マグネシウム合金への電気めっき

尾形 幹 夫*

Electroplating on Magnesium Alloys

Mikio OGATA*

Copper and subsequent nickel electrodeposition on magnesium alloys long used to protect magnesium alloys against corrosion has become untenable because attempts to recycle such alloys by melting results in Cu and Ni contamination that degrades corrosion resistance.

The alternative electrodeposition we propose involves Zn immersion plating, Zn electroplating from a pyrophosphate bath (1 A/dm², 20 minutes at 50°C), and Sn electroplating from a stannate bath (1.5 A/dm², 20 minutes at 60°C).

Key Words: Magnesium Alloy, Electroplating on Magnesium

1. 緒 言

マグネシウム（実用的にはアルミニウムや亜鉛を数%含む合金として用いられる）は他の軽金属と比較して、より軽量で比強度が高く、寸法安定性も高く、機械加工もし易いという利点をもっているため、次世代の構造用および携帯製品用金属としての利用が期待されている。ちなみにマグネシウムの比重と比強度を軽金属であるアルミニウムとチタンと比較すると、比重はMg 1.7, Al 2.7, Ti 4.5であり、比強度 (MPa) はMg 150~186, Al 50~181, Ti 76~205となっている^{1), 2)}。しかしマグネシウムは標準電極電位が-2.363V vs. NHEと非常に卑な金属であるため、湿気のある環境では腐食し易いことがその欠点になっている。そこでマグネシウム合金を日常的な環境で使用するためには、マグネシウム合金の表面に耐食性を与えるための表面処理を行う必要があり、化成処理やアノード酸化処理後の塗装や、電気めっき、無電解めっきが行われている^{3)~6)}。

ところで、マグネシウムはその精錬に大きなエネルギーと費用を要する金属であるから、一度金属化したマグネシウムはリサイクルにより繰り返し利用されることが望ましい。再利用する際化成処理やアノード酸化処理されたマグネシウム製品は問題ないものであるが、めっきされたものの場合は問題が生じる。現在のマグネシウム合金へのめっきは、電気めっきの場合は亜鉛置換めっき—シアン浴による銅めっき—ニッケルめっきの3層めっきであり、無電解めっきの場合は直接無電解ニッケルめっきが行われる。しかし銅やニッケルがめっきされていると、マグネシウム合金を再溶解する際それらがマグネシウム

Table 1 Pretreatment solutions of magnesium alloy.

(1) Acid dipping solution (1 minute, room temperature)	
Oxalic acid	10 g/L
(2) Alkaline dipping solution (60°C, 1 minute)	
Potassium pyrophosphate	65 g/L
Sodium carbonate	15 g/L
(3) Zinc immersion plating solution (65°C, 3 minutes)	
Zinc sulphate	50 g/L
Potassium pyrophosphate	150 g/L
Potassium fluoride	7 g/L
Sodium carbonate	5 g/L

合金の中に取り込まれることになる。マグネシウム合金の成分として耐食性を損なう代表的な元素がFe, Ni, Co, Cuであるから、銅やニッケルのめっきはマグネシウム合金のリサイクルという観点からは重大な問題なのである²⁾。

そこで本研究においては、この問題を解決するため従来の銅—ニッケルめっきに替わるめっき法として、リサイクル後合金成分としてマグネシウムに含まれても耐食性に悪影響を及ぼさない亜鉛—スズめっき法を検討した。

2. 実験方法

めっき試験片として用いたマグネシウム合金はAZ 91 (Al 9%, Zn 1%)で、めっき面は3×5 cm²および直径0.7 cmの部分とし、他はシリコン系接着剤で被覆した。めっきの前処理は表1に示すノルスクハイドロ法に従った⁶⁾。即ちマグネシウム合金試片を10%水酸化ナトリウム溶液中でカソード電解脱脂後、表1に示す順序に従って、酸浸漬1分、水洗、アルカリ浸漬1分、水洗、亜鉛置換3~5分、水洗後、表2に示すピロリン酸亜鉛

* 物質工学工業技術研究所 (〒305-8565 茨城県つくば市東1-1)
National Inst. of Materials and Chemical Research (1-1,
Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8565)

Table 2 Bath composition and operating condition of zinc plating.

