

マグネシウム合金と塗装

Magnesium Alloy and Coating



技術開発部門 開発部
技術開発第2グループ
Technical Development Division

部谷森 康親
Yasuchika HIYAMORI

1. はじめに

マグネシウム合金は、軽さ、高硬度、電磁波シールド性、放熱性、リサイクル性、制振性および資源としての豊富なこと等、多くの利点を有する。しかしながら日本では、マグネシウム合金の使用量はまだ少なく、他の金属合金(特にアルミニウム)の添加用に使われることが多い。近年、各種の製品に対する省エネ対策、リサイクル性が求められ、マグネシウム合金を見直す機会が増している。本報では、現在まだ被塗物として馴染みの少ないマグネシウム合金についての概略を紹介する。

2. 世界・日本のマグネシウムの使用現状

マグネシウムは第一次世界大戦で軍事的価値が認識され、第二次世界大戦後は民生用として転用が図られた。ただ、生産コストの関係から使用量が伸びず、地金の生産は中国に集中した。表1にマグネシウム地金の国別生産量の推移を示す。

また、表2の中国とロシアを除く世界のマグネシウム地金は、アルミニウム添加用に約40%使用されている。

表1 マグネシウム地金の国別生産量の推移

区 分	生 産 量 (トン)					
	2002	2003	2004	2005	2006	2007
年						
中 国	268,000	354,000	450,000	467,600	525,600	659,300
カナダ	70,000	50,000	45,000	45,000	50,000	8,000
アメリカ	45,000	55,000	35,000	40,000	43,000	50,000
ロシア	35,000	30,000	35,000	38,000	50,000	50,000
イスラエル	28,000	26,000	26,000	27,600	25,000	28,000
カザフスタン	17,900	14,200	14,000	20,000	21,000	20,000
ブラジル	4,500	4,000	3,000	3,000	6,000	6,000
ノルウェー	3,100	—	—	—	—	—
その他	2,300	3,000	2,700	3,600	3,000	4,500
合 計	473,800	536,200	610,700	644,800	723,600	825,800

表2 世界のマグネシウム地金需要の推移(中国、ロシアを除く)

区 分	需 要 量 (トン)						
	年	2002	2003	2004	2005	2006	2007
アルミニウム添加		146,613	147,000	162,000	168,000	175,000	175,000
ダイカスト		127,803	142,500	152,000	164,000	178,000	194,000
鑄 造		1,863	3,500	—	—	—	—
展伸材		9,022	7,800	—	—	—	—
その他		80,658	86,200	96,000	103,000	104,000	98,000
合 計		365,959	387,000	410,000	435,000	457,000	467,000

マグネシウムを主体として使用される場合はダイカストに約40%、鑄造、展伸材、その他を合わせても約20%と偏った使われ方をしている。

日本のマグネシウム使用量は、中国、ロシアを除いても全体の1割に満たない量であり、まだまだ使用量の増加が見込める。

車の燃費軽減を目的として、GM(ジェネラルモーターズ)は自動車のボディ、部品への積極的な展開を模索し、韓国の合金メーカーも生産量を増加させようとしている。

表3 日本におけるマグネシウム需要の推移

区 分		需 要 量 (トン)					
年		2003	2004	2005	2006	2007	2008
供給	地 金	40,431	42,130	35,527	39,240	38,837	36,857
	粉末・粒	6,809	9,884	12,072	10,891	9,808	8,181
	製 品	266	387	211	274	396	421
	計	47,506	52,401	47,810	50,405	49,041	45,459
需要	内 需	41,638	45,771	45,583	46,008	46,576	41,579
	輸 出	180	313	395	1,011	859	891
	合 計	41,818	46,084	45,978	47,019	47,435	42,470

3. マグネシウムの特性と合金の種類

3.1 特性

マグネシウムは実用される金属の中では最も活性な金属であり、かつ腐食し易いので適した前処理、塗装が必要となる。

一方、マグネシウム素材の防食性もマグネシウム合金AZ91Dの開発により向上し、さらに検討が続けられている。ただし塗装においては、成形時に発生する、湯じわ、引け、クラック、へこみ、巣穴等の欠陥により、塗

