研究論文

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）

小林　泰則[*]　内藤　隆之[**]　林　成実[*]　五十嵐　晃[*]　三浦　一真[*]　磯部　錦平[*]

Development on the Techniques for Surface Treatment of Magnesium Alloys Ⅱ

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

抄　録

前報にて報告した手法を AM50 材に対して適用するとともに，アルカリ浸漬処理法の開発，ゾル - ゲル法によるシリカコーティング法の適用，カップ状の成形物への開発法の適用，開発法に塗装を施した試験品の 1000 時間塩水噴霧試験および表面処理・腐食の有無による材料強度の変化に関する検討を行った。その結果，塗装品について塩水噴霧試験 1000 時間を達成するとともに，開発した表面処理法の有効性を確認することができた。

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。そのため耐食性を付与する表面処理方法は JIS H8651 をはじめ，最近の特許出願動向においても環境負荷低減を目的とした有害物フリーの処理方法が種々提案されている[1)]が，未だ開発途上にある。

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[2) 3)]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。

一方，強度部品への応用に際しても Mg 合金の腐食性の高さが問題として取り上げられる機会は多いが， Mg 合金における腐食の発生が材料強度に与える影響について検討を行った研究はほとんどないのが実情である。

前報[4)]において，我々は AZ31 マグネシウム合金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で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 AM50 材に対して適用した結果について報告するとともに，アルカリ浸漬処理，ゾル - ゲル法によるシリカコーティング法の開発，カップ状の成形物への開発法の適用，開発法に塗装を施した試験品の 1000 時間塩水噴霧試験結果および表面処理・腐食の有無による材料強度の変化に関する研究結果について報告する。

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

*　研究開発センター
**　下越技術支援センター

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およびAM50A（相当）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，AM50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25mm×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

前報にて報告したフッ酸/アルカリ処理，グルコン酸ナトリウム+アルカリ処理に加えて，クエン酸ナトリウム+アルカリ処理を実施した。処理条件は前報と同様の条件で行った。

2.3 改質層の生成

水熱処理は前報と同様の方法[4]で実施した。アルカリ浸漬処理は水熱処理と同じ設備を用いてアルカリ水溶液内に試験片を浸漬させた状態で加圧・加熱処理を行った。

2.4 ゾル - ゲル法によるシリカコーティング

ゾル - ゲル法は溶液から出発して主に金属酸化物の多孔質ゲルやガラスなどを作る材料合成法であり，バルク体からコーティング膜まで幅広い形態のものが作成可能である。出発原料としては金属アルコキシドが使われる例が最も多く，これに加水分解用の水，溶媒としてアルコール，触媒として酸または塩基が加えられる。これらの原料を混合後，加水分解と重合反応によって溶液がゾル化し，さらに反応が進むとゲル化する[5)~8)]。

本研究では出発原料をテトラエトシキシシラン($Si(OC_2H_5)_4$)とし，溶媒としてエタノール，触媒として塩酸を使用し，ディップコーティング法によるシリカ薄膜の製膜を試みた。

2.5 カップ状成形品への開発法の適用

成形温度225℃，絞り比3，内径40mmの条件にて成形された深絞り成形品に対して前処理および改質処理を実施，塩水噴霧試験100時間を実施し，耐食性を評価した。

2.6 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を約13μmを実施した。

2.7 表面処理・腐食の有無による材料強度の変化

AZ31材を用いて本研究にて開発した表面処理を実施したものと実施していないJIS13B号引張試験片を作製し，(株)島津製作所製精密万能試験機AG-250KNIにて引張試験を実施し，それらの試験結果の比較を行った。

また同様の試験片について塩水噴霧試験を24時間実施して表面を腐食させた前後での材料強度の変化を解析した。

2.8 塩水噴霧試験

本研究における耐食性の評価は全て塩水噴霧試験にて行った。試験はスガ試験機(株)製ST-ISO-3型試験機を用いて行った。

2.9 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。グロー放電発光分光法(GD-OES)による皮膜の深さ方向の元素分析はHORIBA Jobin Yvon製GD-Profiler2にて行った。

