

微粒子析出反応を利用したマグネシウム合金への黒色化成処理

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

Blackening treatment for magnesium alloy using fine particle precipitation reaction

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

マグネシウム合金は、実用金属中最も軽量である特性を活かして、携帯機器や自動車部品等の軽量化のために使用されている。一方、黒色化表面処理技術は光の反射を抑えたい用途にニーズがあり、カメラやプロジェクタ等の迷光防止に活用されている。マグネシウム合金の黒色化成処理は、近年いくつかの成功事例が報告されている。一般的にマグネシウム合金への化成処理はリン酸反応による不溶性塩を析出させるものが多い。本研究では、リン酸塩析出反応に加えて金属微粒子の析出を併用することにより黒色度を高める方法を検討した。その結果、黒色度は明度としてL値<20、可視光域（360～740 nm）において反射率<3 %、かつ密着性に優れた化成処理方法を見出した。

1 はじめに

金属材料表面を黒色化するための表面処理としては、塗装¹⁾、黒色めっき^{2, 3)}、陽極酸化⁴⁾等がある。それぞれ特徴があり素材と用途の組み合わせを考慮して、最も適したものが使用されている。マグネシウム合金の黒色表面処理は、表面処理の困難性やリサイクル性を考慮して一般的には塗装が使用される⁵⁾。マグネシウム合金は卑な金属であることから材料表面が化学的に不安定であり、塗装密着性を担保することが困難なため、塗装には化学的に安定な層を付与するために化成処理が行われる。このためマグネシウム合金の塗装は高コストになりやすい。一方、亜鉛めっきでは黒色化成処理方法が確立されている⁶⁾。マグネシウム合金においてもいくつか黒色化成処理を検討した事例^{7), 8)}が見られるが実用化されたものはほとんど見当たらない。マグネシウム合金の黒色化が化成処理で実現できれば大幅なコストダウンが可能となる。

本研究では、一般的な化成処理方法であるリン酸塩析出反応に加えて金属微粒子の析出を併用することにより黒色度を高める方法を検討した。光学部品の光反射防止膜として使用できるよう、黒色度（明度）L値20以下、反射率は可視光域において10 %以下、被膜密着性はテープ剥離試験で剥離なし、を目標とした。

2 実験方法

2-1 マグネシウム合金試験片

マグネシウム合金試験片には一般社団法人日本マグ

ネシウム協会製のAZ91試験片をエメリー紙（#1000）で表面研磨して用いた。さらに既報⁹⁾を参考に図1に示す化学的前処理を行い黒色化成処理に供した。

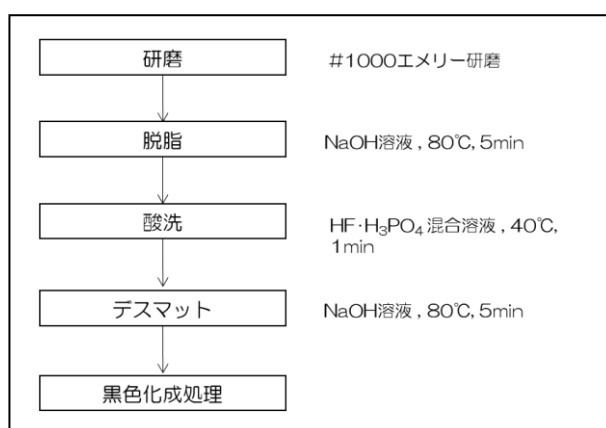


図1 マグネシウム合金の化学的前処理

2-2 浴組成および処理条件

リン酸、コバルト塩、硝酸塩等を主成分とした化成処理浴を検討した。浴組成と化成処理条件を表1に示す。リン酸濃度を $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に固定し、コバルト塩および硝酸塩の濃度を変化させ、それぞれの最適な濃度範囲を探索した。また、pHおよび処理時間についても適宜変化させて最適条件を探索した。

表1 浴組成および処理条件

| | リン酸 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) | コバルト塩 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) | 界面活性剤 ($\text{ml}\cdot\text{dm}^{-3}$) | 硝酸塩 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) |
|----|--|--|---|--|
| 濃度 | 0.1 | 0～0.005 | 0.1 | 0～0.05 |
| 条件 | pH 1～3 処理温度：40℃ 処理時間：20～600sec | | | |

*1 機械電子研究所

*2 株式会社正信

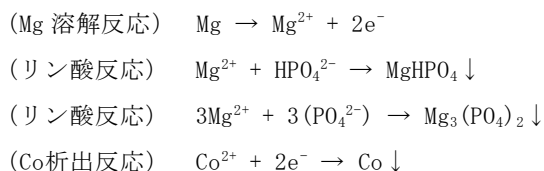
2-3 被膜の評価

黒色度の測定は分光測色計（CM-2600d，コニカミノルタ製）を用い，明度（L 値）により判定した。また，被膜の密着性についてはテープ剥離試験（JIS H8504 めっきの密着性試験方法）を用いて評価した。被膜表面の観察には走査電子顕微鏡（JSM-7001F，日本電子製）を用い，元素分析にはエネルギー分散型 X 線分析装置（Genesis APEX2，AMETEK 製）を用いた。

