

# マグネシウム合金の腐食特性とその塗装

Corrosion Properties and Coating of Magnesium Alloys

技術開発部門 開発部  
技術開発第二グループ  
TECHNICAL DEVELOPMENT DIV.  
TECHNICAL DEVELOPMENT GROUP 2



山田 晃司 西川 昂志  
Koji YAMADA Takashi NISHIKAWA

## 1. はじめに

マグネシウムの比重は1.7であり、鉄7.9、チタン4.5、アルミニウム2.7と比べても実用金属中で最軽量である。比強度(強度/比重)、比剛性(剛性/密度)の面でもアルミニウムや鉄、樹脂材料よりも高く、さらにマグネシウムは振動吸収性にも優れるといった特長もある。よってその特長を活かし、カメラやパソコンの筐体の他、競技用アルミホイールなどに使用されているケースが多い。但し、燃焼しやすい、腐食しやすいといった欠点も併せ持つ。特に腐食に関しマグネシウムは、金属の中では卑金属の部類に属しイオン化しやすい金属であるため、腐食性に劣る傾向がある。軽量化目的に対し屋外環境への耐性の面では、優れた特性の割にはまだその用途面で市場展開が進んでいない金属でもある。

ここではマグネシウム材の腐食特性と、それに対する塗装と評価を含めた留意点につき述べる。

## 2. マグネシウムの腐食特性と塗装による耐食性付与手法

### 2.1 金属イオン化傾向と腐食について

金属のイオン化傾向(列)は、以下である。

(高)  $K > Ca > Na > Mg > Al > Mn > Zn > Cr > Fe > Cd > Co > Ni > Sn > Pb > (H) > Cu > Hg > Ag > Au$  (低)

一方で、腐食とは周囲環境(接触金属・気体・水など)との酸化還元反応により表面の金属が電子を失ってイオン化し、金属イオンがその酸化物に置き換わることでさび(腐食生成物の析出)として現れるものである。腐食は上記の「イオン化傾向」と密接な関係にある。すなわち、イオン化傾向の高い金属(卑なる金属)であるほど、腐食しやすい傾向にある。マグネシウムは、アルミニウム・鉄に比べ、イオン化傾向が高いため、腐食しやすい金属であると言える。

さらに、イオン化傾向の異なる異種の金属が接する場合にも腐食が発生する。

いわゆるガルバニック腐食と呼ばれるもので、互いに接する金属間に電位差が生じる場合に発生する。当然これも留意せねばならない。もちろん、金属自体のイオン化に際し水分(電解質)の関与も無視できない。

## 2.2 塗装による耐食性付与について

### 2.2.1 一般論としての耐食性付与方法

金属の腐食に対し塗装による耐食性の付与については、一般的に塗料配合技術として以下の手法を採用する。

#### ①防錆顔料の添加…犠牲防食効果

上述のイオン化傾向を利用し被塗物よりイオン化傾向の高い顔料(防錆顔料)を塗料中に配合し、被塗物(金属)酸化よりも早く塗膜中で安定な酸化物を作り、被塗物金属そのものは酸化(さび)させないという働きを加える手法である。(防錆顔料の例;リン酸アルミ顔料など)

#### ②水分遮蔽効果…イオン化の抑制

金属のイオン化は、濡れ環境において特に促進される。水分を遮断するため、塗膜の水分透過率を下げ水分が金属に直触れぬようにすることも重要である。

#### ③塗膜の付着性向上…塗膜欠陥部からの腐食進行防止

上記対策を施しても、傷などの塗膜欠損部から水分が侵入し塗膜と被塗物との界面を進むことで、傷跡部(非被覆部)腐食が進行拡大する可能性もある。この腐食の進行を抑えることも重要である。

#### ④化成処理技術の適用

素材に施す化成処理皮膜も大きな防錆因子となる。ただし塗膜として化成処理膜とのマッチングをも検討せねば十分な防錆効果が得られない。化成処理は、数十ミクロンに及ぶ塗膜(有機被膜)と異なりナノサイズの結晶物を金属上に付着させるためその防食性能に関して

