

## マグネシウム合金への高機能めっき技術の開発 (第3報)

### 鋳造用マグネシウム合金への多層めっき技術の適用

水成重順, 花房龍男, 坂村 勝, 竹保義博<sup>\*1</sup>, 大川正巳<sup>\*1</sup>, 森 健太郎<sup>\*2</sup>

## Development of Functional Coating Process on Magnesium Alloy III

### Application of multilayer coatings technology to Magnesium alloy for casting

MIZUNARI Shigeyuki, HANAFUSA Tatsuo, SAKAMURA Masaru,  
TAKEYASU Yoshihiro<sup>\*1</sup>, OHKAWA Masami<sup>\*1</sup> and MORI Kentaro<sup>\*2</sup>

Magnesium (Mg) is the lightest in practical use metal. Mg has the many excellent characteristics such as the electromagnetic wave shielding and recycling ability, etc. Therefore, Mg is attractive in the field such as information and communication technologies equipments and automotive parts. However, Mg is the most active metal in practical use metal, it is easy to be corroded. The surface treatment on Mg is indispensable. In this research, Magnesium alloy AZ91D for casting was targeted. We developed industrially general process to coated multilayer film with many functions such as wear resistance, corrosion resistance, etc. Consequently, the adhesion strength between substrate and film was 1.3 kg/cm, and film coated on Mg alloy could be able to expose to salt-water spray test for 24 hours with no defect.

マグネシウム (Mg) は実用金属中で最も軽量であり、電磁波シールド性、リサイクル性などの多くの優れた特性を有している。そのため、各種情報機器、自動車部品などの材料として注目されている。しかし、Mg は実用金属中最も活性な金属であるため腐食されやすく、表面処理が不可欠である。そこで、鋳造用 Mg 合金 AZ91D を対象とし、工業的に汎用性があり、耐摩耗性、耐食性、意匠性などの高機能な皮膜の形成が可能な多層めっき技術の開発を行った結果、母材とめっき皮膜との密着強度が 1.3kg/cm、24 時間塩水噴霧試験をクリアする耐食性を確保することができた。

キーワード：マグネシウム、めっき、耐摩耗性、耐食性

## 1. 緒 言

現在のものづくりにおいては、『部材の軽量化・環境低負荷化』、『製造時における有害物質の使用規制』、『エネルギー消費量の低減』などが課題となっている。これらの課題を解決する方法の一つとして、マグネシウム合金（以下 Mg 合金）の適用が進められている。Mg 合金は実用金属中で最も軽量であり、高比強度、良好な鋳造性、電磁波シールド性を有し、リサイクル性、振動吸収能が高いなど他の軽金属にない優れた特性を備えている。そのため、Mg 合金は各種携帯用電子機器（携帯電話、ノートパソコン、カメラ、ビデオカメラ、携帯オーディオなど）の筐体、輸送機器の材料などとして注目され、積極的に利用されつつある<sup>1)</sup>。しかし、Mg は実用金属中で最も卑な金属であるため腐食されやすく、表面処理が不可

欠である。現在最も一般的に行われている表面処理は、化成処理後の塗装であるが、この処理では Mg 合金の表面に軟弱な皮膜しか形成できないため、摺動部材等への Mg 合金の適用は困難な状況にある。また、特に各種携帯用電子機器の筐体などは、鏡面、ヘアラインなど多様化したユーザーの嗜好に対応できる意匠性の高さも求められている。このような背景を踏まえ、本研究では、耐摩耗性、耐食性、意匠性など様々な表面機能を低コストで付加することができる高機能めっき技術の開発を目指した。

## 2. めっきの基本設計および目標性能

### 2.1 めっきの基本設計

本報告では、Mg 合金のなかで、現在最も汎用的に使用されている鋳造用 Mg 合金 (AZ91D) を対象とした。この AZ91D への高機能なめっき皮膜の形成を実現するために、

