

# マグネシウム合金へのリン酸型化成処理における前処理

古賀 弘毅<sup>\*1</sup> 中野 賢三<sup>\*1</sup> 蔭山 和宏<sup>\*2</sup> 御船 隆<sup>\*2</sup> 津田 翔太<sup>\*3</sup> 廣瀬 友典<sup>\*3</sup>

## Pretreatment for Phosphoric Acid Type Chemical Conversion Treatment on Magnesium Alloy

Hiroki Koga<sup>\*1</sup>, Kenzo Nakano<sup>\*1</sup>, Kazuhiro Kageyama<sup>\*2</sup>, Takashi Mifune<sup>\*2</sup>, Shota Tsuda<sup>\*3</sup>  
and Tomonori Hirose<sup>\*3</sup>

マグネシウム合金のチクソモールド法やダイカスト法による成形品について、化成処理を行うための前処理方法を検討した。前処理工程の組み合わせを検討した結果、「ショットブラスト」→「脱脂」→「酸洗」→「デスマット」の順に処理することにより、試料表面の酸化物および離型剤等の汚染物を除去できた。また、表面に露出するβ相も除去可能であり、素地の表面近傍はほぼマグネシウムリッチなα相単一に調整することができた。前処理工程の諸条件を最適化したところ、「ショットブラスト」を複数方向から照射すること、また、「酸洗」→「デスマット」を二回繰り返す処理（ダブル酸洗）が塗装密着性の向上に大きな効果を示した。

### 1 はじめに

マグネシウム合金は実用金属中最軽量、かつ高い比強度を有することから自動車等の軽量化等に有用であり、今後、需要の拡大が期待される材料である<sup>1)</sup>。一般社団法人日本マグネシウム協会によれば、国際マグネシウム協会の調査結果を引用して、今後、マグネシウム合金の自動車等への採用が本格化し、2025年までには世界のマグネシウム需要が倍増するとしている<sup>2)</sup>。耐食性に劣るマグネシウム合金は、通常、塗装仕上げとなるため、塗装密着性を向上させる下地処理が必要であり、低コストな化成処理が広く行われている<sup>3)</sup>。化成処理は処理剤に浸漬するだけで品物表面に化学的に安定な被膜を形成できるため、形状の複雑な成形品等への処理に適している。ただし、成形品の表面は成形時に付着した離型剤や酸化被膜等で汚染されており、適切な化成処理を行うためにはこれらの汚染を除去する前処理が必要不可欠である。マグネシウム合金の前処理については公開されている文献が少なく、各処理のメカニズムが十分理解されているとは言い難い。

本研究では、マグネシウム合金成形品への化成処理のための前処理方法を検討した。また、最も一般的なリン酸型化成処理について成膜機構を検討したので報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 試料および試薬

試験片にはマグネシウム合金AZ91Dのチクソモールド法による射出成形品を使用した。組成表を表1に示す。射出成型品は場所によって金属組織や表面状態が異なることがあるため、全てゲート側の面を選んで試験に用いた。前処理に使用した薬品は全て試薬特級品を使用した。化成処理剤は当センターと(株)正信が共同開発した高耐食性化成処理剤N3000<sup>4)</sup>を使用した。化成処理剤の組成と処理条件を表2に示す。

表1 AZ91D組成表

成分名	Al	Zn	Mn	Si	Mg
重量%	8.8	0.70	0.16	0.02	Bal.

表2 化成処理剤組成と処理条件

項目	内容
組成	50 g·dm <sup>-3</sup> N3000化成処理剤
処理条件	pH 3.0 (NaOH, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> で調整) 浴温: 35 °C
処理時間	3 min

#### 2-2 前処理方法の検討

前処理方法は現在、最も一般的と思われる処理を基本として検討した。処理フローを図1に示す。また、検討した各処理の概要を表3に示す。

\*1 機械電子研究所

\*2 (株)正信

\*3 ネクス(株)

