

# マグネシウム合金の黒色化成処理におけるL-システイン添加の効果

中野 賢三\*1 古賀 弘毅\*1 蔭山 和宏\*2 大和 洋吉\*2 御船 隆\*2

## Effects of addition of L-cysteine on Black Conversion Treatment of Magnesium Alloy

Kenzo Nakano, Hiroki Koga, Kazuhiro Kageyama, Yokichi Yamato and Takashi Mifune

マグネシウム合金には黒色外観を付与する表面処理が期待されている。本研究では、化成処理におけるマグネシウム合金の黒色化を目的とし、リン酸塩浴へのL-システイン添加の影響を調査した。ニッケルまたは鉄イオンを含むリン酸塩浴にL-システインを添加した場合、得られた試料表面は無添加の場合より暗い外観であった。ニッケルと鉄イオンの両方を含む場合には、高い黒色度を有する化成被膜が得られた。また、L-システインを添加した場合、硫黄を含む化成被膜となっており、無添加の場合とは異なる表面微細構造となった。

### 1 はじめに

金属製品表面には、デザイン性、反射防止性、防眩性、光選択吸収性、熱伝導性などの点から黒色化処理が行われており<sup>1)</sup>、近年では、光学機器などにも黒色度の高い表面処理が求められている<sup>2)</sup>。実用金属中で最も軽量で比強度が大きく、アルミニウム合金の代替として有望なマグネシウム合金においても、その黒色化への期待は高い。一般的な金属表面の黒色化処理としては、塗装<sup>1), 3)</sup>、めっき<sup>1), 2), 4)-6)</sup>、アルマイト<sup>7)</sup>、化成処理<sup>1)</sup>などの技術が知られているが、マグネシウム合金に対しては十分な黒色度を付加する有効な処理技術がないのが現状である。しかし、処理コストが低く実用的な化成処理において、マグネシウム合金の黒色化が実現すれば更なる用途拡大が期待される。化成処理としては、リン酸塩浴が一般によく用いられる<sup>8), 9)</sup>。その化成反応は次のようになることが知られている。まず、浴中に浸漬したマグネシウム合金基材が酸化溶解し、対する還元反応として水素イオンを消費して水素ガスが発生する。それに伴い、マグネシウム合金基材表面近傍のpHが高くなり、そこで酸解離したリン酸イオンと浴中金属イオンによりリン酸塩被膜が形成される。リン酸塩被膜構造は成分金属イオン種の影響を受け、適当な処理浴を用いることで基材との密着性、耐食性に優れた化成被膜が形成される<sup>8)</sup>。ところで、黒色化合物として、鉛、銅、ニッケル、鉄などの硫化物がよく知られている<sup>10), 11)</sup>。その粒子合成法は、一般に硫化物イオンと金属イオンを水溶液中で反応させ

る方法である。また、システインやシスチンといった含硫アミノ酸をアルカリ水溶液中で加熱分解し、酢酸鉛を加えると黒色硫化鉛が生成することがわかっている<sup>12)</sup>。マグネシウム合金の化成処理時の水素発生に伴う基材表面のpH上昇により黒色金属硫化物を含む被膜形成が可能となれば、新しい黒色化処理としての化成処理の可能性が広がると考えられる。本研究では、リン酸塩化成処理浴を調製し、含硫アミノ酸であるL-システインの添加によるマグネシウム合金の黒色化への影響を調査した。

### 2 実験方法

マグネシウム合金試験片として、AZ31板材（（株）スタンダードテストピース製）をエメリー紙（#600）で表面研磨した。試験片の前処理として、脱脂（濃度 $5.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ のNaOH水溶液に5分間浸漬）、酸洗（濃度 $1.80 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 、濃度 $2.93 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の $\text{H}_3\text{PO}_4$ を含む $30 \text{ }^\circ\text{C}$ の水溶液に1分間浸漬）、脱スマット（濃度 $5.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ のNaOH水溶液に5分間浸漬）を行った。なお、各工程間には水洗処理を行った。次に、化成処理浴（pH 2.0、浴温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ）に5分間浸漬した。表1に各化成処理浴の液組成を示す。

