

マグネシウム合金のプラズマ電解酸化処理

Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Magnesium Alloy

森陽一* 閻師昭彦* 廖金孫*
Yoichi Mori Akihiko Koshi Jinsun Liao

自動車などの移動体の軽量化ニーズの高まりの中で、マグネシウム合金は軽量材料として期待されているものの、耐食性が乏しいために応用は限られた範囲にとどまっている。さらに実製品への応用においては、合金単体としての耐食性だけでなくステンレス鋼など異種金属との接触による電食も考慮しなければならない。マグネシウム合金は耐食性や耐摩耗性を高めるために通常は化成処理やアノード処理が行われるが、十分な特性を得るのは困難であった。しかし近年、従来のアノード処理よりも高い電圧を印加して基材表面に微細なアーク放電を発生させ、その熱によって酸化皮膜を生成させるプラズマ電解酸化 (PEO) 処理が注目されている。この処理によってマグネシウム合金の耐食性や耐摩耗性を大幅に改善することが可能である。

PEO処理に種々の電解液が用いられているが、我々はリン酸塩とケイ酸塩の混合電解液を使用して、一般市販マグネシウム合金と当社開発の難燃性マグネシウム合金に対してPEO処理を行ない、最適な処理条件と処理後の耐食性を研究調査した。本文では、PEO処理の概要と特徴を説明した上、リン酸塩とケイ酸塩の混合液の混合比がPEO皮膜の構造や耐食性に与える影響を紹介する。また、ステンレス鋼との異種金属接触腐食への防止におけるPEO皮膜の効果についても述べる。

With increase in the requirement for light-weighting of vehicles, magnesium alloys are expected as light-weight materials to be used in automobiles. However, the application of magnesium alloys is restricted within narrow limits because of their poor corrosion resistance. Furthermore, we must pay attention to not only corrosion resistivity itself, but also the corrosion induced by the contact with dissimilar metals such as stainless steel. Chemical treatment or anodizing is usually employed to improve corrosion and wear resistant; however, these treatments were insufficient. Recently, plasma electrolytic oxidation (PEO), which applies higher voltage than traditional anodizing and generates micro arc discharge on the surface to produce ceramics, has been attracting attention of scientists and engineers. This technique can improve the corrosion and wear resistance of magnesium alloys substantially.

There are various electrolytes for PEO treatment. In our research, the mixture electrolyte of phosphate and silicate was used, and PEO treatment was conducted on commercial Mg alloys and newly-developed noncombustible Mg alloys. The optimum PEO treatment condition and corrosion resistance of the PEO treated Mg alloys were investigated. In this report, the PEO treatment and its features as well as the effects of mixing ratio of phosphate and silicate on structure and corrosion resistance of PEO coatings are described. The effect of PEO treatment on the prevention of corrosion induced by contact with stainless steel is also reported.

1 はじめに

マグネシウム合金は比重がアルミニウム合金の約2/3という軽量合金であることから、特に移動体や携帯機器、機械部品などの用途において、燃料消費効率、携帯性、応答性などの向上が期待されている。しかしマグネシウム合金は耐食性や耐摩耗性に乏しいため、実製品への応用は限られた範囲にとどまっている。

マグネシウム合金と密接に関連するアルミニウムは化学的活性が高く、本来は非常に錆びやすい金属であるが、通常はその表面が化学的に安定な酸化皮膜 (Al_2O_3) によって緻密に覆われているため、実用上は比較的安定な金属材料と

して扱うことができる。また、アルマイト処理などアノード処理によって耐摩耗性を高めることも可能である。一方、マグネシウム合金は化学的活性が高いことに加え、その酸化皮膜 (MgO) は表面を緻密に覆うことが難しいと言われている。その理由は金属イオンまたは原子1個あたりにおける酸化物/金属の体積比 (Pilling Bedworth比) によって説明される¹⁾。実際、マグネシウム合金の表面は結晶性の酸化物ではなく、15~100nm程度の非晶質な含水酸化物によって緻密に覆われていることが確認されている²⁾。しかしこれらの酸化物は化学的安定性において Al_2O_3 に及ぶものではない。また、硬さにおいてもマグネシウム合金はアルマイト処理のような手法では表面を硬化することはできない。

