

マグネシウム 及び アルミニウム 金属に対する
低環境負荷表面処理技術の開発

2005年3月

熊本大学 大学院 自然科学研究科

福田 晴人

目 次

第1章 序 論

1	はじめに	…	1
1.1	世界的な環境保全への取り組み	…	1
1.2	日本における環境保全への取り組み	…	2
1.3	表面処理における環境保全への取り組み	…	4
2	軽金属材料における低環境負荷表面処理への取り組み	…	7
2.1	アルミニウム及びその合金に対する表面処理	…	7
2.2	マグネシウム及びその合金に対する表面処理	…	17
3	本研究の目的	…	31
4	本論文の構成	…	32
	参考文献	…	34

第2章 マグネシウム合金への陽極酸化処理による耐食性の改善

1	緒 言	…	36
2	実験方法	…	36
2.1	供試材及び前処理	…	36
2.2	電解液組成及び電解条件	…	36
2.3	皮膜特性及び評価	…	38
3	結果・考察	…	38

3. 1	浴温及び添加剤濃度による皮膜形成への影響	… 38
3. 2	陽極酸化時の電圧変化による皮膜形成への影響	… 48
3. 3	陽極酸化皮膜の耐食性評価	… 52
4	結 言	… 59
	参考文献	… 61

第 3 章 泳動電着を用いたアルミナ皮膜への SiO₂ の導入及び耐食性の改善

1	結 言	… 62
2	実験方法	… 62
2. 1	水分散 SiO ₂ ゾルの調整	… 62
2. 2	アルミニウムに対する陽極酸化処理条件	… 63
2. 3	水分散 SiO ₂ ゾルを用いた泳動電着条件	… 63
2. 4	皮膜特性及び評価	… 63
3	結果・考察	… 66
3. 1	水分散 SiO ₂ ゾルの電位挙動	… 66
3. 2	泳動電着によるアルミナ皮膜への SiO ₂ 微粒子の導入	… 66
3. 3	ディップコーティング法によるアルミナ皮膜への SiO ₂ 微粒子の導入	… 71
3. 4	SiO ₂ 微粒子を導入したアルミナ皮膜の耐食性評価	… 75
4	結 言	… 75
	参考文献	… 77

第 4 章 マグネシウム合金への泳動電着及び陽極酸化による耐食性の改善

1 緒言	… 79
2 実験方法	… 79
2.1 供試材及び前処理	… 79
2.2 泳動電着条件	… 80
2.3 陽極酸化処理条件	… 80
2.4 皮膜特性及び評価	… 82
3 結果・考察	… 82
3.1 アセトンを用いた泳動電着	… 82
3.2 表面形態及びその構造	… 83
3.3 耐食性評価	… 92
4 結言	… 94
参考文献	… 96
第5章 総括	… 98
謝辞	…102

第1章 序論

1 はじめに

1.1 世界的な環境保全への取り組み

近年、生産技術の発展と共に、各種産業分野において大量生産が可能となった。大量生産は、一般家庭における生活の質を改善すると共に、企業における世界的な戦略にも大きな変化を与えた。しかしながら、これまでの大量生産は地球資源を大量に消費してしまった。これまでの大量生産・大量消費を今後も引き続き行っていく場合、生産を裏支えている石油等の化石燃料ばかりでなく、鉄やアルミニウム等の鉱物資源を枯渇させることが懸念される。一方で、自家用車等における化石燃料の燃焼や鉄鋼製品等の生産に伴う温室効果ガス(CO₂, CH₄, フロン等)の発生が、地球温暖化に影響を及ぼしている。

これらに対し、欧米等の先進諸国は、これまで各国にて環境管理基準を設けることで対応してきた。しかしながら、これらの問題を解決するためには、先進諸国ばかりでなく、途上国も含めた地球規模での環境保全に対する施策が必要である。その施策の一つとして、平成17年2月に、先進諸国の優れたエネルギー・環境技術及び資金を有効に活用することにより、途上国の持続可能な開発と効果的な温室効果ガスの排出抑制・削減を促進する京都議定書が発効された。この議定書は途上国ばかりでなく、先進諸国においても効果的な温室効果ガスの排出抑制・削減を促進することで、地球温暖化防止に取り組むことを目的としたものである。その内容について、身近なところで、自家用車を例に挙げてみる。自家用車における温室効果ガスを削減させるためには、ただ単に排気ガスから温室効果ガスの排出量を削減させるばかりでなく、自家用車の生産に使用するエネルギーの削減に始まり、自家用車が廃棄され再利用されるまでの全てが対象となる。そのため、自動車業界では、自動車メーカーによるハイブリ

ットや電気自動車の開発ばかりでなく、化学プラントメーカーによる温室効果ガスの排出量が少ないガソリンの開発、触媒メーカーによる温室効果ガスを取り除く触媒の開発や、廃棄物処理業者による有価資源の再利用システムの構築等、様々な業界を巻き込んで地球温暖化防止に取り組んでいる。このように環境保全の一つとして、地球温暖化防止を例に挙げたが、環境保全の推進は、人体への影響を軽減させるだけでなく、環境資源を枯渇させることなく再生利用(リサイクル)することが必要である。そのため、世界各国の各種産業分野にて、環境保全や低環境負荷を目的とする再生利用(リサイクル)を前提にした技術開発に取り組んでいる。

1.2 日本における環境保全への取り組み

日本においても環境保全を目的とした環境管理基準は以前から設けていた。しかしながら、これまでの大量生産は地球環境資源の大量消費ばかりでなく、大量な廃棄物を生み出してしまった。特に、日本は地球環境資源の多くを他国からの輸入に依存しているという産業構造からも、今後の産業発展には、大量に発生する廃棄物から有用な資源を再生利用(リサイクル)することに活路を見出す必要がある。一方で、廃棄物には人体に悪影響を与える物質(環境管理物質)も含まれている。故に、今後、環境保全を考える上で、廃棄物処理も含めて、再生利用(リサイクル)を前提とした循環型社会の形成が必要になってきた。

そこで日本では、平成12年5月に、資源有効利用促進法が制定された。同法は、事業者による製品の回収・リサイクルの実施などリサイクル対策を強化すると共に、製品の省資源化・長寿命化等による廃棄物の発生抑制(リデュース)対策や回収した製品からの部品等の再使用(リユース)対策を新たに講じた。これを踏まえ、再生品等の供給面の取り組みに加え、需要面からの取り組みが重要であるという観点から、平成12年5月に、循環型社会形成推進基本法の個別法の一つとして国等による環境物品

等の調達等の推進等に関する法律(グリーン購入法)が制定された。同法は、国等の公的機関が率先して環境物品等(環境負荷低減に資する製品・サービス)の調達を推進させることを目的としている。これに対し、製造する側の企業及び技術者は、設計段階から人体に悪影響を与える物質(環境管理物質)の使用量を削減する必要がある。そのため、製造する側の企業は環境マネジメントシステムである ISO14000 を取得し、ゼロエミッションやグリーン調達などを環境目標に掲げると共に、人体に悪影響を与えない物質を用いた代替技術の開発と共に生産を行うことで、地球環境の改善に取り組んできた。

一方で、ライフスタイルの多様化や消費意識の変化等に伴い、一般家庭における廃棄物の排出量は増大し、最終処分場の残余年数も逼迫してきた。そのため、日本では、以下に示すように社会制度を整備してきた。

平成 7 年 6 月 容器包装に係る分別収集及び再商品化の促進等に関する法律
(容器包装リサイクル法)

平成 10 年 6 月 特定家庭用機器再商品化法(家電リサイクル法)

平成 12 年 5 月 建設工事に係る資材の再資源化等に関する法律
(建設リサイクル法)

平成 13 年 5 月 食品関連事業者(製造、流通、外食等)による食品循環資源の
再生利用等を促進する食品リサイクル法

平成 17 年 1 月 自動車リサイクル法

これらの日本における個別リサイクル法は、社会環境を整備すると共に、再生利用(リサイクル)技術の開発を推進しているため、各種産業分野において再生利用(リサイクル)を前提とした技術開発に取り組んでいる。一方で、これらの個別リサイクル法はリサイクル事業を主体とする新たなベンチャー企業の設立を促進すると共に、その生産の増加に伴い、新たな雇用を創出している。環境保全に対するこれらの取り組みは、

現段階では環境負荷の低減を目的としたものであるが、今後は再生利用(リサイクル)を前提とした恒久的な技術の開発が期待されている。

1.3 表面処理における環境保全への取り組み

環境保全を目的とした社会制度の整備と共に、再生利用(リサイクル)を前提とした技術開発が世界各国の各種産業分野にて進められている。その中でも表面処理は各種部品や製品に対し、必要に応じて装飾等の意匠性や超撥水等の機能性を付与出来るため、多くの産業を裏支えしている。一方で、表面処理における製造工程は取り扱われる製品によって多少の違いはあるが、一般的なソフトプロセスでは、スマット除去等のために行われる前処理に始まり、必要とされる機能性を有した表面処理を製品に施し、洗浄や乾燥等のための仕上げが行われる。これらの表面処理工程内で扱う化学物質は、無機物から有機物まで広く使用しており、表面処理業界における環境保全への取り組みは、これら多くの化学物質の使用もあるため多岐に亘っている。それ故、これらの化学物質は時として環境汚染の原因となることがある。

日本では、毒性を有する化学物質を管理することを目的として、平成13年4月から化学物質排出把握管理促進法(PRTR[Pollutant Release and Transfer Register]法)が実施された。同法は、人の健康や生態系に有害な恐れのある化学物質を使用する事業所について、環境(大気、水、土壌)への排出量及び廃棄物として事業所外への移動量を事業所が自ら把握し、国に対して届け出ると共に、国は届出データや推計に基づき、排出量・移動量を集計し、公表するというものである。ここで、対象となる化学物質は同法上「第一種指定化学物質」として定義されている。具体的には、人や生態系への有害性(オゾン層破壊性を含む)があり、環境中に広く存在する(暴露可能性がある)と認められる物質として、計354物質が指定されている。そのうち発ガン性のある「特定第一種指定化学物質」として12物質が指定されている。更に、対象となる製品

(取扱原材料、資材等)は、対象化学物質(第一種指定化学物質)を 1 mass%以上(但し、特定第一種指定化学物質のみ 0.1 mass%以上)含有する製品であり、代表的な種類としては、化学薬品、染料、塗料、溶剤等が挙げられる。

また、化学物質等を取り扱う事業者は、本来、規制の有無に関わらず、人の健康や環境への悪影響をもたらさないように化学物質等を適切に管理する社会的責任がある。しかしながら、化学物質等の種類やその有害性は多様であり、事業者は、その性状、有害性や適切な取扱方法に関する情報の大部分について、予め持ちえていないことが想定される。一方で、化学物質等の譲渡・提供を行う事業者は、取引先の事業者に比べて化学物質等の有害性などの情報を入手し易い立場にあると考えられる。これらの情報は商品情報とは異なり、取引の際に積極的に提供され難い。情報の伝達にかかわる全体的なルールが存在しなければ、事業者から事業者へ有害性等の情報が確実に伝達されることの確保が困難となる。そのため、事業者による化学物質等の適切な管理の改善を促進することを目的として、平成 13 年 1 月から PRTR 法の下で化学物質安全データシート(MSDS[Material Safety Data Sheet])制度の運用が開始された。同制度は、対象化学物質又はそれを含有する製品を事業者に譲渡又は提供する際には、その化学物質の性状及び取り扱いに関する情報を MSDS にて事前に提供することを義務付ける制度である。更に、近年では、ILO(国際労働機関)条約における取り決めや ISO(国際標準化機構)での標準化を始めとする国際的な枠組みが整備されており、欧米等の多くの国で MSDS の提供が義務化されている。対象となる化学物質は、PRTR 法上「第一種指定化学物質」及び「第二種指定化学物質」として定義されている。具体的には、人や生態系への有害性(オゾン層破壊性を含む)があり、環境中に広く存在する又は将来的に広く存在する可能性があると考えられる物質として、計 435 物質(第二種指定化学物質は 81 種類)が指定されている。更に、対象となる製品は、対象化学物質(第一種及び第二種指定化学物質)を 1 mass%以上(但し、特定第

一種指定化学物質のみ 0.1 mass%以上)含有する製品であり、代表的な種類としては、化学薬品、染料、塗料、溶剤等が挙げられる。

これらに関連して、近年、電気電子機器を対象として、EU(欧州連合)から RoHS [Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment]指令が出された。これは、2006年7月1日以降、EU(欧州連合)における電気電子機器への Pb(鉛)、Cd(カドミウム)、Hg(水銀)、Cr⁶⁺(6 価クロム)、PBB(ポリ臭素化ビフェニル)、PBDE(ポリ臭素化ジフェニルエーテル)の6物質の使用を禁止したものである。つまり、RoHS 指令は、これらの6物質を使用した製品(パソコンやデジタルカメラ等の電気電子機器を含めた家電製品、自動車等)のEU(欧州連合)への輸出を全面禁止するものである。そのため、表面処理業界では、これまで一般的に半導体部品に対してプリント基板等へのはんだ付けのために行っていた Sn-Pb めっきや、自動車のホイールに代表される意匠性や耐食性向上のために行っていたクロメート処理等について代替技術の開発が必要となった。これに対し、表面処理業界は、半導体業界や化学薬品業界と協力することで Pb を使用しない Pb フリーはんだめっき(Sn-Bi 系、Sn-Cu 系、Sn-Ag 系等)技術、自動車業界や化学薬品業界と協力することで Cr⁶⁺ を使用しないノンクロメート処理技術をそれぞれ開発すると共に、世界に先駆けて実用化してきた。

これら以外にも、表面処理業界では、化成処理や陽極酸化処理にてクロム酸塩やフッ化物を用いていた。これらを添加した処理液は、扱い易さ、諸特性、価格など多くの面で優れていることから、これまで利用されてきた。しかしながら、近年、六価クロムによる人体への悪影響やハロゲン系元素を含有した廃棄物の焼却に伴うダイオキシンの発生に伴う地球環境への影響が大きな社会問題となっている。そのため、多くの企業及び技術者によって、これらを防止するべく、クロムフリー及びハロゲンフリー表面処理の開発及び実用化が積極的に検討されている。

以上のことから、規制の有無に関わらず、人体や生態系に対し影響を及ぼすことが懸念される化学物質は適切に管理するが、その使用に際し、厳重な管理の下で行うため、結果的に生産コストが高くなると共に、事故等が発生した場合のリスクが大きくなってしまいます。これらを回避するためには、人体や生態系に悪影響を及ぼさない化学物質を用いた新たな低環境負荷技術を各種業界において開発する必要があります。特に、表面処理は先に述べたように各種産業分野と密接な関わりがあるため、環境保全を目的とした低環境負荷表面処理技術の開発が各種業界から期待されている。一方で、今後の産業構造を考慮した場合、環境資源の枯渇を防ぐと共に、限られた環境資源を有効活用するためには、必要とする機能を薄膜化することが出来る表面処理技術の開発に期待が寄せられている。更に、全ての化学物質を完全クロードで再生利用(リサイクル)し、循環型社会のシステムを構築するためにも、表面処理にて培われた化学物質の回収及び再生利用技術は有用である。

2 軽金属材料における低環境負荷表面処理への取り組み

2.1 アルミニウム及びその合金に対する表面処理

鉄鋼産業の発展は、近代工業における産業革命に大きく貢献した。これに対し、アルミニウム産業の発展は、二十世紀における産業革命と言っても過言ではない。特に、近年、地球温暖化等の環境問題に関連して、自動車や航空機等の輸送機器における燃費改善のための軽量化及び各種機器の再生利用(リサイクル)へ向けたアルミニウムの利用拡大が期待されている。アルミニウムは機械加工や熱処理によって強度や耐力を変化させることが出来、その密度は 2.7 g/cm^3 (鉄や銅の約 3 分の 1) であるため、鉄や銅に代わる新たな材料として注目されている。更に、アルミニウムは耐食性、電気伝導性、放熱性、電磁遮蔽能、リサイクル性等に優れるという特性を有する。また、アルミニウムは地殻構成クラーク数が 3 番目(地殻表層部において 7.56 mass%) である

ため、資源的にも豊富にある。アルミニウム精錬用原鉱石は、ボーキサイト等があり、苛性ソーダ (NaOH) に溶解したアルミン酸ソーダ (NaAlO_2) からアルミナ (Al_2O_3) を抽出 (バイヤー法) した後、アルミナ (Al_2O_3) を氷晶石 (Na_3AlF_6) やフッ化アルミニウム (AlF_3) と混合して熔融塩電解することで Al を得る電解法 (ホール・エール法) がある。通常の電解法で製造される Al の純度は 99.5~99.8% であるため、三層電解法や凝固時の偏析挙動を利用した偏析法を用いることで、99.99~99.999% にまで高純度化することが出来る。

これらの材料特性を活用して、自動車や航空機等のボディパネルに始まり、住宅用建材、飲料用缶、電解コンデンサー、磁気ディスク、熱交換用ブレージングシートに至るまで、その利用は、近年、著しく拡大している。ここまで利用が拡大した背景として、アルミニウムが様々な優れた特性を有することにある。

アルミニウムは有機溶媒中で不働態化し易いため、リチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタに利用されている。これは、不働態化したアルミニウムを正極集電体として二次電池に用いることで、絶縁性の高い不働態皮膜が電池内部の有機電解液の分解を抑制することが出来るためである。また、アルミニウムは、銅に次いで導電率が大きいためハードディスク基板や各種ディスプレイの配線材料、軽くて反射率が高いためコンパクトディスク等の反射層、光やガスを通し難いためアルミホイルやラミネートフィルムとして食品包装用に利用されている。

アルミニウムは活性な金属であるが、表面に緻密な自然酸化皮膜を形成するため、優れた耐食性を示す。ここで、Figure 1.1 に Al- H_2O 系の電位-pH 図を示す¹⁻¹⁾。酸性の腐食領域では、腐食電位が約 -0.7~-0.9 V vs. NHE を示して活性に腐食する。アルカリ性の場合、アルミン酸イオン (AlO_2^-) を形成して腐食する。これらに対し、中性の場合、水和物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) を形成し不働態化するため、腐食電位は貴に移行する。このことから、アルミニウムは、両性金属として反応性に富むため、広い pH 領域におい

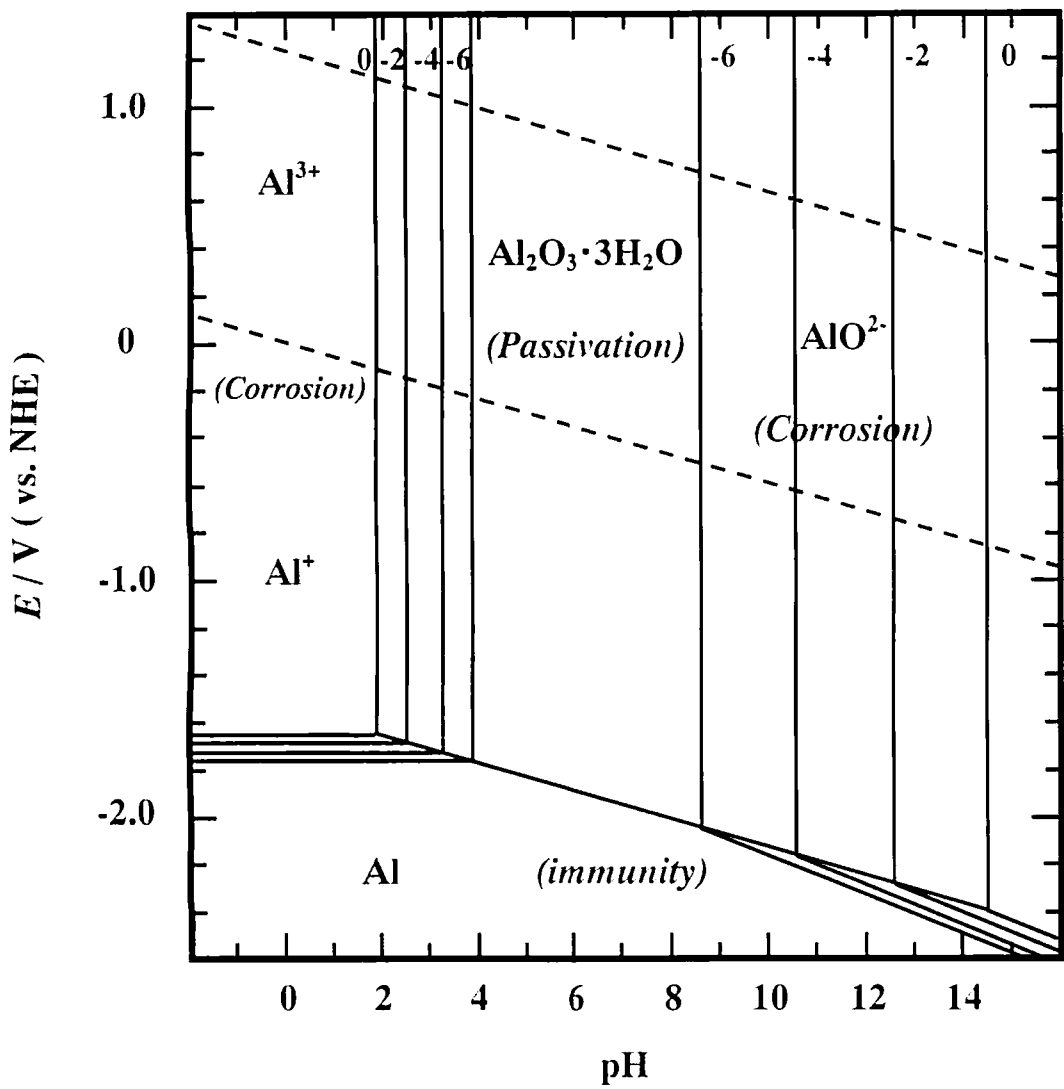


Figure 1. 1 Potential-pH equilibrium diagram for the system aluminium-water at 298 K¹⁻¹).

て腐食し易く、一般的に構造材として用いる場合、表面処理を必要とする。

アルミニウム及びその合金に対して検討された表面処理は、これまでに、めっき、化成処理、陽極酸化処理等がある。これらの表面処理について、以下で概説する。

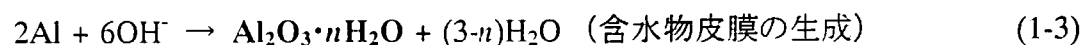
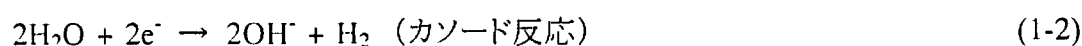
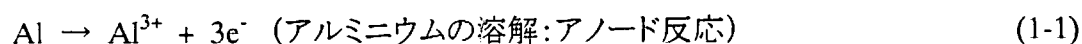
アルミニウム及びその合金に対し、これまでに検討されためっき及び化成処理を Table 1. 1¹⁻²⁾ に示す。めっきとは、基板と処理液の界面に処理液中の金属イオンを析出させる表面処理方法である。アルミニウム及びその合金に対して行われるめっきとしては、硬質 Cr めっきが一般に知られている。これは、NaOH + ZnO 水溶液を用いて Zn 皮膜(亜鉛置換法、浴温:289~300 K にて 0.5~1 分間、膜厚 < 0.05 μm)を形成させ、HNO₃ 水溶液(浴温:293 K にて 5 分間)で Zn 皮膜を溶解した後、CrO₃ + H₂SO₄ 水溶液(電流密度:120 A/dm²、浴温:328~333 K にて 10 分間、膜厚:25 μm)を用いて Cr 皮膜を形成させるものである。この皮膜は、耐食性が良好であると共に、硬度が 750~900 Hv あるため、耐摩耗性を必要とする構造材に利用されている。これ以外にも、耐摩耗性を向上させることを目的として、無電解 Ni めっき¹⁻³⁾も使用され、Ni-P や Ni-B 皮膜を形成させた後、熱処理を行うことで高い硬度(Ni-P めっき皮膜の場合、析出直後で 500~550 Hv であるのに対し、673 K の熱処理によって 800~1000 Hv)が得られる。この皮膜は、均一性が良いので、寸法精度が要求される精密部品等への用途が拡大している。しかしながら、アルミニウム及びその合金に対してめっきを行う場合、基板に対して貴な金属の皮膜を形成させるため、めっき皮膜との密着性等に様々な問題が生じる。そのため、材料組成に応じた前処理を行うが、これらを改善すると共に、全ての合金に適用出来る研究開発が今後も期待される。

また、Table 1. 1¹⁻²⁾ に示す化成処理とは、基板と処理液の界面における酸化還元反応を利用して難溶解性塩皮膜を形成させる表面処理方法である。これまでアルミニウム及びその合金に対しては、クロム酸塩及びリン酸塩を主とする皮膜を形成させる化成処理が行われていた。アルミニウム及びその合金に化成処理皮膜を形成させる場

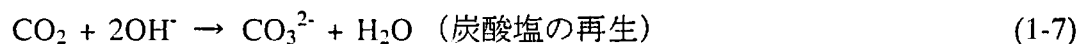
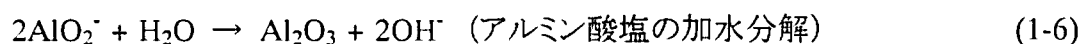
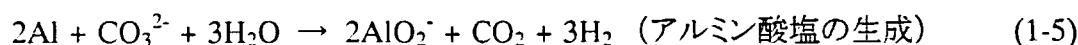
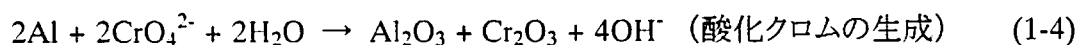
Table 1. 1 Plating and chemical conversion for Al and the alloys ¹⁻²⁾.

Surface treatment	Composition of the film	Experimental conditions			
		Bath composition	Temperature (K)	Time (min)	Current density (A/dm ²)
Electro plating	Cr-Zn	NaOH ZnO	298~300	0.5~1	-
		HNO ₃	293	5	-
		CrO ₃ H ₂ SO ₄	328~333	10	120
Chemical conversion (M.B.V.)	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇ Na ₂ CO ₃ K ₂ SO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃	363~368	30~60	-
Chemical conversion (EW)	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ CrF ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇ Na ₂ CO ₃ Na ₂ SiO ₃	368~373	8~10	-
Chemical conversion	-	NH ₄ OH (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	343~353	35~40	-
Chemical conversion	AlPO ₄ (Mn, Al) ₃ (PO ₄) ₂	Mn(H ₂ PO ₄) ₂ MnSiF ₆ KF	RT	-	-

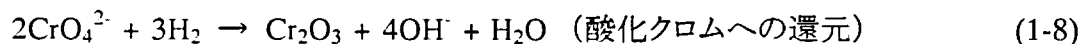
合、先に述べた Al-H₂O 系電位-pH 図¹⁻¹⁾ に示されるように、中性領域において形成される皮膜の構造が浴温によって変化することが知られている。348～353 K では主としてバイヤライト[Al₂O₃·3H₂O]と一定でない水酸化物皮膜を形成するが、333 K 以上でベーマイト[AlO(OH)]が生成し始め、433 K までその割合は増加する。これらに伴う皮膜生成反応は以下のように示される。



ここで、K₂Cr₂O₇ + Na₂CO₃ + K₂SO₄ + Al₂(SO₄)₃·12H₂O 水溶液 (M. B. V. 法、浴温:363～368 K にて 0.5～1 時間)を用いた化成処理を行うことで、酸化クロムとアルミナの混合酸化物皮膜を形成させた。反応は以下のように示される。

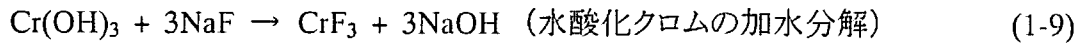


水溶液中のクロム酸塩は、(1-2) 及び (1-5) 式により、酸化クロムへ還元される。

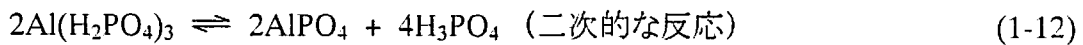
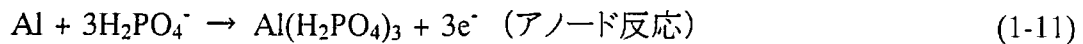
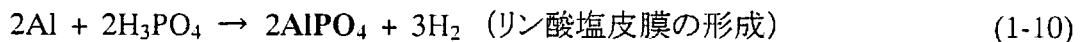


化成処理液にフッ化物を添加することで、以下に示す反応に伴い、皮膜における

Cr 置換を防ぐことが出来る。



これらのクロム系化成処理に対し、クロムフリー化成処理として、リン酸塩を用いた化成処理がある。これは、 $\text{Mn(H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{MnSiF}_6 + \text{KF}$ 水溶液(浴温:RT)を用いて化成処理することで、リン酸塩皮膜を形成させるものである。反応は以下のように示される。



しかしながら、化成処理にて形成される皮膜自体は腐食生成物であり、膜厚は数 μm と非常に薄いため、耐食性も良好とは言えない。そのため、化成処理は、塗装等のための仮防食として行われることが多かった。

これらに対し、アルミニウム及びその合金に最も適した表面処理は陽極酸化処理であり、それらを **Table 1. 2**¹⁻²⁾ に示す。陽極酸化処理とは、アルミニウム等のバルブ金属(陽極酸化により酸化皮膜で覆われる金属で、Mg、Zn、Ti、Ta、Nb、Hf、Zr、W 等がある)を陽極として処理液中にて電解することで、陽極電極上に耐食性や耐摩耗性に優れた酸化皮膜を形成させる表面処理方法である。近年、アルミニウム及びその合金に対して行われる陽極酸化処理は、クロム酸、シュウ酸、硫酸を用いたものが工業化されるようになった。これらの酸性水溶液を用いてアルミニウムに陽極酸化処理を行う際の反応は次式で示される。



Table 1. 2 Anodization and electrolytically colored anodic oxide coating for Al and the alloys¹⁻²⁾.