表1 各化成処理浴の液組成

試料No. 試薬 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	No.1 Ni(システ イン無)	No.2 Ni(システ イン有)	No.3 Fe(システ イン無)	No.4 Fe(システ イン有)	No.5 Ni-Fe(シス テイン無)	No.6 Ni-Fe(シス テイン有)
リン酸	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
L-システイン 塩酸塩一水和物		0.010		0.010		0.010
硫酸ニッケル 六水和物	0.010	0.010			0.010	0.010
硫酸鉄(II) 七水和物			0.010	0.010	0.010	0.010
トリトンX-100	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

\*1 機械電子研究所

\*2 (株)正信

含硫アミノ酸であるL-システイン塩酸塩は、食品添加物などにも用いられる比較的廉価な試薬である。また、金属塩には硫酸ニッケルおよび硫酸鉄(II)、ピット防止剤にはトリトンX-100を用いた。化成処理後、試験片は水洗し、室温でブローして乾燥させた。化成被膜の黒色度評価には分光色差計(コニカミノルタ製, CM-2600d)を用い、SCI(正反射光を含む)方式で測定したL\*a\*b\*色座標(JIS Z878-4:2013)により評価した。L\*値は明度、+a\*値は赤方向、-a\*値は緑方向、+b\*値は黄色方向、-b\*値は青方向を示しており、a\*b\*値が0に近いほど無彩色、L\*値が0に近いほど暗く黒いことを表す。化成被膜の表面微細構造の観察および元素分析にはFE-SEM(日本電子製, JSM-7001F)-EDX(Ametek製, Pegasus)を用いた。元素分析における組成比(at%)は、ZAF法による半定量値を用いて評価した。

### 3 結果と考察

#### 3-1 化成被膜外観および黒色度の評価

表1で調製した浴はいずれも沈殿物がなく安定な透明溶液であったため、化成処理液として用いた。図1に得られた各試料の外観写真を示す。L-システイン無添加の場合、ニッケル浴(No.1)から得られた試料外観は干渉色を示したことから、化成被膜は平滑な薄膜であると推察される。一方、鉄浴(No.3)およびニッケル-鉄複合浴(No.5)から作製した試料は、干渉色が見られないことから、生成したFe(II)塩が膜厚や粗さに影響したと考えられる。一方、L-システイン添加浴(No.2,4,6)から作製した試料は、いずれも無添加浴(No.1,3,5)よりも暗い外観であり、特にNo.6は黒色外観を呈した。

各化成処理浴から得られた試料のL\*a\*b\*色座標を表2に示す。L-システイン添加浴(No.2,4,6)から作製した試料は、いずれもL-システイン無添加(No.1,3,5)よりもL\*値が小さくなり、目視による結果と一致した。また、L-システイン添加の場合、ニッケル-鉄複合浴(No.6)、ニッケル浴(No.2)、鉄浴(No.4)の順に得られた試料表面のL\*値が小さかった。特に、ニッケル-鉄複合浴(No.6)からは、L\*値が最も小さく、鉄板上の黒色無電解ニッケルめっき<sup>2)</sup>より黒色度が高い被膜が得られた。

