

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・三井山香里・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 *4

Environmentally Friendly Treatment for Magnesium Alloy

— Anodic Coating with No Chromates or Fluorides —

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

要 約

マグネシウム合金への新規な表面処理の耐食性について検討した。新法は水酸化アルミニウムを含む水酸化カリウム溶液を用いた。耐食性は塩水噴霧試験 (JIS Z2371) により評価した。新法は高電圧を用いなくても良好な耐食性を示した。

Abstract

This report discusses the corrosion resistance of the new coating for magnesium alloys. The new coating is accomplished using the KOH solution containing Al (OH)₃. The corrosion resistance is investigated by the salt spray test (JIS Z2371). The new coating gives excellent corrosion resistance without utilizing high voltages in the 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。

塗装の場合、その下地処理として陽極酸化処理がある。これは溶液中でマグネシウム合金の表面に、電解により薄い酸化皮膜を形成させる方法であるが、従来からの方法では、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課題となっている¹⁾。

そこで本研究は、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。昨年度は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。今年度は実用化に向けて低コスト化に重点をおき、より低い電圧での陽極酸化処理の可能性について検討した。

2. 実験方法

2-1 試料の作製

試料の作製方法を図1に示す。マグネシウム合金にはフライス加工したAZ91Dを使用し、脱脂後直ちに陽極酸化処理を行った。続いてけい酸ナトリウム水溶液を用いて封孔処理を行い、乾燥後、各種の評価を行った。

2-2 陽極酸化処理

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使用した。電解条件の検討は、図2に示す4種類の条件について行った。いずれも電圧はスライダックにて調整し、交流にて電解を30分間(但し、休止時間を除く)行った。各条件で異なる点は最終電圧と電解液形であり、最終電圧を50Vとし30分間電解を行う系(以後、50V連続と称す)、最終電圧を50Vとし5分電解、1分休止を繰り返す系(以後、50V断続と称す)、最終電圧を100Vとし30分間電解を行う系(以後、100V連続と称す)、及び最終電圧を100Vとし10分電解、2分休止

*1 産学官共同研究促進事業で実施した

*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(有)(岡谷市大栄町2-2-6)

*4 山梨大学 工学部(甲府市武田4-4)

を繰り返す系（以後、100V断続と称す）について検討した。

AZ91Dダイカスト材（フライス加工面）
 ↓ 60×100×2 mm
 エタノール（超音波洗浄，室温，5分）
 ↓
 40g/L MaOH（60℃，5分）
 ↓
 水洗
 ↓
 陽極酸化
 ↓ 交流，30分，スライダックにて所定の電圧に調整
 水洗
 ↓
 50g/L けい酸ナトリウム（90℃以上，15分）
 ↓
 水洗
 ↓
 乾燥（50℃，1時間）

図1 試料の作製

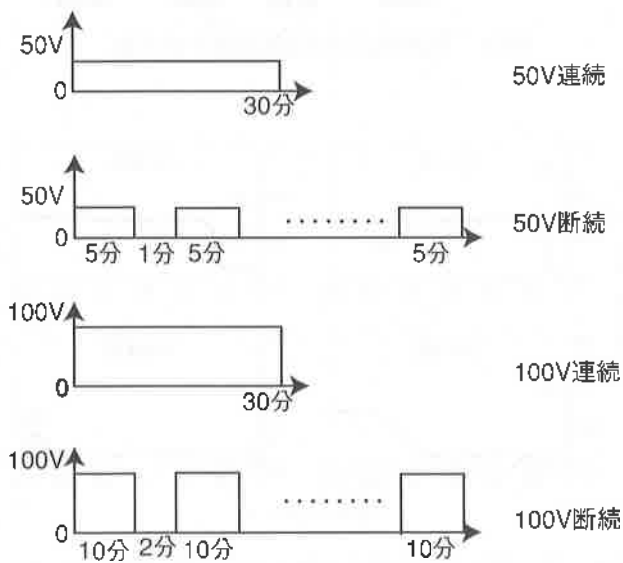


図2 電解条件

2-3 耐食性評価

耐食性は、JIS Z2371に準拠した連続塩水噴霧試験を15日間行い、外観、腐食減量及び腐食深さにより評価した。腐食減量は、塩水噴霧試験前の試料と、塩水噴霧試験15日間にて形成した腐食生成物を95℃の150g/L CrO₃溶液中に浸せきして除去した後の試料との質量差から求めた¹⁾。腐食深さは、光学顕微鏡を用いて焦点深度法により求めた。

