マグネシウムへのめっき技術

坂 田 勇 治*

Plating on Magnesium

Yuji SAKATA*

マグネシウム合金、特にダイカストに対するめっきの基本的問題点を解説すると共に、最近のめっき技術の紹介と直接無電解ニッケルめっき法について述べる。

1. はじめに

マグネシウム及びその合金の表面処理は素材のまま又は化学処理をして塗装、特に粉体塗装による厚付をして使用されることがほとんどである。

その理由は化学処理、めっき法に関しては1950年代に精力的に開発¹⁾が行われた「ダウ法」がASTM, MIL規格にもなっているが、現実にはマグネシウムが実用金属中で最も電位が卑で空気中で化学的腐食を受け易く、防錆力が不十分なためである。

このめっき法の改善を目指して、坂田は1978年来マグネシウム上のめっきについて研究を続け、本協会 技術講演大会^{2,3)}において発表し、1987年には、『マグネシウムダイカスト上直接無電解ニッケルめっき法』⁴⁾を米国シカゴで開催されたSUR/FIN '87の世界大会で発表した。

今回は最近の世界におけるマグネシウムへのめっき法の技術動向と、この『直接無電解ニッケルめっき法』について述べる。

2. 近年のマグネシウム表面処理の動向

2. 1 自動車産業

オイルショックによる軽量化の波は、自動車産業においても機構部品にマグネシウムダイカストの採用を促した。そのため、外装部品の亜鉛ダイカストに変えてマグネシウムダイカスト上の銅、ニッケル、クロムめっき使用の可能性を確める研究が1977年“International Magnesium Association”によって発表⁵⁾された。

研究はBattele研究所を中心に世界的規模で行われ、結論として、ダウ法によってはAZ91合金ダイカスト上にはめっきが難かしいとし、AZ61合金ダイカスト上の新しいめっきプロセスを提案した。

また、1980年ノルスクハイドロのA. L. Olsenも同一テーマについて詳細に発表⁶⁾をしている。

1985年キャニング社もノルスクハイドロ法の改善を試み、WCM法⁷⁾を発表する等、ダイカスト上の新しいめっきプロセスに対する関心が高まっている。

2. 2 エレクトロニクス

コンピューターを中心とするエレクトロニクス機器部品、特に航空、ロケット産業関連ではその軽量(比重1.74)、寸法精度、量産性、熱・電気伝導性等の観点から、プラスチックに代えてマグネシウムダイカストの採用が試みられている。

しかしながら、耐摩耗性、電磁波障害防止、熱・電気伝導性、はんだ付性等の問題から塗装が使用出来ず、それに代わる金属被覆による機能めっき

* 大成工業㈱技術顧問 (〒331 埼玉県大宮市大成町2-162, ☎ 0486-64-0197)

Onary Kogyo Co., Ltd. (2-162, Onary-cho, Omiya-shi, Saitama 331)

が要求されるようになってきており、在来のジネケート法に代えて直接無電解ニッケルめっき法が注目されるに至った。

3. マグネシウムへのめっきの問題点

3. 1 マグネシウムの強活性

マグネシウムはその化学的性質がアルミニウムに良く似ているが更に活性が強く、銅合金、鉄合金に行われている通常のめっき法では密着性の良いめっきは不可能である。

また、マグネシウムは酸化され易く前処理で活性化出来ても、次工程への移行にさいして空气中、水洗槽中でも直ちに表面が酸化膜に覆われ、その上のめっきの密着を阻害する。したがってマグネシウム上にめっきするに際しては通常亜鉛置換を行い、その上にシアン化銅ストライクをしてから初めて所要のめっきをする方法が主流である。

3. 2 ダイカストの特異点

マグネシウムは物性及び鑄造性の向上のため合金化されて使われることが多い。ダイカスト用の合金としては主としてAZ91 (Al 9 %, Zn 1 %) が使用される。これらの合金成分は一様に分布し

ているのではなく、溶解、鑄造、冷却固化の過程で複雑な金相学的変化をへて種々の相に分離してくる。

図1にMg-Al 金相図をしめす。600℃以上では各成分は一様に溶解しているが、この温度以下に冷却して来ると、先ずマグネシウムの単結晶がランダムにできてくる。次いで、この単結晶を核としてアルミニウムを固溶したマグネシウムの結晶(δ相)が成長してくる。さらに温度が下がって437℃(共晶点)を過ぎると、全ての溶解していた湯が先に出来ていた結晶粒界に凝集固化(γ相)してくる。このγ相はアルミニウムを約40%含んだ金属間化合物でMg₁₂Al₁₂の化学式で表される。図2にMg-Al結晶構造図を示す。

