

# Mg 合金のウェットプロセスによる表面改質-2

## -Mg と Al の陽極酸化挙動の比較-

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。しかしながら、陽極酸化処理によっても耐食性は不十分である。

一方、Al のバリヤー型陽極酸化皮膜は透明・緻密・電気絶縁性・耐食性も良好であることが知られている。そこで、本研究では Mg 陽極酸化皮膜と Al 陽極酸化皮膜の比較を行い、皮膜の違いの明確化を試みた。

### 2. 実験方法及び条件

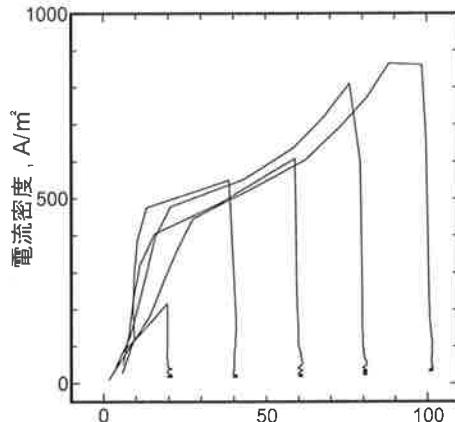
実験では、Mg には純 Mg と AZ31B の押出材で、Al には A1050 の圧延材で、いずれも厚さ約 1mm の板材を用いた。そして、Mg 材では硝酸水溶液を用いた酸洗を、Al 材は NaOH 水溶液を用いたアルカリ洗を行った。引き続き、Mg 材は主に NaOH 水溶液 (20°C, 0.5mol/l) 中で、Al 材は 5 硼酸アンモニウム水溶液 (20°C, 0.05mol/l) 中で直流陽極酸化を行った。陽極酸化電圧は、20V から放電開始電圧、或いは、最大 300V まで変えた。なお、陽極酸化時間は 3 分間である。また、得られた陽極酸化皮膜の状態を、洗浄・乾燥し、赤外吸収スペクトル (FTIR スペクトル) により調べた。

### 3. 実験結果及び考察

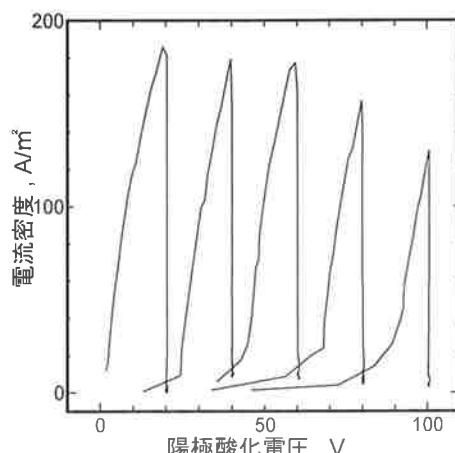
図 1 に、同一試料に対して、陽極酸化電圧を 20V から最大 100V まで 20V おきに階段状に昇圧した時の電流密度の変化を示す（各電圧での陽極酸化後は FTIR スペクトル測定を行った）。図 1-a) は AZ31B の、図 1-b) は A1050 の結果である。AZ31B では 120V で放電が認められ（小野らの結果と同様である<sup>1)</sup>），A1050 では 300V でも放電しなかった。

図 1 より、双方とも、最大電流に達するまでは電流密度は 0A/m<sup>2</sup> に収束していくことがわかる。

AZ31B と A1050 で異なる点は、例えば 40V での陽極酸化試料を 60V まで昇圧した場合、A1050 材では 40V までは殆ど電流が流れない。このため、電流密度変化は鋸の歯の様な変化を示す。しかしながら、AZ31B では、前陽極酸化時に 0A/m<sup>2</sup> まで収束したにもかかわらず、40V 以下でも同じカーブをトレースするように電



b) AZ31B



b) A1050

図 1 陽極酸化電流変化の比較

流が流れる。この原因として陽極酸化 AZ31B 材の FTIR 測定のために行った乾燥に伴い、皮膜の割れ等の発生が考えられる。

そこで、乾燥割れを防ぐため陽極酸化溶液に浸漬した状態で 60V・3 分の陽極酸化と 0V・1 分保持を繰り返した。その結果を図 2 に示す。

A1050 材では、陽極酸化電圧を 0V にした後の再昇圧時に流れる電流は、0V 直前の陽極酸化電流とほぼ同じである。しかしながら、AZ31B では、0V 直前の電流よりかなり大きい電流まで電流回復を起こす。このことから、Al 陽極酸化皮膜は液中で安定だが Mg 陽極酸化皮膜は液中でも損傷を受けることが予想される。