腐食生成物除去後の試料について、評価面積内を均等に6分割し、各区内の最大腐食深さを測定した。

2-4 皮膜の分析

各試料について、グロー放電発光分光分析装置（JY5000RF，（株）堀場製作所製）を用いて深さ方向の元

素分析を行った。

3. 結果及び考察

3-1 皮膜の外観

50V連続の電解条件で形成した皮膜は、わずかに白濁するものの素地の金属光沢が残る外観が得られた。他の3条件（50V断続，100V連続，100V断続）ではいずれも白色の皮膜が得られた。

3-2 耐食性評価

3-2-1 耐食性試験後の外観

陽極酸化処理を行わないマグネシウム合金（以後、未処理と称す）は、連続塩水噴霧試験を15日間行くと、全面に素地の腐食に由来する白色の腐食生成物（以後、白色腐食と称す）が認められた。

陽極酸化処理を行った4試料は、未処理と比べていずれも白色腐食の発生が少ないものの、それぞれ異なる外観を示すことがわかった。50V連続の試料では、4試料の中でもっとも広範囲に白色腐食が認められた。また、腐食までには至らないものの、全面に灰色の変色が認められた。

これに対して、50V断続では全面に灰色の変色が認められたが、白色腐食は認められないことがわかった。

100V連続及び100V断続の試料では白色腐食が部分的に認められたが、50V連続の試料に比べるとその程度は少ないことがわかった。また、50V連続及び50V断続の試料に比べて変色の度合いはわずかであった。

3-2-2 腐食減量

各試料における腐食減量の値を表1に示す。陽極酸化処理を行った4試料は未処理と比べていずれも小さい腐食減量を示し、耐食性が向上していることがわかった。

陽極酸化処理を行った4試料の中では、50V連続の試料の腐食減量が最も大きく、この条件では耐食性改善の度合いは小さいことがわかった。これらの結果は、3-2-1で述べた腐食状況の外観とも一致する結果となった。

これに対して、他の3試料はいずれも腐食減量の値が小さく、特に100V連続及び50V断続の2試料は耐食性に優れることがわかった。ここで100V連続の試料の腐食減量は、50V断続のそれと同程度の値を示すにもかかわらず、3-2-1で述べた腐食状況の外観には大きな差が認められたことから、両者の腐食形態は異なるものと推測された。この点については後述する。

3-2-3 腐食深さ

各試料における腐食深さを図3に示す。未処理では0.4～0.6mmの大きな腐食深さを示すことがわかった。これに対して、陽極酸化処理を行った4試料は未処理と比べていずれも小さい腐食深さを示し、深さ方向の腐食に対しても

耐食性が向上していることが認められた。

しかしながら、この4試料の間で腐食深さを比較すると、大きな違いがみられることがわかった。50V連続及び50V断続の試料の腐食深さは比較的小さく、特に50V断続では全区画の腐食深さが0.1mm以下となり、深さ方向の腐食が進みにくいことがわかった。

これに対して、100V連続及び100V断続の2試料では、腐食深さが0.1mm以下の区画がある一方で、0.3~0.4mmの比較的大きな腐食深さが認められる区画もあり、局部的に深さ方向への腐食が進んでいることが明らかになった。

本結果と3-2-2の結果より、50V断続の試料と100V連続の試料は全体の腐食量は同じでも、深さ方向への腐食の進み方が異なることがわかった。3-2-1で述べた両者の外観の違いは、この腐食形態の違いに起因するものと考えられる。