これらの結晶構造も冷却の速度及び固化後の熱

図1 Mg-Al金相図

(1) 初 晶 (2)~(4) 結晶の生長過程

(5) Mg(9%Al)合金の切断面

図2 Mg-Al結晶構造図

表 1 Mg, Al, 同固溶体の腐食電位

固溶体, 金属間化合物		腐食電位, V
マグネシウム		-1.73
α (Al-Mg)	($\text{Mg}_{66}\text{Al}_{34}$)	-1.24
Al+Zn+Mg	(4% MgZn 固溶体)	-1.07
亜鉛		-1.05
Al+Zn	(4% Zinc 固溶体)	-1.05
β (Al-Mg)		-1.05
Al+Zn	(1% Zinc 固溶体)	-0.96
Al+Mg	(7% Mg 固溶体)	-0.89
Al+Mg	(3% Mg 固溶体)	-0.87
α (Al-Mg)	(MnAl_6)	-0.85
アルミニウム (99.95%)		-0.85
Al+Mg+Si	(1% Mg_2Si 固溶体)	-0.83
Al+Si	(1% Si 固溶体)	-0.81
Al+Cu	(2% Cu 固溶体)	-0.75
(Al-Cu)	(CuAl_2)	-0.73
Al+Cu	(4% Cu 固溶体)	-0.69
α (Al-Fe)	(FeAl_3)	-0.56
NiAl_3		-0.52
Si		-0.26

Data largely taken from Varley.

処理等により複雑に変化する。この様にして出来た複雑な結晶構造を構成する各相間の電位が異なる事がマグネシウムダイカスト上のめっきを困難にする大きな原因である。

表 1 にMg, Al, Zn, 各金属及びその固溶体, 金属間化合物の腐食電位の一覧を示す。マグネシウムダイカスト (AZ91) の結晶 (δ 相) の腐食電位は-1.73V, 金属間化合物 ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) の電位は約-1.0V, 研磨された表面に現れるこの 2 つの相は局部電池を構成し, 腐食性溶液に接すると 2 相が金属内で短絡した形となり大きな腐食電流が流れ, 激しく反応して δ 相のマグネシウム結晶部位が陽極的に侵される。この反応のイラスト

を図 3 に示す。

この現象のためマグネシウムダイカスト(AZ91)は前処理工程で異常に激しく侵されるとともにジンケート処理にさいしても密着性が悪くなる。

3. 3 シアン化銅ストライクの問題点

前述の「ダウ法」及びその改良法とも, めっき前処理に亜鉛置換 (ジンケート) 法を採用しているが, この工程は非常にデリケートな方法であり, 安定した強い密着性を得るためには作業管理に厳密な注意を要する。更にその置換亜鉛層も非常にポーラスで化学的にも活性であり, その上に直接めっき出来ず, 必ずシアン化銅ストライクを必要とする。

この工程は排水処理の負担を増やすのみでなく, うまく管理しないと置換亜鉛上に銅が置換析出して密着がよくなる。そのためシアン化銅ストライクめっき液は銅イオン濃度, 温度, pH, 及びフリーシアン等の管理に細心の注意を必要とする。

更にマグネシウムダイカスト上では他の困難な問題を引起こす。形状の複雑な製品の裏側, ネジ穴, 引掛部等の低電流密度部分ではシアン化銅ストライクが付き難く, その間に置換亜鉛層のピンホールを通してマグネシウム素地までもが侵され, この部分に非密着性の銅が置換析出してめっきはく離するという問題がおこる。

図 3 Mg-Al合金表面の局部電池反応

図4 「ダウ」電気めっき法⁸⁾

4. 各種めっき法

4. 1 「ダウ」電気めっき法

図4にこのプロセスをしめす。前処理はクロム酸と硝酸第二鉄による強酸化性溶液によりマグネシウム合金表面の電位の均一化を図り、リン酸に多量の酸性フッ化アンモンを含有した酸により活性化をする。この液中でマグネシウムは水素ガスを出しながら反応するが、フッ化マグネシウムが難溶性であるため30~40秒で停止する。

亜鉛置換は、ピロリン酸塩溶液でpH10.2~10.4、温度80℃、微量のフッ化物を含ませることが特徴であり、置換後必ずシアン化銅めっきを5μm以上つけてから目的のめっきを行う。

