研究論文

マグネシウム合金の実用的な表面処理技術の開発および評価（第3報）

小林　泰則[*]　内藤　隆之[**]　林　成実[*]　三浦　一真[*]　磯部　錦平[*]

Development on the Techniques for Surface Treatment of Magnesium Alloys III

KOBAYASHI Yasunori[*]，NAITO Takayuki[**]，HAYASHI Narumi[*]，MIURA Kazuma[*]and ISOBE Kohei[*]

抄　録

前報までに報告を行ってきた前処理法および化成処理法を市販材であるAZ31材および開発材であるAM50，AM60材に適用し，表面処理後に塗装を行った試験片について連続1000時間の塩水噴霧試験および30サイクルの複合サイクル試験により耐食性評価を行ったところ，良好な結果を得た。また，サイズの大きなサンプルにも処理可能な大型化成処理装置を試作開発し，開発した処理法が電動カート用の底面パネル，シートフレーム等の大型実用部品へも問題なく適用できることを確認した。

1. 緒　言

マグネシウム合金（以下，Mg合金という）は実用金属中最も軽量であり，比強度，電磁波シールド性などの長所を利用した機能性材料として有望視されている。しかし，実用金属中では活性が高く，最も腐食しやすい材料である。

大気中におけるMg合金の腐食形態は，粒界や介在物などを起点とする局部腐食[1) 2)]と考えられる。そのため現状では外装品などへの表面処理方法として塗装が不可避と考えられ，外装用表面処理法として非塗装で実用化されている例はないものと思われる。

前報[3) 4)]において，我々はAZ31およびAM50の表面処理に関してフッ酸／アルカリ処理およびアルカリ＋有機酸処理が介在物を除去する前処理方法として有効であり，さらに前処理後に水熱処理を行うことが耐食性の向上に有効であることを報告した。本報では前報にて報告した手法をAM60材に対して適用し，これまで得た結果について総括する。

なお本研究は文部科学省の委託研究「都市エリア産官学連携促進事業（発展型）【長岡エリア】マグネシウム合金の次世代型製品開発」（管理法人：(財)にいがた産業創造機構）のサブテーマ「高耐食性を有する表面処理技術の開発」（千葉工業大学：高谷松文教授，長岡技術科学大学：松原浩准教授，新潟県工業技術総合研究所）内で行われたものの一部である。

2. 実験・評価方法

2.1 使用した板材

実験にはAZ31B，AM50およびAM60の圧延板材を用いた。AZ31B材は通常の市販品（日本金属(株)製）であるが，AM材の圧延材は都市エリア事業での開発材である。以降特に断りがない場合，各種実験および試験は大きさ25 mm×60mm，厚さ 0.8mm の試験片を用いて行った。すべての条件において，試験前にアセトン中で超音波洗浄を行った。

2.2 前処理による介在物の除去

試験片に対しては前報と同様の条件で行った。

2.3 改質層の生成

試験片への化成処理は前報と同様の方法で水熱処理およびアルカリ浸漬処理を実施した。

[*] 研究開発センター
[**] 下越技術支援センター

表 1　使用材の成分分析結果

	Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu	Ni	Ca
AZ31B 規格値 (wt%) (MP1B: JIS-H4201(2005))	2.4-3.6	0.50-1.5	0.15-1.0	≦0.005	≦0.10	≦0.05	≦0.005	≦0.04
AZ31 測定値(wt%)	2.87	0.95	0.38	0.003	0.014	0.001	<0.001	<0.001
AM50A 規格値 (wt%) (MDC4: JIS-H5303(2006))	4.4-5.3	≦0.30	0.26-0.6	≦0.004	≦0.10	≦0.010	≦0.002	
AM50 測定値(wt%)	4.84	0.02	0.33	0.002	0.004	0.001	0.001	
AM60B 規格値 (wt%) (MDC2B: JIS-H5303(2006))	5.5-6.5	≦0.30	0.24-0.6	≦0.005	≦0.10	≦0.010	≦0.002	
AM60 測定値(wt%)	6.08	0.02	0.46	0.003	0.005	0.001	0.001	