Surface treatment	Composition of the film	Experimental conditions			
		Bath composition	Temperature (K)	Time (min)	Volt (V)
Anodization	Al ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	295~297	60	14~15 (DC) [1.1 A/dm ²]
		(COOH) ₂	288~308	60	- (DC) [40~350 A/dm ²]
		CrO ₃	313	60	0~50 [0.3 A/dm ²]
		H ₃ BO ₃	363~368	-	50~500 (DC)
Electrolytically colored anodic oxide coating	CuO/Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄ CuSO ₄	RT	1~10	25 (AC)
	CoO/Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₂ (COO) ₂ (COOH) ₂ Co(CH ₃ COO) ₂	RT	1~10	20 (AC)
	Ni(OH) ₂ / Al ₂ O ₃	H ₂ SO ₄ NiSO ₄	RT	1~10	50 (AC)

アルミニウムに形成される陽極酸化皮膜は、一般的にハニカム構造をした多孔性バリアー型皮膜であり、その構造モデルを Figure 1. 2¹⁻⁴⁾ に示す。アルミニウムの陽極酸化において、電流は細孔を経てバリアー層に流れるが、皮膜生成の見かけ電流効率は 60%程度で、皮膜が厚くなると共に細孔は次第に深くなる。また、温度を上昇させると皮膜生成効率は低下する。細孔が形成される時の電流効率が 60%程度になる理由については、細孔の孔底部におけるアルミナ皮膜の化学溶解によるものと説明されてきた。ここで、酸性水溶液を電解液として用いた場合の特徴を以下に示す。

硫酸を用いた陽極酸化処理(直流電源を用いて、電圧:14~15 V、浴温:295~297 K にて 60 分間、膜厚:50 μm)は、多くのアルミニウム合金に適応出来ると共に、廃液処理が容易である。形成される皮膜は、金属的外観の無色透明であるため、着色が容易であると共に、耐食性や耐摩耗性に優れ、硬度も高い。そのため、日用品から工業用部品まで幅広く用いられている。

シュウ酸を用いた陽極酸化処理(直流電源を用いて、電流密度:40~350 A/dm^2 、浴温:288~308 K にて 60 分間)は、発熱が多く、十分な攪拌と冷却が必要である。形成される皮膜は、黄色の透明な皮膜であり、耐光性、耐食性、耐摩耗性に優れ、硬度も高い。しかしながら、電解電圧が高く、高電圧電源を必要とするため、コスト的に高くなってしまふ。

クロム酸を用いた陽極酸化処理(電圧:50 V、電流密度:0.3 A/dm^2 、浴温:313 K にて 60 分間、膜厚:3 μm)は、皮膜生成前後での寸法変化が少なく、皮膜中にクロム酸が残留しても腐食性が少ない。形成される皮膜は、乳白色であり、耐クラック性(加熱、曲げ)が優れている。しかしながら、廃液処理に特殊な設備を要する。

アルミニウムにおける陽極酸化皮膜は、耐食性や耐摩耗性を向上させるばかりでなく、陽極酸化にて形成されたバリアー型皮膜のバリアー層は n 型半導体であるため、これを誘電体として用いることで、コストが安く、大容量を有する電解コンデンサーに利

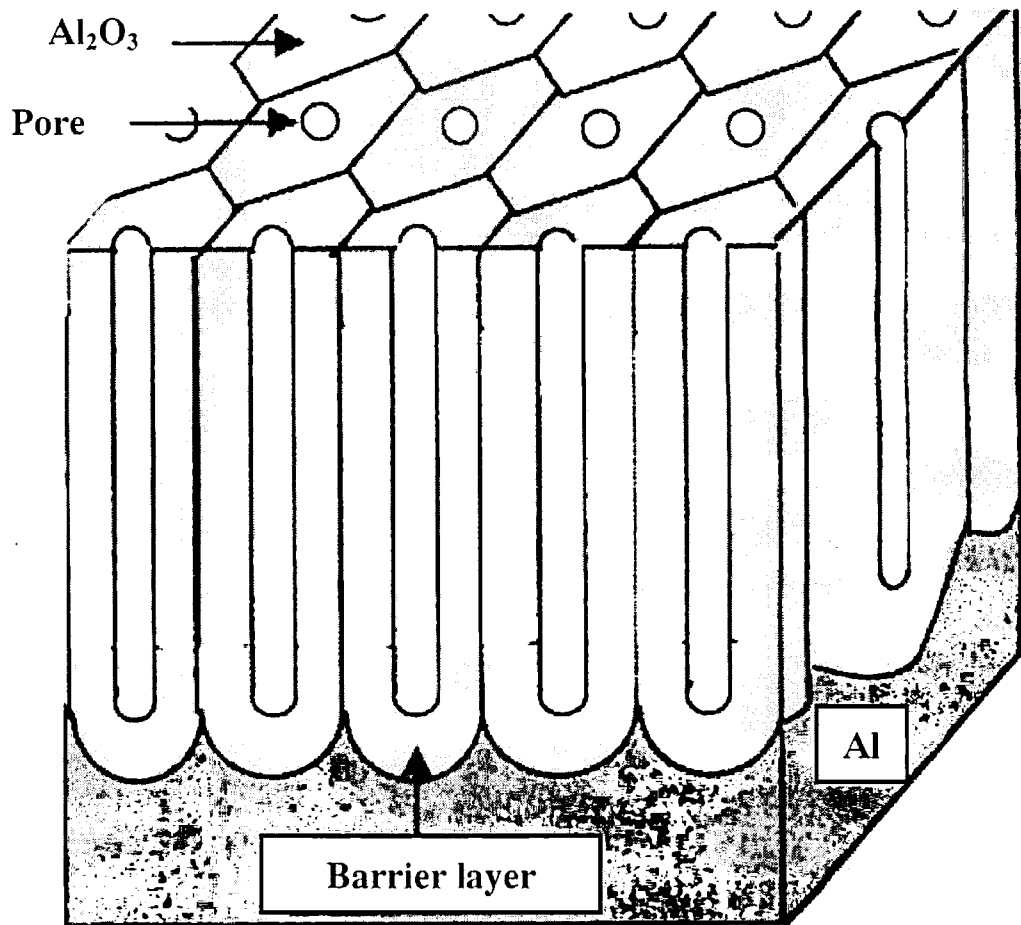


Figure 1. 2 Model of cell-structure for the anodic film formed on Al in the acid solution ¹⁻⁴⁾.

用されている。また、酸性水溶液を用いて形成された陽極酸化皮膜は、厚く、ナノサイズの空孔を有しており、空孔内に色素等を担持させることで着色することも出来る。その際は、陽極酸化皮膜の空孔内に色素等をインサートした後、約 343 K (70°C) 以上の純水中に浸漬することで、結晶内に水分子が取り込まれ、皮膜の体積が膨張する(封孔される)ため、空孔内に色素等が担持される。近年、アルミニウムの陽極酸化皮膜に形成されるナノサイズの空孔は、ナノ構造体作製のためのテンプレート¹⁻⁵⁾、広い表面積を有した触媒のための担体¹⁻⁶⁾、薄膜フィルター¹⁻⁷⁾等としても利用されている。陽極酸化の基本原理を考えてみれば、酸化物皮膜は、基板を含む金属類のみで構成されるものである。つまり、アルミニウムを陽極酸化して形成されるアルミナ皮膜は、アルミニウム基板上にしか形成されないとと言える。また、アルミニウムにおける陽極酸化処理で使用する処理液は、人体に有害な重金属を含んでいないため、低環境負荷の表面処理であると言える。

2.2 マグネシウム及びその合金に対する表面処理

近年、限られた環境資源の有効活用、地球環境問題等から、輸送機器の燃費改善のための軽量化及び各種機器の再生利用(リサイクル)割合の向上が余儀なくされつつある。これらを達成するための素材の切り札としてマグネシウム合金が注目されている。マグネシウムの密度は 1.74 g/cm^3 であり、アルミニウムの約 3 分の 2、鉄の約 4 分の 1 と実用金属中で最も軽いため比強度や比耐力に優れている。更に、マグネシウムは振動吸収性、放熱性、寸法安定性、電磁遮蔽能、切削性、リサイクル性等に優れるという特性を有する。また、マグネシウムは地殻構成クラーク数が 8 番目(地殻表層部において 1.93 mass%) であるため、資源的にも豊富にある。マグネシウム精錬用原鉱石としては、ドロマイト ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$)、マグネサイト (MgCO_3) 等があり、高温でマグネシア (MgO) とし、これを塩化物 (MgCl_2) にして熔融塩電解し Mg を得る電解法と、マグ

ネシアを高温で主に Si で還元して Mg を得る熱還元法がある。一般的には電解法より熱還元法による Mg の純度が高い。不純物として Fe、Ni、Cu はマグネシウムの耐食性を著しく害するため、特に厳しく管理されている。

これらの材料特性を生かして、近年、国内外では自動車部品や携帯用電気電子機器を始めとした家電製品の筐体への利用が急速に伸び、今後も更にその利用は拡大すると予測されている。これに呼応するように、世界各国における技術研究開発も活発になった。内容的には、複合材料を含めた合金開発、既存合金における力学的特性・振動吸収性・水素吸蔵特性等の評価・解析、鋳造・鍛造・押出し・接合等の従来からの製造技術、半熔融凝固・メカニカルアロイング・急冷凝固等の先端製造技術の応用、一体化を目指した製品設計、既存材料に対する表面処理技術、リサイクルシステムの構築等に関する研究と広範囲に亘っている。

日本においても、1990 年代に入ってマグネシウム合金の持つ多様な可能性を探索する基礎研究が活発化した。重希土類元素を含む耐熱合金、展伸性に優れたリチウム含有合金、バルクアモルファス合金、水素吸蔵合金、振動吸収特性、超塑性、超伝導特性、半熔融加工、プレス成形性、表面処理、リサイクル、切削性等の幅広い研究が行われている。近年、特に、マグネシウム合金では、アメリカエネルギー省 (DOE) の水素吸蔵量目標値 (2015 年以降に 9 mass%) をクリア出来る水素吸蔵合金^{1-8)~1-10)} や、これまでの金属系超伝導体の限度を超えた高温超電導材料^{1-11)~1-13)} に関する研究が注目を集めている。

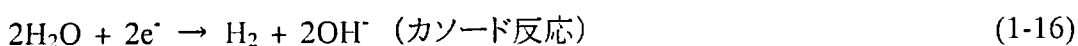
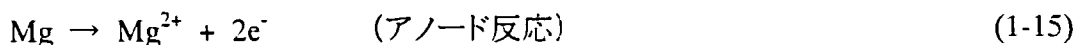
このように、国内の産業界においても開発研究が活発になると共に、急速に利用が拡大している。しかしながら、製造上の問題点の多さも指摘されている。それらの多くは、マグネシウム及びその合金が腐食し易いというものである。マグネシウムは一般的に腐食性が高い金属と言われるが、大気中では Fe より優れている。マグネシウムは大部分のアルカリ及び多くの有機化合物には耐えるが、塩素イオン、酸、塩類の存在す

る雰囲気では良くない。マグネシウムは電気化学的に卑な金属であるため、マグネシウムより貴な金属と接触すると、マグネシウムが先に腐食してしまうため、異種金属と接触させて使用する際には注意が必要である。一方で、マグネシウムが異種金属に対して先に腐食し易いという特徴を利用して、鋼鉄製船舶や土壌中に埋設する石油パイプライン等の腐食を防止するための防食アノードとして使われている。また、マグネシウムは活性な金属であることから、Ti、Zr、V、Be、B等の金属精錬において還元剤として利用されている。最近では、半導体や太陽電池用の高純度 Si の製造におけるモノシランの製造に利用されている。

マグネシウム及びその合金における耐食性の改善を目的として、近年、高純度合金やダイカスト法のような高速・高鍛造技術の開発により、汎用合金である AZ(Mg-Al)系合金の耐食性は、アルミニウムダイカスト品や炭素鋼板と同程度まで向上している。マグネシウムの標準電極電位は-2.36 V vs NHE(水素標準電極)であるため、大気中では表面が速やかに酸化される。それ故、マグネシウムの腐食挙動はアルミニウムやチタンのように生じた皮膜の安定性に依存する。マグネシウム表面に形成された自然酸化皮膜は、乾燥雰囲気では緻密な不定形皮膜を形成し、腐食速度は小さい。これに対し、湿潤環境下では水和して多層の結晶性皮膜に変質し、腐食し易くなる。マグネシウムの腐食反応は次式で示される。



(1-14)式は、次のように分割される。





カソード反応が水素発生反応であるため、炭素鋼の腐食に見られるような溶存酸素や攪拌による影響は小さい。Figure 1. 3に Mg-H₂O 系の電位-pH 図を示す¹⁻¹⁴⁾。酸性から中性の腐食領域の場合、腐食電位は約-1.5~-1.7 V vs NHEを示して活性に腐食する。これに対し、アルカリ性の場合、Mg(OH)₂ 皮膜を形成することで不動態化し、腐食電位は貴に移行する。

他方で、マグネシウム合金には耐食性を改善することを目的として、Al、Mn、RE 等が添加されている。Al の添加は、母相(α相:Mg)の粒界に Al リッチな金属間化合物相(β相:Mg₁₇Al₁₂)ネットワークを形成し、腐食に対すバリアーとなるため高い耐食性を示す^{1-15)~1-16)}。Mn の添加は、溶湯中で Fe と化合物を形成し、溶解炉底に沈積することで、マグネシウムの耐食性を悪化させる Fe を取り除けるため耐食性を向上させる。また、RE の添加は、微量の希土類を含んだ酸化物皮膜の形成、不純物元素の取り込み等により耐食性が向上するものと報告されている¹⁻¹⁷⁾。しかしながら、これらの合金の耐食性は、現状において十分とは言えない。そのため、マグネシウム合金を、特に、異種金属と接触させる構造材として用いる場合は、表面処理が必要である。

マグネシウム及びその合金に対して検討された表面処理は、これまでに、めっき、イオンプレーティング、化成処理、陽極酸化処理等がある。これらの表面処理について、以下で概説する。

マグネシウム及びその合金に対し、これまでに検討されためっき及びイオンプレーティングを Table 1. 3 に示す。めっきとは、基板と処理液の界面に処理液中の金属イオンを析出させる表面処理方法である。尾形¹⁻¹⁸⁾ は、マグネシウム合金をリサイクルした後の耐食性に悪影響を及ぼさない Zn-Sn めっきについて検討した。これは、AZ91 合金に対し、亜鉛置換処理(浴温:338 K にて 1 分間)後、Zn めっき(浴温:323 K、電

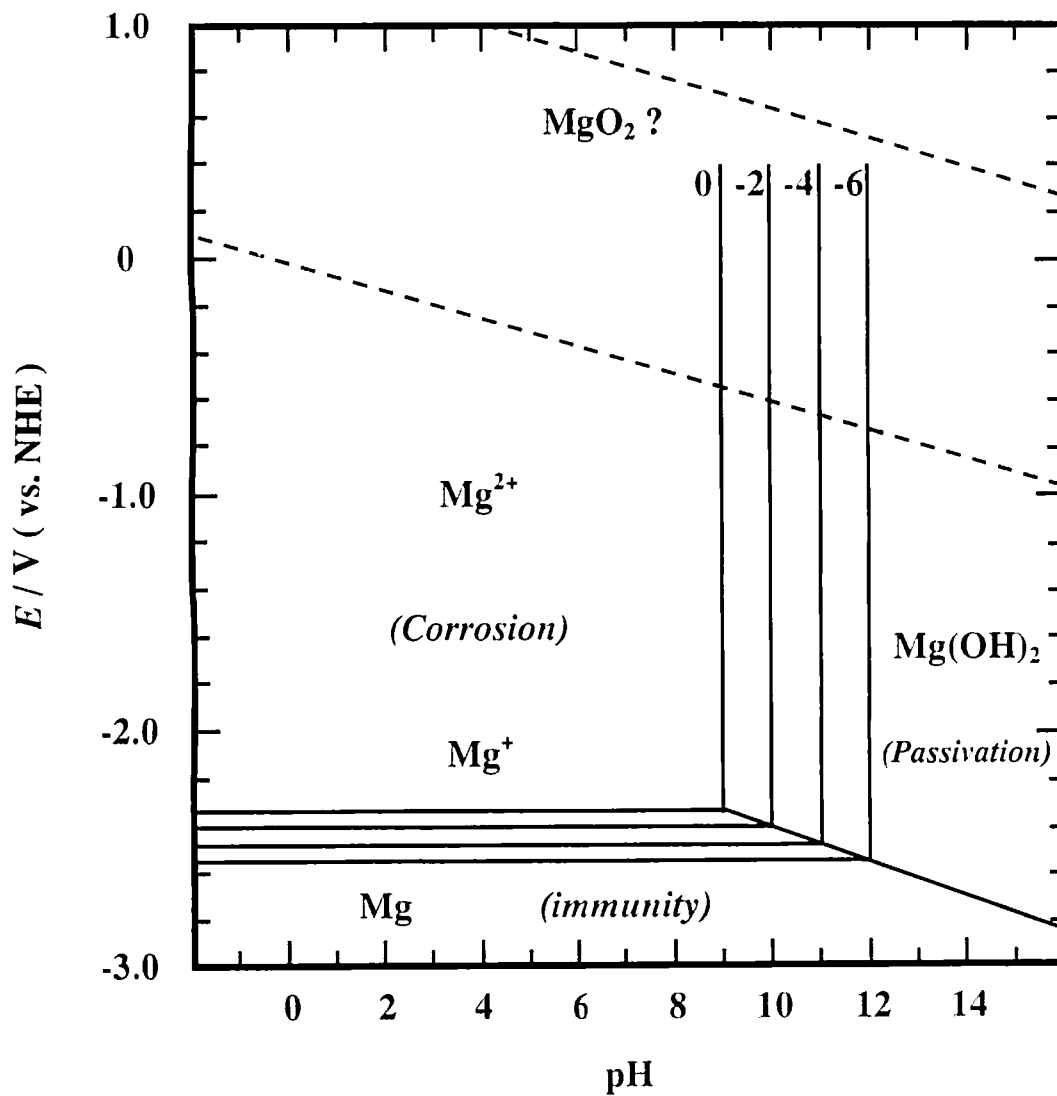


Figure 1. 3 Potential-pH equilibrium diagram for the system magnesium-water at 298 K ¹⁻¹⁴).

Table 1.3 Plating and ion-plating for Mg and the alloys.

Surface treatment	Composition of the film	Experimental conditions			
		Bath composition	Temperature (K)	Time (min)	Current density (A/dm ²)
Electro plating	Zn-Sn ¹⁻¹⁸⁾	NaOH	-	-	-
		(COOH) ₂	RT	1	-
		K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O Na ₂ CO ₃	333	1	-
		K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O Na ₂ CO ₃ ZnS CaF ₂	338	3~5	-
		Zn ₂ P ₂ O ₇	323	20	1
		[Tinning]	323	20	1
Electroless plating	Ni-P ¹⁻¹⁹⁾	NaOH	343~353	5~10	-
		[Cr-etching]	RT	1~3	-
		[Activation]	RT	1~3	-
		[Electroless Ni plating]	353~363	20	-
Ion-plating	Al ¹⁻²¹⁾	[Ion-plating]	[Target : Al] (50 μm)		
		[HIP method]	at 70 MPa for 1 hr at 673 K in Ar gas		

流密度:1 A/dm²にて20分間、膜厚:5 μm)とSnめっき(浴温:323 K、電流密度:1.5 A/dm²にて20分間、膜厚:6 μm)を行うものである。作製した皮膜の耐食性は、NaClとNa₂SO₄の混合水溶液(液温:298 K)を用いて自然電位を測定することで評価した。形成された皮膜の耐食性は、Cu基板上にSnめっきを行ったものと同程度であった。また、柴田¹⁻¹⁹⁾は、無電解めっきの中で比較的安価であり、耐食性や耐摩耗性に優れた無電解Ni-Pめっきについて検討した。これは、AZ91D合金に対し、無電解にてNi-Pめっき(浴温:353~363 Kにて20分間、膜厚:5 μm)を行うものである。作製した皮膜の耐食性は、塩水噴霧試験¹⁻²⁰⁾にて評価したが、無電解めっきを行っていない素材と同程度であった。この報告からも、マグネシウム合金に対してめっきを行う場合、基板に対して貴な金属の皮膜を形成させるため、めっき皮膜との密着性等の様々な問題が生じると共に、全ての合金に適用出来ないため、これらを改善する研究が今後とも期待される。また、イオンプレーティングとは、真空中でターゲット金属に電圧を印加することで、昇華した金属を目的とする基板上に堆積させる表面処理方法である。三野¹⁻²¹⁾は、表面導電性、熱伝導性、耐食性に優れる表面処理技術を確立することを目的として、Alイオンプレーティングについて検討した。これは、ターゲットに高純度Alを用いてイオンプレーティングによりZK60合金上にAl皮膜(膜厚:50 μm)を形成させた後、HIP処理(Arガス雰囲気中で、圧力:70 MPa、熱処理温度:673 Kにて1時間)を行うことでAl皮膜中のピンホールを除去するものである。作製した皮膜の耐食性は、塩水噴霧試験¹⁻²⁰⁾にて評価した。48時間後で、HIP未処理品は素材と同程度であったのに対し、HIP処理品はAl合金と同程度に向上した。しかしながら、イオンプレーティングはイニシャルやランニングでコストが掛かるため、一般的には行われない。

また、マグネシウム及びその合金に対し、これまで検討された化成処理をTable 1.4に示す。化成処理とは、基板と処理液の界面における酸化還元反応を利用して難溶解性塩皮膜を形成させる表面処理方法である。これまではマグネシウム合金に対し、

Table 1. 4 Chemical conversion for Mg and the alloys.

Surface treatment	Composition of the film	Experimental conditions		
		Bath composition	Temperature (K)	Time (min)
Chemical conversion ¹⁻²²⁾	(Chromate)	$K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ HNO_3	293~303	0.5~2
Chemical conversion ¹⁻²³⁾	Cr_2O_3 $Cr(OH)_3$ (Chromate)	$NaOH$ Na_3PO_4	363	6
		NH_4HF_2	298	5
		$K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ MgF_2	368	30
Chemical conversion ¹⁻²⁴⁾	(Non-chromate)	$Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	313	2

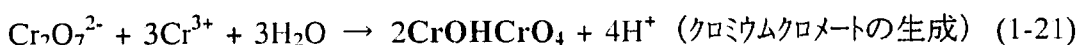
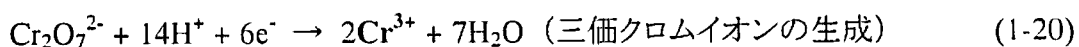
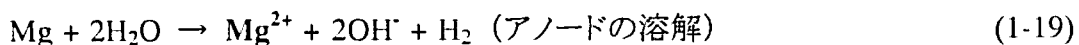
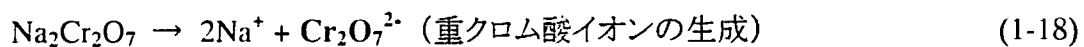
クロメート処理(クロム系化成処理)^{1-22)~1-23)}が主に行われていた。高谷¹⁻²²⁾は、塗装下地としての耐食性や密着性について評価するため、クロメート処理について検討した。これは、AZ91D 合金に対し、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ 水溶液を用いて化成処理(浴温:293~303 K にて 0.5~2 分間)によりクロメート皮膜を形成させた後、塗装(エポキシ系塗膜:25~30 μm + アクリル系塗膜:25~30 μm)を行うものである。作製した皮膜の耐食性は、塩水噴霧試験¹⁻²⁰⁾にて評価した。4000 時間後に腐食は観察されず、密着性も向上していた。佐藤ら¹⁻²³⁾も、塗装下地としての耐食性や密着性について評価するため、クロメート処理について検討した。これは、AZ91D 合金に対し、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{MgF}_2$ 水溶液を用いた化成処理(浴温:368 K にて 30 分間)によりクロメート皮膜[CrO_3 と $\text{Cr}(\text{OH})_3$]を形成させるものである。作製した皮膜の耐食性は、塩水噴霧試験¹⁻²⁰⁾にて評価したが、504 時間後でも腐食は少なかった。これらに対し、環境保全並びに再生利用(リサイクル)に関連して、ノンクロメート処理(ノンクロム系化成処理)¹⁻²⁴⁾技術の開発が望まれている。傍田ら¹⁻²⁴⁾は、クロメート処理と同等以上の耐食性、塗装密着性を有する表面処理技術の開発を目的として、ノンクロメート処理について検討した。これは、AZ91D 合金に対し、 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を用いた化成処理(浴温:313 K にて 2 分間)によりノンクロメート皮膜を形成させた後、塗装(カチオン型電着塗装、膜厚:25 μm)を行うものである。作製した皮膜の耐食性は、塩水噴霧試験¹⁻²⁰⁾にて評価したが、腐食はアルミニウム合金(ADC10)と同等以上であった。しかしながら、化成処理にて形成される皮膜自体は腐食生成物であり、膜厚は数 μm と非常に薄いため、耐食性も良好とは言えない。そのため、化成処理は、塗装等のための仮防食として行われることが多い。

これらに対し、マグネシウム及びその合金に対し、これまで検討された陽極酸化処理を Table 1.5 に示す。陽極酸化処理とは、マグネシウム等のバルブ金属(Al、Ti、Ta 等)を陽極として処理液中にて電解することで、陽極電極上に酸化物皮膜を形成させ

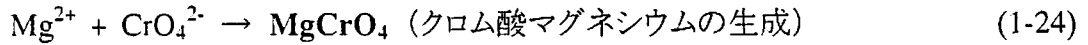
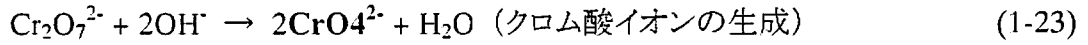
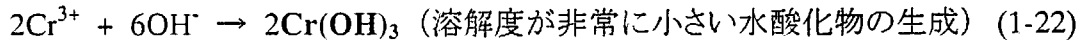
Table 1.5 Anodization for Mg and the alloys.

Surface treatment	Composition of the film	Experimental conditions			
		Bath composition	Temperature (K)	Time (min)	Volt (V)
Anodization (Dow17) ¹⁻²⁵	MgCr ₂ O ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	343~353	15	100 (DC)
	Cr ₂ O ₃	NH ₄ HF ₂			
	Mg ₂ FPO ₄	H ₃ PO ₄			
Anodization (Dow 9) ¹⁻²⁵	CrO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	321~333	10~30	(< 0.1 A/dm ²)
	Cr ₂ O ₃	(NH ₄)SO ₄			
	Cr(OH) ₃	NH ₄ OH			
Anodization (Dow12) ¹⁻²⁵	MgO	NaOH (CH ₂ CH ₃ OH)O	346~353	20	6 (DC)
	Mg(OH) ₂	Na ₂ C ₂ O ₄			
	MgF ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O NaF	293~305	20	-
Anodization (HAE) ¹⁻³⁰	MgAl ₂ O ₄	KOH	333~338	15~20	9 (AC)
	MgO	Na ₃ PO ₄			
		Al(OH) ₃			
		KMnO ₄			
		KF			

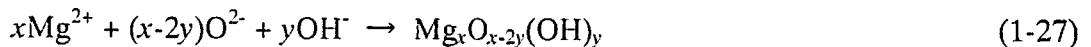
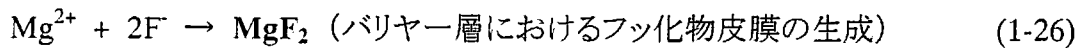
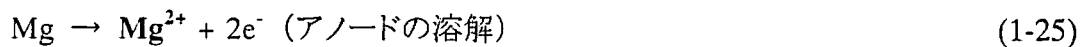
る表面処理方法である。これまではマグネシウム合金に対し、化成処理と同様なクロム系陽極酸化処理^{1-25)~1-26)}が主に行われていた。高谷¹⁻²⁵⁾は、これまでマグネシウム合金に対して行われていた陽極酸化処理により形成させる皮膜の組成について検討した。Mg-Mn合金に対し、 $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$ 水溶液を用いた陽極酸化処理(直流電源を用いた厚膜処理は、電圧:100 V、浴温:343~353 Kにて15分間、膜厚:23~38 μm)の場合、混合酸化物(MgCr_2O_4 , Cr_2O_3 , Mg_2FPO_4)皮膜を形成していた。AZ31合金に対し、 $(\text{NH}_4)\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液を用いた陽極酸化処理(ガルバニック処理:電流密度 $<0.1 \text{ A/dm}^2$ 、pH:5~6、浴温:321~333 Kにて10~30分間)の場合、混合酸化物(CrO_3 , Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$)皮膜を形成していた。AZ91D合金に対し、 $\text{NaOH} + (\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH})\text{O} + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液を用いた陽極酸化処理(通電前に3~5分間浸漬した後、直流電源を用いて、電圧:6 V、浴温:346~353 Kにて20分間)後、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaF}$ 水溶液を用いた中和処理(浴温:293~305 Kにて5分間)を行った場合、混合酸化物(MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgF_2)皮膜を形成していた。これらのクロム系陽極酸化処理では、特に、 MgCr_2O_4 , Cr_2O_3 , Mg_2FPO_4 の混合酸化物皮膜が耐食性を向上させた¹⁻²⁶⁾。このように、陽極酸化処理において形成される皮膜は主に酸化物であるため、耐食性や耐摩耗性に優れるという利点がある。これらの報告から、マグネシウム及びその合金におけるクロム系(重クロム酸)処理液を用いた場合の反応は次式で示される¹⁻²⁷⁾。



(1-18)式から(1-20)式の反応が進行するため、界面付近の pH がシフトする。



ここに示すように、クロム系処理液を用いた場合、非常に溶解度の小さい $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の生成や雰囲気に対して Cr の酸化数を変化させることが出来る皮膜であるため、クロム系処理液を用いた皮膜の耐食性は向上したと言える。また、小野ら^{1-28)~1-29)}は、純 Mg (99.6%) を $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$ 水溶液 (電流密度 200 Am^{-2} 、浴温は 343 K にて 2 分間) を用いた定電流陽極酸化した時に形成された皮膜にはバリアー層が形成されていたと報告している。このときの皮膜を TEM (透過型電子顕微鏡) にて断面観察した結果、マグネシウムにおいてもアルミニウムと同様に **Figure 1. 4**¹⁻²⁹⁾ に示されるようなケラー型多孔質性皮膜が形成されていたことが報告された。また、この時の皮膜における皮膜生成反応過程における反応は次式で示された。



陽極酸化皮膜生成の初期段階では、バリアー層を移動する F^- によるフッ化物と O^{2-} 及び OH^- により非晶質のマグネシウムオキシ水酸化物が生成した。その後、皮膜界面での酸化物生成と同時に孔底では皮膜が溶解する。皮膜中では MgF_2 の結晶化と

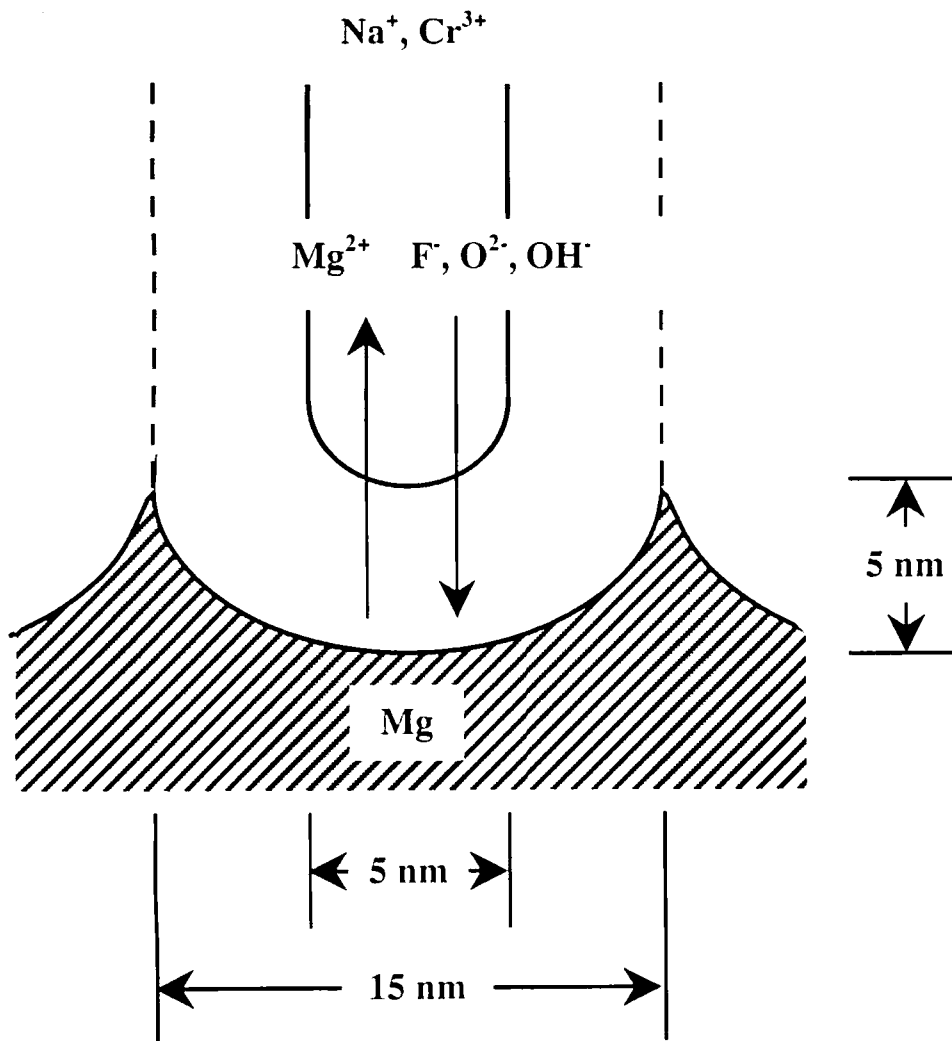


Figure 1. 4 Model of cell-structure for the anodic film formed on Mg at 200 Am^{-2} for 2 min in $\text{NH}_4\text{HF}_2\text{-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4$ solution at 343 K¹⁻²⁹).

