

環境負荷を考慮した マグネシウム材料の表面処理法

豊橋技術科学大学

工学部 生産システム工学系

准教授 竹中 俊英

マグネシウム材料の耐食性向上



希土類金属を用いた化成処理による表面処理

良好な耐食性の付与

クロムフリーの低い環境負荷

希土類金属の種類を問わず、資源的制約も小

- 広範囲のマグネシウム材料の下地処理
 - クロメート法の代替法を指向
 - 簡便な処理
 - クロムフリー処理
 - マグネシウム材料のリサイクル性の維持・向上

想定される業界

- 利用者・対象

金属表面処理企業、マグネシウム鋳造・加工企業

- 市場状況

ノートパソコン・携帯電話・デジタルビデオカメラなどの筐体を代表とする家電・OA製品。

自動車分野 - 環境負荷低減に繋がる燃費の向上、車体の軽量化を目的としたもの。

- 市場規模

2007年のマグネシウム部材の市場規模・・・年間600億円だが、薄板プレス成形法の浸透により、2010年には、年間900億円規模の市場成長予想。

(2007年5月9日三協立山アルミ(株)ニュースより)

マグネシウム材料

○軽量，高比強度・高比剛性，放熱特性，電磁波シールド性，切削性，耐くぼみ性，振動・衝撃吸収性，低寸法変化，リサイクル性 *etc*

表：各材料の物性値比較

材料名		比重 (g/cm ³)	融点(°C)	熱伝導度 (W/Mk)	引張強度 (MPa)	耐力 (MPa)	伸び(%)	比強度	ヤング率 (GPa)
マグネシウム合金 (チクソモールディング)	AZ91	1.82	596	72	280	160	8	154	45
	AM60	1.79	615	62	270	140	15	151	45
アルミニウム合金 (ダイカスト)	380	2.7	595	100	315	160	3	117	71
鉄鋼	炭素鋼	7.86	1520	42	517	400	22	66	200
プラスチック	ABS	1.03	90(Tg)	0.2	35	*	40	34	2.1
	PC	1.23	160(Tg)	0.2	104	*	3	85	6.7

http://www.jsw.co.jp/product/machinery/mg/mg2/mg2_03.html

×耐食性，冷間加工性，高温強度，発火性 *etc*

研究背景

Mg材料の耐食性改善

素材特性の改良

向上元素：Al, RE, Mn . . . Mg合金の作成

有害元素：Fe, Cu, Ni . . . 精製・高純度化（不純物除去）

表面処理

材料・プロセスでの環境配慮

環境汚染をしない

資源性

省エネルギー

リサイクル適合性

プロセス：リサイクルに適用可，
リサイクル材を使用可

材料：易リサイクル性

従来技術とその問題点

マグネシウム材料の表面処理



クロメート法；化成法の一つ（簡便な処理法）

下地処理として広く利用

耐蝕性付与，塗装下地処理

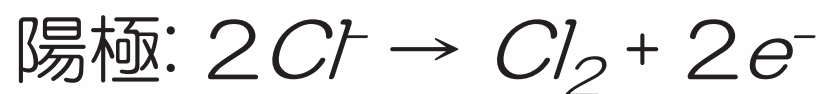
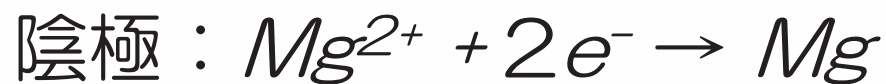


