

# マグネシウム合金への表面処理技術の開発\*

上條 幹人・有泉 直子・三井山香里  
吉田 久\*\*・花形 保\*\*

## Development of Technology of Surface Treatment on the Magnesium Alloy\*

Mikito KAMIJO, Naoko ARIIZUMI, Yukari MITSUI  
Hisashi YOSHIDA\*\* and Tamotsu HANAGATA\*\*

### 要 約

クロム酸およびフッ酸の有害物質を使用しないマグネシウム合金の表面処理法として、化成処理法とスパッタリングによる皮膜形成を検討した。過マンガン酸カリウム、リン酸マンガンを用いた化成処理法は、従来のクロメート浴による化成処理皮膜に比べて耐食性の向上は得られなかった。一方、スパッタリング法によりマグネシウム合金上にTiN膜を形成した場合、TiN/Ti/Alの3層膜とすることで高耐食性が得られた。

### Abstract

In spite of the preservation of the environment the newly methods of the surface treatment on the magnesium alloy without using the harmful substances such as chromic acid and hydrofluoric acid are investigated.

The corrosion property of the chemical conversion coatings using potassium permanganate and manganese phosphate are inferior to the conventional chromate conversion coatings. On the other hand, the films of three layers of TiN/Ti/Al formed on the magnesium alloy by the sputtering method could improve the corrosion.

### 1. 緒 言

軽量で強度の高いマグネシウム合金は、ノートパソコン、ビデオカメラ、高級カメラ、DVDおよび携帯電話の筐体としてその使用量が増加<sup>1)</sup>している。

さらに、自動車産業では、リサイクルの困難なプラスチックに替わる材料としてマグネシウム合金が注目され、今後の使用量の拡大が期待されている。

一方、この合金は電気化学的に卑な金属であり、腐食し易いことから、流電陽極等の防食材料として活用<sup>2)</sup>されているが、実用材料とするには耐食性の向上が課題となっている。

現在使用されている表面処理方法は、化成処理、陽極酸化処理、塗装、めっき等が実施<sup>3)</sup>されている。

これらの中で、化成処理および陽極酸化処理は、主に塗装下地として行われ、クロム酸およびフッ酸を多く使用している。これらは、いずれも人体に有害な化学物質であるため、近年の環境対応では、使用を削減することが重要となっている。そこで、クロム酸やフッ酸を使用しない表面

処理方法の開発を目的として、化成処理法とスパッタリング法によるTiN形成を検討した。

すなわち、化成処理法は過マンガン酸カリウムとリン酸マンガンを使用した浸漬処理で、スパッタリング法はチタンをターゲットに窒素を反応ガスとして、反応性スパッタリング法により有色性と耐摩耗性を有する付加価値の高いTiN膜を形成し、これらの皮膜の化学的、物理的評価を行うことで新しい方法を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 試験用材料

実験に使用した材料は、電子機器、自動車、スポーツ用品等多岐にわたって最も多く使用されているAZ91Dで、この組成を表1に示す。

この材料は、フライス加工により表面切削し、65×30×2 mmに切断して試験片とした。

#### 2-2 化成処理

##### 2-2-1 化成処理方法

従来、一般的に用いられているマグネシウムの化成処理

\*平成12年度創造的中小企業育成支援事業

\* (株) ニステック

表1 AZ91D材の組成

元素	含有量(%)
Al	9.1
Zn	0.69
Mn	0.2
Si	0.01
Cu	0.008
Fe	0.002
Ni	0.0004

法であるDow 7法 (MX 3法<sup>9)</sup>、以下、従来法と表現)と、クロム酸を使用しない方法としてマンガン系の化成処理法 (以下、新法と表現)により化成皮膜を形成し、これの耐食性の比較を行った。

従来法は、試験片を90℃のNaOH=37g/L, Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O=10g/Lの溶液で、6分間のアルカリ脱脂を行った後、25℃のNH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>=50g/L溶液で5分間の酸洗をし、95℃のNa<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>=140g/L, MgF<sub>2</sub>=2.5g/Lの化成処理液に30分間浸漬した。

新法は、試験片を50℃のNaOH=60g/L, Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>=223g/L, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>=149g/Lの溶液で1分間処理した後、70℃のKMnO<sub>4</sub>=9.5g/L, Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O=19g/Lの化成処理液に2分間浸漬した。

