塗装講座 (第Ⅲ講)

色材, 72 [9], 581-586 (1999)

マグネシウムの化成処理

高谷松文*

1. はじめに

マグネシウムは実用金属の中で最も密度が小さく、 $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ と著しく軽い材料である。アルミニウムの約 $2/3$ 、鉄の約 $1/4$ である。このためマグネシウム合金は比強度が大きい。またこの合金は鑄造性、切削加工性、寸法安定性、耐くぼみ性等に優れた特性を持っている。その特性に着目し、軽量化が望まれる自動車部品やコンピューター、ビデオカメラ、オーディオ、携帯電話、電子機器等の筐体および釣り具等のスポーツ用品の材料として注目されている。またマグネシウムは、合成樹脂に比較して、もとの素材へリサイクルしやすいことから『セーブ』『グリーン』および『リサイクル』の観点からも注目を集めている^{1) 2)}。

通常、化成処理は金属と処理液を接触させ、その電気化学反応を利用して、金属表面に皮膜を形成させる処理方法であり、生成される皮膜の物理的、化学的性質を利用して多様な目的に用いられている。

一般的な主要目的は塗装下地、潤滑、防錆および耐摩耗であるが、近年では親水性の付与や意匠性など、種々の機能性を持たせる目的で使われることも増えている。表面処理としての化成処理法は、陽極酸化処理もその範疇に含まれるが、ここではいわゆる化学反応によるマグネシウムの化成処理について述べる。マグネシウムの化成処理は、その多くはクロム酸塩液を用いた浴が実用されている。環境保全の面からクロムフリー浴の開発も試みられているので、これらの化成処理についても概観す

る。

2. マグネシウムおよびその合金の化成処理

2.1 マグネシウムの表面処理工程

図-1はマグネシウムおよびその合金の表面処理系統である。基本的な表面処理の工程は鋼やアルミニウムの場合と同様で素材の前処理（機械的または化学的）—脱脂—酸洗い—本処理—製品仕上げの順で行われている。

この前処理工程ではマグネシウム素材表面の酸化物、押出し用潤滑剤、ダイカスト離型剤、鋳物砂、切削油等の汚れの除去を行う。溶剤脱脂は、有機溶剤系の処理液にマグネシウム素材を浸漬することで油脂を除去する方法が行われているが、溶剤脱脂処理が使用できない作業環境の場合には、界面活性剤入りの処理液や、超音波処理を併用することで代替することができる。この工程で脱脂が不十分の場合にはさらにアルカリ系処理液により、脱脂と老化皮膜の除去を行う。マグネシウム素材は高アルカリ性水溶液には耐食性があるが、アンモニウム塩やアミン塩を含むアルカリ性水溶液に溶解するので注意が必要である。また極端に汚れのひどい場合には陰極電解脱脂を取り入れている。

酸洗は表面の活性化を行う工程であるが、寸法精度を

〔氏名〕 たかや まつふみ
〔現職〕 千葉工業大学精密機械工学科教授
〔趣味〕 剣道
〔経歴〕 1969 千葉工業大学大学院修士課程終了
1970 千葉工業大学精密機械工学科講師、表面・界面に関する研究に従事
1988 名古屋大学博士（工学）
1989 より現職

平成 11. 6. 15 受理
Conversion Coatings of Magnesium Alloys
Matsufumi TAKAYA

* 千葉工業大学精密機械工学科
千葉県習志野市津田沼 2-17-1 (〒275-0016)