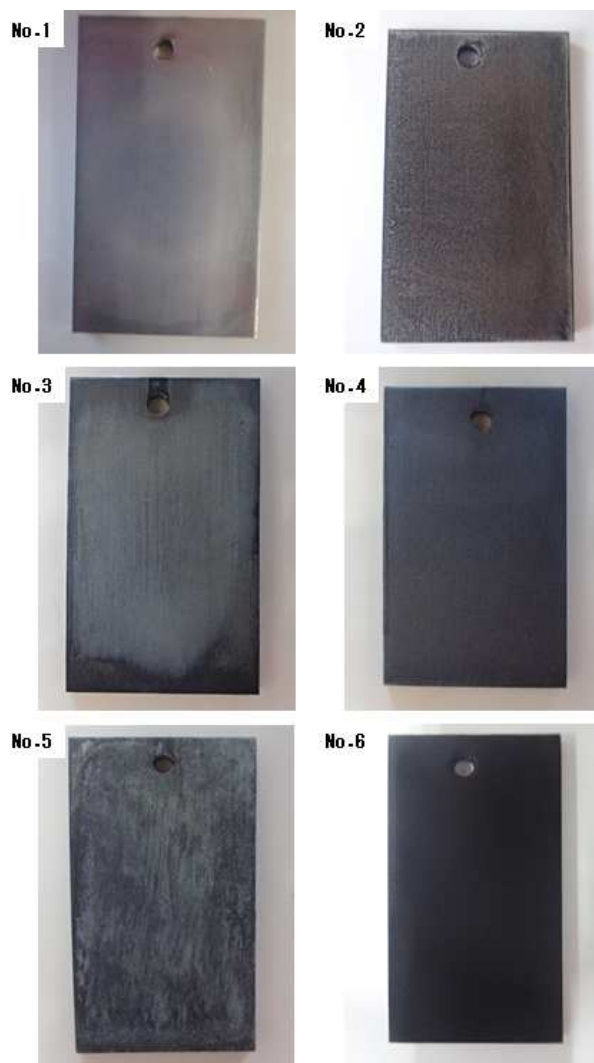


図1 各化成処理浴から得られた試料の外観写真; No.1 Ni(システイン無), No.2 Ni(システイン有), No.3 Fe(システイン無), No.4 Fe(システイン有), No.5 Ni-Fe(システイン無), No.6 Ni-Fe(システイン有).

表2 各化成処理浴から得られた試料表面の色座標

色座標 \ 試料No.	No.1 Ni(システイン無)	No.2 Ni(システイン有)	No.3 Fe(システイン無)	No.4 Fe(システイン有)	No.5 Ni-Fe(システイン無)	No.6 Ni-Fe(システイン有)
L*	67.80	26.23	49.52	39.96	43.82	19.72
a*	1.71	1.94	0.71	1.18	-1.06	0.36
b*	7.27	3.63	4.74	3.76	3.81	-0.10

#### 3-2 化成被膜の表面微細構造の解析

各化成処理浴から得られた試料表面のSEM画像を図2に、EDX元素分析結果を表3にそれぞれ示す。EDX分析箇所は図中に+で示した。L-システイン無添加の場合、ニッケル浴(No.1)からは、主にリン酸ニッケル

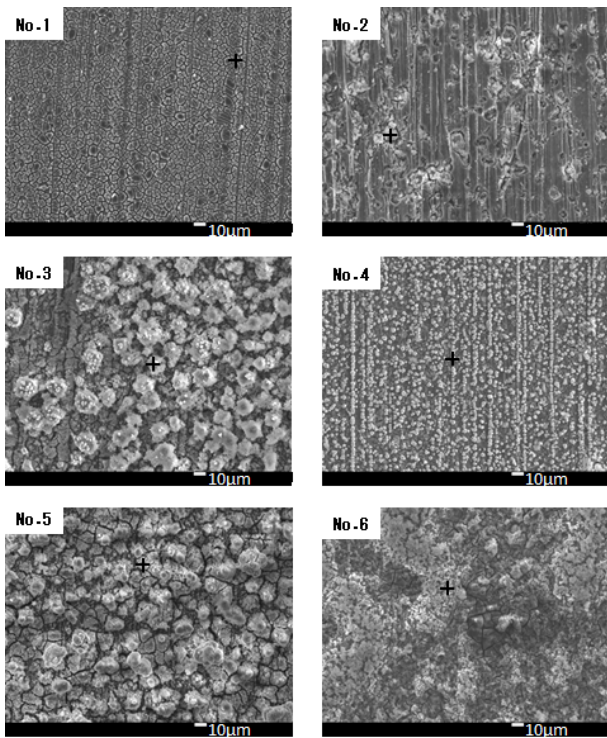


図 2 各化成処理浴から得られた試料の SEM 画像；  
No. 1 Ni(システイン無), No. 2 Ni(システイン有), No. 3 Fe(システイン無), No. 4 Fe(システイン有), No. 5 Ni-Fe(システイン無), No. 6 Ni-Fe(システイン有).

