

1. はじめに

マグネシウムは実用金属の中で最も軽く、しかも比強度、振動減衰性、比削性、電磁波シールド性等の特性を有する金属である。さらに電子機器類に対する高級感、新規性の要求から、最近我々の身の回りでも携帯電話、ノートパソコン、ビデオカメラ、CD、MD等の電子機器のケーシング（筐体）、さらに目には直接触れないが乗用車のハンドルの芯金、シリンダーヘッドカバー、シートフレーム等にマグネシウム合金が使われています。

マグネシウムは決して新しい金属ではなく、アルミニウムと同じく19世紀初頭に発見され、19世紀後半には現在の製法に近い電解法による金属マグネシウムの生産が成功している。しかしアルミニウムは航空機などの輸送機器、建材等、まさに20世紀の軽金属材料の代表的なものとしての地位を確立した。一方、マグネシウムはアルミニウムより軽量であるということで航空機や自動車等の輸送機器に使用する試みは多くなされたが、化学的に活性であるため「燃えやすい」「錆びやすい」等の悪いイメージから、また、素材のコストが高いことから、これまでマグネシウムが持つ軽量性を構造材として生かすことが出来なかった。しかし、近年、自動車を取り巻く環境はますます厳しくなっており、衝突安全性の向上や標準装備品の増加で車重が重くなる一方、CO₂規制強化の動きに代表される地球環境改善対応のため大幅な燃費向上が求められている。そのため最近では鉄系材料に代わってアルミニウム合金やマグネシウム合金等の軽量材料への置換による軽量化が拡大しつつある。マグネシウムのコストがアルミニウムの1.5倍程度まで下がれば、アルミニウムに替わる自動車等の材料にも大量に使えとの見解も出されている。

このように高い比強度や比弾性、さらにリサイクル性等の観点から最近注目を浴びている金属である。日本マグネシウム協会では、マグネシウム合金を使用する上で重要な耐食性についての基礎的なデータを得るため、種々の表面処理を施したマグネシウム合金の腐食試験を行ってきた。ここでは、日本ウエザリングテストセンター等の協力を得て、銚子および宮古島での10年間にわたる長期大気暴露試験、マグネシウム合金と異種金属との接触による大気中における腐食試験について報告する。

2. AZ91D マグネシウム合金塗装材の耐食性

マグネシウムは実用金属中で最も活性な金属であり、そのため腐食しやすいと考えられがちであるが、弱アルカリ水溶液中においてはMg(OH)₂の不動態皮膜の生成により腐食は抑制される。また大気中においては、Mg(OH)₂皮膜に加えてマグネシウムの炭酸塩が生成するとも言われている。このため純度の高いマグネシウムは、大気中において軟鋼よりも耐食性に優れているが、マグネシウム中にFe、Ni、Cuなどの不純物が混入したり、異種金属と電気的に接触したりすると激しい腐食を引き起こすことが知られている。このため一般的には表面処理として塗装が施される。マグネシウム合金の塗装下地処理としては化成処理や陽極酸化処理が行われているが、これら下地処理皮膜と塗膜の耐食性についての評価についての報告は少ない。ここでは、一般的に使用されているAZ91Dの高純度の地金を用いてダイカスト法によって試験片を作製し、種々の下地表面処理を行い、さらに塗装を施した実用的な塗装材について代表的な促進試験である塩水噴霧試験および長期間の大気暴露試験結果について述べる。

（試験片の調製）

試験片の化学組成は、表1に示すように、Fe、Cu、Niの重金属は著しく少ないものである。試験片形状および寸法は図1に示す形状および寸法で、塗装した耐食試験片には下部にクロスカットを施した。試験片

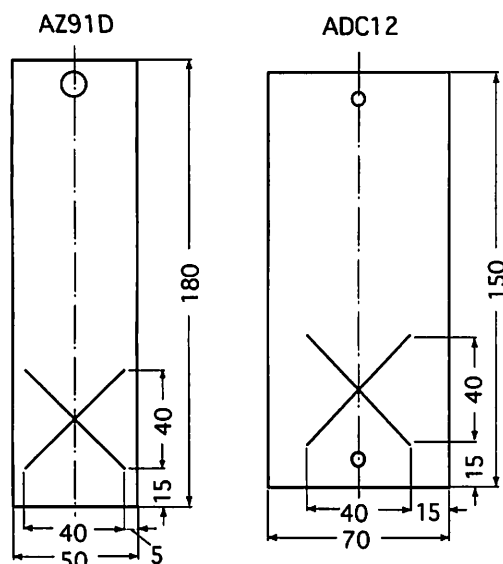


図1 塗装材試験片の形状 (単位 mm)

の鋳造方法は、コールドチャンバ法によるダイカスト鋳造である。試験片の表面は、鋳造のままとフライスによる機械加工での面取りを行った。

下地表面処理としては、表2に示す化成処理および陽極酸化処理を施した。また比較材としてのアルミニウムダイカスト材 (ADC12) にはアロジン#1000で20mg/m²、アロジン#1200で100mg/m²の皮膜を施した。塗膜は、下塗りにエポキシ系プライマ (膜厚:25～30 μm, 焼き付け:170℃, 20min), 上塗りにアクリル系焼付塗料 (膜厚25～30 μm, 焼き付け:150℃, 20min) を用いた二層仕上げとした。比較材のADC12アルミニウム合金ダイカスト材も下地処理後同様の塗装仕上げを行った。

(耐食性試験法および耐食性評価)

促進試験法は、5%NaCl溶液を用いた塩水噴霧試験 (JISZ 2371) により連続噴霧下で4000時間の試験を行った。外観観察は24時間ごとに行い、1000時間ごとに写真に記録した。

また大気暴露試験は、表日本気候の(財)日本ウエザリングテストセンター銚子暴露試験場 (東経140° 45', 北緯35° 43') と亜熱帯気候の宮古島暴露場 (東経125° 20', 北緯24° 44') において、南向きで傾斜30°の条件でそれぞれ1990及び1992年から行っている。一般的に金属の腐食および塗膜の劣化に影響をおよぼすと考えられる環境因子 (気温, 降水量, 結露時間, いおう酸化物量, 海塩粒子量, 全日射量(波長域290～3000nm), 紫外線量(300～400nm)等) の測定も同時に行っている。宮古島の気候 (亜熱帯気候) は、日本の標準的な気候である表日本気候の銚子に比較して気温や絶対湿度 (大気中に含まれる水蒸気量) が高く、また金属の腐食を促進させると考えられる海塩粒子量や塗膜の劣化を促進する紫外線量も多く、腐食に関してはかなり厳しい環境であると考えられる (図2参照)。また金属の腐食に影響を及ぼすぬれ時間は地理的な要因であろうが銚子の方が長くなっている

外観の評価および碁盤目試験による塗膜の密着性は、塗膜の評価基準に準じて評価した。クロスカット部の孔食深さの測定は塗膜剥離後、腐食生成物を除去し、光学顕微鏡を用いた焦点深度法により測定した。マグネシウム合金およびアルミニウム合金の腐食生成物の除去にはそれぞれ90～95℃に加熱したCrO₃:30g/L, Ag₂CrO₄:30g/LおよびH₃PO₄:35mL/L, CrO₃:20g/Lの溶液を使用した。

表1 マグネシウム合金AZ91Dの化学組成 (mass%)

