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 1 報）

内藤　隆之*，磯部　錦平**，三浦　一真**，山田　昭博**，小林　泰則***

Development on the techniques for surface treatment of magnesium alloys Ⅰ

NAITO Takayuki*，ISOBE Kohei**，MIURA Kazuma**，　YAMADA Akihiro** and KOBAYASHI Yasunori***

抄　　録

マグネシウム合金(AZ31B)の表面処理において，①フッ酸/アルカリ処理または②アルカリ+有機酸処理は前処理方法として耐孔食性の向上に有効であった。それぞれの前処理を実施した化成処理品（水蒸気を利用）は連続 86.4ks の塩水噴霧試験において腐食痕がわずかに確認される程度であり，耐食性の向上が確認できた。

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，Mg 合金に対して無塗装で耐食性のある表面処理方法は実用上あまりないと思われる。

一方，Mg 合金は活性が高いため(1)式に示すように水と容易に反応して強アルカリ性を示すとともに，その表面は不溶性の水酸化マグネシウム（以下，$Mg(OH)_2$ と略）で被覆される特徴がある。

$$Mg+2H_2O \rightarrow Mg^{2+}+2OH^-+H_2\uparrow \quad (1)$$

そこで本研究では，Mg 合金中に散在する介在物などのうち表出しているものの除去方法と水蒸気を利用した有害物フリーな化成処理方法（以下，水熱処理という）について検討した。

2. 実　　験

2.1 供試材

実験に使用した Mg 合金は AZ31B 材（日本金属㈱製）であり，化学成分を表 1 に示す。

試験片は厚さ 0.8mm の板材から 25×60mm に切りだした後，アセトン中にて浸漬脱脂を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 フッ酸／アルカリ処理（以下，前処理①法という）

試験片をフッ酸溶液（以下，HF という）に浸漬

表 1　供試材の化学成分

成分 / 項目	Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu	Ni	Ca
JIS規格値(mass%) －H4201(1種B)－	2.4-3.6	0.50-1.5	0.15-1.0	≦0.005	≦0.10	≦0.05	≦0.005	≦0.04
分析値(mass%)	2.87	0.95	0.38	0.003	0.014	0.001	<0.001	<0.001

*　　下越技術支援センター
**　　研究開発センター
***　　中越技術支援センター

後，水酸化ナトリウム溶液（以下，Na という），純水（以下，W という）に順次浸漬して乾燥した。

2.2.2 アルカリ＋有機酸処理（以下，前処理②法という）

試験片を水酸化ナトリウムとグルコン酸ナトリウムの混合溶液（以下，NaG という）に浸漬後，純水（以下，GW という）に浸漬して乾燥した。

2.2.3 水熱処理

予め純水を入れた加圧容器に試験片を置いて，定温乾燥器（ヤマト科学㈱製 DKN401）の中で加熱･加圧処理を行った。

2.3 評価方法

2.3.1 前処理工程における試験片からの溶出成分の分析

ICP 発光分光分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック㈱製 iCAP 6300 Duo View，以下 ICP と略）を用いて，表 1 に示した各成分が試験片表面から各液（HF，Na，W，NaG および GW）へ溶出した量(kg/m^2)を求めた。

2.3.2 表面分析

X 線マイクロアナライザー（日本電子㈱製 JXA-8100，以下 EPMA と略）により試験片の表面観察，元素分析およびマッピングを行った。光電子分光分析装置（日本電子㈱製 JPS-9000MC，以下 ESCA と略）により試験片表面における皮膜成分の深さ分析を行った。