#### 2-2-2 皮膜の評価

従来法および新法で化成処理したそれぞれの試料の皮膜について、グロー放電発光分光分析装置 (GD-OES, 愛宕物産製, JY5000RFPSS) を用いて表面および深さ方向の分析<sup>10)</sup>を行った。

耐食性は塩水噴霧試験により表面観察および腐食生成物量により評価した。試験材料は、未処理のマグネシウム合金AZ91D素材、従来法で化成処理した試料、新法で化成処理した試料の3種類である。試験条件は、5%NaCl、液温35℃で504時間までの連続噴霧とした。外観観察は、24時間後、48時間後、504時間後に各試料について目視により、腐食の生成状況を観察した。腐食生成物量<sup>11)</sup>は、塩水噴霧試験前と塩水噴霧試験504時間後に各試料に形成した腐食生成物を、95℃のCrO<sub>3</sub>=150g/L溶液中に浸漬して除去した後との重量差により求めた。

#### 2-3 スパッタリング法

##### 2-3-1 装置

使用したスパッタリング装置は、高周波型マグネトロンサイドスパッタ装置で、前報<sup>9)</sup>と同様である。

ターゲット材料には、直径4インチのTiおよびAl板

(高純度化学製, 99.999%)を用いた。また、スパッタリング用アシストガスは、高純度アルゴンガス (99.9995%)を、反応性ガスは、高純度窒素ガス (99.9999%)をそれぞれ使用した。スパッタリング中のガス圧の測定は、MKSバラトロンゲージを、到達圧力の測定にはBA型電離真空計をそれぞれ用いた。

##### 2-3-2 成膜方法

TiNの有色皮膜の形成は、チャンバー内を1×10<sup>-4</sup>Paまで排気し、その後、所定の混合率を持ったアルゴンガスと高純度窒素ガスを導入し、ガス圧を調節した。Alの皮膜形成は、TiN膜形成と同様に排気して、アルゴンガスを2Paまで導入した。次に基板 (光学ガラスBK7:40×70×2mmおよびマグネシウム試験片;同)の表面をクリーニングのため、RF逆スパッタリング処理およびターゲットへのプレススパッタリング処理をそれぞれ5分間行った後、表2の条件により成膜した。

表2 スパッタリング成膜条件

ターゲット材料	Ti, Al
RF電力(W)	200, 300
N <sub>2</sub> 比率(Ar中;%)	0, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40
ガス圧力(Pa)	2.0
基板温度(℃)	100, 200

##### 2-3-3 皮膜の評価

スパッタリングによる皮膜の深さ方向の分析には、GD-OESを使用し、耐食性の評価は、塩水噴霧試験によって行った。

スパッタリングにより形成した有色皮膜の色調は、測色計 (クラボウ製, COLOR710) を使用して分光反射率曲線で表した。また、この皮膜の構造解析は、X線回折装置 (XRDリガク製, RAD-3C) を用いて行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 化成処理による結果

##### 3-1-1 化成皮膜の表面および深さ分析

マグネシウム合金AZ91D材に対して、実験方法2-2-1で述べた従来法および新法により化成処理を施し皮膜を形成した。GD-OESによるAZ91D材、従来法での化成皮膜、および新法での化成皮膜を分析した結果をそれぞれ図1、図2、図3に示した。その結果、図1から分かるように素材からは、主成分であるMgと合金元素であるAl、Znだけが検出された。また、図2より、従来法での化成

処理皮膜表面からは、主に、Cr, Na, H, Nが検出され、図3に示した新法での化成処理皮膜表面からは、P, Mn, N, Hが検出された。すなわち、これらのことは明らかにMg合金上に、それぞれの処理方法による化成皮膜が形成されることを示している。特に、従来法による化成皮膜の場合、素材との境界が不明瞭であり、CrがMg素材の中までかなり浸食していることが確認された。一方、新法による化成皮膜は、素材との境界が比較的明瞭であり、素材への浸食は認められなかった。また、両方法による化成皮膜は、素材のピークが検出され始める60秒付近に同一となっており、皮膜の膜厚はほぼ同程度であると考えられた。