Al	Mn	Zn	Si	Cu	Ni	Fe
9.02	0.241	0.687	0.018	0.0009	0.0004	0.0020

表2 表面処理液の組成と処理条件

処理	処理液の組成	処理条件
MX1	重クロム酸ナトリウム (Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O) 180 g/L 硝酸 (HNO ₃) (65%) 190 mL/L	浴温 23℃ 40 s
MX3	重クロム酸ナトリウム (Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O) 150 g/L ふっ化カルシウム (CaF ₂) 2.5 g/L	浴温 boiling 30 min
MX7	りん酸二水素マンガン (Mn(H ₂ PO ₄) ₂ ·4H ₂ O) 25 g/L けいふっ化ナトリウム (Na ₂ (SiF ₆)) 3 g/L 重クロム酸ナトリウム (Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O) 0.3 g/L 硝酸ナトリウム (NaNO ₃) 1.5 g/L	浴温 85℃ 40 min
Dow22	重クロム酸ナトリウム (Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O) 150 g/L 過マンガン酸カリウム (KMnO ₄) 5 g/L 硫酸 (H ₂ SO ₄) 1.4 mL/L	浴温 25℃ 30 s
MX11	水酸化カリウム (KOH) 160 g/L りん酸三ナトリウム (Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O) 35 g/L 水酸化アルミニウム (Al(OH) ₃) 35 g/L 過マンガン酸カリウム (KMnO ₄) 20 g/L	5 A/dm ² A: 30分 B: 80分
MX12	酸性ふっ化アンモニウム (NH ₄ F·HF) 240 g/L 重クロム酸ナトリウム (Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O) 100 g/L りん酸 (H ₃ PO ₄) (85%) 90 mL/L	5 A/dm ² 80分
U-5	けい酸ナトリウム (Na ₂ SiO ₃) 5～65 g/L カルボン酸塩 10～120 g/L 水酸化アルカリ 25～250 g/L ふっ化物 1～40 g/L	0.2～5 A/dm ² 10～90分

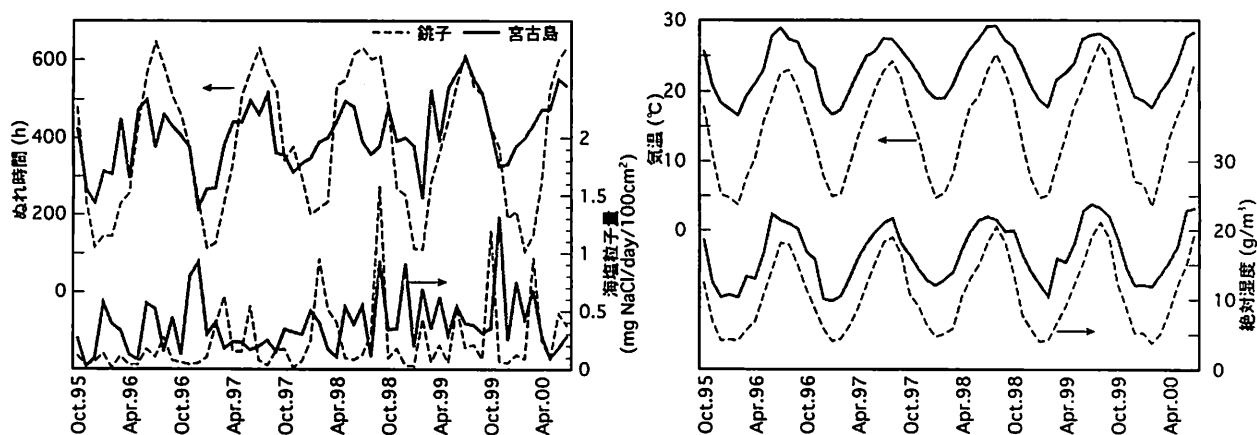


図2 銚子と宮古島における代表的環境因子の月別変化（5年間）

2.1 塩水噴霧試験によるAZ91Dダイカスト塗装材の耐食性評価

AZ91DおよびADC12ダイカスト塗装材ともに2000時間の塩水噴霧ではこれらいずれも塗装面からのふくれまたは腐食は観察されなかった。しかしクロスカット部では腐食または周辺のかくれが観察され、ADC12ダイカスト塗装材は約500時間で腐食あるいはふくれが発生した。また、AZ91Dダイカスト塗装材は素材の機械加工の有無、下地処理皮膜で異なるが、クロスカット部の腐食あるいはふくれの発生は、MX1種浴、MX3種浴、MX7種浴、HAE-A浴、Dow22種浴の下地処理のものは100～200時間前後、またDow17種浴、HAE-B種浴、U-5種浴の陽極酸化膜が400～500時間であった。

塩水噴霧試験4000時間後のAZ91Dダイカスト塗装材のクロスカット部の表面状態を図3に、腐食およびふくれ幅を図4示す。これらの結果から分かるようにAZ91Dダイカスト材のクロスカット部の腐食は下地化成処理膜で相違が認められ、素材の機械加工の有無に関わらずMX7種浴による皮膜を施したものがクロスカット部でのふくれの数が多く、他の処理に比較し皮膜の耐食性が幾分劣るようである。この浴からの化成皮膜は、皮膜が薄く、表面に微細なクラックが多数観察されることから、これらのクラックと腐食が関連するようである。本実験条件下ではクロメート系化成皮膜および陽極酸化皮膜が耐食性に優れており、塗装面からのふくれや腐食が何ら認められなく、ADC12塗装材と同程度の耐食性を示していた。塩水噴霧試験4000時間後のAZ91D材およびADC12材塗装面の評価ではAZ91D材では、MX7種浴、Dow22浴からの皮膜のふくれが幾分認められたが、その他の浴からの皮膜はADC12材塗装膜と同様にほとんどふくれが観察されなかった。

図5は、AZ91DおよびADC12ダイカスト塗装材の塩水噴霧4000時間試験後の塗装膜の密着性の評価結果を示す。MX1、MX3種浴からの化成皮膜およびDow17、HAE、U-5浴の陽極酸化膜を施した塗装材の塗膜の密着性は、ADC12ダイカスト塗装材とほぼ同程度に優れたものであった。