2.4　塗装方法

下塗り塗装としてエポキシ樹脂系プライマーを約 18μm，上塗りとして耐候性ウレタン塗装約 13μm を実施した。

2.5　塩水噴霧試験

JIS Z2371 に従い，スガ試験機(株)製 ST-ISO-3 型試験機を用いて行った。

2.6　複合サイクル試験

複合サイクル試験はスガ試験機(株)製 CCT-1LX 型を用いて行った。試験サイクルは JASO M609-91 自動車用腐食試験方法に従い塩水噴霧 2 時間，乾燥 4 時間，湿潤 2 時間を 1 サイクルとした。

2.7　その他の分析および解析

素材成分の分析にはサーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製誘導結合プラズマ発光分光分析装置 iCUP 6300DUO を用いた。X 線マイクロアナライザーによる試験片表面の定性分析には日本電子(株)製 JXA-8100 を用いた。

3.　結果と考察

3.1　試験材の成分分析結果

実験に用いた素材の成分分析結果を表 1 に示す。表中の規格値はそれぞれ相当する JIS 規格によるものである。

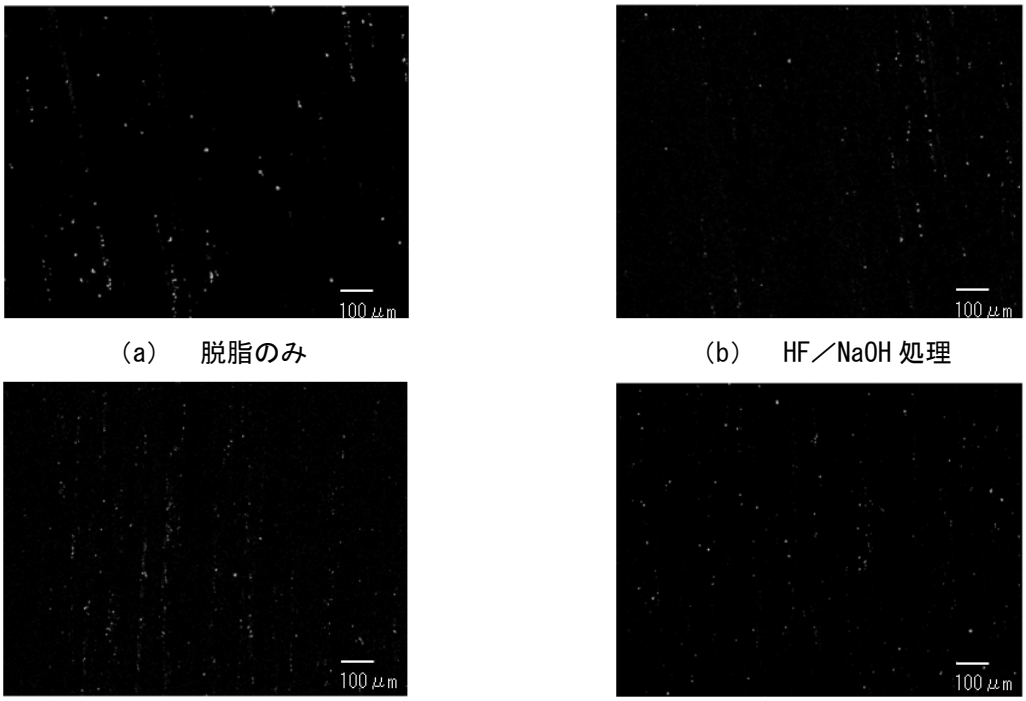
なお，AM 材の分析結果は長岡技術科学大学の松原浩准教授らによるものである。

3.2　試験片への前処理の実施と表面分析結果

開発した前処理法を適用した AZ31 試験片表面の Mnkα X 線像を EPMA にて観察した結果を図 1 に示す。図中で白色に明るく表示されている部分が Mn の kα線強度の高い部位であるため，Mn の存在量の多い部位であるといえる。図 1 の全ての図において，Mn 量の多い部位が点在している様子が確認できる。これらの点は SEM 観察および詳細な分析により Al-Mn 系の表面介在物であることが確認されている。図 1 の各図を比較すると，前処理をした試験片(b)，(c)，(d)と脱脂のみを行った試験片(a)とで白色点の数や濃度に明確な差がないことがわかる。