4. 2 「ダウ」無電解ニッケルめっき法

前処理は上記と同様でも良いが、鋳物の場合は酸活性にフッ化水素酸(70%HF) 200mL/Lを使用する。無電解ニッケルめっき液の組成は、

炭酸ニッケル	10 g/L
フッ酸 (70%HF)	6mL/L
クエン酸	5.5 g/L
酸性フッ化アンモニウム	15 g/L
次亜リン酸ナトリウム	20 g/L

図5 ノルスクハイドロ法

図6 WCM(カニング)法

水酸化アンモニウム 30mL/L

pH 4.5~ 6.8, 温度77~82℃で使用する。

しかしながら密着性に問題があり、良好な結果を得るには電気めっき法による亜鉛置換、シアン化銅ストライク後無電解ニッケルめっきを行うよう勧めている。

4. 3 「ノルスクハイドロ」法⁹⁾

図5にこのプロセスを示す。

「ダウ」法の改良を目的としたこの方法の大きな相違点は、前処理でクロム酸系に代えてシュウ酸を使用した点と、ピロリン酸塩のアルカリ中和の工程を加えた事である。しかしダイカスト製品上のめっきを目的としながら、最も铸造性の良いAZ91合金上にはめっき不可能とし、铸造性の劣

るAZ61合金を勧める等、まだ不十分な点が残る。

4. 4 「WCW」法⁷⁾

図6にこのプロセスを示す。これは英国アストン大学とカンニング社の共同研究で前記各プロセスの前処理の工程をSEMによる解析、引張り試験による密着力の比較、電圧/時間曲線による各液の初期反応等を綿密に比較検討し、「ノルスクハイドロ」法のうちアルカリ中和液と亜鉛置換液の一部を改善したプロセスを提唱している。

4. 5 直接無電解ニッケルめっき法

4. 5. 1 開発の経過

坂田は軽量化のニーズに対応するため、マグネシウム特に量産性に優れたダイカスト (AZ91) 上のめっきの研究に着手 (1978) し、最初は「ダウ」法の追試からスタートしたが、ジンケート法、シアン化銅ストライク法とも非常にデリケートで再現性に乏しく、この方法を諦めざるを得なかった。

その後、アルミニウムダイカスト上に直接無電解ニッケルめっきをする技術⁸⁾を開発 (1983) したのを契機に、この考え方を元に『マグネシウムダイカスト上直接無電解ニッケルめっき法』を開発した。

4. 5. 2 本法の要点

- (1) 素材を鋳造性の優れた (AZ91) 合金にしぼる。
- (2) 亜鉛置換法は行わない。
- (3) シアン化銅ストライクは行わない。
- (4) ストライク前の水洗工程を除く。
- (5) アルカリ性無電解ニッケルめっきをストライクとして使用する。

このため、前処理では表面の局部電池による電位の不均一を平均化するため「アルカリエッチ」を、水洗による再酸化を防ぐために「アルカリ活性」法を開発した。また無電解ニッケル液には一般的に使用される酸性液は素地を侵すため「アルカリ性無電解ニッケル」を使用し、更にマグネシウムが無電解ニッケルの触媒毒であるため、その上には直接無電解ニッケルが析出出来ないため、その液中で先ずマグネシウム上に化学的にニッケルを置換析出し、これを核として密着耐食性の良い無電解ニッケルめっきが出来るように工夫した。

4. 5. 3 本法の詳細

(1) 脱脂

バフ研磨、バレル研磨、梨地加工等の前加工後、トリクレン脱脂をおこなう。マグネシウムはアルカリに対して反応しにくいので通常の煮沸脱脂を行うこともできる。

(2) アルカリエッチング

この工程が (AZ91) 合金に対して重要である。局部電池作用により、この合金の δ 相にあたるマグネシウム結晶は陽極的に侵される。この作用を押え表面電位を出来るだけ均一に成るように液を工夫した。

〔主たる組成〕

ピロリン酸ソーダ	100~200 g/L
硝酸ソーダ	30~100 g/L
温度	60~90℃, 時間 1~6 分

(3) 水洗

(4) 酸活性

リン酸	200mL/L
酸性フッ化アンモン	100 g/L
常温	1~2 分

(5) 水洗

(6) アルカリ活性

この工程が本プロセスのキーポイントである。前の (4) (5) 工程でマグネシウム表面に出来るフッ化膜、及び酸化膜を溶解活性化して、そのまま水洗することなく活性を保ちつつ、次のアルカリ性無電解ニッケルめっき液にいれる。

