

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5246539号
(P5246539)

(45) 発行日 平成25年7月24日 (2013. 7. 24)

(24) 登録日 平成25年4月19日 (2013. 4. 19)

(51) Int. Cl.		F I	
C 2 3 C	28/00	(2006. 01)	C 2 3 C 28/00 C
C 2 3 C	22/07	(2006. 01)	C 2 3 C 22/07
C 2 5 D	5/10	(2006. 01)	C 2 5 D 5/10

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-100765 (P2008-100765)	(73) 特許権者	000005083
(22) 出願日	平成20年4月8日 (2008. 4. 8)		日立金属株式会社
(65) 公開番号	特開2009-249701 (P2009-249701A)		東京都港区芝浦一丁目2番1号
(43) 公開日	平成21年10月29日 (2009. 10. 29)	(72) 発明者	星 裕之
審査請求日	平成23年3月23日 (2011. 3. 23)		埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金 属株式会社先端エレクトロニクス研究所内
		(72) 発明者	板倉 慶一
			東京都港区芝浦一丁目2番1号 日立金 属株式会社内
		審査官	市枝 信之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウム合金部材およびその高耐食被膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マグネシウム合金と、該マグネシウム合金から形成した導電性化成処理膜と、該導電性化成処理膜上に形成した電気亜鉛めっき皮膜と、該電気亜鉛めっき皮膜上に形成した電気アルミニウムめっき皮膜と、該電気アルミニウムめっき皮膜から形成した酸化皮膜とを有することを特徴とするマグネシウム合金部材。

【請求項 2】

マグネシウム合金上に該マグネシウム合金の導電性化成処理膜を形成し、その上に電気亜鉛めっき皮膜を形成し、その上に電気アルミニウムめっき皮膜を形成し、該電気アルミニウムめっき皮膜の表面を酸化して酸化皮膜を形成することを特徴とするマグネシウム合金部材の高耐食被膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

マグネシウム合金の高耐食被膜形成方法及びそれを用いて製造したマグネシウム合金部材に関する。

【背景技術】

【0002】

マグネシウムはアルミニウムに比べて密度が約 2 / 3 と軽く、薄板とした時の強度が強いことから実用化が期待されている。ところが、マグネシウム及びその合金は非常に錆び

やすい性質を持っているため、防錆のための表面処理が必要となる。現在、マグネシウム合金の表面処理には主に塗装が用いられているが、金属質感を持つ表面処理も要求されており、めっきによる表面処理が注目されている。

【0003】

アルミニウム被膜の製膜方法としては溶融めっきが一般的であるが、マグネシウムの融点(650℃)はアルミニウムの融点(660.2℃)よりも低いいため、めっき中に素地のマグネシウムが溶解する。別の製膜方法としては蒸着がよく知られているが、製膜速度が遅いためマグネシウム上に十分な耐食性をもつ厚さの膜を形成するには長時間を必要とする。一方、実用化された例は少ないものの低温で短時間にアルミニウムを製膜する方法として電気アルミニウムめっき法がある。電気アルミニウムめっき法は、めっき膜に環境および人体に影響を与える重金属を含まないことから、古くから研究が行われている。水溶液中におけるアルミニウム電析の電位は水素発生電位よりも卑であるため、水溶液からめっきを行う場合、アルミニウムの電析より優先して水の電気分解が生じる。従って、水溶液からの電気アルミニウムめっきは不可能とされており、溶媒にはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、トルエン等の非水溶媒が使用されている。アルミニウム源となる溶質には、アルミニウムハロゲン化物やアルキルアルミニウムが用いられる。これらの溶質は水分と反応しやすく、空気中の水分を容易に吸収するため、電気アルミニウムめっきでは雰囲気

10

【0004】

アルミニウムの表面は、陽極酸化することで高耐食性を持つ被膜とすることができる。また、陽極酸化後に着色を行うことで、様々な外観を持つ被膜を形成することができる。

20

【特許文献1】特許2751530号

【特許文献2】特開2006-233315号

【特許文献3】特願2007-178771号

【特許文献4】特開2006-169580号(段落0030)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

