

# マグネシウム合金へのリン酸型化成処理における成膜機構

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>

## Film Formation Mechanism of 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>

マグネシウム合金への化成処理では、前処理工程においてマグネシウム合金表面が様々な反応生成物に覆われるため、これらの生成物が化成反応に大きな影響を与える。このため前処理において化成処理前にどのような表面状態にするのかが極めて重要である。本研究ではデスマット後の化成処理における成膜機構について考察した。その結果、①マグネシウム水酸化物層のリン酸塩化による初期リン酸水素塩被膜成長に伴う重量増加過程、②下地からのリン酸塩被膜成長と初期リン酸水素塩被膜溶解に伴う重量平衡過程、③初期リン酸水素塩被膜が消尽した後のリン酸塩被膜の単純成長による重量増加過程の3つの段階を経て被膜が成長することが明らかとなった。

### 1 はじめに

マグネシウム合金は軽量かつ高い比強度を有し、軽量化が要求される構造部材に使用されている<sup>1)</sup>。その多くが成形品であり、ダイカスト、射出成形、鋳造により生産されている。日本マグネシウム協会によれば、2019年に国内で構造部材に使用されたマグネシウム合金は7,590トンであり、その中で成形品の割合は85%を越える<sup>2)</sup>。成形品は複雑形状なものを少ない工数で製作できる利点があり、大量生産が可能であることから自動車部品等に多く使用されている<sup>3)</sup>。マグネシウム合金成形品への表面処理は用途によっていくつかの選択肢があるが、多くの場合、塗装仕上げが選択されていることから、密着性を高めるために化成処理が行われている<sup>4)</sup>。化成処理にはこれまで多くの方法が提案されてきたが<sup>5)</sup>、現在、最も多く使用されているものはリン酸塩型の化成処理である<sup>6)</sup>。リン酸塩型化成処理における成膜機構については複数の報告<sup>6-8)</sup>があり、その多くがマグネシウム合金素地近傍のpH上昇により難溶性リン酸塩が析出すると説明されている。しかし、デスマットにより水酸化マグネシウム被膜が形成されるなど、化成処理前のマグネシウム合金表面には何らかの被膜が形成されている場合がほとんどであり、実際の化成反応はさらに複雑であると考えられる。

本研究では、アルカリ溶液によるデスマット後のマグネシウム合金についてリン酸型化成処理を行った場合の化成処理膜形成メカニズムについて考察した。

### 2 実験方法

#### 2-1 試料

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。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。なお、試験片への前処理方法は、既報<sup>9)</sup>の処理法を一部改良し、「ショットブラスト→アルカリ脱脂→酸洗→デスマット→酸洗→デスマット」の順で処理した。各工程の処理液組成、処理条件を表1に示す。全ての試薬は特級品を使用した。

表1 前処理条件

方法	内容
ショットブラスト	1 mm前後の垂鉛粒子の投射
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

\*1 機械電子研究所

\*2 (株)正信

\*3 ネクサス(株)

## 2-2 化成処理

化成処理剤は当センターと（株）正信が共同開発したリン酸型の高耐食性化成処理剤N3000<sup>10)</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。化成被膜の成長過程を調べるため、処理時間を10秒から10分まで変化させた。

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	10 sec ~ 10 min

## 2-3 化成被膜の分析評価

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。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。化成被膜の付着量は、被膜の化学的除去による被膜除去前後の重量差から算出した。被膜除去方法はISO8407「Corrosion of metals and alloys - Removal of corrosion products from corrosion test specimens」のマグネシウム合金に対する化学的除去方法を用いた。処理条件を表3にまとめる。化成被膜の塗装密着性は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、テープ剥離試験を行うことで評価した。なお、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。

表3 化成被膜の化学的除去方法

項目	内容
剥離液組成	200 g·dm <sup>-3</sup> CrO <sub>3</sub> 10 g·dm <sup>-3</sup> AgNO <sub>3</sub> 20 g·dm <sup>-3</sup> Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
処理条件	浴温: 25 °C, 処理時間: 1 min

