

Mg合金のウェットプロセスによる表面改質 -3

—陽極酸化溶液の濃度の影響—

材料技術課 石黒智明^{*}、柿内茂樹^{**}、山崎太郎 評価技術課 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。実用されている陽極酸化処理は、放電を伴い、皮膜生成により素地の金属光沢はほとんど失われてしまう。既報¹⁾の0.5mol/Lの水酸化ナトリウム水中での陽極酸化において、連続放電が起きない低電圧陽極酸化では、皮膜の透明性が高いことを示した。そして、この皮膜はポーラスでないことから、バリアータイプ皮膜と考えられる。アルミニウムのバリアー皮膜では、膜厚は電圧の増加に伴い厚くなることが知られている。すなわち、マグネシウムにおいても、放電開始電圧が高くなればそれだけ透明性の高い厚い皮膜の生成が予想される。

小野らは、1mol/Lから0.1mol/Lへと水酸化ナトリウム水溶液濃度を下げると、逆に連続放電電圧が高くなることを示している²⁾。そこで、本研究では、より水酸化ナトリウム濃度を低くし、陽極酸化への影響について調べた。

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振動を加え、酸洗とスマット除去を同時に行った後、純水洗浄し乾燥した。次に、この板材を20℃の0.005mol/L～0.05mol/Lの水酸化ナトリウム溶液中でSUS箔を負極として直流陽極酸化した。陽極酸化は3分間の所定電圧印加後、1分間の0V液中保持を1サイクルとし、これを3回繰り返した。そして、この間の電流をモニタリングした。また、得られた陽極酸化板材の色（Lab表色系で評価）と赤外吸収スペクトルの測定を行った。

※現 企画管理部、 ※※現 加工技術課

図1より、連続放電開始電圧は、濃度の増加と伴に直線的に減少することがわかる。膜厚が電圧に比例するものと考え、0.5mol/L（連続放電電圧：約100V）と比べて0.005mol/L（連続放電電圧：約350V）では、膜厚が約3倍になっているものと予想される。

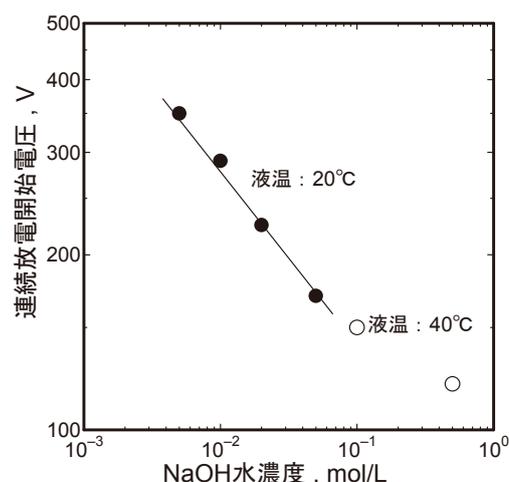


図1 放電開始電圧と濃度の関係

次に、試料の色の測定結果について示す。図2が、陽極酸化電圧とL値（明度）の関係、図3がa値とb値の変化である。

明度（図2）は、陽極酸化電圧が100Vまでは増加したがそれ以上で減少し始める。そして、減少し始める電圧は0.05 < 0.005 < 0.01 ≤ 0.02mol/Lの順であった。明度が低下した試料では、皮膜の透明性が消失し金属光沢が無くなる。すなわち、0.01～0.02mol/Lの濃度で陽極酸化した皮膜が最も高電圧まで透明である。

また、皮膜は干渉色を示し、図3より、50Vでは赤系の、100Vでは緑系の、そして、150Vでは黄～赤系の色になっていることがわかる。200Vでは、a値とb値にはまとまりが見られなかった。色の電圧増加に伴う変化は、アルミニウムやチタンでも観察され、膜厚の増加に対応している。このことより、マグネシウムでも膜厚増加が推察された。