膜にピンホールと称する微小なフクレを生じる恐れがあり、美装仕上げをするためには多くの障害が残っている。

この点に関しては、鑄造技術の進歩により、マグネシウムダイカスト部品の信頼性があがったことにより、ここ数年の間に情報機器分野を中心に、プラスチックからの置き換えも増えてきている。特にモバイルパソコンのような携帯機器では、安価で生産性や加工性に優れる樹脂ボディ(筐体)が使用されてきたが、機器の更なる薄形軽量化の要求と、マイクロプロセッサの高性能化に伴う発熱量増大対応のために高い放熱性の要求が

あり、薄肉高強度と高放熱および電磁波シールド性という特徴を併せ持つマグネシウム合金筐体を使用するケースが増えている。

次に、純マグネシウムの各化学物質に対する耐食性の良否を表4に示す。

表4 純マグネシウムの各化学物質に対する耐食性

耐食性	化学的性質
良好	アルカリ性薬品(苛性ソーダ、アンモニア水、炭酸ナトリウム等)、石油製品、動植物油、フッ化物、クロム酸、シアン化物、酸素ガス、水素ガス、硫化水素、一酸化炭素ガス、蒸留水、中性有機化合物、トルエン、アルコール類、アンモニア、アスファルト、アセチレン、ベンゼン、硫黄
不良	無機酸類(硝酸、塩酸、硫酸等)、有機酸類(酢酸、酒石酸、クエン酸ナトリウム等)、ハロゲン化物、塩化物、鉛、硝酸塩、水(沸騰水、蒸気)、海水、炭酸水、漂白剤、バター、ビール、フルーツジュース

マグネシウムは実用金属の中で最も低い電位を示し、他の金属と接触させると、犠牲金属として自らを腐食しながら接触した金属へ電子を供給し、その金属の腐食を防止する流電陽極防食法の陽極(アノード)として使用される場合もある。マグネシウムに対する異種金属の接触電位を表5に示す。

表5 マグネシウムに対する異種金属の電位差

金属	電位差(V)
マグネシウム	0
亜鉛・亜鉛合金	0.05
アルミニウム	0.7
軟鋼	0.9
アルミニウム合金	1
クロムメッキ	1.1
銅・銅合金	1.35
オーステナイト系ステンレス鋼	1.4
ニッケルメッキ	1.45
金	1.75

3.2 合金の種類

マグネシウム合金ではAZ31、AZ91Dが比較的多く使用されているが、その他にも種々の元素を添加することによって、多種の合金が作られている。アルミニウム展伸材のマグネシウム添加量(表6)、マグネシウム合金に添加される主要元素と添加目的(表7)とダイカスト用マグネシウム合金(表8)・鋳造用マグネシウム合金(表9)の合金成分による分類の例を示す。

表6 主なアルミニウム展伸材JIS合金のマグネシウム添加量

合金番号	マグネシウム添加量(%)	主な用途
A2014	0.2 ~ 0.8	航空機、ギヤ、油圧部品、ハブ
A2024	1.2 ~ 1.8	
A3004	0.8 ~ 0.13	アルミ缶ボディ、屋根板、カラーアルミ
A3104		
A5052	2.2 ~ 2.8	一般板金、船舶、車輜、建築、飲料缶エンド
A5082	4.0 ~ 5.0	飲料缶エンド
A5182		
A5083	4.0 ~ 4.9	船舶、車輜、LNGタンク
A6N01	0.40 ~ 0.8	鉄道車輜
A6061	0.8 ~ 1.2	船舶、車輜、陸上構造物、圧力容器
A6063	0.45 ~ 0.9	建築用サッシュ、ガードレール、高欄、車輜、家具
A7003	0.50 ~ 1.0	オートバイリム、鉄道車輜
A7N01	1.0 ~ 2.0	鉄道車輜、自動車バンパー補強材、ドアガードバー
A7075	2.1 ~ 2.9	航空機、スポーツ用品