- ①母材との高い密着性を有する「下地めっき」、
- ②下地めっきに存在するピンホールを封止する「上めっき」、
- ③製品に要求される耐摩耗性・耐食性・意匠性などの

平成 16 年度 中小企業技術開発産学官連携促進事業

2005.6.30 受理 材料技術部

\*1 応用加工技術部

\*2 有限会社 山口ティール・エル・オー

諸機能を具備する「最表面めっき」  
以上のめっき皮膜から構成される，“多層めっき”を目指すことにした。図1に多層めっきの概略図を示す。

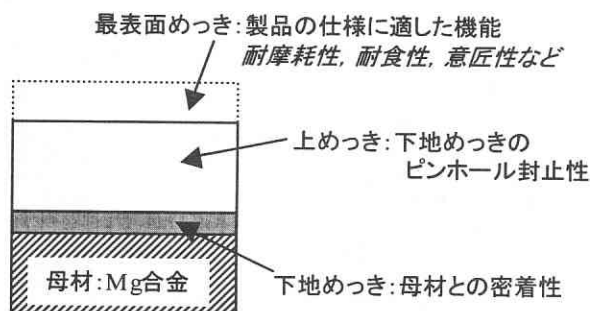


図1 多層めっきの模式図

## 2.2 本研究における目標性能

多層めっきを実用化する際には、次の2点が大きな課題となる。

課題の1点目としては皮膜の密着性がある。製品の表面にその用途に応じた高機能なめっきの形成ができたとしても、母材と下地めっきとの密着が不十分であれば、製品としては使用できない。一般にMg合金は、極めて活性な金属であるために、難めっき材料とされており、いかにしてめっき皮膜の密着性を向上させるかが、多層めっきの実用化にあたっての重要なポイントとなる。なお、本研究では、密着力評価として、後述するピーリング試験を採用した。樹脂素材上へのめっきの一般的な密着強度の目安としては、携帯電話、ノートパソコンの筐体および装飾品向けには0.5 kgf/cm以上が要求されている。そこで本研究では、これらの製品と同等の密着強度0.5 kgf/cm以上であることを目標とした。

課題の2点目としては耐食性の確保がある。課題の1点目で示したように、Mg合金は活性な金属であるために、極めて腐食しやすい金属である。さらに、下地めっきである無電解ニッケルめっき皮膜は、めっき皮膜自身にピンホールと呼ばれる微細な欠陥を内在しており、このピンホールを通して、腐食成分が母材まで達することで、激しい腐食を誘発する。このため、本めっき技術を実用化するには、耐食性を確保することが極めて重要となる。本研究の目標としては、実際の使用（上めっきの上部に、さらに最表面めっきを行ってから使用する）を考慮して、後述する24時間塩水噴霧試験で問題の無い耐食性を実現することとした。

## 2.3 密着力向上手法

密着強度を向上させる手法として、昨年度は①めっき前に、母材表面を適度に粗くするエッチングと、②めっき後に、皮膜の内部応力の除去<sup>2,3)</sup>、母材/皮膜へ拡散反応相の形成などを目的とした熱処理の2手法を提案した。

加えて本報告は、密着強度低下の一因とされる、母材/皮膜界面に発生する微小ボイドを減少させることに着目した。この微小ボイドの発生原因は、母材/皮膜界面に存在する水素とされており<sup>4)</sup>、本研究では熱処理により積極的に水素除去を行うことを目指した。