は「ち密」であることと、加えてその上に塗装される塗膜とのマッチング性も要求される。

よって、①～③までの効果を十分に発揮すべく塗料(塗膜)設計を行い、④化成処理皮膜とのマッチング性評価を考慮することが塗料設計のポイントとなる。

### 2.2.2 マグネシウム材への耐食性付与方法

それでは、実際にマグネシウム材への塗装は、どうかということになるが、①の防錆顔料による防食対策については、あまり効果が期待できない金属である。マグネシウムのイオン化傾向は被塗物金属の中でも最も大きい部類に属し、一般的な「アルミニウム化合物系防錆顔料」では効果が得られない。イオン化傾向が逆転するためである。マグネシウムよりイオン化傾向の高い金属化合物を使わねばならないという事になれば、その金属種も特殊なCa系防錆顔料などに限られ、一般的なZn系やAl系の防錆顔料などは使用できない。よって、左記②③の効果を最大限に発揮でき、加えて④の化成処理とのマッチング性も十分な塗料設計を必要とする。

具体的には、マグネシウム用プライマーの設計においては、密着力が高く、架橋密度が高い二液のエポキシ樹脂を主体とすることで、水分の遮蔽効果を狙うものとする。また組み合わせる上塗りとしては架橋密度が上がりやすく水分遮蔽性の高い一液メラミン塗料を推奨する。(図1)また、上塗り選択性を克服するために、特に二液ウレタン系上塗でも十分な性能が確保できるマグネシウム用プライマーを現在開発中である。

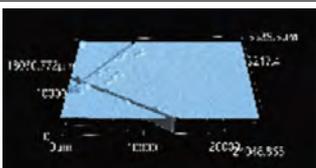
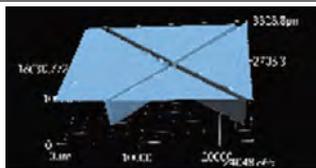
		マグネシウム(AZX611)		
		No.1	No.2	No.3
屋外暴露 3年懸架				
				
塗装仕様	化成処理	化成処理	化成処理	化成処理
	プライマー：一液エポキシ系	プライマー：二液エポキシ系	プライマー：二液エポキシ系(MG用改良品)	
	上塗り：二液ウレタン	上塗り：一液メラミン	上塗り：二液ウレタン	

図1 塗装仕様と腐食状態(沖縄暴露3年)

### 2.2.3 「マグネシウム」と「マグネシウム合金」

マグネシウム材に対する塗料・塗装設計に対し、我々塗料メーカーや塗装メーカーでは、被塗物の大分類として「アルミニウム」「鉄」「マグネシウム」などの一般的区分で紹介されるのが通例である。ところが、被塗物としてのマグネシウムには「純マグネシウム」はほとんど無く、実際には「マグネシウム合金」であるのが実態である。アルミニウムも同様であるがマグネシウムについても、マグネシウム合金として用途に適合させた合金として各種実部材に採用されている。

純マグネシウム材の機械特性の改質には複数の微量添加金属が添加されるものが多い。各種合金化にあたっては、その種類や組成・製造法によってその種類が細かく分類され、一般的に表現が明瞭なASTM法で表現されている。

表1 マグネシウム合金に使用される表記記号<sup>1)</sup>

元素名	元素記号	表記記号	添加の目的
アルミニウム	Al	A	鋳造製、機械的性質、耐食性の改善
銅	Cu	C	機械的性質の改善
カルシウム	Ca	X	クリープ強度改善、燃焼防止
亜鉛	Zn	Z	鋳造製、機械的性質、耐食性の改善
トリウム	Th	H	結晶粒の微細化 機械的性質、耐熱強度の改善
ストロンチウム	St	J	耐熱温度の改善
ジルコニウム	Zr	K	結晶粒の微細化、熱間加工性の改善
リチウム	Li	L	軽量化 結晶構造の変換
マンガン	Mn	M	耐食性の改善
ケイ素	Si	S	鋳造製、機械的性質、耐食性の改善
希土類	—	R	機械的性質、耐熱強度の改善
錫	Sn	T	機械的性質、クリープ強度の改善
イットリウム	Y	W	結晶粒の微細化