6価クロムの使用は厳しく制限

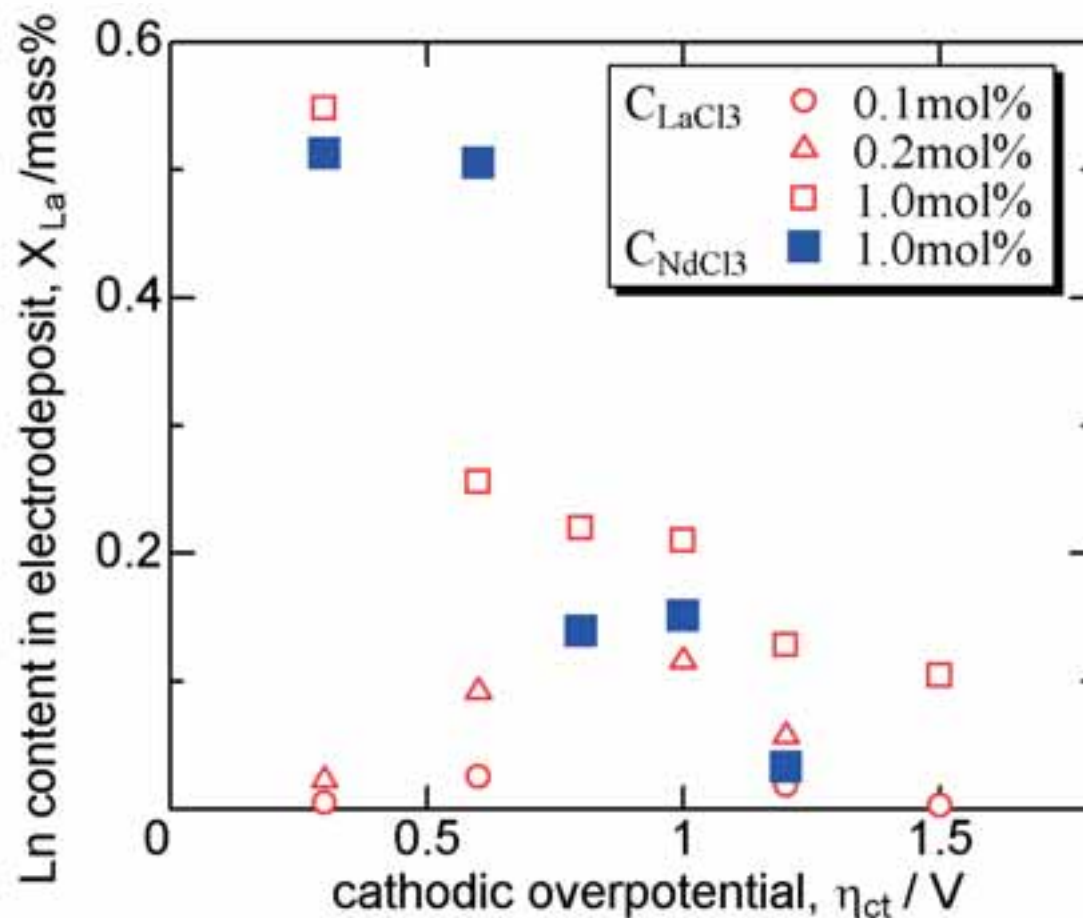
- ・ 3価クロムを用いる方法もあるが将来は？
- ・ クロムはリサイクル時に混入する可能性大
(Niや Mn も同じ)

新技術の基となる研究成果・技術

希土類金属含有マグネシウム金属の直接製造 ～熔融塩電解法によるMg-RE金属電解～



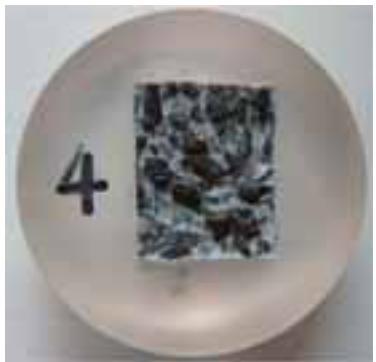
$C_{LaCl_3} = 1.0\text{mol}\%$
 $E_{\text{cathode}} = -0.3\text{V}$
 $X_{La} = 0.55\text{mass}\%$