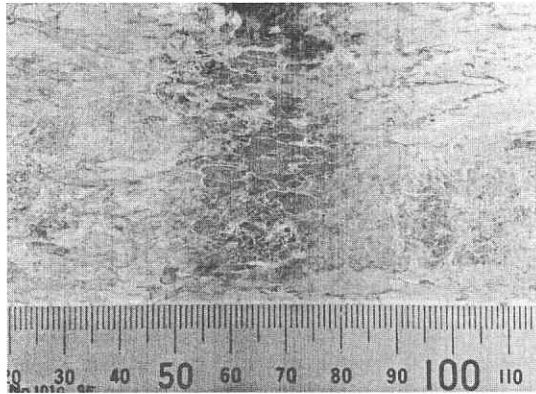
## 2.4 試料・めっきプロセスおよび性能評価方法

本研究では、現在最も汎用的に採用されている铸造用マグネシウム合金AZ91D（日本製鋼所製）を試料とした。この合金を、25×50×2mmにシェアリングし、エメリー紙#800まで研磨、アルカリ溶液中での脱脂を経て、エッチングを行った。これらのめっき前処理の後、市販の無電解ニッケルめっきおよび電気ピロリン酸銅めっきを行い、密着性評価のピーリング試験、および耐食性評価の24時間塩水噴霧試験を行った。ピーリング試験は、めっき皮膜表面に幅10mmの平行な切れ込みを入れ、試料端面から5mm程度母材からめっき皮膜を剥ぎ起こし、その剥ぎ起こした皮膜を引っ張り試験機を用いて引き剥がし、その強度をめっきの密着強度とする試験である。なお本試験は『JIS H 8630 プラスチック上の装飾用電気めっきの密着性試験』に準拠している。一方、24時間塩水噴霧試験は、試験液に塩化ナトリウムの特級試薬を用い、塩水を塩化ナトリウム濃度40g/Lに調製、試験温度を試験槽温度35℃の条件下で噴霧した。なお、試験後のめっき皮膜表面を目視で観察し、フクレや割れなどの腐食発生の有無によって耐食性を評価した。本試験条件は『JIS H 8502 めっきの耐食性試験方法の塩水噴霧試験』に準拠している。また、グロー放電型発光分析装置（GDS:島津製作所 GDLS-9950）を用いて、熱処理による母材/皮膜界面近傍の水素の分布変化を調査した。

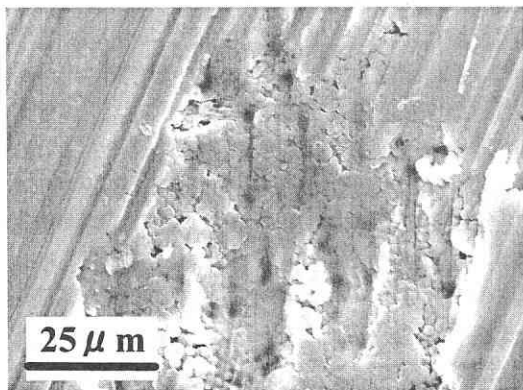
## 3. 開発めっきプロセスの基本性能

### 3.1 密着強度

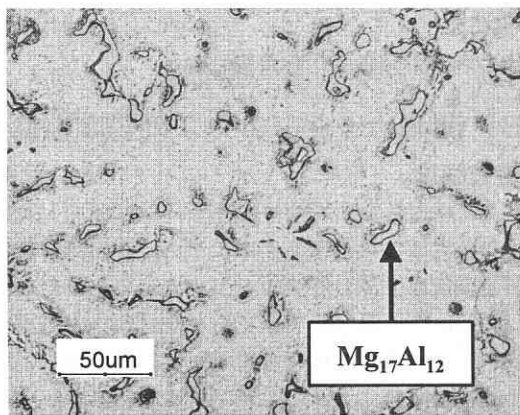
前報<sup>5)</sup>で報告した、展伸材AZ31B向けに開発したエッチング条件および熱処理条件によりめっきを行ったところ、密着強度は、AZ31Bでは1.1kgf/cmであったのに対して、AZ91Dでは0.5kgf/cmであった。同一の処理条件でエッチングおよび熱処理を行ったにもかかわらず、素材により密着強度に大きな差が生じることがわかった。本報告の対象素材であるAZ91Dについて、図2(a)に受け入れ材（未研磨材）のマクロ組織を、図2(b)にエメリー紙で#800まで研磨した後の表面電子顕微鏡組織を示す。未研磨の状態では試料表面に湯じわなどの铸造欠陥が観察された。また、試料表面を研磨しても、100μmアンダーの欠陥が局所的に見られた。図2(c)に研磨およびエッチング後のAZ91Dの光学顕微鏡組織を示す。AZ91Dには、AZ31Bでは観察されないMg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>の析出物が観察された。以上のように、铸造材に不可避な铸造欠陥の除去が困難なこと、および析出物の有無などの素材の組成そのものの違いのために、铸造材は展伸材より密着強度が低下したと考えられる。