マグネシウム合金表面には自然酸化による酸化膜が生成するため、マグネシウム合金にめっきを行うには前処理による酸化膜の除去が重要となる。ところが、上述のように電気アルミニウムめっき液は水分の影響を受けやすい特性をもっているため、被めっき物が充分乾燥した状態でめっきしなければならない。従って、酸化膜を除去し、且つ乾燥により自然酸化膜を生成しない前処理が必要となる。

30

【0006】

特許文献1では、酸化防止膜として亜鉛／銅めっきを用い、マグネシウム合金に亜鉛／銅／ニッケル／アルミニウムの4層構造を持つめっき膜の形成方法が報告されている。これらのめっきプロセスではマグネシウム酸化膜除去のための前処理でクロム酸等の物質を含有する液を使用し、銅めっき工程では青酸を含有する液を使用しており自然環境への影響や作業の安全性に問題がある。

【0007】

特許文献2には青酸、クロム酸などの有害物質を使用しない前処理プロセスを用いてニッケルめっきを行い、更に電気アルミニウムめっきを行うことによりニッケル／アルミニウムの二層構造を持つめっき膜の形成方法が報告されているが、アルミニウムめっき液の腐食性が強いニッケルめっき膜のピンホールを通してマグネシウム合金からなる素地が溶出し、その結果ニッケルめっき膜の密着性が低下することがある。

40

【0008】

特許文献3ではマグネシウム合金に導電性陽極酸化処理を行い、更に電気亜鉛めっきを行うことで酸化防止膜を得る方法が報告されているが、陽極酸化処理はラック式で行うため比較的小さな部材を大量に処理することは困難である。また、被めっき物に治具との接点跡が残留するという問題もある。

50

【0009】

アルミニウムめっき膜はアルカリ溶液で容易に除去できるが、上記の膜構成では酸化防止膜として使用している銅やニッケルめっき膜が除去し難く、マグネシウム合金のリサイクルが困難であるという問題がある。

【0010】

特許文献4ではマグネシウム合金の表面を研磨しながら化成処理をして化成処理皮膜を形成するマグネシウム合金からなる製品の製造方法が記載されている。耐食性を重視する場合には化成処理皮膜は導電性を有さない方がよい場合もあるとしている。しかし、表面に化成処理皮膜を形成するだけではマグネシウム合金の耐食性は未だ不十分であった。

【0011】

本発明では、マグネシウム合金上に有害物質を使用せず、且つ生産性の良い方法を用いて高耐食性を有し、且つ金属質感及びカラーバリエーションに富んだ被膜を形成し、更にリサイクル性も良好なめっき膜を有するマグネシウム合金部材及びその高耐食性皮膜の形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明では、マグネシウム合金上に導電性化成処理を行って導電性化成処理膜を形成し、更に亜鉛皮膜／アルミニウム皮膜の二層めっき膜構造とすることで上記課題を解決した。電気アルミニウムめっきの前処理としてマグネシウム合金の導電性化成処理及び電気亜鉛めっきを使用した。導電性化成処理膜を形成することで電気亜鉛めっき液とマグネシウム素材の反応を防止することができる。更に、アルミニウムめっきの下地として亜鉛めっきを行うことで、腐食性の強いアルミニウムめっき液とマグネシウム素材との反応を防止することができる。亜鉛めっき膜はアルミニウムめっき膜と似た銀色を呈しており、アルミニウムめっき膜が傷付いた際に亜鉛めっき膜が露出しても顕著な色調変化はない。また、AZ系マグネシウム合金は亜鉛及びアルミニウムを含有しているので、廃棄の際にめっき膜を剥離することなく再溶解してもリサイクルが可能となる。リサイクルの際にアルミニウムめっき膜の陽極酸化膜を除去したいときはアルカリ性溶液で溶かすことで容易に除去できる。