NaMgF₃ が生成し、両者の結晶粒径が増加する。バリアー層には、高い電場がかかり、孔底でバリアー層が溶解すると共に、バリアー層を介して処理液に Mg²⁺ が溶出する。これらにより溶出した Mg²⁺ は、多孔質な皮膜の孔中に浸透している F⁻ や Na⁺ 等の溶液成分と反応して皮膜に析出する。

これに対し、陽極酸化処理においても、化成処理と同様に、環境保全並びに再生利用(リサイクル)に関連して、近年、六価クロムによる人体への悪影響やハロゲン系元素を含有した廃棄物の焼却に伴うダイオキシンの発生に伴う地球環境への影響が大きな社会問題となっている。そのため、多くの企業及び技術者によって、これらを防止するべく、クロムフリー及びハロゲンフリー表面処理の開発及び実用化が積極的に検討されている。Evonglide¹⁻³⁰⁾ は、世界に先駆けてクロムフリーの陽極酸化処理法(HAE法)を開発したことで知られる。高谷¹⁻²⁵⁾ は、AZ91合金に対し、HAE法における KOH + Na₃PO₄ + Al(OH)₃ + KMnO₄ + KF 水溶液を用いて陽極酸化処理(厚膜処理を行う場合、交流電源を用いて、電圧:9 V、浴温:333~338 Kにて15~20分間、膜厚:15~28 μm)を行うことで、複合酸化物(MgAl₂O₄, MgO)皮膜が形成されることを報告している。その耐食性は、塗装(エポキシ系塗膜:25~30 μm + アクリル系塗膜:25~30 μm)後の皮膜について、塩水噴霧試験¹⁻²⁰⁾を用いて評価し、先に述べたクロム系処理液を用いた陽極酸化皮膜と同等であった。一方で、HAE法に用いる処理液には、多くの種類の添加剤が含まれているため、浴組成の管理が非常に難しい。そのため、近年は、このHAE法を応用して、添加剤の種類を最小限にすることで浴組成の管理を簡素化出来る処理方法^{1-31)~1-32)}についても検討されている。しかしながら、これらのクロムフリー陽極酸化処理に用いる処理液には、形成される皮膜の耐食性を向上させること等を目的として、フッ化物が添加されている。先に述べたように、低環境負荷の陽極酸化処理を開発するためには、クロムフリーと共にハロゲンフリーの処理方法を開発する必要があるが、これらに関する報告は殆どない。

3 本研究の目的

マグネシウム、アルミニウム及びその合金には、異種金属と接触する場合等を含め、現段階において表面処理が必要である。しかしながら、これらに対する表面処理においても、様々な問題が生じている。めっきに関しては、古くから研究されているが、めっき皮膜との間に電位差を生じて腐食し易いため、困難であると言わざるを得ない。イオンプレATINGについても検討されているが、イニシャルやランニングにおけるコスト的なメリットに乏しい。化成処理においては、設備的に安価であるが、形成される皮膜が比較的薄いため耐食性に乏しい。これらに対し、陽極酸化処理は、化成処理に比べ、外部電源や対極等が設備的な面で必要になるが、バブル金属であるマグネシウム、アルミニウム及びそれらの合金上に耐食性や耐摩耗性に優れた酸化物皮膜を形成出来るため、最適な表面処理方法であると言える。一方で、特に、化成処理や陽極酸化処理においては、これまで形成される皮膜の耐食性が良好であるため、人体や地球環境に悪影響を与えるCrやF等のハロゲン系元素を含有した処理液を使用していた。しかしながら、近年、環境保全を目的として、人体に有害なCrやF等のハロゲン系元素を用いない、低環境負荷で、耐食性の良好なクロムフリーやハロゲンフリー表面処理の開発が望まれている。

そこで本研究では、マグネシウム、アルミニウム及びそれらの合金に対し、低環境負荷で、耐食性の良好なクロムフリー及びハロゲンフリー表面処理を開発することを目的とした。具体的に言えば、水酸化カリウムをベースとしたアルカリ性電解液を用いた陽極酸化処理、電解液中に微粉末を均一分散させた泳動電着処理及びこれらを併用した処理法を新規に開発することである。

これらの電解液特性、得られた皮膜特性及び電解液中の添加剤による耐食性への効果などについて検討した結果を、第2章以下で述べた。

4 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第 2 章では、低環境負荷陽極酸化処理について、電解液特性、得られた陽極酸化皮膜に関する分析結果、陽極酸化皮膜の生成機構及び電解液中の添加剤による耐食性への効果等についてまとめた。

第 2 章に関係ある論文は以下の通りである。

H. Fukuda and Y. Matsumoto, “Effects of Na_2SiO_3 on Anodization of Mg-Al-Zn alloy in 3 M KOH solution”, *Corrosion Science*, **46**, 2135 (2004).

第 3 章では、低環境負荷泳動電着処理について、電解液特性、得られた泳動電着皮膜に関する分析結果、泳動電着皮膜の生成機構及びその耐食性等についてまとめた。

第 3 章に関係ある論文は以下の通りである。

K. Kamada, H. Fukuda, K. Maehara, Y. Yoshida, M. Nakai, S. Hasuo and Y. Matsumoto, “Insertion of SiO_2 Nanoparticles into Pores of Anodized Aluminum by Electrophoretic Deposition in Aqueous System”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7**, B25 (2004).

第 4 章では、開発した泳動電着と陽極酸化を用いた処理法について、電解液特性、得られた皮膜に関する分析結果、皮膜の生成機構及び耐食性への効果等についてまとめた。

第 4 章に関係ある論文は以下の通りである。

H. Fukuda and Y. Matsumoto, "Formation of Ti-Si Composite Oxide Films on Mg-Al-Zn alloy by Electrophoretic Deposition and Anodization", *Electrochimica Acta*, **51**, *in press* (2005).

第 5 章では、本研究で得られた主要な結果と考察を示すと共に、本研究の総括を述べた。

参考文献

- 1-1) M. Pourbaix, *Atras of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Houston, TX, National Association of Corrosion Engineers, (1974) 171.
- 1-2) 田島 栄, *表面処理ハンドブック*, (1969) 289.
- 1-3) 増子 昇, *防錆・防食技術総覧*, (2000) 202.
- 1-4) 春山志郎, *表面技術者のための電気化学*, 丸善株式会社, 2001.
- 1-5) H. Masuda, A. Abe, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, K. Nishio, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **15** (2003) 161.
- 1-6) Y. Matsumoto, Y. Ishikawa, M. Nishida, S. Ii, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 4204.
- 1-7) T. Kyotani, W. Xu, Y. Yokoyama, J. Inahara, H. Touhara, A. Tomita, *J. Membr. Sci.*, **196** (2002) 196.
- 1-8) Y. Nakamori, G. Kitahara, S. Orimo, *J. Power Sources*, **138** (2004) 309.
- 1-9) Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, *Applied Physics A*, **80** (2005) 1.
- 1-10) T. Kuji, S. Nakajima, N. Hanzawa, Y. Tabira, *J. Alloys and Comps.*, **356-357** (2003) 456.
- 1-11) *日経ナノテクノロジー* (2002年3月22日付).
- 1-12) *日経ナノテクノロジー* (2004年1月29日付).
- 1-13) *日経ナノテクノロジー* (2002年7月31日付).
- 1-14) M. Pourbaix, *Atras of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Houston, TX, National Association of Corrosion Engineers, (1974) 141.
- 1-15) A. Luo, M. Pekguleryuz, *J. Mat. Sci.*, **29** (1994) 5259.
- 1-16) K. Nisancioglu, O. Lunder, *表面技術*, **44** (1993) 19.
- 1-17) I. Nakatsugawa, S. Kamado, Y. Kojima, R. Ninomiya, K. Kubota, *Corrosion*

Review, **16** (1998) 139.

- 1-18) 尾形幹夫, *表面技術*, **49** (1998) 971.
- 1-19) 柴田光男, *表面技術*, **48** (1997) 413.
- 1-20) JIS Z 2371-2000.
- 1-21) 三野正人, *表面技術*, **42** (1991) 881.
- 1-22) 高谷松文, *表面技術*, **44** (1993) 874.
- 1-23) 佐藤文博, 浅川義彦, 中山武典, 佐藤廣士, *軽金属*, **42** (1992) 752.
- 1-24) 傍田 保, 川崎 功, *表面技術*, **44** (1993) 915.
- 1-25) 高谷松文, *表面技術*, **46** (1995) 410.
- 1-26) 高谷松文, *表面技術*, **44** (1993) 874.
- 1-27) 土橋 誠, 鈴木光夫, *表面技術*, **44** (1993) 922.
- 1-28) 小野幸子, 増子 昇, *表面技術*, **44** (1993) 927.
- 1-29) S. Ono, K. Asami, T. Osaka, N. Masuko, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) L62.
- 1-30) H. A. Evonglide, *Metal Finishing*, **49** (1951) 56.
- 1-31) O. Khaselev, J. Yahalom, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 190.
- 1-32) O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1757.

第2章 マグネシウム合金への陽極酸化処理による耐食性の改善

1 緒言

マグネシウム及びその合金に対し行われる陽極酸化処理は、耐食性・耐摩耗性の良好な酸化物皮膜を形成させるため、最も一般的な処理方法と言える。しかしながら、一般的に行われている表面処理は Table 2. 1²⁻¹⁾ に示すように、クロム酸塩やフッ化物塩を含むため、これまでも、これらについて報告^{2-2~2-10)} されていたが、近年、地球環境問題及び人体への悪影響に配慮して、クロムフリー及びハロゲンフリー表面処理の開発が望まれている。

本研究では、KOHをベースとした強アルカリ性水溶液にNa₂SiO₃を添加した電解液から、耐食性の良好な陽極酸化皮膜が得られることを見出し、その最適条件を確立することを目的として、得られた陽極酸化皮膜の特性及び生成機構と共に、添加剤の効果について検討した。

2 実験方法

2.1 供試材及び前処理

本研究では、ダイカスト材AZ91D(9.1%Al、0.64%Znを含有したMg合金)を供試材として、陽極酸化処理を行った。前処理としては、エメリー紙を用いて表面調整を行い、アセトン脱脂後、乾燥し、試料有効面積を1cm²とするため、残部はPTFEテープを用いてマスキングした。

2.2 電解液組成及び電解条件

電解液組成としては、種々の条件で陽極酸化処理を行ったが、3 M KOHを基本液組成とした強アルカリ性水溶液を用いることで、電圧変化に対して広い範囲で電流

Table 2. 1 Processes for corrosion protection of magnesium alloys²⁻¹¹

Symbol	Processes (Comparison)	Bath composition
MX1	Chemical conversion (Dow 1)	$K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 60% HNO_3
MX3	Chemical conversion (Dow 7)	46% HF or NH_4HF_2
		$K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ CaF ₂ or MgF ₂
MX5	Anodization (Dow 9)	$K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ (NH_4)SO ₄ , 28% NH_4OH
MX6	Anodization (Dow 12)	NaOH, (C_2H_4OH) ₂ O Na ₂ C ₂ O ₄
		$K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, NaF
MX7	Chemical conversion (MnHPO ₄ method)	MnHPO ₄ Na ₂ SiF ₆ or K ₂ SiF ₆ $K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ NaNO ₃ or KNO ₃
MX8	Chemical conversion	$K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ NaF, Al ₂ (SO ₄) ₃ , 60% HNO_3
MX9	Chemical conversion	CrO ₃ , KF, Fe(NO ₃) ₃
MX10	Chemical conversion	NaOH, K ₂ SnO ₃ CH ₃ COONa, Na ₄ P ₂ O ₇
MX11	Anodization (HAE method)	KOH, Na ₃ PO ₄ , Al(OH) ₃ , KMnO ₄ , KF
MX12	Anodization (Dow 17)	NH_4HF_2 , 85% H_3PO_4 $K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$

が流れ、安定したバリアー型皮膜を形成出来ることが分かった。そこで、本研究では Table 2. 2 に示すように、3 M KOH 水溶液に Na_2SiO_3 を添加した電解液を用いて、対極に Pt 板、直流電源を用いた定電圧電解により陽極酸化皮膜を作製した。

2. 3 皮膜特性及び評価

作製したサンプルは、各種測定機器を用いて解析・評価した。皮膜における表面及び断面状態観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて検討した。皮膜における表面及び断面の元素分布観察は電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて検討した。皮膜における化学結合状態²⁻¹¹⁾ は X 線光電子分光分析 (XPS) を用いて検討した。

作製したサンプルの耐食性は、塩水噴霧試験 (SST)²⁻¹²⁾ 及び動電位分極法を用いて評価した。塩水噴霧試験²⁻¹²⁾ では、サンプルの試験有効面積が 5000 mm^2 となるように残部は PTFE テープを用いてマスキングを行い、5 wt% NaCl 水溶液 (浴温: 298 K の時、pH は約 6.5) をサンプルに連続噴霧 (試験温度: 308 K) することで形成された腐食物を 20 wt% CrO_3 + 1 wt% AgNO_3 水溶液を用いて除去 (浴温: 298 K にて 1 分間浸漬) した後、腐食面積によるレイティングナンバー (RN) 法で評価した。また、動電位分極法では、作用極を作製したサンプル、対極を Pt 板、参照電極を Ag/AgCl (飽和 KCl) 電極として、ポテンシオスタットを用いて 0.1 M KCl 水溶液 (浴温: 303 K) にサンプルを浸漬した時の電位変化 (挿引速度: 1 mV/sec) に対する分極挙動 (電流密度変化) を測定することで評価した。

3 結果・考察

3. 1 浴温及び添加剤濃度による皮膜形成への効果

Figure 2. 1 に、マグネシウム合金への 4 V の定電圧電解による陽極酸化における浴

Table 2. 2 Bath composition and anodizing conditions for magnesium alloy.

Bath composition	3 M KOH solutions containing 0.5~5 M Na₂SiO₃	
Anodizing condition	Temperature	298 and 338 K
	Applied voltage	4 ~ 100 V (DC)
	Electrolysis time	10 ~ 60 min
	Counter electrode	Pt plate

温及び添加剤濃度に対する電流密度変化を示す。全てにおいて電解直後にアノード電流は極大値を示し、その後、減少すると共に安定化した。この挙動はアルカリ性水溶液を用いた陽極酸化にて顕著に観察されるものであり、酸性や中性水溶液で観察されることは少ない。マグネシウムは強アルカリ性水溶液中にて $Mg(OH)_2$ 皮膜を形成することで不働態化することが知られている。このことから、強アルカリ性水溶液を用いた陽極酸化の初期段階では、この不働態皮膜が溶解するためアノード電流が上昇するが、その後、新たな不働態皮膜が成長するためアノード電流は減少するという挙動が観察されたものと推察される。一方で、浴温の上昇と共にアノード電流は増加するのに対し、添加量の増加と共にアノード電流は減少していた。前者は、同じ組成の電解液において浴温が上昇することで電解質のイオン移動度が増加するため、アノード電流が増加した。これに対し、後者における同じ浴温で添加量が増加した場合には、**Figure 2. 2** に示す 4 V の定電圧電解にて形成された陽極酸化皮膜における Si/Mg 原子組成比からも、陽極酸化皮膜にケイ酸塩の析出量が増加することでアノード電流が消費されるため、アノード電流が減少することが分かった。また、**Figure 2. 2** に示されるように、3 M KOH 水溶液に 1 M Na_2SiO_3 を添加した時、陽極酸化皮膜にケイ酸塩が最も多く析出していたが、これは、**Figure 2. 3** に示す 4 V の定電圧電解による陽極酸化における浴温及び添加量に対する膜厚変化からも明らかなように、陽極酸化皮膜の成長によるものであることが分かった。

4 V の定電圧電解にて形成された陽極酸化皮膜における表面状態及び元素分布を **Figure 2. 4** 及び **Figure 2. 5** に、断面状態及び元素分布を **Figure 2. 6** 及び **Figure 2. 7** に示す。**Figure 2. 1** に示すように、3 M KOH 水溶液に Na_2SiO_3 を添加することでアノード電流は減少したが、これは先に述べたように、**Figure 2. 4** から **Figure 2. 7** にて示されるようなケイ酸塩が析出したためであり、添加しない場合に比べ、平滑でクラックの少ない皮膜が形成されていたことが分かった。また、3 M KOH 水溶液に 1 M

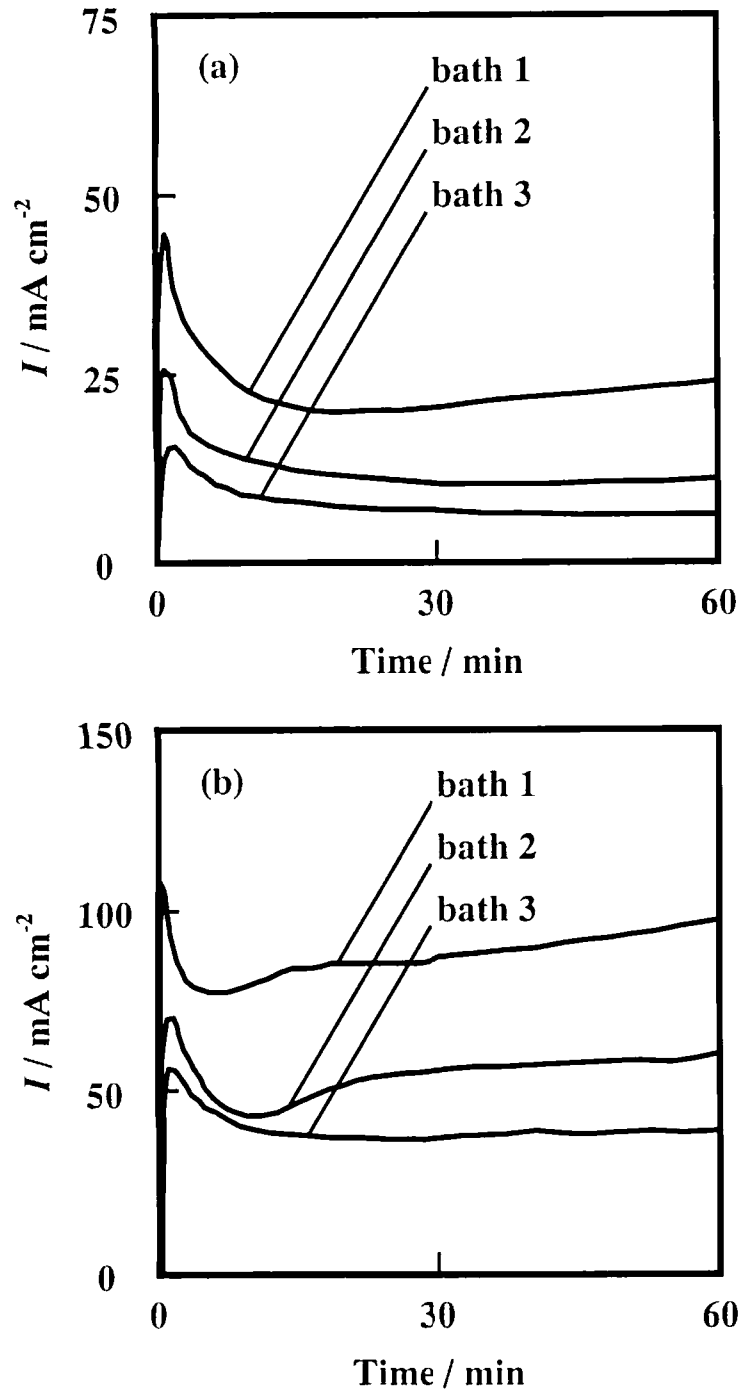


Figure 2. 1 Anodic current for Mg-Al-Zn alloy (AZ91D) during constant potential anodization at 4 V for 60 min in 3 M KOH (bath 1), 3 M KOH with 1 M Na_2SiO_3 (bath 2) and 3 M KOH with 5 M Na_2SiO_3 (bath 3); (a) at 298 K and (b) at 338 K.

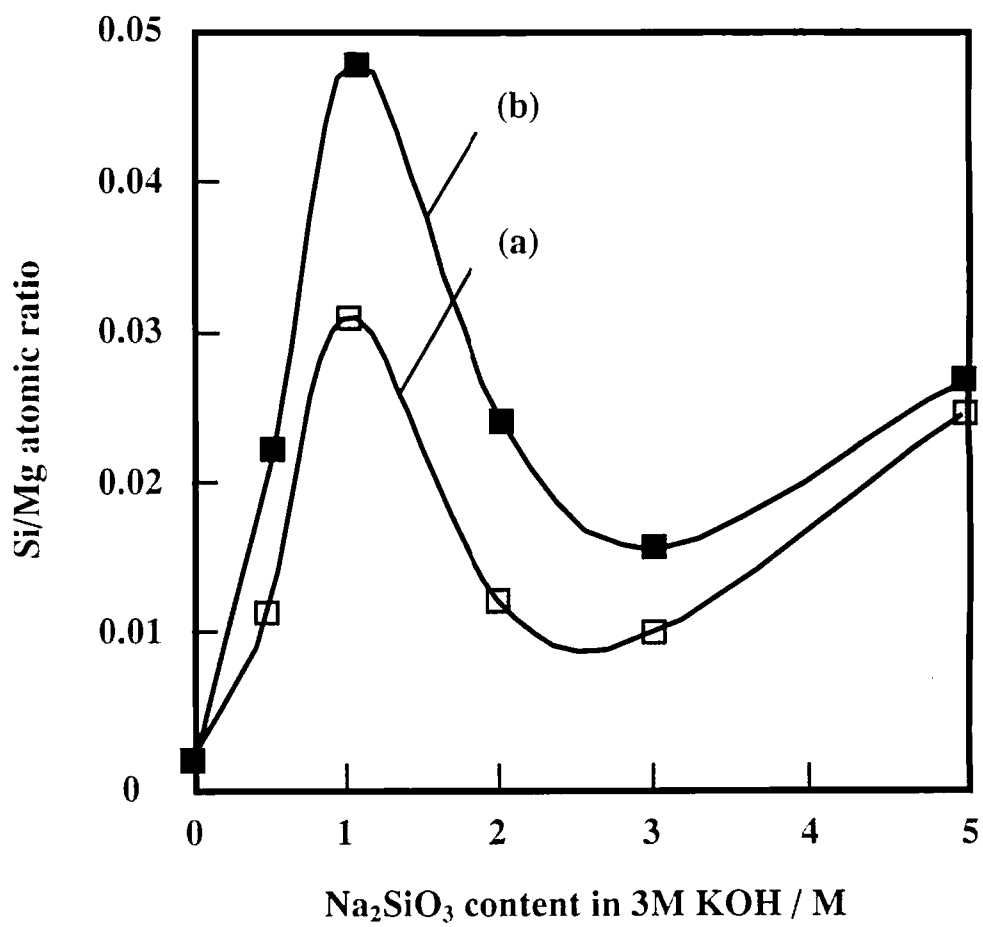


Figure 2. 2 Si/Mg atomic ratios of anodic films formed at 4 V for 60 min as a function of Na₂SiO₃ content in 3 M KOH solution; (a) at 298 K and (b) at 338 K.

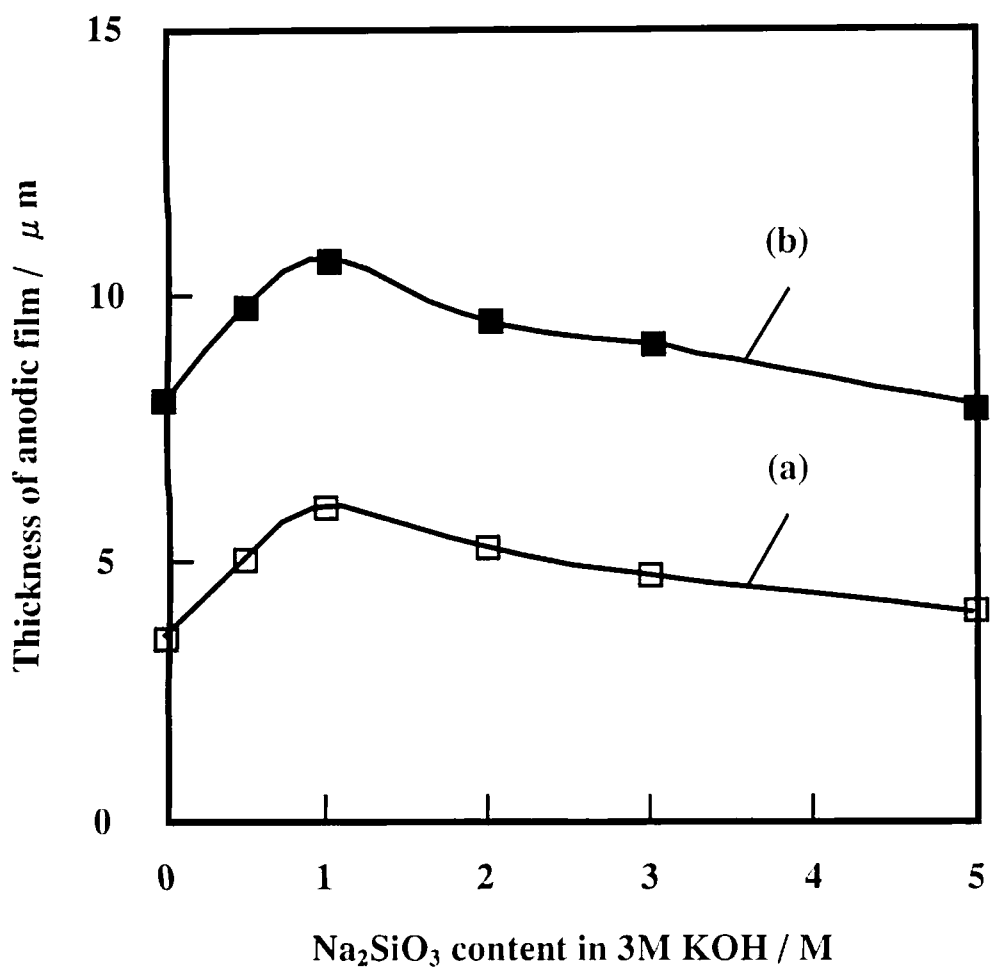


Figure 2. 3 Average thickness of anodic films formed at 4 V for 60 min as a function of Na₂SiO₃ content in 3 M KOH solution; (a) at 298 K and (b) at 338 K.

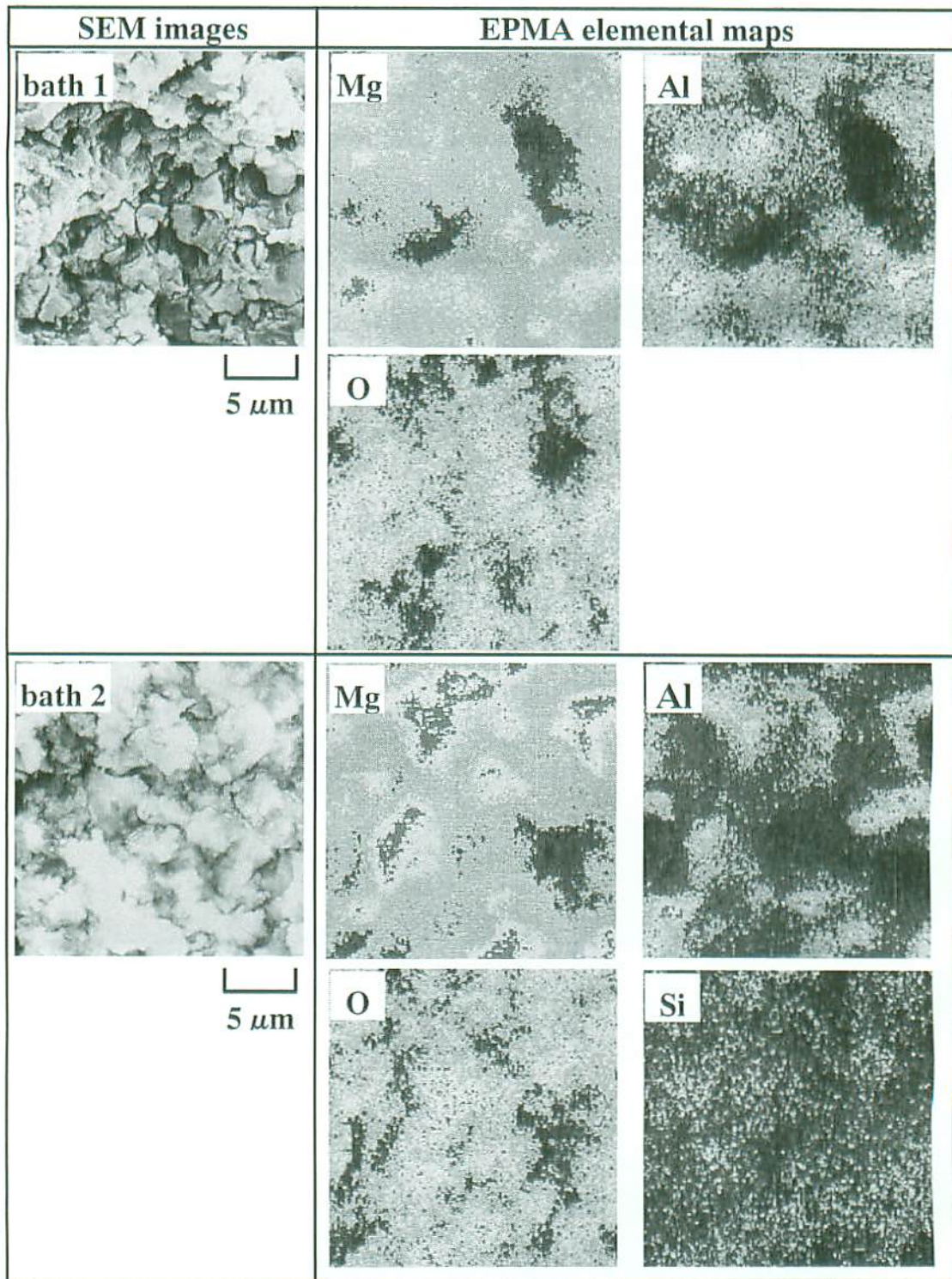


Figure 2. 4 SEM images and elemental distribution maps for the surfaces of anodic films formed at 4 V for 60 min in 3 M KOH (bath 1) and 3 M KOH with 1 M Na₂SiO₃ (bath 2) at 298 K.

