

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-68516

(P2005-68516A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード(参考)

**C23C 10/28**  
**// C22C 13/00**  
**C22C 18/02**  
**C22C 23/00**

C 2 3 C 10/28  
C 2 2 C 13/00  
C 2 2 C 18/02  
C 2 2 C 23/00

4 K 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-301800 (P2003-301800)	(71) 出願人	502276651 株式会社エー・ジー・シー・
(22) 出願日	平成15年8月26日 (2003.8.26)		三重県四日市市万古町2番地20号
		(74) 代理人	100081352 弁理士 広瀬 章一
		(72) 発明者	兼松 秀行 三重県鈴鹿市桜島町5丁目三番地の1
		(72) 発明者	小林 達正 三重県四日市市泊村1128-69
		(72) 発明者	沖 猛雄 愛知県津島市天王通り3-39
		(72) 発明者	吉武 道子 千葉県松戸市松戸1039-1ライオンズ マンション松戸第二205号室

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐食性、耐摩耗性に優れたマグネシウム合金とその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐食性を改善したマグネシウム合金、すなわち、マグネシウム合金加工素材およびマグネシウム合金成形品ならびにその製造方法を提供すること。

【解決手段】マグネシウム合金上に、物理蒸着法を用いて、第1金属層を設けること、得られた第1金属層の上に、電解析出、または無電解析出、または物理蒸着法を用いて、前記第1金属層を構成する金属とは異種の金属からなる第2金属層を設けること、そして、得られた多層膜を、前記第1金属層および第2金属層を構成する金属の相互拡散を行う温度に加熱して、合金化を行う。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

加熱拡散合金被覆層を表面に設けたことを特徴とする、耐食性および耐摩耗性マグネシウム合金。

**【請求項 2】**

前記加熱拡散合金被覆層が、第1単体金属層とその上に設けた第2単体金属層を加熱拡散させて合金化したものである請求項1記載のマグネシウム合金。

**【請求項 3】**

前記加熱拡散合金被覆層が、すず-ニッケル合金、すず-コバルト合金、およびすず-銅合金から成る群から選んだ1種の合金から成る請求項1または2記載のマグネシウム合金。10

**【請求項 4】**

前記加熱拡散合金被覆層が、亜鉛-ニッケル合金、または亜鉛-すず合金から成る請求項1または2に記載のマグネシウム合金。

**【請求項 5】**

前記マグネシウム合金が、成形品または成形素材を構成する請求項1ないし4のいずれかに記載のマグネシウム合金。

**【請求項 6】**

マグネシウム合金上に、物理蒸着法を用いて、第1金属層を設けること、得られた第1金属層の上に、電解析出、または無電解析出、または物理蒸着法を用いて、前記第1金属層を構成する金属とは異種の金属からなる第2金属層を設けること、そして、得られた多層膜を、前記第1金属層および第2金属層を構成する金属の相互拡散を行う温度に加熱して、合金化を行うことを特徴とする、加熱拡散合金被覆層を表面に設けたことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。20

**【請求項 7】**

前記第1金属層を設ける物理蒸着法が、真空蒸着、スパッタリング、およびイオンプレーティング法から成る群から選ばれた1種である請求項6記載のマグネシウム合金の製造方法。

**【請求項 8】**

前記第1金属層を構成する金属が、すず、ニッケル、コバルト、および銅から成る群から選んだ1種であり、前記合金めっき層が、すず-ニッケル合金、すず-コバルト合金、およびすず-銅合金から成る群から選んだ1種である請求項6または7に記載のマグネシウム合金の製造方法。30

**【請求項 9】**

前記第1金属層を構成する金属が、亜鉛、すず、およびニッケルから成る群から選んだ1種であり、前記合金めっき層が、亜鉛-ニッケル合金、または亜鉛-すず合金である請求項6または7に記載のマグネシウム合金の製造方法。

