マグネシウム合金の化成処理

難 波 信 次^a

^a ミリオン化学(株) (〒566-0023 大阪府摂津市正雀 4-10-28)

Chemical Conversion Treatment of Magnesium Alloy

Shinji NAMBA^a

^a Million Chemicals Co., Ltd. (4-10-28 Shojaku Settsu-shi Osaka, 566-0023)

Keywords : Magnesium Alloy, Surface Treatment, Chemical Conversion Treatment, Chemical Treatment Process

1. はじめに

マグネシウム合金は実用金属のなかで密度が最も小さく、比強度が高いことや電磁波シールド性など優れた特性を有している。このことから、デジタルカメラやスマートフォン、ノートパソコンなどの携帯電子機器の部品に多く使用されている。また、携帯電子機器以外にも医療関連用品、自動車産業および航空機産業などの部品にも使用されている¹⁾。一方でマグネシウム合金は、実用金属の中で特に耐食性が劣るといふ欠点がある。このため、実用にあたっては製品の用途に適した表面処理が施されることが一般的である。表面処理方法としては、化成処理や陽極酸化処理、めっきなどが挙げられる。

陽極酸化とは、電解質溶液中で金属を陽極として通電させることで金属表面に酸化皮膜を形成させる処理であり、陽極酸化皮膜は液中の電解質や素材金属を含む皮膜である。陽極酸化処理は化成処理と同様に素材の溶解を伴う表面処理となるが、印加する電圧で皮膜厚を制御することができ、化成処理より厚膜の皮膜が得やすい。このため、化成処理より耐食性を付与しやすいことが特徴であるが、設備的・運用的コストが高くなる傾向がある。めっきとは物体表面に金属膜を形成する処理であり、被処理対象は金属だけでなく樹脂などの非金属も含まれる。広義には蒸着やスパッタリング等の乾式法も含まれるが、一般的には金属の溶解した溶液に浸漬して行う湿式法を指す。めっきは金属が表面に析出する表面処理のため、金属外観などの意匠用途や化成処理で得られない電気伝導性が必要な場合に施される表面処理である。マグネシウム合金に対しては、ガルバニック腐食が発生する懸念があるため用途が限定される。したがって、工業的には比較的低コストで大量生産に向いている化成処理が施されていることが多い。

本報では、マグネシウム合金の代表的な表面処理方法である化成処理技術について概説する。

2. マグネシウム合金の化成処理の現状

2. 1 化成処理の種類

広辞苑(第六版)によると表面処理とは、「美観保持・硬化・耐食性向上の目的で固体材料の表面に施す物理的・化学的な処理」とある。世界大百科事典(第二版)によると化成処理とは、「化学的または電気化学的処理により、金属表面に非金属の皮膜を沈積させる処理法をいう。」とある。表面処理とは、材料の表面にさまざまな機能を付与するために行う物理的・化学的処理であり、表面処理の一つである化成処理は材料の表面で化学反応を起こし、元の材料表面とは違う性質・機能を付与する処理と言える。

マグネシウム合金の代表的な化成処理として、日本工業規格(JIS H 8651:2011)から抜粋した処理液組成例を表1に示す。処理液系として、優れた耐食性を有する含クロムと素材の表面状態(汚染程度等)に影響を受けやすいクロムフリーに大別される。自然環境保護や健康被害防止の観点からクロムフリーの処理液へ移行し、含クロムに近い耐食性を有する化成皮膜も実用化されている²⁾。クロムフリーには表1に示した処理液系の他にチタン、ジルコニウム系やモリブデン、タンゲステン、バナジウム系などの遷移金属系がある³⁾。また、有機・無機複合系や有機シラン系、有機金属錯体系(金属アルコキシドや金属アセチルアセトネートなど)の化成皮膜も報告されている³⁾。様々な化成皮膜が報告、実用化されているなか、現在はいん酸塩系の化成処理が主流となっている⁴⁾。