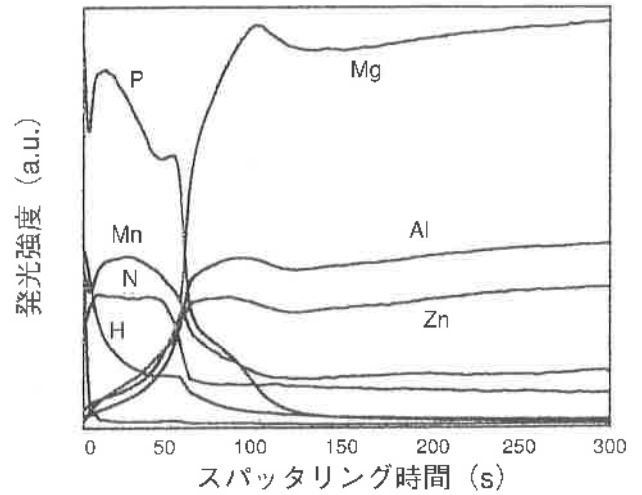


図3 新法による化成皮膜のGD-OES分析

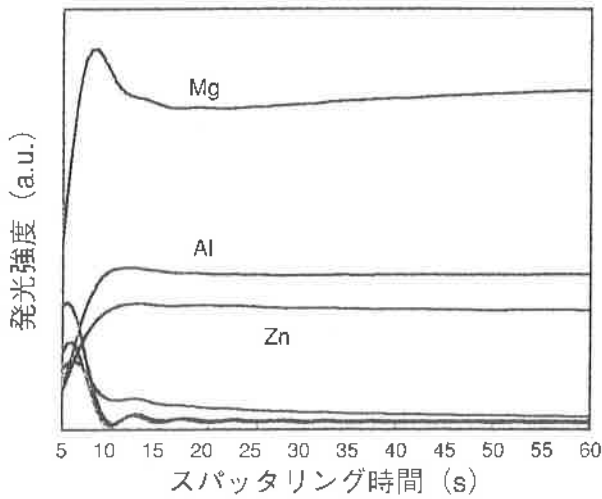


図1 AZ91D素材のGD-OES分析

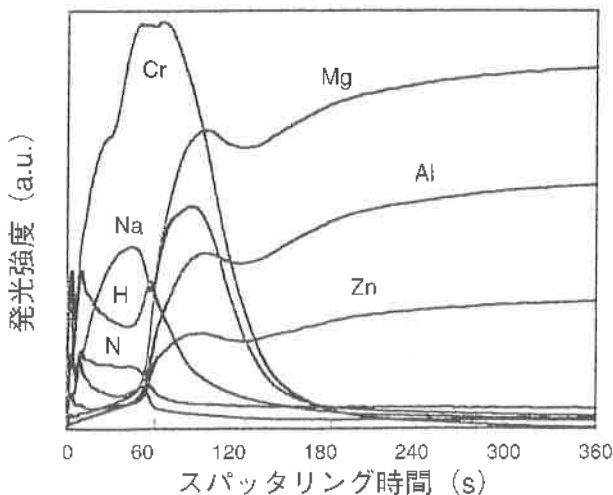


図2 従来法による化成皮膜のGD-OES分析

### 3-1-2 耐食性評価

AZ91D材、従来法により化成処理を施した試料および新法で化成処理を施した試料の3種類について、2-2-2に記した条件で塩水噴霧試験を行い耐食性を評価した。24時間後、48時間後、504時間後、各試料の外観を観察した結果を表3に示す。表に示したように未処理のAZ91D材は、24時間後すでに変色、腐食が発生しており、48時間後、504時間後の腐食は増加している。

また、従来法での化成処理試料については、48時間後まで、見かけ上の変化は認められず、504時間後に初めて全面の腐食が確認された。

一方、新法での化成皮膜試料は、24時間後、既に部分的腐食が発生し、48時間後にはこの腐食が増大した。504時間後ともなると全面に変色し、腐食が広がった。

次に、塩水噴霧504時間後までの各試料の腐食生成物量を表4に示す。表から分かるように、腐食生成物の量は、従来法による化成処理皮膜<新法による化成処理皮膜<未処理素材の順であった。

