膜の成長、すなわち膜厚の変化は、電圧の屈曲後スパークの局所化が長期化するまでは、ほぼ電解時間に比例して増加する⁽²⁸⁾。一方、耐食性に関しては、図 6 に示すように、電圧が増加して振動を開始する直前頃から顕著に上昇し、その後スパークの局在化が続くと低下する傾向が見られた⁽²⁹⁾。従って、十分な耐食性を付与する為には、強いスパークを誘発する程度の、ある膜厚までの皮膜成長が必要である。

図 5 0.5 mol dm⁻³ Na₃PO₄ 中で素地純度の異なるマグネシウムを 200 Am⁻² で定電流電解した時の電圧-時間曲線と発光状態を示す試料外観
(a) AZ31B, AE44, AZ61A, AZ91D における電圧-時間曲線
(b) 99.95%, 99.6%, MgLi_{9.5}Y₁ における電圧-時間曲線
(c) AZ31B における発光の電圧に対する試料外観変化

5. 3 PEO 皮膜の微細構造と組成

図 7 に $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_3\text{PO}_4$ 中で $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で 10 分アノード酸化した皮膜の表面(図 7 a)および断面(図 7 b) SEM 像と断面 TEM 像(図 7 c)および EDX による点分析結果(図 7 d)を示す³⁰⁾。表面および破断面の SEM 像が示すように、皮膜には大小の球形ボイドが存在し、皮膜の厚さも部分的に大きく異なる。これは火花放電を伴うプラズマ電解皮膜に特有な

図 6 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_3\text{PO}_4$ 中で AZ31B を $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で定電流電解した時の電圧-時間曲線とその電解時間で得られた皮膜の耐食性の変化。耐食性は 30°C の 5% NaCl に浸漬して腐食が開始した時間で示す。

もので、スパーク時の電子電流に伴い発生したガスが流動状態の皮膜に封じ込められるためである。表面側に開口したボイドも多数存在する。皮膜が厚く成長している部分は強いスパークが発生した部分と考えられる。つまり、プラズマ放電による皮膜は、皮膜/溶液界面で成長しており、通常のアノード酸化皮膜の成長が皮膜/素地界面で成長するのとは異なる。このことは、リン酸ナトリウム電解液とケイ酸ナトリウム電解液で多段階電解を行った時に、最後に作製した皮膜の電解液成分が皮膜最表面に検出されることから確認されている³¹⁾。

図 7 c の TEM 像は比較的皮膜の薄い部分であるが、電子回折の結果から、基本的に皮膜はアモルファスで、その中に $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の微結晶が分散している(図 7 c の挿入 TEM 像)。一方、強いスパークが局所的に継続して厚い皮膜が生成した場合は、アモルファスの皮膜中に板状の $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 結晶が $10 \mu\text{m}$ 程度まで大きく成長してくることが示されている。皮膜が流動体状であることから、放電の結果、局所的には酸化皮膜は熔融状態まで高温になったと考えられるが、素地が熔融していないのは高温状態が局所的でかつ瞬時に冷却される為であろう。

図 7 c のアモルファス部分の A 点の EDX 解析から、高い濃度(Mg に対する原子比で 0.35 程度)の P が検出され、皮膜の主成分が $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ であることが分かった。素地付近の B 点では P 濃度は A 点ほど高くなかった。すなわち、皮膜は素地から放電時に放出される Mg^{2+} イオンと、電解液中の PO_4^{3-} イオンとが反応して皮膜表面に溶融沈積して成長すると考えられる。なお、AZ91 合金においては、素地界面に $0.5 \mu\text{m}$

図 7 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_3\text{PO}_4$ 中で $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で 10 分アノード酸化した皮膜の(a)表面および(b)断面の SEM 像と(c)断面 TEM 像および(d)EDX による元素の点分析結果。(c)の挿入図はアモルファス皮膜中に分散する微細な結晶を示す。