【0013】

すなわち第一の発明は、マグネシウム合金と、該マグネシウム合金から形成した導電性化成処理膜と、該導電性化成処理膜上に形成した電気亜鉛めっき皮膜と、該電気亜鉛めっき皮膜上に形成した電気アルミニウムめっき皮膜と、該電気アルミニウムめっき皮膜から形成した酸化皮膜とを有するマグネシウム合金部材である。

【0014】

第二の発明は、マグネシウム合金上に該マグネシウム合金の導電性化成処理膜を形成し、その上に電気亜鉛めっき皮膜を形成し、その上に電気アルミニウムめっき皮膜を形成し、該電気アルミニウムめっき皮膜の表面を酸化して酸化皮膜を形成するマグネシウム合金部材の高耐食被膜形成方法である。

【0015】

AZ31、AZ91等のマグネシウム合金は卑な金属であり酸性溶液中で溶解し易い。従って、亜鉛めっきなどの酸性水溶液を用いためっきを行う場合には耐酸性の保護膜を形成する必要がある。保護膜としては酸化膜を形成する方法が最も簡便である。酸化膜形成方法としては化成処理、陽極酸化などが知られている。中でも化成処理は無通電での処理が可能であり治具接点跡が残らないことから、その上に電気めっき等の湿式プロセスを行う場合に適している。更に電気めっきを行うには被膜の導電性が必要であり、導電性化成処理はマグネシウム合金への電気めっき下地として最も適している。導電性化成処理膜の厚さは1～50nmが好ましい。膜厚が1nm以下になると亜鉛めっきの際にマグネシウムの腐食が生じる。一方、膜厚が50nmを超えると化成被膜にクラックを生じやすくなり、クラック部分において電気亜鉛めっきの際にマグネシウム合金の腐食が生じ密着性が低下する。

10

20

30

40

50

【0016】

一般に電気アルミニウムめっきは腐食性の強い酸を使用しているため、導電性化成処理膜のみでは保護膜としては不十分である。そこで、電気アルミニウムめっきの前処理として電気亜鉛めっきを行い、十分な厚さの保護膜を形成した。亜鉛めっき膜厚は5～15 μm が好ましい。亜鉛めっき膜厚が5 μm 未満ではアルミニウムめっきの際に亜鉛めっき膜のピンホールを通してアルミニウムめっき液とマグネシウム合金素地とが反応する。また、膜厚が15 μm 以上になると、めっき膜の内部応力が増大するため密着性が低下する。

【0017】

アルミニウムめっき膜厚は10～100 μm であることが好ましい。膜厚が10 μm 未満になると、アルミニウムめっき膜のピンホールが顕著となり、後の表面酸化の際に亜鉛めっきしたマグネシウム合金素地を侵食する恐れがある。また、膜厚が100 μm を超えると試料エッジにおける瘤状電析が顕著となる。

【0018】

アルミニウムめっき膜の表面を酸化して形成するアルミニウム酸化膜の厚さは10 nm以上が好ましい。10 nm未満ではアルミニウムめっき膜の酸化が生じ、外観にムラを生じやすくなる。

【発明の効果】

【0019】

本発明を用いれば、マグネシウム合金上に金属光沢とカラーバリエーションを持ち、且つ耐食性の良い被膜を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明のマグネシウム合金用高耐食コーティングについて、その一例を以下に述べる。なお、亜鉛めっき及びアルミニウムめっき液は実施例に記載のものに限らず、どのようなめっき液でも適用可能である。

【0021】

(比較例1)

被めっき試料には、60mm×60mm×1mm厚のマグネシウム合金(AZ31)板を使用した。ジメチルスルホン5.0molに対して無水塩化アルミニウム1.0molを溶融させて作製しためっき液を用いて、試料に前処理無し(表面にマグネシウム合金の酸化物層を残したまま)に直接電気アルミニウムめっきを行ったが、電析物は黒色の粉状となり被膜を形成しなかった。

【0022】

(実施例1)