2.3.3 塩水噴霧試験（以下，SST と略）

塩水噴霧試験機（スガ試験機㈱製 ST-ISO-3 型）を用いて，JIS Z2371 に準拠して行った。噴霧時間は，連続 86.4ks とした。

3. 結果および考察

3.1 前処理①法

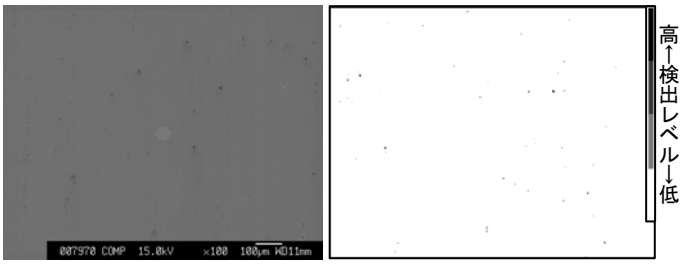
HF，Na，W 各液に浸漬させた試験片表面から溶出した各成分の ICP 分析値(kg/m^2)の結果を表 2 に示す。HF では Mg(0.041kg/m^2)の他に Al(0.002kg/m^2)と Mn(0.002kg/m^2)を検出した。このことから試験片表面では母材の溶解と同時に表出している介在物も溶解除去されているものと考えられる。また Na では Al，Mn は検出せず，W では Mg の溶出(0.001kg/m^2)のみ検出した。

表 2　試験片表面から各液へ溶出した成分の分析値

浴槽＼成分	Mg	Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu	Ni	Ca
HF (kg/m^2)	0.041	0.002	0.000	0.002	0.000	※	0.000	0.000	0.000
Na (kg/m^2)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
W (kg/m^2)	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NaG(kg/m^2)	0.015	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
GW(kg/m^2)	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

※検量線作成に失敗した（bk値>std値）

前処理①法で処理した試験片表面を EPMA にて観察した結果を図 1 に，分析した結果を図 2 に示す。一般に Mg は HF との反応で不溶性 MgF_2 を生成して，不働態膜を形成する。反射電子像では，図 1(a)に示すように試験片表面は滑らかであるものの，無数の食孔（φ10μm 程度の黒点）や微細な白点が確認できた。AZ31B には Al-Mn 系の介在物があり [2]，図 1(b)に示す Mn の分布が図 1(a)の白点と一致した。これは前処理①法では試験片表面の介在物が一部残存していることを示すと考えられる。また，無数にある食孔の成因は明らかではないが，介在物が抜け落ちたものと思われる。図 2 に示すように HF に浸漬した試験片（図中 HF）で検出した F は，Na と W に浸漬した試験片（図中 HF/Na/W）では検出できなかった。一方，O は著しい増加(2→22mass%)が確認できた。図 3 に HF で処理した試験片および前処理①法（HF から W



(a) 反射電子像（組成像）　　(b) X 線（MnKα）のマップ

図 1　前処理①法後の試験片表面

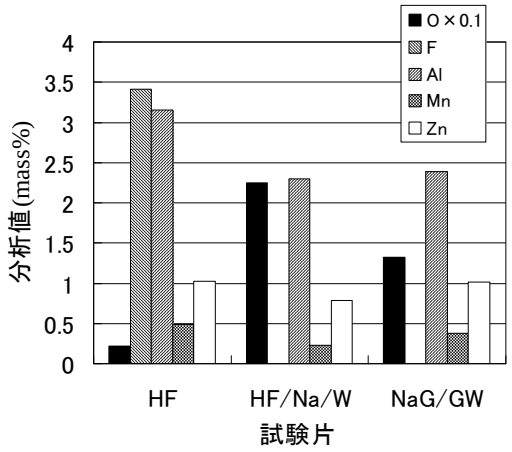


図 2　各試験片の EPMA による表面分析結果

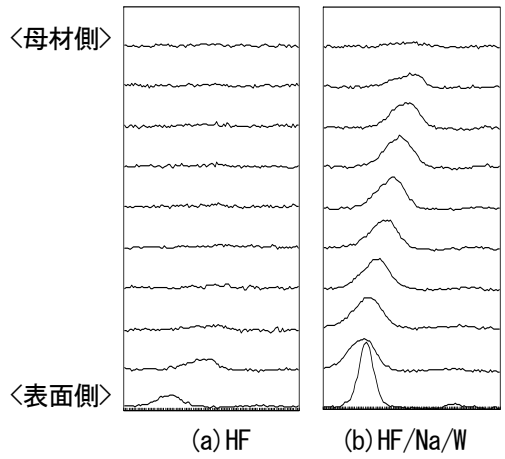


図 3　各試験片表面の酸素(O)の深さ分布

まで）で処理した試験片の各表面について ESCA 分析した結果を示す。ここでは試験片の表面側から母材側に向かって O の深さ分布を測定した。O の分布は HF の処理試験片（図 3(a)）と比較して，前処理①法（HF から W まで）の処理試験片（図 3(b)）で拡がっていることを確認できた。このことから Na と W で処理した試験片表面では、F を除去しながら主要な合金成分（Al と Zn）の溶出を抑えつつ，(1)式のような水と Mg の反応により不溶性 $Mg(OH)_2$ が生成して全面を被覆しているものと考えられる。