図6は塩水噴霧4000時間

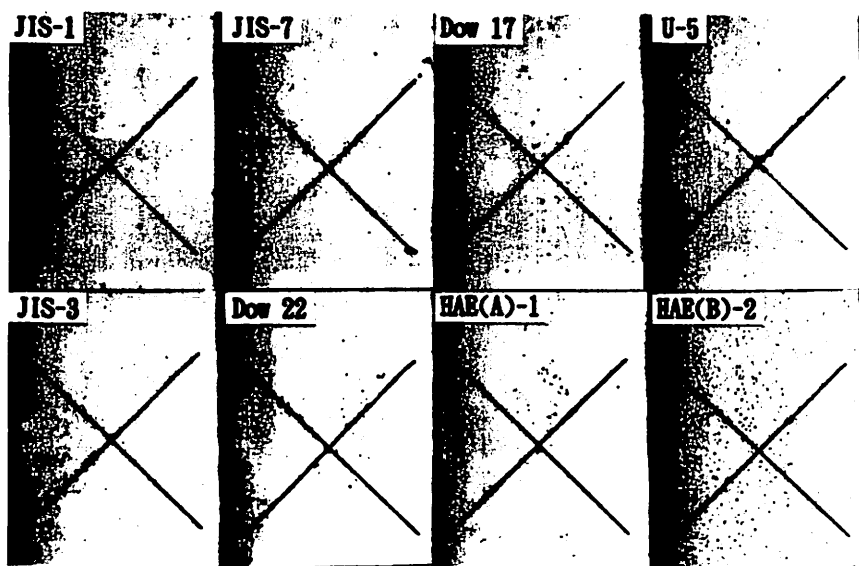


図3 塩水噴霧4000時間後のAZ91D（表面加工無）塗装材の外観

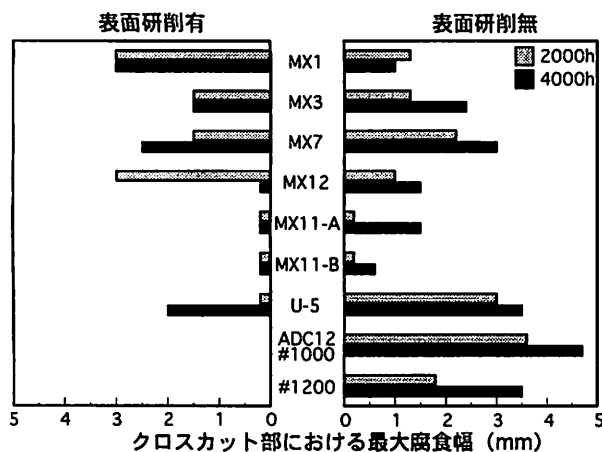


図4 塩水噴霧試験後のAZ91DおよびADC12塗装材のクロスカット部の最大腐食幅

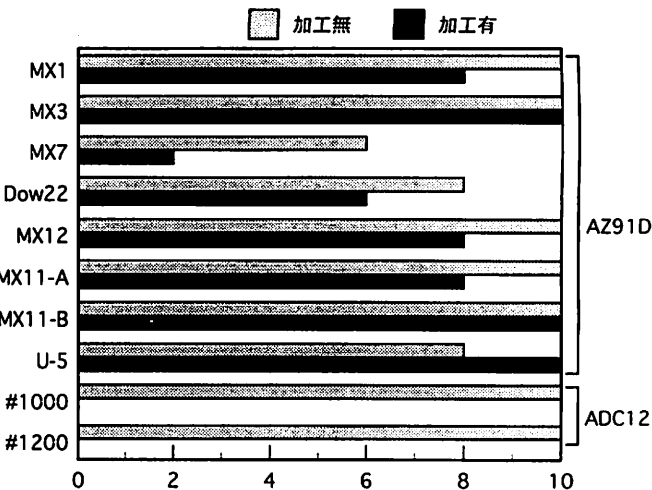


図5 塩水噴霧4000時間後のAZ91DおよびADC12塗装材における塗膜の密着性試験結果

後のクロスカット部の腐食状態を大別し、代表的な試験片について孔食深さを測定した結果を示す。マグネシウム合金の腐食形態は、表面に $Mg(OH)_2$ と考えられる皮膜が生成することで孔食型をとる場合が多く、素材の組織により表面皮膜の保護性が異なってくるため、孔食深さにおよぼす素材の影響が下地表面処理の影響より大きくなっているであろう。ADC12ダイカスト材に比較してAZ91Dダイカスト材はクロスカット部の孔食深さの値が大きくなっており耐孔食性は劣ると考えられる。

2.2 大気暴露試験によるAZ91Dダイカスト塗装材の耐食性評価

銦子における10年間暴露試験後のAZ91DおよびADC12ダイカスト塗装材のクロスカット部の表面状態を図7に示す。暴露試験片の表面の塗膜にはかなりチョーキングは見られるが、クロスカット部を除きマグネシウム合金素材の腐食はほとんど見られない。全般的にADC12ダイカスト塗装材と同程度以上の腐食外観を示しており、外観的には大きな変化は認められなかった。しかし、クロスカット部では腐食生成物が観察された。図8に試験片のクロスカット部に沿った周辺部分の腐食、はがれの程度を示す。これらの結果から判断すると素材の加工の有無に関係なくMX7種浴による下地処理皮膜が、他の下地処理の皮膜（クロメート系化成皮膜や陽極酸化皮膜）に比べ耐食性が劣るようである。

一方、宮古島における8年間暴露試験後のAZ91DおよびADC12ダイカスト塗装材の表面状態を図9に、またクロスカット部の腐食状態の評価結果を図10に示す。AZ91D塗装材では、暴露1年位から腐食が発生するものが多いがその後の進行は緩やかである。一方ADC12ダイカスト材は3年近くなってクロスカット部に欠陥が生じてきている。このため機械加工の有無に関係なくクロメート系化成処理（MX1, MX3）、MX11やU-5の陽極酸化処理皮膜の試験片の耐食性がアルミニウムダイカスト材と同等かそれ以上の耐食性を示している。

一般的にダイカスト材は、冷却速度が速いため表面近傍の結晶粒が微細となり、金属間化合物 $Mg_{17}Al_{12}$ が均一に結晶粒を取り囲むような組織となるため耐食性は優れていると言われている。そのため表面加工の有無により表面の組織が異なり、耐食性に差が認められると思われるが、今回の塗装材についての大気暴露試験の結果では、3年間の試験では明らかな差が認められなかったが、長期間の暴露で塗膜の劣化が進

