マグネシウムのアノード酸化における電圧－電流特性に対する素地組成とアルミニウムイオン添加の効果

小野 幸子*, 木島 秀夫*, 増子 昇*

Effects of Substrate Composition and Aluminum Ion Addition on the Formation Voltage-Current Relation for Anodizing of Aluminum

Sachiko ONO*, Hideo KIJIMA* and Noboru MASUKO*

Key Words : Magnesium, Anodizing, Aluminum Addition, Film Structure, Substrate Composition

1. 結 言

マグネシウムは実用金属で最も軽量でかつ人体に無害であるという特質を持つが、活性な金属であり、耐食性向上のための表面処理が重要な役割を持つ。しかしマグネシウムの表面皮膜、なかでもアノード酸化皮膜の成長挙動に関する基礎的研究は多くない^{1)~9)}。著者らは先にDow 17 など酸性の電解液中で生成する皮膜の生成挙動を検討し、Keller モデル型の多孔質セルを持つ酸化皮膜が成長する事を明らかにした^{4)~6)}。本研究では、水酸化ナトリウム電解液中でのマグネシウムのアノード酸化挙動に及ぼす素地の組成と電解液中のアルミニウムイオンの効果について、電圧/電流特性および皮膜構造の変化から検討した。

2. 実験方法

マグネシウム試料は、純度 99.95% (Al, Zn, Mn, Si 各 0.01%), 99.6% (Mn 0.1%, Cu, Ni, Cr 各 0.02% 以下), AZ 31 (Al 3 %, Zn 1 %, Mn 0.5 %) の圧延材と AZ 91 (Al 9 %, Zn 0.7%, Mn 0.17%, Si 0.02%) の射出成形材を用いた。前処理としてアルカリ脱脂および酸洗いをを行い、表面皮膜を除去した。電解液として 1 moldm⁻³ NaOH を用いた。電解液中の Al³⁺ イオン共存の効果調べるためには、Na₂Al₂O₄ を添加した。対極を白金とし、電解は 25°C で 10 分間定電圧アノード酸化した。生成した皮膜の表面形態は走査電子顕微鏡 (SEM-6300) で観察した。

3. 結果および考察

図 1 に 1 moldm⁻³ NaOH 単独電解液で 99.95% Mg,

99.6% Mg, AZ 31, AZ 91 を 10 分間アノード酸化した時の電解電圧と電流密度の関係を示す。いずれの試料も 5 V で電流が極大となり、その後低い電流領域を経た後、微小なスパークをともなって絶縁破壊が起こり電流が急上昇する。その時の電圧を臨界電圧と呼ぶが、臨界電圧は試料純度に大きく依存し、99.6% で 50 V, AZ 31 で 90 V, AZ 91 で 100 V であった。99.95% では 60 V から徐々に電流が流れ出すが、急上昇する臨界電圧は 100 V であった。

Al が素地中に含有されると絶縁破壊電圧は高くなり、含有量が多いほど高い。また Al を含まない場合は、素地純度が高いほど絶縁破壊電圧は高くなる。この結果は、素地中に 3~9 % 含まれる Al 成分が生成する酸化皮膜の安定性を高め、絶縁破壊を妨げるためと考えられる。99.95% の高純度 Mg では、皮膜の絶縁破壊が起きてもすぐに修復されるために電流の急上昇は抑えられ、臨界電圧は高くなると考えられる。また、5 V での極大電流も Al が素地に含有されていると抑制された (図 1)。

図 1 の曲線は不動態皮膜が生成する場合の分極曲線に

Fig. 1 Effect of substrate composition on the relation between formation voltage and current density. Anodizing was performed in 1 moldm⁻³ NaOH at 25°C for 10 min.

*千葉工業大学 金属工学科 (〒275-8588 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)
Chiba Institute of Technology, Dept. of Metallurgy (2-17-1, Tsudanuma, Narashino-shi, Chiba 275-8588)

における活性化電流と過不動態化電流の出現に一見類似している。しかしマグネシウムの酸化還元電位は低く(約 -2.36 V vs NHE)ここではむしろ 5 V での電流上昇が酸素発生による過不動態化電流に相当し、その後バリアー型皮膜の安定な成長領域を経て、高電圧での絶縁破壊による電流の立ち上がりが現れると考えられる。電流が極大となる 5 V 前後で皮膜の性質が変わると推定されるが、この 5 V での電流極大という特異な挙動は中性や酸性溶液中では観察されなかった⁹⁾。

次に、試料として 99.95% の Mg を用い、電解液中に $0.2\sim 1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 相当の Al^{3+} イオンを添加した。図2に示した結果から明らかなように、すべての電圧において電解電流が低下するとともに臨界電圧は上昇し、

Fig. 2 Effect of Al^{3+} addition on the relation between formation voltage and current density. Anodizing of 99.95% magnesium was performed in $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH at 25°C for 10 min.

Fig. 3 SEM images of the surfaces of anodized specimens formed at (a) 2 V , (b) 5 V , (c) 20 V and (d) 90 V .

Al^{3+} イオン $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 添加で 110 V となった。 Al^{3+} イオン濃度が高いほどすべての電圧で定常電流値は低くなった。このように、素地中でも電解液中でも Al の存在は皮膜をより密で保護性の高いものにすることが示唆された。

99.95% Mg の表面形態をSEMにより観察した結果を図3に示す。 5 V と 90 V 電解皮膜では厚くて粗な皮膜外観を呈し、 2 V および 20 V では均一な薄片状の水和物様の皮膜外観を示した。これらの皮膜のGD-OES(グロー放電発光分光分析)による深さ方向元素分布の測定結果からは、 5 V と 90 V で厚い多孔質皮膜が成長することが示された。これは相当量の電流が流れた結果と一致する。一方、 2 V と、 20 V から 40 V までは表面が水和物に覆われた薄い皮膜が生成する。この電圧での電流値は低く、バリアー型皮膜が生成していると考えられる。

4. 結 言

4種の試料純度の異なるマグネシウムの定電圧アノード酸化挙動を検討した結果、以下の事が明らかになった。 NaOH 電解液中では 5 V で電流が極大となり、それ以上の電圧では電流が低い領域となる。さらに電圧が高くなると絶縁破壊により電流が過大に流れる。この臨界電圧は皮膜の絶縁破壊電圧に相当するが、試料組成に依存して変化する。素地中あるいは電解液中に Al が存在すると、電流は低下し臨界電圧が高くなる。これは Al が皮膜中に入る結果、ち密で保護性の高い皮膜が生成するためと推定された。

(Received June 31, 2000 ; Accepted September 25, 2000)

文 献

- 1) E. F. Emely ; Principle of Magnesium Technology, Pergamon Press, 1966.
- 2) K. Huber ; *J. Electrochem. Soc.* 100, 376 (1952)
- 3) 高谷松文 ; 軽金属, 37, 581 (1987)
- 4) 小野幸子, 増子 昇 ; 表面技術 44, 927 (1993)
- 5) S. Ono, K. Asami, T. Osaka and N. Masuko ; *J. Electrochem. Soc.* 143, L 62 (1996)
- 6) 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)
- 7) O. Khaselev and J. Yahalom ; *J. Electrochem. Soc.*, 145, 190 (1998)
- 8) O. Khaselev and J. Yahalom ; *Corrosion Sci.* 40, 1149 (1998)
- 9) 木島秀夫, 小野幸子, 山下智史, 増子 昇 ; 表面技術協会第101回講演大会講演要旨集 p. 53 (2000)