

マグネシウム合金への高機能めっき技術の開発(第1報)

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^{*1}, 大川正巳^{*1}, 森健太郎^{*2}

Development of functional coating process on Magnesium Alloy I

Application of multilayer coatings technology

MIZUNARI Shigeyuki, HANAFUSA Tatsuo, SAKAMURA Masaru,
TAKEYASU Yoshihiro^{*1}, OHKAWA Masami^{*1} and MORI Kentaro^{*2}

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 attracts attention as material 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. We developed industrially flexible process to coated film with many functions such as wear resistance, corrosion resistance, etc. Consequently, the adhesion strength between substrate and film was 1.1 kg/cm, and film coated on Mg alloy was 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、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1.1kg/cm、24時間塩水噴霧試験に耐え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

マグネシウム(以下Mg)は実用金属中で最も軽量であり、さらに高比強度、鋳造性、電磁波シールド性、リサイクル性などの優れた特性を有している。そのため、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、自動車部品などの輸送機器用の材料として注目されている¹⁾。しかし、Mg(Mg合金)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、この方法では軟弱な皮膜しか形成できず、Mg合金の適用は限定されてしまう。

そこで、本研究では工業的に汎用性があり、耐摩耗性、耐食性、意匠性など高品質な皮膜形成が可能かつ低コスト化が容易なめっき技術の確立を目指す。また、本研究ではMg合金へ高機能なめっきを行うために、**図1**に示す多層めっきを行った。この多層めっきは、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・意匠性などの諸機能を具備する「最表面めっき」で構成する。しかしながら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点目として皮膜の密着性の向上がある。製品用途に応じた機能を備えた最表面めっき皮膜の形成が行えたとしても、母材と下地めっき皮膜との密着が不十分であれば製品としては使用できない。本研究で対象としているMg合金は極めて活性な金属であるために、めっきが困難であり、めっき皮膜の密着性の向上が本プロセス実用化の重要なポイントとなる。

課題の2点目として耐食性の確保がある。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であるMg合金に達し、腐食を発生させてしまう。このため耐食性の確保が重要となる。

そこで本研究では、密着性の向上と耐食性の確保を図るために、エッチング技術の開発、めっき後の試料への熱処理および上めっきの最適化などについて検討した。なお、密着性の評価方法としては、90度曲げ試験、基盤目状テープ引き剥がし試験およびピーリング試験を行った。また、耐食性の評価方法として中性塩水噴霧試験を行った。

平成15年度 中小企業技術開発産学官連携促進事業
2004.5.31 受理 材料技術部

^{*1} 応用加工技術部

^{*2} 客員研究員

2. 実 験

2.1 試料およびめっきプロセス

試料には、表1に示す化学組成を有する大阪富士工業(株)製マグネシウム合金AZ31Bの25mm×50mm、厚さ2mmの板状試料を用いた。本研究で開発しためっきプロセスは以下のとおりである。試料を#800までのエメリー紙により研磨し、市販のアルカリ性脱脂剤(クリーナー160:メルテックス(株))による脱脂後、エッチングを行った。続いて無電解Niめっき(メルプレート NI-5420:メルテックス(株))を行った。無電解Niめっきに続いて、ピロリン酸Cuめっき(PYRO-SOL 2X:上村工業(株))を行った。なお、Cuめっき浴には添加剤としてピロブライト(PY61:上村工業(株))を所定量添加した。表2に無電解Niめっきおよびピロリン酸Cuめっきのめっき条件を示す。また、めっき皮膜の密着性向上のために熱処理を行った。なお、エッチングおよび熱処理条件は特許上、記載を割愛した。

2.2 めっき皮膜の性状評価

本プロセスで形成した無電解Niめっき皮膜に対し、走査型電子顕微鏡(SEM:日立製作所S-510型SEM-DXS)による断面組織観察及びX線回折装置(XRD:島津製作所XRD-7000)によるX線回折を行った。なお、X線回折には、Cuターゲット管球を用い、管電圧:40kV、管電流:30mAの条件で回折した。

2.3 めっき皮膜密着性評価

2.3.1 90度曲げ試験

本試験は、無電解Niめっきのみを行った試料を90度折り曲げ、変形部のめっき皮膜表面を目視により観察して密着性を評価した(JIS H 8504 めっきの密着性試験方法に準拠)。

2.3.2 テープ引き剥がし試験

本試験は、無電解Niめっきのみを行った試料の表面に、一辺2mmの碁盤目状の正方形ができるように、母材まで達する条痕をつけた後、試験用テープ(セロハン粘着テープ:ニチバン 幅25mm)をめっき表面にはり付け、めっき表面から垂直方向に一気にテープを引き剥がし、引き剥がしたテープの粘着面へのめっき皮膜の付着の有無により、密着性を評価した(JIS H 8504 めっきの密着性試験方法に準拠)。さらに、試験後のめっき皮膜表面を電子顕微鏡により観察した。