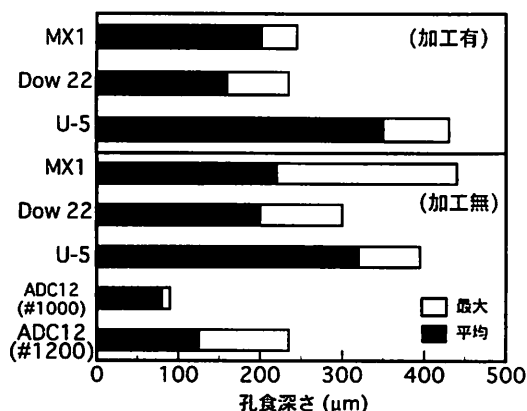


図6 塩水噴霧後のAZ91DおよびADC12塗装材クロスカット部の孔食深さ

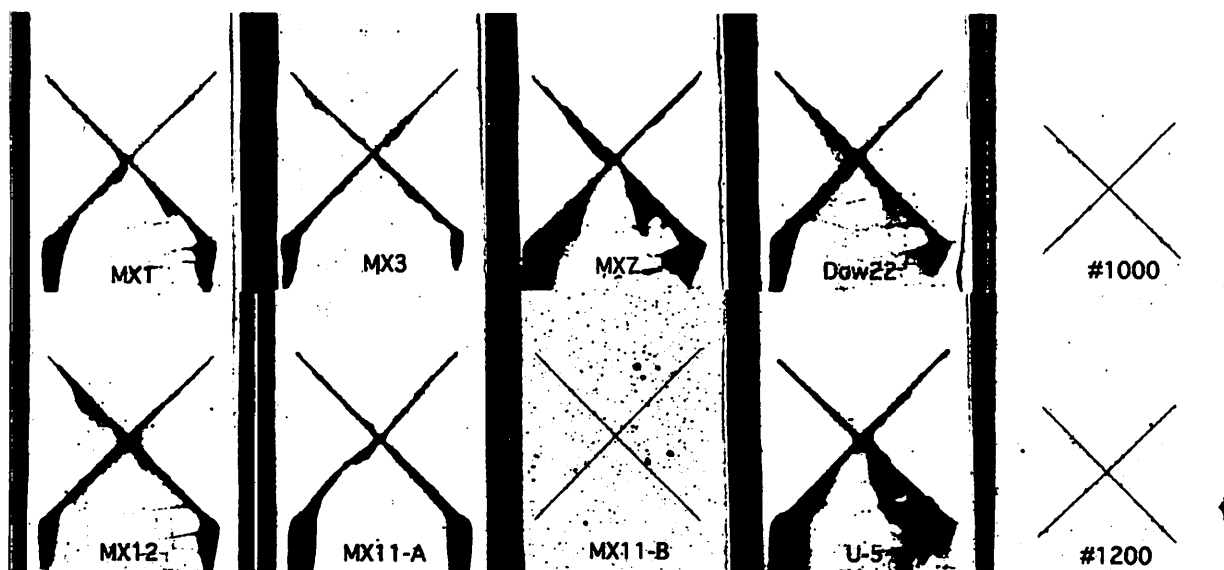


図7 銚子において10年間大気暴露試験したAZ91D及びADC12塗装材の外観

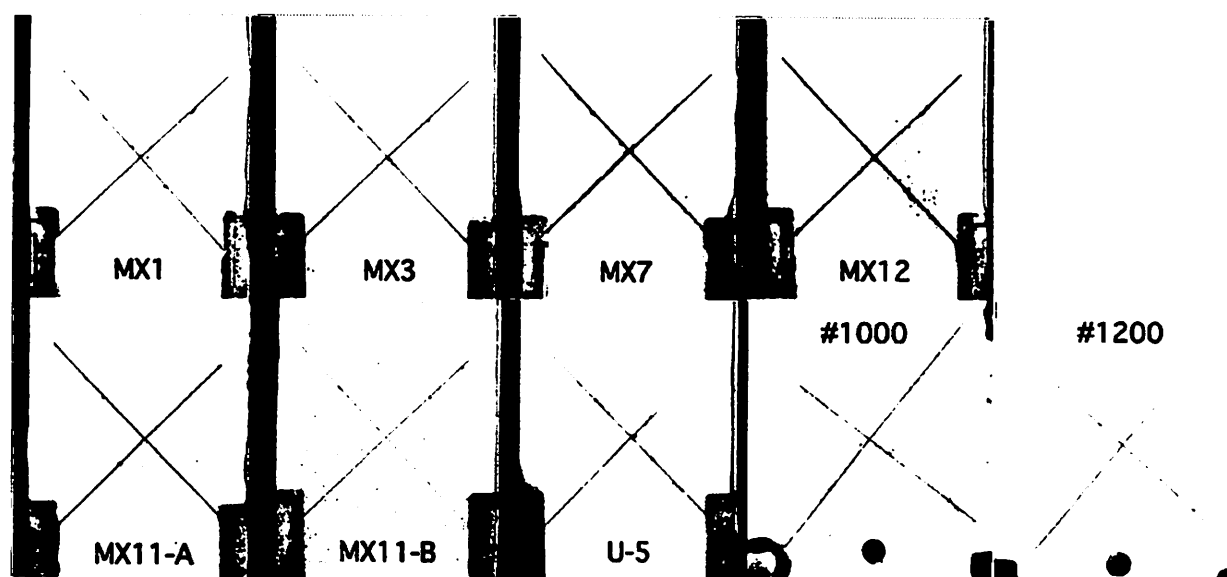


図9 宮古島において8年間大気暴露試験したAZ91D及びADC12塗装材の外観

むことで、素材および下地表面処理皮膜の耐食性の影響による腐食形態に差が現れてきているように思われる。

また銚子において3年及び10年暴露後の鋳造材の塗膜の密着性試験結果を図11に示す。加工の有無に関係なくクロメート系化成皮膜(MX1, MX3), 陽極酸化皮膜(HAE, U-5)上の塗膜の密着性がADC12ダイカスト塗装材と同程度に優れていることが分かる。下地処理皮膜の違いによる塗膜の密着性の違いは前に述べた4000時間の塩水噴霧試験でも同様の傾向が認められている。また塗膜の密着性が3年と10年で大き

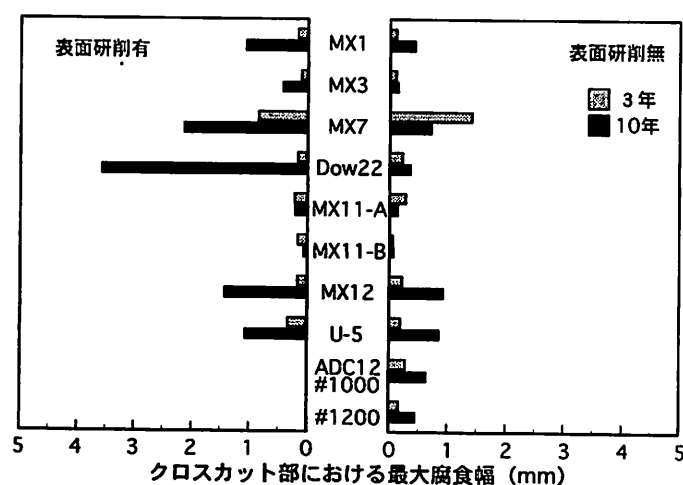


図8 銚子における長期暴露後のAZ91DおよびADC12塗装材のクロスカット部の最大腐食幅

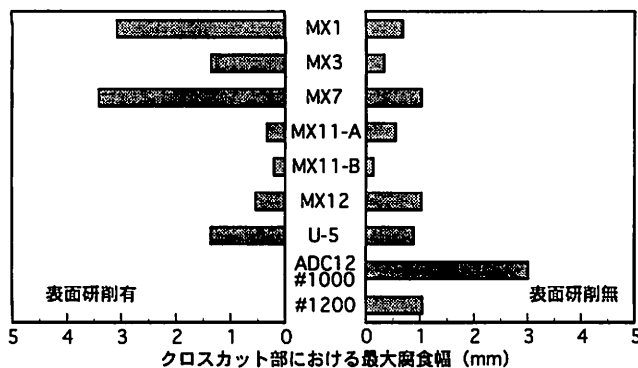


図10 宮古島における長期暴露後のAZ91DおよびADC12塗装材のクロスカット部の最大腐食幅

く変化していないことから塗膜とマグネシウム合金素材の界面における腐食などは進行していないと判断できる。

前に述べたようにMX7種処理皮膜（りん酸マンガン塩系皮膜）は他の皮膜に比べ膜厚が薄く、表面も滑らかである。一方MX1, MX3種処理皮膜表面は凹凸が多く見られる。また、陽極酸化皮膜は非常に膜厚が厚く、凹凸も多いことが知られている。このことから塗膜の密着性

は、処理皮膜表面の凹凸やクラック等の物理的な要因にも大きく依存するとも考えられる。詳細については、腐食試験前における塗膜の密着性や皮膜と塗膜の界面状態等を詳細に検討することが必要であろう。

下地処理のみの耐食性を評価するために宮古島において下地処理材の暴露試験を同時に行った。外観を図12に、表面状態（レイティングナンバ）の変化を図13に示す。これを見ると比較的処理皮膜厚さ厚いと考えられるMX11やU-5等の陽極酸化処理材が優れていると考えられる。またここには示していないが無処理のADC12材に比較して無処理のAZ91D材の耐食性はかなり良いと考えられる。これらの結果は塗装材の結果と対応しており、下地処理皮膜の耐食性が塗装材の耐食性にも影響を及ぼしていると考えられる。

代表的な表面処理（MX3, MX7, HAE-B）を施したAZ91DとADC12ダイカスト塗装材の銑子における3年間暴露後のクロスカット部の孔食深さの測定結果を図14に示す。AZ91Dダイカスト塗装材はいずれもADC12ダイカスト塗装材に比較して孔食深さの値が大きく、耐孔食性に劣っていることが分かる。