図 4 に前処理①法で処理した試験片の SST 結果を示す。SST 後の試験片表面は全体にかっ色を呈し，無数の腐食斑（白斑）と糸状腐食が確認できた。図 5 にかっ色部，白斑部および糸状腐食部の EPMA 分析結果を示す。かっ色部，糸腐食部と白斑部で化学組成の相違が確認できた。かっ色部は図 2 の HF/Na/W（前処理①法による処理表面）と同様な傾向となり，表面を一様に腐食しているものと考えられる。糸腐食部は粒界に沿って成長 [2] し，かっ色部，白斑部とくらべて Cl の濃縮と考えられる数値の上昇が認められた。白斑部は Al，Mn と Zn が検出されず，Mg の優先的な溶出と(1)式のような水と Mg の反応により $Mg(OH)_2$ の生成が起こっていると考えられる。糸腐食部と白斑部は皮膜の欠陥（図 1(a)で確認される介在物や黒点状の食孔等）を起点として，皮膜と母材の電位差腐食により生成したものと考えられる。このことから皮膜の欠陥を軽減することが耐孔食性向上に有効である。

3.2　前処理②法

NaG，GW 各法に浸漬させた試験片表面から溶

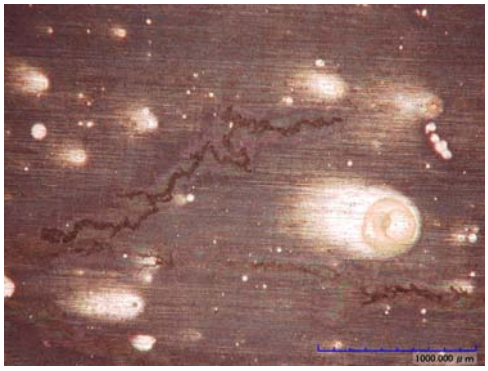


図 4　前処理①法試験片の SST 結果

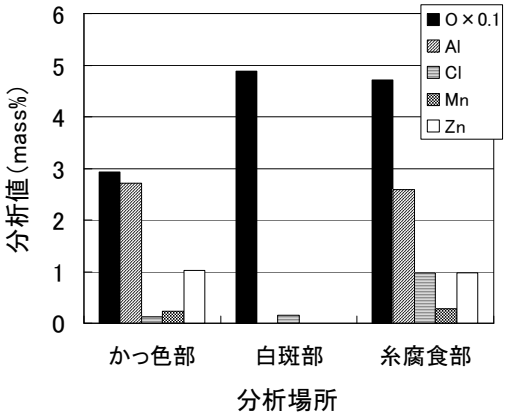
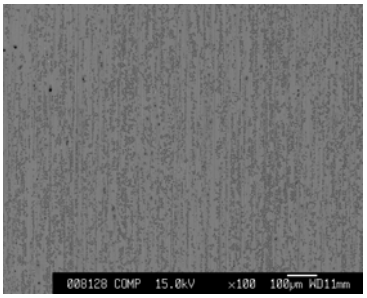


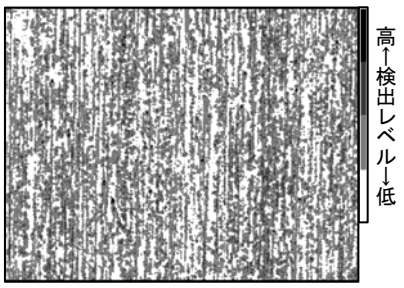
図 5　SST 後の前処理①法試験片の EPMA による表面分析結果

出した各成分の ICP 分析値(kg/m^2)の結果を表 2 に示す。NaG では Mg(0.015kg/m^2)の他に Al(0.001 kg/m^2)が検出し，Zn と Mn は検出しなかった。各元素の溶出量は相対的に前処理①法と同様な傾向を示したことから，前処理②法でも前処理①法と同様に表面の介在物が除去されていると考えられる。GW では Mg の溶出(0.001kg/m^2)のみ検出した。