表 3 各化成処理浴から得られた試料の組成比

組成比 (at%) \ 試料No.	No. 1 Ni(システイン無)	No. 2 Ni(システイン有)	No. 3 Fe(システイン無)	No. 4 Fe(システイン有)	No. 5 Ni-Fe(システイン無)	No. 6 Ni-Fe(システイン有)
Ni	1.52	2.98			8.52	9.38
Fe			19.59	38.25	10.20	13.36
P	6.12	12.17	13.29	1.74	10.05	11.46
S		0.82		8.43		4.08
O	24.78	49.64	50.71	37.72	60.36	42.79
Mg	57.85	23.33	16.41	13.86	10.86	16.9
Al	9.13	11.04				1.43
Zn	0.60					0.58

およびリン酸マグネシウムからなるクラックを有する薄膜が得られた。一方、鉄浴 (No. 3), ニッケル-鉄複合浴 (No. 5) から得られた試料には突起状生成物が現れた。リン酸鉄は突起状に成長しやすく, ニッケル-鉄複合浴 (No. 5) では, リン酸ニッケルがリン酸鉄と共沈することで, 複合リン酸塩が成長したと考えられる。

L-システイン添加の場合, ニッケル浴 (No. 2) から得られた試料においてSが検出されたことから, リン

酸塩とともに黒色の硫化ニッケルが生成したものと考えられる。また, 鉄浴 (No. 3) から得られた試料では, 主に硫化鉄からなる微小粒子が全面一様に観察され, 突起状リン酸鉄の生成は抑制された。ニッケル-鉄複合浴 (No. 6) においても, 突起状生成物は観察されず, 硫黄を含む複合リン酸塩被膜が得られた。ニッケル-鉄複合浴 (No. 6) において最も黒色度が高くなった要因について詳細は不明であるが, 黒色の硫化ニッケルが硫化鉄との共沈により複合化されることで, 析出粒子が微細化したためと推察される。本研究において, 高い黒色度を有する化成被膜が得られたが, 作製した試料は全て, テープ試験により容易に化成被膜が剥離しており, 実用に向けて更なる検討が必要である。

#### 4 まとめ

本研究では, マグネシウム合金へのリン酸塩化成処理において, L-システインの添加による黒色化への影響を検討し, 以下の結果を得た。

- L-システインの添加により得られた試料は, 無添加の場合より暗い外観となり, L\*値 (明度) は小さくなった。
- L-システインの添加により得られた試料は, 化成被膜からSが検出され, 無添加の場合と異なる表面微細構造であった。
- L-システイン, ニッケルおよび鉄イオンを含む化成処理浴から, 無電解ニッケルよりも高い黒色度を有する化成被膜が得られた。

#### 5 参考文献

- 1) 榎本英彦: 表面技術, 49巻, 11号, pp.1140-1146(1998)
- 2) 中里純一, 橋爪佳, 森本徹: 表面技術, 66巻, 11号, pp.503-506(2015)
- 3) 加東隆: 表面技術, 66巻, 5号, pp.205-207(2015)
- 4) 池山弘一, 宮本昌樹, 有山雄介, 山口文雄: 表面技術, 62巻, 12号, pp.726-727(2011)
- 5) 丸田正敏: 表面技術, 49巻, 11号, pp.1153-1157(1998)
- 6) 山本良雄: 表面技術, 49巻, 11号, pp.1147-1152(1996)
- 7) 坂口雅章: 表面技術, 50巻, 4号, pp.315-

321(1999)

- 8) 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)
- 9) 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, 67巻, 10号, pp. 497-502(2017)
- 10) 竹田淳一郎 : 化学と教育, 63巻, 7号, pp. 348-351(2015)
- 11) 原匠 : 化学と教育, 58巻, 9号, pp. 416-417(2010)
- 12) 冨田友貴, 井上正之 : 化学と教育, 65巻, 11号, pp. 584-587(2017)