クロスカット部の断面の顕微鏡写真を見るとMX7種浴による処理のものは塗膜と素地との界面に隙間が

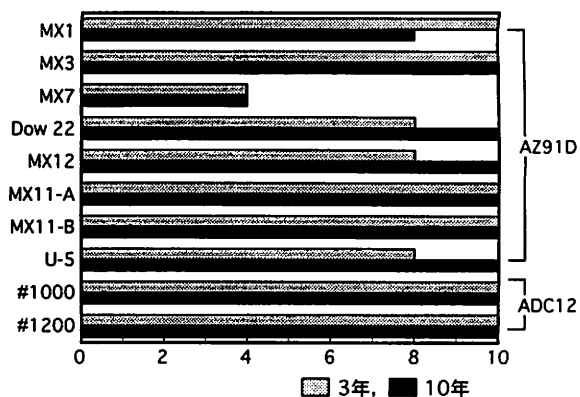


図11 銑子暴露試験後のAZ91D塗装材における塗膜の密着性評価結果(上：表面研削無)



図12 宮古島において8年間大気暴露試験したAZ91D表面処理材の外観

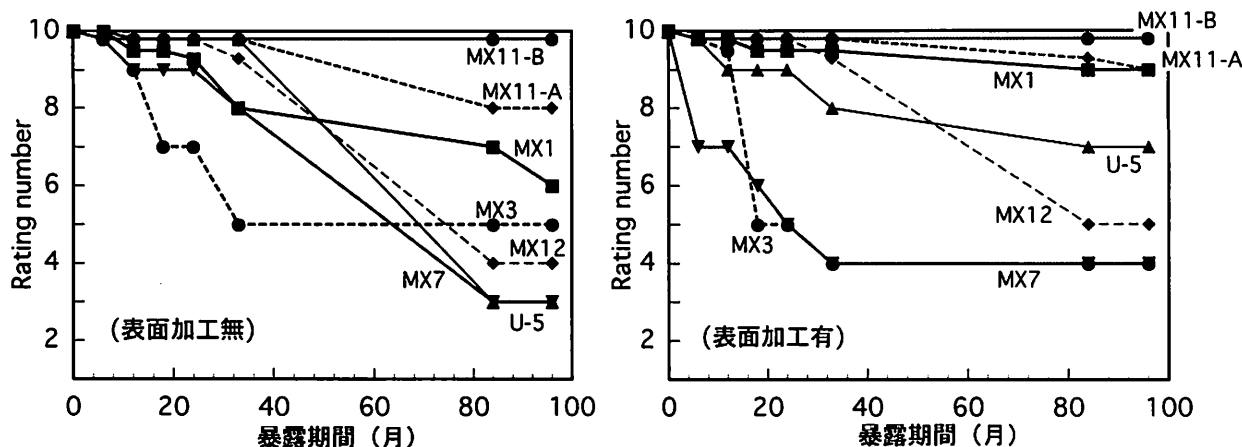


図13 宮古島におけるAZ91D下地表面処理材のレイティングナンバーの変化

見られ、腐食がクロスカット部の周辺にも進んでいることが推察される。一方、腐食部表面は凹凸が激しく、E PMA分析によると腐食部表面近傍はアルミニウムの濃度が高くなっている。このことは、ADC12 ダイカスト材の合金組織は化合物析出相 ($Mg_{17}Al_{12}$) が結晶粒を取り囲むような組織をしているため、マトリックス (アルミニウムを固溶したマグネシウム) が選択的に腐食し、化学的により安定なアルミニウムを多く含む化合物析出相 ($Mg_{17}Al_{12}$) が表面に出てきたことによるものと考えられる。

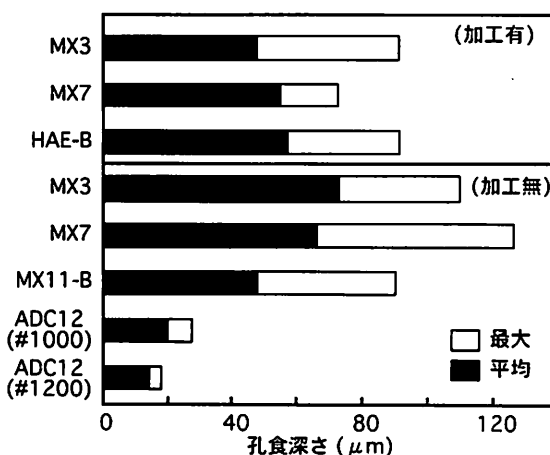


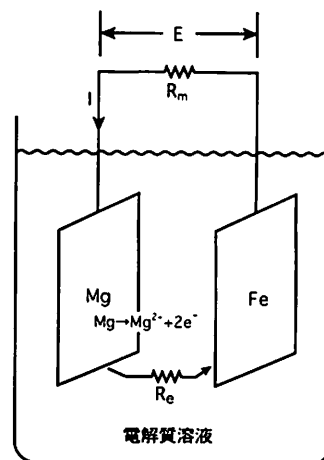
図14 銚子3年間暴露後のAZ91DおよびADC12塗装材のクロスカット部の孔食深さ

3. マグネシウム合金の異種金属との接触による腐食

これまでマグネシウム合金材 (AZ91D) に種々の表面処理を施した材料の耐食性については、塩水噴霧試験や大気暴露試験による評価について述べてきた。それらの結果によるとクロメート系化成処理と陽極酸化処理したマグネシウム合金ダイカスト塗装材はアルミニウム合金 (ADC12) ダイカスト塗装材と同程度の耐食性を示すことが分かった。

一方、マグネシウム合金と異種金属の接触腐食については、マグネシウムの自然電極電位 (腐食電位) が他の実用金属に比べ低いため接触腐食が起こることは、十分考えられる。しかし、マグネシウム合金の接触腐食に関する最近の研究例は少なく、ここで述べる日本マグネシウム協会で行った暴露試験以外では塩水噴霧環境下や溶液中における限られた金属との組み合わせた場合の結果があるくらいである。

実用の金属材料の腐食電位は表3に示したようにマグネシウム合金より貴な (高い) 電位を示すため、電位の卑な (低い) マグネシウム合金は何らかの影響を受ける。表3に示した電位の差は、それらを組み合わせたときに生ずるかもしれない腐食の傾向を示しているだけであって、実際の腐食速度を表すとは限らない。実際の腐食速度は実際に生ずる腐食電流の大きさによるからである。一般の腐食の場合と同様に腐食電流の大きさは



E: マグネシウムと異種金属の電位差
I: 接触腐食電流
 R_m : 回路の金属部分の抵抗
 R_e : 回路の電解質部分の抵抗

図15 接触腐食電池の概念図

くつかの因子により影響を受ける。

異種金属との接触による腐食を模式的に示せば以下ようになる。接触より図15に示すような電池が構成され、電位の貴な鉄からマグネシウムに向かって接触電流が流れる。この場合電位の卑なマグネシウム表面では金属の溶解反応 ($Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$) が起こり、腐食が進行することになる。また電位の貴な鉄表面では水素発生等の反応が進行する。このときの腐食量は、単位面積当たりの接触腐食電流、すなわち $I = E / (R_e + R_m)$ で決まる。ここで I は接触電流、 E はマグネシウムと鉄の電位差、 R_e は液抵抗、 R_m は金属部分（接点）における抵抗である。接触腐食の発生程度は、接点における電気抵抗 (R_m)、溶液の電気伝導度 (R_e)、金属の分極特性、陰極（異種金属）と陽極（マグネシウム合金）の面積比等の要因が大きく作用する。