(a) 未研磨材のマクロ組織



(b) 研磨材の電子顕微鏡組織



(c) 母材の光学顕微鏡組織

図2 母材組織写真

図3に密着強度評価結果の一例を示す。密着強度は目標強度0.5kgf/cmを超え、最大で1.3kgf/cmに達した場合も見られたが、熱処理条件によっては、試料表面に膨れが発生し、強度は0.1kgf/cm程度にしか達しない場合もあった。図4に、母材/皮膜界面部のグロー放電型発光分析装置(GDS)による水素プロファイルを示す。最大密着強度が得られた処理(処理条件C)では、当初の狙い通り、密着強度低下を引き起こす微小ボイド形成を促進する水素を最も減少させることができていた。

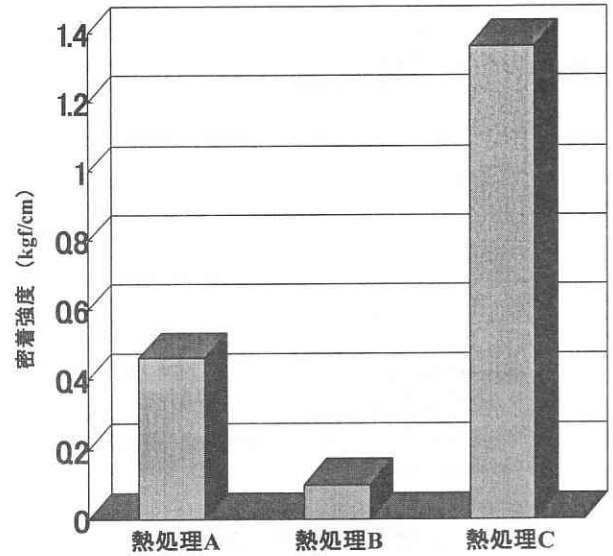


図3 密着強度評価結果

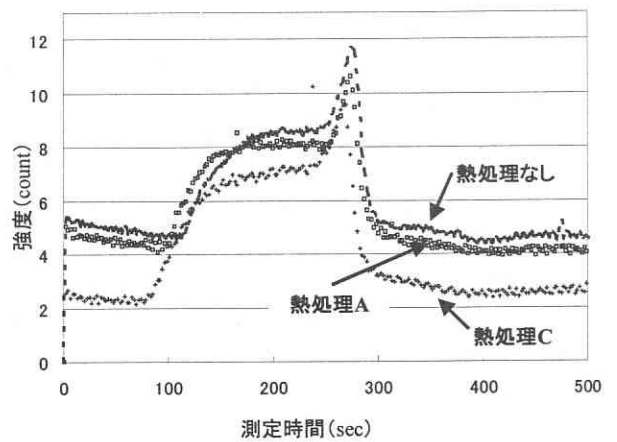


図4 めっき皮膜界面近傍の水素プロファイル

### 3.2 耐食性

本研究では、極めて活性な金属であるMg合金に耐食性を確保するための手法として、めっき皮膜自身にピンホールと呼ばれる微細な孔を内在している下地めっきの上に、めっき皮膜の有孔度が低いピロリン酸銅めっきを上めっきとして多層化することで、下地めっきのピンホールを封止し、母材の耐食性確保を図った。