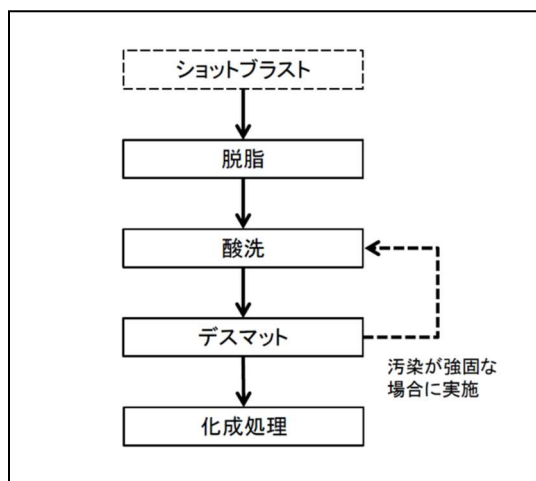


図1 前処理フロー図

表3 検討した前処理方法

方法	内容
ショットブラスト	1 mm前後の亜鉛粒子の投射
脱脂	(浴組成) 200 g・dm <sup>-3</sup> NaOH (条件) 浴温:80 °C, 時間: 5 min
酸洗	(浴組成) 100 g・dm <sup>-3</sup> NH <sub>4</sub> F・HF 150 g・dm <sup>-3</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (条件) 浴温:40 °C, 時間: 1 min
デスマット	(浴組成) 200 g・dm <sup>-3</sup> NaOH (条件) 浴温:80 °C, 時間: 5 min

### 2-3 塗装密着性評価

前処理の諸条件を変化させた化成処理品の塗装密着性試験を行った。塗料にはアクリルウレタン系の熱硬化性樹脂塗料を用い、塗装条件は実製品と同等（1 コート，膜厚 15 μm，焼き付け条件：160 °C，30 min）とした。塗装密着性は 100 マス基盤目試験で評価した。さらに塩水環境における塗装密着性を評価するため、クロスカットを入れた塗装試料について 72 時間の中性塩水噴霧試験（JIS Z2371）を行い、その後、テープ剥離試験を行った。試験条件を表 4 に示す。

表4 塗装密着性評価方法

項目	内容
一次密着性	100マス基盤目試験
二次密着性	恒温恒湿試験(温度50 °C, 湿度98 %, 時間:120 hr)後, 100マス基盤目試験
耐塩水試験	72 hrの中性塩水噴霧試験後, クロスカット部の外観観察及びテープ剥離試験

### 2-4 試料表面の分析

各前処理工程で得られた試料表面および化成被膜の観察にはX線分析装置付き走査型電子顕微鏡（日本電子製JSM-7001F型）（以下，「SEM-EDX」という。）を使用した。断面試料の作製にはクロスセクションポリッシャー（日本電子製IB-09010CP）を使用した。試料表面から深さ方向の元素分析にはグロー放電発光分析装置（堀場製作所製JY-5000RF型）（以下，「GD-OES」という。）を使用した。

## 3 結果

### 3-1 マグネシウム合金成形品の表面汚染状態

マグネシウム合金成形品の表面をGD-OESにより分析した結果を図2に示す。試料は表面には約50 nmの酸化物層が存在し，最表面には離型剤由来と思われる炭素とケイ素が検出されている。これらの汚染物が存在すると化成反応を阻害し，化成被膜の形成不良が生じることから，塗装時に十分な密着性が得られず膨れや剥離を生じるため，適切な前処理により除去する必要がある。

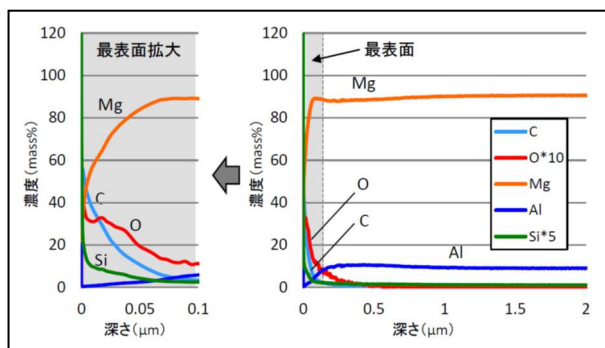
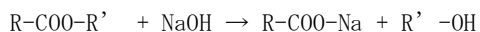


図2 マグネシウム合金成形品のGD-OESによる深さ方向分析結果

### 3-2 前処理における化学反応の考察

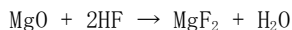
化学的前処理を「脱脂」→「酸洗」→「デスマット」の順で実施した場合を想定し，各処理の表面反応を考察した。

「脱脂」では，アルカリのケン化作用により付着した油脂を除去する。マグネシウム合金は強アルカリ溶液中では表面に安定な水酸化マグネシウムを形成するため，素地のエッチングを抑制した脱脂が可能である。

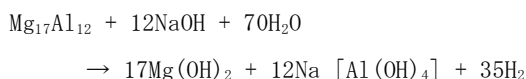
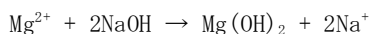