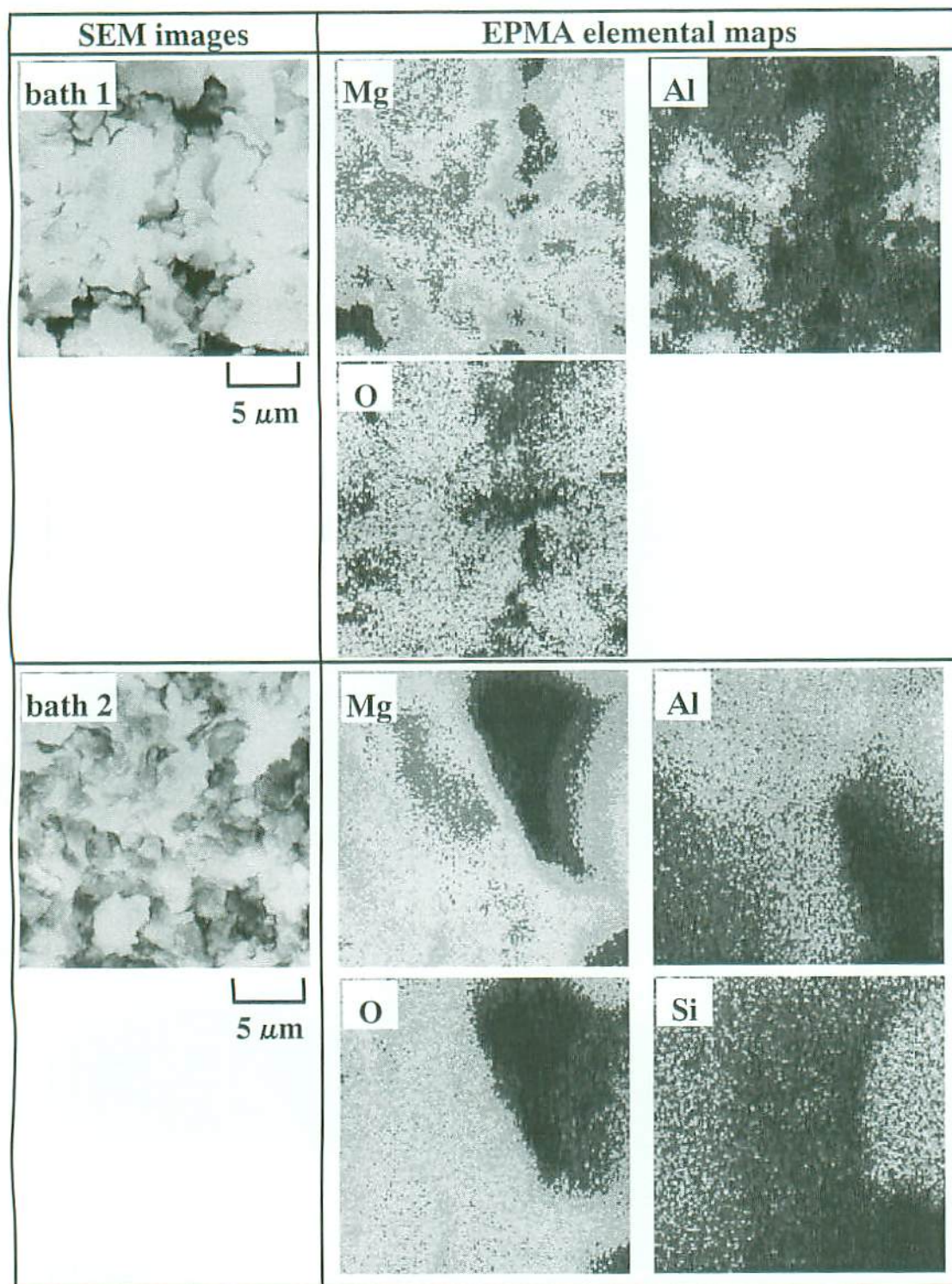


Figure 2. 5 SEM images and elemental distribution maps for the surfaces of anodic films formed at 4 V for 60 min in 3 M KOH (bath 1) and 3 M KOH with 1 M Na₂SiO₃ (bath 2) at 338 K.

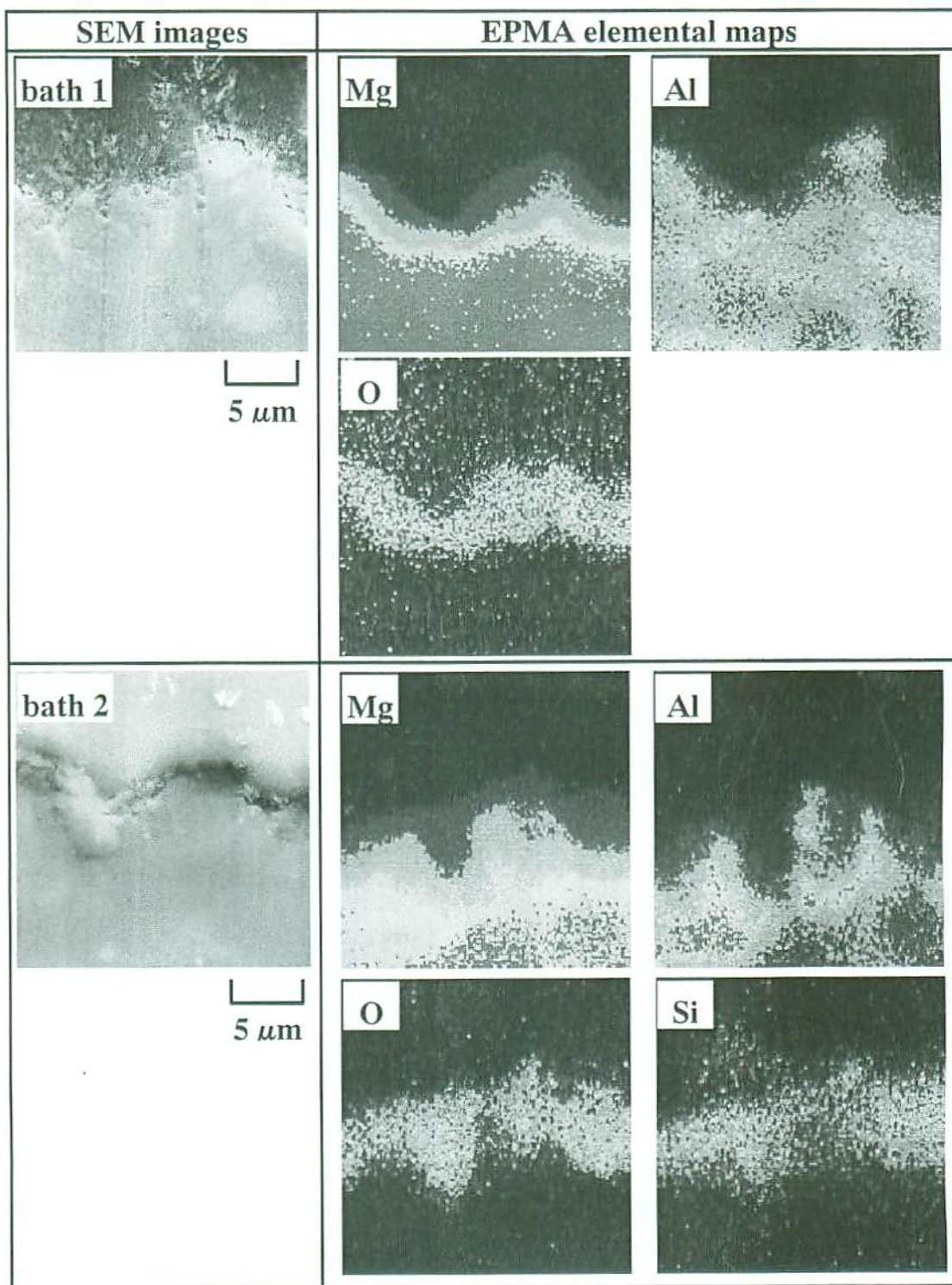


Figure 2. 6 SEM images and elemental distribution maps for cross-sections of anodic films formed at 4 V for 60 min in 3 M KOH (bath 1) and 3 M KOH with 1 M Na_2SiO_3 (bath 2) at 298 K.

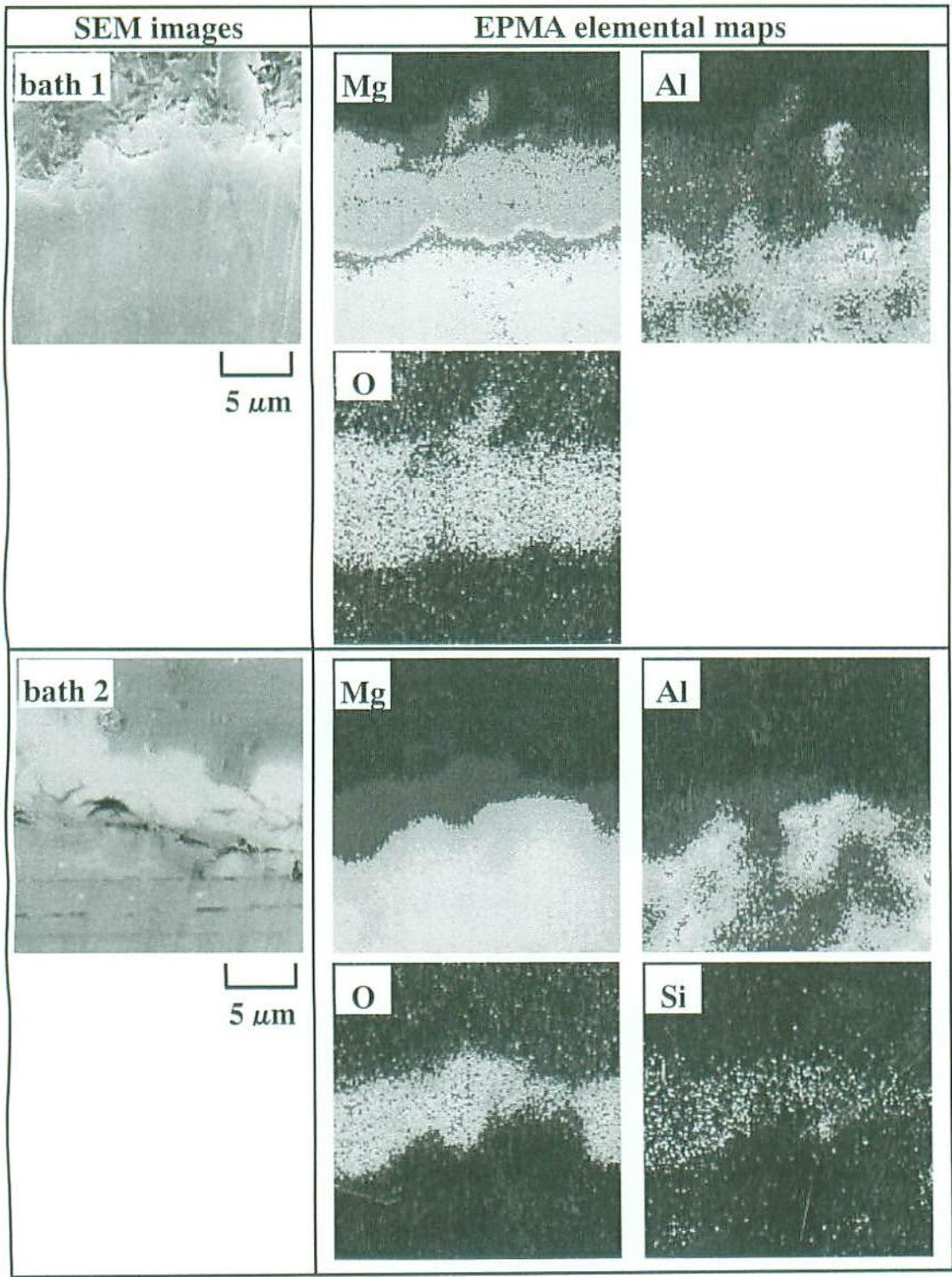
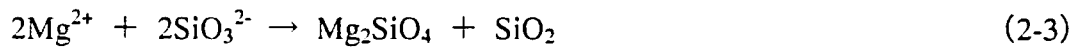


Figure 2. 7 SEM images and elemental distribution maps for cross-sections of anodic films formed at 4 V for 60 min in 3 M KOH (bath 1) and 3 M KOH with 1 M Na₂SiO₃ (bath 2) at 338 K.

Na₂SiO₃ を添加して 4 V の定電圧電解にて形成された陽極酸化皮膜の組成は、Figure 2. 8 に示すように、Mg(OH)₂、Mg₂SiO₄ 及び SiO₂ であり、複合酸化皮膜を形成していることが分かった²⁻¹¹⁾。

以上の結果から、本研究において 3 M KOH 水溶液に 1 M Na₂SiO₃ を添加した時、陽極酸化皮膜にケイ酸塩が最も析出すると共に、その膜厚も厚くなった。それ故、電解液との界面における陽極酸化皮膜の生成機構は以下のように示される。



3. 2 陽極酸化時の電圧変化による皮膜形成への影響

Figure 2. 9 に、定電圧電解時の電圧変化による皮膜における Si/Mg 原子組成比を示す。10～50 V では 4 V 付近に比べ、アノード電流が極微量しか観察されなかったが、ケイ酸塩が同程度析出していた。これに対し、50 V 以上では電解中にスパークが観察されると共に、4 V に比べ約 2 倍のケイ酸塩が析出していた。陽極酸化処理において形成される皮膜が成長するためには、(2-1) 式で示されるような素地の溶解と共に、(2-2) 式で示されるような酸化物皮膜の固定化や (2-3) 式で示されるような電解液からの塩の析出が必要である。これらは Figure 2. 10 に示す定電圧電解時の電圧変化による皮膜の膜厚変化からも明らかのように、4 V 付近では素地の溶解に比べ、電解液からケイ酸塩の析出が多かったため膜厚が増加した。これに対し、10～50 V ではアノード電流が非常に少なかったことから、素地の溶解と共に電解液からケイ酸塩の析出が少なかったため膜厚は薄くなった。また、50 V 以上では素地の溶解と共に電解液

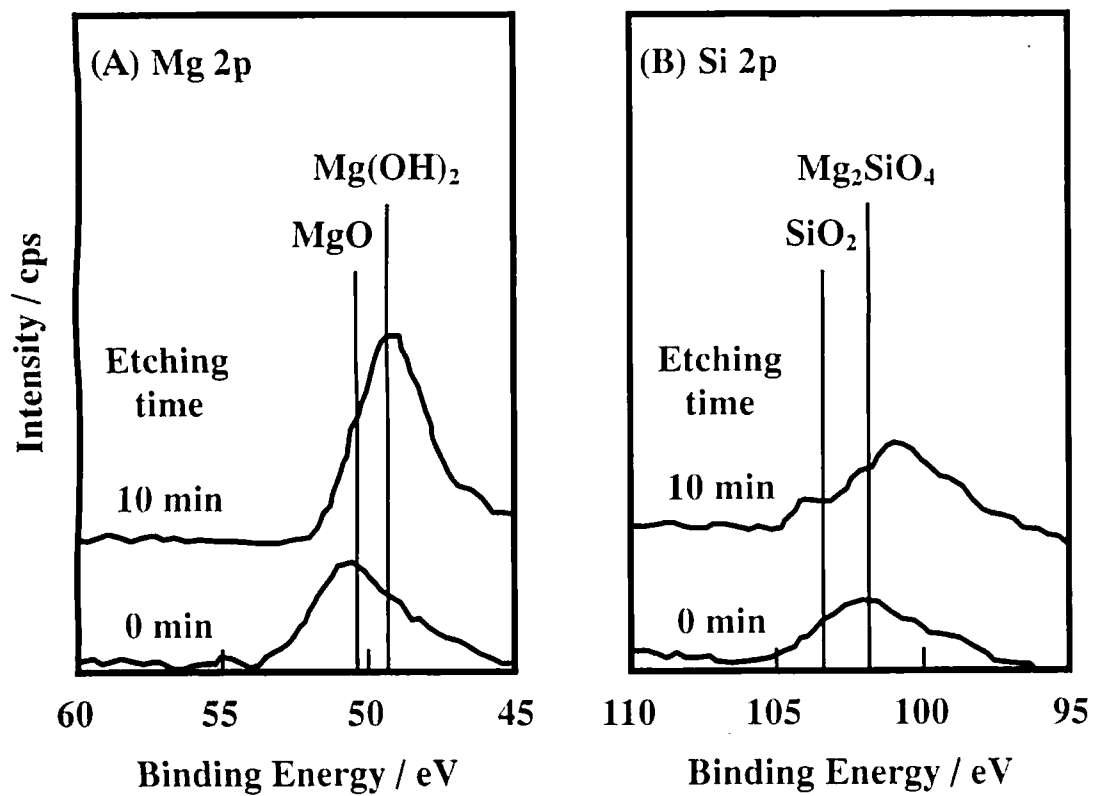


Figure 2. 8 XPS spectra for Mg and Si in the anodic film formed at 4 V for 60 min in 3 M KOH with 1 M Na₂SiO₃ at 298 K.

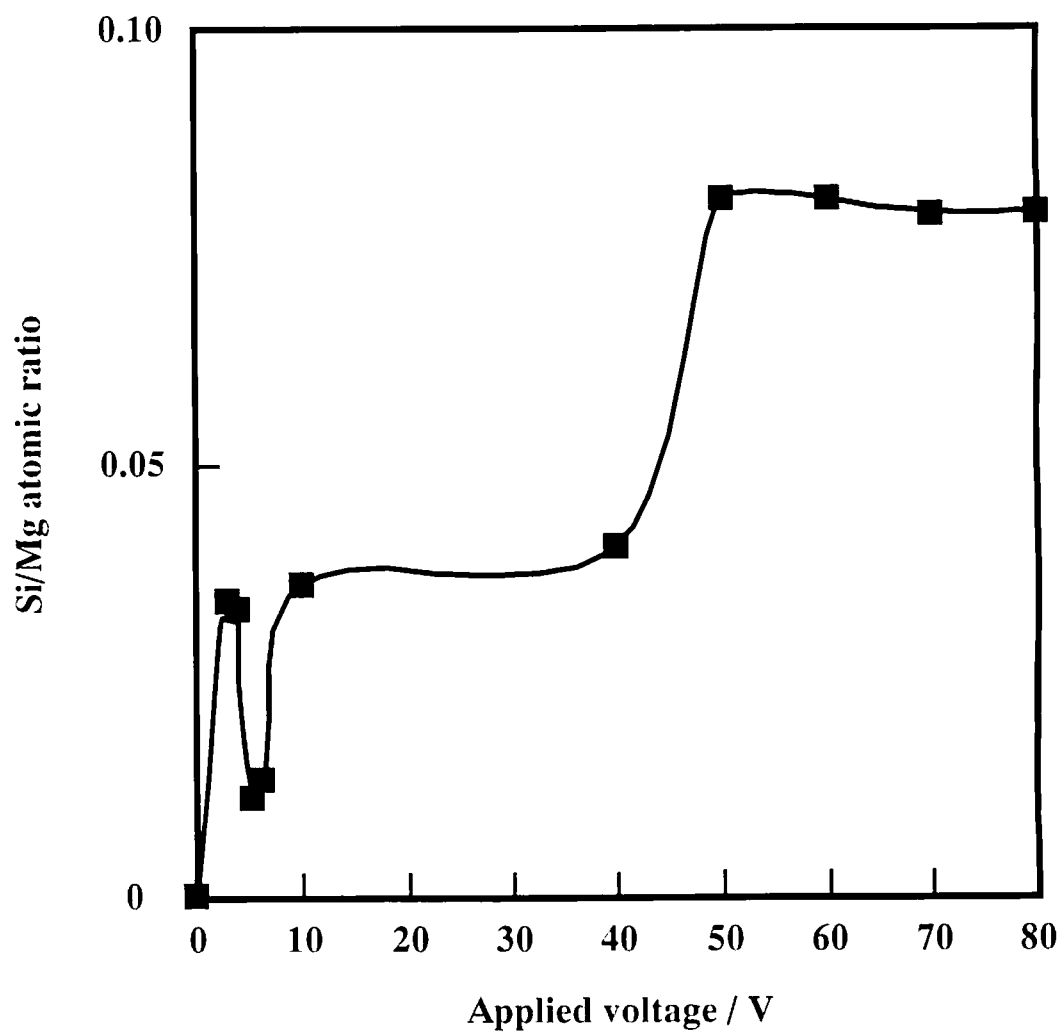


Figure 2. 9 Si/Mg atomic ratios of anodic films formed for 60 min as a function of applied voltage in 3 M KOH with 1 M Na₂SiO₃ at 298 K.

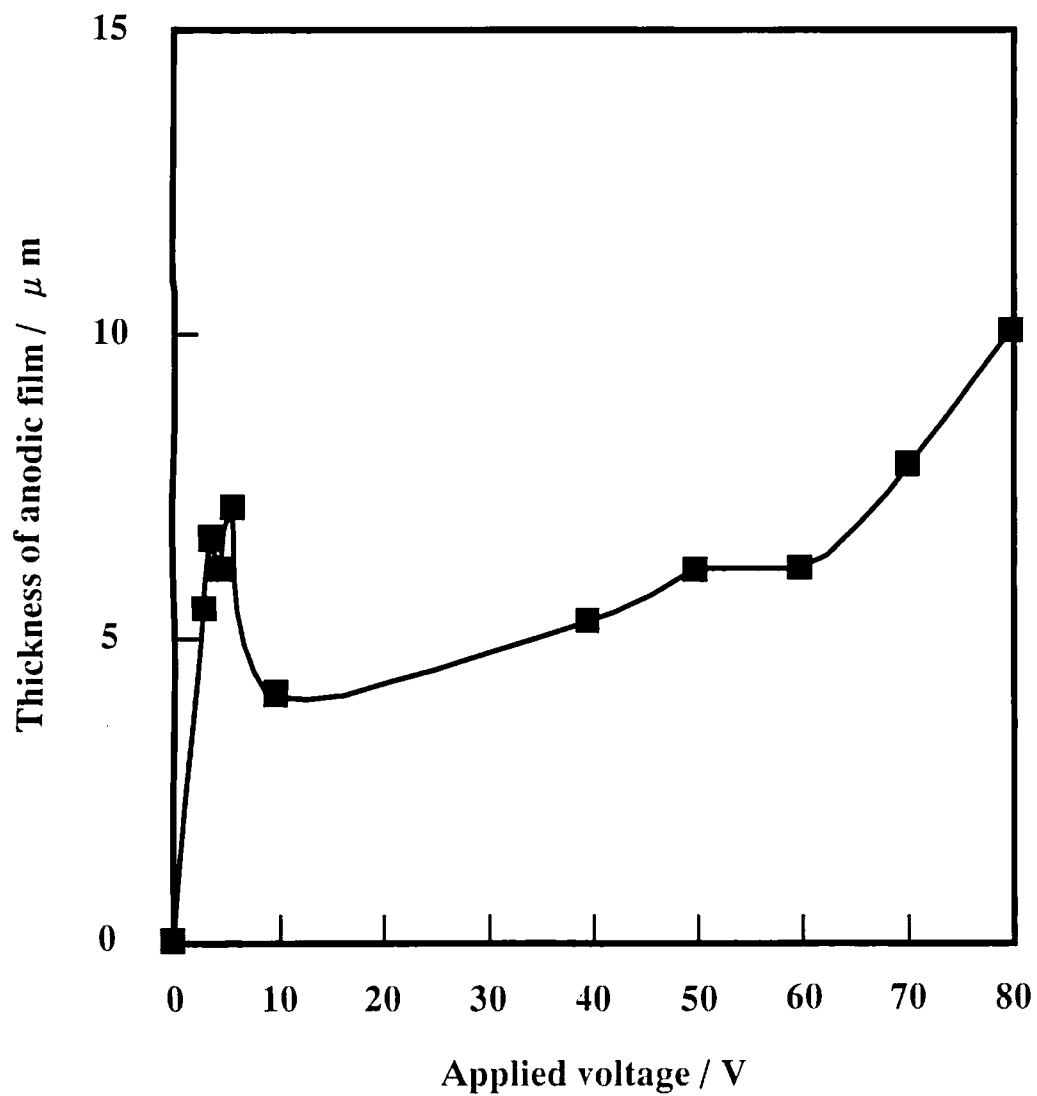


Figure 2. 10 Average thickness of anodic films formed for 60 min as a function of applied voltage in 3 M KOH with 1 M Na_2SiO_3 at 298 K.

からケイ酸塩の析出も多かったため膜厚が増加した。しかしながら、50 V 以上では電解中に断続的なスパークが観察されたことから、成長した皮膜において絶縁破壊が生じることで、析出したケイ酸塩が脱落するため、ケイ酸塩は増加しなかった。これらについては、Figure 2. 11 に示す定電圧電解時の電圧変化による表面観察結果からも明らかのように、10 V にて陽極酸化した皮膜は比較的平滑であるのに対し、50 V 以上では断続的なスパークが観察されたことから、素地からの過溶解だけでなく、成長した皮膜からケイ酸塩の脱落が著しいため、皮膜の表面は粗くなったものと推察される。

3. 3 陽極酸化皮膜の耐食性評価

まず始めに、塩水噴霧試験 (SST)²⁻¹²⁾ を用いて作製したサンプルの耐食性を評価した。塩水噴霧試験では、5 wt% NaCl 水溶液をサンプルに連続噴霧 (試験温度: 308 K) し、形成された腐食物を除去した後の腐食面積によるレイティングナンバー (RN) 法で評価した。Table 2. 3 に示す腐食面積率 (A) とレイティングナンバー (RN) の関係式は、以下のように示される。

$$RN = 3 (2 - \log_{10} A) \quad (2-4)$$

但し、レイティングナンバー (RN) が 9.3~9.8 の場合は、以下のように示される。

$$RN = 10 (1 - A) \quad (2-5)$$

ここで、 RN が 10 の場合は腐食が確認されないことを示し、 RN が 0 の場合は腐食の最大値を示す。本研究にて作製した陽極酸化皮膜について、塩水噴霧試験を用いて評価した結果を Table 2. 4 に示す。同条件にて評価した陽極酸化処理を行っていないマグネシウム合金基板の RN は 2 ~ 3 であり、クロム酸やフッ化物等を含む電解液 (Dow17)²⁻¹⁾ を用いた陽極酸化皮膜の RN は 7 ~ 8 であった。これに対し、本研究に

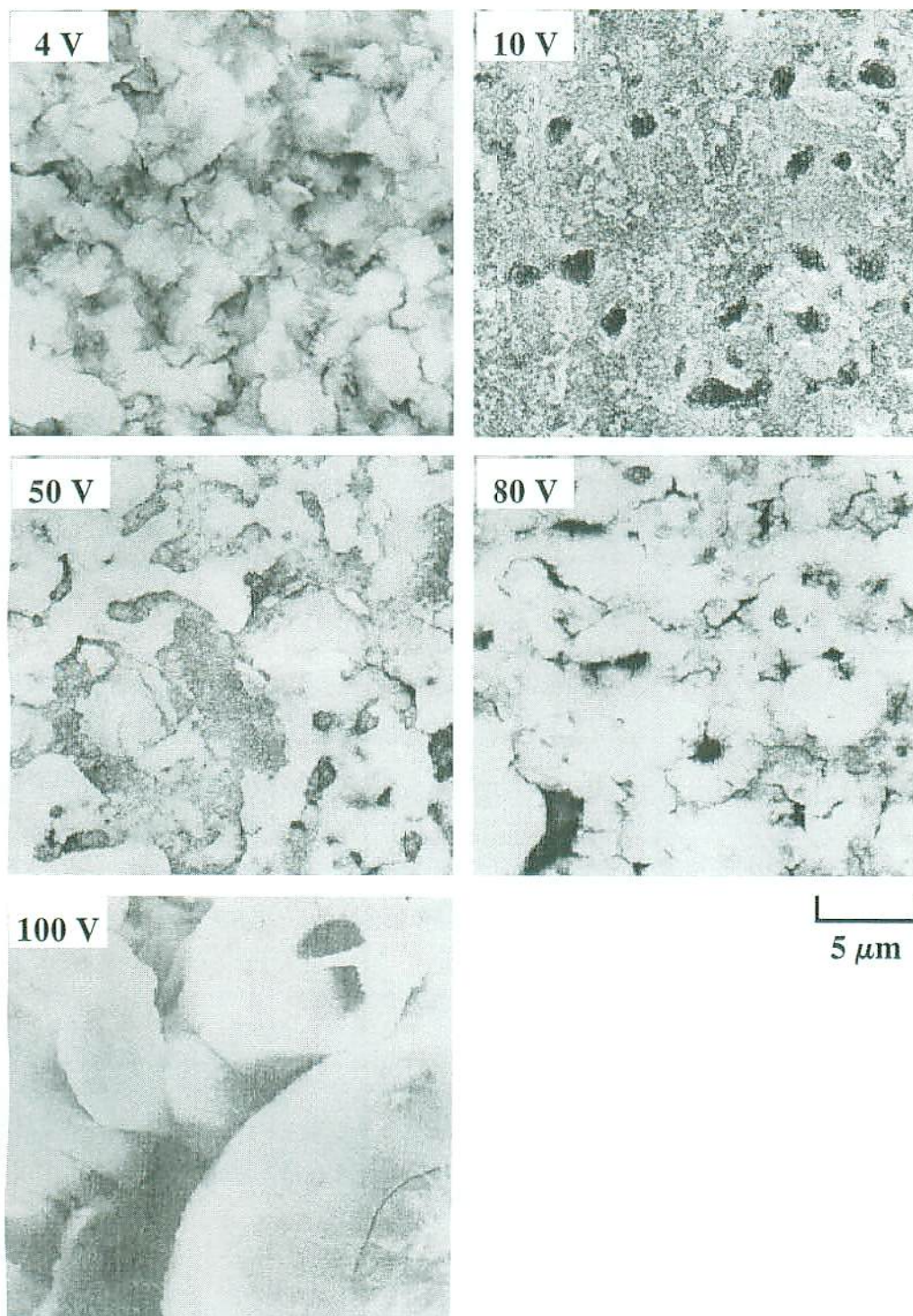


Figure 2. 11 SEM images for the surfaces of anodic films formed for 60 min as a function of applied voltage in 3 M KOH with 1 M Na_2SiO_3 (bath 2) at 298 K.