図-1 マグネシウムの表面処理系統図

表-1 前処理浴の組成と手順

名 称	組成 (水溶液)	手 順
アルカリ浸漬	100g/l NaOH	90と100°Cで10～20分間浸漬。綿密なすすぎ
強化アルカリ液	15～60g/l NaOH 10g/l $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 1 g/l めね性改良剤	90～100°Cに3～10分間浸す 入念に洗い落す
陰極脱脂	30g/l Na_3PO_4	0.5～3分間の陰極脱脂 電流密度 $1 \sim 4 \text{ A/dm}^2$, 4～6 V
酢酸—硝酸ソーダ	200g/l CH_3COOH 50g/l NaOH_3	20～30°Cで0.5～1分間浸す。鉛、ゴム、セラミック、3003アルミニウムでライニングしたタンクを用いる
ふっ酸	11vol% HF	20～30°Cの浴に0.5～5分間浸す
ふっ酸系	47g/l NaHF_2 , KHF_2 , NH_4HF_2	20°Cで5分間浸す
ふっ酸—硫酸	15～20vol% HF 5 vol% H_2SO_4	20°Cに2～5分間浸す
軽度腐食液	30g/l $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 65g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 7 g/l NaF	75～80°Cに2～3分間浸す
硫 酸	30ml/l H_2SO_4	20～30°Cに10～15秒間浸すか、または表面の0.05mmまで溶かす

表-2 前処理浴の特徴

名 称	寸法変化	利 用 目 的
アルカリ浸漬	なし	グリースと油の除去およびクロム酸処理
強化アルカリ液	なし	グリースと油の除去およびクロム酸処理
酢酸－硝酸ソーダ	0.01～0.02mm	鍛造品のミルスケールの除去
ふっ酸	なし	化成処理前の活性化, クロム酸浸漬後の粉状皮膜の除去
ふっ酸	なし	重クロメート処理前の活性化
ふっ酸－硫酸	0.002mm	鋳物の光輝処理
軽度腐食液	0.002～0.005mm/5分	マイルドクリーニング
硫酸	0.05mm	鋳物にサンドブラストを行ったあとの汚物の除去

表-3 マグネシウムの表面処理 (JIS H8651-1995)

種類	記号	処理方法	類似処理	参 考
				処理方法の特色
1 種	MX 1	化成処理	MIL-M-3171C (TYPE I)	未完成部品に対する仮防食方法である
3 種	MX 3	化成処理	MIL-M-3171C (TYPE III)	完成部品に対する良好な防食方法で、塗装下地にも適する希土類元素を含む合金は適さない
5 種	MX 5	陽極酸化	MIL-M-3171A (TYPE IV)	完成部品に対する良好な防食方法で、塗装下地にも適するすべての合金に適用できる
6 種	MX 6	陽極酸化	MIL-M-3171A (TYPE V)	電気絶縁性に優れた良好な防食方法で、耐摩耗性もよい
7 種	MX 7	化成処理		未完成部品に対する仮防食方法である
8 種	MX 8	化成処理		未完成部品に対する仮防食方法である
9 種	MX 9	化成処理		光沢を出す場合に用いる。未完成部品に対する仮防食方法としてもよい
10種	MX10	化成処理		異種金属との接触腐食を防止するための防食方法である。
11種	MX11	陽極酸化	MIL-M-45202A (TYPE I ClassA, B TYPE II ClassA)	完成部品に対する良好な防食方法で、塗装下地にも適する皮膜は、硬く緻密で耐摩耗性に優れているすべての合金に適する
12種	MX12	陽極酸化	MIL-M45202A (TYPE I ClassC, TYPE II ClassD, E)	完成部品に対する良好な防食方法で、塗装下地にも適する皮膜は、硬く緻密で耐摩耗性に優れているすべての合金に適する

必要とする製品については、処理液の選択に注意が必要である。塩酸水溶液にはマグネシウム素材が著しく溶解すること、また塩素を含有した水で酸洗液を調合したり。水洗すると表面にピットが発生する。表-1 および表-2 に脱脂、酸洗を含めての前処理液の組成とその特徴を示す³⁾。

2.2 化成処理方法

マグネシウム素材への化成処理は、表面に化学的に防食皮膜を形成させる簡易的な方法で塗装下地、部品の保管および輸送中の腐食防止、またはこれら両方の目的で化成処理が行われている。表-3 はJIS (H 8651-1995) に規定されている防食処理方法を示す⁴⁾。JIS 5 および JIS 6 は電気化学的な陽極酸化法、JIS 11 と JIS 12 は外

