マグネシウム合金ダイカストの表面処理

Surface Treatments of Magnesium Alloy Die Castings

現在、一般的に使用されているクロム酸系防食処理と新しい無公害のりん酸系処理についてその特徴を紹介する。また、通常行なわれている I.G. 処理後にあらわれる色調の不均一さについて解析した結果も報告する。

(マグネシウムダイカストへのめっきについては P. 32 を参照)

佃 誠*・小池 進**
Makoto Tsukuda Susumu Koike

1. はじめに

マグネシウム合金も使用条件により表面保護の必要性が異なる。使用条件が腐食性でないことが判明している場合には、表面を保護しなくてもよい。乾燥した大気中では非常に安定である。これはマグネシウム合金の表面にも酸化物の膜が生成し、この酸化膜が保護層として働くからである。

しかし、マグネシウムは他の金属より電気的に卑であり犠牲的に腐食されるのでマグネシウム合金を他の金属と接触して使う場合、雨露にさらされるか、あるいは湿度が高く電池を形成するような環境の場合には十分な注意を払わなければならない。

腐食環境からマグネシウム合金の表面を保護するために防食処理を行なう。これは防食効果とともに塗装の下地処理としても十分なものである。防食処理法には多数の処理が開

発されているが、一般に鋳物を製作してから加工までの輸送や貯蔵に対する予備的な処理方法と、鋳物の機械加工を終了し塗装前に行なう防食処理とに分けられる。また一般の普通寸法精度の場合と、寸法精度の要求が高い場合によって防食処理の前処理法が異なる。

これらの中では、作業性・経済性・皮膜の健全性の面で優れたクロム酸を主体とした処理方法が、マグネシウム合金防食処理の主流となって改良を重ね現在に至っている。

現在内外で一般的に広く利用されているマグネシウムおよびその合金の防食処理の種類・方法・特徴を紹介する。

2. 前処理

サンドブラスト、ショットブラスト、ワイヤーブラシなどで機械的に表面を清浄にする。また仕上げその他の工程で多量に油が付着している場合には、エマルジョンクリーナーなどの溶剤で洗浄しアルカリ洗浄する。

* 津山工業高等専門学校 金属工学科

** (株)株神戸製鋼所, 名古屋研究室員

〒462 名古屋市北区金城町 3-1

☎052 (914) 9441

** Kobe Steel Ltd, Nagoya Technological Development Section

3-1 Kinjo-cho, Kita-ku, Nagoya 462

表1 マグネシウム合金の酸洗い法

処 理 方 法	処 理 液			適 用
	成 分	処理温度	浸せき時間	
① 硫 酸 法	H ₂ SO ₄ 30cc/l (比重1.84)	20～30℃	10～15秒	ショットブラストした 砂型鋳物用
② 硝 酸 硫 酸 法	HNO ₃ 80cc/l (比重1.42)	20～30℃	10～15秒	砂型鋳物用
	H ₂ SO ₄ 20cc/l (比重1.84)			
③ クロム酸 硝 酸 フッ酸法	CrO ₃ 280g/l	20～30℃	0.5～2分	鋳物とくにダイカスト 用
	HNO ₃ (70%) 25cc/l			
	HF (60%) 8cc/l			
④ リン酸法	H ₃ PO ₄ 7g/l (85%)	20～30℃	0.5～1分	ダイカスト用
⑤ クロム酸 硝 酸 法	CrO ₃ 180g/l	20～30℃	3 分	一 般 用
	NaNO ₃ 30g/l			
⑥ クロム酸法	CrO ₃ 180g/l	85～100℃	1～15分	機械加工後

酸洗い処理には各種の処理方法が採用されている¹⁾。①硫酸法、②硝酸・硫酸法、③クロム酸・硝酸・フッ酸法、④りん酸法、⑤クロム酸・硝酸塩法、⑥クロム酸法に分類できる。これらのうち①、②は砂型・金型鋳物に、③、④はダイカストにとくに用いられており、⑤は一般的な方法である。表1に処理液の組成を示す。

いずれの処理も寸法精度の厳しいもの以外は鋳肌より約0.02～0.05mm除去する程度のエッチングを行なう。この後流水中で水洗して次の防食処理工程へ移す。機械加工したものや寸法精度を要求する場合は、⑥クロム酸法を採用するとよい。