以上の結果、新法による化成処理方法は従来法に比べ、耐食性が劣ることが分かり、さらに改良が必要であると考えられた。

表3 塩水噴霧試験による腐食挙動

	24時間後	48時間後	504時間後
未処理素材	光沢なし	白色点状腐食増加	全面に腐食
	全面が黒く変色		
	白色点状腐食発生		
従来法	変化なし	変化なし	全面に変色、腐食
新法	部分的に腐食発生	腐食増加	全面に変色、腐食

表4 各試料の腐食生成物量

	腐食生成物量	未処理素材との比較 <sup>+</sup>
	(mg/cm <sup>2</sup> )	
未処理素材	6.9	100
新法	4.0	58
従来法	2.8	41

※未処理材の腐食生成物量を100としたときの値

3-2 スパッタリング法による結果

3-2-1 TiN膜の形成

Tiをターゲットとして、スパッタ用アシストガスのアルゴン中に窒素を導入し、反応性スパッタリング法により黄色のTiN膜の形成を検討した。

反応ガスの窒素は、アルゴンに比べてスパッタ率が低い<sup>10)</sup>ため、窒素混合比率が増加するに従って蒸着レートは減少することが予想される。

そこで窒素混合比率をアルゴン中に容積比で0~40%混合させ、高周波電力を200および300Wの変化における、1時間蒸着の膜厚の変化を求めた。その結果を図4に示す。

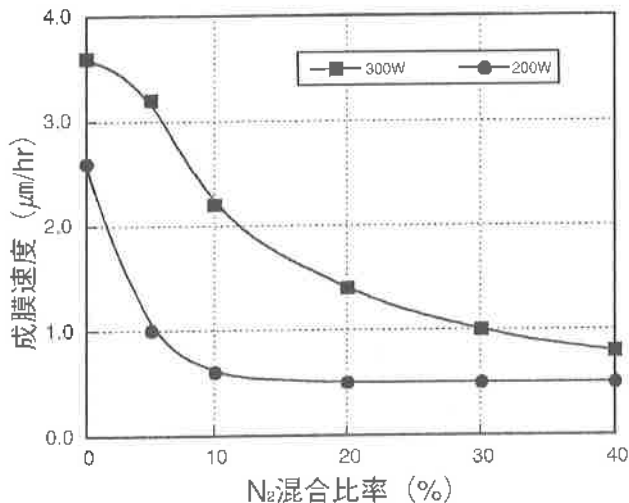


図4 窒素混合比率と成膜速度の関係

このように窒素の含有量が増加するに従い、成膜速度が減少し、窒素混合比率が40%では、RF電力200Wおよび300Wにおいて、成膜速度が約1/4と大きく減少した。

これはスパッタ率の低い窒素が増加したこと、混合した窒素が、ターゲット上でTiと反応しTiNを形成するため、スパッタに寄与する窒素が減少<sup>11)</sup>したものと考えられる。