*技術開発室 金属材料技術開発部

マグネシウム合金の耐食性と耐摩耗性を改善するために、近年、アルミニウム合金への適用実績のあるプラズマ電解酸化技術に注目が集まっている。著者らは市販マグネシウム合金をはじめ、最近開発された難燃耐熱マグネシウム合金を含む各種マグネシウム合金へプラズマ電解酸化技術を適用し、マグネシウム合金の耐食性向上を試みた。また、マグネシウム合金を実際の製品へ応用する際にはステンレス鋼製部品などの異種金属との接触が考えられ、異種金属接触によるマグネシウム合金の腐食（いわゆる“電食”）への防止におよぼすプラズマ電解処理の効果も検討した。本稿ではまずプラズマ電解処理の概略と特徴を紹介し、その後当社開発したリン酸塩とケイ酸塩の混合電解液を用いたPEO皮膜の構造や耐食性を説明し、最後にステンレス鋼と接触する場合のマグネシウム合金異種金属接触腐食への防止効果を述べる。

2 プラズマ電解酸化とその特徴

アルミニウム、マグネシウム、チタンなどのバルブ金属は、電解液中で陽極酸化処理（アノード処理）を行うと表面に導電率の非常に低い酸化皮膜が成長してくる。アルマイト処理はその代表例である。皮膜が成長して厚くなってくると、印加された電圧の大半は電気抵抗の高い酸化皮膜の部分に印加されるため、定電流アノード処理においては皮膜が成長して厚くなるほど印加電圧が直線的に上昇してゆく。しかしやがて絶縁破壊により発光を伴う放電が見られるようになると、電圧はあまり上がらなくなる。この段階になると皮膜内にクラックやボイドなどの欠陥が導入されるようになるため、従来のアノード処理では絶縁破壊を起こすような高電圧印加は避けられてきた。

しかし、逆にこのアーク放電を皮膜生成に利用したものがプラズマ電解酸化（Plasma Electrolytic Oxidation; PEO）と呼ばれる表面処理方法である。PEO処理時のアーク放電の様子を図1に示す。PEO処理時に、被処理金属の表面温度が1600℃以上となり、金属表面のごく浅い部分（数ミクロン～数十ミクロン程度）またはその表面の酸化物が熔融状態となり、この熔融状態のものが冷たい電解液の中で急冷凝固して、溶岩が冷えて固まったような状態となる。このように熔融→凝固→再熔融→再凝固の繰り返しにより、金属表面に緻密なセラミックス皮膜が生成・成長する。アーク放電時に金属表面のセラミックス層が絶縁破壊されることからミクロンサイズのチャンネル（細い空孔）がセラミックス皮膜に存在し、また皮膜表面に火山噴火口に見られるようなクレーター形態が観察される。

また、従来のアノード処理で印加される電圧は数十ボルト程度であるが、PEO処理で印加される電圧は数百ボルトに達する。この時の電流は、直流を印加すると局所的な

放電が起きて不均一な皮膜が生成する傾向があるため、交流のほうが均一な皮膜を作成する上では有利とされる。PEO反応で基材表面に生成する皮膜は、電解液成分や基材金属の酸化物から構成されるセラミックスであり、通常のアノード酸化皮膜に比べ硬い皮膜が得られるのが特徴である。皮膜の成分や性質は、用いる電解液の種類および合金基材の種類などによって変化する。また、電解液にはケイ酸塩系水溶液、リン酸塩系水溶液、あるいは両者を混合した水溶液がよく用いられる。PEO処理の特徴をまとめると、以下のとおりである。

- 1) 通常陽極酸化で得られる皮膜よりも硬質で緻密な皮膜が得られる。
- 2) 基材に対する熱ダメージが少なく、通常のプラスチック製マスキングテープを用いたマスキングによる部分処理が可能である。
- 3) 電解液を変化させることで、さまざまな性質のセラミックスをコーティング可能である。