〔組成〕

次亜リン酸ソーダ	25 g/L
他にキレート剤	15 g/L
pH	9~10 (アンモニア水)
常温	1~2 分

(7) アルカリ性無電解ニッケルめっき

〔組成の一例〕

クエン酸ニッケル	25 g/L
次亜リン酸ソーダ	25 g/L
ピロリン酸ソーダ	50 g/L
フッ化アンモン	5~10 g/L
温度	60℃以下
pH	9~10 (アンモニア水)
時間	目的により 10~60 分

表2 密着性比較試験結果

加熱試験及び耐食試験			
前処理法	密 着 度		塩水噴霧テスト R.N. 24 Hr
	加熱前	加熱後	
ダウ法	2	3	4
ノルスク	1	2	6
坂田法	1	1	10

注) 1…外観が良好でふくれの無い物
2…小さなふくれ、しみの有る物
3…めっきにはく離がある物

5. 実験例

5. 1 電子部品に対するめっき

マグネシウムダイカスト (AZ91) ホットチャンバー製のコンピューター部品に対するめっき試験の結果をしめす。最初にダウ法、及びノルスクハイドロ法で亜鉛置換、シアン化銅：7 μm 、酸性無電解ニッケルめっき：4 μm のめっきを試みたが、低電流密度部分及び小孔部の外観及び密着に問題があったので、坂田法で前処理後アルカリ性無電解ニッケルめっき：2 μm 、酸性無電解ニッケルめっき：9 μm の工程でめっきをすることで解決した。比較試験結果を表2に示す。密着テストは 150℃ 1時間の加熱試験でおこなった。

電子部品の場合、その使用環境、耐腐食性の度合い、コストとの関連で3種類のめっき方法から選ぶ。

- (1) アルカリ性無電解ニッケルめっきのみ
10 μm
- (2) アルカリ性無電解ニッケルめっき 2 μm +
電気ニッケルめっき 7 μm
- (3) アルカリ性無電解ニッケルめっき 2 μm +
酸性無電解ニッケルめっき 10 μm

5. 2 エアロスペース部品

ロケット用通信機に使用されるマグネシウム合金 (AZ31) プレス部品及び (AZ91) 鋳物加工品の耐食性と電磁波防止の目的で金めっきをつけるに際して、本法によるアルカリ性無電解ニッケル 4 μm を直接めっきして、その上に酸性フッ化ア

ンモニウム 15 g/Lを加えた酸性液で金めっき 1 μm をつけて目的を達成した。

5. 3 屋外使用部品に対するめっき

(AZ91) ホットチャンバーダイカスト部品に対する銅、ニッケル、クロムめっきの場合、本法によるアルカリ性無電解ニッケルめっき 4 μm ；酸性硫酸銅めっき 10 μm ；ダブル電気ニッケルめっき 15 μm ；マイクロポーラスクロムめっき 0.3 μm 工程でめっきをした。外観も良好で、耐食試験 (コロドコート 32時間) でも R.N. 9 を示した。

6. 結 論

6. 1 最も量産性に優れたダイカスト合金

(AZ91) 上のめっきは「ダウ」法に代表される亜鉛置換法では良好な密着耐食性が得られず、本直接無電解ニッケルめっき法が優れた結果を示し、特に電子部品に対する機能めっきには最適である。

6. 2 他の合金例えば (AZ31) . (AZ61)

(ZK61) 等に対しては無電解ニッケルめっき前の工程の一部を変更してテストをした後めっきをする必要がある。これ等の合金も簡単な形状の物に対しては亜鉛置換、シアン化銅ストライク法も有効である。

参 考 文 献

- 1) H. K. De long ; Trans. Inst. M. F. 1953, 29, 201
- 2) 坂田 勇治 ; 金表第63回講演大会 (技術講演大会) 要旨集, P.146 (1981)
- 3) 坂田 勇治 ; 金表第66回講演大会 (技術講演大会) 要旨集, P.10 1982, 3,27
- 4) Yuji Sakata ; SUR/FIN '87 Chicago 1987, 7
- 5) W. H. Safranek ; Proc.Int. Mag. Aso. 1977,5
- 6) A. L. Olsen ; Irans. Inst. M. F. 1980,59
- 7) J. R. Dennis;Irans. Inst. M. F. 1985,62
- 8) 坂田 勇治 ; 金表第69回講演大会 (技術講演大会) 要旨集, P.1 (1983)