図4は、皮膜のFTIRスペクトルである。吸収ピーク位置は、0.005mol/Lの高波数側にブロー

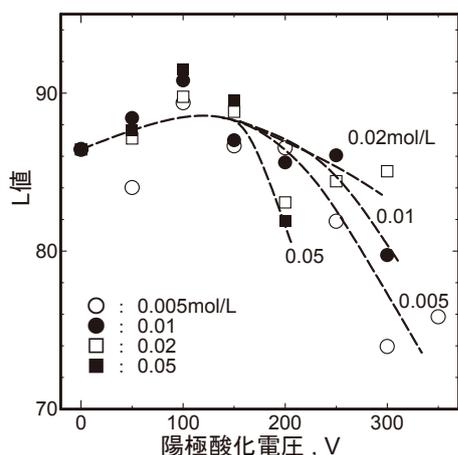


図2 陽極酸化電圧と明るさの関係

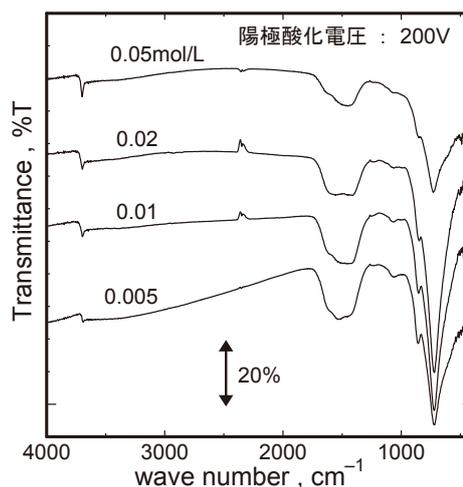


図4 皮膜の赤外吸収スペクトルの比較

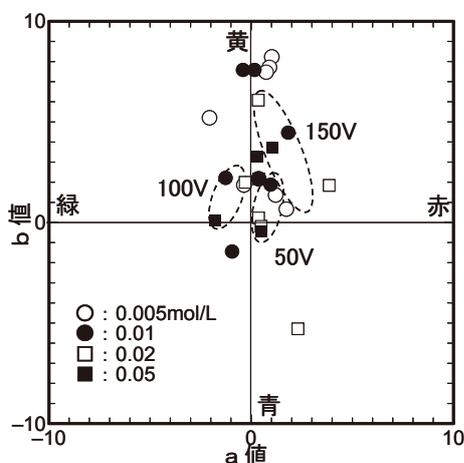


図3 陽極酸化電圧と色彩の関係

ドな吸収が見られる以外に、大きな違いは見受けられない。また、 720cm^{-1} 付近のマグネシウムの酸化物（或いは、水酸化物）の吸収ピークは、 0.01mol/L や 0.02mol/L と比べ、他の二つは小さくなっている。この原因として、皮膜の透明性の低下が考えられる。

4. 結 言

マグネシウムの透明で厚い皮膜生成を目的に、水酸化ナトリウム水溶液濃度と連続放電開始電圧や皮膜の性状を調べた。

連続放電開始電圧は、濃度の低下に従い直線的に増加した。皮膜の透明性については、L 値の低下が $150\text{V} \sim 200\text{V}$ 前後で始まり、すなわち、連続放電開始電圧より低い電圧でも不透明になってくる。そして、 $0.01 \sim 0.02\text{mol/L}$ の濃度での生成皮膜が最も高電圧まで透明性が高い。皮膜の赤外吸収スペクトルには濃度の影響はほとんど見られず、ほぼ同じ性状の皮膜生成が予想された。厚さが増加したことから、耐食性の増加も期待される。

「参考文献」

- 1) 石黒智明, 柿内茂樹, 山崎太郎, 武部豊, 林千歳: 富山県工業技術センター研究報告, 22(2008) pp.26-27
- 2) 小野幸子, 三宅めぐみ, 阿相英孝: 軽金属, 11(2004) pp.544-550

キーワード: マグネシウム合金、AZ31B、陽極酸化、溶液濃度

Surface Modification by Anodization of Mg Alloy — Influence of Concentration of Anodizing Solution —

Tomoaki ISHIKURO, Shigeki KAKIUCHI, Taro YAMAZAKI and Chitoshi HAYASHI

Mg plate (AZ31B) was anodized in the NaOH aqueous solution which the concentration is different. As a result, the continuous electrical discharge voltage rises decreasing in the concentration. The anodic oxide film in the concentration from 0.01 to 0.02mol/L was the transparent up to high voltage (250V). In the transparent film, it is excluded that film thickness is different, and the property of the film is almost same.