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)	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)	4.4-5.4	≦0.22	0.26-0.6	≦0.004	≦0.10	≦0.010	≦0.002	
AM50 測定値(wt%)	4.95	-	0.23	0.006	-	0.002	0.002	

3.　結果と考察

3.1　使用材の成分分析結果

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，AM50 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　前処理による介在物の除去および改質層の生成

図 1 に各種の前処理および改質処理を行った試験片および塩水噴霧試験（連続 24 時間）を行った後の外観を示す。図中の白丸は目視にて確認できた孔食点を示している。素材のままの状態では AZ31 材，AM50 材ともに全面腐食的な挙動を示しているが，水熱処理およびアルカリ浸漬処理を行った試験片については全面腐食的な挙動は示さずに孔食が発生するという局部腐食的な挙動を示している。これは表面処理によって耐食性のある皮膜が生成したため全面腐食せず，生成した皮膜の欠陥部などの局部的に耐食性の劣る部分から腐食が進行したためであると考えられる。

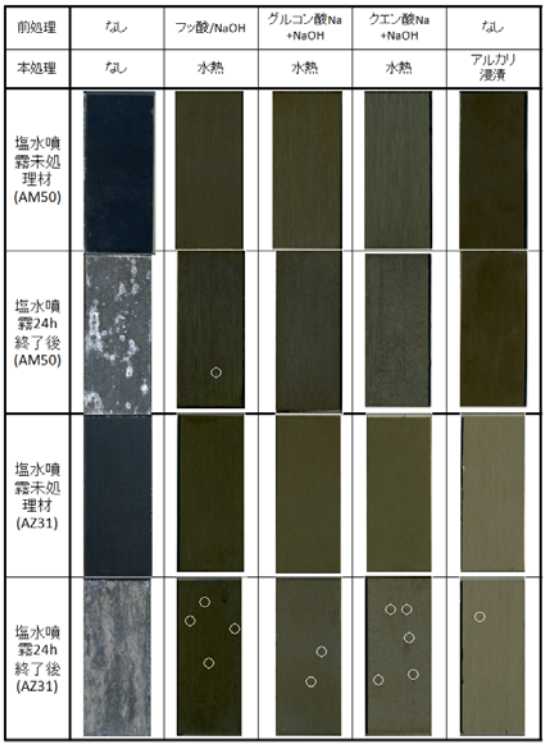


図 1　各種表面処理後の外観と塩水噴霧試験結果

なお，一部の条件においては全面的に変色している様子が見られたが，明らかな腐食生成物の生成は確認できなかった。AZ31 材については，発生した孔食の数に前処理法によって差が現れ，アルカリ浸漬処理において発生した孔食点の数が最も少なかった。

ここで図 2 に AZ31 材について，素材のまま，水熱処理およびアルカリ浸漬処理を行った場合の試験片表面の Al，Mn，Zn の EPMA 定性分析結果を示す。図 2 から，水熱処理およびアルカリ処理を行った試験片では Al，Mn，Zn の分析値が素材のままのものに比べて大きく低下していることがわかる。これは表面処理によって，表面近傍にあるそれらの成分が溶出・除去されていることを示している。この結果から，これらの処理によって，素材表面にある介在物が除去されている可能性が考えられる。

また，図 3 に水熱処理を行った試験片(a)とアルカリ浸漬処理を行った試験片(b)の表面からの

深さ方向の元素分布解析結果を示す。

なお，成分によって含有量に大きな差があるため，表示の都合上適当な係数を乗じてある。図 3 において示されている含有量および表面からの深さの数値はおおよその値である。図 3 から，どちらの結果においても 15～25μm の深さで組成が大きく変化しているのが確認できるが，その地点が表面処理によって生成した改質層と素材との境界点である。これらの結果を比較すると，生成皮膜中のアルミ濃度が水熱処理品に比べてアルカリ浸漬処理では低くなっていることが分かる。