2.3.3 ピーリング試験

本試験は、無電解Niめっきの後、ピロリン酸Cuめっきを行った試料の表面に10mm幅で平行な切れ込みを入れ、めっき皮膜を試料端面から5mm程度母材から剥ぎ起こす。剥ぎ起こしためっき皮膜を掴み引張試験機を用いてめっき皮膜を母材から引き剥がし、その強度を測定しめっきの密着強度とした(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)。

2.4 耐食性評価

耐食性評価として、中性塩水噴霧試験後のめっき皮膜

表面の目視観察により耐食性を評価した。なお、試験液は塩化ナトリウムの特級試薬を用い、塩化ナトリウム濃度が40g/Lとなるように調製した。また、中性塩水噴霧試験の試験時間は、めっきされた製品の実際の使用を想定して(上めっきの上に最表面めっきを行う)、24時間連続噴霧とした。また、試験温度は試験槽温度35℃とした。本試験は、厚さ10μmの下地めっき上にピロリン酸Cuめっきを行い評価した。

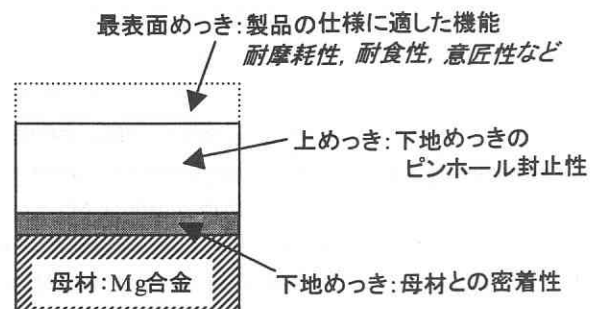


図1 多層めっきの模式図

表1 AZ31 化学成分

	(wt%)							
Symbol	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Ca
AZ31B	3.5	0.9	0.64	0.01	<0.01	<0.001	0.002	<0.01

表2 めっき条件

無電解Niめっき	
浴温	363K
pH	10
攪拌	ホットスターラー
ピロリン酸銅めっき	
浴温	328K
pH	8.6
陰極電流密度	3 A/dm ³
陽極	無酸素銅板
攪拌	ポンプ循環

3. 実験結果および考察

3.1 めっき皮膜の性状評価

図2に走査型電子顕微鏡による無電解Niめっき皮膜断面組織を示す。めっき皮膜には膨れ・剥離などは見られず、めっき皮膜の母材上への均一な形成が確認された。図3に熱処理前後の試料のX線回折パターンを示す。めっきしたままの皮膜は45度付近のNi(111)近傍にブロードなピークが見られた。このような回折ピークの広がり、めっき皮膜が非晶質構造であることを示唆している。この結果は多くの報告と一致している²⁾。また、熱処理後の試料は、めっきしたままの試料とほぼ同一形状の回折パターンを示しており、熱処理によりめっき皮膜の結晶構造は大きく変化していないと考えられる。

3.2 めっき皮膜密着性評価

3.2.1 90度曲げ試験

図4に90度曲げ試験後のめっき皮膜外観を示す。熱処理を行っていない試料は曲げ部付近に割れが発生しており、密着が不十分であった。一方、熱処理を行った試料では、欠陥は観察されず、十分な密着性を示しており、熱処理によって密着性が向上したことが確認できた。

3.2.2 テープ引き剥がし試験

テープ引き剥がし試験後の目視観察の結果、試料の熱処理の有無にかかわらず、引き剥がしたテープの粘着面にはめっき皮膜の付着はなく、良好な密着性を示した。試験後のめっき皮膜表面の状痕付近の走査型電子顕微鏡像を図5に示す。熱処理を行っていないめっき皮膜は、幅40μm程度の剥離が発生していた。一方、熱処理を行った皮膜は、非熱処理皮膜と比較して、剥離は小さく、良好な密着性を示していた。以上の結果から、熱処理を行うことによって密着性が向上することが確認できた。

3.2.3 ピーリング試験

本研究では密着強度の向上のための手法として熱処理を検討している。現在まで種々の条件で熱処理を行っているが、熱処理前後のめっき皮膜の密着強度の一例を図6に示す。熱処理による密着強度の向上が確認できた。現在、エッチング方法および熱処理条件の最適化を行っているが、密着強度を最高1.1 kgf/cmまで向上させることができた。今後、グロー放電型発光分析装置を用いて、熱処理によるめっき皮膜/母材界面近傍の濃度変化を調べる。めっき皮膜内での水素原子等の着脱により発生する残留応力が密着強度に影響を与える^{3),4)}。このため、熱処理によるめっき皮膜内部の水素などの分布変化も検討する。

3.3 耐食性評価

24時間連続塩水噴霧試験による耐食性評価の結果は、図7に示すとおり、下地めっきである無電解ニッケルめっき皮膜厚さが10μmの場合、ピロリン酸銅めっき皮膜厚さが60μm以上であると試験後に欠陥が見られなかった。