Table 2. 3 Relationship between corrosion rate and rating-number²⁻¹²⁾.

Corrosion rate, A (%)		Rating-number, RN
	0.00	10
~	0.02	9.8
0.02	~ 0.05	9.5
0.05	~ 0.07	9.3
0.07	~ 0.10	9
0.10	~ 0.25	8
0.25	~ 0.50	7
0.50	~ 1.00	6
1.00	~ 2.50	5
2.50	~ 5.00	4
5.00	~ 10.0	3
10.0	~ 25.0	2
25.0	~ 50.0	1
50.0	~	0

Table 2. 4 Corrosion resistance of anodic films formed in this study by SST with RN method.

Bath composition or substrate	Voltage or Current	Temperature (K)	Test time (hr)	
			24	96
3 M KOH solution containing 1 M Na_2SiO_3	4 V	298	RN 8	RN 8
	80 V		RN 8	RN 8
	4 V	338	RN 8	RN 8
	80 V		RN 8	RN 8
Dow 17 ²⁻¹⁾	$50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	348	RN 8	RN 7
Mg alloy (No-anodizing)	-	-	RN 3	RN 2

て開発した陽極酸化処理を行ったサンプルについては、電解液における添加剤濃度、陽極酸化時の浴温や電圧変化に対し、全てにおいて RN は 8 であった。このことは、本研究にて開発した陽極酸化処理を行うことで、これまで耐食性が良好とされた Cr や F を含有した陽極酸化処理方法に匹敵する耐食性の向上が確認された。しかしながら、本研究では、陽極酸化皮膜の耐食性に与える電解液組成や電解条件の影響について検討する必要がある。

そのため、0.1 M KCl 水溶液(浴温:303 K)に浸漬した時の電位変化(挿引速度:1 mV/sec)に対する分極挙動(電流密度変化)を測定する動電位分極法を用いて、陽極酸化皮膜の耐食性を評価した。ここで、Figure 2. 12 に示されるように、本研究で用いた電荷移動律速の腐食系においては、電流の対数値と電位は直線関係を示すことが知られている。この直線を腐食電位(E_{corr})まで外挿して、その交点から腐食電流(I_{corr})を求めることが出来る(ターフェル線外挿法)²⁻¹³⁾。これらを用いて、表面処理を行っていない基板に対し、腐食電位が貴側にシフトし、その時の腐食電流が少なければ、作製した皮膜の耐食性は向上したと言える。

Figure 2. 13 に、マグネシウム合金へ 4 V の定電圧電解による陽極酸化を行った時の浴温及び添加剤濃度による耐食性への影響について評価した結果を示す。浴温の上昇と共に、腐食電位は卑な側にシフトし、腐食電流は上昇した。このことは、浴温を低くすることで、耐食性を向上出来ることを示唆している。これは、アルミニウムにおける陽極酸化についても同様であり、浴温を低くすることで、電解液抵抗によるジュール熱や電極の反応熱を抑制することが出来るため、緻密な酸化物皮膜が形成されるためであると推察される。これに対し、添加剤の濃度としては、1 M Na_2SiO_3 を添加した時、腐食電位は最も貴な側にシフトし、腐食電流も基板に比べ約 10 分の 1 に減少したことからも、耐食性は最も良好であると言える。

Figure 2. 14 に、陽極酸化を行う際の電圧変化による耐食性への影響について評

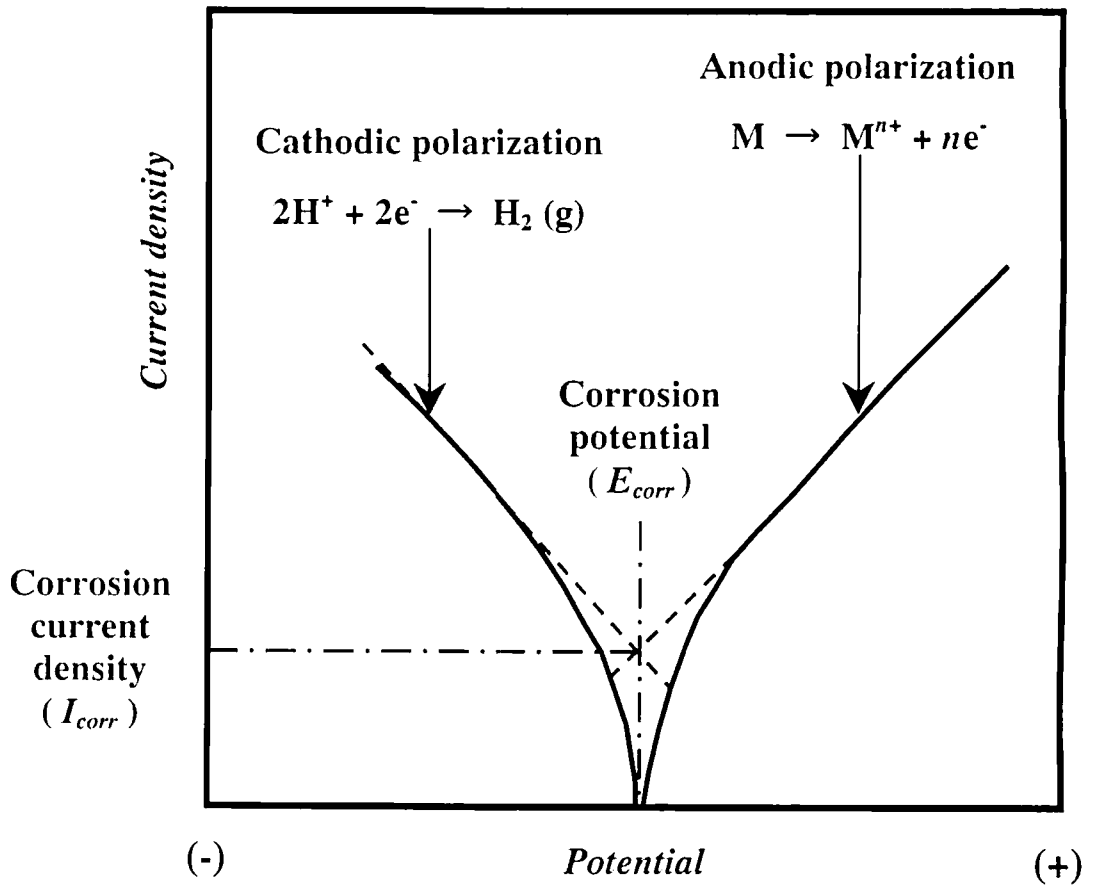


Figure 2. 12 Model of polarization behavior in the corrosive solution for the metals as a function of potential ²⁻¹³).

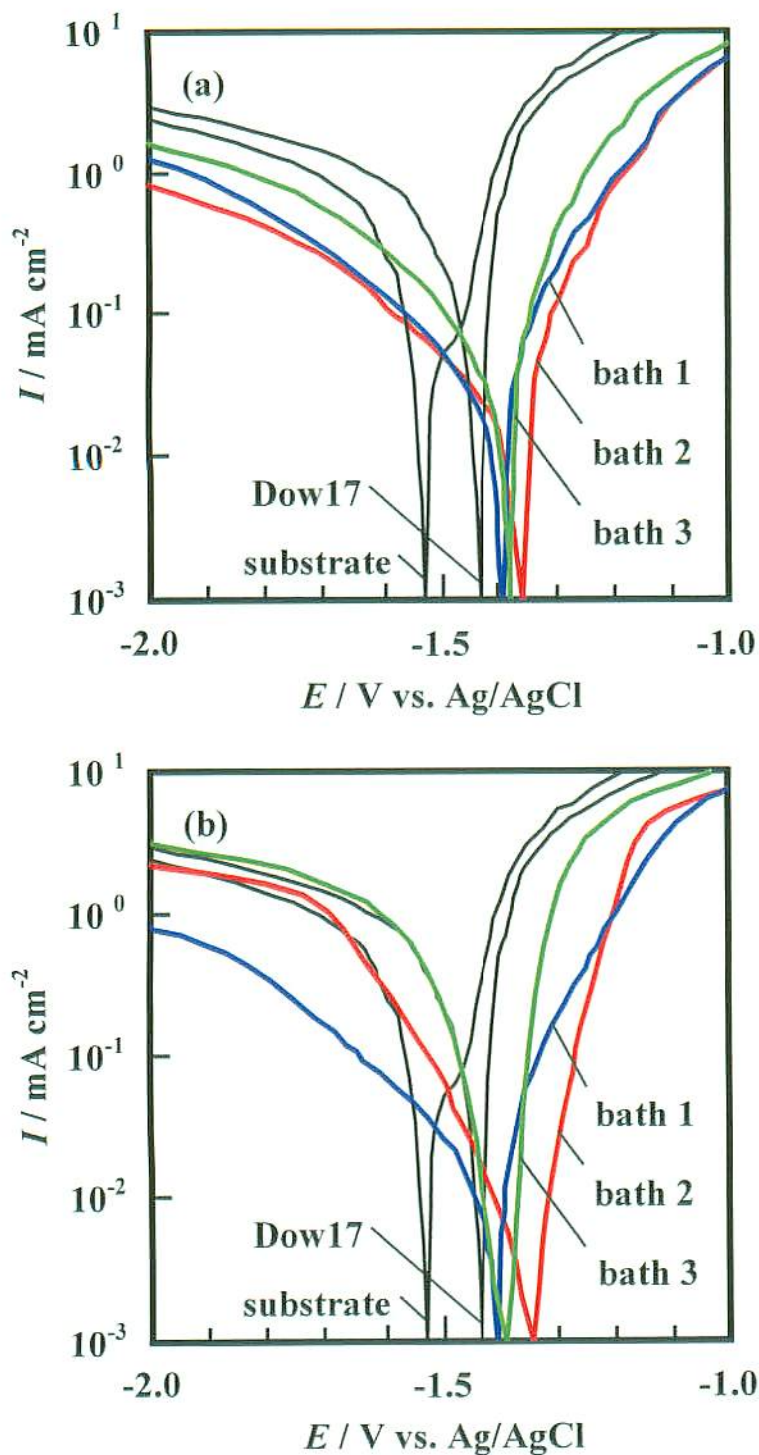


Figure 2. 13 Anodic polarization behavior in 0.1 M KCl solution at 303 K for anodic films formed at 4 V for 60 min in 3 M KOH (bath 1), 3 M KOH with 1 M Na_2SiO_3 (bath 2) and 3 M KOH with 5 M Na_2SiO_3 (bath 3); (a) at 298 K and (b) at 338 K, and then formed at 50 mA cm^{-2} for 30 min in the solution with chromate (Dow17) at 348 K.

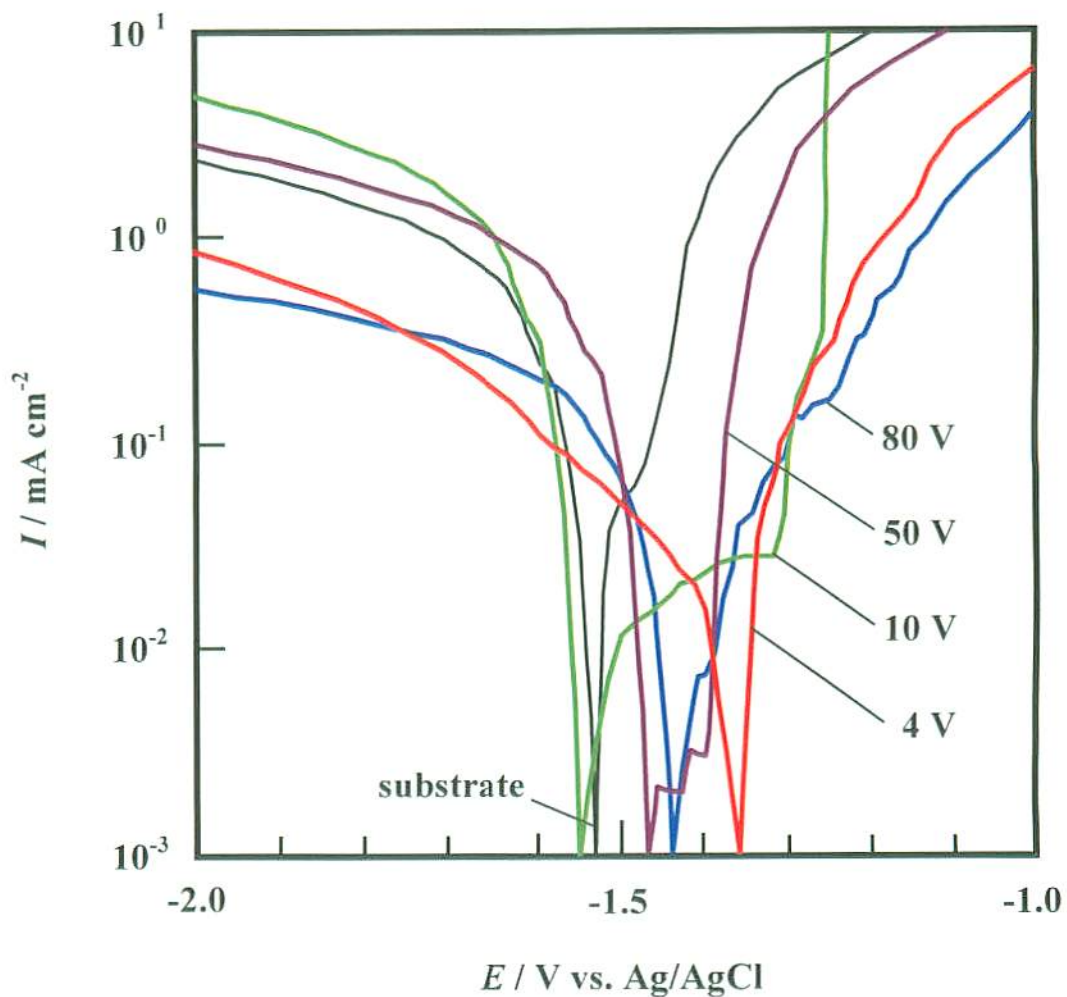


Figure 2. 14 Anodic polarization behavior in 0.1 M KCl solution at 303 K for anodic films formed for 60 min as a function of applied voltage in 3 M KOH with 1 M Na₂SiO₃ (bath 2) at 298 K.

価した結果を示す。一般的に、高電圧にて作製した陽極酸化皮膜は、耐食性が良好な酸化物皮膜が形成されることが知られている。しかしながら、本研究においては、Figure 2. 11 に示すように、断続的なスパークが観察されるような高電圧(50 V 以上)にて作製された陽極酸化皮膜は、素地からの過溶解と共に、素地に達する大きなクラックを生じていた。そのため、4 V という低電圧で作製した陽極酸化皮膜は、高電圧(50 V 以上)にて作製したものに比べ、腐食電位は貴側にシフトし、腐食電流も少ない。これは、4 V にて作製した陽極酸化皮膜は、高電圧にて作製したものに比べ、緻密であると共に、皮膜も厚いため、耐食性が向上したものと推察される。

一般的に金属表面に形成される酸化物皮膜は、表面を外界から遮断することで、その構造が安定なものであれば、表面を保護することが出来る。しかしながら、酸化によって体積変化が著しいと、素地とのなじみが悪くなり、孔やクラック発生の原因となってしまう。酸化物の体積を V_0 、金属の体積を V_M とした時、 $V_0/V_M < 1$ の場合は多孔性皮膜になり易く、 $1.2 < V_0/V_M < 2.0$ の場合は素材との密着性が良好であるとされている²⁻¹⁴⁾。アルミニウム表面に単純に酸化物皮膜が形成されたとすると、 $V_0/V_M = 1.28$ であるのに対し、マグネシウムの場合、 $V_0/V_M = 0.81$ である。つまり、マグネシウムを陽極酸化することで形成される皮膜は収縮するため、孔やクラックが発生し易いと言える。このことから、3 M KOH 水溶液に 1 M Na_2SiO_3 を添加した電解液を用いて、4 V の定電圧電解(浴温:298 K)にて作製した陽極酸化皮膜は、これら酸化物皮膜の形成による収縮を抑制することが出来たため、耐食性が最も向上したものと推察される。

4 結 言

本研究において、マグネシウム合金に対するクロムフリー及びハロゲンフリー陽極酸化処理として、3 M KOH をベースとした強アルカリ性水溶液に Na_2SiO_3 を添加した電解液から、耐食性の良好な陽極酸化皮膜が得られることを見出し、その最適条件を確

立することを目的として、得られた陽極酸化皮膜の特性及び生成機構と共に、添加剤の効果について検討した。その結果、陽極酸化処理において、これまで耐食性が良好とされた Cr や F を含有する電解液に匹敵する、クロムフリー及びハロゲンフリーである低環境負荷の電解液を開発すると共に、以下の重要な見地を得た。

- (1) 電解液における Na_2SiO_3 添加量の増加と共に、陽極酸化において、アノード電流が減少したが、これは、ケイ酸塩の析出に伴うものであった。
- (2) 3 M KOH 水溶液に Na_2SiO_3 を添加した電解液を用いて陽極酸化を行うことで、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 Mg_2SiO_4 及び SiO_2 の複合酸化物皮膜を形成していた。
- (3) 3 M KOH 水溶液に 1 M Na_2SiO_3 を添加した電解液を用いて、4 V の定電圧電解にて作製した陽極酸化皮膜の膜厚は厚く、高電圧にて作製した皮膜に比べ緻密であった。この緻密な陽極酸化皮膜が素地への塩化物イオンの進入を抑制すると共に、膜厚が厚いことで電解腐食に対して最も有効なバリアー層としての役割を果たしているため、耐食性が最も良好であることが分かった。

参考文献

- 2-1) JIS H 8651-1995
- 2-2) S. Ono, K. Asami, T. Osaka, N. Masuko, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) L62.
- 2-3) S. Ono, M. Saito, M. Horiguchi, K. Terahara, *J. Surf. Finishing Soc. Jpn.*, **47** (1996) 268.
- 2-4) E. F. Emely, *Principle of Magnesium Technology*, Pergamon Press Ltd., New York, 1966.
- 2-5) H. A. Evonglide, *Metal Finishing*, **49** (1951) 56.
- 2-6) M. Takano, *J. Jpn. Inst. Light Metal*, **37** (1987) 581.
- 2-7) O. Khaselev, J. Yahalom, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 190.
- 2-8) O. Khaselev, J. Yahalom, *Corrosion Science*, **40** (1998) 1149.
- 2-9) O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1757.
- 2-10) O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom, *Corrosion Science*, **43** (2001) 1295.
- 2-11) JEOL, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, JEOL Co. Ltd, Japan, 1991.
- 2-12) JIS Z 2371-2000.
- 2-13) ASTM G3-89.
- 2-14) 岡本 剛, 井上勝也, *腐食と防食*, 大日本図書, (1985) 30.

第3章 泳動電着を用いたアルミナ皮膜への SiO₂ の導入及び耐食性の改善

1 緒言

アルミニウム及びその合金に対し行われる陽極酸化処理は、耐食性・耐摩耗性の良好な酸化物皮膜を形成させるため、最も一般的な表面処理方法である。近年、強酸性水溶液にて形成される陽極酸化皮膜 (Al₂O₃ 皮膜) に規則的に配列したナノサイズの空孔を有することから、機能性皮膜として注目を集めている^{3-1)~3-3)}。

一方で、泳動電着 (EPD) は、導電性のある基板の上に各種セラミックスや金属皮膜を形成させる処理方法として注目されている³⁻⁴⁾。ここで、泳動電着 (EPD) とは、微粉末を均一分散させた懸濁液に電圧を印加することで、電荷を帯びた微粉末が電気泳動現象により、電極表面に析出させる手法である。近年、ゾル-ゲル泳動電着を用いて欠陥のない緻密な皮膜に関する報告がある^{3-5)~3-7)}。しかしながら、これらの泳動電着では有機溶媒が用いられているため、近年の地球環境問題及び人体への影響に配慮して、有機溶媒を用いない泳動電着の開発が進められている^{3-8)~3-9)}。

本研究では、アルミニウムに強酸性水溶液を用いて陽極酸化処理を行うことで、規則的に配列したナノサイズの空孔を有する陽極酸化皮膜 (Al₂O₃ 皮膜) を作製する。その後、ナノサイズの SiO₂ 微粉末を水に均一分散させた水分散 SiO₂ ゼルを用いた泳動電着にて陽極酸化皮膜 (Al₂O₃ 皮膜) の空孔中に SiO₂ を析出出来ることを見出すと共に、その最適条件を確立した。そこで、得られた皮膜の特性と共に、耐食性への効果について検討した。

2 実験方法

2.1 水分散 SiO₂ ゼルの調整

一般的に用いられている SiO₂ゾルには、多くの不純物が含まれている。この不純物は泳動電着の際に、SiO₂ 微粒子の表面電位や皮膜生成機構に悪影響を及ぼすことが知られている。そのため、本研究では、Figure 3. 1 に示すフローチャートに基づいて不純物を取り除くことで、高純度 SiO₂ゾル(2 wt% SiO₂)を作製し、実験に供した。水分散 SiO₂ゾルの pH は HNO₃ や NH₃ 水溶液を用いて調整した。水分散 SiO₂ゾルにおけるゼータ電位の pH 依存性については、レーザーゼータ電位分析装置を用いて検討した。また、乾燥させた SiO₂ 微粒子の粒径分布については、透過型電子顕微鏡 (TEM)を用いて検討した。

2. 2 アルミニウムに対する陽極酸化処理条件

泳動電着に用いる基板としては、純アルミニウム (Al) 又は陽極酸化したアルミニウム (Al₂O₃/Al)を用いた。アルミニウムに対する陽極酸化処理は Table 3. 1 に示すように、リン酸を用いて形成された陽極酸化皮膜 (P-Al₂O₃/Al) と硫酸を用いて形成された陽極酸化皮膜 (S-Al₂O₃/Al) を用いて行った^{3-10)~3-11)}。

2. 3 水分散 SiO₂ゾルを用いた泳動電着条件

水分散 SiO₂ゾル (pH 3) による泳動電着では、ポテンシオスタットを用いた三電極式セルにて行った。浴温は 303 K とし、作用極に純アルミニウム (Al) 又は陽極酸化したアルミニウム (Al₂O₃/Al)、対極に Pt 板、参照電極に Ag/AgCl (飽和 KCl) を用いた。

2. 4 皮膜特性及び評価

泳動電着後の皮膜表面及び断面の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM)、皮膜における元素分布については電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて検討した。また、作製した皮膜の耐食性は、ポテンシオスタットを用いて 0.01 M KCl + 0.1 M

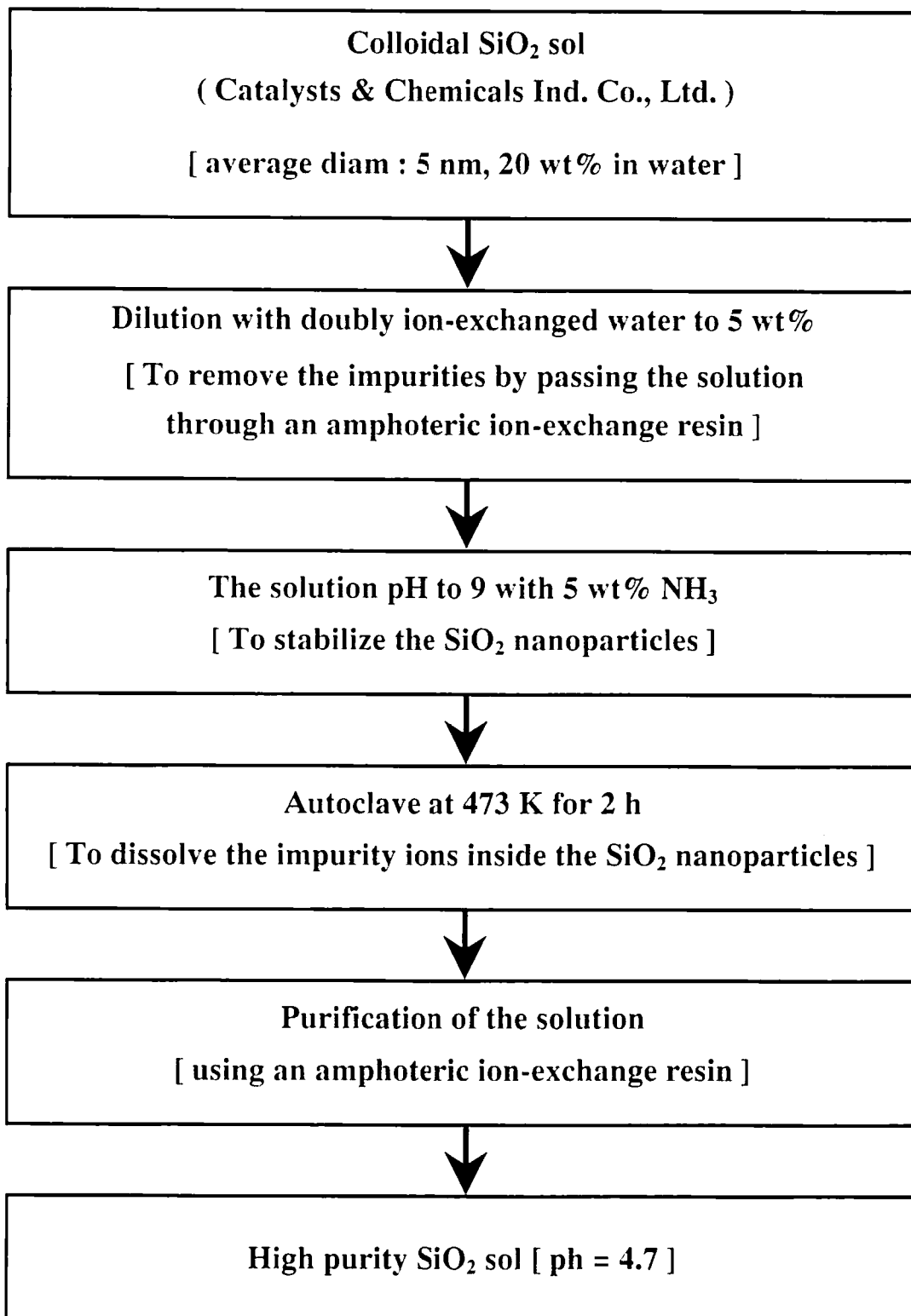


Figure 3. 1 Flowchart to fabricate a SiO₂ sol with high purity.

Table 3.1 Bath composition and anodizing conditions for Al.