図1 プラズマ電解酸化の様子

3 実験方法

供試材は一般汎用マグネシウム合金AZ31Bの押出材である。その組成を表1に示す。電解液の調製にはリン酸ナトリウムまたはケイ酸ナトリウムを用い、それぞれの濃度は80mmol dm⁻³とした。両者の混合溶液では、その合計濃度が80mmol dm⁻³となるよう調製した。PEO処理にはパルス電源を用い、正パルス幅=1ms、オン-オフ時間比tOn/tOff = 0.2、平均電流密度200A m⁻²の定電流電解を行った。電圧は350Vを上限とし、上限電圧到達以降は350Vの定電圧にて電解を行った。

表1 AZ31B合金の組成 (単位: wt%)

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	Mg
3.34	1.13	0.35	0.02	0.001	0.002	0.001	Balance

4 実験結果および考察

4.1 表面形状

リン酸塩とケイ酸塩を各濃度比で混合した電解液を用いて作成したPEO皮膜の走査電子顕微鏡 (SEM) による表面像を図2に示す。皮膜表面には溶岩が冷えて固まったような多数の孔が見られる。この孔はPEO反応時のアーク放電によって発生したガスがマイクロチャネルを通じて排出されることにより生成したものである。この孔の大きさは使用する電解液の混合比によって変化する。すなわち、リン酸塩の比率が低くなるほど孔は小さくなり、表面粗さ (Ra) は1.14から0.64 μm まで変化する。この違いは、PEO反応時の放電挙動が電解液によって異なるのが原因と考えられる。リン酸塩の比率が高い溶液中では少数の強い火花が、ケイ酸塩の比率が高い溶液中では多数の弱い火花が観察されている。これはPEO皮膜表面における溶融物質の流動性が影響していると考えられる。リン酸塩は溶融時の流動性が高いため孔径が大きくなり、ケイ酸塩は溶融時の流動性の低いため孔径が小さくなると考えられる。

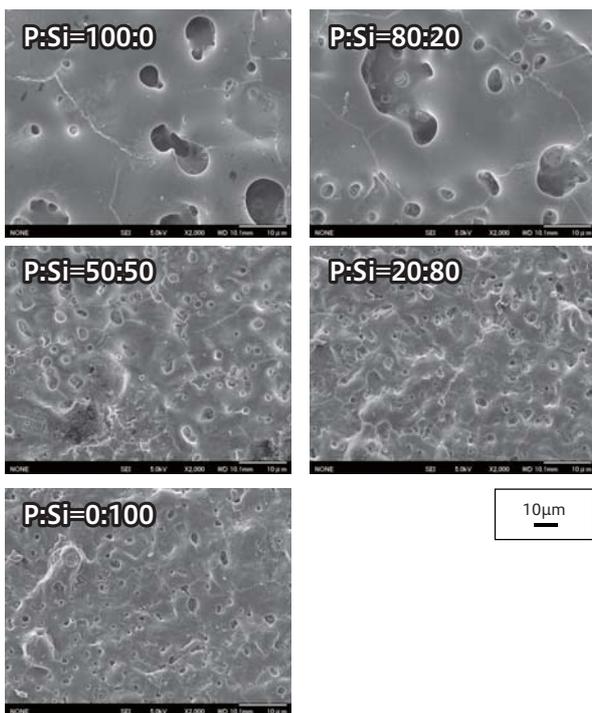


図2 皮膜の表面SEM像

皮膜の成長速度は電解液の種類によって大きく異なる。今回の皮膜作製において、リン酸塩電解液では膜厚が13~14 μm に達するのに要した時間は7分であったのに対し、ケイ酸塩電解液では膜厚が10~11 μm に達するのに要した時間は15分であった。リン酸塩はケイ酸塩に比べ皮膜成長が早いことを示している。

4.2 皮膜組成

皮膜組成はエネルギー分散型X線分析 (EDS) により求めた。結果を図3に示す。炭素と酸素は皮膜組成の計算から除外した。いずれの電解液にもマグネシウムは含まれていないことから、皮膜中のマグネシウムは基材由来である。リン酸を含む電解液から作製した皮膜にはリンが、ケイ酸塩を含む電解液から作製した皮膜にはケイ素が、両者の混合溶液から作成したものは電解液の混合比に依存してリンとケイ素が取り込まれていることが分かる。すなわち、皮膜には基材由来と電解液由来の両方の成分が含まれ、電解液由来の成分については電解液の種類やその濃度比に依存することが分かる。