表1 化成処理に使用する溶液組成例

	処理液系	処理液組成(主成分)
	りん酸塩系	りん酸マンガン りん酸カルシウム、りん酸マンガン
クロムフリー	過マンガン酸塩系	過マンガン酸カリウム
	ふっ素化合物系	ふっ化水素酸、ふっ化水素アンモニウム ジルコンふっ化水素酸
含クロム	すず酸塩系	すず酸カリウム
	クロム酸塩系	重クロム酸ナトリウム、 ふっ化カルシウム

なかでも、りん酸カルシウム-X (X: マンガンなど)が最も実績があり、Xとしてバナジウム化合物を添加した化成皮膜も実用化されている⁵⁾。化成処理の主な目的は塗装性能と耐食性の向上であるが、電子機器向け用途では電磁波をシールドする必要があるため、化成皮膜の電気抵抗値が低いことが要求され、耐食性と両立させることが課題となっている³⁾。

2. 2 化成処理工程

マグネシウム合金の化成処理工程はアルカリ脱脂、酸エッチング、スマット除去、化成皮膜の4工程があげられる。各工程後には水洗工程がある。

2. 2. 1 各工程詳細

1) アルカリ脱脂

アルカリ脱脂工程では、表面に付着した切削油やプレス油等の加工油や切削片などを除去することを目的にする。アルミニウム系や亜鉛系のメディアを用いたショットブラストが施される場合、打ち込まれた一部のメディアを溶解、除去する効果が見込まれる。一般的にエッチングは伴わないため、ダイカスト等で素材に巻き込まれた離型剤や酸化膜は除去ができない。また、マグネシウム合金のプレス加工は温間(200℃以上)で成形されることが一般的であり、高温に耐え、潤滑性を失わない特殊なプレス油が使用されることがある。アルカリ脱脂工程での、このような特殊なプレス油の除去は困難である。アルカリ脱脂以降の工程への油分の持ち込みも考慮すると、アルカリ脱脂前に溶剤脱脂やショットブラストなどで対策することが推奨される。

2) 酸エッチング

酸エッチング工程では、アルカリ脱脂で除去できなかった離型剤や酸化膜層、合金偏析層を除去する。硫酸、硝酸、りん酸などの無機酸やリンゴ酸などの有機酸が合金種や素材の状態、環境規制等の状況によって使い分けられる。エッチング条件(濃度、温度、時間)は素材の状態や要求性能によって設定する。ここで重要なこととして、酸エッチング工程は化成処理品の性能に影響を与えるということである。酸エッチング工程で、ある程度の化成処理品性能を制御すると言える。エッチング量を増やすことで、塗膜密着性の向上や表面電気抵抗値の低下が見込める。一方で、過度なエッチングを行うと皮膜耐食性が低下する場合があることや寸法変化が大きくなるため、バランスをとる必要がある。多様な合金種や様々な状態の素材が投入される量産の現場では、数種類の化成処理条件を管理する必要がある⁶⁾。薬剤消費量と廃水处理負荷が大きくランニングコストが高いといったデメリットもあり、取り扱いの難しい工程である²⁾。また、前項のアルカリ脱脂工程でもふれた特殊なプレス油が使用され、溶剤脱脂等の対策がされていない場合や対策が不足している状況で化成処理ラインに投入された場合には、エッチングの反応ムラが発生したり、あるいは処理液に混入することによる影響(再付着等)を受けたりするなどし、化成外観不良をはじめ多くの不具合が発生する。

3) スマット除去

スマット除去工程では、酸エッチング工程で発生、残留したスマットを除去することが目的となる。スマットとは、処理液に不溶となり表面に沈積した塩のことを示している。一

表2 化成処理に求められる代表的な機能と各機能の関連性

用途	要求性能	
	筐体	塗膜性能≒皮膜耐食性⇔表面電気抵抗値
携帯電子機器	内部部品	皮膜耐食性⇔表面電気抵抗値
自動車部品	電子機器関連	塗膜性能≒皮膜耐食性⇔表面電気抵抗値
	その他	塗膜性能≒皮膜耐食性

≒：相関する傾向にある機能，⇔：相反する傾向にある機能

般的に、水酸化ナトリウムのような強アルカリが用いられる。さらに効果的にスマットを除去するために、超音波を併用することもある。スマットの残留は塗膜密着性を阻害するなどの不具合要因となるため、処理液の劣化等の液管理に注意が必要である。また、強アルカリ性処理液の残留も化成処理性だけでなく品質に影響を及ぼすことになる。スマット除去工程後の水洗を湯洗にするなど、洗浄性を向上させる工夫が推奨される。