表-4 マグネシウムおよびその合金の化成処理

名称	該当名称	浴組成 (g/l, ml/l)	処理時間(min) および浴温(°C)	寸法変化量 (μm)
クロム酸	MX-1 Dow 1	重クロム酸ソーダ 100 硝酸 (67.5%) 200	1 / 2 ~ 1.0 R, T	10~30
重クロメート	MX-3 Dow 7	重クロム酸ソーダ 150 フッ化マグネ 2.5	20~30 90~100	5以下
リン酸 マンガン	MX-7	リン酸二水素 マンガン 25 ケイフッ化ソーダ 3 硝酸ソーダ 2 重クロム酸ソーダ 0.2	30~60 80~90	2~10
改良クロム酸	M-8 Dow 20	重クロム酸ソーダ 180 重フッ化ソーダ 15 硫酸アルミ 10 硝酸 (67.5%) 85	1 / 3 ~ 1.0 R, T	10~30
硝酸第二鉄	MX-9 Dow 21	無水クロム酸 180 硝酸第二鉄 40 フッ化カリ 4	1 / 2 ~ 3 / 4 R, T	7~15
スズ酸	MX-10 Dow 23	ピロリン酸ソーダ 50 スズ酸カリウム 50 カセイソーダ 10 酢酸ソーダ 10	15~20	3~7 増加

部電源による陽極酸化法である。表-4には、JISに規定されているマグネシウムおよびその合金の化成処理液浴組成と処理条件による製品の寸法変化例を示す⁵⁾。化成処理液はJIS 1, JIS 3, JIS 8およびJIS 9がクロム酸塩を用いたもの、また著しくクロム酸塩の少なくしたJIS 7, さらにクロムフリー化成処理としてJIS 10が規定されている。

2.2.1 クロメート化成膜

重クロム酸処理による皮膜の生成過程での溶液および

素材の作用を以下に示す⁶⁾。

1) 重クロム酸イオンの生成

2) マグネシウムの溶解

3) 3価のクロムイオンの生成

4) クロミウムクロメートの生成

表-5 化成膜(クロメート)のEDXによる分析結果

元素	Na	Mg	Al	P	Cr
強度	0	100	5.9	0	5

5) 素材表面のpHシフト

皮膜形成の基本的な液組成と素材の反応は、1)～5)でありこれらの反応が相乗的な作用効果によるもので4)、5)の反応により得られた皮膜は、良好な耐食性を現すとされている。

表-5はJIS3種液によってマグネシウムダイカストAZ91Dにクロメート化成皮膜を生成させEDX(Energy dispersive X-ray spectroscopy)による分析結果である⁷⁾。化成皮膜からはクロムが検出されており、皮膜中にクロムが含有していることが明らかである。

2.2.2 クロムフリー化成皮膜

地球の環境面からクロムフリーの化成処理が注目されている。JIS7およびJIS10種の2種類が規定されているが、これらの皮膜性能はクロム酸塩からの皮膜に比較して幾分劣るようで、実用的にはその用途が限られているようである。これらクロムフリー液からの皮膜の性能

向上が望まれている。

2.2.3 その他のクロムフリー化成皮膜

a) リン酸亜鉛皮膜⁸⁾

マグネシウム合金にリン酸Zn-Mn皮膜を試み、亜鉛、マンガンの金属イオン濃度、リン酸、硝酸、フッ化物などの酸濃度との比率を検討し、クロメート(Dow 22法)より高耐食性の優れた塗装前処理皮膜を得ている。表-6は前処理種類、表-7には塗装後の耐食性を示す。

b) マンガン系化成皮膜⁹⁾

筆者はマグネシウムへのマンガン系化成膜の作製とその耐食性について報告した。その概要は化成処理液に過マンガン酸カリウムを用い、皮膜生成促進剤にHNO₃、H₂SO₄とHFを添加した。この液から得られた皮膜の組成はMnO₂、Mn₃O₄、Mn₂O₃およびMnOOHのマンガン化合物の複合で構成されていた。本液で得られた皮膜の耐食性の一例を示したのが表-8である。また、この皮膜は塗装下地として有効であった。