これら酸洗い処理に使用する浴のタンクには磁器・ゴム張り・合成樹脂張り、その他適当な内張りをしたものがよい。

3. 防 食 処 理

マグネシウム合金の防食処理として各種の方法があるが、大別すると浸せき処理²⁾と電

気化学的処理³⁾に分類できる。

3-1 浸せき処理

浸せき処理には①Chrome Pickle 法、②I.G. 法、③Sealed Chrome Pickle 法、④Dichromate 法、⑤Chrome Alum 法、⑥Alkaline Dichromate 法、⑦亜セレン酸法などがある。表2にこれら処理浴の組成と標準処理条件を示す。

これらの処理皮膜は濃淡のある黄色～赤色～黒褐色系統の色調を呈する。これらの色調は合金成分、熱処理条件、防食処理液の状態などで違ってくるが色調が不均一であっても耐食性や塗料の密着性には影響がない。これらの処理には、また①、②、⑤、⑦のように鋳物素材の機械加工前に出荷輸送ならびに貯蔵の間に対して防食する、いわゆる仮防食処理とその他の機械加工後に行なう処理とに分類できる。しかし機械加工後行なわれる処理も機械加工面が裸になっても支障ない場合には鋳物の素材に対して行なう場合もあるし、また①、②、⑤、⑦の仮防食処理でも機械加

表2 マグネシウム合金の浸せき処理法

処 理 方 法	処 理 液	処 理 条 件	相当規格
①Chrome Pickle法	重クロム酸ナトリウム 180g/l 硝酸 (60%) 261ml/l	液温20～30℃、30秒～2分間浸せき 5秒間脱滴後、水洗、乾燥	JIS第1種MX1-A MIL TYPE1 Dow No1
②I. G.法	重クロム酸ナトリウム 150g/l 硝酸 (60%) 200ml/l (硝酸を減じ、塩酸を少量加えてもよい。)	液温20～50℃、15秒～3分間浸せき 数秒間脱滴後、水洗、乾燥	JIS第1種MX1-B
③Sealed Chrome Pickle法	第1工程 Chrome Pickle 法の処理液	Chrome Pickle 法と同じ。ただし水洗と乾燥を行なわない。第2工程に移す。	JIS第2種MX2 MIL TYPE2 Dow No10
	第2工程 重クロム酸ナトリウム 120～130g/l ふっ化カルシウム 又はふっ化マグネシウム 2.5g/l	液温沸騰。 30分間浸せき、水洗、温水中に浸せき、乾燥	
④Dichromate法	第1工程-a ふっ化水素酸 (46%) 248ml/l	液温20～30℃、30秒～5分間浸せき、水洗、第2工程に移す。	JIS第3種MX3 MIL TYPE3 Dow No7
	第1工程-b 酸性ふっ化ナトリウムか酸性ふっ化カリウム又は、酸性ふっ化アンモニウム 50g/l	液温20～30℃、5分間浸せき、水洗、第2工程に移す。	
	第2工程 Sealed Chrome Pickle法の第2工程に同じ	Sealed Chrome Pickle法の第2工程に同じ	
⑤Chrome Alum法	クロム明ばん 30g/l 重クロム酸ソーダ 100g/l	液温沸騰、2～5分浸せき。 脱滴後、流水中水洗、乾燥。	Dow No4
⑥Alkaline Dichromate法	第1工程 ④Dichromate 法処理 第1工程に同じ	Dichromate 法処理 第1工程に同じ	Dow No8
	第2工程 重クロム酸ナトリウム 30g/l 硫酸アンモニウム 30g/l アンモニア水 (28%) 2.5cc/l	液温沸騰、30～40分浸せき。 黒色染料を加えてもよい 水洗、乾燥	
⑦亜セレン酸法	重クロム酸ナトリウム 65～80g/l 硝酸 (60%) 7～15ml/l 第一リン酸ナトリウム 65～80g/l 亜セレン酸 10～20g/l	液温80～90℃、5分間浸せき後水洗乾燥	JIS第4種MX4

工後の処理として採用されている。

また、一般にこれらの防食処理は塗装下地として行なわれているが、鋳物がカバーの内部で直接雨露に触れず、かつ美しく塗装しておく必要のない場合には防食処理のままで塗装せずに使用する事もある。

通常行なわれている方法は①、②でダイカストに対しては⑤、⑥も行なわれる。これらの処理は黒色皮膜を生成させるために黒色仕上げ処理と呼ばれている。Chrome Alum 法の耐食性は Chrome Pickle 皮膜と同程度である。従って屋外で使用するときは塗装することが望ましい。Alkaline Dichromate 法は Chrome Alum 皮膜よりも耐久力のある黒色皮膜を生成させるために開発されたもので寸法変化も少なく、Dichromate 皮膜よりは、やや硬いが後述する ⑧Galvanic Anodite 法のような均一な色調は得難い。活性化処理と処理液の組成は Galvanic Anodite 法と全く同様で、ただ陽極酸化のかわりに30～40分間煮沸する。より均一な黒色皮膜を得るために黒色染料を添加して染色することもある。