程度の厚さの暗いコントラストを示す層が存在し、そこには Al が濃縮している^{4),5)}。しかし、その層が“バリア層”として特に耐食性に寄与するかどうかは不明である。後述する様に、基本的には耐食性は膜厚に依存する³⁰⁾。

5. 4 孔径と電解時間および電圧との関係

皮膜の成長過程で、初期には球状ポイドは小さく、時間の経過と電圧上昇に伴い大きくなる。このポイドを孔として扱い、孔径が何に依存するかを検討した³⁰⁾。図 8 に 0.5 mol dm⁻³ Na₃PO₄ 中で生成した皮膜の表面から観察した孔径とその数(分布)を、定電圧電解 3 分後(図 8 a)、180 V の定電圧電解での電解時間による変化(図 8 b)、200 A m⁻² 定電流電解時の電圧との関係、で示した。皮膜は比較的薄く、巨大な孔は多くない段階である。これらの結果から、孔径は大小混在するが、定電圧電解では、電圧が高くなると小さな孔の数が減少して大きな孔の割合が増加すること、一定電圧の電解でも時間経過と共に同様に孔の数が減少して大きな孔のみになること、定電流電解でも、電圧の上昇(時間の経過)と共に、同様な変化をたどることが示された。従って、火花放電で生成したマグネシウムアノード酸化皮膜における微細孔の数と孔(ポイドを含む)の径は、生成電圧よりも火花放電時のスパークの強度に影響を受け、スパーク強度が高くなるほど孔径が

大きく数は少なくなると結論できる。

5. 5 電解液濃度が PEO 電解に及ぼす影響

酸化皮膜の耐食性を向上させるには、膜厚の増加と共に、膜質の改善が望まれる。異なる単一の電解液で、例えば Na₂SiO₃, NaAlO₂, Na₃PO₄ でそれぞれ生成した皮膜を比較すると、耐食性は Na₃PO₄ > Na₂SiO₃ > NaAlO₂ の順となるが³⁰⁾、生成電圧や皮膜厚さを統一して比較するのは困難である。そこで、電気量を統一して 3 種の電解液を用いて皮膜を生成し、電解液濃度や生成電圧、電流密度の影響を検討した³⁰⁾。図 9 に電圧-時間曲線に対する Na₃PO₄ 電解液濃度と電流密度の影響を示す。電解はいずれも電気量を 120 kC・m⁻² とした。この結果から、絶縁破壊(屈曲点)電圧は電流密度に関係なく、電解液濃度のみで決まることが示された。なお、電解液が薄くなると低い電流密度では電圧の立ち上がりが起こらない。他の 2 種の電解液でも同様の結果が得られた。絶縁破壊電圧を電解液抵抗の対数に対してプロットすると、直線となり、Ikonopisov ら³²⁾の報告した Al, Ta, Nb, Zr の絶縁破壊電圧は電解液抵抗の対数に比例して増加する、という結果と一致した。

異なる濃度と電流密度で、Na₃PO₄ 中で同一電気量で作製した皮膜の耐食性と膜厚を電圧に対してプロットした(図 10)。

図 8 0.5 mol dm⁻³ Na₃PO₄ 中で生成した皮膜の表面から観察した孔(ポイド)径とその数(分布)。(a) 定電圧電解 3 分後、(b) 180 V の定電圧電解での電解時間による変化、(c) 200 A m⁻² 定電流電解時の電圧との関係。孔径はプラズマ電解におけるスパークの強さに依存することがわかる。

図 9 電圧-時間曲線に対する Na₃PO₄ 電解液濃度と電流密度の影響。電解はいずれも通電電気量を 120 kC・m⁻² とした。絶縁破壊(屈曲点)電圧は電流密度に関係なく、電解液濃度で決まる。なお、電解液が薄くなると低い電流密度では電圧の立ち上がりが起こらない。

図 10 異なる濃度と電流密度で、 Na_3PO_4 中で同一電気量($120 \text{ kC} \cdot \text{m}^{-2}$)で作製した皮膜の耐食性と膜厚の生成電圧依存性。同一電気量で生成した皮膜の膜厚と耐食性は電圧が高いほど増大する。