次に電子顕微鏡による組成像（反射電子像）を図 2 に示す。図 2(a)に示す脱脂のみを行った試験片の表面には白色の粒状の物質が点在している様子が確認できる。これを図 1(a)と比較すると，白色点の位置が図 1(a)中の一部の白色点と一致することから試験片表面にある介在物であると考えられる。一方，図 2(b)，(c)では図 2(a)で観察されるような表面介在物はなく，それが脱落した痕であると思われる痕跡が見える。図 2(d)では，大部分の介在物は除去されているものの，一部の介在物が残留している様子が確認できる。これらの傾向は AM50，AM60 材でも同様であった。

特性 X 線が測定される深さは反射電子が測定される深さよりも深いため，特性 X 線測定では表面よりも下層にある Al-Mn 系介在物も検出し



（a） 脱脂のみ　　（b） HF／NaOH 処理

（c） NaOH＋グルコン酸 Na　　（d） NaOH＋クエン酸 Na

図 1 前処理した AZ31 試験片の Mnk α X 線像

ていたため差が出なかったが，組成像観察では測定領域が浅いため，最表面にある介在物が除去されていることが確認できたものと思われる。

以上により，処理方法により除去能力に差はあるものの開発した前処理により Mg 合金表面の介在物が除去されていることが確認できた。

3.3 前処理した試験片の耐食性試験結果

前処理を実施した試験品の複合サイクル試験結果を図 3 に示す。複合サイクルは 30 サイクル実施した。サンプル周辺部はマスキングテープで保護している。図 3 から，脱脂のみの条件では AZ31 は全面腐食，AM50，AM60 材は全面的に変色しているものの腐食生成物の全面的な発生は見られず，部分的に腐食が進行していることがわかる。

一方，前処理を実施した試験片については，AZ 材については腐食生成物の発生が抑制されており，前処理による耐食性の向上が確認できる。AM 材については，前処理を行ったものとそうでないものとで明確な違いは確認できなかった。

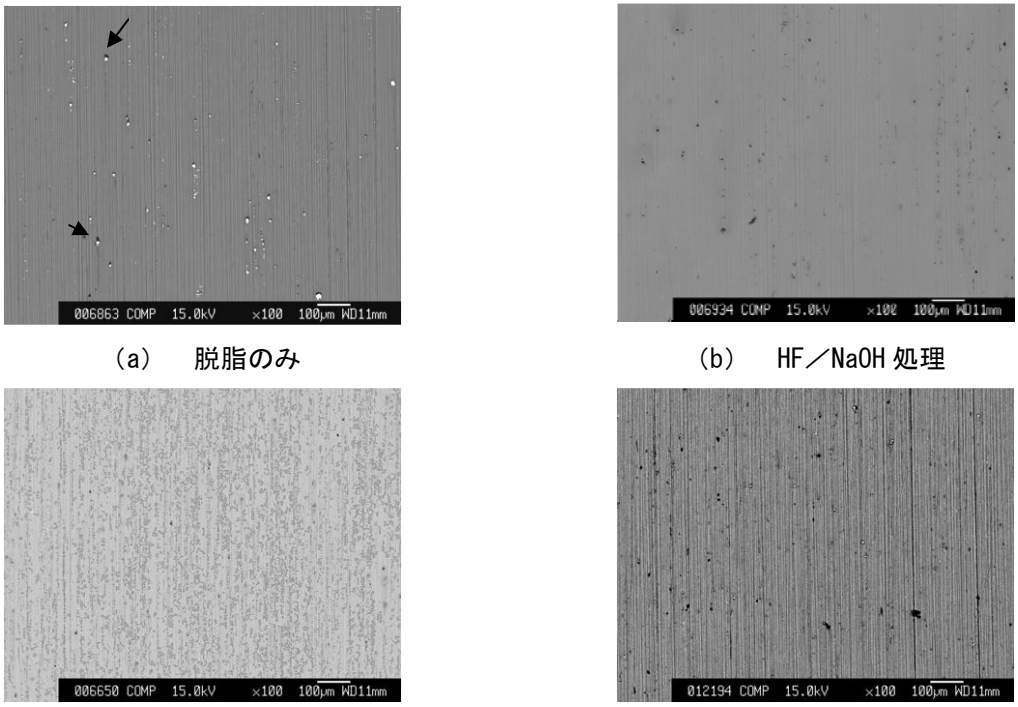
これは AM 材では表面介在物の除去が耐食性の向上に寄与していない可能性を示しているか，あるいは AM 材は素材自体の耐食性が高いため，介在物除去の効果を確認するためには今回行った試験サイクル数では不足していた可能性も考えられる。

