

〔経常研究 A〕

## マグネシウム合金上へのめっきに関する研究

山田直輝

## 1 目的

マグネシウム(Mg)は実用金属中で最も軽量であり、自動車をはじめとする輸送分野や小型・軽量化が進む電子機器分野など幅広い分野で応用されてきている。Mgの工業的利用にあたり、Mgは活性な金属であり大気中で容易に腐食されるため、化成処理や陽極酸化処理後にさらに塗装処理を施すことがほとんどである。一方、めっきは電気伝導性や金属の質感を損なわないなどの観点から重要な表面処理技術であるが、めっき膜との密着力不足や十分な耐食性が得られないこと、加えて毒物の使用などの課題があり、広く普及していない。さらにMgに対して鉄、ニッケル(Ni)、銅、コバルトの不純物元素はごく微量でもMgの腐食速度を著しく速め、その耐食性に大きな影響を及ぼす<sup>1)</sup>ため、リサイクル性からもMgとそれら不純物元素の直接的な接触は避けることが望ましい。本研究ではMg合金の耐食性に対して影響の少ないアルミニウム(Al)やスズ(Sn)を中間層として用いたMg合金上への新たなめっき法についての検討を行った。

## 2 実験方法

Mg合金基板にAZ31(Al-2.91wt%, Zn-0.88wt%, Mn-0.52wt%, Si-0.04wt%, 残Mg)板材を用い、15 x 15 x t0.6 mmのサイズに切出し、#800, #1200 研磨紙で機械研磨したものを試験片とした。前処理を行った試験片を、10mM(M:mol/L)の $Al_2(SO_4)_3$ 水溶液(以下、Al水溶液)、NaOHを含む0.1Mスズ酸ナトリウム( $Na_2SnO_3$ )水溶液(以下、Sn水溶液)、及び硫酸Ni及び還元剤を主成分とする無電解Niめっき液の順に各処理を行った。

各処理後の基板の表面観察及び元素分析を走査電子顕微鏡(日本電子株式会社, JSM-7001F, SEM-EDS)、得られた膜の構造解析をX線回折(株式会社リガク, SmartLab, XRD)により行った。

## 3 結果と考察

Al水溶液浸漬前後の基板の表面SEM像及びEDSスペクトルを図1に示す。前処理直後に観察された研磨痕(図1(a))は消失し、亀裂のある表面(図1(c))状態であった。元素スペクトル(図1(b), (d))を比較すると溶液浸漬後ではO-K $\alpha$ 線、Al-K $\alpha$ 線が高く、元素マッピングからMgは亀裂部分に多く、Alは全面から観測された。結晶粒界に $Mg_{17}Al_{12}$ の合金が形成されており、異種金属の接触により結晶粒内よりも耐食性が低下し、優先的に溶解されたと考えられる。

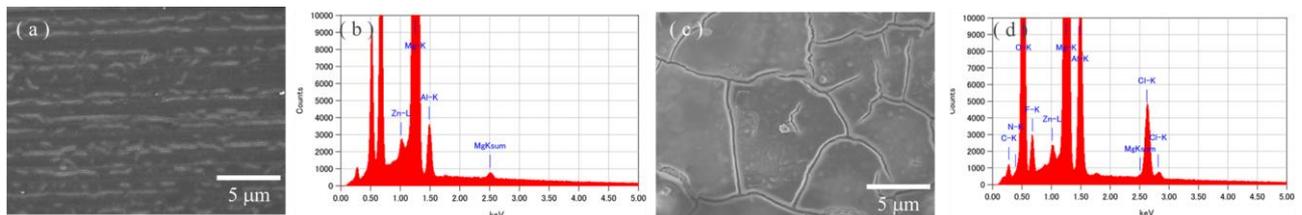


図1 Al水溶液浸漬前後の基板表面SEM像(a, c)並びにEDSスペクトル(b, d)  
(a, b) 前処理後, (c, d) Al水溶液浸漬後

基板をSn水溶液へ浸漬し得られた膜のSEM像及びEDSマッピング画像を図2に示す。Al溶液処

理を行わなかった基板(図 2(a)) では粒子の形成はまばらで粗大であるのに対して、Al 溶液処理を行った基板(図 2(b)) では基板表面全体に細かな粒子状の皮膜が形成されていた。置換析出における粒子の析出密度は基板の組成や表面状態に極めて敏感であり、基板を Al 溶液処理し表面に Al リッチ層を形成することで基板組織由来による不均一な析出を抑制できたと考えられる。図 2(b)の基板に形成された粒子状の皮膜をカーボンテープへ転写して元素分析すると Mg-K $\alpha$ 線(図 2(d)), Sn-L $\alpha$ 線(図 2(e)), O-K $\alpha$ 線(図 2(f))のみが観測され、それらの原子比は 1 : 1 : 3 であった。さらに Al 溶液処理を行った基板(図 2(b)) の X 線回折(図 3)から Mg 及び MgSnO<sub>3</sub> に帰属される回折パターンが得られたことから、基板上に形成された粒子状の皮膜は MgSnO<sub>3</sub> と同定することができた。