表7 マグネシウム合金に添加される主要元素と添加目的

元素名	記号	添加目的	備考
アルミニウム	A	铸造性、機械的性質および耐食性の改善	最も一般的な添加元素、1～9%添加、晶出物(Mg ₁₇ Al ₁₂ ;β相)の分散強化による強度および耐食性の改善、Al含有量の増加により伸びおよび衝撃値が低下する
銅	C	機械的性質の改善	添加による耐食性劣化の恐れあり
トリウム	H	結晶粒の微細化、機械的性質および耐熱強度の改善	Zrとの共存で結晶粒微細化
ストロンチウム	J	耐熱強度の改善	Al ₄ Sr相の抄出、高温铸造
ジルコニウム	K	結晶粒の微細化、熱間加工性の改善	Al含有合金では結晶粒粗大化
リチウム	L	結晶構造の変換、軽量化	高酸化性
マンガン	M	耐食性の改善	Alと化合物を形成、その中へFe、NiおよびCrを固溶、安全な添加範囲は1%以下、(Fe+Ni+Cr)/Mn比を一定値以下にすることが重要
銀	Q	耐熱強度の改善	
希土類	R	機械的性質および耐熱強度の改善、耐食性が若干向上	古くからの耐クリープ成分であり、0.1～4%添加(Mg ₁₂ Ce相の晶出)。重希土類元素(La, Ce, Pr, Nd, Gd等)の効果は大
ケイ素	S	铸造性、耐熱強度およびクリープ強度の改善	金属間化合物Mg ₂ Si相を形成して結晶粒界に微細に分散、Al含有量が少ないほど効果大
スズ	T	機械的性質、クリープ強度および耐食性の改善	Mg ₂ Snの晶出、铸造性劣化
ガドリウム	V	機械的性質の改善	新しく発見された添加元素
イットリウム	W	結晶粒の微細化、耐熱強度の改善	Zrとの共存で効果大
カルシウム	X	クリープ強度の改善、燃焼防止	熱間割れおよび焼付き増加、铸造性およびリサイクル性の低下
亜鉛	Z	铸造性、機械的性質および耐食性の改善	2～5%の含有で铸造割れ感受性が顕著

表8 ダイカスト用マグネシウム合金の合金成分による分類

系列名	合金名
Mg-Al-Zn系	AZ91A、AZ91B、AZ91D
Mg-Al-Mn系	AM20A、AM50A、AM60A、AM60B
Mg-Al-Si系	AS21、AS41A、AS41B
Mg-Al-希土類元素(RE)系	AE42

表9 展伸用マグネシウム合金の合金成分による分類

系列名	合金名
Mg-Al-Zn-Mn系	AZ10A、AZ31B、AZ31C、AZ61A、AZ80A
Mg-Mn系	M1A
Mg-Mn-Zn系	ZM21
Mg-Zn-Zr系	ZK21A、ZK31、ZK40A、ZK60A
Mg-Zn-Mn-Cu系	ZC71A

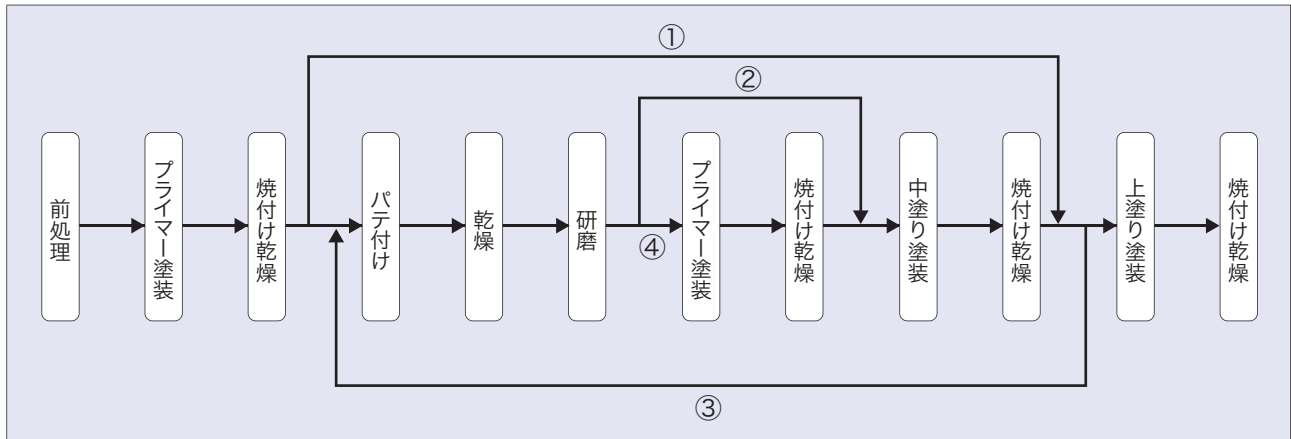


図1 一般的なマグネシウム合金の塗装工程

4. マグネシウム合金の表面処理と塗装

一般的なマグネシウム合金の塗装工程を図1に示す。図中の番号は以下の通りである。

- ①マグネシウム素材の表面状態が良好でパテ工程の必要の無い場合。(成形欠陥が無く仕上がりに性に問題が無い状態で、現状では希な状況)
- ②パテの研磨時に素材表面の露出が全く無く、十分な平滑性が得られる場合。
- ③中塗りの仕上がりが状態で不良で、上塗りではカバーできない凹凸やクラック等の欠陥が残る場合は、再度パテ付けを実施。
- ④パテ研磨の際に素地の一部が露出する場合の工程。