以上の結果から，AZ31 材においては前処理により耐食性の向上が確認された。

3.4 試験片への化成処理の実施と表面分析・耐食性試験結果

化成処理品に複合サイクル試験を実施した結果を図 4 に示す。試験片の周辺部はマスキングテープで保護している。図 4 において，脱脂のみを行った AZ31 材は 30 サイクル後に全面腐食の状態になっているが，化成処理の実施により，腐食形態が全面腐食から局部腐食に変化しているのが確認できる。これは化成処理により生成した改質層により耐食性が向上していることを示している。AM 材は脱脂のみの場合は 30 サイクル後でも局部腐食を示しており，化成処理を実施した場合は変色は見られるものの，明確な腐食生成物は確認できない状態であった。

また，水熱処理とアルカリ浸漬処理を比較す



（a） 脱脂のみ　　（b） HF／NaOH 処理

（c） NaOH＋グルコン酸 Na　　（d） NaOH＋クエン酸 Na

図 2　前処理した AZ31 試験片の電子顕微鏡組成像（反射電子像）

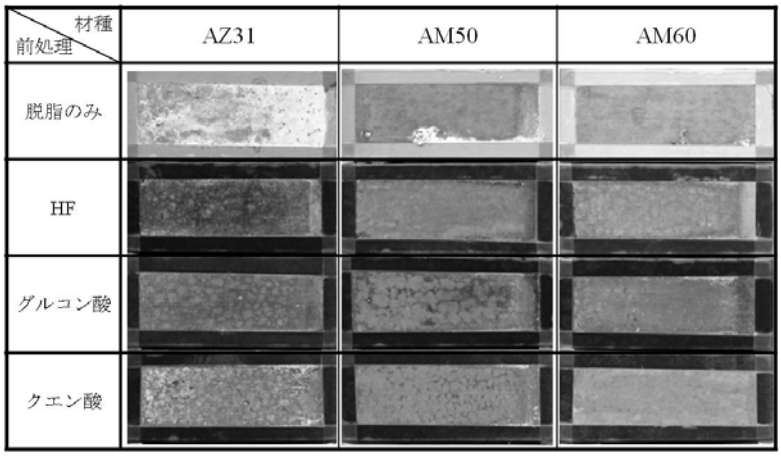


図 3　前処理した試験片の複合サイクル試験結果

ると，すべての材種においてアルカリ浸漬処理品の方が水熱処理品に比べて孔食部以外の部位での変色の度合いが少なくなる傾向が見られた。

以上の結果から，化成処理による大幅な耐食性の向上が確認できた。

3.5　塗装品の耐食性試験結果

塗装品に連続 1000 時間の塩水噴霧試験を行った結果を図 5 に示す。試験はクロスカットを行ったものと行わなかったものに対して行った。図からわかるように，クロスカットを行わなかった試験片については，すべてのサンプルに対して腐食やふくれ等の異常は見られなかった。一方，クロスカットした試験片については，AZ31 材では前処理や化成処理を行ったものと行わなかったものでクロスカット部およびその周辺での腐食生成物の量に若干の差が出ていることがわかる。また，AM 材においてはクロス

