

# 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・上條 幹人・吉田 久\*2・花形 保\*3  
・柴田 正実\*3・古屋 長 一\*3

## Environmentally Friendly Treatment for Magnesium Alloy

—Anodic Coating with No Chromates or Fluorides—

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

### 要 約

新規な表面処理の耐食性について検討し、従来法 (HAE) と比較した、新法は水酸化アルミニウムと添加剤を含む水酸化カリウム溶液を用いた。耐食性は塩水浸せき試験 (5%食塩水、室温) 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を示した。

### Abstract

This report discusses the corrosion resistance of the new coating and compares with another anodic coating for magnesium alloys, namely, HAE. The new coating is accomplished using the KOH solution containing Al (OH)<sub>3</sub> and additives. The corrosion resistance is investigated by immersion test which involves a natural immersion in 5% NaCl solution at room temperature. The new coating gives excellent corrosion resistance without utilizing chromates or fluorides in any of the pretreatment, coating, or posttreatment solutions.

### 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<sup>1)</sup>。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。

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した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 試料の作製

試料として、60×130×2 mmのサイズにフライス加工したマグネシウム合金 (AZ91D) を、60℃に加熱した1mol/Lの水酸化ナトリウム中にて5分浸せき後、純水中で超音波洗浄したものをを用いた。

#### 2-2 陽極酸化皮膜形成

有害物質を含まない処理浴として、水酸化カリウム＋水酸化アルミニウムの系について検討し、従来法 (HAE浴：クロム酸は含まないがフッ化物を含む) と比較した。電解条件として、電流波形 (交流および交流＋直流)、最終電圧および電解時間について検討した。また、処理浴中への添加剤の影響についても検討した。

#### 2-3 耐食性評価

耐食性は、塩水浸せき試験により求めた腐食減量、腐食面積率、腐食深さで評価した。塩水浸せき条件は、塩水濃度5%、室温、120時間とした。試料の端面と裏面はテフロン製絶縁テープにより被覆した。

腐食減量は、塩水浸せき試験前の試料と、塩水浸せき試験120時間で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<sup>2)</sup>。

腐食面積率は、腐食生成物除去後の総腐食面積の、評価面積に対する割合として求めた。

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合計160分割し、各区画内の最大腐食深さを測定した。

### 3. 結果及び考察

#### 3-1 皮膜の外観

皮膜の外観は最終電圧の上昇に伴い、灰色(10V以下)、無色(60V)、白色(100V)と変化した。同じ最終電圧では、他の条件の影響は明確には認められなかった。従来法では茶色の皮膜が得られた。

#### 3-2 耐食性評価

##### 3-2-1 最終電圧の影響

最終電圧を変化させて交流電解を30分行った場合の各試料における腐食減量を図1に示す。60Vで電解を行った試料の腐食減量は、未処理のそれと比べて約2/3に低下し、耐食性が向上することが分かった。80Vで電解を行った試料では60Vのそれと同程度の腐食減量を示し、耐食性の差は認められなかった。これに対して最終電圧を100Vまで上昇させて電解を行った試料では腐食減量が0.039 kg/m<sup>2</sup>まで低下し、耐食性がさらに向上することが分かった。

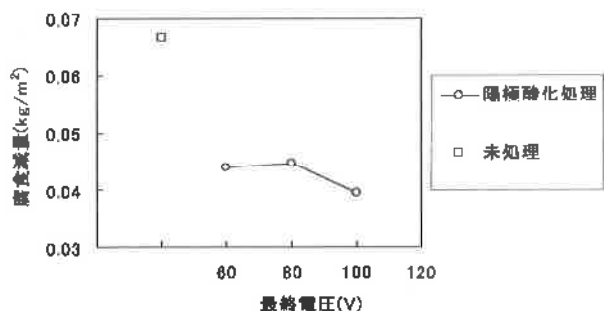


図1 最終電圧の影響

##### 3-2-2 添加剤の影響

交流電解を行った試料(3-2-1.の各試料)及び交流60V+直流60Vで電解を行った試料について、添加剤が各試料の腐食減量に及ぼす影響について検討した。その結果を図2に示す。添加剤を加えて交流電解を行った試料の腐食減量は、最終電圧の上昇に伴いほぼ直線的に低下

することが認められた。同じ最終電圧で電解を行った試料について添加剤の影響を比較したところ、交流60Vでは添加剤の影響は認められなかったが、80V以上では最終電圧の増加に伴い添加剤の影響が認められ、添加剤を加えない場合と比べて腐食減量が低下する割合が増大することが分かった。この添加剤の効果は、交流60V+直流60Vで電解を行った場合でも同様に認められた。

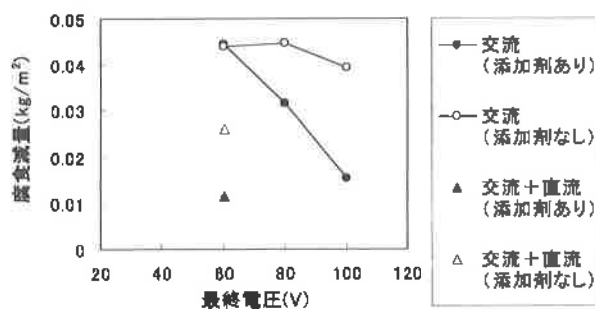


図2 添加剤の影響

##### 3-2-3 従来法との比較

添加剤存在下で耐食性の向上が認められた交流+直流による電解について、さらに最終電圧を上昇させることで腐食減量を低下させることを試み、従来法と比較した。この結果を図3に示す。最終電圧の増加に伴い、腐食減量の低下が認められ、交流75V+直流70Vにおいて従来法(交流60V)と同等の耐食性が得られることが分かった。