3-3 皮膜の分析

各試料の深さ方向に存在するMg, Al, Siの分布を図4に示す。各試料のスputタ速度が等しいと仮定してMgの分布から膜厚を比較すると、陽極酸化処理時の最終電圧が高いほど、膜厚が増大することがわかった。また、最終電圧が同じ場合は、断続波形の試料の方が、連続波形のそれに比べて膜厚が増大することも認められた。

皮膜中のAl含有量は、最終電圧に依存し、最終電圧の高い試料の方が、Alの含有量が増加することがわかった。このとき、電解波形の違いは大きな影響を及ぼさなかった。ここで、3-2-1で述べた耐食性試験後の外観より、最終電圧の高い試料の方が皮膜の変色の度合いが小さかったことから、皮膜の変色、ひいては皮膜自体の耐食性にAl含有量が影響している可能性が推測される。

次に、封孔処理に由来するSiの分布について試料間で比較したところ、最終電圧が低い方が、より素地に近いところまでSiが分布していることがわかった。このとき、電解波形の違いは大きな影響を及ぼさなかった。最終電圧50Vの試料では、100Vの試料に比べて、封孔処理がより効果的に行われているものと推測された。

以上の結果から、今回検討した試料の中で、50V断続の条件で作製した試料が腐食減量、腐食深さともに最小となり、良好な耐食性を示したのは、一定の膜厚を持つ陽極酸化膜が効果的に封孔されたためと推測される。

一方、100Vの条件で作製した試料は、50Vのそれと比べて変色度合いが小さく、膜自体の耐食性はむしろ高いことが予想される。しかしながら、膜の表面しか封孔されないために、膜中の欠陥を通してかえって局部的な腐食が進んだものと推測される。電解条件により、このような差が生じるメカニズムの解明は今後の課題である。

表1 各試料における腐食減量の比較

試料		腐食減量 (g/m ²)
未処理		12.5
連続	50V	9.3
	100V	2.7
断続	50V	2.6
	100V	4.8

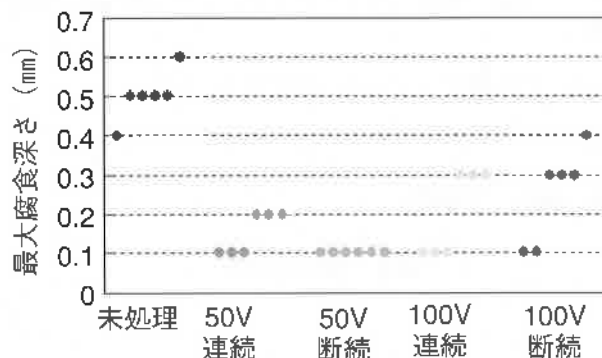


図3 各試料における腐食深さの比較

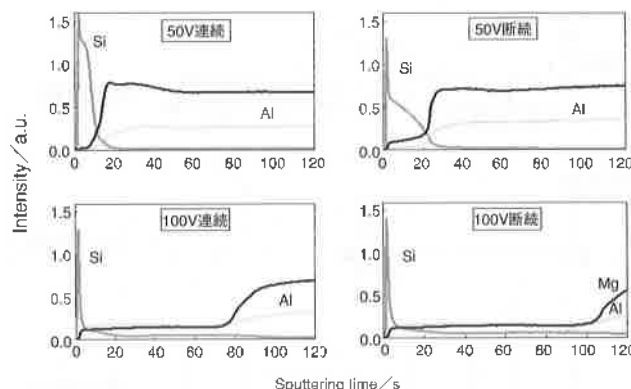


図4 各試料における深さ方向の元素分布 (Mg, Al, Si)

4. 結 言

本研究で得られた結果から、50Vという比較的低い電圧を用いても、電解波形を断続波形とすることで耐食性を大きく改善できることがわかった。

今後は本成果を基に、耐食性に加えて新たな機能性(導電性、耐摩耗性等)を付与するための最適条件を個別に検討していく予定である。

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，p.342，カロス出版
- 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) 佐藤文博, 浅川義彦, 中山武典, 佐藤廣士: 軽金属, 42, 752

(1992)