※R, R' はアルキル基

「酸洗」では、酸による酸化層の除去を目的としている。なお、含有するフッ化物イオンがマグネシウム素地と反応し、表面に安定なフッ化マグネシウムを形成することから過剰なエッチングを抑制することができる。



「デスマット」では、酸洗で露出した金属間化合物（β相：Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>）を除去することを目的とする。強アルカリ性で処理することにより、アルミリッチなβ相が溶解し、表面近傍の素地はほぼマグネシウム主体のα相となる。最表面は「脱脂」と同様に水酸化マグネシウムの被膜が形成される。



### 3-3 前処理における各工程の断面観察

前項の化学的前処理の冒頭に「ショットブラスト」を追加し、各工程後の試料表面の断面を観察した。SEM像を図3に示す。

「成形後」は最表面に黒色のコントラストで表され

る汚染層が表面全体に分布した。また、表面近傍の素地にβ相が表面に露出していることが確認された。

「ショット後」は「成形後」と比べて表面が平滑化され、表面に付着した汚染物の除去に有効であった。

「脱脂後」では最表面に被膜が形成され、SEM-EDXによる元素分析の結果、マグネシウムを主成分とした酸化層または水酸化層であることが確認された。なお、GD-OESによる分析では表面炭素濃度の低減を確認した。また、露出したβ相の一部には小さなピットが確認され、アルカリ溶液によりβ相の一部がエッチングされたものと考えられた。

「酸洗後」では最表面に膜が形成されており、元素分析の結果、フッ化物であることが確認された。なお、「脱脂」で見られたβ相のピットが大きくなっており、酸洗でエッチングが進んだものと考えられる。

「デスマット後」では、露出β相は完全に消失しており、試料表面はマグネシウム水酸化物の層に覆われた。これにより素地の表面近傍はほぼα相単一となり、均一な化成被膜を得られやすい条件が整ったと考えられ、前項の考察どおりの結果となった。