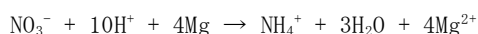
3 結果および考察

3-1 成膜反応の検討

本研究で検討するリン酸，コバルト塩を添加した化成処理では，リン酸とマグネシウム基材との反応によるリン酸塩形成ならびにマグネシウム溶解時の放出電子によるコバルト微粒子の還元析出反応が考えられる。反応式を以下に示す。



一方，硝酸イオンは酸化剤として作用することから，下式のとおりマグネシウム基材溶解時に自らが還元されて水素イオンを消費し，基材近傍の pH をアルカリ側にシフトするとともに水素ガス発生を抑制する。これにより上記製膜反応の速度をコントロールし，緻密な被膜形成に寄与することが期待される。



3-2 各添加成分の影響

3-2-1 コバルト塩濃度の影響

コバルト塩濃度を0～0.05 mol・dm⁻³まで変化させて化成処理を行った。硝酸塩は無添加，pH2，処理時間は60秒，その他の条件は表1のとおりとした。結果を表2に示す。コバルト塩濃度が0.005 mol・dm⁻³の時，最もL値低い値となったが，目標値（L値=20）を満足することはできなかった。密着性はいずれも低かった。

表2 コバルト塩濃度と被膜特性の関係

| Co塩濃度 (mol・dm ⁻³) | 0 | 0.005 | 0.01 | 0.03 | 0.05 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 明度 (L値) | 30.01 | 26.51 | 32.13 | 33.98 | 39.98 |

| | | | | | |
|--------------------|---|---|---|---|---|
| 密着性 ^(※) | × | × | △ | × | × |
|--------------------|---|---|---|---|---|

(※) ○：剥離なし，△：一部剥離，×：剥離

3-2-2 硝酸塩濃度の影響

硝酸塩濃度を0.01～0.2 mol・dm⁻³まで変化させて化成処理を行った。コバルト塩濃度は0.005 mol・dm⁻³，pH2，処理時間は60秒，その他の条件は表1のとおりとした。結果を表3に示す。硝酸塩濃度が0.03～0.1 mol・dm⁻³でL値は20を下回り目標値を満足する黒色度を得ることができた。密着性はいずれも良好であった。

表3 硝酸塩濃度と被膜特性の関係

| 硝酸塩濃度 (mol・dm ⁻³) | 0.01 | 0.03 | 0.05 | 0.1 | 0.2 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 明度 (L値) | 23.54 | 19.49 | 18.87 | 18.77 | 22.59 |
| 密着性 ^(※) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

(※) ○：剥離なし，△：一部剥離，×：剥離

3-2-3 pHの影響

pHを1～3まで変化させて化成処理を行った。コバルト塩濃度は0.005 mol・dm⁻³，硝酸塩濃度を0.1 mol・dm⁻³，処理時間は60秒，その他の条件は表1のとおりとした。結果を表4に示す。pHが1.5～2.5でL値は20を下回り目標値を満足する黒色度を得ることができた。一方，密着性はpH>2で良好であった。

表4 pHと被膜特性の関係

| pH | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 明度 (L値) | 28.35 | 16.50 | 18.68 | 17.63 | 22.85 |
| 密着性 ^(※) | × | × | ○ | ○ | ○ |

(※) ○：剥離なし，△：一部剥離，×：剥離

3-2-4 被膜付着量と黒色度の関係

被膜付着量は黒色度に大きな影響を及ぼすと考えられる。ここでは，被膜付着量と黒色度との関係を調査した。被膜付着量は処理時間20～600秒に変化させて調整した。コバルト塩濃度は0.005 mol・dm⁻³，硝酸塩濃度を0.1 mol・dm⁻³，pH2，その他の条件は表1のとおりとした。被膜付着量は化成処理した試験片を10%クロム酸溶液に浸漬することで化成被膜のみ溶解させ，クロム酸浸漬前後の重量差から算出した。試験結果を図2に示す。被膜付着量が増すごとにL値が減少し，直線的な相関が見られた。被膜付着量が4.5 g・m⁻²を越えるとL値が20以下となり良好な黒色度を示すことがわ