また、この形成皮膜の色調を測色計で測定し、分光反射率によって表した。200および300Wにおける色調変化は図5、図6に示したとおりである。

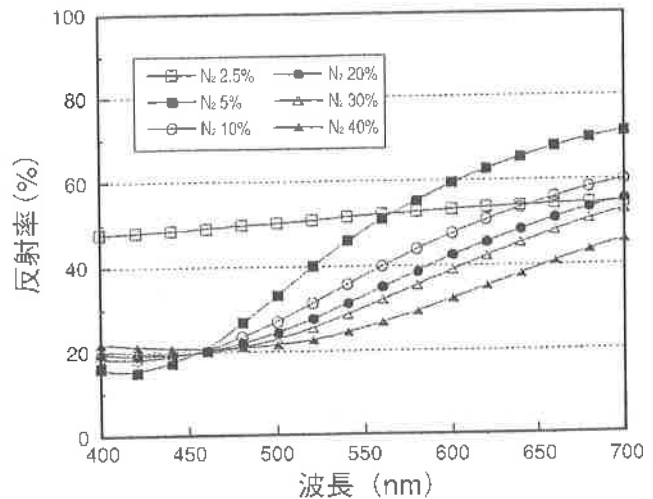


図5 200Wにおける形成皮膜の分光反射率曲線

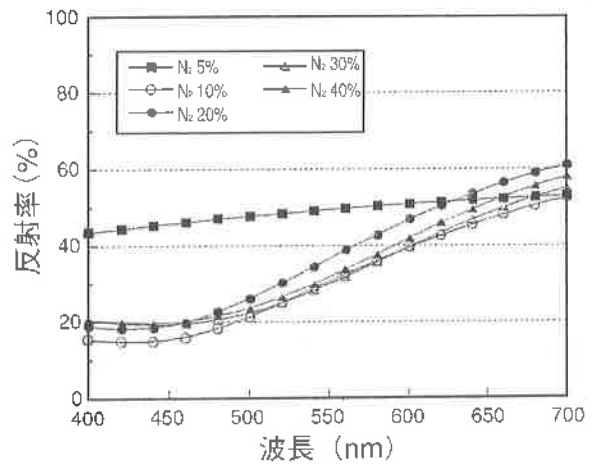


図6 300Wにおける形成皮膜の分光反射率曲線

すなわち、200Wにおける色調の変化は、窒素混合比率が増加するに従い、Tiの金属色から黄色そして茶色からこげ茶色に変化した。この中で、窒素混合比率が5%において400~450nm付近に吸収があり、550~700nm付近で反射率が大きく増加する黄色<sup>12)</sup>の皮膜が得られた。

また、300Wでは、窒素混合比率が5%においてTiの金属色であり、10%以上ではいずれもこげ茶色になった。これらの結果から、TiNの黄色色の得られる成膜条件は、高周波電力200W、窒素混合比率5%、基板温度100℃、ガス圧2Paであることが分かった。

図5で得られた200wにおける各皮膜を、XRDにより構造解析した結果を図7に示す。

図から明らかなように窒素混合比率が5%の黄色色の皮膜が、最も強いTiN (200) Ti (111) のピークが検出され、窒素混合比率の増加にともないTiNのピークが減少した。藤原<sup>13)</sup>らは同様の実験の下でXPSによる皮膜を解析した結果、黄色色からの色調の変化は皮膜中に過剰な窒素が形成されTiNのピーク強度が減少したことによるとしている。

したがって図7の結果は、明らかに窒素の過剰によるTiNのピーク強度の減少と考えることができる。

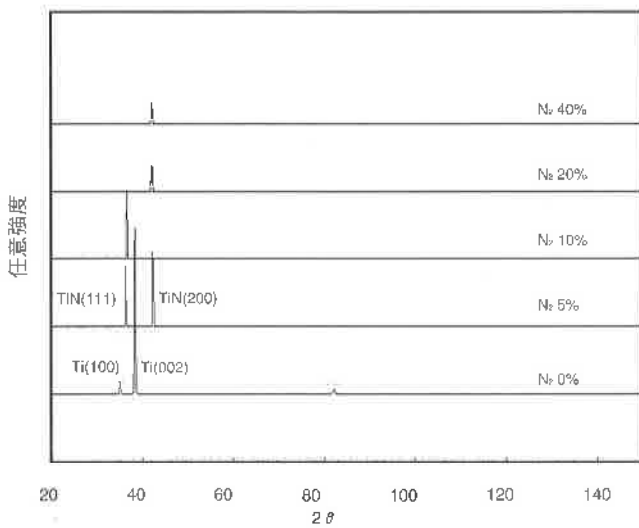


図7 窒素混合比率の変化による皮膜のXRDプロファイル

### 3-2-2 Al膜の形成

黄金色のTiN膜を形成したマグネシウム合金試験片の耐食性評価を行った。その結果、 $1\mu\text{m}$ の膜厚では24hrの塩水噴霧試験に耐えられず、全面に素材であるMgによる白色腐食が認められた。

高耐食性のTiN皮膜は、一般に $10\mu\text{m}$ 以上とされている<sup>14)</sup>。このような膜厚形成には成膜時間がかかり（今回の成膜条件では約10時間）コストが増大する。そこでまず、TiN膜の下地としてTiを形成させて耐食性効果を求めた。しかしながら、TiN/Tiの2層膜でも、高耐食性（7サイクルの耐食性）は得られなかった。

MgはAlと合金特性が良好なことから、TiとMgとの間に、あらたにAl膜の形成を試みた。Al膜は、基板温度、到達真空度および膜厚等によって表面の光沢に大きく影響される<sup>15)</sup>。