3.1 AZ91Dダイカスト材の大気中における異種金属接触腐食

マグネシウム合金の異種金属との接触腐食に関するデータを得るために、日本マグネシウム協会表面処理分科会では各種環境下における接触腐食試験を行った。ここでは一般的な表面処理を施した異種金属（炭素鋼、ステンレス鋼、アルミニウム合金）と接触させたマグネシウム合金（AZ91D）を大気中で3年間暴露した結果について述べる。

接触腐食試験に使用したマグネシウム合金は、70 × 150 × 3mmのAZ91Dの無処理材を使用した。マグネシウム合金の相手材となる異種金属板の大きさは25 × 70 × 3mmで、その材質および表面処理を表4示す。また接触試験片は図16のように絶縁ワッシャを介してダクロ処理したステンレスボルトを締め付け接触させた。

試験後の評価は、特に接触部周辺について腐食生成物の除去前後で目視観察を行い、腐食減量を測定した。孔食深さは、接触部およびその近傍とその他の部分（非接触部）に分け、それぞれの部分において測定した。

暴露試験は、寒冷地である北海道の旭川、日本の標準的な気候である銚子、腐食環境としては厳しいと考えられる亜熱帯の南西諸島の宮古島と嘉弥真島において1995年10月から3年間行った。

（腐食部の外観）

暴露後のAZ91D単体（異種金属との接触がない試験片）は、全体的にやや灰色に変色し、光沢がなくなり、全面に軽微な腐食（深さ20～30 μmの微小孔食）が見られるが比較的優れた耐食性を示していた。異種金属接触AZ91D試験片では、接触部において腐食が進行している試験片には白色の腐食生成物の付着が

表3 海水中における金属の電位(V vs SCE, 25℃)

マグネシウム	-1.80
マグネシウム合金	-1.60
亜鉛	-1.10
亜鉛（溶融亜鉛めっき鋼板）	-1.05
アルミニウム鋳物（シリコン系以外）	-0.95
カドミウムめっき（クロメート処理）	-0.80
アルミニウム圧延材（銅系以外）	-0.75
アルミニウム鋳物（シリコン系）	-0.75
鉄（炭素鋼、低合金鋼、鋳鉄）	-0.70
アルミニウム圧延材（銅系）	-0.60
13Crステンレス鋼（活性）	-0.55
鉛（バルク、めっき）	-0.55
18-8ステンレス鋼	-0.50
すず（めっき、はんだ）	-0.50
クロムめっき	-0.45
13Crステンレス鋼（不動態）	-0.45
黄銅	-0.35
銅（バルク、めっき）	-0.30
ニッケル（バルク、めっき）（不動態）	-0.30
モネル	-0.30
18-8ステンレス鋼（不動態）	-0.20
銀ろう	-0.20
ステンレス鋼(18Cr-12Ni-3Mo)(不動態)	-0.20
チタン	-0.15
ハステロイC	-0.10
銀（バルク、めっき）	0.0
ロジウム	+0.20
黒鉛	+0.25
金（バルク、めっき）	+0.25
白金	+0.25

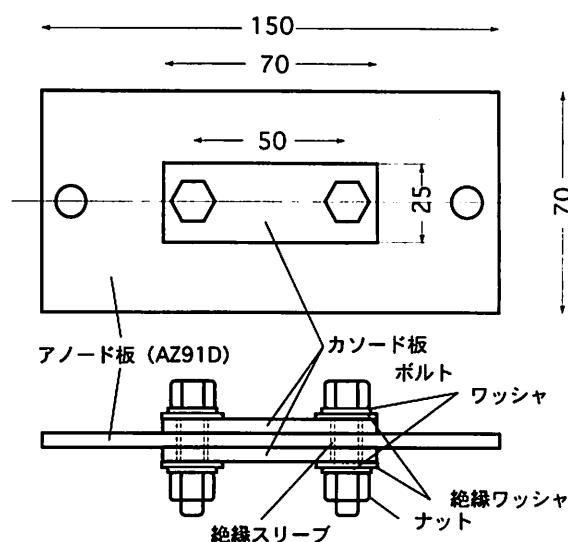


図16 接触腐食試験片組立図

多く見られた。また腐食がほとんど進行していない(例えばアルマイト処理したアルミニウム合金などと接触させた)試験片では接触部は最初の金属光沢を残しており、非接触部より健全な表面状態であった。このように接触部腐食状況は異種金属の材質や表面処理により大きく異なっていた。一方非接触部における腐食状況はAZ91D単体とほとんど同じであり、接触腐食が接触部およびその周囲に限られているように思われる。このことは先にも述べたように電解質溶液(微量の海塩を含んだ表面の水)の液抵抗が高いためである。腐食生成物除去後のAZ91D試験片の代表的な外観を図17に示す。観察による腐食程度の評価では、腐食生成物除去前と比較的良く対応しており、アルマイト処理したアルミニウム合金(5052, ADC12)や、ダクロ780処理鋼板やSUS304、無処理材では5052が比較的優れていた。逆に無処理鋼板および溶融アルミニウムめっき鋼板や無処理SUS304は接触腐食を促進させていた。

(腐食減量)

接触腐食が接触部およびその周辺部に限られていることから、接触部を含む75×30mm以外の腐食量はAZ91D単体の試験片のものと仮定して求めた接触部の腐食減量を図18に示す。

全体的に海に近く海塩粒子が多く、気温も高い南西諸島の嘉弥真島と宮古島の腐食量が多くなっているが、一般環境として考えられる旭川や銚子において、腐食減量から見た場合に接触の影響が顕著なのは無処理SPCCやSUS304である。特にアルマイト処理したアルミニウム合金や、ダクロ780処理した鋼板やSUS304などが腐食環境の厳しい宮古島や嘉弥真島でもAZ91D単体の腐食量とほとんど変わらなかった。こ

表4 接触異種金属及び表面処理

材 質	表面処理	目付け量	備 考
SPCC	無処理		
	クロムめっき	半光沢Niめっき, 光沢Niめっき, Crめっき	
	電気亜鉛めっき	60g/m ²	クロメート処理
	溶融亜鉛めっき	350g/m ²	
	Zn-Fe合金めっき	80g/m ²	電気めっき: クロメート処理
	Zn-Ni合金めっき	80g/m ²	電気めっき: クロメート処理
	Zn-Al合金めっき	350g/m ²	Zn-5%Al, 溶融めっき
	ダクロ380処理	25g/m ²	
	ダクロ780処理	25g/m ²	
	溶融アルミめっき	110g/m ²	
SUS304	無処理		
	ダクロ380処理	25g/m ²	
	ダクロ780処理	25g/m ²	
5052	無処理		
	陽極酸化処理	20μm	
ADC12	無処理		
	陽極酸化処理	20μm	