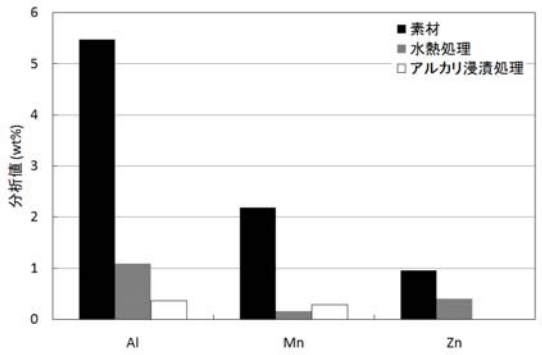
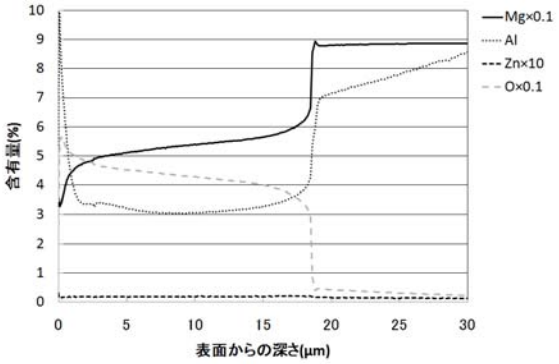
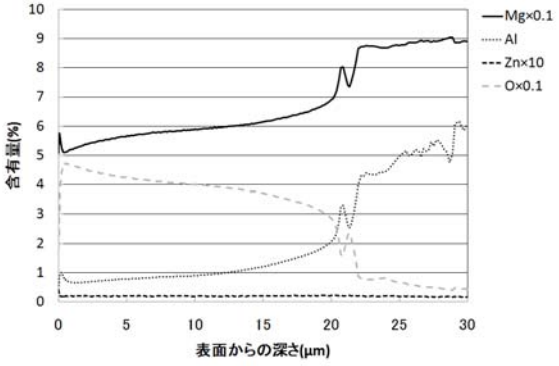


図 2　試験片表面の EPMA 定性分析結果



(a) 水熱処理



(b)アルカリ浸漬処理

図 3　GD-OES による深さ方向分析結果

AM50 材の表面処理品について連続 100 時間の塩水噴霧試験を行った試験片を図 4 に示す。図中の白丸は孔食の発生部位を示しており，周辺部はマスキングテープにてマスキングを行っている。図 4 からわかるように，100 時間噴霧後にはすべての条件において孔食が発生し，その数が少ない順にアルカリ浸漬処理，グルコン酸＋水熱処理，フッ酸＋水熱処理，水熱処理のみ，クエン酸＋水熱処理の順となった。

3.3　ゾル - ゲルコーティングによる耐食性の向上

図 5 にアルカリ浸漬処理後にゾル - ゲル法によってシリカコーティングした試験品に対し，100 時間の塩水噴霧試験を実施した結果を示す。

なお，本節にて実施したアルカリ浸漬処理の

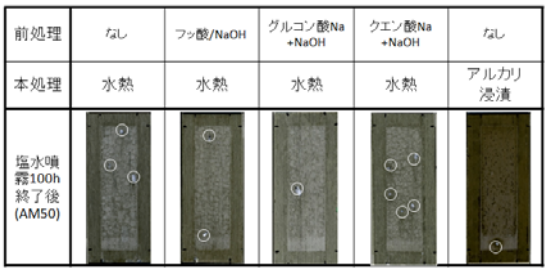


図 4　連続 100 時間塩水噴霧結果(AM50)

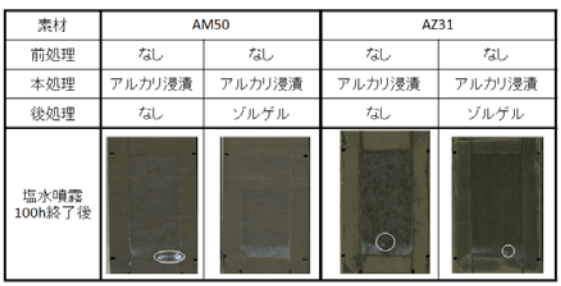


図 5　ゾル - ゲルコーティングした試験片の連続 100 時間塩水噴霧試験結果

処理時間は図 1，4 に示したものの半分とした。図 5 において，ゾル - ゲルコーティングをしたものとしてないものを比較すると，AZ31 材については明確な違いがないが，AM50 材については孔食の発生の有無という形で差が現れた。図からわかるように，AM50 材については，アルカリ浸漬処理にゾル - ゲルコーティングした場合，変色は見られるものの目視での孔食は確認されなかった。図 4 の結果と比較すると，AM50 材についてはゾル - ゲルコーティングとアルカリ浸漬処理を組み合わせることで，2 倍の処理時間をかけた水熱処理と同等以上の耐食性を実現することができることがわかった。