かった。

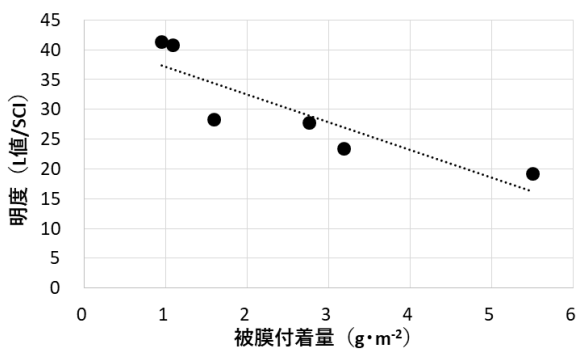


図2 被膜付着量と黒色度（明度）の関係

3-2-5 析出コバルト微粒子面積率と黒色度の関係

析出コバルト微粒子が被膜の黒色化に寄与することから、被膜表面におけるその面積率と黒色度の関係を調査した。コバルト微粒子面積率の異なるサンプルを作製し、SEM 観察から得られる反射電子像を用いて、リン酸塩被膜部とコバルト微粒子で生じるコントラストの二値画像処理を行うことでコバルト微粒子の面積率を算出した。反射電子像とその二値画像処理の一例を図3に示す。SEM 像の白い微粒子がコバルト微粒子であり、その背面にクラックを生じてグレーに見える箇所がリン酸塩である。両者の密度の違いから反射電子像では大きなコントラストを生じるため、二値画像化による面積率の算出が容易であった。算出されたコバルト微粒子の面積率と黒色度の関係を図4に示す。コバルト微粒子の面積率が大きくなるほどL値が低下することから黒色度が増すことがわかった。析出コバルトの面積率が15%以上でL値が20以下となることが明らかとなった。

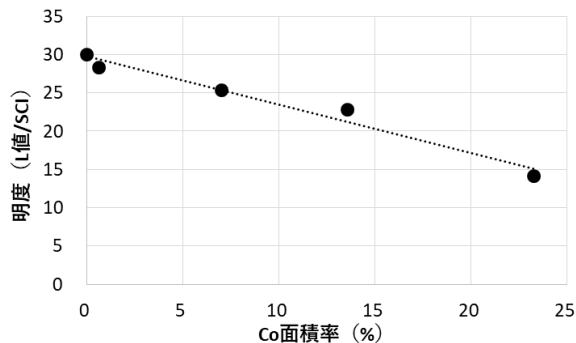


図4 コバルト微粒子面積率と黒色度（明度）の関係

3-2-6 黒色化成被膜の安定性

化成被膜の黒色度の時間経過に対する安定性について調査した。処理時間を変化させて作製した化成被膜について、室内で静置したときのL値の変化を測定した。結果を図5に示す。この結果から全ての条件で時間経過とともにL値の増大が確認されたが、いずれの条件においても2週間以降は概ね一定となった。1分間化成処理したものは製膜直後のL値が25付近でありその後30以上まで増大した。2～5分間化成処理したものはいずれも同じような挙動を示し、初期ではL値15付近のものが12週間には20付近まで増大した。一方、10分間化成処理したものは初期のL値15付近のものが12週間経過した後もL値が18程度であり、最も安定であった。このことから、化成処理が短いと製膜反応が不十分であり、その後の時間経過で被膜の組成が変化するのではないかと考えられる。黒色度の安定のためにはある程度長く化成処理時間をとることが必要であると考えられる。