4.1 マグネシウム合金の前処理

マグネシウム合金も他の金属と同様に化学的処理前の表面清浄が重要である。最初に表面の油、グリース、汚れ、酸化物、その他製造工程中に付着した物質を除去し地肌を露出させる必要がある。付着した油脂類は溶剤またはアルカリ洗浄剤で除去する。バフ、ショットブラスト等で酸化皮膜や汚れを除去した場合は酸洗を行って、ショット残渣等の電解腐食の原因となる重金属を排除する必要がある。

現在の化成処理は、一部にクロム酸系の前処理剤

が残っているが、ノンクロム酸系の前処理剤に移行しつつある。

4.2 マグネシウム合金の陽極酸化

この工程は、化成処理よりも優れた被膜が型成されるが、導通性の要求のあるノート型パソコンや携帯電話の筐体には使用できない。しかし、この工程後に塗装を行うことによって、大変優れた防食性を発揮する。

4.3 マグネシウム合金の塗装

マグネシウム合金の塗装は現在、溶剤形塗料による仕様が主流である。

家電用等では加熱可能な小物が大半である関係上、パテ以外は1液形の塗料が大半を占めている。最近では環境への配慮と作業性から、粉体塗料が選定される機会も多くなりつつある。

一方、大型の輸送機器関連へのマグネシウム合金の適用も検討されている。加熱による硬化が難しいために、2液タイプの常温硬化形塗料により進められている。

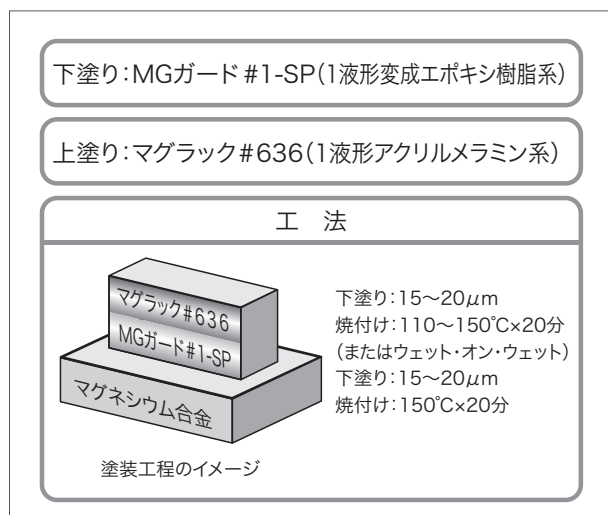


図2 塗装仕様例Ⅰ(1液形プライマー)

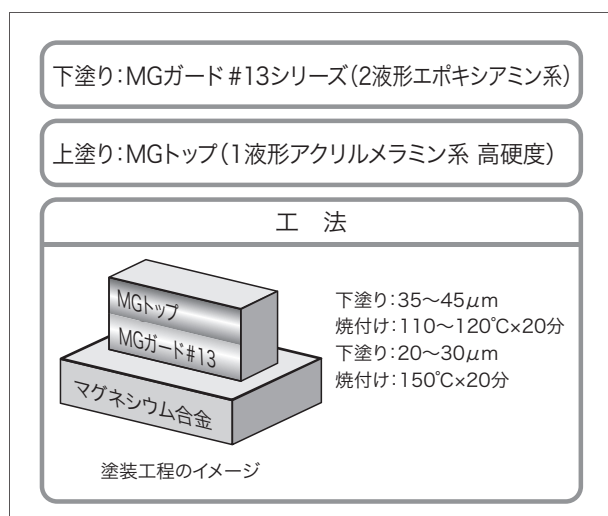


図3 塗装仕様例Ⅱ(2液形プライマー)

4.4 溶剤形塗料

4.4.1 プライマー

マグネシウム用プライマーとしての重要な塗膜性能は下記の通りである。

- ①マグネシウム素材に対し、付着性が良好であること
(ペーパー研磨による化成処理が除かれた部分への付着性も考慮する)
- ②素地欠陥への隠蔽性(下地被覆性)があること
- ③塗膜の防食性、耐久性、耐薬品性が優れていること
- ④幅広い上塗塗料に対する付着性が優れていること
(金属素地や上塗塗料に対する付着性、耐薬品性、乾燥性、防食性に優れた樹脂として、高分子エポキシ樹脂が使用されている。)