## 3 結果

### 3-1 化成反応時の水素発生挙動

図1に化成処理液中の試料表面近傍のpHを測定した結果を示す。化成処理液のpHは3であるから試料表面は溶解し、水素発生に伴う水素イオンの消費によってpHが上昇するはずであるが、浸漬開始から60秒程度までpHの上昇はなかった。その後、不安定ながらpHは上昇し、約180秒以降、pH 10.5付近で安定となった。外観観察でも60秒付近までは水素発生しておらず、その後、徐々に発生した。水素発生とpH変化の時間に対する挙動が一致しており、両者の相関が示唆された。試料表面はデスマットによりマグネシウム水酸化物被膜で覆われており、素地のバリアとなって素地の溶解を遅らせたと考えられる。

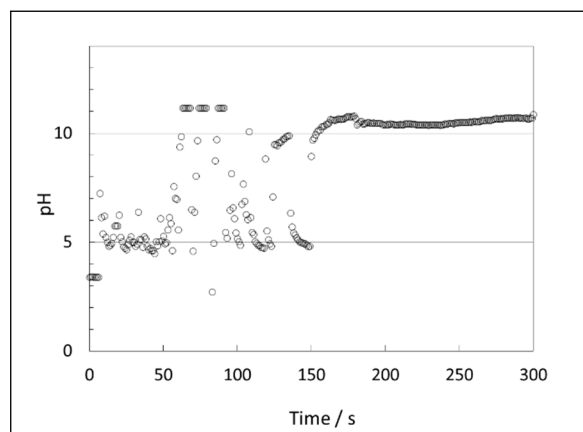


図1 化成反応時のマグネシウム合金表面近傍のpH変化

### 3-2 化成処理時間と化成被膜付着量の関係

化成処理時間と成形品一つ当たりの被膜付着量の関係を図2に示す。処理開始から約60秒までは付着量が直線的に増加したが、約60秒以降は横ばいとなり、約180秒以降で再び増加に転じた。処理開始直後から約60秒までは水素発生がないにもかかわらず被膜重量が増加した。これは素地溶解を伴わず重量が増加していることを示しており、デスマットにおいて生じた水酸化被膜がリン酸と反応してリン酸塩を形成したためと考えられる。その後、緩やかに水素発生が起これ、素地の溶解反応が始まったことが推測された。水素発生は時間経過とともに徐々に反応が激しくなった。このことから化成反応は何段階かのステップを経て成長することが示唆された。

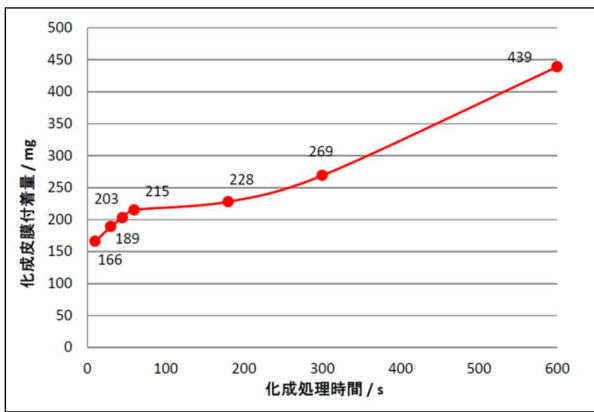


図2 化成被膜付着量と処理時間の関係

### 3-3 GD-OESプロファイルと成膜機構

化成被膜について処理時間とGD-OES深さ方向元素分析の結果との関係と、それより考察される被膜形成モデルを図3に示す。化成処理前の試料表面はマグネシウム水酸化物で覆われており、化成反応はこの水酸化物との反応から始まると考えられる。

GD-OESプロファイルについて60秒までの試料表面の元素分布を比較すると、マグネシウムは時間経過ごとに濃度が減少し、リン、酸素、ストロンチウムの濃度が増加した。これはマグネシウム水酸化物がリン酸塩化し、相対的にマグネシウム濃度が減少したためと考えられる。リン酸塩化すれば重量は増大するので図2の結果とも一致する。この時の表面のpHは高くないため、得られるリン酸塩はリン酸水素化合物と考えられる<sup>7)</sup>。水酸化物のリン酸化では水素発生は起こらないが、水酸化物とリン酸との中和反応により緩やかなpH