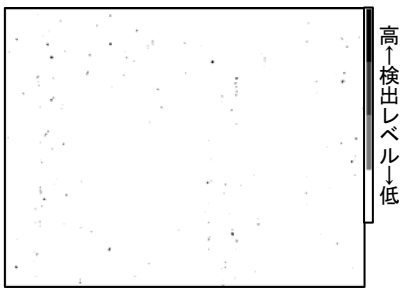
前処理②法で処理した試験片表面の EPMA 分析した結果を図 6 に示す。グルコン酸は一般に金属の酸性型洗浄剤の主剤としてアルカリ液中で使用されている強力なキレート剤である。図 6(a)に示すように試験片表面は無数の食孔（φ10μm 程度）が確認でき，前処理①法（図 1(a)）とは明らかに異なっていた。この食孔は図 6(b)に示すように O の分布と一致していた。また，図 6(c)に示すように Mn の分布も確認でき，前処理②法でも試験片表面の介在物が一部残存していることがわかった。また，食孔（図 6(b)）の成因は明らかではないが，材料を構成しているα固溶体と Mg-Al 化合物（$Mg_{17}Al_{12}$：β相）の電位差[3]等がグルコン酸との反応性に関与して，Mg の不均一な溶出を起こしているものと思われる。また図 2 に示すように前処理②法の試験片（図中 NaG/GW）で検出した O は，前処理①法の試験片（図中 HF/Na/W）と比較して減少していること(22→13mass%)がわかった。このことから前処理②法による試験片表面では，グルコン酸による不均一な Mg の溶出を伴いながら(1)式のような $Mg(OH)_2$ の生成により全面を被覆しているもの考えられる。



(a) 反射電子像（組成像）



(b) X 線（O Kα）マップ



(c) X 線（MnKα）マップ

図 6　前処理②法後の試験片表面

図 7 に前処理②法で処理した試験片の SST 結果を示す。SST 後の試験片表面は大きく 2 つの領域に分かれた。図 7(a)の点線より左側は全体にかっ色を呈し，微細な腐食斑（白斑）が無数確認できた領域（以下，領域 A という）であり，一方図 7(a)の点線より右側は全体に明るい灰色を呈し，腐食斑（白斑）と糸状腐食が混在した領域（以下，領域 B という）である。領域 A（図 7(b)）のかっ色部（点線囲み）と白斑部（矢印）の EPMA 分析結果を図 8(a)に示す。かっ色部は図 2 の NaG/GW（前処理②法による処理表面）と同様な傾向となり，

(a) 試験片全体

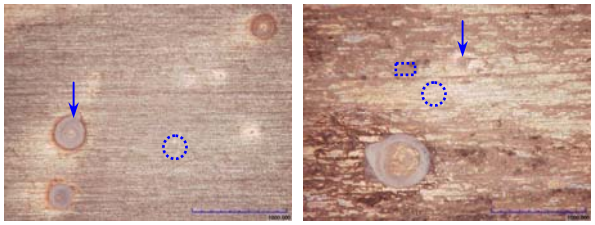
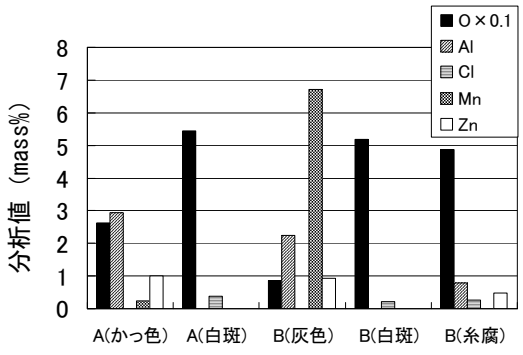
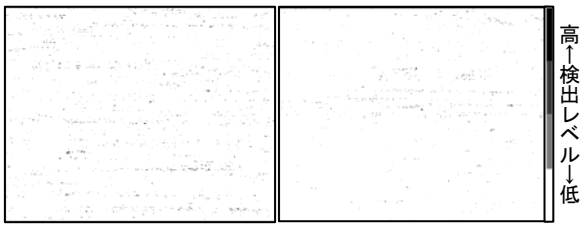