この損傷の原因として、AZ31B に含まれるアルミニウムや亜鉛の陽極酸化生成物（酸化物や水酸化物）のアルカリ溶液への溶解が考えられる。これを確認する

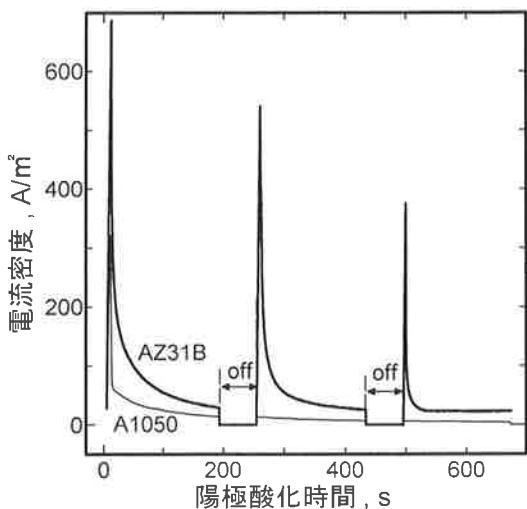


図2 繰り返し陽極酸化時の電流変化

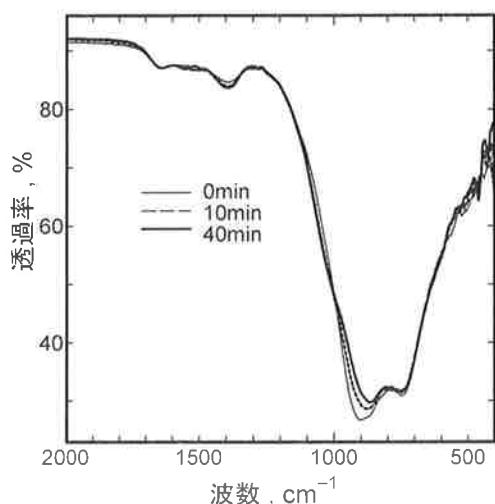


図3 陽極酸化皮膜の溶液中での変化

ために、陽極酸化により生じた酸化アルミニウムの陽極酸化溶液中での変化をFTIRにより調べた。なお、AZ31BのNaOH水中での陽極酸化皮膜ではアルミニウム濃度が小さいため酸化アルミニウムのピークが明確でないため、0.5mol/lのNaAlO<sub>2</sub>溶液中での陽極酸化皮膜を用いた。浸漬時間(0~40分)に伴うFTIRスペクトルの変化を、図3に示す。

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-2  
—Comparison of anodization behavior of Mg and Al—

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

In this research, the behavior at the time of anodization of Mg and aluminum, which can form a transparent and precise film by anodization, was compared. When an anodization sample is re-anodized, with aluminum, current hardly flows below at first anodization voltage. However, in Mg, although current is small to near the 0A/m<sup>2</sup> by first-anodization, current flows with re-anodization. This showed that Mg anodic oxide film was very unstable. And for this reason, it was expected that corrosion resistance couldn't improve easily due to an anodic oxide film.

0.5mol/l-NaAlO<sub>2</sub>中で生成した皮膜の710cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークは酸化マグネシウムの、900cm<sup>-1</sup>の吸収ピークは酸化アルミニウムによるものである<sup>2)</sup>。浸漬によつても、710cm<sup>-1</sup>のピーク強さは殆ど変化しないが、900cm<sup>-1</sup>のピークは次第に小さくなる。このことから、陽極酸化溶液中への皮膜中酸化アルミニウムの溶解が確認された。

逆に、アルミニウムや亜鉛を含まないMg材を用いれば溶解が起きず、電流回復も起きない事が期待される。そこで、高純度Mg(99.96%)を、NaOH水中で繰り返し陽極酸化を行った。しかしながら、純Mgにおいても、繰り返し陽極酸化を行った場合には電流回復が認められ、AlやZnの酸化物などの溶液中への溶解以外の原因、例えば、Mg陽極酸化皮膜の不安定性などが考えられる。

#### 4. 結 言

MgとAlの陽極酸化皮膜の違いを調べるために、階段状昇圧陽極酸化や液浸漬繰り返し陽極酸化を試みた。その結果、繰り返し陽極酸化時に、Alでは電流回復は起こらないが、Mgでは電流回復を示した。この原因として、Mgの陽極酸化では、陽極酸化溶液中へのAl酸化物の溶解が考えられたが、Al等を含まない純Mgでも電流回復が起きた。このことは、Al等の溶解によるもので無いことがわかった。すなわち、Mgの陽極酸化皮膜は不安定で、このために耐食性も乏しいことが予想された。

#### 「参考文献」

- 1) 小野幸子, 三宅めぐみ, 阿相 英孝; 軽金属, **54**(2004), pp544-550
- 2) 大脇武史; 軽金属, **54**, (2004), pp31-36