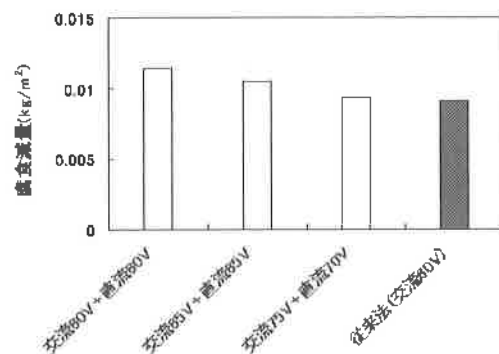


図3 従来法との比較

##### 3-2-4 電解時間の影響

最終電圧が同じで電解時間だけを変化させたときの、各試料の腐食減量を図4に示す。電解時間が長いほど腐食減量は低下し、耐食性の向上が認められた。

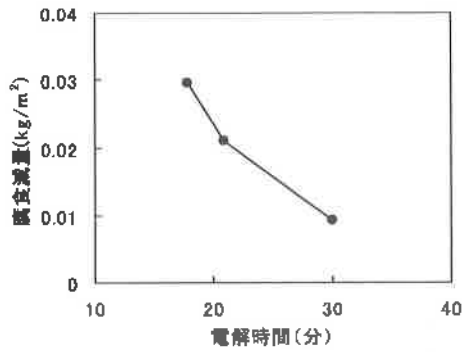


図4 電解時間の影響

(最終電圧：交流75V+直流70V，添加剤あり)

### 3-2-5 本法と従来法における腐食挙動

本法で得られた最適条件で作製した試料の腐食状況と、従来法のそれとの比較を行った。腐食減量は本法、従来法ともに同等の値 (0.009kg/m<sup>2</sup>) を示したが、腐食面積率は本法が0.56%、従来法が0.20%となり、本法の方が腐食面積率は大きいことがわかった。この結果から両者の腐食形態は異なることが推測された。そこで、腐食深さについても比較を行った。その結果を図5に示す。本法における最大腐食深さは0.6mmであるのに対して、従来法のそれは1.0mmであった。この結果から本法は従来法に比べて素材の深さ方向への腐食が進みにくいことがわかった。

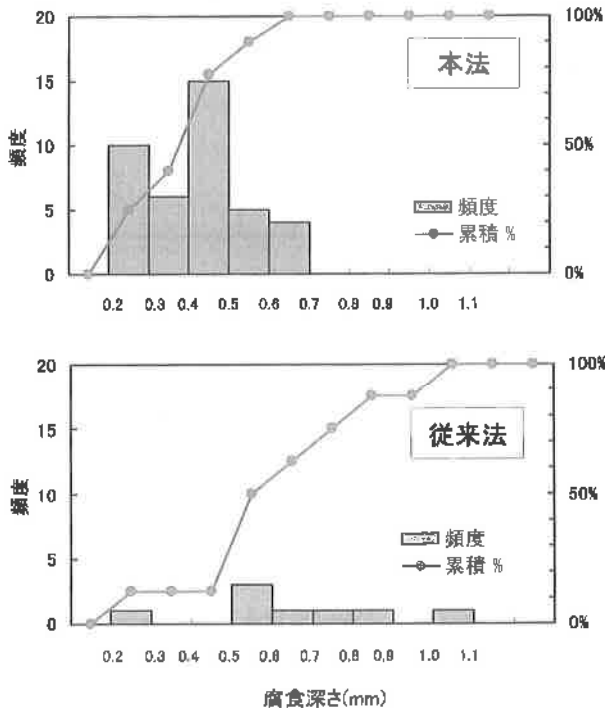


図5 本法及び従来法における腐食深さのヒストグラム

## 5. 結言

マグネシウム合金の表面処理としてフッ化物、クロム

酸を使用しない陽極酸化処理法を検討した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 皮膜の外観は最終電圧の上昇に伴い、灰色 (10V以下)、無色 (60V)、白色 (100V) と変化した。
- (2) 最終電圧を変化させて交流電解を行ったところ、最終電圧の高い皮膜ほど腐食減量の低下が認められ耐食性が向上することが分かった。さらに添加剤を併用することで従来法と同等の耐食性が得られた。
- (3) 最終電圧が同じ場合、電解時間が長いほど腐食減量が低下し、耐食性が向上することが分かった。
- (4) 腐食深さの評価から、本法は従来法に比べて素材の深さ方向への腐食が進みにくいことが分かった。

### 参考文献

- 1) 日本マグネシウム協会編：マグネシウム技術便覧，カロス出版，P411 (2000)
- 2) 佐藤文博，浅川義彦，中山武典，佐藤廣士：軽金属，42，752 (1992)