機械加工後の処理法は③、④が、①、②とともに採用され、とくに耐食性の要求される場合には後述する ⑫Dow No. 17法、⑭HAE法がよい。⑦は我が国で発達した方法であるが、亜セレン酸が高価であるのが欠点である。

処理浴のタンクは磁器、ステンレス、合成ゴム内張り、70°C 以下の液温の場合は合成樹脂張りのタンクが良い。

3-2 電気化学的処理法

電気化学的処理法には、⑧Galvanic Anodize 法、⑨Caustic Anodize 法、⑩A-C Anodize 法、⑪Manodize 法、⑫Dow No. 17法、⑬Cr-22法、⑭HAE法がある。処理浴の組成と標準処理条件を表 3 に示す。

これら陽極処理皮膜は浸せき処理皮膜より

も厚くて緻密で密着性がよく、耐食性がすぐれているとともに硬く、耐摩耗性にもすぐれている。その上、アルミニウムの陽極処理皮膜のように染色することもできる。これらの点では、Dow No. 17 法や HAE 法はとくに優秀である。陽極酸化皮膜は塗装せずに使用されることが多いが、塗装下地としても良好である。

⑩A-C Anodize 法はアルカリ浴を用い高電圧交流で電解する方法である。皮膜の色調は合金成分によって灰色から白色を呈する。まだダイカスト製品の湯ジワをばかす作用がある。

処理浴のタンクは鋼製を使用すると、それを陰極にする事ができるので好都合である。

以上、防食処理について述べたが、いずれの処理もクロム酸、クロム酸塩類を基としたものである。これはクロム酸による処理が安価で、かつ確実に防食処理できるからである。しかし、クロム公害問題が表面化した現在では、その使用にはかなりの制限をうけている。よってクロム酸を基としない新しい処理法の要求が高まっている。これに応えられる処理法としてりん酸塩を使用した方法を次に紹介する。

3-3 りん酸マンガン処理⁴⁾

りん酸塩処理は各種金属に実績のある防食法である。りん酸塩には第一塩 $M(H_2PO_4)_2$ 、第二塩 $MHPO_4$ 、第三塩 $M_3(PO_4)_3$ の三種があり、M は Cd, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, で防食効果は Cd, Ca の順によい。第二、第三塩は水に難溶性で金属表面にこの皮膜を造り防食、その他の目的に使用する。皮膜は微細なりん酸塩の結晶が積み重なって構成され、その厚さは処理で調節できる。一般には 5～30 μm の厚さで使用されている。処理温度は 80～90°C で 30～60 分位である。皮膜は多孔性で吸着性が強いので塗装の下地に適してい

