

マグネシウム合金の低環境負荷型表面処理技術の開発¹⁾

—フッ化物、クロム酸を使用しない陽極酸化処理条件の検討—

有泉 直子・三井由香里・三神 武文・上條 幹人・吉田 久^{*2}・花形 保^{*3}・堀内 哲^{*3}・柴田 正実^{*4}・古屋 長一^{*4}

Environmentally Friendly Treatment for Magnesium Alloy

— Anodic Coating Condition without Chromates or Fluorides —

Naoko ARIIZUMI, Yukari MITSUI, Takefumi MIKAMI, Mikito KAMIJO, Hisashi YOSHIDA, Tamotsu HANAGATA, Satoshi HORIUCHI, Masami SHIBATA and Nagakazu FURUYA

要 約

新規な表面処理を行ったマグネシウム合金の耐食性について検討した。新法ではp-ニトロベンゼンアゾ- α -ナフトールを含むアルカリ性溶液を使用し、耐食性は塩水噴霧試験(JIS Z2371)により評価した。新法はクロム酸塩、フッ化物を一切使用しないにもかかわらず良好な耐食性と金属光沢のある色調を示した。

Abstract

This report discussed the corrosion resistance of the new coating method for magnesium alloys. The new method was accomplished using the alkaline solution containing p-Nitrobenzeneazo- α -naphthol. The corrosion resistance was investigated by the salt spray test (JIS Z2371). The method gave excellent corrosion resistance and metallic colors without utilizing chromates or fluorides in any of the pretreatment or coating process.

1. 緒 言

マグネシウム合金は、比重が小さく、強靱なため、自動車・コンピュータ関連機器・携帯電話・ビデオカメラ等、軽量化が望まれる分野での用途が拡大している。しかし、イオン化傾向が大きく、腐食しやすいため、塗装等の表面処理が不可欠である。

塗装を行う場合、その下地処理として陽極酸化処理が用いられる。これは外部電源を用いて、溶液中でマグネシウム合金の表面に、酸化皮膜を形成させる方法である。これまでの陽極酸化法の課題としては、人体への有害性からその使用が大きく制限されつつあるクロム酸や、排水処理が困難で、コストの高いフッ化物が使用されていること、また、比較的高い電圧を要することなどが挙げられる¹⁾。

そこで本研究はこれらの課題を念頭に、フッ化物、クロム酸を使用しない陽極酸化処理技術の検討と耐食性の

評価を行い、環境負荷が小さく、耐食性に優れた表面処理技術を開発することを目的とする。平成13年度は²⁾、有害物質を含まない陽極酸化処理浴として、水酸化カリウム+水酸化アルミニウムの系を用いて検討し、従来法と同等の耐食性を示す条件が得られた。平成14年度は³⁾、実用化に向けてコスト低減に重点をおき、より低い電圧でも耐食性の得られる陽極酸化処理条件を明らかにした。

しかしながら、低コスト化の要請はますます厳しくなっており、低環境負荷に加えて新たな差別化技術、具体的にはマグネシウムという金属特有の質感を持たせる技術も要望されている。これは現状では、塗装してしまえばマグネシウムもプラスチックも同じように見えてしまうためである。

そこで今年度は、より低コストな化成処理に着目し、低環境負荷、耐食性に加えて、金属的な質感を残した着色を可能とする新しい表面処理方法について検討した。

2. 実験方法

2-1. 試料の作製

マグネシウム合金にはAZ31圧延板を使用し、脱脂後直ちに化成処理を行った。この化成処理液はp-ニトロベンゼンアゾ- α -ナフトールを1%含有するが、クロム酸

*1 緊急課題対応型特別研究開発事業で実施した

*2 (株)ニステック (甲府市落合町817)

*3 春日井アルマイト工業(株) (岡谷市大栄町2-2-6)

*4 山梨大学 工学部 (甲府市武田4-4)

ヤフッ化物は一切含有しない。続いて、水洗、熱風乾燥した後、必要に応じて加熱処理、UV硬化樹脂コーティングを行った。これらの試料について後述する各種の評価を行った。

2-2 試料の評価

化成処理した試料の耐食性は、JIS Z2371に準拠した連続塩水噴霧試験を24時間行い、腐食面積率により評価した。また、表面抵抗値はすでに多くの報告で採用されている三菱化学(株)製ロレスタ(2探針プローブ)を用いて測定した。