3.4　カップ状成形品への適用

AZ31 材および AM50 材について，カップ状の成形品に対して表面処理を行い，塩水噴霧試験（100 時間）を行った結果について図 6 に示す。写真からわかるように，凹凸部にも一様に改質層が生成していることがわかる。

また，塩水噴霧試験結果から，上部の平坦部と垂直に立ちあがった側面部で腐食の進み方に差があるものの，大まかに見て平板の試験片を用いた結果とほぼ同等の耐食性が得られていることがわかった。

3.5　塗装品への塩水噴霧試験

塩水噴霧試験結果の一覧を図 7 に示す。1 条

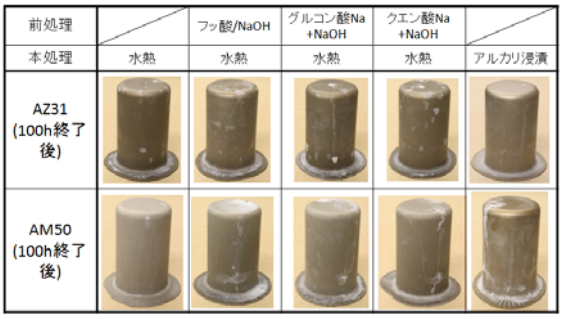


図 6　成形品の塩水噴霧試験結果

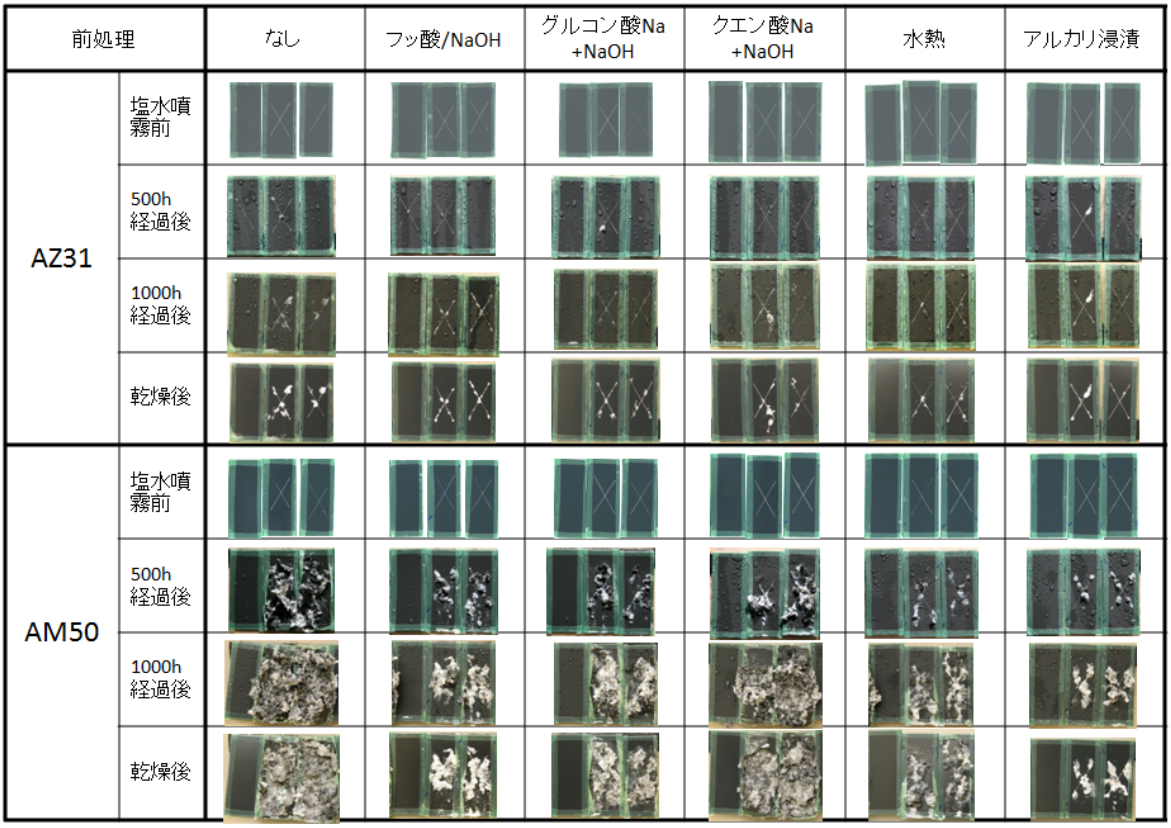


図 7　表面処理＋塗装品の連続 1000 時間塩水噴霧試験結果

件に対するサンプル数は 3 枚とし，そのうち 2 枚に対してクロスカットを実施した。試験片の周辺部はメッキ用マスキングテープにてマスキングした。AZ31 材，AM50 材ともにクロスカットを実施しなかったサンプルについては 1000 時間塩水噴霧後も腐食は発生しなかった。