

# Mg合金のウエットプロセスによる表面改質

材料技術課 石黒智明, 柿内茂樹, 山崎太郎 評価技術課 武部 豊, 林 千歳

## 1. 緒言

マグネシウムは実用金属の中で最も軽量な金属として知られているが、耐食性が乏しく、使用に際して、陽極酸化処理などが行われている。そして、陽極酸化処理の場合には、一般に強アルカリ溶液が用いられている<sup>1)</sup>。

一方、同様に軽金属として知られているアルミニウム製造工程では、アルミニウムのエッチングや押出型の洗浄等を強アルカリの水酸化ナトリウム水溶液中で行っている。すなわち、水酸化ナトリウムにアルミニウムが溶解した溶液（水酸化ナトリウムとアルミン酸ナトリウムの混合物）が排出される。

そこで、本研究では水酸化ナトリウムとアルミン酸ナトリウムの混合溶液中でマグネシウム合金（AZ31B）押出板材の陽極酸化処理を試みた。

## 2. 実験方法及び条件

実験には表1に示した組成のAZ31Bの押出材（厚さ約1mm）を用いた。

表1 用いたAZ31Bの化学組成 [mass%]

Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu	Ni	Mg
3.04	0.83	0.35	0.002	0.014	0.003	0.001	Bal.

AZ31B 板材は、硝酸水溶液に浸漬した状態で超音波洗浄し、酸洗いとスマット除去を同時に行った後、純水で洗浄し乾燥した。この試料を所定の濃度の水酸化ナトリウム (NaOH) とアルミン酸ナトリウム (NaAlO<sub>2</sub>) の混合溶液中に浸漬し SUS 箔を負極として直流陽極酸化処理を行った。用いた溶液の濃度は、アルミニウムのエッチングに用いられる NaOH 溶液濃度が 1mol/l 程度であることから、脱脂後の洗液も極力利用することを考え、0.5mol/l とした。液温は 40℃ とし、陽極酸化処理時間は 10 分間と一定にした。

そして、陽極酸化時には電流と溶液温度をモニタリングした。また、得られた陽極酸化皮膜の結晶相を X 線回折により、皮膜の表面形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により、および、耐食性を塩水噴霧試験により調べた。

## 3. 実験結果及び考察

図1に、陽極酸化時の電流および液温変化の測定結果の一例を示す。

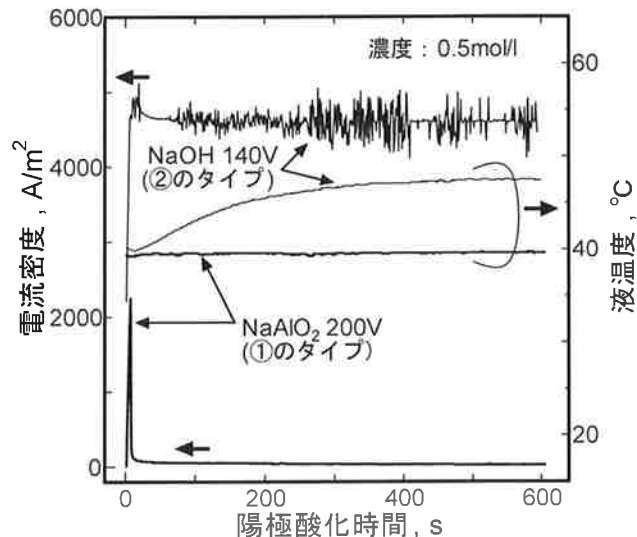


図1 陽極酸化時の電流密度および液温変化

図1に示したように、Mgの陽極酸化時の電流密度変化は、初期増加の後、①急激に降下するタイプ（電流密度最大値付近で放電）、②高い値が保持されるタイプ（放電が継続）、および、③図には示してはいるが、初期の暫くは大きい値が維持され放電するがその後急激に低下する前2者の中間的なタイプが認められた。

①のタイプでは、皮膜の透明性が高く干渉色を示すことから、アルミニウムのバリアー皮膜に類似の膜となっていることが予想された。X線回折によって、素地AZ31B以外の回折線が認められず、非晶質であるものと考えられた。

②のタイプでは、放電が局部で継続するため、陽極酸化試料の一部が白色生成物で盛り上がり、膜厚の均一性は期待できない。また、①の場合では液温上昇は殆ど見られないが、②の場合では発熱が大きく液温が次第に上昇した。白色生成物をX線回折により調べたところ、Mg<sub>0.866</sub>Al<sub>1.83</sub>O<sub>3.61</sub>に近い化合物であることがわかった。