化成処理した試料及び化成処理後UV硬化樹脂コーティングした試料の密着性は基盤日テープ法⁵⁾の試験を行い、テープ剥離後の膜の付着状態により評価した。化成処理した試料の鏡面光沢度はJIS Z8741に準拠し、入射角及び受光角を20°として測定した。また色調は測色計により評価した。

3. 結果及び考察

本研究では、化成処理後の鏡面光沢度が処理前のそれに対して50%以上の値を示した試料を金属的な質感が残るものと仮定し、これを満たす試料について以下の検討を行った。

3-1 色調

化成処理液のアルカリ濃度を0.1mol/L、1mol/L、10mol/Lと変化させて作製した3つの試料について色調を比較した。目視観察したところ、いずれの試料も青色の色調を示したが、アルカリ濃度1mol/Lにて作製した試料が最も濃い青色を示した。これに対して0.1mol/Lにて作製した試料はわずかに淡い色調を示し、10mol/Lのそれは白濁した色調を示した。

次にこの青色の着色について、より定量的に検討するため、JIS Z8729(L*a*b*表色系およびL*u*v*表色系による物体色の表示方法)に準じたb*値(負の値となり且この絶対値が大きくなるほどより鮮やかな青色であることを示す。)を求め、この変化量(以下 Δb^* 値と略す)を比較した。なお、この Δb^* 値は次式(1)により算出した。

$$\Delta b^* \text{値} = (\text{化成処理液で処理した試料の} b^* \text{値}) - (\text{着色物質を含まない化成処理液で処理した試料の} b^* \text{値}) \cdots (1)$$
この結果を表1に示す。

表1より、 Δb^* 値はいずれも負の値を示し、その絶対値はアルカリ濃度1mol/Lで作製した試料で最も大きく、アルカリ濃度10mol/Lの試料で最も小さい値となることがわかった。これは目視観察の結果と一致し、アルカリ濃度1mol/Lのとき最も効果的な着色が行われる一方、10mol/Lでは着色が不十分となることがわかった。着色の度合いが化成処理液中のアルカリ濃度の影響を受けるメ

カニズムは今後の検討課題であるが、再現性に優れた着色を行うためには、化成処理液中のアルカリ濃度の管理が重要になることがわかった。

表1 アルカリ濃度の異なる化成処理液で処理した試料の色調の比較

	アルカリ濃度(mol/L)		
	0.1	1	10
Δb^*	-10.5	-11.4	-7.5

3-2 耐食性

3-2-1 化成処理液中のアルカリ濃度の影響

各試料における腐食面積率を図1に示す。化成処理を行わなかった試料は塩水噴霧24時間で全面腐食した。これに対して、化成処理を行った試料はいずれも腐食面積率が低下し、耐食性が向上した。特に、アルカリ濃度1mol/Lで処理した試料は、他の試料と比べて腐食面積率が5%と最も低い値を示した。

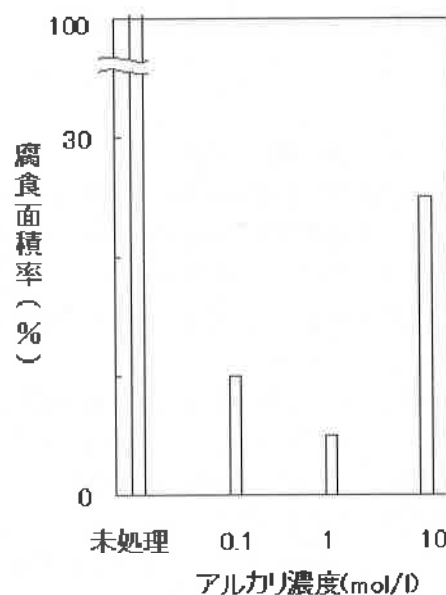


図1 化成処理液中のアルカリ濃度がマグネシウム合金の耐食性に及ぼす影響

そこで、試料の耐食性が化成処理液のアルカリ濃度の影響を受ける理由について検討するため、表1と図1を比較した。

その結果、表1において Δb^* 値が負で、その絶対値が大きい試料ほど、図1における腐食面積率が小さく、耐食性がよいことが認められた。すなわち、着色が十分に行

われると、耐食性も向上することがわかった。以上の結果から、今回使用したp-ニトロベンゼンアゾ- α -ナフトールには、着色効果に加えて、マグネシウム合金の耐食性を向上させる保護皮膜としての働きもある可能性が示唆された。