りん酸系化成処理液を用いて約10 nmの導電性化成処理膜を形成し、硫酸亜鉛めっき浴を用いて厚さ約10 μm の電気亜鉛めっき膜を形成し、その上に比較例1と同じ電気アルミニウムめっき液により、3A/dm²の電流密度でアルミニウムめっき膜を形成した。その結果、図1に示すような白色のアルミニウムめっき膜を得た。図2にはその断面写真を示す。このときのアルミニウムめっき膜厚は平均で40 μm である。基盤目密着性試験(JIS K 5400)の結果、図3に示すように被膜は剥離せず密着性は良好であった。アルミニウムめっき膜の表面を100℃の沸騰水で1時間酸化して厚さ約500 nmの酸化膜を形成した後のGD-OESによる成分分析結果を図4に示す。発光強度のピークから表面(スパッタ時間0秒)側からAl/Zn/Mgの構成となっていることがわかる。100℃の熱水に1時間浸漬することにより約20 nmの酸化膜を形成した後、塩水噴霧試験を行った結果を図5に示す。アルミニウムの酸化による膜の変色は認められるものの96時間以上錆の発生は認められず良好な耐食性を示した。

【0023】

(比較例2)

実施例1と同じ化成液を用いて膜厚約100 nmの導電性化成処理膜を形成し、その上に実施例1と同じ電気亜鉛めっき及び電気アルミニウムめっきを行ったが、化成処理膜が厚

10

20

30

40

50

いため化成処理膜にクラックを生じ均一な亜鉛めっき被膜を形成しなかった。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】実施例1のアルミニウムめっき膜の外観である。