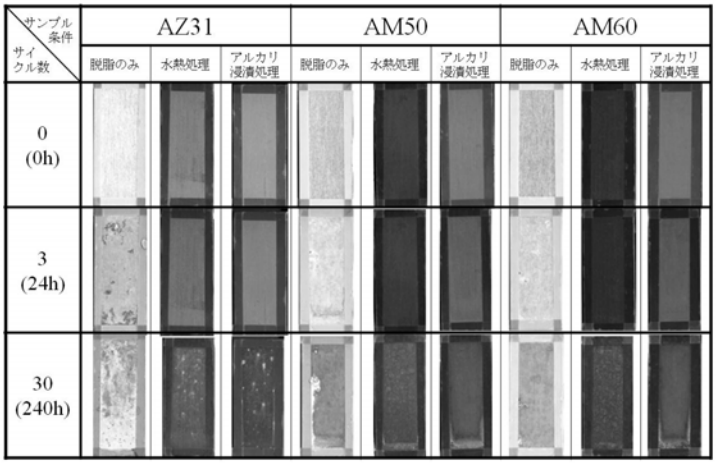


図 4　化成処理した試験片の複合サイクル試験結果

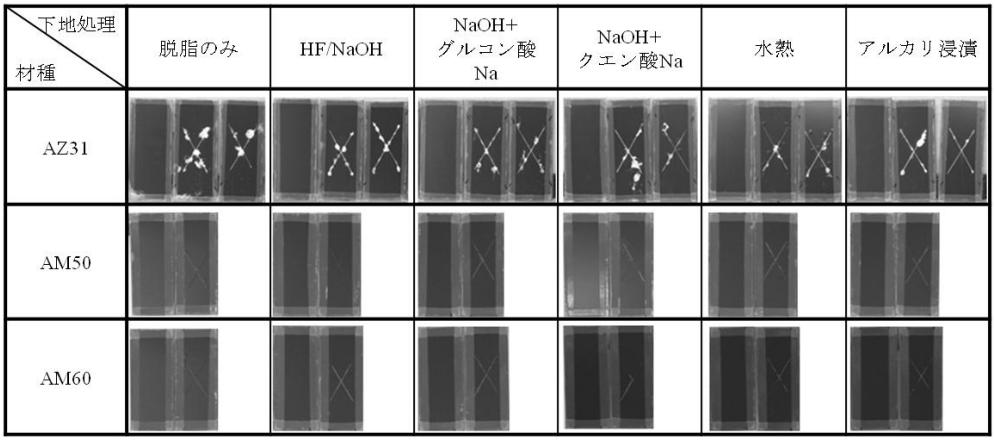


図 5　塗装した試験片の塩水噴霧試験結果

カットしたものでもクロスカット部やその周辺でも明確な腐食生成物の発生が認められず，前処理や化成処理の有無でも明確な違いが見られなかった。これは AM 材は素材自体の耐食性が高いため，介在物除去の効果を確認するためには今回行った試験時間では不足していた可能性が高いと思われる。

以上の結果から，AZ31 材においては前処理および化成処理の塗装下地としての有効性が示された。

3.6　大型化成処理装置の試作開発と大型実用部品への処理結果

化成処理は大型製品の処理において，陽極酸化と比較して設備やランニングコストの面で優位である。大きな製品を陽極酸化処理する場合，その大きさに対応した電流を流せる電源が必要となり電力コストも嵩むが，本研究にて開発した化成処理法では，製品の大型化に伴うコスト増が陽極酸化に比べて少なくて済む。