**【請求項 10】**

前記マグネシウム合金が、成形品または成形素材を構成する請求項6ないし9のいずれかに記載のマグネシウム合金。40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、耐食性および耐摩耗性に優れたマグネシウム合金とその製造方法に関する。より詳述すれば、本発明は、すず-ニッケル合金被覆層、すず-コバルト合金被覆層、亜鉛-ニッケル合金被覆層、または亜鉛-すず合金被覆層を設けた耐食性および耐摩耗性に優れたマグネシウム合金とその製造方法に関する。

**【0002】**

本発明にかかるマグネシウム合金は、その表面に耐食性・耐摩耗性に優れた合金被覆層を設けていることから、耐摩耗性、耐食性が要求される各種用途に好適に用いることでの50

きる。

【背景技術】

【0003】

マグネシウム合金は、軽量であるにもかかわらず、強度が高く、そのため自動車、航空機など高速移動物体の構造部材や、パソコンコンピューター、携帯電話などの外装品（ハウジング）等の構造部材に用いられてきている。従来、マグネシウム合金は、成形が難しく、また耐食性に劣る欠点を指摘されており、上述のような近年の市場拡大の歩みは比較的緩慢であったが、今日では、各種成型法が工業的に確立され、次第に市場が拡大してきている。

【0004】

しかしながら、耐食性が劣ることは依然として問題点となっており、マグネシウム合金の更なる市場の拡大を図るには、耐食性の改善が大きなポイントとなってきている。

【0005】

ここに、マグネシウム合金の耐食性の改善には、合金組成を改良することでその改善を図ることが考えられるが、加工性の観点からあまり合金組成を変更することは好ましくなく、結局、マグネシウム合金の耐食性改善には、表面処理技術を工夫する外はないのであって、表面処理の重要性が以前にも増して要求されているのが現状である。

【0006】

従来のマグネシウム成形品の表面処理技術としては、塗装技術がもっとも広く用いられてきた。これにより耐食性、色調を付与することが可能であるが、このような処理では経年変化は避けられず、そのために度重なるメインテナンスが必要となり、それによるコスト高は避けられない。しかも、塗装による表面処理では、耐摩耗性など機械的な機能性を付与することが難しいという問題もある。

【特許文献1】特開2001-207255号公報

【特許文献2】特開2001-181773号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ここに、本発明の目的は、耐食性を改善したマグネシウム合金、すなわち、マグネシウム合金加工素材およびマグネシウム合金成形品ならびにその製造方法を提供することである。

【0008】

さらに本発明の別の目的は、より安価な手段でもって耐食性のみならず、耐摩耗性をも一層改善したマグネシウム合金およびその製造方法を提供することである。

【0009】

本発明者らは、かかる目的達成のための手段について種々検討を重ねたところ、次のような知見を得た。なお、以下において、説明を簡単にするために、処理対象を「マグネシウム合金」とするが、これは「マグネシウム合金加工素材」および「マグネシウム合金成形品」を総称するものである。

【0010】

まず、金属の表面処理としては、前述の塗装以外にも各種の方法があり、それについてマグネシウム合金成形品との関連を検討した。

【0011】

マグネシウム合金の場合、水溶液からのカソード析出によるいわゆる電解めっきを行うことは困難である。そこで、先ず、塗料を使った塗装が先ず考えられるが、これにはすでに述べたような問題があり、更なる改良が求められている。

【0012】

ところで、マグネシウム合金にあっても、水溶液からのアノード反応を用いた陽極酸化処理がアルミニウムと同様可能であり、工業化されているが、アルミニウム合金の陽極酸化と異なり、六角柱状のセルからなるポーラス層の一方向成長が困難であり、その結果、

10

20

30

40

50

所要の耐食性を確保するには、別途塗装を行う必要性があり、結局、前述のような問題は何ら解消できない。

【0013】

その他、化成皮膜処理による防食皮膜の形成も考えられるが、これは多くの場合、マグネシウム合金表面と防食皮膜との密着性が十分でないことから、耐食性ばかりでなく、耐摩耗性の点で十分とは言えない。