新技術の基となる研究成果・技術

少量の希土類金属を含むマグネシウムが 高耐蝕性を発現

pure Mg



AZ31



Mg with La

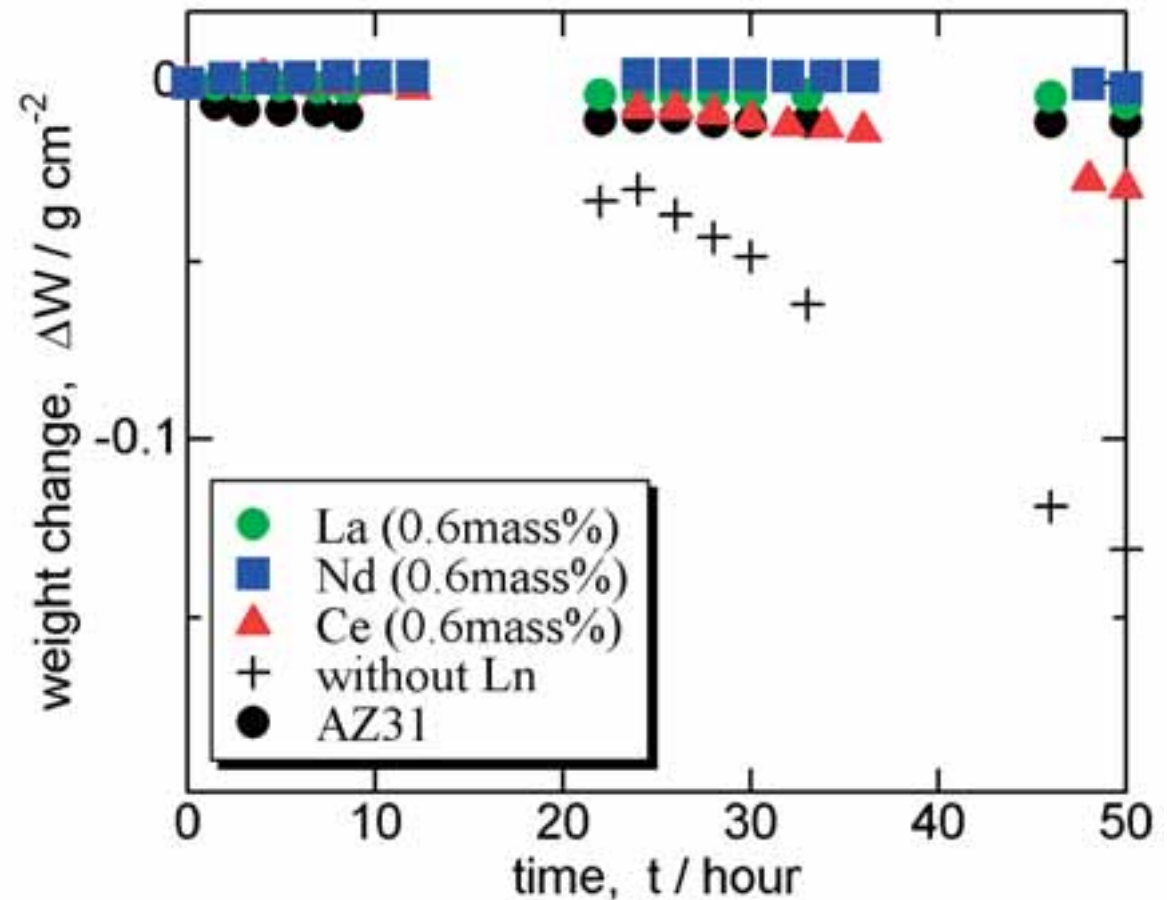


0.05mol%



0.1 mol%

X_{La} :



3%食塩水浸漬時の重量変化

希土類金属によるMgの耐食性向上

何故？

スカベンジャー効果
表面酸化層の変化



希土類金属を含む表面酸化層の形成

化成処理による酸化膜生成

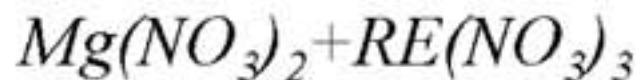
Mg金属, Mg合金



酸化物層形成

浸漬条件

- 硝酸塩水溶液



各 $0.0001 \sim 0.01 \text{ mol/dm}^3$

- 室温, 1~24時間
- 空气中



乾燥(脱硝)

- 乾燥気流中
- $60 \sim 120^\circ\text{C}$, 24時間

RE: 希土類金属の総称

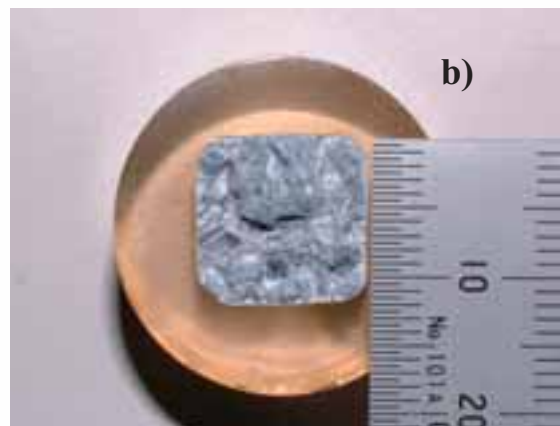
新技術の内容

腐食試験後のMg試料外観



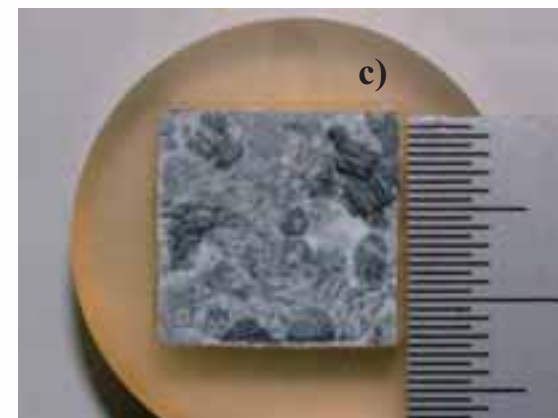
a)

未処理材



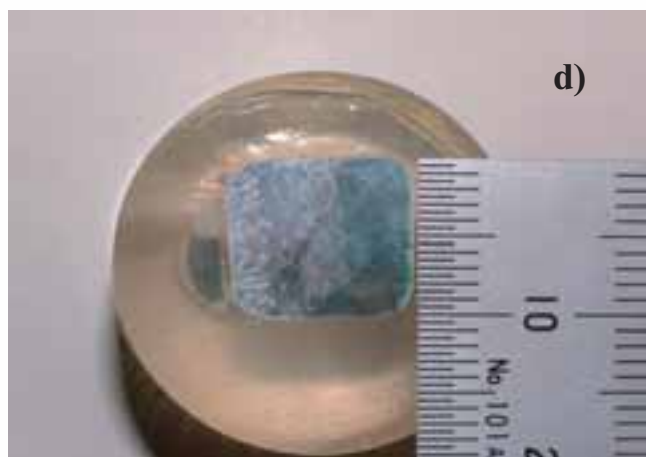
b)