したがって、既報<sup>9)</sup>で得た良好なAl皮膜の形成条件と同様な到達真空度； $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ 、基板温度； $100^\circ\text{C}$ 、膜厚； $0.4\mu\text{m}$ によってMg上にAl膜を形成し、この表面上にTiN/Tiを形成する3層構造の皮膜を得た。この3層膜の耐食性の評価を行った結果、2層膜に比べて表面のTiNの黄金色は変化無く、良好なものであった。

### 3-2-3 深さ方向分析

3層膜を形成した試料に対し、GD-OESによる深さ方向の分析を行った。その結果を図8に示す。

図から分かるように、表面層からTiN ( $0.5\mu\text{m}$ ) / Ti ( $1.3$

$\mu\text{m}$ ) / Al ( $0.4\mu\text{m}$ ) の3層膜が明らかに形成されていることが確認された。

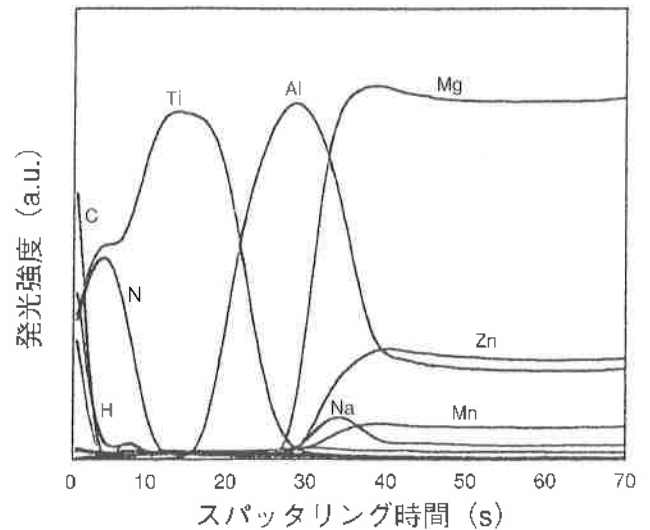


図8 形成皮膜の深さ方向分析

## 4. 結 言

Mg合金の表面処理としてクロム酸とフッ酸を使用しない、新しい化成処理法とスパッタリング法を検討した。その結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 新法による化成皮膜は、従来法による化成皮膜に比べて耐食性の向上は得られなかった。
- (2) スパッタリングによって黄金色のTiN膜が形成される条件は、高周波電力；200W、窒素混合比率5%、基板温度； $100^\circ\text{C}$ 、ガス圧；2Paであった。
- (3) TiNの黄金色皮膜は、XRDによる構造解析から窒素混合比率5%の時、最もTiN(200) TiN(110)のピークが強く検出された。
- (4) スパッタリングによる高耐食性皮膜は、TiN/Ti/Alの3層膜とすることで可能となった。
- (5) GD-OESは、化成処理膜およびスパッタリングによる皮膜の深さ方向の分析に有効であり、皮膜構造の決定が可能である。

本研究を進めるにあたり、XRD測定に協力して頂きました研究開発部 八代浩二研究員に感謝いたします。

### 参考文献

- 1) 後藤英一郎；素形材，'97，11，13 (1997)
- 2) 中内博二，上條幹人，野口裕臣；防食技術，33，10 (1984)
- 3) 高谷松文；METEC'99，特別技術講演テキスト
- 4) 日本工業規格マグネシウム合金防食処理方法J18651 (1995)

- 5) R. Paylling; Spectroscopy, 13, 36-44 (1998)
- 6) 清水健一; 表面技術, 50, 538 (1999)
- 7) K. Shimizu, G. M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson, and G. C. Wood; Surf.interfaceAnal.,27, 24 (1999)
- 8) 岡本剛・井上勝也; 新版腐食と防食, 大日本図書, 177 (1977)
- 9) 上條幹人, 勝又信行, 日原政彦; 山梨県工業技術センター研究報告, 13, 41 (1999)
- 10) 麻苺立男; 薄膜作成の基礎 (第3版), 日刊工業新聞社, 200 (1996)
- 11) 藤原英則, 広畑優子, 毛利 衛, 山科俊郎; 真空, 29, 3, 152 (1986)
- 12) 西田典秀, 横山文雄; 金属表面技術, 36, 330 (1985)
- 13) PVD・CVD皮膜の基礎と応用; 表面技術協会, 槇書店, 270 (1994)
- 14) 麻苺立男; 薄膜作成の基礎 (第3版), 日刊工業新聞社, 232 (1996)