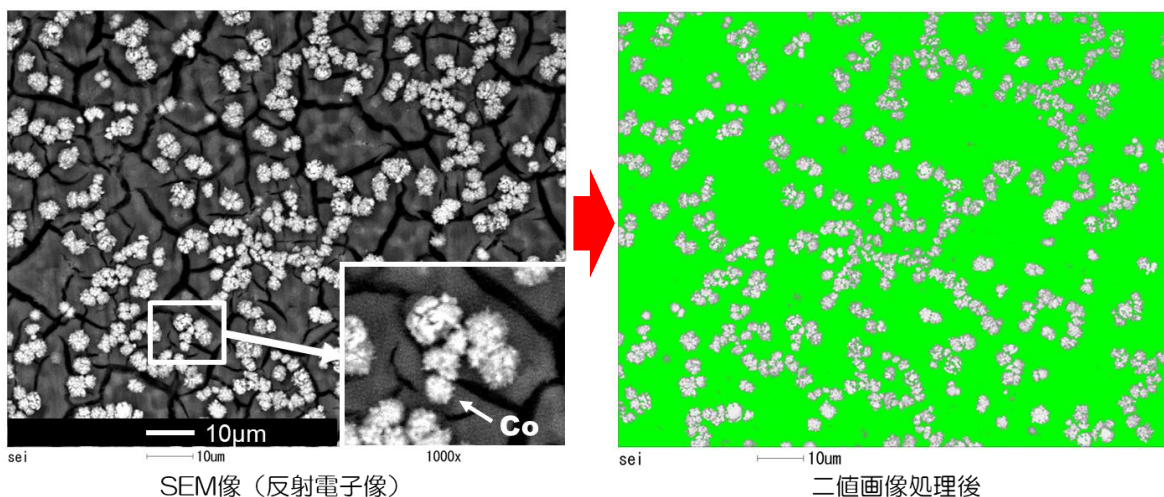


図3 化成被膜のSEM像（反射電子像）とその二値画像処理結果

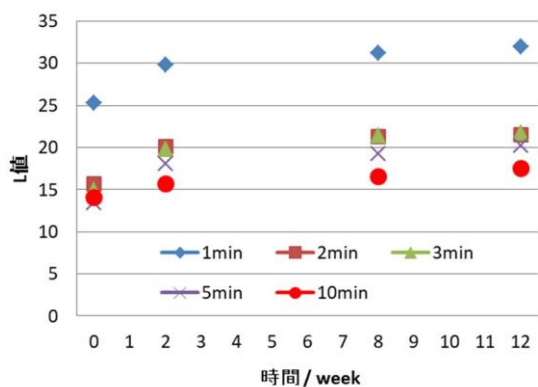


図5 処理時間が異なる化成被膜の時間経過とL値の変化

3-2-7 反射率の測定

得られた黒色化成被膜の反射率を測定した。化成処理条件は、コバルト塩濃度は $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、硝酸塩濃度を $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、pH2、処理時間は 600 秒とし、その他の条件は表 1 のとおりとした。測定機器には分光測色計 (CM-2600d, コニカミノルタ製) を用い、測定径 8 mm, 全反射率として可視光域 360~740 nm の範囲を計測した。なお、比較試料として亜鉛めっき黒色クロメート品、黒色塗装品を計測した。測定結果を図 6 に示す。開発品は全領域において 3 %以下の反射率となっており、光学機器において迷光対策に必要とされる反射率を満足した。

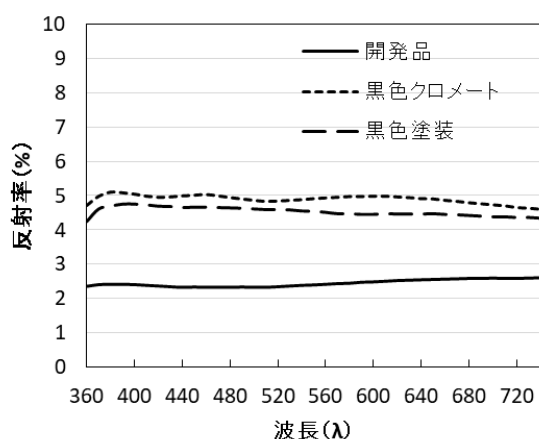


図6 処理時間が異なる化成被膜の時間経過とL値の変化

4 まとめ

リン酸塩析出反応と金属微粒子の析出反応を併用したマグネシウム合金の黒色化成処理方法を検討した結果、以下の知見を得た。

(1) コバルト塩は濃度が高くても黒色度に対する効果

が低く、 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ が最適であった。

- (2) 硝酸塩は黒色化に極めて有効であり、 $0.03 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ が最適であった。また、被膜密着性向上にも有効であった。
- (3) pHは2~2.5で黒色度および密着性を併せ持った被膜が得られた。
- (4) 被膜付着量と黒色度には直線的な相関があり、付着量が多いほど黒色度が高かった。
- (5) コバルト微粒子面積率と黒色度には直線的な相関があり、面積率が多いほど黒色度が高かった。
- (6) 被膜黒色度の安定性は処理時間を長くしたものが優れており変色が少なかった。
- (7) 本研究での最適条件で得られた被膜の可視光域での反射率を測定した結果、全波長域において3%以下であった。

5 参考文献

- 1) 吉田裕之, 他: 自動車技術会論文集, 47巻(6号), pp. 1453-1458 (2016)
- 2) 山本良雄: 表面技術, 49巻(11号), pp. 1147-1152 (1998)
- 3) 伊藤英彌: 表面技術, 50巻(4号), pp. 308-314 (1999)
- 4) 平山良夫: 実務表面技術, 32巻(11号), pp. 587-591 (1985)
- 5) 西川幸男: 鑄造工学, 71巻(12号), pp. 828-833 (1999)
- 6) 青江徹博: 表面技術, 49巻(11号), pp. 1158-1163 (1998)
- 7) 難波信次: 表面技術, 71巻(3号), pp. 219-223 (2020)
- 8) 中野賢三, 他: 福岡県工業技術センター研究報告書, No. 30, pp. 41-44 (2020)
- 9) 古賀弘毅, 他: 福岡県工業技術センター研究報告書, No. 30, pp. 33-36 (2020)