$Mg(NO_3)_2$ 処理材



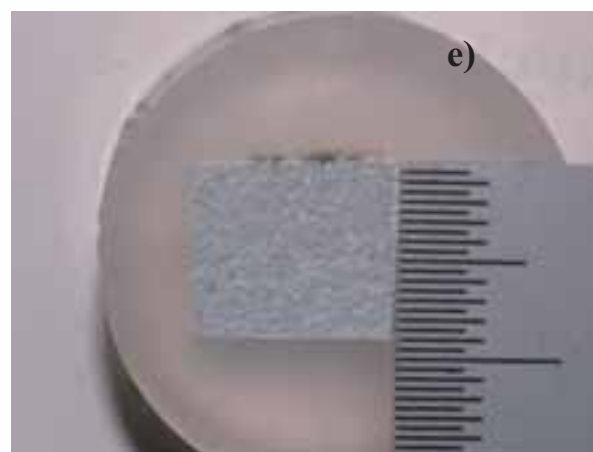
c)

$La(NO_3)_3$ 処理材



d)

$Mg(NO_3)_2$
+ $La(NO_3)_3$ 処理材



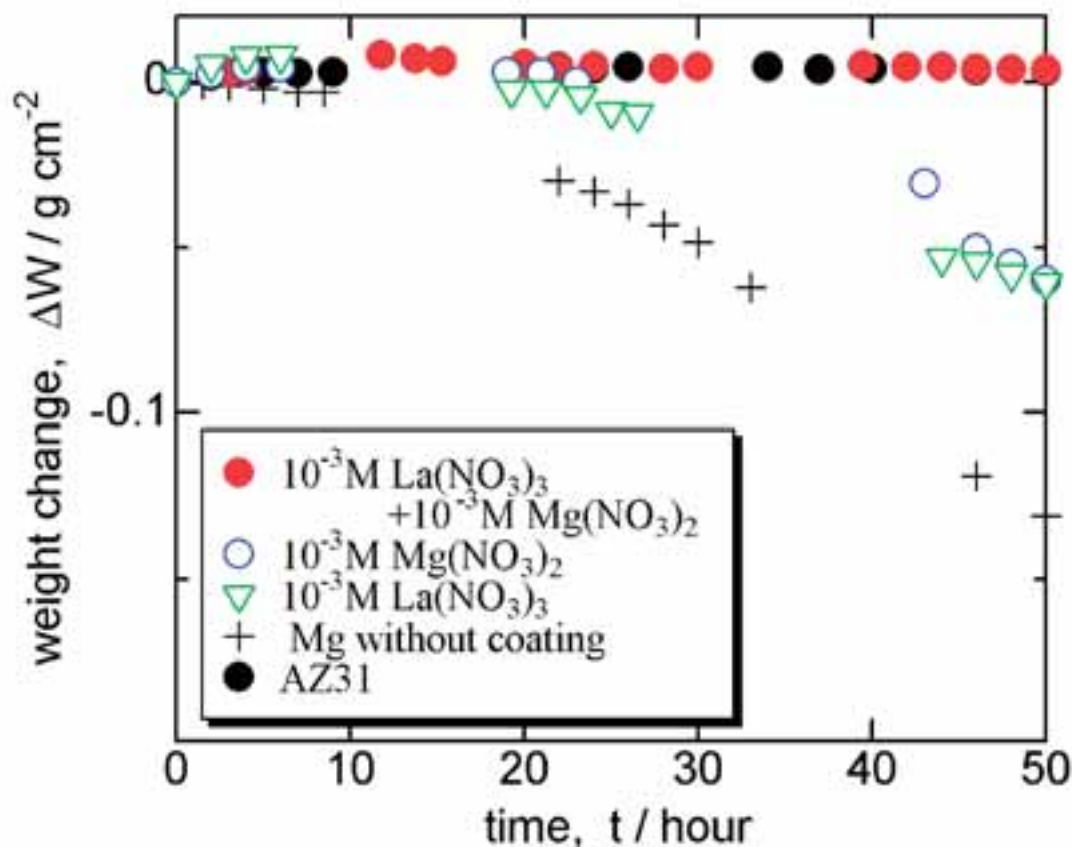
e)