表3 マグネシウム合金の電気化学的処理

処 理 方 法	処 理 液	処 理 条 件	相当規格
⑧Galvanic Anodize法	第1工程 ④Dichromate法処理 第1工程に同じ	Dichromate法処理 第1工程に同じ	JIS第5種MX5 MIL TYPE4 Dow No9
	第2工程 硫酸アンモニウム 30g/l 重クロム酸ナトリウム 30g/l アンモニア水(28%) 2.5cc/l	液温50~60℃、10~30分浸せき 製品を陽極、鋼タンクまた鉄板を陰極とする。 電流密度0.2~1A/dm ² に抵抗で調節。脱滴、水洗、乾燥	
⑨Caustic Anodize法	第1工程 か性ソーダ 240g/l エチレングリコール又は ジエチレングリコール 83ml/l しゅう酸ナトリウム 2.5g/l	液温75~80℃ 電流密度1~2 A/dm ² 電解時間15~25分 処理後、水洗し、第2工程に移す	JIS第6種MX6 MIL TYPE5 Dow No12
	第2工程(中和) 重クロム酸ナトリウム 50g/l 酸性ぶっ化ナトリウム 50g/l	液温常温、浸せきにより中和後十分に水洗、湯洗、乾燥	
⑩A. C. Anodize法	第1工程 フェノール 7.5g/l か性ソーダ 2.5g/l メタ硼酸ソーダ 230g/l メタ硅酸ソーダ 67g/l	液温20~30℃ 電圧0~120V(除々に上げる事) 電流密度1~15A/dm ² 電解時間5~20分、電圧を除々に下げて終らせる事。水洗	Dow No14
	第2工程(中和) Caustic Anodize法に同じ	Caustic Anodize法に同じ	
⑪Manodysz法	第1工程 か性ソーダ 300g/l ケイ酸ソーダ 100cc/l フェノール 7.5g/l	液温75℃、電圧4~6V 電流密度：直流1.5A/dm ² 交流2.5A/dm ² 電解時間25分	
	第2工程(中和) クロム酸 0.6g/l	液温80~90℃ 浸せき2~5分	
⑫Dow No.17法	第1工程 交流 直流 酸性フッ化アンモニウム 240g/l 300g/l 重クロム酸ソーダ100g/l 100g/l リン酸(85%) 90cc/l 90cc/l	液温70~80℃ 電圧75V 電流密度0.5~5A/dm ² 電解時間20~50分 水洗	
	第2工程 ケイ酸ソーダ 53g/l	液温90~100℃ 15分浸せき、水洗、乾燥	
⑬Cr-22法	無水クロム酸 25g/l 弗酸(52%) 25cc/l リン酸(85%) 50cc/l アンモニア水 160~180cc/l	液温95℃、電圧320V 電流密度1.5A/dm ² 電解時間12分 水洗、乾燥	
⑭HAE法	水酸化カリウム 165g/l フッ化カリウム 35g/l リン酸ソーダ 35g/l 水酸化アルミニウム 35g/l 過マンガン酸カリウム 20g/l	液温40℃以下 電圧90V 電流密度1.5~2A/dm ² 電解時間15~20分 水洗、乾燥	

る。このままでも耐食性はよいが塗装でさらに効果が高まる。電氣的に絶縁性があり500°Cの加熱にも耐えるすぐれた特性がある。膜自体は軟いが表面からはく離し難い。

マグネシウムには、りん酸マンガン法が適している⁵⁾。りん酸第二水素マンガン $Mn(H_2PO_4)_2$ 溶液中にマグネシウムを浸せきすると

のように反応し、 $Mn_3(PO_4)_2$ (第三塩) と

$MgHPO_4$ (第二塩) の結晶がマグネシウムの表面に沈着する。アルミニウムを含む合金では表面に不溶部があり反応が不均一になる。このため少量のフッ化物を添加し、これらの不働態層を破壊し反応を均一にする。処理中に H_2 ガスの発生があり、これらを酸化すると反応が促進されるのでクロム酸や硝酸塩を添加する。りん酸マンガン処理したマグネシウムの表面は、亀甲状の構造で塗膜の密着性がよいことがわかる。表4に処理方法を示す。この処理は1978年にJIS 7 種として規格化された。

4. 製品への応用例

通常、鋳物を製作してから加工までの輸送や貯蔵期間中の仮防食として、I. G. 処理が行なわれている。しかし処理皮膜の色調が製品の場所によって異なる場合があり、これを次の例で説明する。

写真1にAZ91B合金製ダイカスト鋳物のI.G. 処理後にあらわれた色ムラの外観を示す。本製品はチェーンソーの部品に使用されているものである。このような色ムラは処理液の濃度、温度および処

写真1 AZ91B合金製ダイカスト鋳物のI.G. 処理皮膜の色ムラ

写真2 AZ91Bダイカスト鋳物のI.G. 処理後の断面ミクロ組織

表4 リン酸マンガン処理 (JIS 7 種)

処理項目		処 理 液	記 事
I	清 浄	トリクレン、アルカリ浴	
II	すすぎ	冷 水	完全にすすぐ
III	活性化 処理	H_3PO_2 30cc/l NH_4F 30cc/l	常温で5～10分 浸せき
IV	すすぎ	冷 水	
V	リン酸 マンガ ン処理	$Mr(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 20～30g/l Na_2SiF_6 3～4g/l $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 0.2～0.3g/l $NaNO_3$ 1～2g/l	80～90°C 30～60分浸せき
VI	すすぎ	冷 水 温 水	完全すすぎ、乾燥

理時間によらず通常発生する現象である。しかし、このような色ムラがあっても、その後の塗料との密着性には差がなく、また腐食の問題が生じることもない。

写真2にクロメート皮膜特有の黄金色を呈している部位と、そうでない部位とのマイクロ組織写真を示す。マイクロ組織では鋳物表面より約 $50\mu\text{m}$ 程度が急冷された。いわゆるチル組織となっており、かつ内部に向かう組織も両者には大差がなく、一般的なダイカスト鋳造組織を呈している。ただ黄金色部よりも、そうでない部分の方の表面には、Mg-Al化合物の分布が若干多い。