そこで開発した化成処理法の大型製品への適応性を確認するために，大型化成処理装置の試作開発を行い，電動カート用の大型実用部品への処理試験を行った。

開発した大型化成処理装置の概観を図 6 に示す。本処理装置により最大 550×400 ϕ 程度のサイズの製品の処理が可能である。

図 7 に実際に化成処理を行った電動カート用部品を示す。それぞれ成形後に酸洗処理，その後水熱処理を行ったものである。(a)のテトラボードは AZ31 材，(b)のシート座面部品はパイプ部が AZ31 材，板部は AM60 材である。図のように，大型の成形部品に対しても均一に処理できることが明らかとなった。

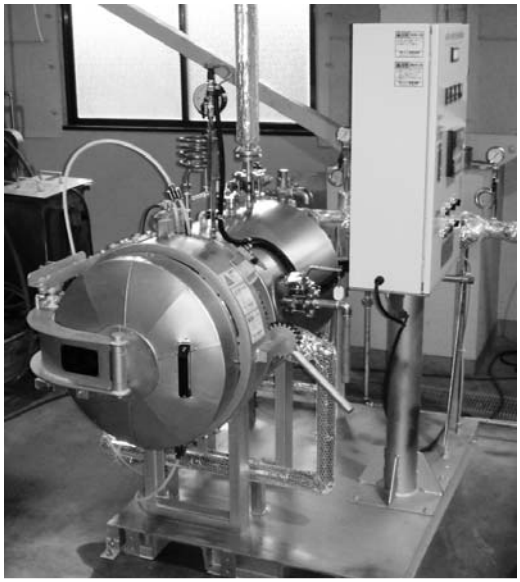
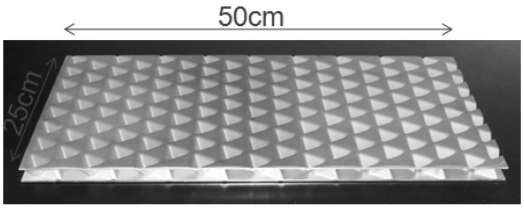
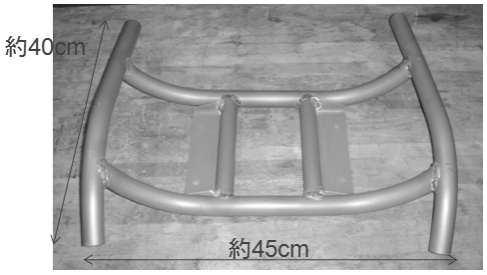


図 6　大型化成処理装置の外観



（b）　テトラボード



（a）　シート座面

図 7　化成処理した電動カート用部品

4. 結　　言

（1）前処理により表面の介在物が除去されていることを確認した。また AZ31 においては前処理により耐食性が向上していることを確認した。

（2）化成処理により改質層が生成し，耐食性が向上していることを確認した。

（3）塗装したサンプルに対して塩水噴霧連続 1000 時間を実施し，十分な耐食性を持つことを確認した。AZ31 材においては前処理および化成処理が塗装の下地処理として耐食性の向上に寄与していることがわかった。

（4）大型化成処理装置の試作開発を行い，大型実用サンプルに対して問題なく処理が行えることを確認した。

参考文献

1）寺脇翼，山本厚之，椿野晴繁，軽金属，57，2007，p269.

2）O. Linder，J. E. Lein，T. Kr. Aune and K. Nisancioglu，*Corrosion*，45，1989，p741.

3）内藤隆之ほか，“Mg 合金の実用的な表面処理技術の開発および評価（第 1 報）”，工業技術研究報告書，No.37，2008，p76.

4）小林泰則ほか，“Mg 合金の実用的な表面処理技術の開発および評価（第 2 報）”，工業技術研究報告書，No.38，2009，p32.