Bath composition	Anodizing condition	
10 wt% H₃PO₄ solution	Temperature	275 K
	Applied voltage	65 V (DC)
	Electrolysis time	4 h
20 wt% H₂SO₄ solution	Temperature	275 K
	Current density	20 mA/cm² (DC)
	Electrolysis time	0.75 h

K₂SO₄ 水溶液 (pH 6.5、浴温は 303 K) に作製したサンプルを浸漬した時の電位変化 (挿引速度: 1mV/sec) に対する分極挙動 (電流密度変化) を測定する動電位分極法を用いて評価した。この時、作用極を作製したサンプルとして、対極に Pt 板、参照電極は Ag/AgCl (飽和 KCl) 電極を用いた。

3 結果・考察

3.1 水分散 SiO₂ ゼルの電位挙動

本研究に用いた水分散 SiO₂ ゼルは、水にナノサイズの SiO₂ 微粒子が均一分散しているため、無色・半透明を呈しており、不純物は先にも述べたように極力少ない (Na ~1 ppm、K < 1 ppm、Cl ~1 ppm)。Figure 3. 2 (a) に、水分散 SiO₂ ゼルにおけるゼータ電位の pH 依存性を示す。一般的に、ゼータ電位の pH 依存性は、SiO₂ 微粒子表面水酸基の解離挙動に影響される。本研究に用いた水分散ゼルにおけるゼータ電位は、広い pH 領域にて負の値を示し、pH の上昇とともに減少した。これらの結果から、本研究に用いた水分散ゼルは pH の上昇と共に安定化し、零電点 (PZC) が pH 2 付近であることが分かった。この水分散ゼルを用いて泳動電着を行うことで、負に帯電した SiO₂ 微粒子は、陽極側に電気泳動すると考えられる。その結果、電極にはアノード電流が流れるために、自然電位に対して正 (P-Al₂O₃/Al に対して約 -0.6 V) を示した。

3.2 泳動電着によるアルミナ皮膜への SiO₂ 微粒子の導入

Figure 3. 3 (a) と (b) に、乾燥させた SiO₂ 微粒子及びリン酸を用いて形成された陽極酸化皮膜 (P-Al₂O₃/Al) 表面をそれぞれ観察した結果を示す。Figure 3. 3 (a) に示すように、本研究に用いた水分散ゼルの SiO₂ 微粒子は、平均粒径が約 20 nm で、バラツキも非常に少ないことが分かった。また、Figure 3. 3 (b) に示される黒色個所が、陽極酸化皮膜表面に形成された空孔であり、その平均孔径は約 100 nm であることが

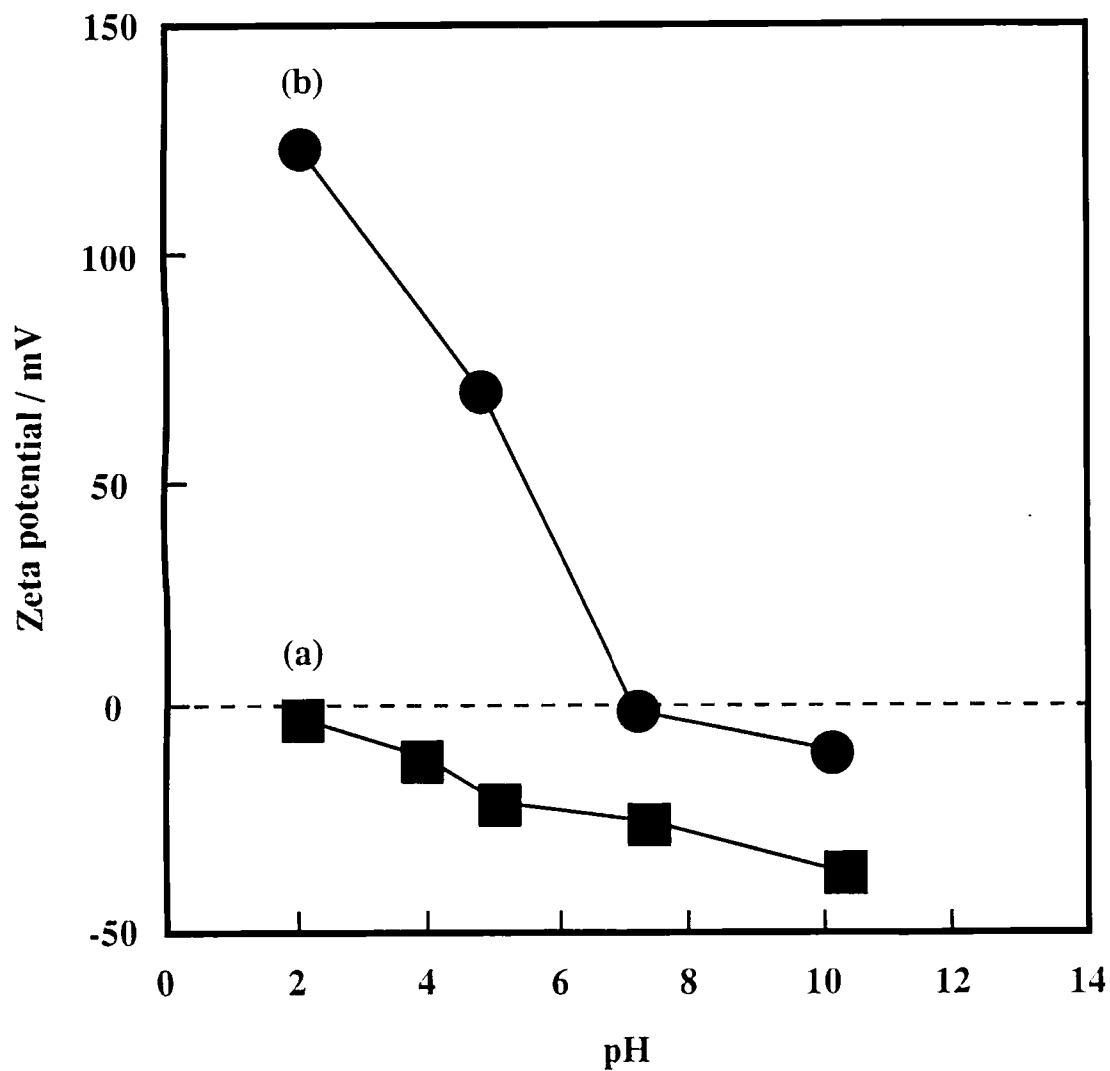


Figure 3. 2 pH dependence of zeta potential of the SiO_2 sol (a) and the surface of the anodized aluminum (b), which was prepared by anodic oxidation of aluminum in 20 wt % H_2SO_4 solution at a constant current of 20 mA cm^{-2} for 45 min at 275 K.

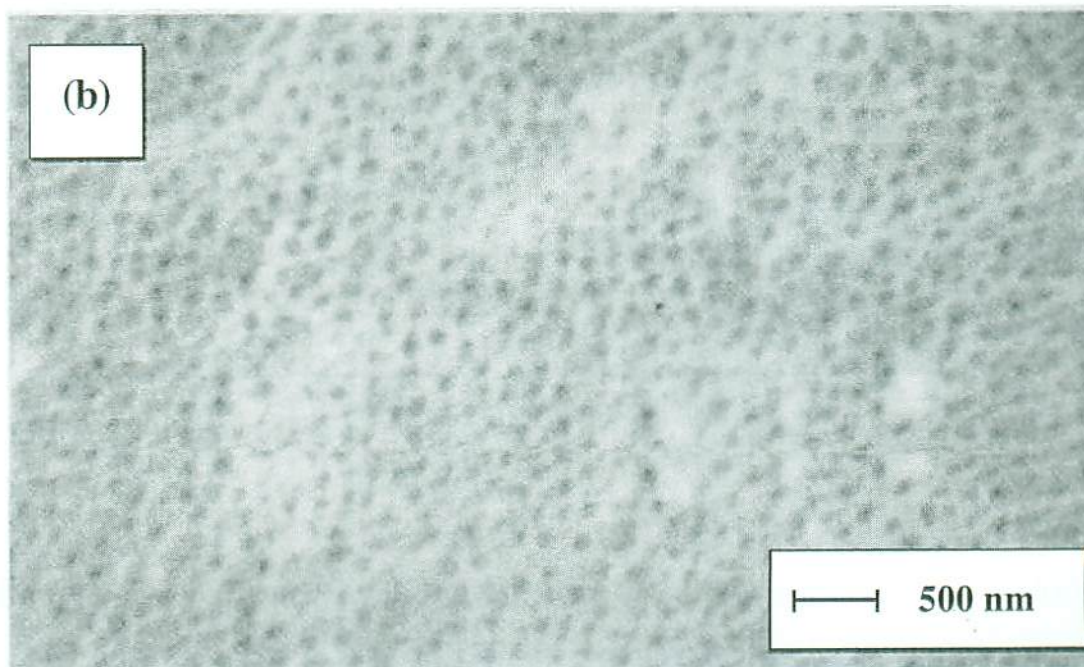
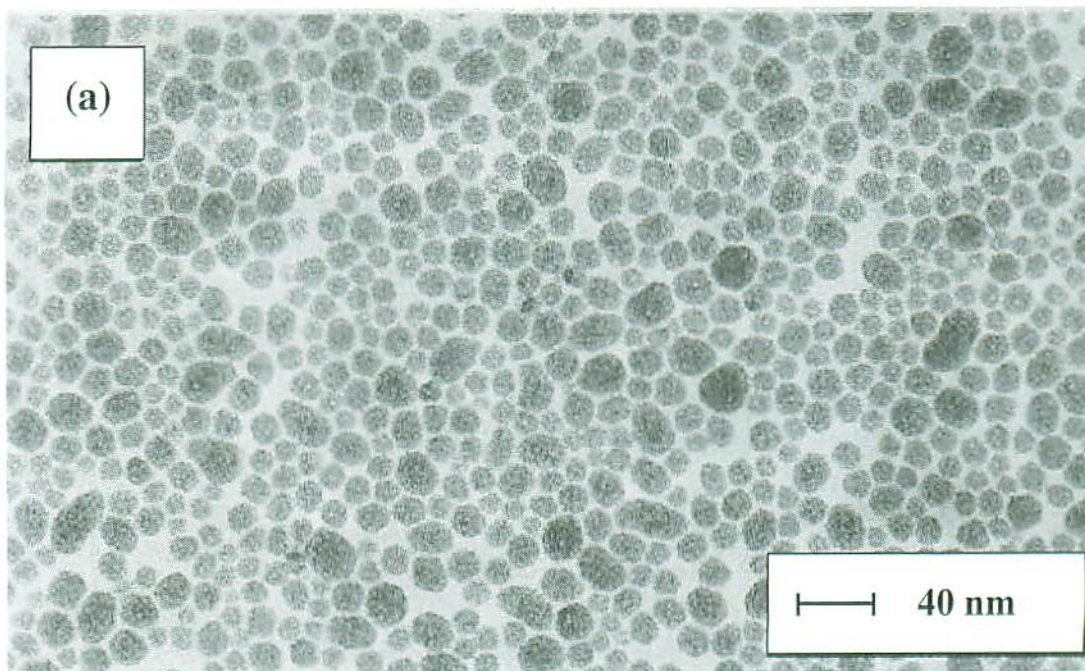


Figure 3. 3 (a) TEM image of dried SiO₂ nanoparticles used in this study and (b) SEM image of anodic alumina film surface prepared in 10 wt% H₃PO₄ under constant applied voltage of 65 V for 4 h at 275 K.

分かった。これらの結果から、 SiO_2 微粒子の粒径は陽極酸化皮膜表面に形成された空孔に比べ十分に小さいため、多孔質性の陽極酸化皮膜中に SiO_2 微粒子が入ることは十分に可能であることが分かった。

水分散 SiO_2 ゼル (pH 3) 及びリン酸にて形成された陽極酸化皮膜 (P- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$) を用いて定電位電解 (液温: RT) にて泳動電着を行った。泳動電着中の電流密度は、ほぼ一定 (-0.5 V にて $+0.1 \mu\text{A}$) であるか、又は、電解時間の経過と共に僅かに増加した。1 V 以下の低電位による泳動電着後、陽極酸化皮膜表面に変化は観察されなかったが、EPMA による定性分析により、Si が表面付近に検出された。1 V 以上の高電位による泳動電着では、水分散ゼルと接する基板表面付近に半透明で白色の SiO_2 ゼルが形成された。これは、1 V 以上の高電位における泳動電着では、電極表面付近で水の電気分解により pH の低下が起こり、Figure 3. 2 (a) に示すような低い pH では、不安定な SiO_2 ゼルの凝固に伴い、ゲル化が進行するためである。このように、泳動電着にて陽極酸化皮膜の空孔に SiO_2 を均一に析出させるためには 1 V 以下の低電位にて行う必要があることが分かった。

Figure 3. 4 (a) に、リン酸を用いて形成された陽極酸化皮膜 (P- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$) に対し、-0.5 V にて 1 時間泳動電着した後の皮膜断面におけるライン分析結果を示す。Al と O のライン分析結果から示される陽極酸化にて形成されたアルミナ皮膜の内部、特に、基板とアルミナ層の界面付近まで Si が分布している。このことから、陽極酸化にて形成されたアルミナ皮膜の表面から空孔の孔底部まで、泳動電着を用いることで、均一に SiO_2 微粒子を析出出来たことが分かる。また、ディップコーティング法にて観察されるような偏析³⁻¹²⁾ は観察されなかった。

近年、金属酸化物ナノファイバーを形成させるために泳動電着が用いられており、その際のテンプレートとして、金属基板上に形成させた多孔質のポリカーボネイト薄膜や陽極酸化により形成されたアルミナ皮膜が報告されている^{3-13)~3-18)}。これに対して、

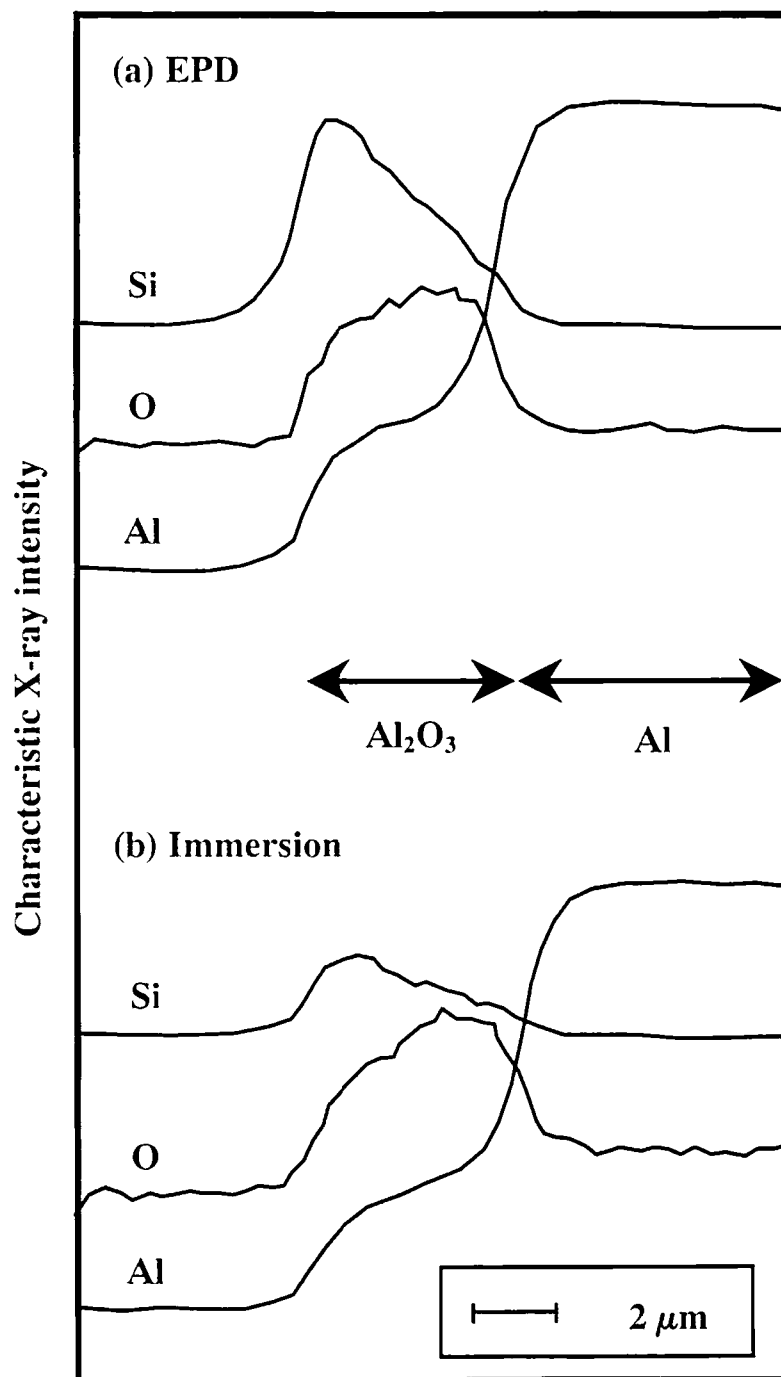


Figure 3. 4 EPMA elemental line profiles of cross-section of SiO₂ deposited P-Al₂O₃/Al substrate; (a) after EPD at -0.5 V for 1 h and (b) after immersion in SiO₂ sol for 1 h without applying an electrical bias.

泳動電着を用いて陽極酸化により形成されたアルミナ皮膜の多孔質内部に金属酸化物微粒子を析出させたという報告は皆無に近い。長谷川ら³⁻⁵⁾は、本研究と同様に、陽極酸化にて形成させたアルミナ層の空孔に SiO₂ 粉末をゾル-ゲル泳動電着にて検討したが、孔径に対して用いた SiO₂ 粉末の粒径が非常に大きかったため、空孔中に析出させることは出来なかった。また、平井ら^{3-19)~3-20)}は、本研究と同様に、陽極酸化にて形成させたアルミナ皮膜の空孔内への ZrO₂ の導入にディップコーティング法を用いて試みた。しかしながら、乾燥工程において有機溶媒の揮発と共に、析出した ZrO₂ が剥離してしまうため、空孔内部、特に、基板とアルミナ層の界面付近の孔底部に ZrO₂ を析出させることが出来なかった。

一方で、本研究では、硫酸を用いて形成された陽極酸化皮膜(S-Al₂O₃/Al)への SiO₂ 微粒子(平均粒径が約 20 nm)の泳動電着を試みた。しかしながら、空孔の平均孔径が約 10 nm であったため、Figure 3. 5 (a) に示すように、皮膜表面には析出したが、空孔内部へ析出させることは出来なかった。そこで、硫酸を用いて形成された陽極酸化皮膜(S-Al₂O₃/Al)の平均孔径よりも小さい SiO₂ 微粒子(平均粒径が約 5 nm)を用いて泳動電着を試みたが、空孔内部へ析出させることは出来なかった。これらの結果から、陽極酸化皮膜の空孔へ微粒子を析出させるためには、粒径が孔径より十分に小さいことが必要であると言える。また、泳動電着を用いることで、陽極酸化皮膜への SiO₂ 微粒子の析出量は、泳動時間及び印加電位によって調整出来た。このことから、陽極酸化にて形成させたアルミナ皮膜におけるナノサイズの空孔にセラミックスなどの微粒子を析出させるには、本研究に用いた泳動電着が非常に有効であることが分かった。

3. 3 ディップコーティング法によるアルミナ皮膜への SiO₂ 微粒子の導入

陽極酸化にて形成されるアルミナ皮膜の空孔層は、正に帯電していることが知られ

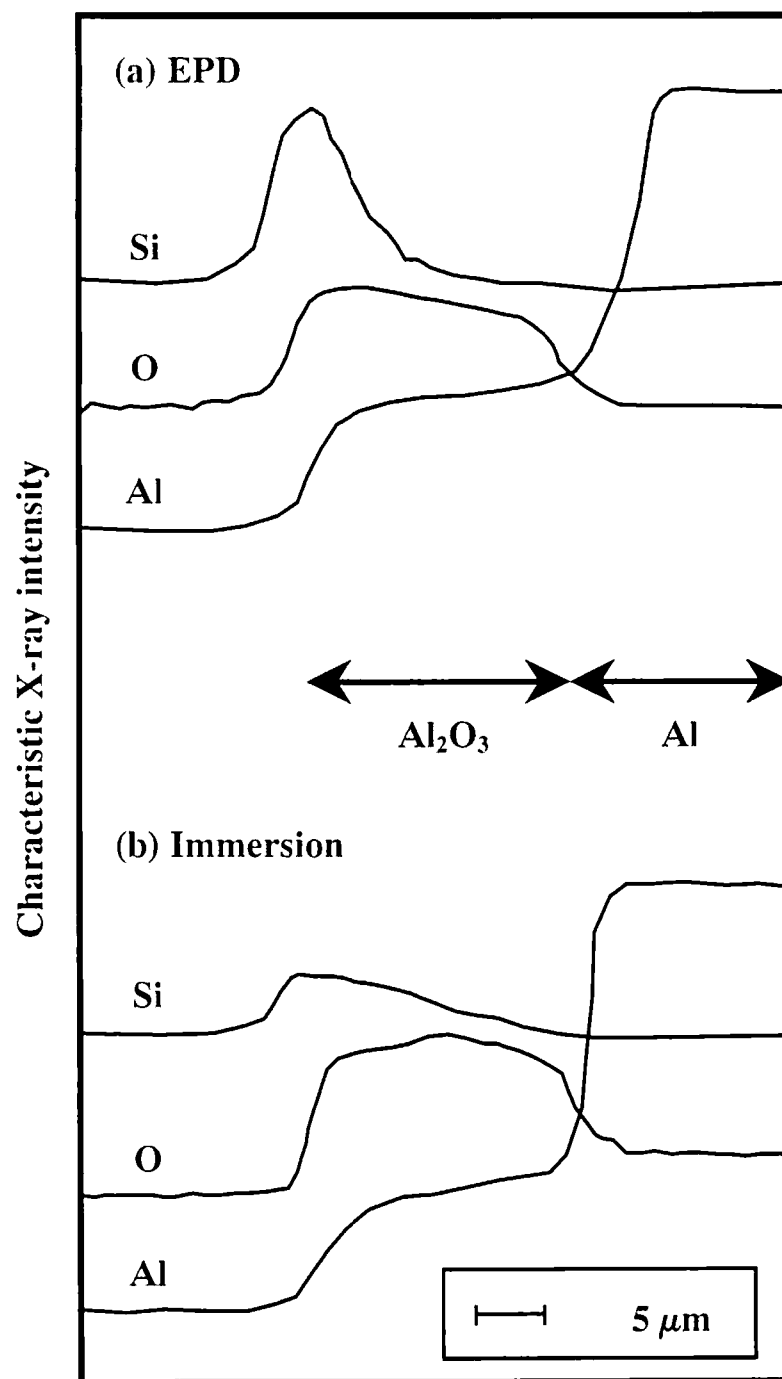


Figure 3. 5 EPMA elemental line profiles of cross-section of SiO₂ deposited S-Al₂O₃/Al substrate; (a) after EPD at -0.5 V for 1 h and (b) after immersion in SiO₂ sol for 1 h without applying an electrical bias.

ている³⁻²¹⁾。Figure 3. 2 (b) に示すように、硫酸を用いて形成された陽極酸化皮膜 (S-Al₂O₃/Al、アルミナ皮膜の厚さは約 20 μm) のゼータ電位における pH 依存性を水溶液中にて測定した。リン酸を用いて形成された陽極酸化皮膜 (P-Al₂O₃/Al) の表面電位は、アルミナ皮膜の厚さが約 5 μm 程度と薄く、絶縁性が低いため、測定出来なかった。一般的に、水溶液中にてアルミナの表面は、pH が 7 以下(酸性)の時、正に帯電することが知られている³⁻²²⁾。そのため、リン酸を用いて形成された陽極酸化皮膜 (P-Al₂O₃/Al) の表面電位は同様な傾向を示し、本研究に用いた水分散 SiO₂ ゼル (pH 3) 中では正に帯電するものと考えられる。基板と微粒子は同じ溶媒中にて明らかに正反対な分極挙動を示すため、負に帯電した SiO₂ は、静電相互作用に伴い、正に帯電した空孔に析出することが出来る。Figure 3. 4 (b) に、リン酸を用いて形成された陽極酸化皮膜 (P-Al₂O₃/Al) を 303 K にて 1 時間、水分散 SiO₂ ゼルに浸漬した後の皮膜断面におけるライン分析結果を示す。先に述べたように、電位を印加することなく SiO₂ 微粒子は空孔内に析出したことが確認された。また、Figure 3. 5 (b) に示すように、硫酸を用いて形成された陽極酸化皮膜 (S-Al₂O₃/Al) についても同様に観察された。しかしながら、浸漬による SiO₂ の析出量は、泳動電着の場合に比べると少なかった。このように、析出効率は小さいが、SiO₂ は微粒子の電気泳動現象を利用することで多孔質性のアルミナ皮膜に固定が可能であると言える。更に、正のゼータ電位 (pH 3.5 の時、+40 mV) を示す In₂O₃-SnO₂ (ITO) 微粉末 (平均粒径は約 30 nm) の水分散ゼルに浸漬することで、極僅かではあるが、リン酸を用いて形成された陽極酸化皮膜 (P-Al₂O₃/Al) の空孔内に析出させることが出来た。これらの結果からも、粘性の少ない水分散ゼルの浸透性は、ナノサイズの空孔に対し、非常に有効であることが分かった。SiO₂ 微粒子における電気泳動や静電拡散の関係を明確にするためには、近い将来、析出量に関する定量的な分析が必要である。

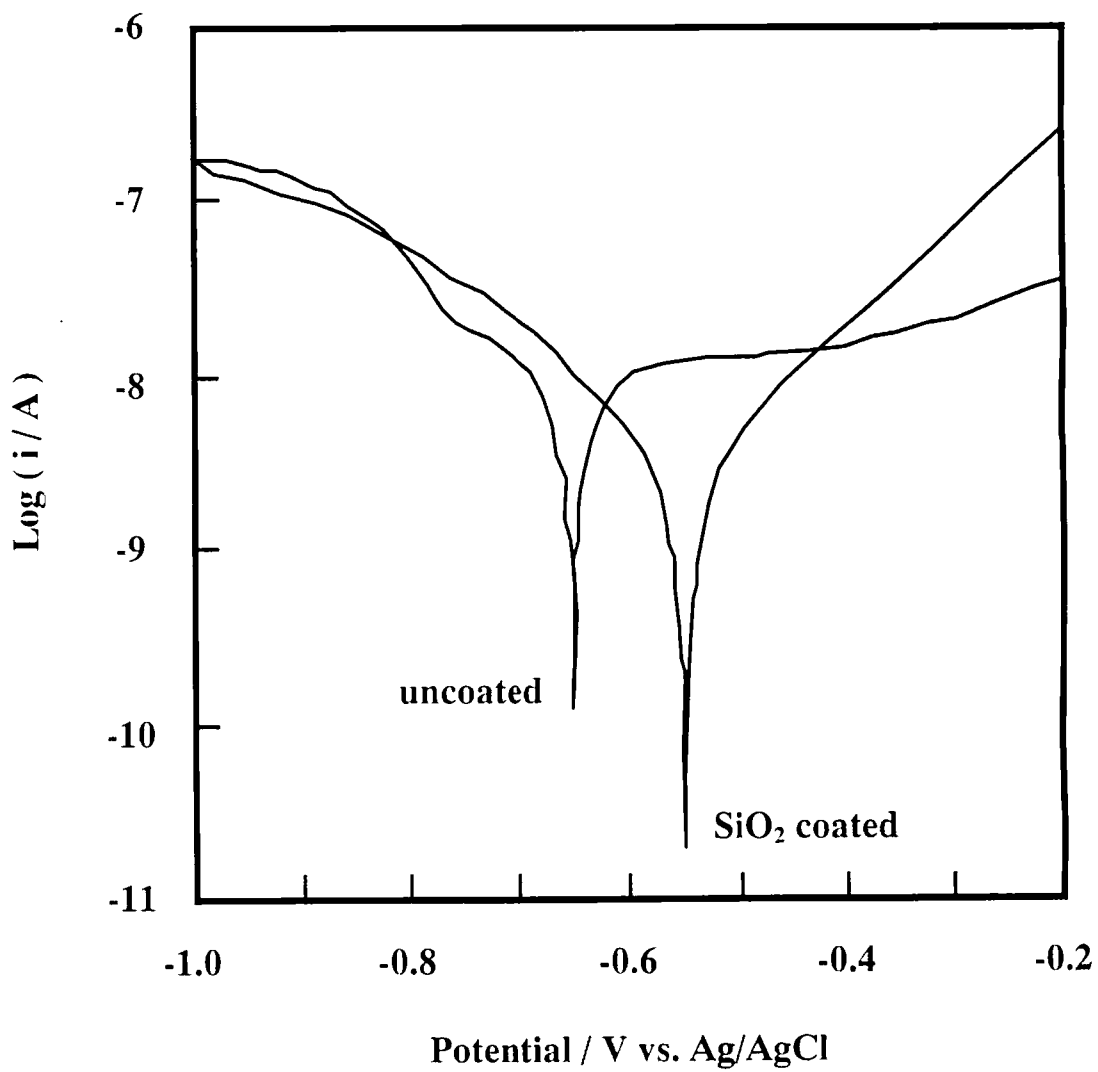


Figure 3. 6 Polarization curves of uncoated and SiO₂-coated Al substrate (0.1 V for 1 h) in 0.01 M KCl + 0.1 M K₂SO₄ solution (scan rates: 1 mV/sec).

3.4 SiO₂ 微粒子を導入したアルミナ皮膜の耐食性評価

これまで陽極酸化した基板に対する泳動電着について検討してきた。ここで、陽極酸化を行っていないアルミニウム基板上への SiO₂ の泳動電着も試みた。なぜなら、アルミニウム基板上には大気中で薄い自然酸化皮膜が形成されており、アルミニウムにおける表面電位状態や泳動電着特性は、陽極酸化したものと類似しているためである。そこで、アルミニウム基板(自然電位は-0.4 V)に対して、+0.1 V にて1時間、水分散 SiO₂ ゼルを用いて泳動電着を行った。形成された SiO₂ 皮膜は、平滑で無色・半透明な、クラックの発生もなく、膜厚は約 1 μm であった。Figure 3. 6 に、アルミニウム基板に対し、+0.1 V にて1時間、水分散 SiO₂ ゼルを用いた泳動電着により形成された SiO₂ 皮膜の 0.01 M KCl + 0.1 M K₂SO₄ 水溶液(pH 6.5)における分極曲線を示す。また、比較のため、泳動電着を行っていないアルミニウム基板についても行った。それぞれの分極曲線において、Figure 2. 12³⁻²³⁾ に示されるようなターフェル型の電荷移動律速挙動を示した。SiO₂ 皮膜を有する基板の腐食電位 (E_{corr}) は、泳動電着を行っていないアルミニウム基板に比べ、貴側にシフトしていた。更に、SiO₂ 皮膜を有する基板における腐食電流 (I_{corr}) は、泳動電着を行っていない純 Al 基板に比べ、10 分の 1 程度にまで減少した。また、陽極酸化した基板についても、泳動電着を行うことで腐食電位 (E_{corr}) や腐食電流 (I_{corr}) は同様な傾向を示した。これらの結果から、泳動電着にて形成された SiO₂ 皮膜は緻密であるため、皮膜への塩化物イオンの進入を抑制し、電解腐食に対して有効なバリアー層としての役割を果たしていると言える^{3-24)~3-26)}。

4 結言

本研究では、アルミニウム基板上に形成される多孔質性のアルミナ皮膜に対して、低環境負荷な表面処理である水分散 SiO₂ ゼルを用いた泳動電着について検討した。アルミナ皮膜の空孔内部への SiO₂ 微粒子の析出挙動及びその最適条件を確立する

ことを目的として、得られた皮膜の特性と共に、耐食性への効果について検討した結果、以下の重要な見地を得た。

(1) アルミナ皮膜の空孔内に微粒子を析出させるには、アルミナ皮膜の空孔における孔径に対する微粒子の粒径が重要な要因となることが分かった。

このことは、 SiO_2 微粒子の粒径に対し、孔径が大きい(リン酸を用いて形成された皮膜の)空孔内には SiO_2 微粒子が容易に析出したのに対し、孔径が小さい(硫酸を用いて形成された皮膜の)空孔内には SiO_2 微粒子が僅かに析出したことから明らかである。

(2) 微粒子のゼータ電位や粘性等に影響を与える水溶液の pH が、アルミナ皮膜の空孔内に微粒子を析出させる際の重要な要因である。

(3) 本手法を用いることで、多くの種類(金属や金属酸化物等)の微粒子が、そのゼータ電位に応じた皮膜の作製が可能になる。

このことは、水溶液中で負に帯電した SiO_2 微粒子が、静電的な相互作用により、正に帯電したアルミナ皮膜の空孔へ拡散することや、水溶液中にて正に帯電した ITO 微粒子も、極僅かではあるが、浸漬することで、アルミナ皮膜の空孔内に析出させることが出来たことから明らかである。

これまでの泳動電着では、有機溶媒を用いて行われてきた。これは、水溶液を用いた場合、高い電圧を印加することで、水の電気分解による酸素や水素ガスの発生を生じ、析出した皮膜の表面形態に悪影響を与えたと考えられていたためである。しかしながら、本研究に用いた水分散ゾルには、ナノサイズの SiO_2 微粒子を用いたため、水の電気分解電位より低い電位にて、十分に SiO_2 微粒子を電気泳動させることが出来た。水溶液を用いた泳動電着は、実用化へ向けた取り組みという観点からも非常に有効であるため、本処理法は近い将来、表面処理において非常に有用なものとなることが期待される。

参考文献

- 3-1) H. Masuda, A. Abe, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, K. Nishio. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **15** (2003) 161.
- 3-2) Y. Matsumoto, Y. Ishikawa, M. Nishida, S. Ii, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 4204.
- 3-3) T. Kyotani, W. Xu, Y. Yokoyama, J. Inahara, H. Touhara, A. Tomikita, *J. Membr. Sci.*, **196** (2002) 231.
- 3-4) P. Sarkar, P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996) 1897.
- 3-5) K. Kishida, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102** (1994) 336.
- 3-6) H. Nishimori, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103** (1995) 78.
- 3-7) K. Hasegawa, S. Kunugi, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **15** (1999) 243.
- 3-8) F. Tang, T. Uchikoshi, K. Ozawa, Y. Sakka, *Mater. Res. Bull.*, **37** (2002) 653.
- 3-9) F. Tang, Y. Sakka, T. Uchikoshi, *Mater. Res. Bull.*, **38** (2003) 207.
- 3-10) Y. Ishikawa, Y. Matsumoto, *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 2819.
- 3-11) Y. Ishikawa, Y. Matsumoto, *Solid State Ionics*, **151** (2002) 213.
- 3-12) H. Sato, S. Hirai, K. Shimakage, K. Wada, *J. Jpn. Inst. Met.*, **66** (2002) 1362.
- 3-13) S. J. Limmer, S. Seraji, M. J. Forbess, Y. Wu, T. P. Chou, C. Nguyen, G. Cao, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **13** (2001) 1269.
- 3-14) Y. C. Wang, I. C. Leu, M. H. Hon, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 2439.
- 3-15) S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, T. P. Chou, C. Nguyen, G. Cao, *Adv. Funct. Mater.*, **12** (2002) 59.
- 3-16) Y. C. Wang, I. C. Leu, M. H. Hon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5** (2002) C53.
- 3-17) Y. Lin, G. S. Wu, X. Y. Yuan, T. Xie, L. D. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter.*

15 (2003) 2917.