AZ31

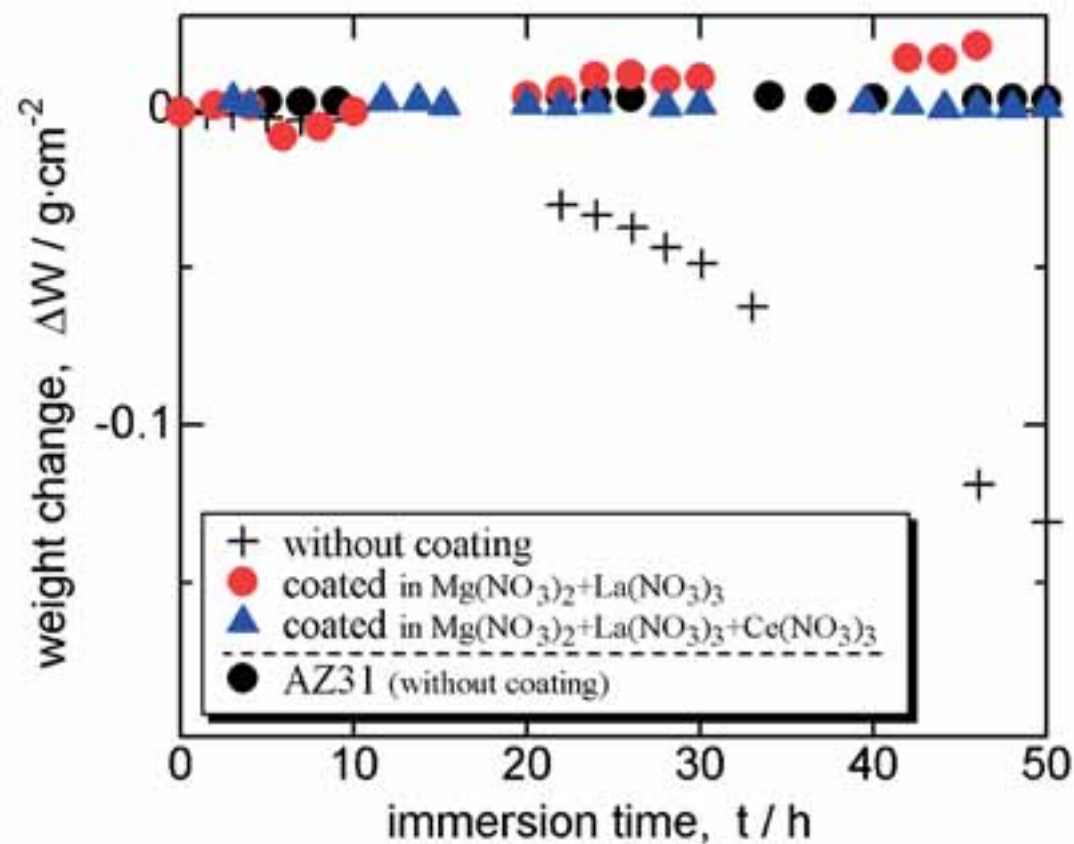
(3%塩水, 50時間)