例えば、AZX\*\*\*などと記載されるものは、Aはアルミニウム・Zは亜鉛・Xはカルシウムの微量金属を示し、\*\*\*はそれぞれ添加量の重量パーセント(wt%)を示すものである。例えば、AZX611はアルミニウム6%・亜鉛1%・カルシウム1%を含むマグネシウム合金であるこ

とを示す。

なお、製造法の分類としては、「展伸材(圧延・押し出し)」「鋳造材」「ダイカスト」がある。材料の機械的要求性能や製造時の成型性向上を目的に、こうした「微量添加元素」による合金化がなされ、その添加量も様々な状況である。

### 2.2.4 「マグネシウム合金」への塗装 (微量添加元素の影響)

ここまで一般的なマグネシウムの特性や塗装について述べてきたが、特筆すべきは、耐食性に関して実際の被塗物としての「マグネシウム合金」については、微量添加元素の影響や製造時における結晶構造などを無視して耐食性を語れないことにある。

例えば微量添加元素として加えられるカルシウム元素などは、マグネシウムよりさらにイオン化傾向は大きく、腐食しやすい傾向にある。これらは塗装品として評価する場合には「糸錆」と呼ばれる糸状の腐食を進行させるおそれがある。通常、さびは面状態で進行するが、微量金属を含む合金の場合は糸錆としてさびが進む場合がある。「美装」を求める塗装に対して糸錆(塗膜浮き)も大敵である。



図2 糸錆の発生状況

いずれにせよ被塗物としてのマグネシウム合金を語る場合には、その合金組成と添加量、場合によっては結晶構造やその分散状態までも留意する必要がある。これらは、一般的にマグネシウムの塗装品につき耐食性評価を行う上で「耐食性能での結果のバラつき」が大きいといわれる一因かもしれない。

### 3. 最近のマグネシウム合金開発状況 (難燃性マグネシウム)

冒頭に記した様に、マグネシウムは実用金属中で最軽量であるが、「燃えやすい」という欠点から自動車・鉄道車両などの安全性を問われる用途には、あまり積極的に用いられていない。この問題を克服するために開発されたのが各種難燃性マグネシウム合金である。この後の章では屋外用途に供される「難燃性マグネシウム合金」につき、耐食性評価データをもとに説明する。

### 4. 難燃性マグネシウム合金材の腐食について

一般に市販される難燃性マグネシウム材(AZX611、612など)について、アルミニウム材(A6N01)と比較し、促進試験と屋外暴露の評価および暴露品の腐食生成物の解析より腐食挙動の調査を実施した。

#### 4.1 促進試験でのマグネシウム素材の腐食量評価について

一般的に腐食に関しての評価方法は、JIS規格で定められる塩水噴霧試験(SST)が代表的試験といえるが、マグネシウムの腐食特性を明らかにするには不十分と考えた。そこで、「塩水噴霧試験(SST)」「CASS試験(SST試験溶液に塩化銅を加え、腐食促進を狙う試験)」「塩水浸漬試験(SDT)」、加えて乾燥工程を含む「複合サイクル試験(CCT)」他に「屋外大気暴露」と比較しながらアルミニウム材と共に試験を実施した。