上昇が起こると推測され、この時、被膜中に侵入した化成成分のストロンチウム等も $\text{SrHPO}_4$ 等の形態で共析すると考えられる。60秒からは被膜の弱い箇所から侵入した化成処理剤が素地を溶解し、水素発生を伴いながら化成反応を進行させると考えられる。図1によればこの時の被膜表面におけるpH上昇は約10.5であったが、被膜-素地界面では水素イオンの供給が追いつかず、pH上昇はさらに大きくなると考えられる。これより被膜-素地界面では $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 等の溶解度の低い塩が形成すると考えられる<sup>8)</sup>。素地溶解を伴う化成処理で生成するリン酸塩は素地側から成長することが確認されている<sup>7)</sup>。一方、化成被膜の膜厚は150秒まで差はなかった。これは素地側からの被膜成長とともに被膜表面が再溶解するためと考えられる。なお、再溶解する層は反応開始から約60秒までに水酸化マグネシウムがリン酸化した層であり、リン酸水素化合物などの比較的溶解度が高い物質で構成されると考えられる。

以上より、化成反応は以下のステップを経て進行すると考えられる。考察される化成被膜の成長メカニズムを図4にまとめた。ステップ1は水酸化物被膜がリン酸化する初期リン酸水素塩被膜成長過程であり、ステップ2は初期リン酸水素塩被膜と被膜-素地界面で新たに成長したリン酸塩が共存する過程であり、素地側からの被膜成長と表面からの被膜溶解が同時進行し重量が一定となりやすい。ステップ3では初期リン酸水素塩被膜が消尽し、単純にリン酸塩被膜が成長するため重量増加が進むと考えられる。