③のタイプでは、②に似た表面形態を呈し、面積は小さいが白色生成物も認められた。

図2は、電流密度変化のタイプへの組成の影響をまとめたものであり、タイプ①：○印、タイプ②：×印、タイプ③：△印で示す。

図より明らかなように本系においては、NaAlO<sub>2</sub>の増

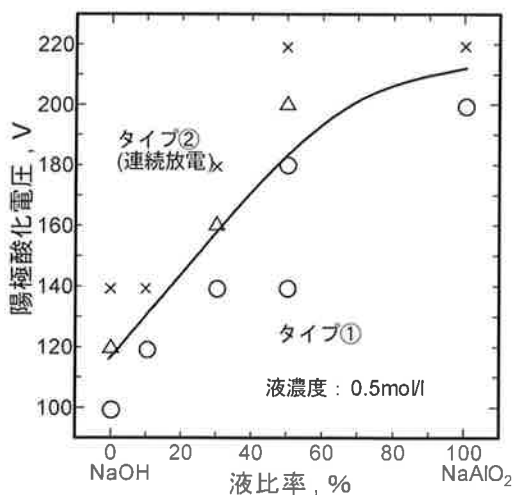


図2 液組成と陽極酸化の状態

加に伴い、タイプ②に移行する電圧が高くなることがわかる。このことは、 $\text{NaAlO}_2$  濃度が高いほど、絶縁破壊電圧の高い緻密な皮膜が得られている可能性が高いことを示唆している。また、アルミニウムのバリアー皮膜と比較して考えると、電圧増加は生成バリアー皮膜厚の増大を意味している。

0.5mol/l の  $\text{NaAlO}_2$  中 200V で陽極酸化して得られた皮膜の表面 SEM 写真を図 3 に示す。この条件では、最大電流値付近で放電し急激に電流低下する①のタイプに属する。

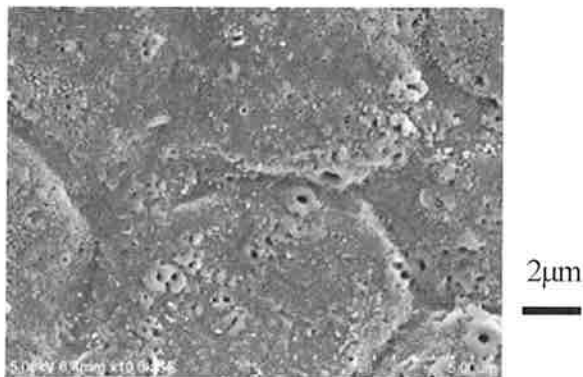


図3 陽極酸化皮膜表面のSEM写真

皮膜表面には、放電により生じたものと考えられるクレーター状の穴が多数認められる。

次に、 $\text{NaAlO}_2$  溶液中 120V~200V で陽極酸化した試料の塩水噴霧試験結果について示す。比較のために、硝酸洗いした AZ31B 板の試験も行った。

塩水噴霧 1 時間で、陽極酸化電圧によらず陽極酸化材、硝酸洗い AZ31B 板ともに腐食生成物が確認された。さらに 36 時間まで試験・観察したところ、陽極酸化材においては腐食生成物の増加は電圧が高いほど遅かったが、硝酸洗い AZ31B 板では全面腐食となった。陽極酸化材の初期腐食は、陽極酸化皮膜の不均一性、すなわち、SEM 写真に見られるクレーター等の皮膜の薄い部分から進行することが予想される。そして、長時間の暴露では、それ以外の部分も浸食されるが、処理電圧が高く膜の厚い試料ほど浸食が遅れたものと考えられる。

#### 4. 結 言

マグネシウム合金 (AZ31B) を水酸化ナトリウムとアルミン酸ナトリウムの 0.5mol/l 混合溶液中で陽極酸化したところ、次のことがわかった。

1) 陽極酸化時の電流は、急激に低下する場合、放電継続を伴い高い電流値が保たれる場合、その中間の場合の 3 つに分かれる。そして、連続放電の開始電圧はアルミン酸ナトリウム濃度が高いほど大きくなる。

2) アルミン酸ナトリウム濃度が高いほど、陽極酸化電圧が高いほど、生成皮膜を厚くすることが可能であり、耐食性が向上する。

#### 「参考文献」

- 1) 安 精一, 丸田正敏, 布留川 宏, 佐藤敏彦:アルトビ°  
7, 4(2008)23-28

キーワード : マグネシウム合金、AZ31B、陽極酸化

Surface modification by anodization of Mg alloy

Tomoaki ISHIKURO, Shigeki KAKIUCHI, Taro YAMAZAKI, Yutaka TAKEBE and Chitoshi HAYASHI

This paper gives a description of an experimental study of anodizing of magnesium alloy (AZ31B) in the mixing solution of NaOH and  $\text{NaAlO}_2$ . According to voltage, there are three types of current change at the time of anodization. In the low voltage, a current value falls rapidly and continues a high current value with electric discharge in the high voltage. Moreover, in impression of the voltage between both sides, it falls rapidly after electric discharge for a while. The voltage which shifts to continuous discharge becomes high with the increase in  $\text{NaAlO}_2$  concentration. And corrosion resistance becomes large, so that anodization voltage is high.