それぞれの結果をその評価条件と比較しながら、その傾向をまとめたものが図3である。

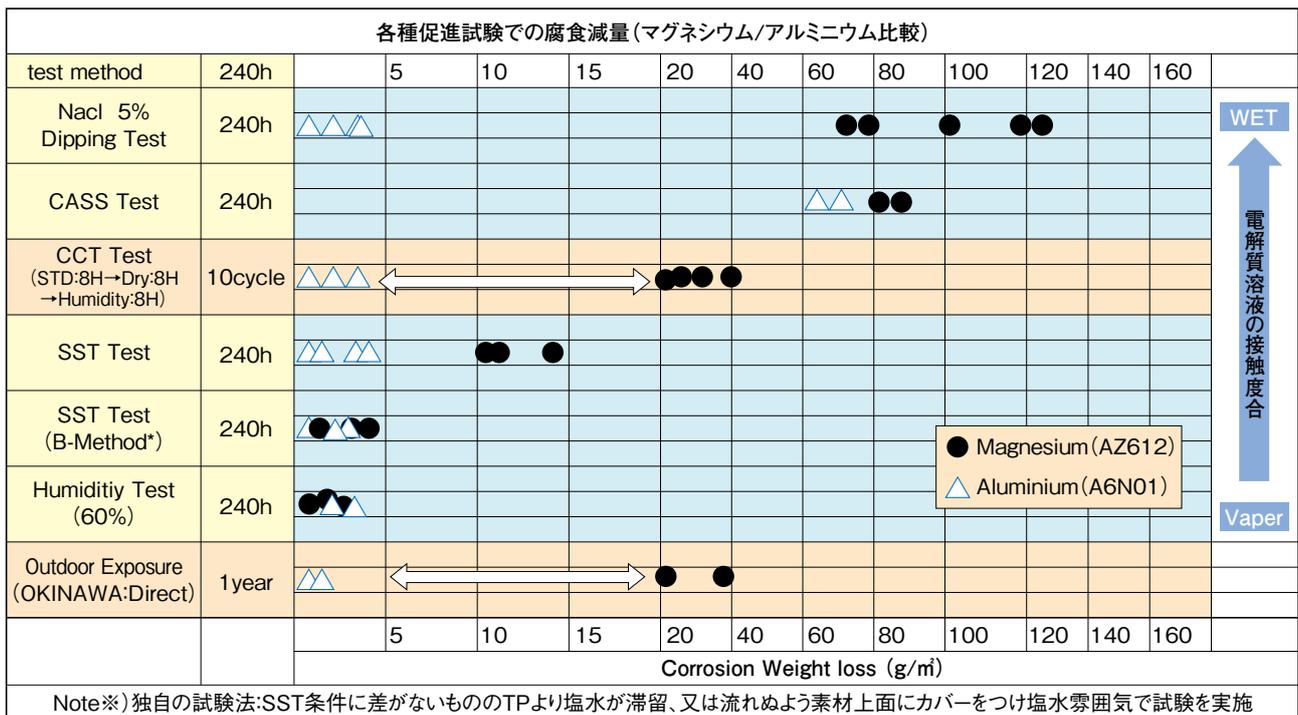


図3 各種試験における腐食減量

縦軸に各種試験(Dipping、CASS、CCT、SST、耐湿、屋外暴露他)とし、横軸に腐食量をプロットし、アルミニウムとマグネシウムを比較した。

なお、塩水噴霧試験(SST)は試験片表面に塩水が滞留した後に、流れ落ちる現象が生じてしまう。この塩水の流れにより腐食生成物も流れ落ちてしまう現象を危惧する。そこで、塩水雰囲気条件のみの確認を目的としてJIS試験にはそぐわないものの、独自にB法として設定した。これは、試験片を水平に保ち、且つ試験片の上部に直接塩水がかからぬ様にした評価方法である。これも通常の塩水噴霧試験と並行しながら実施した。

アルミニウム材と比較すると、マグネシウム材はやはり腐食減量が多い。ただし試験法の種類によってはその腐食量の差が異なるものもあった。マグネシウムの腐食で特長的なのは、各種試験機器による電解質(水分)の

濡れ条件と腐食減量には相関があることである。濡れ条件の大きい試験ほど、腐食減量も大きい。さらに塩水噴霧試験に関しては、試験中は試験片に多量の塩水が付着し、常に流れ落ちる状態にあるが、塩水蒸気雰囲気のみで評価すると腐食減量は低下する。すなわち腐食生成物が溶出し流れ落ちることがなければ、腐食は顕著に進まないといえる。