クロスカットを施したサンプルについては，AZ31 材については大きな膨れは発生せず，比較的良好な結果を示した。一方，AM50 材のクロスカット品については，前処理の有無や前処理法によって腐食や塗膜剥離の程度に有意の差が現れた。図からわかるように下地処理をしていないものが最も腐食が激しく，続いて腐食の程度が激しい順にクエン酸処理，グルコン酸処理，フッ酸処理，水熱処理，アルカリ浸漬処理となった。このように本研究にて開発した前処理法および改質法は塗装の下地処理としても有効な手法であることが示された。

3.6　表面処理の有無および腐食の有無による材料強度の変化に関する研究

表面処理の有無による引張試験結果の違いを図 8 に，塩水噴霧試験前後での引張試験結果の違いを図 9(a)～(c)に示す。(a)は素材，(b)は水熱処理したもの，(c)はアルカリ浸漬処理したものの結果である。これらの結果は弾性変形域においてはほぼ同様の結果であったので，塑性変形域の部分のみを示してある。

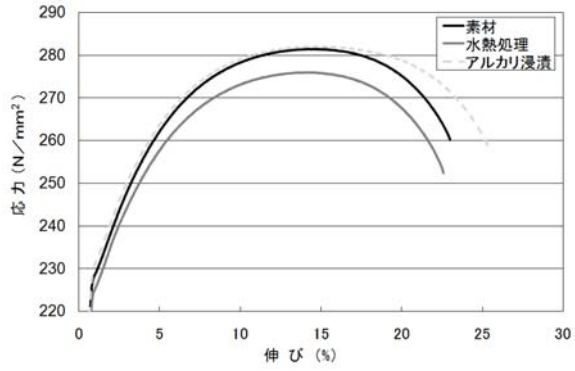
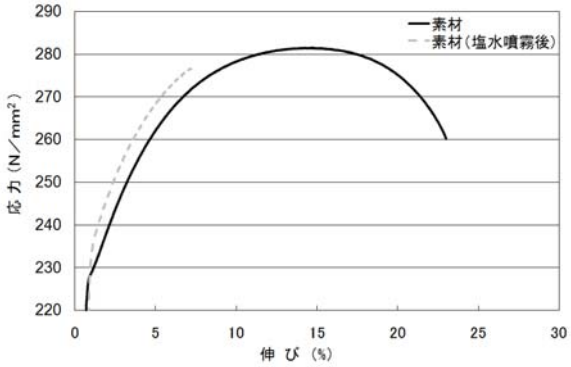
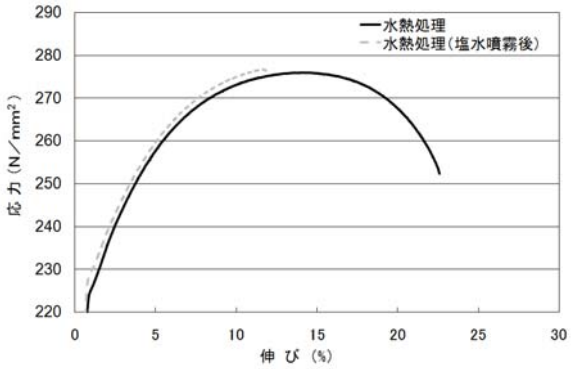