耐食性はいずれの条件でも同一線上に並び、電圧増加と共に向上(腐食面積割合の低下)した。膜厚は電圧増加に対してほぼ直線的に増加した。すなわち、同一電気量で作製した皮膜の膜厚と耐食性は生成電圧に依存し、電圧が高いほど増加することが示された³⁰⁾。ただし、 Na_2SiO_3 および NaAlO_2 電解液の場合は皮膜生成効率がより低く、同様の関係は成り立たなかった。一方、Mori ら³³⁾は、 Na_3PO_4 と Na_2SiO_3 の単独電解液より、両者を混合することで高い耐食性が得られることを示している。

次に電解液濃度と電流密度が皮膜の化学組成に及ぼす影響を調べた。図 11³⁰⁾に同一電気量で条件を変えてリン酸ナトリウム中で作製した皮膜の組成を原子比で示す。皮膜の組成は電解液濃度にも電流密度にも依存せず、また電解時間にも依存せず同一であった。O : Mg : P の原子比は 8.3 : 2.8 : 2 に相当し、この値は過去の報告³⁴⁾とも一致するが、皮膜の結晶成分である $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の化学組成比とはほぼ同じである。ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウムの場合も同様な結果であった。これは、火花放電を伴わないアノード酸化で生成する皮膜の組成では、電流密度が高いほど、また電解液濃度が高いほど混入アニオン量が増加すること^{35)~37)}と大きく異なっている。従来のアノード酸化においてアニオンの皮膜中への封入は電場に依存している^{35)~38)}のに対して、プラズマ電解酸化(PEO)においては、アニオンの封入は素地金属イオンと電解質アニオンとの化学反応によって皮膜が形成される³⁰⁾。その結果、皮膜組成が電解液濃度、電流密度、電解時間には依存しないという点が、プラズマ電解酸化の大きな特徴である。なお、新しい皮膜は電解液と皮膜との界面に析出し、成長する³¹⁾。

5. 6 皮膜の耐食性と膜厚の関係

3種の電解液中で $120 \text{ kC} \cdot \text{m}^{-2}$ の同一電気量で、電流密度を変えて作製した皮膜の膜厚と耐食性の関係をプロットすると、図 12 に示す関係が得られた³⁰⁾。すなわち、耐食性はほぼ膜厚に依存することが示された。先に述べた通り、耐食性

図 11 同一電気量で条件を変えて作製した皮膜の EDX 分析による組成。皮膜組成は電解液濃度にも電流密度にも依存せず、同一である。

の電解液依存性は $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{NaAlO}_2$ の順であるが、これは主として皮膜生成効率の大小に依り、同一通電量でも膜厚が厚くなるリン酸ナトリウム電解液では耐食性が高い。また日野ら³⁹⁾は、リン酸イオンがマグネシウムに対して“犠牲防食”の作用を持つと報告している。

6. 最近の PEO 電解に関するトピックス

6. 1 ソフトスパークিং(Soft sparking state)

プラズマ電解では厚く高耐食性のセラミック様の硬い皮膜が得られるため、アルミニウム、チタンなど他の金属でも PEO は実用的に用いられ、報告も多くなった。最近、火花放電の状態を電源波形、特に負電流の割合を適度に制御することで高い特性が得られるとするソフトスパークিং現象が注目されている^{40)~42)}。これは、交流電解や矩形波電解において、マイナス成分の割合を増加させることによって過大なスパークが局部集中することを避け、より均一で耐食性の高い皮膜を得ることを利点としている。特に、カソード電流とアノード電流の割合 R_{CA} を 1.25 以上にするすることで、アノード電圧が低下し、より微細なスパーク状態が全体に均一に広がり、局部的な厚膜化を避けた緻密な皮膜が生成可能になる、というものである^{40),41)}。 R_{CA} が 1.11 以上であればソフトスパークিং状態が一部表面に現出するとされている。マグネシウムにおいても同様な状況が確認されている⁴²⁾。抵抗が増大したバリア層の局部破壊から、電流の局部集中によって過大なスパークが生起し、結果として局部的な厚膜化によ