- 3-18) S. J. Limmer, G. Z. Cao, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **15** (2003) 427.
- 3-19) S. Hirai, K. Shimakage, S. Aizawa, K. Wada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 3087.
- 3-20) S. Hirai, K. Shimakage, M. Sekiguchi, K. Wada, A. Nukui, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 2011.
- 3-21) J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, *Chem. Rev. (Washington, D. C.)*, **69** (1969) 365.
- 3-22) G. Wang, P. Sarkar, P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 965.
- 3-23) ASTM G3-89.
- 3-24) G. P. Thim, M. A. S. Oliveira, F. C. L. Melo, *J. Non-Cryst. Solids*, **273** (2000) 124.
- 3-26) Y. Castro, A. Duran, R. Moreno, B. Ferrari, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **14** (2002) 505.
- 3-26) Y. Castro, B. Ferrari, R. Moreno, A. Duran, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26** (2003) 735.

第 4 章 マグネシウム合金への泳動電着及び陽極酸化による耐食性の改善

1 緒言

マグネシウム及びその合金に行われていた表面処理の多くは、これまでクロム酸及びフッ化物が添加されたものを用いていた^{4-1)~4-9)}。これに対し、我々は、第 2 章において、低環境負荷のクロムフリー及びハロゲンフリー表面処理として、KOH-Na₂SiO₃ 水溶液を用いた陽極酸化処理⁴⁻¹⁰⁾ を新規に開発した。また、これまで検討されてきた有機溶媒を用いたゾル-ゲル泳動電着(EPD)^{4-11)~4-13)} に対し、第 3 章では、低環境負荷の表面処理として、水分散 SiO₂ゾルを用いた泳動電着(EPD)⁴⁻¹⁴⁾ を新規に開発し、アルミナ皮膜に形成される空孔内部への SiO₂ 微粒子の導入について検討してきた。

本研究では、泳動電着(EPD)と陽極酸化処理を併用することで、マグネシウム合金上に低環境負荷の複合酸化物皮膜を形成させると共に、基板の耐食性を改善出来ることを見出し、その最適条件について検討した。複合酸化物皮膜は、泳動電着にて金属酸化物の微粉末を基板上に析出させた後、金属酸化物の微粉末を均一分散させた強アルカリ性水溶液を用いて陽極酸化処理を行うことで作製した。作製した皮膜の表面状態、構造及び組成について検討すると共に、複合酸化物皮膜の形成に伴う耐食性への効果についても検討した。

2 実験方法

2.1 供試材及び前処理

本研究では、ダイカスト材 AZ91D(9.1%Al、0.64%Znを含有した Mg 合金)を供試材として、泳動電着及び陽極酸化処理を行った。前処理としては、エメリー紙を用いて表面調整を行い、アセトン脱脂後、乾燥し、試料有効面積を 1 cm² とするため、残部は

PTFE テープを用いてマスキングした。

2.2 泳動電着条件

先ず初めに、泳動電着 (EPD) にて微粒子をマグネシウム合金上に析出させた。泳動電着とは、微粒子を分散させた懸濁液に電圧を印加することで、電荷を帯びた微粒子が、その電荷を打ち消す方向に移動し、金属基板やセラミックス上に保護皮膜を形成させる手法である⁴⁻¹⁵⁻⁴⁻¹⁹⁾。Table 4.1 に、泳動電着に用いた電解液組成及び電解条件を示す。泳動電着は、対極に Pt 板、電極間の距離を 10 mm、直流電源を用いた定電圧電解にて行った。電解液には、SiO₂ (Nanotek 社製、平均粒径は 18.5~83.6 nm) や TiO₂ (Nanotek 社製、平均粒径は 19.7~101.0 nm) の微粒子を、ヨウ素を添加したアセトン溶媒に均一分散させた懸濁液 (SiO₂ を添加した bath 1、TiO₂ を添加した bath 2) を用いた。一般的に生産されているヨウ素や微粒子には、多くの不純物が含まれている。これらの不純物は、溶媒に溶解してイオン化することで、微粒子の表面電位を変化させてしまう。そのため、これらの不純物は、微粒子の表面電位状態に影響を与えると共に、皮膜形成に悪影響を与える。本研究では、99.9 %以上の純度を有するヨウ素及び微粒子を用いた。また、泳動電着したサンプルは、乾燥させて、その後の実験に供した。

2.3 陽極酸化処理条件

泳動電着を行った後、Table 4.2 に示す電解液及び電解条件にて陽極酸化処理を行った。陽極酸化処理は、対極に Pt 板、電極間の距離を 20 mm、直流電源を用いた定電圧電解にて行った。電解液には、SiO₂ (Nanotek 社製、平均粒径は 18.5~83.6 nm) や TiO₂ (Nanotek 社製、平均粒径は 19.7~101.0 nm) の微粒子を、3 M KOH-1 M Na₂SiO₃ 水溶液に添加したもの (SiO₂ を添加した bath 3、TiO₂ を添加した bath 4) を用

Table 4. 1 Bath composition and electrophoretic deposition conditions for magnesium alloy.

Bath composition	Electrophoretic deposition condition	
Acetone solvent containing 0.08 M iodine and 0.012 M SiO ₂ nanoparticles (bath 1)	Temperature	298 K
	Applied voltage	50 V (DC)
	Electrolysis time	30 min
Acetone solvent containing 0.08 M iodine and 0.016 M TiO ₂ nanoparticles (bath 2)	Counter electrode	Pt plate
	Distance between working and counter electrode	10 mm

Table 4. 2 Bath composition and anodizing conditions for magnesium alloy.

Bath composition	Electrophoretic deposition condition	
3 M KOH + 1 M Na ₂ SiO ₃ solution containing 0.012 M SiO ₂ nanoparticles (bath 3)	Temperature	298 K
	Applied voltage	~ 80 V (DC)
	Electrolysis time	60 min
3 M KOH + 1 M Na ₂ SiO ₃ solution containing 0.016 M TiO ₂ nanoparticles (bath 4)	Counter electrode	Pt plate
	Distance between working and counter electrode	20 mm

いた。また、陽極酸化処理したサンプルは、蒸留水にて洗浄後、乾燥させて、その後の実験に供した。

2.4 皮膜特性及び評価

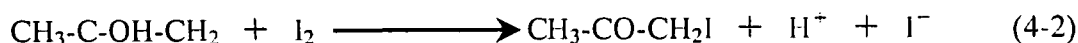
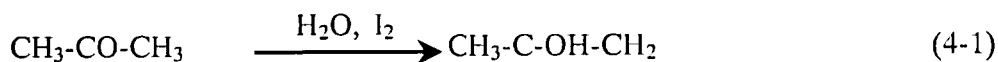
作製したサンプルは、走査型電子顕微鏡(SEM)による皮膜の表面及び断面状態観察、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)による皮膜の表面及び断面における元素分布観察、X線光電子分光分析(XPS)による皮膜における化学結合状態⁴⁻²⁰⁾の検討を行った。また、作製した皮膜の耐食性は、0.1 M KCl 水溶液(浴温:308 K)に作製したサンプルを浸漬した時の電位変化(挿引速度: 1 mV/sec)に対する分極挙動(電流密度変化)をポテンシostatにて測定する動電位分極法を用いて評価した。この時、作用極は作製したサンプルとし、対極に Pt 板、参照電極に Ag/AgCl(飽和 KCl)電極を用いた。

3 結果・考察

3.1 アセトン溶媒を用いた泳動電着

ヨウ素を含むアセトン溶媒中に均一分散させた SiO₂ や TiO₂ 微粒子は、泳動電着により、陰極側に析出した。これは、アセトン溶媒にハロゲン(ヨウ素)を添加することで、アセトンは(4-1)式に示されるようなケトエノール互変異性を呈することに起因して生じることが知られている⁴⁻²¹⁾。(4-2)式に示されるように、溶媒中のエノール体とハロゲン(ヨウ素)が素早く反応することで、プロトンとヨウ化物イオンを生じる。この時、アセトン溶媒の不純物として存在する水が、(4-2)式に示されるハロゲン化反応における触媒として作用する。アセトンにハロゲン(ヨウ素)を添加した溶媒では、プロトン及びヨウ化物イオンが支持電解質として作用することによって、溶媒の伝導性が確保される。(4-1)式の反応はケトン類における特異な反応であり、各種アルコール類では支持電解質

が生成しないため、溶媒の電気伝導率は低くなる。そのため、アセトン溶媒へのハロゲン付加反応によって生成したプロトンが溶媒に均一分散した微粒子表面に吸着することで、荷電担体として作用する。結果として、微粒子表面の正電荷を引き上げ、電圧を印加することで、陰極への微粒子の析出速度を増加させたために生じたものである。



3. 2 表面形態及びその構造

Figure 4. 1 及び Figure 4. 2 に、泳動電着のみを行った皮膜及び泳動電着後に陽極酸化を行った皮膜の表面状態及び元素分布を観察した結果を示す。また、Figure 4. 3 及び Figure 4. 4 に、泳動電着のみを行った皮膜及び泳動電着後に陽極酸化を行った皮膜の断面状態及び元素分布を観察した結果を示す。

Fig. 4. 1 (A) に示すように、SiO₂を分散させた懸濁液(bath 1)を用いて泳動電着にて形成された皮膜は SiO₂ であり、表面状態は比較的粗かった。膜厚は、Fig. 4. 3 (A) に示すように、約 4 μm であった。これに対し、Fig. 4. 1 (B) に示すように、SiO₂を分散させた懸濁液(bath 1)を用いて泳動電着後、SiO₂を分散させた KOH-Na₂SiO₃ 水溶液(bath 3)を用いて陽極酸化にて形成された皮膜は Si、Mg、O を主成分とし、表面状態は更に粗くなった。膜厚は、Fig. 4. 3 (B) に示すように、約 5 μm であり、陽極酸化による膜厚への大きな変化は観察されなかった。

一方で、Fig. 4. 2 (C) に示すように、TiO₂を分散させた懸濁液(bath 2)を用いて泳動電着にて形成された皮膜は TiO₂ であり、表面状態は比較的平滑であった。膜厚は、Fig. 4. 4 (C) に示すように、約 7 μm であった。これに対し、Fig. 4. 2 (D) に示すように、TiO₂を分散させた懸濁液(bath 2)を用いて泳動電着後、TiO₂を分散させた

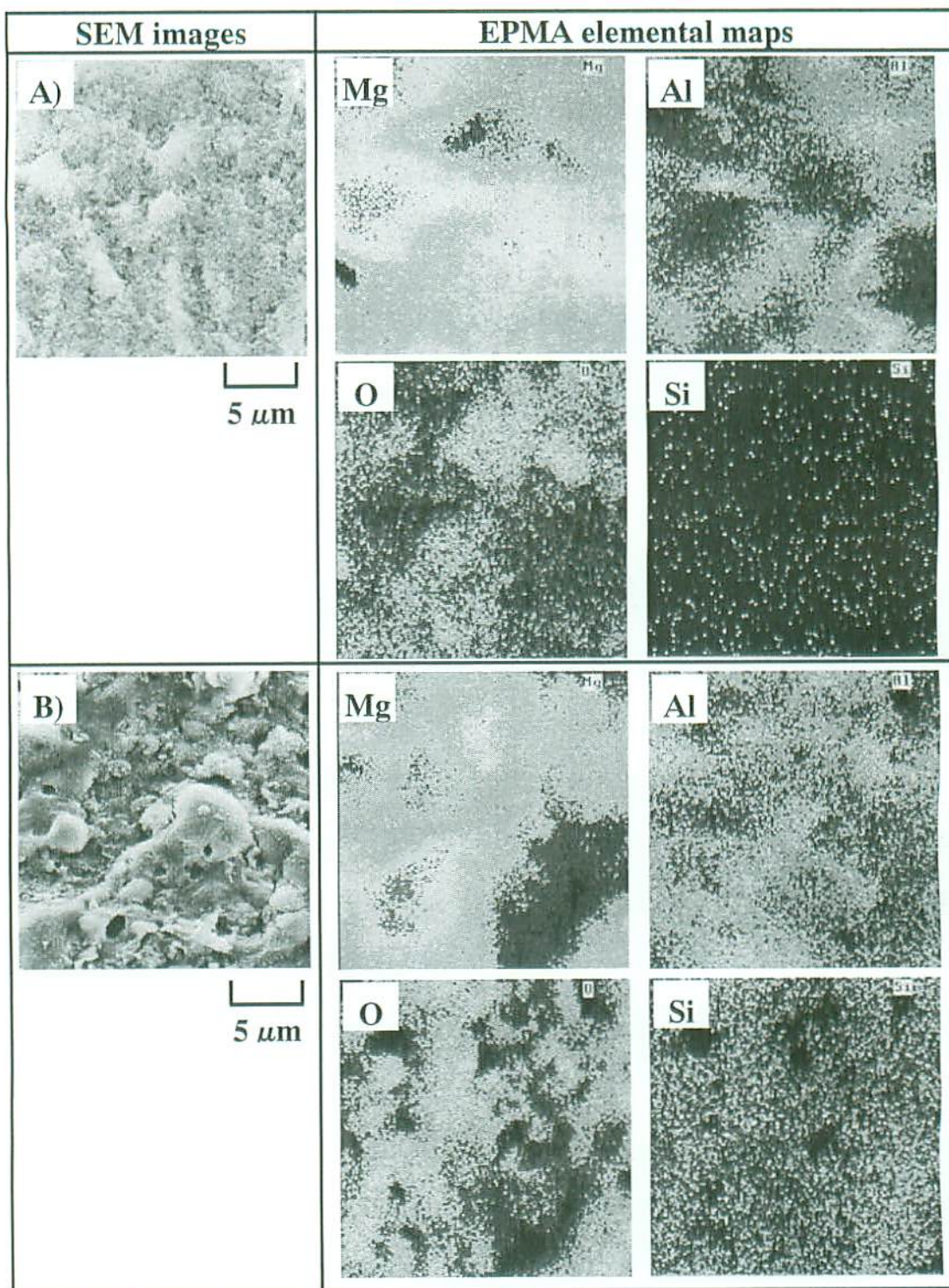


Figure 4. 1 SEM images and elemental distribution maps for the surfaces of the films. (A) SiO_2 film formed by EDP in bath 1 at 50 V for 30 min at 298 K; (B) SiO_2 film formed by EDP in bath 1 anodized in $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ solution containing SiO_2 particles (bath 3) at 80 V for 60 min at 298 K.

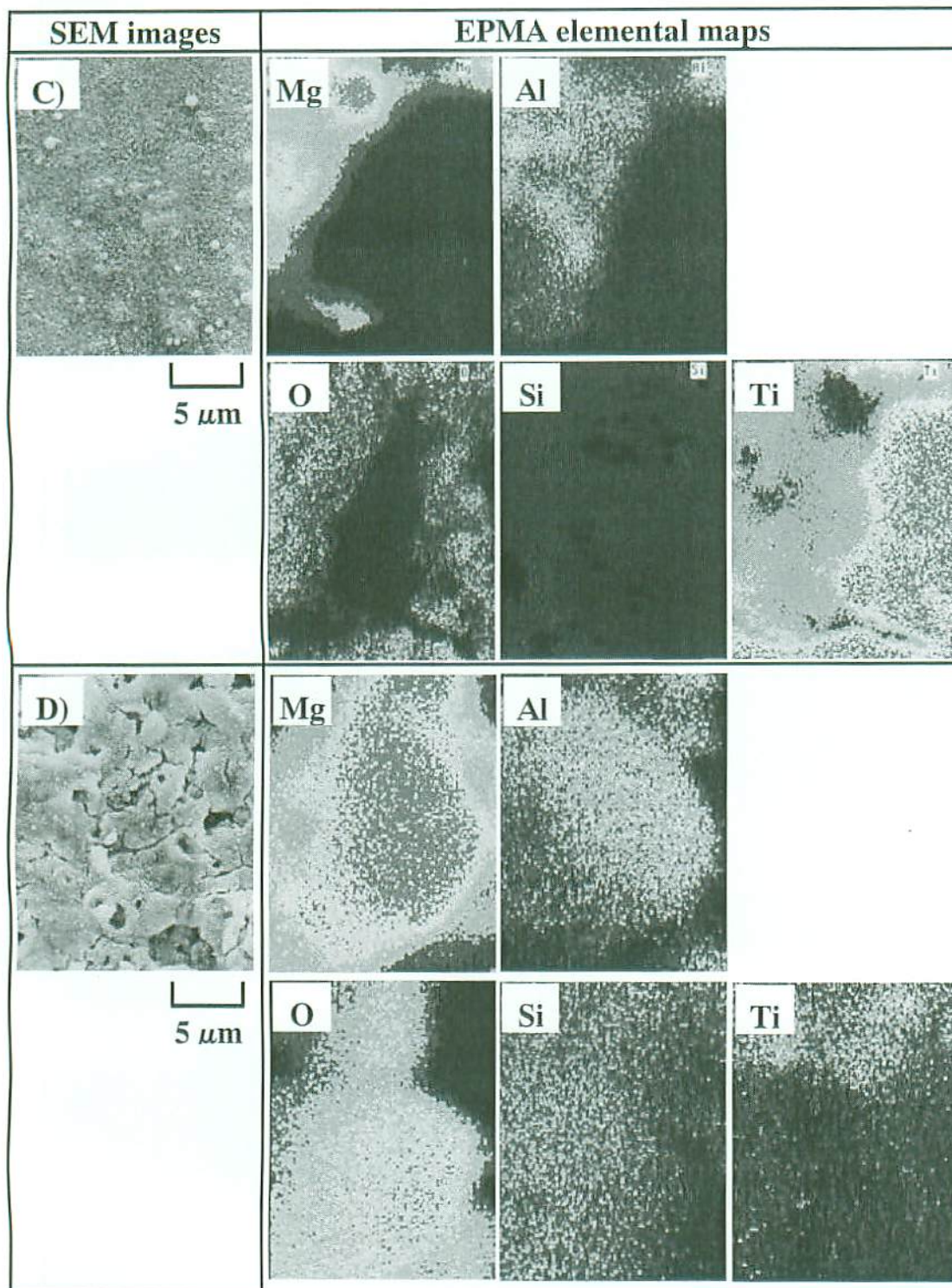


Figure 4. 2 SEM images and elemental distribution maps for the surfaces of the films. (C) TiO_2 film formed by EDP in bath 2 at 50 V for 30 min at 298 K; (D) TiO_2 film formed by EDP in bath 2 anodized in $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ solution containing TiO_2 particles (bath 4) at 80 V for 60 min at 298 K.

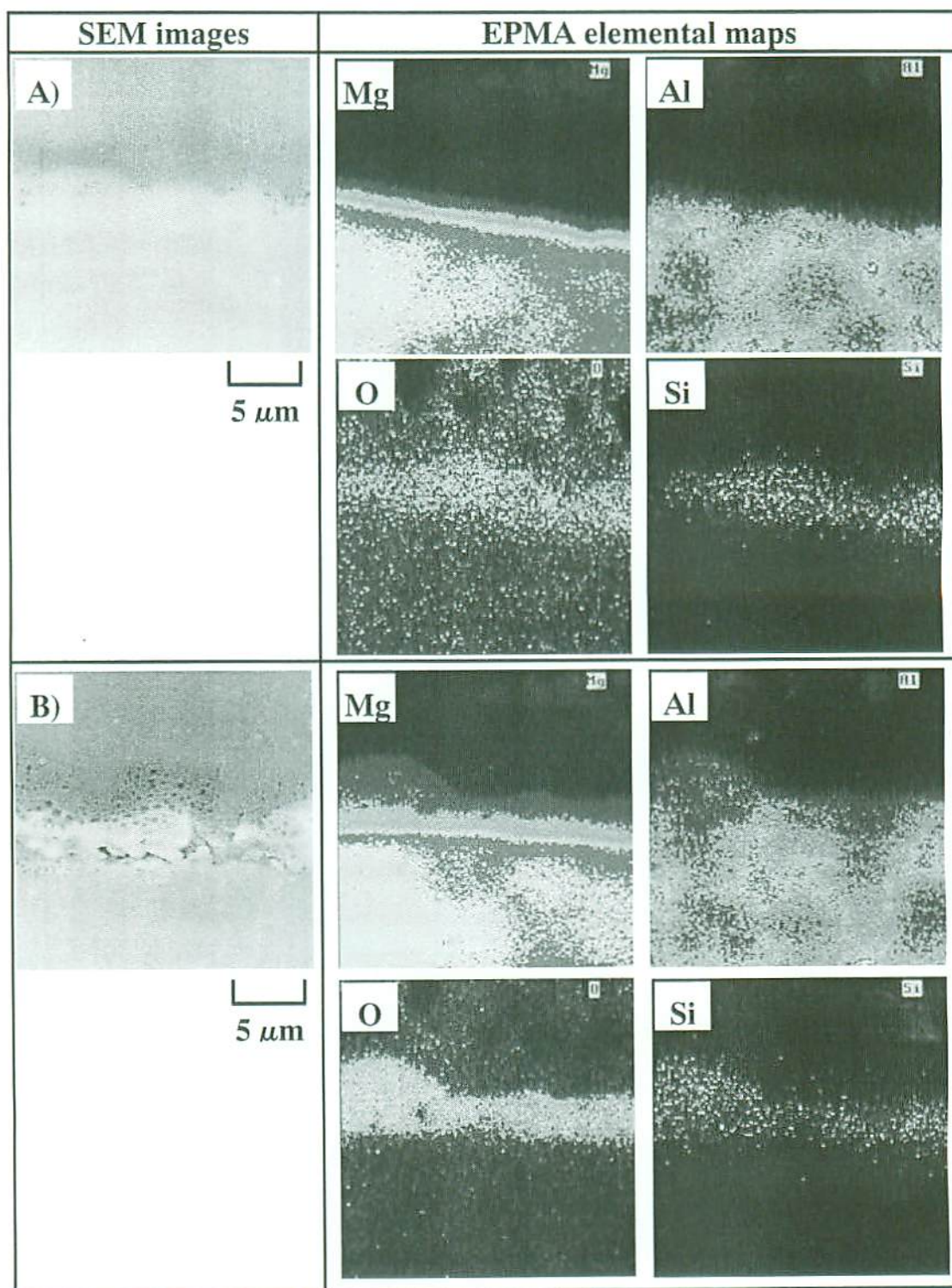


Figure 4. 3 SEM images and elemental distribution maps for cross-sections of the films. (A) SiO_2 film formed by EDP in bath 1 at 50 V for 30 min at 298 K; (B) SiO_2 film formed by EDP in bath 1 anodized in $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ solution containing SiO_2 particles (bath 3) at 80 V for 60 min at 298 K.

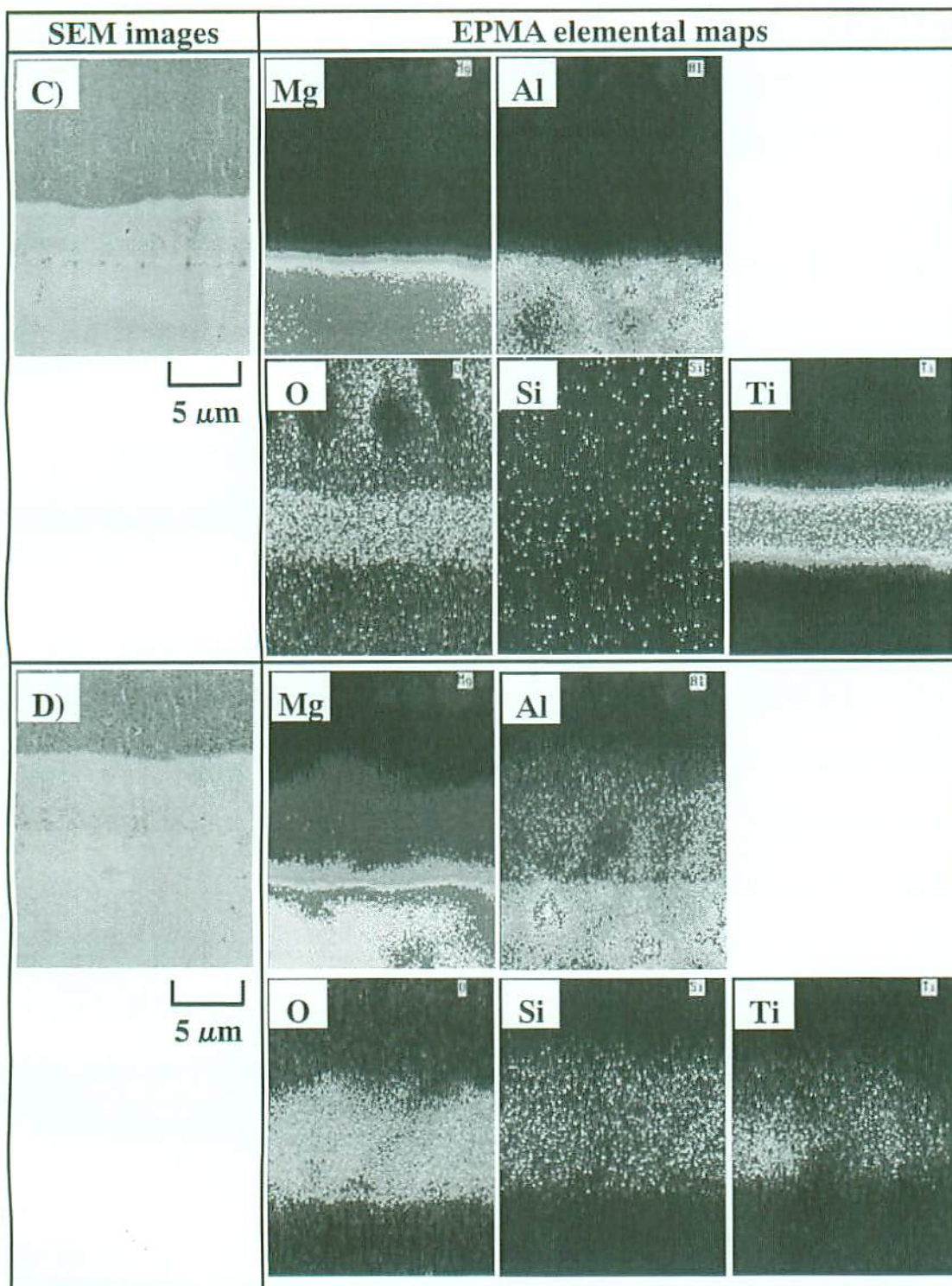


Figure 4. 4 SEM images and elemental distribution maps for cross-sections of the films. (C) TiO_2 film formed by EDP in bath 2 at 50 V for 30 min at 298 K; (D) TiO_2 film formed by EDP in bath 2 anodized in $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ solution containing TiO_2 particles (bath 4) at 80 V for 60 min at 298 K.