4) 皮膜化成

皮膜化成工程は、マグネシウム合金に皮膜を形成し、耐食性と塗膜密着性を付与させる。含クロムとクロムフリーに大別され、現在はりん酸塩系の化成処理が主流となっていると前述したが、りん酸塩系化成処理の中でアルカリ土類金属を含むりん酸系化成処理皮膜について報告されている⁷⁾。古賀らによると、添加する元素の原子量が大きくなるにつれて化成皮膜の結晶性は高くなり、耐食性も向上する。その後の報告¹⁾では、概ねアモルファス状態としているが、添加する元素によって形成される皮膜の状態が変化し、化成処理後の特性を改善させることができるとしている。

表2に化成処理に求められる機能とそれらの関連性を示す。各機能の関連性は、高塗膜性能、高皮膜耐食性を求めたときには低表面電気抵抗値を求めにくいことを示している。表面電気抵抗値は、電子機器の発する電磁波をマグネシウム合金に吸収させるために低くする必要がある。処理液に添加する元素を選択することで、これら要求性能を満たすことができるようになるが、コストや処理液、薬剤の液安定性を総合的に考慮する必要がある。

2. 3 化成処理プロセス

マグネシウム合金の化成処理プロセスは、前項の工程の組み合わせとなる。森田らは代表的なマグネシウム合金の化成処理プロセスとして次の3プロセスを挙げている²⁾。基本的には現在も同じプロセスが適用されている。

プロセス1：アルカリ脱脂→皮膜化成

プロセス2：アルカリ脱脂→酸エッチング→皮膜化成

プロセス3：アルカリ脱脂→酸エッチング→スマット除去→皮膜化成

プロセス1は工程数が少なくコストメリットに優れる一方で、離型剤の除去性が悪いため化成処理品の品質が安定しないデメリットがある。このデメリットを抑制するには、皮膜化成工程のエッチング力を高めることで離型剤の除去性を向上させることが可能であるが、プロセス3と品質を比較すると安定しない傾向がある。またこの場合、皮膜量が増加するため、表面電気抵抗値が上昇する傾向を示す。したがって、表面電気抵抗値を低くすることを要求される電子機器用途に

は不向きなプロセスである。要求性能が低い用途には適用できる可能性はあるが、素材の表面状態の影響を受けやすいクロムフリー化成処理では実用性が低いプロセスと言える。プロセス2は、離型剤除去性が向上していることから、プロセス1より化成処理品の品質は安定傾向を示すプロセスと言える。しかしながら、このプロセスではエッチングによるスマットを考慮する必要があり、エッチング量を増やせないデメリットがある。エッチング量を増やせないという制限を受けるため、様々な表面状態の素材を化成処理する量産ラインでは実用的なプロセスとは言い難い。プロセス3は、エッチング工程の後ろにスマット除去工程が追加される。これにより、プロセス2のデメリットは解消され、エッチング量を増やせるようになる。離型剤の除去性、合金成分偏析層の除去性が向上し、化成処理品の品質も安定する。プロセス3は様々な表面状態の素材に対して、様々な要求性能に対応できるという特徴があり、実用的なプロセスと言えることから、最も普及しているプロセスである。図1にプロセス3の各工程後のSEM像を示す。

マグネシウム合金の化成皮膜はプロセスで品質を安定させることとあわせて、表面に機能を付与させる。皮膜化成の前処理(スマット除去までの素地調整)がとても重要な要素であると言える。経験的にも、要求性能を担保するためには皮膜化成の条件よりもエッチング工程やスマット除去工程の条件を検討する機会が多い。表3に各工程の条件を操作した場合に、皮膜特性へ与える影響の関係性を示した。また、実際にエッチング工程のみの条件を変化させたときの表面電気抵抗値の変化例を図2に示す。プロセス3において、エッチング工程の薬剤濃度と処理時間(エッチング時間)でエッチング量を調整し、皮膜化成にはりん酸カルシウム-マンガン系薬剤を用いた。表面電気抵抗値(以下、抵抗値)は、(株)三菱ケミカ