マグネシウム合金の化成処理および塗装による耐食性については、塩水噴霧と大気暴露試験による評価が報告されているので参照されたい¹⁰⁾。

その他、マグネシウムのクロムフリー化成処理浴が実用化されているが、その液組成や工程の詳細については不明である^{5) 11)}。

表-6 塗装前処理の処理条件

塗装前処理種	処理法	温度	時間
リン酸Zn-Mn処理	浸せき	40°C	2分
リン酸Zn-Ni-Mn処理	浸せき	40°C	2分
Znめっき処理(硝酸亜鉛)	浸せき	40°C	10秒
Mnめっき処理(硝酸マンガン)	浸せき	40°C	2分

被験材: AZ91D

塗 装: カチオン型電着塗装, 25μm膜厚

表-7 塗装前処理と塗装後の耐食性

塗装前処理種	SST	CCT
リン酸Zn-Mn処理	5.0	3.0
リン酸Zn-Ni-Mn処理	12.5	7.0
Znめっき処理	全面腐食	全面腐食
Mnめっき処理	全面腐食	3.5
Dow 22法処理	6.0	4.5

カット部よりの片側最大腐食幅(mm)

SST JIS Z2371 500Hrs

CCT SST(1D)→湿潤(5D)→乾燥(1D) 4 cycles

湿潤[85%RH, 40°C], 乾燥[65%RH, 20°C]

表-8 マンガン系化成膜の耐食性 (AZ 91D)

試料	腐食面積比 (%)	レーティングナンバー (RN)
(a)	7.40	2
(b)	0.73	7
(c)	1.07	5
(d)	0.37	7

(a):前処理のみ (b):JIS-3 種皮膜 (c):マンガン系化成膜(40°C) (d):マンガン系化成膜(60°C)
塩水噴霧試験: 5%NaCl 水溶液, 72Hrs

3. おわりに

マグネシウムの化成処理について概観した。実用されている化成処理法はその工程において他の金属の場合と類似しているが、素材がより活性であり、添加元素による合金の化学的特性を把握することが、化成膜の良否を決定するために重要となる。そのためには前処理および後処理まで包含しての表面技術となり、この点が他の金属と比較して取り扱い難い材料といえよう。また、各工程における表面性状は未だ十分に解明されていないようで、今後の課題である。化成処理の実用例はクロメート皮膜が多く採用されており、地球環境保全からクロム

フリーまたは新規な化成処理法が切望されている。このようにマグネシウムの化成膜処理に関わる課題も多いが、何れ解決されることを期待したい。

文 献

- 1) D. L. Albright and J. O. Haagenen : 54th Annual World Magnesium Conference, p. 32 (1997).
- 2) 立石浩規, 井上 誠, 鎌土重晴, 小島 陽, 井藤忠男, 菅間光夫: 軽金属, **48** [1], 19 (1998).
- 3) ㈲表面技術協会: 表面技術便覧, p.699, 日刊工業新聞社 (1998).
- 4) ㈲表面技術協会: 表面技術便覧, p.700, 日刊工業新聞社 (1998).
- 5) 斉藤美良: 塗装技術, [2], 79 (1999).
- 6) 土橋 誠, 鈴木光夫: 表面技術, **44** [11], 922 (1993).
- 7) 小野幸子, 斉藤 誠, 堀内 誠, 寺島慶一, 松阪菊生, 志田あづさ, 逢坂哲弥, 増子 昇: 表面技術, **47** [3], 264 (1996).
- 8) 傍田 保, 川崎 功: 表面技術, **44** [11], 916 (1993).
- 9) 高谷松文: 軽金属, **45** [12], 713 (1995).
- 10) 梅原博行, 高谷松文, 伊藤哲司: 軽金属, **48** [5], 248 (1998).
- 11) 松原 進, 遠藤千代子, 久保田福太郎, 島尻芳文: アルトピア, [11], 41 (1998).