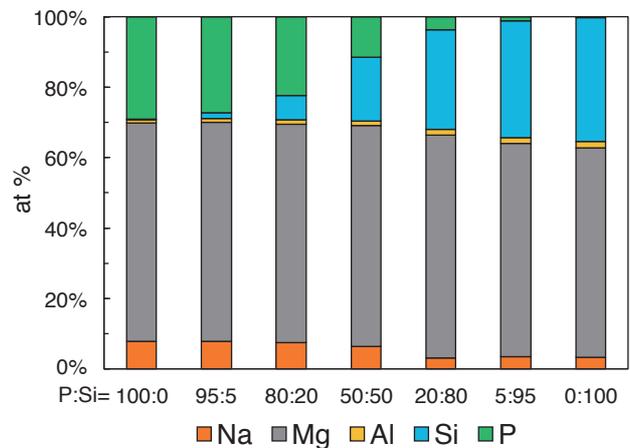


図3 EDSから求められた各PEO皮膜の組成

4.3 皮膜の結晶構造

リン酸塩、ケイ酸塩、およびリン酸塩とケイ酸塩のなどモル量混合溶液から得られた皮膜について、皮膜内に含まれる結晶構造を確認するため、X線回折 (XRD) 法を用いた。しかし分析対象が薄膜であることから、薄膜の下の基材の影響を排除するため、微小角入射X線回折法を用いた。得られたXRDパターンを図4に示す。いずれのピークからもMgOに帰属されるピークが検出された。ケイ酸塩を含む電解液を用いて生成したPEO皮膜からはMg₂SiO₄に帰属されるピークが検出された。しかし、リン酸塩を含む電解液を用いて生成したPEO皮膜からはリン酸塩に帰属されるピークは検出されず、20~30°の領域に非晶質に由来すると思われるハローが見られた。

リン酸塩を含む溶液から作製した皮膜について、EDSではリンの存在が示されたものの、XRDではリンを含む結晶に起因するピークは見られなかった。そこで、皮膜中においてリンがどのような化学結合状態であるかを調べるため、X線光電子分光 (XPS) 分析を行った。リンの2p領域におけるスペクトルを図5に示す。133.68および134.58 eVの2つのピークに分離され、それぞれP2p_{3/2}、P2p_{1/2}に帰属される。このことから、リンはリン酸塩(PO_x)の状態にあることが示