【課題を解決するための手段】

【0014】

ここに、本発明者らは、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなど、いわゆる物理蒸着によりマグネシウム合金上に異種金属を析出させることに着目した。

10

【0015】

このような物理蒸着それ自体は、従来にあっても、すでに試みられている。これによりクロム金属皮膜、カドミウム金属皮膜を始めとする各種金属皮膜をマグネシウム合金表面上に形成させることは知られていたが、実用化されることはなかった。クロム、カドミウムなどの金属皮膜は耐食性、耐摩耗性に優れており、マグネシウム合金へのめっきとしてふさわしいと言えるが、クロム、カドミウムは人体に有害であり、前者は発ガン性物質である六価クロムを形成する可能性があり、また後者は有害物質であるため、環境負荷性が高いことに問題があった。また、その他の単体金属の皮膜では、耐食性の改善効果は見られるが、耐摩耗性が十分でないことも、マグネシウム合金の表面処理技術として今日までに物理蒸着が工業的に利用されてこなかった一つの理由と考えられる。

20

【0016】

そこで、本発明者らは、合金化した被覆層を設けることを着想し、更なる検討を行った。

【0017】

すなわち、物理蒸着した金属単体では耐食性はともかく耐摩耗性などの機械的強度が十分でないことから、合金化皮膜を設けるというのである。しかしながら、すでに述べたように、水溶液からの合金めっきは実用上問題がある。また、上述の物理蒸着により最初から合金を蒸着させることも考えられるが、その場合には、均一組成の合金皮膜を形成することが難しいから、耐食性がかえって低下することが考えられる。

30

【0018】

ここに、本発明者らは、種々の試行錯誤の結果、マグネシウム合金表面に上述の物理蒸着により単体金属の多層化めっきを行い、これを加熱拡散させることにより合金化が可能となるばかりでなく、加熱拡散により合金化した合金は、組成的にも被覆表面全体にわたって均一となり、しかも、内部に熱応力をもつことがないことから、耐食性がさらに改善されることを知った。さらに、特定組成の合金皮膜とすることで、マグネシウム合金基地との密着性が大幅に改善されることを知った。

【0019】

さらに本発明者らは、マグネシウム合金の上に設ける上述の特性組成の合金被覆層として、すず-ニッケル合金被覆層、すず-コバルト合金被覆層は、すず-銅合金被覆層、亜鉛-ニッケル合金被覆層、そして亜鉛-すず合金被覆層が、耐食性ばかりでなく、マグネシウム合金表面との密着性にすぐれており、耐食性、耐摩耗性の点で特に優れていることを知見した。

40

【0020】

すなわち、本発明者らは、すずとニッケル、コバルトあるいは銅、亜鉛とすずあるいはニッケルとが完全に合金化し、均一かつ安定な上記金属のすず合金膜をあるいは亜鉛合金膜をマグネシウム合金上に得るべく、鋭意検討を実施した結果、前記合金膜の構成元素でのいずれかからなる各層を物理蒸着により積層析出させ、その後同様の物理蒸着法あるいは電析、無電解析出法により多層膜を形成した後、この多層膜を所定温度に加熱することによって前記各層間で拡散を生じさせることによって、すずあるいは亜鉛と各種合金元素とが均一に合金化し、長期間の使用において優れた耐食性、耐摩耗性、装飾性を示すこと

50

を見いだしたのである。

【0021】

すなわち、本発明の方法によれば、前記すず層あるいは亜鉛層を構成するすず元素とあるいは亜鉛元素と、前記各種合金元素との拡散を通じて、間接的にすず合金膜あるいは亜鉛合金膜を製造するものである。