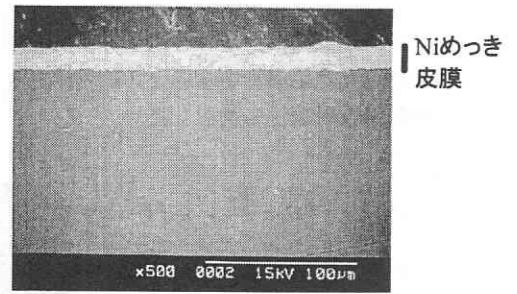


図2 めっき皮膜の断面組織

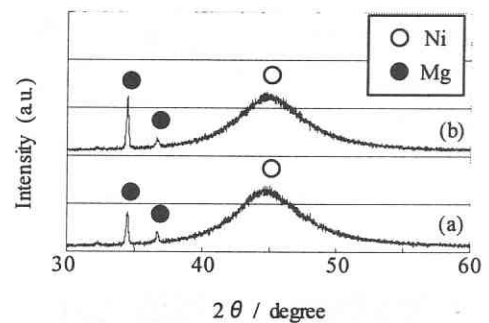


図3 めっき皮膜のX線回折パターン
(a):熱処理前, (b):熱処理後

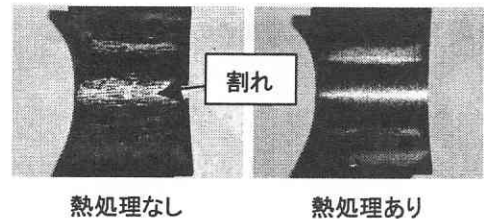


図4 90度曲げ試験後のめっき皮膜外観

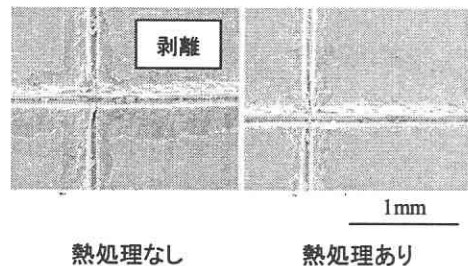


図5 テープ引き剥がし試験後のめっき皮膜電子顕微鏡組織

この結果から、上めっきの皮膜厚さが $60\mu\text{m}$ 以上の場合でピンホール封止効果が認められることが分かった。ピンホール形成には、めっき皮膜厚さのほかに母材の材質および表面粗さが影響するとの報告がある⁵⁾。今後、母材の最適な研磨法も検討したい。

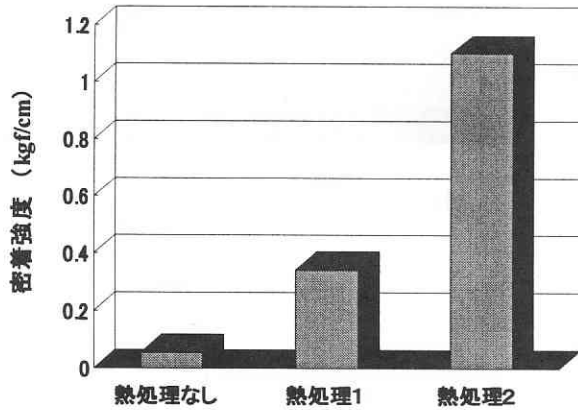


図6 ピーリング試験による密着強度

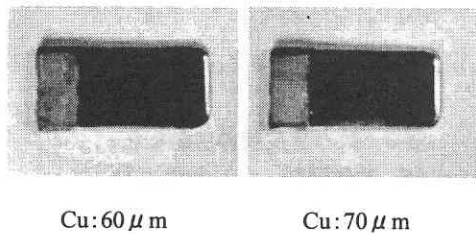


図7 塩水噴霧試験後のめっき皮膜外観

4. 結 言

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評価および耐食性評価を行った結果、次の知見を得た。

- 1) 90度曲げ試験およびテープ引き剥がし試験による密着性評価を行った結果、熱処理材は良好な密着性を示した。
- 2) ピーリング試験により密着強度を測定した結果、 1.1kgf/cm が得られた。また、母材とめっき皮膜の密着性を向上させるためには、熱処理が有効であることがわかった。
- 3) 24時間塩水噴霧試験による耐食性評価を行った結果、無電解ニッケル皮膜 $10\mu\text{m}$ の場合、ピロリン酸銅めっき皮膜が $60\mu\text{m}$ 以上でめっき皮膜表面は無欠陥であった。

謝 辞

めっき薬品などの提供に快く応えていただいたメルテックス㈱松本和浩氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 岩沢裕之：表面技術, 53, 185 (2002)
- 2) 神戸徳三：無電解めっき, 槇書店, 1990, p45
- 3) 津留 豊：表面技術, 54, 35 (2003)
- 4) R. Weil: Platings, 58, 50 (1971)
- 5) 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, p39