ルアナリテック製ロレスター EP MCP-T360 (Aプローブ：2探針)にて測定した。同一の薬剤濃度では、エッチング量と抵抗値に関連性が見られ、エッチング量が多くなると抵抗値は低くなる傾向を示している。一方で、異なる薬剤濃度間でエッチング量と抵抗値の関連性を観察した場合、例えば「高濃度20秒」と「中濃度50秒」を比較するとエッチング量の少ない「高濃度20秒」で抵抗値が低くなっている。抵抗値の測定は表面状態の影響を非常に受けやすい項目であることから、エッチング量以外の要因(表面粗さ等)によるものと考えられる。

3. マグネシウム合金の特殊用途向け化成処理

3. 1 金属光沢外観化成処理

高級感などデザイン的な優位性を持たせたいとの要望から、上市されている特殊な化成処理と言える。化学研磨で化学的に光沢を発生させる手法と機械的に研磨して物理的に光沢を発生する手法に分類される。光沢が確保された後はその光沢

図2 エッチング量と表面電気抵抗値

図1 プロセス③の各工程後のSEM像
素材：AZ91，加速電圧：3 kV

表3 化成処理工程ごとの化成皮膜特性への影響

工程	条件操作	皮膜特性への影響			
		スマット量	表面電気抵抗値	皮膜耐食性	塗膜密着性
エッチング	高濃度化	↑	↓	↑ or ↓	↑
	高温化				
	長時間化				
スマット除去	高濃度化	↓	↑	↑	—
	高温化				
	長時間化				
皮膜化成	高濃度化	—	↑	↑	↑
	高温化				
	長時間化				

を損なわないように化成処理し、ともに最終的にクリア塗装が施される。これまで化成処理での白色化、安定した塗装品質が得られないなどの理由から、ごく少数の適用事例に留まっているのが現状である。これに対して、松平らは鋭意開発を行い、AZ91 材での塗装評価を報告している⁸⁾。その結果を表 4 に示す。また、AZ31 材の金属光沢外観化成処理ではプロセスを次のように報告しており、酸エッチング①と皮膜化成に専用の薬剤を用いている⁹⁾。

AZ31 材金属外観化成処理プロセス：アルカリ脱脂→酸エッチング①→酸エッチング②→スマット除去→皮膜化成
国内のマグネシウム合金用途の市場拡大の停滞に伴い、こういった要望も減少したことから、ごく少数の適用事例に留まっている状況が継続されている。

3. 2 黒色化成処理

化成処理後の外観を黒色にする技術が報告、実用化されている^{10)~13)}。これらは、いずれもりん酸系の化成処理液を使用している。使用用途としては、耐食性や塗装密着性向上のほか、光反射防止などの光学特性の付与が謳われており^{10),11)}、プロジェクターで実績があると報告されている¹¹⁾。また、河合らは AZ91 材に限定しつつも次のプロセスにて黒色化成処理を実施しており、皮膜化成②の使用条件を変えることで一般的な化成処理と使分けをしていると報告している。

AZ91 材黒色化成処理プロセス：アルカリ脱脂→酸エッチング→スマット除去→皮膜化成①→皮膜化成②
耐食性や塗装密着性向上を目的としたとき、一般的な化成処理の目的と同じではあるが、光学特性付与が黒色化成処理の特徴と言える。カメラレンズの鏡筒などの光学特性が必要な用途で一般的な化成処理を適用した場合、化成処理後に黒色の塗装を施すことになる。光学特性を必要とするときに表面を黒色化する必要がある理由として、光を吸収し、不要な光の撮像素子への到達を抑制することにある。塗装の下地を黒色にすることによって、塗装の低膜厚化など黒色塗料使用量の削減によるコストダウンのメリットが得られる。要求される性能の程度によっては、塗装工程を削減できる可能性がある¹⁰⁾。塗装工程を削減できると、大きなコスト削減の効果が得られることが期待される。また、自動車の先進運転支