【0022】

ここに、本発明は、最も広義には、加熱拡散合金被覆層を表面に設けたことを特徴とするマグネシウム合金またはマグネシウム合金である。

【0023】

本発明の好適態様によれば、多層金属（単体）層に由来する上記加熱拡散合金被覆層としては、すず-ニッケル合金被覆層、すず-コバルト合金被覆層は、すず-銅合金被覆層、亜鉛-ニッケル合金被覆層、そして亜鉛-すず合金被覆層から成る群から選ばれるものである。

【0024】

本発明によれば、マグネシウム合金の表面に設ける第1層および第2層の金属層は、それぞれ異種の金属であり、また物理蒸着によるものであるが、第2層の金属層は、水溶液を使った電解めっき、あるいは置換めっきのような無電解めっきにより設けてもよい。

【0025】

本発明の別の態様によれば、マグネシウム合金の表面に設ける第1層の金属層は、物理蒸着によるものであるが、そのときの金属種が例えば亜鉛、すず、またはニッケルの場合には、次いで設ける第2層の金属層は、水溶液を使った電解めっきあるいは無電解めっきにより設けてもよい。もちろん、そのような場合にあっても、第2層を物理蒸着によって設けてもよい。

【0026】

ここに、本明細書に云う「物理蒸着」は、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどのいわゆるPVD法を云う。

【0027】

また、「電解めっき」は、水溶液を使った通常の電解めっきをそのまま用いればよい。通常は電解めっきは速度が非常に遅いため、実用上厚めっきには不向きであるが、本発明の場合、表面層の厚さは、1~10μm程度であり、短時間の電解めっきで可能となる。

【0028】

同様に、「無電解めっき」も、水溶液を使った通常の化学めっきを意味し、金属種とその種類によって使用する還元剤は適宜選択して用いればよい。この場合にも本発明ではめっき皮膜厚さは非常に薄いものであり、そのような無電解めっきでも比較的短時間でめっきが可能である。

【0029】

より具体的には、本発明は、物理蒸着法により所定のマグネシウム合金基板上に第一層を、その後同様の物理蒸着、電解、あるいは無電解析出により第二層を積層させ、すず層とニッケル層、すず層とコバルト層、すず層と銅層、亜鉛層とすず層、亜鉛層とニッケル層の1種の組み合わせからなる多層膜を形成し、前記多層膜を所定温度で加熱することにより、すず-ニッケル合金被覆層、すず-コバルト合金被覆層、すず-銅合金被覆層、亜鉛-ニッケル合金被覆層、または亜鉛-すず合金被覆層の加熱拡散合金被覆層を生成させることを特徴とする、耐食性および耐摩耗性に優れたマグネシウム合金の製造方法である。

【0030】

このように、本発明の方法によれば、すず、亜鉛の合金膜構成元素のいずれかを第一層として物理蒸着で形成させるため、従来一般的に水溶液からでは困難であっためっき金属の析出が可能となる。また、加熱による合金元素相互間の拡散を通じて前記合金膜を製造するため、たとえ熱的に非平衡な相が存在していたとしても、加熱拡散過程における加熱によって安定な平衡相へと移行してしまう。このため、仮に水溶液から従来の合金電析法

10

20

30

40

50

が可能になったとしても、そのような方法で得られた合金膜と異なり、熱処理により非平衡相の形成を防ぐことができるため、使用中における前記合金膜の特性変化をきわめて効果的に抑制することができる。

【0031】

また、拡散温度および拡散時間を適宜に調節することにより、すずと、これに対してニッケル、コバルト、銅、あるいは亜鉛と、これに対してすず、ニッケルをほぼ完全に合金化することができるため、長時間の使用において組成変化が生じることもない。したがって、このことからも、前記合金膜に付与した耐食性、耐摩耗性などの諸機能を長時間にわたって維持することができる。

【0032】

本発明によれば、マグネシウム合金表面への水溶液からの電析では通常不可能なすず-ニッケル合金膜を得ることができる。したがって、この合金膜を使用する際の摩耗や加熱などによる前記合金膜の特性変化を抑制することができる。このため、前記合金膜の付与した耐摩耗性、耐食性などの諸機能を長時間にわたって維持することができる。