(b) 領域 A 拡大　(c) 領域 B 拡大

図 7　前処理②法試験片の SST 結果
（矢印と点線囲みは分析場所）



(a) 表面各部分の分析



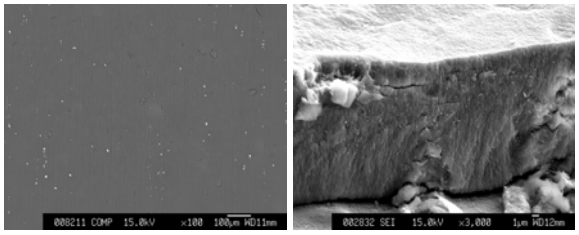
(b) 領域 A 拡大部分の X 線(MnKα)ﾏｯﾌﾟ　(c) 領域 B 拡大部分の X 線(MnKα)ﾏｯﾌﾟ

図 8　SST 後の前処理②法試験片の EPMA による表面分析結果

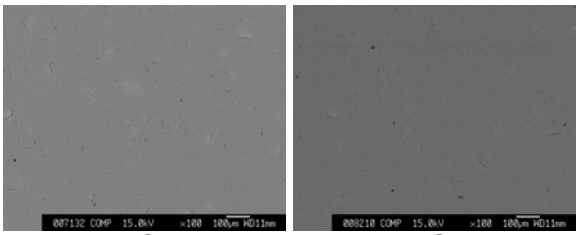
表面が一様に腐食しているものと考えられる。白斑部は Al，Mn と Zn が検出されず，Mg の優先的な溶出と(1)式のような水と Mg の反応により $Mg(OH)_2$ の生成が起こっていると考えられる。このことから領域 A の腐食状態は前処理①法と同じ傾向であった。領域 B（図 8(c)）の灰色部分（点線丸囲み），白斑（矢印）および糸状腐食部分（点線四角囲み）の EPMA 分析結果を図 8(a)に示す。灰色部分は図 2 の NaG/GW と比較して，Mn に著しい変化(0.4→6.7mass%)が認められた。一方，白斑部は領域 A の白斑部と，糸状腐食部は図 5 の糸腐食部とそれぞれ同様な傾向が認められた。図 8(b), (c)に領域 A と B について Mn の分布を示す。均一に腐食されていると考えられる領域 A のかっ色部と領域 B の灰色部では，同様な傾向が認められた。このことから，2 つの領域の成因は試験片表面に残存している介在物（腐食の起点）と O の不均一な分布（図 6(b)）によると考えられる。

3.3　水熱処理

前処理①または②法を行わずに水熱処理をした試験片表面について EPMA 分析した結果を図 9(a), (b)，図 10，および図 11(a)に示す。図 9(a)で示すように試験片表面は全体的に滑らかであるが，皮膜の欠陥としてところどころに無数の白点，数十μm 程度の陥没状剥離痕および亀裂が認められた。また図 9(b)で示すように皮膜は 10μm 程度の緻密な構造の膜であることがわかった。図 10 で示すように皮膜表面では O が著しく検出されており，(1)式で示したような反応により $Mg(OH)_2$ を主体とした皮膜が厚く生成したものと考えられる。また，図 9(a)で認められる白点は図 11(a)で示すように Mn の分布と一致しており，皮膜表面で介在物の混在が確認できた。



(a) 脱脂のみの場合 反射電子像(組成像)　(b) 脱脂のみの場合 二次電子像(皮膜断面)



(c) 前処理①法の場合 反射電子像(組成像)　(d) 前処理②法の場合 反射電子像(組成像)