援システム(ADAS: Advanced Driver-Assistance Systems)の標準装備化や自動運転(AD: Autonomous Driving)の技術の普及に伴い、光学部品の需要増大が期待されるが、マグネシウム合金が採用されるような取り組みが必要である¹⁰⁾。

3. 3 生体用マグネシウム合金化成処理

生体内で溶解、吸収されるマグネシウムやマグネシウム合金が注目され、その表面処理について報告がされている^{14),15)}。骨固定材やステントなどの医療デバイスには、チタン合金や 316L ステンレス鋼、コバルト-クロム合金といった不動態金属材料が用いられている¹⁵⁾。骨固定材を留置し続けると骨吸収や再骨折が起こるため、治癒後には抜去が望ましい¹⁵⁾。ステントの場合は手術での抜去ができず、再狭窄を起こすため抗血栓薬を摂取し続ける必要がある¹⁵⁾。マグネシウムやマグネシウム合金は、生体環境で容易に腐食し、マグネシウムが生体必須元素であり、強度が生分解性ポリマーより高いことなどの性質から適用が検討されている¹⁵⁾。また、動物試験や臨床試験から、マグネシウムイオンに骨形成の促進効果、臓器に特段の影響を及ぼしていない、腐食に伴う pH 上昇による抗菌性が期待できるなど、マグネシウム合金の利点も報告されている¹⁵⁾。しかしながら、表面処理を行っていないマグネシウム合金では腐食が早く進み、治癒に要する期間の強度が保てない、腐食に伴う水素ガスのガス溜まりが周辺組織を圧迫したり組織への接着を阻害するなど課題がある¹⁵⁾。このため、腐食速度制御や生体適合性の向上を目的とした様々な表面処理が検討されている¹⁵⁾。その中で、既存の生体用金属材料の骨適合性皮膜として実績のあるりん酸カルシウム皮膜について報告している^{14),15)}。廣本らが開発した皮膜は表 5 に示したりん酸カルシウム化合物の中から、結晶性の OCP または HAp の皮膜を選択的に形成させ、さらに生体環境下で HAp 皮膜の損傷修復を促進するためにポリマーを複合化させている¹⁵⁾。OCP や HAp 皮膜は生体内環境でも化学的に安定であり、比較的長期間生体内に残り、残存皮膜が碎けて粒子状になると炎症等を起こす可能性があるとしている¹⁶⁾。廣本らは、皮膜も溶解、消失することが必要とし、動物埋入試験で生体骨と置換されることが明らかとされている CAp を主成分とする処理方法を見出しており、完全に生

表 4 AZ91 金属光沢外観化成処理の塗装性能評価⁸⁾

試験項目	評価方法	試験結果
一次密着	1 mm 碁盤目クロスカット・テープ引きはがし試験により、剥離の状態を確認する	剥離なし
鉛筆硬度	三菱ユニ鉛筆硬度試験を行い硬度を確認する	3H
耐摩耗性 (砂消し摩耗)	砂消しゴムを約 5 N/cm ² の圧力で 30 往復擦り、素地の露出がないことを確認する	露出なし
耐人工汗	酸性人工汗(JIS L 0848)に浸した綿布を試料に巻き付け、ジッパー付きビニールに入れて密封する 100 サイクル後 30 min 室温で養生し、変色がないことを確認する 1 サイクル：5℃×30 min→35℃/湿度 90%×30 min	変色なし
耐温水性	塗装品を 80℃温水中に浸漬し、恒温槽に 4 hr 放置する 引上げ後に水分を軽く拭き取り 30 min 室温乾燥させ、塗装面の剥がれ、膨れ、ひび割れ、しわ等、 一目でわかる変色等の異常がないことを確認する	異常なし
ヒートサイクル	4 サイクル後 30 min 室温で養生し、塗装面の剥がれ、膨れ、ひび割れ、しわ等、一目でわかる変色 等の異常がないことを確認する 1 サイクル：- 40℃×30 min→80℃×30 min	異常なし
塩水噴霧	クロスカットを付与し、塩水噴霧試験機へ 120 hr 放置 取出し後に水で洗い流し水分を軽く拭き取り、30 min 室温乾燥させ、クロスカット部からの最大錯 幅、テープ引き剥がしによる剥離の有無を確認する 5%NaCl, 35℃, 飽和湿度	錯幅：1 mm テープ剥離：剥離なし