それでは、この腐食生成物が何か?ということになるが、分析では水酸化マグネシウム(Mg(OH)<sub>2</sub>)がほとんどを占めており、酸化物(錆)としてのマグネシウムが水分との反応(MgO(錆)+H<sub>2</sub>O⇒Mg(OH)<sub>2</sub>)にて針状結晶として生成されたものであり、たやすく水に溶解するものである。

なお、試験片外観(図4)に関しても、濡れ条件の大きい試験法では、腐食生成物である水酸化マグネシウム

試験項目	Dipping(5%)		CASS(5%)		CCT	
試験時間	240h		240h		10cycle	
素材	MG	AL	MG	AL	MG	AL
						
試験項目	SST(5%)		SST(B)		耐湿	
試験時間	240h		240h		240h	
素材	MG	AL	MG	AL	MG	AL
						

図4 各種試験における腐食外観

主体の水和品混合物が溶出している様子がわかる。

さらに屋外大気暴露(沖縄;宮古島)での腐食減量の傾向を比較すると、最も相関があるのが複合サイクル試験(CCT)であると考えられる。このことは、実屋外環境では降雨と乾燥が繰り返される条件であり、やはり本促進試験も乾燥工程を含む試験が相関性の高い結果となった。逆に常時湿潤雰囲気にある試験は腐食を加速するものの、実暴露とは相関性はかけ離れてゆく傾向にあり、その塗装品についてのカット部からの腐食幅でも同じことが言える。

#### 4.2 屋外大気暴露評価における マグネシウム材の腐食について

併行して実施した屋外大気暴露評価は、一般財団法人日本ウエザリングセンター:宮古島暴露試験場(沖縄県宮古島市)および銑子暴露試験場(千葉県銑子市)にて実施した。加えて、「直接暴露」および「遮蔽暴露」の2拠点・2方式の4水準にて暴露を実施した。

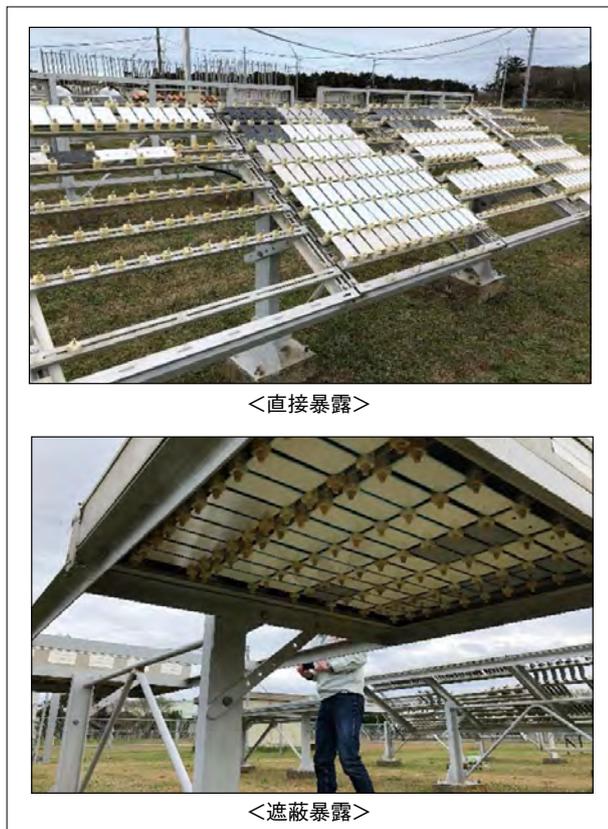


図5 暴露場での腐食試験状況

その結果

- ①当然ではあるが、アルミニウム材に比べ腐食しやすい
- ②直接暴露試験での銑子と沖縄の比較評価では、毎年一定の腐食が各拠点で観察されるが、銑子の方が年間腐食量は大きい
- ③遮蔽暴露は、年次で腐食量が減少方向にある。