図 12 120 kC・m⁻² の通電電流量で種々の条件で作製した皮膜の膜厚と耐食性の関係。この結果から、耐食性はほぼ膜厚に依存することが示された。

る局部白色化やクラック、素地金属の溶解を招くが、マイナス電流があらかじめバリア層を微細かつ均一に破壊し抵抗を下げることで防止する役割を持つと考えられる。今後これらの現象は実用上も注目され検討されるであろう⁴³⁾。

6. 2 エチレングリコールなどアルコール類添加の効果

アルミニウムのアノード酸化電解液にエチレングリコール (EG) やグリセリン (Gly) などのアルコール類を添加して生成効率を増加させ⁴⁴⁾、焼けを防止することは⁴⁵⁾、古くから行われてきた。また、チタンのアノード酸化においては、EG を非水溶媒として使用することは良質な厚い酸化皮膜を得るためには欠かせないものである⁴⁶⁾。筆者らはマグネシウムの電解液としてアルカリを添加した EG を用い、緻密で耐食性の高い透明性のあるバリア型皮膜を得ている^{18), 19)}。Brunner ら⁴⁷⁾は、無水のメタノール、あるいはエタノールに硝酸イオンを含む電解液を用いる場合、組成が Mg, O, C のみである黒色で数十ミクロンの厚さの緻密な皮膜を得た。しかしアルコール類による特性改善の詳細なメカニズムや有効性に関してはまだ十分明らかではない。

マグネシウムの PEO 皮膜に関して本藤ら⁴⁸⁾は、EG のリン酸ナトリウム電解液への添加によって、スパークの数の増加と分散化により、より皮膜が平滑化し、同一時間の電解で生成した皮膜でも耐食性が増加することを報告した。5～10% までの添加によって平均膜厚は低下したが、電圧は上昇し、耐食性が高いことから、膜質の変化が示唆された。浅倉ら⁴⁹⁾は、ケイ酸ナトリウム電解液に EG あるいは Gly を添加すると、皮膜成長が改善され、皮膜生成効率が向上する為に耐食性も向上することを確認した。特に、EG や Gly を添加することで、比較的薄い皮膜でも高い耐食性を示すこと、皮膜が黒色みを帯びることが特徴的であり、皮膜自体の組成あるいは構造が変化していることが示唆される。EG や Gly 添加による皮膜生成効率の向上に対するメカニズムの解明が期待される。

電解液として今日ではリン酸ナトリウムとケイ酸ナトリウ

ムが主に用いられるが、公害規制が強化される以前には主としてクロム酸系やフッ化物系の Dow17 などの電解液が用いられていた^{50), 51)}。フッ素はマグネシウムと親和性が高く、MgF₂ の結晶が容易に生成する。皮膜の主組成は MgF₂, NaMgF₃, それに Mg の水和酸化物であった⁵⁰⁾。しかし現在は特殊な用途に限られている。

6. 3 生体材料への適用

マグネシウムは生体内で分解しても無害であり、また弾性率が生体骨に近いので、生体吸収材料・生分解性材料として、特にインプラントやステントへの応用が検討されている^{52)~54)}。しかしマグネシウムは腐食(分解)する際に多量の水素を放出するための問題点があり⁵²⁾、この腐食速度を制御する為の耐食性付与を目的に、アノード酸化処理が用いられる。しかし、チタンでもマグネシウムでも、PEO 膜そのものは疑似体液中でも交互浸漬法 (AIM) でも水酸アパタイト (HAp) 析出の速度は低い。Anawati ら³⁴⁾は、AZ31B 材を PEO 処理後、アルカリに浸漬して表面活性を付与した後に AIM 処理し、疑似体液中に浸漬することで、顕著な HAp 析出が見られることを報告した。また、マグネシウムのチューブ状ポーラス皮膜においては、その孔中と表面に AIM 処理で多量の HAp 析出が可能で、その後疑似体液中に浸漬することで、急速に骨様アパタイトが成長した¹⁵⁾。HAp 付与はマグネシウムの耐食性改善にも寄与する^{15), 34), 55)}。