表5 リン酸カルシウム化合物¹⁴⁾

名称	化学式
アモルファス (ACP)	—
ブルシャイト (DCPD)	Ca (HO ₄) ₂ 2H ₂ O
モネタイト (DCPA)	Ca (HPO ₄)
リン酸八カルシウム (OCP)	Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ · 5H ₂ O
α-リン酸三カルシウム (α-TCP)	α-Ca ₃ (PO ₄) ₂
β-リン酸三カルシウム (β-TCP)	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂
水酸アパタイト (HAp)	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH
ウィットロカイト	Ca ₁₈ (Mg, Fe) ₂ H ₂ (PO ₄) ₁₄
	Ca ₁₈ (Mg, Fe) ₂ (Ca) ₁ (PO ₄) ₁₄
フルオロアパタイト (FAp)	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
炭酸アパタイト (CAp)	Ca ₅ (PO ₄) _{3-x} (CO ₃) _x OH

体内で溶解，吸収される骨固定材，人工骨が得られるとしている¹⁶⁾。

4. おわりに

化成処理の基本的な用途は塗装下地であり，めっきやアルマイトと比較するとあまり目に触れることはないが，数μmの皮膜の中に目的に応じた機能を付与する重要な技術である。日本マグネシウム協会によると，国内のマグネシウム合金需要は，2006年頃の約47,000トン/年をピークにここ数年は35,000トン/年から40,000トン/年で推移している。中でも，表面処理市場に関わりあるダイカスト材などの構造材では，約12,000トン/年(2003年-2007年)をピークとして約7,500トン/年(2018年)まで低下している状況である。成形を含めた製品の生産が国外に移転しているためであるが，この状況を打開するためにより付加価値の高い技術開発，用途開発の取り組みが行われている。また一方で，量的メリットを得るためには本稿で紹介した特殊な用途だけでなく，より

軽量化が必要となっている輸送機器での採用拡大が効果的と考える。一部ではあるが，輸送機器にもマグネシウム合金は採用されている⁵⁾。さらなる採用拡大に取り組むには様々な課題があるが，一つ一つ解決していくことが重要であると考ええる。

(Received November 28, 2019)

文 献

- 1) 中村章紀，大上 悟，古賀弘毅，中野博昭；日本金属学会誌，**80**，(11)，684 (2016)。
- 2) 森田良治，大下賢一郎；表面技術，**53**，(3)，182 (2002)。
- 3) 前田重義；アルトピア，**37**，(5)，41 (2007)。
- 4) 熊谷賢一，本泉 佑；神奈川県産業技術センター研究報告，**19**，76 (2013)。
- 5) 一般社団法人表面技術協会・ライトメタル表面技術部会編；アルミニウム表面技術百問百答，141 (カロス出版，2015)。
- 6) 日本マグネシウム協会編；マグネシウム技術便覧，330 (カロス出版，2000)。
- 7) 古賀弘毅，中村章紀，大上 悟，中野博昭；表面技術，**66**，(3)，108 (2015)。
- 8) 松平邦臣，佐藤久夫，松村健樹；塗装技術，**50**，(6)，73 (2011)。
- 9) 難波信次，海野真一，金 賢姫，松村健樹；日本バーカライジング技報，**21**，52 (2009)。
- 10) 原田信博；日本マグネシウム協会第19回表面処理分科会例会「マグネシウム合金の表面処理の技術動向」資料，1 (2018)。
- 11) 河合陽賢；日本マグネシウム協会第19回表面処理分科会例会「マグネシウム合金の表面処理の技術動向」資料，7 (2018)。
- 12) 三菱レイヨン株式会社，東栄化成株式会社；特開2003-3274 (2003)。
- 13) 日本金属株式会社；特許第5428105号 (2013)。
- 14) 廣本祥子；まてりあ，**56**，(2)，62 (2017)。
- 15) 廣本祥子；表面技術，**69**，(8)，323 (2018)。
- 16) 国立研究開発法人物質・材料研究機構；特開2018-114187 (2018)。