24時間連続塩水噴霧試験による耐食性評価の結果、無電解ニッケルめっき厚さが10μmの場合、ピロリン酸銅めっき厚さが60μm以上であれば、試験後、めっき表面に腐食が見られなかった。図5に試験後のめっき皮膜の外観を示す。母材として展伸材AZ31Bを用いた前報<sup>5)</sup>の結果では、上めっき厚さが60μm以上であれば、本報告と同程度の耐食性を備えていた点を鑑みると、同一のめっき厚さ条件(下地めっき10μmの場合、上めっきが60μm以上)であれば、鑄造材と展伸材の素材の差による耐食性の違いは見られず、ほぼ同等の性能を確保すること

ができた。なお、下地めっきのピンホール形成にはめっき皮膜厚さに加え、母材の材質および母材の表面粗さも影響するとの報告がある<sup>6)</sup>。今後、さらなる耐食性向上のためには、ウェットブラスト等に代表される最適な研磨法の開発・適用も併せて検討する必要がある。

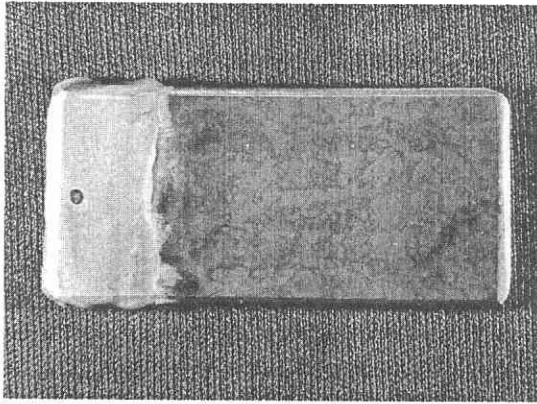


図5 塩水噴霧試験後のめっき皮膜外観

### 3.3 クロムフリー化

Mg合金への表面処理の前処理、中でもエッチング工程では重クロム酸（6価クロム）を使用する方法が一般的であるが、環境有害物質使用規制などにより、同物質の使用が規制される動向にある。本研究で開発しためっき前処理プロセスは、環境規制強化の動向を念頭に置きクロムフリー化を目指して研究開発を進めた結果、重クロム酸を使用することなく、密着強度・耐食性などの目標性能を達成することができた。

## 4. 結 言

・ 鑄造用 Mg合金 AZ91D に対して、本研究で開発しためっきプロセスにより作製しためっき皮膜の密着強度評価および耐食性評価を行った結果は、次の通りである。

- 1) 密着強度向上手法としてエッチングと熱処理を行うことによって、密着強度は最大で 1.3kgf/cm に達した。また、熱処理により、密着強度低下を引き起こす微小ボイド形成を促進させる、母材/皮膜界面の水素を減少させることができた。
- 2) 無電解ニッケル皮膜 10 $\mu$ m の場合、ピロリン酸銅めっき皮膜が 60 $\mu$ m 以上で、24 時間中性塩水噴霧試験後の耐食性評価を行った結果、めっき皮膜表面は無欠陥であった。

今後、多くの機械部材に対してより一層の軽量化が進められる中で、Mg合金の使用はますます増加していくと考えられる。本めっきプロセスにより、Mg合金にさらなる機能を付与することができるため、Mg合金の適用拡大に弾みがつくものと期待される。

## 文 献

- 1) 岩沢裕之：表面技術, **53**, 185 (2002).
- 2) 津留 豊：表面技術, **54**, 35 (2003).
- 3) R. Weil：Platings, **58**, 50 (1971).
- 4) 岡本尚樹, 渡辺徹：日本金属学会誌, **69**(2), 228 (2005).
- 5) 水成重順ほか5名：広島県立東部工業技術センター研究報告, **17**, 35 (2004).
- 6) 電気鍍金研究会：無電解めっき 基礎と応用, 日刊工業新聞社, 2001, p.39.