写真3に、これらの表面の走査型電子顕微

鏡写真を示す。表面の差は明確でないが、黄金色部がやや凸凹が多く、I.G.処理によるエッチングが深いと考えられる。写真4に1000倍に拡大した表面をエネルギー分散型のX線分析装置で分析した結果を示す。黄金色部、黄金色部と色ムラ部の境界、および色ムラ部の3ヶ所分析した。横軸には、各元素固有の特性X線のエネルギー準位を示し、その値により表面に存在する元素が判別できる。いずれの箇所も検出された元素は、Mg, Al, Si, Crである。縦軸では、そのピーク高さにより元素の量が相対的に比較できる。Cr濃度は黄金色部で最も高い。しかし黄金色でない箇所もCrが検出されており、クロメート皮

黄金色部

境界部

色ムラ部

写真3 AZ91Bダイカスト鋳物のI.G.処理表面の走査型電子顕微鏡写真(×590)

写真4 AZ91Bダイカスト鋳物のI.G.処理表面のX線分析結果

膜が形成されていることがわかる。ただし、その量は黄金色部に比べて若干少ない。また、特徴としてはCr濃度はAl濃度に逆比例しており、Cr濃度が高いほどAl濃度が低くなっていることである。Al量によってエッチングのされ方が異なるものと考えられ、砂型鋳物でAZ91C合金よりAl量が少ないAZ63合金製のものが黄金色に仕上がり、AZ91C合金製のものが黒灰色に仕上がることも現場的には経験されることである。

以上のように、Al濃度の差によりエッチングのされ方が異なるが、クロメート皮膜が形成されていることは分析結果でも明らかで、かつ耐食性や塗膜の密着性にはほとんど影響しない。このような色ムラはダイカスト鋳造法であるがゆえに生ずるもので、その湯流れに基因する現象である。これを特に防止するには表面を $50\mu\text{m}$ ほどバフなど機械的な方法で除去すればよい。

5. おわりに

戦後、アルミニウムダイカストは急速な進歩をとげてきたが、ここでマグネシウムダイカストと比較すると、マグネシウムダイカストには次の長所がある。

- (1) 比重はアルミニウムの約 $\frac{2}{3}$ と実用金属中最も軽量で同一重量あたりの強さと剛性が大きい。
- (2) 同一体積あたりの熱容量がアルミニウムの約70%と小さいので生産性が向上する。また金型寿命が延びる。
- (3) 鉄との親和力が小さいのでダイカストへの焼付きが少ない。
- (4) 単位重量あたりの溶湯の水素溶解度がアルミニウムの約5倍あるため、ガス欠陥が少ない。

なお欠点は

- (1) 鋳造時にクラックが発生しやすい。
- (2) 耐圧性が劣る。

- (3) 使用環境によっては防食処理を必要とする。

などである。欠点としてあげた(1)、(2)は、マグネシウム合金がアルミニウム合金より凝固温度範囲が広いこと、押湯効果に乏しいことが原因である。このためアルミニウム合金より適正鋳造条件が狭くなるが、十分な鋳造管理をすればこの種の欠陥は軽減できる。

製品は防食処理して使用するものがほとんどであり、かつインサートには亜鉛めっき処理などをして鋳造されている。しかし使用状態によってはインサートを処理しないで鋳造する場合もある。

マグネシウム合金の利用が高まるにつれて防食処理技術も種々改良を重ね、かなりの成果が得られている。マグネシウムの防食は最終的には塗装処理であるが、健全な処理をするためには、まず鋳造欠陥のない健全な製品であることが重要である。溶解のさい、溶湯処理が悪いために除去できなかったフラックスを製品にまきこんだりすると耐食性が著しく低下する。

このようにマグネシウムダイカストをさらに発展させるためには防食処理技術だけでなく、鋳造技術をもあわせて研究開発しなければならない。

文 献

- 1) A. S. T. M.; Metals Handbook Vol 2, (1964) 650
- 2) A. S. T. M.; Metals Handbook Vol 2, (1964) 651-652
- 3) A. S. T. M.; Metals Handbook Vol 2, (1964) 652-655
- 4) マグネシウム委員会; マグネシウムマニュアル, (1979) 137-140
- 5) 金属表面技術協会; 金属表面技術便覧, (1960) 182-183