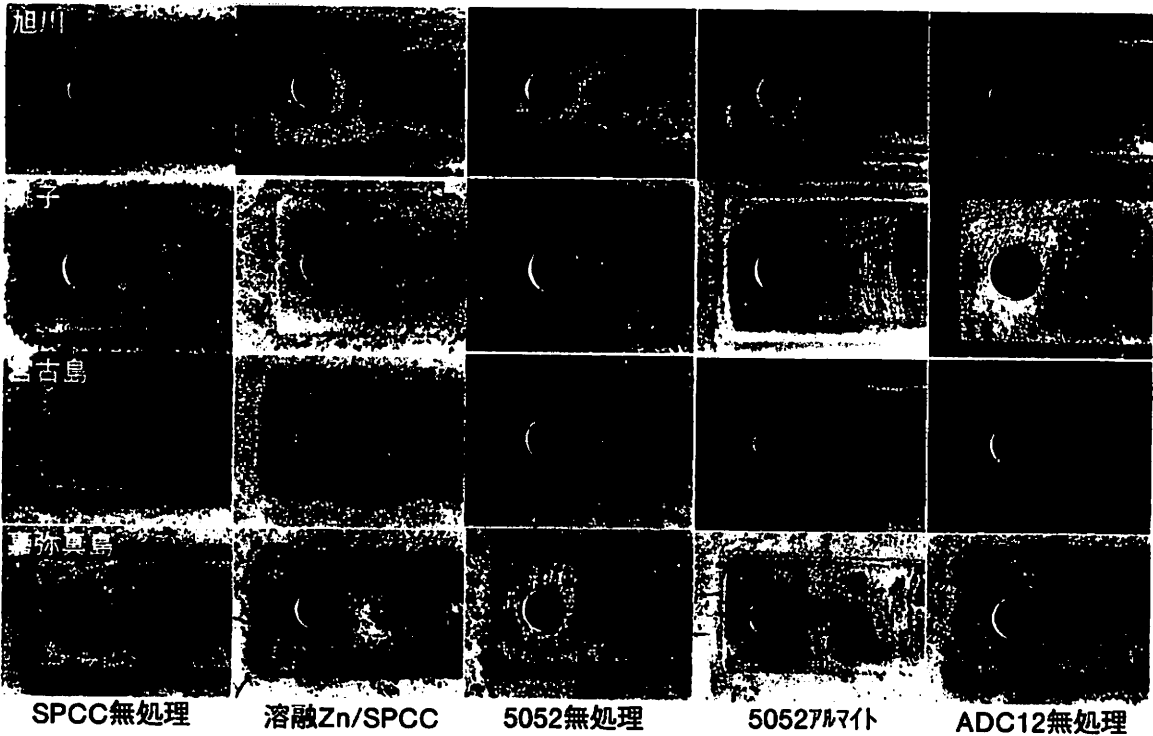


図17 腐食生成物除去後の接触部の外観 (AZ91D)

の結果は、前に述べた外観観察の結果と比較的よく対応している。

(孔食深さ)

実際に金属材料を使用する際に腐食に関して最も重要な問題は、孔食による腐食である。特に腐食量が多いマグネシウム合金の接触腐食の場合も重要な問題となる。暴露試験後の接触部とその周辺部および非接触部における孔食深さの測定結果を図19に示す。腐食外観のところでも述べたが、孔食の発生部位も接触部近傍の数mm以内に限定されている。異種金属接触の影響は腐食減量以上に接触部とその周辺部における孔食深さの値で比較できる。すなわちAZ91Dに影響を及ぼす異種金属は旭川では無処理のSPCC、SUS304、またダクロ処理（亜鉛末系化成処理）、溶融AlめっきSPCC程度であったものが、銦子および南西諸島になるとその数が増加している。特に海岸に近い嘉弥真島の孔食深さの値が大きくなっており、海