新技術の内容

本化成処理によるMg金属の耐食性向上効果

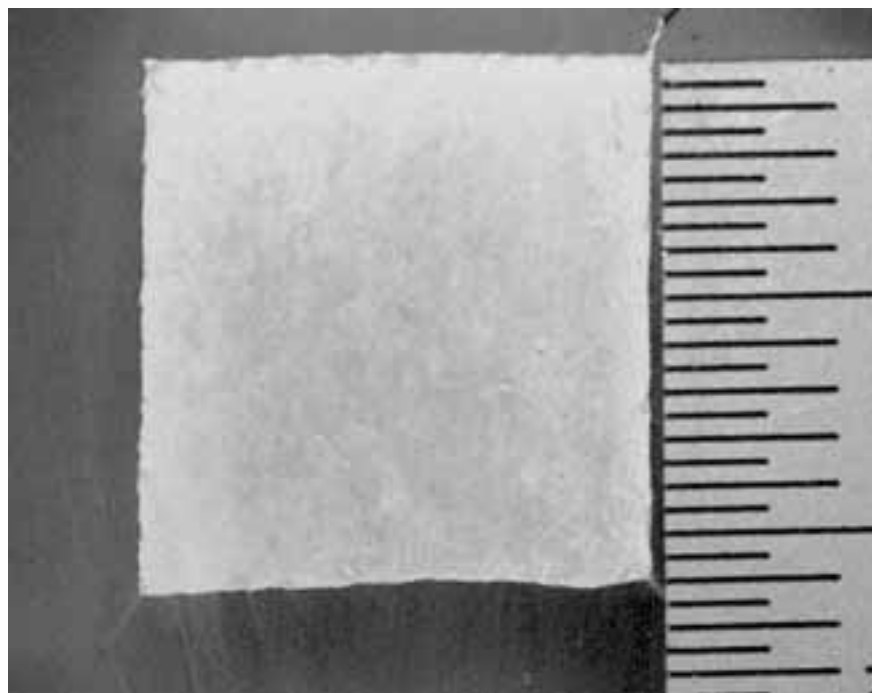


Mg(NO₃)₂-RE(NO₃)₃混合処理液の効果

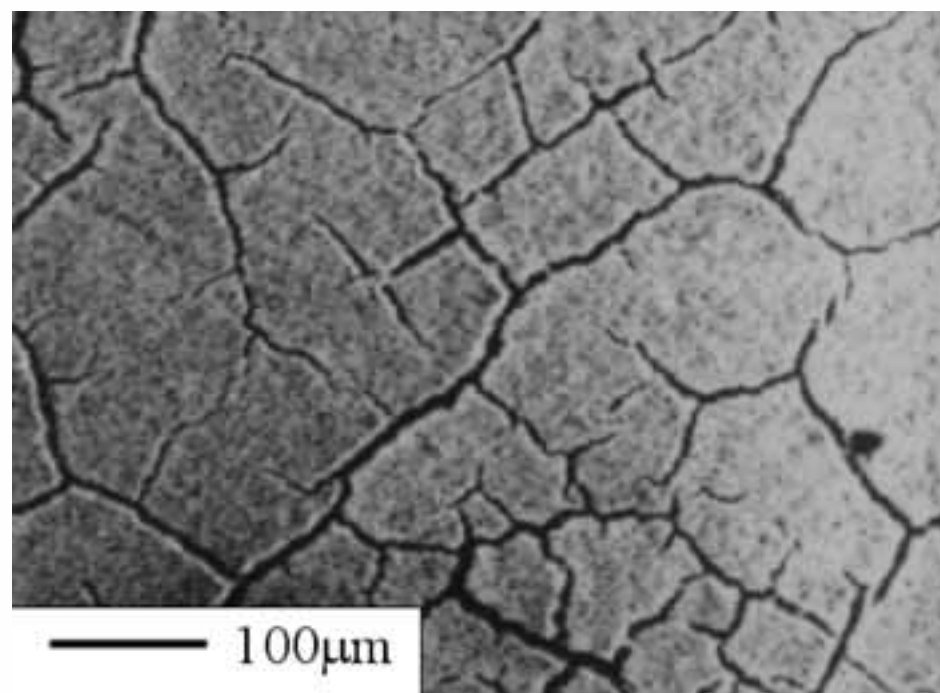


混合希土類塩を用いる影響

Mg合金への化成膜作成



マグネシウム合金
(AZ61) 外観



マグネシウム合金
(AZ31) のSEM像

新技術の内容

AZ31 *untreated*

0 min.



1 min.



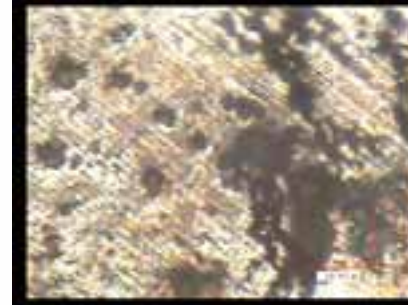
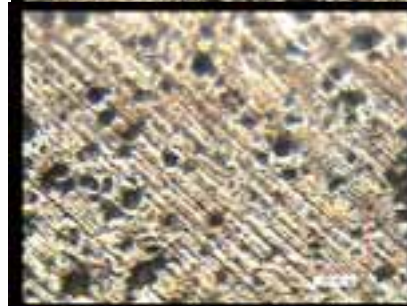
30 min.



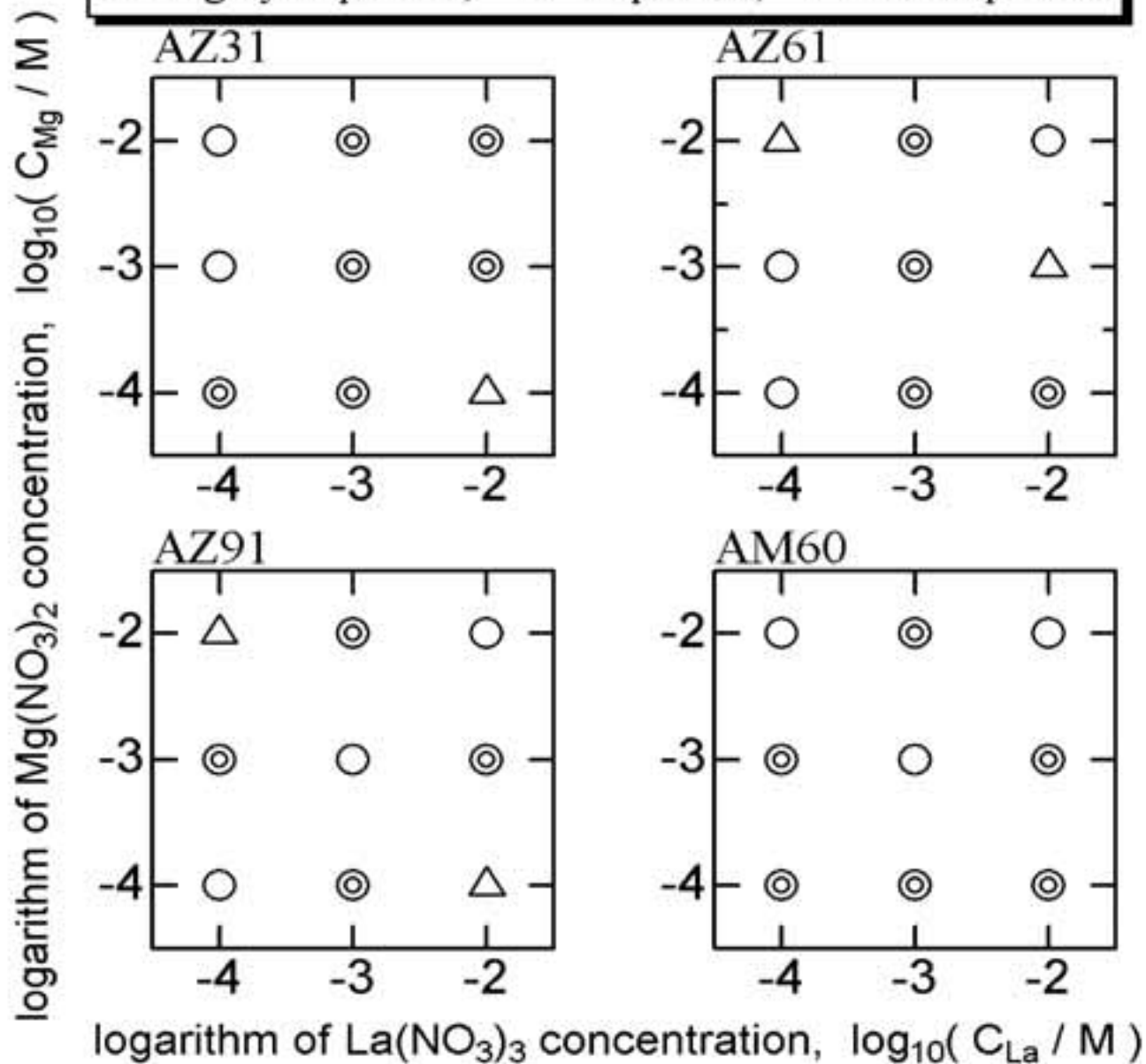
60 min.