7. おわりに

マグネシウムのアノード酸化は、耐食性付与には不可欠であるが、現状では扱いの容易ではない素材としての面がまだ強い。付加価値の高いより画期的な表面処理法の開発が待たれる。より美麗でより高特性な酸化皮膜を得ることができれば、マグネシウム自体の活用が一層進むであろう。マグネシウムのアノード酸化に携わる技術者・研究者が増加することを期待したい。

(Received October 23, 2018)

文 献

- 1) E. F. Emely ; Principle of Magnesium Technology (Pergamon Press, 1966).
- 2) 日本マグネシウム協会編 ; マグネシウム便覧, p. 335 (カロス出版, 1999).
- 3) 小野幸子 ; 表面技術, **53**, 166 (2002).
- 4) 小野幸子 ; 表面技術, **62**, 198 (2011).
- 5) 小野幸子 ; 表面技術, **58**, 342 (2007).
- 6) S. Ono, J. Nordlien, N. Masuko, E. Akiyama, K. Asami, K. Hashimoto, K. Nisancioglu ; Abstracts of 7th Inter. Symposium on Passivity, p.57 (1994)
- 7) J. H. Nordlien, S. Ono, N. Masuko, K. Nisancioglu ; *Corrosion Sci.*, **39**, 1397 (1997).
- 8) J. H. Nordlien, K. Nisancioglu, S. Ono, N. Masuko ; *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2564 (1996).
- 9) J. H. Nordlien, K. Nisancioglu ; Abstract No.71, p.113, The Electrochemical Society Meeting Abstracts, Vol.94-1, San Francisco, CA, May 22-27 (1994).
- 10) 岡本 剛, 井上勝也 ; 腐食と防食, p.30 (大日本図書, 1977).
- 11) J. Nordlien, S. Ono, N. Masuko, K. Nisancioglu ; *J. Electrochem. Soc.*,