Potassium pyrophosphate	150 g/L
Zinc pyrophosphate	60 g/L
Bath temperature	50℃
Cathode current density	1 A/dm ²

Table 3 Bath composition and operating condition of tin plating.

Sodium stannate	150 g/L
Sodium hydroxide	25 g/L
Bath temperature	50℃
Cathode current density	1.5A/dm ²

Fig. 1 Electroplating process of magnesium alloy.

めっき浴で亜鉛めっきを電流密度1 A/dm²で20分（めっき厚5μm）行った。そして水洗後表3に示すスズ酸めっき浴でスズめっきを電流密度1.5A/dm²で20分（めっき厚6μm）行い、水洗後乾燥させた。図1にめっきの工程をまとめて示す。各めっき終了後めっきの良否を判断する一手段として、25℃の0.5M Na₂SO₄と0.05M NaClの混合溶液中でめっきの自然電位をエレクトロメーターを用いて測定した。めっき後の表面はSEMおよび目視で観察した。

3. 結果および考察

図2に亜鉛置換後の表面のSEM写真、図3に亜鉛置換後の表面に亜鉛めっきした表面のSEM写真、図4に亜鉛置換後に亜鉛めっきし、さらにスズめっきした表面のSEM写真を示す。図5は図2、3、4に対応する実物のめっき試片である。上記のめっきを行うにあたり特に重要な工程は亜鉛置換であり、亜鉛置換に欠陥があるとスズめっき後その部分にふくれが発生する。図5はめっき後6ヶ月以上経過したものであるが、ふくれは観察されていない。表4は各めっき後の自然電位を測定した結果である。亜鉛めっきを5μm行ったマグネシウム合金の自然電位は、銅に亜鉛めっきを行っためっき片とほぼ同じ自然電位を示し、5μmの亜鉛めっき上にスズめっきを6μm行ったマグネシウム合金の自然電位は銅にス

Fig. 2 Surface structure of Zn immersion plating.

Fig. 3 Surface structure of Zn deposited on Zn immersion plating.

Fig. 4 Surface structure of Sn deposited on Zn plating.

ズめっきを行っためっき片とほぼ同じ自然電位を示している、下地の金属はめっきした金属により完全に被覆されているものと考えられる。現在のところこのめっき試片の耐食性試験は行っていないが、室内に放置したままのスズめっきの表面にふくれは発生していないが変

Fig. 5 Electroplated specimens.

Table 4 Rest potential of electroplated magnesium alloys in 0.5M Na₂SO₄+0.05M NaCl solution at 25°C.

Mg alloy	-1.59V vs. Ag/AgCl
After Zn immersion plating	-1.50V
After Zn electroplating (5 μm)	-1.02V
After Sn electroplating (6 μm)	-0.80V
Sn plating on Cu	-0.78V

色はしている。一方スズめっきしただけの表面は硬度が低く傷つきやすいので実用的に問題となる場合もあるが、その場合リサイクル性を考慮しなくてもよいならば硬度を与えるためのニッケルめっきを、シアン化銅浴

による銅めっきを介することなく直接スズめっき上に行うことはできる。

4. 結 言

マグネシウム合金に耐食性を与えるための表面処理の一方法として銅-ニッケルめっき法がある。しかしこれはマグネシウム合金のリサイクル化を考えると好ましい方法ではない。そこでリサイクル化が可能な電気めっき法として、マグネシウム合金に亜鉛置換めっきを行った後、ピロリン酸浴による亜鉛めっき、続いてスズ酸浴によるスズめっきを行う方法を検討した。その結果この電気めっき法が従来のシアン化銅浴による銅めっき-ニッケルめっきの代替となり得るとの結論を得ることができた。

(Received April 24, 1998 ; Accepted May 29, 1998)

文 献

- 1) マグネシウム委員会編；マグネシウムマニュアル（軽金属協会，1995）
- 2) マグネシウム協会編；マグネシウム講習会テキスト（マグネシウム協会，1996）
- 3) 千 正男，高谷松文，松永正久；*magnesiumu*，19，10（1990）
- 4) 佐藤文博，浅川義彦；表面技術，45，80（1994）
- 5) W. H. Craft；*Metal Finishing*，63，5，50（1965）
- 6) 坂田勇治；実務表面技術，35，55（1988）