【発明の効果】

【0033】

本発明は、今後ますますその利用範囲を拡大しつつあるマグネシウム合金の適用範囲をさらに拡大可能とすることことができ、その実用上の意義は大きい。

【0034】

また、具体例を挙げながら本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の精神および趣旨を逸脱しない限りにおいて、多くの変形や変更が可能であり、それらはいずれも本発明の範囲内に入るものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

次に、本発明をその実施の形態に基づいて詳細に説明する。

【0036】

本発明においては、すずとコバルト、あるいはニッケル、あるいは銅、または亜鉛とすず、あるいはニッケルからなる多層膜をマグネシウム基板上に形成する。

【0037】

多層膜の形成法としては、まずマグネシウム基板上に一層目を真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの物理蒸着法にて析出させる。その後、この上に合金構成元素の他方を、同様の物理蒸着法、あるいは電析、無電解析出法により積層させ、これら多層膜を所定温度以上で加熱することが必要であるが、この加熱温度はすず、あるいは亜鉛の融点以上であることが好ましい。これによって、すず層あるいは亜鉛層が溶解して液相となり、この液相中に前記ニッケル、コバルト、銅、すずが速やかに拡散するため、合金化を比較的短時間で簡易に形成することができる。

【0038】

本発明におけるマグネシウム合金としては、特に制限されないが、一般的には、Mg-Al系合金、Mg-Al-Zn系合金、Mg-Zn-Zr系合金、Mg-希土類元素系合金などがあり、成形品の種類としても、ダイカスト成形品、押出品、そして圧延品が例示される。

【0039】

また、これら多層膜において、これら層の積層順序は特に限定されるものではない。

【0040】

また、前記多層膜の厚さは特に限定されるものではないが、前記多層膜を構成する各層の厚さは、数  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、これによって短時間で加熱処理へと移行でき操業の短縮を図ることができる。

【0041】

上記多層膜の第一層は、所定の基板上に物理蒸着法によって析出させることによって形成するが、これはマグネシウム基板上への電析が困難であるためである。しかし、その上への第二層の形成手段は物理蒸着法であってもそれ以外であっても特に限定されない。し

かしながら、密着性の良い緻密な皮膜ができること、装置が比較的安価であることなどから、物理蒸着法とりわけスパッタリング法を用いて形成することが好ましい。

【0042】

本発明によれば、第1層として亜鉛を物理蒸着したときには、第2層の金属層を電解めっきあるいは無電解めっきによって設けることが容易である。

【0043】

金属層の厚さは特に制限されないが、通常は、第1金属層と第2金属層とはほぼ同一であって、例えば0.5ないし5μm、好ましくは、0.5～2μm程度とする。後で行う熱拡散による合金化が容易となるためである。

【0044】

加熱拡散は、金属の種類によっても変わるが、一般には、本発明において、200～400で1～60分間行えばよい。好ましくは、いずれかの金属の融点以上に加熱することで合金化がより速やかに行われる。かかる合金化を「液相合金化」と呼ぶが、その場合には、マグネシウム合金の基板をも十分に濡らすことから、合金皮膜との密着性がさらに改善される。均一に合金化された密着性の良い安定なすず、あるいは亜鉛の合金膜を形成することができ、そのような効果は、融点の比較的低い、すずおよび亜鉛を設けた場合、特に第1層としてそれらの金属層を設けた場合に特に顕著となる。

【0045】

したがって、本発明にかかるマグネシウム合金の耐食性および耐摩耗性を改善する合金めっき皮膜としては、すず-ニッケル合金、すず-コバルト合金、すず-銅合金、亜鉛-ニッケル合金および亜鉛-すず合金が特に好ましい。

【0046】

本発明によれば、マグネシウム合金基地からもマグネシウムが拡散し、被覆層に合金化することで被覆層との密着性はさらに改善される。そのような効果は、特に、前述の液相合金化が見られるときに顕著である。