された。前述EDS, XRD, XPSの結果から、皮膜内でリンは非晶質なリン酸塩として存在していることが示された。

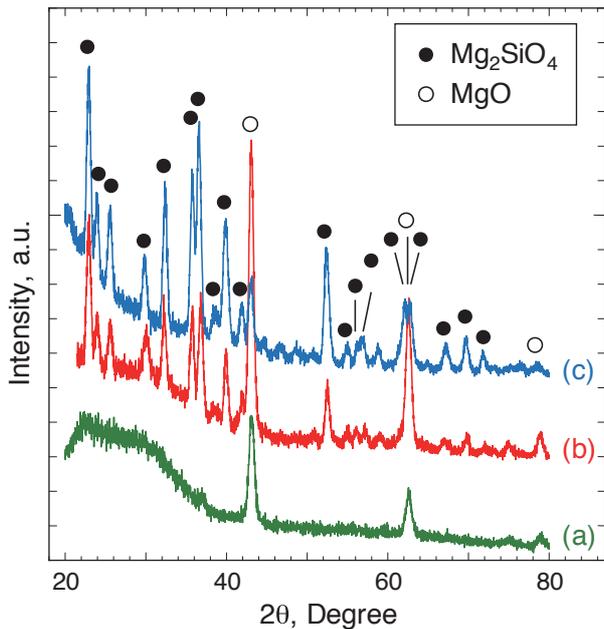


図4 PEO皮膜のXRDパターン

(a)リン酸塩, (b)リン酸塩ケイ酸塩混合, (c)ケイ酸塩

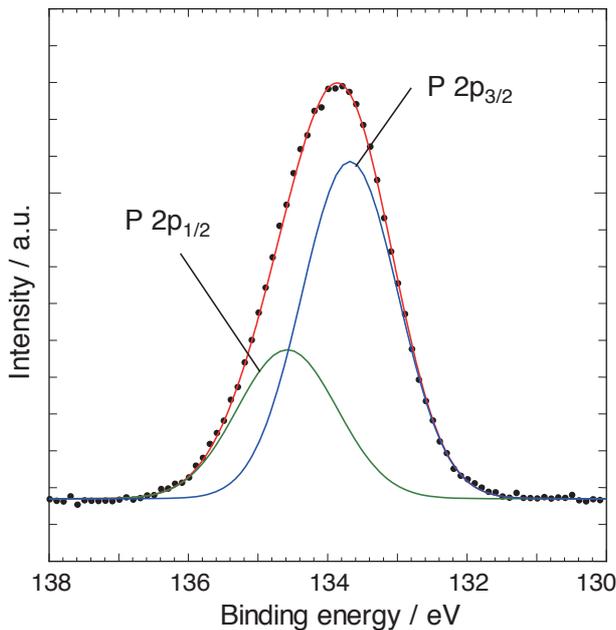


図5 リン酸塩を含む溶液から作製した PEO皮膜のP2p領域におけるXPSスペクトル

4.4 電気化学的特性

PEO皮膜の耐食性を評価するため直流分極測定を行った。その結果を図6に示す。PEO皮膜の直流分極挙動は、皮膜生成に用いた電解液のリン酸塩とケイ酸塩の混合比によって変化することが分かる。未処理および曲線A~Cに見られるように、ケイ酸塩比の増加とともにカソード電流の減

少が見られる。これはカソード反応、すなわち水素発生反応が抑制されるからと考えられる。この抑制の理由は不明であるが、ケイ酸比率が高くなると皮膜の孔の大きさが小さくなることから、カソード反応の起きる部分の面積が減少していることが考えられる。未処理および曲線A, Bにおいて、アノード電流はほぼ一定であり、カソード電流の減少に伴い腐食電位は卑側(すなわち左側)へシフトする。更にケイ酸塩の比率が高くなるとアノード電流が抑制され、それに伴い腐食電位は貴側にシフトする。

未処理および曲線C~Eのアノード側においてはアノード電流の急激な上昇が見られるが、これは局所的な皮膜破壊によるものと考えられ、貴側(すなわち右側)であるほど皮膜の耐食性は高いと言える。この現象が起こる電位は、ケイ酸塩比率の上昇とともに貴側にシフトするが、ケイ酸塩単独の電解液にて生成した皮膜では逆に卑側にシフトする。これは皮膜の自己修復性が関係していると考えられる。すなわちケイ酸塩比率の上昇とともにアノード反応が抑制され耐食性が高まるが、ケイ酸塩のみから作製した皮膜では自己修復力が低下し局所破壊に対する耐性が低下するからと思われる。自己修復力には少量のリン酸塩が必要であることが示唆される。