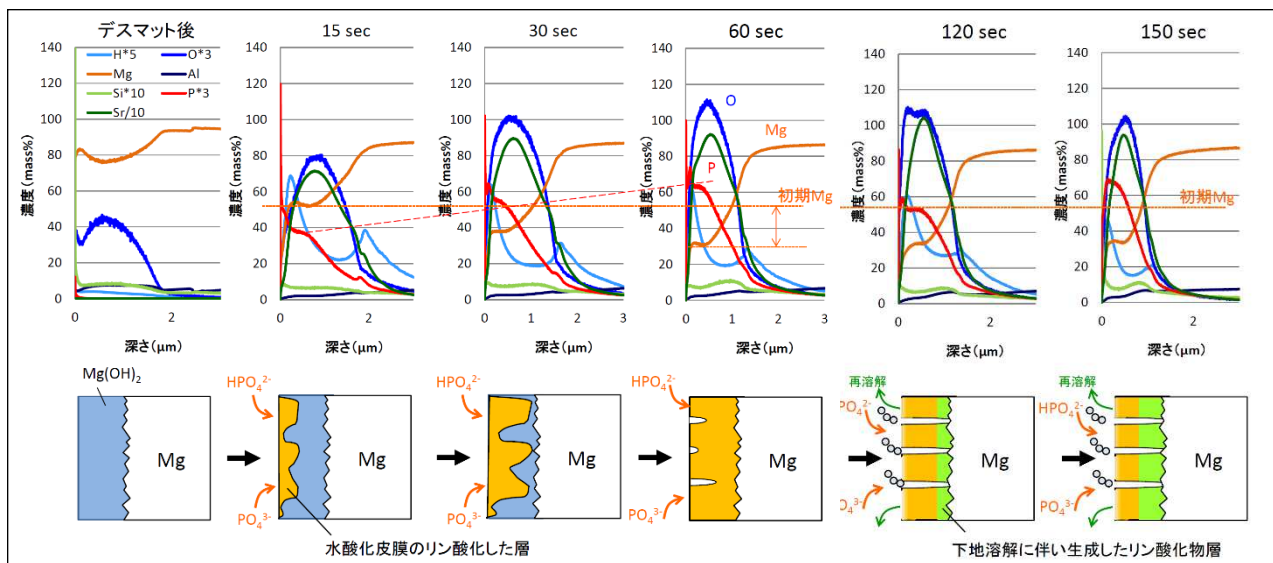


図3 化成処理における処理時間とGD-OESプロファイル

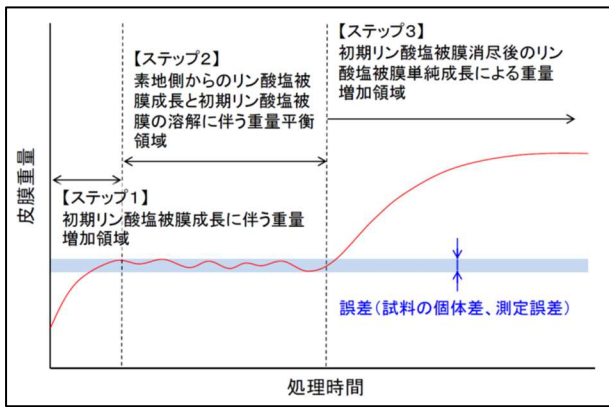


図4 化成被膜の成長メカニズム

### 3-4 塗装密着性

化成処理時間を変化させた塗装密着性試験の結果を表4に示す。密着性評価についてはテープ剥離試験で剥離がないものを合格とし、剥離があったものは不合格とした。この結果、化成処理は30秒以上で良好な密着性を示し、180秒と300秒では極めて強固な密着性を示した。このことから最表面がリン酸水素塩でも良好な密着性を示すが、リン酸塩化したほうがより強固な密着性を示すことが示唆された。一方、600秒ではやや密着性が低下しており、厚膜化しすぎると被膜が脆くなり密着性を低下させると推察された。

表4 化成処理時間を変化させた塗装密着性試験結果

作製条件		a	b	c	d	e	f	g	h
	ショットブラスト	30秒×2方向							
	化学的前処理	ダブル酸洗							
	化成時間(秒)	0	10	30	45	60	180	300	600
塗装厚み	15μm								
密着性評価	SST 72hr	x	x	○	○	○	○	○	○
	SST 240hr	x	x	x	x	x	○	○	x

※SST: 中性塩水噴霧試験(JIS Z2371)

※○: 合格, x: 不合格

### 4 まとめ

リン酸型化成処理における成膜機構について検討した結果、以下の知見を得た。

・化学的前処理工程におけるデスマット後のマグネシウム合金表面はマグネシウム水酸化物で覆われており、化成被膜の形成に影響を与える。

・化成被膜の成膜機構は以下の三段階のステップを経て成長する。

- ①マグネシウム水酸化物のリン酸反応による初期リン酸水素塩被膜成長に伴う重量増加過程
- ②被膜-素地界面のリン酸塩被膜成長と初期リン酸水素塩被膜溶解に伴う重量平衡過程
- ③初期リン酸水素塩被膜が消尽した後、リン酸塩被膜の単純成長による重量増加過程

・化成被膜の塗装密着性は、最表面がリン酸水素塩でも良好な密着性を示すが、リン酸塩ではさらに強固な密着性を示す。

### 5 参考文献

- 1) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構：技術戦略研究センターレポート，Vol. 25 (2018)
- 2) 一般社団法人日本マグネシウム協会：国内マグネシウム2019年需要実績/2020年需要予測 (2020)
- 3) 武田秀：まてりあ，第53巻，12号，pp.594-598(2014)
- 4) 部谷森康親：DNTコーティング技法，No.12，pp.34-40 (2012)
- 5) 一般財団法人日本規格協会：JIS H8651 (2011)
- 6) 網川美佳，嶋田雄太，中村嘉恵，菊地風斗，松村健樹，石崎貴裕：軽金属，第67巻，10号，pp.497-502 (2017)
- 7) 古賀弘毅，中村章紀，大上悟，中野博昭：表面技術，66巻，3号，pp.108-113(2015)
- 8) 中村章紀，大上悟，古賀弘毅，中野博昭：日本金属学会誌，第80巻，第11号，pp.684-690 (2016)
- 9) 古賀弘毅：表面技術，第71巻，3号，pp.244-246 (2020)
- 10) 古賀弘毅，宅野千秋，御船隆，大和洋吉；特許第6083020号 (2017)