【0047】

次に、本発明の作用効果について実施例を参照しながら具体的に示す。

【実施例1】

【0048】

マグネシウム合金基板として板厚0.5mmのマグネシウム合金のASTM AZ31相当の板材を用い、これを、真空蒸着装置内に装着し、真空度 $10^{-3}$ Paまで排気し、蒸着源としてのニッケルを融点以上に加熱し、基板上にニッケルを蒸着した。その後、蒸着源をすずに変えて同じ操作でもってニッケル層の上にすずを蒸着し、多層膜を作製した。このときのニッケル、すずの各層の膜厚は1μm前後であった、蒸着の際に基板温度は、ニッケル蒸着時は390、すず蒸着時は180に保たれた。

【0049】

ニッケル-すずの多層膜作成後、試料を電気炉内に装填し、350に加熱し5分間保持した後空冷し、得られた試料をSEM-EDXを用いて分析した。

【0050】

図1は、上記多層膜試料の加熱処理後のSEM像であり、図1からは、マグネシウム合金基地10の表面に均一な合金被覆層20が形成されていることが判る。

【0051】

図2は、SEM-EDXにより、すず、ニッケル、マグネシウムについて断面を材料表面から材料内部へと分析した結果である。図2中に示される分析結果は、図1に記されている分析点の結果に対応しており、すずとニッケルが相互に反応して合金相を形成していることがわかる。この試料をX線回折を用いて同定すると、 $Ni_3Sn_4$ をはじめとした各種すず-ニッケル合金層が形成されていることが確認された。

【0052】

マグネシウムもこの合金被覆層において検出され、これにより合金被覆層の密着性が改善されていることが分かる。

## 【実施例 2】

## 【0053】

本例は、上記すずに代えて、亜鉛を用いた場合を示す。特に、第1層は亜鉛蒸着層であることから、第2層のニッケルめっきは慣用の水溶液による電解めっきにより行った。

## 【0054】

別法として、第1層の亜鉛蒸着層を比較的厚めに設け、これに化学めっき(置換めっき)によりニッケル層を設けた。

## 【図面の簡単な説明】

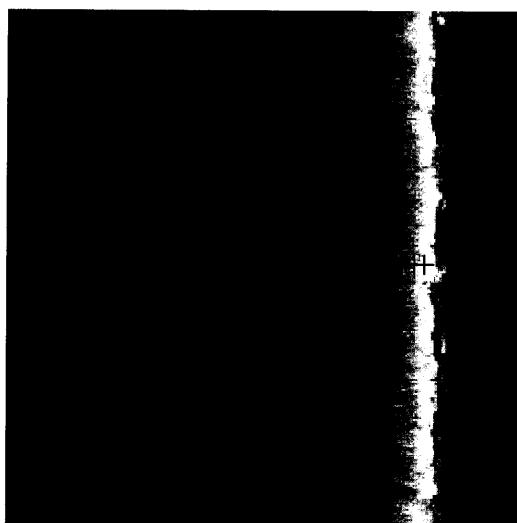
## 【0055】

【図1】本発明の製造方法によって得たすず-ニッケル合金被覆層断面のSEM像を示す断面写真であって、図中、各元素濃度の分析点を示す。10

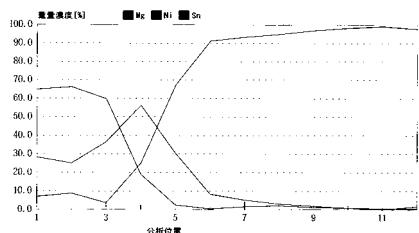
【図2】本発明の製造方法によって得たすず-ニッケル合金被覆層断面の、すず、ニッケル、マグネシウムに関する濃度変化を示すグラフである。

## 【図1】

定量分析結果



## 【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 藤井 空之  
三重県四日市市万古町2-20 株式会社エー・ジー・シー・内  
F ターム(参考) 4K028 CA01 CB01 CB03 CB06 CC01 CD01