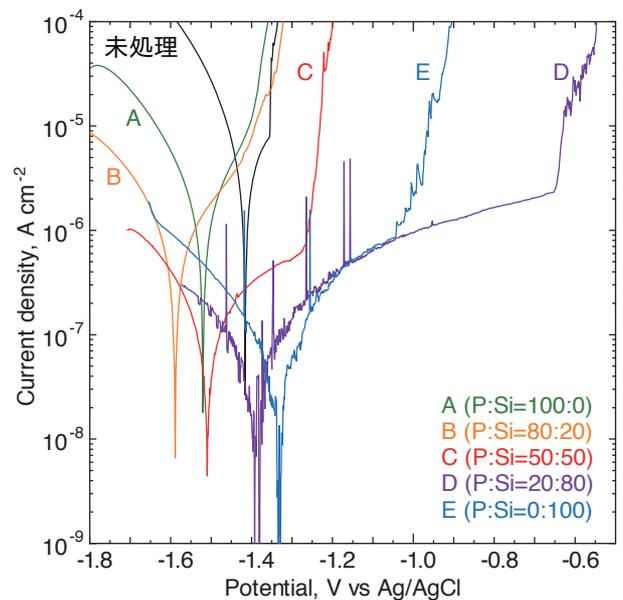


図6 各種電解液にてPEO処理した AZ31B基材の直流分極特性

4.5 中性塩水噴霧試験結果

各濃度比の溶液中でPEO処理を行った試験片について、実用的な耐食性を評価するため、JIS Z 2371に基づく中性塩水噴霧試験を行った。その結果を図7に示す。皮膜生成に用いた電解液のリン酸塩とケイ酸塩の混合比によって、経過が異なることが分かる。PEO処理に使用した電解液のリン酸塩の比率が高くなるほど変色が、ケイ酸塩の比

P:Si 比		100:0	80:20	50:50	20:80	0:100
塩水噴霧時間 (h)	24h					
	48h					
	72h					
	168h					

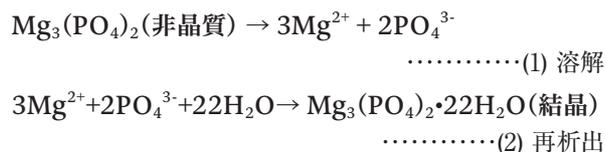
図7 各濃度比の電解液でPEO処理した試験片の中性塩水噴霧試験結果

率が高くなるほど局所腐食が見られるようになる。この結果は上述の電気化学測定結果にも対応する。すなわち塩水噴霧試験の局所腐食が電気化学測定における局所的な皮膜破壊に対応している。

電気化学測定結果および塩水噴霧試験結果から、リン酸塩とケイ酸塩をP:Si=20:80の比率で混合した溶液にて作製したPEO皮膜が最も耐食性が高かったことが分かる。

4.6 PEO皮膜の自己修復機能

非晶質リン酸塩は水の存在下で自発的に結晶化することが知られている³⁾。リン酸塩電解液から作製したPEO皮膜内のリン酸塩は前述のとおり非晶質として存在しているが、この皮膜を塩水に浸漬すると結晶性の $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ が析出してくる⁴⁾。これは、以下の式(1)、(2)に示すように生成直後は非晶質であるリン酸塩が一度溶解してその後再析出して安定な結晶相を生成するからと考えられる。この非晶質相の溶解-結晶相の析出過程において、皮膜の割れや傷などの欠陥部分が覆われ、このことが自己修復として機能していると考えられる。



5 マグネシウム合金の実用化における課題

マグネシウム合金を実際の製品に応用する場合は前述のように、異種金属との接触について考慮しなければならない。マグネシウム合金は鉄やステンレス鋼など他の金属に比べ酸化還元電位が低いため、この接触している部分が水に濡れるなどすると、マグネシウム合金側がアノードとなって選択的に腐食・溶解する現象、すなわち電食が起きる。マグネシウム合金をステンレス製ネジなどで締結する場合は、電気的に絶縁させて直接接触しないようにすることが必要である。しかし塗装で絶縁を確保しても、塗装に傷ができるなどして絶縁が保たれなくなると腐食が急激に進んでしまうという問題が残る。

また、マグネシウム合金を実際の製品へ応用しようとする際に立ちはだかる問題は、上記の電食に加え大気中で燃えやすいという性質である。前述の通りマグネシウムは自身の酸化物であるMgOによって表面を緻密に覆うことができないため、溶湯の状態でも容易に着火することから、溶湯を扱う生産現場では防燃ガスの使用など特殊な技術や設備を必要としてきた。この問題を解決するため、マグネシウム合金中にカルシウムを添加した難燃性マグネシウム合金が近年開発され⁹⁾、その用途が拡大されつつある。