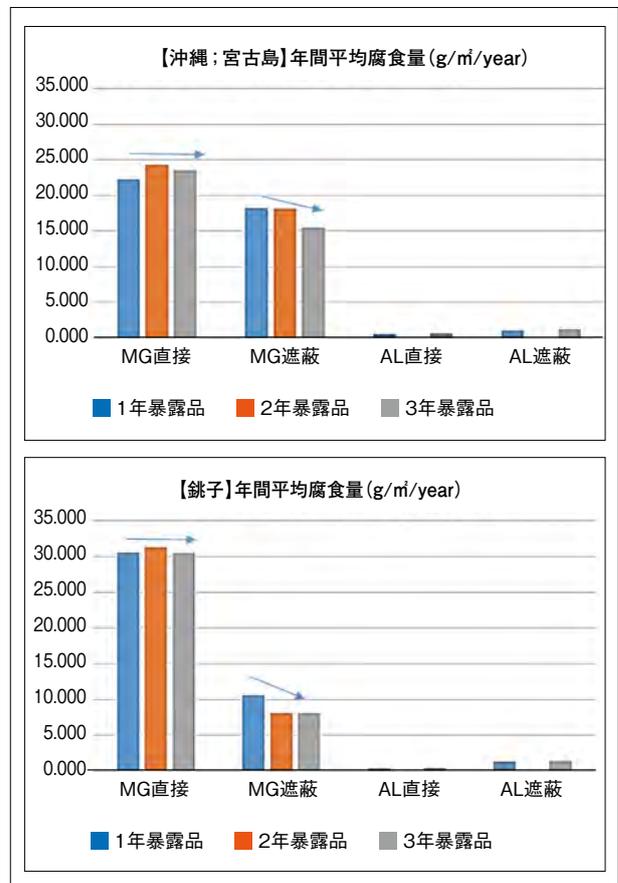


図6 暴露でのマグネシウムの腐食による重量減量

この結果を、以下で考察する。

塗膜評価では沖縄暴露は紫外線・気温の影響を強く受け、厳しいものとして知られているが、金属素材の腐食には気温はもとより、むしろ水分(雨水、結露を含めた濡れ時間)と腐食生成物の流出の影響を受けやすい。

屋外環境における腐食性確認においても、特にマグネシウム合金の場合にはアルミニウムなどの他の金属以上に、著しく水分の影響が大きいといえる。

マグネシウム材の湿潤環境下における『腐食促進と腐食生成物の溶出』は無視できず、塗装品の促進腐食試験評価をする上でも是非とも促進評価方法の選定時の視野には入れるべきであると考えます。

## 5. マグネシウム合金の 微量添加元素の影響について

各種微量元素が添加された種々のマグネシウム合金の塗装品への腐食の影響につき暴露結果も含め考察する。

### 5.1 『塗装品』における微量添加元素の 影響について

マグネシウム合金の塗装品の評価については、微量添加元素量の他に別途留意すべき点が存在する。すなわち『美装目的』での塗装の観点からすれば、塗膜欠損部からのさびが著しく進み外観を損ねないことも重要な評価項目に値する。特にマグネシウム合金の塗装品は、防錆性を上げた場合でも、糸状に長く伸びたさびが発生することは2, 2, 4項でも述べた。なお、微量添加元素を含むアルミニウム合金でも同じ現象が起こることも確認される。

一般的に、マグネシウム合金中の微量添加元素は合

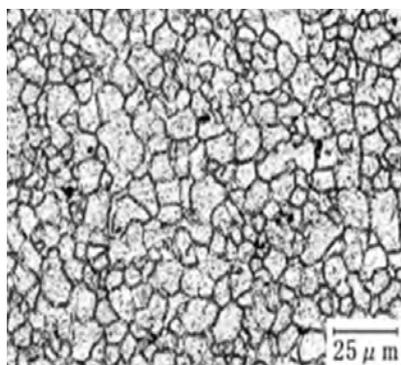
金内に均一に分散されているとも限らず、その結晶構造(六方晶)の中に取り込まれ、その『結晶粒界』中に存在することが多い。(図7)合金であるが故にマグネシウムを主体とする母相( $\alpha$ 相)に添加元素を含む合金部の $\beta$ 相が分散する形態となり、さらに結晶粒界部分にこの $\beta$ 相が介することが多い。ここは周囲に比べ表面自由エネルギーが高くガルバニック腐食も含め不安定な部分でもある。