- 142, 3320 (1995).
- 12) 小野幸子, 三宅めぐみ, 阿相英孝; 軽金属, **54**, 544 (2004).
- 13) 鈴木章則, 阿相英孝, 小野幸子; 軽金属学会 第109回秋期大会概要集, p.65, (2005).
- 14) 兵藤礼司, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子; 表面技術協会 第132回講演大会講演要旨集, 9C23 (2015).
- 15) 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子; 腐食防食協会 材料と環境2012, 講演要旨集 p.117 (2012).
- 16) 小林大記, 阿相英孝, 小野幸子; 腐食防食協会 第58回材料と環境討論会講演集 p.361 (2011).
- 17) 小野幸子, 阿相英孝, 橋本英樹, 森 陽一, 閤師昭彦, 廖 金孫; 2017年電気化学秋季大会講演要旨集, 2F11 (2017).
- 18) H. Asoh, S. Ono; *Materials Science Forum*, **419-422**, 957 (2003).
- 19) 阿相英孝, 酒井郁洋, 生出章彦, 小野幸子; 軽金属, **54**, 567 (2004).
- 20) S. Ono, Y. Suzuki, H. Asoh, N. Hanzawa, M. Hyakutake; *Materials Science Forum*, **426-432**, 581 (2003).
- 21) 小野幸子, 鈴木弥生, 阿相英孝; 軽金属, **61**, 60 (2011).
- 22) C. K. Dyer; *Electrocomp. Sci. Tech.*, **1**, 121 (1974).
- 23) M. M. Lohrengel; *Mater. Sci. Eng.*, **R11**, 243 (1993).
- 24) 小野幸子; 表面技術, **61**, 163 (2010).
- 25) 小野幸子, 鈴木弥生, 生出章彦, 三宅めぐみ, 阿相英孝, 半澤規子, 百武正浩; 表面技術協会 第107回講演大会講演要旨集, p.145 (2003).
- 26) 小野幸子, 阿相英孝; 機能材料 **27**, 13 (2007).
- 27) 阿相英孝, 松岡早織, 佐山博信, 小野幸子; 軽金属, **60**, 608 (2010).
- 28) 矢部友璃絵, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子, 森 陽一, 閤師昭彦, 廖 金孫; 軽金属学会 第130回春期大会講演概要, p.369 (2016).
- 29) 本藤直樹, 阿相英孝, 小野幸子; 軽金属学会 第118回春期大会概要集, p.87 (2010).
- 30) S. Ono, S. Moronuki, Y. Mori, A. Koshi, J. Liao, H. Asoh; *Electrochim. Acta*, **240**, 415 (2017).
- 31) 諸貫修一, 相澤祐香, 阿相英孝, 森 陽一, 閤師昭彦, 廖金孫, 小野幸子; 軽金属学会 第124回春期大会概要集 p.411 (2013).
- 32) S. Ikonopisov, A. Girginov, M. Machkova; *Electrochim. Acta*, **24**, 451 (1979).
- 33) Y. Mori, A. Koshi, J. Liao, H. Asoh, S. Ono; *Corros. Sci.*, **88**, 254 (2014).
- 34) Anawati, H. Asoh, S. Ono; *Surf. Coat. Technol.*, **272**, 182 (2015).
- 35) S. Ono, F. Mizutani, M. Ue, N. Masuko; in *Corrosion and Corrosion Protection*, PV 2001, p. 1129, The Electrochem. Soc. Proceedings Series, Pennington, NJ (2001).
- 36) S. Ono, M. Baba, M. Shimoyama, H. Asoh; PV 2003-25, p. 133, The Electrochem. Soc. Proceedings Series, Pennington, NJ (2004).
- 37) S. Ono, N. Masuko; *Corros. Sci.*, **33**, 503 (1992).
- 38) J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding; *Chem. Rev.*, **69**, 365 (1969).
- 39) 日野 実, 村上浩二, 村岡 賢, 西條充司, 金谷輝人; 軽金属, **57**, 583 (2007).
- 40) A. B. Rogov, A. Yerokhin, A. Matthews; *Langmuir*, **33**, 11059 (2017).
- 41) A. B. Rogov, V. R. Shayapov; *Appl. Surf. Sci.*, **394**, 323 (2017).
- 42) R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G. E. Thompson; *Surf. Coatings Technol.*, **203**, 2207 (2009).
- 43) S. P. Sah, E. Tsuji, Y. Aoki, H. Habazaki; *Corros. Sci.*, **55**, 90 (2012).
- 44) 黒田孝一, 小沢正臣; 金属表面技術, **16**, 3 (1965).
- 45) X. Qin, J. Zhang, X. Meng, L. Wang, C. Deng, G. Ding, H. Zeng, X. Xu; *Surf. Coat. Tech.*, **254**, 398 (2014).
- 46) D. Kowalski, D. Kim, P. Schmuki; *Nano Today*, **8**, 235 (2013).
- 47) J. G. Brunner, R. Hahn, J. Kunze, S. Virtanen; *J. Electrochem. Soc.*, **156**, C62 (2009).
- 48) 本藤直樹, 阿相英孝, 小野幸子; 軽金属学会 第117回秋期大会概要集, p.443 (2009).
- 49) 浅倉健斗, 橋本英樹, 阿相英孝; 軽金属学会 第134回春期大会概要集, p.91 (2018).
- 50) S. Ono, T. Osaka, K. Asami, N. Masuko; *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L62 (1996).
- 51) 小野幸子, 齊藤 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).
- 52) M. Esmaily, J. E. Svensson, S. Fajardo, N. Biribilis, G. S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L. G. Johansson; *Progress in Materials Sci.*, **89**, 92 (2017).
- 53) 阿相英孝, 小野幸子; 表面技術, **69**, 335 (2018).
- 54) 廣本祥子; 表面技術, **69**, 323 (2018).
- 55) A. Anawati, H. Asoh, S. Ono; *Materials*, **10**, 11 (2017).