KOH-Na₂SiO₃ 水溶液 (bath 4) を用いて陽極酸化にて形成された皮膜は Ti、Si、Mg、O を主成分とし、表面状態は比較的粗くなった。膜厚は、Fig. 4. 4 (D) に示すように、約 15 μm であり、陽極酸化により膜厚に著しい変化が観察された。

本研究において、Fig. 4. 3 (A) 及び Fig. 4. 4 (C) に示される泳動電着にて形成された皮膜は、基板との密着性が悪く、皮膜自体も脆いため、その後に、低い電圧にて陽極酸化を行った場合、基板から剥離してしまった。そこで、泳動電着後に放電を伴う高い電圧にて陽極酸化を行った。その結果、Fig. 4. 3 (B) 及び Fig. 4. 4 (D) に示すように、基板との密着性を改善することが出来た。これは、Khaselev らの報告⁴⁻²²⁾にあるように、陽極酸化における連続的な放電や酸素発生に伴い、形成される酸化物皮膜と電解液の界面付近にて局所的な熱が発生(その温度は 2000 K に達する)するためであると推察される。TiO₂ の融点は 1913 K、SiO₂ の融点は 1975 K である⁴⁻²³⁾。このことから、泳動電着にて形成された皮膜は、放電を伴う陽極酸化によって、皮膜内の微粒子同士だけでなく、基板との界面においても反応するため、基板との密着性が改善された推察される。

Figure 4. 5 に、TiO₂ を分散させた懸濁液 (bath 2) を用いて泳動電着後、TiO₂ を分散させた KOH-Na₂SiO₃ 水溶液 (bath 4) を用いて陽極酸化にて形成された皮膜における化学結合状態の分析結果⁴⁻²⁰⁾ を示す。これらの結果から、Fig. 4. 2 (D) 及び Fig. 4. 4 (D) に示される皮膜は、Ti-Si-Mg 系 (TiO₂、SiO₂、MgO からなる) 複合酸化物を形成していることが分かった。また、Fig. 4. 1 (B) 及び Fig. 4. 3 (B) に示される SiO₂ を分散させた懸濁液 (bath 1) を用いて泳動電着後、SiO₂ を分散させた KOH-Na₂SiO₃ 水溶液 (bath 3) を用いて陽極酸化にて形成された皮膜は、Fig. 4. 5 (A) 及び Fig. 4. 5 (B) に示されるような Si-Mg 系 (SiO₂、MgO からなる) 複合酸化物を形成していた。これらに対し、泳動電着は行わずに、TiO₂ を分散させた KOH-Na₂SiO₃ 水溶液 (bath 4) を用いて形成された陽極酸化皮膜について化学結合状態について検討したが、形成された皮

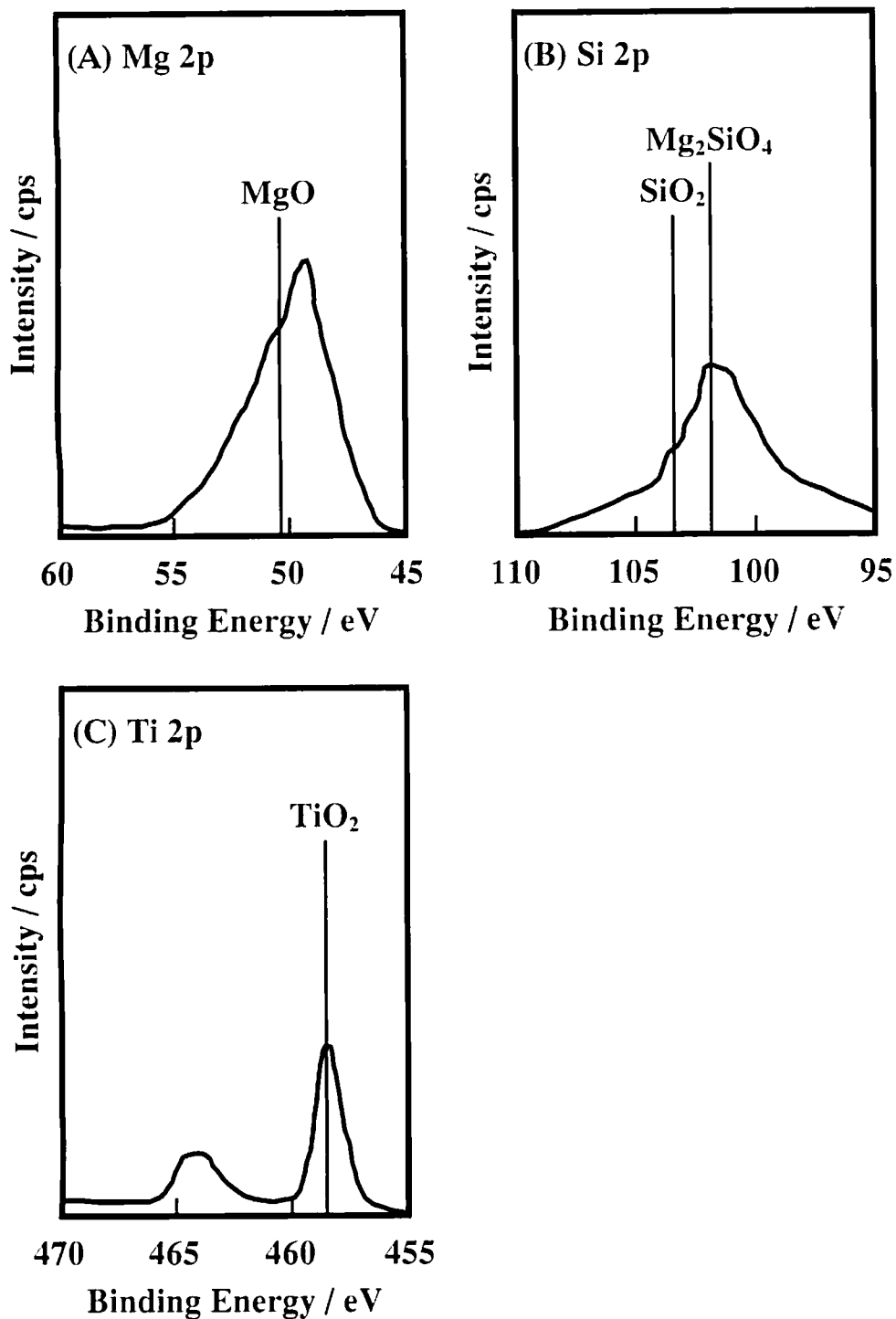


Figure 4. 5 XPS spectra of Mg, Si and Ti for the film, which was formed by EPD in an acetone solvent containing TiO₂ (bath 2) at 50 V for 30 min at 298 K, anodized in KOH-Na₂SiO₃ solution containing TiO₂ particles (bath 4) at 80 V for 60 min at 298 K.

膜は、Si-Mg 系 (SiO_2 、 MgO からなる) 複合酸化物であった。更に、 TiO_2 を分散させた懸濁液 (bath 2) を用いて泳動電着後、 SiO_2 を分散させた $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ 水溶液 (bath 3) を用いて陽極酸化にて形成された皮膜について検討したが、形成された皮膜は、Si-Mg 系 (SiO_2 、 MgO からなる) 複合酸化物であった。以上のことから、 TiO_2 微粉末が添加されている電解液を用いて泳動電着と陽極酸化処理を行う場合にのみ、Ti-Si-Mg 系 (TiO_2 、 SiO_2 、 MgO からなる) 複合酸化物が形成されることが分かった。しかしながら、これらの生成挙動を明確にするためには、 TiO_2 微粉末の泳動電着挙動や静電拡散に関する定量的な分析が必要である。

Figure 4. 6 に、泳動電着後に陽極酸化して形成された皮膜表面における陽極酸化の電解時間に対する SiO_2 及び TiO_2 含有量変化を示す。Fig. 4. 6 (A) に示すように、 SiO_2 を分散させた懸濁液 (bath 1) を用いて泳動電着後、 SiO_2 を分散させた $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ 水溶液 (bath 3) を用いて陽極酸化にて形成された皮膜表面における SiO_2 含有量は、陽極酸化における電解時間の経過と共に増加した。これに対し、Fig. 4. 6 (B) に示す TiO_2 を分散させた懸濁液 (bath 2) を用いて泳動電着後、 TiO_2 を分散させた $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ 水溶液 (bath 4) を用いて陽極酸化にて形成された皮膜表面における SiO_2 含有量は、陽極酸化における電解時間の経過と共に、約 16 at% で一定となった。これは、 TiO_2 を分散させた $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ 水溶液 (bath 4) において、アノード電流がケイ酸イオンだけでなく、 TiO_2 の析出電流として消費されるために生じたものと考えられる。また、Fig. 4. 6 (B) に示す TiO_2 含有量は、電解時間の経過と共に減少しているが、これは、Fig. 4. 4 (D) に示すように、陽極酸化皮膜における Ti は、皮膜表面よりも基板との界面付近に多く存在することから、 TiO_2 を分散させた $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ 水溶液 (bath 4) を用いた陽極酸化において電解時間の経過と共に、ケイ酸イオンの析出速度に比べ、 TiO_2 の析出速度が遅いために生じたものと推察される。

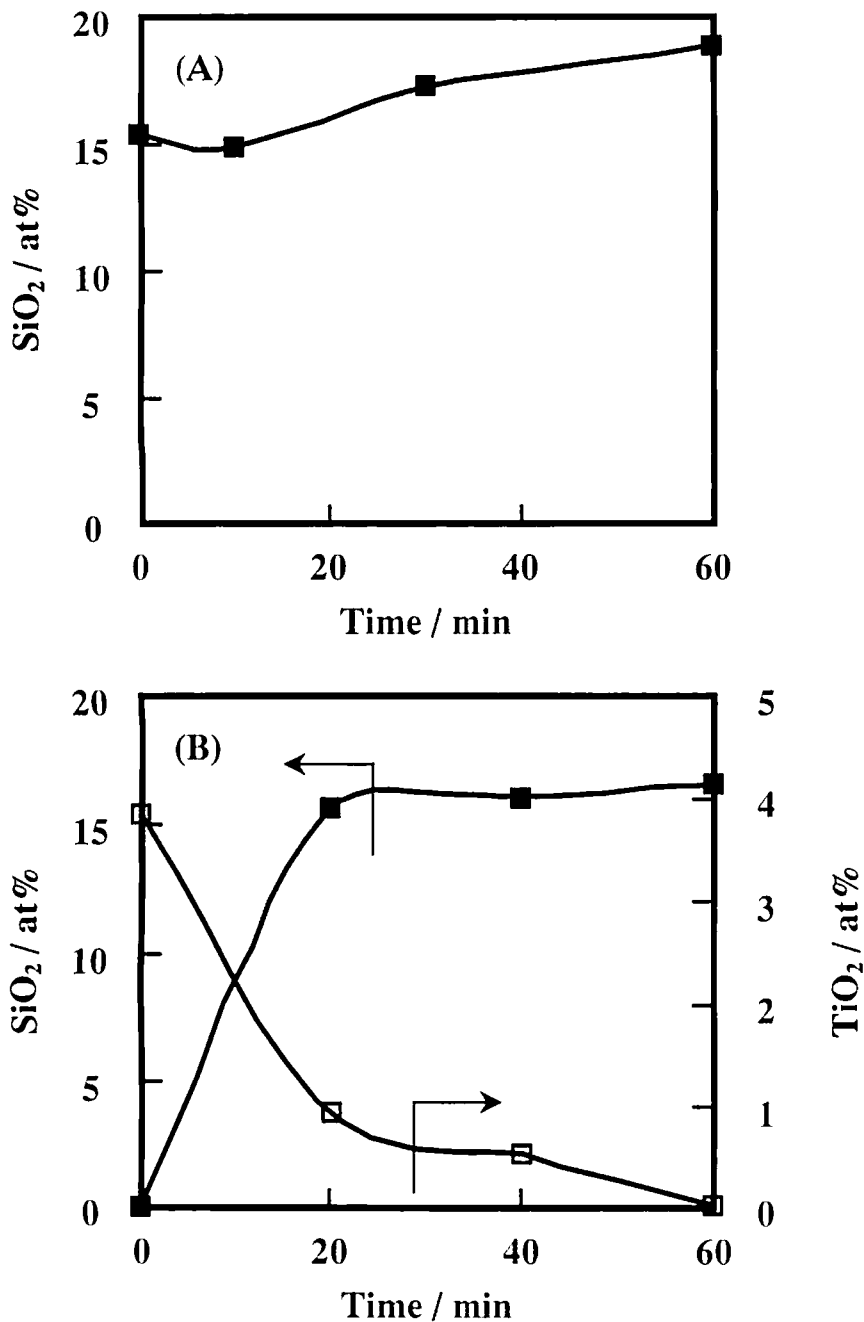


Figure 4. 6 SiO₂ and TiO₂ content at the surfaces of the films as a function of anodization time. (A) SiO₂ film formed by EPD in bath 1 at 50 V for 30 min at 298 K anodized at 80 V in KOH-Na₂SiO₃ solution containing SiO₂ particles (bath 3) at 298 K; (B) TiO₂ film formed by EPD in bath 2 at 50 V for 30 min at 298 K anodized at 80 V in KOH-Na₂SiO₃ solution containing TiO₂ particles (bath 4) at 298 K.

3.3 耐食性評価

まず始めに、塩水噴霧試験(SST)⁴⁻²⁴⁾を用いて作製したサンプルの耐食性を評価した。塩水噴霧試験方法及び評価方法等の詳細については、第2章(3.3 陽極酸化皮膜の耐食性評価)を参照願います。同条件(試験時間:100時間)にて評価した陽極酸化処理を行っていないマグネシウム合金基板のRNは2~3であり、クロム酸やフッ化物等を含む電解液(Dow17)⁴⁻²⁵⁾を用いた陽極酸化皮膜のRNは7~8であった。これに対し、本研究にて開発した泳動電着と陽極酸化処理を行ったサンプルについては、全てにおいてRNは8であった。このことは、本研究にて開発した泳動電着と陽極酸化処理を行うことで、これまで耐食性が良好とされたCrやFを含有した陽極酸化処理方法に匹敵する耐食性の向上が確認された。しかしながら、本研究では作製した皮膜の耐食性に与える電解液組成や電解条件の影響について検討する必要がある。

そのため、0.1 M KCl水溶液(浴温:303 K)に浸漬した時の電位変化(挿引速度:1 mV/sec)に対する分極挙動(電流密度変化)を測定する動電位分極法を用いて、作製した皮膜の耐食性を評価した。ここで、先に述べたFigure 2. 12に示されるように、本研究で用いた電荷移動律速の腐食系においては、電流の対数値と電位は直線関係を示すことが知られている。この直線を腐食電位(E_{corr})まで外挿して、その交点から腐食電流(I_{corr})を求めることが出来る(ターフェル線外挿法)⁴⁻²⁶⁾。これらを用いて、表面処理を行っていない基板に対し、腐食電位が貴側にシフトし、その時の腐食電流が少なければ、作製した皮膜の耐食性は向上したと言える。

Figure 4. 7に、本研究にて作製した皮膜の分極曲線を示す。TiO₂を分散させた懸濁液(bath 2)を用いた泳動電着にて形成されたTiO₂皮膜(Fig. 4. 7 (B))の腐食電位は、泳動電着を行っていない基板に比べ、貴側にシフトした。しかしながら、SiO₂を分散させた懸濁液(bath 1)を用いた泳動電着にて形成されたSiO₂皮膜(Fig. 4. 7 (A))の腐食電位は、泳動電着を行っていない基板に比べ、卑側にシフトした。これは、Fig. 4.

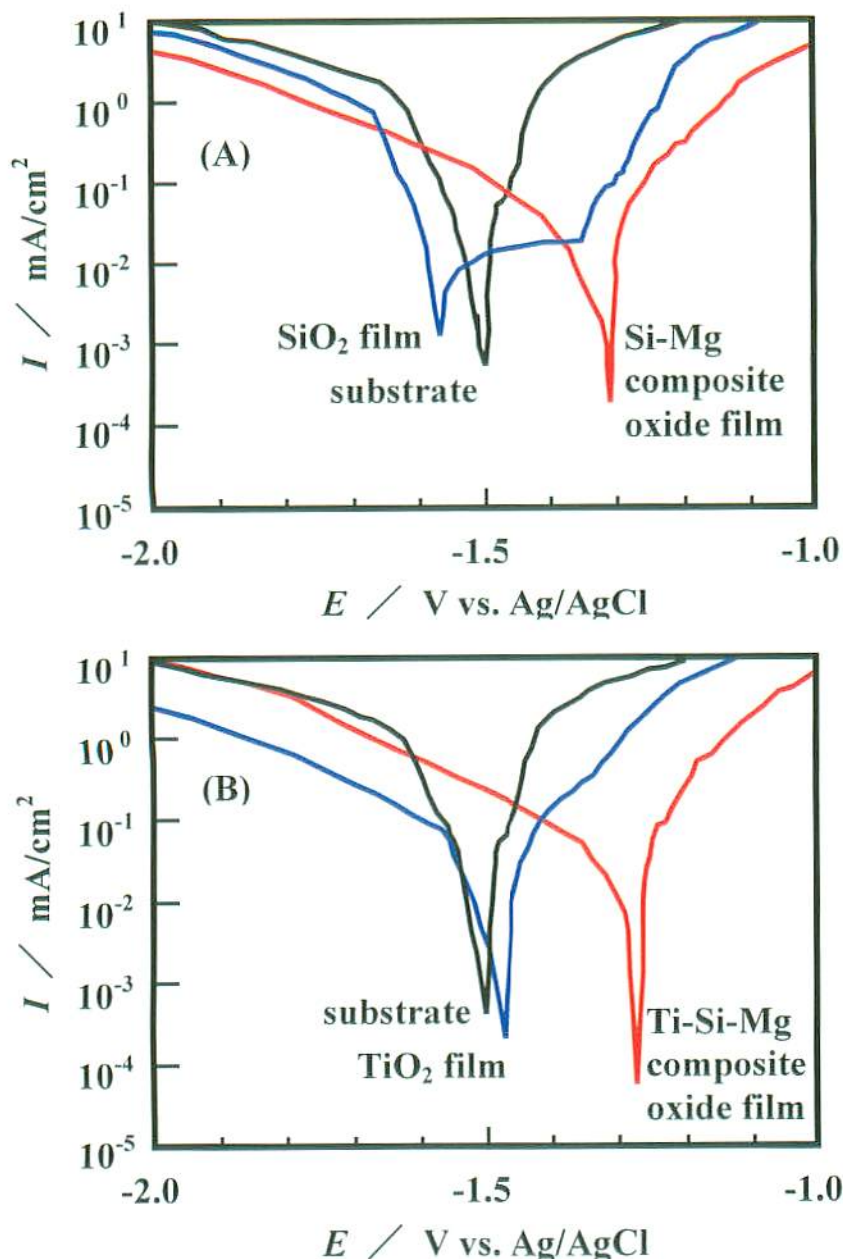


Figure 4. 7 Polarization curves of the films in 0.1M KCl solution at 308 K (scan rate: 1 mV/sec). (A) SiO_2 film was formed by EPD in bath 1 at 50 V for 30 min at 298 K, and Si-Mg composite oxide film was formed by anodization for SiO_2 film by EPD in $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ solution containing SiO_2 particles (bath 3) at 80 V for 60 min at 298 K. (B) TiO_2 film was formed by EPD in bath 2 at 50 V for 30 min at 298 K, and Ti-Si-Mg composite oxide film was formed by anodization for TiO_2 film by EPD in $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ solution containing TiO_2 particles (bath 4) at 80 V for 60 min at 298 K.

3 (A) 及び Fig. 4. 4 (C) に示されるように、泳動電着にて形成された TiO_2 皮膜が、 SiO_2 皮膜に比べ、膜厚が厚いため、基板側への塩化物イオンの進入を抑制したためであると推察される。

これらに対し、 TiO_2 を分散させた懸濁液 (bath 2) を用いて泳動電着後、 TiO_2 を分散させた $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ 水溶液 (bath 4) を用いて陽極酸化にて形成された Ti-Si-Mg 系複合酸化物皮膜 (Fig. 4. 7 (B)) の腐食電位は、 SiO_2 を分散させた懸濁液 (bath 1) を用いて泳動電着後、 SiO_2 を分散させた $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ 水溶液 (bath 3) を用いて陽極酸化にて形成された Si-Mg 系複合酸化物皮膜 (Fig. 4. 7 (A)) に比べ、貴側にシフトした。これは、Fig. 4. 3 (B) 及び Fig. 4. 4 (D) に示されるように、Ti-Si-Mg 系複合酸化物皮膜は、Si-Mg 系複合酸化物皮膜に比べ、膜厚が厚く、泳動電着にて形成された皮膜に比べ、緻密であることから、基板側への塩化物イオンの進入を抑制し、電解腐食に対して有効なバリアー層としての役割を果たしていると推察される。

4 結 言

本研究においては、マグネシウム合金上に複合酸化物皮膜を形成させると共に、その耐食性を改善することを目的として、泳動電着と陽極酸化処理について検討した。マグネシウム合金上に Ti-Si 系複合酸化物皮膜を形成させることで、耐食性が向上することを見出し、その最適条件を確立することが出来た。その結果、得られた皮膜の特性及び生成機構と共に、添加剤の効果について、以下に示す重要な見地を得た。

- (1) 泳動電着にてマグネシウム合金上に形成された TiO_2 や SiO_2 皮膜は、その後には放電を伴う陽極酸化処理を行うことで、皮膜内に局所的な熱が発生するため、皮膜自体が強固になると共に、基板との密着性が改善された。
- (2) TiO_2 を添加した懸濁液 (bath 2) を用いて泳動電着後、 TiO_2 を添加した $\text{KOH-Na}_2\text{SiO}_3$ 水溶液 (bath 4) を用いて陽極酸化処理を行うことで Ti-Si-Mg 系

(TiO₂、SiO₂、MgO からなる)複合酸化物皮膜を作製することが出来た。

(3) SiO₂ を添加した懸濁液 (bath 1) を用いて泳動電着後、SiO₂ を添加した KOH-Na₂SiO₃ 水溶液 (bath 3) を用いて陽極酸化処理を行うことで Si-Mg 系 (SiO₂、MgO からなる) 複合酸化物皮膜を作製することが出来た。

(4) マグネシウム合金上に形成した Ti-Si-Mg 系複合酸化物皮膜は、Si-Mg 系複合酸化物皮膜に比べ膜厚が厚く、泳動電着にて形成された皮膜に比べ緻密であった。その結果、基板側への塩化物イオンの進入を抑制し、電解腐食に対して有効なバリアー層としての役割を果たすため、耐食性が最も良好であった。

参考文献

- 4-1) S. Ono, K. Asami, T. Osaka, N. Masuko, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) L62.
- 4-2) S. Ono, M. Saito, M. Horiguchi, K. Terashima, *J. Surface Finishing Soc. Jpn.*, **47** (1996) 268.
- 4-3) E. F. Emely, *Principle of Magnesium Technology*, Pergamon Press Ltd., New York, 1966.
- 4-4) H. A. Evonglide, *Metal Finishing*, **49** (1951) 56.
- 4-5) M. Takaya, *J. Jpn. Inst. Light Metal*, **37** (1987) 581.
- 4-6) O. Khaselev, J. Yahalom, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 190.
- 4-7) O. Khaselev, J. Yahalom, *Corrosion Sci.*, **40** (1998) 1149.
- 4-8) O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1757.
- 4-9) O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom, *Corrosion Sci.*, **43** (2001) 1295.
- 4-10) H. Fukuda and Y. Matsumoto, *Corrosion Sci.*, **46** (2004) 2135.
- 4-11) K. Kishida, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102** (1994) 336.
- 4-12) H. Nishimori, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103** (1995) 78.
- 4-13) K. Hasegawa, S. Kunugi, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **15** (1999) 243.
- 4-14) K. Kamada, H. Fukuda, K. Maehara, Y. Yoshida, M. Nakai, S. Hasuo, Y. Matsumoto, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (2004) B25.
- 4-15) P. Sarkar, P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996) 1897.
- 4-16) O. Van der Biest, L. J. Vandeperre, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **29** (1999) 327.
- 4-17) Y. Castro, B. Ferrari, R. Moreno, A. Duran, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **23** (2002) 187.
- 4-18) B. Ferrari, R. Moreno, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 2987

- 4-19) M. Mizuguchi, K. Sumi, T. Muchi, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 1819.
- 4-20) JEOL, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, JEOL Co. Ltd, Japan, 1991.
- 4-21) [財]新世代研究所編, 湿式プロセスハンドブック, 日刊工業新聞社, 1996.
- 4-22) O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom, *Corrosion Sci.*, **43** (2001) 1295.
- 4-23) Handbook of Chemistry Basic 3rd Ed, the Chemical Society of Japan, Japan, 1966.
- 4-24) JIS Z 2371-2000.
- 4-25) JIS H 8651-1995.
- 4-26) ASTM G3-89.

第5章 総括

近年、産業の発展と共に、表面処理に対する要求は、耐食性、耐摩耗性、撥水性や意匠性など多種多様に亘っている。このように、表面処理は必要に応じて様々な機能性を材料表面に付与出来る。そのため、表面処理技術は、これらの要望と共に発展してきており、今後も産業発展に寄与するための必要不可欠な技術となってきた。

一方で、近年、地球環境問題に伴い自動車産業においては、排出ガス規制や石油資源などの省資源化に伴い車体重量の軽量化が進められている。そのため、リサイクルが可能であり、軽量化が期待される軽金属材料としてマグネシウムやアルミニウムの利用拡大が期待されている。しかしながら、これらの金属は一般的に活性であるため、異種金属と接触することで腐食してしまう。故に、これらの金属を構造材料として用いる場合、耐食性を改善するために表面処理が必要である。これまで、これらの金属に対し行われてきた表面処理では、主にF等のハロゲン系元素やCrが添加された処理液を用いてきた。これに対し、これまで表面処理に利用されてきたF等のハロゲン系元素やCrは、人体や地球環境に悪影響を及ぼすことが知られている。そのため、製造する側の企業や技術者は、ハロゲンフリーやクロムフリー等の代替技術の開発及び実用化に取り組んでいる。マグネシウムやアルミニウムに対するハロゲンフリーやクロムフリー等の代替技術に関する取り組みは、現段階において、全てに対応出来る低環境負荷の代替技術が未だに確立されていないことから十分とは言えない。

そこで本研究は、マグネシウムやアルミニウムに対し、低環境負荷であるクロムフリー及びハロゲンフリー表面処理技術を開発すると共に、従来まで行われていた表面処理と同程度の耐食性を有する皮膜を作製出来る最適条件を確立することを目的とした。その結果、KOH-Na₂SiO₃水溶液を用いた陽極酸化処理、水分散SiO₂ゾルを用いた泳動電着、及び微粒子を均一分散させた懸濁液を用いた泳動電着と陽極酸化処

理を併用した表面処理技術の開発に成功した。

第 2 章においては、本研究で開発した KOH- Na_2SiO_3 水溶液を用いたマグネシウム合金への陽極酸化処理について、得られた皮膜のキャラクタリゼーションと添加剤として用いた Na_2SiO_3 の効果について述べた。得られた陽極酸化皮膜は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 Mg_2SiO_4 、 SiO_2 を組成とする複合酸化物であった。また、3 M KOH 水溶液への Na_2SiO_3 添加量増加に伴い、基板上へケイ酸塩が析出するため、アノード電流は減少した。特に、3 M KOH-1 M Na_2SiO_3 水溶液を用いて、4 V の定電圧電解にて形成された皮膜は、膜厚が厚く、高電圧にて形成された皮膜に比べ、緻密であった。そのため、本研究にて作製した皮膜は、基板への塩化物イオンの進入を抑制すると共に、電解腐食に対し有効なバリアー層としての役割を果たすことが明らかとなった。更に、これまで行われてきた Cr や F が添加された処理液を用いて形成された皮膜に比べ、本研究にて作製した皮膜の耐食性が著しく向上していることが明らかとなった。このように、本研究で開発した KOH- Na_2SiO_3 水溶液による陽極酸化処理は、従来までの処理方法に比べ、低環境負荷及び実用化という観点から、近い将来、マグネシウム及びその合金への陽極酸化処理として非常に有用な手法となるであろう。

第 3 章においては、アルミニウム上に形成された多孔質性のアルミナ皮膜に対し、水分散 SiO_2 ゼルを用いた泳動電着を行うことで得られた皮膜のキャラクタリゼーションと耐食性について述べた。リン酸を用いてアルミニウム基板上に形成されたアルミナ皮膜における空孔の孔径は、本研究に用いた SiO_2 微粒子の粒径より十分に大きかったため、 SiO_2 微粒子は泳動電着にて空孔内に容易に析出した。一方で、硫酸を用いて形成された皮膜における空孔の孔径は、本研究で用いた SiO_2 微粒子の粒径より小さかったため、 SiO_2 微粒子は泳動電着にて空孔内に析出しなかった。即ち、アルミナ皮

膜の空孔内に微粒子を析出させるためには、微粒子の粒径と空孔の孔径が重要な要因であることが分かった。また、微粒子のゼータ電位や粘性などに影響を与える水溶液の pH も、アルミナ皮膜の空孔内に微粒子を析出させる際の要因の一つであった。これに対し、水溶液中で負に帯電した SiO_2 微粒子は、静電相互作用により、正に帯電したアルミナ皮膜の空孔に析出することも確認された。更に、水溶液にて正に帯電した ITO 微粒子も、ディップコーティング法によりアルミナ皮膜の空孔内に極僅かではあるが析出させることが出来た。これらの結果から、多くの種類の微粒子が、そのゼータ電位に応じてアルミナ皮膜の空孔内に析出出来ることが明らかとなった。これまで泳動電着では、析出した皮膜の表面状態に悪影響を与える水の電気分解による酸素や水素が発生しないよう、高環境負荷の有機溶媒を用いていた。しかしながら、本研究で用いた水分散ゾルには、ナノサイズの微粒子を用いたため、水の電気分解電位より低い電位でも十分に微粒子を電気泳動析出させることが出来た。このように、本研究に用いた水分散ゾルによる泳動電着は、低環境負荷及び実用化という観点から、近い将来、表面処理において非常に有用な手法となるであろう。

第 4 章においては、本研究にて開発したマグネシウム合金への泳動電着及び陽極酸化処理を用いた複合酸化物皮膜の作製について、得られた皮膜のキャラクタリゼーションと耐食性について述べた。泳動電着を行うことでマグネシウム合金上に形成された TiO_2 や SiO_2 皮膜は、脆く、基板との密着性が良好ではなかった。これを改善することを目的として、泳動電着にて形成された TiO_2 や SiO_2 皮膜に対し、放電を伴う 50 V 以上の定電圧電解にて陽極酸化処理を行った。その結果、放電に伴い皮膜内に局所的な熱が発生するため、皮膜自体が強固になると共に、基板との密着性も改善された。また、 TiO_2 微粒子を添加した懸濁液を用いて泳動電着した後、 TiO_2 微粒子を添加した 3 M KOH-1 M Na_2SiO_3 水溶液を用いて陽極酸化することで、Ti-Si-Mg 系

(TiO₂、SiO₂、MgO からなる)複合酸化物皮膜が得られた。SiO₂ 微粒子を添加した懸濁液を用いて泳動電着した後、SiO₂ 微粒子を添加した 3 M KOH-1 M Na₂SiO₃ 水溶液を用いて陽極酸化すると、Si-Mg 系 (SiO₂、MgO からなる)複合酸化物皮膜が形成された。マグネシウム合金上に形成された Ti-Si-Mg 系複合酸化物皮膜は、Si-Mg 系 (SiO₂、MgO からなる)複合酸化物皮膜に比べ膜厚が厚く、泳動電着にて形成された皮膜に比べ緻密であった。そのため、本研究にて作製した複合酸化物皮膜は、基板側への塩化物イオンの進入を抑制し、電解腐食に対して有効なバリアー層としての役割を果たすため、マグネシウム合金の耐食性を著しく向上させることが出来た。

謝 辞

本論文は、平成 11 年 4 月から平成 17 年 3 月までの 5 年間、熊本大学 大学院 自然科学研究科 在籍中に研究した成果に基づいて構成されたものである。本研究を進めるにあたり、終始変わらぬご指導と激励を下さいました松本 泰道 教授に心から感謝すると共に、厚く御礼申し上げます。また、本論文の研究指導委員及び論文審査委員としてご指導、ご助言を頂きました廣瀬 勉 教授、町田 正人 教授、西田 稔 教授並びに鯉沼 陸央 講師に心から感謝すると共に、厚く御礼申し上げます。

今回、熊本大学にて再び勉学する機会を与えて頂きました株式会社 九州ノゲデンの佐藤社長、峯取締役並びに社員諸氏に深く感謝申し上げます。

また、研究に際して実験の便宜を図って頂いた九州大学の鎌田 海 助手並びに熊本県工業技術センターの末永 知子 氏及び上村 誠 氏に厚く御礼申し上げます。第 2 章において、水分散 SiO_2 ゾルをご提供頂くと共に、ご指導頂いた触媒化成株式会社に厚く御礼申し上げます。更に、昼夜を問わず研究にご協力頂いた松本研究室の学生諸氏に対して深く感謝申し上げます。