しかも、微量添加元素にカルシウムが含まれる場合は、前述の様にカルシウムはマグネシウムよりさらにイオン化傾向が高い金属であるため、ここにカルシウム化合物が偏在すると、ことさら腐食しやすい因子を備えているものと考えられる。

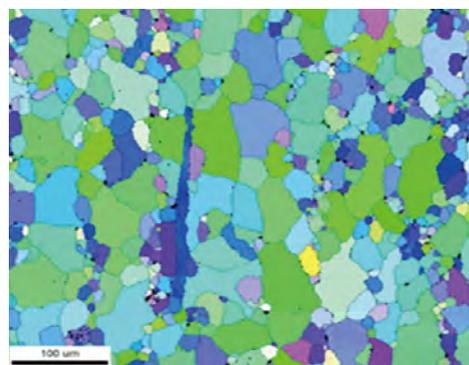
すなわち、金属表面組成中の腐食に弱い部分(マグネシウムの結晶粒界に存在するカルシウム成分部分)を縫うようにして腐食が糸状に進むことにも留意せねばならない。よって、合金中の微量添加元素の種類とその添加量はもとより結晶構造についても、この糸錆を考慮する場合には重要な因子である。

但し、残念ながらこの微量添加元素の分散状態や金属結晶の大きさは、マグネシウムの成型性・強度設計を含めた製造過程や溶接などの熱履歴に左右される場合が多い。よって糸錆に関しては添加元素量のみで一概に語るができないのが通例である。

したがってテストピースのみならず実際の製造成型過程を踏まえ、実部材でも確認することをお勧めする。



<マグネシウム結晶構造状態>



<EBSD解析>

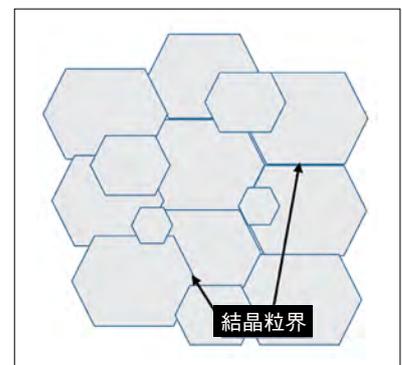


図7 マグネシウム基材の表面状態(結晶構造)

## 6. まとめ

以上まとめると

①マグネシウムは、他のアルミニウムなどの金属に比べて、水分（電解液）が介するとイオン化傾向が高い金属であるが故に非常に腐食が進みやすい特性がある。また、その評価においても特に塩水噴霧試験（SST）や塩水浸漬試験（SDT）などの常時濡れ状態にある促進暴露試験では、屋外環境試験に比べ大きな腐食傾向の差異が発生するため、評価時には他の金属と比較して実暴露とはズレを生じることもあり留意すべきである。

②腐食抑制のための塗装については、従来のイオン化傾向を利用した犠牲防食を手法とする各種防錆顔料は大きく効果が期待できず、塗膜の密着力・水分遮蔽性を主目的に設計すべきである。

③一般的にはマグネシウムと一言で語られるが、実際の市場用途では様々な要求物理特性に合わせた微量添加元素を加え調整されたマグネシウム合金での採用であるため、防錆塗膜設計においてはその微量添加元素にも十分に留意すべきであり、かつ厳密にはその製造履歴も含めた結晶中の分散状態にも留意すべきである。

## 参考資料

- 1) 工業調査会 日本マグネシウム  
現場で生かす金属材料 マグネシウム
- 2) (一社)日本マグネシウム協会HP  
マグネシウム基礎知識：  
<http://magnesium.or.jp/property/>
- 3) (一財)日本ウエザリングテストセンターHP  
試験場と気象環境因子：  
<http://www.jwtc.or.jp/sikenjo/kankyo.html>