「化成処理後」では、表面に約1μmの被膜が均一に形成されていることが確認された。元素分析の結果、被膜構成物質は化成処理液成分のリン酸塩であった。

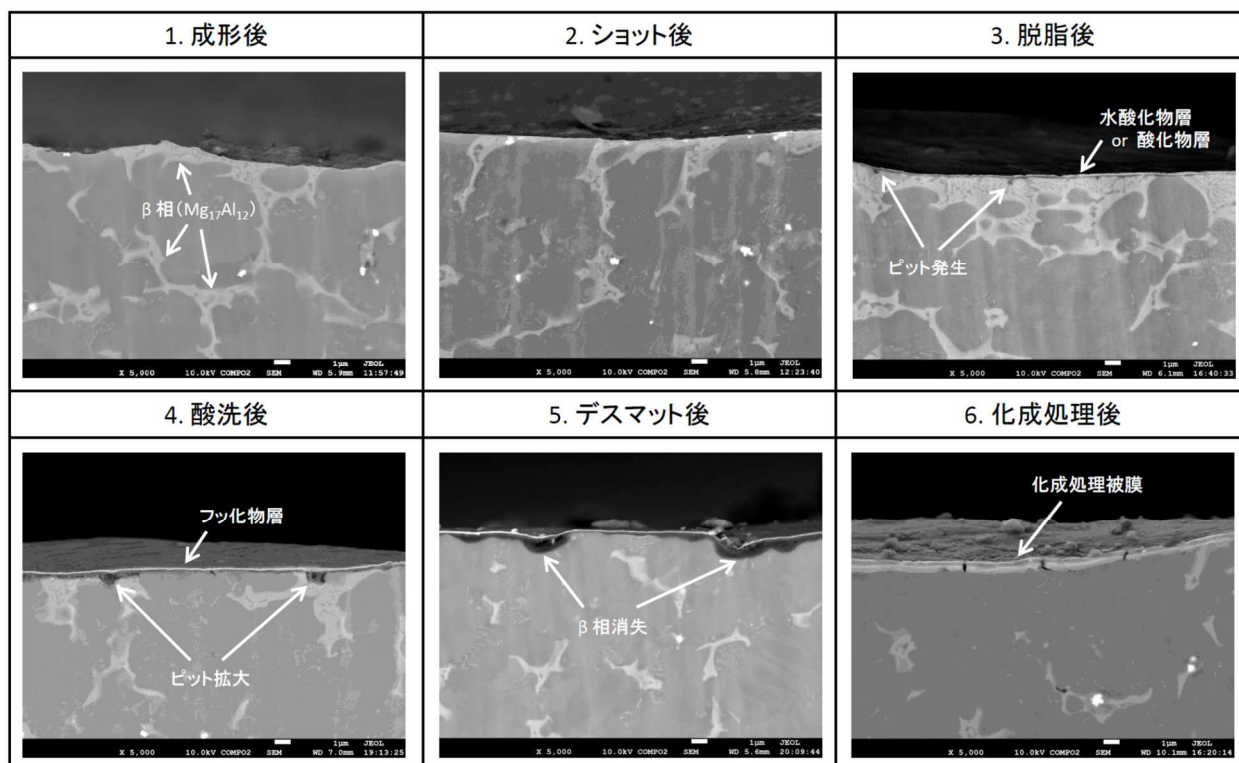


図3 マグネシウム合金の前処理工程における各段階の最表面断面のSEM像

表5 前処理条件および塗装厚みを変化させた塗装密着性試験結果

		A	B	C	D	E	F
作製条件	ショットブラスト	30秒×2方向			15秒×4方向		
	化学的前処理	シングル酸洗	ダブル酸洗	シングル酸洗	シングル酸洗	ダブル酸洗	シングル酸洗
	化成処理時間	180秒			180秒		
	塗装厚み	15μm	15μm	25μm	15μm	15μm	25μm
密着性評価	1次密着性	○	○	○	○	○	○
	2次密着性	○	○	○	○	○	○
	SST 72hr	○	○	×	○	○	○
	SST 240hr	×	○	×	○	○	×

※SST: 中性塩水噴霧試験 (JIS Z2371)

※○: 合格, ×: 不合格

### 3-4 塗装密着性

前処理条件, 化成処理条件, ならびに塗装条件を変化させて塗装密着性試験を行った結果を表5に示す。

「ショットブラスト条件」, 「化学的前処理条件」, 「塗装厚み」を変化させて比較した。1次密着性, 2次密着性については剥離がないこと, 耐塩水試験については試験後のテープ剥離試験にてクロスカット部分から剥離がないことを合格の条件とした。化成処理時間は180秒で固定した。結果から, ショットブラスト条件が2方向よりも4方向の方が安定すること, また, 化学的前処理では「脱脂」後の「酸洗」と「デスマット」を二回繰り返す処理(以下, 「ダブル酸洗」という。)を行うと優れた密着性を示すことが明らかとなった。ショットブラストは研削材の投射方向によって当たらない面ができるため, できるだけ多方面から投射することが望ましいと考えられる。一方, 化学的前処理ではダブル酸洗が有効であったことから, 表面汚染が強い場合, 各工程一回の処理(シングル酸洗)では不十分であり, ある程度素地のエッチングができるダブル酸洗が必要であったと考えられる。

### 4 まとめ

マグネシウム合金成形品への化成処理のための前処理方法について検討した結果, 以下の知見を得た。

- ・亜鉛粒子によるショットブラストは試料表面が平滑化され, 付着汚染物の除去に有効であった。
- ・脱脂では, 表面炭素成分の低減が確認され, 水酸化物被膜の形成が確認された。また, 露出β相の一部にピットが確認された。

- ・酸洗では, 脱脂で生成した水酸化物被膜は消失し, フッ化物からなる被膜の形成が確認された。また, 脱脂で見られたピットの拡大が見られた。
- ・デスマットでは, 露出β相が完全に消失し, 表面全面が水酸化物被膜で覆われた。
- ・「ショットブラスト」→「脱脂」→「酸洗」→「デスマット」の組み合わせで処理した試験片について化成処理したところ, ショットブラストについては複数方向から研削材を投射したもので, 化学的前処理では「脱脂」後の「酸洗」→「デスマット」を2回繰り返す「ダブル酸洗」したものが優れた塗装密着性を示した。

### 5 参考文献

- 1) 日本マグネシウム協会編: マグネシウム技術便覧, カロス出版(2000)
- 2) 日本マグネシウム協会: マグネシウムの基礎知識. 日本マグネシウム協会(オンライン)  
<http://magnesium.or.jp/property/use/> (2019-12-13)
- 3) 特許庁: 平成17年度特許出願技術動向調査報告書, (2005)
- 4) 古賀弘毅, 宅野千秋, 御船隆, 大和洋吉: 特許第6083020号 (2017)