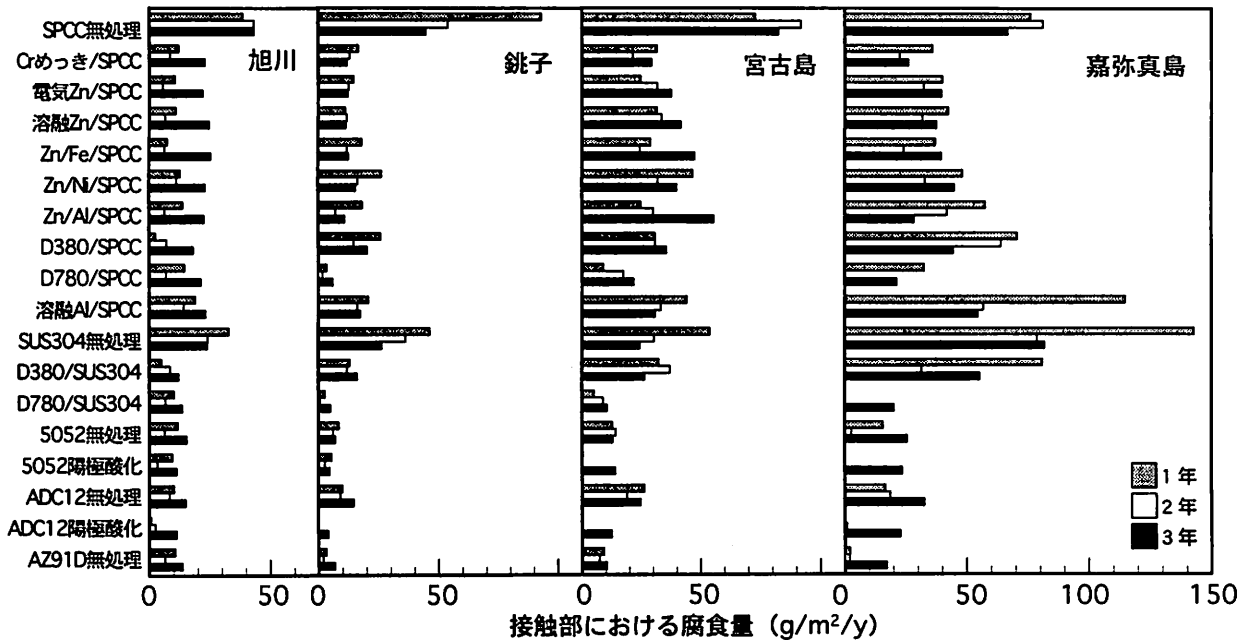


図18 国内各地で異種金属と接触させたAZ91Dの接触部の腐食量

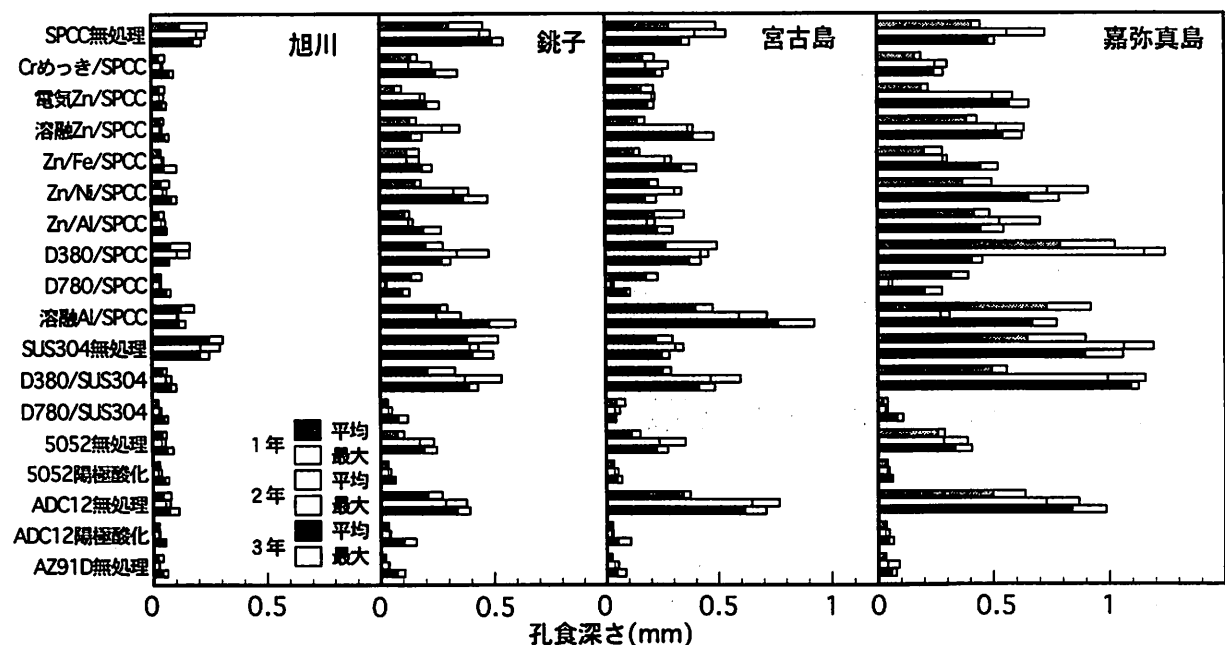


図19 国内各地で異種金属と接触させた接触部周辺のAZ91Dの孔食深さ

塩粒子の影響が強く現れていると思われる。相手材の違いによる孔食の深さは、無処理SPCC、溶融アルミ処理SPCC、無処理SUS304が孔食が深く、ダクロ780処理SUS304や、アルマイト処理したアルミニウム合金などがAZ91D単体とほぼ同じであった。また腐食に対して厳しい腐食環境と考えられる宮古島や嘉弥真島暴露においてはADC12との接触でも深い孔食が見られた。これらの結果は先に述べた腐食減量の結果とも比較的良好に対応しており、腐食の程度の評価としては腐食減量を測定するだけでもある程度の評価は可能であることが分かる。非接触部については、宮古島や嘉弥真島暴露の一部の試験片裏側に少し深い孔食が見られたが、全体的にはAZ91D単体とほとんど変わらなかった。

3.2 接触腐食の防止

マグネシウム合金の腐食にとっての最大の課題は、よく言われるように、異種金属との接触腐食に尽きると考えられる。異種金属による接触腐食の最上の防止法は異種金属を同時に使わないことであるが、実際の用途を考えると数種の金属を混用することは避けられない場合が多い。接触腐食電流を小さくするには、最初に述べたように、(1) カソードとアノードの電位差を小さくする、(2) 回路抵抗を大きくする、(3) 分極を大きくする、の三つの方法がある。

異種金属間の電位差を小さくすることは腐食電流を小さくするのに最も根本的な条件であるが、表1でも分かるようにマグネシウム合金に対しては適当な金属材料は存在しない。しかし電位差はあってもそれらが電気的に接触していなければ電流は発生しないから、接触部を絶縁する方法がある。また金属との接触と同時に電解質を通じた回路形成も電流発生の必要条件であるから塗装などにより電解質との接触抵抗を大きくするのも一つの方法である。

実際の大気中における接触腐食試験の結果から考えると、鋼材やアルミニウム合金が無処理の場合には、AZ91Dは何らかの接触の影響を受け、また表面処理鋼材接触時にも無処理ほどではないが影響を受ける。しかしアルミニウム陽極酸化処理材との接触は影響が少ない。一方、図20に見るようにアルミニウム合金は鋼材の亜鉛めっき処理等で接触腐食防止が

可能であることが分かっている。また、高純度のアルミニウムとの接触も影響は少ないという報告もある。これらのことから防食処理を施した鋼材とマグネシウム合金の間に中間材として陽極酸化処理を施したアルミニウム材料あるいは高純度のアルミニウムを挿入することによって、比較的過酷な大気環境においてもマグネシウム合金の異種金属との接触腐食の防止は可能であると考えられる。

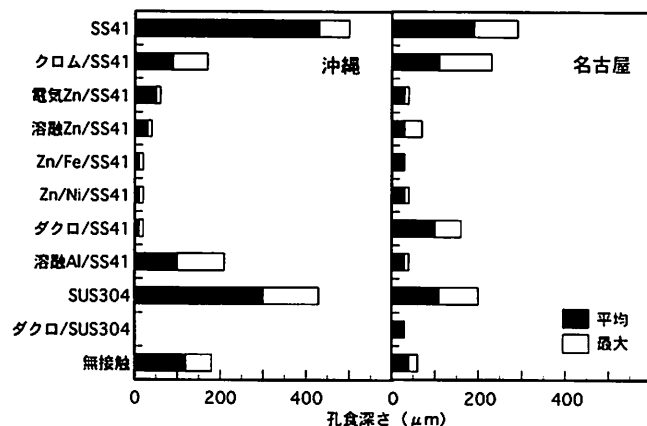


図20 沖縄および名古屋における大気中接触腐食試験後のアルミニウム合金(5182-O)の孔食深さ

4. まとめ

種々の下地処理を施したAZ91Dダイカスト塗装材について塩水噴霧試験および大気暴露試験を行い、ADC12ダイカスト塗装材との比較において耐食性を評価した結果、次のことが明らかとなった。

- ・5%NaCl溶液の連続噴霧下で4000時間および3年間の大気暴露試験後においても塗装面にはふくれや腐食等の欠陥は認められず、外観的に優れた耐食性を示し、ADC12ダイカスト塗装材と同程度であった。
- ・塗膜の外観および密着性から判断すると塗装下地処理としてはMX1, MX3浴から生成する化成皮膜やMX11, MX12, U-5の比較的皮膜厚さが厚い陽極酸化皮膜が優れていた。
- ・クロスカット部の腐食は、孔食深さがADC12ダイカスト材に比べ深く、耐食性に劣っていた。

- ・大気暴露における塗装を施さない下地処理材だけの耐食性は、MX11、MX12およびU-5等の陽極酸化処理材が優れていた。
- ・多くの表面処理材の大気暴露による腐食は、徐々にではあるが進行している。機械加工の有無が耐食性に与える影響については、長期間の大気暴露試験によって下地処理の影響が出るようである。
- ・高純度の地金を用いたことで、腐食を促進させる金属Fe、Cu、Niの含有量が著しく少なく、そのため素材の耐食性が向上し、さらに下地処理と塗装膜の相乗効果により、一般的に言われているようなマグネシウムは耐食性に問題があるという概念を払拭する耐食性を示すことが分かった。

各種表面処理を施した異種金属とマグネシウム合金(AZ91D)の接触試験体を宮古島や銚子で3年間の大気暴露を行い、以下のような結果を得た。

- ・無処理鋼、SUS304および溶融Alめっき鋼板はマグネシウム合金の接触腐食を進行させる。
- ・過酷な腐食環境ではアルミ合金ADC12は、接触腐食を進行させる。
- ・陽極酸化処理したAl合金はそれ自体も耐食性があり、マグネシウム合金との接触腐食を抑制する。しかし長期間の暴露では陽極酸化皮膜の劣化により接触腐食を起こしやすくなる。
- ・腐食量の多いものでは時間の経過による腐食速度は減少する傾向を示す。また孔食もあまり進行しない。
- ・大気暴露における異種金属との接触腐食は、接触部およびその周辺部に限られ、3年間で大きな変化は認められなかった。

謝 辞

本研究遂行に際し、ご協力と有益なご助言を頂きました日本マグネシウム協会表面処理分科会の各位に深く謝意を表します。