図 8　表面処理の有無による引張試験結果の違い

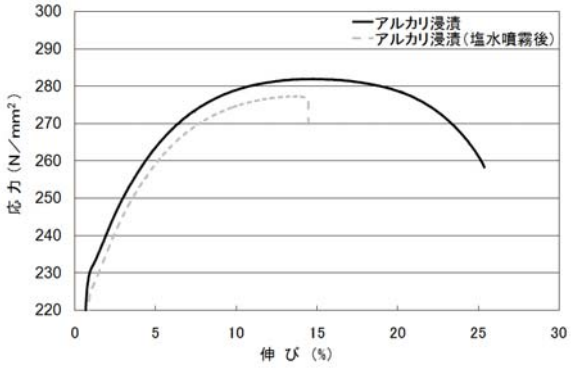
また，得られた強度および伸びの一覧を表 2 に示す。図 8 からわかるように，表面処理の前後では伸びおよび強度に大きな違いは見られなかった。一方，図 9 に示されるように，塩水噴



(a) 素材



(b) 水熱処理



(c) アルカリ浸漬処理

図 9　塩水噴霧の前後による引張試験結果の違い

表 2　引張試験結果一覧

前処理条件等 / 結果	塩水噴霧前			塩水噴霧後		
	素材	水熱処理	アルカリ浸漬	素材	水熱処理	アルカリ浸漬
最大強さ (N/mm²)	281	276	282	277	277	277
最大伸び (%)	23	23	25	7	12	14

霧試験を実施したものは表面処理の有無や種類にかかわらず，その前後で強度に大きな差が見られなかったが，塩水噴霧後は塩水噴霧前に比べてすべての場合において伸びが低下した。塩水噴霧後の試験片表面を観察すると，素材のものについては全面腐食的に腐食していたが，表面処理をしたものは目視にて何点かの孔食点が観察されている。塩水噴霧試験後ではすべての場合において伸びが低下していたことから，塩水噴霧試験によって表面が腐食して何らかの形で表面に形状的な不均一が生じ，それが破壊の起点となったため伸びが低下した可能性が考えられる。

4. 結　　言

（1） 前報にて報告した前処理法および表面改質法を AM50 に適用し，その有効性を確認した。

（2） 従来法と比較して処理工程・時間を短縮させた新規の前処理法および改質法を開発した。

（3） アルカリ浸漬処理とゾル - ゲルコーティングを組み合わせることで，AM50 材において塩水噴霧試験 100 時間で無孔食を達成し，水熱処理と同等以上の耐食性を達成することができた。

（4） 開発した前処理法および改質法を下地処理として塗装を施した試験品に対する塩水噴霧試験の結果，1000 時間を達成するとともに，本研究にて開発した手法が塗装の下地処理として耐食性の向上に有効な手法であることが示された。

（5） 本研究において開発した表面処理による材料強度，伸びの変化はともに確認できなかった。塩水噴霧試験実施の前後では強度の変化はほとんどなかったものの，伸びは低下した。

参考文献

1) “マグネシウム合金構造用材料の製造技術”，特許庁平成 17 年度特許出願技術動向調査報告書，（2009 年 3 月 31 日閲覧）http://www.jpo.go.jp/shiryou/pdf/gidou-houkoku/17mani_magnesium_gokin.pdf.

2) 寺脇翼，山本厚之，椿野晴繁，軽金属，57，2007，p269.

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

4) 内藤隆之，磯部錦平，三浦一真，山田昭博，小林泰則，“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.

5) 土岐元幸，“ゾル - ゲル法のやさしい概要とその用途”，表面技術，Vol.50，No.2，1999，p35.

6) 作花済夫，“ゾル - ゲル法のあらまし：ゾル - ゲル技術とその応用”，表面技術，Vol.57，No.6，2006，p2.

7) 作花済夫，“ゾル - ゲル法の科学”，アグネ承風社，1988.

8) 作花済夫，“ゾル - ゲル法の応用”，アグネ承風社，1997.