図 9　水熱試験片の電子顕微鏡観察

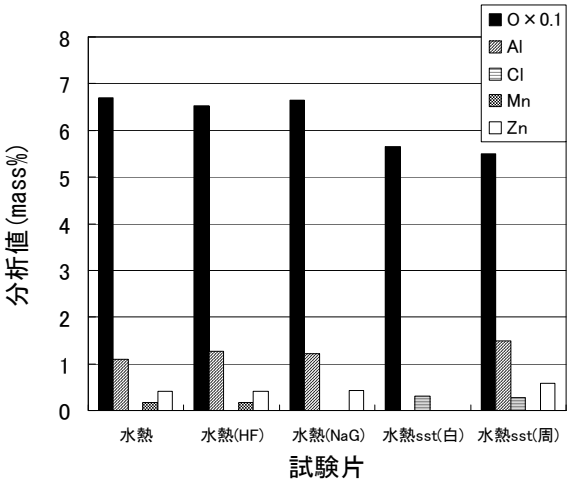
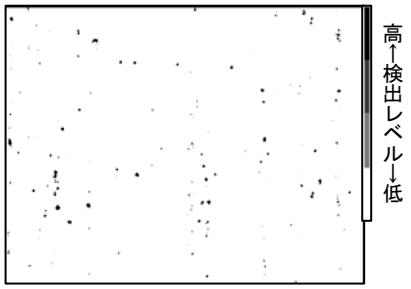
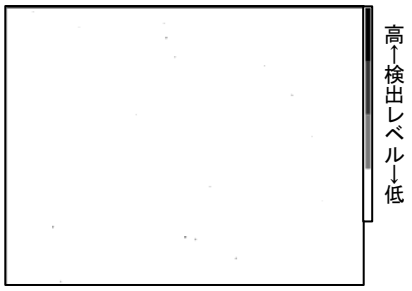


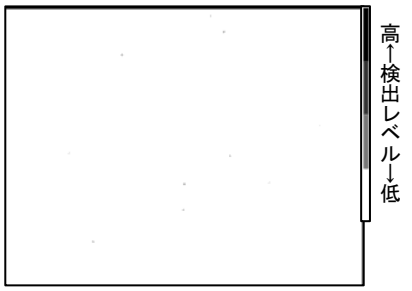
図 10　水熱試験片の EPMA による表面分析結果



(a) 脱脂のみの場合



(b) 前処理①法の場合



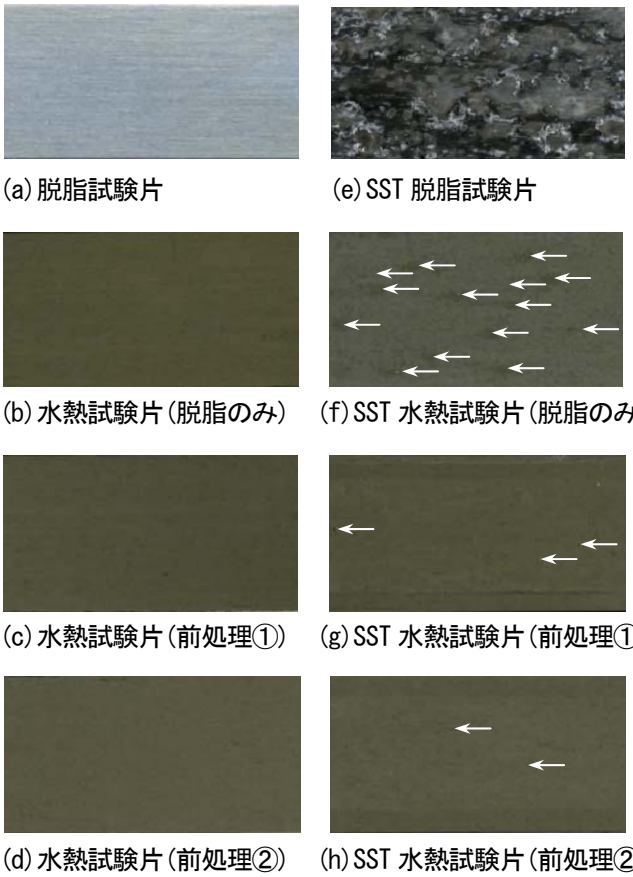
(c) 前処理②法の場合

図 11　水熱試験片の X 線(MnKα)マップ

前処理①および②法を行って水熱処理をした試験片表面について EPMA 分析した結果を図 9(c), (d), 図 10, および図 11(b), (c)に示す。図 9(c)で示すように前処理①法を行った試験片表面は全体的に滑らかであるが，皮膜の欠陥としてところどころに数十μm 程度の陥没状剥離痕および亀裂が認められ，図 1(a)と似た傾向であった。一方，図 9(d)で示すように前処理②法を行った試験片表面は図 6(a)と同様に無数の食孔（φ10μm 程度）が確認でき，表面の起伏は水熱処理後においても維持されていた。