3-2-2 加熱処理の影響

化成処理後に大気中200℃にて1時間加熱処理を行った各試料における腐食面積率を図2に示す。比較のため、加熱処理を行わなかったときの結果も図2の中にあわせて示す。図2より、化成処理を行わなかった試料は加熱処理の有無にかかわらず全面腐食し、加熱処理による耐食性の変化は認められなかった。

これに対して、化成処理を行った試料では加熱処理により、いずれの試料も腐食面積率が低下し、耐食性が向上することが認められた。特に、アルカリ濃度1mol/Lで処理した試料は、他の試料と比べて加熱処理による影響が大きく、腐食面積率は0.22%まで低下することがわかった。

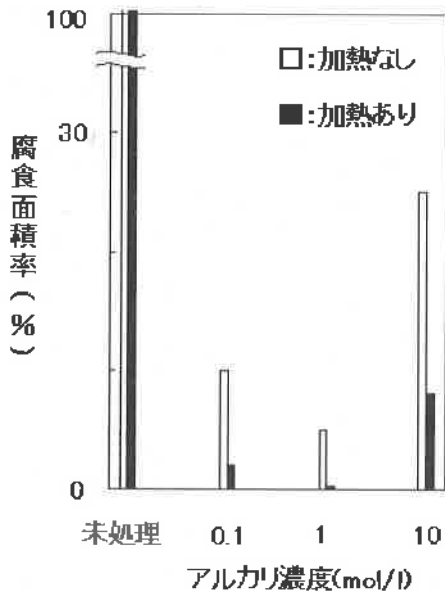


図2 化成処理後の加熱処理がマグネシウム合金の耐食性に及ぼす影響

この試料は表1の結果から Δb^* 値の絶対値が最も大きく、他の試料に比べて効果的な着色が行われた試料である。化成処理を行わない、すなわち着色していない試料では加熱処理による影響が認められない一方、着色した試料のうち、 Δb^* 値の絶対値が大きい試料ほど加熱処理による耐食性改善効果が大きいことから、この加熱処理により、3-2-1で述べた着色物質による保護皮膜の

性質に何らかの改善が見られたものと推測される。

なお、同じ化成処理でも従来のクロメート皮膜では100℃以上に加熱するとクラックが入り耐食性が低下することから、本研究で得られた化成処理膜はクロメート皮膜と比べて耐熱性があり、また、クロメート皮膜とは異なる作用で耐食性が向上しているものと考えられる。この点については今後さらに検討を行う必要がある。

3-3 性能評価

最も耐食性が向上した試料について、表面抵抗値及び塗膜密着性を評価した結果を腐食面積率の結果とあわせて表2に示す。なお、比較のため、国内メーカーA社の家電製品向けの社内規格も併記した。表2より、本研究の最適条件で得られた試料はA社の社内規格を満たすことがわかった。

電磁波シールド性を考えた場合、表面抵抗値は限りなく0に近い値であることが望まれるが、一般に表面抵抗値が下がると耐食性も低下する傾向にある⁷⁾。本研究においても、表面抵抗値が0.2 Ω 以下の試料を作製することは可能であったが、このときの腐食面積率は数%に増加し、耐食性の低下が見られた。今後は耐食性を低下させずに、表面抵抗値を下げる工夫が必要と考えられる。

表2 性能評価

	腐食面積率 (%)	表面抵抗値 (Ω)	塗膜密着性
本試料	0.22	0.6	100/100
A社内規格	0.1~0.3 以下	0.6以下	100/100

4. 結 言

フッ化物やクロム酸を使用せずに、耐食性に加えて金属的な質感を残した着色を可能とする、マグネシウム合金の新しい表面処理方法を開発した。今後は耐食性を低下させずに、表面抵抗値をさらに下げる工夫が必要と考えられる。

文 献

- 1) マグネシウム技術便覧編集委員会：マグネシウム技術便覧，カロス出版，p.342 (2000)
- 2) 有泉直子，三井由香里，上條幹人，吉田 久，花形保，柴田正実，古屋長一：山梨県工業技術センター研究報告，16，55 (2002)

- 3) 有泉直子, 三井由香里, 三神武文, 上條幹人, 吉田久, 花形 保, 堀内 哲, 柴田正実, 古屋長一: 山梨県工業技術センター研究報告, 17, (2003)
- 4) マグネシウム技術便覧編集委員会: マグネシウム技術便覧, カロス出版, p.331 (2000)
- 5) JIS K5400
- 6) 日本プレーティング協会編: 実用めっき (I), 横書店, p.310 (1990)
- 7) マグネシウム技術便覧編集委員会: マグネシウム技術便覧, カロス出版, p.334 (2000)