treated



⊙ highly improved, ○ improved, △ not improved



新技術の内容

マグネシウム材料

研磨

前処理

アルカリ脱脂 ($NaOH/NaH_2PO_4$)
酸洗 (H_3PO_4)
表面活性化 (NaF)

化成処理

$Mg(NO_3)_2 / RE(NO_3)_3$

腐食試験 (JIS H0541 準拠)

前処理の効果

表面の均一な処理が可能

耐蝕性が向上

耐蝕性：

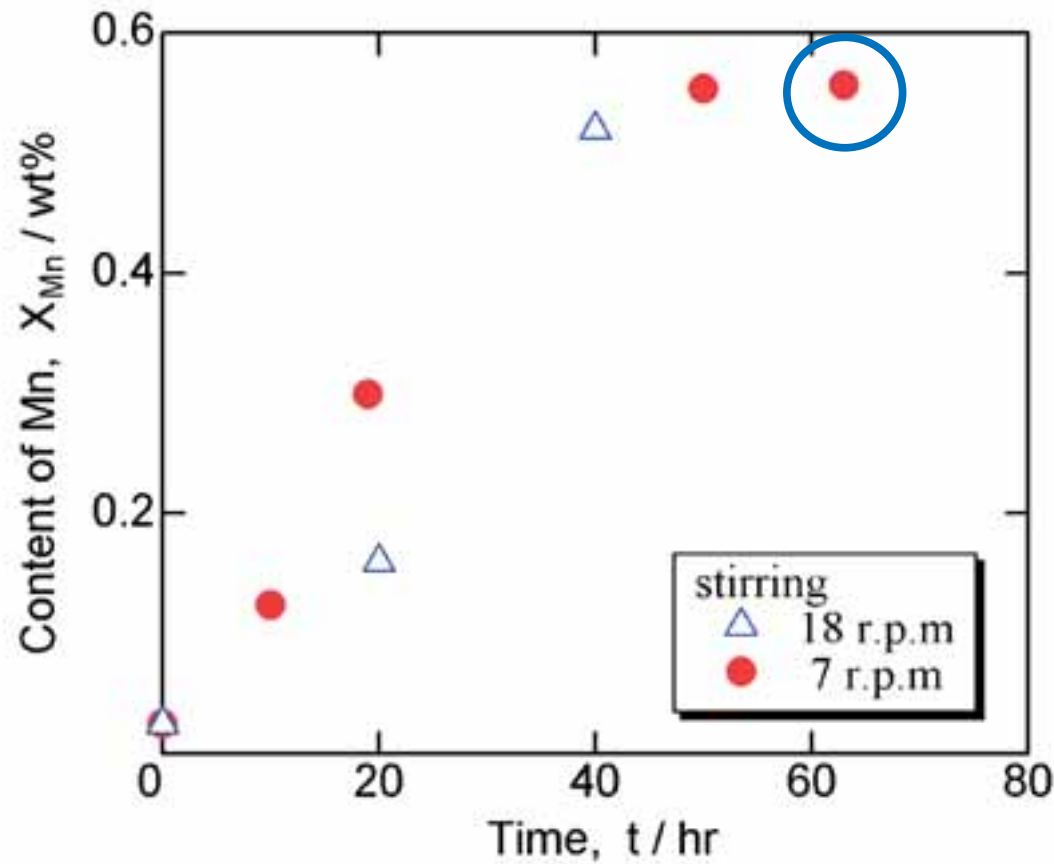
AZ31で <1mm/y
クロメート処理は
2mm/y程度

新技術の特徴・従来技術との比較

- クロメート法と同等（以上？）の防食効果を発揮
- 薄い表面被膜であり多量の原料は不要
- 希土類金属の種類に影響を受けず，混合も可
 - Dy等を抽出後の希土類原料も使用可能
 - 真に希少な資源は用いない