・熱硬化形エポキシ樹脂塗料

高分子エポキシ樹脂をメイン樹脂とし、アミノ樹脂との架橋による緻密な3次元網目状構造を作ることにより、塗膜性能の向上を図る。

・2液硬化形エポキシ樹脂塗料

焼付け温度を低くする必要があるか、焼付けが難しい場合にはポリアミド系または、アミンアダクト系の架橋剤を使用し、硬化させる。

4.4.2 パテ

一般に硬化乾燥性および、付着性の良好な不飽和ポリエステル樹脂を選定し、過酸化物を使用して反応させることが多い。また、補修後の研磨性が必要であり、添加する体質顔料の種類、量および各種ビーズの添加により研磨性を調節する。

4.4.3 中塗り(サーフェーサー)

中塗りは一般的に、アクリル樹脂やウレタン樹脂系の塗料が使用され、研磨部分のプライマー上とパテ上での外観差をなくすための役割を担う。また、トップコート塗装前に表面欠陥の探查性を持たすため、色やつやの調整を行う場合もある。

4.4.4 トップコート

トップコートに要求される項目としては、商品の評価を決定する重要な要素の一つである意匠性が挙げら

れる。特に手で直接触れる機会の多い携帯電話、タブレット、ノート型パソコン、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ等の情報機器周辺分野では、汗やハンドクリーム、整髪料およびサンスクリーン等に対する特殊な耐薬品性や摩耗性等の機能が特に重要となる。また、塗膜の耐久性についても、従来のアクリルメラミン樹脂系から傷つき性や耐摩耗性、耐指紋性を考慮して、より高硬度のアクリルシリコン樹脂系、UV硬化樹脂系塗料等を採用する等、選択幅が広がっている。

4.5 粉体塗料

4.5.1 粉体プライマー(下塗塗料)

プライマーの役割は、溶剤形塗料と同様にマグネシウム合金との付着性、上塗塗料との層間付着性、表面欠陥の探査性、表面欠陥のカバー性、防食性および機能性付与等であり、極めて重要な役割を担っている。付着性および防食性付与のためには、エポキシ樹脂系およびエポキシ/ポリエステル樹脂系が適用される。ピンホール対策として、発泡抑制技術を組み込んだ塗料もあり、マグネシウム合金以外にもアルミダイキャストや溶融亜鉛めっき鋼板、鋳物等、焼付けにより塗膜の発泡を起こしやすい素材に対して抑制効果を発揮している。

4.5.2 1コート仕上げ用粉体塗料

最近のノート型パソコンや携帯電話等は、技術の進歩と共に機能面以外でも差別化を図るために、デザイン面や色調に工夫を凝らしてきている。そのため高輝度メタリック仕上げ、パールメタリック調、つや消し塗料、スエード調・リンクル調・サテン調模様等の意匠性、デザイン性が重要視されている。また、携帯用という点から、耐摩耗性、耐擦り傷性、汚染性等も重要である。

4.5.3 粉体塗料、粉体塗装の今後の課題

マグネシウム用塗料に要求される課題は密着性・隠蔽性・ワキ対策・意匠性であり、粉体塗料、粉体塗装の今後の課題について以下に列記した。

- 1) 彩色での薄膜外観・隠蔽力の向上
- 2) 発泡対策

3) 低温・短時間焼付け形粉体塗料の開発

既存の溶剤形塗装ライン(乾燥炉)を有効利用、あるいはエネルギー有効利用という面から、低温・短時間という条件が必須となる。

4) 少量・多色化対応

5) 意匠性粉体塗料

粉体塗料はランニングコスト面から、回収粉を使用する 경우가多く、外観安定性も重要である。

6) 粒度分布がシャープな粉体塗料

製造方法の見直しを含め、粉碎、分級、捕集装置等の検討が必要である。

5. 終わりに

マグネシウム合金は身近に有りながら、コスト高、耐食性、燃焼性の問題でなかなか主要な金属とはなっていないが、環境や省エネを進める上では比重、リサイクル性において注目される金属である。金属の使用量が増加すれば、保護と意匠性を与えるための前処理と塗装の役割も大きくなる。素材を十分に理解した上での塗装系が準備できる様に合金の情報収集と塗装系の開発を継続していきたい。