図8は難燃性マグネシウムであるAMX602に対して、(a) 電着塗装を施したもの、(b) PEO処理を行ってから電着塗装を施したものを、作成してステンレス鋼と接触させた状態でJIS Z 2371に基づき48hのキャス試験を行った後の様子である。用いた難燃性マグネシウム合金の組成を表2に示す。電着塗装のみ (a) ではステンレス鋼との接触部からマグネシウム合金基材の腐食に起因する白い腐食生成物が見られ、加えて塗装に膨れが見られる。PEO処理と電着塗装との組み合わせ (b) では、ステンレス鋼の赤い腐食生成物が見られるのみで、マグネシウム合金基材の腐食は見られなかった。PEO処理と電着塗装との組み合わせでは、マグネシウム合金とステンレス鋼との接触腐食を防止できることが分かる。

表2 AMX602合金の組成 (単位: wt%)

Al	Zn	Mn	Si	Cu
5.92	0.001	0.26	0.02	0.001
Fe	Ni	Ca	Mg	
0.001	0.0003	2.01	Balance	

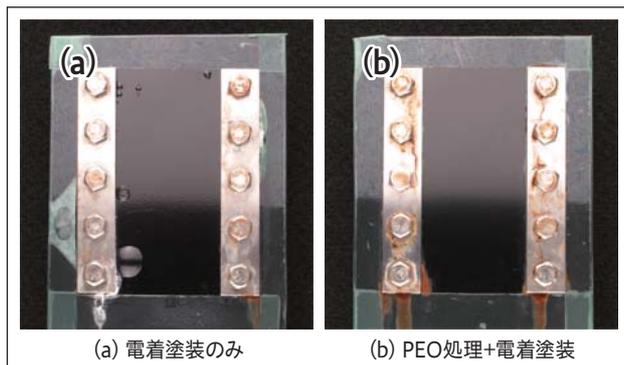


図8 キャス試験48h後の様子 (基材はAMX602、異種金属はSUS304)

6 まとめ

マグネシウム合金は耐食性が乏しいため、未処理のままでは実際の製品に適用することは困難であるが、PEO処理によって耐食性を著しく高めることができる。实例として、押出材として一般的なAZ31B マグネシウム合金に対しPEO処理

を行い、未処理の場合と比較して著しく向上することが示された。また、皮膜作製に用いた電解液のリン酸塩-ケイ酸塩の混合比が皮膜の構造や耐食性に与える影響を示した。また、難燃性合金であるAMX602マグネシウム合金とステンレス鋼との接触においてPEO処理と電着塗装との組み合わせが異種金属接触腐食を抑制できることが示された。

本文の結果から分かるように、作製条件によってPEO皮膜の特性は変化する。また、時間や電圧などを制御することで膜厚や表面粗さを制御することが可能である。今後、より低コストでより短時間での処理方法の確立、耐食性向上、耐摩耗性向上など、更なる低廉化・高機能化を進め、マグネシウム合金の用途拡大により環境負荷低減を後押ししたいと考えている。

謝辞:

PEO処理の調査・研究を進めるに当たり工学院大学応用化学科の小野幸子教授ならびに阿相英孝准教授のご指導・ご協力を頂戴しました。心より感謝申し上げます。

文献:

- 1) N. B. Pilling and R. E. Bedworth, J. Inst. Met., 29 (1923), p.529-591.
- 2) 小野幸子, 表面技術, 62-4 (2011), p.198-203.
- 3) H. Fleisch, R. G. G. Russell, S. Bisaz, J. D. Termine, A. S. Posner, Calc. Tiss. Res., 2-1 (1968), p.49-59.
- 4) Yoichi Mori, Akihiko Koshi, Jinsun Liao, Hidetaka Asoh, Sachiko Ono, Corrosion Science, 88 (2014), p.254-262.
- 5) 秋山 茂, 鋳物, 66 (1994), p.38.

執筆者:

森 陽一

2007年入社
金属の表面処理の研究開発に従事
博士 (工学)



閻師 昭彦

1998年入社
マグネシウム合金の研究開発に従事



廖 金孫

1996年入社
鋼構造物の生産技術・防食技術および
マグネシウム合金とその溶接技術の
研究開発に従事
工学博士