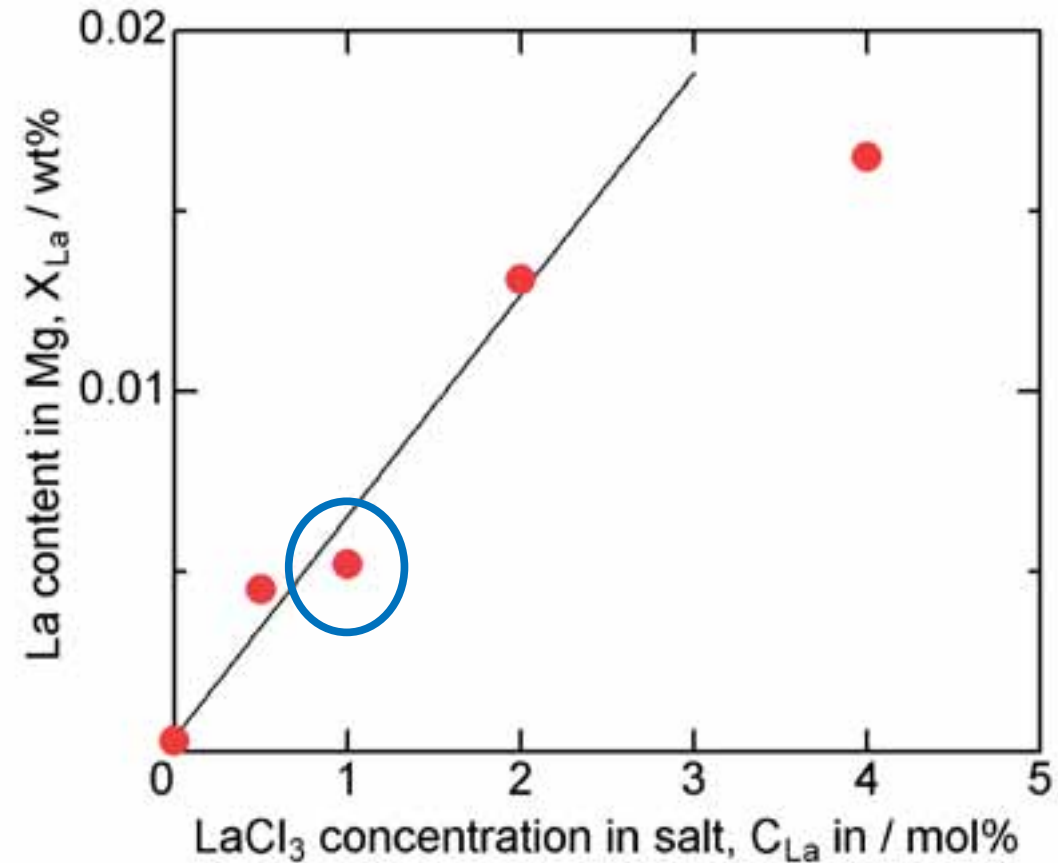
新技術の特徴・従来技術との比較

リサイクル性にも配慮



MgCl₂-NaCl-KCl+1 mol%MnCl₂に接触させたMg金属中のMn量

CrやNiも似た挙動をとると考えられる



MgCl₂-NaCl-KCl中のLaCl₃濃度によるMg中のLa量の変化

Mnよりずっと低い

実用化に向けた課題

- より高い耐食性の実現（ $<0.1\text{mm/y}$ -AZ31）
- 現状では、希薄溶液を用いた長時間処理で良好な被膜を得ている。しかし、操業性を考えると、**処理時間の短縮**が必要である。
- 前処理の効果は実証されたが、**前処理法の最適化**は行えていない。
- 下地処理を念頭に置いた**アンカー効果の確認**が必要と考えている。

企業への期待

- 目的とした条件はほぼ満たしているが、**処理の最適化**に向けた研究が望まれる。この分野に知識と経験を有する企業の支援をお願いしたい。
- マグネシウム材料の表面処理が、**リサイクル性に及ぼす影響**についても検討が必要と考えており、この分野に知識と経験を有する企業の支援をお願いしたい。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：高耐食性マグネシウム合金とその製造方法
- 出願番号：特願2006-217864
- 出願人：国立大学法人豊橋技術科学大学
- 発明者：竹中俊英、川上正博、小野敬美、榑崎裕治

お問合せ先：

(株)豊橋キャンパスイノベーション (とよはしTLO)

Phone: 0532 - 44 - 6975

FAX: 0532 - 44 - 6980

Mail: ttlo-iten@kktci.co.jp 担当: 科学技術コーディネータ 白川正知