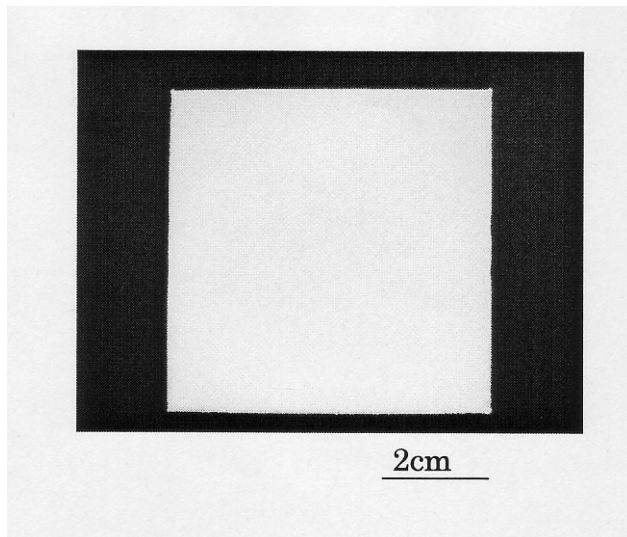
【図2】図1のマグネシウム合金部材の断面写真である。

【図3】基盤目密着性試験結果である。

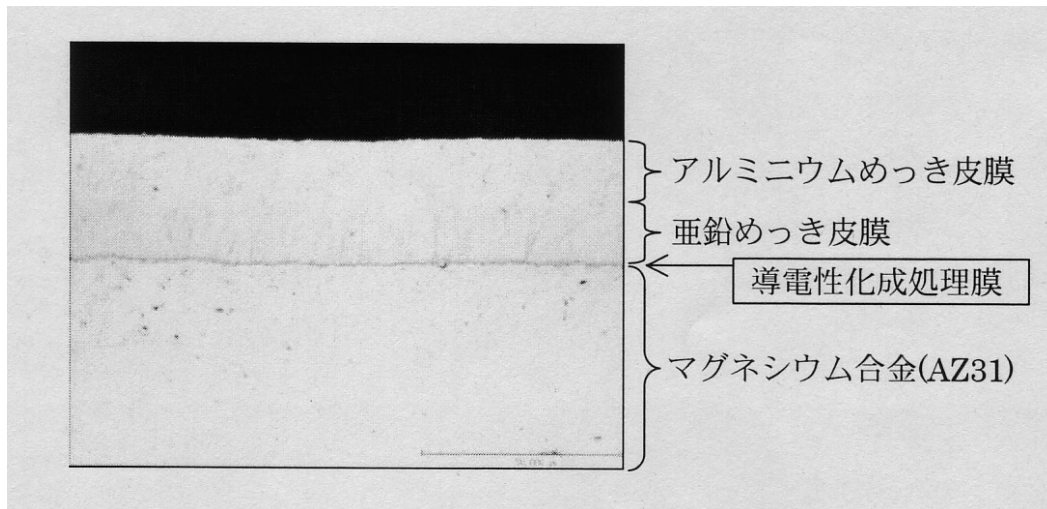
【図4】GD-OESによる成分分析結果である。

【図5】実施例1の塩水噴霧試験結果である。

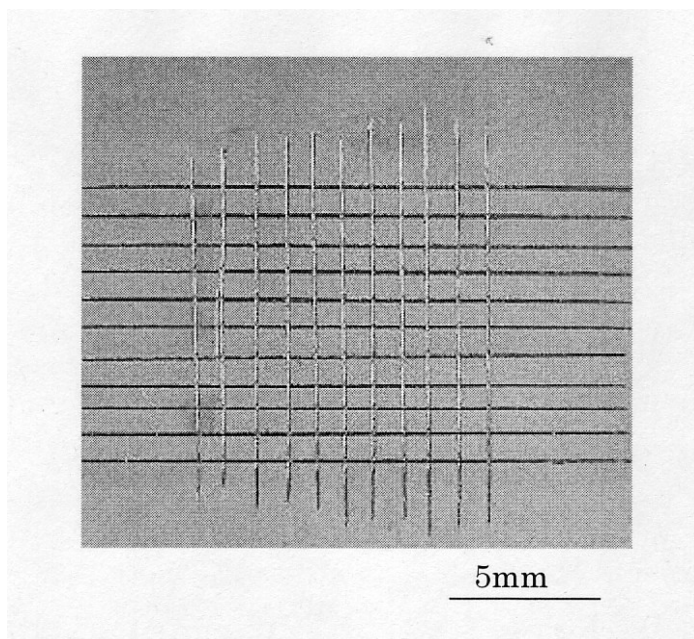
【図1】



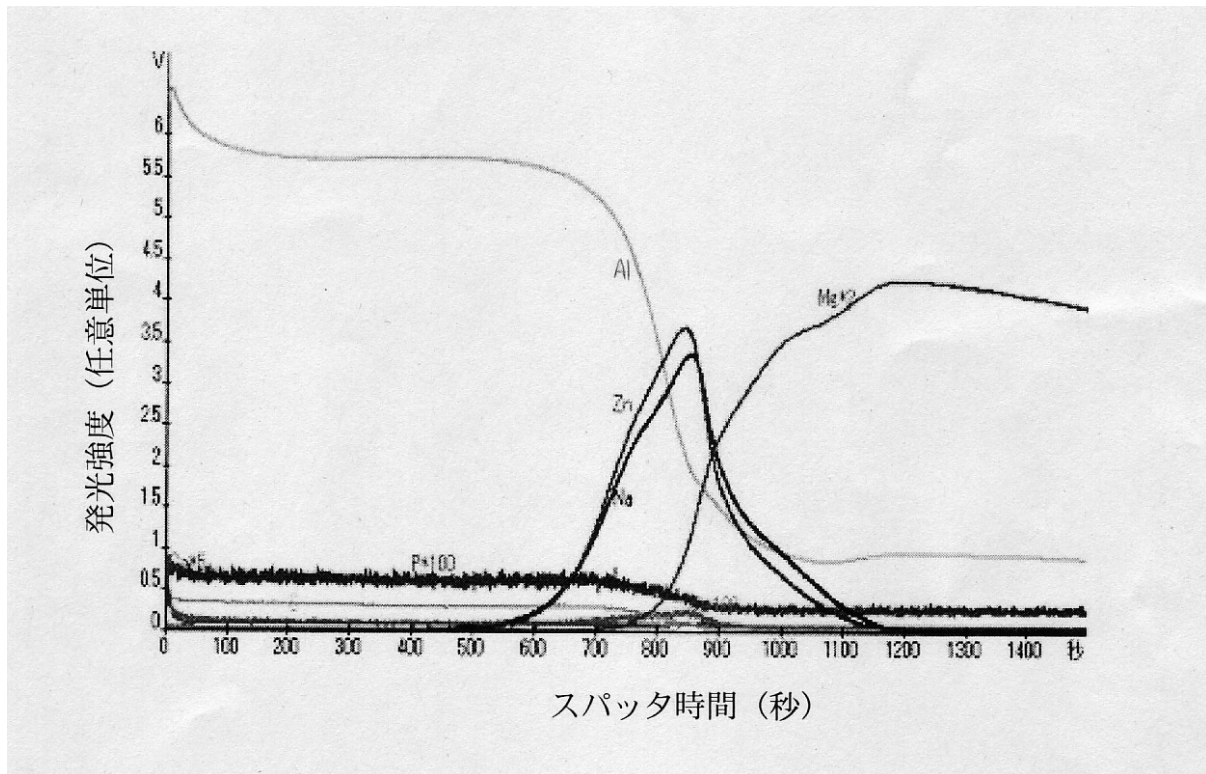
【図 2】



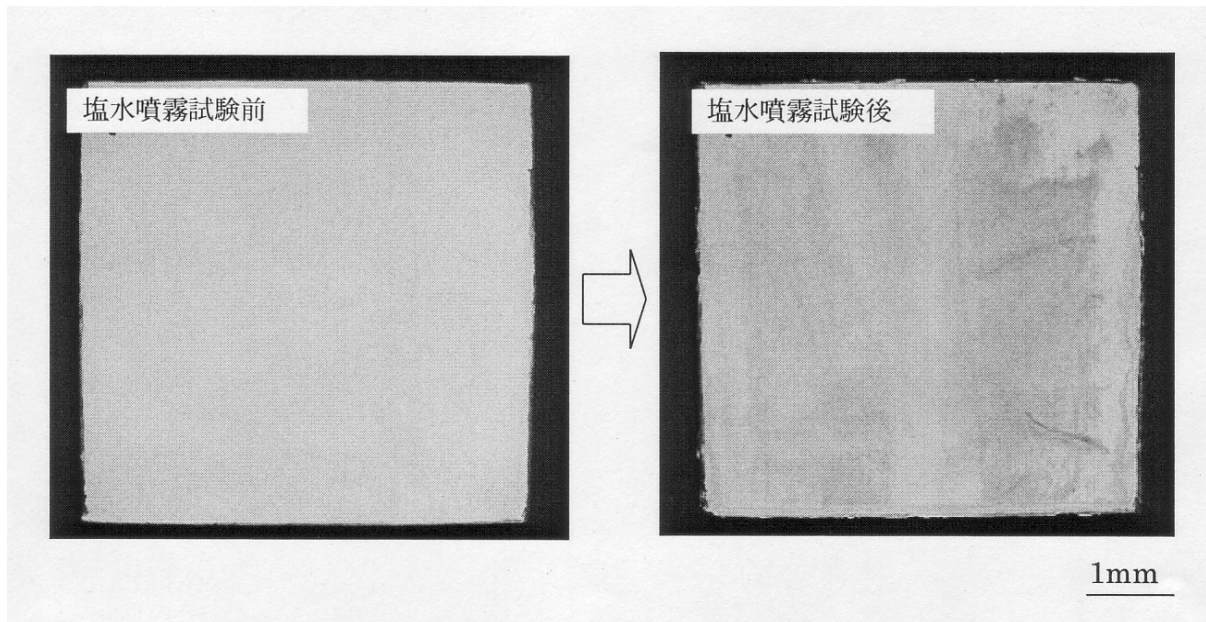
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03-240975 (JP, A)
特開2006-233315 (JP, A)
特開2006-233245 (JP, A)
特開2004-292858 (JP, A)
特開2007-138257 (JP, A)
特開2007-109624 (JP, A)
特開2003-027299 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 24/00 ~ 30/00
C23C 22/00 ~ 22/86
C25D 5/00 ~ 7/12
B32B 37/00
B32B 1/00 ~ 35/00
B05D 1/00 ~ 7/26