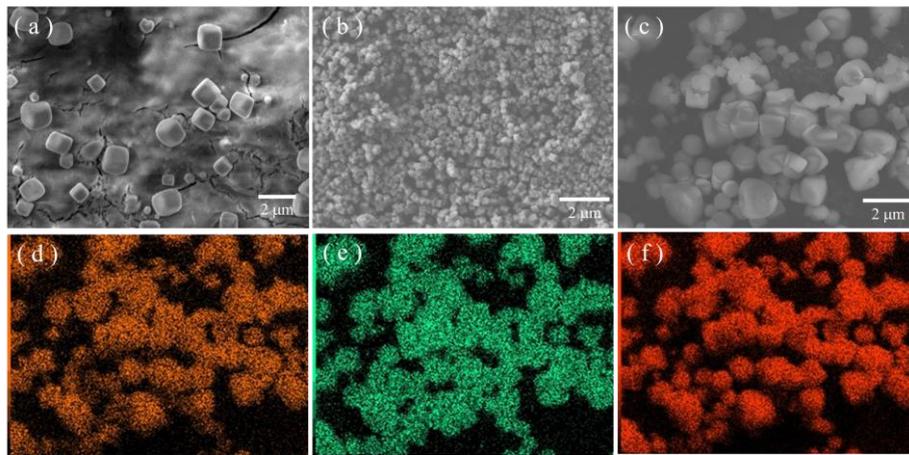


図 2 Sn 水溶液から浸漬後の表面 SEM 像(a-c)及び EDS マッピング像(d-f)  
 (a) Al 水溶液処理なし, (b) Al 水溶液処理, (c)カーボンテープ上の粒子  
 (c)の EDS マッピング像: (d)Mg-K $\alpha$ 線, (e)Sn-L $\alpha$ 線, (f)O-K $\alpha$ 線

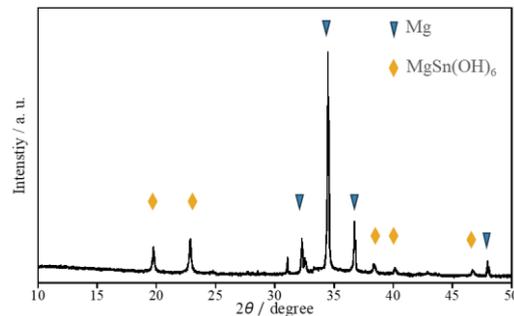


図 3 Sn 水溶液処理後基板の X 線回折パターン

基板の上に MgSnO<sub>3</sub> 皮膜を形成できたため、さらに触媒粒子を析出できれば無電解めっき膜の形成が行える。しかし、MgSnO<sub>3</sub> を形成させた基板を触媒付与のためのパラジウム(Pd)溶液に浸漬しても Pd は観測されず、さらにその基板を無電解めっき液へ浸漬してもめっき皮膜が形成されることはなく、基板表面が激しく腐食されることがわかった。これは図 2(b)に示すように基板表面に形成された MgSnO<sub>3</sub> 膜が粒子状の不連続な皮膜で基板全面が覆われていないことが主な要因であると考えられる。そこで連続な MgSnO<sub>3</sub> 膜を形成するために Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> 水溶液へピロリン酸カリウムを添加した溶液に基板を浸漬したところ、図 4 に示すように連続な皮膜が得られた。これはピロリン酸カリウムが Mg 水酸化膜を溶解することで、MgSnO<sub>3</sub> への反応が継続的に進行したためと考えられる。この基板を無電

解めっき液に浸漬すると耐食性は不連続膜の基板よりも高く、ある程度の時間めっき液に浸漬しても表面の腐食は見られなかったが、めっき皮膜の形成には至らなかった。

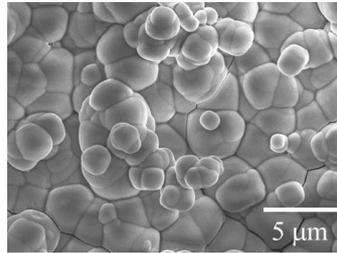


図4 ピロリン酸カリウムを含む Sn 水溶液から得られた膜の SEM 像

連続な  $\text{MgSnO}_3$  皮膜が得られ、その後の触媒溶液やめっき液についても様々な組成で検討を行っており、今後は  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  膜を形成した基板への電気めっきなどの検討も合わせて実施していく。

#### 参考文献

- 1) J. E. Hillis, K. Reichel, Society of Automotive Engineers, 860288 (1986)

(問合せ先 山田直輝)