図 10 で示すように皮膜表面では O が著しく検出されており，(1)式で示したような反応により $Mg(OH)_2$ を主体とした皮膜が厚く生成したものと考えられる。また，図 11(b), (c)で示すように Mn の分布は前処理をしない場合（図 11(a)）と比べて著しく減少していた。

図 12 に脱脂のみ行った試験片と水熱処理した各試験片および各試験片の SST 結果を示す。SST 後の試験片表面（図 12(e)から(h)）は脱脂のみの試験片（図 12(e)）で著しい腐食を受けたことに比べて，水熱処理した各試験片（図 12(f), (g), (h)）では試験前（図 12(b), (c), (d)）とほぼ同じ状態であり，耐食性が向上していることを確認できた。しかし，前処理①または②法を行わずに水熱処理した試験片（図 12(b)）では腐食孔（矢印）が多数確認できた（図 12(f)）。この腐食孔の周辺を拡大すると図 13(a)で示すように，図 7(b)と同じような白斑も確認できた。図 13(a)における白斑部（矢印）およびその周辺部（点線囲み）の EPMA 分析結果を図 10 に示す。白斑部は Al と Zn が検出されず，Mg の優先的な溶出と(1)式のような水と Mg の反応により $Mg(OH)_2$ の生成が起こっていると考えら



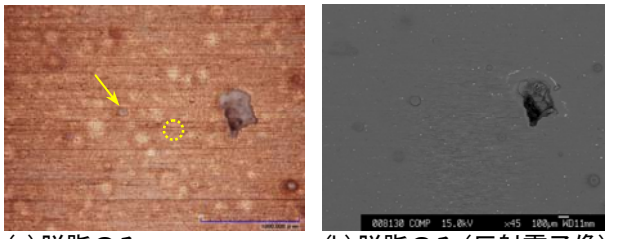
(a) 脱脂試験片　(e) SST 脱脂試験片

(b) 水熱試験片（脱脂のみ）　(f) SST 水熱試験片（脱脂のみ）

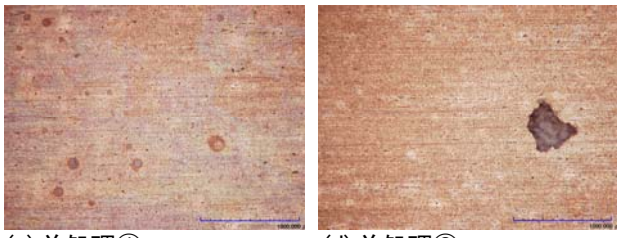
(c) 水熱試験片（前処理①）　(g) SST 水熱試験片（前処理①）

(d) 水熱試験片（前処理②）　(h) SST 水熱試験片（前処理②）

図 12　水熱処理および SST 結果（矢印は腐食孔）



(a) 脱脂のみ　(b) 脱脂のみ（反射電子像）



(c) 前処理①　(d) 前処理②

図 13　SST 水熱試験片

（矢印と点線囲みは分析場所）

れる。この白斑部は皮膜の欠陥（図 9(a)で確認される無数の白点，数十μm 程度の陥没状剥離痕および亀裂）を起点として，皮膜と母材の電位差腐食により生成したものと考えられる。図 13(b)で示した白点が白斑部とほぼ一致していた。一方，前処理①または②法を行ってから水熱処理した試験片（図 12(g)，(h)）では，腐食孔（矢印）や白斑がわずかに確認できる程度であった。拡大したものを図 13(c)，(d)に示す。以上のことから，耐孔食性の向上には皮膜の欠陥（特に介在物）を軽減することが有効であることがわかった。

4.　結　　言

(1) フッ酸を用いた前処理①法は Mg 合金表面の介在物（Al-Mn 化合物）除去に有効であった。

(2) 前処理②法は Mg 合金表面を浸食させるものの，フッ酸処理と同等程度に介在物の除去に有効であった。

(3) 水熱処理は Mg 合金の耐食性を向上させ，前処理①および②法と組み合わせることでさらに耐孔食性を改善した。

なお，本研究は文部科学省からの委託研究「都市エリア産学官連携促進事業（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：平成 19 年度から 21 年度の 3 年間実施」（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」の中で行った。

参考文献

1) 特許庁平成 17 年度特許出願技術動向調査報告書，マグネシウム合金構造用材料の製造技術，
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，p.741